



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 8월

석사학위 논문

김서림 방지를 위한 **Quaternary**
Ammonium Salt를 포함하는
UV 경화형 Urethane Acrylate
Oligomer의 합성 및 특성평가

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

천 홍 곤

김서림 방지를 위한 **Quaternary**
Ammonium Salt를 포함하는
UV 경화형 Urethane Acrylate
Oligomer의 합성 및 특성평가

2017년 8월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

천 홍 곤

김서림 방지를 위한 **Quaternary
Ammonium Salt**를 포함하는
UV 경화형 **Urethane Acrylate
Oligomer**의 합성 및 특성평가

지도교수 홍진후

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함

2017년 4월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

천홍곤

천홍곤의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	<u>최재곤</u>	인)
위원	조선대학교	교수	<u>홍진후</u>	인)
위원	조선대학교	교수	<u>조훈</u>	인)

2017년 5월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	III
LIST OF FIGURES	IV
ABSTRACT	V
제 1 장 서 론	1
1.1 연구의 필요성	1
1.2 국내외 관련 기술 및 시장 현황	3
제 2 장 이 론	6
2.1 김서림 현상	6
제 3 장 실 험	8
3.1 시 약	8
3.2 기 기	9
3.3 Ammonium salt를 포함하는 monomer의 합성	10
3.4 Ammonium salt를 포함하는 UV-curable Urethane Acrylate Oligomer의 합성	12
3.5 코팅물의 배합	14
3.6 경화조건	16
3.7 연필경도 측정	16

3.8 광택도 측정	16
3.9 진자 경도 측정	17
3.10 접착력 측정	17
3.11 Coating 표면의 물 접촉각	18
3.12 경화 모니터링	18
3.13 입김 테스트	19
3.13 증기 테스트	19
3.14 냉수 테스트	19
제 4 장 결과 및 고찰	20
4.1 Quaternary Ammonium salt Oligomer의 경화 거동	20
4.2 배합비에 따른 코팅액의 경화 거동	23
4.3 김서림 방지 특성	26
4.4 코팅 물성 및 표면 경화도	29
제 5 장 결론	32
제 6 장 참고문헌	33

LIST OF TABLES

Table. 1. 1. 친수·소수성 표면제어기술 시장현황 및 전망	5
Table. 3. 1. Formulations of the Anti-fog(AF) coatings. Data Values are weight percentages.	15
Table. 4. 1. Data from photo-DSC studies on EB 8210, EB 9260, and AO. ·	21
Table. 4. 2. Curing Parameters of UV-cured AF-AO coatings.	25
Table. 4. 3. Anti-fog test and coating properties of UV-cured AF coatings.	30

LIST OF FIGURES

Figure. 1. 1. Application of anti-fog coatings.	2
Figure. 2. 1. A major category of methods to prevent fogging.	7
Figure. 3. 1. Preparation of Ammonium Salt Monomer.	11
Figure. 3. 2. Preparation of Urethane acrylate oligomer containing ammonium salt.	13
Figure. 4. 1. Photo-DSC exothermic curves for the photopolymerization of EB 8210, EB 9260, and AO.	22
Figure. 4. 2. Photo-DSC Exotherms for the photopolymerization of formulations AF-AO_1~4.	24
Figure. 4. 3. Steam anti-fog test of uncoated PC(left) and formula AF-AO_3 coated PC(right).	28
Figure. 4. 4. Cold anti-fog test of uncoated PC(left) and AF-AO_3 coated PC(right) after removal from -20 °C freezer to humid environment.	28
Figure. 4. 5. FTIR-ATR spectra of UV-cured AF-AO films-air interfaces: (a) AF-AO_1(AO 55 wt%); (b)AF-AO_2(AO 60 wt%); (c)AF-AO_3(AO 65 wt%)	31

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of UV Curable Urethane Acrylate Oligomer containing Quaternary Ammonium Salts for Anti-fog Coatings

By Hongkon Cheon

Advisor : Prof. Jinwho Hong, Ph.D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

요약 김서림 방지 코팅에 적합한 암모늄염을 함유하는 UV-경화성 우레탄 아크릴 레이트 올리고머(AO)를 합성 하였다. 예상되는 AO 구조는 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 확인되었다. 이 AO는 반응성 단량체 및 광개시제로 제형화되어 코팅 제형을 형성 하였다. AO의 자외선 경화 거동과 기존의 올리고머를 비교하기 위해 AO 및 SK cytech 사의 EBECRYL series 중 계열 우레탄 아크릴 레이트 EB 8210 및 EB 9260의 광 중합을 Photo-Differential Scanning Calorimetry(Photo-DSC)로 경화거동을 확인하였다. 접촉각 시험 및 방담 시험으로 자외선 경화 AF 코팅의 김서림 방지 특성을 조사 하였다. 또한, AO가 함유 된 자외선 경화 필름의 연필 경도, 진자 경도, 광택도 및 접착력과 같은 코팅 특성을 조사했습니다. 결과적으로는 코팅 제제에서의 AO의 농도가 자외선 경화 된 AF 코팅의 김서림 방지 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 보여 주었다. 특히, AO를 65 wt%를 함유하는 자외선 경화 된 AF 코팅은 연필 경도 및 접착력은 김서림 방지 특성을 잃지 않으면서 우수한 내구성 및 표면경도, 김서림 방지 특성을 나타냈다.

Abstract UV-curable urethane acrylate oligomer containing ammonium salts(AO), suitable for anti-fog (AF) coatings was synthesized. The expected AO structure was confirmed by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. This AO was then formulated with reactive monomers and photoinitiator to form coating formulas. In order to compare the UV-curing behavior of AO with conventional oligomers, the

photopolymerization of AO and SK cytech EBECRYL(series urethane acrylates EB 8210 and EB 9260) were determined by photo-differential scanning calorimetry(Photo-DSC). The anti-fog properties of UV-cured AF coating were investigated by contact angle test and anti-fog test. Coating properties such as pencil hardness, pendulum hardness, gloss, and adhesion of the UV-cured films containing AO were estimated. The results showed that the concentration of AO in the coating formulation had a great influence on the anti-fog properties of UV-cured AF coating. Especially, UV-cured AF coating containing AO 65 wt.% showed excellent anti-fog properties without sacrificing other desirable properties such as pencil hardness and adhesion.

