

**수용성 우레탄아크릴레이트의
합성 및 물성**

한양대학교
교수 서경도

서 론

최근 자외선 경화를 이용한 수용성 도료는 대기 오염을 줄일 수 있고, 화재의 위험을 감소시키고 작업자의 건강과 안전을 개선시킬 수 있기 때문에 폭 넓은 산업적 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2} 냄새, 독성, 점도 제어와 반응성 희석제가 필름에 미치는 영향과 청소의 용이성이 UV 경화 기구에서 희석제로 물을 사용하는 주된 이유이다.

일반적으로 두 가지 종류의 수계 형태가 있는 것으로 알려져 있다.^{1,3} ; 에멀전 또는 colloidal dispersion 형태와 수용성 (water-soluble) 형태가 그것이다. 전자의 경우 일반적으로 분산체를 형성할 때 에멀전과 분산체를 안정화하기 위하여 계면활성제를 첨가하는 것이 보통이다.⁴⁻⁶ 이는 에멀전 형성을 매우 용이하게 한다. 그리고 결과적으로 형성되는 에멀전의 입자 크기를 결정하는 중요한 인자가 된다. 그러나, 경화 필름에 남아 있는 계면활성제의 존재 때문에 선택적인 기능의 저하와 최종 코팅에 민감성을 부여함을 관찰할 수 있다. 후자의 경우는 수용성 수분산 수지를 제조할 때에 계면활성제의 투입 없이 분자 내에 비이온성 혹은 이온성 그룹을 도입하는 것이다.⁷⁻¹² 이러한 친수성 그룹에는 경화 필름의 기계적 물성을 증진시킬 수 있는 면에서 이온성 그룹의 도입이 선호되어왔다. 이온성 그룹들은 응집체를 형성하고 이는 물리적 가교의 역할을 한다. 이는 최종 필름의 기계적 강도를 크게 증진시킨다.¹³⁻¹⁷

본 연구에서는 잠재적 이온기로 함유하고 소프트 세그먼트로 PTMG를 함유한 수용성 우레탄 아크릴레이트를 제조하였다. 일반적인 우레탄 아크릴레이트 유도체와 다른 점은 특이한 분자 구조를 가지고 있다는 것이다 ; 두개의 이온 그룹을 하나의 분자쇄에 지니고 있다. 이는 단계적 합성 절차를 이용하여 가능하였다. 따라서, 하나의 분자쇄에 존재하는 이온 농도가 높기 때문에 물에 매우 쉽게 가용화가 가능하였다. 이러한 이온성 우레탄 아크릴레이트는 취급 면에서 그리고 제조와 대기 환경오염 감소의 관점에서 UV 경화 시 매우 다양한 장점을 가지고 있다.

본 연구의 궁극적인 목적은 UV 경화형 이온성 우레탄 아크릴레이트의 제조에 있다. IPDI를 기본 물질로 한 이온성 우레탄 아크릴레이트는 PTMG의 분자량에 따라 그리고 중화의 정도에 따라 제조되었다. 소프트 세그먼트 PTMG의 분자량과 중화제의 양에 다른 코팅 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 더불어, 강한 극성을 띠는 우레탄 아크릴레이트 필름의 흡습 효과와 그 방지 방안에 대하여 연구하였다.

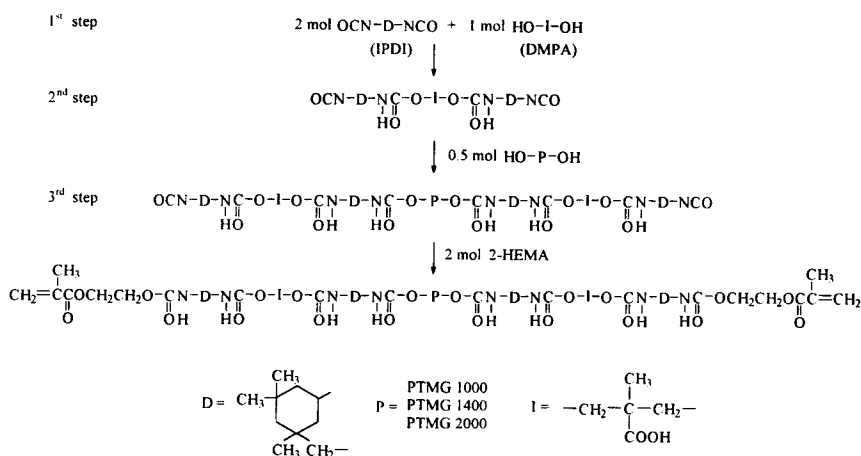
실 험

시 약

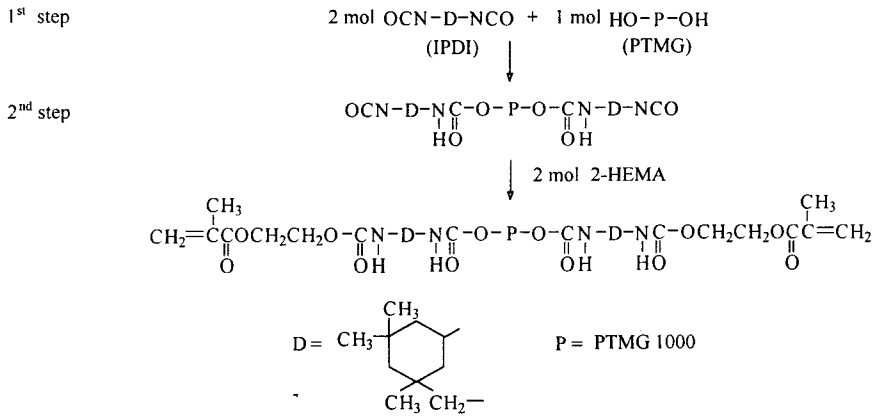
사용하기 전에 isophorone diisocyanate (IPDI, Junsei Chemical Co.)를 진공 건조하였다. 공급받은 그대로 Polytetramethylene glycol (PTMG, $M_w=1.0 \times 10^3$ g/mol, 1.4×10^3 g/mol and 2.0×10^3 g/mol, Hyosung BASF), α, α -dimethylolpropionic acid (DMPA, Aldrich Chemical Co.), trimethylamine (TEA, Kanto Chemical Co.,Inc.), and diburyltindilaurate (DBTDL, Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 중합 금지제 제거 칼럼 (Aldrich Chemical Co.)을 통하여 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)안에 있는 금지제를 제거하였다.

