

## Ink Binder용 UV 경화형 조성물의 제조 및 특성

박현주<sup>1</sup> · 한창덕<sup>2</sup> · 오상택<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>한국신발피혁연구원 접착제연구실, <sup>2</sup>(주)씨엔에프케이  
(2013년 10월 8일 접수, 2013년 12월 20일 수정, 2013년 12월 23일 채택)

## Preparation and Properties of UV Curable Urethane Acrylates for Ink Binder

Hyun-Ju Park<sup>1</sup>, Chang-Duk Han<sup>2</sup>, and Sang-Taek Oh<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

<sup>2</sup>CNFK Co., Ltd., Gumi, Kyoungbuk 730-853, Korea

(Received October 8, 2013; Revised December 20, 2013; Accepted December 23, 2013)

**요약:** 본 연구에서는 ink binder용으로 isophorone diisocyanate (IPDI)/polyether polyol/2-hydroxyethyl acrylate (HEA)계 UV 경화형 우레탄 아크릴레이트를 중합하였다. HEA/PETA 혼합 비율을 달리한 조성물의 UV 조사 시간에 따른 광경화거동을 FT-IR spectrophotometer, probe tack tester 및 Photo-DSC로 확인하였다. UV 조사 시간이 증가함에 따라 전환률 및 gel content는 증가하였으며 probe tack은 감소하였다. 반응성 희석제로 사용한 PETA 함량이 증가함에 따라 저장탄성률, 인장강도 및 초기분해 온도가 증가하였다. HEA/PETA 비율이 30/70인 경우 UV 경화 후 PMMA sheet에 대한 부착특성이 가장 우수하였다.

**Abstract:** In this study, Ultraviolet (UV) curable urethane acrylates for ink binder was prepared by reaction of IPDI, polyether polyol and HEA. The UV curing behavior of compositions with HEA/PETA ratio on UV irradiation time was investigated by FT-IR spectrophotometer, probe tack tester and Photo-DSC. Conversion % and gel content were increased with increasing UV irradiation time, but probe tack was decreased. Storage modulus, tensile strength and decomposition temperature were increased as PETA content increased. In case of HEA/PETA ratio was 30/70, adhesion property of UV-cured composition on PMMA sheet was excellent.

**Keywords:** ink binder, urethane acrylate, UV coating, PMMA

### 1. 서 론

최근 전자재료 분야에서 생산성과 요구 물성을 향상시키기 위하여 자외선 경화방법으로 생산 방식이 바뀌고 있다. 예를 들면 LED display에 사용되는 기존의 IR 경화형 도광판 잉크는 할로젠 원소를 함유하는 제품이 대부분이고, 인쇄 및 경화 과정에서 인체에 유해한 유증기가 발생하여, 환경적인 측면 및 작업성 면에서 한계점이 드러나고 있다. 그리고 종래의 도광판 잉크의 경우 경화 시간이 길어 생산 효율이 떨어지며, 인쇄 과정 중 마름현상으로 인한 점도변화로 연속작업에 취약한

단점을 가지고 있다. 세계적인 환경규제 확산추세로 인하여 친환경 소재 개발이 요구되고 있으며 LED display에 광확산 도광판 잉크로 자외선 경화형 우레탄 아크릴레이트를 사용하는 경우 유기용제가 없기 때문에 공해를 거의 유발시키지 않고, 짧은 시간에 완전 경화가 이루어지기 때문에 생산성 향상에 매우 유리한 이점이 있다 [1-3]. UV 경화형 잉크와 코팅제는 VOCs를 발생시키지 않으며 경화 후 바로 건조가 가능하여 열건조 방법 보다 비용이 적게 드는 장점이 있다. 자외선 경화형 수지 조성물은 저에너지 및 환경친화적인 특성 때문에 많은 응용분야에서 사용되고 있으며, 열경화 반응과 달리 저온에서 빠르게 경화되어 에너지가 절감되고, 도막성

<sup>†</sup>Corresponding author: Sang-Taek Oh (stoh@kiflt.re.kr)

능 및 경화특성이 우수하며 VOCs에 의한 대기환경 문제를 야기시키지 않는다[4-8].

이러한 장점으로 인해 자외선 경화형 수지는 플라스틱, 금속 등의 top coating이나 접착용도에 다양하게 사용되고 있으며, 최근 환경문제가 대두되고 있는 전자 부품 등의 정밀소재 부문에 그 적용분야와 수요가 급속히 증가되고 있다[9,10]. 자외선 경화형 수지는 3가지 성분인 우레탄 아크릴레이트계 올리고머, 광개시제, 반응성 아크릴레이트 단량체등으로 구성되어 있으며 이 중에서 우레탄 아크릴레이트계 올리고머는 주요 수지 역할을 하며 자외선 경화 시 물성을 결정하는데 있어서 중요한 인자이다. Polyol과 isocyanate 및 end-capping monomer로 구성되는 우레탄 아크릴레이트계 올리고머의 경우 polyol의 종류 및 분자량에 따라 다양한 물성을 지닌 수지 제조가 가능하며 우레탄 반응성 희석제의 경우 이중결합을 가지고 있는 아크릴 단량체로 종류 및 함량에 따라 경화 속도 및 필름 특성에 차이가 발생하므로 원하는 물성을 갖는 분자 설계가 가능하다[4]. 반응성 희석제 종류 및 함량에 따른 UV 경화 필름의 특성은 함량이 증가함에 따라 유리 전이 온도 및 2차 전이 온도가 증가하여 인장강도와 모듈러스를 증가시킬 수 있다[11]. UV 경화거동은 P-DSC와 FT-IR로 확인이 가능하며[12,13], UV 경화 조성물의 반응성 예측이 가능하다. UV 경화형 잉크는 전자재료 분야에서 MEMS device나 electronic conductor 등에 사용되며 UV 경화 조건, 점도 조절 등에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다[14,15]. 본 연구에서는 PMMA 기판에 접착력이 우수한 광경화형 우레탄 아크릴레이트 조성물을 제조하고자 하였으며 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성한 후 반응성 희석제를 HEA/PETA 비율에 따라 혼합하고 특성 변화를 확인하였다. UV 도광판 잉크용 바인더로 적용 가능성을 검토하기 위하여 최적의 UA 조성물을 선정 후 PMMA bead를 혼합하여 PMMA sheet에 도포 및 경화 후 부착 특성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 시약은 다음과 같다. Polyether type의 polyol (KPX Chemical), isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, Aldrich), pentaerythritol triacrylate (PETA, Aldrich), 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184, BASF) 및 toluene (Junsei)을 사용하였으며 모든 시약은 추가 정제 과정 없이 사용하였다. PMMA bead인 05FD는 (주)코오롱 인더스트리에서 제공받은 것을 사용하였다.

