

## 부타디엔고무 / 폴리스티렌 IPN의 합성 및 물성에 관한 연구

김종화\* · 조용국 · 허양일 · 김수경 · 조종수

전남대학교 고분자공학과  
\*금호(주) 타이어사업부

(1985년 6월 27일 접수)

## Synthesis and Properties of Butadiene Rubber(BR)/ Polystyrene(PS) IPN's

Jong Wha Kim\*, Yong Gook Cho, Yang Il Huh, Su Kyung Kim  
and Chong Su Cho

Dept. of Polymer Eng'ng, Chonnam National Univ.  
\*R & D Center, Tire Division, Kumho Co. Inc.

(Received June 27, 1985)

**Abstract:** Interpenetrating polymer networks(IPN's) of butadiene rubber/polystyrene were synthesized by sequential polymerization. The glass transition behaviour, dynamic modulus, density, hardness, and thermal stability of IPN's were investigated. The degree of intermixing of the component polymers was increased with lowering the average molecular weight per crosslink,  $\bar{M}_c$ , and with increasing the rate of network formation of 2nd component polymer(PS). The positive contribution of solvent for increasing the degree of intermixing was observed.

### 1. 서 론

IPN은 두가지 이상의 가교고분자구조의 혼

합물로서 하나의 그물구조에 속한 사슬이 화학적 결합없이 다른 그물구조의 사슬과 영구적으로 얹혀 결합되어 있는 독특한 형태의 poly-

blend로 정의되며<sup>1</sup>, 그 제조방법에 따라 라텍스 IPN (LIPN)<sup>2</sup>, 단계중합 IPN (SIPN)<sup>3</sup>, 동시중합 IPN (SIN)<sup>4</sup> 등으로 분류되어진다. IPN의 제조에 있어 가장 문제가 되고 있는 것은 상호침투도로서 생성된 IPN의 물성은 조성고분자간의 상호침투의 정도에 따라 달라지게 된다. 대부분의 고분자화합물이 혼합시 자유에너지의 변화가 양의 값을 갖게되어 상분리 현상을 보이는 것과 마찬가지로 IPN 역시 Millar의 polystyrene SIPN<sup>5</sup>과 같이 동일한 조성물이거나 화학적 구조가 유사한 경우를 제외하고는 대개의 경우 부분적인 상호침투만이 이루어져 상분리 현상을 보인다. 그러나 IPN은 그물구조의 상호얽힘 때문에 어느정도 상분리가 억제되며, 또한 반응구조의 조절을 통하여 상호침투의 정도를 높여 상분리 현상의 억제를 기대할 수 있다는 점에서 다른 고분자혼합물들과 비교될 수 있다. IPN에 있어 조성고분자간의 상호침투도는 겔화점에 도달되는 순간에서의 조성간의 상용성<sup>6</sup>, 조성분의 그물구조의 생성속도<sup>7,8</sup> 및 상분리속도<sup>6</sup> 등에 따라 달라지며 이들은 조성고분자의 화학적 구조, 조성 그리고 겔화점에서의 분자량 즉 가교점 사이의 분자량( $\overline{M}_c$ ) 등과 아울러 반응속도 및 합성시의 물리적 조건 등의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 오래전부터 공업적으로 널리 응용되어 온 butadiene rubber (BR)/polystyrene (PS)계를 조성으로 하는 단계중합 IPN을 제조함에 있어서, 각 조성분의 가교제의 함량, PS의 중합개시제의 함량 및 혼합자유에너지를 감소시켜 혼합도 향상에 기여할 것으로 기대되는 합성시 용매의 존재 등이 생성된 IPN의 열적 성질 및 물리적, 기계적 성질 등의 물성에 미치는 영향을 비교 검토하여 IPN에 있어서 상호침투도에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 시약

본 연구시 사용된 시료 및 시약을 Table 1에

Table 1. Materials

| Designation | Description  | Source           | Grade |
|-------------|--|------------------|-------|
| BR          | poly (butadiene) 97.5% cis-1, 4 1.2% trans<br>1.3% vinyl | KOSYN Co.        | Tech. |
| DCP         | dicumyl peroxide   | Kayaku Co.       | Tech. |
| Styrene     | styrene monomer  | Junsei Chem. Co. | E. P. |
| DVB         | divinyl benzene  | Wako Chem. Co.   | E.P.  |
| AIBN        | 2,2'-azobisisobutyronitrile                              | Junsei Chem. Co. | C.P   |
| Benzene     | benzene  | Wako Chem. Co.   | G.R   |

