

자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 반응성 희석제 함량에 따른 물성 연구

심재학 · 서은선 · 이원영 · 김구니[†]

한국신발피혁연구원(KIFLT) 하이브리드소재연구실
(2017년 10월 25일 접수, 2017년 11월 30일 수정, 2017년 12월 4일 채택)

Study on the Properties of UV-curable Polyurethane acrylate with reactive diluents content

Jae Hak Sim · Eun Sun Seo · Won Young Lee and Gu Ni Kim[†]

Hybrid materials research division, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

(Received October 25, 2017; Revised November 30, 2017; Accepted December 4, 2017)

요약: 본 연구에서는 반응성 희석제로 사용되는 BA의 함량에 따른 자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 제조하여 수지의 열적·기계적 성질, 접착강도, 굴곡성을 확인하였다. BA의 함량이 40% 이상으로 증가할수록 Polyol의 Tg와 아크릴 수지의 Tg가 분리되어 나타난 것을 DSC로 통해 확인하였다. 또한 BA의 함량이 증가할수록 아크릴 수지의 낮은 기계적인 물성이 주도적으로 발현되어 인장강도와 신장률, 접착강도가 감소하는 것으로 나타났다. 굴곡성을 평가한 결과 BA의 함량이 40%인 경우 경도가 낮으면서 다른 수지에 비해 Tm이 낮아 굴곡성이 우수한 것으로 나타났다.

Abstract: In this study, we synthesized UV-curable urethane acrylates with different contents of BA, reactive diluent and characterized their physical properties such as thermal, mechanical properties, adhesive strength and flexibility resistance. From a result of DSC, Tg of polyol and acrylate resin were separated as the BA content increased more than 40%. Also, tensile strength, elongation and adhesive strength decreased with increasing the BA content. The UV-curable urethane acrylate with 40% BA has shown good flexibility resistance compared to other resin due to poor hardness and Tm of acrylate resin

Keywords: UV curing, Polyurethae-acrylate, polyester polyol, coating

1. 서 론

폴리우레탄은 수산기 또는 아민기와 이소시아네이트의 반응에 의해 형성되는 우레탄 결합으로 이루어진 고분자 화합물을 총칭하는 용어이며, 1930년대 말 Otto Bayer에 의해 합성된 이후 원료 물질의 반응성이 풍부하고 다양한 구조의 물질들이 개발되어 넓은 분야에 응용되고 있다[1,2].

폴리우레탄 탄성체는 유리전이 온도(Tg)가 상온보다 낮은 소프트 세그먼트(soft segment)와 상온보다 높은 하드 세그먼트(hard segment)가 연속적으로 연결되어 있는 공중합체로 이 두 블록은 서로 녹지 않기 때문에 상분리가 미시적으로 일어나 도메인을 형성하게 되며, 상온에서 하드 세그먼트는 소프트 세그먼트의 유

동성을 억제하는 가교 역할을 하여 고무로서의 거동을 보인다[3,4]. 따라서 폴리우레탄은 분자설계에 따라 고무와 플라스틱의 경계를 이어주는 물성을 나타내며 유연성과 기계적 물성, 마모특성, 내약품성, 접착성 등이 우수하여 접착제, 도료, 발포체, 인공 및 합성피혁, 엘라스토머 등 매우 폭 넓은 분야에 이용되고 있는 재료이다[5,6]. 폴리우레탄계 접착제는 수지가 갖는 이러한 특성으로 인해 다양한 재질에의 접착이 우수하여 섬유, 목재, 플라스틱, 고무 등의 각종 피착체에 응용되고 있으며 폴리우레탄의 열가소성 특성을 이용하여 라미네이팅 수지으로도 활용되고 있다.

한편, 용제형 수지에 의한 대기오염 등의 문제로 유기용제의 사용이 규제되고 있고 에너지 저감, 생산성 향상 등의 이점으로 인해 자외선 경화수지의 활용도가 점차

[†] Corresponding author: Gu Ni Kim (gnkim@kiflt.re.kr)

증가하고 있는 추세[7-10]이며 대표적으로 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, PUA)가 있다[10-13].

