

폴리우레탄-에폭시 SIN의 반응속도와 물성에 관한 연구

김 병 선 · 김 성 철

한국과학기술원 화학공학과

(1989년 9월 26일 접수)

Reaction Kinetics and Properties of the Polyurethane-Epoxy SIN

Byung Sun Kim and Sung Chul Kim

Dept. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

Cheongryang P. O. Box 131, Seoul 130-650, Korea

(Received September 26, 1989)

요 약 : 폴리우레탄과 에폭시를 동시 중합하여 제조한 상호침투 고분자구조(SIN)의 반응 속도와 물성을 연구했다. polyol로 poly(propylene glycol)과 poly(tetramethylene ether) glycol을 사용해서 두 종류의 폴리우레탄(PPGPU, PTMGPU)를 제조했다. PPGPU/epoxy SIN의 반응 속도를 DSC로 연구한 결과 에폭시 반응은 PU의 사슬 연장제와 가교제 혼합물에 의해서 조금 빨라졌고 PU 반응은 anhydride 때문에 지연되었다. SIN의 형성 중 PU 반응은 에폭시 함량이 많아짐에 따라 지연되는 정도가 감소했으나 에폭시 반응은 거의 변화가 없었다. DMA 결과 PPGPU/epoxy SIN은 전 조성에서 상용성이 매우 좋았고 PTMGPU/epoxy SIN은 상용성이 조금 떨어졌다. PTMGPU/epoxy SIN은 PU가 20%일때 인장강도 최고치를 보였다. 충격강도는 PU함량이 증가함에 따라 두 SIN 모두 증가했고 PTMGPU/epoxy SIN이 PPGPU/epoxy SIN보다 충격강도가 높았다.

Abstract : Reaction kinetics and properties of two component simultaneous interpenetrating polymer networks(SIN's) from polyurethane(PU) and epoxy were studied. Two PU's (PPGPU, PTMGPU) were prepared by using poly(propylene glycol) (PPG) and poly(tetramethylene ether) glycol (PTMG) as the polyol. The kinetics of PPGPU/epoxy SIN was studied by the differential scanning calorimetry. Epoxy curing reaction was slightly accelerated by the mixture of chain extending agent and crosslinking agent. PU reaction was retarded by the anhydride of the epoxy curing agent. During the SIN formation, the retardation effect of NMA on PU reaction decreased as the epoxy content was increased. But the epoxy reaction was not influenced very much. From the dynamic mechanical analysis, it was found that PPGPU/epoxy SIN's had a very good compatibility over the whole composition range. PTMGPU/epoxy SIN had slightly poor compatibility. The tensile strength of PTMGPU/epoxy SIN showed maximum at 20% PU. The impact strength of all SIN's was enhanced as the PU content was increased. The PTMGPU/epoxy SIN had higher impact strength compared to PPGPU/epoxy SIN.

서 론

상호침투하는 고분자구조(IPN, interpenetrating polymer network)는 두가지 이상의 고분자가 서로 물리적으로 얹혀있는 상태로서 불용불융의 성질을 가지고 있다.¹ Catenane의 개념으로부터 시작된 IPN은 1960년 Millar로부터 알려지기 시작하여 1969년 이후 Frisch, Sperling 등에 의하여 활발히 연구가 진행되고 있다. IPN의 제조 방법은 단계중합과 동시중합으로 크게 나눌 수 있으며 단계중합으로 얻은 제품은 SIPN, 동시중합으로 얻은 제품은 SIN이라 한다.²

IPN은 불용 불융의 열경화성 수지들로서 이루어진 blend이므로 공업적 이용에 어려움이 따르나 다른 blend에서 얻을 수 없는 특수한 물성을 많이 갖고 있기 때문에 toughened plastics, 방음 및 방진용 물질, 이온교환수지 등 앞으로 응용 분야가 매우 넓다. 최근에는 RIM의 발전과 더불어 IPN을 RIM 물질로 개발하기 위한 연구가 매우 활발히 이루어지고 있다.³⁻⁵

본 연구에서는 polyurethane-epoxy SIN의 RIM 공정을 개발하기 위한 기초 연구로서 반응속도를 살펴보고 polyol의 변화에 따른 물성의 변화를 살펴보고자 한다.

