

## 마루바닥재용 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트 도료의 열안정성과 표면경도\*1

황 현 득\*2 · 최 재 훈\*2 · 문 제 익\*2 · 김 현 중\*2,3†

### Thermal Stability and Surface Hardness of UV-curable Epoxy Acrylate Coatings for Wooden Flooring\*1

Hyeon-Deuk Hwang\*2 · Jae-Hoon Choi\*2 · Je-Ik Moon\*2 · Hyun-Joong Kim\*2,3†

#### 요 약

고경도, 고풍택, 고내마모성 및 고내산성 등의 물성이 요구되는 마루바닥재의 상도용 도료로는 물성이 우수하면서도 환경친화적인 자외선경화형 도료가 많이 사용되고 있다. 그 중에서도 특히 에폭시 아크릴레이트계의 올리고머는 높은 열안정성과 속경화 특성으로 인하여 목재내장재의 도료로써 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 아크릴레이트 관능기 수가 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트 도료의 열안정성 및 표면경도에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 조성분을 이루는 모노머, 올리고머, 광개시제 각각의 열분해 거동 및 아크릴레이트 관능기 수가 달리 배합된 에폭시 아크릴레이트 도료의 열안정성을 열중량분석기(TGA)를 사용하여 평가하였으며, 열안정성과 물리적 물성과의 관계를 확인하기 위하여 진자경도계를 이용하여 표면경도를 측정하였다. 경화 전 후의 열분해 거동 및 표면경도를 비교한 결과, 자외선 경화 중에 발생하는 가교에 의해 도막의 열안정성이 부여되며, 관능기의 수가 많아짐에 따라 열안정성뿐만 아니라 표면경도도 향상됨을 확인하였다.

#### ABSTRACT

Environmental friendly UV-curable coatings, having excellent hardness, gloss, mar and chemical resistance, are commonly used for the wooden flooring coatings. Especially epoxy acrylate oligomers are chosen for the wooden flooring coatings, due to their thermal stability and fast

\*1 접수 2008년 7월 19일, 채택 2008년 9월 10일

\*2 서울대학교 산림과학부 환경재료과학 전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실

\*3 서울대학교 농업생명과학연구원

† 주저자(corresponding author) : 김현중(e-mail: hjokim@snu.ac.kr)

curing. In this study, we investigated the effect of the acrylate functionality on the thermal stability and surface hardness. The thermal degradations of monomers, oligomer, photoinitiator and formulated coatings with different acrylate functionality were measured using a thermogravimetric analysis (TGA). And the surface hardness was also measured with a pendulum hardness tester to compare relationship between the thermal stability and the physical property. The cured coatings became thermally stable by crosslinking during UV-curing. Both the thermal stability and surface hardness of cured coatings were improved with increasing acrylate functionality.

**Keywords:** UV-curing, epoxy acrylate, coatings, thermal stability, thermogravimetric analysis (TGA)

## 1. 서 론

자동차, 휴대폰, TV, 노트북, 가구, 마루바닥재 등 현대 생활에 필요한 거의 모든 제품들은 소비자들의 구매에 결정적인 영향을 미치게 되는 외관을 마감하는데 도료를 많이 사용하고 있다. 도료의 도장을 통하여 제품에 미적 요소를 높여줄 수 있고, 표면기능을 동반하여 내구성을 향상시키며, 여러 가지 기능성을 부여할 수 있기 때문이다. 이러한 도료는 최종 소비자에게 직접 노출이 되기 때문에 삶의 질 향상에 따른 친환경에 대한 요구에 가장 직접적으로 직면해 있다. 또한 도료는 새집증후군 등의 실내공기질 문제를 일으키는 휘발성 유기화합물(VOC) 방산의 주요한 원인물질로서 지적되고 있으며, 국내외적으로 다양한 법적, 제도적인 환경규제에도 직면해 있는 실정이다. 이러한 추세에 따라 도료 산업의 기술개발 방향도 전통적인 용제형 코팅에서 환경친화형 도료로 진행되어 왔다(Wicks, *et al.*, 2007; Muller, *et al.*, 2006).

