

2-Hydroxyethylmethacrylate가 도입된 로진 변성 불포화 폴리에스테르의 합성과 그 특성

강 두 환[†] · 윤 동 국 · 권 동 건*

단국대학교 공과대학 고분자공학과, *고려대학교 생명공학원
(1999년 2월 3일 접수, 1999년 3월 26일 채택)

Synthesis and Characteristics of Unsaturated Polyester Modified with Rosin Containing 2-Hydroxyethylmethacrylate

D. W. Kang[†], D. K. Yoon, and D. K. Kweon*

Department of Polymer Science & Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Institute of Biotechnology, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received February 3, 1999; accepted March 26, 1999)

요 약: 말레산 무수물 (MA)과 diethylene glycol (DEG)을 반응시켜 불포화기가 도입된 에스테르형 디올 (UD)을 제조한 다음 이를 로진과 MA를 반응시켜 얻은 rosin maleic anhydride adduct (RMA) 또는 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)가 도입된 RMA (RMA-HEMA)와 각각 반응시켜 rosin (UPMR) 및 RMA-HEMA 변성 불포화 폴리에스테르 (UPMRH)를 각각 제조하였다. 이를 가교제로 스티렌 또는 메틸메타아크릴레이트 (MMA)로 가교시킨 후 내용매성과 인장강도 및 접착특성을 측정하였다. 가교제로 스티렌을 사용하는 경우가 MMA를 사용한 것에 비해 내용매성과 인장강도가 증가하였다. 또한 UPMRH의 경우가 UPMR에 비해 내용매성이 우수하였고 인장강도도 증가되었다. 한편 T-peel test로 측정한 계면접착력에 있어서 UPMR의 경우 가교제로 스티렌 및 MMA를 사용하는 경우는 1.61과 3.02 MPa인 반면 UPMRH의 경우는 2.32와 3.89 MPa로 HEMA가 도입됨에 따라 계면접착력이 증가되었다.

Abstract: Unsaturated diol (UD) was prepared from the esterification of maleic anhydride with diethylene glycol (DEG). Unsaturated polyesters modified with rosin (UPMR) or with rosin maleic anhydride adduct (RMA) from 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and rosin (UPMRH) were prepared by the reaction of UD with RMA or RMA-HEMA. After crosslinking of UPMR and UPMRH with styrene and methylmethacrylate (MMA), respectively, solvent resistance, tensile strength, and adhesion property of the resins were measured. UPMR crosslinked with styrene or MMA shows an excellent resistance to water and acid. Solvents resistance and tensile strength of UPMR using styrene as crosslinking agent were increased compared with those of UPMR using MMA as crosslinking agent. UPMRH showed better solvents resistance and tensile strength than UPMR. Adhesion strengths of UPMR crosslinked with styrene and MMA were 1.61 and 3.02 MPa, and those of UPMRH were 2.32 and 3.89 MPa, respectively.

Key words: Rosin, Unsaturated Polyester, Adhesion

1. 서 론

근래에 들어 석유화학제품의 가격상승과 더불어 환경오염문제의 대두로 인하여 셀룰로오스나 키틴 또는 로진등의 새로운 천연자원에 대한 관심이 증대되어 이들의 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 천연자원들 중에서 침엽수등에서 얻어지며 미국과 중국 등에서 연간 100만 톤 이상으로 생산되는 로진은 그 자체가 접착력등이 우수한 물성을 지니고 있어 각종산업에 접착제나 보강제로써 많이 활용되고 있다[1,2]. 일반적으로 로진은 Gum 로진, Wood 로진, Tall oil 로진의 세 종류로 구분되나 이들 중 현재 공업적으로 가장 많이 이용되는 것은 Wood 로진이다. 로진은 분자내 함유된 2개의 이중결합의 위치에 따라 abietic acid와 pimaric acid 등의 여러 이성질체로 구분되어지는데[3] 그 중에서 로진내에 가장 많이 존재하는 이성질체는 abietic acid로써 30~40% 정도

가 이 화합물이며 이는 가열 혹은 산 존재 하에서 levopimaric acid로 이성질체화하는 것으로 알려져 있다[4-6]. 로진 및 각종 유기화합물변성 로진들은 뛰어난 접착성과 광택, 경도, 내마모성, 내수성 등의 특성을 가지고 있어 제지용 사이징제, 바니쉬, 인쇄잉크, 도료, 접착제 등의 공업분야에서 주원료 또는 성능 개선제로 사용되고 있고 그 산업적 활용도 다양화되어 가고 있다. 그러나, 지금까지의 이러한 로진의 응용 및 이에 관련된 연구는 로진이 갖는 우수한 성능 그 자체를 이용하는 것에 머무르고 있다. 최근 들어 maleic anhydride (MA)를 로진 이성질체의 하나인 levopimaric acid와 Diels-Alder 반응에 의해 rosin maleic anhydride (RMA)를 합성한 후 여기에 여러 변성그룹을 도입하여 로진 변성 유도체를 제조한 후 접착제와 안료분산제 및 잉크산업 등의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 Lawren[7,8] 등은 RMA에 비닐 단량체를 도입하고 로진에 락톤을 도입시킨 후 fumaric acid를 반응시켜 불포화 폴리에스테르를 합성한 후 이들의 특성에 대하여 보고한 바 있으며 Maiti[9,10] 등은 RMA를 원료로 하여 폴리에스테르이미드와 폴리아미드이미드를 합성한 다음 그 특성을 밝힌 바

