

플라스틱용 자외선경화형 도료의 물성연구

김일재 · *문명준

삼성화학공업주식회사 연구소, *부경대학교 공업화학과
(1998년 11월 21일 접수, 1998년 12월 20일 최종수정본 접수)

Physical properties of UV curable coating on plastic

*Il-Jae Kim · *Myung-Jun Moon*

Sam Sung Chemical Ind. Co., 195, Yangdong-Ri, Juchon-Myun, Kimhae City,
Kyungnam, South Korea, 621-840

*Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Daeyeon-Dong,
Nam-Gu, Pusan, South Korea, 608-739

(Received 21 November 1998, in final form 20 December 1998)

Abstract

To investigate the influence of photosensitizer used with benzophenone(BP) in the curing rate and physical properties of UV curable hard coating on plastic, we prepared UV curable clear and pigmented coatings with DEA, DMA, NPM and TEA as photosensitizer, respectively.

The curing rate calculated from the decrease of the absorbance of acrylic double bond measured by FT-IR spectroscopy increased as follows; DEA>DMA>NPM>TEA. This order could be explained by the reactivity of diethylamino group of DEA and the ease of formation of activated complex between BP and photosensitizer during the curing process.

In UV curable pigmented coatings, the order of curing rate increased as follows; DEA>DMA>TEA>NPM. It was found that the curing rate of the pigmented coating can be increased by light scattering of TiO₂.

The hardness of coating film cured by photosensitization of DEA and

DMA is higher than other photosensitizers due to the crosslinking reaction of DEA and DMA radical bound to polymer backbone.

1. 서 론

내충격성, 성형성, 경량화등 여러 가지 특성을 갖는 플라스틱의 결점중의 하나는 표면에 쉽게 상처가 난다는 것이다. 이렇게 되면 제품의 미관을 해쳐서 상품의 가치가 떨어지기 때문에 금속이나 유리재료를 플라스틱 소재로 변경을 시킬 때에는 플라스틱 표면의 내스크라치성이 필수적으로 요구된다.

따라서 플라스틱 표면을 코팅하여 내스크라치성을 향상시키려는 시도는 상당히 오래 전부터 시도되어왔다. 미국 듀폰사에서는 1940년대에 이 문제에 대해 본격적으로 검토를 하였고, 미국 GE사는 "LEXANE MR-400"이라는 멜라민수지 도료를, 롬앤드 하스사는 "TUFFAK CM"이라는 폴리우레탄 도료를 도포한 폴리카보네이트 수지 시트를 시판하였으나 내후성, 생산성 면에서 미흡한 부분이 있었다. 이러한 문제를 보완하여 최근 실용화되고 있는 것이 자외선(ultraviolet, UV) 경화형 도료이다.

자외선경화형 도료는 1968년경 독일의 바이엘사에서 불포화 폴리에스테르계 자외선 경화형 도료를 처음 개발한 이래 유럽지역에서 주로 목공용 도료로서 실용화되기 시작하였으며, 공업화가 진행됨에 따라 1970년대 후반~1980년대 초부터 자외선램프 설비 등 관련부문의 활발한 개발과 병행하여 시장규모가 빠른 속도로 확대되고 있다.^{1~4)}

자외선경화형 도료는 기본적으로 자외선에 의해 반응하고 열은 불필요하므로 열에 약한 목재, 종이, 합성수지 등에 적합하며 열용량이 큰 주강제품, 슬레이트 등의 소재까지 광범위하게 도장이 가능하며, 도장 방식으로는 침지 도장, 롤 도장, 커튼 도장, 에어리스 스프레이 도장 등이 이용되고 있다.^{5~7)}

빛의 투과에 의해 경화가 이루어지는 자외선경화형 도료는 표면부터 경화가 시작되기 때문에 전체적으로 도료의 부착성에 영향을 미치게 된다는 것도 하나의 문제로 남는다. 즉, 표면이 먼저 경화됨으로서 미세하나마 도막 윗부분에서 부터 수축이 일어나게 되므로 전체적인 부착성에 영향을 미친다.

그 외에도 최근의 추세인 유색 자외선경화형 도료의 경화 시에도 유색 안료가 빛을 흡수한다거나 산란시키기 때문에 도막 내부의 경화가 어려운 단점이 있고, 색상에 따라 자외선에너지의 손실에 따른 경화 속도의 차이가 나타나는 등의 문제가 있다.

자외선에 의하여 경화되는 자외선경화형 도료에서 도막의 경화에 미치는 광개시제와 광증감제는 상호 밀접한 관계를 가지게 되고 그 상호 관련성으로 인한 자외선경화형 도료의 광경화 현상은 도막의 기계적 성질의 변화를 수반하고 있으며, 그 변화를

고찰하는 것은 자외선경화형 도료의 경화과정을 이해하고 상호 관련인자들의 관계를 고려하는데 있어서 매우 중요하다.

본 연구에서는 이들 인자 중에서 자외선경화형 도료에서 광경화의 속도에 중심적 역할을 하는 광개시제와 광증감제에 대하여 연구하였다. 일반적으로 플라스틱 하드코팅제에 사용되는 자외선경화형 도료의 비히클로 많이 사용하는 올리고머와 반응성 모노머를 이용하여 그 혼합물에 광개시제는 벤조페논을 사용하고, 이에 대하여 광증감제의 종류를 변화시켜서 자외선 조사에 의한 경화반응의 속도를 조사하고 도막물성에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용된 자외선경화형 올리고머 UOL-017은 삼성화학공업(주)의 우레탄계 올리고머(표준형)를 사용하였다. 그리고 광경화형 다관능 아크릴레이트 M-400은 일본 동야합성(주)의 제품을 사용하였다. Trimethylolpropane triacrylate(TMPTA)와 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA)는 일본축매(주)의 제품을 사용하였다. 광중합개시제인 benzophenone(BP)은 일본 약리화학사의 시약을 사용하였으며, 백색안료 TiO₂는 미국 듀폰사의 R-902를 사용하였다. 광증감제로서 사용한 2-diethylaminoethyl methacrylate(DEA), 2-dimethylaminoethyl methacrylate(DMA), triethylamine(TEA), N-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylamide(NPM)는 Aldrich사 시약을 그대로 사용하였다.

