

자외선 경화형 유/무기 코팅제의 복합 필름 특성

이창호 · 김성래* · 이종대†

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410

* 한국건설생활환경시험연구원, 363-883 충북 청원군 오창읍 양청리 654-1
(2011년 6월 1일 접수 ; 2011년 6월 14일 채택)

The hybrid film characteristics of UV-curable organic-inorganic coating solutions

Chang-Ho Lee · Sung-Rae Kim* · Jong-Dae Lee†

*Department of Chemical Engineering, 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Chung-ju,
Chungbuk 361-763, Korea*

**Korea Conformity Laboratories, 654-1, Yangcheong-ri, Ochang-eup Cheongwon-gun,
Chungbuk, 363-883, Korea*

(Received June 1, 2011 ; Accepted June 14, 2011)

Abstract : UV-Curable hybrid coatings were synthesized to improve the surface properties of plastic film. Organic-inorganic coating solutions were prepared by the sol-gel method using urethane-acrylate oligomer, acrylate monomer, photo initiator and tetraethoxysilane (TEOS). Methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS) was used as a silane coupling agent to improve chemical interaction between inorganic phases and UV curable acrylate. In this study, the surface hardness and adhesive properties were improved with the use of inorganic component. The experimental results showed that UV-Curable hybrid films containing aliphatic urethane oligomer, hexanedioldiacrylate, trimethylolpropanetriacrylate, hydroxy dimethyl acetophenone exhibited good surface properties. Also, the optimum curing conditions were investigated.

Keywords : UV-curable, Sol-gel, Organic/Inorganic coating, Oligomer, Monomer

1. 서론

플라스틱 소재는 경량성, 가공성, 내충격성이 타 소재에 보다 우수한 성질을 갖고 있어 디스플레이, 광학용 렌즈, 주방용품, 각종 전자재에

다양하게 활용되고 있다[1]. 그러나 플라스틱은, 표면경도, 내후성이 낮고 내약품, 내용제성 등이 약해 옥외에서 쉽게 변색하고 균열이 생기는 등의 문제가 있어 용도에 따라 사용이 제한되는 경우가 많다. 이러한 플라스틱 소재의 표면 단점을 극복하기 위하여 코팅제를 이용한다[2-3].

†주저자 (E-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

최근 첨단 분야의 기능성 소재 개발에 있어 고부가가치 창출이 요구되면서 코팅의 기술적인 측면 및 경제적인 측면에 질을 향상 하고자 sol-gel법을 통해 무기물과 유기물을 화학적 결합을 하는 유/무기 하이브리드 코팅제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-6]. sol-gel법은 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여 가수분해와 축합을 통하여 저온에서 높은 화학적 균일성을 지닌 생성물을 얻는 공정으로 유기물과 무기물의 중간 단계를 갖는 혼성체 제조가 용이하며 실란 커플링제의 우수한 계면 접착력을 이용하여 박막 제조가 가능한 장점을 가지고 있다[7-9].

현재 사용되고 있는 표면 코팅제는 코팅기판의 기능을 증시킨 열경화형 실리콘 코팅제와 코팅작업성을 증시킨 UV경화형이 주류를 이루고 있다[10]. 열경화형 코팅제는 일반적으로 내마모성이 우수하지만, 경화시간이 길고, 경화동안 다량의 용매가 방출되며 저장성이 떨어지는 문제점이 있다. 특히 최근의 고유가와 같은 에너지 상황에서는 열 경화형 코팅제가 다소 불리한 점이 있다. 이러한 열경화성 코팅제의 문제점 해결을 위해 고가의 장치 비용이 들지만 생산성, 에너지 절감성이 높고 유기용제의 방출이 적은 친환경적인 자외선 경화형 코팅제를 응용할 수 있다[11-12]. UV로 경화되는 수지는 아크릴레이트계, 불포화 폴리에스테르계, 머캡탄 올레핀 계와 양이온 수지가 있으며, 현재 다양한 분야에서 많이 사용되는 아크릴 수지는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 관능기를 가진 올리고머이며, 우레탄, 에폭시, 폴리테르, 폴리테르 아크릴레이트 등으로 구분되어 사용되며, 우수한 기계적 성질과 반응성이 좋아 자외선 코팅제로 주로 사용되나 고가인 단점이 있다[13-14].

