

자외선 경화형 우레탄 수지의 제조 및 특성

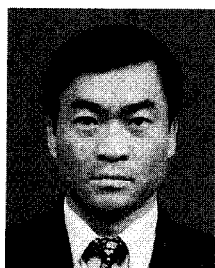
서 경 도 · 김 진 웅 · 김 주 영

1. 서 론

1970년대 석유파동과 더불어 에너지 절약의 중요성이 급격히 대두되었다. 또한, 산업 분야의 발전과 더불어 환경 오염의 문제성이 심각하게 대두되면서 화학 산업에서 배출되는 휘발성 유기물(VOC, volatile organic compound)의 규제가 시작되었다.

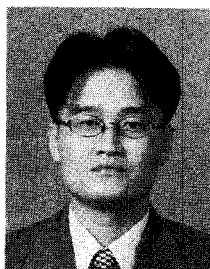
전통적으로 잉크·코팅 산업은 대량의 휘발성 가연성 유기용매를 사용해왔다. 그러나, 최근 상기의 에너지 절약과 환경 오염의 문제점을 해결하고자 분체형, high solid형, 수계, 복사 경화형(radiation curing) 코팅 등의 새로운 코팅 기술이 개발되었다.^{1,2} 초기 기술적인 의구심은 코팅과정에서 과도한 에너지를 소비한다는 점과 중합 후, 용매를 제거하기 위하여 다시 2차 에너지가 요구되어진다는 점에 집중되었다. 따라서, 아크릴 단량체나 기타 비닐 단량체의 이중결합을 동시에 중합하고자하는 노력이 진행

되었다. 이와 같은 노력은 자외선 조사를 이용하여 결실을 맺게 되었다. 자외선 경화에 대한 이론적인 면은 1960년대에 거론되었지만, 상업적인 응용은 UPE(unsaturated polyester in styrene)를 사용하면서 시작되었다.³ 그 후, 수요는 급격히 증가하고 있는 실정이다(표 1). 자외선 경화의 이와 같은 수요량의 증가는 자외선 경화가 지니고 있는 독특한 장점 때문이다. 자외선 경화의 장점은 3 'E'로 표현된다(표 2).^{4,5}



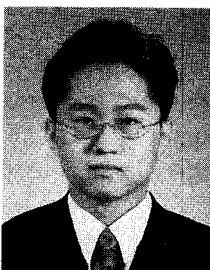
서경도

1977 한양대학교 공업화학과(공학사)
1984 일본 동북대학교(이학석사)
1987 일본 동북대학교(이학박사)
1987~ 일본 동북대학교(조수)
1989
1989~ 동양나이론 연구소 책임연구원
1991
1991~ 한양대학교 공업화학과 부교수
현재



김진웅

1994 한양대학교 공업화학과(공학사)
1996 한양대학교 공업화학과
(공학석사)
1996~ 한양대학교 공업화학과 박사과정
현재



김주영

1990 한양대학교 공업화학과(공학사)
1992 한양대학교 공업화학과
(공학석사)
1996 한양대학교 공업화학과
(공학박사)
1996~ 미국 Cornell대 화공과
1998 (Post Doc.)
1998~ 삼척국립대학교 재료공학과
현재 전임강사

Preparation of UV-curable Urethane Resins and their Properties

한양대학교 공과대학 공업화학과(Kyung Do Suh and Jin Woong Kim, Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Haeangdong-dong 17, Seungdong-Ku, Seoul 133-791, Korea)

삼척국립대학교 재료공학과(Ju Young Kim, Dept. of Materials Engineering, Samchok National University, 253 Gyodong, Samchok, Kangwondo 245-711, Korea)

표 1. Evolution of Radiation Curing Market Volume for Acrylic Binders (in $\times 10^3$ ton)

Year	World	North America	Europe	The Rest of the World
1972	0	0	0	0
1975	1.2	1.0	0.2	0
1980	8.5	5.0	3.0	0.5
1985	23	10	c	4
1990	57	23	23	11
1995	93-100	34-37	34-37	25-26
2000	130-145	45-50	45-50	40-45

표 2. Advantages of UV Curing Process

1. Economy
High producibility : curing at high speed
Saving investment cost : compact installations
Saving in materials : often lower film weight coatings, giving better properties are possible
Saving in manpower : possibility of achieving different coating line
2. Energy
Saving in energy : energy only required for initiation. no need to heat the whole substrate
3. Ecology
No pollution of the atmosphere
Minimal CO₂ evolution

자외선 경화에 널리 사용되는 단량체와 올리고머의 합성에 있어서 중요한 기본 재료는 폴리올, 디이소시아네이트, 안하이드리드, 디에폭사이드, 아크릴릭/메타크릴릭 에시드, 에스터 등을 들 수 있다. 이 재료로부터 다양한 단량체와 올리고머의 합성이 가능하다. 단량체로는 일관능, 다관능, 혹은 폴리올 폴리아크릴레이트 등을 포함한다. 표 3에 자외선 경화에 사용되는 단량체/올리고머를 정리하였다. 이 중 우레탄 아크릴레이트는 디이소시아네이트와 아크릴 단량체의 히드록시기의 반응에 의하여 제조된다. 주목할 만한 점은, 우레탄 아크릴레이트는 타 자외선 경화형 단량체와는 달리, 폴리올, 디이소시아네이트, 히드록시알킬아크릴레이트의 선택에 따라, 다양한 분자 구조 설계가 가능하고 최종 코팅물의 물성 조절이 용이하다는 것이다. 표 4에 우레탄 아크릴레이트의 합성에 사용되는 기본 화합물을 정리하였다.

