





2017년 8월 석사학위 논문

Curing and Rheological Properties of UV-Curable Adhesive Containing Glass Bubble Microspheres

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 세 헌



Curing and Rheological Properties of UV-Curable adhesive Containing Glass Bubble Microspheres

2017년 8월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 세 헌





Curing and Rheological Properties of UV-Curable Adhesive Containing Glass Bubble Microspheres

지도교수 홍 진 후

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함 2017년 4월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 세 헌





김세헌의 석사학위논문을 인준함

위원	원장	조선대학교	교수	최자	곤	(인)
위	원	조선대학교	교수	홍 진	! 후	(인)
위	원	조선대학교	コク	주	ē	(9)

2017년 5월

조선대학교 대학원





목 차

LIST OF TABLES III
LIST OF FIGURES IV
ABSTRACT ····································
제 1 장 서 론1
제 2 장 실 험
2.1 Glass Bubble Microspheres
2.2 시 약
2.3 ٦ ٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠٠
2.4 배 합 비
2.5 측 정
제 3 장 결과 및 고찰
3.1 Effect of the GBMs on Rheological Properties
3.2 Effect of the GBMs on Chemo-rheology 14
3.3 Effect of the GBMs on Photo Curing Behaviors 22





3.4	Effect	of the	GBMs	on	UV through Curing 2	27
3.5	Effect	of the	GBMs	on	Shrinkage and Adhesion 3	;7
3.6	Effect	of the	GBMs	on	Gloss, Hardness, and Whiteness 4	1





LIST OF TABLES

Table. 2. 1. Formulations of the Glass Bubble Microsphere/UV-Curable Adehesives. ••••• 7
Table. 3. 1. Analysis results for the photo-polymerization of the GBMs/UV-curable
adhesives formulations A-E
Table. 3. 2. The volume shrinkage of UV curable adhesives as the function of GBMs:
(A) without GBMs, (B) 0.5 wt% of GBMs, (C) 1.0 wt% of GBMs, (D) 3.0 wt% of
GBMs, and (E) 5.0 wt% GBMs
Table. 3. 3. Analysis results for the photo-polymerization of th GBMs/UV-curable
adhesives formulations A-E. 42





LIST OF FIGURES

Figure. 2. 1. Chemical structures of (a) EB230 (b) Isobornyl Acrylate (c) 2-Ethylhexyl Acrylate (d) Triphenyl Phosphorous Oxide
Figure. 3. 1. The zero shear viscosity of the UV curable adhesives with different content of GBMs. 11
Figure. 3. 2. SEM images of UV curable adhesives film with 1.0 wt% GBMs(Left) and 5.0 wt% GBMs(Right). 12
Figure. 3. 3. The viscosity of the UV curable adhesives with different content of GBMs as a function of shear rate. 13
Figure. 3. 4. The storage modulus during the photo-polymerization of UV curable adhesives with different content of GBMs. 16
Figure. 3. 5. The loss modulus during the photo-polymerization of UV curable adhesives with different content of GBMs
Figure. 3. 6. G_{s}'/G_{max} curve as a function of UV irradiation time for the UV curable adhesives resin containing various amounts GBMs
Figure. 3. 7. Tan δ curve as a function of UV irradiation time for the UV curable adhesives resin containing various amounts GBMs
Figure. 3. 8. Variation of gel point time of UV curable adhesives resin with different content of GBMs. 21
Figure. 3. 9. Photo-DSC exotherm for the photo-polymerization of formulations A-E listed in Table 1. Isothermal curing temperature:25 °C; sample weight: 5.60 mg; light source: LED 365 nm
Figure. 3. 10. Percentage conversion profiles for the photo-polymerization of formulations A-E Isothermal curing temperature:25 °C; sample weight: 5.60 mg; light source: LED 365 nm
Figure. 3. 11. UV/Vis spectra of sample A, B, C, D, and E dissolved in MeOH (Standard : MeOH)
Figure. 3. 12. FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer without glass bubble microspheres and cured film without glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer. 31
Figure. 3. 13. FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 0.5 wt% of







glass bubble microspheres and cured film with 0.5 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer
Figure. 3. 14. FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 1.0 wt% of glass bubble microspheres and cured film with 1.0 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer
Figure. 3. 15. FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 3.0 wt% of glass bubble microspheres and cured film with 3.0 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer
Figure. 3. 16. FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 5.0 wt% of glass bubble microspheres and cured film with 5.0 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer
Figure. 3. 17. The conversion curves of UV-cured films as the function of thickness: (A) without glass bubble microspheres(GBMs), (B) 0.5 wt% of GBMs, (C) 1.0 wt% of GBMs, (D) 3.0 wt% of GBMs, and (E) 5.0 wt% of GBMs
Figure. 3. 18. The lap shear strength curves of UV-curable adhesives as the function of GBMs by UTM testing single lap joint method. 40



ABSTRACT

Curing and Rheological Properties of UV-Curable Adhesive Containing Glass Bubble Microspheres

By Seheon Kim

Advisor : Prof. Jinwho Hong, Ph.D. Department of Advanced Materials Engineering Graduate School of Chosun University

요약 Glass bubble microspheres (GBMs)를 UV 경화형 접착제에 도입하여 rheometer, photo-DSC, FTIR-ATR 및 수지경화수축 측정 장치를 이용하여 광경화 거동 및 유변물 성을 측정하였다. GBMs를 첨가하지 않는 UV 경화형 접착제에 비하여 최적화된 GBMs 함량을 첨가한 경우 경화속도가 0.8 배 빨라지며 중합도 및 modulus가 각각 2 %, 13 % 증가하였다. 이러한 photo-rheometer 결과들은 기존의 rheometer 결과에서 얻을 수 없 는 chemo-rheological 영향을 확인할 수 있었고, 위의 결과와 photo-DSC와 FTIR-ATR data 분석을 통해 후막경화 효율에 대한 결과들을 제공하였다. GBMs를 UV 경화형 접 착제에 이용하는 경우, glass bubble끼리의 ball bearing 효과로 인한 점도 저하 및 자외 선 투과 효과로 인한 후막경화를 제공하기 때문에 첨가제로의 응용 가능성을 제시하였 다.

Abstract Glass bubble microspheres (GBMs) were introduced to UV curable laminating adhesive. The curing and rheological behaviors were investigated by photo-DSC(Differential scanning calorimeter), rheometer and FTIR-ATR(Attenuated total reflectance). Photo-DSC and rheometer data analyses showed that polymerization reactivity, ultimate percentage conversion, and modulus for formulations containing optimum level of GBMs were higher than the corresponding values for the formulation without GBMs. FTIR-ATR spectroscopy data showed that addition of GBMs significantly improved the through cure probably due to ball bearing effect and high UV transparency of spherical fillers. The present results imply that GBMs can be applied to improve the chemo-rheological properties of thick





pigmented UV curable adhesive.



제 1장 서 론

고분자 산업의 급격한 발전은 단일 고분자 재료로는 고도화 되는 산업의 다양한 요 구에 대응하기 어려워졌으며 이에 따라 고분자의 개질, 새로운 공중합체 합성 및 첨가 제 또는 충전제 개발 등의 새로운 고분자 소재에 대한 연구가 이루어지고 있는 추세이 며, 특히 고분자 복합재료는 고분자에 유기물 또는 무기물 입자를 고분자에 도입하여 기존의 고분자와 입자가 단독 사용 시 제공하지 못하던 특성들을 하나의 재료로 가질 수 있게 하며[1-3], 입자의 종류에 따라 우수한 내화학성 및 내열성, 기계적 특성 등 다 양한 화학적, 물리적 성질들을 개선시켜주어 다양한 분야로의 응용을 제공하게 되었습 니다[4-6]. 또한 입자를 이용한 복합재료는 새로운 합성법 개발을 통한 고분자의 구조 변화로 인한 개질이 아닌 이미 개발되어 있는 고분자에 다양한 입자를 혼합하는 비교 적 간단한 접근 방법을 가지고 있어 이로 인한 경제 효과 또한 매우 유리하다. 탄소섬 유를 이용하여 인장강도, 압축강도, 굴곡강도와 같은 고분자의 기계적 강도를 개선시키 기도 하며[7], PVC/CaCO₃ 복합재료는 기존의 PVC가 갖는 강성과 질김을 개선시켰으며 [8], 광경화형 배합물에 SiO₂를 도입하여 반응성과 수축률을 개선[9]]시키는 등 다양한 종류의 입자가 가지고 있는 특성들을 이용한 고분자 복잡재료에 대한 연구가 이루어지 고 있으며 다양한 분야에 응용되고 있다.

