

## 실험계획법을 이용한 자외선 경화형 하드 코팅 도료의 배합-물성 관계 연구

김 현 경 · 김 종 구 · 유 정 아\* · 홍 진 후†

조선대학교 화학 · 고분자공학부, \*화학교육과  
(2001년 1월 6일 접수, 2001년 4월 6일 채택)

### Experimental Design Approach to Evaluate Chemical Composition Effects of UV Curable Hard Coatings

Hyun-Kyoung Kim, Jong-Gu Kim, Jeong-A Yu\*, and Jin-Who Hong†

Department of Polymer Science and Engineering, Chosun Univ., Kwangju 501-709, Korea

\*School of Science Education, Chemical Major, Chosun Univ., Kwangju 501-709, Korea

(Received January 6, 2001; accepted April 6, 2001)

**요 약:** 실리콘 아크릴레이트를 함유하고 있는 폴리카보네이트용 자외선 경화형 하드코팅 필름의 표면경도 및 광택도에 미치는 주인자 세 가지(올리고머 종류, 삼관능 아크릴레이트 모노머 종류 및 실리콘 아크릴레이트 화합물의 농도)를 선정하여 full factorial design을 시행하였다. 그 결과 표면경도에 가장 큰 영향을 주는 인자는 올리고머 종류이며 특히 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 사용하는 것보다 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머를 사용할 경우 경도가 높음을 알 수 있었다. 또한, 광택도에 미치는 주인자는 실리콘 아크릴레이트 화합물의 농도임을 알 수 있었다. 통계적 분석 결과에서는 올리고머는 폴리에스테르 아크릴레이트, 삼관능 아크릴레이트는 TMPTA, 실리콘 아크릴레이트는 1 wt% 정도를 사용할 경우, 경도 및 광택도가 우수한 코팅필름을 얻을 수 있었다.

**Abstract:** The effects of three variables: oligomer type, triacrylate type and the concentration of silicone acrylate on the surface hardness and gloss of UV curable coating containing silicone acrylate for polycarbonate have been investigated using a full factorial experimental design. The results show that the oligomer type and the concentration of silicone acrylate are the most effective factors affecting surface hardness and gloss of UV cured films, respectively. Specially, when the polyester oligomer was introduced into the coating formulation, the surface hardness of UV cured film was improved as compared with urethane acrylate oligomer. As a result of statistical analysis, the UV cured film from the formulation of polyester acrylate oligomer, trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and 1 wt% of silicone acrylate showed the best surface hardness and gloss.

**Keywords:** experimental design, UV curable, silicone acrylate, hardness, gloss

## 1. 서 론

자외선 경화형 코팅은 최근 급속도로 발전하고 있는 환경 친화적 첨단코팅 방법들 중의 하나로서 가장 장래가 촉망되는 분야 중의 하나이다. 그 이유는 도료의 성분이 100% 반응성 물질로 구성되기 때문에 환경적으로 우수할 뿐만 아니라 여러 분야의 응용분야에 따라 올리고머 및 기능성 모노머가 풍부하여 배합이 다채롭기 때문이다[1-4].

기본적으로 자외선 경화수지는 광중합성 prepolymer(올리고머), 광중합성 모노머, 광개시제 및 첨가제 등으로 구성되어 있다. 광중합성 올리고머는 코팅도막의 골격이 되며, 도막의 주요 물성을 결정짓는데, 이러한 광중합성 올리고머에는 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트가 주로 사용되어지고 있다. 광중합성 모노머는 올리고머의 회색제 역할을 하고 수지 배합물의 실용상 작업성을 확보함과 동시에, 자외선이 조사될 때는 스스로 중합에 참여한다. 광중합성 모노머는 아크릴 그룹이 하나인 단관능성 모노머와 아크릴 그룹이 두 개 이상인 다관능성 모노머

로 나누어지며, 최종 제품의 특성 및 요구되는 성능에 따라 조성물 선택 및 배합비가 조절된다. 이처럼 자외선 경화형 수지는 여러 성분으로 구성되어 있으므로 새로운 제품을 개발하기 위해서는 다양한 인자들을 고려하여 조성을 확보하여야 하며 각 인자들이 나타내는 특성에 대한 상관 관계를 파악하는 것이 중요하다. 특히, 도료는 구성 성분의 다양함 이외에도 함량비 및 공정조건에 따라 최종 물성이 크게 차이가 나게 되므로 수없이 많은 종류의 실험을 수행해야 한다.

이러한 문제를 해결하고 효율적이면서도 최소의 실험으로 최종 물성에 영향을 주는 인자들을 분석하기 위해서 최근에 제시되는 방법이 실험계획법이다. 그러나, 실험계획법은 인자가 너무 많으면 통계적으로 요구되는 실험치가 방대해지므로, 관심을 가지는 결과치에 크게 영향을 줄 것으로 예상되는 변수를 가능한 작게 선택하는 것이 필요하다[5].

따라서 본 연구에서는 코팅 도막을 제조하는 공정(UV 세기, 필름 두께, 라인 스피드 등) 및 기본수지의 함량비는 일정하게 두고, 자외선 경화형 수지의 구성 성분인 올리고머와 다관능 아크릴레이트 모노머 종류, 그리고 반응형 표면 개질제인 실리콘 아크릴레이트의 함량 변화에 따른 코팅도막의 표면 물성 변화를 full factorial design에 의해 분석하였다. 즉, 본 연구는 실험계획법을 이용

† 주 저자 (e-mail: jhHong@mail.chosun.ac.kr)

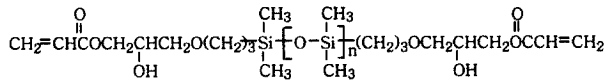


Figure 1. The structure of silicone acrylate.

