

자외선 경화형 폴리카보네이트계 폴리우레탄 메타아크릴레이트의 합성과 경화거동 : 폴리올 분자량, 광개시제 및 모노머 함량이 유연성과 물성에 미치는 영향

박은숙 · 황현득 · 박초희 · 이용희 · 문제익 · 김현중[†]

서울대학교 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, 농업생명과학연구원
(2011년 2월 17일 접수, 2011년 5월 31일 수정, 2011년 6월 1일 채택)

Synthesis and Curing Behavior of UV-curable Polycarbonate-based Polyurethane Methacrylate : Effect of Polyol Molecular Weight, Contents of Photoinitiator and Monomers on the Flexibility and Properties

Eun-Suk Park, Hyeon-Deuk Hwang, Cho-Hee Park, Yong-Hee Lee, Je-Ilk Moon, and Hyun-Joong Kim[†]

Lab. of Adhesion and Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science,
Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea
(Received February 17, 2011; Revised May 31, 2011; Accepted June 1, 2011)

요약: 자외선 경화형 도료는 기계적 물성과 내화학성, 내마모성 등이 우수하고, 빠른 경화시간으로 경제성이 우수하며, 휘발성유기용제의 양을 줄일 수 있어 환경친화적이기 때문에 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 이에 반해, 유연성이 떨어지는 도막을 형성하기 때문에 최근 활발히 연구되고 있는 선도장 후성형의 pre-coated metal용 도료로 사용하는 데 문제점을 지니고 있다. 본 연구에서는 polycarbonate diol, isophorone diisocyanate와 2-hydroxyethyl methacrylate를 이용해 polyurethane methacrylate를 합성하여 성형 시 필요한 유연성을 향상시켜 선도장 강판용 도료의 적용 가능성을 살펴보았다. 또한, 폴리올의 분자량, 광개시제의 함량, 모노머의 함량이 경화거동, 유연성, 도막물성에 미치는 영향을 평가하였다. Photo-DSC를 이용하여 광경화 거동을 살펴보고, 진자경도, 인장강도, 점탄성을 측정하여 경화도막의 유연성 및 도막물성을 평가하였다.

Abstract: UV-curable coatings have been used in various industries due to their advantages such as high mechanical property, good solvent resistance, fast curing process and low volatile organic compounds. However, a lack of flexibility of UV-cured films is a weak point for the pre-coated system of roll-to-roll process. In this study, UV-curable polycarbonate-based methacrylates were synthesized with polycarbonate diol, isophorone diisocyanate and 2-hydroxyethylmethacrylate to improve flexibility of the UC-cured films. The effects of polyol molecular weight, content of photoinitiator and monomers on the UV-curing behavior, flexibility and properties were investigated. The UV-curing behavior was measured by a photo-DSC, the pendulum hardness, tensile strength, viscoelastic properties were also evaluated.

Keywords: polycarbonate diol, polyurethane acrylate, pre-coated metal, automotive coatings, UV-curing

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 제품의 성능 및 내구성은 물론 디자인이나 부가적인 기능이 소비자의 선택의 큰 영향을 미치고 있다. 이에 따라 제품의 표면을 마감 처리하는

도료 또한 기본적인 보호성능뿐만 아니라 다양한 기능이 요구되고 있다. 예를 들어, 표면의 오염을 방지하는 오염방지도료, 건물이나 자동차 차체의 온도를 제어할 수 있는 차열도료, 스키 고글, 잠수경 등에 물방울이 맺히지 않게 하는 anti-fogging 도료 등이 연구개발 되고 있다[1,2].

최근 자외선 경화형 도료는 산업 전반에서 더욱 다양

[†]Corresponding author: Hyun-Joong Kim (hjokim@snu.ac.kr)

하게 활용되고 있다. 그러한 이유는 상온에서 자외선의 조사만으로도 빠른 경화공정이 가능하여 생산성이 우수하고, 선택적인 영역에 선택적 경화가 가능하기 때문에 전기전자 분야에서 유용하게 활용될 수 있기 때문이다. 또한 경화도막의 기계적 물성이 우수하고, 내화학적, 내마모성 등이 매우 우수하며, 유기 용제를 배제하고 있기 때문에 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)을 혁신적으로 줄일 수 있다. 또한, 열에 취약한 플라스틱이나 목재와 같은 열민감성 기재에도 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있다[3].

하지만, 자외선 경화형 도료는 해결해야 할 단점도 지니고 있다. 입체적인 기재를 도장하여 경화시킬 때 빛이 닿지 않는 부분에 미경화가 발생하기도 한다(shadow area problem). 또한, 경화속도가 매우 빠르기 때문에 다른 경화방법의 도료보다 수축률이 커서 기재와의 수축률의 차이로 인하여 curl이 발생하기도 한다[4]. 그리고 장점으로 작용했던 우수한 기계적 물성은 유연성이 필요한 응용분야에서는 단점으로 작용한다. 이러한 유연성 문제를 해결하기 위하여 재료의 선정 및 고분자의 분자구조, 관능기의 최적화 등을 통한 고분자 자체의 개질을 통해 경도에는 변화 없으나 유연성을 부여할 수 있는 방법을 최근 활발하게 연구되고 있다[5-8].

현재의 연구 방향은 자외선 경화의 장점을 살릴 수 있도록 아크릴레이트를 사슬말단에 두면서 중간 부분에 유연성을 부여할 수 있는 구조를 도입하는 방법이다. 아크릴레이트를 갖고 있는 올리고머로는 폴리에스터 아크릴레이트, 폴리우레탄 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트 등이 있다. 폴리에스터 아크릴레이트는 분자 내에 hydroxyl group (-OH)이나 carboxyl group (-COOH) 등의 관능기를 도입하기 용이하여 활성 우레아 수지나, 멜라민 우레아수지등과 조합하여 사용 가능하다[9]. 이는 저가이면서 합성설계에 따라 가능한 분자량 폭이 크지만 내습성이 약하다. 폴리에테르 아크릴레이트는 낮은 T_g 로 인해 높은 유연성을 갖고, 다른 올리고머를 구성하는 물질보다 낮은 점도를 갖고 있다. 물에 잘 녹기 때문에 물이나 화학약품에는 취약하다는 단점이 있다.