하지만 고분자 복합재료는 딱딱한 고체 입자의 함량이 증가함에 따라 고분자와 입자 사이의 상호작용의 크기가 증가함에 따라 점도를 높이는 역할을 하며 이로 인해 복합 재료의 가공성을 악화시키는 현상들이 발생되며, 따라서 사용되는 입자의 크기, 모양 및 표면의 거칠기와 같은 입자 특성들은 고분자의 물성을 결정짓는 중요한 역할 [7,10,11]을 하게 되었으며, 특히 구 형태의 입자구조를 갖는 glass bead를 폴리카보네이 트에 도입하여 ball bearing effect를 통해 고분자 사슬의 움직임을 개선시켜 점도를 낮 추어 주어 가공성을 향상[8,12,13]시켜 주기도 하여 구 형태의 입자에 대한 관심이 높 아지고 있으며, 배합물의 유변 물성에 따라 복잡한 성질을 나타내는 도료, 코팅 및 접 착제 등과 같이 광중합을 이용한 분야에서 점도를 개선시켜 주면서 기계적 강도를 향 상시켜 줄 수 있는 구 형태의 입자의 연구는 중요한 역할을 하고 있다[13,14].

Glass bubble microspheres(GBMs)는 속이 비어있는 구 모양의 입자 형태를 가지고 있 어 ball bearing effect를 통해 배합물 내의 고분자 사슬의 움직임을 촉진시켜 주어 다른 형태의 입자를 도입해 주었을 때보다 점도의 증가가 월등히 줄어드는 것을 확인 할 수

- 1 -





있다[15,16]. GBMs는 딱딱한 성질을 가지고 있어 고분자 구조의 치수 안정성을 부여 할 수 있으면서, 기존의 다른 입자가 가지지 못한 자외선 영역의 빛에 대해 높은 투과 효과가 있다고 알려져 있어[17,18], 짧은 파장의 자외선 빛이 깊은 곳까지 침투하지 못 하여 두꺼운 코팅을 할 수 없었던 광경화 코팅에 한계점을 극복할 수 있는 여러 방법 중 하나로 자리 매김을 할 수 있을 것으로 판단된다.

빛은 파장의 길이와 입자의 크기에 따라 산란의 형태가 결정되는데, 산란의 형태는 크게 Rayleigh scattering과 Mie scattering으로 나뉜다. 레일리 산란은 산란을 유발하는 입자의 크기가 빛의 파장보다도 매우 작을 때 일어나는 산란을 의미하며 특히 레일리 산란은 전방과 후방 양쪽으로 빛을 산란시킨다. 이와 달리 미 산란은 입자의 크기가 빛의 파장과 비슷할 경우 일어나게 되며 후방산란보다는 전방산란이 현저하게 많이 일 어나게 되며 이는 입자의 크기가 커질수록 전방산란의 크기는 증가하게 되며 투과와 같은 형태를 나타내게 된다[19,20].

자외선 경화 방식을 통해 제작된 양면 접착테이프는 유기용제를 사용하지 않아 친환 경적인 제조 방식 중 하나 로 각광받고 있으며, 짧은 시간 내에 고분자 구조를 형성할 수 있어 에너지 절감 및 용제에 의한 VOC 배출이 없어 친환경적이다[21]. 접착은 두 개의 피접착제 계면에서의 분자 간 접촉에 의하여 이루어지기 때문에 접착제의 상부와 하부의 경화도 차이가 발생할 경우 불안전한 접착력을 제공하게 되며 이는 제품에서 접착 불량을 일으킬 수 있으며, 산업용 접착테이프의 경우 접착제 두께가 얇아질수록 접착력이 저하되는 문제가 발생될 수 있어 400 µm - 3000 µm 두께와 같이 후막을 사용 하고 있으나, UV 경화형의 경우 두께가 두꺼워질수록 코팅의 깊이에 따른 경화도의 차이가 커져 접착제와 피착면 사이에 효과적인 접착력을 제공하지 못하게 된다[22,23].

따라서 본 연구에서는 광경화형 접착제 배합물에 glass bubble microspheres(GBMs) 함 량을 다르게 하여 준비하여 GBMs가 광경화 배합물 내에서의 어떠한 유변학적 거동을 보이며 또한 화학반응을 수반하는 chemo-rheology에서는 어떤 영향을 미치는지를 확인 하고자 rheometer와 photo-rheometer를 측정하였으며, GBMs가 배합물의 광경화 거동에 미치는 영향을 확인하기 위하여 photo-DSC를 측정하였고 자외선 영역에서의 투과효과 를 갖는 GBMs의 광학 특성을 확인하기 위해 UV/vis-spectrophotometer를 측정하고 배합 물을 두께별로 각각 준비하여 GBMs의 후막경화를 비교하고자 하였으며 광경화 수지 응력 측정 장치와 UTM을 통해 GBMs 함량에 따른 접착제의 수축률과 접착력에 미치 는 영향을 고찰하여 최적화된 배합비를 확인하여 점착물성을 발현시키고자 하였다.

- 2 -



제 2장 실험

2. 1 Glass Bubble Microspheres

본 실험에서 사용한 속이 비어있는 구 형태의 glass bubble microspheres는 1960년도 에 3M[™]에 의해 개발되어 1961년도에 산업시장에 소개 되어 초기 폭약, 가구 등에 사용되면서 점차 범위를 넓혀 오늘날에는 오일/가스, 운송, 건축, 페인트 코팅 등의 다양 한 분야에서 활용되고 있다. Glass bubble microspheres는 비중이 낮고 고강도 특성을 가지고 있어 열경화성 및 열가소성 수지 등에 첨가제로 사용하여 부품의 무게 절감, 치수 안정성 향상 및 공정 과정을 개선시켜 주는 역할을 하고 있으며 표면 외관 개선 및 전반적인 원가 절감 등의 장점을 가지고 있다. 속이 비어있는 유리구 형태의 GBMs는 다른 형태의 filler나 유리섬유가 갖지 못하는 ball bearing effect를 제공하며 이로 인하여 다른 필러들을 첨가 하였을 때 보다 점도 상승을 최소화 시켜 좋은 흐름성을 제공하여 사출 성형 시 낮은 사출 압력을 제공하고 빠른 냉각을 제공하여 cycle time을 줄 일 수 있으며, 또한 Glass bubble을 충진제로 사용할 경우 수지 사용량이 줄어들어 원 가절감을 가능하게 한다[24-26].

GBMs는 코팅분야에 응용되면서 점도를 개선시킬 뿐만 아니라 좋은 레벨링을 제공 하여 생산성 향상과 코팅의 내구성을 향상시키며, 코팅에 치수안정성을 부여하여 수축 현상을 줄여주는 것으로 알려져 있으며, 또한 놀랍게도 속이 비어있는 GBMs의 경우 빛에 대해 광학특성을 가지고 있다고 알려져 있으며 특히 자외선 영역의 빛을 투과시 켜 코팅의 후막까지 자외선을 전달시켜 주는 것으로 알려져 있으나 실제 연구 사례는 찾아보기 어렵다.







2.2 시약

본 연구에 사용된 광경화형 접착제 배합에 사용된 올리고머는 Aliphatic Urethane Acrylate(EB230,SK Cytec)를 사용하였고, 모노머로는 Isobornyl Acrylate(IBOA, Sigma Aldrich)와 2-Ethylhexyl Acrylate(EHA, Sigma Aldrich)를 정제 없이 사용하였으며, 광개시 제로는 Triphenylphosphine Oxide(TPO, BASF)를 사용하였다. 분산제로 DISPERBYK-168(BYK)을 사용하였으며, 첨가제로 Glass Bubble Microspheres(30 µm, 3M[™])를 사용하였다. 광경화형/GBMs 접착제에 사용된 시약의 구조식은 Figure 2.1에 나타내었으며, 배합비는 Table 2.1에 나타내었다.







Figure 2.1 Chemical structures of (a) EB230 (b) Isobornyl Acrylate (c) 2-Ethylhexyl Acrylate (d) Triphenyl Phosphorous Oxide





2.3 기기

본 연구의 분석과 특성조사를 위한 이용된 기기는 아래의 다음과 같다.