이러한 친환경 도료 중에서도 가장 대표적인 것은 자외선 경화형 도료이다. 자외선 경화형 도료는 일반적으로 유기용제를 사용하지 않고, 반응에 참가하는 반응성 모노머와 올리고머로 이루어진 도료로 친환경적인 장점을 가지고 있다. 또한 자외선에 의한 경화는 열을 직접적으로 필요하지 않고 상온에서 매우 짧은 시간 안에 속경화가 가능하기 때문에, 에너지와 생산성에서 효율이 좋으며, 열에 민감한 소재인 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등에도 사용할 수 있다(Schwalm, 2007; Decker, 1998).

마루바닥재, 가구재, 합판과 같은 목재분야에 사

용되는 도료도 기존에는 주로 용제형 아미노 알키드 도료, 우레탄도료 등이 사용되었으나, 최근에는 자외선 경화형도료, 분체도료 등과 같은 환경친화형 도료로 대체되고 있다. 또한 분자 내에 열적으로 안정한 구조를 포함한 에폭시 아크릴레이트계 올리고머는 우수한 열안정성과 빠른 경화 특성으로 열안정성과 고경도가 필요한 분야에 사용되고 있다(Kacarevic-Popovic *et al.*, 1998; Choi *et al.*, 2006; Mintz, 2002).

이러한 추세에 따라 자외선 경화형 도료에 대한 연구가 진행되고 있으나 주로 배합 및 경화특성에 초점이 맞추어져 연구가 진행되어 왔다. 또한 자외선경화형 도료를 이용하여 마루바닥재와 같은 목재 기재위에 도장하여 경화거동, 경도 등의 물성 및 내후성에 관하여 평가한 연구 결과도 있다(Choi *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Lu *et al.*, 2006).

그러나 자외선 경화형 도료의 열적 특성 및 열분해 거동에 대한 연구는 거의 되어 있지 않다. 특히 최근 국내에서 발생하고 있는 잇따른 화재 피해로 인해 목재용 도료의 열안정성에 대한 필요성은 점차 부각되고 있는 실정이다(Hu *et al.*, 2007; Gu *et al.*, 2007). 따라서 본 연구에서는 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트 도료의 열분해 거동 및 열안정성을 평가하고자 하였다. 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer : TGA)를 이용하여 도료의 조성분으로 사용되는 모노머, 올리고머, 광개시제의 열분해 거동을 분석하였으며, 모노머의 관능기 수를 조절하여 배합한 후 경화 전후의 열분해 거동 및 열안정성을 비교 평가하였다.

Table 1. Chemical structures of materials for UV-curable epoxy acrylate coatings

Component	Material	Chemical structure	Company
Monofunctional monomer	2-hydroxypropyl acrylate (HPA)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	SK Cytec Co., Ltd.
Difunctional monomer	1,6-hexanediol acrylate (HDDA)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	SK Cytec Co., Ltd.
Trifunctional monomer	trimethylol propane triacrylate (TMPTA)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	SK Cytec Co., Ltd.
Epoxy acrylate oligomer	diacrylate ester of biphenol A epoxy resin (EBECRYL600)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O} \\ \parallel \quad   \quad   \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\text{R} = \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_n$	SK Cytec Co., Ltd.
Photoinitiator	2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-one (Micure HP-8)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Miwon Commercial Co., Ltd.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료

자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트 도료의 조성분으로 사용된 재료의 화학적 구조를 Table 1에 나타내었다. 사용된 모노머는 작용기인 아크릴기의 수에 따라 나뉘며, 1개의 관능기를 가진 2-hydroxypropylacrylate (HPA, SK Cytec Co., Ltd.), 2개의 관능기를 가진 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA, SK Cytec Co., Ltd.), 3개의 관능기를 가진 trimethylol propane triacrylate (TMPTA, SK Cytec Co., Ltd.)를 사용하였다. 올리고머로는 에폭시 아크릴계 올리고머인 EBERCRYL 600 (SK Cytec Co., Ltd.)을 사용하였다. 광개시제는 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one (Micure HP-8, 미원상

사(주))을 사용하였다.

### 2.2. 에폭시 아크릴레이트 도료 제조

에폭시 아크릴레이트 도료를 제조는 Table 2와 같은 배합비로 제조하였다. 올리고머와 광개시제의 함량은 각각 중량대비 45%와 5% 비율로 고정하였으며, 모노머 중 점도를 낮추기 위한 반응형 희석제의 역할을 하는 단관능의 HPA는 20%로 고정하였다. 그리고 2관능의 HDDA와 3관능의 TMPTA의 함량을 달리 배합하여 각각의 에폭시 아크릴레이트 도료를 제조하였다. EP1의 경우 HDDA와 TMPTA의 함량이 24 wt%와 6 wt%로 2관능기의 함량이 더 높으며, EP2, EP3, EP4로 갈수록 3관능기인 TMPTA의 함량을 증가시켜 배합하였다. 이에 따라 각각의 관능기의 수가 다른 에폭시 아크릴레이트 도료를 제조하였다.

