

Pentaerythritol Triacrylate를 이용한 광경화용 6관능 우레탄 아크릴레이트 합성과 경화필름 물성에 관한 연구

문병준 · 황석호[†]

단국대학교 고분자시스템공학과, 광에너지소재연구센터
(2010년 12월 28일 접수, 2011년 1월 3일 수정, 2011년 1월 6일 채택)

Synthesis of UV-Curable Six-Functional Urethane Acrylates Using Pentaerythritol Triacrylate and Their Cured Film Properties

Byoung-Joon Moon and Seok-Ho Hwang[†]

Department of Polymer Science and Engineering and
Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University, Yongin 448-701, Korea
(Received December 28, 2010; Revised January 3, 2011; Accepted January 6, 2011)

초록: 수산기를 함유한 3관능 아크릴레이트(PETA; pentaerythritol triacrylate)를 pentaerythritol과 acrylic acid의 축합반응으로 합성하였다. 최적반응 조건이 용매로 heptane이 사용되고 pentaerythritol과 acrylic acid의 몰비가 1:4일 때, 최고수율의 3관능 아크릴레이트를 얻을 수 있었다. 그 후, 다양한 디이소시아네이트와 PETA간 축합반응을 통해 여러가지 6관능 우레탄 아크릴레이트(UA)를 합성하였다. 합성된 우레탄 아크릴레이트는 반응형 희석제를 광개시제와 함께 자외선 광경화한 후, 형성된 경화필름의 물성을 측정하였다. 방향족 벤젠고리를 포함하고 있는 우레탄 아크릴레이트는 지방족 분자를 포함하고 있는 우레탄 아크릴레이트에 비해 내후성이 취약하였으며, UA-2의 경우 연필경도 및 내스크레치성이 가장 우수하였고, 경화도가 가장 우수하였던 UA-1의 경우 내약품성이 가장 우수하였다. 밀착성의 경우 모든 조성에서 우수한 결과를 얻었으며, 경화도가 가장 낮은 UA-3의 경우 물리적 특성이 가장 낮았다.

Abstract: Pentaerythritol triacrylate (PETA) was synthesized by a condensation reaction between pentaerythritol and acrylic acid. The highest yield of PETA was obtained when heptane was used as a solvent under the 1:4 mole ratio of pentaerythritol and acrylic acid. The 6-functional urethane acrylates (UA) were also synthesized by a condensation reaction between PETA and diisocyanate. Cured films were prepared from the mixtures of UA oligomer, reactive diluents and UV initiator to investigate their physical properties. The thermal stability of the aliphatic urethane acrylate was better than that of the aromatic urethane acrylate. The UA-2 showed good hardness and scratch resistance properties while the UA-1 with a high degree of curing density exhibited a better chemical resistance. All the UA oligomers showed fairly good adhesion strengths but the other physical properties of UA-3 were poor due to its low curing density.

Keywords: pentaerythritol, pentaerythritol triacrylate, diisocyanate, urethane acrylate, UV-curing, cured film properties.

서 론

자외선 경화형 수지 조성물은 저에너지 및 환경 친화적인 특성 때문에 많은 응용분야에서 사용되고 있으며, 열경화 반응과 달리 저온에서 빠르게 경화되어 에너지가 절감되고, 도막성능 및 경화특성이 우수하며 또한 희석제로 용매 대신 반응성 아크릴계 단량체를 사용하는 액상 형태이므로 VOCs에 의한 대기환경 문제를 야기시키지 않는다.¹⁻⁴ 이러한 장점 때문에 자외선 경화형 코팅제나 접착제는 목재, 플라스틱, 바닥재, 금속 등 top-coating이나 접착용도에 다양하게 사용되어지고 있으며,

최근에 환경문제가 대두되고 있는 전자부품 등의 정밀소재 부문에 그 적용분야와 수요가 급속히 증가되고 있다.^{2,5}

자외선 경화형 코팅제, 접착제, 그리고 잉크는 크게 세가지 구성 성분인 광개시제, 반응성 아크릴레이트 단량체, 및 아크릴레이트계 올리고머 등으로 구성되어 있는데, 그 중에서 아크릴레이트계 올리고머는 주요 수지 역할을 하며 자외선 경화시 물성을 결정하는데 있어서 가장 중요한 인자이다. 아크릴레이트계 올리고머는 우레탄 아크릴레이트⁶⁻¹² 에폭시 아크릴레이트¹³⁻¹⁶ 폴리에스터 아크릴레이트¹⁷ 실리콘 아크릴레이트¹⁸ 불소 아크릴레이트¹⁹ 개발되어 현재 널리 사용되어지고 있다.