나타내었다. styrene 단량체와 DVB은 5% NaOH 수용액과 중류수로 3회 세척한 후, 25°C 0.5mmHg에서 진공증류하여 사용하였으며, 그밖의 시료 및 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2-2. 합성

#### 2-2-1. BR network

BR과 가교제인 DCP를 Getty사의 20"X 10" Lab. Twin Mill을 사용하여 100°C에서 5분간 혼합, 3mm 두께로 sheeting한 후, Cure Press (MK 사제, THF-75)를 사용하여 145°C, 1,300 psi의 조건에서 60분간 경화시켜 2mm 두께로 제조하였다. 제조된 BR network은 3종류로서  $\overline{M}_c$ 를 달리하기 위하여 BR을 기준으로 하여 DCP의 함량이 각각 0.5, 1.0, 2.0 phr 되도록 조절하였다.

#### 2-2-2. PS network

styrene 단량체와 가교제인 DVB의 혼합물을 AIBN (2g AIBN/100g monomer mixture)을 개시제로 하여 이형처리된 유리판 mold에 주입, 밀봉한 후 80°C에서 24hr, 110°C에서 2hr 반응시켜 제조하였다. 제조된 PS network은 3종류로서 BR의 이론적  $\overline{M}_c$ 에 맞추어 styrene 100g에 대한 DVB의 함량이 각각 0.24g, 0.48g, 0.96g 되도록 하였다.

### 2-2-3. BR/PS IPN's

가교화된 BR을 조성이 조절된 styrene, DVB 및 AIBN의 혼합액에 BR과 styrene 단량체 혼합액의 중량비가 대략 1 대 1 이 될 때까지 팽윤시켜 이형처리된 유리판 mold에 넣어 밀봉한 후, 혼합액이 BR 내에서 평형에 도달케 하기 위한 상온에서의 24 hr 정치과정을 거쳐 80°C에서 72 hr, 110°C에서 2 hr 반응시켜 제조하였다. 반응종결후 생성물은 이형하여 100°C, 0.5 mmHg에서 2 hr 동안 진공건조시켜 생성물 내의 미반응 단량체 등을 제거하였다. 한편, 용매 존재의 효과를 검토하기 위한 시편의 제조는 BR과 PS에 대하여 비교적 양용매인 benzene을 용매로 사용하여 시행하였으며, benzene과 단량체 혼합액(0.48g DVB/100g styrene/2.0 g AIBN) 각각에 대한 BR(1.0 g DCP/100g BR)의 시간에 따른 팽윤비를 미리 검토, BR을 조성이 조절된 단량체 혼합액과 benzene의 혼합액에 BR과 styrene의 중량비가 대략 1 대 1 이 될 때까지 팽윤시킨 후, 앞서 기술한 방법과 동일한 방법으로 제조, 정제하였다.

### 2-3. 측정

본 실험에서 합성, 측정에 사용된 순수한 BR network, PS network 및 IPN의 합성시 조성 및 생성된 IPN의 조성을 Table 2에 정리하였으며 다음의 물성을 측정하였다.

#### 2-3-1. 동적 점탄성 거동

Toyo Baldwin 社의 Rheovibron (Model; DDV-III-EA)을 사용하여 온도에 따른 modulus와  $\tan \delta$  값을 구하였으며, 모든 시편은 두께 0.2~0.4 cm, 폭 0.6~0.8 cm, 길이 1.5~2.0 cm인 직육면체로 가공하여 50°C, 0.5 mmHg에서 24 hr 동안 진공건조시킨 후, 측정에 사용하였다. 측정은 -120°C ~ +120°C 범위에서 주파수 11 Hz, 가열속도 3°C/min.의 조건으로 시행하였으며, 상온 이하의 온도에서의 측정시에는 냉각제로 액체질소를 사용하였다.