본고에서는 자외선 경화의 특성 및 경화 재료로서 우레탄 아크릴레이트의 합성과 경화 물성을 고찰하고자 한다. 특히, 우레탄 아크릴레이트의 수분산/수

표 3. Monomers Utilized in UV Curing

1. Polyester acrylates (PEA)
2. Epoxy acrylate (EA)
3. Urethane acrylate (UA)
4. Full acrylics (acrylated (co)polymers of (meth)acrylic ester)
5. Unsaturated polyesters diluted in styrene (maleic and fumaric unsaturation)
6. Amino acrylate (used as photoaccelerations in the photoinitiator systems)

표 4. Typical Ingredients for the Synthesis of Urethane Acrylates

1. Diisocyanates
Aromatic : toluene diisocyanate (TDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI)
Aliphatic diisocyanate with aromatic rings : tetramethylxylene diisocyanate (TMXDI), xylene diisocyanate (XDI)
Aliphatic : isophorone diisocyanate (IPDI), 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), hexamethylene diisocyanate (HMDI)
2. Hydroxy containing acrylate and methacrylate
Hydroxyethyl acrylate (HEA)
Hydroxyethyl methacrylate (HEMA)
Hydroxypropyl acrylate (HPA)
3. Polyethers
Polyethylene glycol (PEG), polypropylene glycol (PPG), polytetramethylene glycol (PTMG), amine propylene oxide, glycerin propylene oxide
4. Polyesters
Adipic acid diethylene oxide trimethylol propane, adipic acid oleic acid trimethylol propane, adipic acid ethylene oxide, adipic acid diethylene oxide, phthalic acid maleic acid trimethylol propane
5. Polyols
Ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, glycerol, trimethylolpropane (TMP), pentaerythritol, dimethylolpropionic acid, N-methyldiethanol amine

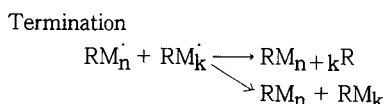
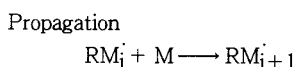
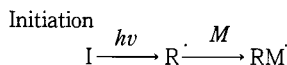
용화 과정에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 자외선 경화 과정

2.1 광중합의 이해

라디칼 중합의 광개시 단계는 보통 빛을 흡수하여

단량체에 라디칼 반응을 유도하는 광개시제가 필요하다. 따라서, 광중합 단계는 단량체 라디칼을 유도하는 광개시 반응, 성장 반응, 그리고 정지 반응으로 나눌 수 있다.⁶



이 과정에서 주어진 단량체에 대한 전체 반응의 효율은 광개시 과정에 크게 의존한다는 점을 분명히 보여준다. 따라서 효율적인 광중합을 위해서는 개시제의 들뜬 상태(excited state)를 충분히 고찰하여야만 한다. 일반적으로 자외선에 의하여 들뜨게 되자마자, 광개시제는 1차 들뜬 단일상태(first excited singlet state)로 전이되고, 이어서 빠른 계간 상호 가교에 의하여 삼중상태(triplet state)로 바뀐다. 이 순간적인 상태는 반응성 라디칼을 생산하고 이 라디칼은 단량체 분자를 공격하여 개시를 일으킨다(그림 1). 들뜬 삼중상태는 다음의 과정을 거쳐 비활성화될 수도 있다.⁷⁻⁹

- Quenching by oxygen
- Non-radiative or radiative processes
- Chemical production of products
- Reaction with other molecules
- Quenching by the monomer(dead-loss pathway)

그림 2의 짧은 화살표는 효과적인 개시 중합 과정을 나타낸다. 따라서, 광개시제의 개시 효율은 두 양자 수득율에 의하여 기술되어질 수 있다. 흡수된 광자 당 중합 고분자의 사슬수로 나타내어지는 개시 양자 수득율(ϕ_i)과 흡수된 광자 당 중합되는 단량체 단위의 수로 나타내어지는 중합 양자 수득율(ϕ_m)이 그것이다. 연쇄이동 반응이 없을 시, ϕ_i 와 ϕ_m 는 $\phi_m = \phi_i \times DP_n$ 으로 표현될 수 있다. 중합속도와 중합도는 일반적으로 단량체의 농도 $[M]$, 용액의 광밀도(OD, optical density), 초기 빛의 강도(I_0), 개시 양자 수득율(ϕ_i)의 함수다. 낮은 빛 흡수 조건에서, 다음의 표현이 일반적으로 적용된다.

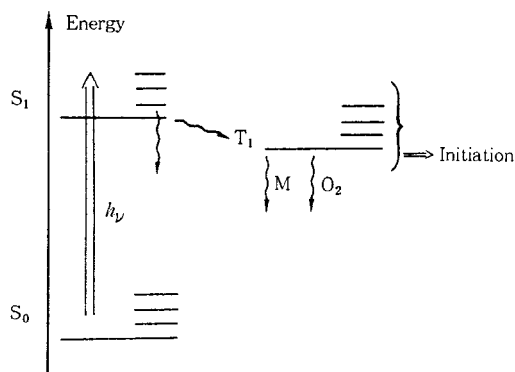


그림 1. Excited state processes.

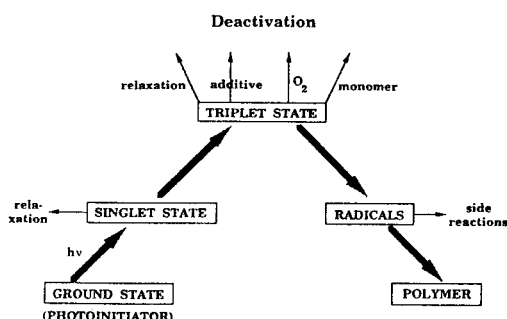
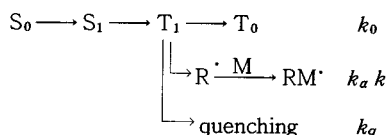


그림 2. Schematic diagram of photoinitiation of a radical polymerization.