이온성 우레탄 아크릴레이트의 합성

단계 중합을 통하여 이온성 우레탄 아크릴레이트를 중합하였다.¹⁸⁻²⁰ 첫번째 단계로 교반장치와 환류 냉각 장치, 온도측정 장치, 질소 주입 장치가 있는 유리 반응조에 10분 동안 질소를 불어넣어 주어 반응조 안의 잔류 수분을 제거한 후 IPDI를 투입하였다. 1wt%의 DBTDL을 투입한 후, dimethylacetamide (DMAc)에 DMPA를 용해하여 상온에서 반응조 안에 서서히 떨어 뜨렸다. 2mol의 IPDI와 1mol의 DMPA를 반응하기 위하여 상온에서 80℃로 승온 하였다. 반응의 적절한 속도를 유지하기 위하여 온도를 4시간 동안 유지하였다. 반응의 종말점을 결정하기 위하여 dibutylamine back titration method를 이용하여 NCO 값의 변화를 확인 하였다²¹.



Scheme 1. The molecular structure of urethane acrylate ionomers



Scheme 2. The molecular structure of urethane acrylate

두번째 단계로, 첫번째 단계와 동일한 방법으로 0.5mol의 PTMG와 반응하였다. 상온에서 12시간 동안 잔여 NCO와 HEMA를 반응하여 양 말단이 비닐 그룹으로 되어있는 이온성 우레탄 아크릴레이트를 제조하였다. 물을 이용하여 DMAc, 미 반응 HEMA 와 DMPA를 제거하였다. 이오노머 안의 카르복실 에시드 그룹을 적당한 양의 TEA로 상온에서 1시간 동안 중화하였다. 반응 절차와 분자 구조는 scheme 1에 나타내었다.

Table 1. Recipes used for the synthesis of urethane acrylates^a

Symbol	IPDI	DMPA	PTMG			HEMA	TEA	Mw	PDI ^c
			1.0× 10 ³	1.4× 10 ³	2.0× 10 ³ ^b				
ID1	50.00	15.08	56.23	-	-	14.64	11.38	8.3× 10 ³	1.32
ID2	50.00	15.08	-	78.75	-	14.64	11.38	1.1× 10 ⁴	1.73
ID3	50.00	15.08	-	-	112.46	14.64	11.38	1.4× 10 ³	1.91
UA	50.00	-	112.46	-	-	14.64	-	2.5× 10 ³	1.39

^a All units were represented in gram

^b Molecular weight of polytetramethylene glycol (PTMG)

^c Polydispersity index (PDI)

Abbreviation : ID means IPDI-based urethane acrylate ionomers. ID1, 2, and 3 correspond to IDs prepared with PTMG 1.0× 10³, 1.4× 10³, and 2.0× 10³ gmol⁻¹, respectively. UA means IPDI-based urethane acrylate.

Scheme 2는 우레탄 아크릴레이트의 분자 구조를 보여준다. DMPA를 반응시키는

첫번째 단계를 제외하고는 이온성 우레탄 아크릴레이트의 합성과 동일하게 실시하였다. 이온성 우레탄 아크릴레이트와 우레탄 아크릴레이트에 대한 조성비는 Table 1에 나타내었다. 여기서 ID는 IPDI를 기초로 한 이온성 우레탄 아크릴레이트를 의미하고 일련의 수 1,2,3은 분자량이 각각 1.0×10^3 , 1.4×10^3 , 2.0×10^3 g/mol인 PTMG를 의미한다.

이온성 우레탄 아크릴레이트 용액과 에멀전의 제조

이온성 우레탄 아크릴레이트를 20ml 비이커에 우레탄 아크릴레이트의 양론 비에 따라 따르고 3wt%의 benzophenone을 첨가하였다. 이 혼합체를 교반기로 혼합하고 증류수를 천천히 첨가하였다. 제조된 용액과 에멀전은 10cm x 10cm x 0.5cm의 폴리에틸렌 몰드에서 24시간 동안 60°C에서 진공 건조하였다.

UV 경화 절차

건조 필름은 UV 조사 lamp (450 watt, UV lamp from Ace Glass Co.)을 이용하여 5분 동안 경화하고 80°C에서 5시간 동안 후 경화하였다. 경화 필름의 두께는 0.3mm가 되도록 조절하였다. 코팅 물성에 미치는 수분의 영향을 고찰할 경우에는 온도와 습도가 각각 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 와 $85 \pm 5\%$ 로 유지하는 chamber에 보관하였다. 경화 필름은 같은 기간동안 같은 조건에서 기계적 강도의 변화를 수분 흡수 전과 비교하기 위하여 데시케이터 안에 보관하였다.

