

In-mold Decoration 포일에 사용되는 경질 코팅 수지의 전자빔 경화

심현석 · 윤덕우 · 김건석 · 이광희[†] · 이병철*

인하대학교 고분자공학과, *한국원자력연구원

(2010년 9월 16일 접수, 2010년 11월 8일 수정, 2010년 11월 11일 채택)

Electron Beam Curing of Hard Coating Resin for In-mold Decoration Foils

Hyun Seog Sim, Deok Woo Yun, Geon Seok Kim, Kwang Hee Lee[†], and Byung Cheol Lee*

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(Received September 16, 2010; Revised November 8, 2010; Accepted November 11, 2010)

초록: In-mold decoration 포일의 경질 코팅 층에 사용하는 수지를 대상으로 전자빔(electron beam, EB) 경화에 관한 연구를 수행하였다. 시료에 다른 양의 EB를 조사하고, 경화 반응 정도를 Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy를 사용하여 관찰하였다. EB 조사선량 증가에 따른 코팅 물성의 변화를 표면 경도와 내마모성을 중심으로 알아보았다. 또한 나노 입자 첨가가 코팅 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구로부터 얻은 실험적 결과는 자외선(ultraviolet, UV) 경화 시스템과 유사한 EB 경화 시스템의 상업적 개발에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: The electron beam (EB) induced curing of a typical resin designed for the hard coating layer of in-mold decoration foils was investigated. The samples were irradiated with different doses of EB and the curing reaction was monitored by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The change in coating properties such as surface hardness and anti-abrasion property was studied as a function of increasing dose. The effect of the addition of nano-particles on the improvement of coating properties was also examined. It was expected that the experimental results could be used for the commercial exploitation of the EB curing system comparable to the ultraviolet (UV) curing system.

Keywords: in-mold decoration, electron beam curing, coating property.

서 론

대표적인 in-mold 제품으로 in-mold decoration(IMD)이 있다. IMD는 사출성형과 동시에 성형물의 표면에 고품질의 보호층을 전사하는 방법으로,¹⁻³ 성형과 전사가 함께 이루어짐으로써 시간과 공간을 효율적으로 활용할 수 있다. 또한 용제를 사용하지 않아 친환경적이며, 복잡한 3차원 표면에 다양한 문양의 보호 층 전사가 가능하다. IMD가 적용되고 있는 분야로서는 휴대전화, 노트북, 전자제품, 자동차 내장재 및 화장품 포장용기 등이 있다. IMD 공정에서 사용되는 IMD 포일은 제품 특성에 따라서 약간의 차이는 있으나 일반적으로 (1) PET 필름, (2) release layer, (3) hard coating layer, (4) anchor layer I, (5) anchor layer II, (6) color layer, (7) anchor layer III, (8) anchor layer IV, (9) Al metalizing layer, (10) anchor layer V, (11) adhesive layer 형태의 다층으로 구성되어 있다. 이 중에 경질 코팅 층은 두께가 약 5 μm로 IMD 소재가 전사된 후에 사출물 표면의 내마모성, 내찰상성, 내오염성 및 내약품성을 결정하는 가장 중요한 층이다. 경질 코팅 층은 in-mold 성형 시에 크랙 발생 없

이 굴곡이 심한 사출물에 전사될 수 있도록 어느 정도의 유연성이 필요하다. 또한 전사 후에는 높은 표면 경도와 강한 내찰상성이 요구된다. 이러한 전사 시의 굴곡 성형성과 전사 후의 탁월한 표면 물성을 동시에 구현하기 위한 방법으로 이중 경화 방식이 제안되고 있다.⁴ 이중 경화 방식은 열에 의해 경화제와 반응할 수 있는 hydroxyl기나 carboxyl기를 가지면서도, 이중 결합을 동시에 가지고 있어서 자외선(ultraviolet, UV)이나 전자빔(electron beam, EB)으로 별도의 경화가 가능한 다관능성 수지를 경질 코팅용 수지로 사용하는 방식이다. 예를 들어, hydroxyl기와 이중 결합을 가지는 이중 경화 수지에 isocyanate계의 경화제를 넣고 적절히 열 경화하면, roll로 감긴 상태에서는 blocking이 일어나지 않으면서도 in-mold 성형시에는 굴곡이 있는 부위에서 크랙이 발생되지 않도록 유연성을 조절할 수 있다. 사출물에 전사한 다음에는 이중 결합 부분을 UV나 EB로 후경화하여 고품질의 표면 특성을 가지는 제품을 얻는다.

