

<研究論文(學術)>

UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 제조와 특성(I) -폴리올의 분자량과 저분자량 디올의 도입의 영향-

최준영 · 이동진 · 김한도

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1999년 5월 10일 접수)

Preparation and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates(I) -Effect of Molecular Weights of Polyol and Diol with Low Molecular Weight into Polymer Chain-

J. Y. Choi, D. J. Lee, and H. D. Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

(Received May 10, 1999)

Abstract—Urethane-acrylate prepolymers for secondary coating of optical fiber and high-performance material were prepared from the 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI), poly(tetramethylene oxide)glycol(PTMG, Mw 650 or 1000), 1,6-hexanediol(HD), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), and dibutyltin dilaurate as a catalyst. UV-Curable polyurethane acrylates were formulated from the urethane-acrylate prepolymers, three types of reactive diluents(DTs) having mono-, di-, and trifunctional—phenoxyethyl acrylate(PEA), hexanediol diacrylate(HDDA), and trimethylolpropane triacrylate(TMPTA), and 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgacure 184) as a photoinitiator. The UV-cured films of polyurethane acrylates were obtained by curing using a medium-pressure mercury lamp(80 W/cm, $\lambda_{max}=365$ nm). In this work, the effects of molecular weights of polyol and diol with low molecular weight into polymer chain on mechanical and dynamic mechanical properties of UV-cured polyurethane acrylates were studied. The structure and properties of the films obtained from the UV photopolymerization of urethane-acrylate prepolymer were investigated by FT-IR spectroscopy, dynamic mechanical measurement, tensile testing, and X-ray diffractometry.

1. 서 론

자외선(UV)-경화 폴리우레탄 아크릴레이트는 이상적으로 폴리우레탄의 높은 내마모성, 강직성, 파단강도와 좋은 저온성질을 폴리아크릴레이트의 우수한 광학적 성질과 내후성을 접목시킨 고분자

이며^{1,2)}, 우레탄-아크릴레이트 프리폴리머, 반응성 희석제, 그리고 광개시제로 구성되어지고, 빠른 경화속도와 뛰어난 물성 때문에 광섬유 코팅제^{3,4)}로 널리 사용되고 있다. 우레탄-아크릴레이트 프리폴리머는 폴리올과 과량의 이소시아네이트를 서로 반응시키고, 다음으로 hydroxyalkyl acrylate 또는

methacrylate와의 반응에 의해 말단기에 아크릴레이트기를 가지게 된다. 프리폴리머의 soft segment를 구성하는 폴리올은 그 분자량과 종류에 의해 폴리우레탄 아크릴레이트의 동역학적인 성질을 좌우하는 중요한 요인으로 작용한다^{3,5,6}. 반응성 희석제의 존재하에 프리폴리머의 말단에 존재하는 아크릴레이트기가 광중합이 이루어지면 방수제, 접착제, 코팅제로서의 우수한 역학적 성질을 지니게 된다⁷⁻¹⁰. 반응성 희석제는 부가되어 성질을 개질하고 이들의 점도를 감소시켜 가공성의 향상에 기여한다.

본 연구실에서는 광섬유 코팅용 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트에 관한 연구가 상당히 진행되어져 왔고^{4,11-14}, 최근의 연구는 2,4-tolylene diisocyanate(TDI) 또는 isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethylene oxide)glycol(PTMG, Mw 650), 1,6-hexanediol(HD) 및 2-hydroxyethyl acrylate(HEA)로부터 프리폴리머를 제조하고 일정량의 여러종류의 반응성 희석제(DT)를 부가하여 광섬유 2차 코팅용으로서의 폴리우레탄 아크릴레이트를 합성하여 이들의 구조와 물성과의 관계를 검토하였고¹⁵, 이들 가운데 높은 굴절률을 보이는 TDI계(TDI/PTMG/HD/HEA/DT) 폴리우레탄 아크릴레이트에 미치는 여러종류의 반응성 희석제의 영향에 대하여서도 조사하였다¹⁶.