사용된 시약의 특성과 구조식을 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of materials

Materials	Molecular weight	Boiling point(°C)	Melting point(°C)	Specific gravity	Refractive index	Funtionality
UOL-017	2500					
M-400						5~6
TMPTA	296			1.111	1.472	3
HDDA	226			1.086~1.116	1.458	2
DEA	185.27	80		0.992	1.440	1
NPM	170.26				0.940	1
DMA	157.22	182~192		0.933	1.440	1
TEA	101.19	88.8	-115	0.726	1.400	
BP	180.22		47~49			

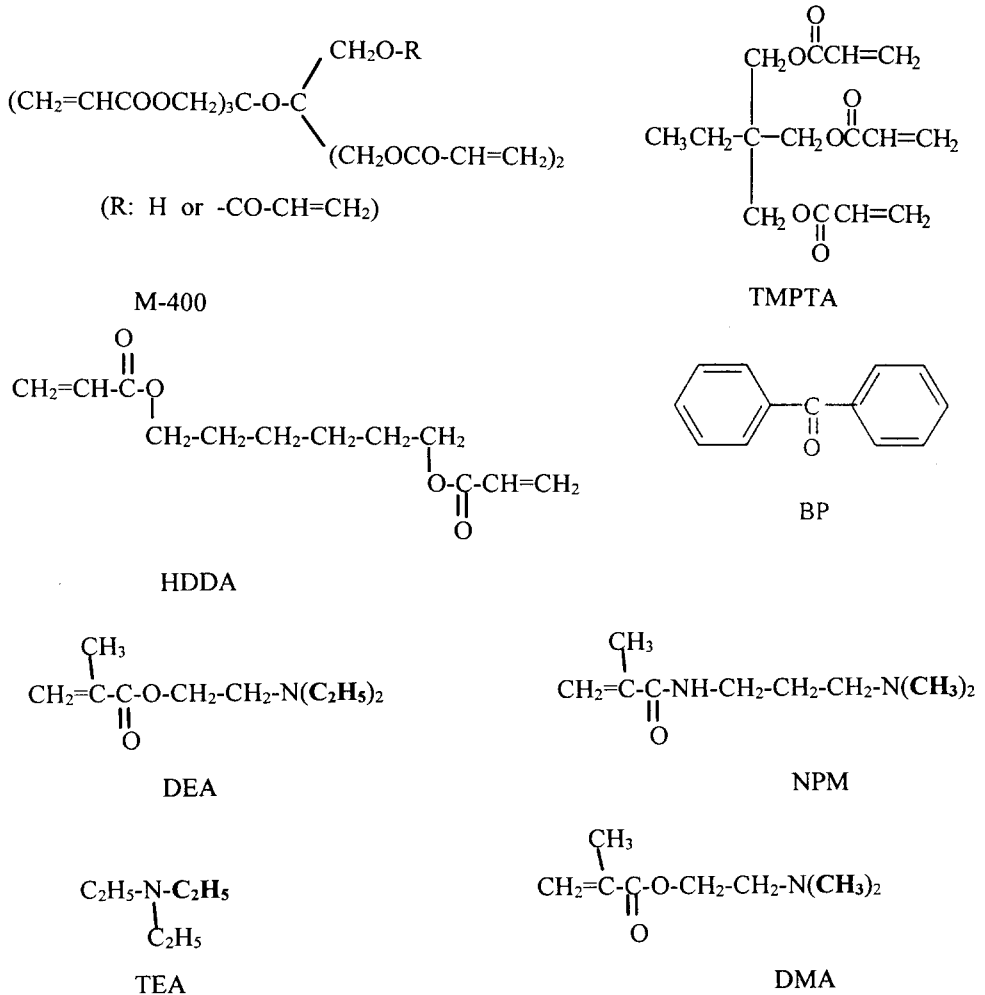


Fig. 1. Chemical structure of materials.

2.2. 자외선경화형 도료의 제조

자외선경화형 도료의 광증감제 종류에 따른 경화속도와 물성을 조사하기 위해 Table 2~5와 같은 조성으로 시료를 만들었다.^{8~11)}

Table 2, 3의 투명도료는, 올리고머와 반응성 모노머를 혼합하여 유화기로 상온에서 30분간 교반한 후 광개시제와 광증감제를 첨가하여 다시 30분간 교반하였다. Table 4, 5의 백색도료는, 올리고머 UOL-017에 TiO₂를 무게비로 10% 혼합하여 three roll mill(Kum Chang Mech. Co.)에서 입도 NS7이상으로 분산시킨 후 나머지 올리고머와 반응성 단량체를 혼합하여 투명도료와 같은 방법으로 시료를 만들었다.¹²⁾

Table 2. Composition for UV curable clear coatings(wt%)

Materials	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C1-5
UOL-017	53.86				
M-400	6.84				
TMPTA	26.20				
HDDA	13.10				
DEA	2.00				
NPM		1.84			
TEA			1.09		
DMA				1.70	
BP	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92

Table 3. Composition for UV curable clear coatings changed the amount of BP(wt%)

Materials	C2-1	C2-2	C2-3	C2-4	C2-5
UOL-017	53.86				
M-400	6.84				
TMPTA	26.20				
HDDA	13.10				
DEA	2.00				
BP	0.97	1.95	2.92	3.89	4.88

Table 4. Composition for UV curable pigmented coatings(wt%)

Materials	W1-1	W1-2	W1-3	W1-4	W1-5
UOL-017	48.86				
TiO ₂	5.00				
M-400	6.84				
TMPTA	26.20				
HDDA	13.10				
DEA	2.00				
NPM		1.84			
TEA			1.09		
DMA				1.70	
BP	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92

Table 5. Composition for UV curable pigmented coatings changed the amount of BP(wt%)

Materials	W2-1	W2-2	W2-3	W2-4	W2-5
UOL-017	48.86				
TiO ₂	5.00				
M-400	6.84				
TMPTA	26.20				
HDDA	13.10				
DEA	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
BP	0.97	1.95	2.92	3.89	4.88

2.3. 기기 및 방법

2.3.1. FT-IR을 이용한 경화속도 측정

자외선경화형 도료에서 광증감제의 종류에 따른 경화속도를 측정하기 위해 시료 혼합액을 Fig. 2와 같은 용기에 35 μ m 두께로 주입하여 질소를 주입하면서 PE시이트로 밀봉해 샘플을 만들어 높이 10.5cm에서 450 μ W/cm²의 강도인 자외선등(Spectronics Co. ENF-280 C/F, 365nm)으로 자외선을 조사하면서 810cm⁻¹에서 아크릴레이트의 탄소-탄소 피이크의 변화를 관찰하였다. 810cm⁻¹ 부근에 나타나는 아크릴기의 이중결합이 자외선 조사에 의해 중합하여 피이크가 감소하는 것을 푸리에적외선 흡수분광기(fourier transform-infrared spectroscopy, FT-IR, Jasco 5300)를 이용해 확인하고, 1734cm⁻¹ 부근에 나타나는 카르보닐 피이크를 기준으로한 상대비를 시간에 따라 나타내었다. 이때 반응속도(R_p)는 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$R_p = -dA_r/dt \tag{1}$$

$$A_r = A_{c-c}/A_{c-o}$$

여기서 A_{c-c}는 아크릴기 C=C의 흡광도이고, A_{c-o}는 카보닐기의 흡광도를 나타낸다. 그리고 A_r은 이 두흡광도의 비를 나타낸다.

