

실리콘 아크릴레이트를 함유하고 있는 코팅필름의 물성

이 봉 우[†] · 방 문 수* · 홍 진 후** · 김 대 준*** · 김 현 중***

Properties of Coating Film Containing Silicone acrylate

Bong-Woo Lee[†], Moon-Soo Bang*, Jin-Who Hong**, Dae-Jun Kim***,
and Hyun-Joong Kim***

요 약

오늘날 플라스틱은 많은 분야에서 매우 중요한 역할을 하고 있으며, 플라스틱의 표면개질을 통해 경도, 마모, 내화학성과 같은 성질을 개선하여 성능을 향상시킬 수 있다. 본 연구의 목적은 polycarbonate, polymethylmethacrylate, acrylonitrilebutadienestyrene과 같은 플라스틱에 적용되는 기능성 하드코팅제를 개발하기 위한 것이다. 하드코팅제를 개발하기 위하여 먼저 실리콘아크릴레이트 올리고머(SAOE)를 합성하고, 이를 함유한 코팅필름을 PC 기재로 하였으며, 도막은 자외선경화에 의하였다. 실험의 결과에 의하면, SAOE를 함유하고 있는 도막의 물성이 SAOE를 함유하고 있지 않은 도막의 물성에 비해서 크게 향상되었다. 특히, 코팅 조성물내에 1 wt%의 SAOE가 함유되었을 때, 이로부터 얻어진 도막의 경도나 광택이 가장 우수함을 나타내었다.

ABSTRACT

Modern plastics are of great importance in many practical applications and their performance can be enhanced by surface modification to improve their hardness, wear and chemical resistance. The object of this study is invention of functional hardening coating materials which are applied to plastics, such as polycarbonate, polymethylmethacrylate and acrylonitrilebutadienestyrene. In order to invention of hardening coating materials, we synthesized new silicone acrylate oligomer and prepared coating films containing silicone acrylate oligomer (SAOE) on PC substrate. The curing of coatings is performed by UV-radiation. As results of experiments, The properties of coating films which are contained

-
- 2002년 9월 15일 접수(received), 2002년 10월 20일 채택(accepted)
 - 건설화학기술연구소 (Technical Research Center, Kunsul Chemical Industry Co., Kunpo 435-030, S. Korea)
 - *천안공업대학 신소재 응용학과 (Department of Advanced Materials Chemical Technology, Cheonan National Technical College, Cheonan 330-240, S. Korea)
 - **조선대학교 고분자공학과 (Department of Polymer Science and Engineering, Chosun Univ., Kwangju 501-709, S. Korea)
 - ***서울대학교 생물자원공학부 바이오복합재료 및 접착과학연구실 (Laboratory of Adhesion & Bio-Composites, School of Biological Resources and Materials Engineering, Seoul National University, Suwon 441-744, S. Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: silicones@hanmir.com

SAOE is greatly improved in comparison with coating films non-contained SAOE. Especially, when 1 wt% SAOE was introduced into the coating formulation, the UV hardening coatings obtained showed the best surface hardness and gloss.

KEYWORDS : COATING, UV CURABLE, SILICONE ACRYLATE

1. 서 론

최근 날로 발전하는 산업발달에 따라 다양한 기능을 갖는 신재료 개발이 요구되고 있다. 특히, 자외선 도료는 미국과 유럽지역에서 1970년 초부터 상업화되기 시작하여 페인트, 코팅, 프린팅 잉크 등의 분야에서 꾸준한 발전을 이루었고 점차로 그 응용분야를 넓혀 전세계적으로 중요한 산업의 일부가 되었다.

자외선 경화는 기존의 열경화 시스템에 비하여 용매를 사용하지 않기 때문에 VOC(Volatile Organic Compounds) 배출규제 등의 환경문제에⁽¹⁾ 적절히 대처할 수 있고 부산물이 생성되지 않으며 저온에서 쉽게 경화가 가능하므로 에너지 소비량을 줄일 수 있으며, 고속생산으로 인한 생산성 향상과 설치공간이 작으므로 생산비 절감을 가져올 수 있다. 또한, 자외선 경화기술로 얻어지는 제품은 고광택, 내후성, 내충격성 등의 뛰어난 물성을 가지므로 도료시장에서 그 응용이 확대되고 있어 경제성, 응용성 및 기능성을 충족시킬 수 있는 신소재 개발에까지 범위를 넓혀가고 있다.⁽²⁾