이에 본 연구에서는 우레탄-아크릴레이트 프리폴리머의 soft segment를 구성하는 폴리올의 분자량이 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 물리적 성질에 미치는 영향과 더불어 또 하나의 디올 분자의 도입에 의한 high-performance 재료로서의 폴리우레탄 아크릴레이트에 대해서 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI, TCI 시약급)는 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 2-hydroxyethyl acrylate(HEA, Aldrich 시약급)는 4 Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였다. 각각 1, 2, 3의 관능도를 가진 희석제들도 Aldrich의 특급시약인 phenoxyethyl acrylate(PEA), hexanediol diacrylate(HDDA), trimethylolpropane

triacrylate(TMPTA)에 4 Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였다. 분자량이 650과 1000인 폴리올 poly(tetramethylene oxide)glycol(PTMG)은 80°C, 0.1 mmHg에서 기포가 발생하지 않을 때까지 건조하였으며, 1,6-hexanediol(HD, Aldrich 시약급), 촉매인 dibutyltin dilaurate(DBT, Fluka 시약급), 광개시제인 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184, Aldrich 시약급)는 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2 우레탄-아크릴레이트 프리폴리머의 합성

질소 기류 하에서 2몰비의 이소시아네이트(MDI)와 1몰비의 폴리올과 디올을 촉매 dibutyltin dilaurate(300ppm)와 함께 부가하여 75°C에서 이론 NCO%에 도달할 때까지 반응시켰다. 이후 반응열에 의한 아크릴레이트(HEA)의 열중합이 일어나지 않도록 반응온도를 45°C 이하가 되도록 조절하여 프리폴리머의 말단에 존재하는 -NCO기를 아크릴레이트로 capping하였다. 반응의 종말점은 FT-IR을 측정하여 2260 cm⁻¹부근의 -NCO기의 특성피크가 완전히 사라지는 것으로 확인하였다.

2.3 UV-경화성 폴리우레탄 아크릴레이트의 제조

제조된 우레탄-아크릴레이트 프리폴리머에 소정량의 반응성 희석제와 광개시제 Irgacure 184(3 wt%)를 첨가하여 점도를 지닌 UV-경화성 폴리우레탄 아크릴레이트를 제조하였으며, 이때 기포를 제거하기 위하여 60°C에서 감압한후 약 3시간 정도 방치하였다.

2.4 UV-경화 필름의 제조

제조된 UV-경화성 폴리우레탄 아크릴레이트를 유리판 위에 두께 약 0.3mm 이내로 도포하여 UV 발생 수은램프(80W/cm, 365nm)을 조사하여 필름을 제조하고 물성측정에 이용하였다.

2.5 IR 분광분석

KBr plate 위에 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트를 얇게 도포하여 Fourier transform infrared spectrometer(Nicolet, Impact 400D)를 사용하여 UV 조사 전후의 IR 흡수 스펙트럼을 조사하였다.

2.6 동적 점탄성 측정

DMTA MKIII(Rheometric Scientific)을 이용하여 주파수 5 Hz, 시료길이 8 mm, 승온속도 4°C/min의 조건으로 동적 손실 $\tan \delta$, 저장 탄성률(E') 및 손실 탄성률(E'')을 측정하였다.

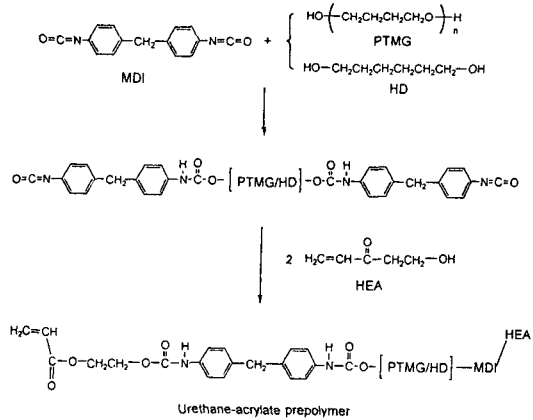
2.7 인장강도 측정

인장강도는 Instron UTM(Tinius Olsen 1000)을 사용하여 dumbbell의 평균 단면적은 5 mm × 0.3mm이며, cross head speed는 5 mm/min의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

