

광개시제의 함량에 따른 UV 경화형 분체도료의 물리적 특성

문제익¹ · 최재훈¹ · 황현득¹ · 김현중^{1†} · 김남홍²

¹서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공, ²조광페인트(주)
(2008년 6월 9일 접수, 2008년 6월 16일 채택)

Physical Properties of UV-Curable Powder Coatings with Different Photoinitiator Contents

Je-Ilk Moon¹, Jae-Hoon Choi¹, Hyun-Deuk Hwang¹, Hyun-Joong Kim^{1†}, and Nam-Hong Kim²

¹Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science, Seoul National University, Seoul 151-921 Korea

²R&D center in Chokwang Paint Ltd., Eumsung-Koon 369-821, Choongbuk, Korea

(Received June 9, 2008 ; Accepted June 16, 2008)

요 약: 광개시제 함량이 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%인 UV 경화형 분체도료를 배합하고 낮은 온도에서도 용융되는 수지를 선택하여 열민감성 기재에 적용이 가능함을 알아보았다. 열민감성 기재로는 PVC와 목재제품(MDF, 합판 등)을 선택하여 표면경도, 광택, 부착력을 통해서 기재와의 상관관계를 알아보았다. 광개시제 양이 증가할수록 가교밀도가 증가하여 도막이 brittle해지는 경향을 보였고, 그에 따라 부착력이 감소하였다. 열민감성 기재에 적용한 결과, 표면경도는 기재에 영향을 받지 않았지만 광택은 기재에 따라서 차이가 나타났다. 그리고 UV 경화형 분체도료의 부착력은 열민감성 기재에 적용하기에 충분하였다. 본 연구 결과, UV 경화형 분체도료에서 광개시제 함량이 중요한 인자이며 열민감성 기재에 적용이 가능함을 확인하였다.

Abstract: A series of UV-curable powder coatings with different contents of photoinitiator (0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%) were formulated and measured gel content, tensile strength of cured film. Heat-sensitive substrates such as MDF, plywood and PVC were coated UV-curable powder and cured coatings were measured physical properties by pendulum hardness tester, glossmeter, pull-off adhesion tester. With increasing photoinitiator content, adhesion force between coating and substrate decreased because of crosslinking density increasing. The results of pendulum hardness was not significantly changed but gloss was changed according to different substrates. Adhesion of UV-curable coatings was enough to apply for heat-sensitive substrates. From these results, we concluded that contents of photoinitiator was a effective factor in UV-curable powder coatings. UV-curable coatings was a portential candidate for heat-sensitive substrates.

Keywords: Powder coating, UV-curing, physical property, crosslinking density

1. 서 론

20세기 후반부터 시작된 환경규제로 인해서 휘발성 유기용매를 많이 사용하는 도료산업은 어려움에 봉착하였다. 이에 따라 용제형 도료에서 환경친화형 도료로의 대체가 꾸준히 추진되고 있다. 환경친화형 도료에는 100% 고형분으로 구성되어 휘발분이 존재하지 않는 분체도료, 물을 용제로 사용하는 수용성 도료,

그리고 반응성 용매인 모노머를 사용하여 휘발분이 적은 UV경화형 도료 등이 있다. 그 중 분체도료는 용제를 사용하지 않고 분말 상으로 제작한 100% 고형분의 도료로서 경화 시 휘발분이 없고 도장 시 발생된 손실 분을 재활용 할 수 있다는 측면에서 도료의 손실을 막아 에너지 및 자원을 절약할 수 있고 환경오염문제도 해결할 수 있다.

또한 단지 1회 도장으로 액상도료에 비해 두꺼운 도막 두께와 우수한 도막성능을 얻을 수 있어 도장공정 단축으로 인한 생산성을 향상 시킬 수 있다. 그리

[†]Corresponding author: e-mail: hjokim@snu.ac.kr

Table 1. Formulation of UV-curable powder coatings

	Resin (wt%)	Photoinitiator (wt%)	Flow agent (wt%)	Degassing agent (wt%)
C_0.5	100	0.5	0.15	0.8
C_1	100	1	0.15	0.8
C_2	100	2	0.15	0.8

고 용제 사용으로 인해 발생할 수 있는 대기 오염, 화재위험, 악취, 독성 등을 해결할 수 있다는 점에서 각광받고 있다.