실 험

시 약

실험에 사용된 시약을 Table 1에 정리하였다. 시료내의 수분을 제거하기 위하여 PTMG, PPG, BD/TMP 용액은 30℃, 2 mmHg에서 약 6시간 동안 진공 건조시킨 후에 사용하였다.

합 성

PU-Prepolymer의 합성: Isocyanate 말단기를 갖는 PU-prepolymer는 IPDI와 polyol (PPG, PTMG)를 2:1당량비로 70℃에서 반응시켜 얻었다. 이때 촉매인 T-12의 양은 0.5phr 이었다. 교반기, 온도계와 질소 주입구, 분액누두, 환류 냉각기를 장치

Table 1. Materials

Designation	Description	Source
DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A(YD-128)	Kuk Do Chem.
NMA	Nadic methyl anhydride	Tokyo Kasei
BDMA	Benzyl dimethylamine	Tokyo Kasei
IPDI	Isophoron diisocyanate	Fine Chem. Co.
PPG	Poly(propylene) glycol M.W.=402	Korea Polyol
PTMG	Poly(tetramethylene ether) glycol M.W.=977.35	du Pont
BD	1,4-Butanediol	Tokyo Kasei
TMP	Trimethylol propane	Tokyo Kasei
T-12	Dibutyltin dilaurate	M&T Chem. Co

한 250ml 4구 플라스크에 2당량의 IPDI를 넣고 분액누두에는 polyol을 1당량 넣은 다음 heating mantle를 이용하여 플라스크의 온도를 70℃로 유지한 뒤 교반하면서 분액누두에 있는 polyol을 방울 방울 떨어뜨리면서 di-n-butylamine 적정법⁶에 의하여 측정된 잔류 isocyanate 양이 이론치의 $\pm 5\%$ 에 이를 때까지 반응 시켰다. 반응 중에는 반응물이 수분과 반응하는 것을 방지하기 위하여 질소가스를 주입하였다. 합성된 PU-prepolymer는 진공 오븐에서 보관하였다.

PU의 합성: PU의 쇄연장과 가교반응을 하기 위하여 4:1당량비의 BD와 TMP의 균일 용액을 PU prepolymer에 섞었다. 이때 NCO기와 OH기의 당량비는 1.05:1이었다. 가교결합 사이의 분자량 이론치, Mc는 PPG를 사용했을 경우 4683이었고 PTMG를 사용했을 때는 7560이었다. 중합 과정에서 생긴 기포를 2mmHg 감압 하에서 제거한 후 stainless steel로 된 mold에 주입하였다. mold에는 두께가 188 μ m인 PET film에 silicone 이형제를 발라 반응물이 쉽게 이형되도록 하였고 두께가 2mm, 3mm인 stainless steel spacer를 사용하였다. 80℃로 유지된 hot press에서 반응물을 넣고 3시간 반응시킨 다음 120℃에서 4시간 반응시키고 찬물에서 급냉시켰다. Epoxy, IPN도 같은 조건에서

제조하였다.

Epoxy Network의 합성: Epoxy resin인 DGEBA에 경화제인 NMA와 BDMA를 100:80:3의 비율로 섞어 교반시킨 다음 mold에 주입하였다.

PU-Epoxy IPN의 합성: PU-prepolymer, epoxy resin(DGEBA), 경화제(NMA), 촉매(BDMA), BD/TMP를 정해진 무게 분율에 따라 섞고 완전히 교반하였다. 기포를 제거한 후 mold에 주입하였다.

측정방법

DSC: 반응속도를 연구하기 위해 dynamic DSC법을 사용했다. du Pont Model 990 thermal analyzer에 du Pont Model 910 DSC를 장치하여 발열을 측정하였다. 5-7mg의 반응 혼합물을 액체 pan에 넣고 밀봉한 다음 DSC cell에 넣었다. 가열 속도를 10°C/min로 고정하여 10°C부터 250°C까지 가열하였다.

