

콜로이드실리카아크릴레이트를 함유한 자외선 경화형 코팅필름의 특성

이 봉 우* · 홍 진 후** · 방 문 수*** · 오 형 식**** · 김 대 준***** · 김 현 중*****,†

Properties of UV Curable Coating Film Containing Colloidal Silica Acrylate

Bong-Woo Lee*, Jin-Who Hong, Moon-Soo Bang***, Hyung-Sik Oh****,
Dae-Jun Kim*****, and Hyun-Joong Kim*****.†

요 약

오늘날 산업에서는 환경오염의 줄이고 에너지 절약에 기여할 수 있다는 이유에서 용매를 사용하지 않는 UV 하드코팅재료의 개발이 점차로 많은 주의를 끌고 있다. 본 연구는 실질적으로 산업에 이용될 수 있는 실리카아크릴레이트(SAOC)를 포함하고 있는 UV 경화코팅제를 개발하고자 수행되었다. 실험의 결과, 수지조성물 중 SAOC의 형태나 농도가 UV 경화필름의 여러 가지 물성에 영향을 주었다. SAOC가 수지조성물에 도입되었을 때 경화된 필름의 물성은 SAOC가 함유되지 않은 도막과 비교하여 개선되었다. 특히, UV 하드 코팅의 내화학성, 내마모성, 내후성과 같은 성질들은 향상되었으며, 코팅된 폴리카보네이트 기재의 충격특성은 코팅되지 않은 PC에 비해 개선되었다. 30 wt% SAOC를 함유하고 있는 경화필름이 가장 좋은 물성을 나타내었다.

ABSTRACT

The UV hard coating materials are attracting more and more attention to modern industry, in terms of the development of low or non-solvent coating materials which will contribute to economizing both materials and energy and to reducing pollution. This study was performed in order to invent UV curable coating materials containing colloidal silica which have actual industrial applications. As results of experiments, the oligomers type and the concentration of colloidal silica acrylate oligomer (SAOC) have an influence on various especially, The

* 2002년 12월 27일 접수(received), 2003년 2월 4일 채택(accepted)

*미래실리콘(Mirae Silicone Co., Anyang 431-831, S. Korea) **조선대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, Chosun Univ., Kwangju 501-709, S. Korea) ***천안공업대학 신소재 응용학과(Department of Advanced Materials Chemical Technology, Cheonan National Technical College, Cheonan 330-240, S. Korea) ****목포대학교 화학과(Department of Chemistry, Mokpo National University, Mu-an 534-729, S. Korea) *****서울대학교 생물자원공학부 바이오복합재료 및 접착과학 연구실(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: hjokim@snu.ac.kr

properties of UV hardening coating, such as chemical, abrasion resistance and weatherability, were greatly enhanced, the impact properties of coated polycarbonate substrate were improved compared with the noncoated that. The UV cured films containing 30 wt% SAOC obtained showed the best properties.

KEYWORDS : COATING, UV CURABLE, COLLOIDAL SILICA ACRYLATE

1. 서 론

현대 산업사회의 고속성장에 따라 새로운 재료 창출의 요구되면서 고기능성을 가지는 여러 재료들이 건축, 전자 및 정보통신분야에서 개발되고 있다. 이들 신 재료들은 다양한 반응을 이용하여 개발되는데, 그 중 광 경화 반응을 이용한 재료의 개발은 날로 증가 추세에 있다.

고성능, 고기능성을 가지는 새로운 재료의 개발은 막대한 연구비와 연구기간이 소요되기 때문에, 기존 재료의 물성을 보완하여 요구 물성을 개선시킬 수 있는 복합재료(composite)나 코팅(coating)에 의해 새로운 기능을 부여시키는 기술이 많이 이용되고 있다. 이 중 코팅 기술은 경제성, 응용성 및 기능성을 다양하게 충족시킬 수 있는 시스템으로 점차 전환되어 가고 있다.

한편, 플라스틱재료는 일반적으로 가벼우면서 내 충격성이 강하고 가공성이 뛰어나기 때문에 생산성 합리화, 에너지 절약 등과 같은 산업사회가 요구하는 특성에 부응하게 되어 그 용도는 폭발적으로 증가하여 왔다. 그러나 플라스틱은 표면경도가 낮고 내 약품성 및 내 용제성 등이 떨어지는 단점이 있어, 플라스틱 표면을 내마모성 코팅제로 처리하는 등의 방법을 이용하여 새로운 기능을 부여하고 있다.