분체도료의 역사는 폴리에틸렌, PVC를 중심으로 용사법에 의해 금속에 약간 응용되어오다 1952년 서독의 GRIES HEIM사에서 유동침적법이 창안된 후 열가소성수지 분체도료에 많이 응용하였으며, 1962년 프랑스의 SAMES사에 의해 분체정전 도장기가 개발됨으로써 보다 광범위한 플라스틱이 분체도장에 응용되고 있다[1].

그러나 기존의 분체도료는 수지의 종류에 따라 차이가 있지만 180~200°C에서 15~30분 이상의 경화시간을 가짐으로써 경화가 진행되어 열에 민감한 낮은 녹는점의 플라스틱, 목재, 목질재료에 적용이 힘들고, 분체도료는 용융과 경화가 동시에 진행되기 때문에 부분경화로 인해 발생하는 leveling 불량에 해결이 필요하다[2-4]. 따라서 본 연구는 기존의 분체도료에 사용된 수지보다 낮은 녹는점의 polyester계열의 수지를 사용하고, 용융과 경화과정을 분리시켜 leveling문제를 해결 할 수 있는 UV 경화형 분체도료를 제조, 열민감성 기재에 적용하였다[6].

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

일반적으로 UV 경화형 분체도료의 조성은 수지(resin), 광개시제(photoinitiator), flow agent, degassing agent로 구성되어 있다. 본 연구에 사용된 수지는 polyester계열의 범용적으로 사용되는 UV 경화형 수지인 UVecoat3002 (Cytec)를 사용하였으며, 광개시제는 Irgacure 184 (Ciba Specialty Chemicals)를 사용하였다. flow agent와 degassing agent는 Worlee社의 제품을 사용하였다. 배합비는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 제조방법

분체도료를 배합하기 위해서 high speed mixer, twin extruder, grinder, 125 μm sieve를 사용하였다. 각 배합비에 해당되는 조성물은 먼저 high speed mixer를 사용하여 15분 동안 premixing시킨 후, twin extruder에서

100°C 조건으로 blending시켰다. 그 후 상온에서 식혀 grinding한 후 125 μm sieve를 이용하여 일정한 직경의 분말상태의 분체도료를 제조하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 유리전이온도, 녹는점의 측정

UV경화형 분체도료의 정확한 T_g와 T_m을 측정하기 위해서 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, Q-1000, TA instrument.)를 사용하였다. 시편의 무게는 4~5 mg, 승온 속도는 10°C/min, 온도측정 범위는 0~150°C이다.

2.3.2. Gel content 측정

UV 조사량에 따른 UV 경화형 분체도료의 가교정도를 알기 위해서 아세톤, 60°C, 24 h 조건에서 경화된 필름의 미경화 부분을 제거한 후, 50°C에서 24시간 건조 후 무게를 측정하였다. 경화된 필름의 gel content는 아래의 식을 통해 구하였다.

$$\text{Gel content (\%)} = W_t / W_0 \times 100$$

W_t : 미경화 부분 제거 후 필름 무게,

W₀ : 미경화 부분 제거 전 필름 무게

2.3.3. 인장강도측정[5]

UV 경화형 분체도료의 광개시제 양에 따른 도막물성을 알아보기 위해서 ASTM D-1822를 응용하여 두께 100 μm의 dumbbell모양으로 필름을 제작하여 Texture Analyzer (TAXT2i, Stable Micro Systems Ltd, UK)를 사용하여 0.1 mm/sec의 속도로 인장강도를 측정하였다.