최적의 광섬유 2차 코팅제와 high-performance 재료로서의 가능성을 검토하기 위하여 이소시아네이트로 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI), 분자량 650과 1000의 poly(tetramethylene oxide) glycol(PTMG) 및 2-hydroxyethyl acrylate(HEA)를 사용하였고 고탄성 및 내마찰성 등의 특성을 고려하여 1,6-hexanediol(HD)을 사용하여 우레탄-아크릴레이트 프리폴리머를 제조하였으며, 이들 프리폴리머와 여러 종류의 반응성 희석제 phenoxyethyl acrylate(PEA), hexanediol diacrylate(HDDA), trimethylolpropane triacrylate(TMPTA) 및 광개시제 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgacure 184)를 혼합하여 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트를 제조하였다. Scheme 1에는 프리폴리머의 구조와 합성방법을 보여주고 있다. 두 종류의 디올과 이소시아네이트의 반응으로 중간체를 제조하고, 다음으로 중간체와 아크릴레이트 모노머를 반응시키는 것에 의해 말단에 아크릴레이트를 가지는 프리폴리머를 제조하였다.

우레탄-아크릴레이트 프리폴리머의 조성은 Table 1에 보였다. 시료명은 폴리우레탄 아크릴레이트의 약어 PUA, 폴리올 PTMG의 분자량 및 HD의 함량인 mol%를 사용하여 표기하였다. 예를 들면 PUA650-30는 분자량 650인 PTMG와 30 mol%의 HD를 포함하고 있는 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트를 의미한다.



Scheme 1. Preparation of urethane-acrylate prepolymer

Table 1. Composition of prepolymers in the UV-curable polyurethane acrylates^{a)}

Designation PUA	Prepolymers	Contents of
	HEA/MDI/PTMG/HD (molar ratio)	PTMG/HD ^{b)} (mol%)
PUA650-0	1/1/0.50/0	100/0
PUA650-30	1/1/0.35/0.15	70/30
PUA650-40	1/1/0.30/0.20	60/40
PUA650-50	1/1/0.25/0.25	50/50
PUA650-60	1/1/0.20/0.30	40/60
PUA1000-0	1/1/0.50/0	100/0
PUA1000-30	1/1/0.35/0.15	70/30
PUA1000-40	1/1/0.30/0.20	60/40
PUA1000-50	1/1/0.25/0.25	50/50
PUA1000-60	1/1/0.20/0.30	40/60

^{a)} Polyurethane acrylates were prepared from the prepolymer and three types of reactive diluents in the presence of 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgacure 184) as a photoinitiator. The diluents used in the polyurethane acrylates were phenoxyethyl acrylate(PEA), 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA), and trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and their composition was relatively 20 wt% (PEA/HDDA/TMPTA=20/20/20).

^{b)} The sum of PTMG and HD is 0.5 mole. The molar ratio of PTMG and HD was changed into mole-percentage ratio.

두개의 디올과 이소시아네이트의 반응에 의해 생겨난 중간체의 말단에 존재하는 -NCO기와 HEA와의 반응의 정도는 FT-IR 스펙트럼상에 나타나는 -NCO기에 상응하는 피크의 유무로부터 확인하였다. 반응이 완결되기 전의 IR 스펙트럼에서는 2260 cm^{-1} 부근에서 중간체의 말단에 존재하는 -NCO 특성 흡수대가 나타나고 있으나 반응이 완결된 후에는 그 흡수대가 사라지는 것으로부터 반응의 종점을 결정하였고, 프리폴리머 말단은 HEA로 치환된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1).

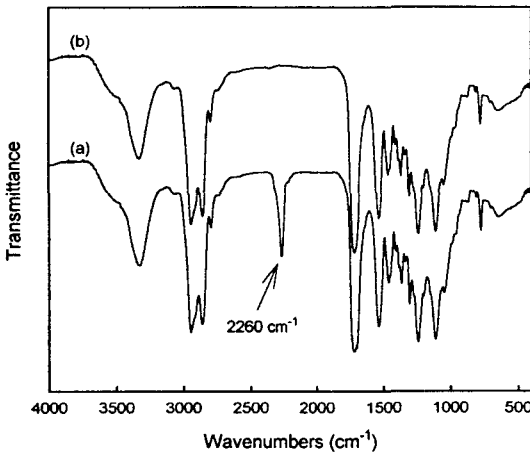


Fig. 1 Infrared spectra of urethane-acrylate prepolymer UA1000-40 containing 40 mol% of HD content ; (a) underterminated and (b) terminated.