Photo-rheometer: AREX-Rheometer (TA instruments)
Photo-DSC-(Differential Scanning Calorimeter) : TA5000 (TA instruments)
UV/Vis spectrometer : Optizen 2021UV (MECASYS)
FTIR-ATR : 6700/continuum (Thermo), SMART MIRACLE (PerkinElmer)
UTM-(Universal Testing Machine) : EZ-L (SHIMADZU)
Analytical instruments of UV curable resin and thermosetting resin continuous mearsurment
method of curing shrinkage rate : CUSTRON (AcroEdge)
Color difference meter : CR-300 (MINOLTA)
Gloss meter : TRI-MICROGLOSS (Sheen)
Pendulum hardness (Sheen)





2.4 배합비

Table 2.1 Formulations of the Glass Bubble Microsphere/UV-Curable Adehesives.Data Values are weight percentages

Component	А	В	С	D	Е
EB230(Urethane Acrylate Oligomer) ^a	80	80	80	80	80
IBOA(Acrylate Monomer) ^b	10	10	10	10	10
EHA(Acrylate Monomer) ^c	10	10	10	10	10
TPO(Photoinitiator) ^d	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BYK DISPERBYK-168(Dispersant) ^e	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Glass Bubble Microsphere(30 µm) ^f	0	0.5	1.0	3.0	5.0

a SK Cytec (EB230)

b Sigma Aldrich (IBOA)

c Sigma Aldrich (EHA)

d BASF (TPO)

e BYK (DISPERBYK-168)

f Glass Bubble Microsphere (3M)





2.5 측정

GBMs를 포함한 광경화형 접착제 배합물의 chemo-rheological property를 확인하기 위 하여 TA instruments사의 AREX-Rheometer를 통해 약 0.2 g의 배합물을 이용하여 5 wt% 의 strain을 가하며 25 ℃에서 Omicure 365 nm LED를 이용하여 120 s간 조사하여 측정 하였으며, 배합물의 조사시간에 따른 광경화 거동을 알아보기 위하여 TA instruments사 의 TA5000 photo-DSC를 이용하여 약 5.65 mg의 시료를 DSC용 알루미늄 팬에 넣고, 365 nm LED를 이용하여 25 ℃에서 3 min간 측정하였고, GBMs의 광학 특성을 알아보 フト 위하여 각각의 배합물을 MeOH에 농도로 희석시켜 600 ppm UV/vis spectrophotometer, Optizen 2021UV (MECASYS),를 이용하여 측정하였으며, 배합물의 두 께에 따른 경화도를 알아보기 위해 각각의 배합물을 3 min의 조사시간 및 25 ℃ 조건 에서 각각 100 µm, 200 µm, 300 µm 및 400 µm 두께의 film형태로 제작하여 FTIR-ATR(6700/continuum (Thermo), SMART MIRACLE (PerkinElmer))을 이용해 시료의 바닥면을 측정하여 분석하였다.



제 3장 결과 및 고찰

3. 1 Effects of GBMs on Rheological Properties

Figure 3.1은 자외선 경화형 접착제 배합물의 glass bubble micro-spheres (GBMs) 함량 에 따른 zero shear viscosity, n_{r,0} = n₀/n_p를 나타낸 그래프이며, n₀는 low shear rate에서 의 점도, n_p는 polymer matrix의 점도(n_p = 5.51 Pa·s, T = 25 ℃)이다. 고분자 matrix에 filler를 첨가할 경우 첨가량이 증가함에 따라 고분자 사슬과 첨가한 filler 사이의 상호 작용으로 인해 점도가 증가하는 다른 연구 결과들과 달리 본 실험에서는 놀랍게도 0.5 wt%와 1.0 wt%의 GBMs를 첨가한 배합물에서 순수한 배합물보다 zero shear viscosity가 감소하는 것을 확인 할 수 있었으나, 3.0 wt%와 5.0 wt%의 GBMs를 첨가한 배합물은 순수한 배합물보다 오히려 점도가 증가한 것을 확인 할 수 있었다[27,28].

낮은 중량 분율 범위에서 점도가 감소하는 현상은 Xie에 의해 연구에서 확인한 PVC 에 구 형태의 CaCO₃의 함량을 7.5 wt%까지 첨가하였을 경우 100 s⁻¹이상의 shear rate에 서 점도가 감소하는 현상[29]과 Jun Zhang과 Jiasong He에 의해 확인된 구 형태의 glass bead(GB)를 polycarbonate에 첨가한 경우 200 s⁻¹와 3000 s⁻¹의 shear rate에서 GB의 부피 분율이 증가함에 따라 ball bearing effect에 의해 점도가 감소하는 현상[30]을 통해 판단 할 수 있으며, Wyart and de Genns 가정[31]에 의해 구입자 표면에서 고분자 사슬이 미 끄러지는 현상이 고분자 matrix 내에서 particle과 관련된 마찰계수를 낮춰 점도가 낮아 지는 효과로써 본 실험에서 사용된 구 형태의 GBMs가 다른 구형의 입자가 갖는 ball bearing effect를 광경화 접착제 배합물에서도 제공할 수 있음을 확인 하였다.

Low concentration에서 점도가 감소하는 것과 달리 높은 함량에서의 점도 증가는 구 형태의 filler가 갖는 ball bearing effect가 일어나지 않음 판단 할 수 있으나, 일반적으로 고분자 복합재료에서 filler의 함량이 증가함에 따라 입자와 고분자 사슬간의 상호작용 의 증가로 점도가 높아지는 현상으로 해석할 수 있으며, Tianying Jiang과 Charles F. Zukoski의 연구에 따르면 입자 크기, 고분자 사슬의 길이 및 부피 분율에 의해 고분자 배합물 내에서의 입자 형태를 설명 할 수 있으며, 과량의 GBMs가 배합물에 첨가될 경 우 GBMs는 particle 입자간의 상호작용을 통해 aggregation이 일어나 불규칙적인 구 형 태를 갖게 되면서 particle 표면과 고분자 사슬 사이에서의 마찰계수가 높아져 구 형태 의 particle에서 볼 수 있었던 ball bearing 효과가 감소하여 GBMs 함량에 따라 점도가 증가함을 확인 할 수 있다[32-34].



각각 1.0 wt%와 과량 첨가된 5.0 wt%의 GBMs를 첨가한 배합물을 자외선 경화를 통 해 film 형태로 제작하여 scanning electron microscope으로 관찰한 결과인 Figure 3.2에서 볼 수 있듯이 5.0 wt%의 GBMs를 첨가한 배합물(오른쪽)에서 GBMs의 거리가 굉장히 가까우며 뭉쳐있는 것을 확인 할 수 있다. 이는 구 형태를 갖는 GBMs가 뭉치게 되면 서 불규칙적인 구 형태를 갖게 되면서 particle 표면과 고분자 사슬 사이에서의 마찰계 수가 높여 점도를 높였을 것이라 판단할 수 있다.

각각의 배합물을 이용하여 shear rate의 변화에 따른 점도를 측정하여 Figure 3.2에 나 타내었다. 그 결과 모든 배합물은 shear rate에 따라 점도의 변화를 보이는 non-newtonian 특성을 보이고 있음을 관찰할 수 있었으며, 그 중에서도 shear rate가 증 가함에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 현상을 보이고 있음을 확인 할 수 있으며 GBMs의 함량이 증가할수록 점도가 감소되는 크기는 약간씩 더 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

이는 구 형태를 갖는 GBMs가 배합물 내에서 작은 ball bearing과 같은 역할을 하면 서 shear rate가 증가할수록 그 효과가 커지는 것으로 판단할 수 있다. 하지만 각각의 배합물의 shear rate 따른 점도는 순수한 배합물을 경계로 과량과 소량으로 그래프가 나뉘는 것을 확인 할 수 있으며, 이는 과량 첨가된 배합물의 경우 입자의 뭉침으로 인 해 전반적인 점도가 증가할 수 있음을 확인 할 수 있으며, 과량 첨가된 배합물의 shear thinning 현상은 불규칙한 구 형태를 갖는 입자들이 주어진 shear rate 힘에 의해 흐트러 지면서 ball bearing 효과를 보여 점도를 낮출 수 있음을 확인하였다. 이러한 광경화형 접착제 배합물 내에서의 GBMs는 최적화된 양을 첨가할 시 배합물의 흐름성을 좋게 하여 점도를 낮춰 줄 수 있음을 보여주었다.



- 10 -





Figure 3.1 The zero shear viscosity of the UV curable adhesives with different content of GBMs.







Figure 3.2 SEM images of UV curable adhesives film with 1.0 wt% GBMs(Left) and 5.0 wt% GBMs(Right).







Figure 3.3 The viscosity of the UV curable adhesives with different content of GBMs as a function of shear rate.





3. 2 Effects of GBMs on Chemo-rheology

자외선 조사에 따른 화학반응을 수반하는 chemo-rheological property를 확인하기 위하 여 photo-rheometer를 통해 GBMs 함량에 따라 배합된 sample A- E를 자외선 조사 시간 에 따른 저장탄성률(storage modulus, G')의 변화와 손실탄성률(loss modulus, G")의 변화 를 각각 Figure 3.4와 Figure 3.5에 표기 하였으며, 조사시간에 따라 배합물 내에 흩어져 있던 사슬 사이에서 cross linking이 일어나며 고분자 매트릭스가 증가하면서 G'과 G" 값이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 하지만 각각의 배합물들의 G'과 G" 그래프의 기 울기가 시간에 따라 차이를 나타내고 있어 이를 통해 GBMs의 영향을 확인하였다.

조사시간에 따른 G'과 G"의 변화는 광경화형 배합물에 첨가한 particle이 갖는 고유 의 탄성과 점성 특성 및 입자와 고분자 사슬 사이에 형성되는 물리적인 결합력에 영향 을 받을 수 있으며, 광 조사에 따른 화학반응을 통한 배합물의 cross-linking이 일어나면 서 고분자 격자구조의 증가로 인해 storage modulus의 증가 및 사슬의 길이가 길어지면 서 점도가 증가함에 따라 loss modulus가 증가할 수 있다[14,35].

