

고분자 물질의 표면 보호를 위한 자외선 경화 도료의 응용

문 명 준 · 박 진 환 · 이 근 대 · 서 차 수 · 김 종 래*

부산시 남구 용당동 산 100 부산공업대학 도장공학과

*부산공업대학 화학공학과

(1991년 5월 22일 접수)

Application of UV Curable Coating for the Surface Protection of Polymeric Materials: PVC and Polystyrene

Myung-Jun Moon, Jin-Hwan Park, Gun-Dae Lee, Cha-Soo Suh
and Jong-Rae Kim*

100, Yongdang dong, Nam-Gu, Pusan

Pusan National University of Technology

Department of Surface Coating Engineering

*Department of Chemical Engineering

(Received May 22, 1991)

요 약

PVC와 Polystyrene과 같은 고분자가 자외선에 노출될 때 이들 표면을 보호하고, 물성을 유지하기 위해서 자외선 경화 도료를 도장하지만, PVC는 epoxy acrylate에 대해서, 그리고 Polystyrene은 대부분의 UV도료에 부착력이 약하므로, 반응희석제의 조성을 변화시키거나, 다관능기 acrylate를 표면에 photografting 시키거나, 표면을 광화학적으로 활성화시켜 부착력을 향상시킴을 목적으로 하였다. 미리 침투시킨 광개시제에 의한 grafting이나 표면 활성화로 부착력은 현저히 증가하였고, 각 희석제에 있어 Tripropylene glycol diacrylate는 유연성 향상과 부착력 증가를 가져오나, 황변 현상과 표면 산화에 의한 경화 밀도의 증가로 grafting을 제외한 다른 도장 방법은 시간이 지남에 따라 도막의 부착력이 감소하였다. 여기에 비해 Trimethylol propane triacrylate는 원래 다관능기에 의해 높은 경화 밀도를 가지고 이에 따른 단단한 도막때문에 부착력에 문제가 있으나, 두가지 도장법에서는 오히려 다관능기에 의한 화학 결합으로 부착력이 향상되었다. 그리고, 고분자 표면의 표면에너지를 활성화를 통해 증가시킴으로써 해서 UV도료의 상용성 문제를 grafting과 표면 활성화를 통해 해결해 도료 배합의 다양화와 기능화를 가져올 것이 기대된다.

Abstract: Ultraviolet curable coatings are often used to protect the surface of polymer materials exposed to the ultraviolet radiation. However, the adhesion of epoxy acrylate on poly(vinyl chloride) and the UV curable coatings on polystyrene are specially poor. The objective of this work was to improve the adhesion of coatings, according to various formulations of the reactive diluents and finishing methods using the photografting of

multifunctional acrylate and the surface activation on polymer surface impregnated a photoinitiator. The addition of Tripropylene glycol diacrylate in the formulation of coating results in the improvement of adhesion of coating due to the flexibility. But the increase of the crosslinking density which results from the oxidation of surface during the exposure of UV radiation caused the loss of adhesion of coatings except the photografting method. In the trimethylolpropane triacrylate the improvement of adhesion are considerable due to the chemical bond between multifunctional acrylate and surface. From this work we expect to achieve the variety and functionality in the formulation of coating according to the photografting and surface activation of polymer.

1. 서 론

자외선은 대부분의 고분자 물질 표면에 광화학 반응을 일으켜 자유 Radical을 만들거나, 표면 분자를 여기상태로 만들어 분자결합의 해리와 가교, 표면산화 그리고 다른 고분자 물질을 grafting 시키기도 한다[1, 2]. 이뿐만 아니라 다관능기의 반응회색제와 반응해 순간적으로 높은 경화밀도를 갖는 고분자 물질을 형성하는 자외선 경화 기술이 개발되어 목공, 종이, plastic 등의 도장에 다양하게 이용되는 데, 낮은 에너지 소비와 짧은 경화 시간 그리고 적은 용제 방출에 따른 경제성과 생산성 때문에 빠른 속도로 발전해 가고 있다 [3~7]. 이와 같이 자외선이 갖는 이중성 때문에 고분자 물질 표면의 광노화 반응은 거의 모든 플라스틱 물질에 일어나는 것으로, 옥외에 노출되어 태양빛에 오랫동안 노출되면 공기중의 산소와 수증기, 그리고 산성 공해 물질 등에 의해 노화 반응이 더 촉진 될 것이다. 이런 노화 과정은 초기에는 고분자 표면에서만 일어나겠지만, 결국에는 플라스틱의 색상이나 광택을 변화시킬 뿐만 아니라 기계적 물성의 상실을 가져오기도 한다.

그러므로, 이런 현상을 방지하기 위해 고분자 표면에 자외선이나 화학물질에 강한 물질을 도장하는 것도 한가지 방법으로 다관능기의 반응회색제와 acrylate oligomer로 된 자외선 경화 도료를 도장함으로써 이것이 갖는 높은 경화 밀도 때문에 자외선의 차단과 광산화 반응의 역제가 가능하다[5].

일반적으로 urethane acrylate oligomer를 포함한 자외선 경화 도료는 유연성 때문에 모든 소재에 우수한 부착력을 보이나 황변현상이 심하므로 옥내에 주로 많이 사용된다. 여기에 비해 epoxy acrylate oligomer는 우수한 표면 경도와 내충격성, 그리고 urethane 보다 우수한 내후성을 가지나 고분자 소재에

대해서는 부착력이 떨어지는 결점이 있다. 이 점을 보완하기 위해 Decker는 photografting에 의한 방법으로 부착력을 개선하기도 하였다[8]. 이같이 합성 고분자의 표면을 vinyl 반응회색제로 grafting해 표면 성질을 변화시키는 방법이 최근에 많이 연구되어지고 있다[2].

