

2009年 2月

碩士學位論文

왁스를 함유한 자외선 경화 수지의
구조-물성 연구

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申 椿 熹

왁스를 함유한 자외선 경화 수지의
구조-물성 연구

*Structure - Property Studies of UV-curable resin
containing wax*

2008 年 2 月 25 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申 椿 熹

왁스를 함유한 자외선 경화 수지의
구조-물성 연구

指導教授 洪 鎭 厚

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2008 年 10 月

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

申 椿 熹

申 椿 熹의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 載 坤 印

委 員 朝鮮大學校 教授 洪 鎭 厚 印

委 員 朝鮮大學校 教授 金 炫 暻 印

2008 年 12 月 8日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

ABSTRACT

제 1장. 왁스를 함유한 자외선 경화 수지의 경화거동과 코팅	1
1. 서 론	1
1.1 연구의 필요성	1
1.2 배경	3
2. 실험	7
2.1 실험재료	7
2.2 배합 및 경화조건	7
2.3 도막 물성 측정	8
2.3.1 진자경도 측정(Pendulum hardness)	8
2.3.2 연필경도 측정(Pencil hardness)	8
2.3.3 광택도 측정	8
2.3.4 내오염성 측정	9
2.3.5 점도 측정	9
2.3.6 Photo-DSC	9
2.3.7 FT-IR/ATR	10
2.3.8 SEM(Scanning electron micrographs)	10
2.3.9 FT-IR / ATR Imaging Microscope	10
3. 결과 및 고찰	14
3.1 경화도와 물성간의 상관관계	14
3.2 자외선 경화 필름 표면층의 모폴로지 변화	27
3.3 산소저해 현상	29
3.4 경화속도에 따라 왁스가 자외선 경화 수지의 경화거동에 미치는 영향	33
4. 결 론	43
참고문헌	44

LIST OF TABLES

Table 1. Wax Type	5
Table 2. Oligomer property	11
Table 3. Property of Wax	12
Table 4. Formulation of UV-curable coatings with and without wax.(Wt%)	13
Table 5. Surface properties of UV-cured films in Table 4 as measured at room temperature 24h after curing.	24
Table 6. Exotherm data obtained by Phoyo-DSC of by figure 8.	32

LIST OF FIGURES

Figure 1. Polymerization exotherm measured by photo-DSC. Sample weight 4.0mg, isothermal curing at 25°C (A; without wax, B; with PE wax, C; with paraffin wax)	16
Figure 2. Polymerization exotherm measured by photo-DSC. Sample weight 4.0mg, isothermal curing at 25°C. (D; without wax, E; with PE wax, F; with paraffin wax)	17
Figure 3. FT-IR spectra of UV-cured films of formulations (A~C) in Table 4. (a; without wax, b; with PE wax, c; with paraffin wax)	18
Figure 4. FT-IR spectra of UV-cured films of formulations (D~F) in Table 4. (d; without wax, e; with PE wax, f; with paraffin wax)	19
Figure 5. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (a; without wax, b; with PE wax, c; with paraffin wax)	25
Figure 6. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (d; without wax, e; with PE wax, f; with paraffin wax)	26
Figure 7. Scanning electron micrographs at the films surface of UV-cured films. (a~c : formulations A~C, d~f : formulations D~F in Table 4)	28
Figure 8. Polymerization exotherm measured by photo-DSC of formulation (EOEOEA:DC1173=100:2) (a; air, b; N ₂ , c; air + paraffin wax 1.5%) ·	31
Figure 9. Polymerization exotherm measured by photo-DSC	34
Figure 10. Polymerization exotherm measured by photo-DSC of Formulation. (HDDA:DC1173=100:2)a: without wax, b: with wax	36
Figure 11. Polymerization exotherm measured by Photo-DSC and viscosity measured by Bubble Viscometer. (a ; exotherm without wax, b : exotherm containingt wax, c ; viscosity without wax, d ; viscosity containing wax)	38

Figure 12. IR Imaging of UV-cured films at the film-air interfaces: (a) without wax, (b) with wax 1.5% (formulation EB284:HDDA:DC1173=50:50:2, x150, 100um)	40
Figure 13. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (a) without wax, (b) with paraffin wax	41
Figure 14. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (a) without wax, (b) with paraffin wax (wavenumbers 1600~750cm ⁻¹)	42

ABSTRACT

Structure – Property Studies of UV-curable resin Containing Wax

By Chun-hee, Shin

Advisor : Prof. Jin-Who, Hong, Ph.D.

Department of advanced parts and materials &
Engineering,

Graduate School of Chosun University

Surface properties and curing behavior of UV-initiated photopolymerization with and without wax have been investigated by pendulum hardness, pencil hardness, gloss, photo-differential scanning calorimetry (photo-DSC), and FTIR-ATR. In addition, the influence of wax type (paraffin wax, PE wax) on the various properties of UV cured films was studied. The results showed that the wax type and the concentration of wax were the significant factor affecting gloss and curing of UV cured films. Specially, the photo-DSC results showed that the polymerization reactivity and the ultimate percentage conversion for the UV cured films containing paraffin wax were higher than the corresponding values for the formulation without wax and with PE wax. The observed results clearly demonstrate that the photopolymerization of UV curing with paraffin wax in an air atmosphere is less inhibited by the oxygen compared to UV curing without wax and with PE wax.

제 1장 왁스를 함유한 자외선 경화 수지의 경화거동과 코팅 물성 연구

1. 서론

1.1 연구의 필요성

자외선 경화 코팅은 환경친화적인 제품생산에 없어서는 안 되는 코팅방법으로 전세계적으로 그 사용량이 크게 증가되고 있는 추세로 현재 코팅분야에서 가장 각광 받고 있는 가공방법중 하나이다.[1-4] 자외선 경화 코팅이란 자외선에 의한 화학반응으로 인해 경화되는 코팅으로서 경화 반응 메카니즘은 크게 라디칼 반응과 양이온 반응으로 구분된다. 자외선 경화 코팅의 장점은 환경 친화적 코팅, 저온 경화 가능, 고속 경화로 인한 생산성 향상, 에너지 절감 등이 가능하다는 것이다. 단점으로는 공기 중의 산소가 표면 경화를 방해, 경화 시 황변 가능성, 안료 첨가 시 경화 속도가 늦어지는 문제점 등이 있다.

자외선 경화 코팅의 주성분은 올리고머 (25~80%), 반응형 희석제로 사용되는 모노머 (10~50%), 광개시제 (1~5%) 및 첨가제 (0.01~2%) 등으로 구성되어있다.

첨가제(Additive)는 자외선 경화 수지에 새로운 성질을 부여하거나, 코팅 시 발생하는 문제점들을 해결하기 위해 사용한다. 첨가제로는 광안정제, 산화방지제, 열안정제, 가소제, 전도성 부여제, 열전도성 부여제, 자성 부여제, 형광제, 난연제, 계면 활성제, 왁스 등을 들 수 있다. 다양한 성질을 지닌 광안정제, 산화방지제, 열안정제, 가소제 등의 첨가제들은 자외선 경화 수지에 첨가되어 Decker 혹은 Pappas등에 의해 많은 연구가 진행되고 있다.[33,34,35] 그러나 자외선 경화 수지에 첨가제로서 왁스를 적용하는 연구는 굉장히 미비하다. 용매와 고온·장시간의 경화 조건을 필요로 하는 열경화 시스템의 다양한 코팅 산업 분야에서는 왁스를 첨가제로서 이용하고 있지만, 자외선 경화 시스템에서는 고속 경화로 인해 왁스를 통제하는데 어려움이 따르기 때문이다. 이로 인해 자외선 경화 시스템에 왁스를 적용하기가 쉽지 않지만, 본 연구에서는 열경화 시스템에 비해 환경 친화적이고 저온경화가 가능한 자외선 경화수지에 왁스를 첨가하여 그 효과를 살펴보고자 한다.

일반적으로 왁스는 차(car)왁스, 로우란 양초정도 밖에 생각나지 않을 만큼 눈에 띄지 않는 공업용 소재이다. 왁스는 밀랍을 시작으로 하는 동식물계 로우, 화석 로우라고 불리는 몬탄왁스, 석유왁스, 합성왁스 및 배합왁스 등 그 범위가 매우 광범위하다 [22,29]. 왁스를 정의하면 상온에서 주로 고체 혹은 알킬기를 갖는 유기물을 말하며 조금 더 구체적으로 Paraffin wax는 탄소수 20~36인 직쇄 포화탄소수를 주성분으로 하며 소량의 측쇄상 포화탄화수소, 나프렌 방향족 등을 포함, 분자량이 300~500인 왁스를 말한다. 합성왁스는 인공적인 석유화학공정을 거치며 생산되거나, Polyethylene · Polypropylene 등의 합성과정에서 부산물로 생산되거나, 메탄 · 에탄 등에서 합성된 왁스를 말한다[29]. 이러한 왁스는 공업 발전에 따라 단단하고 내열성, 소광성, 산소저해 효과, Soft feel 등의 다양한 성질[27,28,29]을 가지며 산업 전반에 걸쳐 여러 시장 분야에 적용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 왁스의 종류(PE wax, paraffin wax) 및 자외선 경화수지의 배합 조건에 따라 왁스가 자외선 경화수지의 경화도와 물성에 어떻게 기여하는지 살펴보고자 한다. 경화 과정 중에 왁스가 자외선 경화 수지의 경화 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위해 Photo-DSC를 통해 알아보았다. 그리고 자외선 경화 후 왁스가 자외선 경화 수지에 미치는 영향을 보기 위하여 코팅 도막 물성을 확인하였다. 광택도, 내마모성, bulk 경도, 표면 경화도 등의 도막물성을 연필경도, 진자경도, Gloss meter, Color difference, FT-IR 등의 실험을 통해 확인하였다. 또한 경화속도에 영향을 주는 관능기, 광량, 점도 변화에 따라 왁스가 경화거동에 미치는 영향을 살펴보았다.

1.2 배경

(1) 왁스의 기원

왁스의 어원은 앵글로색슨어인 WEAX(꿀벌집에서 채취한 천연물질로 밀납을 말함)라고 한다. 기원전 4200년경 이미 이집트인이 이 밀납을 미이라 보존이나 조각재 등에 이용하였다. 또한 천연광물계 왁스의 한 종류인 CERESINE는 SINCERE와 같아 CERA(왁스)와 SINE(WITHOUT)의 합성어에서 유래한다. 옛날, 도기류의 손상부분을 CERESINE으로 매워 속였다하여 SINCERE(정직한)란 ‘왁스로 속이지 않는다’라는 의미로 되어있다. 카톨릭의 대제전에 사용되는 ‘신성한 초’의 원료로서 없어서는 안 될 밀납을 비롯하여 화장품이나 광택제 등의 원료로서 그 특성을 발휘하고 있는 많은 천연왁스가 있다. 약 150년의 역사를 갖는 석유왁스에는 그 양산의 장점을 살려 초를 비롯하여 방습, 방수성 등의 특성을 이용한 수많은 용도가 생겨나고 있다. 합성왁스는 1930년경부터 유명한 핏셔드롭슈왁스를 비롯하여 많이 개발되고 있다. 배합왁스는 주로 석유왁스의 용도별 기능성을 강화하기 위해 합성왁스나 합성수지 등을 배합한 것을 왁스의 용도개척에 큰 역할을 하고 있다.

왁스는 독특한 특성을 갖고 있기 때문에 문명생활에 있어서의 필수요소로서 각 방면에 그 시장을 열어 갈 것으로 생각한다.