조사시간 초반에는 G'과 G" 그래프 기울기의 크기 변화가 GBMs를 첨가하지 않은 순수한 배합물을 경계로 나누어지는 경향을 보이고 있으며 이는 앞선 rheometer를 통 해 확인한 zero shear viscosity와 shear rate에 따른 점도 변화의 경향성과 일치하는 것을 확인 할 수 있으며, 광경화가 이루어지는 상황에서 전단력을 가하지 않지만 반응 초기 에 배합물 내에 reptation 운동을 하며 성장하는 사슬이 구형의 GBMs 표면에서 미끄러 지면서 사슬의 성장을 촉진시켜 GBMs를 첨가하지 않은 배합물보다 cross-linking의 형 성이 빠름을 확인 할 수 있으며, GBMs가 과량 첨가된 경우 배합물에서 GBMs는 뭉침 현상이 발생하게 되며 이로 인해 불규칙적인 구 형태를 형성하게 되어 reptation 운동 을 하던 사슬에 방해물 역할을 하게 되면서 고분자 매트릭스의 형성 속도가 느려지는 것을 확인함으로써 입자-고분자 사슬 사이의 상호작용 및 화학반응 속도에도 영향을 받고 있음을 확인 할 수 있다[36].

반응 후기에는 초기 때와 다른 순서를 보이고 있으며 GBMs의 함량이 증가할수록 G'과 G"의 크기가 증가하는 것을 확인 할 수 있으며[37], 이는 초기 고분자 사슬이 빠 르게 성장하며 격자구조를 형성하게 됨으로써 storage modulus가 급격하게 증가함과 동 시에 점도 또한 증가하게 되면서 성장하는 사슬의 reptation 운동이 둔해지게 되기 때 문에 반응 후기에서의 G'과 G"값의 변화는 배합물 내에 첨가되어 있는 GBMs가 가지 고 있는 고유의 탄성 특성과 점성 특성이 영향을 미치는 것이라 판단할 수 있으며, 이

- 14 -





는 1.0 wt%의 배합물이 rheometer 측정 결과 가장 낮은 점도를 가지고 있어 고분가 격 자구조를 가장 많이 형성하여 가장 높은 G'값을 보여줄 것으로 예상하였으나 가장 많 은 GBMs를 첨가한 5.0 wt% 배합물이 점도도 가장 높으며 초기에 순수한 배합물보다 고분자 격자구조 형성이 늦었음에도 불구하고 가장 높은 G'과 G" 값을 갖는 것을 통 해 GBMs의 함량에 따라 고분자 격자구조 형성 및 경화 후 고분자의 탄성특성과 점성 특성을 결정에 영향을 미치는 것을 확인 할 수 있다.

시간에 따른 Gs'값을 가장 높은 G'값인 Gmax'으로 나누어 조사시간에 따른 Gs'/Gmax' 값을 계산하여 나타낸 Figure 3.6을 보면 초기 G'값의 증가율은 순수한 배합물을 경계 로 낮은 함량과 높은 함량의 GBMs 배합물이 나누어져 있음을 확인 할 수 있으며, 1.0 wt%의 배합물의 경우 G'의 증가율이 가장 빠른 것을 확인 할 수 있으나 일정 시간이 후부터는 순수한 배합물의 증가율이 가장 빠르게 나타나며 GBMs 함량에 증가함에 따 라 G'의 증가율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 GBMs가 초기 경화 속도를 빠르게 했을 것이라 판단할 수 있으며, 일정양의 고분자 격자구조가 형성 후에는 GBMs가 사 술 성장에 방해가 되는 역할이 커졌음으로 판단할 수 있으며 이는 GBMs의 함량이 높 아질수록 방해물 역할이 더 커지는 것을 확인 할 수 있다.







Figure 3.4 The storage modulus during the photo-polymerization of UV curable adhesives with different content of GBMs.







Figure 3.5 The loss modulus during the photo-polymerization of UV curable adhesives with different content of GBMs.







Figure 3.6 G_s'/G_{max} curve as a function of UV irradiation time for the UV curable adhesives resin containing various amounts GBMs.



조사시간에 따른 손실탄성률(loss modulus, G")과 저장탄성률(storage modulus, G')의 비는 tan δ = loss modulus/storage modulus(G"/G') 계산하며 GBMs 함량에 따른 배합물 을 각각 조사시간에 따라 tan delta 값 플롯하여 Figure 3.7에 나타내었다. 그 결과 조사 시간에 따라 고분자 격자 구조의 형성이 증가함에 따라 tan δ 값이 감소하는 것을 관 찰 할 수 있으며, 반응 초기에 모든 배합물은 tan δ > 1을 나타내고 있으며 이후 tan δ < 1을 관찰 할 수 있다. 이는 반응 초기에 배합물 내의 사슬의 길이 및 구조가 갖는 탄성체로써의 역할이 점성체로서의 역할보다 충분히 크지 않아 점성체로서의 특성이 강함을 의미하며, 이후 반응이 지속될수록 사슬이 길어지게 되며 다수의 격자구조를 갖게 되면서 저장탄성률의 크기가 손실탄성률을 역전하고 있음을 확인 할 수 있다. 특 히 저장탄성률과 손실탄성률의 크기가 같아지는 tan δ = 1이 되는 지점은 고분자의 gel화가 일어나는 시간을 의미하며 고분자의 반응속도와 연관지어 설명할 수 있는 중 요한 지표가 되며, 이 지점을 gel point 또는 crossover point라고 부른다[38,39,40].

각각 배합물의 gel point 시간을 Figure 3.8에 나타내었으며, 1.0 wt% GBMs를 첨가한 배합물은 GBMs를 첨가하지 않은 배합물보다 gel point 시간이 짧아졌음을 확인 할 수 있으며, 이후 과량 첨가된 배합물의 경우 순수한 배합물보다 crossover point 시간이 더 길어진 것을 확인 할 수 있다. 이는 앞서 확인한 G'과 G"의 변화의 경향성과 일치하고 있으며, 최적화된 함량의 GBMs를 첨가할 경우 ball bearing 효과 및 구 형태의 GBMs 가 reptation 운동을 하는 사슬의 움직임을 개선시켜 고분자 사슬 격자 구조 형성에 도 움을 줄 수 있는 것을 확인 할 수 있으며, 이러한 영향은 광경화형 배합물의 반응속도 를 빠르게 할 수 있음을 제공해 주는 것을 확인 할 수 있다.





Figure 3.7 Tan δ curve as a function of UV irradiation time for the UV curable adhesives resin containing various amounts GBMs.







Figure 3.8 Variation of gel point time of UV curable adhesives resin with different content of GBMs.





3. 3 Effects of GBMs on Photo Curing Behaviors

앞서 GBMs가 광경화 배합물에 미치는 chemo-rheological properties를 photo-rheometer 를 통해 확인하였으며, 이러한 영향들이 반응속도에도 영향이 미치는 것을 확인하였다. 따라서 GBMs가 광경화 거동에 미치는 현상들을 좀 더 구체화시키기 위하여 photo-DSC를 이용하여 GBMs 함량에 따라 제작된 배합물의 발열곡선을 Figure 3.9에 나타내었다. 발열곡선의 모양, peak maximum에 도달하는 시간을 통해 반응 속도를 예 측해 볼 수 있으며, t 시간까지의 발열량의 합을 나타내는 ΔH_t와 이론적으로 100% 전 환율을 보일 때의 발열량의 합을 의미하는 ΔH₀를 통해 배합물의 conversion = ΔH/ΔH₀ 을 구할 수 있다. 본 실험에서 사용된 배합물에 사용된 올리고머의 구조식이 공개 되 어있지 않아 100%의 conversion을 가질 때의 총 발열량을 구하기 어려워 photo-DSC를 이용하여 60 ℃에서 순수한 배합물 5.65 mg을 3 min간 측정하여 얻은 총 발열량 118.01 J/g을 ΔH₀로 사용하여 각각의 배합물의 전환율을 계산하여 Figure 3.10에 나타내 었다[41,42].

다음과 같은 제안으로 GBMs의 광 경화 거동을 확인 할 수 있었으며, Figure 3.9의 발열곡선의 모양과 peak maximum에 도달하는 시간을 통해 GBMs를 포함하지 않은 배 합물과 각각 0.5 wt%와 5.0 wt%의 GBMs를 포함하는 배합물의 경우 발열곡선의 모양 이 유사하였으며, 1.0 wt%와 3.0 wt%의 발열곡선의 모양은 sample A, B, E에 비해 sharp하게 나타났으며, peak maximum에 도달하는 시간이 sharp한 그룹에서 broad한 그 룹보다 짧게 나타나 각각 1.0 wt%와 3.0 wt%의 GBMs를 첨가한 배합물들이 GBMs를 첨가하지 않은 배합물보다 단시간에 경화가 많이 일어나는 것을 예측할 수 있다. 또한 전환율은 GBMs를 넣지 않은 sample A의 경우 88.58 %을 나타내고 있으며, GBMs를 첨가하지 않은 sample A에 비해 GBMs를 첨가한 배합물의 경우 전환율이 증가함을 확 인하였으며 1.0 wt%의 GBMs 포함한 sample C의 경우 91.10 %로 가장 높은 전환율을 보여주었다. 하지만, 1.0 wt%를 초과하는 sample D, E의 경우 증가하던 conversion값이 감소함을 보이고 있으며 5.0 wt%의 GBMs를 포함한 sample E의 경우 GBMs를 첨가하 지 않은 sample A보다 conversion값이 낮아지는 경향을 나타내고 있다.

