

UV 경화형 수분산성 우레탄아크릴레이트의 합성 및 코팅물성

한 양 대 학 교

응용화학공학부

서 경 도

요 약

우레탄 아크릴레이트의 soap-free 에멀전을 제조하기 위해, 말단기의 미반응 isocyanate 에 poly(oxyethylene) 사슬을 반응시켜 terminal group에 친수성 poly(oxyethylene)을 지니는 PMUA를 합성하였다. PMUA 에멀전의 입자 크기는 PEG / HEMA의 몰비가 증가함에 따라 감소하였다. PEG / HEMA의 몰비가 1.2 / 0.8이 경우에 가장 우수한 에멀전 안정성을 보였다. 물/벤젠 계면의 흡착등온선의 측정으로써 PMUA의 계면활성이 확인되었다. 도입되는 PEG의 량이 증가됨에 따라 계면장력의 저하를 관찰하였고 이는 우레탄 아크릴레이트와 물의 계면에서 도입된 PEG가 계면 association의 증가에 기인하는 것이다. 이결과로 PEG와 HEMA의 반응몰비는 PMUA 에멀전의 점도와 droplet 크기에 상당한 영향을 미치는 결과를 얻을 수 있었다. pH와 첨가되는 전해질에 대하여서는 에멀전의 안정성이 증가되는 결과를 얻었지만, 약 60°C의 온도에서는 안정성이 떨어져 coagulation을 관찰하였다. 이와 같은 단점은 이온기 (UAA)를 도입시키므로써 해결이 가능하였다. 도입되는 poly(oxyethylene)의 사슬길이의 길이가 증가됨에 따라 열안정성과 tensile strength가 증가되었다. PEG의 사슬길이가 작은 PMUA600 (MW of PEG = 600)은 낮은 열안정성과 tensile strength를 보이나 이는 PMUA2000, PMUA4000, PMUA6000과 혼합하여 사용하므로써 열안정성과 기계적인 물성을 향상시킬 수 있다.

서 론

일반적으로 자외선 경화는 짧은 반응시간, 고에너지 효율, 낮은 경화온도, 적절한 장치공간의 요구, 낮은 운영비 등으로 인하여 상당히 코팅산업분야에서 주목받고 있는 공정이다. 그러나, 자외선 경화에 필요한 조성 (formulation) 중의 하나인 반응성 희석제의 발화성과 독성으로 인하여 그 응용에 많은 제한을 받고 있는 실정이다. 특히, 최근 환경에 대한 중요성이 거의 모든 생활전반에 걸쳐 대두되어지고 있는 가운데, 각 정부의 환경에

대한 규제법률이 엄격하여짐에 따라, 코팅산업은 환경오염의 주요 원인인 유기용매 (Volatile Organic Compounds (VOC))에 대한 해결책으로서 유기용매 대신에 물을 용매로 사용하는 방안을 제시하고 있다¹⁻². 몇 해전만 해도, 일반적인 waterborne 코팅은 유기용매를 사용한 것에 비하여 상당히 낮은 코팅물성을 보였으나, 오늘날의 코팅 시스템은 예전의 많은 단점을 극복할 수 있게 되었다. 일반적으로 물을 용매로 사용하였을 경우, 공기오염이 없고 휘발성 유기용매로 인한 화재위험성과 독성을 제거할 수 있다. 또한, 접착성이 없는 물질과 오래된 코팅물에 접착특성이 우수하고 플라스틱 제품에도 코팅이 가능한 이점이 있다. 따라서, waterborne 코팅에 적용이 가능한 material의 합성이 절실히 요구되어지는 실정이다³⁻⁵.

수분산성 수지의 제조의 경우에, 수분산성을 향상시키기 위해 특별한 처리를 하거나 고분자 backbone에 pendant group으로 친수기를 도입하여 구조적 개질을 하고 있다. 그러나, 이온성 수지의 경우 고분자의 산 작용기를 중화하기 위해 중화제가 사용되는데 이것은 매우 유독하고, 해로운 유기화합물을 배출시킬 위험이 있다. pendant group으로 비이온성 친수기를 도입하는 경우에는, 이소시아네이트기와 poly(oxyethylene) pendant group을 한 분자내에 동시에 가지고 있는 prepolymer의 합성이 복잡한 반응 공정을 거쳐 이루어져야 한다⁶.

