

다관능 아크릴레이트계 자외선 경화형 코팅액의 제조 및 이를 이용한 PET 필름 도막의 광학 특성 연구

이 수[†] · 진석환

창원대학교 화공시스템공학과
(2009년 10월 7일 채택 ; 2009년 12월 16일 접수)

Preparation of UV curable coating solution from multi functional acrylates and characterization of optical properties of coated layer on PET film

Soo Lee[†] · Seok-Hwan Jin

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
Sarimdong, Changwon, 641-773, Korea
(Received October 7, 2009 ; Accepted December 16, 2009)*

Abstract : Ultraviolet curable coating solution was prepared with poly(ethylene glycol) acrylate oligomer and various mono and multi-functional acrylate monomers. The optical properties of UV cured coating layer on PET film with acrylate coating solution containing metal oxides, such as fumed silica and alumina, were also investigated to reduce light reflection on films. Poly(ethylene glycol) diacrylate which has 575 of average molecular weight was used as oligomer acrylate, and pentaerythritol triacrylate and dipentaerythritol-penta-/hexa acrylate were used as multi-functional acrylate monomers. Also, butyl acrylate was used to improve the adhesion as well as to reduce glass transition temperature to give a better flexibility. 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone was used as photoinitiator. We found out the metal oxides in acrylate coating solution showed a homogeneous dispersion from energy dispersive spectroscopy data. Transmittance and light reflection of coated PET film was measured with UV/vis spectrometer and gloss meter, respectively. When 1.00 g of both metal oxides was added into coating solution, the transmittance and the glossiness were reduced from 90% to 30% and from 190 GU to 35 GU, respectively. However, adding up to 1.00 g of the metal oxide into coating solution did not affect on the hardness of coating layer and adhesion between coated layer and PET film. Conclusively, we can control transmittance and light reflection of coated film by adjusting the amounts of metal oxide in coating solution.

Keywords: metal oxide, Ultraviolet curable coating solution, light reflection, hardness, adhesion

[†]주저자 (E-mail: slee@changwon.ac.kr)

1. 서론

UV 경화형 코팅은 1968년 독일의 Bayer사에서 목재용 폴리에스터 수지를 개발하여 사용한 것이 시발점이며, 1970년 미국의 Sun Chemical사와 Immont사에서 새로운 UV 경화형 아크릴계 수지가 개발되어 사용되었으며 1970년대 후반에 들어 자외선 경화형 올리고머, 단량체, 광개시제 등의 원료의 개발기술 및 고출력의 자외선 램프가 개발되어 급속도로 발전하고 있다. 또한, 자외선 경화형 코팅은 열코팅에 비해 경화속도가 빠르고 경화공정 비용이 간단하며, 저온에서 경화하므로 내열도가 약한 플라스틱류에 적용이 가능하며, 무용제형으로 화제예방과 작업환경의 오염이 적다는 장점이 있다. 하지만 자외선 경화 코팅의 공정상 빛을 투과하지 않는 피착체의 코팅, 복잡한 형상의 재료에 적용이 용이하지 못하고, 다양한 색상의 도막을 형성하기 어렵다는 단점이 있다.

자외선 경화관 수지 내에 포함하고 있는 광개시제가 자외선에 의해 활성 라디칼을 생성하게 되고 이 활성 라디칼이 광중합성 올리고머 및 모노머와 반응하여 3차원 망상구조를 생성하는 것을 말한다.[1-4]