측정

분자량은 Styragel HR 1-4 칼럼이 있는 Waters Associates사의 410 GPC로 25°C에서 측정하였다. 이동상으로는 THF를 사용하였고 이때의 유량은 0.5ml/min.이었다. 이온성 우레탄 아크릴레이트와 일반 우레탄 아크릴레이트의 분자량 측정 결과는 Table 1에 나타내었다. Nicolet Co.의 Magna IR-550을 이용하여 적외선 분광 분석을 하였다. 에멀전의 입자 크기는 electrophoretic light scattering particle analyzer, (ELS-880, Photal otsuka electronics)를 이용하여 측정하였다. 인장강도는 25°C에서 cross-head speed를 50 mm/min.으로 하여 Instron사의 model No. 4460을 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 5회 실시하였고 이들의 평균으로 계산하였다. Dumbbell 모양의 시편은 끝 쪽의 폭이 25mm이고 두께는 0.3mm이며 목 부분의 폭은 6mm이다. DMA 2980 (TA-instruments)을 이용하여 2Hz에서 동력학적 물성을 측정하였다. 경화 필름은 -80°C에서 100°C로 2°C/min으로 승온 하면서 측정하였다. 시편 Chamber는 질소 주입하여 잔여 수분을 제거하였

다. Pencil hardness, stain resistance, crosshatch adhesion, flexibility 시험은 ASTM D 3363-92a, D3023-87, D3359-92a and D4145-83의 규정대로 측정하였다.

결과 및 고찰

이온성 우레탄 아크릴레이트는 Scheme 1에서 보이듯이 특이한 분자 구조를 가지고 있다. 양쪽 끝에서 가교가 일어날 수 있고 분자 내에 수화 될 수 있는 두 개의 이온 그룹을 가지고 있다. 이러한 이온 그룹들은 이온 그룹간의 상호 작용에 의하여 최종 코팅 물성을 강화시킬 수 있을 것으로 기대된다. 부가적으로, 분자 가운데 긴 PTMG 소프트 세그먼트를 가지고 있으므로, PTMG의 분자량을 조절함으로써 탄성 특징이 변화될 수 있다. 따라서 UV 경화 시 일반적인 우레탄 아크릴레이트 유도체에 비하여 향상된 물성이 기대된다.

이온성 우레탄 아크릴레이트의 분자 구조

이온성 우레탄 아크릴레이트의 분자 구조를 규명하기 위하여 ^1H -, ^{13}C -NMR을 측정하였고, Fig.1에 그 결과를 나타내었다. 이온기의 결합을 확인하기 위하여 ^1H -NMR은 $\delta = 4.2\text{ppm}$ 에서 DMPA의 methylene기를 확인하였고, $\delta = 1.1\text{ppm}$ 에서 methyl기를 관찰하였으며, 이외의 신호들은 일반적인 우레탄 아크릴레이트와 동일하였다¹⁰. 또한, ^{13}C -NMR에서 $\delta = 50.05\text{ppm}$ 에서 DMPA의 tert-carbon이 잡혔으며,

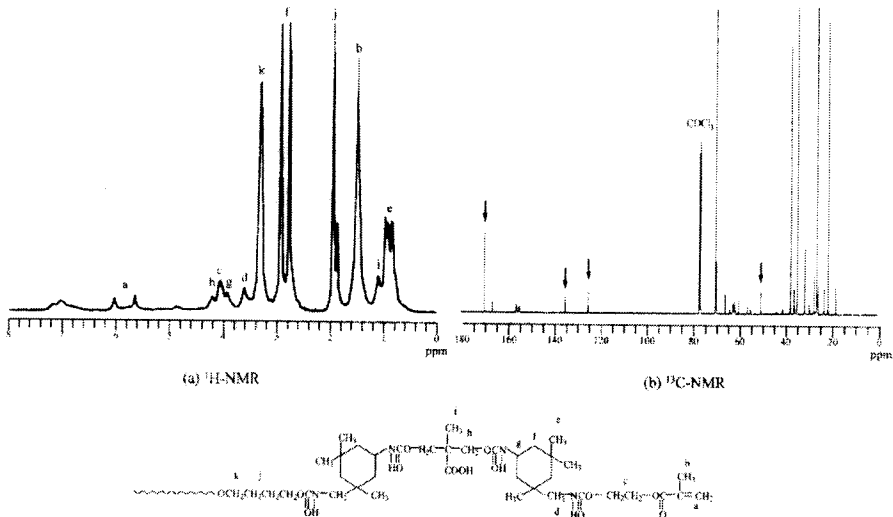


Fig.1 ^1H -NMR (a) and ^{13}C -NMR spectra (b) for urethane acrylate ionomer based on IPDI and PTMG 1000 (ID1)

$\delta = 171.6\text{ppm}$ 에서는 우레탄 linkage의 carbon을 확인 할 수가 있었다. 이러한 결과로 인하여, 이온기를 지니고 있는 우레탄 아크릴레이트가 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

이온성 우레탄 아크릴레이트의 점도 거동

이온성 우레탄 아크릴레이트 용액의 점도를 확인하기 위하여, IPDI를 사용한 이온성 우레탄 아크릴레이트 용액의 점도를 무게 분율, 이온강도, pH에 따라 측정하였다. Fig.2는 자외선 코팅의 무게 분율에 의한 점도 측정 결과이다. ID1, ID2는 높은 함량에서 급격한 점도의 증가가 관찰되었으나, ID3의 경우, 점도의 증가가 관찰되지 않았다. 이 결과는 emulsion droplet 형성 (ID3는 30nm가량의 액적 크기)에 기인하며, ID2와 ID3의 경우는 첨가된 이온기의 충분한 수화능력에 의하여 물에 쉽게 녹는 것을 확인할 수 있다. 특히, 친유성을 보이는 긴 polyether기를 지니고 있는 ID3의 경우에는, 분자량이 클수록 도입된 이온의 함량은 상대적으로 감소하여 도입된 이온에 의해서만 충분한 수화가 불가능하기 때문에 친유성 부분끼리 서로 뭉치게 되어 에멀전 형태를 보이게 된다. 반면, ID1과 ID2의 경우에는 도입된 이온기만으로도 충분한 수화가 가능하여 높은 수지함량에서 급격한 점도의 상승을 관찰 할 수 있다.