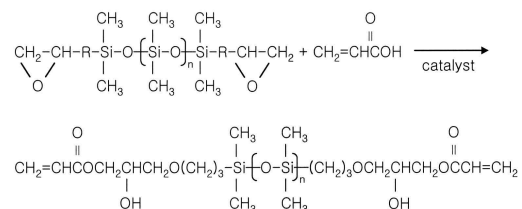
최근에 각광받고 있는 새로운 자외선 경화코팅제로는 에폭시 실리콘, 오니움염 실리콘 및 메타크릴 관능기를 갖는 콜로이드실리카를⁽³⁾ 기본으로 한 내마모성 코팅제 등을 들 수 있다. 특히, 자외선 경화코팅에서 실리콘화합물을 사용하면 wetting, slip성과 같은 계면특성과 물리적인 특성을 향상시킬 수 있는데, 그 이유는 실리콘과 유기고분자가 상호 작용하여 알콕시 관능기를 갖는 유기-실리콘복합체가⁽⁴⁾ 되며 그 자체가 커플링이나 축합에 의해 가교밀도가 아주 높은 필름을 형성하기 때문이다. 따라서, 이러한 가교밀도를 적절히 조절함으로써 서로 대치되는 물성인 유연성과 내마모성을 조합한 여러 가지 용도의 코팅제를 만들 수 있다.

자외선경화 올리고머 중 주 사슬에 siloxane 결합을 갖는 올리고머는 유연성, 내약품성, 열안정성 및 저표면에너지 등의 특성을 보유하고 있

기 때문에 유기화합물이 갖지 못하는 고유한 물성을 나타낸다. 또한 종래의 실리콘 탄성체(elastomer)와는 달리 경화속도가 빠르고 보존성, 작업성이 우수하며, 비부식성(아크릴형)인 물성을 갖고 있다. 이러한 일반적인 특성 외에 고무명성, 저점도, 접착성 및 비접착성 등의 특징을 제품에 부여할 수 있다.

현재 기능성 코팅제로서 산업용으로 많이 응용되고 있는 실리콘 올리고머로는 thiolene type silicone, cationic epoxy silicones 및 silicone acrylates가 있으나 free radical중합에 의한 silicone acrylate⁽⁵⁾가 저장성, 내마모성 및 내후성이 뛰어난 뿐만 아니라 부반응이 없고, 작업환경이 우수하여 가장 많이 사용되고 있다.

본 연구는 전기, 전자재료, 광학재료 및 자동차 부품 등에 다양한 수요를 가지며 폭넓은 응용성을 가지는 polycarbonate(PC), polymethylmethacrylate(PMMA), acrylonitrilebutadienestyrene(ABS) 등에 적합한 특수 기능성 hard coating제를 개발하는 것을 목표로 하고 있다. 이를 위하여 아래의 아크릴 관능기를 갖는 실리콘아크릴레이트 올리고머를 합성하고, 이를 사용하여 자외선경화 실리콘코팅제를 제조하고, 이로부터 얻어진 도막의 물성시험을 통하여 실리콘아크릴레이트 올리고머의 함유에 따른 도막의 물성에 대하여 연구하였다.



2. 실험

2.1. 시약, 기기 및 장비

2.1.1. 시약

본 연구에서 사용될 실리콘아크릴레이트 올리고머(SAOE)의 합성을 위한 시약으로서 hydroquinone은 Aldrich사의 제품을, Bis(glycidoxypropyl)polydimethylsiloxane은 신에츠사의 제품을, tetramethyl guanidine, acrylic acid는 Acros사의 제품을 그대로 사용하였다. 내마모성 코팅제 조제를 위하여 본 연구에서 합성된 실리콘아크릴레이트 올리고머(SAOE)와 UCB Chemical사의 polyester acrylate oligomer인 Ebecryl-80(M.W:1,000)과 Ebecryl-830(M.W:1,500)를, 모노머로서 미원상사의 trimethylolpropane triacrylate(TMPTA), BASF사의 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA), Aldrich사의 tripropylene glycol diacrylate(TPGDA)을 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 광중합개시제로는 Ciba-Geigy 사의 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-one(Darocur1173)과 1-hydroxycyclohexylphenyl-ketone(I-RGACURE 184)을 사용하였으며, 코팅필름의 물성을 향상시키기 위해 Tego사 혹은 BYK사의 adhesion promotor, leveling agent, surfactants, UV stabilizer 등을 사용하였다.

2.1.2. 기기

합성된 실리콘아크릴레이트 올리고머(SAOE)의 구조 확인을 위하여 IR(Perkin-Elmer1330 IR Spectrometer)과 $^1\text{H-NMR}$ (Varian-500 MHz NMR Spectrometer)을 이용하였고, 실험에 사용되는약품들의 분자량 분포를 알아보기 위하여 Water Model 600 E System Controller를 이용하여 Shodex KF802, 803, 805 Column으로 측정하였다. 자외선 경화기(UV Curing Machine)는 EYE Graphics 사의 ECS-151U를 이용하였으며 사용된 램프는 M015-L312 수은 램프였다. 또한, 도료의 경화거동을 확인하기 위하여 Real-Time IR Spectra를 사용하였으며, ASI Applied System사의 React-IR 1000을 이용하여 시간에 따른 물질의 경화거동을 측정하였다. 도막의 표면분석을 위하여 FT-

IR/ATR(Bruker Aspect 1,000)를 이용하였으며, 온도에 따른 기계적 성질의 측정은 Polymer Laboratories사의 DMTA Mark II를 이용하였다.

