

Polyurethane과 polyurethane dimethacrylate를 이용한 내충격성 PMMA수지의 합성과 그 물성

김 동 현 · 김 주 영 · 서 경 도

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 7월 21일 접수, 1993년 8월 30일 채택)

Synthesis and Property of Modified PMMA Resin Using Polyurethane and Polyurethane Dimethacrylate

Dong-Hyun Kim, Ju-Young Kim, and Kyung-Do Seo

Department of Industrial chemistry, college of Engineering Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received July 21, 1993, Accepted August 30, 1993)

요 약 : 유연성과 강인성이 우수하여 탄성체로 널리 사용되어지고 있는 폴리우레탄(PU)을 이용하여 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 물성향상을 검토하여 보았다. PU와 PMMA블렌드의 분자량과 폴리올의 종류가 블렌드의 물성과 상용성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 분자량 또는 폴리올의 종류가 각기 다른 ether type과 ester type의 PU를 합성하여서, 이를 PMMA와 블렌드 하였다. 블렌드의 인장강도는 Instron을 이용하여서 측정하였고, Scanning Electron Microscopy (SEM)와 Differential Scanning Calorimetry(DSC)를 이용하여서 두 고분자의 상용성의 변화에 따른 형태학과 유리전이온도 변화를 측정하였으며, haze meter를 이용하여 투명성을 측정하였다. 그러나, PU와 PMMA 두 고분자의 본질적인 비상용성으로 인하여 블렌드를 통한 PMMA의 물성 개량은 큰 성과를 얻지 못하였다. 따라서 PU와 유사한 화학구조를 가지고 있으면서, 양말단에 비닐기가 도입된 형태인 폴리우레탄 디메타아크릴레이트(PUD)를 합성하여서 메틸메타크릴레이트와 공중합하여 가고 공중합체를 합성하였으며, 이 가고 공중합체의 기계적 물성을 Instron, Izod type(Cantilever Beam)impact tester와 haze meter 등을 이용하여 측정하였다. 그 결과 PMMA 단독수지의 투명성을 유지하면서 내충격성이 상당히 개선된다는 확인할 수 있었다.

Abstract: Polyurethane(PU) have an excellent flexibility and toughness so that it has been widely used as an elastomer. PMMA was blended with PU to improve the impact property. Five types of PU, having different molecular weight and different polyol types, were prepared and blended with PMMA in order to investigate the effect of molecular weight and polyol type of PU on property of PU-PMMA blend. Tensile strength of PU-PMMA blend was determined by Instron. Differential Scanning Calorimetry(DSC) and Scanning Electron Microscopy(SEM) were used to observe morphology change and glass transition temperature changes of PU-PMMA blends. Transparency of PU-PMMA blends was determined by haze meter. But, owing to intrinsic incompatibility of PU-PMMA, Low impact strength of PMMA wasn't improved through PU-PMMA blend. therefore, polyurethane dimethacrylate(PUD), having similiar chemical structure to PU and two vinyl group at both ends, was prepared and reacted with methyl methacrylate(MMA) to form crosslinked copolymer. Mechanical property of this crosslinked polymer, such as impact strength and transparency, was investigated by Instron, Izod type (Cantilever beam) impact tester and haze meter. Results of these measurements showed that crosslinked copolymer of PUD-MMA was better impact resistance than PMMA and maintained similiar transparency to PMMA.

1. 서 론

PMMA수지는 가격 및 물성면에서 범용 성형재료 및 표면도장재료로 널리 사용되고 있는 플라스틱재이다. PMMA수지는 우수한 내후성과 가시광선 투과율을 지니고 있을 뿐만 아니라 미려한 표면외관을 지니고 있어 기기제품의 하우징 재료나 도료로써 널리 사용되어지고 있으나 표면강도가 낮고 충격저항성이 매우 낮아 용도확대에 많은 제약을 받고 있다. 따라서 PMMA 단독수지의 투명성을 유지하면서 내충격성을 향상시키기 위한 연구개발이 활발히 진행되어 왔다 [1-2].

PMMA수지의 내충격성을 향상시키는 방법으로는 PMMA합성시 유리전이온도가 낮은 제 2의 단량체, 즉 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 부틸아크릴레이트 등의 comonomer와 MMA를 공중합시켜 중합체 분자의 유리전이온도를 저하시키는 공중합법[3]과 PMMA수지에 다른 고무상의 중합체를 물리적 또는 그라프트 반응을 이용하여 블렌드하는 블렌드법이 있다[4-6]. 그러나 공중합법에 의한 개질의 경우, 상분리현상은 일어나지 않으나 중합체 분자의 물성은 사용한 comonomer의 종류와 특성에 의해서 크게 지배를 받게 된다. 즉 아크릴로니트릴을 comonomer로 사용한 내충격성 PMMA수지의 경우, 투명성의 손실은 극히 적으나 아크릴로니트릴 단량체의 강인성으로 인하여 내충격성이 크게 향상되지는 않았다.

이에 반하여 PMMA와 고무상중합체와의 블렌드에 의한 개질의 경우 고무상 중합체에 의한 내충격성은 크게 향상되나, 두 중합체간의 상분리 현상에 의해서 투명성이 크게 저하되는 단점을 갖게 된다. 따라서 PMMA수지의 투명성을 유지하면서 내충격성을 향상시키기 위해서는 comonomer의 굴절률이나 유리전이온도 및 상분리거동에 대한 이해를 바탕으로 한 분자수준에서의 공중합설계와 블렌드 기술개발이 필요하다.

