

광경화형 Dimethylol Propionic Acid 변성 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 합성과 물성

김동국 · 임진규[†] · 김우근

한양대학교 신소재 화학과
(2004년 10월 18일 접수, 2005년 3월 11일 채택)

Synthesis and Properties of Photocurable Dimethylol Propionic Acid Modified Hyperbranched Acrylates

Dong Kook Kim, Jin Kyu Lim[†], and Woo Geun Kim

Department of Chemistry & Material Science, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea
(Received October 18, 2004; accepted March 11, 2005)

하이퍼브랜치 폴리올(HBP-16, 32, 64)과 acrylic acid로부터 광경화형 하이퍼브랜치 아크릴레이트를 합성하였고, 그 물성을 조사하였다. TGA로 측정된 UV 경화필름의 열안정성은 관능기 수가 증가할수록 좀더 높은 온도로 이동하였다. 또한 아크릴레이트의 관능기 수가 증가할수록 경도, 내마모성, 인장강도가 우수하였으며, 내후성 테스트에서는 아크릴레이트의 관능기 수가 증가할수록 황변 지수 값이 증가하는 결과를 보여주었다.

Photocurable hyperbranched acrylates were prepared from acrylic acid and hyperbranched polyol (HBP-16, 32, 64). Physical properties of three kinds of photocurable hyperbranched acrylate were investigated. Thermal stability of UV cured film measured by TGA shifted to higher temperature with increasing of functionality. Hardness, abrasion resistance, and tensile strength of UV cured film also increased with increasing functionality of acrylate. Weathering test for UV cured film showed the value of yellow index increased with increasing functionality of acrylate.

Keywords: hyperbranched, acrylate, photocurable, dimethylol propionic acid

1. 서 론

최근에 덴드리틱 폴리머의 한 분야인 하이퍼브랜치 폴리머에 상당한 관심이 집중되고 있다[1,2]. 이는 하이퍼브랜치 폴리머가 상대적으로 높은 관능기를 가진 화합물로 산업적 이용가능성 및 제조가 용이하고 다양한 작용기를 도입할 수 있고 용해성이 좋고 독특한 레올로지 거동을 가지기 때문이다. 이러한 하이퍼브랜치 폴리머의 장점을 이용하여 환경 친화적인 광경화형 아크릴레이트로 만들고자 하는 연구가 이루어지고 있다[3-11]. 광경화형 아크릴레이트 조성물은 현대 사회에서 요구되는 에너지 절약 및 환경 친화적인 특성으로 인해 코팅, 접착제, 잉크 분야 등 많은 사업분야에서 사용되며, 그 특징으로는 일반적인 열경화 반응과는 달리 저온에서 빠르게 경화되어 에너지가 절감되고, 도막성능 및 경화특성이 우수하며 희석제로 용매 대신 반응성 아크릴계 단량체를 사용하는 액상 형태이므로 대기오염에 의한 환경문제를 야기시키지 않는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 UV경화형 코팅제나 접착제는 목재, 플라스틱, 바닥재, 금속 등 top coating 이나 접착용도에 다양으로 사용되고 있으며 최근에 환경문제가 대두되면서 전자부품 등의 정밀소재부문에 그 적용분야와 수요가 급속히