2.3.4. 표면경도, 광택 측정

대표적인 열민감성 기재인 MDF (medium density fiberboard, (주)이건환경), 합판(plywood, (주)이건환경), PVC 판 위에 UV 경화형 분체도료를 100 μm두께로 2000 mJ/cm²의 UV를 조사하여 경화시킨 후 기재에 따른 표면 경도의 차이를 알아보기 위해서 DIN 53157, ISO 152에 의거하여 Koinig Pendulum hardness tester (Ref. No: 707KP, Sheen Instruments Ltd., England)를 이용하여 표면 경도를 측정하였다. 또한 경화된 도막의 표면 평활도를 평가하기 위해서 ASTM D2457, D523에 의거하여 광택도(TRI-MICROGLOSS 20-60-85, Sheen Instruments Ltd., England)를 측정하였다.

2.3.5. 부착력 측정(Adhesion test)

UV 경화형 분체도료의 배합별 부착력과 기재에 따른 부착강도를 측정하기 위해서 ASTM D 4541, ISO

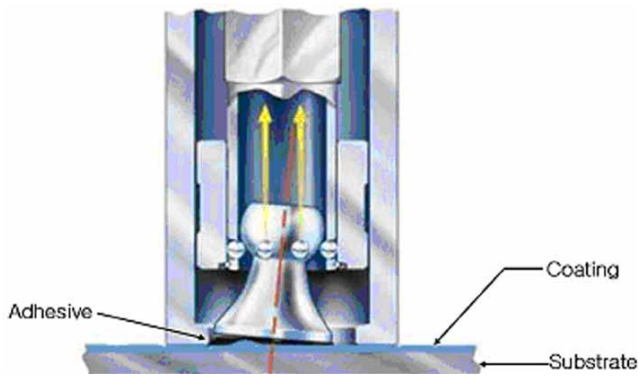


Figure 1. Cross-Sectional view of pull-off adhesion tester.

4624에 의거하여 Pull-off Adhesion Test (Elcometer 108 Hydraulic Adhesion Testers, Elcometer)를 시행하였다. 이 측정 방법은 Figure 1에 나타내었듯이 도막 위에 접착제가 도포된 일정 직경의 치구를 부착시킨 후, 압력을 주어 도막이 떨어지는 순간의 힘을 측정하는 원리를 이용한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 경화형 분체도료의 특성

3.1.1. 유리전이온도, 녹는점의 측정

UV 경화형 분체도료를 열민감성 기재에 적용시키기 위해서는 기존의 열경화형 분체도료에 비해서 낮은 유리전이온도와 녹는점이 요구된다. Table 1의 C_05, C_1, C_2를 DSC로 분석하여 유리전이온도와 녹는점을 구하였다.

Figure 2를 보면 광개시제 양에 따라 유리전이온도와 녹는점이 조금 달라지는 경향을 보였으나 대체적으로 유리전이온도는 48°C부근, 녹는점은 80°C부근에서 관찰되었다. 이러한 결과를 바탕으로 UV 경화형 분체도료를 완전 용융시키기 위해서 녹는점보다 다소 높은 90°C의 온도조건으로 실험을 진행하였다.

3.1.2. Gel content 측정

UV 경화형 분체도료는 UV 조사량에 따라서 경화 정도가 달라지고, 그에 따라서 경도(hardness), 유연성(flexibility), 부착성(adhesion)과 같은 물리적인 특성이 변화하게 된다. 따라서 적절한 UV조사량을 알아내기 위해서 일정 조사량별로 경화시킨 도막의 Gel content를 측정하였다.