폴리우레탄 아크릴레이트는 한 분자 내에 우레탄(-NHCOO-) 결합과 아크릴레이트기(-OCOHC=CH₂)를 가지는 화합물의 총칭으로 일반적으로 폴리올(polyol), 디이소시아네이트(diisocyanate), 분자 사슬내에 하이드록실기(-OH)를 가지고 있는 아크릴레이트로부터 합성된다. 폴리우레탄 아크릴레이트의 특징으로는 저온에서의 유연성, 내마모성, 광학적 성질, 내후성이 우수하다는 특징이 있으며 강직한 것에서부터 상당히 유연한 것에 이르기까지 다양한 물성을 지닌 생성물을 만들 수 있다[14,15]. 또한 -NHCO 작용기의 효과로 경화성이 우수하고 강한 도막이 형성되며 산소 농도가 높은 경우에도 경화가 잘 진행되고 우수한 pigment wetting 성, chemical resistance을 나타낸다[16].

현재 섬유, 신발 갑피 등의 코팅제나 바인더로 사용되고 있는 라미네이팅 수지는 용제형 폴리우레탄 수지로 자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 이용할 경우 공정의 친환경화와 에너지 저감 및 생산성 향상을 기대해 볼 수 있다. 또한, 폴리우레탄과 아크릴 수지가 자외선 경화에 의해 하이브리드화 되어 유연성과 내후성 등의 물성에서 상승효과를 얻을 수 있다[17-20]. 반면에 합성공정에서 폴리우레탄의 점도를 올리는데 한계가 있어 기계적 물성이 저하될 우려가 있으며 점도조절을 위해 사용되는 희석제인 아크릴 단량체가 다량일 경우 자외선 경화로 인해 열가소성이 소실되면서 라미네이팅 특성이 저하될 수 있어 반응성 희석제의 영향을 살펴볼 필요가 있다.

본 연구에서는 섬유 및 갑피용 라미네이팅 수지로 응용할 수 있는 자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 합성하였으며 말단 아크릴기의 함량이 다른 폴리우레탄 아크릴레이트를 제조하여 경화도와 물성을 평가하였다. 또한, 반응성 희석제의 함량을 변화시키면서 자

외선 경화 실험을 하였으며 희석제의 함량에 따른 상분리 현상과 기계적 물성 및 접착강도를 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 polyester polyol인 poly(butylene adipate) glycol(PBA, MW= 2,000, 대원포리머(주))를 진공오븐에서 기포가 발생되지 않을 때까지 0.1mmHg 하에서 80℃로 3시간 탈포하여 사용하였다. 이소시아네이트로는 지방족 이소시아네이트인 isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich Chemical)를 사용하였다. 사슬연장제로는 1,4-butanediol(1,4-BD, Aldrich Chemical)을 사용하였으며 아크릴기의 도입을 위하여 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA, SAMCHUN)를 정제없이 사용하였다, 점도 조절을 위해 methyl ethyl ketone(MEK, SAMCHUN)과 반응성 희석제인 butyl acrylate (BA, SAMCHUN)를 사용하였으며 아크릴 자체 중합을 막기 위해 중합금지제 hydroquinone(HQ, Junsei Chemical)을 사용하였다. 반응 종결물질로는 dibutyl amine(DBA, Junsei Chemical)을 사용하였고 촉매로는 dibutyltindilaurate(DBTDL, Aldrich Chemical)을 사용하였다. 광개시제로는 bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(IRGACURE819), 소포제로는 BYK-1790, 우레탄 경화제로는 HDI isocyanurate를 사용하였다.

2.2. Urethane-acrylate 수지의 합성

먼저 PBA와 IPDI를 사용하여 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구가 설치된 1000ml 4구 반응기에 0.1mmHg 하에서 80℃로 3시간 탈포 된 폴리올 PBA와 IPDI를 투입한 후, 80℃에서 30분간 균일하게 혼합하였다. 그 후 질소기류 하에서 촉매인 DBTDL을 MEK에 10% 희석하여 투입한 후 2시간동안 반응시켰다. 반응물의 NCO content는 dibutylamine back titration (DBA)법을 통해 확인하였으며, 이론적인 이소시아네이트 함량에 도달할 때까지 합성반응을 진행하여 prepolymer를 합성하였다. 제조된 prepolymer에 dropping funnel을 사용하여 쇠연장제인 1,4-BD를 dropping 하여 사슬연장반응을 진행하였다. 이때 점도 조절을 위하여 전체 수지 중량의 약 16wt.%의 MEK와 hydroquinone이 소량 첨가된 BA를 일정량 투입하였고, DBA법을 통해 이론적인 이소시아네이트 함량에 도달할 때까지 합성반응을 진행하였다. 제조된 polyurethane에 아크릴기를 도입하기 위해 hydroquinone이 소량 첨가된 HEMA를 적하한 후 2시간 동안 반응하였으며 종결물질인 DBA를 투입하고 IR을

