

폴리에테르 우레탄 메타아크릴레이트 올리고머의 합성 및 광중합 동역학

오성애¹, 박광배¹, 박찬익², 배원^{†1}

¹경기도 안산시 목내동 405-3 미원상사(주) 연구소

²경상북도 경산시 유곡동 290 대구한의대학교 화장품약리학과

(접수일자 : 2006. 1. 16 / 채택일자 : 2006. 2. 14)

Synthesis and Photopolymerization Kinetics of Polyether Urethane Methacrylate Oligomers

Sungae Oh¹, Kwangbae Park¹, Chanik Park², Won Bae^{† 1}

¹R&D Center, Miwon Commercial Co., Ltd., 405-3, Moknae-dong, Ansan-si, Gyeonggi-do, Korea

²Department of Cosmeceutical Science, Daegu Haany University, 290, Yugok-dong, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, Korea

요 약

본 연구에서는 폴리에테르 계열의 폴리올과 이소시아네이트 (2,4-toluene diisocyanate) 그리고 하이드록시 아크릴레이트 (hydroxypropyl methacrylate)를 이용하여 광경화가 가능한 우레탄 메타아크릴레이트 계열의 올리고머를 합성하였다. 합성된 우레탄 메타아크릴레이트의 색상, 점도, 굴절율과 같은 기본적인 물성과 광경화후 필름에 대한 인장 강도, 신율, 영율 등을 측정하였다. 광경화 속도는 Photo-DSC를 이용하여 측정하였다. 유사한 폴리올 구조 내에서는 폴리올의 분자량이 증가하면 인장 강도, 영율, 광경화 속도는 감소하고 연신율은 증가하는 결과를 얻었다. 우레탄 메타아크릴레이트 올리고머의 관능기 숫자가 증가하면 인장 강도, 영율, 광경화 속도는 증가하고 반대로 연신율은 감소하는 결과를 얻게 되었다.

주제어 : 우레탄 메타아크릴레이트, 광경화, 광경화 속도

ABSTRACT : In this study, photo-curable urethane methacrylate oligomers were synthesized from polyether type polyol (PP series, GP series), isocyanate (2,4-toluene diisocyanate) and hydroxy acrylate (hydroxypropyl methacrylate). We measured basic property including color, viscosity and refractive index of resulting urethane methacrylate. Also we measured tensile strength, elongation, and Young's modulus after photo curing. Photo curing speed was investigated using photo-DSC (TA instrument). In the case of similar polyol structure, as the molecular weight of polyol is increased, tensile strength, Young's modulus, curing rate were decreased, but elongation was increased. As the number of functionality of urethane methacrylate oligomer is increased, tensile strength, Young's modulus, curing rate were increased, but elongation was decreased.

Key words : Urethane methacrylate, photo-curing, photo curing speed

† Corresponding author : baewon@mwc.co.kr

1. 서 론

1970년대에 들어와 석유파동이 일어나며 에너지에 관한 관심이 급격히 증대되어 에너지 절약형 공정을 개발하거나 대체하기 위한 많은 노력들이 이루어져 왔다. 또한 산업의 발전에 따른 환경오염의 문제에 대한 인식이 높아지면서 휘발성 유기화합물 (VOC, volatile organic compound)에 대한 규제가 이루어지고 있고 이를 저감하기 위한 여러 가지 방법들이 제안되어 실용화 되어 있다. 잉크, 코팅, 접착 산업에 있어서도 과거에는 대량의 휘발성 유기화합물을 용제로 사용하여 왔으나 에너지 절약과 환경오염 문제에 대응하기 위해 분체화 하거나, 고형분의 함량을 극대화하기도 하고 또는 수용성 수지를 개발하여 사용하거나 광경화(radiation curing) 시켜 사용하는 여러 가지 방법들이 연구 개발되어 사용되고 있다.