Table 2. Samples

| Sample<br>Code     | Sample preparation (Wt. ratio) |     |         |      | IPN<br>Composition |         |
|--------------------|--------------------------------|-----|---------|------|--------------------|---------|
|                    | BR                             | DCP | Styrene | DVB  | AIBN               | Benzene |
| <u>Homopolymer</u> |                                |     |         |      |                    |         |
| B1                 | 100                            | 0.5 |         |      |                    |         |
| B2                 | 100                            | 1.0 |         |      |                    |         |
| B3                 | 100                            | 2.0 |         |      |                    |         |
| S1                 |                                |     | 100     | 0.24 | 2                  |         |
| S2                 |                                |     | 100     | 0.48 | 2                  |         |
| S3                 |                                |     | 100     | 0.96 | 2                  |         |
| <u>IPN</u>         |                                |     |         |      |                    |         |
| B1S1               | 100                            | 0.5 | 100     | 0.24 | 2                  | 58/42   |
| B1S3               | 100                            | 0.5 | 100     | 0.96 | 2                  | 52/48   |
| B3S1               | 100                            | 2.0 | 100     | 0.24 | 2                  | 50/50   |
| B3S3               | 100                            | 2.0 | 100     | 0.96 | 2                  | 56/44   |
| BS-A1              | 100                            | 1.0 | 100     | 0.48 | 1                  | 53/47   |
| BS-A2              | 100                            | 1.0 | 100     | 0.48 | 2                  | 54/46   |
| BS-B1              | 100                            | 1.0 | 100     | 0.48 | 2                  | 54/46   |
| BS-B2              | 100                            | 1.0 | 100     | 0.48 | 2                  | 64/36   |

### 2-3-2. 밀도

밀도는 chemical balance (Model; Mettler-H10)를 사용하여, buoyancy 법<sup>9</sup>으로 23°C에서 3회 측정하여 그 평균값으로부터 구하였다.

### 2-3-3. 경도

JIS type A 경도계를 사용하여 ASTM D1415에 따라 Shore A 경도를 측정하였다.

### 2-3-4. 열안정성

열안정성은 thermogravimetric analyzer (Perkin Elmer Model TGS-2)를 사용하여 분석하였다. 50°C, 0.5 mmHg에서 24 hr 동안 진공건조시킨 약 10 mg 정도의 시편을 질소기류하 (유량 120 mL/min.)에서 10°C/min.의 속도로 가열하여 온도에 따른 중량감량분을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 글라스 전이온도( $T_g$ )와 동적 점탄성 거동

Rheovibron을 사용하여 측정한  $\tan \delta$  peak Polymer(Korea) Vol. 9, No. 5, October 1985

로부터 얻은 글라스 전이온도( $T_g$ )를 Table 3에, 온도에 따른 damping thermogram 및 modulus curve를 Fig. 1, 2에 각각 나타내었다. 전자현미경을 이용한 morphology 연구에서는 상의 크기 및 구조를 알아낼 수 있는 반면, 동적

점탄성 시험으로 얻은 modulus, tan  $\delta$  thermogram으로부터는 분상자의 혼합도 및 mor-

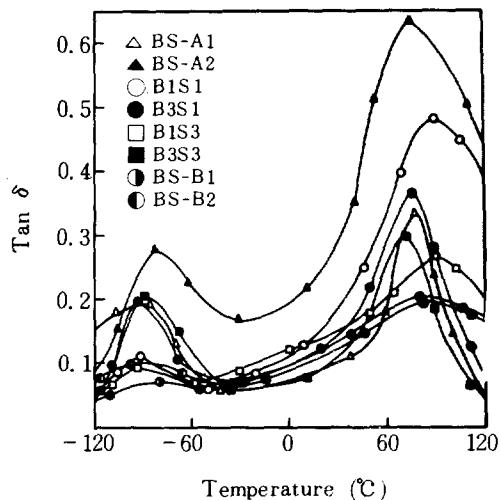


Fig. 1. Tan  $\delta$  vs. temperature for BR/PS IPN's.

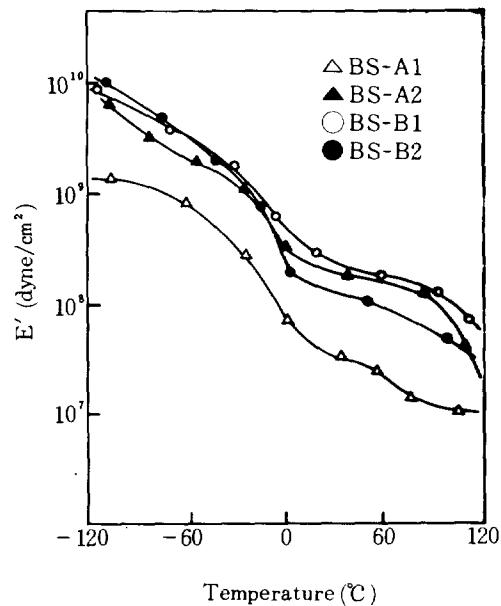


Fig. 2. Storage Young's modulus vs. temperature for BR/PS IPN's.

