

Multi Acrylate기를 갖는 Polydimethylsiloxane 변성 Urea 코팅 액의 제조와 그 특성

박승우 · 강호종 · 강두환[†]

단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과, 광 에너지 소재 연구센터
(2014년 3월 17일 접수, 2014년 5월 14일 수정, 2014년 5월 28일 채택)

Preparation and Properties of Polydimethylsiloxane Modified Urea with Multi Acrylate Group Coating Materials

Seung Woo Bak, Ho-Jong Kang, and Doo Whan Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering,
Dankook University, Yongin 448-701, Korea

(Received March 17, 2014; Revised May 14, 2014; Accepted May 28, 2014)

초록: Hydride terminated polydimethylsiloxane과 allyl amine을 hydrosilylation 반응으로 aminopropylpolydimethylsiloxane을 합성하고, 이를 hexamethylenediisocyanate(HDI)의 고리화 반응으로 제조된 cyclic HDI trimer와 반응시켜 urea결합으로 결합된 polydimethylsiloxane 변성 urea를 제조하였다. Polydimethylsiloxane 변성 urea의 말단에 있는 isocyanate기와 2-hydroxyethylmethacrylate를 반응시켜 말단에 multi acrylate기가 도입된 polydimethylsiloxane 변성 urea/acrylate(PUA)를 제조하였다. 제조한 화합물의 구조를 FTIR, ¹H NMR로 확인하였으며, PUA에 아크릴계 단량체, 광 개시제, 용매 등을 여러 가지 조성비로 혼합하여 코팅 액을 제조하였으며 이를 PET 필름에 도포하고 UV를 조사하여 고경도의 유연성을 갖는 코팅 막을 제조하였다. 제조한 코팅 막의 연필 경도는 3H, 접촉각은 82°, bendability는 7 ϕ 까지 scratch가 발생하지 않았다.

Abstract: Aminopropyl terminated polydimethylsiloxane was synthesized by hydrosilylation reaction with hydride terminated polydimethylsiloxane and allyl amine. Polydimethylsiloxane modified urea with isocyanate group was prepared from cyclic trimer of hexamethyldiisocyanate with aminopropyl terminated polydimethylsiloxane. Polydimethylsiloxane modified urea/acrylate resin (PUA) was prepared from the urethane reaction of PU with isocyanate group and 2-hydroxyethylmethacrylate. PUA structure was analyzed by FTIR and NMR. Coating materials were prepared by mixing PUA, acrylic monomer, photo-initiator, and solvent and coated on PET film to obtain flexible hard coating film by UV irradiation.

Keywords: allyl amine, polydimethylsiloxane, UV curing, pencil hardness.

서 론

환경 및 건강의 대한 관심이 높아짐에 따라서 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 대한 환경 규제가 국내·외에서 강화되어지고 있다.¹ 이로 인하여 기존의 열 경화 방식의 시스템을 대체하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 자외선을 이용한 경화 시스템은² 낮은 온도에서 경화, 빠른 생산 속도³ 등 열 경화에 비하여 많은 장점을 가지고 있어 코팅 분야에서 많이 사용되고 있다. 요즘은 휴대용 전자기기 등의 사용이 증가되면서 사용 중 기기 표면에 발생하는 스크래치를 방지하기 위한 하드 코팅 필름 필요성

이 증대되고 있다. 하드 코팅 필름은 전자기기 외부에 발생하는 스크래치를 방지하기 위하여 고경도, 고무과울 그리고 유연성을 필요로 한다. 일반적으로 사용되어지는 하드 코팅 필름의 조성은 코팅 필름의 물성에 크게 영향을 미치는 base 수지,^{4,5} 가교제⁶ 및 물성에 영향을 미치는 단량체, 점도 조절 및 분산을 위한 용매, 반응 개시제 역할을 하는 광개시제, 그리고 필름에 여러 특성을 부여하는 각종 첨가제로 구성되어 있다. 아크릴레이트의 경우 우수한 내마모성, 강직성, 광학적 특성 등을⁷ 가지고 있어 하드 코팅 액에 많이 사용되고 있지만, 아크릴레이트 하드 코팅 필름은 brittle한 성질로 인하여 코팅 필름이 휘어질 경우 crack이 발생하는 단점을 가지고 있다. Polydimethylsiloxane의 Si-O 결합은 C-C 결합의 비하여 낮은 rotation energy를 가지고 있어 회전이 자유로우며, 유연성 및 가시광선과 자외선 영역에서의 높은 투명성을

