

수정진동자를 이용한 TMPTA의 광중합 측정

김병철, 최종정¹, 김영한*
 동아대학교 화학공학과
¹경남정보대학 신소재응용화학과
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

Measurement of TMPTA UV Polymerization Using a Quartz Crystal Resonator

Byoung Chul Kim, Jong Jeong Choi¹, Young Han Kim*

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ.

¹Dept. of Adv. Mater. applied Chem., Kyungnam Coll. of Info. & Tech.,
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

서론

산업의 고도화로 인해 활용되는 소재의 다양성은 재료의 경량화와 공정개선을 요구하여 다양한 재료를 활용하고 있다. 이에 재료의 다양한 기능성과 적절한 강도의 재료를 요구하게 되었다. 그러나, 단일소재로 이러한 문제를 해결하기 어려워 종래의 소재를 여러 가지로 조합한 재료가 개발되고 있다. 여기에 사용되는 소재들을 서로 접착하는 역할을 하는 물질이 점착제이며, 여러 가지 금속 및 유기재료, 섬유, 플라스틱, 고무세라믹 등이 점착제를 통하여 새로운 소재로 개발되고 있다.

광경화형 점착제는 UV광에 의해 광 개시제로부터 라디칼이 형성되어 주변의 반응성 올리고머와 반응성 모노머를 중합시키는 라디칼 중합과 동일한 기구로 중합반응이 진행되며¹⁾, 빛의 세기와 온도를 조절함으로써 원하는 국소 부분만을 반응시킬 수 있는 장점을 가지고 있다²⁾. 각 용도에 따른 알맞은 점착력을 이용하기 위해서는 UV 조사에 의한 UV 경화성 점착제의 광경화성 특성을 파악할 필요성이 있다. 한편, 나노 그램 단위의 미소 질량변화와 유동학적 변동에 대한 직접적인 측정소자로 유용하게 쓰이는 수정진동자는 Marx에 의해 다양한 응용이 제안되었다³⁾, 이러한 장치를 이용한 응용법으로써 수정진동자 표면에 PMMA의 입체복합 조립체 제조를 통한 입체복합 조립 메카니즘의 조사에 사용되었으며⁴⁾, 또한 TSM(thickness shear mode)를 갖는 진동자는 에폭시 수지 필름의 특성조사에 사용되어져 왔다⁵⁾.

본 연구에서 UV 경화형 점착제의 경화 정도를 직접적으로 측정하고자 한다. 수정진동자를 UV 조사에 이용하여 경화 특성을 측정할 수 있도록 만들어진 장치에 설치하여, TMPTA와 광 개시제의 혼합비 및 UV 조사시간의 변화에 따른 수정진동자의 공진저항 변화를 통해서 광경화 특성을 조사하였다.

2. 실험

시약

다관능성 아크릴계 단량체로 Trimethylolpropane Triacrylate(TMPTA, Aldrich)와 광 개시제인 2-Ethylanthraquinone(EAQ, Aldrich) 및 톨루엔(Carlo Erba Reagenti)을 사용하였다.

실험 재료

본 연구에 사용된 전체 실험 장치를 Fig. 1.에 도시하였다. 실험장치 부분은 UV 광 조사를 위한 장치(INNO-CURE 100N, LICHIZEN Co., Ltd)는 UV램프가 내장되어 있다. UV

광원은 파장 250 ~ 450nm인 수은 램프이며, UV만을 집중시키고 열(적외선)이 발생하는 것을 없애기 위하여 광케이블(LS15-1000, LICHIZEN Co., Ltd)을 사용하여 빛을 조사할 수 있도록 하였다.

수정진동자는 8 MHz의 기본 주파수를 가지는 AT-cut 수정진동자(Sunny Electronics Co., Korea)는 수정판의 직경이 9mm이고, 두께가 0.2mm이며, 수정진동자의 전극은 직경이 5mm로 은으로 된 것을 사용 하였다. 수정 진동자의 잡음을 최소화하기 위해 직접 공진회로에 연결하도록 하였으며, 수정진동자의 응답 주파수 및 저항은 자가 제작한 주파수 카운터를 사용하여 측정되도록 하였으며, 신호로 변환된 공진주파수 및 공진저항은 PC로 전송되어 데이터 처리에 사용되었다. 이때 UV조사 광케이블과 수정진동자와의 거리는 0.6 cm이며, 광케이블의 직경은 0.7 cm이며, 자세한 사항은 Fig. 2.에 나타내었다.