Figure 3를 살펴보면 UV 조사량이 증가함에 따라가고 정도가 급격하게 증가하다가 1,000 mJ/cm²에서 90% 이상 가교되었음을 알 수 있다. 1,000 mJ/cm² 이후에는 서서히 가고 정도가 증가하다가 어느 정도 조

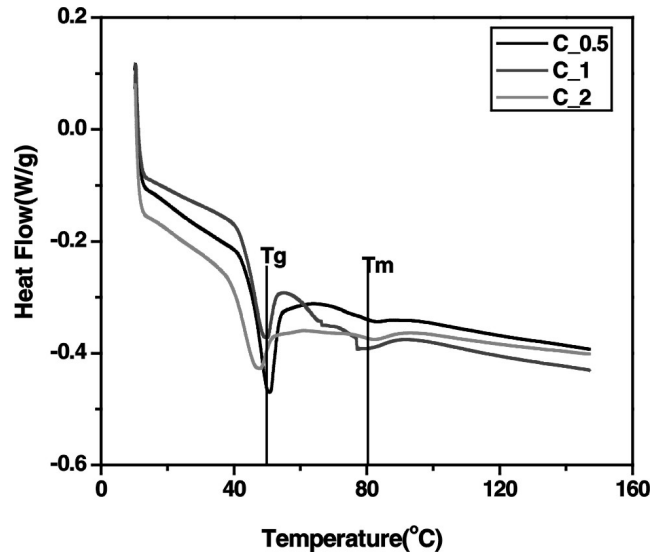


Figure 2. T_g and T_m of UV-curable powder coatings with DSC.

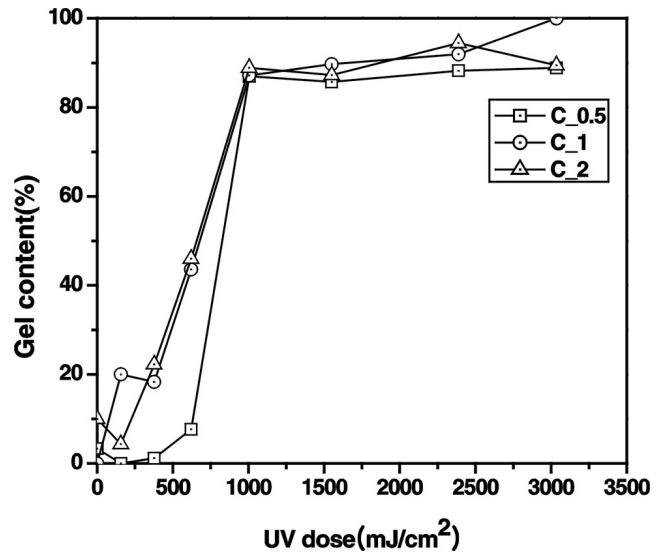


Figure 3. Gel content of UV-curable powder coatings with different UV dose (mJ/cm²).

사량 이상에서는 더 이상 변화가 없다. 이러한 경향을 바탕으로 본 실험에서는 2,000 mJ/cm²의 조사량을 경화조건으로 설정하였다.

3.1.3. 인장강도 측정

도막의 경도와 유연성, 부착성은 도막의 탄성영역과 점성영역에 의해서 다른 경향을 보인다. 탄성영역이 많으면 도막이 brittle해지기 때문에 경도는 증가하나, 유연성이나 부착성이 떨어지는 경향을 보이고, 점성영역이 많으면 도막이 ductile해지기 때문에 유연성이나

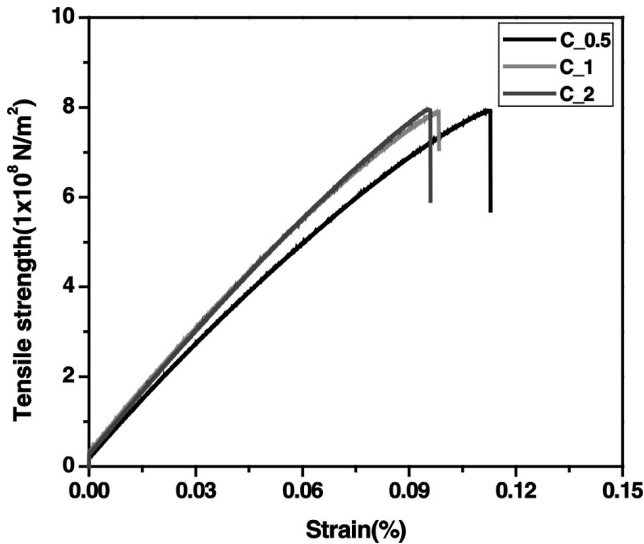


Figure 4. Tensile strength of UV powder coatings with different content of photoinitiator.

