

PU-PS IPN의 동시중합 과정에서의 상분리 현상

이 선 석 · 김 성 철

한국과학기술원 화공과

(1986년 2월 7일 접수)

Phase Separation Behavior of the PU-PS IPN's During Simultaneous Polymerization

Sun Suk Lee and Sung Chul Kim

Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of

Science and Technology P.O. Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea

(Received February 7, 1986)

Abstract: Phase separation behavior of the polyurethane (PU)-polystyrene (PS) interpenetrating polymer networks (IPN's) was investigated by measuring the turbidity during simultaneous polymerization. The change in transmitted light intensity through the reacting mixture was recorded with elapsed time, and was studied as a function of composition, synthesis temperature, crosslink density and catalyst concentration. The polymerization kinetics of the PU and PS were also obtained for the 50/50 composition mixture. The PU polymerization rate was much higher than PS, thus it seemed that the phase separation process was mainly controlled by the PU polymerization rate. The onset of the phase separation occurred at around similar molecular weight range of the PU, regardless of other experimental variables. It was also observed that the rate of phase separation was dependent on the rate of the increase in molecular weight as well as the diffusion rate controlled by the medium viscosity.

서 론

IPN(interpenetrating polymer networks)은 두가지 이상의 가교 고분자가 화학적인 결합없이 서로 영구적으로 얽혀서 구성된 polyblend의 독특한 한 형태로서¹ 1960년 Millar²가 polystyrene의 homo IPN을 보고한 이래 그 독특한 구조와 물성때문에 그동안 많은 관심속에서 꾸준히 연구되어 왔다^{3~11}. 그러나 제조 기법 및 종류도 다양해지고 물성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고, 실제로 IPN의 구조가 형성되는 과정을 직접 눈으로 확인할 수 없기 때문에 상호침투현상을 주로 간접적인 방법, 예를들면 T_g ¹²나 modulus^{13,14}밀도⁴, morphology^{9,15}등의 연구를 통해 추정해 왔다.

최근에 들어서 IPN의 형성과정에서 발생하는 상분리 현상을 관찰하여 이러한 상분리 과정과 최종 물성과의 관계를 파악함으로써 상호침투의 현상을 보다 근원적으로 설명해 보고자 하는 노력이 일기 시작했으며^{16,17}, 본 연구도 이러한 취지에서 PU(polyurethane)와 PS(polystyrene)를 동시중합 방법으로 IPN을 제조하는 과정에서 일어나는 상분리 현상을 혼탁도(turbidity) 측정을 통하여 관찰하고자 하는 것이다. 이 경우 PU는 축합중합인 반면에 PS는 부가중합이므로 각각이 반응되면서 서로의 영향속에서 상분리가 일어나는 복잡한 과정이다. PU는 반응이 진행되면서 2량체, 3량체 등으로 분자량이 서서히 증가하는 반면 PS의 경우는 초기에 고분자량의 PS가 생성되고 이에 따라 PU, PS의

용매 역할을 하는 styrene 단량체의 함량이 점점 줄어들게 된다. 이러한 현상은 마치 T. Hashimoto¹⁸등이 관찰한 polymer-polymer-solvent의 ternary system에서 solvent의 함량을 변화시켰을 때의 상분리 현상과 비슷한 경우인데, Fig. 1과 같은 phase diagram을 생각할 수 있다. 즉, 반응시간이 t_1 에서 t_3 로 경과함에 따라 PU의 분자량 증가와 styrene단량체의 함량 감소로 인하여 상분리 영역이 확산되면서 PS의 조성이 많은 쪽으로 cloud point가 이동함을 예상할 수 있다.

본 연구에서는 상분리 현상에 영향을 주는 몇 가지 인자-조성비, 반응온도, 촉매농도, 가교제의 농도-를 실험변수로 선택하여 상분리 과정을 light intensity의 변화로 관찰하고 이를 반응속도와 비교 검토하였다.

실 험

시 약 본 연구에서 사용된 시약을 Table 1에 나타내었다.

비교적 상분리 현상이 빨리 나타나는 system을 보기 위해 PS가 소수성인 점을 감안하여 PEG와 TDI를 사용한 친수성 PU를 제조하였다. PEG 600과 1,4-BD, TMP는 50°C, 2mmHg에서 3시간 동안 진공탈수 후 사용하였고 styrene단량체와 DVB는 1N-NaOH와 증류수로

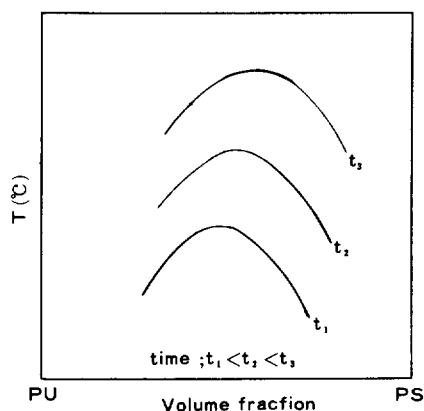


Fig. 1. Schematic diagram of reaction induced phase separation for PU/PS system.