(2) 왁스의 분류

왁스는 크게 천연왁스와 합성왁스, 배합왁스로 구분 할 수 있다. 왁스를 분류하여 표 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 천연왁스는 일반적으로 지방산, 알코올 그리고 그들의 에스테르와 탄화수소 등으로 이루어지는 상온에서 고체인 화합물인데 왁스를 넓게 정의하여 그것이 나오는 곳에 따라 식물계·동물계·광물계·석유왁스로 분류하고 있다. 합성왁스는 합성탄화수소·변성왁스로 구분 할 수 있다. 20년 전부터 고분자의 연구가 활발해져 천연왁스의 연구는 별이 들지 않는 곳으로 쫓겨 온 것이 현실이다. 그러나 실제로 일반 업계에서 왁스는 다량으로 이용되며 다방면에 걸쳐 사용되어 왔다.

왁스를 응용하는 기술은 우선 왁스를 실용적으로 이용할 수 있는 특징, 물성을 파악하여 그 목적을 위해 왁스의 종류를 선정하고 이어 그 사용방법, 수단을 생각하여 가장 목적에 맞는 방법으로 사용하는 것이다.

paraffin wax는 직쇄의 포화탄화수소를 주성분으로 하는 상온에서 고체인 왁스이다. 1809년 혹스에 의해 석유 중에 존재함이 발견되어 석유왁스의 역사가 시작되었다. Paraffin의 어원은 'Parum Affinis'(라틴어)로 Little Affinity를 의미하며, '다른 물질에 대해 친화력을 잃고 있다.' 혹은, '산이나 알칼리에 대해 안정하다.' 등으로 해석되고 있다.

산업혁명 이래 각종 공업발전에 따라 그 사용 소재분야에서는 갖가지 새로운 요구가 발생하였으며 이것은 왁스분야에서도 예외 없이 종래의 왁스에는 없는 보다 단단하고 내열성이 있는 즉, 보다 고분자량인 왁스의 요구가 일어났다. 이에 대해서는 석유왁스의 정제기술의 진보에 의해 일부는 대처할 수 있었으나 이것으로는 분자량 1,000이상인 것을 얻을 수 없었고 미해답인 채로 남겨지고 있었다. 이것의 해답은 합성왁스(폴리에틸렌왁스)의 탄생이다. 폴리에틸렌왁스의 광의의 정의를 메틸렌(-CH₂-)의 중합물로 하면 인류사상 최초의 PE wax는 포쉬와 트롭쉬가 가솔린의 합성에 성공한 1925년 전후로 그 부산물로서 얻어진 것을 최초로 보는 것이 타당하다.

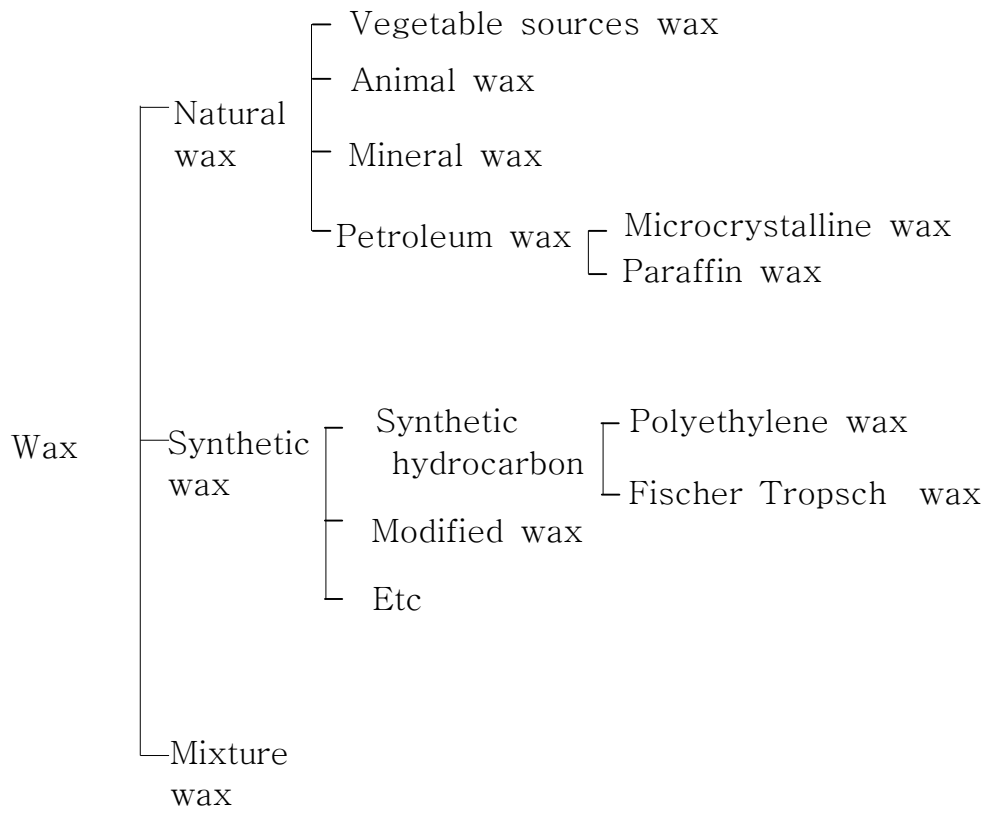
(3) 왁스 메카니즘

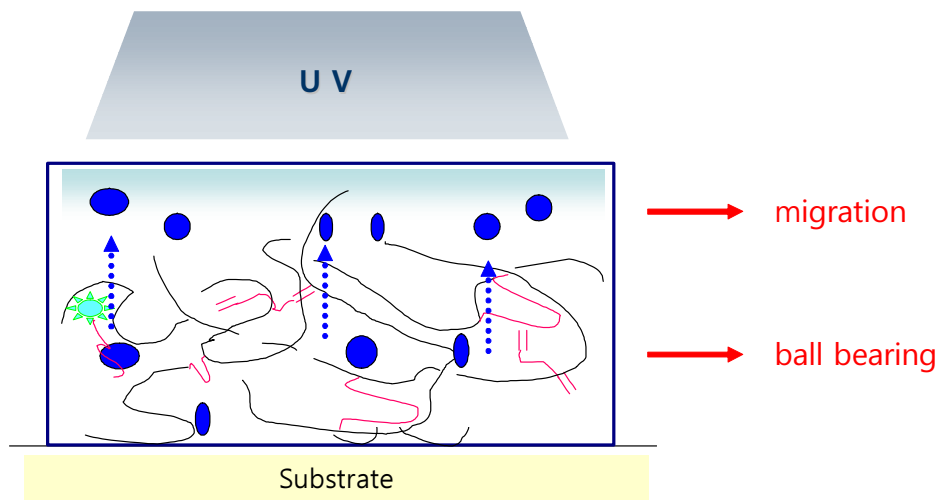
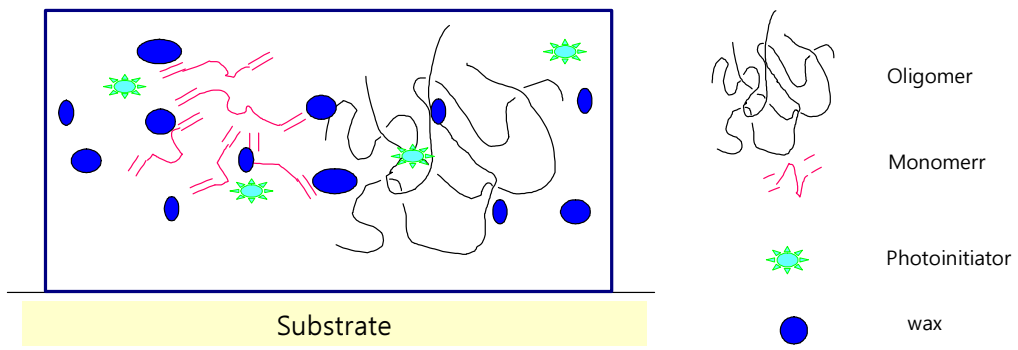
일반적으로 왁스는 코팅분야에서 코팅 층의 표면으로 이동하거나 도막 내 수지의 사슬사이에 존재하는 메카니즘을 통해 왁스의 다양한 효과를 설명한다. 자외선 경화 수지에 왁스를 적용하여 Scheme 1에 왁스 메카니즘을 나타냈다

왁스의 메카니즘은 ball bearing mechanism과 migration mechanism으로 설명된다. 'ball bearing mechanism'은 도막 내 코팅 매트릭스에서 왁스 입자가 분산되어 물리적 스페이서의 역할을 하고 사슬들 사이에 자유 부피를 주어 사슬의 움직임에 활발하게 하는 것을 말한다.

'migration mechanism'은 왁스 입자가 표면층으로 이동하여 왁스층을 형성하는 것을 말한다. 일반적으로 부드러운 왁스나 낮은 melting point를 갖는 왁스의 경우 이 메카니즘이 우세하게 작용한다. 그리고 단단하고 높은 melting point를 갖는 왁스는 일정 조건하에서 주로 ball bearing mechanism에 의해 작용한다.

Table 1. Wax Type





Scheme 1. Wax mechanism

2. 실험

2.1 실험 재료

본 연구에서는 SK-UCB사의 자외선 경화도료인 Aliphatic urethane diacrylate(EB284, EB9260), 2-Ethylhexyl acrylate(2-EHA), 1,6-Hexanediol diacrylate(HDDA), Trimethylolpropane triacrylate(TMPTA), Tripropylene glycol diacrylate(TPGDA), 2-(2-Ethoxyethoxy) Ethyl Acrylate(EOEOEA)를 올리고머와 모노머로 사용하였고 Table 2에 각각의 특징을 나타내었다.

광 개시제로는 Ciba specialty사의 α,α -Dimethoxy- α -hydroxy acetophenone(DC1173; 상품명: Darocur 1173)를 사용하였고 첨가제로는 BYK-Chemie사의 Polyether-modified dimethylsiloxane copolymer (Leveling Agent; 상품명: BYK-307)를 사용하였다. 왁스는 동남유화의 반정제 Paraffin wax(파라핀계 석유 왁스; 상품명 : DNW-125S)와 BYK-Chemie사의 분말형태의 합성왁스(PE wax ; 상품명 : CERAFLOUR 950)를 사용하였다. paraffin wax와 PE wax에 대한 성상은 Table 3에 나타내었다.

2.2 배합 및 경화조건

본 실험에서 사용된 자외선 경화제의 배합은 올리고머, 모노머, 광개시제, 그리고 첨가제로 구성되었으며 이를 Table 4에 나타내었다. 각 배합에 고체 상태의 paraffin wax와 분말 상태의 PE wax를 각각 첨가하였다. wax는 전체 함량의 1.5wt%로 하였다. 왁스를 함유한 자외선 경화도료를 유리판 위에 60 μ m정도의 두께로 applicator를 이용하여 코팅하였다. 코팅 된 필름은 실온에서 표면 레벨링을 위하여 잠시 둔 후, 160 W/cm 중압 수는 램프를 사용하여 3m/min 속도로 경화하였다.

2.3 도막 물성 측정

2.3.1 진자경도 측정(*Pendulum hardness*)

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 경도의 측정 방법에는 시험은 KÖnig과 Persoz 방법이 있으며 KÖnig방법이 더 폭넓게 이용되고 있다. 본 실험에서 이용한 KÖnig진자 경도(Pendulum hardness rocker 707KP, Sheen Instrument사)는 샘플의 작은 면적에서도 측정가능하며, 진자가 6°에서 3°로 각도가 감소할 때까지 진동하는 진자의 횟수로서 측정되어 시간(sec)으로 표현된다. 진자는 한 번 왕복하는데 1.4초가 소요된다. 샘플은 유리 기체에 60 μ m두께로 코팅한 것으로 코팅 후 24시간 경과한 것을 측정하였다.(ASTM D4366)

2.3.2 연필경도 측정(*Pencil hardness*)

9H-H, F, HB 및 B-6B 등의 경도를 지닌 연필을 이용하여 일정한 하중 하에서 제조된 도막의 상층으로 향하여 놓고, 약 45°각도로 연필을 붙잡고 약 1.0 \pm 0.5kg의 힘을 주어 누르면서 일정한 속도로 밀어 실험하였다. 연필 경도계는 Yoshimtsu사의 Model C 221D(ASTM D3363)를 사용하였고 도막은 유리판에 코팅한 것으로 실험값은 10회 측정 후 평균값을 기재하였다.