본 연구에서는 PMMA와의 블렌드시 PU 분자량 및 PU의 구조가 ether type인지 또는 ester type인지에 따른 기계적 강도 및 상용성의 문제를 Instron, SEM, DSC 등을 이용하여 살펴보았다. 또한, PU와 분자구조는 유사하나 양말단에 비닐기가 도입된 폴리우레탄 디메타아크릴레이트(이하 PUD)와 MMA의 가교 공중합체를 합성하여 PUD의 조성비 변화에 따른 투명도 변화 및 내충격성 변화를 관찰하였고, SEM을 통하여 morphology를 관찰하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 시약 정제

메틸 메타아크릴레이트(Junsei Chemical Co., Ltd) 정제는 5% NaOH 수용액에 MMA monomer를 첨가한 후 분액깔대기에 넣어 여러 번 흔들어서 주고 정제한 다음 아래층의 수용액층을 버린다. 같은 조작을 3차례 반복하고 그 다음 증류수를 가하여 세척하여서 중화하였다. 여기에 $MgSO_4$ 를 첨가하고 24시간 방치 건조한 후, 여과하여 사용 직전, 감압증류하여 사용하였다. 그리고, 중합개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 메탄올로 2회 재결정시킨 다음, 25°C에서 3일간 감압 건조하여 사용하였고, 무수메탄올은 Junsei Chemical사의 제품을 그대로 사용하였다.

PU의 용액중합에서 사용한 폴리올은 효성 BASF의 감압정제한 poly(ethylbutyladipate)(PEBA)와 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)를 사용하였고, diisocyanate로는 Junsei Chemical Co.의 toluene-2,4-diisocyanate(TDI), 용매로는 Katayama Chemical Co.의 dimethyl sulfoxide(DMSO)를 사용하였다. 또한, chain extender로는 ethylene diamine(에틸렌디아민)을 사용하였으며, PMMA수지는 Plexiglas 7N/7H를 사용하였다.

Polyurethane dimethacrylate(PUD)의 합성에는 PTMG, TDI와 Aldrich Chemical Co.의 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA)를 사용하였다.

2.2. Polyurethane의 합성

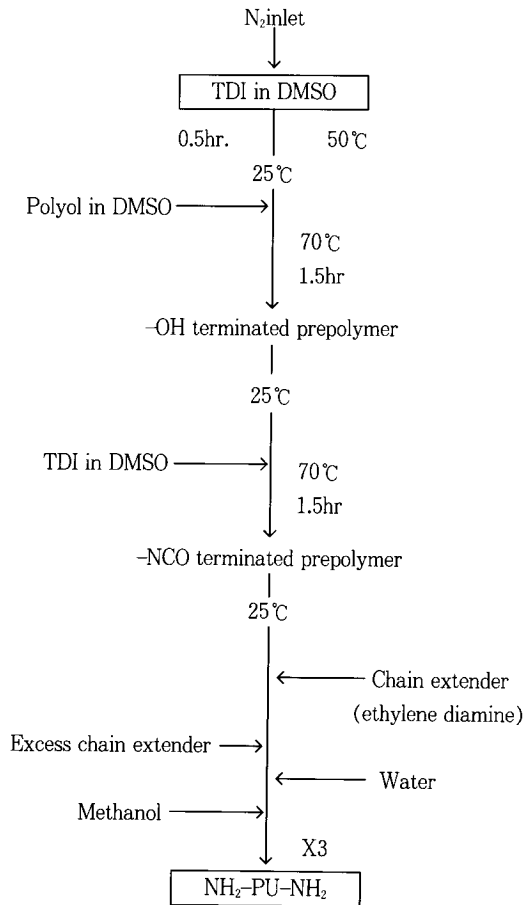
본 실험에서는 TDI와 폴리올의 몰비를 조절하여서 분자량이 각기 다른 PU를 합성하기 위하여 2단계 용액중합법을 사용하였다[8].

질소를 유입시키면서 실리카겔 건조관이 부착된 4구 유리 반응조에 용매로서 DMSO를 첨가하고, 1몰비의 TDI를 넣어준 후 50°C에서 약 30분간 분산시킨 다음, 실온으로 냉각하여 2몰비의 폴리올을 부가하고 70°C에서 90분간 반응시켜 분자사슬 말단에 수산기가 있는 프레폴리머를 합성하였고, 여기에 2몰비의 TDI를 추가하여 다시 70°C에서 90분간 반응시켜 양말단에 NCO기가 도입된 프레폴리머를 합성하였다.

분자량이 각기 다른 PU를 합성하기 위하여, TDI와 폴리올을 일정 몰비로 첨가하여 반응시킨 후 반응물의 온도를 40°C로 낮추고 1몰비의 에틸렌디아민을 추가하여 분자량이 다른 4가지의 ether type PU와 1

Table 1. Types of PU at Different Molar Ratio

Polymer sample Name	Molar ratio		
	Polyol		Isocyanate (TDI)
		type	
PU-1	1	PTMG	2
PU-2	2	PTMG	3
PU-3	3	PTMG	4
PU-4	4	PTMG	5
PU-5	2	PEBA	3

Scheme 1. Synthesis of -NH_2 terminated Polyurethane by two step procedure.

가지의 ester type PU를 합성하였다(Table 1).

분자량 분포를 줄이기 위해 각 단계마다 온도를 상온으로 낮춘 후 반응물을 투입하고 격렬하게 교반시

키면서 온도를 상승시켰다. 특히, 프레폴리머의 말단에 존재하는 NCO기와 에틸렌디아민의 반응성이 매우 뛰어나기 때문에, 에틸렌디아민은 저온에서 중합 용매로 희석시켜서 적하하였다. 일정시간이 지나면 고점도, 고분자량의 PU가 생성되었으며, 이 상태에서 반응을 종결시키기 위하여 에틸렌디아민을 과량 부가하여 아민기가 양말단에 도입된 PU를 합성하였다(Scheme 1).

합성된 PU의 분자량과 분자량 분포도를 측정하기 위하여 GPC를 이용하였다.

