

금속코팅용 광경화 코팅필름의 물성에 대한 아크릴산(Acrylic acid)의 영향

서종철* · 최준석** · 장의성** · 서광원** · 한학수**†

*연세대학교 과학기술대학 패키징학과
220-710 강원도 원주시 흥업면 매지리 234
**연세대학교 화공생명공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2010년 7월 30일 접수, 2010년 11월 22일 채택)

Effect of Acrylic Acid on the Physical Properties of UV-cured Coating Films for Metal Coating

Jongchul Seo*, Jun-suk Choi**, Eui Sung Jang**, Kwangwon Seo** and Haksoo Han**†

*Department of Packaging, Yonsei University, 234 Maeji-ri, Heungeop-myeon, Wonju-si, Kangwon-do 220-710, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 30 July 2010; accepted 22 November 2010)

요 약

본 연구에서는 스테인레스 스틸(stainless steel)의 표면 코팅용 광경화 필름 개발을 위하여 isophorone diisocyanate (IPDI), polycaprolactone triol(PCLT), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), 그리고, 희석제로서 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)와 acrylic acid(AA)의 첨가비율을 달리한 광경화형 poly(urethane acrylate-co-acrylic acid)(PU-co-AA) 필름을 성공적으로 제조하였으며, 제조한 PU-co-AA 필름의 모폴로지, 접착특성, 기계적 특성, 전기적 특성 등에 대한 AA 첨가량의 영향을 조사하였다. 모든 PU-co-AA 필름은 비정형 구조를 나타내었으나, AA의 함량이 증가할수록 분자 규칙 및 패킹밀도는 감소하였다. 접착특성은 AA 함량 50% 이상에서는 접착력 5B 수준으로 스테인레스 스틸에 대한 우수한 접착특성을 나타내었으며, AA 함유량이 0%에서 66%까지 증가함에 따라 Pull-off strength법 접착력은 6~31 kg/cm²로 선형적으로 증가하였다. 광경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 접착력을 증가시키기 위한 유연한 사슬구조와 2관능기를 가진 AA의 도입은 다관능기의 TMPTA의 높은 가교밀도를 줄임으로써 효과적인 것을 확인할 수 있었으며, AA 함량이 증가함에 따라 접촉각의 감소와 젖음성의 향상을 확인하였다. 한편, 유연한 사슬 및 결사슬 -COOH를 가진 AA의 도입은 규칙성 및 패킹밀도의 감소를 나타내며, 이는 PU-co-AA 필름의 경도 저하를 나타내며, 또한 AA의 분자 내의 작용기 -COOH는 고분자 필름 내의 분극현상을 증가시킴으로써 유전상수의 증가 경향을 나타내었다. 결론적으로 PU-co-AA 필름의 물리적 특성은 첨가한 AA의 함량에 크게 의존함을 확인할 수 있었다. 또한, 광경화 폴리우레탄 아크릴레이트에 아크릴산 AA의 도입은 사슬의 유연성 증가와 가교밀도의 감소 영향으로 스테인레스 스틸과의 접착력을 향상시키는데 매우 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다.

Abstract – Five different composition UV-cured poly(urethane acrylate-co-acrylic acid) (PU-co-AA) films have been prepared by reacting isophorone diisocyanate(IPDI), polycaprolactone triol(PCLT), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), and different weight ratio trimethylolpropane triacrylate(TMPTA) and acrylic acid(AA) as diluents, and characterized using a Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). The adhesion properties onto the stainless steel, morphology, mechanical hardness, and electrical property of UV-cured PU-co-AA films were investigated as a function of acrylic acid(AA) content. All the PU-co-AA films are structure-less and the molecular ordering and packing density decreased with increasing content of AA due to the flexible structure and -COOH side chains in AA. The crosscut test showed that PU-co-AA films without AA and with low content of AA showed 0% adhesion(0B) and the adhesion of PU-co-AA films in the range of 40~50% AA increased dramatically as the content of AA increases. The pull-off measurements showed that the adhesion force of PU-co-AA films to stainless steel substrate varied from 6 to 31 kg/cm² and increased linearly with increasing AA content. The mechanical hardness also decreased as the content of AA increases. This may come from relatively linear and flexible structure in AA and low crystallinity in PU-co-AA films with higher content of AA. The higher AA-containing PU-co-AA films showed higher dielectric constant due to the increase of polarization by intro-

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hshan@yonsei.ac.kr

ducing AA monomer. In conclusion, the physical properties of UV-cured PU-co-AA films are strongly dependent upon the content of AA and the incorporation of AA in polyurethane acrylate is very useful way to increase the adhesion strength of UV-curable polymers on the stainless steel substrate.

Key words: Poly(urethane acrylate-co-acrylic acid) Film(PU-co-AA film), Metal Coating, Adhesion Strength, Electrical Property

1. 서 론

다양한 산업군에 적용되고 있는 중요한 엔지니어링 소재로서 스테인레스 스틸(stainless steel)은 한세기 전에 개발되었으며, 매년 5% 이상의 꾸준한 성장속도를 보여준다[1,2]. 이러한 지속적인 스테인레스 스틸의 요구는 다양한 적용군에 응용성이 뛰어난에 기인한다. 스테인레스 스틸은 크롬과 강철의 합금으로서 부식(corrosion) 및 녹(rust)에 대한 저항성, 낮은 비용, 그리고 고유의 광택을 지닌 소재로서 상업적으로 사용하기에 이상적인 기초 금속으로 응용되고 있다. 현재 스테인레스 스틸은 150개의 등급이 있으며, 그 중 15개가 주로 응용되고 있다[3,4]. 스테인레스 스틸은 요리기구, 하드웨어, 수술기구, 산업용 재료, 그리고 자동차와 항공우주 구조물, 고층 빌딩의 건설재료로 사용된다. 또한 부식 내구성이 뛰어나고 항박테리아 성질도 나타내기 때문에 오렌지 주스나 식품을 저장하거나 옮길 때 포장 용기(packaging container)의 소재로써 사용되고 있다[3-5]. 이러한 응용을 위하여 스테인레스 스틸은 코일(coil), 시트(sheet), 플레이트(plate), 막대(bar), 그리고 튜브(tube) 등 다양한 형태로 가공된다. 그러나, 특별한 환경 하에서의 부식문제, 예를 들면 염소 등과 같은 산수용액 중에 발생하는 점식부식(pitting corrosion)과 동중 또는 이종물질의 접촉 시 형성된 틈새 부근에서 발생하는 틈새부식(crevice corrosion) 등과 같은 국부부식(local corrosion)은 스테인레스 스틸 소재가 해결되어야 할 중요한 요소이다[1,2,4].

