

에폭시 복합수지의 내충격성을 향상을 위한 PPG 기반 우레탄 변성 에폭시 합성 및 특성 분석

황치원 · 전재희 · 안도원 · 유영창[†] · 이원주[†]

한국화학연구원 정밀화학융합기술연구센터
(2022년 05월 04일 접수, 2022년 05월 26일 수정, 2022년 05월 26일 채택)

Synthesis and characterization of PPG-based urethane-modified epoxy resin for enhancing impact resistance of epoxy composite resin

Chiwon Hwang, Jaehye Jeon, Dowon Ahn, Youngchang Yu[†], Wonjoo Lee[†]

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

(Received May 04, 2022; Revised May 26, 2022; Accepted May 26, 2022)

요약: 에폭시 수지는 높은 유리전이 온도 (T_g ; glass transition temperature)와 우수한 물성에도 불구하고 높은 가교밀도로 인해 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 본 연구에서는 폴리프로필렌 글리콜 (PPG; poly(propylene glycol)) 구조 기반의 diamine 물질인 Jeffamine D 2000과 프로필렌 카보네이트 (PC; propylene carbonate)의 개환중합으로 폴리올을 합성하고 이를 이용하여 우레탄 변성 에폭시를 합성하였다. 합성한 우레탄 변성 에폭시의 특성은 FT-IR, ¹H-NMR로 확인하였고 접착제로서 내충격성 향상 정도를 확인하기 위해 시중에서 사용되고 있는 비스페놀계 에폭시인 DGEBA (diglycidyl ether bisphenol A)와 경화제, 경화촉진제와 배합하여 우레탄 변성 에폭시 접착제를 만들고 전단강도, 인장강도, 충격강도 실험을 통해 우레탄 변성 에폭시의 특성을 분석하였다. 그 결과 DGEBA와 우레탄 변성 에폭시의 비율이 8:2 일 때, 접착제 내 수소결합에 의한 최적의 시너지 효과로 향상된 기계적 물성을 달성할 수 있었다.

Abstract: Epoxy resin has the disadvantage of being easily destroyed by instantaneous impact due to its high crosslinking density despite its high glass transition temperature (T_g) and excellent properties. To compensate for this, in this study, polyol was synthesized by ring opening polymerization of propylene glycol (PPG) diamine, Jeffamine D 2000 and propylene carbonate, and urethane modified epoxy was synthesized using this. The properties of the synthesized urethane modified epoxy were confirmed by FT-IR, H-NMR. To confirm the degree of improvement in impact resistance as an adhesive, a urethane modified epoxy adhesive was prepared by mixing a diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA) with curing agent and curing accelerator. Properties test of urethane modified epoxy were shear strength, tensile strength and impact strength. As a result, excellent results were obtained in all test when the ratio of DGEBA : urethane modified epoxy was 8:2.

Keywords: Epoxy, Impact resistance, Urethane, Adhesive

1. 서론

에폭시 수지는 반응성이 있는 에폭사이드 작용기를 이용한 수지로 높은 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)와 인장강도, 탄성률 및 우수한 물리적

특성을 가져 다양한 분야에서 사용되고 있다. 하지만 높은 가교 밀도로 취성에 약한 특성을 보여 충격이나 진동에 약한 단점을 가지고 있다. 따라서 강인성을 필요로 하는 구조용 재료로서의 사용이 제한되어 내충격성이 향상된 변성 에폭시의 연구가 활발하게 이뤄지고 있다[1,2].

일반적으로 폴리프로필렌 글리콜(PPG; poly(propylene glycol))와 같이 유연성 사슬을 기반으로 둔 에폭시 수지

[†] Corresponding author: Youngchang Yu (ycyu@kriict.re.kr)
Wonjoo Lee (winston@kriict.re.kr)

를 배합함으로써 에폭시 수지에 연성을 부여할 수 있으나, 그에 따른 전반적인 물성의 저하를 감내해야하는 트레이드 오프 관계를 가지는 것이 일반적이다.

때문에 에폭시 수지의 적절한 유연성과 동시에 강인성 향상을 위해 폴리우레탄을 도입한 소재가 주로 이용이 되는데, 이는 우레탄 작용기(-NH-COO-)로 인한 수소 결합의 효과로 인해, polyol 특유의 탄성과 유연성에 강성을 보완한, soft segment와 hard segment를 적절히 조율한 고분자 설계가 가능하다[3-6].

따라서, 본 연구에서는 에폭시 수지의 내충격성 향상 및 물성 저하 억제를 위해 PPG 기반의 diamine과 프로필렌 카보네이트(PC; propylene carbonate)의 개환 중합을 통해 하이드록시우레탄 전구체가 도입된 diol을 합성하였고, 이렇게 합성된 신규 diol과 IPDI 및 glycidol을 이용하여 우레탄 변성 에폭시를 합성하였다. 또한 합성한 우레탄 변성 에폭시의 내충격성 향상 정도를 확인하기 위해 시판되고 있는 비스페놀계 에폭시인 diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA)와 경화제, 경화촉진제와 배합하여 우레탄 변성 에폭시 접착제를 만들고 전단강도, 인장강도, 충격강도 등 물성 평가를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Jeffamine D-2000 (Mw = 2000 g/mol, Huntsman), propylene carbonate (PC, 98%, Sigma-Aldrich), dichloromethane (DCM, 99.8%, 삼전순약), dibutyltin dilaurate (DBTDL, 95%, Sigma-Aldrich), isophorone diisocyanate

(IPDI, 98%, Sigma-Aldrich), glycidol (96%, Sigma-Aldrich), magnesium sulfate (anhydrous, MgSO₄, 삼전순약) ethyl acetate (EAc, 99.5%, 삼전순약), diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA, 국도 화학, EEW =184~190 g/eq, Mw= 340.42 g/mol), 경화제 dicyandiamide (DICY, Dyhard 100S, Alzchem), 경화 촉진제 3,3'-(4-methyl-1,3-phenylene) bis(1,1-dimethylurea) (Dyhard UR 500, Alzchem) 모든 시약은 별도의 정제 과정 없이 사용하였으며, 우레탄 변성 에폭시의 합성에 사용된 주요 시약에 대한 약어와 구조를 Table 1에 나타내었다.