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

가지고 있다.^{8,9} 우레아 변성 아크릴레이트의 경우에는 C=C 결합을 가지고 있어 높은 반응성, 내마모성, 강직성, 광학적 성질, 내후성 등의 뛰어난 기계적 물성을 가지고 있다. Oliveira의¹⁰ 경우 NCO/OH의 비율을 조절하여 polyurethane/urea hybrid coating solution을 제조하여 비율에 따른 코팅 경화 특성을 보고한 바 있으며, Lee의⁶ 경우 polyurethane acrylate의 관능도에 따른 코팅 액의 코팅 특성을 연구한 결과가 있다. 하지만, 이러한 연구에서는 가교 밀도의 증가로 인하여 코팅 표면의 경도는 증가하였으나, 유연성이 좋지 않아 코팅 표면이 휠 경우 crack이 발생하는 결과를 나타내었다. 본 실험에서는 경도를 유지하면서 유연성을 동시에 갖는 하드 코팅 액을 제조하기 위하여 유연성이 뛰어난 polydimethylsiloxane 말단에 aminopropyl기를 도입시킨 후 HDI(hexamethyl diisocyanate) cyclic trimer를 urea 반응을 통하여 반응시킨 후 2-hydroxyethylmethacrylate를 결합시켜 유연성있는 Si-O 사슬과 말단에 multi acrylate을 가지고 있는 polyorganosiloxane 변성 urea/acrylate을 합성하였다. 이를 acrylic monomer, 광개시제, 용매, 그리고 각종 첨가제의 조성을 변화시켜 코팅 액을 제조하였다. 제조한 코팅 액에 UV 광을 조사하여 코팅 표면을 경화시켰으며, 조성비에 따른 각 코팅 필름의 경도, contact angle 및 bendability을 측정하였다.

실 험

재료. Polydimethylsiloxane으로 개질된 urea/acrylate 합성에 필요한 hydride terminated polydimethylsiloxane(H-PDMS, Gelest Co.), allyl amine(Samchun Co.), hexamethylenediisocyanate(HDI, Bayer Co.)는 구입하여 정제 없이 사용하였고, 2-hydroxyethylmethacrylate(2-HEMA, Junsei)는 시약 용을 구입하여 inhibitor를 제거한 후 사용하였다. Karstedt's 촉매(Gelest Co.)와 dibutyltin dilaurate(DBTL, Aldrich), dipentaerythritohexa-acrylate(M600, Miwon Special Chemical), 2-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgacure 184, Ciba Co.)를 구입하여 정제 없이 사용하였다. Leveling agent BYK사

의 BYK-UV3570을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF), methyl ethyl ketone(MEK), 그리고 methyl isobutyl ketone(MIBK)은 Duksan 제품을 정제하여 사용하였다.

사슬 말단에 Aminopropyl 기를 가지는 Polydimethylsiloxane (NH₂-PDMS) 합성. 양 말단에 NH₂기를 가지는 NH₂-PDMS(A)를 hydride terminated polydimethylsiloxane(H-PDMS)와 allyl amine의 hydrosilylation 반응으로 합성하였다.¹¹ 이를테면 환류냉각기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 300 mL짜리 3구 플라스크에 THF (150 mL)와 질소를 유입시키면서 10 g(0.01 mol)의 H-PDMS (M_n:1000)와 hydrosilylation을 위한 Karstedt's 촉매를 넣었다. 1.45 g(0.025 mol)의 allyl amine 1.43 g(0.025 mol)을 반응 플라스크에 서서히 적가하였다. 적가가 끝난 후 60 °C에서 4시간 동안 교반하였으며 미반응물을 제거하기 위하여 감압 진공 증류장치에서 건조시킨 후 NH₂-PDMS(A)를 얻었다.

Polyorganosiloxane 변성 Urea/Acrylate(PUA) 합성. 합성한 NH₂-PDMS(A)의 양 말단에 cyclic HDI trimer를 반응시킨 다음 2-HEMA를 도입시켜 말단에 multi acrylate을 가지고 있는 PUA를 합성하였다. 이를테면 앞선 실험과 동일한 반응장치에 NH₂-PDMS:HDI trimer:2-HEMA를 1:4:8의 mol 비로 그리고 0.2 wt%의 DBTL/THF 용액 300 mL를 촉매로 사용하여 65 °C에서 8시간 동안 교반하였다. 반응이 종결된 후 감압 진공 증발기와 진공 건조를 통하여 용매 및 미반응물을 제거하여 PUA(B)을 얻었다.