2.2. Silicone acrylate oligomer(SAOE)의 합성

4구 플라스크에 기계식교반기, 냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 설치하고 N_2 분위기 하에서 반응기에 epoxy modified silicone oil(KF-105) 148.3 g(0.15 mole), toluene 129.8 g(1.40 mole), tetramethylguanidine 0.06 g (400 ppm)과 hydroquinone 0.03 g(200 ppm)을 넣고 강하게 교반하면서 acryl acid 21 g(0.30 mole)을 서서히 1시간동안 적하한 후 반응온도를 90°C 로 승온하여 20시간 반응시켜 원하는 생성물인 실리콘아크릴레이트 올리고머 153.2 g (90.7%)을 얻었다. 생성물의 IR 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 Figure 1과 2에 나타내었다.

IR Spectrum: C=C 1610 cm^{-1} , C=O 1705 cm^{-1} , OH $3200\sim3600\text{ cm}^{-1}$ (broad), Si-O-Si $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H-NMR}$ Spectrum: δ 5.59~6.22(m, 6 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -) 4.92(d, 2 H, OH), 3.97~4.06(m, 4 H, OCH_2) 3.82(d, 2 H, OCH), 3.22~3.43(m, 8 H, NCH_2) 1.39~1.45(m, 4 H, $-\text{CH}_2-$) 0.32~0.37(m, 4 H, Si CH_2), 0.02 (m, nH, Si CH_3)

2.3. 코팅제 조성물의 제조

합성된 SAOE와 polyester acrylate oligomer인 Ebecryl-80, Ebecryl-830과 urethane acrylate oligomer인 Ebecryl 264를 사용하여 상용성실험을 실시한 결과 polyester acrylate oligomer인 Ebecryl-830이 가장 양호한 결과를 나타내어 코팅제 제조를 위한 oligomer로 선정하였다. Table 1에 코팅제 조성물 제조를 위한 기본수지의 종류와 대략적인 배합비를 나타내었다.

올리고머와 모노머의 함량을 변화키면서 광중합개시제를 4 wt%, adhesion promotor와 UV-stabilizer를 0.5 wt%, wetting agent를 1.0 wt% 가한 후 SAOE의 함량을 0~2 wt%로 변화시키면서 수지조성물을 배합하였다. 수지조

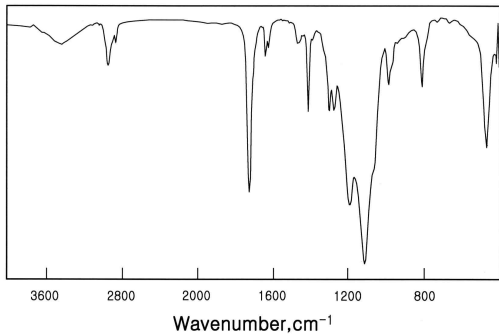


Figure 1. IR spectrum of the silicone acrylate oligomer(KBr)

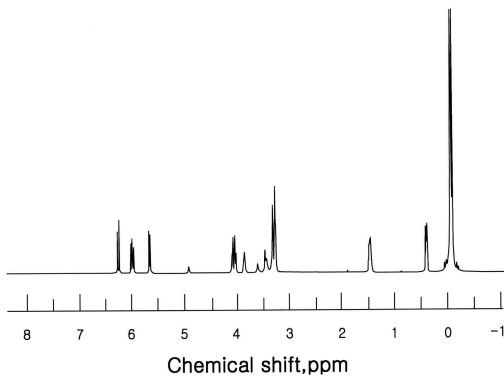


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of the silicone acrylate oligomer(CDCl₃)

성물을 고속 교반기를 사용하여 10분간 교반한 후 초음파 세척기를 사용하여 40℃에서 30분간 유지한다. 그런 다음 0.25 mm, 0.45 μm PTFE (Target사:USA)마이크로 필터를 이용하여 여과한 후 실온에서 1시간 정도 유지하면서 기포를 완전히 제거하였다.

2.4. 코팅공정

2.4.1. 기체의 전처리

코팅제의 균일한 wetting, 도막의 부착력, 제품의 외관을 좋게 하기 위해 기체 표면에 있는 이형제, 먼지, 오일 등을 제거하기 위해 5%알칼리세제 수용액으로 만들어 초음파세척기에 가득 채우고, 온도를 40℃로 유지하면서 기체인 polycarbonate(PC) plate (lexane 9034)를 담근 후 10분간 유지한다. PC plate를 증류수로 수차례 세척하고 60℃의 증류수에 수분간 방치한 후 clean bench에 보관한다.

