

## In-mold Decoration(IMD) 포일용 경질 코팅 수지 설계 및 전자빔 조사가 IMD 포일 구성층에 미치는 영향

심현석 · 김건석 · 신지희 · 이광희<sup>†</sup>

인하대학교 고분자공학과

(2011년 7월 18일 접수, 2011년 11월 22일 수정, 2011년 12월 17일 채택)

### Design of Hard Coating Resin for In-mold Decoration (IMD) Foil and Effects of EB Irradiation on IMD Foil Layers

Hyun Seog Sim, Geon Seok Kim, Ji Hee Shin, and Kwang Hee Lee<sup>†</sup>

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

(Received July 18, 2011; Revised November 22, 2011; Accepted December 17, 2011)

**초록:** 실란 커플링제를 사용하여 알루미늄 나노 입자의 표면을 처리하였다. 표면을 개질한 나노 입자를 in-mold decoration(IMD) 포일의 경질 코팅 층에 도입하여 표면 경도 및 내마모성을 중심으로 도막의 물성 변화를 평가하였다. 전자빔(electron beam, EB) 조사가 IMD 포일을 구성하는 color layer 및 anchor layer에 미치는 영향을 색도변화와 cross-cut tape 시험을 통하여 평가하였다. 또한 EB 조사 온도에 따른 경화 거동을 표면 물성 변화 평가 및 Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy 관찰을 통해 정량적으로 분석함으로써 EB 경화 공정의 실용화에 필요한 데이터베이스를 구축하였다.

**Abstract:** The silane coupling agent, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate ( $\gamma$ -MPTS), was grafted on the surface of alumina nanoparticles. We used the surface modified nanoparticles in the hard coating layer for in-mold decoration (IMD) foils and evaluated the coating properties such as hardness and anti-abrasion property. The effects of electron beam (EB) irradiation on color layer and anchor layer of IMD foils were observed through the difference in color and the cross-cut tape test, respectively. Also, cure kinetics as studied quantitatively under various reaction temperatures by analysis of surface properties and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. From these results, we constructed database for the commercial exploitation of EB curing system.

**Keywords:** in-mold decoration, hard coating, IMD foils, electron beam curing, surface modification.

## 서 론

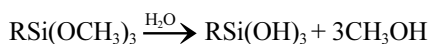
In-mold decoration(IMD)은 대표적인 in-mold 기법으로, 사출성형이 이루어짐과 동시에 성형물 표면에 IMD 포일을 전사하는 방법이다.<sup>1-3</sup> 성형과 동시에 전사를 수행함으로써 시공간의 효율적 활용이 가능하고, 용제 사용이 없어 친환경적이며, 복잡한 3차원 표면에도 보호층을 쉽게 전사할 수 있다. IMD 기법이 사용되는 예로는 휴대전화, 노트북, 가전제품, 자동차 내외장재 및 각종 포장용기 등이 있다. IMD 포일의 경우 제품 특성에 따라 요구되는 디자인이 다르므로 층 구성이 달라질 수 있지만, 일반적으로 다음과 같은 다층 형태로 구성된다. (1) PET base 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. 이 중 hard coating layer는 성형물에 IMD 포일이 전사된 후 최외각에 위치하여, 최종 제품 표면의 내마모성, 내찰상성, 내오염성, 내약품성 등 각종 성질을 결정하는 중요한 층으로, 그 두께는 약 35  $\mu\text{m}$ 이다. Hard coating layer는 IMD 공정 시 굴곡이 심한 성형물에 전사되어도 크랙이 발생하지 않도록 일정 수준 이상의 유연성이 필요하고, 전사 후에는 우수한 표면 물성이 요구된다. 이러한 요구를 동시에 만족시키기 위한 방법으로 이중 경화 방식이 제안되고 있다.<sup>4</sup> 이중 경화 방식은 hard coating layer에 사용되는 조성물이 열경화에 의해 반응할 수 있는 hydroxyl기나 carboxyl기를 가지면서도, 열경화 후 광경화가 가능한 이중 결합을 동시에 가지는 다관능성 화합물을 포함하도록 설계하면 된다. 예를 들어, hydroxyl기와 이중 결합을 동시에 갖는 이중 경화용 수지에 diisocyanate 등의 경화제를 넣고 적절히 열경화

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: polylee@inha.ac.kr

반응시키면, roll의 형태에서 blocking이 발생하지 않으면서도 IMD 공정 시 굴곡이 있는 부위에서 크랙이 발생하지 않도록 유연성을 조절할 수 있다. 성형물에 전사한 다음에는 이중 결합 부분을 자외선(ultraviolet, UV)이나 전자빔(electron beam, EB)으로 광경화하면 우수한 표면 물성을 갖는 제품을 얻을 수 있다.