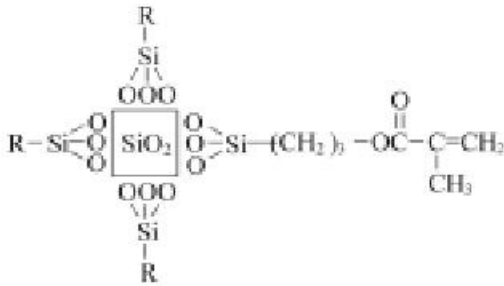
지금까지 사용되어 오고있는 hard coating 재료 중 우레탄계, 아크릴계 및 멜라민계는 표면 물성 조절이나 내후성이 떨어져 일반적으로 tri, tetra 알콕시실란의 축합을 기초로 한 열경화형 실리콘 코팅제가 이용되고 있다.^{1,2)} 이 코팅제는 내마모성이 매우 우수하지만 경화시간이 길고 다량의 용매가 경화동안 방출되며 저장성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서, 용매를 사용하는 기존의 열경화 시스템과는 달리 VOC(Volatile Organic Compounds) 배출규제 등의 환경문제에 적절히 대처할 수 있는 자외선 경화를 이용한 코팅이 1970년 초부터 상업화되기 시작하였다. 자

외선 경화는 부산물이 생성되지 않으며 저온에서 쉽게 경화가 가능하므로 에너지 소비량을 줄일 수 있고, 고속생산이 가능하며 설치면적이 작으므로 생산비 절감을 가져올 수 있다.

자외선 경화코팅에서 실리콘의 사용은 wetting, slip성 같은 계면특성과 물리적인 특성을 향상시킬 수 있으며, 최근에 많이 연구되고 있는 새로운 자외선경화 코팅제로는 에폭시실리콘, 오니움염 실리콘 및 메타아크릴 관능기를 갖는 콜로이드실리카를 기본으로 한 내마모성 코팅제들이 있다. 1982년 H. Chung³⁾은 메타아크릴 관능기를 갖는 콜로이드실리카를 기초로 한 내마모성 코팅제를 개발하였는데, 이는 일반적인 아크릴코팅제보다 경도, 내마모성 및 내후성 등이 월등히 우수함을 보고하였다. 초미세 구조를 가지는 콜로이드 실리카 표면은 methacryloylpropyltrimethoxysilane같은 tri 알콕시실란과 반응하여 아크릴레이트와 같은 유기매트릭스가 무기 필러(filler)에 결합하여 형성되며, 필러는 표면강도, 내마모성을 향상시키며 유기매트릭스를 강화시킨다. 이들 코팅제는 경화동안 낮은 수축율과 탄성체의 적당한 모듈러스, 고 유연성 및 적당한 팽창계수 등의 특성을 나타내며, 이러한 특성은 유기와 무기물질사이의 물리적인 특성차이를 연결해주는 중요한 역할을 한다. 이와 같이 강인(rigid)한 관능기, 극성기를 가지는 구조의 물질들은 이상적인 내마모성 코팅제의 재료로 알려지고 있다.⁴⁾

본 연구는 플라스틱 표면에 코팅되어 경도가 높은 피막을 형성하는 동시에 표면물성 향상과 특수 기능성을 향상시킬 수 있는 새로운 자외선 경화형 실리콘계 코팅제를 제조하기 위해 수행되었다.

이를 위하여 아래와 같은 새로운 형태의 구조를 가지는 실리콘아크릴레이트 올리고머(SAOC)를 합성하고 이를 함유한 코팅액을 조제하여 플라스틱 표면에 자외선경화에 의한 도막을 제조하여 이들의 특성을 연구하였다.



2. 실험

2.1. 시약, 기기 및 장비

2.1.1. 시 약

본 실험에 사용된 시약인 methyl hydroquinone은 Aldrich Co. 제품을, 입자가 일정한 콜로이드실리카는 Nalco Chem. Co의 Nalco 1034A, methacryloxypropyltrimethoxysilane은 ShinEtsu Co. (KBM-503) 제품을 그대로 사용하였다.

