

PPG계 Polyurethane Methacrylates의 합성과 경화특성

김 주 영 · 서 경 도

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1992년 6월 5일 접수, 1992년 9월 2일 채택)

A Study on the Synthesis and Curing Characteristics of PPG-type Polyurethane Methacrylates

Ju-Young Kim and Kyung-Do Suh

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University
(Received June 5, 1992, Accepted September 2, 1992)

요 약 : 분자량과 관능기수가 각각 다른 4가지의 polypropylene glycol(PPG)과 toluene-2, 4-diisocyanate(2, 4-TDI)를 이용하여 polyurethane prepolymer(NCO terminated)를 합성한 후 NCO기 말단에 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)를 반응시켜 PPG계 polyurethane methacrylates 수지를, PPG대신에 bisphenol A(BPA)를 이용하여 BPA계 polyurethane dimethacrylate 수지를 합성하였다. 합성된 PPG계 polyurethane dimethacrylate 수지에 반응성희석제인 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA), 중합개시제인 cumene hydroperoxide(CHP) 중합금지제인 hydroquinone(HQ)를 첨가하였을 때, 첨가량변화에 따른 토오크강도의 변화를 고찰하였고, BPA계 polyurethane dimethacrylate 수지와 블렌드하였을 때의 조성비에 따른 토오크강도의 변화를 고찰하였다. 토오크 측정결과, TEGDMA 40wt%, cumene hydroperoxide 4wt%, hydroquinone 200ppm이 첨가되었을 때, 가장 큰 토오크강도를 나타내었으며, PPG계와 BPA계를 블렌딩하였을 때는 PPG/BPA가 4/6일 때 가장 큰 토오크강도를 나타내었다. 반응성희석제인 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA), 중합개시제인 cumene hydroperoxide(CHP), 중합금지제인 hydroquinone(HQ)를 동일하게 첨가한 후, 분자량과 관능기수가 다른 PPG계 polyurethane dimethacrylate 수지들의 열경화시의 토오크강도를 측정된 결과, 관능기수가 같은 수지들(PD 750, PD 1000, PD 2000)의 경우에는 분자량이 적은 수지(PD 750)일수록 큰 토오크강도를 나타내었고, 관능기수가 많을수록(PT 700) 큰 토오크강도를 나타내었다. 개시제만을 첨가한 후, 열경화를 통해서 얻어진 PPG계 수지들의 겔들을 DSC분석을 통해서 Tg변화를 측정하여 본 결과, 경화시 분자량이 가장 적고, 관능기수가 가장 많은 PT 700이 가장 큰 폭의 Tg증가를 나타내었으며, 분자량이 가장 큰 수지인 PD 2000이 가장 적은 폭의 Tg증가를 나타내었다. 그리고, Tg를 통해서 가교점간 분자량 Mc를 측정된 결과, 가장 큰 폭의 Tg를 보인 PT 700가 가장 적은 Mc를 가지고 있었다. 따라서, PT 700이 경화시 가장 조밀한 망목구조를 형성한다는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: PPG and BPA-type polyurethane prepolymers(NCO terminated) were obtained from bisphenol A and four types of PPG, having different molecular weight and numbers of functional groups. PPG and BPA-type polyurethane dimethacrylates were synthesized by reacting PPG and BPA-type polyurethane prepolymer with 2-HEMA respectively. PPG-type polyurethane dimethacrylates were formulated with initiator(CHP), inhibitor(hydroquinone) and reactive diluent(TEGDMA). The effect of formulation on the torque changes was studied. Four kinds of PPG-type polyurethane dimethacrylates, having different molecular weight and numbers of functional group, were formulated with the same

amount of CHP, TEGDMA and hydroquinone. The effects of the molecular weight of PPG-type polyurethane dimethacrylate and functional group numbers of PPG-type polyurethane dimethacrylates on the torque were investigated. These results showed that the torque of PPG-type polyurethane dimethacrylates, having same numbers of functional group, increased with decreasing molecular weight of dimethacrylates and torque of PPG-type polyurethane dimethacrylate, having similar molecular weight, was increased with increasing the number of functional group. The glass-transition temperature(Tg) of gels obtained by thermosetting cure for the four kinds of PPG-type polyurethane dimethacrylates were measured by DSC and molecular weights between cross-links(Mc) were calculated from Tg changes.

1. 서 론

Dimethacrylate 수지는 혐기적인 경화특성이 밝혀진 이래로 thread locking, sealing 및 retaining 등에 적용되는 혐기성 접착제로 많은 연구가 진행되어 왔다.[1-6].

이 혐기 경화용 접착제는 일반적으로, 디메타아크릴레이트를 기본 수지로 하여, 중합개시제 및 중합촉진제, 중합금지제, 개질제 등의 여러가지 첨가제를 일정 혼합비로 배합한 일액형의 접착제로, 주로 사용되는 기본수지로는 methacrylate half ester[7], polyurethane acrylate[8], dicyclopentenyl methacrylate[9], triallylisocyanurate[10] 등이 있으며, 이 중에서 polyurethane acrylate는 hydroxyacrylate와 isocyanate가 함유된 화합물과의 반응에 의해 제조되는데 긴 사슬의 polyurethane acrylate는 구조용 접착제(structural adhesive)에 요구되는 질감도를 가지고 있으므로, 그 적용범위와 강도면에서 잇점이 많다.

저장안정성 및 상온경화성은 여러 첨가제의 첨가량과 배합비율에 의해 크게 좌우되나, 경화시의 강도는 기본이 되는 수지의 특성에 의해 크게 좌우된다. 따라서, 본 실험에서는, 분자량과 관능기수가 각각 다른 4가지 종류의 PPG(polypropylene glycol)을 선택하여서, TDI(toluen-2, 4-diisocyanate)과 2-HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 반응시켜서, 말단기에 비닐기가 도입된, 4가지의 PPG계 polyurethane dimethacrylate를 합성하여서, 동일한 첨가제를 동일량 첨가한 후, 동일 경화조건하에서 경화하여서, 수지의 분자량 및 관능기수 변화에 따른 접착강도의 변화를 관찰하였다. 그리고, PPG계 polyurethane dimethacrylate수지 중의 하나를 선택하여서, 중합개시제, 반응성 희석제, 중합금지제 등의 첨가량 변화에 따른 접착강도 변화를 관찰하였다. 또한, BPA(bisphenol A)를 이용한 polyurethane dimethacrylate를 합성한 후, PPG계 polyurethane dimeth-

acrylate과 블렌드하여서 블렌드 조성비에 따른 접착강도 변화를 관찰하여 보았다.

