접착 및 계면 제22권 제1호, 2021년
〈연구논문(Original Article)〉

Journal of Adhesion and Interface Vol.22, No.1, 2021
https://doi.org/10.17702/jai.2021.21.1.8

Flexibility 도입을 위한 Propylene glycol 기반 폴리올, 우레탄 변성 에폭시 합성 및 특성 분석

전재희 · 황치원 · 백종호 · 임충선 · 서봉국 · 유영창† · 이원주†

한국화학연구원 정밀화학융합기술연구센터

(2021년 02월 05일 접수, 2021년 03월 12일 수정, 2021년 03월 15일 채택)

Synthesis and Characterization of Propylene Glycol based Polyol and Urethane modified Epoxy Monomer for Flexibility

Jaehee Jeon, Chiwon Hwang, Jong-ho back, Choongsun Lim, Bongkuk Seo, Youngchang Yu†, and Wonjoo Lee†

Center for Advanced Specialty Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan 44412, Republic of Korea

(Received February 05, 2021; Revised March 12, 2021; Accepted March 15, 2021)

요 약 : 본 연구에서는 우레탄 변성 에폭시의 유연성 부여를 위해 propylene glycol(PPG) 기반 diamine인 Jeffamine D-400을 이용하여 폴리올을 만들고 이를 이용하여 우레탄 변성 에폭시를 합성하였다. Bisphenol A diglycidyl ether(BADGE)에 합성한 우레탄 변성 에폭시와 경화제, 경화촉진제를 배합하여 에폭시 접착제를 제조하고 접착강도 측정으로 전단 강도를 측정하였다. 측정 결과 합성한 우레탄 변성 에폭시의 우레탄 결합과 PPG사슬 도입을 통한 유연성 부여 효과로 인해 전단 강도와 전단 신율이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 높은 가교 밀도로 인해 사용에 제약을 받고 있는 구조용 접착제에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

Abstract: In this study, a polyol was prepared using Jeffamine D-400 as a propylene glycol-based diamine to impart flexibility to the urethane-modified epoxy, and a urethane-modified epoxy was synthesized using the polyol. Urethane-modified epoxy synthesized with existing Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) epoxy, a curing agent, and a curing accelerator are mixed to prepare an epoxy adhesive, and shear strength is measured by measuring adhesion strength. As a result, shear strength and shear elongation tended to increase. These results are due to the high crosslinking density. It is believed that it can be applied to structural adhesives that are restricted in use.

Keywords: *Jeffamine, diol, urethane modified epoxy, adhesive*

1. 서 론

에폭시 수지는 접착력, 내화학성이 우수하여 여러 분야에서 사용되고 있다. 특히 자동차 구조용 접착제로 사용 되고 있는데, 자동차용 접착제는 적용 부위에 따라 구조용, 준구조용, 비구조용 접착제로 분류 된다. 그 중에서 에폭시 접착제는 구조용 접착제에 해당하며 우수한 기계적 강도를 갖는 특성이 있다 [1].

구조용 접착제로 사용되는 에폭시는 경화제 및 첨가제를 조절하여 접합공정 및 접합부성능 요구 사양에 적합하도록 포뮬레이션(formulation) 설계가 용이하다는 장점이 있다 [2].

이러한 장점에도 불구하고, 에폭시 수지의 낮은 기계적 성질, 높은 열팽창 계수, 고밀도의 가교도 때문에 가벼운 충격에도 쉽게 파단(취성, brittleness)되는 단점이 있어 사용에 제약을 받고 있다 [3].

† Corresponding author: Lee won ju, Yu young chang
(ycyu@krict.re.kr, winston@krict.re.kr)

Brittleness 재료는 하중을 받게 되면 변형이 거의 발생하지 않고, 힘이 일정 수준에 도달하게 되면 급작스럽게 부서지는 재료를 말한다.

한편, toughness란 stress-strain curve에서 파단 지점까지의 에너지를 흡수하는 능력을 말하며 J/m로 나타낸다. toughness 향상을 위해서는 분자 구조에 유연한 사슬 구조를 접목시켜 연성을 부여하는 방법이 있다. 대표적으로 propylene glycol을 사용하여 에폭시를 합성하는 방법이 있는데, 지나친 연질 성분은 접착 강도 시험 시 피착재와 접착제 사이의 계면 결합력을 약화시켜 접착 강도를 저하시킬 수 있다 [4].

에폭시 접착제는 일액형으로 공급되고 있는데 일액형 접착제는 에폭시 수지와 경화제가 혼합되어 있는 것을 말한다. 일반적으로 일액형 접착제는 상온에서 반응하지 않고 일정 온도 이상의 고온에서, 가교 반응이 일어나며 경화되기 시작한다. 사용되는 경화제의 종류에는 아민, 아미드, 유기산무수물, 이미다졸, 페놀 등이 사용되고 있고, 경화촉진제는 삼차 아민, 우레아, 멜라민 등이 사용되고 있다. 특히 아민을 에폭시 수지의 경화제로 사용할 경우 경화 속도가 빠른 특성을 나타낸다 [5].