그리고 광 중합반응은 개시반응, 성장반응, 종결반응으로 나누어지며 반응은 개시제의 종류, 올리고머, 모노머의 종류, 도막의 두께, 자외선 과장 및 강도, 수지 내의 충전제의 종류에 의해 그 속도에 영향을 받는다. 그 중 충전제의 역할은 수지에 색상을 가하거나 각종 기능을 첨가 할 수 있는 역할을 하며 수지 내에 적게는 1~5%, 많게는 30% 정도 첨가되며, 수지에 대해 안료의 양이 많을 시 수지의 반응성과 부착성에 큰 영향을 미친다.[5-8] 특히, 유색의 수지는 수지 내 안료의 영향으로 자외선의 도막에 대한 침투성이 저하되기 때문에 특히 유의해야 한다. 본 연구에서는 자외선 경화형 코팅액을 제조하고 여기에 무기산화물은 실리카와 알루미늄을 첨가하여 코팅층을 제조하고 도막의 광학적 특성 및 부착성, 표면 경도에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용된 시약으로는 PEG계 acrylate 올리고머로는 Aldrich사의 1급 시약인 평균분자량 575인 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)를 사용하였고, 다관능 단량체로는 Aldrich사의 1급 시약인 dipentaerythritol-penta-/hexa-acrylate (PEPHA)와 pentaerythritol triacrylate (PETA)와 Junsei Chemical사의 butyl acrylate (BA)를 정제없이 사용하였다. 그리고 광개시제로는 Aldrich사의 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (HCPK) 1급 시약을, 용제로는 Jensei Chemical사의 isopropyl alcohol (IPA)을 정제없이 사용하였다. 충전제로 사용된 무기산화물은 미국 Aldrich사의 fumed 실리카 (0.014 μm)와 독일 Degussa사의 알루미늄 (3 μm)를 각각 사용하였다.

2.2. 코팅액의 제조

200 mL 비이커에 정량된 IPA를 넣고 PEGDA를 정량하여 혼합하여 교반한 후 1차 혼합액을 만든 후 다시 PEPHA와 PETA를 각각 정량하여 혼합하여 2차 혼합액을 만든다. 여기에 BA를 정량하여 혼합하여 3차 혼합액을 만든 다음 정량된 광개시제를 혼합하여 상온에서 10분간 개시제가 완전 용해될 때까지 혼합하여 자외선 경화형 코팅액을 제조하였다. 여기에 각각의 정량된 무기산화물을 가한 뒤 homomixer를 이용하여 2400 rpm의 속도로 1분간 교반하여 분산시킨 뒤 최종 코팅액을 제조하였다.

2.3. 코팅 도막의 제조

증류수와 methanol을 이용하여 깨끗하게 세척된 PET film(100 μm)위에 제조된 코팅액을 바코터를 이용하여 도포한 후 70°C의 convection oven에서 1분간 용제를 증발시킨 후에 500 W출력을 가진 수은 램프를 이용하여 1분간 자외선을 조사하여 코팅층을 제조하였다.

2.4. 분석

2.4.1. 코팅도막의 화학적 구조 확인

코팅액 및 열처리 후, 그리고 자외선 조사 후 코팅층의 화학적 구조를 확인하기 위해 ATR spectrophotometer(FT-IR 6300, Shimadzu)이용하여 측정하였다.

2.4.2. 무기산화물의 분산 분포 및 코팅 도막의 광학적 특성

코팅 도막내의 무기산화물의 분산분포를 확인하기 위해 energy dispersive spectroscopy (INCA, Oxford)를 이용해 각각의 도막의 무기물 분포를 확인하였으며, 코팅층의 가시광선 영역 (450 nm)의 투과도를 확인하기 위해 UV/vis Spectro- photometer (UV2100, Shimadzu)를 이용해 측정하였다. 그리고 코팅도막의 표면 광택도를 확인하기 위해 gloss meter (IG-331, Horiba)를 이용하였다.

2.4.3 부착성 및 표면 연필경도

코팅층과 기체로 사용된 PET film과의 부착성을 확인하기 위해 ASTM D3359 방법을 이용하여 그 부착성을 확인 하였으며, 표면의 경도를 확인하기 위해 ASTM D3363-05의 방법을 이용하여 경도가 다른 연필을 500 g의 하중을 가하여 코팅층 표면에 긁었을 때의 도막표면의 긁힘 정도를 확인하여 연필경도를 측정하였다.[9-10]

3. 결과 및 고찰

3.1. 자외선 경화형 코팅층의 물성

3.1.1. 부착성 및 표면 경도

서로 다른 아크릴기를 함유한 단량체 및 올리고머로 제조된 코팅층의 PET film에 대한 부착성 및 표면 연필경도를 Table 1에 나타내었다.

