

## 폴리우레탄/폴리스티렌 IPN의 상용성 조절에 관한 연구(I) : 조성고분자간 염형성이 상거동에 미치는 영향

송 기 찬 · 김 수 경<sup>†</sup> · 김 재 문

전남대학교 고분자공학과

(1995년 10월 30일 접수)

### Miscibility Control of Polyurethane/Polystyrene IPN's(I) : Effect of Internetwork Salt Formation on Phase Behavior

Ki Chan Song, Su Kyung Kim<sup>†</sup>, and Jai Moon Kim

Dep. of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received October 30, 1995)

요약: N-methyl diethanol amine (MDEA)을 사슬연장제의 한 성분으로 갖는 폴리우레탄과 MDEA와 반응하여 4급 암모늄염을 형성시킬 수 있는 클로로메틸스티렌 (CMS) 성분이 소량 함유된 폴리스티렌을 조성고분자로 하는 IPN을 동시중합법으로 제조하였다. IPN 합성과정에서의 상분리 현상을 광산란 장치로 조사하였고, 최종 물폴로지 거동을 SEM 관찰 및 dynamic mechanical analyzer (DMA) 측정을 통하여 검토하였다. MDEA와 CMS의 함량이 증가함에 따라 상분리 속도가 감소되는 경향을 보였으며, 특정 조성에서는 산란광이 검출되지 않을 정도의 높은 혼화성을 보이는 경우도 있었다. 최종 물폴로지 거동 역시, MDEA와 CMS의 함량이 증가함에 따라 보다 미세하고 균일한 분산상이 얻어지고, 유리전이온도 ( $T_g$ )가 안쪽으로 이동하며 완만해지는 경향을 보여 합성시의 상분리 거동과 잘 일치하는 결과가 얻어졌다.

ABSTRACT: Interpenetrating polymer networks (IPN) of polyurethane (PU) and polystyrene (PS), which contain quaternary ammonium salt formation groups, i.e., N-methyl diethanol amine (MDEA) and chloromethyl styrene (CMS), respectively, were synthesized through simultaneous polymerization. Phase separation behaviors were investigated using a light scattering apparatus and final morphologies were observed by scanning electron microscope (SEM). Glass transition temperature ( $T_g$ ) behaviors were also studied using a dynamic mechanical analyzer. As the content of MDEA in PU and CMS in PS was increased, the rate of phase separation was decreased. In case that the content of MDEA and CMS in IPN exceeded a critical amount, scattered light was not detected due to the intermolecular mixing effect. As the content of reactant for internetwork salt formation was increased, the size of dispersed phase was decreased and the domain showed better dispersion in the SEM observations. These morphological variation agree well with the light scattering data. As the content of MDEA and CMS in IPN was increased,  $T_g$  showed an inward shift for both components and two distinct peak was gradually merged into a single broad peak.

Keyword : interpenetrating polymer networks, phase separation, light scattering, internetwork salt formation, chloromethyl styrene.

## 서 론

일반적으로 고분자간의 혼합은 혼합에 대한 엔트로피가 낮아 상용성을 기대할 수 없고, 조성간에 상분리가 일어나 불균일상을 형성한다.<sup>1</sup> 비상용계 고분자의 상용성을 조절하는 방법으로는 가교화, 상계면에서 유화효과(emulsifying effect)를 보이는 그래프트나 블록공중합체 등의 상용화제의 도입, 수소결합, 이온-이온 결합, 쌍극자-쌍극자 결합 등 조성간에 상호작용을 이용하는 방법, IPN화, 그리고 물리적인 혼합조건의 조절 등이 검토되어 왔다.<sup>2</sup>

IPN은 두가지 이상의 가교 고분자 혼합물로 정의되며, 하나의 그물구조에 속한 사슬이 화학적 결합없이 다른 그물구조의 사슬과 영구적으로 얽혀 있어 각 그물구조를 형성하는 화학결합을 파괴하기 전에는 각 그물구조의 분리가 불가능한 고분자 혼합물로서,<sup>3,4</sup> 조성고분자간 그물구조의 얽힘으로 인하여 보통의 블렌드에 비하여 상분리가 크게 억제되고 자유부피를 감소시켜 기계적 강도를 높일 수 있는 장점을 가진다.

그러나 분자수준에서의 혼합을 가정하여 제안했던 정의에도 불구하고, 대부분의 IPN은 합성과정에서 두 상의 물폴로지를 보여 유리전이온도( $T_g$ )가 두 조성고분자의  $T_g$ 점 사이로 이동만 할 뿐 두개의  $T_g$ 를 보이는 불균일 혼합물이다.

따라서 보다 균일한 혼합물을 얻기 위해서는 IPN의 제조시 혼화성을 더욱 증대시켜야 하는데, 이에 대한 여러 방법이 제안되었고 많은 노력이 이루어져 왔다. 예를 들면, 상분리 속도를 조절하는 인자인 온도와 압력,<sup>4-11</sup> 용매의 첨가<sup>12</sup> 등의 합성 조건을 달리 하거나 고분자 조성에 반대의 하전기를 도입하는 방법,<sup>13-18</sup> 조성고분자간 반응을 이용하는 방법<sup>19-23</sup> 등이 이론과 실험을 통하여 검토되었다.