본 연구에서는 연질 성분을 부여하면서 강도의 저하를 막기 위해 propylene glycol 기반의 diamine과 propylene carbonate의 개환 중합을 통해 하이드록시우레탄 전구체가 도입된 diol을 합성하고 isocyanate와 우레탄 반응, glycidol과 에폭시 도입 반응을 통해 우레탄 변성 에폭시를 합성하였다. 접착제 제조 시 경화 속도가 빠른 아민 경화제를 사용하였고, 전단 강도 측정을 통해 우레탄 변성 에폭시 접착제의 유연성 부여와 강도 저하 완화 효과를 확인하고자 하였다.

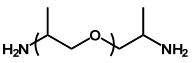
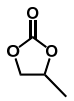
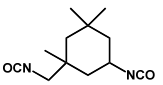
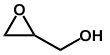
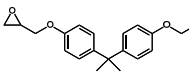
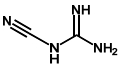
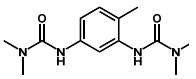
2. 실 험

2.1. 시약

우레탄 변성 에폭시의 유연성 도입을 위한 하이드록시우레탄 전구체 합성을 위해 propylene glycol 기반 diamine, Jeffamine D-400 (Mw=430 g/mol, Huntsman), propylene carbonate(PC, 98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였고 하이드록시우레탄 전구체가 포함된 diol을 정제하기 위해 dichloromethane (DCM, 99.8%, 삼전순약)이 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

우레탄 변성 에폭시의 합성을 위해 dibutyltin dilaurate (DBTDL, 95%, Sigma-Aldrich), isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Sigma-Aldrich), glycidol (96%, Sigma-Aldrich), magnesium sulfate (anhydrous, $MgSO_4$, 삼전순약)와 희석 용제인 ethyl acetate (EAc, 99.5%, 삼전순약)가 별도의 정제 과정 없이 사용되었다. 또한, 에폭시 접착제 제조를 위해서 bisphenol A diglycidyl ether (BADGE, 국도화학, EEW=184～190 g/eq, Mw= 340.42 g/mol), 경화제 dicyandiamide (DICY, Dyhard 100S, Alzchem)와 경화 촉진제 3,3'-(4-methyl-1,3-phenylene) bis(1,1-dimethylurea) (Dyhard UR 500, Alzchem)는 별도의 정제없이 사용하였다. 사용된 시약의 약어와 구조를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical properties of epoxy adhesive ingredients

Chemical name	Abbreviation	Molar mass (g/mol)	Chemical structure
Polyether amine	Jeff amine D 400	430	
Propylene carbonate	PC	102.03	
Isophorone diisocyanate	IPDI	222.30	
Glycidol	glycidol	74.08	
Bisphenol A diglycidyl ether	BADGE	340.42	
Dicyan diamide	DICY	84.08	
3,3'-(4-Methyl-1,3-phenylene) Bis(1,1-dimethylurea)	UR 500	264.32	

2.2. 기기

우레탄 변성 에폭시의 반응 여부 확인을 위해 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Thermo scientific 사, Nicolet 6700)을 사용하였으며, 분석 조건은 attenuated total reflection (ATR)법을 사용하였다. 분석 파장 범위는 4000～650cm^{-1}에서 주사 회수 16회 해상도 4cm^{-1}로 분석을 진행하였다.

합성한 우레탄 변성 에폭시의 구조 확인을 위해 ^{1}H-nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR, Bruker사, Bruker avance 300 spectrometer, 300 MHz)를 사용하였고 측정 용매는 $CDCl_3$를 사용하였고 상온에서 측정하였다.

합성한 우레탄 변성 에폭시의 epoxy value는epoxy equivalent weight (EEW, Mettler toledo사, Metrohm 888 Titrando)를 이용해 측정하였다.

측정방법은 ASTM D 1652-04에 맞춰 측정하였다. 합성한 에폭시 0.4g을 10ml chloroform에 녹인 다음

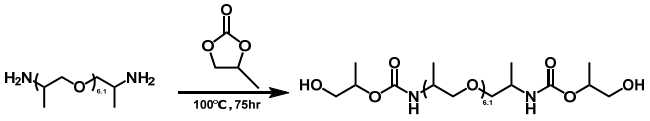
15ml tetraethyl ammonium bromide solution (TEAB)을 반응 시키고 0.1N perchloric acid를 적정용액으로 사용해 역 적정으로 계산하였다.

BADGE, 경화제, 경화 촉진제를 배합하여 제조한 우레탄 변성 에폭시 접착제의 경화 거동은differential scanning calorimetry (DSC, TA instrument, Q500)를 이용하여 측정하였다. 질소분위기하에서 온도 범위 50~250°C까지 10°C/min 승온 속도와160°C에서 등온 속도로 90분 측정하였다.

Single lap shear strength는 universal testing machine (UTM, Instron사, UTM 5982)을 이용하여 측정하였고, 시험 조건은 100N의 로드셀을 이용하여, 1.3mm/min의 crosshead speed로 하였다. 샘플당 총 5회 반복측정 후, 평균값을 구했다.