**Table 1.** Urethane Acrylate Compositions

Sample	Reactive diluent	
	HEA	PETA
UA	0	0
UA-P0	100	0
UA-P30	70	30
UA-P50	50	50
UA-P70	30	70
UA-P100	0	100

### 2.2. 우레탄 아크릴레이트(UA) 합성

본 연구의 우레탄 아크릴레이트는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 교반기, 온도계, 환류 냉각기가 장착된 500 ml 5구 분리 kettle에 polyol과 IPDI를 첨가 한 후 70°C에서 일정시간 반응 시키고 NCO 함량이 이론적으로 계산된 값에 이르면 반응온도를 50°C로 내리고 HEA를 천천히 투입하였다(당량비 1 : 2). FT-IR spectrum 상에서 NCO 특성 피크가 2,270 cm<sup>-1</sup>에서 완전히 소멸된 시점을 반응 종결점으로 하였다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 실시하였다.

### 2.3. UA 조성물 제조 및 UV 경화

앞에서 제조한 UA, 반응성 희석제로서 HEA와 PETA, 그리고 광개시제 Irgacure 184를 일정한 비율로 혼합하여 UV 경화형 조성물을 제조하였으며, 조성물의 조성은 Table 1에 나타내었다. UA 조성물을 PMMA 기판 위에 applicator를 이용하여 도포하였으며 자외선 경화장치를 이용하여 수은 UV 램프(1,000 W/cm)를 10초 동안 조사하여 도막을 경화시켜 필름을 제조하였다. 본 실험에서 물성평가를 위하여 반응성 희석제인 HEA/PETA 무게비는 100/0, 70/30, 50/50, 70/30, 그리고 0/100으로 하였다. 또한 PMMA 기판 위에 도포 및 경화 후 필름 두께는 약 5 μm가 되도록 하였다.

### 2.4. 특성 분석

합성된 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 UV 조사에 의해 광경화된 도막은 FT-IR (JASCO FT-IR 430)을 이용하여 확인하였으며 측정은 4,000~400 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 0.2 cm<sup>-1</sup>로 64 scan로 스캔하였다.

Gel fraction은 경화 필름을 toluene에 넣고 상온에서 24 h 교반 후 membrane filter로 여과 후 불용부분의 건조 무게를 측정한 후 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Gel fraction (\%)} = W_1/W_0 \times 100$$

(W<sub>0</sub> : toluene 침지 전 시료의 무게, W<sub>1</sub> : toluene 침지 후 불용 부분을 건조한 시료의 무게)

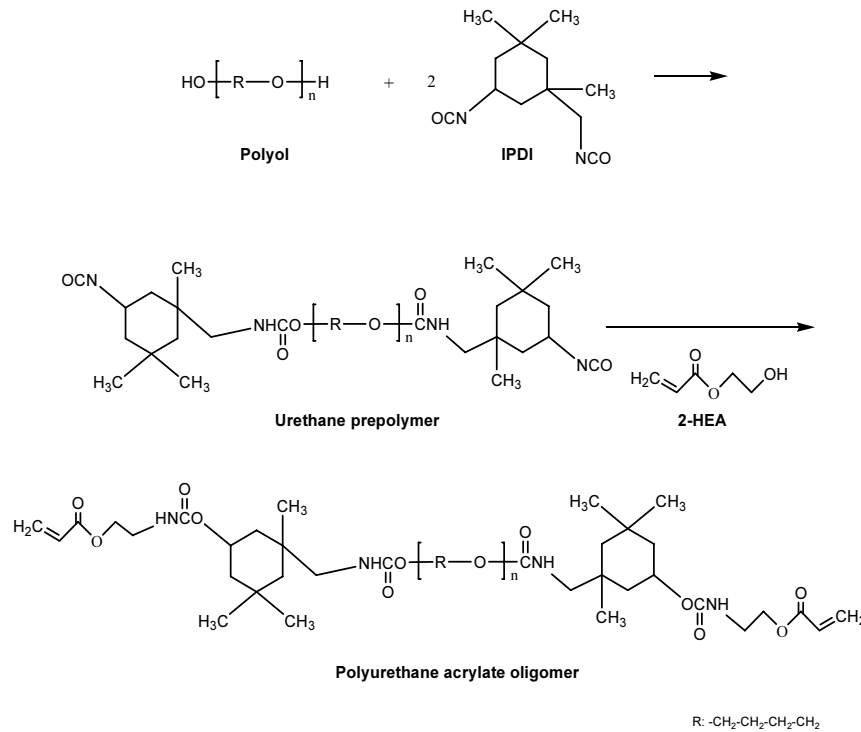


Figure 1. Preparation process of polyurethane acrylate oligomer.