2. 3. 블렌드 제조

각기 다른 분자량을 지닌 ether type PU와 ester type PU를 PMMA와 일정조성비 하에서 공용매인 디옥산에 넣고 1일 동안 교반하여 녹인 후, 이를 유리판에 캐스팅하여서 이틀간 상온에서 서서히 건조하여서 필름을 제조하였다.

2. 4. Polyurethane dimethacrylate(PUD)수지의 합성

교반기, 질소유입기, 환류냉각기, 온도계가 장착된 4구 반응 유리 반응조에 2몰비의 TDI를 넣고 단위 분자량이 2,000인 1몰비의 PTMG를 dropping funnel을 이용하여 서서히 추가한 후, 1시간에 걸쳐 승온시켜 70°C에 이르게 한 후, 3시간 동안 반응시켜 양말단에 NCO기가 도입된 폴리우레탄 프레폴리머를 합성하고[8, 9], 2몰비의 2-HEMA와 다시 동일 온도하에서 3시간 동안 반응시켜 양말단에 비닐기가 도입된 PUD를 합성하였다(Scheme 2).

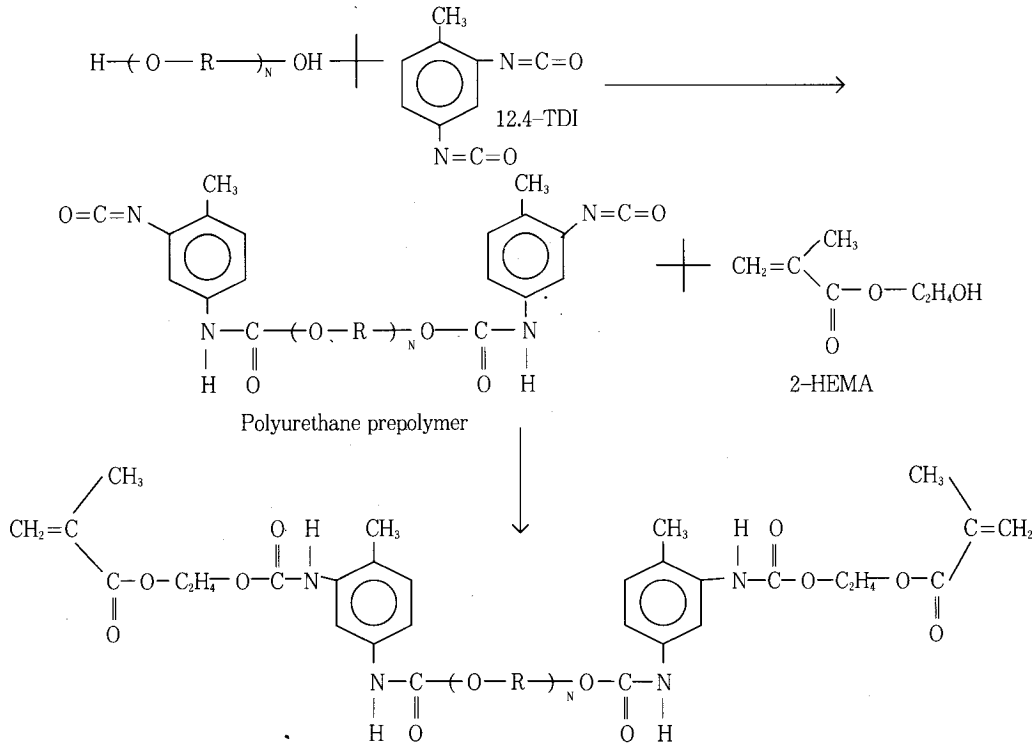
2. 5. MMA와 polyurethane dimethacrylate의 가교 공중합체의 합성

MMA-PUD 가교 공중합체의 충격강도와 인장강도를 측정하기 위한 sheet를 합성하기 위하여, MMA에 개시제인 AIBN과 PUD을 일정조성비로 혼합하여 녹인 후, 이를 실리콘고무로 밀봉된 유리판 내에 추가하여 항온조에서 45°C, 5시간 동안 반응시켜 MMA와 PUD의 가교 공중합체를 합성하였다.

2. 6. 분 석

2. 6. 1. Di-n-butylamine 역적정법[11]

polyurethane의 양말단에 NCO기의 도입여부를 확인하기 위하여 PTMG와 TDI의 반응시료를 시간별로 약 2.3-2.5g 정도를 취하여 무게를 정확히 측정한



Scheme 2. Synthesis of prepolymer and polyurethane dimethacrylate.

후, 용매인 1, 2, 4-trichlorobenzene 25ml에 용해시킨 다음, di-n-butylamine용액 20ml를 가하여 미반응 NCO기와 반응시켜 남아 있는 아민기를 역적정함으로써 미반응 NCO기의 함량을 반응 시간별로 측정하였다. Di-n-butylamine 용액은 di-n-butylamine 338ml를 molecular sieve 4Å에 보관한 톨루엔으로 1ℓ가 되도록 희석하여, 갈색용기에서 직사광선을 피해 보관하였다. 이때, 1N HCl용액을 사용하여 적정하였으며, 지시약으로서는 bromophenol blue 지시약을 사용하였다. 적정한 NCO기의 함량은 다음의 식으로 구하였다.

$$\% \text{NCO} = \frac{(V_0 - V) N_{\text{HCl}} \times 4.202}{W}$$

- V_0 : 공시험에 사용된 염산의 부피(ml)
- V : 시료적정에 사용된 염산의 부피(ml)
- N_{HCl} : 염산의 규정 농도
- W : 시료의 무게(g)

각 프레폴리머의 NCO기 함량의 이론값은 다음식에 의해 구하였고, 그 값을 Table 2에 나타내었다.