2.3. Jeffamine diol 400의 합성

Jeffamine D-400(Mw=430 g/mol, 0.58 mole, 250 g)와 PC (Mw=102.03 g/mol, 1.22 mole, 124.57 g)을 3구 500ml 플라스크에 넣은 후 균일하게 혼합한다. 그 후 반응기 내부 온도를 100°C로 승온한 후, 별도의 용매를 넣지 않은 상태로 75시간 동안 유지하여 반응하였다. 반응의 전환율은 ^{1}H-NMR을 통해 확인하였다. 반응이 종결된 후, 반응기의 내부온도를 상온으로 냉각시키고, 1L의 DCM을 넣어 충분히 용해시킨 후 물을 이용하여 미 반응 PC를 제거하였다. 정제과정은 5회 반복진행하였다. $MgSO_4$를 이용하여 수분을 제거한 후, 감압증류장치를 이용하여 DCM을 제거하였다. 마지막으로 90°C의 감압오븐에서 건조하여 최종 Jeffamine diol 400을 얻었다(Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of Jeffamine diol.

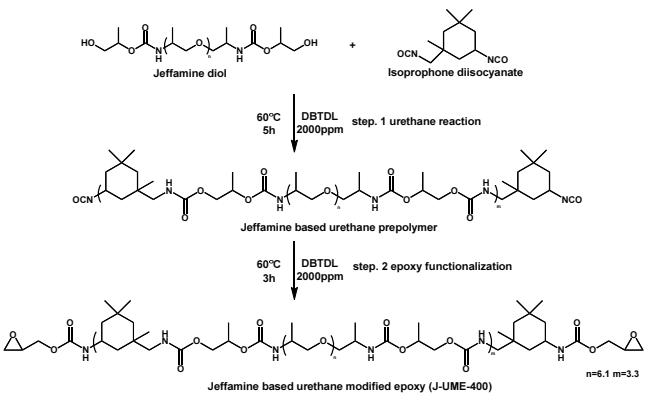
2.4. Jeffamine based urethane modified epoxy 400 (J-UME-400)의 합성

우레탄 변성 에폭시를 합성하기 위해 두 단계 반응 (1. 우레탄 반응, 2. 에폭시기 도입 반응)으로 합성을 진행 하였다. 우레탄 반응을 위해 Jeffamine diol 400 (Mw=634 g/mol, 0.0552 mole, 35.02 g)과 IPDI (Mw=222.3 g/mol, 0.1104 mole, 24.54 g)을 4구 500ml 플라스크에 넣은 후, 희석 용제인 59.56g의 EAc를 넣고 균일하게 혼합한다. 그 후 반응기의 내부 온도를 60°C로 승온한다. 반응기 내부온도가 60°C에 도달하면 촉매인 2000 ppm의 DBTDL을 넣고, 5시간 반응시켜 말단에 이소시아네이트 반응기가 결합된 pre-polymer를 합성하였다. 반응의 진행은 FT-IR스펙트럼을 통해 -NCO기의 특성 피크 2270cm^{-1}가 감소하는 것으로 확인하였다.

-NCO의 특성 피크의 감소가 진행되지 않음을 확인한 후, 에폭시 도입 반응을 위해 pre-polymer에 말단봉쇄제인 glycidol (Mw=74.08 g/mol, 0.1159 mole, 8.58 g)을 투입하고, 동일한 온도에서 추가로 3시간 교반하여 반응을 진행하였다. 에폭시 도입 반응 완결 여부는 FT-IR로 -NCO의 특성 피크가 완전히 사라지는 것을 통해 우레탄 반응이 종결되었음을 확인하였다.

에폭시 도입 반응이 완결된 후, 1L의 EAc를 넣고 충분히 용해시킨 후 물을 이용하여 정제 과정을 통해 미반응 glycidol을 제거하였다.

정제 과정은 5회 반복 진행하였다. $MgSO_4$를 이용하여 수분을 제거한 후, 감압증류장치를 이용하여 EAc를 제거하고, 70°C 감압오븐에서 건조하여 최종 J-UME-400을 얻었다 (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of J-UME-400.

3. 결과 및 고찰

3.1. Jeffamine diol 400의 합성

Scheme 1에서 나타낸 것과 같이, Jeffamine D-400과 PC를 이용하여 PPG기반 우레탄 변성 폴리올을 합성하였다. 반응은 Jeffamine D-400의 말단에 위치한 아민 (-NH_2)과 PC와의 개환 반응을 통해 hydroxylurethane을 형성하였다. 합성된 Jeffamine diol 400의 전환율을 ^{1}H-NMR을 통해 분석하였다 [6].

반응 시간이 지남에 따라 잔류 PC의 CH_2 피크(Fig. 1(b)의 B피크)와 Jeffamine D-400의 말단에 위치한 $-CH_3$ (Fig. 1(a)의 A' 피크)가 감소하는 것으로 반응이 진행됨을 확인하였다. 약 75시간이 지난 후 더 이상의 피크 변화가 관찰되지 않아 반응을 종결하였다.

