

Dicyanate/Polyarylate Semi-IPN의 morphology와 물성에 관한 연구

김 영 덕 · 김 성 철[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1994년 10월 29일 접수)

Morphology and Properties of Semi-IPN of Polyarylate and Bisphenol A Dicyanate

Young Duk Kim and Sung Chul Kim[†]

Dept. of Chemical Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology
Kusongdong, Yusongku, Taejon, 305-701, Korea

(Received October 29, 1994)

요 약 : Semi-IPN의 개념을 이용하여 열경화성 수지의 내열성 및 내화학성과 열가소성 수지의 강인성을 조합한 재료를 제조하고 미세구조와 morphology, 그리고 물성과의 연관 관계를 규명하고자 하였다. 열경화성 성분으로 Bisphenol A dicyanate(BPACY) 수지를 사용하고 열가소성 성분으로 polyarylate(PAR)를 사용하여 용액 블렌딩 기법으로 semi-IPN을 제조하였다.

제조된 semi-IPN은 전 조성에서 투명하였으나 전자현미경 관찰 결과와 동적 점탄성 측정 결과 상분리된 morphology를 확인하였다. 본 시스템의 경우 최종 생성물의 morphology는 BPACY 모노머의 반응 속도와 상분리 속도간의 상대적 우위에 의하여 결정된다. 본 연구에서는 조성, 반응 온도, 촉매의 함량 등을 변화시켜 최종 생성물의 morphology를 조절하고 이것이 Izod 충격강도나 굴곡강도등의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 또한 Vicat 연화온도를 측정하여 제조된 semi-IPN의 내열특성을 고찰하였다.

Abstract : In order to develop a material having balanced properties of the toughness of thermoplastic and the heat resistance of thermoset, semi-IPN's composed of bisphenol A dicyanate (BPACY) and polyarylate (PAR) was synthesized and its properties were studied.

The semi-IPN was synthesized by polymerizing the mixture of BPACY monomer and polyarylate obtained by solution blending the two components and removing the solvent. Semi-IPN synthesized were transparent in all the composition, but scanning electron microscope (SEM) results of the semi-IPN's showed the phase separated morphology. Sea and island morphology of continuous polydicyanate and dispersed polyarylate above 85wt% of BPACY, while interconnected nodular morphology was observed when the composition was below 80wt% of BPACY. For the semi-IPN of BPACY 80wt%, sea and island morphology and interconnected nodular morphology co-existed and this implied that the phase inversion occurred at this composition. In the dynamic mechanical analysis(DMA), two T_g s were observed in IPN's having 50wt% or more poly(dicyanate), and single T_g was observed when the composition was below 50wt% of poly(dicyanate). It was observed that tensile strength, elongation at break, flexural strength, and flexural modulus increased with increasing polydicyanate content, while impact strength decreased with increasing polydicyanate content.

Keywords : semi-IPN, dicyanate, polyarylate.

서 론

1964년 처음으로 cyanic acid ester가 합성된 이후 여러가지 mono-, di-, polyfunctional cyanate가 보고되어 왔다. 그중 dicyanate는 Fig.1과 같이 경화제를 첨가하지 않아도 가열하거나 촉매의 영향으로 triazine ring(cyanurate)를 만들면서 안정한 3차원 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다.^{1~3}

기존의 에폭시를 기초로 한 열경화성 수지에 비해서 dicyanate수지는 낮은 유전손실, 높은 유리전이온도등의 많은 특성을 가지고 있다. 이를 요약해 보면, 부가중합에 의한 가교구조형성과 180℃ 이상에서 경화가 가능하며 유리전이온도가 240~290℃범위에 존재한다. 또한 낮은 유전 상수를 가지고 높은 접착성능이 있으며 경화반응시 휘발성물질이 생성되지 않는 점 등이다.

이러한 특징으로 인하여 낮은 유전손실과 좋은 접착력이 요구되는 전자회로 기판이나 높은 유리전이온도와 강인성이 요구되는 복합체의 매트릭스 수지로서 사용되고 있고 그외 용도에 대한 가능성도 활발히 연구되고 있는 실정이다.

Dicyanate를 비롯한 많은 열경화성 수지들은 높은 열적성질과 수치안정성등의 장점으로 여러 용도

에 이용되고 있으나 기본적으로 brittle한 특성으로 인하여 그 응용에 제약을 받고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 여러방법들이 제안되었는데, 그중 가장 일반적인 방법은 경화과정중에 상분리될 수 있는 고분자 첨가제(polymeric modifier)를 도입하는 것이다.^{4~5} 고분자 첨가제로서 carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer (CTBN)등의 액상고무가 도입되어 0.1~1μm의 고무입자가 분산된 형태를 이루는데, 강인성은 입자크기와 분포, 계면특성등에 의해 영향을 받는다.⁶ 그러나 첨가제로서 액상고무를 사용하는 경우에 가장 큰 한계점은 고무의 낮은 T_g와 탄성율(modulus)로 인하여 열경화성 수지의 열적 특성과 탄성율을 감소시키는데 있다.

반면 첨가제로서 rigid thermoplastic을 사용하게 되면 고무의 경우와는 달리 탄성율과 항복강도를 크게 저하시키지 않고 강인성을 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

D. H. Wertz등은 Bisphenol-A dicyanate와 polycarbonate, polysulfone, polyester copolymer등과 50/50의 semi-IPN을 제조한 결과 인장신율, Vicat 연화점등에서 우수한 특성을 보여 강인성과 내열성이 겸비된 블렌드 수지를 제조하였다 고 발표하였다.⁷ 또한 D. A. Shimp등은 polyetherimide, polyarylate, polyester copolymer등을 사용하여 fracture toughness가 향상된 결과를 보여 주었으며 고무보강 imide수지등과 비교시 내열분해성및 강성이 우수하다는 결과를 보고하였다.⁸ McGrath등은 열가소성 수지 말단에 cyanate(-OCN)기를 도입하여 상분리를 억제하여 상용성이 향상된 semi-IPN을 제조하였다. 그러나 강인화 정도는 사용된 선형고분자 종류에 따라 다른값을 나타내어 강인화는 계면 접착력증가에 의한 상용성 향상보다 상분리 현상이 우선 요소임을 보여주었다.⁹ L. Segal등은 dicyanate semi-IPN과 탄소섬유를 이용한 composite를 제조하여 epoxy 수지를 이용한 경우보다 강인성과 흡습성이 향상된 결과를 보고하였다.¹⁰ 따라서 복합체의 매트릭스 수

