

자동차 플라스틱 도장용 소프트 질감 도료의 경화 특성 및 유변학적/기계적 물성의 상관관계에 관한 연구

윤성호[#] · 이동근^{*,#} · 김나희^{*} · 정인조^{*} · 이춘수 · 이지원 · 이길선^{**} · 정현욱^{*,†}

현대자동차 재료개발센터, *고려대학교 화공생명공학과, **국민대학교 교양대학
(2017년 9월 6일 접수, 2017년 11월 10일 수정, 2017년 11월 11일 채택)

Relationship between Curing Characteristics and Rheological/Mechanical Properties of Soft-feel Coatings for Automotive Plastic Parts

Sung Ho Yoon[#], Dong Geun Lee^{*,#}, Na Hee Kim^{*}, Kevin Injoe Jung^{*}, Choon Soo Lee,
Ji Won Lee, Gil Sun Lee^{**}, and Hyun Wook Jung^{*,†}

Materials Development Center, Hyundai Motor Company, Hwaseong 18280, Korea

^{*}Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

^{**}Department of General Education, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

(Received September 6, 2017; Revised November 10, 2017; Accepted November 11, 2017)

초록: 자동차 내장 플라스틱 기재에 코팅되는 소프트 질감 도료의 특성을 연구하기 위하여 주 수지 성분, 이소시아네이트 계열 경화제 비율(NCO/OH 비율), 공정 온도 조건 등에 따른 경화 물성들을 분석하였다. 열 경화 과정에서 코팅 시스템 내 가교 구조의 변화를 회전형 유변 물성 측정기를 통해 얻은 유변 물성으로 고찰하였고, 박막 코팅 필름의 경화 거동을 살펴보기 위해 강제형 진자 물성 측정기를 이용하였다. 경화 이후 주체와 경화제 비율에 따른 관능기 양의 변화를 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)을 통해 확인하였고, 경화된 박막의 열적-기계적 물성을 동적 기계 분석과 나노 인덴테이션 분석법을 활용하여 측정하였다. 이와 같은 분석을 통해 소프트 질감 도료의 경화 과정 및 경화 이후 특성의 상관관계를 규명하였다.

Abstract: In order to investigate the properties of soft-feel coating paints for automotive interior plastics, the characteristics of coating systems were systematically determined by changing the main resin composition, isocyanate type cross-linker ratio, and curing temperature conditions. During the thermal curing process, the change in cross-linked network structure of coating systems was analyzed from the rheological properties using a rotational rheometer and curing behaviors of thin coating films were scrutinized by a rigid-body pendulum tester. After finalizing the curing process, the change in the amount of functional groups, according to the ratio (NCO/OH ratio) between main resin and crosslinker, was checked by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Also, thermal and mechanical properties of cured films were measured via dynamic mechanical analysis and nano-indentation test. Through these analyses, the relationship between curing characteristics of soft-feel paints during the curing process and various properties of final cured coating films was elucidated.

Keywords: soft-feel coatings, crosslinker ratio, real-time rheological properties, nano-indentation test, thermal curing.

서 론

제품의 질감 특성은 자동차 산업 뿐 아니라 전자, 건설, 의류, 화장품 등의 다양한 산업에서도 응용되며 이러한 ‘감성 공학’적 특성은 사용자의 구매 선호도에 많은 영향을 끼친다.^{1,2}

자동차 내장재용 코팅에서 이러한 질감 특성은 도료를 구성하는 물질에 따라 달라지기 때문에, 도료를 설계하는 시점에서 주 수지와 경화제 종류를 적절하게 선택하는 것은 매우 중요하게 고려되어야 할 사항이다. 또한 내장재용 도료는 ABS 나 PP 등 다양한 플라스틱 기재에 도포되어 사용자의 피부에 직접적으로 닿는 부분이기 때문에 인체에 무해해야 하며, 엄격한 환경 규제에 맞는 제조 공정을 거쳐 생산되어야 한다. 이러한 이유로 최근 유성도료에서 수성도료를 이용한 공정으로 변화되고 있는 추세다. 일반적으로 자동차 도료와 관련하여

[#]Equally contributed to this study.

[†]To whom correspondence should be addressed.

hwjung@grtrkr.korea.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-8395-2573

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

많은 연구가 진행되었지만, 주로 외부 도장인 프라이머, 베이 스크트, 클리어코트 등에 집중되어 왔다. 이러한 외부 도장용 코팅도료는 산성비나 스크래치 등의 외부 유해요소에 직접적으로 노출되어 있어 내한침핑성, 내스크래치성 등 높은 기계적 물성이 요구되는 것에 비해^{3,4} 내장재용 코팅도료는 적절한 가교도와 부드러운 질감을 갖추어야 하기 때문에 외부 도장 시스템을 그대로 도입하여 적용할 수 없으므로 내장 도료 자체의 코팅 시스템 개발이 필요하다.⁵

