

Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Polyurethane의 특성(3), 가교밀도와 물성

박 보 영 · 김 정 국 · 이 준 웅 · 여 종 기*

대 전 기 계 창 *럭키중앙연구소

(1985년 10월 14일 접수)

Characterization of Hydroxyl Terminated Polybutadiene- Isophorone Diisocyanate Polyurethane Network (3), Crosslink Density, Mechanical and Thermal Property

Bo Young Park, Jeong Kook Kim, Joon Woong Lee, and Jong Kee Yeo*

Daejeon Machine Depot, Daejeon, Korea

**Lucky Central Research Institute, Daejeon, Korea*

(Received October 14, 1985)

Abstract: The rubber elasticity characteristics of polyurethane network based on HTPB-IPDI were investigated through swollen compression modulus, tensile modulus and shear modulus. Both sol-gel analyses coupled with compression test, tensile modulus and shear modulus data were used to evaluate the crosslink density and corresponding physical property of each specimen obtained via variation of NCO/OH equivalent ratio and diluent effect on rubber elasticity. The experimental results indicated that the crosslink density has an effect on the mechanical property of these elastomers and effective chain length, $\bar{M}_c$, is closely related to the tensile strength, modulus and elongation. The deviations from the density of elastically effective network chains between swollen compression and bulk elastomer data are due to physical constraints on the junction position imposed by surrounding chains. Diluent plasticizer (DOS) extended the rubber plateau region and lowered the value of its modulus and its glass transition temperature. The glass transition behavior also was analyzed using thermal differential scanning calorimetry method.

1. 서 론

고무탄성거동은 주로 엔트로피 효과에 기인되는 것이나 가교점점의 분지수(functionality), 가교점점간의 길이(분자량) 및 복원에 대한 에너지 효과등이 중첩되어 작용되기도 한다^{1~7}.

이상적인 고무의 탄성이론에 의하면, 즉 Gaussian network의 평형 전단 모듈러스(equilibrium shear modulus) G 는 다음 (1)식으로 표시된다^{2,8,9}.

$$G = g \nu_{CP} RT \quad (1)$$

여기서 ν_{CP} 는 탄성유효 가교 사슬(elastically effective network chains)의 밀도이고 T 는 절

대온도이며, R은 gas 상수이다. g는 소위 "front factor"라고 지칭되는데 이에 대한 물리적 개념과 그 값에 대해서는 아직껏 논란의 대상이 되고 있다.

그러나 실험적으로 관찰된 결과에 의하면 식(1)의 G 값은 화학적으로 가교화된 탄성 유효가교분자쇄 밀도, ν_c 에 기준되는 값에 비해 항상 크게 관찰된다. 따라서 ν_{cp} 는 사실상 ν_c 와 사슬들의 엉킴(chain entanglements) 효과에 의해 기인되는 탄성 유효 성분, ν_p 와의 중첩효과로 간주되어 다음 (2)식과 같이 취급된다.

$$\nu_{cp} = \nu_c + \nu_p \quad (2)$$

(2)식에서와 같이 ν_{cp} 가 ν_c 와 ν_p 의 단순합이나 아니면 다른 중첩원리가 적용되는가에 대해서는 아직껏 논란의 대상이 되고 있다.

만일 가교화 기구나 속도론적인 해석이 명확히 정의될 수 있다면 식(2)는 식(1)에 합리적으로 적용될 수 있겠다.

한편 최근에는 "phantom network" 이론을 들어 ν_p 에 해석을 가교접점에 가해지는 주위 사슬들의 physical constraints 효과로 해석하여 그 값을 설명하려는 시도도 행해지고 있다^{4,5}.

식(1)의 g는 다음 식(3)으로 표시될 수 있다.

$$g = g' \langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle \quad (3)$$

여기서 $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle$ 는 이완된 (relaxed or unperturbed) 망상구조의 사슬들의 평균자승거리 ($\langle r^2 \rangle$)와 가교되지 않은 상태에서의 동일 사슬들의 평균자승거리 ($\langle r_0^2 \rangle$)의 비이다.

식 (1), (2), (3)을 결합하면 다음 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$G = g' (\nu_c + \nu_p) \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} RT \quad (4)$$

대부분의 고전적 이론들에서는 g'는 1로 취급하나 그 값을 0.5~1.0으로 주장하고 있다.

g'=1은 affine deformation 이론과 일치한다.

