

광경화형 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성 및 물성 연구

김세진^{1,2} · 백란지^{1,2} · 구병진³ · 최정인⁴ · 천정미^{1,†} · 천제환^{1,†}

¹한국신발피혁연구원

²부산대학교 응용화학공학부

³단국대학교 고분자시스템공학부

⁴㈜케이피텍

(2023년 01월 18일 접수, 2023년 02월 23일 수정, 2023년 02월 28일 채택)

Synthesis and Properties of Photo-curable Biomass-based Urethane Acrylate Oligomers

Se-Jin Kim^{1,2}, Lan-Ji Baek^{1,2}, Byungjin Koo³, Jungin Choi⁴, JungMi Cheon^{1,†}, Jae-Hwan Chun^{1,†}

¹Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

²Department of Applied Chemistry and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

³Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 16890, Korea

⁴KP-tech Corporation, Yongin, Gyeonggi 17130, Korea

(Received January 18, 2023, Revised February 23, 2023; Accepted February 23, 2023)

요약: 일반적으로 유기 용매를 이용한 코팅제는 제조 과정에서 발암성 물질인 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)을 배출하게 되어 환경적인 문제로 사용이 규제되고 있다. 게다가 기존의 화석 연료 자원이 한정적이라 에너지 자원 고갈을 야기시킨다는 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 바이오매스 물질인 isosorbide의 함량을 달리하여 광경화형 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하여 코팅제의 물성 평가를 진행하였다. Isosorbide 함량이 증가할수록 점도, 유리전이온도, 인장강도, 내오염성, 연필경도 등이 증가하였고 신율 및 굴곡성은 낮게 측정되었으며, 부착력은 BOI-3가 가장 좋은 결과를 나타내었다. 올리고머의 isosorbide 함량을 20%로 고정하고 polycaprolactone diol(PCL)과 Ecoprol H1000(Ecoprol)의 함량비에 따라 광경화형 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하여 코팅제의 물성 평가를 진행하였다. PCL/Ecoprol의 함량비가 증가할수록 유리전이온도, 신율 및 굴곡성은 증가하였지만 인장강도와 연필경도는 감소하였으며, PCL 첨가로 인한 표면 결합력 향상으로 부착력과 내오염성이 크게 증진한 것을 확인할 수 있었다. 합성된 올리고머의 필름은 모두 변색 없이 투명한 결과를 나타내었다.

Abstract: Generally, solvent-type coatings generate a large amount of volatile organic chemicals(VOC), which are carcinogenic substances, in the manufacturing process, and their use is regulated due to environmental problems. There is also the problem of resource depletion due to limited fossil fuels. Therefore, in this study, UV-curable urethane acrylate oligomers were synthesized with different contents of isosorbide, which is a biomass material, and proceeded to evaluate the physical properties of coatings. As the isosorbide contents increased, the viscosity, glass transition temperature, tensile strength, stain resistance, and pencil hardness increased, but elongation and flexibility decreased, and BOI-3 showed the best adhesion. The isosorbide content of the oligomer fixed at 20%, UV-curable urethane acrylate oligomer was synthesized according to the content ratio of polycaprolactone diol(PCL) and Ecoprol H1000(Ecoprol). As the PCL/Ecoprol content ratio increased, the glass transition temperature, elongation, and flexibility increased, but the tensile strength and pencil hardness decreased. It was confirmed that the adhesion and stain resistance increased by improving the surface bonding strength of PCL. All films of oligomers synthesized were transparent without discoloration.

Keywords: Urethane acrylate oligomer, Isosorbide, PCL, Photo-curable

† Corresponding author: JungMi Cheon (jmcheon@kiflt.re.kr)
Jae-Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

1. 서론

일반적으로 폴리우레탄(Polyurethane, PU)이란 분자량에 관계없이 우레탄 결합을 포함하고 있는 고분자 물질을 말하며, 우레탄 결합은 이소시아네이트(-N=C=O 화합물)와 폴리올(-OH 화합물) 사이의 반응에 의해 생성된다. 폴리우레탄 탄성체는 유리전이온도(T_g)가 상온 이상인 하드 세그먼트(Hard segment)와 상온 이하인 소프트 세그먼트(Soft segment)로 구성되어 있는데, 이처럼 유리전이온도가 상이한 두 물질이 연속적으로 구성되어 있으므로 고무 같은 탄성을 나타낼 수 있다[1,2]. 즉, 하드 세그먼트는 상온에서 분자 사슬간의 가교점 역할을 하고 있는 반면 소프트 세그먼트는 상온에서 계속 분자운동을 하고 있으므로, 외력이 가해질 경우 소프트 세그먼트가 일시적으로 신장되었다가 외력이 제거되면 원상태로 되돌아오면서 고무같은 탄성을 발현하게 되는 것이다.

따라서 폴리우레탄은 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 선택 및 조성에 따라 고무와 플라스틱 간의 물성을 다양하게 제어할 수 있어 접착제, 도료, 코팅제, 인공 및 합성피혁, 엘라스토머 등 매우 다양한 분야에서 널리 응용되고 있다.

코팅이란 물체의 표면을 수지 같은 얇은 막으로 덮는 것으로 미관 수려, 다채로운 색상 등 장식용으로 활용되던 기존과 달리 내스크래치성, 내화학성, 친환경성 등 점차 기재 표면에 다기능을 부여하는 기술이 요구되고 있어, 일상 생활 많은 곳에서 활용되고 있다[3,4].

코팅 산업의 경우, 기존의 코팅 공정은 수지에 유기 용매를 섞어 제조하는데 가격이 저렴하고 물성이 우수하다는 장점이 있지만 열경화시 발암성 물질인 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)을 배출하면서 코팅막을 형성하므로 대기 오염 및 지구 온난화 문제를 야기시켜 현재 전세계적으로 규제되고 있는 상황이다[5]. 또한 사용되는 수지가 석유, 천연가스 등 화

석 연료 자원을 기반으로 하여 생성되기 때문에 환경 오염 문제와 함께 에너지 자원 고갈을 야기시킨다는 점에서 또 다른 문제로 제기되고 있다.