본 연구에서는 우레탄 아크릴레이트의 잔여 이소시아네이트기를 PEG와 반응시켜 PEG-modified urethane acrylate (이하, PMUA)를 합성하였다⁷⁻⁸. 친수성 poly(oxyethylene) 사슬이 말단기로 미반응 이소시아네이트에 반응하여 PMUA를 제조하였다. 이 PMUA는 soap-free 에멀전화가 가능하였다. 이렇게 제조된 에멀전에서 물을 제거하고 이를 자외선 경화시킬 경우, 수분산형 자외선 경화형 도료로서 응용이 가능해진다. 그러기 위하여 본 연구에서는 그와 같은 자외선 경화형 도료로의 응용에 앞서서 먼저, 수분산이 가능한 수지를 비교적 간단한 단계반응을 통하여 합성할 수 있었다. 그리고 도입된 PEG의몰비와 사슬길이에 따라 상당한 droplet 크기의 변화를 관찰하였다. 따라서 이와 같은 PMUA 에멀전의 유화 안정성과 특성을 살펴보기 위하여 oli과 물 사이의 계면에서 계면장력의 변화를 살펴봄으로서 그 특성을 유추할 수 있었다. 또한, poly(oxyethylene)의 사슬길이와 PMUA의 구조가 에멀전의 입자크기에 미치는 영향을 polyol의 종류와 연관하여 살펴보았다. 그러나, PMUA의 열안정성과 기계적 물성이 온도에는 비교적 약한 결과를 얻었다. 이와 같은 특성은 도입된 PEG가 약 60°C의 온도에서 그 친수성을 잃기 때문이다⁹. 따라서 이와 같은 약점을 보완하기 위하여 이온기를 지니고 있는 수분산성 수지를 도입시키므로써 해결이 가능하였다. 이와 같이 제조된 안정한 PMUA 에멀전을 이용하여 UV 코팅을 실시한 후, 그에 따른 물성의 변화를 고찰하였다.

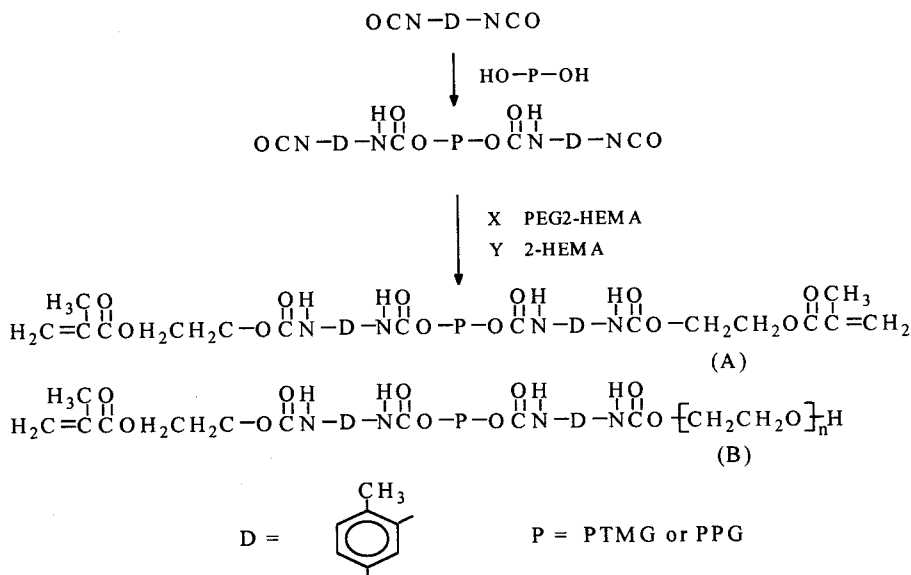
실험 방법

PMUA의 합성

Table 1. Compositions of PMUA and unmodified urethane acrylates

Symbol	Reagent	Reaction Molar Ratio
UA ^a	PTMG1000 / TDI / 2-HEMA	1 / 2 / 2
PMUA1	PTMG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.85 / 0.15
PMUA2	PTMG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.70 / 0.30
PMUA3	PTMG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.50 / 0.50
PMUA4	PTMG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG1500	1 / 2 / 1.20 / 0.80
PMUA5	PTMG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG200	1 / 2 / 1.50 / 0.50
PMUA6	PTMG2000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.50 / 0.50
PMUA7	PTMG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.70 / 0.30
PMUA8	PPG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.85 / 0.15
PMUA9	PPG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.70 / 0.30
PMUA10	PPG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.50 / 0.50
PMUA11	PPG1000 / TDI / 2-HEMA / PEG600	1 / 2 / 1.20 / 0.80

^a UA : unmodified urethane acrylate



Scheme 1. Synthetic procedure and molecular structure of PMUA

PMUA는 3단계 공정으로 합성되었다. PMUA의 합성과정과 분자구조는 Scheme 1에 정리하였다. 반응물의 몰비는 표 1에 요약되었다. 교반봉, 온도계, reflux condenser와 질소 가스 투입 시스템을 갖춘 4구 반응기에서 반응이 수행되었다.

첫 번째 단계에서 TDI가 투입되고 PTMG 또는 PPG가 35°C에서 dropping된다. 다음에 온도를 45°C로 승온시켜 TDI의 이소시아네이트기와 PTMG의 히드록시기를 반응시킨다. 이 온도가 7시간 동안 유지된다. 반응 종결점을 찾기위해 dibutylamine 적정법을 이용하여 NCO 양이 결정된다.

2단계에서 HEMA가 투입되어 45°C에서 4시간 동안 남아있는 NCO와 반응한다. 미반응 이소시아네이트를 제거하기 위해 75°C로 반응온도를 증가시킨다. PMUA의 경우에 본 단계의 종결점은 NCO 값이 반응시간에 따라 변화가 없게 되는 점이 된다. 그러나 미개질 UA의 경우에는 NCO stretching에 해당하는 2270cm^{-1} 에서의 band가 사라지는 것을 확인하여 결정된다.