본 연구에서는 합성 고분자 즉 PVC나 polystyrene의 표면에 미리 개시제를 침투시켜 이것이 개시제 없이 도장되는 자외선 경화 도료를 경화시키는 역할을 하도록 하는 grafting 방법과 미리 침투시킨 개시제가 있는 고분자 표면을 자외선을 조사해 도장전에 radical을 만들어 표면을 활성화시키는 방법을 기존의 자외선 경화 도료의 도장법과 비교해서, 반응회색제 배합상의 조성 변화에 따른 부착력의 변화와 grafting 효과를 비교해 봄으로써 개시제의 분자 구조가 고분자 속으로의 확산과 grafting에 미치는 효과를 예상하고, 개시제 침투후 활성화시켰을 때 표면 물성의 변화를 조사하면서, PVC에 대한 epoxy acrylate의 부착력 향상과 부착력이 우수한 urethane acrylate에도 부착력이 떨어지는 polystyrene에 이 방법을 적용해 부착력을 증대시켜 자외선 경화 도료의 사용 영역을 확대시켜 보고자 한다.

2. 실험

2. 1. 사용 원료와 배합

본 실험에 사용된 고분자 물질은 PVC와 polystyrene으로 PVC는 2mm 두께의 경질판을, 그리고, polystyrene은 1mm 두께의 고밀도 polystyrene 판을 사용하였고, 모두 사용 전에 ethyl alcohol로 표면을 깨끗하게 탈지시켰다.

그리고, 자외선 경화 도료의 주성분이 되는 oligomer, 반응회색제, 그리고 개시제는 oligomer의 경우

는 epoxy acrylate(Bisphenol-A 형; CHOKWANG)와 urethane acrylate(Aliphatic[HMDI 형]; CHOKWANG)를 사용하였고, 반응희석제의 경우는 희석제와 경화제의 역할을 동시에 하므로 관능기수에 따라 1 관능기로 2-Ethylhexyl acrylate(2-EHA; Union Carbide), 2 관능기로 1, 6-hexanediol diacrylate(HDDA; Celanese)와 Tripropylene glycol diacrylate(TPGDA; Union Carbide), 3 관능기로 Trimethylol propane triacrylate(TMPTA; Union Carbide)를 사용하였고, 광개시제는 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(HCPK; Ciba Geigy)와 2, 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone(DMPA; Ciba Geigy)를 사용해 반응희석제의 배합비를 각각 Table 1 과 2 에서처럼 시료를 만들었다. 각 배합비는 무게비 %로 나타내었으며, 개시제의 농도는 oligomer와 반응희석제의 전체 무게에 대해 무게비 5%로 하였다.

2. 2. 도료 제조와 도장 방법

도료는 Table 1 과 2 의 배합으로 개시제를 넣지 않고, 빛이 차단된 flask 에서 30 분 동안 교반시킨 뒤 안정화 시킨다. 본 실험은 고분자 표면에 도장된

Table 1. Formulations of the reactive diluents of UV curable coatings on PVC.

Oligomer and reactive diluents	Composition of sample(weight %)				
	1	2	3	4	5
Epoxy acrylate	60	60	60	60	60
EHA	30	30	25	25	15
HDDA	10	—	15	—	25
TPGDA	—	10	—	15	—

Table 2. Formulations of the reactive diluents of UV curable urethane acrylate coatings on polystyrene.

Oligomer and reactive diluents	Composition of sample(weight %)					
	1	2	3	4	5	6
urethane acrylate	50	50	50	50	50	50
EHA	40	40	40	30	30	30
HDDA	10	—	—	20	—	—
TPGDA	—	10	—	—	20	—
TMPTA	—	—	10	—	—	20

UV 도료의 자외선 조사에 따른 물성 변화와 부착력 변화를 보므로, 시편 제작은 film 의 제작과 고분자 표면 위에 도장하는 부분으로 나눈다[11, 13].

첫째로 적외선 분광기에 의해 자외선 조사 때 도막에서 일어나는 화학 변화를 조사하기 위해 30 μ 두께의 얇은 film 을 얻기 위해 유리판 위에 applicator 로 도장한 다음 중압 수은등(80 W/cm²) 으로된 자외선 경화기를 통과시켜 경화시킨 후 칼로 film 을 벗겨내어, film 의 변형을 방지하기 위해 적외선 분광기용 mount 와 같이 만든 polypropylene mount 에 끼워 자외선 조사를 하면서 시간 마다 적외선 흡광도를 측정한다.

둘째로 고분자 표면에 도장하는 자외선 경화 도료는 Table 1 과 2 의 배합으로 A, B, 그리고 C 의 3 가지 방법에 따라 PVC 와 polystyrene 위에 도포한다. 이 방법중 [A] 는 보편화된 도장방법으로 oligomer 와 반응희석제에 무게비 5% 로 개시제를 넣어 30 분 동안 교반시켜 완전히 녹인 다음 applicator 로 도막 두께를 120 μ 로 도장한다. 이와 같이 두껍게 도장한 것은 부착력이 도막 두께가 두꺼울수록 감소하므로 부착력 감소를 쉽게 알아 볼 수 있기 때문이다. 이와 같이 도장된 시편은 자외선 경화기를 통과시키면서 BYK 경도기로 표면 경도를 측정해 일정한 경도에 이를 때까지 경화시킨다. PVC 에서는 Table 1 의 1, 2, 3, 그리고 4 의 배합을 [A] 방법으로 도장해 시편 번호를 VC-A1, VC-A2, VC-A3, 그리고 VC-A4 라고 각각 명명한다. 그리고 polystyrene 도 같은 방법으로 Table 2 의 1, 2, 3, 4, 5, 그리고 6 의 배합을 [A] 방법으로 도장해 시편 번호를 PS-A1, PS-A2, PS-A3, PS-A4, PS-A5, 그리고 PS-A6 라고 각각 명명한다.