세척한 뒤 진공증류하여 사용하였으며 그 밖의 약품은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

혼탁도(turbidity) 측정 장치 Fig. 2에 혼탁도 측정 장치를 도시하였다. 광원으로는 6V 용 lamp를 사용하였으며 직류전원의 공급을 위해 power supply를 제작하였다. 빛은 직경 1.2cm steel pipe를 지나 관 끝에 부착된 렌즈(AO 20X W.F., Cat.157)를 통과함으로써 초점이 맞춰진 상태로 반응물을 통과하게 되는데, 반응물은 내경 1cm의 시험관에 들어 있으며 이것은 일정한 온도의 물이 순환되는 jacket(직경 3.2cm, 길이 16cm의 유리관)에 꽂혀있다. 빛이 들어오는 반대편에 빛의 강도를 전압의 크기로 바꾸는 photo diode(SP-10, Kodenshi Kogyo Kenkyujo Corp.)를 부착시켜 반응물을 통과하여 나온 빛의 세기를 감지하도록 설계하여 이를 기록하였다.

반응 속도 IPN 형성 과정에서의 PU와 PS의 반응속도를 측정하기 위하여, 이와 유사

Table 1. Materials

Designation	Description
PEG 600	Polyethyleneglycol M.W.=600
TDI	Tolylene diisocyanate
TMP	Trimethylolpropane
1,4-BD	1,4-butanediol
T-12	Dibutyltin dilaurate
SM	Styrene monomer
DVB	Divinylbenzene
BPO	Benzoyl peroxide

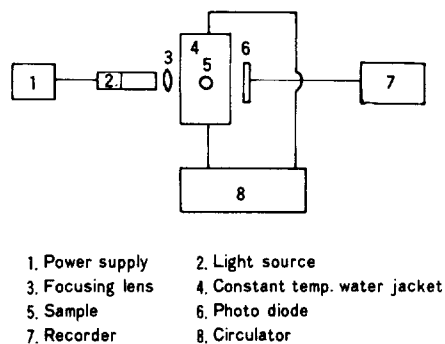


Fig. 2. Turbidity measuring equipment.

한 PU-PS linear blend를 동시중합 방법으로 제조하면서 반응시간에 따라 sampling하여 전환율을 구하였다. 즉, PU와 PS의 반응물이 무게비로 50:50으로 혼합된 반응물을 10~15개의 시험관에 3~4g씩 주입하여 shaking water bath (Fisher, model 127)에서 일정한 온도하에서 반응시키면서 30분~1시간 마다 2개씩 sampling하여 dry ice가 담긴 acetone용액(-70°C)에 급냉시켜 반응을 중단시킨 후, 하나는 40°C vacuum oven에서 5일간 진공건조시켜 미반응 styrene단량체를 제거한 후 무게 측정을 하여 styrene의 전환율을 계산하였으며, 또 다른 하나는 잔류 isocyanate양을 di-n-butylamide적정법¹⁹을 통하여 urethane의 전환율을 계산하여 각각의 반응 속도식을 구하였다.

IPN의 제조 먼저 isocyanate말단기를 갖는 PU prepolymer를 제조하였다. 교반기, 온도계, 질소주입구, 분액누두, 환류냉각기를 장치한 250ml 4구 플라스크에 내부 공기를 질소로 치환한 후 2당량의 TDI를 넣고, 분액 누두를 통해 1당량의 탈수된 PEG 600을 30분간 서서히 투입한 후 70°C에서 2~3시간 반응시켰으며, 반응이 끝난 prepolymer는 di-n-butylamide 적정법으로 isocyanate의 양을 측정하여 분자량을 계산한 후 곧바로 IPN의 제조에 사용하였다.

한편 IPN은, PU prepolymer와 chain extender (TMP, 1,4-BD), 촉매 (T-12)가 섞인 혼합물과 styrene단량체와 가교제 (DVB), 개시제 (BPO)가 섞인 혼합물을 적당한 조성비로 혼합하여 진공에서 약 1분간 기포를 제거한 후 혼탁도 측정장치에 꽂혀 있는 내경 1cm의 시험관에 주입하여 반응시켜 얻었다.

