

## 선도장 컬러강판용 도료에 적용하기 위한 자가 광경화형 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머 합성 및 물성

박소영 · 천정미 · 정부영 · 이도혁 · 천제환<sup>†</sup>

한국신발피혁연구원 고분자표면연구실  
(2019년 11월 11일 접수, 2019년 12월 19일 수정, 2019년 12월 26일 채택)

## Synthesis and Properties of Self-photocuring Polyurethane Acrylate Oligomer for Color Pre-coated metal

So-Young Park, Jungmi Cheon, Boo Young Jeong, Do Hyeok Lee and Jae Hwan Chun<sup>†</sup>

Korea Institute of Footwear and Leather Technology (KIFLT),  
152 Danggamsse-ro, Busanjin-gu, Busan 47154, Korea

(Received November 11, 2019, Revised December 19, 2019; Accepted December 26, 2019)

**요약:** 본 연구에서는 Michael addition 반응을 통해 자가 광경화형 중간체를 합성하여 이를 적용한 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였다. 합성된 중간체와 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머의 분석 및 물성은 FT-IR, NMR 및 UTM을 통해 확인하였다. 중간체의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하고 신율은 감소하였으며 필름이 소수성을 띄어 표면에너지가 감소하는 경향을 보였다. 중간체의 함량이 40 wt%일 때 부착성, 가공성, 연필경도가 우수했으며, 내용제성은 모두 우수한 결과를 나타내었다.

**Abstract:** In this study, we synthesized a self-photocuring intermediate(SPI) by Michael addition reaction and synthesized polyurethane acrylate oligomer. Analysis and physical properties of the synthesized SPI and polyurethane acrylate oligomer were confirmed by FT-IR, NMR and UTM. As the content of the SPI increased, the tensile strength increased and the elongation decreased. In addition, since the film was hydrophobic, the surface energy tended to decrease. When the content of the SPI was 40 wt%, adhesion, processability, and pencil hardness were excellent, and solvent resistance was excellent overall.

**Keywords:** Self-photocuring, Oligomer, Pre-coated metal, Coating

### 1.

선도장 컬러강판은 가공 전에 이미 코팅된 철판으로서, 코팅도막의 밀착성이 뛰어나며, 우수한 외관 및 롤 성형 및 절곡, 프레스 이후에도 코팅이 박리되지 않은 우수한 가공성을 가지고 있다. 이러한 장점으로 인해 선도장 컬러강판은 냉장고, 에어컨, 세탁기 등 가전제품과 전자재, 조립금속 등의 다양한 용도에 널리 사용되어진다[1]. 현재 사용되는 선도장 컬러강판의 도료는 대부분 유기용제를 용매로 사용하여 제조되어 왔으나, 도포 공정에서 휘발성 유기물질(volatile organic compounds,

VOCs)이 다량 발생하게 되어 환경오염과 인체의 유해성을 일으키는 문제가 있다. 반면 자외선 경화도료를 이용한 코팅은 수초에서 수분사이의 짧은 경화 시간으로 생산성이 높고, 무용제형이므로 환경에 대한 오염이나 인체에 일으킬 수 있는 유해성이 없다. 또한 경화 후에는 경도, 광택도, 내수성 등의 우수한 물리적 특성을 나타낸다[1, 2]. 따라서 현재 선도장 컬러강판에 자외선 경화도료를 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 자외선 경화도료의 조성물은 기본적으로 올리고머(oligomer), 반응성 희석제(reactive diluents), 광개시제(photoinitiator) 및 기타 첨가제(additive)로 구성되어 있다. 이 중 광개시제는 자외선 조사에 의해 자유라디칼을 생성하여 광중합반응을 개시하는 매우 중요한 역할을 한다. 하지만, 광개시제는 분해하게 되면 피부를 통

<sup>†</sup> Corresponding author: Jae Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

해 쉽게 흡수될 수 있는 저분자량 다관능성 화합물이고, 빠른 경화로 인해 광개시제가 경화 후 남게 됨으로써 광택저하, 황변 현상으로 인해 작업자의 건강에 유해성 및 최종품질의 저하를 가져올 수 있다[2, 3].