자외선(UV, ultraviolet)이나 가시광선(visible ray) 또는 전자 빔(EB, electron beam) 등을 이용하는 광경화에 대한 이론적인 논의는 1960년대부터 시작되었지만 실제 상업적인 응용은 1969년에 독일의 Bayer사에서 광경화성 불포화 폴리에스터(unsaturated polyester) 도료를 개발하면서 시작되었다[1]. 광경화란 일반적으로 광의 조사에 의해서 광개시제(photoinitiator)로부터 생성된 자유 라디칼(free radical)이나 양이온(cation)에 의해 개시반응이 시작되어 반응성을 가진 단량체(monomer)나 올리고머(oligomer)가 연속 반응을 통해 경화되는 과정이라 할 수 있다[2].

광경화중에 산업적으로는 대부분 자외선을 이용한 경화가 가장 널리 사용되고 있는데 이러한 자외선 경화의 장점으로는 가격 대비 성능이 우수하고 에너지 소모량이 적으며 VOCs의 방출이 매우 적고 경화 설비가 간단하며 대상물질에 가하는 열의 양이 적으며 경화 후에는 내화학성이나 기계적 물성이 우수한 재료들을 만드는 것이 가능하다. 자외선 경화의 단점으로는 경화전 물질들의 피부자극성 등이 문제가 되는 경우가 있으며, 완전경화가 어려운 점이 있어 아직은 산업분야에만 주로 활용되고 있으며, 두꺼운 도막을 만들기가 어렵고, 염료나 안료가 포함되어 자외선의 투과율이 낮은 경우 그 사용에 제한을 받으며, 자외선이 투과되지 않거나 미치지 못하는 영역에 대

한 적용이 불가능하고, 경화설비를 설치하기 위한 초기 투자비가 높은 단점 등이 있다.

이러한 장단점으로 인해 자외선 경화는 주로 코팅이나 잉크, 접착제 분야에 주로 이용되어 왔다. 코팅 분야에서는 종이에 코팅하여 광택을 부여하거나 목재에 코팅하여 구멍을 메우기도 하고 도막을 보강하거나 원목의 효과를 강조하는 용도 등으로 사용되며 금속 분야에서는 오염방지나 보호막 형성 등을 목적으로 널리 사용되고 있다. 접착제 분야에 있어서도 구조용 접착제, 실링 접착제, 감압접착제 등에 자외선 경화 기술이 널리 사용되고 있으며 인쇄용 잉크 분야에서도 사용의 편의성이나 인쇄 안정성, 빠른 경화, 깨끗한 컬러, 열과 마찰에의 저항성 때문에 널리 사용되고 있다[2].

2. 이 론

자외선 경화에 사용되는 물질의 조성은 기본적으로 반응성 올리고머, 반응성 희석제, 광중합 개시제 및 기타 첨가제로 구성되어 있다. 반응성 올리고머는 자외선 경화제품의 특성을 결정하는 가장 중요한 성분으로 폴리에스테르계, 폴리에테르계, 우레탄계, 에폭시계, 실리콘계, 불소계 등이 있다. 반응성 희석제는 반응성 올리고머의 가교제 역할을 하거나 희석제의 역할을 하여 사용하기 편리하게 하는 역할 등을 하며 경화전후 수축을 등에 많은 영향을 미친다. 광중합 개시제는 자외선의 에너지를 흡수하여 라디칼이나 양이온을 생성함으로써 광중합 반응을 개시하는 기능을 하고 중합 속도나 경화 깊이 등에 많은 영향을 미친다. 기타 첨가제로 사용되는 광증감제나 착색제, 증점제, 가소제, 중합금지제 등은 사용조건이나 용도에 따라 결정된다.

반응성 올리고머 중에 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate)계열의 합성은 여러 가지 방법이 제안되어 있지만 주로 폴리올(polyol)과 디이소시아네이트(diisocyanate)를 반응시켜 말단이 이소시아네이트로 되어 있도록 1차 합성한 후 여기에 하이드록시(hydroxy)기를 포함하고 있는 아크릴레이트를 이소시아네이트와 반응시켜 제조한다. Fig. 1에 우레탄 아크릴레이트를 합성하는 예를 나타내었다.