용제형 도료나 수성 도료를 코팅하여 열풍에 의해 건조 경화하는 방식은 도료의 leveling, 건조 및 경화 메커니즘, 공정변수에 따른 도막 물성 등에 관한 연구가 많이 진행되어 일반화되어 있다.⁵⁻⁷ 또한 UV를 조사하여 도막을 형성시키는 UV 경화 방식 역시 gravure ink 및 offset ink의 UV 잉크화 경향, 디스플레이 소재에 사용되는 광화산 필름이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: polylee@inha.ac.kr

나 prism sheet의 고품질화 요구에 따라서 UV 경화 장치 및 이와 관련된 공정에 관한 많은 결과가 보고되어 있다.⁸⁻¹⁰ 한편 많은 기업들이 전통적인 코팅 시스템과 비교하여 EB 경화의 장점과 이득에 대한 관심을 가져왔다. EB 경화의 장점에는 환경적인 친밀함, 빠른 경화, 탁월한 물성과 성능 등이 있다. 특히 EB 경화 시스템은 용제가 없으며, 수율이 높아 폐기물이 적고, 휘발성 유기 화합물의 발생이 없거나 매우 적어 친환경적이다. 그리고 빠른 경화는 생산 속도 증가에 따른 높은 생산성과 필요 공간의 감소 및 이와 동반된 저렴한 투자비를 기대할 수 있게 한다. 그러나 EB 경화의 경우 경화 속도가 빠르며 뛰어난 도막 물성을 얻을 수 있음에도 불구하고, 저비용의 상업적 요구를 만족시키면서도 고품질을 얻기 위한 알맞은 EB 경화용 수지를 선정하는데 어려움이 있으며, EB 경화 장치가 고가라는 문제점 때문에 보급이 늦어지고 경화 공정에 관한 연구도 활발히 진행되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 EB 조사량이나 조사 분위기와 같은 기본적인 EB 공정 인자 변화에 따른 도막 물성을 평가하고, 이를 UV 경화 공정과 상호 비교함으로써 IMD 분야에서 EB 경화 공정의 응용 가능성을 확인하였다.

실 험

본 실험에 사용된 기본 수지는 ITW사에서 제공한 분자량이 22000 g/mol이고, OH 값이 262 mg KOH/g이며, methyl ethyl ketone 용매 내의 고형분이 33 wt%인 열 및 광이중 경화 수지를 사용하였다. 당 수지는 glycidyl methacrylate(GMA)와 methyl methacrylate(MMA)로 구성된 공중합체를 acrylic acid(AA)와 반응시킨 것으로서, 열 경화시 isocyanate기와 반응하는 hydroxy기 및 광 조사 시 라디칼 반응이 일어나는 vinyl기를 함께 가지고 있다. 분자당 약 3.6개의 NCO 관능기를 가지는 에경화제의 BURNOCK DN-980S를 열 경화제로 사용하였으며, Ciba사의 DAROCUR TPO를 UV 경화용 개시제로 사용하였다. 통상적으로 EB 조사 시에는 UV 조사와 달리 개시제를 사용하지 않는다. 도막 물성을 향상시키기 위한 첨가제로 평균 입자 크기가 20 nm인 BYK사의 알루미늄 나노입자 NANOBYK-3610을 사용하였다.