Table 1. Formulation Data of UV Curing Resins

Components	Part of weight (wt%)
Oligomer	40
TMPA	30
TPGDA	15
HDDA	5
Silicone acrylate	1.2
Photoinitiator	4
Additives	1.5

2.4.2. 코팅

전 처리한 기체를 N₂ gas로 표면을 불어낸 다음 수평대위에 올려놓고서 균일한 도막을 얻기 위하여 Bar Coater No.8으로 도포한다. Wet상태로 약 12 μm 정도의 도막두께를 얻을 수 있었다.

2.4.3. 경화

Bar Coater로서 도포한 기체를 1.5 kW 수은 램프가 부착된 EYE사(일본)의 UV 경화장치 (ECS-151U)에 3회 통과시켜 도막을 얻었으며 이때의 광량을 UV-Integrator로 측정된 결과 약 300 mJ/cm²였다.

2.5. 물성측정⁶⁾

2.5.1. 연필경도

제조된 도막의 경도측정은 각각의 경도를 지닌 Mitsubishi사의 연필(9H-H, F, HB 및 B-6B 등)을 사용하였다. 측정을 위한 도막 시편 위에 1 kg의 하중이 가해 진 연필을 45°의 각도로 scrach를 가하였을 때 도막에 scrach의 생성 여부로 측정한다.

2.5.2. 부착력

동일한 1 mm 간격의 평행선 11본을 그어 이 평행선에 수직으로 교차하는 동일 간격의 평행선 11본을 그어서 100개의 정방형을 만들고 그 위에 접착테이프를 균일하게 눌러 부착한 후 빠른 속도로 떼어냈다. 접착력 평가는 다음과 같이 표시된다.

S/100 (S = 떨어지지 않은 수)

2.5.3. 내마모성

내마모성은 표면경도, 표면탄성, 윤활성, 대전성 등 많은 요인을 포함하고 있고 그 결과는 코팅표면의 상태, 코팅제반 조건 등에 따라 다르게 나타나고 있다. 본 연구에서는 Taber abrasion test로서 내마모성을 측정하였으며, 바퀴와 하중은 CS10F/100 g, CS10F/500 g을 사용하였다.

2.5.4. 광택도

경화도막의 경면광택도는 Sheen사의 Micro-gloss Ref 161T를 이용하였으며, 입사각과 수광각이 각각 60°일 때의 반사율을 측정하여, 기준면의 광택도를 100으로 하였을 때의 백분율로 표시하는 방법으로 시험하였다.

2.5.5. 내화학성 시험

형겉에 쌓인 쇠팅치를 methyl ethyl ketone (MEK)에 담근 후 코팅된 표면을 일정한 하중의 속도로 왕복 시 도막이 손상되기 시작하는 횟수로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

예비시험의 결과, 최적조건으로 선정된 Table 1의 수지조성물로부터 제조된 도막의 물성을 측정하여 Table 2에 나타냈다.

Table 2의 결과를 보면, 실리콘아크릴레이트 올리고머(SAOE)가 첨가되지 않은 UV-1보다 1 wt% 정도 첨가된 UV-2의 경우에 경도 및 내화학성이 우수할 뿐만 아니라 동시에 접착력 및 광택도도 우수한 것으로 나타났다. 이는 실리콘 화합물이 첨가됨으로써 코팅필름의 슬립성 및 내굽힘성이 향상된 것으로 생각된다. 그러나, SAOE

는 수지조성물 중의 다른 유기수지와와의 상용성이 좋지 않아 2% 이상의 SAOE가 첨가되면 오히려 도막물성이 전반적으로 저하되는 것으로 나타났다. 일반적으로 실리콘 첨가제의 양은 도막물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 적정량보다 많은 실리콘 화합물의 첨가는 도막의 제반 물성을 떨어뜨리는 바람직하지 못한 결과를 나타낼 수 있다.

3.1. 코팅필름의 팽윤거동

일반적으로 내화학성은 도막의 경화도와 밀접한 관계를 갖고 있다. 즉, 경화밀도가 높을수록 도막의 내화학성은 좋아진다. 경화된 코팅필름의 가교밀도를 조사하기 위하여 팽윤실험을 실시하였으며, 팽윤도 계산은 다음과 같다.

$$S(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

여기에서 S = 팽윤도(%), W_d = 코팅필름의 초기 중량, W_s = 팽윤된 필름의 중량을 나타낸다.

Figure 3에 SAOE의 함량 및 팽윤시간에 따른 팽윤도 변화를 나타냈다. 실험 시작 후 6시간 되었을 때 각 도막의 팽윤도는 UV-1이 약 2.2%, UV-2는 약 2.5%, UV-3은 4%를 나타내었다. 도막의 팽윤도는 SAOE 함량과 시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 약 13~15시간 후에는 거의 평형에 도달하였다. 전체적으로 경화밀도는 높은 것으로 보이며, UV-3을 제외한 UV-1과 UV-2의 팽윤도는 거의 비슷하게 측정되었다.