이를 해결하기 위해 화석 연료 물질을 기반으로 하는 합성에서 벗어나 지속 가능한 바이오매스를 이용하는 방향으로 점차 변화하고 있으며, 유기 용매를 사용하지 않아 친환경적이면서도 에너지 저감, 생산성 향상 등의 이점을 가지고 있는 광경화형 수지의 활용도가 증가하고 있는 추세인데, 대표적으로 우레탄 아크릴레이트(Urethane acrylate, UA)가 있다[6-8].

우레탄 아크릴레이트란 한 분자 내에 우레탄 결합(-NHCOO-)과 아크릴레이트기(-OCOHC=CH₂)를 모두 가지고 있는 화합물을 말하며, 일반적으로 폴리올과 디이소시아네이트, 하이드록실기를 포함하는 아크릴레이트로부터 합성된다. 우레탄과 아크릴레이트의 결합으로 인해 저온에서 유연하고, 광학적 성질이나 내후성, 내마모성, 투명성이 우수하다는 특징이 있으며 분자 구조 설계에 따라 그 물성을 조절할 수 있다는 장점이 있어 접착제, 코팅제, 방수제 등 다양한 분야에서 광범위하게 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 바이오매스 물질인 isosorbide의 함량을 달리하여 우레탄 아크릴레이트계 올리고머를 합성하였다. 폴리올로는 옥수수를 원료로 할 수 있는 1,3-propanediol(1,3-PDO)를 이용하여 폴리에테르 폴리올로 합성한 Ecoprol H1000 (Ecoprol)을 이용하였으며, 가교의 향상을 위해 trimethylolpropane (TMP)을 사용하여 삼관능기를 부여하였다. 자외선 광경화 방식을 통해 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 이용해 제조한 코팅제를 경화시켜 isosorbide 함량에 따른 코팅제의 물성을 평가하였다. 또한 최적의 isosorbide 함량을 선정하여 고정시키고, 생분해성 고분자인 polycaprolactone diol (PCL)과 Ecoprol을 비율별로 합성하여 같은 방식으로 코팅제의 물성을 평가하였다.

Table 1. Composition of UA oligomer

Sample code	Composition (eq ratio)						
	PCL	Ecoprol	PCL/Polyol (eq %)	Isosorbide	TMP	IPDI	2-HEA
BOI-1	0	0.85	-	0	0.15	2	1
BOI-2	0	0.75	-	0.1	0.15	2	1
BOI-3	0	0.65	-	0.2	0.15	2	1
BOI-4	0	0.55	-	0.3	0.15	2	1
BOIL-1	0.065	0.585	10	0.2	0.15	2	1
BOIL-2	0.13	0.5	20	0.2	0.15	2	1
BOIL-3	0.195	0.455	30	0.2	0.15	2	1
BOIL-4	0.26	0.39	40	0.2	0.15	2	1

Table 2. Composition of UA oligomer coatings.

Sample code	Composition (g)					
	Oligomer	Monomer			Photo initiator	
		IBOA	HDDA	TMPEOTA	C-184	TPO
C-1	40	10	30	20	2.5	0.5

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

바이오 폴리올은 1,3-PDO를 이용하여 폴리에테르 폴리올로 합성한 Ecoprol (M.W 1,000, SK chemical)을 탈포 후 사용하였다. 가공의 향상을 위해 삼관능기인 TMP (M.W 134.18, Acros organics)를 바이오 폴리올과 함께 사용하였다. 또한 다이올로 isosorbide(M.W 146.14, Novasorb®, Samyang) 및 PCL(M.W 2,000, Daicel chemical)을 특별한 정제 없이 그대로 사용하였으며, 이소시아네이트로는 isophorone diisocyanate (IPDI, M.W 222.3, Aldrich)를 사용하였다. 아크릴기 도입을 위한 아크릴레이트로 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA, M.W 116.12, TCI)를 사용하였으며 촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich)를 사용하였고, 아크릴 자체 중합을 막기 위해 중합금지제로 hydroquinone (HQ, Samchun)을 사용하였다. 광개시제로는 diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide(TPO)와 1-hydroxy cyclo-hexyl phenyl ketone (C-184, TCI)을 혼합하여 사용하였다. 기능성 아크릴 모노머로 sobornyl acrylate(BOA, Aldrich)와 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA, 미원스페셜티케미칼) 및 trimethylolpropane triacrylate (TMPEOTA, 미원스페셜티케미칼)를 사용하였으며, 모든 시약 및 재료는 정제 없이 사용하였다.

2.2. 실험 방법 및 공정

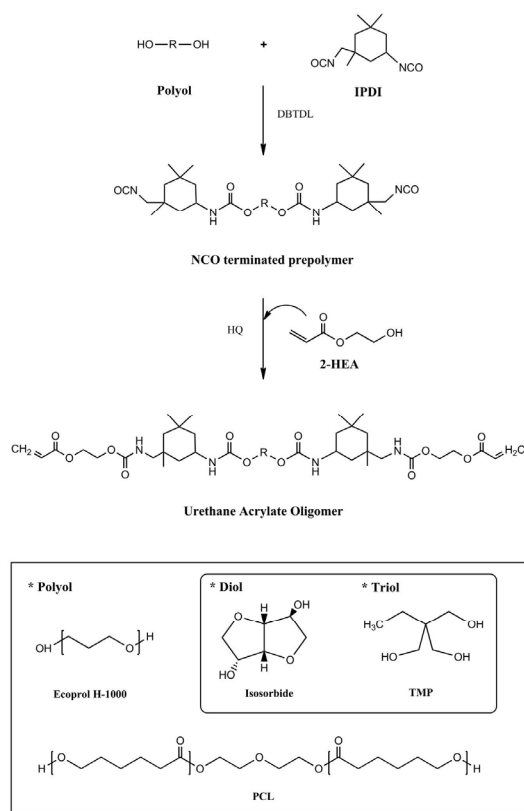
2.2.1. 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 제조

우레탄 아크릴레이트 올리고머는 질소 기류 하에서 냉각수가 흐르는 4구 반응기에 폴리올과 다이올 및 트리올을 투입한 후 85°C 조건에서 80 rpm으로 약 10분간 균일하게 혼합하였다. 이후 IPDI를 1시간 동안 적하하여 우레탄 결합을 형성한 후 IR 측정을 통해 NCO 피크의 생성을 확인하였다. DBTDL을 투입하고, 이론적 NCO 피크에 도달할 때까지 2~3시간동안 50 rpm으로 교반하였다. 이론적 NCO 피크에 도달한 것을 IR 측정을 통해 확인한 후, 반응 온도를 75°C로 낮추고 HQ를 투입하였다. 합성된 우레탄 올리고머에 아크릴기를 도입하기 위해 2-HEA를 1시간동안 적하시킨 후 2시간동안 추가 교반하였다. IR 측정을 통해 NCO 피크가 사라진 것을 확인 후 합성 반응을 종결시켰다.