폴리우레탄 아크릴레이트는 내후성에 강점이 있고 도료에 적용 시 유연성을 높일 수 있는 장점을 갖고 있으며, 사용되는 폴리올이나 이소시아네이트 종류에 따라서 다양한 물성을 구현할 수 있다[10,11]. 폴리우레탄의 soft segment는 사용된 폴리올로 구성되며, hard segment는 이소시아네이트와의 결합으로 인해 생성된다. 이런 soft segment와 hard segment의 상용성은 중요하며 상용성이 낮을 경우 폴리우레탄의 NH와 폴리올의 -O- 간의 수소결합이 발생하지 않아 상분리가 발생할 수 있다. 이러한 microphase separation의 정도에 따라 경도나 유연성, 내마모성 등이 결정된다[12,13]. 폴리카보네이트

Table 1. Synthesis formulation for polycarbonate-based polyurethane methacrylate (units in moles)

| Sample | Molecular weight of PCDL ^a | | | IPDI ^b | 2-HEMA ^c |
|---------------|---------------------------------------|-------|-------|-------------------|---------------------|
| | 500 | 1,000 | 2,000 | | |
| PCU-L500-1MA | 1.9 | | | 3 | 2.2 |
| PCU-L1000-1MA | | 1.9 | | 3 | 2.2 |
| PCU-L2000-1MA | | | 1.9 | 3 | 2.2 |

^a polycarbonate diol

^b isophorone diisocyanate

^c 2-hydroxyethylmethacrylate

폴리올은 내후성과 내습성이 뛰어나 다른 폴리올에 비해 많은 장점을 지닌 반면에 점도가 높아 합성 시에 다루기 힘든 단점이 있었다. 하지만, 폴리카보네이트 글리콜의 반복되는 CH₂의 수를 조절함으로써 점도를 낮춘 폴리카보네이트계 폴리올이 개발되었다[14].

본 연구에서는 물성향상과 가격 경쟁력을 높이기 위해 생산성 향상 및 도장공정을 단축하기 위한 방법으로 적용되고 있는 선도장 후성형의 pre-coated metal (PCM) 도료에 자외선 경화형 도료를 적용하기 위하여 물성 개량 방법을 연구하였다. 이를 위하여 polycarbonate diol, isophorone diisocyanate와 2-hydroxyethylmethacrylate를 사용하여 자외선 경화형 polyurethane methacrylate를 합성하였다. 또한, 폴리올의 분자량, 광개시제의 함량, 모노머의 함량이 경화거동, 유연성, 도막물성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

Polycarbonate diol (PCDL)은 Asahi Kasei Chemical에서 평균 분자량이 500, 1,000, 2,000 g/mol의 세 종류를 제공받아 사용하였으며, 100°C로 12 h 동안 수분을 제거하였다. Isophorone diisocyanate (IPDI, Bayer Material Science)는 4 Å의 molecular sieve를 넣어 잔존수분을 제거하였으며, 2-hydroxyethylmethacrylate (2-HEMA, Samchen Chemical)는 전처리 없이 사용하였다. 반응성 희석제인 hexanediol diacrylate (HDDA)와 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), 광개시제인 Micure HP-8은 미원스페셜티케미칼로부터 제공받아 전처리 없이 사용하였다.

2.2. 합성 및 기본 물성 측정

Figure 1은 자외선 경화형 polycarbonate-based polyurethane methacrylate의 합성 과정을 나타낸 것이다. 4구 500 mL 반응조에 교반기, 온도계, 나사관 냉각기, 질소 주입기를 연결하여 합성 준비를 하였다. IPDI를 투입하고 70°C까지 가열해 준 후 PCDL을 2 h 정도 dropping

Table 2. Formulations of polycarbonate-based polyurethane methacrylate (units in wt%, except in PI (phr))

| Samples | PCU ^a | | | Monomers | | PI (phr) | |
|----------------------------|---------------------------|---------------------|-------|----------|-------|----------|----|
| | 500 | 1,000 | 2,000 | HDDA | TMPTA | | |
| Effect of PI and polyol MW | PCU-L500-PI01 | 100 | | | | 1 | |
| | PCU-L500-PI03 | 100 | | | | 3 | |
| | PCU-L500-PI05 | 100 | | | | 5 | |
| | PCU-L500-PI10 | 100 | | | | 10 | |
| | PCU-L1000-PI01 | | 100 | | | 1 | |
| | PCU-L1000-PI03 | | 100 | | | 3 | |
| | PCU-L1000-PI05 | | 100 | | | 5 | |
| | PCU-L1000-PI10 | | 100 | | | 10 | |
| | PCU-L2000-PI01 | | | 100 | | 1 | |
| | PCU-L2000-PI03 | | | 100 | | 3 | |
| | PCU-L2000-PI05 | | | 100 | | 5 | |
| | PCU-L2000-PI10 | | | 100 | | 10 | |
| | Effect of monomer content | PCU-L500-PI05-(5:5) | 50 | | | 25 | 25 |
| PCU-L500-PI05-(6:4) | | 60 | | | 20 | 20 | 5 |
| PCU-L500-PI05-(7:3) | | 70 | | | 15 | 15 | 5 |
| PCU-L500-PI05-(8:2) | | 80 | | | 10 | 10 | 5 |
| Effect of polyol MW | PCU-L1000-PI05-(7:3) | | 70 | | 15 | 15 | 5 |
| | PCU-L2000-PI05-(7:3) | | 70 | | 15 | 15 | 5 |

^a Polycarbonate-based polyurethane methacrylate

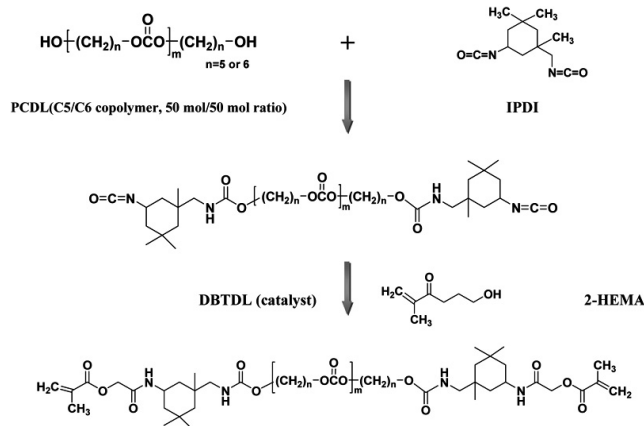


Figure 1. Synthesis process of polycarbonate-based polyurethane methacrylate.