2.3.2. 경도측정

자외선경화형 도료에서 광증감제의 종류에 따른 경도를 측정하기 위하여 투명 아크릴수지판에 시료 혼합액을 bar coater를 사용하여 30 μ m 두께로 도포하여 자외선 건조기(Sam Sung Pankum Co. M-251)에서 아래와 같이 경화시킨다. 경도는 연필경도로 측정하고 JIS D 0202.8.10의 평가방법에 따라, 1매의 시험편에 대하여 5회를 실시하여 도막의 흠집, 박리 등이 생기지 않을 때의 경도값을 그 도막의 경도로 한다.

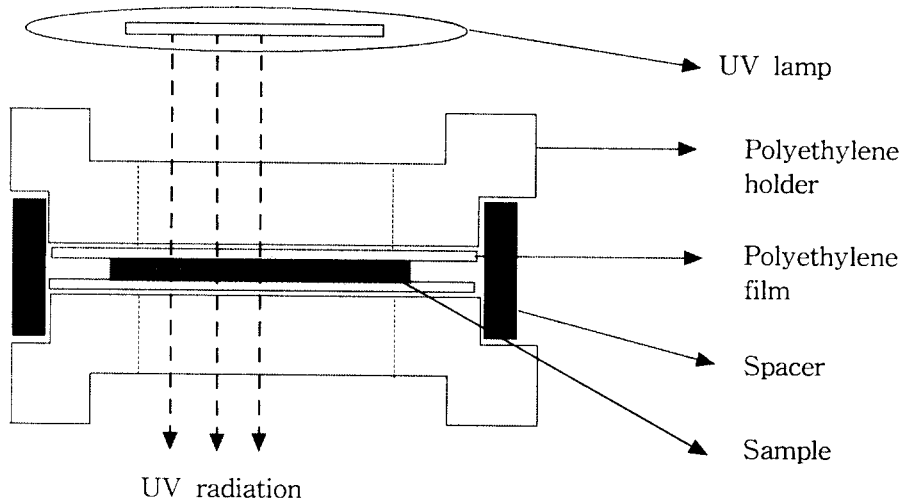


Fig. 2. Schematic diagram of sample holder for measuring the polymerization rate.

2.3.3. 저장안정성 시험

자외선경화형 도료에서 광증감제의 종류에 따른 저장안정성을 측정하기 위하여 500ml의 용기에 시료 혼합액을 400ml 채취하여 60℃로 조절된 항온조에 시료를 정치시킨 후, 시료의 점도변화를 관찰한다. 점도의 측정은 1일을 주기로 실시하며 측정에 사용되는 점도계는 Brookfield viscometer (Brookfield Co. LVT)를 사용하였다. 점도 측정 조건은 시료를 25℃로 맞춘 후, spindle #2를 사용하여 shear rate를 30rpm으로 설정하여 측정하고 측정의 자세한 기준은 JIS K5400 4.5.3.에 따른다.

2.3.4. 도막노화 실험

자외선경화형 도료에서 광증감제의 종류에 따른 자외선경화 도막의 도막노화를 측정하기 위하여 폴리프로필렌판에 bar coater로 투명도료를 90 μ m 두께로 도포한 다음, 자외선 건조기(Sam Sung Pankum Co. M-251)에서 Table 6과 같이 경화시킨 후 박리해 필름을 제조한다. 이 필름은 QUV(Q-panel Co.)로 25℃에서 4시간 단위로 응축과 자외선 조사를 반복한다. QUV 시험을 한 필름에 대해 FT-IR을 사용하여 3385cm⁻¹ NH기 피이크에 대하여 3550cm⁻¹ OH기의 피이크의 상대 흡광도 변화로부터 산화 정도를 평가하였다.

Table 6. Preparation condition of UV curable coatings for the hardness test.

Degreasing		IPA degreasing
Film thickness		30 μm
UV dryer	Lamp	Medium pressure mercury vapor lamp
	Output	120 W
	Line speed	5 m/min
	Drying time	7 sec

3. 결과 및 고찰

광개시제인 벤조페논에 광증감제로서 DEA, DMA, TEA, NPM을 사용해 이들의 화학적 구조와 조성에 따른 자외선 경화형 도막의 경화속도와 경도, 그리고 자외선 조사시 이에 따른 도막의 노화과정을 조사하였다.

3.1 자외선경화형 도료의 경화속도

Fig. 3은 투명도막 C1-1, Fig. 4는 백색 자외선경화 도막 W1-1의 자외선 경화 전후의 조사시간에 따른 적외선스펙트럼을 나타내고 있다. 각 그림에서 (a)는 자외선 조사전의 시료에 대한 적외선 스펙트럼흡광도를 나타내고, (b)에서는 아크릴기의 이중결합 흡수가 나타나는 810cm^{-1} 에서의 자외선 조사시간에 따른 흡광도의 변화를 나타내고 있다.

Fig. 3(a)는 투명도료에서 DEA를 광증감제로 사용해, 자외선을 조사하기 전의 적외선스펙트럼을 나타내고 있다. 이 흡수스펙트럼에서 올리고머로 사용한 우레탄 아크릴레이트의 N-H는 3385cm^{-1} 에서, 카르보닐기의 흡수대는 1734cm^{-1} 이고, 아크릴기는 1633cm^{-1} 에서 신축진동을 가지고 810cm^{-1} 에서 굽힘진동을 보여준다.

Fig. 3(b)는 투명도료에서 DEA를 광증감제로 사용해, 자외선 조사 후 810cm^{-1} 주위의 적외선 스펙트럼으로 조사시간이 경과함에 따라 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 흡수대의 감소를 측정 한 것이다. 그리고 경화속도의 측정은 이 흡광도로부터 도막의 두께 변화를 고려해 반응에 참여하지 않는 카르보닐기를 기준으로 식(1)에 따라 상대비교하여 나타낸 것으로 전체적으로 상대비가 감소하고 있다.