그리고, 경화에 따른 PPG계 polyurethane dimethacrylate 수지들의 가교구조를 분자량과 관능기수 변화에 따라서 관찰하여 보고자, 동일한 경화조건하에서 동일시간 동안 경화시킨 후, gel fraction을 측정하여서, 이에 따른 glass-transition temperature 변화와 가교점간 분자량의 변화를 관찰하였고, 이를 통한 경화시의 각 수지들의 가교구조의 변화를 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 시 약

Polyurethane dimethacrylate 수지의 합성원료로 4가지 종류의 polypropylene glycol(한국폴리올)과 bisphenol A(Katayama Chemical Co.), 일본 Junsei Chemical Co.의 toluene-2, 4-diisocyanate(TDI)와 Aldrich Chemical Co.의 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)를 사용하였다.

중합개시제로는 cumene hydroperoxide(CHP, Aldrich Chemical Co.)와 benzoyl peroxide(Janssen Chemica Co.)를 사용하였고, 반응성 희석제로는 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA, Sartomer Co.), 중합금지제로는 hydroquinone(Kanto Chemical Co.)를 사용하였다.

2.2. Polyurethane methacrylate 수지의 합성

2.2.1. PPG계 polyurethane methacrylate 수지의 합성

교반기, 질소유입기, 환류냉각기, 온도계가 장치된 1000ml 4구 반응 kettle에 TDI와 PPG를 일정몰비로 혼합한 수, Table 1에 나타난 것처럼, PPG종류에 따라서 각기 다른 온도조건하에서 4시간동안 반응을 하여서 말단에 NCO기가 도입된 형태의 polyure-

Table 1. Reaction Time, Temperature and Mole Ratio of Various PPG

	Molecular weight	Mole ratio (TDI/PPG/HEMA)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (hr)
PPG Diol	750	2/1/3	80	4
	1000	2/1/3	90	4
	2000	2/1/3	100	4
PPG Triol	700	3/1/4.5	70	4

thane prepolymer(NCO terminated)를 얻었다.

이렇게 얻은 polyurethane prepolymer에 PPG 종류에 따라 각기 다른 양의 2-HEMA를 첨가한 후, 각기 다른 온도조건, 반응시간 하에서 반응을 하여서 말단에 비닐기가 도입된 형태의 polyurethane methacrylate 수지를 합성하였고, Table 2에 PPG 각각에 대한 반응조건을 나타내었다.

Table 2. Reaction Time and Temperature of Various Polyurethane Prepolymer

	PPG 750	PPG 1000	PPG 2000	PPG 700
reaction temp.	80°C	90°C	100°C	70°C
reaction time	7hr	7hr	7hr	4hr

2.2.2. BPA계 polyurethane dimethacrylate수지의 합성

PPG계에서와 같은 용기에 TDI 104.49(0.6mole)을 넣고 교반하면서, bisphenol A 68.484g(0.3mole)을 30분 동안 첨가하였다. 이후 2시간동안 서서히 승온하면서 120°C로 고정한다 다음, 3시간 동안 가열 교반하여 polyurethane prepolymer(NCO terminated)를 합성하였다.

이렇게 얻은 polyurethane prepolymer를 90°C로 냉각한 다음 2-HEMA 117.126g(0.9mole)을 3시간 동안 반응시켜 BPA계 polyurethane dimethacrylate를 합성하였다. PPG, BPA계 polyurethane dimethacrylate수지의 합성 반응식을 scheme 1에 나타내었다.

2.3. IR분석

Polyurethane prepolymer의 NCO기와 2-HEMA의 hydroxy기간의 반응이 어느정도 완전하게 이루어지는 것을 확인하기 위해서 반응시간에 따라 IR스펙트

럼의 변화를 관찰하였다. 이때 사용한 적외선 분광분석기는 Perkin-Elmer 735B이다.

2.4. Polyurethane methacrylate수지의 접착제 배합

PPG계 polyurethane methacrylate수지에, 수지의 분자량에 따라 반응성희석제인 TEGDMA의 중량비를 40-100wt%, 중합개시제인 CHP의 첨가량을 2-6wt%, 중합억제제인 hydroquinone의 첨가량을 200-800ppm의 범위 안에서 변화시켜 각 조성물의 토오크변화를 측정하였다.

PPG계와 BPA계 polyurethane dimethacrylate수지를 동일한 반응성희석제, 중합개시제, 중합금지제 조성하에서 블렌드하여서 수지들의 블렌드 조성비에 따른 토오크 강도 변화를 관찰하였다.

2.5. 물성 측정

2.5.1. 토오크 측정

여러가지 조성비로 배합한 수지들 중에서 최대강도를 발현하는 조성비를 찾기 위해 200°F(93°C)에서 90분간 가열경화하여서 토오크 강도변화를 측정하였다[11]. 토오크의 측정은 3/8" 보울트와 너트를 사용하여, 1/4, 1/2, 3/4, 1회전시의 토오크를 각각 측정하여 평균하였다. 시료당 10회 측정하여 가장 큰 값과 가장 작은 값을 버리고 나머지의 값을 평균하여 취하였다.