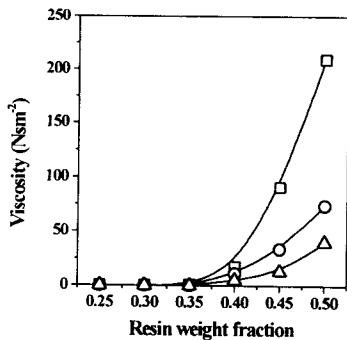


Fig.2 Viscosity against ionomer fraction for ID1 (-□-), ID2 (-○-) and ID3 (-△-) in water at 30°C. Shear rate=0.5s⁻¹

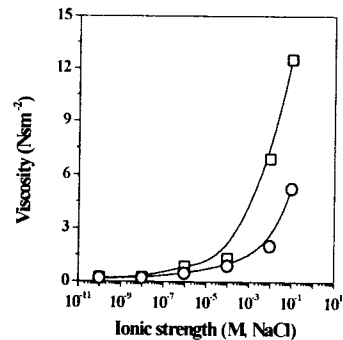


Fig.3 Viscosity against ionic strength (M, NaCl) for ID1 (-□-), and ID2 (-○-) at 30°C. ionomer fraction=0.3. Shear rate=0.5s⁻¹

Fig.3은 ID1과 ID2 용액의 0.3 수지 함량과 30°C에서의 이온강도에 따른 점도를 보여준다. 점도의 증가가 이온 세기에 따라 증가되었다. 이 결과는 친유성 polyether 소프트 세그먼트에 의한 것이라 사료된다. 즉, 염의 첨가에 따라 이

온기의 해리를 막아줌으로서 hydrophobic interaction이 강하게 되어, 분자들이 거대하게 움직이게 된다.²² 이는 수용액의 점도 증가로 확인할 수 있다. 소프트 세그먼트의 분자량이 증가함에 따라 비록 hydrophobic interaction이 증가함에도 점도 증가의 정도가 보다 감소하였다. 이는 polyether 소프트 세그먼트의 hydrophobic interaction이 너무 세므로 음이온 분자들이 물에서 형성되거나 뭉쳐버리려는 것으로 설명된다.

Fig.4는 ID1, ID2용액의 0.3 수지 함량과 30°C에서의 pH에 따른 점도를 나타낸 것이다. pH가 증가함에 따라 점도도 증가하였다. 이는 높은 pH에서는 과량의 OH가 수상에 존재하므로, 수지의 이온화도가 증가하여 수화능력이 증가하기 때문이다. 결과적으로 전기장 반발력에 의하여 사슬 구조의 팽창을 가져오므로 점도의 상승을 야기시킨다.²² 이에 반해, 낮은 pH 지역에서는 점도의 저하를 관찰하였다. 이는 낮은 pH에서는 H⁺가 과량으로 존재하므로 이온부분을 감싸안아 염의 이온화를 방해하여 수화를 방해하기 때문이다. 특히, 매우 낮은 pH에서는 수지의 침적까지 관찰되었다.

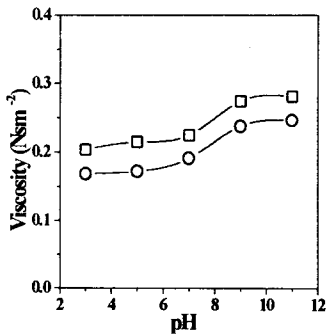


Fig.4 Viscosity against pH for ID1 (-□-), and ID2 (-○-) at 30°C. Shear rate=0.5s⁻¹. In the preparation of pH-controlled urethane acrylate ionomer solution, buffer solution

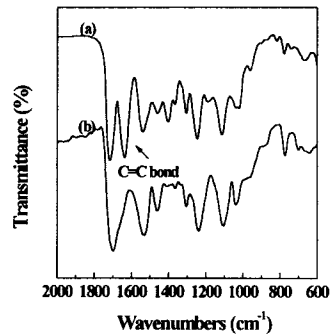


Fig.5 IR-spectra of ID1 (a), and Viscosity against ionic after (b) 5 min UV irradiation

UV 경화 절차

UV 경화를 통하여 변화하는 것을 보기 위하여 UV조사 전과 5분간 조사 후의 IR은 Fig.5에 나타내었다. 1633.92cm⁻¹ 에서 일어나는 C=C 흡수 피크의 사라짐은 아크릴기의 중합이 일어났음을 알려 주고 있다. 또한, methylethyl keton/acetone (4:6) 혼합물을 사용하여 미 반응물을 제거한 후, 경화된 sample

의 겔 분율을 측정하여 전환율을 결정하였다. 이 sample의 겔 분율은 0.85 이상으로 측정되었다.

이온성 우레탄 아크릴레이트 필름의 기계적 물성

Fig.6은 소프트 세그먼트의 분자량에 따라 UV 경화 필름의 S-S curve 을 보여주고 있다. 최대 인장강도, 연신율, 그리고 초기 탄성률은 Table 2에 정리하였다. 소프트 세그먼트의 분자량이 작은 ID1 이온성 우레탄 아크릴레이트 필름은 높은 초기 탄성률과 인장강도를 보이고, 낮은 연신율을 보인다. 반대로 소프트 세그먼트 분자량이 증가할수록 인장강도와 초기 탄성률은 감소하였고 연신율은 증가하였다. 이러한 경향은 W. Oraby 등의 연구와 일치하였다.²³ 그러나 이온성 우레탄 아크릴레이트 필름에 대한 최대 인장강도는 기존의 일반적인 우레탄 아크릴레이트가 보이는 최대 인장강도(일반적인 우레탄 아크릴레이트의 최대 인장강도는 2-10 MPa)^{1,2,11,12} 보다 매우 높은 값을 보이고 있는데, 이는 가교망 구조에 이온그룹의 도입이 코팅 물성을 더욱 강화시킨 것이라 할 수 있다.

