

자가 광경화형 폴리(우레탄 아크릴레이트)의 합성과 물성

안병욱* · 정주애* · 이준모***† · 정한모***†

*SKC 소재 R&D 센터, **울산대학교 화학과

(2017년 2월 20일 접수, 2017년 4월 6일 수정, 2017년 5월 7일 채택)

Preparation and Properties of Self-photocuring Poly(urethane acrylate)

Byeong Uk Ahn*, Ju Ai Jung*, Joon Mo Lee***†, and Han Mo Jeong***†

*Advanced Materials R&D Center, SKC, Suwon 16338, Korea

**Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received February 20, 2017; Revised April 6, 2017; Accepted May 7, 2017)

초록: 광중합 개시 기능을 가지면서, 말단에 하이드록실기를 가져 이소시아네이트와 반응을 하여 폴리우레탄 중합에 참여할 수 있는 중간체를 마이클 첨가반응으로 합성하였다. 이 중간체를 사슬 중에 도입한 폴리우레탄 예비중합체의 말단에 펜타에리트리톨트리아크릴레이트를 반응시켜 별도의 광개시제 없이 자외선 조사로 자가 경화되는 폴리(우레탄 아크릴레이트)(PUA) 올리고머를 합성하였다. 자외선에 의해 경화된 PUA는 한 개의 유리전이 온도를 갖는 단일상 거동을 보였다. 이 유리전이 온도와 고무상 모듈러스 값은 폴리우레탄 이론적 예비중합체의 분자량이 적을수록 증가하였고, 경화된 PUA의 가교 밀도가 증가할수록 증가하였다. 특히, 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 5000 혹은 10000인 경우, 경화된 PUA는 높은 인장강도와 파단신율을 동시에 갖는 강인성을 발현하였다. 또한 경화된 PUA는 투명하면서 내황변성이 우수하였으며, 가교밀도가 증가함에 따라 표면 광택과 경도, 그리고 내용제성이 향상되었다.

Abstract: The intermediate, which can initiate photo-polymerization and has terminal hydroxyl groups to react with isocyanate groups to prepare polyurethane, was synthesized by Michael addition reaction. The polyurethane (PU) prepolymer containing this intermediate was end-capped with pentaerythritoltriacylate to prepare poly(urethane acrylate) (PUA) oligomer which was self-curable without any additional photo-initiator. The PUA cured by ultraviolet irradiation has a single glass transition temperature. This temperature and rubbery plateau modulus were increased as the molecular weight of the PU prepolymer decreased and thus the crosslinking density of the cured PUA was increased. The cured PUAs had a balanced tensile property, exhibiting high tensile strength as well as high elongation at break, when the molecular weights of the PU prepolymers were 5000 or 10000. The cured PUA film was transparent and yellowing-resistant. The gloss and hardness at surface, and solvent resistance were enhanced as the crosslinking density of the cured PUA increased.

Keywords: poly(urethane acrylate), UV-curable, mechanical properties, physical properties.

서 론

세계적인 환경 규제강화로 인해 무용제형, 분체형, 수성형, 그리고 자외선 경화형 등 친환경 코팅제에 대한 관심이 크게 증대하고 있다. 특히 자외선 경화형 수지는 1970년대 실용화된 이후로 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다.¹⁻⁸

자외선 경화형 코팅제는 순간 경화성이므로 에너지 소비가

적고, 무용제형으로 친환경적이며, 상대적으로 작은 설비 공간으로 인해 생산비용이 낮으며, 고경도이면서 선영성과 화학적 물성이 우수한 많은 장점을 가지고 있으나, 코팅 막이 높은 인장강도와 파단신율을 동시에 갖는 강인성을 발현하지 못하는 단점이 있다.⁹ 이러한 자외선 경화형 코팅 조성물은 광중합형 올리고머 혹은 단량체, 광개시제, 그리고 첨가제 등으로 구성된다. 물리적으로 첨가된 광개시제는 자외선 조사에 의해 광중합형 올리고머 혹은 단량체의 광중합을 개시하게 하는 역할을 한다. 하지만, 광개시제의 대부분은 방향족인 페닐 환을 가지고 있으므로 중합 후 사용 중 코팅제의 황변 원인이 될 수 있다. 또한 광개시제가 분해하면서 생성하는 휘

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jml5719@sk.com; hmjeong@mail.ulsan.ac.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

발성이 강한 유독성 저분자량 물질이 시스템 내에 잔존하여 최종 제품의 품질을 저하시키고, 작업자의 인체에 해로움을 줄 수도 있다.

본 연구에서는 이러한 광개시제의 사용에 따른 문제점을 해결하고자, 자외선 조사에 의해 자가경화를 할 수 있고, 말단에 OH기를 갖는 중간체를 마이클 부가반응(Michael addition reaction)으로 합성하였다.¹⁰ 그리고 이 중간체를 사용하여 폴리(우레탄 아크릴레이트)(poly(urethane acrylate), PUA) 올리고머를 제조하고,² 이를 자외선을 조사하여 경화한 수지의 특성들을 조사하였다.

실 험

시약. 에틸 아세토아세테이트(ethyl acetoacetate, EAA), 2-하이드록시프로필아크릴레이트(2-hydroxypropyl acrylate, 2-HPA), 그리고 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI)는 모두 시그마-알드리치로부터 공급받은 그대로 사용하였다. 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜(polytetramethylene ether glycol, PTMEG, 분자량: 1000, 코리아피피지, 한국)은 60 °C 진공에서 48시간 건조한 후 사용하였다. 탄산나트륨(sodium carbonate, 시그마-알드리치)은 60 °C에서 12시간 건조하여 사용하였다. 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate, PETA)와 광개시제인 4-하이드록시디메틸아세토펜론(4'-hydroxyacetophenone, 또는 HP-8)은 미원상사에서 구입하여 사용하였다. 디부틸틴딜라우레이트(dibutyltindilaurate, DBTDL)는 시그마-알드리치로부터 공급받아 사용하였고, 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone, MEK, 시그마-알드리치)은 수분 제거를 위해 다량의 4 Å 분자체를 넣고 24시간 경과 후 사용하였다.