2.2.2. 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 이용한 코팅제 제조

코팅제는 합성한 우레탄 아크릴레이트 올리고머에 광개시제 2종(C-184, TPO)과, 모노머 3종(BOA, HDDA, TMPEOTA)을 Table 2와 같은 조성비로 투입하여 제조하였다. 15분동안 충분한 교반을 통해 얻어진 코팅제는 상온에서 방치하여 기포를 모두 제거한 후 사용하였으며, 방치하는 동안 빛과 공기의 접촉이 이루어지지 않도록 갈색 용기를 이용하여 밀폐된 곳에 보관하였다.

평평한 유리판에 고정된 PET 필름 위로 기포가 제거된 코팅제를 일정량 올린 후, 20 μm의 두께로 조절된 어플리케이터(Applicator)를 사용하여 균일한 두께로 도포하였다. 코팅제를 도포 후, 컨베이어 벨트식 자외선 조사 기기(UV lamp, 101, Lichtzen)에 11.8 m/min의 속

**Scheme 1.** Synthesis of biomass-based UA oligomer.

도로 2회 통과시켜 경화하였다.

기포가 제거된 코팅제의 필름을 제조하기 위해 깨끗한 유리판에 200 μm의 두께로 조절된 어플리케이터(Applicator)를 사용하여 일정하게 도포 후, 질소경화장치에 넣고 컨베이어 벨트식 자외선 조사 기기에 9 m/min의 속도로 2회 통과시켜 경화하였다.

2.3. 기기 분석 및 측정

2.3.1. 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트올리고머의 특성 분석

우레탄 아크릴레이트의 광경화 전 후 변화를 확인하기 위해 FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer, JASCO FT/IR-6200)을 사용하였다.

올리고머의 점도는 Brookfield 점도계(Viscometer, DV III+ Ultra, Brookfield)를 이용하여 spindle No. 7, 10 RPM의 속도로 60°C 조건에서 측정하였다.

열적 성질은 DSC (Differential scanning calorimeter, Model-910, Dupont Instrument)를 사용하여 측정하였다. 승온 속도는 10°C/min, 측정 온도 범위는 -80~250°C에서 유리전이온도를 측정하였다.

2.3.2. 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 이용한 코팅제의 물성 분석

2.3.2.1. 기계적 특성

합성된 올리고머의 기계적 특성을 평가하기 위해, 두께가 약 200 μm인 필름을 ASTM D638 규격에 따라 아령 1호형 시편으로 제작하였다. Universal Testing Machine (UTM, Series 3345Q3776)을 사용하여 인장강도, 신장률을 측정하였으며, Cross-head speed를 150 mm/min의 조건으로 하여 상온에서 3회 측정 후 평균값을 얻었다.

2.3.2.2. 부착력 및 굴곡 강도

코팅제와 PET 필름 기재 사이의 부착력은 ASTM D3359에 따라 측정하였다. 코팅층을 2 mm 간격의 격자 무늬로 가로 세로 각각 5등분하여 전체를 25조각이 되도록 예리한 칼을 이용하여 그은 후, 접착테이프(#550, 3M)를 코팅층 상단에 기포 없이 부착하였다. 테이프를 90°의 각도로 빠르게 코팅 층에서 벗겨낸 후 PET 필름에 남아있는 코팅 조각의 개수를 조사하였다. 부착력은 총 0B에서 5B 등급까지로 평가되었으며, 각 등급은 잔존 비율에 따라 정해졌다.

합성된 올리고머를 기반으로 제조한 코팅제의 굴곡성을 평가하였다. 3 cm 너비로 재단된 PET 필름의 코팅된 면을 겹으로 하여 철판 모서리에 감싼 후, 일정한 힘으로 눌렀다가 떼어 코팅에 균열(Crack) 등 손상이 있는지를 육안으로 확인하였다. 이때 사용한 철판의 두께는 5T부터 1T까지 3회 반복하여 측정하였고, 코팅 표면에 최초로 손상이 생긴 철판의 직전 두께 값을 굴곡 시

Table 3. Composition of UA oligomer coatings.

Classification of adhesion test		
	% of Residual area	ASTM D Grade
100%		5B
~95%		4B
95~85%		3B
85~65%		2B
65~35%		1B
35%~		0B

험 결과값으로 사용하였다.

2.3.2.3. 내오염성

코팅된 PET 필름의 내오염성은 KS M 3332에 따라 평가하였다. 커피, 간장, 에탄올(48%)을 각 샘플 표면에 주사기로 3방울씩 떨어뜨린 후 1시간 동안 방치하였다. 이후 증류수 및 에탄올(99.5%)로 1회씩 세척 후, 1시간 동안 건조하여 오염도를 육안으로 확인하였다. Lv.1은 많은 변화, Lv.2는 색상 또는 광택이 크게 변화, Lv.3는 다각도에서 식별 가능한 변화, Lv.4는 경미한 변화, Lv.5는 변화 없음으로 나타내었으며, 평가에 사용한 커피는 시중에서 쉽게 구할 수 있는 브랜드의 아메리카노 스틱(30g)을 35°C의 물(350ml)에 녹여 1시간 방치 후 상층액만 사용하였다. 간장은 시중에서 구매하여 정제 없이 사용하였으며, 에탄올(48%)은 에탄올 99.5%를 증류수에 희석하여 농도에 맞게 제조 후 사용하였다.