제 1장 서론

1. 1 연구의 필요성

소재 산업은 다양한 분야에서 21세기 산업의 기초가 되고 있으며, 소비자의 요구에 따라 시장은 다양하게 변모하고 있어 다양한 목적과 기능을 갖는 소재들이 개발되어 지고 있다. 이러한 소재들 중 고분자 소재를 이용한 기능성 코팅시장은 그 수요가 급격히 늘고 있으며, 고객의 요구에 따른 다양하며 복합적인 요구들을 위해 점차적으로 발전해왔으며, 그 중 경화 소재 시장은 빠른 생산성과 연료절감, 환경보호적인 측면에서 더욱 더 시장이 확대 되고 있는 실정이다. 다양한 장점들로 인하여 경화 시장은 특성에 맞게 표면처리 및 표면개질이 전략적 산업으로 부상해왔으며, 본 연구는 그 중 경화를 통하여 표면을 친수성으로 개질함으로써 김서림 방지를 목적으로 하는 coating의 개발이며, 김서림이란 대기 중의 수증기가 급격한 온도차이로 인해 기재 등의 표면에 응축되어 표면장력 차이에 의해 물방울을 형성하여 빛이 산란되어 상이 뿌옇게 흐려지는 것을 방지하고자 소수성·소수성분자, 플라즈마 처리 및 계면활성제 등을 이용한 연구들이 활발히 진행 되고 있다.[1,2,3,4] 하지만 처리비용이 고가이며, 특성이 유지되지 못하고, 김서림 효과가 미비한 것과 같은 문제들을 가지고 있다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위해 4급 암모늄 염을 도입한 Urethane acrylate Oligomer를 합성하였고, wetting을 위해 광경화형 단량체들과 희석하여 PC sheet와 Glass에 친수성 Coating을 연구하고자 한다. 경화형 친수성배합물의 배합비를 조절하여 curing하였다. 실험과 같은 조건하에서 도막의 김서림 방지 특성 및 경화물성을 측정하기 최적의 배합을 알아내기 위해 김서림 방지 특성은 Contact angle로, 경화특성으로는 중합속도, 중합도 및 경화특성을 확인하기 위해 photo-DSC, 표면특성은 pencil hardness, pendulum hardness 등을 통해 광중합 거동 및 유연학적 특성을 연구하여 광학 및 물성의 최적 배합 비를 알아내고자 함에 연구에 목적이 있다.



스포츠 고글(투명)



아이스하키 헬멧(렌즈)



방음벽



자동차 김서림방지



욕실거울



자동차 백미러

Figure 1.1 Application of anti-fog coatings.

1. 2 국내외 관련 기술 및 시장 현황

친수·소수성 표면제어 기술은 소재부품의 미관 및 내구성을 부여하기 위하여 금속 및 비금속을 물리·화학적으로 부착시키거나 특정 기술로 표면을 개질시키는 기술을 의미하며, 소재부품의 기능성, 내구성 및 미관을 부여 및 강화하기 위한 기술이다. 응용 범위에 따라 반도체·디스플레이·필름·자동차·의료용 등으로 분류되며 기술 집약형 고부가가치 산업으로 급변하는 추세이며 코팅소재는 강한 하중, 고온, 저온, 마모, 산화 및 부식 등의 다양하고 극한인 환경에서도 기재를 보호하거나 기능성에 대응할 수 있는 물성을 제공하며 기재 및 부품의 수명을 향상시키는 기능을 하고 있다. 표면처리의 도장·세정기술은 습식 및 건식으로 나눌 수 있으며 재료에 따라 유기·무기·하이브리드 소재로 다양하며 가공방법에 따라 증착, 경화 등 다양하게 구분할 수 있다. 소재 산업은 다양한 분야에서 21세기 산업의 기초가 되고 있으며, 소비자의 요구에 따라 시장은 다양하게 변모하고 있어 다양한 목적과 기능을 갖는 소재들이 개발되어 지고 있다. 이러한 소재들 중 고분자 소재를 이용한 기능성 코팅시장은 그 수요가 급격히 늘고 있으며, 고객의 요구에 따른 다양하며 복합적인 요구들을 위해 점차적으로 발전해왔다.

표면제어 기술은 소재의 특성 및 분야에 따라 처리기술이 차이가 나 기초 및 원천기술이 없이는 경쟁력 확보가 어려운 산업 분야에 속하며 국내 표면제어 산업의 특징은 약 74%가 20인 미만규모의 소기업이며, 국내 기업들의 약 24%가 20~50인 규모의 기업군으로 인당 매출액이 약 1.2억 원이며 생산제품 중 주문생산율이 80%를 넘는 대기업 하청 형태의 산업구조를 갖고 있다. 세계시장은 2000년대 중반까지 10% 이상의 급성장세를 보이다가 침체기가 있었고 2010년대에는 5~6%의 성장세를 보이며 2014년에는 3,184억 달러로 매년 5.2%의 성장을 보이며 2018년에는 3,900억 달러에 규모로 성장할 것으로 예상된다. 국내시장은 반도체 디스플레이, 자동차, 핸드폰 분야의 지속적인 성장으로 매년 10%의 성장세를 보이며 2017년에 18.4조원의 이익을 낼 수 있을 것으로 추정된다. 이렇듯 표면처리 기술의 시장현황은 국내외에서 모두 급격한 시장의 확장 및 발전이 이루어지는 추세이다.

그러나 이러한 중요기술의 특허점유율을 살펴보면 대한민국은 일본과 미국에 비해 원천특허 및 기술을 보유하지 못한 실정이다. 일본은 3,74939%)으로 출원 건수가 가장 많고 이어 미국 3,64038%), 한국이 1,63217%), 유럽이 5336%)으로 출원을 하였다. 국

내의 특허의 출원인을 구분하면 해외출원인이 52%이고 중소기업이 23%, 대기업 11%의 비중을 보이며 이를 통해 기술자립도가 낮은 것으로 분석할 수 있다[11].

구분	주요품목	2015	2016	2017	2018	성장률%)
세계시장	반도체,디스플레이	187.9	197.0	206.4	216.3	4.8
	광학, 필름	10.7	11.3	11.9	12.6	5.6
	자동차	2.0	2.1	2.2	2.3	5.5
	모바일 케이스	5.1	5.5	6.0	6.5	8.3
	신재생 에너지	46.5	50.1	53.8	57.8	7.5
	PCB	75.2	79.1	83.2	87.5	5.2
	인체, 의료	6.3	6.9	7.2	7.6	5.0
국내시장	반도체,디스플레이	5.1	5.5	6.0	6.5	8.5
	광학, 필름	0.79	0.86	0.94	1.03	9.5
	자동차	1.2	1.3	1.5	1.6	10.3
	모바일 케이스	1.9	2.2	2.6	2.9	11.7
	신재생 에너지	1.2	1.3	1.5	1.7	10.0
	PCB	5.1	5.5	6.0	6.5	9.0
	인체, 의료	0.076	0.087	0.101	0.116	15.0

Table 1.1 친수·소수성 표면제어기술 시장현황 및 전망

제 2장 이 론

2. 1 김서림 현상

김서림은 공기 중에 있는 수분들이 기체의 외부표면에 응축하는 것으로 물리적으로는 공기와 수분이 혼합된 외부의 온도가 이슬점 이하로 감소하여 수증기로 남아 있을 수 없을 때, 또는 내부의 습도 포화로 인하여 기체의 표면에 응축하여 육안 상으로 기체가 불투명해지는 현상을 지칭한다. 현상의 범위는 실제온도와 공기의 상대 습도, 기체의 온도에 따라 불투명도의 차이가 있을 수 있다.