이 때, hard coating layer의 경도 및 내찰상성은 무기 나노 입자를 도입함으로써 더욱 향상시킬 수 있다.<sup>56</sup> 우리는 지난 연구에서 입자 크기가 약 20 nm인 알루미늄 나노 입자의 함량을 변화시켜가며 hard coating layer에 도입하였고, 각 도막의 표면 물성을 평가하였다.<sup>7</sup> 이 때, 5 phr의 알루미늄 나노 입자가 포함된 시료에서 가장 우수한 기계적 물성을 보여 주었다. 하지만, 상대적으로 가장 우수한 물성을 나타냈던 함량의 시료에서도 많은 입자들이 서로 응집하여 2차 입자를 구성하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 입자의 응집 현상은 sonication 장치를 사용한 물리적 방법이나, 실란계 커플링제를 사용해 무기입자를 습식으로 표면 처리하는 화학적 방법을 이용하여 해소할 수 있다.<sup>89</sup> 실란 커플링제는 2개 이상의 다른 반응기가 분자 중에 존재한다. 대개의 경우 하나의 반응기는 무기재료와 결합하고, 나머지 하나의 반응기는 유기재료와의 화학결합을 하게 된다. 이와 같은 특성 때문에, 실란 커플링제는 서로 결합하기 용이하지 않은 무기재료와 유기재료를 연결하는 중개 역할을 하는데 많이 사용된다. 주로 실란 커플링제는 R-Si(OR')<sub>3</sub> 구조로 Si를 중심으로 오른쪽의 OR' 부분을 가수분해하여 사용한다. 예를 들어 1 분자당 methoxy기를 3개 가지는 실란 커플링제의 가수분해 반응은 다음과 같다.



R-Si(OR')<sub>3</sub>는 보통 알코올 수용액에서 가수분해되어, R-Si(OH)<sub>3</sub>를 형성하게 된다. 이 때 가수분해를 돕기 위해 산이나 염기를 첨가하기도 한다.<sup>10</sup> 본 연구에서는 이상의 표면처리법을 바탕으로 선정할 실란 커플링제를 이용하여 알루미늄 나노 입자의 표면을 처리하였다. 덧붙여 sonication 장치를 사용한 물리적인 방법으로 입자 분산 수준의 추가 향상을 도모하였다.

IMD 포일의 구성층 중에서 PET base 필름과 release layer는 광경화 공정 이전인 사출 성형 중에 제거되지만, 나머지 구성 층들은 사출 성형품으로 전사되어 UV나 EB 조사를 받게 된다. 그러나 모든 유기 물질은 EB 조사에 의해 화학적/물리적 열화가 일어날 가능성을 내포하고 있다.<sup>11</sup> IMD 포일을 구성하는 layer의 물질들이 대부분 유기물이라는 점을 고려하면, EB 경화의 실용화를 위해서는 각 layer의 EB 안정성 검토가 필수적인 사항이다. 특히 color layer에서 열화가 일어날 경우 최종 제품의 미관에 큰 문제점을 야기할 소지가 있기 때문에 조사 에너지양에 따른 안정성 검토가 필요하다. 또한 각 층간의 접착력을 확보하기 위해서는 EB 조사에 대한 anchor layer의 내방사선성이 요구된다. 따라서

본 연구에서는 color layer와 anchor layer를 구성하는 물질들의 EB 조사에 대한 내방사선성을 조사하였다. 덧붙여 hard coating layer의 EB 조사 시 조사 온도를 변화시킴으로써 조사 온도가 경화 kinetics에 미치는 영향을 알아보았다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 연구에서 사용한 hard coating layer용 기본 수지는 분자량이 22000 g/mol, OH값이 262 mg KOH/g이며, methyl ethyl ketone(MEK) 용매 내의 고형분이 약 33 wt%인 열 및 광 이중 경화 수지로 ITW사에서 제공받아 사용하였다. 사용된 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 동시에 가지고 있다. 한 분자 내 약 3.6개의 NCO 관능기를 가지는 애경화제의 BURNOCK DN-980S를 열 경화제로 사용하였고, UV 경화 시 사용되는 광개시제로 Ciba 사의 DAROCUR TPO를 사용하였다. 통상적으로 EB 조사 시에는 UV 조사와 달리 개시제를 사용하지 않는다. 평균 입자 크기가 20 nm인 BYK 사의 알루미늄 나노 입자 NANOBYK-3610을 사용하였다. 알루미늄 나노입자의 표면 처리를 위한 실란 커플링제로 Sigma-Aldrich 사의 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate( $\gamma$ -MPTS)를 사용하였다. 사용된 실란 커플링제의 구조식을 Figure 1에 나타내었다. Color layer 및 anchor layer에 사용한 조액은 모두 ITW사에서 제공받았다.