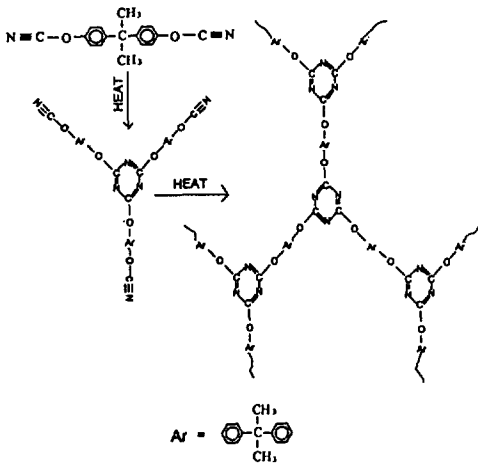


Fig. 1. Cyclotrimerization of dicyanate resin.

지로서도 그 가능성이 기대된다.

본 연구에서는 semi-IPN의 개념을 이용하여 열경화성 수지의 내열성 및 내화학성과 열가소성 수지의 강인성을 조합한 재료를 제조하고 미세구조와 물폴로지, 그리고 물성과의 연관 관계를 규명하고자 한다.

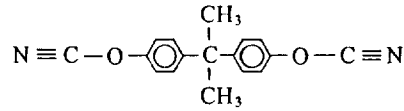
본 시스템의 경우 최종 생성물의 물폴로지는 dicyanate 모노머의 반응 속도와 상분리 속도간의 상대적 우위에 의하여 결정된다. 본 연구에서는 조성, 경화 온도, 촉매의 함량 등을 변화시켜 최종 생성물의 물폴로지를 조절하고 이것이 여러 제반 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

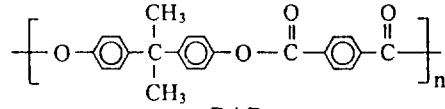
시료. Dicyanate 수지는 Rhone-Poulenc 사의 Bisphenol-A Dicyanate (BPACY)를 사용하였는데 전처리를 하지 않고 사용하였다. Semi-IPN의 열가소성 성분으로 사용된 polyarylate는 Unitica의 상품명 U-100을 사용하였는데 가공전에 120℃에서 6시간 진공건조하여 사용하였다. 촉매로 사용된 nonyl phenol, zinc stearate(ZnSt)는 정제하지 않고 사용하였다.

본 연구에 사용된 시료의 특성을 Table 1에, 그리고 구조식을 Fig. 2에 나타내었다.

Semi-IPN 제조. Polydicyanate(PDC)/poly-



BPACY



PAR

Fig. 2. Chemical structures of the material used in this work.

arylate(PAR) semi-IPN의 제조는 PAR과 BPACY 모노머의 균일한 혼합물에서 BPACY 모노머를 중합시키는 방법으로 제조하였다. BPACY 모노머와 PAR을 중량비로 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 85/15, 90/10, 95/5의 조성으로 계량하고 공용매(co-solvent)인 methylene chloride (MeCl₂)에 녹여 고형분 20~30%의 균일한 용액을 제조하였다. 만들어진 용액을 hot plate에서 spin bar로 교반하면서 40℃에서 약 1시간 동안 용매를 증발 건조하였다. 그후 진공오븐에서 조성에 따라 50~120℃로 12시간 동안 건조하여 잔류 용매를 모두 제거하였다. 촉매가 첨가되는 시스템의 경우 먼저 보조 촉매인 nonyl phenol에 zinc stearate를 분산시켜 균일한 용액을 만들었다. 이를 BPACY/PAR의 혼합용액에 첨가하여 다시 균일한 용액을 제조하고 촉매가 없는 경우와 마찬가지로 hot plate와 진공오븐에서 용매를 제거하였다.

이와 같이 제조된 배합물을 casting 또는 프레스에서 압축성형하여 10cm×10cm×0.3cm의 판상 시편을 제작하였다. BPACY가 80wt% 이상인 조성에서는 제작된 알루미늄 몰드에 배합물을 넣고 casting하였으며 BPACY가 80wt% 미만인 조성에서는 배합물의 점도가 높아 casting이 어려우므로 프레스에서 압축성형하였다. 반응 조건은 압축성형의 경우 200℃에서 6시간 반응시키고 250℃

Table 1. Materials Used in This Study

시료명	화학명	제조회사	상품명	분자량 $\bar{M}_v =$ $\times 10^4$	형상
PAR	polyarylate	UNI-TIKA	U-100	1.5-3.0	pellet
BPACY	(2,2-bis 4-cyanato phenyl propane)	Rhone-Poulenc	AROXY B-10	278	powder
C9PhOH	nonyl phenol	Aldrich		220	liquid
ZnSt	Zinc Stearate	송원 산업		639	powder

지로서도 그 가능성이 기대된다.

본 연구에서는 semi-IPN의 개념을 이용하여 열경화성 수지의 내열성 및 내화학성과 열가소성 수지의 강인성을 조합한 재료를 제조하고 미세구조와 물폴로지, 그리고 물성과의 연관 관계를 규명하고자 한다.

본 시스템의 경우 최종 생성물의 물폴로지는 dicyanate 모노머의 반응 속도와 상분리 속도간의 상대적 우위에 의하여 결정된다. 본 연구에서는 조성, 경화 온도, 촉매의 함량 등을 변화시켜 최종 생성물의 물폴로지를 조절하고 이것이 여러 제반 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시료. Dicyanate 수지는 Rhone-Poulenc 사의 Bisphenol-A Dicyanate (BPACY)를 사용하였는데 전처리를 하지 않고 사용하였다. Semi-IPN의 열가소성 성분으로 사용된 polyarylate는 Unitica의 상품명 U-100을 사용하였는데 가공전에 120℃에서 6시간 진공건조하여 사용하였다. 촉매로 사용된 nonyl phenol, zinc stearate(ZnSt)는 정제하지 않고 사용하였다.