DMA(Dynamic Mechanical Analysis): du Pont Model 981 DMA와 990 thermal analyzer를 사용하여 dynamic Young modulus 및 $\tan\delta$, T_g 를 측정하였다. 가열 속도는 10°C/min로 하였고 온도 범위는 -80°C에서 200°C이었다.

충격강도 시험: Yasuda Seikei impact tester를 사용하여 충격강도를 측정하였다. Izod type의 시편을 ASTM D256 규격으로 만들어 사용하였다.

인장강도 시험: Instron Model 1127 tensile tester를 사용하여 인장강도 연신율, 탄성을 등을 측정하였다. 시료는 microtensile 규격(ASTM D1708-66)으로 만들었고 인장속도는 50mm/min로 측정하였다.

결과 및 검토

반응속도

Fig. 1에 epoxy 반응에 대한 PU prepolymer와 BD/TMP의 영향을 나타내었다. BD/TMP 1phr을 epoxy 혼합물에 섞었을 때의 발열 곡선이 b인데 순수한 epoxy 반응에 비해서 곡선이 broad해

지고 최대점의 온도가 약간 낮아졌다. 이것은 epoxy 반응에 대한 alcohol의 촉매 효과 때문이다.⁷ c곡선은 PU prepolymer를 1phr 섞었을 때의 발열 곡선인데 BD/TMP와 비슷한 촉매 효과를 관찰할 수 있다. 그러나 전반적으로 볼 때 PU prepolymer나 BD/TMP의 영향은 그리 크지 않다고 볼 수 있다. Fig. 2에는 PU반응에 대한 epoxy 경화제인 NMA의 영향을 나타내었다. epoxy resin과 촉매는 1phr까지 넣었을 때 별 영향이 없었다. NMA에 의해서 PU반응이 크게 지연되는 것을 곡선 b에서 볼 수 있다.

Fig. 3은 PU/epoxy SIN의 조성 변화에 따른 효과를 살펴 본 그림이다. 저온에서의 peak는 PU

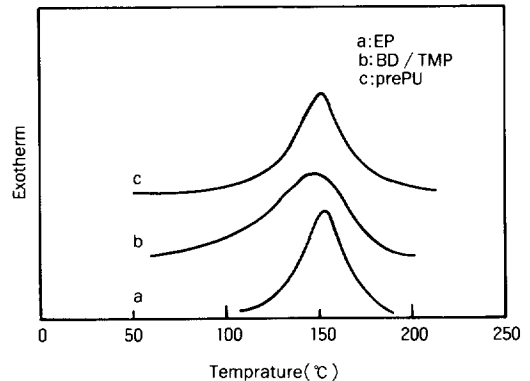


Fig. 1. Effect of PU prepolymer and BD/TMP mixture on the epoxy reaction.

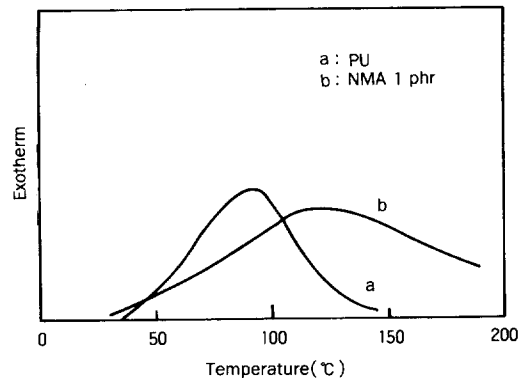


Fig. 2. NMA effect on the PU reaction.

반응에 기인한 것이고 고온에서의 peak는 epoxy 반응에 기인한 것이라 믿어진다. PU반응은 epoxy 성분 때문에 지연되는 것을 볼 수 있고 epoxy 반응은 조성에 관계없이 최대점의 온도가 거의 일정한 것을 볼 수 있다.