부착성의 경우 1 mm 간격으로 가로, 세로 10개씩 눈금을 그리고 테이프를 부착하고 떼어낸 후 남아있는 눈금 수를 세어 확인하였으며 측정결과는 남아있는 눈금의 수/전체 눈금 개수(예 : 20/100)로 나타내었다. 경화 필름의 온도에 따른 동적 점탄성 특성을 평가하기 위하여 dynamic mechanical thermal analyzer (DMA, TA instruments)를 사용하였으며 frequency는 1 Hz, 온도범위는  $-80 \sim 150^\circ\text{C}$ , 그리고 승온속도는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다. 기계적 특성인 인장강도와 신장률은 만능인장시험기(UTM, Zwick-1435, Zwick)를 사용하여 평가하였으며 평가 시편은 길이 20 mm, 폭 5 mm, 두께 0.3 mm로 하고, cross head speed는  $200 \text{ mm}/\text{min}$ 으로 3개의 시편을 측정 후 평균값을 결과치로 사용하였다. Photo-DSC를 이용한 경화 거동은 TA instrument사의 DSC (differential scanning calorimetry, Q200)에 photocalorimetric accessory를 장착하고 광경화 시 시간에 따른 열량 변화를 측정하였다. 광량은 약  $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 으로 하였으며, 온도는  $25^\circ\text{C}$ 의 등온조건을 유지하며 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 우레탄 아크릴레이트 합성 및 분석

Figure 1은 UV 경화형 우레탄 아크릴레이트의 합성 과정을 나타낸 것이다. Figure 2에 IPDI, polyether계

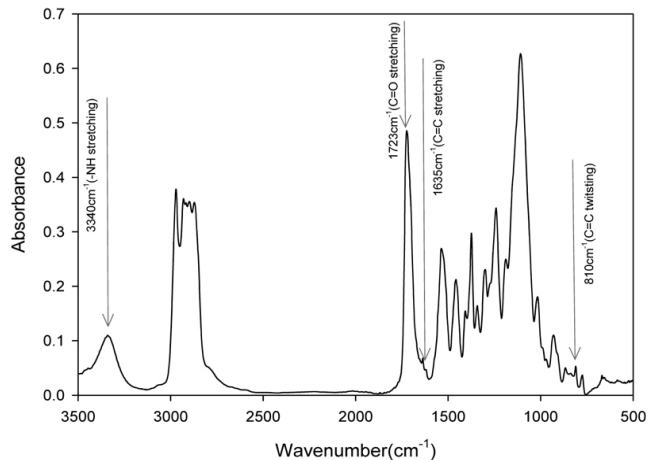
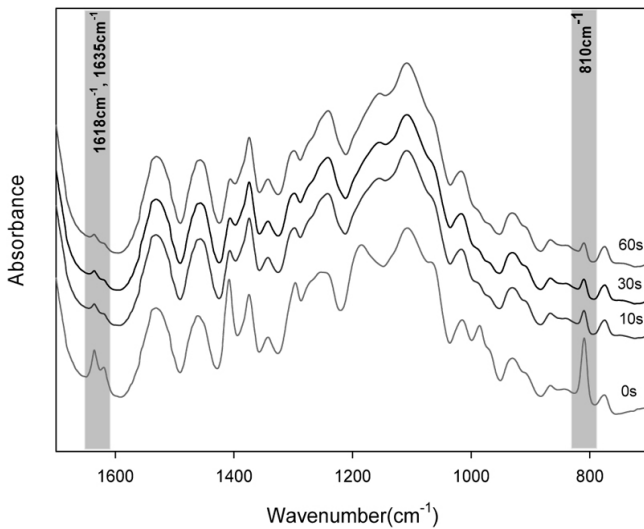


Figure 2. FT-IR spectrum of urethane acrylate (IPDI/polyol/HEA).

polyol 및 HEA로 구성된 우레탄 아크릴레이트의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다.  $3,340 \text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H 신축진동에 기인하는 피크가 나타나고,  $1,635 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C의 stretching,  $810 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C의 twisting 의한 피크가 나타나며  $1,723 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O의 stretching,  $1,239 \text{ cm}^{-1}$ 와  $1,113 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O의 stretching에 기인하는 피크가 나타나는 것으로 우레탄 아크릴레이트가 합성되었음을 확인하였다[16].



**Figure 3.** FT-IR spectra of UA-P100 at different UV irradiation time (0, 10, 30, 60 s).

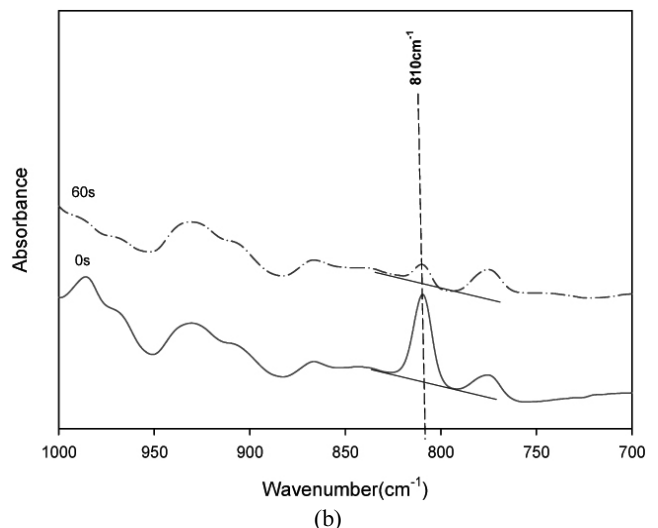
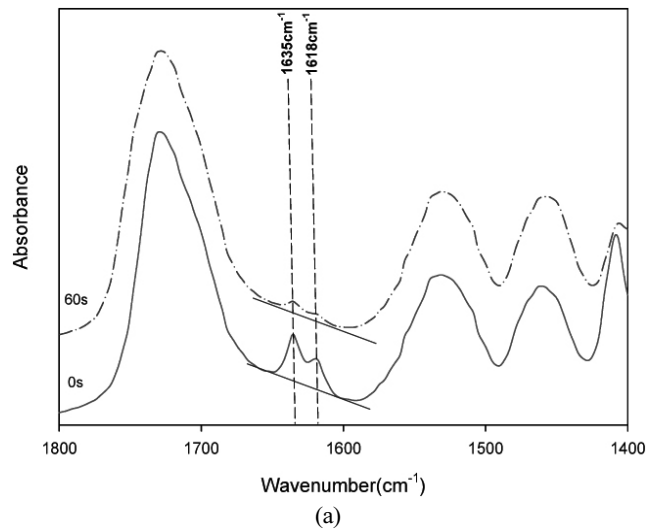
**Table 2.** Decomposition Temperature (Weight Residue : 95%) and Cross-cut Test Results of UV-cured Compositions

