



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

이소시아네이트 아크릴레이트를 이용한  
다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트의  
합성과 물성



2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

노 건 호

공 학 석 사 학 위 논 문

이소시아네이트 아크릴레이트를 이용한  
다관능성 폴리우레탄 아크릴레이트의  
합성과 물성

지도교수 이 원 기

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2018년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

노 건 호

노건호의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016년 2월 26일



주 심 공학박사 이 봉 (인)

위 원 공학박사 박 상 보 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

## Contents

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| Contents.....                       | i   |
| List of Tables.....                 | iii |
| List of Figures.....                | iv  |
| Abstract.....                       | vi  |
| <br>                                |     |
| 1. 서론 .....                         | 1   |
| 2. 이론적 배경 .....                     | 3   |
| 2.1. 폴리우레탄 .....                    | 3   |
| 2.1.1. 폴리우레탄의 구조 .....              | 6   |
| 2.1.2. 폴리우레탄의 원료 .....              | 8   |
| 2.1.2.1. 폴리올 .....                  | 8   |
| 2.1.2.2. 이소시아네이트 .....              | 10  |
| 2.1.2.3. 촉매 .....                   | 13  |
| 2.1.3. 폴리우레탄의 중합 .....              | 15  |
| 2.2. 광경화 .....                      | 16  |
| 2.2.1. 폴리우레탄 아크릴레이트 .....           | 20  |
| 2.2.2. UV 경화 효율 .....               | 22  |
| 2.2.3. 2차 경화 .....                  | 24  |
| 3. 실험 .....                         | 26  |
| 3.1. 시약 .....                       | 26  |
| 3.2. 폴리우레탄 아크릴레이트 합성 .....          | 28  |
| 3.3. 폴리우레탄 아크릴레이트 필름 제조 및 광경화 ..... | 32  |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 3.4. 폴리우레탄 아크릴레이트 필름 분석            | 34 |
| 3.4.1. 합성 및 경화과정 확인 .....          | 34 |
| 3.4.2. 기계적 특성 분석 .....             | 34 |
| 3.4.3. 열적 특성 분석 .....              | 34 |
| 4. 결과 및 고찰 .....                   | 36 |
| 4.1. 합성 과정 확인 .....                | 36 |
| 4.2. 경화 과정 확인 .....                | 40 |
| 4.2.1. UV 경화 확인 .....              | 40 |
| 4.2.2. 부반응 확인 .....                | 44 |
| 4.3. 기계적 물성 확인 .....               | 50 |
| 4.3.1. 광경화전 필름의 기계적 물성 측정 .....    | 50 |
| 4.3.2. 광량에 따른 필름의 기계적 물성 변화 .....  | 52 |
| 4.3.3. 동일광량에서의 필름의 기계적 물성 비교 ..... | 55 |
| 4.4. 열적 특성 확인 .....                | 58 |
| 4.4.1. $T_g$ 측정 .....              | 58 |
| 4.4.2. 열안정성 확인 .....               | 61 |
| 5. 결론 .....                        | 64 |
| 6. 참고문헌 .....                      | 66 |

## List of Tables

- Table 1. The uses of polyurethanes in the industry
- Table 2. Types of polyols
- Table 3. Basic physical properties of isocyanate compounds
- Table 4. Types of chain extender
- Table 5. Types of UV photoinitiators and maximum absorption wavelengths
- Table 6. Information on reagents used in this study.
- Table 7. Compositions of samples
- Table 8. UV intensities according to the speed of UV-curing machine conveyor
- Table 9. Initial elastic modulus value before and after curing
- Table 10.  $T_g$  of samples

## List of Figure

- Figure 1. The range of tensile properties of polyurethane.
- Figure 2. Phase and structure of polyurethane.
- Figure 3. Production process of H<sub>12</sub>MDI.
- Figure 4. UV-curable mechanism.
- Figure 5. Synthetic mechanism of linear PUA using HEA.
- Figure 6. Features of the UV Wavelength Range.
- Figure 7. Thermal curing vs. UV curing.
- Figure 8. Synthetic tools of polyurethane acrylate.
- Figure 9. Reaction mechanism of polyurethane acrylate.
- Figure 10. Changes in NCO peaks as a function of reaction time for PUA210.
- Figure 11. IR spectra of PUA 210, 410, and 610 after reaction of 4 hrs.
- Figure 12. Changes in NCO peak after diamine dropping in PUA210 synthesis.
- Figure 13. Changes in acrylate peak during UV curing of PU610 sample.
- Figure 14. Change of conversion with UV irradiation.
- Figure 15. Change on peak intensity at 2260 cm<sup>-1</sup> as a function of UV irradiation.
- Figure 16. Changes at 2260 cm<sup>-1</sup> peak during UV curing, different sample treatments.
- Figure 17. Changes in 2260 cm<sup>-1</sup> peak for UV curing conditions, different sample treatments.
- Figure 18. UV degradation mechanism process.
- Figure 19. Stress-strain curves of polyurethane acrylates before curing.

Figure 20. Stress-strain curves of PUA400 according to UV irradiation.

Figure 21. Stress-strain curves according to UV irradiation.

Figure 22. Comparison of tensile test results before and after curing,

Figure 23. DSC thermograms of samples.

Figure 24. Thermolysis degradation of urethane linkages.

Figure 25. TGA thermograms of UV-curable polyurethane acrylates.



# **Syntheses and Characterization of Multifunctional Polyurethane Acrylate using Isocyanato Acrylate**

Geon Ho Noh

Division of Applied Chemical Engineering,  
The Graduate School,  
Pukyong National University

## **Abstract**

Polyurethane is used in various fields because it can be designed with a wide range of physical properties. So polyurethane has become a familiar material. However, the polyurethane industry has been pointed out to environmental problems and human health hazards. This is because Volatile Organic Compounds (VOCs) are emitted not only in the production stage but also in the final products. To solve this problem, a method of using a reactive monomer and using an ultraviolet (UV) curing has been used to limit the use of an organic solvent. Polyurethane production by photocuring is more efficient in terms of time and cost, and its physical properties are better than those of thermosetting polyurethane products. Therefore, photocurable polyurethane acrylate has been developed and applied in the coating and printing industries. In this study, we have synthesized and

analyzed the multi-functional polyurethane acrylate which has efficient photocuring efficiency even in the solid phase. polyurethane acrylate was synthesized by using ethylene diamine (EDA) as a chain extender in poly ( $\epsilon$ -caprolactone) polyol (PCL polyol) and 4,4'-diisocyanatedicyclohexylmethane (H12MDI). Isocyanato acrylate (ICA), a new isocyanate compound, was added to 5, 10 and 20% of H<sub>12</sub>MDI. As a result of photocuring the synthesized samples, the tensile strength was increased before and after photocuring in samples with high ICA content, while the elongation was decreased. In addition, thermal stability and T<sub>g</sub> tended to increase with increasing ICA content. As a result, the use of a compound having an acrylate group such as ICA makes it possible to freely design polyurethane acrylate molecules. This result will allow the polyurethane market to expand into more diverse industries.

## 1. 서론

우레탄의 생성반응은 1849년 독일에서 최초로 발견되었으며, 상업적인 목적으로 연구가 진행되기 시작한 것은 1937년부터이다 [1]. 폴리우레탄(PU)은 폴리올로 구성된 연질 세그먼트와 디이소시아네이트 및쇄연장제로 구성된 경질 세그먼트가 미세 상분리된 형태의 구조를 가지고 있으며, 이러한 각각의 세그먼트의 구성 화합물의 종류와 배합비율을 바꾸어 여타 다른 고분자에 비해 다양한 물성을 가질 수 있다 [2-8]. 이러한 장점 때문에 폴리우레탄은 고무나 플라스틱 뿐 아니라 잉크 및 코팅도료 등 다양한 분야의 산업에서 원료물질로 사용되고 있으며, 오늘날 우리의 일상생활에서 흔히 볼 수 있는 친숙한 소재로 자리잡게 되었다. 코팅은 제품의 보호, 미화 등 다양한 기능은 부여하기 위해서 표면에 처리되는 처리되는 것을 말한다. 최근 폴리우레탄 코팅재의 물성향상과 기능성 추가를 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 그 중에서도 가장 활발히 연구가 진행되는 것은 UV에 의한 광경화를 이용하는 것이다 [9, 10]. 일반적으로 UV경화형 폴리우레탄 수지는 상온에서 액상으로 존재하여 UV 조사에 의해 고상으로 빠르게 경화되는 것을 말한다. 이 같은 경화방법은 열경화에 의한 코팅의 제품 생산을 위한 경화단계 뿐 아니라 최종 생산된 제품에서도 VOCs를 배출한다는 것을 지적받아 연구가 시작되었다 [11-14]. 광경화 반응에는 라디칼 중합형, polyene/thiol형, 개환 중합형, 산 경화형과 같은 여러가지의 방법이 있으나, UV경화형 필름에서는 주로 라디칼 중합형이 사용된다 [15]. 폴리우레탄에서는 광경화 방식을 채용하기 위하여

폴리우레탄에 아크릴레이트기를 도입하여 라디칼 중합형을 이용하는 것이 일반적이다. 광경화는 열경화와 다른 메커니즘에 의해 경화가 진행되기 때문에, 이를 이용하여 열경화의 단점을 보완해주는 방식으로 사용할 수 있다. 본 연구에서는 UV 경화를 이용하여 폴리우레탄 하드 코팅 필름을 만드는 목적을 위해, 아크릴레이트기를 포함한 디이소시아네이트 단량체를 활용해 다양한 조성비로 폴리우레탄을 중합·합성하였으며, 필름의 UV경화에 효율과 UV경화 전·후 물성변화 및 특성에 대해서 고찰하였다.



## 2. 이론적 배경

### 2.1. 폴리우레탄

폴리우레탄은 주 사슬이 우레탄 결합을 반복적으로 갖는 고분자를 통칭하는 것으로 우레탄반응은 1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 발견하였으며, 1937년 독일의 Otto Bayer 등에 의해 상업적으로 폴리우레탄의 연구가 진행되기 시작했다 [1]. 원료 베이스로 명명되는 폴리에틸렌이나 폴리스티렌과 달리 관능기 베이스로 명명된 폴리우레탄의 경우 훨씬 다양한 구조의 고분자를 얻을 수 있을 뿐 아니라, 관능기 베이스 명칭의 다른 고분자에 비해 훨씬 원료 구성이 다양하여 유연한 엘라스토머에서부터 단단한 엔지니어링 플라스틱에 이르는 폭넓은 물성을 가지는 것이 가능하다 [16-18]. 이러한 폭넓은 물성에 대한 예시는 Figure 1의 인장물성 범위를 토대로 쉽게 볼 수 있다. 기본적으로 폴리우레탄은 폴리올과 디이소시아네이트 화합물의 중합을 통해 이루어지며, 초기 폴리우레탄 제조에는 폴리에스테르 폴리올이 주로 사용되었다. 하지만 이후 폴리에테르 폴리올의 등장과 함께 더욱 다양한 화합물의 원료물질이 폴리우레탄 합성에 이용되기 시작하였다. 이에 따라 시장에서 요구하는 여러 물성을 충족시킬 수 있게 됨으로써 오늘날 산업 전반에 쓰이는 기능성 소재로써 다양한 분야에서 널리 사용되어지고 있다 (Table 1 참조)[19, 20].

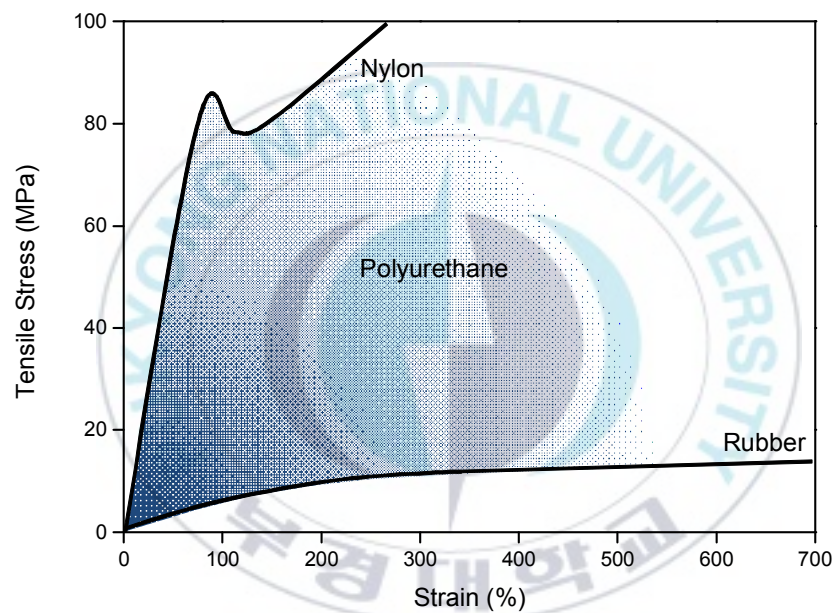


Figure 1. The range of tensile properties of polyurethane.

**Table 1.** The uses of polyurethanes in the industry

| 폴리우레탄 제품     | 응용 예                                         |
|--------------|----------------------------------------------|
| 도료, 피복제      | 각종 도장품, 합성, 인공피혁(가방, 장갑, 혁대) 등               |
| 접착제, 접합제     | 목재 chip board, 적층 film, 자기 테이프, 비닐레자용 film 등 |
| Elastomer    | Roller, 구두창, 컨베이어벨트, 테니스 코트, 육상용 트랙 등        |
| 연질, 반경질 foam | 자동차 부품(의자, 범퍼, 계기판), 매트릭스, 응접세트, 의자용 쿠션 등    |
| 경질 foam      | 합성목재, 냉장고, 건축 및 배관단열재, 컨테이너 등                |

### 2.1.1. 폴리우레탄의 구조

폴리우레탄의 구조는 크게 연질 세그먼트와 경질 세그먼트로 나뉘어져 있다. 일반적으로 연질 세그먼트는 폴리올이 주성분이며 경질 세그먼트는 디이소시아네이트와쇄연장제, 그리고 우레탄, 우레아 결합이 주성분이다. 우레탄 결합으로 이루어진 경질 세그먼트 부분은 극성이 강하여 인접해 있는 다른 경질 세그먼트와 강한 수소결합을 하며 응집구조를 형성하고 있다. 반대로 연질 세그먼트는 소수성을 띄며 무정형의 유연한 사슬 형태를 하고 있다. 따라서 극성의 경질 세그먼트와 소수성의 연질 세그먼트는 미세 상분리 되어있으며 이러한 구조는 **Figure 2**에 나타나 있다. 연질 세그먼트는 분자량이 높은 긴 사슬의 형태를 하고 있어 폴리우레탄이 높은 연신을 가능하게 하고 유리전이 온도가 낮아 실온에서 고무상으로 존재하여 폴리우레탄의 저온물성을 담당하게 된다 [21]. 반면 경질 세그먼트는 실온에서 딱딱한 유리상으로 연질 세그먼트를 보강하고 수소결합에 의한 물리적 가교체로 작용하여 폴리우레탄의 경도 및 강도와 고온 물성을 담당하게 된다. 이러한 특성으로 인해 폴리우레탄은 원료 물질의 종류 뿐아니라 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 함량, 블록 길이, 상분리 정도에 따라서도 다양한 물성을 가지는 소재로 분자설계가 가능하다 [22, 23].