이에 따라, 최근 스테인레스 스틸에 적용이 가능한 코팅재료에 대한 산업계와 시장의 요구가 증가하고 있으며, 자외선(Ultraviolet ray, UV) 또는 전자선(Electron beam)을 이용하는 광경화형 코팅소재가 스테인레스 스틸 코팅분야에 대한 중요성이 크게 대두되고 있다[5,6]. 특히, UV 경화형 코팅소재의 경우 부식, 화학적 충격, 기계적 물성의 저하 등에 대한 보호기능으로서 작용하게 되며, 이를 위해서는 코팅소재의 경도, 내마모성, 내화학성 등 다양한 물리화학적 물성 확보가 필요하다. 특히, 스테인레스 스틸과 코팅소재 또는 필름 간의 높은 접착성(adhesion strength)의 확보가 선행되어야 한다.

한편, 환경에 대한 관심의 증가와 더불어 유기용제를 주로 사용하는 열경화형 시스템이 아닌 광경화 시스템의 무용제화가 요구되고 있다. 이러한 광경화 시스템은 무용제화 장점과 더불어 빠른 경화속도, 에너지 절약, 높은 효율 등의 장점으로 페인트, 필름 박막 코팅, 접착제, 패키징 오버코트 필름, 잉크 등에 다양하게 응용 가능하다. 이러한 광경화형 소재로서 아크릴계 폴리우레탄의 경우 높은 내마모성, 높은 인성(toughness), 우수한 인열강도(tear strength) 특성의 폴리우레탄의 특성과 우수한 광학적 특성 및 고내후성(weatherability)을 나타내는 아크릴계 수지 특성을 결합하는 것이 가능하다[7-9]. 또한, 금속표면과의 접착성을 포함한 코팅층의 물성은 고분자 사슬의 유연성, 작용기 특성, 형태학적 특성 등 다양한 요소들이 영향을 미치며, 특히 유연성 작용기의 도입이 접착성 향상에 영향을 미치는 것으로 보고된다[5,6]. 또한, 아크릴계 폴리우레탄의 접착력을 높이기 위하여 메틸 아크릴레이트, 에폭시 아

크릴레이트 등의 반응 희석제에 대한 검토를 진행하였으나, 우수한 접착성 확보에 실패하였다.

본 연구는 스테인레스 스틸 표면 코팅용 광경화 코팅필름 개발을 목표로 하며, isophorone diisocyanate(IPDI), polycaprolactone triol (PCLT), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), 그리고, 반응성 희석제로서 trimethylolpropane triacrylate(TMPTA)와 acrylic acid(AA)의 첨가비율을 달리한 광경화형 poly(urethane acrylate-co-acrylic acid)(PU-co-AA) 필름을 제조하였다. 제조한 PU-co-AA 필름의 접착 특성, 기계적 특성, 전기적 특성 등에 대한 AA 함량의 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. PU-co-AA 필름의 제조

2-1-1. 실험 물질

본 실험에 사용된 시약은 다음과 같다: Polycaprolactone triol(PCLT, Aldrich Chemical사), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA, Aldrich Chemical사), acrylic acid(AA, Aldrich Chemical사) dibutyltin dilaurate(DBT, Aldrich Chemical사), isophorone diisocyanate(IPDI, TCI Korea), trimethylolpropane triacrylate(TMPTA, 미원상사), 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgacure 184D, Ciba Specialty Chemicals사). 본 연구의 모든 시약은 추가 정제 과정 없이 사용하였다.

2-1-2. 우레탄아크릴레이트 올리고머(urethane acrylate oligomer) 합성

본 연구의 우레탄아크릴레이트 PCLT-IPDI 올리고머는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 PCLT와 IPDI를 몰비 1:2.5로 하여 교반기, 온도계, 원료 투입구, 그리고 환류 냉각기가 구비된 500 ml의 사구 플라스크에 투입한 후 완전히 교반하여 섞는다. 완전히 혼합한 후 200 ppm의 DBT를 투입하며, 80 °C에서 3시간 동안 우레탄 형성 반응을 진행한다. 반응이 끝난 후 60 °C로 반응물을 냉각시킨 후, NCO로 말단이 종결된 프리폴리머(prepolymer)에 HEA를 천천히 투입한 후 60 °C 이하 온도에서 1시간 동안 반응을 진행한 후, 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 얻게 된다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 실시한다.

2-1-3. PU-co-AA 필름의 제조

2.1.2에서 제조한 우레탄아크릴레이트 올리고머, 반응성 희석제(reactive diluent)로서 TMPTA와 AA, 그리고 광개시제 Irgacure 184D를 이용하여 PU-co-AA 필름용 코팅액을 제조하였으며, 본 연구에서 제조한 코팅액의 조성은 Table 1에 나타내었다. PU-co-AA 필름을 제작하기 위하여 기계적 교반기를 사용하여 제조한 코팅액을 유리판 또는 스테인레스 스틸(430SS) 기판 위에 bar coater를 이용하여 도포하였다. 이때, 스테인레스 스틸 기판은 isopropyl alcohol과 초음파 세척기를 이용하여 세척작업을 진행하였다. 기판 위에 도포한 후 수은 UV 램프(1000 W/cm)를 120 sec 동안 UV 경화과정을 거쳐서 PU-co-AA 필름을 형성하게 된다. 도포한 기판으로부터 필름을 제거하며, 차후 분석평가를 위해서 데시케이터에 필름을 보관하였다. 본 실험의 물성평가를 위하여 반응성 희석제인 TMPTA/AA의 무게비는

Table 1. Compositions of UV-cured PU-co-AA films prepared in this study (weight in grams)

| Sample | PCLT | IPDI | HEA | DBT | TMPTA | AA | Amount of AA in diluents (%) |
|--------------|------|------|-----|------|-------|-------|------------------------------|
| PU-co-AA 0% | | | | | 167.9 | 0 | 0 |
| PU-co-AA 33% | | | | | 112.5 | 55.4 | 33 |
| PU-co-AA 43% | | | | | 95.7 | 72.2 | 43 |
| PU-co-AA 45% | | | | | 92.4 | 75.6 | 45 |
| PU-co-AA 48% | 25 | 11.1 | 5.8 | 0.08 | 87.3 | 80.6 | 48 |
| PU-co-AA 49% | | | | | 85.6 | 82.3 | 49 |
| PU-co-AA 50% | | | | | 84.0 | 84.0 | 50 |
| PU-co-AA 60% | | | | | 67.2 | 100.8 | 60 |
| PU-co-AA 66% | | | | | 57.1 | 110.8 | 66 |