하여 IPDI의 NCO기와 PCDL의 OH기가 균일하게 반응하도록 하였다. Dropping 후 2 h 동안 FT-IR을 통해 2,250 cm⁻¹ (NCO peak)이 줄어드는 것을 보면서 이 피크가 더 이상 줄어들지 않을 때까지 반응시켰다. 2-HEMA의 이중결합은 열에 취약하기 때문에 반응온도를 50°C로 낮춘 후, 남은 NCO기는 2-HEMA를 1.5 h 동안 dropping하면서 end capping 시켰다. 이 때 촉매로 dibutyltin

dilaurate (DBTDL) 약 600 ppm을 투입하였다. FT-IR의 NCO peak을 관찰하면서 NCO peak의 흡수율이 0.1 이하가 되면 에탄올을 최소량 넣어 NCO peak이 사라질 때까지 반응시켜 최종 합성을 완료하였다.

2.3. 배합, 도장 및 경화조건

Table 2는 각각의 영향인자가 경화거동 및 도막물성에 미치는 영향을 평가하기 위한 배합표를 나타낸 것이다. 유리판을 기재로 사용하였으며, applicator를 사용하여 40 μm의 wet 두께로 도장 후 컨베이어 벨트형 자외선 경화장치를 이용하여 경화시켰다. 경화시 사용된 램프는 중압수은램프로써 100 W/cm, 주요 파장대는 365 nm이다. UV 조사량을 250, 500, 1,000, 1,500, 2,000, 3,000 mJ/cm²로 다르게 하여 조사량에 따른 표면경도의 변화를 살펴보았다. 인장강도와 점탄성 측정 시편은 알루미늄 dish에 cast 방법으로 제작되었으며, 이 때 조사된 광량은 3,000 mJ/cm²이다.

2.4. 분자량 측정

겔투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)는 고분자의 평균 분자량 및 분자량 분포에 대한 데이터를 제공함으로써 고분자의 물성에 대한 정보를

제공한다. 합성된 polyurethane-based urethane methacrylate를 상온에서 tetrahydrofuran (THF)에 녹여 0.2 μm polytetrafluoroethylene (PTFE) syringe filter로 거른 후 PL-GPC 210 system (Polymer laboratories)으로 측정하였다. 35°C의 온도에서 유속 1.0 mL/min으로 THF를 PL-gel 10 μm column (two mixed-B)에 흘려 수평균 분자량(number-average, M_n), 중량평균 분자량(weight-average, M_w), polydispersity index를 측정하였다.

2.5. 광경화 거동

PCDL의 분자량 및 광개시제의 함량에 따른 광경화 거동을 살펴보기 위해 DSC (Q200, TA instruments)에 photocalorimetric accessory (Omniscure S2000, Lumen dynamics)를 장착하여 광경화 시 열량 변화를 측정하였다. 사용된 램프는 100 W의 중압 수은 램프이며, 주요 파장은 250~650 nm이다. 질소는 50 ml/min으로 흘러주었으며, 온도는 25°C의 등온조건을 유지하며 측정하였다.

2.6. 진자경도

경화도막의 진자경도는 König method (ASTM D4366)에 따라 진자경도계(Ref. 707PK, Sheen Instruments Ltd.)를 이용하여 측정하였다. 측정 시 외부 환경은 온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도 $50 \pm 2\%$ R.H. 조건하에서 진자경도를 측정하였다.

2.7. 점탄성

DMA (dynamic mechanical analysis, Q800, TA instruments)를 사용하여 경화도막의 점탄성적인 특성을 측정하였다. 시편의 크기는 길이 10 mm, 너비 6.0 mm, 두께 0.5 mm로 제작하였으며, tensile mode로 frequency는 1 Hz, strain 0.1%로 고정하고, -50~150°C의 온도범위에서 3°C/min로 승온시키며 측정하였다.

2.8. 인장강도

경화도막의 인장강도 특성은 universal testing machine (UTM Z10, Zwick, Germany)을 사용하여 경화도막의 인장거동을 평가하였다. 시편의 크기는 길이 20 mm, 너비 6.0 mm, 두께 0.5 mm로 제작하였으며, 온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도 $50 \pm 2\%$ R.H. 조건하에서 평가속도는 20 mm/min로 인장시키면서 인장강도 및 신장률을 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 및 기본 물성

Table 1은 polycarbonate-based polyurethane methacrylate 합성하기 위한 배합표를 나타낸 것이다. PCDL의 분자

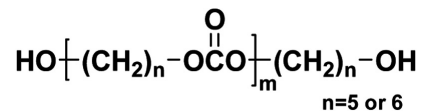


Figure 2. Chemical structure of C5/C6 copolymer polycarbonate diol.

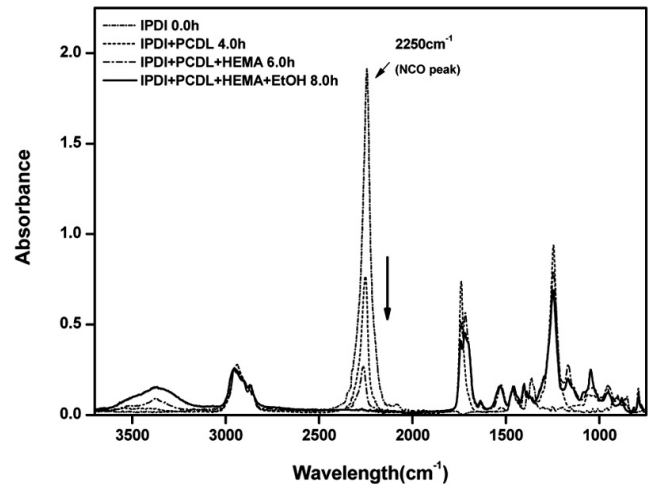


Figure 3. FT-IR peak of polyurethane reaction during synthesis of polycarbonate-based polyurethane methacrylate.