UV 경화를 위한 코팅 액의 제조. 합성한 PUA, acrylic 단량체, 광개시제, leveling agent, 그리고 용매의 조성을 달리 하여 바이알 병에 넣고 vortex mixer를 사용하여 균일하게 혼합함으로써 코팅 액을 제조하였다. Table 1에 코팅 액을 제조하는데 대한 조성을 나타내었다.

UV 조사에 의한 코팅 막의 제조. 제조한 코팅 액을 primer 처리된 polyethyleneterephthalate 필름(PET film, 188 μm, Toyobo A4300)에 일정량 도포하고 bar coater(No. 9)를 이용하여서 코팅하였다. 코팅 액으로 코팅된 필름을 환류 건조기

Table 1. Compositions for Preparation of Coating Solution

(unit:g)

Sample No.	PUA	Acrylic monomer	Photo initiator	Leveling agent	Solvent (MEK/MIBK)
1	0.25	10	0.51	0.003	4.10/6.15
2	0.50	10	0.52	0.003	4.20/6.30
3	0.75	10	0.53	0.003	4.30/6.45
4	1.00	10	0.55	0.003	4.40/6.60
5	0.75	7.5	0.41	0.002	3.30/4.95
6	0.75	10.0	0.53	0.003	4.30/6.45
7	0.75	12.5	0.66	0.004	5.30/7.95
8	0.75	15.0	0.78	0.004	6.30/9.45

에 넣고 90 °C에서 90초간 건조하여 용매를 제거한 후에 UV-A 영역의 UV 파장이 80 mW/cm²의 양으로 나오는 UV 조사 장치(Model:Dae Ho Co., CURE ZONE 2) 내에서 광조사하여 경화된 코팅 막을 얻었다.

기기분석. 적외선 분광 분석: 적외선 분광 분석은 Thermo Scientific사의 Nicolet 380의 ATR 방법을 이용하여 ZnSe cell로 background를 측정하고 ZnSe cell 위에 샘플을 올려 측정하였다.

핵자기 공명 분석: ¹H NMR 분석은 Zeol사의 400 MHz ZEOL 400을 사용하여 측정하였으며 시료는 기준물질인 trimethylsilane(TMS)가 0.01% 함유된 CDCl₃ 용액에 용해시켜 측정하였다.

표면 연필경도 및 Scratch Depth 측정: 표면 경도는 Coretech사에서 제작한 pencil hardness tester로 KS M ISO

15184 방법을 이용하여서 750 g의 추를 올려 놓고 코팅 막의 표면을 연필심의 끝부분을 90°로 마모시킨 Mitsubishi사의 연필을 사용하여 5B부터 6H의 연필을 45°로 고정시킨 후 좌우로 이동시켜 표면의 scratch가 생기지 않는 가장 높은 값을 측정하였다. 이와 함께 pencil hardness tester에 50 g의 추를 올려 놓고 코팅 막의 표면을 뾰족한 쇠 봉으로 긁은 후 표면에 발생한 scratch의 depth를 surface profiler(Veeco instrument Co.)을 이용하여 측정하였다.

표면 접촉각 측정: 접촉각 특성은 SEO사의 Contact angle and Surface tension analyzer, Phoenix 300series을 이용하여서 측정하였다. 코팅 막 위에 deionized water(D. I. water)를 한 방울 떨어트려 코팅 막 위에 D. I. water 방울의 접촉각을 카메라를 통하여 확인하였고 접촉각을 측정하였다.