Table 2. Formulations of UV-curable epoxy acrylate coatings

Formulations	Monomers (wt%)			Oligomer (wt%)	Photoinitiator (wt%)
	HPA	HDDA	TMPTA	EBECRYL600	Micure HP-8
EP1	20	24	6	45	5
EP2	20	18	12	45	5
EP3	20	12	18	45	5
EP4	20	6	24	45	5

### 2.3. 실험방법

#### 2.3.1. 경화조건

경화 전, 후의 열적 물성의 보기 위하여 에폭시 아크릴레이트 도료를 applicator를 이용하여 100  $\mu\text{m}$  두께로 유리판 위에 도장하였다. 그리고 컨베이어벨트형 자외선 경화장치(중압수은램프: 100 W/cm, 주요 파장대: 365 nm)를 이용하여 경화시켰다. 자외선 조사량은 본 연구에 사용된 에폭시 아크릴레이트 도료를 충분히 경화시킬 수 있는 1,500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 일정하게 유지시켰다. 표면경도를 측정하기 위한 시편의 경우 40  $\mu\text{m}$  두께로 유리판 위에 도장한 후에 자외선 조사량을 250, 500, 1,000, 1,500, 2,000, 3,000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 달리 조사하여 경화시켰다.

#### 2.3.2. 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis: TGA)

에폭시 아크릴레이트 도료를 조성하는 각 성분의 열분해 거동 및 경화 전, 후의 도막의 열분해 거동과 열안정성을 평가하기 위하여 열중량분석기(TGA 1000, Rheometric Scientific)를 사용하여 열중량 감소율을 측정하였다. 도료를 구성하는 각 성분인 모노머, 올리고머, 광개시제와 경화 전의 도료는 액상 상태로써 10 mg을 취하여 열분해 거동을 살펴보았다. 경화 후의 도막은 피막 상태의 도막을 박리한 다음, 10 mg을 취하여 측정하였다. 질소 분위기에서 측정하였으며, flow rate는 20  $\text{ml}/\text{min}$ 로 유지하였다. 실험온도는 30°C에서 800°C까지 분당 10°C로 승온시키면서 열중량 분석을 실시하였다.

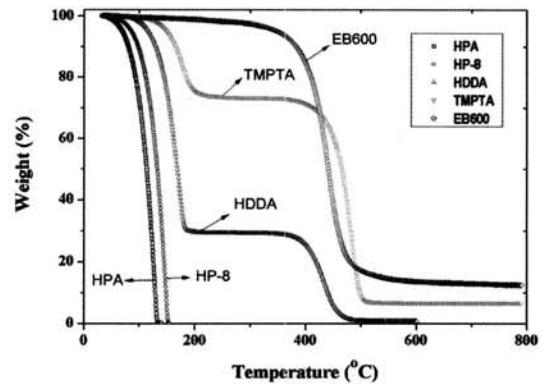


Fig. 1. Weight loss curves of component materials for UV-curable epoxy acrylate coatings.

#### 2.3.3. 표면경도 측정

에폭시 아크릴레이트 도료의 열안정성과 물리적 물성과의 관계를 확인하고자 표면경도인 진자경도(Pendulum hardness)를 측정하였다. ASTM D 4366의 König method에 따라 온도  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , 상대 습도  $50 \pm 2\%$ 의 조건에서 진자경도계(Pendulum Hardness Tester, Ref. 707PK, Sheen Instruments Ltd.)를 이용하여 표면 경도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 조성분별 열중량 분석

에폭시 아크릴레이트 경화형 도료의 조성분으로 사용된 모노머와 올리고머의 열중량 분석을 실시한

Table 3. Maximum peaks of DTG of component materials

Material	DTG <sub>1</sub>	DTG <sub>2</sub>
HPA	127.3	
HDDA	170.2	434.0
TMPTA	178.7	483.5
EBERCRYL600	441.3	
Micure HP-8	146.6	