Table 1. Composition of urethane-acrylate with HEMA content. (unit: g)

Materials	UAR-H1	UAR-H2	UAR-H3
AA/BD 2000	275	275	275
IPDI	42.19	42.19	42.19
1,4-BD	1.17	1.17	1.17
2-HEMA	3.30	4.81	6.51
DBA	6.88	5.38	3.70
BA	140	140	140
MEK	90	90	90
Hard segment	16.3	16.3	16.3
UV curing site	1.0%	1.5%	2.0%

통해 NCO peak가 사라짐을 확인한 뒤 반응을 종결시켰다. 폴리우레탄 아크릴레이트의 각 반응 단계별 생성물의 합성 유무와 자외선 경화 전 후의 변화를 확인하기 위해 JASCO의 FT-IR Series 6200 FT-IR spectrophotometer를 사용하였다. HEMA 함량에 따른 폴리우레탄 아크릴레이트 수지(PUA)의 조성을 Table 1에 나타내었으며 반응성 희석제 BA 함량에 따른 PUA의 조성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Composition of urethane-acrylate with BA content. (unit: g)

Materials	UAR-B1	UAR-B2	UAR-B3
AA/BD 2000	275	275	275
IPDI	42.19	42.19	42.19
1,4-BD	1.17	1.17	1.17
2-HEMA	4.81	4.81	4.81
DBA	5.38	5.38	5.38
BA	140	220	328
MEK	90	90	90
Hard segment	16.3	16.3	16.3
UAR:BA ratio	70:30	60:40	50:50

2.3. 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 특성 분석

2.3.1. Solubility test

폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 경화도를 확인하기 위하여 중합이 끝난 수지에 Table 3과 같이 광개시제, 소포제 및 경화제를 혼합하여 mechanical stirrer로 200rpm으로 2분간 교반 후 Teflon sheet에 500 μ m 두께로 캐스팅한 뒤 자외선 조사 기기(Fusion systems corporation, series DRS/120)를 이용하여 자외선 경화시켜주었다. 자외선의 파장은 405nm, UV lamp와 시편사이의 거리는 3cm, 광량은 750mJ/cm²이며 조사 시간은 3초이다. 경화된 시편을 2 X 3cm²로 cutting한 후 아세트론에 담가 시간별로 시편의 무게 변화를 측정하였으며 더 이상 무게변화가 없을 때의 중량손실을 기록하였다.

2.3.2. 열적성질 및 Dynamic mechanical analysis

합성된 폴리우레탄의 열적 특성을 분석하기 위하여 시차주사 열량계 (Differential scanning calorimeter, DSC Q 25, TA Instruments)를 이용하였다. 시료를 알루미늄 팬에 넣고 -100 $^{\circ}$ C에서 300 $^{\circ}$ C까지 측정하였다. 승온속도는 20 $^{\circ}$ C/min로 하여 측정하였으며, Tg값은 half-height법으로 측정하였다. 온도에 따른 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 점탄성을 평가하기 위해서 dynamic mechanical thermal analyzer (DMA-Q 800, TA Instruments)를 사용하였다. 측정 시 single cantilever bending mode를 사용하였으며 frequency는 1Hz, amplitude는 20 μ m이다. 측정온도 범위는 -100~150 $^{\circ}$ C, heating rate는 5 $^{\circ}$ C/min이다.