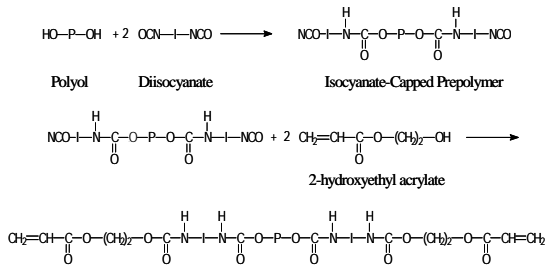


Fig. 1. Urethane acrylate oligomer synthesis procedure.

우레탄 아크릴레이트의 경우에는 사용되는 폴리올의 종류나 이소시아네이트의 종류 그리고 하이드록시기를 포함하고 있는 아크릴레이트의 종류에 따라 연결에서 경질까지 다양한 물성을 가지게 할 수 있는 장점이 있어 광범위한 산업 분야에 활용되고 있다[4].

자외선을 이용한 중합 반응시에 성장 반응 속도(R_p)에 대해서는 라디칼의 개시속도와 소멸속도가 동일하다는 정상상태를 가정할 경우 식 (1)과 같이 정리하여 나타낼 수 있다[5]. 여기에서 ϕ 는 개시를 위한 양자 수율(quantum yield for initiation)을 의미하며 I_a 는 흡수된 빛의 강도(Intensity of absorbed light in moles)를 의미한다.

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{\phi I_a}{k_t}} = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} [M] \sqrt{\frac{R_i}{2}} \quad (1)$$

최근에는 자외선 경화 분야에서 경화 거동 및 반응 속도 연구에 있어서 Photo-DSC (Photo differential scanning calorimeter)를 이용한 많은 연구가 이루어지고 있다[3,6-9]. 일반적인 DSC가 온도 변화에 따른 물질의 흡열이나 발열된 양을 측정해 물리적 상태변화를 관찰한다면 Photo-DSC의 경우에는 자외선을 조사해 주는 과정 중에 수반되는 발열량이나 흡열량을 측정함으로써 광중합 과정중의 속도 변화를 측정할 수 있다. Photo-DSC를 이용하면 광개시제의 종류나 농도, 단량체와 올리고머의 종류와 농도, 자외선의 파장, 강도와 조사량, 중합하는 온도에 따른 다양한 변수에 대해 측정할 수 있고 이를 통해 광중합 과정을 해석하기 위해 필요한 각종 속

도 상수를 구해 낼 수 있는 장점이 있다. 전형적인 Photo-DSC 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

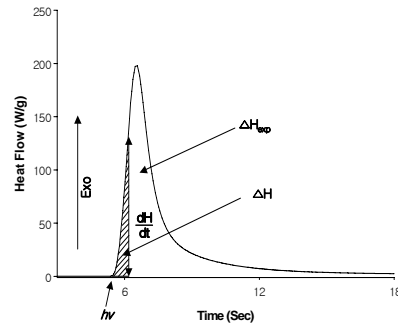


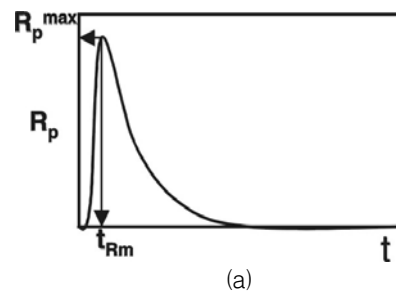
Fig. 2. Typical photo-DSC thermogram of photo initiated reaction[3].

자외선에 의해 완전 경화 되었을 때의 열량(ΔH_0)과 실제 경화된 상태에서의 열량(ΔH)을 Photo-DSC로 측정하면 이때의 전환율(Conversion)은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$C (\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100 \quad (2)$$

한편 성장 반응 속도(R_p)는 반응열을 이용해 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 n 은 한 분자당 이중결합의 개수를 의미한다.

$$R_p = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{M}{dH_0 \cdot n} \quad (3)$$



(a)

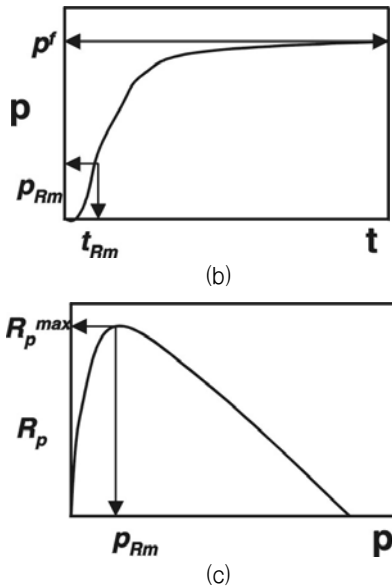


Fig. 3. Typical shapes of kinetic curves for a dimethacrylate polymerization[9].