OH기를 말단에 갖는 중간체 합성. OH기를 말단에 갖는 중간체는 마이클 부가반응으로 합성하였다(Scheme 1). 먼저, 2-HPA 260.0 g, EAA 130.0 g, 그리고 탄산나트륨 0.53 g을 유리 재질의 1 L 둥근 4구 반응조에 투입하였다. 냉각 설비가 구비되어 있는 후드 내의 이 반응조에 추가로 자체 제작한 스텐레스 재질의 반달 모양의 임펠러, 테프론 재질의 메크니컬 쉘, 환류냉각기, 그리고 온도 모니터링 열센서가 장착된 히팅 맨틀 등을 설치하였다. 이후 혼합물을 200~300 rpm 속도로 교반하면서 질소 분위기 하, 30 °C에서 14일 동안 반응시켰다.¹¹

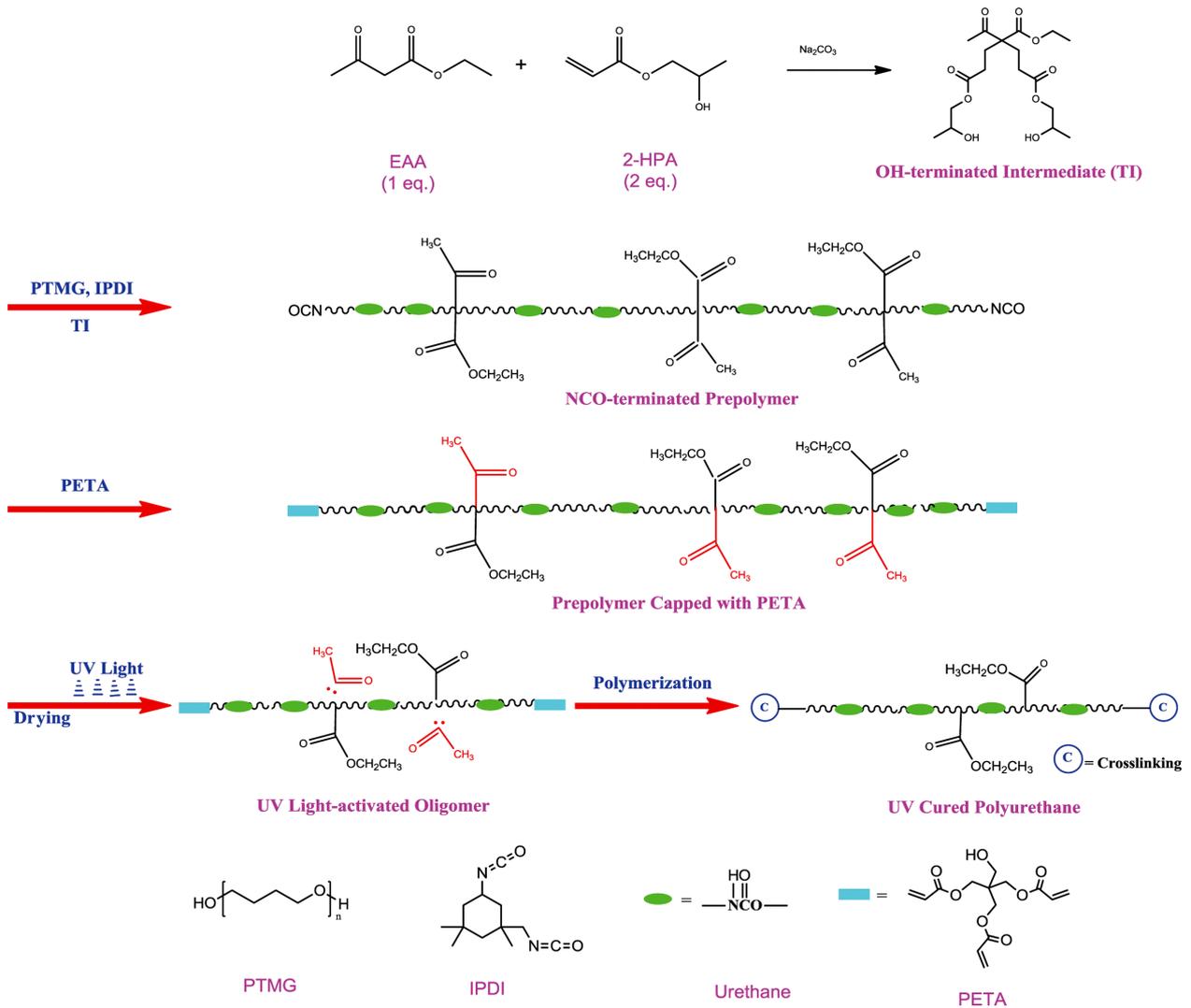
자가광경화형 폴리(우레탄 아크릴레이트) 올리고머의 합성. 자가광경화형 PUA 올리고머 제조 과정 및 처방은 Scheme 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 반응은 임펠러, 메크니컬 쉘, 환류 냉각기, 온도센서가 장착된 2 L의 둥근 4구 반응조를 사용하여 질소 분위기에서 수행하였다. Table 1에 표기한 올리고머의 분자량은 단량체의 조성비로부터 이론적으로 계산한 값이다. 각 시료의 처방에 따라 PTMG, OH기를 말단에 갖는