Sample	T <sub>d</sub> (°C) (weight residue : 95%)	# of Remaining squares (ea)
UA	300	45
UA-P0	300	40
UA-P30	315	85
UA-P50	325	80
UA-P70	327	100
UA-P100	328	0

**3.2. UV 조사 시간에 따른 특성**

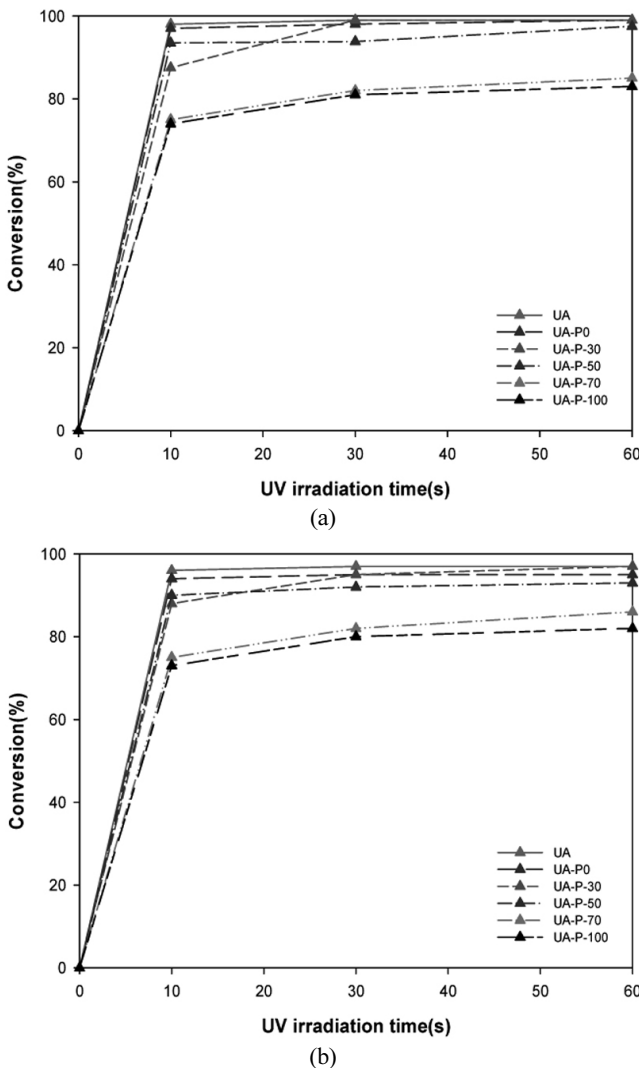
우레탄 아크릴레이트 조성물의 광경화 거동은 UV 조사 시간(0, 10, 30, 60 s)에 따라 FT-IR spectrum, gel content 및 probe tack으로 측정하였다. Figure 3은 반응성 희석제로 PETA를 100%로 사용한 조성물(UA-P100)의 UV 조사시간에 따른 FT-IR 결과에서 특성 피크 변화를 나타낸 것이다. UV 조사 전의 스펙트럼에서는 1,635와 1,618 cm<sup>-1</sup> 부근에서 우레탄 아크릴레이트 조성물의 C=C stretching에 의해 나타나는 흡수 피크가 UV 조사 후에는 줄어드는 것을 확인하였다. UA-P100의 경우 UV 조사 시간이 증가함에 따라 1,635와 1,618 cm<sup>-1</sup>의 피크 크기가 줄었으나 완전히 소멸되지 않고 계속 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 3관능성 단량체인 PETA가 경화속도가 빨라서 공기와 접촉하고 있는 표면쪽에 외부 경화가 단시간에 이루어져 내부에 일부 경화되지 못한 단량체가 남아 FT-IR 스펙트럼에서 나타나는 것으로 판단되었다.

Figure 4는 UA-P100의 UV 조사 전과 UV 조사 후(60 s)



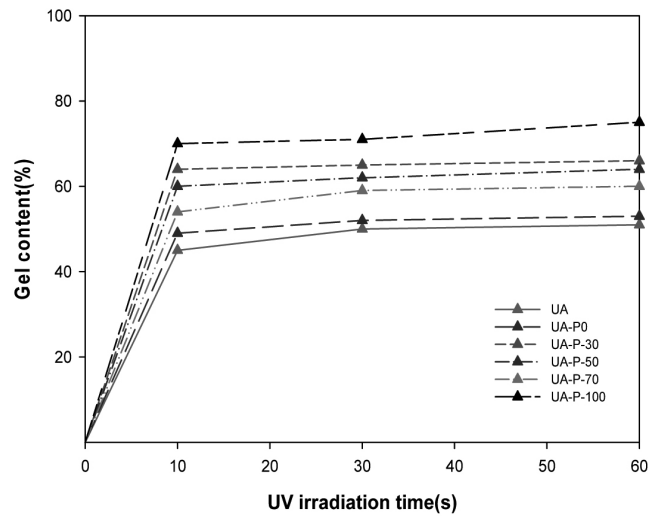
**Figure 4.** Double bond conversion (60 s) estimation in UA-P100 at wavenumbers (a) 1,618, 1,635 cm<sup>-1</sup> and (b) 810 cm<sup>-1</sup>.