또한 김서림 현상은 기체의 표면장력과 접촉된 수분의 표면장력, 내외부의 온도 및 습도차, 증기압에 의한 수분의 결로 현상 및 각종 오염물들의 기핵효과 등에 여러 가지 요인으로 발생하는 부착 습윤의 결과로서 나타나며 이러한 김서림 현상을 해결하기 위한 방법으로 재료표면에 친수성을 부여하여 결로에 의하여 생성된 물방울이 쉽게 응집되지 않게 재료 표면상에 수막을 이루게 하는 방법(Prevent condensation water drops)과 재료표면에 소수성을 부여하여 결로에 의하여 생성된 물방울이 재료표면에 안정하게 부착되지 못하게 하는 방법(Water repellent coatings)으로 크게 2가지로 구분할 수 있다.[19,20]

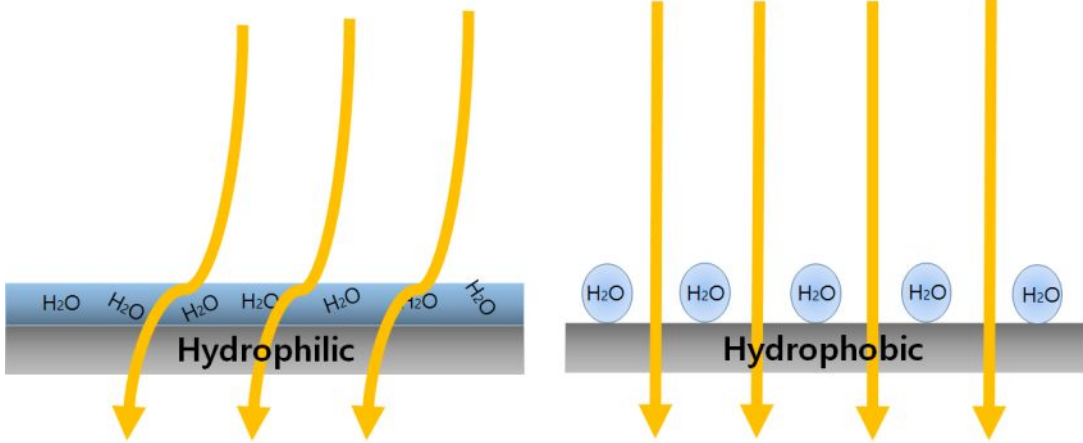


Figure 2.1 A major category of methods to prevent fogging.

제 3장 실험

3. 1 시 약

단량체는 Aldrich사의 제품인 ethanolamine과 2-butanone을 감압증류 하여 사용하였고, SY-40M(glycidyl ether dof C₁₂ and C₁₄ alcohol)은 Sakamoto Yakuhin Co., Ltd.Japan)에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. Dimethyl sulfate는 Aldrich사에서 구매하여 감압증류 하여 사용하였고, Isoporone diisocynate(IPDI)는 Evonik에서 구매하여 정제 없이 사용하였다. Dibutyltin dilaurate(DBTDL)은 Air producty에서 구매하였고, Merck사의 TLC silica gel 60 F254 제품으로 박층크로마토그래피 분석에 사용하였다. Pentaerylthritol triacrylate(PETA)와 Dipentaerythritol hexaacrylate(DPHA)는 Miwon Specialty Chemical Co, Ltd.에서 구매하여 정제 없이 사용하였다.

3. 2 기기

본 연구의 분석과 특성조사를 위한 이용된 기기는 아래의 다음과 같다.

Photo-DSC(Differential Scanning Calorimeter) : TA5000 TA instruments

FTIR-ATR : 6700/continuum (Thermo), SMART MIRACLE (PerkinElmer)

Gloss meter : TRI-MICROGLOSS Sheen (ASTM D523)

Pendulum hardness (Sheen)

Pencil hardness (ASTM D3363-74)

Pendulum hardness Sheen, (ASTM D4366)

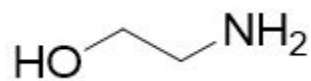
Adhesion (ASTM D 3359-83)

Contact angle (SEO, SEO300)

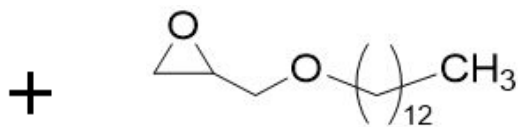
Warm breath test, Steam test, Cold water test

3. 3 Ammonium Salt를 포함하는 monomer의 합성

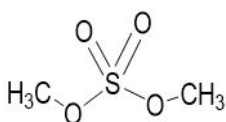
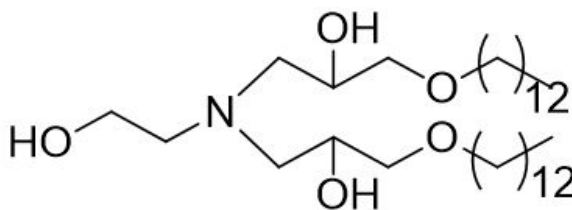
250 mL 3구 플라스크에 온도계와 환류응축기(refluxing condenser), 적하편널(dropping funnel)을 장착하여 60 °C에서 Ethanolamine 10.16 g, 0.166 mol을 교반시킨다. Aky glycidyl ether(Sy-40M) 86.55 g을 천천히 적하하여 혼합물을 70 °C에서 2 시간 동안 반응시킨다. 그 후, Dimethyl sulfate 20.9 g, 0.166 mol와 methyl ethyl ketone(MEK, 29.8 g)을 적하편널에서 3시간 동안 60 °C에서 천천히 적하시키며 교반한다. 최종 생성물의 염기는 0.1 N HCL 용액으로 잔류 아민 그룹의 적정에 의해 확인되었다. 전체 아민그룹의 80 %는 4급 암모늄 그룹으로 전환되었다. 반응 생성물은 $^1\text{H-NMR}$ CDCl_3 , 300 MHz : 4.17 ppm ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$), 4.01 ppm ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.52 ppm ($\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}$)에서 확인하였다.



Ethanolamine



Alkyl glycidyl ether



Dimethyl sulfate

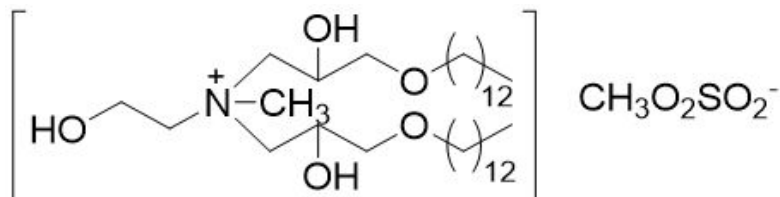
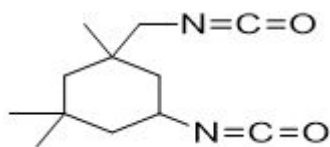


Figure 3.1 Preparation of Ammonium Salt Monomer.

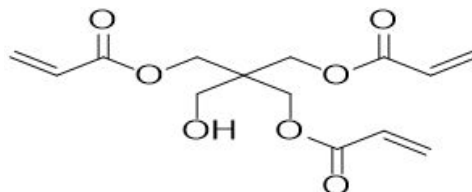
3. 4 Ammonium Salt를 포함하는 UV-curable Urethane Acrylate Oligomer의 합성

IPDI(34.5 g, 0.16 mol) 용액과 PETA(100 g)을 MEK(100 mL)에 희석시킨 용액에 DBTDL(0.25 g)을 넣고 10 °C에서 완벽한 혼합물로 만들기 위해 4시간 동안 교반한다. 반응의 과정은 ethyl acetate : hexane(1:2 v/v)을 사용하여 TLC로 분석하였다. Ammonium salt monomer(96.2 g)을 MEK(20 mL)에 희석하여 위의 용액에 더하여 4시간 이상 교반한다. 이때, 용액의 온도는 20°C를 유지시킨다. 반응된 용액을 ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) and FT-IR: ¹H NMR (CDCl₃): 7.9 ppm (-NH-), 6.35 ~ 6.25 ppm (-CH=CH₂), 5.81~5.72 ppm (-CH=CH₂), 6.03~5.92 ppm (-CH=CH₂); FT-IR spectrum: (-NH stretching 3300 cm⁻¹), 아크릴 기의 C-H 기의 변형을 811 cm⁻¹을 통해 확인하였다.