[†] 주 저자 (e-mail: kdoow@unitel.co.kr)

있고 이밖에도 Ogata[11], Yamazaki[12], Imai[13] 등은 RMA에 폴리에스테르와 폴리아미드 및 페놀-포름알데히드 수지 등을 도입하여 로진을 함유하는 각종 수지 화합물들을 합성하고 그 특성에 대해 보고한 바 있으나 불포화폴리에스테르를 로진에 도입하여 각종 경화제에 따른 내용매성과 인장강도 및 접착력특성에 대해 자세하게 보고된 바는 없다.

따라서 본 연구에서는 일반 범용수지에 비하여 내화학적, 절연특성 및 내후성등이 우수한 것으로 알려져 있는 불포화 폴리에스테르를 RMA 또는 RMA-2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)에 도입시켜 로진 변성 불포화폴리에스테르, 즉 UPMR과 UPMRH를 합성하고 이를 스티렌과 MMA로 가교시킨 다음 내용매성과 인장강도 및 접착강도변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

로진과 MA는 Aldrich사 제품을 구입하여 그대로 사용하였고, DEG는 TCI사 제품을, 스티렌과 MMA는 Sigma사 제품을, 그리고 HEMA는 Janssen사 제품을 정제하여 사용하였다. Calcium acetate와 benzoylperoxide (BPO)는 Fluka사 제품을 그대로 사용하였으며 기타 용매는 일급시약을 증류하여 사용하였다.

2.2. RMA-HEMA의 합성

2.2.1. RMA-Cl의 합성

전보[14]의 방법에 따라 합성한 RMA 0.1몰을 교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소유입구가 장착된 4구 플라스크에 가하고 질소를 유입시켜 주면서 thionylchloride 1몰을 가해준 다음 75 °C에서 3시간 반응시켰다. 반응 종료 후 미반응된 thionylchloride를 증류시켜 제거하고 이를 과량의 클로로포름에 가하여 침전시킨 다음 여과하여 분말형태의 정제된 RMA-Cl을 얻었다(수득율 : 92%).

2.2.2. RMA-HEMA의 합성

앞의 제조장치에 질소를 유입시켜 주면서 합성한 RMA-Cl 0.1몰을 NMP/pyridine 혼합용매에 완전히 녹인 후 HEMA 0.1몰을 가하여 80 °C에서 48시간 반응시켰다. 이를 과량의 H₂O에 가하여 침전시킨 다음 여과하여 미반응 HEMA와 RMA-Cl을 제거하고 80 °C에서 24시간 동안 감압 건조시켜 정제된 RMA-HEMA를 얻었다(수득율 : 57%).

2.2.3. 불포화 에스테르 디올 (UD)의 합성

앞의 제조장치에 탈수 촉합장치를 연결한 후 질소를 유입시켜 주면서 0.1몰의 MA과 0.2몰의 DEG를 넣고 촉매로써 0.05 wt %의 calcium acetate를 가한 다음 200 °C에서 5시간 동안 축합반응시킨 다음 감압증류하여 미반응 DEG와 MA를 제거한 후 미색인 점조상의 불포화 에스테르 디올 (UD)생성물을 얻었다(수득율 : 90%).

2.2.4. UPMR과 UPMRH의 합성

황산을 촉매로 사용하여 UD와 RMA 또는 RMA-HEMA를 2:1의 몰비로 80 °C에서 7시간 동안 반응시켜 diester를 제조한후 0.7 몰비량의 MA를 가하여 80 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 반응생성물을 감압증류하여 미반응물을 제거한 다음 점조상의 연한 갈색인 UPMR과 짙은 갈색인 UPMRH를 각각 얻었다(수득율 : 80%, 72%).

2.2.5. 산값 측정

시료 1 g을 100 mL의 에탄올에 완전히 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1 N-KOH/ethanol 용액으로 적정하여 아래 식을 이용하여 구하였다[15].

$$\text{Acid Value} = 5.61f \cdot \frac{A-B}{E}$$

A : Consumption of KOH by the sample (in mL)

B : Consumption of KOH by the solvent (in mL)

f : Factor of the alcoholic KOH

E : Weight of sample (in g.)