**나노 입자 표면 처리.** 에탄올과 증류수의 공용매(무게비 95:5)에 정량의 실란 커플링제를 적하시켰다. 아세트산을 사용하여 pH를 3.5~4.0 범위로 조정된 후, 1시간 동안 기계적 교반을 하여 실란 커플링제를 가수분해하였다. 이 때, 실란 커플링제의 함량은 공용매 대비 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 wt%이었다. 실란 커플링제의 가수분해 과정은 FTIR (Perkin-Elmer, Spectrum 2000 Explorer)을 이용하여 추적하였다. FTIR 측정용 시료는 KBr 디스크에 실란 용액을 spin casting하는 방식으로 제작하였다. 일정량의 알루미늄 나노 입자를 가수분해가 완료된 실란 용액에 넣고 기계적 교반 및 sonication 처리를 통해 실란 커플링제를 입자 표면에 도입하였다.

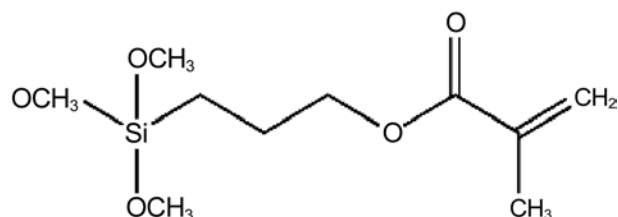


Figure 1. Chemical structure of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate ( $\gamma$ -MPTS).

**도막 제조 및 표면 물성 평가.** 실란 커플링제가 도입된 정량의 나노 입자를 hard coating layer용 기본 수지와 혼합하였다. 이 때, 기본수지의 고형분 대비 2 phr의 광개시제와 5 phr의 열경화제를 함께 혼합하였다.<sup>7</sup> Mayer bar(오션과학, COAD.401, #9, 두께 20.57  $\mu\text{m}$ )가 장착된 자동 도공기(오션과학, COAD.411)를 이용하여 두께 75  $\mu\text{m}$ 인 PET 필름 위에 조액물을 3 m/min의 속도로 그라비아 코팅하여 도막을 생성하였다. 제막 후, 열풍건조기를 이용하여 150 °C에서 건조 및 열 경화하였다. 열 경화 후 도막 두께는 약 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다. UV 경화기(세명백트론, 120 W 중압수은램프)를 이용하여 1000 mJ/cm<sup>2</sup>의 에너지로 UV 경화하였다. UV 경화까지 모두 완료한 도막의 내찰상성을 steel-wool abrasion 방식으로 평가하였다. 자체 제작한 장비를 사용해 steel-wool(등급 #0000)에 일정 하중을 주어 5 cm × 1.5 cm 크기의 시료 표면을 100회 반복하여 긁은 후, steel-wool에 의한 표면의 손상 정도를 분광계(Hunter Lab, color QuestII)를 이용하여 흐림(haze) 값으로 나타내었다. 도막의 표면 경도는 연필 경도계(YOSHIMITSU, 221-D)로 측정하였다. JISK-5400을 토대로 Mitsubishi 연필에 1 kg의 하중을 주어 45°의 각도로 도막을 긁어서 경도를 측정하였다. 연필 경도는 5회 반복 측정하였는데, 긁힘이 발생되지 않는 경우를 G로 긁힘이 나타나는 경우를 NG로 표기하였다.

**Color Layer의 내방사선성 시험.** ITW사에서 제공받은 파란색과 빨간색의 조액물을 각각 두께 75  $\mu\text{m}$ 의 PET 필름에 3 m/min의 속도로 그라비아 코팅한 후, 120 °C의 열풍건조기에서 1분간 건조시켜 도막을 제조하였다. 도막의 EB 조사는 EB-Tech사의 전자가속기(ELV-8)를 이용하여 실시하였고, 1 MeV와 11 mA에서 시료 이송 속도를 10 m/min으로 고정시켜 놓고 반복 조사를 통해 조사선량을 0, 90, 150, 210, 300 kGy로 변화시켰다. EB 조사에 따른 color 층의 안정성은 ITW사에서 보유하고 있는 Lab 색차계를 이용하여 도막의 색조 변화의 수준을 조사하여 평가하였다.

**Anchor Layer의 내방사선성 시험.** Anchor layer의 EB 안정성 평가는 다층 형태의 IMD 포일이 전사된 실제품을 이용하였으며, ITW사에서 제공받았다. 1차적으로 열경화시킨 실제품에 각각 0, 90, 150, 210, 300 kGy 선량의 EB를 조사한 후, cross cut tape test(ASTM D3359)로 anchor 층의 접착 강도 변화를 조사하였다.