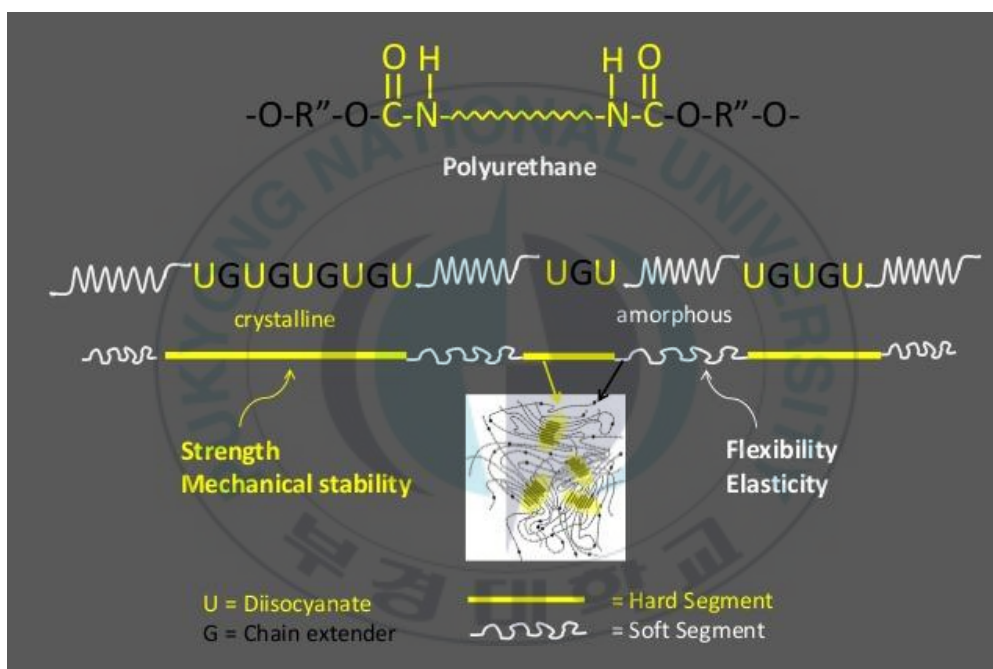


Figure 2. Phase and structure of polyurethane.

## 2.1.2. 폴리우레탄의 원료

### 2.1.2.1. 폴리올

폴리올은 폴리우레탄을 합성할 때 사용하는 원료물질로 분자구조에 하이드록실기, 카복실기, 아민기 등의 활성수소기를 2개 이상 가진 것을 말하며, 그 중에서도 일반적으로 하이드록실기를 가지는 것을 사용한다. 하이드록실 계 폴리올의 종류를 크게 나누면, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 기타 폴리올 3가지로 구분할 수 있으며 Table 2에 폴리올의 종류를 나타냈다. 폴리에테르계 폴리올은 활성수소를 가진 출발 물질, 에폭사이드, 이온성 촉매를 이용하여 제조되며, 출발 물질의 관능기 수와 에폭사이드의 종류에 따라 최종 폴리우레탄 제품의 특성에 큰 영향을 미친다. 실험에서 사용된 PCL polyol은 개환부가중합계 폴리에스테르 폴리올로 락톤 또는 그 유도체에 소량의 디올, 트리올 또는 아민류를 개시제로 하는 개환부가 반응을 통하여 제조한 것이다. 개환부가중합계 폴리에스테르 폴리올은 중축합계 폴리에스테르 폴리올을 사용한 폴리우레탄보다 내열성, 내수성, 저온특성이 우수하기 때문에 폴리에스테르 폴리올 중 PCL polyol은 코팅 산업 분야에서 흔히 사용된다.

**Table 2.** Types of polyols

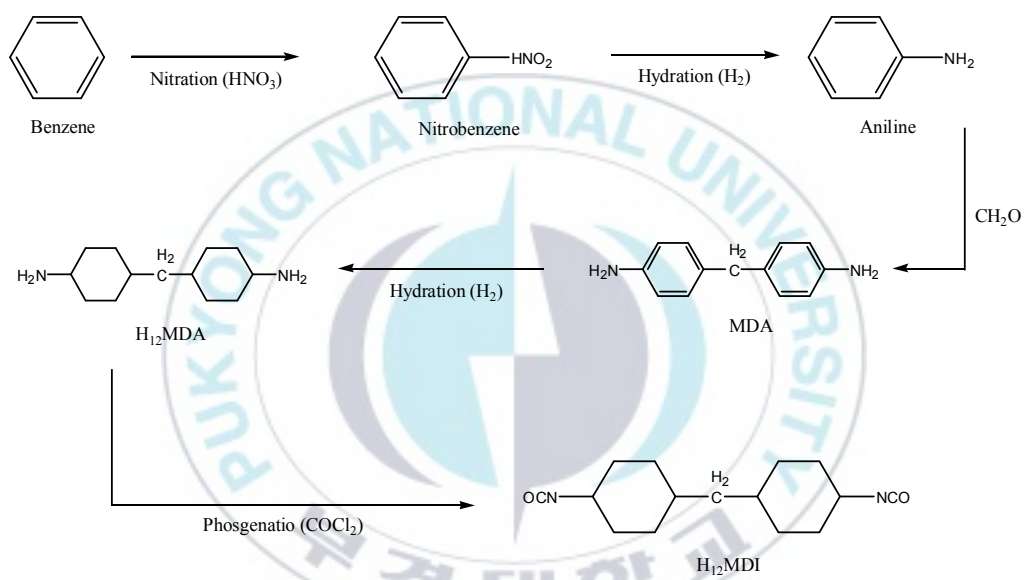
| 분류               | 종류                                |
|------------------|-----------------------------------|
| Polyether Polyol | PPG (Polypropylene Glycol)        |
|                  | PPG 변성체                           |
|                  | PTMG                              |
| Polyester Polyol | 중축합계 Polyester Polyol (Adipate계)  |
|                  | 개환중합계 Polyester Polyol (Lactone계) |
| 기타 Polyol        | polycarbonate Polyol              |
|                  | Polybutandiene Polyol             |
|                  | Acryl Polyol                      |
|                  | 난연 Polyol                         |

### 2.1.2.2. 이소시아네이트

산업적으로 사용되는 이소시아네이트는 폴리올과 반응하여 우레탄결합을 형성하는 NCO기를 2개 이상 가지고 있는 것을 말한다. 1848년 Wurtz와 1884년 Hentchel이 이소시아네이트를 합성하는 방법을 제시하였고, 1937년 Otto Bayer가 최초로 디이소시아네이트를 합성하였다. 이소시아네이트 화합물은 폴리우레탄 구조중 경질 세그먼트의 주요 구성요소로서 폴리우레탄의 강도와 경도 등의 물성에 큰 영향을 미친다. 주요 이소시아네이트 화합물의 기본적인 물성에 대한 것은 Table 3에 나타나 있다. 이소시아네이트 화합물은 크게 방향족과 지방족 이소시아네이트로 나뉘는 데, 방향족 이소시아네이트 화합물은 지방족 이소시아네이트 화합물에 비해 반응성이 빠르지만, 벤젠 고리에 발색단이 형성되어 황변을 일으키며 광 안정성이 비교적 떨어진다. 반대로 지방족 이소시아네이트 화합물의 경우, 다소 긴 경화시간이 요구되지만, 광안정성이 높아 빛에 노출되는 외부 코팅이나 페인트와 같은 폴리우레탄 제품에 많이 사용된다. 본 연구에서는 UV에 의한 광경화 실험을 진행하기 때문에, 광안정성이 높은 지방족 이소시아네이트 중 하나인 H<sub>12</sub>MDI를 사용하였으며, 그 생산공정은 Figure 3에 나타나 있다.

**Table 3.** Basic physical properties of isocyanate compounds

| Property                | 2,2<br>MDI                        | 4,4<br>MDI | 2,4<br>MDI | 2,4-TDI                        | 2,6-TDI | HDI       | IPDI      | H12MDI    |
|-------------------------|-----------------------------------|------------|------------|--------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|
| physical<br>state       | Solid                             | Solid      | Solid      | Liquid                         | Liquid  | Liquid    | Liquid    | Liquid    |
| Color                   | white to pale yellow              |            |            | colorless to pale yellow       |         | colorless | colorless | colorless |
| Odour                   | none. pungent at high temperature |            |            | characteristic, sharp, pungent |         | pungent   |           |           |
| Molecular<br>weight     | 250.3                             |            |            | 174.2                          |         | 168.2     | 222.3     | 262.35    |
| Melting<br>point, °C    | 46                                | 40         | 36         | 21.8                           | 18.2    | -67       | -60       | 78-82     |
| Boiling<br>point,<br>°C | 0.07<br>kPa                       | 142        | 161        | 152                            |         | 96-110    |           | 155-166   |
|                         | 1.33<br>kPa                       |            |            | 120                            |         | 127       | 158       |           |
|                         | 101<br>kPa                        |            | 314        | 251                            |         | 255       |           |           |
| Flash<br>point, °C      |                                   | 212-214    |            |                                |         | 130-140   | 100       | >200      |



**Figure 3.** Production process of H<sub>12</sub>MDI.

### 2.1.2.3. 쉐연장제

폴리우레탄 합성 시, 성장하는 고분자 사슬의 분자량이 커질수록 성장사슬의 활성이 약해져 다른 단량체와의 반응이 어렵게 된다. 따라서 고분자량의 폴리우레탄 사슬을 얻기 위해서, 저분자량의 하이드록시 화합물이나 아민 화합물을 넣어주게 된다. 이런 목적으로 넣어주는 2관능성 화합물들을 통틀어 쉐연장제라고 한다. 3관능성 이상의 화합물은 고분자 사슬을 묶어주게 되며 가교제라고 하며, 쉐연장제와 가교제의 종류는 Table 4에 나타나있다. 하지만 사슬연장제도 과량의 이소시아네이트와 반응하게 되면 알로파네이트(Allophanate) 혹은 뷰렛(Biuret) 결합을 생성하여 화학적 가교를 이룰 수 있어 가교제로 쓰일 수 있다. 쉐연장제의 구조나 길이에 따라 열안정성이나 인장강도 등의 물성이 달라지며, 용도에 맞게 선택적으로 사용해야 한다 [24].

Table 4. Types of chain extender

| 구 분                    | 사슬연장제 및 가교제                                                                       |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 디올<br>(Diol)           | 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol)<br>프로필렌글리콜(Propylene Glycol)<br>1, 4-부탄디올(1, 4-butandiol) |
| 트리올<br>(Triol)         | 글리세린(Glycerine)<br>트리메틸올프로판(Trimethylol propane)                                  |
| 테트라올<br>(Tetraol)      | 펜타에리스리톨(Pentaerythritol)<br>옥시프로필화 에틸렌 디아민<br>(Oxypropylated ethylene diamine)    |
| 디아민<br>(Diamine)       | 헥사메틸렌디아민( Hexamethylenediamine)<br>m-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine)                   |
| 아미노알콜<br>(Aminoalchol) | 디에탄올아민(Diethanolamine, DEOA)<br>트리에탄올아민(Triethanolamine, TEOA)                    |

### 2.1.3. 폴리우레탄의 중합

폴리우레탄은 수산화기와 이소시아네이트기가 반응하여 생성되는 우레탄결합을 주사슬로 하는 고분자를 말한다. 그 메커니즘은 축합중합과 유사하지만 반응에 의해 부산물이 생성되지 않는 차이점이 있기 때문에 중부가반응이라고 한다. 그 외의 차이점은 크지 않으며, 축합중합과 마찬가지로 반응물의 몰비를 이용하여 생성되는 고분자의 분자량을 예상하는 것이 가능하다. 고분자의 중합공정은 크게 벌크중합, 용액중합, 현탁중합, 유화중합이 있다. 본래 UV경화형 수지의 목적 중 하나는 용매 사용을 제한하여 배출되는 유해물질을 없애는 것이므로 일반적으로 수분산 폴리우레탄 등 현탁중합공정을 하기도 하지만 본 연구에서는 고상의 PUA를 합성하는 것이 목적이므로 벌크중합을 고려하기 어려워 용액중합 방법을 사용하였다. 용액중합은 용매를 사용하여 중합하는 것을 말하는데, 용매를 사용하기 때문에 중합과정에서 생기는 열처리 문제와 점도 상승문제를 해결할 수 있다. 하지만 중합이 끝난 후 건조과정을 거쳐 용매를 제거해야하는 과정이 있어 번거로움이 발생한다.