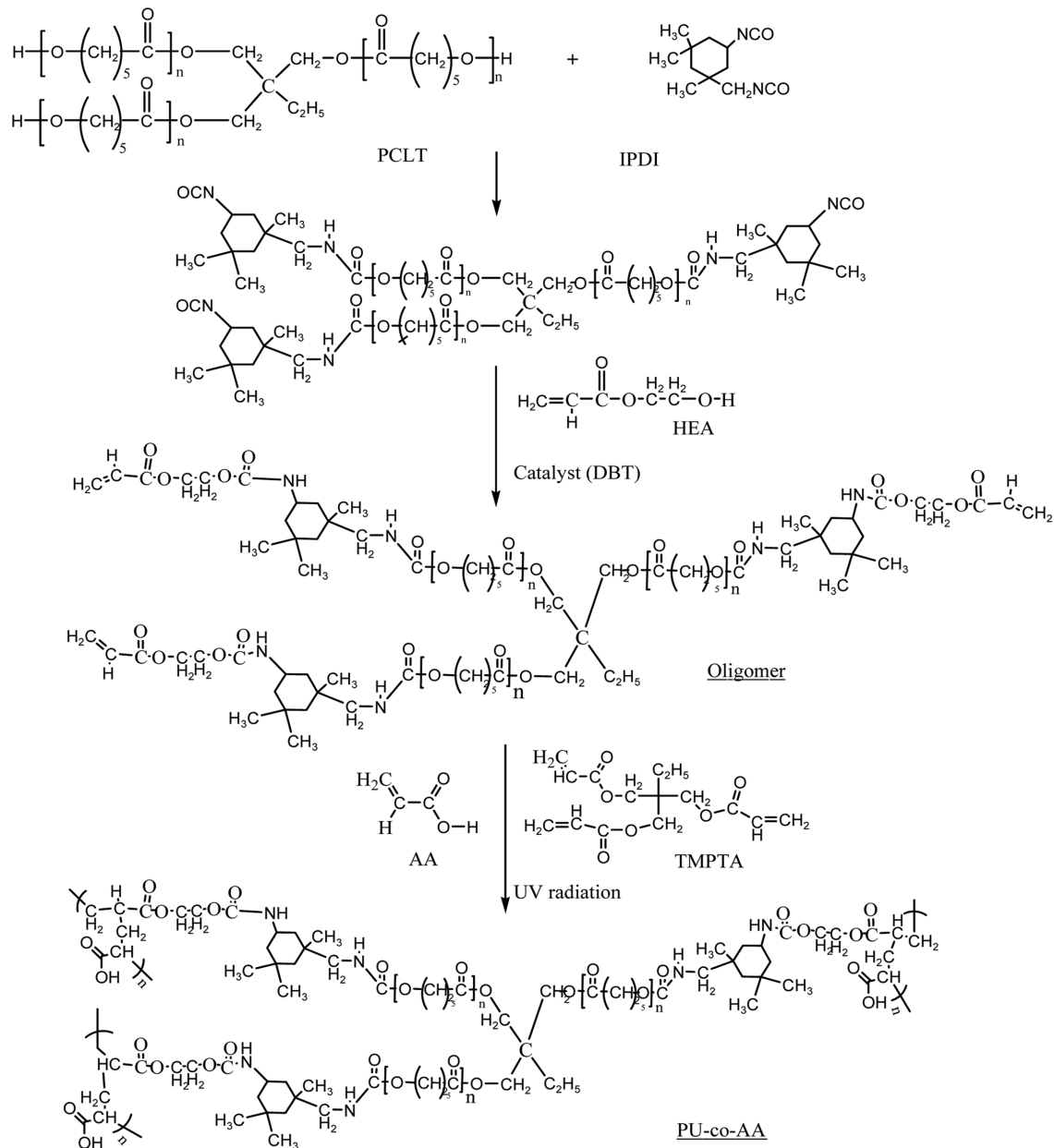


Fig. 1. Synthetic scheme of UV-cured PU-co-AA films.

100/0, 67/33, 50/50, 40/60, 그리고 34/66으로 진행하였으며, TMPTA와 AA의 총합은 전체 조성물의 80 wt%가 되도록 조절하였다. 그러나, crosscut adhesion법에 의한 접착력의 경우 33~50% 사이에서 급

격한 변화경향을 나타냄으로 조성에 대한 의존성을 상세히 살펴보았다. 또한 필름의 두께는 약 10 μm가 되도록 조절하였으며, 본 연구의 합성과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 특성 분석

2-2-1. FT-IR Spectroscopy

유기물의 IR 흡광도는 물질의 고유 물성 중의 하나로 분자 내에 있는 관능기에 관한 정보를 준다. 우레탄아크릴레이트 올리고머와 UV 조사에 의해 광경화된 PU-co-AA 필름의 제조는 Digilab사의 Excalibur Series FTIR spectrometer(Varian 4100)를 이용하여 확인하였다. 측정은 제조한 시편을 4,000~600 cm^{-1} 의 범위에서 0.2 cm^{-1} 로 64 scan의 평균치를 택하였다.

2-2-2. WAXD 측정

박막의 모폴로지(morphology)를 측정하기 위하여 Rigaku사의 수평 회절기(Model D/MAX-C 2500H)를 사용하여 반사 모드(reflection mode)에서 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)을 측정하였다. 이때 광원은 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.54 \text{ \AA})$, 필터는 모노크로메이터를 이용하였으며, 40 kV, 40 mA에서 X선을 작동하였다. 모든 측정은 $\theta/2\theta$ 모드에서 수행하였으며, 3~50°(2 θ) 범위를 1°/min의 scan 속도, 0.02°(2 θ) 간격으로 자동 저장하였다.