자동차 내장재의 소프트 질감 효과를 구현하기 위한 가장 알맞은 화학적, 물리적 특성은 polyurethane 시스템으로 알려져 있으며 이를 구성하는 주 수지 polyol과 가교제로 사용되는 isocyanate에 대한 연구가 중점적으로 이뤄졌다. 특히, polyester-polyacryl 혼합 수지의 경우 부드러운 polyester 구조가 유연성을 높여주고, 단단한 polyacrylate 구조가 도막의 경도를 강화시켜 주기 때문에 플라스틱 도장용 코팅제로 적합하다.⁶ 가교제로 사용되는 isocyanate 계열 단량체의 경우 주 수지에 포함된 OH기와 화학반응을 일으켜 polyurethane을 형성하게 되는데 주 수지와 경화제 비율이라 할 수 있는 NCO/OH ratio에 따라 잔여 NCO기가 경화 이후 도막에서 수분과 함께 반응하여 amine(-NH₂)으로 변환된 후 다른 NCO기와 urea 반응을 일으켜 추가적인 조밀한 가교 구조를 형성하기도 한다.⁷ 최근에 진행된 관련 연구를 살펴보면 화장품, 방향제 등 화학제품에 대한 내화학성이 요구되는 내장 도료 개발을 위해 완성차 업체가 제시한 사양에 맞는 분석 실험이 진행되었으며,⁸ 이러한 물성과 별개로 소프트 질감 도료에 대해 사용자가 느끼는 표면 질감과 물성간의 관계 수립에 관한 연구, 사용자가 느끼는 질감을 tribological probe microscope (TPM) 또는 atomic force microscope (AFM)으로 표면의 거친 정도(roughness)로 예측하는 연구가 수행되었다.^{9,10}

하지만, 현재까지 진행된 소프트 질감 도료에 대한 연구는 앞에서 언급한 바와 같이 대부분 사용자가 느끼는 질감과 최종 경화 도막의 기계적/화학적 물성의 연계성을 도출하는 것이 대부분으로, 실제 경화 공정의 온도 조건에서 도료 성분을 고려하여 도료의 경화 과정과 경화 이후 도막에 대한 물성을 함께 살펴본 연구는 보고되지 않았다. 이에 본 연구에서는 주 수지를 구성하는 polyols(polycarbonate, polyester, acryl)의 혼합 비율, 경화제 비율(전체 도료에서 isocyanate기의 양), 경화 온도 조건의 영향을 고려한 소프트 질감 코팅 도료 시스템을 설계하였고, 완성차 업체가 제시한 사양에 맞추기 위한 실제 도료 공정 조건에서 경화 과정 중 가교 특성과 경화 이후 도막의 열적-기계적 특성들을 비교하여 경화 전후 도료의 물성 변화 관계를 고찰하였다. 경화 과정에서의 유변물성은 회전형 유변물성 측정기(rotational rheometer)를 이용하여 각 도료 조성과 경화 조건에 따라 저장 탄성률(G') 데이터를 기반으로 측정되었다. 또한 측정된 유변물성 정보 및 경화된 박막 필름의 기계적 물성과 연계하기 위해 바 코터

(bar coater)로 steel 기재 위에 도료를 코팅시킨 후 강제형 진자 물성 측정기(rigid-body pendulum tester)를 이용하여 강제 주기 변화를 고찰하였다. 주 수지와 경화제 비율에 따른 각 반응기의 경화 공정 직후에서의 변화를 확인하기 위해 FTIR을 이용하였다. 경화 이후 도막의 열적-기계적 물성을 파악하기 위해 도장 공정에 의해 제작된 도막 필름을 사용하여 동적 기계적 물성 분석법(dynamic mechanical analysis)으로 저장 탄성률(G') 변화 및 $\tan \delta$ 값으로부터 경화 공정 이후 도막 샘플의 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)를 추정하였다. 또한 경화 이후 도막 표면의 정량적인 기계적 물성 분석을 위해 나노 인덴테이션 측정기(nano-indentation tester)로 경도 및 탄성계수를 측정함으로써 경화 과정과 경화 이후 물성들의 상관관계를 규명하고자 하였다.

실 험

소프트 질감 도료. 실험에 사용된 도료는 Noroo Bee Chemical에서 개발한 2액형 타입으로, 주 수지는 polycarbonate, polyester, acryl 기를 기반으로 구성된 polyol들이고, 경화제는 isocyanate(NCO)기를 함유하고 있다. 서론에서 언급했듯이 주 수지의 조성 효과, 경화제 비율, 경화 조건에 따라 Table 1과 같이 총 8가지의 도료 시스템을 준비하였다. S-9030 샘플은 최적의 경화 온도인 80 °C에서의 경화 과정 결과와 비교를 위해 사용되었다.

각 도료 시스템에서 사용된 주 수지(STD, A20, PE20)의 구성은 Table 2와 같다. 서로 다른 구조를 가진 polyol(polycarbonate, polyester, acryl)이 수지에 포함되었는데 polycarbonate diol(PCDL)은 $M_n=2000$, OH value는 1.5~1.8%이었고, polyester polyol은 $M_w=2000$, OH value가 1.5~1.8%, 마지막으로 acryl polyol은 $M_w=20000\sim40000$ 를 가지며 OH value는 0.5~1.0%이었다. A20과 PE20은 STD에서 PCDL의 비율을 약간 감소시킨 주체들로서, A20의 경우 상대적으로 acryl polyol 비율을, PE20은 polyester polyol의 비율을 높여 줌으로써 수지 비율에 변화를 주었다. 용매로는 methyl-ethyl ketone(MEK)이 사용되었고, 도료의 색상 표현을 위해 silica와 carbon black 안료가 첨가되었다. 또한 도료의 내광성 향상을 위해 UV absorber와 UV stabilizer가 사용되었고, 경화 작용의 촉진을 위해 DBTDL 촉매가 추가되었다. Figure 1과 같이 서로 다른 화학구조를 가진 세 가지 종류의 수지와 함께 isocyanate 계열 경화제로 hexamethylene (HDI) trimer가 사용되었으며 NCO 함유량(%)은 21.5~22.5, 고형분 함량은 53%이었다.