식 (2)와 (3)을 통해 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 (a) 최대반응속도와 시간, (b) 전환율과 시간, (c) 최대반응속도와 전환율의 관계 곡선을 구할 수 있다.

3. 실험

본 연구에서 사용된 우레탄 메타아크릴레이트를 합성하기 위한 polyol로는 polyether type의 PP series, GP series (그린 소프트캡)를 사용하였으며 Isocyanate로는 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI, 한국화인케미칼)와 isophorone diisocyanate (IPDI, Lyondell)를 사용하였고 하이드록시 기를 포함하는 acrylate로는 Hydroxy propyl methacrylate (HPMA, Degussa)를 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 반응촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTL, Air product)를 중합금지제로는 hydroquinone monomethyl ether (MEHQ, Eastman)를 사용하였으며 광개시제로는 hydroxy dimethyl acetophenone (MICURE HP-8, 미원상사)를 사용하였다. 반응촉매, 중합금지제, 광개시제도 더 이상의 정제 없이 구입한 대로 사용하였다.

합성은 4구 유리 반응기에 polyol과 2,4-TDI를 당량대로 넣고 여기에 촉매인 DBTL과 중합금지제인 MEHQ를 넣고 단계적으로 승온하여 60°C를 유지하

였다. -NCO 함량이 이론적으로 계산된 값에 이르면 1차반응을 종료하고 여기에 HPMA를 넣고 60°C를 유지하며 반응시켜 FT-IR (Avatar 360, Nicolet)을 이용해 2250 cm^{-1} 부근의 -NCO 피크가 없어짐을 확인 후 반응을 종료하였다.

이렇게 만들어진 우레탄 메타아크릴레이트의 물성을 평가하기 위해서 희석제로는 isobornyl methacrylate (IBMA, Kyoeshia)와 광개시제인 HP-8을 65:30:5의 비율로 혼합하여 사용하였다. 이렇게 배합된 광경화 조성물을 진공 탈포한 후 투명한 유리관에 두께 100 μm 로 코팅한 후 중압 수은 램프(Fusion system)를 이용하여 경화시켰다. 이 램프의 주 파장은 250~400nm이며 경화조사량은 3000 mW/cm^2 이었다. 이렇게 만들어진 경화필름에서 시료를 일정한 크기로 자른 후 UTM (LLoyd Instrument)을 이용하여 인장강도와 연신율을 측정하였다. 경화속도 측정을 위해서는 Photocalorimeter accessory (PCA)가 장착된 DSC Q1000 (TA instrument)을 이용하여 측정하였다. 샘플을 40°C에서 2분간 유지시켜 안정화시킨 후 자외선을 조사하여 이때 중합되면서 발생하는 열량을 측정하였다.

4. 결과

Table 1. Chemical composition of urethane methacrylate oligomer

Sample	Polyol	Isocyanate	Hydroxy acrylate	Color (APHA)	Viscosity (cps, 40°C)	Refractive index (25°C)
UMGT-1000	GP 1000	2,4-TDI	HPMA	30	54,000 ¹⁾	1.5054
UMGT-3000	GP 3000			30	26,100	1.4777
UMGT-4000	GP 4000			30	18,200	1.4717
UMPT-1000	PP 1000			30	34,000	1.4915
UMPT-2000	PP 2000			50	8,300	1.4758
UMPT-3000	PP 3000			60	5,800	1.4686
UMGI-1000	GP 1000	IPDI		30	43,900 ¹⁾	1.4804
UMGI-3000	GP 3000			30	22,500	1.4660
UMPI-1000	PP 1000			30	26,800	1.4727
UMPI-2000	PP 2000			30	7,400	1.4645