일반적으로 많이 사용되는 bisphenol A 에폭시 아크릴레이트는 내약품성, 경도가 우수하고 경화속도가 빠르고 상대적으로 가격이 저렴하다

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bach@dankook.ac.kr

는 장점이 있으나 광경화 필름이 황변하기 쉽고, 단단하여 깨어지기가 쉽고, 점도가 많이 높다는 단점이 있다. 하지만 우레탄 아크릴레이트는 우레탄 작용기의 화학적 물리적 특성으로 신축성을 부여하면서 아크릴 관능기의 개수에 따라 경도가 달라질 수 있다. 또한 이소시아네이트의 종류에 따라 다양한 물성을 구현할 수 있다. 하드코팅의 경우 기재와 코팅 두께에 따라 조성이 다양하지만 일정한 경도를 유지하면서도 경화 후 수축이나 코팅막의 깨짐을 방지하기 위해 6관능 이상의 우레탄 아크릴레이트를 사용한다.

아크릴레이트 단량체는 150 °C 이상의 고온에서 알코올류와 아크릴산의 축합반응이 진행되는 것이 일반적이나, 150 °C 이상에서 아크릴레이트 단량체 합성중 아크릴레이트 중합이 진행되어 원하는 단량체의 합성이 어렵다. 공업적으로 아크릴레이트 단량체를 합성하려면 용매상에서 산 촉매를 사용하여 축합반응을 진행한다. 이때 발생하는 물은 용매와 공비중류를 이용하여 정반응을 유도하고, 저온에서 합성을 하고 있다.

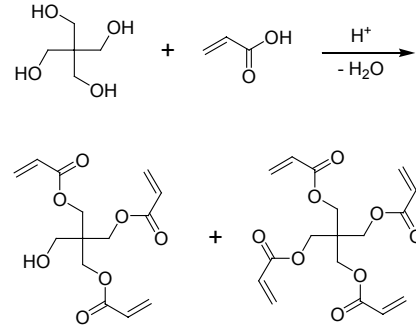
본 연구에서는 4관능의 알코올에 아크릴산을 축합반응하여 3개의 아크릴 관능기와 1개의 수산기를 동시에 지니고 있는 아크릴레이트 단량체를 합성하는데 필요한 최적의 용매와 고수율을 얻기 위한 알코올과 아크릴산의 최적 몰비에 관하여 실험을 진행하였다. 또한 합성된 아크릴레이트 단량체를 다양한 2관능 이소시아네이트와 반응하여 광경화가 가능한 6관능 우레탄 아크릴레이트를 합성하였으며, 광경화 후 형성된 필름의 물성 등을 고찰하였다.

실 험

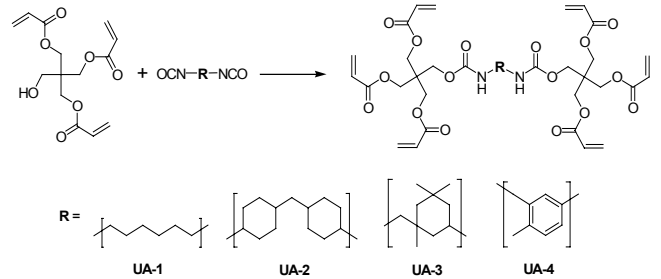
시약 및 재료. 실험에 사용된 pentaerythritol, acrylic acid, 2,4-toluene diisocyanate(TDI), dibutyl tin dilaurate(DBTL), tripropylene glycol diacrylate(TPGDA), 2-hydroxyethyl metacrylate (2-HEMA)는 Aldrich사 시약을 그대로 사용하였다. Methoxy hydroquinone(MEHQ)과 hexamethylene diisocyanate(HDI), isophorone diisocyanate(IPDI), 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate(DCHMDI)는 Bayer Material Science사 공업용 등급, 광경화제는 BASF사 Darocur 1173으로 사용하였으며 더 이상의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 또한 실험에 사용한 각종 용매들은 시약급을 그대로 사용하였다.

Pentaerythritol Triacrylate (PETA) 합성. 삼구 플라스크에 리비히 냉각기가 부착된 dean-stark trap을 설치하고, 삼구 플라스크의 한 쪽 입구에 온도계를 설치하여 반응 중에 변화하는 반응온도를 측정하였다. 500 mL 삼구 플라스크에 pentaerythritol(13.6 g, 0.1 mol)과 acrylic acid(28.8 g, 0.4 mol)를 투입하고 여러 반응용매를 사용하여 pentaerythritol triacrylate(PETA)를 합성하였다. 사용된 용매로 toluene, 1-chlorobutane, cyclohexane, heptane을 사용하였으며, 용매의 양은 약 150 mL를 투입하였다. 반응 촉매는 황산을 약 0.6 g 사용하였으며, 중합금지제로 MEHQ를 0.04 g 넣고 합성을 진행하였다(Scheme 1). Acrylic acid 몰비의 영향을 관찰하기 위하여 반응 용매는 heptane을 사용하였으며, pentaerythritol 1 몰에 대하여 acrylic acid를 3.5, 4, 5 몰을 각각 투입하였다.