내마모성 코팅제 조제를 위해서 본 연구를 위하여 합성한 실리카아크릴레이트 올리고머(SAOC)를 사용하였고, 또 다른 올리고머로서 polyester acrylate oligomer는 UCB Chemical사의 Ebecryl-830(M.W: 1,500)을 사용하였다. 사용된 모노머들 중 trimethylpropane triacrylate (TMPTA)는 미원상사의 제품을, 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA)는 BASF사의 제품을, tripropylene glycol diacrylate(TPGDA)는 Aldrich사의 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. 그리고 광중합개시제로는 Ciba-Geigy사의 2-hydroxy 2-methyl 1-phenylpropane 1-one(Darocur1173)과 1-hydroxycyclohexyl-phenylketone(I-RGACURE 184)을 사용하였으며, 코팅필름의 물성을 향상시키기 위해 Tego사 혹은 BYK사의 adhesion promotor, leveling agent, surfactants, UV stabilizer 등을 사용하였다.

2.1.1. 기 기

합성된 실리카아크릴레이트 올리고머의 구조 확인을 위하여 IR(Perkin-Elmer1330 IR Spectrometer)과 ¹H-NMR(Varian-500 MHz NMR

Spectrometer)을 이용하였고, 실험에 사용되는 약품들의 분자량 분포를 알아보기 위하여 Water Model 600E 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 1000)를 이용하였으며, 온도에 따른 기계적 성질의 측정은 Polymer Laboratories사의 DMTA Mark II를 이용하였다.

2.2. Collidal silica acrylate(SAOC)의 합성

4구 플라스크에 기계식 교반기, 냉각기, 적하 깔대기 및 온도계를 설치하고 반응기에 isopropylalcohol 77.6 g(1.29 mole)과 Nalco 1034A 12.7 g(4.32 g SiO₂, 8.38 g H₂O)을 넣고 충분히 용해한 다음 methylhydroquinone 0.01 g (200 ppm)을 넣고 추가로 30분 교반하였다. 여기에 methacryloxypropyltrimethoxysilane 3.15 g(0.01 mole)을 상온에서 1시간 동안 적하한 다음 반응온도를 70℃로 승온하여 3시간 반응시켜 반응을 종료하였다. 이 회합물을 상온으로 낮추어 hexandioldiacrylate 6.5 g을 희석제로 넣은 다음 oil bath 70℃에서 진공 증류하여 원하는 생성물 12.1 g을 얻었다. 생성물의 IR 및 ¹H-NMR spectrum은 Figure 1과 2에 나타내었다.

생성물의 IR Spectrum: Si-OH 3200~3600 cm⁻¹, C=C 1610 cm⁻¹, C=O 1720 cm⁻¹, Si-O-Si 1000~1100 cm⁻¹. ¹H-NMR Spectrum: δ 5.80~6.13 (m, 4H, CH₂=), 4.15~4.78(m, 8H, OCH₂) 1.67~1.72(m, 16H, CH₂), 1.40~1.44(m, 12H, C-CH₃), 0.65~0.75(m, 8H, SiCH₂).

2.3. 코팅액의 조제와 코팅필름의 제조

본 연구에서 사용될 수지와 수지조성물의 배합비는 수 차례의 예비실험을 거쳐 아래 Table 1

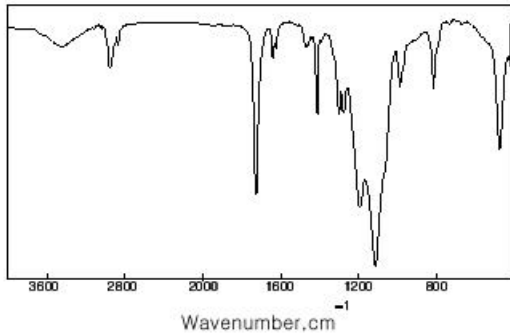


Figure 1. IR spectrum of the silicone acrylate oligomer(KBr).

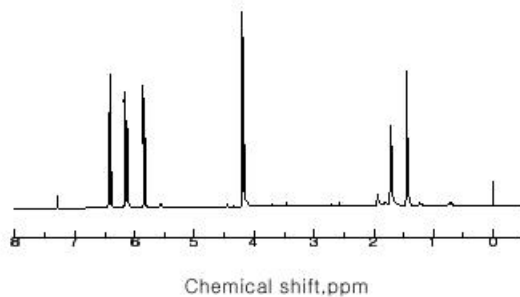


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of the silicone acrylate oligomer (CDCl₃).