Table 2의 결과에서 UV-3이 UV-1에 비해 내화학성 및 경도가 떨어진 것으로 나타났는데, 이는 UV-3이 UV-1에 비해 경화밀도가 낮기 때문으로 생각된다.

Table 2. Properties of Coating Films

Coating films	SAOE contents (wt%)	Chemical Resistance (MEK)	Pencil Scratch Hardness (glass)	Golss (60°)	Adhesion (PC) ^a
UV-1	0	< 200	3H	159	100/100
UV-2	1	> 200	4H	164	100/100
UV-3	2	< 200	3H	161	100/100

a: Polycarbonate as substrate

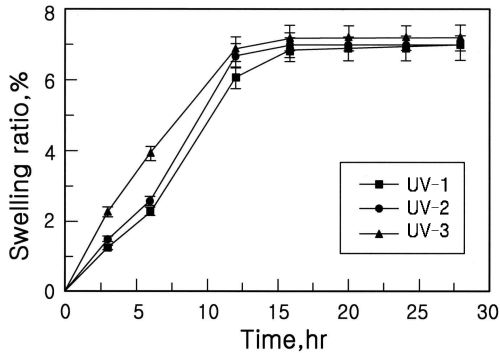


Figure 3. Swelling behavior for coating films.

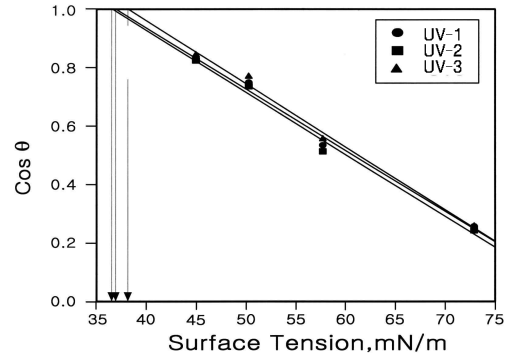


Figure 4. Zisman's plots for coating films.

3.2. 코팅필름의 특성 분석

3.2.1. 접촉각 측정에 의한 표면의 특성연구⁷⁾

코팅필름의 표면특성을 알기 위해 임계표면장력을 구하였으며, 표면장력의 측정은 두 가지 방법으로 구하여 이를 비교하였다. 첫번째는 3개의 서로 다른 용액으로부터 표면장력을 계산하는 Lewis acid/base 모델에 의해 계산하였으며, 두번째는 표면장력을 알고 있는 여러 가지 액체를 이용하여 접촉각 θ 를 측정하고 γ_L 에 대하여 $\cos \theta$ 를 plot하여 직선관계를 얻는 Zisman's plot(Figure 4)에 의해 구하였다. 이와 같은 방법에 의해 얻어진 임계표면장력을 Table 3에 나타냈다.

Figure 4와 Table 3의 결과에 의하면 세가지 코팅필름 모두 낮은 표면장력값이 측정되었다. 특히, 1 wt% SAOE를 함유하고 있는 UV-2가 가장 낮은 표면장력값을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 실리콘 화합물은 자체의 유동성과 표면활성으로 인하여 도막의 상층부로 부상하고자 하는 특성이 있기 때문에 실리콘화합물 첨가 시 코팅

액 표면에 실리콘그룹이 적절히 분포되어 표면장력을 낮추는 것으로 생각된다.

3.2.2. Real-Time IR을 이용한 경화성 평가⁸⁾

Figure 5는 20초 동안 UV-1의 자외선 경화과정을 Real-Time IR을 이용하여 모니터링한 결과로서 경화시간이 지남에 따라 C=C stretching에 의해 나타나는 1635 cm^{-1} 흡수 피크가 점점 작아짐을 보여주고 있다. 따라서 경화 전과 각 경화시간에 따라 감소하는 1635 cm^{-1} 의 흡수 피크를 아래 식에 적용시켜 경화조성물들이 경화물로 전환된 비율을 알 수 있다.

$$\text{Conversion}(\%) = \left(1 - \frac{[I_{1635}]_t}{[I_{1635}]_0}\right) \times 100$$

Figure 6은 UV-1, UV-2 및 UV-3의 경화과정을 Real-Time IR 스펙트라로부터 계산된 전환율을 도표로 표시한 결과이다. 결과에 대한 설명에 앞서, 본 실험은 Real-Time IR를 이용해 자외선 경화형 수지조성물들의 경화거동을 모니터