Fig. 4에 PU/epoxy SIN의 조성에 해당하는 NMA, BDMA를 넣었을 때의 효과를 나타내었다. 순수한 PU반응과 비교하여 전반적으로 지연 현상이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 그런데 NMA와 BDMA 함량이 많아짐에 따라 지연되는 정도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 BDMA 함량이 많아짐에 따라 MNA와 BDMA의 복합 촉매 효과가 증가하여 지연되는 정도가 감소하기 때

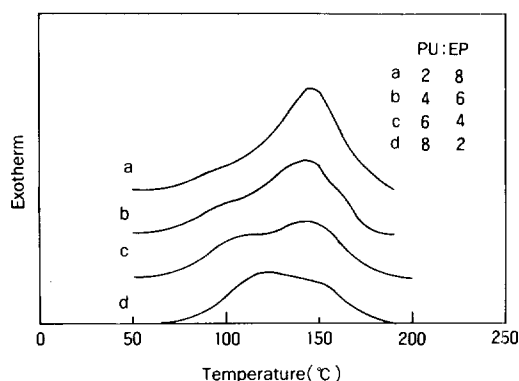


Fig. 3. Compositional effect of PU/epoxy SIN.

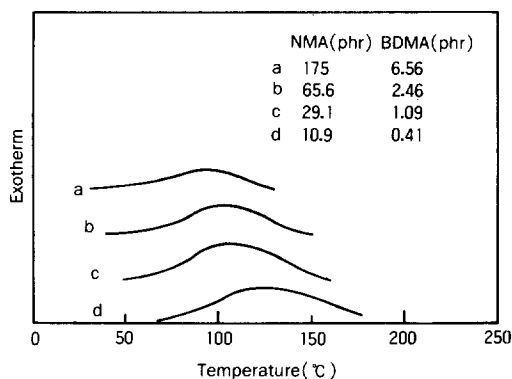


Fig. 4. Effect of anhydride/catalyst in the epoxy formulation corresponding to 20, 40, 60, 80 % epoxy composition on the PU reaction.

문이라고 생각된다. Fig. 3과 Fig. 4을 비교해 보면 각 조성에 따라 거의 같은 위치에서 최대점이 나타난다. 따라서 본 연구에서는 IPN 형성중 PU 반응이 NMA와 BDMA의 영향을 받는다고 가정해서 그 반응을 n차수로 일반화시켰다.

$$\frac{dCu}{dt} = k[Cat]^m \exp(-E/RT)(1-Cu)^n \quad (1)$$

여기서 [Cat]는 BDMA와 NMA의 복합촉매 효과로서 BDMA의 농도로 나타내었다. Marquardt의 nonlinear regression으로 구한 kinetic parameter는 다음과 같다.^{8,9}

$$k=5.72 \times 10^7 / \text{sec}, m=1.56, \\ E=16.73 \text{ kcal} / - \text{mol}, n=1.86$$

Fig. 5에 Fig. 4에서 환산한 전환율 변화와 kinetic model로 계산한 전환율 변화를 비교했다.

Fig. 6은 PU/epoxy SIN의 각 조성에 해당되는 BD/TMP를 넣었을 때의 epoxy 반응을 나타낸 것이다. BD/TMP양의 다소에 관계없이 거의 같은 열곡선이 나타나는 것을 볼 수 있다. Fig. 7은 Fig. 6으로부터 계산된 전환율 변화이다. Fig. 3과 Fig. 6을 비교해 보면 epoxy 반응은 거의 같은 곳에서 최대점이 나타나고 있다. 따라서 본 연구에서는 IPN 형성 중 epoxy 반응은 BD/TMP가

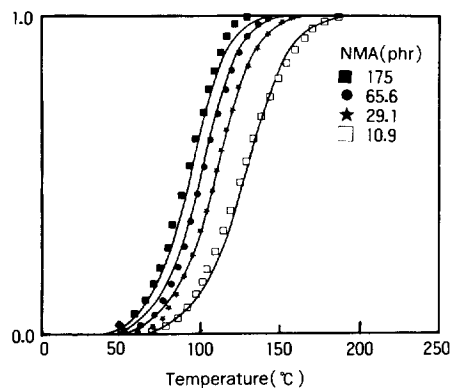


Fig. 5. Comparison of the conversion changes measured from DSC(points) and calculated from the kinetic model for the NMA affected PU reaction (lines).