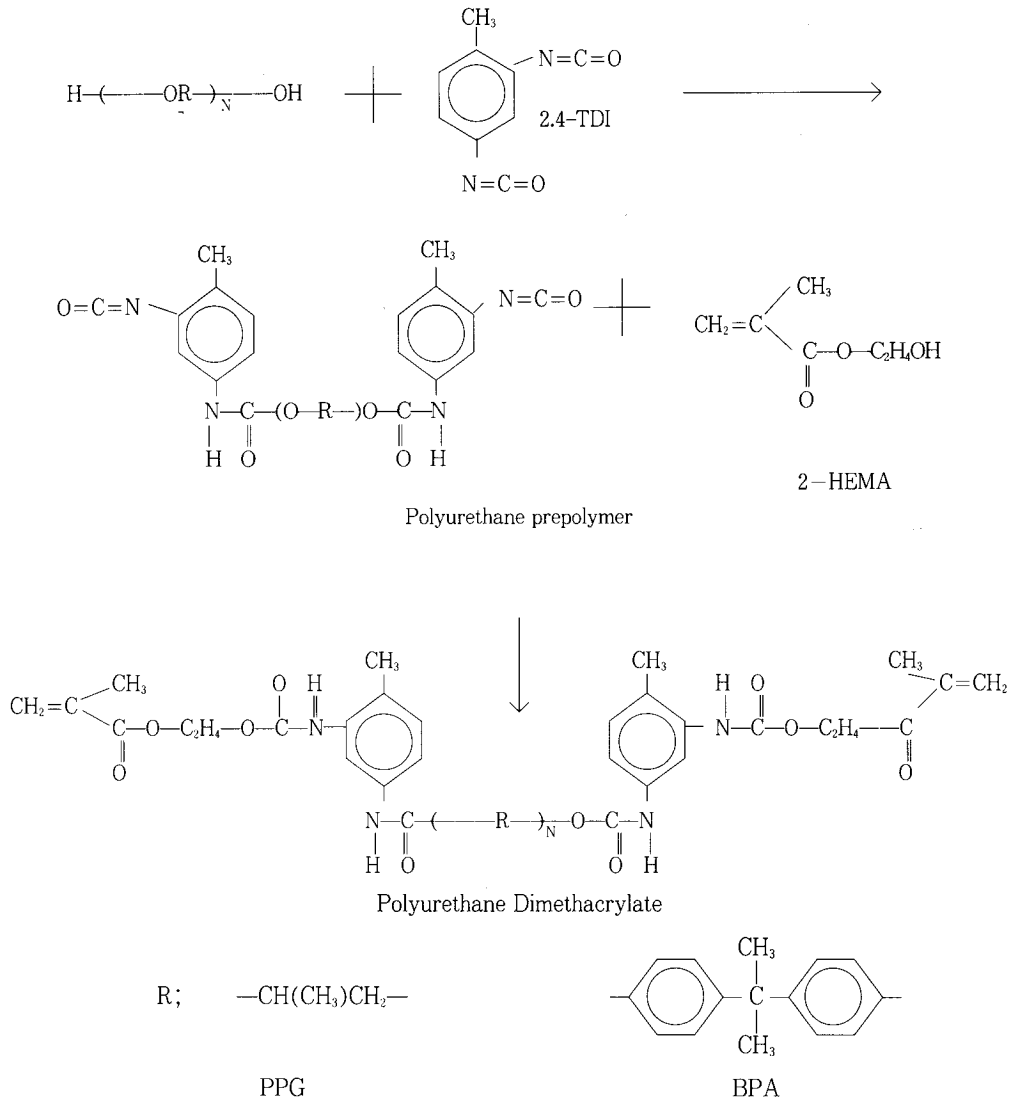
이때 사용한 토오크 측정기는 Consolidated Devices Inc. 6002DI이다.

2.5.2. Gel fraction측정

PPG계 polyurethane dimethacrylate수지의 분자량에 따라 동일한 양의 개시제를 첨가한 후 유리판에 도포하고, 동일한 온도(93°C), 동일한 시간간격으로 경화시킨 후, 아세톤에 24시간동안 침적시켰다가, 증류수에 다시 침적시켜서 아세톤을 desorption시킨 후 24시간동안 건조시킨 후 무게감소를 측정하여서 다음 식에 의해 gel fraction을 측정하였다.

그리고, 시료 각각에 대한 gel fraction은 3회 측정된 값을 평균한 것이다.

$$\text{Gel fraction(wt\%)} = \frac{\text{경화후 추출시의 무게}}{\text{경화전의 무게}} \times 100(\text{wt\%}) \quad (\text{eq 1})$$



Scheme 1. Synthesis of polyurethane prepolymer and polyurethane dimethacrylates

2.5.3. Glass-transition temperature 측정

경화된 수지로부터 아세톤에 녹는 성분을 제거한 gel의 DSC 측정을 통해 gel fraction 변화에 따른 glass-transition temperature 변화를 측정하였다. 시료를 -120°C 까지 냉각한 후, 질소기류하에서, 승온속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여서 $-100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 측정을 행하여서, 얻어진 흡열곡선의 transition midpoint를 통해서 glass-transition temperature을 얻었다. 그리고, 이때 사용한 DSC는 DUPONT 2100

이다.

2.5.4. X선회절 측정

Wide angle X-ray diffractometer(Rigaku Denki Model RAD-C)를 사용하여서, PPG계 polyurethane dimethacrylate수지의 Gel의 결정유무와 결정성의 변화를 관찰하였다. 이때 X-ray의 광원은 CuK α 의 방사광(30kV, 20mA)의 단색광이었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Polyurethane methacrylate수지의 합성과 분석 결과

PPG와 TDI를 1:2의 몰비로 반응시킨 polyurethane prepolymer는 역적정법으로 미반응 NCO기의 함량을 측정하여 반응의 완결 여부를 확인하였으나, 생성물이 고분자이므로 측정시 오차가 크고, 정량적인 수치를 산출하기가 곤란하여서 본 논문에서는 언급하지 않았다. 그러나, NCO기의 함량이 일정해지는 시간, 즉, 수지에 따라서 차이가 있지만, 반응 시간을 더 길게 하여도 미반응 NCO함량의 변화가 일어나지 않는 점을 반응 종결점으로 간주하였다. 그리고, TDI와 PPG의 반응물의 IR스펙트라 분석을 행하여 본 결과, PPG의 OH기에 해당하는 피크가 나타나지 않았으므로 반응의 완결을 확신할 수 있었다.

양말단에 NCO기가 도입된 polyurethane prepolymer(NCO terminated)에 2-HEMA를 반응시키는 경우, 반응을 4시간동안 시킨 경우에는 NCO기의 특성피크인 2270cm^{-1} 부근의 피크가 나타나고 있으므로 polyurethane prepolymer의 NCO기와 2-HEMA의 hydroxy기간의 반응이 완전하게 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었으며, 이후 반응시간을 증가시킴에 따라 NCO기 특성피크의 크기가 작아지다가, 반응을 7시간정도 시키는 경우, NCO기의 특성피크가 소멸되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 3300cm^{-1} 과 1723cm^{-1} 부근의 우레탄에 귀속되는 특성피크가 나타나고 있으며 polyurethane prepolymer의 NCO기와 2-HEMA의 hydroxy기간의 반응에 의해 생성되는 비닐기의 특성피크가 1620cm^{-1} 부근에서 나타나고 있다. 따라서 polyurethane prepolymer의 NCO기와 2-HEMA의 hydroxy기간의 반응은 7시간만에 완전하게 이루어 진다는 것을 알 수 있었다[12].

또한, PPG의 분자량이 증가함에 따라 반응에 요구되는 온도는 더 높아지며, 같은 반응온도의 경우에는 더 많은 반응시간을 요구한다는 것을 알 수 있었다. 그리고, 가장 적은 분자량과 가장 많은 관능기수를 가진 PPG700 triol의 경우에는 가장 낮은 반응온도와 가장 짧은 반응시간이 요구되었다.

