

폴리우레탄-에폭시 IPNs의 강인성

김 종 석 · 홍 석 표

전북대학교 화학공학부

(1998년 3월 13일 접수, 1998년 5월 12일 채택)

The Toughness of Polyurethane and Epoxy Resins IPNs

Jong Seok Kim and Suk Pyo Hong

School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received March 13, 1998, Accepted May 12, 1998)

요 약 : 에폭시수지와 castor oil(CO)형 폴리우레탄(PU)은 상호침투고분자(IPNs)를 형성하였다. 사슬연장제인 polypropylene ether glycol(PPG)와 가교제인 CO를 사용하여 두 종류의 폴리우레탄을 제조했다. CO를 이용한 COPU/epoxy의 동시중합 상호침투고분자(SINs)는 PPG를 이용한 PPGPU/epoxy SINs보다 상용성이 좋았다. PPGPU/epoxy SINs의 진조성에서 가교구조의 얽힘정도가 감소함에 따라 굴곡강도가 감소하였다. COPU/epoxy SINs은 PPGPU/epoxy SINs에 비해 기계적 물성과 파괴인성이 우수하였다. 실험 결과, 모든 SINs의 파괴단면에서 폴리우레탄의 공동화에 의한 응력백화 현상보다는 전단변형과 크랙의 편향이 관찰되었다.

Abstract : Interpenetrating polymer networks(IPNs) were prepared from castor oil-type polyurethanes(PUs) and epoxy resin. Two types of PU were prepared by using polypropylene ether glycol(PPG) as a chain extending agent and castor oil(CO) as a crosslinking agent. COPU/epoxy simultaneous interpenetrating polymer networks(SINs) based on CO had a better compatibility over the all composition than PPGPU/epoxy SINs based on PPG. The flexural strength of all PPGPU/epoxy SINs was decreased with decreasing entanglement of networks. COPU/epoxy SINs showed the higher fracture toughness and mechanical properties than the PPGPU/epoxy SINs. Fracture surfaces of all of the SINs showed the localized shear deformation and crack deflection rather than generation of stress whitening associated with the cavitation.

1. 서 론

에폭시 경화물은 고밀도의 가교도로 인한 취성(brittleness)을 지니고 있다. 에폭시수지의 취성을 개선하기 위해서, core-shell형 고무상 및 열가소성수지 등을 도입하여 강인성(toughness)을 향상시키는 연구가 진행되었다[1~4]. 이러한 연구들은 에폭시 경화물의 인장강도 등의 고유물성을 저하시키지 않고, 강인성을 향상시키는데 역점을 두었지만, 가교밀도가 큰 에폭시 경화물에서의 core-shell형 고무상과 열가소성수지의 도입은 강인성을 크게 향상시키지 못했다[5, 6].

열경화성수지와 PU가 IPNs를 형성하여 기계적 물성과 가공성 등에 관한 연구가 이루어졌다[7, 8]. IPNs는 두 종류의 고분자가 망상구조를 이룬 고분자블렌드로 가공성, 강인성, 접착성 등의 물성이 요구되는 구조재료에 사용되고 있다[9~11]. Castor oil(CO)은 ricinoleic산을 90퍼센트 함유하는 triglyceride oil이다. CO는 분자 내에 히드록시기를 갖고 있어 이소시아네이트와의 화학 반응성이 우수하므로, 기존의 폴리올을 대체 사용될 수 있으며, 자연에서 채취가 가능하기 때문에 환경 친화적인 장점을 갖고 있다[12~15].

본 연구에서는 PU 프리폴리머의 사슬연장제로는 PPG를, 가교제로는 CO를 사용하여 두 종류의 PU를 제조했다. CO와 PPG를 사용한 PU와 에폭시수지는 상호침투 과정에서 epoxy/PU SINs를 형성하였다. 에폭시수지의 개질제인 PU에서 폴리올의 구조에 따라 상호침투구조가 달라질 것으로 예측된다. 따라서 본고는 첫째 에폭

시수지와 PU간의 상호침투에 따른 PU의 상분리 정도에 따른 물성의 변화를, 둘째 CO형 PU/epoxy SINs에서 PU의 함량에 따른 굴곡 특성과 파괴단면의 모폴로지 및 파괴인성 등을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