Table 3. Contact Angle and Surface Tension of Coating Films

	γ (mN/m)	Contact angle		
		UV-1	UV-2	UV-3
Water	72.8	75.8	76.6	75.1
Formamide	58	58.1	59.2	56.6
Diiodomethane	50.8	42.5	43.6	41.2
α -Bromonaphthalene	44.4	33.1	34.8	32.2
Surface tension by Lewis acid-base theory		39.1	38.4	40.27
Critical surface tension by Zisman's plot		37.0	36.5	38.1

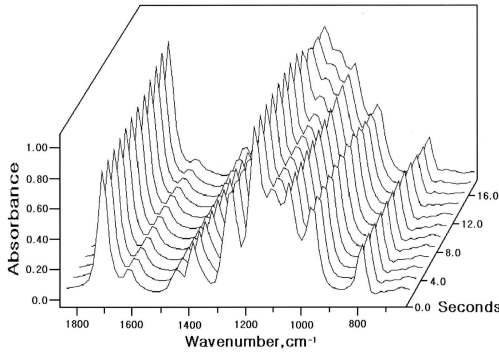


Figure 5. Real-Time IR spectra for the curing of UV-1.

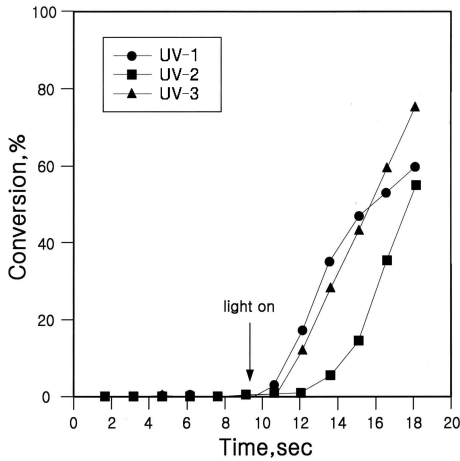


Figure 6. Conversions on the curing time.

함에 있어 발생할 수 있는 몇 가지 문제점을 고려하여 다음과 같은 방법으로 진행하였다. 실제로 자외선 경화형 수지조성물의 경화는 도막의 두께, 조사시간 및 조사거리 등에 의해 경화거동이 크게 좌우된다. 따라서, 본 실험은 이러한 점을 고려하여 각각의 시료를 동일한 두께, 조사거리 및 조사시간으로 진행하였다. 특히, 자외선 경화는 일반적으로 수초 안에 경화가 진행되므로 조사시간의 몇 초 안팎의 오차에도 경화거동이 달라지므로, 본 실험은 정확한 상대비교를 하기 위해서 약 10초까지는 자외선을 조사시키지 않다가 10초 후부터 자외선을 조사시켰다. 따라서, Figure 6에서 실제 전환율은 10초 후부터이다. Figure 6의 결과로부터 1 wt%의 SAOE가 첨가된 UV-2가 초기 경화속도는 UV-1에 비해 다소 늦지만 최종 전환율은 높게 나타났다. 일반적으로, 자외선 경화형 수지 조성물내에 삼관능 아크

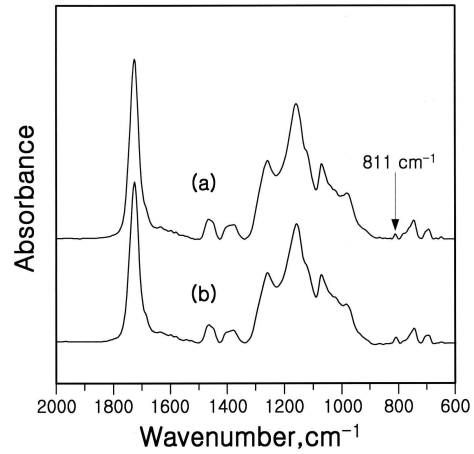


Figure 7. ATR spectra of coating films (a) contained and (b) non-contained SAOE.

릴레이트가 더 많으면 초기 경화속도는 빨라지만 최종 전환율은 낮고, 단관능 아크릴레이트가 더 많으면 경화속도는 다소 늦지만 최종 전환율은 높게 된다. 이와 같은 기본이론을 바탕으로 하여 본 결과를 해석하면, 실리콘 화합물이 첨가됨에 따라 자외선 경화형 수지조성물내에 이관능 아크릴레이트 함량이 다소 증가되기 때문에 초기 경화속도는 다소 늦어지지만 관능기들이 거의 소멸될 때까지 꾸준히 가교반응이 진행되어 전환율이 높아지는 것으로 생각된다.