¹⁾ viscosity at 60°C

Table 1에 본 실험에서 사용된 우레탄 메타아크릴레이트 올리고머의 조성을 나타내었다. 여기에서 GP 계열은 3관능기를 가진 폴리에테르 폴리올(polyether

polyol)이고 PP계열은 2관능기를 가진 폴리에테르 폴리올(polyether polyol)이다. GP 계열로는 평균 분자량이 1000, 3000, 4000인 것을 사용하였고 PP 계열로는 1000, 2000, 3000인 것을 사용하였다. 이소시아네이트로는 2,4-TDI와 IPDI를 각각 사용하였으며 하이드록시기를 포함하는 아크릴레이트로는 HPMA (Hydroxypropyl methacrylate)를 모두 사용하였다. 점도는 부룩필드 점도계 (Brookfield viscometer)를 사용하여 측정하였는데 폴리올의 분자량이 증가할수록 최종 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 분자량은 오히려 감소하는 결과들을 얻었다.

Fig. 4에는 올리고머 종류에 따른 경화 필름의 인장강도와 연신율을 측정된 결과를 나타내었다. 이때 UMGT-4000과 UMPT-3000을 이용하여 광경화 시킨 필름의 경우 필름이 너무 무르고 깨지기 쉬운 형태로 얻어져 UTM (Universal Test Machine)을 이용해서는 재현성 있는 결과를 얻기가 어려워 제외하였다.

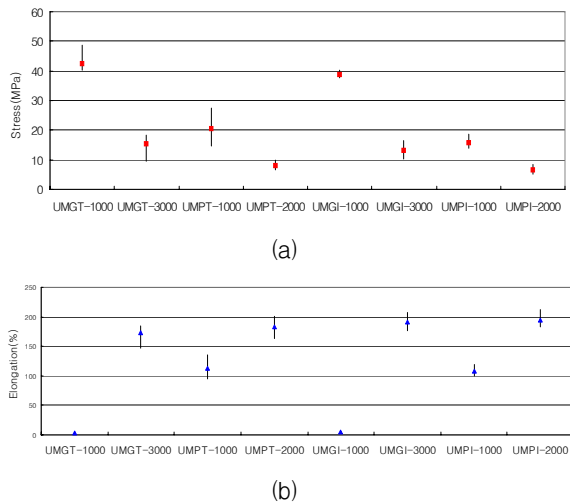


Fig. 4. UTM test results (a) Tensile strength (b) Elongation

동일한 화학구조를 갖는 폴리올 계열에서는 분자량이 커질수록 인장강도(tensile strength)와 영율(young's modulus)은 감소하고, 연신율(elongation)은 증가하는 경향이 있음을 알 수 있었다. 이는 분자량이 커질수록 이중결합 함량이 적어지고, PO의 함량은 증가하기 때문으로 해석된다. UMG 계열이 UMP 계열보다 인장강도, 영율은 크고, 연신율은 작은 경

향을 나타내었는데 이는 UMG 계열은 3관능 아크릴레이트이고, UMP 계열은 2관능 아크릴레이트이기 때문에 이러한 결과가 얻어진 것으로 해석된다. 이소시아네이트의 종류에 따라서는 2,4-TDI를 사용한 경우보다 IPDI를 사용한 경우에 인장 강도는 약간 감소하고 연신율은 약간 증가하는 경향들을 관찰할 수 있지만 그 차이는 그리 크지 않아 이소시아네이트의 종류에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 UMGT 계열에 대해 Photo-DSC를 이용하여 폴리올의 분자량 변화에 따른 경화속도를 측정된 결과를 나타내었다. 폴리올의 분자량이 커질수록 경화속도가 느려지는 경향을 관찰할 수 있었는데 이는 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 단위 질량당 이중결합의 함량이 감소하기 때문에 경화속도도 감소하는 것으로 생각된다. UMPT, UMG, UMPI 계열에 대해서도 모두 폴리올의 분자량이 증가하면 경화속도는 감소하는 결과가 얻어졌다.

