

Relationship between Structure and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylate Ionomers

김태우, 김한도

부산대학교 공과대학 섬유공학과

Abstract : A series of UV-curable polyurethane acrylate ionomer were synthesized from isophorone diisocyanate (IPDI), poly(tetramethylene ether glycol) (PTMG), 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA), triethylamine (TEA), 2-hydroxy ethyl acrylate (HEA), and dibutyl tin dilaurate (DBT) as a catalyst. 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (DMPAP) was used as a photoinitiator. The films of UV-cured polyurethane acrylate ionomer were prepared by casting the formulated materials onto a glass plate at room temperature and cured using a medium pressure mercury lamp (80 W/cm, $\lambda_{max} = 365$ nm). Effects of DMPA content, molecular weight of PTMG and degree of neutralization on the properties were investigated. It is found that the storage modulus increased with increasing DMPA content. The glass transition temperature of sample A shifted to higher temperature as the content of DMPA was increased. Tensile modulus also increased with increasing DMPA content. Modulus and Tg decreased with increasing molecular weight of PTMG from 650 to 2000. With increasing the degree of neutralization, ionomers exhibited improved modulus.

1. 서론

폴리우레탄 아이오노머는 폴리우레탄 주쇄에 펜던트 형태의 산 또는 3급 질소 화합물이 공중합체의 형태로 존재하는데 이들은 neutralization되거나 4급화되어서 염을 형성하게 된다.¹ 폴리우레탄 아이오노머 내에서 ionic center는 물성에 중요한 영향을 미치게 되는데² 이들은 독특한 구조를 가지며 수분산 형태로 코팅제와 접착제로 사용될 수 있기 때문에 상업적으로 중요한 의미를 가진다.³ 한편, 반응성 올리고머를 주로 사용하는 UV 경화는 에너지를 절감할 수 있고 용매의 증발로 인한 환경오염을 경감시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. UV 경화성 폴리우레탄 아크레이트⁴⁵는 주로 광섬유 코팅제^{6,7}로 사용하기 위해서 연구되어 왔는데, 전형적인 UV 경화 시스템은 반응성 우레탄 올리고머, 반응성 희석제 그리고 광개시제로 구성

되는데 반응성 올리고머가 코팅제의 최종 물성을 결정하는 중요한 요소가 된다. 본 연구에서는 PTMG, IPDI, DMPA, HEA, TEA를 DBT를 촉매로 하여 폴리우레탄 아크레이트 아이오노머를 제조하였다. 분자 설계로부터 제조된 폴리우레탄 아이오노머를 광개시제인 DMPAP와 혼합하여 유리판 위에 casting한 후 UV 발생 수은 램프(80W/cm, 365nm 주파장)를 이용하여 필름을 제조하였다. 그리고 DMPA 함량, PTMG의 분자량 그리고 neutralization의 정도가 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

PTMG ($M_n = 650, 850, 1000, 2000$ 동성화학)은 80°C , 0.1mmHg 에서 기포가 발생하지 않을 때까지 건조하여 사용하였다. IPDI, DBT, DMPA, DMPAP, 그리고 TEA는 특급시약을 그대로 사용하였고 HEA는 4\AA molecular seive에 담구어 사용하였다. 프리폴리머는 질소 기류 하에서 PTMG, IPDI 그리고 촉매인 DBT($0.03\text{wt}\%$)를 80°C 에서 반응시켜 이론 NCO값에 도달할 때까지 반응시킨 후 분자 설계로 계산된 값의 DMPA를 첨가한 후 다시 이론 NCO 값에 도달할 때까지 반응시켜 제조하였다. 이후 프리폴리머를 60°C 에서 약 1시간 neutralizing 시킨 후 HEA를 dropping하여 NCO 말단을 capping하였다. FTIR에서 NCO 피크가 사라지는 것을 확인한 다음 반응을 종결하였다.

Table. I Basic Formulation of the Feed (in grams)

A. Variation of DMPA Content

Run#	DMPA(wt%)	IPDI	PTMG	DMPA	TEA	HEA
A-1	3.89	94.70	90	10	7.54	49.47
A-2	5.44	76.13	60	10.58	7.98	39.77
A-3	6.68	121.00	80	20	15.08	63.21
A-4	7.73	71.55	40	13.33	10.06	37.37

B. Variation of segment molecular weight

Run#	soft segment molecular weight	IPDI	PTMG	DMPA	TEA	HEA
B-1	650	76.13	60	10.58	7.98	39.77
B-2	850	66.47	60	10.58	7.98	34.72
B-3	1000	61.77	60	10.58	7.98	32.26
B-4	2000	48.43	60	10.58	7.98	25.29

