우레탄 아크릴 코팅 소재의 표면 색상 및 모폴로지가 긁힘 거동에 미치는 영향

정원영 · 원종일[†]

동국대학교 안전공학과

(2013년 5월 27일 접수, 2013년 8월 30일 수정, 2013년 9월 17일 채택)

Effects of Surface Color and Morphology on the Mar Behaviors of Urethane-Acrylate Coatings

Won-Young Jung and Jong-Il Weon[†]

Department of Safety Engineering, Dongguk University, 707 Seokjang-dong, Gyeongju, Gyeongbuk 780-714, Korea

(Received May 27, 2013; Revised August 30, 2013; Accepted September 17, 2013)

초록: 표면 색상과 모폴로지가 우레탄-아크릴 코팅 소재 표면의 긁힘 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 동일한 실험 조건에서, 흰색, 적색, 검정색 시험편의 순으로 긁힘 저항성이 우수함을 보였다. 이런 결과는 명암 대비효과를 가지고 설명될 수 있다. 즉 검정색 시험편의 경우, 긁힘이 생성된 손상 영역은 빛을 확산 반사하여 백화현상이 일어나고, 그 결과 주변 검정색과 대비되어 더욱 뚜렷이 구별된다. 반면, 흰색 시험편은 주변 흰색이 보호색 역할을 하여, 긁힘 손상 부위를 인지하기 어렵게 된다. 광택도가 높은 시험편 표면일수록 에틸렌, 실리카 성분 및 카르보닐 그룹의 증가를 관찰할 수 있었다. 실리카 입자에 의한 표면 강성의 증가와 산화에 의한 카르보닐기 생성은 긁힘 저항성의 증가를 유도하고, 폴리에틸렌 왁스의 증가는 표면을 매끄럽게 하여 광택도의 향상에 기여한 것으로 보인다. 연구 결과를 바탕으로 우레탄-아크릴 코팅 소재의 긁힘 저항성을 향상시킬 수 있는 기술적 접근 방법에 대해 토의하였다.

Abstract: The effects of surface color and morphology on the mar behaviors of urethane-acrylate coated surfaces were examined. The superiority of mar resistance was observed in the order of white, red and black-colored samples. This can be explained by a contrast effect. In other words, in case of black colored sample, it takes place the diffuse reflection of the incident light on the damaged region where mar damage exerts, leading to whitening phenomenon. Therefore, the damaged region is easily recognized by contrasting the black background. On the other hand, it is difficult for the white-colored sample to perceive the mar-damaged area by the white background acting as protecting coloration. As the gloss of urethane-acrylate coated surface increases, it is observed that there is an increase in the number of carbonyl ($-C=O$) function group, amount of ethylene and silica. The enhancements of surface rigidity by adding the silica particles and formation of carbonyl function groups by the surface oxidation lead to the increase in mar resistance, while the increase of polyethylene wax is responsible for the improved gloss and smooth-faced surface. Based on the above findings, technical approaches leading the improvement of mar resistance of the urethane-acrylate coated surface are discussed.

Keywords: coating, surface color, surface morphology, mar, scratch.

서 론

우레탄-아크릴 코팅은 내후성, 내약품성이 우수할 뿐 아니라 모재(substrate)와의 우수한 접착 특성을 지니고 있어, 가전제품 및 IT기기의 케이스용 마감재로 널리 사용되고 있다. 최근 들어, 이러한 고분자 코팅소재의 적용은 사회적으로 표면의 감성품질이 대두되면서 표면 미학(surface aesthetics) 측면과 기능성(functionality) 측면에서 많은 관심을 받고 있다.