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \sqrt{2 \cdot 3 I_0 OD \phi_i} \quad (1)$$

$$DP_n = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{[M]}{\sqrt{2 \cdot 3 I_0 OD \phi_i}} \quad (2)$$

여기서 k_p 와 k_t 와 는 중합반응에서 성장과 정지 반응의 속도상수이다. ϕ_i 에 대한 분석적인 표현은 사용된 광개시제의 형태에 크게 의존한다. 이에 대하여 보다 구체적으로 이해하기 위하여 Fouassier 연구진은 다음의 반응과정을 고려하였다.⁹



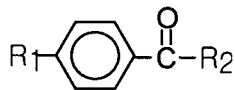
이 경우 ϕ_i 는 다음의 식에 의하여 정의된다.

$$\phi_i = \phi_{ST} \left[\frac{k_a}{k_0 + k_a + k_q [M]} \right] \left[\frac{k [M]}{\sum k} \right] \quad (3)$$

여기서, $\sum k$ 는 라디칼이 소모되는 모든 과정을 상징한다. 속도상수 값에 따라, 다양한 경우가 예상될 수 있다([M], OD, I_0 에 대한 의존성을 의미한다). 결과적으로, 광중합에서 중합속도와 중합도는 실험 조건(광원의 성질, 광의 파장, 방사된 광자수, 단량체와 개시제의 농도, 첨가제 및 산소의 존재여부 등), 개시제의 성질, 그리고 단량체의 성질에 크게 지배된다는 것이 분명하다.

2.2 경화물의 조성

자외선 경화물은 개시제, 반응성 희석제(필요한 경우), 단량체/올리고머, 기타 첨가물로 이루어져 있다. 대부분의 개시제는 다음의 분자 구조를 지니는 벤조일 발색단에 기초를 두고 있다.^{10,11}



Para 위치의 적절한 치환(R_1)과 R의 개량을 통하여 수 많은 형태의 화합물이 합성되어 있다. 반응성 희석제의 역할은 적절한 수준으로 반응물의 점도를 맞추는 역할을 한다. 중합과정에서 반응에 참여한다.^{12,13} 일반적으로 자외선 경화에 사용되는 올리고머는 가교가 가능한 다관능성 단량체이다. 올리고머의 분자 주쇄는 다양한 형태의 화학구조(예, 폴리에스터, 우레탄, 에폭시 등) 도입이 가능하여 최종 코팅물에 특별한 기계적 물리적 성질을 부여한다(경도, 내마모성, 내화학성, 탄성, 접착성, 투과성, 내후성 등). 도입되는 첨가제는 일반적인 조성에서와 같이 코팅물에 특별한 성질을 부여하는 것이다. 충전제, 안료, 안정화제, 습윤제, 제포제 등이 이에 해당한다.¹¹

2.3 경화 장치⁹

코팅은 경화 기술의 성공에 관련된 매우 중요한 사항 중 하나다. 경화 장치 제조자들은 지난 20년간 다양한 기질에 대한 자외선 경화 조성을 적용하기 위하여 수많은 진보와 혁신을 이루어 왔다. 이러한 경화 장치는 처음 목재 코팅용으로 시작하여 다양한 기질에 대한 산업적 용도로 급속히 확대되었다.

2.3.1 롤러 코팅기(Roller Coater)

둘 혹은 그 이상의 롤러를 이용하여 얇고 부드러운 층을 기질에 코팅시키는 장치이다. 롤러를 가열하면 코팅물의 온도를 일정하게 해주고 과량의 희석제 없이 코팅물의 점도를 떨어뜨릴 수 있는 장점이 있다. 롤러의 수를 증가시키면 더욱 얇은 층으로 코

팅이 가능하다. 이 장치는 정확하고 균일한 두께의 코팅층을 형성할 수 있다는 장점으로 인하여 가장 널리 사용된다.

2.3.2 커튼 코팅기(Curtain Coater)

이 기술은 50 g/m^2 이상의 두께로 코팅층을 이루는 코팅에 적용된다. 두께가 불균일한 기질의 코팅에 매우 유용하다. 목재의 밀폐공공 처리가 요구될 경우, 이 기술을 흔히 사용한다.

2.3.3 스프레이(Spraying)

이 기술은 일반적으로 낮은 점도를 요구한다. 보통 낮은 점도는 코팅 조성에 열을 가하여 성취된다. 스프레이 기술이 적용되는 대부분의 경우에 소량의 휘발성 용매를 점도를 낮추기 위하여 사용한다. 스프레이 기술은 평판 기질뿐만 아니라 거의 모든 형태의 입체 기질도 사용할 수 있다는 큰 장점을 지니고 있다. 유화된 형태의 코팅 조성을 사용하기도 하지만 이 경우 자외선 조사 전에 필히 물을 증발시켜야만 한다. 독일의 한 회사에서는 70P(7Ps·s)의 점도까지 스프레이할 수 있는 노즐을 개발하기도 하였다.

2.3.4 기타 장치

길고 좁은 기질의 코팅에는 진공 커튼 코팅기(vacuum curtain coater)가 사용되고, ‘핫-멜트(hot-melt)’ 코팅 조성에는 압출기를 사용하기도 한다. 그래픽 산업에서 고점도의 코팅물이 상온에서 적용되거나 매우 두꺼운 코팅물이 요구될 때, 로타리 스크리너(rotary screener)를 사용하기도 한다.

3. 우레탄 아크릴레이트의 제조 및 응용

3.1 우레탄 반응의 특징

가장 기본적인 우레탄 아크릴레이트 전구체는 디이소시아네이트와 히드록시 단량체의 반응에 의하여 이루어진다. 이 때, 일반적으로 촉매와 희석제(필요한 경우)를 도입시킨다. 우레탄 반응에서는 아민 촉매를 사용하기도 하나, 유기주석 촉매가 보다 효과적이라고 보고되어 있다. 따라서, 대부분의 우레탄 반응에 주석촉매를 사용한다(TDI의 경우 무촉매 반응도 가능).¹⁴⁻¹⁷ 아크릴 부가반응의 금지반응은 우레탄 반응이 낮은 온도(50°C 전후)에서 진행되기 때문에 단순히 공기의 도입만으로도 가능하다. 최종 우레탄 아크릴레이트 전구체는 불포화도, 디이소시아네이트의 성질, 히드록시 단량체의 성질, 분자량, 점도 등에 의존한다.