Table 2. Tensile properties of UV-cured urethane acrylate ionomer films

Symbol	Tensile stress (MPa)	Elongation at break (%)	Initial modulus (MPa)
ID1	27.8	227.0	179.0
ID1-75	18.2	223.0	148.0
ID1-50	13.3	158.0	103.0
ID2	17.5	351.0	84.8
ID3	14.3	472.0	35.3

이온 그룹을 많이 가진 ID1이 가장 높은 인장강도 수치를 나타내는 사실로부터, 이온 하드 세그먼트와 polyether 소프트 세그먼트 영역 사이에서의 상분리가 인장강도를 향상시키는 것으로 여겼다. 이는 동역학 분석 (DMA)을 통하여 확인할 수 있었다. ID1, ID2, ID3에 대한 저장 모듈러스와 손실 모듈러스의 온도 의존성은 Fig.7에 나타내었다. Polyether 소프트 세그먼트의 T_{gs} 와 이온 하드 세그먼트의 T_{gh} 에 해당하는 두개의 전이 peak를 -46°C 와 45°C 부근에서 관찰할 수 있다. 이러한 결과로 ID1 필름이 두개의 상으로 이루어졌음을 확인한다. 두개의 상이 존재하는 것은 이온 하드 도메인이 전체 가교망 사이에서 극성 차이에 의하여 상분리가 일어나기 때문이다.^{14,24,25} 따라서 이온성 하드 도메인은 우레탄 아크릴레이트 가교망을 강인화하는 보강제 역할을 함으로써 Fig.6에서 보듯이 초기 탄성률과 최대 인장강도를 향상시키는 결과를 보였다. 그러나 소프트 세그

먼트의 분자량이 증가할 때 T_{gh} 는 감소한다. 이는 charge density의 감소 때문에 상분리 정도가 감소하였기 때문으로 믿어지며, 이에 대한 값은 Table 1에 정리하였다. 우레탄 아크릴레이트 가교망 내에 이온기를 도입함으로써 상분리된 우레탄 아크릴레이트 제조가 가능하였으며, 이는 필름의 기계적인 물성도 증가시켰다.^{13-17,26} Fig.7에서는 소프트 세그먼트의 분자량이 증가함에 따라 T_{gs} 가 낮은 온도 영역으로 이동하는 경향을 관찰할 수 있는데, 이는 소프트 세그먼트의 부피 분율이 증가하고 가교망의 가교 밀도로서 설명되어 진다.^{16,26-28}

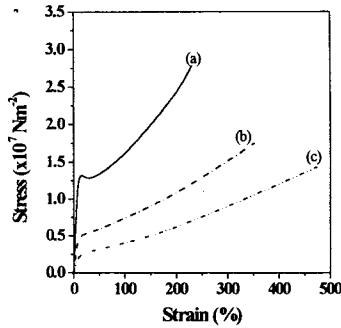


Fig.6 Stress-strain curves for IPDI-based urethane acrylate ionomer ; ID1 (a), ID2 (b), and ID3 (c)

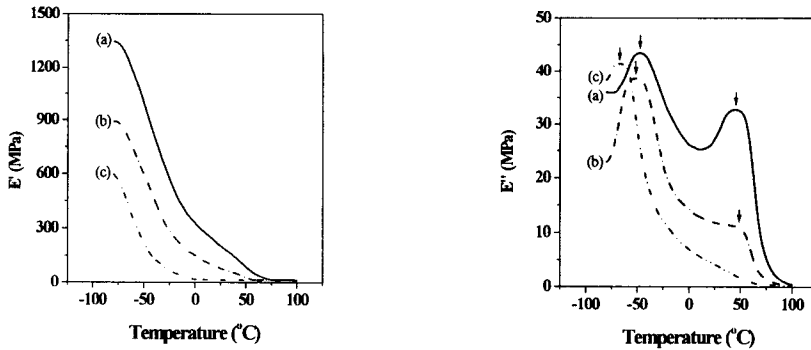


Fig.7 Dynamic mechanical properties for ID1 (a), ID2 (b), and ID3 (c). E' , and E'' are temperature dependence of storage, and loss modulus, respectively.

이온성 그룹의 도입에 의한 상분리가 코팅 물성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, ID1 필름들을 다양한 중화도에 따라 제조하였다. Fig.8은 중화도에 따른 ID1 필름들의 접촉각을 나타낸 것이다. 중화도의 증가에 따라 접촉각이 급격히 감소하는 결과로부터 성공적으로 중화도가 조절되었음을 확인할 수 있었다. Fig.9에 중화도에 따른 S-S 곡선을 나타내었다. 이 결과는 Table 2에 요약하였

다. Table 2에서 보는 바와 같이 최대 인장강도, 연신율, 그리고 중화 정도가 증가함에 따라 초기 탄성률은 증가함을 보였다. 이런 결과들은 가교망 구조에서 이온성 그룹을 도입하여 상분리가 야기되었음을 입증한다. 따라서 이온성 우레탄 아크릴레이트의 코팅 필름의 물성을 강화할 수 있었다.

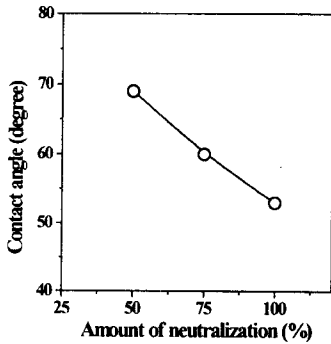


Fig.8 Contact angle versus amount of neutralization for ID1 film. 1 μ l of DDI water was dropped and contact angle was read using Erma contact angle meter, model G-1

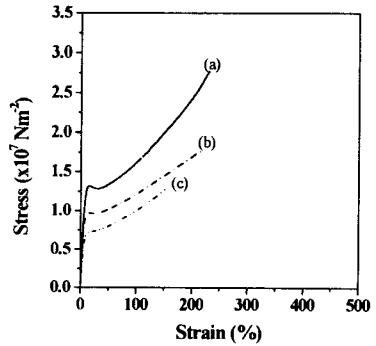


Fig.9 Stress-strain curve for ID1 film of which amount of neutralization was varied as follow : 100% (a), 75% (b), 50% (c).