Table 3. Solid contents and molecular weight

| Property | Solid contents (wt%) | M_n (g/mol) | M_w (g/mol) | Polydispersity index |
|---------------|----------------------|---------------|---------------|----------------------|
| PCU-L500-1MA | 92.1 | 3,600 | 5,200 | 1.444 |
| PCU-L1000-1MA | 91.1 | 4,900 | 6,900 | 1.408 |
| PCU-L2000-1MA | 94.2 | 8,300 | 13,700 | 1.651 |

량에 따른 물성을 보기 위해 분자량이 각 500, 1,000, 2,000 g/mol인 것을 사용하여 합성하였다. 본 연구에서 사용된 polycarbonate diol의 Figure 2와 같이 C5/C6 copolymer이기 때문에 점도가 낮아서 합성이 용이한 특징을 가지고 있다. 또한 isocyanate로 IPDI를 사용하였다.

PCDL의 양쪽에 위치한 하이드록실기에 IPDI의 이소시아네이트기를 붙여 우레탄 결합을 시켰으며, 광경화를 위한 이중결합을 도입하기 위해 2-HEMA를 사슬 말단에 결합시켰다. 2-HEMA를 사용한 것은 유연성을 확보하기 위하여 관능기를 최소화하여 경화거동 및 물성을 제어하기 위한 것이다. 우레탄 결합의 진행 여부를 살펴보기 위해 합성 중간마다 FT-IR을 측정하여 Figure 3과 같이 isocyanate의 2,250 cm^{-1} 피크가 감소하는 정도를 보면서 합성을 조절하였다. PCDL을 IPDI와 합성 후에 HEMA를 우레탄 결합을 시킬 때에는 이중결합이 열에 의해 분해될 수 있으므로 온도 조절이 중요한 요인이 된다. 이중결합이 열에 의해 분해되는 온도는 약 70~

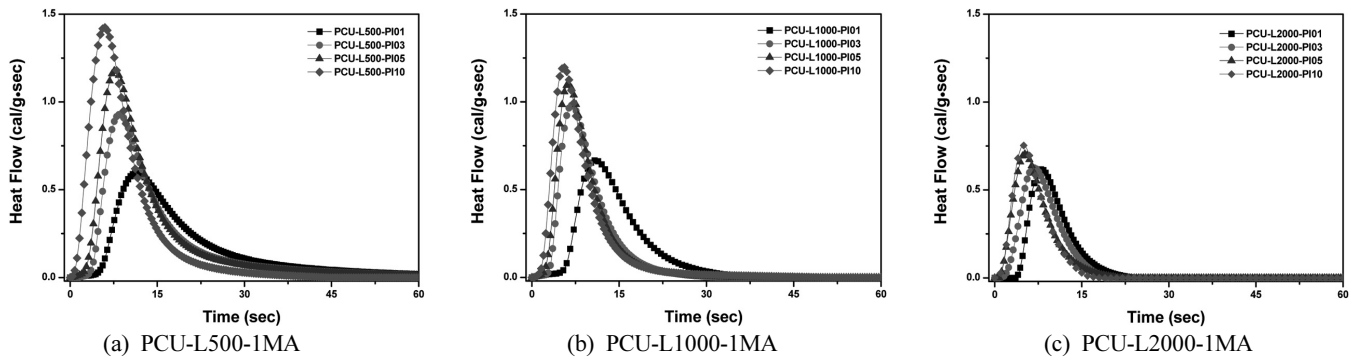


Figure 4. UV-curing behaviors of polycarbonate-based polyurethane methacrylate according to content of photoinitiator. (a) PCU-L500-1MA, (b) PCU-L1000-1MA, and (c) PCU-L2000-1MA.

80°C이므로 50°C로 온도를 내린 후 천천히 투입하여 발열 반응으로 인해 온도가 급격히 상승하는 것을 억제하면서 합성하였다. 그리고 남아있는 이소시아네이트기를 없애기 위해 에탄올로 endcapping 시켰다. Table 3은 합성 후 분자량을 측정된 결과이다. PCDL의 분자량이 증가함에 따라 합성된 polyurethane methacrylate의 분자량이 증가하였으며, 다분산지수(polydispersity index)가 1.444~1.671로 비교적 균일한 분자량 분포를 나타내었다.

3.2. 경화거동

Figures 4와 5는 Photo-DSC를 이용하여 광경화거동을 측정된 결과이다. 광경화 거동 측정 시에는 PCDL의 분자량에 따른 영향을 명확하게 확인하기 위하여 반응성 모노머는 배제하고 배합하였으며, 광개시제의 함량을 1, 3, 5, 10 phr를 첨가하여 광개시제 함량이 경화거동에 미치는 영향을 확인하였다. Figure 4의 결과에서 나타난 것과 같이 광개시제 함량이 증가함에 따라서 광경화시 발열되는 발열량은 증가하는 것을 알 수 있으며, 최대 경화 피크의 시간도 단축되는 것을 확인할 수 있다. 이는 광개시제 첨가량이 증가함에 따라 광개시제에 의해 생성되는 라디칼의 밀도가 증가하여 이중결합이 분해하여 가교반응을 촉진하여 광경화 속도가 증가함을 나타낸다. 그러나 광개시제의 함량이 증가함에 따라 무조건적으로 비례하여 증가하는 것이 아니라, 일정 함량 이상에서는 그 변화폭이 감소하는 것으로 보아, 광개시제의 함량이 과량일 경우 미반응 라디칼이 잔존할 수 있음을 알 수 있다[15]. 따라서 광경화 속도 및 미반응 라디칼을 고려하여 광개시제 함량을 5 phr로 고정하고 이후 실험을 진행하였다.