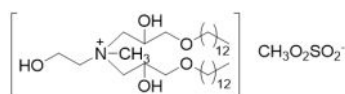
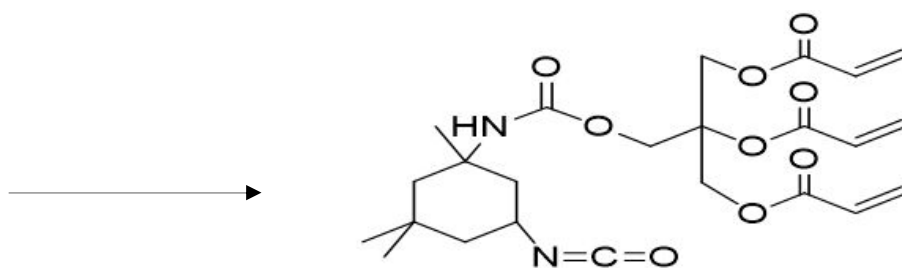


Isophorone diisocyanate
[IPDI]

+



Pentaerythritol triacrylate
[PETA]



Ammonium salt monomer

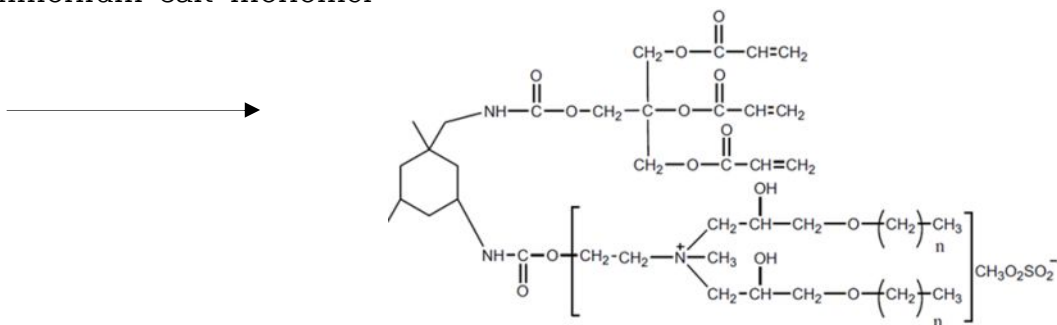


Figure 3.2 Preparation of Urethane acrylate oligomer containing ammonium salt.

3. 5 코팅물의 배합

반응성 희석제 PETA : DPHA (8.5 : 1.5 중량비) 및 광개시제 1-Hydrophenyl ketone (Irgacure 184 from Ciba Specialty Chemicals, maximum peak of absorption: 245-330 nm). 상이한 양의 AO 55 내지 70 wt%)를 상기 조성물에 첨가하고 광 개시제 농도를 최종 배합 비를 기준으로 5 wt%로 일정하게 유지 하였다. 이 후, 교반 및 초음파로 충분히 교반하였다.

Table 3.1 Formulations of the Anti-fog(AF) coatings. Data Values are weight percentages.

Sample	Salt Oligomer	Monomer	Initiator
	AO	PETA(85) : DPHA(15)	Irgacure 1174
AF-AO_1	55	45	5 of total
AF-AO_2	60	40	5 of total
AF-AO_3	65	35	5 of total
AF-AO_4	70	30	5 of total

Unit : wt%

3. 6 경화 조건

PC(poly carbonate)판을 초음파세척기(Ultra sonic)에 10분간 세척하여 표면상의 이물질을 제거한 후, 건조하여 판상에 바 코팅기를 사용하여 20 μm 두께의 수지 조성물을 도포 한 다음, 통상적인 장비의 증압 수는 램프 인 80 W/cm^2 자외선으로 Line speed 0.2m/min의 조건으로 경화시켰다.

3. 7 연필경도 측정

중량이 1kg인 연필경도기를 이용하여 B, HB, F, H, 2H, 3H의 경도의 연필을 45도 각도로 도막의 표면과 접촉시켜 일정한 속력으로 도막의 표면과 마찰시켜 강도를 측정하였다(ASTM D3363-74).

3. 8 광택도 측정

광택도는 SHEEN사의 MINIGLOSS를 이용하여 입사각과 수광각이 각 60도 각도를 이룰 때의 반사율을 측정하였으며, 기준면의 광택도를 100으로 하였을 때의 백분율로 표시하는 방법으로 실험하였다(ASTM D523).

3. 9 진자 경도 측정

진자 경도시험은 표면에 볼이 달린 일정 무게의 추가 일정 주기로 왕복하면서 시편 표면을 눌러주게 되는데, 벌크한 도막 전체의 경화도 및 경화밀도 그리고 시편의 점탄성적인 특성에 대한 정보를 제공한다. 진자 경도 시험은 KÖnig과 Persoz 방법이 있으며, 진자는 200 g의 추가 6°에서 3°로 각도가 감소할 때까지 진동하는 시간을 측정하게 되는데, 한번 왕복하는 시간은 1.4초가 소요된다. 유리의 경우 250 초가 소요되며 추 사이의 거리는 5 mm로 시편 측정이 가능하고, Persoz 방법은 500 g의 추가 12°에서 4°의 각도로 감소할 때까지 진동하는 시간을 측정하는 방법으로 1 회 왕복시간은 1 초이다. 유리 측정 시간은 420 초이며 볼 사이의 거리는 8 mm로 넓은 면적의 시편을 요구한다. 본 실험에서는 KÖnig 방법을 이용하였다(ASTM D4366).

3. 10 접착력 측정

1 mm 간격의 평행선을 수직으로 각 11 분 그어 100개의 정방형을 만들고 그 위에 접착테이프를 균일하게 눌러 부착한 후 빠른 속도로 떼어내어 접착력을 평가하였다(ASTM D4752). 그 후, 떨어지지 않은 정방형의 개수를 측정하였다. 접착력은 0 ~ 5 등급으로 평가되었으며, 25 °C 및 상대 습도 30 %에서 방담 시험 전에 밀착성 시험을 실시했다. 접착력 평가는 다음과 같이 표시된다(ASTM D4541).

(S/100 S = 떨어지지 않는 수)

3. 11 Coating 표면의 물 접촉각

자외선 경화 된 코팅 표면의 물 접촉각은 Surface & Electro-Optics Co., Ltd.의 SEO 300A에 의해 측정되었다. 이 시스템은 sessile drop 방법에 기초한다. 실험실의 온도와 상대 습도는 각각 21 °C ~ 25 °C 및 30 % 범위였다. 실험에 사용된 물은 검증된 Deionize water를 사용하였다. 접촉각은 고체표면의 젖음성을 나타내는 척도이며, 대부분 고착된(sessile) 물방울에 의해 측정한다. 낮은 접촉각은 높은 젖음성친수성, hydrophilic)과 높은 표면 에너지를 나타내고 높은 접촉각은 낮은 젖음성소수성, hydrophobic)과 낮은 표면 에너지를 나타낸다. 평평한 고체표면에 접촉한 액체의 접촉각은 계면의 모서리의 접합점에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점에서 측정하였다. 본 실험에서는 코팅도막의 수 접촉각을 SEO사의 SEO300 모델을 이용하여 sessile drop방법으로 정접촉각을 측정하였다.