Printability 측정: Printability 측정은 Diversified Enterprises

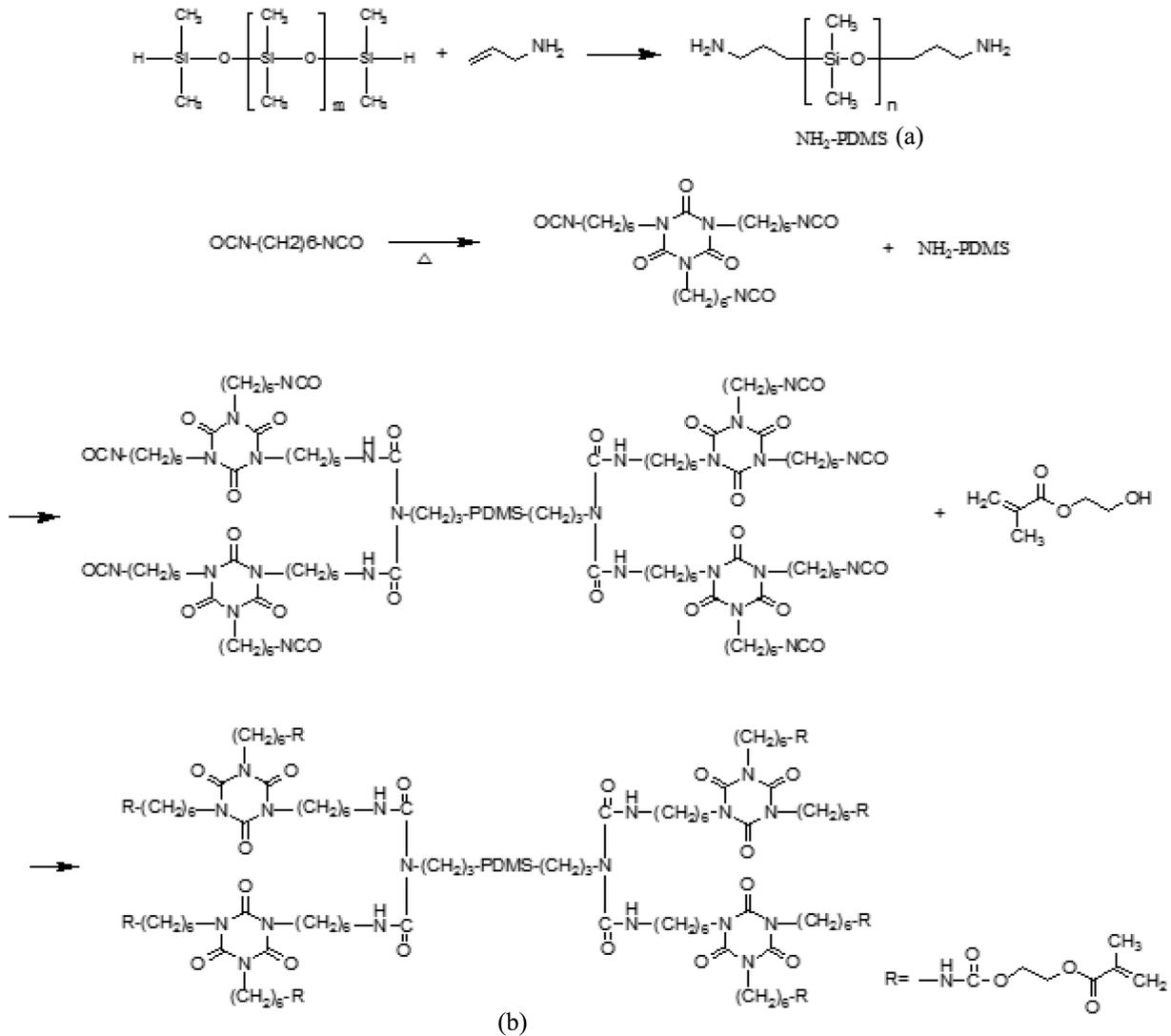


Figure 1. Preparation of (a) NH₂-PDMS; (b) PUA.

사의 Accu Dyne test pen을 이용하여 ASTM D-2578을 이용하여 측정하였다. 30~40 dyne/cm의 펜을 코팅 표면에 도포한 후 2~3초간 액막이 파괴되지 않고 유지되는 가장 높은 dyne 지수를 측정하였다.

Bendability 측정: Bendability 측정은 구경의 크기가 다른 쇠 봉의 코팅된 필름을 10차례 감았다 풀었다를 반복한 후 육안으로 필름의 발생한 scratch를 확인하였으며, Perkin-Elmer사의 UV-vis(LAMBDA 950)을 이용하여 필름의 haze 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