본 연구에서는 금속 알콕사이드인 tetramethoxysilane(TMOS)와 실란 커플링제인 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS)를 전구 물질로 자외선 경화형 올리고머와 다관능 모노머를 첨가하여 코팅액을 제조하고 자외선 경화하여 코팅막을 제조하였다. 유기물인 자외선 경화형 올리고머와 모노머, 광개시제의 종류, 올리고머의 함량, 유-무기물의 조성비와 경화조건에 대한 표면장도, 투명성, 접착력, 열안정성 통해 자외선 경화형 유/무기 하이브리드 필름의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

무기물의 재료로 tetraethoxysilane(TEOS, 99%, Aldrich)를 사용하였으며, 실란 커플링제로 methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS, 97%, Alfa Aesar)를 사용하였다. 가수분해를 위해 사용된 증류수와 촉매는 HCl(35%, Samchun)이며, 용매는 toluene, isopropyl alcohol, ethylacetate, ethylcellosolve를 중량비 2:1:1로 혼합하여 사용하였다.

올리고머는 미원상사의 aromatic urethane acrylate(U/A), polyester acrylate(P/A), epoxy acrylate(E/A)과 SK-CYTEC의 aliphatic urethane acrylate, 다관능 모노머는 3관능형 아크릴레이트 trimethylolpropanetriacrylate(TMPTA, 99%, Aldrich), 2관능형 아크릴레이트 hexanedioldiacrylate(HDDA, 99%, Aldrich), 1관능형 아크릴레이트 tetrahydrofurfurylacrylate(THFA, 99%, Aldrich)를 사용하였고 광개시제는 hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(CP, 99%, 미원상사), benzophenone(BP, 99%, 미원상사), 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl-diphenyl phosphine (TPO, 99%, 미원상사)와 hydroxy dimethyl acetophenone(Darocur®1173, 99%, Ciba)을 사용하였으며 증감제로는 triethylamine(TEA, Samchun)를 첨가제로는 BYK307(BYK Chemie)을 사용하여 실험하였다. 본 실험에 사용된 모든 시약은 별도의 정제없이 사용하였다.

2.2 코팅용액 제조

코팅용액은 1mol의 TEOS와 5mol의 MPTMS를 혼합한 용액에 무기물의 중량에 대한 22 wt% 증류수와 1 wt% HCl, 25 wt%의 혼합된 용매를 첨가하여 상온에서 3h동안 교반 무기 혼합액을 제조하였다. 용매의 경우 도막형성과 평탄화를 용이하게 하기 위해 저비점 용매와 고비점 용매를 혼합하여 사용하였으며 유기물인 올리고머와 관능형이 다른 2개의 다관능형 모노머를 중량비 40:30:30으로 넣어 유기물의 중량에 대한 5 wt%의 광개시제와 증감제인 TEA 3 wt%, 젖음성의 향상을 위하여 첨가제인 BYK307 2 wt%을 첨가하여 유기 혼합액을 제조하였다. 제조된 무기, 유기 혼합액은 Table 1과 같은 비율로 넣고 1시간 동안 교반

하여 자외선 경화형 하이브리드 코팅액을 제조하였다.

2.2 코팅막 형성 및 필름 제조

13 μm 두께로 조절된 어플리케이터(micrometer applicator)를 이용하여 기재위에 적하된 자외선 경화형 코팅 용액을 코팅한 후, 주파장이 365 nm을 갖는 UV 조사기(LZ-UM101, Lichtzen)를 사용하여 300~1000 mJ/cm^2 로 경화하였으며 무기물의 네트워크를 성장시키기 위하여 80°C에서 6시간동안 건조시켜 일정한 두께로 코팅 막을 형성하였다.

