

우레탄을 기초로 한 IPN 탄성체의 성질

민성기, 박찬영

부경대학교 공과대학 응용화학공학부

Properties of Urethane-Based IPN Elastomers

Seong-Kee Min, Chan-Young Park

Division of Applied Chemical Engineering, College of Engineering, Pukyong National University

Abstract

IPNs have interpenetrating motion and phase separation behavior of independent polymers, respectively, and also these are affected by the physical interaction of polymer components. First of all, 2- and 3-component IPNs based on PU are prepared by combination with two or three components of PU, PMMA, PS and epoxy resin. And then the entire physical properties concerning morphological and mechanical behaviors of these IPNs are measured by employing FT-IR, SEM, Rheovibron, and DSC, etc.

Compared with pure component, Tg's of IPN are shifted to a higher temperature in all IPN kinds, and these are considered in attribution to internal movement of glass transition temperature or partial phenomenon of interpenetration. Rheovibron measurement results in a broader distribution with peaks of $\tan\delta$ or E'' , and this morphologically represents a medium degree of partially mixed IPNs in confirmation of SEM photographs.

1. 서 론

다성분 고분자 물질의 연구개발 역사는 몇 단계를 거쳐 이루어 졌다. 이전에 이 분야는 단순한 균일 고분자들보다는 여러 가지 다양한 고분자들을 블렌딩하여 물성 변화를 시도하는 것이다. 같은 목적으로 grafts, blocks, 상호침투 고분자 망상체 (Interpenetrating Polymer Networks ; IPNs) 고분자들로서 몇 가지 불규칙한 결합으로 유용하고 다양한 제품을 만드는 것이다.

IPNs는 다성분 고분자 물질로서 두 독립적인 가교화된 고분자 망상체를 가지고

있으며 1960년 Miller에¹⁾ 의해 최초로 합성되었다. 상호침투 고분자 망상체는 둘 또는 그 이상의 가교화 고분자 망상체가 부분적 또는 전체적으로 물리적 내부 결합이 된 상태를 말한다.²⁾ 다른 많은 고분자 계와 마찬가지로 IPNs는 고분자 내에서 본질적으로 상호 서로 일치하지 않는 상분리의 거동을 가진다. 1964년 Kato가³⁾ osmium tetroxide를 사용하여 고분자 블렌드의 형태학적 연구에 많은 공헌을 하였으며 그 이후 양과 질적으로 크게 발전하였다. 또한 고분자 물질의 상태도가 연구되고 다성분계 고분자물이 추구하여야 할 열역학적, 구조적 방향 등이 정해졌다. 상호침투 운동은 고분자 성분들의 물리적 상호 결합을 통하여 서로 섞이는 형태이며 중합이 진행되어 겔화점에 도달될 때 까지 상분리가⁴⁾ 지속적으로 일어난다.

IPNs는 두 가지 방법에 의해 얻어질 수 있다.²⁾ 첫째로, 2단계의 공정에서 하나의 망상구조는 in situ에서 중합과 가교화가 일어난 후 잔류 번째 성분에 의해 팽윤된다. 둘째로, 한 공정에서 모든 단량체들은 혼합되어 지고 망상체 구조는 거의 동시에 형성된다.

한편 다른 관점에서, IPNs는 몇 가지 방법에 의해 얻어질 수 있는데 latex 블렌딩,^{2),5),6)} 순서에 의한 서열 중합^{2),5),7),8)} 그리고 동시중합 방법^{2),8),9),10)} 등이다. 일반적으로 동시중합 공정은 중합물의 성질에 기인하지만 결과적으로는 가장 적은 상 분리도를 가지면서 가장 높은 상호 침투 망상도를 갖는다. 그리고 서열 중합에서 처음 형성된 망상구조는 연속상의 망상 구조 같이 보인다. 이 계에서의 형태학은 가교밀도에 의해 지배된다. 가교는 물질에 의해 두 번째 망상체 domain의 상 크기를 조절할 수 있고, 성질들을 나타내 준다. 중합성분들이 가교가 일어나는가 또는 안 일어나는가에 따라 두 가지 형태의 IPNs의 형태가 나타날 것이다. Full-IPNs는 두 성분들 사이에서 가교가 형성된 것이고, semi- 또는 pseudo-IPNs는 성분들 중 하나만 가교가 되는 것을 말하며 앞서 언급한 바와 같이 동시 또는 서열 중합 방법에 의해 얻어진다. 일반적으로 고분자간 혼합은 혼합에 대한 엔트로피가 낮아 상용성을 기대하기 힘들며, 고분자의 역학적 블렌딩은 조잡한 다성분계의 형태학적인 결과를 가끔 가져온다. 그렇지만 IPNs의 경우에는 가교와 동시에 혼합이 이루어지므로 얇힌 사슬간 영구적인 결속에 의해 역학적으로 조절이 가능하다.¹¹⁾ 그래서 결과적으로 domain의 크기는 수 μm 에서 수십 nm 이며 궁극적으로 분해할 수 없는 구조를 갖게 된다.

Castor oil을 기초로 한 IPNs에^{12),13)} 대해서 연구 보고된 후 polyurethane (PU)-PMMA IPNs에 대한 많은 연구가¹⁴⁾⁻¹⁶⁾ 진행되어 왔다. 주로 수산기를 사용한 polyurethane 형태가 대부분이었으며 합성의 상호 연관성, 형태학, 역학적 거동, 충격 저항이나 소리나 진동의 감소 등의 목적으로 응용되는 다양한 연구가 진행되었다. 최근의 연구 동향으로는 공용매 존재하의 PU-polystyrene(PS) IPNs의 합성에서¹⁷⁾ 팽윤이나 반응속도, 탁도, 형태학의 변화 및 유리전이 온도의 이동 등이 연구 검토된

적이 있다.