3. 실험 방법

광경화도 측정

실험에 사용되어진 시료의 준비과정은 Fig. 3.에 나타내었다. UV가 조사되지 않는 암실에서 다관능성 아크릴계 단량체로 Trimethylolpropane Triacrylate(TMPTA)와 광 개시제인 2-Ethylanthraquinone(EAQ)을 35:1, 50:1, 70:1 wt.%로 1 g을 만들어 빛을 차단한 20 ml 바이알 유리병에 넣고 다시 10 g의 톨루엔을 넣어 교반기를 사용하여 1시간 동안 교반 시켰다. 시료가 준비되면 암실의 조건에서 측정용 PC의 측정 프로그램을 시작하여 측정용 PC로 수정진동자의 공진주파수, 공진저항이 정상 상태로 나오는 것을 기다려서 확인한 후 혼합되어진 시료 0.8 μ l를 마이크로피펫을 사용하여 수정진동자의 한쪽 전극 표면에 고르게 도포하였으며, 톨루엔 성분이 없어져서 공진주파수와 공진저항이 변화가 없으며 다시 UV조사를 하여 실시간으로 측정되도록 하였다.

Fig. 4.는 실험 장치 사진이며, PC로 수정진동자의 공진주파수, 공진저항을 측정하였고, 측정을 시작한 후 톨루엔이 휘발하여 공진저항과 공진주파수가 정상상태에 도달한 60초 후, UV 램프를 켜서 조사하기 시작하였다. 이때 조사시간은 혼합 농도 35:1, 50:1, 70:1의 wt.% 각각에 대해 시간을 다르게 하며 측정하였다.

이때 UV 조사시간 및 광 개시제 농도에 따른 공진주파수, 공진저항의 변화에 따른 광경화도 특성의 관계를 나타내는데 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

TMPTA와 EAQ의 혼합비와 UV 조사시간은 광경화에서 경화도를 결정한다. 혼합비와 UV 조사량의 영향을 알아보기 위해 TMPTA의 농도가 다른 세 가지 시료에 대해 수정진동자의 공진저항을 측정하였다.

Fig. 5는 실험에 의해 측정되어진 35:1의 혼합비로 되어진 TMPTA와 EAQ에 UV조사를 6초동안 조사하여 나타낸 대표적인 그림이다. 여기서 drop으로 표시되어 있는 부분은 시료를 마이크로 피펫을 사용하여 0.8 μ l도포할 때 측정되어진 주파수의 변화이며, illumination으로 표시되어 있는 부분은 UV조사하기 시작한 곳을 나타내고 있다. 이와 같이 drop하고 나서 초기 변화는 톨루엔이 휘발하고 있는 것을 보여주고 있으며, 톨루엔이 모두 휘발하고 저항과 주파수가 정상상태에서 다시 illumination으로 표시되어 있는 곳에서 부터의 변화는 UV조사로 인해 고분자 중합체가 생성되어 그 변화가 시작하여 경화가 끝나면 공진 저항의 변화는 없이 일정한 값을 가지게 된다.

Fig. 6는 혼합 농도 35:1, 50:1, 70:1의 wt.% 각각에 따른 UV 조사시간에 따른 공진 저항의 변화를 나타낸 것이다. 공진 저항의 증가 변화는 TMPTA의 혼합비가 클수록 공진 저항은 줄어드는 것을 알수가 있다. 또한 조사 시간이 길어질수록 공진 저항은 커지는 것을 알수가 있다.

UV조사시간과 혼합비의 농도에 관계하여 UV 조사시간을 늘리면 광중합이 증가 할 것

이라고 예상할 수 있으며, 또한 동일한 UV 조사시간에 대하여 TMPTA의 혼합비가 클수록 광경화도가 감소함을 알 수 있다. 분석기기를 사용하여 측정한 광경화는 시간이 많이 걸리고 오프라인에서만 응용되어 질 수 있다. 이와 같이 수정진동자를 사용한 광중합측정으로 광경화 특성의 인라인 모니터링에 적용될 수 있음을 알 수 있다.

5. 결론

광경화형 점착제의 경화특성을 수정진동자를 이용한 장치로 실시간으로 광경화의 변화를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

수정진동자의 공진 저항의 증가는 광경화형 고분자의 광경화 증감을 나타냄을 알 수 있었으며, 공진저항은 UV조사시간과 TMPTA의 혼합비가 증가하면 감소하고 또한 동일한 조사시간에 대하여 TMPTA의 혼합비가 증가하면 광경화도가 감소함을 알 수가 있었다. 수정진동자를 이용한 광경화도 측정 및 광경화 특성의 모니터링에 제안된 측정시스템을 사용하면 연속적으로 온라인 측정이 가능함을 알았다.