소진폭 진동전단을 활용한 유변물성 측정. 저장 탄성률(G')을 통한 소프트 질감 도료의 실시간 유변물성 거동 분석은 회전형 유변물성 측정기 MCR 301(Anton Paar, Austria)를 사용하여 25 °C부터 10 °C/min 속도로 승온시켜 최종 60,

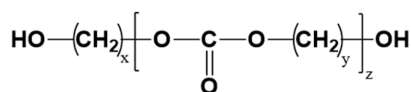
Table 1. Formulation of Soft-feel Coatings

Experiment type (Effect)	Sample name	Main resin composition	Main resin:Crosslinker (weight ratio)	Curing condition	Remarks
Set 1 (Main resin)	S-STD	STD	5:1	80 °C×30 min	• Setting time: 5 min at room temperature
	S-A20	A20	5:1	80 °C×30 min	
	S-PE20	PE20	5:1	80 °C×30 min	
Set 2 (NCO/OH ratio)	S-NCO1.3	STD	5:1.3	80 °C×30 min	• 72 h rest time after curing process for mechanical tests
	S-NCO0.7	STD	5:0.7	80 °C×30 min	
Set 3 (Curing temperature)	S-6030	STD	5:1	60 °C×30 min	
	S-7030	STD	5:1	70 °C×30 min	
	S-9030	STD	5:1	90 °C×30 min	

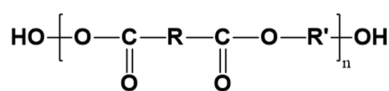
Table 2. Main Resin Composition

Main resin sample	Resin			Solvent	Pigment		UV Stabilizer		Catalyst	Total (wt%)
	PCDL ^a	Polyester polyol	Acryl polyol		Silica	Carbon black	UV Absorber	HALS ^b		
STD	25.6	17.0	21.3	22.6	8.5	3.4	1.0	0.5	0.1	100
A20	21.3	14.2	35.5	15.5	8.5	3.4	1.0	0.5	0.1	100
PE20	21.3	23.1	17.7	24.4	8.5	3.4	1.0	0.5	0.1	100

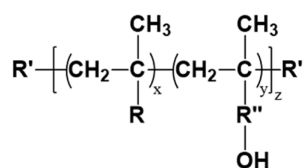
^aPCDL: Polycarbonate diol. ^bHALS: Hindered amine light stabilizers. ^cDBTDL: Dibutyltin dilaurate.



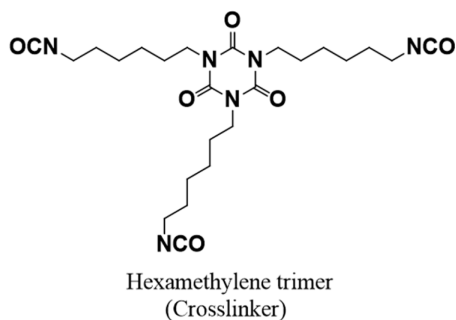
Polycarbonate polyol



Polyester polyol



Acryl polyol

Hexamethylene trimer
(Crosslinker)**Figure 1.** Chemical structures of polyols and isocyanate-based crosslinker.

70, 80, 90 °C의 온도조건에서 측정하였고, 온도 효과를 제외한 샘플에서는 최종 온도를 80 °C로 고정하였다. 또한 도료 물질의 선형 점탄성 영역(linear viscoelastic region; LVR)에서 측정하기 위해 소진폭 진동 전단 방법(small amplitude oscillatory shear; SAOS)을 채택하였고, 진폭 크기 값은 측정 두께(500 μm)의 1%, 진폭주파수는 1 Hz였다. 경화 과정에서 용매의 증발을 최소화하고자 상온에서 도료를 5분간 공기에 노출시킨 뒤 측정하였다. 8 mm parallel plate를 이용하였고,

도료의 측정 온도는 장치의 heating chamber에서 나오는 고온의 공기로 제어하였다.

강체 진자형 물성 측정기. 약 100 μm wet 코팅 두께를 갖는 소프트 질감 도료의(경화 이후의 두께는 20 μm) 박막 경화 거동을 고찰하기 위해 강체 진자형 물성 측정기(RPT-3000W, A&D, Japan)를 사용하였다.¹¹ 박막 경화 실험에서는 코팅제 표면을 적당한 깊이로 파고들어 경화 과정 거동 고찰에 적합한 flat type knife-edge를 갖는 강체 진자를 채택하였

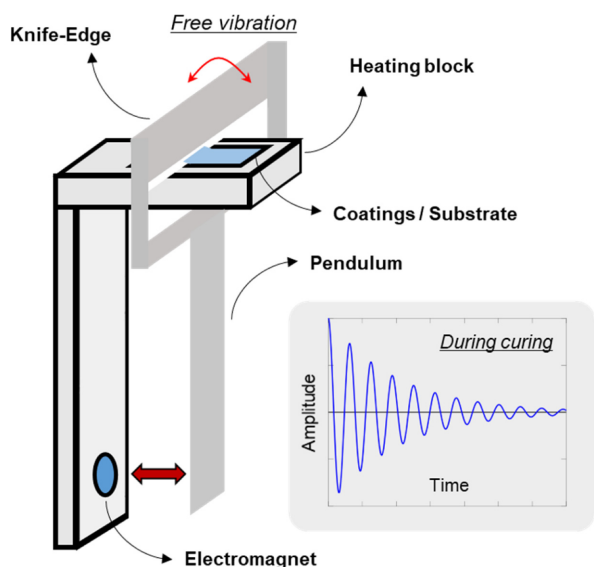


Figure 2. Schematic of rigid-body pendulum tester (RPT).