본 연구에서는 이 물질의 용해도 파라메타(solubility parameter)의 차가 현저하여 비상용계인 고무상 폴리우레탄과 글라스상 폴리스티렌을 조성고분자로 하는 IPN을 동시중합법으로 제조함에 있어서, 폴리우레탄의 조성에 4급 아민을 소량 도입하고 이와 반응하여 4급 암모늄염을 형성시킬 수 있는 클로로메틸스티렌을 폴리스티렌 성분에도 소량 도입하여, IPN 효과와 더불어 관동기간의 상호작용이 조성고분자간

의 상용성에 미치는 영향을 IPN의 상거동을 통하여 조사, 검토하였다.

## 실 험

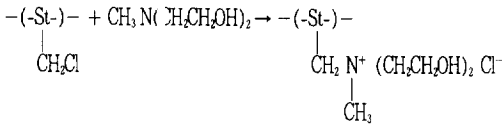
**시 약.** 폴리우레탄(PU)의 합성에는 poly(tetramethylene ether)glycol (PTMEG, duPont)과 hexamethylene diisocyanate (HDI, Wako), 그리고 사슬연장제로 N-methyl diethanol amine (MDEA, Aldrich)과 trimethylol propane (TMP, Tokyo Kasei)을 사용하였다. PTMEG는 80℃, 0.5 mmHg에서 6시간, MDEA와 TMP는 60℃, 0.5 mmHg에서 12시간 이상 건조시켜 수분을 제거하였다. 폴리스티렌(PS)의 합성에 사용한 스티렌(SM, Junsei)과 디비닐벤젠(DVB, Wako)은 5% 수산화나트륨과 증류수로 각각 3회 세척한 후 진공증류하였고, 클로로메틸스티렌(CMS, Seiby chem.)은 감압 증류하여 사용하였다. 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei)은 정제없이 그대로 사용하였다.

**합 성.** PU의 합성은 2단계로 진행되는 프리폴리머법을 사용하였다. 교반기, 온도계, 온도센서, 질소주입구, 분액누드, 환류냉각기 등을 장치한 60℃ 4구 플라스크에 2당량의 HDI를 넣고, 교반과 동시에 분자량 980인 PTMEG 1당량을 약 30분간 떨어뜨리고 di-n-butyl amine (DBA) 적정법에 의하여 이소시아네이트 양(%NCO)이 이론치의 ±5% 될 때까지 반응시켜 PU 프리폴리머를 합성하였다. MDEA와 TMP를 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 당량비로 혼합한 사슬연장제와 이소시아네이트 말단기를 갖는 프리폴리머를 섞어 약 3분간 격렬히 교반하고, 0.5 mmHg에서 30초간 기포를 제거한 후 60℃에서 72시간 반응시켜 PU를 합성하였다.

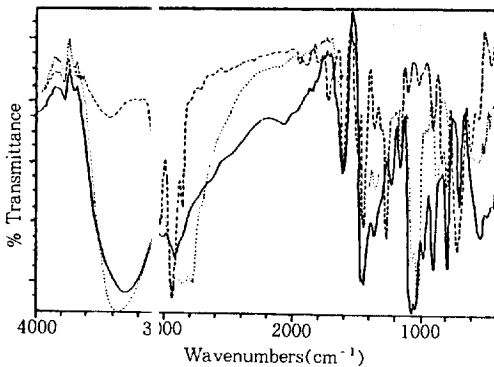
PS는 원하는 조성의 SM, CMS, DVB, AIBN 혼합액을 60℃ 오븐에서 72시간 반응시켜 합성하였다. CMS 함량은 대응하는 PU 내의 MDEA 당량에, DVB는 PU의 가교점 사이의 분자량( $\bar{M}_c$ )에 맞추었고 AIBN은 PS 조성의 1 wt%로 일정하게 고정하였다.

IPN은 PU와 PS 성분을 적당한 조성으로 혼합하여 0.5 mmHg에서 약 30초간 기포를 제거한 후, 60℃에서 72시간 반응시켜 제조하였다. 이때 PU와 PS

는 무게비로 75:25, 50:50, 25:75의 조성비로 혼합하였다. IPN의 합성과정에서 3급 아민인 MDEA와 CMS는 다음에 나타낸 바와 같이 반응하고 CMS의  $-CH_2-Cl$  흡수띠 ( $1265\text{ cm}^{-1}$ )가 사라지는 것으로 이를 확인할수 있는데, 이에 대한 IR 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.