Michael addition 반응은 촉매를 통해 탈양자화된 Michael donor와 Michael acceptor가 conjugate addition 반응을 통해 합성되는 아주 간단한 반응이다[2, 4, 5]. 또한 Michael addition 반응을 통해 합성된 합성물에 자외선을 조사하게 되면 카르보닐기의 α탄소자리가 들뜬상태가 되며, α탄소의 결합이 절단(cleavage)됨과 동시에 2개의 라디칼을 생성한다(Norrish Type I). 이를 통해 가교 반응이 진행된다[15].

따라서 본 연구에서는 Michael addition 반응을 이용하여 자가 광경화가 가능한 중간체를 합성하였고, 중간체의 함량에 따른 조성비 변화를 통해 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였다. 또한 올리고머와 반응성 희석제, 기타첨가제를 혼합하여 코팅제를 제조한 후, 이를 자외선경화를 통해 철판코팅을 제작하여 연필경도, 부착성, 내용제성 등의 특성을 확인하였다.

## 2.

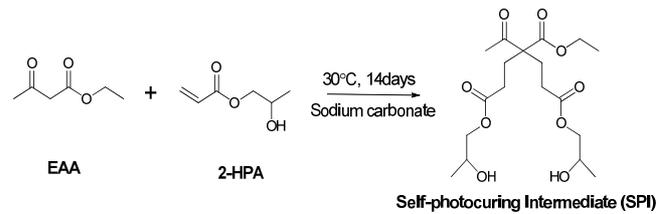
### 2.1.

Michael donor인 ethyl acetoacetate (EAA, TCI)와 Michael acceptor인 2-hydroxypropyl acrylate (2-HPA, Aldrich), 그리고 반응 촉매로 sodium carbonate (NaCO, Aldrich)를 적용하여 자가 광경화가 가능한 중간체를 합성하였다. 또한 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성 및 코팅제를 제조하기 위해 사용된 polycarbonated diol (PCD 2000, Mw = 2000 g/mol, Aldrich)의 수분을 제거하기 위해 80°C 이상의 진공오븐에서 1-2 mmHg의 압력으로 3시간 이상 정제하여 사용하였으며, 지방족 이소시아네이트인 isophorne diisocyanate (IPDI, Aldrich)를 사용하였다. 올리고머 프리폴리머에 아크릴레이트 반응기를 도입하기 위해 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA, Aldrich)를 사용하였고, 촉매는 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich), 중합금지제는 hydroquinone (HQ, Aldrich)를 정제 없이 사용하였다. 코팅제를 제조하기 위해 반응성 희석제로 isobornyl acrylate (IBOA, Aldrich), 1, 6-hexanediol diacrylate (HDDA, Aldrich), trimethylolpropane triacrylate (TMPEOTA, Aldrich)을 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 또한 광개시제는 1-hydroxycyclohexylphenyl (Irgacure 184, Aldrich), 철판은 동국제강에서 제공받아 사용하였다.

## 2.2. 가 가 가 (SPI-PUA)

### 2.2.1. SPI

Michael addition 반응을 이용하여 자가 광경화가 가능한 중간체(Self-photocuring intermediate; SPI)를 합성하였다(Scheme 1). 교반기, 질소 주입구가 장착된 1 L 4구 둥근 플라스크 반응기에 2mol의 2-HPA, 1mol의 EAA 그리고 0.005mol의 NaCO를 투입하였다. 이후 혼합물을 200~300 rpm 속도로 교반하면서 질소 분위기 하, 30°C에서 14일 동안 반응시켰다[2, 4-7]. 최종적으로 투명한 연노랑 색을 띠는 액상의 생성물을 얻을 수 있었으며, 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.