수분 흡수에 따른 코팅 물성의 영향

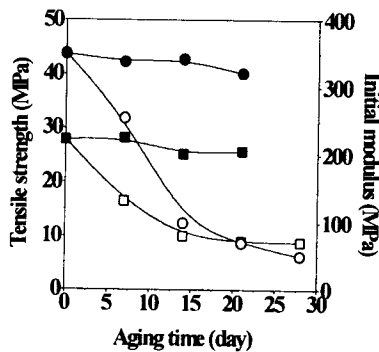


Fig.10 Influence of the moisture absorption on the tensile properties; tensile strengths with the aging time in the moisture-free desiccator (-■-) and moisture atmosphere (-□-); initial moduli in the moisture-free desiccator (-●-) and moisture atmosphere (-○-)

대기내의 수분은 제조된 이온성 우레탄 아크릴레이트의 물성에 영향을 미친

다. 이는 많은 이온 그룹을 가지고 있는 우레탄 아크릴레이트의 친수성에 의한 것이다. 기계적 강도에 미치는 대기 내의 수분 흡수 영향을 고찰하기 위하여 ID1 필름의 대기 중 수분 노출 시간에 따른 기계적 강도의 변화를 관찰하고 Fig.10에 나타내었다. 대기내의 수분 노출 시간이 증가함에 따라 수분에 노출되지 않은 시편과 비교하여 최대 인장강도와 초기 탄성률이 급속히 감소하는 것을 확인하였다. 이는 많은 이온기로 인한 친수성은 대기 내의 수분을 쉽게 흡수함을 나타낸다.

보다 상세한 설명은 DMA를 통하여 가능하였다. Fig.11에는 건조 필름 (a), 3주간 대기에서 수분 흡수한 필름 (b), 그리고 (b)를 다시 건조한 필름 (c)의 결과를 보여주고 있다. 건조한 필름 ID1의 경우, 45°C와 -40°C에서 각각 이온 하드 세그먼트의 T_{gh} 와 소프트 세그먼트의 T_{gs} 가 뚜렷하게 보이고있다. 따라서 건조 상태에서는 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 그러나 대기 중 수분에 노출된 필름은 T_{gh} 가 발견되지 않았다. 단지 유일한 T_g 를 -33°C 부근에서 나타내었다. 이는 시간이 지나갈수록, 대기 중의 수분을 쉽게 흡수함을 알 수 있다. 수분 흡수에 의한 이온 하드 도메인의 softening 증거는 3주간 aging시킨 필름을 80°C에서 5시간 동안 진공 건조 하였을 때 이온 하드 도메인의 T_{gh} 가 다시 나타나는 것으로 확인할 수 있다(Fig.11(c)). 따라서 DMA 측정으로부터 수분의 흡수는 이온 하드 도메인의 T_{gh} 가 T_{gs} 쪽으로 다시 T_{gs} 는 T_{gh} 로 이동시킨다고 설명할 수 있다. 결과적인 대기 수분에 노출된 필름의 모폴로지는 하나의 상을 나타낸다. 따라서 기계적 강도의 저하를 가져온다.

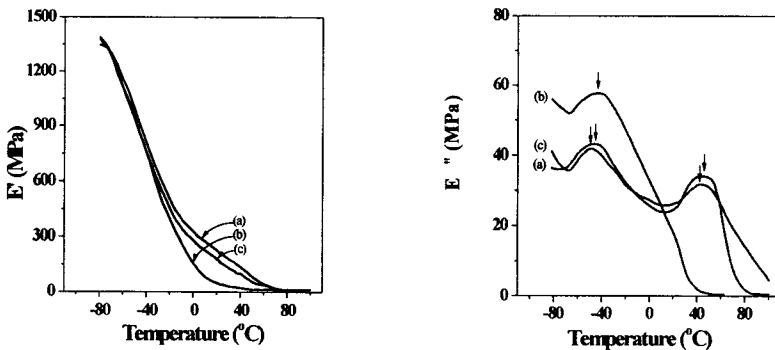


Fig.11 Dynamic mechanical properties of the dried (a), 3week-aged (b), and redried (c) ID1 films. E', and E'' are temperature dependence of storage, and loss modulus, respectively.

이온성 우레탄 아크릴레이트 에멀전

가교망의 친유성 증가는 대기 중으로부터 이온 가교망의 수분 흡수를 방지해 줄 것으로 기대하였다. 이온성 우레탄 아크릴레이트의 친유성을 증가시키기 위하여 이온성 우레탄 아크릴레이트와 이온기를 가지고 있지 않은 우레탄 아크릴레이트(UA)를 혼합하였다. 이때의 에멀전 입자의 크기를 Fig.12에 나타내었다. 이오노머에 비하여 UA의 함량이 증가할수록 에멀전 입자의 크기는 증가한다. 이는 UA 첨가로 인하여 친유성이 증가하였음을 나타낸다.

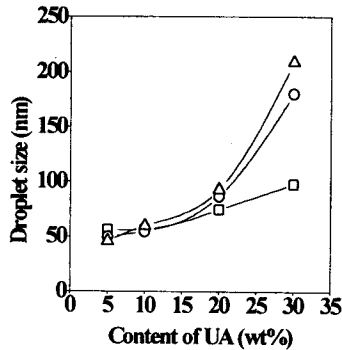


Fig.12 Droplet size change of the urethane acrylate ionomer emulsions with the content of the urethane acrylate (UA): ID1 (-□-), ID2 (-○-), and ID3 (-△-).