IPNs의 고분자계가 넓은 온도 범위에 걸친 전이영역을 가지면 이 계는 에너지 흡수 효과가 크다고 볼 수 있다. 유리 전이 온도에서 고분자는 측정하는 시간의 길이와 사슬분절의 평균이동 시간이 거의 같은 고분자는 역학적이거나 주기적 운동기구로서 진동이나 음향 반사에너지 등을 포함하는 에너지 흡수 능력이 커진다. IPNs의 합성에서 높고 넓은 $\tan \delta$ 를 가지면 이러한 성질들을 더욱 더 잘 관찰할 수 있다.

본 연구에서는 PU, PMMA, PS, Epoxy의 성분 중 PU를 기초로한 2성분 IPN계와 3성분 IPNs계를 동시중합 방법으로 제조하고 이들의 형태학적인 측면과 탄성체로서의 역학적인 물성을 비교 검토하고자 한다.

2. 실험

2-1. 실험재료

PU의 주요 원료 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 tolylene diisocyanate ; 80 : 20 mixture of 2,4, and 2,6 isomers (TDI-80X)은 BASF사 제품이고 polytetramethylene glycol (PTMG), polypropylen glycol 2000 (PPG 2000)는 M&T사 제품이다. 쇠 연장제, 가교제 및 개시제 등을 사용하였으며 PTMG, PPG 2000, 1,4-butanediol (BD), 및 trimethylolpropane (TMP)는 0.1 mmHg 진공하에서 80℃로 5시간 건조시켜 사용하였으며 styrene 단량체와 divinyl benzene (DVB)은 5% KOH 수용액에서 정제한 후 0.1mmHg, 40℃ 진공하에서 건조 정제한 뒤 사용하였다. PU prepolymer의 가교제 및 쇠 연장제로서 TMP와 BD를 사용하였고 DVB를 PS의 가교제로 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. PU prepolymer 제조

PU prepolymer 제조는 MDI와 TDI를 기초로 한 prepolymer로 먼저 MDI prepolymer를 제조하기 위해 질소 가스 도입관이 부착된 반응조에 온도계, 교반기 및 환류 콘덴서를 장착하여 2당량의 MDI를 60℃에서 질소가스 분위기 하에서 천천히 교반하면서 1당량의 PPG 2000을 서서히 첨가하여 NCO기의 함량이 이론적인 량에 도달할 때까지 약 2시간 정도 반응시켰으며 (di-n-butylamine 적정법으로 결정), 제조된 prepolymer는 진공 용기에 저온 보관하여 IPNs 제조 때 사용하였다

TDI PU prepolymer(NCO/OH = 2)는 60℃ 질소가스 분위기하에서 만들었다. 1ℓ 반응조에 TMP 280g에 TDI 348g를 서서히 교반하면서 첨가하였으며 이론적 NCO기 함량에 도달될 때까지 반응하였다.

PMMA prepolymer는 질소 가스 도입관이 있는 반응조에 교반기, 온도계와 환류 콘덴서를 부착하고 정제된 MMA 단량체 118.3g과 1.2g의 benzoyl peroxide (BPO)를 넣어 BPO가 녹을 때까지 서서히 교반 혼합한 후 80℃에서 1시간가량 중합시키면 시럽형태의 중간체가 합성된다. 이 중간체를 급히 냉각시켜 반응을 중지시킨 후 MDI PU prepolymer와 함께 IPNs 제조에 사용한다

PS prepolymer는 질소 가스관이 부착된 반응조에 온도계 환류 콘덴서와 교반기를 장치하고 99.33g의 정제된 styrene 단량체에 0.61g의 DVB와 1g의 BPO를 혼합하여 BPO가 완전히 녹을 때까지 서서히 교반한 후 80℃에서 반응시켜 약 25%의 전환율인 점도가 약 500-700 cp에 도달되면 반응을 중지시키고 급냉한다. 이때 제조된 PS prepolymer 시럽은 IPNs제조에 사용된다.

Polyepoxide(PE) prepolymer는 상온에서 YD-128 37.4g에 DA 57.8g을 넣어 충분히 교반한 후 2,4,6-tris dimethyl amino methyl phenol(DMP-30)를 0.5% 가해 충분히 섞은 후 급냉시켜 IPNs 제조에 사용한다.

2-2-2. 2성분계 IPNs 탄성체의 제조

PU-PS계 IPN은 PU prepolymer에 TMP와 BD를 당량비 1:1 혼합물을 가교제 및쇄 연장제로 사용하였으며, PS prepolymer에는 DVB를 가교제로 사용하였다. PU prepolymer, BD/TMP 혼합물, PS prepolymer, DVB, BPO (PS의 1%)와 공용매를 혼합하여 5분간 격렬히 교반한 후 진공에서 30초 동안 탈기시킨다. 그 후 유리판에 도포하여 진공에서 탈기하면서 60℃에서 18시간, 80℃에서 12시간 및 110℃에서 3시간 중합하였다. PU와 PS의 IPNs는 여러 함량별 PU로 각각 조성하였으며 유리판 위에서 필름을 제조, 경화하였다 (U-S계). 순수 PU의 경우는 PPG를 1당량 첨가하여 제조하였고, 또한 TDI를 이용한 PU prepolymer 25g에 PTMG를 당량만큼 첨가하여 같은 조건으로 경화시켰다. 순수한 PS는 PS prepolymer 시럽을 그대로 사용하여 중합하였다.