본 연구에 사용된 시료의 특성을 Table 1에, 그리고 구조식을 Fig. 2에 나타내었다.

Semi-IPN 제조. Polydicyanate(PDC)/poly-

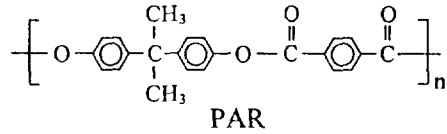
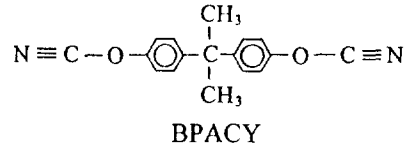


Fig. 2. Chemical structures of the material used in this work.

arylate(PAR) semi-IPN의 제조는 PAR과 BPACY 모노머의 균일한 혼합물에서 BPACY 모노머를 중합시키는 방법으로 제조하였다. BPACY 모노머와 PAR을 중량비로 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 85/15, 90/10, 95/5의 조성으로 계량하고 공용매(co-solvent)인 methylene chloride (MeCl₂)에 녹여 고형분 20~30%의 균일한 용액을 제조하였다. 만들어진 용액을 hot plate에서 spin bar로 교반하면서 40℃에서 약 1시간 동안 용매를 증발 건조하였다. 그후 진공오븐에서 조성에 따라 50~120℃로 12시간 동안 건조하여 잔류 용매를 모두 제거하였다. 촉매가 첨가되는 시스템의 경우 먼저 보조 촉매인 nonyl phenol에 zinc stearate를 분산시켜 균일한 용액을 만들었다. 이를 BPACY/PAR의 혼합용액에 첨가하여 다시 균일한 용액을 제조하고 촉매가 없는 경우와 마찬가지로 hot plate와 진공오븐에서 용매를 제거하였다.

이와 같이 제조된 배합물을 casting 또는 프레스에서 압축성형하여 10cm×10cm×0.3cm의 판상 시편을 제작하였다. BPACY가 80wt% 이상인 조성에서는 제작된 알루미늄 몰드에 배합물을 넣고 casting하였으며 BPACY가 80wt% 미만인 조성에서는 배합물의 점도가 높아 casting이 어려우므로 프레스에서 압축성형하였다. 반응 조건은 압축성형의 경우 200℃에서 6시간 반응시키고 250℃

Table 1. Materials Used in This Study

시료명	화학명	제조회사	상품명	분자량 $\bar{M}_v =$	형상
PAR	polyarylate	UNI-TIKA	U-100	1.5-3.0 $\times 10^4$	pellet
BPACY	(2,2-bis 4-cyanato phenyl propane)	Rhone-Poulenc	AROXY B-10	278	powder
C9PhOH	nonyl phenol	Aldrich		220	liquid
ZnSt	Zinc Stearate	송원 산업		639	powder

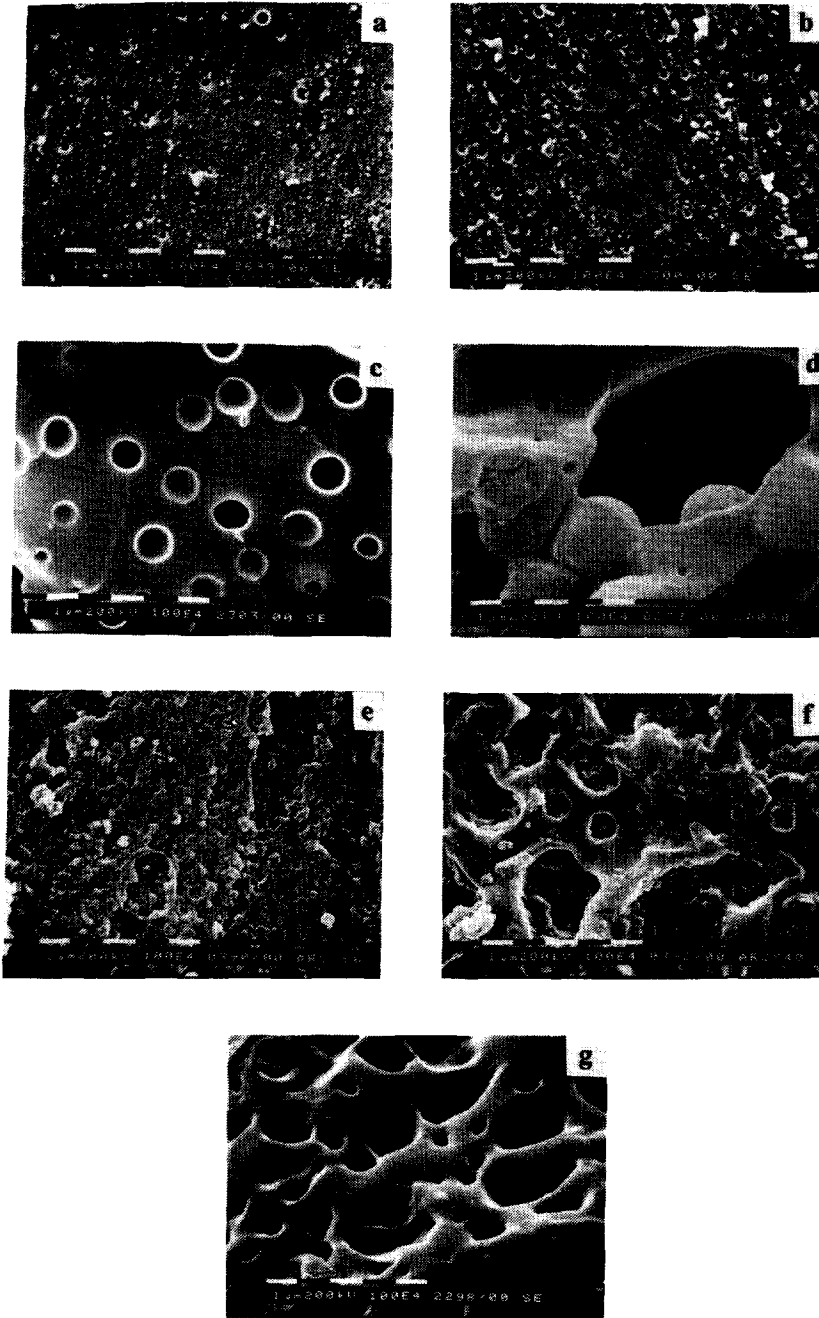


Fig. 4. SEM micrographs of semi-IPNs cured at 200°C : PDC(wt%)=a) 95, b) 90, c) 85, d) 80, e) 60, f) 40, and g) 20.