즉, 분자량이 큰 PPG일수록 고분자사슬의 분자운동성이 떨어지므로 polyurethane prepolymer의 NCO기와 2-HEMA의 hydroxy기 사이의 반응에는 같은 온도의 경우에는 더 많은 시간이 요구되며, 같은 반

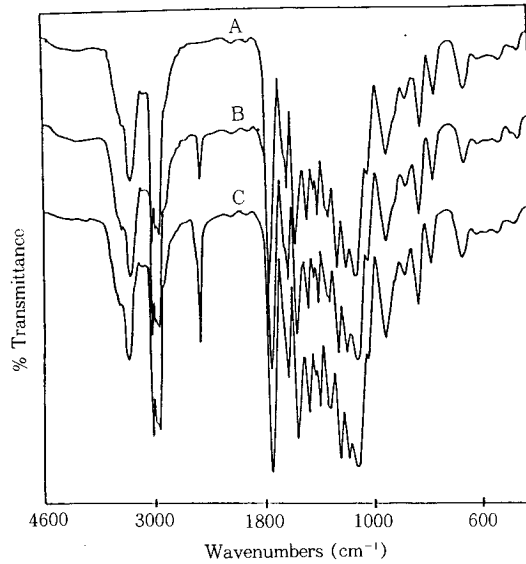


Fig. 1. IR spectra of PPG type polyurethane dimethacrylate at different reaction times a) 7hr, b) 6hr, and c) 4hr.

응시간의 경우에는 더 높은 반응온도가 요구되었다.

3. 2. 토오크 측정결과

3. 2. 1. 첨가제의 첨가량변화에 따른 토오크 강도변화

PPG 750을 이용해 합성한 polyurethane dimethacrylate수지에 대해 반응성희석제인 TEGDMA와 중합금지제인 hydroquinone을 각각 40wt%, 400ppm으로 일정하게 첨가한 후, 중합개시제 CHP(cumene hydroperoxide)의 첨가량을 2~6wt%로 변화시킴에 따른 토오크 강도변화를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 4wt%까지는 첨가량을 증가시킴에 따라 토오크 강도가 증가되는 경향을 나타내다가, 이후 첨가량이 증가됨에 따라 오히려 토오크 강도가 감소되는 경향을 나타내었다.

이런 경향이 나타나는 것은 개시제가 4wt% 이하로 첨가되는 경우에는 개시제 라디칼이 충분히 생성되지 못하므로 경화가 제대로 이루어지지 못하기 때문이며, 4wt%이상 첨가되는 경우에는 사슬의 말단에 형성된 라디칼들이 개시제 분자들과 결합하는 chain transfer로 인해 반응활성을 상실하는 chain termination현상이 증가되어서, 이로 인해 고분자사슬과 사슬간의 가교가 제대로 형성되지 못하기 때문에, 즉, 경화시 조밀한 망목구조형성이 저해되기 때문에

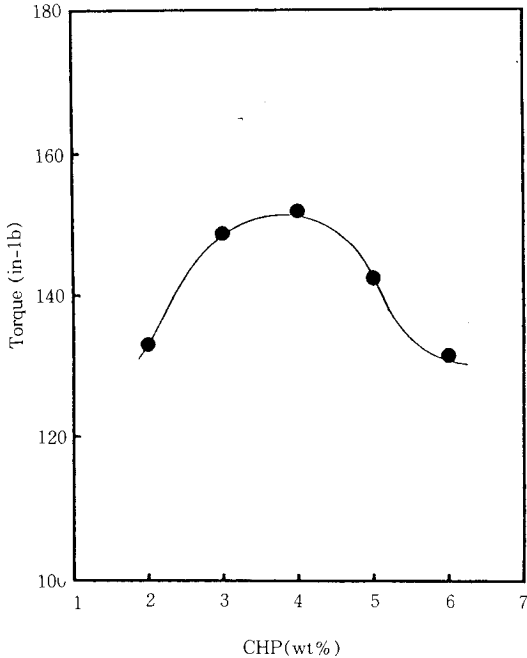


Fig. 2. Torque changes versus concentration of cumene hydroperoxide (by wt%).

토오크 강도가 감소된다고 생각된다[13-14].

Fig. 3은 PPG 750을 이용해 합성한 polyurethane dimethacrylate수지에 대해 중합 개시제인 CHP과 중합금지제인 hydroquinone의 첨가량을 각각 4wt%, 400ppm으로 고정시킨 후, 반응성희석제 TEGDMA의 첨가량을 40wt%~100wt%의 범위로 변화시키면서 이에 따른 토오크 강도변화를 측정할 결과이다. 40wt%에서 가장 큰 강도를 나타내며 이후 첨가량이 증가함에 따라 토오크 강도가 감소하는 경향을 나타내었다.

반응성희석제 첨가량 증가에 따라 토오크 감소가 일어나는 것은 경화시 매우 brittle한 성질을 나타내는 TEGDMA의 첨가량이 증가됨에 따라서 기본 수지인 polyurethane dimethacrylate의 경화시 강도를 감소시키는 작용이 증대되므로 이 같은 토오크 강도 감소가 일어난다고 생각된다. 또한, 반응성희석제가 과량으로 첨가되는 경우에는 접착제 배합물의 점도가 너무 낮아져서 보울트와 너트의 접촉면에 도포가 어려워지므로 이로 인해 토오크 강도 감소가 일어난다고 생각할 수 있으며, 40wt%이하로 희석제가 첨가되는 경우에는 점도가 너무 높으므로 접착시 접착면에 고

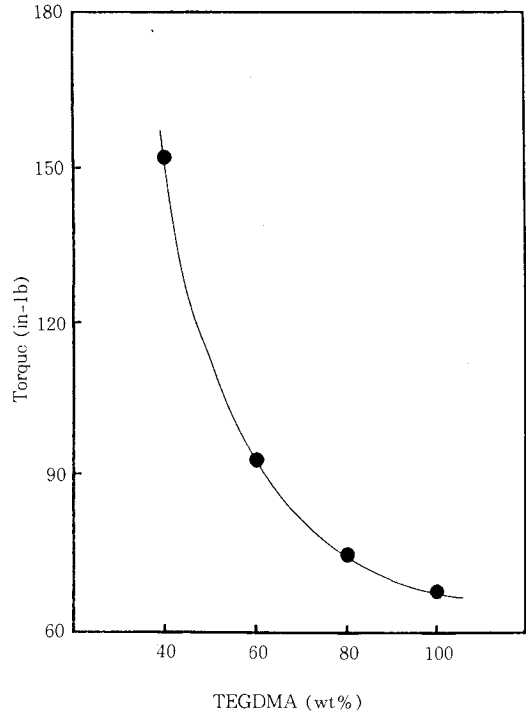


Fig. 3. Torque changes versus concentration of TEGDMA (by wt%).