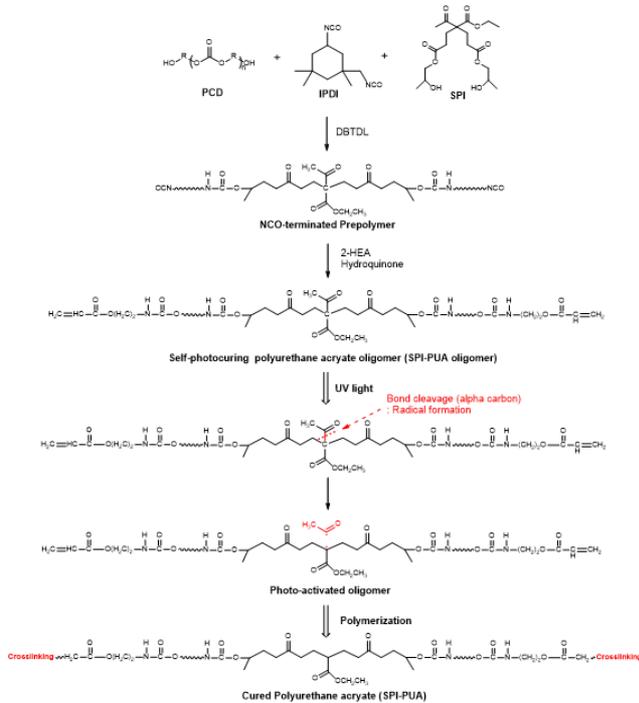
Scheme 1. Synthesis mechanism self-photocuring intermediate (SPI).

### 2.2.2. SPI-PUA

자가 광경화가 가능한 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머(SPI-polyurethane acrylate; SPI-PUA)를 합성하고 반응 과정과 배합표를 Scheme 2와 Table 1에 나타내었다. 교반기, 질소 주입구가 장착된 1 L 5구 분리 반응기에 진공 오븐을 이용하여 80°C에서 탈포한 PCD와 합성한 SPI의 함량별로 투입하여 1 h 동안 균일하게 혼합하였다. 그 후 질소 분위기에서 HMDI를 1 h 동안 천천히 적가한 후 약 3 h 동안 반응시켰다. 반응물의 NCO 함량이 이론적으로 계산된 값에 이르면 반응온도를 75°C로 내리고 HQ와 2-HEA를 천천히 적가한 후 3 h 동안 반응시켰다. FT-IR 상에서 NCO 특성피크인 2,270 cm<sup>-1</sup>에서 피크가 완전히 사라지면 반응을 종결시켰다.

Table 1. Composition of SPI-PUA oligomer

Sample	Composition of SPI-PUA (molar ratio)			
	PCD/SPI	(mole%)	IPDI	2-HEA
SPI-10	0.9/0.1	(90/10)	2	1
SPI-20	0.8/0.2	(80/20)	2	1
SPI-30	0.7/0.3	(70/30)	2	1
SPI-40	0.6/0.4	(60/40)	2	1
SPI-50	0.5/0.5	(50/50)	2	1



**Scheme 2.** Preparation of SPI-PUA oligomer and cured SPI-PUA.

### 2.2.3. SPI-PUA

본 실험에서 사용된 코팅제의 배합은 Table 2에 나타내었다. SPI 함량에 따라 합성된 SPI-PUA oligomer와 반응성 희석제 그리고 기타 첨가제를 혼합하여 코팅제를 제조하였으며, SPI-PUA oligomer의 점도가 높기 때문에 반응성 희석제와 잘 섞이지 않을 가능성이 높으므로 오븐에 60°C에 30분 방치 후 사용하였다. 코팅제의 배합조성은 Table 2에 나타내었다. 경화조건은 유리판과 철판에 각각 120  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ 의 두께로 어플리케이터를 이용하여 코팅하였으며 코팅된 도막을 상온에서 1분 정도 안정화시킨 후 메탈할라이드 램프가 장착된 자외선경화장치를 이용하여 1,000 W/cm의 광량 조건에서 1분간 경화시켰다.

**Table 2.** Composition of SPI-PUA coatings

Sample	Composition (weight percent, wt%)					Defoamer
	Oligomer	IBOA	HDDA	TMPEOTA	Leveling agent	
SPI-PUA coatings	50.5	20	10	2	1	0.5

### 2.3.

합성된 SPI의 구조는  $^1\text{H-NMR}$  (600MHz, Agilent system)를 사용하여 확인하였으며, 용매는  $\text{CDCl}_3$ 를 사용하였다. SPI-PUA 올리고머의 각 반응 단계별 합성

유무 및 광 조사된 도막의 경화 유무를 확인하기 위해 FT-IR (Nicolet IS5)을 사용하였다. 측정은 4,000~400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 주사 횟수 32, 해상도 4  $\text{cm}^{-1}$ 로 하여 스펙트럼을 분석하였다. SPI의 UV 흡광도는 UV-VIS 분광계(Jasco V-770)로 분석하였다. 시료를 1% toluene로 희석하여 사용하였으며, 측정은 200~600 nm범위에서 흡광도를 측정하였다.