Table 3. Glass Transition Temperature and Phase Composition of BR/PS IPN

| Sample Code | Tg (°K) |      | Composition in BR phase (W/W) |       | Composition in PS phase (W/W) |       |
|-------------|---------|------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
|             | Low     | High | BR                            | PS    | BR                            | PS    |
| B1          | 166     |      |                               |       |                               |       |
| B2          | 169     |      |                               |       |                               |       |
| B3          | 160     |      |                               |       |                               |       |
| S1          |         | 386  |                               |       |                               |       |
| S2          |         | 384  |                               |       |                               |       |
| S3          |         | 384  |                               |       |                               |       |
| B1S1        | 182     | 370  | 0.845                         | 0.155 | 0.033                         | 0.967 |
| B1S3        | 180     | 363  | 0.863                         | 0.137 | 0.044                         | 0.956 |
| B3S1        | 183     | 349  | 0.785                         | 0.215 | 0.075                         | 0.925 |
| B3S3        | 184     | 344  | 0.776                         | 0.224 | 0.083                         | 0.917 |
| BS-A1       | 185     | 352  | 0.846                         | 0.154 | 0.072                         | 0.928 |
| BS-A2       | 192     | 348  | 0.786                         | 0.214 | 0.081                         | 0.919 |
| BS-B1       | 194     | 354  | 0.770                         | 0.230 | 0.067                         | 0.933 |
| BS-B2       | 176     | 355  | 0.929                         | 0.071 | 0.064                         | 0.936 |

**phology**, 거동 등의 정보를 알 수 있다. 즉 혼합도가 나쁜 경우, 각 조성고분자는 자기 고유의 성질을 간직하여  $T_g$ 의 이동이 일어나지 않지만, 분자상의 혼합도가 증가함에 따라 열역학적인 평형조건이 바뀌거나, 기계적 합입 등으로 인하여  $T_g$ 가 각 조성고분자의  $T_g$  사잇값으로 이동하며, damping 역시 상용성이 좋아짐에 따라 증가한다. 또한 modulus는 연속상의 영향을 크게 받으므로 온도에 따른 modulus curve로부터 morphology를 유추할 수 있다<sup>10</sup>. Table 3에 나타낸 바와 같이 본 실험에서 제조한 IPN은 조성물들의  $T_g$ 가 각각 관찰되었으나, BR 상의  $T_g$  (low  $T_g$ )는  $14^{\circ}\text{K} \sim 25^{\circ}\text{K}$  정도, PS 상의  $T_g$  (high  $T_g$ )는  $16^{\circ}\text{K} \sim 40^{\circ}\text{K}$  정도로 양쪽으로 이동하여 조성간의 상호침투가 어느정도 이루어졌음을 알 수 있었다. 인자의 영향을 보다 자세히 검토하기 위하여 Fox eq'n.<sup>1</sup>을 사용, 각각의 상영역에서의 BR과 PS의 조성분율을 구하여 Table 3의 우측에 정리하였다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}}$$

여기서  $T_{g_1}$ 과  $T_{g_2}$ 는 각 조성고분자의 고유  $T_g$ 이며,  $W_1$ ,  $W_2$ 는 각 조성고분자의 중량분율을 나타낸다. 각각의 조성분율은 한 성분의 상영역 내에 다른 조성분이 침투, 균일한 혼합상을 이루며 함유되어 있는 양을 의미하는 것으로서 이의 크기는 분자상의 혼합도 즉, 상호 침투도를 비교하는 간접적인 척도로 이용될 수 있을 것이다. 본 실험에서 합성된 IPN의 경우, BR 상에는 7%~23% 정도의 PS 성분이, PS 상에는 3%~8% 정도의 BR 성분이 함유되어 있는 것으로 나타났다. BR 상 내의 PS 함유율이 PS 상내의 BR 함유율보다 큰 것은 1차로 형성되어 있는 **rubbery**한 BR 상에로의 **styrene** 단량체의 침투가 비교적 용이한 것에 비하여, 반응 조건에서 **glassy** 하며 BR과의 상용성이 작은 PS 상내로의 BR 성분의 침투가 상대적으로 어렵기 때문인 것으로 생각된다. IPN에 있어서, 반응이 겔화점을 지나면 더 이상의 상분리가 진