Six-Functional Urethane Acrylate (UA) 합성. 삼구 플라스크에 화학구조가 서로 다른 HDI, DCHMDI, IPDI, TDI 4종의 다이이소시아네



Scheme 1. Synthetic scheme of pentaerythritol triacrylate and pentaerythritol tetraacrylate mixture.



Scheme 2. Synthetic scheme of different six-functional urethane acrylates.

Table 1. Radiant Energy Density and Irradiance of UV-Curing Zone Used in This Study

UV Zone	Radiant energy density (mJ/cm ²)	Irradiance (mW/cm ²)
UV zone I($\lambda=320\sim390$ nm)	673.3	261.1
UV zone II($\lambda=280\sim320$ nm)	417.7	167.9
UV zone III($\lambda=200\sim280$ nm)	105.4	37.9

이트 1 mol에 PETA(2.1 mol), 반응촉매로 DBTL 300 ppm, 중합금지제 MEHQ 1000 ppm을 투입하고 90 °C의 반응 온도에서 5시간 동안 반응을 진행하였다(Scheme 2). 반응은 FTIR 상에서 NCO 특성 피크인 2260 cm⁻¹가 완전히 소멸된 시점을 반응 종결점으로 정하였다.

하드코팅 조성물 및 경화필름 제조. 본 실험에 사용한 하드코팅 조액의 조성비는 다음과 같다. 조성물 조성은 우레탄 아크릴레이트 올리고머 25 part, TPGDA 10 part, 2-HEMA 6 part, Darocur 1173 3 part, toluene 26 part, MEK 20 part, IPA 10 part로 균일하게 제조하였다. 하드코팅은 SKC사 PET 필름 5Mil(120 μ m)에 제조된 각각의 하드코팅 조성액을 wire bar(no. 08)에 의해 코팅하고, 80 °C 오븐에 60초 동안 방치하여 용제를 건조한 후 UV 경화를 진행하였다. UV 경화장치에는 Lichtzen사의 100 W 고압 수은등이 장착되어 있으며, 4 MPM(meter/min)의 스피드로 1.5 m UV 경화영역(3개의 영역으로 구성)에서 경화를 진행하였다. 이때 사용된 광량과 조도는 EIT사의 UV PUCK II를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 표시하였다. UV 경화 후 PET 필름 위에 형성된 코팅막의 두께는 약 7~8 μ m이었다.

화학구조 분석. FTIR 스펙트럼은 Nicolet사의 5700 모델을 이용하여 측정하였으며, 액상 시료를 KBr 원도우에 코팅하여 측정하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN사의 Mercury 300 MHz

NMR을 사용하였으며, 용매로 $CDCl_3$ 를 사용하여 측정하였다.

분자량 및 경화특성 분석. 본 실험에 사용한 HPLC는 영린기기사 Acme 9000이며, 컬럼은 ZORBOX RX-SIL(5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm)를 사용하였다. 검출기는 UV검출기를 사용하였으며, 두 파장(370 nm, 645 nm)에서 분석하였다. Photo-DSC(TA사, DSC Q-100)를 이용하여 각 우레탄 아크릴레이트의 경화특성을 확인하였다. 각 합성된 우레탄 아크릴레이트에 광개시제인 1-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propane(BASF사, Darocur 1173) 3 part 블렌딩하여 시료를 준비하였다. Photo-DSC는 25 $^{\circ}C$, 대기중에서 진행하였으며, zero heat flow를 하고 20초 후 365 nm가 주파장인 UV를 2 mW/cm² 조도로 100초간 조사하여 각 시료의 반응열을 측정하였다.

물성분석. 연필경도는 유리판에 경화된 필름 사면을 테이프고 고정시킨 후, 미쓰비시사 연필 끝을 평평하게 사포로 처리한 후 500 kgf 로드, 45 $^{\circ}$ 각도로 긁어 HB~6H 사이의 경도를 5회 측정하여 필름의 경도값을 결정하였다. 내스크레치성 테스트는 유리판에 경화된 필름 사면을 테이프고 고정시킨 후 스틸울 테스트기(PROTECH사)에 steel-wool (No. 0000, Bonstar사)를 1 kgf 로드(접촉면적: 4 cm²)로 6 rpm 속도 10회 왕복하여 생성된 스크레치 개수를 측정하였다. 밀착성은 경화된 필름을 칼을 이용하여 1 mm 간격으로 10 \times 10의 바둑판 모양으로 선을 긋고 3M사의 투명 테이프를 코팅층에 완전히 밀착하여 강한 힘으로 떼어 내어 PET 필름과 하드코팅층의 밀착성을 확인하였다. 칸 100개 중 남아 있는 칸의 수로 표시하였다. 내약품성 측정은 스틸울 테스트기(PROTECH사)에 사비나친을 장착하고 1 kgf 로드(접촉면적: 4 cm²)로 6 rpm 속도로 왕복 운동을 하면서 에탄올이 마르지 않도록 계속 투입하고 코팅막이 벗겨지기 시작하는 왕복 운동의 횟수를 측정하였다. 촉진내후성 분석은 경화된 필름 시편을 ASTM G53 방법에 따라 Q-Panel사의

weathering tester model QUV/BASIC을 사용하여 60 $^{\circ}C$ 에서 노출한 상태로 100시간 마다 샘플을 꺼내어 BYK-Gardner사의 color-meter model A6830으로 Yellow index(ΔE)를 측정하였으며 이를 500시간까지 측정하여 결과를 표시하였다.