NH₂-PDMS 및 PUA 합성. Acrylic 화합물 코팅 액으로 코팅을 하여 얻은 코팅 막의 경우 경도는 매우 높으나 flexibility가 없어 코팅 표면을 구부릴 경우 코팅 표면에 crack이 발생하게 된다. 이러한 crack을 방지하기 위해서 유연성, 내구성 및 투명성이 뛰어나고 유연한 siloxane을 갖는 PDMS가 도입된 PUA base 수지를 합성하여 코팅 액에 사용하였다. PUA는 H-PDMS와 allyl amine의 hydrosilyl화 반응을 통해 말단이 aminopropyl기로 치환된 NH₂-PDMS(A)을 합성한 후 3개의 isocyanate기를 가지고 있는 cyclic HDI trimer와 반응시킨 다음 촉매 존재 하에서 2-HEMA와 반응시켜 사슬 말단에 multi acrylate을 가지는 PUA(B)을 제조하였다. 합성한 NH₂-PDMS(A)와 PUA(B)에 대한 반응을 Figure 1에 나타내었다. 합성한 화합물을 확인하기 위해서 IR과 NMR을 측정하였으며, 이들의 결과를 Figure 2와 3에 나타내었다. Figure 2에 나타난 FTIR 결과를 보면 NH₂-PDMS 말단의 -NH₂의 흡수 피크인 3200 cm⁻¹은 HDI trimer의 결합으로 인하여 사라진 것을 확인할 수 있으며, 2-HEMA의 도입으로 생성된 acrylate의 흡수 C=C의 피크인 1640 cm⁻¹ 및 흡수 C=O의 피크가 1750 cm⁻¹에서 생성됨을 확인할 수 있다. Figure 3에 나타난 ¹H NMR 결과에서도 2 ppm에서 나타나는 -NH₂의 피크가 사

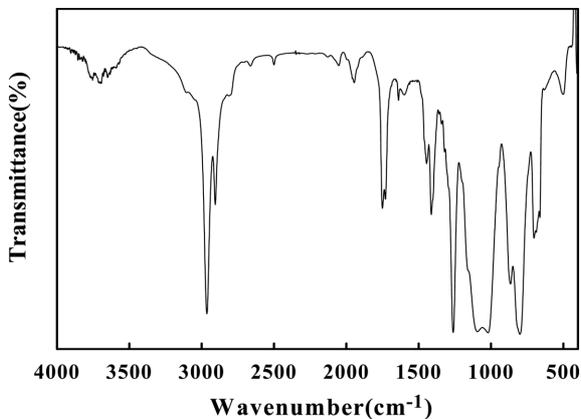


Figure 2. FTIR spectrum of PUA.

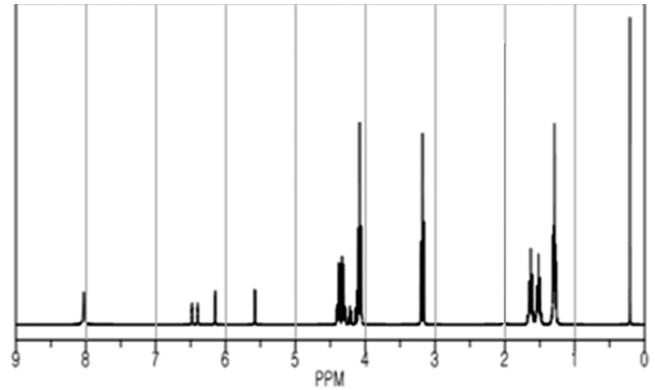
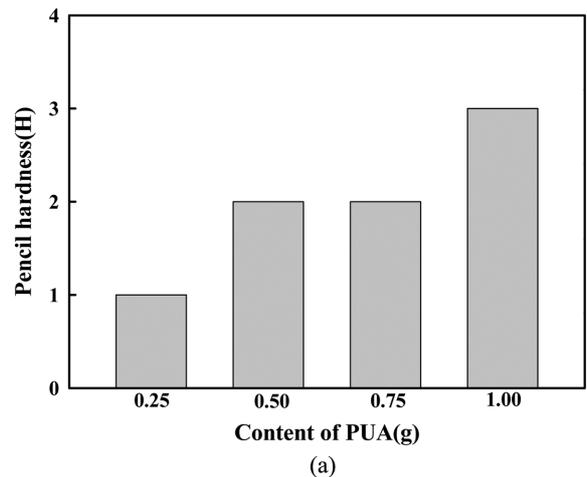


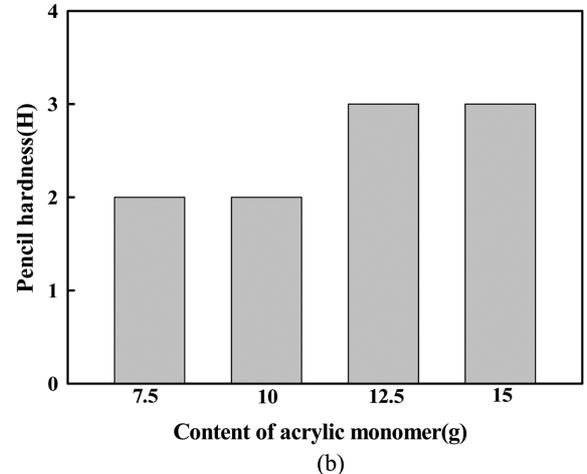
Figure 3. ¹H NMR spectrum of PUA.