뒤에 DMA 결과와 마찬가지로 SEM 사진에서도

상분리가 일어난 모습을 보여주고 있다. 이는

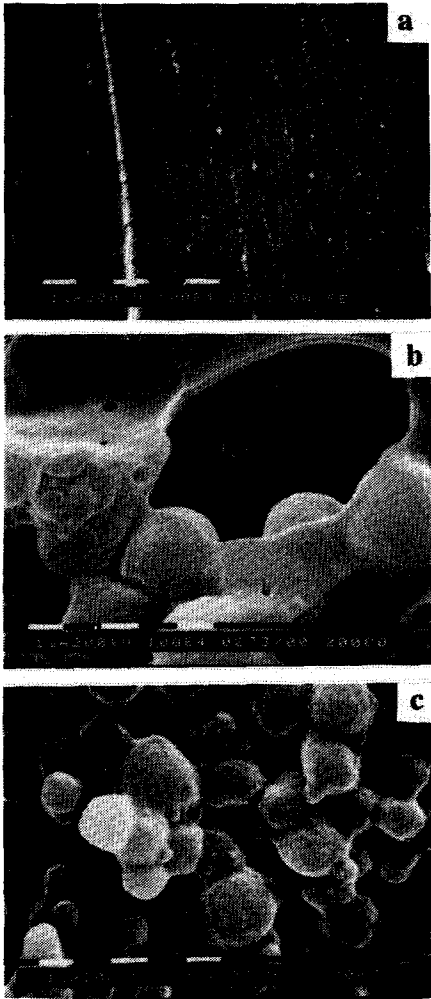


Fig. 5. SEM micrographs of semi-IPNs cured at different temperatures.(PCD=80wt%) : a) 240°C, b) 200°C, and c) 170°C.

PAR의 굴절율(refractive index)이 1.60이고 BPACY가 98% 이상 경화반응이 진행되었을 경우의 굴절율이 1.62로서 거의 비슷하기 때문에 SEM 사진으로는 상분리가 관찰되지만 시편은 투명하였던 것으로 보여진다.

PDC 함량이 85wt% 이상인 조성에서는 PDC가 연속상을 이루고 PAR이 0.1~0.5 μ m의 구형 domain을 이루고 있으며 PAR의 함량이 증가함에 따라 domain의 크기와 수가 증가함을 볼 수 있다.

PDC가 80wt% 이하인 경우에는 PAR이 연속상이고 PDC가 nodular 구조로 연결된 모습을 보여주고 있다. PDC nodule의 크기는 PDC의 함량이 작아지면서 같이 작아지는 경향을 보이고 있으나 PDC의 함량이 20wt%인 조성에서는 nodular 구조가 관찰되지 않았는데, 이는 뒤에 DMA 결과에서도 한 개의 T_g 를 나타내는 것으로 보아 균일상을 이루고 있거나 매우 작은 domain 크기를 가지고 있을 것으로 추정된다. 특히 PDC가 80wt%인 경우는 PDC가 연속상으로 존재하고 PAR이 구형 domain으로 분산되어있는 몰폴로지와 PAR이 분산상이고 PDC가 nodular 구조로 연결된 몰폴로지가 서로 공존하는 dual phase 몰폴로지를 나타내므로 이 조성에서 상역전(phase inversion) 현상이 발생하고 있음을 보여주고 있다. Dual phase 몰폴로지는 초기 spinodal decomposition에 의해 상분리된 domain내에서 2차 상분리를 통하여 형성되는 것으로 알려져있다.¹¹

Fig. 5에 PDC가 80wt%인 경우 경화 온도에 따른 몰폴로지의 변화를 나타내었다. 경화 온도 240°C의 경우와 200°C의 경우를 비교하면 경화 온도가 높아질수록 PAR domain의 크기가 작아짐을 보여주고 있고, 경화 온도 200°C와 170°C의 경우를 비교하면, PAR matrix내의 PDC nodule의 크기가 경화 온도가 낮아질수록 작아짐을 보여주고 있다.

일반적으로 semi-IPN의 상분리 정도는 상분리 속도와 반응 속도의 상대적인 우위와 반응 매체의 점도의 증가에 의한 고정화 현상(pinning)으로 설명할 수 있다. 즉 PDC가 연속상으로 존재하는 경우는 온도가 높아질수록 반응속도가 빨라져서 분자들이 상분리 되기 전에 유통성을 잃게 되므로 상분리가 억제되어 작은 PAR domain을 형성하게 된다. 열가소성 수지인 PAR이 연속상을 이루게 되면, 일반적으로 열가소성 수지는 온도가 올라갈수록 유통성이 좋아지므로 PDC의 반응 속도는 빨라지지만 PDC가 PAR 연속상 내에 분산되어 있으므로 상분리가 많이 진전되어 더욱 큰 nodule를

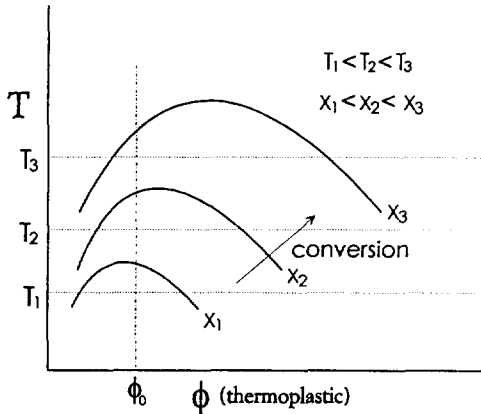


Fig. 6. Schematic representation for the change of phase volume at different cure temperatures.

형성한 것으로 추정된다.