루 도포하기가 어려지므로 일정한 토오크 강도를 측정하기가 매우 어렵게 된다. 따라서, 본 실험에서는 희석제 첨가량이 40wt% 이하인 경우의 토오크 강도는 테이타의 신빙성이 없으므로 Fig. 3에 나타내지 않았다.

PPG 750을 이용해 합성한 polyurethane dimethacrylate수지에 대해 중합시제 CHP와 반응성희석제 TEGDMA의 첨가량을 각각 4wt%와 40wt%로 고정시키고, 중합금지제인 hydroquinone의 첨가량을 200ppm~800ppm의 범위로 변화시키면서 이에 따른 토오크 강도변화를 측정할 결과를 Fig. 4에 나타내었다. hydroquinone의 첨가량이 200ppm인 경우 가장 큰 토오크 강도를 나타내며 이후 첨가량이 증가함에 따라 토오크 강도가 감소하였다.

중합금지제의 첨가량이 증가함에 따라 토오크가 감소하는 경향이 나타나는 것은 중합금지제인 hydroquinone의 첨가량이 증가함에 따라, 이로 인해 중합금지작용이 증가하여서 고분자 사슬간의 가교형성이 어려워지므로 토오크 강도가 감소한다고 생각된다.

따라서, PPG 750을 이용해 합성한 polyurethane dimethacrylate수지의 경우, 첨가제의 첨가량변화에 따른 토오크 강도를 관찰한 결과, 중합개시제 CHP와 중합금지제 hydroquinone, 반응성희석제 TEGDMA의 첨가량이 각각 4wt%, 200ppm, 40wt%일때 가장 큰 토오크 강도를 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

3. 2. 2. PPG계, BPA계 polyurethane dimethacrylate 수지의 블렌드 조성비변화에 따른 토오크 강도변화

중합개시제 CHP, 중합금지제 hydroquinone과 반응성희석제 TEGDMA를 블렌드한 수지에 무게에 대해서 각각 4wt%, 400ppm, 40wt%로 일정하게 첨가한 후, PPG 750을 이용해 합성한 polyurethane dimethacrylate수지와 BPA계 polyurethane dimethacrylate수지의 블렌드 조성비를 변화시키면서 이에 따른 토오크 강도변화를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

PPG계, BPA계 polyurethane dimethacrylate수지 단독의 경우, 각각 125와 120정도의 토오크 강도를 나타내었으며, 두 수지를 블렌드함에 따라 각 수지 단독보다는 향상된 토오크 강도를 나타내었다. 블렌드조성에서 BPA계 polyurethane dimethacrylate수

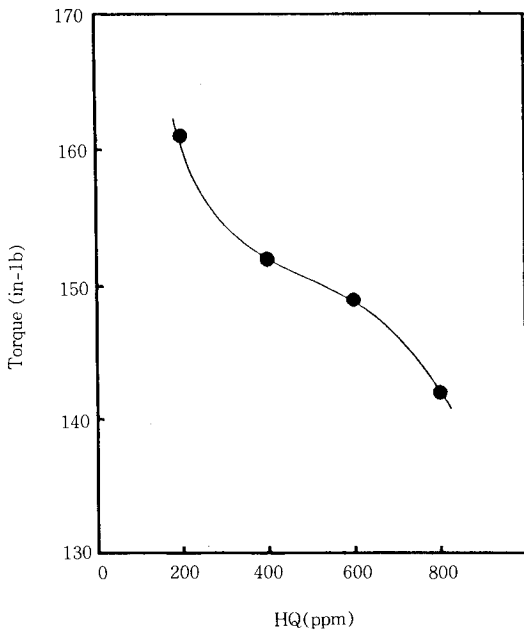


Fig. 4. Toque changes versus concentration of hydroquinone(by wt%).

지의 조성비가 증가함에 따라 토오크 강도가 증가하다가, PPG계, BPA계 polyurethane dimethacrylate 수지의 블렌드 조성비가 4:6인 경우 가장 큰 토오크 강도를 나타내었고, BPA계 polyurethane dimethacrylate수지가 과량으로 첨가되는 경우는 토오크 강도가 감소되는 경향을 나타내었으나, 모든 블렌드 조성에서 각 수지 단독보다는 높은 토오크강도를 나타내었다. 두 수지를 블렌드함에 따라 이와 같은 토오크 강도 증가가 일어나는 것은 경화시, PPG계 polyurethane dimethacrylate 수지의 사슬의 유연성과 BPA계 polyurethane dimethacrylate수지의 사슬의 강직성이 상호보완되어서 물성향상이 이루어지기 때문이라고 생각된다.

3. 2. 3. PPG계 polyurethane methacrylate수지의 분자량 변화와 관능수 변화에 따른 토오크 강도 변화

분자량과 관능수가 각기 다른 PPG를 이용해 합성한 4가지 종류의 PPG계 polyurethane methacrylate 수지를 다음과 같이 명명하였다.(Table. 3.)

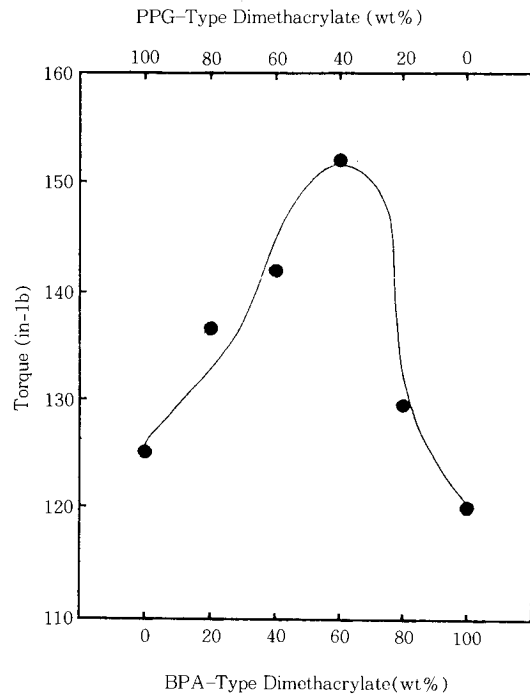


Fig. 5. Torque changes versus compositions of PPG /BPA type polyurethane dimethacrylates blend.

Table 3. Symbols of PPG-type Polyurethane Dimethacrylates

	Molecular weight	The number of functional groups	Symbol
PPG Diol	750	2	PD 750
	1000	2	PD1000
	2000	2	PD2000
PPG Triol	700	3	PT 700

Fig. 6은 PD 750, PD 1000, PD 2000 각각의 PPG 계 polyurethane dimethacrylate수지에 중합개시제 CHP, 중합금지제 hydroquinone과 반응성희석제 TEGDMA를 수지 무계에 대해 4wt%, 400ppm, 40wt%로 일정하게 첨가한 후, 각각의 수지에 대해 열경화시 토오크강도를 측정된 결과이다. PD 750이 가장 큰 토오크 강도를 나타내었으며, PD 2000이 가장 낮은 토오크강도를 나타내었다.