다. 박막 도료의 경화 과정 상에서 강체 진자의 진동 주기 및 감쇄율(logarithmic damping ratio) 변화로 점탄성 특성의 변화 과정을 살펴 볼 수 있다(Figure 2).¹² 경화 온도 조건은 유변 물성 측정 실험과 동일하였으며 시간당 온도 조건은 heating block에서 전도되는 열로 제어하였다. 또한 하단 표면적이 넓어 도막 표면의 온도별 특성 변화를 민감하게 측정할 수 있는 pipe-edge type 강체 진자를 사용하여 경화가 완료된 도막에서 감쇄율 변화로부터 유리전이온도를 추정하였다.

FTIR. 경화제 비율(NCO/OH ratio)에 따른 잔여 isocyanate 기와 urethane 및 urea기의 반응 정도를 조사하기 위하여 FTIR을 사용하였고, Nicolet 6700(Thermo-scientific, USA)의 transmittance mode를 적용하였다. Steel plate에 100 μm 두께로 도포된 도료 샘플들을 convection oven에서 80 $^{\circ}\text{C}$, 30분 조건으로 경화시켰고, 잔여 용매를 충분히 증발시키기 위해 이후 상온에서 3시간 동안 공기 조건하에 노출시켰다.

동적 기계 분석. 경화된 도막 시편을 동적 기계 분석기 DMA Q800(TA Instruments, USA)를 이용해 열적-기계적 특성을 살폈다. 시편은 약 16 mm×7 mm×0.15 mm의 규격을 가졌으며, 측정 온도는 -80~140 $^{\circ}\text{C}$ 조건으로 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켰다. 진동 주파수는 유변물성 측정과 동일하게 1 Hz였다. 온도 변화 조건에 따른 각 경화 도막 시편들의 동적 거동을 저장 탄성률(G')과 유리전이온도(T_g) 지점으로 파악될 수 있는 $\tan \delta$ 피크로 분석하였다.

나노 인덴테이션. 소프트 질감 코팅 표면의 기계적 물성(탄성계수, 경도 등)을¹³ 파악하기 위해 나노 인덴테이션 장비 NHT³(Anton-Paar Tritec SA, Switzerland)를 사용하였다. 인덴테이션 실험의 최대 하중은 20 mN, loading rate와 unloading rate는 모두 30 mN/min, 최대 하중에서 정지 시간은 5초로

설정하였다. 측정에 사용된 인덴테이션 tip은 2 μm 크기의 다이아몬드로 만든 Berkovich type이었다.

결과 및 토론

경화 과정에서 유변물성 분석. 경화 과정에서 도료 샘플들의 실시간 유변물성 변화를 Figure 3에 제시하였다. 주어진 경화 과정에서 측정된 물성은 주어진 경화 공정 동안에만 관측된 것으로 경화 이후 필름들의 기계적 물성 측정은 실제 공정을 따르고자 경화 이후 72시간의 건조 과정을 거친 후에 이뤄졌음을 언급하고자 한다. 실제 공정 조건에 따르기 위해 경화 최대 온도는 30분 동안 유지하며 이후에는 고온 공기 공급을 차단하였다. 경화 온도 효과에서는 최종 온도에 의한 영향을 자세히 확인하기 위해 최대 온도 상태를 60분 동안 유지하도록 했다. Figure 3(a)(Table 1의 set 1)는 주 수지의 구성에 따른 경화 과정 차이를 본 것으로, S-STD 도료가 S-A20, S-PE20 도료보다 경화 조건 초기부터 중반부까지 모두 G' 이 높아 S-STD 도료가 경화 과정 상에서 가교 결합을 위해 가장 최적화되어 있음을 보여준다. Figure 3(b)(Table 1의 set 2)는 경화제 비율에 따른 거동을 비교한 것으로, S-STD 도료가 높은 G' 값을 보여 주었으며, 그 뒤로 S-NCO1.3과 S-NCO0.7 순이었다. 여기서, 5:1 비율이 실제 공정상 최적화되어 있으며, 그 다음으로는 경화제 비율이 큰 도료가 반응속도 측면에서 유리하다는 결과를 얻었다. 공정온도 변화에 따른 경화 거동을 나타내는 Figure 3(c)(Table 1의 set 3)에서는 S-STD 도료가 S-7030, S-6030보다 G' 이 더 높게 측정되었다. OH기를 포함한 주 수지와 isocyanate기를 가진 가교제간에 urethane bond가 생성되는 경화 반응은 공정 온도가 높을수록 활발하다는 결론을 내릴 수 있었다. 하지만, 온도의 최적 조건을 찾기 위하여 더 높은 온도(90 $^{\circ}\text{C}$)에서의 경화 거동을 확인한 결과, S-STD에 비해 경화 속도가 약간 증가하지만 최종 저장 탄성률이 효과적으로 증가하지 않았기에 경화 공정의 에너지 측면을 고려하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 가 최적화된 온도 조건임을 확인하였다.