결과 및 고찰

반응 속도 실험 결과 PS의 경우는 1차 반응, PU의 경우는 2차 반응식에 잘 부합되는 결과를 얻을 수 있었으며, 계산된 반응 속도식은 전환율을 X라 할때 다음과 같다 (Fig. 3, 4 참조).

$$\text{PS} ; \frac{dX}{dt} = k_o \exp(-E/RT) (1-X) [I]_o^{0.726} (1)$$

$$\begin{aligned} k_o &= 1.66 \times 10^{10} \quad \text{hr}^{-1} \\ E &= 18,100 \quad \text{cal/mol} \\ [I]_o &= \text{BPO의 초기 농도 \%} \end{aligned}$$

$$\text{PU} ; \frac{dX}{dt} = K_o \exp(-E/RT) [NCO]_o (1-X)^2 [I]_o^{0.964} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} K_o &= 7.27 \times 10^{10} \quad \text{g/mol} \cdot \text{min} \\ E &= 10,500 \quad \text{cal/mol} \\ [I]_o &= \text{T-12의 초기농도 \%} \\ [NCO]_o &= [\text{NCO}] \text{의 초기 농도 mol/g} \end{aligned}$$

혼탁도(turbidity) 각 실험 변수에 따른

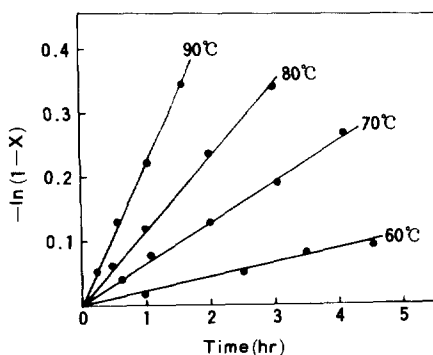


Fig. 3. Conversion vs. time plot for 1st order reaction of PS with $[I]_o = 1\%$ at different temperature.

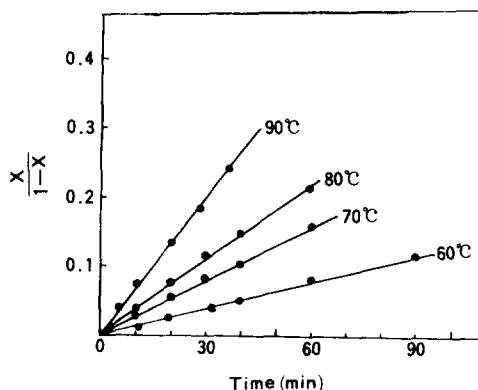


Fig. 4. Conversion vs. time plot for the 2nd order reaction of PU with $[I]_o = 1.45 \times 10^{-3}\%$ at different temperature.

혼탁도 측정 결과를 Fig. 5 ~ Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 5는 반응온도 70°C, T-12 $1.45 \times 10^{-3}\%$, BPO 1%, $\bar{M}_c$ 2050으로 고정시키고(이 $\bar{M}_c$ 값은 투입된 가교제의 농도에 근거한 이론치로서 고분자 블랜드의 $\bar{M}_c$ 측정이 어렵기 때문에 이론 $\bar{M}_c$ 로 표시함) PU와 PS의 조성비를 변화시켰을 때 반응시간에 따른 light intensity변화를 도시킨 것으로, 100% PU이나 100% PS의 경우 반응 과정에서 혼탁도가 나타나지 않는 데 비해 임의의 조성비로 혼합했을 때는 어느 정도 반응시간이 경과한 후부터 혼탁도가 증가하고 있음을 보여 주었다. 한편 반응시간이 7~10 시간 경과한 후에는 그물 구조의 interlocking이 일어나서 더 이상 상분리가 일어나지 않는 경향을 뚜렷이 보여 주었으나 조성비 변화에 따른 최종적인 빛의 세기는 별 차이를 나타내지 못했다. 이후의 실험에서도 이런 결과를 나타내는 것으로 보아 본 실험 장치로서는 각시료의 최종적인 물폴로지의 차이를 감지하지 못하는 것으로 생각되었다. 상분리가 일어나기 시작하는 onset time은 PU의 조성이 많아질 수록 빨랐으며 상분리 속도 또한 약간씩 빨라졌는데, 그 이유는 오른쪽에 plot한 시간에 따른 전환율의 변화에서 보듯이 PS에 비해 PU의 반응이 매우 빠른 것으로 나타나 반응 초기에는 주로 PU의 반응 속도가 상분리 현상을 지배하기 때문인 것으로 생각되었다. 7:3, 5:5, 3:7 조성비의 경우 상분리가 시작되는 onset time에서의 PU의 전환율이 각각 0.57, 0.54, 0.63으로 비교적 비슷한 값을 보여 주었으며 이후의 실험에서도 실험 변수에 관계없이 분자량($\bar{M}_n$) 1310정도에서 상분리가 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 critical molecular weight의 존재 경향을 Table 2에 정리하였다.