본 실험에서의 반응에 사용된 CMS와 MDEA의 함량 등 IPN 합성시의 각 조성을 Table 1에 정리하



**Fig. 1.** FT-IR spectra of (···)MDEA, (---) PCMS, and (—) MDEA + CMS mixture after 1 hr at room temperature.

**Table 1.** Composition of PU/PS IPN

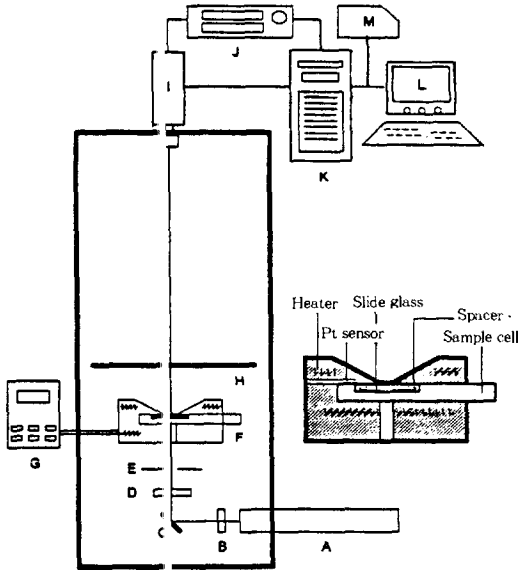
Code	PU/PS (wt./wt.)	MDEA/TMP (mol/mol)	CMS/MDEA (mol/mol)	PU(wt.%)			PS(wt.%)			
				PTMEG/ HDI	MDEA	TMP	SM	CMS	DVB	AIBN
0U3S1	3/1	0/1	—	70.227	0	4.773	23.222	0	1.528	0.250
2U3S1	3/1	1/1	1	69.494	3.145	2.361	19.967	4.027	0.756	0.250
0U1S1	1/1	0/1	—	46.819	0	3.181	46.444	0	3.056	0.500
1U1S1	1/1	1/3	1	46.573	1.054	2.373	45.870	1.350	2.280	0.500
2U1S1-3	1/1	1/1	3	46.329	2.097	1.574	39.932	8.056	1.512	0.500
2U1S1	1/1	1/1	1	46.329	2.097	1.574	45.303	2.685	1.512	0.500
2U1S1-1/3	1/1	1/1	1/3	46.329	2.097	1.574	47.093	0.895	1.512	0.500
3U1S1	1/1	3/1	1	46.088	3.129	0.783	44.741	4.007	0.752	0.500
0U1S3	1/3	0/1	—	23.409	0	1.591	69.666	0	4.584	0.750
2U1S3	1/3	1/1	1	23.165	1.048	0.787	70.640	1.342	2.268	0.750

였다. 시료의 표시는 0U3S1, 2U1S1-3 등으로 나타내었는데, U앞의 숫자(0,1,2,3)는 PU 합성시에 사용한 사슬연장제 4당량 중의 MDEA의 당량수를, U와 S 뒤의 숫자(1,3)는 PU와 PS의 함량비를, 그리고 (-)뒤의 숫자는 PU 조성내의 MDEA 당량에 대응하는 CMS의 당량비를 의미한다.

**광산란실험.** 본 실험실에서 자체 제작한 광산란 장치를 사용하여 3급 아민과 벤질성 클로라이드의 반응 등이 IPN 합성시 수반되는 상분리 현상에 미치는 영향을 관찰하였다. Fig. 2는 실험에 사용된 광산란 장치의 모식도이다. 광원으로는 헬륨/네온 레이저 ( $632.8\text{ nm}$ ,  $10\text{ mW}$ , Melles Griot)를 사용하였고 빛의 일정 과장만 반사시키기 위한 반사경 (HPM 632.8,  $45^\circ$ , Yunam Hitec.)을 사용하였으며, 입사광 내의 미광 (stray light)을 거르고 광원의 두께 또한 조절하기 위해 레이저 출구와 반사경 상단, 가열판 (heating block) 내, 그리고 시료셀 내에 직경 1.5, 1.0, 0.5, 0.5 mm의 핀홀 (pin hole)을 각각 설치하였다. 시료의 온도를 일정하게 조절하기 위해 제작된 가열판은 시료셀로부터 좌우로  $60^\circ$ 까지 흡을 내서  $0^\circ \sim 60^\circ$ 사이의 산란빛을 측정할 수 있도록 하였고, 온도조절계를 사용하여 온도를  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  이내로 조절하였다.

광산란 장치의 수행되는 경로는 다음과 같다. 레이저가 시료셀 내에 cover glass ( $18\text{ mm} \times 18\text{ mm} \times 0.13\text{ mm}$ )와 spacer인  $100\ \mu\text{m}$  PET 필름으로 둘러싸인 시료를 통과하여 산란광이 스크린에 맺히게 되고, 스크린에 맺힌 영상은 카메라 (CCD camera)

로 포착되어 설치된 비디오에 연속 저장된다. 비디오에 저장된 화상을 컴퓨터에 설치된 비디오 블라스터

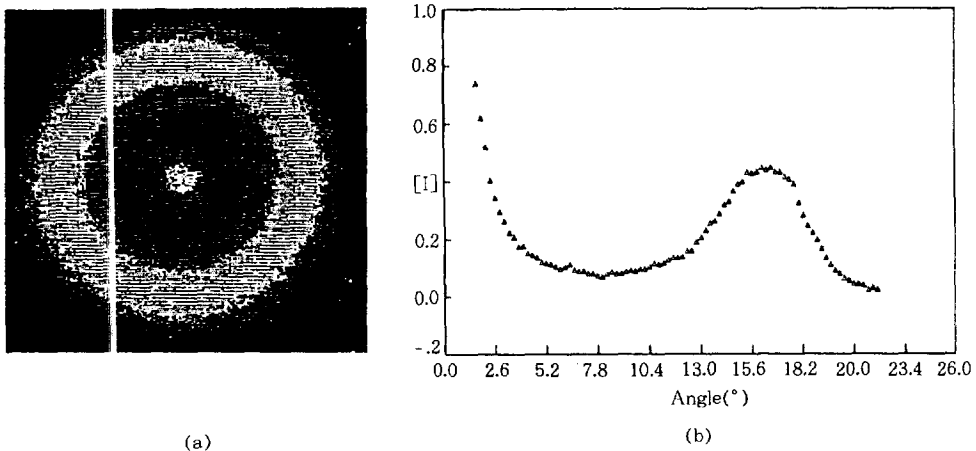


**Fig. 2.** Schematic diagram of the light scattering apparatus : (A) He/Ne laser, (B) Diaphragm & shutter, (C) Mirror, (D) Filter, (E) Pinhole, (F) Heating block, (G) Temperature controller, (H) Screen, (I) CCD camera, (J) Video cassette recorder, (K) Computer with video Blaster, (L) Monitor, and (M) Printer.