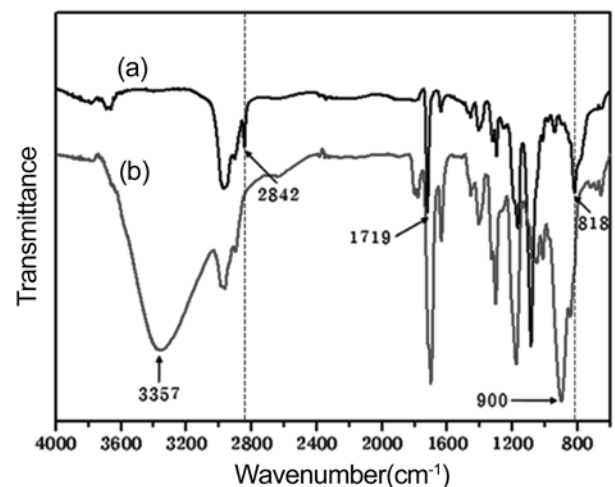
**조사 온도가 EB 경화 Kinetics에 미치는 영향 평가.** Hard coating layer의 EB 조사 시, 조사 온도는 총 3가지로 변화를 주었다. 물이 냉각된 판을 사용하여 약 20 °C의 상대적인 저온 조건을, 자체 제작한 vessel을 사용하여 100 °C 이상의 고온 조건을 만들었다. 또한 가속기 안으로 시료를 운반하는 알루미늄나 카트 위에 시료를 부착하여 저온과 고온 사이의 약 60 °C의 중간 온도 분위기를 조성하였다. 장치 상의 한계로 인하여 EB 조사 chamber 내의 시료 온도를 정확하게 계측하지 못하였기 때문에 본 논문에서는 조사 온도 범위를 저온, 중간 온도, 고온과 같이 정성적으로 기술하였다. EB

조사선량은 모두 210 kGy로 동일하게 하였으며, FTIR 및 기계적 물성 측정을 통해 조사 온도에 따른 경화율 및 경화 특성을 평가하였다. FTIR 측정을 위한 시료는 유리판 위에 조액물을 코팅한 뒤 주어진 조건에 따라서 반응을 진행한 후, 이를 유리판에서 긁어내어 KBr과 혼합하여 제조하였다. 기계적 물성 변화는 PET 필름에 조액물을 코팅하고 FTIR 측정 시와 같은 조건으로 EB를 조사하여 경화 반응을 유도한 후, 연필 경도 측정 및 steel-wool abrasion 방식으로 조사하였다.

## 결과 및 토론

Figure 2는 실란 커플링제인  $\gamma$ -MPTS의 가수분해 전과 후의 FTIR 스펙트럼이다. 가수분해 전 스펙트럼에서 2842 cm<sup>-1</sup>의 특성 피크는 Si-OCH<sub>3</sub>에서 CH stretching에 의한 것이고, 818 cm<sup>-1</sup>의 피크는 Si-O-C에 의한 특성 피크이다. 또한 1719 cm<sup>-1</sup>에서 carbonyl기에 의한 특성 피크가 나타난다. 가수분해 후의 스펙트럼을 보면, 3357 cm<sup>-1</sup>에서 OH stretching에 의한 피크가, 900 cm<sup>-1</sup>에서 Si-OH에 의한 특성 피크가 강하게 나타났다.<sup>12</sup> 이와 같은 FTIR 스펙트럼의 변화를 통해, 사용한 실험 조건에서  $\gamma$ -MPTS가 효과적으로 가수분해 되었음을 확인하였다. 이를 바탕으로 알루미늄나 나노 입자의 표면 처리를 하였고, 커플링제가 나노 입자에 흡착되는 과정을 Figure 3에 도식화하였다.

Figure 4는 실란 용액의 농도를 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 wt%로 변화시키며 알루미늄나 나노 입자를 표면 처리한 후, 경화시킨 도막의 나노 입자의 분산 상태를 SEM으로 살펴본 사진이다. 지난 연구를 통해, 표면 처리를 하지 않은 알루미늄나 나노 입자의 경우에는 입자들이 많이 응집되어 2차 입자를 형성함을 볼 수 있었다.<sup>7</sup> 반면에 0.2 wt%와 0.3 wt%의 실란 용액으로 표면 처리한 경우에는, 응집 상태가 깨어져 입자의 분산 상태



**Figure 2.** FTIR spectra of  $\gamma$ -MPTS: (a) before hydrolysis; (b) after hydrolysis.

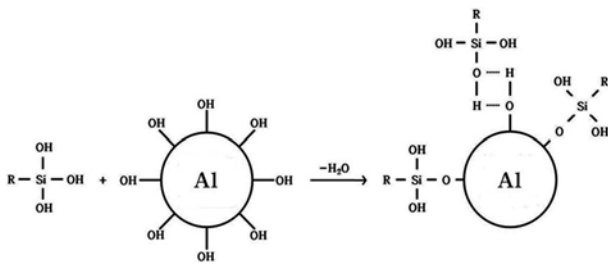


Figure 3. Coupling reaction between hydrolyzed  $\gamma$ -MPTS and alumina nanoparticle.