반응의 전환율은 1.0-1.3ppm에서 나타나는 Jeffamine D-400 (Fig. 1(a))의 A 피크(27.3H)와 잔류 PC의 CH_2

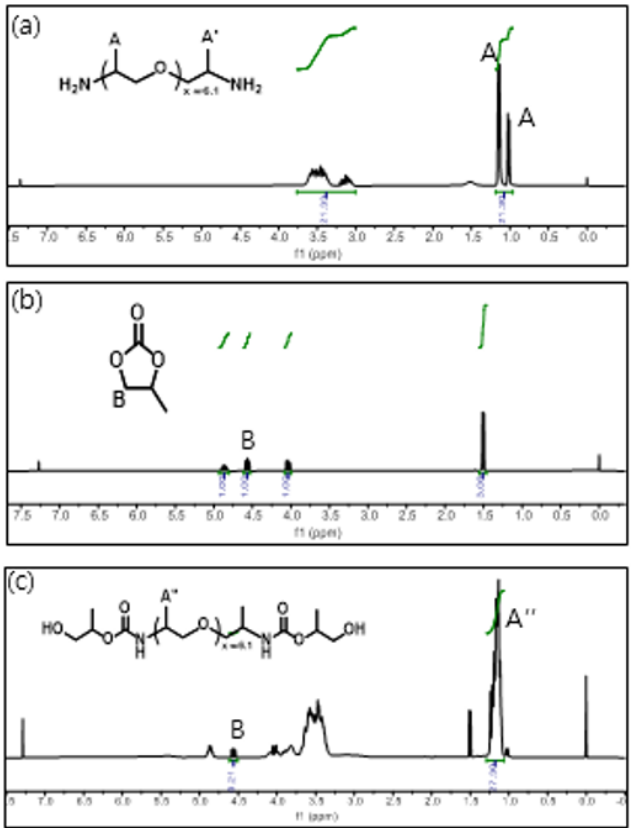


Figure 1. ^{1}H-NMR spectra of (a)Jeffamine D-400 (b)propylene carbonate (c)Jeffamine diol 400.

(Fig. 1(b))의 B 피크(0.21H)의 비율로 계산하였다. 계산된 전환율은 95%이다(Fig. 1(c)).

95% 전환율을 가진 Jeffamine diol 400에 포함된 미반응 PC를 제거하기 위해 정제 과정을 거쳤고, 용매 건조 후 ^{1}H-NMR을 통하여 미 반응 PC 제거 유무를 확인하였다(Fig. 2).

Fig. 2에서 볼 수 있듯, 4.5ppm 에서 나타난 PC의 B 피크가 제거되었음을 확인할 수 있다. 또한 기존에 1.0 ppm에서 소량 나타난 $-CH_3$의 A' 피크가 사라지는 것으로 미반응 Jeffamine D-400 역시 제거된 것을 확인할 수 있었다.

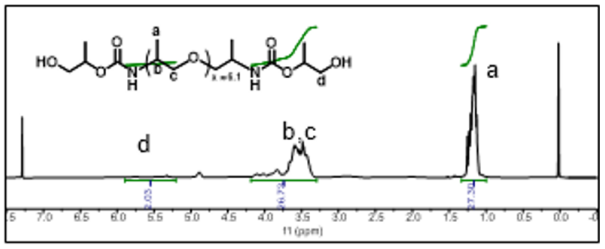


Figure 2. ^{1}H-NMR spectrum of Jeffamine diol 400 after purification.

3.2. Jeffamine based urethane modified epoxy 400(J-UME-400)의 합성

3.2.1. FT-IR

Scheme 2에서 나타낸 것과 같이, PPG 기반 우레탄 변성 에폭시 단량체의 합성을 진행하였다. 먼저, Jeffamine diol 400과 IPDI의 우레탄 반응을 통해 pre-polymer를 합성하였다. 반응이 진행됨에 따라 Jeffamine diol 400의 -OH기와 -NCO기가 반응하여 우레탄 결합(-NHCOO-)이 형성되기 때문에 −NCO 피크는 감소하게 된다.

일정 시간 간격으로 FT-IR을 측정하여 −NCO기의 특성 피크가 감소되지 않음을 확인한 후 에폭시기 도입을 위해 말단 봉쇄제인 glycidol을 투입하였다. 3시간 후 반응 완결 여부를 확인하였고 NCO피크가 완벽히 사라진 것을 확인하였다.

또한 정제과정을 통해 미반응 glycidol을 제거한 샘플에서 에폭시 피크인 930cm^{-1}를 확인하여 말단에 에폭시기가 도입된 우레탄 변성 에폭시 단량체가 성공적으로 합성되었다는 것을 알 수 있었다(Fig. 3).

3.2.2. ^{1}H-NMR

반응이 진행됨에 따라 3.0ppm에 위치한 NCO−CH_2 피크가 2.9~3.0ppm으로 이동하여 우레탄 반응으로 인한 새로 생긴 −NHCOO-CH_2 피크(A')를 확인할 수 있고, 2.6-2.9ppm에서 에폭시의 -CH_2 피크(a', b')를 확인하여 우레탄 변성 에폭시가 합성되었음을 알 수 있다(Fig. 4) [7].