2.2.6. 스티렌과 MMA에 의한 UPMR과 UPMRH의 가교

합성한 UPMR과 UPMRH에 스티렌과 MMA를 각각 40%의 함량비로 가한 후 개시제로 0.2 wt %의 BPO를 첨가하여 120 °C에서 1시간 동안 가교반응 시켰다.

2.3. 기기분석

2.3.1. 적외선 분광 분석

FT-IR은 Bomem사제 MB100을 사용하여 측정하였으며 시료는 Nujol과 혼합한 다음 KBr디스크를 이용하여 측정하였다.

2.3.2. 핵자기 공명장치

¹³C-NMR은 Varian사제 Gemini 2000-200M을 사용하였고 시료를 CDCl₃ 용액에 용해시켜 측정하였다.

2.3.3. 분자량 측정

분자량은 Tosoh사제 GPC model HLC-8020을 이용하여 측정하였다. 용매는 HPLC용 THF를 사용하였고 분자량 측정시 사용된 column은 Waters사 제 μ -stragel column 10³ Å, 10⁴ Å, 10⁵ Å의 것을 연결하여 측정하였다. 표준시료는 폴리스티렌을 사용하였다.

2.3.4. 시차주사 열량분석

시차주사 열량분석은 Mettler사제 DSC 30을 사용하였다. 시료 7~9 mg을 알루미늄 pan에 넣고 상온에서 300 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였으며 참조 셀로는 빈 알루미늄 pan을 사용하였다.

2.3.5. 인장강도의 측정

LLOYD사제 LR10K를 사용하여 ASTM D 2289-84의 방법으로 측정하였다. 시료를 두께가 1 mm이고 폭이 12.5 mm인 mold에 넣고 120 °C에서 1시간 동안 가교반응시켜 시편을 제작한 후 15±2 °C에서 127 mm/min의 속도로 인장강도를 측정하였다[16].

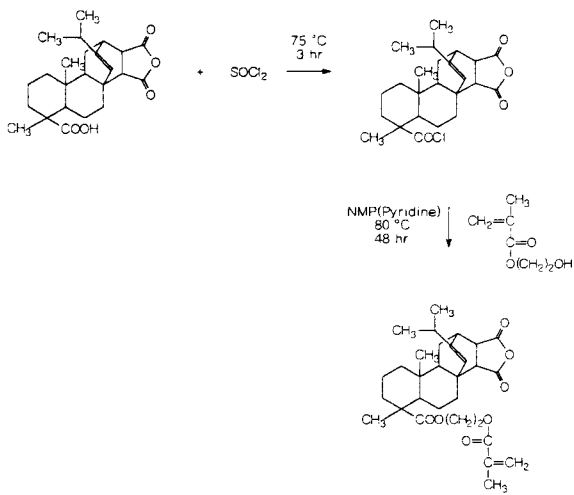
2.3.6. 접착강도의 측정

접착강도는 LLOYD사제 LR10K를 사용하여 ASTM D 1876-72 (T-peel test) 방법으로 측정하였다. 이를 테면 시료를 폭 25 mm (1 in)인 두개의 알루미늄 판 사이에 부착한 후 2 kg의 고무 롤러를 이용하여 3회 압착하였다. 이를 앞과 동일한 조건으로 가교시킨 후 15±2 °C에서 127 mm/min의 속도로 박리강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RMA-Cl 및 RMA-HEMA의 합성.

로진에 함유된 abietic acid, neo-abietic acid 및 plaustic acid와 같은 이성질체는 본 반응의 온도에서 공액이중결합을 갖는 levo-



Scheme 1. Preparation of RMA-HEMA.

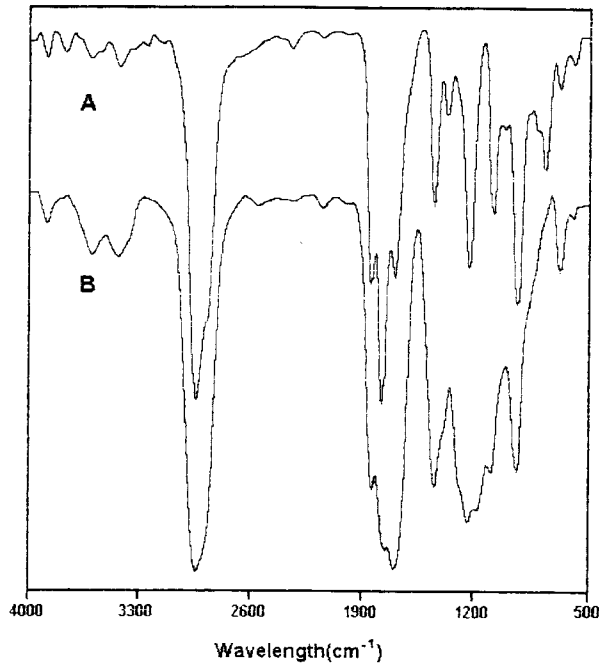


Figure 1. FT-IR spectra of RMA-Cl(A) and RMA-HEMA(B).