감성품질이란 사람이 제품을 접할 때, 오감을 통하여 감각적으로 느끼는 성질 또는 자극의 변화로 정의될 수 있다. 즉, 제품의 고급감 및 미적 아름다움으로 표현될 수 있다. 이러한 감성품질은 자동차나 전자제품 등과 같이 기능적 차이가 크게 나지 않는 경우, 제품을 구매 혹은 선택할 수 있는 핵심적인 요인으로 작용될 뿐 아니라, 최근에는 제품의 품질을 결정하는 주요 기준으로 인식되고 있다.¹⁻³

감성품질의 예로 스크래치(scratch)와 긁힘(mar) 등의 표면 손상을 들 수 있다. 이러한 제품의 표면 손상은 소비자들의 구매 만족도를 하락시키고, 결국에는 제품 불만(claim)으로 이어질 수 있다. 기계적인 마찰에 의한 대표적인 표면 손상

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

에는 균열(crack), 박리(delamination), 스크래치 및 긁힘 등이 있다. 이들 중 일상생활에서 가장 많이 접하게 되는 표면 손상은 스크래치와 긁힘이다.^{4,9}

스크래치 손상은 스크래치 팁(tip)에 의해 소재 표면에 수직인 방향으로 일정 또는 증가 하중을 받는 상태에서 팁이 수평 방향으로 이동하여 발생하는 기계적 변형(mechanical deformation)으로 정의된다. 일반적으로 스크래치가 생성된 표면은 인간의 시각으로 손상을 감지할 수 있는 백화(whitening)¹⁰ 및 절단(cutting)¹¹ 현상이 관찰된다. 한편, 긁힘 손상은 같은 기계적 변형의 일종이지만, 스크래치보다 낮은 하중에서 생성되어 백화나 절단 현상이 관찰되기 전, 표면 손상으로 정의된다. 따라서 관찰자가 시각적으로 인지하기 어려운 미세한(subtle) 흠으로 인식된다. 이러한 긁힘 손상의 인지는 주변 환경, 즉 배경, 광원, 관찰 각도, 광택, 휘도, 색상, 표면 조도 등 다양한 요인의 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹ 이러한 긁힘 손상은 소비자의 미적 요구가 높아짐에 따라, 오히려 스크래치 손상보다 그 중요도가 더욱 증가하고 있는 실정이다.

최근 들어, 전자제품의 케이스에 감성품질 및 미적 만족도를 향상시키기 위해, 호감이 가는 다양한 색상을 코팅한 제품이 출시되고 있다.^{3,12} 하지만, 이러한 표면 색상의 변화가 긁힘 혹은 스크래치 손상에 어떻게 영향을 미치는가에 대한 연구는 전무한 실정이다. 또한 근본적인 표면 모폴로지의 효과를 연구한 결과도 찾기 어렵다. 일반적으로 긁힘 및 스크래치 손상을 평가할 시, 표면 자체 손상(물리적 손상)과 함께, 그 손상 정도를 인간이 어떻게 인지하는가에 대한 시인성(visibility) 평가도 중요한 지표로 알려져 있다.^{1,13-15} 즉 주변 환경 하에서 인지되는 손상 정도를 측정하는 것이 중요하다. 예를 들어, 표면 손상이 아무리 심각하더라도, 주변 환경 혹은 배경에 기인하여 사람들이 손상 정도를 인지하지 못한다면, 이는 긁힘 혹은 스크래치 손상이 생성되었다고 말할 수 없기 때문이다.

본 연구에서는 서로 다른 표면 색상 및 모폴로지를 지닌 우레탄-아크릴 코팅 소재에 대한 긁힘 거동 및 긁힘 메커니즘을 고찰하고자 한다. 그리고 연구결과를 바탕으로 고분자 코팅 소재의 긁힘 저항성을 향상시킬 수 있는 방안에 대해 토의하고자 한다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 모재(substrate)는 polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene(PC/ABS)로서, 가전제품 및 IT 기기의 케이스로 사용되고 있는 소재이다. 먼저, 150 mm×100 mm×3 mm의 크기의 PC/ABS 표면에 검정색, 적색 및 흰색의 색상을 가지도록 하도 코팅(base coating)을 하였다. 각각의 색상 시험편 표면에 동일 방법으로 스프레이 건(spray