결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 보면 상온에서 800°C까지 승온됨에 따라 각 온도구간별 분해되는 경향이 원료에 따라 확연히 구분됨을 확인 할 수 있는데, HPA와 HDDA, TMPTA의 열분해 곡선이 뚜렷하게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 1개의 관능기를 가진 HPA의 경우 분자사슬의 길이가 짧고 분자량이 작기 때문에 초기부터 급격한 열중량 감소를 일으키다가 140°C 부근에서 거의 모든 분해가 일어났다. 2관능의 HDDA의 경우 HPA보다 분자사슬의 길이가 길고 분자량이 크기 때문에 HPA보다 높은 온도에서 열중량 감소가 일어나기 시작하며, 2단계에 걸쳐 분해가 일어남을 알 수 있었다. 반면에, 3개의 관능기를 가진 TMPTA의 경우 비교적 열적으로 안정한 결과를 보였으며, 2단계에 걸쳐 열분해가 일어남을 확인하였다. TMPTA의 경우 HPA나 HDDA보다 높은 온도에서 열중량 감소가 시작되어 300°C 부근까지 감소가 일어나다가 400°C 부근까지는 안정한 단계를 거친 후 그 이후에 급격한 중량 감소가 발생하였으며, 500°C 부근에서 모든 분해가 일어났다. 또한 광개시제의 경우 자외선 조사시 분해에 의하여 라디칼이 생성되어야 하므로 비교적 간단한 구조로 되어 있기 때문에, HPA 다음으로 빨리 열분해되는 결과가 나타났다. 또한 에폭시 아크릴레이트 올리고머인 EBERCRYL 600의 경우 분자 구조 내 Bisphenol A와 같은 열적으로 안정한 구조를 포함하고 있기 때문에 열분해 온도도 매우 높게 나타났다. 350°C 부근에서 열중량 감소가 서서히 일어나기 시작하여 400°C 부근에서 급격한 열중량 감소가 발생하였으며, 600°C 부근에서 분해가 종료되었다.

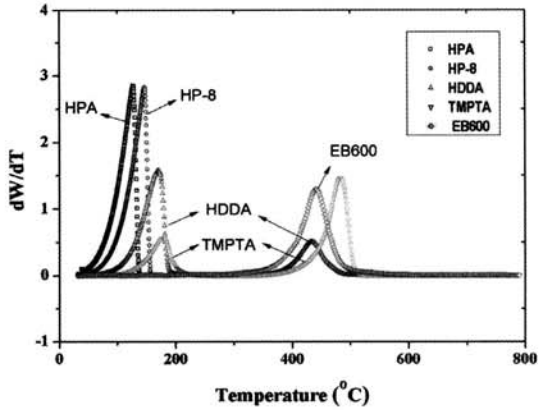


Fig. 2. DTG of component materials for UV-curable epoxy acrylate coatings.

이러한 열중량 감소의 경향을 정확히 확인하고자 열중량 감소를 온도에 대하여 미분한 DTG 곡선을 구하였다. Fig. 2는 각 원료들에 대한 DTG 곡선이며, Table 3은 열분해가 최대로 일어나는 온도를 정리한 것이다. HPA의 경우 가장 낮은 온도인 127.3°C에서 최대 열분해 피크가 나타났다. HDDA의 경우 2단계에 의한 열분해가 DTG곡선에서도 확인되는데, DTG<sub>1</sub>은 170.2°C였으며, DTG<sub>2</sub>는 434.0°C에서 나타났다. TMPTA의 경우도 2단계 열분해가 일어났으며, DTG<sub>1</sub>과 DTG<sub>2</sub>의 온도가 각각 178.7°C와 483.5°C로써 HDDA보다 높게 나타났다. 이것은 관능기 수가 늘어날수록 열적으로 더 안정한 구조를 가지기 때문이며, 본 연구에 사용된 모노머 중 3관능기인 TMPTA가 가장 열안정성이 높다는 것을 확인하였다. 올리고머로 사용된 EBERCRYL 600의 경우 단일 피크를 나타내며, 441.3°C로써 매우 높게 나타났다. 비록 경화 전이지만 에폭시 아크릴계 올리고머의 열적 우수성이 확인 되었으며, 이로 인해 경화 후 도막의 열안정성도 기여함을 확인하였다.

