10B07

Synthesis and Properties of High Performance Polyurethane acrylate

최준영, 이동진, 김한도
부산대학교 섬유공학과

1. 서론

UV경화성 polyurethane acrylate[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, 유리전이온도, 점도 및 경화속도가 변한다[5]. 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. 이에 본 실험에서는 다양한 분자설계를 하여 프리폴리머를 제조하고 여러 종류의 희석제가 이들의 물리적 성질에 미치는 영향을 조사함과 더불어 High performance 재료로서의 polyurethane acrylate에 대해서 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (MDI : TCI 시약)는 정제하기 않고 그대로 사용하였고, 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, Aldrich 시약)는 4Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였다. 1, 2, 3의 관능도를 가진 diluent는 Aldrich의 특급시약인 trimethylol propane triacrylate (TMPTA), phenoxy ethyl acrylate (PEA), hexanediol diacrylate (HDDA) 또한 4Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였다. 분자량이 1000인 poly(tetramethylene oxide)glycol (PTMG) 등의 폴리올은 80℃, 0.1㎜Hg에서 기포가 발생하지 않을 때까지 건조하였으며, 광개시제로 사용한 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184)도 Aldrich의 특급시약을 그대로 사용하였다.

2.2 프리폴리머의 합성

질소 기류 하에서 2몰비의 isocyanate (MDI)와 1몰비의 폴리올을 촉매 dibutyltin dilaurate (300ppm)와 함께 부가하여 70℃에서 이론 NCO%에 도달할 때까지 반응시켰다. 이후 반응열에 의한 acrylate (HEA)의 열중합이 발생되는 것을 방지하기 위하여 반응온도를 45℃ 이하가 되도록 조절하여 프리폴리머의 말단에 존재하는 NCO기를 acrylate를 dropping하여 capping하였다. 이후 FTIR을 측정하여 2260cm^{-1}부근의 NCO기의 특성피크가 완전히 사라지는 것을 확인한 후 반응을 종결시켰다.

Table 1. Description of UV-Curable Polyurethane Acrylate

Sample description	Composition of prepolymer (mole ratio)	Diluents
A-1	HEA/MDI/PTMG1000 1.0/1.0/0.5	PEA/HDDA/TMPTA
A-2	HEA/MDI/PTMG1000/HD 1.0/1.0/0.25/0.25	PEA/HDDA/TMPTA
A-3	HEA/MDI/PTMG1000/HD 1.0/1.0/0.2/0.3	PEA/HDDA/TMPTA
A-4	HEA/MDI/PTMG1000/HD 1.0/1.0/0.15/0.35	PEA/HDDA/TMPTA
B-1	HEA/MDI/PTMG650 1.0/1.0/0.5	PEA/HDDA/TMPTA
B-2	HEA/MDI/PTMG650/HD 1.0/1.0/0.25/0.25	PEA/HDDA/TMPTA
B-3	HEA/MDI/PTMG650/HD 1.0/1.0/0.2/0.3	PEA/HDDA/TMPTA
B-4	HEA/MDI/PTMG650/HD 1.0/1.0/0.15/0.35	PEA/HDDA/TMPTA

2.3 UV 경화 수지의 제조

제조된 프리폴리머에 소정량의 희석제와 광개시제 Irgacure 184를 첨가하여 액체 UV 경화수지를 제조하였으며, 이때 기포를 제거하기 위하여 60℃에서 감압한후 약 3시간 정도 방치하였다.

2.4 필름제조

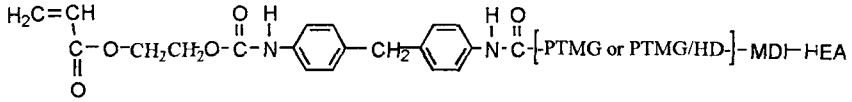
제조된 UV 경화수지를 유리판 위에 두께 약 0.3 ㎜ 이내로 도포하여 UV 발생 수은램프

(80 W/㎝, 365 ㎚)을 조사하여 필름을 제조하여 물성측정에 이용하였다.

2.5 IR 분광분석

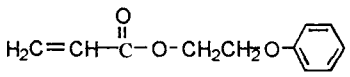
KBr plate위에 UV 경화수지를 얇게 도포하여 Fourier transform infrared spectrometer (Nicolet, Impact 400D)를 사용하여 UV 조사 전후의 IR 흡수 spectra를 조사하였다.

