

UV 경화형 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노복합체의 기계적 성질과 내습수성에 대한 광개시제의 영향

김호겸 · 민경은[†]

경북대학교 고분자공학과

(2014년 6월 16일 접수, 2014년 7월 26일 수정, 2014년 8월 17일 채택)

Effect of Photoinitiator System on Mechanical Properties and Water Sorption Behavior of Urethane Acrylate/MMT Nanocomposite by UV Radiation Curing

Ho-Gyum Kim and Kyung-Eun Min[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 702-701, Korea

(Received June 16, 2014; Revised July 26, 2014; Accepted August 17, 2014)

초록: 우레탄 아크릴레이트에 montmorillonite(MMT)를 첨가한 UV 경화형 나노복합체 제조 시 사용하는 광개시제의 종류에 따른 기계적 성질 및 내습수성을 조사하였다. 1 wt%의 MMT가 첨가될 경우 가장 우수한 인장강도와 내습수성을 나타내었으며, 광개시제의 경우 기존의 benzoyldimethylketal 계열 광개시제와 bisacyl phosphine oxide 계열의 광개시제를 함께 사용할 경우 3 wt%의 MMT 함량에서도 사용된 UV 램프의 방출 파장대인 340~450 nm에서의 광흡수가 강화되어 나노복합체의 경화거동에 보다 효과적인 것으로 확인되었다.

Abstract: The addition of montmorillonite (MMT) in the UV curable polyurethane diacrylate based resins was investigated to fabricate nanocomposites with improved mechanical properties and water sorption behavior using different photoinitiator systems. As a result, it was observed that 1 wt% of clay loading fairly improved tensile resistance and water uptake behavior. It can be also confirmed that dual photoinitiator system consisted of benzoyldimethyl ketal and bisacyl phosphine oxide exhibited enhanced energy absorption band 340~450 nm even with 3 wt% of MMT concentration, which may affect the curing behavior of nanocomposite especially in our UV lamp system.

Keywords: urethane acrylate, nanocomposite, montmorillonite, photoinitiator, UV radiation curing.

서 론

고분자 나노복합체(polymer nanocomposite)는 단량체나 올리고머에 점토(clay)인 montmorillonite(MMT)를 첨가하여 제조한 것으로 기존 복합체에 비해 뛰어난 기계적, 화학적 특성을 보여 다양한 분야로의 응용 가능성이 높아 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻³ 특히 자외선(ultra violet, UV) 경화반응에 의한 나노복합체 제조는 100% 고형분인 환경친화적 기술로 소규모 공간에서 낮은 에너지소모에 따른 단가 절감과 빠른 경화속도에 따른 생산성 향상의 장점을 갖고 있다.¹

우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate)는 높은 내충격 및 내마모성, 강인성 및 우수한 화학적 저항성을 지닌 아크릴레이트계 올리고머로, 분자내 우레탄 결합과 아크릴레이트기를 갖는 화합물을 통칭한 것이다.^{4,8} 자외선 조사에 의한 중합 또

는 경화반응에서 적절한 광개시제의 선택은 광중합 거동에 직접적인 영향을 주기 때문에 매우 중요하다.⁹ 광개시제는 광중합 및 광경화 반응 시 단 시간에 활성종(라디칼 또는 산)을 생성시키는 물질로, 라디칼 광개시제는 광개시 메커니즘에 따라 크게 type I과 type II로 나뉜다. Type I 광개시제는 빛을 흡수하여 직접적인 광분해 과정인 α -또는 β -절단(cleavage)에 의해 개시 라디칼을 생성시킨다. Benzoinether, benzilketal 그리고 α,α -dialkoxycetophenone 등이 여기에 포함된다. Type II 광개시제는 광개시제 외에 수소 공여체가 필요하며, 주로 3차 아민, 티올 그리고 에테르 화합물이 사용된다. 수소 공여체로부터 수소를 탈환하는 ketyl 라디칼은 반응성이 거의 없고 수소 공여체였던 라디칼이 주로 반응에 관여한다. Benzophenone, methyl 2-benzoylbenzoate와 4-benzoyl-4'-methyldiphenylsulfide 등이 대표적인 type II 광개시제이다.⁹⁻¹¹ Benzyl dimethylketal(BDK)은 type I 광개시제 가운데 상업적으로 가장 많이 사용되는 것 중 하나로 UV 잉크나 코팅용 불포화 폴리에스터, 아크릴레이트계 단량체의 중합에 적합한

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: minkyee@knu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