PU-PMMA계 IPNs은 PU prepolymer에 TMP와 BD를 당량비 1:1 혼합물과 적당한 비율로 혼합한 후 약 5분간 급격히 교반하고 진공에서 30초간 탈기한 후 단량체의 증발을 방지하면서 밀폐된 두 유리판 사이에서 80℃에서 3시간 경화시켰다 (U-M계).

PU-PE계 IPNs은 PU prepolymer에 TMP와 BD를 당량비 1:1 혼합물과 PE prepolymer 시럽을 적당한 비율로 혼합한 후 약 5분간 급격히 교반하고 진공에서 30초간 탈기시킨다. 그 후 유리판에 충전시켜 진공 하에서 탈기하면서 80℃에서 12시간 경화시켰다 (U-E계).

2-2-3. 3성분계 IPNs 탄성체의 제조

PU-PS-PE IPNs은 PU, PS, PE prepolymer를 여러가지 무게비율로 혼합한 조성액을 5분간 격렬히 교반하고 진공에서 30초 동안 탈기시킨다. 그 후 유리판에 충전시키고 진공에서 탈기하면서 80℃에서 12시간 경화 시켰다.(U-S-E계). 같은 방법으로 PU, PMMA, PE 3성분계 IPNs을 제조하였다.(U-M-E계). 방법으로 PU, PMMA, PS 3성분계 IPNs을 제조하였으며, (U-M-S계) 유리판에서 만들어진 IPNs를 70% 에탄올로 이형체를 제거하기 위해 세척하고 건조 후 각종 시험기기에 맞는 시험편을 제작하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. FT-IR 분석 결과

Polyurethane을 기초로한 IPNs은 불연속 상을 가지고 있고, 에너지를 흡수할 수 있는 탄성체로서 2성분계 및 3성분계 IPNs의 FT-IR을 이용한 적외선 스펙트럼을 분석한 결과를 fig. 1~4에 나타내었다. Fig. 1~2는 2성분계 IPNs의 IR 스펙트럼이고 fig. 3~4는 3성분계 IPNs의 IR 스펙트럼이다. PU는 NCO기에 대한 주파수를 갖는다. 약 3030 cm^{-1} 부근에서 날카로운 띠를 가진 방향족 C-H 신축 진동이 나타나고 1500 cm^{-1} 과 1610 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 방향족 C-H 띠의 면외 꼬임 진동에 기인한 것이다. 2260 cm^{-1} 의 강한 피크가 나타난 것으로 보아 -NCO기가 있다는 것을 알수있다. 사실 PU는 -NCO기가 중결된 것으로 여기에서 실제 구별되는 흡수대는 $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 영역에서 나타나는 carbonyl기와 관련된 것들이다. 즉

$Y_{C=Oester} = 1746\text{ cm}^{-1}$, $Y_{C=Ourethane} = 1734\text{ cm}^{-1}$, 745 cm^{-1} 및 815 cm^{-1} 의 약한 띠는 p-치환 면외 회전 aryl기이다. fig. 1은 PU-PS 계 IPNs으로 25% PU가 함유된 U-S계이고, fig. 2는 PU-PMMA계 IPNs으로 25% PU가 함유된 U-M계 IPNs의 IR 스펙트럼이다. Fig. 1은 경화 시간과 온도에 따른 변화로서 잔여 -NCO기의 2270 cm^{-1} 에서의 흡광도는 온도가 110℃에서 가장 작은 피크가 나타났고 60℃에서 큰 피크가 나타났다. 그러나 110℃에서 3시간 경화 보다 80℃에서 12시간 경화 시 두 피크는 큰 차이를 보이지 않았다. 상호침투 망상체가 이루어지고 경화가 잘 일어나면 잔여 -NCO기의 농도는 떨어져야 하므로 온도에 따른 변화 시 110℃에서 3시간의 경화가 가장 좋으나 $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 carbonyl기가 80℃에서 잘 나타나고 있고 110℃에서는 거의 찾아 볼 수가 없어 경화 온도 및 경화 시간을 80℃에서 12시간이 적당하다. Fig. 2는 PU-PMMA계로서 $2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$

대에 있는 PU와 1000~1500 cm^{-1} 대에 있는 PMMA가 확실한 비율로 나타났다. PU의 함량이 증가할수록 단파장대의 흡광도가 크게 나타났고 PMMA의 함량이 증가할수록 장파장대의 흡광도 피크가 크게 나타남을 알 수 있었다. 전반적인 결과로서는 PU가 25~50% 함량에서 고른 분포를 보여주고 있으므로 3성분계 전반에 걸쳐 이를 응용하였다.

Fig. 3은 PU prepolymer 10부와 PE prepolymer 1부에 PS prepolymer를 1, 2, 3, 4, 5부의 비율로 증가시키면서 나타난 IR 스펙트럼이고 fig. 4는 PU prepolymer 10부에 PS와 PE prepolymer를 같은 비율로 증가시키면서 나타난 그림이다.

Fig. 4에서는 PU 10부에 PS와 PE가 동량씩 증가하면서 제조된 IPN의 IR 스펙트럼으로 epoxy함량이 증가할 수록 2300 cm^{-1} 부근에서 흡수띠가 증가함을 알 수 있다. Epoxy의 함량이 증가함에 따라 망상체의 가교화 내지 얽힘의 집합점이 증가하여 분자간 상호침투가 잘 일어났다고¹⁸⁾ 볼 수 있으며 이는 fig. 8에서도 확인할 수 있다.