참고문헌

1. T. Jaworek, H.H. Bankowsky, R. Koniger, W. Reich, Schrof, and R. Schwalm. *Macromol Symp.*, 159:197(2000).
2. H. Ahne, H.kruger, E.Pammer, and R.Ruber, "Polyimide", Vol. II, Mittal.K.L, ed., New York, NY:Plenum Press, pp.905-918 (1984).
3. Marx, K. A. *Biomacromol*, 4, 1099-1120 (2003).
4. Serizawa, T.; Hamada, K.; Kitayama, T.; Fujimoto, N.; Hatada, K.; Akashi. M, *J Amer Chem Soc*, 122, 1891-1899 (2000).
5. Hossenlopp, J.; Jiang, L. H.; Cernosek, R.; Josse F., *J Polym Sci Polym Phys*, 42, 2373-2384 (2004).

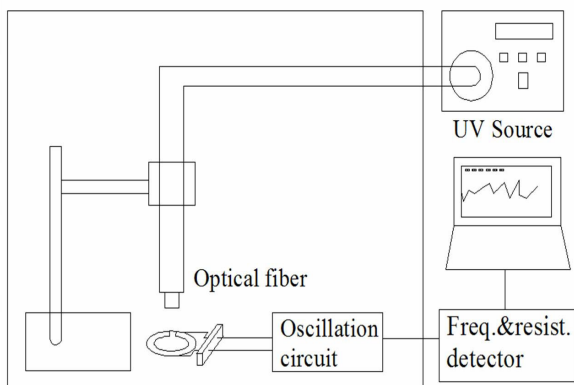


Fig. 1. A schematic diagram of experimental setup for UV irradiation.

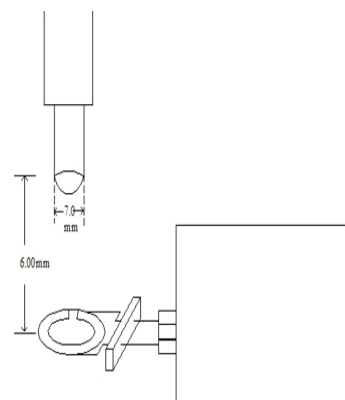


Fig. 2. Schematic diagram of sensor module and optical fiber.

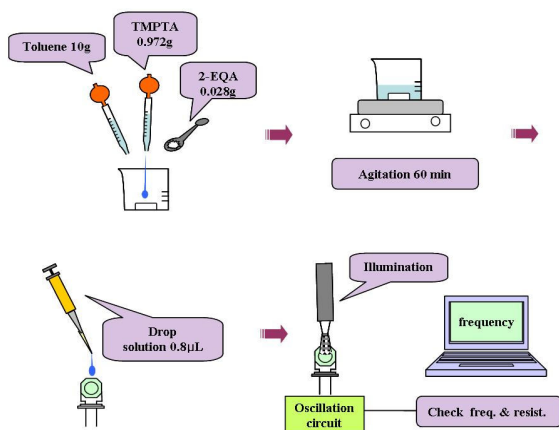


Fig. 3. Preparation process diagram of a sensor.



Fig. 4. Photograph of experimental setup for UV irradiation.

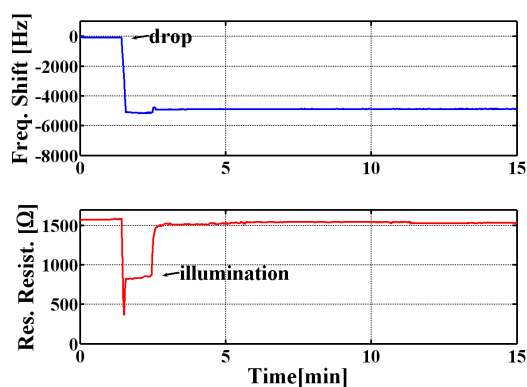


Fig. 5. A typical measurement of resonant frequency and resistance with 35:1 wt.% the mixture ratio concentration for 6 second illumination.

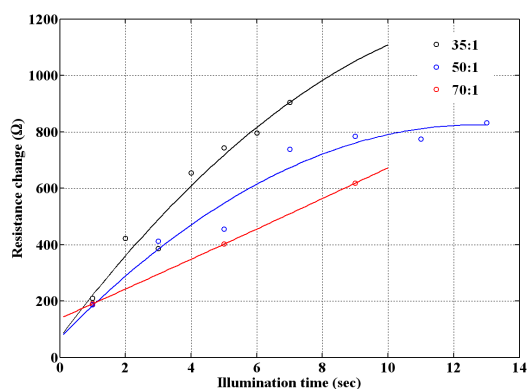


Fig. 6. The relation between irradiation time and ultimate resonant resistance for different concentrations of illumination.