3.2.3. FT-IR/ATR 분석⁹⁾

Figure 7은 이상의 실험결과들로부터 가장 우수한 도막물성을 나타내고 있는 SAOE를 함유하고 있는 도막(a)과 함유되지 않은 도막(b)의 FT-IR/ATR 스펙트럼으로서, 두 스펙트럼으로부터 큰 차이는 발견할 수 없으나 CH=CH₂ deformation으로 인하여 나타나는 811 cm⁻¹ 피크가 SAOE를 함유한 도막이 이를 함유하지 않은 도막에 비해 흡수강도가 약간 적은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 SAOE를 함유한 도막의 표면이 더욱 경화가 잘 된 것을 의미한다. 그러나, 이와 같은 차이는 아주 미세한 것이므로 두 도막간의 차이를 좀더 자세히 관찰하고자 depth profile을 하여 Figure 8과 9에 나타냈다. Figure 8과 9의 ATR 스펙트럼으로부터 각각의 CH=CH₂ deformation에서 나타나는 811 cm⁻¹ 피크를 비교해 본 결과, SAOE가 첨가되지 않은 도막은 도막내부에 반응하지 않고 남아 있는 아크릴

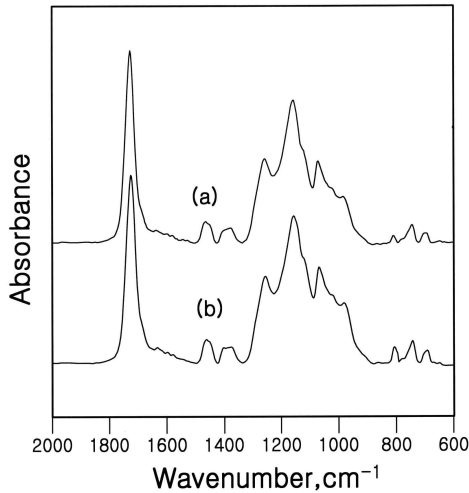


Figure 8. ATR spectra of the outside (a) and the inside (b) of coating films non-contained SAOE.

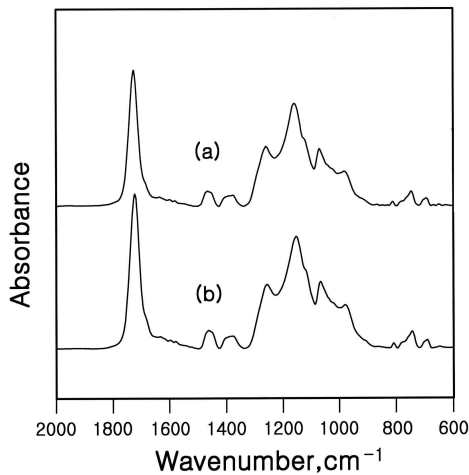


Figure 9. ATR spectra of the outside (a) and the inside (b) of coating films contained SAOE.

그룹이 표면보다 많이 남아 있음을 관찰할 수 있었다. 이외는 달리, SAOE를 함유하고 있는 도막의 811 cm^{-1} 피크의 흡수강도가 표면과 내부에서 크게 차이나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이는 SAOE를 함유한 실리콘 하드코팅제의 구성 성분이 적절히 배합되어 표면과 내부의 경화도가 균일하게 형성되었음을 의미한다고 할 수 있다.

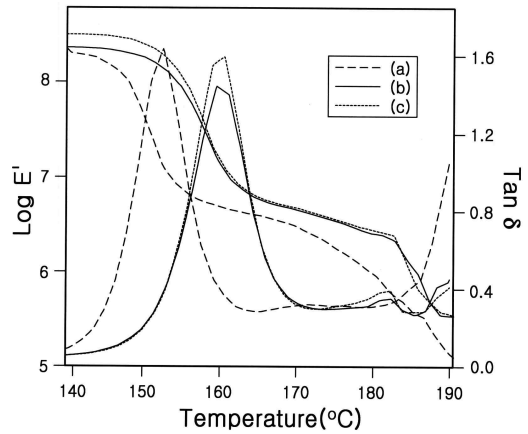


Figure 10. DMTA curves of polycarbonate (a) non-coated, (b) coated with coating resin non-contained SAOE and (c) coated with coating resin contained SAOE.

3.2.4. 코팅 처리된 폴리카보네이트의 동적·기계적성질¹⁰⁾

하드코팅 처리된 폴리카보네이트(PC)의 온도 상승에 따른 기계적 성질의 변화는 DMTA로 측정하였으며, 측정조건은 bending mode로 하였고, 승온속도는 1°C/min, 주파수는 1 Hz이었다. 이 실험으로부터 재료들의 저장탄성률(E')과 $\text{Tan } \delta$ 값을 온도의 함수로써 얻었다.

Figure 10은 코팅 처리되지 않은 PC와 하드코팅 처리된 PC의 1 Hz에서의 저장탄성률과 $\text{Tan } \delta$ 값을 온도의 함수로써 비교한 것이다. 여기서 (a)는 코팅 처리되지 않은 PC이며, (b)는 실리콘 화합물(SAOE)이 첨가되지 않은 자외선 경화형 수지조성물을 코팅한 것이고 (c)는 SAOE를 함유한 자외선 경화형 수지조성물을 코팅한 PC의 곡선이다.