미개질 UA는 2단계 반응에 의해 제조되나 PMUA는 3단계로 합성된다. 1단계, 2단계는 미개질 UA의 합성과정과 동일하다. 3단계에서는 PEG가 투입되어 잔여 이소시아네이트와 반응한다. 이 공정에 의해 말단에 친수기인 poly(oxyethylene)이 도입된다. 반응 종결점은 2270cm^{-1} 에서의 band가 사라짐으로써 결정된다.

^1H NMR spectra는 303K, COCl_3 수용액하에서 NMR 500(AMX500, Bruker)를 사용하여 도입된 PEG와 도입량을 확인할 수 있었다. PMUA의 분자량 분포는 Styragel HR 1-4 column이 장착된 Model 410 GPC로 측정하였다. PMUA의 평균 분자량은 $M_w = 3751 \sim 6074$, $M_n = 1855 \sim 3002$ 로 측정되었다.

PMUA의 soap-free emulsification

모든 PMUA 에멀전은 반전유화법을 이용하여 제조하였다. 10g의 PMUA를 100ml 비이커에 넣고 60°C로 가열하여 녹인 후 교반하면서 35°C로 온도를 낮춘다. 물은 380 rpm의 교반속도로 gel 형성이 될 때까지 매우 천천히 첨가되다가 남은 물은 점도를 낮추기 위해 점진적으로 첨가된다. Solid content는 33.3%로 고정하였다.

UV 경화조성 및 과정

3wt%의 benzophenone, 2wt%의 t-butyl hydroperoxide, 그리고 triethylamine를 PMUA에 첨가시킨 후, 녹인다. 이 혼합물은 무유화방법에 의하여 유화시키고 첨가된 물은 70°C의 감압오븐에서 24시간 동안 제거되었다. UV광은 450W, Ace Glass사의 UV-lamp를 이용하여 5분동안 조사시키고 2시간동안 후경화시켰다. 0.5 mm 두께의 PMUA film을 얻을 수 있었다.

측 정

물/벤젠 계면에서의 흡착등온선을 고찰하기 위해 같은 양의 PMUA와 UA가 벤젠에 용해되었다. 이 용액은 물과 접촉하여 계면을 형성한다. 물/벤젠의 계면장력은 Du Nony ring method(Fisher Scientific Co. Surface tensiomat-21)에 의해 측정되었다.

에멀전의 안정성은 원심분리, pH, 전해질, 온도에 대하여 특정하였다. 원심분리에 의한 안정성은 10,000 ~ 20,000 rpm에서 10분 동안 원심분리시킨 후, 상분리되는 수지의량을 100분율로 표현하여 측정하였다. pH에 대한 안정성은 0.1N HCl의 도입되는 량에 따른 수지의 원심분리후 상분리되는 량을 100분율로 표현하여 측정하였다. 전해질에 대한 안정성은 10 %의 NaCl를 첨가후, 에멀전의 분리가 일어나는 값은 읽어 측정하였다. 온도에 대한 안정성은 온도에 따른 점도치를 통하여 측정하였다.

기계적 물성은 Hounsfield Model Instron을 이용하여 상온에서 측정하였다. Crosshead speed는 5mm/min이고 load cell은 50kgf를 사용하였다. 시편은 ASTM D1708에 따라 제조하였다.

결과 및 고찰

PMUA의 합성 및 계면거동

PMUA는 주로 2가지 분자구조, 즉 Scheme 1에 표현되어 있는 A와 B로 이루어져 있다. PEG/2-HEMA의 몰비가 증가함에 따라 B의 수가 증가한다. H^1 NMR spectra를 살펴본 결과, 각각의 우레탄 특성 signal과 도입된 PEG의 $-CH_2-$ protone을 3.64 ppm에서 확인하였다. 미개질 UA의 경우, $-(CH_2CH_2O)-$ 에 해당하는 chemical shift는 검출되지 않았다. 그러나 PMUA의 NMR spectra의 3.64 ppm에서 signal이 나타났는데 이것은 poly(oxyethylene)기가 우레탄 아크릴레이트 분자내에 도입되었다는 것을 지적한다. 더욱이 PEG/2-HEMA의 비가 증가함에 따라 poly(oxyethylene) 사슬의 proton/PTMG의 CH_2 proton의 전체비가 증가하였다. 이것은 말단기로서의 poly(oxyethylene)의 수가 증가하기 때문이다.

Fig.1은 PEG의 몰비에 따른 PTMG와 PPG 타입의 입자크기를 보여주고 있다. 두 타입의 PMUA 에멀전의 입자크기는 PEG의 몰비가 증가함에 따라 감소한다. 이 결과는 유화제로 작용하는 poly(oxyethylene)을 포함하는 우레탄 아크릴레이트와 그 수가 PEG의 몰비가 증가함에 따라 증가한다는 것을 지적한다.

Fig.2는 물/벤젠 계면에서의 PMUA와 미개질 UA의 흡착등온선을 보여준다. PMUA

와 비개질 우레탄 아크릴레이트(UA, PMUA, PMUA2, PMUA3, PMUA4)는 벤젠에 녹고 그 용액은 물과 접촉하여 계면을 형성한다. poly(oxyethylene) 사슬을 포함하는 우레탄 아크릴레이트가 O/W 계면에 존재하고 흡착될 수 있다면 물/벤젠의 계면장력은 벤젠내의 우레탄 아크릴레이트의 농도에 따라 감소할 것이다.