행되지 않는다는 가정이 성립되는 바, 분자량이 보다 작은 상태에서 가교구조를 형성할 수록, 즉 겔화점에의 도달시간이 보다 빠르고,  $\bar{M}_c$  가 작을수록 조성간의 혼합도 즉 상호침투도가 커질 것으로 기대된다. 가교제의 함량 및 개시제의 함량을 조절, 이를 검토한 결과 PS의 개시제인 AIBN을 각각 1%, 2%로 조절하여 제조한 BS-A1, BS-A2의 경우, 반응속도가 보다 빠를 것으로 생각되는 BS-A2의 혼합도가 보다 좋았으며, 조성분의 이론적  $\bar{M}_c$ 를 동일하게 조절하고, 그 각각을 26,000, 13,000, 6,500으로하여 제조한 B1S1, BS-A2, B3S3의 경우, 이론적  $\bar{M}_c$ 가 작을수록 혼합도가 좋아짐을 보였다. 또한 SIPN에 있어서는 1차로 형성되는 가교구조가 치밀할수록, 보다 작은 domain을 형성, 혼합도는 주로 1차로 형성되어진 가교구조의 영향을 받는 것으로 알려져 있는 바, BR의 이론적  $\bar{M}_c$ 를 각각 6,500, 26,000으로 하고, PS의 이론적  $\bar{M}_c$ 를 26,000되게 하여 제조한 B3S1과 B1S1 및  $\bar{P}\bar{S}$ 의  $\bar{M}_c$ 를 6,500되게 하여 제조한 B3S3와 B1S3 각각을 비교, 1차로 형성된 가교구조의 치밀도의 영향을 검토한 바, B3S1 및 B3S3의 혼합도가 각각 좋은 것으로 나타나 예측한 결과와 비교적 일치함을 보였다. 한편, 반응상태에 있는 조성분의 가교제는 함량이 클수록 가교점 사이의 분자량을 작게하여 상용성 향상에 기여함과 아울러 chain mobility를 낮추어 상분리 속도를 높이는, 상충되는 효과를 보일 것으로 기대되는 바, 어느 인자의 영향이 더 큰지를 검토하기 위하여 B3S3와 B3S1, B1S1과 B1S3를 각각 비교한 결과, PS의 이론적  $\bar{M}_c$ 가 클수록 혼합도가 약간 좋아지는 것으로 나타나 실험 범위에서는 상용성 향상에의 기여가 상분리속도의 측진인자로서의 작용을 미미하나마 능가하고 있는 것으로 생각된다. 합성시 용매의 존재가 미치는 영향을 검토하기 위하여 BR, PS 공통의 용융매로 작용하는 **benzene**을 용매로 사용, 용질 / 용매의 조성비가 8/1, 4/1 되도록 하여 제조한, 각각의 조성고분자의 이론

적  $\bar{M}_c$  가 13,000인 BS-B1, BS-B2의 경우, 언어진  $T_g$  값으로부터는 bulk로 제조한 IPN과 별 차이를 보이고 있지 않아, 용매존재의 효과를 살필 수 없었으나 전반적으로 damping이 broad해진 것으로 미루어 상용성 향상에 어느 정도는 기여하고 있음을 보여주었다. damping의 크기는 혼합도를 유추할 수 있는 간접적 척도로 이용될 수 있는 바, Fig. 1에 나타내었듯이  $T_g$  거동과 damping의 상대적 크기 변화는 대개의 경우 일치하고 있음을 보였다. 즉, PS의  $\tan \delta$  peak가 BR의 그것보다 뚜렷함을 보여 BR 상에 대한 PS의 침투가 그 반대의 경우보다 크게 이루어져 있음을 알 수 있는 한편,  $T_g$ 가 조성

고분자의  $T_g$  사이값으로 보다 더 이동할수록 중간영역의 상대적 크기가 커져 있음을 알 수 있었다.