[B] 는 고분자 표면에 다관능기 acrylate 를 grafting 하는 방법으로 PVC 에는 DMPA(Irgacure 651) 를 무게비 5% 로 1, 2-dichloroethane 에 녹여 이 용액에 PVC 판을 30 분 동안 침지시켜 교반없이 고분자 속으로 개시제를 확산시킨 뒤 실온에서 용제를 완전히 증발시킨다. 그 다음 표면에 부착된 개시제를 methanol 로 씻어낸 뒤 진공 펌프가 연결된 decate 속에서 건조시킨다. 이 때 처리 전후에 PVC 판의 무게를 측정해 확산된 개시제의 무게를 계산한다. 이렇게 처리된 PVC 판에 Table 1 의 1, 3 그리고 5 의 배합으로 개시제를 넣지않고 도장해 경화시킨 후, 시편 번호를 VC-B1, VC-B3 그리고 VC-B5 라고 각각 명명한다.

[B] 도장법으로 도장할 때 도장된 다관능 acrylate 수지에는 개시제가 없으므로 30 μ 이상의 도막은 경화시간이 길어지므로 본 실험에서는 30 μ 로 도장하였다. 그리고, polystyrene 은 대부분의 용제에 대해 녹거나, swelling 이 되므로 개시제를 녹일 용제를 선택할 때 세심한 주의가 필요하다. 본 실험에서는 ethyl alcohol 과 ethyl acetate 를 무게비 95 : 5 로 섞어 여기에 DMPA 를 무게비 5% 로 녹여 여기에 polystyrene 판을 1 시간 동안 침지시켜 개시제를 확산시킨 뒤 PVC 와 같은 방법으로 처리한 다음 Table 2 의 배합 중 1, 3 그리고 5 의 배합으로 개시제를 넣지 않고 30 μ 로 도장해 자외선 경화 장치로 경화시킨 후, 시편 번호를 PS-B1, PS-B3 그리고 PS-B5 라고 각각 명명한다[8].

[C] 는 [B] 와 같은 방법으로 PVC 와 polystyrene 판을 처리한 후 PVC 의 경우는 Table 1 의 1, 2, 3 그리고 4 의 배합으로 개시제를 무게비 5% 로 넣어 [A] 와 같은 자외선 경화 도료를 만든 후 도장 전에 처리된 PVC 판을 먼저 자외선 조사를 해 표면을 활성화 시킨 다음 도료를 도장해 경화시킨 다음 VC-C1, VC-C2, VC-C3 그리고 VC-C4 로 명명한다. 그리고, polystyrene 도 PVC 와 마찬가지로 Table 2 의 1, 2, 3, 4, 5 그리고 6 의 배합으로 polystyrene 판을 먼저 자외선 조사를 해 표면을 활성화시킨 다음 [A] 에 사용된 자외선 경화 도료를 도장해 경화시킨다. 이들 시편은 PS-C1, PS-C2, PS-C3, PS-C4, PS-C5 그리고 PS-C6 로 명명한다.

2. 3. 시편 분석 및 시험법

자외선 조사에 따라 film 에서 일어나는 화학적 변화와 부착력 변화를 보기 위해서 acrylic 형의 고분자가 가장 큰 피해를 입는 파장 영역인 290 과 325 nm 의 파장에서 Q-Panel 사의 QUV 속에서 280 nm 에서 315 nm 까지의 UV-B lamp 로 자외선을 응축과정 없이 조사하면서 시간에 따라 시편을 분석, 시험하였다.

(A) 광노화 반응의 측정 : 적외선 분광광도계(Perkin Elmer 1330)를 사용해 acrylic 이중 결합이 중합됨에 따라 감소하는 흡광도를 1640 cm^{-1} 과 810 cm^{-1} 에서 측정해 완전 경화를 확인하고, 자외선 조사 때에 일어나는 광산화 반응은 carbonyl 기의 변화는 1700 cm^{-1} 에서, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ 기의 변화는 2900 cm^{-1} 에서 산소에 의한 산화 반응으로부터 생기는

Table 3. Surface tensions of liquid used in the measurement of contact angle.

Liquid	Surface tension(mJ/m^2)		
	γ^d	γ^p	γ_L
Water	29.1	43.7	72.8
α -Bromonaphthalene	44.4	0.2	44.6
glycerin	37.0	26.4	63.4

Table 4. Properties of the free films obtained from UV curable urethane acrylate coatings.

Sample	Erichsen test(mm)	Tensile strength ^a	Yellowness Index		
			O hr ^b	35hr	ΔY
U-1	4.6	1.00	7.5	23.4	15.9
U-2	4.8	1.11	8.2	23.9	15.7
U-3	4.5	1.07	8.9	24.1	15.2
U-4	3.2	1.03	8.3	24.4	16.1
U-5	4.0	1.11	6.9	24.7	17.8
U-6	0.7	1.19	7.3	25.6	18.3

a. Relative values for the tensile strength of U-1 sample($2.19 \times 10^{-1} \text{kg}$).

b. Time of UV irradiation by QUV.

peroxy 기는 3350 cm^{-1} 에서, TPGDA 의 C-O-C ether 기는 1150 cm^{-1} 에서 그리고 urethane 의 N-H 기의 변화는 1520 cm^{-1} 에서 광화학 반응에 따른 흡광도 변화를 측정하였다[10, 14].