### 3.2. 도막 형성 전 에폭시 아크릴레이트 도료의 열중량 분석

Fig. 3은 자외선 경화 전 에폭시 아크릴레이트 도료의 열중량 감소 곡선이다. EP1에서 EP4로 갈수록

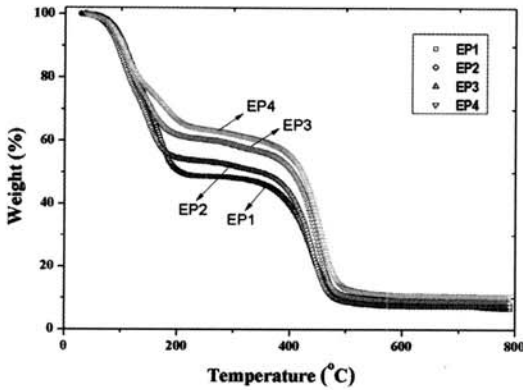


Fig. 3. Weight loss curves of UV-curable epoxy acrylate coatings before UV-curing.

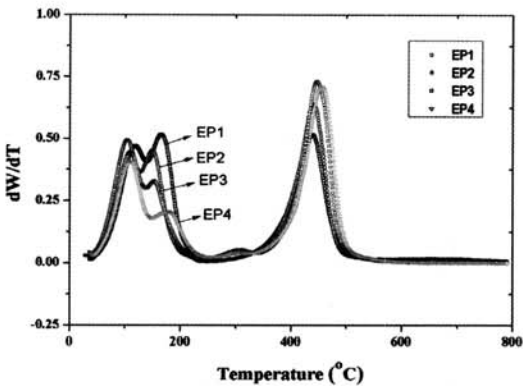


Fig. 4. DTG of UV-curable epoxy acrylate coatings before UV-curing.

3관능 모노머의 함량이 증가하는데, 경화 전 열분해 결과에도 그 영향이 나타났다. 경화 전 도료의 경우 2단계에 거쳐 열분해가 일어났다. 100°C와 200°C 사이에서 1차적으로 열분해가 일어났으며, 400°C와 500°C에서 2단계 열분해가 나타났다. 1단계의 열분해는 도료의 조성분 중 열안정성이 떨어지는 1관능의 모노머인 HPA와 광개시제인 Micure HP-8의 분해 곡선이며, 또한 2단계로 열분해가 일어나는 HDDA와 TMPTA의 1단계 분해 지점이 겹쳐서 나타난 것이다. 그리고 2단계 열분해 지점은 HDDA와 TMPTA의 2단계 분해되는 영역이며 또한 올리고머인 EBERCRYL600의 분해지점이다. 1단계 열분해

Table 4. Maximum peaks of DTG before UV-curing

Sample	Before UV-curing		
	DTG <sub>1</sub>	DTG <sub>2</sub>	DTG <sub>3</sub>
EP1	118.0	165.1	438.9
EP2	103.8	149.4	440.4
EP3	109.5	152.5	446.8
EP4	110.2	177.6	455.8

후 200°C의 EP4의 경우 잔존량이 약 60% 정도인데 반하여 EP1의 경우 약 45%로 훨씬 많은 분해가 일어나는 것으로 보아 EP1에서 EP4로 갈수록 열안정성은 우수하게 나타났다.

Fig. 4는 Fig. 3의 열중량 곡선을 온도에 대하여 미분한 DTG 곡선이며, Table 4는 최대 열분해가 일어나는 지점을 차례로 DTG<sub>1</sub>, DTG<sub>2</sub>, DTG<sub>3</sub>로 나타내었다. 경화 전이기 때문에 조성분들의 열분해 거동이 반영되어 나타났다. DTG<sub>1</sub>은 1관능기의 모노머인 HPA와 광개시제인 Micure HP-8 열분해 지점이며, DTG<sub>2</sub>는 2단계로 열분해하는 HDDA와 TMPTA의 1단계 열분해 지점이다. 그리고 DTG<sub>3</sub>는 HDDA와 TMPTA의 2단계 열분해 지점과 EBERCRYL600의 열분해 지점이다. DTG<sub>1</sub>의 경우 EP1의 경우를 제외하고 EP2, EP3, EP4로 갈수록 103.8°C, 109.5°C, 110.2°C 증가하였다. DTG<sub>2</sub>의 경우도 149.4°C, 152.5°C, 177.6°C로 증가함을 알 수 있다. DTG<sub>1</sub>과 DTG<sub>2</sub>는 TMPTA의 2단계 열분해 중 낮은 온도에서 나타나는 1단계 열분해의 영향으로써 TMPTA의 함량이 증가할수록 열분해가 지연된 결과가 나타났다. DTG<sub>3</sub>의 경우 438.9°C, 440.4°C, 446.8°C, 455.8°C로 증가하는 것은 상대적으로 TMPTA의 함량이 증가하여 TMPTA의 2단계 반응의 영향이 크게 나타난 것을 알 수가 있다. 이러한 결과는 에폭시 아크릴레이트 도료가 경화 전에는 조성물의 열분해 거동이 반영되기 때문에 관능기의 수가 증가하면 경화 전 상태에서도 도료의 열분해 거동이 지연된다는 것을 확인하였다.