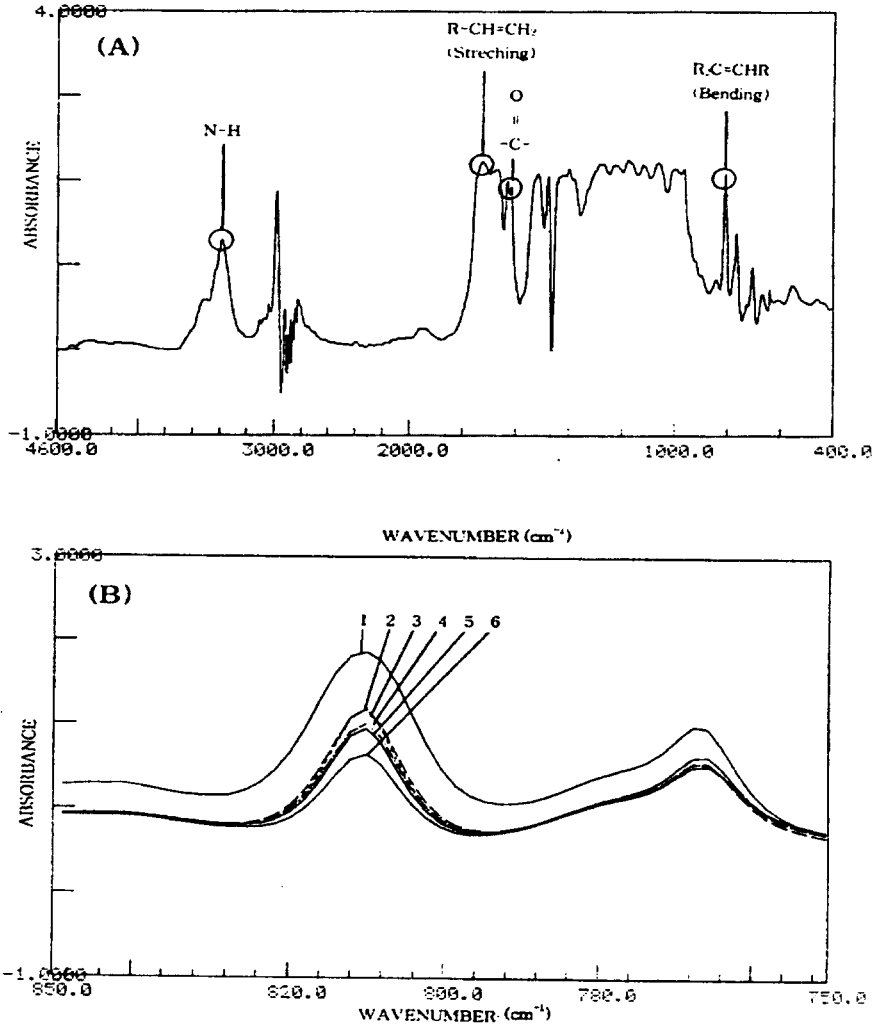


Fig. 3. FT-IR spectrum of C1-1 and change of absorbance with UV radiation time at 810cm⁻¹; 1: 0s, 2: 20s, 3: 60s, 4: 120s, 5: 300s, 6: 600s.

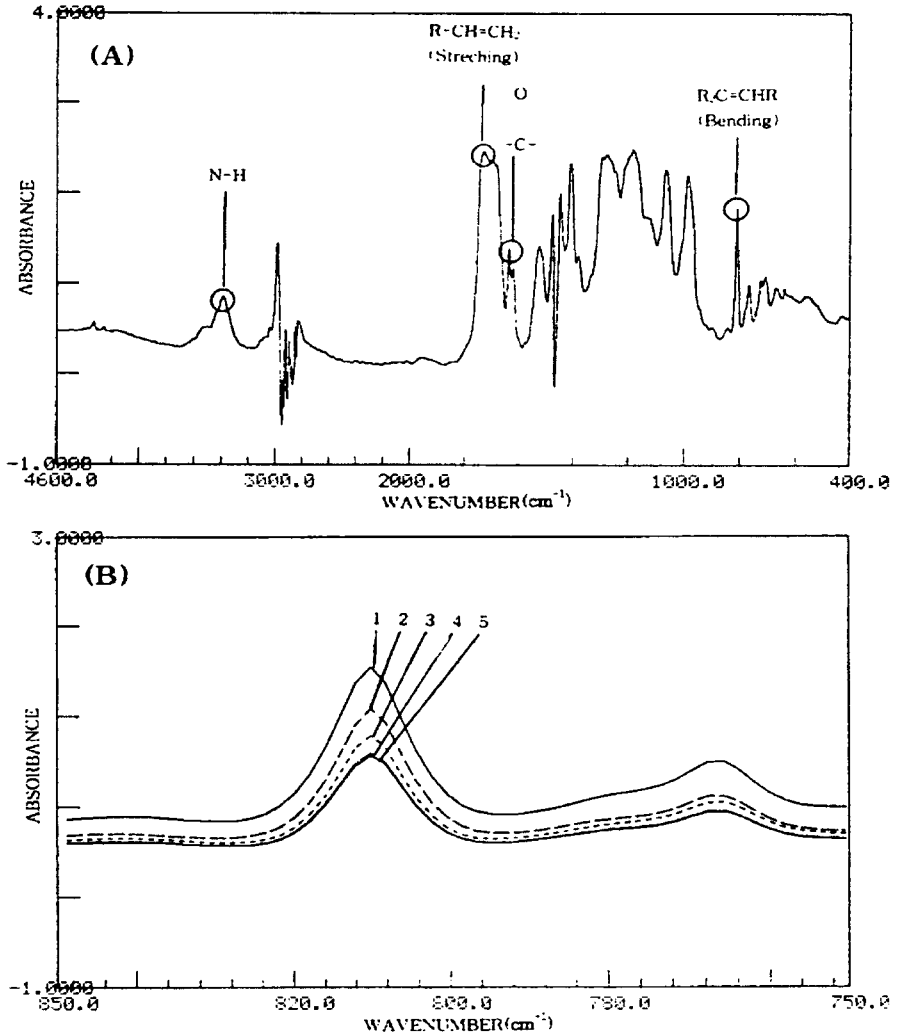


Fig. 4. FT-IR spectrum of W1-1 and change of absorbance with UV radiation time at 810cm⁻¹; 1: 0s, 2: 30s, 3: 60s, 4: 180s, 5: 240s.