2.3.3. 기계적 특성

합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 기계적 특성을 측정하기 위해 인장강도 시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며, Universal Testing Machine(UTM, Series 3345Q3776)을 사용하여 인장강도, 신장률을 측정하였다. Cross-head speed 는 200mm/min의 조건으로 하여 상온에서 측정하였으며 3회 측정하여 평균값을 얻었다. 경도 측정은 Asker type A를 이용하여 측정하였다. 시편은 중합이 끝난 수지에 Table 3의 배합으로 첨가제를 혼합하여 mechanical stirrer로 200rpm으로 2분간 교반 후 Teflon mold에 일정 두께로 캐스팅한 뒤 자외선 조사기(Fusion systems corporation, series DRS/120)를 이용하여 자외선 경화시켜주었다. 경화된 시편은 90 $^{\circ}$ C 오븐에서 24시간 숙성 시켜주었다.

2.3.4. 접착 강도 측정

합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 Table 3의 조성으로 배합한 후 인조피혁에 라미네이팅 시키기 위해 이형 필름에 100 μ m 두께로 수지를 코팅하고 자외선 경화장치를 이용하여 자외선 경화하여 라미네이팅 필름을 제조하였다. 제조된 라미네이팅 필름을 110 $^{\circ}$ C 라미네이팅기를 이용하여 인조피혁에 전사한 후 90 $^{\circ}$ C에서 하루 동안 숙성시켰다. 폴리우레탄 아크릴레이트 수지가 라미네이팅된 인조피혁은 수성 우레탄 접착제

Table 3. Mechanical property of urethane-acrylate with HEMA content.

Sample	UV curing site	Viscosity (cPs)	Weight Loss (%)	Mechanical property			Adhesion strength (kgf/cm)
				Hardness (Asker A)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	
UAR-H1	1.0%	8500	48	46	72	275	1.2
UAR-H2	1.5%	8700	36	54	100	267	2.4
UAR-H3	2.0%	9000	26	60	124	184	0.7

를 사용하여 가교고무와 접착하였으며 접착강도는 KSM 3725(접착제의 박리강도 시험방법)에 준해서 측정하였다. $20 \times 100 \times 4 \text{mm}^3$ 규격의 가교고무는 증류수에서 초음파 세척기를 사용하여 5분간 세척한 다음 고무용 표면처리제(LOCTITE BONDACE 007)를 도포한 후 60°C 에서 5분간 건조하여 사용하였다. 수성 우레탄 접착제(LOCTITE W-50)에 HDI-isocyanurate 경화제를 혼합하여 고무시편과 인조피혁의 수지 라미네이팅 면에도포한 후 60°C 에서 5분간 건조하였다. 그 다음 압착롤러를 사용하여 접착한 후 실온에서 24시간 뒤에 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick-1435)를 사용하여 박리속도 200mm/min 으로 박리강도를 측정하였으며 접착력은 동일시편 3개의 평균 측정값으로 하였다.

2.3.5. 굴곡성 테스트

합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 굴곡성은 인조피혁에 수지를 라미네이팅 시켜 평가하였다. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 Table 3의 조성으로 배합한 후 이형 필름에 두께 $100 \mu\text{m}$ 로 수지를 코팅하고 자외선 경화장치로 자외선 경화하여 라미네이팅 필름을 제조하였다. 제조된 라미네이팅 필름을 110°C 라미네이팅기를 이용하여 인조피혁에 전사한 후 90°C 에서 하루 동안 숙성시켰다. 굴곡시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며 굴곡성 테스트기는 GOTECH (대만)사의 GT-7071A를 사용하였다. 총 3개의 샘플을 8만 회 측정하여 시편의 균열(crack) 정도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 합성 및 구조 확인

합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 자외선 경화 전, 후의 IR spectra를 Figure 1에 나타내었다. 합성이 완료된 폴리우레탄 아크릴레이트에서 2250cm^{-1} 에서 나타나는 isocyanate로부터 비롯되는 흡수 peak가 사라

진 것을 확인하였으며 우레탄기의 생성으로 나타나게 되는 C=O stretching으로 인한 1730cm^{-1} 부근의 흡수 및 3370cm^{-1} 에서의 N-H stretching이 관찰되어 우레탄 결합이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한, 자외선 경화 전의 IR spectrum에서 반응성 희석제로 사용된 BA에서 나타나는 1650cm^{-1} 부근의 C=C stretching peak을 볼 수 있으며 자외선 경화 후 이 peak가 사라지는 것으로 보아 자외선 조사에 의해 BA의 중합이 진행되었음을 확인 할 수 있었다.