3. 12 경화 모니터링

배합물의 광경화 거동은 광 칼로리미터(Photo-DSC)로 광 칼로리 측정 액세서리 TA 5000 / DSC 2920)가 장착 된 시차 주사 열량계를 사용하여 수행되었다. 개시 광원은 200 W 고압 수은 램프였다. 샘플에서의 의 광 세기는 200-440 nm의 파장 범위에 걸쳐 35 mW/cm²였다. 광 경화를 위해 샘플을 덮지 않은 알루미늄 팬에 넣었다. TA Instruments 소프트웨어를 사용하여 photo-DSC 실험 결과를 얻었다.

3. 13 입김 테스트(Warm breath test)

김서림 방지 코팅된 시편의 표면을 사람의 뜨거운 입김으로 3 초 동안 불었을 때 김이 서리지 않으면 김서림 특성이 좋은 것이며, 김이 서려 없어지는데 10 초 이상 걸리면 김서림 특성이 나쁜 것이다[11].

3. 14 증기 테스트(Steam test)

김서림 방지 코팅된 시편을 수증기에 2 초 동안 노출시켰을 때 60 초 이내에 생긴 김서림이 없다면 김서림 특성이 좋은 것이며, 김이 서려 없어지는데 6 분 이상 걸리면 서림 특성이 나쁜 것이다[12].

3. 15 냉수 테스트(Cold water test)

김서림 방지 코팅된 시편을 5 도의 차가운 물에 10 초 동안 담근 후 꺼냈을 때 김이 서리지 않으면 김서림 특성이 좋은 것이며, 김이 서려 없어지는데 1 분 이상 걸리면 서림 특성이 나쁜 것이다[13].

제 4장 결과 및 고찰

4. 1 Quaternary Ammonium salt Oligomer(AO)의 경화 거동

합성된 올리고머가 경화에 적절한지 확인하기 위하여 경화 거동을 SK cytech사의 Ebecryl series의 EB8210, EB 9260과 비교 하였다. Urethane Acrylate Oligomer 시리즈인 EBECRYL은 경화 시스템에서 일반적으로 사용된다. 각각의 올리고머에 개시제를 동량 용해하고 Photo-DSC를 활용하여 광경화 거동을 측정하였다. EB 8210, EB 9260 및 AO의 경화거동은 Figure 4.1에 도시하였다. 채워진 원, 열린 원 및 아래쪽으로 채워진 삼각형은 각각 EB 8210, EB 9260 및 AO의 측정된 Heat flow다. 피크의 대칭성, induction time, Peak maximum 등의 정보를 얻을 수 있으며, 올리고머 대 모노머의 최적 비율, 광개시제 효율 및 경화비율을 유추할 수 있었다[7]. 방출되는 열의 양(Amount of heat released), induction time, Peak maximum과 완전 경화 시 발생하는 열용량을 통하여 전환률을 계산하여 Table 4.1에 표기하였다. 예상대로, 4관능이며 저분자량을 갖는 EB 8210이 induction time은 가장 짧았고, Peak maximum이 가장 길었으며, ΔH (총 발열량)는 가장 높게 나타남으로 보아 가장 빠르고 많은 반응을 보이는 것으로 유추된다. 한편, 합성된 AO와 EB 9260은 induction time은 비슷한 값을 가지며, AO는 Peak maximum까지 가장 오랜 시간이 걸린다. 또한 AO의 전환율은 ΔH 의 값이 낮아 관능기 수가 같거나 많은 EB 9260 및 EB 8210보다 낮다. 이는 4급 암모늄염의 입체 방해의 결과 일 것으로 사료된다. 다른 oligomer의 입체구조 보다는 4차 암모늄염의 입체적인 크기가 크기 때문에 반응점인 아크릴레이트의 이중결합에 라디칼이 도달하기 까지 반응이 늦어지지만 총 반응량은 관능기수가 같은 EB 9260과 비슷한 수준인 것으로 사료된다. 도시된 바와 같이, AO의 광 중합 효율은 시판중인 EB 8210의 광 중합 효율보다 낮지만, 동일한 실험 조건 하에서 EB 9260의 광경화 효율과 유사하다. 따라서, 합성된 AO는 올리고머로서 코팅 제형에서 실제 사용에 적합하다는 것이 명백하다.

Table 4.1 Data from photo-DSC studies on EB 8210, EB 9260, and AO.

Sample	Functionality	M(mg/mol)	$\Delta H(J/g)$	IT(s)	PM(s)	Conversion (%)
EB 8210	4	600	310	1.00	1.98	83
EB 9260	3	1500	163	1.08	1.98	58
AO	3	830	154	1.10	2.58	53

^a IT : induction time, PM : time to peak maximum.

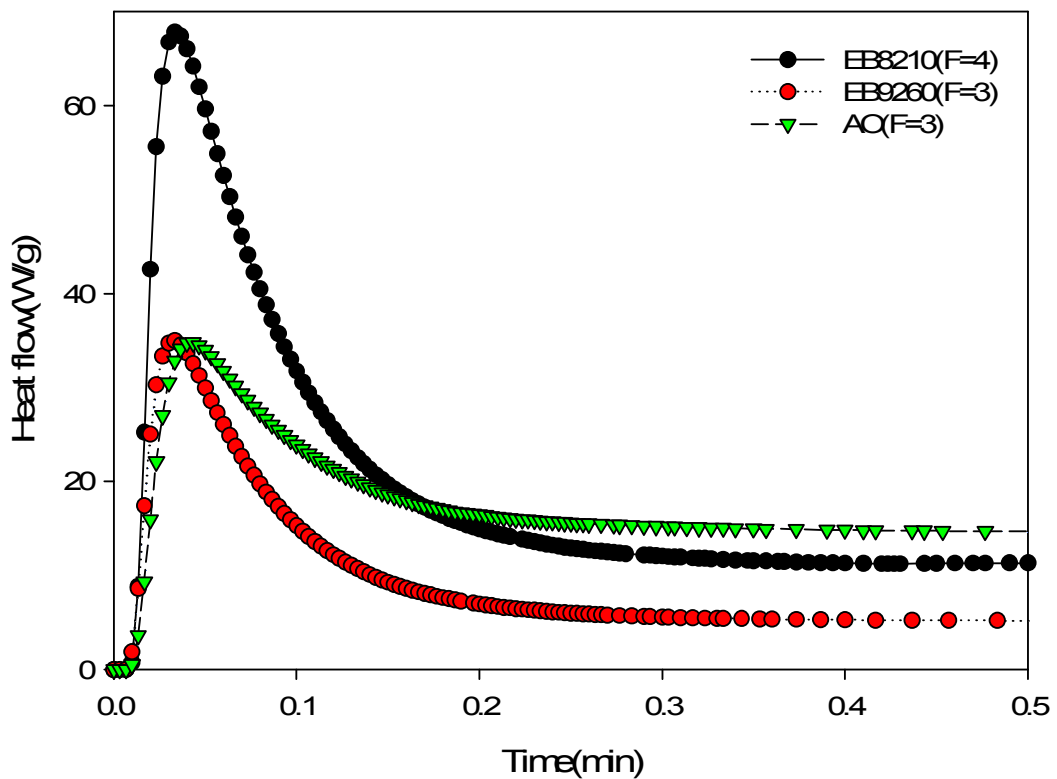


Figure 4.1 Photo-DSC exothermic curves for the photopolymerization of EB 8210, EB 9260, and AO.