중간체, IPDI, 그리고 소량의 MEK를 건조된 반응기에 주입하고, 85 °C에서 약 12시간 동안 교반하여 NCO기를 말단에 갖는 폴리우레탄 예비중합체를 합성하였다. 푸리에 변환 적외선 분광분석(FTIR)으로 3300와 1530 cm^{-1} 에서 우레탄 -NH기의 피크가 생성되는 것을 관찰하였고, ASTM D2572에 의한 표준 디부틸아민을 이용한 역정적법을 사용해 합성물의 NCO 함량을 측정하여 이론 예상값과 동일함을 확인하여 폴리우레탄 예비중합체가 얻어졌음을 확인한 후, 50 °C로 급격히 냉각하였다. 이렇게 얻어진 NCO기 말단의 폴리우레탄 예비중합체에 PETA를 주입하여 50 °C에서 약 48시간 동안 반응시켰다.¹¹⁻¹⁴ FTIR로 2270 cm^{-1} 부근의 NCO 피크가 사라지는 것을 확인하고 자가광경화형 PUA 올리고머 제조를 완료하였다. 이후, MEK를 첨가하고, PUA 올리고머 100부 대비 6부의 PETA를 주입하여 50 °C에서 1시간 동안 교반하여, 70% 고형분 함량의 적절한 점도를 가지는 최종 결과물을 얻고, 상온으로 냉각하였다. 이렇게 제조된 희석된 PUA 올리고머는 어플리케이터를 사용해 100 μm 두께의 도막으로 만든 후, 80 °C에서 10분간 건조시켜 MEK를 제거한 후에 자외선을 조사하여 경화시켰다. 한편, Scheme 1에서 나타낸 OH기를 말단에 갖는 중간체와 유사 구조의 화학물질 제조 및 이를 사용한 PUA 올리고머 합성이 불가해 OH기를 말단에 갖는 중간체가 없는 경우의 대조군을 통한 물성 거동 비교는 불가하였다.

측정. OH기를 말단에 갖는 중간체의 구조분석을 위하여 ^1H 핵자기공명분석(^1H NMR)과 ^{13}C NMR을 사용하였다. 시료를 CDCl_3 에 용해한 뒤, Bruker사의 ^1H NMR(300 MHz)과 ^{13}C NMR(75MHz)을 사용하여 분석하였다. OH기를 말단에 갖는 중간체의 UV-VIS 스펙트럼은 UV-VIS 분광계(Lambda 365 series, PerkinElmer)로 측정하였다. PUA 올리고머의 경화 도막은 자외선 조사기(UVA cube, Honle UV technology)에서 2000 W로 120초간 조사하여 경화시켰다. 자가 광경화형 PUA의 자외선 조사에 의한 경화 거동은 FTIR(Nicolet IS50, Thermo Scientific)로 관찰하였다.

동적기계적 성질은 dynamic mechanical analyzer(DMA, Q800, TA Instruments)로 0.025%의 변형(strain)을 1 Hz로 반복하여 부가하면서 인장모드로 측정하였다. 시료를 -80 °C까지 냉각한 후, 300 °C까지 5°C min^{-1} 로 승온하면서 저장탄성률(tensile storage modulus, E')과 $\tan \delta$ 을 측정하였다. 열적 성질들은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC, Q2000, TA instruments)로 측정하였다. 적정시료를 채취 후 기기에 투입하고 -50 °C까지 냉각한 후, 120 °C까지 10 °C min^{-1} 로 승온하면서 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. 인장강도와 신율은 만능시험기(3357, Instron)를 사용하여 ASTM D-1822에 의거해 준비된 시편을 사용하여, 인장속도 500 mm min^{-1} 로 측정하였다.

경화된 도막의 젤 함량(gel content)은 도막(5×5×0.1 mm)을



Scheme 1. Reaction scheme to prepare UV-curable PUA oligomer.

Table 1. Recipe to Prepare PUA Oligomer

Sample	M_w^a	Amount (mol)			
		PTMG	OH-terminated intermediate	IPDI	PETA
PUA-03	3000	0.07428	0.05128	0.19221	0.06665
PUA-05	5000	0.11050	0.05128	0.19035	0.02857
PUA-10	10000	0.11864	0.05128	0.18992	0.02000

^aTheoretical molecular weight of PUA oligomer before UV cure.

100 mL의 톨루엔에 상온에서 168시간 동안 담근 후 건조한 무게(W)와 담구기 전 건조 도막 무게(W_0)를 이용하여, 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\text{젤함량(\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

경화 도막의 흡수율(absorptivity)은 상온에서 경화된 도막 ($5 \times 5 \times 0.1 \text{ mm}^3$)을 100 mL의 물에 480시간 동안 침지한 후, 무게 변화로부터 식 (2)를 사용하여 계산하였다. 여기서, W_0 는 건조한 도막의 무게, W 는 물 흡수 후의 무게이다.

$$\text{흡수율(\%)} = \frac{(W - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

내용제성을 평가하기 위하여 MEK가 충분히 묻어 있는 천으로 필름 표면을 20회 문지른 후, 표면 손상 정도를 육안으로 관찰하였다. 도막의 광택은 광택측정기(micro-TRI-gloss, BYK)를 사용하여 20°, 60°, 그리고 85° 각도에서 측정하였다. 자외선에 의한 도막의 황변성은 $80 \text{ W} \times 5 \text{ mm} \text{ min}^{-1} \times 20$ 회 조건으로 자외선 조사 구간 길이 0.5 m를 통과 후 관찰되는 색상 변화를 ΔE 값으로 나타내었다.