pimaric acid로 이성질체화 하여 MA과 Diels-Alder 반응을 일으켜 RMA가 얻어지는 것으로 잘 알려져 있으며[6], 이들 방법을 참고하여 합성한 RMA를 thionylchloride와 반응 시켜 RMA-Cl을 합성한 다음 HEMA와 반응시켜 RMA-HEMA를 합성하였다. 이에 대한 반응을 Scheme 1에 간략히 나타내었다. 이의 구조확인을 위하여 FT-IR과 ¹³C NMR을 측정하고 그 결과를 Figure 1과 2에 나타내었다. Figure 1에서 보면 (B)의 RMA-HEMA의 경우 1730 cm⁻¹ 부근에서 카르보닐기에 기인된 흡수피크가 (A)의 RMA-Cl에 비해 증가되어 나타나고 1195 cm⁻¹ 부근에서 C-O-C 결합에 의한 피크가 나타남을 보아 RMA-HEMA가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 1776 cm⁻¹와 1880 cm⁻¹에서 무수물기에 기인된 흡수 피크가 그대로 나타남에 따라 무수물기가 존재함을 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 2에서 보면 (A)의 RMA-Cl의 경우 RMA와

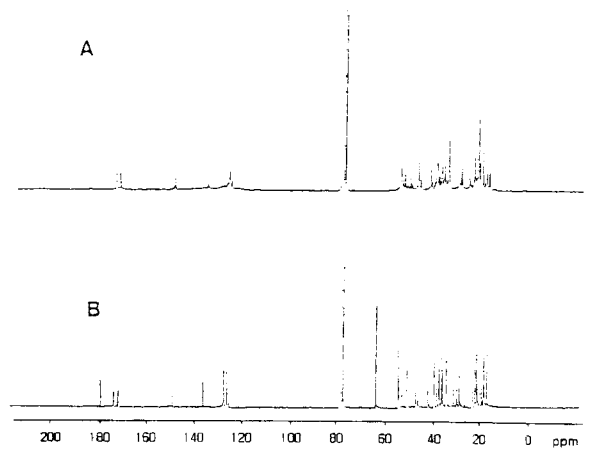
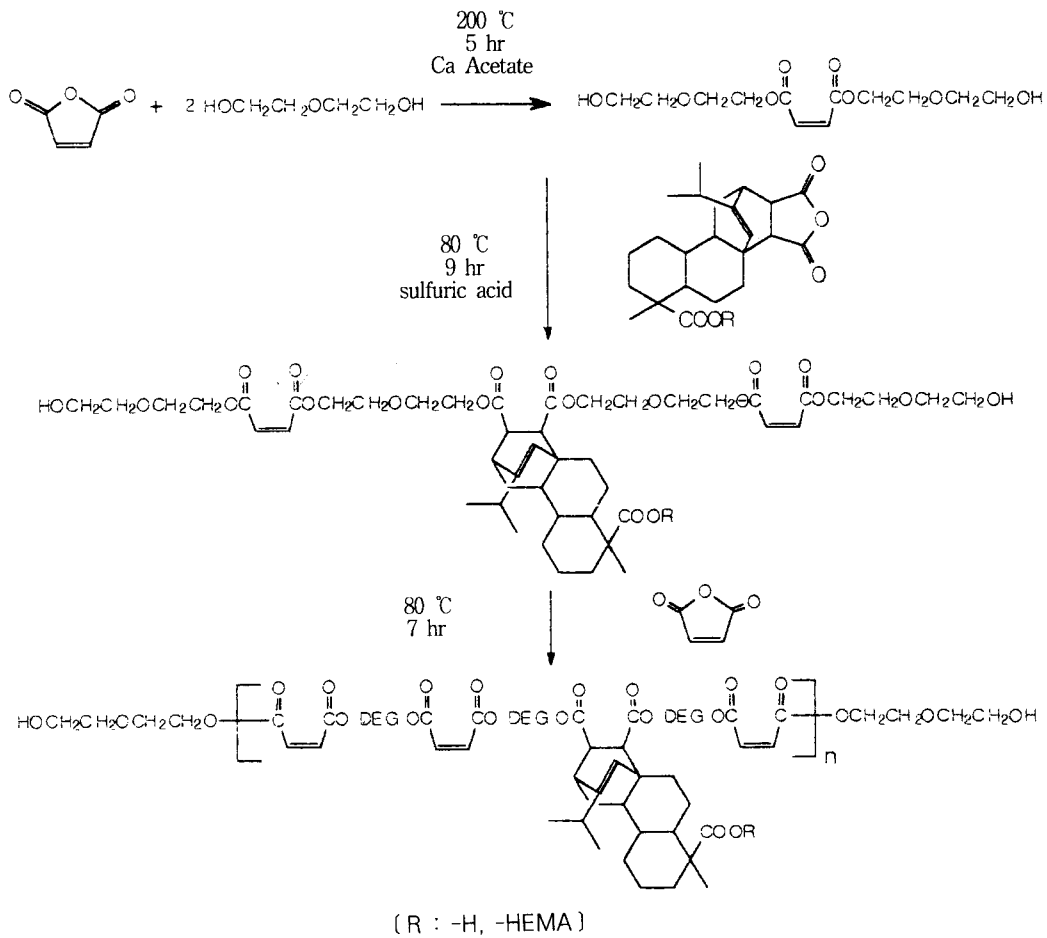