에폭시수지로 Shell Chemical사의 에폭시당량이 189 g/eq인 DGEBA형의 Epon-828을, 촉매형 경화제로는 Polyscience사의 2, 4, 6,-tris(dimethylaminomethyl)phenol(DMP-30)을 사용하였다. 디이소시아네이트는 toluene diisocyanate(TDI)와 히드록시기의 수가 2.7이며, 히드록시기의 당량이 336 g/eq인 Shinyo사의 CO를 사용하였다. PU의 사슬연장제는 히드록시기의 당량이 500 g/eq인 한국폴리올사의 polypropylene ether glycol(PPG-1000)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 폴리우레탄 프리폴리머

이소시아네이트 말단을 가진 PU 프리폴리머는 TDI와 CO를 사용하여 NCO/OH의 당량비를 2로 제조하였다. TDI와 CO는 80°C에서 2mmHg 진공하에 2시간 동안 감압건조하여 사용하였다. PU 프리폴리머는 80°C에서 질소로 치환하면서 반응시켰으며, di-n-butylamine법에 의해 이소시아네이트함량이 이론치에 도달했을 때 반응을 중지하였다.

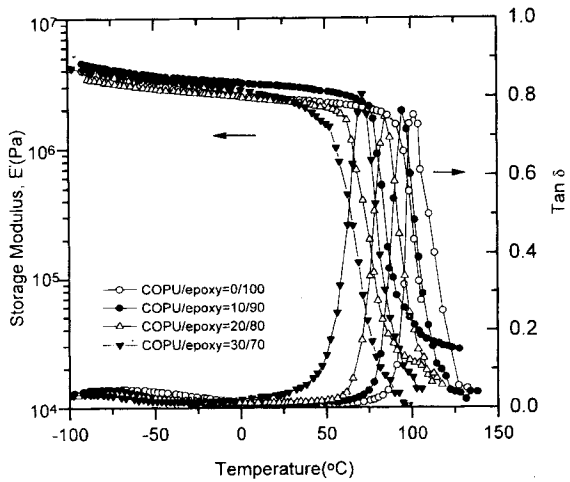


Fig. 1. Storage modulus and $\tan \delta$ of COPU/epoxy SINs as a function of COPU content.

2.2.2. 에폭시수지의 경화

에폭시수지는 80°C에서 2mmHg 진공하에 2시간 동안 감압건조하여 사용하였다. DMP-30을 2phr 균일하게 혼합한 다음, 감압하에 기포를 제거한 후 이형제를 도포한 유리 mold에 주입하여 80°C에서 2시간 경화시킨 후, 120°C에서 4시간 동안 후경화시켰다.

2.2.3. 에폭시와 PU SINs

PU/epoxy SINs는 PU가 전체 에폭시함량에 대해 30 wt.%까지, 에폭시수지와 PU 프리폴리머를 균일하게 혼합한 다음, 촉매형 경화제인 DMP-30는 에폭시수지에 대해 2 phr, NCO/OH의 당량비가 0.95가 되도록 CO를 첨가하고 혼합물을 1분간 고속교반하여 감압하에서 기포를 제거한 후 유리 mold에서 80°C에서 2시간 경화시킨 다음, 120°C에서 4시간 후경화시켰다. PPGPU/epoxy SINs는 PU의 사슬연장제로 PPG-1000를 사용하여 위와 동일한 방법으로 경화시켰다.

2.2.4. 동역학적 거동

Gabo사의 Eplexor105N모델인 Qualimeter를 이용하여 전단 저장탄성율(storage modulus)과 손실탄성율(loss modulus), loss tangent를 측정하였다. 승온속도는 3°C/min로 하였고, -100°C에서 150°C의 온도범위에서 frequency는 1Hz로 하였다.

2.2.5. 굴곡강도와 탄성율

굴곡특성의 시편은 ASTM D790-82의 규격에 따라 제작하였다. Toyo Baldwin UTM-500을 이용하여 2mm/min 변형속도로 하여 굴곡강도와 굴곡탄성율을 얻었다.

2.2.6. 파괴인성

파괴인성의 시편은 ASTM E399-90의 규격에 따라 제작하였다. Toyo Baldwin UTM-500을 이용하여 상온에서 single edge notch (SEN)-Three Point Bending법으로 변형속도를 2mm/min로 응력 집중인자인 파괴인성(K_{1c})을 얻었다.