3.2. 자외선 경화 group 함량에 따른 물성 및 접착강도

HEMA의 함량을 변화시켜 합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 자외선 경화시킨 후 아세톤에 침적시켜 용해도를 평가하였으며 경화수지의 기계적 물성 및 접착강도를 측정하였다. 용해에 의한 중량손실량과 기계적 물성을 Table 3에, 용해된 수지의 IR spectrum을 Figure 2에 나타내었다.

HEMA의 함량에 따라 25~50% 정도의 수지가 용해되었으며 대부분 폴리우레탄 수지로 확인되어 폴리우레탄은 자외선에 의해 가교되지 않는 반면 희석제인 BA는 자외선 경화에 의해 불용성 가교수지가 됨을 확인할 수 있었다. 용해된 수지의 IR spectrum에서 C=O stretching으로 인한 1730cm^{-1} 에서의 흡수 및 N-H stretching으로 인한 3370cm^{-1} 에서의 흡수, N-H bending으로 인한 1540cm^{-1} 에서의 흡수로 폴리우레탄임을 알 수 있었다. 폴리우레탄 수지의 말단 아크릴 그룹인 HEMA의 함량이 많아질수록 폴리우레탄 수지의 용출량이 감소하는 것으로 나타나 HEMA가 폴리우레탄과 BA의 가교역할을 하는 것을 알 수 있었다. HEMA의 함량이 증가할수록 경도와 인장강도가 증가하였으며 신장률은 감소하였는데 이소시아네이트와 결합된 HEMA가 폴리우레탄 수지의 hard segment를 증가시키는데 기여하기 때문으로 추정된다. 접착강도는 HEMA 함량 1.5%에서 가장 우수하게 평가되었는데 이는 기계적 물성의 증가에 기인한

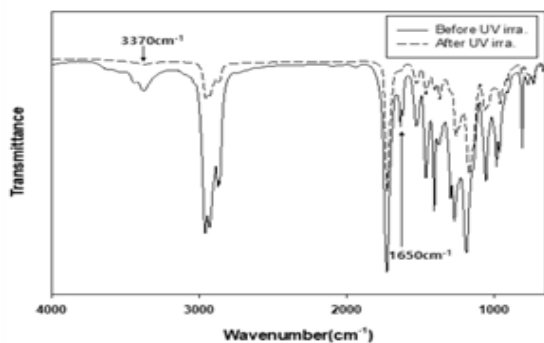


Figure 1. IR spectrum of polyurethane-acrylate before and after UV irradiation.

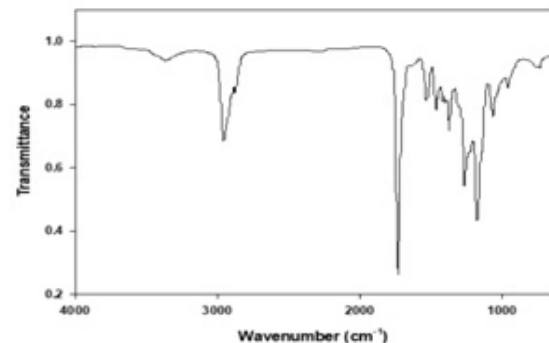


Figure 2. IR spectrum of polyurethane eluted by acetone.

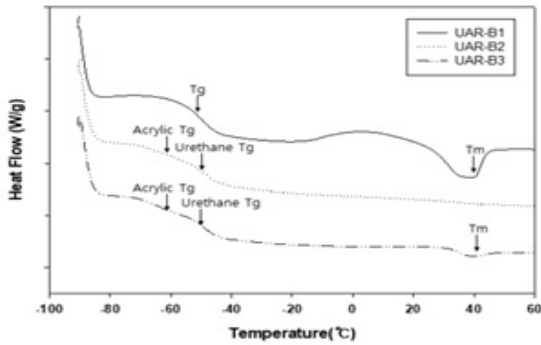


Figure 3. DSC thermogram of polyurethane-acrylate with BA content.

것으로 사료된다. HEMA 함량 2.0%에서는 기계적 물성이 증가하지만 접착강도가 저하되는 것으로 나타났는데 경도가 높아짐에 의해 인조피혁에의 라미네이팅 접착이 저하되기 때문으로 사료된다.