초기 NCO wt% =

$$\frac{2 \times 42.02 \times 2}{2 \times 174.15 + \text{OH기 함유화합물의 분자량}} \times 100$$

완전 반응 후 NCOwt% = 초기 NCOwt% / 2

Table 2. Theoretical NCO Cotents of Polyurethane

	NCOwt%	Initial NCOwt%	Final NCOwt%
Polyurethane Prepolymer			
PTMG 2,000계		7.1575	3.5788

2.6.2. FT-IR 분석

Polyurethane dimethacrylate 합성시, 폴리우레탄 프레폴리머의 NCO기와 2-HEMA의 수산기간의 반응여부를 확인하기 위하여 반응시간에 따른 IR스펙트럼의 변화를 관찰하였다. 이때 사용한 적외선 분광기는 Perkin-Elmer 735B이다.

2.7. Gel fraction 측정

MMA와 PUD의 가교 공중합체는 실리콘 고무로

밀봉된 유리판 사이에 일정 조성비의 PUD와 개시제를 녹인 MMA를 추가하여, 동일한 온도(45°C)에서 1시간 간격으로 경화시킨 후, 경화된 수지를 아세톤에 침적시켰다가, 증류수에 다시 침적시켜 desorption시킨 후 24시간 동안 건조시켜, 이들의 무게 감소를 측정하여서 아래의 식으로 gel fraction을 측정하였다.

$$\text{Gel fraction (wt\%)} = \frac{\text{경화 후의 무게}}{\text{경화 전의 무게}} \times 100(\text{wt\%})$$

2. 8. GPC 및 SEM 측정

합성된 중합체들의 분자량과 분자량 분포는 GPC (Shimadzu LC-64)로 측정하였으며, 이때 사용한 용매는 THF이었고, 35°C에서 측정하였다.

PMMA와 PU의 블렌드와 MMA와 PUD의 가교공중합체의 morphology를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였으며, 이때 사용한 기기는 Jeol model JSM-35CF이다.

2. 9. DSC 측정

PMMA수지와 PU의 상용성 여부를 관찰하기 위하여 DSC분석을 행하였으며, PMMA와 PU 블렌드의 유리전이온도를 측정하였다. 시료를 액체질소 속에서 냉각시킨 후, 파쇄하여 파쇄단면을 Ion sputter(JFC-1100)로 300Å 두께의 금을 씌운 뒤, -100°C에서 150°C의 범위에서 측정하였고 승온속도는 10°C/min로 하였다.

그리고 얻어진 흡열곡선의 transition midpoint로부터 블렌드의 유리전이온도를 결정하였으며, 사용한 기기는 Du Pont thermal analyzer Model-2100이다.

2. 10. 물성측정

2. 10. 1. 내충격성 측정

두께가 4mm인 MMA와 PUD의 가교공중합체 sheet를 45° V-notched 상태로 ASTM D256의 규격에 맞추어 시편을 만든 후, Izod type impact tester를 이용하여서 내충격성을 측정하였다.

2. 10. 2. Haze 측정

두께가 1mm인 PMMA와 PU의 블렌드 필름과 MMA와 PUD의 가교공중합체 sheet를 ASTM D1003 규정에 의거하여 haze meter를 이용하여 투명성을 측정하였다. Haze도란 시편을 통과하는 전면산란정

도를 퍼센트로 측정된 값으로서 시편들의 상대적인 투명도를 측정하는 척도가 된다.

$$\text{Haze (\%)} = T_d/T_t \times 100$$

T_d : diffusion transmittance

T_t : total transmittance

2. 10. 3. 인장강도와 신율의 측정

각 시편들의 인장강도 및 신율을 상온에서 Instron을 이용하여 측정하였다. 사용한 기기는 TOYO BALDWIN Co. Ltd.의 TENSILON/UTM-4-100이며, 다음과 같은 조건하에서 측정을 하였다.

Guage length : 3cm

Load cell capacity : 5Kg

Crosshead speed : 50mm/min

Chart speed : 20mm/min

Range : 50%

3. 결과 및 고찰

3. 1. PU의 합성과 분석

분자량 측정은 GPC를 사용하였으며, 그리고, 물비변화에 따른 분자량 및 폴리올 형태별 PU를 Table 3에 나타내었다. 말단에 도입된 아민기의 확인은 0.1N HClO₄(perchloric acid)를 적정액으로, thymol blue를 지시약으로 사용하여 아민기의 결합유무를 확인하였다[12].

Table 3. Gel Permeation Chromatography Analysis of Polyurethane Prepolymer

Polymer Sample Name	Mw of PU	Mn/Mw	Types of PU
PU-1	24,000	1.79	ether type
PU-2	30,000	2.14	ether type
PU-3	44,000	1.90	ether type
PU-4	55,000	2.13	ether type
PU-5	31,000	2.01	ester type

3. 2. PU-PMMA 블렌드의 물성측정 결과

3. 2. 1. 기계적 물성 측정결과

PU-PMMA 블렌드에서 PU의 분자량과 화학적 구조가 미치는 영향을 알기 위하여 분자량과 폴리올의

형태가 각기 다른 PU를 PMMA와 블렌드하여서 Table 4와 같이 명명하였다.

Fig. 1은 PMMA와 분자량이 30,000인 PU-2의 블렌드에서 PU-2의 함량 변화에 따른 인장강도와 haze의 변화를 측정한 결과이다. PU-2의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 감소하고 haze는 증가하였다. 따라서, PU의 함량이 증가함에 따라서 PMMA와 PU 블렌드의 물성은 크게 저하된다는 사실을 확인할 수 있었다.

PU의 분자량이 PMMA와 PU 블렌드의 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 분자량이 각기 다른 PU를 PMMA와 블렌드하여서 인장강도와 haze를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 측정 결과, PU의 분자량이 증가함에 따라 블렌드의 인장강도는 현저히 감소하고, 탁도인 haze는 증가하였다. 따라서

PU의 분자량이 증가함에 따라 PMMA와의 비상용성이 더욱더 증가하여 블렌드의 물성이 저하되기 때문이라고 생각된다.