Table 1. Formulation Data of UV Curing Resins

Components	Part of weight
Polyester acrylate oligomer	40
TMPA	30
TPGDA	15
HDDA	5
Silicone acrylate oligomer	10~40
Photoinitiator	4
Additives	1

과 같이 결정되었다. 이들 수지조성물은 고속 교반기에 의하여 10분 동안 교반된 후 40℃의 초음파 세척기내에서 30분간 유지되었다. 그런 다음 0.25 mm, 0.45 μm PTFE(Target사:USA) 마이크로 필터로 여과된 후 기포제거를 위해 실온에서 1시간 정도 유지되었다.

도막 제조를 위한 기재로서 polycarbonate (PC) plate (lexane 9034)를 사용하였으며, 코팅제로부터 균일한 도막을 얻기 위하여 기재 표면에 있는 먼지나 기름 등의 이물질을 5% 알칼

리세제 수용액으로 제거하고, 증류수로 수 차례 세척한 후 clean bench에 보관한다. 이들 기재를 수평대위에 올려놓고 Bar Coater No.8로 도포하여 약 12 μm 두께의 wet상태의 도막을 얻었으며, 이를 1.5 kW 수은램프가 부착된 EYE사의 UV 경화장치에 3회 통과시켜 경화된 도막을 얻었으며 이때의 광량은 UV-Integrator로 측정된 결과 대략 300 mJ/cm²였다.

2.4. 물성측정⁵⁾

2.4.1. 연필경도

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

2.4.2. 부착력

날카로운 칼로 1 mm 간격의 평행선을 수직, 수평방향으로 그어 100개의 정방형을 만들고 그 위에 접착테이프를 균일하게 눌러 부착한 후 빠른 속도로 떼어내어 남는 조각수로 나타낸다.

접착력 평가는 다음과 같이 표시된다.

S/100 (S = 떨어지지 않은 수)

2.4.3. 내마모성

내마모성을 측정은 Taber Abrasion Test 방법을 이용하였으며, 이는 코팅된 플라스틱위에 일정한 하중(100 g, 500 g)의 wheel을 올려놓고 정해진 횟수만큼 돌려 시험한 다음 haze tester를 이용하여 측정하였다.

2.4.4. 광택도

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

2.4.5. 내후성 시험

축진내후성 시험기(QUV)에 50℃ 조건하에서

313 nm 파장을 방출하는 UV-B램프 사용하여 200시간 방치한 후 색차계를 이용하여 측정한다.

2.4.6. 내화학성 시험

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅필름의 도막물성⁶⁾

실리콘아크릴레이트, SAOC는 첨가제 형태의 화합물이 아닌 올리고머상의 아크릴레이트이므로 전체수지 조성물내에서 SAOC 함량비를 Table 1에 나타낸 것처럼 10 wt%에서 40 wt%까지 첨가하여 코팅제를 제조하고 이에 대한 도막물성을 측정하였다.

Table 2는 도막의 기본물성으로서, 자외선 수지 조성물에 SAOC가 30 wt% 이상 첨가된 도막은 4H 정도의 경도를 나타냈으며, MEK rub test에서 200회까지 손상되지 않음을 확인하였다. 또, 자외선 수지 조성물에 SAOC가 30 wt% 이상 첨가되면, 도막의 표면경도 및 내화학성이

향상됨을 보여 주고 있다. 이와는 달리, 광택도 및 접착력에 대해서는 SAOC 함량이 큰 영향을 주지 않은 것으로 나타났다.

3.2. 도막의 표면분석

3.2.1. 접촉각 측정에 의한 표면분석⁷⁾

Table 3은 Lewis acid/base 모델에 의해 계산된 표면장력 결과로서 예상했던 바와는 달리, 비록 UVC 4의 표면장력값이 가장 낮은 것으로 나타났지만 SAOC 함량에 따라서는 큰 차이를 발견할 수는 없었다.

3.2.2. FT-IR/ATR에 의한 표면분석⁸⁾

Figure 3은 SAOC, UVC 1 및 UVC 4의 경화되기 전 수지조성물에 대한 IR 스펙트럼이다. 실리콘아크릴레이트 SAOC가 첨가됨에 따라 Si-O-Si에 의해 나타나는 특징피크인 1000~1095 cm⁻¹의 흡수 피크가 강하게 나타남을 보여 주고 있다.