2-2-3. 접착성 분석

스테인레스 스틸 기판에 코팅된 PU-co-AA 필름의 접착성 분석을 위하여 pull-off strength법(ASTM D4541)과 crosscut adhesion(tape adhesion, ASTM D3359)법을 이용하였다. Crosscut adhesion(tape adhesion) 측정의 경우, 스테인레스 스틸 기판 위에 광경화 코팅된 필름에 예리한 칼을 이용하여 등간격 평행선을 1 mm 간격으로 11개를 그리고, 여기에 교차하게 등간격 평행선 11개를 그려 정방향 격자 100개를 만든다. 접착테이프를 격자 위에 부착하며, 45° 각으로 일정한 힘으로 떼어내며, 남아있는 격자의 수에 따라 접착성 수준을 결정한다. Pull-off strength법의 경우 Defelsko사의 Positest-AT-Automatic을 이용하여 측정하였다. 여기서 12.6 mm^2 면적의 원형 stud를 열경화형 에폭시 접착제를 이용하여 경화된 필름표면에 붙이게 되며, Fig. 2에 나타난 것과 같이 금속기판과 코팅층 사이의 결합을 깨는데 필요한 힘을 측정하게 된다[10].

2-2-4. 표면경도 특성 분석

UV경화된 PU-co-AA 필름의 표면경도는 연필경도 시험법과 MTS사의 MTS XP nanohardness tester와 Berkovich(three-side pyramid) diamond indenter를 이용하여 측정하였다. 측정은 Berkovich 압입자로 5 mN의 하중에 5 μm 간격으로 15×3의 격자형태로 압입하여 실험하였다. 단일의 압입시험은 5초 동안 압입, 2초 동안 5 mN의 압입 하중을 유지, 다시 5초 동안 압입을 제거하는 하중제어모드(Load control mode)에서 시행하였다.

2-2-5. 전기적 특성 분석

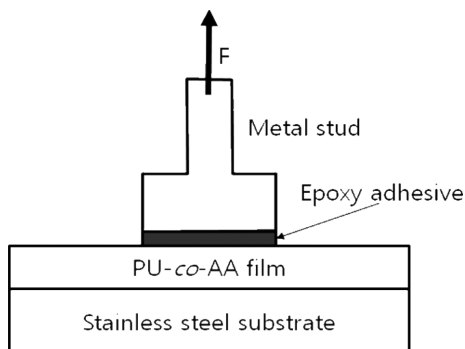


Fig. 2. Pull-off strength test arrangements for the adhesion measurement of UV-cured PU-co-AA films.

제조한 PU-co-AA 필름의 굴절률 측정을 위하여 실리콘 웨이퍼(silicon wafer) 위에 PU-co-AA 코팅액을 도포한 후 UV 경화를 행하였다. PU-co-AA 필름의 out-of-plane과 in-plane의 굴절률 측정을 위하여 632.8 nm(474.08 THz optical frequency에 해당)의 He-Ne laser가 구비된 Metricon사의 Prism Coupler(Model 2010)를 사용하였다[11,12]. 굴절률의 측정은 TE mode(Transverse Electric)와 TM mode(Transverse Magnetic)로 각각 진행하였으며, TE mode에서의 측정은 in-plane의 굴절률($n_{TE} = n_{x,y}$), TM mode에서의 측정은 out-of-plane의 굴절률($n_{TM} = n_z$)을 각각 나타낸다. 이때 사용한 프리즘은 굴절률 $n_{TE} = n_{TM} = 2.1677$ 인 cubic zirconia 프리즘을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 광경화 PU-co-AA 필름 제조

본 연구에서는 5종류의 조성이 다른 광경화 PU-co-AA 필름을 일반적인 폴리우레탄아크릴레이트 제조 시 이용되는 두 단계 과정을 거쳐서 제조하였다[7,8,13]. (1) 첫 단계는 폴리올과 디이소시아네이트 간의 반응과 HEA를 활용한 말단기 조절을 통한 우레탄아크릴레이트 올리고머 제조 단계이며, (2) 두 번째 단계는 올리고머와 반응성 희석제, 그리고 광개시제가 혼합된 조성물 제조와 UV 조사를 통한 광경화 단계로 구분된다. 이러한 우레탄아크릴레이트 올리고머와 광경화된 PU-co-AA 필름의 합성을 확인하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 Fig. 3(a)는 첫

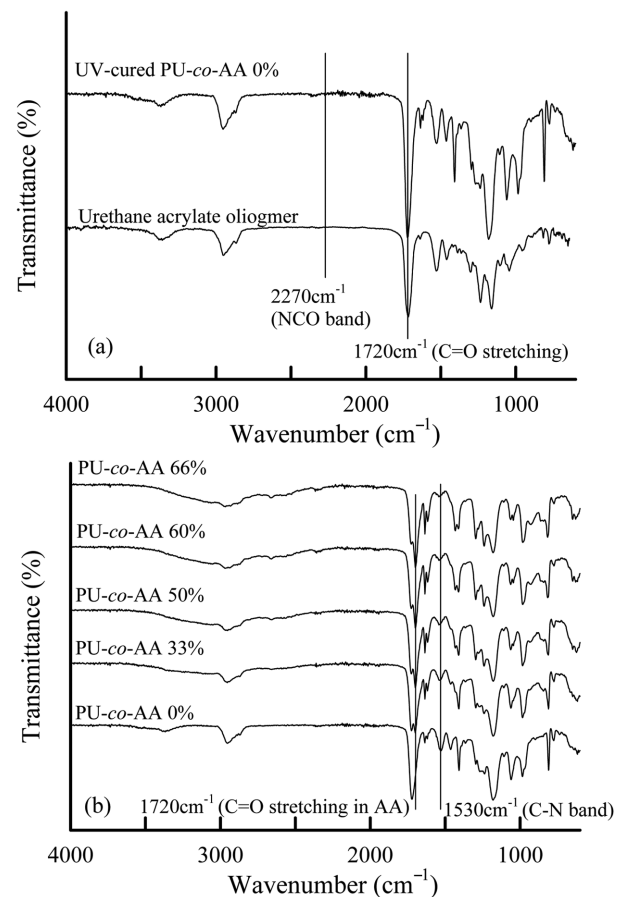


Fig. 3. FTIR spectra of (a) urethane acrylate oligomer and UV-cured PU-co-AA0% and (b) UV-cured PU-co-AA films.

단계에서 제조한 우레탄아크릴레이트 올리고머와 두번째 단계에서 제조한 UV경화된 PU-co-AA 0%(AA 미함유)의 FTIR spectra, Fig. 3(b)는 UV경화된 PU-co-AA 필름의 AA 함량에 따른 spectra를 각각 나타낸다.