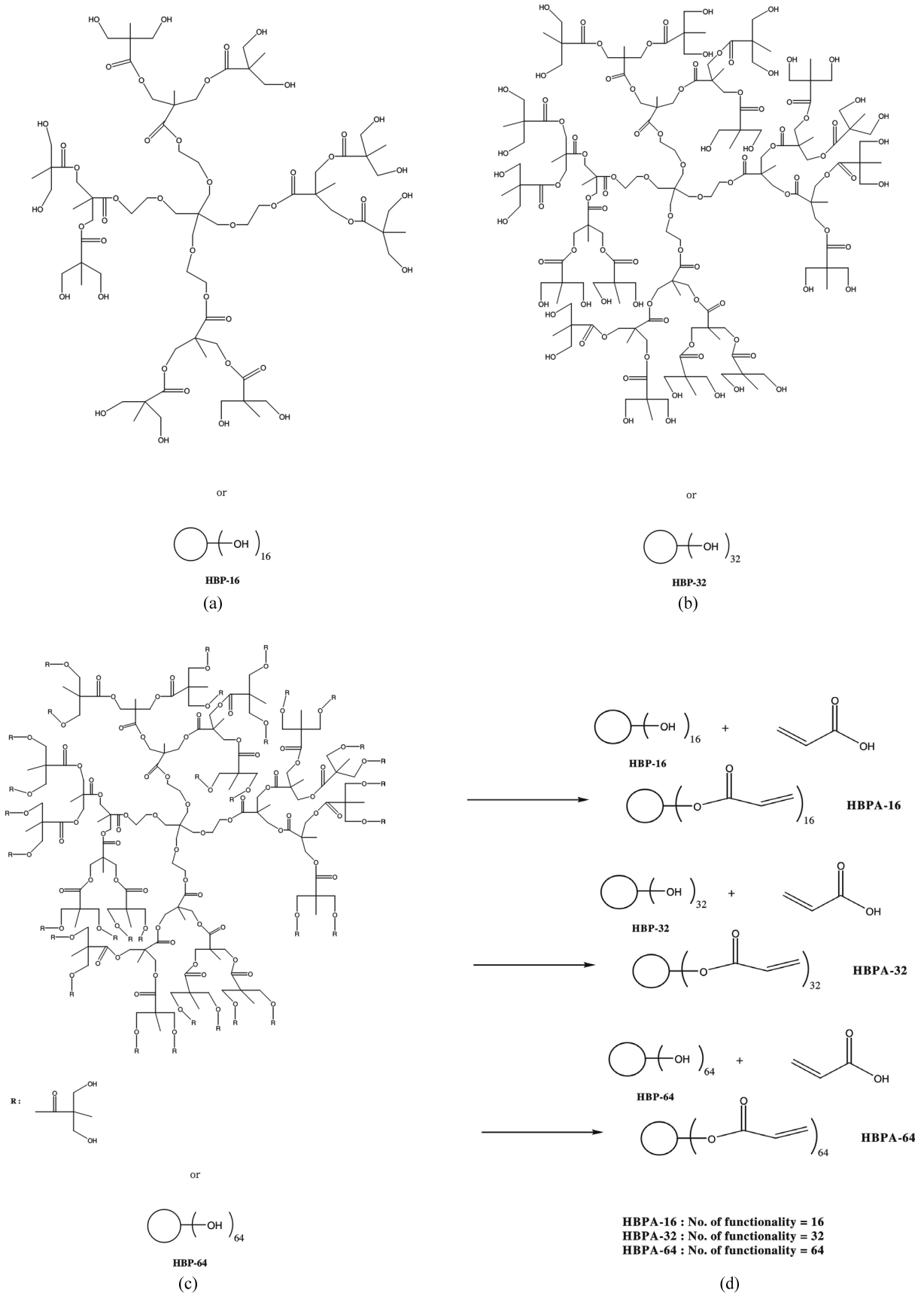
증가되고 있다[12-19]. 광경화형 하이퍼브랜치 아크릴레이트 올리고머는 기존의 아크릴레이트계 올리고머[20-25]인 에폭시 아크릴레이트나 우레탄 아크릴레이트 올리고머에 비해 점도가 낮고 많은 관능기의 수를 가질 수 있어서 경화속도가 빠르고 경도가 우수하며 점도가 낮아서 피부자극지수가 높은 반응성 희석제인 아크릴레이트 모노머를 적게 사용해도 된다는 장점이 있다. 본 연구에서는 하이퍼브랜치 폴리올에 아크릴기를 도입하여 광경화형 하이퍼브랜치 아크릴레이트를 합성하고 아크릴레이트의 관능기 수에 따라 나타나는 점도 변화를 관찰하였다. 또한 합성된 하이퍼브랜치 아크릴레이트에 광개시제인 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone을 혼합한 후 자외선을 이용하여 광경화 특성을 조사하기 위해 경화된 필름을 제조하였다. 경화된 필름은 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 관능기에 따라 나타나는 열안정성, 경도, 내마모성, 황변성, 인장강도, 그리고 신장율 등의 물성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