것으로 알려져 있다.⁹ 한편, 자외선/가시광선 영역에서 상대적으로 강한 흡수대를 갖는 bisacylphosphine oxides(BAPO) 광개시제는 안료나 기타 광 흡수 및 차단을 야기할 수 있는 첨가제가 도입된 화합물의 광중합 반응에 많이 활용되고 있는 α -절단형 광개시제이다. Mono 혹은 bisacylphosphine oxides는 경화 후 황화(yellowing)를 야기할 수 있기 때문에 약간의 변색이 허용되는 분야로 사용이 제한되고, 단독 사용보다는 혼용해서 사용하는 예가 많다.^{10,11}

MMT는 나노 척도의 크기와 큰 표면적으로 고분자에 도입 시 계면 상호작용이 증가되면서 고분자의 물리적 성질의 큰 향상을 가져올 수 있다. 폴리우레탄 아크릴레이트의 경우 MMT의 도입으로 내흡수성을 강화시키는 연구들이 발표된 바 있으며, 이것은 불규칙하게 분산된 각각의 MMT 층들이 복잡한 경로(tortuous pathway)를 통해 확산을 방해하도록 유도하기 때문인 것으로 확인되고 있다.⁸

폴리우레탄 아크릴레이트의 물성을 개선시키기 위한 연구는 현재까지 분자의 화학적 개질이나 점토의 도입량과 관련된 것들이 대부분이다.^{4,8} 본 연구에서는 UV 경화에 의한 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노복합체를 제조하고, 이 때 사용되는 광개시제의 종류와 단독 혹은 혼합형 광개시제를 투입할 경우 경화거동과 최종 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

재료. 지방족 urethane diacrylate 올리고머(Ebecryl 280)는 SK UCB(Seoul, Korea)로부터 공급받았으며, 광개시제인 2,2-dimethylphenyl acetophenone(Irgacure[®]651)과 bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide(Irgacure[®]819)는 BASF(Floham Park, NJ)로부터 구입하였다. 광개시제들은 모두 별도의 정제 없이 사용하였다. 경화제로는 1,6-hexandiol diacrylate(HDDA, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)를 사용하였다. MMT로는 dimethyl dehydrogenated tallow 4차암모늄 이온으로 처리된 Cloisite 15A(CEC=125 meq/100 g)를 Southern Clay Products사(Gonzales, TX)로부터 구입하여 활용하였다.

나노복합체 제조. 아크릴레이트계 올리고머 및 단량체의 광개시제로 많이 사용되는 Irgacure[®]651 단일 광개시제 0.1 wt%와 Irgacure[®]651/Irgacure[®]819를 각각 0.05 wt%씩 계량한 혼합 광개시제의 두 가지 계를 광개시제로 도입하였다. Irgacure[®]819의 경우 단독 사용 시 제조된 시편의 황변이 심하게 발생하기 때문에 혼합 개시제 형태로만 사용하였다. 올리고머와 경화제 비율은 60:40(wt%)로 비이커에 투입한 뒤 광개시제를 함량별로 도입하고 80 °C에서 15분간 기계식 교반기를 이용하여 혼합하였다.^{4,5} 여기에 MMT를 다시 함량별로 첨가한 다음 60 °C에서 초음파 분산기(BRANSON 8510, Branson Ultrasonic Corp, Danbury, CT)에서 30분간 초음파를 가하였다. 조제된 화합물은 1.2 mm 두께로 실리콘 금형에

주입한 다음 질소 분위기 하에서 중압 수는 램프(UVA spot 400/T, Dr. Hönle, Gräfelfing, Germany)로 10분간 상온에서 UV 조사를 실시하여 최종 시편을 제조하였다. UV 램프의 강도는 15 mW/cm²이며 방출 파장대는 280~400 nm이며, 최대 스펙트럼 출력은 365 nm에서 관찰되었다.