Mayer bar(오션과학, COAD.401, #9, 두께 20.57 μm)가 장착된 자동 도공기(오션과학, COAD.411)를 이용하여 두께 75 μm 인 PET 필름 위에 조액물을 3 m/min의 속도로 그라비아 코팅하여 도막을 얻었다. 제막 후, 열풍건조기를 이용하여 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조 및 열 경화하였다. 열 경화 후 도막 두께는 약 3.5 μm 이었다. UV 경화기(세명백트론, 120 W 중압수은램프)를 이용하여 UV 경화하였다. 경화기에 투입되는 시료의 이송 속도를 조절하여 조사되는 UV 에너지양을 변화시켰다. 1000 mJ/cm^2 이하로 UV 조사 시에는 1회에 조사하는 방식을 택하였으나, 그 이상의 에너지를 조사할 경우에는 반복 조사를 통한 에너지 축적 방식을 택하였다. 본 연구에서는 장비상의 문제로 인하여 1차 EB 실험은 영남대학교에서, 이후로는 EB-Tech에서 실시하였다. EB-Tech사의 전자가속기(ELV-8) 사용 시에 빔 조사 조건은 2.5 MeV와 50 mA이었으며, 조사선량은 시료의 이송 속도를 변화시켜 조절하였다. 또한 반복 조사를 통한 에너지 축적 방식으로 조사선량을 300 kGy까지 증가시켰다.

열 경화 후, 도막의 유연성은 에릭슨(Erichsen) 값을 측정하여 평

가하였다. 전동식 에릭슨 시험기(오션과학, COAD.702)를 이용하여, 편지 반경 10 mm, steel ball 속도 10 m/min의 조건으로 측정하였다. 참고로 기술하면, IMD 업계에서는 에릭슨 값=12 mm 이하에서 크랙이 발생할 경우에 유연성이 불량하다고 판단한다. 열 및 광 경화를 모두 시행한 시료의 내찰상성을 steel-wool abrasion 방식으로 평가하였다. 자체 제작한 장비를 사용해 5 cm \times 1.5 cm 크기의 steel-wool(등급 #0000)에 일정 하중을 주어 표면을 100회 반복하여 긁은 후, 표면의 손상 정도를 분광계(Hunter Lab, color Quest II)를 이용하여 흐림(haze) 값으로 나타내었다. 도막의 경도는 연필 경도계(YOSHIMITSU, 221-D)로 측정하였다. JISK-5400에 따라서 규격 연필에 1 kg의 하중을 주어 45 $^{\circ}$ 의 각도로 도막을 긁어서 경도를 측정하였다. 연필 경도는 5회 반복 측정하였는데, 긁힘이 발생되지 않는 경우를 G(good)로 긁힘이 나타나는 경우를 NG(no good)로 표기하였다.

FTIR(Perkin-Elmer, Spectrum 2000 Explorer)을 이용하여 특성 피크의 변화를 관찰함으로써 열 및 EB 경화에 따른 반응 수준을 확인하였다. 유리판 위에 조액물을 코팅한 후에 주어진 경화 조건에 따라서 반응을 시키고, 이를 유리판에서 긁어내어 KBr과 혼합하여 FTIR 측정용 시료를 제조하였다.

결과 및 토론

수지에 열 경화제인 DN-980S를 1에서 10 phr 첨가한 후, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1에서 30분 범위에서 열 경화하였다. Figure 1은 DN-980S 이 5 phr 첨가된 시료를 대상으로 경화 시간에 따른 반응 정도를 FTIR로 분석한 것이다. 열 경화제의 isocyanate기가 수지의 hydroxyl기와 반응함으로써 2250 cm^{-1} 에서 나타나는 -NCO 특성 피크가¹¹ 점차 감소한다. 5분이 경과하면 -NCO 특성 피크가 거의 사라지는데, 이를 통하여 열 경화에 필요한 시간이 대략 5분 근처임을 알 수 있다. 열 경화시킨 시료들의 에릭슨 값을 측정하였는데, DN-980S 함량 변화와 경화 시간 정도에 관계없이 모든 시료에서 에릭슨 값이 12 mm 이상으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 수행한 실험 조건에서는 시료의 유연성 확보에 문제가 없음을 알 수 있었다. Table 1은 DN-980S 함량 변화에 따른 열 경화 후의 연필경도 값이다. DN-980S의 함량 증가에 따라서 가교밀도가 높아짐으로써 연필경도가 증가하였다. 그러나