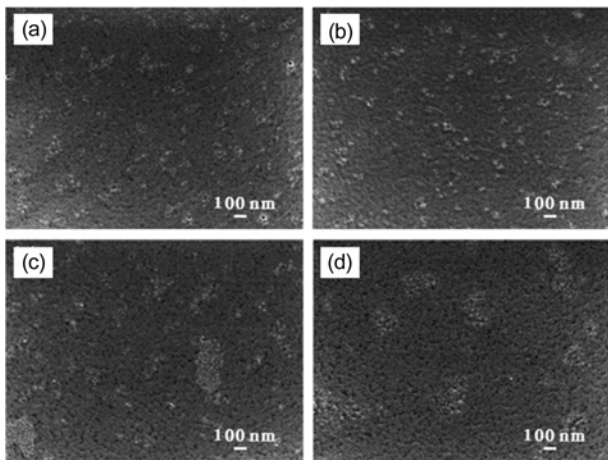


Figure 4. SEM micrographs of samples treated by (a) 0.2 wt%; (b) 0.3 wt%; (c) 0.5 wt%; (d) 1.0 wt% silane concentration.

가 점점 향상되는 모습을 보여주었다. 그러나 실란 용액의 농도가 0.5 wt% 이상이 되면 과량의 실란 커플링제의 도입으로 인해 입자 표면에 물리적으로 흡착된 층이 필요 이상으로 두꺼워지면서 분산성이 개선되기 보다는 오히려 입자간의 재응집 현상이 나타남을 볼 수 있다.

Table 1은 실란 용액의 농도 변화에 따른 경화 도막의 기계적 물성 변화를 나타낸 것이다. 표면을 처리하지 않은 경우에는 도막의 경도나 내찰상성이 상대적으로 떨어졌다. 반면에 실란 농도가 증가할수록 표면의 기계적 물성이 증가하여 0.3 wt% 농도에서 최대값을 보여주었다. 실란 처리를 하지 않은 것과 0.3 wt%의 농도로 실란 처리한 것을 비교하면, 흐림 값이 1.04에서 0.58로 크게 감소함을 알 수 있다. 이는 도막의 내찰상성이 상당히 향상되었다는 것을 의미하며, 동시에 나노입자의 분산 상태가 도막 물성에 큰 영향을 준다는 것을 시사한다. 그러나 0.5 wt% 이상으로 나노 입자의 표면을 처리하였을 경우에는 오히려 표면 경도와 내찰상성이 감소하였다. 일정 이상의 농도에서는 실란 커플링제가 나노 입자에 과다한 물리적 흡착층을 형성하여 계면을 취약하게 함으로써 높은 수준의 물성을 나타낼 수 없는 것이다. 또한 낮은 농도에서 물성 저하가 발생하는 원인은 입자 표면에 도입되는 실란의 양이 적어 기지 수지와 계면

Table 1. Variation of Pencil Hardness and Haze Values with Silane Contents

Silane content (wt%)	Pencil hardness	Haze value
0	2H(3G/2NG)	1.04
0.1	2H(3G/2NG)	0.99
0.2	2H(4G/1NG)	0.63
0.3	2H(4G/1NG)	0.58
0.5	2H(4G/1NG)	1.06
1.0	2H(1G/4NG)	2.19

Table 2. Variation of Pencil Hardness and Haze Values with Al Particle Contents

Content of Al particle (phr)	Pencil hardness	Haze value
2.5	2H(4G/1NG)	0.61
5	2H(4G/1NG)	0.58
10	2H(2G/3NG)	0.84
20	2H(2G/3NG)	1.83

결합력 향상에 충분히 기여하지 못했기 때문이라 여겨진다. 이러한 결과를 토대로 본 연구에서는 최적의 실란 처리 농도를 0.3 wt%로 선정하여 나노 입자의 표면을 처리하였다.

실란 용액의 농도를 0.3 wt%로 고정시키고, 알루미늄 나노입자를 2.5, 5, 10, 20 phr로 변화시키며 앞서 설명한 바와 같은 방식으로 표면 처리를 진행하고 제막을 형성한 뒤, 최종 도막의 기계적 물성을 평가하였다. Table 2는 알루미늄 나노 입자의 함량 변화에 따른 도막의 기계적 물성 차이를 보여준다. 이때 5 phr 함량의 나노 입자가 함유된 도막이 0.58의 가장 낮은 흐림 값을 보여주었다. 그러나 입자의 첨가량이 10이나 20 phr일 때에는 오히려 도막의 물성이 감소하는 경향을 나타냈다. 나노 입자 첨가량이 10이나 20 phr일 때 보다 5 phr일 경우가 더 좋은 물성을 보인다는 사실은 첨가되는 입자 양 뿐만 아니라 입자의 분산성 역시 도막 물성에 큰 영향을 준다는 것을 시사한다. 과량의 나노 입자가 첨가될 경우에는 실란 표면 처리를 하였음에도 불구하고 상대적으로 많은 입자들에 골고루 처리되지 못하여 입자들의 응집 상태를 해소하지 못함으로써 도막 물성의 저하를 초래한 것으로 판단된다.

