

친환경 폴리올을 이용한 광경화형 폴리우레탄 아크릴레이트의 합성

이봉¹ · 김영우² · 이원기^{1†}

¹부경대학교 고분자공학과, ²한국신발피혁연구원
(2019년 10월 08일 접수, 2019년 11월 11일 채택)

Syntheses and Characterization of UV-curable Polyurethane Acrylates with Eco-friendly Polyols

Bong Lee¹, Yeong Woo Kim² and Won-Ki Lee^{1†}

¹Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

²Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

(Received October 08, 2019, Accepted November 11, 2019)

요약: 환경적 관점에서 고분자필름이나 코팅제 산업계에서 이산화탄소와 휘발성 유기화합물의 저감은 가장 중요한 이슈 중의 하나이다. 광경화 시스템은 용제를 사용하지 않아 휘발성 유기화합물의 방출을 최소화 할 수 있고 빠른 경화로 인한 에너지 소모가 적은 잇점이 있다. 또한, 생분해성 고분자는 거대한 폐플라스틱의 발생을 고려하면 환경적으로 경제적으로 많은 관심을 받고 있다. 따라서 본 연구에서는 생분해성 고분자인 폴리락타이드 다이올과 폴리에틸렌 글리콜을 폴리올로하여 광경화형 폴리우레탄 아크릴레이트를 합성하였고 자외선에 의해 말단의 아크릴레이트 그룹의 경화반응을 진행하였다. 경화된 필름의 인장강도, 파단율 및 Tg는 폴리락타이드 다이올의 함량 증가와 더불어 증가하였고 친수특성과 열안정성은 폴리에틸렌 글리콜 함량과 비례하였다. 따라서 친환경적인 폴리올의 함량 조절로 광경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 물성이 조절 가능하였다.

Abstract: In view of environmental considerations, the control of carbon dioxide (CO₂) and volatile organic compounds (VOCs) is one of important issues in the film and coating industries. Therefore, UV-curable system has been developed due to minimize emissions of VOCs and reduce CO₂ emission due to low energy consumption from fast curing. Also, biodegradable polymers economically are attractive because of environmental and economic concerns associated with huge waste plastics. In this study, UV-curable polyurethane acrylates with different compositions of biodegradable polylactide (PLA) diol and poly(ethylene glycol) as diols were synthesized and curing reaction of their end-capped acrylates was performed by UV exposure. Tensile strength, elongation, and Tg of the UV-cured polyurethane acrylates increased with PLA diol content in the diol while their hydrophilicity and thermal stability increased with the PEG content. These results indicated a property of UV-cured polyurethane acrylates could be controlled by environment-friendly diols.

Keywords: VOC, polylactide, poly(ethylene glycol), UV-curable polyurethane acrylates

1. 서론

고분자는 다양성, 경량, 유연성, 수분 안정성, 낮은 가격 등으로 일상생활과 산업 등 많은 분야에서 다양한 용도로 사용되어 삶의 질을 향상시켜 주고 있다[1]. 2015년 사이언스지 통계에 따르면 연간 플라스틱 생산

량이 2억 8천만 톤으로 폐기량은 2억 7천만 톤과 거의 동일한 양이며 해가 지날수록 생산과 소비는 꾸준히 증가함과 동시에 폐플라스틱 또한 아주 빠른 속도로 증가하고 있다[2,3]. 생산되는 플라스틱 제품의 거의 40%가 포장관련 제품으로 일회용 제품이 대부분으로 엄청난 양의 폐플라스틱을 발생시킨다. 전세계적으로 폐기되는 플라스틱의 재활용 비율은 10% 정도이며 대부분 매립, 소각 또는 방치되고 있다. 대부분의 합성

† Corresponding author: Won-Ki Lee (wonki@pknu.ac.kr)

고분자는 화석연료를 기반으로 제조되며, 이러한 플라스틱 제품들은 토양이나 수중의 미생물에 대해 분해 저항을 가진다. 따라서 폐플라스틱은 자연계에서 분해가 아주 느리게 진행되어 오랜 시간동안 토양 및 해양 등 환경에 축적된 상태로 존재하여 생태계를 교란시킨다[1-4]. 따라서 최근에는 천연 고분자, 바이오 기반 생분해성 고분자와 같이 지속가능하고 환경 친화적인 고분자의 관심이 증가하고 있고 이러한 고분자를 활용한 제품에 대한 관심이 고조되고 있다 [5].