(video blaster)를 통하여 그림 파일로 다시 저장하고, 이는 본 실험실에서 자체 제작한 프로그램으로 분석된다. 한편, 카메라에 포착된 화상의 해상도를 고려하여 시료의 최대 산란각도에 따라서 스크린이 자유롭게 이동될 수 있도록 하였고, 분석시, 굴절률 등을 입력하여 산란벡터 (scattering vector,  $q$ ) 와 domain correlation length ( $d$ ) 등을 계산 및 plot에 이용할 수 있도록 하였다. 본 실험에서 분석된 전형적인 광산란 그림과 산란각에 따른 산란광도의 변화에 대한 그림을 Fig. 3에 나타내었다.

**물폴로지 관찰.** 각 실험 변수에 의해 제조된 시료를 주사전자현미경 (SEM, JSM-5400)을 사용하여 생성물의 물폴로지를 관찰하였다. SEM 관찰용 시료는 제조된 시료를 60°C, 0.5 mmHg에서 12시간 건조시킨 후, 액체 질소에 충분히 담구어 부러뜨리고 그 단면에 금을 증착시킨 후 측정에 사용하였다.

**동적기계적 성질.** PU와 PS의 IPN 형성과 더불어 PU 사슬내 MDEA와 PS 사슬의 CMS의 반응이 최종 생성물의 물성, 특히  $\tan \delta$  거동에 미치는 영향을 검토하기 위하여 dynamic mechanical analyzer (DMA, duPont model 982)를 사용하여 동적 기계적 성질을 측정하였다. 액체 질소를 이용하여  $-90 \sim +140^\circ\text{C}$ 의 범위에서 승온속도 5°C/min, 진폭 0.2 mm로 측정하였다. 측정용 시편은 50 mm × 2 mm × 10 mm의 크기로 제작하여 20 mm × 2 mm × 10 mm를 측정하였다.



**Fig. 3.** (a) Light scattering pattern of 1U1S1 IPN at 21 min and (b) scattered light intensity vs. scattered angle plot using our graphic converting program.

결과 및 고찰

광산란 실험. PU/PS IPN 합성시 IPN의 형성과 아울러 PU 사슬내 3급아민과 PS 사슬내 CMS의 반응이 상거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여, PU와 PS가 50:50 조성에서 IPN을 합성하면서 광산란 장치로 상분리 과정을 관찰하였고, 광산란 프로그램으로 식 (1)에 표시한 바와 같은 산란벡터  $q$ 와 상분리된 분산상의 크기(domain correlation length)  $d$ 를 구하였다.

$$q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$$

$$d = \lambda / (2n \sin(\theta/2)) \quad (1)$$

여기에서  $n$ 은 혼합물의 굴절률,  $\theta$ 는 산란광도가 나타나는 각도이고,  $\lambda$ 는 실험에 사용된 광원의 파장이며 본 실험에 사용된 광산란 장치의 광원인 헬륨/네온 레이저의 파장은 632.8 nm이다.

본 실험에서 굴절률은 0U, 2U, 0S, 2S의 경우 각각 1.463, 1.466, 1.546, 1.548 이었고, 0U1S1, 2U1S1 혼합물의 경우 1.507, 1.508이었으며 반응이 진행되는 동안 1.518, 1.520으로 증가하였는데, 식