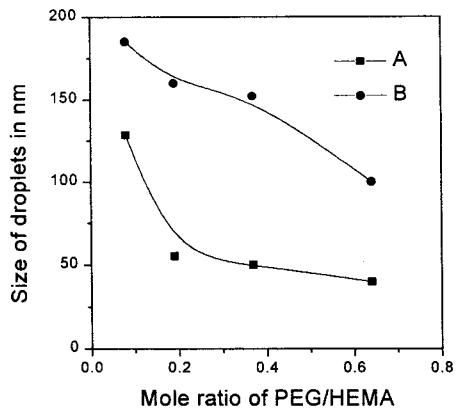


Fig.1 PMUA droplet size with the molar ratio of PEG to HEMA

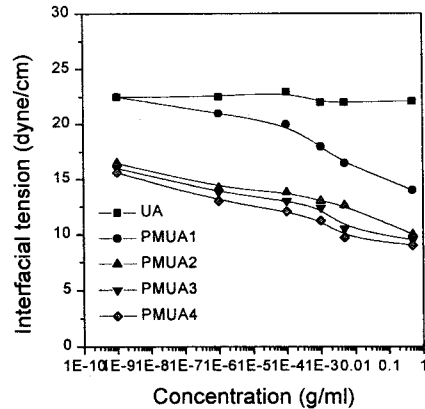


Fig.2 Adsorption isotherms of PMUA in water/benzene

Fig.3의 A 곡선은 UA를 포함하는 물/벤젠의 계면장력의 변화를 가리킨다. 계면장력은 우레탄 아크릴레이트의 농도에 따라 변하지 않았다. 그러나, PMUA의 경우 계면장력(B, C, D, E 곡선)은 벤젠에서의 우레탄 아크릴레이트의 농도가 증가함에 따라 감소했다. PEG의 몰비가 가장 높은 PMUA4는 가장 낮은 계면장력(E 곡선)을 보인다. 이 결과는 poly(oxyethylene) 사슬을 포함하는 우레탄 아크릴레이트가 O/W 계면에 위치할 수 있어서 이 분자들이 유화제 역할을 할 수 있다는 것을 말해준다. 그러므로, UA보다 PMUA의 입자크기가 더 작은 이유가 이러한 결과에 의해 확인된다.

Fig.1에서의 B곡선은 PPG 타입의 PMUA4 에멀전의 입자크기를 나타낸다. 이 에멀전의 입자크기는 PTMG 타입의 PMUA 에멀전(A곡선)의 입자크기 보다 크다. 이 결과는 이 두가지 타입의 PMUA의 계면활성의 차이 때문이다. 달리말하면, PPG 타입의 PMUA의 계면활성이 PTMG 타입의 PMUA의 계면활성보다 낮다. Fig.3는 동일한 PEG/2-HEMA 몰비(Tab.1)로 제조된 PPG 타입(PMUA1)과 PTMG 타입(PMUA2)의 PMUA의 흡착등온선을 보여준다. 기대된바와 같이 PPG 타입의 PMUA의 계면장력(곡선

B)은 PTMG 타입보다 높다. 이것은 계면에 존재하는 PPG 타입의 PMUA의 수가 PTMG 타입보다 적다는 것을 말해준다.

PTMG 2000을 사용하여 제조된 PMUA7은 soap-free 에멀전화되지 않는데, 이것은 PMUA 분자의 소수성의 증가 때문이다. 한 분자내에 친수기와 소수기를 포함하는 PMUA의 친수성은 PMUA의 소수성을 띤 부분이 증가할수록 감소하는데 이것은 PMUA7이 PTMG 1000보다 분자량이 큰 PTMG 2000을 사용하여 제조했기 때문이다. A 곡선은 PMUA7의 농도에 따른 계면장력의 변화를 보여준다. PMUA7의 계면장력은 PMUA3보다 크다.

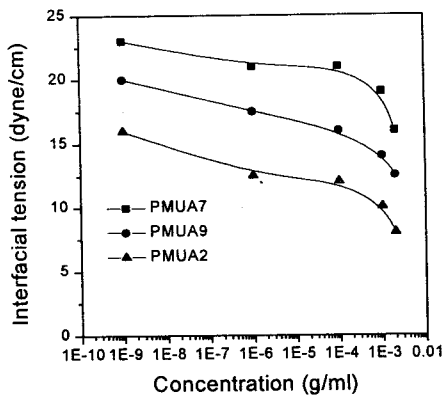


Fig.3 Adsorption isotherms of PMUA in water/benzene

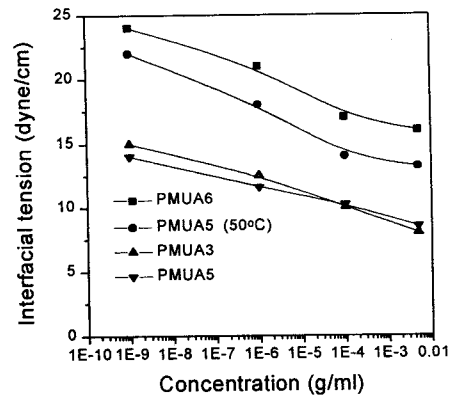


Fig.4 Adsorption isotherms of PMUA containing different chain length of poly(oxyethylene) in water/benzene