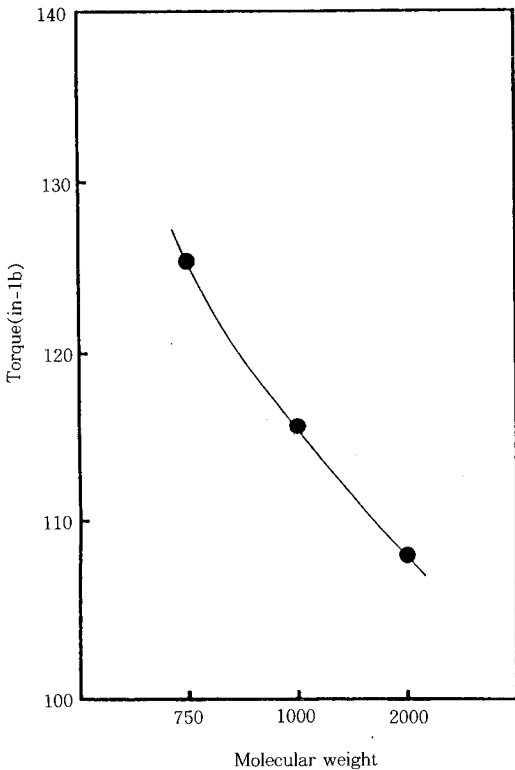


Fig. 6. Torque changes versus molecular weights of PPG type polyurethane dimethacrylate.

이와 같이 PD 750이 열경화시 가장 큰 토오크강도를 나타내는 것은 수지의 분자량이 가장 작으므로 경화시, 가장 조밀한 망목구조를 형성하기 때문이며, PD 2000은 가장 큰 분자량을 가지고 있으므로 경화시, 가장 느슨한 망목구조를 형성하기 때문에 가장 낮은 토오크강도를 나타낸다고 생각된다.

PT 700 polyurethane trimethacrylate수지에 중합개시제, 중합금지제, 반응성희석제를 PD 750과 동일한 양으로 첨가한 후, BPA계 polyurethane dimethacrylate수지와 블렌드하여서 토오크강도를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 블렌드 조성비에서, PD 750과 마찬가지로 PT 700수지 단독보다는 향상된 토오크강도가 나타내었으며, PT 700과 BPA계 polyurethane dimethacrylate수지의 조성비가 4:6인 점에서 가장 큰 토오크강도를 나타내었을 뿐만 아니라, PT 700수지단독은 물론, 모든 블렌드 조성비에서 PD 750수지보다 더 큰 토오크강도를 나타내었다.

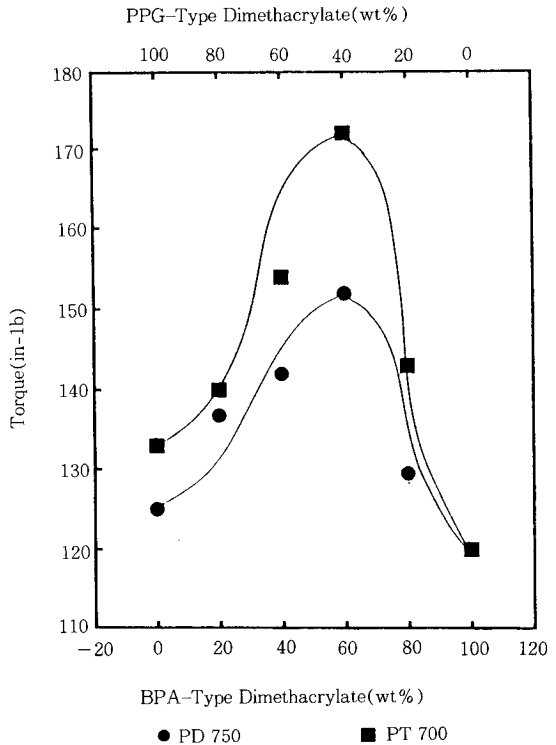


Fig. 7. Torque changes versus the number of functional groups of PPG type polyurethane dimethacrylate : PD 750(■) PT 1000(●).

PT 700이 PD 750보다 큰 토포크 강도를 나타내는 것은, PT 700이 PD 750보다 더 적은 분자량을 가지고 있고, PD 750은 2개의 비닐기가 존재하나, PT 700의 경우에는 이보다 많은 3개의 비닐기가 존재하므로 경화시 더 조밀한 망목구조를 형성하기 때문이라고 생각된다.

3. 3. Gel fraction 측정결과

PD 750, PD 1000, PD 2000수지 각각에 반응성희석제, 중합금지제를 첨가하지 않은 상태에서, 중합개시제만을 일정 중량비(4wt%)로 첨가한 후, 동일 온도에서 같은 시간 간격으로 경화시켜서, 이때의 gel fraction변화를 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

분자량이 큰 polyurethane dimethacrylate수지일수록 최대 gel fraction에 도달하는 시간이 길어지며, 모든 수지들은 일정 시간이 경과하면 gel fraction이 감소하였다. 이것은 수지내에 존재하는 우레탄 결합이 열에 의해 분해가 일어나서 가교구조가 파괴되기 때문이라고 생각된다[15]. 이와 같이 분자량이 큰 수지일수록 최대 gel fraction에 더 많은 시간이 요구되

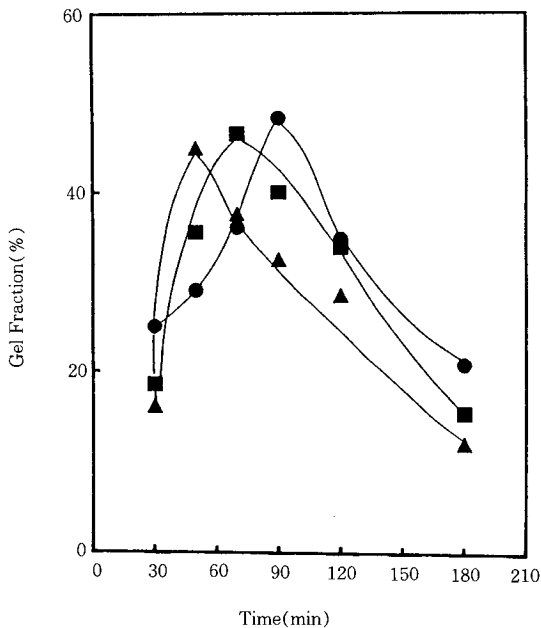


Fig. 8. Gel fraction changes as a functions of gelation time : PD 750(▲) PD 1000(■) PD 2000(●).