존재함에 따라 일정하게 가속된다고 생각해서 그 반응을 n 차수로 일반화 시켰다.

$$\frac{dC_e}{dt} = k \exp(-E/RT)(1-C_e)^n \quad (2)$$

Marquardt의 nonlinear regression으로 구한 kinetic parameter는 다음과 같다.

$$k = 1.65 \times 10^6 / \text{sec},$$

$$E = 16.05 \text{ kcal/mol}, n = 0.96$$

Fig. 7에 Fig. 6에서 환산한 전환율 변화와 kinetic model로 계산한 전환율 변화를 비교하였다.

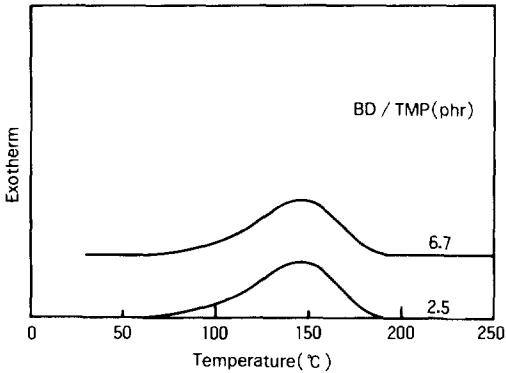


Fig. 6. Effect of BD / TMP in the PU formulation corresponding to 20, 40 % PU composition on the epoxy reaction.

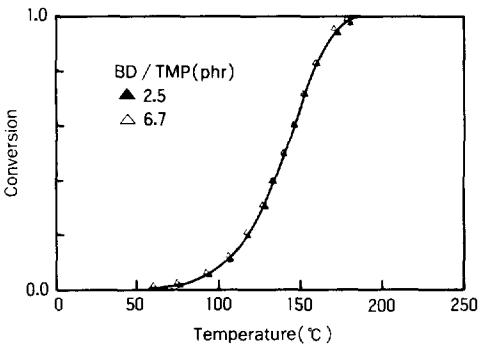


Fig. 7. Comparison of the conversion changes measured from DSC (points) and calculated from the kinetic model for the BD / TMP affected epoxy reaction (lines.)

Fig. 8은 PU 반응은 NMA와 BDMA에 의해서 영향을 받았다고 가정하고 epoxy 반응은 BD / TMP에 영향을 받았다고 가정해서 모델링한 결과이다. PU반응이 어느 정도 잘 맞는 것을 알 수 있으나 epoxy 반응이 실제 발열량보다 작게 나타나고 있다. 또한 PU prepolymer와 BD / TMP가 반응하여 촉매 효과가 적어지므로 실제 발열이 model보다 늦게 나타나는 것을 알 수 있다.

물 성

Fig. 9은 온도 변화에 따른 PPGPU / epoxy SIN의 dissipation factor, $\tan\delta$ 을 살펴 본 것이다. 호모중합체와 모든 SIN이 모두 하나의 peak를 갖고 있고 또한 damping이 나타나는 범위가 거의 같아서 상호 혼화도가 매우 좋은 것을 알 수 있다. Fig. 10은 PTMGPU로 SIN을 제조했을 때의 $\tan\delta$ 곡선이다. PTMGPU는 PPGPU에 비해 유리 전이 온도가 낮아지고 그 전이 영역도 더 넓어진 것을 알 수 있다. 형성된 IPN도 polyurethane 함량이 증가함에 따라 damping이 나타나는 영역이 넓어지고 있다. 이것은 PTMGPU의 가교결합 사이의 분자량이 커져서 상분리가 어느 정도 증진되어 SIN의 상호 침투하는 정도가 낮아졌기 때문이다. Fig. 11은 PPGPU / epoxy SIN의 조성을 변화시켜 가