## 2.2. 광경화

UV 경화는 독일의 Bayer가 UV경화형 polyester 고분자를 발표한 이후 연구가 활발히 진행되었다. UV경화는 일반적으로 acrylate group과 같은 불포화 탄화수소를 가지고 있는 수지에 광개시제를 첨가하여 UV에 의해 개시된 개시제의 라디칼이 불포화 탄화수소를 통해 연쇄중합, 성장하여 가교결합을 일으키는 것을 의미한다. UV란 10 ~ 400 nm 영역의 전자파를 의미하며 일반적으로 사용되는 UV 파장은 200 ~ 450 nm 영역대이다 [25-27]. 개시제의 종류에 따라서 혹은, 반대로 사용하는 UV파장에 따라 선택적으로 개시제를 사용하게 된다. Table 5에 개시제의 종류에 대해 나타냈다. UV경화가 최근 각광받는 이유는 다음과 같다. UV경화는 저온에서 경화가 가능하기 때문에 에너지 효율이 뛰어나며, 경화시간이 열경화에 비해 짧아 높은 생산성을 기대할 수 있다. 또한 최근 환경문제가 대두됨에 따라, 반응성 희석제를 사용한 무용제형 도료를 사용하여 공해가 적은 UV경화형 도료 및 코팅제가 각광받고 있다 [28-30]. 위의 3가지 이유를 바탕으로 빠른 경화시간을 이용해 다양한 설계가 가능하게 되며, 무용매형 도료이기 때문에 UV노출만 막는다면 상온에서 온도에 크게 구애받지 않고 보관과 관리가 가능하다는 장점 또한 들 수 있다. 다만 UV경화형 도료는 일반 열경화 수지에 비해 고가이며, 유색인 제품의 경우, 경화가 어렵거나 두께 차이에 따라 경화속도가 차이가 나는 등의 단점이 있다. 위에서 설명한 UV경화형 도료는 보통 액상에서 경화하여 고상의 코팅 및 필름이 되는 형태로 그 메커니즘은 Figure 4에 나타내었다. 광경

화를 2차 경화로 활용하는 방법도 있으며, 광경화가 가능하도록 acrylate group을 포함한 열경화형 수지를 합성 후, 제품위에 코팅 혹은 도포한 후, 사용환경에 맞는 물성으로 만들기 위해 이용한다. 또한 기존의 형상기억고분자의 한계인 단방향 형상기억능력을 개선시키기 위해 두 번째 고정상을 만들기 위한 목적으로 2차 가교로써 사용하기도 하며, 이 경우 로봇산업이나 인체 인공근육 산업에 응용될 수 있다 [31]. 다만 2차 경화로 사용하는 경우, 대부분 고상에서 광경화가 이루어지기 때문에, 고분자 사슬 및 아크릴레이트기의 유동이 힘들어 개시된 라디칼의 전달이 어렵기 때문에 경화효율은 현저히 떨어지게 되는 단점이 있다 [32-34]. 이를 해결하기 위해 일정 온도 이상으로 올려 사슬 유동을 간편하게 하거나, 고분자 사슬을 연신하여 가깝게 배치하는 방법을 사용하기도 한다 [31, 35].

**Table 5.** Types of UV photoinitiators and maximum absorption wavelenghtes

| Photoinitiator | Max Absorbance (nm) | Photoinitiator | Max Absorbance (nm) |
|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| BDMM           | 230/325             | BDK            | 252                 |
| BAPO           | 365                 | PMP            | 307                 |
| TPO            | 380                 | DMHA           | 247/227             |
| TPO-L          | 275/370             | ITX            | 259/383             |
| LTM            | 253/368             | EHA            | 228/311             |
| MBF            | 257/365             | DETX           | 261/384             |
| EMK            | 205/375             | CQ             | 470                 |

; BDMM : 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1

; BAPO : Bis-acylphosphine oxide

; TPO : Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide

; TPO-L : Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinate

; LTM : Liquid photoinitiator blend (<25% of TPO)

; MBF : Methyl benzoylformate

; EMK : 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenone

; BDK : 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone

; PMP : 2-Methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholinopropan-1-one

; DMHA : 3',5'-Dimethyl-2'-hydroxyacetophenone

; ITX : 2-Isopropylthioxanthone

; EHA : 2-Ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate

; DETX : 2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one

; CQ : Camphorquinone

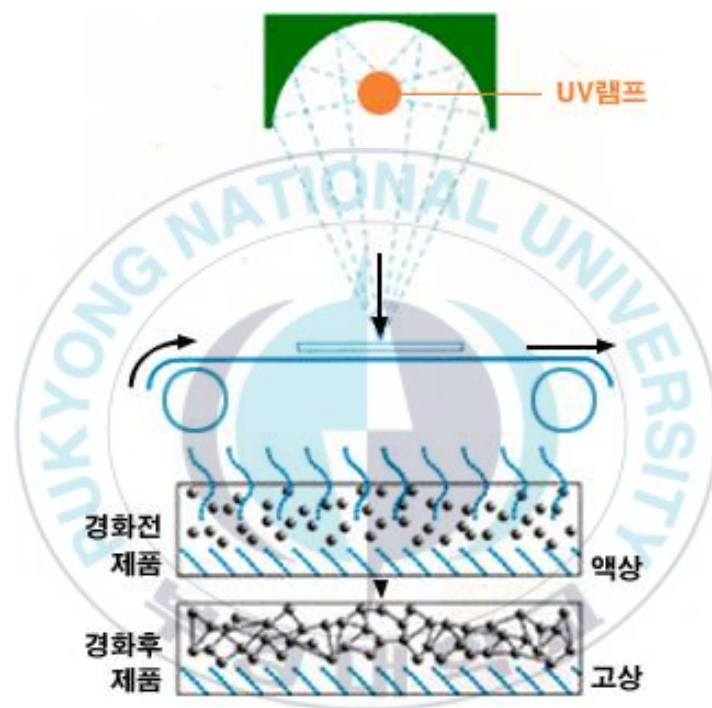


Figure 4. UV-curable mechanism.

### 2.2.1. 폴리우레탄 아크릴레이트

폴리우레탄 고분자를 광경화에 사용하기 위해서 아크릴레이트기를 도입한다. 가장 일반적인 형태의 폴리우레탄 아크릴레이트 (polyurethane acrylate, PUA)는 NCO말단의 폴리우레탄 프리폴리머를 합성한 후, HEA 혹은 HEMA로 캐핑(capping)하는 것으로 합성 메커니즘은 **Figure 5**에 나타내었다. 폴리우레탄 고분자가 다양한 물성범위를 가지기 때문에 PUA도 다양한 산업 분야에서 활용되어지고 있다 [36]. 산업분야에서는 보통 아크릴레이트기를 2개 가진 2관능성 PUA를 기초로 하여 3관능성 이상의 다관능성 PUA를 혼합하여 사용하는 데, 이는 광경화시 생성되는 가교의 밀도가 높아져 강도 등의 기계적 물성이 향상되기 때문이다 [37]. 하지만 다관능성 PUA는 보편적으로 높은 점도를 가지기 때문에 단일로써 도로·코팅재로 사용하기 까다로운데 이를 해결하기 위해 희석제를 사용한다. 사용되는 희석제는 건조나 경화과정에서 소실되지 않고 반응에 참여하여 배출물질이 생기지 않도록 DMF나 THF 같은 용제가 아닌 아크릴레이트기를 포함한 저분자량의 단량체를 반응성 희석제로써 사용하게 된다. 반응성 희석제 또한 보편적으로 관능기수에 따라 점도가 다르며 경화시 물성이 다르기 때문에 단일로 사용하기보단 다양한 관능기수의 희석제를 용도에 맞게 혼합하여 사용하는 것이 일반적이다 [29].

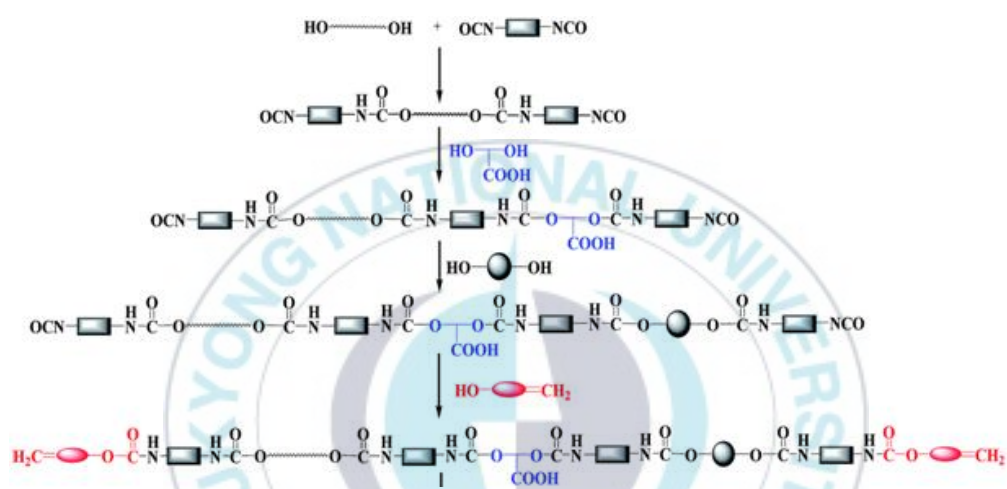


Figure 5. Synthetic mechanism of linear PUA using HEA.

### 2.2.3. UV 경화 효율

UV경화형 수지에서 경화 효율 및 속도에 미치는 요인은 다양하다. 조사하는 UV의 세기가 커질수록 경화속도가 빨라지며 사용하는 램프 UV파장의 분광 분포도에 따라서도 달라지게 된다. 일반적으로 사용되는 UV파장은 254와 365 nm이며 254 nm 파장은 UVC 영역의 파장으로 파장이 짧아 높은 에너지를 필요할 경우 사용되며 365 nm 파장은 UVA 영역의 파장으로 에너지량은 낮지만 경화도료에 대한 침투력이 가장 좋아 주로 사용된다 (Figure 6 참조). UV경화도료 산업분야에서는 이런 이유때문에 UVA 영역의 파장을 기준으로 광량을 주로 표기하며, 본 연구에서도 UVA 영역 파장의 세기를 광량기준으로 채용하였다. 도료의 경화에선 두께도 효율을 결정하는 요인이 되는 데, 이것은 UV의 침투력과 관계가 있다. 도료가 두꺼워질 수록 경화효율은 떨어지게 되며, 대략적으로 두께에 반비례하거나 두께의 제곱에 반비례하는 것으로 알려져 있다 [38]. 온도 또한 중요한 요인이며, 수지의 종류에 따라 일정온도 이상에서 도료의 점도가 낮아지며 사슬의 유동이 쉬워지기 때문에 개시제로부터 생성된 라디칼이 보다 쉽게 경화반응에 참여하게 되어 경화속도를 촉진시킬 수 있다.

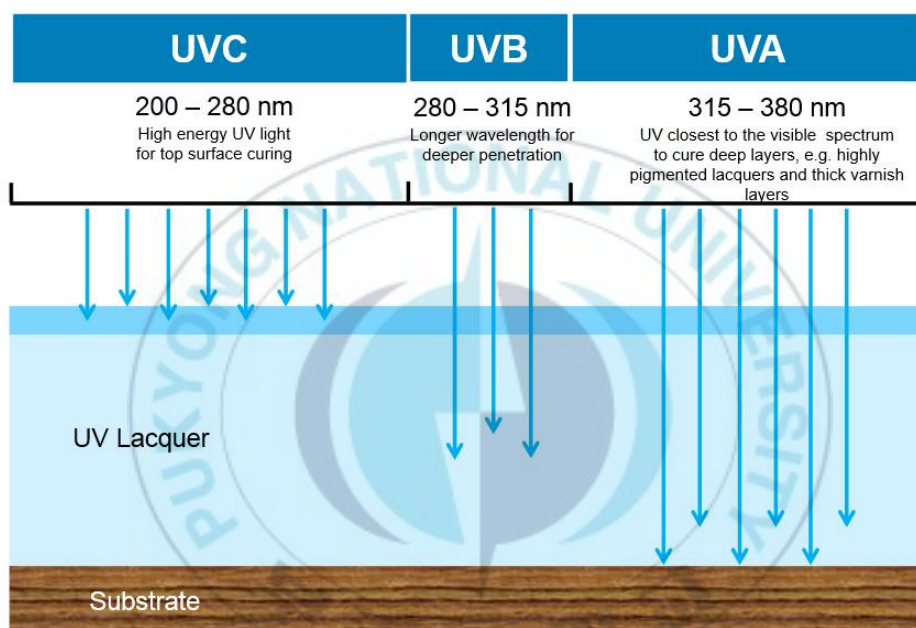


Figure 6. Features of the UV Wavelength Range.

#### 2.2.4. 2차 경화

2차 경화란, 1차 경화 이후 경화도가 부족하거나 제품 사용목적에 따라 원하는 때 경화도를 올려주기 위해 다시 경화하는 것이다. 일반적으로 2차 경화는 1차 경화와 다른 메커니즘을 가지는 방법을 사용한다. 경화 시스템의 종류에는 열경화, 광경화, 수분경화 등이 있으며, 그 중에서도 광경화에는 빛의 파장에 적합한 광개시제를 사용하여 2차 경화를 구성하는 경우도 있다. 보통 열경화와 UV경화 두 가지를 이용하며, 그 둘의 메커니즘 차이는 **Figure 7**에 나타낸 바와 같이 UV경화형 코팅재는 UV가 내부까지 완전히 침투하기 어려워 코팅재의 내부경화도가 낮은 경우가 있다. 이런 경우, 추가적인 열경화 시스템을 도입하여 내부경화도를 올리기도 한다. 반대로 열경화를 제조한 필름의 물성을 향상시키기 위해 UV 경화를 하는 경우가 있으며, 본 연구에서는 열경화를 통해 제조한 폴리우레탄 아크릴레이트 필름을 물성향상의 목적으로 UV조사하여 2차 경화하였다.

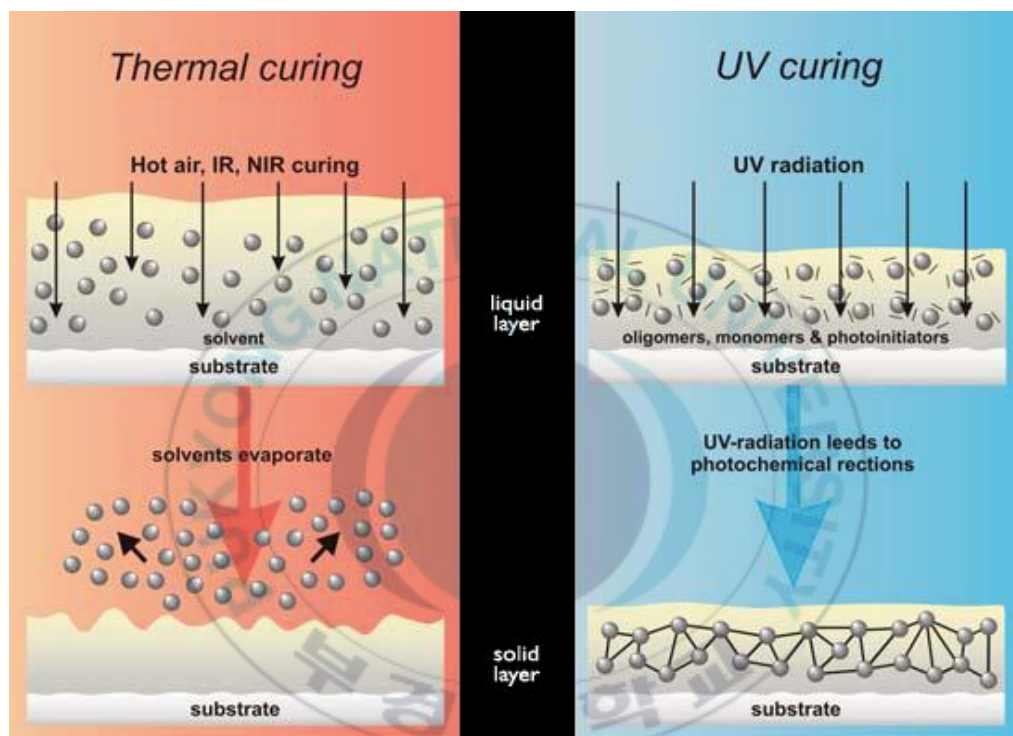


Figure 7. Thermal curing vs. UV curing.