Figure 5는 PET 필름에 각각 붉은색과 파란색의 color 층을 제막한 후, EB를 조사한 시료의 사진이다. 육안 상으로는 조사선량을 300 kGy까지 증가시킨 경우에도 색도에 변화가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 육안으로는 색도 변화를 객관적으로 평가하기 어렵기 때문에 본 연구에서는  $L^*a^*b^*$  색도 시스템을 이용하여 색도 변화 수준을 보다 정량적으로 알아보았다.  $L^*a^*b^*$  색도 시스템은  $L^*a^*b^*$  색 공간에 색을 표시하는 방법으로, 오늘날 물체의



Figure 5. Images of red and blue color films upon EB irradiation.

색을 규정하는 가장 유명한 방법 중의 하나이며 실제 각 분야에서 널리 사용되고 있다.  $L^*a^*b^*$  색 공간에서  $L^*$ 축은 수직 축으로서 명도 지수를 나타내고,  $a^*$ 와  $b^*$ 를 수평 평면으로 하는 공간은 색도 지수를 나타낸다. 나아가  $a^*$ 축은 red-green,  $b^*$ 축은 yellow-blue에 해당한다. 그리고  $L^*$ 축은 무채색이다.  $L^*$  값은 항상 (+)이고, 0(이상적인 black)과 100(이상적인 white) 사이에 있다. 붉은 채도는 (+)  $a^*$  값을, 초록은 (-)  $a^*$  값을 각각 나타낸다. 또한 노란 채도는 (+)  $b^*$  값을, 파란 채도는 (-)  $b^*$  값을 각각 나타낸다.  $L^*a^*b^*$  시스템은 두 개의 색차를 표현할 수 있다. 색차는 기준 색과 비교 색과의 색 공간에 있어서의 기하학적 거리에 해당하는 수치로서 색채의 차이를 나타내는 것이다.  $\Delta E^*_{ab}$  또는  $\Delta E^*$ 의 기호를 사용하여 색차를 나타내며, 관련 식은 다음과 같다.<sup>13</sup>

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ : 기준 색과 비교 색간의  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값의 차이)

Table 3은 위의 내용을 바탕으로 EB 조사를 실시한 color 층 도막의 색차계 측정 결과이다. 이 때, 계산된  $\Delta E^*_{ab}$  값은 National Bureau of Standards(NBS)의 색차값에 대한 NBS units을 이용하여 정량화할 수 있다. Table 4는 NBS 색차 기준을 나타내고, 다음 식은 NBS unit을 구하는 방법이다.<sup>14</sup>

Table 3. The Color Change of Blue and Red Color Films upon EB Irradiation

EB dose (kGy)	Red color				Blue color			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{ab}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{ab}$
0(standard)	44.89	54.35	27.45	-	42.32	-17.83	-44.66	-
90	44.71	54.25	27.64	0.28	42.40	-17.53	-44.77	0.33
150	44.64	54.53	26.93	0.60	42.28	-17.73	-44.62	0.11
210	44.46	54.51	26.97	0.66	42.18	-17.12	-44.53	0.74
300	44.43	54.62	26.89	0.77	42.63	-17.3	-44.6	0.62

Table 4. National Bureau of Standards (NBS) System of Expressing Color Differences

Critical remarks of color difference	NBS units
Trace	0.0~0.5
Slight	0.5~1.5
Noticeable	1.5~3.0
Appreciable	3.0~6.0
Much	6.0~12.0
Very much	12.0~

$$NBS \text{ unit} = \Delta E^*_{ab} \times 0.92$$

붉은색 시료에서는 150 kGy 이상, 파란색 시료에서는 210 kGy 이상의 EB 조사를 실시하였을 때 NBS unit이 0.5~1.0 내의 값을 나타내었다. 이는 ‘Slight’, 즉 약간의 차이가 있음을 뜻한다. 하지만 두 색이 육안으로 다르게 인지되기 시작하는  $\Delta E^*_{ab}$ 의 값은 통상적으로 22.5 이상이며, 일반적인 공산품 및 도료의 색차판정 기준은  $\Delta E^*_{ab}$  값 0.8 이하이다. 붉은색, 파란색의 color 층 모두  $\Delta E^*_{ab}$  값이 0.8 이하로, EB 조사에 따른 색 변화가 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이를 근거로 IMD 포일을 구성하는 color 층이 조사 에너지양에 관계없이 EB 조사에 안정하다는 결론을 내릴 수 있다.