Poly(oxyethylene) 사슬길이의 영향

Poly(oxyethylene) 사슬길이가 입자크기와 에멀전 안정성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 PEG 600, 500, 200을 각각 사용하여 PMUA3, 5, 6가 제조되었다.(Tab.1) PMUA5와 6은 soap-free 에멀전화되지 않았다. PEG 200을 사용하여 제조된 PMUA6는 소수성 사슬간의 상호작용을 극복할 수 없는 상대적으로 짧은 poly(oxyethylene) 사슬길이를 가지고 있다. 그래서 poly(oxyethylene) 사슬이 O/W 계면에 위치하기가 PMUA3 보다 어려워 유화제로서 작용할 수 없다. PEG 1500을 사용하여 제조된 PMUA5의 경우에는 PMUA5가 PMUA3 보다 긴 poly(oxyethylene) 사슬을 가지고 있음에도 불구하고 soap-free 에멀전화에 의해 에멀전이 형성될 수 없다. 이 결과는 PEG 1500의 용점(45°C) 때문이다. PMUA5는 에멀전화 과정에서 고화되어 poly(oxyethylene) 사슬이 O/W 계면에 존재하기

어렵게 만든다. 그러나, PMUA5의 에멀전화가 50℃에서 수행될 때 에멀전화 초기에 상 분리가 일어난다. 이것은 유화 온도가 증가함에 따라 poly(oxyethylene)의 친수성이 감소하기 때문이다.

Fig.4은 벤젠에서의 PMUA 농도에 따른 계면장력의 변화를 보여준다. PMUA6를 포함하는 물/벤젠의 계면장력(곡선A)은 PMUA3를 포함하는 물/벤젠의 계면장력(곡선C)보다 높다. PMUA5를 포함하는 물/벤젠의 계면장력은 PMUA3의 경우와 비슷하다. 그러나 50℃에서의 PMUA5의 계면장력은 실온에서의 PMUA3의 경우보다 높다. PMUA5가 실온에서 고상으로 존재하므로 그 수치는 에멀전화되기 위해 용융되어야 한다. 그러므로 실온에서의 PMUA3의 계면활성이 50℃에서 PMUA5의 계면활성과 비교되는 것이 적당하다.

PMUA 에멀전의 안정성

Fig. 5에 제조된 PMUA4의 원심분리 안정성을 나타내었다. 17,000 rpm의 낮은 shear에서는 우수한 에멀전 안정성을 보였으나, 그 이상은 rpm에서는 안정성이 상당히 떨어지는 결과를 얻었다.

Fig. 6과 7에 pH와 전해질에 따른 PMUA4의 안정성은 나타내었다. 연속상의 pH가 낮아짐에 따라 그리고 salt의 함량이 증가함에 따라 PMUA4 에멀전의 안정성이 떨어지는 결과를 얻었다. 이는 기존의 이론에 의하면 일반적으로 물에 분산되어 있는 콜로이드의 경우, 전기이중층을 형성하고 있는 것으로 알려져 있다. 이 전기이중층에 의하여 콜로이드가 연속상에서 안정하게 분산되어 있다. 따라서 연속상의 pH가 낮아지거나 salt의 함량이 증가할 경우, 이 전기이중층이 약해져서 안정성이 떨어지는 결과를 얻는다. 이 점에 비추어 볼 경우, PMUA 에멀전에서도 pH가 낮아지거나 salt의 함량이 증가함에 따라, PMUA와 물의 계면에 존재하는 전기이중층이 약해져서 에멀의 안정성이 떨어지는 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 8에 PMUA4 에멀전의 온도에 따른 안정성을 점도와 계면장력 측정을 통하여 얻은 결과를 나타내었다. 온도가 60℃에 도달하였을 경우, 에멀전의 점도가 급격히 증가하는 결과를 보이고 있고 계면장력 또한 60℃에 도달하였을 경우, 상당히 증가하는 결과를 보이고 있다. 이와 같은 결과는 60℃이하의 온도에서는 물쪽으로 배향된 PEG 사슬에 의하여 계면이 안정화되어있지만, 60℃이하의 온도에서는 oil droplet를 안정화 시켜주는 역할을 하고 있는 PEG가 그 친수성을 잃기 때문에 더 이상 안정화 효과를 보이고 있지 않기 때문에 위와 같은 결과를 얻었다.