측정. 광경화 반응 동안 올리고머의 전환율(%)을 측정하기 위해 FTIR 분광기(FTIR-620V, Jasco International Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 UV 조사 시간에 따른 특성피크의 변화를 분석하였다. MMT의 분산 정도는 D/max-2500 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 확인하였다. 상온에서 2 θ scan은 2~10°로 하였고, 40 kV의 가속 전압과 25 mA 전류 조건 하에서 X-선 광원으로는 CuK α (λ =1.54 Å)를 사용하였다. MMT 층간 간격은 식 (1) Bragg's law를 통해 계산하였다.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

여기서, λ 는 X-선 파장이고, d 는 층간 간격이며 θ 는 회절각이다. 나노복합체의 내흡수성은 시편의 수분 노출 전, 후의 중량변화를 통해 평가하였다. 60 °C, 24시간 동안 진공 오븐에서 건조시킨 시편의 질량(W_b)을 미량 저울로 칭량하고, 탈이온수와 함께 항온항습기에 넣은 다음 72시간 동안 보관한 뒤 60 °C에서 다시 6시간 동안 건조시켰다. 건조를 마친 시편의 질량(W_a)을 측정한 다음, 식 (2)에 각각의 값을 대입하여 시편의 흡수량(W)을 얻었다.

$$W(\%) = \frac{W_a - W_b}{W_b} \times 100 \quad (2)$$

나노복합체의 표면 접촉각은 Goniostar 접촉각 측정기(Goniometer, Surface Tech Co., Trenton, NJ)를 사용하여 측정하였으며, 5차례의 측정 값의 평균을 구하여 결과로 취하였다. 시편의 인장특성은 ASTM D882-97에 따라 상온에서 model 4465 만능 시험기(universal testing machine, UTM, Instron Co., Norwood, MA)를 이용하여 조사하였다. 시편의 치수는 120×12×1.2 mm이며 크로스헤드 속도는 200 mm/min로 고정하였다. 역시 5차례 측정 값의 평균을 결과로 채택하였다.

결과 및 토론

광개시제의 UV 흡수 스펙트럼. Figure 1은 올리고머 내 광개시제의 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. Irgacure[®]651 단일 광개시제만을 사용한 경우에 비해 Irgacure[®]819와의 혼합 광개시제가 도입되었을 때 400 nm 이상의 장 파장대에서의 흡광도가 강화되었음을 알 수 있으며, 이것은 실험에 사용된 UV램프의 방출 스펙트럼과 더 효과적으로 겹치기 때문

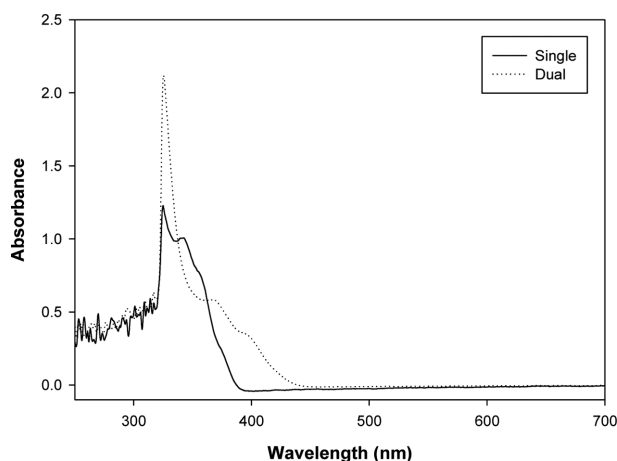


Figure 1. UV absorption spectra of photoinitiator.

에 나노복합체의 경화거동에 영향을 미칠 것으로 추측할 수 있다.¹⁰

전환율. UV조사 시간에 따른 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노복합체의 전환율을 얻기 위해 4000~650 cm^{-1} 파장대에서 FTIR 특성 피크의 변화를 관찰하였다. Figure 2에서 아크릴레이트 올리고머의 -C=C- 결합의 신축 모드(stretching modes)에 해당되는 810 cm^{-1} 에서의 피크가 UV조사 시간이 5분 이상일 때부터 거의 사라지는 것을 알 수 있다. 서로 다른 함량의 MMT가 첨가된 나노복합체의 단일 및 혼합 광개시제 도입 시 UV조사 시간에 따른 전환율 변화를 810 cm^{-1} 에서의 피크면적을 통해 계산한 결과를 Figure 3에 나타내었다. UV조사 시간 2분에서 이미 70~80%의 아크릴레이트 내 이중결합이 중합에 참여하였으며 10분 이내에 90% 내외의 전환율에 도달하는 것을 알 수 있다. 서로 유사한 경향이지만 혼합 광개시제가 도입된 나노복합체의 전환율이 단일 광개시제가 도입된 계에 비해 다소 높은 전환율을 보이는 것을 알 수 있