Fig. 6은 반응온도의 영향을 관찰한 것으로 역시 반응온도가 증가함에 따라 PU의 분자량 증가에 기인하여 onset time과 상분리 속도가 빨라지는 것을 관찰할 수 있었으며, Fig. 7, Fig. 8

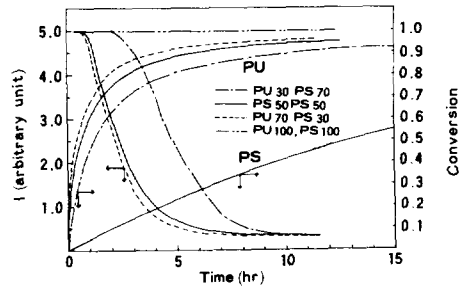


Fig. 5. Transmitted light intensity change during SIN synthesis with different PU/PS composition (temp.; 70°C, $\bar{M}_c=2050$).

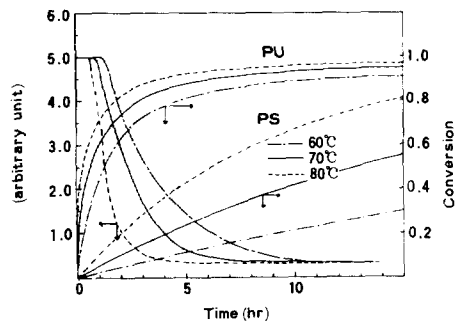


Fig. 6. Transmitted light intensity change during SIN synthesis at different temperature (PU50/PS50, $\bar{M}_c=2050$).

은 PU 촉매인 T-12의 변화 및 PS의 개시제 BPO의 변화에 대한 실험 결과를 도시킨 것으로 BPO의 경우 onset time에 거의 변화가 없었으며 상분리 속도에서 약간의 변화를 보여 주었는데 이러한 경향은 여전히 PU의 반응속도가 PS의 반응속도보다 훨씬 빠르기 때문에 styrene의 개시제인 BPO의 영향이 거의 나타나지 않는 것으로 생각되었다. 반면에 PU촉매인 T-12의 변화에는 상분리 현상이 민감한 변화를 나타내어 PU의 반응이 상분리에 큰 영향을 미치고 있음을 다시 확인할 수 있었다. 그러나 위의 경우들도 실험 변수에 관계없이 PU의 분자량이 비슷한 정도에서 onset time을 보여주는 공통점을 지니고 있었다.

한편 Fig. 9는 상분리 현상이 가교밀도의 차이에도 큰 영향을 받고 있음을 보여주고 있는데 $\bar{M}_c$ 가 작아질수록, 즉, 가교밀도가 높을수록 상

Table 2. Molecular Weight of PU at Onset Time

Composition (PU/PS)	Synthesis temp.(°C)	T-12% ($\times 10^3$)	BPO%	$\bar{M}_c$	Onset time(hr)	Conv. at onset	$\bar{X}_n$ at onset	Mol. wt. at onset
30 / 70	70	1.45	1	2050	2.10	0.63	3.20	1660
50 / 50	70	1.45	1	2050	0.80	0.54	2.43	1260
70 / 30	70	1.45	1	2050	0.65	0.57	2.64	1370
50 / 50	60	1.45	1	2050	1.20	0.54	2.43	1260
50 / 50	70	1.45	1	2050	0.80	0.54	2.43	1260
50 / 50	80	1.45	1	2050	0.62	0.59	2.81	1460
50 / 50	70	1.45	1	2050	0.80	0.54	2.43	1260
50 / 50	70	2.93	1	2050	0.50	0.53	2.37	1230
50 / 50	70	5.56	1	2050	0.30	0.55	2.50	1300
50 / 50	70	1.45	0.5	2050	0.90	0.57	2.64	1370
50 / 50	70	1.45	1	2050	0.80	0.54	2.43	1260
50 / 50	70	1.45	2	2050	0.75	0.54	2.43	1260
50 / 50	70	1.45	1	5200	1.60	0.70	3.63	1890
50 / 50	70	1.45	1	2050	0.80	0.54	2.43	1260
50 / 50	70	1.45	1	1040	0.40	0.37	1.80	940

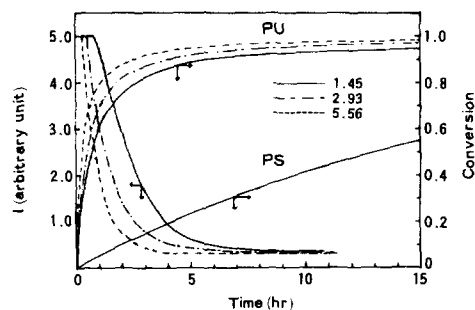


Fig. 7. Transmitted light intensity change during SIN synthesis with different catalyst% of PU($\times 10^3$) (temp.; 70°C, PU50/PS50, $\bar{M}_c=2050$).

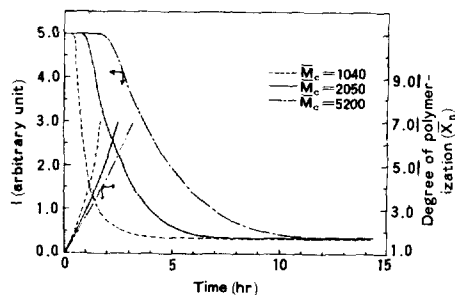


Fig. 9. Transmitted light intensity change during SIN synthesis with different crosslinking density (synthesis temp.; 70°C, PU50/PS 50 composition).