2.3.2.4. 연필강도

코팅 표면의 경도 측정은 ASTM D3363에 따라 연필 경도 측정기(Pencil hardness tester, CT-PC2, CORE TECH)를 이용하여 측정하였다. 연필 끝부분을 45°로 고정시키고, 하중 200 g을 가하면서 100 mm/min의 속력으로 20 mm 이동시킨 후 표면 손상을 육안으로 확인하였다. 이때 사용한 측정용 연필은 Mitsubishi사 제품으로 3B부터 2H까지 경도를 높여가며 3회 반복하여 측정하였고, 최초로 표면 긁힘이 생긴 연필의 직전 값을 표면경도 값으로 사용하였다.

2.3.2.5. 투명도

투명도를 시각적으로 확인하기 위해 로고를 인쇄한 종이 상단에 필름을 올려놓고 필름의 투명도를 육안으로 비교하고, 자외선 가시광선 흡광도기(UV/visible spectrophotometer, Jasco V-670)을 사용하여 가시광선 영역(300~800 nm)에서 투과도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 특성 분석

3.1.1. 합성 및 구조 확인

광경화형 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 합성 과정 및 UV 경화 전 후 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 폴리올과 과량의 이소시아네이트를 반응시켜 NCO 말단기를 가진 프리폴리머(Prepolymer)를 합성했을 때의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이소시아네이트의 NCO 특성 피크가 2270 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, C-H 신축진동 피크는 $2840\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. (b)는 반응이 종료된 올리고머의 스펙트럼을 나타낸 것으로, 프리폴리머의 양 말단에 반응성 아크릴레이트인 2-HEA를 투입함에 따라 2270 cm^{-1} 의 NCO 피크가 사라지고 1620 , 1640 cm^{-1} 에서 C=C 이중결합피크와 810 cm^{-1} 에서 아크릴 이중 결합 내 C-H out-of-plane bending의 피크가 관찰된 것을 확인하였다. 또한 우레탄 결합에 의한 N-H 피크는 3370 cm^{-1} , C=O 피크는 1720 cm^{-1} , C-NH 피크는 1530 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 합성이 성공적으로 완료되었음을 확인할 수 있었다.

(c)는 합성한 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 이용한 코팅제의 UV 경화전을, (d)는 UV 경화후를 나타낸 것이다. (c)에서 관찰되던 1620 , 1640 cm^{-1} 의 C=C 이중결합 피크가 (d)에서 사라진 것을 통해 아크릴레이트 그룹의 C=C 결합이 끊어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 모든 시료에서 아크릴 이중 결합 내 C-H out-of-plane bending의 810 cm^{-1} 피크가 줄어드는 것을 확인하였다.

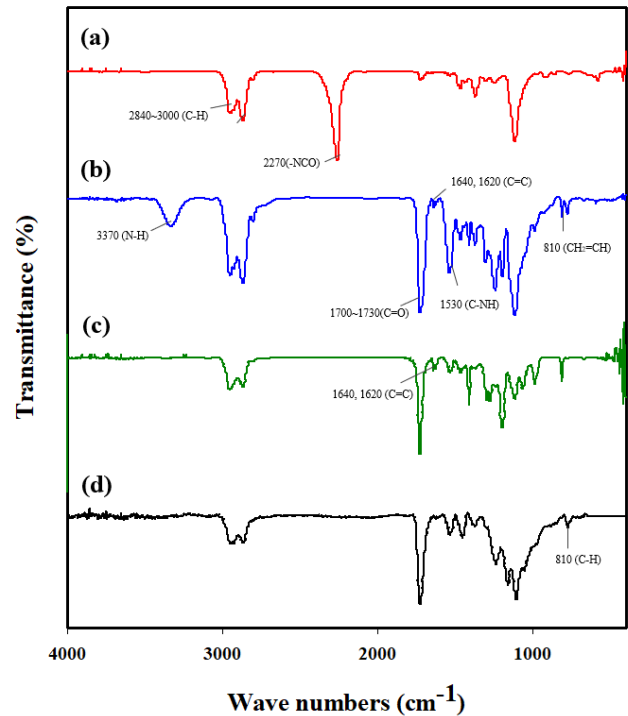


Figure 1. FT-IR spectra of (a) prepolymer of BOI-3, (b) synthesized BOI-3 oligomer, (c) before UV irradiation and (d) after UV irradiation.

3.1.2. 점도

Table 4는 isosorbide 함량에 따라 합성한 올리고머와 isosorbide의 함량을 20%로 고정시키고 PCL과 Ecoprol의 비율을 10%부터 40%까지 각 함량별로 합성한 올리고머의 점도 측정 결과를 나타낸 것이다.

Isosorbide 함량이 증가할수록 점도는 점차 증가하는 경향을 나타내었는데, 점도는 분자간 결합력의 영향을 받으므로 결합력이 크고 가교될수록 유동성이 낮아져 마찰이 증가하게 된다. 따라서 폴리올의 함량이 감소하

Table 4. Viscosity results of UA oligomer coatings.

Sample code	Polyhydric alcohol composition (eq ratio)					Viscosity (cP)
	PCL	Ecoprol	PCL/Polyol (eq %)	Isosorbide	TMP	
BOI-1	0	0.85	-	0	0.15	11600
BOI-2	0	0.75	-	0.1	0.15	24800
BOI-3	0	0.65	-	0.2	0.15	88400
BOI-4	0	0.55	-	0.3	0.15	144400
BOIL-1	0.065	0.585	10	0.2	0.15	20400
BOIL-2	0.13	0.5	20	0.2	0.15	56400
BOIL-3	0.195	0.455	30	0.2	0.15	85600
BOIL-4	0.26	0.39	40	0.2	0.15	112000

고 isosorbide의 함량이 증가할수록 isosorbide의 수소결합이 가능한 부분이 증가하면서 분자간 결합력이 커졌기 때문에 점도가 증가하는 것으로 판단된다.