이소시아네이트기는 비편제화된 전자를 지니고 있고 질소와 산소 원자의 음전기적 특성으로 인하여 전자가 고갈된 형태의 탄소를 함유하고 있다. 이와 같은 이소시아네이트의 특징으로 인하여 루이스 산/염기에 의하여 쉽게 촉매화될 수 있다. 따라서, 이소시아네이트기는 -OH, -SH, -PH와 같은 활성화 수소(labile hydrogen)를 지니고 있는 화합물과 쉽게 반응한다. 표 5에 Solomon 등에 의하여 제시된 이소시아네이트기와 여러 반응기와의 반응성을 나타내었다.¹⁸ 1차 아민만이 1차 알코올보다 반응성이 높다는 것을 알 수 있다. 아민류 반응물이 존재하지 않으면, 우선적인 반응은 히드록시기를 지니는 아크릴 혹은 메타크릴레이트와 일어남을 알 수 있다.

3.2 촉매에 따른 반응성

우레탄 반응은 무촉매 반응과 촉매 반응으로 나눌 수 있다. 무촉매 반응은 이소시아네이트기와 중간 복합체를 형성하는 히드록시기를 포함하는 화합물로 이루어져 있다. 특히, TDI와 알코올의 반응은 알코올 자신이 촉매 역할을 하기 때문에 무촉매 반응이 가능한 것으로 알려져 있다.¹⁸ 아민에 의하여 촉매화된 우레탄 반응에서는 1차 아민의 경우 이소시아네이트와 반응을 일으키지만, 3차 아민은 이소시아네이트와 복합체를 형성하여 히드록시기에 의한 공격을 더욱 용이하게 한다. 많은 금속 화합물은 전자 받개이기 때문에 루이스산 역할을 한다. 정확한 촉매 활성화도를 예측하기는 어렵지만, Saunders, Frisch, Solomon 등의 보고에 의하면 다음 순서로 촉매 활성화도를 나타낸다.^{18,19}

Bi>Pb>Sn>triethylenediamine>strong bases>
Ti>Fe>Sb>U>Cd>Co>Th>Al>Hg>Zn>Ni
>trialkylamines>Ce>Mo>Va>Cu>Mn>Zr>
trialkylphosphines

이와 같은 촉매의 활성화도도 타 부반응의 존재여부나 이소시아네이트 화합물에 존재하는 치환체의 성격에 크게 의존한다고 보고되어 있다.²⁰

2,4-TDI와 알코올의 상온 무촉매 반응에서 p-NCO와 o-NCO의 반응비는 7-8대 1이다. 이와 같은 반응성의 차이는 입체 장애 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서, 상업적인 TDI가 2,4-TDI와 2,6-TDI의 혼합물임을 감안할 때, 2,4-TDI가 약 4배

표 5. Order of Reactivity of Isocyanates with Common Reagents

Fastest	Primary amines
	Primary alcohols
	Water
	Urea
	Secondary alcohols
	Tertiary alcohols
	Urethanes
	Carboxylic acids
Slowest	Carboxylic acid amides

정도 반응성이 높음을 알 수 있다. 그러나, 170 °C 이상의 온도에서 반응시키면 para와 ortho-NCO의 반응성 차이는 사라진다. 이와 같은 온도 의존성은 반응성의 차이가 입체 장애에 기인한다는 가정을 뒷받침해 준다.²¹ 이와는 달리, MDI와 같이 대칭구조를 지니고 있는 디이소시아네이트는 반응성의 차이가 거의 없다. 표 6과 7에 MDI와 TDI의 이소시아네이트 반응성 차이를 정리하였다.

IPDI는 알코올과 독특한 반응성을 보여준다. Ono 등은 IPDI의 두 이소시아네이트기는 촉매에 따라 상대적인 반응성을 나타낸다고 보고하였다.²² 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octane (DABCO) 존재 하에서는 일차 이소시아네이트기가 가장 반응성이 높은 반면에, 무촉매와 dibutyltindilaurate (DBTDL) 존재 하에서는 2차 이소시아네이트기가 반응성이 좋다. 이 결과는 일반적으로 1차 이소시아네이트가 반응성이 가장 우수하다는 기존의 가정과 상이한 결과이다.

3.3 다성분계 우레탄 아크릴레이트

앞서 기술한 디이소시아네이트의 반응 선택성은 다성분계 우레탄 아크릴레이트의 분자 구조 설계에서 매우 중요한 역할을 한다. 다성분계 우레탄 아크릴레이트는 디이소시아네이트와 히드록시아크릴레이트를 모두 반응시키지 않고 아크릴레이트의 특정 분율을 히드록시기를 지니는 기능성 재료로 대체하여 반응시킴으로서 얻는다. 연질 우레탄 아크릴레이트는 긴 사슬의 글리콜을 도입하여 얻을 수 있다. 폴리에테르 디올, 폴리프로필렌 디올, 카프로락톤 폴리에테르 등이 사용된다.¹⁹⁻²¹ 이 경우, 유연성이 증가하는 만큼, 경화된 필름의 경도, 경화속도, 그리고 내화학성이 저하된다. 경질 우레탄 아크릴레이트는 고결가 지 다관능 폴리올을 도입한다.

3.3.1 폴리에스터 우레탄 아크릴레이트

폴리에스터 우레탄 아크릴레이트는 폴리에스터 폴

표 6. Reactivity of MDI and the Different -NCO Groups in TDI at Different Temperature

		Rate constant $k \times 10^4 (\text{l/mole sec}^a)$				
Temperature (°C)		30.5	49.5	73	101	A.V. ^b
2,4-TDI	k 2-NCO	0.057	0.18	0.72	3.2	12.6
	k 4-NCO	0.45	1.2	3.4	8.5	9.3
	k Avg.	0.253	0.69	2.06	5.85	
MDI	k total	0.34	0.94	3.6	9.1	10.5

^a 0.2 M ester diethyleneglycol adipate with 0.02 M isocyanate in monochlorobenzene.

^b Activation energy (kcal/mole).