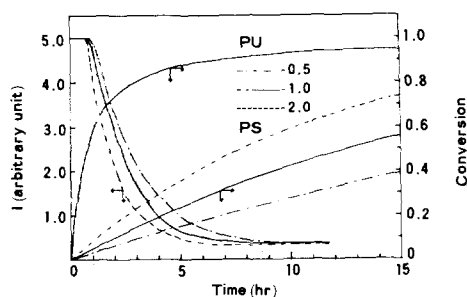


Fig. 8. Transmitted light intensity change during SIN synthesis with different initiator% of PS (PU50/PS50, temp.; 70°C, $\bar{M}_c=2050$).

분리 속도가 빨라지고 있는 것으로 나타나 이 역시 PU의 분자량의 증가 속도가 빨라지기 때문인 것으로 생각되었다. 가교밀도가 증가하면 같은 전환율에서도 분자량이 커지므로 이 경우에는 오른쪽에 시간에 따른 분자량의 증가 경향을 같이 도시함으로써 비교하였는데 $\bar{M}_c$ 가 5200, 2050, 1040으로 변함에 따라 onset time에서의 중합도($\bar{X}_n$)가 3.63, 2.43, 1.80으로 점점 감소하는 것으로 나타나, 앞서의 critical molecular weight의 존재 경향과는 다른 결과를 보여 주었다. 이러한 결과는 분자량의 증가 외에 $\bar{M}_c$ 의

변화에 따른 분자 구조의 차이가 상분리 현상에 큰 영향을 미치고 있음을 나타내는 것으로 앞으로 이 문제에 대한 보다 면밀한 연구를 할 필요가 있다고 생각되었다.

이상의 결과로부터 상분리가 시작되는 onset time에서의 전환율 및 분자량을 Table 2에 정리하였다. 가교밀도가 일정하면 onset time에서의 PU의 중합도가 실험 변수에 관계없이 2.53 정도의 비슷한 값으로 나타났으며 이 값에 해당하는 분자량은 1310 정도였다. 본 실험에서 택한 system이 친수성(PU) - 소수성(PS) 계로서 상용성이 좋지 않음을 생각할 때 이 값은 어느 정도 타당하다고 생각되었다. Table 2에 나타난 결과를 요약하면 다음과 같다. ① 50/50 composition에서 T-12나 BPO의 촉매농도를 바꾸거나 혹은 반응온도를 바꿀 경우 상분리의 onset time에는 차이가 있으나(반응이 빠를수록 상분리 개시시각이 단축됨) onset time에서의 PU의 분자량은 대개 일정범위내에 있는 것을 보아(1230~1460) 상분리 현상이 PU의 분자량 증가에 주로 관계됨을 알 수 있었다. ② BPO의 함량을 변화시켜 PS의 반응속도를 변화시킨 경우에 onset time에서의 PU의 분자량에 큰 차이가 보이지 않아 PU의 분자량 변화가 주로 상분리의 요인이 된다고 보여진다. ③ 가교밀도를 증가시키에 따라($\bar{M}_c$ 를 5200에서 1040이 되도록 가교제 농도를 변화시킴) 상분리 onset time에서의 PU평균 분자량이 940에서 1890으로 증가함을 볼 수 있었다. 즉, 가교구조의 형성이 상분리를 촉진시키는 효과를 보인다. ④ T-12의 변화나 조성의 변화는 상분리가 일어나는 onset point에 큰 영향을 주지 않았다.

실험 결과의 수식적 접근 한편 본 연구에서는 onset time이후의 상분리 속도에 대한 수식적 고찰을 위해 두 가지의 가능성 있는 수식의 형태를 타진하였는데 그 첫번째로 결정화 속도식으로 잘 알려진 Avrami 식에 실험 data를 적용해 보았다. 이러한 생각은 Avrami 식을 plot한 그래프의 형태와 혼탁도에 의한 light in-

tensity data의 형태가 비슷한 데서 비롯된 것으로 시간에 따라 결정의 부피가 증가하는 것과 light intensity가 감소하는 것을 대응시켰다.

$$1 - \frac{I_0 - I_t}{I_0 - I_\infty} = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