경화된 도막의 기계적 특성인 인장강도와 신장률은 만능인장시험기(DTU-900MHA)를 사용하여 측정하였다. 이때 시편은 길이 20 mm, 폭 5 mm, 두께 0.12 mm로 하고, 평가 속도는 500 mm/min으로 3개의 시편을 측정 한 후 평균값을 사용하였다.

연필경도는 코팅된 철판에 연필경도시험기(SB-191)를 사용하여 평가 속도를 15 mm/min, 하중을 500 g인 조건에서 측정하였다. 부착성의 경우 KSM ISO 2409에 의거해 코팅된 철판 표면을 1 mm 간격으로 가로, 세로 11개씩 눈금을 그리고 3 M 테이프를 부착하여 떼어낸 후 남아 있는 눈금 수를 확인하였다. 내용제성 평가는 천에 MEK를 충분히 적신 후 철판에 코팅된 필름 표면을 100회 문지른 후, 표면 손상 정도를 육안으로 관찰하였다. 가공성은 굽힘 시험으로 평가하였으며, 금속판을 가로 10 mm, 세로 8 cm, 두께 1 T ~ 3 T로 각각 재단하여 코팅된 철판을 90°굽힌 후 그 사이에 끼운 다음 수동 압착기로 눌러 균열을 관찰하였다.

철판의 표면에너지( $\gamma_s$ )는 2개의 서로 다른 용액인 극성(polar)과 비극성(non-polar) 용액을 코팅된 철판 표면에 떨어뜨렸을 때 형성된 각각의 접촉각을 측정하여 계산하였다. 접촉각 측정에 사용된 극성용액인 물과 비극성 용액인 diiodomethane을 사용하였고, 접촉각 측정기(Phoenix 300)를 사용하여 측정하였다. Owen-Wendt이 제안한 방법인 비극성(분산) 성분(Dispersion components)와 극성 성분(Polar components)의 합으로 표면 에너지를 정의했으며 접촉각과의 관계식은 식 (1)과 같다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p = \gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (1)$$

( $\gamma_l$ = 액체의 표면장력,  $\gamma_l^d$ = 액체의 비극성(분산) 성분,  $\gamma_l^p$ = 액체의 극성 성분,  $\gamma_s$ = 고체의 표면에너지,  $\gamma_s^d$ = 고체의 비극성(분산) 성분,  $\gamma_s^p$ = 고체의 극성 성분)

## 3.

### 3.1. SPI

원료물질인 EAA, 2-HPA와 SPI의 FT-IR spectra를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 물질에서 C=O peak인 1,744  $\text{cm}^{-1}$ , 1,718  $\text{cm}^{-1}$ 와 -CH<sub>3</sub> peak인 1,380  $\text{cm}^{-1}$ 가 관찰되었고, 2-HPA에서만 관찰되었던 C=C peak인 1,635  $\text{cm}^{-1}$ 가

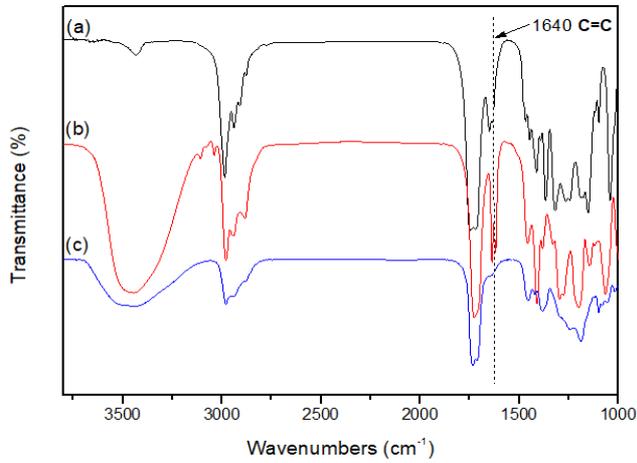


Figure 1. FT-IR spectra of SPI. (a) EAA, (b) 2-HPA, (c) SPI.