본 연구에서는 g'=1로 가정하고 ν_{cp} 는 bulk specimen의 평형 고무 모듈러스 (equilibrium rubbery modulus)를 측정하여 구하였고 ν_c 는

평형팽윤 (equilibrium swollen) 시킨 탄성체의 고무 모듈러스를 측정하여 구하였다. 이 방법들에서는 그 논리성의 한계는 있으나 본 연구에서 취급하는 network system이 비교적 잘 정리된 것이기 때문에 큰 무리는 없는 것으로 여겨진다. ultimate mechanical property의 time-independent failure envelope의 경우 최대 절단 신율 (maximum elongation at break), $e_{b, \max}$ 과 가교사이의 탄성유효쇄 길이 (elastically effective chain length, $\bar{M}_c$)의 관계²는,

$$1 + e_{b, \max} \propto \bar{M}_c^{1/2} \quad (5)$$

로 식(5)와 같이 표시되며, 온도 변화에 대한 인장강도 (S_m)와 가교밀도와 관계는,

$$S_m = K(T) \nu_c^n \quad (6)$$

식(6)으로 나타나며, 이때 $n \leq \frac{1}{2}$ 의 값으로 주어진다^{12,13}.

가교밀도와 $e_{b, \max}$ 는

$$e_{b, \max} = a \nu_c^n \quad (7)$$

식(7)에서 n의 절대값은 1보다 적게 나타난다¹⁴.

그리고 고무 탄성체의 회색효과는 process개선을 위해 점도와 탄성체의 가교밀도나 modulus를 감소시킨다. Rheometric Mechanical Spectrometer 실험으로 rubber shear modulus, Tg(glass transition temperature)를 알아보았으며, DSC(differential scanning calorimetry) 실험으로 가소화 탄성체의 열적인 성질을 살펴 보았다.

2. 실험

2-1. 실험 재료 및 장치

액상 prepolymer HTPB와 경화제 (cure agent) IPDI, 촉매 Fe(AA), 산화방지제인 AO-2246, 가소제 dioctyl sebacate를 사용하여 1-pint mixer에서 혼화하였다¹⁰. 약 70°C로 예열한 1-pint mixer에 HTPB와 가소제, AO-2246 및 Fe(AA),를 평량하여 mixer에 주입한뒤 약 15mmHg의 진공하에서 1 시간동안 premix 하여

수분을 0.05%이하로 제거한 다음 약 40°C 정도로 온도를 내려 경화제를 주입하고 약 30분간 15mmHg의 진공하에서 혼화하였다. 혼화가 끝난 뒤 혼합물질을 15mmHg 진공하에서 준비한 15cm × 10cm × 0.4cm의 금형에 두께 0.3~0.4cm로 주조하여 65°C ± 2°C의 oven에 넣어 약 20일경화하였다.

2-2. 인장강도와 연신율

tensile test 시편은 경화가 끝난 뒤 gauge length 3.3cm의 dumbbell 모양의 칼날을 사용하여 die-cutting 하였을 때 약 0.4cm × 0.4cm × 3.3cm로 하여 Instron 인장시험기 (Model-TM)로 물성을 측정하였다.

test 온도는 23°C ± 2°C, strain rate는 1.54 min⁻¹, 38% 상대습도에서 실험하였다.

2-3. Dynamic Mechanical Spectroscopy

시편은 4cm × 1cm × 0.3cm의 bar 형태로 하여 rheometrics spectrometer (RMS 605)를 사용해 shear modulus와 loss modulus를 측정하였는데, 측정온도는 -100°C에서 80°C의 범위로 하여 frequency는 6.28(rad/sec), 액체질소를 사용하여 온도를 약 3°C/min로 승온하여 실험하였고 strain은 0.01%로 하였다.