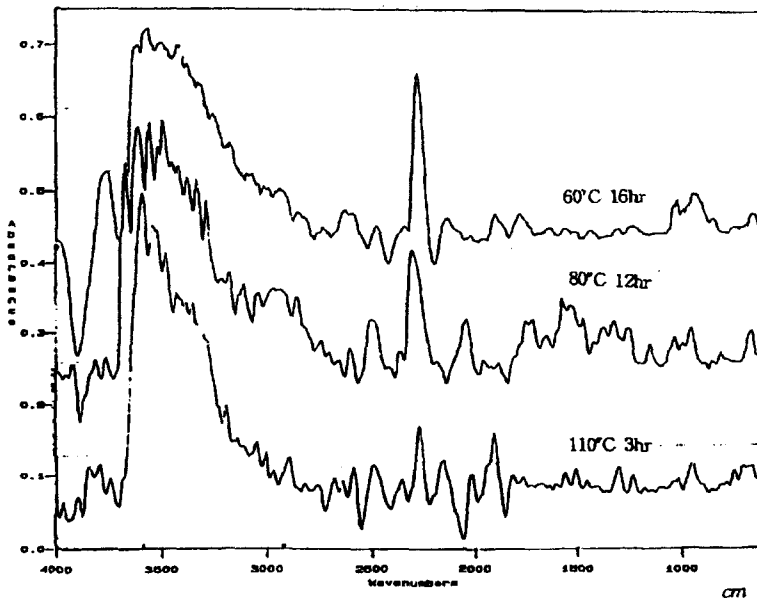


Fig. 1. FT-IR spectra of U-S series(25% PU contents) IPNs at various temperature.

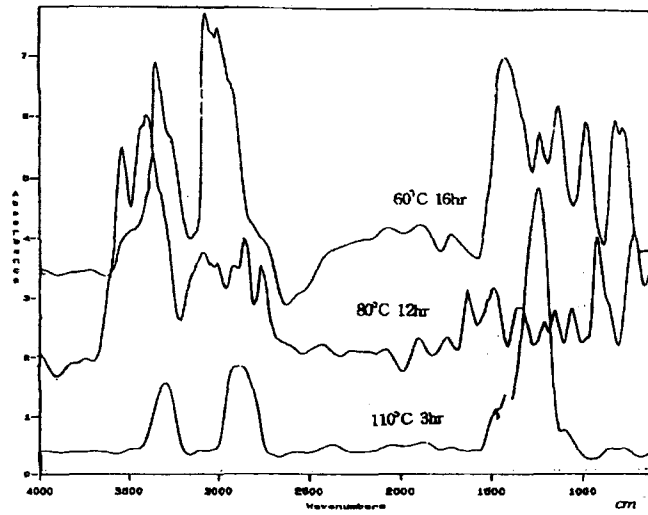


Fig. 2. FT-IR spectra of U-M series(50% PU contents) IPNs at various temperature.

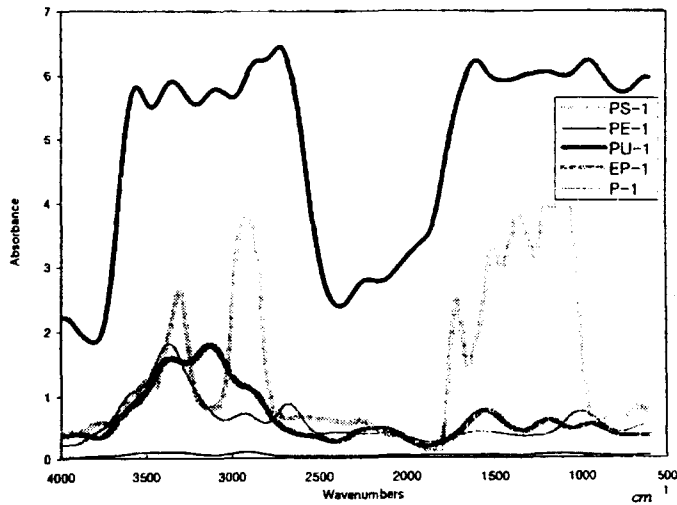


Fig. 3. FT-IR spectra of PU-PE-PS IPNs at constant PU / PE contents.

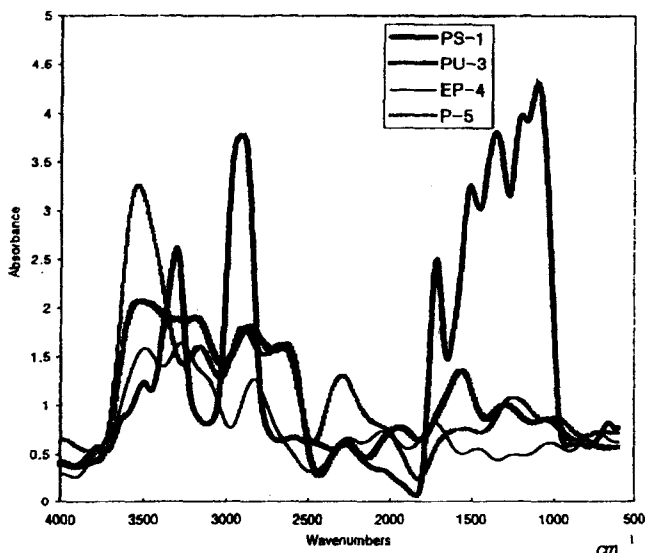


Fig. 4. FT-IR spectra of PU-PE-PS IPNs at constant PU contents.