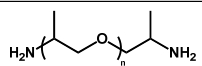

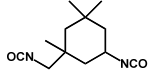
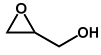
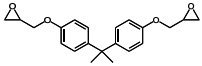
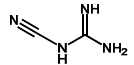
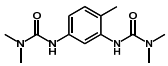
2.2. Jeffamine diol 2000의 합성

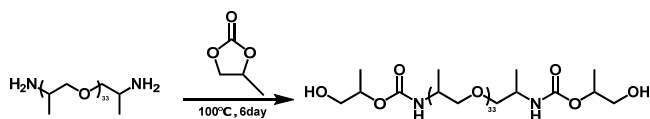
Jeffamine D-2000(Mw = 2000 g/mol, 0.175 mole, 350 g)와 PC (Mw = 102.03 g/mol, 0.7 mole, 71.42 g)를 3구 500 mL 플라스크에 넣은 후 균일하게 혼합한다. 그 후 반응기 내부 온도를 100 °C로 승온한 후, 6일 동안 유지하여 반응하였다. 반응의 전환율은 1H-NMR을 통해 확인하였다. 반응이 종결된 후, 반응기의 내부온도를 상온으로 냉각시키고, 1 L의 DCM을 넣어 충분히 용해시킨 후 물을 이용하여 미 반응 PC를 제거하였다. 정제 과정은 5회 반복 진행하였다. MgSO₄를 이용하여 수분을 제거한 후, 감압증류장치를 이용하여 PC를 제거하였다. 마지막으로 90 °C의 감압오븐에서 건조하여 최종 Jeffamine diol 2000을 얻었다(Scheme 1).

2.3. Jeffamine based urethane modified epoxy 2000 (J-UME-2000)의 합성

우레탄 변성 에폭시를 합성하기 위해 두 단계 반응

Table 1. Chemical properties of epoxy adhesive ingredients

Abbrev.	Chemical	M _w (g/mol)	Chemical structure
Jeffamine D 2000	Polyether amine	2000	
PC	Propylene carbonate	102.03	
IPDI	Isophorone diisocyanate	222.3	
Glycidol	Glycidol	74.08	
DGEBA	Diglycidyl ether bisphenol A	368	
DICY	Dicyan diamide	84.08	
UR 500	3,3'-(4-Methyl-1,3-phenylene) Bis(1,1-dimethylurea)	264.32	



Scheme 1. Synthesis of Jeffmaine diol.

(1. 우레탄 반응, 2. 에폭시기 도입 반응)으로 합성을 진행하였다. 우레탄 반응을 위해 Jeffamine diol 2000 (Mw = 2192.4 g/mol, 0.0547 mole, 120 g)과 IPDI (Mw = 222.3 g/mol, 0.1094 mole, 24.33 g)을 4구 500 mL 플라스크에 넣은 후, 희석 용제인 144.33 g의 EAc를 넣고 균일하게 혼합한다. 반응기의 내부 온도가 60 °C에 도달하면 촉매인 DBTDL을 넣고, 5시간 반응시켜 말단 -NCO인 pre-polymer를 합성하였다.

반응의 진행은 FT-IR스펙트럼을 통해 -NCO기의 특성 피크 2270 cm^{-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, 0.1149 mole, 8.51 g)을 투입하고, 동일한 온도에서 추가로 3시간 교반 하여 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, 1 L의 EAc를 넣고 충분히 용해시킨 후 물을 이용하여 미 반응 glycidol을 제거하였다.