Table 1. Formulation Data of UV Coating System

Contents	Weight percent (%)
Oligomer	40
Diacrylate	10
Triacrylate	30
Silicone acrylate	0.1~10
Photoinitiator	4

하여 선정된 각 인자들의 변화에 따라 얻어지는 최종 결과치를 통계적으로 분석 파악하여 선정된 인자들이 어떠한 조건을 가질 때 보다 나은 표면물성을 보여 주는지 알아보려고 하는 데 목적이 있다. 또한, 선정된 인자들의 full factorial design 방법으로 확인된 최적값을 사용하여 제조된 코팅필름의 표면물성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서는 일반적으로 자외선 경화형 하드 코팅 도료에 자주 이용되고 있는 선경 UCB사의 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머인 EB 830과 우레탄 아크릴레이트 올리고머인 EB 264를 사용하였으며, 삼관능 아크릴레이트 모노머인 trimethylol-propane triacrylate (TMPTA)와 trimethylpropane ethoxy triacrylate(TMP(EO)TA)는 미원상사로부터 구입하여 사용하였다. 또한, 반응형 표면 개질제는 Figure 1과 같은 구조를 지닌 실리콘 아크릴레이트를 사용하였으며, 광개시제는 Ciba-Geigy사의 Darocur 1173을 사용하였다.

### 2.2. 도료 및 도막 제조

본 실험에 사용된 자외선 경화형 도료의 기본수지 배합비는 Table 1과 같다. 실험계획법에 의해 제시된 실험순서 및 조성에 따라 80 W/cm의 광량을 나타내는 중압수은램프를 이용하여 약 45 μm 두께(bar coater 7번)의 코팅필름을 유리판 위에 각각 제조하였다.

### 2.3. 물성 측정 및 방법

#### 2.3.1. 연필경도 측정

제조된 도막의 표면 경도를 비교하기 위하여 일정한 하중(1 kg) 하에서 연필 경도를 측정하였다. 표준 연필을 6B에서 7H로 변화시키면서 45°의 각도를 유지하여 scratch를 가하였을 때 도막에 scratch가 생기는 연필의 경도를 Yoshimtsu사의 Model C 221D를 이용하여 측정하였다.

#### 2.3.2. 광택도 측정

코팅도막의 경면 광택도는 입사각과 수광각이 각각 20°일 때의 반사율을 측정하여, 기준면의 광택도를 100으로 하였을 때의 백분율로 표시하는 방법으로 Sheen사의 Microgloss Ref 161T를 이용하여 시험하였다.

#### 2.3.3. 내화학성

형상에 싸인 쇠망치를 methyl ethyl ketone (MEK)에 담근 후,

Table 2. Factors and Their Two Levels for Designs

Factor	Low level (-1)	High level (+1)
Oligomer	Urethane acrylate	Polyester acrylate
Monomer	TMPTA	TMPEOTA
SA concentration	0.1 wt.%	10 wt.%

즉시 코팅된 표면을 일정한 속도와 힘으로 왕복시(double rubbing) 도막이 손상되기 시작하는 횟수를 기록하였다[6].

### 2.3.4. 주사전자현미경

Hitachi S-4700을 사용하여 측정하였다.

### 2.4. 실험계획법(2<sup>3</sup> Full Factorial Design)

본 연구에서는 MINITAB statistical software를 사용하여 full factorial design을 시행하였다. Full factorial design은 인자에 따르는 반응영역 모두를 확인할 수는 없지만 상대적으로 적은 실험 횟수로 유용한 정보를 얻을 수 있는 실험이라 할 수 있다. 2<sup>3</sup> 요인배치법에 따르는 실험 결과는 아래와 같은 구조식으로 나타내어 질 수 있으며 이 실험 계획은 각각의 요인에 의한 효과뿐만 아니라 교호작용에 의한 효과를 검출할 수 있다.

$$Y_{ijklm} = \mu + A_i + B_j + C_k + (AB)_{ij} + (BC)_{jk} + (AC)_{ik} + (ABC)_{ijk} + \epsilon_{ijklm}$$

여기에서  $Y_{ijklm}$ : 최종 결과치

$A_i, B_j, C_k$ : 각각의 인자에 기인되는 효과

$(AB)_{ij}, (BC)_{jk}, (AC)_{ik}$ : 2인자 교호작용효과

$(ABC)_{ijk}$ : 3인자 교호작용효과

$\epsilon_{ijklm}$ : 오차

본 실험에 사용된 3개의 인자는 A: Oligomer, B: Monomer, C: SA concentration.

2<sup>3</sup> 요인배치법에 center point의 추가에 의한 실험은 각 수준 사이의 또 하나의 실험을 추가함으로써 수준 내에서의 세 번째 효과에 대한 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 수준의 변화 없이 수행되는 적절한 수의 center point의 추가는 실험적인 오차에 대한 정보를 얻을 수도 있다.