전술한바, modulus 거동은 연속상이 주된 영향을 준다하여 조성고분자의 이론적  $\bar{M}_c$  가 13,000인 4종의 IPN의 온도에 따른 modulus 거동을 비교, 검토하였다. Fig. 2에 나타내었듯이 BS-A1의 경우를 제외하고는 대체로 co-continuous상을 이루고 있음을 보여주고 있으며 반응속도가 느린 BS-A1의 경우 BR이 연속상을 이루고 있는 것으로 생각되는 modulus 거동을 나타내었다. 이를 검토하여 위하여 복합계에 제안된 몇가지 model<sup>1</sup>을 사용하여 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SIPN은 1차 가교구조가 이루어진 후, 그 가교구조 내에서 2차가교구조가 형성됨으로 Dickie model에 비교적 따르는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서의 IPN은 BS-A1을 제외하고는 상경계가 불분명한 SIS에 잘 부합되는 것으로 알려진 Budiansky model에 거의 따르고 있어 Fig. 2로부터 유추한 morphology와 일치함을 보였으며, BS-A1 역시 예측한 바와 같이 Dickie model에 따르고 있음을 보였다. 특히 benzene을 용매로 사용하여 제조한 BS-B1과 BS-B2의 경우, 용매존재가 조성간의 혼화성을 상승시키는 반면, 반응속도를 둔화시키는 인자로서도 작용되었을 것이나, morphology 거동으로 미루어 실험범위내에서는 전자로서의 작용이 후자를 능가하는 것으로 생각된다.

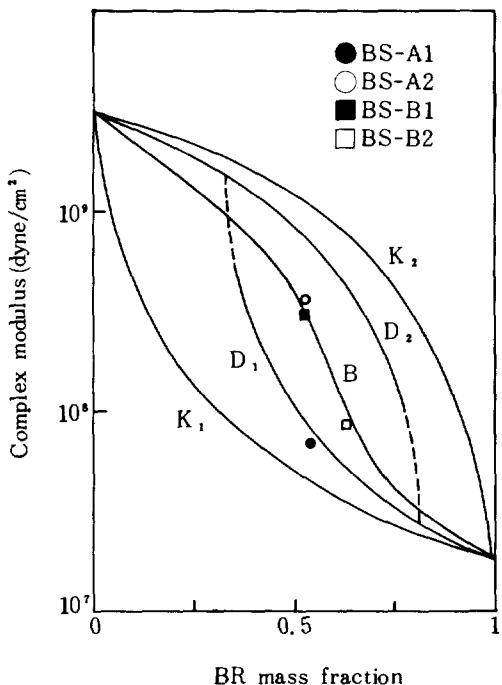


Fig. 3. Dynamic complex modulus at 23°C vs. BR conc. for the BR/PS IPN's.

Solid lines are based on the theoretical models with  $K_1$ , the Kerner model, assuming the BR phase as the continuous phase;  $K_2$ , assuming the PS phase as the continuous phase;  $D_1$  and  $D_2$ , the respective Dickie models; and B, the Budiansky model.

### 3-2. 밀도 및 경도

밀도 및 경도의 측정된 결과와 아울러 각 조성고분자의 밀도에 중량분율을 곱하여 계산된 값 그리고 측정값과 계산값의 비를 Table 4에 나타내었다. 상온에서 glassy한 구조와 rubbery한 구조가 상호침투할 때, rubbery한 사슬은 glassy한 사슬 주위에, glassy한 사슬은 rubbery한 사슬 주위에 싸이게 되어 밀도는 고유의 사슬로 domain을 형성할 때보다 커지는 것으로 알려져 있다<sup>11</sup>. 본 실험에서의 IPN 역시

Table 4. Hardness and Density

| Samples            | Dynamic complex modulus at 23°C<br>(dyne/cm <sup>2</sup> ) | Hardness<br>(Shore A) | Density (g/cc) at 23°C      |                                 |                                 |
|--------------------|--|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                    |  |                       | Actual<br>(ρ <sub>A</sub> ) | Calculated<br>(ρ <sub>C</sub> ) | ρ <sub>A</sub> / ρ <sub>C</sub> |
| <u>Homopolymer</u> |  |                       |                             |                                 |                                 |
| B1                 |  | 31                    | 0.922                       |                                 |                                 |
| B2                 | 1.85 × 10 <sup>7</sup>                                     | 42                    | 0.930                       |                                 |                                 |
| B3                 |  | 48                    | 0.936                       |                                 |                                 |
| S1                 |  | 100                   | 1.052                       |                                 |                                 |
| S2                 | 3.10 × 10 <sup>9</sup>                                     | 100                   | 1.054                       |                                 |                                 |
| S3                 |  | 100                   | 1.058                       |                                 |                                 |
| <u>IPN</u>         |  |                       |                             |                                 |                                 |
| B1S1               |  | 53                    | 0.977                       | 0.972                           | 1.005                           |
| B1S3               |  | 65                    | 0.986                       | 0.983                           | 1.003                           |
| B3S1               |  | 67                    | 1.000                       | 0.991                           | 1.009                           |
| B3S3               |  | 72                    | 1.017                       | 0.986                           | 1.031                           |
| BS-A1              | 6.36 × 10 <sup>7</sup>                                     | 64                    | 0.992                       | 0.984                           | 1.008                           |
| BS-A2              | 3.60 × 10 <sup>8</sup>                                     | 69                    | 1.014                       | 0.983                           | 1.031                           |
| BS-B1              | 3.12 × 10 <sup>8</sup>                                     | 76                    | 1.010                       | 0.983                           | 1.027                           |
| BS-B2              | 1.29 × 10 <sup>9</sup>                                     | 71                    | 0.979                       | 0.971                           | 1.008                           |