2.3.3 광택도 측정

코팅도막의 표면 광택도는 Sheen사의 Minigloss Ref 161T(ASTM D523)를 이용하여 입사각과 수광각이 각각 60°일 때의 반사율을 측정하였으며, 기준면의 광택도를 100으로 하였을 때의 백분율로 표시하는 방법으로 실험하였고 실험값은 5회 측정 후 평균값을 기재하였다.

2.3.4 내오염성 측정

Potassium permanganate를 증류수에 1%로 용해시킨 용액을 코팅필름 표면에 떨어뜨린 다음 5분경과 후 증류수를 사용하여 씻어내었다. Potassium permanganate 입자가 가교된 network에 남아 도막의 색깔이 변화하는 정도로써 코팅 표면의 간접적인 경화도를 측정(stain resistance)하는 방법으로 표면의 미반응물의 잔류도가 높을수록 짙은 갈색 얼룩이 남게 된다[9]. 이러한 특성을 이용하여 코팅 표면의 아크릴 이중결합의 잔류 정도를 비교할 수 있다. 초기 L, a, b 값과 5분 경과 후 L', a', b'값을 측정하여 얻어낸 값을 식 (1)에 대입해서 ΔE (Color Difference)값을 구하여 각각의 도막을 비교하였으며 실험값은 3회 측정 후 평균값을 기재하였다. Minolta사의 Chroma Meter CR-300을 이용하여 측정하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

L : Lightness

a : Indicate color directions (+: Red, -: Green)

b : Indicate color directions (+:Yellow, -: Blue)

2.3.5 점도 측정

일정한 점도를 갖는 액상을 Tube에 넣어 이것을 뒤집었을 경우 발생하는 기포(Bubble)의 올라가는 속도를 점도 표준액일 경우와 비교하는 방법이다. 유리관을 거꾸로 세우면 기포는 일정시간까지 상승, 기포의 상승시간은 액체의 점도에 정비례한다. 실험값은 3회 실시하여 평균값을 기재하였다.

2.3.6 Photo-DSC

Photo-DSC 실험은 TA Instrument 사의 Photo-DSC SYSTEM/TA5000 기기를 이용하여 실험하였다. Photo-DSC에 부착된 램프는 200 W 고압수은램프를 사용하였으며, 광량은 35mW/cm², 자외선광은 UV-window를 통과하여 DSC 오븐으로 조사시켰다. 시료는 4 mg로 액체 알루미늄 팬에 뚜껑 없이 장착시켜 자외선 광에 노출되도록 하였다. Photo-DSC 실험결과는 TA Instruments Software로 분석하였다.

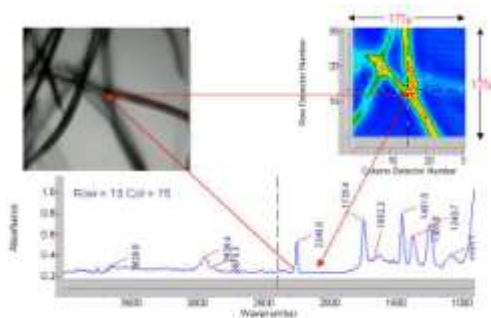
2.3.7 FT-IR/ATR

코팅된 도막의 표면 분석을 하기 위해 사용한 적외선 분광계는 Perkin Elmer 사의 Spectrum GX FT-IR/ATR을 사용하여 측정하였다. 입사광 45° 각도로 투과 · 반사되는 ZnSe cell을 이용하여 scan 횟수는 30회로 실험하였다. ZnSe cell의 샘플 투과 깊이는 약 2 μm (Ge 는 0.5 μm)로서 유리 판 위에 코팅한 코팅 도막의 표면을 측정하였다.

2.3.8 SEM(Scanning electron micrographs)

유리 기체에 코팅된 도막표면에 존재하는 왁스의 분포도 및 표면 형태를 조사하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL model JSM-6340F)을 사용하여 500배의 배율과 가속전압 25kv를 인가하여 왁스 유무에 따른 도막 표면에서의 왁스 분포도 및 분산정도를 morphology를 통해 관찰하였다.

2.3.9 FT-IR / ATR Imaging Microscope



도막의 이미지를 보면서 분석하고자 하는 표면을 ATR Imaging 투과, 반사를 이용하여 측정하였다. Ge crystal을 이용하여 Scan 횟수는 32회로 실험하였다. Ge crystal 샘플 투과 깊이는 약 0.5 μm 로서 유리 판 위에 코팅한 코팅 도막의 표면을 측정하였다. 이미지는 150배율이다.

Table 2. Oligomer property

Component	Functionality	M.W.	Viscosity mPa.s (°C)
Ebecryl 284	2	1200	2100 (60)
Ebecryl 9260	3	1500	3000 (60)

Monomer property

Component	구 조 식	Functionality	Visc. (cP)
2-EHA	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\left(\text{CH}_2\right)_3-\text{CH}_3$	1	3
HDDA	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{O}\right)_6-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	10
TPGDA	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	15
TMPTA	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	115
EOEOEA	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1	2

Table 3. Property of Wax

	PE wax	Paraffin wax
Property	Hard	soft
Condition	powder	Solid
Melting Point	130°C	51~54°C
Component	HDPE	Paraffin
Odor	odorless	odorless

Table 4. Formulation of UV-curable coatings with and without wax.(Wt%)

Component	I			II		
	A	B	C	D	E	F
EB284 ¹⁾	50	50	50	-	-	-
HDDA ¹⁾	30	30	30	-	-	-
2EHA ¹⁾	20	20	20	-	-	-
EB 9260 ¹⁾	-	-	-	40	40	40
TMPTA ¹⁾	-	-	-	25	25	25
TPGDA ¹⁾	-	-	-	35	35	35
DC1173 ²⁾	3	3	3	4	4	4
BYK 307 ³⁾	1	1	1	1	1	1
PE Wax ³⁾	-	1.5	-	-	1.5	-
Paraffin Wax ⁴⁾	-	-	1.5	-	-	1.5

¹⁾UCB Chemicals

²⁾Ciba-Geigy

³⁾BYK- Chemie

⁴⁾Dongnmyuhwa

3. 결과 및 고찰

3.1 경화도와 물성간의 상관관계

왁스의 종류 및 자외선 경화수지의 배합 조건에 따라 왁스가 자외선 경화수지의 경화 거동 및 물성에 미치는 영향을 알아보기 위한 배합 조성비를 앞의 Table 4에 나타내었다. 왁스 종류에 따른 영향을 보기 위하여 PE wax와 paraffin wax를 선택하였고, 자외선 경화 수지의 배합 조건에 따라 왁스가 자외선 경화 수지의 경화거동과 물성에 미치는 영향을 보기 위하여 배합조성을 I, II로 나타내었다.

동력학적 거동은 Photo-DSC를 통해 확인하였다. Photo-DSC는 시료를 자외선에 노출시켰을 때 기준시료와 측정시료 간의 열 흐름(Heat Flow)차이를 측정함으로써 시료의 흡/발열의 차이를 측정하는 장치이다.

자외선 경화 수지에 왁스 첨가 시 광중합의 동력학적 거동에 미치는 영향을 총발열량을 통해 확인하였다. Figure 1은 배합 I에 대한 발열곡선이다. Figure 1을 보면 왁스를 첨가하지 않은 A보다 왁스를 첨가한 B, C의 발열곡선이 증가한 것을 알 수 있다. 특히 Paraffin wax를 첨가한 C의 곡선이 가장 큰 것을 볼 수 있다. 발열곡선이 증가하였다는 것은 경화효율이 좋아졌다는 것을 의미하므로 왁스를 첨가하면 경화도가 향상 되는 것을 알 수 있다. 특히 Paraffin wax가 경화도 향상에 크게 기여함을 알 수 있다. 이를 통해서 왁스 종류에 따라 자외선 경화 수지의 경화도에 미치는 영향이 달라짐을 확인하였다. Figure 2는 배합 II에 관한 발열곡선이다. 왁스를 첨가하면 발열곡선이 증가하였고 PE wax보다 Paraffin wax가 경화도 향상에 크게 기여함을 알 수 있다. 이것은 Figure 1에서 살펴 본 결과와 동일하였다.

자외선 경화 수지의 배합 조건에 따라 왁스가 경화거동에 미치는 영향을 알아보기 위해 Figure 1과 Figure 2에서 왁스를 첨가하지 않은 발열곡선보다 Paraffin wax를 첨가했을 때의 발열곡선이 증가하는 정도를 비교하였다.

왁스를 첨가하지 않은 발열곡선에 비해 Paraffin wax를 첨가하였을 때의 발열 곡선 증가하는 정도가 Figure 2보다 Figure 1에서 더 크다. 이를 통해서 동일한 왁스지만 자외선 경화수지의 배합 조건에 따라 경화거동에 미치는 효과가 달라짐을 확인하였다.

Photo-DSC 결과는 열량 변화에 의한 전반적인 경화거동에 대한 정보를 얻을 수 있고, IR을 이용하면 아크릴 관능기의 경화 거동을 관찰할 수 있으므로 상호보완이 가능하다.[26] 경화반응에 비교적 영향을 덜 받는 우레탄그룹의 N-H deformation mode에서 나타나는 1530cm^{-1} 피크를 내부 표준피크로 선정하여 아크릴레이트의 C-H deformation을 나타내는 811cm^{-1} 피크의 흡수도를 관찰함으로써 경화정도를 알 수 있다.

FT-IR 그래프를 나타낸 Figure 3은 Table 4의 I 배합을 이용한 도막의 811cm^{-1} 피크의 흡수도를 측정하여 경화도를 나타낸 것이다. 811cm^{-1} 피크의 흡수도가 크다는 것은 미반응된 아크릴레이트기가 많이 남아있음을 의미한다. Figure 3에서 알 수 있듯이 (b)와 (c)는 각각 PE wax와 paraffin wax를 첨가한 경우로 811cm^{-1} 피크의 흡수도가 왁스를 첨가하지 않은 자외선 경화 수지 코팅 도막 (a)에 비해 더 작게 나타난 것을 알 수 있다. 그리고 (c)의 811cm^{-1} 피크 흡수도가 (b)보다 작은 것을 볼 수 있다.

Figure 4는 Table 4의 II 배합에 대한 FT-IR 결과이다. 811cm^{-1} 피크의 흡수도를 살펴보면 PE wax 보다 paraffin wax를 첨가한 피크의 흡수도가 작은 것을 볼 수 있다. 이것은 Figure 3의 결과와 동일하다.

Figure 3과 Figure 4의 결과를 통해 왁스를 첨가하면 경화도가 향상되며 특히 paraffin wax가 경화도를 현저히 증가시킴을 확인하였고 Photo-DSC 결과와 일치함을 알 수 있었다.