4. 2 배합비에 따른 코팅액의 경화 거동

본 연구에서는, 경화성 코팅 제형의 경화 거동에 대한 AO 농도 차이에 따른 효과를 조사 할 필요가 있다. 코팅 배합에서 다양한 농도의 AO를 함유하는 광 경화 거동을 Photo-DSC 사용하여 나타낸 발열이 Figure 2에 나와 있다. 측정 된 Heat flow, induction time, Peak maximum 및 전환율은 Table 4.2에 명시하였다.

Heat flow와 전환율은 AO의 농도가 증가함에 따라 감소한다(Figure 4.2 및 Table 4.2). 그러나, AO를 65 %를 함유하는 AF-AO_3는 가장 짧은 induction time과 가장 짧은 Peak maximum을 가지며, 이는 초기 경화 속도가 다른 AF 샘플보다 빠르다는 것을 나타낸다. 이 초기 경화 속도 개선 메커니즘은 아직 명확하지 않지만 다음과 같이 시험적으로 설명 할 수 있다. 코팅 제형에 AO를 첨가하면 AF 코팅 제제의 점도가 약간 증가한다. 일반적으로, 코팅의 점도를 증가 시키면 코팅 내로의 산소의 확산이 감소되고 표면 경화가 개선되는 것으로 알려져 있다[8]. 따라서, 개선 된 경화 속도는 산소 억제에 기인하는 것으로 예상 될 수 있다. AO 농도가 65 % 이상으로 높아짐에 따라 경화 특성이 다시 떨어진다. 코팅 제제에 존재하는 다른 성분들과의 잠재적인 비호환성 문제가 있다고 추정된다.

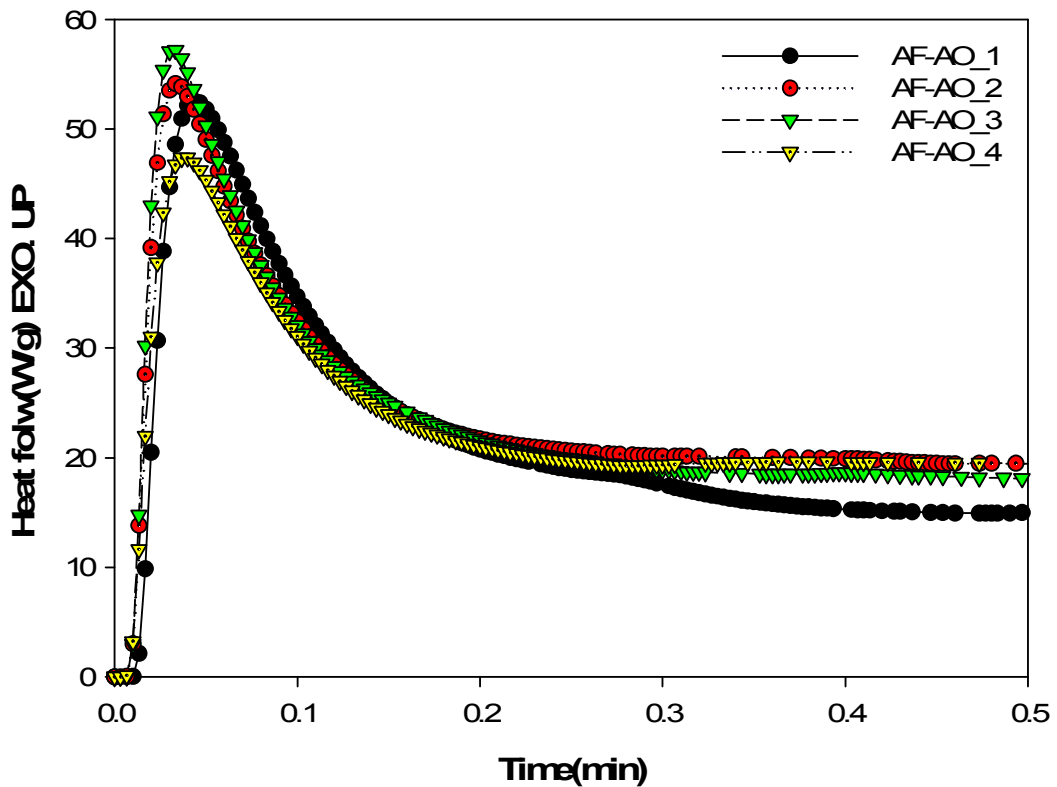


Figure 4.2 Photo-DSC Exotherms for the photopolymerization of formulations AF-AO_1~4.

Table 4.2 Curing Parameters of UV-cured AF-AO coatings.

Sample	AF-AO_1	AF-AO_2	AF-AO_3	AF-AO_4
AO content(%)	55	60	65	70
$\Delta H(J/g)$	302	298	287	208
Induction time(sec)	1.12	1.00	0.96	1.02
Time to Peak Maximum (sec)	2.76	1.98	1.92	2.34
Conversion (%)	75	74	70	59

^a IT : induction time, PM : time to peak maximum.

4. 3 김서림 방지 특성

코팅 배합물에서 AO의 가변 농도를 함유하는 제조된 경화형 anti-fog(AF) 코팅의 김서림 방지 특성을 조사하기 위해, AF 코팅의 수 접촉각 및 fogging시험을 다양한 조건 및 결과가 Table 4.3에 요약되어있다. 깔끔한 PC 표면은 74 °의 높은 수 접촉각을 갖는 비교적 소수성이며 PC에 AF 코팅을 적용한 후, AO의 함량이 55 %에서 70 %로 증가함에 따라 물의 접촉각이 58 °에서 5 °로 현저히 떨어진다. 특히, 조성에서 AO의 65 % 및 70 %를 갖는 AF-AO_3 및 AF-AO_4는 AF-AO_1 및 AF-AO_2보다 낮은 정적 수 접촉각 값 (AF-AO_3 = 6 °, AF-AO_4 = 5 °)을 나타내므로, AO의 코팅 배합물에 대한 용해는 소수성 PC 기질의 표면 친수성을 증가 시키는데 효과적이었다. AO의 친수성 OH 기 및 4 차 암모늄 염은 두 그룹이 표면층에 물을 흡수 할 수 있어 코팅막에 뛰어난 김서림 방지 특성을 제공 할 것으로 기대된다.

실제로, AF 코팅의 내구성은 초기 물 접촉각 이외에 특히 코팅이 고습도 조건에서 사용될 때의 특성은 매우 중요하다. 이와 관련하여, 방담 내구성을 테스트하기 위해 AO가 코팅된 PC를 장시간 동안 물에 담갔다. 70 % AO 함량을 지닌 AF-AO_4는 25 °C에서 1 일 동안 물에 담근 후 PC 기판에서 부분적으로 분리되는 AF-AO_4의 AF 층으로 장시간 물 침지를 견딜 수없는 반면 AF-AO_3 우수한 물 젖음성 및 방담 성능으로 탁월한 방담 내구성을 유지했다.