의 FT-IR 결과를 확대하여 나타낸 것으로 UV 조사 후 경화 필름의 전환률 확인을 위해 baseline 법으로 아크릴 단량체내에 존재하는 이중결합의 양을 1,618 cm<sup>-1</sup>, 1,635 cm<sup>-1</sup>, 810 cm<sup>-1</sup>에서 피크의 면적 변화로 계산하였다[17]. Figure 5에 아크릴 단량체의 UV 조사시간에 따른 UA 조성물의 전환률을 나타내었다. UV 조사 전의 피크 면적과 UV 조사 후의 피크 면적을 계산하였으며, 1,618와 1,635 cm<sup>-1</sup>의 피크 면적 변화를 계산한 전환률과 810 cm<sup>-1</sup>의 피크 변화를 계산한 UV 조사시간에 따른 전환률 변화는 거의 유사하였다. 반응성희석제로 PETA를 단독으로 사용한 경우 전환률이 가장 낮았으며 반응성 희석제를 사용하지 않은 UA의 경우 전환률이 가장 높았다. Figure 6에 UV 조사 시간에 따른 gel content를 나타내었다. Gel content는 UV를 10 s 조사

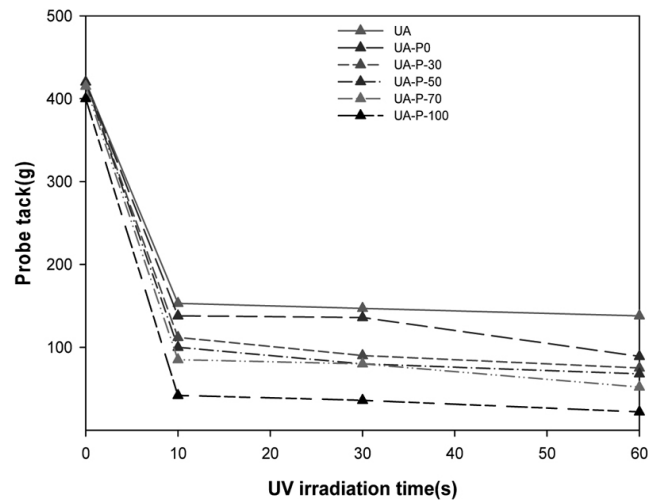


**Figure 5.** Conversion of UV-cured compositions (UA, UA-P0, UA-P30, UA-P50, UA-P70, UA-P100) at different UV irradiation time (0, 10, 30, 60 s) ((a) wavenumbers 1,618, 1,635  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 810  $\text{cm}^{-1}$ ).

후 크게 증가하였으며 이후 UV 조사 시간이 증가함에 따른 큰 변화는 없었다. PETA 함량이 증가함에 따라 UV 조사 시간에 따른 gel content는 증가하였다. UV 조사 시간에 따른 probe tack을 평가하였으며, 측정 시 ball 크기가 6 mm인 probe를 사용한 경우 그 값에 큰 차이가 없어 ball 크기가 26 mm인 probe를 사용하여 재측정하고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. UV 조사 시간이 증가함에 따라 tack은 감소하였으며 10 s 후 tack이 급격히 감소하였고, 60 s 후 tack이 거의 없지만 아주 조금 존재하는 것을 확인하였다. 하지만 지축 tack의 경우 반응성 희석제로 PETA를 50% 이상 사용한 경우 60 s 조사 후 tack이 없었다. 측정 방법에 따라 tack 측정 결과에 차이가 있어 다른 측정 결과와 함께 비교 해석



**Figure 6.** Gel content of UV-cured compositions at different UV irradiation time (0, 10, 30, 60 s).

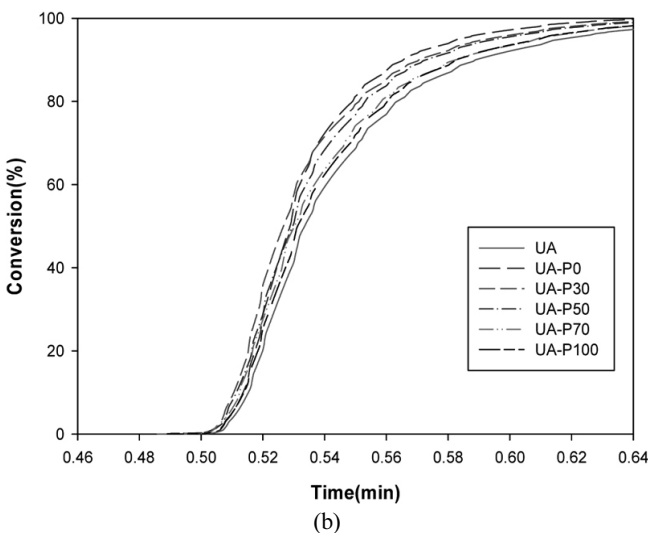
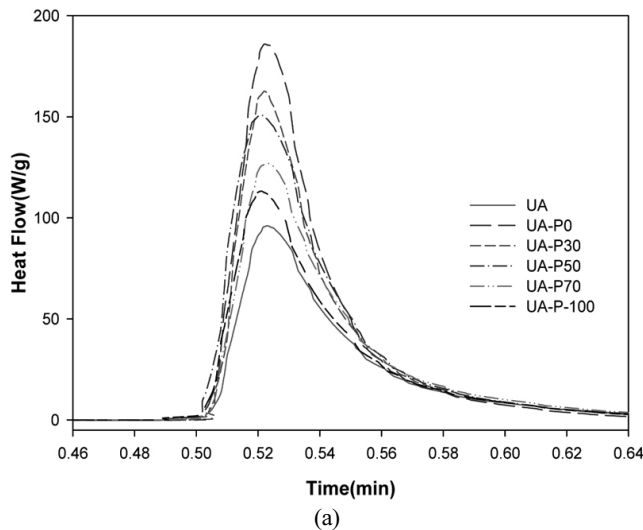