Figure 4는 UVC 1과 UVC 4에 대한 ATR 스펙트럼으로서, C=C에 의해 나타나는 1635 cm⁻¹의 흡수 피크를 C=O와 상대면적비로 계산해 본결과 UVC 1이 UVC 4에 비해 미반응된 C=C 그룹이 더 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 미반응 그룹으로 인하여 UVC 1이 UVC 4

Table 2. Properties of Coating Films

Coating films	SAOC ^a contents (wt%)	Chemical resistance (MEK)	Pencil scratch hardness (glass)	Golss (60°)	Adhesion (PC) ^b
UVC 1	0	< 200	3H	162	100/100
UVC 2	10	< 200	3H	164	100/100
UVC 3	20	< 200	3H	163	100/100
UVC 4	30	>200	4H	165	100/100
UVC 5	50	>200	4H	163	100/100

a: Silicone acrylate oligomer, b: Polycarbonate as substrate

Table 3. Contact Angle and Surface Tension of Coating Films

	γ (mN/m)	Contact angle				
		UVC 1	UVC 2	UVC 3	UVC 4	UVC 5
Water	72.8	73.8	73.4	72.4	74.0	70.7
Formamide	58	59.9	57.6	59.4	60.3	59.8
Diiodomethane	50.8	32.7	34.2	33.0	32.4	32.7
Surface tension by Lewis acid-base theory		42.2	42.4	42.0	40.1	41.4

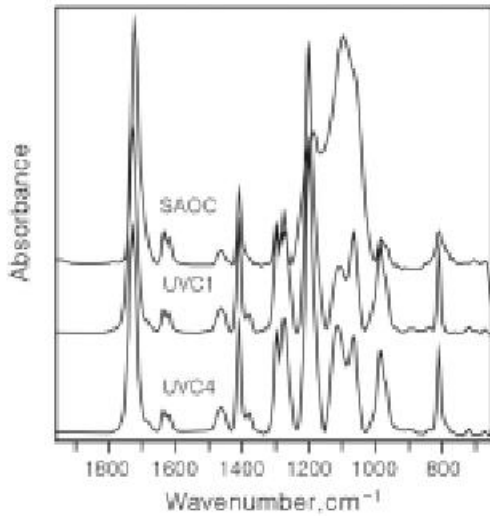


Figure 3. IR spectra of the non-cured coating resins.

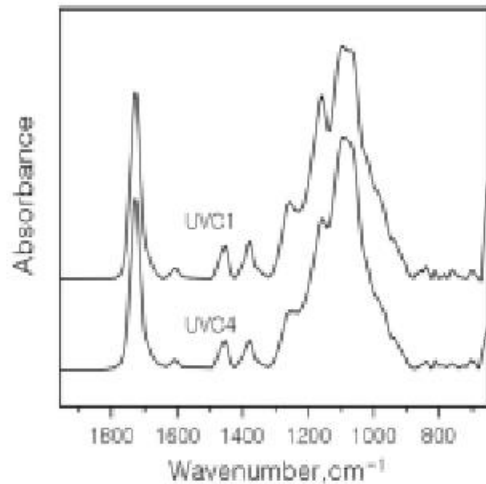


Figure 4. ATR spectra of the coating films.

에 비해 도막의 경도 및 내화학성이 떨어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Real-Time IR을 이용한 경화성 평가^{9,10)}

Figure 5는 Real-Time IR을 이용하여 20초 동안 UVC 4에 대한 자외선 경화과정을 모니터링한 결과이다. 또한, Figure 6은 UVC 1과 UVC 4의 경화과정을 나타낸 스펙트라로부터 C=C stretching에 의해 나타나는 1635 cm⁻¹ 흡수피크를 아래 식에 적용시켜 경화시간에 따른 전환율을 구하여 나타낸 결과이다.

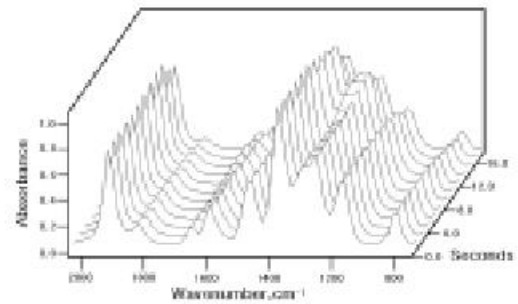


Figure 5. Real-Time IR spectra of the UVC 4.

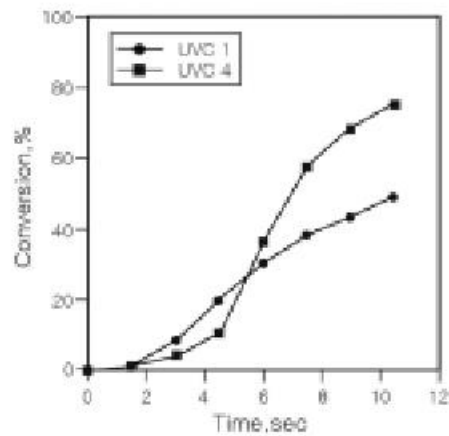


Figure 6. Conversion on the curing time.