Table 2에는 선정된 3개의 인자들과 각각의 인자들에 대한 수준을 나타내었다. 시간에 따른 실험의 재현성 및 영향을 관찰하기 위하여 전체 실험은 두 개의 block으로 분리되어졌고, 실험의 적합결여 검정 및 인자들 수준 내에서 측정치의 변동을 살펴보기 위해 4개의 center point가 추가되어진 실험을 구성하였다.

이 실험에서 사용된 두 개의 인자는 범주형 인자이므로, 이 인자들의 각 수준에서 반복 수행되는 pseudo center-point에 의해 모두 8개의 center point가 추가되었다. Table 3에는 선정된 인자들의 수준들에 대한 full factorial design matrix와 각각의 실험에서 얻어진 도막의 연필경도와 gloss 값을 나타내었고, Figure 1과 2의 cube plot에서는 실험된 각 영역에서 얻어진 측정값을 나타냈다.

## 3. 결과 및 고찰

각각의 실험들로부터 얻어진 측정치에 대한 분산분석 결과를 Table 4와 5에 나타내었다. 각 Table에서의 수치는 각각의 요인이 측정치에 어떻게 영향을 주는가를 의미한다. 분산분석이란 측정치

Table 3. DOE Variable Range and Response

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	<sup>1</sup> Oligomer	<sup>2</sup> Monomer	SA con.	<sup>3</sup> Hardness	Gloss
5	1	1	1	PE	A	10.0	6	40
7	2	1	1	PE	B	10.0	6	43
14	3	0	1	UR	A	5.1	4	46
13	4	0	1	PE	A	5.1	7	47
6	5	1	1	UR	A	10.0	5	41
2	6	1	1	UR	A	0.1	6	44
11	7	0	1	PE	B	5.1	6	41
10	8	0	1	UR	A	5.1	4	38
4	9	1	1	UR	B	0.1	4	42
1	10	1	1	PE	A	0.1	8	43
12	11	0	1	UR	B	5.1	1	43
8	12	1	1	UR	B	10.0	2	39
9	13	0	1	PE	A	5.1	8	44
3	14	1	1	PE	B	0.1	6	42
16	15	0	1	UR	B	5.1	2	40
15	16	0	1	PE	B	5.1	7	42
23	17	1	2	PE	B	10.0	6	41
20	18	1	2	UR	B	0.1	4	42
30	19	0	2	UR	A	5.1	4	41
26	20	0	2	UR	A	5.1	4	39
17	21	1	2	PE	A	0.1	8	44
29	22	0	2	PE	A	5.1	8	42
31	23	0	2	PE	B	5.1	7	42
18	24	1	2	UR	A	0.1	4	42
24	25	1	2	UR	B	10.0	2	40
32	26	0	2	UR	B	5.1	4	43
19	27	1	2	PE	B	0.1	6	42
27	28	0	2	PE	B	5.1	4	42
28	29	0	2	UR	B	5.1	2	41
21	30	1	2	PE	A	10.0	7	40
22	31	1	2	UR	A	10.0	4	42
25	32	0	2	PE	A	5.1	8	43

<sup>1</sup>Oligomer : PE(polyester acrylate), UR(Urethane acrylate), <sup>2</sup>Monomer : A(TMPTA), B(TMPEOTA), <sup>3</sup>Hardness  
 1: HB, 2: 1H, 3: 2H, 4: 3H, 5: 4H, 6: 5H, 7: 6H, 8: 7H

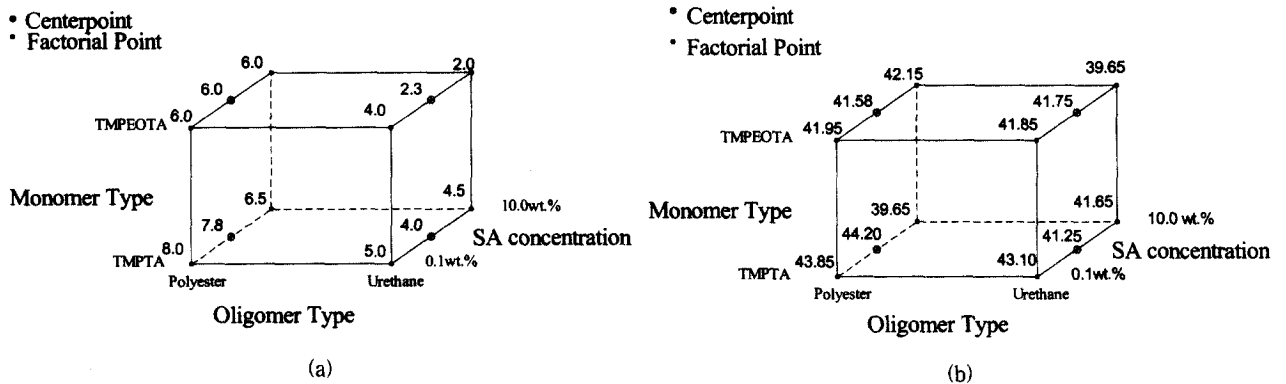


Figure 2. Cube Plot (data means) of (a) Pencil hardness and (b) Gloss.

