

변성피마주유에 기초한 폴리우레탄/폴리메타크릴산메틸 호상침투가교중합물의 제조

리 명 학

호상침투가교(IPN)중합물은 2종이상의 가교된 중합물이 분자수준에서 서로 얹혀 이루어지는 고분자복합재료이다.[1] IPN중합물들은 다른 고분자복합재료와는 달리 합성기술에 따라 성질을 넓은 범위에서 변화시킬수 있는것으로 하여 여러 분야에서 널리 이용되고있다.[2]

피마주유를 폴리올로 리용한 폴리우레탄(PU)/폴리메타크릴산메틸(PMMA) IPN중합물의 합성에 대한 자료는 이미 발표[3, 4]되었지만 변성한 피마주유를 폴리올로 리용한 폴리우레탄/폴리메타크릴산메틸 IPN중합물의 합성에 대한 자료는 발표된것이 없다.

우리는 피마주유를 에스테르교환반응시켜 만든 폴리올에 기초한 PU/PMMA IPN중합물을 합성하고 피마주유를 변성하지 않은 경우와 비교하여 피마주유변성이 IPN재료의 역학적성질에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 PU예비중합물에서 NCO/OH, IPN중합물에서 PU 및 PMMA조성이 재료의 성질에 미치는 영향을 평가하였다.

실 험 방 법

피마주유의 에스테르교환반응 온도계, 교반기, 환류랭각기가 설치된 3구플라스크에 피마주유와 글리세린을 같은 물질량으로 넣고 촉매로 일산화연(PbO)을 0.05%되게 첨가하였다. 240~250℃에서 2h동안 반응시키고 얻어진 폴리올을 80℃에서 진공건조시켰다.

이렇게 변성한 폴리올의 히드록실가는 290mg/g이었다.

폴리우레탄예비중합물의 합성 반응기에 일정한 량의 톨루엔디이소시아나트(TDI)를 넣고 교반하면서 여기에 NCO/OH에 따르는 피마주유변성폴리올들을 각각 천천히 첨가하였다. 이것을 35℃에서 50min동안 반응시켰다.

PU/PMMA IPN중합물의 제조 단량체인 메타크릴산메틸(MMA)에 가교제인 에틸렌글리콜디메타크릴라트(EGDMA)를 1%되게 넣고 개시제로 과산화벤조일(BPO)을 0.5%되게 첨가하였다. 이 혼합물을 잘 섞은 다음 여기에 합성한 폴리우레탄예비중합물과 1%(예비중합물에 대하여)의 트리에타놀아민(TEA)을 첨가하였다. TEA는 사슬연장제 및 경화제로 작용한다. 반응혼합물을 방온도에서 2h동안 잘 교반한 다음 MMA의 중합을 개시하기 위하여 온도를 70℃로 높이고 1h동안 교반하였다. 반응혼합물을 형타에 부어넣고 70℃에서 24h, 120℃에서 4h동안 반응시켜 IPN중합물을 합성하였다.

IPN중합물의 특성 합성한 예비중합물과 IPN재료의 적외선흡수스펙트르는 푸리에변환 적외선스펙트르분석기(《FTIR-8101》)에서 측정하였다.

IPN재료의 유리화온도는 시차열분석기(《DTA-50》)를 리용하여 상온에서부터 10℃/min의 승온속도로 측정한 시차열분석그래프로부터 결정하였다.

IPN재료의 당김세기와 파괴연신률은 방온도에서 컴퓨터조종만능력학시험기(《HY-0230》)를 리용하여 측정하였다.

실험결과 및 해석

예비중합물과 IPN재료의 적외선흡수스펙트럼 예비중합물의 적외선스펙트럼은 $1\ 740$, $3\ 400\text{cm}^{-1}$ 에서 특성흡수띠가 나타났는데 이것은 각각 우레탄결합과 아미드결합에 해당하는 흡수띠이다. 예비중합물이 이소시아나트말단을 가지고있으므로 NCO에 의한 세고 예리한 흡수띠가 $2\ 270\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 이상의 결과로부터 예비중합물이 정확히 합성되었다는 것을 알 수 있다.

IPN재료의 적외선스펙트럼에서는 폴리우레탄과 폴리메틸메타크릴라트에 해당하는 모든 흡수띠가 다 나타나고 다른 흡수띠는 나타나지 않았다. 이로부터 IPN재료를 이루는 PU와 PMMA가 그 어떤 화학적작용도 하지 않는다는 것을 알 수 있다.

IPN재료의 유리화전이온도 PU/PMMA의 질량비와 예비중합물에서 NCO/OH의 물질량

표 1. PU/PMMA의 질량비와 예비중합물에서 NCO/OH의 물질량비에 따르는 IPN재료의 유리화온도

No.	IPN재료에서 PU/PMMA의 질량비	예비중합물에서 NCO/OH의 물질량비	유리화 온도/K
1	15/85	2.4	312
2	25/75	2.4	303
3	35/65	2.4	292
4	35/65	2.0	287
5	35/65	2.2	288
6	35/65	2.4	292
7	100/0	1.0	223
8	0/100	—	331

비에 따르는 IPN재료의 유리화온도는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 IPN재료의 유리화온도는 IPN재료를 이루는 두 성분 즉 PU와 PMMA의 유리화온도사이에 있다.