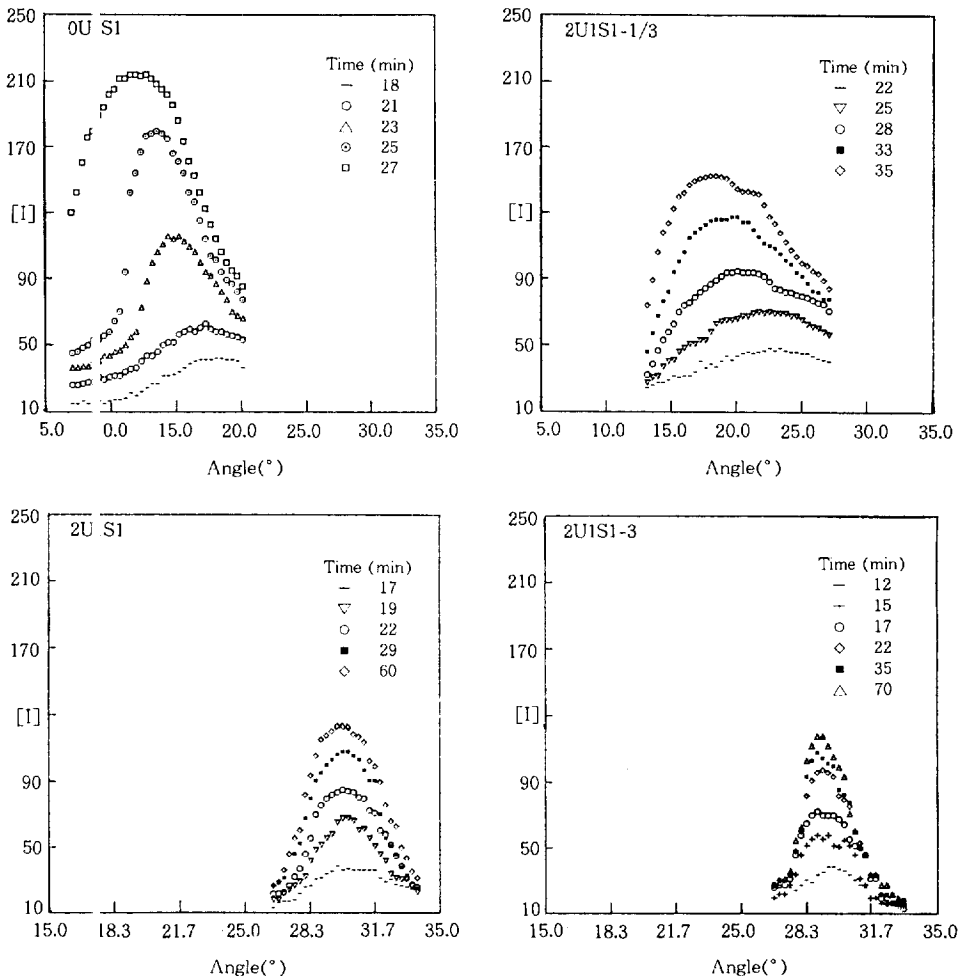


Fig. 4. Scattered light intensity vs. scattered light angle for U1S1 IPN.

(1)의 계산시에는 1.513으로 일정하게 계산하였다. 본 연구에서 PU와 PS를 섞은 직후의 혼합물은 균일하여 산란광이 검출되지 않았으나 60°C에서 반응이 진행됨에 따라 혼탁이 일어나 산란광이 검출되기 시작하였고, 이후 시간이 경과하면서 산란광의 세기가 점차 증가하였다.

Fig. 4에 PU/PS 50/50 조성에서 조성간 반응 물질인 MDEA와 CMS의 함량과 그들간의 함량비 변화에 따른 산란각도의 변화를 나타내었다. 조성내에 MDEA와 CMS를 넣지 않은 0U1S1의 경우는 최대 산란광 ( $I_m$ )이 검출되는 산란각이 시간이 지남에 따라 크게 줄어드는 상분리 성장과정을 보였으나, MDEA와 CMS의 함량이 증가함에 따라  $I_m$ 이 나타나는 산란각의 변화폭이 점차 줄어들었고, 본 실험의 조성내에서 초기 반응물의 함량이 가장 많은 3U1S1의 경우는 산란광이 검출되지 않아 상분리 현상을 관찰할 수 없었다. 또한 조성간 반응물이 증가함에 따라 산란광의 세기가 더 이상 증가하지 않는 지점에서의  $I_m$ 이 낮았으며  $I_m$ 에서의 최대산란각 ( $\theta_m$ )이 보다 높은 각도에서 검출되었다. 이는 PU 사슬내 MDEA와 PS 사슬의 CMS가 반응하여 혼합물의 점도가 증가되고, 이로 인해 분자의 유동성이 감소하여 상분리가 억제되었기 때문으로 생각된다. 그리고 0U1S1의 경우 넓은 범위의 각도에서 산란광이 검출되었으나 반응물의 함량이 많아짐에 따라 그 범위가 점차로 좁아졌는데, 이는 조성간 반응할 수 있는 반응점 (reaction sites)이 보다 증가하여 PU와 PS 사슬의 조성간 가교각의 수가 증가되었음을 반영하는 결과라 생각된다.

광산란 결과로부터 상분리의 진행에 따른 분산상의 크기 및 성장속도 등을 예측할 수 있는데, 시간에 따른  $\theta_m$ 에서의  $I_m$ 과  $q_m$ 을 Fig. 5에 나타내었다. 시간에 따른  $I_m$ 의 변화를 살펴보면, CMS와 MDEA의 함량이 증가함에 따라 상분리 속도가 느려졌으며 이와 같은 이유는 전술한 바와 같이 설명될 수 있다. PU내 MDEA 함량이 동일하고 PS내 CMS의 함량을 달리하여 실험한 2U1S1과 2U1S1-3의 경우도 이와 비슷한 경향을 보였으나, CMS의 함량이 많은 경우 미세하나마 상분리가 더 억제되었음을 보였다. 이는 두 반응물간 반응할 수 있는 확률이 증가되었기 때문이라 생각된다.

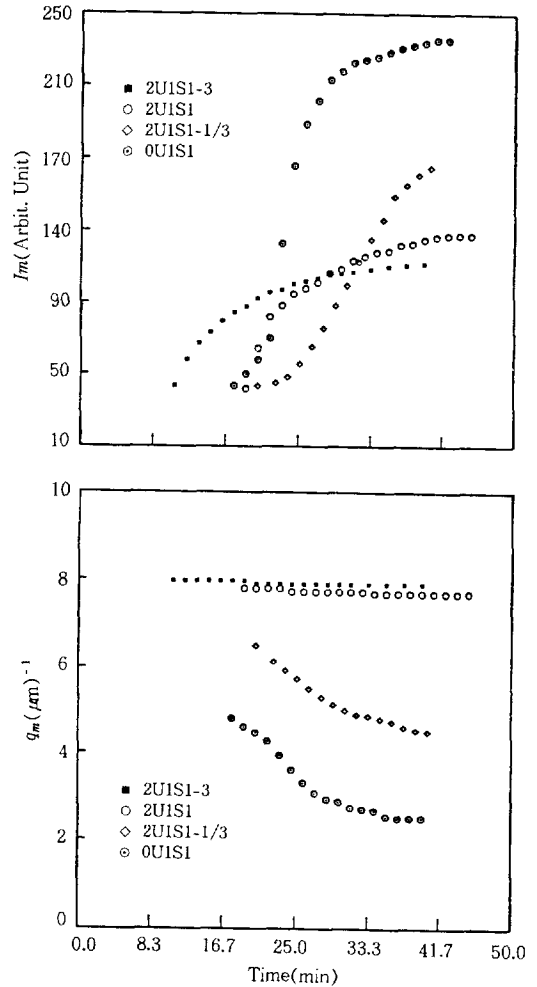


Fig. 5. Variation of  $I_m$  and  $q_m$  with reaction time for U1S1 IPN.