결과 및 토론

OH기를 말단에 갖는 중간체의 분석. OH기를 말단에 갖는 중간체를 합성하는데 사용한 원료 물질들과 합성된 중간체의 FTIR 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. FTIR 스펙트럼에서는 EAA에서 기인하는 C=O 신축운동의 피크가 1744, 1718 cm^{-1} 영역에서, C=O 오버톤피크는 3453 cm^{-1} 에서 나타남을 볼 수 있다. 또한 $-\text{CH}_2$ 신축운동은 2985 cm^{-1} 에서, R- $\text{CH}=\text{CH}_2$ 굽힘 진동운동 피크는 1410 cm^{-1} 에서, 그리고 $-\text{CH}_3$ 신축운동은 1366 cm^{-1} 에서 각각 그 특성 피크가 나타났다. 이에 반해 EAA와 2-HPA가 반응하여 생성된 OH기를 말단에 갖는 중간체의 FTIR 스펙트럼에서는 2-HPA에서 관찰되었던 비닐기 특유의 1635 cm^{-1} 에서의 C=C 신축운동 피크, 1410 cm^{-1} 에서의 아크릴기의 R- $\text{CH}=\text{CH}_2$ 굽힘 진동운동 피크가 사라짐을 볼 수 있다. 이는 마이클 부가반응에 의해 OH기를 말단에 갖는 중간체가 의도한 대로 성공적으로 얻어졌음을 보여준다.^{15,16}

Figure 2(a)에 나타낸 OH기를 말단에 갖는 중간체의 ^1H NMR에서 알코올의 수소(ROH, ~3.5 ppm, 2H), 알코올 자리 탄소의 수소(R_2CHOH , ~4.9, ~3.5 ppm, 2H), 에스터의 수소($\text{RCO}_2\text{CH}_2\text{R}'$, 4.1~3.7 ppm, 5H) 및 말단 탄소의 수소(RCH_3 , ~1.0ppm, 9H) 등을 확인할 수 있다. 또한 Figure 2(b)에 나타낸 OH기를 말단에 갖는 중간체의 ^{13}C NMR에서는 1개의 케톤(~200 ppm)과 3개의 에스터(~170 ppm) 및 알코올 자리 탄소와 카보닐 알파 자리 탄소(70~60 ppm) 등을 확인할 수 있다. 이들 NMR 결과 역시 마이클 부가반응에 의해 OH기를 말단에 갖는 중간체가 성공적으로 합성되었음을 보여준다.

얻어진 OH기를 말단에 갖는 중간체의 자외선 흡수 거동을 UV-VIS 분광계로 관찰하였다. Figure 3에 광개시제인 HP-8을 본 실험에서 합성한 중간체의 UV-VIS 스펙트럼을 비교하

여 나타내었는데, 두 물질 모두 자외선 영역의 빛을 효과적으로 흡수함을 볼 수 있다. 하지만, 광개시제인 HP-8의 경우 377 nm 이하 전 파장 영역의 자외선을 흡수하는데 비해, 합

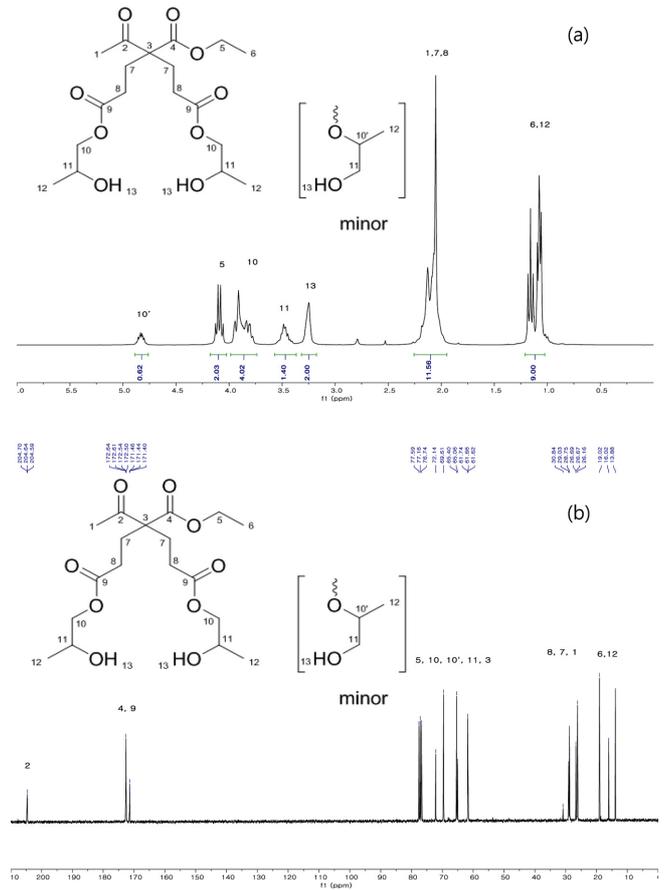


Figure 2. NMR spectra OH-terminated intermediate: (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR.

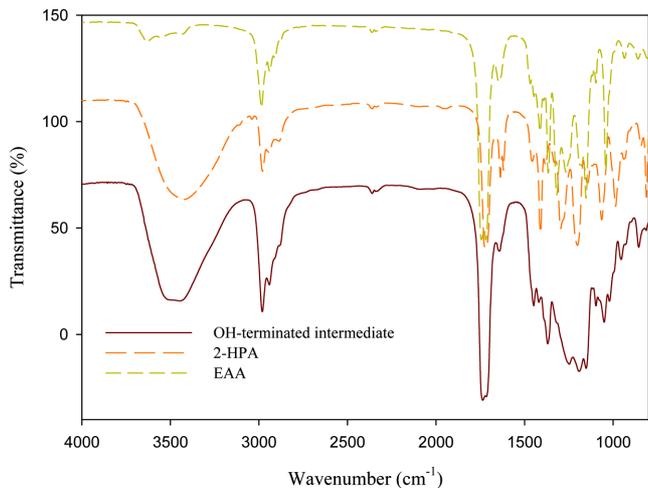


Figure 1. FTIR spectra of 2-HPA, EAA, and OH-terminated intermediate.