폴리우레탄 아크릴레이트의 경도는 Fig. 2에 보였다. PUA650 series와 PUA1000 series는 HD의 함량이 증가함에 따라 경도값은 증가하였고 두 series의 경도값의 차이는 점점 작아졌다. 규칙적인 배열을 하고 있는 분자구조의 설계에 있어서 분자내로의 강한 극성기의 도입이 행해지고 있으며 이러한 극성기의 도입은 이들 분자의 물성을 변화시키는 것으로 알려져 있다. 폴리우레탄 아크릴레이트에 있어서도 저분자량 디올의 도입으로 분자간 수소결합의 좌석이 많아질 것으로 추정되고, 이러한 수소결합력은 분자구조를 보다 규칙적이고 강직하게 하여 폴리우레탄 아크릴레이트의 경도를 변화시키는 것으로 생각된다.

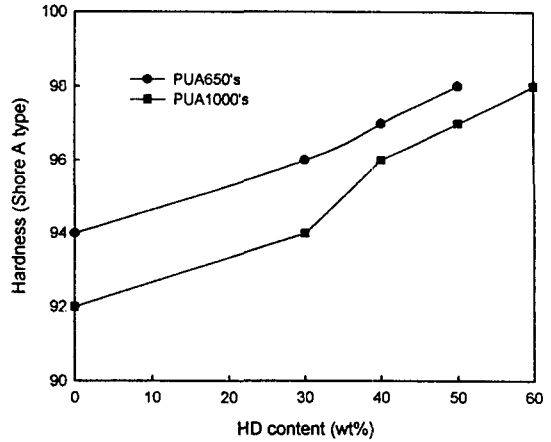
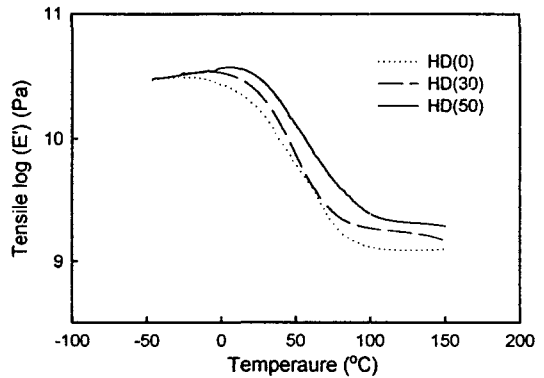
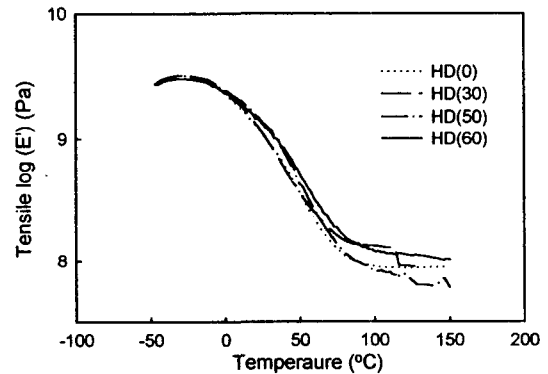


Fig. 2 Hardness of polyurethane acrylates PUA650's and PUA1000's as a function of HD content.