첫번째, 140°C에서의 저장탄성률을 비교해 보면, 코팅 처리되지 않은 PC와 SAOE를 함유하지 않은 조성물로 코팅 처리된 PC의 저장탄성률은 약 8.3인 반면 SAOE를 함유한 조성물로 코팅 처리된 PC는 약 8.5로서 더 높은 값을 보여주고 있다. 이는 연성을 가지고 있는 PC가 코팅 처리 됨으로써 경질의 성질로 변화되었음을 의미한다.

Figure 10의 저장탄성률 곡선을 보면, 코팅 처리되지 않은 PC는 약 145°C까지 유리상의 성질을 보여주고 있으며, 유리전이를 지나 약 155°C부터

고무상 plateau를, 175°C 부근부터 고무상 흐름을 보여주고 있다. 그러나, 코팅 처리된 두 종류의 PC의 경우, 140°C에서의 저장탄성률값은 차이를 나타냈지만 두 시편 모두 약 155°C까지는 유리상의 성질을 보여주다가 유리전이를 거쳐 약 165°C부터 183°C까지 고무상 plateau를 보여주고 있다.

고무상의 영역의 저장탄성률값을 비교해 보면, 전체적으로 코팅 처리되지 않은 PC에 비해 코팅 처리된 PC의 저장탄성률값이 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 고무상 plateau에서의 저장탄성률값이 가교도 및 물질의 경질정도를 나타냄을 고려해 볼 때, 이러한 결과로부터 PC와 같은 플라스틱을 하드코팅제로 처리함으로써 경질상태로 변화시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, $\tan \delta$ 곡선으로부터 확인된 폴리카보네이트 시편의 유리전이온도는, 코팅 처리되지 않은 것은 약 154°C임에 비하여 하드코팅처리된 것은 약 165°C로 관찰됨으로써 약 10°C 정도 상승되었음을 알 수 있다. 이처럼 유리전이온도 역시 저장탄성률과 같은 맥락에서 설명되어질 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

플라스틱표면에 경도가 높은 내마모성 코팅제를 처리하여 표면물성을 향상시켜 플라스틱 용도를 한층 넓힐 수 있는 고기능성 자외선경화형 실리콘 하드코팅제의 개발을 위하여 수행된 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 아크릴기를 갖는 실리콘아크릴레이트 올리고머(SAOE)를 90% 이상의 수율로 합성할 수 있었다.

2) SAOE의 함량이 1 wt% 첨가된 도막(UV-2)의 물성이 가장 우수하였으며, SAOE의 함량이 2 wt% 첨가되면(UV-3) 도막물성이 오히려 떨어짐을 확인하였다.

3) 자외선경화형수지 조성물내에 SAOE가 첨가된 도막이 첨가되지 않은 도막에 비하여 균일한 경화가 진행되었다.

4) Real-Time IR에서 자외선 경화과정을 모니터링한 결과 SAOE를 함유하고 있는 도막이 SAOE를 함유하고 있지 않은 도막에 비하여 초기 경화속도는 다소 늦지만 최종 전환율은 높은

것으로 나타났다.

5) 코팅 유무에 따른 폴리카보네이트(PC)의 동적기계적성질을 측정된 결과, 저장탄성률은 코팅처리가 되지 않은 것보다 처리된 PC가, SAOE를 함유치 않은 것보다 함유된 코팅으로 처리된 것이 더 큰 값을 나타내었으며, $\tan \delta$ 측정에 의한 유리전이 온도 역시 같은 현상을 나타내었다. 이로서 연성을 갖는 플라스틱을 실리콘코팅으로 처리함으로써 경질의 플라스틱으로 변화됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 공업기반기술사업(A00-982-5405-04-2-2)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또 NMR 분석에 도움을 주신 기초과학지원연구원 서울분소(KBSI) 구조물성분석팀(NMR) 방은정 선생님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. P. Fouassier and Rabek, J. F., *Radiation curing in polymer science and technology*, 1, 1 (1993)
2. 土岐元幸, *塗裝工學*, 26, 12 (1991)
3. Y. Ichikawa, *Kogakubu Kenkyu Hokoku*, 38(2), 33 (1987)
4. 作花濟夫, *工業材料*, 46(8), 18 (1998)
5. L. Abdellah, B. Boutevin, and B. Youssef, *Progress in Organic Coating*, 23, 201 (1994)
6. K. Matsuda and Y. Tateoka, *Coatings Technology*, 32(4), 130 (1997)
7. A. W. Neuman, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 4, 105 (1974)
8. A. A. Dias, H. Hartwig, and F. G. Johaa, *Rad Tech 98 North American UV/EB Conference proceedings*, April, 19-22 (1998)
9. J. Bajdak and U. Muller, *Makromol. Chem.*, 194, 3093 (1993)
10. *Rad Tech Europe 99*, Berlin, Germany, Nov, 8-10 (1999)