3-2. Morphology

PU는 다른 물질보다 osmium tetroxide를 더 잘 흡수하여 착색된다. 이렇게 착색된 IPNs의 시험편을 형태학적 고찰을 위해 시료를 전처리 하여 액체 질소내에서 동결시켜 그 파단면을 SEM을 이용하여 조사하였으며 그 결과를 fig. 5~7에 나타내었다. IPNs의 특성상 각 함량에 따라 PU가 상 분리된 것을 보여주고 있으며 분산된 상의 domain 크기는 $0.5\mu\text{m}$ 정도이고, 2성분 PU-PS(60 : 40), TPT3(PU : PMMA = 40 : 60), MPT5 (PU : PMMA = 80 : 20) 및 T3(PU : PE = 60 : 40)계에서 나타난 바와 같이 갈라진 흔적의 금이 간 것 보다 더욱 큰 전단이나 틈이 있는 미세한 공간이 나타나 있으며¹⁵⁾ 이러한 틈은 PU domain (MPT5) 주위에 나타나 있으며 부분적으로 전단변형의 형태가 보이고 있다. 이 경우 상호침투 망상체 고분자들은 그들 스스로 가교화가 이루어지고 이로 인해 갈라지려고 하는 것을 억제하는 쪽으로 진행된다고 생각된다. 그래서 파단면에 대한 미세한 공간은 고무상 입자 주위에 틈의 성장과 억제가 일어나 나타나는 현상으로 해석될 수 있다. 이것은 고무상 입자의 중심선에 최대 응력의 농축이 일어난다고 추측할 수 있으며 이러한 응력은 3축 방향의 인장력으로 입자가 매트릭스내에서 잘 튕길 수 있을 것이다.¹⁹⁾ 2성분 계의 IPNs에서는 최초 90% PU 이상에서는 PU가 연속 상으로 나타났으나 PU가 90% 이하에서는 불연속 상으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 3성분 계에서도 불연속 상이 나타났다. 이것은 상호 침투로 인해 가교 밀도가 증가한 것으로 해석되어진다. 이러한 거동

은 PU-PMMA계에서 잘 섞여 있음으로 인해 나타난다. 상은 90% PU에서 반대로 되지만 PU-PS계처럼 아주 광범위하게 되지는 않는다. 80% PU에서 PMMA상은 보다 더 연속적으로 되고 PU상은 부분적으로 내부적 연결이 되어 있더라도 퍼질려고 한다. 퍼져있는 PU 상은 20% PU에서 분명히 고립되어 있는 것처럼 보인다.



Fig. 5. Electromicroscopic photograms of PU-PS IPNs. (a. PU60/PS40, b. PU40/PS60)

일반적으로 연속적이란 정의로서 PU 함량뿐만 아니라 PMMA 함량이 85%를 초과하면 형태학적으로 잘 퍼져있는 상의 형태가 발생한다. PU함량이 85%미만이나 15%를 초과하면 IPN의 형태학은 지역적인 상의 연속성을 갖거나 또는 전부 연속 상을 갖는 복잡한 상이 된다. 이 형태학은 두 중합속도와 관계되는데 중합속도가 거의 같거나 처음부터 망상구조를 형성하려면 연속 상으로 되는 경향을 추측할 수 있다. 상대적 반응속도는 상 분리도(분산상의 크기)에 영향을 미치고 있고 이러한 것은 PU-PS IPN's에도 보고되고 있으며 이러한 결과는 Touhsaent²⁰⁾의 결과와도 잘 일치하고 있다. 연속 상이나 분산된 상을 동일시하는 것은 어려운 문제다. 유사 IPNs내

domain상의 크기와 선상 블렌드 계의 크기는 비슷한 2-8 μm 정도이며 이것은 다른 보고 된 바 보다 domain 크기는 확실히 크다.



Fig. 6. Electromicroscopic photograms of PU-PMMA IPNs.
(a. PU80/PMMA20, b. PU40/PMMA60)

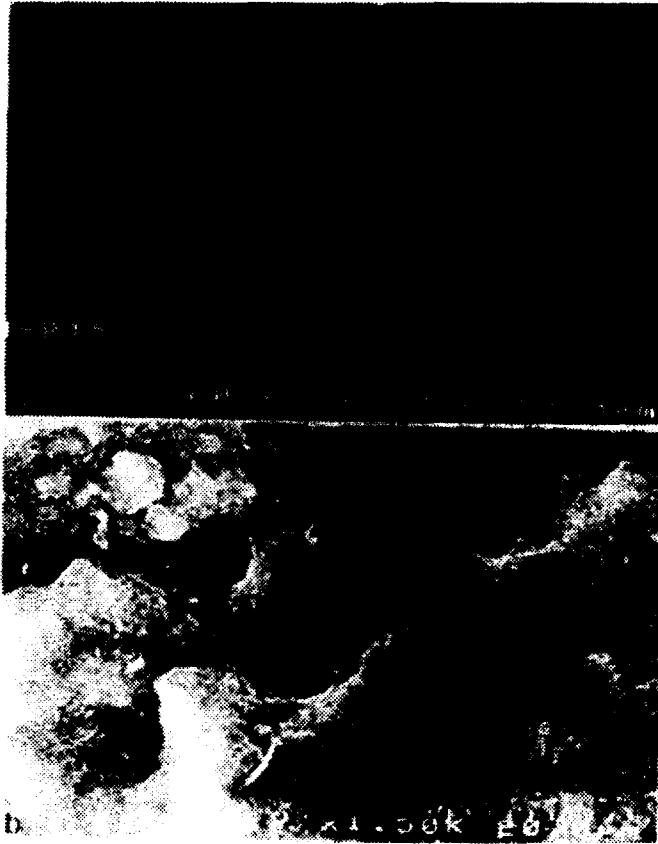


Fig. 7. Electromicroscopic photographs of PU-PMMA IPNs and PU-PE IPNs.
(a. PU80/PMMA 20, b. PU100/PE60)