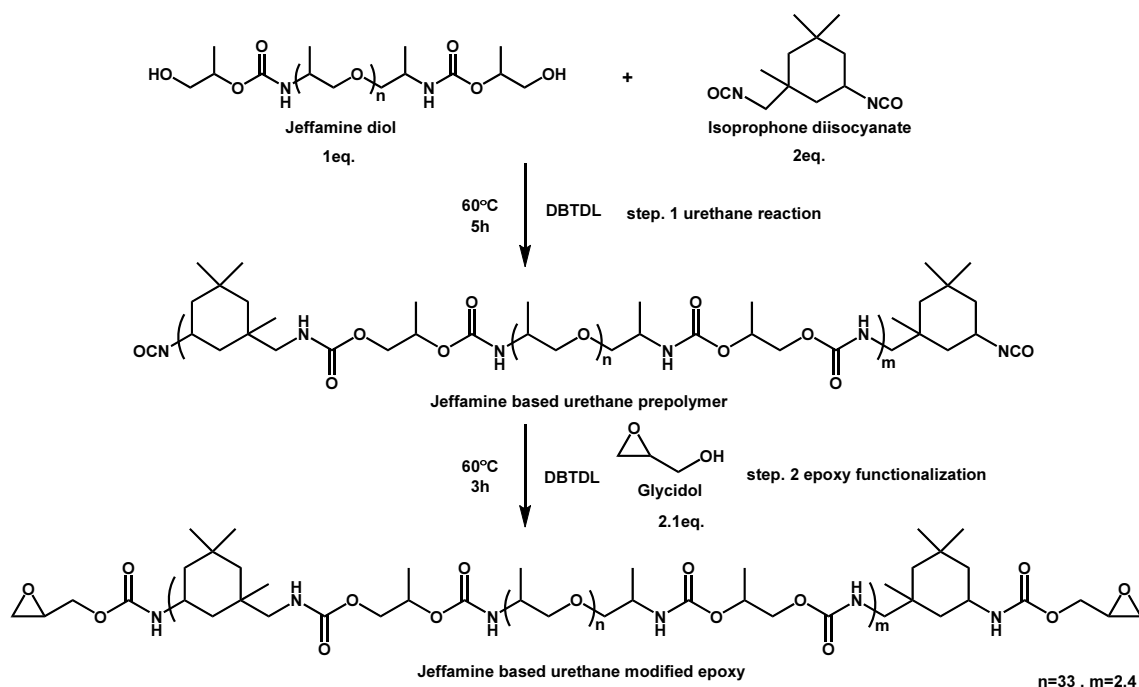
정제 과정은 5회 반복 진행하였다. MgSO_4 를 이용하여 수분을 제거한 후, 감압증류장치를 이용하여 EAc를 제거하고, 70 °C 감압오븐에서 건조하여 최종 J-UME-2000을 얻었다(Scheme 2).

2.4. 평가방법

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 4000~650 cm^{-1} 에서 주사 회수 16회 해상도 4 cm^{-1} 로 분석을 진행하였다.

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

합성한 우레탄 변성 에폭시의 epoxy value는 epoxy equivalent weight (EEW, Mettler toledo사, Metrohm 888 Titrand)를 이용해 측정하였다. 측정방법은 ASTM D 1652-04에 맞춰 측정하였다. 간략하게는 다음과 같다. 합성한 에폭시 0.4 g을 10 mL chloroform에 녹인 다음 15 mL tetraethyl ammonium bromide solution (TEAB)을 반응시키고 0.1 N perchloric acid를 적정용액으로 사용해 역적정으로 계산하였다.



Scheme 2. Synthesis of J-UME-2000.

DGEBA, 경화제, 경화 촉진제를 배합하여 제조한 우레탄 변성 에폭시 접착제의 경화 거동은 differential scanning calorimetry (DSC, TA instrument, Q2000)를 이용하여 측정하였다. 경화반응이 일어나는 온도를 확인하기 위해 질소 대기 상에서 50~250 °C까지 10 °C/min로 승온시키며 실험을 진행하였다. 이렇게 확인된 경화온도에서 완전경화에 걸리는 시점을 확인하기 위해 160 °C에서 90분간 측정하여 경화에 필요한 조건을 확인하였다.

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

Izod impact strength는 Impact tester (JJ-test사, HIT-2492)을 이용하여 측정하였고, 시험 조건은 notched된 시편을 150 ° rising angle, 3.5 m/s의 impact velocity로 하였다. 시편은 ASTM D 256규격에 의거하였으며 샘플당 총 5회 반복 측정 후, 평균값을 구하였으며, 해당 시험에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Jeffamine diol 2000의 합성

Scheme1에서 나타낸 것과 같이, Jeffamine D-2000과 PC를 이용하여 PPG기반 우레탄 변성 폴리올을 합성하였다. 반응은 Jeffamine D-2000의 말단에 위치한 아민(-NH₂)과 PC와의 개환 반응을 통해 hydroxylurethane이 형성되었다. 합성된 Jeffamine diol 2000의 전환율을 ¹H-NMR을 통해 분석하였다.

반응 시간이 지남에 따라 1.0-1.3 ppm에서 나타나는 Jeffamine D-2000의 -CH₃, A 피크(6 H)와 A' 피크(102 H)의 비율이 달라지는 것을 확인할 수 있었고, 계산하였다. 계산된 전환율은 92%로 나타났다(Fig. 2(b)).

92% 전환율을 가진 Jeffamine diol 2000에 포함된 미반응 PC를 제거하기 위해 정제 과정을 거쳤고, 용매 건조 후 ¹H-NMR을 통하여 미반응 PC 제거 여부를 확인하였다(Fig. 3). Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯, 4.5 ppm에서 나타난 PC의 -CH₂ 피크가 제거되었음을 확인할 수 있

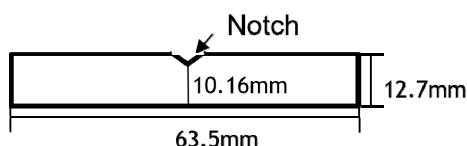


Figure 1. Dimension of Impact strength test model of J-UME adhesive.

다. 또한 기준에 1.0 ppm에서 확인되는 소량의 미반응 Jeffamine D-2000의 특성 피크가 사라지는 것으로 정제 과정에서 미반응 Jeffamine D-2000 역시 제거된 것을 확인할 수 있었다.