지금까지는 경화 과정 중에 왁스가 자외선 경화 수지의 경화도에 미치는 영향을 살펴보았다. 왁스 첨가 시 경화도가 향상되었으므로 코팅 도막의 물성에 영향을 미칠 것을 예상 할 수 있다. 따라서 자외선 경화 후 왁스가 도막물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

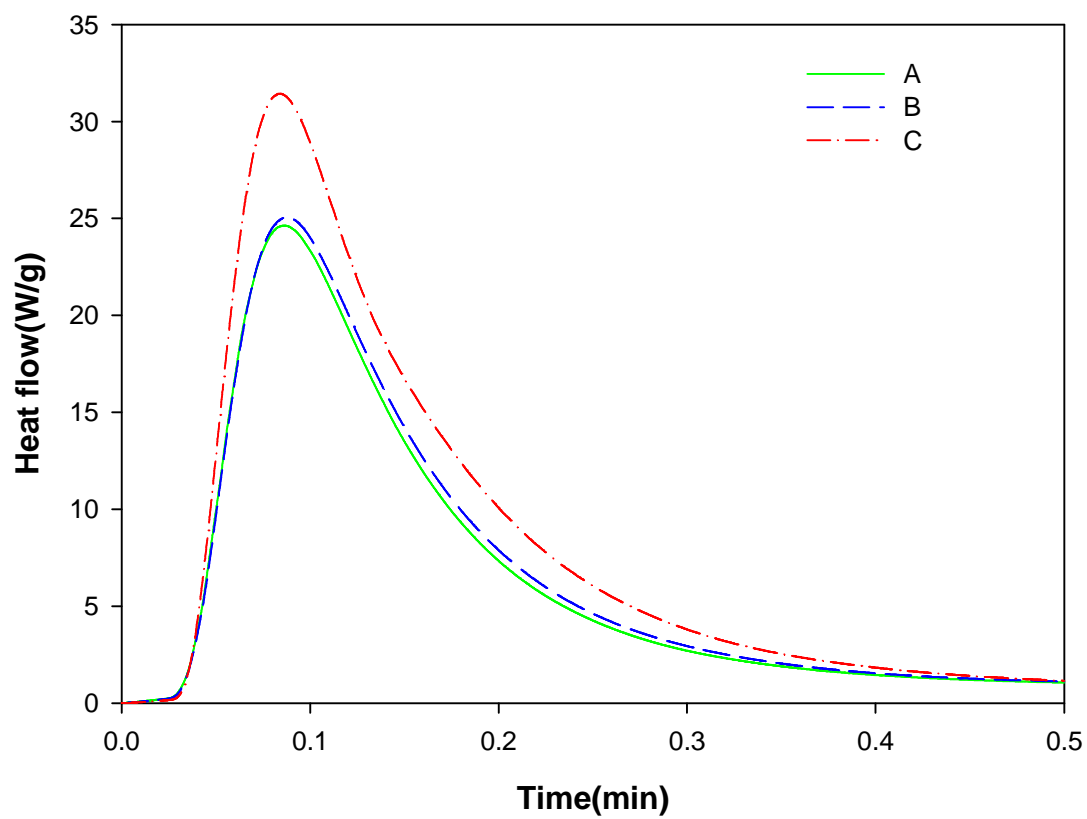


Figure 1. Polymerization exotherm measured by photo-DSC. Sample weight 4.0mg, isothermal curing at 25°C (A; without wax, B; with PE wax, C; with paraffin wax)

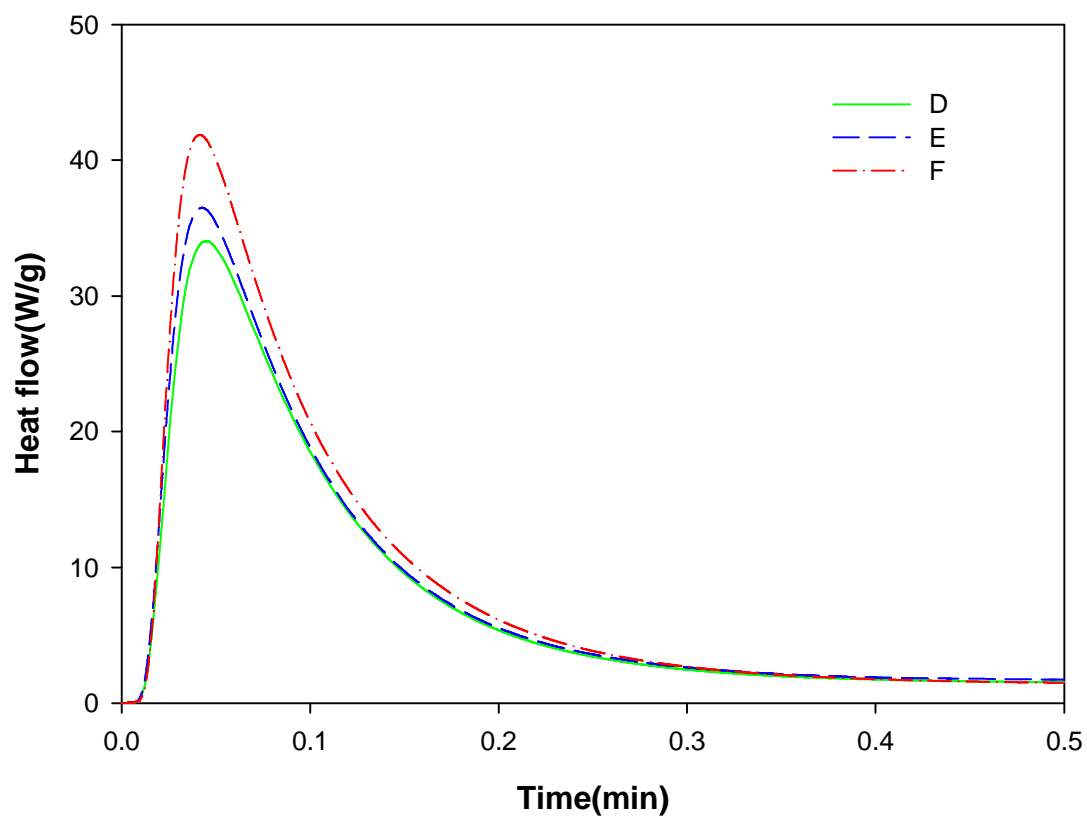


Figure 2. Polymerization exotherm measured by photo-DSC. Sample weight 4.0mg, isothermal curing at 25°C. (D; without wax, E; with PE wax, F; with paraffin wax)



Figure 3. FT-IR spectra of UV-cured films of formulations (A ~ C) in Table 4.(a; without wax, b; with PE wax, c; with paraffin wax)



Figure 4. FT-IR spectra of UV-cured films of formulations (D~F) in Table 4.(d; without wax, e; with PE wax, f; with paraffin wax)

왁스가 코팅 도막물성에 미치는 영향을 진자경도, 연필경도, 광택도, Color difference 실험을 통해 확인하였고 그 값을 Table 5에 나타내었다.

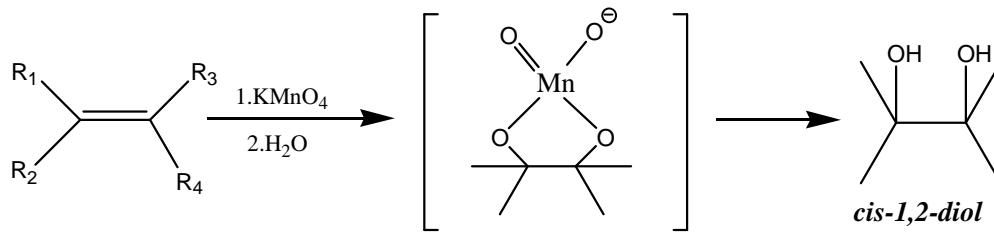
진자경도는 전반적인 점탄성 및 경화밀도에 대한 정보들을 제공하고, 연필경도는 표면의 가교구조의 치밀성에 대한 정보를 제공한다. 진자경도 값이 증가하였다는 것은 bulk 경도가 향상되었음을 연필경도 값이 증가하였다는 것은 표면 경도가 향상되었음을 의미한다.

먼저 Table 4의 I 배합에 대한 도막물성(A~C)을 살펴보았다. PE wax를 첨가한 도막(B)의 진자 경도 값은 순수한 자외선 경화 수지의 도막(A)에 비해 그 값이 높아졌다. 그러나 paraffin wax를 첨가한 도막(C)의 진자경도 값은 낮게 측정되었음을 볼 수 있다. 연필경도를 측정한 결과에서도 진자경도와 비슷한 경향이 나타났다. PE wax를 첨가한 도막(B)의 연필경도는 순수한 자외선 경화 수지의 도막(A)과 같은 값을 가졌으나, paraffin wax를 첨가한 도막은(C) 연필경도 값이 감소하는 것을 볼 수 있다.

광택도는 입사각과 동일한 반사각에서 어느 정도의 빛을 감지하였는가를 평가하는 것으로 표면의 거칠기와 관계가 있으며, 광택도가 떨어졌다는 것은 달리 말하면 소광 효과가 향상되었음을 의미한다. 소광 효과에 영향을 주는 주요 인자들은 크게 소광제(입자크기·첨가량·표면 특성), 수지(배합비·수지종류), 첨가제, 경화 조건(램프종류)을 들 수 있다.[23-25]

Table 5를 통해 광택도 측정 결과를 살펴보면 왁스를 첨가했을 경우 117에서 73, 22로 광택이 현저히 떨어졌다. 광택이 감소하였다는 것은 달리 말하면 소광성이 증가하였다는 것을 의미한다. 따라서 PE wax를 첨가(B)한 경우보다 paraffin wax 첨가 시(C) 소광 효과가 우수하다는 것을 알 수 있다.

Color difference 실험을 통해 코팅 필름 표면의 간접적인 경화도를 확인하였다. Color difference test란 permanganate 입자를 이용하여 double bond 혹은 triple bond 등이 존재 여부를 알아내는 실험이다. permanganate 수용액을 첨가하면 double bond 혹은 triple bond는 수용액에 의해 cis형태의 1,2-diol로 변하면서 MnO₂의 갈색 침전물을 생성한다. Color difference test에 의한 메카니즘을 아래에 나타내었다.



따라서 Color difference 실험 결과에서 ΔE 값이 크면 Potassium permanganate 입자에 의해 도막의 색깔이 변화할 수 있는 미 반응된 이중결합의 수가 많다는 것을 의미한다. Table 5에서 PE wax와 paraffin wax를 첨가한 경우 ΔE 값이 28.4에서 각각 27.9와 19.9로 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이것으로 paraffin wax가 표면 경화도 향상에 더 크게 기여하는 것을 알 수 있다.

이를 통해 왁스의 종류에 따라 왁스가 코팅 도막 물성에 미치는 영향이 달라짐을 확인하였다. 왁스의 종류에 따른 도막물성 변화는 Table 4의 II 배합(D~F)에 대한 물성을 나타낸 값에서도 I 배합과 동일한 경향성을 나타내었다. 도막물성을 통해 PE wax는 bulk 경도와 표면경도에, paraffins wax는 소광과 표면경화도에 더욱 영향을 미친다는 것을 알았다.

자외선 경화 수지 배합 조건에 따라 왁스가 경화도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Table 5에서 I 배합과 II 배합의 광택 변화량 대표적으로 비교하였다. I 배합에서는 PE wax와 paraffin wax 첨가 시 광택의 변화량이 각각 44, 95였으나 II 배합에서는 그 변화량이 22, 43이다. 동일한 왁스를 첨가한 경우 배합 I에서의 도막 물성 값 변화량이 더 크다는 것을 확인하였으며, 이것은 자외선 경화 수지의 배합 조건에 따라 왁스에 의한 효과가 다르다는 것을 의미한다.

Color difference 실험을 통한 왁스 첨가 및 왁스 종류에 따른 표면 경화도 차이는 결국 왁스 메카니즘으로 인한 도막 표면층 구조 변화로 생각된다. 표면 경화도에 대한 좀 더 정확한 결론을 도출하기 위해 FT-IR/ATR 방법을 이용하여 필름 film-air 계면의 구조 변화에 대한 분석이 요구된다.