한편 PCL 함량이 증가하고 Ecoprol 함량이 감소할수록 점도는 점차 증가하는 경향을 나타내었다. Ecoprol의 경우 양 말단에 하이드록실기가 있는 선형 사슬 구조인 반면, PCL은 양 말단에 하이드록실기를 가진 선형 에테르 결합 및 에스테르 결합을 형성하고 있어 Ecoprol에 비해 조금 더 벌크한 구조를 가지고 있다. 따라서 마찰이 폴리올의 반복 단위 크기 차이에 영향을 받으면서 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다.

3.1.3. 열적 특성

Fig. 2에 isosorbide 함량에 따른 올리고머의 열적 특성 결과를 나타내었다. Isosorbide 함량이 증가하고 폴리올의 함량이 감소할수록 유리전이온도는 증가하는 경향을 나타냈으며, BOI-3부터 용점(T_m)이 측정되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 소프트 세그먼트인 Ecoprol의 함량은 감소하고 하드 세그먼트인 isosorbide 함량이 증가하면서 수소 결합 가능 부위가 증가하여 분자간 결합력이 커졌기 때문에 유리전이온도도 증가한 것으로 판단되며, 점도가 증가한 것과도 연관지어 생각할 수 있다. 또한 isosorbide의 견고한 고리구조로 인해 강한 강직도를 가지게 되어 유연성이 감소하기 때문에 나타난 결과로도 설명할 수 있다.

Fig. 3은 PCL과 Ecoprol의 함량비에 따른 열적 특성 결과를 나타낸 것인데, PCL 역시 isosorbide와 마찬가지로 수소 결합 가능 부위가 증가하면서 분자간 결합력이 커지기 때문에 PCL 함량이 증가할수록 유리전이온도가 증가하는 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

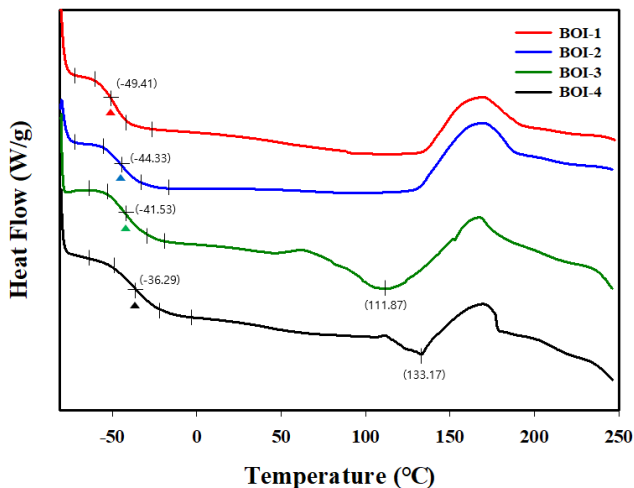


Figure 2. DSC results of UA oligomer according to isosorbide contents.

3.2. 바이오매스계 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 이용한 코팅제의 물성 분석

3.2.1. 기계적 특성

Fig. 4는 isosorbide 함량에 따른 우레탄 아크릴레이트 올리고머로 제조한 코팅제의 응력-변형 곡선(Stress-strain Curve)을 나타낸 것이다.

이 그래프의 인장강도 및 신율 값은 Table 5에 나타내었는데, isosorbide 함량이 증가할수록 인장강도가 점차 증가하는 것을 확인하였다. 이는 앞서 열적 특성 결과에서 언급했듯이 폴리올 함량이 감소하는 대신 isosorbide의 수소 결합 가능 부위가 증가하면서 분자간 결합력이 커졌기 때문에 인장강도가 증가한 것으로 판단된다. 또한 isosorbide의 견고한 고리구조로 인해 강한 강직도를 가지게 된 것과도 연관지어 생각할 수 있다.

신율은 isosorbide가 첨가되면서 함량이 10%일 때 6.20%의 최대값을 나타내다가 isosorbide 함량이 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적인 광경화형 수지의 경화 도막은 매우 취성(Brittle)이 높고 단단한 도막을 형성하기 때문에 신율이 10% 이하로 측정되므로, 6.20%는 낮은 신율 값이지만 일반적 범위에 해당한다[9]. Isosorbide가 첨가되면 하드 세그먼트를 이루면서 함량이 낮을 때에는 상분리가 용이하고 물리적 가교체로 작용하여 신율도 증가되었다. 하지만 isosorbide의 함량이 증가하면서 소프트 세그먼트와 상혼합이 증가하고 폴리올의 사슬 운동이 방해를 받으므로 신율도 서서히 낮아지는 것으로 생각된다.

PCL과 Ecoprol 함량비에 따른 올리고머 필름의 응력-변형 곡선은 Fig. 5에 나타내었으며, 이 그래프의 인장강도 및 신율 값은 Table 5에 나타내었다. PCL 함량이

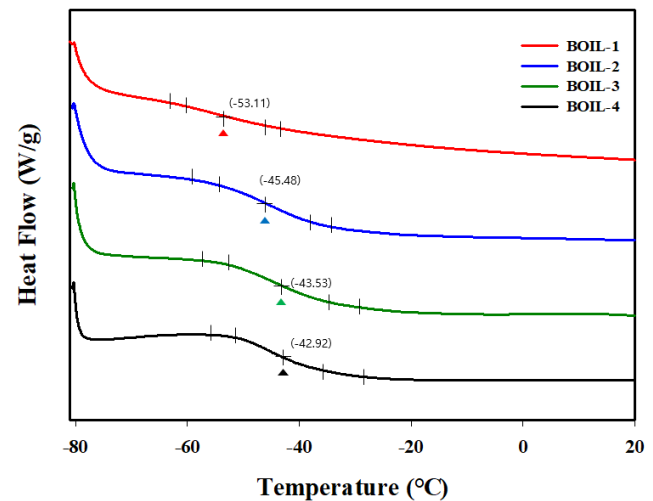


Figure 3. DSC results of UA oligomer according to PCL/Ecoprol ratio.