3.3. 반응성 희석제의 함량에 따른 열적 성질 및 동력학적 특성

Figure 3에는 반응성 희석제의 함량에 따른 DSC thermogram을 나타내었다. BA가 30% 사용되었을 경우 -50°C에서 하나의 Tg가 관찰되었는데 polyol의 Tg로 예상되며 아크릴의 Tg는 확인되지 않았다. BA의 함량이 증가하면서 -50°C와 -60°C에서 두 개의 Tg가 분리되어 나타났으며 이는 각각 polyol의 Tg와 아크릴 수지의 Tg로 polyol의 Tg에 변화가 거의 없는 것으로 보아 아크릴의 함량 증가는 폴리우레탄과 아크릴 수지의 상분리에 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 39°C에서 관찰되는 polyol의 Tm 역시 온도변화가 거의 없었으며 BA의 사용량이 증가하면서 polyol의 상대적 함량이 감소하여 열량은 감소하는 것으로 나타났다.

자외선 경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 온도에 따른 점탄성 성질을 DMA로 측정하여 storage modulus를 분석하였으며 Figure 4에 나타내었다. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트는 polyol 및 아크릴의 Tg인 -60°C ~ -50°C 부근에서 storage modulus의 감소가 시작되었으

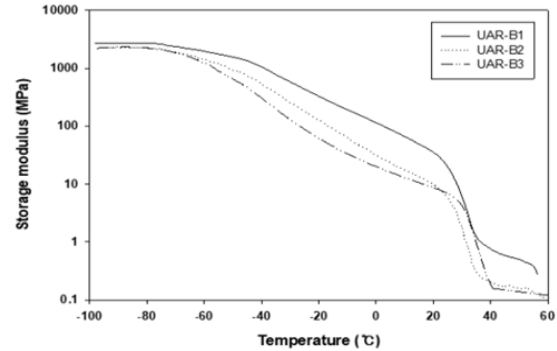


Figure 4. Storage modulus of polyurethane-acrylate with BA content.

며 일반적인 열가소성 폴리우레탄과 비교할 때 고무상의 modulus를 유지하지 못하고 약 30°C까지 지속적으로 modulus가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 DSC thermogram에서 폴리우레탄과 아크릴의 상분리가 확인되었음에도 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트에서 폴리우레탄의 하드 세그먼트 함량이 작고 사용된 아크릴 수지가 가교점이 적은 BA로 modulus가 작기 때문으로 보이며 이에 따라 BA의 함량이 많을수록 storage modulus의 감소는 크게 나타났다. 30~40°C 부근에서는 polyol의 melting으로 추정되는 major loss가 관찰되었는데 DSC thermogram에서 Tm이 관찰되지 않았던 BA 함량 40%의 폴리우레탄 아크릴레이트의 경우 polyol의 Tm보다 낮은 온도인 약 30°C 부근에서 major loss가 나타났으며 이는 다른 두 경우에 비해 두 수지간의 상분리가 더 크게 나타났기 때문으로 판단된다.

3.4. 반응성 희석제의 함량에 따른 기계적 특성 및 접착강도

반응성 희석제의 함량을 변화시켜 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 자외선 경화 실험을 진행하였으며 경화필름의 S-S curve와 기계적 물성을 Figure 5 및 Table 4에 나타내었다. Figure 5에서 폴리우레탄의 함량이 60wt% 이상일 경우 DMA curve에서 뚜렷한 elastomer 영역이 나타나지 않았음에도 불구하고 탄성체의 S-S curve를 나타내었으며 50%로 감소할 경우에는 기계적 물성이 크게 저하되면서 탄성을 잃는 것으로 나타났다. 이는 DMA 결과에서 보듯이 아크릴 희석제의 함량이 많아지면서 아크릴 수지의 낮은 기계적 물성이 주도적으로 발현되기 때문으로 보인다.

반응성 희석제의 함량을 변화시키면서 제조된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 라미네이팅 한 인조피혁의 접착강도를 평가하여 Figure 6에 결과를 나타내었다. 접착평가 결과 폴리우레탄의 함량이 높을수록 접착강도가 증가하는 것으로 나타났으며 이는 기계적 강도가 높고 폴리우레탄 수지에 의한 라미네이팅 접착성

Table 4. Mechanical property of urethane-acrylate with BA content.