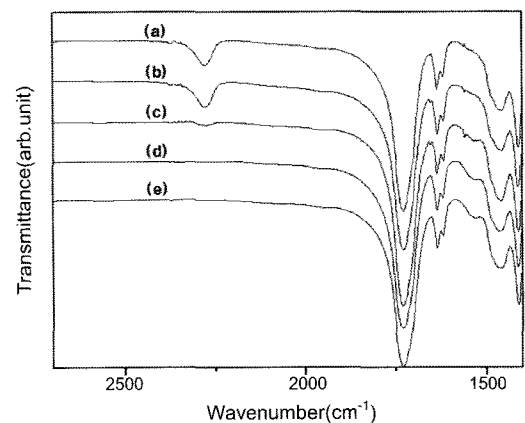


Figure 1. Change in FTIR spectra as a function of reaction time. Reaction time: (a) 0 min; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 7 min.

Table 1. Variation of Pencil Hardness with DN-980S Contents after Thermal Curing (G and NG denote 'good' and 'no good', respectively)

Content of DN-980S	Pencil hardness
1 phr	F
3 phr	H(2 G/3 NG)
5 phr	H(4 G/1 NG)
7 phr	H(4 G/1 NG)
10 phr	H(3 G/2 NG)

Table 2. Variation of Pencil Hardness and Haze Values with EB Dose

Atmosphere	Dose (kGy)	Pencil hardness	Haze value
N ₂	10	H(4 G/1 NG)	12.42
	50	H	2.67
	100	2H	1.28
O ₂	10	H(4 G/1 NG)	23.04
	50	H(4 G/1 NG)	15.24
	100	H	9.84

10 phr의 경우에는 5나 7 phr의 경우보다 낮은 연필경도 값을 보여 주는데, 이는 경화제 양이 너무 많은 경우에는 미반응한 저분자량의 경화제가 기질 수지를 가소화하였기 때문으로 생각된다. 여기서 한 가지 더 언급할 사항은 DN-980S 함량에 따른 열 경화 후의 blocking 발생 유무를 결정하는 tack 특성이다. Tack 특성을 정량화할 수는 없었지만, 전반적으로 말하면, DN-980S의 함량이 5 phr 이하에서는 경화제 양 증가에 따라서 tack 특성이 향상되었으나, 그 이상에서는 오히려 tack 특성이 나빠졌다. 이러한 현상 역시 연필 경도 값의 변화에서 볼 수 있는 바와 같이 많은 양의 열 경화제를 첨가할 경우에는 경화 반응에 참여하지 않은 저분자량의 열 경화제로 인하여 소재 특성에 악영향이 나타날 수 있음을 시사한다. 이상의 결과를 근거로 DN-980S를 5 phr 첨가하여 150 °C에서 5분간 열 경화시킨 시료를 사용하여 EB 및 UV 경화를 실시하였다.

Table 2는 공기 및 질소 분위기 하에서 EB 조사선량을 10에서 100 kGy까지 조사한 1차 실험 시료들의 연필 경도 및 내찰상성 시험 후의 흐림 값이다. 질소 분위기에 비하여 공기 분위기 하에서는 상대적으로 낮은 연필경도와 내찰상성을 보여준다. 이것은 시료 표면 주위에 있는 산소로 인하여 2차 전자 및 2차 전자로 인해 생성된 기질 수지 내의 반응 활성점이 비활성화됨으로써 경화 반응이 순조롭게 일어나지 못했기 때문이다.¹² 조사선량 증가에 따라서 보다 많은 경화가 진행됨으로써 질소 분위기 하에서 도막의 연필경도는 H에서 2H로 향상되었다. 그러나 연필경도 시험 특성상 그 비교 폭이 너무 커서 경화 수준에 따른 도막 특성 변화를 세밀하게 추적하는 데는 한계가 있었다. 한편, 내찰상성 수준을 보여주는 흐림 값은 상대적으로 시료간 물성 차이를 분명하게 보여주었다.