하이퍼브랜치 폴리올(HBP-16, 32, 64)은 미원상사(주)에서 제공받

[†] 주 저자(e-mail: jklim@mwc.co.kr)



Scheme 1. (a) Structure of HBP-16. (b) Structure of HBP-32. (c) Structure of HBP-64. (d) Schematic description of the synthesis for HBPA.

았으며, acrylic acid는 LG화학의 제품을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 용매로 사용된 toluene은 Aldrich사의 일급 시약을 구입하였으며, 중합금지제로 사용된 hydroquinone (HQ)은 Eastman사, 촉매인 p-toluene sulfonic acid는 Aldrich사의 일급 시약을 구입하여 사용하였으며, 수세 과정에 사용된 sodium chloride는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. Tripropyleneglycol diacrylate (TPGDA)는 미원상사(주)에서 제공받았으며, 광개시제로는 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (HMPP)을 미원상사(주)로부터 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 합성

Scheme 1에 나타낸 바와 같이 4구 유리 플라스크에 HBPA-16은 HBP-16 (60.66 g, 0.034 mol), acrylic acid (39.34 g, 0.546 mol), HBPA-32는 HBP-32 (61.14 g, 0.017 mol), acrylic acid (38.86 g, 0.539 mol), HBPA-64는 HBP-64 (61.62 g, 0.008 mol), acrylic acid (38.38 g, 0.533 mol), 용매인 toluene (78.26 g), 그리고 중합금지제인 hydroquinone (0.20 g), 촉매인 p-toluene sulfonic acid (5.00 g)를 넣은 후 승온하여 환류가 시작되는 시점에서 생성되는 물의 양을 측정하여 반응을 진행한다. 이론 생성수가 모두 나오게 되면 반응을 종결하고 70 °C로 냉각을 시킨 후 남아있는 산과 금지제 및 촉매 등을 제거하기 위해 20% NaCl 수용액(26.09 g)을 투입하여 수세과정을 진행한다. 이 혼합물을 분별 깔대기에 투입한 후 층 분리를 하여 아래층을 제거한다. 남아있는 층은 여과를 한 후 용매 증류 단계를 거치게 된다. 증류는 70 °C에서 압력을 5 torr 이하로 감압시켜 증류를 진행하고 남아있는 톨루엔을 모두 증류를 한 후 반응을 종결시켜 투명한 액체형태로 HBPA-16은 81.45 g (수율: 90.33%), HBPA-32는 82.07 g (수율: 90.89%), HBPA-64는 79.64 g (수율: 88.09%)를 각각 얻었다.

2.3. 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 FT-IR 및 ¹H-NMR 측정

하이퍼브랜치 폴리올에 아크릴산을 반응하여 생성된 에스터와 아크릴레이트의 형성을 확인하기 위해 IR 스펙트럼과 ¹H-NMR을 관찰하였다. 이때 사용한 FT-IR은 Nicolet사의 Avatar360 모델이었다. ¹H-NMR spectra는 CDCl₃를 용매로 하여 Varian Mercury 300 MHz NMR을 사용하여 측정하였다.

2.4. 점도 측정

합성된 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 점도를 측정하기 위하여 항온조에서 25 °C로 유지를 시킨 후 하이퍼브랜치 아크릴레이트가 담겨 있는 병에 회전하는 축을 담근 후 회전시켜 점성 저항을 이용하여 측정하는 Brookfield engineering사의 Brookfield viscometer DVII+ 모델을 사용하였다.