2.2.7. 모폴로지

파괴인성시험에서 파단된 시편을 진공에서 금으로 코팅하여 시료를 만들었다. 주사전자현미경(HITACHI X-650, SEM)을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

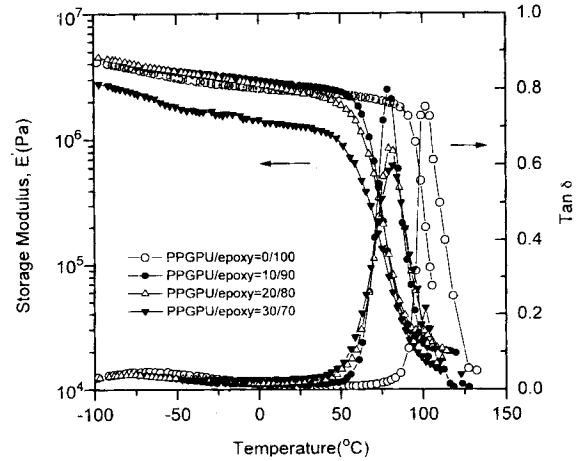


Fig. 2. Storage modulus and $\tan \delta$ of PPGPU/epoxy SINs as a function of PPGPU content.

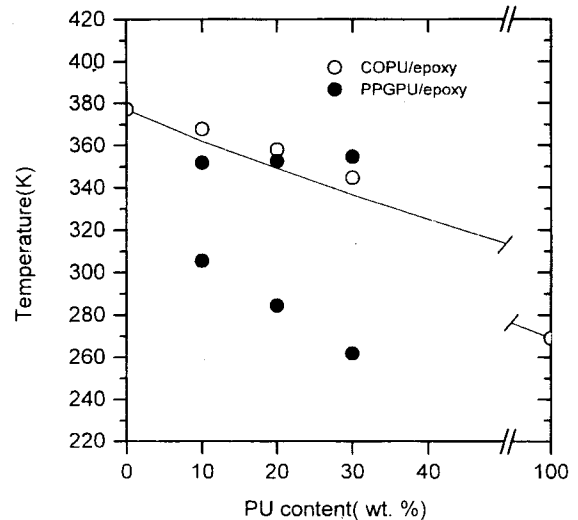


Fig. 3. Glass transition temperature(T_g) of COPU/epoxy SINs and PPGPU/epoxy SINs as a function of PU content; the solid line was obtained from Fox equation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동역학적 거동

Fig. 1은 PU 프리폴리머의 가교제로 CO를 사용한 PU/epoxy SINs에서 COPU의 함량에 따른 storage modulus와 $\tan \delta$ 이다. COPU의 함량이 증가함에 따라 storage modulus의 전이영역이 저온영역으로 이동하였으며, $\tan \delta$ 의 피크로부터 유리전이온도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 COPU가 에폭시수지와 상호침투구조를 이루어 상용성이 매우 좋은 것을 알 수 있다. COPU가 10 wt%에서 30 wt%에서는 damping이 나타나는 영역이 일정한 경향을 보였다.

Fig 2는 PU 프리폴리머의 사슬연장제로 PPG를 사용한 PU/epoxy SINs에서 PPGPU의 함량에 따른 storage modulus와 $\tan \delta$ 를 나타냈다. PPGPU가 10 wt%에서는 $\tan \delta$ 피크가 저온영역으로 이동하였으며 damping영역이 일정하였다. 그러나 PPGPU가 20 wt%와 30 wt%에서는 $\tan \delta$ 피크가 더 이상 저온영역으로 이동하