Sample	BA content	Viscosity (cPs)	Mechanical property		
			Hardness (Asker A)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)
UAR-B1	30%	8800	54	100	267
UAR-B2	40%	7400	51	73	251
UAR-B3	50%	6200	47	37	176

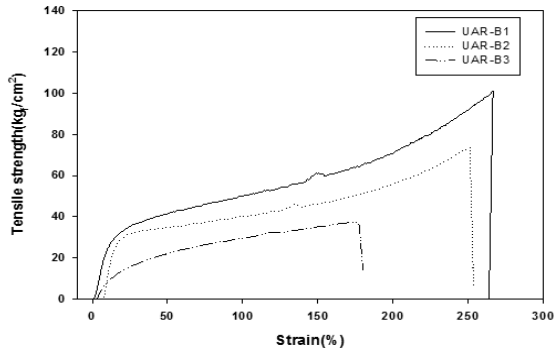


Figure 5. S-S curve of polyurethane-acrylate with BA content.

이 우수하기 때문으로 사료된다. 결과적으로 반응성 희석제의 함량이 증가할수록 기계적 물성 및 접착강도가 감소하는 것으로 나타났으며 BA와 같이 낮은 modulus의 희석제를 사용할 경우 희석제의 함량을 올려 폴리우레탄의 분자량을 높이는 것보다는 분자량을 작게 하면서 희석제의 함량을 줄이는 것이 더 바람직한 것으로 판단된다.

3.5. 반응성 희석제의 함량에 따른 내굴곡성

반응성 희석제의 함량을 변화시키면서 제조된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 인조피혁에 라미네이팅한 후 굴곡 테스트기로 80,000회 굴곡시켜 수지의 균열 상태를 평가하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. DMA와 S-S curve에서 살펴본 바와 같이 아크릴 희석제의 함량이 50%일 경우 낮은 기계적 물성으로 인해 균열이 발생하였다. 반면에 희석제의 함량이 낮은 경우 높은 탄성과 기계적 물성 및 접착강도에도 불구하고 굴곡시험에서 균열이 발생하였는데 이는 수지의 경

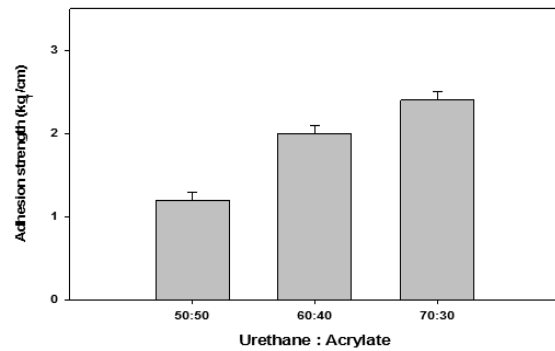


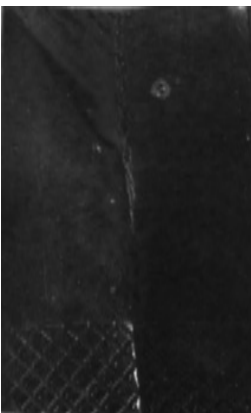
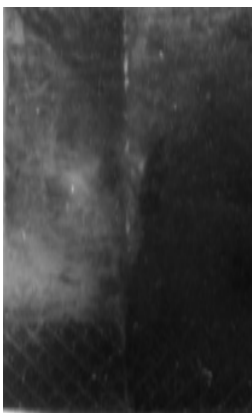
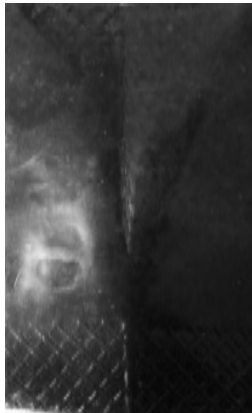
Figure 6. Adhesion strength of polyurethane-acrylate with BA content.

도가 높고 Tm이 39℃로 상온에서 polyol이 결정성을 갖고 있기 때문으로 추정된다. 희석제 함량 40%에서는 경도가 낮고 Tm도 다른 경우에 비해 낮아 굴곡성이 우수한 것으로 평가되었다.