gun)을 이용하여 우레탄-아크릴(urethane-acrylate) 수지를 도포한 후 자외선(UV) 경화시켰다. 이 때 각 색상별 시험편마다 서로 다른 다섯 개의 광택도를 가진 표면을 만들기 위해 구형의 흠 실리카(fumed silica, 평균 직경: 5-50 nm)와 폴리에틸렌 왁스(polyethylene wax)의 양을 조절하였다. 즉 시험편은 세 가지 색상과 각 색상별 다섯 종류의 광택도를 지닌 총 열 다섯 종류로 준비되었다. 색상에 따라 시험편 이름을 B(black), W(white), R(red)로 표시한 후, 그 뒤에 초기 광택도 값에 따라 100, 70, 50, 30, 10과 같이 추가적으로 명명하였다. 긁힘 실험 시 코팅 두께의 효과를 최소화하기 위해, 모든 시험편의 하도 코팅은 약 7 μm, 상도 코팅은 약 35 μm의 두께가 되도록 조절하였다. 우레탄-아크릴 코팅되어진 상태의 시험편을 SSCP사로부터 제공받았다.

긁힘 및 스크래치 실험. 우레탄-아크릴 코팅 표면에 긁힘 손상을 생성하기 위해 제작된 스크래치 팁은 바닥면이 15 mm의 직경으로, 코팅 표면과 면 접촉(area-contact)이 가능하도록 제작되었다. 팁의 바닥면에 양면테이프(double-sided tape)를 이용하여 특정 거칠기(600 grit)를 갖는 샌드페이퍼(sandpaper)를 부착하였다. 실험 전 스크래치 팁의 바닥면이 시험편 표면과 정확히 면 접촉이 되도록 교정(calibration)을 하였다.

긁힘 및 스크래치 실험은 CETR사의 UMT-2 스크래치 장비를 이용하여 상온에서 수행하였다. 긁힘 길이는 60 mm, 긁힘 폭이 45 mm가 되도록 세 번 연속하여 긁힘 실험이 진행될 수 있도록 설정하였다. 스크래치 팁의 이동 속도는 1 mm/s로 설정하였다. 본 연구에서는 10 N과 20 N의 일정 하중으로 긁힘 손상을 유도하였다.

광택도 측정. 소재 표면의 광택도(gloss)를 측정하기 위해 Konica-Minolta사의 Multi Gloss-268 Plus 광택계를 이용하였다. 광택도가 서로 다른 시험편을 동일한 조건에서 측정하기 위해, 측정 각도를 60°, 측정 면적을 9 mm×15 mm로 설정하였다. 최소 다섯번 이상을 측정한 후 평균값과 표준편차를 얻었다.

다양한 색상과 광택도를 가지는 우레탄-아크릴 코팅 표면의 긁힘 손상을 동시에 비교·평가하기, 위해 식 (1)을 이용하여 무차원화된 광택도로 표현하였다.¹

$$G_n = \frac{\Delta G}{G_v} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서, G_n : 무차원된 광택도, ΔG : 긁힘 생성 전·후 광택도 변화량, G_v : 긁힘 생성 전 광택도

휘도 및 색좌표 측정. 소재 표면의 휘도(luminance)와 색좌표(color coordinates, CIE L*a*b*)를 측정하기 위해 Konica-Minolta사의 Multi CM-3700d 분광측색계를 사용하였다. 분광측색계의 측정조건을 직경 25.4 mm의 측정경(aperture), D/8°의 광학 구조(optical geometry) 및 D65 확산 조명으로 설정하였다.^{14,16} 여기서 측정 모드는 정반사광과 확산반사광 모

두를 포함하는 SCI(specular component included) 방식과 확산반사광만을 포함하는 SCE(specular component excluded) 방식을 각각 측정하였다. 최소 다섯 번 이상을 측정한 후 평균값과 표준편차를 계산하였다.