Fig. 3(a)에 나타낸 것과 같이 폴리우레탄아크릴레이트 중합의 첫 단계인 우레탄아크릴레이트 올리고머의 경우 2,270 cm⁻¹의 NCO 피크의 사라짐으로, 그리고 폴리우레탄아크릴레이트의 경우 C=O의 stretching을 나타내는 1,720 cm⁻¹의 피크가 생성됨으로 각각 확인할 수 있다[7,13-15]. 한편 Fig. 3(b)의 경우 PU-co-AA 필름 중 AA를 함유한 경우 1,690~1,710 cm⁻¹에서 새로운 피크가 나타남과 AA의 함량이 증가할수록 1,720 cm⁻¹의 피크보다 상대적 강도가 증가함을 확인할 수 있다. 또한, AA 함량이 증가함에 따라 우레탄의 C-N 특성을 나타내는 1,530 cm⁻¹의 피크가 상대적으로 약해지는 것을 확인할 수 있다. FTIR의 특성피크의 유무를 통하여 PU-co-AA 필름의 제조를 확인할 수 있으며, 또한 AA함량의 증가에 따른 특성피크의 크기 증가는 PU-co-AA 필름에서 폴리우레탄 아크릴레이트와 AA 성분의 공중합체가 잘 형성됨을 확인할 수 있다.

3-2. PU-co-AA 필름의 모폴로지

접착력, 열적 안정성, 기계적 강도 등의 고분자의 물리적인 특성은 화학적 구조 및 공정의 특성에서 나타나는 모폴로지에 크게 의존한다[11-14]. PU-co-AA 필름의 모폴로지와 물성과의 상관성을 찾기 위하여 WAXD를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. AA 첨가량에 상관없이 모든 PU-co-AA 필름은 18° 부근에서 한 개의 amorphous halo를 나타내었으며, 이는 PU-co-AA 필름이 규칙적인 구조(ordered structure)를 갖지 않음을 나타낸다. 한편, amorphous halo의 강도와 sharpness는 AA 함량을 증가시킴에 따라 감소하였다. 이러한 WAXD 결과는 PU-co-AA 필름은 무정형이며 비규칙적이며, 분자의 규칙성 및 패킹정도는 AA 함량이 증가함에 따라 감소함을 나타낸다. 이는 AA 분자가 세 개의 작용기를 가진 TMPTA에 비하여 상대적으로 유연한 구조와 가교밀도가 낮으며, 결사슬인

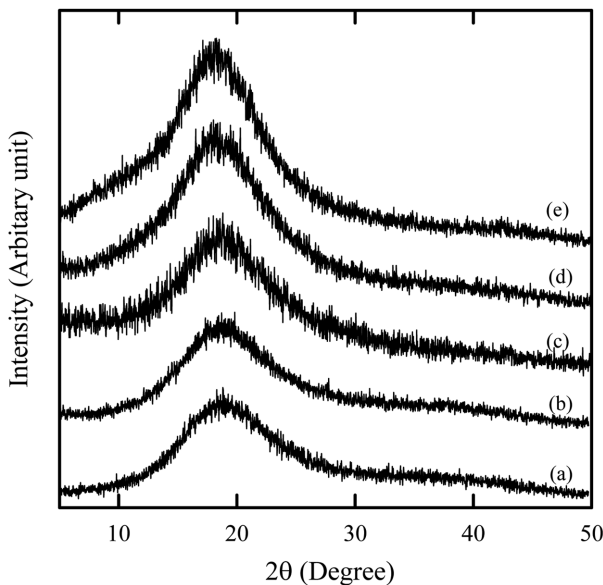


Fig. 4. WAXD patterns of UV-cured PU-co-AA films: (a) PU-co-AA 0%, (b) PU-co-AA 33%, (c) PU-co-AA 50%, (d) PU-co-AA 60%, and (e) PU-co-AA 66%.

-COOH 구조가 긴밀한 패킹을 방해하는 것에 기인하는 것으로 사료된다[9].

3-3. PU-co-AA 필름의 접착성

유기 코팅의 경우 금속의 심미적 외관을 보호하고 부식방지를 하는데 매우 효과적인 방법이지만, 금속표면과의 불충분한 접착력을 해결하는 것이 필요하다. 선행연구에서 기술하였듯이[13,14], 3개의 작용기를 가진 폴리올을 사용한 UV-경화형 폴리우레탄아크릴레이트의 경우 우수한 기계적 성질뿐만 아니라, 내스크래치성, 높은 경도, 그리고 내화학성 등이 우수한 특성을 나타내지만, 금속표면과 접착력 부족을 나타낸다. 일반적으로 금속에 대한 UV 경화형 코팅의 나쁜 접착력은

- (1) 폴리머 네트워크 구조형성에 따른 높은 가교밀도
- (2) 아크릴계 binder의 빠르고 상대적으로 큰 경화 수축
- (3) 금속표면과의 부족한 젖음 성질

에 기인한다[2,5,6,15,]. 본 연구에서는 금속표면과 UV 경화형 폴리우레탄아크릴레이트의 접착력을 향상시키기 위하여 -COOH 작용기를 가진 AA 모노머를 3개의 작용기를 가진 반응 희석제인 TMPTA 대신 일부 도입하였으며, 금속표면과의 접착력을 AA 첨가함량에 따라 조사하였다. Fig. 5는 본 연구에서 사용한 스테인레스 스틸 표면의 AFM 이미지를 나타낸다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 본 연구에서 사용한 스테인레스 스틸 표면의 경우 거칠기가 평균 75 nm 수준으로 일반적인 접착 메커니즘 중 interlocking effect가 작을 것으로 예상된다[15].