4. 결론

본 연구에서는 자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지에 광개시제를 첨가하여 자외선 조사를 통해 반응성 희석제로 사용된 BA와 공중합이 되었음을 FT-IR로 통해 확인할 수 있었다. HEMA의 함량이 증가할수록 폴리우레탄 수지의 용출량이 감소하였으며 폴리우레탄과 BA의 가교도가 증가하여 경도와 인장강도가 증가하나 폴리우레탄 수지의 hard segment 증가로 인해 신장률이 감소하는 것을 확인하였다. HEMA의 함량이 1.5%일 경우 기계적 인 물성의 증가와 적합한 경도로 인해 우수한 접착강도

Table 5. Flexibility resistance of urethane-acrylate with BA content.

Sample	UAR-B1	UAR-B2	UAR-B3
Flexibility resistance (80,000 counts)			
Result	Crack	No crack	Crack

를 얻을 수 있었다. DSC 결과를 통해 BA의 함량 변화에 따른 열적 특성을 확인할 수 있었다. BA의 함량이 40% 이상일 경우 두 개의 Tg가 나타났으며 아크릴의 함량 증가는 상분리에 크게 영향을 주지 않는 것을 확인하였다. DMA 결과를 통해 -60°C ~ -50°C 부근에서 storage modulus의 감소가 시작되었으며 30~40°C 부근에서는 polyol의 melting을 관찰할 수 있었다. 아크릴 희석제의 함량이 증가할수록 아크릴 수지의 낮은 기계적 인 물성으로 인해 인장강도와 신장률, 접착강도가 저하됨을 확인할 수 있었다. 굴곡성은 희석제의 함량이 40%인 경우 경도가 낮고 Tm도 다른 수지에 비해 낮아 우수한 내굴곡성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업 기술개발 지원사업(과제번호: S2296764)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Elsevier, New York, (1991).
2. C. Prisacariu, "Polyurethane Elastomers : from morphology to mechanical aspects", Springer, (2011).
3. K. C. Frirish and S. L. Reegan, "Advances in Urethane Science and Technology", vol. 1-8, Technomic USA, (1978).
4. R. Bonart, "Thermoplastic elastomers", Polymer, 20, 1389, (1979).
5. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethanes, (1987).
6. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, Munich, (1985).
7. K. Yukiyasu and M. W. Urban, Prog. Org. Coat., 35, 247 (1999).
8. J. Choi, J. Seo, B. S. Khan, E. S. Jang, and H. Han, Prog. Org. Coat., 71, 110 (2011).
9. A. Srivastava, D. Agarwal, and S. Mistry, Pig. Resin Technol., 37, 217 (2008).
10. J. Seo, E. Jang, J. Song, S. Choi, S. B. Khan, and H. Han, J. Appl. Polym. Sci., 118, 2454 (2010).
11. F. Wang, J. Q. Hu, and W. P. Tu, Prog. Org. Coat., 62, 245 (2008).
12. X. Chen, Y. Hu, L. Song, and C. Jiao, Polym. Adv. Tech., 19, 322 (2008).
13. S. Zhu and W. Shi, Polym. Int., 51, 223 (2002).
14. P. Glöckner, T. Jung, S. Struck, and K. Studer, Radiation Curing coatings and Printing Inks, Editor, 1, 60, Vincentz, Hannover, (2008).
15. R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, and K. Menzel, Prog. Org. Coat., 32, 191 (1997).
16. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holam, C. Lpwe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation For Coatings, Ink & Paint", ed. P. K. T. Oldrin, SITA Technology, London, (1983).
17. C. R. Hegedus and K. A. Kloiber, Surf. Coat. Technol., 68, No. 860, 39 (1996).
18. Y. H. Jan, Y. T. Hwang, C. Y. Shih, and H. C. Li, Microphase structure and mechanical properties of the acrylic-PU aqueous dispersion; effects of acrylate polymerization processes; 22nd Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symp., New Orleans, 22-24 February (1995).
19. D. Kukanja, J. Golob, A. Zupanicic-Valant, and M. Krajnc, J. Appl. Polym. Sci., 78, 67 (2000).
20. M. Hirose, J. Zhou, and N. Katsutoshi, Prog. Org. Coat., 38, 27 (2000).