

천연고무/폴리스티렌 IPN의 동적기계적 성질

도인환·김병규

부산대학교 고분자공학과

Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber/Polystyrene IPNs

In Hwan Do and Byung Kyu Kim

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

초 록 천연고무/폴리스티렌계 semi- 및 full-IPN의 동적성질을 IPN 조성과 가교도의 함수로 조사하였고, 23°C에서의 탄성율을 선택하여 복합모델과 비교하였다. Full-IPN이 semi-IPN에 비해 상분리를 억제시키는 효과가 컸으며, 23°C에서의 탄성율에서도 Davies 모델에 더 근접하였다. Coran-Patel 모델해석에서, 상전이의 중심이 되는 조성은 full-IPN의 경우 $\phi_2=0.5\sim0.7$, semi-IPN의 경우 $\phi_2=0.75\sim0.8$ 이었다.

Abstract The dynamic mechanical properties of semi and full interpenetrating polymer networks(IPNs), consisting of natural rubber(NR) and polystyrene(PS), were studied as a function of IPN composition and degree of crosslinking. The moduli at 23°C, the middle of the two transition temperatures, were compared with the well-known composite models. Phase separation was effectively retarded in full-IPNs than in semi-IPNs. The moduli of the full-IPNs at 23°C were closer to the Davies model than those of the semi-IPNs. Based on Coran-Patel model, phase inversion took place around $\phi_2=0.75\sim0.8$ for the semi-IPNs and $\phi_2=0.5\sim0.7$ for the full-IPNs.

1. 서 론

일반적으로 고분자들간의 단순 블렌딩은 열역학적인 비상용성으로 인해 다상의 모폴로지를 나타낸다. 그러나 혼합이 가교와 더불어 동시에 이루어 진다면 상분리는 얽힌 사슬의 영구적인 맞물림 상태에 의해 조절이 가능하다¹⁾.

Interpenetrating Polymer Network(IPN)는 두 가지 이상의 구성물질들이 가교된 형태로 존재하고, 적어도 하나의 고분자는 다른 고분자의 존재하에서 합성 혹은 가교되는 일종의 고분자 블렌드이다^{2~6)}. IPN에서는 두 개의 반응성이 있는 상들이 존재하기 때문에 한 상을 먼저 반응시킨 후, 다른 상을 반응시켜 얻는 경우를 sequential IPN이라 하고, 두 상의 반응이 동시에 일어나면 simultaneous IPN이라 한다. 구조적인 측면에서 두 상이 다 가교되어 있는 경우 full-IPN, 한 상은 가교되어 있

는 반면 다른 한 상은 선형으로 있는 경우를 semi-IPN이라 한다.

가교된 고분자를 친밀하게 결합시키는 유일한 방법으로서의 IPN은 구성 고분자 각각의 단일가교에 의해 생겨나는 영구적인 얽힘(entanglement)으로 인해 제한된 상분리가 가능하며 이는 유리전이, 탄성율 및 과단강도와 과단신율과 같은 극한성질에 영향을 미친다^{7~9)}. 그러나 IPN에서도 구성고분자들간의 상용성에 따라 상분리 정도가 다양하다. 극히 비상용적인 고분자들의 경우 상분리를 유도하는 열역학적인 힘이 강력하기때문에 IPN을 통한 상분리 억제효과는 적다. 반면 어느정도 상용성을 가진 고분자들의 경우 상분리는 거의 완전히 억제될 수 있다.

본 연구에서는 비상용계로 이미 알려진 천연고무와 폴리스티렌(PS)으로 구성되는 sequential형의 full-IPN과 semi-IPN을 제조하여, 이들의 동적점탄성을 조사하였다. 그리고

두 전이온도사이의 중간온도에 해당하는 23 °C에서의 탄성율을 선택하여 잘 알려져 있는 복합모델과 비교하였다. 주요변수로서는 IPN 조성과 천연고무와 PS의 가교도였다.

2. 실험

실험재료

본 실험에 사용한 천연고무는 SMR CV-50 이었으며, 가교제로는 percadox14-40B(peroxide 함량 40%)을 사용하였다. 스티렌 단량체 (Junsei Chemical)는 사용전에 감압증류 하였고, benzoyl peroxide(BPO)는 클로로포름에서 반복 재결정하여 스티렌의 중합개시제로 사용하였다. 스티렌의 가교를 위한 공단량체로서는 Fluka의 특급시약인 divinyl benzene(DVB)을 사용하였다.

제조 및 측정

천연고무인 SMR CV-50을 open mill을 이용하여 30분 동안 분쇄시킨 후, 다시 15분 동안 재분쇄시키는 과정에서 가교제인 과산화물을 첨가하였다. 과산화물은 최소 0.5phr에서부터 최대 4.0phr까지 변량하였다. 과산화물과 혼련된 고무 10g을 취하여 170°C에서 curastometer를 이용하여 최적가교시간을 얻었다. 이 후 고무는 최적가교시간동안 170°C, 100kg/cm²의 온도와 압력으로 press에서 가교시켰다.