이를 좀 더 수치적으로 정확하게 확인하기 위하여 peak maximum과 induction time, heat flow, conversion 값을 Table 3.1에 나타내었으며, GBMs를 첨가할 경우 peak maximum을 통해 초기의 경화속도가 빨라짐을 확인 할 수 있으며, 1.0 wt%의 함량에서 가장 빠른 초기경화속도를 나타내고 있으며 1 %에 전환율에 도달하는 시간을 의미하

- 22 -





는 induction time 또한 가장 빠른 것을 확인 할 수 있었다.

이는 앞선 chemo-rheology와 rheology 특성 결과와 마찬가지로 ball bearing effect와 particle과 사슬 사이에서 발생하는 상호작용이 최소화 되어 성장하는 사슬의 움직임을 개선시켰으며 따라서 반응 속도가 빨라짐과 동시에 높은 경화율을 보일 수 있음을 다 시 한번 확인 할 수 있었지만, 5.0 wt%를 첨가한 sample E의 경우 초기 반응속도의 경 우 순수한 배합물에 비해 빨라 GBMs의 aggregation으로 인해 성장하는 사슬의 움직임 을 제한하여 순수한 배합물보다 초기 경화속도보다 늦어질 것이라는 판단에 부합하지 못한 결과를 나타냈다. 또한 샘플링 양을 적게 했을 때에는 GBMs 함량에 따른 경화속 도의 차이가 크게 나타나지 않았지만 샘플링 양을 좀 더 많이 하였을 때 GBMs 함량 에 따른 광 경화 거동의 차이가 뚜렷해짐을 확인 할 수 있었으며 이는 GBMs가 얇은 두께에서는 크게 효과가 나타나지 않았음으로 판단할 수 있어, 두께에 따른 GBMs의 효과를 확인하기 위한 FTIR-ATR을 이용한 depth profiling을 통해 GBMs가 후막경화에 미치는 영향을 확인하고자 한다.







Figure 3.9 Photo-DSC exotherm for the photo-polymerization of formulations A-E listed in Table 1. Isothermal curing temperature:25 °C; sample weight: 5.60 mg; light source: LED 365 nm







Figure 3.10 Percentage conversion profiles for the photo-polymerization of formulations A-E Isothermal curing temperature:25 °C; sample weight: 5.60 mg; light source: LED 365 nm





Formulation	Induction	Peak	Heat	Conversion(%)
Formulation	Time(s)	Maximum(s)	Flow(J/g)	
А	3.12	0.157	104.53	88.58
В	2.70	0.150	105.34	89.27
C	2.52	0.117	107.50	91.10
D	2.82	0.123	106.93	90.62
E	3.24	0.140	102.06	86.49

Table3.1Analysisresultsforthephoto-polymerizationoftheGBMs/UV-curableadhesivesformulationsA-E.





3. 4 Effect of GBMs on UV through Curing

Figure 3.11은 UV-vis spectrophotometer를 통해 자외선부터 가시광선 영역에서배합물 의 투과도를 측정한 결과이며 표준용액으로 MeOH을 사용하고 배합물은 MeOH에 600 ppm 농도로 희석시켜 측정하였다. 그 결과 GBMs를 첨가한 모든 배합물은 200 - 400 nm 파장 영역에서 GBMs를 첨가하지 않은 배합물보다 투과도가 증가했음을 확인 할 수 있다.

빛은 입자의 크기와 조사하는 빛의 파장의 길이에 따라 산란의 형태가 결정되는데, 산란을 유발하는 입자의 크기가 조사한 빛의 파장보다 작을 때 일어나는 레일리 산란 (Rayleigh scattering)과 입자의 크기가 조사한 빛의 파장과 비슷하거나 큰 경우 발생하 는 미 산란(Mie scattering) 형태의 산란현상이 발생한다[19,20]. 이 실험에서 사용된 약 30µm의 입자 크기를 갖는 GBMs는 조사한 200-400 nm 파장 길이를 갖는 자외선 빛에 대해 미 산란(Mie scattering)을 일으킬 것으로 판단되며, 미 산란(Mie scattering)은 빛의 진행방향과 같은 전방산란(Foward scattering)의 양이 후방산란(Back scattering)보다 더 많이 일어나게 되어 투과(Transmission)와 비슷한 형태를 보이게 되어 본 실험에서의 UV-vis spectrophotometer 결과에서 나타난 GBMs가 첨가된 배합물이 자외선 영역에서 높은 투과도를 갖는 결과에 부합함을 확인하였다.







Figure 3.11 UV/Vis spectra of sample A, B, C, D, and E dissolved in MeOH (Standard : MeOH)



Collection @ chosun

하지만 UV-vis spectrophotometer 측정과정에서 속이 비어 있는 GBMs의 밀도가 MeOH 용매에 비해 상대적으로 낮아 용매 내에 분산이 유지되는 것이 어렵고 시간이 지남에 따라 용매 표면 위로 떠오르게 되어 스펙트럼 결과 값을 통해 GBMs 함량에 따른 경향성을 정확하게 판단하기에는 어려웠지만, 분명한 것은 순수한 배합물보다 자 외선 영역에서 GBMs를 첨가한 배합물의 투과도가 높아졌으며 이는 첨가한 개시제의 흡수파장 영역과 일치하여 배합물 내에 분산되어 있는 GBMs가 배합물의 깊숙한 곳까 지 자외선을 전달하여 두꺼운 코팅에서의 후막경화 효율을 높일 수 있는 가능성을 제 시하였다.

GBMs 함량에 따라 GBMs가 배합물 내에서 얼마나 깊은 곳까지 자외선 빛을 전달시 킬 수 있는지를 확인하기 위하여 GBMs 함량에 따른 광경화형 라미네이팅용 접착제 배합물 sample A-E를 각각 100 µm, 200 µm, 300 µm 및 400 µm 두께의 film형태로 제작 하여 FTIR-ATR을 이용해 시료의 바닥면을 측정하여 얻은 스펙트럼을 통해 depth profiling하여 Figure 3.12, 3.13, 3.14, 3.15와 3.16에 나타내었으며, 아크릴 그룹의 C-H deformation을 나타내는 811 cm⁻¹ 흡수피크를 prepolymer와 비교하여 반응이 얼마만큼이 나 이루어졌는지를 상대적으로 확인 할 수 있다[39]. 그 결과 GBMs를 첨가하지 않은 배합물과 첨가한 배합물 모두 각각 100 µm와 200 µm까지 반응이 충분히 일어났음을 확 인 할 수 있으며, 놀랍게도 GBMs를 첨가하지 않은 sample A의 경우 400 µm 두께가 811 cm⁻¹에서 낮은 흡수강도를 보이고 있지만, 1.0 wt%를 첨가한 배합물 sample C는 400 µm 두께까지도 충분히 반응이 일어난 것을 확인 할 수 있다. 하지만 과량 첨가된 sample E의 경우 오히려 300 µm 및 400 µm 두께는 811 cm⁻¹에서 낮은 흡수강도를 보이 고 있어 반응이 충분히 일어나지 않았음을 판단 할 수 있다.

Figure 3.17은 811 cm⁻¹에서의 흡수 강도 [I₈₁₁]₀와 경화 후 흡수 강도[I₈₁₁]₀를 (식1)을 이용하여 Conversion (α)을 계산한 후 두께에 따른 경화도 그래프를 통해 GBMs의 후막 경화 효과를 정량적으로 나타내었다.

$$\alpha(\%) = \frac{\left[I_{811}\right]_0 - \left[I_{811}\right]_t}{\left[I_{811}\right]_0} \times 100 \quad (41)$$

그 결과 모든 배합물은 두께가 두꺼워질수록 자외선 빛은 배합물이 깊이에 따라 강 도가 감소하여 중합도가 감소하고 있음을 보이고 있으며, 낮은 농도의 GBMs를 포함한



sample B와 C 그룹과 높은 농도의 GBMs를 포함한 sample D와 E 그룹이 GBMs를 첨 가하지 않은 sample A를 경계로 하여 나뉘어져 있는 것을 확인 할 수 있으며, GBMs를 소량 첨가한 경우 100 µm - 400 µm까지 전환율의 감소가 미미하지만 과량 첨가된 그룹 과 GBMs를 첨가하지 않은 배합물의 경우 두께가 두꺼워질수록 전환율의 감소가 두드 러지는 것을 확인 할 수 있다.