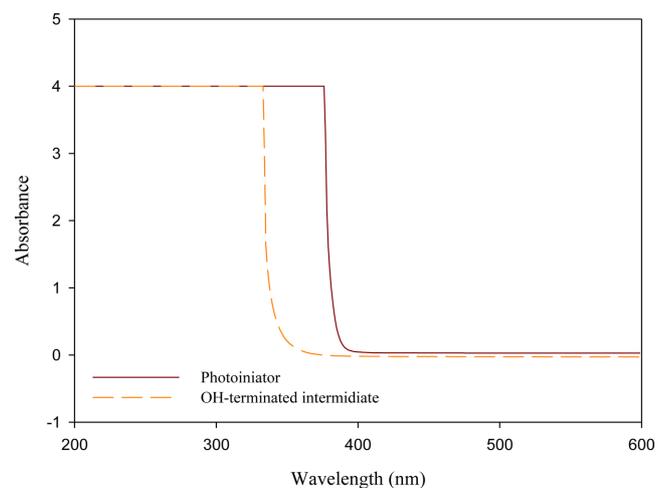


Figure 3. UV-VIS spectra of OH-terminated intermediate and photoinitiator (HP-8).

성된 중간체의 경우는 파장이 339 nm 이하인 자외선만을 흡수하여, 상대적으로 자외선을 흡수하는 영역이 조금 좁음을 볼 수 있다.

PUA 올리고머의 분석. Figure 4에 NCO기를 말단에 갖는 폴리우레탄 예비중합체와 PETA가 반응하는 과정의 FTIR 스펙트럼들을 비교하여 나타내었다. 폴리우레탄 예비중합체는 말단에 있는 이소시아네이트기의 특성 피크가 2270 cm^{-1} 에서 뚜렷한데(Figure 4(a)), 반응이 진행됨에 따라 이 피크가 감소하여(Figure 4(b)), 반응이 완료된 PUA 올리고머에서는 사라짐을 볼 수 있다(Figure 4(c)). 또, Figure 4(c)에서는 반응 결과 생성된 우레탄 결합의 N-H의 신축운동에서 기인하는 피크가 3390 cm^{-1} 에서, C=O의 신축운동에 기인하는 피크가 1730 cm^{-1} 에서 나타남을 볼 수 있다. 이 밖에도, 말단에 결합한 아크릴기인 R-CH=CH₂ 굽힘 진동운동에 기인하는 1410 cm^{-1} 영역에서의 피크와 비닐기 고유의 C=C 신축운동에 기인하는 $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크를 관찰할 수 있었다.

PUA 올리고머의 자외선 경화거동. 얻어진 PUA 올리고머 도막에 자외선을 연속적으로 조사하면서 이에 대한 시간에 따른 경화거동을 실시간 FTIR 스펙트럼을 통해 관찰하였다. Figure 5(a), (b)에서 시간이 경과함에 따라 아크릴기인 R-CH=CH₂ 굽힘 진동운동에 기인하는 1410 cm^{-1} 영역에서의 피크와 비닐기 고유의 C=C 신축운동에 기인하는 $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크가 점차 감소함을 나타낸다. 이 결과는 PUA 올리고머 말단에 있는 아크릴레이트기가 광중합에 참여하여 이중결합의 양이 감소함을 보여준다.^{15,16}

경화된 PUA 올리고머 도막의 성질. 자외선을 조사하여 경화시킨 $100\ \mu\text{m}$ 두께의 PUA 도막의 물성들을 측정하고 평가하였다. Table 2에서 경화된 PUA의 시료명은 Table 1의 폴리우레탄 예비중합체의 이름에 유래하여 명명하였다.

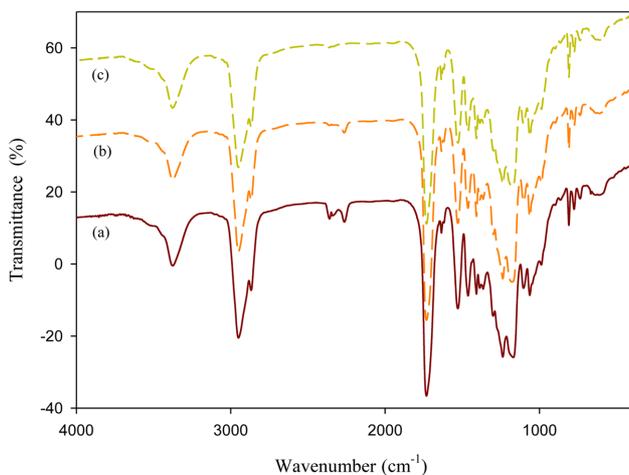


Figure 4. FTIR spectra of PUA oligomers reacted with PETA at (a) initial; (b) middle; (c) final stages of reaction.

자외선 조사로 경화시킨 도막의 동적기계적 성질들을 DMA로 측정하여 Figure 6(a)에 나타내었다. 세 종류의 PUA 모두 넓은 온도 범위에 걸쳐 나타나는 한 개의 $\tan\ \delta$ 피크를 가지면, 이 피크의 위치는 PUA 제조에 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소할수록 상대적으로 높은 온도에 위치함을 볼 수 있다($32.7\text{ }^\circ\text{C} < 41.3\text{ }^\circ\text{C} < 102.5\text{ }^\circ\text{C}$). 한 개의 $\tan\ \delta$ 피크, 즉 단일 T_g 를 가진다는 것은 PUA가 뚜렷한 상분리 거동을 보이지 않는 단일상임을 보여준다. 또, 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소할수록 $\tan\ \delta$ 피크, 즉 T_g 가 높은 온도로 이동하는 것은 가교밀도의 증가가 중요한 원인으로 생각된다. 일반적으로 탄성체의 T_g 는 가교결합 사이의 분자량(M_c)이 감소할수록 증가하여, 식 (3)을 만족한다.^{13,17} Figure 6(b)에 폴리우레탄 예비중합체의 분자량을 M_c 로 사용하여, $T_g(\text{K})$ 를 $1/M_c$ 에 대해 도시하였는데, 비교적 선형의 관계를 잘 만족함을 볼 수 있다. 이 도시로부터 구한 C_1 값은 $247.93(\text{K})$ 이고, C_2 값은 3.574×10^5 이었다.