그리고 각각 투명도료 C1-2에서 C1-4까지, 백색도료 W1-2에서 W1-4까지 조사 전 적외선 스펙트럼과 자외선 조사 후 시간이 경과함에 따른 CH₂=CH-의 흡광도의 감소를 조사하여, 카르보닐기의 흡광도에 대한 상대비교로부터 경화속도를 측정하여, Fig. 5, 6에 각각 나타내었다.

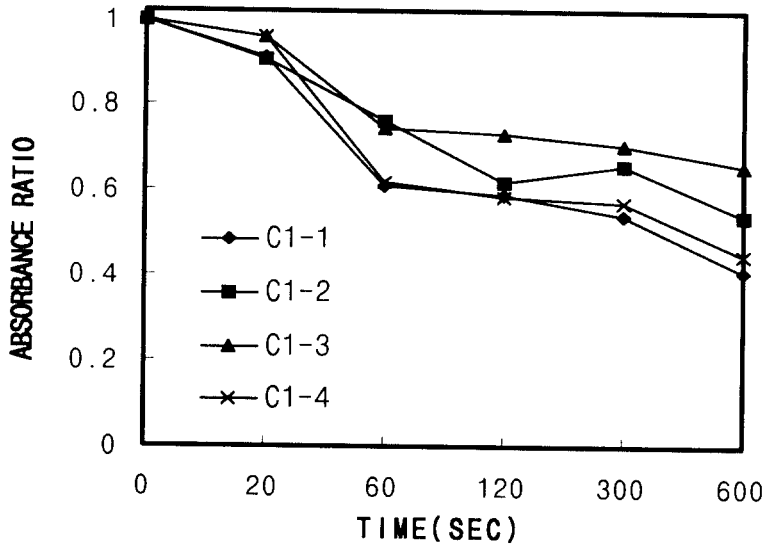


Fig. 5. Variation of the absorbance ratio(A_{c-c} / A_{c-o}) with exposure time for UV curable clear coating.

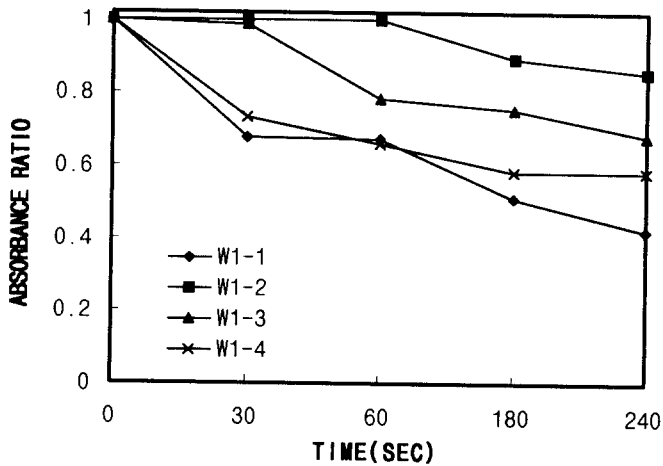


Fig. 6. Variation of the absorbance ratio(A_{c-c} / A_{c-o}) with exposure time for UV curable pigmented coating.

Fig. 5는 투명 자외선 경화도막에 대한 경화속도를 초기흡광도에 대해 상대비교한 것으로 초기경화속도는 $DEA > DMA > NPM \geq TEA$ 의 순으로 아미노기의 질소에 치환된 알킬기가 메틸기인 경우보다 에틸기가 더 높은 경화속도를 나타내고, 경화속도도 에틸기의 수에 비례해서 DEA가 가장 높은 것으로 나타나고 있다.

면서 C1-1에서와 같이 반응속도는 일정한 속도에 거의 수렴해 BP 단독인 경우와 거의 같아지나, BP 단독인 W1-1의 경우는 속도가 처음부터 거의 일정한 속도로 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이것은 반응초기에는 DEA에 의한 광증감작용에 의해 중합반응이 일어나고 중합이 진행되면서 DEA가 중합되면 광증감효과가 BP단독에 의한 속도와 거의 일치함을 알 수 있다. 따라서 DEA의 경우도 광증감작용에 의해 생성된 라디칼과 아크릴기가 공존하므로, 쉽게 중합반응에 참여하여 DEA는 초기반응속도가 빠르게 됨을 알 수 있다.

TiO₂ 안료를 분산시킨 자외선 경화형도료와 투명도료의 경화속도를 비교해보면 투명도료에서와는 달리 BP 단독의 경우도 DEA를 사용한 경우와 비슷하게 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있다.

이것은 TiO₂가 자외선 경화도료의 경화속도에 영향을 미침을 보여 주는 것이다. 그러나 일반적으로 TiO₂ 중 루타일형은 광증감작용을 일으키지 않으므로, TiO₂를 사용한 경우의 반응속도가 BP 단독보다 더 빨라져 TiO₂가 광증감작용을 일으키는 것처럼 보이는 현상은 주로 안료 입자의 산란에 따른 광투과 경로의 증가에 의한 효과라고 생각된다.^{13~14)} 따라서 본 실험에서 사용한 백색안료는 루타일형이므로 주로 산란에 의한 효과가 광증감의 주요인일 것으로 생각되고, DEA가 첨가된 경우에도 반응이 진행되면서 DEA가 중합되어 광증감작용이 약화된 다음에도 TiO₂의 효과가 지속됨을 보여 주고 있다. 따라서 투명도료보다 백색도료의 경화속도가 더 빠른 이유도 이 같은 광투과 경로의 증가효과가 광증감작용에 배가되기 때문인 것으로 생각된다.¹⁵⁾

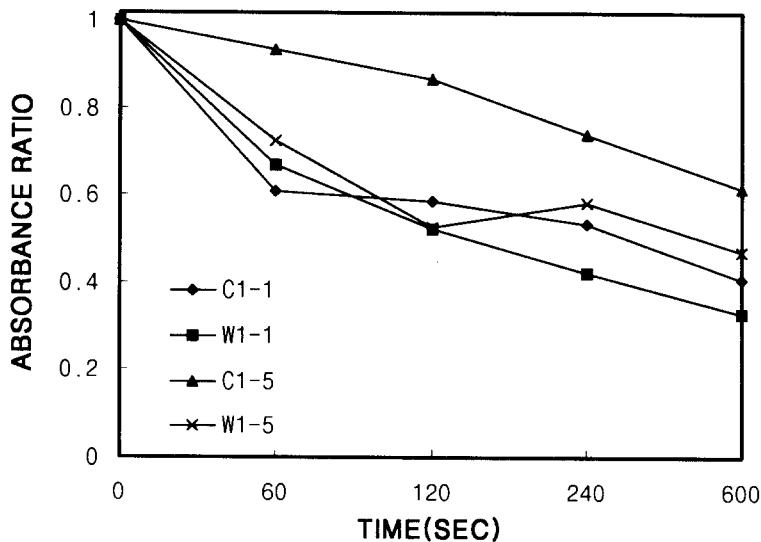


Fig. 7. Plot of curing rate of C1-1, W1-1, C1-5 and W1-5 samples, respectively.