Polyurethane(PU)은 1937년 Otto Bayer가 Carothers의 나일론 합성을 응용하여 diisocyanate와 polyol을 반응시켜 최초로 합성하였으며 1940년대에 들어 몇몇 과학자들에 의해 상업적으로 응용 가능성이 부각되면서 주목받기 시작하였다[6]. 개발 초기에는 polyester계 polyol이 주로 사용되었으나 연질 폴리우레탄 품의 제조를 위해 만들어진 polyether계 polyol의 등장으로 급격한 변화가 일어났다. Polyether계 polyol은 알칼리 촉매 하에서 저 분자량의 diol 또는 triol에 에폭사이드를 부가하여 제조되는 것으로 polyester계 polyol에 비해 내가수분해성이 우수한 장점이 있다[7]. 폴리우레탄은 소프트 세그먼트인 polyol과 하드 세그먼트인 diisocyanate의 선택과 비율에 따라 다양한 물성 제어가 가능해 코팅제 등 다양한 분야에서 널리 응용되어지고 있다[8,9]. 현재 유기용제를 토대로 한 코팅제, 페인팅, 접착제 등의 화학산업은 발암성 물질인 Volatile Organic Compounds (VOC) 배출에 의한 대기오염뿐만 아니라 지구온난화의 원인물질로서 세계 각국에서 배출을 줄이기 위한 강력한 규제에 직면하고 있다. 따라서 관련 산업에서는 고고형분, 무용제형, 수성형 제품과 같이 대기오염을 줄일 수 있는 환경 친화적인 방향으로 급속히 전환되고 있다[10].

광경화 코팅의 역사는 1968년 서독 바이엘사에서 개발한 광경화형 불포화 폴리에스터수지 출현으로 시작되었다. 그 후, 1970년대 후반에 들어 광경화형 수지 조성물인 올리고머(oligomer), 모노머(monomer), 광개시제(photoinitiator) 등의 원료 개발과 배합기술이 향상되고 고출력의 UV 램프가 개발되어 광경화 코팅은 급속히 발전되어 현재는 목재, 종이, 금속, 플라스틱, 광섬유 등의 도료뿐만 아니라 인쇄잉크, 접착제, 자동차, 포토레지스트(photoresist) 소재와 같은 첨단산업 분야까지 응용 범위가 확대되고 있다. 광에 의한 중합 반응(광중합)은 액체 수지 시스템에서 가교 중합체 형성을 위한 신속하고 효율적인 방법이다. 이러한 광중합에는 다양한 종류의 광원을 이용할 수 있는데 있는데 주로 γ 선이나 electron beams, 그리고 ultraviolet (UV)가 주로 사용된다. 이중 UV는 수지 조사에 있어서 다소 제한적이지만 다른 유형의 광원에 비해 낮은 에너지 소