3.3. Epoxy equivalent weight (EEW) 측정

시중에서 판매되고 있는 BADGE의 epoxy value를 측정함으로써 기기 점검을 실시하였다. 측정 결과 188.59

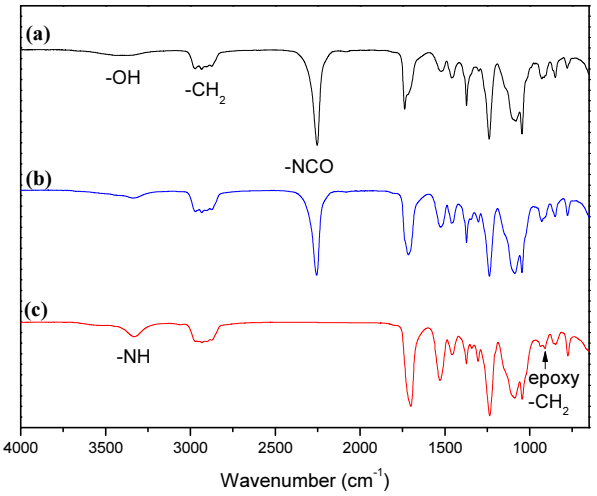


Figure 3. Result of FT-IR spectra: (a) before reaction (b) after step 1 reaction (c) J-UME-400.

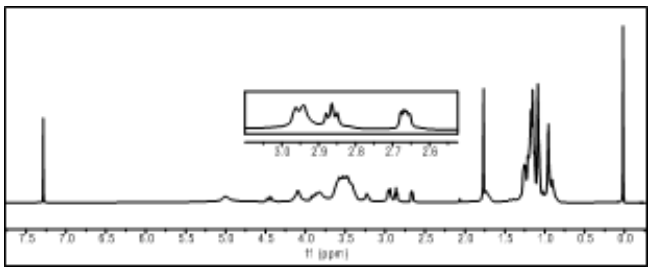


Figure 4. ^{1}H-NMR spectrum of J-UME-400.

Table 2. Formulations of J-UME-400 adhesive

	BADGE (g)	J-UME-400 (g)	DICY (g)	UR500 (g)
U-0	10	0	0.6907	0.0434
U-10	9	1	0.6364	0.0400
U-30	7	3	0.5252	0.0330
U-50	5	5	0.4165	0.0262
U-100	0	10	0.4351	0.0123

g/eq로 184～190 g/eq 범위에서 측정되었고 기기의 상태가 이상이 없음을 확인하였다 [8].

합성한 우레탄 변성 에폭시 J-UME-400의 epoxy value는 934.52 g/eq로 측정되었다.

3.4. 접착 특성 평가를 위한 경화 거동 측정

합성한 우레탄 변성 에폭시의 경화 거동을 측정하기 위해 BADGE를 base epoxy로 하여 J-UME-400과 혼합하였다. 비율은 BADGE (g): J-UME-400 (g)=10:0, 9:1, 7:3, 5:5로 하였다.

접착제 제조를 위해 경화제 DICY와 경화 촉진제UR 500을 사용하였다. 아민 경화제는 아민 수소 당량(amine hydrogen equivalent weight, AHEW)에 맞추어 경화제와 경화 촉진제, 에폭시의 비율은 [DICY]: [UR 500]: [epoxy] = 1:0.02:6.5로 하여 배합하였다.

DICY는 상온에서 에폭시와 용해되지 않아 화학반응이 발생하지 않고, 140～150°C 이상이 되면 용해되어 반응하는 것으로 알려져 있다. 또한 활성 수소와 시아노기도 에폭시 반응에 참여하는 것으로 알려져 있다 [2].

Planetary centrifugal mixer(THINKY사, ARE-310)을 이용하여 배합하였고, 믹싱 1700rpm, 90초, 탈포 2000 rpm, 90초 진행하였다. 실험에 사용한 배합비를 Table 2에 나타내었다.

접착제의 경화 거동은 differential scanning calorimetry (DSC)로 질소 분위기 하에서 측정하였다. J-UME-400 함량별 경화 거동을 관찰하기 위해서 온도 범위 50°C에서, 10°C/min 승온 속도로 250°C까지 측정(Fig. 5)하였고, 경화 시간을 확립하기 위해 160°C 등온

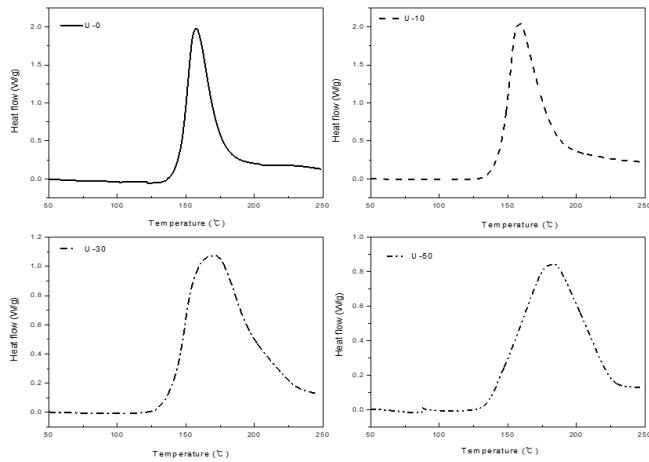


Figure 5. DSC results according to J-UME-400 adhesive.