상기 Fig. 5에서 나타낸 스테인레스 스틸 표면 위에 다섯 다른 조성의 PU-co-AA 코팅용액을 도포한 후 UV 경화를 실시하였다. 금속 표면과의 접착력은 crosscut adhesion(tape adhesion)법과 pull-off tensile strength법을 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Crosscut adhesion 법 분석의 경우 총 5회 측정의 평균값으로 남아있는 코팅 square의 숫자로 정하였으며, 접착력 정도는 0B(접착력 불량)에서 5B(접착력 우수)의 6단계로 구분하며, 그 결과를 Table 2에 정리하였다. Fig. 6과 Table 2에 나타낸 것과 같이 crosscut adhesion 법으로 측정된 접착력은 AA 함량에 크게 의존하는 것을 확인할 수 있다. 40%의 AA 함량 부근까지는 낮은 접착력 0B 수준을

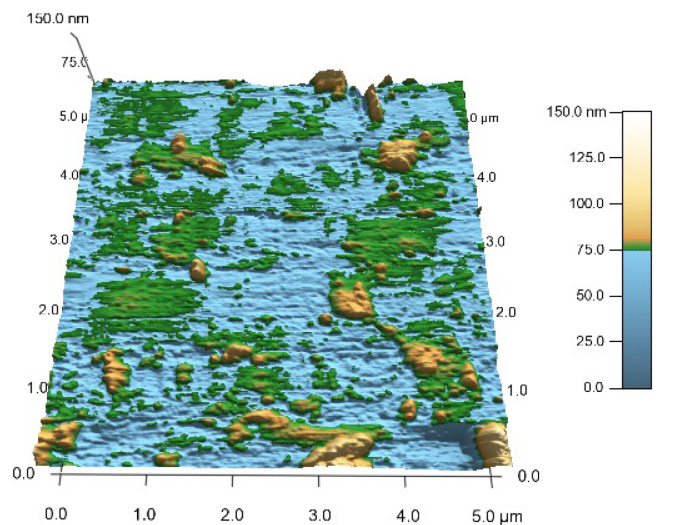


Fig. 5. AFM image of stainless steel surface for mapping mode.

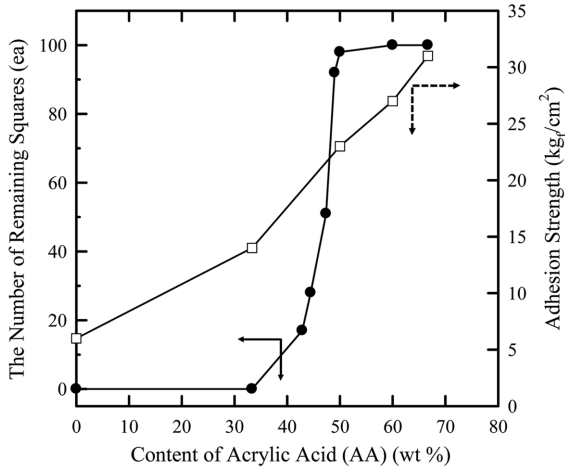


Fig. 6. The adhesion results of UV-cured PU-co-AA films; (a) by the cross cut adhesion test and (b) the pull-off tensile strength.

Table 2. The adhesion strength and hardness results of UV-cured PU-co-AA films

| Sample | Crosscut adhesion test | | Pull-off strength test |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| | # of remaining squares (ea) | Classification ^a | Adhesion strength (kg/cm ²) |
| PU-co-AA 0% | 0 | 0B | 6 |
| PU-co-AA 33% | 0 | 0B | - |
| PU-co-AA 43% | 16 | 0B | 14 |
| PU-co-AA 45% | 28 | 0B | - |
| PU-co-AA 48% | 51 | 1B | - |
| PU-co-AA 49% | 92 | 3B | - |
| PU-co-AA 50% | 100 | 5B | 23 |
| PU-co-AA 60% | 100 | 5B | 27 |
| PU-co-AA 66% | 100 | 5B | 31 |

^aclassified by the number of remaining squares; 0B: less than 35ea, 1B: 64-35ea, 2B: 84-65ea, 3B: 94-85ea, 4B: 99-95, and 5B: 100ea, respectively.

나타내었으며, 40~50% 사이에서 접착력이 급격하게 증가, 50% 이상에서는 5B 수준의 높은 접착력을 나타내었다. 한편, pull-off tensile strength법의 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 AA 함유량이 0%에서 66%까지 증가함에 따라 접착력은 6~31 kg/cm²으로 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었으며, 그 이상의 조성에서는 접착력이 선형적으로 증가할 것으로 사료된다. Crosscut adhesion법과 pull-off tensile strength법을 활용한 스테인레스 스틸에 대한 PU-co-AA 필름의 접착력은 코팅액의 희석제 성분으로서 TMPTA에 대한 AA의 함유량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

광경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 접착력을 증가시키기 위한 유연한 사슬구조와 2 관능기를 가진 AA의 도입은 다관능기의 TMPTA의 높은 가교밀도를 줄임으로써 효과적인 것을 확인할 수 있다. 한편, E. T. Kang 등은 깨끗한 표면의 스테인레스 스틸의 XPS 분석을 통하여 표면에 탄소와 산소의 강한 신호를 확인하였으며, 이를 통하여 스테인레스 스틸 표면이 수화된 산소(dehydrated oxide)로 덮여 있음을 확인하였다[16]. 이를 바탕으로 하여 AA의 도입을 통한 -COOH기의 증가는 스테인레스 스틸 표면과의 상호작용을 증가시켜 접착력의 향상을 가져온 것으로 사료된다. 한편, 코팅액과 스테인레스 스틸 표면과의 젖음 성질을 알아보기 위하여 PU-co-AA 코팅액의 스테인레스 스틸에 대한 접촉각(contact angle) 측정을 실시하였으며, 그 결과

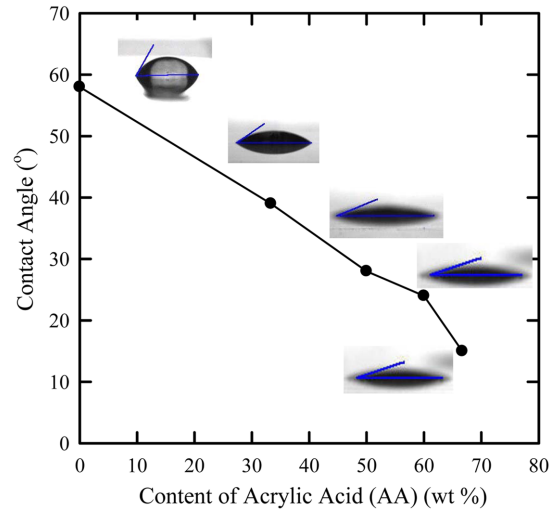


Fig. 7. Contact angles of PU-co-AA coating drops on the stainless steel substrate.