Fig. 8, 9는 광증감제로 사용된 DEA 1몰에 대해 광개시제로 사용된 BP의 양을 변화시켜 경화속도를 측정한 것으로 DEA : BP의 몰비가 1 : 0.5~1.5까지는 BP 농도의 증가에 비례하여 경화속도가 빨라진다. 이것은 BP의 양이 증가함으로 인하여 반응속도가 빨라진 것으로 생각된다. 그리고 DEA에 비해 BP의 양이 늘어나 DEA : BP의 몰비가 1 : 1.5~2.5까지는 오히려 사용량의 증가에 반비례하여 반응속도가 늦어지는 것으로 나타났다. 이것은 BP와 광증감제가 함께 활성화 물질을 형성한 다음, 광증감제로부터 활성화수소가 수소떼기반응에 의해 라디칼이 형성되므로 과량으로 BP가 첨가되더라도 개시속도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 따라서 DEA : BP의 몰비가 1 : 1.5일 때 초기 경화속도가 가장 빨라지는 것으로 생각된다. 따라서 경화속도에 영향을 미치는 요인 중에서 라디칼이 생성되는 반응 즉, 광개시제와 광증감제가 1 : 1로 반응해 활성화 되는 과정이 속도에 가장 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

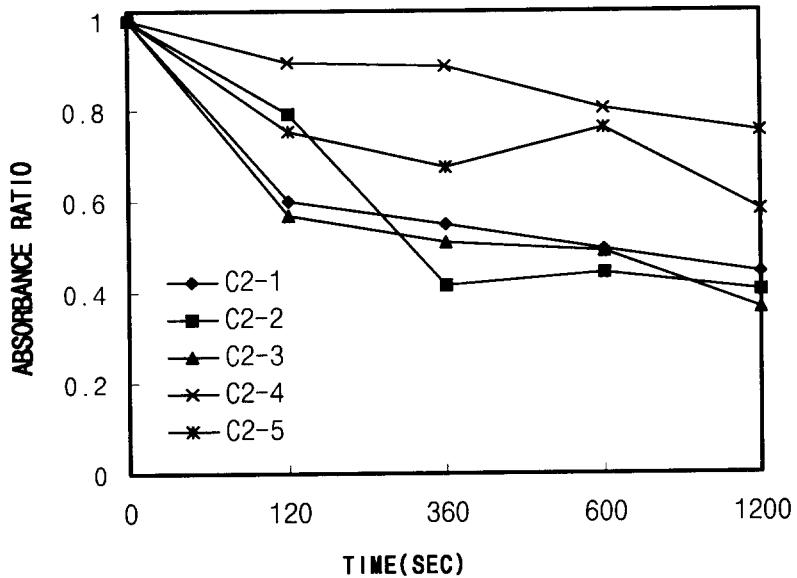


Fig. 8. The change of absorbance ratio of C2-1, C2-2, C2-3, C2-4 and C2-5.

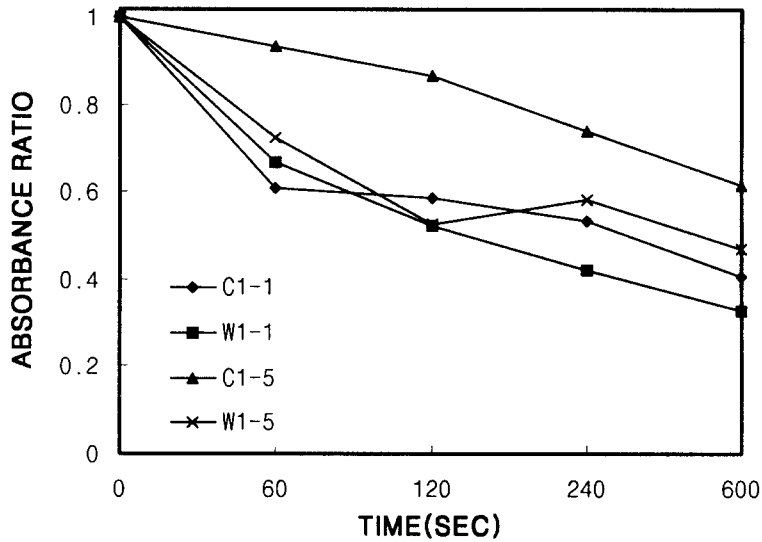


Fig. 9. The change of absorbance ratio of W2-1, W2-2, W2-3, W2-4 and W2-5.

3.2. 경도

Fig. 10은 투명과 백색 자외선 경화형도료에 대한 연필 경도를 측정된 것으로 시편은 아크릴판 위에 자외선 경화기로 경화시킨 시편을 시험하였다. 여기서 투명도료와 백색도료 모두 광증감작용 뿐만 아니라, 고분자 주쇄에 결합 가능성이 높은 DEA, DMA를 사용한 경우의 경도가 TEA를 사용한 경우보다 더 높게 나왔고, 특히 DEA, DMA 경우에는 백색 도료가 투명도료보다 경도가 더 높았다. 이는 자외선 경화형도료가 경화되면서 안료와 더 조밀한 망상구조를 형성하고, TiO_2 의 첨가시 경화속도가 더 빨라진 것처럼 광산란에 의해 더 많은 반응이 일어나고 미반응물이 감소함으로써 경화밀도가 더 높아진 때문으로 생각된다. 백색도료에서 BP 단독으로 사용한 경우와 TEA를 광증감제로 사용한 경우에는 동일조건에서 경화가 되지 않았다. 이는 장파장 영역까지 흡수하는 광개시제를 필요로 하는 백색도료에서 장파장영역의 흡광도가 약한 BP나 TEA가 충분한 광개시 및 광증감작용에 기여하지 못했기 때문으로 생각된다.