박막 코팅 경화 거동 분석. 바 코터를 이용하여 약 100 μm wet 코팅 두께를 가진 코팅 도료를 사용하여 강체 진자형 물성 측정기를 이용해 Figure 4와 같이 경화 과정에서의 진자 주기 변화를 분석하였다. 진자 아래 놓여진 도료의 경화가 진행됨에 따라 주기가 변화하게 되는데 이를 분석하여 경화 시작시간 및 주기의 변화량에 따른 경화 밀도를 예측할 수 있다.¹¹ 유변 물성 거동과 유사하게, 주 수지의 구성에 따른 주기 거동(Figure 4(a))에서는 S-STD 도료가 가장 심한 진자 주기 변화량을 보여주었고, S-PE20 도료의 변화가 가장 적었다. 경화제 비율에 따른 비교(Figure 4(b)) 및 공정 온도 조건 변화(Figure 4(c))에 따른 진자의 주기 변화량 결과는 유변 물성 측정 결과와 유사한 경향을 보였다. 이를 통해 다양한 공

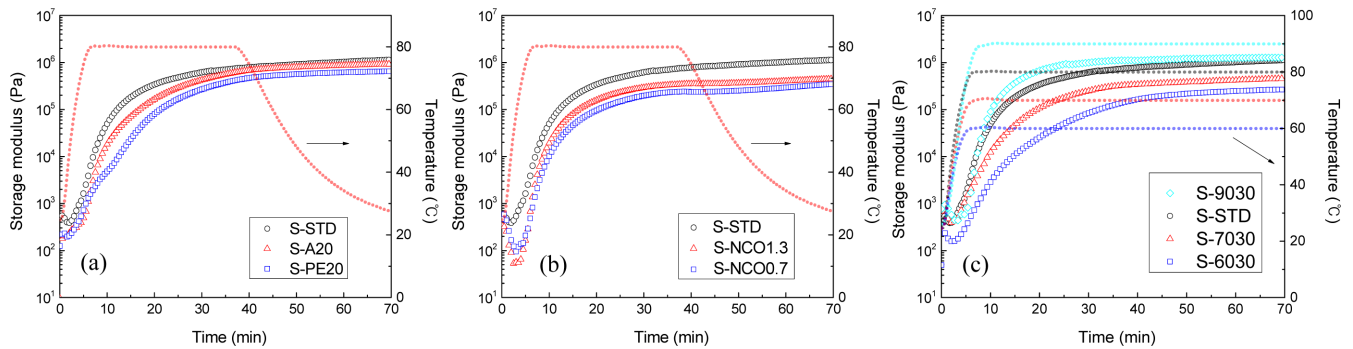


Figure 3. Real-time rheological properties (curing dynamics) of soft-feel coatings: Effect of (a) main resin composition; (b) NCO/OH ratio; (c) curing temperature.

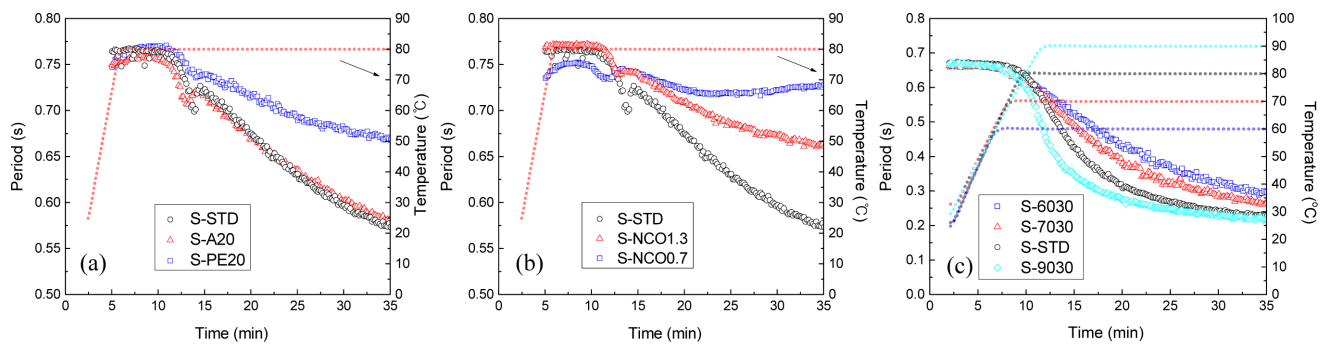


Figure 4. Thin film curing dynamics of soft-feel coatings via rigid-body pendulum test: Effect of (a) main resin composition; (b) NCO/OH ratio; (c) curing temperature.

정 조건하에서 박막 코팅된 도료 및 bulk한 도료의 경화 과정이 유사하게 진행됨을 입증하였다.

FTIR을 통한 경화제 비율별 반응 진행 분석. 경화제 내 -NCO기와 주 수지 내 -OH기 비율에 따른 코팅 물성의 효과를 예측하기 위해 Figure 5와 같이 FTIR 분석을 진행하였다. 서론에서 언급했듯이, 경화 및 건조 과정에서 잔여 NCO기가 수분과 반응하여 amine기로 변화하고 다른 잔여 NCO기와 함께 urea결합을 추가로 생성시킨다. 2250-2300 cm^{-1} 파장 영역대에서 NCO기를 조사한 결과, 경화제 비율이 높아질수록 더 큰 피크값을 보였다. 1670 cm^{-1} 파장 영역대의 urea결합, 1710 cm^{-1} 파장 영역대에서 urethane결합에 존재하는 -C=O기 (carbonyl group)의 경우¹⁴ 모든 도막 샘플에서 피크가 확인되었는데, 특히 NCO 가교제의 비율이 높아질수록 urea 피크가 urethane 피크보다 상대적으로 증가하는 것으로 보아 OH기와 반응하지 못한 잔여 free NCO기가 urea결합 생성에 추가로 관여하였음을 확인할 수 있었다.