라졌으며, 2-HEMA의 도입으로 추가된 C=C의 피크가 6.2 ppm 부근에 나타남을 확인하였다.

코팅 막의 표면 경도 특성. 조성이 다른 각 코팅 액으로부터 얻어진 코팅 막의 연필 경도를 측정하고 그 결과를 Figure



(a)



(b)

Figure 4. Pencil hardness of coated film according to contents of PUA (a); contents of acrylic monomer (b) in coating materials.

4에 나타내었다. Acrylic 화합물 코팅 액으로 코팅을 한 경우, 높은 가교 반응으로 인하여 코팅 면은 매우 brittle해 진다. 이로 인하여 코팅 막에 flexibility가 낮아져 코팅 막이 휘어질 경우 코팅 막의 crack이 발생하여 경도를 측정할 수 없었으나 PUA를 base 수지로 하여 제조한 코팅 액으로 처리하여 얻은 코팅 막의 경우에는 crack이 발생하지 않았다. 이는 PUA에 높은 자유 운동도를 가지는 siloxane 사슬이 코팅 막 내에서 유연성을 부여해주며 말단에 있는 acrylate기가 acrylic monomer와의 3차원 가교 반응을 통하여 가교 밀도가 증가하여 높은 경도를 유지하면서 코팅 막의 crack 발생이 감소되는 것으로 사료된다. Acrylic monomer의 양이 증가할수록 PUA의 말단에 acrylate와 반응하는 이중결합 site의 수가 증가함으로 가교 밀도가 높아져 3H 이상의 표면 경도를 나타내었다. Figure 5에는 코팅 표면을 뾰족한 쇠 봉으로 긁은 후에 코팅 표면에 발생한 scratch의 depth를 나타내었다. Scratch depth 또한 연필 경도와 비슷한 경향을 나타내었다. Acrylic

monomer만을 가지고 코팅을 한 경우에는 뾰족한 쇠봉이 코팅 표면에 힘을 가하는 순간 코팅 표면에 crack이 발생하였으나, PUA을 함유한 코팅 막의 경우에는 crack이 발생하지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 연필 경도와 마찬가지로 높은 가교 결합으로 인하여 flexibility가 낮아 충격을 가할 경우 crack이 발생하지만, PUA의 도입으로 유연성이 증가되었기 때문으로 사료된다. 연필 경도의 결과와 비슷한 결과로 scartch depth의 경우도 acrylic monomer의 증가에 따라서 420 Å까지 낮아짐을 확인할 수 있다.

코팅 막의 접촉각 및 Printability 특성. 코팅 표면의 접촉각과 printability를 측정하고 그 결과를 Figure 6과 7에 각각 나타내었다. 코팅 막에서 접촉각이 높을 경우 표면이 소수성을 나타내어 외부 환경으로부터 발생하는 오염 및 성능 저하를 막을 수 있으며, 접촉각이 낮을 경우에는 표면이 친수성을 갖게 되어 inkjet printing을 통한 인쇄가 가능하다. Acrylic