따라서, DEA, DMA와 같은 반응성기를 가진 광증감제를 사용함으로써 식(4)와 같이 이들이 고분자의 주쇄에 결합하여 더 조밀한 도막을 형성해 경도를 향상시키는 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

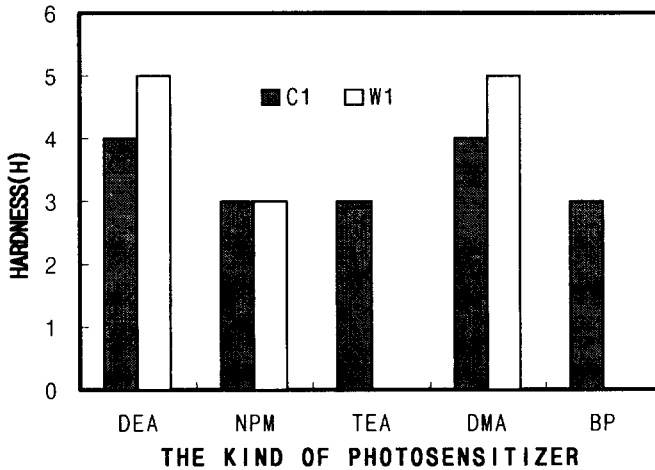
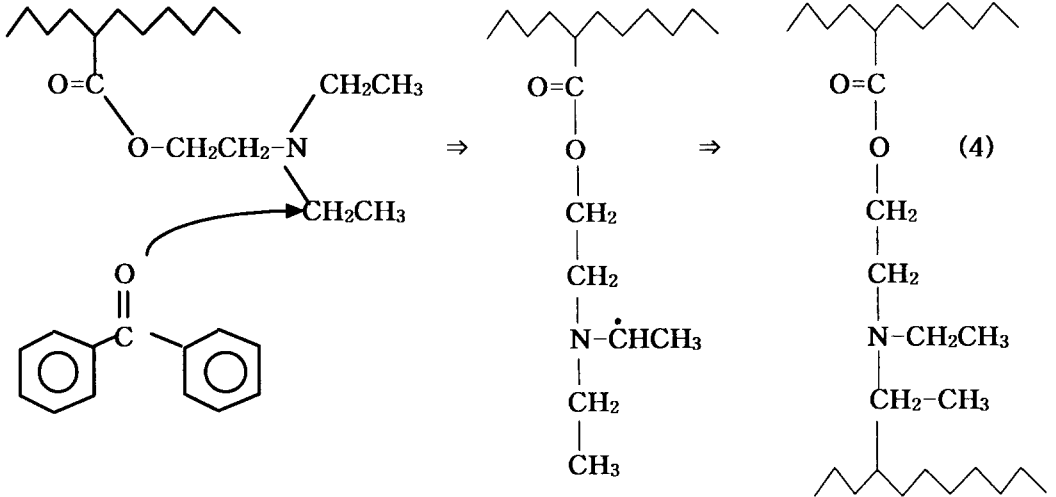


Fig. 10. Hardness of UV curable clear and pigmented coatings.

3.3. 저장안정성

아민 계통의 화합물을 사용한 경우, 저장의 안정성 측정은 제품을 공업화하는 과정에 있어서 가장 중요한 것으로 Fig. 11, 12는 투명과 백색 자외선 경화형 도료에 대해 광증감제의 종류에 따른 저장안정성을 시간에 따른 점도의 변화로 나타낸 것이다.

Fig. 11에서 TEA, DMA, DEA 광증감제의 첨가는 BP 단독의 경우보다 초기점도가 낮고, NPM의 경우는 아미드의 상호인력 효과로 점도가 높게 나타났다. 특히 시간에 따른 점도 증가율은 DEA, DMA가 다른 광증감제에 비해 낮아 저장안정성이 우수함

을 보여 주었다.

Fig. 12에서는 백색 자외선 경화형 도료에 대해 시간에 따른 점도 변화를 나타낸 것으로 투명도료와 거의 동일한 양상을 보였다. DEA, DMA 경우 거의 변화가 없으나, TEA, NPM의 경우 증가율이 더 높게 나타나 저장안정성에 광증감제가 영향을 미침을 알 수 있었다. 따라서 DEA와 DMA는 점도를 감소시키는 반응 희석제의 역할도 하면서, 다른 광증감제에 비해 더 우수한 저장안정성을 나타내었다.

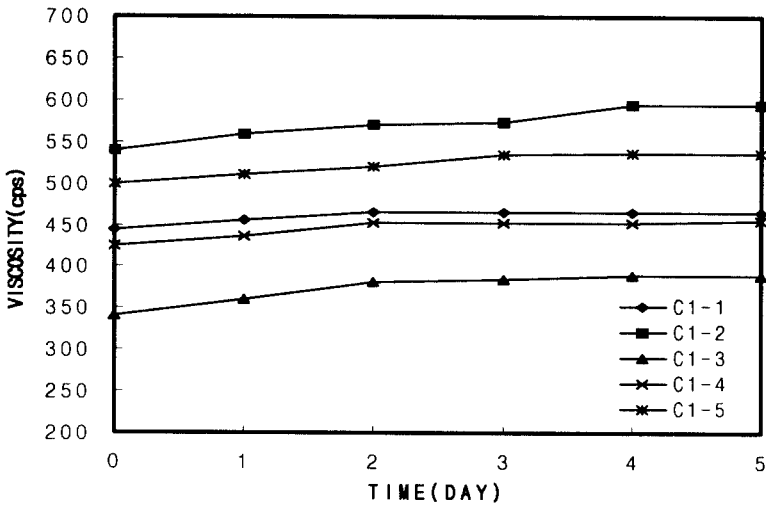


Fig. 11. Variation of viscosity with the storage time for UV clear coatings.

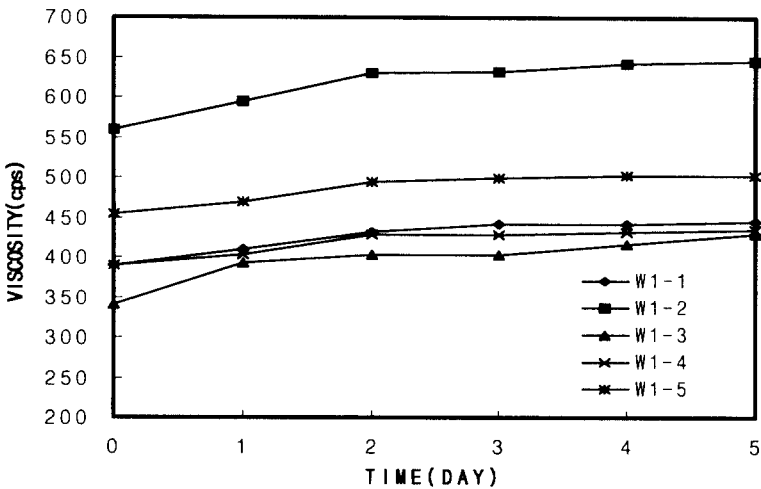


Fig. 12. Variation of viscosity with the storage time for UV pigmented coatings.