각기 다른 가교도를 갖는 고무 시트들을 BPO(스티렌 기준 0.5wt%)와 DVB(스티렌 기준 0, 4, 6, 10wt%)를 포함하고 있는 정제된 스티렌 단량체에 팽윤시켰다. 팽윤시간을 달리하여 천연고무와 스티렌의 조성을 근사적으로 다양화시켰다. 팽윤된 고무 시트는 고무 매트릭스내에 스티렌이 균일하게 분산되도록 1시간동안 밀폐된 용기내에 보관하였다.

스티렌이 균일하게 분산된 고무 시트를 밀폐된 mold에서 70°C에서 8시간 및 100°C에서 5시간동안 중합하였다. 시트내 미반응 스티렌 단량체는 3일 동안 감압, 제거하였다. 이러한 방법으로 천연고무와 스티렌의 조성과 가교도가 각기 다른 semi-와 full IPN 시편을 얻었다.

동적점탄성질은 -120~140°C 범위에서 11-Hz로 3°C/min의 승온속도를 유지하면서 Rheovibron(Orientec, DDV-01FP)을 이용하여 측

정하였다.

3. 결과 및 고찰

NR 및 PS의 tan δ 거동

Fig. 1은 선형 PS와 PS homonetwork의 tan δ를 온도의 함수로 나타낸 것이며, peak온도, half-peak width 및 최대 tan δ값(tan δ_{max})은 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 PS의 가교제인 DVB의 함량이 증가함에 따라 tan δ peak는 고온부로 이동하고 있음을 볼 수 있는데 이는 가교도의 증가에 따른 결과이다. Table 1에서 보면 DVB의 함량이 증가함에 따라 T_g와 half-peak width는 증가하고 tanδ_{max}은 감소함을 알 수 있으며 이 역시 가교도의 증가에 기인한다^[10, 11].

Fig. 2에는 NR homonetwork에 있어서 tanδ의 온도의존성을 나타내었으며 다른 동적 성질들은 Table 2에 나타나 있다. PS의 경우와 마찬가지로 여기에서도 NR의 가교제인 과산화

Table 1. Tanδ Peak Characteristics of the Linear and Crosslinked Polystyrene

DVB(wt%)	T _g (°C)	half-peak width(°C)	tanδ _{max}
0	87.7	—	1.7826
2	100.1	18.0	1.5612
4	107.7	19.0	1.3560
6	116.7	22.5	1.2536
10	119.8	26.0	1.1051

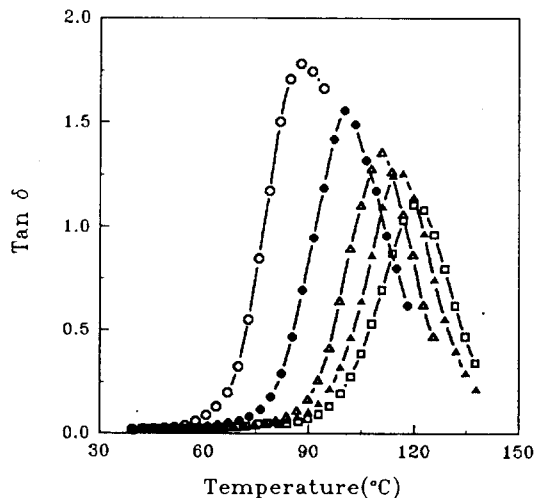


Fig. 1. Tanδ of a linear(○) and crosslinked polystyrenes: 2(●), 4(▲), 6(▲), and 10(□)wt% DVB.

Table 2. $\text{Tan}\delta$ Peak Characteristics of the Crosslinked NR

Peroxide (phr)	T_g (°C)	half-peak width (°C)	$\text{tan}\delta_{\text{max}}$
0.5	-50.9	15	2.3296
1.0	-50.5	16	2.1341
2.0	-47.9	17	1.9902
4.0	-46.3	17	1.9003

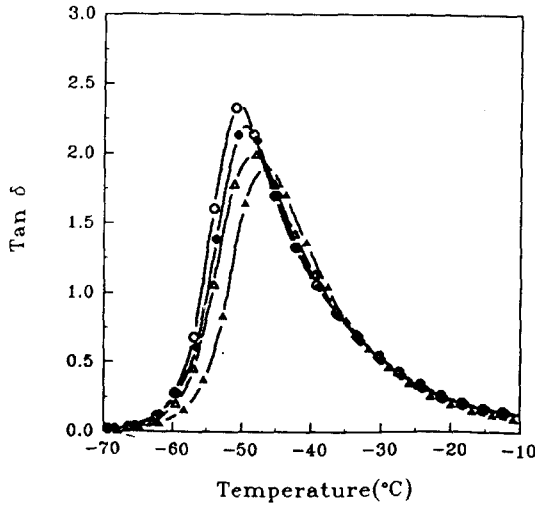


Fig. 2. $\text{Tan}\delta$ of crosslinked natural rubbers: 0.5(○), 1(●), 2(△), and 4(▲)phr peroxide.

