

Effect of Chemical Structure on Properties of UV-Cured Polyurethane Acrylates

김태우, 허재호, 김한도
부산대학교 공과대학 섬유공학과

Abstract : The relationship between the chemical structure and properties of UV-cured polyurethane acrylate films has been investigated. Studies have been made on the effects of the molecular weight of polyol, the types of polyol and diluents on the properties such as tensile properties and thermal properties. The glass transition temperature decreased with increasing the molecular weight of polyol. However storage modulus increased by using the diluent containing rigid structure and multifunctional acrylate monomers.

1. 서론

UV 경화성 polyurethane acrylates^{1,2}는 빠른 경화속도와 뛰어난 물성 때문에 광섬유 코팅제^{3,4}로 널리 사용되고 있다. 일반적으로 UV 경화성 광섬유 코팅용 수지는 프리폴리머, 반응성 단량체인 희석제 및 광개시제로 구성되어 있다. 프리폴리머의 형태, 희석제의 구조, 희석제의 관능기수 및 프리폴리머/희석제의 조성비에 따라 코팅제 필름의 탄성률, 유리전이 온도, 점도 및 경화속도가 변한다^{5~7}. UV 경화수지의 탄성률은 프리폴리머의 분자구조와 희석제의 관능기수에 따른 가교밀도 등에 의존하게 되는데 프리폴리머의 분자쇄 내에 강직한 사슬의 함량이 많거나 희석제의 관능기 수가 증가하게 되면 UV 경화수지의 가교밀도가 증가되어 탄성률은 증가한다. 본 연구에서는 isocyanate (HMDI 또는 IPDI)와 다양한 분자량의 폴리올(PTMG 또는 PCL) 및 희석제를 사용하여 UV 경화성 폴리우레탄 아크레이트 필름을 제조하였고, 이들 필름의 열적 및 기계적 성질을 DMTA를 이용하여 조사하고, 이러한 성질에 미치는 화학구조의 영향을 검토하였다.

2. 실험

4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI : Aldrich 시약) 및 isophorone diisocyanate(IPDI : Aldrich 시약)는 정제 않고 그대로 사용하였고, 2-hydroxyethyl acrylate(HEA : Aldrich 시약)은 4Å molecular sieve에 7일간 담구어 건조하여 사용하였다. 그리고 polyoxytetramethylene glycol (PTMG) 및 polycaprolactone diol (PCL) 등의 폴리올류는 80°C 0.1mmHg에서 기포가 발생되지 않을 때까지 건조하여 사용하였다.

Prepolymer는 질소 기류 하에서 2 : 1 몰 비로 isocyanate와 폴리올을 촉매(dibutyl tin dilaurate, 0.3 wt%)와 함께 부가하여 70°C에서 반응시킨 후 2 몰 비로 HEA를 부가하여 제조하였다. 이때 반응열에 의한 HEA의 열중합을 방지하기 위해 반응온도를 45°C 이하로 되도록 조절한다. 제조된 UV 경화수지는 유리판 위에 두께 약 0.3mm 이내로 도포하여 UV발생 수는 램프(80W/cm, 6.5A, 365nm 주파장)를 사용하여 조사거리 12cm에서 조사하여 Table 1에 나타낸 조성을 가진 필름을 제조하여 물성측정에 이용하였다. 제조된 필름은 DMTA를 이용하여 주파수 5Hz, 시료길이 8 mm, 승온속도 2°C/min.의 조건하에서 인장 $\tan \delta$, 저장탄성율(E') 그리고 손실탄성율(E'')을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PTMG의 분자량에 따른 DMTA 데이터의 결과를 Fig. 1, 2, 그리고 3에 나타냈다. Fig. 1은 분자량이 손실탄성률 및 $\tan \delta$ 에 미치는 영향을 나타낸 것이다. PTMG의 분자량이 증가함에 따라 Tg가 저온으로 shift됨을 보이고 있다.

Table 1. Description of UV-Curable Polyurethane Acrylate

Sample description	Composition of prepolymer (mole ratio)	Diluent(wt%)
P-1	HEA/IPDI/PTMG1000 1.0/1.0/0.5	TMPTA/HEA 30
P-2	HEA/IPDI/PTMG850 1.0/1.0/0.5	PMPTA/HEA 30
P-3	HEA/IPDI/PTMG650 1.0/1.0/0.5	TMPTA/HEA 30
C-1	HEA/HMDI/PCL1250 1.0/1.0/0.5	TMPTA 30
C-2	HEA/HMDI/PCL1250/HD 1.0/1.0/0.14/0.36	TMPTA 30

Fig. 2는 PTMG 분자량에 따른 저장 탄성률의 변화를 나타낸다. 대체적으로 분자량이 낮을수록 저장탄성률은 높아지고 또한 보다 높은 온도까지 그 저장 탄성률을 유지하는 경향을 보였다.

