

Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone
Diisocyanate Polyurethane 탄성체의 특성 (2) ;
가교밀도와 Sol-Gel 함량

박 보 영 · 맹 기 석

충남대학교 화학공학과

(1985년 5월 16일 접수)

Characterization of Hydroxyl Terminated Polybutadiene-
Isophorone Diisocyanate Polyurethane Network (2) ;
Crosslink Density and Sol-Gel Content.

Bo Young Park and Ki Suck Maeng

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea

(Received May 16, 1985)

Abstract: Relationship between crosslink density and sol-gel contents for the hydroxyl terminated polybutadiene-isophorone diisocyanate polyurethane elastomer was investigated. The crosslink density is directly proportional to functions of the sol-gel contents based on the reactive portion of the these stocks. The Scanlan, Flory-Miller-Macosko, Charlesby and French schemes were applied to evaluate the relationships between the crosslink density and the corresponding sol-gel contents of the present materials. The crosslink density in the gel polymer was found to be closely related to functional group equivalent weight, functionality of prepolymer, and the gel content of the maximum cured elastomer. Above analytic results indicated that the rubber elasticity behavior of the present material is very similar to that of French's network materials formed from the reaction of functional groups on low molecular weight telechelic polymers with a crosslinking agent.

1. 서 론

가교고분자는 저분자량의 telechelic polymer와 적당한 가교제(crosslink agent)의 관능기반응으로 망상구조(network structure)의 탄성체를 합성할 수 있으며, 이들 탄성체의 성질은 telechelic polymer의 특성과 합성된 탄성체의 분석으로 알 수 있다.

본 연구에서는 양용매로 팽윤한 gel polymer에 대한 가교밀도와 sol-gel분율과의 상호관계를 검토하였다. sol-gel분석으로 가교밀도를 추정하는 연구는 Flory¹, Miller-Macosko-Gordon², Charlesby³에 의하여 검토되어 왔으며, 최근에 telechelic polymer에 대하여서는 D. M. French^{4,5}가 이들 관계를 이론과 실험을 통하여 연구하고 있다.

이들 연구결과에 의하면 계단중합이나 축중합의 경우, 가교밀도는 sol-gel 함량에 직접적인 비례관계가 있음을 시사하였으며, 반응도(extent of reaction)도 gel 분율에 따라 상당한 차이가 있음을 보고하였다. 특히 telechelic polymer의 경우 gel polymer에 대한 가교밀도는 prepolymer반응군의 무게당량, 평균 관능기, 그리고 최대로 경화된 탄성체의 gel 함량과 긴밀한 관계가 있음을 확인하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 장치

HTPB(R45HT: ARCO Chemical Co., \bar{M}_n : 2,800, hydroxyl index : 0.84 meq/gr.)와 IPDI(독일 Scholven社, isocyanate index: 8.95 meq/gr.), Fe(AA)₃ (ferric acetyl acetate: MERCK 제품, 합성용시약)와 AO-2246 (2,2'-methyl bis(4-methyl-6 tertiarybutyl phenol))을 사용하여 1 pint mixer에서 혼화하였다⁶. 원료를 평량한 다음 HTPB를 예열(70°C)된 mixer에 넣어 15mmHg 진공하에서 1시간 pre-mix하여 수분(0.05%이하)을 제거한 뒤 40°C로

온도를 내려 경화제와 촉매를 주입하여 30분간 15mmHg 진공하에서 혼화하였다. 혼화가 끝난 뒤 시편은 15mmHg 진공하에서 미리 준비된 10cm × 15cm × 0.4cm 금형에 두께를 약 2~3mm 되게 주조하여 65°C ± 2°C의 전기oven에 넣어 약 20일 경화하였다.