Figure 5는 PCDL의 분자량이 광경화 거동에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 광개시제의 함량이 5phr로 동일하고 PCDL의 분자량이 증가함에 따라 광경화시 발열되는 발열량은 감소하고 최대 경화 peak time도 늦게

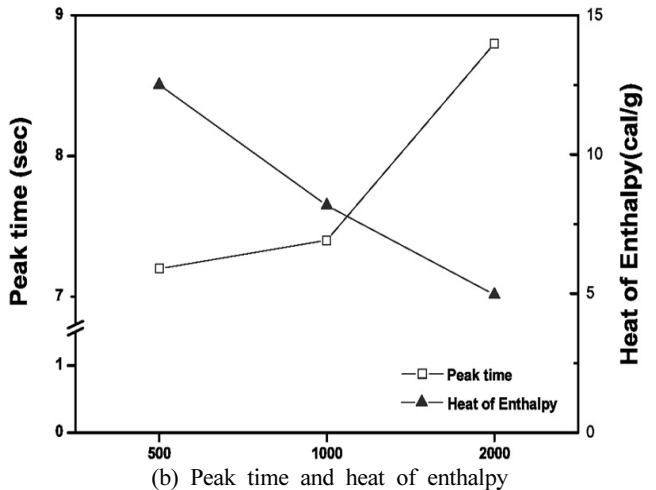
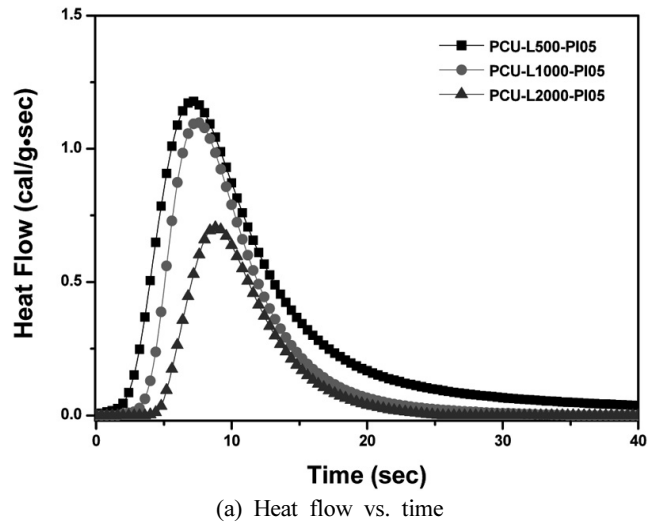


Figure 5. UV-curing behaviors of polycarbonate-based polyurethane methacrylate according to molecular weight of PCDL. (a) heat flow and (b) peak time and heat of enthalpy.

나타나는 것을 확인할 수 있다. PCU-L500-1MA의 경우 peak time이 7.2 s이고 heat of enthalpy는 12.51 cal/g으로

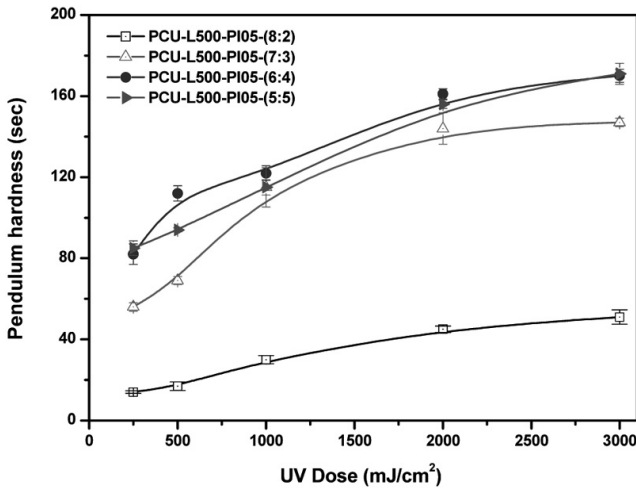


Figure 6. Pendulum hardness of the cured films according to content of monomers.

로 나타나는 것에 비해 PCU-L1000-1MA와 PCU-L2000-1MA는 각각 7.4, 8.8 s의 peak time과 8.17 cal/g, 4.96 cal/g의 heat of enthalpy를 나타내었다. 이러한 이유는 폴리올의 분자량이 커지게 되면 사슬 말단에 존재하는 이중결합의 양은 고정되므로 단위 분자량당 이중결합의 밀도가 감소하게 되어 광경화 속도가 감소하기 때문이다 [15].

3.3. 표면경도

Figure 6은 반응성 모노머인 HDDA와 TMPTA의 함량이 진자경도로 측정된 표면경도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. UV 조사량이 증가함에 따라서 광경화 반응이 진행되어 가교 도막을 형성하기 때문에 도막의 경도는 증가하였으며, 2,000 mJ/cm² 이상에서는 경도 증가폭이 감소하여 거의 일정한 값을 나타내었다[16]. 반응성 모노머의 비율이 20 wt% (PCU-L500-PI05-(8:2))인 것을 제외하고는 1,000 mJ/cm²의 광량 이상에서 100 s 이상의 표면경도를 나타내었다. 유연성을 부여하기 위하여 관능기 수와 반응성을 낮게 조절하였기 때문에 반응성 모노머의 비율이 증가할수록 경화속도 및 경화정도가 촉진되어 경도가 증가하는 결과를 나타내었다. 반응성 모노머의 양이 40 wt% 이상이 되면 표면 경도의 증가 정도는 줄어들게 되며, 50 wt%인 경우에는 오히려 도막의 표면경도가 다소 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 HDDA, TMPTA의 분자량이 각각 223, 296 g/mol로 500, 1,000, 2,000 g/mol인 PCDL보다 작기 때문에, 반응성 모노머가 과량 배합되면 경화속도는 촉진되지만 이에 따라 HDDA와 TMPTA의 짧고 약한 모노머로 이루어진 가교구조의 밀도가 증가하여 경화도막의 기계적 물성이 선형적으로 증가하지 않기 때문이다.