2-4. Differential Scanning Calorimetry

열적성질은 DuPont 1090 differential scanning calorimetry (DSC)를 사용하여 시료를 10~20mgr을 액체 질소를 사용 저온(-140°C)에서 10°C/min로 승온하여 유리전이온도(Tg)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가교밀도와 물성

고무 탄성체의 가교 밀도는 탄성체의 물리적인 성질과 직접적인 관계로 표현되며 특히 복합체의 binder matrix로서 충분한 신장과 적당한 강도를 유지하기 위해서 이 3차원 고무 탄성체는 가교사이에 적당한 평균 분자량을 가져야 한다. Table 1에 bulk specimen에 대한 modulus

Table 1. The Chemical Crosslink Densities (ν_c) and the Predicted Crosslink Densities (ν_{cp}) from Tensile Modulus, Shear Modulus Cured for 20 days at 65°C

NCO/OH	$\nu_c \times 10^4$	$\nu_{cp} \times 10^4$ (tensile modulus) at 23°C	$\nu_{cp} \times 10^4$ (shear modulus) at 40°C
0.80	2.06	2.84	-
0.85	3.61	5.48	10.60
0.90	5.72	8.96	-
0.95	7.56	14.43	23.44
1.00	8.84	18.45	43.15
1.05	11.06	20.32	50.10
1.10	9.60	19.38	33.36
1.15	9.20	18.48	-

HTPB hydroxyl value : 0.84meq/gr.

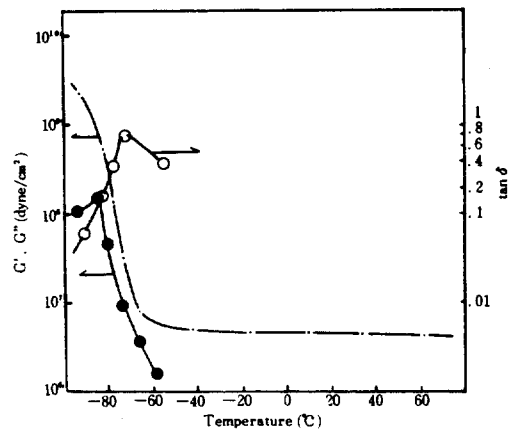


Fig. 1. Dynamic viscoelastic properties for system R-1 polyurethane.

측정결과와 ν_{cp} 및 swollen network에 대한 가교밀도 ν_c 값을 수록하였다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 이 탄성체의 glass transition temperature (Tg)가 약 -75°C 이하이므로 측정온도가 상온이면 측정모듈러스는 평형 고무탄성 (equilibrium rubbery modulus)으로 가정하더라도 무난하다고 생각된다.

일반적으로 고무 밀도가 1gr/cm³에서 gel polymer에 대한 ν_c 는 약 10⁻⁴차수의 값으로 이

때 추정된 effective chain length($\bar{M}_c$)는 약 10,000(gr/mole)로 생각된다. natural rubber나 합성 고무의 경우에 Young's modulus는 대략 $10^6 \sim 10^8$ (dyne/cm²)로 알려져 있다¹¹. Fig. 1의 경우 상온에서 shear modulus는 4.50×10^6 (dyne/cm²)이며, Fig. 2에 tensile test 결과인 maximum strength(S_m), modulus(E_0), elong-

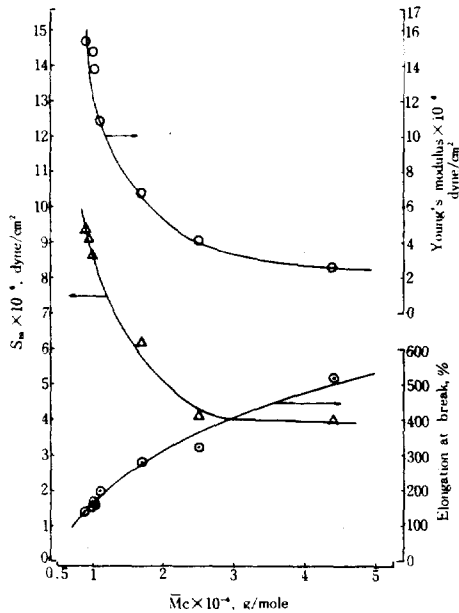


Fig. 2. Correlation of $\bar{M}_c$ to physical properties.