AF-AO_3 코팅의 김서림 방지 특성은 steam fog test 및 cold fog test로 나타났으며 AF-AO_1 및 AF-AO_2는 특성은 부분적으로 나타났지만 연구의 목표치에 미달되는 부분적으로 김서림이 발생하였다(Table 4.3). AF-AO_4의 경우, 초기 단계에서 탁월한 김서림 방지 특성이 관찰되었으나, 방담 내구성이 연구의 목표에 미달 되었다. 이는 광경화 특성에서 나타난 결과를 토대로 비교하여 보면 경화효율이 떨어지며 AO의 함량이 증가함에 따라 crosslink density가 다른 배합비에 비해 낮아 코팅의 물성치가 상대적으로 낮아지는 것으로 판단되며 다른 물성들과 비교하였을 때도 광 경화 특성과 경향성을 보인다. AF-AO_3은 다양한 김서림 시험 환경에서 탁월한 성능을 보이며 코팅물성 또한 본 논문의 목표에 맞게 우수한 물성을 보인다. Figure 4.3를 보면 steam fog test에서 AF-AO_3으로 코팅된 PC (오른쪽)가 명확하게 보이고 높은 투명성을 유지한다. 그러나 코팅되지 않은 PC (왼쪽)는 불투명한 것을 육안으로도 확인할 수 있다. AF-AO_3

으로 코팅 된 PC와 코팅되지 않은 PC를 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 냉동실에 보관하여 두 샘플을 모두 습기 찬 환경을 유지했을 때, 코팅되지 않은 PC (왼쪽)는 전체적으로 불투명하였고. AF-AO_3 코팅 된 PC (오른쪽)는 김서림이 없는 상태로 유지되었다 (Figure 4.4).

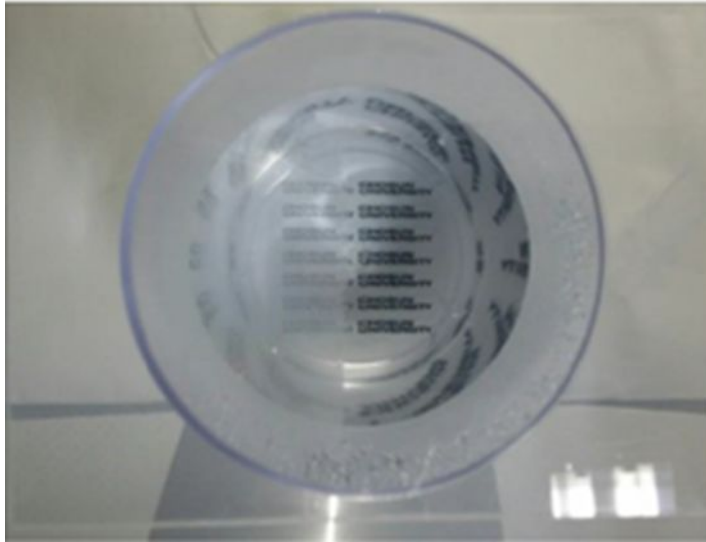


Figure 4.3 Steam anti-fog test of uncoated PC(left) and formula AF-AO₃ coated PC(right).



Figure 4.4 Cold anti-fog test of uncoated PC(left) and AF-AO₃ coated PC(right) after removal from -20 °C freezer to humid environment.

4. 4 코팅 물성 및 표면 경화도

연필 경도와 진자 경도는 주로 cross-link density와 같은 구조적 변수에 의해 결정되기 때문에 시료의 가교 밀도를 고려하는 것이 적절하다 [9-10]. PC는 상대적으로 부드럽고 견고하며 연필 경도가 2B 이하인 것으로 알려져 있으며 AO를 함유하는 AF 코팅 제제로 코팅 한 후, 평균적으로 H까지 경도가 상승하여 기재를 보호할 수 있고 최대 표면의 경도를 2H로 올렸다(AF-AO_3). 또한 AF-AO_3은 다른 AF 코팅과 비교하여 가장 높은 진자 경도를 나타냈다(Table 4.3). 이는 AF 3의 cross-link density가 다른 AF 코팅보다 높다는 것을 의미한다.

코팅 물성의 결과치를 확인하기 위하여, FTIR-ATR에 의해 경화 된 AF 코팅막의 필름에서 공기 계면에서의 미 반응 아크릴 이중 결합을 측정 한 결과, 811 cm^{-1} 에서의 강도가 명확하게 나타났다 (Figure 4.5) 811 cm^{-1} 은 AO의 양이 증가함에 따라 감소한다. 811 cm^{-1} 의 적외선 밴드는 아크릴 기의 C-H 변형 모드에 기인하기 때문에 AO를 제형에 첨가하면 표면 경화 정도가 증가한다고 결론 내릴 수 있습니다. 이러한 FTIR-ATR 결과는 연필 및 진자 경도 시험 결과와 매우 잘 일치한다.

이러한 결과에 비추어, 65 %에서 AO를 첨가하면 김서림 방지 특성과 경도 사이의 적절한 균형을 이루는 경화 된 필름이 얻어지며 동시에 두 가지 특성을 동시에 달성하기가 어렵다는 것이 분명하다

그런 다음 광택과 접착력과 같은 다른 코팅 특성으로 변했습니다. AO를 함유 한 모든 경화 AF 필름 (70 wt %의 AO 제외)은 PC에 대해 우수한 접착 특성을 나타냈다 (Table 4.3). 접착력은 이온 함량과 관련이 있기 때문에 경화 된 AF 필름의 이온 함량이 높을수록 이온 강도가 높아져 필름과 PC 기판 사이의 접착력이 향상 될 수 있다. 또한, AO 농도를 55 wt%에서 70 wt%로 증가 시키면 광택의 검출이 차이가 나타나지 않았다(Table 4.3).

Anti-fog & Physical Properties		AF-AO_1	AF-AO_2	AF-AO_3	AF-AO_4
Contact Angle(°)	Initial	58	50	6	5
	After water soaking	58	49	5	Partly detached
after-fog performance	Cold-fog test	fogging	some-fogging	Anti-fog	Anti-fog
	Steam-fog test	fogging	some-fogging	Anti-fog	Anti-fog
pendulum hardness		208	213	228	203
Pencil hardness		1H	1H	2H	1H
Gloss		133.5	134.8	135.2	135.5
Adhesion/cross-cut		0	0	0	3

Table 4.3 Anti-fog test and coating properties of UV-cured AF coatings.