전체의 분산을 몇 개의 요인 효과에 대응하는 분산과 그 나머지의 오차 분산으로 나누어 검정이나 추정을 하는 통계적인 분석 방법으로, 각각의 요인들에 기인하는 변동은 각 편차들의 제곱 합(Seq SS)으로 계산되어진다. 즉, 편차의 제곱 합이 큰 요인은 측정치에 중대한 영향을 주고 있다고 할 수 있다. 측정치에 대한 전체의 변

동을 나타내는 총 편차의 제곱 합은 각각의 실험 조건에 대한 편차 제곱의 합과 각각의 실험 조건으로는 설명할 수 없는 오차에 대한 편차의 제곱 합으로 분리된다. 만일, 오차들로부터 변동이 요인들에 의한 변동 보다 크다면 계획된 실험에서는 확인할 수 없는 변동 요인이 있다는 것을 의미한다[7,8]. 이와 같은 이론을 바탕으

Table 4. ANOVA Results for Pencil Hardness

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0.000	0.000	0.000	-	-
Main effects	3	109.625	109.625	36.542	48.00	0.000
2-way interaction	3	0.375	0.375	0.125	0.16	0.919
3-way interaction	1	2.250	2.250	2.250	2.96	0.100
Curvature	1	0.500	0.500	0.500	0.66	0.426
Residual error	22	16.750	16.750	0.761		
Lack of fit	14	8.750	8.750	0.625	0.63	0.789
Pure error	8	8.000	8.000	1.000		
Total	31	129.500				

DF : Degree of freedom, Seq SS : Sequential sum of squares, Adj SS : Adjusted sum of squares  
Adj MS : Adjusted mean of squares, F : F-test, P : p-value

Table 5. ANOVA Results for Gloss

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	2.531	2.531	2.531	0.76	0.392
Main effects	3	26.533	26.533	8.844	2.67	0.073
2-way interaction	3	4.081	4.081	1.360	0.41	0.747
3-way interaction	1	6.631	6.631	6.631	2.00	0.171
Curvature	1	1.711	1.711	1.711	0.52	0.480
Residual error	22	72.908	72.908	3.314		
Lack of fit	14	29.842	29.842	2.132	0.40	0.938
Pure error	8	43.065	43.065	5.383		
Total	31	114.395				

로 해석할 때 Table 4에 나타난 연필 경도에 대한 분산분석표(ANOVA: Analysis of variance)를 살펴보면, 주 효과(Main Effect) 각 요인들에 의한 변동)에 의한 편차제곱 합이 다른 어떠한 요인에 의해 나타나는 편차제곱의 합보다도 월등히 우세함을 보여준다. 이는 앞서서도 설명하였지만, Table 4의 결과는 실험적인 오류나 측정오류 그리고 그 밖의 숨어 있는 요인들에서 발생하는 오차(Residual Error)들에 기인하는 변동이 주 효과(main effect)에 비해 현저하게 작으므로 이 실험에서 나타난 측정값에 대한 대부분의 변동은 주 효과로부터 기인한다는 것을 알 수 있었다. 또한, Table 4에서 제곱평균을 오차분산 평균으로 나눈 F 값을 보면 인자들이 주는 주 효과와 오차평균으로 비가 거의 48배에 이르고 있음을 알 수 있었다. 따라서, 측정치에 대한 변동의 원인은 선정된 인자들에 의해 지배적으로 작용하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 계획된 수준(level) 내에서 측정치의 거동을 살펴보고 동일 조건의 반복 실험에 의한 실험의 적합성을 확인하기 위해 추가된 center point로 얻어지는 결과는 이 실험의 적합성과 측정치가 선형 모델로도 충분히 설명되어짐을 확인할 수 있었다. 또한, 시간에 따른 실험의 재현성 및 영향을 관찰하기 위해 수행된 block 실험에 대한 영향은 거의 확인할 수 없었으며, 이는 동일한 환경을 가지는 실험 조건에서 만들어지는 조성은 시간 이동에 따라 연필경도에 영향을 주지 않는다고 할 수 있었다. 일반적으로, 분산분석으로부터 얻어진 결과를 통계적인 가설 검증을 할 때, 요인들의 효과에 대한 유의성 판단을 p-value를 통해 할 수 있으며 p-value가 유의수준( $\alpha$ :0.05)보다 작은 값을 가지면 그 요인에 대한 효과는 통계적으로 유의하다고 할 수 있다[7]. 이러한 이론을 바탕으로 Table 4의 결과를 보면, 주 효과(main effect)를 제외한 2인자 및 3인자 교호작용에 대한 통계적인 해석은 연필경도에 유의한 인자가 아님을 보여 주었다.

Table 5는 동일한 실험에서 얻어진 도막에 대한 광택도의 영향을 보여주는 분산분석표이다. 분산분석표에서 알 수 있듯이 각각의 요인들에 대한 p-value는 유의수준( $\alpha$ :0.05)보다 큰 값을 보여주고 있어 요인들이 주는 효과는 통계적으로는 유의하지 않음을 알 수 있었다. 즉, 광택도에 영향을 미치는 각각의 요인들에 대한 전체 변동에서 오차에 의한 변동이 상당히 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 연필경도와는 달리 선정된 인자들이 광택도에 주는 효과는 크지 않음을 의미한다. 하지만, 분산분석표에서 보여주듯이 인자들에 기인하는 변동인 주 효과의 평균제곱은 오차 항으로부터 기인하는 평균제곱 보다 약 2.67배(F값)이고, 주 효과(main effect)의 p-value 또한, 0.073으로 유의수준( $\alpha$ :0.05)에 매우 근접한 값을 보여주고 있어 다른 각각의 요인들이 주는 효과보다도 우세함을 알 수 있었다. 이는 유의수준( $\alpha$ :0.05)에서의 각각의 인자와 상호작용 효과를 보여주는 Figure 5에서 자세하게 나타나 있다. 또한, 연필 경도와 마찬가지로, 광택도에 대한 block 효과나 2인자 및 3인자 상호작용(Interaction)은 통계적으로 유의하지 않음을 보여 주었다.