### 3. 실험

#### 3.1. 시약

PUA를 합성하기 위해 사용된 polyol은 poly( $\epsilon$ -caprolactone) diol (PCL diol, Mw=1,000, Aldrich)이며 말단에 존재하는 수산화기는 물과 수소결합을 할 수 있기에 쉽게 수분을 흡수한다. 따라서, 우레탄 반응 시 부반응을 일으킬 수 있기 때문에 사용 전, 감압상태에서 80 °C로 4 시간 동안 탈포하였다. Diisocyanate는 dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate (H<sub>12</sub>MDI, TCI)와 new-isocyanate인 isocyanato acrylate (ICA, Laromer<sup>®</sup> LR 9000, BASF)를 혼합하여 사용하였다. 쇄연장제로 ethylene diamine (EDA, SAMCHUN)을 사용하였다. 우레탄 열중합의 촉매로 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 열중합 과정에서 ICA의 acrylate group의 보호를 위해 중합금지제로 4-methoxyphenol (MEHQ, TCI)을 사용하였다. 우레탄중합 중 반응 열조절을 위한 용매로 tetrahydrofuran (THF, B&J ACS)를 사용하였다. 광경화를 위한 개시제는 methyl benzoylformate (MBF, Miwon)를 사용하였다. ICA를 제외한 사용한 시약의 정보는 Table 6에 나열하였다.

**Table 6.** Information on reagents used in this study

| Name                | Molar Weight<br>(g/mol) | Melting Temp<br>(°C) | Boiling Temp<br>(°C, 1 atm) | Structure |
|---------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|
| PCL diol            | 1,000                   | ~50                  | (T <sub>g</sub> )<br>~-60°C |           |
| H <sub>12</sub> MDI | 262.35                  | ~20                  | >300                        |           |
| EDA                 | 60.22                   | 8                    | 116                         |           |
| DBTDL               | 631.56                  | 28                   | 205                         |           |
| MBF                 | 164.16                  | 16                   | 247                         |           |
| MEHQ                | 124.14                  | ~55                  | 243                         |           |

### 3.2. 폴리우레탄 아크릴레이트 합성

일반적으로 폴리우레탄 합성에 관한 실험은 polyol과 diisocyanate의 비율을  $r$  ( $=\text{diisocyanate mole/polyol mole}$ ) = 1 ~ 2로 설계하여 사용한다. 그러나  $r = 1.1 \sim 1.5$ 의 샘플을 합성한 결과 상온에서 형태가 고정되지 않으며 서서히 흘러내려, 상온에서 고상 필름의 광경화를 목적으로 한 본 연구에서는 적합하지 않아 보다 높은  $r$  값을 적용하였다. PUA의 합성을 위한 배합은  $r = 2, 4, 6$ 인 3가지로 달리하여 진행하였다. Diisocyanate는  $H_{12}$ MDI와 ICA를 0, 5, 10 그리고 20 %의 비율로 혼합하여 사용하였으며, 합성한 샘플의 배합종류 및 명칭은 Table 7에 나타내었다. 합성은 500 ml, 4구 플라스크에 교반기, 환류냉각기, 질소주입기를 장착하여 사용하였다 (Figure 8 참조). 먼저 반응기에 PCL diol과 DBTDL을 넣고 60 °C로 혼합·가열하였다. 질소 퍼징과 가열에 대해 반응기 내부 분위기가 안정화되도록 30 분 동안 기다린 뒤, MEHQ를 혼합한 diisocyanate를 1 시간에 걸쳐 천천히 dropping 하였다. 반응이 지속되는 동안 FT-IR을 통해 NCO 피크의 강도가 변화 없을 때, prepolymer가 합성 과정이 종료되었다고 판단하고, 온도를 30 °C까지 내렸다. 이후, 쇠연장제로 EDA를 2 시간에 걸쳐 천천히 dropping 하는 데, EDA는 반응성이 너무 빨라 겔화가 일어날 수 있으므로, 온도변화를 주시하며 THF로 점도와 반응열을 조절하였다. 반응은 FT-IR을 통해 NCO 피크가 사라질 때까지 지속하였다. 반응이 종결되었다고 판단되었을 때, 광개시제로 MBF를 첨가한 후 1 시간 동안 혼합 후, 합성을 종료하였다. 합성 메커니즘은 Figure

9에 나타내었다.

**Table 7.** Compositions of samples

| Sample | PCL mole | Diisocyanate mole (= r)<br>(ICA mole : H <sub>12</sub> MDI mole) | EDA mole |
|--------|----------|------------------------------------------------------------------|----------|
| PUA205 | 1        | 2<br>(= 0.1 : 1.9 )                                              | 1        |
| PUA210 | 1        | 2<br>(= 0.2 : 1.8 )                                              | 1        |
| PUA220 | 1        | 2<br>(= 0.4 : 1.6 )                                              | 1        |
| PUA400 | 1        | 4<br>(= 0.0 : 4.0 )                                              | 3        |
| PUA405 | 1        | 4<br>(= 0.2 : 3.8 )                                              | 3        |
| PUA410 | 1        | 4<br>(= 0.4 : 3.6 )                                              | 3        |
| PUA420 | 1        | 4<br>(= 0.8 : 3.2 )                                              | 3        |
| PUA605 | 1        | 6<br>(= 0.3 : 5.7 )                                              | 5        |
| PUA610 | 1        | 6<br>(= 0.6 : 5.4 )                                              | 5        |
| PUA620 | 1        | 6<br>(= 1.2 : 4.8 )                                              | 5        |

- MBF와 MEHQ는 각각 고분자 총질량의 5 wt%와 0.1 wt%를 첨가.

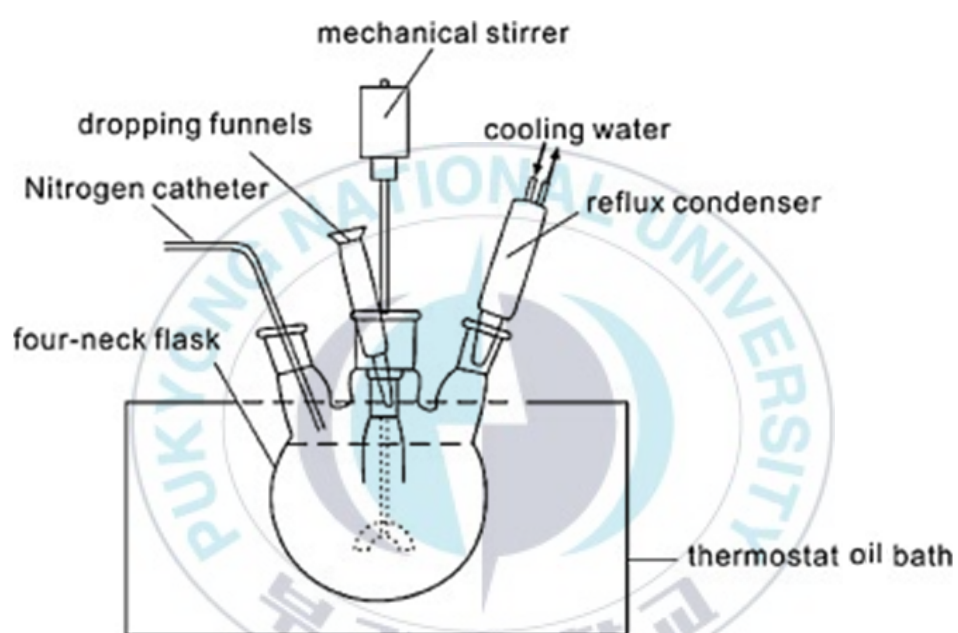
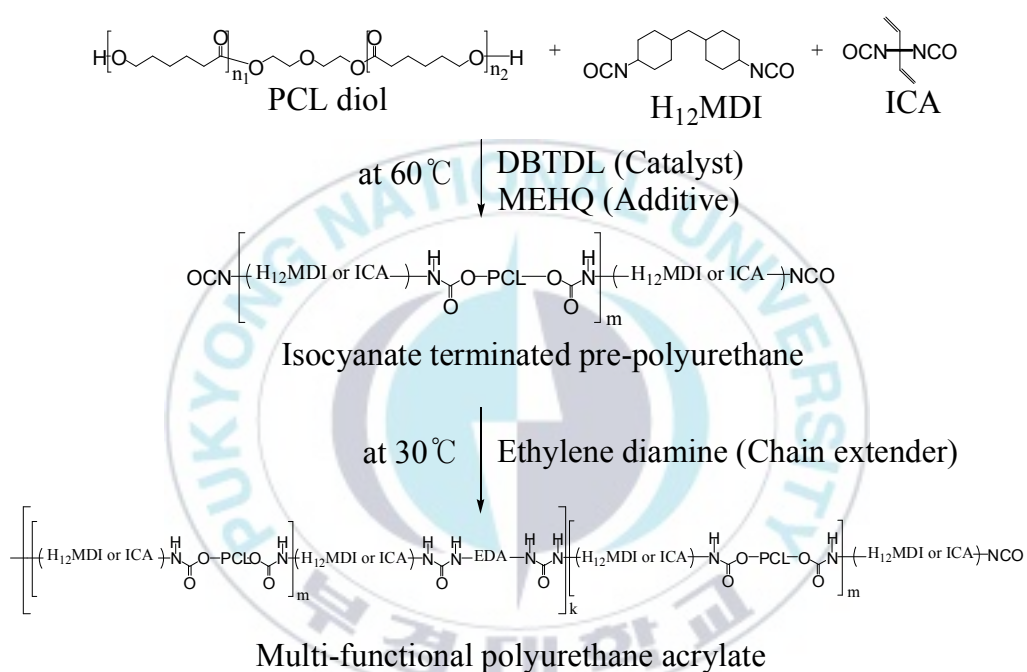


Figure 8. Synthetic tool of polyurethane acrylate.



**Figure 9.** Reaction mechanism of polyurethane acrylate.

### 3.3. UV 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 필름 제조 및 광경화

합성한 PUA 용액은 용매를 제외한 고형분을 계산하고 건조된 필름의 두께를 0.250 mm ~ 0.300 mm로 하여 테프론 몰드에 몰드에 붓고 50 °C 진공오븐에서 감압건조하여 용매를 제거하였다. 건조가 완료된 필름은 컨베이어형 탁상용 UV경화기 (LZ-U101, Lichtzen)를 이용하여 광경화하였다. 경화 조건은 별다른 언급이 없는한 일반 공기 중에서 진행하였으며, 컨베이어의 속도를 0.5 m/min으로 고정하여 경화기 통과길이 50 cm를 통과할수당 UVA 기준으로 5,000 mJ/cm<sup>2</sup>의 광량을 받게 하였다 (Table 8 참조). 광량에 따라 경화한 샘플의 이름은 경화기 통과횟수를 기준으로 하여 명명하였다.

**Table 8.** UV intensities according to the speed of UV-curing machine conveyor

|                      |     | 0.5 m/min | 0.9 m/min | 5.0 m/min | 10.0 m/min |
|----------------------|-----|-----------|-----------|-----------|------------|
| Intensity<br>(mJ)    | UVA | 5116.6    | 2738.7    | 518.6     | 263.16     |
|                      | UVB | 1162.8    | 635.67    | 119.77    | 56.998     |
|                      | UVC | 255.69    | 137.14    | 25.659    | 12.485     |
|                      | UVV | 2741.6    | 1475.8    | 278.94    | 136.66     |
| Average Temp<br>(°C) |     | 44        | 38        | 34        | 36         |

### 3.4. 분석

#### 3.4.1. 합성 및 경화 확인

PUA의 합성에서 반응 종결 확인을 위해 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, NICOLET iS10) 분석을 하였으며, 합성 완료 후, 건조된 필름의 UV 경화 전·후의 비교는 IR로 확인하였는데 IR은 건조된 필름을 투과하지 못하여 ATR mode로 측정하였다.

#### 3.4.2. 기계적 특성

기계적 특성은 universal testing machine (UTM, Tinius Olsen, H10KT)을 이용하여 응력-변형 곡선을 측정하였다. 시편은 ASTM D638 규격에 맞게 제작하였으며 인장 속도는 5 mm/min으로 진행하였으며, 같은 샘플기준 3 ~ 5 회 측정하여 평균값으로 나타내었다.

#### 3.4.3. 열적 특성

Differential scanning calorimetry (DSC, METTLER TOLEDO, DSC 1)를 이용하여 PUA210, 400, 405, 410, 420, 610, 410-3 및 410-5 샘플의  $T_g$  값을 측정하였다. 모든 측정은 질소 분위기 하에서 진행하였으며, 승온속도를 40 °C/min로 고정하여 측정하였다. 측정온도범위는 -60 °C부터 110 °C까지로 하였다. 그리고 열분해 특성을 관

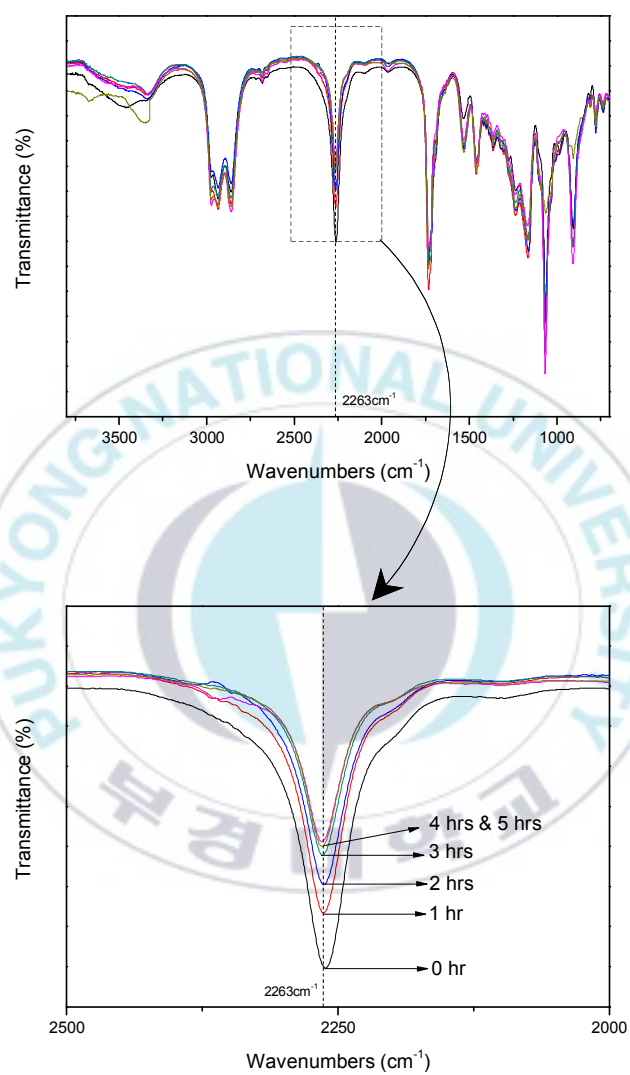
측하기 위해서 thermogravimetric analyzer (TGA, Perkin Elmer, TGA 7)를 이용하여 질소 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 50 ~ 600 °C 범위를 측정하였다.