도막의 부착성은 ASTM D3359 방법으로 측정한 결과 PEPHA의 첨가량이 16.84 wt%(샘플 S-2)에서 20.87 wt%(샘플 S-3)으로 늘어남에 따라 표면 연필경도가 2H에서 4H까지 향상되었다. 그러나 샘플 S-3의 경우는 표면 연필경도는 우수하였으나 부착성이 저하되었다.

3.1.2. 코팅액 및 코팅층의 화학적 구조

ATR spectrophotometer를 이용하여 코팅액 및 열처리 후 그리고 자외선 조사 후 코팅층의 화학적 구조를 확인하여 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 코팅액의 경우 3400 cm^{-1} 부근에서 용제로 사용된 IPA의 특징 peak인 -OH peak와 3000 cm^{-1} 부근의 =C-H 신축진동 peak를 확인할 수 있었고, 열처리 후 용제의 증발로 인해 3400 cm^{-1} 부근의 -OH peak가 사라지는 것을

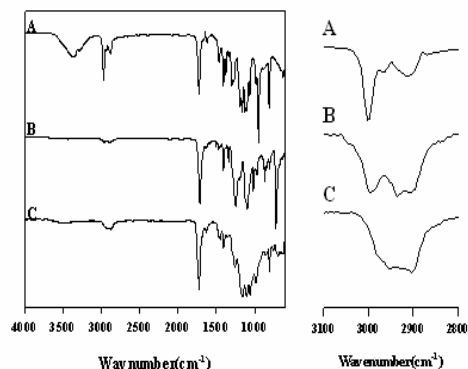


Fig. 1. ATR FT-IR spectra of UV curable hard coating solution and coating layer; (A) coating solution, (B) after pre-heating, and (C) after UV irradiation.

Table 1. Adhesion and pencil hardness of UV curable hard coating solutions

Sample No.	Compositions (wt%)						Properties	
	PEPHA	PETA	PEGDA	BA	HCPK	IPA	Adhesion (ea/25)	Pencil hardness
S-1	16.84	4.21	8.42	8.42	2.11	60	25	≥ 2H
S-2	19.05	3.81	7.62	7.62	1.90	60	25	≥ 4H
S-3	20.87	3.48	6.69	6.69	1.74	60	24	≥ 4H

* Solid contents : 40%

확인하였다. 그리고 3000 cm^{-1} 부근의 peak를 확대하여 확인한 결과 자외선 조사 후 -C-H 신축진동 peak가 사라지는 것을 확인하였다. 이는 자외선 조사로 인해 코팅액의 경화가 일어났음을 간접적으로 말해 준다.

3.2. 무기산화물이 도입된 자외선 경화형 코팅층의 물성

3.2.1 무기산화물의 분산 상태

코팅층 내에 분산되어있는 실리카와 알루미늄의 분포를 확인하기 위해 EDS X-ray map을 이용하여 실리콘과 알루미늄의 분산 분포를 확인하여 Fig. 2과 Fig. 3에 각각 나타내었다. 코팅층 내 분산된 무기산화물의 분포는 종류에 관계없이 입자가 아주 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.2.2 광투과 특성

무기산화물의 종류와 양에 따른 코팅 도막의 가시광선 영역(450 nm)에 대한 광투과도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과를 보면, 무기산화물인 실리카와 알루미늄의 양이 0.20 g 첨가될 때 광투과도가 급격히 낮아 졌으나, 그 이상 첨가될 때 감소폭이 완만해졌다. 이는 코팅 도막내 포함하고 있는 실리카와 알루미늄으로 인한 가시광선의 굴절 산란으로 인해 투과도가 저하되었기 때문으로 판단된다.[11]