2-2. Gel polymer의 부피분율

무게측정 용기로 직경 40mm, 높이 50mm의 ground-glass stopper와 분석용 천평 0.1mgr.까지 측정가능한 mettler balance 및 진공oven을 준비하였다. 시료를 0.1gr. 정도 무게를 달아 예리한 칼(scalpel)로 5~6조각으로 잘랐다. 이 자른 알갱이 시료는 tare무게를 단 용기에 넣어 다시 0.1mgr.까지 무게를 정확히 달아 용매를 가득 채운 뒤 25° ± 2°C를 유지하면서 10일 동안 sol성분을 추출하였다. xylene용매를 채워 2일 간격으로 용매를 갈아주었으며, 10일 뒤 용매를 버리고 약 85°C의 진공 oven에 시료가 든 용기를 넣어 완전히 용매를 휘발시킨 다음 용기의 무게를 달았다. gel polymer에 대한 부피분율(V_g^N)은 다음과 같이 구하였다⁶.

$$V_g^N = \frac{\text{sol추출후 시료무게} / \text{sol추출후 시료밀도}}{\text{시료의 무게} / \text{시료의 밀도}}$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 가교밀도와 sol-gel 함량

reactive portion의 경화반응에서 sol-gel polymer에 대한 가교밀도, X_d^4 는,

$$X_d = \frac{W_g \cdot X_g + W_s \cdot X_s}{W_g + W_s} = W_g \cdot X_g \dots \dots (1)$$

로 (1)식으로 표현된다.

gel polymer에 대한 가교밀도(elastically effective network chain density: X_g)는,

$$X_g = \frac{K W_g}{W_s} = \frac{2V'_e}{F\rho} \text{이며, (1)식과의 관계}$$

에서,

$$X_d = K \frac{W_g^2}{W_s} \dots \dots \dots (2)$$

로 Fig. 1에서 이들 관계를 알아보았다.

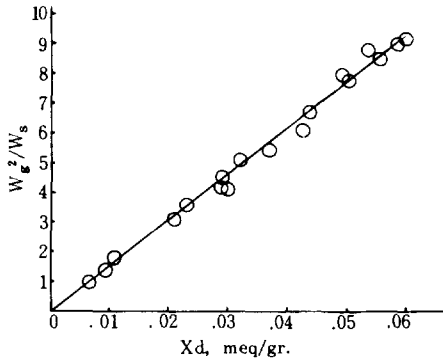


Fig. 1. Relationship between W_g^2/W_s and X_d ; the French analysis.

그리고 $V'_e = K \frac{F \rho}{2} \frac{W_g}{W_s} = \bar{K} \frac{W_g}{W_s} \dots \dots \dots (3)$

(3) 식을 이용하면 sol-gel 분석과 탄성체 밀도 및 접점(junction position)의 관능기(functionality)를 알면 가교 밀도를 추정할 수 있다. Fig. 2에서 상수, \bar{K} 는 0.0089이었다.

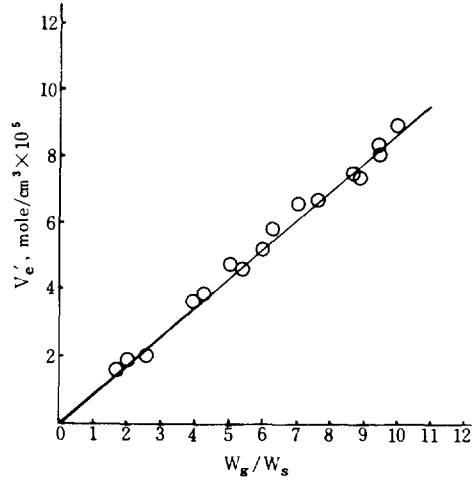


Fig. 2. Crosslink density (V'_e) vs. W_g/W_s .

3-관능기반응에서 가지단위(branching unit)를 가질 확률 α 와 sol 관계에서 α 가 critical 값인 α_c 보다 클 경우($\alpha > \alpha_c$)에 $W_s = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^3$ 이므