모든 경우, 계산값보다 밀도가 커져 있었으며, 앞서의 결과로 미루어 상호침투의 정도와 그 커진 정도가 대체로 일치하는 경향을 보임을 알

수 있었다. 또한 경도는 국부적 변형에 대한 저항을 반영하며, 강도, modulus 등과 관련된 물성인 바, Fig. 4에 나타내었듯이, 각각의 조성분의 이론적  $\bar{M}_c$ 가 13,000인 IPN들을 비교할 때, BS-A1의 경우, 그림에서 실선으로 표시한 조성에서의 산술평균값보다 떨어지는 반면, 그 외의 경우는 평균값 이상의 경도를 보여 modulus 거동과 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

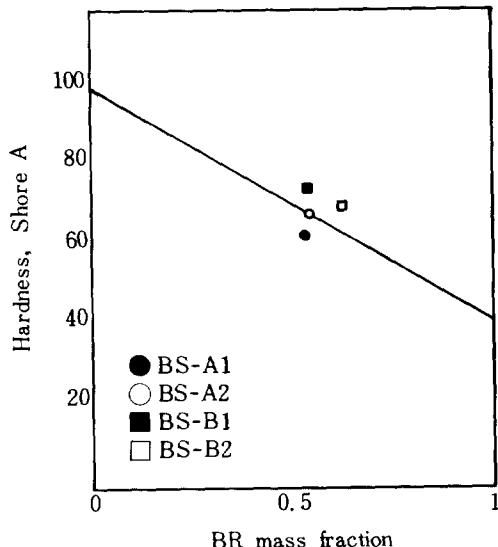


Fig. 4. Hardness vs. BR conc. for the BR/PS IPN's.

### 3-3. 열안정성

열중량분석의 결과를 Table 5에 정리하였으며, 이론적  $\bar{M}_c$ 가 13,000이 되도록 하여 제조한 BR(B2), PS(S2) 및 IPN(BS-A1, BS-A2, BS-B1, BS-B2)의 TGA thermogram을 Fig. 5에 나타내었다. Table 5에 나타낸 바와 같이 본 실험에서의 IPN은 모두 중량감량이 50%를 넘어서면서 그 조성이 중량비로 1:1 정도임에도 열에 대한 안정성이 보다 큰 BR의 온도—중량감량 거동에 거의 따르거나 높아짐을

Table 5. Thermo Gravimetric Analysis Results (°C)

| Samples | Temp. at Wt. loss, °C |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|         | 5 %                   | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% | 70% | 80% | 90% |
| B1      | 410                   | 440 | 470 | 484 | 487 | 490 | 495 | 497 | 500 | 508 |
| B2      | 400                   | 420 | 460 | 473 | 478 | 484 | 486 | 490 | 495 | 500 |
| B3      | 408                   | 434 | 470 | 481 | 484 | 488 | 491 | 495 | 498 | 506 |
| S1      | 400                   | 424 | 441 | 450 | 457 | 461 | 466 | 474 | 475 | 481 |
| S2      | 411                   | 431 | 443 | 447 | 453 | 457 | 461 | 468 | 469 | 473 |
| S3      | 411                   | 438 | 450 | 456 | 460 | 464 | 467 | 473 | 475 | 480 |
| B1S1    | 410                   | 444 | 470 | 475 | 484 | 488 | 492 | 498 | 502 | 507 |
| B1S3    | 381                   | 417 | 400 | 475 | 480 | 484 | 487 | 495 | 498 | 503 |
| B3S1    | 387                   | 424 | 457 | 466 | 475 | 480 | 486 | 492 | 494 | 501 |
| B3S3    | 407                   | 441 | 470 | 481 | 486 | 491 | 493 | 500 | 503 | 506 |
| BS-A1   | 386                   | 418 | 460 | 475 | 481 | 485 | 491 | 494 | 496 | 503 |
| BS-A2   | 387                   | 420 | 470 | 479 | 488 | 491 | 494 | 503 | 505 | 509 |
| BS-B1   | 443                   | 463 | 482 | 492 | 497 | 504 | 507 | 510 | 513 | 518 |
| BS-B2   | 438                   | 464 | 485 | 496 | 500 | 506 | 509 | 513 | 517 | 522 |