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

초기경화속도는 UVC 4가 UVC 1에 비해 다소 늦지만 최종 전환율은 높게 나타났다.

이와 같은 Real-Time IR 결과는 Photo-DSC (Figure 8)와 일치되는 결과를 보여 주고 있다. 즉, 가장 큰 ΔH값을 보여 주었던 UVC 4가 Real-Time IR 결과에서도 최종 전환율이 UVC 1보다 높게 나타났다. 또한, DPC 결과에서 경화반응속도는 UVC 1에 비해 UVC 4가 약간 늦게 나타났는데, Figure 6에 나타난 전환율의 결과에서도 알 수 있듯이 UVC 1의 초기경화속도가 UVC 4에 비해 빠름을 알 수 있었다. 다시 말해서 UVC 4는 UVC 1에 비해 초기경화속도는 늦지만 최종 전환율은 높다고 할 수 있다. 이처럼 초기경화속도가 다소 지연되는 이유는 실리콘 화합물은 산소에 대한 투과성이 크기 때문에, 경화 시 산소의 영향을 많이 받기 때문으로 생각된다.

3.4. Photo-DSC를 이용한 경화성 평가¹¹⁾

3.4.1. SAOC의 경화반응

Figure 7은 실리콘아크릴레이트, SAOC와 통상적으로 자주 사용되고 있는 반응성 모노머인 HDDA 및 TMPTA가 각각 단독으로 경화반응을 할 경우의 Photo-DSC 곡선을 나타낸 것으로서, SAOC는 HDDA 및 TMPTA에 비해 반응속도가 매우 느림을 보여 주고 있다. 이는 실리콘아크릴레이트 화합물이 일반적으로 광개시제에 대하여 용해력이 떨어지는 것으로 알려져 있으며, 이 때문에 경화효율이 HDDA 및 TMPTA보다 감소한 것으로 생각된다. 각 곡선을 살펴보면 자외선 조사시간이 증가함에 따라 발열량이 급격히 증가하였다가 점점 사라지는 경향을 나타내고 있다. 이는 자외선 경화반응이 induction, propagation 및 termination 등을 통해 유체상의 필름이 완전 경화된 고체상의 가교결합 상태로 진행되고 있음을 의미한다. 따라서, peak symmetry, induction time 및 peak maximum에 소요되는 시간으로부터 경화제 및 반응성 모노머와 올리고머 효율 및 반응속도에 대한 정보를 얻을 수 있다.

3.4.2. SAOC 함량에 따른 경화거동

Figure 8 및 Table 4는 자외선 경화형 수지 조성물 내에서 SAOC 함량에 따른 경화거동을 나타낸 결과이다. 처음 광 폭로 후 1% 전환율을 나타내는 induction time 결과는 모든 실험을 질소분위기 하에서 진행하였기 때문에 함량에 따라 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나, DPC photogram의 총면적을 나타내는 ΔH 의 결과를 보면 큰 차이를 발견할 수 있었다. 즉, SAOC가 30 wt% 첨가된 자외선 경화형 수지조성물의 발열량이 가장 크게 나타났고, 10 wt% 및 40 wt%의 SAOC가 첨가된 경우에는 오히려 발열량이 다른 시료에 비해 작은 것으로 나타났다. 이와 같이 발열량은 모노머 및 올리고머의 배합물변화에 따라 수율 및 효율도가 변하게 되는데, 본 실험의 배합비에서는 30 wt%의 SAOC가 첨가된 자외선 경화형 수지조성물의 경화효율이 가장 높음을 알 수 있었다.

관련 이론적인 반응열과 전환율값을 이용하여 경화반응속도를 아래 식에 의해 계산하였다.

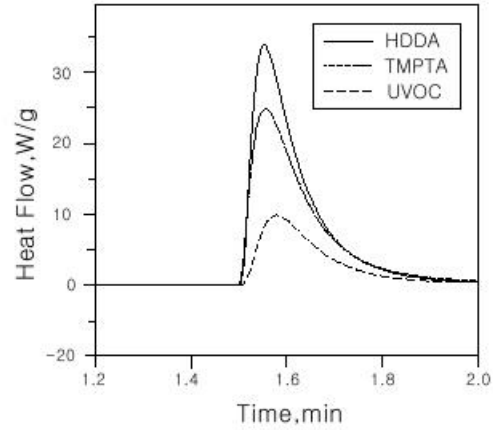


Figure 7. Photo-DSC curves for cure profile.