**Figure 7.** Probe tack of UV-cured compositions at different UV irradiation time (0, 10, 30, 60 s).

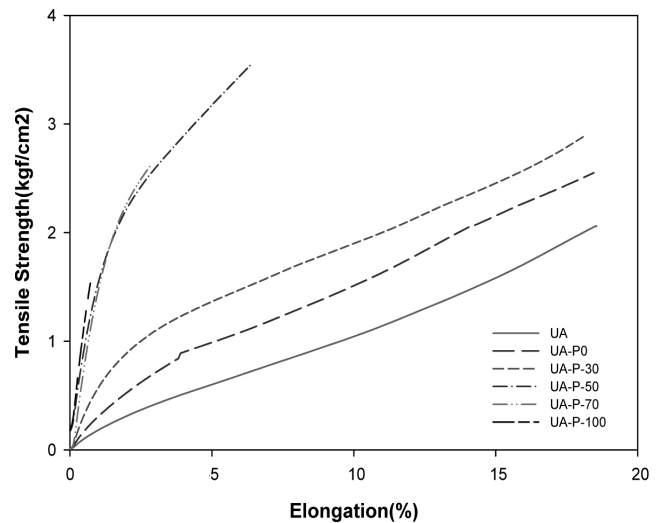
해야 하는 것으로 판단된다. Figure 8은 UA 조성물의 Photo-DSC 측정 결과로서 UV 조사 시간에 따른 heat flow 및 전환율을 각각 (a), (b)에 나타내었다. Table 3에 HEA/PETA 비율에 따른 광경화 거동을 정리하였다. UA는 57 J/g, UA-P0은 371 J/g, UA-P30은 353 J/g, UA-P50은 311 J/g, UA-P70은 272 J/g, UA-P100은 259 J/g으로 HEA 함량이 증가함에 따라 총발열량이 증가하였다. 이것은 PETA보다 HEA가 분자량 작은데 HEA를 더 많이 사용하게 되면 같은 질량안에 존재하는 이중결합의 수가 증가하게 되므로 경화시키는 데 많은 열량이 필요한 것으로 해석된다. HEA/PETA 비율에 따른 조성물의 경우 peak maximum time과 induction time에는 큰 차이가 없었고, 다만 최종 전환율의 경우

**Table 3.** UV-curing Behaviors of Urethane Acrylate According to HEA/PETA Ratio

Sample	Induction time (s)	Peak maximum (min)	Conversion (%)	Heat flow (J/g)
UA	0.05	0.53	96.4	57
UA-P0	0.03	0.52	99.9	371
UA-P30	0.04	0.52	99.8	353
UA-P50	0.03	0.52	98.7	311
UA-P70	0.04	0.52	98.1	272
UA-P100	0.04	0.52	97.7	243

**Figure 8.** UV-curing behaviors of urethane acrylate according to HEA/PETA ratio ((a) heat flow, (b) conversion).

PETA 함량이 증가함에 따라 전환율이 감소하였으며, UA 단독의 경우 동일 시간 UV 조사를 하였을 때 전환율이 가장 낮은 것을 확인하였다. 일반적으로 3관능 단량체의 경우 최종전환율과 총발열량이 낮은 것으로 알려져 있다[18]. 이는 3관능 단량체의 가교 구조에 의

**Figure 9.** Tensile strength and elongation of UV-cured compositions.

해 형성된 도막 내에서 움직임이 어려워져 미반응 단량체들이 도막 내부에 일부 존재하기 때문으로 추정되며, Figure 3의 FT-IR 스펙트럼에서와 같이 C=C stretching에 기인하는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

### 3.3. 기계적 특성

경화 필름의 기계적 특성은 파단시의 인장강도 및 신장률로 확인하였다. Figure 9에 HEA/PETA 비율에 따른 인장강도 및 신장률을 나타내었다. PETA 함량이 증가함에 따라 PETA를 50% 이하 사용한 경우 파단시의 인장강도는 증가하였고 신장율은 감소하였다. PETA를 70% 이상 사용한 경우 인장강도 및 신장률이 감소하였다. 반응성 희석제의 관능기 수가 많아짐에 따라 인장강도가 증가하였으며, 반응성 희석제를 사용하지 않은 UA보다 중합도 및 가교밀도가 더 큰 고분자가 얻어졌기 때문으로 판단된다. 반응성 희석제로 HEA/PETA를 50/50으로 사용하였을 때 인장강도가 3.5 kg/cm<sup>2</sup>으로 가장 우수하였으며 PETA가 70% 이상 사용된 경우 인장강도가 감소하는 것은 FT-IR 스펙트럼