Ether type PU와 PMMA의 블렌드인 PMU2와 ester type PU와 PMMA의 블렌드인 PMU5의 탁도, 인장강도, 신율을 측정한 결과를 Table 5에 나타내었다. 서로 유사한 분자량의 PU를 PMMA와 블렌드하는 경우, ether type PU에 비해 ester type PU를 사용한 블렌드의 투명도 및 기계적 물성이 상대적으로 모두 우수함을 알 수 있었다. 이는 ester type PU의 주사슬과 PMMA의 결사슬에 공통으로 결합되어 있는 ester구조에 의한 두 고분자의 화학적 유사성으로 인하여 두 고분자의 상용성이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

Table 4. Symbols of Blends

Symbol	Type of Blend	Composition (PMMA : PU)
PMU1	Blend of PMMA and PU-1	9 : 1
PMU2	Blend of PMMA and PU-2	9 : 1
PMU3	Blend of PMMA and PU-3	9 : 1
PMU4	Blend of PMMA and PU-4	9 : 1
PMU5	Blend of PMMA and PU-5	9 : 1

3. 2. 2. SEM 및 DSC측정 결과

Fig. 3은 ether type PU와 PMMA의 블렌드인 PMU2와 ester type PU와 PMMA의 블렌드인

Table 5. Haze, Ultimate Tensile Strength and Elongation of PMU2 and PMU5 Blends

Properties	Haze (%)	Ultimate Tensile Strength (Kg/cm ²)	Elongation (%)
Types			
PMU2	13.4	15.3	31.8
PMU5	9.6	19.8	40.0

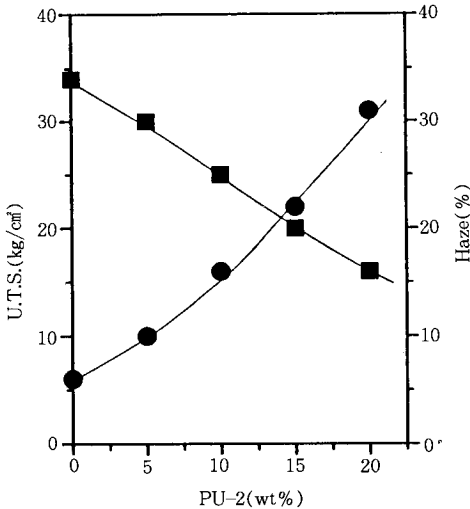


Fig. 1. Ultimate tensile strength and Haze versus composition of PMU2.

(■) U. T. S. (●) Haze

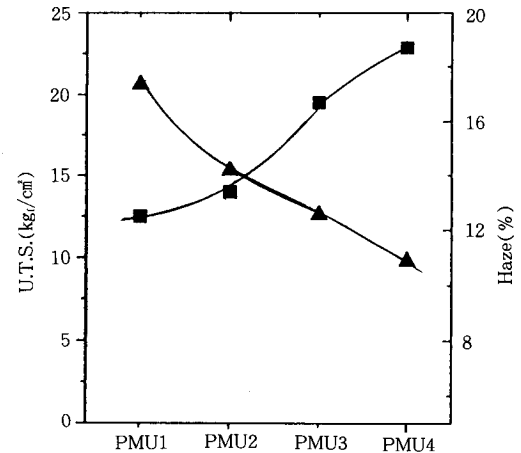


Fig. 2. Change of Ultimate tensile strength and Haze at various type of PMU.

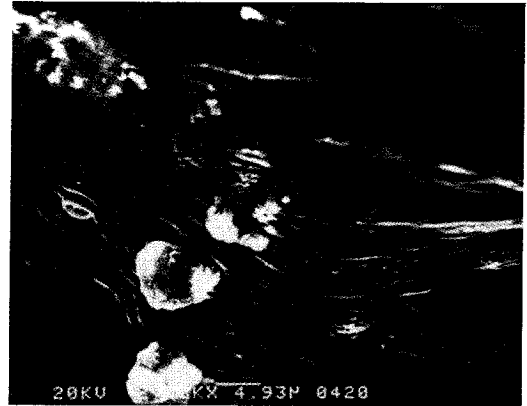
(▲) U. T. S. (■) Haze

PMU5의 단면을 SEM을 이용하여 측정된 결과이다. (A)는 PMU2의 단면사진으로 PU의 영역이 PMMA matrix 내에 크게 존재한다는 것을 알 수 있다. PMU5와 PMMA 블렌드의 단면 사진인 (B)의 경우, (A)에 비해서 PMMA matrix 내에 PU의 영역이 상대적으로 작다는 것을 확인할 수 있다. PMMA 매트릭스 내에 PU의 영역이 존재하는 형태가 나타나는 것은 PU와 PMMA의 비상용성 때문이라고 생각되며, ester type PU와 PMMA블렌드인 PMU5가 ether type PU와 PMMA블렌드인 PMU2에 비해서 상용성이 높기 때문에, 상대적으로 작은 PU영역을 형성한다고 생각된다.

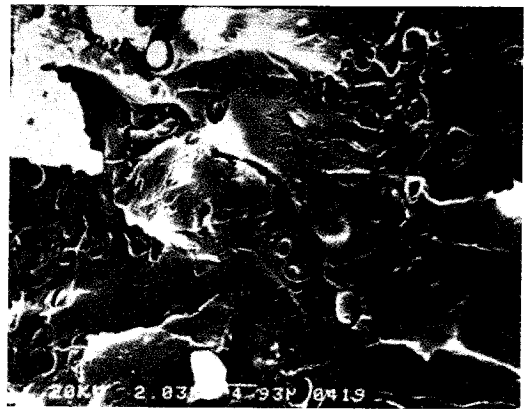
Fig. 4는 분자량이 55,000인 ether type PU와 PMMA간의 블렌드인 PMU4, 분자량이 24,000인 ether type PU와 PMMA간의 블렌드인 PMU1, 그리고, 분자량이 31,000인 ester type PU와 PMMA간의 블렌드인 PMU5의 DSC thermogram을 나타낸 것이다.