Anchor 층의 EB 안정성 평가는 IMD 포일을 전사시킨 실제 제품에 EB를 조사한 후, cross cut tape test(ASTM D3359)를 사용하여 anchor 층의 접착 강도 변화를 조사하는 방식으로 실시하였다. 실제 제품에 90, 150, 210, 300 kGy의 EB 조사한 시료를 대상으로, ASTM D3359에 명시된 cross cut tape test에 의한 접착성 평가 등급에 따라 각각의 접착성을 비교 평가하였다. Figure 6은 ASTM D3359에 표시된 접착성 평가 등급을 나타낸 것이고, Figure 7은 cross cut tape test를 실시한 시료의 사진이다. 이때 모든 시료들이 4B 등급 이상의 접착력을 보여주었다. 따라서 IMD 포일을 구성하는 모든 anchor 층이 EB 실용화에 문제가 없을 정도로 내방사선성이 우수함을 확인할 수 있었다.

Figure 8은 EB 조사 온도에 따른 경화 반응 수준을 FTIR로 분석한 것이다. 기질 수지의 이중 결합간에 라디칼 반응이 일어남에 따라서  $810 \text{ cm}^{-1}$  근처에서 나타나는 C=C 특성 피크가 변화하는 것을 볼 수 있다. (a)는 열경화만 행한 시료의 FTIR 스펙트럼으로써 조사 온도에 따른 경화 반응 정도를 상대 비교하기 위해 도시하였다. (b)는 냉각 판을 이용한 저온(약  $20^\circ\text{C}$ ), (c)는 중간 온도(약  $60^\circ\text{C}$ ), (d)는 vessel을 사용한 고온( $100^\circ\text{C}$  이상)에서 EB 조사를 한 시료의 FTIR 스펙트럼이다. 조사 온도가 증가함에 따라서  $810 \text{ cm}^{-1}$  근처에서 나타나는 C=C 특성 피크가 점차 감소함을 확인할 수 있다. 이는 도막의 경화 수준이 조사 온도에 따라서 달라진다는 것을 의미한다. 조사 온도가 증가하면 경화 수지의







Classification	Percent area removed	Surface of cross-cut area from which flaking has occurred for six parallel cuts and adhesion range by percent
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5~15%	
2B	15~35%	
1B	35~65%	
0B	Greater than 65%	

Figure 6. ASTM D3359 classification of adhesion test results.

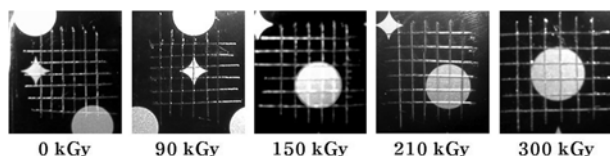


Figure 7. Images of adhesion test samples upon EB irradiation.

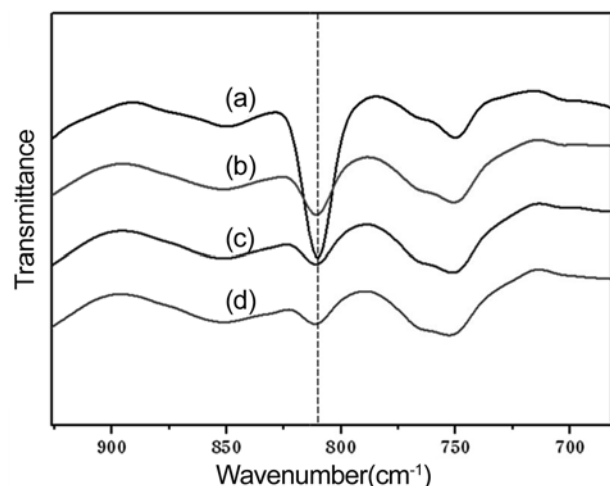


Figure 8. Change in FTIR spectra as a function of irradiation temperature. (a) no irradiation (for comparison); (b) low temperature; (c) room temperature; (d) high temperature.

반응 활성화점 증가로 인해 상대적으로 짧은 시간에 네트워크 구조를 형성할 수 있기 때문에 비교적 높은 경화율을 나타내리라 사료된다. 반면에, 온도가 낮으면 수지의 분절 운동이

Table 5. Variation of Pencil Hardness and Haze Values with Irradiation Temperature

	Pencil hardness	Haze value
(a)	H(1G/4NG)	20.14
(b)	2H(4G/1NG)	0.43
(c)	2H(5G/0NG)	0.18
(d)	2H(5G/0NG)	0.12

감소하게 되고 화학적 반응을 억제하여 전체 반응이 이루어지는 속도를 감소시키게 된다. 이러한 결과는 UV 경화 공정에서와 같이 EB 경화 공정에서도 일정 수준 이상의 경화 수준을 얻기 위해서는 조사선량뿐만 아니라 조사 온도도 적절히 제어해야 한다는 사실을 알려준다. 고온에서 조사한 시료에서도 C=C 특성 피크가 뚜렷하게 나타난다는 점을 고려하면, 조사선량과 조사 온도의 적절한 조합을 통하여 경화 수준 및 이와 연관된 경화물의 가교 밀도를 증가시킬 경우에는 도막의 물성을 보다 향상시킬 가능성이 있다고 생각된다.