Table 1. Crosslink Density Relations with Sol-Gel Contents

$V'_e \times 10^5$	W_g	$X_d \times 10^2$	W_g^2/W_s	$W_g(1-W_g^{\frac{1}{2}})^3$	$W_g(1-W_g^{\frac{1}{2}})^3$	$\frac{W_g\{2-(W_s+W_s^{\frac{1}{2}})\}}{W_s+W_s^{\frac{1}{2}}}$
1.44	0.6214	0.65	1.02	0.0354	0.0131	0.6290
1.91	0.6721	0.94	1.38	0.0525	0.0201	0.8206
2.06	0.7186	1.08	1.84	0.0744	0.0294	1.0516
3.61	0.7968	2.10	3.12	0.1320	0.0558	1.6399
3.90	0.8065	2.30	3.36	0.1417	0.0604	1.7401
4.65	0.8431	2.87	4.53	0.1857	0.0824	2.2061
5.22	0.8578	3.27	5.18	0.2075	0.0937	2.4459
5.87	0.8625	3.70	5.45	0.2148	0.0977	2.5311
6.65	0.8742	4.25	6.08	0.2349	0.1086	2.7645
6.70	0.8838	4.33	6.72	0.2531	0.1186	2.9832
7.43	0.8988	4.88	7.98	0.2850	0.1369	3.3883
8.10	0.9036	5.35	8.85	0.2962	0.1435	3.5378
8.97	0.9091	6.00	9.09	0.3098	0.1516	3.7240
8.96	0.9175	6.01	10.20	0.3322	0.1652	4.0459
9.13	0.9206	6.14	10.67	0.3411	0.1707	4.1769
9.85	0.9340	6.72	13.22	0.3822	0.1976	4.8511
10.45	0.9426	7.20	15.48	0.4145	0.2185	5.4049
11.06	0.9456	7.64	16.44	0.4263	0.2266	5.6293

로 gel polymer에 대한 가교밀도와 sol 관계는

$$X_d = W_g \cdot X_g = \frac{a_3}{3} W_g (1 - W_s^{1/3})^3 = K' \cdot W_g$$

$$(1 - W_s^{1/3})^3 \dots \dots \dots (4)$$

이다. (4)식은 Miller-Macosko²의 sol분율에 대한 가교밀도 이론과 일치하며, 여기서 a_3 는 3- 관능기를 가진 prepolymer의 mole분율이다. Fig. 3에서 K' 는 0.388이었다.

Table 1에 가교밀도와 sol-gel함량의 분석결과를 수록하였다.

Charlesby³에 의하면 sol-gel분율과 가교밀도관계에서 gel polymer에 대한 가교밀도, X_g 는 $2/F(W_s + W_s^{1/2})$ 로 표현하였으나, $W_s = 1$ 에서 $X_g = 0$ 이 되어야 함으로 $\frac{1}{W_s + W_s^{1/2}} = 0.5$ 가 된다.

그러므로 $2/(W_s + W_s^{1/2}) - 1 = \frac{1}{k'} X_g$ 혹은 $\{2 - (W_s + W_s^{1/2})\} / (W_s + W_s^{1/2}) = \frac{1}{k'} X_g$ 로 표현되며, French의 sol-gel polymer가 교밀도 (1)식과의 관계에서,

$$X_d = k' W_g \{2 - (W_s + W_s^{1/2})\} / (W_s + W_s^{1/2}) \dots (5)$$

으로 가교밀도를 역시 gel분율과 sol분율의 항으로 나타내며, Charlesby의 이론은 4- 관능기

구조에 대하여 유추한 결과이며, (5)식의 k' 는 Fig. 4와 같이 plot한 결과 0.014이었다.

Scanlan⁷은 2~3 혼합관능기와 2 관능기 반응구조에서 sol분율 $W_s = \left(\frac{1-a}{a}\right)^2$ 으로 유추하였으나 Flory의 관계식과 유사하게 표현하였다. 즉,

$$X_d = X_g \cdot W_g = b' W_g (1 - W_s^{1/2})^3 \dots \dots \dots (6)$$

로 여기서 b' 는 상수다. Fig. 5에서 b' 는 0.172이었다.

용매로 평형(equilibrium) 팽윤한 gel polymer의 가교밀도(elastically effective network

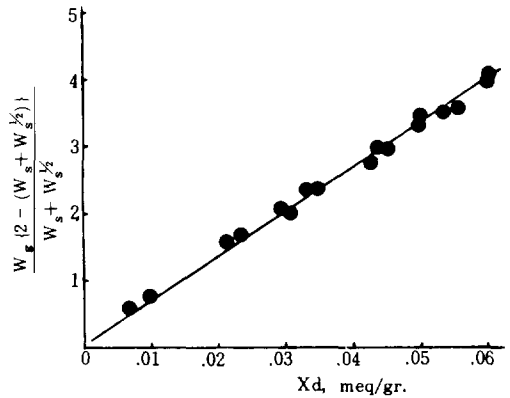


Fig. 4. Relationship between $\frac{W_g \{2 - (W_s + W_s^{1/2})\}}{W_s + W_s^{1/2}}$ and X_d ; the Charlesby analysis.