또한 PDC가 80wt%인 경우 경화 온도에 따라 연속상이 변하고 있음을 보인다. 즉 240°C에서는 PDC가 연속상을 이루고 PAR이 분산상을 이루나 170°C에서는 그 반대의 현상을 보여주고 있다. 일반적으로 연속상, 분산상 결정 요인은 상분리시의 각 상의 부피 분율과 점도에 관계되는데 본 연구의 semi-IPN 제조시 기계적인 교반이 없으므로 점도에 의한 효과는 무시할만하다. BPACY와 PAR혼합체가 UCST형태의 상도를 가진다고 보여지므로 경화 온도가 높아질수록 전환율이 상대적으로 높은 곳에서 상분리가 일어난다. 따라서 경화 온도 240°C의 경우는 BPACY rich상의 부피분율이 증가하여 PDC가 연속상을 이룬것으로 보인다. 반면 170°C에서는 상분리시의 BPACY rich상의 부피분율이 작아지고 PAR rich상의 부피분율이 커지므로 PAR이 연속상이 된 것으로 보인다. Fig. 6에 경화 온도에 따른 상분리시의 각 상의 부피분율의 변화를 모식적으로 나타내었다.

동적 점탄성(Dynamic Mechanical Analysis). Figs. 7-8에 조성에 따른 $\tan\delta$ 변화를 나타내었다. PDC가 50wt%가 넘는 조성에서는 앞의 물폴로지 결과와 마찬가지로 두개의 T_g 가 관찰되는데 PDC rich phase의 T_g 는 PDC 함량이 감소함

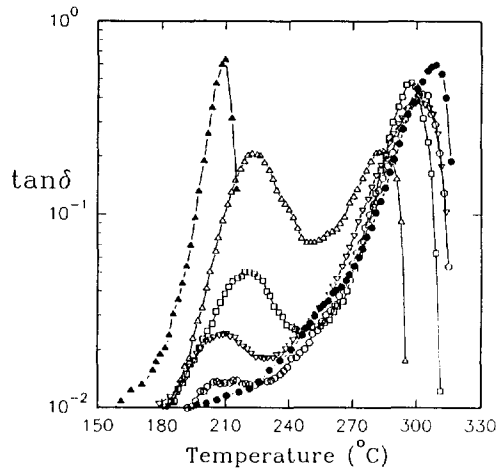


Fig. 7. Temperature dependency of $\tan\delta$ of semi-IPNs cured at 200°C. PDC(wt%) : (●)=100, (○)=95, (▽)=90, (□)=85, (△)=80, and (▲)=0.

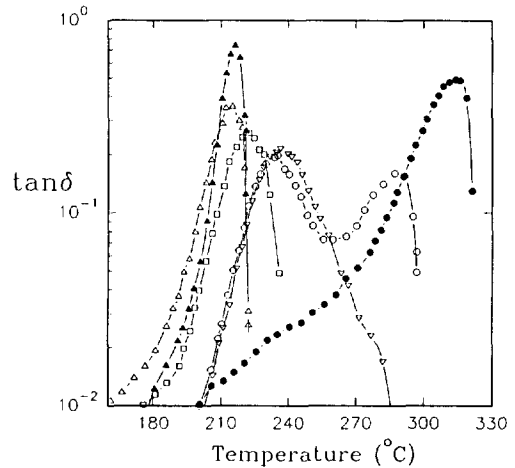


Fig. 8. Temperature dependency of $\tan\delta$ of semi-IPNs cured at 200°C. PDC(wt%) : (●)=100, (○)=80, (▽)=60, (□)=40, (△)=20, and (▲)=0.

에 따라 감소하고 PAR rich phase의 T_g 도 PDC가 70wt%까지는 증가하여 결국 서로 안쪽으로 이동하였음을 보여준다. 이는 PDC와 PAR의 혼화성(compatibility)의 증가와 상분리 도중 반응매체에 의한 고화 효과로 보여진다. 특히 PDC가 80wt%인 조성에서는 앞서의 물폴로지 관찰에서 상역전 현상이 발생하였던 조성으로 Fig. 7에서 보

는 바와 같이 PAR rich phase의 $\tan\delta$ 의 크기가 급격히 커지고 있는데 이는 PAR이 분산상에서 연속상으로 변하고 있음을 보여주는 간접적인 증거로 볼 수 있다.

PDC가 40wt% 이하인 조성에서는 1개의 T_g 를 나타내었는데 이는 PDC와 PAR의 혼화성이 증가하여 균일한 몰폴로지를 이루고 있거나 PDC가 매우 작은 nodular 구조로 이루어진 결과이다. Fox equation으로 계산한 결과와 비교해보면 계산치가 PDC/PAR=4/6, 2/8의 경우 각각 245°C, 224°C이고 실험치가 209°C, 202°C로서 실험치가 모두 작은 결과를 나타내고 특히 PDC/PAR=2/8의 경우는 순수 PAR의 T_g 보다 낮아짐을 보여주고 있다. 이는 PAR에 의한 희석 효과로 경화반응이 충분히 진행하지 못하였거나, PAR 말단 -OH기와 반응하여 가교도가 낮아졌을 것으로 추정된다. 실제로 BPACY/PAR=2/8 mixture를 DSC로 반응 열을 측정하면 BPACY의 평균 총 발열량(740J/g)보다 15~20% 작게 나오며 전환율 80% 일때 PDC의 T_g 는 180°C로서 PAR의 T_g 보다 낮게 된다.