배합 I, II에 대한 결과를 자외선 경화형 코팅 필름의 film-air 계면을 FTIR-ATR로 조사하여 각각 Figure 5과 Figure 6에 나타내었다. 여기서 필름의 경화도는 아크릴레이트 그룹의 C-H deformation mode에서 나타는 811cm^{-1} 피크의 흡수도에 역비례한다. 따라서 경화반응에 비교적 영향을 덜 받는 우레탄 그룹의 N-H deformation mode에서 나타나는 1530cm^{-1} 피크를 내부 표준피크로 선정하고, 811cm^{-1} 피크의 상대적인 흡수도의 크기로서 경화도를 유추할 수 있다. Figure 5에서 (a)는 Table 4의 I 배합에서 왁스를 첨가하지 않은 자외선 경화 수지 코팅 도막의 film-air 계면을 나타낸 것이며, (b)는 PE wax, (C)는 Paraffin wax를 첨가한 코팅 도막의 film-air 계면을 나타낸 것이다.

Figure 5에서 아크릴레이트 그룹의 C-H deformation mode에서 나타는 811cm^{-1} 피크의 흡수도를 관찰하면 왁스를 첨가하지 않은 코팅 도막 (a)에 비해 PE wax를 첨가한 (b)의 흡수도가 작은 것을 볼 수 있다. 그리고 파라핀왁스를 첨가한 코팅 도막 (c)의 경우에 피크 흡수도가 가장 작게 나타난 것을 볼 수 있다. 경화도는 811cm^{-1} 피크의 흡수도에 역비례 한다고 하였으므로 이 결과로부터 Paraffin wax 첨가 시 표면 경화도가 향상됨을 확인하였다. 이는 왁스 종류에 따라 표면 경화도에 미치는 영향이 다르다는 것을 의미한다. 이 결과는 Table 4의 II 배합에 대한 코팅 필름의 film-air 계면을 나타낸 Figure 6에서도 동일하게 나타났다.

이 ATR실험을 통한 표면경화도 결과는 도막 물성의 간접적인 표면 경화도를 측정하였던 Color difference 결과와 일치하였다.

왁스의 종류 및 경화수지의 배합 조건에 따라 왁스가 경화거동 및 도막물성에 미치는 영향이 달라지는 것은 scheme 1과 Table 3에 나타낸 왁스의 메카니즘과 성질에 의한 것으로 생각된다. 고밀도의 단단한 성질의 PE wax는 미세 분말형 합성왁스로 왁스 입자가 균일하고 입자끼리 뭉침 현상이 작다. 따라서 자외선 경화수지에 분산이 용이하고 ball bearing 메카니즘이 우세하여 표면층으로 이동하는 왁스입자보다 도막 내사슬 사이에 분포하는 왁스입자가 많다. 그러므로 단단한 성질의 왁스 입자는 도막 내사슬 사이에 존재하여 코팅 도막 역시 단단하게 하며, 왁스 입자가 표면층으로 이동하

는 양이 적어 표면층을 매끄럽게 하여 진자경도와 연필경도 값을 향상[22]시키는 것으로 사료된다. 그러나 고체상이지만 양초와 같은 무른 성질을 가지며 덩어리 상태인 Paraffin wax는 migration 메커니즘이 우세하여 표면층으로 이동하는 왁스입자가 많다.

도막 내 사슬 사이에 존재하는 flexible한 왁스 입자는 코팅 도막에 영향을 주어 bulk 경도를 떨어뜨리고 도막의 표면으로 이동한 왁스 입자는 표면을 불균일한 상태로 만들기 때문에 연필경도 값이 낮아진 것으로 생각된다. 또한 코팅 도막 표면층으로 이동하는 PE wax와 paraffin wax 입자의 양 차이로 인해 광택도와 표면경화도가 차이가 나는 것으로 판단된다. 도막 표면층으로 이동한 왁스가 산소 저해 현상을 억제하여 경화도가 향상된 것으로 사료된다.

또한 지금까지의 실험을 통해 왁스의 종류와 자외선 경화 수지의 배합 조건에 따라 코팅도막의 표면층으로 이동하는 왁스입자의 양과 크기에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 왁스 첨가 시 왁스가 코팅 도막의 표면층에 존재하는지, 왁스 종류에 따라 분포도에 어떠한 차이를 보이는지 이미지를 통한 분석이 필요함을 알 수 있다.

Table 5. Surface properties of UV-cured films in Table 4 as measured at room temperature 24h after curing.

<i>Physical properties</i>	A	B	C	D	E	F
Pendulum Hardness(sec)	42	45	39	151	160	104
Pencil hardness	HB	HB	3B	F	F	B
Gloss(%)	117	73	22	117	108	74
Stain resistance ΔE (KMnO ₄ , 5min)	28.4	27.9	19.9	32.6	32.5	32.2

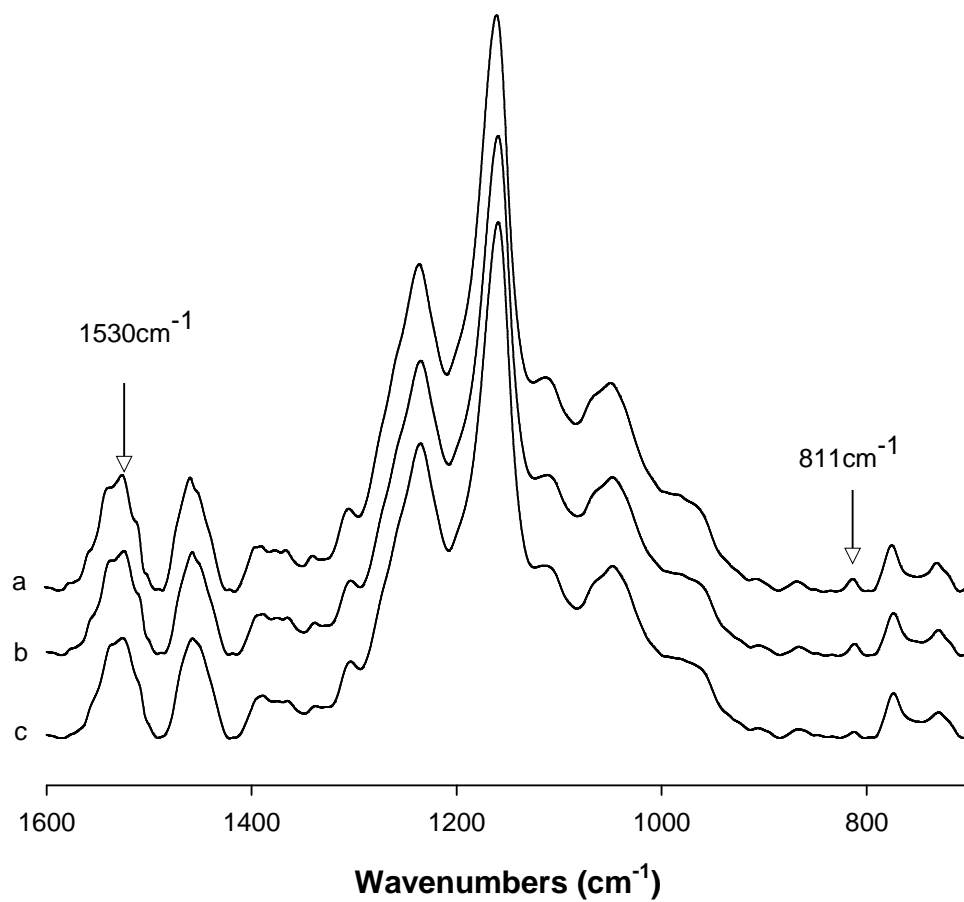


Figure 5. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (a; without wax, b; with PE wax, c; with paraffin wax)

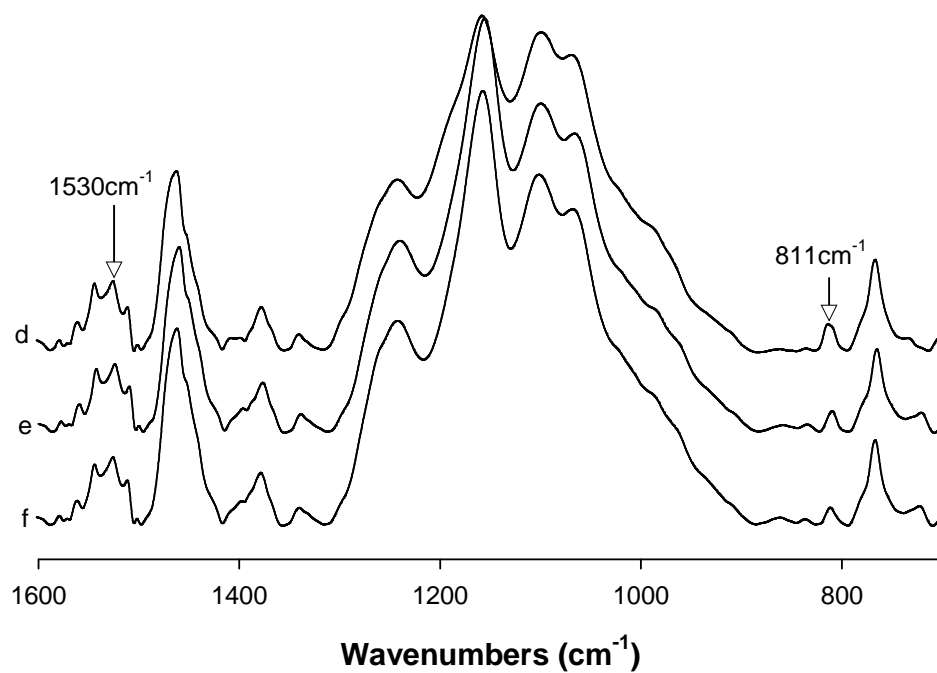


Figure 6. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (d; without wax, e; with PE wax, f; with paraffin wax)

3.2 자외선 경화 필름 표면층의 모폴로지 변화

Figure 7은 왁스 종류 및 자외선 경화 수지의 배합조건에 따라 코팅 도막의 표면층으로 이동하는 왁스입자의 양과 분포정도에 차이가 있는지 살펴보기 위하여 코팅 도막의 표면을 SEM으로 관찰하여 나타낸 것이다. Figure 7의 (a), (b), (c)는 Table 4의 I 배합을 통한 도막 표면층이다. 왁스를 첨가하지 않은 경화 수지의 코팅 표면은 매우 평활하고 균일하다. 하지만 왁스를 첨가한 경우는 도막의 표면에 왁스입자가 분포되어 있으며, PE wax에 비해 Paraffin wax입자가 더 크고 많은 양이 표면층에 존재하는 것을 확인하였다. 이는 앞서 왁스 입자의 성질과 메카니즘에서 살펴보았듯이 Paraffin wax가 PE wax 보다 왁스입자끼리 잘 뭉치며 코팅 도막 표면층으로의 이동이 우세하다는 것을 뒷받침한다. (d), (e), (f)는 Table 4의 II 배합을 통한 도막 표면층을 나타낸 것으로 왁스 종류에 따른 분포도는 (a), (b), (c)의 결과와 동일한 경향성을 보였다.

그러나 같은 PE wax를 첨가했음에도 불구하고 (b)와 (e)를 비교하면 (b)에 왁스 입자가 많이 분포되어 있고, Paraffin wax를 첨가한 (c)와 (f)를 비교하면 (c)에 보다 많은 왁스 입자가 분포되어 있음을 알 수 있다. 이러한 차이가 발생하는 이유는 자외선 경화 수지의 배합조건에 의한 것으로 생각된다. 배합 I은 배합II에 비해 자외선 경화 수지의 관능기 및 개시제의 함량이 작아 배합 II보다 경화속도가 느리고 이로 인해 왁스입자가 표면층으로 이동할 수 있는 충분한 시간이 주어진 것으로 생각된다.