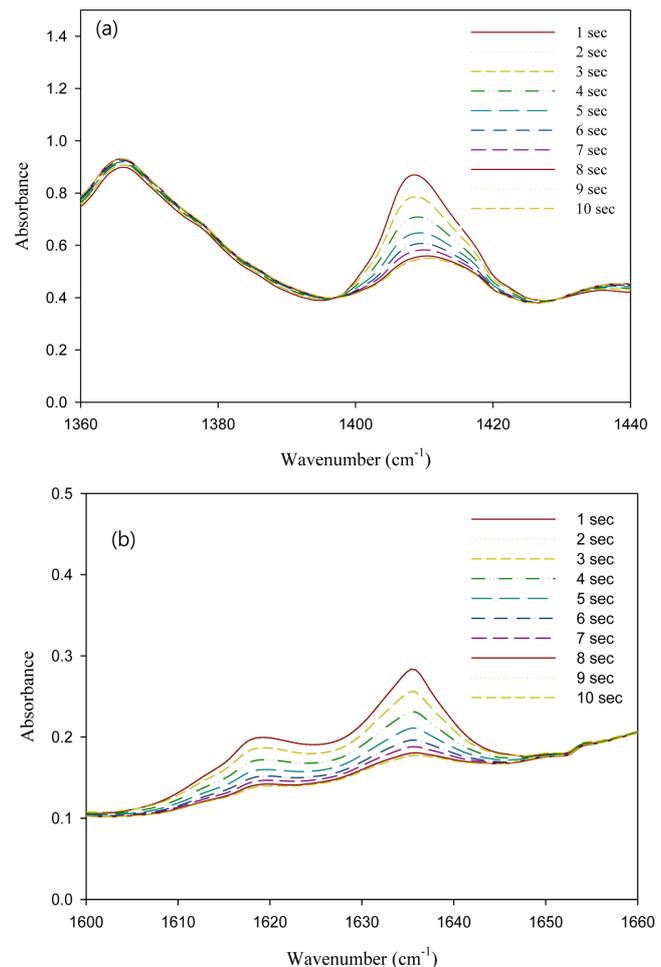
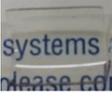
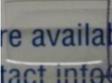


Figure 5. Variation of FTIR spectra of PUA oligomer with curing at (a) $1400\sim 1420\text{ cm}^{-1}$; (b) $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ regions.

Table 2. Physical Properties of UV-Cured PUA Films

Sample	Tack	Transparency	Gel content (%)	Pencil hardness ^a	Gloss			Solvent resistance ^b	ΔE^c
					20°	60°	80°		
PUA-03	Free		99.1	B	82.3	98.6	96.6	Good	1↓
PUA-05	Free		98.6	2B	78.2	98.1	95.2	Bad	1↓
PUA-10	Free		96.5	4B	74.8	92.0	95.1	Bad	1↓

^aASTM D 523. ^bASTM D 3363. ^c $\Delta E=(\Delta L^2+\Delta a^2+\Delta b^2)^{1/2}$, ΔL : Luminosity, Δa : Red-Green, Δb : Yellow-Blue.

$$T_g = C_1 + \frac{C_2}{M_c} \quad (3)$$

또, Figure 6(a)는 T_g 이상 고무상에서의 E' 값이 PUA의 제조에 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소할수록

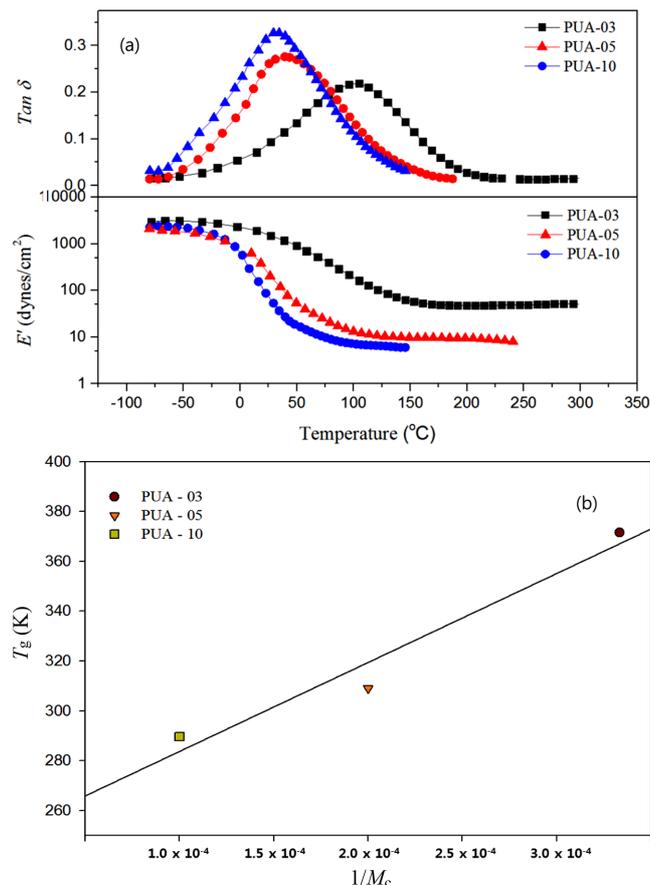


Figure 6. (a) Dynamic mechanical thermal properties; (b) T_g vs. $1/M_c$ plot of UV-cured PUAs.