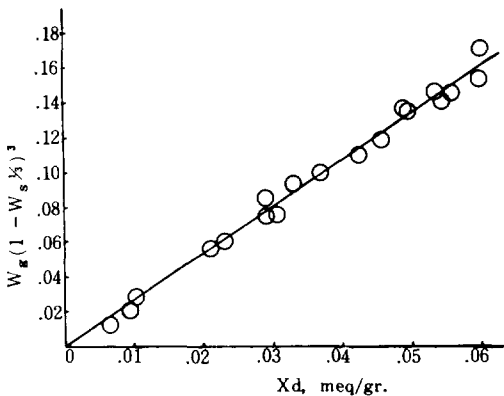


Fig. 3. Relationship between $W_g (1 - W_s^{1/3})^3$ and X_d ; the Flory-Miller-Macosko analysis.

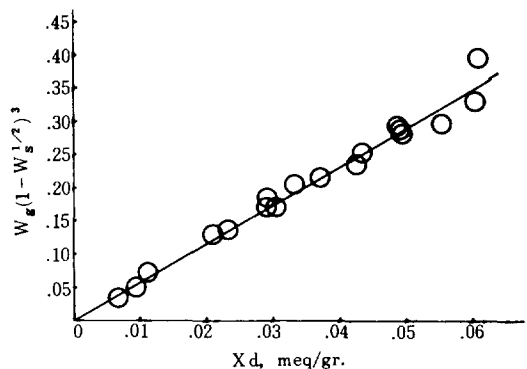


Fig. 5. Relationship between $W_g (1 - W_s^{1/2})^3$ and X_d ; the Scanlan analysis.

chain density)는 팽윤 gel polymer의 부피분율 (V_2), polymer-solvent interaction parameter (χ_1), branching point에서의 쇠의 분할(chain segment) 수 (F), 탄성체의 밀도(ρ), 그리고 용매의 molar 부피(V_1)에 대한 Flory의 근사 식은,

$$X_g \cong 2(0.5 - \chi_1) V_2^{5/3} / F \rho V_1 \dots \dots \dots (7)$$

(7) 식으로 표현하였으며, 이를 sol과 gel 함으로 나타내면,

$$W_g/W_s \cong 2(0.5 - \chi_1) V_2^{5/3} / KF \rho V_1 \dots \dots \dots (8)$$

이다. Flory는 가교밀도($\bar{M}_c > 10,000$)가 낮은 탄성체에 대한 연구결과로 실제 쇠의 밀도가 높은 탄성체에 대하여서는 약간 차이가 있었다.

Fig. 6에서 W_g/W_s 는 $V_2^{5/3}$ 와 선형적인 관계로 주어졌으며, (8) 식에서 χ_1 를 산출할 수 있으나 더욱 정확한 값은 Flory-Huggins 식을 이용하여,

$$\chi_1 = \frac{-\ln(1-V_2)}{V_2} - \frac{1}{V_1} \frac{X_g F \rho V_1}{2V_2^{5/3}} \dots (9)$$

로 가능하다. 가교밀도 V_2 의 관계로 구한 χ_1 는 xylene에 대하여 약 0.39였다.

탄성체구조로는 이들 관계식의 상수가 어떻게 변하는지 아직까지 확실히 알려져 있지 않으나 일반적으로 Flory와 Scanlan 관계식이 탄성체의 성질과 무관하게 이용되고 있으며, Char-

lesby식은 random chain의 분열(scission)이나 고분자가 최대의 확률로 가교반응을 일으켜 가리라는 가정하에 출발한 식이다.

본 실험의 경우 제단중합에서는 쇠의 분열은 일어나지 않으며, 초기 prepolymer의 분자량이 가교밀도에 영향을 미치므로 telechelic polymer에 대한 가교밀도와 sol관계를 French 실험 결과⁵와 비교·검토해 볼때 이들 관계식의 이용으로도 sol-gel 분석결과가 가교밀도와 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

Table 2에 본 실험결과와 sol함량과 가교밀도 관계와 French의 결과를 비교·검토하였다.

3-2. Gel polymer의 반응도(extent of reaction)

telechelic polymer의 반응은 gel point 이상에서도 100%로 반응이 완결되지 않기 때문에 실제 이론으로 계산한 가교밀도와 실험으로 구한 값과는 반응결과에서 오는 차이로 생각되며, gel point에서 반응도(extent of reaction), e_c 는 Stockmayer⁸와 Kahn⁹에 의하면 반응군의 관능기로 표시할 수 있다. 즉, $\dots \dots \dots (10)$

$$e_c^2 = \frac{r}{(f_1 - 1)(f_2 - 1)} \dots \dots \dots (10)$$

여기서 f_1 과 f_2 는 isocyanate와 prepolymer의 수평균관능기이다.