이상의 SEM을 통한 이미지로부터 첫째, 왁스의 종류 및 자외선 경화 수지의 배합조건에 따라 왁스가 표면층에 분포하는 정도가 다름을 확인하였고 이것은 앞서 살펴본 연필경도, 광택도 등의 도막 물성이 달라지는 것을 뒷받침한다. 둘째, 왁스가 표면층에 존재함으로써 산소저해 현상을 억제하는 것을 예상할 수 있다. 셋째, 왁스가 표면층으로 이동하는 정도는 자외선 경화 수지의 경화 속도와 관련이 있음을 알 수 있다.

따라서 왁스로 인한 산소저해현상의 억제 정도를 알아보고 경화속도에 따라 경화도에 미치는 영향을 광량, 관능기, 점도 변화를 통해 살펴보았다.

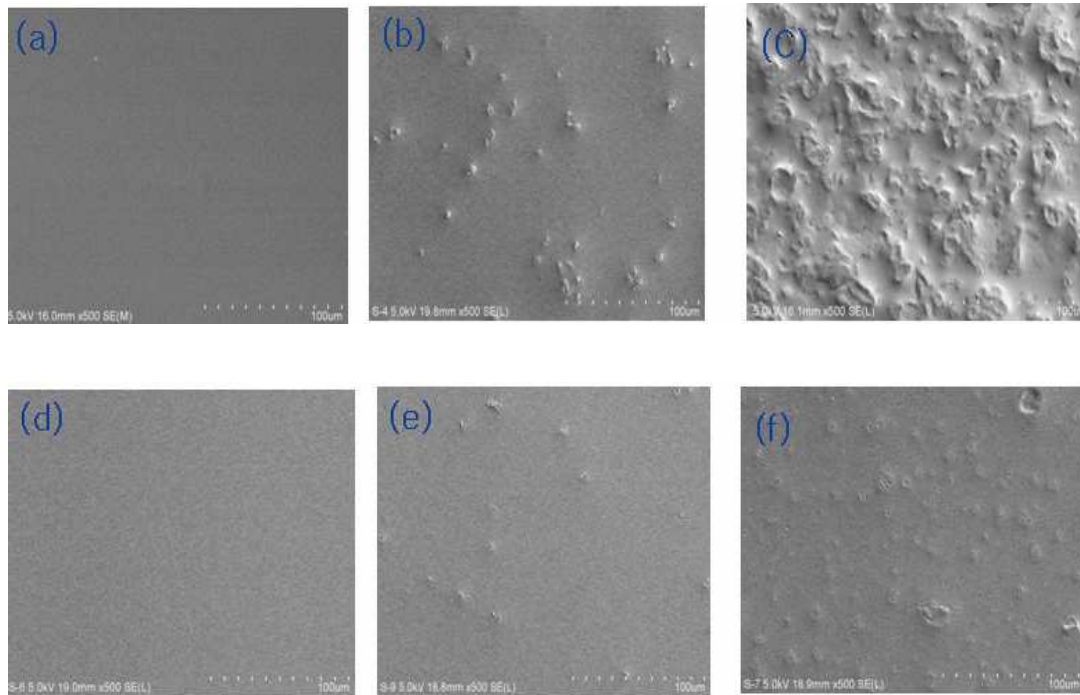


Figure 7. Scanning electron micrographs at the films surface of UV-cured films.(a~c : formulations A~C, d~f : formulations D~F in Table 4)

3.3 산소저해 현상

앞에서 살펴 본 결과를 통해 왁스가 산소 저해 현상을 억제한다는 것을 예상할 수 있었다.

산소 저해 현상이란 라디칼 중합 시 공기 중이나 배합물 내에 갇혀 있는 산소가 자외선 경화 과정을 방해하는 현상을 말한다. 산소 저해 현상으로 인해 코팅 필름의 표면은 끈적임 현상이 나타나고, 스크래치가 쉽게 일어난다. 또한 사슬의 길이가 짧아지고 전환율이 낮아진다. 현재까지 산소가 광경화거동과 코팅층의 표면에 미치는 영향을 알아보기 위한 다양한 방법들이 연구되어 왔다.[5-9] 산소 저해 현상의 물리적인 극복 방법으로는 polyethylene film으로 laminating하거나 N₂, CO₂, He과 같은 비활성 기체로 대기의 분위기를 조성하는 방법이 있으나 필름 제거에 어려움이 따르고 비싸다는 단점이 있다.[10-13]

Hoyle은 산소 저해 현상을 극복하기 위해 화학적인 방법으로 amine[14,15], thiols[16-18], N-vinyl amides[19]를 자외선 경화수지에 첨가하는 방법을 제시하였으나 내후성 저하, 냄새, 황변 등이 일어나는 단점이 있다.

본 연구에서는 산소저해 현상의 물리적인 극복 방법 중 질소분위기를 조성하는 방법을 선택하여 왁스가 얼마나 산소저해 현상을 억제하는지 비교 분석하여 Figure 8에 나타내었다. (a)는 공기 중에서 왁스를 첨가하지 않은 자외선 경화 수지의 경화거동을, (b)는 질소 분위기 조성하여 왁스를 첨가하지 않은 수지의 경화거동을 (c)는 자외선 경화 수지에 왁스를 첨가하고 질소 분위기를 조성하여 경화거동을 나타낸 것이다. 경화거동을 통해 얻어진 결과를 Table 6에 나타내었다. Induction Time은 자외선 경화 수지가 1% 전환율을 갖는데 걸리는 시간을 의미하고 이는 산소나 열에 의해 영향을 받는다. Peak Maximum은 자외선 조사 후 발열곡선에서 최고점에 도달하는데 걸리는 시간을 나타낸다. Table 6에서 질소 분위기를 조성한 경우 Induction Time과 Peak Maximum이 단축되는 것을 볼 수 있다. 또한 왁스를 첨가한 경우에도 동일한 경향성을 보였다. 일반적으로 비활성 기체인 질소분위기를 조성 시 경화도가 향상되고 경화속도가 빨라지는 것은 다양한 연구를 통해 알려져 왔었고[10-13,20] (b)를 통해 확인할 수 있었다. 여기에서 우리가 주목할 것은 질소 분위기를 조성했을 때 보다 왁스를 첨가한 경우의 발열량이 높다는 것이다. 이는 두 가지 원인에 의한 것으로 생각할 수 있다. 첫째는 경화 과정 중 표면층으로 이동한[22,29]한 왁스입자가 산소저해 현상을

억제하여 표면 경화도를 향상시켰기 때문이다. 다른 하나는 질소 분위기를 조성했을 때의 경화속도가 왁스를 첨가하였을 때보다 빠르기 때문에, 라디칼에 의한 개시와 정지 반응이 빨라져 경화 반응에 참여할 수 있는 사슬이 감소하기 때문이다. Figure 8의 발열곡선 b와 c를 보면 b의 개시 반응과 정지 반응이 c보다 빠름을 확인 할 수 있다.

이 결과를 통해 경화속도에 따라 왁스가 자외선 경화 수지의 경화도에 미치는 영향이 달라질 수 있음을 예상할 수 있으며 이를 살펴보았다.

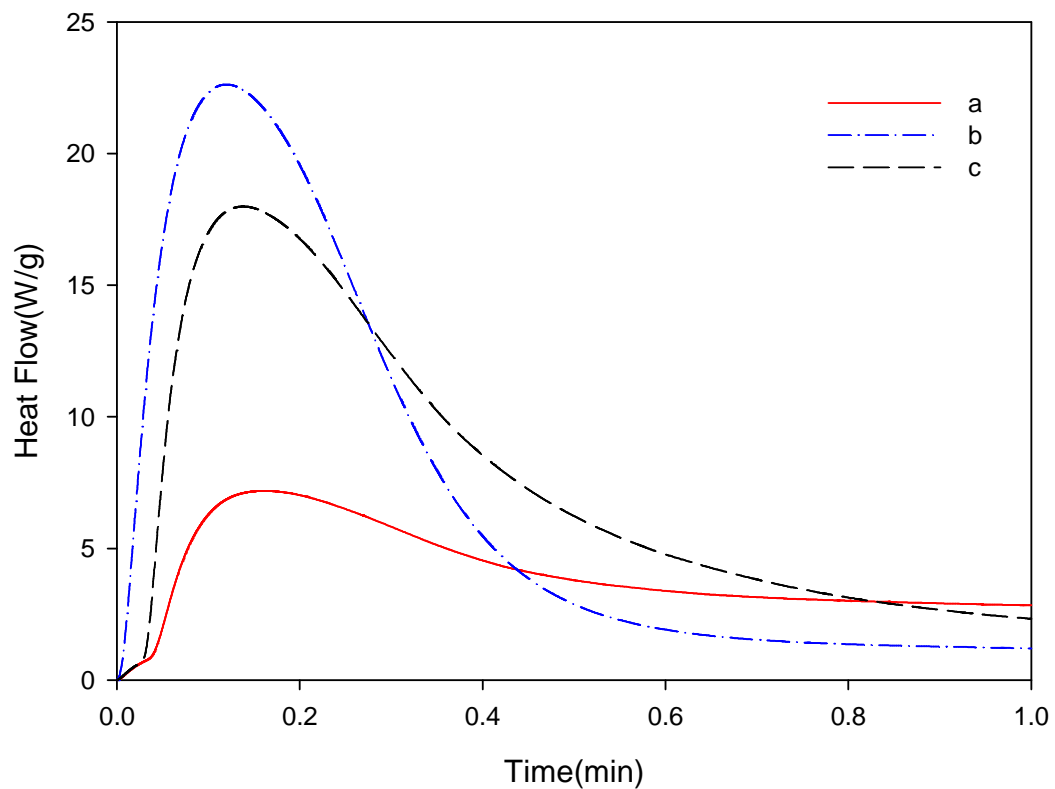


Figure 8. Polymerization exotherm measured by photo-DSC of formulation (EOEOEA:DC1173=100:2) (a; air, b; N₂, c; air + paraffin wax 1.5%)

Table 6. Exotherm data obtained by Phoyo-DSC of by figure 8.

	a	b	c
Induction Time (sec)	3.27	1.36	2.86
Peak Maximum (sec)	0.15	0.12	0.13
Heat Flow (W/g)	320	366	540

3.4 경화속도에 따라 왁스가 자외선 경화 수지의 경화거동에 미치는 영향

경화속도에 영향을 주는 관능기 수, 광량, 점도 등의 변화를 통해 왁스가 자외선 경화수지의 경화도에 미치는 영향을 살펴보았다.

먼저 관능기 수가 많아짐에 따라 왁스가 경화도에 미치는 영향에 어떠한 차이가 있는지 알아보려고 Photo-DSC를 통해 Figure 9에 나타내었다. 왁스를 첨가하지 않은 (a)는 관능기 수가 많아짐에 따라 발열량 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 단관능은 다관능보다 경화반응 속도는 느리지만 총발열량 값은 더 크다는 결과와[30] 일치한다.

왁스를 첨가한 (b)경우에는 왁스를 포함하지 않은 수지에 비해 발열량 값이 크게 향상 되는 것을 관찰 할 수 있는데 이는 왁스 입자가 코팅 도막의 표면층으로 이동하여 산소저해 현상을 억제하고 사슬 사이의 왁스 입자가 볼베어링처럼 작용하여 경화도 향상을 가져온 것으로 생각된다. 그러나 관능기 수가 많아 질수록 발열량 값은 감소하고 왁스를 첨가하지 않은 수지의 발열량 값과의 격차가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 관능기 수가 많아지면서 자외선에 의한 라디칼 반응의 개시와 정지 반응이 빨라져 왁스 입자가 도막 표면층으로 이동할 수 있는 시간이 단축되었기 때문으로 판단된다.