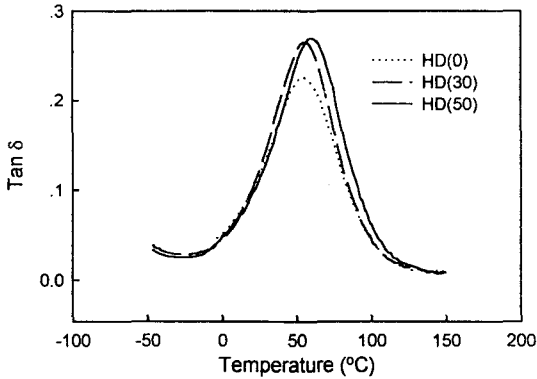
(A) PUA650's



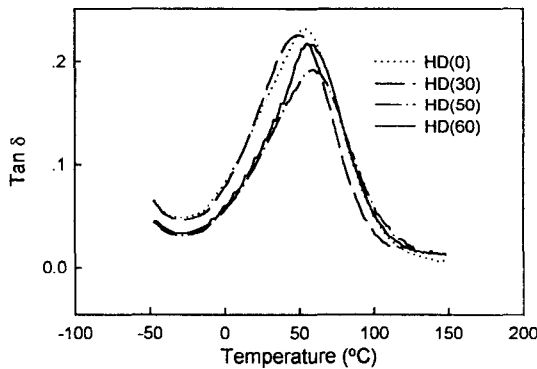
(B) PUA1000's

Fig. 3 Tensile storage modulus(E') for polyurethane acrylates ; (A) PUA650's and (B) PUA1000's.

Fig. 3~4는 폴리올 PTMG의 분자량이 다른 PUA650 series와 PUA1000 series에 있어서 온도 변화에 따른 저장 탄성률(E')과 $\tan \delta$ 의 동력학적 거동을 보여준다. 양쪽 series에 있어서 HD



(A) PUA650's



(B) PUA1000's

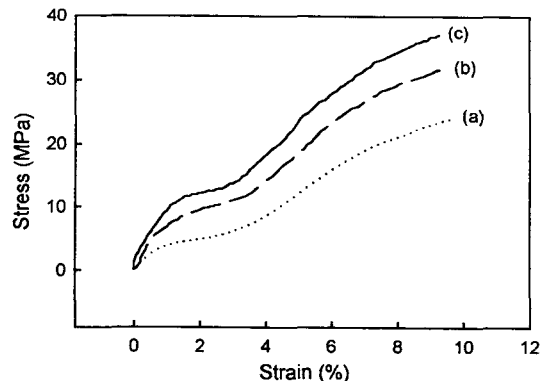
Fig. 4 $\tan \delta$ for polyurethane acrylates ; (A) PUA650's and (B) PUA1000's.

의 함량이 증가함에 따라 동적 저장 탄성율은 서서히 증가하였으나 PUA650 series의 경우가 PUA1000 series의 경우보다 증가하는 경향이 큼을 보였다. 또한 저장 탄성률의 값에 있어서도 분자량 1000인 폴리올보다 분자량 650인 폴리올을 포함하는 폴리우레탄 아크릴레이트가 높은 값을 가짐을 알 수 있었다(Fig. 3). 온도변화에 따른 $\tan \delta$ 피크는 PUA650 series와 PUA1000 series 모두 HD의 함량이 증가됨에 따라 고온쪽으로 이동하였으나, 높은 값을 나타내는 것은 분자량 650인 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄 아크릴레이트 PUA 650

series 이었다(Fig. 4).

이상의 결과로부터 우레탄-아크릴레이트 프리 폴리머(HEA/MDI/PTMG/HD)와 희석제(PEA/HDDA/TMPTA)로 이루어진 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트는 폴리올 PTMG의 분자량과 저 분자량의 디올 HD의 함량에 따라 다른 경향을 보임을 확인하였다. 이것은 폴리우레탄 아크릴레이트의 분자내에 HD의 도입으로 물리적인 힘으로 작용하는 분자간 수소결합력이 많은 부분에서 형성되고 더불어 이러한 수소결합은 분자간의 물리적인 가교점으로 작용했기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 폴리올 PTMG의 분자량이 각각 650과 1000인 폴리우레탄 아크릴레이트 PUA650 series와 PUA1000 series의 stress-strain 거동을 보여준다. 두 경우 모두 HD의 함량이 증가함에 따라 초기탄성률과 인장강도는 증가하였다. PUA650series가 PUA1000 series의 경우보다는 HD 함량 0-50 mol%의 변화에 대해 초기탄성률, 인장강도가 큰 값을 가짐을 알 수 있었다. 이것은 HD의 함량과 폴리올의 분자량이 폴리우레탄 아크릴레이트의 인장강도, 초기탄성률에 영향을 미치는 것을 나타내고 있다. 일반적으로 과단시의 신도는 거의 분자량에 의존하고 있는 것으로 보고되어져 있는 것과 마찬가지로¹⁷⁾, 본 연구에서 제조되어진 폴리우레탄 아크릴레이트의 경우도 과단시의 신도는 폴리올의 분자량에 영향을 받고 있음을 나타내고 있다. PUA1000 series는 HD 함량 0~60 mol%의 변화에 대해 과단시의 신도는 서서히 감소하였다. 반면에 PUA650 series의 경우 HD 함량의 변화에 대