3.4. 도막노화 실험

QUV 시험을 통한 도막노화 실험은 자외선조사와 응축과정을 주기적으로 실시하면서 시간마다 적외선 흡수의 변화로부터 화학구조 변화를 추정할 수 있다.

Fig. 13에는 시간에 따라 도막의 적외선 흡광도를 측정하여 이 중에서 도막의 산화와 직접적으로 관계되는 OH의 변화를 NH에 대해 상대적으로 비교함으로써 산화 정도를 평가하였다. 여기서 가장 변화가 적은 것은 DMA이고, 초기에는 NPM의 변화가 적으나 시간에 따라 흡수도의 변화가 심하고 전체적으로는 OH 흡수도가 증가함을 보여주고, DEA 경우는 초기에 조금 증가한 이후로는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 DEA나 DMA 경우는 다른 광증감제에 비해 조밀한 도막을 형성하고, 이것이 표면에서의 산화를 억제시키며 치환된 아미노기가 공기 중의 산소에 대해 포획제로서 혹은 자외선 흡수제로서 역할도 하고 있는 것으로 생각된다. 그러나 TEA는 TEA 자체의 증발가능성도 있지만, OH량도 시간에 따라 지속적으로 증가해 산화가 가장 많이 일어나고 있음을 알 수 있었고, 필름의 색도 거의 황변했음을 볼 수 있었다. QUV 시험을 통해 DMA나 DEA가 다른 광증감제에 비해 내광성도 강한 특성을 나타냄을 알 수 있었고, 이것은 고분자 주쇄에 직접 결합되어 있고, 자신이 가진 아미노기가 자외선 흡수와 산소에 의한 반응을 억제하는 역할을 하는 것이라고 생각된다.

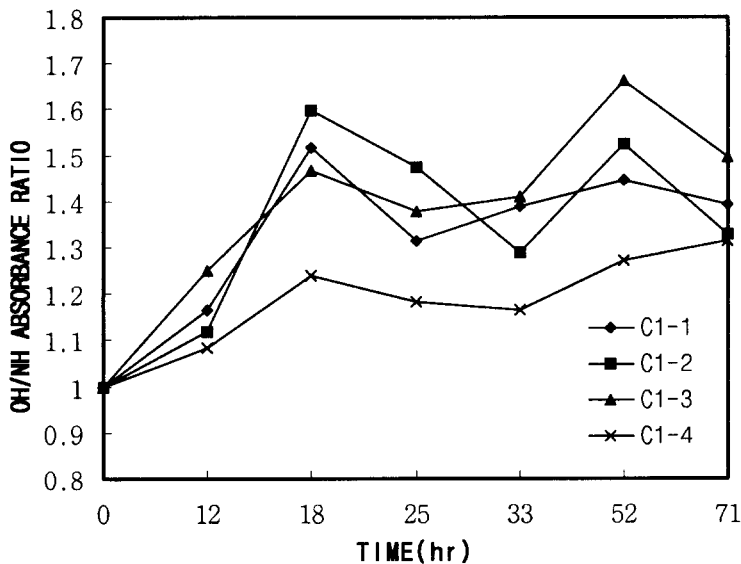


Fig. 13. Variation of the absorbance ratio (A_{OH} / A_{NH}) with time during QUV accelerating.

4. 결 론

자외선에 의하여 경화되는 자외선경화형도료에 광개시제인 benzophenone에 광증감제로 사용되는 2-diethylaminoethyl methacrylate(DEA), 2-diethylaminomethyl methacrylate(DMA), N-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylamide(NPM), triethylamine(TEA)을 첨가하여 자외선도료가 자외선 조사에 의하여 중합하는 동안 아크릴 이중결합(C=C bond)의 흡광도변화를 FT-IR로 측정하고, 도막물성의 변화를 연필경도로 측정함으로써 광증감제의 종류에 따른 경화속도 및 도막물성의 변화에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 투명 자외선 경화 도막에 대한 중합속도는 DEA > DMA > NPM ≥ TEA 순으로 DEA의 효과가 가장 크다.
- 2) 안료가 첨가된 백색 자외선 경화 도막에 대한 중합속도는 DEA > DMA > TEA > NPM 순으로 DEA의 효과가 가장 크다.
- 3) 경도에서는 DMA, DEA가 경도가 더 높고, 안료가 첨가된 경우가 투명 도막에 비해 경도가 더 높게 나타났다.
- 4) 저장의 안정성에서는 DEA, DMA가 NPM, TEA에 비하여 안정성이 더 좋은 것으로 나타났다.
- 5) 도막노화 실험에서는 DEA, DMA가 자외선에 대한 저항성이 더 큰 것으로 나타났다.

따라서 광증감제로서 DEA는 투명과 백색자외선도료에 대해 중합속도, 경도, 저장의 안정성 그리고 노화실험에서 우수한 물성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 김규재, “자외선 경화수지(I)”, 도료와 도장, **36**, 43(1984)
2. 김규재, “자외선 경화수지(II)”, 도료와 도장, **37**, 48(1984)
3. 김규재, “자외선 경화수지(III)”, 도료와 도장, **38**, 70(1984)
4. 김규재, “자외선 경화수지(IV)”, 도료와 도장, **39**, 82(1984)
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, Coating and Paints, and Eng. Chemistry, 2(2), 175(1984)
7. M. J. Moon, J. H. Park, G. D. Lee, C. S. Suh, and J. R. Kim, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 2(2), 175(1991)
8. F. S. Stowe and R. LibBerman, Journal of Radiation Curing, **12**, 16(1985)
9. C. B. Thanswalla and J. G. Victor, Journal of Radiation Curing, **12**, 12(1985)
10. W. Wicks, J. Paint Tech., **47**(610), **49**(1975)
11. C.B.Rybny, J. A. Vona, J. Oil Col, Chem. Asson., **61**, 179(1978)
12. 加藤清視, 中原正二 “UV硬化技術入門”, 116(1988)
13. J. P. Fouassier and J. F. Rabek, “Radiation curing in polymer science and technology-II, 226(1993)
14. 加藤清視, 中原正二 “UV硬化技術入門”, 117(1988)
15. Sukegawa, K., Sugawara, S. and Murase, K. Rev. Electr. Commun. Lab., **25**, 580(1977)