(B) 접촉각의 측정 : Erma Contact Anglemeter (Goniometer, G-I) 로 고분자 표면을 활성화시킬 때 표면 energy 의 dispersion(γ^d) 과 polar 성분(γ^p) 을 PVC 와 polystyrene 의 표면위에 몰과 α -bromonaphthalene 그리고 물과 glycerin 으로 접촉각을 각각 측정해 Fowkes 의 식 Eq.1 으로부터 구하고 이 때 사용한 각 액체의 표면 장력 값은 Table 3 과 같다. 그 접촉각 측정은 주사기로 0.5 μl 의 일정 부피의 방울을 고분자 표면에 떨어뜨리고 30 초 후에 측정한다. 이 시간은 증발 손실은 무시할 정도로 짧고, 평형을 유지하기에 충분한 시간이다. 각 접촉각(θ) 은 5 번 측정해 평균 값을 구한다[16, 18].

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma^d \gamma^p)^{1/2} + 2(\gamma^d \gamma^p)^{1/2} \quad (1)$$

표면 장력 γ_s 는 고체 표면 장력을 나타내는 값이다.

(C) 부착력의 측정 : 표준 Cross-cut 방법에 의해 Cross-cut exfoliation tester(YASUDA SEIKI) 로 1 mm² 넓이의 정사각형 100 개를 만들어 scotch tape 로 떼어내어 부착정도를 100 분비로 나타낸다[8, 15].

(D) 유연성의 측정 : 주석판에 자외선 경화 도료를 도장해 경화시킨 다음 Erichsen 시험기(TOYO SEIKI) 로 film 이 파괴되는 점까지 길이를 측정한다.

(E) Yellowness index 의 측정 : BYK 사 color-gloss meter (60°) 로 ASTM E313 에 의해 UV 도장된 표면을 자외선 조사 시간에 따라 측정해 Eq. 2 에 의해 반응회석제에 따른 황변성을 조사한다. 여기서 X, Y, 그리고 Z 는 red, green 그리고 blue 에 대한 tristimulus 값이다[5].

$$YI = 100(1.28 X - 1.06 Z) / Y \quad (2)$$

(F) Tensile strength 시험 : Instron(Model 4302, England) 으로 film 의 기계적 성질은 UV 도료를 두께 0.1 mm 인 plastisized PVC 에 30 μ 으로 도장해 경화시킨 다음 gauge 길이가 5 mm 인 아령 모양으로 ASTM 412 방법으로 잘라 film 이 파괴될 때까지의 힘을 가장 약한 힘에 대한 상대적인 비로 나타낸다 [17].

3. 결과 및 고찰

3. 1. UV film 의 노화에 대한 적외선 분석과 물성 변화

반응회석제인 EHA, HDDA, TPGDA 그리고 TMPTA 와 urethane acrylate oligomer 의 배합 조성이 변화 됨에 따른 광화학 반응의 변화는 Table 2 의 배합에 따라 비교하였다. U-1, U-2, 그리고 U-3 의 film 에 대한 자외선 조사전과 조사후 60 시간 경과한 다음의 적외선 spectrum 은 Fig. 1-3 에 나타내었고, 각 작용기가 현저한 변화를 보임을 알 수 있다. 이

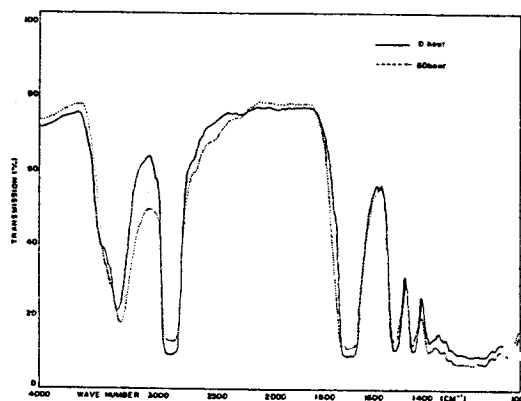


Fig. 1. Changes of IR spectrum of U-1 sample upon UV irradiation at > 280 nm.

Table 5. Contact angles and surface tensions of PVC and Polystyrene before and after the activation of surface according to UV irradiation.^a

Sample	Before UV irradiation					After UV irradiation				
	Contact angle(DEG)		Surface tension(mJ/m ²)			Contact angle(DEG)		Surface tension(mJ/m ²)		
	θ_w	θ_b	γ	γ^d	γ^p	θ_w	θ_x	γ	γ^d	γ^p
PVC/DMPA	64	25	32.7	24.5	8.2	47	19	42.1	24.6	17.5
PVC/HCPK	65	14	33.1	26.4	6.7	53	20	38.7	24.8	13.9
PVC	54	17	38.1	25.3	12.8					
	θ_w	θ_g	γ	γ^d	γ^p	θ_w	θ_x	γ	γ^d	γ^p
PS/DMPA	81	50	30.7	26.8	3.9	76	41	33.5	29.5	4.0
PS/HCPK	81	51	28.2	24.9	3.3	78	45	31.7	27.9	3.8
PS	77	46	25.8	23.6	2.2					

a. θ_w , θ_b , and θ_g are the contact angle of water, α -bromonaphthalene and glycerin, respectively.