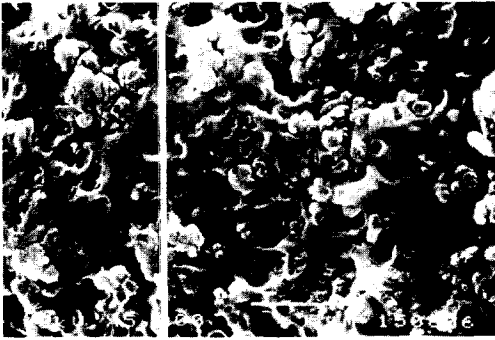
한편, 식 (1)에 나타낸 Bragg 법칙을 이용하여  $d_m$ 를 구할 수 있었는데, 0U1S1은 22분,  $1.03\mu m$ 에서 40분,  $2.30\mu m$ 로 변화였고 2U1S1-1/3은 20분,  $0.95\mu m$ 에서 40분  $1.42\mu m$ 로 변했으나, 2U1S1은 17분  $0.86\mu m$ 에서 60분  $0.87\mu m$ , 2U1S1-3은 12분,  $0.80\mu m$ 에서 70분,  $0.81\mu m$ 로 측정시간 동안 거의 변하지 않았다.

**물폴로지 관찰.** PU와 PS의 조성간 반응물의 함량, MDEA와 CMS의 함량비 등을 달리하여 제조된 시료의 최종 물폴로지를 SEM으로 관찰하였고, 광산란 실험을 통한 PU와 PS의 동시중합과정에서의 상분

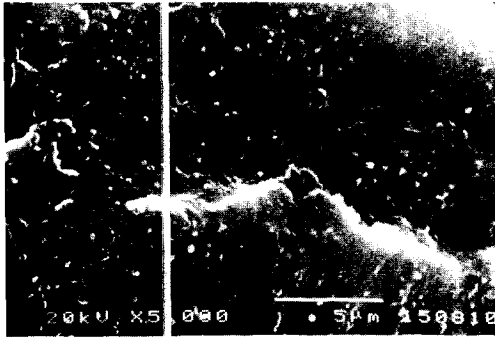
리거등과 비교, 관찰하였다. 반응물의 함량에 따른 SEM 사진을 Fig. 6에, MDEA와 CMS 함량비에 따른 최종 몰폴로지 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 두 조성간 반응하는 반응물의 함량을 달리한 경우, 함량이 증가할수록 최종 상분리된 분산상의 크기가 작아졌고, 반응물의 조성비가 가장 많은 3U1S1의 경우는 domain이 아주 균일하고 미세하여 조성고분자간 반

응에 의해 상분리가 효과적으로 억제되었음을 알 수 있었다.

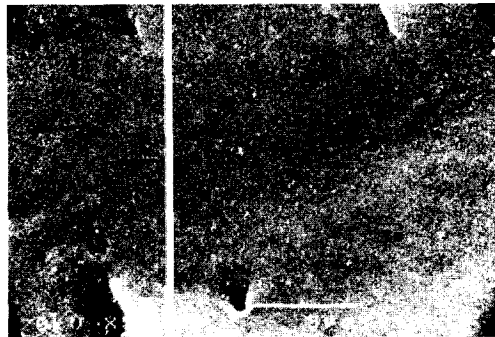
MDEA와 CMS의 당량비를 달리한 IPN의 경우는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 CMS의 함량이 MDEA 당량보다 작은 경우는 상분리가 현저하나, CMS 함량이 MDEA 당량과 같거나 큰 경우는 거의 비슷한 몰폴로지를 보였다. 이러한 결과는 다음과 같이 설명



(a)

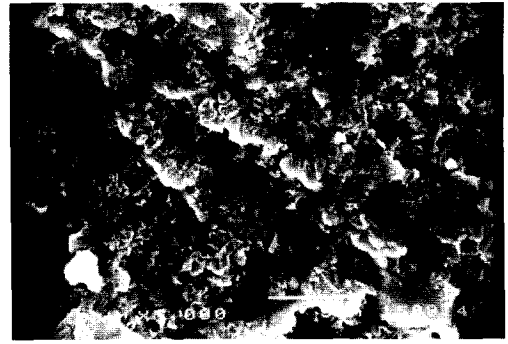


(b)

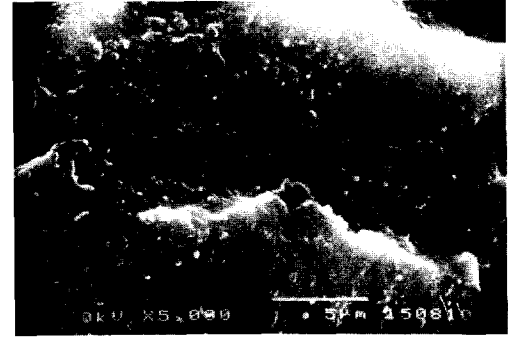


(c)

**Fig. 6.** Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of (a) 0U1S1, (b) 2U1S1, and (c) 3U1S1 IPN.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 7.** Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of (a) 2U1S1-1/3, (b) 2U1S1, and (c) 2U1S1-3 IPN.