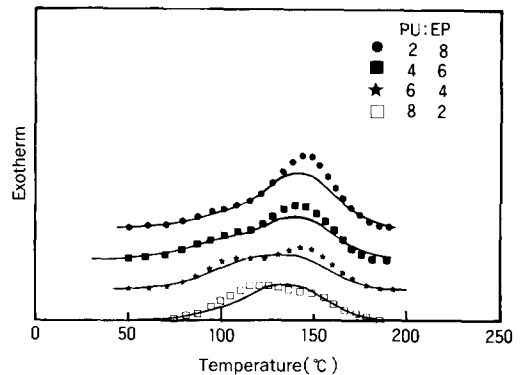


Fig. 8. Comparison of the exotherm measured from DSC (points) and calculated from the kinetic model for the PU / epoxy SIN considering the BD / TMP effect on the epoxy reaction and the NMA / BDMA effect on PH reaction (lines).

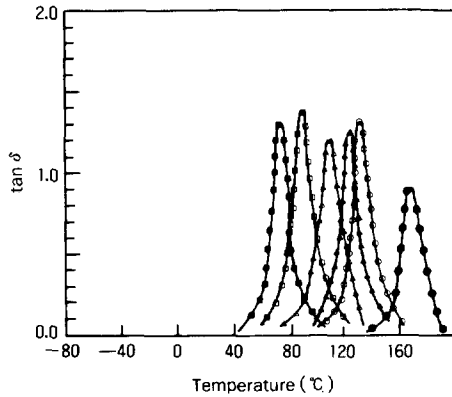


Fig. 9. Mechanical loss $\tan \delta$ as a function of temperature for PPGPU/epoxy SIN's: (■) PPGPU; (□) PPGPU 80/epoxy 20; (△) PPGPU 60/epoxy 40; (▲) PPGPU 40/epoxy 60; (○) PPGPU 20/epoxy 80; (●) epoxy.

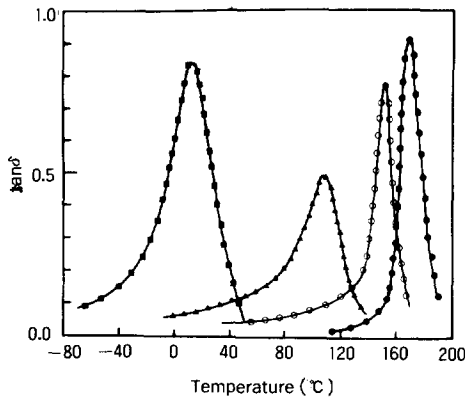


Fig. 10. Mechanical loss $\tan \delta$ as a function of temperature for PTMGPU/epoxy SIN's: (■) PTMGPU; (▲) PTMGPU 40/epoxy 60; (○) PPGPU 20/epoxy 80; (●) epoxy.

면서 온도에 따른 storage modulus, E' 의 변화를 나타낸 것이다. 호모중합체와 모든 SIN이 modulus 변화가 거의 같은 양상으로 나타나고 있다. 오직 조성에 따라 전이 영역이 이동되어 나타날 뿐이다. 이는 상용성이 있는 polymer blend에서 볼 수 있는 전형적인 특징이다. Fig. 12는 PTMGPU/epoxy SIN의 modulus 곡선이다. 이 경우에는 PU 함량이 40%로 증가함에 따라 유리 전이가 일어나는

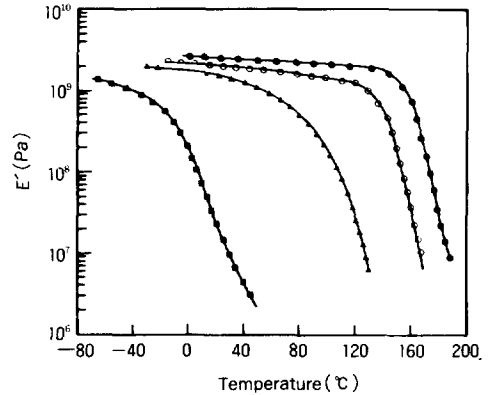


Fig. 11. Storage modulus E' as a function of temperature for PPGPU/epoxy SIN's and the constituent polymers: (■) PPGPU; (□) PPGPU 80/epoxy 20; (△) PPGPU 60/epoxy 40; (▲) PPGPU 40/epoxy 60; (○) PPGPU 20/epoxy 80; (●) epoxy.