우레탄 아크릴레이트 필름의 기계적 성질

Fig.13은 ID1 이온성 우레탄 아크릴레이트에 이온기가 첨가되지 않은 우레탄 아크릴레이트(UA)를 화학 양론적으로 혼합하여 제조된 우레탄 아크릴레이트 필름의 초기 탄성률과 최대 인장강도의 변화를 대기 중의 수분 노출 시간에 따라 보여 주고 있다. 초기에는 낮은 UA를 함유하는 UV 경화 코팅 필름은 높은 많은 함량의 UA를 함유한 UV 경화 필름에 비하여 높은 인장강도와 초기 탄성률을 보인다. 그러나 시간이 지날수록 UA 함량이 적은 우레탄 필름의 최대 인장강도와 초기 탄성률이 급격히 감소하였다. 이러한 경향은 ID1 필름 단독과 그 경향이 일치한다. 반면, UA의 함량이 20, 30 wt%인 경우는 최대 인장강도와 초기 탄성률이 서서히 감소하였다. 가교망에 UA의 도입은 수분 흡수에 의하여 이온성 하드도메인의 softening을 방지해주었다. 이는 DMA 측정을 통하여 입증하였다. Fig.14는 UA 20wt%를 함유하고 있는 ID1의 건조 필름(a)와 3주 동안 수분 흡수한 필름(b)의 DMA 측정을 통한 저장, 손실 모듈러스를 보여주고 있다. T_{gh} 가 shoulder 모양으로 관찰되었지만 30°C 부근에서 대기 중 수분의 노출 시간에 관계없이 뚜렷이 관찰 되었다. 이러한 결과들은 우레탄 아크릴레이트 가교망에 UA

를 도입함으로써 이온성 하드 도메인의 수분 흡수에 따른 softening 현상을 방지할 수 있다는 것을 설명한다.

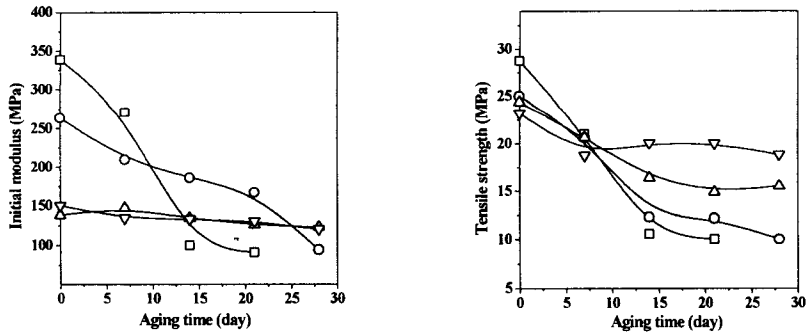


Fig.13 Tensile properties for ID1 films with the aging time: 5wt% UA (-□-), 10wt% UA (-○-), 20wt% UA (-△-), and 30wt% UA (-▽-)

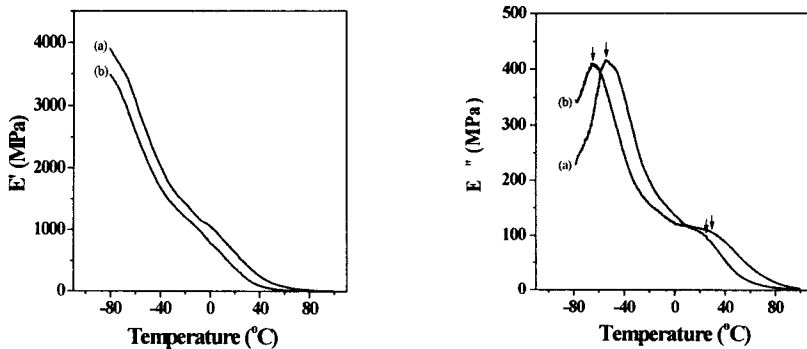


Fig.14 Dynamic mechanical properties of the dried (a) and 3 week-aged (b) ID1 film containing 20wt% urethane acrylate (UA).

소프트 세그먼트 (PTMG)의 분자량에 따른 수분 흡수 영향을 확인하기 위하여 분자량에 따른 이온성 우레탄 아크릴레이트를 제조하고 UA 함량에 따라 필름을 제조하였다. Fig. 15는 수분 흡수 노출 시간에 따른 수분 흡수가 인장강도에 미치는 영향을 보여주고 있다. ID1 필름은 초기 탄성률과 최대 인장강도가 급격히 감소함을 보였다. 그러나 이온성 우레탄 아크릴레이트의 PTMG 분자량이 증가할수록 최대 인장강도와 초기 탄성률이 심하게 떨어지지 않았다. 특히 ID3의 경우는 초기 탄성률과 최대 인장강도를 일정하게 유지하는 것을 보였다. 이전의 연구에서, 소프트 세그먼트의 분자량이 증가할수록 친유성이 증가함을 관찰하였

다. 따라서 ID2와 ID3의 경우는 좋은 수분흡수 방지의 효과를 보이고있다.

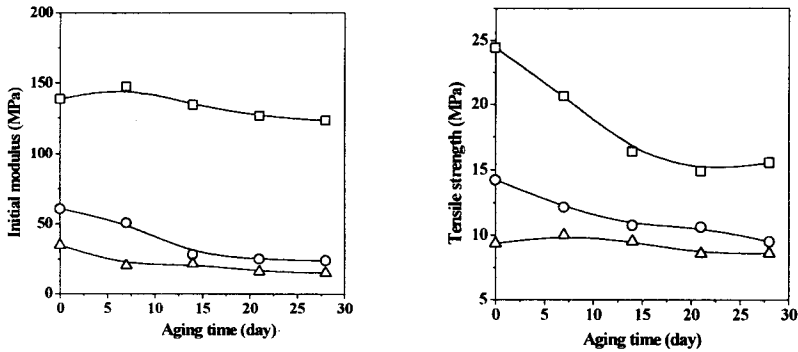


Fig.15 Tensile properties for the urethane acrylate ionomer films with the aging time: ID1 (-□-), ID2 (-○-), and ID3 (-△-). The content of the urethane acrylate (UA) was fixed with 20wt%.