측정된 휘도값을 이용하여 다양한 색상과 광택도를 가지는 우레탄-아크릴 코팅 표면의 굽힘 손상을 정량적으로 평가하기 위해 식 (2)를 이용하였다. 무차원화된 휘도를 유도하는 과정은 참고문헌에¹ 자세히 기술되어 있다.

$$L_n = \frac{\Delta L}{[L_v^{SCI} - L_v^{SCE}]} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기서, L_n : 무차원된 휘도, ΔL : 굽힘 생성 전·후 휘도 변화량, L_v^{SCI} : SCI 모드에서 측정된 굽힘 생성 전 휘도, L_v^{SCE} : SCE 모드에서 측정된 굽힘 생성 전 휘도

현미경 관찰. HIROX사의 KH-8700 디지털 광학 현미경을 이용하여 굽힘 손상 전과 후 시험편 표면의 모폴로지를 관찰하였다. 또한 코팅 두께를 확인하기 위해, 액체 질소를 이용하여 시험편을 취성 파괴시킨 후 코팅 단면을 관찰하였다.

우레탄-아크릴 코팅 표면의 자세한 모폴로지를 관찰을 위해, Jeol사의 JSM-6700F 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하였다. 측정 시 가속전압은 10 kV이며, 시료를 백금 코팅 처리 후 관찰하였다.

적외선 분광분석(FTIR). 광택도가 다른 우레탄-아크릴 코팅 표면의 성분 변화를 Nicolet사의 Nicolet 5700을 이용하여 전반사(attenuated total reflection) 스펙트럼을 측정하였다. 파장 범위는 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 이며, 주사 수는 32회, 8 cm^{-1} 의 분해능으로 측정하였다.¹⁷

X선 광전자 분광분석(XPS). Kratos사의 AXIS NOVA X선 광전자분광기를 이용하여 시험편 극 표면의 결합 에너지를 측정함으로써 광택도가 다른 시험편의 표면 성분 변화를 분석하였다. X-선원은 Monochromatic Al-K α (1486.6 eV)이며, 10^{-9} torr 이하의 초 고진공 상태에서 분석하였다. 또한 분석기기의 에너지 분해능은 0.48 eV(FWHM Ag 3d_{5/2}) 이하이며, Emission 즉, 필라멘트 전류는 10 mA, Al 음극의 전압(Anode HT)은 15 kV를 사용하였다.¹⁷

결과 및 토론

현미경 관찰. Figure 1은 대표적인 B100과 B10 시험편의 단면 모폴로지를 나타내었다. 명확하게 두 개의 코팅층이 존재함을 보여준다. 또한 준비된 모든 시험편의 코팅 두께가 일정함을 확인하였다.

Figures 2-4는 각각 검정색, 적색, 흰색의 시험편에 굽힘 손

Figure 1. Optical microscopy images of the urethane-acrylate coated black samples with a different gloss taken from the margin of cross-section area: (a) B100; (b) B10.

Figure 2. Optically scanned images of the mar-induced urethane-acrylate coated black surfaces based on a constant load mar test of 10 N and 20 N using an area-contact tip where a sand paper of 600 grit is attached.

상 생성 전과 10, 20 N의 일정 하중으로 굽힘 손상을 생성시킨 표면 손상의 이미지를 보여준다. 광학 현미경을 이용하여 확대된 표면 손상을 관찰하여 보면, 세 가지 시험편 모두에서 일정 하중이 증가함에 따라 굽힘량이 증가하였다. 또한 세 가지 색상의 시험편 각각에서 고 광택을 가진 표면이 저 광택의 표면보다 굽힘 손상정도가 작았다. 즉 표면의 굽힘 저항성이 우수함을 보여준다. 이러한 표면 굽힘량의 증가는 손

상부위 주변의 빛을 산란시켜 백화(whitening) 현상을 증가시키게 되고, 이런 변화는 인간의 시각으로 인지될 수 있다.

SEM 관찰은 보다 자세한 표면 굽힘 손상과 모폴로지를 조사하기 위해 수행되었다. Figure 5는 검정색 시험편의 굽힘 손상 전, 후의 모폴로지의 차이를 보여 준다. 앞선 광학 현미경의 결과와 마찬가지로 일정 하중이 증가할수록, 그리고 저 광택의 표면일수록 동일한 일정 하중에 대한 굽힘 손상정도

Figure 3. Optically scanned images of the mar-induced urethane-acrylate coated white surfaces based on a constant load mar test of 10 N and 20 N using an area-contact tip where a sand paper of 600 grit is attached.