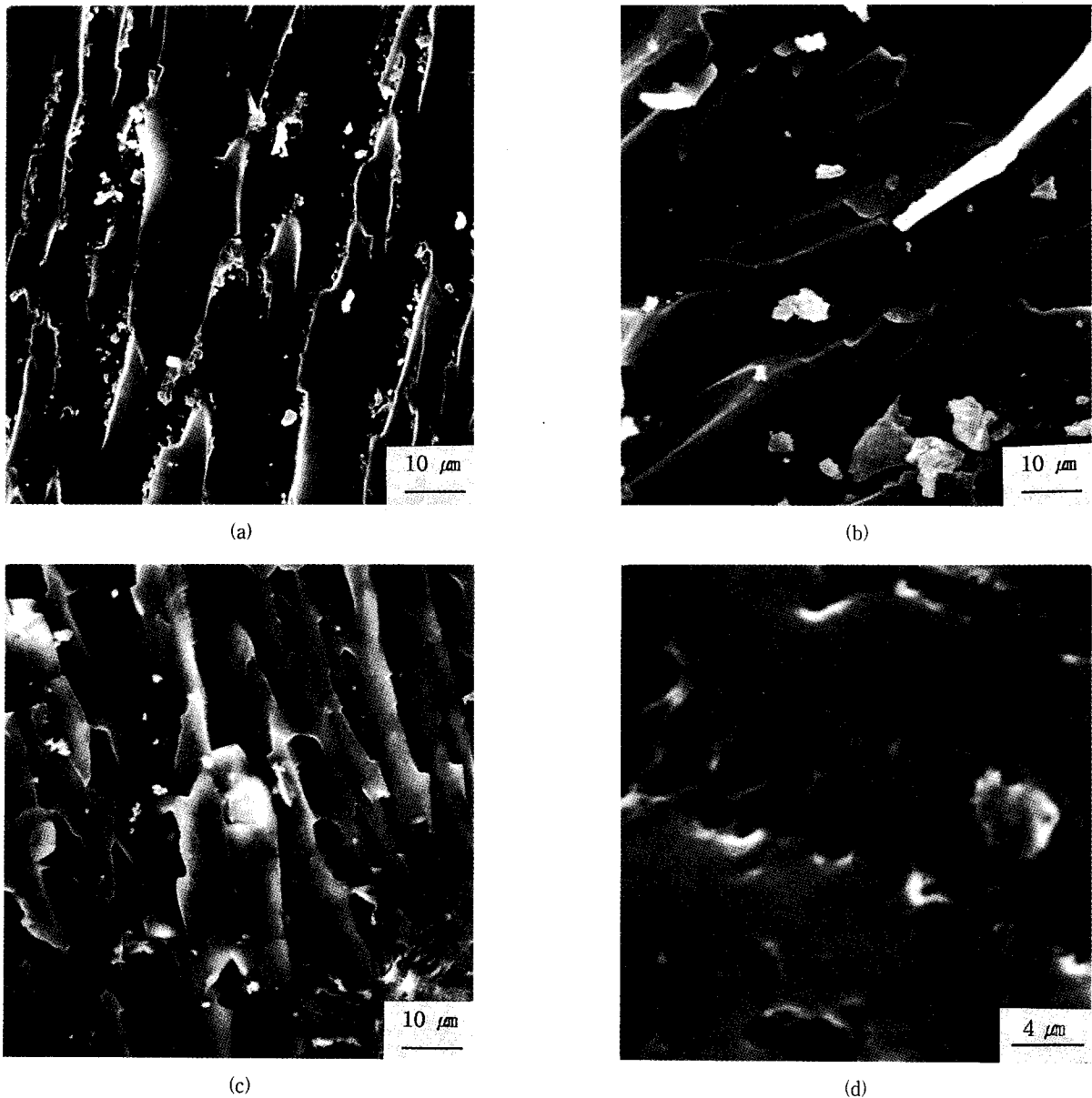


Fig. 4. SEM micrographs for fractured surfaces of COPU/epoxy SInS as a function of COPU/epoxy ratios, by wt.%: (a) 0/100 ; (b) 20/80 ; (c) 30/70 ; (d) 30/70, high magnification.

지 않았으며 damping영역이 넓어지는 경향을 보였다.

3.2. 유리전이온도

Fig. 3은 PU 프리폴리머의 가교제와 사슬연장제로 각각 CO와 PPG를 사용한 PU/epoxy SInS의 유리전이온도를 나타내었다. 고분자렌드의 상분리는 고분자들간의 상용성에 의존하며, IPNs 경우 상용성이 증가할수록 유리전이온도의 감소폭이 크다[11]. COPU의 조성에 따른 COPU/epoxy SInS의 이론적인 유리전이온도를 Fox식[16]을 이용하여 실선으로 도시하였다. COPU/epoxy SInS는 COPU의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도가 감소하는 경향을 보이고 있다. COPU/epoxy SInS의 유리전이온도는 에폭시 경화물과 COPU의 유리전이온도를 Fox식에 대입하여 얻은 유리전이온도보다 약간 큰값을 보이고 있으나, COPU의 함량이 증가함에 따라 COPU와 에폭시수지간의 상혼합정도가 증가하여 상용성이 증가함

을 알 수 있다.