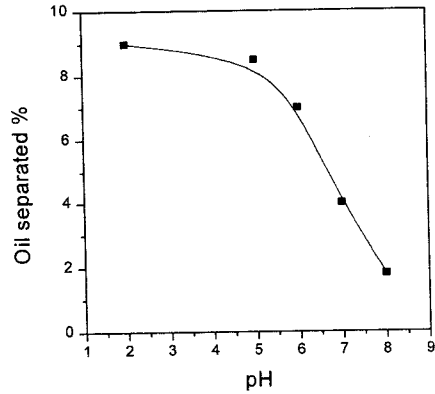
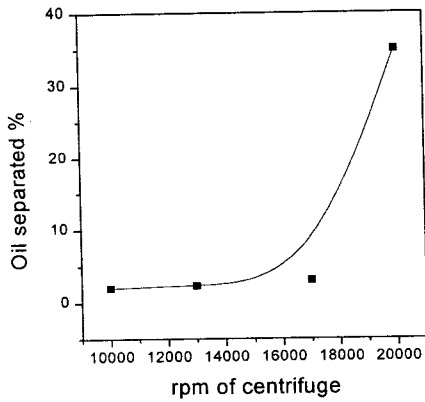


Fig.5 Centrifugal stability of PMUA emulsions Fig.6 Emulsion stability of PMUA against pH

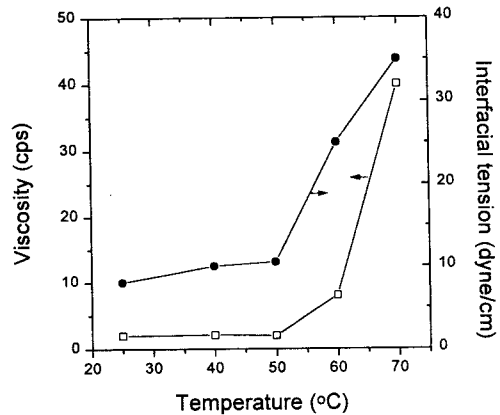
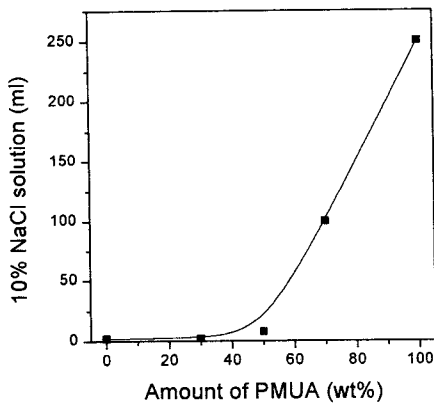


Fig.7 Emulsion stability of PMUA against electrolyte Fig.8 Emulsion stability of PMUA against temperature

PMUA 에멀전의 저하된 열에 대한 안정성을 높이기 위하여 이온기를 지니는 수분산성 우레탄아크릴레이트 이오노머 (UAA)를 제조하여 혼합한 후, 이에 따르는 안정성을 증가를 살펴보았다. Fig. 9는 온도에 따른 계면장력의 변화를 나타낸 것이다. PMUA4 에

멸전의 경우, 약 60°C 부근에서 계면장력의 급격한 증가를 관찰할 수 있다. 이는 이 온도 영역에서 도입된 poly(oxyethylene) 사슬이 친수성을 잃기 때문이다. 그러나 PMUA4와 UAA를 5 : 5의 비율로 혼합한 에멀전의 경우에는 이와 같은 급격한 계면장력의 변화를 관찰할 수 없었다. 이는 따라서 poly(oxyethylene) 사슬의 도입에 따른 열안정성의 저하는 UAA의 도입을 통하여 극복할 수 있다.

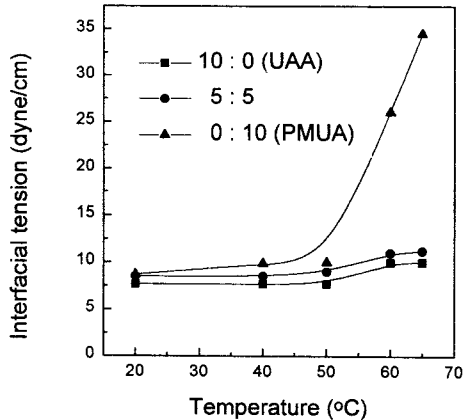


Fig.9 Adsorption change with temperature

PEG와 HEMA의 반응 몰비에 따른 UV 코팅 물성

Fig. 10는 자외선 경화된 PMUA 필름에 대한 PEG의 도입량에 따른 tensile strength와 전화율의 변화를 나타낸 것이다. PEG의 반응몰비가 증가함에 따라 tensile strength와 전화율이 감소하는 경향을 보인다. 이와 같은 결과는 가교에 참여하는 비닐기의 수가 감소하기 때문이다.

Fig. 11은 이와 같은 가교도의 저하에 따른 tensile strength의 저하를 확인하기 위하여 가교제로 triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)를 첨가하여 그에 따른 tensile strength를 살펴보았다. 그림에서 알 수 있듯이, PMUA 필름의 기계적물성의 저하는 가교도의 저하에 기인하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 우레탄아크릴레이트 만을 유화제를 사용하여 유화시켜 얻은 필름의 코팅물성과 PMUA 필름의 코팅물성을 비교할 경우, PMUA 필름의 경우, 유화제를 전혀 사용하지 않았기 때문에 그 물성이 상당히 향상됨을 관찰할 수 있다.