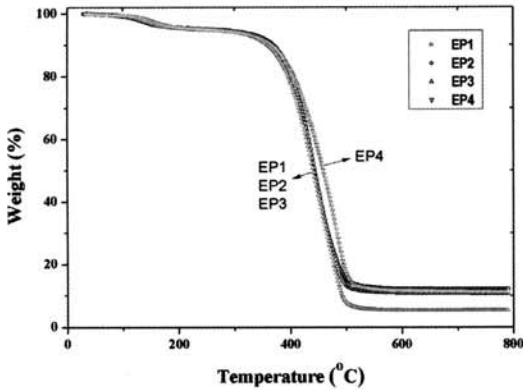


Fig. 5. Weight loss curves of UV-curable epoxy acrylate coatings after UV-curing.

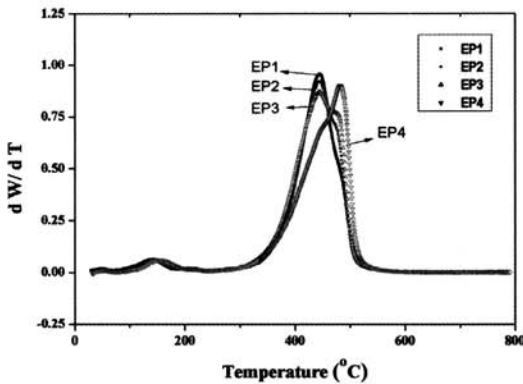


Fig. 6. DTG of UV-curable epoxy acrylate coatings after UV-curing.

### 3.3. 도막 형성 후 에폭시 아크릴레이트 도료의 열중량 분석

Fig. 5는 자외선 경화 후 에폭시 아크릴레이트 도막의 열분해 곡선으로 경화 전과 다른 양상을 나타내었다. 경화 후의 열분해도 2단계로 일어나기는 하지만 150°C 부근에서 약간의 열분해는 상대적으로 매우 낮게 일어났다. 낮은 온도에서 나타났던 모노머와 광개시제의 열분해 거동이 거의 사라진 것은 이들 모노머들이 자외선조사에 의해 실제 가교반응(Crosslinking)에 참여하여 도막을 형성하였기 때문이다. 그리고 150°C 부근에서 나타나는 열분해는 자

Table 5. Maximum peaks of DTG after curing

Sample	After UV-curing	
	DTG <sub>1</sub>	DTG <sub>2</sub>
EP1	138.4	445.9
EP2	140.3	444.9
EP3	142.5	444.9
EP4	154.9	482.5

외선 경화반응에 참여하지 못한 미반응 모노머의 영향으로 판단되며 그 양은 5% 이내로 확인되었다. 이는 열중량 분석을 통하여 미반응 모노머의 양을 정량적으로 측정할 수 있다는 것을 나타낸다. 이후 온도가 증가하더라도 안정한 상태를 유지하다가 450°C 부근에서 매우 급격한 열분해를 보이는데 이것은 가교된 경화 도막이 열분해하는 것이다.