는 Fig. 7에 나타내었다. AA 함량이 증가함에 따라 접촉각이 감소함을 확인할 수 있었으며, 이는 스테인레스 스틸 표면과 코팅액의 젖음성이 AA 함량이 증가함에 따라 높아짐을 의미한다. 일반적으로 기관과 코팅 사이의 젖음 성질이 좋을수록 높은 접착력을 나타내며, 이는 상기 crosscut adhesion법과 pull-off tensile strength법의 접착력 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

3-4. PU-co-AA 필름의 기계적 특성

금속을 포함한 다양한 기관 위의 코팅에 있어서 코팅표면의 경도는 실제 응용을 위해서 중요한 요소이다. 본 연구에서는 광경화 PU-co-AA 코팅필름의 경도를 나노인덴테이션 경도(nanoindentation hardness) 법과 연필경도 시험법을 이용하여 측정하였다. PU-co-AA 필름의 나노인덴테이션 경도는 load-displacement 곡선을 이용하여 구하였으며, Fig. 8에 나타내었다. 경도는 PU-co-AA 33% > PU-co-AA 0% > PU-co-AA 50% > PU-co-AA 60% > PU-co-AA 66% 순으로 감소하였으며, 전체적으로 AA 함량이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 연필경도는 PU-co-AA 0%~50%의 경우 2H, PU-co-AA 60%~660%의 경우 1H로 나노인덴테이션 경도 결과와 동일한 경향을 보였다.

일반적으로 기계적 특성은 고분자의 사슬 유연성(chain flexibility), 가교밀도(packing density), 결정화도(crystallinity) 등에 영향을 받는다[11,13,17,18]. 3.3에서 기술하였듯이, 희석제로 사용중인 AA와 비교하면 TMPTA는 3 관능기를 가진 희석제로서 광경화 후 높은 가교밀도의 구조와 이로 인한 낮은 유연성을 가지며, 이로 인해 높은 표면 경도를 나타낸 것으로 사료된다. 또한, 3.2에서 WAXD 결과에서 기술한 바와 같이 AA 함량이 높을수록 상대적으로 낮은 결정화도를 나타낸다. 일반적으로 결정화도가 낮을수록 낮은 경도를 나타낼 것으로 예상되며, 이는 나노인덴테이션 경도와 연필경도 시험의 결과와 잘 일치한다.

3-5. PU-co-AA 필름의 전기적 특성

일반적으로 금속표면에 사용되는 유기코팅 소재 및 필름의 경우 부식방지, 외관 유지뿐만 아니라 절연특성의 장점으로 널리 이용되고 있다[1,2,5,6]. 본 연구에서는 Metricon사의 Prism Coupler를 이용

Table 3. Refractive indices and dielectric constants of UV-cured PU-co-AA films measured by the optical method

| Samples | Refractive index ^a | | | Dielectric constant | |
|--------------|-------------------------------|----------|------------|------------------------------|-------------------------------|
| | n_{TE} | n_{TM} | n_{av}^b | ϵ^c (at 474.08 THz) | ϵ_{est}^d (at 1 MHz) |
| PU-co-AA 0% | 1.6031 | 1.5962 | 1.6008 | 2.56 | 2.82 |
| PU-co-AA 33% | 1.6687 | 1.6539 | 1.6637 | 2.77 | 3.04 |
| PU-co-AA 50% | 1.6979 | 1.6877 | 1.6945 | 2.87 | 3.16 |
| PU-co-AA 60% | 1.7145 | 1.6976 | 1.7088 | 2.92 | 3.21 |
| PU-co-AA 66% | 1.7349 | 1.7211 | 1.7303 | 2.99 | 3.29 |

^aMeasured at at 632.8 nm (i.e., 474.08 THz).

^bCalculated from the measured refractive indices n_{TE} and n_{TM} .

^cEstimated from the measured refractive index using the Maxwell's equation: $\epsilon = n_{av}^2$.

^dEstimated from the measured refractive index using the following equation: $\epsilon_{est} = 1.10 n_{av}^2$.

하여 PU-co-AA 필름의 광학적 특성인 굴절률(refractive index)의 평균값을 구하고, 식 (1)의 Maxwell 방정식을 이용하여 광학적 주파수(optical frequency)에서의 PU-co-AA 필름 코팅필름의 유전상수를 구할 수 있다.

$$\epsilon \approx n_{av}^2 \quad (1)$$

한편 1 MHz에서의 유전상수는 약 10% 정도의 IR 흡수의 영향을 고려하여 식 (2)의 관계식으로 구할 수 있다[19].

$$\epsilon \approx 1.10 n_{av}^2 \quad (2)$$

PU-co-AA 필름의 굴절률은 TM mode의 n_{TE} (out-of-plane refractive index at 632.8 nm)와 TE mode의 n_{TM} (in-plane refractive index at 632.8 nm)를 각각 구하였으며, 평균값 n_{av} 는 관계식 (3)을 이용하여 구하였다[11,12].

$$n_{av} = \frac{(2n_{TE} + n_{TM})}{3} \quad (3)$$

그 결과는 Table 3에 나타내었다. 굴절률 측정결과, AA의 첨가량이 증가할수록 n_{TE} 와 n_{TM} 값 모두 증가하였으며, AA 함량이 0에서 66%로 증가함에 따라 굴절률 평균값 n_{av} 는 1.6008에서 1.7303로 증가하였다. 이를 1 MHz에서의 유전상수를 추정하면 2.82~3.29의 값을 나타낸다. 일반적으로 유전상수는 (1) 측정 조건(온도, 주파수), (2) 고분자의 구조 및 조성, (3) 모폴로지, (4) 각종 첨가제(불순물, 필러,

가소제 등) 및 수분 등의 영향을 받는다[17]. 본 연구에서의 유전상수 변화는 AA의 첨가에 따른 고분자의 구조 및 조성, 그리고 모폴로지의 영향에 의존할 것으로 사료된다. AA 분자 내 -COOH 작용기의 경우 높은 극성을 가진 것으로 전장(electric field) 하에서 분극화(polarization)를 크게 하며, 이로 인해 유전상수를 크게 할 것으로 사료된다. 한편 3.2에서 기술한 바와 같이 AA의 첨가는 고분자 필름의 결정성 및 규칙성을 감소시키며, 이는 유전상수의 감소를 가져올 것으로 사료된다. 본 연구의 유전상수는 AA의 첨가에 따라 증가하였으며, 이는 결정성과 규칙성 등의 모폴로지 특성보다 높은 극성기의 AA 구조적 특성에 따른 분극화 현상의 증가가 유전상수 증가에 더 크게 작용한 것으로 사료된다[11,17,18].