I_∞, I_t, I_0 ; 시간 $\infty, t, 0$ 에서의 light intensity
일반적인 고분자 블랜드의 spinodal 분해현상에서는 분자량이 변하지 않기 때문에 분자쇄의 mobility나 diffusivity의 변화가 없어 초기의 상분리 kinetic이 Cahn-Hilliard의 linearized theory로 표시될 수 있으나²⁰ 본 연구에서와 같이 반응이 진행됨에 따라 분자량이 변화하여 spinodal, binodal curve가 이동하고 (따라서 quench depth ΔT 가 시간에 따라 변화하고) 또한 고분자쇄의 유동성이나 diffusivity가 변화하기 때문에 Cahn-Hilliard식보다 변형된 형태가 요구된다. 즉 Cahn-Hilliard식에서 상분리가 생성됨에 따라 농도차의 구배에 의해 산란되는 빛의 세기, $I(k, t)$ 는,

$$I(k, t) = I(k, 0) \exp[2R(k)t]$$

로 표시되며 여기서 k 는 산란벡터, $R(k)$ 는 상분리 성장속도를 나타낸다. $R(k)$ 는 고분자쇄의 유동성에 따라 변화하여 주어진 분자량, 온도에서는 일정한 값을 가지나 여기서와 같이 시간이 지남에 따라 그 분자량이 증가하는 경우는 $R(k)$ 가 시간의 함수로 표시되어 다음과 같이 변형된 식을 생각할 수 있다.

$$I(k, t) = I(k, 0) \exp[kt^n]$$

입사된 빛이 투과되거나 산란된다고 생각할 때 결국 투과된 빛의 감소는 산란된 빛의 증가로 볼 수 있으며 따라서 Avrami equation 형태의 식 (3)의 기본적인 형식이 Cahn-Hilliard의 linearized theory식의 변형된 형식과 유사하게 된다. Fig. 10의 (a)는 반응온도 70°C, $\bar{M}_c$ 2050, BPO와 T-12%가 각각 1, 1.45×10^{-3} 일 때 PU:PS 조성비가 5:5, 3:7인 경우의 실제 data와 non-linear regression방법으로 (3)식의 k, n 값을 구하여 plot한 결과를 비교한 것으로 초기와 끝부분에서 약간의 차이가 있을 뿐 비교

적 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향에 따라 Avrami 식에서의 k, n 값처럼 (3)식에서의 k, n 값도 어떤 의미를 갖는 상수인 지의 여부를 파악하기 위해, 본 연구에서 관심이 있는 light intensity가 급격히 감소하면서 상분리가 진행되는 부분의 data만 가지고 (3)식에 log를 취해서 얻어진 직선으로부터 k, n 값을 구한 것이 Fig. 10의 (b)이며, Table 3에 그 값들을 수록하였다. 이 표에서 보듯이 k 값은 상분리 속도가 증가할수록 큰 값을 나타내어, Avrami 식에서의 결정화 속도를 나타내는 k 값과 마찬가지로, 상분리 속도와 관계있는 상수로 생각되었으나, n 값은 1.5에서 3.5에 이르는 다양한 값을 갖고 있어 어떤 경향을 나타내지 않았다. 그러나 이 식의 형태를 근간으로 한 상분리 속도 표현의 가능성을 엿볼 수 있었다.

상분리 속도를 나타낼 수 있는 또하나의 가능한 식의 형태는 (4)식과 같이 drive force 항과 diffusion항이 복합된 식을 생각할 수 있다.

$$-\frac{dI}{dt} = k' \left(\frac{1}{\mu(X, T)} \right) \left(\frac{d\bar{X}_n}{dt} \right) \quad (4)$$

여기서 $(-dI/dt)$ 는 시간에 따른 light intensity 감소 속도, 즉 상분리 속도를 나타내며, $(1/\mu(X, T))$ 는 전환율과 온도의 함수인 점도에 의해 상분리가 억제되는 diffusion항이고, $(d\bar{X}_n/dt)$ 는 분자량의 증가 속도로서 상분리를 유발시키는 drive force항이다. (4)식에 본 실험 data를 적용시켜 몇가지 변수에 대해 plot해 본 결과를 Fig. 11, Fig. 12에 나타내었다. Fig. 11은 반응온도 70°C, 조성비 5:5, $\bar{M}_c$ 2050인 경우에 PU의 촉매인 T-12%를 변화시켰을 때 (Fig. 7 참조) 전환율이 0.65, 0.70, 0.75, 0.80인 경우 각각 상분리 속도와 분자량 증가 속도의 관계를 plot한 것이다. 이 경우 전환율이 일정하면 diffusion항이 일정하므로 (4)식에 의해 이 두 속도가 서로 비례하는 관계가 되는데 Fig. 11은 이러한 비례 관계를 보여주고 있으며, 또한 전환율이 증가할수록 기울기가 작아지는 것으로 보아 점도의 증가에 의해 확산 속도가