결과 및 토론

용매조건에 따른 PETA 합성수율. 순수한 용매는 고유한 끓는점을 가지지만 물과 혼합될 때 혼합용매의 끓는점은 변동이 생기며 이러한 현상을 공비현상이라고 부른다. 일반적으로 축합반응은 물분자를 발생시키는 반응이며, 만약 생성물로 발생된 물분자를 효과적으로 제거해 줄 수 있게 되면 반응의 평형상태를 정반응쪽으로 이동해 줄 수 있어 높은

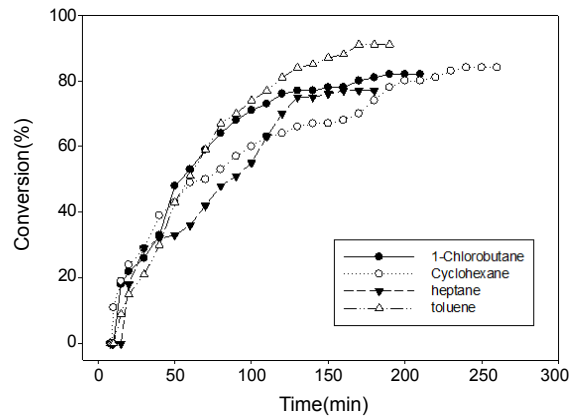


Figure 1. Effect of solvent on the conversion of condensation reaction with pentaerythritol and acrylic acid.

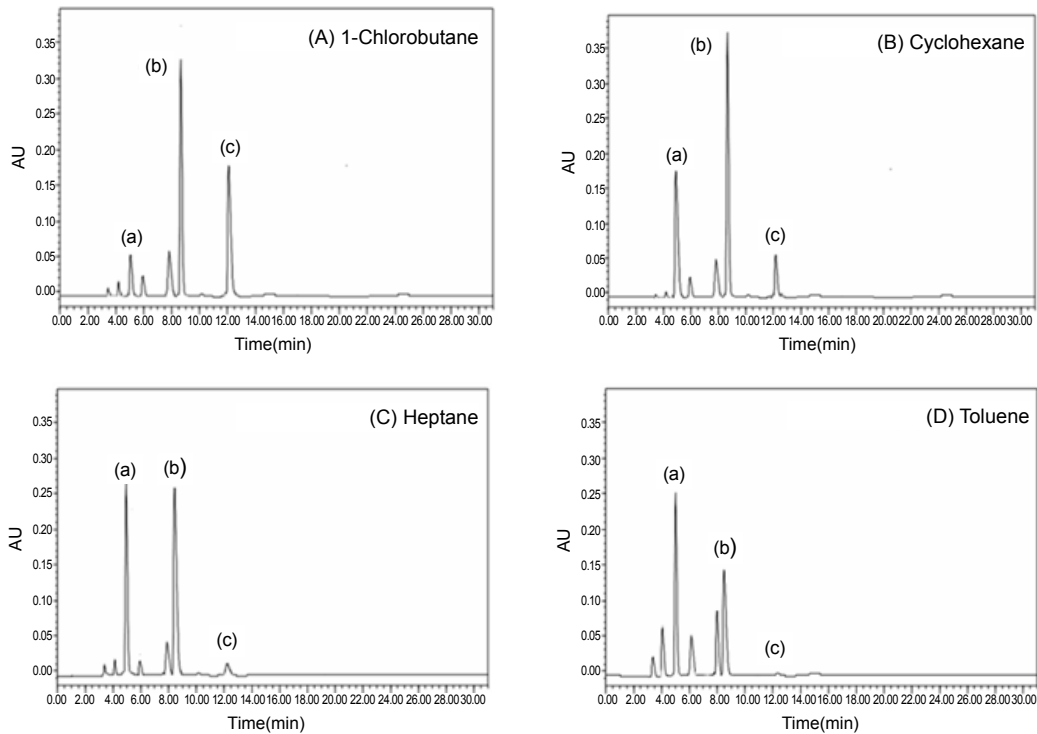


Figure 2. HPLC traces for the multi-functional acrylates synthesized under different solvent conditions.