2.3 코팅막 물성 측정

표면경도는 연필강도 측정기(CT-PC2, Coretech)에 9H~6B의 강도를 갖는 측정용 연필을 45°로 기울고 1 kg의 하중을 가해 일정한 속도로 밀어 측정하였다. 접착력 측정은 ASTM D 3359-B에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter 로 1 mm 간격으로 100개의 정방향을 만들고, 그 위에 3M 테이프를 부착하여 수회 잡아당겨 표면을 평가하였다. 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다. 코팅 필름의 투과도는 UV-Visible spectrophotometer(UV-1601, Shimadzu)를 사용하여 상온에서 측정하여 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 올리고머의 함량에 따른 코팅막의 특성

제조된 코팅용액은 Table 1에 나타내었으며, 코팅용액의 명명은 무기물과 유기물의 혼합중량비는 INORG를 공통으로 뒤에 숫자로 표시하였으며, 사용된 올리고머와 모노머 광개시제를 약자로 표시하였다. INORG 0은 무기물 없이 aliphatic urethane oligomer의 함량만을 변화시켜 혼합액을 제조한 것을 나타낸다. Fig. 1은 무기물 없이 2 관능성 모노머, 3 관능성 모노머가 같은 비율로 들어간 코팅액에 대한 aliphatic 올리고머의 함량의 변화에 따른 연필강도를 나타낸 것이다. 우레탄 올리고머의 함량이 증가할수록 연필경도는 감소하는 경향을 보였으며, 30%이하의 aliphatic우레탄을 포함하는 경우 그림과 같이 4H 높은 연필강도의 우수한 내 스크래

치성을 나타내었다. 이는 모노머와 혼합 시 우레탄의 강한 수소결합으로 코팅 액 점도특성이 우수한 코팅 막 형성에 기여한 것으로 보여진다.

제조된 코팅 막의 투과도는 Fig. 2와 같이 기재의 투과도인 90 %와 비슷한 특성을 나타내었으나 올리고머의 함량이 80 %보다 크면 일정한 코팅막이 형성 되지 못하여 투과도가 다소 떨어지는 것으로 보인다. 유기물만 가지고 제조된 코팅 막과 기재의 접착력은 0B로 매우 낮게 나타남을 알 수 있었다.

3.2 올리고머의 종류에 따른 코팅막의 특성

코팅막의 특성을 향상시키기 위하여 무기물인 TEOS와 MPTMS를 1:5 비율로 혼합한 용액에 유기물인 올리고머와 모노머를 30 wt%로 하여 올리고머의 종류가 코팅 막에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 올리고머와 모노머의 비율은 모노머의 함량 증가에 따른 코팅막 특성과 용액의 점도가 낮아지는 것을 고려하여 4:6으로 하였다. Table 2와 같이 작용기가 지방족인 aliphatic urethane oligomer일 때 7H로 가장 좋은 연필강도를 나타내었으며 아로마틱 우레탄과 에폭시 아크릴레이트는 코팅막 특성이 매우 좋지 않음을 Table 2는 보여주고 있다. 일반적으로 aliphatic 우레탄은 내 황변성이 양호하여 플라스틱 코팅 액에 많이 사용되고 있으며 무기물이 첨가될 경우 코팅 막의 특성은 크게 향상됨을 알 수 있었다.

제조된 코팅막의 접착력과 투과도는 무기물과 4종류의 우레탄을 사용한 경우 기재의 투과도와 큰 차이가 없이 90 %을 유지하고 있음을 측정하였고 에폭시 아크릴레이트를 제외하고 모두 5B로 우수한 접착력은 보여주었다. Aliphatic 우레탄 아크릴레이트가 무기물을 첨가할 경우 코팅막 특성, 투과도와 접착력이 모두 우수한 것으로 나타났다.