PPGPU/epoxy SInS는 PPGPU의 함량이 10 wt%에서 Fox식에 서 얻은 유리전이온도와 COPU/epoxy SInS보다 낮은 유리전이온도를 보였다. 이러한 경향은 PPGPU는 PPG/CO의 몰비가 1.49로 COPU에 비해 유리전이온도가 상대적으로 크게 감소된 것으로 추측된다. PPGPU는 NCO/OH의 비율을 0.95로 하였다. 따라서 이러한 유리전이온도의 감소는 PPGPU와 에폭시수지의 상용성 증가에 의해서 이루어지는 것이 아니라, 반응하지 않고 남은 PPG가 에폭시 매트릭스내에 희석제로 작용한 결과로 추정된다. PPGPU/epoxy SInS는 PPGPU의 함량이 30 wt%에서의 유리전이온도가 10 wt%의 경우보다 2°C 증가함을 나타냈다. PPGPU/epoxy SInS는 두 개의 유리전이온도를 나타냈다. PPGPU가 증가함에 따라 PU영역의 유리전이온도는 감소한 반면 에폭시 매트릭스영역의 유리전이온도는 일정함을 보였다. 따라서 PPGPU/epoxy SInS는 PPGPU가 선

형상을 이루어 pseudo-IPNs과 같은 거동을 함을 알 수 있다[17]. PU를 도입한 에폭시수지의 유리전이온도의 변화에서, COPU/epoxy SINs에 비해 PPGPU/epoxy SINs는 PU와 에폭시수지의 상호침투정도가 감소하여 상용성이 감소한 것으로 판단된다.

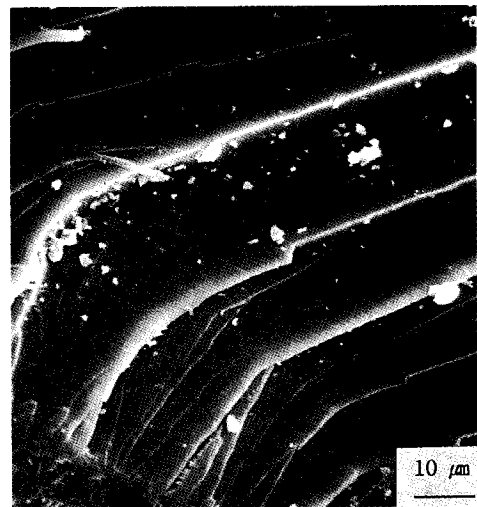
3.3. 모폴로지

Fig. 4는 COPU/epoxy SINs에서 PU의 함량에 따른 파괴단면의 주사전자현미경 사진이다. 에폭시 경화물은 파괴단면이 매끄러운 반면, COPU가 도입된 에폭시 경화물의 파괴단면은 거칠게 나타났다. COPU의 함량이 20 wt%인 경우 내부공동화를 나타내고 있으며, 크랙선단(crack tip)에서의 PU의 공동화는 응력집중원이 되어 에폭시 매트릭스의 전단항복(shear yielding)을 일으키게 하였다. COPU가 30 wt%에서 공동화된 PU입자가 증가함을 보이고 있다. 에폭시 매트릭스 내에서 0.3~3 μm 범위의 공동화된 고무입자들은 평균응력을 저하시키며, 에폭시 매트릭스의 파괴메카니즘을 변화시킴으로써 전단항복을 증진시켰다. 그러나 공동화가 일어나지 않는 고무입자들은 다발적인 전단항복을 유도하지 못하였다[18]. 위 결과에서, PU와 에폭시수지가 IPNs를 형성하여 에폭시 매트릭스의 연성을 증가시켰으며, PU입자에 의해 소성변형이 증가하였음을 알 수 있다.