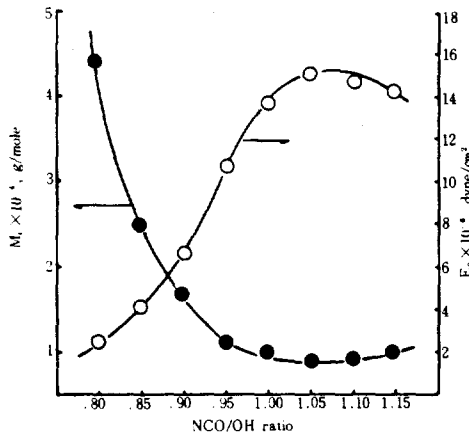


Fig. 3. $\bar{M}_c$ and Young's modulus(E_0) vs. NCO/OH ratio.

ation at break ($e_b, \max$)의 변화와 $\bar{M}_c$ 와의 관계를 살펴보았다. 가교사이 분자량($\bar{M}_c$)이 감소함에 따라 tensile strength와 modulus는 증가하였으며 elongation at break값은 감소하였다.

이는 곧 가교밀도의 증가로 인한 가교사이의 분자량이 감소함을 의미한다. 이 polyurethane 탄성체를 복합체의 결합제(binder matrix)로 사용할 경우 $\bar{M}_c$ 는 약 10,000(gr/mole)이 적당하다.

Fig. 3은 NCO/OH 당량 변화에 대한 $\bar{M}_c$ 와 Young's modulus값을 표시하였다. 이 graph에서 알 수 있듯이 NCO/OH 당량비가 0.95~1.10 사이에서 $\bar{M}_c$ 값이 대략 8,000~12,000(gr/mole)이며, ν_c 는 대략 7.56~11.06 (mole/cm³)으로 이론으로 산출한 값과 근사하게 추정되어 이는 바로 chemical crosslink density로 추측된다.

A. N. Gent²는 ultimate mechanical property의 time-independent failure envelope의 경우 최대 절단 신율(maximum elongation at break) $e_b, \max$ 는 가교밀도와 상호관계가 있음을 시사하였고, 특히 가교사이의 effective chain length($\bar{M}_c$)와 밀접한 관계를 표시하였다.

즉,

$$1 + e_b, \max \propto \bar{M}_c^{1/2} \quad (5)$$

로 주어지나 가소제나 reinforcing filler의 영

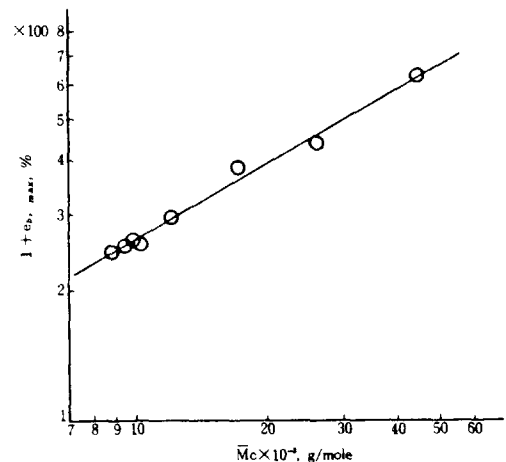


Fig. 4. Elongation at break vs. $\bar{M}_c$.

항이 작용시에는 (5)식과 상당한 차이가 있다. 인장실험으로 측정한 $e_{b, \max}$ 와 $\bar{M}_c$ 와의 관계를 plot한 결과는 Fig. 4에서,

$$1 + e_{b, \max} \cong 0.014 \times \bar{M}_c^{0.57} \quad (8)$$

이었으며, (8)식의 0.57제승은 prepolymer내의 nonfunction이나 monofunction polybutadiene의 존재로 탄성체의 유연성을 증가시킨 원인으로 판단된다. $e_{b, \max}$ 에 대한 $\bar{M}_c$ 는 (8)식에서 가교밀도에 의존하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 실제 절단 stress (true stress at break)의 개념으로도 넓은 범위의 가교도 (degree of crosslink)를 연구하는 데 타당한 방법으로 가교밀도가 다른 탄성체와의 관계를 설명할 수 있다. T. L. Smith, A. B. Magnusson^{12, 13}은 온도 변화에 따른 tensile strength (S_m)와 가교밀도의 관계를,

$$S_m = K(T) \nu_e^n \quad (6)$$

으로 표시하였으며, 이때 $n \leq 1/2$ 의 값으로 주어졌다. 실험결과 Fig. 5와 같이

$$S_m = 6.24 \times 10^8 \nu_e^{0.48} \quad (9)$$

으로 상수는 일정온도에서 chain density가 단위부피당 $1 \text{ mole} \times 10^{-8}$ 일때의 tensile strength 값이다. 여기서 ν_e 는 bulk polymer의 chemical crosslink density이다¹⁴.