(A) PUA650's

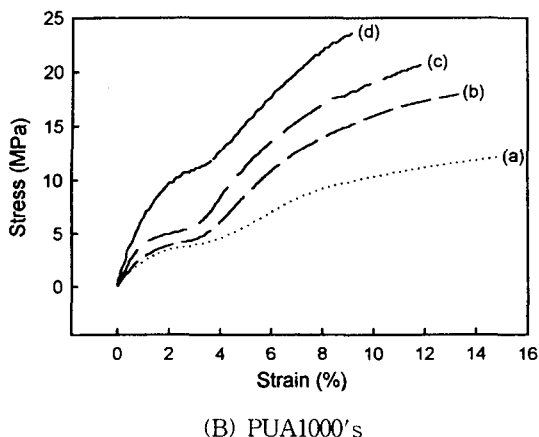
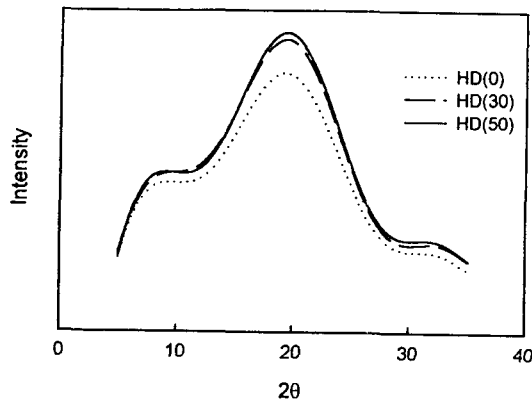


Fig. 5 Stress-strain behavior for polyurethane acrylates of PUA650's (A) and PUA1000's (B) : (a) HD(0), (b) HD(30), (c) HD(50), and (d) HD(60).

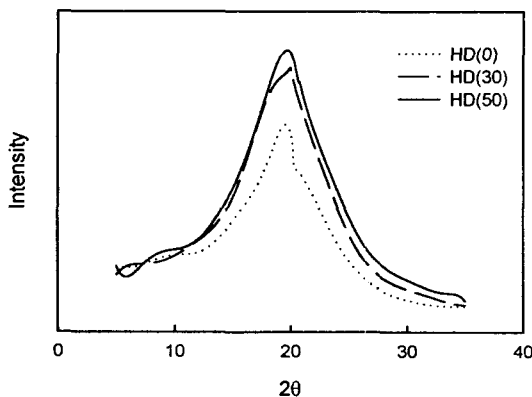
해 파단시의 신도는 다소 감소하였고 폴리올의 분자량에 비해 HD의 함량에는 그다지 큰 의존성을 나타내고 있지 못함을 시사하고 있다. 그리고 분자량 650인 폴리올을 포함하는 PUA650 series의 경우보다 분자량 1000인 폴리올을 포함하는 PUA1000 series의 경우가 높은 신도 값을 가지는 것으로부터 폴리올의 분자량에 대한 영향을 확인할 수 있었다.