증가함을 보여준다. 이상고무의 경우 고무상 모듈러스(G)는 단위 체적 당 두 가교점을 잇는 사슬의 수(N), 즉 가교밀도에 비례하여 증가하여 식 (4)를 만족한다.¹⁸ 식 (4)에서 k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대 온도이다. 따라서 Figure 6(a)에서 고무상에서의 E' 값이 PUA의 제조에 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소할수록 증가하는 것은 가교밀도의 증가가 중요한 원인임을 알 수 있다. 하지만, 온도(T) 증가에 따른 고무상 모듈러스의 증가 거동은 뚜렷하지 않다. 이는 PUA에는 분자간 인력의 원인이 되는 극성 원자들이 많이 포함되어 있어, 이상고무 거동이 이상적 발현되지 못함을 보여준다.

$$G = NkT \quad (4)$$

Figure 7에는 경화된 PUA의 DSC 측정 결과를 나타내었는데, DMA 측정 결과에서와 같이 PUA 제조에 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소할수록 T_g 가 증가하는 거동

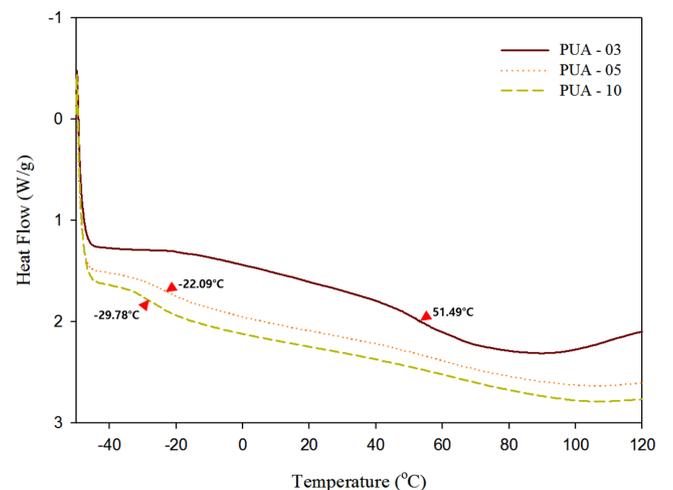


Figure 7. DSC thermograms of UV-cured PUAs.

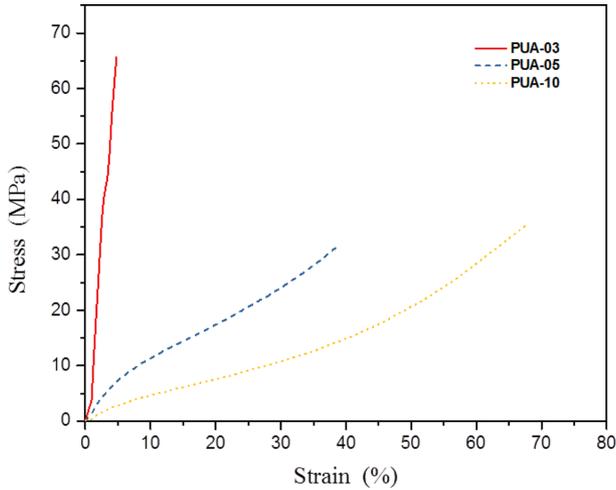


Figure 8. Tensile curves of UV-cured PUAs.

을 관찰할 수 있다($-29.78\text{ }^{\circ}\text{C} < -22.09\text{ }^{\circ}\text{C} < 51.49\text{ }^{\circ}\text{C}$). 또한, 별도의 결정화 혹은 결정의 녹음에 기인하는 발열 혹은 흡열 피크가 관찰되지 않는 것은 이 물질들이 비결정성을 시사한다.

경화된 PUA의 상온에서의 인장 실험 결과를 Figure 8에 나타내었다. PUA의 제조에 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소할수록 파단신율은 점차 감소(70%→5%)하고 인장강도와 모듈러스는 급격히 증가함을 볼 수 있다. 특히, PUA-05와 PUA-10은 일반적인 폴리우레탄에서는 쉽지 않은, 30 MPa 수준의 높은 인장강도를 발현하면서도 30% 이상의 큰 파단신율을 가진다. 이러한 강인한 물성은 자동차 헤드램프와 같이 높은 인장강도와 파단신율을 동시에 요구하는 하드코팅 분야에서 매우 중요하다.

자외선을 조사하여 경화시키기 이전에 PUA 올리고머의 건조도막은 점착성(tack)이 있었지만 자외선 경화 후에는 점착성이 없어졌다(Table 2). 이는 자외선 조사에 의해 가교가 형성되고, 가교 중합체가 형성되었음을 보여준다.¹⁹ 경화된 PUA 도막은 매우 투명하였는데(Table 2), 이는 앞에서 DMA와 DSC 측정 결과에서 본 바와 같이 PUA가 상분리가 뚜렷하지 않은 비결정성인 물질로 빛을 크게 산란하지 않기 때문으로 생각된다.

경화된 PUA 도막 중 젤 함량을 평가하여 Table 2에 나타내었다. PUA의 제조에 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소할수록 가교 정도가 증가하여 젤 함량이 증가함을 볼 수 있다. 또한 이러한 가교 정도의 증가에 의해 연필경도와 표면광택 역시 증가함을 볼 수 있다(Table 2).^{20,21}

Figure 9에 경화된 PUA 도막의 시간 경과에 따른 물의 흡수량의 변화를 도시하였는데, 전반적으로 가교 밀도가 감소함에 따라 흡수량이 증가하는 일반적인 경향을 보인다.¹ 한편, 비극성 용매인 톨루엔에 담근 경우도 비슷한 경향을 보

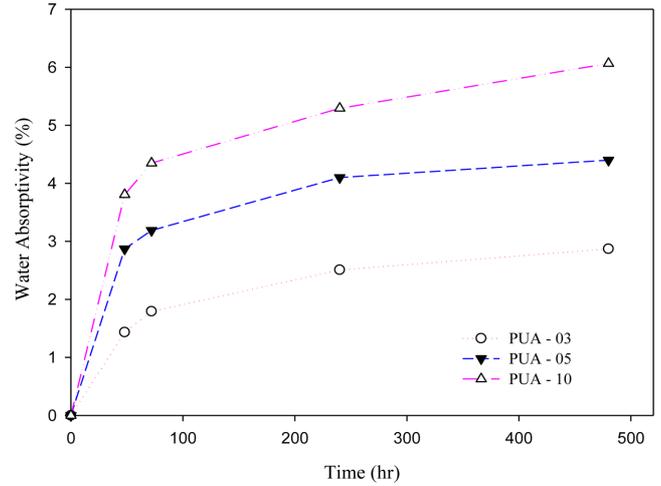


Figure 9. Water absorptivity of UV-cured PUA films.