C. Variation of degree of neutralization

Run#	degree of neutralization	IPDI	PTMG	DMPA	TEA	HEA
C-1	25%	66.47	60	10.58	1.995	34.72
C-2	50%	66.47	60	10.58	3.99	34.72
C-3	75%	66.47	60	10.58	5.985	34.72
C-4	100%	66.47	60	10.58	7.98	34.72

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 자외선 조사 전후의 폴리우레탄 아크레이트 아이오노머의 전형적인 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것인데 1635cm^{-1} 부근의 C=C 밴드가 자외선 조사후에 사라지는 것으로써 광중합이 일어난 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 Table 1에 나타낸 것처럼 DMPA 함량을 3.84wt%에서 7.73wt%까지 변화시켰다. Fig. 2는 DMPA 함량에 따른 저장 탄성률의 변화를 온도의 함수로 나타낸 것이다. DMPA의 함량이 증가됨에 따라 저장 탄성률이 증가됨을 볼 수 있는데 이것은 ionic center가 증가됨에 따라 Coulombic force가 증가되어 분자 사슬간의 상호작용을 증가시켜 stiffness를 높이는 결과를 나타내게 된다.

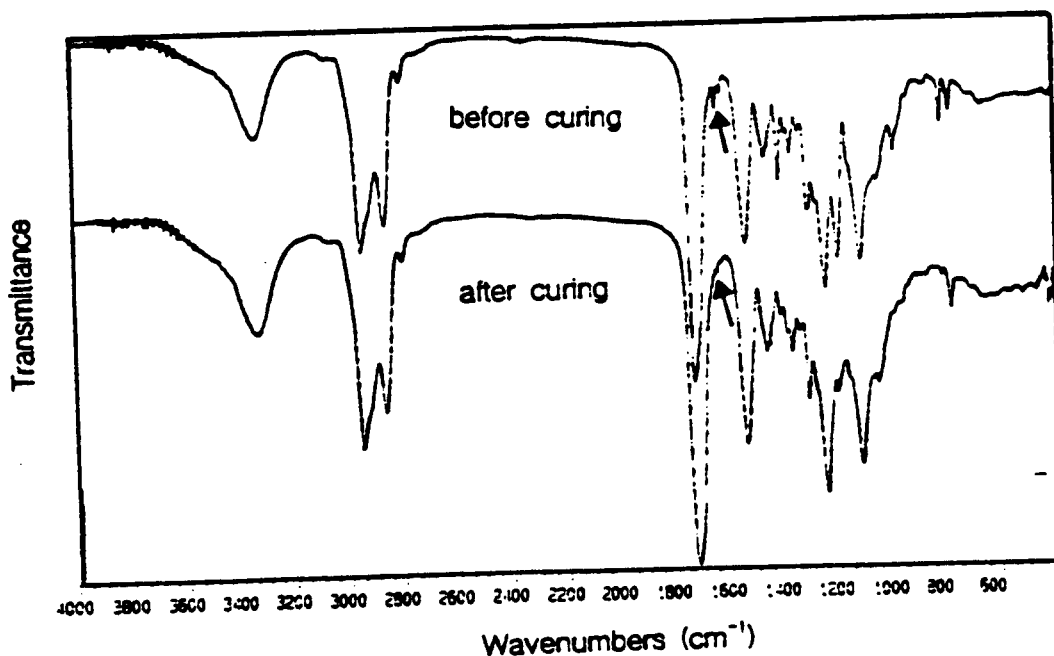


Fig. 1 FTIR spectra of polyurethane acrylate ionomer.