모 및 저렴한 장비 설치비용 등의 이점이 있다[11]. 열경화 공정과 비교해보면 가열 공정이 요구되지 않기 때문에 경화시간의 단축에 따른 에너지의 저감뿐만 아니라, 열응력의 감소와 저렴한 설비 비용 등의 장점이 있다[12]. PU prepolymer를 UV 경화시키기 위해서는 prepolymer 양 말단을 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)나 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 같은 반응성 acrylate로 capping 반응이 필요하다. Acrylate 말단으로 쇠 연장된 PU acrylate (PUA)에 광 개시제를 적정량 첨가함으로써 UV조사 시, 광 개시제가 활성화되어 불포화 C=C 이중결합간의 가교로 인해 경화가 진행된다. 본 연구에서는 친환경성이지만 상대적으로 내열성이 낮은 polylactide (PLA) diol과 친수성이 강하나 기계적 물성이 낮은 poly(ethylene glycol) (PEG) 폴리올들을 적절한 비율로 혼합 사용하여 광경화형 PUA를 합성하고 열 및 물에 대한 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 polyol, PLA diol (Mw: 1000 g/mol)과 PEG(Mw: 1000g/mol)은 각각 Esun사와 Junsei사의 제품을 사용하였다. 저분자량 말단 수산화기를 갖는 polyol 은 수분이 함유되어 있을 가능성이 높으며 우레탄 반응 시, 이소시아네이트와 부반응이 일어나기 때문에 사용 전 70°C 진공오븐에서 4 hrs 동안 진공 건조한 후 사용하였다. Diisocyanate는 지방족 화합물인 1,6-diisocyanatohexane (HDI, Bayer사)를 사용하였고 폴리우레탄 말단의 UV-경화를 위한 반응성 acrylate로 Junsei사의 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)를 사용하였다. 점도 조절을 위해 N,N-dimethylformamide(DMF)를 삼전에서 구입하여 사용하였다. 촉매로 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 광개시제는 1-hydroxycyclo-hexyl acetophenone (Irgacure 184, Sigma-Aldrich)를 사용하였다.

2.2. Polyurethane acrylate의 합성 및 경화

PUA의 합성에서 소프트 세그먼트인 폴리올은 PLA diol과 PEG를 몰비율을 달리하여 사용하였고 중합 메커니즘은 이전의 연구와 유사하게 Fig. 1에 나타내었다 [13]. 합성은 500 mL 3구 플라스크에 폴리올(1 mol)과 diisocyanate (2 mol)를 첨가한 후 질소 조건하에서 히팅 맨틀을 이용하여 60°C까지 승온시킨 후, 촉매 300 ppm을 첨가하였다. 반응 초기에 발열로 인하여 반응물 온도가 72~85°C로 상승하였는데 과도한 발열반응은 겔화를 일으키기 때문에 반응 초기에 예의 주시하였으며, 점도 조절을 위해 DMF를 소량 사용하였다. PU

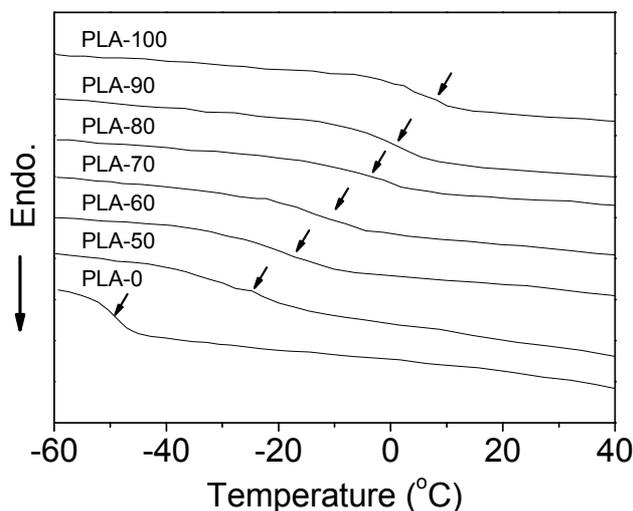


Figure 3. DSC curves of UV-cured PUAs with different diol ratios. (The arrows indicate Tgs.)