3.3 광 개시제의 종류에 따른 코팅막의 특성

광 개시제의 종류에 따른 코팅막의 특성을 조사하기 위해 기존의 TEOS와 MPTMS를 1:5의 비율로 혼합된 무기물의 함량 70 wt%에 aliphatic 우레탄 아크릴레이트와 2, 3관능형 모노머가 같은 비율로 구성된 유기물을 사용하여 코팅액을 제조하였다. Table 1과 같이 자외선 영역의 흡수 파장이 다른 광 개시제를 사용하

Table 1. Formulations of UV curable hybrid coating solution

Sample name	Organic Matrix							Photo initiator (nm)
	Oligomer (wt%)				Monomer (wt%)			
	Aromatic U/A	Aliphatic U/A	P/A	E/A	THFA	HDDA	TMPTA	
INORG 80	-	40	-	-	-	30	30	Drocur®1173 (265-335nm)
	-	40	-	-	30	-	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	30	-	Drocur®1173
INORG 75	-	40	-	-	-	30	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	-	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	30	-	Drocur®1173
INORG 70	40	-	-	-	-	30	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	-	30	30	Drocur®1173
	-	-	40	-	-	30	30	Drocur®1173
	-	-	-	40	-	30	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	-	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	30	-	Drocur®1173
	-	40	-	-	-	30	30	TPO (400nm)
INORG 65	-	40	-	-	-	30	30	CP-4 (208-245nm)
	-	40	-	-	-	30	30	BP (210-255nm)
	-	40	-	-	-	30	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	-	30	Drocur®1173
INORG 50	-	40	-	-	-	30	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	-	30	Drocur®1173
	-	40	-	-	30	30	-	Drocur®1173
INORG 0	-	40	-	-	-	30	30	Drocur®1173

여 코팅 막에 미치는 영향을 알아보았다. 광 개시제의 종류에 따른 표면강도는 Table 3과 같이 수은램프의 주파장인 365nm에서 상대적으로 다른 광 개시제 보다 높은 흡광도를 보이는 Darocur®1173가 7H로 가장 좋은 연필강도를 나타내었으며, 상대적으로 낮은 자외선 파장에서 특성을 보이는 광 개시제가 낮은 표면 강도를 보여주고 있다. 코팅막의 투과도는 광 개시제에 무관하게 90 %로 나타내었으며 접착력은 TPO가 4B를 나타냈으며 다른 광개시제는 5B로 동일하게 우수한 접착력을 보여주고 있다. Hydroxy acetophenone계 광 개시제인 Darocur®1173은 무기물이 포함된 코팅액에서 높은 반응성과 황변색성이 낮아 플라스틱 코팅 액의 광 개시제로 적합할 것으로 보인다.

3.4 무기물의 함량과 모노머의 종류에 따른 코팅막의 특성

TEOS와 MPTMS가 1:5 비율로 된 무기물의 함량과 1, 2, 3관능기에서 두 가지 모노머를 선택하여, 코팅액을 제조하고 모노머의 특성이 코팅 막에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 3은 무기물의 함량과 모노머의 관능기의 변화에 따른 연필강도 테스트 결과를 보여주고 있다. 그립에서와 같이 무기물의 함량이 증가 할수록 연필강도는 좋게 나타났으며, 이는 무기물 증가에 따른 실리카의 함량이 증가하여 나타난 것으로 생각된다. 80 %이상의 무기물을 포함할 경우 모노머 관능기에 무관하게 9H의 좋은 표면특성을 보여주었으며, 무기물 함량이 70 % 이하에서는 모노머의 조성에 따라 큰 차이가

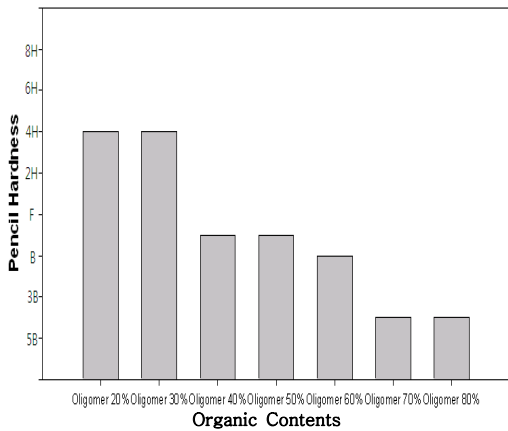


Fig. 1. Pencil hardness of coating film with different oligomer contents.