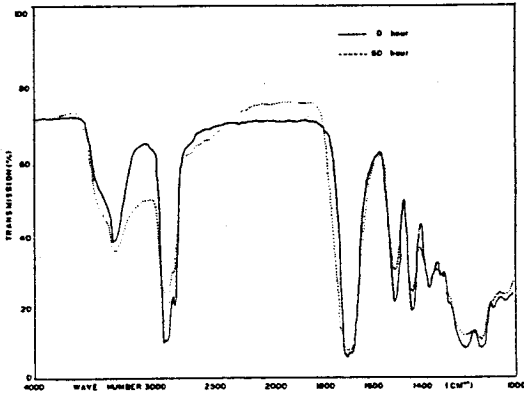


Fig. 2. Changes of IR spectrum of U-2 sample upon UV Irradiation at > 280 nm.

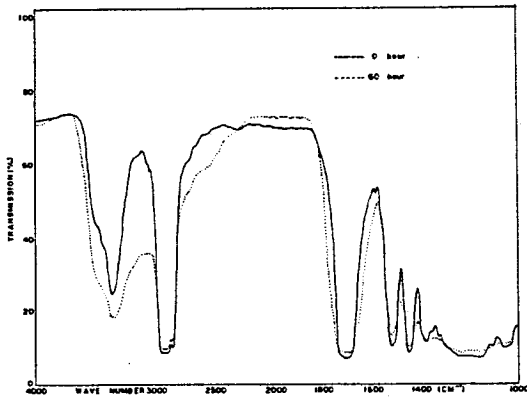


Fig. 3. Change of IR spectrum of U-3 sample upon UV irradiation at > 280 nm.

spectrum 으로부터 각 작용기가 나타나는 진동수에서 적외선 흡광도 변화는 Fig. 4-6에 나타내었다. C-H 기와 C=O 기는 자외선 조사에 따라 흡광도의 감소가 일어나고, 이는 일반적으로 Fig. 7과 같이 알려져 있는 반응 mechanism에 따라, 산화 반응의 초기에 나타나는, OH와 C=O 기의 흡광도 증가는 산소의 산화 반응에 의해 생긴 Hydroperoxide의 분해에서 생기고, 이 carbonyl 기도 결국은 수소 추출 반응을 통해 소멸하게 되고, urethane의 N-H도 조사시간에 따라 현저한 감소를 보인다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 ether 결합을 가진 TPGDA는 ether 기에 인접한 C-

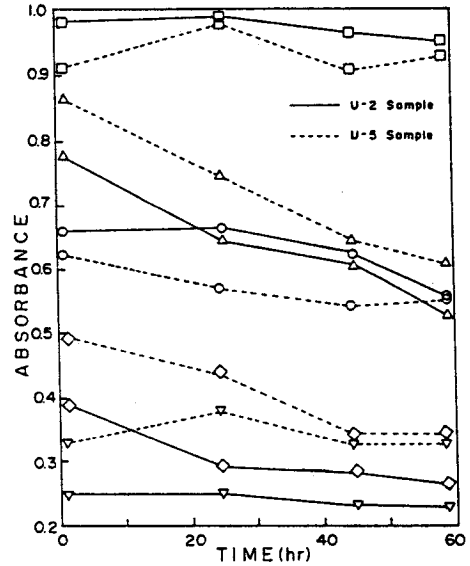


Fig. 4. Changes in IR absorbance of various functional groups of U-2 and 5 sample upon UV irradiation ; □ : C=O, ○ : C-O, △ : C-H, ◇ : N-H, ▽ : O-H.

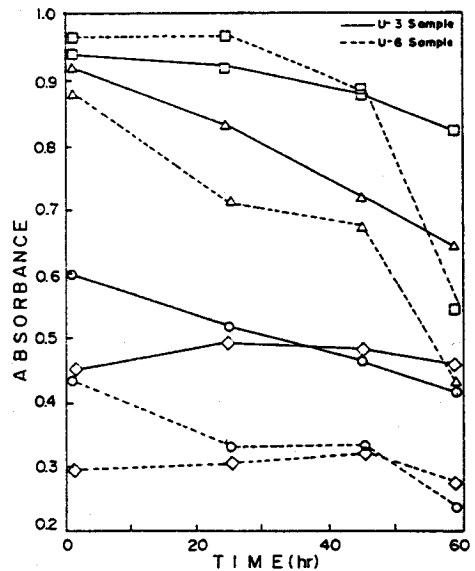


Fig. 5. Changes in IR absorbance of various functional groups of U-3 and 6 sample upon UV irradiation ; □ : C=O, △ : C-H, ○ : N-H, ◇ : O-H.

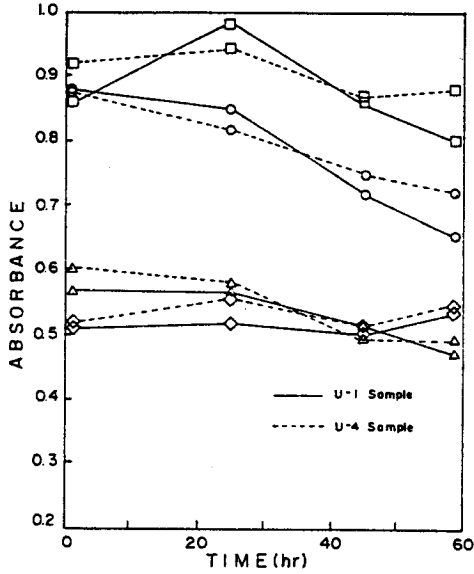


Fig. 6. Changes in IR absorbance of various functional groups of U-1 and 4 sample upon UV irradiation; □: C-O, ○: C-H, △: N-H, ◇: O-H.