일반적으로 인장강도와 초기탄성률의 증가는 분자 구조의 규칙성의 증가가 한 요인으로 작용하는 것이 알려져 있다. Stress-strain 거동에 있어 폴리우레탄 아크릴레이트의 강도의 증가도 이것으로부터 설명되어질 수 있고 그 규칙성의 정도는 X선 회절 측정을 통해 그 세기로부터 결정하였다. Fig. 6은 폴리올 PTMG의 분자량이 각각 650, 1000인 PUA650 series와 PUA1000 series의 HD 함량에 따른 X선 회절도를 보여주고 있다. 두 경우 모두 HD의 함량이 0 mol%에서 30 mol%로의 증가는 상당한 세기의 증가를 보였고 50 mol%로의 증가는 0 mol%에 비해 큰 변화를 나타내었으나 30 mol%에 비해서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이들의 결과로부터 폴리우레탄 아크릴레이트의 분자구조에 저분자량 디올의 도입이 상당한 극성기의 비율을 증가시키고 이 결과 구조가 보다

규칙적이 되어 인장강도와 탄성률의 증가를 초래 하는데 기여하였을 것으로 추정된다.



(A) PUA650's



(B) PUA1000's

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for polyurethane acrylates : (A) PUA650's and (B) PUA1000's.

4. 결 론

폴리우레탄 아크릴레이트의 경도는 HD의 함량이 증가함에 따라 경도값은 증가하였고 두 series의 경도값의 차이는 점점 작아졌다. 온도변화에 따른 저장 탄성률(E')의 동력학적 거동은 양쪽 series에 있어서 HD의 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하였으나 탄성률의 값은 PUA1000 series보다 PUA650 series가 높은 값을 가졌다. $\tan \delta$ 피크는 HD의 함량이 증가됨에 따라 고온 쪽으로 이동하였고, 높은 값을 나타내는 것은 저장탄성률과 마찬가지로 PUA650 series이었다.

Stress-strain 거동에서는 두 series 모두 HD의 함량이 증가함에 따라 초기탄성률과 인장강도는 증가하였다. PUA650 series가 PUA1000 series의 경우보다는 HD 함량 0~50 mol%의 변화에 대해 초기탄성률, 인장강도는 크며 신도는 낮은 값을 가졌다. PUA1000 series는 HD 함량 0~60 mol%의 변화에 대해 파단시의 신도는 서서히 감소하였으나 PUA650 series의 경우 파단시의 신도는 다소 감소하였고 폴리올의 분자량에 비해 HD의 함량에는 그다지 큰 의존성을 가지지 못함을 나타내었다. X선 회절 측정을 통한 분자구조의 규칙성은 PUA650 series와 PUA1000 series 모두 HD의 함량이 0 mol%에서 30 mol%로의 증가에 대해 상당한 증가를 보였고 50 mol%로의 증가는 0 mol%에 비해 큰 변화를 나타내었으나 30 mol%에 비해서는 큰 변화를 나타내지 않았다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 기성회재원 학술연구조성비의 지원에 의해 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Lilaonitkul and S. L. Cooper, "Advances in Urethane Science and Technology", K. C. Frisch and S. L. Reegen Ed., Technomic, Westport, CT, Vol 7, p.163(1979).
2. C. Bluestein, *Polym Plast. Techno. Eng.*, **17**, 83(1981).
3. M. Koshiha, K. K. S. Hwang, S. K. Foley, H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1339(1992).
4. D. J. Yarusso, and S. L. Copper, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1447(1982).
5. 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).
6. X. Yu, B. P. Grady, R. S. Reiner, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1943(1993).
7. Y.-C. Lai and L. J. Baccei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2039(1991).
8. L. J. Baccei, *U. S. Pat.* 4, 309, 526(1982).
9. I. Fat, J. E. Rasson, and J. B. Melpolder, *Int. Contact Lens Clinig.*, **14**, 389(1987).
10. C. J. Schmidle, *J. Coat. Fabrics*, **8**, 10(1978).
11. B. K. Kim, K. H. Lee, and H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 799(1996).
12. H. D. Kim, D. J. Lee, J. H. Choi, and C. C. Park, *Polymer(Korea)*, **18**, 38(1994).
13. D. J. Lee, J. H. Choi, H. D. Kim, S. M. Park, H. H. Cho, and K. H. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 286(1994).
14. S. G. Kang, C. S. Ha, and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 43(1991).
15. T. W. Kim, J. H. Hur, E. Y. Kim, H. D. Kim, J. S. Kim, J. H. Kim, and M. W. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 661(1997).
16. H. D. Kim and D. J. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 739(1998).
17. W. Oraby and W. K. Walsh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3227(1979).