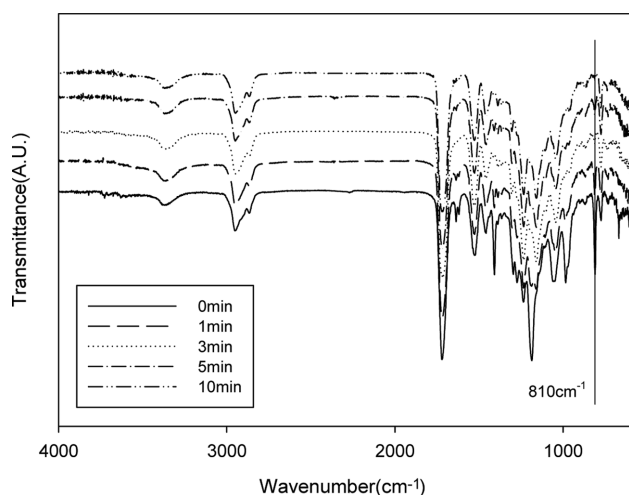


Figure 2. FTIR spectra of urethane acrylate/MMT nanocomposite.

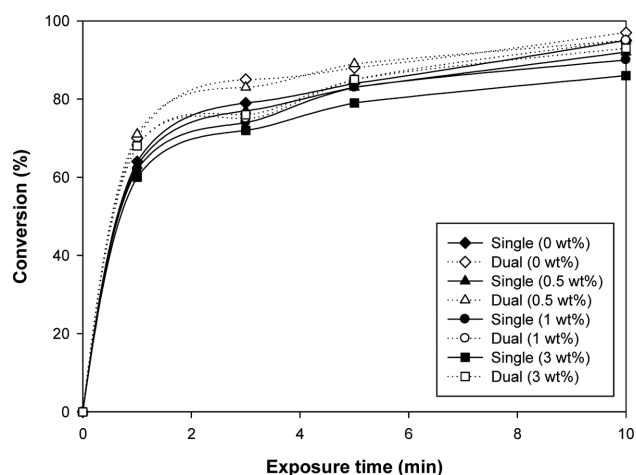


Figure 3. Conversion of urethane acrylate/MMT nanocomposite.

으며, 이것은 앞서 광개시제의 흡수 스펙트럼이 UV 방출 스펙트럼과 보다 효과적으로 겹치기 때문인 것으로 판단된다.¹⁰

Figure 3은 MMT 함량에 따른 나노복합체의 전환율의 변화를 나타낸 것으로 MMT 함량이 증가할수록 전환율이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 고분자 매트릭스 내 박리되지 않고 층간 삽입만 일어난 MMT 덩어리(tactoids)가 UV 흡수 또는 차단 작용을 일으켰기 때문으로 추측된다.^{11,12} 특히 단일 광개시제를 사용한 계의 경우 혼합 광개시제를 사용한 것에 비해 동일한 MMT 함량에서 약간 낮은 전환율을 갖는다는 것도 알 수 있다.

XRD 패턴. Figure 4는 2θ 범위 2~10° 내 서로 다른 함량의 MMT가 첨가된 나노복합체와 순수 MMT의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 전자현미경을 통한 확인이 수반되지 않았기 때문에 XRD 패턴만을 토대로 추측하였을 때 0.5 및 1 wt%의 MMT가 첨가된 시편의 경우 뚜렷한 피크가 관찰되지 않아 대체로 MMT의 각 층이 박리된 형태인 것으로 예상되는 반면, 3 wt%가 도입된 시편의 경우 $2\theta=2.8^\circ$ 에서 미약한 피크가 관찰되었다. 이것은 0.5 및 1 wt%의 MMT가 첨가된 계에 비해 층간 삽입만 진행된 MMT의 양이 상대적으로 많다는 것을 의미하며, 앞서 확인된 낮은 전환율과도 관련이 있는 것으로 생각된다.

기계적 성질. 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노복합체의 인장강도를 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 결과에서 광개시제 종류와 관계없이 MMT 함량이 1 wt%일 때까지 시편의 인장강도가 증가했다가 3 wt%에서 감소하는 것을 알 수 있다. 시편의 인장탄성률을 측정한 결과인 Figure 6에서도 유사한 경향을 확인할 수 있으며, 이것은 강직한 나노 입자와 고분자 분자들간의 강한 인력을 통하여 박리된 실리케이트 층들에 의한 강화 효과가 고분자 매트릭스에 전달되었기 때문으로 판단된다.⁴