2.5. 광경화 필름제작

합성된 하이퍼브랜치 아크릴레이트 100 중량부, 광개시제 HMPP 5 중량부를 혼합하여 광경화용 배합물을 제조하였다. 인장강도 측정을 위해서는 하이퍼브랜치 아크릴레이트 80 중량부, 광개시제 HMPP 5 중량부, 반응 희석제인 TPGDA 20 중량부를 혼합하여 광경화용 배합물을 제조하였다. 제조된 액상의 배합물을 완전히 진공 탈포시킨 후 투명한 유리판에 두께 250 μm의 도막 코팅기(applicator)로 코팅하여 중압 수는 램프(Fusion systems Co.)로 주파장이 250~400 nm의 자외선을 조사하여 최종 경화 필름을 얻었다. UV 경화 시의 경화조건은 300 W/cm × 1 lamp × 7 m/min (수는 램프 출력 × 램프 수 × 분당

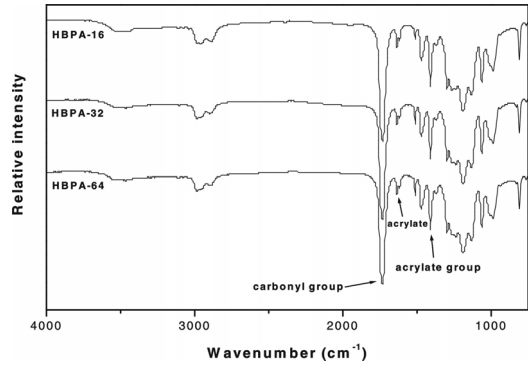


Figure 1. IR spectra of hyperbranched acrylates.

속도)이었다.

2.6. 열안정성 측정

경화필름의 열안정성을 조사하기 위하여 Thermogravimetric Analyzer (TGA)를 사용하였다. TGA (Perkin Elmer TGA7)를 이용하여 질소기류(20 mL/min)하에 50~700 °C까지 승온 속도 10 °C/min로 하여 측정하였다.

2.7. 경화필름의 펜듈럼 경도(Pendulum hardness)

펜듈럼 경도의 측정원리는 ASTM D4366방법에 따라 경도를 진자 진동의 제동에 의해 측정하는 방법으로써 진자에 두 개의 쇠구슬이 필름 표면과 접촉하여 진자 반복 운동 시 볼과 필름에 마찰을 발생시켜 진동 추의 반복 횟수를 측정하여 반복 횟수 값으로 평가한다. 필름이 경질인 경우 반복횟수가 증가하고 반대의 경우는 감소한다. 그래서 경화된 필름을 두 개의 쇠구슬과 접촉을 시켜 진자 반복 운동을 시키는데 진자 운동이 멈출 때의 반복 횟수로 펜듈럼 경도를 측정한다. 측정기기는 Sheen사의 Pendulum Hardness Rocker (pendulum weight: 200±0.2 gram, amplitude limits (진폭 한계각도): 6~3°)를 사용하였다.

2.8. 촉진내후성(Accelerated weathering) 테스트

광경화된 시편을 ASTM G53방법에 따라 Q-Panel사의 Weathering tester model QUV/BASIC을 사용하여 60 °C에서 노출한 후 24 h 마다 꺼내어 그 값을 측정하였다. 이와 같은 방법으로 120 h 동안 자외선에 노출된 시편을 꺼내어 BYK-Gardner사의 Colormeter model A6830으로 황변된 정도를 조사하기 위해 yellow index (ΔE값)를 측정하였다.

2.9. 내마모성(Taber abrasion resistance)

광경화된 시편을 ASTM D4060방법에 따라 Taber Industry사의 5150 Abraser모델을 사용하여 H-18 abrading wheel에 250 g 하중을 가하고 각각 20, 40, 60, 80, 100 cycle을 회전시켜서 마모가 된 만큼 loss가 난 무게(mg)로 측정하여 마모된 정도를 측정하였다.