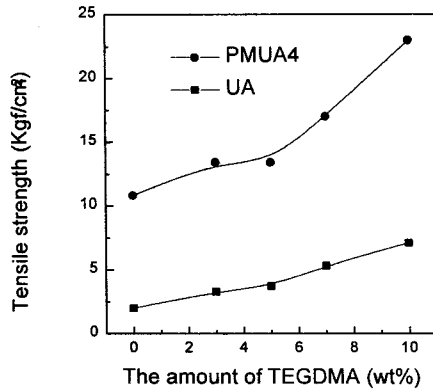
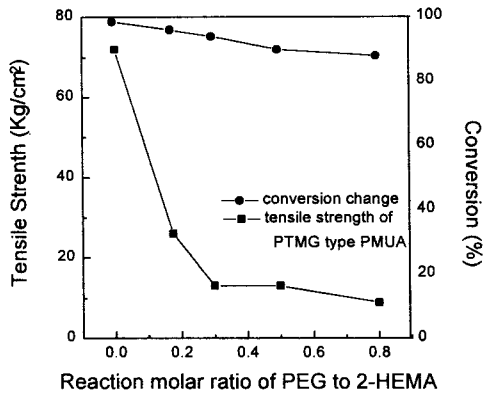


Fig.10 Tensile strength and conversion change of PMUA film as a function of reaction molar ratio of PEG to HEMA
 Fig.11 Tensile strength of PMUA4 film and UA film as a function of added amount of TEGDMA

표 2에 제조된 가교제의 농도를 변화시키며 제조된 PMUA4 필름의 여러 코팅물성을 정리하였다. 전 영역에서 연필경도는 6H를 나타내고 있는데, 이는 경화된 필름 자체의 가교도가 높기 때문이다. 또한 가교제의 농도가 증가함에 따라, PVC 표면과의 비닐기 간의 그래프트가 증가하여 접착력이 증가하는 결과를 보이고 있다. 가교제 10wt% 이하에서는 좋은 flexibility를 보이고 있으나 그 이상에서는 작 크랙이 관찰되었다.

Table 2. Coating properties of PMUA4 film at different added amount of crosslinker (TEGDMA)

	TEGDMA (wt%)				
	0	3	5	7	10
Pencil hardness	6H	6H	6H	6H	6H
Stain resistance	Good	Good	Good	Good	Good
Adhesion (/100)	83	93	96	96	96
Flexibility (in.)	0	0	0	0	0

PEG 사슬길이에 따른 UV 코팅물성

앞에서 살펴보았듯이 PMUA600의 경우에는 높은 여러 조건에 대하여 높은 안정성을 나타내었으나, 열에 대하여서는 비교적 낮은 안정성을 보였다. 이와 같은 PMUA의 열에 대한 불안정성을 높이기 위하여 도입되는 PEG의 사슬길이를 변화시켜 그에 따른 열안정성을 살펴보았다. 도입되는 PEG의 분자량에 따른 PMUA 에멀전의 입자크기는 PEG의 분자량이 1000과 2000인 경우에 가장 안정한 에멀전을 형성하는 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 PEG의 사슬길이에 따른 interfacial activity의 차이에 기인하는 것이다. 즉, PMUA600의 경우에는 가장 작은 chain-stabilizing 에멀전을 지니고 있는 반면, PMUA4000과 PMUA6000의 경우에는 긴 PEG 사슬 길이로 인하여 mobility의 저하로 인하여 큰 droplet size를 보이게 된다.

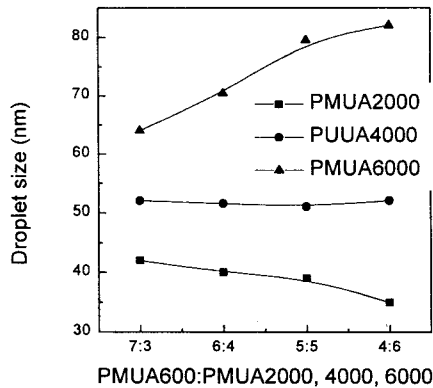


Fig.12 The sizes of droplets of mixed-type PMUA emulsions

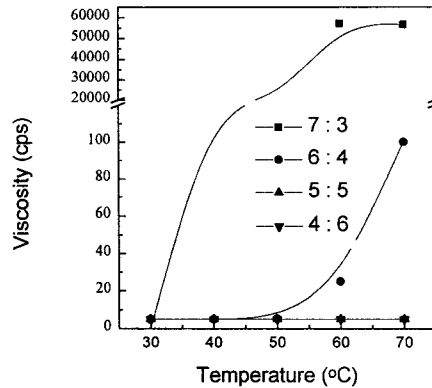


Fig.13 Viscosity of mixed-type PMUA2000 emulsions

PMUA2000, 4000, 6000의 경우, 우수한 열안정성과 상대적으로 높은 tensile strength를 보이고 있으나 매우 brittle하였다. 따라서 우수한 열안정성과 기계적인 특성을 지니는 PMUA film를 얻기 위하여 PMUA600과 PMUA2000, 4000, 6000을 혼합비에 따라 혼합하였다. Fig.12에 혼합비에 따른 droplet size의 변화를 나타내었다. PMUA600과 PMUA2000의 혼합으로 제조된 에멀전이 가장 작은 크기를 보였다. 이는 PMUA2000이 가장 우수한 interfacial activity를 보이기 때문이다. 이 에멀전의 열안정성을 측정하기 위하여 온도에 따른 점도의 변화를 fig.13에 나타내었다. 7 : 3의 혼합비를 제외하고는 대

부분의 혼합에멀전에서 점도의 증가를 관찰할 수 없었다. 이와 같은 경향은 PMUA4000과 PMUA6000에서도 유사한 결과를 얻었다. 이는 대부분의 혼합 에멀전은 열에 대하여 안정한 특성을 보이는 것을 의미한다.