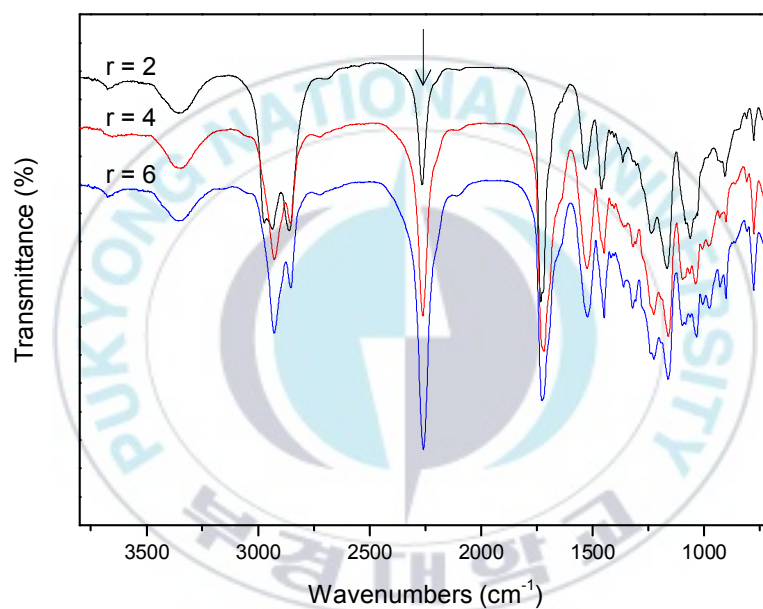
## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 합성 과정 확인

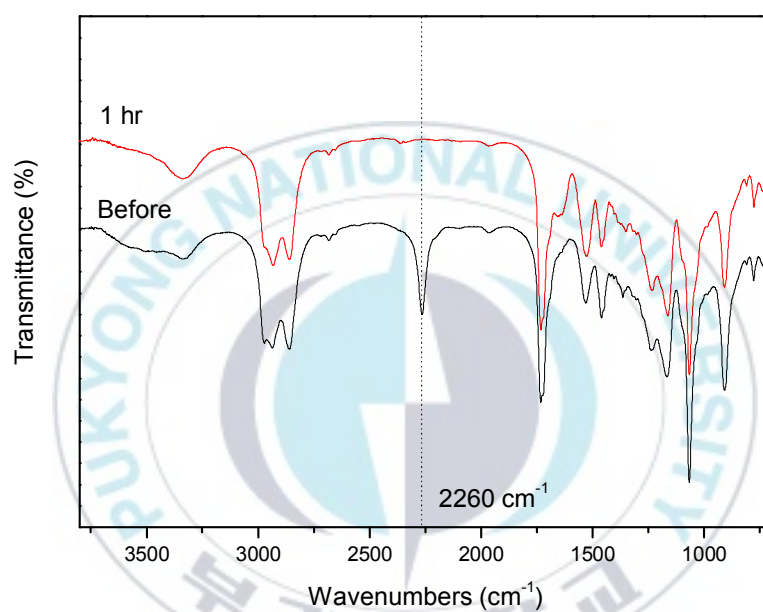
PUA의 합성 중 중합반응의 종결여부를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 하였다. 합성과정은 3단계로 진행하였으며 먼저 polyol과 과량의 diisocyanate를 반응시켜 isocyanate-terminated urethane prepolymer를 합성하였다. **Figure 10**의 스펙트럼을 보면 diisocyanate dropping하고 5 시간 경과 후,  $2260\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 NCO 피크의 변화정도가 줄어드는 것을 관측할 수 있는데, 이것은 diisocyanate와 반응할 수 있는 polyol의 -OH group이 모두 소모되었기 때문이다. 이 결과는  $1720\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 carbonyl peak로 노멀라이징 후 확대한 결과를 보면 명확하게 알 수 있으며, 1단계 이후 다음단계 반응을 시작하지 않고 방치할 경우 남아있는 여분의 diisocyanate와 urethane bond간에 allophanate bond를 형성하는 반응이 매우 천천히 진행되므로 NCO 피크가 서서히 감소하는 것을 관측할 수 있었다. **Figure 11**은 r 값을 달리한 샘플의 IR 스펙트럼을 나타내었는데, NCO피크의 세기가 다른 것을 볼 수 있는데, 이것은 반응 종결 후 남아있는 diisocyanate의 양이 다르기 때문이다. 합성 중 NCO피크 세기의 변화가 없을 때, 1단계 반응이 종결되었다고 판단하여, 쇄연장제로 EDA를 넣었다 (**Table 7** 참조). EDA는 반응성이 빨라  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 이내에 NCO피크가 사라지는 것을 확인할 수 있었다 (**Figure 12** 참조).



**Figure 10.** Changes in NCO peaks as a function of reaction time for PUA 210.



**Figure 11.** IR spectra of PUA 210, 410, and 610 after reaction of 4 hrs.



**Figure 12.** Changes in NCO peak after diamine dropping in PUA210 synthesis.

## 4.2. 경화 과정 확인

### 4.2.1. UV 경화 확인

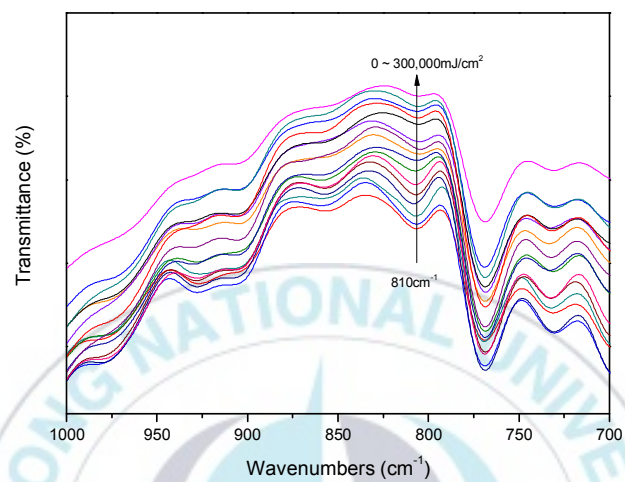
PUA의 UV경화 여부를 확인하기 위해 FT-IR의 ATR mode를 통해 측정하였다. **Figure 13**는 PUA610 필름을 노출광량을 달리하여 경화한 스펙트럼을 나타낸 것이다. **Figure 13(A)**는 공기와의 계면층 (upper layer)의 변화를 나타낸 것으로  $810\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 acrylate 피크강도가 광량의 증가에 따라 감소하는 것을 통해 UV에 의한 광경화가 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있다. 반면, **Figure 13(B)**는 필름의 bottom layer의 스펙트럼으로 acrylate 피크에서 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 UV가 필름을 투과하지 못하여 UV노출반대면에 영향을 주지 못했으며, PUA가 고상으로 존재하여 PUA 사슬 및 acrylate group의 유동성이 굉장히 작아 UV 노출면에서 생성된 라디칼의 반응이 UV노출반대면까지 가지 못했기 때문인 것으로 보인다. 필름의 두께를 0.100 mm까지 얇게 하여 UV에 노출되지 않은 면의 측정 결과, 유사한 결과를 나타내었고 차이가 없었으며 그 이하의 두께는 필름 제조에 다소 문제가 있어 실험을 진행하지 못했다. 따라서 필름의 두께에 대한 오차를 최소화하기 위해 필름의 두께를 0.250 mm로 통일하여 UV 경화실험을 진행하였으며 UV경화에 따른 acrylate 피크의 변화는 UV 노출면을 기준으로 하였다.

UV경화효율은 IR 스펙트럼에서  $810\text{ cm}^{-1}$ 의 acrylate 피크의 면적을

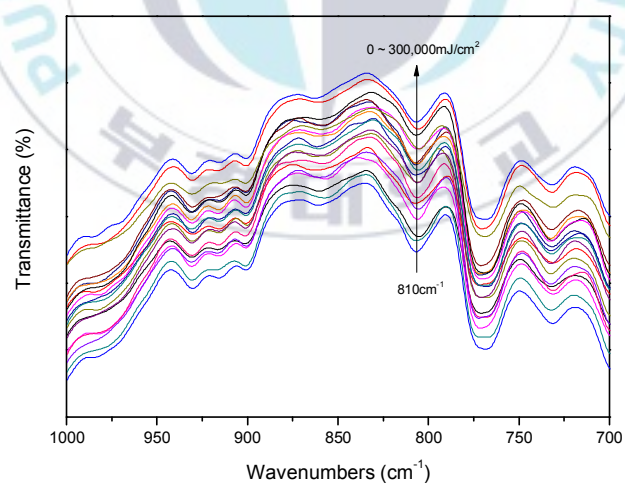
구하고 다음의 식으로 conversion %로 계산하였고, **Figure 14**에 광량에 대한 conversion %의 변화를 나타내었다 [17]. Conversion %에서  $1720\text{ cm}^{-1}$  피크로 보정을 하는 이유는 urethane bond의 carbonyl의 양은 광경화 시 변하지 않기 때문이다. 일반적으로 carbonyl 피크의 면적을 이용하지만, urethane 및 urea 결합의 N-H 피크와 아크릴레이트 피크 중 하나가 겹치기 때문에 면적을 이용하기 까다롭다. 따라서 carbonyl 피크의 높이를 이용하여 노멀라이징 하였다. UV경화 효율은 초기에 대부분 결정되며, 이후 매우 서서히 증가하는 경향성을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 경화가 진행될수록 성장하는 라디칼의 활동성이 저하되고 acrylate 농도도 감소하기 때문으로 보여진다. 동일 r 값에 다른 ICA %함량을 가진 샘플에서 conversion %에는 큰 차이를 나타내지 않았으나 r 값이 커짐에 따라 미세하게 conversion % 값이 작게 나타나는 것을 확인하였다. 이를 통해 UV경화의 효율은 샘플의 r 값에 따라 더 크게 변한다는 것을 알 수 있다.

$$Conversion\% = \left(1 - \frac{Area_{After, 810\text{cm}^{-1}}/Height_{After, 1720\text{cm}^{-1}}}{Area_{Before, 810\text{cm}^{-1}}/Height_{Before, 1720\text{cm}^{-1}}}\right) \times 100\%$$

(A)



(B)



**Figure 13.** Changes in acrylate peak during UV curing of PU610 sample :

(A) upper side and (B) bottom side.

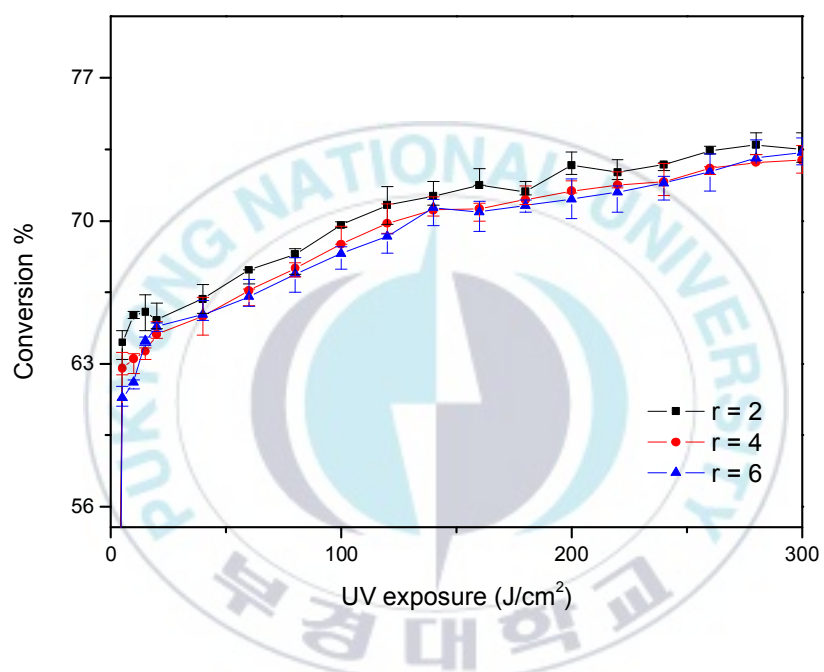


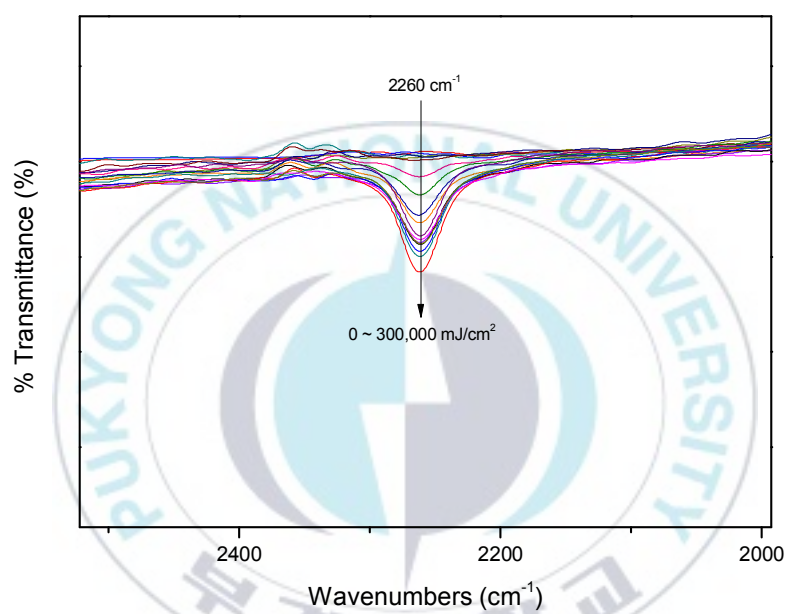
Figure 14. Change of conversion with UV irradiation.