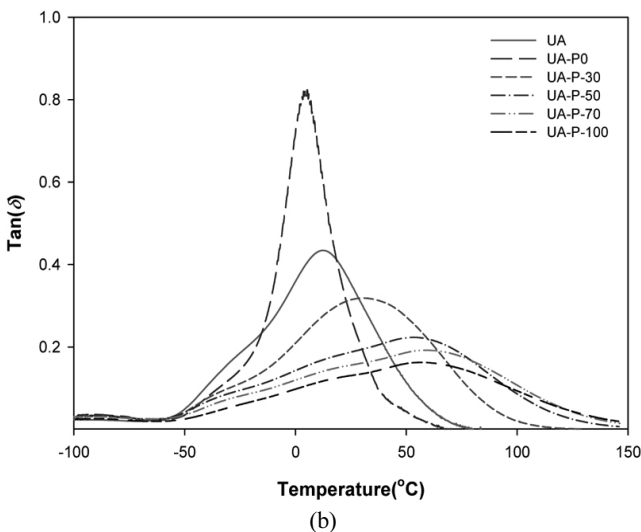
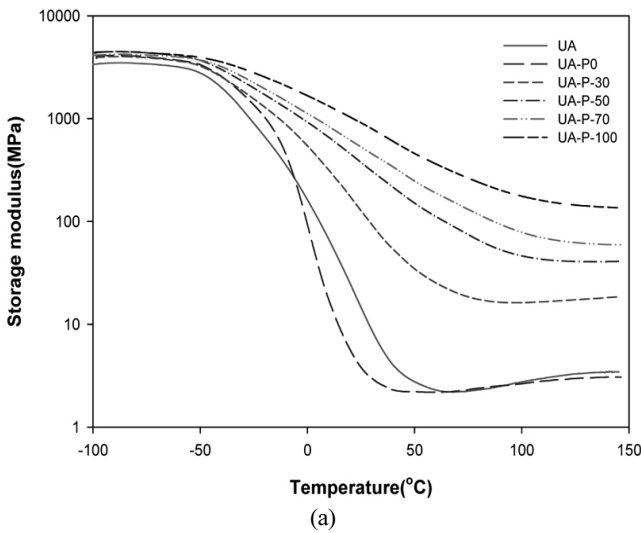


Figure 10. DMA curves of UV-cured compositions ((a) storage modulus, (b)  $\tan \delta$ ).

과 Photo-DSC 결과를 바탕으로 해석해 볼 때 경화 필름 내부에 미경화 단량체가 일부 존재하기 때문으로 판단된다.

### 3.4. 동적기계적열적 특성

경화 필름의 동역학적인 성질 확인을 위해 DMA를 사용하였다. Figure 10에  $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도 영역에서 UA 경화 필름의 저장탄성률 및  $\tan \delta$ 을 나타내었다. Figure 10의 (a)는 storage modulus를 log scale로 나타낸 것으로  $-100^\circ\text{C}$ 에서  $-50^\circ\text{C}$  구간에서 평탄 영역을 보이다가 PETA 함량이 증가함에 따라 온도 상승 시 저장탄성률이 증가하는데 이것은 반응성이 증가하고 경화속도가 촉진되어 가교밀도가 높은 필름이 제조된 것이라 볼 수 있다[19,20]. 경화 필름의 저장탄성률은 UA 단독보다 반응성 희석제를 사용한 경우 높은 값을 나

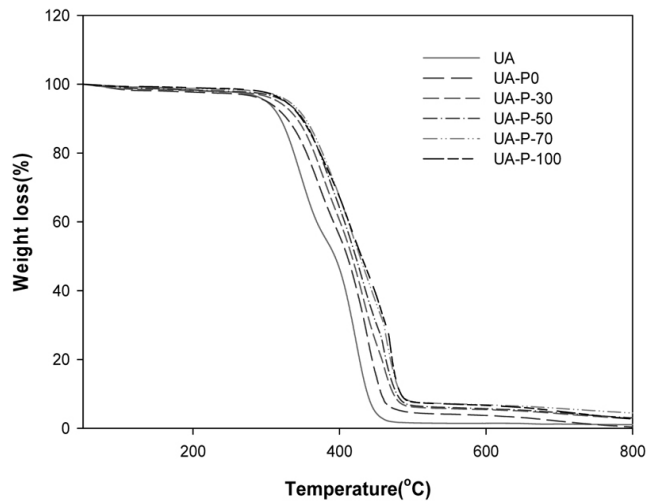


Figure 11. TGA thermograms of UV-cured compositions.

타내었으며 반응성희석제로 PETA를 단독으로 사용한 경우 전 온도 구간에서 가장 높은 저장탄성율을 나타내었다.  $\tan \delta$ 의 경우 UA 단독일 때와 HEA/PETA 비율이 100/0 (UA-P0), 70/30 (UA-P30)인 경우  $\tan \delta$  피크가  $50^\circ\text{C}$  이하에서 나타나는 것을 확인하였다. PETA 함량이 50% 이상인 경우  $\tan \delta$  피크가 아주 넓은 영역에 걸쳐 나타났으며 PETA 함량의 증가에 따라 다소 차이가 있었다. 저장탄성률의 증가는 3관능성의 아크릴레이트 단량체에 의한 가교밀도의 증가에 의한 것으로 생각되며,  $\tan \delta$ 의 최대 피크가 고온 쪽으로 이동하면서  $T_g$ 와 관련있는  $\tan \delta$  peak 크기가 감소하는 것은 고분자 내에서 형성된 가교구조가 분자쇄 운동을 방해하기 때문으로 판단된다. 이상의 결과로 UA 조성물은 반응성 희석제 종류에 따라 다른 물성을 가지는 것을 확인하였으며 UA 조성물을 PMMA binder에 적용 시 반응성 희석제의 종류가 영향을 미칠 것이라 예상하였다.