French^{4, 10}는 telechelic polymer의 gel point에서 반응도, e_c 와 prepolymer 반응군의 농도 q , 그리고 가지(branching)함수, BF(branch-

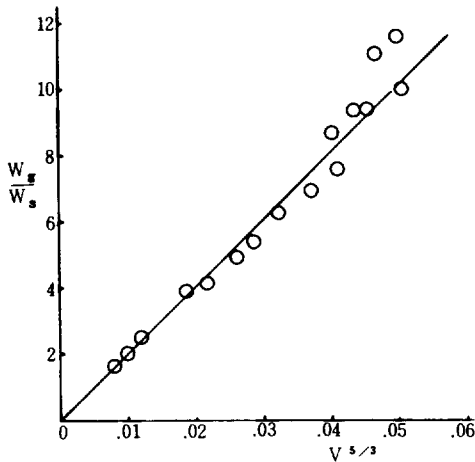


Fig. 6. Plot of W_g/W_s vs. $V_2^{5/3}$

Table 2. Empirical Function Parameters for Sol-Gel Content-Crosslink Density Relations.

Equations	This paper	French
(2)	$K=0.0064(6.4)^*$	$0.0065(13.9)^*$
(3)	$\bar{K}=0.0089(6)^*$	$0.0088(-)$
(4)	$K'=0.388(10)^*$	$0.403(20.1)^*$
(5)	$k'=0.014(13)^*$	$0.0124(17.4)^*$
(6)	$b'=0.172(7.5)$	$0.167(14.4)^*$

*Coefficient of variation of the proportional constant from 18 sets of data.

ing function)을 도입하여 가교밀도와 이들 관계를 다음과 같이 표시하였다.

$$X_g = 2q(BF)(e_g - e_c) / (1 - e_c) \dots \dots \dots (11)$$

(11)식에서 반응비(NCO/OH), $r \leq 1.00$ 이면

branching function = $r - \frac{r}{f_1} - \frac{1}{f_2}$ 이므로 본 실험에서 BF는 $r=1.00$ 에서 0.15로 추정하였다.

$\frac{e_g - e_c}{1 - e_c}$ 항은 가교밀도의 감소인자(crosslink density decrease factor: CDF)로 정의하며, 이는 최대로 경화하여도 반응이 완결되지 않기 때문에 gel polymer의 가교밀도가 감소되는 요인으로 생각되며, French는 이들 telechelic polymer 반응에서 CDF 값을 0.2~0.38 범위로 추정하였다.

여기서 e_g 는 gel polymer의 최대반응도를 의미하며, (11)식을 gel polymer에 대한 반응도와 가교밀도 관계식으로 Charlesby의 sol-gel 관계(5)식으로부터 gel polymer의 반응도, e_g 를 Charlesby-French^{5,11}식으로 표시하면,

$$e_g = e_c + \frac{k' \{2 - (W_s + W_s/2)\}}{W_s + W_s/2} \left\{ \frac{1 - e_c}{2q(BF)} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

로, (12)식의 sol-gel 분석으로 구한 gel polymer의 반응도는 Fig. 7에서 최대로 경화한 탄성체에 대해 94% gel 함량에서 약 86%이었다.

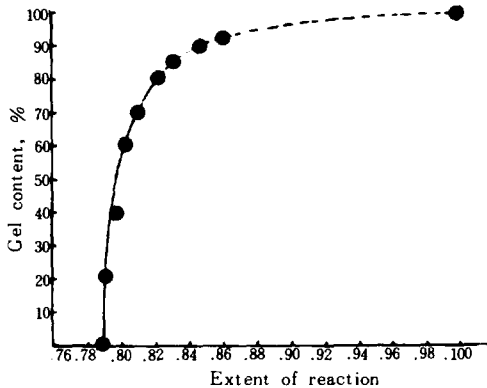


Fig. 7. The gel content as a function of extent of reaction; French-Charlesby relation.