표 7. Reaction of n-Butanol with TDI and MDI (at 0.5 N [-NCO]) in Xylene

Diisocyanate	OH/NCO ratio	Temperature (°C)	$k \times 10^4 (\text{l/mole sec})$	
			1st 50%	2nd 50%
2,4-TDI	4:1	25	8.15	0.92
	2:1	25	5.10	0.52
	1:1	25	2.62	0.25
	1:1	35	4.22	0.44
	1:1	15	1.53	0.14
MDI	4:1	25	5.30	
	2:1	25	3.18	
	1:1	25	1.89	
	1:1	35	2.95	
	1:1	15	1.00	
Overall				
TDI	1:1	25	2.81	
MDI	1:1	25	3.18	

리올, 다작용기 이소시아네이트, 그리고 히드록시아크릴레이트로부터 얻을 수 있다. 먼저, 폴리에스터 폴리올, 디이소시아네이트, 금지제, 촉매, 희석제(필요한 경우)를 30-50 °C에서 반응시키고 이어서 히드록시아크릴레이트를 고온(80 °C 전후)에서 잔여 이소시아네이트가 1% 미만이 될 때까지 반응시키는 방법과 디이소시아네이트와 히드록시아크릴레이트를 먼저 적절한 NCO 값에 다다를 때까지 30-50 °C에서 반응시키고 폴리에스터 폴리올, 촉매, 희석제를 반응시키는 방법이 있다. 일반적으로 전자의 경우가 우레탄 반응 이외의 부반응과 아크릴 겔화가 적어 선호된다.^{1,2}

3.3.2 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트

폴리에테르 우레탄 아크릴레이트는 폴리에테르 폴리올, 다작용기 이소시아네이트, 그리고 히드록시아

크릴레이트를 반응시켜 얻는다. 반응 과정은 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트와 유사하다.

3.3.3 폴리올 우레탄 아크릴레이트

폴리올은 2개 이상의 히드록시기를 포함하는 화합물을 말한다. 폴리올의 종류는 표 4에 정리하였다. 이와 같은 폴리올을 상기 폴리에스테르 혹은 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트에 도입하였을 경우, 최종 합성된 우레탄 아크릴레이트의 경화 물성을 다양하게 변화시킨다.²³ 예를 들어, 에틸렌 글리콜보다 프로필렌 글리콜을 도입한 경화 필름은 연성이 우수하다.^{20,21} 경질 우레탄 필름은 다가 히드록시기를 지니는 폴리올을 도입하여 제조한다.

3.4 우레탄 아크릴레이트의 응용¹⁹⁻²¹

우레탄 아크릴레이트는 분자 구조 설계가 용이하기 때문에, 다양한 특성의 전구체 합성이 가능하다. 우레탄 아크릴레이트는 다른 기질에 대하여 뛰어난 강직성, 내화학적, 접착성을 부여한다. 특히, 분자 주쇄의 사슬 길이와 불포화도와 같은 기능성 인자를 조절함으로써 코팅물의 성질을 다양하게 조절할 수 있다. 그러나, 방향족 이소시아네이트가 포함된 경우, 빛에 노출된 환경에서 황변(yellowing)이 발생하는 문제가 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 비록 고가지만 H₁₂MDI, IPDI, HMDI와 같은 지방족 이소시아네이트를 사용한다.

우레탄 아크릴레이트는 PVA, 바닥타일, 밀봉제의 내마모성을 향상시킨다. 목재코팅, 와니스, 잉크 산업에 사용되고 접착제로 응용되기도 한다. 특히, 우레탄 아크릴레이트의 우수한 접착성과 유연성으로 인하여 PVC와 폴리에스테르 필름과 같은 연질 플라스틱 기질의 표면 코팅물로 각광받고 있다.

지방족 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트는 상대적으로 높은 반응성을 지니고 있어 자외선 경화 후 내마모성과 유연성이 뛰어난 필름을 형성한다. 따라서, 종종 PVC 바닥제의 표면 코팅제로 사용된다. 이 재료는 또한 플라스틱의 자외선 실크 스크린 잉크에 사용되고 내마모성이 요구되는 와니스에도 응용된다.

H₁₂MDI와 인산염 디올을 먼저 반응시키고 히드록시에틸아크릴레이트(HEMA)를 DBTDL 촉매 하에서 반응시켜 얻은 우레탄 아크릴레이트는 산화철과 함께 자외선 경화시켜 우수한 내구성이 요구되는 자기 기록계에 응용되고 있다.

올리고머 형태의 Photomer6118(삼관능 지방족 우레탄 아크릴레이트)과 Photomer6305(일관능 방향족 우레탄 아크릴레이트)는 땀납 저항성과 부

표 8. Commercially Available Urethane Acrylates

Diisocyanate	Tradename	Functionality	Monomer	Monomer(wt%)	Remark
Aromatic	Actocryl 300	2	TPGDA TMPTA TPGDA GPTA	40 49 9 40	Flexible
	Craynor CN 970	3			Hard
	Craynor CN 971	3			Resilient
	Ebecryl 220	6			
	Photomer 6022	6			Flexible
	Photomer 6162	2			Plasticiser
	Craynor CN 970	3			Hard
	Ebecryl 4815	2			Brominated
	Photomer 6195	2			Polyester
Aliphatic	Photomer 6327	2			Polyester
	Actilane 20				High viscosity
	Actocryl 305	2			Resilient
	Craynor CN 934	2			Flexible
	Craynor CN 964	2			(Polyester) hard
	Genomer T930	3			Isocyanurate
	Photomer 6118	3			Polyether
	Photomer 6210				Abrasion
	Actocryl 330X	3	TPGDA	20	Resilient
	Ebecryl 5264	3	HDDA	15	
	Photomer 6140	2	TPGDA	20	

식 저항성이 요구되는 조성에 각각 응용되고 있다. Ebecryl284(이판능 지방족 우레탄 아크릴레이트)와 같은 올리고머는 내후성과 내황변성이 요구되는 옥외 코팅에 사용되고 있다. 현재 시판되고 있는 우레탄 아크릴레이트를 표 8에 정리하였다.