2.10. 인장시험

광경화된 시편의 인장강도와 신장율은 Instron사의 universal testing machine (UTM) Instron 4443을 사용하여 측정하였다. 50 μm의 두께로 경화된 시편을 준비하여 crosshead 속도는 50 mm/min, 7회 반복 측정하여 제일 작은 값과 제일 큰 값을 제외한 나머지 측정치들의 평균값을 산출하였다.

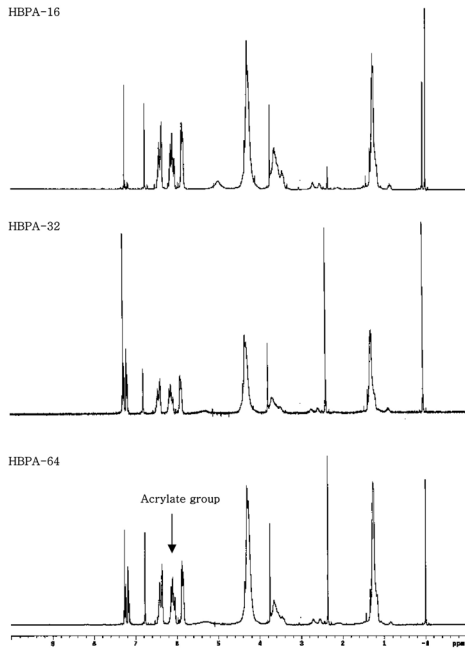


Figure 2. ¹H-NMR spectra of hyperbranched acrylates.

Table 1. Viscosities of Hyperbranched Acrylates

Sample	Viscosity (cps, at 25 °C)
HBPA-16	160000
HBPA-32	380000
HBPA-64	450000

3. 결과 및 고찰

3.1. 광경화형 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 합성

하이퍼브랜치 폴리올(HBP-16, 32, 64), acrylic acid, 용매인 toluene, 그리고 중합 금지제인 hydroquinone과 촉매인 p-toluene sulfonic acid 를 넣은 후 반응하여 하이퍼브랜치 폴리에스터 아크릴레이트를 얻었다. 합성된 하이퍼브랜치 폴리에스터 아크릴레이트의 특성 구조를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1을 보면 3450 cm⁻¹ 부근에서 폴리올의 hydroxyl group의 특성 피크가 사라지고, 아크릴레이트 비닐기의 피크는 1635 cm⁻¹과 1408 cm⁻¹에서 나타났으며, 하이퍼브랜치 폴리올(HBP)과 acrylic acid 가 반응하면서 생긴 C = O 카르보닐기 피크는 1730 cm⁻¹에서 나타났다.

¹H-NMR에서 Figure 2를 보면, 아크릴산이 부가되면서 생성된 아크릴레이트 피크가 5.90 ppm, 6.11 ppm, 6.35 ppm에서 나타나는 것으로 보아 반응이 완결되었음을 확인할 수 있었다.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) : 6.35, 6.11, 5.90 (-CH=CH₂), 4.23 (-CH₂-O-CO-), 3.60 (CH₂ of core moiety).

3.2. 점도 측정

합성된 하이퍼브랜치 아크릴레이트에서 아크릴레이트의 관능기의 수에 따른 점도 거동을 관찰하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 아크릴레이트의 관능기의 수가 가장 많은 HBPA-64의 점도가 25 °C에서 450000 cps를 나타내었으며, 관능기 수가 가장 적은 HBPA-16의 점도

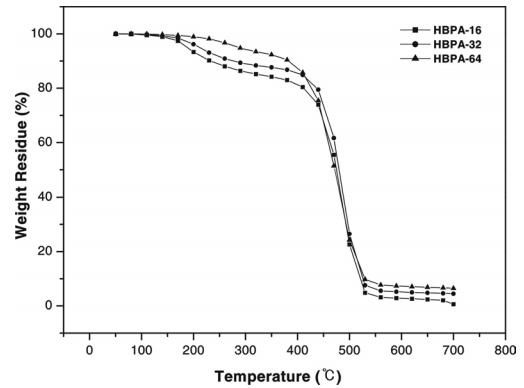


Figure 3. TGA curves for UV cured films.