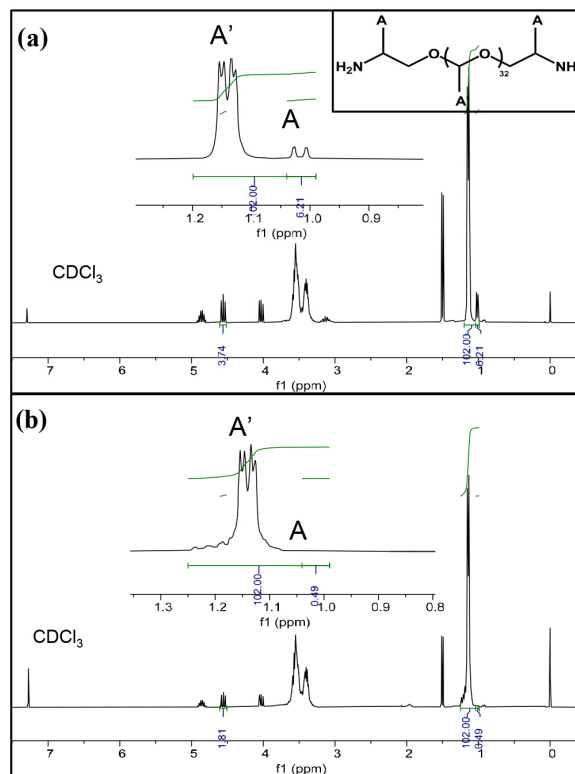


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) Jeffamine diol 2000 and PC mixture and (b) Jeffamine diol 2000 after 6 days.

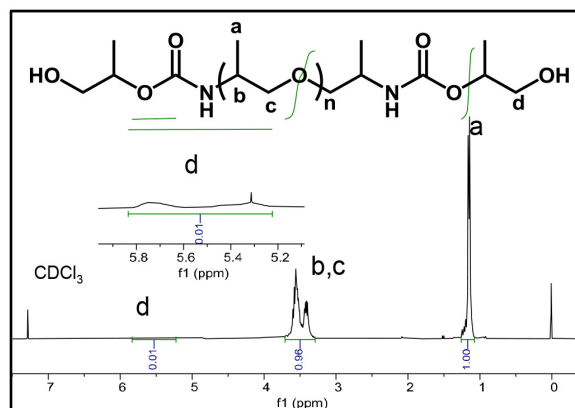


Figure 3. ¹H-NMR spectra of Jeffamine diol 2000.

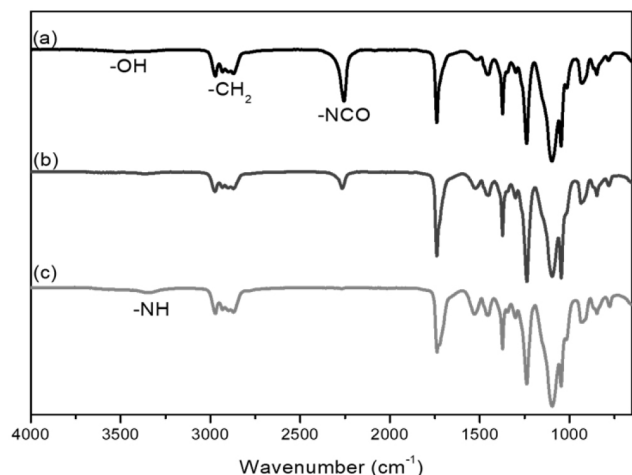


Figure 4. Result of FT-IR spectra: (a) before reaction (b) after step 1 reaction (c) J-UME-2000.

3.2. Jeffamine based urethane modified epoxy 2000(J-UME-2000)의 합성

Scheme 2에서 나타난 것과 같이, PPG 기반 우레탄 변성 에폭시 단량체의 합성을 진행하였다. Jeffamine diol 2000과 IPDI의 우레탄 반응을 통해 말단이 -NCO로 종결된 pre-polymer를 합성하였다. 반응이 진행됨에 따라 Jeffamine diol 2000의 -OH기와 반응하여 우레탄 결합(-NHCOO-)이 형성되기 때문에 -NCO 피크는 감소하게 된다. 일정 시간 간격으로 FT-IR을 측정을 통해 반응의 전환율을 관찰하였다. 시간이 지남에 따라 NCO의 특성 피크인 2250 cm^{-1} 의 피크가 감소하는 것으로 우레탄 반응이 진행됨을 확인하였다. 일정시간이 지나 -NCO기의 특성 피크가 더 이상 감소하지 않아 우레탄 반응이 종결됨을 확인한 후, 말단 봉쇄제인 glycidol을 투입하였고 약 2시간 후 잔류 NCO의 피크가 완전히 소멸된 것으로 반응의 완결 여부를 확인하였다(Fig. 3). 또한 정제과정을 통해 미반응 glycidol을 제거한 샘플의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(Fig. 4(b))에서 2.6~2.8 ppm에서 나타나는 에폭시의 CH_2 피크인 a, b 피크로 에폭시기가 도입되었다는 것을 알 수 있다.

3.3. J-UME-2000의 epoxy equivalent weight 및 경화 거동 측정

시중에서 판매되고 있는 DGEBA의 epoxy equivalent value 측정을 통해 기기의 점검을 실시하였다. 측정 결과 188.59 g/eq 로 제조사에서 표기하고 있는 $184\sim 190\text{ g/eq}$ 범위와 큰 차이가 없음을 확인하여 기기의 상태가 정상적임을 확인하였다[7].

이렇게 확인한 기기를 이용하여 우레탄 변성 에폭시 J-UME-2000의 epoxy equivalent value는 2164.73 g/eq 로 측정되었다.