모든 블렌드에서 두 개의 유리전이온도(T_g)가 나타나는 것으로 보아 PMMA와 PU의 비상용성을 확인할 수 있었다. 그러나, PMU4에 비해서 PMU1의 경우에 두 개의 유리전이 온도가 서로 접근되어 나타난다. 이것은 PMU1이 PMU4에 비해서 블렌드된 PU의 분자량이 상대적으로 작으므로, 상대적인 상용성의 개선이 이루어지기 때문이라고 생각된다. 그리고, PMU5의 경우에는 PMU1에 비해서도 두 개의 유리전이온도가 좀 더 접근되어 나타났으며, 이는 ester type PU가 ether type의 PU보다 상용성이 높기 때문에 이러한 유리전이 온도의 상호접근은 더 많이 일어난다고 생각된다.

따라서, 일정 블렌드 조성비하에서 분자량이 각기 다른 PU를 사용하여서 블렌드한 경우의 인장강도, 탄도를 측정된 결과, 분자량이 가장 작은 PU를 사용하여서 블렌드한 경우가 상대적으로 가장 높은 인장강도와 가장 낮은 탄도를 보이는 것은(Fig. 4) PU의 분자량이 작을수록 PMMA와의 상용성이 좋아지기 때문이라는 것을 DSC thermogram에서의 유리전이 온도의 상호접근을 통하여 확인할 수 있었다. 그리고, DSC thermogram에서의 유리전이온도의 상호접근을 통해서 PMMA와 ester type PU의 블렌드인 PMU5가 PMMA와 ether type PU의 블렌드인 PMU1에 비해 상용성이 상대적으로 좋기 때문에 더



(A)



(B)

Fig. 3. Scanning electron micrographs showing side view of PMU2 and PMU5.

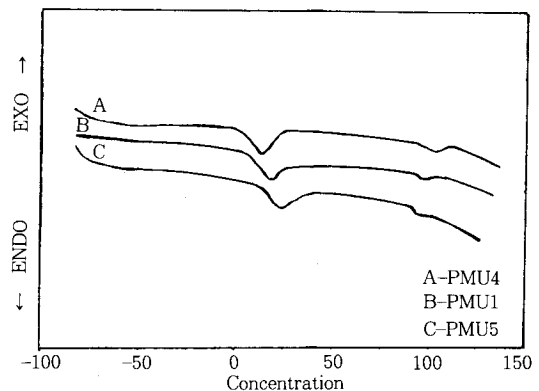


Fig. 4. DSC thermograms of PMU4, PMU1 and PMU5.

좋은 물성을 나타낸다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.3. PUD 합성 분석 결과

Fig. 5는 일정 몰비로 반응시켜 합성한 폴리우레탄 프레폴리머의 반응시간 변화에 따른 NCO기 함량 변화를 역적정법으로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 측정 결과, NCO기의 함량이 반응초기에는 초기이론치

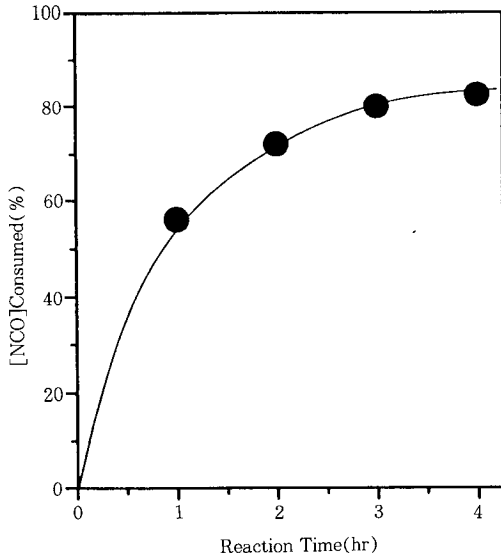


Fig. 5. Changes of NCO concentration in polyurethane prepolymer to reaction time.

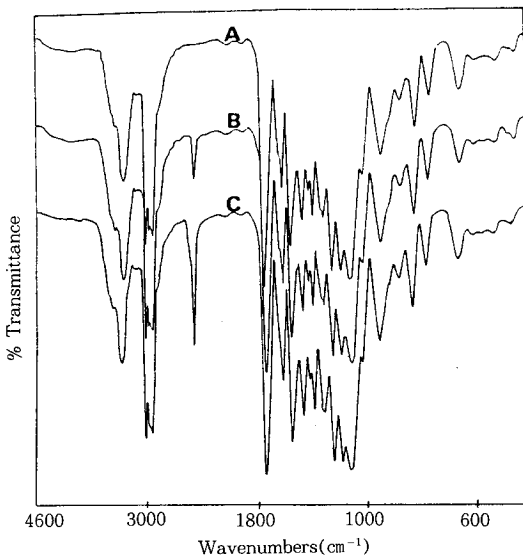


Fig. 6. I. R. spectra of polyurethane prepolymer at different reaction times. (A) 1hr (B) 2hr (C) 3hr

인 7.1575%에 근접하여 나타났으나, 1시간 반응 후에는 5.15%로 NCO기 함량이 56.1%만큼 감소한 것으로 나타났으며, 3시간 반응 후에는 약 4.3%로 NCO기 함량이 80%감소하였다. 이 이후에는 반응시간 변화에도 NCO기 함량은 변화하지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 양말단이 NCO기로 종결되어져 있는 폴리우레탄 프레폴리머와 양말단이 비닐기로 치환되어진 PUD의 반응시간 변화에 따른 IR spectra 변화를 나타낸 것이다.