IPN재료에서 PU/PMMA의 질량비와 예비중합물에서 NCO/OH의 물질량비에 따라 유리화온도가 결정된다는 것은 두 성분이 정확히 호상침투가교구조를 이루고있으며 그 어떤 상분리구조도 이루지 않는다는 것을 보여준다. IPN재료에서 PMMA의 함량이 많아짐에 따라 유리화온도는 PMMA의 유리화온도쪽으로 다가간다.

IPN재료의 역학적성질에 미치는 예비중합물에서 NCO/OH의 물질량비와 IPN재료에서 PU/PMMA의 질량비의 영향 IPN재료에서 PU/PMMA의 질량비와 예비중합물에서 NCO/OH의 물질량비에 따르는 당김세기 및 파괴연신률측정값은 표 2와 같다.

표 2. PU/PMMA의 질량비와 예비중합물에서 NCO/OH의 물질량비에 따르는 IPN재료의 당김세기와 파괴연신률

No.	IPN재료에서 PU/PMMA의 질량비	예비중합물에서 NCO/OH의 물질량비	당김세기 /MPa	파괴연신률 /%
1	15/85	2.0	28.63	40.0
2	25/75	2.0	23.63	44.0
3	35/65	2.0	21.57	48.5
4	15/85	2.2	31.95	34.6
5	25/75	2.2	29.60	36.4
6	35/65	2.2	24.91	45.5
7	15/85	2.4	48.93	21.4
8	25/75	2.4	43.05	34.6
9	35/65	2.4	40.70	40.0
10	100/0	1.0	3.32	64.3

표 2에서 보는바와 같이 NCO/OH의 물질량비가 증가함에 따라 당김세기는 세지지만 파괴연신률은 낮아진다. 이것은 NCO/OH의 물질량비가 증가함에 따라 예비중합물의 분자량이 작아지면서 얻어지는 PU의 가교밀도를 크게 해주기때문이라고 볼 수 있다.

한편 IPN재료에서 PU의 함량이 많아지면 완전히 반대되는 경

향성을 보여준다. 즉 당김세기는 약해지고 파괴연신률은 높아진다. 이것은 IPN을 구성하는 때 재료의 특성과 관련된다. 즉 PMMA가 PU에 비하여 당김세기가 더 세고 파괴연신률은 훨씬 낮기 때문이다.

피마주유변성이 IPN재료의 역학적성질에 미치는 영향 변성하지 않은 피마주유로 합성한 IPN재료와 글리세린으로 변성한 피마주유로 합성한 IPN재료의 역학적성질을 측정한 결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 피마주유를 변성하였을 때 변성하지 않았을 때보다 당김세기는 훨씬 더 세지고 파괴연신률은 낮아진다. 이것은 피마주유를 변성할 때 가교구조가 보다 발달되면서 IPN재료의 기계적세기가 더 세지기 때문이다.

표 3. 피마주유변성이 역학적성질에 미치는 영향

폴리올	예비중합물에서		당김세기 /MPa	파괴연신률 /%
	NCO/OH의 물질량비	IPN재료에서 PU/PMMA의 질량비		
피마주유	2.0	25/75	1.89	58.86
	2.2	25/75	2.04	51.00
	2.4	25/75	3.40	42.27
변성한 피마주유	2.0	25/75	23.63	44.0
	2.2	25/75	29.60	36.4
	2.4	25/75	43.05	34.6

맺 는 말

글리세린으로 변성한 피마주유를 가지고 만든 폴리우레탄(PU)과 폴리메틸메타크릴라트(PMMA)의 호상침투가교형중합물(IPN)재료는 변성하지 않은 피마주유로 만든 IPN재료에 비하여 역학적성질이 훨씬 우수하다.

참 고 문 헌

- [1] D. Klemptner et al.; Advances in Interpenetrating Polymer Networks II, Lancaster, 24~45, 1990.
- [2] Ian Clemitson; Castable Polyurethane Elastomer, CRC Press, 145~162, 2008.
- [3] H. Q. Xie et al.; European Polymer Journal, 38, 2271, 2002.
- [4] V. Athawale et al.; European Polymer Journal, 34, 1447, 1998.

주체103(2014)년 9월 5일 원고접수

Synthesis of Polyurethane/Polymethyl Methacrylate Interpenetrating Polymer Network (IPN) based on Modified Castor Oil

Ri Myong Hak

The interpenetrating polymer network materials prepared from the polyurethane based on glycerol modified castor oil and polymethylmethacrylate enhanced significantly in mechanical properties over that of IPN materials prepared from unmodified castor oil.

Key words: polyurethane, IPN, elastomer