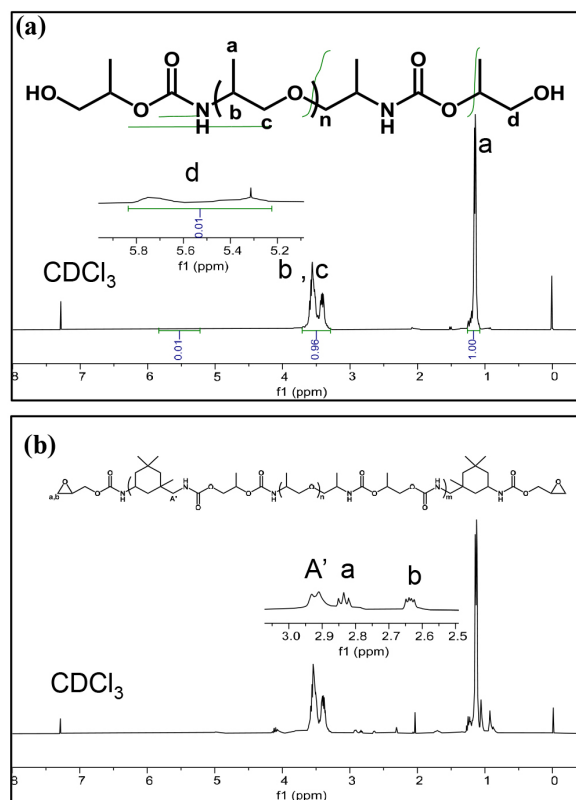


Figure 5. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) Jeffamine diol 2000 and (b) J-UME-2000.

경화 거동을 측정하기 위해 DGEBA를 base epoxy로 하여 J-UME-2000과 혼합하였다. 혼합비율은 무게 비로 DGEBA : J-UME-2000 = 10:0, 9:1, 7:3, 8:2, 5:5 (wt)로 하였다. 접착제 제조를 위해 경화제 DICY와 경화 촉진제 UR 500을 사용하였다.

아민 경화제는 아민 수소 당량(amine hydrogen equivalent weight, AHEW)에 맞추어 배합하였다. 그 결과 경화제와 경화촉진제, 에폭시의 비율은 [DICY]: [UR 500]: [epoxy] = 1:0.02:6.5였다.

Planetary centrifugal mixer (THINKY사, ARE-310)을 이용하여 배합하였고, 믹싱 1700 rpm, 1분 30초, 탈포 2000 rpm, 1분 30초 진행하였다. 실험에 사용한 배합비를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Formulation of J-UME-2000 adhesive

	DGEBA (g)	J-UME-2000 (g)	DICY (g)	UR500 (g)
U-0	10	0	0.6907	0.0434
U-10	9	1	0.6390	0.0415
U-30	7	3	0.5329	0.0335
U-50	5	5	0.4295	0.0270

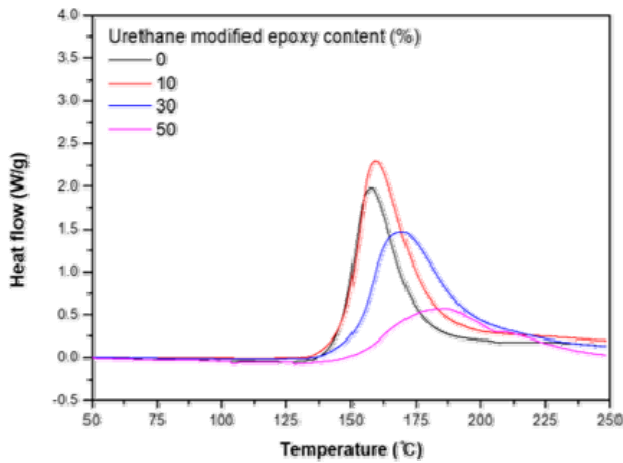


Figure 6. DSC results according to J-UME-2000 content.

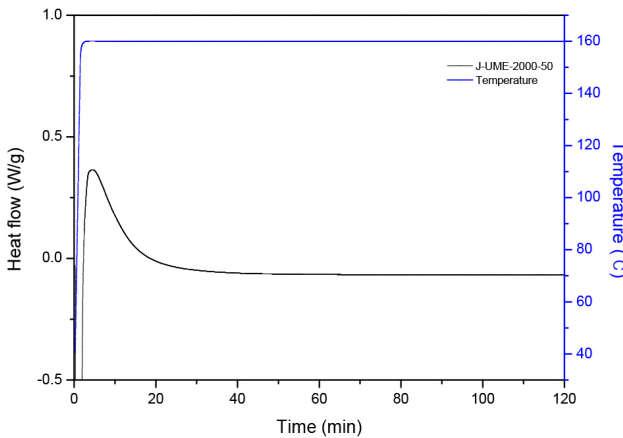


Figure 7. DSC result of isothermal condition of U-50.

접착제의 경화 거동은 DSC를 이용하여 질소 대기상에서 측정하였다. J-UME-2000 함량 별 경화 거동을 관찰하기 위해서 50 °C에서, 10 °C/min 승온 속도로 250 °C까지 측정하였다(Fig. 6).

J-UME-2000의 함량이 늘어날수록 그래프가 오른쪽으로 이동하는 현상이 관찰되었다. 이는 에폭시 수지가 경화하는 데에 에너지를 소모할 뿐만 아니라, 그 외에 다른 요인에 의해 에너지가 소비되는 것을 의미한다. 이는 우레탄함량이 증가함에 따라 우레탄결합 간, 혹은 우레탄-하이드록시 간에 발생하는 수소결합의 양이 증가하여 이를 해리하기위한 것으로 확인된다. 그 결과 동일한 에너지 면적 대비 경화 시간이 증가하고 높은 온도가 필요함을 의미한다[8].