측정 결과, TDI의 NCO기와 PTMG의 OH기가 반응하여 우레탄결합을 생성하므로 NCO기가 감소한다는 사실을 알 수 있었으며, 따라서, 3시간이면 반응이 거의 완결되어 양말단이 NCO기로 이루어진 폴리우레탄 프레폴리머가 생성된다는 것을 확인할 수 있었다.

IR spectra 측정결과 폴리올과 TDI간의 반응이 이뤄지면서 3300cm⁻¹와 1720cm⁻¹ 부근에서 우레탄기에 귀속되는 특성피크가 나타났으며, NCO특성피크인 2270cm⁻¹ 부근의 피크가 나타나는 것으로 미루어 양말단이 NCO기로 종결되어진 폴리우레탄 프레폴리머가 합성되었고, 또한 폴리우레탄 프레폴리머의 NCO기와 2-HEMA의 OH기간의 반응이 진행됨에 대해서 NCO기의 특성피크의 크기가 작아지다가 3시간이 지난 후에는 완전히 사라지고 비닐기의 특성피크가 1620cm⁻¹ 부근에서 나타났음을 통하여 두 작용기간의 반응이 이루어졌음을 Fig. 6을 통하여 확인할 수 있었다[13].

3.4. PUD-MMA 가교 공중합체 합성과 기계적 물성 측정

3.4.1. Gel fraction 측정 결과

MMA와 PUD수지의 가교 공중합체의 경우, MMA-PUD의 sheet를 경화시키는데 필요한 시간을 측정하기 위하여 중합개시제를 일정 중량비로 첨가한 후, 동일 온도에서 1시간 간격으로 경화시켜서, 이때의 Gel fraction변화를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

측정 결과, 5시간만에 최대 gel fraction에 도달하였다.

3.4.2. MMA-PUD 가교 공중합체의 내충격성과 투명도

PU와 유사한 화학적 구조를 가지고 있으면서, 양

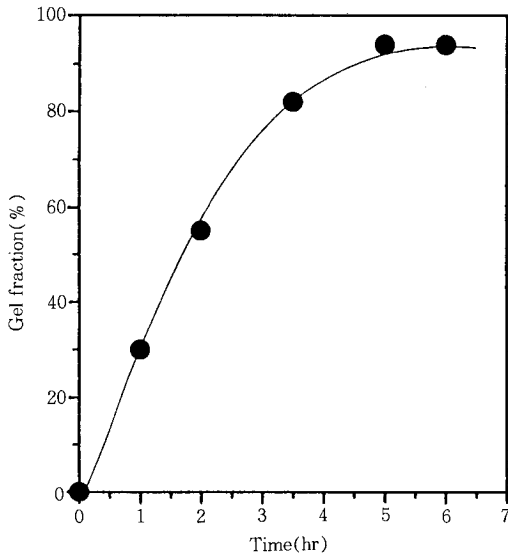


Fig. 7. Gel fraction changes as a function of Gel Time.

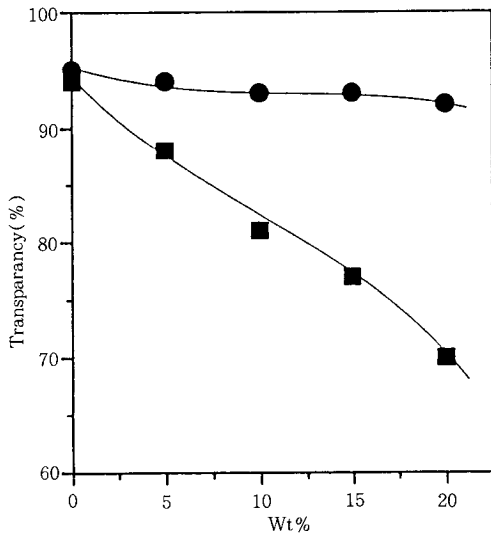


Fig. 8. Impact strength and Transparency versus concentration of PUD.

(▲) transparency (●) Impact strength

말단에 비닐기가 도입된 형태인 PUD와 MMA를 공중합하여 합성한 sheet의 내충격강도와 탁도를 측정 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. MMA에 대해서 PUD가 wt%로 첨가되어서 합성된 중합체의 경우, PMMA 단독수지에 비해서 높은 내충격성을 나타내

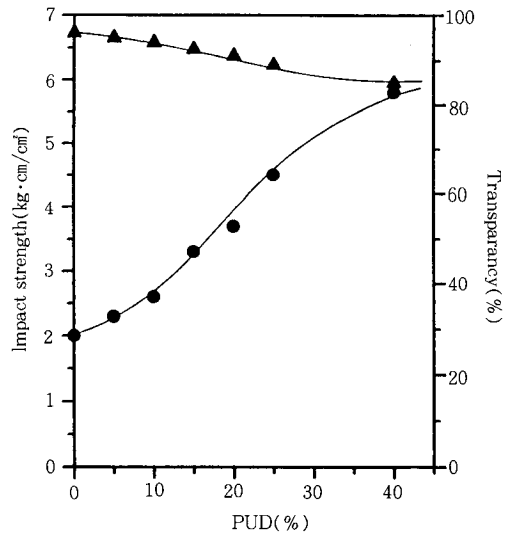


Fig. 9. Haze changes versus composition of PMMA-PU blend, PUD-MMA crosslinked copolymer.

(■) PU-2 (●) PUD

며, 투명성도 PMMA 단독수지와 거의 유사한 정도로 나타났다. 그리고, PUD의 함량이 증가함에 따라서 MMA-PUD 가교 공중합체의 내충격성도 현저히 증가하는 경향을 나타내며, 투명도는 거의 유지되는 경향을 나타내었다.