가교밀도와 $e_{b, \max}$ 는 Fig. 6에서 plot한 결과,

$$e_{b, \max} = 0.32 \nu_e^{-0.47} \quad (10)$$

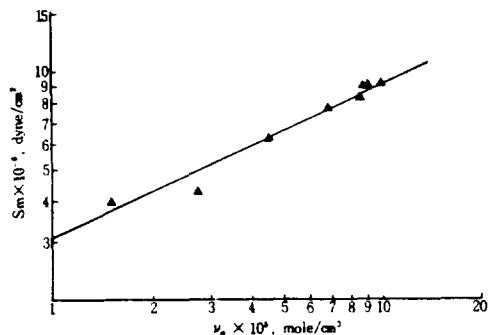


Fig. 5. Tensile strength (S_m) vs. crosslink density (ν_e)

으로 Smith의 실험결과와 같이 제승의 절대값은 1보다 작게 나타났다.

그리고 Young's modulus (E_o)와 ν_e 관계는

$$E_o = 1.49 \times 10^{11} \nu_e \text{ 였다.}$$

3-2. 고무탄성에 대한 회석효과

polymer 합성시 이들 prepolymer와 가교제의 예 process 개선을 위해 점도와 가교화 속도를 낮추기 위하여 첨가하는 가소제는 고무 자체를 회석시켜 탄성체의 가교밀도나 modulus를 감소시킨다. rheometric spectrometer 실험결과 회석 탄성체의 Tg와 rubbery shear modulus를 변화시켰다. 그리고 DSC 실험에서도 Tg의 변화는 현저하게 나타났다. (1)식을 이용하여 rubbery shear modulus로 부터 ν_{cp} 와 이에 대응하는 $\bar{M}_{cp}$ 를 구하여 ν_e 와 $\bar{M}_c$ 를 비교 검토하였다.

chemical crosslink density는 (11)식을 이용하여 sol-gel 함량으로 구하였다¹⁴. 즉,

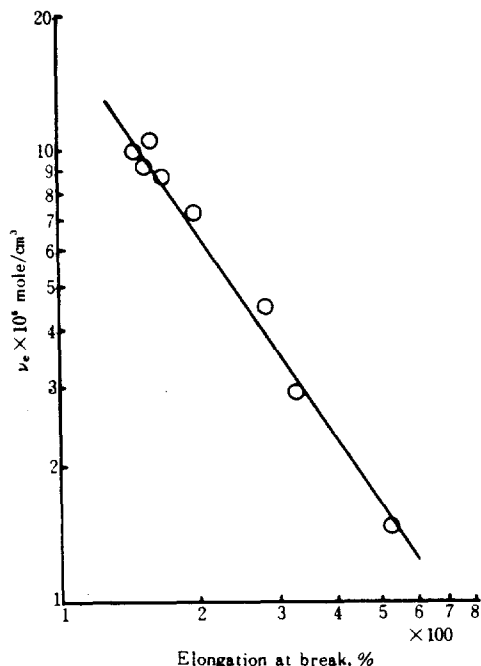


Fig. 6. Crosslink density (ν_e) vs. elongation at break.

$$\nu_c = \bar{K} \frac{W_g}{W_s} \quad (11)$$

Table 2에 가소화 탄성체의 조성과 RMS, DSC 실험결과를 수록하였다. 여기서,

$$\bar{M}_{CP} = \frac{\rho}{\nu_{CP}} \quad (12)$$

으로 계산하였으며, ρ 는 bulk specimen의 밀도를 air compression pycnometer (Backmann Model 930)를 사용하여 밀도를 구하였다.