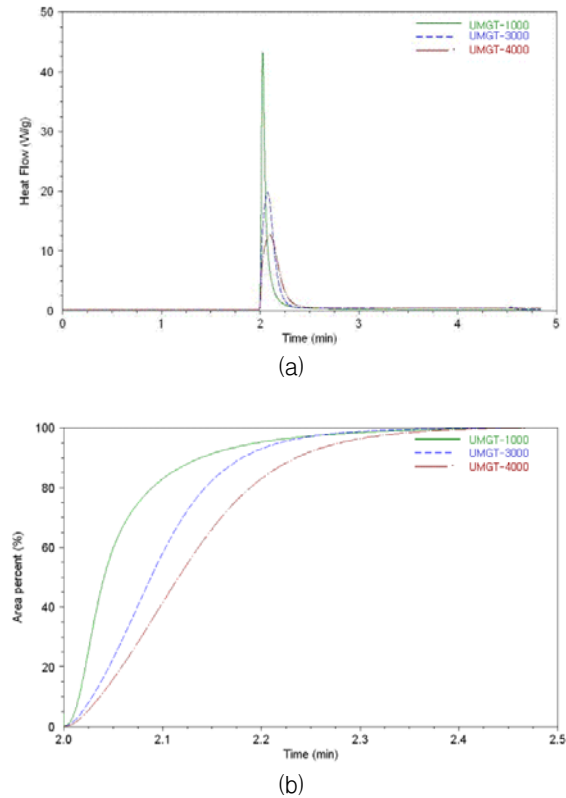


Fig. 5. Photo-DSC results of UMGT series (a) heat flow vs time (b) area percentage vs time.

Fig. 6에는 UMGT 계열과 UMGI 계열에 대해 이소시아네이트 종류에 따른 경화속도를 비교한 결과를 나타내었다. 이소시아네이트의 종류를 2,4-TDI 대신 IPDI를 사용하더라도 경화속도에는 큰 차이가 없는 결과를 얻었다. UMPT 계열과 UMPI 계열에 대해서도 이소시아네이트 종류에 따른 경화속도 차이는 거의 없는 것으로 관측되었다.

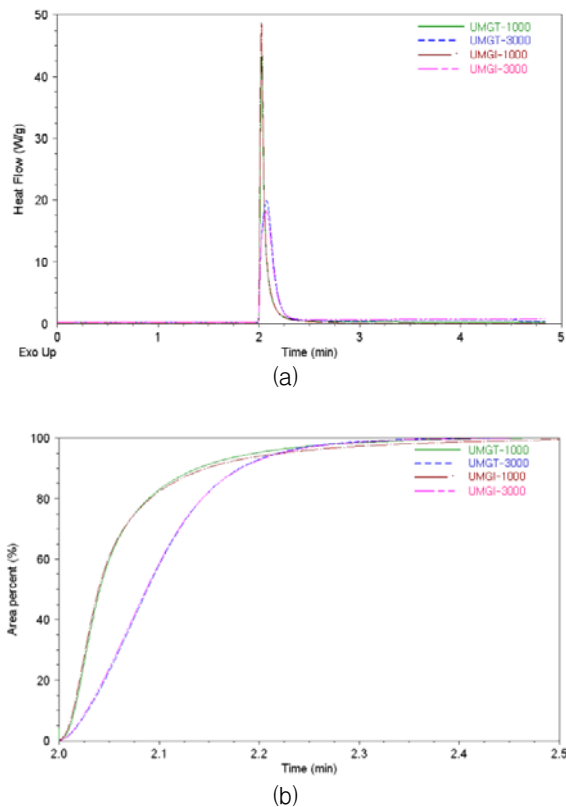


Fig. 6. A comparison of UMGT series with UMGI series using photo-DSC (a) heat flow vs time (b) area percentage vs time.