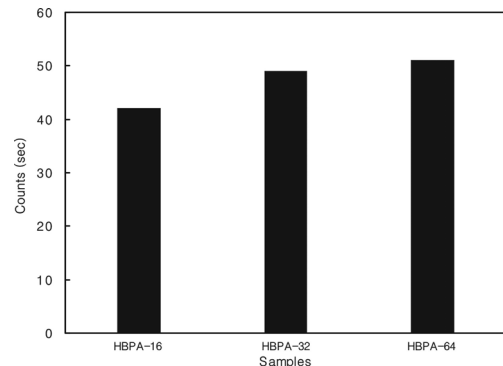


Figure 4. Pendulum hardness of UV cured films.

Table 2. Thermal Properties of UV Cured Films

	HBPA-16	HBPA-32	HBPA-64
5% weight loss temperature (°C)	213.73	230.07	285.40

는 25 °C에서 160000 cps를 나타내었다.

3.3. 경화필름의 열안정성 분석

Figure 3과 Table 2는 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 경화필름의 열안정성에 대한 분석을 TGA로 관찰한 결과이다. 일반적으로 고분자는 초기 중량 감소 온도에 따라 열안정성을 파악하게 되는데 열분해에 따른 경향성을 확인하기 위해 본 연구에서는 5% 중량 감소 온도를 지정하였다. 그림에서 볼 수 있듯이, 관능기수의 증가에 따라 5% 중량 감소 온도가 높아지는 것을 확인할 수 있는데 이는 열적으로 안정하다는 의미를 가지게 된다. HBPA-16은 213.73 °C, HBPA-32는 230.07 °C, HBPA-64는 285.40 °C를 나타내었다. 이는 아크릴산이 많이 부가되어 관능기 수가 증가하게 되면 가교밀도가 증가하여 그만큼 열에 의해 분해하기 힘들다는 것을 알 수 있다.

3.4. 펜듈럼 경도측정

경화된 필름의 경도를 측정하기 위하여 펜듈럼 경도를 측정하였다. Figure 4에 그 결과를 나타내었다. Figure 4를 보면, HBPA-64의 경도가 가장 높았으며, 이는 아크릴레이트의 관능기의 수가 증가할수록 가교가 더 많이 되어 경도가 더 높아지는 것과 잘 일치하였다.

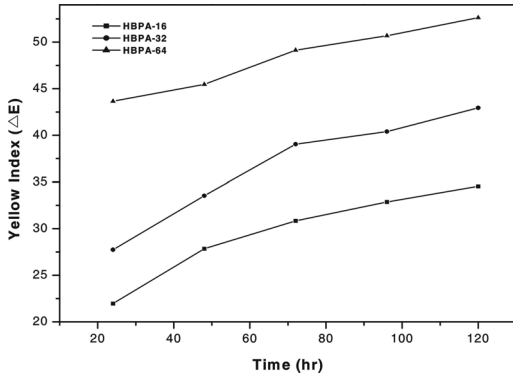


Figure 5. Yellowing index of UV cured films.

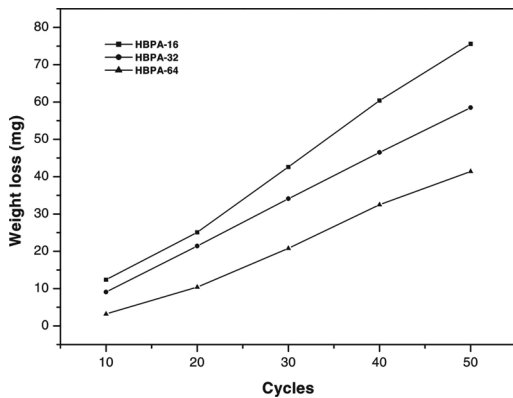


Figure 6. Abrasion resistance of UV cured films.