가소화 탄성체의 특성을 RMS로 실험한 결과 transition저동은 가소제의 증가와 함께 $\tan \delta$ peak가 저온쪽으로 이동되었으며, 이 $\tan \delta$ 의 half-peak 폭도 Fig. 7에서 처럼 가소제의 증가에 따라 온도범위가 좁게 나타났다. damping peak의 양상으로 판단시 polyurethane (HTPB-IPDI)과 가소제 (DOS)의 compatibility는 양호하였다. $\tan \delta$ max 값이 가소제의 증가에 따라 증가하는 것은 변형에 이용되는 energy는 열 (heat)로 직접 일소됨이 커짐을 의미한다. 그리고 loss modulus peak와 $\tan \delta$ peak의 온도차는 약 9~10°C로 나타났다. Fig. 8에서 가소제의 증가에 따라 rubbery region이 길게 나

Table 2. Rubber Compoundings and Characteristics of Plasticized Polyurethane (NCO/OH=1.05)

Compoundings	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
Rubber	100	84.72	73.51	64.95	58.19
DOS	-	15.28	26.49	35.05	41.81
Gel, %	88.08	75.75	62.76	53.53	45.54
Tg, °C, DSC	-80.6	-82.0	-83.5	-85.7	-88.1
Tan δ_{max} , RMS	0.72	1.55	1.65	2.00	2.22
ΔH_a at Tg (kcal/mole)	57.3	56.4	55.5	54.3	52.9
$\nu_{CP} \times 10^4$ (mole/cm ³)	18.20	14.13	11.30	6.05	4.35
$\bar{M}_{CP}$ (gr/mole)	5,100	6,600	8,300	15,400	21,500
$\nu_c \times 10^4$ (mole/cm ³)	6.60	2.78	1.5	1.03	0.75
$\bar{M}_c$ (gr/mole)	14,000	33,500	62,000	91,000	124,000

HTPB hydroxyl value : 0.82meq/gr.

타난 것은 가소제로 인한 free volume의 증가에 의한 chain segment 운동의 변화로 glass transition온도(Tg)를 더욱 감소시킨 결과로 판단된다. modulus 감소는 polymer를 희석시켜 가교사이의 분자량을 증가시킨 결과이다.

Fig. 9의 DSC 실험결과 low Tg와 high Tg범위에서 endothermic transition slope의 외삽으로 접점을 Tg점으로 취하였으며 Table 3에 RMS결과와 DSC결과와 low Tg와 high Tg값을 수록하였다. RMS의 low Tg는 loss modulus peak점에서의 Tg온도이며, high Tg는 $\tan \delta$ peak점에서의 Tg온도이다.

DSC thermograms의 endothermic transition slope의 외삽에서의 최대점과 최소점에서

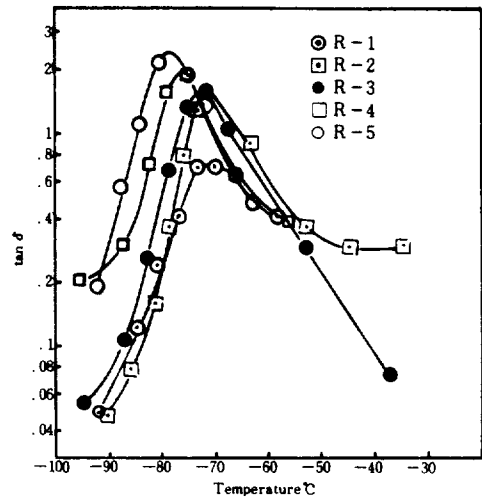


Fig. 7. Tan δ -temperature plots for systems R-1, R-2, R-3, R-4, R-5.

Table 3. Glass Transition Temperature Measured by RMS and DSC, °C

Sample	RMS		DSC	
	low Tg	high Tg	low Tg	high Tg
R-1	-82	-70	-87.4	-77.3
R-2	-80	-71	-86.2	-78.9
R-3	-82	-73	-87.8	-79.5
R-4	-86	-76	-89.9	-82.6
R-5	-88	-79	-91.8	-85.2