Figure 4. Optically scanned images of the mar-induced urethane-acrylate coated red surfaces based on a constant load mar test of 10 N and 20 N using an area-contact tip where a sand paper of 600 grit is attached.

Figure 5. SEM images of mar-induced urethane-acrylate coated black surfaces based on a constant load mar test of 10 N and 20 N using an area-contact tip where a sand paper of 600 grit is attached.

가 증가하였다. 자세한 관찰은 생성된 손상 영역에서 PC/ABS 모재와 우레탄-아크릴 코팅층간의 박리현상이나 하도 코팅층(컬러층)의 손상을 확인할 수 없었다. 다시 말해, 긁힘 손상은 상도 코팅층 35 µm 이내에 생성되는 미세한 표면 손상으로 볼 수 있다. 따라서 이와 같은 표면 손상은 스크래치 손상에 비해 비교적 낮은 응력에서 발생하는 긁힘 손상으로 정의될 수 있다. 그리고 긁힘 손상 전 시험편(control)의 표면 특성을 관찰하여 보면, 광택도가 낮아짐에 따라 표면 요철 현상이 뚜렷이 증가하는 경향을 보인다. 이는 초기 표면 광택도를 조절하기 위해 사용된 흙 실리카와 폴리에틸렌 왁스의 첨가량에 기인한 것으로 판단된다. 긁힘 손상과 이들 첨가제의 상관관계는 다음 절에서 설명하고자 한다.

긁힘 손상의 정량화. 현미경 관찰에서 살펴본 긁힘 손상 정도를 정량적으로 표현하기 위해, 선행 연구에서¹ 제안한 무차원화된 광택도(G_n) 및 휘도(L_n)로 각각 Figure 6과 Figure 7

에 나타내었다. 이들 결과도 세 가지 색상 시험편 모두에서, 일정 하중이 증가할수록 G_n 과 L_n 이 증가하고, 고 광택의 표면일수록 우수한 긁힘 저항성을 나타내는 경향을 보인다.

긁힘 손상과 표면 색상간의 상관관계를 조사하기 위해 시험편 색상별 긁힘 손상정도를 비교하였다. 긁힘 손상은 스크래치 손상과 다르게 낮은 하중에서 발생되기 때문에 상도 코팅층에 국한된다. 이러한 이유로 색상을 나타내는 안료가 포함된 하도 코팅층을 손상시키지 않는다. 하지만, 같은 시험조건 및 같은 상도코팅 모폴로지를 가지고 있음에도 불구하고 긁힘 손상이 인지되는 정도에는 차이가 있어 보인다. 즉 긁힘 손상에 있어 색상(주변배경) 효과가 있음을 의미한다. 일반적으로 표면 손상 정도의 인지는 긁힘에 의한 손상 부위의 빛의 산란(scattering)에 의존하지만, 손상 부위와 이를 포함하는 주변 배경에 따라 인간의 시인성(visibility)은 달라질 수 있다.¹³⁻¹⁵ Figures 6-7의 측정 결과에서 나타나듯이 표면의 배

Figure 6. Normalized gloss of the mar-induced urethane-acrylate coated surfaces with different colors: (a) black; (b) red; (c) white.

Figure 7. Normalized luminance of the mar-induced urethane-acrylate coated surfaces with different colors: (a) black; (b) red; (c) white.

Figure 8. Three-tuple of color coordinates for B100, R100 and W100 samples using a spectrophotometer.