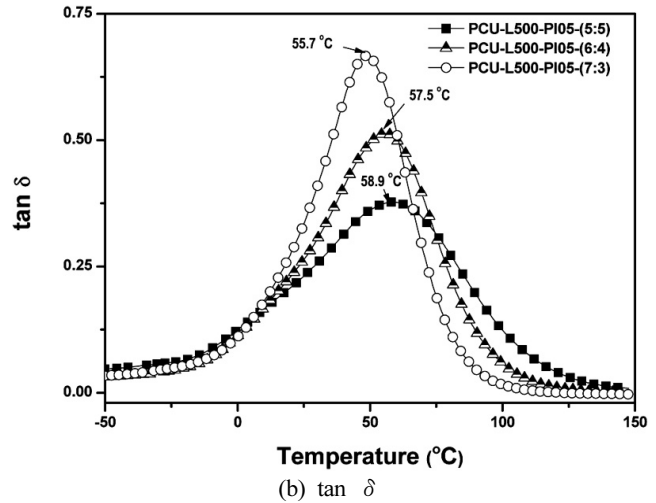
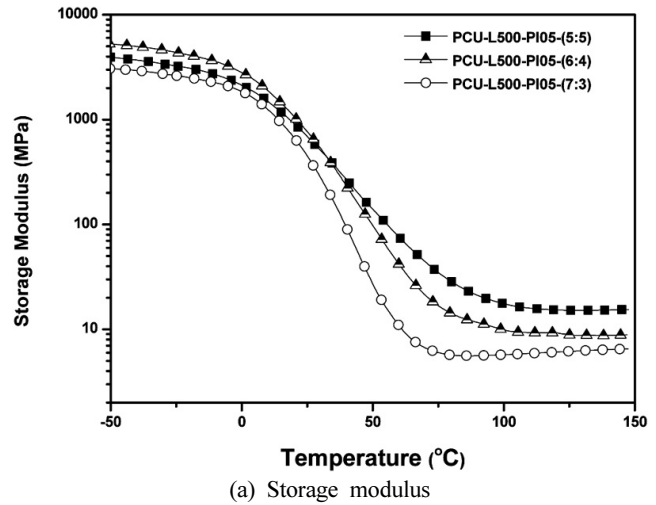


Figure 7. Effect of monomer content on the viscoelastic property.

3.4. 점탄성

Figure 7은 모노머의 함량이 점탄성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 점탄성적 성질은 인장 또는 전단 등의 외력을 가하였을 때 대응하여 발생하는 물질의 변형을 온도에 따라 측정하는 것으로 동적 저장탄성률(storage modulus, E' 또는 G'), 손실탄성률(loss modulus, E'' 또는 G'')과 mechanical damping ($\tan \delta = E''/E'$ 또는 G''/G') 등을 구할 수 있으며 재료의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g), 분자량, 가교도, 결정화도, 상분리 등에 따른 구조 및 형태 변화 등의 정보를 얻을 수 있다[17].

Figure 7(a)에서 볼 수 있듯이 모노머의 함량이 증가할수록 평탄영역(rubbery plateau)에서의 storage modulus 값이 증가하였다. 다시 말해서, 모노머의 함량이 증가하면 반응성이 증가하고 경화속도가 촉진되어, 가교밀도가 높은 도막을 형성하게 된다. 이에 따라 Figure 7(b)

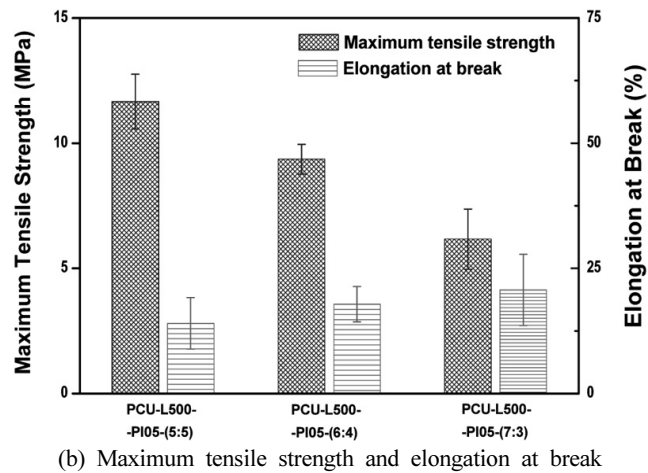
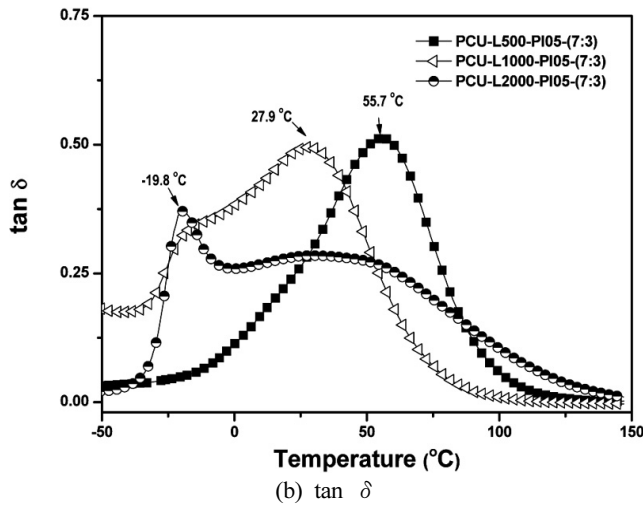
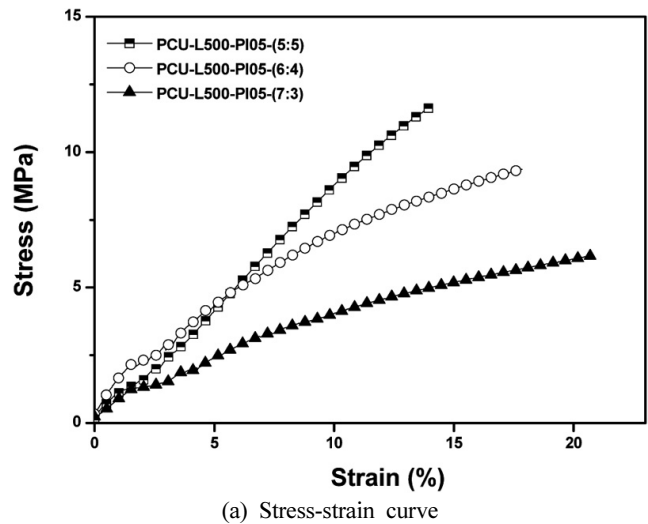
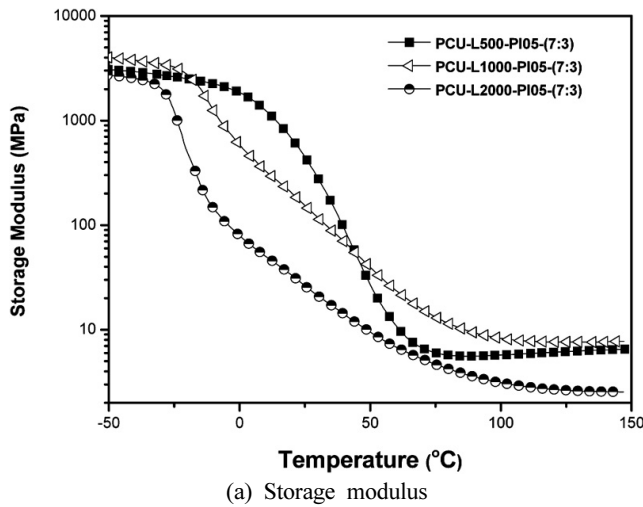