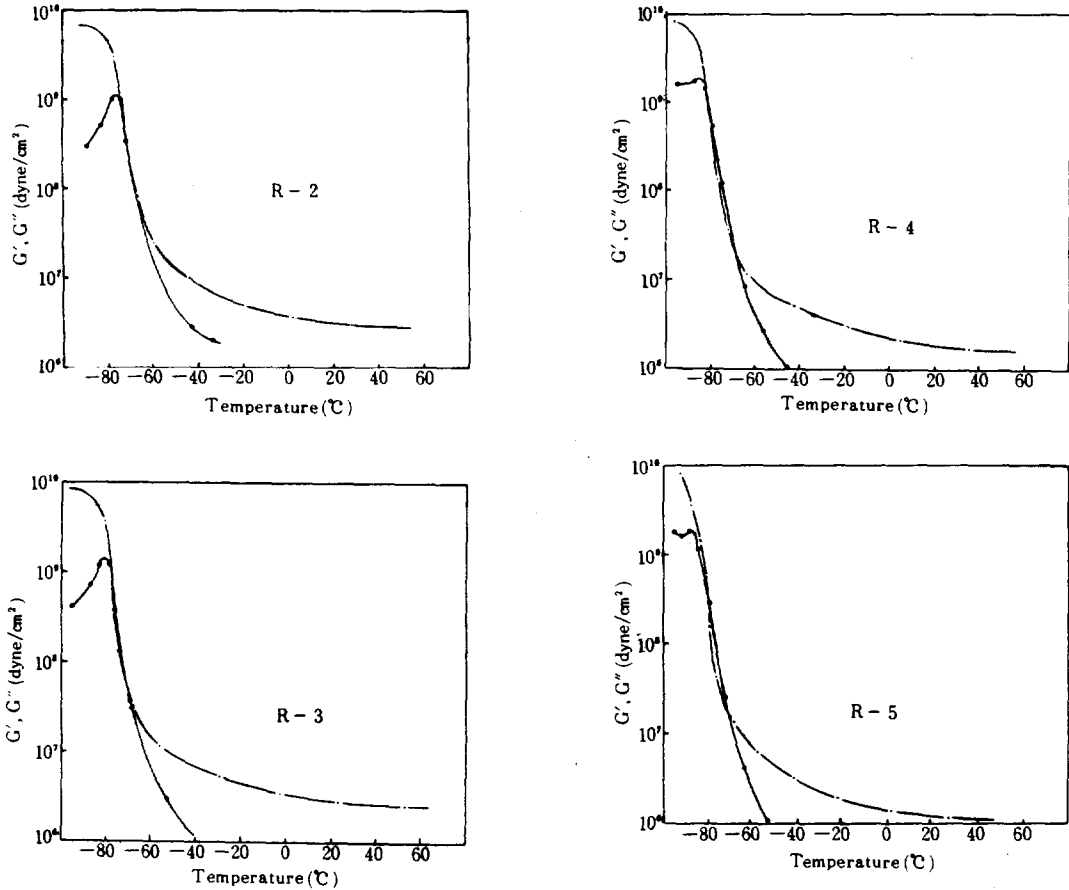


Fig. 8. Dynamic viscoelastic properties for system R-2, R-3, R-4, and R-5. storage modulus(G') and loss modulus(G'') vs. temperature.

의 온도를 각각 low T_g 와 high T_g 로 취한 값이다. Table 2에서 activation energy(ΔH_a)는 DSC에서 측정한 T_g 값으로 William-Landel-Ferry¹⁵식을 이용하여 구한 값이다.

$$\Delta H_a = \frac{2.303 C_1 C_2 R}{(C_2 + T - T_g)^2} T_g^2 \quad (13)$$

이 (13)식에서 참고온도 T 는 $T_g < T < (T_g + 100^\circ\text{C})$ 범위에서 universal constant, C_1 , C_2 는 각각 17.44, 51.6을 대입하여 구하였다.

가소화 탄성체의 조성과 T_g 관계는 polymer blend의 상용성을 이해하는데 적합하며, 이들 $\tan \delta$ 의 curve의 양상으로 이들간의 상용성은 좋은 것으로 판단된다.

그리고 chemical crosslink 사이의 분자량($\bar{M}_c$)이 클수록 이들 분자사이의 entanglement가 크게 작용하고 있다.

4. 결 론

HTPB-IPDI rubber탄성체의 성질을 인장강도 실험과 dynamic mechanical 실험 및 DSC의 실험으로 살펴본 결과는 아래와 같다.