그리고, PMMA와 PU의 블렌드와 MMA-PUD 가교 공중합체의 조성비 변화에 따른 투명도 변화를 측정 한 결과를 fig. 9에 나타내었다. PMMA와 분자량이 30,000인 PU와의 블렌드인 PMU2의 경우에 있어서, PU의 함량이 증가함에 따라 PMMA와의 비상용성이 커져 투명도가 현저히 저하되었음을 확인할 수 있었으나, MMA와 PUD 가교공중합체의 경우에 있어서는 PUD의 함량이 증가함에도 MMA와 PUD의 양말단에 존재하는 비닐기간의 화학적 결합에 의해 상분리가 일어나지 않아서, 그 투명도는 계속 유지됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 MMA와 PUD의 조성비가 9:1인 MMA와 PUD의 가교공중합체의 단면을 SEM으로 확인한 결과로서 상분리가 일어나지 않는 일반적인 homopolymer가 보여주는 단면과 거의 동일함을 확인할 수 있었다.

Table 6. Influence of Crosslinking Agent TEGDMA on Impact Strength of PMMA

PMMA (%)	PUD (%)	TEGDMA (%)	Impact strength (Kg · cm/cm ²)	Haze (%)
100	0	0	2.0	6.2
80	20	0	3.8	6.9
80	10	10	3.3	6.9
0	0	20	2.5	6.2

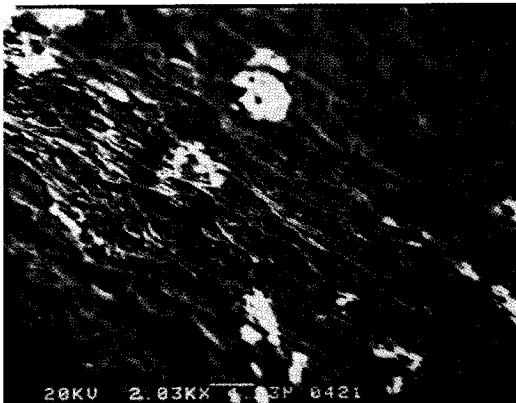


Fig. 10. Scanning electron micrograph showing side view of MMA-PUD.

Table 6은 MMA와 PUD 가교공중합체의 내충격성이 가교에 의한 것인지, 아니면 PUD의 고유물성인 유연성과 강직성에 의한 것인지를 확인하기 위하여 MMA에 가교제인 TEGDMA를 첨가하여 내충격성과 탁도를 측정된 결과이다.

MMA단독의 경우보다 가교제인 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)가 들어간 경우가 내충격성이 약간 향상되었으나, 같은 함량의 PUD가 들어간 경우가, 그보다 더 큰 내충격성 향상을 나타내었음을 확인할 수 있었다. 따라서, MMA와 PUD 가교공중합체의 내충격성 향상은 가교에 의한 것보다 PUD의 고유물성인 유연성과 강직성에 더 큰 원인이 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

PMMA와 PU 블렌드의 경우, PU의 분자량과 폴리올의 종류에 따른 PU-PMMA 블렌드의 인장강도와 탁도 변화를 관찰되었다. 즉, 분자량이 작은 PU

일수록, ester type의 폴리올을 이용하여 합성된 PU 일수록 PMMA와 블렌드의 경우, 상대적으로 높은 인장강도와 상대적으로 낮은 탁도를 나타내었다. PU의 분자량과 폴리올 type에 따른 블렌드의 물성변화는 분자량과 polyol type변화에 따른 두 고분자의 상용성 변화에 기인한다는 것을 SEM을 통한 morpholog 변화와 DSC를 통한 블렌드의 유리전이 온도 변화를 관찰하여 본 결과로 알 수 있었다. 따라서, 즉, 분자량이 작은 PU일수록, ester type의 폴리올을 이용하여 합성된 PU일수록 PMMA와의 블렌드하는 경우, 두 고분자의 상용성은 상대적으로 증가한다는 것을 알 수 있었다. 따라서, PMMA와 PU 블렌드의 물성에 대해 PU의 분자량과 화학구조가 영향을 미친다는 것을 관찰할 수 있었다.

그러나, PU와 PMMA블렌드의 경우, 블렌드를 통한 PMMA의 물성 향상은 두 물질의 본질적인 비상용성으로 인하여 이루어지지 않았다.

반면에 PU와 화학적으로 유사하면서 양말단에 비닐기가 존재하는 PUD와 MMA의 가교공중합체의 경우에는 PUD와 MMA의 비닐기간의 화학적 결합에 의하여 상분리가 일어나지 않는다는 것을 SEM를 통하여 관찰할 수 있었고, 내충격 강도와 탁도를 측정된 결과, PMMA단독 수지의 투명도를 유지하면서 뚜렷한 내충격성의 향상이 관찰되었다. 이러한 내충격성의 향상은 가교에 의한 효과보다는 PUD의 유연성 때문이라는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 92년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Reserch Fund for Advanced Materials)에 의해 수행된 결과의 일부이며 당 재단에 감사사를 드립니다.

참고문헌

1. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Champion & Hall, NY, 62(1988).
2. H. F. Mark "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley interscience, NY, Vol.1, 374(1985).
3. E. P. Patent 90, 109, 999(1990).
4. O. Frank and J. Lehmann, *Colloid & Polymer*

- Sci.* **264**, 473-481(1986).
5. Bucknell CB Toughened Plastics, Material Science Series, Applied Science Publishers Ltd, London(1977).
 6. Bucknell CB, Partridge IK, and Word MV, *J. Mat. Sci.* **19**, 2064(1984).
 7. D. D. Perin "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed, 25p, 255p(1988).
 8. 岩田敬治, "Polymer Resin Handbook", 日刊工業新聞社, Tokyo, 53-62(1987).
 9. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers(1985).
 10. U. S. Patent, 4, 309, 526(1982).
 11. F. D. Snell and L. S. Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Interscience Publishers, 19, 272(1979).
 12. M. Sela and A. Berger, *J. Am. Chem. Sci.*, **77**, 1893(1955).
 13. E. Poyle, "The development and Use of Polyurethane Products", McGraw-Hill, 16(1984).