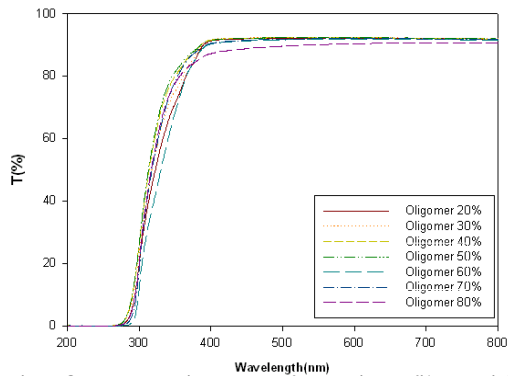


Fig. 2. Transmittance of coating film with different oligomer contents.

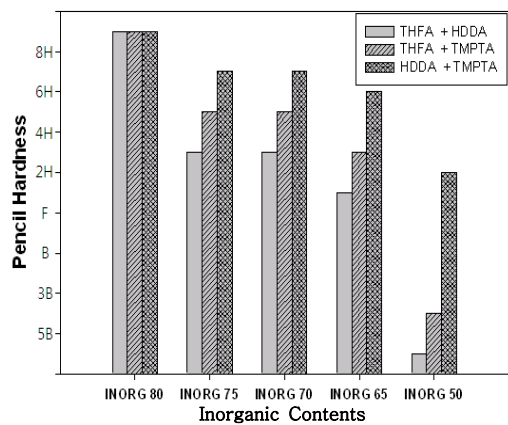


Fig. 3. Pencil hardness of coating films with different inorganic content and monomer.

Table 2. Properties of coating film prepared from coating solution with different oligomer

Sample	Pencil hardness	Adhesion
Aromatic U/A	6B	5B
Aliphatic U/A	7H	5B
P/A	2H	5B
E/A	6B	0B

Table 3. Properties of coating film prepared from coating solution with different photo initiator

Sample	Pencil hardness	Adhesion
BP	4H	5B
CP-7	4H	5B
TPO	6H	4B
DAROCUR®1173	7H	5B

있었다. 2관능형 모노머와 3관능형 모노머를 혼합하여 사용했을 때 가교밀도가 높아져 가장 좋은 연필강도를 나타냈으며, 그 다음으로 1, 3 관능형 모노머, 1, 2관능형 모노머의 순으로 표면특성이 좋지 않게 나타났다.

Fig. 4는 무기물의 함량이 75 wt%일 때 두 모노머의 관능기를 달리하여 조사한 것으로 1, 2 모노머와 1, 3모노머를 사용했을 경우 2, 3 관능형 모노머를 사용 했을 때 보다 2~3%보다 작은 투과도를 나타냈으며 무기물의 함량의 따른 투과도의 변화는 2, 3관능형 모노머를 사용한 경우, 무기물 조성에 크게 영향을 받지 않고 90 %로 동일하게 나타났다. 제조된 코팅막의 접착력은 Fig. 5과 같이 모노머의 관능형에 상관없이 무기물의 함량이 70 wt% 이상일 때 5B로 좋은 특성을 보였으며, 65 % 이하에서 접착력의 매우 낮게 나타남을 알 수 있었고, 이는

무기물과 실란 커플링제의 가수분해와 축합반응에 의해 생성된 3차원 망목 구조가 접착력을 향상시키는 것으로 생각된다.