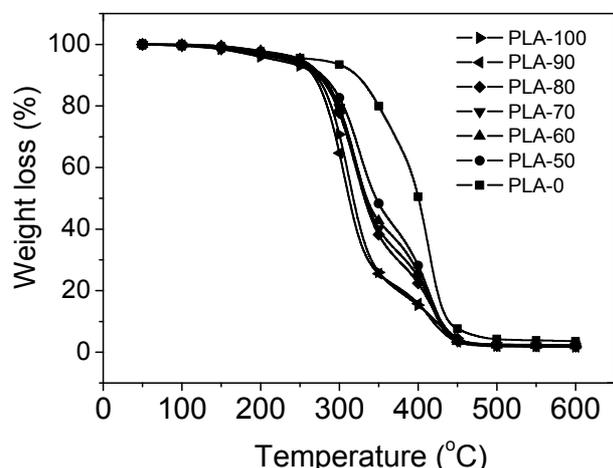


Figure 4. TGA curves of UV-cured PUAs.

때문이다. 반면에 PLA diol을 첨가하지 않은 PLA-0은 -49°C로 가장 낮은 Tg를 보였다. 혼합 폴리올로부터 제조된 경화 PUA 샘플들의 Tg 거동을 보면, PLA diol 함량의 증가와 더불어 선형적으로 증가하는 경향을 나타내며 단일 Tg 거동을 보인다. 이러한 Tg 거동은 PLA와 PEG가 PUA내에서 서로 상용성을 가지고 있어 잘 혼합되어 있음을 의미한다 [13-15].

폴리올에 따른 경화 PUA의 열 안정성을 확인하기 위해 TGA를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과로부터 PLA-0이 가장 열 안정성이 좋았으며 300°C까지 열 중량 손실이 7 wt% 이내였다. 반면에 PLA-diol의 함량이 증가할수록 내열성이 떨어졌으며 300°C 부근에서 35 wt%가 넘는 열 중량 손실률을 보이며 PEG에 비해

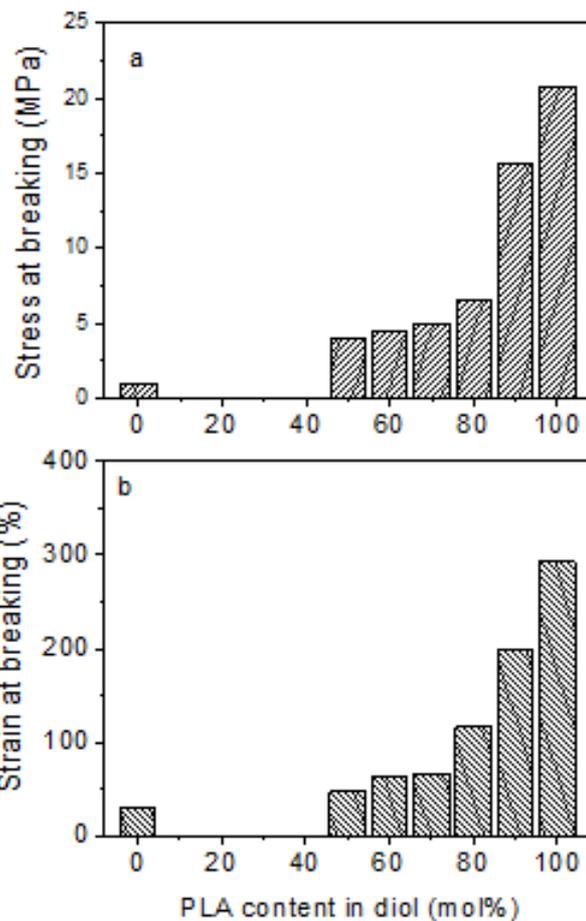


Figure 5. Stress (a) and strain (b) data at breaking of various UV-cured PUAs.

내열 특성이 떨어지는 것을 확인하였다. PLA-50에서 PLA-80까지의 열분해 거동을 관찰하면, PLA-0과 PLA-100의 중간 값을 가지는 것을 확인할 수 있는데 앞서 언급한 바와 같이 사용한 두 폴리올 간의 상용성에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서, PLA-diol에 적정량의 PEG를 소프트 세그먼트로 첨가함으로써 내열 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 보인다.