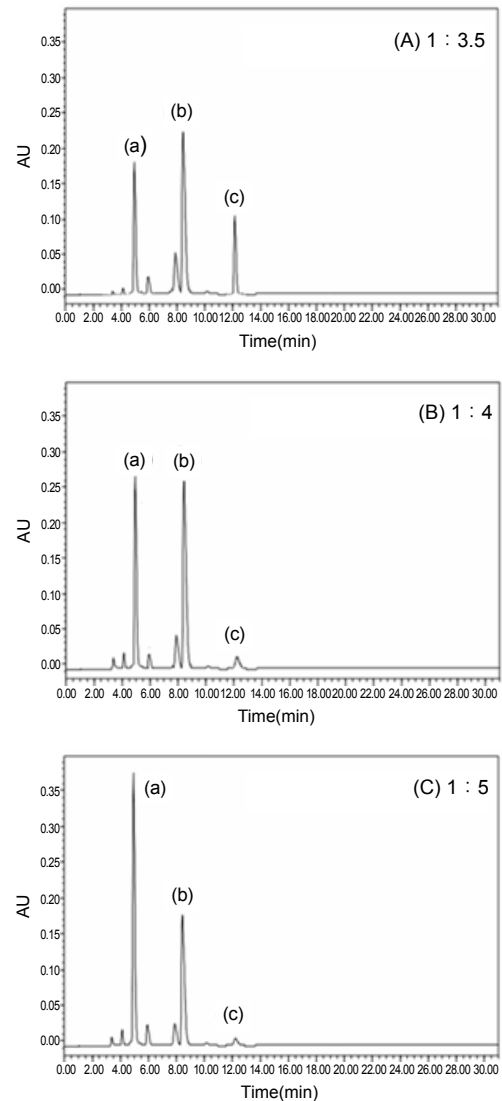
Table 2. Yield of Synthesized Multi-functional Acrylates and Byproduct Depending on Solvent Condition

Solvent	Tetra-acrylate (a)	Tri-acrylate (b)	Di-acrylate (c)	Byproduct
1-Chlorobutane	12.5%	42.9%	23.7%	20.9%
Cyclohexane	24.1%	55.8%	14.3%	5.8%
Heptane	48.6%	46.9%	2.3%	2.2%
Toluene	41.3%	12.7%	0.2%	45.8%

수율의 생성물을 얻을 수 있다. 본 실험에서 사용된 순수한 1-chlorobutane의 끓는점은 78 °C이지만 물과 혼합된 1-chlorobutane/H₂O 혼합물일 경우, 그들의 공비점은 68이다. 비극성 용매인 cyclohexane과 heptane의 끓는점은 각각 81, 98 °C이지만 물과 혼합될 경우, 그 혼합물들의 공비점은 각각 70, 79 °C가 된다. 순수한 toluene의 끓는점은 110 °C이지만 물과 혼합된 toluene/H₂O 혼합물의 공비점은 85 °C이다. Figure 1은 pentaerytritol의 4개의 hydroxy group과 acrylic acid간의 축합반응이 100% 진행되었을 때 생성되는 이론적 탈수물의 양과 실제 반응 중에 얻어진 탈수물의 양을 비교하여 계산된 전환율을 나타내고 있다. Toluene 용매를 사용하였을 때 가장 높은 전환율(91%)로 안정화되는 것을 알 수 있으며 1-chlorobutane과 cyclohexane용매인 경우 중간정도의 비슷한 전환율(84%, 82%)로 안정화되었고, heptane 용매인 경우 가장 낮은 전환율(77%)로 안정화되었다. 하지만 단순히 전환율만을 고려하여 끓는점이 높은 toluene 용매를 사용할 경우 얻고자 하는 PETA 이외에 더 많은 부반응에 의한 부반응물들이 생성될 수 있다. 일반적으로 상기 반응이 높은 온도에서 진행되어 발생할 수 있는 부반응은 산 촉매로 인한 pentaerytritol간에 자가 반응인 etherification 및 아크릴 양이온 반응이 일어날 수 있다.²⁰ 본 연구에서 사용한 여러 용매들을 이용한 축합반응 조건에서 생성된 부반응물의 존재를 HPLC를 통해 확인하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 3관능 (b) 및 4관능 아크릴레이트 (a) 피크 이외에 작은 피크들이 존재하였다. 이 피크들은 2관능 아크릴레이트 (c) 뿐만 아니라 앞서 언급한 부반응물로서, 각각의 생성비율은 Table 2에 정리하였다.

가장 높은 전환율을 보여주는 toluene 용매인 경우 상대적으로 반응 종결 후 부반응물의 양이 다른 용매들에 비해 매우 크며 1-chlorobutane 용매 역시 부반응물이 많이 생성되는 것을 보여주고 있다. 반면에 cyclohexane과 heptane 용매인 경우 적은 부반응물을 생성시켰으며, 본 연구에서 합성하고자 하는 3관능 아크릴레이트의 생성량은 cyclohexane보다 heptane일때 더 많은 수율을 보여주었다. 따라서 pentaerytritol를 이용한 3관능 아크릴레이트 합성에 적절한 용매는 heptane임을 알 수 있었다.