놀랍게도 앞선 rheometer를 통한 shear rate에 따른 점도 변화 그래프와 유사하게 낮 은 함량의 배합물 그룹과 높은 함량의 배합물 그룹이 순수한 배합물을 경계로 그래프 가 나뉘어져 있는데, 이는 고분자 사슬과 GBMs 사이에서 발생하는 성장하는 사슬의 움직임을 개선시키는 역할을 하는 유변 물성과 더불어 자외선 빛을 배합물의 깊은 곳 까지도 전달시켜 후막에서의 사슬 성장을 돕는 것으로 확인 되었으며, 높은 함량의 배 합물 내에서는 유변 물성을 통해 확인된 GBMs의 뭉침 현상이 발생할 수 있으며, 이러 한 현상이 배합물 내에서 후막경화에 효과적이지 못함을 광학특성과 연결지어 설명할 수 있다. 200 - 400 nm 파장영의 빛에 대해 투과효과를 갖는 GBMs의 뭉침 현상은 GBMs의 투과효율을 현저히 감소시킬 수 있으며, 이를 통해 두꺼운 코팅 시 조사한 자 외선 빛이 효과적으로 투과하지 못하여 후막으로 빛을 전달하지 못하여 높은 함량의 배합물에서 GBMs를 첨가하지 않은 배합물보다 낮은 경화율을 나타내고 있음을 확인 할 수 있다.

낮은 함량의 배합물 그룹의 경우 배합물 앞선 rheometer 결과에서의 점도 감소 효과 와 더불어 자외선 영역에서의 mie scattering을 통한 높은 투과 효과를 동시에 부여하여 광경화형 배합물을 이용해 두꺼운 코팅을 하고자 할 때 하나의 filler만을 가지고 두 가 지의 효과를 같이 부여할 수 있는 filler로써의 가능성을 제시하였으며, 또한 광경화형 배합물이 가지고 있던 후막경화의 어려움을 극복할 수 있는 역할을 하며 이전의 후막 경화를 높이기 위해 높은 광량의 lamp를 사용하거나 조사시간을 길게 하여 고분자 사 슬의 degradation이 발생하는 문제점과 lamp를 두 개 사용하여 위와 아래에서 조사시켜 후막 경화율을 높이는 불편함을 줄여줌으로써 광경화형 라미네이팅용 접착제뿐만 아니 라 자외선경화를 이용한 다양한 분야에서 GBMs의 응용 가능성을 보여주었다.







A

Wavenumbers (cm⁻¹)

Figure 3.12 FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer without glass bubble microspheres and cured film without glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer.





400,µm Absorbance 300,4m 200,4m 100,4m Prepolymer 850 800 950 900 750 700

Wavenumbers (cm⁻¹)

Figure 3.13 FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 0.5 wt% of glass bubble microspheres and cured film with 0.5 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer.



В

- 32 -



С

Wavenumbers (cm⁻¹)

Figure 3.14 FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 1.0 wt% of glass bubble microspheres and cured film with 1.0 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer.





D



Figure 3.15 FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 3.0 wt% of glass bubble microspheres and cured film with 3.0 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer.





Е



Figure 3.16 FTIR-ATR spectra of UV-curable adhesives prepolymer with 5.0 wt% of glass bubble microspheres and cured film with 5.0 wt% of glass bubble microspheres of thickness 100 μ m, 200 μ m, 300 μ m, and 400 μ m at the bottom layer.







Figure 3.17 The conversion curves of UV-cured films as the function of thickness: (A) without glass bubble microspheres(GBMs), (B) 0.5 wt% of GBMs, (C) 1.0 wt% of GBMs, (D) 3.0 wt% of GBMs, and (E) 5.0 wt% of GBMs.





3. 5 Effect of GBMs on Shrinkage and Adhesion

GBMs가 배합물의 수축률에 미치는 영향은 수지경화수축 응력측정 장치를 이용하여 측정된 선수축률(linear shrinkage, *l.s*%)를 이용하여 부피수축률(volume shrinkage)을 아 래의 (식2)를 통해 계산하였으며, 결과 값이 양의 값을 갖는 경우 swelling을 의미하며 음의 값을 갖는 경우 shrinkage를 의미한다. Table 3.2는 GBMs 함량에 따른 경화 수축 률의 변화를 측정하여 기록하였으며, 각각 샘플은 3회씩 측정하여 최대 수축률의 평균 을 구하여 나타내었다.

volume shrinkage $(\%) = 3 l.s \% - 0.03 (l.s\%)^2 + 0.0001 (l.s\%)^3$ (42)

광경화형 배합물에서의 수축현상은 경화 전 분자사이의 반데르발스 힘(van der Waals force)과 같은 2차 결합 형태로 있던 분자들이 경화가 진행 되면서 공유결합으로 결합 형태로 바뀌면서 사슬 사이의 거리가 줄어들면서 수축현상이 발생하는 것으로 알 려져 있으나 FTIR-ATR 결과를 보면 최적 함량으로 판단되는 1.0 wt% GBMs를 첨가한 경우 순수한 배합물보다 높은 경화율을 가짐으로써 수축이 더 많이 일어나야 하지만 GBMs를 첨가하지 않은 sample A의 경우 수축률은 -9.43 %로 가장 높게 나타나 앞선 연구 결과와 차이를 보이고 있다. 이러한 현상은 사슬에 bulky한 그룹의 치환기가 존재 할 경우 치환기의 크기가 커질수록 배합물 내에서 일정한 free volume을 형성하여 수 축이 덜 일어난다는 연구 결과[43]를 통해 해석해 볼 수 있으며, 비록 GBMs가 사슬과 결합한 형태는 아니지만 사슬의 주변에서 bulky한 치환기 역할을 하게 되어 사슬과 사 슬사이의 거리를 멀게 하여 높은 경화도를 보이고 있지만 가지지만 수축현상은 GBMs 가 갖는 부피를 통해 순수한 배합물보다 낮게 나타남을 예상해 볼 수 있으며, 단위 질 량당 큰 부피를 갖는 GBMs의 부피에 대한 효과는 배합물의 양이 많아질수록 더 크게 나타날 것이라 판단하여 두께에 따른 순수한 배합물과 GBMs를 첨가한 배합물의 두께 에 따른 경화도 결과와 연결지어 확인 할 수 있었다[44]. 그 결과 앞선 Figure 3.16에서 여러 두께에서의 경화도 차이는 앞선 수축률 측정결과와 유사하게 나타났으며 각각 배 합물의 두께에 따른 수축률은 두께가 두꺼워질수록 박막과 후막의 경화도 더 많이 일 어남을 확인 할 수 있었다. 하지만 놀랍게도 GBMs를 첨가하지 않은 배합물의 경우 두 께가 두꺼워질수록 중합도의 차이가 크게 나타났지만 GBMs를 첨가한 배합물의 경우





수축률의 차이가 순수한 배합물에 비해 매우 작았다. 이는 두께가 증가할수록 GBMs의 배합물 내에서 차지하는 부피가 높아지게 되며 이는 고분자 격자구조 형성 시 격자사 이에 존재함으로써 중합 시 치수 안정성을 부여하여 할 수 있음을 확인하였고, 광경화 접착제 배합물에 GBMs 도입 시 접착제의 두께의 증가에 따른 수축을 최소화 시켜 접 착제와 피착면 사이에 안정적인 접착력을 부여할 수 있음을 제시하였다.

Table 3.2 The volume shrinkage of UV curable adhesives as the function of GBMs: (A) without GBMs, (B) 0.5 wt% of GBMs, (C) 1.0 wt% of GBMs, (D) 3.0 wt% of GBMs, and (E) 5.0 wt% GBMs.

	А	В	С	D	E
TEST 1	-10.16	-8.80	-7.86	-7.70	-8.78
TEST 2	-8.72	-8.58	-7.97	-8.09	-8.53
TEST 3	-9.42	-8.18	-8.33	-8.41	-8.63
AVG	-9.43	-8.52	-8.05	-8.07	-8.65

GBMs 함량에 따른 각각의 배합물을 이용하여 접착력 실험을 한 결과를 Figure 3.18에 나타내었으며, 접착력 실험은 UTM을 이용하여 lap shear test를 진행하였으며 접합 방 식으로는 single lap joint 방식을 적용하여 측정하였다. 그 결과 1.0 wt%의 GBMs를 포 함한 배합물의 경우 가장 높은 접착력을 보여주고 있었으나, 과량 첨가된 배합물의 경 우 오히려 순수한 배합물보다 접착력이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이 결과는 앞 서 판단한 두께에 따른 수축률 차이가 클수록 피착면과 접착제 사이에 불안전한 접착 을 일으켜 효과적인 접착력을 기대하기 어려울 것이라는 예상과 차이가 있음을 확인 할 수 있다. 하지만 Figure 3.17의 두께에 따른 경화도 차이 결과를 연관지어 접착력을 비교하면 GBMs의 접착력과 경화도 및 수축률에 대한 상관관계를 해석할 수 있다.