는 것은 분자량이 커짐에 따라 분자사슬의 운동성이 떨어져서 고분자사슬과 사슬간의 가교가 일어나는 데에는 더 많은 시간이 요구되기 때문이라고 생각된다. 그리고, 분자량이 큰 수지일수록 최대 gel fraction이 상대적으로 약간 큰 값을 나타내는 것은 분자량이 큰 수지는 분자의 운동성이 상대적으로 떨어져서 가교구조를 이루는데 더 많은 시간이 요구되나, 분자량이 적은 수지들에 비해서 가교구조를 이루는데 참가하지 않은 분자가 상대적으로 적기때문이라고 생각된다.

3. 4. Gel fraction 변화에 따른 Tg 변화

Fig. 9는 열경화를 통해 얻어진 PD 750수지의 gel 의 Tg를 DSC를 통해서 측정해 본 결과, 경화가 일어나기 전의 PD 750보다는 높은 Tg를 나타내었다. 또한, gel fraction이 증가함에 따라 즉, 가교도가 증가함에 따라 Tg는 상승하였다.

이와 같이 열경화에 의해 가교가 일어난 수지가 가교가 일어나지 않은 수지보다 높은 Tg를 나타내는 것은 고분자 사슬의 분자운동의 속박에 의한 것이라고 생각되며, 또한, gel fraction즉, 가교도가 증가함에 따라 Tg가 상승하는 것은 가교에 의한 고분자 사슬의 분자운동이 속박되는 정도가 더 증가하므로, 경화되지 않은 수지에 비해 점점 더 높은 Tg를 가지게 된다고 생각된다[16].

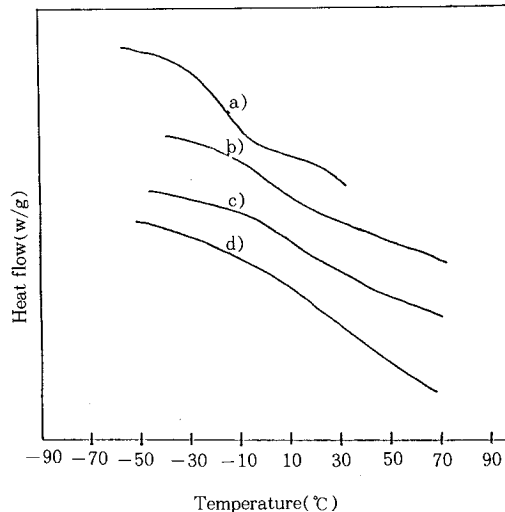


Fig. 9. DSC thermograms of PD 750 gels of different gel fractions : gel fraction a) 0% b) 20%, c) 36%, d) 48%.

그리고, PD 750과 PD 2000수지의 열경화시, gel fraction변화에 따른 Tg변화를 DSC를 통해서 측정 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. PD 750수지가 더 큰 폭의 Tg증가를 나타내었으며, PD 2000수지의 경우는 gel fraction증가에 따라 거의 일정한 Tg를 나타내었다.

PD 750수지가 더 큰 폭의 Tg증가를 나타내는 것은 PD 750이 PD 2000보다 더 짧은 분자사슬을 가지고 있어서, 열경화시 더 조밀한 망목구조를 형성하므로 경화에 의한 고분자 사슬의 분자운동의 속박이 더 크게 일어나기 때문이다. 그리고, PD 2000는 경화시 매우 느슨한 망목구조를 형성하므로 가교에 의한 분자운동의 속박이 크게 일어나지 않으므로, 경화시 거의 일정한 Tg를 보인다고 생각된다[17, 18].

3.5. PPG계 polyurethane methacrylate수지들의 Tg 변화 특성

동일한 경화조건하에서 열경화시킨 PPG계 poly-

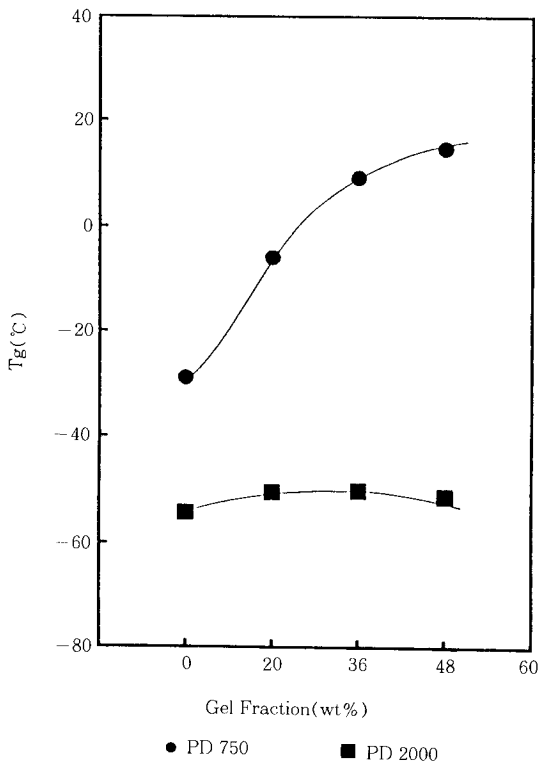


Fig. 10. Glass-transition temperature changes versus gel fraction.

urethane methacrylate수지들의 Tg변화를 Table 4에 나타내었다. 가장 큰 폭의 Tg증가를 나타낸 것은 세 개의 비닐기가 도입되어 있는 PT 700이며, 분자량이 가장 큰 PD 2000의 경우, 가장 적은 폭의 Tg변화를 나타내었다. 따라서, 관능기수가 가장 많으면서 분자량이 가장 적은 PT 700이 경화시 가장 조밀한 망목구조를 형성하므로, 경화에 의한 분자운동의 속박이 가장 크게 일어나서, 가장 큰 폭의 Tg증가가 일어난다고 생각되며, PD 750과 같은 수의 관능기수를 가지고 있으나, 분자량이 가장 큰 PD 2000은 경화시 가장 느슨한 망목구조를 형성하므로, 분자운동의 속박이 가장 적게 일어나므로 경화에 따라 거의 일정한 Tg를 나타낸다고 생각된다[20].