Fig. 7에는 UMGT 계열과 UMPT 계열에 대해 관능기의 숫자에 따른 경화속도를 비교한 결과를 나타내었다. UMPT 계열에 비해 UMGT 계열의 경화속도가 빠르게 측정되었는데 이 역시 UMGT 계열은 3관능 올리고머이고 UMPT 계열은 2관능 올리고머인 결과로 해석된다. UMGI와 UMPI 계열에 대한 경화속도 비교에서도 역시 3관능 올리고머인 UMGI 계열의 경화속도가 빠른 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

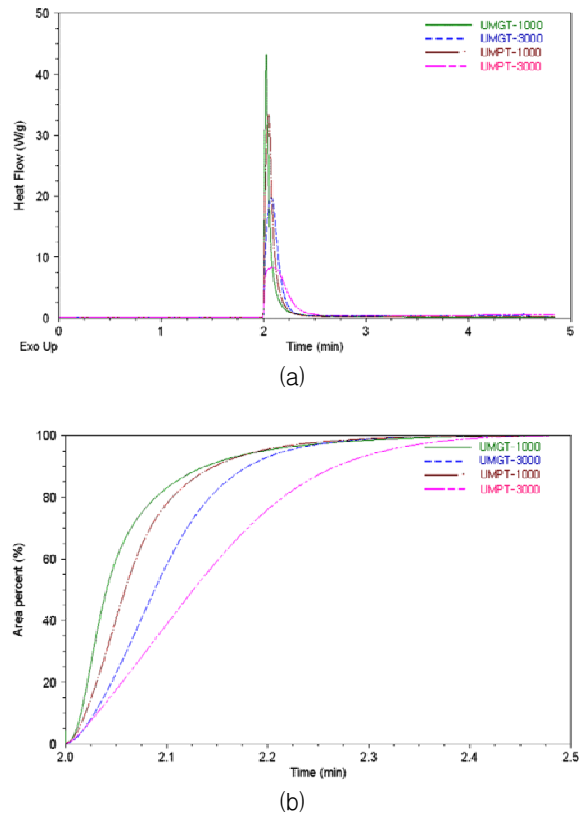


Fig. 7. A comparison of UMGT series with UMPT series using photo-DSC (a) heat flow vs time (b) area percentage vs time.

5. 결 론

본 연구에서는 2관능 및 3관능기를 가지고 있는 폴리에테르 계열의 우레탄 메타아크릴레이트를 폴리오올의 종류, 폴리오올의 분자량, 이소시아네이트의 종류에 따라 합성한 후 색상, 점도, 굴절율 등의 기본적인 물성을 측정하고 또한 경화 후 필름의 특성을 평가하기 위해 인장 강도, 영율, 연신율 등을 측정하였다.

사용한 폴리에테르 계열의 폴리오올 분자량이 증가할수록 합성된 우레탄 메타아크릴레이트의 인장강도와 영율은 감소하였고 연신율은 증가하는 결과를 얻었다. 이소시아네이트를 2,4-TDI에서 IPDI로 변경하여 합성하면 합성된 우레탄 메타아크릴레이트 올리고머의 점도만 조금 감소할 뿐 인장 강도, 영율, 연신율 등의 기계적 물성에 있어서는 커다란 차이가 없었다.

참고문헌

- [1] 서경도, 김진웅, 김주영, "자외선 경화형 우레탄 수지의 제조 및 특성", *고분자과학과 기술*, 10(5) 629 (1999)
- [2] 도현성, 김대준, 김현중, "UV 경화형 소재의 응용", *접착 및 계면*, 4(3), 41 (2003)
- [3] 도현성, 김성은, 김현중, "UV 경화형 소재의 응용: 2. 광중합 속도", 5(3), 1 (2004)
- [4] J. V. Koreske, *Radiation Curing of Coatings*, ASTM international (2002)
- [5] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd Ed., JOHN WILEY & SONS, INC. (1993)
- [6] J.-D. Cho, H.-T. Ju, J.-W. Hong, "Photocuring Kinetics of UV-Initiated Free-Radical Photo Polymerization with and without Silica Nanoparticles", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 658 (2005)
- [7] Q. Yu, S. Nauman, J. P. Santerre, S. Zhu, "Photopolymerization behavior of di(meth)acrylate oligomers", *Journal of Materials Science*, 36, 3599 (2001)
- [8] T. F. Scott, W. D. Cook, J. S. Forsythe, "Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature", *Polymer*, 43, 5839 (2002)
- [9] E. Andrzejewska, "Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers", *Progress in polymer science*, 26, 605 (2001)