3.2. 기계적 특성

UV-경화 PUA의 기계적 물성은 UTM을 이용하여 인장 강도와 연신율을 측정하여 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PLA100은 PLA0에 비해 높은 인장강도와 연신율을 나타내었다. 따라서 혼합 폴리올을 이용한 샘플에서는 PLA diol의 함량 증가와 더불어 인장강도가 증가하는 경향을 나타내었으며, PEG의 양이 증가할수록 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 연신율 또한 인장강도와 유사한 경향을 보였다. PLA의 함량이 증가할수록 PLA의 강직한 특성으로 인해 낮은 연신율을 나

타내지만, 하드세그먼트인 diisocyanate에 의한 영향과 양 말단에 존재하는 acrylate의 C=C 이중결합 간의 cross-linking으로 인해 연신율이 상승한 것으로 생각된다.

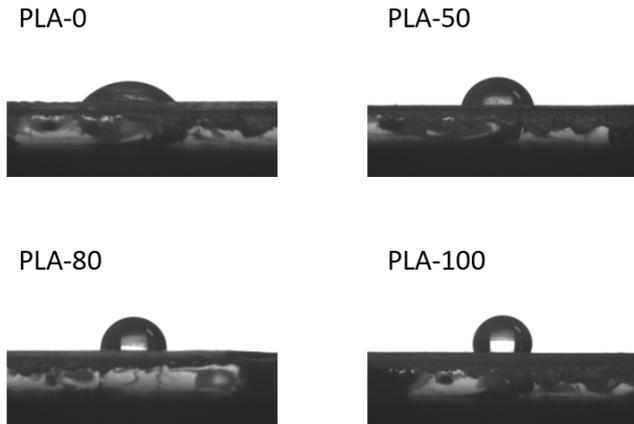


Figure 6. Contact angle images of UV-cured PUAs.

3.3. 표면 특성

폴리올에 따른 UV-경화 PUA의 표면 특성을 알아보기 위해 물 대한 접촉각을 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PLA보다 친수성을 가지는 PEG의 함량이 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 것을 나타내었다. 소프트 세그먼트(diol)로 PLA만 사용한 PLA-100의 경우, 접촉각이 약 106°로 상대적으로 강한 소수성을 나타내는 반면, 친수성이 큰 PEG로 구성되어있는 PLA-0의 경우, 접촉각이 57°로 가장 낮게 나왔다. 즉, PEG의 함량에 증가함에 따라 비례적으로 접촉각이 감소하여 친수 특성이 증가하는 결과를 나타내었다. 따라서 PEG의 함량을 조절함으로써 표면 특성 조절이 가능하다는 것을 보여준다[13].

PEG를 포함하는 UV 경화 PUA 필름은 함유한 폴리올의 특성에 따라 표면특성뿐만 아니라 수분 팽창 특성을 부여할 수 있으며 그 특성을 Fig. 7에 나타내었다. 수분 팽창 특성은 고분자 재료의 다양한 응용에 있어서 중요한 척도가 되기도 한다[16]. 소프트 세그먼트에 PEG가 전혀 포함되어 있지 않은 PLA-100은 수분 팽창률이 1.16 wt%로 매우 미미하다. 반면에 소프트 세그먼트가 PEG로만 구성되어 있는 PLA-0의 경우, 수분 팽창률이 51 wt% 정도로 측정되었다. 이는 PEG의 고유한 hydration 효과로 인해 PEG 사슬과 물 분자 사이의 상호작용이 작용한 것으로 생각된다.

4. 결론

기존의 열경화성 폴리우레탄은 에너지 소모량과

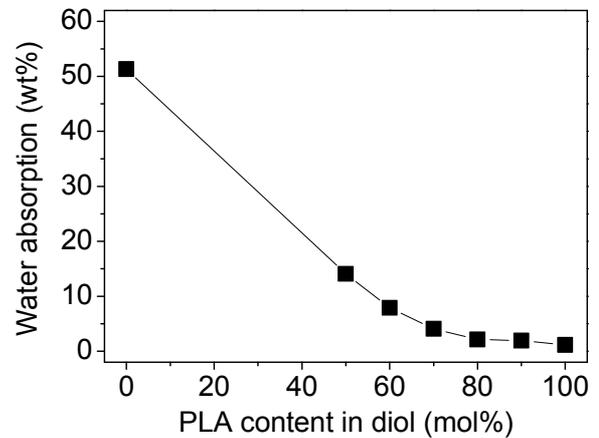


Figure 7. Water absorbency of UV-cured PUAs as a function of PLA content.