#### 4.2.2. 부반응의 확인

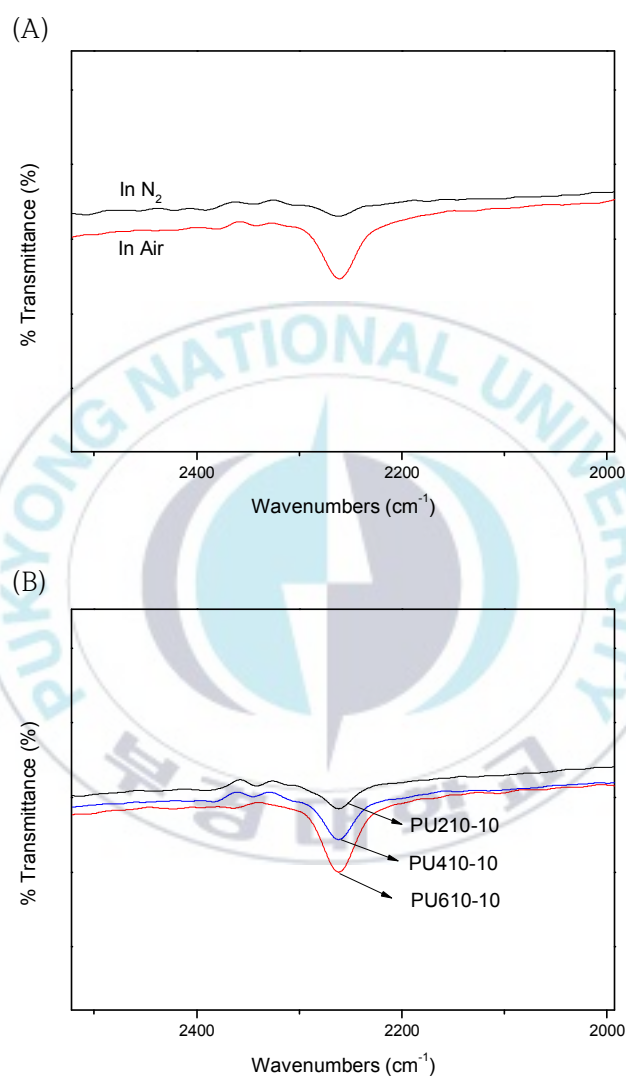
Figure 15는 PUA610을 UV경화를 진행하면서 생겨난 IR 스펙트럼을 확대하여 나타낸 것이다. UV경화가 진행됨에 따라  $2260\text{ cm}^{-1}$  영역에서 피크가 광량이  $20,000\text{ mJ/cm}^2$  부근부터 생성되기 시작하여, 광량의 증가와 더불어 점차 커지는 결과를 나타내었다. UV경화기에서 발생하는 열에 의한 우레탄 결합의 분해 때문인지 알기 위해 샘플을 고온( $100, 150, 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ )으로 열처리한 후의 스펙트럼에서는 피크가 나타나지 않았다. 공기 중의 특정 성분에 의한 변화인지 확인하기 위하여 경화 조건에서 공기 분위기를 질소 분위기로 바꾸어  $50,000\text{ mJ/cm}^2$ 의 광량에 노출한 샘플에서는 피크의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 16(A) 참조). 따라서 공기 중에 함유된 성분에 의해 나타나는 것을 알 수 있다. Figure 16(B)를 통해 동일한 광량  $50,000\text{ mJ/cm}^2$ 으로 광경화 하였을 때, r 값이 증가함에 따라  $2260\text{ cm}^{-1}$  피크의 크기가 증가하는 것이 관측되었다. 합성한 고분자 구조에서 r 값이 증가할 때, 많아지는 구조는 urea bond이다. 결과적으로  $2260\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 urea bond가 공기 중의 특정성분과 반응하여 생겨난 것으로 판단되어진다. 먼저 공기 중 수분의 영향을 보기 위하여 극단적으로 샘플을 물에 12시간 담궜던 후 꺼내어 표면의 물기를 닦아낸 샘플과 그렇지 않은 샘플과 똑같이  $50,000\text{ mJ/cm}^2$ 의 광량으로 광경화하였다. FT-IR 측정결과, 물에 담궜있던 샘플에서 미지피크가 더 크게 관측되었다 (Figure 17(A) 참조). 그리고 광경화 이후 상온에서 7일동안 방치한 샘플과  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  오븐에서 2 일동안 방치

된 경과한 샘플을 측정하니 시간이 경과함에 따라 미지피크가 감소해 있는 것이 관측되었다 (**Figure 17(B)** 참조). 이를 통해 미지피크는 UV조사 중 공기 중 수분과 UV광에 의해 나타난 urea bond의 degradation 반응으로 생긴 것으로 추측된다 (**Figure 18** 참조) [38].

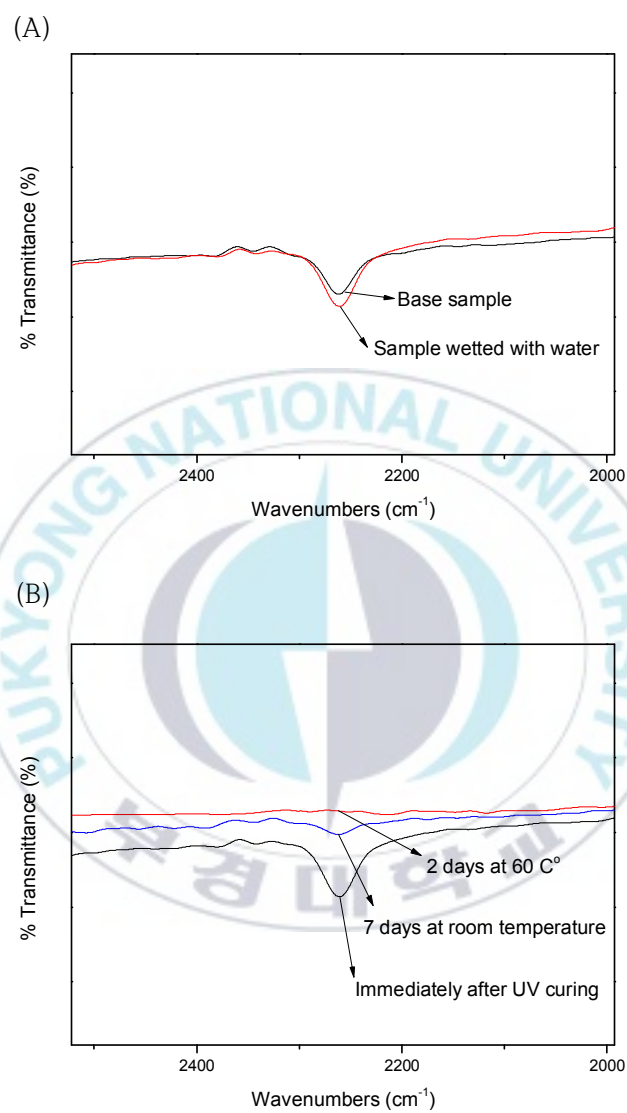




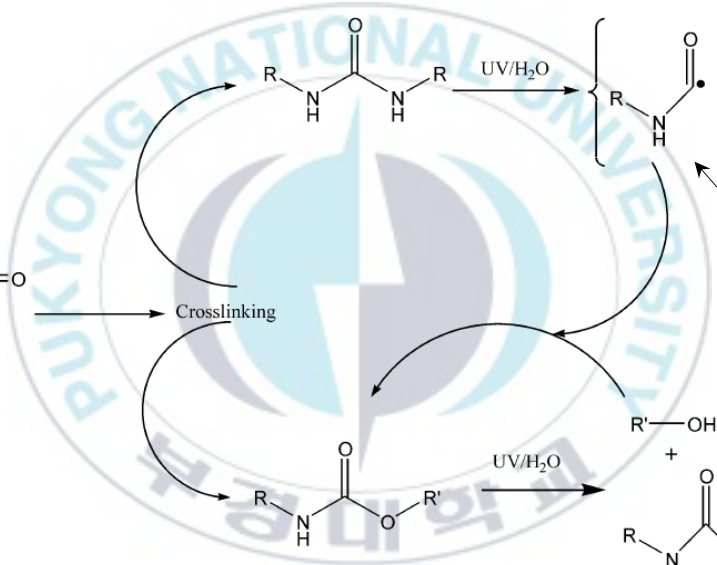
**Figure 15.** Change on peak intensity at 2260 cm<sup>-1</sup> as a function of UV irradiation.



**Figure 16.** Changes at 2260 cm<sup>-1</sup> peak during UV curing, different sample treatments : (A) atmosphere and (B) r value.



**Figure 17.** Changes at  $2260 \text{ cm}^{-1}$  peak during UV curing, different sample treatments : (A) dry and wet samples and (B) thermal treatments.

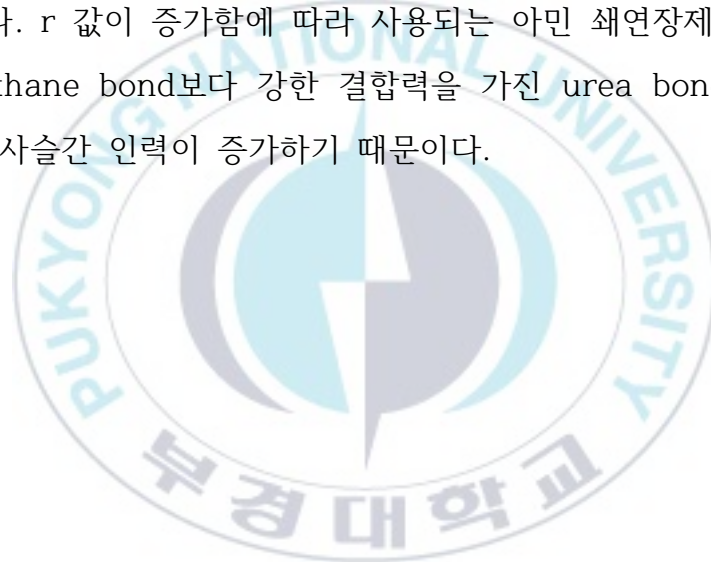


**Figure 18.** UV degradation mechanism process [38].

### 4.3. 기계적 물성 확인 (UTM)

#### 4.3.1. 광경화전 PUA 기계적 물성

경화전 PUA의 r 값과 ICA 함량에 따른 기계적 특성을 알아 보기 위해 실시한 UTM 분석 결과를 **Figure 19**에 나타내었다. r 값과 ICA 함량이 증가함에 따라 기계적 강도가 증가하는 경향을 보였고 신율은 감소하였다. r 값이 증가함에 따라 사용되는 아민 쇄연장제의 양도 많아져 urethane bond보다 강한 결합력을 가진 urea bond의 비율이 증가하여 사슬간 인력이 증가하기 때문이다.



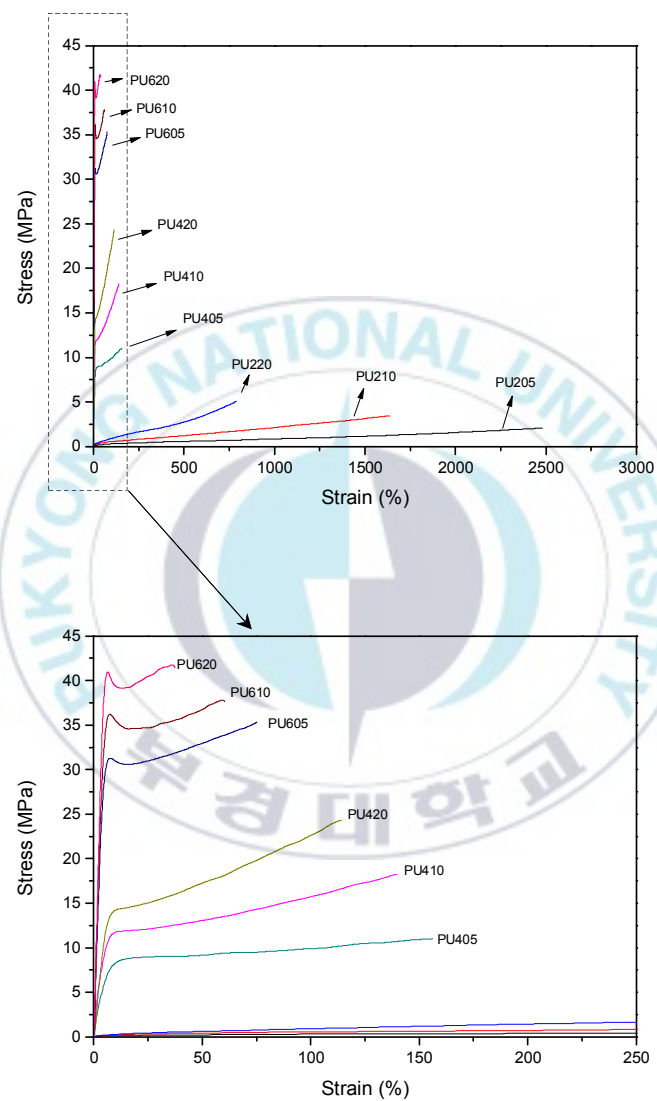


Figure 19. Stress-strain curves of polyurethane acrylates before curing.

#### 4.3.2. 광량에 따른 기계적 물성변화

ICA를 함유하지 않은 PUA400에서는 UV조사에 따라 인장강도가 서서히 감소하는 것이 보인다 (Figure 20 참조). 이것은 UV경화에 참여하는 아크릴레이트기가 없을 뿐 아니라, 오히려 UV에 의해 사슬의 결합이 분해되기 때문인 것으로 추측된다. Figure 21은 광량을 달리하여 경화한 PUA 샘플의 UTM 분석 결과를 나타낸다. 경화횟수, 즉 UV조사 광량이 증가할수록 인장강도는 증가하고 신율은 감소함을 확인할 수 있다. 이것은 UV조사에 의해 ICA의 acrylate group이 라디칼중합하여 crosslink 구조를 형성하기 때문이다. 경화초기 횟수 0~3회까지의 변화보다 3-20 회의 변화폭이 작은 것을 확인할 수 있는데, 이것은 FT-IR결과의 conversion % 값을 보았을 때 경화도가 높아질수록 점차 경화효율이 떨어지기 때문인 것으로 보이며 또한 FT-IR에서 확인한 부반응으로 인해 인장강도 상승량이 감소된 것으로 보인다.