Figure 2는 질소 분위기 하에서 EB 조사선량을 30에서 300 kGy까지 증가시킬 때의 시료들의 흐림 값 변화를 보여준다. 100 kGy까지는 급격히 흐림 값이 감소하나 이후로는 큰 차이를 보이지 않는다. 그러나 30과 120 kGy 시료의 흐림 값 비가 4.47/1.26=3.55인 반면에 120과 300 kGy 시료의 흐림 값 비는 1.26/0.31=4.06이라는 점을 고려하면 조사선량 증가에 따라서 경화가 지속적으로 진행되어 도막 물성이 더욱 향상되었음을 알 수 있다.

Figure 3은 EB 조사선량에 따른 반응 정도를 FTIR로 분석한 것이

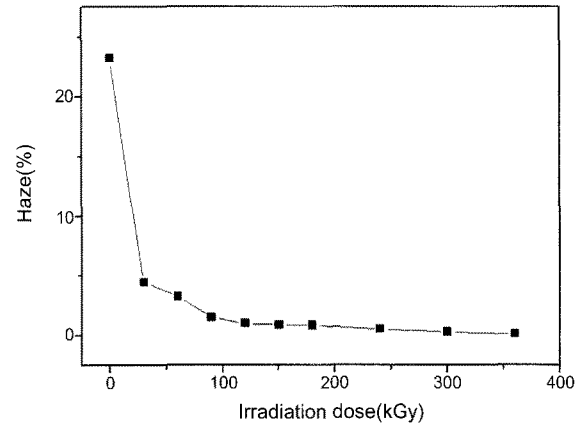


Figure 2. Variation of haze values with EB dose.

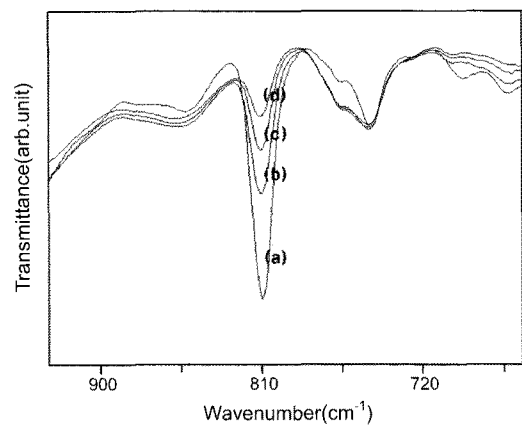


Figure 3. Change in FTIR spectra as a function of EB dose: (a) 0 kGy; (b) 90 kGy; (c) 180 kGy; (d) 300 kGy.

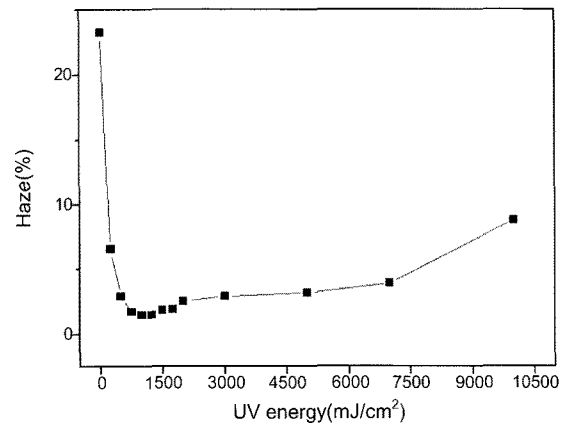


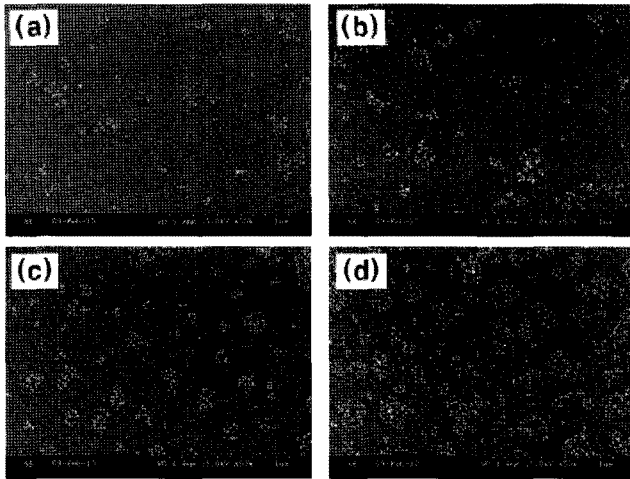
Figure 4. Variation of haze values with UV energy.