Fig. 9는 조성에 따른 PDC rich phase의 T_g 와 PAR rich phase의 T_g 를 도시한 결과이다. PDC rich phase의 T_g 와 PAR rich phase의 T_g 모두 PDC가 85wt%에서 80wt%로 변화함에 따라 변화의 불연속성을 보이고 있다. 즉 PAR rich phase의 T_g 는 증가하고 PDC rich phase의 T_g 는 감소하여 결과적으로 서로 안쪽으로 이동한 결과를 보인다. 이는 상분리 메커니즘이 PDC가 85wt% 이상에서는 nucleation and growth가, 그리고 PDC가 80wt%이하에서는 spinodal decomposition으로 이루어짐을 나타내는 간접적인 증거가 된다. 즉 nucleation and growth의 경우 상분리의 시작과 동시에 평형상에 도달하여 비록 반응물의 점도가 증가하여 고정화(pinning)가 일어나도 PAR rich phase의 T_g 와 PDC rich phase의 T_g 는 변화가 적다. 반면 spinodal decomposition의 경우 composition fluctuation에 의해 상분리가 일

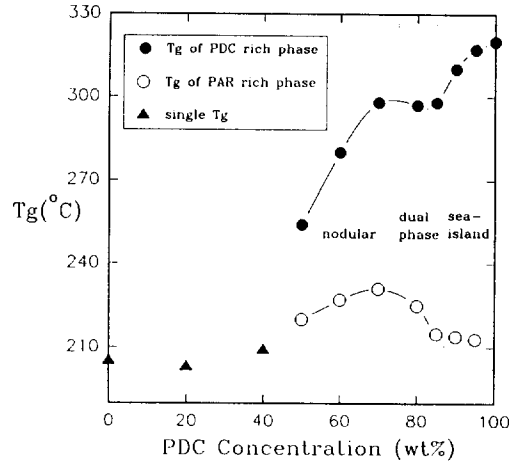


Fig. 9. T_g behavior of semi-IPNs cured at 200°C.

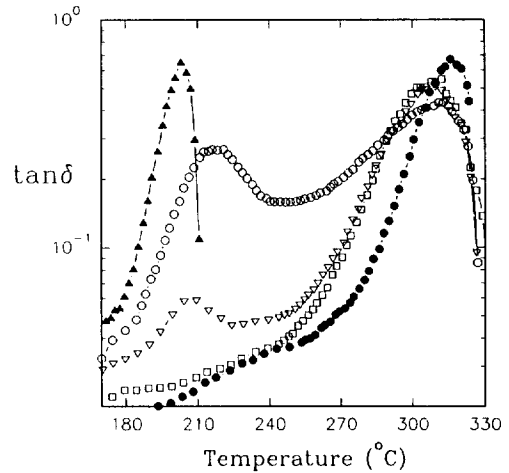


Fig. 10. Temperature dependency of $\tan\delta$ of semi-IPNs cured at different temperatures (PDC=80wt% : (●)=PDC, (○)=170°C, (▽)=200°C, (□)=240°C, and (▲)=PAR.

어나므로 본 연구계와 같이 고정화 현상이 있는 경우는 각 상에서 서로 반대편 성분의 함유량이 커지게 된다. 따라서 PDC가 80wt%일 때 T_g 가 안쪽으로 이동하게 되는것이다. Fig. 10에는 PDC가 80wt%인 경우 경화 온도에 따른 $\tan\delta$ 의 변화를 나타내었다. PAR rich phase의 크기는 경화 온도가 낮아짐에 따라 커지는 경향을 보여주고 있는데,

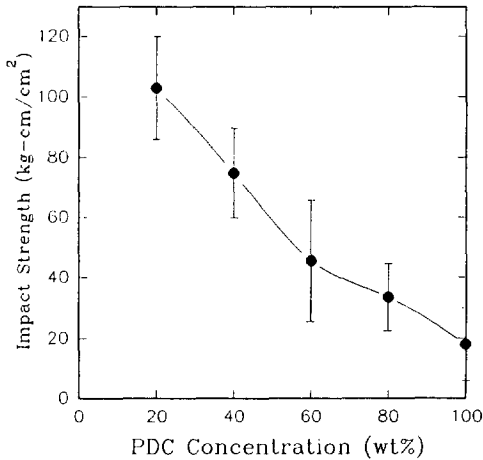


Fig. 11. Izod impact strength of semi-IPNs cured at 200°C as a function of the composition.

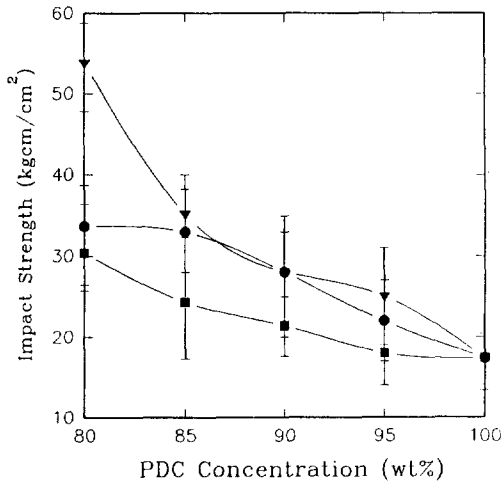


Fig. 12. Izod impact strength of semi-IPNs at different temperatures (▼)=240°C, (●)=200°C, and (■)=170°C.

이는 앞서의 물폴로지 관찰에서와 같이 PDC가 80wt%인 경우는 경화 온도에 따라 연속상이 달라지므로 $\tan\delta$ peak의 상대적인 크기도 변화하고 있다.

기계적 물성 Figs. 11~13에 충격강도 시험을 비롯한 기계적 강도 실험결과를 나타내었다. 충격강도의 경우 PAR의 함량이 증가함에 따라서 충격강도가 증가함을 보이고 있는데 이로써 PDC의 부

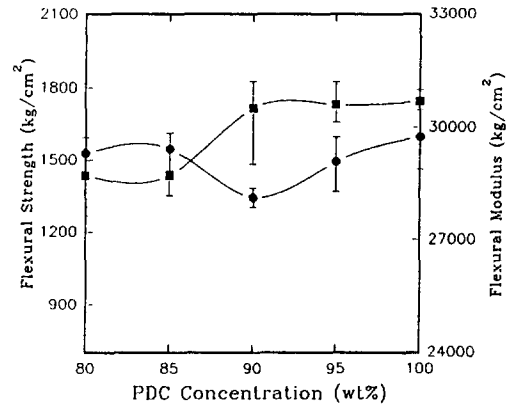


Fig. 13. Flexural properties of semi-IPNs as a function of the composition: (■)=flexural modulus and (●)=flexural strength.