4. 결 론

부식 및 녹에 대한 저항성, 그리고 고유의 광택을 지닌 스테인레스 스틸 표면 코팅소재로서 다른 조성을 가진 광경화 PU-co-AA 필름을 성공적으로 제조하였으며, 제조한 필름의 접착 특성, 기계적 특성, 전기적 특성에 대하여 유연한 사슬구조를 가진 아크릴산 AA의 첨가량에 따른 구조적 영향 및 모폴로지 영향을 조사하였다. 모든 PU-co-AA 필름은 비정형 구조를 나타내었으나, AA의 함량이 증가할수록 분자 규칙 및 패킹밀도는 감소하였다. 접착특성은 AA 함량 50% 이상에서는 접착력 5B 수준으로 스테인레스 스틸에 대한 우수한 접착 특성을 나타내었으며, AA 함유량이 0%에서 66%까지 증가함에 따라 pull-off strength 및 접착력은 6~31 kg/cm²로 선형적으로 증가하였다. 한편, 유연한 사슬 및 결사슬 -COOH를 가진 AA의 도입은 규칙성 및 패킹밀도의 감소를 나타내며, 이는 PU-co-AA 필름의 경도 저하를 나타낸다. 또한 AA의 분자 내 작용기 -COOH는 고분자 필름 내의 분극현상을 증가시킴으로써 유전상수의 증가 경향을 나타내었다. 결론적으로 광경화 폴리우레탄 아크릴레이트에 아크릴산 AA의 도입은 사슬의 유연성 증가와 가교밀도의 감소 영향으로 스테인레스 스틸과의 접착력을 향상시키는데 매우 효과적인 방법임을 확인할 수 있었지만, 코팅의 표면 경도를 고려하면 AA 함량을 50% 부근에서 최적화하는 것이 필요하다고 판단된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 신재생 에너지 기술개발 사업(2009T100-100606)과 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2009-C1AAA001-0092926)입니다.

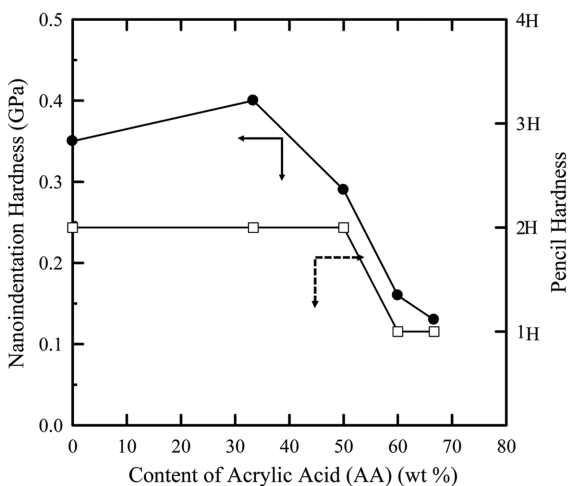


Fig. 8. Mechanical properties of UV-cured PU-co-AA films; (a)hardness by the nanoindentation and (b)pencil hardness.

참고문헌

1. Hermas, A. A., "XPS Analysis of the Passive Film Formed on Austenitic Stainless Steel Coated with Conductive Polymer," *Corros. Sci.*, **50**, 2498-2505(2008).
2. Lu, H. B., Hu, Y., Gu, M. H., Tangs, S. C., Lu, H. M. and Meng, X. K., "Synthesis and Characterization of Silica-silver Core-shell Composite Particles with Uniform Thin Silver Layers," *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 91-98(2009).
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel.
4. Schultze, J. W. and Lohrengel, M. M., "Stability, Reactivity and Breakdown of Passive Films: Problems of Recent and Future Research," *Electrochim. Acta*, **45**, 2499-2513(2000).
5. Molenaar, F., Buijssen, P. and Smit, C. N., "Adhesion of Electron Beam Curable Coatings on Metal Substrates," *Prog. Org. Coat.*, **22**, 393-399(1993).
6. Roose, P., Fallais, I., Vandermiers, C., Olivier, M. G. and Oieknab, M., "Radiation Curing Technology: An Attractive Technology for Metal Coating," *Prog. Org. Coat.*, **64**, 163-170(2009).
7. Ha, C., Jung, S., Kim, E., Kim, W., Lee, S. and Cho, J., "Properties of UV-curable Polyurethane Acrylates Using Nonyellowing Polyisocyanate for Floor Coating," *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1011-1021(1996).
8. Kim, B. K., Lee, K. H. and Kim, H. D., "Preparation and Properties of UV-curable Polyurethane Acrylates," *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 799-805(1996).
9. Chen, X., Hu, Y., Song, L. and Jiao, C., "Preparation and Thermal Properties of a Novel UV-cured Star Polyurethane Acrylate Coating," *Polym. Adv. Tech.*, **19**, 322-327(2008).
10. Kaariainen, T. O., Cameron, D. C. and Tantari, M., "Adhesion of Ti and TiC Coatings on PMMA Subject to Plasma Treatment: Effect of Intermediate Layers of Al₂O₃ and TiO₂ Deposited by Atomic Layer Deposition," *Plasma Pro. Polym.*, **6**, 631-641(2009).
11. Ree, M., Kim, K., Woo, S. H. and Chang, H., "Structure, Chain Orientation, and Properties in Thin Films of Aromatic Polyimides with Various Chain Rigidities," *J. Appl. Phys.*, **81**, 698-708(1997).
12. Seo, J., Han, C. S. and Han, H., "Water Sorption Behaviors of Poly(3,4'-oxydiphenylene pyromellitimide) Films Depending upon the Thickness Variation," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 669-676(2001).
13. Seo, J., Jang, E. S., Song, J. H., Choi, S., Khan, S. B. and Han, H., "Preparation and Properties of Poly(urethane acrylate) Films for Ultraviolet-curable Coatings," *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2454-2460(2010).
14. Lee, D. and Tsai, H., "Properties of Segmented Polyurethanes Derived from Different Diisocyanates," *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 167-174(2000).
15. Packham, D. E., *Handbook of Adhesion, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons: West Sussex(2005).
16. Zhang, F., Kang, E. T., Neoh, K. G., Wang, P. and Tan, K. L., "Surface Modification of Stainless Steel by Grafting of Poly(ethylene glycol) for Reduction in Protein Adsorption," *Biomaterials*, **22**, 1541-1548(2001).
17. Bicerano, J., *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekker: New York(1993).
18. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, Elsevier: Amsterdam(1990).
19. Watanabe, Y., Shibasaki, Y., Ando, S. and Ueda, M., "Synthesis of Semiaromatic Polyimides from Aromatic Diamines Containing Adamantyl Units and Alicyclic Dianhydrides," *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **42**, 144-150(2003).