경 색상에 따라 표면 손상 정도가 다르게 보이는 경향을 나타내고 있다. 동일한 실험 조건임에도 불구하고, 흰색이 가장 우수한 굽힘 저항성을 나타내고 그 다음 적색, 검정색의 순서임을 보인다. 이는 주변 배경의 대비효과(contrast effect)로 설명될 수 있다. 즉 검정색 시험편의 경우, 굽힘이 생성된 손상 영역은 빛을 확산 반사하여 백화현상이 일어난다. 따라서 주변 검정색과 대비되어 더욱 뚜렷이 구별된다. 반면, 흰색 시험편은 굽힘 손상에 의해 동일한 백화 현상이 일어나지만, 주변 흰색이 보호색 역할을 하여 손상 정도의 인지를 감소시키게 된다.

Figure 8은 분광측색계를 이용하여 초기 광택도가 100인 세 가지 색상 시험편(B100, R100, W100)의 색 성분 분석 결과를 보여준다. 각 시험편의 색상은 색도를 나타내는 a^* 와 b^* 및 휘도를 나타내는 L^* 로 표현할 수 있다. Figure 8의 L^* 에서 나타나듯이 흰색은 92.0, 적색은 28.8, 검정색은 2.9의 휘도 값을 가진다. 다시 말해, 흰색, 적색 그리고 검정색 시험편 순으로 대비효과가 클 것이다. 따라서 동일한 하중으로 표면에 굽힘 손상을 발생시켜도 배경 색상의 L^* 값이 클수록 표면손상이 적은 것처럼 인지된다(Figures 6~7).

적외선 분광분석. 앞서 관찰된 우레탄-아크릴 코팅의 굽힘 거동에 영향을 주는 표면 특성 및 성분 분석을 위해 적외선

분광분석(FTR)을 수행하였다.

Figure 9는 광택도가 다른 검정색 시험편의 FTIR 특성 피크를 나타내었다. 시험편의 광택이 증가함에 따라 C-H stretching($2975\text{--}2875\text{ cm}^{-1}$), CH_2 deformation bending(1460 cm^{-1}) 및 CH rocking bending(717 cm^{-1}) 등의 특성 피크가 증가하였다. 즉, 폴리에틸렌 왁스 양의 증가는 표면 광택도의 증가를 유도하는 것으로 보인다. 이러한 광택도의 개선은 왁스 성분의 이행 메커니즘(migration mechanism)으로 설명될 수 있다. 첨가된 폴리에틸렌 왁스 성분은 코팅층의 건조 시, 표면상의 미세한 틈(microvoid)을 채워 매끄러운 표면을 형성한다.¹⁸ 또한 Si-OH vibration(3400 cm^{-1}) 및 Si-O-Si asymmetric stretching vibration($1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$)의 특성 피크도 광택이 증가함에 따라 피크 강도도 증가하였다. 이러한 Si 특성 피크의 증가는 실리카의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 구형 나노 실리카 입자의 존재는 코팅층의 투명성을 유지시킬 뿐 아니라 표면층에 강화효과(reinforcing effect)에 의한 경도의 증가를 초래하게 된다. 또한 나노 실리카는 우레탄-아크릴 수지내에서 효과적인 응력집중매개체(stress concentrator)로써

Figure 9. FTIR profiles of the urethane-acrylate coated black samples with a different gloss.

굽힘 생성 시 파괴 에너지를 흡수하는 역할을 하는 것으로 보인다.¹⁹ 이러한 결과가 우레탄-아크릴 코팅층의 표면 굽힘 저항성을 향상시키는 원인으로 작용할 것으로 판단된다. 끝으로, 카르복실(carboxyl) 그룹으로부터 기인한 $-C=O(1710\text{ cm}^{-1})$ 피크도 증가하는 경향을 보인다. 이는 앞서 설명한 표면적이 넓은 나노 실리카 입자가 주변 산소와 반응하여 산화된 것으로 판단된다.

X선 광전자 분광분석. XPS 분석은 FTIR 분석을 검증하고, 보다 정밀한 우레탄-아크릴 표면의 특성을 고찰하기 위해 실시되었다.