(11)식을 sol-gel polymer에 대한 가교밀도, X_d 로 표현하면,

$$X_d = 2q \left(r - \frac{r}{f_1} - \frac{1}{f_2} \right) \left(\frac{e - e_c}{1 - e_c} \right) W_g \dots \dots \dots (13)$$

이며, 반응비 $0.80 \leq r \leq 1.00$ 에서 구한 CDF 값은 Fig. 8의 기울기로 0.33으로 추정되었다.

(13)식에서 e 는 prepolymer 관능기의 최대반응도를 의미하며 gel point에서 반응도, e_c 와 관계는 French 실험결과에서,

$$e^2 = (1 - C) e_c^2 + C \cdot r \dots \dots \dots (14)$$

로 (14)식에서 prepolymer의 평균관능기 2.60, 반응군의 농도 0.84meq/gr.인 HTPB와 IPDI의 반응에서 반응도는 역시 약 86%였으며, 상수 C는 약 0.306으로 French의 결과와 같게 추정되었으며, Flory의 sol 내의 반응도, e_s 와 sol 함량관계로부터 반응도 e 는,

$$e = e_g \cdot W_g + e_s \cdot W_s \dots \dots \dots (15)$$

로, (15)식의 $r=1.00$, 94% gel 함량에서 구한 반응도는 약 81%로 추정되었다. 이는 Flory 관계식은 앞에서 언급한 바와 같이 낮은 가교밀도 탄성체의 실험결과로 판단된다.

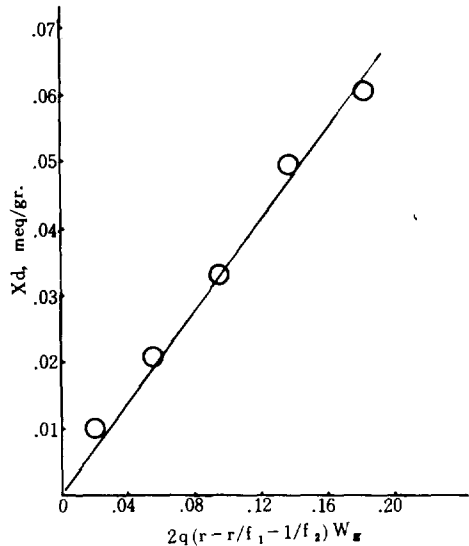


Fig. 8. Calculated CDF from X_d vs. $2q(BF)W_g$.

4. 결 론

sol-gel 함량분석과 compression test 에서 구한 가교밀도와는 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

가교밀도는 이들 물질의 반응군(reactive group)에 근거를 둔 sol-gel 함량의 함수와 직접적인 비례관계가 있었다. 가교밀도와 이에 상응하는 sol-gel 함량관계를 고찰한 Scanlan, Flory-Miller-Macosko, Charlesby와 French의 개요에 의한 본 실험결과와 비교 검토시, 이들 고무탄성의 거동은 French의 telechelic polymer계의 분석결과와 유사하게 Table 2와 같았다. 반응도(extent of reaction)도 94% gel 함량에서 (12)식의 결과는 86%, Flory 관계 (15)식으로는 81%였다.

반응비(reactant ratio) $0.80 \leq r \leq 1.00$ 에서 구한 CDF(crosslink density decrease factor)는 약 0.33으로 추정되었으며, 이는 최대로 경화하여도 반응이 완결되지 않는 요인으로 생각된다.

sol-gel 함량과 가교밀도 관계는 현재까지도 이론적으로나 실험적으로 확립된 근거가 명확하지 않으므로 더욱더 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

References

1. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, pp. 576-584 (1953).
2. D. R. Miller and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **9**, 206 (1976).
3. A. Charlesby, *J. Polym. Sci.*, **11**, 513 (1953).
4. D. M. French, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A8(3)**, 533 (1974).
5. D. M. French, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A11(3)**, 643 (1977).
6. B. Y. Park, K. S. Maeng, J. W. Lee, and J. K. Yeo, *Polymer(Korea)*, **9**, 59 (1985).
7. J. Scanlan, *J. Polym. Sci.*, **43**, 501 (1960).
8. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **9**, 69 (1952), **11**, 424 (1953).
9. A. Kahn, *Ibid.*, **49**, 283 (1961).
10. D. M. French, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A 5(6)**, 1123 (1971).
11. B. Y. Park, Ph. D. thesis, Chungnam National Uni., Chungnam, Korea (1983).