될 수 있다. PU 사슬내의 MDEA는 PU의 친수성을 증가시켜 소수성인 PS와 상분리를 일으키게 하는 인자이나 PS 사슬의 CMS는 PU와의 혼화성에 큰 영향을 미치지 않으며, IPN 내 CMS 함량이 MDEA 당량보다 많은 경우에는 서로 반응할 수 있는 확률이 높아 혼합물의 점도가 증가하기 전에 조성고분자간 반응이 일어나면서 분자의 유동성을 감소시켜 상분리가 억제된다.

이상과 같이 전자현미경 사진의 최종 물폴로지는 IPN 합성과정중의 상분리 거동과 일치하였고, 광산란 결과의  $dm$ 과 SEM 사진에 나타난 분산상의 크기도 서로 잘 일치하였다.

동적기계적 물성. Figs. 8~10에 본 실험에서 합성된 IPN의 DMA 측정 결과로부터 얻은 온도에 따른  $\tan \delta$  곡선을 도시하였다. DMA로부터 얻은  $\tan \delta$  곡선은 그 피크의 형상으로부터 각 세그먼트의 유동성을 예측할 수 있고 이를 반영하는 고분자의 유리전이온도 ( $T_g$ )를 구할수 있는데,  $T_g$ 는 혼합물의 물폴로지 즉 분산상의 상호침투도를 반영하는 물성이다.

Fig. 8에서 PU와 PS의 조성간 반응물의 함량이 증가함에 따라, PU와 PS의 두개의 뚜렷한 피크에서 두개의 피크가 서로 안쪽으로 이동한 완만한 피크로 전이했다가 보다 완만한 하나의 피크로 변하는 거동을 보였다. 이는 조성고분자간 반응할 수 있는 MDEA와 CMS의 함량이 증가함에 따라, 이론적 가교밀도가 감소 ( $\bar{M}_c$ 가 증가)함에도 불구하고 실제로는 조성간 염 형성에 의해 보다 많은 가교점이 형성되고, 먼저 형성된 조성의 사슬내에서 반응속도가 상대적으로 느린 조성이 조성간 가교구조를 만들면서 이미 형성된 사슬의 cage 내에 존재하게 되어 상호침투의 효과가 증진되었기 때문이라 생각된다. 이같은 해석은 상분리 현상의 관찰결과로써 설명할 수 있다 하겠으나 각 조성의 반응 및 성장 속도에 대한 자세한 검토가 이루어져야 보다 확실한 검증이 이루어질 것으로 보인다.

또한, 이러한 결과는 조성간 반응물의 함량비를 변수로 보인 Fig. 9에서 그 거동이 잘 나타났다. CMS/MDEA 당량비가 커질수록 각 조성고분자의  $T_g$ 에 해당하는 온도에서의  $\tan \delta$  피크는 현저히 줄어들면서 전 온도범위에 걸쳐 완만하게 부풀어 오르는 거동을 보였으며, 특히 당량비가 3인 경우, PU의  $T_g$ 를

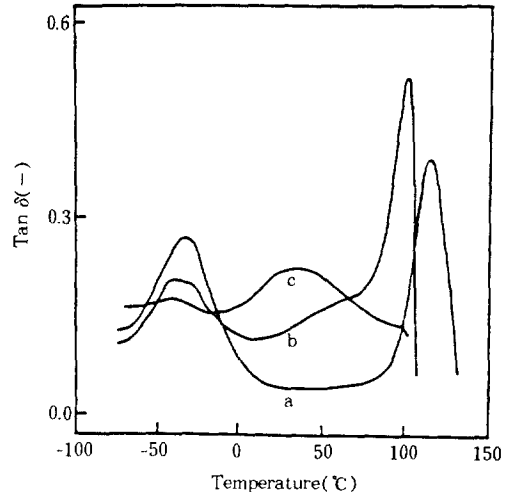


Fig. 8. Variation of  $\tan \delta$  with temperature for (a) 0U1S1, (b) 2U1S1, and (c) 3U1S1 IPN.

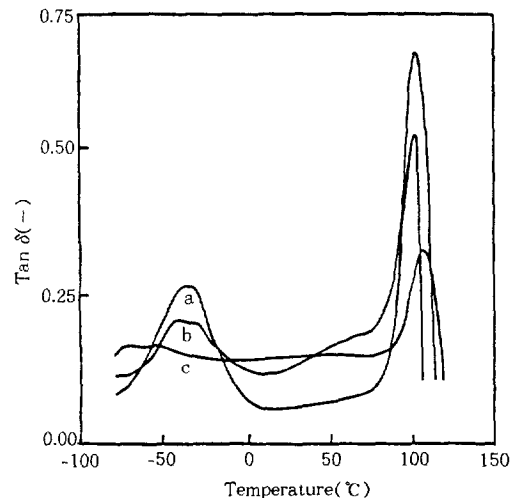
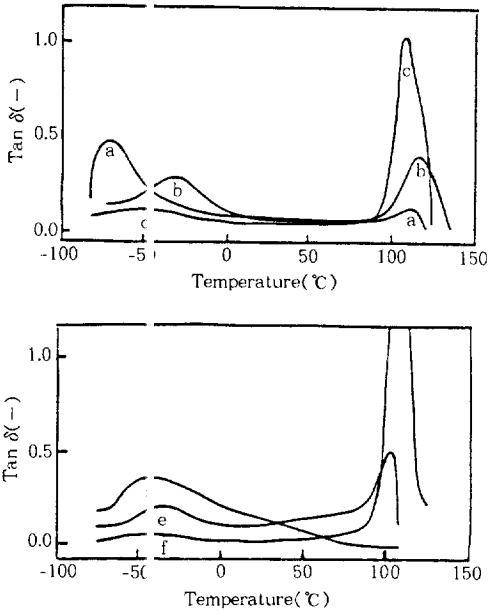


Fig. 9. Variation of  $\tan \delta$  with temperature for (a) 2U1S1-1/3, (b) 2U1S1, and (c) 2U1S1-3 IPN.