반응몰비에 따른 PETA 합성수율. Pentaerytritol과 acrylic acid의 반응몰비에 따른 합성수율 관계를 알기 위해 사용한 용매는 앞서 3관능 아크릴레이트 수율이 가장 좋은 heptane 용매로 진행하였으며, pentaerytritol 1몰에 대하여 acrylic acid 3.5, 4, 그리고 5 몰을 각각 투입하여 반응 수율을 확인하였다. Figure 3은 반응물의 몰비에 따른 생성물의 HPLC 데이터를 보여주고 있다. Acrylic acid의 함량이 증가할수록 4관능 아크릴레이트의 생성량이 증가하고 2관능 아크릴레이트의 생성량은 감소하는 것을 보여주며, 반대로 acrylic acid의 함량이 감소할수록 2관능 아크릴레이트의 생성량이 감소하는 경향을 보여주었다. 반면에 3관능 아크릴레이트의 생성량이 가장 높은 몰비는 1:4인

**Figure 3.** HPLC traces for the multi-functional acrylates synthesized under the different mole ratios of pentaerytritol and acrylic acid.**Table 3. Yield of Synthesized Multi-functional Acrylates and Byproduct Depending on the Mole Ratio of Pentaerytritol and Acrylic Acid**

Mole ratio	Tetraacrylate (a)	Triacrylate (b)	Diacrylate (c)	Byproduct
1:3.5	38.1%	41.4%	15.7%	4.8%
1:4	48.6%	46.9%	2.3%	2.2%
1:5	62.7%	31.1%	0.3%	5.9%

경우이며 그 결과를 Table 3에 정리하였다.

Figure 4는 pentaerytritol과 acrylic acid 몰비가 1:4일 때 생성물의 ¹H NMR 분석결과이다. 대부분의 생성물은 3관능 및 4관능 아크릴레이트이었고 각각의 특성피크의 면적비를 통해 두 가지 아크릴레이트의 생성비율을 Table 4에 정리하였다. 이중결합에 있는 수소 특성피크인 (a), (b), (c)의 면적비를 각각 3으로 고정하여 OH 그룹에 인접한 -CH₂- 특성피크인 (e)의 면적비를 관찰하였다. 이때 acrylic acid의

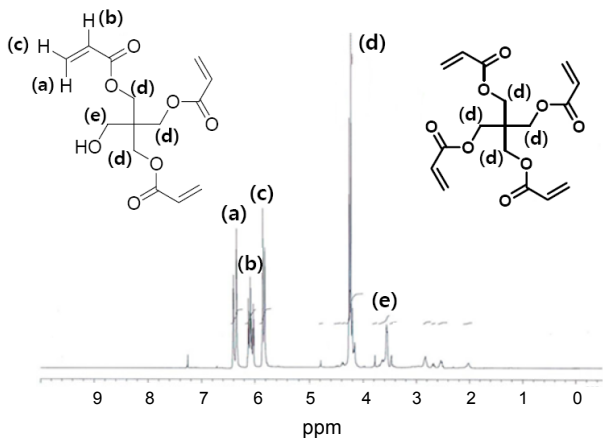


Figure 4. ¹H NMR spectrum of tetraacrylate and triacrylate mixture.

Table 4. NMR Integration of Synthesized Multi-functional Acrylates and Byproducts under 1:4 Mole Ratio of Pentaerythritol and Acrylic Acid

Mole ratio	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1:3.5	3	2.97	3.11	6.28	1.24
1:4	3	2.96	3.17	6.38	0.98
1:5	3	2.97	3.10	6.11	0.79

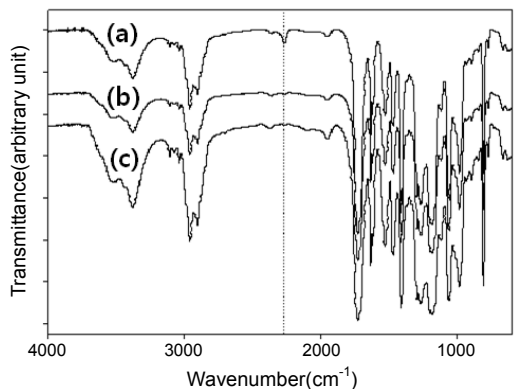


Figure 5. FTIR spectra of urethane acrylate oligomer (UA-3) after reaction for (a) 3 hrs; (b) 4 hrs; (c) 5 hrs.

몰비가 늘어날수록 (e)의 면적비는 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 HPLC 분석결과와 동일하게 OH 관능기가 acrylic acid의 몰비가 늘어날수록 감소하는 결과와 일치하였다.