Fig. 6은 Fig. 5의 곡선을 온도에 대하여 미분한 DTG 곡선이다. Fig. 5의 결과와 마찬가지로 150°C 부근에서는 매우 약한 피크가 보였고, 주요 열분해가 일어나는 온도는 450°C 부근으로 확인되었다. Table 5는 이러한 최대 열분해 온도를 정리한 것이다. 경화된 도막의 DTG<sub>1</sub>의 경우 EP1, EP2, EP3, EP4 차례대로 138.4°C, 140.3°C, 142.5°C, 154.9°C로 측정되었으며, DTG<sub>2</sub>는 차례대로 445.9°C, 444.9°C, 444.9°C, 482.5°C 나타났다. EP4의 경우 다른 경화도막에 비하여 DTG<sub>2</sub>의 온도가 약 40°C 증가한 것으로 아크릴레이트 관능기의 수가 상대적으로 증가할수록 경화도막의 열안정성이 증가한다는 것을 나타내었다. 그리고 경화 전 후의 열분해 거동을 비교하면 자외선 경화에 의하여 올리고머와 모노머 사이에 가교가 일어나서 도막을 형성하기 때문에 열적으로 더 안정한 구조가 된다는 것을 알 수 있었다.

### 3.4. 열안정성과 표면경도와의 관계

Fig. 7은 물리적 물성중의 하나인 표면경도로써 진자경도를 측정된 결과이다. 측정된 모든 시편에서 자외선 조사량이 증가할수록 진자경도가 증가하는 경향을 보였으며, 1,500 mJ/cm<sup>2</sup> 이상의 조사량에서

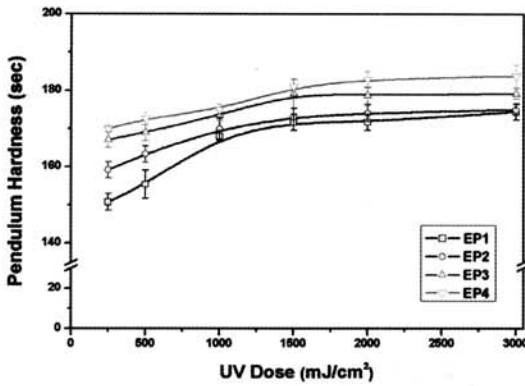


Fig. 7. Pendulum hardness of epoxy acrylate coatings according to UV-dose.

는 경도 변화가 거의 없는 것으로 보아 경화반응이 모두 이뤄졌음을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용된 에폭시 아크릴레이트 도료의 진자경도는 150 sec에서 180 sec 사이로 나타났으며, 이는 진자경도가 매우 높은 기재인 유리판이나 스테인레스스틸판(약 250 sec)보다는 낮은 값이지만, 일반적인 마루바닥재 상도의 진자경도(약 150 sec~200 sec)와 비슷한 값으로 측정되었기 때문에 마루바닥재 상도로써 충분한 표면경도 특성을 지녔다고 할 수 있다(Hwang *et al.*, 2008). 아크릴레이트 관능기 수가 상대적으로 적은 EP1의 경우 자외선 조사량이 250 mJ/cm<sup>2</sup>으로 적을 때에는 약 150 sec의 진자경도 결과를 보인 반면에, 관능기수가 많은 EP4의 경우 약 170 sec의 진자경도를 나타내었다. 이는 아크릴레이트의 관능기 수가 증가할수록 가교반응이 촉진되어 초기 경화가 빨리 진행되며, 전체적인 표면경도 특성도 우수하게 나타난 것이라 할 수 있다. 따라서 TGA를 이용한 열안정성 결과와 물리적 물성인 표면경도를 비교함으로써 아크릴레이트 수에 따른 물성 및 열안정성의 관계를 비교평가할 수 있었으며, 아크릴레이트 관능기의 수는 열안정성과 표면경도 특성에 모두 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