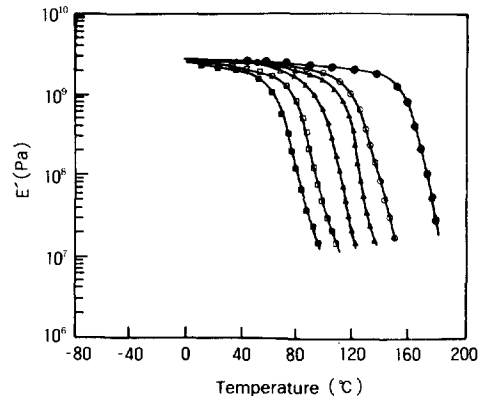


Fig. 12. Storage modulus E' as a function of temperature for PTMGPU/epoxy SIN's and the constituent polymers: (■) PTMGPU; (▲) PTMGPU 40/epoxy 60; (○) PTMGPU 20/epoxy 80; (●) epoxy.

영역이 넓어져서 전이 영역에서의 modulus 변화가 완만하다. 이 결과로부터 epoxy에 PTMGPU를 IPN 형태로 결합시키는 경우 PPGPU보다 조금 상분리가 진행된 것을 알 수 있다.

Fig. 13은 PTMGPU/epoxy SIN의 stress-strain 곡선이다. Fig. 14는 Fig. 13으로부터 인장강도와 연신율의 조성에 따른 변화를 구한 결과이다. epoxy

의 경우 문헌치인 인장강도 448kg/cm^2 , 파단신도 5.8% 인용했다.¹⁰ PU 함량이 증가함에 따라 파단신도가 크게 증가하고 인장강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 14에서 보면 PU 20%일때 인장강도가 최대치를 보이고 있다. 이러한 현상은 IPN 재료에서 두 가교고분자의 상호침투에 의해 강도의 상승 효과가 나타나는 것으로 각 성분 고분자의 강도보다 높은 최대인장강도를 중간 조성 영역에서 보이게 된다. Frisch 등은 PU함량의 변화에 따

Table 2. Impact Strerngth of PPGPU / Epoxy SINs and PTMGPU / Epoxy SINs

	Impact Strength (kgcm / cm)
Epoxy	—
PTMG 20 %	20.51
PTMG 40 %	30.57
PPGPU 20 %	5.21
PPGPU 40 %	15.0

라 최소, 최대의 인장강도가 나타남을 보고한 바 있다.¹¹

Table 2는 SIN 시편에 notch를 낸 후 빠른 속도의 충격에 견디는 물성을 측정된 것이다. epoxy는 너무 brittle해서 notch를 낼 수가 없었다. PU의 종류에 상관없이 두 종류의 IPN 모두 PU함량이 증가함에 따라 충격 강도가 증가했고 PTMGPU로 만든 IPN은 PPGPU로 만든 IPN 보다 충격강도가 높았다. 이것은 DMA 실험과 인장강도 실험에서 예측될 수 있는 결과이다. 따라서 PU가 rubbery 한 물성을 가질수록 또 PU 함량이 많아 질수록 내충격성을 높인다고 생각된다.

결 론

Polyol로서 PPG를 사용한 PU-epoxy SIN의 반응속도와 물성을 조사하였다. 또한 polyol로 PTMG를 사용한 PU-epoxy SIN의 물성을 PPG를 사용한 경우와 비교하였다.