Figure 10은 대표적인 B100 시험편의 XPS 측정 결과를 보여준다. 우레탄-아크릴 코팅 표면에 C1s와 O1s의 해당 피크가 결합에너지 285.0와 532.5 eV에서 각각 관찰된다. 추가적으로 Si2p 및 N1s 피크도 확인된다. 이들 피크 강도는 광택도가 달라짐에 따라 변화하였다. 따라서 광택도의 변화에 따른 코팅 표면의 화학적 성분 즉, C1s, O1s, Si2p 및 N1s 피크들의 변화를 수치적으로 이해할 수 있도록 각 표면에 존재하는 원소 조성 비율을 Table 1에 정리하였다. B10 시험편의 경우, 실리카의 조성 비율이 1.99%로 가장 낮은 값을 가진다. 하지만, 광택이 증가함에 따라 실리카 비율도 점점 더 증

Figure 10. XPS survey scan spectra of the sample B100.

가하여 B100 시험편은 4.10%까지 증가한다. 이와는 대조적으로, 시험편의 표면 내 질소 조성 비율은 광택이 증가함에 따라 점점 감소한다. 이는 우레탄의 질소 성분이 점점 실리카 성분으로 대체됨에 따라 감소하는 것으로 사료된다. 또한 증가된 나노 실리카 입자는 주변 산소와 결합하여 산화된으로써, B100 시험편의 산소 조성 비율은 25.24%로 증가하였다. 이는 B10 시험편에 비해 약 20% 증가한 수치이다.

흥미로운 관찰 중의 하나는, 탄소 조성 비율은 FTIR 결과에서 보여지 듯 광택도가 증가함에 따라 폴리에틸렌 왁스의 함량도 증가한다. 그러므로 탄소 조성 비율이 증가하여야함에도 불구하고, 오히려 감소하는 경향을 보인다(Table 1). 이러한 원인은 다음과 같이 설명될 수 있다. XPS 분석은 코팅층 중에서 극 표면(수백 nm이하) 이내의 화학적 조성을 측정하기 때문이다. 다시 말해, 폴리에틸렌 왁스는 극 표면 내에 소량이 존재하며, 나노 사이즈의 실리카 입자가 상대적으로 많은 양이 존재함을 알 수 있다.

추가적으로 각 시험편에 대한 상대적인 O/C값과 Si/C값을 보면, 광택도가 증가함에 따라 이들 비율은 순차적으로 증가한다. 이는 극 표면 내에 산소 성분과 결합한 나노 실리카의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 사실을 검증하기 위해서, Si2p에 해당하는 결합에너지의 고 해상도 분석을 수행하였다. Figure 11은 검정색 우레탄-아크릴 코팅 표면의 광택도 변화에 따른 실리카 입자에 해당하는 Si2p의 강도 변화를 나타내었다. 광택도가 증가함에 따라 Si2p의 강도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 여기서 102 eV에서 관찰되는 피크는 Si-O 성분으로 코팅층 표면에 존재하는 나노 실리카 입자가 대기 중의 산소와 결합함으로써 검출된 것으로 사료된다. 따라서 앞선 FTIR 결과와도 잘 일치한다.

Table 2는 고 해상도 영역에서 각 시험편의 C1s 결합에너지만 분리하여 비교하였다. 모든 시험편에서 C-C/C-H (285.0 eV), C-O(286.4 eV), C=O(288.3 eV) 및 O-C=O(288.7 eV) 등의 피크가 관찰된다. C-C/C-H 피크는 광택이 증가함에 따라 감소하지만, C-O, C=O 그리고 O-C=O 피크는 광택이 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 보인다. 이는 FTIR 분석 결과와 같이 산화된 나노 실리카 입자의 증가로 인한 카르보닐과 카르복실 그룹의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

Table 1. Atomic Percent Concentration and Atomic Ratio of the Urethane-Acrylate Coated Black Samples with a Different Gloss

Sample	Atomic concentration (%)				Atomic ratio (%)	
	C1s	O1s	Si2p	N1s	O/C	Si/C
B10	73.81	21.04	1.99	3.16	28.50	2.69
B30	71.01	23.12	2.76	3.11	32.55	3.88
B50	70.23	23.44	3.28	3.05	33.37	4.67
B70	69.53	23.98	3.42	3.07	34.48	4.91
B100	67.91	25.24	4.10	2.75	37.16	6.03

Figure 11. High resolution Si2p spectra of the urethane-acrylate coated black samples with a different gloss.