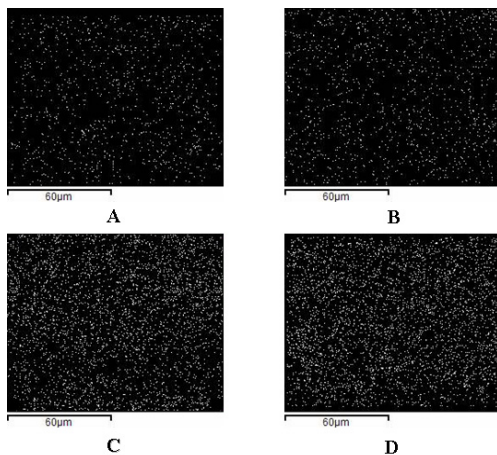


Fig. 2. EDS X-ray map images of PET films coated with coating solutions containing SiO_2 ; (A) 0.13 g , (B) 0.20 g , (C) 0.60 g , and (D) 1.00 g .

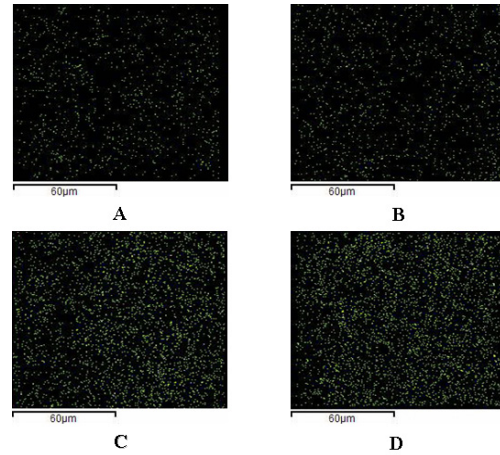


Fig. 3. EDS X-ray map images of PET films coated with coating solutions containing Al_2O_3 ; (A) 0.13 g , (B) 0.20 g , (C) 0.60 g , and (D) 1.00 g .

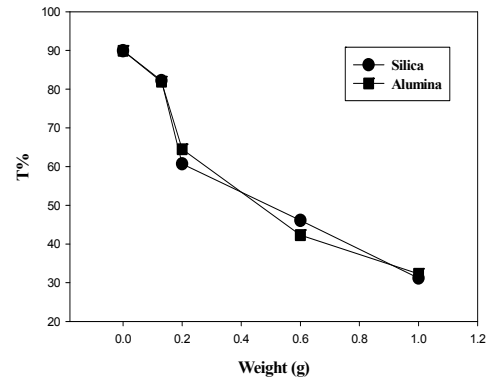


Fig. 4. Visible light transmittance of PET films coated with coating solutions containing anti-glare agents.

3.2.3. 표면 광택 특성

무기산화물의 종류와 양에 따른 도막 표면의 광택도를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 실리카와 알루미늄의 양이 늘어남에 따라 도막의 표면 광택도가 190 GU 에서 35 GU 정도로 점차 낮아졌다. 이는 코팅 도막 내에 분포하고 있는 각각의 무기산화물에 의해 도막 표면에 요철이 형성되고 그 요철에 의해 빛이 확산반사되어 표면 광택도가 낮아지는 것으로 판단된다.

Table 2. Adhesion and pencil hardness of PET films coated with coating solutions containing different anti-glare agents

Sample No.	SiO ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	Adhesion (ea/25)	Pencil hardness
AF-0	-	-	25	2B
AF-1	0.13	-	25	≥ 4H
AF-2	0.20	-	25	≥ 4H
AF-3	0.60	-	25	≥ 4H
AF-4	1.00	-	25	≥ 4H
AF-5	-	0.13	25	≥ 4H
AF-6	-	0.20	25	≥ 4H
AF-7	-	0.60	25	≥ 4H
AF-8	-	1.00	25	≥ 4H

* Base coating solution : 50 g of S-2

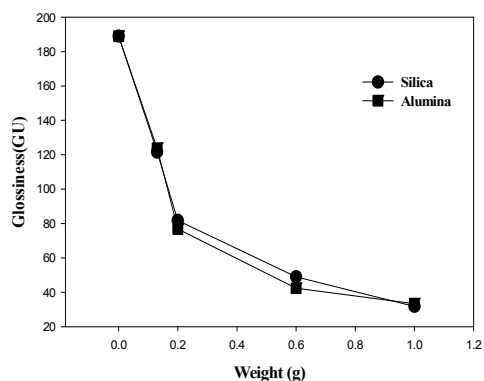


Fig. 5. Surface glossiness of PET films coated with coating solutions containing anti-glare agents.