Figure 2. ¹³C NMR spectra of RMA-Cl(A) and RMA-HEMA(B).

큰 차이는 없으나 -COOH가 -COCl로 치환됨에 따라 180 ppm 부근에서 나타나던 카르복실기의 탄소특성피크가 176 ppm 부근에서 약간 이동되어 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 또한 (B)의 RMA-HEMA의 경우에서도 60 ppm 부근에서 HEMA의 도입에 따른 아크릴기에 기인한 탄소특성피크가 새롭게 나타나는 것으로 보아 RMA-HEMA가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. UPMR과 UPMRH의 합성

DEG와 MA를 반응시켜 얻은 UD를 RMA 또는 RMA-HEMA와 반응시켜 diester를 제조한 다음 여기에 MA를 가하여 불포화기가 함유된 UPMR과 UPMRH를 합성하였다. 이에 대한 반응 메커니즘을 Scheme 2에 간략히 나타내었다. 합성한 UPMR과 UPMRH의 구조확인을 위하여 FT-IR과 ¹³C NMR을 측정하고 그 결과를 Figure 3과 4에 나타내었다. 먼저 UPMR의 경우 Figure 3의 (A)에서 보면 RMA에 UD가 도입됨에 따라 -OH기에 기인된 흡수피크가 3491 cm⁻¹ 부근에서 증가하여 나타났으며 1730 cm⁻¹ 부근에서 에스테르의 카르보닐기에 기인된 흡수피크가 RMA에 비해 증가되어 나타나고 또한 1650 cm⁻¹ 부근에서 C=C 이중결합에 기인한 새로운 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 UPMR이 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. UPMRH의 경우는 Figure 3의 (B)에서 보면 RMA에 DEG가 도입됨에 따라 -OH기에 기인된 흡수피크가 3491 cm⁻¹ 부근에서 증가하여 나타났으며 1730 cm⁻¹과 1650 cm⁻¹ 부근에서 C=C 이중결합에 기인한 새로운 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 UPMRH이 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 다음으로 Figure 4의 (A)에서 보면 UPMR의 ¹³C NMR측정 결과 170 ppm 부근에서의 RMA의 무수물기에 기인된 탄소특성피크가 현저하게 줄어들고 60 ppm과 80 ppm 사이에서 UD의 도입에 따른 에스테르의 카르보닐기에 기인된 탄소특성피크들이 나타나며 이중결합에 기인한 탄소특성 피크가 130 ppm 부근에서 새로 나타나는 것으로 보아 UPMR이 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 4의 (B)에서 보면 UPMRH의 ¹³C NMR측정 결과 170 ppm 부근에서의 HEMA의 도입에 따른 아크릴기의 카르보닐기에 기인한 탄소특성피크가 나타나고 60 ppm과 80 ppm 사이에서 DEG의 도입에 따른 에스테르의 카르보닐기에 기인한 탄소특성피크들이 나타나며 이중결합에 기인한 탄소특성피크가 130 ppm 부근에서 새로 나타나는 것으로 보아 UPMRH가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.



Scheme 2. Preparation of UPMR(UPMRH).