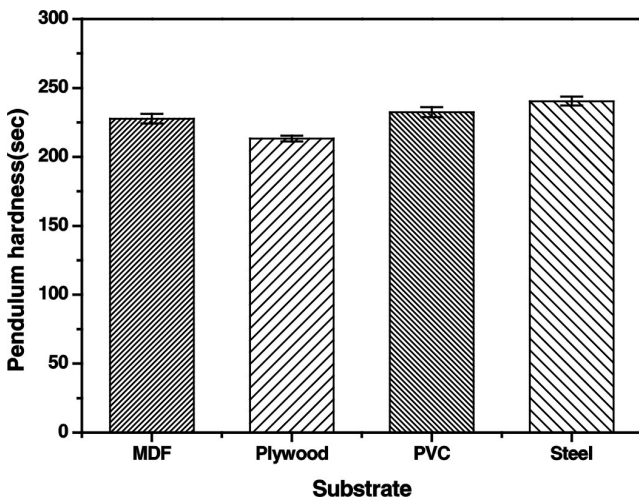


Figure 5. Pendulum harness of UV-curable coatings (C_0.5) with different substrates.

부착성은 증가하나 경도가 저하되는 경향을 보인다. 따라서 본 실험에서는 광개시제 양을 달리하여 필름 형태의 경화된 도막을 필름 상태로 얻은 후, 인장강도를 측정함으로써 도막의 상태를 알아보았다.

Figure 4는 광개시제 양에 따른 도막의 인장강도에 대한 결과이다. 수지함량 대비 0.5 wt%의 광개시제가 들어간 C_0.5는 1 wt%, 2 wt% 광개시제가 들어간 C_1, C_2에 비해서 strain이 높게 나오는 경향을 보이는데 이는 가교밀도가 C_1, C_2에 비해서 낮기 때문에 생기는 현상으로 해석할 수 있다.

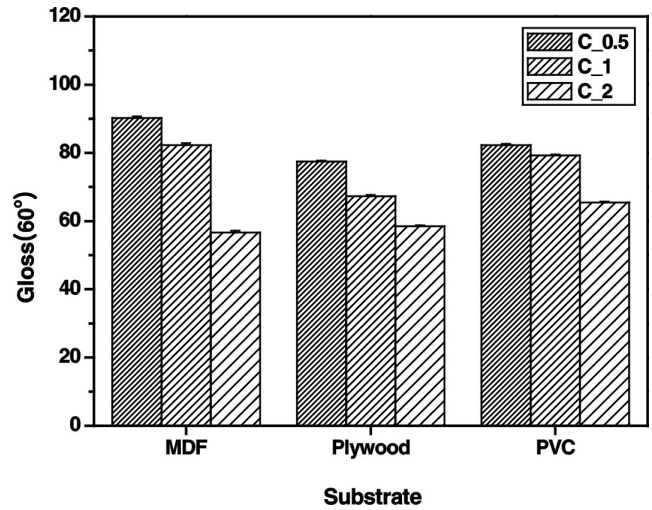


Figure 6. Gloss (60°) of UV-curable coatings with different substrates.

3.2. UV 경화형 분체도료의 열민감성 기재에의 적용

3.2.1. 물리적인 특성

대표적인 열민감성 기재인 MDF, PVC, 합판에 UV 경화형 분체도료를 도장하여 도막의 물리적인 특성을 알아보았다. 열민감성 기재와의 비교를 위해 stainless steel을 선택하여 MDF, 합판, PVC와 비교, 분석하였다. 기재가 도막의 경도에 얼마나 영향을 미치는지 알아보기 위해서 표면경도를 측정된 결과 Figure 5에 나타난 것처럼 기재에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 이를 통해 경화된 도막의 경도는 기재의 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있었다.