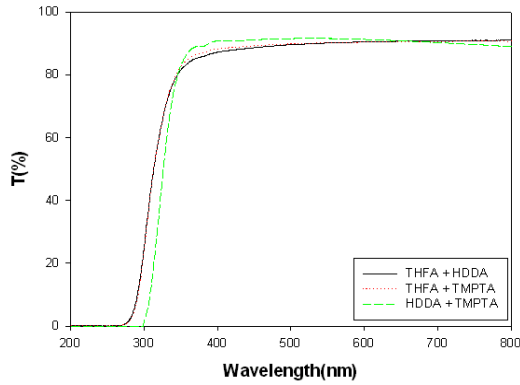


Fig. 4. Transmittance of coating films with different monomer

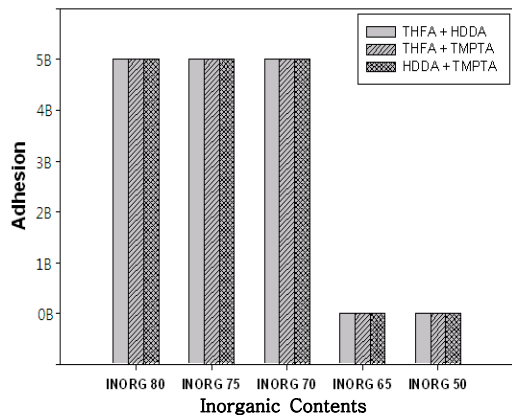


Fig. 5. Adhesion of coating films prepared with different inorganic content and monomer

3.5 경화조건에 따른 코팅막의 특성

무기물, 올리고머, 유기물, 광개시제로 합성된 코팅액 조성 변화에 따른 자외선 경화 코팅막 특성 및 물성을 조사하였다. 무기물의 함량이 80 %일 경우 aliphatic 우레탄 아크릴레이트를 사용하고, 2, 3관능형 모노머와 Darocur®1173 광 개시제를 사용하여 자외선 경화형 코팅막을 제조하고 자외선 조사량과 건조시간에 따른 경화 특성을 조사하였다. 자외선 조사량을 300~1000 mJ/cm², 건조시간을 2~4 시간으로 변

화하면서 코팅특성 실험을 하였다. 경화특성 실험결과 Fig. 6과 같이 자외선 조사량이 크고 건조 시간이 길어질 때 좋은 연필강도를 나타냈으며 건조 시간이 길어짐에 따라 조사량이 적어져도 표면특성이 좋아짐을 알 수 있었다. 따라서 자외선 조사량과 건조시간을 조절하면서 경화 조건들을 최적화시킬 수 있을 것으로 판단된다. 자외선 조사량과 건조시간에 대한 실험 결과로 부터 투과도는 90 %, 접착력은 5B로 동일하게 나타난 것으로 보아 경화 조건에 따라 표면특성이 크게 의존하지 않는 것으로 생각된다.

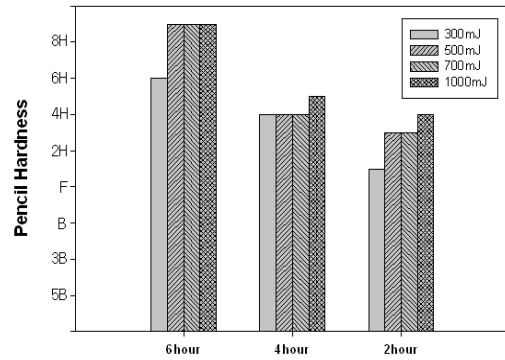


Fig. 6. Pencil hardness of coating films with different UV intensity and curing time