Table 5는 Figure 8에 해당하는 시료들의 기계적 물성 측정 결과이다. 저온에서 EB 조사를 한 시료의 경우 0.43의 흐림 값을 보인 반면, 고온에서 EB 조사를 한 시료의 경우 경화 수준의 향상으로 인해 상대적으로 낮은 흐림 값, 0.12를 보였다. 이를 통해 예상했던 바와 같이 경화 수준이 높아질수록 표면 경도 및 내찰상성이 향상됨을 알 수 있었다. 여기서 한 가지 언급할 것은 연필 경도는 시험 특성상 물성간 비교 폭이 너무 커서 경화 수준에 따른 도막 특성의 변화를 세밀하게 추적하는 데는 한계가 있었다. 한편, 내찰상성 정도를 나타내는 흐림 값은 시료간 물성 차이를 분명하게 보여주어 EB 공정 인자 변화에 따른 제반 영향을 평가하는데 매우 유효하였다.

## 결론

본 연구에서는 실란 커플링제를 이용하여 나노 입자의 표면을 처리하여, hard coating layer에 사용되는 수지 내에서 입자의 분산 상태를 향상시켰다. 특히, 실란 용액의 농도가 0.3 wt%일 때 가장 우수한 분산 상태와 높은 표면 물성을 나타내었다. Color layer의 EB 안정성을 L\*a\*b\* 색도 시스템을 이용하여 정량적으로 평가하였고, anchor layer의 EB 안정성을 cross cut tape test를 사용하여 조사하였다. 0~300 kGy의 조사선량 범위 내에서 모든 시료들은 색도와 접착성에 열화에 의한 불량이 발생하지 않았다. 이로부터 IMD 포일을 구성하는 color layer와 anchor layer가 EB 실용화에 문제가 없을 정도로 내방사선성이 우수함을 확인할 수 있었다. 또한 EB 경화 반응에서 조사 온도의 영향을 평가하였다. 상대적으로 저온의 경우보다 고온 조건에서 도막의 경화 수준과 표면 물성이 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과들

은 IMD용 고성능 EB 경화 수지 개발 및 이와 연관된 EB 공정기술 최적화에 필요한 전반적인 데이터베이스를 제공함으로써 급격히 다양해지고 고급화되고 있는 시장의 요구를 만족시키면서도 각종 규제에 의한 기업의 환경적 부담을 크게 감소시킬 수 있는 새로운 대안을 제시하리라 기대한다.

**감사의 글:** 본 연구는 인하대학교 산학협력단의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. S. C. Chen, S. T. Huang, M. C. Lin, and R. D. Chien, *Int. Commun. Heat Mass*, **35**, 967 (2008).
2. C. A. Puentes, O. I. Okolia, and Y. B. Park, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **40**, 368 (2009).
3. G. Y. Kim, K. O. Lee, and S. S. Kang, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 2195 (2009).
4. K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, and N. Gruber, *Prog. Org. Coat.*, **53**, 126 (2005).
5. C. Chen, R. S. Justice, D. W. Schaefer, and J. W. Baur, *Polymer*, **49**, 3805 (2008).
6. H. R. Hakimelahi, L. Hu, B. B. Rupp, and M. R. Coleman, *Polymer*, **51**, 2494 (2010).
7. H. S. Sim, D. W. Yun, G. S. Kim, and K. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **35**, 141 (2011).
8. S. Zhao, L. S. Schadler, R. Duncana, H. Hillborg and T. Auletta, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2965 (2008).
9. I. M. Barrantes, A. Rodriguez, L. Ibarra, L. Gonzalez and J. L. Valentin, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7381 (2011).
10. S. K. Song, J. H. Kim, K. S. Hwang, and K. R. Ha, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 181 (2011).
11. B. W. Jacobs, R. J. T. Houk, M. R. Anstey, S. D. House, I. M. Robertson, A. A. Talin, and M. D. Allendorf, *Chem. Sci.*, **2**, 411 (2011).
12. J. S. Jang and H. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **19**, 593 (1995).
13. A. G. Wee, D. T. Lindsey, S. Kuo, and W. M. Johnston, *Dent. Mater.*, **22**, 553 (2006).
14. S. Canay and M. C. Cehreli, *J. Prosthet. Dent.*, **89**, 474 (2003).