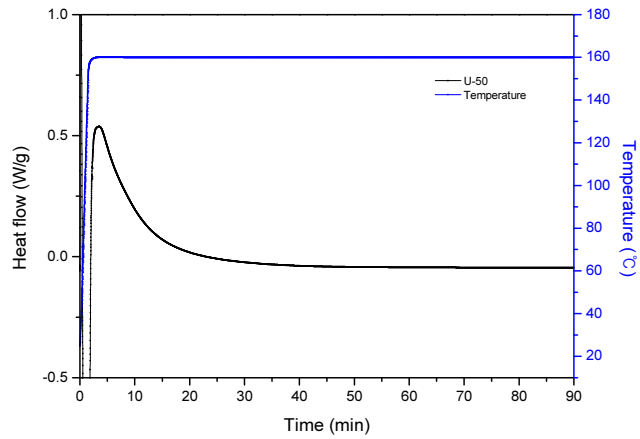


Figure 6. DSC result of isothermal condition at 160°C.

Table 3. Curing behavior of J-UME adhesive

	T_{peak} (°C)	T_{onset}(°C)
U-0	157.48	145.49
U-10	158.25	144.22
U-30	169.13	140.22
U-50	182.28	137.08

조건에서 90분 동안 측정하였다(Fig. 6).

우레탄 변성 에폭시 J-UME-400 접착제의 경화 거동의 T_{peak}(°C)와 T_{onset}(°C)를 Table 3에 나타내었다. J-UME-400의 함량이 늘어날수록 그래프가 오른쪽으로 이동하는 현상을 관찰할 수 있는데, 이는 동일한 에너지 면적 대비 경화 시간이 증가하고 높은 온도가 필요함을 의미한다 [9].

일반적으로 경화 온도는 T_{onset}(°C)와 T_{peak}(°C) 사이의 온도로 정하는데, 이 경우는 137～182°C 사이가 적당할

것으로 보인다. 본 실험에서는 상기 데이터를 근거로 경화 온도를 160°C로 정하였다. 이렇게 결정한 경화 온도에서 에폭시 접착제가 완전히 경화되는데 까지 걸리는 시간을 확인하기 위해 160°C 등온 조건에서 발열량을 측정하였다.

그 결과 50분 이후부터 발열량에 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 50분 이후에 완전히 경화되었다는 것을 의미한다. 따라서 경화 시간은 60~90분 사이가 적당할 것으로 보인다. 다만 완전한 경화 시간 확보를 위해 본 실험에서는 상기 데이터를 근거로 하여 경화 시간을 90분으로 결정하였다.

3.5. J-UME-400 전단 강도 측정 결과

합성한 우레탄 변성 에폭시의 유연성 부여 효과와 접착 강도 측정을 위해 전단 강도를 측정하였다. 시편 제작은 ASTM D 1002에 따라 제작하였다.

두께 1.6 mm의 CR340 steel에 접착 면적 12.5 mm × 25 mm로 하였고 200 μm glass beads로 접착 두께를 일정하게 하였다. 경화 시 샘플 고정을 위해 클립을 사용하였다. 전단 강도 측정은 샘플 당 총 5회 반복 측정 후, 평균값을 구했다.

또한, 경화 온도별 물성 변화를 측정하기 위해 U-50 샘플을 각 150, 160, 170°C에서 90분 동안 경화한 후 전단 강도를 측정했다.

그 결과를 Table 4~6와 Fig 7~11에 나타내었다. 경화 온도별 전단 강도 및 전단 신율 측정 결과 150, 160°C 결과는 유사하였지만, 170°C에서 감소하는 경향을 보였는데, 이는 우레탄 변성 에폭시 구조내 propylene glycol이 분해되어 물성의 저하를 초래한 것으로 판단된다.

파괴 거동을 Fig. 9에 나타내었는데, PPG의 분해로 인해 파괴 면이 매끄럽지 않은 것을 확인할 수 있다. PPG의 열분해 온도는 170°C에서 시작된다 [10].

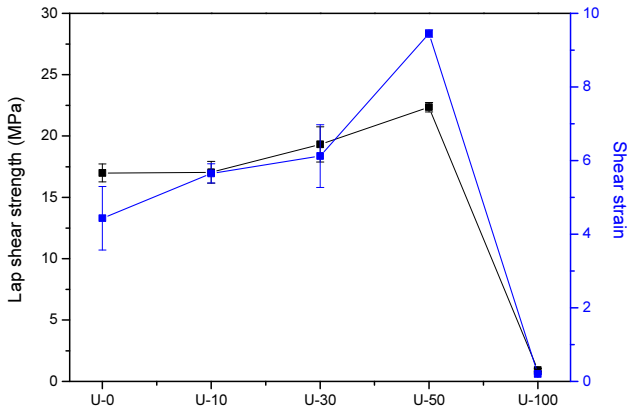


Figure 7. Shear strength and shear strain of J-UME adhesive.