Figure 8. Effect of weight of PCDL on the viscoelastic property.

의 $\tan \delta$ 의 최대값으로 구한 T_g 는 PCU-L500-PI05-(7:3)인 경우 55.7°C이었다가 PCU-L500-PI05-(6:4), PCU-L500-PI05-(5:5)일 때 각각 57.5°C와 58.9°C로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 유연성을 부여하기 위하여 반응성이 낮게 설계된 자외선 경화형 올리고머의 경우 반응성 모노머의 함량을 조절하여 반응성 및 경화도막의 물성을 보완할 수 있음을 확인하였다.

Figure 8은 PCDL의 분자량에 따른 점탄성 특성을 나타낸 것이다. 앞서 광경화 거동에서 알 수 있듯이 폴리올의 분자량이 증가하면 이중결합의 밀도가 낮아서 광경화의 반응성이 감소하는데, Figure 8(a)에서와 같이 평탄영역에서의 storage modulus 값이 폴리올의 분자량이 가장 큰 PCU-L2000-PI05-(7:3)의 경우 매우 낮은 값을 나타내었다. 즉, 폴리올의 분자량이 증가할수록 가교밀도가 낮은 도막을 형성하게 되므로 Figure 8(b)의 T_g 결과에서도 55.7, 27.9, -19.8°C로 점차 감소하는 것

Figure 9. Effect of monomer content on the tensile behavior.

을 확인하였다. 분자량이 증가하면서 shoulder가 보이는데 이는 30 wt%에 해당하는 반응성 모노머와의 miscibility가 좋지 않아서 나타난 것으로 생각된다[18]. 분자량 증가에 따른 T_g 의 감소의 결과로 보아, 사용되는 폴리올의 분자량을 조절함으로써 경화도막의 가교밀도와 T_g 를 조절하여 이에 따른 도막의 유연성을 조절할 수 있음을 확인하였다.

3.5. 인장강도

Figure 9는 모노머의 함량이 경화 도막의 인장강도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 모노머의 함량이 증가함에 따라서 최대인장강도 값이 증가하고 신장률은 감소하는 결과를 보였다. 일반적인 자외선 경화형 도료의 경화도막은 매우 brittle하고 단단한 도막을 형성하기 때문에 신장률이 10% 내외로 측정되지만, 본 연구의 결과에서는 모든 경화도막이 15% 이상의 신장률이 높게 나타났다. 이와 같은 이유는 폴리올로 사용한 PCDL의

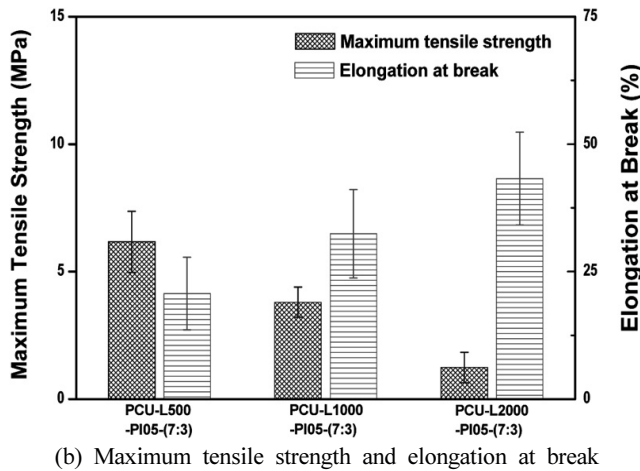
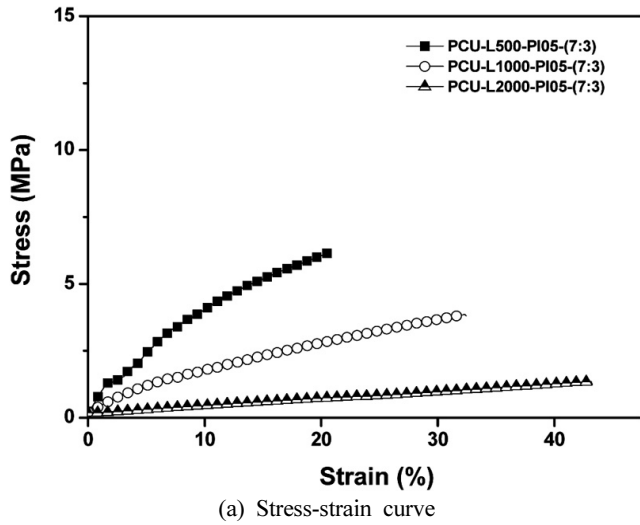


Figure 10. Effect of polyol molecular weight on the tensile behavior.