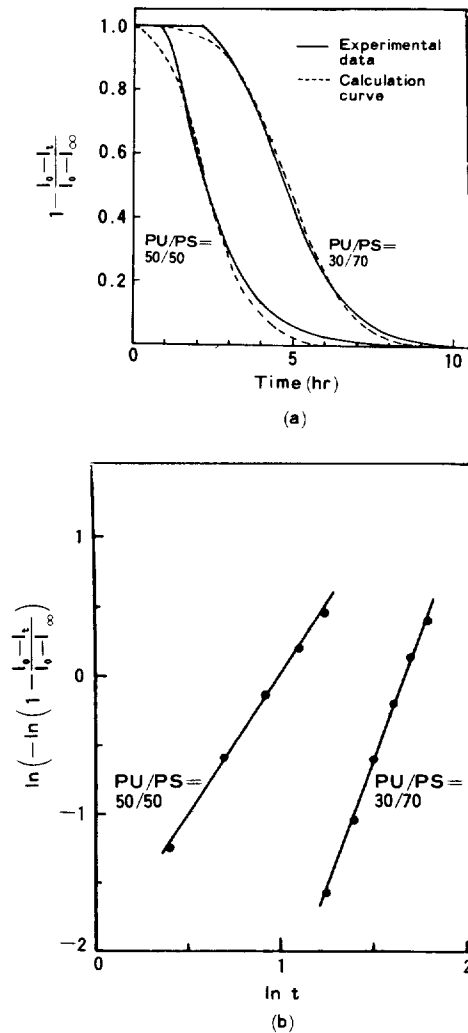


Fig. 10. Light intensity vs. time plot for Avrami equation, Eq.(3)(Fig.5).

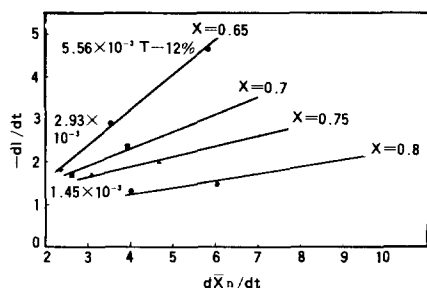
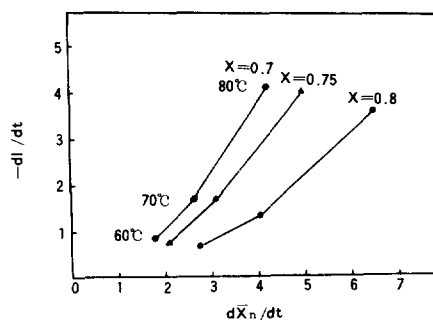
(a) $\left(1 - \frac{I_0 - I_t}{I_0 - I_{\infty}} \right)$ vs. time plot,

(b) $\ln \left(-\ln \left(1 - \frac{I_0 - I_t}{I_0 - I_{\infty}} \right) \right)$ vs. $\ln t$ plot

감소하여 상분리 속도가 느려지는 것을 알 수 있었다. Fig. 12는 조성비 5:5, $\bar{M}_c$ 2050, T-12% $1.45 \times 10^{-3}\%$ 로 고정시키고 반응온도를 60, 70, 80%로 변화시켰을 때 (Fig. 6 참조) 전환율 0.70, 0.75, 0.80인 경우 상분리 속도와 분자량 증가 속도의 관계를 plot한 것으로, 같은 전

Table 3. k and n Value for Eq.(3) Obtained from Light Intensity Data

Composition (PU/PS)	Synthesis temp. (°C)	T-12% ($\times 10^3$)	BPO%	$\bar{M}_c$	Time range ^a (hr)	k	n
30 / 70	70	1.45	1	2050	3.5 ~ 6.0	0.002	3.72
50 / 50	70	1.45	1	2050	1.5 ~ 3.5	0.133	2.02
70 / 30	70	1.45	1	2050	1.25 ~ 3.5	0.148	2.11
50 / 50	60	1.45	1	2050	2.25 ~ 4.5	0.111	1.63
50 / 50	70	1.45	1	2050	1.5 ~ 3.5	0.133	2.02
50 / 50	80	1.45	1	2050	1.1 ~ 1.75	0.225	3.58
50 / 50	70	1.45	1	2050	1.5 ~ 3.5	0.133	2.02
50 / 50	70	2.93	1	2050	1.0 ~ 1.75	0.590	1.59
50 / 50	70	5.56	1	2050	0.65 ~ 1.5	0.946	1.51
50 / 50	70	1.45	0.5	2050	1.75 ~ 3.5	0.115	1.89
50 / 50	70	1.45	1	2050	1.5 ~ 3.5	0.133	2.02
50 / 50	70	1.45	2	2050	1.25 ~ 3.0	0.270	1.73
50 / 50	70	1.45	1	5200	3.0 ~ 5.5	0.026	2.32
50 / 50	70	1.45	1	2050	1.5 ~ 3.5	0.133	2.03
50 / 50	70	1.45	1	1040	1.75 ~ 1.25	0.942	2.13

^a applicable time range for Avrami equation, Eq.(3).

Fig. 11. $(-dI/dt)$ vs. $(d\bar{X}_n/dt)$ plot with different conversion for varying catalyst concentration of PU(Fig.7).