VOC 배출 등으로 인하여 본 연구에서는 생분해이면서 이산화탄소 배출량이 낮고 상대적으로 brittle한 특성을 가지는 PLA diol과 친수성으로 생분해가 가능하나 기계적 물성이 낮은 PEG를 조성을 달리하여 소프트 세그먼트(diol)로 도입하여 기존의 열경화 폴리우레탄에 비해 에너지 절감 효과 및 이산화탄소 저감 효과를 예상되는 환경 친화형 UV경화형 폴리우레탄을 합성하였다. IR측정으로부터 말단에 acrylate으로 치환된 것로부터 광경화가 일어났음을 확인하였다. 열적 특성으로부터 UV경화형 PUA의 유리상에서 고무상으로 전이되는 Tg는 PLA diol의 함량의 증가와 더불어 증가하였다. TGA 결과로부터 소프트 세그먼트에서 PEG함량이 증가할수록 열안정성이 증가하는 것을 확인하였다. Stress-strain측정으로부터 PLA 함량이 증가할수록 인장강도와 파단신율이 증가하는 것을 확인하였다. 접촉각 측정을 통한 표면 분석 결과 PEG 함량이 증가할수록 친수성을 나타내었으며 수분 팽창 특성도 증가되었다. 따라서 소프트 세그먼트의 비율을 적절히 조절함으로써 다양한 응용 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의 학술연구비(2019년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, S. Aiba, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3722 (2009)
2. M. Okada, *Progr. Polym. Sci.*, **27**, 87 (2002)

3. Jenna R. Jambeck, et al., *Science*, **347**, 6223 (2015)
4. I. Vroman, L. Tighzert, *Materials*, **2**, 307 (2009)
5. Y. K. Cho, S. G. Bae, G. H. Noh, C. Y. Park, W. K. Lee, S. H. Jang, *J. Environ. Sci. Int.*, **25**, 1689 (2016)
6. V. A. Lemos, M. S. Santos, E. S. Santos, M. J. S. Santos, W. N. L. Dos Santos, A. S. Souza, S. L. C. Ferreira, *Spectrochim. Acta, Part B*, **62**, 4 (2007)
7. C. Hepburn, *Polyurethane elastomers*, Springer, New York (2012)
8. E. Lackey, K. Inamdar, L. Worrel, W. Al-Akhdar, D. A. Wostratzky, *RadTech. Rep.*, **15**, 36 (2001)
9. A. Endruweit, M.S. Johnson, A. C. Long, *Polym. Compos.*, **27**, 119 (2006)
10. W. C. Choi, W. K. Lee, C. S. Ha, *J. Coat Technol. Res.*, **16**, 377 (2019)
11. H. D. Kim, T. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2153 (1998)
12. S. Ghosh, N. Krishnamurti, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, **40**, 539 (2001)
13. Y. W. Kim, E. C. Shin, S. G. Bae, S.S. Park, K. T. Lim, E. Y. Kim, W. K. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **653**, 214 (2017)
14. J. M. Yang, H. L. Chen, J. W. You, J. C. Hwang, *Polymer Journal*, **29**, 657 (1997)
15. Y. H. Na, Y. He, X. Shuai, Y. Kikkawa, Y. Doi, Y. Inoue, *Biomacromolecules*, **3**, 117 (2002)
16. J. H. Lee, Y. M. Ju, D. M. Kim, *Biomaterials*, **21**, 683 (2000)