동적 기계 분석을 통한 열-기계적 특성 분석. DMA를 통해 다양한 공정 조건에서 경화된 도막 필름의 열적-기계적 특성을 분석하였다. 경화 이후 필름은 경화 공정 이후 상온에서 72시간 이상 건조된 것으로, 이에 따라 경화 과정에서 분석한 도료 샘플들의 물성치 비교와 약간의 차이가 발생하였다. Figure 6(a)의 주 수지 구성에 의한 효과에서 S-A20의 G'

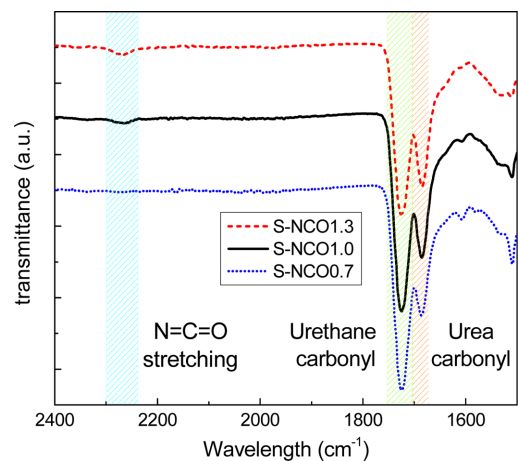


Figure 5. FTIR analysis for various coatings with different NCO/OH ratios.

이 가장 높았는데, 경화가 모두 종료된 후 주 수지를 이루고 있는 hard segment인 acryl 가지의 특성이 발현된 것으로 예상된다. Figure 6(b)의 경화제 비율 특성에서는 S-NCO1.3이 가장 높았는데, 이는 앞에 서술했듯이 잔여 isocyanate에 의한 urea기 형성으로 인해 G' 이 추가로 상승된 것으로 판단된다. Figure 6(c)에서는 경화 과정에서와 마찬가지로 S-STD,

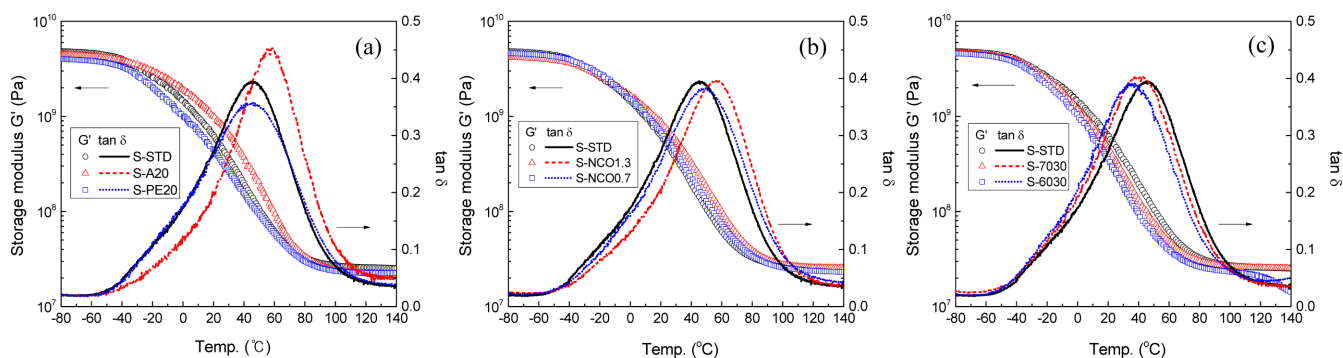


Figure 6. Thermal properties of cured soft-foam coatings through dynamic mechanical analysis: (a) main resin composition; (b) NCO/OH crosslinker ratio; (c) curing temperature.

Table 3. Glass Transition Temperature and Crosslinking Density Determined from DMA Tests

Sample	S-STD	S-A20	S-PE20	S-NCO1.3	S-NCO0.7	S-7030	S-6030
Glass transition temperature (°C)	45.4	58.5	44.9	55.7	49.0	42.4	33.0
Crosslinking density in moles per L (v)	2.897	2.589	2.550	2.977	2.775	2.849	2.505

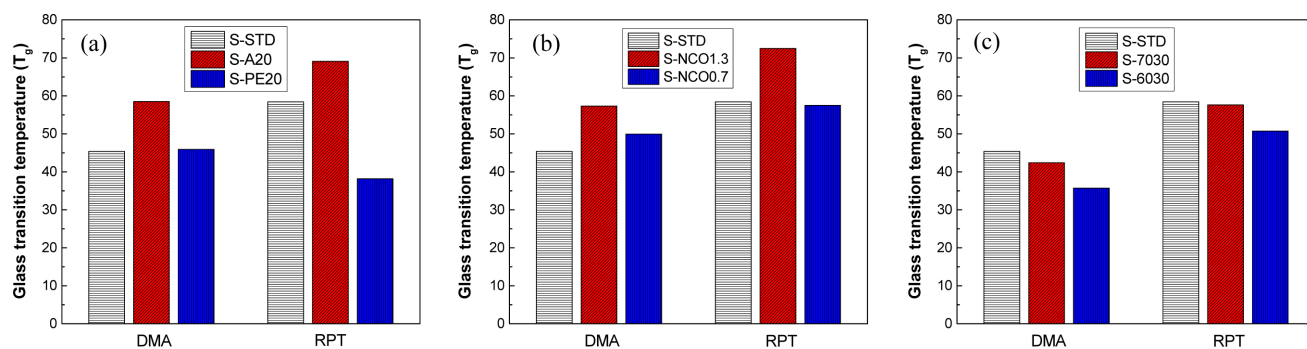


Figure 7. Comparison of glass transition temperatures predicted from DMA and RPT tests: Effect of (a) main resin composition; (b) NCO/OH ratio; (c) curing temperature.