### 3.5. 열적 특성

경화 필름의 열적 분해 특성을 확인하기 위하여 TGA 측정 결과를 Figure 11에 나타내었으며, 시료의 무게 감소가 5%일 때의 분해온도를 Table 2에 요약하였다. UA 단독인 경우 5% 무게 감소 온도가 약  $300^\circ\text{C}$  부근이고 반응성 희석제를 함유하는 필름의 경우 더 높은 온도에서 나타났다. UA 단독인 경우에 비해 반응성 희석제를 첨가한 경우 최대 분해 온도가 고온쪽으로 이동하였으며 반응성 희석제로 PETA 단독을 사용한 경우 최대 분해 온도가  $328^\circ\text{C}$ 로 가장 높았으며 열적 안정성이 가장 우수한 것을 확인하였다. 3관능 단량체인 PETA 함량이 증가함에 따른 것으로 3관능성 단량체의 경우 1관능성 단량체 보다 UV경화 시 높은 가교밀도

를 갖게 되는데 이 가교구조가 열확산을 방해하기 때문으로 보여진다[21].

### 3.6. 부착 특성

UV 경화형 조성물을 각 기판 위에 도포하고 UV 조사 후 필름의 특성을 조사하였으며 Table 2에 정리하였다. 반응성 희석제로 HEA를 단독으로 사용한 경우 부착성은 우수하였지만 3 min 이내 경화가 되지 않았고 PETA를 단독으로 사용한 경우 1 min 이내 경화가 되었지만 부착성이 좋지 못하였다. PETA를 사용한 경우 3관능기 아크릴 단량체로 가교가 많이 일어나 기판에 대한 부착성 보다 필름 내의 분자간 결합력이 더 우수하여 대부분 떨어진 것으로 판단된다. HEA와 PETA를 혼합하여 사용한 경우 PETA를 70% 사용한 경우 지축 tack 없이 1 min 이내 경화되었고 PMMA sheet에 대하여 부착성이 우수하였다.

### 3.7. PMMA Bead 첨가에 따른 특성

UA와 HEA/PETA를 30/70으로 하는 반응성 희석제를 첨가한 조성물에 PMMA bead를 5, 10, 30, 50, 100 part 첨가하여 PMMA sheet에 대한 UA/PMMA bead 조성물의 부착특성을 확인하였다. PMMA bead의 함량을 100 part 첨가하더라도 부착성은 100/100으로 우수하였으며, PMMA bead의 바인더로 적용이 가능함을 확인하였다.

## 4. 결 론

IPDI, polyether계 polyol 및 HEA로 구성되는 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였으며 반응성 희석제로 PETA, HEA를 사용하고 광개시제로 Irgacure-184를 사용하여 UA 조성물을 제조하였다. PETA 함량이 50% 까지 증가함에 따라 인장강도는 증가하였으며 그 이후에는 감소하였다. TGA 분석 결과 PETA 함량이 증가함에 따라 최대 분해 온도가 증가하였고 DMA 분석 결과 반응성 희석제 첨가하는 경우 저장탄성률이 증가하였으며 HEA/PETA 비율이 30/70인 경우 저장탄성률이 가장 높았다. Tan  $\delta$ 의 경우 PETA 함량이 증가함에 따라 피크가 고온쪽으로 이동하였다. HEA/PETA 비율이 30/70인 조성물의 경우 부착성이 100/100이고 PMMA bead를 5, 10, 30, 50, 100 part 혼합한 경우 부착성이 모두 100/100으로 개발한 UA 조성물을 PMMA bead의 바인더로 적용 가능함을 확인하였다.

## 감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로

로 과학 기술연구지원센터의 지원을 받아 수행된 연구임(GBSP-002-120810-003).

## 참 고 문 헌

1. 대한민국 특허, 10-2012-0056339.
2. 일본 특허, 2012158672.
3. 일본 특허, 2012009364.
4. B. Nabeth, J. F. Gerard, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2113 (1996).
5. K. M. I. Ali, M. A. Khan, M. M. Zaman, and M. A. Hossain, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 309 (1994).
6. S. F. Thames and Z. A. He, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 951 (1994).
7. M. A. Ali, M. A. Khan, and K. M. I. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 879 (1996).
8. S. Kumari, A. K. Mishra, D. K. Chattopadmay, and K. V. S. V. Raju, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2673 (2007).
9. B. K. Kim, K. H. Lee, and H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 799 (1996).
10. A. Srivastava, D. Agarwal, S. Mistry, and J. Singh, *Pigment & Resin Technol.*, **37**, 217 (2008).
11. T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, S. B. Lin, S. Y. Tsay, M. Koshiha, Y. S. Ding, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 647 (1985).
12. K. H. Hsieh, C. H. Kuo, C. A. Dai, W. C. Chen, T. C. Peng, and G. H. Ho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3162 (2004).
13. C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
14. J. N. Tey, A. M. Soutar, S. G. Mhaisalkar, H. Yu, and K. M. Hew, *Thin Solid Films*, **504**, 384 (2006).
15. A. Chiolerio, L. Vescovo, and M. Sangermano, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2008 (2010).
16. F. Wang, J. Q. Hu, and W. P. Tu, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 245 (2008).
17. V. Jancovicova, M. Mikula, B. Havlinova, and Z. Jakubikova, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 432 (2013).
18. A. R. Han, J. G. Kim, J. W. Hong, and H. K. Kim, *J. adhes. interface*, **13**, 1 (2012).
19. E. S. Park, H. D. Hwang, C. H. Park, Y. H. Lee, J. I. Moon, and H. J. Kim, *J. adhes. interface*, **12**, 2 (2011).
20. J. W. Yoo and D. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **23**, 376 (1999).
21. D. Kunwong, N. Sumanochitraporn, and S. Kaewpirom, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, **33**, 2 (2011).