일반적으로 경화 온도는 T_{onset} (°C)와 T_{peak} (°C) 사이의 온도로 정하는데, 이 경우에는 145~185 °C 사이가 적정함으로 보인다. 본 실험에서는 상기 데이터를 근

Table 3. Curing behavior of J-UME adhesive

	T_{peak} (°C)	T_{onset} (°C)	T_g (°C)
U-0	157.48	145.49	134.72
U-10	159.36	146.81	126.13
U-30	169.19	150.99	122.97
U-50	184.38	151.32	110.57

Table 4. Formulation of J-UME-2000 adhesive

	DGEBA (g)	J-UME-200 0 (g)	DICY (g)	UR500 (g)
U-0	10	0	0.6907	0.0434
U-10	9	1	0.6390	0.0415
U-20	8	2	0.5329	0.0335
U-30	5	5	0.4295	0.0270

거로 경화 온도를 160 °C로 결정하였다(Fig. 7).

이렇게 결정한 경화 온도에서 에폭시 접착제가 완전히 경화되는 데까지 걸리는 시간을 확인하기 위해 160 °C에서 90분 동안 등온 조건으로 발열량의 변화를 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. 본 실험에서는 완전한 경화 시간 확보를 위해 상기 데이터를 근거로 하여 경화 시간을 90분으로 결정하였다.

제작된 에폭시 접착제에서 PPG 구조의 도입으로 인한 T_g 감소 효과를 확인하기 위해 -80 °C에서 250 °C까지 10 °C/min 승온 속도로 측정하였다(Table 3) 그 결과 또한 T_g 가 낮은 PPG의 함량이 증가할수록 J-UME-2000의 T_g 가 감소하는 것을 확인하였다[9].

우레탄 변성 에폭시 J-UME-2000 접착제의 경화 거동에 대한 T_{peak} (°C), T_{onset} (°C) 및 T_g (°C)를 Table 3에 나타내었다.

상기 DSC 결과를 바탕으로 DGEBA (g) : J-UME-2000 (g)의 비율을 10:0, 9: 1, 8:2, 7:3으로 배합하여 우레탄 변성 에폭시 접착제를 제조하고 전단강도, 인장강도, 충격강도의 물성 평가를 진행하였다. 접착제 배합 비를 Table 4에 나타내었다.

3.4. J-UME-2000 전단 강도 측정 결과

합성한 우레탄 변성 에폭시의 유연성 부여 효과와 접착 강도 측정을 위해 전단 강도를 측정하였다. 시편 제작은 Fig. 9와 같은 모양과 치수로 제작하였다. 두께 1.6 mm의 CR 340 steel에 접착 면적 12.5 mm × 25 mm로 하였고 200 μm glass beads로 접착 두께를 일정하게

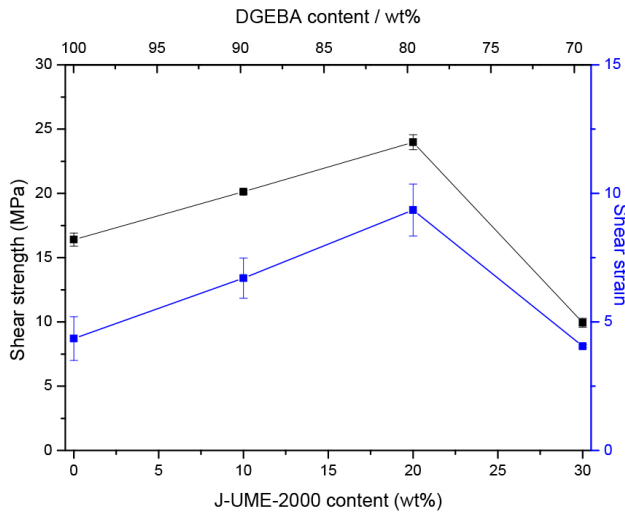


Figure 8. Shear strength and shear strain of J-UME adhesive.

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

	Shear strength (MPa)	Shear strain (mm/mm)
U-0	16.41 ± 0.51	4.35 ± 0.85
U-10	20.13 ± 0.11	6.70 ± 0.78
U-20	23.99 ± 0.58	9.35 ± 1.01
U-30	9.93 ± 0.35	4.05 ± 0.06

하였다. 경화 시 샘플 고정을 위해 클립을 사용하였다. 전단 강도 측정은 샘플 당 총 5회 반복 측정 후, 평균값을 구했다. 그 결과를 Table 5, Fig. 8에 나타내었다.

접착제의 파괴 거동은 접착제 사이에서 파괴가 일어나는 응집 파괴(cohesive failure), 접착제와 피착제의 계면에서 일어나는 계면 파괴(interfacial failure), 계면 파괴와 응집 파괴가 혼합으로 일어나는 전이 파괴(transient failure), 접착제와는 상관없이 피착제가 파괴되는 기재 파괴(substrate failure)로 나눌 수 있다[10].