Table 6에는 측정치에 대한 각각의 인자들이 주는 효과 및 인자들의 교호작용 효과에 대한 결과를 나타내었다. Table 6에서 보여주는 effect는 인자의 각 수준(high level, low level)에서 얻어진 측정치 평균의 차이를 보여주며 특히, effect에 대한 음(-)의 값은 인자의 수준이 높아질수록 측정치가 낮은 값을 보여주고 있음을 의미한다. 또한, 여기에서 보여주는 coefficient는 각 인자들의 1수준 변화에 대한 측정값의 평균을 나타내며, SE coefficient는 이 실험 결과로부터 추정되는 coefficient의 변동치를 나타낸다. 그리고 T(Value for T-statistics)와 P(p-value)는 각각의 인자들에 대한 통계적인 유의성을 판단하기 위해 사용되었다. 연필경도에는 였리고 머가 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났으며, 분산 분석표에서

Table 6. Estimated Effects and Coefficients for Pencil Hardness

Term	Effect	Coef	SE coef	T	P
Constant		5.250	0.218	24.07	0.000
Block		0.000	0.154	0.00	1.000
Oligomer	-3.250	-1.625	0.154	-10.53	0.000
Monomer	-1.625	-0.813	0.154	-5.27	0.000
SA concentration	-1.000	-0.500	0.218	-2.29	0.032
Oligomer*monomer	-0.125	-0.062	0.154	-0.41	0.689
Oligomer*SA con.	-0.250	-0.125	0.218	-0.57	0.572
Monomer*SA con.	-0.000	-0.000	0.218	-0.00	1.000
Olig.*Mono*SA con.	-0.750	-0.375	0.218	-1.72	0.100
Center point		-0.250	0.308	-0.81	0.426

Coef : Coefficient, SE coef: Standard Error of the coefficient,  
T : t-test, P: p-value

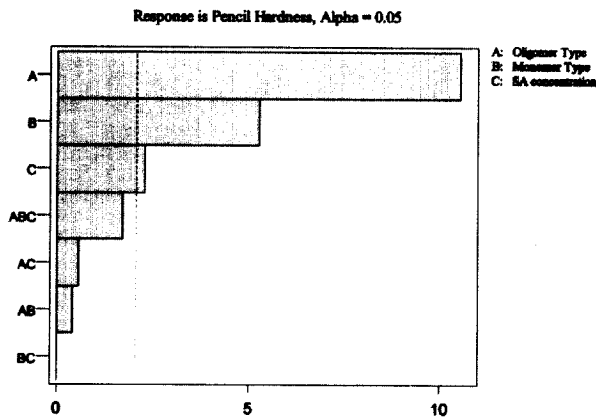


Figure 3. Pareto chart of the standardized effects.

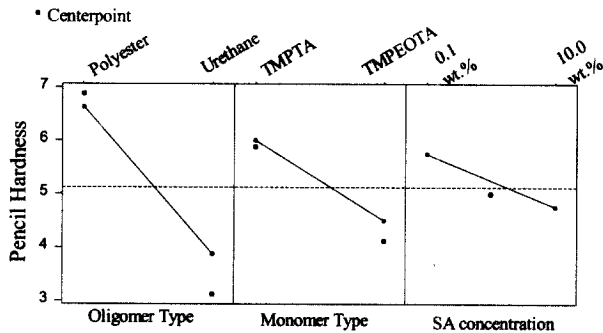


Figure 4. Main effect plot (data means) of pencil hardness.

와 마찬가지로 유의 수준( $\alpha : 0.05$ )에 대한 결과를 보면, 선정된 3개의 인자 모두가 연필경도에 유의한 인자임을 보여주었다. 그러나, 올리고머와 모노머, 올리고머와 실리콘 아크릴레이트 그리고 모노머와 실리콘 아크릴레이트의 2인자 교호작용은 연필경도에 유의한 영향을 주지 않았으며, 올리고머, 모노머 및 실리콘 아크릴레이트의 3인자 교호작용에 의한 영향 또한 연필경도에는 그다지 영향을 미치지 않고 있음을 알 수 있었다.

Figure 3의 Pareto chart 결과는 각각의 인자 및 인자들의 상호작용에 의한 교호작용 효과가 연필경도에 어떠한 영향을 주는지 명확히 나타내고 있다. 연필경도에 가장 큰 영향을 주는 것은 올리고머로 나타났으며, 다음은 모노머, 실리콘 아크릴레이트 함량 등의 순서로 나타났다. 또한, 각각의 인자들 수준에서 얻어진 연필경

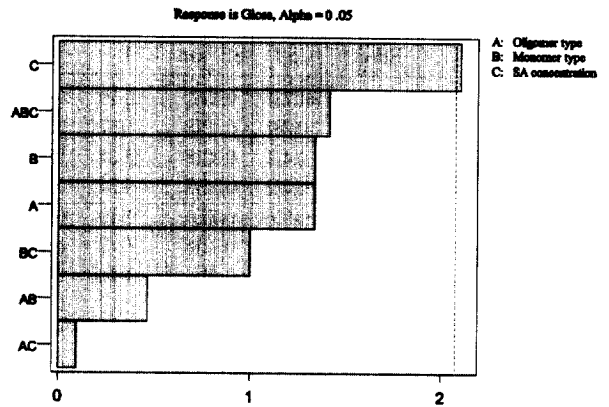


Figure 5. Pareto chart of the standardized effects.