(1) 각 반응에 대한 다른 성분의 영향을 살펴 본 결과, PU반응은 epoxy 성분 중 경화제인 NMA에 의해서 크게 지연되었고 epoxy 반응은 PU 성분중 alcohol에 의하여 가속화되었다. PU-epoxy SIN의 형성 중 PU 반응은 epoxy 함량이 많아짐에 따라 지연 효과가 감소하였다. PU함량에 따라서 epoxy 반응은 거의 일정하게 가속화 되었다. 얻어진 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dCu}{dt} = 5.72 \times 10^7 [\text{Cat}]^{1.56} \times \exp\left(-\frac{16.73}{RT}\right) (1-Cu)^{1.86}$$

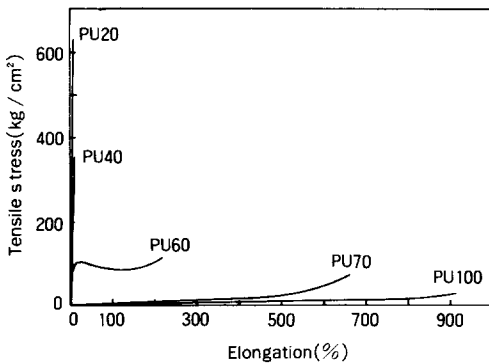


Fig. 13. Stress-strain curve of PTMGPU/epoxy SINs.

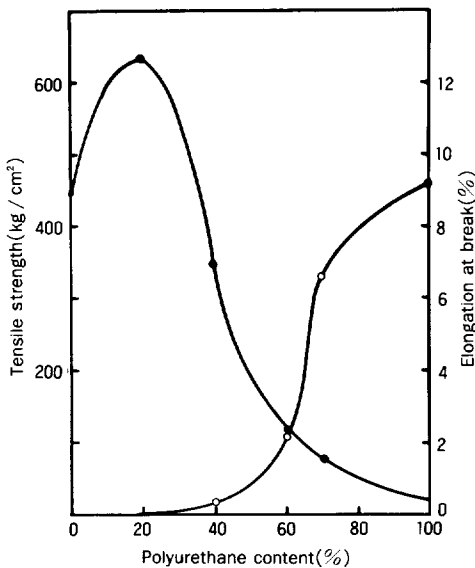


Fig. 14. Effect of PTMGPU concentration on the tensile strength and elongation at break.

$$\frac{dC_e}{dt} = 1.65 \times 10^6 \exp\left(-\frac{16.05}{RT}\right) (1 - C_e)^{0.96}$$

(2) DMA를 측정한 결과 PPG를 사용한 PU-epoxy IPN은 상용성이 매우 좋았고 PTMG를 사용한 PU-epoxy IPN은 상용성이 저하되었다. 이것은 PPG가 PTMG에 비해 epoxy수지에 상용성이 좋은점과 PTMG에서 이론적 가교밀도가 감소하여 상분리가 일어나는 정도가 증가했기 때문이다.

(3) PTMG를 사용한 PU-epoxy IPN의 조성에 따라서 인장강도를 구한 결과, PU가 20%일때 최대 값을 보였다. 이것은 두 network이 상호 침투되어 가교밀도가 증가하여 상승효과를 보이기 때문이다.

(4) 충격강도를 측정한 결과, PTMG를 사용한 PU-epoxy SIN은 PPG를 사용한 PU-epoxy SIN은 PPG를 사용한 PU-epoxy IPU보다 충격강도가 높았다.

참 고 문 헌

1. D. Klempner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 97(1978).
2. D. Klempner, H. L. Frisch and K.C. Frisch, *J. Polym. Sci. Part A*, **28**, 921 (1970).
3. L. T. Nguyen and N. P. Suh, *ACS Organic Coating and Appl. Polym. Sci. Proc.*, **49**, 599 (1983).
4. J. H. KIM and S. C. KIM, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1243 (1987).
5. T. J. Hsu and L. J. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 951 (1985).
6. D. J. David & H. D. Stanley, "Analytical Chemistry of the Polyurethane", Wiley-Interscience, New York, 1969.
7. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 3405(1964).
8. J. L. Kuester and Mize, "Optimization Techniques with FORTRAN", McGraw-Hill, N.Y., 1973.
9. B. Carnahan, H. A. Luther and J. D. Wilkes, "Applied Numerical Method," John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1969.
10. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw Hill, New York, 1967.
11. K. C. Frisch, D. Klempner, S. C. Mukherjee and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 689 (1974).