Table 4. Shear strength and shear strain of J-UME-400 adhesive

	Shear strength (MPa)	Shear strain (mm/mm)	Curing Temp. (°C)
U-0	16.99 ± 0.73	4.43 ± 0.86	160
U-10	17.04 ± 0.89	5.65 ± 0.26	160
U-30	19.31 ± 1.44	6.12 ± 0.85	160
U-50	23.35 ± 0.38	9.45 ± 0.10	160
U-100	0.91 ± 0.14	0.2 ± 0.01	160

Table 5. Shear strength and shear strain of J-UME-400 adhesive

	Shear strength (MPa)	Shear strain (mm/mm)	Curing Temp. (°C)
U-50	23.05 ± 0.08	9.95 ± 0.05	150
	23.35 ± 0.38	9.45 ± 0.10	160
	18.74 ± 2.24	7.80 ± 0.10	170

Table 6. Modulus and Toughness of J-UME-400 adhesive

	Modulus (MPa)	Toughness (N/m)
U-0	5,155 ± 1320.30	7,303 ± 1,701
U-10	3,845 ± 201.91	8,539 ± 1,583
U-30	3,645 ± 604.55	15,463 ± 3,029
U-50	2,196 ± 198.39	22,831 ± 1,612
U-100	3,726 ± 482.24	16.47 ± 7.35

우레탄 변성 에폭시를 넣지 않은 U-0 전단 강도는 16.99 MPa로 측정되었고, J-UME-400 함량 10%인 U10의 경우 전단 강도가 0.3% 소폭 증가하였지만, J-UME-400의 함량 50%인 U50의 경우 23.35Mpa로 U-0 대비 약 37% 증가하였다. 이는 J-UME-400구조내의 우레탄

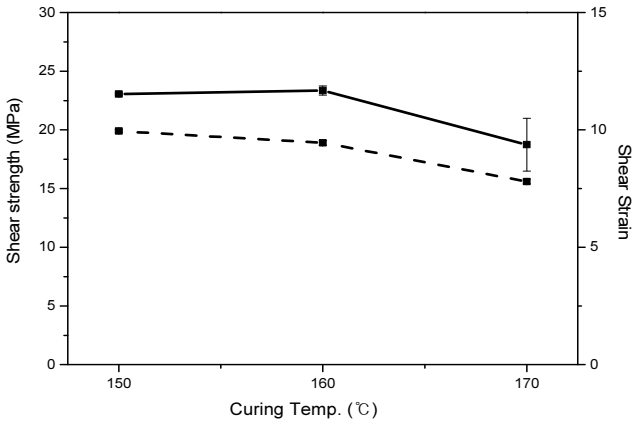


Figure 8. Depending on curing temperature Shear strength and shear strain of U-50.

Figure 9. After shear stress-strain test with different curing temperature of J-UME-400 adhesives U-50.

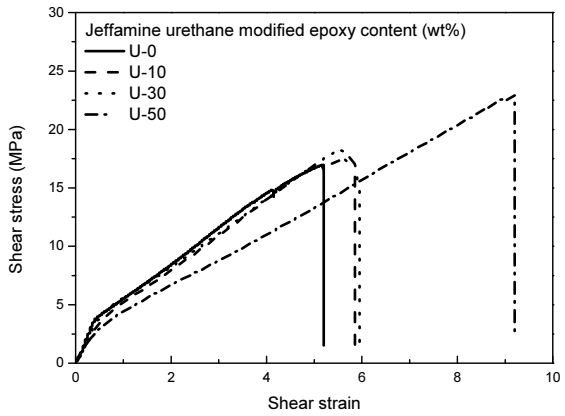


Figure 10. Shear stress-strain curve with different ratio of J-UME-400 adhesives.

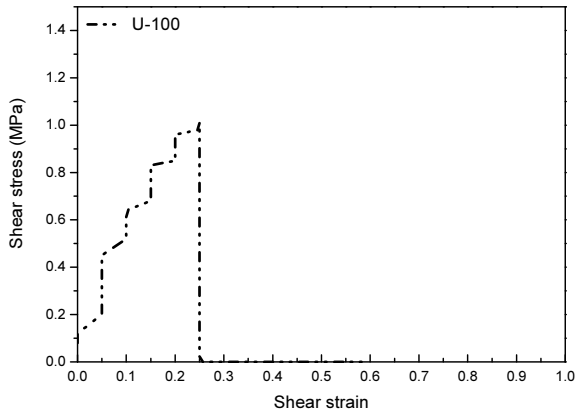


Figure 11. Shear stress-strain curve of J-UME-400 adhesives U-100.

결합으로 인해 U-0 대비 0.3%, 13.65%, 37.43% 증가한 것으로 판단된다.

또한 Shear strain 측정 결과 J-UIME-400의 PPG사슬 구조로 인해 전단 신율이 U-0대비 27.54%, 38.15%,

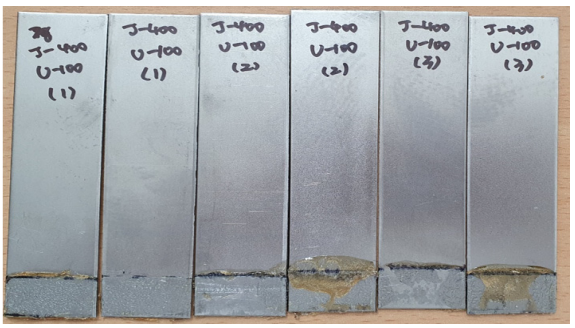


Figure 12. After shear strength test of J-UME-400 adhesives U-100.

91.65%로 향상되었다.