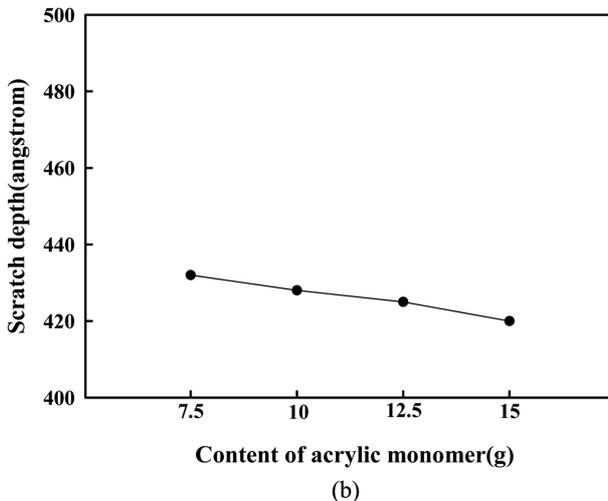
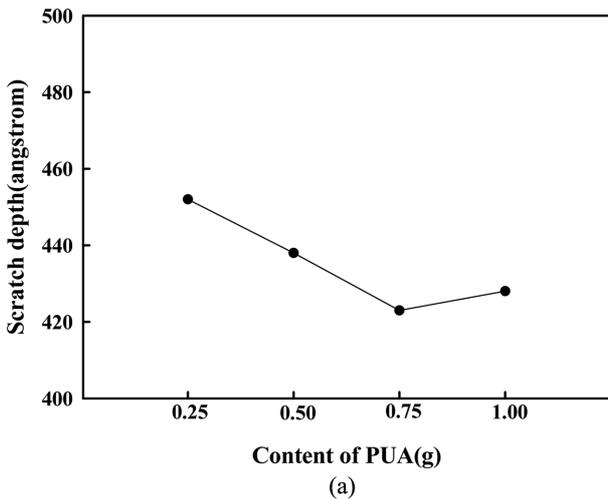


Figure 5. Scratch depth of coated film according to contents of PUA (a); contents of acrylic monomer (b) in coating materials.

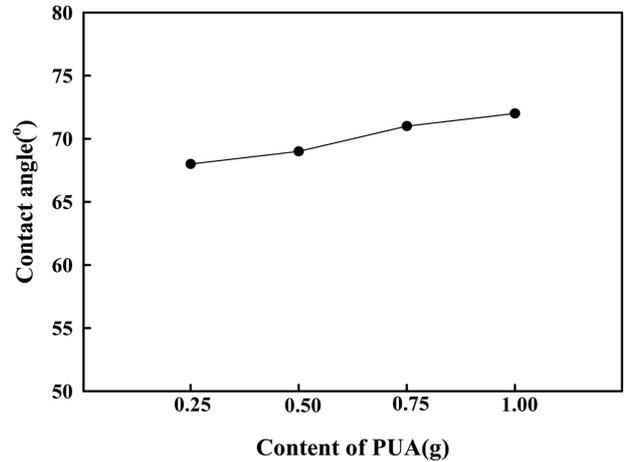


Figure 6. Contact angle of coated film according to contents of PUA in coating materials.

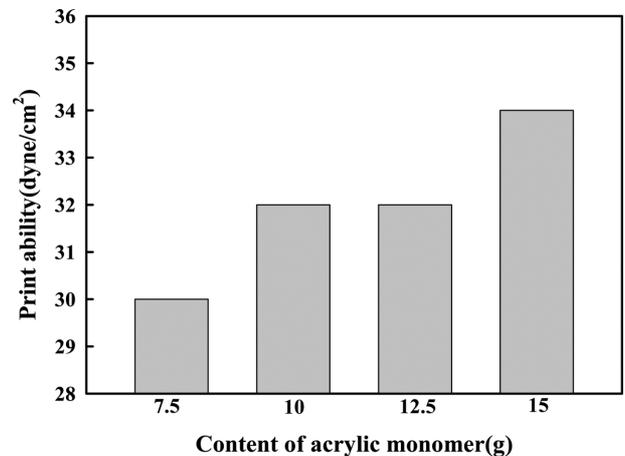


Figure 7. Printability of coated film according to contents of acrylic monomer in coating materials.

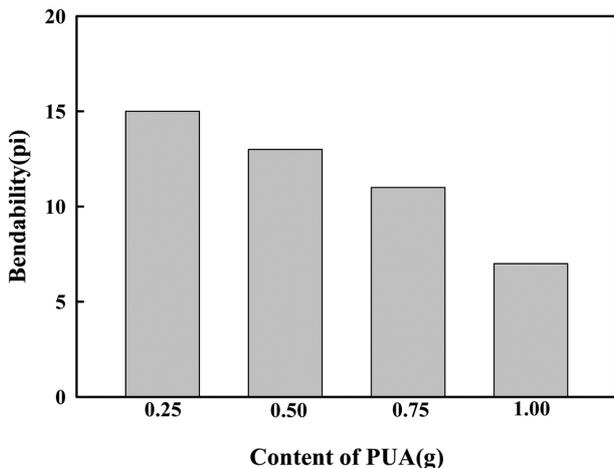


Figure 8. Bendability of coated film according to contents of PUA in coating materials.