순수한 광경화형 접착제 배합물의 접착제 두께가 두꺼워 질수록 박막과 후막의 경화 도 차이는 크게 나타나며 이는 상부와 하부의 접착력에 불균형을 유발하여 안정적인 접착력을 기대하기 어려워지며, 이때 발생하는 접착제의 수축은 피착면과 접착면사이 의 균일하지 못한 접착 면을 제공하여 결국 접착력의 저하를 발생시킬 수 있다. 하지 만 GBMs는 자외선 투과 효과를 통해 두꺼운 접착제 배합물에 박막과 후막의 경화도 를 균일하게 제공하면서, 경화 시 발생되는 수축현상까지도 줄여주어 광경화형 접착제 를 이용하여 두꺼운 접착을 가능하게 할 수 있음을 보여주었다. 하지만 GBMs를 과량 첨가하여 사용할 경우 약한 힘에도 피착면과 분리되기도 하였으며 이는 GBMs의 뭉침





으로 인한 배합물 내로의 빛의 불균일한 전달로 인해 두께에 따른 경화도 차이가 급격 하게 증가하여 접착력의 감소를 넘어 하부에서의 접착력을 상실하여 접착제의 능력을 상실할 수 있음을 확인 할 수 있다.





Figure 3. 18. The lap shear strength curves of UV-curable adhesives as the function of GBMs by UTM testing single lap joint method.





3. 6 Effect of GBMs on Gloss, Hardness, and Whiteness

배합물의 도막 물성을 측정하여 Table 3.3에 나타냈다. 우선 Gloss meter를 이용하여 GBMs를 포함한 광경화형 접착제의 광택도를 5회 반복하여 측정하여 평균값을 나타낸 결과, GBMs를 첨가하지 않은 경우의 광택도는 158로 나타났으며 함량이 증가할수록 광택도가 감소하는 것을 알 수 있으며, 앞선 분석결과 최적의 GBMs 함량을 갖는 sample C(1.0 wt%)의 경우 첨가하지 않은 sample A(0 wt%)에 비해 32 % 감소하는 것 을 알 수 있다. 그러므로 광경화형 접착제에 광택을 감소시키기 위해 GBMs를 도입하 면 도막물성의 저하를 줄이면서 광택을 감소시킬 수 있는 효과적인 소광제로써의 역할 을 하는 것을 확인하였다. 한편 pendulum hardness의 결과를 살펴보면 glass bubble microspheres를 포함한 시료의 경우 GBMs를 함유하지 않은 시료에 비해 높은 진자 경 도 값을 나타냈다. 이와 같은 결과는 상대적으로 단단한 GBMs의 성질로 때문이라 생 각되며, GBMs는 자외선 경화형 접착제 배합물에 고루 분산이 되어있어 자외선 투과 효율을 높였을 뿐만 아니라 도막을 더욱 단단하게 한 것으로 판단된다. 한편 또한 표 준 백색판(L=93.89, a=-1.26, b=1.73)으로 보정된 색차계를 이용하여 필름 형태로 제작된 시료의 표면을 측정하여 Hunter's value인 명도(lightness, L), 적색도(redness, a), 황색도 (yellowness, b) 값을 확인하였다. 시료의 백색 정도를 알 수 있는 백화지수(white index, WI) 값의 계산은 Bolin과 Huxsoll의 방법을 이용하여 L, a, b, 값을 아래 (식3)을 사용하 여 변환하여 나타내었다[45].

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (43)$$

GBMs를 첨가하지 않은 배합물과 비교해 GBMs의 함량이 증가할수록 WI값이 증가하 여 접착제의 백색을 부여함을 확인하였다. 앞선 도막물성의 결과들은 소광제를 첨가할 경우 일반적으로 도막의 표면물성이 저하되는 경향을 보이지만 GBMs는 소광효과를 부여하면서 도막의 물성 저하를 최소화 할 수 있는 첨가제로 효과적인 것을 확인하였 으며, 접착제가 백색을 띄게 함으로써 TiO₂, CaCO₃와 같이 백색 안료로써의 역할을 할 수 있어 백색가전용 접착제로의 응용 가능성을 확인하였다.





Physical properties	А	В	С	D	E	F
Gloss (60°)	158	125	107	105	75	68
Pendulum hardness (s)	114	119	120	119	118	116
Whiteness index	29.21	29.40	29.52	30.07	44.91	51.41

Table 3.3 Analysis results for the photo-polymerization of the GBMs/UV-curable adhesives formulations A-E.





제 4장 결론

본 연구에서는 이전에 시도하지 않았던 광경화형 라미네이팅용 접착제 배합물에 자외 선 영역의 빛에 대하여 투과효과가 있다고 알려진 구 형태의 glass bubble microspheres (GBMs)를 도입하여 고분자 사슬과 입자사이에서 발생하는 유변물성, chemo-rheology, 광 경화 거동의 상관관계에 대해 알아보았으며, 이러한 결과들이 후막경화에 미치는 영향과 접착력에 미치는 영향을 확인하고 최적의 배합비를 도출해보았다.

일반적으로 filler가 광경화형 배합물에 첨가될 경우 점도 증가되어 가공성을 떨어뜨리 지만 GBMs를 첨가한 경우 최적화된 함량에서 구형의 GBMs 입자 표면에서 고분자 사 슬이 미끄러지는 현상을 통해 고분자 matrix 내에서 particle과 관련된 마찰계수를 낮춰 배합물의 점도를 낮춰주는 ball bearing 효과가 나타나는 것을 확인하였으며, 이러한 효 과를 통해 newtonian 거동동을 보이던 순수한 배합물은 GBMs 첨가에 따라 non newtonian 거동을 하게 되었으며 shear rate의 크기에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 현상이 나타남을 확인 할 수 있었다. 하지만 높은 함량의 GBMs를 갖는 배합 물의 경우 particle 입자간의 상호작용의 크기가 커져 GBMs의 aggregation을 유발하게 되어 불규칙적인 구 형태를 갖게 되면서 particle 표면과 고분자 사슬 사이의 마찰계수 가 높아져 순수한 배합물보다 점도가 높아질 수 있음을 확인 할 수 있었다.

또한 이러한 결과들은 photo-rheometer를 통해 관찰한 배합물의 chemo-rheological property 결과와 DPC를 통한 광 경화 거동을 확인한 결과에서 최적화된 함량에서의 점 도 감소 효과뿐만 조사시간에 따른 저장탄성률의 증가가 빠르게 나타나 gel point에 도 달하는 시간과 peak maximum 시간이 짧아져 경화속도를 빠르게 하였음을 확인하였다. 또한 함량이 증가함에 따라 대체로 높은 저장탄성률을 가지고 있음을 확인 할 수 있었 으며, 이는 GBMs의 단단한 특성이 고분자 사슬 매트릭스 사이에 들어가 치수안정성에 기여함을 확인 할 수 있었다. UV-vis spectrophotometer를 통해 자외선 영역에 대한 빛 에 대한 GBMs의 투과 효과를 확인하였으며, UV 투과 효과는 FTIR-ATR을 통해 최적 의 함량(1.0 wt%)의 경우 순수한 배합물보다 두께에 따른 경화율에 차이가 가장 작게 나타나 두껍게 광경화 접착제를 사용할 경우 두께에 따른 경화도를 균일하게 제공할 수 있으며, 균일한 경화도 분포는 앞서 확인한 GBMs의 치수안정성과 더불어 광경화시 발생하는 수축현상을 최소화 해주어 접착시 피착면에 안정적인 접착력을 제공할 수 있 음을 확인하였다.

하지만 낮은 밀도를 갖는 GBMs는 배합물에 분산제를 첨가한 후 충분히 교반시켜도

- 43 -





시간이 지남에 따라 배합물의 표면에 떠있는 것을 확인 할 수 있어 분산안정성이 떨어 지는 것을 확인 할 수 있었으며, 분산 안정성이 유지되지 못한 경우 낮은 함량에서도 과량 첨가한 것과 같은 영향을 미쳐 오히려 순수한 배합물보다 좋지 못한 결과를 나타 내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 GBMs의 분산안정성 개선에 대한 문제점이 해결 된다면 응용분야가 더 확대 될 것으로 판단된다.



제 5장 참고문헌

[1] A. Agrawal, B. Wenning, S. Choudhury and L. Archer, "Interactions, Structure, and Dynamics of Polymer-Tethered Nanoparticle Blends", Langmuir, vol. 32, no. 34, pp. 8698-8708, 2016.

[2] D. Sikdar, D. Katti, K. Katti and B. Mohanty, "Effect of organic modifiers on dynamic and static nanomechanical properties and crystallinity of intercalated clay - polycaprolactam nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 105, no. 2, pp. 790-802, 2007.

[3] N. Cai, C. Li, X. Luo, Y. Xue, L. Shen and F. Yu, "A strategy for improving mechanical properties of composite nanofibers through surface functionalization of fillers with hyperbranched polyglycerol", Journal of Materials Science, vol. 51, no. 2, pp. 797-808, 2015.

[4] R. Nayak, K. Mahato, B. Routara and B. Ray, "Evaluation of mechanical properties of Al2O3and TiO2nano filled enhanced glass fiber reinforced polymer composites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 133, no. 47, 2016.