Table 4. Kinetic Parameters of Coating Films

Coating films	ΔH (J/g)	Peak maximum	R.100 (1/s)	Induction time
UVC 1	360.6	33.6	21.1	91.0
UVC 2	319.4	34	23.2	91.2
UVC 3	351.6	33.6	22.6	91.0
UVC 4	363.4	33.4	22.4	90.9
UVC 5	295.3	34.4	24	91.2

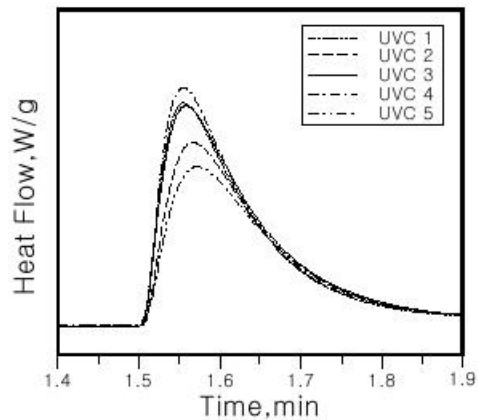


Figure 8. DPC curing behaviors as SAOC contents of coating resin.

$$R = -\frac{dq}{dt} = \frac{d(\Delta H_p/dt)}{\Delta H_{theory}}$$

비록 큰 차이는 발견할 수 없었으나, SAOC가 첨가되지 않은 UVC 1의 경화반응의 속도가 가장 빠른 것으로 나타났다. 이는 SAOC가 첨가됨에 따라 경화속도가 다소 지연된다고 말할 수 있다.

3.5. 코팅도막의 내후성 평가¹²⁾

코팅도막 내에 실리콘 화합물이 첨가되면 여러 가지 물성향상을 기대할 수 있는데 그 중에서 내후성 향상에 큰 기여를 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 도막의 내후성을 관찰하기 위해 100시간 동안 촉진내후성 시험기에서 도막을 일정시간 노화시킨 후 코팅필름의 광택도 변화를 관찰하여 노화과정을 조사하였다.

Figure 9는 노화시간에 따른 각 시료의 광택도 변화를 나타낸 것이다. 측정된 시료 모두 노화시간이 증가함에 따라 광택도가 감소되는 것을 볼 수 있다. 그리고 다른 도막물성평가에서 가장 우수하게 나타났던 UVC 4의 노화정도가 UVC 1 및 UVC 2에 비해 늦음을 알 수 있으며, 이로써 SAOC가 도막의 내후성 향상에 크게 기여하고 있음을 알 수 있었다. 그러나, SAOC가 첨가됨으로써 내후성향상은 확인할 수 있었으나, 이를 육안으로 평가할 때 황변현상이 관찰되었다. 즉, 광택도로 평가할 때는 수지조성물내에 SAOC가 첨가됨으로써 광택도 감소정도를 다소 지연하는 것으로 나타났으나, 육안으로 판단할 때는 황변현상이 동일하게 나타났다. 따라서, 이러한 점을 보완하기 위해 UVC 4에 HALS계의 광안정제와 UV absorber type의 광안정제를 1:2 혼합하여 첨가 한 결과, 광택도 감소현상도 다른 시료에 비해 현저히 낮아졌으며, 육안으로도 황변현상이 관찰되지 않았다.

3.6. 코팅된 폴리카보네이트의 충격강도

실리콘 화합물의 -Si-O-Si-는 구조에 따라 유리와 같은 매우 높은 경도를 부여하면서도 입체적인 구조의 유연성에 의해 충격강도를 좋게 하는 것으로 알려져 있다. 실제로, 실리콘 하드코팅의 도막물성에서 경도는 매우 중요한 물성이지만 충격강도 역시 중요한 물성 중에 하나이다. 즉, 경도와 충격강도를 동시에 만족할 수 있는 물성을 갖는 코팅제 개발이 무엇보다 중요하다.