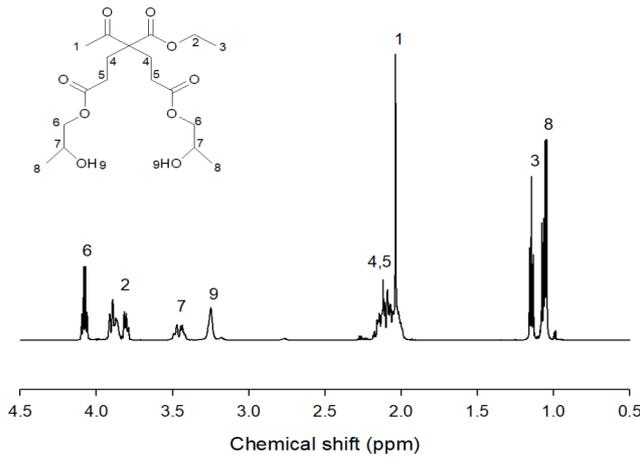


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of SPI.

SPI에서는 사라진 것을 관찰할 수 있었다.

또한 합성된 SPI의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum를 Fig. 2에 나타내었다. ~3.3 ppm에서 ROH (1H), 2.6~2.2 ppm에서 RCH<sub>2</sub>COOR (4H), 4.5~4.0 ppm에서 RCH<sub>2</sub>OCOR (4H), 4.1~3.7 ppm에서 R<sub>2</sub>CHOH (1H) 및 ~1.0 ppm에서 RCH<sub>3</sub> (9H) 에 의한 공명 흡수선 피크가 나타나는 것으로 보아 자가 광경화가 가능한 중간체가 Michael addition 반응에 의해 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

합성된 SPI의 흡수파장 범위를 알기 위해 UV-VIS spectra를 Fig. 3에 나타내었으며, 광개시제인 Irgacure 184와 비교하여 나타내었다. Irgacure 184는 380 nm 이하의 영역에서 주 흡수파장을 가지고, 합성된 SPI는 325 nm 이하의 영역에서 흡수파장을 가진다. 따라서 합성된 SPI는 광개시제보다 흡수파장 영역이 조금 좁음을 확인하였다.

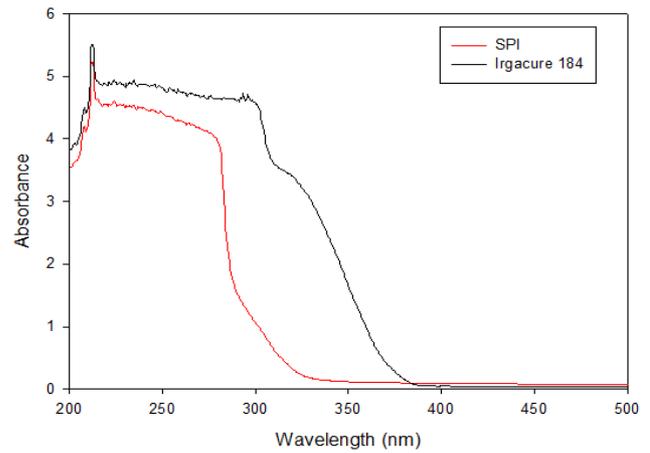


Figure 3. UV-Vis spectra of SPI and photoinitiator (Irgacure 184).

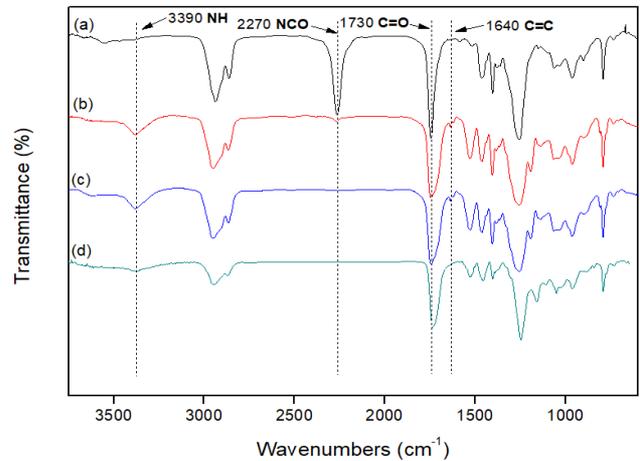


Figure 4. FT-IR spectra of (a) NCO-terminated polyurethane prepolymer, (b) Decreased of NCO peak, (c) SPI-PUA oligomer, (d) Cured SPI-PUA.