전단 강도 측정 결과를 보면, 우레탄 변성 에폭시를

Table 6. Result of Tensile strength test

	Young's Modulus (MPa)	Toughness (J/m ³)	Tensile strength (MPa)	Tensile strain (%)
U-0	2456.46 ± 205.48	1.56 ± 0.22	64.00 ± 0.53	4.15 ± 0.58
U-5	2228.38 ± 163.97	1.56 ± 0.36	59.15 ± 1.83	4.44 ± 0.87
U-10	2050.63 ± 65.18	1.59 ± 0.18	57.99 ± 2.02	4.63 ± 0.39
U-15	1941.54 ± 32.28	1.70 ± 0.15	57.07 ± 1.35	4.93 ± 0.29
U-20	1616.53 ± 99.58	1.71 ± 0.18	52.86 ± 0.31	5.42 ± 0.55
U-25	976.26 ± 17.35	0.50 ± 0.04	22.54 ± 0.39	3.54 ± 0.18
U-30	409.94 ± 5.09	0.09 ± 0.01	6.96 ± 0.26	2.47 ± 0.16

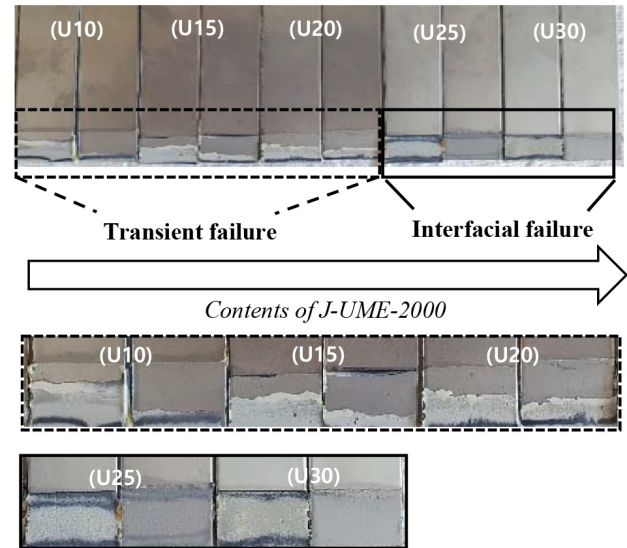


Figure 9. Change of failure behavior depending on the contents of J-UME-2000 adhesive.

넣지 않은 샘플인 U-0의 전단 강도는 16.41 MPa인 반면, J-UME-2000 함량 10%인 U-10의 경우 전단 강도가 22.69% 증가하였고, J-UME-2000의 함량 20%인 U-20에서 23.99 MPa로 증가하여 U-0 대비 약 46% 향상된 결과를 나타내었다. 이는 J-UME-2000 구조내의 우레탄 결합으로 인해 접착제의 응집력이 높아지면서 전단 강도가 증가한 것으로 판단된다(Fig. 9).

하지만 J-UME-2000의 함량이 30%인 U-30에서는 전단 강도가 감소하였는데 이는 J-UME-2000 구조 내의 PPG 함량이 늘어나 가교밀도가 낮아져 감소한 것으로 판단된다. 파괴 거동 또한 응집파괴와 계면파괴가 복합적으로 일어나다 U-25부터 계면 파괴 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다.

3.5. J-UME-2000인장 강도 및 충격 강도 측정 결과

합성한 우레탄 변성 에폭시의 유연성 부여 효과와

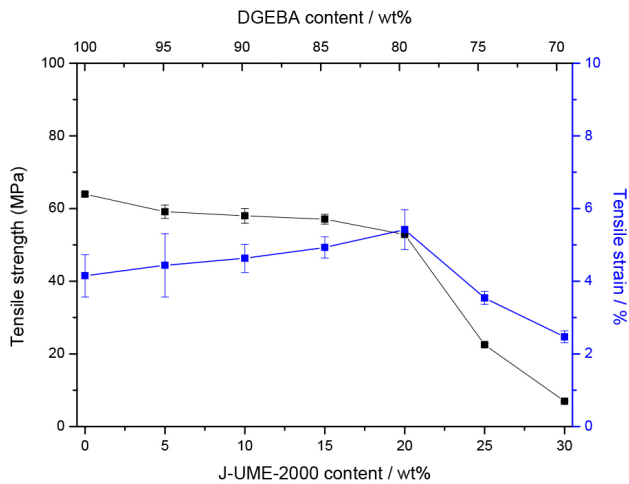


Figure 10. Results of tensile strength and tensile strain.

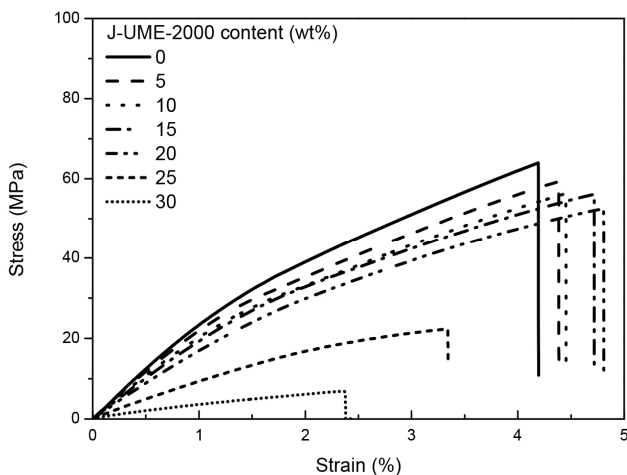


Figure 11. Stress-strain curve of J-U-ME-2000 adhesive.

내충격성 확인을 위해 인장 강도 및 충격 강도 실험을 진행하였다. 인장강도 측정은 ASTM D 638의 조건에서 시행하였다. 인장 시편의 경화 온도는 120, 150, 180 °C에서 각 1시간씩 순차 경화시켰으며 상온에서 충분히 식힌 후 몰드에서 제거하였다.