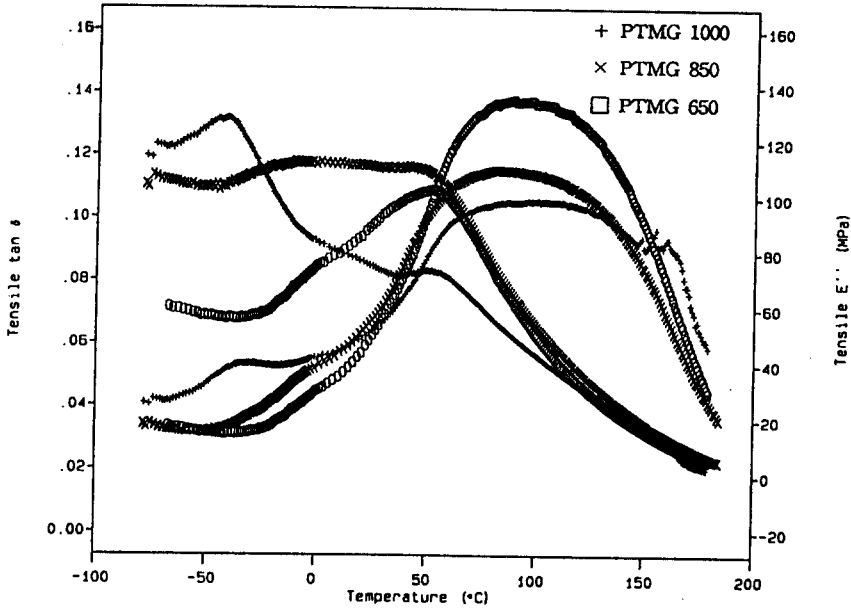


Fig. 1 Effect of molecular weight of polyol on tensile E'' and $\tan \delta$

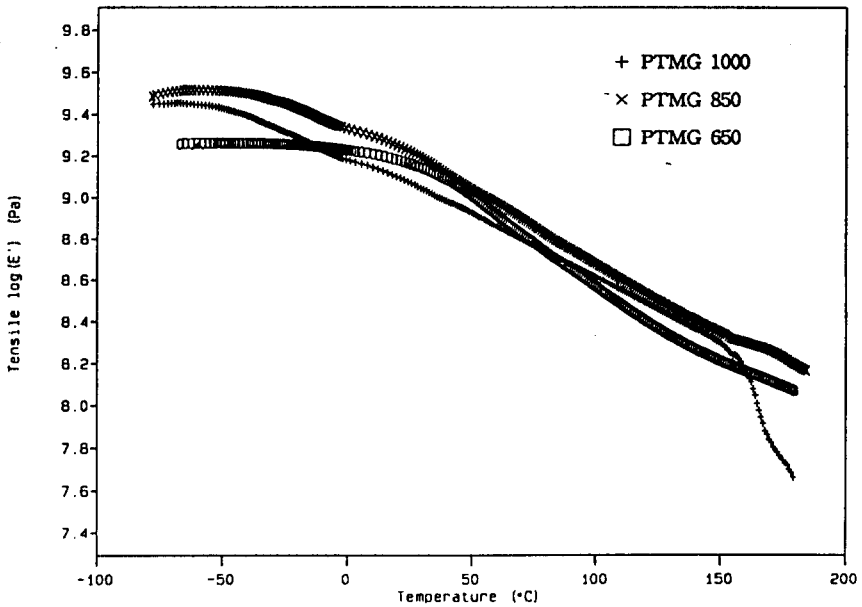


Fig. 2 Effect of molecular weight of polyol on the storage modulus

Fig. 3은 PCL 1250의 동적 기계적 성질을 나타낸 것인데 extender로 HD(hexane diol)를 사용한 것이 더 높은 modulus를 나타내며 보다 높은 온도까지 그 값을 유지하는 경향을 보였다. 그리고 $\tan \delta$ 피크 온도는 extender HD를 사용한 경우가 높은 값을 나타냈다.

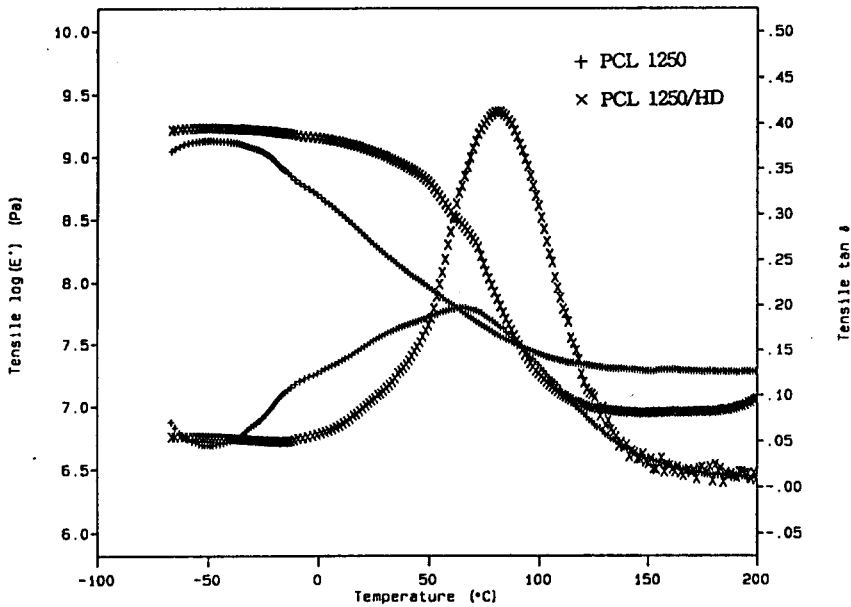


Fig. 3 Effect of the extender on the storage modulus and Tg.

4. 참고문헌

1. U. S. Patent Number 3,907,865 (1975).
2. Nippon kikai Tokkyo koho 48-43657 (1973).
3. M. Koshiha, K. K. S. Hwang, S. K. Foley, D. J. Yarusso, and S. L. Copper, J. Material Sci., 17, 1447 (1982)
4. H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, J. Appl. Polym. Sci., 46, 1339 (1992)
5. N. Levy and P. E. Massey, Polym. Eng. Sci., 21, 406(1981)
6. R. E. Ansel and J. J. Stanton, Advance in Ceramics, Vol. 2, 27, (1981)