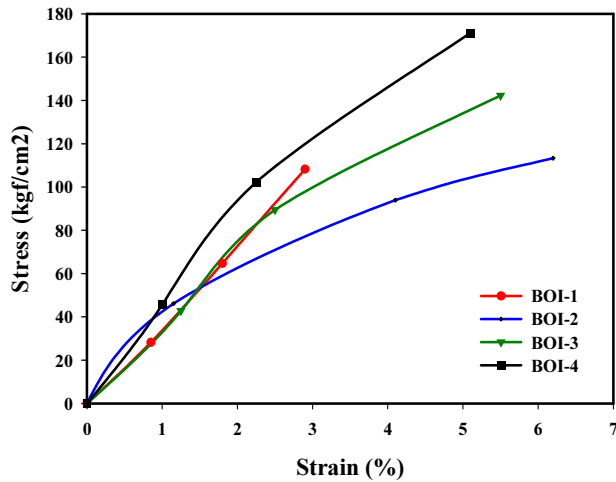


Figure 4. Stress strain curves of UA films according to isosorbide contents.

증가할수록 인장강도는 PCL 함량이 20%인 BOIL-2가 최적값을 나타내었으며, 신율은 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 분자량이 2000 g/mol인 PCL의 함량이 증가할수록 분자량이 1000 g/mol인 Ecoprol의 비율이 줄어들면서 소프트 세그먼트의 함량이 증가하여 나타난 결과로 생각된다.

3.2.2. 부착력 및 굴곡 강도

우레탄 아크릴레이트 올리고머로 제조한 코팅제의 PET 필름(기재)에 대한 부착력을 평가하기 위해 Cross-cut 실험을 진행하였으며, isosorbide 함량에 따른 결과는 굴곡 강도 결과와 함께 Fig. 6에 나타내었다. 바이오매스 폴리올인 Ecoprol을 단독으로 사용하였기 때문에 전체적으로 부착력은 좋지 않은 결과를 나타내었다. 등급으로 평가할 BOI-2(Isosorbide 함량 10%)를 제외하곤 모두 같은 결과를 나타내었지만, 잔존 부분의 퍼센트 수치(%)를 비교할 경우 BOI-3가 가장 좋은 결과값을 나

Table 5. Mechanical properties of UA films.

Sample code	Max.stress (kgf/cm ²)	Max.strain (%)
BOI-1	108.24	2.90
BOI-2	113.33	6.20
BOI-3	142.22	5.50
BOI-4	171.11	5.10
BOIL-1	86.67	1.25
BOIL-2	149.38	1.65
BOIL-3	96.84	4.35
BOIL-4	81.33	4.45

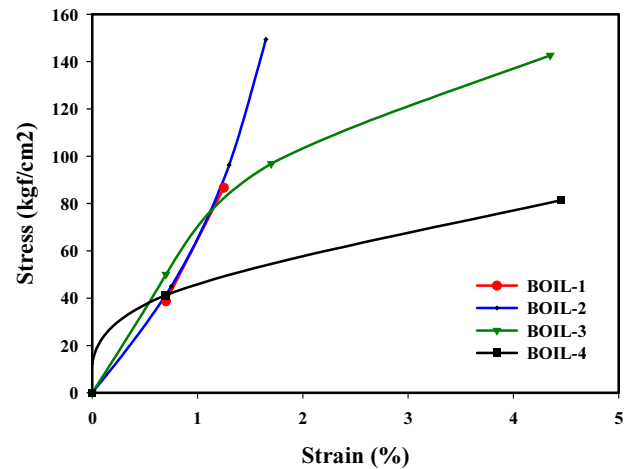


Figure 5. Stress strain curves of UA films according to PCL/Ecoprol ratio.

타내었다. Isosorbide를 첨가하지 않은 BOI-1은 점도가 낮아 상대적으로 음성이 좋아지므로 isosorbide를 10% 함유한 BOI-2보다 높은 등급의 부착성을 나타낸 것으로 보인다. 또한, isosorbide의 함량이 증가할수록 isosorbide로 인하여 기재와의 수소결합이 증가함으로써 부착성이 BOI-3까지 소량 증가하지만 점도도 함께 증가하면서 부착성이 다시 낮아진 것으로 판단된다.

굴곡 강도는 모두 5T로 낮은 굴곡 값을 나타내었으며, 이는 Ecoprol을 단독으로 사용하여 탄성이 낮아졌기 때문에 굴곡성이 전체적으로 낮게 나타난 것으로 생각된다.

PCL과 Ecoprol의 폴리올 함량비에 따른 Cross-cut 결과 및 굴곡 강도 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 폴리올 함량비에 관계없이 모두 5B의 결과를 나타내었으며, isosorbide 함량에 따른 Cross-cut 결과보다 부착력이 급격히 향상되었음을 확인할 수 있었는데 이는 PCL의 첨가에 기인한 것으로 판단된다. PCL은 주쇄에 에스테르 결합을 형성하고 있어 1,3-PDO를 기반으로 제조한 Ecoprol의 에테르 결합에 비해 극성이 더 높은 편이다. 따라서 기재인 PET 필름과의 표면 결합력이 더 커지기 때문에 PCL의 첨가만으로도 부착력이 증가된 것으로 생각된다.

굴곡성은 PCL/Ecoprol 함량비가 커질수록 5T에서 2T로 점차 좋아지는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 앞서 신율 결과에서 언급했듯이 분자량이 2000 g/mol인 PCL의 함량이 증가할수록 분자량이 1000 g/mol인 Ecoprol의 비율이 줄어들면서 소프트 세그먼트의 함량이 증가되어 신율이 증가하는 결과를 나타냈는데, 이와 더불어 탄성이 좋아졌기 때문에 굴곡성도 높게 나타난 것으로 생각된다. 또한 PCL 구조가 에테르 결합이 포함

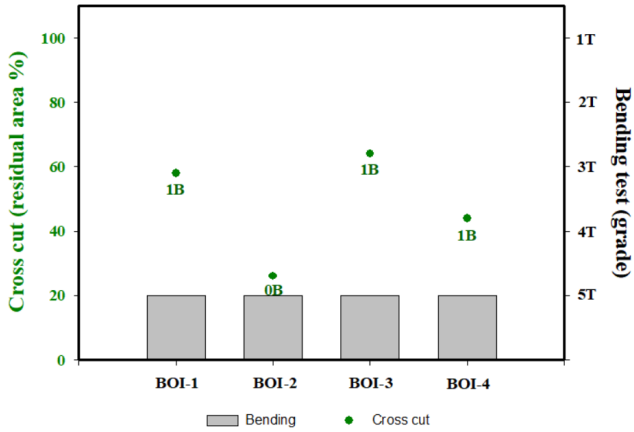


Figure 6. Cross-cut and bending test results of UA films according to isosorbide contents.