도와 center point를 Figure 4와 같이 얻을 수 있었다. Figure 4에서 보여 주는 바와 같이 본 연구의 배합 범위 내에서는 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 사용하는 것보다는 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머를 사용할 때 연필경도가 높게 나타났다. 따라서, 저가이며 저점도인 폴리에스테르 아크릴레이트를 사용하여 표면 경도를 향상시킬 수 있다는 것은 상업적으로 매우 유용하다고 말할 수 있다[9].

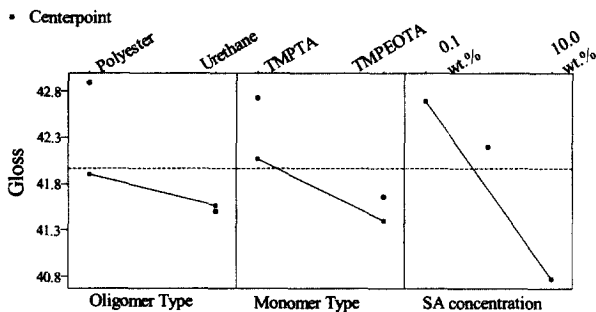
두 번째 인자인 모노머의 경우에는 종류에 따라 큰 차이를 보이지는 않았으나 TMPEOTA 보다는 TMPTA를 사용하는 것이 연필경도를 향상시키는 것으로 나타났다. 이는 가교도를 향상시키기 위해 주로 이용되는 삼관능 아크릴레이트 모노머 TMPTA에 비해 TMPEOTA는 구조내 에틸렌 옥사이드구조가 존재하여 TMPTA 보다는 유연성을 더 갖게 되므로 표면경도가 더 떨어진 것으로 생각된다. 그러나, 일반적으로 TMPTA는 도막을 너무 brittle하게 하며 너무 빠른 경화속도로 인해 도막 내에 미반응 물질들이 존재하는 경우가 있어 시간에 따라 도막물성이 크게 달라지는 경우가 있다. 그러나, TMPEOTA는 표면경도도 유지하고 유연성을 부여하므로 치수안정성이 좋은 도막을 제조하는 것으로 알려졌다[10]. 따라서, 연필경도 즉 표면경도의 물성평가 측면에서만 고려한다면 TMPTA를 사용하는 것이 타당하나, TMPEOTA를 사용하여 적절한 자외선 경화형 도료를 제조한다면 연필경도 및 기타 코팅종합 물성이 우수한 도막을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

세 번째 인자인 실리콘 아크릴레이트 함량에 따른 연필경도의 변화를 살펴보면, 구조 내에 화학적으로 안정한 실리콘 결합(Si-O-Si)을 갖고 있는 실리콘 아크릴레이트가 첨가되면 표면경도가 높아질 수 있을 것으로 예상하였으나, 주어진 범위 내에서 실리콘 아크릴레이트 함량이 증가되면 될수록 연필경도 향상에는 별로 기여하지 못한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 아마도 실리콘 화합물의 기체투과성에 의한 특성 때문으로 생각된다. 다시 말해서, 실리콘 아크릴레이트 구조 내의 dimethylsiloxane은 도막의 슬립성, 내굽힘성, 발수성, 윤활성 및 이형성 등과 같은 특성을 갖고 있는 반면에 기체투과성 특히 산소투과성이 좋은 것으로 알려졌다[11,12]. 그러나, 산소는 자외선 경화형 도료에서 경화시 라디칼 반응의 금지제 역할을 하게 되어 표면경화를 낮게 하는 요인으로 작용한다. 특히, 실리콘 그룹은 표면 활성에 의해 도료 도막의 상충부로 부상하고자 하는 성질이 있다. 즉, 적절한 사용량보다 많은 실리콘 아크릴레이트를 사용하게 되면 공기 중의 산소에 의해 도막 표면의 경화될도가 낮아질 수 있으므로, 자외선 경화형 도료 제조시에는 실리콘 아크릴레이트의 사용량을 잘 조절해야 함을 알 수 있었다.