3.5. 촉진내후성(Accelerated weathering) 테스트

테스트 기기인 QUV tester에서의 열이나 강한 자외선 에너지의 조사가 경화필름의 노화를 촉진시켜서 필름의 황변 현상을 가져온다. 황변 값인 yellow index (ΔE)는 색차(color difference) 이론에서 삼차원적 측색 방법으로 미국 표준국에서 제정한 National Bureau of Standards (NBS) 단위인 색 차이를 나타내는 ΔE는 Hunter-Schofield의 색차식 $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ 에 의하여 구해진 값을 계산해 디지털로 나타내는 colormeter를 사용하여 그 값을 측정하였다. 이러한 방법은 1948년에 제안된 것으로 색공간을 이용한 a, b 좌표와 L축에 의해 색의 표시와 색차 측정을 하게 된다. ΔE값이 작을수록 색 차이가 작고 따라서 내후성이 좋다는 것을 나타낸다. Figure 5는 하이퍼브랜치 아크릴레이트의 경화필름을 60 °C에서 UV lamp에 노출한 후 매 24 h 마다 그 값을 colormeter로 측정하여 나타난 결과이다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 황변값인 yellow index (ΔE)가 시간이 지날수록 점점 더 높아지는 것을 볼 수 있는데 이는 UV 경화 시에 참여하는 아크릴레이트 그룹이 경화 후에 QUV 내에서 열과 자외선 에너지를 받음으로써 필름의 광산화 반응이나 광분해반응이 더 촉진되어서 시간이 지날수록 yellow index (ΔE)가 더 높은 것으로 생각된다. 따라서 관능기수가 증가할수록 yellow index의 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 관능기수가 가장 적은 HBPA-16의 내후성이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

3.6. 내마모성(Tabern abrasion resistance)

경화필름의 내마모성을 측정하기 위하여 경화된 필름을 Tabern abrasion resistance tester에 각 20 cycle마다 abrading wheel에 의하여

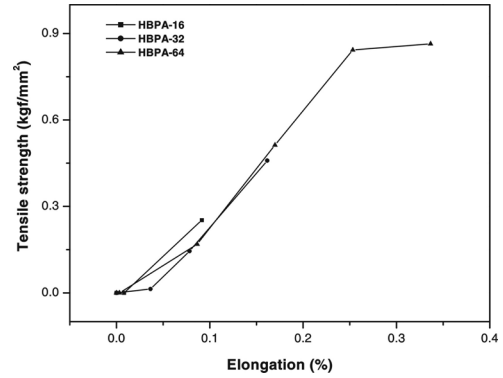


Figure 7. Tensile properties of UV cured films.

마모되는 손실 무게로 계산된 값을 나타내는 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 50회를 회전시켰을 때의 결과를 보면 관능기 수가 가장 적은 HBPA-16의 마모된 손실 무게 정도가 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 측정된 열안정성 실험에서 5% 무게 감소 온도가 높고 경도가 높을수록 마모된 손실무게가 적은 현상을 보였다. 이는 열안정성과 경도가 높은 필름이 가교에 따른 사슬의 힘이 더 크게 작용하는 것으로 추측되며 따라서 abrading wheel에 의해 깎여 나가는 정도가 적다는 것, 즉 외부의 마찰력에 더 잘 견디서 마모가 덜 되는 것으로 사료된다.