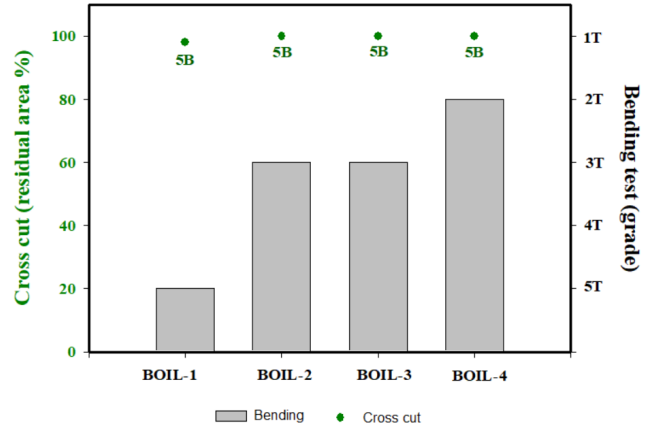


Figure 7. Cross-cut and bending test results of UA films according to isosorbide contents.

되어 있는 긴 사슬 형태라 구조적으로도 분자의 유동성에 기인해 굴곡성을 높인 것으로 생각된다.

3.2.3. 내오염성

합성된 올리고머를 기반으로 제조한 코팅제의 내오염성 평가 결과를 Table 6에 나타내었다.

Isosorbide 함량에 따른 내오염성 결과는 간장이나 에탄올은 큰 변화가 없었지만 커피에 한해서는 isosorbide 함량이 증가할수록 내오염성이 강해지는 것을 확인할 수 있었다. 커피는 커피콩으로부터 추출하여 지방을 함유하고 있는데, 이소소르비드의 영향으로 내유성이 감소하면서 육안으로 관찰할 수 있는 색상 변화가 발생한 것으로 보인다.

이후 Ecoprol의 함량은 감소하고 isosorbide 함량이 증가함에 따라 분자간 결합력이 증가하면서 용매의 침투가 어려워져 점차 내오염성이 강해지는 것으로 판단된다[10].

PCL과 Ecoprol 폴리올 함량비에 따른 내오염성 결과는 폴리올 함량비에 관계없이 모두 내오염성이 우수한 결과를 나타내었다. 구조적으로 에스테르 결합을 포함하고 있는 PCL로 인해 수소결합을 형성할 수 있는 부위가 많아져 분자간 결합력이 높아지면서 나타난 결과라고 판단된다.

3.2.4. 연필강도

우레탄 아크릴레이트 올리고머로 제조한 코팅제의

Table 6. Stain resistance of UA films.

Sample code	Stain resistance results					
	Gray level (Lv.)			Picture		
	Coffee	Soy sauce	Ethanol (48%)	Coffee	Soy sauce	Ethanol (48%)
BOI-1	2	5	5			
BOI-2	2	5	5			
BOI-3	3	5	5			
BOI-4	4	5	5			
BOIL-1	5	5	5			
BOIL-2	5	5	5			
BOIL-3	5	5	5			
BOIL-4	5	5	5			

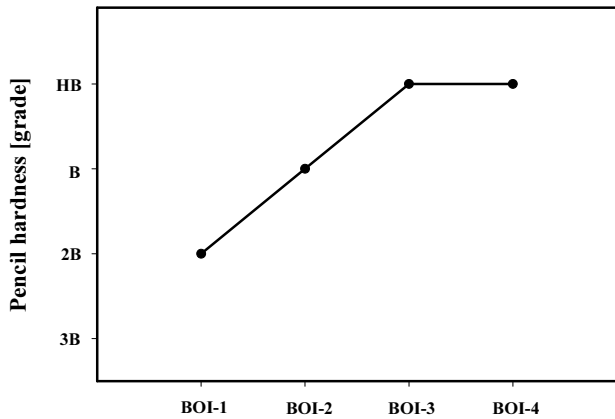


Figure 8. Pencil hardness results of UA films according to isosorbide contents.

표면 경도를 확인하기 위해 연필경도를 측정하였다. Isosorbide 함량에 따른 올리고머의 연필경도 결과를 Fig. 8에 나타내었는데, isosorbide 함량이 증가할수록 수소 결합의 영향으로 분자간 결합력이 향상되면서 연필경도가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 또한 isosorbide의 견고한 고리 구조와 소프트 세그먼트인 폴리올의 함량이 감소함에 따라 유연성이 감소하기 때문에 나타난 결과로도 설명할 수 있다.

Fig. 9에 PCL과 Ecoprol 함량비에 따른 연필경도 결과를 나타내었다. PCL 함량이 증가할수록 분자간 결합력이 증가하여 연필경도 값이 훨씬 증가할 것으로 예상했으나, 오히려 비슷하거나 다소 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 앞서 PCL 함량이 증가할수록 신율이 증가하는 경향을 나타내었는데, 유연성이 증가하면서 연필경도가 감소되는 특성이 나타난 것으로 보인다.

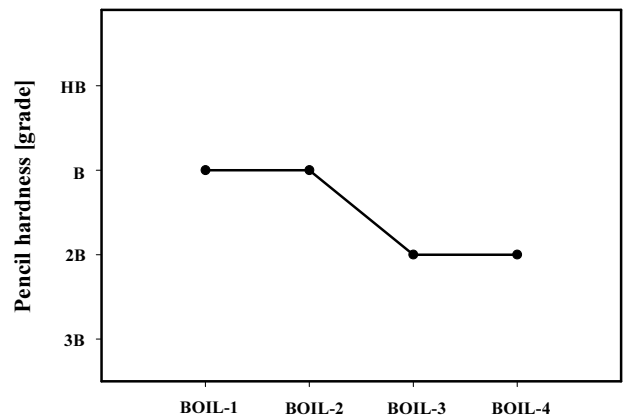


Figure 9. Pencil hardness results of UA films according to PCL/Ecoprol ratio.