Fig. 14와 15에 제조된 PMUA film의 tensile strength와 elongation at break를 나타내었다. Tensile strength와 elongation at break가 PMUA600 film에 비하여 상당히 향상된 결과를 얻었다. 특히, PMUA600과 PMUA2000의 혼합필름의 경우에는 상당히 우수한 기계적 물성을 보임을 확인할 수 있었다.

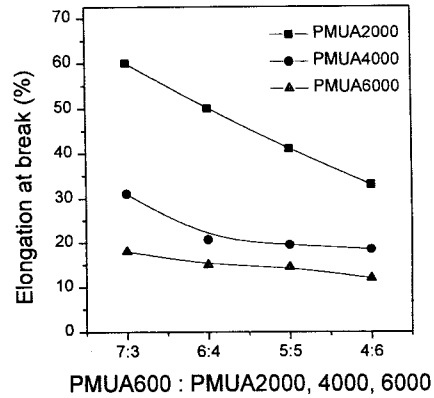
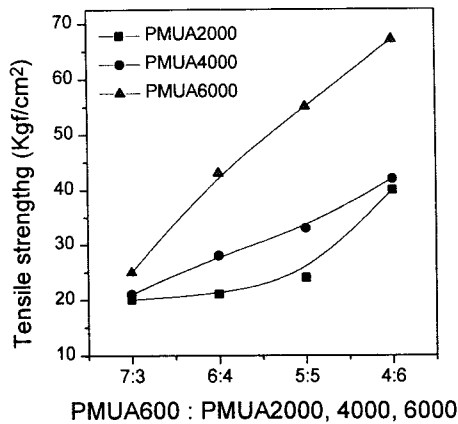


Fig.14 Tensile strength of mixed-type PMUA films

Fig.15 Elongation at break of mixed-type PMUA films

결 론

본 연구에서는 수분산성 자외선 경화형 도료로 사용하기 위하여 친수기로 PEG가 도입된 우레탄 아크릴레이트를 제조하고 그 유화능력을 살펴보았다. PEG-modified urethane acrylate (PMUA)는 말단에 poly(oxyethylene) 사슬을 포함하고 있기 때문에, 자기유화능력을 지니고 있어 수상에 분산되어 있는 형태의 매우 안정한 에멀전을 형성하고 그 에멀전의 안정성을 도입되는 PEG의 량과 사슬의 길이로 조절하여 그 입자크기와 계면활성능력의 조절이 가능하였다. 이는 물/벤젠 계면의 흡착등온선의 측정으로써 확인되었다. 더불어, PMUA 에멀전의 안정성을 측정하여 본 결과, 열에 대한 안정성을 제외하고는 여러조건에서 우수한 에멀전 안정성을 보였다. PMUA의 저하된 열안정성 또한 이온기를

지니는 수지를 도입하여 극복할 수 있었다. 경화된 PMUA film의 tensile strength와 전화율은 도입되는 PEG의 량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이나, 가교제의 도입을 통하여 이를 극복할 수 있었다.

PMUA에 도입되는 PEG의 사슬길이에 따라 안정성이 변화되는 특성을 관찰하였다. 이와 같은 이유는 oil과 물 사이의 계면에서 PEG 사슬의 activity가 변화하기 때문이다. 특히 PEG의 분자량이 2000 이상일 경우에 우수한 열안정성과 기계적 물성을 얻을 수 있었다. 그러나 이와 같은 높은 분자량은 오히려 제조된 PMUA 필름이 brittle하게 하는 결과를 보였다. 따라서 PMUA600과 혼합하므로써 혼합에머전을 제조하므로써 혼합 에멀전은 열안정성을 향상시키고 이 에멀전을 이용하여 제조한 필름은 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

참고문헌

1. S. Kojima, Polym. Eng. Sci., 33 (5), 253 (1993)
2. J. M. Loutz, W. Demartean, and P. Y. Herze, in Radure Europe 87 Conference
3. S. L. Hsu, H. X. Xiao, H. H. Szmant, and K. C. Frisco, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2467 (1984)
4. N. Ohtani, and K. Itaoh, J. Appl. Polym. sci., 32, 2589 (1994)
5. S. A. Chen and J. S. Hsu, Polymer, 34, 2776 (1993)
6. K. Noll, U. S. Patent, 3,905, 929 (1994)
7. J. Y. Kim and K. D. Suh, Colloid Polym. Sci., 274, 920 (1996)
8. J. Y. Kim and K. D. Suh, Macromol. Chem. Phys., 197, 2429 (1996)
9. M. E. Song, J. Y. Kim, and K. D. Suh, J. Appl. Polym.Sci., 62, 1775 (1996)
10. N. Y. Park, J. Y. Kim, and K. D. Suh, J. Appl. Polym.Sci., 62, 1775 (1996)