Table 7은 주어진 실험에서 얻어진 도막에서 각각의 인자가 광

**Table 7.** Estimated Effects and Coefficients for Gloss

Term	Effect	Coef	SE coef	T	P
Constant		41.731	0.4551	91.70	0.000
Block		0.281	0.3218	0.87	0.392
Oligomer	-0.863	-0.431	0.3218	-1.34	0.194
Monomer	-0.863	-0.431	0.3218	-1.34	0.194
SA concentration	-1.913	-0.956	0.4551	-2.10	0.047
Oligomer*monomer	0.300	0.150	0.3218	0.47	0.646
Oligomer*SA con.	0.088	0.044	0.4551	0.10	0.924
Monomer*SA con	0.913	0.456	0.4551	1.00	0.327
Olig*Mono*SA con.	-1.288	-0.644	0.4551	-1.41	0.171
Center point		0.462	0.6436	0.72	0.480



**Figure 6.** Main effect plot (data means) of gloss.

택도에 주는 영향을 나타낸 것이다. 광택도에 대한 실험에서는 유의수준( $\alpha : 0.05$ )에 대하여 실리콘 아크릴레이트 함량만이 통계적으로 유의한 인자임을 알 수 있었다. 그러나, Table 7의 결과에서는 3인자 교호작용 효과도 상대적으로 큰 수치를 보여주고 있으나, 이 실험에서 통계적인 유의성 판단을 하는 p-value값은 유의수준( $\alpha : 0.05$ )보다 큰 값을 가지는 것으로 나타났기 때문에 3인자 교호작용은 광택도에 유의하지 않다는 것을 알 수 있는데 Figure 5의 Pareto chart 결과에서도 확실히 나타나고 있다.

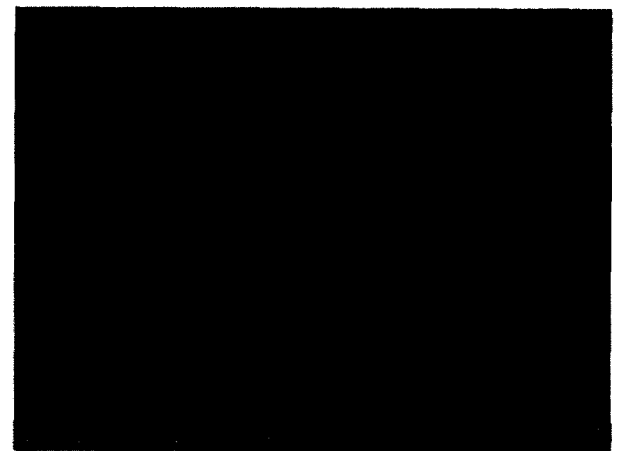
Figure 6은 각 인자들의 수준에서 도막의 광택도가 어떻게 변하는지를 보여주고 있다. 결과에서 볼 수 있듯이, 본 실험에서 도막의 광택도는 올리고머 종류에 따라 큰 영향이 없음을 알 수 있으며, 서로 다른 모노머인 TMPTA나 TMPEOTA의 변경에도 유사한 광택도값을 보여주었다. 이와는 달리, 실리콘 아크릴레이트 함량에 따른 변화의 경우에는 광택도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났는데 함량이 0.1 wt%에서 10 wt%로 증가할수록 도막의 광택도가 급격히 감소됨을 알 수 있었다. 따라서, 선정된 올리고머나 모노머의 종류에 따라서는 도막의 광택도가 크게 좌우되지는 않으나, 조성 내에 실리콘 아크릴레이트의 함량은 도막의 광택도를 급격히 감소시킨다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는, 실리콘 아크릴레이트의 함량이 도막제조시 표면물성에 특별히 큰 영향을 주고 있음을 의미한다. 일반적으로, 안료를 이용한 칼라코팅의 경우에는 안료의 분산 정도 및 입자 크기 등에 따라 광택도가 크게 달라진다[10]. 그러나, 본 연구에서는 칼라코팅이 아닌 투명코팅임을 고려해 볼 때, 광택도에 영향을 주는 주요인은 코팅 표면의 거칠기라 예상할 수 있다. 특히, 코팅 도막의 깊이에 따라 도막 표면과 내부의 경화도가 차이가 나게 되면 육안으로는 확인할 수 없는 미세한 주름현상이 표면에 발생할 수 있다. 즉, 이와 같은 주름현상은 표면의 거칠기를 심하게 하여 광택도를 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 앞서서도 언급하였으나, 실리콘 아크릴레이트를 적정량 이상으로 첨가하게 되면 공기 중의 산소에 의해 코팅도막

**Table 8.** Calculated Surface Properties Resulting from Experimental Design

Optimization		Pencil hardness	Gloss
Oligomer	Polyester acrylate	4H	58
Monomer	TMPTA		
Concentration of silicone acrylate	1 wt%		

**Table 9.** Observed Surface Properties Resulting from the Formulation Shown in Table 8

Sample	Pencil hardness	Gloss	Chemical resistance
OUV	4H	53	> 200



(a)



(b)

**Figure 7.** Scanning electron micrographs of (a) cured film from the formulation optimized by DOE and (b) cured film containing 3 wt% silicone acrylate.

의 표면경화가 방해되어 도막층 간의 미세한 경화도 차이가 생기게 되므로, 도막표면이 거칠어져 광택도가 저하된다는 것을 짐작할 수 있었다. 그 외 또 다른 요인을 제시하면 다음과 같다. 적정함량의 실리콘 아크릴레이트를 도료시스템에 사용하면, 도료와의

상용성이 좋아 표면장력의 저하, 슬립성, 내긋힘성 등과 같은 전형적인 실리콘의 특성을 기대할 수 있으나, 너무 많은 양의 실리콘 아크릴레이트를 첨가하게 되면 도료와의 비상용성으로 인하여 분산에 좋지 않은 영향을 주어 도막 표면에 여러 가지 결함을 유발할 수 있으므로 이와 같은 원인에 의해 광택도가 저하된 것으로 판단된다.