반영하는  $\tan \delta$  피크가 거의 알아볼 수 없을 정도로 줄어드는 혼화성을 보였다.

Fig. 10은 PU와 PS의 조성비가 75:25, 50:50, 25:75일 때 조성간 반응물이 있는 경우와 없는 경우의 온도에 따른  $\tan \delta$  거동이다. 조성간 반응물이 존재하면 전반적으로 피크가 완만해지면서 보다 안쪽으로 이동하는 경향을 보였으며, PU와 PS가 무계비





**Fig. 10.** Variation of  $\tan \delta$  with temperature for (a) 0U3S1, (b) 0U1S1, (c) 0U1S3, (d) 2U3S1, (e) 2U1S1, and (f) 2U1S3 IPN.

로 각각 3:1, 1:3인 경우, 상대적으로 적게 들어간 조성의  $T_g$ 가 거의 나타나지 않는  $\tan \delta$  거동을 보였다.

측정된  $\tan \delta$  거동 역시, 앞서의 광산란 장치에 의한 상분리 현상 및 전자현미경에 의해 관찰된 morphology 거동과 잘 일치되는 결과를 보였다.

### 결 론

비상용계인 PU와 PS를 조성 고분자로 하고, 반응의 결과 4급 암모늄염을 형성시킬 수 있는 MDEA와 CMS를 각 조성에 소량 도입하여, IPN 합성과정 중에 일어나는 상분리 현상을 광산란 장치로 관찰하고 SEM에 의한 최종 morphology, DMA에 의한  $\tan \delta$  곡선과 비교·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PU와 PS내 MDEA와 CMS의 함량이 증가함에 따라 조성 고분자간 반응이 증가하여 상분리 속도가 감소하였고, 산란각이 매우 좁은 범위에서만 산란광이 검출되었으며 산란광의 세기 또한 낮아져서 조성간의

반응이 상분리 억제에 효과가 있었음을 알 수 있었다.

PU 사슬내 MDEA의 함량에 따라 PU 조성의 친수성이 증가하고, 이 때 조성고분자간 반응할 수 있는 CMS가 충분히 존재하지 않으면 상분리가 촉진되었으며, 일정 함량의 MDEA에 CMS 함량이 증가하면 점도가 증가하기 전에 조성간 반응이 많이 일어나 상분리가 억제되는 경향을 보였다.

PU와 PS의 조성비를 달리한 경우, MDEA와 CMS의 첨가로 혼화성이 증대되어  $\tan \delta$  피크가 보다 안쪽으로 이동되면서 완만해졌고, 조성고분자간 함량비에 따라서는 함량이 낮은 조성의 피크가 훨씬 더 감소하고 완만해져서 피크를 구분하기 어려웠다.

본 연구에서 CMS와 MDEA의 함량이 가장 많은 3U1S1의 경우, 산란광도가 검출되지 않아 상분리 현상을 관찰할 수 없었고, 분산상이 아주 미세하고 분포가 고른 morphology를 보였으며,  $T_g$  피크 역시 완만한 하나의  $T_g$ 를 보여 상분리가 효과적으로 억제되었음을 알 수 있었다.

DMA 측정 결과에 의한 물성 거동은 SEM으로 확인한 morphology를 잘 반영하였으며, 최종 생성물의 morphology는 IPN 합성과정에서의 상분리 거동과 일치하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국학술진흥재단의 연구지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. V. Hueck, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **5**, 340 (1972).
2. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
3. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, New York, 1981.
4. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 268, 2193, 2222 (1984).
5. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **18**, 2173 (1985).

6. B. S. Kim, D. S. Lee, and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 2589 (1986).
7. T. P. Russell, D. S. Lee, T. Nishi, and S. C. Kim, *Macromolecules*, **26**, 1922 (1993).
8. D. S. Lee and T. S. Park, *Polym. J.*, **23**, 241 (1991).
9. D. S. Lee and T. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 481 (1991).
10. M. Roha and B. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1367 (1992).
11. D. J. Hourston and M. G. Huson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1753 (1992).
12. S. K. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **23**, 141 (1990).
13. A. Eisenberg, P. Smith, and Z. L. Zhou, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1117 (1982).
14. M. Rutkowski and A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 755 (1984).
15. H. X. Xiao, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1035 (1984).
16. D. Klemperner, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 488 (1985).
17. K. H. Hsieh, L. M. Chou, and Y. C. Chiang, *Polym. J.*, **21**, 1 (1989).
18. K. H. Hsieh and L. M. Chou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 645 (1989).
19. H. Chen, K. Ishizu, T. Fukutomi, and T. Kakurai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2123 (1984).
20. V. Nevissas, J. M. Widmaier, and G. C. Meyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1467 (1988).
21. L. C. Cesteros, E. Meaurio, and I. Katim, *Macromolecules*, **26**, 2323 (1993).
22. S. B. Pandit and V. M. Nadkarni, *Macromolecules*, **27**, 4583 (1994).
23. S. B. Pandit and S. S. Kulkarni, *Macromolecules*, **27**, 4595 (1994).