4. 수계 우레탄 아크릴레이트의 제조 및 경화 특성

최근 자외선 경화를 이용한 수용성 도료는 대기 오염을 줄일 수 있고 화재의 위험을 감소시키고 작업자의 건강과 안전을 개선시킬 수 있기 때문에 폭넓은 산업적 관심의 대상이 되고 있다. 냄새, 독성, 점도 제어와 반응성 희석제가 필름에 미치는 영향과 청소의 용이성이 자외선 경화에 희석제로 물을 사용하는 주된 이유이다.^{24,25}

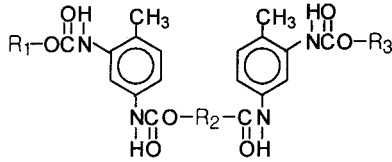
일반적으로 두 종류의 수계 형태가 있다²⁵⁻²⁷; 에멀전 또는 콜로이드 분산형태와 수용성 형태가 그것이다. 에멀전 또는 분산체를 안정화시키기 위하여 계면활성제를 이용하는 것이 보통이다. 이 계면활성제는 분산체의 입자 크기를 결정하는 중요한 인자가 되기도 한다. 그러나, 경화 필름에 잔존하는 계면활성제 때문에 선택적 기능의 저하와 최종 코팅에 민

감성을 부여한다. 따라서, 계면활성제의 투입 없이 수분산 또는 수용화시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁸⁻³⁵ 이러한 목적은 분자내에 친수성 관능기를 도입하여 달성될 수 있다. 친수성 관능기의 선택에서 공정상의 안정성과 환경 개선의 면에서는 비이온기가 선호되고 경화된 필름의 기계적 물성 증진의 면에서는 이온기 도입이 선호된다. 특히, 이온기는 경화과정에서 응집체를 형성하여 물리적 가교제 역할을 함으로 최종 필름의 기계적 강도를 크게 증진시킨다.³²⁻³⁵ 최근에는 상기의 두 관점을 모두 고려하여 비이온기와 이온기를 상호 선택 보완적으로 사용한다. 그러나, 이 수계 코팅은 물을 경화 전에 필히 제거해야만 한다. 이 과정에서 많은 에너지와 시간이 소비된다는 단점을 지니고 있다. 이러한 문제점은 생산성과 직결되기 때문에 이를 해결하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 고형분의 함량을 증가시키거나, VOC 규제에 위반되지 않는 범위에서 휘발성 유기물을 첨가하는 방법이 그 일 예이다.

4.1 수분산성 우레탄 아크릴레이트

우레탄 아크릴레이트는 분자량이 1,000~수만 g/mol에 이르는 전구체이다. 따라서, 기존의 계면활성제를 이용하여 수분산화시키기는 거의 불가능하다.

Case I



Case II

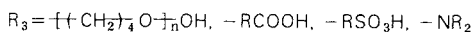
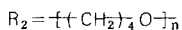
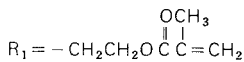
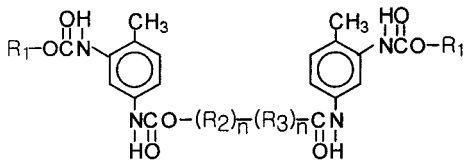


그림 3. Schematic molecular structure of water-dispersible urethane acrylates.

따라서, 이와 같은 우레탄 아크릴레이트를 수분산화시키기 위하여 보통 비이온기 혹은 이온기를 분자 말단이나 분자쇄에 도입시켜 다성분계 우레탄 아크릴레이트를 합성한다.^{1,2,29,30} 그림 3에 수분산성 다성분계 우레탄 아크릴레이트의 분자 구조를 모식도로 나타내었다.

- 경우 1 : 분자말단에 히드록시알킬아크릴레이트(R_1)와 친수성 폴리올(R_3)을 당량비로 반응시켜 친수기를 분자 한쪽 말단에 도입

- 경우 2 : 친수성 폴리올을 폴리에테르 디올(혹은 폴리에스테르 디올)과 당량비로 반응시켜 친수기를 분자쇄에 도입

두 경우 모두 이온기를 도입할 때 중화과정을 거쳐야 한다. 도입되는 폴리에틸렌 글리콜의 도입양에 따른 에멀전 입자크기 변화를 그림 4에 나타내었다. 친수기의 도입양이 증가함에 따라 에멀전 크기가 작아진다. 이는 폴리에틸렌 글리콜의 도입에 따른 계면활성능 증가를 의미한다. 이런 효과는 계면 장력의 변화로부터 확인할 수 있다(그림 5).²⁹ 극도로 안정한 우레탄 아크릴레이트 분산체는 친수기의 도입양을 증가시켜 얻는다. 그러나, 경화 과정에서 상대적으로 가교에 참여하는 이중결합의 수가 감소하여 최종 필름의 인장강도가 오히려 저하된다. 이 때, 소량의 EGDMA, 알릴메타아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트와 같은 가교제를 분산체의 안정성이 유지되는 농도 범위 내에서 첨가하면 코팅 물성의 저하

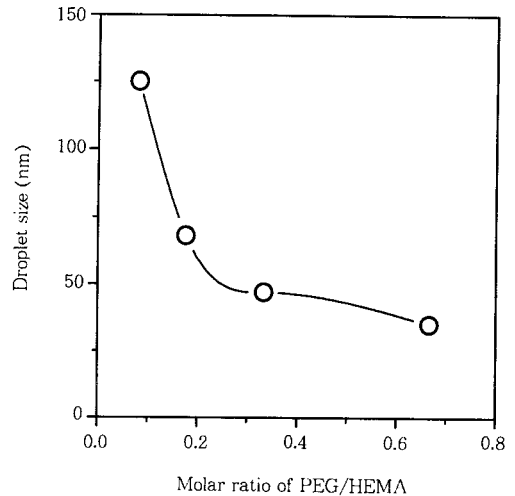


그림 4. Droplet size change of water-dispersible urethane acrylate emulsion with the reaction molar ratio of PEG to HEMA.