내흡수성. 나노복합체의 내흡수성과 표면 접촉각 측정결과

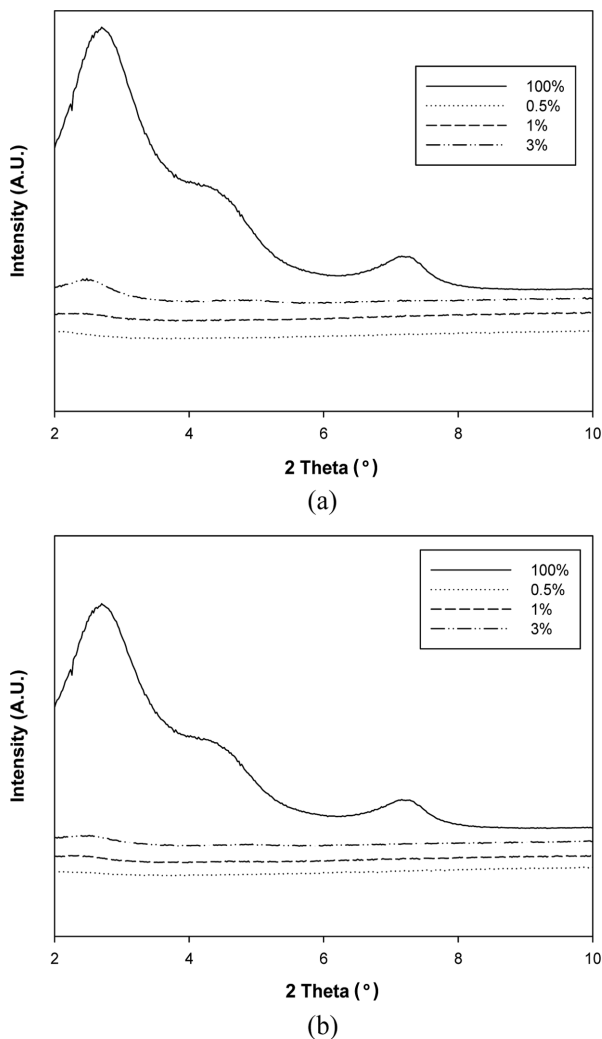


Figure 4. XRD patterns of urethane acrylate/MMT nanocomposite: (a) single photoinitiator; (b) dual photoinitiator.

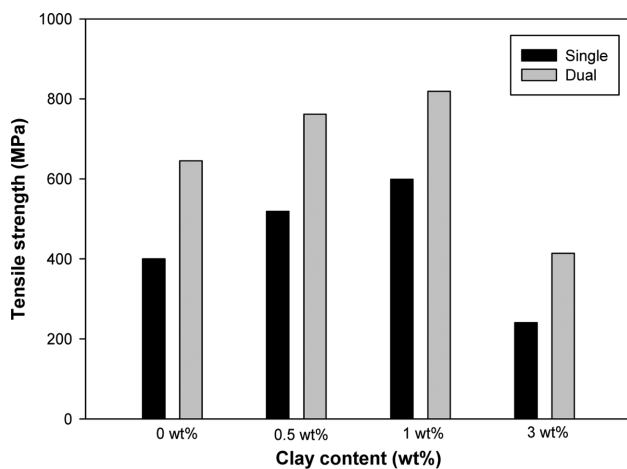


Figure 5. Effect of photoinitiator system on tensile strength of urethane acrylate/MMT nanocomposite.

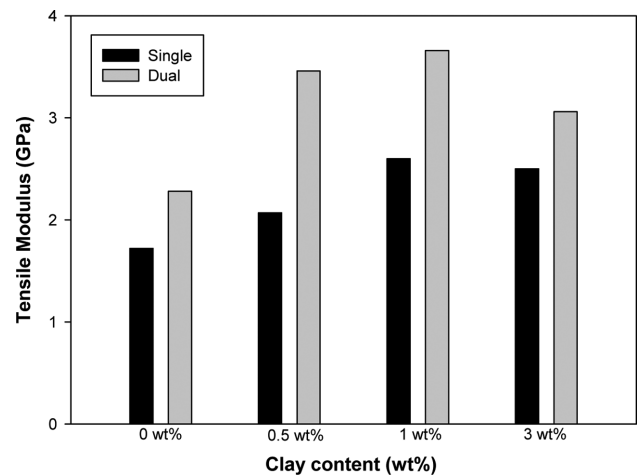


Figure 6. Effect of photoinitiator system on tensile modulus of urethane acrylate/MMT nanocomposite.