열중량 분석을 통하여 자외선 경화형 에폭시 아크

릴레이트 도료의 조성분과 경화 전, 후 도료의 열분해 거동을 분석하고 물리적 물성인 표면경도와 비교 평가 하였다. 에폭시 아크릴레이트 도료에 조성분으로 사용되는 모노머의 경우 아크릴레이트의 작용기 수가 늘어남에 따라서 분자량이 증가하고 분자사슬이 길어지기 때문에 열분해 온도가 높게 나타났으며, 분자 내 벤젠고리와 같은 안정한 구조를 포함한 에폭시계 올리고머의 경우 열적으로 더 안정한 결과를 나타내었다. 자외선 경화 전 도료의 열분해 분석 결과 조성분인 모노머와 올리고머, 광개시제 각각의 열분해 거동이 배합비에 따라서 그대로 반영됨을 확인하였다. 반면에, 자외선 경화 후 도막의 열분해 거동에서는 150°C 부근에서 나타났던 모노머, 올리고머의 열분해가 거의 사라지는 것을 확인함으로써 열적으로 불안정한 모노머가 자외선 조사에 의해 올리고머와 가교를 형성하여 열적으로 안정한 도막을 형성한다는 것을 확인하였다. 그리고 낮은 온도에서 열분해되는 양을 측정하여 경화반응에 참여하지 못한 미반응 모노머의 양을 정량적으로 평가할 수 있음을 확인하였다. 그리고 아크릴레이트 관능기의 수가 많을수록 초기 경화가 촉진되며, 가교밀도가 증가하여 열적으로 안정한 도막을 형성 할뿐만 아니라 표면 경도도 증가하는 것을 확인하였다. 이로써 열중량 분석을 통하여 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트 도료의 열안정성을 평가할 수 있으며, 아크릴레이트 관능기 수에 따라 경화도막의 열적 특성 및 물리적 특성이 달라질 수 있음을 확인하였다.

#### 사 사

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

#### 참 고 문 헌

1. Wicks, J. Z. W., F. N. Jones, S. P. Pappas, and D. A. Wicks. 2007. *Organic Coatings: Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., Honoke, New Jersey.



2. Muller, B. and U. Poth, 2006. *Coatings Formulation*, Vincentz, Hannover.
3. Schwalm, R. 2007. *UV Coatings : Basics, Recent Developments and New Application*. Elsevier, Amsterdam; London.
4. Decker, C. 1998. The Use of UV Irradiation in Polymerization. *Polymer International*. 45(2): 133~141.
5. Mišković-Stanković, V. B., M. D. Maksimović, Z. Kačarević-Popović, and J. B. Zotović. 1998. The Sorption Characteristics and Thermal Stability of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel and Steel Electrochemically Modified by Fe-P Alloys. *Progress in Organic Coatings*. 33(1): 68~75.
6. Choi, J.-H. and H.-J. Kim, 2006. Three Hardness Test Methods and Their Relationship on UV-curable Epoxy Acrylate Coatings for Wooden Flooring Systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 12(3): 412~417.
7. Mintz, K. J. 2002. Characterization of a Microencapsulated Marking Agent for Explosives by TGA. *Thermochimica Acta*. 392: 243~250.
8. Lee, B.-H., H.-J. Kim, J.-J. Lee, H.-S. Jung. 2003. Effects of Weathering on Coatings for Exterior Wooden Panels. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 9(3): 328~335.
9. Lee, B.-H., J.-H. Choi, H.-J. Kim, J.-I. Kim, and J.-Y. Park. 2004. Properties of UV-curable Coatings for Wood Floorings as a Function of UV Dose. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 10(4): 608~613.
10. Lee, B.-H., J.-H. Choi, and H.-J. Kim. 2006. Coating Performance and Characteristics for UV-curable Aliphatic Urethane Acrylate Coatings Containing Norrish type I Photoinitiators. *JCT Research*. 3(3): 221~229.
11. Lee, B.-H. and H.-J. Kim. 2006. Influence of Isocyanate Type of Acrylated Urethane Oligomer and of Additives on Weathering of UV-cured Films. *Polymer Degradation and Stability*. 91(5): 1025~1035.
12. Lu, R., Y. Y. Wan, T. Honda, T. Ishimura, Y. Kamiya, and T. Miyakoshi. 2006. Design and Characterization of Modified Urethane Lacquer Coating. *Progress in Organic Coatings*. 57(3): 215~222.
13. Hu, X. C. Y., C. M. Jiao, and L. Song. 2007. Thermal and UV-curing Behavior of Phosphate Diacrylate used for Flame Retardant Coatings. *Progress in Organic Coatings*. 59(4): 318~323.
14. Gu, J. W., G. C. Zhang, S. L. Dong, Q. Y. Zhang, and J. Kong. 2007. Study on Preparation and Fire-retardant Mechanism Analysis of Intumescent Flame-retardant Coatings. *Surface & Coatings Technology*. 201(18): 7835~7841.
15. Hwang, H.-D., J.-I. Moon, J.-H. Choi, and H.-J. Kim. 2008. Effect of Water Drying Conditions on the Surface Property and Morphology of Waterborne UV-curable Coatings for Engineered Flooring. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Accepted.