[5] H. Zhou, H. Deng, L. Zhang, Z. Wu, S. Deng, W. Yang, Q. Zhang, F. Chen and Q. Fu, "Toward multi-functional polymer composites through selectively distributing functional fillers", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 82, pp. 20-33, 2016.

[6] Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, F. Haupert and K. Friedrich, "Enhancement of the wear resistance of epoxy: short carbon fibre, graphite, PTFE and nano-TiO2", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 35, no. 12, pp. 1385-1392, 2004.

[7] A. Kasgoz, D. Akın and A. Durmus, "Effects of size and shape originated synergism of carbon nano fillers on the electrical and mechanical properties of conductive polymer composites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 132, no. 30, p. 1-11, 2015.

[8] X. Xie, Q. Liu, R. Li, X. Zhou, Q. Zhang, Z. Yu and Y. Mai, "Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO3 nanocomposites prepared by in situ polymerization", Polymer, vol. 45, no. 19, pp. 6665-6673, 2004.

[9] V. Geiser, Y. Leterrier and J. Månson, "Conversion and shrinkage analysis of acrylated hyperbranched polymer nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 114, no. 3, pp. 1954-1963, 2009.





[10] T. Jiang and C. Zukoski, "Role of Particle Size and Polymer Length in Rheology of Colloid - Polymer Composites", Macromolecules, vol. 45, no. 24, pp. 9791-9803, 2012.
[11] H. Kim, H. Jang, S. Lee and J. Suhr, "Effect of geometry and loading fractions on

energy absorbing properties of fiberglass polymer composite under quasi-static and low-velocity impact loadings", Journal of Applied Polymer Science, vol. 131, no. 19, p. 1-6, 2014.

[12] P. Chen, J. Zhang and J. He, "Increased flow property of polycarbonate by adding hollow glass beads", Polymer Engineering & Science, vol. 45, no. 8, pp. 1119-1131, 2005.

[13] S. Jafarifard, S. Bastani, A. Soleimani-Gorgani and M. Sari, "The chemo-rheological behavior of an acrylic based UV-curable inkjet ink: Effect of surface chemistry for hyperbranched polymers", Progress in Organic Coatings, vol. 90, pp. 399-406, 2016.

[14] B. Chiou, S. Raghavan and S. Khan, "Effect of Colloidal Fillers on the Cross-Linking of a UV-Curable Polymer: Gel Point Rheology and the Winter-Chambon Criterion", Macromolecules, vol. 34, no. 13, pp. 4526-4533, 2001.

[15] S. Amos and B. Yalcin, Hollow glass microspheres for plastics, elastomers, and adhesives compounds, 1st ed. 2015.

[16] P. Chen, J. Zhang and J. He, "Increased flow property of polycarbonate by adding hollow glass beads", Polymer Engineering & Science, vol. 45, no. 8, pp. 1119-1131, 2005.[17] Innovative Solutions for Demanding Applications, 1st ed. 3M, 2007.

[18] The Start of a Better Finish, 1st ed. 3M, 2012.

[19] M. Retsch, M. Schmelzeisen, H. Butt and E. Thomas, "Visible Mie Scattering in Nonabsorbing Hollow Sphere Powders", Nano Letters, vol. 11, no. 3, pp. 1389-1394, 2011.

[20] G. He, H. Qin and Q. Zheng, "Rayleigh, Mie, and Tyndall scatterings of polystyrene microspheres in water: Wavelength, size, and angle dependences", Journal of Applied Physics, vol. 105, no. 2, p. 023110, 2009.

[21] D. Kim, "Effects of Tape Thickness and Inorganic Fillers on the Adhesion Properties of Double-sided Acrylic Adhesive Tape by Ultraviolet Curing", Polymer Korea, vol. 38, no. 3, pp. 397-405, 2014.

[22] T. Jiang and C. Zukoski, "Role of Particle Size and Polymer Length in Rheology of Colloid - Polymer Composites", Macromolecules, vol. 45, no. 24, pp. 9791-9803, 2012.

[23] K. Choi, J. Condon and J. Ferracane, "The Effects of Adhesive Thickness on





Polymerization Contraction Stress of Composite", Journal of Dental Research, vol. 79, no. 3, pp. 812-817, 2000.

[24] "3M introduces glass bubble filler", Additives for Polymers, vol. 2003, no. 12, pp. 2-3, 2003.

[25] "3M glass microspheres withstand injection moulding", Additives for Polymers, vol. 2007, no. 5, p. 2, 2007.

[26] "3M introduces new glass bubble filler for PP and PA systems", Additives for Polymers, vol. 2012, no. 6, pp. 5-6, 2012.

[27] Nakamura Y, Okabe S, Iida T, "Effects of particle shape, size and interfacial adhesion on the fracture strength of silica-filled epoxy resin", Polymers & Polymer Composites, vol. 7, no. 3, pp. 177–186, 1999

[28] T. Vu-Khanh, J. Denault, P. Habib and A. Low, "The effects of injection molding on the mechanical behavior of long-fiber reinforced PBT/PET blends", Composites Science and Technology, vol. 40, no. 4, pp. 423-435, 1991.

[29] X. Xie, Q. Liu, R. Li, X. Zhou, Q. Zhang, Z. Yu and Y. Mai, "Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO3 nanocomposites prepared by in situ polymerization", Polymer, vol. 45, no. 19, pp. 6665-6673, 2004.

[30] P. Chen, J. Zhang and J. He, "Increased flow property of polycarbonate by adding hollow glass beads", Polymer Engineering & Science, vol. 45, no. 8, pp. 1119-1131, 2005.

[31] B. Anderson and C. Zukoski, "Rheology and Microstructure of Polymer Nanocomposite Melts: Variation of Polymer Segment-Surface Interaction", Langmuir, vol. 26, no. 11, pp. 8709-8720, 2010.

[32] R. Joseph, J. Bell, A. McEvily and J. Liang, "Fatigue Crack Growth in Epoxy/Aluminum and Epoxy/Steel Joints", The Journal of Adhesion, vol. 41, no. 1-4, pp. 169-187, 1993.

[33] J. Rallison, "Brownian diffusion in concentrated suspensions of interacting particles", Journal of Fluid Mechanics, vol. 186, no. 1, p. 471, 1988.

[34] B. Anderson and C. Zukoski, "Rheology and Microstructure of an Unentangled Polymer Nanocomposite Melt", Macromolecules, vol. 41, no. 23, pp. 9326-9334, 2008.

[35] B. Chiou and S. Khan, "Real-Time FTIR and in Situ Rheological Studies on the UV Curing Kinetics of Thiol-ene Polymers", Macromolecules, vol. 30, no. 23, pp. 7322-7328,





1997.

[36] T. Kim, K. Mackie, Q. Zhong, M. Peterson, T. Konno and R. Dauskardt, "Surfactant Mobility in Nanoporous Glass Films", Nano Letters, vol. 9, no. 6, pp. 2427-2432, 2009.
[37] S. Lee, A. Luciani and J. Månson, "A rheological characterisation technique for fast UV-curable systems", Progress in Organic Coatings, vol. 38, no. 3-4, pp. 193-197, 2000.
[38] B. Chiou, S. Raghavan and S. Khan, "Effect of Colloidal Fillers on the Cross-Linking of a UV-curable Polymer: Gel Point Rheology and the Winter-Chambon Criterion",

Macromolecules, vol. 34, no. 13, pp. 4526-4533, 2001.

[39] P. Castell, M. Wouters, H. Fischer and G. de With, "Kinetic studies of a UV-curable powder coating using photo-DSC, real-time FTIR and rheology", Journal of Coatings Technology and Research, vol. 4, no. 4, pp. 411-423, 2007.

[40] C. Tung and P. Dynes, "Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems", Journal of Applied Polymer Science, vol. 27, no. 2, pp. 569-574, 1982.

[41] K. Anseth, C. Wang and C. Bowman, "Reaction behaviour and kinetic constants for photopolymerizations of multi(meth)acrylate monomers", Polymer, vol. 35, no. 15, pp. 3243-3250, 1994.

[42] J. Cho, H. Ju and J. Hong, "Photocuring kinetics of UV-initiated free-radical photopolymerizations with and without silica nanoparticles", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 43, no. 3, pp. 658-670, 2004.

[43] J. Jose, K. Joseph, J. Pionteck and S. Thomas, "PVTBehavior of Thermoplastic Poly(styrene-co-acrylonitrile)-Modified Epoxy Systems: Relating Polymerization-Induced Viscoelastic Phase Separation with the Cure Shrinkage Performance", The Journal of Physical Chemistry B, vol. 112, no. 47, pp. 14793-14803, 2008.

[44] V. Geiser, Y. Leterrier and J. Månson, "Conversion and shrinkage analysis of acrylated hyperbranched polymer nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 114, no. 3, pp. 1954-1963, 2009.

[45] H. BOUN and C. HUXSOLL, "Control of Minimally Processed Carrot (Daucus carota) Surface Discoloration Caused by Abrasion Peeling", Journal of Food Science, vol. 56, no. 2, pp. 416-418, 1991.