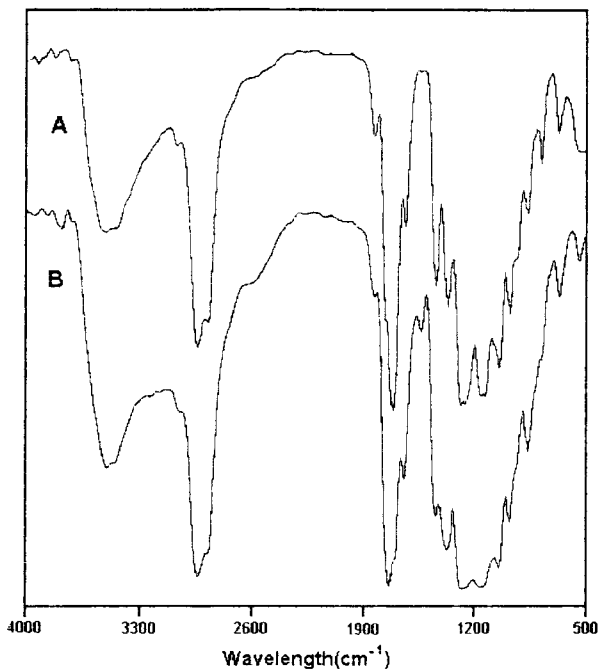


Figure 3. FT-IR spectra of UPMR(A) and UPMRH(B).

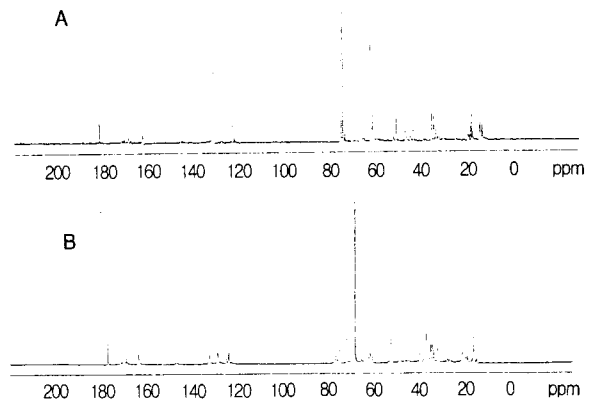


Figure 4. ¹³C NMR spectra of UPMR(A) and UPMRH(B).

3.3. 용해도 측정

로진과 RMA, UPMR, UPMRH의 여러용매에 대한 용해도특성을 측정하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 RMA의 경우 아세트산에는 부분적으로 용해되고 에틸에테르에는 잘 용해되는 반면에 UPMR의 경우 아세트산에는 잘 용해되나 에틸에테르에는 녹지 않아 RMA에 UD를 도입함에 따라 용해도 특성이 변화되었다. 또한 UPMRH의 경우 아세트산에는 녹지 않아 RMA에 HEMA를 도입함에 따라 용해도특성이 변화되었다.

Table 1. Solubility of Rosin, RMA, UPMR, and UPMRH in Various Solvents

Solvents \ Sample	Rosin	RMA	UPMR	UPMRH
H ₂ O	×	×	×	×
Acetone	○	○	○	○
Ethyl Alcohol	○	△	△	△
Acetic Acid	○	△	○	×
Toluene	○	×	×	×
Ethylether	○	○	×	×
n-Hexane	×	×	×	×
Tetrahydrofuran	○	○	○	○
Ethyl Acetate	○	○	○	○
Chloroform	○	○	○	○

○ : Soluble △ : Partially soluble × : Insoluble

Table 2. Physical Properties of Rosin, RMA, RMA-Cl, RMA-HEMA, UPMR, and UPMRH

	Rosin	RMA	RMA-Cl	RMA-HEMA	UPMR	UPMRH
Color	Yellow	White	Deep Brown	Deep Brown	Brown	Deep Brown
Mol. Wt.	·	·	·	·	3000~3500	3500~4000
Acid Value	163	283	138	125	72	34

3.4. 물리적 특성 측정

로진과 RMA, RMA-Cl, RMA-HEMA, UPMR, UPMRH의 산값과 UPMR 및 UPMRH의 분자량 (Mw)을 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 로진의 경우 산값은 163 mg KOH/g이었고 RMA의 산값은 283 mg KOH/g로 MA가 도입됨에 따라 산값이 증대되었다. RMA-Cl의 경우 산값은 138 mg KOH/g이었으며 RMA-HEMA의 경우 산값은 125 mg KOH/g로 카르복실기가 염소 및 HEMA로 치환됨에 따라 산값이 감소되었다. 또한 UPMR의 경우 Mw는 3000~3500, 산값은 72 mg KOH/g로 나타났는데 RMA에 UD가 도입됨에 따라 산값이 급격히 감소되고 있음을 확인할 수 있었다. UPMRH의 경우 Mw는 3500~4000, 산값은 34 mg KOH/g로 나타났는데 RMA에 HEMA가 도입됨에 따라 산값이 감소되어 분자량이 증가되는 것을 알 수 있었다.