3.7. 인장강도 및 신장율

경화된 필름의 기계적 물성을 측정하기 위해 인장강도와 신장율을 측정된 결과를 Figure 7에 나타내었다. 이때 경화필름은 하이퍼브랜치 아크릴레이트 점도가 너무 높아 희석제인 TPGDA 20 중량부를 섞어서 제조하였다. 인장강도는 관능기 수가 증가할수록 높았다. 이는 앞서 측정된 광경화 필름의 가교밀도에 따른 경도, 내마모성 테스트와 일치하는 결과를 잘 보여준다.

4. 결 론

다양한 하이퍼브랜치 폴리올에 대한 acrylic acid의 당량을 다르게 하여 세 종류의 하이퍼브랜치 아크릴레이트를 합성하고 광경화된 필름의 물성을 조사하였다. 관능기수 증가에 따라 점도는 증가하는 것을 보여주는데 16관능인 HBPA-16은 160000 cps, 32관능인 HBPA-32는 380000 cps, 64관능인 HBPA-64는 450000 cps를 나타내었다. 아크릴레이트 관능기의 수가 많을수록 가교밀도가 증가하여 열안정성은 향상을 하게 되는데 HBPA-16은 213.73 °C, HBPA-32는 230.07 °C, HBPA-64는 285.40 °C를 나타내었다. 또한 경도도 관능기 수가 증가할수록 가교가 더 많이 되어 높아지게 된다. 내마모성은 열안정성과 경도가 높은 HBPA-64 필름이 가교에 의한 사슬의 힘이 더 크게 작용하기 때문에 외부의 마찰력에 더 잘 견디게 되며, 인장강도도 우수하게 됨을 확인할 수 있었다. 내후성 실험에서는 광분해성이 있는 아크릴레이트 관능기의 분해로 다관능기일수록 yellow index 값이 커졌다.

참 고 문 헌

1. Y. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998).
2. B. Voit, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2505 (2000).
3. M. Johansson and A. Hult, *J. Coat. Tech.*, **67**, 35 (1995).

4. H. Huang, J. Zhang, and W. Shi, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **10**, 341 (1997).
5. H. Wei, H. Kou, W. Shi, H. Yuan, and Y. Chen, *Polymer*, **42**, 6741 (2001).
6. M. Johansson, T. Glauser, G. Rospo, and A. Hult, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 612 (2000).
7. H. Wei, Y. Lu, W. Shi, H. Yuan, and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 51 (2001).
8. R. Kaneko, M. Jikei, and M. Kakimoto, *High Performance Polymers*, **14**, 53 (2002).
9. H. Kou, A. Asif, and W. Shi, *European Polymer J.*, **38**, 1931 (2002).
10. S. W. Zhu and W. Shi, *Polym. Int.*, **51**, 223 (2002).
11. W. Huanyu, K. HuiGuang, and W. Shi, *J. Coat. Tech.*, **75**, 939 (2003).
12. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holman, C. Lowe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, *Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints*, ed. P. K. T. Oldring, SITA Technology, London (1991).
13. S. P. Pappas, *Radiation curing*, Plenum Press, New York (1992).
14. S. P. Pappas, *UV curing: Science and technology*, Technology Marketing Corporation, Connecticut (1983).
15. J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **10**, 570 (1986).
16. C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, *Radiation curing of polymeric materials*, American Chemical Society, Washington DC (1990).
17. G. Orcel, S. Vanpouille, J. Y. Barraud, J. Y. Boniort, and B. Overton, *Wire*, **46**, 206 (1996).
18. A. H. Rodas, R. E. S. Bretas, and A. Reggianni, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3025 (1986).
19. M. J. Moon, J. H. Park, and G. D. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2**, 175 (1991).
20. J. K. Lim, D. K. Kim, and J. Y. Hwang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 818 (2003).
21. J. K. Lim, D. K. Kim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 225 (2004).
22. Y. C. Kim and B. J. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 538 (2002).
23. J. W. Hong, M. Y. Park, H. K. Kim, Y. B. Kim, and H. K. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 693 (2000).
24. J. W. Hong and H. W. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 857 (1994).
25. J. K. Lim, D. K. Kim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 360 (2004).