인장 시편의 두께는 3 mm, 폭 13 mm이고 로드 간 거리는 115 mm이다. 인장 강도 측정은 샘플 당 총 5회 반복 측정 후 평균값을 구했다. 그 결과를 Table 6과 Fig. 10, 11에 나타내었다.

인장 강도 측정 결과 우레탄 변성 에폭시를 넣지 않은 샘플인 U-0의 인장 강도는 64 MPa인 반면 J-U-ME-2000의 함량 20% 인 U-20의 경우 52.86 MPa로 약 17% 감소하였다. 하지만 Young' Modulus 값은 약 35% 감소하였고, toughness는 약 10% 증가하였다. 이는 분자내의 긴 사슬 구조인 PPG로 인해 유연성이 부

Table 7. Result of impact strength

	Impact strength (kJ/m ²)
U-0	5.32 ± 0.27
U-5	5.59 ± 0.18
U-10	6.44 ± 0.20
U-15	7.04 ± 0.25
U-20	8.09 ± 0.50
U-25	4.40 ± 0.05
U-30	4.27 ± 0.04

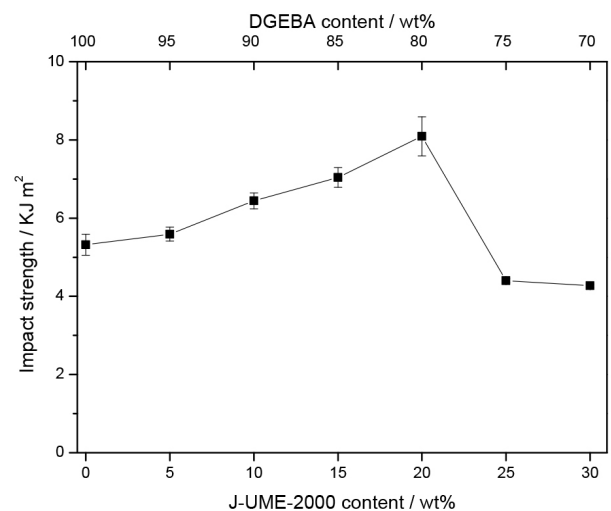


Figure 12. Result of Impact strength.

여된 결과라고 판단된다.

충격 강도 측정을 위한 시편은 ASTM D 256규격에 의거하였으며 측정 결과를 Table 7과 Fig. 12에 나타내었다.

충격 강도 측정 결과 U-0에 비해 U-20이 약 70% 향상된 값이 측정되었다. 이는 J-U-ME-2000 분자 구조 내에 PPG 함량이 증가하여 에폭시 접착제의 soft segment가 증가하여 충격 강도가 향상된 것으로 판단된다. 다만, 일정 수준이 넘어갈 경우(i.e., U-20) 이상이 되면 가교밀도가 낮아져 오히려 충격강도가 감소하는 경향을 보였다[11].

4. 결론

본 연구에서는 에폭시 구조 내에 연질 성분을 부여 하므로 내충격성을 향상하기 위해 신규한 우레탄 변성 에폭시를 제조하였으며 이를 분석하였다.

신규한 우레탄 변성 에폭시 수지는 Jeffamine D 2000 과 propylene carbonate의 반응을 통해 polyol을 합성한

후, IPDI와의 우레탄 반응을 거쳐 말단에 에폭시를 도입하는 일련의 합성을 통해 준비되었으며 NMR 분석 및 FT-IR 분석을 토대로 그 구조를 규명할 수 있었다.

상기된 신규 우레탄 변성 에폭시 수지는 기존의 DGEBA 에폭시와 함께 일정한 함량에 따라 배합하여 인장강도 및 내충격성 분석을 통해 물리적 특성이 향상되었음을 확인하였으며, 신규 우레탄 변성 에폭시를 20% 첨가하였을 때 최적의 결과를 나타남을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국화학연구원의 미래 모빌리티용 첨단 정밀화학소재 개발(과제번호: SS2241-10)과 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 생활화학제품 안전관리 기술개발 사업(환경 carbonate 말단 전구체 합성 및 이를 이용한 환경친화형 폴리우레탄 방수재 개발)(HE 22-05R)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. M. Choi, E. K. Lee, S. Y. Choi, *Elastomer*, **43**, 147(2008).
2. S. J. Park, E. J. Lee, J. R. Lee, *Polymer*, **29**, 481 (2005).
3. D. Y. Kim, C.S. Lim, *JAİK*, **16**, 101 (2015).
4. S. J. Park, J. S. Jin, *Polymer*, **24**, 245 (2000)
5. D. S. Ji, J. H. Kim, *Polymer*, **26**, 483 (2002).
6. D.Y. Kim, S.C. Kim, Y. I. Park, C. S. Lim, *CLEAN TECHNOLOGY*, **21**, 76 (2015).
7. E. Darroman, N. Durand, B. Boutevin, S. Caillol, *Prog. Org. Coat.*, **83**, 47 (2015).
8. S.Y. Eom, S. B. Seo, K. Y. Lee, *Polymer*, **37**, 240 (2013).
9. S. Y. Choi, J. M.Chu, E. K. Lee, *Elastomer*, **43**, 113 (2008).
10. Y.H. Kim, *Composite Materials*, **25**, 14 (2012).
11. H.E. Kim, *Academia industrial cooperation society*, **19**, 24 (2018).