3.5. 열적 특성변화 측정

로진과 RMA, UPMR, UPMRH의 열적 특성 변화를 알아보기 위하여 DSC를 측정하고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보면 로진의 경우 38 °C 부근에서 T_g에 기인된 변곡점이 나타나고 RMA의 경우 114 °C에서 T_g에 기인된 변곡점이, 160 °C에서 결정화에 기인된 피크가, 229 °C에서 T_m에 기인된 피크가 나타나는 반면 UPMR의 경우 0 °C 부근에서 T_g만이 나타나 RMA에 UD가 도입됨에 따라 T_g가 현저하게 감소되고 또한 결정성에 기인된 T_m이 나타나지 않았다. 반면 RMA-HEMA의 경우 T_g가 52 °C 부근에서 나타났으며 UPMRH의 경우 -5 °C 부근에서 T_g가 나타나 RMA의 카르복실기에 HEMA가 도입됨에 따라 카르복실기가 감소됨으로써 수소 결합력이 감소되어 T_g가 UPMR에 비해 다소 낮아지는 것으로 사료된다.

3.6. 내용매성 변화 측정

스티렌과 MMA의 함량비를 40%로 하여 가교 시킨 UPMR과 UPMRH의 여러 유기용매에 대한 내용매성을 알아보기 위해 각

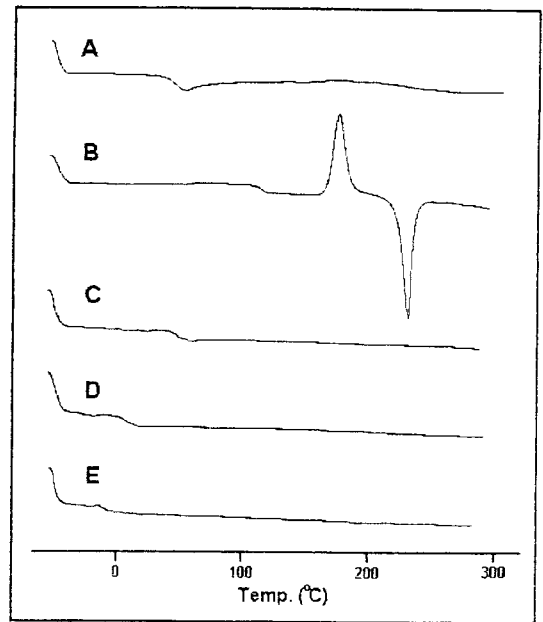


Figure 5. DSC curves of Rosin(A), RMA(B), RMA-HEMA(C), UPMR(D), and UPMRH(E).

Table 3. Swelling Ratio of UPMR and UPMRH in Various Solvents

		H ₂ O	10% H ₂ SO ₄	10% NaOH	Toluene	Methanol
UPMR	Styrene	0.711	0.604	7.230	8.683	8.712
	MMA	1.084	1.099	8.020	10.772	12.278
UPMRH	Styrene	0.599	0.433	3.273	6.550	3.940
	MMA	0.780	0.657	4.021	8.330	7.451

용매에 대하여 시료 0.5 g을 용매 50 mL에 넣고 5일간 상온에서 방치한 후 다음과 같은 식으로부터 팽윤비를 구하여 내용매성을 구하였으며 이들 시료를 각종 유기용매에 대하여 측정된 팽윤비를 Table 3에 나타내었다.

Swelling ratio =

$$\frac{\text{Weight of swollen resin} - \text{Weight of resin}}{\text{Weight of resin}} \times 100$$

Table 3에서 보면 가교제로써 스티렌을 사용하는 경우, MMA의 경우에 비해 내용매성이 우수하였으며, 특히 물과 산에 대해 매우 우수하였다. 또한 HEMA가 도입됨에 따라 전반적으로 내용매성이 향상 되었으며 특히 알콜과 알칼리용매에 대해 내용매성이 크게 향상되었다. 이는 로진내의 카르복실기가 HEMA로 치환됨에 따라 알칼리 용매에 대한 내용매성이 향상되는 것으로 보이며 또한 HEMA의 이중결합으로 인해 가교밀도가 증가되는데 기인되는 것으로 보인다.

3.7. 기계적 특성 측정

스티렌과 MMA의 함량비를 40%로 하여 가교시킨 UPMR과 UPMRH의 인장강도와 계면 접착력을 측정하고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 인장강도의 경우 스티렌을 사용한 경우가 MMA를 사용한 경우보다 가교도가 증가되어 인장강

Table 4. Tensile Strength and Adhesion Strength of UPMR and UPMRH

	Tensile Strength(MPa)		Adhesion Strength(MPa)	
	Styrene	MMA	Styrene	MMA
UPMR	55.25	43.65	1.61	3.19
UPMRH	59.88	48.99	2.32	3.89

도가 증가하게 됨을 알 수 있었으며, 또한 UPMR에 비해 UPMRH의 경우 HEMA내의 불포화기에 의해 가교도가 증가되어 인장강도가 55.25에서 59.88 MPa로 증가되었고 MMA로 가교시킨 경우는 44.65에서 48.99 MPa로 각각 증가되었다. 또한 계면 접착력에 있어서도 스티렌과 MMA를 사용하여 가교시킨 UPMR의 경우 각각 1.61 MPa과 3.19 MPa인 반면 UPMRH의 경우 2.32 MPa과 3.89 MPa으로써 HEMA가 도입됨에 따라 계면 접착력이 증가되었다.