S-7030, S-6030 순으로 G' 이 높게 측정되었다. S-6030 샘플의 경우 120 °C 이상 온도 조건에서 G' 값이 하강하였는데 경화 밀도가 S-STD나 S-7030에 비해 조밀하지 못함을 알 수 있었다. 또한 동적 기계 분석의 $\tan \delta$ 값을 이용해 경화 이후 도막들의 T_g 값을 예측할 수 있었다. 도막의 T_g 값 비교는 경화 이후 강체 진자형 물성 측정기에서 나온 결과와 함께 고찰하였다. DMA에서 측정된 G' 을 기반으로 가교밀도의 정량적 분석을 위해 식 (1)을 이용하였다. 여기서, G' (MPa)은 유리전이 효과에 의한 영향을 고려하여 T_g+50 °C 수준인 100 °C에서의 데이터를 이용하였다(Table 3). R 은 이상기체상수(8.314 MPa×cm³×K⁻¹×mol⁻¹), T 는 Kelvin 온도(K)이다. 이 온도에서 가교밀도는 각 실험 set를 고려하였을 때 유변 물성의 최종 탄성률 결과와 유사하게 주 수지 구성에서는 S-STD가, 경화제 비율에서는 S-NCO1.3이, 공정 온도 조건에서 S-STD가 높게 예측되었다.

$$v = \frac{G'}{3RT} \quad (1)$$

경화 필름의 표면 물성. 박막 코팅된 도료의 경화 이후 72 시간 상온에서 건조된 도막 필름을 이용하여 강체 진자형 물성 측정기의 pipe-edge type 진자로 필름 표면의 T_g 를 30~150 °C 온도 범위에서 측정하였다. 진자의 진폭 변화로 계산된 감쇄율 변화가 각 샘플마다 특정한 온도에서 측정되었고, 이 지점들을 Figure 7(a)에서 같이 DMA에서 예측된 T_g 와 비교하였다. 주 수지 구성의 변화를 나타내는 Figure 7(a)로부터 S-A20 필름에서 T_g 가 높게 관측됨을 알았는데 이는 DMA의 G' 결과와 유사하게 acryl기 자체의 hard segment 특성에 기인한 것으로 판단된다. Figure 7(b)의 경화제 비율에 따른 비교에서도 경화 과정과는 다르게 S-NCO1.3의 T_g 가 높았는데, 경화 조건 이후 잔여 NCO기가 urea반응을 추가로 일으

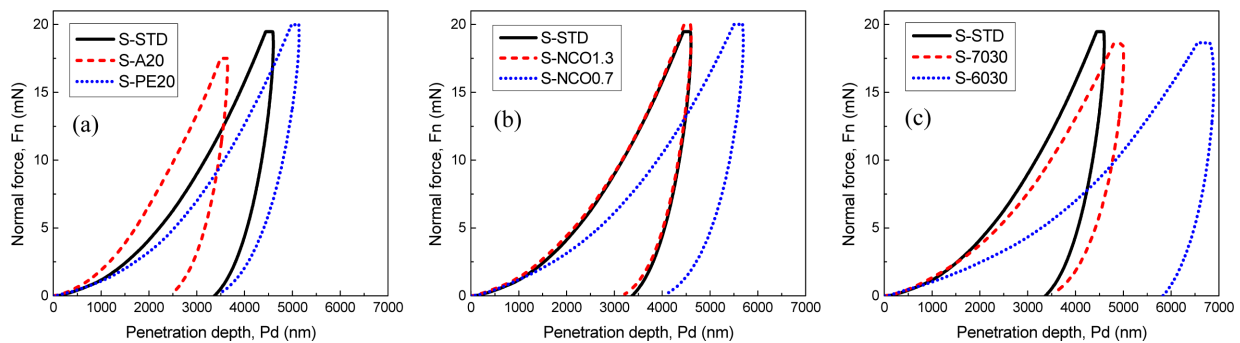


Figure 8. Nano-indentation test results of cured films: Effect of (a) main resin composition; (b) NCO/OH ratio; (c) curing temperature.

Table 4. Indentation Results of Cured Soft-feel Coatings

Sample name	HM ^a (MPa)	HIT ^b (MPa)	EIT ^c (GPa)	nIT ^d (%)	CIT ^e (%)
S-STD	33.489	41.963	1.600	20.359	3.677
S-A20	47.699	57.510	2.064	22.260	3.856
S-PE20	27.732	35.278	1.127	25.248	3.355
S-NCO1.3	34.544	43.143	1.565	21.863	3.431
S-NCO0.7	22.963	28.087	1.179	19.251	3.532
S-7030	27.143	33.985	1.446	19.883	4.427
S-6030	17.768	16.783	1.341	7.191	4.287

^aHM: Martens hardness. ^bHIT: Indentation hardness. ^cEIT: Indentation modulus. ^dnIT: Elastic part of indentation work. ^eCIT: Indentation creep.

켜 더 조밀한 가교 구조를 형성한 것이라 사료된다. 반면, Figure 7(c)의 경화 온도 조건 변화에서는 경화 과정 및 이후 결과에서와 같이 경화 온도가 높을수록 최종 필름의 T_g 가 높음을 확인하였다.