(b)

(a)

*Figure 9. Polymerization exotherm measured by photo-DSC
(EOEOEA/HDDA/TMPTA:DC1173=100:2) a: without wax, b: with wax*

Figure 10은 광량의 증가에 따른 자외선 경화 과정 중의 발열량 값을 DPC를 통해 측정하여 나타낸 그래프이다. 왁스를 첨가하지 않은 (a)는 광량이 증가함에 따라 발열량 값이 증가하나 3.32mW의 광량에서는 발열량이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 광량이 증가함에 따라 경화도가 향상되는 것[32]은 자외선 경화 수지의 표면층이 산소와 반응할 수 있는 시간을 감소시키기 때문이다.[20] 그러나 3.32 mW의 광량에서 경화도가 감소하는 것은 광이 너무 세기 때문에 라디칼에 의한 개시반응과 정지 반응이 빨라졌기 때문이다. 즉 반응에 참여할 수 있는 사슬의 충분한 경화가 이루어지기 전에 경화 과정이 끝나 발열량 값의 감소를 가져온 것으로 생각된다.

왁스를 첨가한 (b)경우에는 왁스를 포함하지 않은 수지에 비해 발열량 값이 크게 향상 되는 것을 관찰 할 수 있는데 이는 왁스 입자가 자외선 경화 수지의 표면층으로 이동하여 우산과 같은 막을 형성할 뿐만 아니라, 사슬 사이의 왁스 입자가 불베어링처럼 작용하여 경화도 향상을 가져온 것으로 생각된다. 그러나 광량이 세질수록 발열량 값은 감소하고 왁스를 첨가하지 않은 수지의 발열량 값과의 격차가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 광량이 세지면서 자외선에 의한 라디칼 반응의 개시와 정지 반응이 빨라져 왁스 입자가 도막 표면층으로 이동할 수 있는 시간이 단축되었기 때문으로 판단된다.

이 실험을 통해 왁스에 의해 자외선 경화 수지의 경화도를 향상시키기 위해서는 광량을 조절하여 왁스가 도막의 표면으로 이동할 수 있는 여유 시간을 주어야 함을 알 수 있었다. 즉 왁스는 자외선 경화 수지의 경화 속도와 밀접한 관련이 있음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

*Figure 10. Polymerization exotherm measured by photo-DSC of Formulation.
(HDDA:DC1173=100:2)a: without wax, b: with wax*

Figure 11은 올리고머와 모노머의 비율에 따른 점도와 경화도에 대한 그래프이다. Figure 11의 (a),(b)는 발열량을 (c),(d)는 점도를 나타내는 곡선이고 (b)와 (d)는 왁스를 첨가했을 때의 그래프이다. 점도는 동적 점성으로 나타내었다.

(c)와 (d)를 통해 올리고머 함량이 증가할수록 점도 값이 커지는 것을 볼 수 있고, 왁스를 첨가한 경우의 점도가 왁스를 첨가하지 않은 것보다 높은 것을 관찰할 수 있다. 경화도를 예측 할 수 있는 발열량 그래프에서 왁스를 첨가하지 않은 (a)그래프는 올리고머 함량이 증가함에 따라 발열량 값이 향상 되었다. 이것은 일반적으로 점도가 향상되면 자외선 경화수지 표면층으로의 산소의 침투 및 확산이 어려워 경화도가 향상[20,31]된다는 많은 연구 결과와 일치한다. 왁스를 첨가한 (b)그래프는 왁스를 첨가하지 않은 (a)에 비해 경화도가 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

주목할 점은 발열량을 나타내는 (a)와 (b)그래프를 보면 점도가 증가함에 따라 발열량 값의 차이가 감소한다는 것이다. 심지어 올리고머와 모노머의 함량이 7:3인 고점도에서는 왁스 유무에 관계없이 발열량이 거의 비슷함을 볼 수 있다. 이는 다음과 같은 원인에 의한 것으로 생각된다. 왁스에 의해 점도가 증가하면 경화 반응에 참여할 수 있는 사슬의 움직임이 어려워진다. 따라서 표면층으로 이동하는 왁스가 감소할 뿐만 아니라 도막 내 사슬사이에 존재하는 왁스 입자가 많아져 사슬의 움직임을 더욱 어렵게 하여 반응에 참여하는 사슬이 감소하기 때문이다.

왁스는 자외선 경화 수지의 적절한 광량, 관능기, 점도에 의해 경화 반응 속도가 조절되었을 때, 도막 내 불베어링처럼 작용하거나 코팅 도막 표면층으로 이동하여 경화도를 최적화한다.

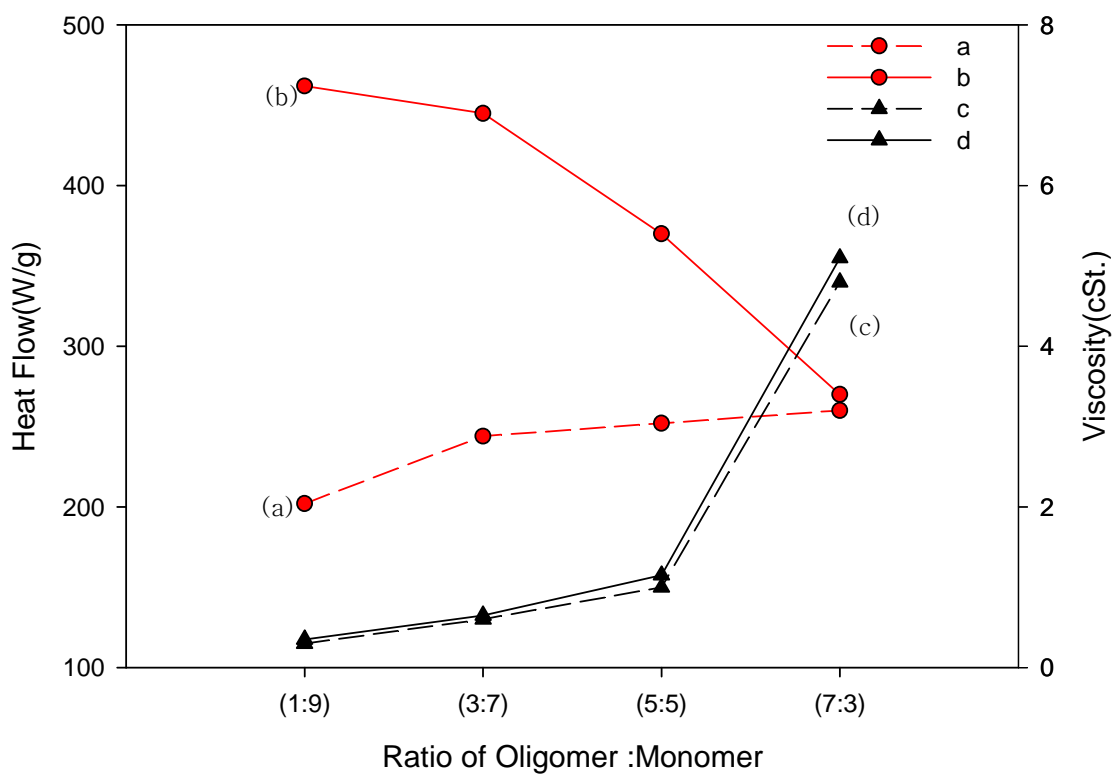


Figure 11. Polymerization exotherm measured by Photo-DSC and viscosity measured by Bubble Viscometer. (a ; exotherm without wax, b : exotherm containing wax, c ; viscosity without wax, d ; viscosity containing wax)

앞에서 살펴본 실험을 통해 코팅 도막의 표면층에 왁스가 존재함을 알 수 있었다. 그러나 표면층에 존재하는 것이 왁스입자인지 보다 정확한 결론을 내리기 위해 FT-IR/ATR Imaging Microscopy를 이용하여 이미지와 스펙트럼을 살펴보았다. Figure 12은 표면층에 존재하는 왁스입자를 찍은 이미지이다. (a)는 순수한 자외선 경화 수지를 코팅한 도막의 이미지이며 (b)는 자외선 경화 수지에 paraffin wax를 1.5% 첨가하여 코팅한 도막의 이미지이다. 이미지를 통해 왁스를 첨가하면 코팅 도막의 표면층에 왁스 입자로 생각되는 것들이 분산되어 있음을 알 수 있고, 왁스 입자끼리 밀집할 때 경계면이 생기는 것을 볼 수 있다.

왁스입자임을 확인하기 위해 각각의 이미지 부분을 FT-IR/ATR로 측정하여 스펙트럼을 Figure 13에 나타내었다. Figure 13의 (a)는 순수한 자외선 경화 수지의 표면을 (b)의 1은 왁스를 첨가 했지만 왁스입자가 묻치지 않은 부분, (b)의 2는 왁스 층의 경계면, (b)의 3은 왁스 층의 중심을 찍은 것이다. paraffin wax 피크를 통해 왁스 피크 밴드는 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것을 알 수 있다. 왁스를 첨가한 (b)스펙트럼에 $2952, 2920, 2854\text{cm}^{-1}$ 의 paraffin wax와 동일한 피크가 관찰되었다. 이를 통해 표면층에 존재하는 입자가 왁스임을 확인하였다. 또한 (b)의 3으로, 즉 왁스입자가 밀집된 부분에 근접할수록 $2952, 2920, 2854\text{cm}^{-1}$ 부근의 왁스 흡수 밴드가 증가하는 것을 볼 수 있다. 여기에서 우리는 왁스입자의 분포 정도에 따라 표면 경화도에 미치는 영향이 달라질 수 있음을 예상할 수 있다. 따라서 811cm^{-1} 의 흡수 밴드를 통해 표면 경화도를 살펴보았고 Figure 14에 나타내었다.

1530cm^{-1} 피크를 내부 표준피크로 선정하여 아크릴레이트 그룹의 C-H deformation mode에서 나타나는 811cm^{-1} 피크의 상대적인 흡수도를 비교하였다. 왁스입자가 밀집되어 있는 부분에 근접할수록 아크릴레이트 그룹의 C-H deformation mode에 의해서 나타나는 811cm^{-1} 의 흡수 밴드가 감소함을 관찰 할 수 있었다. 이것은 왁스에 의해 표면 경화도가 향상되며, 왁스 입자가 밀집할수록 표면 경화도 향상에 기여한다는 것을 의미한다.

Figure 13와 Figure 14의 스펙트럼을 통해 왁스 입자가 많이 밀집되어 있는 중심에 근접할수록 경화도가 향상되는 것을 알 수 있었다.