Table 5는 표면이 코팅처리된 것과 처리되지 않은 폴리카보네이트 시편에 대한 충격시험 결과로서 코팅되지 않은 시편에 비해 코팅처리된 시편이 gradient도 높으면서 break load값이 높은 것으로 보아 hard하면서도 tough한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히, SAOC가 함유된 UVC 4의 경우에는 충격강도가 더욱 좋음

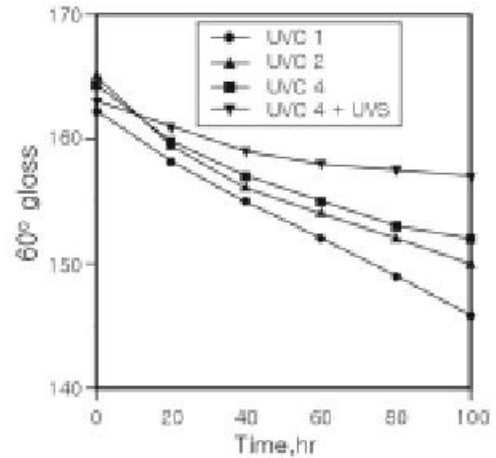


Figure 9. Gloss of coating films as the aging time.

을 보여 주고 있다.

Table 5. Measured Values of Impact Test for Non-coated and Coated PC's.

Samples	Break load (N)	Gradient (N/m)	Break energy (J)
NCPC ^a	9695	1923	41
UVC 1	10348	1992	39
UVC 4	11616	2127	43

a : Non-coated polycarbonate

4. 결 론

본 연구는 산업에서 실용화 될 수 있는 새로운 자외선경화형 실리콘 하드코팅제를 개발하기 위한 연구로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제조된 도막들의 접촉각은 SAOC 함량에 따라서는 큰 차이를 발견할 수는 없었다.
2. 실리콘 화합물인 SAOC가 30% 첨가되었을 때 내화학성 및 내마모성이 향상되었으며, 광택도와 접착력은 SAOC 함량과는 무관함을 보였다
3. 모노머 및 올리고머의 배합물변화에 따라 수율 및 효율도가 변하게 되는데, 본 실험의 배합비에서는 30 wt%의 SAOC가 첨가된 자외선 경화형 수지조성물의 경화효율이 가장 높음을 알 수 있었다.
4. SAOC가 첨가됨으로써 경화속도가 다소 지연

됨을 확인하였다. 따라서 경화반응의 속도는 SAOC가 첨가되지 않은 UVC 1이 가장 빠른 것으로 나타났다.

5. SAOC가 첨가된 도막은 내후성은 향상되었으나 황변현상이 나타났다. 이러한 점을 보완하기 위해 광안정제를 첨가한 결과, 황변현상이 사라지고, 광택도 감소현상도 현저히 낮아졌다.
6. 표면이 코팅처리 된 것과 처리되지 않은 폴리 카보네이트 시편의 충격시험 결과로부터 코팅되지 않은 시편(NCPC)에 비해 코팅처리 된 시편이, SAOC가 함유되지 않은 코팅(UVC 1)의 시편에 비해 함유된 시편(UVC 4)이 hard하면서도 tough한 충격특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

NMR 분석에 도움을 주신 기초과학지원연구원 서울분소(KBSI) 구조물성분석팀(NMR) 방은정 선생님께 감사드립니다.

참고 문헌

1. E. A. Bernheim. in *Coatings Technology Handbook*, D. Satas and A. Tracton Ed., pp. 733-736, Marcel Dekker, Inc., New York (2001).
2. 戸矢正則, *塗裝工學*, **32**(4), 137 (1997).
3. R. H. Chung, U. S. Patent 4,348,462 (1982).
4. L. N. Lewis and D. Katsamberis, *J. Appl. Poly. Sci.*, **42**, 1551 (1991).
5. K. Matsuda and Y. Tateoka, *Coatings Technology*, **32**(4), 130 (1997).
6. A. Cackovich, and D. Perry, *Surface Coatings International* 2000, 495-501 (2000).
7. A. W. Neuman, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **4**, 105 (1974).
8. R. W. Buehner, *RadTech North America '96, Conference Proceedings*, 407-416 (1996).
9. C. Decker and K. Moussa, *Makromol. Chem.*, **189**, 2381 (1988).
10. N. Saito, Y. Hashiguchi, and Y. Takasugi, *RadTech Asia '93, Conference Proceedings*, 221-227 (1993).
11. S. R. Sauerbrunn, D. C. Armbruster and G. Dallas, *RadTech Asia '91, Conference Proceedings*, 522-527 (1993).
12. 김석준, *LG 고분자기술*, **34**(9), 55 (1995).