도막의 평활도를 상대 비교하기 위해서 광택을 측정된 결과, Figure 6에 나와 있듯이 표면경도와 다르게 기재의 영향이 나타남을 알 수 있다. C_2의 MDF에서의 광택을 제외하고는 대체적으로 MDF > PVC > 합판 순으로 광택이 나타나는데 이는 분체도료의 용융상태에서의 점도가 높아 기재의 표면 거칠기에 영향을 많이 받기 때문으로 판단되었다. 또한 광개시제 양의 변화에 따라 광택이 C_0.5 > C_1 > C_2 순으로 높게 나타났는데 이는 광개시제 양이 많을수록 경화 정도가 빠르게 진행되어 수축율이 높아 도막 표면에 오렌지 필이 생기기 때문으로 생각된다.

3.2.2. 부착력 측정

기재에 따른 부착력을 측정하기 위해서 pull-off adhesion test를 실시하였다. MDF, PVC, 합판, stainless steel에 두께 100 μm의 UV 경화형 분체도료를 도장하여 경화시킨 후, 부착력을 측정된 결과는 Figure 7과 8에 나타내었다. Figure 7은 기재에 따른 부착력 결과이다. MDF와 합판의 경우, Figure 8에서 볼 수 있듯이 도

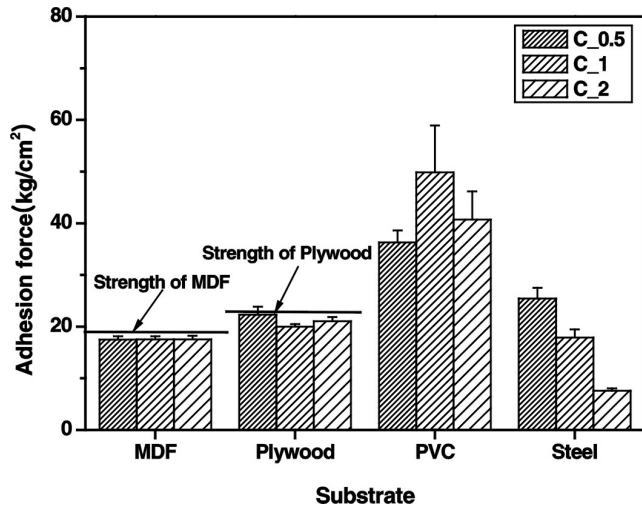


Figure 7. Adhesion force of UV-curable coatings with different substrates.

막과 기재의 계면에서 파괴가 진행되지 않고 기재 내부에서 파괴가 일어났다. 이는 도막의 부착력이 기재의 강도 수치를 넘었기 때문에 분석된다. 따라서 그래프에 나타난 수치는 MDF와 합판의 기재 강도 수치라고 판단할 수 있고 UV 경화형 분체도료를 목질재료에 적용 시 충분한 부착력이 나타남을 알 수 있다. 광개시제의 양에 따른 영향을 살펴보면, PVC의 경우에 기재의 표면 상태에 따라서 광개시제의 양과 상관없이 부착력의 편차가 크음을 알 수 있다. 따라서 비교적 표면이 균일한 stainless steel의 결과를 토대로 분석하면, C_0.5 > C_1 > C_2 순으로 부착력이 크음을 알 수 있었다. 이는 앞서 인장강도 측정에서 가교밀도가 높을수록 도막이 brittle한 경향이 나타난 결과와 같은 경향을 나타내었다. 또한 가교밀도가 증가할수록 도막 내부의 internal stress로 인해 기재와의 부착성이 더욱 감소하므로[7] 본 연구에서는 광개시제 양이 늘어날수록 부착력이 감소함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 광개시제 양에 따른 UV 경화형 분체도료를 배합하여 물리적인 성질을 측정하고, 열민감성 기재에 적용하였다. UV 조사량이 증가할수록 초기 빠른 경화를 보였으나 일정 조사량 이후에는 변화가 없음을 알 수 있었다. 또한 광개시제의 양이 증가할수록 적은 조사량으로 많은 경화가 일어났으나 일정 조사량 이후에는 비슷한 경화정도를 가짐을 확인하였다. 그러나 인장강도 측정 결과 비슷한 경화정도를 가지더라도 광개시제 양이 증가할수록 가교밀도가 증가하여 더욱 brittle해지는 경향이 나타났다. 이러한 결과를