족한 강인성(toughness)을 보완한 semi-IPN이 제조되었음을 보여주고 있다. 굴곡강도와 굴곡탄성율의 경우를 보면 PDC가 80wt%까지는 PDC의 굴곡강도와 탄성율을 거의 그대로 유지하고 있는 것으로 보이는데 이는 일반적인 고무보강 열경화성 수지와는 달리 강도의 큰 저하없이 강인성이 보강되었음을 나타낸다.

경화온도에 따른 기계적 물성의 변화를 보면 충격강도에서는 Fig. 12에서 보듯이 경화온도가 낮아질수록 증가하는 경향을 나타내었고 특히 PDC가 80wt%인 경우는 경화온도가 170°C인 경우 뚜렷하게 증가함을 보여주고 있다. 앞서의 물폴로지 관찰에서도 언급하였듯이 PAR이 완전히 연속상을 이룬것에 기인한 결과라고 보여진다. 즉 PDC가 연속상이고 PAR이 분산상으로 존재하는 경우 강인화 메카니즘은 crack pinning이나 particle bridging등으로 설명할 수 있는데 전파되는 crack이 분산된 입자에 의해 멈춰지거나 입자의 변형에 의해 강인화가 이루어지는데 반해, PAR이 연속상이 되는 경우는 연속상 전체에서 ductile deformation이 일어남으로 해서 강인화가 이루어지게 된다. 따라서 PDC가 80wt%인 경우 170°C 경화온도에서의 충격강도의 급격한 증가는 연속상의 변화에 의한 강인화 메카니즘의 변화로 설명될수 있다.

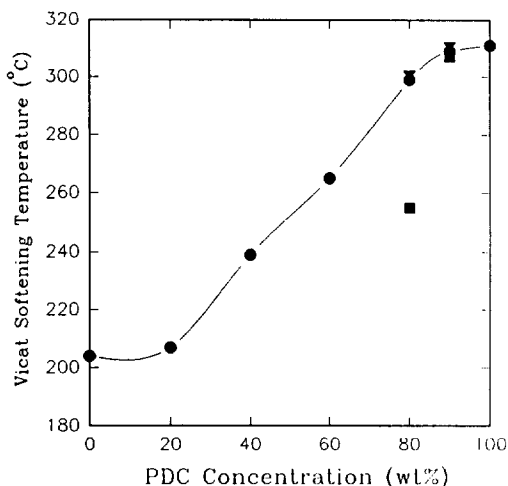


Fig. 14. Vicat softening temperature of semi-IPNs as a function of the composition. reaction temperature. (▼)=240 °C, (●)=200 °C, and (■)=170 °C.

이상의 결과를 종합하면 PDC함량이 증가함에 따라 굴곡강도, 굴곡탄성율등은 증가하는 경향을 나타내었으며 충격강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 경화온도를 변화시켜 몰폴로지를 조절하여 충격강도에서 다른 결과를 나타낼 수 있었다.

Vicat 연화 온도. Fig. 14와 Table 2에 PDC/PAR semi-IPN의 조성과 경화온도에 따른 Vicat 연화 온도의 변화를 나타내었다. PDC 함량이 20 wt%인 경우를 제외하면 PDC함량에 따라 거의 선형적으로 증가함을 보여주고 있다. PDC가 20wt%인 경우 DMA결과에서도 PAR의 T_g 보다 낮게 나타났던 것을 감안하면 여기서도 최종 전환을 저하나 PAR 말단의 OH기와의 반응에 의한 가교밀도 감소 효과라고 생각된다. 경화온도에 따른 변화는 PDC 90wt%인 경우는 거의 변화가 없었으나 PDC가 80wt%인 경우 170°C에서 경화된 시편이 매우 낮게 나타났다. 이는 앞서의 몰폴로지 관찰에서 보였듯이 PAR이 연속상이 되었던 것을 고려하면 연속상의 변화에 의한 효과로 보인다.

Table 2에는 0.5mm 침투온도와 1mm 침투온도를 나타내었다. 순수한 PAR의 경우는 0.5mm

Table 2. Vicat Softening Temperature as a Function of Composition and Reaction Temperature

PDC/PAR	0.5mm Penetration Temperature(°C)	1mm Penetration Temperature(°C)
100/0	288	311
90/10(240 °C)	286	312
90/10(200 °C)	288	310
90/10(170 °C)	283	309
80/20(240 °C)	272	300
80/20(200 °C)	264	299
80/20(170 °C)	247	252
60/40	242	265
40/60	220	238
20/80	197	207
0/100	199	205

(parenthesis : reaction temperature)

침투이후 급격히 1mm에 도달함을 보이나 PDC의 함량이 증가할 수록 0.5mm 침투온도와 1mm 침투온도의 차이가 커짐을 보인다. 일반적으로 열가소성 수지의 경우 T_g 이상으로 온도를 상승시킴에 따라 고무평탄 영역에서 탄성율이 그대로 유지되는 것이 아니라 완만히 감소하는데 반해, 열경화성 수지의 경우는 가교구조로 말미암아 고무평탄 영역의 탄성율이 그대로 유지된다. 따라서 PDC 함량이 증가할수록 semi-IPN의 고온 탄성율이 보존되어 0.5mm 침투온도와 1mm 침투온도의 차이가 커지게 되는 것이다.

촉매에 의한 효과. Fig. 15에 PDC/PAR=90/10인 경우 nonylphenol 1phr과 ZnSt를 0.1phr 첨가한 경우의 전자현미경 사진을 나타내었다. 촉매가 첨가되었을 경우 나타나는 몰폴로지는 sea-island 구조에서 interconnected nodular구조로 변해감을 볼 수있다. 이는 촉매에 의하여 반응속도가 증가되어 주 상분리 메커니즘이 nucleation and growth에서 spinodal decomposition으로 변화되고 또한 충분한 상분리 시간을 가지지 못하고 상분리 초기에 고화(pinning)가 일어난 것으로 볼 수 있다.