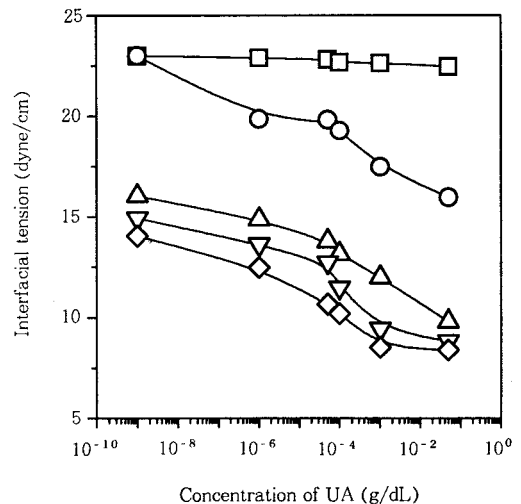


그림 5. Adsorption isotherms of water-dispersible urethane acrylate in water/benzene : PEG /HEMA = 0/2 (□), 0.15/1.85 (○), 0.3/1.7 (△), 0.5/1.5 (▽), and 0.8/1.2 (◇).

를 막을 수 있다.³⁰ 분자 주쇄에 친수기를 도입하는 경우 2는 경우 1에 비하여 가교도 변화가 그리 크지 않기 때문에 코팅 물성의 급격한 저하는 관찰되지 않는다.

4.2 수용성 우레탄 아크릴레이트

수용성 다성분계 우레탄 아크릴레이트는 강한 친수성을 보이는 이온기를 분자쇄에 도입하여 얻는다.

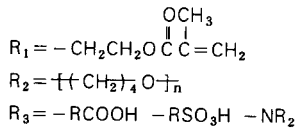
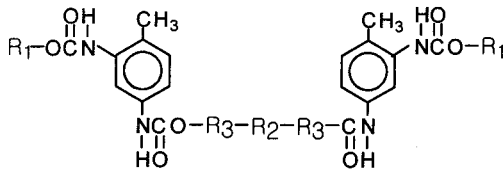


그림 6. Schematic molecular structure of water-soluble urethane acrylates.

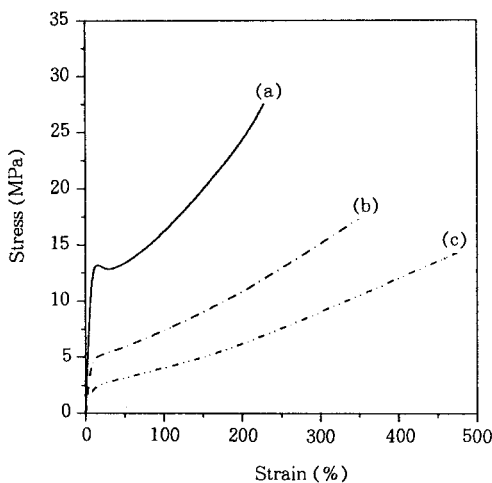


그림 7. Stress-strain curves of water-soluble urethane acrylate films : molecular weight of PTMG is 1,000 (a), 1,400 (b), and 2,000 (c) g/mol, respectively.

그림 6에 친수성 우레탄 아크릴레이트의 분자 구조를 나타냈다. 합성된 우레탄 아크릴레이트의 분자량은 수천에서 수만 g/mol에 이른다. 이 합성 과정에서 주목할 만한 점은 폴리에테르 디올(혹은 폴리에스터 디올)과 이온성 폴리올을 1 : 2 당량비로 반응을 시켜 친수성을 극대화시킨다는 것이다.³⁶⁻⁴⁰ 이 경우, 분자쇄에 도입된 이온기가 분자 전체를 수화(hydration)시킬 수 있어 수용화가 가능하다.^{41,42} 그러나, 폴리에테르 디올의 소수성이 여전히 존재하기 때문에 수상에서 어느 정도 소수성 상호인력이 잔존한다.^{39,43} 따라서, 폴리에테르 디올의 분자량을 클 경우(2,000 g/mol 이상), 약 30 nm 입자크기의 분산 형태를 보인다.^{38,40} 그림 7에 폴리에테르 디올

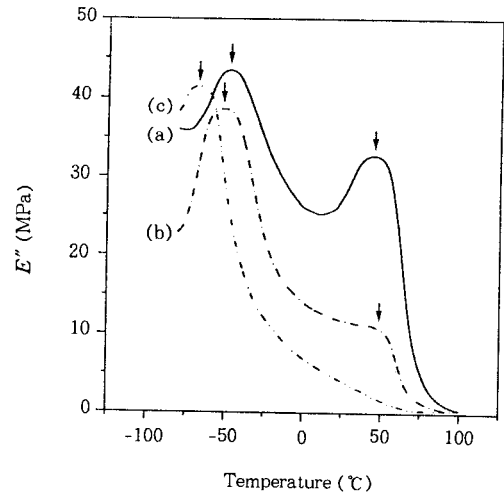


그림 8. Dynamic mechanical properties of water-soluble urethane acrylate films : molecular weight of PTMG is 1,000 (a), 1,400 (b), and 2,000 (c) g/mol, respectively.

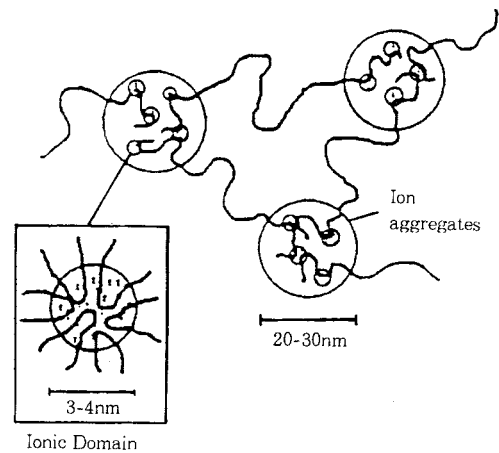


그림 9. Schematic representation of ion aggregates.

의 분자량에 따른 수용성 우레탄 아크릴레이트 필름의 인장특성을 나타내었다. 경질 필름과 유사한 인장특성을 나타낼 수 있다. 필름의 최대 응력은 기존의 일반적인 우레탄 아크릴레이트가 보이는 응력에 비하여 매우 높다(일반적인 우레탄 아크릴레이트의 최대 응력은 2-10 MPa 정도이다). 가교망 구조에 이온그룹의 도입이 코팅 물성을 크게 향상시키는 것을 말해주고 있다. 이는 도입된 이온이 우레탄 가교망에서 상분리되기 때문이다. 이온기가 도입된 경화 필름에는 우레탄 가교망의 유리전이온도(T_{gs})와 이

은 영역의 유리전이온도(T_{gh})가 각각 존재한다(그림 8). Cooper 연구진은 이와 같은 상분리는 이온기와 우레탄 가교망 간의 극성 차이와 이온간의 쿨롱힘(coulombic force)에 기인한다고 보고하였다.³³⁻³⁵ 이온의 상분리 현상은 그림 9에 모식도로 나타내었다.³⁵ 따라서, 상분리된 이온 영역은 우레탄 가교망에서 물리적 가교제 역할을 하여 그림 9에서와 같이 초기 탄성율과 최대 응력을 증가시킨다.