지금까지 검토된 실험계획법에 의한 인자 및 인자수준에 따른 영향력 평가의 실험내용을 종합 정리한 결과 가장 적합한 화합물의 종류 및 실리콘 아크릴레이트 함량은 Table 8에 제시한 것과 같이 울리고머는 폴리에스테르 아크릴레이트, 모노머는 TMPTA, 그리고 실리콘 아크릴레이트는 1 wt%를 첨가할 때이며, 이때 연필경도는 4H, 광택도는 58인 것으로 나타났다.

그러나, 이상의 Table 8에서 제시한 조건의 자외선 경화형 도료가 과연 어느 정도 신뢰성이 있는지는 확인할 필요가 있다. 따라서, Table 9에는 몇 가지 표면 물성을 각각 측정하여 도막의 물성을 평가하였다. 그 결과 연필경도는 4H, 광택도는 53으로 실험계획법에서 제시한 최적결과와 거의 비슷함을 알 수 있었다. 이 결과를 통해서, 실험계획법에서 제시한 최적 조건이 상당히 신뢰성 있음을 확인할 수 있었고, 추가로 실험한 내화학성 실험 결과에서도 200회 이상까지 MEK에 견딤으로 도막의 내화학성 역시 우수함을 알 수 있었다. 또한, 코팅도막의 표면을 정성적으로 알아보기 위해 SEM을 관찰하여 Figure 7에 나타났다. 특히, SEM 실험은 최적조건의 표면뿐만 아니라 실리콘 아크릴레이트 함량에 따른 도막표면 변화를 관찰하고자 시행하였다. 그 결과, 최적조건에서의 표면(Figure 7a)은 어떤 특징적인 형태의 형상이 나타나지 않고 매우 매끄러운 느낌을 보여준 반면, 동일한 조건하에서 실리콘 아크릴레이트가 3 wt% 첨가된 도막 표면(Figure 7b)은 줄무늬와 같은 형태를 보이고 있어 표면이 매우 거칠다는 것을 확인할 수 있었다. 이 시점에서는 Figure 7b에서 나타나는 형태의 원인을 구체적으로 언급하지는 않겠지만, 확실한 사실은 실리콘 아크릴레이트의 함량 변화가 도막의 표면물성에 결정적인 영향을 주고 있다는 것이다. 물론, 앞에서 언급한 여러 원인에 의해서 나타난 결과라 예측되지만, 차후 이러한 현상에 대한 원인을 FT-IR/ATR 및 Raman spectroscopy를 이용한 표면 분석 및 Differential Photo Calorimeter(DPC)와 Real-Time IR을 이용한 경화성 평가 등을 통해 구체적으로 설명할 예정이다.

#### 4. 결 론

실험계획법 중 screen design 방식인 full factorial design을 이용하여 폴리카보네이트용 UV hard coating film의 경도 및 광택도에 미치는 인자 및 인자 수준에 따른 영향력 평가를 시행하였다. 그 결과, 광택도에 가장 큰 영향을 주는 인자는 울리고머 종류로

나타났으며 특히 우레탄 아크릴레이트를 사용하는 것보다 폴리에스테르 아크릴레이트 울리고머를 사용할 때 도막의 경도가 향상됨을 알 수 있었다. 광택도에 대한 인자의 영향력 평가결과에서는 실리콘 아크릴레이트 함량만이 가장 큰 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 실험계획법에 의한 결과 가장 적합한 화합물의 종류 및 실리콘 아크릴레이트 함량은 울리고머는 폴리에스테르 아크릴레이트, 모노머는 TMPTA, 그리고 실리콘 아크릴레이트는 1 wt%를 첨가할 때로 나타났으며, 제시한 조건에 대해 확인 실험한 결과에서도 실험계획법에서 나타난 표면 경도 및 광택도 값과 거의 일치함을 보여주어 본 실험에서 제시한 조건이 매우 높은 신뢰성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 1999년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. A. V. Rao, D. S. Kanitkar, and A. K. Parab, *Prog. Org. Coat.*, **25**, 221 (1995).
2. C. E. Holye and J. F. Kinstle, "Radiation Curing of Polymeric Material", American Chem. Soc., Washington, Chapter 28 (1989).
3. M. Uminski and L. M. Saija, *Surf. Coat. Int.*, **6**, 244 (1995).
4. J. Rayss, W. M. Podkocielny, and J. Widomski, *J. Appl. Poly. Sci.*, **49**, 835 (1993).
5. G. E. P. Box, W. G. Hunter, and J. S. Hunter, "Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building", John Wiley & Sons, New York (1978).
6. C. Lowe, "Test Methods for UV & EB Curable Systems", SITA Technology Limited Nelson House, London (1997).
7. D. C. Montgomery, "Design and Analysis of Experiments", 3rd edition, John Wiley & Sons, Printed in Singapore (1991).
8. 박성현, "현대실험계획법", 민영사, 서울 (1992).
9. W. Y. Chiang and S. C. Chan, *J. Appl. Poly. Sci.*, **41**, 2971 (1990).
10. Z. W. Wicks, F. N. Jones, and S. P. Pappas, "Organic Coatings: Science and Technology", Vol. 1, John Wiley & Sons, New York (1994).
11. H. C. Miller, in *Proceedings of Rad Tech*, North America, New Orleans, 173-82 (1988).
12. U. Muller, *J. M. S. Pure. Appl. Chem.*, **A 33**, 34 (1996).