Table 2. Relative Intensity of the Deconvoluted C1s Spectra of the Urethane-Acrylate Coated Black Samples with a Different Gloss

Sample	Atomic concentration (%)			
	C-C/C-H	C-O	C=O	O-C=O
B10	78.27	13.34	1.85	6.54
B30	76.46	13.32	2.74	7.48
B50	75.72	13.51	2.93	7.84
B70	71.23	16.54	3.97	8.26
B100	68.73	17.94	4.16	9.17

결론

감성품질이 중요시 되는 가전제품 및 IT 기기의 케이스로 사용되는 다양한 색상 및 광택을 가진 우레탄-아크릴 코팅 표면의 굽힘 거동을 조사하였다. 광택계, 분광측색계, 디지털광학현미경, 주사전자현미경, 적외선 분광 분석기 및 X-선 광전자분광 분석기 등을 이용하여 우레탄-아크릴 코팅 표면의 굽힘 특성을 관찰하였다. 우레탄-아크릴 수지내에 나노 실리카 입자 및 폴리에틸렌 왁스의 첨가는 표면 광택도를 향상시킬 뿐 아니라 굽힘 저항성도 증가시키는 데 효과적인 역할을

하였다. 본 연구에서는 표면 색상과 모폴로지가 우레탄 아크릴 코팅 소재의 굽힘 거동 및 굽힘 저항성에 미치는 영향을 고찰하였다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션 기술개발사업(412-112-011)”의 지원을 받았기에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Y. Jung and J.-I. Weon, *Polymer(Korea)*, **37**, 455 (2013).
2. J. H. Choe, *J. Korean Inst. Ind. Eng.*, **39**, 73 (2013).
3. K. S. Kim and E. O. Lee, *Korean Society of Basic Design & Art*, **12**, 27 (2011).
4. J. I. Weon, *Macromol. Res.*, **20**, 1002 (2012).
5. J. I. Weon, I. H. Cho, S. Y. Song, J. B. Lee, K. Y. Choi, S. G. Lee, and J. H. Lee, *Macromol. Res.*, **18**, 610 (2010).
6. R. L. Browning, M. M. Hossain, J. Li, and H.-J. Sue, *Tribol. Int.*, **44**, 1024 (2011).
7. T. W. Seo and J.-I. Weon, *J. Mater. Sci.*, **47**, 2234 (2012).
8. S. Kwak, D. I. Noh, H. J. Chun, Y. M. Lim, Y. C. Nho, J. W. Jang, and Y. B. Shim, *Macromol. Res.*, **17**, 603 (2009).
9. K.-W. Baek, S.-G. Lee, J. H. Lee, K.-Y. Choi, and J.-I. Weon, *Polymer(Korea)*, **33**, 273 (2009).
10. American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine, ASTM D7027 (2005).
11. International Standard Organization, Plastics, Determination of Scratch Properties, ISO 19252 (2008).
12. E. K. Jo and S. S. Hong, *J. Digital Design*, **35**, 395 (2012).
13. J.-I. Weon, S.-Y. Song, K.-Y. Choi, S.-G. Lee, and J. H. Lee, *J. Mater. Sci.*, **45**, 2649 (2010).
14. P. Liu, R. L. Browning, H.-J. Sue, J. Li, and S. Jones, *Polym. Test.*, **30**, 633 (2011).
15. H. Jiang, R. L. Browning, M. M. Hossain, H.-J. Sue, and M. Fujiwara, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 4056 (2009).
16. General Motors World Spec, Scratch and Mar Resistance, GMW 14688 (2007).
17. J.-I. Weon and S.-Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **36**, 461 (2012).
18. A. A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, 3rd Edition, CRC Press, United States, 2005.
19. J.-I. Weon, *Polymer(Korea)*, **31**, 123 (2007).