특성과 관능기를 수와 반응성을 낮게 설계하였기에 경화도막의 유연성이 증가하기 때문이다[19].

Figure 10은 PCDL의 분자량이 경화 도막의 인장강도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 폴리올의 분자량이 증가함에 따라서 경화속도 및 경화정도가 감소하여 최대인장강도가 급격히 감소하고, 이에 반해 신장률은 증가하는 결과를 나타내었다. PCU-L2000-PI05-(7:3)의 경우 신장률이 40% 이상으로 높게 측정되어 유연성 측면에서는 우수하지만 최대 인장강도와 T_g 가 매우 낮기 때문에 실제 도막으로 사용하기 어려움이 따른다[20,21]. 반면에, PCU-L500-PI05-(7:3)의 경우 도막 경도와 신장율을 동시에 만족하는 결과를 보였다.

4. 결 론

자외선 경화형 도료의 장점이자 단점인 매우 brittle

한 특성을 완화하고 유연성을 향상시키기 위하여 polycarbonate-based polyurethane methacrylate를 합성하였다. 폴리올로 사용된 PCDL의 분자량 및 광개시제 함량, 모노머의 함량 등이 경화거동 및 도막 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 합성에 사용된 PCDL의 분자량이 감소하고, 광개시제 및 모노머의 함량이 증가할수록 이중결합의 밀도가 증가하여 광경화 속도는 증가하였으며, heat of enthalpy 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 표면경도의 경우 자외선 조사량이 증가함에 따라 도막의 경화가 진행되었으며, 모노머의 함량이 증가할수록 높은 표면 경도를 나타내었다. 모노머 함량이 30 wt% 이상일 경우 충분한 도막경도를 확보할 수 있었다. 점탄성 거동의 경우, PCDL의 분자량이 작을수록 rubbery plateau modulus와 비례하는 가교밀도가 증가하였으며, 이에 따라 T_g 가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 모노머의 함량의 증가에 의해서도 가교밀도와 T_g 가 증가하는 것을 확인하였다. 최대인장강도와 신장률로 평가한 유연성의 경우, 작은 분자량의 PCDL을 사용하거나 반응성 모노머의 함량이 증가할수록 신장률은 감소하지만, 인장강도는 커지는 결과를 나타내었다. 또한, 10%대의 일반 자외선 경화형 도료의 신장률을 최대 45%까지 유연성을 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 합성한 자외선 경화형 polycarbonate-based polyurethane methacrylate는 polycarbonate diol의 우수한 물성을 바탕으로 적합한 관능기의 반응성과 모노머의 배합비가 조합된다면, 선도장 강판 등과 같이 우수한 신장률을 필요로 하는 분야에도 적용될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업원천기술개발사업(과제번호 : 10035163)의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Uhlmann, R. Frenzel, B. Voit, U. Mock, B. Szyszka, B. Schmidt, D. Ondratschek, J. Gochermann, and K. Roths, *Prog Org Coat*, **58**, 122, (2007).
2. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, *European Coatings Handbook*, Editor, Vincentz, Hannover (2000).
3. P. Glöckner, T. Jung, S. Struck, and K. Studer, *Radiation Curing - Coatings and Printing Inks*, Editor, Vincentz Network, Hannover (2008).
4. R. Schwalm, *UV Coatings : Basics, Recent Developments and New Applications*, Editor, Elsevier, Amsterdam; London (2007).

5. 황현득, 이용희, 김현중, 노승만, 남준현, 박종명, 김중훈, *공업화학진망*, **13**, 36 (2010).
6. K. Ueda, H. Kanai, and T. Amari, *Prog Org Coat*, **45**, 15 (2002).
7. K. Ueda, H. Kanai, and T. Amari, *Prog Org Coat*, **45**, 267 (2002).
8. D. Santos, H. Raminhos, M. R. Costa, T. Diamantino, and F. Goodwin, *Prog Org Coat*, **62**, 265 (2008).
9. A. L. Yahkind, D. A. Paquet Jr, D. V. Parekh, C. L. Stine, and L. G. J. van der Ven, *Prog Org Coat*, **68**, 28 (2010).
10. P. Glöckner, T. Jung, S. Struck, and K. Studer, *Radiation Curing coatings and Printing Inks*, Editor, 1, 60, Vincentz, Hannover (2008).
11. R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, and K. Menzel, *Prog Org Coat*, **32**, 191, (1997).
12. F. Wang, J. Q. Hu, and W. P. Tu, *Prog Org Coat*, **62**, 245 (2008).
13. S. A. Madbouly and J. U. Otaigbe, *Prog Polym Sci*, **34**, 1283 (2009).
14. T. Masubuchi, M. Sakai, K. Kojio, M. Furukawa, and T. Aoyagi, *e-journal of Soft Materials*, **3**, 55 (2007).
15. A. Palanisamy, *Prog Org Coat*, **60**, 161 (2007).
16. J. H. Choi and H. J. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **12**, 412 (2006).
17. 임동혁, 김수민, 도현성, 박영준, 주효숙, 김현중, *Trends in Agriculture & Life Sciences*, **3**, 28 (2005).
18. B. H. Stuart, *Polymer Analysis*, D. J. Ando, 1, 134, Jone Wiley & Sons, Darford (2002).
19. J. Xu, W. Pang, and W. Shi, *Thin Solid Films*, **514**, 69 (2006).
20. B. K. Kim, B. U. Ahn, M. H. Lee, and S. K. Lee, *Prog Org Coat*, **55**, 194 (2006).
21. C. Bai, X. Zhang, J. Dai, and W. Li, *Prog Org Coat*, **55**, 291 (2006).