4. 결 론

MA에 DEG를 반응시켜 불포화기가 도입된 에스테르형 디올을 합성한 다음 이를 RMA 또는 RMA-HEMA와 반응시켜 UPMR과 UPMRH를 합성하였다. 이를 스티렌과 MMA의 함량비를 40%로 하여 가교시킨 후 내용매성과 인장강도 및 접착특성을 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) MA에 DEG를 calcium acetate촉매 존재 하에서 200 °C에서 5시간 동안 반응시켜 불포화기가 도입된 에스테르형 디올을 합성하였다.
- 2) RMA 및 RMA-HEMA에 DEG와 말레산무수물을 calcium acetate촉매 존재 하에서 200 °C에서 8시간 동안 반응시켜 UPMR과 UPMRH를 합성하였다.
- 3) 합성물들의 열적특성을 살펴본 결과 UPMR의 경우 0 °C 부근에서 T_g 만이 나타나고 UPMRH의 경우 -5 °C 부근에서 T_g 가 나타나 RMA에 HEMA가 도입됨에 따라 T_g 가 낮게 나타났다.
- 4) 가교제로 스티렌과 MMA의 함량비를 40%로 하여 UPMR과 UPMRH를 가교시킨 경우의 여러 유기용매에 대한 내용매성에 있어서 가교제로써 스티렌을 사용한 경우가 MMA를 사용한 경우에 비해 가교도가 증가되어 내용매성이 향상되었으며 또한 UPMR에 비해 HEMA가 도입된 UPMRH의 경우가 내용매성이 증가되었다.
- 5) 가교제로 스티렌과 MMA의 함량비를 40%로 하여 UPMR과 UPMRH를 가교시킨 경우의 인장강도는 가교제로 스티렌을 사용한 경우가 MMA의 경우에 비해 가교도가 증가되어 인장강도가 증가되었으며 UPMR에 비해 UPMRH의 경우가 HEMA내의 불포화기에 의해 가교도가 증가되어 인장강도가 증가되었다.

6) 계면 접착력에 있어서 스티렌과 MMA를 사용하여 가교시킨 UPMR의 경우에는 각각 1.61과 3.19 MPa인 반면 UPMRH의 경우에는 2.32과 3.89 MPa으로써 HEMA가 도입됨에 따라 계면 접착력이 증가되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 연구비지원(과제번호 96-0300-15-01-3)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. D. Stoneciper and R. W. Turner, *Encyclo. Polym. Sci. Tech.*, Vol. 12, 139. John Wiley & Sons (1970).
2. J. C. Weaver, *Encyclo. Chem. Tech.*, 3rd Ed., Ed. by H. F. Mark and D. F. Othmer. Vol. 20, 197. John Wiley & Sons (1982).
3. H. I. Enos, G. C. Harris, and G. W. Hedrick, *Kirk-Othmer Encyclo. Chem. Tech.*, Vol. 17, 2nd ed., 475, John Wiley & Sons (1968).
4. C. A. Genge, *Anal. Chem.*, **31**, 1750(1959).
5. R. G. R. Bacon and L. Ruzocka, *Chem. Ind.*, 546(1936).
6. S. C. Saksena, H. Panda, Ahisanuddin and Rakhshinda, *J. Oil col. Chem. Assoc.*, **64**, 229(1981).
7. F. C. Magne, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 2079(1968).
8. R. V. Lawrence and N. J. Halbrook, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **2**, 182(1963).
9. S. Maiti and M. Maiti, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **20**, 109 (1983).
10. S. Maiti, S. S. Ray, A. K. Kundu, and M. Ghosh, *Eur. Polym. J.*, **21**, 131(1985).
11. N. Ogata and H. Tanaka, *Polym. J.*, **2**, 672(1971).
12. N. Yamajaki, F. Higashi, and J. Kawabata, *ibid.*, **12**, 2149 (1974).
13. Y. Imai, M. Kajiyama, S. Ogata, and M. Kakimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3183(1984).
14. Doo Whan Kang, Young Min Kim, and Dong Keon Kweon, *Polymer(Korea)*, **22**, 536(1998).
15. Dietrich Braun, Harald Cherdron and Werner Kern "Techniques of Polymer Syntheses and Characterization", John Wiley & Sons, New York, 205(1971).