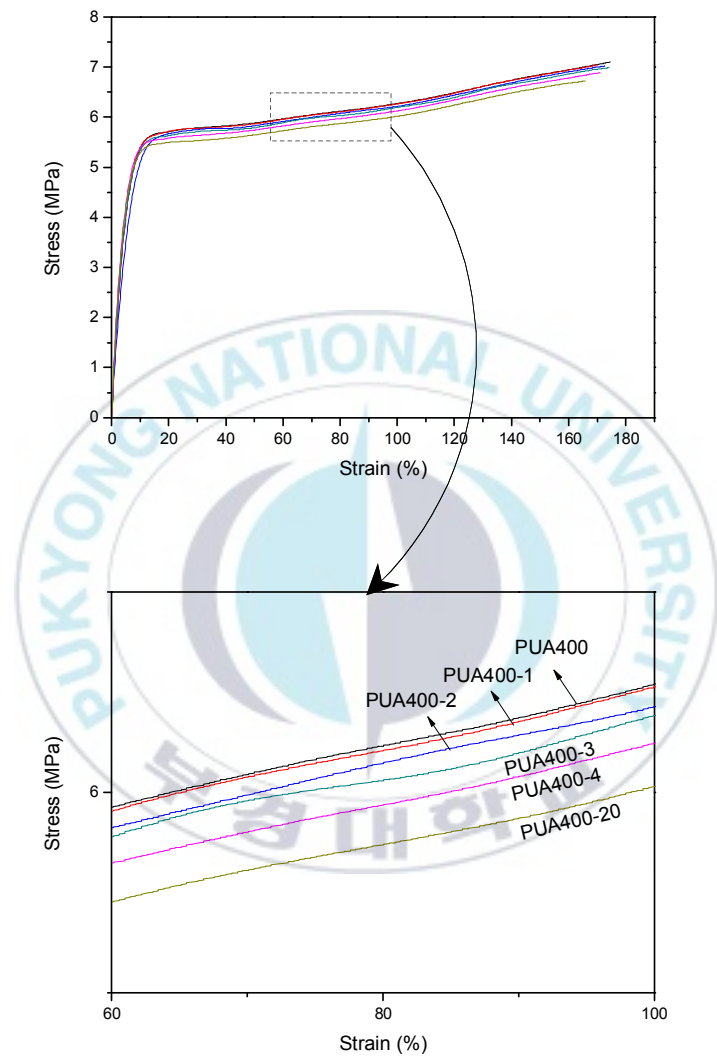
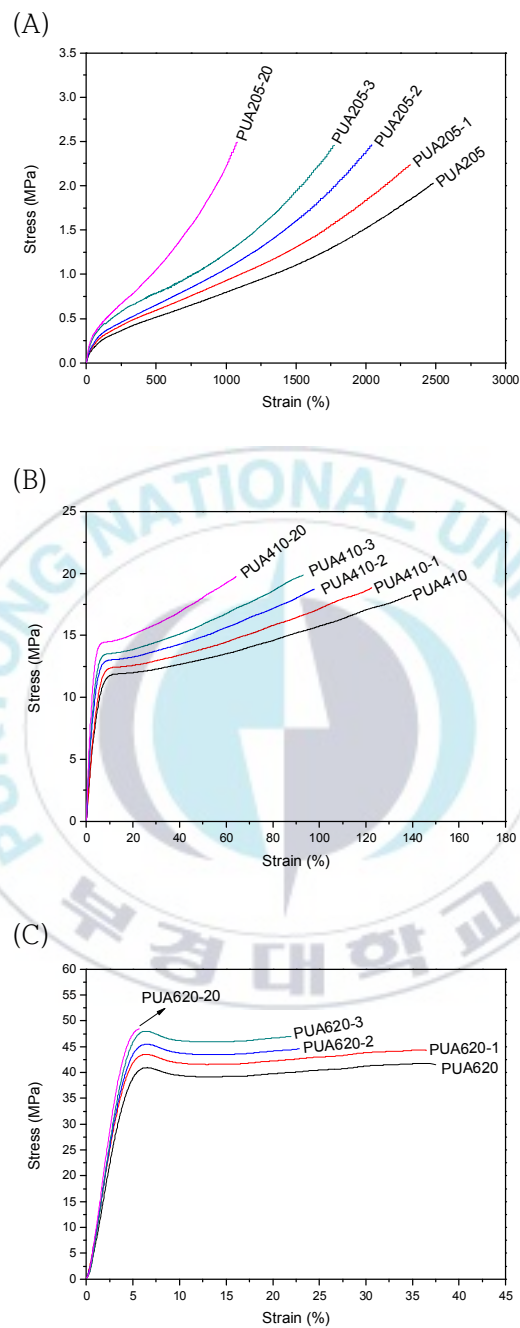


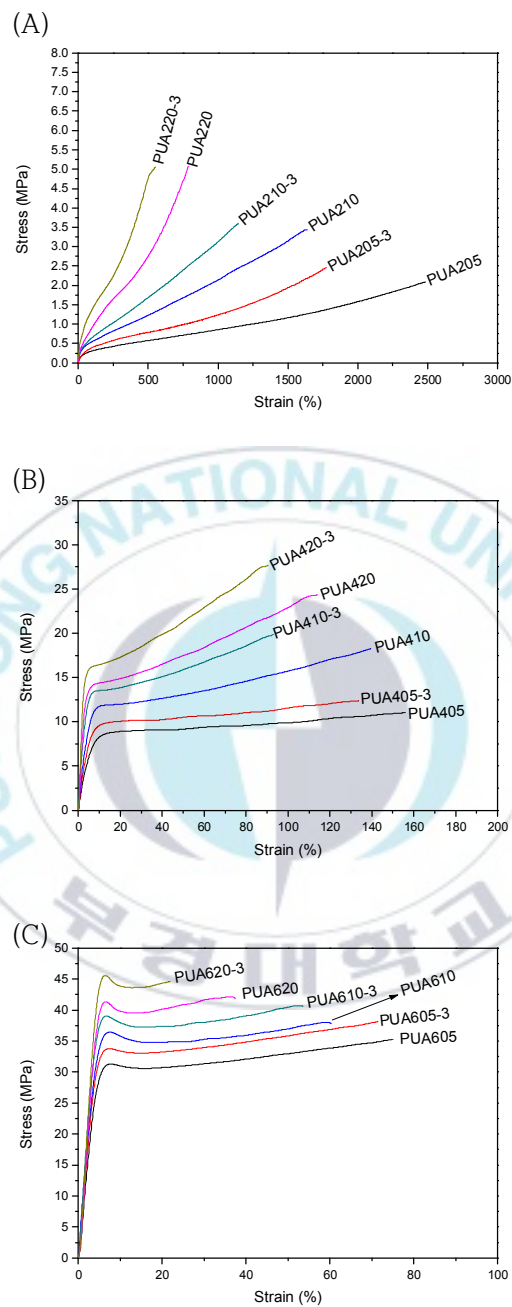
Figure 20. Stress-strain curves of PUA400 according to UV irradiation.



**Figure 21.** Stress-strain curves according to UV irradiation : (A) PUA205, (B) PUA410 and (C) PUA620.

#### 4.3.3. 동일광량에서의 기계적 물성비교

광량에 따른 기계적 물성변화 결과를 참고하여 본 연구에서 합성한 PUA필름을 각각 UV경화횟수 3회, 즉  $15,000 \text{ mJ/cm}^2$ 의 광량으로 통일하여 광경화를 진행하고, 기계적 물성을 각각 비교하였다. **Figure 22**와 **Table 9**에 UV경화 전·후 필름의 기계적 물성측정 결과를 나타내었다. UV경화 전·후 필름의 기계적 물성 변화 정도는 인장시험 결과를 이용해 초기탄성을 값을 이용하여 비교하였으며, 그 결과  $r$  값이 작고 ICA %함량이 높을 수록 크게나타나는 경향을 확인할 수 있었다. ICA %함량이 클수록 UV조사에 반응하는 acrylate group의 비율이 많아져 가교도가 더 큰폭으로 증가하기 때문이다. 반면  $r$  값이 클수록 물성 변화 폭이 좁은 것은 conversion %가  $r$  값이 클수록 미세하게 낮아지며, 광경화로 인해 생긴 가교의 영향보다 우레아 결합간의 분자간 인력이 더 많은 영향을 주기 때문으로 추측되며, 부반응의 원인인 urea bond의 비율이 더 많기 때문인 것으로 보인다.



**Figure 22.** Comparison of tensile test results before and after curing of PUAs with (A)  $r=2$ , (B)  $r=4$ , and (C)  $r=6$ .

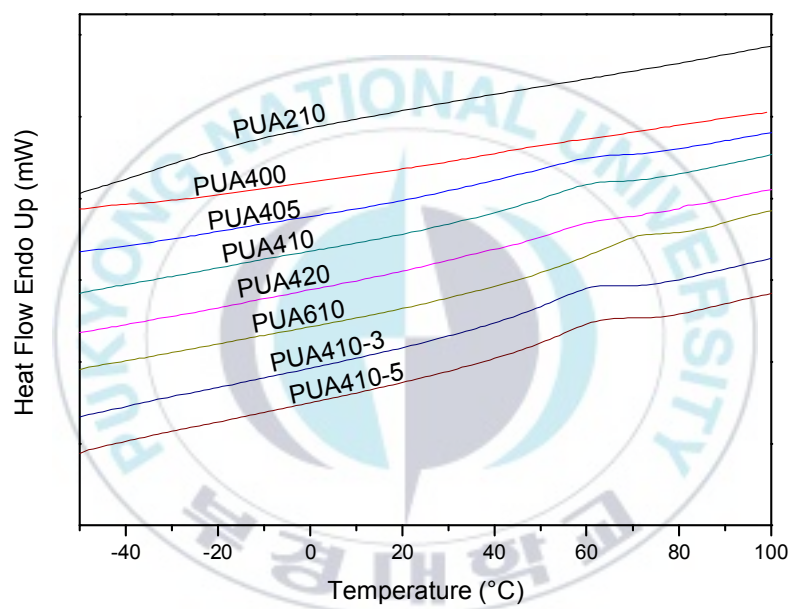
**Table 9.** Initial elastic modulus value before and after curing

| Initial elastic<br>modulus<br>(MPa) |   | ICA mole % in diisocyanate |        |        |                                   |        |        |
|-------------------------------------|---|----------------------------|--------|--------|-----------------------------------|--------|--------|
|                                     |   | 경화 전                       |        |        | 경화 후 (15,000 mJ/cm <sup>2</sup> ) |        |        |
|                                     |   | 5                          | 10     | 20     | 5                                 | 10     | 20     |
| r<br>(=diisocyanate/poly<br>ol)     | 2 | 0.0079                     | 0.0265 | 0.0395 | 0.0108                            | 0.0386 | 0.0799 |
|                                     | 4 | 1.6306                     | 2.4914 | 4.9281 | 2.1390                            | 3.7708 | 7.0477 |
|                                     | 6 | 9.0391                     | 9.0621 | 9.1284 | 9.7622                            | 9.8092 | 9.8423 |

#### 4.4. 열적 특성 확인

##### 4.4.1. $T_g$ 측정

배합에 따른 종류와 UV경화 전·후에 따른 샘플들의 열적거동을 분석·비교하기 위해 DSC를 측정하여  $T_g$ 를 확인하였다. **Figure 23**과 **Table 10**에 DSC curve와  $T_g$  값을 각각 나타내었다.  $T_g$  값은 PUA210을 제외하면 평균 40 ~ 50 °C 부근에서 나타나며 r 값과 ICA %함량, 경화에 조사된 UV광량이 커짐에 따라서 증가하는 경향을 보였다. 광경화전 PUA 샘플이 r 값에 따라,  $T_g$  값이 커지는 것은 urea bond의 비율과 가교도 증가 때문이다. Urea bond는 urethane bond에 비해 강한 수소결합을 하여 고분자 사슬이 움직이는데 필요한 에너지를 증가시켜 결국  $T_g$ 가 높아지게 된다. 또한 고분자 사슬내 가교가 많아지게 되면 고분자 사슬의 엔트로피를 감소시키기 때문에  $T_g$ 를 증가시키게 된다. DSC 측정 시, 승온속도를 40 °C/min으로 높은 속도로 승온한 이유도 이와 관련이 있는데, 승온속도를 높일수록 피크가 높은온도로 shift 되지만 피크의 크기가 크게 나타나 관측이 쉬워지기 때문이다. 가교점이 많을 수록 유리전이 영역이 넓게 나타나게 되며 매우 높을 경우 관찰이 잘 되지 않는 경우가 생기기 때문이다. 마찬가지로 UV 광경화 이후  $T_g$  값이 증가하는 경향이 보이는 것도 가교도의 증가 때문으로 설명할 수 있다.



**Figure 23.** DSC thermograms of samples.

**Table 10.**  $T_g$  of samples

(A)  $T_g$ s of the PUAs with different isocyanate ratio, 'r'

| Sample     | PUA210 | PUA410 | PUA610 |
|------------|--------|--------|--------|
| $T_g$ (°C) | -30.97 | 40.48  | 54.84  |

(B)  $T_g$ s of the PUAs with different contents of ICA

| Sample     | PUA400 | PUA405 | PUA410 | PUA420 |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| $T_g$ (°C) | 37.35  | 39.66  | 40.48  | 46.50  |

(C)  $T_g$ s of the PUA410 with different UV irradiations

| Sample     | PUA410 | PUA410-3 | PUA410-5 |
|------------|--------|----------|----------|
| $T_g$ (°C) | 40.48  | 43.19    | 45.02    |

#### 4.4.2. 열안정성 확인

PUA의 열적 안정성을 평가하기 위해 TGA 분석을 하여 열분해 온도를 확인하였다. Urethane bond의 분해 메커니즘은 각 단량체로 해중합되며 이산화탄소를 발생시키는 것으로, 일반적으로 폴리우레탄의 초기분해온도는 200 ~ 250 °C 정도로 알려져 있다 [40, 41]. PU의 열분해 안정성은 출발물질의 특성과 제조조건에 의존하지만 본 연구의 경우, 동일한 물질을 사용하여 합성한 샘플의 비교이기 때문에 urethane bond, urea bond와 같은 결합들의 상대적인 강도 차이로 인해 샘플에 함유된 각 결합의 비율과 연관이 있다. Urethane bond는 열에 의해 **Figure 24**와 같이 분해된다 [41]. **Figure 25**를 보면 r 값이 클수록 열안정성이 좋은 것을 확인할 수 있다. r 값이 클수록 urea bond의 비율이 높아지게 되는데, urea bond의 열안정성은 urethane bond 보다 좋기 때문에 r 값의 증가로 인해 열안정성이 향상되는 것을 설명할 수 있다. 또한 가교 밀도 증가에 따른 열안정성의 증가로도 설명할 수 있으며, 이것은 광경화 전·후 PUA410의 열안정성 향상에 대한 이유이기도 하다.