다. 기질 수지의 이중 결합간에 라디칼 반응이 일어남에 따라서 810 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 C=C 특성 피크가¹³ 점차 감소함을 볼 수 있다. 그러나 300 kGy 조사한 시료에서도 C=C 특성 피크가 일부 나타나는 점을 고려할 때, 더 많은 조사선량의 EB를 조사할 경우에는 가교 밀도의 추가적인 증가로 인하여 도막의 물성이 보다 향상될 가능성이 있다고 생각된다.

Figure 4는 개시제인 DAROCUR TPO를 2 phr 첨가하여 UV로 경

Table 3. Influence of Addition of Nano-particles on Coating Properties

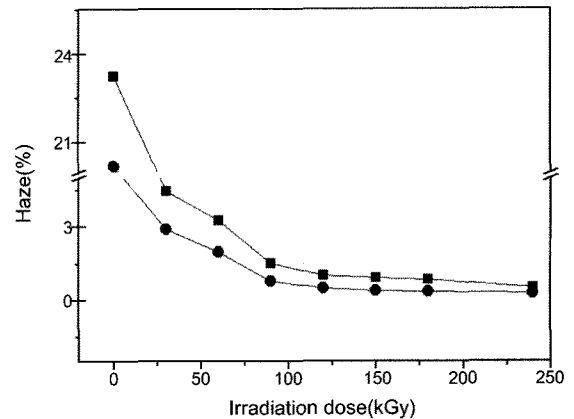
Content of NANOBYK-3610	Pencil hardness	Haze value
1 phr	2H(3G/2NG)	0.33
2.5 phr	2H(4G/1NG)	0.15
5 phr	2H	0.11
10 phr	2H	0.65
20 phr	2H(4G/1NG)	0.88

**Figure 5.** SEM micrographs of samples containing (a) 1 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr; (d) 20 phr nano-particles.

화시킬 경우에 UV 조사 에너지양에 따른 시료의 흐림 값 변화를 보여 준다. 전체적으로는 EB를 조사한 경우와 유사하나, 차이점은 UV의 경우에는 조사 에너지가 1000 mJ/cm² 이상에서는 경화 반응보다 구성 성분의 열화가 주도적으로 일어남으로써 도막 물성이 감소한다는 것이다. 따라서 Figures 3과 4를 비교해 보면 본 연구에서 사용한 수지가 상대적으로 EB에 안정한 내방사선성 물질이라 할 수 있다.

하드 코팅 층의 도막 물성은 수지에 무기 입자를 도입함으로써 향상시킬 수 있다.^{13,14} 본 연구에서는 개시제가 2 phr 들어있는 수지에 알루미늄 나노 입자를 1에서 20 phr까지 첨가한 후, 1000 mJ/cm²로 UV 경화시킴으로써 나노 입자 도입에 따른 도막의 물성 변화를 평가하였다. Table 3은 나노 입자가 첨가된 시료들의 도막 물성이다. 함량으로 5 phr 경우에 가장 낮은 흐림 값을 보여주었다. 나노 입자 첨가량이 10이나 20 phr일 때보다 5 phr일 경우가 더 좋은 물성을 보인다는 사실은 첨가되는 입자의 양 뿐만 아니라 입자의 분산성 역시 도막 물성에 영향을 준다는 것을 시사한다. Figure 5는 나노 입자 첨가량에 따른 분산성을 SEM으로 살펴본 사진이다. 예상된 바와 같이 10 phr 이상 도입된 시료의 경우에는 상대적으로 많은 입자들이 서로 응집하여 2차 입자를 구성하고 있음을 알 수 있다. 그러나 5 phr 시료의 경우에 있어서도 상당량의 입자들이 응집되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 응집 상태를 깨기 위해서는 혼련 방식의 변화 및 입자 응집을 억제하는 첨가제 사용 또는 입자에 대한 표면처리가 필요할 것으로 판단된다.