H 기의 수소 추출 반응이 용이하므로 C-H 기 위에 Radical 이 형성되고, 이것이 산소와 반응해 peroxide 를 형성하고 형성되자마자 인접한 탄소와 수소 추출 반응을 통해 hydroperoxy 와 peroxy 기의 형성을 가져온다. 그리고, peroxy 기의 증가는 2 개의 peroxy 기가 peroxide 가교 결합을 해 C-O-C 의 흡광도 증가를 가져오고, 2 관능기의 수가 증가할 때 경화 밀도도 증가하고 산화 반응도 느리게 진행된다. 하지만 TMPTA 의 경우는 ether 결합이 없고, 관능기가 많으므로 경화 밀도가 크고 이에 따를 산소 투과도의 감소와 느린 산화 반응으로 Fig. 5 와 같이 peroxy 기의 생성은 없으나, 자외선 조사 45 시간 후 C-H 와 C=O 기의 흡광도가 급격히 떨어짐을 볼 수 있다. Fig. 6 에서 HDDA 는 -OH 의 발생이 자외선 조사 시간이 오래 경과된 후 일어나 O₂ 에 의한 산화가 가장 느림을 말해 준다.

이와 함께 Table 4 에서 각 film 의 물성을 비교해 보면 유연성은 TPGDA 가 가장 우수하고, 경화 밀도가 증가함에 따라 즉 다관능기의 농도가 증가하거나, 관능기수가 많을수록 유연성이 떨어짐을 보여 준다. 그리고, Tensile strength 시험에서는 다관능기 일수록 film 을 파괴하는데 큰 힘이 들었고 TPGDA 가

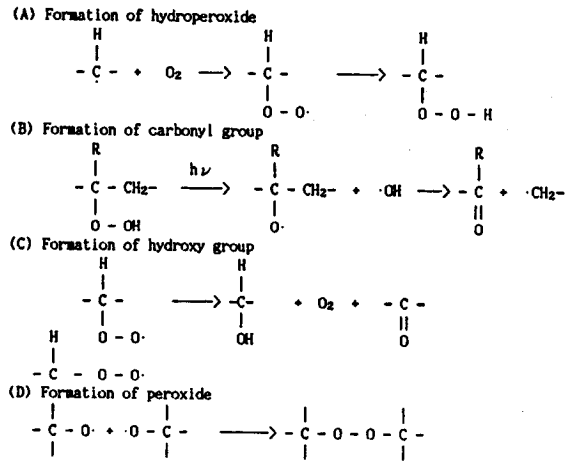


Fig. 7. Oxidation reactions of polymer surface upon UV irradiation.

HDDA 보다 더 우수하였는데 이는 TPGDA 의 적외선 흡광 실험에서 보듯이, 경화 때 생기는 peroxy 기의 산화 반응에 의해 생기는 peroxide 가교 결합에서 기인된 경화 밀도의 증가 때문이라 생각된다. 그리고 자외선에 황변 현상이 가장 적은 Aliphatic urethane acrylate 를 oligomer 로 사용해 반응 희석제의 황변 현상을 보면, Yellowness index 값의 변화는 확실한 경향을 나타내지 않으나, 다관능기의 농도가 증가할 때 황변 현상이 심해지고, 반응희석제로는 TPGDA 가 황변이 심하고, 일반적으로 황변 현상이 작은 것으로 알려져 있는 TMPTA 도 농도가 증가될 때 황변이 심해지는 것은 경화 밀도의 증가가 황변에 중대한 영향을 미침을 알 수 있다.

3. 2. PVC 와 Polystyrene 의 표면 분석

PVC 나 polystyrene 을 광개시제가 녹아 있는 용액에 침지시켜 미리 광개시제를 고분자 표면에 침투시킨 다음 표면을 활성화 시키는 방법에 따라 HCPK 와 DMPA 는 PVC 에 DMPA 는 40 g/m², HCPK 는 30 g/m² 침투되고, polystyrene 에는 DMPA 는 0.39 g/m², HCPK 는 0.39 g/m² 이 침투되어 여기에 자외선이 조사되면 Fig. 8 에서 보는바와 같이 PVC 와 polystyrene 의 표면 분자와 개시반응이 일어날 것으로 생각된다. 그리고, 침투된 광개시제에 따라 측정된 접촉각으로 부터 계산된 고분자 표면의 표면 장력에 대한 dispersion 과 polar 성분의 값은 Table

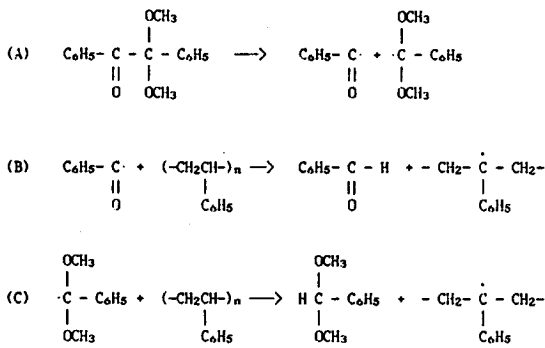


Fig. 8. Initiation reactions in the photografting and the activation of polystyrene impregnated by DMPA.

5에 나타내었고, 처리된 시편에 자외선을 조사한 후 고분자 표면에 대한 침투 정도를 비교하고, 자외선 조사 전후의 표면 장력 변화를 Table 5에 나타내었다. 그 결과 PVC의 경우에 개시제가 침투만 된 상태에서는 표면 장력이 처리 안된 PVC보다 낮았으나, 자외선 조사후에는 표면 장력이 증가되고 특히 극성 성분이 커짐을 볼 수 있다. 그리고 개시제도 DMPA가 HCPK보다 큰 활성화를 보이는데 이는 DMPA가 cyclohexyl기와 같은 steric기를 가지지 않아 침투가 용이하고 개시 양자수율이 크기 때문이라 생각된다[7, 14, 19]. polystyrene도 거의 같은 경향을 보여주지만 극성 성분의 증가는 작고 표면활성화에 의해 dispersion 성분이 증가해 표면 장력을 증가시키는 데 이는 개시제에 의한 radical 생성 반응과 함께 polystyrene의 표면 결정성에 현저한 변화를 가져왔을 것으로 생각된다. 그리고 개시제의 침투량이 만족스럽지 못하므로 적절한 용제의 선택이 선행되어야 할 것이라 생각된다.