5. 결 론

이상과 같이, 자외선 경화의 특징과 자외선 경화용 우레탄 수지의 제조와 응용에 대하여 살펴보았다. 자외선 경화 기술은 산업 현장에서 시급히 요구되는 에너지 절약, 환경 오염 개선, 작업 안정성의 향상 등의 문제점들을 개선할 수 있는 기술이라고 할 수 있다. 자외선 경화제로서 우레탄 아크릴레이트는 다양한 분자 구조와 상용하는 코팅 물성이 가능하여 그 응용의 폭이 넓다는 장점을 지니고 있어 널리 사용되고 있다. 따라서, 우레탄계 자외선 경화제를 이용한 경화 기술의 활성화와 접근 산업 분야로의 확대가 기대된다.

21세기 코팅 산업에서 더욱 강화될 환경/공해와 연관된 선진국의 여러 규제들을 고려할 때, 유해 유기 용매계 코팅 기술은 더욱 위축되고 수계 코팅 기술이 각광받을 것으로 전망된다. 자외선 경화 산업에서도 앞서 기술한 바와 같은 수계 코팅제의 개발과 응용이 절실하다.

참 고 문 헌

1. P. K. T. Oldring, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings Inks & Paints", SITA, London, 1988.
2. E. Hoyle and J. F. Kinstle, "Radiation Curing of Polymeric Materials", ACS, Texas, 1989.
3. C. J. Kallendorf, "Radiation Curing Primer I: Inks, Coatings and Adhesives", RadTech International North America, Northbrook, IL, 1990.
4. R. S. Conti, "UV-cured Sealers for Plastics: Products Finishing", March, 1986.
5. J. P. Fouassier, "Photopolymerization, Photoimaging Science and Technology", ed. by N. S. Allen, Elsevier Applied Science, 1989.
6. N. J. Tourro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamins, New York, USA, 1978.
7. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Photochemistry and Photosynthesis", John Wiley, Chichester, UK, 1982.
8. J. P. Fouassier, "Lasers in Polymer Science and Technology: Applications", CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1990.
9. J. P. Fouassier and J. F. Rabek, "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Elsevier Applied Science, UK, 1993.
10. H. J. Hageman, *Prog. Org. Coatings*, **13**, 123 (1983).
11. L. R. Gatechair and D. Wostratzky, "Adhesive Chemistry", ed. by L. H. Lee, Plenum, 1984.
12. W. Oraby and W. K. Walsh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3227 (1979).
13. B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599 (1996).
14. H. Wicland, EP0952170, Bayer AG(DE) (1999).
15. F. Wolfgang, EP0928800, Bayer AG(DE) (1999).
16. H. J. Hugeman, "Chem. Tech. Rev.", No. 201, Noya Corp., 1982.
17. P. Ueli, EP0949529, Sika(CH) (1999).
18. D. H. Solomon, "The Chemistry of Organic Film Formers", Krieger Publishing Co., 1977.
19. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology", J. Wiley & Sons Inc., 1962.
20. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publisher, New York, 1994.
21. K. C. Frisch and S. L. Reegen, "Advances in Urethanes Science and Technology", Technomic Pub. Co., 1971.
22. H. K. Ono, F. N. Jones, and S. P. Peppas, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 509 (1985).
23. M. Robert, EP0934926, Ivoclar AG(LI) (1999).
24. J. M. Loutz, W. Demarteau, and P. Y. Herze, "Water-based UV Coating System", Radcure Europe 87 Conference.
25. P. Sherman, "Emulsion Science", Academic Press, 1968.
26. P. Becher, "Emulsion-Theory and Practice", ACS Monograph 135, Reinhold Pub. Co., 1957.
27. P. L. Jansse, "Third Generation Waterborne Urethanes", JOCCA, **12**, 478 (1989).
28. L. H. Stephen, EP0857765, Ciba Geigy AG(CH) (1998).
29. J. Y. Kim and K. D. Suh, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2429 (1996).
30. M. O. Song, J. Y. Kim, and K. D. Suh, *J. Coat. Technol.*, **68**, 43 (1996).
31. S. A. Chen and J. S. Hsu, *Polymer*, **34**, 2769 (1993).
32. S. A. Chen and W. C. Chan, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 1499 (1990).
33. C. Z. Yang, T. G. Grasel, J. L. Bell, R. A. Register, and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 581 (1991).

34. T. A. Spechard, K. K. S. Hwang, S. B. Lin, S. Y. Tsay, M. Koshiba, Y. S. Ding, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 647 (1985).
35. M. R. Tant, K. A. Mauritz, and G. L. Wilkes, "Ionomers; Synthesis, Structure, Properties, and Application", Chapman & Hall, 1997.
36. J. W. Kim and K. D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1079 (1998).
37. J. W. Kim and K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 342 (1998).
38. J. H. Ryu, J. W. Kim, and K. D. Suh, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A36**(4), 571 (1999).
39. W. W. Jeong, J. W. Kim, and K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 976 (1998).
40. C. Y. Lee, J. W. Kim, and K. D. Suh, *J. Mater. Sci.*, in press.
41. A. Eisenberg and M. King, *Macromolecules*, **3**, 147 (1970).
42. W. Y. Hsu and T. D. Gierke, *Macromolecules*, **15**, 101 (1982).
43. H. W. Starkweather, Jr., G. E. Moore, J. E. Hansen, T. M. Roder, and R. E. Brooks, *J. Polym. Sci.*, **21**, 189 (1956).