3-3. 열적성질 및 물성변화

Table 1에 IPNs의 유리 전이 온도 (T_g) 및 용융 온도 (T_m)을 나타내었다. Table 1a에 나타난 바와 같이 PU-PE의 경우 epoxy 함량이 증가할수록 T_m 이 증가함을 알 수 있었고, 같은 방법의 측정에서 PU-PS인 경우 PS의 함량이 증가할수록 T_g 와 T_m 도 같이 증가하였음을 확인하였다. Table 1b에서의 PU-PMMA계에서는 PMMA 함량이 증가하면 T_m 은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 PU의 T_m 에 비해 epoxy나 PS의 T_m 이 높고 PMMA의 T_m 은 낮은 관계라고 생각된다. 가교된 성분들의 T_g 에 대응한 두 개의 T_g 가 관찰되었다. 그러나 이러한 T_g 들은 오른쪽으로 이동되었다. 이러한 T_g 의 이동은 비록 작지만 측정 오차 내는 아니며 기본 상에서 상호침투에 기인한 것으로 믿어진다. 이러한 결과는 각각의 망상체에서 두 개의 구별된 T_g 를 보여준 다른 사람들의²¹⁾ 실험과 잘 일치하고 있다. 큰 상에서 domain이 두 개로 나타나고 IPN의 작은 상 분리에

서는 Tg사이에 하나가 나타나고, ^{5), 22)} 중간 섞임의 고분자쌍에서의 IPN은 Tg는 두 개의 오른쪽으로 이동하고 있음을 보여주고 있다.

어떤 IPN계에서 고무상과 유리상 성분의 가교가 이루어져 있으며 각 가교의 상호침투는 사슬의 상호침투가 일어나 유사한 밀도효과의 결과를 나타낼 것이다. 상이 분리된 계에서 IPN의 물성의 변화는 유리상의 분산상에 의해 강화된 결과이며 물리적 얽힘이 증가하고 상호침투로 인해 기본상의 접착이 증가한 것에 기인한다. 이 경우 강화는 상 접착력, 작은 domain크기 상호침투로 인해 큰 탄성 보강제로써 고무의 역학적 강화로 해석된다. IPNs의 유리전이 거동은 그들의 형태학에 의존한다. 4가지 경우가 관찰되는데 첫째, 각 가교와 연관된 두 개의 Tg가 구별되고 둘째, 구별은 되나 내부로 이동된 Tg들²³⁾ 셋째, 각 가교의 Tg들 사이의 중간에 나타나는 하나의 폭 넓은 Tg²⁴⁾ 그리고 마지막으로 각 가교의 Tg들에 대한 중간에 뚜렷이 나타난 Tg이다. 유리전이 온도의 내부 이동이나 합치는 상호침투의 부분적 현상으로 나타난다. 그렇지만 이러한 내용은 형태학적 이성체를 (상호침투가 없는 가교화된 고분자 앙상체의 블렌드) 가진 IPN's의 유리전이 온도 거동에서는 조심스럽게 비교되어야 한다.

IPNs의 형태학적 이성체는 가교화된 고분자의 강인한 성질로 인해 얻기는 불가능하다. 상호교대의 형태는 균일한 고분자에서 단 하나의 가교화된 망상구조를 가진 유사 IPNs이나 선상 블렌드이다. 유리전이온도거동의 비교는 유리전이 이동이 가교밀도의 차이에 의해 이루어진다고 알려져 있다. 역학적 성질을 관찰하기 위해 Rheovibron을 이용하여 -150℃에서 +100℃까지 온도 범위에서 각종 IPN's을 측정 한 결과는 다음 fig. 8, 9, 10과 같다. Rheovibron에 의한 변화를 고찰해 보면 fig. 8에 PU 40과 PS 60을 혼합한 IPN을 나타내었다. fig. 8에 나타난 바와 같이 -28.7℃, -130.8℃에서 각각 2개의 유리전이온도가 관찰되었다. 이러한 물성변화를 온도에 따른 손실 tanδ를 나타낸 것이 fig. 9와 fig. 10이다. Fig. 9는 2성분계 IPNs로 PU 80과 PMMA 20 (TPT1), PU 60과 PMMA 40 (TPT2)이고, fig. 10은 PU와 PE의 2성분계 IPNs로 조성 T-1, T-2, T-3이다.

Table 1. Comparison of Tm and Tg for IPN elastomers

series	PU	EP	Tm(℃)
T-1	100	20	336
T-2	100	40	348
T-3	100	60	348
T-4	100	80	351

(a) Melting temperature of T series IPNs

series	PU	PMMA	T _g (°C)	T _m (°C)
TPT1	80	20	8.5(-80)	262
TPT2	60	40	-31.1	-
TPT3	40	60	-	-
TPT4	25	75	26	233.8
TPT5	20	80	-	225

(b) Comparison of T_m and T_g for TPT series IPNs

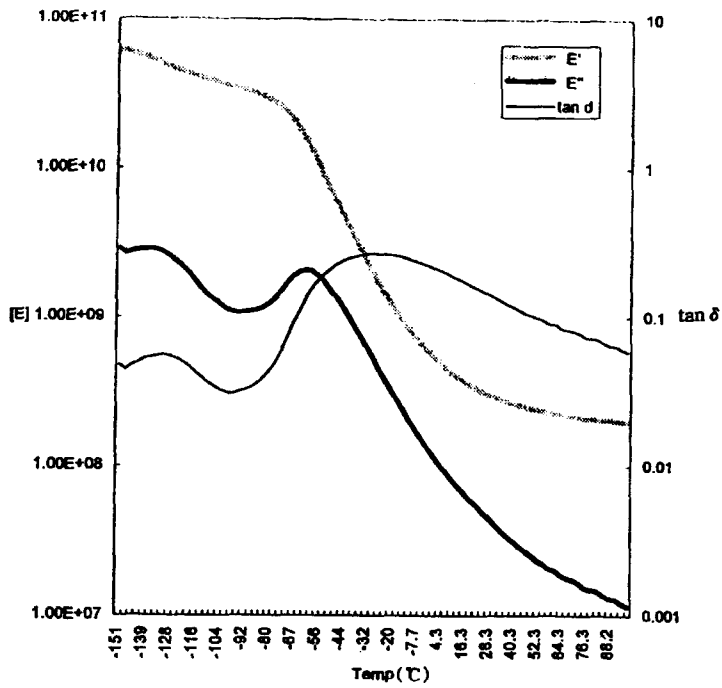


Fig. 8. Rheovibron spectrograph of PU40 / PS60 IPNs.