(A) Prepolymer

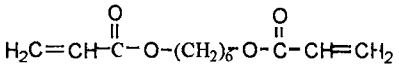


(B) Diluents

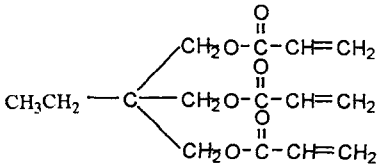
Ethylene glycol phenyl ether acrylate (PEA)



Hexanediol diacrylate (HDDA)



Trimethylol propane triacrylate (TMPTA)



Scheme 1. Structure of (A) Prepolymer and (B) Diluents

2.6 동적 점탄성 측정

DMTA MKⅢ (Rheometrics Scientific)을 이용하여 주파수 5 Hz, 시료길이 8 ㎜, 승온속도 2℃/min의 조건으로 동적손실 tanδ, 저장탄성률(E′) 및 손실탄성률(E″)을 측정하였다.

2.7 인장강도 측정

인장강도는 Instron UTM (Tinius Olsen 1000)을 사용하여 specimen dimension은 1.3㎝ × 12.7㎝, gauge length는 5.1㎝, cross head speed는 25㎜/min의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

최적의 광섬유 2차 코팅제를 제조하기 위하여 isocyanate로 4,4′-diphenylmethane

diisocyanate (MDI), 분자량 1000의 poly(tetramethylene oxide)glycol (PTMG) 및 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)를 사용하였고 고탄성 및 내마찰성 등의 특성을 고려하여 hexane diol (HD)을 사용하여 프리폴리머를 제조하였으며, 이들 prepolymer와 여러 종류의 반응성 희석제 trimethylol propane triacrylate (TMPTA), phenoxy ethyl acrylate (PEA), hexanediol diacrylate (HDDA) 및 광개시제 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184)를 혼합하여 광섬유 2차 코팅제를 제조하였다. UV-curable polyurethane acrylate의 조성은 Table 1에 나타내었다. UV 조사 전후의 prepolymer의 FTIR 스펙트럼의 변화로부터 반응정도를 파악하였다. 광조사 전의 스펙트럼에서는 1635 cm^{-1} 부근에서 urethane acrylate의 C=C 특성 흡수대가 나타나고 있으나 광조사 후에는 이 흡수대가 사라지는 것으로부터 UV 조사에 의해 acrylate가 광중합된 것을 확인할 수 있었다. 제조된 polyurethan acrylate의 저장탄성률은 희석제 TMPTA, HDDA의 함량이 증가됨에 따라 증가하였다. tan δ 피크는 희석제 TMPTA, HDDA의 함량이 증가됨에 따라 고온쪽으로 이동하였으나, PEA의 경우는 저온쪽으로 이동하였다. 인장실험에서 프리폴리머의 조성에서 희석제의 함량이 증가할수록 강도와 탄성률이 증가하였으며 희석제의 관능기 수가 많을수록 탄성률과 강도가 증가하였다.

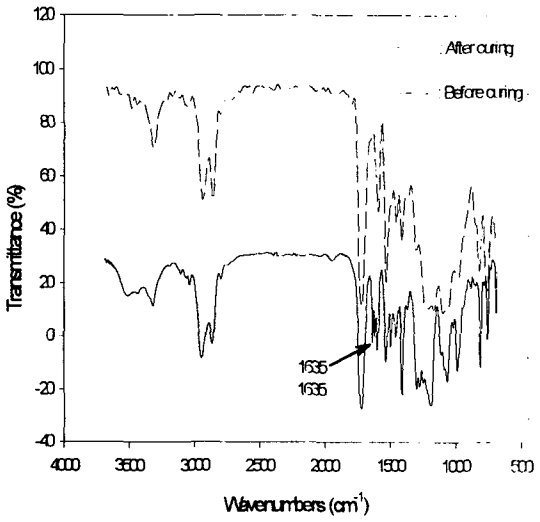


Figure 1. Infrared spectra of polyurethane acrylate

4. 참고문헌

1. U. S. Patent Number 3,907,865 (1975).
2. Nippon kikai Tokkyo koho 48-43657 (1973).
3. M. Koshiba, 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).