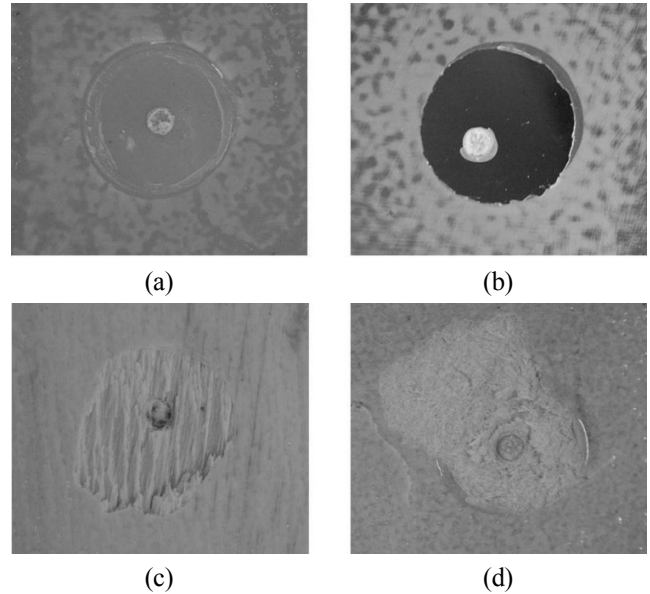


Figure 8. Adhesive failure and substrate destruction of UV-curable coatings after pull-off adhesion test; adhesive failure : (a) PVC, (b) stainless steel, substrate destruction : (c) plywood, (d) MDF.

통해서 기재와의 부착력과의 상관관계를 분석해보면, 도막이 brittle해질수록 부착력은 떨어짐을 알 수 있었다.

UV 경화형 분체도료를 MDF, 합판, PVC와 같은 열민감성 기재에 적용한 결과, 기존의 분체도료에 비해서 낮은 온도조건인 90°C에서 용융시킴으로 인한 기재의 변형이나 도막의 불완전 용융은 발생하지 않았고, 기재의 종류에 따라 표면 경도가 차이가 나타나지 않음을 pendulum hardness test를 통해서 증명할 수 있었다. 또한 기재에 따른 부착력 실험에서 기재와 도막의 부착력이 MDF, 합판의 기재 자체의 강도보다 높게 나타났고 PVC 기재에 적용하였을 때도 우수한 부착력이 나타남을 알 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 UV 경화형 분체도료를 설계할 때는 광개시제 양이 중요하고 열민감성 기재에 UV 경화형 분체도료를 적용하는 것은 충분히 가능하다는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 서울시 산학연 협력사업(10593)의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Park, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*,

- 4(1), 19 (1993).
2. U. L. Saskia, A. B. Richard, and W. F. Nico, RadTech Europe'99 Conference Proceedings, p. 607 (1999).
3. D. Skinner, RadTech Europe'99 Conference Proceedings p. 599 (1999).
4. Z. W. Wicks, F. N. Jones, and S. P. Pappas, Organic Coatings : Science and Technology, Seconded, Wiley (1999).
5. S. J. Jung, S. J. Lee, W. J. Cho, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 695 (1998).
6. K. Buysens and D. Hammerton, Conference Proceedings RadTech'04, North America (2004).
7. R. C. Progehhof and J. L. Throne, "polymer Engineering Principle", 41, Hanser/Gardeur Publication Inc (1993).
8. X. Cheng, Z. Huang, J. Liu, and W. Shi, Prog. Org. Coat., **59**, 284 (2007).
9. Focus on Powder Coatings, 2007, 3, pp. 2~3, Elsevier (2007).