4. 결론

본 연구에서는 sol-gel 공정을 이용한 자외선 경화형 유/무기 하이브리드 코팅 막에 있어서 무기물, 올리고머, 모노머, 광개시제의 종류 및 조성이 표면경도, 투명도와 접착력에 미치는 영향을 조사하였다. 자외선 경화형 유/무기 하이브리드 코팅 막은 금속 알콕사이드인 TEOS와 실란 커플링제인 MPTMS로 구성된 무기 용액에 자외선 경화를 위한 유기물을 첨가하여 코팅막을 형성한 후 자외선 경화시켜 제조하였다. 제조된 코팅 막 특성은 무기물이 없는 경우 올리고머의 함량이 적은 경우 표면특성이 좋았으며, 무기물을 첨가한 경우 표면 경도와 부착력이 크게 향상됨을 알 수 있었고, 투명도도 좋아짐을 알 수 있었다. 자외선 경화용 유/무기 코

팅막은 aliphatic 우레탄 아크릴레이트를 사용하고, 2, 3관능형 모노머를 같은 비율로 사용했을 경우 표면특성이 좋았으며, TEOS와 MPTMS 함량비에는 크게 영향이 없었다. 광 개시제는 자외선 조사의 주 파장인 365nm에서 흡수과장인 큰 광 개시제가 우수한 표면특성을 보였으며 무기물의 함량이 증가할수록 표면경도와 접착력이 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 제조된 코팅 막의 경화 조건은 건조시간이 길어짐에 따라 자외선 양이 감소하여도 효율적인 코팅막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2010년 국토해양부 건설기술혁신사업의 “내외존성이 우수한 고도정수처리시설용 방수/방식제 및 시공기술개발(10기술혁신 E07)”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Schmidt, and H. Wolter, “Organically modified ceramics and their applications”, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**(1-3), 428 (1990).
2. A. M. Williams, “Engineered films for display technologies”, *J. Mater. Chem.*, **14**(1), 4 (2004).
3. J. Jang, “Displays develop a new flexibility”, *Mater. Today*, **9**(4), 46 (2006).
4. J. Brinker, G. W. Scherer, “Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing”, *Academic Press*, (1990).
5. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, I. H. Myung, T. J. Lee, J. H. Choi, and H. J. Kim, “Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes”, *Polymer(Korea)*, **29**(3), 242 (2005).
6. M. C. Choia, Y. K. Kim and C. S. Ha, “Polymers for flexible displays: From material selection to device applications”, *Prog. Polym. Sci.*, **33**(6), 581 (2008).
7. S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner and H. Schmidt, “UV curable hard coatings on plastics”, *Thin Solid Films*, **351**(1-2), 1793 (1999).
8. Y. W. Do, D. S. Yu, J. H. Lee, S. A. Park, J. W. Ha, “Thermally curable organic-inorganic hybrid coatings on ophthalmic lenses”, *Appl. Chem.*, **11**(1), 9 (2007).
9. S. Karatas, C. Kızılkaya, N. Kayaman-Apohan and A. Gungor, “Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings”, *Prog. Org. Coat.*, **60**(2), 140, (2007).
10. F. Samson, “Ophthalmic lens coating”, *Surf. Coat. Technol.*, **81**(1), 79 (1996).
11. Y. J. Shin, D. H. Yang, M. H. Oh, Y. S. Yoon and J. S. Shin, “Hard coatings on polycarbonate plate by sol-gel reactions of melamine derivative, poly(vinyl alcohol), and silicates”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(2), 238 (2009).
12. T. Jaworek, H. Bankowsky, R. Koniger, W. Reich, W. Schrof, and R. Schwalm, “UV-radiation curing of waterbased urethane-acrylate coatings”, *Macromol Symp.*, **159**, 197 (2000).
13. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker and E. Weber-Koehl, “UV radiation curing of acrylate/epoxide systems”, *Polym.*, **42**(13), 5531 (2001).
14. T. Gururaj, R. Subasri, K.R.C. Soma Raju and G. Padmanabham, “Effect of plasma pretreatment on adhesion and mechanical properties of UV-curable coatings on plastics”, *Appl. Surf. Sci.*, **257**(9), 15 (2011).