앞서의 UV 경화시험 결과를 근거로, NANOBYK-3610가 5 phr 첨가된 시료에 서로 다른 조사선량의 EB를 조사한 후에 도막 물성을 평가하였다. Figure 6은 나노 입자 첨가에 따른 흐림 값의 변화를 나타

**Figure 6.** Variation of haze values with EB dose for samples with (●) and without (■) nano-particles.

낸 것이다. 나노 입자의 첨가로 인하여 전반적으로 내찰상성이 향상됨을 알 수 있다. 차후 입자의 분산성을 개선시킬 경우에는 보다 더 우수한 도막 물성이 기대된다. 여기서 한 가지 짚고 넘어가야 할 사항은 EB 조사 시의 분위기 온도이다. 모든 반응은 온도에 민감하게 영향을 받기 때문에 온도에 따른 경화 반응 수준 및 이와 연관된 도막 물성 평가는 EB 경화 공정을 정확하게 해석하기 위해서 반드시 선행되어야 할 연구 내용이다. 그러나 사용한 EB 장치의 경우에 chamber 내 온도가 80 °C 이상의 고온으로 유지되었기 때문에 본 연구에서는 경화속도나 최종적인 경화율에 대한 온도 효과를 검토하지 못하였다.

결 론

본 연구에서는 EB 경화 공정 인자와 도막 물성간의 상관관계를 파악하였고, UV와 EB 경화 공정의 상호 비교를 통하여 IMD 분야에서 EB 경화 공정의 응용 가능성을 알아보았다. EB 경화 전에 선행되는 열경화는 온도 150 °C, 경화 시간 5분 조건이 가장 적절하였다. EB 조사 선량 증가와 무기 입자 도입에 따라서 도막 물성은 지속적으로 향상되었다. 특히, 알루미늄 나노 입자를 5 phr 첨가하여 300 kGy로 조사 경화한 시료의 경우에 연필경도 2H, 흐림 값 0.11의 우수한 표면 특성을 보여주었다. 앞으로 (1) 나노 입자 분산 기술 확보, (2) 조사 온도에 따른 경화속도와 경화율의 정량화, (3) EB 조사에 따른 color 층, anchor 층 및 접착 층의 안정성 평가 등에 대한 연구를 진행하여 보고할 예정이다.

감사의 글: 본 연구는 원자력 연구기반 확충사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. W. Leong, M. Kotaki, and H. Hamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2100 (2006).
2. S. C. Chen, S. T. Huang, M. C. Lin, and R. D. Chien, *Int. Commun. Heat Mass*, **35**, 967 (2008).
3. S. C. Chen, H. M. Li, S. T. Huang, and Y. C. Wang, *Int. Commun. Heat Mass*, **37**, 501 (2010).

4. C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 17 (2003).
5. J. Jacob, H. L. Chia, and F. Y. C. Boey, *Polym. Test.*, **14**, 343 (1995).
6. K. Xu, M. Chen, X. Zhang, and K. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1559 (2004).
7. J. R. Greer and R. A. Street, *Acta Mater.*, **55**, 6345 (2007).
8. P. Granat, M. Pudas, O. Hormi, J. Hagberg, and S. Leppavuori, *Carbohydr. Polym.*, **57**, 225 (2004).
9. C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, 309 (2004).
10. C. Decker, L. Keller, K. Zahouily, and S. Benfarhi, *Polymer*, **46**, 6640 (2005).
11. W. Y. Chiang and S. C. Chan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 127 (1987).
12. J. V. Crivello, M. Fan, and D. Bi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 9 (1992).
13. C. Patacz, B. Defoort, and X. Coqueret, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 329 (2000).
14. F. Bauer, R. Flyunt, K. Czihal, H. Langguth, R. Mehnert, R. Schubert, and M. R. Buchmeiser, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 121 (2007).