필름 표면의 기계적 물성. 경화된 필름 표면의 기계적 물성은 ISO14577-1을¹⁵ 준수하는 nano-indentation tester를 이용해 측정하였다. Indenter tip을 도료 표면에 수직 방향으로 압력을 가하여 normal force에 따른 penetration depth 값을 얻은 뒤 5초 동안 최대 하중으로 유지한 후 normal force를 서서히 줄여가면서 Figure 8과 같이 결과를 얻었다. Indentation 실험을 통해 얻을 수 있는 표면 물성치들을 Table 4에 정리하였다. 일반적으로 표면의 경도가 높을수록 동일 하중에서 penetration depth 값이 낮게 된다. 주 수지 구성 변화에 따른 결과인 Figure 8(a)에서는 S-A20의 경도가 가장 높은 것으로 측정되었고, 경화제 비율이 다른 샘플들을 비교한 Figure 8(b)에서는 S-STD와 S-NCO1.3이 거의 비슷한 경도를 보여주었다. 이는 경화 과정 이후 건조 조건에서 S-NCO1.3 내 잔여 NCO기에 의한 추가 가교 반응 결과라 할 수 있다. 경화 온도 효과를 나타내는 Figure 8(c)에서는 경화 과정, 경화 이후 물성 결과와 유사하게 경화 온도 순으로 표면의 기계적 물성이 다름을 확인하였다.

대표적인 기계적 물성인 Martens 경도(HM)는 normal force (F_n)-penetration depth(P_d) curve을 기반으로 결정되는데 일반

적인 고분자 물질에서는 소성(plastic) 및 탄성(elastic) 변형 값을 모두 포함하며 식 (2)와 같다. 여기서, α 는 pyramid 형태의 indenter tip 면이 이루는 각도이고, 실험에서 사용된 Berkovich type의 경우 65.03° 이다. h 은 indenter tip의 penetration depth이고, $A_s(h)$ 는 해당 h 에서의 indenter tip에 의해 표면적을 의미한다.

$$A_s(h) = \frac{3 \cdot \sqrt{3} \cdot \tan(\alpha)}{\cos(\alpha)} \cdot h^2, \quad HM = \frac{F}{A_s(h)} \approx \frac{F}{26.43 \cdot h^2} \quad (2)$$

Table 4로부터 Martens 경도, indentation 경도, indentation 모듈러스 모두 acryl기가 많이 함유된 S-A20이 가장 높았고, 그 다음은 urea기에 의한 가교구조가 형성된 S-NCO1.3 순인 것을 알 수 있었다. 예측할 수 있는 바와 같이 상대적으로 소프트한 주 수지를 가지고 있거나(S-PE20), 경화제 비율이 적거나(S-NCO0.7), 공정 온도가 낮은(S-7030, S-6030) 도막의 경우 기계적 물성이 대체적으로 낮게 측정되었다.

결론

자동차 내장 플라스틱 코팅에 사용되는 소프트 질감 도료의 다양한 특성을 파악하기 위해 주 수지 polyol 조성, isocyanate계열 가교제 함량, 경화 공정 온도 등에 변화를 주어 경화 과정 및 경화 이후의 다양한 물성치를 측정·비교하

였다. 경화 과정 중 도료의 실시간 가교 물성 변화는 회전형 유변물성 측정기를 활용하여 분석하였고, 박막 코팅된 도료의 실시간 경화 거동은 강제 진자형 물성 측정기의 진자 주기를 통해 살펴보았다. 또한 주 수지와 가교제의 비율에 따른 관능기의 함유량 변화를 FTIR로 확인하였으며, 동적 기계 분석 장치 및 나노 인덴테이션 장비를 이용해 경화 이후 필름의 기계적 물성에 대해 분석하였다. 경화 과정에서는 STD 주 수지를 기반으로 하는 도료가 우수한 경화 특성을 보여주었으나, 경화 이후에서는 상대적으로 hard segment인 acryl기를 더 포함한 도료와 isocyanate가 기준보다 과량으로 들어간 도료가 최종적으로 더 우수한 기계적 물성치를 보여주었다. 경화 과정 및 경화 이후의 물성 변화들을 심도있게 고찰함으로써 자동차용 내장 플라스틱 도장용 도료의 최적 물성 및 공정 조건을 도출할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 현대자동차그룹의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Nagamachi, *Int. J. Ind. Ergonom.*, **15**, 3 (1995).
2. M. Nagamachi, *Appl. Ergon.*, **33**, 289 (2002).
3. S. M. Noh, J. W. Lee, J. H. Nam, J. M. Park, and H. W. Jung, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 192 (2012).
4. S. M. Noh, J. H. Nam, J. K. Oh, and H. W. Jung, *J. Coat. Technol. Res.*, **12**, 85 (2015).
5. H.-J. Streitberger and K.-F. Dossel, *Automotive paints and coatings*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2008.
6. M. Melchior, M. Sonntag, C. Kobusch, and E. Jürgens, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 99 (2000).
7. OECE Industrie Chimiche Spa, EP 0562282 A1 (1993).
8. A. Yahkind, D. Paquet, D. Parekh, C. Stine, and L. van der Ven, *Prog. Org. Coat.*, **68**, 28 (2010).
9. X. Liu, M. Chan, B. Hennessey, T. Rübenach, and G. Alay, *J. Phys. Conf. Ser.*, **13**, 357 (2005).
10. A. Mirabedini, M. Mohseni, and B. Ramezanzadeh, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1369 (2013).
11. J. W. Hwang, K. N. Kim, S. M. Noh, and H. W. Jung, *J. Coat. Technol. Res.*, **12**, 177 (2015).
12. S.-H. Lee, Y.-H. Park, S.-K. An, and J.-O. Lee, *Polym. Korea*, **25**, 15 (2001).
13. A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer-Verlag, New York, 2002.
14. R. Martin, A. Rekondo, A. R. de Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande, and I. Odriozola, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5710 (2014).
15. ISO 14577-1: Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method (ISO 14577-1:2015).