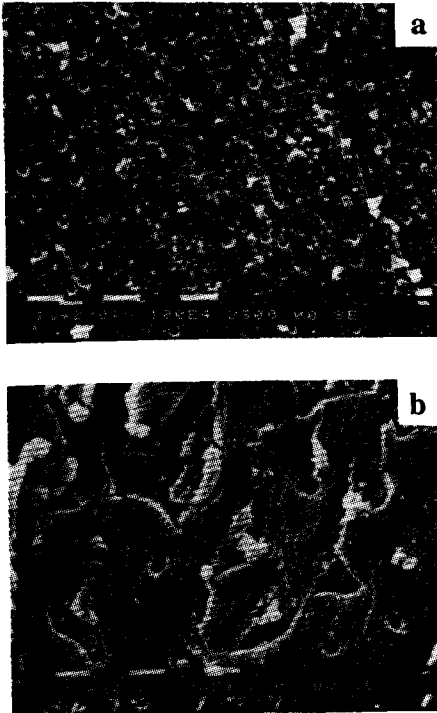


Fig. 15. SEM micrographs of semi-IPNs cured at 170 °C (PDC=90wt%) : a) Uncatalyzed and b) (Nonylphenol=1phr, ZnSt=0.1phr).

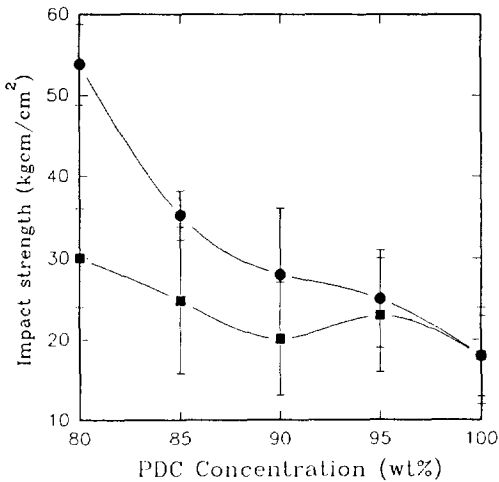


Fig. 16. Izod impact strength of semi-IPNs as a function of the composition : (●)=Uncatalyzed and (■)=(Nonylphenol=1phr, ZnSt=0.1phr).

Fig. 16에는 같은 경화온도에서 촉매를 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우의 충격강도를 비교하여 나타내었는데 촉매가 있는 경우가 대부분 낮은 충격강도를 나타냄을 보여주고 있다. 촉매가 첨가되면 반응속도가 증가하여 상분리가 억제된 시편이 제조되므로, 이는 많은 연구자들이 보고한 바와 마찬가지로 강인성 향상 목적의 경우 도입된 열가소성수지의 상분리가 중요한 요소임을 나타내주고 있다.

결론

열경화성 수지의 내열성 및 내화학성과 열가소성 수지의 강인성을 조합한 재료로서 dicyanate (PDC) 수지와 polyarylate(PAR)와의 semi-IPN을 제조하고 제반 특성을 연구하였다.

제조된 semi-IPN은 전 조성에서 투명하였으나 전자현미경 관찰 결과 상 분리된 물폴로지를 확인하였다. PDC가 85wt% 이상에서는 PDC와 PAR이 각각 연속상, 분산상을 이루는 sea and island 물폴로지를 나타내었고 PDC가 80wt% 미만에서는 PAR이 연속상을 이루고 PDC가 연결된 nodular 구조를 가지는 물폴로지를 나타내었다. 특히 PDC가 80wt% 인 조성에서는 sea and island 구조와 연결된 nodular 구조가 서로 공존하는 형상을 보여 이 조성에서 상역전 현상이 일어남을 알 수 있었다. 경화 온도에 따라 semi-IPN의 물폴로지가 변화를 보였다. 먼저 PDC가 연속상인 경우 경화 온도가 증가함에 따라 PDC의 고정화 효과로 인하여 상분리가 억제되어 PAR domain 크기가 작아졌다. 반면 PAR이 연속상을 이루는 경우는 경화 온도가 증가함에 따라 연속상의 운동성이 증가하여 상분리가 빨라져서 PDC의 nodule 이 커지는 경향을 나타내었다.

DMA 측정 결과 50wt% 이상에서는 2개의 T_g 가 관찰되었고 그 미만의 조성에서는 1개의 T_g 가 관찰되었다. 또한 조성과 경화 온도에 따른 semi-IPN의 상분리 거동을 DMA 결과로 부터 설명할

수 있었다.

기계적 물성 측정 결과 PDC의 함량이 증가함에 따라 굴곡강도, 굴곡탄성율은 증가하는 경향을 나타내었으며 충격강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 경화 온도를 변화시켜 semi-IPN의 물폴 로지를 조절하여 충격강도를 변화시킬 수 있음을 확인하였다.

Vicat 연화 온도를 측정하여 제조된 semi-IPN의 내열특성을 조사하였다. PDC 함량이 증가함에 따라 Vicat 연화 온도가 증가함을 보여 PAR에 비해 내열성이 향상된 semi-IPN이 제조되었음을 확인하였다.

촉매를 사용하는 경우 증가된 반응속도의 영향으로 상분리가 억제된 시편이 제조되었으며 이에 따라 충격강도가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. E. Grigat and R. Putter, *Chem. Ber.*, **97**, 3012 (1964).
2. E. Grigat and R. Putter, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **6**, 206(1967).
3. D. Martin and M. Bauer, *Organic Synthesis*, **61**, 35(1983).
4. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Wiley, New York, 1977.
5. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture behavior of Polymers", Applied Science Publishers, London, 1983.
6. C. K. Riew, E. H. Rowe, A. R. Siebert, in "Toughness and Brittleness of Plastics", Eds. by R. D. Deanin and A. M. Crugnola, pp. 326~343, American Chemical Society, Washington DC, 1976.
7. D. H. Wertz and D. C. Prevorsek, *Polym. Eng. Sci.*, **25**(13), 804(1985).
8. D. A. Shimp, *SAMPE Quarterly*, **19**(1), 41 (1987).
9. S. A. Srinivasan and J. E. McGrath, *SAMPE Quarterly*, April, 25~29 (1989).
10. E.S.Hsieu, R.L.Miller, and L. Sewal, *Int. Conf. Comps. Mater. ICCM-V Conf.*, 1665(1985).
11. B. K. Lee and S. C. Kim, "Morphology and properties of semi-IPN of polyetherimide and bisphenol A dicyanate", submitted to *Polymers for Advanced Technology* (1994).