를 Table 1에 정리하였다. 광개시제의 종류와 관계없이 MMT 함량이 증가할수록 내흡수성이 향상되는 것을 알 수 있으며, 이것은 고분자 매트릭스로의 수분의 침투 및 전파가 분산된 MMT에 의해 억제됨을 의미한다. 또한 혼합 광개시제를 도입한 경우 단일 광개시제를 사용한 결과에 비해 내흡수성의 향상 정도가 더 뚜렷하다는 것을 알 수 있다. 이 현상은 MMT의 미로효과(labyrinth effect)와 높은 전환율의 시너지 효과에 기인하는 것으로 추측된다.⁴ 서로 다른 농도의 MMT가 첨가된 나노복합체의 표면 접촉각은 MMT 함량과 더불어 높아지는 것을 알 수 있으며, 이것은 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노복합체의 소수성(hydrophobicity)이 MMT 농도에 따라 증가하는 것을 보여준다.⁶ 또한 앞서 내흡수성 측정 결과와 마찬가지로 혼합 광개시제가 도입된 시편의 소수성이 단일 광개시제를 사용한 시편에 비해 약간 높다는 것을 알 수 있다. 결과를 종합해 볼 때 MMT에 의한 흡수 또는 차단에도

Table 1. Water Uptake and Contact Angle of Urethane Acrylate/MMT Nanocomposite

% Clay	Water uptake (%)	Contact angle (°)
Single photoinitiator		
0	5.3	55.7
0.5	4.1	59.9
1	3.6	61.4
3	3.3	68.1
Dual photoinitiator		
0	2.4	58.2
0.5	1.8	60.4
1	0.7	68.6
3	0.5	71.4

불구하고 혼합 광개시제에 의한 장파장대에서의 흡광도 향상이 나노복합체의 기계적 특성과 내흡수성 강화에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 생각된다.

결 론

UV 조사에 의한 광경화형 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노복합체를 제조하고 이 때 도입된 광개시제의 종류와 MMT 함량이 기계적 특성과 내흡수성에 미치는 영향을 조사하였다. 일부 박리된 혹은 층간 삽입된 형태의 MMT는 고분자 매트릭스의 인장특성과 내흡수성을 향상시키며, 이것은 분산된 강직한 MMT 층들에 의한 강화효과 및 차단성(barrier property)에 기인하는 것으로 추측된다.

통상적으로 사용되는 α -절단형 광개시제인 Irgacure[®]651을 단독으로 사용하는 것에 비해 Irgacure[®]819와 혼용해서 사용할 경우 사용된 UV 램프의 방출 파장대와 효과적으로 겹치는 400 nm 전 후의 장파장대 영역에서의 흡광도가 강화되어 MMT의 광흡수 또는 차단에도 불구하고 상대적으로 높은 전환율을 갖는 것으로 확인되었으며, 이것은 나노복합체의 각종 물성에 대해 분산된 MMT 층들에 의한 효과와 함께 시너지 작용을 부여하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. S. C. Park, H. G. Kim, and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **37**, 100 (2012).
2. M. Darroudi, M. Ahmad, K. Shameli, A. Abdullah, and N. Ibrahim, *Sol. Stat. Sci.*, **11**, 1621 (2009).
3. A. Tcerbi-Narteh, M. Hosur, E. Triggs, P. Owuor, and S. Jelaani, *Polym. Degrad. Stabil.*, **101**, 81 (2014).
4. J. M. Lee and D. S. Kim, *Polym. Compos.*, **28**, 325 (2007).
5. J. H. Hong, *UV Cured Coating*, Chosun University Publishing, Gwangju, pp. 27-31 (2002).
6. D. W. Kim, K.Y. Jeon, Y. H. Lee, J. C. Seo, K. W. Seo, H. S. Han, and S. Khan, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 435 (2012).
7. J. C. Seo, E. S. Jang, J. H. Jong, S. H. Choi, S. Khan, and H. S. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2454 (2010).
8. Y. W. Chang and S. W. Kim, *Surf. Coat. Tech.*, **232**, 182 (2013).
9. J. Segurolo, N. Allen, M. Edge, and I. Roberts, *Polym. Degrad. Stabil.*, **65**, 153 (1999).
10. W. Rutsch, K. Dietliker, D. Leppard, M. Köhler, L. Misev, U. Kolczak, and G. Rist, *Prog. Org. Coat.*, **27**, 227 (1996).
11. T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, and P. Lechtken, *Polymer*, **26**, 141 (1996).
12. T. H. Minh, T. L. Le, J. Kasbohm, and R. Gieré, *Appl. Clay Sci.*, **48**, 349 (2010).