기타 코팅 물성

이온성 우레탄 아크릴레이트 필름들의 다른 코팅 물성들은 Table 3에 나타내었다. Crosshatch adhesion method를 사용하여 접착력을 측정하였다. 모든 필름들은 우수한 접착력을 나타내었다. 이 결과는 PVC 기질과 광 개시제에 의하여 개시된 다 관능성 우레탄 아크릴레이트 그룹들 사이에서 grafting bond를 형성하는 것에 기인하였다고 보인다. 연필 경도는 6H의 좋은 결과를 보였다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 우레탄 아크릴레이트 가교 구조와 이온 그룹의 상분리 뿐만 아니라, 경화 필름의 높은 가교 밀도에도 기인한다. 유연성 시험을 통하여 어떠한 필름의 손상도 발견할 수 없었다. 이는 polyether 소프트 세그먼트에 의한 유연한 가교망 형성으로 설명할 수 있다. Stain resistance 시험에서도 이온성 우레탄 아크릴레이트는 모두 좋은 결과를 보였다. 이것은 전하를 띠는 필름 표면 특성 때문이다.

Table 3. General UV-coating properties of urethane acrylate ionomer films

Item	ID1	ID2	ID3
Adhesion (/100)	100	100	100
Pencil hardness	6H	6H	6H
Flexibility (in.)	0	0	0
Stain resistance	good	good	good

결론

본 연구에서는 수용성, UV-경화성, 이온성 우레탄 아크릴레이트를 분자 내에 DMPA를 도입하여 제조하였다. 도입된 이온기는 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의하여 확인이 되었다. 또한 점도 거동에서는 친유성 polyether 소프트 세그먼트에 의한 hydrophobic interaction에 의하여 높은 분율과 이온강도에서 급격한 점도의 증가를 확인하였다. 강한 hydrophobic interaction은 30nm 정도의 액적 크기를 보이는 에멀전을 형성시켰다. 경화된 이온성 우레탄 아크릴레이트 필름의 최대 인장강도는 전체 가교망 내에서 경화과정에서 이온기들이 응집되어 보강제 역할을 하기 때문에 크게 향상되었다. DMA 분석에서 소프트 세그먼트 T_{gs} 와 하드 세그먼트 T_{gh} 에 해당하는 두개의 전이 피크를 확인함으로써 이온 응집을 확인할 수 있었다. 이온성 가교망의 강한 수화 능력으로 인하여 최종 코팅 물성이 시간에 따라 저하되는 경향을 확인할 수 있었다. 특히, DMA 측정을 통하여 많은 양의 이온성 그룹을 지니고 있는 IDI에 대하여 이온성 하드 도메인이 사라짐을 관찰하였다. 이와 같은 softening 효과는 이온기를 지니고 있지 않은 우레탄 아크릴레이트를 도입하여 개선할 수 있었다. 도입된 친유성 우레탄 아크릴레이트는 대기중의 수분 흡수를 성공적으로 방지하는 역할을 하였다. 기타 연필 경도, 접착력, 유연성 시험과 같은 코팅 물성은 매우 좋은 결과를 나타내었다.

참고문헌

1. P. K. T. Oldring, in "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings Inks, & Paints", Vol.2 (1990)
2. E. Hoyle and J. F. Kinstle, in "Radiation Curing of Polymeric Materials", ACS, Texas (1989)
3. J. M. Loutz, W. Demartean, P. Y. Herze, in Water-based UV Coating System, Radcure Europe '87 Conference
4. P. Sheram, in "Emulsion Science", Academic Press (1968)
5. P. Becher, in "Emulsion-Theory and Practice", ACS Monograph 135, Reinhold Pub. Co. (1957)
6. J. W. Kim, J. Y. Kim, and K. D. Suh, Polym. Bulletin, 36, 141 (1996)
7. S. A. Chen, and J. S. Hsu, Polymer, 34, 2769 (1993)
8. S. A. Chen, and W. C. Chan, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 28, 1499 (1990)
9. K. Noll, U. S. Patent, 3, 905,929 (1974)

10. J. Y. Kim, and K. D. Suh, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 1775 (1996)
11. M. O. Song, J. Y. Kim, and K. D. Suh, *J. Coating Technology*, 68, 43 (1996)
12. M. O. Song, J. Y. Kim, and K. D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1775 (1996)
13. C. Z. Yang, T. G. Grasel, J. L. Bell, R. A. Register, and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 29, 581 (1991)
14. T. A. Spechard, K. K. S. Hwang, S. B. Lin, S. Y. Tsay, M. Koshiba, Y. S. Ding, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 647 (1985)
15. M. R. Tant, K. A. Mauritz, and G. L. Wilkes, in "Ionomers ; Synthesis, structure, properties, and application", Chapman & Hall (1997)
16. B. K. Kim, K. H. Lee, and N. J. Jo, *J. Polym. Sci., Polym Chem.*, 34, 2095 (1996)
17. B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, 274, 599 (1997)
18. J. W. Kim, and K. D. Suh, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, A35(9), 1587 (1998)
19. J. W. Kim, and K. D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1079 (1998)
20. J. W. Kim, and K. D. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, 276, 342 (1998)
21. D. J. David, and H. B. Staley, in "Analytical Chemistry of polyurethane", High Polymer Series, XVI, Part III, Wiley-Interscience, New York (1969)
22. S. W. Shalaby, C. L. McCormic, and G. B. Butler, in "Water-soluble Polymer", ACS, Florida (1989)
23. W. Oraby, and W. K. Walsh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 3227 (1979)
24. A. Eisenberg and M. King, *Macromolecules*, 3, 147 (1970)
25. W. Y. Hsu, and T. D. Gierke, *Macromolecules*, 15, 101 (1982)
26. M. Koshiba, K. K. S. Hwang, S. K. Foley, D. J. Yarusso, and S. L. Cooper, *J. Mater. Sci.*, 17, 1447 (1982)
27. T. G. Fox, and S. Loshaek, *J. Polym. Sci.*, 15, 371 (1955)
28. R. S. Marvin, in "Viscoelasticity : Phenomenological Aspect", Academic Press Inc., New York, 1960