### 3.2. SPI-PUA

Fig. 4은 이전에 합성한 SPI를 함량별로 투입하여 자가 광경화가 가능한 폴리우레탄 아크릴레이트의 합성 과정을 FT-IR spectrum로 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 prepolymer 상태의 FT-IR spectrum이다. N-H peak인 3,330 cm<sup>-1</sup>, -COO peak가 1,730 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰됨으로써 우레탄기가 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한 미반응 NCO peak인 2,270 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. Fig. 4(c)는 아크릴기를 도입한 후 진행한 FT-IR spectrum이다. 1,640 cm<sup>-1</sup>에서 아크릴기인 C=C peak가 관찰이 되고, NCO peak가 완전히 사라진 것으로 보아 자가 광경화가 가능한 폴리우레탄 아크릴레이트가 합성되었음을 확인되었다.

3.3.

Fig. 5는 자외선을 통해 경화된 필름의 기계적 물성을 나타낸 결과이다. SPI의 함량이 증가함에 따라 인장강도 값이 증가하고 신장률은 감소하는 결과를 보였다. Michael addition 반응에 의해 합성된 SPI 구조는 일반적으로 디케토에스테르계 물질과 아크릴레이트계 물질이 몰 비로 반응함으로써 분자량이 2배 이상 증가하게 된다. 상당한 입체 장애 및 분자량을 갖는 SPI는 사슬 내에서 수소 결합 및 2차 결합으로 인한 물리적 가교역할을 하는 hard segment로 작용하게 된다. 따라서 SPI의 함량이 증가하면 중합체의 가교도가 증가하게 되고 이는 물리적 강도를 증가시키게 됨으로써 인장강도 값은 증가하게 되고, 분자 사슬의 이동성이 감소하게 되어 신장률이 감소하게 된다[8, 9].

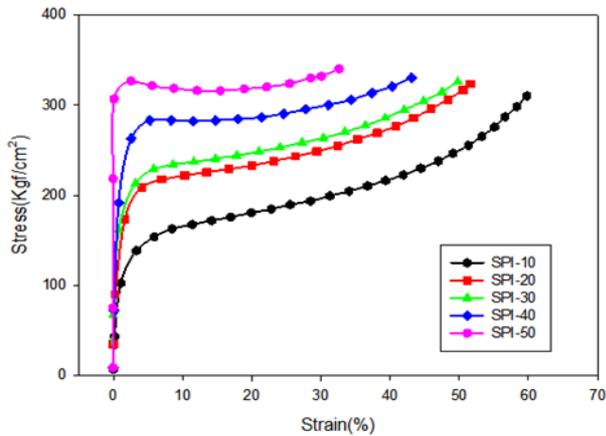


Figure 5. Strain-stress curves of the SPI-PUA films with a different content of SPI.

3.4.

Table 3은 Base treatment 철판 위에 코팅을 하고 자외선 경화를 시켜 물과 diiodomethane의 접촉각을 측정하고 이를 통해 얻는 표면에너지를 나타내어 철판과 코팅층 사이의 표면특성을 알아보았다. 일반적으로 물의 표면에너지 보다 기판의 표면에너지가 낮으면 소수성을 띄고, 그 반대이면 친수성을 띤다. 또한 낮은 표면에너지를 갖는 물질은 높은 표면에너지를 갖는 물질에서 젖는(wetting)경향을 가지며, 그 반대인 경우에는 액적(droplet)을 형성한다[10]. Base treatment 철판의 표면에너지는 40.7 mN/m이었으며, SPI의 함량이 증가함에 따라 표면에너지가 감소하였다. 이는 필름이 소수성을 띄고 있음을 알 수 있으며, 또한 Base treatment 철판의 표면에너지 보다 SPI의 함량이 10 mol% 첨가 시 제작한 필름의 표면에너지가 더 크기 때문에 구형에 가까운 액적(droplet)을 형성했음을 확인할 수 있었다[10, 11].