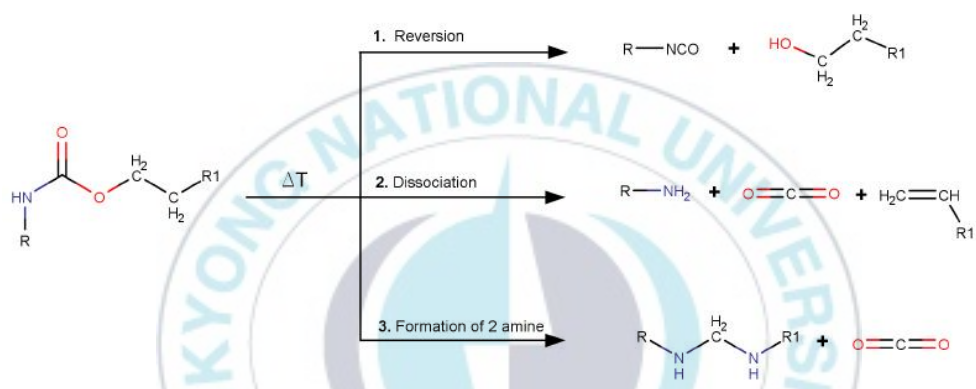
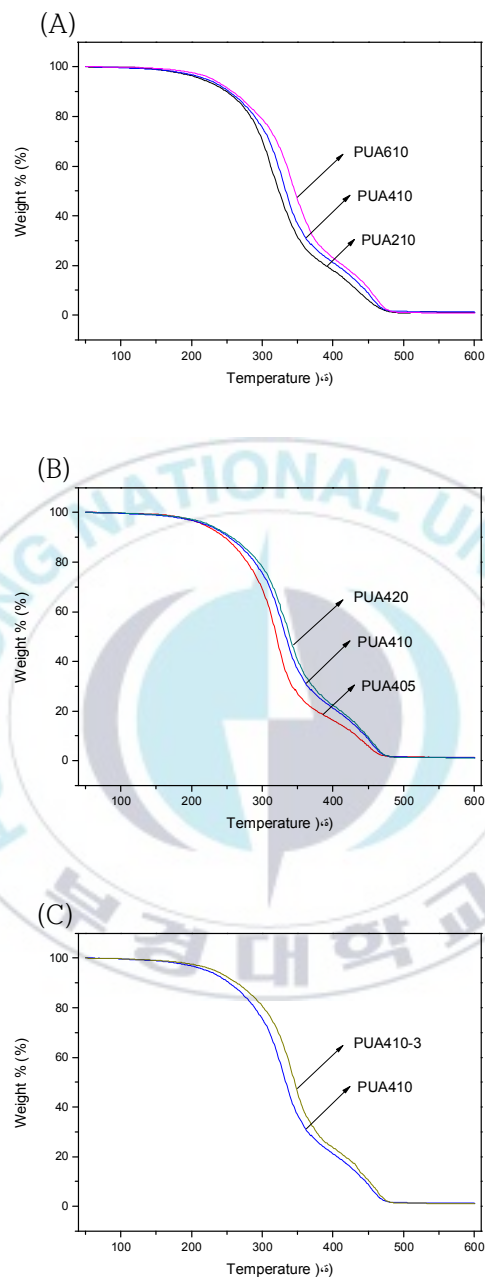


Figure 24. Thermolysis degradation of urethane linkages [42].



**Figure 25.** TGA thermograms of UV-curable polyurethane acrylates : Relationship between Thermal stability and (A) r value, (B) ICA content, (C) UV intensity.

## 5. 결론

본 연구에서는 폴리우레탄을 합성, 열경화하여 필름을 제조한 뒤, 물성 향상 목적을 위해 2차 경화로써 UV경화를 사용하였다. 폴리우레탄을 UV경화에 이용하기 위해 아크릴레이트기를 도입하였으며, 아크릴레이트기 도입은 2개의 아크릴레이트기를 포함한 diisocyanate 화합물인 ICA를 폴리우레탄 합성에 단량체로 사용하여 해결하였다. 일반적인 UV경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 수지는 상온에서 액상으로 존재하여 UV노출시 빠르게 광경화하며 고상으로 바뀌게 된다. 하지만 UV경화를 2차 경화로 사용하는 경우에는, 고상에서 경화가 진행되기 때문에 경화속도가 굉장히 느리게 된다. 따라서 본 연구에서는 r 값과 ICA 함량을 조절하여 경화속도에 대해 연구하였고, 그에 따른 필름의 물성과 광경화 전·후 물성의 차이를 비교분석하였다. ICA를 포함한 폴리우레탄 필름은 열경화 후에도 아크릴레이트기가 남아있음을 FT-IR 스펙트럼  $810\text{ cm}^{-1}$  위치의 아크릴레이트 피크의 존재여부로 확인할 수 있다. 아크릴레이트 피크가 조사되는 UV광량이 증가함에 따라 천천히 감소하는 것을 conversion % 그래프를 통해 쉽게 알 수 있는데, 이것으로 UV에 의해 아크릴레이트기가 소모되며 폴리우레탄 사슬간의 가교를 형성하는 광경화가 진행됨을 알 수 있다. 인장시험 결과, 광경화한 필름의 기계적 물성은 ICA 함량이 증가함에 따라 같이 상승하는 것을 볼 수 있는데, UV경화 이전에도 ICA함량이 커짐에 따라 이러한 경향성을 나타낸 것으로 보아, ICA 화합물이 가진 기본적인 특징으로 볼 수 있으나, ICA 함량이 커질수록 경화 전·후의 탄성을 상

승정도가 커지는 것을 볼 때, ICA의 비율이 높을 수록 UV에 의한 광경화가 많이 진행되며 이로 인해 생긴 가교로 인해 인장강도가 상승했음을 알 수 있다. 반대로 가교점의 갯수가 많아짐에 따라 신율은 감소하는 경향을 보였다. DSC와 TGA를 통한 열분석 결과를 통해 광경화 후,  $T_g$ 가 상승하며, 열안정성이 향상되는 것을 볼 수 있는 데, 이것도 UV경화로 생성된 가교의 수와 밀접한 연관이 있다. 고분자의 가교밀도가 높아질 수록 폴리우레탄 사슬의 유동이 어려워져  $T_g$ 가 상승하게 되고 사슬 간의 결합이 더욱 견고해지기 때문에 열에 의한 분해가 지연되기 때문이다. 하지만  $r$  값이 커질 수록 경화 전후의 물성차이가 작아지는 것을 볼 때, 아크릴레이트의 광경화로 생성된 가교는 우레아 결합의 사슬간 결합에 비해 물성에 미치는 영향이 적다고 판단된다. 본 연구의 결과를 통해 고상으로 사용되는 UV경화형 폴리우레탄의 아크릴레이트기 비율을 조절함으로써 생기는 물성의 변화를 알 수 있었고, 이 결과는 하드코팅 필름 뿐 2차 경화로 UV경화를 사용하는 다양한 산업분야에서 다양하게 응용 가능할 것으로 보인다.

## 5. 참고 문헌

- [1] Berthevas, P., Aguirre, F., & Tu, J. (2001). Recent developments in the recycling of flexible PU foams back into new PU foam products. In Proceedings of the Polyurethanes Expo 2001 Conference, Columbus, Ohio, USA 17-29.
- [2] Kausar, A., Zulfiqar, S., & Sarwar, M. I. (2013). High performance segmented polyurethanes derived from a new aromatic diisocyanate and polyol. Polymer degradation and stability, 98, 368-376.
- [3] Oliveira, M. C. L., Antunes, R. A., & Costa, I. (2013). Effect of the NCO/OH molar ratio on the physical aging and on the electrochemical behavior of polyurethane-urea hybrid coatings. Int. J. Electrochem. Sci, 8, 4679-4689.
- [4] Mishra, A, K, Narayan, R, Raju, K, V, S, N, and HBPU-T. M. (2012). Hyperbranched Polyurethane(HBPU)-urea and HBPU-imide Coatings: Effect of Chane Extender and NCO/OH Ratio on their Properties, Prog, Org, Coat., 74, 134-141.
- [5] Rahman, M. M., Lee, I., Chun, H. H., Kim, H. D., & Park, H. (2014). Properties of waterborne polyurethane-fluorinated marine coatings: The effect of different types of diisocyanates and tetrafluorobutanediol chain extender content. Journal of

Applied Polymer Science, 131.

[6] Shin, J. S., Park, J. M., Lee, Y. H., & Kim, H. D. (2014).

Preparation and Properties of Eco-friendly Waterborne Polyurethane-urea Primer for Thermoplastic Polypropylene Applied to Automobile Interiors. *Clean Technology*, 20, 232-240.

[7] Shin, M. S., Lee, Y. H., Rahman, M. M., and Kim, H. D.

(2013). Synthesis and Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane-acrylate Using a Solvent-/Emulsion-free Method, *Polymer*, 54, 4879-4882.

[8] Chattopadhyay, D. K., & Raju, K. V. S. N. (2007).

Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in polymer science*, 32, 352-418.

[9] Kukanja, D., Golob, J., Zupančič-Valant, A., & Krajnc, M.

(2000). The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends.

*Journal of Applied Polymer Science*, 78, 67-80.

[10] Hirose, M., Zhou, J., & Nagai, K. (2000). The structure

and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions.

*Progress in Organic Coatings*, 38, 27-34.

[11] Wang, Z. M., Gao, D. B., Yang, J. W., & Chen, Y. L. J.

(1999) *Appl. Polym. Sci.*, 78, 2869-2875.

- [12] Kim, Y. B., Kim, H. K., Yoo, J. K., & Hong, J. W. (2002). UV-curable polyurethane dispersion for cationic electrodeposition coating. *Surface and Coatings Technology*, 157, 40-46.
- [13] Han, D. S., & Jing, Y. Z. (2001). *J. Beijing Univ. Chem. Technol.*, 28, 19.
- [14] Decker, C., Masson, F., & Schwalm, R. (2004). Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings. *Polym. Degrad. Stab.*, 83, 309-320.
- [15] Bai, C. Y., Zhang, X. Y., Dai, J. B., & Li, W. H. (2006). A new UV curable waterborne polyurethane: Effect of C C content on the film properties. *Progress in Organic Coatings*, 55, 291-295.
- [16] Narumi, A., Miura, Y., Otsuka, I., Yamane, S., Kitajyo, Y., Satoh, T., ... & Kakuchi, T. (2006). End-functionalization of polystyrene by malto-oligosaccharide generating aggregation-tunable polymeric reverse micelle. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 4864-4879.
- [17] Szycher, M. (1991). *High Performance Biomaterials : A Complete Guide to Medical and Pharmaceutical Applications*, 71-90.
- [18] Lelah, M. D., & Cooper, S. L. (1986). *Polyurethanes in Medicines*, 15-31.

- [19] Hepburn, C. (2012). Polyurethane elastomers, Springer, New York.
- [20] Endruweit, A., Johnson, M. S., & Long, A. C. (2006). Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review. *Polymer composites*, 27, 119-128.
- [21] Smith, R. N. (1981). PMA's Reference Guide to Polyurethane Processing, 1-89.
- [22] Kim, B., Yang, J., Yoo, S., & Lee, J. (2003). Waterborne polyurethanes containing ionic groups in soft segments. *Colloid & Polymer Science*, 281, 461-468.
- [23] Blackwell, J., & Ross, M. (1979). X-ray studies of the structure of polyurethane hard segments. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 17, 447-451.
- [24] Aitken, R. R. & Jeffs, G. M. F. (1997). Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanates : Thermal Transitions, *Polymer* 18, 197-198.
- [25] Diethliker, K., Oldring, P. K. T., Griffith, J., & Guthrie, J. (1991) Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings Inks & Paints, G. Webster, 3, 3, SITA technology, Switzerland.
- [26] Mehnert, R., Pincus, A., Janorsky, I., Stowe, R., & Berejka, A. (1991). Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings Inks & Paints, G. Webster, 1, 3, SITA

technology, Switzerland.

- [27] Hoyle, C. E., & Kinstle, J. F. (1990). Radiation curing of polymeric materials. American Chemical Society.
- [28] Moon, B. J., & Hwang, S. H. (2011). Polymer(Korea), 35, 2.
- [29] Rai, A. V., Kanitkar, D. S., & Parab. A. K. (1995). Prog. Org. Coat., 25, 221-224.
- [30] Uminski M., & Sajja, L. M. (1995). Surf. Coat. Int., 6. 244.
- [31] Meng, Y., Jiang, J., & Anthamatten, M. (2015). Shape actuation via internal stress-induced crystallization of dual-cure networks. ACS Macro Letters, 4, 115-118.
- [32] Andrews, R. D., Tobolsky, A. V., Hanson, E. E. (1946). J. Appl. Phys., 17, 352-361.
- [33] Kramer, O., Carpenter, R. L., Ty, V., & Ferry, J. D. (1974). Entanglement Networks of 1, 2-Polybutadiene Cross-Linked in States of Strain. I. Cross-Linking at 0°. Macromolecules, 7, 79-84.
- [34] Roland, C. M., & Warzel, M. L. (1990). Orientation effects in rubber double networks. Rubber chemistry and technology, 63, 285-297.
- [35] White, J. L., & Spruiell, J. E. (1983). The specification of orientation and its development in polymer processing. Polymer Engineering & Science, 23, 247-256.
- [36] Koreske, J. V. (2002). Radiator Curing of Coatings, ASTM

international.

- [37] 서차수, & 박천옥. (1994). 무황변 Acrylic Urethane 수지의 경화속도에 대한 연구. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 5(4), 743-747.
- [38] Yang, X. F., Vang, C., Tallman, D. E., Bierwagen, G. P., Croll, S. G., & Rohlik, S. (2001). Weathering degradation of a polyurethane coating. *Polymer degradation and stability*, 74, 341-351.
- [39] 이정삼 (1999) Molecular Design, Synthesis, and Properties of High Performance polyurethanes, 부산대학교, 박사학위논문.
- [40] Ge, Z., Zhang, X. Y., Dai, J. B., Li, W. H., Luo, Y. J. (2009). *Eur. Polym. J.*, 45, 530-534.
- [41] Petrovic, Z. A., Zavargo, Z., Flynn, J. H., & Macknight, W. J. (1994). Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1087-1095.
- [42] Mohd-Rus, A. Z., Kemp, T. J., & Clark, A. J. (2009). Degradation studies of polyurethanes based on vegetable oils. Part 2. Thermal degradation and materials properties. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 34, 1-41.