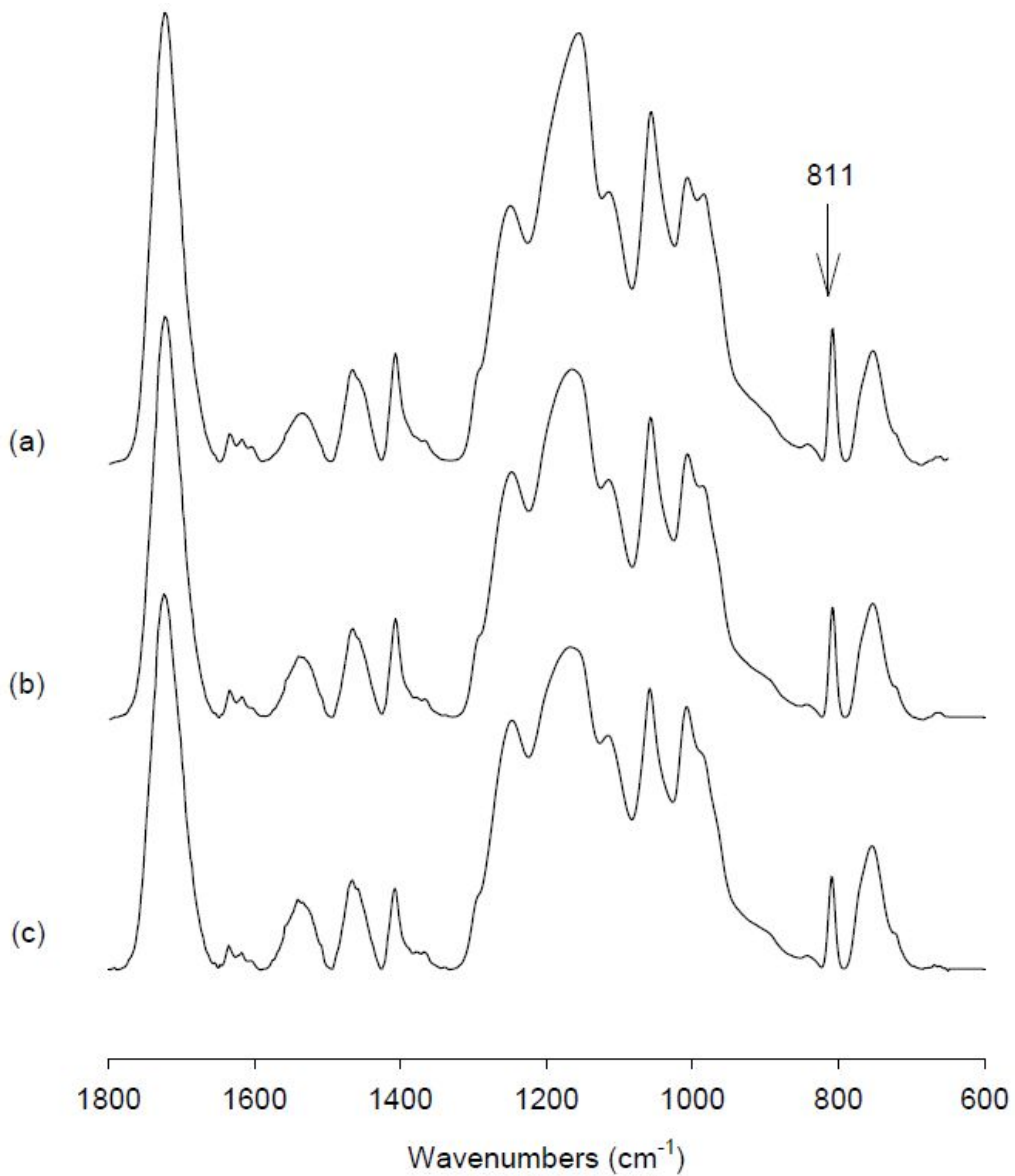


Figure 4.5 FTIR-ATR spectra of UV-cured AF-AO films-air interfaces: (a) AF-AO_1(AO 55 wt%); (b)AF-AO_2(AO 60 wt%); (c)AF-AO_3(AO 65 wt%)

제 5장 결론

본 연구에서는 김서림 방지 특성을 갖추면서 자외선 경화가 가능한 아크릴레이트 관능기를 갖는 모노머를 합성하여 자외선경화 시스템에 적용하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 김서림 방지 기능을 갖고 있는 자외선 경화형 3관능성 아크릴레이트 올리고머인 AO를 합성하였다
2. 합성된 기능성 올리고머인 AO를 자외선 경화시스템을 이용하여 최적의 방무기능을 갖추면서 내구성을 갖는 자외선 경화 배합조건을 도출하였다.
3. 도출된 PC시트 최적배합을 자외선 코팅 배합에 적용하여 자외선 경화 공정조건에 따른 도막물성 및 경화성을 측정하였고, 그 결과 기재에 대한 접착력과 표면물성이 우수하였고 김서림 방지특성 또한 우수함을 확인하였다.
4. 유기용매를 사용하지 않는 무용매형 자외선 경화 시스템을 도입함으로써 유기용매의 미사용으로 인한 환경오염을 100 % 차단할 수 있으며 열경화의 생산속도에 비해 10 배 이상 향상되어 생산성 향상과 더불어 소요에너지 역시 2.5 배 정도 절감할 수 있을 것으로 생각된다.

제 6장 참고문헌

- [1] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, *Macromol. Rapid Commun*, 2008, 29, 455-466.
- [2] L. Maechler, C. Sarra-Bournet, P. Chevallier, N. Gherardi, G. Laroche, *Plasma Chem Plasma Process*, 2011, 31, 175-187.
- [3] N. Nuraje, R. Asmatulu, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Langmuir*, 2011, 27, 782-791.
- [4] F.C. Cebeci, Z. Wu, L. Zhai, R. E. Cohen, M.F. Rubner, *Langmuir*, 2006, 22, 2856-2862.
- [5] C.C. Chang, F.H. Huang, H.H. Chang, T.M. Don, C.C. Chen, L.P. Cheng, *Langmuir*, 2012, 28, 17193-17201.
- [6] Y. Yuan, R. Liu, C. Wang, J. Luo, X. Liu, *Progress in Organic Coatings*, 2014, 785-789.
- [7] J.W. Hong, H.W. Lee, *J. of Korean Ind.& Eng. Chemistry*, 1994, 5, 860.
- [8] R. Schwalm, *coating: Basics, Recent Development and New Applications*, 2007, 179-184.
- [9] H.K. Kim, Y.B. Kim, J.D. Cho, J.W. Hong, *Progress in Organic Coatings*, 2003, 48, 34-42.
- [10] H.K. Kim, H.T. Ju, J.W. Hong, *European Polymer Journal*, 2003, 39, 2235-2241.
- [11] 중소기업청, 중소기업 전략기술로드맵2016-2018, 858-890.
- [12] James V. Crivello, *NIMB*, 151, 8-21, 1999.
- [13] R. Mehnert, *NIMB*, 113, 81-87, 1996.
- [14] Bao Jianwen, Chen Xiangbao, Li Fengmei, *Radtech*, 2001.
- [16] L. D. Loan, *Radiat. Phys. Chem.* 9, 253, 1977.
- [17] M. A. Khan, K. M. Idriss Ali, M. M. Zaman, and M. A. Hossain, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 953, 1995.
- [18] P. M. Cook, *British Pat.*, 1, 161, 259, 1969.
- [19] 대한민국 공개특허 특2003-0065716(8.9.2003).
- [20] 대한민국 공개특허 특2002-0017707(3.7.2002).
- [21] 대한민국 공개특허 특2000-0073475(12.5.2000).

[22] 대한민국 공개특허 특2003-0036304(5.9.2003).