Neilsen은 고분자마다 다소간의 차이가 존재하나 가교전후의 Tg와 가교점간 분자량 Mc는 다음과 같은 관계가 있다고 제안하였다[16, 20].

$$Tg_1 - Tg_0 = 3.9 \times 10^4 / Mc \quad (\text{eq } 2)$$

이 식에서, Tg₁은 가교(경화)후의 Tg이며, Tg₀은 가교(경화)전의 Tg이며, Mc는 가교점간의 분자량이다. 이 식에 의하여 PT 700, PD 750, PD 2000 각 수지에 대해 가교시의 Mc를 구하여 본 결과, PT 700이 가장 작은 가교점간 분자량을 가지고 있으며, PD 2000이 가장 큰 가교점간 분자량을 가지고 있었다. 따라서, PT 700이 가장 조밀한 망목구조를 가지고 있으며, PD 2000이 가장 느슨한 망목구조를 가지고 있다는 것이 수치상으로 확인되었다.

또한 위식에 의해 결정된 Mc를 PD 750의 gel fraction에 대해 플롯하여 본 결과를 Fig. 11에 나타내었다. PD 750의 경우, gel fraction이 증가함에 따라 Mc가 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 가교가 진행되어감에 따라 점점 더 조밀한 망목구조를 형성해 간다고 생각된다.

Table 4. Tg Changes and Molecular Weight Crosslinks(Mc) of Gels Obtained from PPG-type Polyurethane Dimethacrylates and Trimethacrylate.

	Tg ₀ (°C)	Tg ₁ (°C)	ΔTg ₀ (°C)	Mc
PT 700	-30.50	63.91	94.41	409.4
PD 750	-28.85	14.67	43.52	896.1
PD2000	-54.11	-51.82	2.29	17030.5

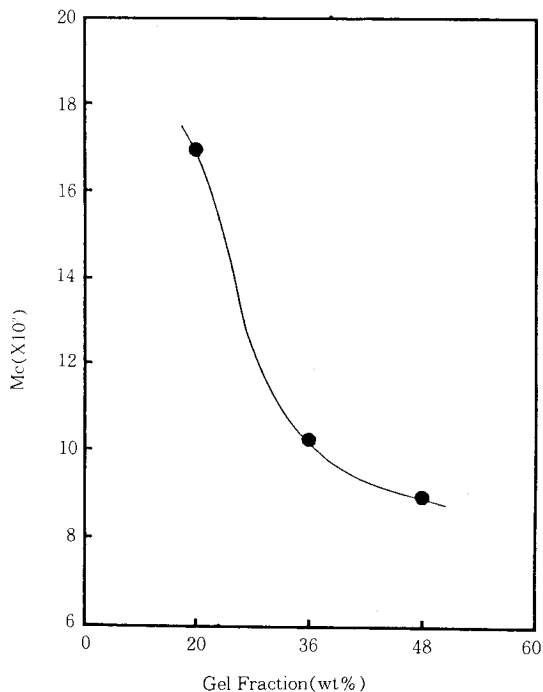


Fig. 11. Molecular weight between crosslinks(Mc) calculated from eq.(2) as a function of gel fraction for PD 750.

4. 결 론

PPG계 polyurethane methacrylate수지의 경우 적절 한 양의 개시제, 반응 회석제, 중합 금지제를 첨가 했을 때 최대 토오크 강도를 나타내었다. 그리고, PPG계 polyurethane methacrylate수지의 분자량과 관능기수에 따라 경화시의 강도를 측정하여 본 결과 분자량이 가장 작고, 관능기수가 많은 수지인 PT 700이 가장 큰 토오크강도를 나타내었다. 따라서, 고 분자 사슬이 짧고 관능기수가 많은 수지일수록 경화 시 사슬간의 가교가 더 치밀하게 일어나서 조밀한 망 목구조를 형성하므로 큰 토오크강도를 발현한다고 생 각되었다.

따라서, 경화에 따른 수지의 Tg변화를 DSC를 통 해서 측정 한 결과, 관능기수가 많고 분자량이 가장 적은 PT 700의 경우, 경화시 큰 폭의 Tg증가를 나 타내었으며, 분자량이 가장 큰 PD 2000의 경우 소 폭의 Tg증가를 나타내었다. 그리고 Tg변화를 통해

서 가교점간 분자량(Mc)를 계산한 결과 PT 700이 가장 적은 가교점간 분자량(Mc)을 가지고 있었으 며, PD 200의 경우 가장 큰 가교점간 분자량(Mc) 을 가지고 있었다. 따라서 PT 700의 경우 경화시 매우 조밀한 망목구조를 형성하며, PD 2000이 가장 느슨한 망목구조를 형성한다는 것이 경화시 수지의 Tg변화를 통해서 확인되었다. 그러므로, 수지의 분 자량과 관능기수가 경화시 망목구조 형성에 큰 영향 을 미치며, 경화시 큰 토오크강도를 나타내는 수지 일수록 매우 조밀한 망목구조를 형성한다는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. Loctite Co, Japan Patent, 昭 45-12400(1970).
2. Loctite Co, Japan Patent, 昭 52-11443(1976).
3. L. J. Baccei, U. S. Patent, 4,295,909(1981).
4. L. J. Baccei, U. S. Patent, 4,309,526(1982).
5. L. J. Baccei, Japan Patent, 昭 59-42685(1984).
6. 大倉工業, Japan Patent, 昭 60-39711(1985).
7. T. H. Shepard and F. E. Gould, U. S. Patent, 3, 595,969(1971).
8. B. D. Murray, M. Hauser, and J. R. Elliot, "Handbook of Adhesives"(I. Skeist, 3d), 2nd. Ed Reinhold, New York(1977).
9. W. D. Emmons, U. S. Patent, 4,234,711(1980).
10. W. Brenner, U. S. Patent, 4,216,134(1886).
11. A. H. Landrock, "Adhesives Technology Hand- book" 137. Noyes. Publications(1985).
12. E. Poyle, "The Development and Use of Poly- urethane Products." 16, McGraw-Hill, New York(1984).
13. Mark, Bikales, Overberger, Menges, "Encyclo- pedia of Polymer Science and Engineering" Wiley-Interscience, New York, Vol 15(1986).
14. G. Odian, "Principle of Polymerization" 2nd Ed, Wiley, New York(1986).
15. S. Feti, P. Maravigna, and G. Montaudo, Polm. Deg. Stab. 4, 287(1982).
16. L. E. Nielson, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol, chem. C3(1), 69(1969).

17. T. G. Fox, S. Loshrek, *J. Polymer, Sci.*, **15**, 371, 391(1965).
18. M. Ando and T. Uryu, 高分子論文集, Vol.44, No.10, 787(1987).
19. 高分子學會 高分子實驗學 編輯委員會編, “高分子反應” 公立出版株式會社, 東京, 昭和 63.
20. 小野木重治, “高分子の力學的性質”, 東京, 昭和 40.