3.2.4. 부착성 및 표면 경도

코팅층과 기체로 사용된 PET film 간의 부착성 및 표면 경도를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

무기산화물의 종류 및 양에 따른 기체와 코팅도막간의 부착성은 그 양과 종류에 관계없이 매우 우수하였다. 이는 1.00 g까지 첨가된 무기산화물의 양은 본 실험에서 얻은 S-2 코팅액에 의하여 형성된 도막의 부착성에는 영향을 주지 않는다는 것을 설명해준다.

그리고 표면 연필경도의 경우도 4H이상의 매우 우수하였다. 이 결과 역시 무기산화물의 양이 1.00 g까지 첨가되어도 코팅층의 표면 경

도에는 큰 영향을 미치지 않음을 보여 주는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 자외선 경화형 코팅액을 제조하고 충전제를 첨가하여 자외선 경화형 코팅층을 제조하고, 그 물성을 확인하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 다관능성 단량체인 PEPHA의 양이 16.84 wt% 이상일 때 부착성이 매우 우수하고, 표면 경도가 4H 이상인 매우 견고한 코팅층을 제조 할 수 있었다.
2. 50 g의 자외선 경화형 코팅액(S-2)에 충전제로 사용된 실리카와 알루미나의 첨가량이 0.13 g에서 1.00 g으로 늘어남에 따라 광투과도가 90%에서 30%까지 점차 감소하는 것을 확인하였고, 코팅층의 표면 광택도의 경우도 광투과도와 마찬가지로 충전제의 양이 늘어날수록 190 GU에서 35 GU 점차 낮아졌다.
3. 자외선 경화형 코팅액에 첨가된 무기산화물의 첨가량이 1.00 g 이하의 경우는 그 종류에 관계없이 기체인 PET 필름과의 부착성 및 표면 경도는 무기산화물을 첨가하지 않은 경우와 같이 매우 우수하였다.
4. 결론적으로 실리카와 알루미나의 양을 조절하여 부착성 및 표면경도가 우수하고 표면광

택도가 70GU 정도인 코팅층을 광학 필름에 적용하여 눈부심을 방지 할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. J. B. Ahn, S. T. Noh, "The Synthesis and Characterization of Thin Film for Anti-Glare Using Silica Particles", *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **19(6)**, 685 (2008).
2. C. J. Kallendorf, "Radiation Curing Primer", 3rd ed., Radtech International, North America, Northbrook, IL(1992).
3. N. S. Allen, "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology", Elsevier, Amsterdam (1989).
4. J. H. Hong, "UV curable coating", p. 1-97, Chosun University -Publishing Company. (2002).
5. D. Satas, "Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Tehcnology", 2nd Ed., van Nostrand Reinhold Co. (1989).
6. J. W. Yoo, A study on UV Curing and Mechanical Properties of Acrylic resin, A thesis for the degree of master in Chungbuk National University (1998).
7. F. C. Stedile and B. A. S. De Barros, Jr, Characterization of Tin Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering, *J. Thin Solid Films*, **170**, 285 (1989).
8. R. K. Iler. "The Chemistry of Silica", p. 1-180 Wiley, New York (1979).
9. ASTM D3359, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.
10. ASTM D3363-05, Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test.
11. S. J. Cho, Synthesis and Characterization of Organic-inorganic hybrid Film (PMMA/SiO₂), A thesis for the degree of master in Pusan National University (2005).