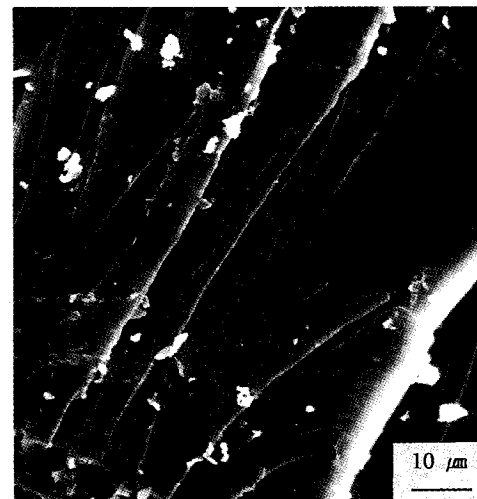
Fig. 5는 PPGPU/epoxy SINs에서 PPGPU의 함량에 따른 파괴단면의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. PPGPU의 함량이 20 wt%인 경우 크랙의 진행방향이 45° 각도를 나타내고 있으며, PPGPU의 공동화는 보이지 않았다. 전단항복에 의한 소성변형의 증가에 따라, PPGPU/epoxy SINs의 파괴인성이 증가함을 알 수 있다[19]. PPGPU의 함량이 25 wt%에서, 파괴단면의 크랙방향이 손가락 모양으로 퍼져나가는 모양과 PPGPU의 tearing이 관찰되었다. PPGPU를 도입한 에폭시 매트릭스는 부분적인 취성파괴를 보이고 있으며, PPGPU와 에폭시 매트릭스의 계면에서 계면파괴를 보이고 있다. 이는 PPGPU/epoxy SINs에서 PPGPU와 에폭시 매트릭스간의 약한 계면결합력에 의한 것으로 판단된다. PU와 에폭시 매트릭스간의 계면결합이 강한 곳에서는 고무상의 내부공동화가 일어나고, 약한 곳에서는 매트릭스와 고무상의 계면파괴에서 파단이 일어났다. 에폭시 매트릭스내에 분산된 고무입자들이 변형될 때, 고무상에 저장된 탄성에너지가 비가역적으로 흡수되어 에폭시 매트릭스내의 분산된 고무입자만이 강인성에 기여한 것으로 판단된다[20]. PPGPU/epoxy SINs에서는 상호침투정도가 낮아 에폭시 매트릭스와 PPGPU의 계면에서 크랙방향이 일직선상으로 진행되고, 이에 따라 에폭시 매트릭스와 PPGPU간의 계면파괴가 일어나 강인성이 감소한 것으로 판단된다.

3.4. 굴곡강도와 탄성율

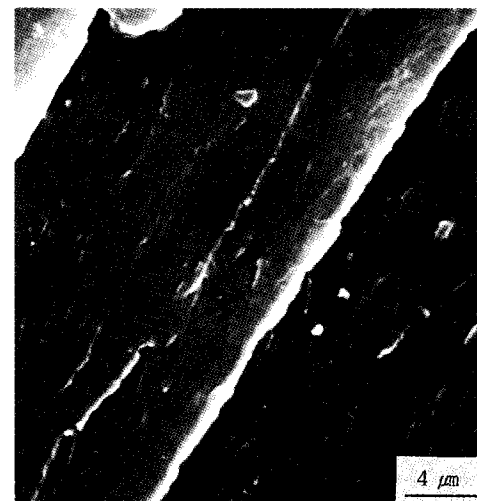
Fig. 6은 COPU/epoxy SINs와 PPGPU/epoxy SINs에서 PU의 함량에 따라 굴곡강도와 굴곡탄성율을 나타내었다. COPU/epoxy SINs는 PU의 함량이 20 wt%까지는 거의 일정한 굴곡강도와 탄성율을 보였다. IPNs에서 두 가교고분자의 상호침투에 의해 기계적 강도의 상승효과가 나타나지만[21], COPU/epoxy SINs에서 PU의 조성이 20 wt%까지는 에폭시 매트릭스와 같은 굴곡강도와 탄성율을 보이고 있다. 이는 PU의 가교제로 사용한 CO의 긴 사슬구조의 영향임을 알 수 있다. PPGPU/epoxy SINs는 PPGPU의 양이 증가함에 따라 굴곡강도와 탄성율이 감소하는 경향을 나타냈으며, PPGPU의 함량이 20 wt % 이상에서는 굴곡강도가 급격하게 감소하였다. PPGPU에서 분자량이 큰 PPG의 사슬연장체의 영향과 디올구조에 의해 PU와 에폭시 매트릭스간의 상호침투정도가 감소한 것으로 판단된다. IPNs에서 상호침투정도와 두 고분자들간의 상용성 정도가 증가할수록 굴곡강도와 탄성율 등의 기계적 물성이 증가



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM micrographs for fractured surfaces of PPGPU/epoxy SINs as a function of PPGPU/epoxy ratios, by wt.%: (a) 20/80 ; (b) 25/75 ; (c) 25/75, high magnification.