6관능 우레탄 아크릴레이트 합성. 플라스크 내 반응물은 교반시작 후 90 °C로 유지하여 축합반응이 진행되었으며 반응의 종결점은 FTIR로 확인하여 반응을 멈추었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 이소시아네이트 특성피크인 2260 cm⁻¹에서 흡수피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 축합반응 5시간 후 이소시아네이트 흡수피크가 완전히 사라졌음을 확인할 수 있었으며, 이러한 경향은 이소시아네이트 종류의 변화에도 큰 차이는 없었다. 또한 반응이 진행되면서 3200 cm⁻¹ 우레탄의 아미드 특성피크가 커짐을 볼 수 있었다.

Photo-DSC를 이용하여 서로 다른 우레탄 아크릴레이트의 경화특성을 확인하였다(Figure 6). 측정결과 HDI로 합성된 UA-1이 가장

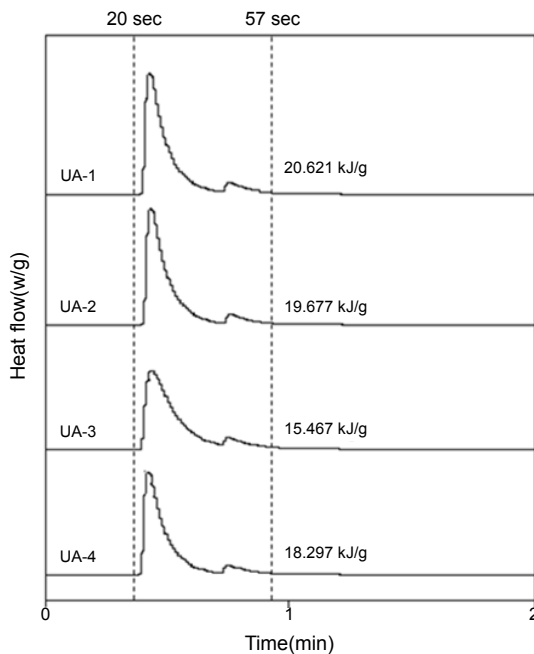


Figure 6. Photo-DSC thermogram of the urethane acrylates at 25 °C.

반응열이 높았으며, IPDI로 합성된 UA-3의 반응열이 가장 낮았다. 이는 다이소시아네이트의 화학구조상 UA-1의 입체 장애가 가장 작아 UV 조사시 가장 반응성이 좋은 것으로 판단되며, IPDI는 우레탄 결합 근처 3개의 메틸 그룹과 화학구조상 우레탄 결합이 메타위치에 존재함으로써 파라위치에 연결되어 있는 우레탄 결합보다 입체장애 효과가 큰 것으로 사료된다. TDI로 합성된 UA-4의 경우, IPDI와 유사하게 메타위치에 연결된 우레탄 결합과 메틸 그룹이 1개로 IPDI보다는 적어 반응성이 좀더 높은 것으로 판단된다. 또한 DCHMDI로 합성된 UA-2의 경우 UA-1과 동일하게 파라위치에 우레탄 결합을 가지고 있으나 지방족 사이클릭링의 입체장애 효과가 알킬 사슬보다 높아 반응성이 UA-1보다 낮은 것으로 보인다.

Yellow index(ΔE)는 색차 이론에서 삼차원적 측색 방법으로 미국 표준국에서 제정한 NBS(national bureau of standards) 단위로 색차이를 나타내는 방법으로 ΔE는 Hunter-Schofield의^{21,22} 색차식 $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ 에 의하여 구해진 값으로 표시한다. 즉, 이 측정값은 초기 값에 대비하여 색상의 변화정도를 볼 수 있는 값으로 ΔE 값이 클수록 초기보다 색상변화가 크다는 의미이다.^{23,24} Figure 7에서 보듯이 yellow index(ΔE)가 시간이 갈수록 점점 더 높아지는 것을 볼 수 있는데 이는 광경화에 참여하는 이는 UV 경화시 참여하는 아크릴레이트 그룹이 경화 후에 QUV 내에서 열과 자외선 에너지를 받음으로써 필름의 광산화 반응이나 광분해 반응이²⁵ 더 촉진되어서 시간이 지날수록 yellow index(ΔE)가 더 높은 것으로 판단된다. 특히, UA-4인 경우, 다른 필름의 경우보다 yellow index(ΔE)가 시간이 지남에 따라 급격하게 증가하는 것을 보여주고 있다. UA-1, UA-2, UA-3 필름은 지방족 주사슬을 지니고 있고 UA-4는 주사슬에 방향족 벤젠고리를 지니고 있어 QUV 내 열과 자외선에 의해 황변화가 촉진되는 것으로 판단된다.