- 1) 이 탄성체에 대한 가교밀도와 인장강도 실험의 물성측정(23°C) 결과와는 밀접한 관계가 있다. 최대인장강도(maximum tensile strength), S_m 과 가교밀도와 관계는 $S_m \propto$

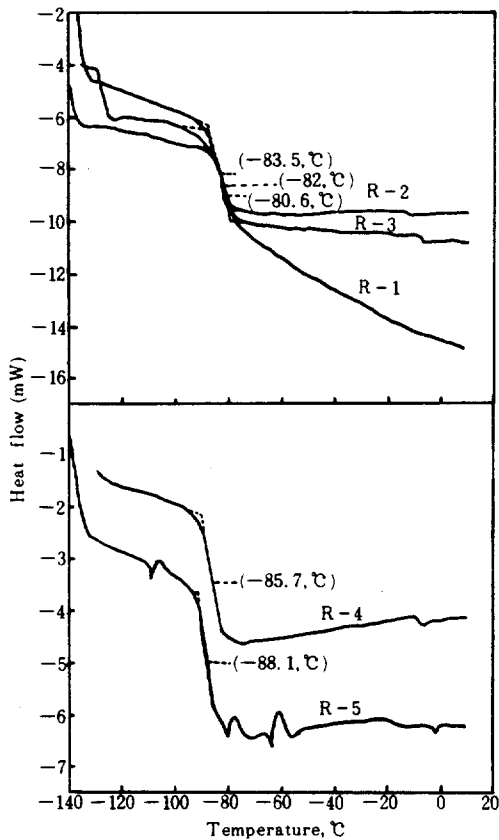


Fig. 9. DSC thermograms.

$\nu_e^{0.48}$ 이며, 절단신장율(elongation at break) $e_b, \max$ 과 가교밀도와 관계는 $e_b, \max \propto \nu_e^{-0.67}$ 이며, Young's modulus(E_0)와 가교밀도는 $E_0 = 1.49 \times 10^{11} \nu_e$ 로 나타났다.

- 2) 이들 bulk 탄성체는 chemical crosslink와 physical constraints에 의한 가교밀도(ν_{CP})로 표현함이 타당하며, 실험결과 physical constraints에 의한 가교밀도가 크게 작용하고 있음을 확인할 수 있었다.
- 3) 고무 탄성의 회석 효과에서 dynamic test의 transition저동은 $\tan \delta$ peak가 가소제의 증가에 따라 저온 쪽으로 shift되었으며, $\tan \delta$ max 값의 증가는 변형에 이용된 energy가 직접 열(heat)로 소실됨이 커졌다.
- 4) DSC로 측정한 유리전이온도 (T_g)에서의

activation energy (ΔH_a)는 가소제의 증가에 따라 감소되었으며, 이 polymer와 가소제인 DOS와의 상용성은 좋은 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J.H. Saunders and K.C. Frish, "High Polymer: Polyurethane Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, Vol. 16, Part 1, pp. 129-131, 264-293 (1962).
2. F.R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York, pp. 157-165, 330-332, 440-444 (1978).
3. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press., Ithaca, New York, pp. 464-470 (1953).
4. P.J. Flory, *Proc. R. Soc., A* **351**, 357 (1976).
5. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5720 (1977).
6. P.J. Flory, *Macromolecules*, **12**, 119-121 (1979).
7. B. Erman and P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5363 (1978).
8. M.V. Volkenstein, "Configurational Statistics of Polymer Chains", Interscience Publishers, New York, pp. 507-518 (1963).
9. J.K. Yeo, L.H. Sperring, and D.A. Thomas, *J. Appl. Sci.*, **26**, 3977 (1981).
10. B.Y. Park, K.S. Maeng, J.W. Lee, and J.K. Yeo, *Polymer (Korea)*, **9**, 59 (1985).
11. A.V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", John Wiley and Sons, New York, p. 26 (1963).
12. T.L. Smith and A.B. Magnusson, *J. Polym. Sci.*, **42**, 395, 413 (1960).
13. T.L. Smith, *J. Polym. Sci.*, **1**, 3599, 3609 (1963).
14. B.Y. Park, Ph. D. thesis, Chungnam National Univ., Chungnam, Korea (1983).
15. J.J. Aklonis, W.J. MacKnight, and Mitchel Shen, "Introduction to Polymer Viscoelasticity," Wiley-Interscience, New York, pp. 105-133 (1972).