3. 3. PVC 표면의 도장

Table 6에서 보는 바와 같이 3가지 방법으로 도장된 각 시편의 부착력은 현저한 차이를 보여준다. PVC 표면에 다관능 acrylate를 grafting시킨 [C]도장법의 시편들은 자외선 조사를 시키더라도 반응회석제에 상관없이 우수한 부착력을 보이고, PVC 표면을 활성화시켜 그 위에 개시제를 포함한 UV 경화도료를 도장한 [B]도장법은 경화 속도도 빠르고, 오랜 자외선 조사에도 부착력이 떨어지지 않았다.

하지만 PVC 판에 바로 UV 경화 도료를 도장한 일반적인 [A]도장법에 의한 시편들은 도막이 형성되지 않거나, 형성된 도막의 부착력도 자외선 조사 시간이 35시간 이상이 되면 현저히 떨어짐을 볼 수 있다. 그리고 동일한 배합에 대해서도 고분자 표면의 처리 방법에 따라 전혀 다른 양상을 띄는데 VC-A3와 VC-A4의 경우 다관능 반응회석제의 농도가 증가될 때, epoxy acrylate oligomer와 TPGDA, HDDA 간의 상용성 때문에 도막이 형성되지 않았으나, VC-C3와 VC-C4는 Table 5에서 보듯이 고분자 표면을 활성화시킨 경우 표면 장력의 극성 성분이 증가하므로 경화되전의 UV도료의 접착력을 향상시켜 도막 형성이 용이할 것으로 생각된다. 부착력만을 생각할 때 [B]와 [C]도장법에서 반응회석제의 조성 변화 효과는 구별하기 어려웠고, [A]도장법의 경우에만 TPGDA가 HDDA보다 부착력이 우수함을 보여준다. 이것은 TPGDA가 갖고 있는 ether 결합 즉 CH₂CH₂CH₂O의 유연성에서 기인한다[13].

이와 같이 photografting이나 표면 활성화 방법이 부착력을 향상시키는 데 효과가 기대되나, 고분자 표면으로 개시제를 침투시킬 때 표면을 손상시키지

Table 6. Comparisons of adhesion of UV curable epoxy acrylate coatings on PVC upon UV irradiation.^a

Number of Samples	Time of UV irradiation(hour)		
	0	15	35
VC-A1	80	94	0
VC-A2	100	100	80
VC-A3	X	X	X ^b
VC-A4	X	X	X
VC-B1	100	100	100
VC-B3	100	100	100
VC-B5	100	100	100
VC-C1	100	100	100
VC-C2	100	100	100
VC-C3	100	100	100
VC-C4	100	100	100

a. Percent of the ratio of adhesion after the crosscut test.

b. X indicates the impossible coating film.

않으면서 쉽게 개시제를 침투시킬 수 있는 용제의 선택이 중요하다. 그리고, [B] 도장법의 경우에는 30 μ 이상의 도막은 표면 건조가 radical의 부족과 산소 억제 효과 때문에 느리게 진행되어 자외선 경화 도료의 특징인 빠른 건조성을 살리기가 어려웠다. 하지만 이 문제는 전자선 경화 장치를 사용하면 효과적으로 grafting 시키는 것이 가능하리라 생각된다[20, 22].

3. 4. Polystyrene의 표면 도장

urethane oligomer를 사용한 UV 경화 도료는 일반적으로 고분자에 대한 부착력이 우수하지만, polystyrene에 대해서는 Table 7의 PS-A1에서 PS-A6까지와 같이 부착력이 현저히 떨어짐을 볼 수 있다. 하지만 부분적으로 반응 회석제 조성에 따른 효과는 나타나는데 ether 결합을 가진 TPGDA가 가장 우수한 부착력을 보였고, 반면에 TMPTA는 가장 낮은 부착력을 보이는 데 이는 hard sphere와 같은 TMPTA의 분자 구조에 의해 표면과의 van der Waals

인력이 약하기 때문이라 생각된다. 그리고, HDDA는 중간에 부착력을 보이고, 이들 반응회석제의 농도가 20%로 높아지면 TPGDA는 부착력이 더 커지고, HDDA와 TMPTA는 부착력이 더 떨어진다. 이들 시편에 자외선 조사를 하면 15시간 이후에는 TPGDA를 제외한 4개의 시편 도막은 완전히 떨어졌고, 35시간 후에는 TPGDA 경우에도 완전히 떨어졌다.

그러나, [B] 도장법에 의한 PS-B1, PS-B3 그리고 PS-B5는 사용된 반응회석제의 조성이나 배합비에 상관없이 모두 우수한 부착력을 보여주었다. 바로 grafting에 의해 다관능 acrylate의 vinyl기와 침투된 개시제의 개시반응에 의해 styrene 판 사이에 결합이 형성된 것이다. 그리고, UV 경화 도료를 도장하기 전에 개시제가 침투된 polystyrene에 자외선을 조사해 활성화시킨 [C] 도장법의 결과는 [B] 방법과 다른 양상을 띤다. HDDA, TPGDA, 그리고 TMPTA가 10% 배합된 UV 도료에서는 TPGDA > TMPTA > HDDA의 순으로 [A]의 결과와 동일했으나, 20%로 양이 증가되었을 때는 TMPTA의 부착력이 급격히 증가함을 보여주고 이 결과는 전자선 경화 방법으로 다관능기 acrylate를 grafting시킬 때 grafting을 증가시키는 TMPTA의 효과와 같으며 이것은 3관능기인 TMPTA가 활성화된 표면의 radical과 반응할 확률이 2관능기보다 크기 때문이라 생각된다.