우레탄 아크릴레이트 화학구조 중앙에 위치하고 있는 지방족 사이클

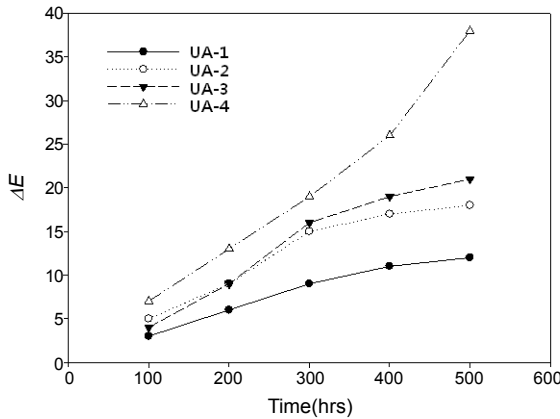


Figure 7. Yellowing indexes of cured films.

Table 5. Physical Properties of Cured Films

Entry	UA-1	UA-2	UA-3	UA-4
Hardness	4H	5H	3H	4H
Scratch resistance	10	8	21	17
Adhesion for PET film	100/100	100/100	100/100	100/100
Chemical resistance	92	78	55	69

락고리 2개를 포함하며 비교적 경화도가 높은 UA-2의 경우 연필경도 및 내스크래치성이 가장 우수하였고, 경화도가 가장 우수하였던 UA-1의 경우 내약품성이 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 밀착성의 경우 모든 조성에서 우수한 결과를 얻을 수 있었으며, 경화도가 가장 낮은 UA-3의 경우 물리적 특성이 가장 떨어지는 결과를 보였다(Table 5).

결론

하나의 수산기를 함유한 3관능 아크릴레이트(PETA)를 얻기 위하여 여러가지 용매하에서 최적의 반응조건을 탐색하였으며 heptane일 때 3관능 아크릴레이트의 최고수율을 얻었다. 또한, heptane 용매하에서 pentaerytritol과 acrylic acid의 몰비가 1:4일때 최적의 수율을 얻었다. 다양한 디이소시아네이트와 PETA 축합반응을 통해 6관능 우레탄 아크릴레이트를 성공적으로 합성하였다. 화학구조상으로 입체장애가 가장 작은 UA-1가 UV 조사시 가장 반응성이 좋았으며, 내열변색성은 벤젠고리를 함유하고 있는 UA-4가 가장 나쁘고 상대적으로 지방족 주시슬을 함유한 우레탄 아크릴레이트가 우수하였다. 우레탄 아크릴레이트의 화학적구조에 따라 물리적 성질이 서로 다른 결과를 보여주었다.

감사의 글: 본 연구는 경기도 지역협력 연구사업(GRRC 단국 2010-B06, 광전자용 코팅소재 개발)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. V. Rao, D. S. Kanitkar, and A. K. Parab, *Prog. Org. Coat.*, **25**, 221 (1995).
2. C. E. Holye and J. F. Kinstle, *Radiation Curing of Polymeric Material*, Am. Chem. Soc., Washington, Chapter 28 (1989).
3. M. Uminski and L. M. Saija, *Surf. Coat. Int.*, **6**, 244 (1995).
4. J. Rayss, W. M. Podkodcielny, and J. Widomski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 835 (1993).
5. A. H. Rodas, R. E. S. Bretas, and A. Reggianni, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3025 (1986).
6. S. B. Lin, S. Y. Tsay, T. A. Spechhard, K. K. S. Hwang, J. J. Jezerc, and S. L. Cooper, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 251 (1984).
7. T. A. Spechhard, 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).
8. M. A. Ali, M. A. Khan, and K. M. I. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 879 (1996).
9. J. W. Yoo and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 376 (1999).
10. H. D. Kim, D. J. Lee, J. H. Choi, and C. C. Park, *Polymer(Korea)*, **18**, 38 (1994).
11. K. H. Lee and B. K. Kim, *Korea Polym. J.*, **4**, 1 (1996).
12. H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1339 (1992).
13. Y. Otsubo, T. Amari, and K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4071 (1984).
14. T. Matynia, R. Kutyla, K. Bukat, and B. Pienkowska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1583 (1995).
15. M. Bajpai, V. Shukla, and A. Kumar, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 271 (2002).
16. T. Maruno, S. Ishibashi, and K. Nakamura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3211 (1994).
17. W. Shi and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1129 (1994).
18. T. R. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1293 (1986).
19. R. Bongiovanni and G. Malucelli, *Prog. Org. Coat.*, **36**, 70 (1999).
20. J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, and J. Barrault, *Appl. Catal. A-Gen.*, **227**, 181 (2002).
21. Y. O. Bae, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2121 (1991).
22. F. Schofield, D. B. Judd, and R. S. Hunter, *ASTM Bull.*, **110**, 19 (1941).
23. R. S. Hunter, *J. Opt. Soc. Amer.*, **38**, 1094 (1948).
24. D. J. Park and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **14**, 1 (1990).
25. J. K. Lim, D. K. Kim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 360 (2004).