한편, 우레탄 변성 에폭시만 넣은 U-100 전단 강도는 0.91Mpa로 측정되었는데, 이는 분자내 우레탄 결합으로 인해 에폭시 자체의 응집력이 강해 접착 기판과의 젖음성이 저하되어 접착제가 고르게 도포되지 못한 것으로 판단된다.

Fig. 12 전단 강도 시험 후 시편을 보면 계면 파괴 거동이 나타난 것을 확인할 수 있다.

전단 강도 측정을 통해 합성한 우레탄 변성 에폭시 접착제의 유연성 부여와 강도 저하 완화 효과를 확인하였고 U-100을 제외한 결과는 에폭시 수지의 고밀도 가교도 때문에 발생하는 취성을 보완할 수 있어 구조용 접착제에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 구조 내에 연질 성분을 부여하면서, 강도의 저하를 완화하기 위한 실험을 진행하였다.

분자 내에 사슬 구조를 갖는 PPG 기반의 Jeffamine D-400을 이용하여 폴리올을 합성하고 우레탄 반응, 에폭시 도입 반응 두 단계를 거쳐 우레탄 변성 에폭시를 합성하였다.

접착제로써 유연성 부여 효과 확인하기 위해 BADGE 에폭시와 합성한 우레탄 변성 에폭시의 비율을 BADGE (g): J-UME (g) = 9:1, 7:3, 5:5로 하였고, 경화제(DICY)와 경화 촉진제(UR 500)을 배합하여 우레탄 변성 에폭시 접착제를 제조하였다.

경화 온도와 시간은 DSC를 통해 측정하였고, 승온 조건으로 T_{onset}(°C), T_{peak}(°C)를 측정하였고 등온 조건으로 경화 시간을 측정하였다. 두 조건으로 측정한 결과 경화 온도 160°C, 경화 시간 90분으로 확립하여 전단 강도 실험을 진행하였다.

구조용 접착제로서 유연성 부여와 강도 저하 완화 효과를 확인하기 위해 SUS판에 접착제를 도포하고 클립을 이용하여 고정시켜 측정한 경화온도 160°C, 90분 동

안 경화시켜 전단 강도 시편을 제작하였고 각 샘플 당 5회 반복하여 전단 강도와 전단 신율을 측정하였다.

실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 우레탄 변성 에폭시의 유연성 부여를 위해 PPG 기반 diamine인 Jeffamine D 400과 PC의 개환 중합을 통해 hydroxylurethane인 Jeffamine diol을 합성하였고 ^{1}H-NMR을 통해 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.
2. 우레탄 변성 에폭시를 합성하기 위해 두 단계 반응(우레탄 반응, 에폭시기 도입 반응)으로 하였고, FT-IR과 ^{1}H-NMR을 통해 우레탄 변성 에폭시가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.
3. 우레탄 변성 에폭시의 유연성 부여 효과와 접착강도 측정을 위해 BADGE를 base epoxy로 하여 J-UME-400과 배합하고 경화제 DICY와 경화 촉진제 UR500을 배합하여 우레탄 변성 에폭시 접착제를 제조하였다.
4. 우레탄 변성 에폭시 접착제의 경화 온도와 경화 시간을 확립하기 위해 DSC 측정을 하였다.

50°C에서 250°C까지 10°C/min 속도로 승온하여 경화 거동을 측정하였고 측정 결과 알맞은 경화 온도는 160°C으로 확립하였다. 경화 시간을 확립하기 위해 160°C에서 90분 동안 등온 측정하였고 50분 이후부터 발열량이 일정한 것을 확인하여 데이터를 기반으로 경화 시간을 90분으로 확립하였다.

5. Lap shear strength 측정 결과 분자내의 우레탄 결합으로 인해 전단 접착강도가 BADGE 대비 0.3%, 13.65%, 37.43% 증가하였다.
6. Shear strain 측정 결과 분자내의 PPG사슬 구조로 인해 전단 신율이 BADGE 대비 27.54%, 38.15%, 91.65%로 향상하였다.

감사의 글

본 연구는 한국화학연구원이 지원하는 “미래 모빌리티용 첨단 정밀화학소재 개발” 과제의 연구비 (과제번호: SS2141-10) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. E.T. Jeung, H.R.Lee and J.K. Kim, *KWJS*, **31**, 71 (2013)
2. M.S. Kim, H.Y. Kim and J.K. Kim, *KWJS*, **29**, 416 (2011)
3. J.G. Kang, S.H. Kwon and S.J Park, *Chemical society*, **46**, 233 (2002)
4. C. Y. Park, *Elastomers and composites*, 49, 245 (2014)
5. J.H. Kim, K.Y. Choi and S.J. Park, *Elastomers and composites*, **40**, 166 (2005)
6. W. K, Kunal, and Anagha, *Organic Coatings*, **106**, 96 (2017)
7. L. B, M.D, and H. M, *Organic Coatings*, **84** , 59 (2015)
8. M. P, S.K. and J.W, *Polymer testing*, **31**, 716 (2012)
9. S.Y. Eom, S.B. Seo and K.Y. Lee, *polymer*, **37**, 240 (2013)
10. Ahmet Ulu, *Biological Macromolecules*, **163**, 529 (2020)