Table 7. Comparisons of adhesion of UV curable urethane acrylate coatings on polystyrene upon UV irradiation.^a

Number of Samples	Time of UV irradiation(hour)		
	0	15	35
PS-A1	69	15	0
PS-A2	80	65	20
PS-A3	64	0	0
PS-A4	84	40	0
PS-A5	95	70	30
PS-A6	70	10	0
PS-B1	100	100	100
PS-B2	100	100	100
PS-B3	100	100	100
PS-C1	100	95	50
PS-C2	100	100	98
PS-C3	100	98	74
PS-C4	100	80	45
PS-C5	100	95	85
PS-C6	100	100	99

a. Percent of the ratio of adhesion after UV irradiation.

4. 결 론

자외선 경화 도료의 film에 대한 물성과 PVC와 polystyrene과 같은 고분자 표면에 바로 도장했을 때와 개시제를 침투시켜 grafting하거나, 도장전에 자외선을 조사해 활성화시키는 방법을 비교해 본 결과는 PVC에 대한 epoxy acrylate의 부착력은 현저히 증가되었으며, polystyrene도 UV 도료에 대한 부착력의 향상을 가져왔다. 종합적으로 평가해 볼 때 반응회석제의 조성에 대해 TPGDA는 ether 결합때문에 유연성의 향상과 부착력의 증가를 가져왔으나 황변 현상과 산화에 따른 경화밀도의 증가로 산소와 같은 이물질의 투과는 어렵게 만들지만 도막이 단단해지면서 부착력이 떨어지는 문제가 있으나, grafting을 통한 화학적 결합에 의해 부착력을 향상시킬 수 있었고, TMPTA는 다관능기에 의해 높은 경화 밀도를

갖게되므로 이로 인해 도막이 단단해져 부착력에 문제점을 보여주었으나, 표면 활성화와 grafting 을 통해 다관능 acrylic 기와 표면 radical 간의 화학 결합을 통해 부착력을 더 증가시키는 역할을 하였다. 본 연구를 통해 노화에 대한 문제는 반응회석제의 조성 변화에 따라 큰 변화를 보이지만 UV 흡수제와 같은 첨가제의 도움이 필요함을 느꼈고, grafting 과 표면 활성화에 의한 도장방법 때 TMPTA 의 부착력 증가 효과와 UV 도료 배합의 상용성 문제를 표면 처리나 grafting 을 통해 해결할 수 있었다는 점이 관심을 가지고 연구되어야 할 부분이라 생각된다.

5. 감사의 말

본 연구는 1989년도 문교부 학술 진흥 재단의 지원으로 행한 연구로 이에 감사를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. B. Ranby and J. Rabek, "Photodegradation, Photooxidation, and Photostabilization of Polymers," Wiley, London(1975).
2. J. C. Arthur, Jr., in "Developments in Polymer Photochemistry", (Ed.) N. C. Allen, *Appl. Sci. Publ.*, London, p. 69, London (1980).
3. J. G. Kloosterboer, *J. Radiation Curing*, **11**, Jan., 10(1984).
4. "UV Curing: Science and Technology", S. P. Pappas, Ed., Technology Marketing Corp., Norwalk, CT, 1978.
5. "UV Curing: Science and Technology", S. P. Pappas, Ed., Technology Marketing Corp., Norwalk, CT, 1985.
6. R. Holman, "UV and EB Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints," SITA-Technology, London, 1984.
7. C. Decker, *J. Coat. Technology*, **59**, 97(1987).
8. C. Decker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 97(1983).
9. T. E. Gismondi, *Radiation*, **11**, Apr., 14(1984).
10. T. Bendaikha and C. Decker, *J. Radiation Curing*, **11**, Apr., 6(1984).
11. A. Priola, F. Renzi, and S. Cesca, *J. Coat. Technology*, **55**, 63(1983).
12. T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, S. B. Lin, S. Y. Tsay, M. Koshiba, Y. S. Ding, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 647(1985).
13. C. B. Thanawalla and T. G. Victor, *J. Radiation Curing*, **2**, Oct., (1985).
14. J. M. Blanding, C. L. Osborn and S. L. Watson, *J. Radiation Curing*, **13**, Apr. (1978).
15. X. T. Phan, *J. Radiation Curing*, **13**, 18(1986).
16. T. Imai, in "Organic Coatings Science and Technology, Vol. 6", (Ed) G. D. Parfitt, Marcel Dekker, New York, 1984, p. 325.
17. N. Levy and P. E. Massey, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 406(1981).
18. D. W. V. Krevelen, "Properties of Polymers," Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 161.
19. J. H. Park, Y. H. Kim, and M. J. Moon, *Bull. Jpn. Chem. Soc.*, to be published.
20. T. Jitsumatsu and H. Matsubara, *Kobunshi Ronbunshu*, **44**, 717, (1987)
21. A. Davis and D. Sims, "Weathering of Polymer", Applied Science Publishers, New York, 1983.
22. S. J. Bett and J. L. Garnett, *JOCCA*, **8**, 313(1989).