Heating rate 10°C/min

N<sub>2</sub> flow rate 120 ml/min

보였다. 특히 이론적인  $\bar{M}_c$  가 13,000인 B2를 1차 가교구조로 하여 제조한 IPN의 경우, 다른 것들에 비하여 현저한 열안정성의 증가를 보여 전반적인 비교는 어려웠으나, 이론적  $\bar{M}_c$  가 각각 6,500, 26,000인 BR을 1차 가교구조로 하여 제조한 IPN의 경우와 반응속도만을 고려한 경우, 앞서의 Tg 비교로부터 얻은 상호침투도와 열안정성과의 관계가 어느정도 비교될 수 있었다. 즉 혼합의 정도가 클수록 조성비로부터 계산된 열안정성의 산술평균값보다 그 정도가 커짐을 보였다. 한편, B2를 1차 가교구조로 하는 IPN의 경우, Fig. 5에서 보듯 조성고분자 열안정성을 모두 상회하는 열안정성을 보였으며, 합성용매로서 benzene을 사용하여 제조한 IPN이 bulk로 제조한 IPN보다 높은 열안정성을 보였다. 이는 시료내에 미량이나마 존재할 가능성이 있는 benzene의 영향을 배제할 수 없다는 점에서 보다 면밀한 검토가 이루

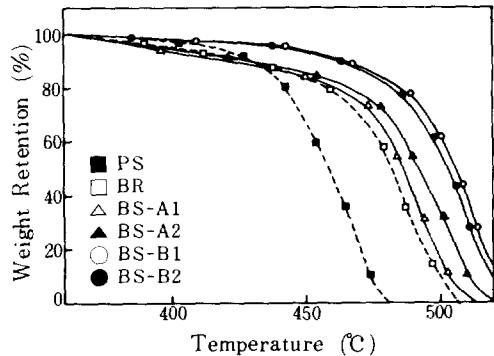


Fig. 5. TGA thermograms of BR/PS IPN's and homopolymers.

어져야 하겠으나, 혼합도 증가에 대한 용매의 기여를 어느정도는 반영하는 결과로 생각된다.

#### 4. 결 론

BR/PS 이성분계 IPN을 단계중합법으로 합

성, 가교제의 함량비, PS의 중합개시제(AIBN)의 함량, 합성시 용매(benzene)의 존재 등이 글라스 전이온도( $T_g$ ), modulus, 밀도, 경도 및 열안정성 등의 물성에 미치는 영향을 비교, 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

본 실험에서의 BR/PS IPN에 있어서 조성 고분자의 가교구조 특히 1차로 형성된 가교구조가 치밀할수록 상호침투의 정도가 커짐을 알 수 있었으며, 2차 가교구조의 생성속도가 빠를수록 보다 높은 상호침투도를 보였다. 또한 용매존재하에서 합성한 경우, 실험범위 내에서는 그 함량에 따른 차이가 거의 없었으나, 용매의 존재가 상용성 향상에 어느정도 기여하고 있음을 알 수 있었다. 전반적인 물성거동은 상호침투의 정도에 비례하였고, 혼합도에 따라 morphology 거동이 변함을 알 수 있었다.

“본 연구는 1984년도 학술진흥재단의 첨단과학기술분야 학술연구조성비로 수행 되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.”

## REFERENCES

1. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum, N. Y. (1980).
2. L. H. Sperling, T. W. Thiu, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2443(1973).
3. K. C. Frisch, D. Klempner, S. K. Mukherjee, and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 683(1974).
4. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, and H. Ghiradella, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 339(1975).
5. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, 1311 (1960).
6. D. S. Lee, "Polyurethane IPN's Synthesized under High Pressure", Ph.D. Thesis, KAIST(1984).
7. K. C. Frisch, D. Klempner, and H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1143 (1982).
8. I. H. Park, J. H. Lee, and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **10**, 126(1983).
9. F. Paniels, et al, "Experimental Physical Chemistry", 6th. ed., McGraw-Hill, N. Y. (1962).
10. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *Macromol.*, **10**, 1187(1977).
11. S. C. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **14**, 17(1976).