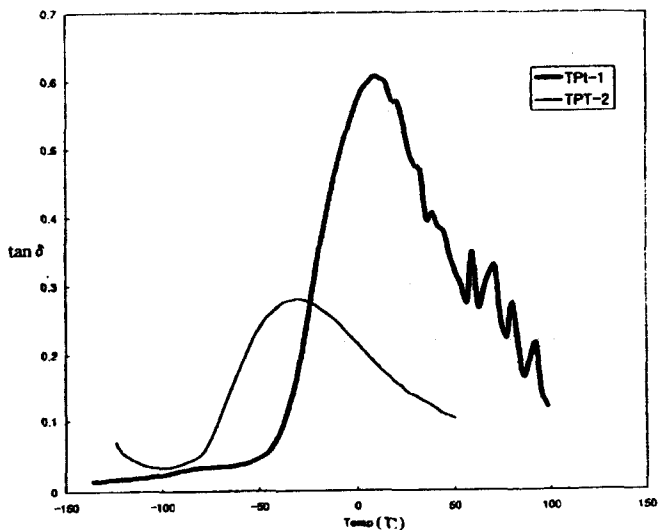


Fig. 9. Temperature dependence of $\tan\delta$ for TPT1 IPNs.

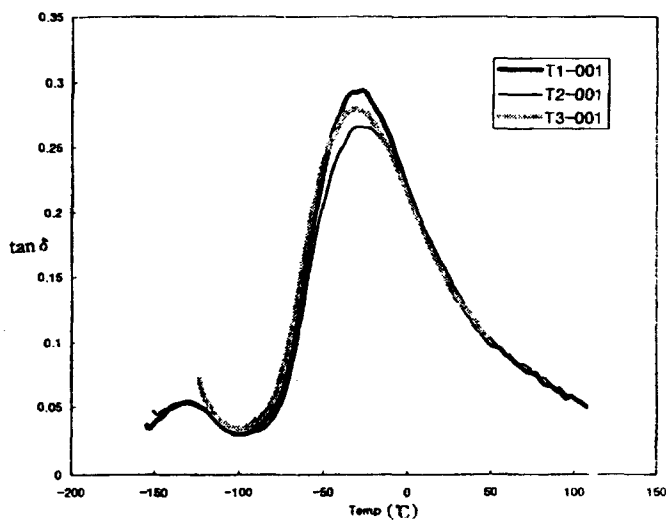


Fig. 10. Temperature dependence of $\tan\delta$ for T series IPNs.

Fig. 11은 온도에 따른 손실 modulus E'' 으로 fig. 9~10과 비교하여 $\tan\delta$ 와 E'' 의 피크가 넓게 분포되어 있으므로 형태학적으로 중간정도 섞임을 알 수 있다. 또한 열적성질을 보완하기 위해 DSC를 이용하여 IPNs과 그들 성분의 망상체를 보여주었다. 상온이상의 DSC의 열분석에서는 1개의 T_g 도 확인하지 못했으나 Rheovibron 에서는 실제 2개의 T_g 를 확인하였다. 그 이유는 사슬분절 운동으로부터 역학적 완화가 일어

나 두 성분의 상 분리된 형태가 각기 개별적인 유리 전이 온도로 나타난 것이다.

탄성체의 성능은 역학적 음향에너지를 흡수하는 탄성체의 성능은 Rheovibron 연구에 의해 동적 점탄성 성질로 나타난다. 탄성체에서 넓은 영역의 유리 전이 영역은 중간정도의 융합적 형태학을 나타내고 있으므로 소리 흡수에 응용할 수 있는 거동의 성질이다. IPNs의 Rheovibron 스펙트럼을 비교하면 단일 $\tan\delta$ 와 E'' 피크가 넓게 분포되어 있으므로 형태학적으로 중간정도 섞임(용융)된 것을 볼 수 있다. T_g 는 경질의 epoxy 성분의 존재로 인해 높은 온도 쪽으로 이동되었다. 여러 조성으로 만들어진 IPNs은 폼을 형성하여 가장 넓은 그리고 가장 높은 손실 피크를 가진 계이며 이들은 25℃ 부근에 놓여 있었다. 이것은 아주 좋은 소리를 약화시키는 가장 기본적인 특징 즉 가죽이나 세포로 된 구조를 가진 넓은 전이 고분자와 같은 두 가지가 결합된 것이다. 폼을 만드는 것은 이러한 탄성체에 기초로 한 것이다. 쇠 연장체로서 amin을 가진 짧은 diol로 인해 PU 쇠 내에 몇 개의 단단한 부분이 증가함으로써 넓은 영역의 손실 피크의 크기는 감소하고 높은 온도 쪽으로 서서히 이동한다.

$\tan\delta$ 피크가 상온 쪽으로 이동하는 것은 상호침투 효과로 인한 준 혼용형태 (semi-miscible morphology)이다. 이때 $\tan\delta$ 의 최고 피크가 감소하며, 전 영역에 걸쳐 곡선은 감소한다. 이러한 IPNs은 보통 에너지 흡수능력은 크게 향상되어 진다고 알려져 있다.²⁵⁾ $\tan\delta$ 가 넓은 온도범위에 대해 높게 나타나는 것은 소리 흡수에 매우 중요한 factor이며 T_g 도 같이 영향을 미친다.