Table 3. Surface energy of SPI-PUA base treatment metal plate

Sample	Content angle (°)		Surface energy (mN/m)
	Water	Diiodomethane	
Base treatment metal plate	71.36	36.51	40.70
SPI-10	76.99	34.42	44.29
SPI-20	77.19	40.14	39.71
SPI-30	78.05	40.92	39.60
SPI-40	78.77	46.39	36.02
SPI-50	79.32	48.13	34.97

3.5.

철판 표면 위에 코팅제를 도포하고 자외선 경화 후 필름의 특성을 조사하였으며 Table 4에 정리하여 나타내었다. 부착성의 경우 SPI의 함량이 증가함에 따라 증가되는 경향을 보였다. SPI의 함량이 증가할수록 표면 에너지가 감소하게 되어 젖는(wetting)경향을 띄게 됨으로써 철판과 필름의 부착성이 우수하게 측정이 되었다고 판단된다.

특히 SPI의 함량이 40 mol%를 첨가한 필름이 가장 우수하였다. 하지만, SPI의 함량이 50 mol%일 때는 hard segment의 증가로 인해 부서지기 쉬운 하드한 특성을 나타낸다. 따라서 가공성 평가 결과에서는 SPI의 함량이 50 mol% 함량일 때 균열이 관찰되었다. 또한 가교도가 증가할수록 연필경도 값이 상승하였다[13]. 내용제성은 모든 경화된 필름이 우수한 결과를 보였다 (Table 4).

Table 4. Coating properties of cured SPI-PUA base treatment metal plate

Sample	Pencil hardness	Adhesion	Solvent resistance (MEK rub)	
			Bending test	
SPI-10	6B	90	Good	1T
SPI-20	6B	95	Good	1T
SPI-30	6B	96	Good	1T
SPI-40	5B	100	Good	1T
SPI-50	5B	40	Good	2T

4.

본 연구에서는 자가 광경화가 가능한 중간체를 Michael addition 반응으로 합성하여 이를 적용한 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성 하였다. 합성된 중간체의 FT-IR, NMR 분석을 통해 구조를 확인하였고, 폴리우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성 과정을 FT-IR로 확인하였다. 기계적 물성을 관찰한 결과, 중간체의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하고, 신율은 감소하였다. 필름이 소수성을 띄어 표면에너지는 중간체의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 부착성과 가공성은 연필경도는 중간체의 함량이 증가할수록 향상되었으며, 40 mol%일 때 가장 우수하였다. 그리고 내용제성은 전반적으로 우수하였다.

본 연구는 산업통상자원부 산업핵심기술개발 사업 (과제번호 : 10070142)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### References

1. W. C. Choi, W. K. Lee, C. S. Ha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, **660**, 104 (2018).
2. B. A. Ann, J. A. Jung, J. M. Lee, and H. M. Jeong, *Polymer(korea)*, **41**, 790 (2017).
3. A. R. Han, J. W. Hong, H. K. Kim, *J. Adhes. Interface*, **15**, 1 (2014).
4. X. Zhang, J. Yang, Z. Zeng, Y. Wu, L. Huang, Y. Chen, H. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1082 (2007).
5. J. Y. Choi, D. J. Lee and H. D. Kim, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **11**, 1 (1999).
6. N. Moszner & V. Rheinherger, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 135 (1995).
7. W. Knolle, T. Scherzer, S. Naumov, R. Mehnert, *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 341 (2003).
8. T. T. Hsleh, K. H. Hsieh, G. P. Simon, C. Tlu and H. P. Hsu, *J. Polym. Res.*, **5**, 153 (1998).
9. H. J. Park, C. D. Han and S. T. Oh, *J. Adhes. Interface*, **14**, 167 (2013).
10. S. R. Cho and H. G. Cho, *J. Korean Chem. soc.*, **57**, 432 (2013).
11. A. Zdziennicka, J. Krawczyk and B. Janczuk, *J. Colloid Interfaces Sci.*, **2**, 21 (2018).
12. C. J. Lee, S. K. Lee and B. M. Kim, *대한기계학회 논문집*, **32**, 354 (2008).
13. J. C. Lim, B. S. Kim, S. Y. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 213 (1995).
14. G. González, X. F. Francos, A. Serra, M. Sangermano and X. Ramis, *Royal Society of Chemistry*, **6**, 6987 (2015).
15. M. D. Person, P. W. Kash and L. J. Butler. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2021 (1992).