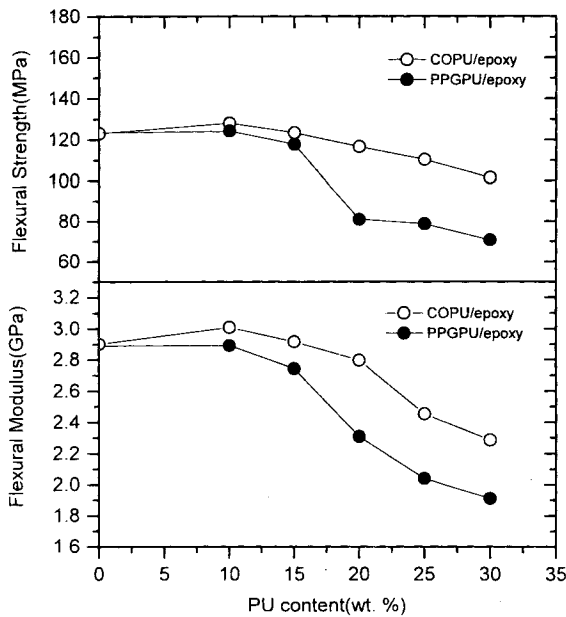


Fig. 6. Flexural strength and modulus of COPU/epoxy SINs and PPGPU/epoxy SINs as a function of PU content.

하였다[10]. PU의 함량이 증가함에 따라 COPU/epoxy SINs와 PPGPU/epoxy SINs간의 굴곡강도와 탄성율이 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 COPU/epoxy SINs의 COPU와 에폭시 매트릭스간의 상호침투구조와 상용성이 증가하여 가교밀도가 증가하였음을 알 수 있다.

3.5. 파괴인성

Fig. 7에 COPU/epoxy SINs와 PPGPU/epoxy SINs의 파괴인성을 PU의 함량에 따라 나타내었다. COPU/epoxy SINs는 COPU의 함량이 증가함에 따라 파괴인성이 증가하였으며 COPU가 30 wt% 일 경우 에폭시 매트릭스보다 2.1배 증가하여 최대치를 보였다. PPGPU/epoxy SINs는 PPGPU의 함량이 20 wt%까지는 증가하였으나, 그 이상의 조성에서는 파괴인성이 감소하는 경향을 나타냈다. PPGPU/epoxy SINs는 PPGPU의 함량이 20 wt%에서 파괴인성이 $1.55 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ 로 에폭시 매트릭스에 비해 1.7배 증가하였다. 그러나 PPGPU/epoxy SINs는 PPGPU의 함량이 25 wt% 이상에서는 파괴인성이 감소함을 나타내었다. 이는 PPGPU의 사슬연장제로 사용한 PPG의 선형 구조와 PU와 에폭시의 상호침투정도의 감소에 따른 PPGPU의 응집에 의해 에폭시 매트릭스와 PPGPU간의 계면 파괴가 일어난 것으로 생각된다. 이들 결과로부터 COPU/epoxy SINs가 PPGPU/epoxy SINs보다 파괴인성이 증가하였음을 알 수 있다. 이러한 경향은 상용성의 증가에 의한 PU와 에폭시의 상호침투정도의 증가에 의해 파괴인성이 향상되었음을 알 수 있다. 에폭시 매트릭스내에서 상분리된 고무입자들이 응집(aggregation)된 IPNs보다 균일한 모폴로지를 갖는 IPNs에서 더 큰 파괴인성을 보였다[11]. COPU/epoxy SINs에서 에폭시수지와 PU의 상호침투에 따라 계면결합이 증가하였다[7]. 따라서 COPU를 도입한 에폭시 매트릭스의 연성이 증가하였으며, 크랙전단의 소성영역 증가와 PU 입자들의 공동화에 의해 파괴인성이 증가되었다.