3.2.5. 투명도

Fig. 10에는 로고 위에 필름을 올려두고 육안으로 투명도를 확인한 결과를 나타내었다. 필름은 모두 균일하게 200 μm의 두께로 제작하여 평가를 진행하였다. 로고를 모두 선명하게 관찰할 수 있는 것으로 보아 큰 투과 헤이즈(Haze) 없이 선명한 수준으로 합성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 지방족 이소시아네이트를 사용하였기 때문에 광경화 후에도 변색 없이 투명한 필름이 관찰되었다.

Fig. 11에는 가시광선 영역에서의 투과도를 나타내었는데, 모두 최종적으로 80% 이상의 우수한 투과율이 관찰되었다.

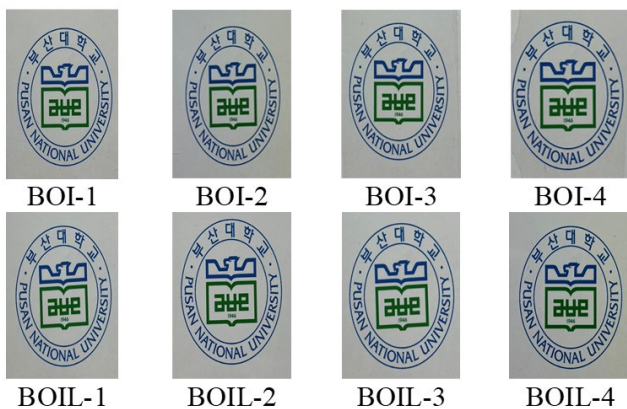


Figure 10. Transparency of PU films.

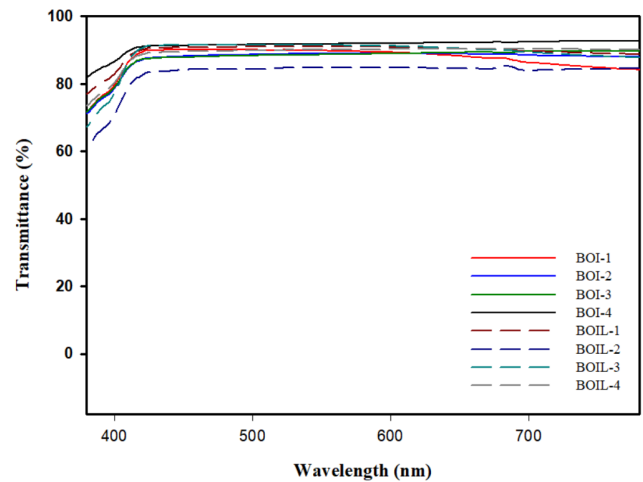


Figure 11. Transmittance of PU films.

4. 결론

본 연구에서는 바이오매스를 기반으로 광경화형 우레탄 아크릴레이트계 올리고머를 합성하였으며, 각 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 합성된 우레탄 아크릴레이트계 올리고머의 FT-IR 결과, NCO 피크가 완전히 소멸된 것을 통해 제대로 합성이 되었음을 확인할 수 있었으며 UV 조사를 통해 광중합하여 필름을 형성하였다.
2. Isosorbide 함량이 증가할수록 UA 올리고머는 결합 내에서 수소결합을 더 많이 형성할 수 있으므로 분자간 결합력이 증가하면서 점도, 유리전이온도, 인장강도, 내오염성, 연필경도 등이 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 isosorbide의 견고한 구조로 인해 유연성이 떨어져 신율은 낮게 측정되었다. 부착력은 BOI-3가 가장 좋은 결과를 나타냈으므로, 이후 PCL/Ecoprol 함량비에 따른 BOIL 시리즈 올리고머의 isosorbide 함량을 20% 로 고정하여 합성하였다. 굴곡성은 전체적으로 낮은 값을 나타내었다.
3. PCL/Ecoprol의 함량비가 증가할수록 PCL의 벌크한 구조로 인해 마찰력이 증가하면서 점도가 증가하였으며, 합성된 UA 올리고머의 유리전이온도가 증가하는 경향을 나타내었다. Ecoprol보다 분자량이 높은 PCL 함량이 증가할수록 소프트세그먼트의 비율이 증가하면서 신율 및 굴곡성은 증가하였지만, 인장강도와 연필경도는 감소하는 모습을 나타내었다. PCL 첨가로 인한 표면 결합력 향상으로 부착력이 증진되었고, 분자간 결합력이 증가하면서 내오염성이 크게 증진한 것을 확인할 수 있었다.
4. 합성된 UA 올리고머의 필름을 로고 위에 놓고 육

안으로 투명도를 확인하였을 때, 모든 로고가 변색 없이 선명하게 관찰되었으며, 80% 이상의 우수한 광투과율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부(과제번호: S3246087)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. J. H. Shim, E. S. Seo, W. Y. Lee and G. N. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **18**, 159 (2017).
2. 고성익, “UV 경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 합성과 응용”, 부산대학교 대학원 (2005).
3. N. H. Kim, J. Y. Kim, H. S. Lim, and S. H. Kim, *J. Inf. Disp.*, **18**, 33 (2017).
4. J. K. Kim, and S. H. Kim, *J. Inf. Disp.*, 21, 3 (2020).
5. Y. K. Cho, and W. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **40** (2016).
6. H. S. Do, D. J. Kim, and H. J. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **4**, 41 (2003).
7. S. H. Kim, H. S. Chang, S. H. Park, and K. G. Song, *Polymer(Korea)*, **34** (2010).
8. S. A. Oh, K. B. Park, C. I. Park, and W. Bae, *Clean Technol.*, **12**, 19 (2006).
9. E. S. Park, H. D. Hwang, C. H. Park, Y. H. Lee, J. I. Moon, and H. J. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 47 (2011).
10. J. Hu, C. Tao, A. Yuan, J. Bao, Q. Cheong, G. Xu, and Y. Huang, *Polymer*, **43**, 169 (2019).