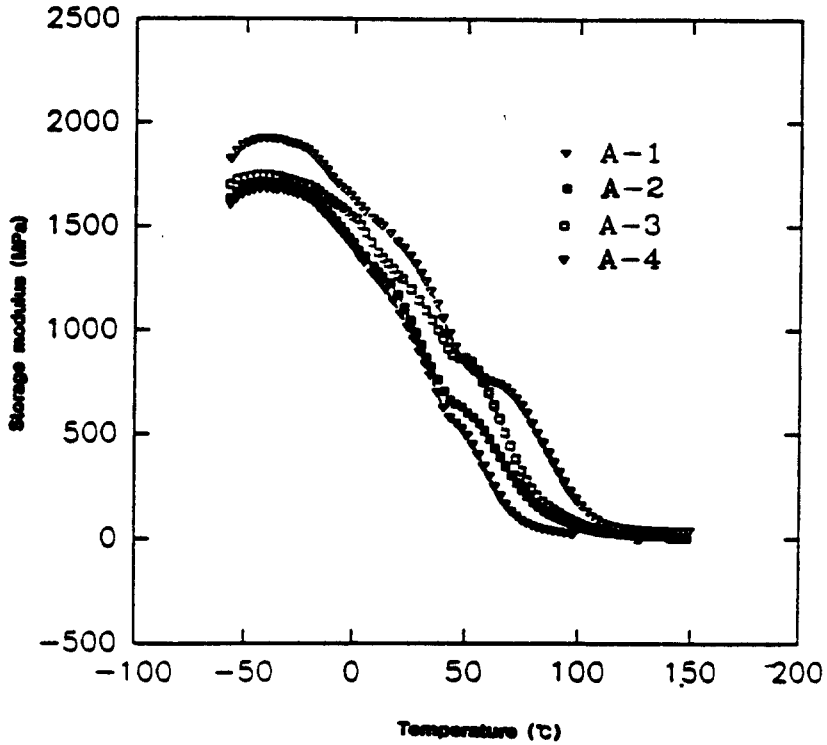


Fig. 2 Effect of DMPA content on storage modulus for UV-cured sample A

Fig. 3은 DMPA의 함량을 일정하게 하고 PTMG의 분자량을 다르게 하였을 때의 저장 탄성률의 변화를 나타낸 것이다. PTMG의 분자량이 감소함에 따라 저장 탄성률이 증가됨을 볼 수 있는데 이것은 분자량이 작을수록 더 많은 우레탄 결합을 형성할 수 있기 때문이다.

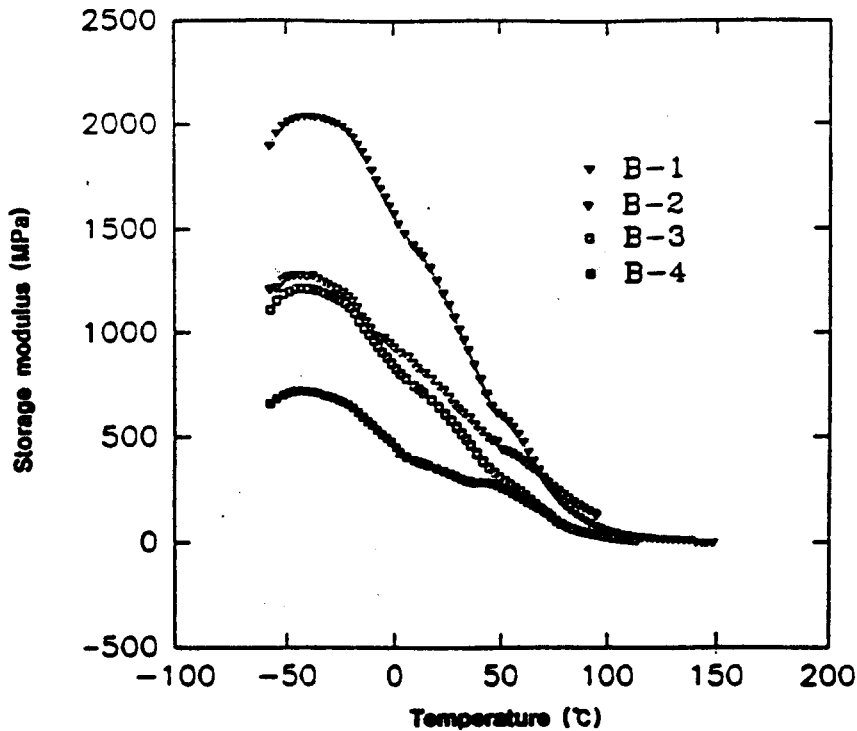


Fig. 3 Effect of molecular weight of PTMG on storage modulus for UV-cured sample B

4. 참고 문헌

1. Longworth R (1983) Developments in Ionic Polymers - I. Wilson AD, Prosser HJ (eds.) Applied Science Publishers, London, p 53.
2. Geraldine C., Eisenberg A. (1981) Ind. Eng. Chem. Prd. Res. Dev. 20 : 271
3. Dieterich D., Keberle W., Witt H. (1970) Angew Chem. Int. Ed. 9 : 40
4. Nippon kokai Tokkyo koho 48-43657 (1973).
5. U. S. Patent Number 3,907,865 (1975).
6. M. Koshilba, K. K. S. Hwang, S. K. Foley, D. J. Yarusso, and S. L. Cooper, J. Material Sci., 17, 1447 (1982).
7. H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, J. Appl. Polym. Sci., 46, 1339 (1992).