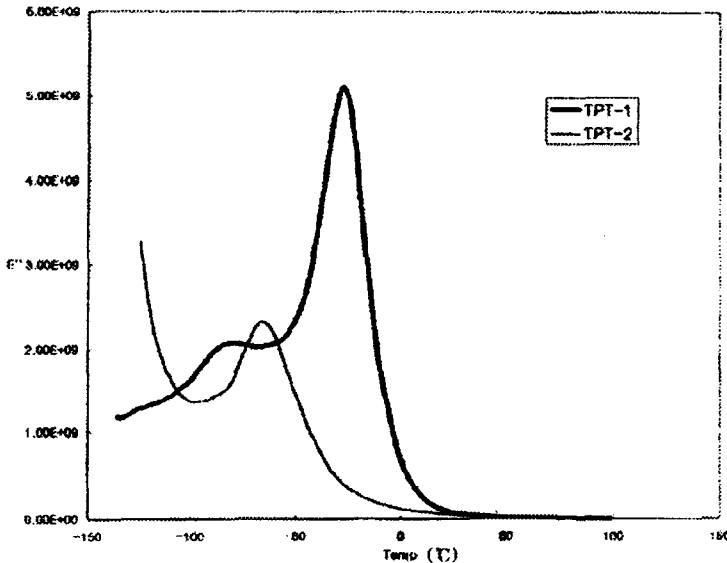


Fig. 11. Temperature dependence of E'' for TPT1 and TPT2 IPNs.

4. 결 론

본 연구에서는 PU, PMMA, PS, Epoxy의 성분 중 PU를 기초로한 2성분 IPNs계와 3성분 IPNs계를 동시중합 방법으로 제조하고 이들의 형태학적인 측면과 역학적 인 물성을 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

IPNs의 특성상 모든 계에서 상 분리가 일어났으며 2성분계 IPN의 경우 PU 함량이 90% 이상에서 연속상이 나타났다. IPNs의 낮은 온도 Tg가 높은 온도쪽으로 이동되는 것은 유리 전이 온도의 내부이동이나 상호침투의 부분적 현상이며 유리상의 분산상에 의해 상 상호간의 접착력이나 작은 domain크기의 상호 침투로 인해 큰 탄성 보강제로서 IPN의 역학적 강화된 결과이며 물리적 얽힘이 증가하고 상호침투로 인해 상의 접착이 증가한 것으로 생각되어진다. 그리고 $\tan\delta$ 나 E'' 의 피크가 넓게 분포되어 있으므로 형태학적으로 중간 정도의 섞임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998학년도 부경대학교 발전기금재단의 학술연구비 지원사업에 의하여 연구 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. R. Millar, J. Chem. Soc., 263, 1311 (1960).
- 2) L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, 65 (1981).
- 3) K. Kato, J. Polym. Sci., Part B, 4, 35 (1966).
- 4) S. C. Kim, D. Klemperner, K. C. Frisch, W. Radigan, and H. L. Frisch, Macromolecules, 9, 258 (1976).
- 5) L. H. Sperling, T. Chiu, C. Hartman, and D. Thomas, Int. J. Polym. Mater., 1, 331 (1972)
- 6) J. Grates, D. Thomas, E. Hickey, and L. H. Sperling, J. Appl. Polym. Sci., 19, 1731 (1975).
- 7) H. Adachi and T. Kotaka, Polym. J., 14, 379 (1982).
- 8) I. Hermant and G. Meyer, Eur. Polym. J., 20, 85 (1984).

- 9) S. Kim, D. Klemperner, K. Frisch, and H. Ghiradella, *Polym. Eng. Sci.*, 15, 339 (1975)
- 10) H. Djomo, A. Morin, D. Damyanidu, and G. Meyer, *Polym.* 24, 65 (1983).
- 11) H. L. Frisch, K. C. Frisch, and D. Klemperner, *pure Appl. Chem.*, 53, 1557 (1981).
- 12) P. Patel and B. Suthar., *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 841 (1989).
- 13) P. Patel, T. Shah, and B. Suthar., *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1037 (1990).
- 14) M. T. Tabka, J. M. Widmaier, and G. C. Meyer, *Macromolecules*, 22, 1826 (1989).
- 15) T. Hur, J. A. Manson, R. W. Hertzberg, and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 1933 (1990).
- 16) M. Akay, S. N. Rollins, and E. Riordan, *Polymer*, 29, 37 (1988).
- 17) S. K. Kim and S. C. Kim, *Polymer Bulletin* 23, 141 (1990).
- 18) M. Kamiyama, T. Saito, and K. Asai, U.S. Patent 4,552,944 (1985).
- 19) R. E. Robertson and V. E. Mindroiu, *Polymer Eng. Sci.*, 27(1), 55 (1987).
- 20) R. L. Touhsaent, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, *J. Polym. Sci.*, 46, 175 (1974).
- 21) K. C. Frisch, H. L. Frisch, and D. Klemperner, *J. Elastoplastics*, 3, 2 (1971).
- 22) L. H. Sperling, D. W. Taylor, M. L. Kirkpatrick, H. F. George, and D. R. Bardman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 73 (1970).
- 23) A. J. Curtius, M. J. Covitch, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, 12, 101 (1972).
- 24) D. R. Bardman, H. F. George, M. L. Kirkpatrick, C. H. Sperling, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 73 (1970).
- 25) K. C. Frisch, "New Developments In Urethane Raw Materials" Technomic Pub., (1993).