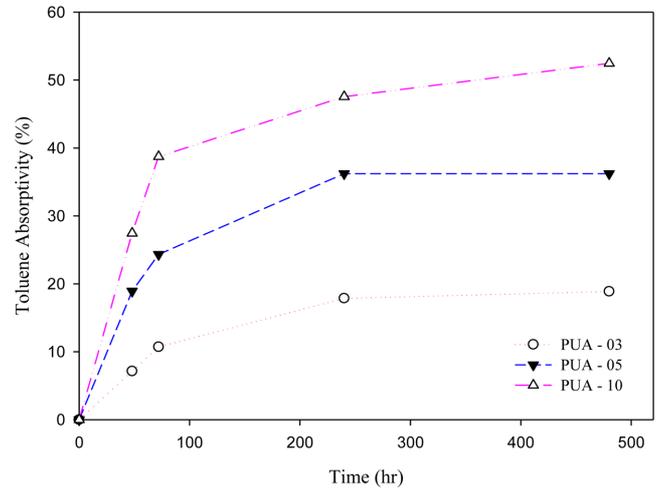


Figure 10. Toluene absorptivity of UV-cured PUA films.

이나, 흡수되는 절대량은 물보다 훨씬 크다(Figure 10). 이 결과는 PUA 도막이 친유성을 가짐을 보여준다. MEK를 사용한 내용제성 평가에서는 가교밀도가 상대적으로 높은 PUA-03만이 만족할 만한 내용제성을 발현하였다(Table 2).¹⁹ 한편, 경화된 PUA 도막의 자외선에 의한 황변 정도를 평가하여, Table 2에 나타내었는데, ΔE 값이 모두 1 이하로 내황변성이 우수함을 알 수 있다.¹³

결론

EAA와 2-HPA의 마이클 첨가반응으로 자외선 흡광 능력이 있으면서 OH기를 말단에 가져 우레탄 중합반응에 참여할 수 있는 중간체를 효과적으로 합성할 수 있었다. 이 중간체를 포함하는 폴리우레탄 예비중합체의 말단에, 이중결합을 갖는 아크릴레이트를 부착한 PUA 올리고머는, 별도의 광개시

제 투입 없이도 자외선 조사에 의해 효율적으로 자가 경화가 진행되었다.

자외선 조사로 경화된 PUA는 넓은 온도 범위에 걸치는 한 개의 유리전이 거동을 보였으며, 별도의 결정화 거동이 보이지 않고 투명하였다. PUA의 제조에 사용한 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 감소하여 PUA의 가교 밀도가 증가함에 따라 T_g 가 증가하면서 고무상 모듈러스가 증가하였다. 특히, 폴리우레탄 예비중합체의 분자량이 5000 혹은 10000인 것을 사용하여 제조한 PUA는 30 MPa 수준의 높은 인장강도와 30% 이상의 큰 파단 신율을 동시에 발현하는 우수한 강인성을 가졌다.

또한 가교 밀도가 증가함에 따라 연필 경도, 표면 광택이 향상되었으며, 용매 흡수가 감소하면서 내용제성이 증가하였다. 그리고 경화된 PUA의 내황변성은 전반적으로 우수하였다.

참 고 문 헌

1. M. Furukawa, Y. Hamada, and K. Kojio, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2355 (2003).
2. B. S. Kim, S. H. Park, and B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 1067 (2006).
3. H. Y. Jeong, M. H. Lee, and B. K. Kim, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **290**, 178 (2006).
4. S. A. Madbouly and J. U. Otaigbe, *Macromolecules*, **39**, 4144 (2006).
5. A. K. Nanda and D. A. Wicks, *Polymer*, **47**, 1805 (2006).
6. M. S. Yen, P. Y. Tsai, and P. D. Hong, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **279**, 1 (2006).
7. C. H. Yang, F. J. Liu, Y. P. Liu, and W. T. Liao, *J. Colloid Interf. Sci.*, **302**, 123 (2006).
8. H. J. Adler, K. Jahny, and V. B. Bettina, *Prog. Org. Coat.*, **43**, 251 (2001).
9. C. G. Roffey, *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
10. N. Moszner and V. Rheinberger, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 135 (1995).
11. P. H. Chen, Y. F. Yang, D. K. Lee, Y. F. Lin, H. H. Wang, H. B. Tsai, and R. S. Tsai, *Adv. Polym. Technol.*, **26**, 33 (2007).
12. A. K. Nanda, D. A. Wicks, S. A. Madbouly, and J. U. Otaigbe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2514 (2005).
13. D. Bontick, *Eur. Coat. J.*, **6**, 708 (2002).
14. S. L. Hsu, H. X. Xiao, H. H. Szmant, and K. C. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2467 (1984).
15. A. Asif and W. Shi, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 669 (2004).
16. Y. J. Ji, Y. J. Shin, Y. R. Shin, Y. J. Kim, Y. Y. Sung, and J. S. Shin, *J. Adhes. Interf.*, **7**, 10 (2006).
17. U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, p 78 (1995).
18. B. K. Kim, *Polyurethanes*, Korea Polyurethane Society, p 63 (2006).
19. M. Hirose, J. Zhou, and F. Kadowaki, *Colloid Surf. A*, **153**, 481 (1999).
20. V. C. Malshe, S. Elango, S. S. Bhagwat, and S. S. Maghrabi, *Prog. Org. Coat.*, **53**, 212 (2005).
21. B. U. Ahn, S. K. Lee, S. K. Lee, J. H. Park, and B. K. Kim, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 258 (2008).