Fig. 12. $(-dI/dt)$ vs. $(d\bar{X}_n/dt)$ plot with different conversion for varying synthesis temperature(Fig.6).

환율에서 반응온도가 높을수록 diffusion항이 커져서 기울기가 커지는 경향을 볼 수 있고, 또 전환율이 증가하면 전체적으로 기울기가 감소하는 것을 나타내고 있어, 전환율의 증가에 의한 확산 속도의 감소가 상분리를 억제시킨다는 Fig. 11의 결과를 다시 확인할 수 있었다. Fig. 11 및 Fig. 12의 결과는 실험 data가 (4)식의 형태를 따른다는 것을 보여주는 것으로, 앞으로 좀 더 많은 data를 취하여 이 식에 대한 정량적인 연구를 해 볼 가치가 있다는 결론을 얻었다.

결론

PU-PS계의 IPN을 동시중합으로 제조하는 과정에서 나타나는 혼탁도(turbidity)로부터 상분리 현상을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 5:5 조성비의 혼합물로 PU와 PS를 동시중합시키면서 각각의 반응속도식을 구한 결과 각각 다음과 같은 반응식을 얻었다 (Eq.(1), (2)참

조).

$$PS; \frac{dX}{dt} = 1.66 \times 10^{10} \exp(-18,100/RT) \\ (1-X) [I_0]^{0.726}$$

$$PU; \frac{dX}{dt} = 7.27 \times 10^{10} \exp(-10,500/RT) \\ [NCO]_0 (1-X)^2 [I]_0^{0.964}$$

2. 실험 전반에 걸쳐 PU의 반응속도가 PS에 비해 매우 커서 상분리 현상이 주로 PU의 반응속도에 지배받고 있었으며, 상분리가 시작되는 onset time에서의 PU의 분자량이 실험 변수에 관계없이 1310정도로 거의 비슷하게 나타나서 분자량의 증가가 상분리 현상의 drive force임을 확인할 수 있었다.

3. 시간에 따른 light intensity의 감소 형태는 Avrami식과 같은 형태 (Eq.(3))로 나타낼 수 있었으며, 일정한 온도, 혹은 일정한 촉매농도 하에서 전환율에 따른 상분리 속도와 분자량 증가 속도와의 관계를 도식한 결과, 상분리 속도가 점도에 의한 diffusion항과 분자량 증가에 의한 drive force항의 곱으로 표시됨을 확인할 수 있었다 (Eq.(4)).

본 실험의 경우 light intensity로부터 최종적으로 나온 IPN제품의 상용성을 감지하지 못했으나 앞으로 실험 장치를 좀 더 보완하면 이에 대한 data도 얻을 수 있으리라 기대되며, 상분리 현상에 대한 정량적 해석이 가능한 수식의 표현도 더 연구해야 할 과제로 생각되었다. 그리하여 이러한 상분리 현상이 IPN의 물성에 어떤 효과로 작용하는가 하는 연구가 앞으로 많이 진척되리라 기대된다.

참 고 문 헌

1. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials," Plenum Press, N. Y., (1981).
2. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, **263**, 1311 (1960).

3. K. C. Frisch, D. Klemperner, S. C. Mukherjee, and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 689 (1974).
4. S. C. Kim, D. Klemperner, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *Macromolecules*, **9**, 263 (1976).
5. H. L. Frisch, K. C. Frisch, and D. Klemperner, *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 1557 (1981).
6. K. C. Frisch, D. Klemperner, and H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1143 (1982).
7. H. X. Xias, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1035 (1984).
8. L. H. Sperling and D. W. Friedman, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **7**, 425 (1969).
9. V. Huelck, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **5**, 340 (1972).
10. A. A. Donatelli, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1189 (1977).
11. J. K. Yeo, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *Polymer*, **24**, 307 (1983).
12. S. C. Kim, D. Klemperner, K. C. Frisch, L. H. Frisch, and H. Ghirdella, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 339 (1975).
13. S. C. Kim, D. Klemperner, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *Macromolecules*, **10**, 1187 (1977).
14. J. K. Yeo, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 696 (1981).
15. S. C. Kim, D. Klemperner, K. C. Frisch, W. Radigan, and H. L. Frisch, *Macromolecules*, **9**, 258 (1976).
16. D. J. Hourston and Y. Zia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3849 (1983).
17. Y. S. Lipatov, V. V. Shilov, Y. P. Gomza, G. P. Kovernik, O. P. Grigor'eva, and L. M. Sergeyeva, *Makromol. Chem.*, **185**, 347 (1984).
18. K. Sasaki and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **17**, 2818 (1984).
19. D. J. David and H. B. Stanley, "Analytical Chemistry of the Polyurethane", Wiley-Interscience, N. Y. (1969).
20. T. Hashimoto, J. Kumaki, and H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 641 (1983).