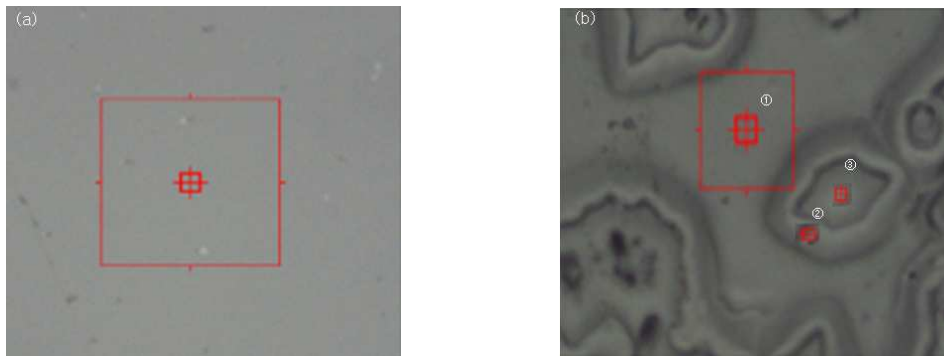


Figure 12. IR Imaging of UV-cured films at the film-air interfaces: (a) without wax, (b) with wax 1.5% (formulation EB284:HDDA:DC1173=50:50:2, x150, 100um)

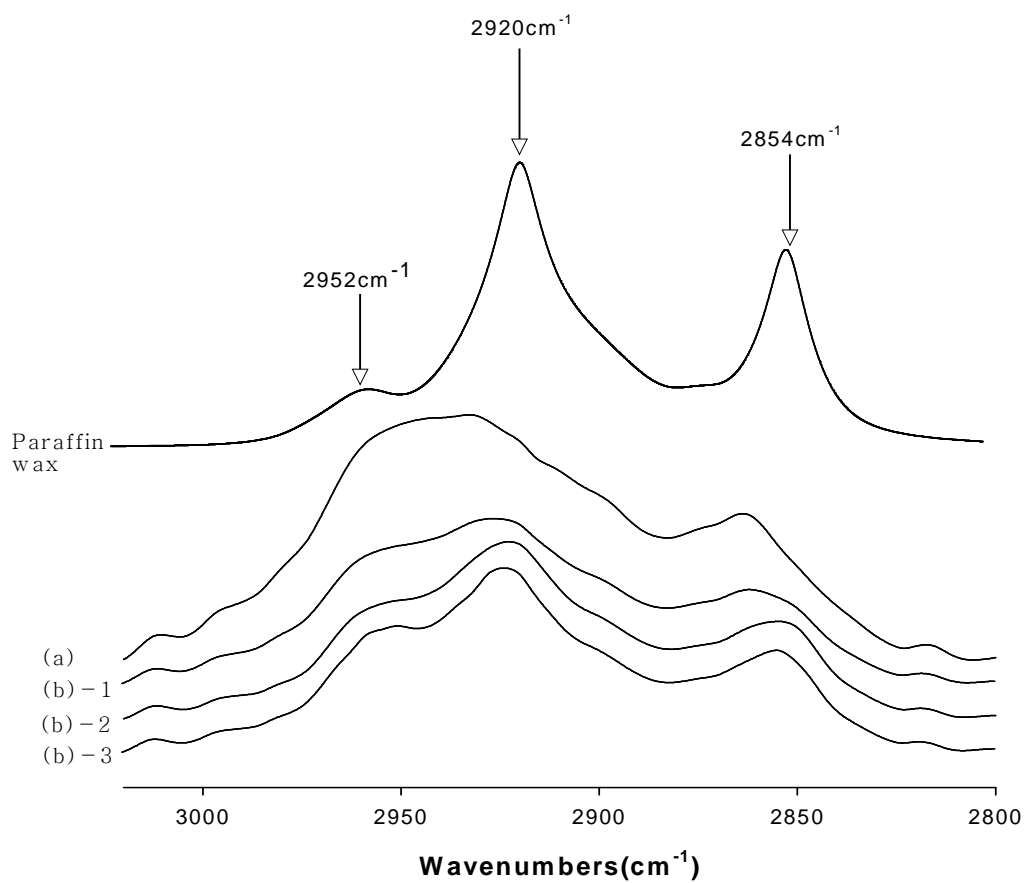


Figure 13. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (a) without wax, (b) with paraffin wax.

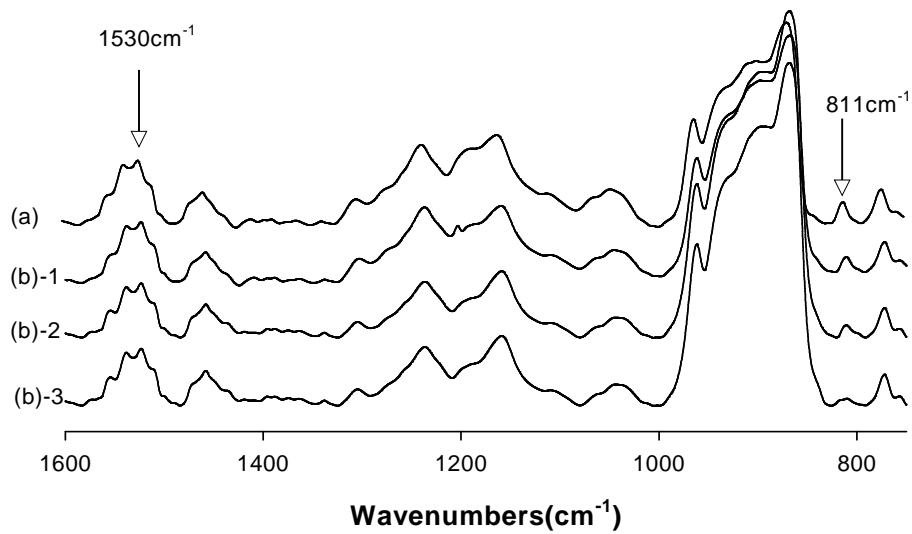


Figure 14. FT-IR/ATR spectra of UV-cured films at the film-air interfaces. (a) without wax, (b) with paraffin wax (wavenumbers $1600\sim 750\text{cm}^{-1}$)

4. 결 론

왁스 종류 및 왁스 유무에 따른 표면물성과 광경화 거동을 진자경도, 연필경도, 광택도, Photo-differential scanning calorimetry (Photo-DSC), FTIR-ATR, 그리고 FTIR-ATR Imaging Microscope를 통해 다음과 같은 결론은 얻었다

자외선경화 시스템에 파라핀왁스가 적절히 첨가되면 경화거동과 도막물성이 향상됨을 알 수 있었고, 특히 질소퍼징 시스템보다도 더욱 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이는 왁스첨가로 인해 자유라디칼 경화시스템의 최대 걸림돌인 산소저해현상 (oxygen inhibition)이 제거되었기 때문이다. 특히 경화속도에 영향을 주는 올리고머/모노머 비율, 관능기수 및 점도와 같은 배합인자들과 광량의 세기나 생산속도 같은 공정조건들이 경화에 따른 왁스의 표면이동속도에 크게 영향을 미치는 주요인자들임을 알 수 있었다. 또한 왁스 유무에 따른 표면의 도막 구조적 차이를 FT-IR/ATR Imaging Microscope를 통하여 코팅 도막 표면층의 이미지와 스펙트럼을 관찰한 결과 왁스 입자가 도막표면층에 형성된 것을 확인하였고, 왁스 입자가 밀집된 곳일수록 왁스 피크의 흡수도가 커지고 표면 경화도가 향상되는 것을 알 수 있었다.

따라서 자외선 경화수지에 왁스 적용 시 앞서 살펴 본 요소들을 고려해야 할 것이며, 경화속도를 결정하는 더 많은 인자들과 다양한 왁스를 적용한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

1. Decker, C., in N.P. Cheremisinoff (ed) Handbook of Polymer Science and Technology, Marcel, New York, 3:543, 1989
2. Decker, C., Biry, S., Progress in Organic Coating. 29:81, 1996
3. Decker, C., Moussa, K., Bendaikha, T., Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 29:739, 1991
4. Roffey, C., Photopolymerization of Surface Coatings, Wiley, New York, 1982
5. Decker C, Jenkins AD. Macromolecules 1985;18:2141.
6. Gou L, Coretsopoulos CN, Scranton AB. J Polym Sci, Part A: Polym Chem 2004;42:1285.
7. Wight FR. J Polym Sci, Polym Lett Ed 1978;16:121.
8. Chong JS. J Appl Polym Sci 1969;13:241.
9. Kloosterboer JG, Lijten GFCM, Zegers CPG. Polym Mat: Sci Eng 1989;60:122.
10. Pappav P. Radiation curing, science and technology. New York: Plenum Press; 1992.
11. Fouassier JP, Rabek JF. Radiation curing in polymer science and technology. London: Elsevier Applied Science; 1993.
12. Roffey CG. Photopolymerization of surface coatings. New York: Wiley Interscience; 1982.
13. Fouassier JP. Photoinitiation photopolymerization and photocuring; fundamentals and applications. Munich: Hanser Publishers; 1995.
14. Hoyle CE, Kim K-J. J Appl Polym Sci 1987;33:2985.
15. Hoyle CE, Keel M, Kim K-J. Polymer 1988;29:18.
16. Jacobine AF. In: Fouassier JD, Rabek JF, editors. Radiation curing in polymer science and technology III, polymerisation mechanisms, vol. 3. London: Elsevier Applied Science; 1993, p.219.
17. Morgan CR, Ketley AD. J Radiat Curing 1980;10.
18. Morgan CR, Ketly AD. J Polym Sci, Polym Lett Ed 1978;16:75.
19. Miller CW, Hoyle CE, Jonsson S, Nason C, Lee TY, Kuang WF, Viswanathan K. ACS Symp Ser 2003;847.

20. T.Y. Lee, C.A. Guymon, E. Sonny Joˆnsson, C.E. Hoyle, *Polymer* 2004: 45: 6155 - 6162
21. D. A. Bolon, K. K. Webb, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**(9):2543, 1978.
22. Tracton, A., *Coatings Materials and Surface Coatings*, New York, 21, 2007
23. P. G. Garratt, 18thFATIPEC-Congress 2B, 385-403, 1986.
24. P. G. Garratt, *Polymer Paint Colour Journal*, **178**:613-621, 1988.
25. A. Roth, M. Honig, *Proceedings RadTech '98 North America*, 112, 1998.
26. Pappas, S.,(ed), *Radiation Curing Science and Technology*, Plenum, New York
27. Yongcai, W., Charles C.A., US Patent 6475712B1, 2002
28. Manfred, R., Peter, W., Germany, US Patent 4640938, 1987
29. 정우용, 왁스의 성질과 응용, 2008
30. 홍진후, UV 경화코팅, 2002
31. Katia Studer , Christian Decker , Erich Beckb, Reinhold Schwalm, *Progress in Organic Coatings* 48 (2003) 92 - 100
32. Allison K. O, Christopher N.B, *Macromolecules*, 2006, 39, 2501-2506
33. Decker, C.,Bendaikha, T., *Eur. Polym. J.*, 20:753,1984
34. Decket, C., *J. Coatings Tech.*, 59:97, 1987.
35. Pappas, S., *Radiation Curing Science and Technology*, Plenum, New York, 1992

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 지도는 물론 깊은 관심과 배려로, 때로는 질책으로 진정한 학문의 길을 몸소 보여주신 홍진후 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 최재곤 교수님, 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 그리고 조훈 교수님, 김현경 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 창호와 그리고 옆에서 따뜻하게 지켜봐 준 후배 종원, 수진, 환석, 그리고 막둥이 동훈 및 대학원 생활동안 많은 것을 챙겨주신 여러 선배님을 비롯한 대학원 선·후배님께 감사드립니다. 그리고 힘들고 지칠 때 큰 힘이 되어준 소중한 친구들인 유진, 아라, 설미와 남들보다 늦게 만났지만 많은 격려를 해 준 리라언니, 연호오빠, 다운, 승현, 진현, 미선을 포함한 말로 다 표현하지 못한 소중한 인연들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지와 어머니, 염려와 관심으로 지켜봐 주신 친지 분들, 그리고 사랑하는 동생 인수와 명재에게 이 논문을 바치며 그 분들이 주신 큰사랑에 깊은 존경과 감사를 드립니다.

2008年 12月

申 椿 熹

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20087271	과 정	석사
성 명	한글 : 신 춘 희 한문 : 申 椿 熹 영문 : Shin Chun Hee				
주 소	광주광역시 북구 두암 2동 833-33번지				
연락처	E-MAIL : meetx@nate.com				
논문제목	한글 : 왁스를 함유한 자외선 경화 수지의 구조-물성 연구 영문 : Structure-Property Studies of UV-curable resin containing wax.				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함.
다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

2008 년 12 월 일

저작자: 신 춘 희 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하