4. 결 론

CO를 가교제로 사용한 COPU/epoxy SINs와 PPG를 사슬연장제

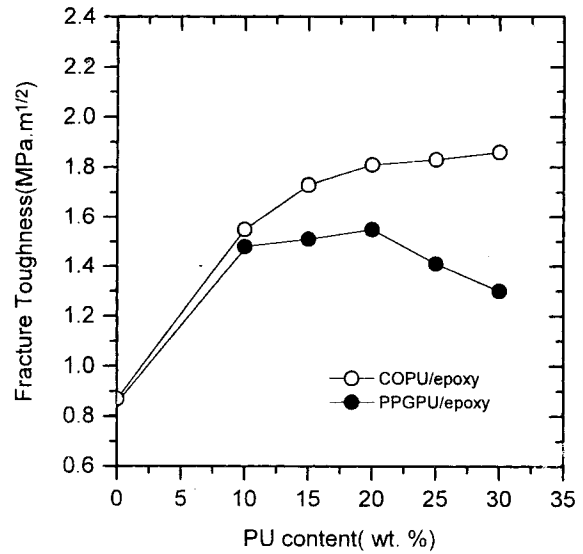


Fig. 7. Fracture toughness(K_{Ic}) of COPU/epoxy SINs and PPGPU/epoxy SINs as a function of PU content.

로 사용한 PU/epoxy SINs에서 PU 양의 변화에 따른 기계적 특성과 파괴단면의 모폴로지 및 파괴인성을 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) COPU/epoxy SINs는 COPU의 양이 증가함에 따라 $\tan \delta$ 피크가 저온영역으로 이동하였고, damping 영역이 일정하였다. COPU/epoxy SINs는 PPGPU를 사용한 PPGPU/epoxy SINs보다 상용성이 좋았다.
- 2) COPU와 에폭시 매트릭스의 상호침투는 크게 증가하지 않았으며, COPU/epoxy SINs의 굴곡강도와 탄성율은 COPU의 함량이 20 wt%일 때까지 일정한 값을 보였다.
- 3) COPU/epoxy SINs는 COPU의 양이 증가함에 따라 상분리된 COPU의 공동화와 전단변형에 의해 강인성이 향상되었다.
- 4) PPGPU/epoxy SINs는 PPGPU의 함량이 20 wt.% 이상에서 에폭시와 PPGPU의 계면파괴에 의한 취성파괴가 일어나 파괴인성이 감소하였다.
- 5) 에폭시 매트릭스와 PU간의 가교구조에 의한 PU와 에폭시수지간의 계면결합과 PU의 분산상이 강인성에 영향을 주었다.

참 고 문 헌

1. L. Becu, A. Maazouz, H. Sautereau, J. F. Gerard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2419(1997).
2. H. J. Sue, E. I. Garcia and N. A. Opchard, *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **31**, 595(1993).
3. H. R. Azimi, R. A. Pearson, and R. W. Hertzberg, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2352(1996).
4. R. A. Pearson, "Toughened Plastics I: science and engineering", ed. by C. K. Riew; A. J. Kinloch, p. 405, *Advances in Chemistry 233*, American Chemical Society, Whashington DC, 1993.
5. D. S. Kim, K. Cho, J. K. Kim and C. E. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 755(1996).
6. H. H. Wang, J. C. Chen, *J. Polym. Res.*, **3**, 133(1996).
7. Y. C. Chou and L. J. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 976(1995).
8. X. Han, Y. Wang, S. Pan, and Q. Zheng, *Polym. Mater. Sci.*

- Eng.*, **65**, 190(1991).
9. L. H. Fan, C. P. Hu, and S. K. Ying, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 338(1997).
 10. L. H. Sperling, C. E. Carraher, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 222(1991).
 11. T. Hur, J. A. Manson, R. W. Hertzberg and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1933(1990).
 12. F. C. Naughton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65(1974).
 13. N. Devia, J. A. Manson and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **12**, 360(1979).
 14. Z. Petrovic, and D. Fajnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1031 (1984).
 15. J. G. Homan, X. H. Yu, T. J. Connor, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2257(1991).
 16. T. G. Fox, *Bull. Phys. Soc.*, **1**, 123(1956).
 17. S. C. Kim, D. Klemperer, K. C. Frisch, and H. L. Frisch, *Macromolecules*, **9**, 263(1976).
 18. D. Li, X. Li, and A. F. Yee, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 296(1990).
 19. Y. Huang, A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci. letter.*, **11**, 484(1992).
 20. S. Kunz-Douglass, P. W. Beaumont, M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109(1980).
 21. K. H. Hsieh, J. L. Han, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 623(1990).