화합물로 된 코팅 액을 처리한 경우에는 접촉각이 60°이나 외부로부터 발생하는 수분에 취약하여 태양광 모듈과 같은 분야에 적용할 경우 성능 저하와 같은 문제가 발생할 수 있다. 반면에, siloxane은 높은 소수성을 가지고 있음으로 접촉각은 높게 측정된다. PUA를 주제로 한 코팅 액으로 처리하여 얻은 코팅 막은 PUA 및 acrylic monomer의 조성 비율을 조절해 줌에 따라 접촉각 및 printability 특성을 조절할 수 있다. 코팅 막의 조성 비율에서 acrylic monomer의 양이 0% 이하일 경우 PUA의 siloxane 사슬의 영향으로 접촉각은 72°이었으나 acrylic monomer의 양을 증가시키기에 따라 64°까지 감소하였다. 반대로 printability test에서는 30 dyne에서 34 dyne까지 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PUA에 함유되어 있는 siloxane 사슬의 영향으로 acrylic monomer의 양이 적은 경우에는 코팅 막의 표면이 소수성을 나타내는 반면에 acrylic monomer의 양이 증가할 경우 siloxane의 영향은 낮아져 반대의 결과가 나타나는 것으로 사료된다.

Bendability 특성. Flexible 유연 기관 등으로 적용하기 위해서는 코팅된 표면이 고경도와 flexibility을 가지고 있어야 한다. Acrylic 화합물은 brittle한 특성을 가지 있어 휘어질 경우 깨지거나 crack이 발생한다는 단점을 가지고 있다. 반면에, siloxane의 경우에는 낮은 T_g 를 가짐으로 유연성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. Figure 8은 구경이 다른 쇠 봉에 코팅 막을 감았다 풀었다는 10회 반복한 후에 scratch 생성을 육안으로 확인하고 그 결과를 나타내었다. 그림에서 UV-vis을 이용하여 측정된 Haze의 변화를 보면 acrylic 화합물만으로 된 코팅 액을 코팅을 할 경우 20 ϕ 의 쇠 봉에서 scratch가 발생하였지만 PUA를 주제로 한 코팅 액을 처리하여 얻은 코팅 막

의 경우 7 ϕ 까지 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이는 PUA의 siloxane 사슬이 도입됨으로 인하여 코팅 막의 유연성이 증가되었기 때문으로 사료된다.

결론

Hydride terminated polydimethylsiloxane과 allyl amine으로 α, ω -aminopropyl polydimethylsiloxane을 합성하고, 이를 2-hydroxyethylmethacrylate와 hexamethylenediisocyanate을 고리화 반응으로 얻어진 cyclic HDI trimer로 반응시켜 polydimethylsiloxane 변성 urea resin를 제조하였다. 이를 acrylic monomer, 광개시제, 용매 등과 혼합하여 코팅 액을 제조하고 이를 PET 필름 위에 코팅을 한 후 UV 광을 조사하여 코팅 막을 얻었다. 경화된 코팅 막은 acrylic monomer와 PUA base 수지의 말단에 존재하는 multi acrylate기와의 가교 반응으로 연필경도는 최대 3H까지 증가하였다. 또한 PUA와 acrylic monomer의 조성 변화로 contact angle과 dyne 값의 조절이 가능하였으며, bendability는 siloxane 사슬의 영향으로 7 ϕ 의 쇠봉까지 scratch가 발생하지 않았다.

감사의 글: 본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터 (GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음[GRRCD단국 2014-B03, 복합기능 광소자 코팅액 개발(7/9)].

참고 문헌

1. S. Kojima, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 253 (1993).
2. C. Decker, *Polym. Int.*, **45**, 133 (1998).
3. A. Priola, G. Gozzelino, and F. Ferrero, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **11**, 255 (1991).
4. C. Tang, W. Liu, S. Ma, Z. Wang, and C. Hu, *Prog. Org. Coat.*, **69**, 359 (2010).
5. S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, **351**, 216 (1999).
6. D. J. Lee, J. Y. Choi, and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 798 (1999).
7. C. Bluestein, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **17**, 83 (1981).
8. J. Crivello and D. Bi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 683 (1994).
9. P. L. Kuo, K. C. Chen, and T. L. Wang, *Polymer*, **38**, 5203 (1997).
10. M. C. L. Oliveira, R. A. Antunes, and I. Costa, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 4679 (2013).
11. B. C. Lee and D. W. Kang, *Polymer*, **28**, 143 (2004).