물의 함량이 증가함에 따라 $\text{tan}\delta$ peak는 고온부로 이동하고 있음을 알 수 있고 T_g 와 half-peak width는 증가, $\text{tan}\delta_{\text{max}}$ 는 감소하고 있다.

조성변화에 따른 동적점탄성

Fig. 3은 NR/PS semi-IPN의 저장탄성율(a)과 손실탄성율(b)의 온도의존성을 나타낸 것이다. IPN의 저장탄성율은 NR homonetwork와 선형 PS가 만드는 envelope내에서 존재하며 NR과 PS의 전이에 해당하는 두 개의 전이를 나타내고 있다. PS의 함량이 증가할수록 저온부의 전이가 완만해지고 NR의 함량이 증가할수록 고온부의 전이가 완만해진다. 그러나 손실탄성율 거동에서 보면 알 수 있듯이 peak의 위치는 조성의 변화에도 불구하고 약간 inward 되었을 뿐 큰 변화는 없다.

Fig. 4는 full IPN에서의 저장탄성율(a)과 손실탄성율(b)의 온도의존성을 나타낸 것이다. semi-IPN에서와 마찬가지로 full-IPN의 저장탄성율도 가교된 NR과 PS의 envelope내

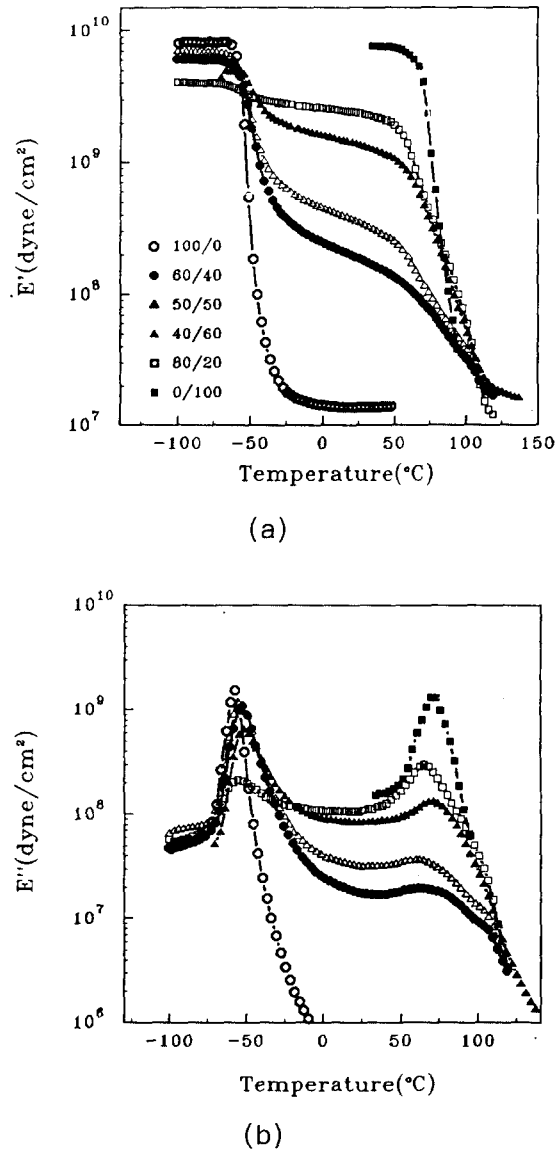
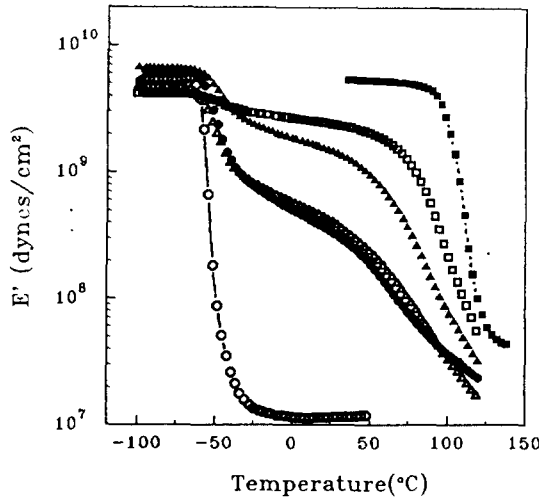


Fig. 3. Storage (a) and loss modulus (b) of NR/PS semi-IPNs (NR has been crosslinked with 2phr peroxide at various compositions).

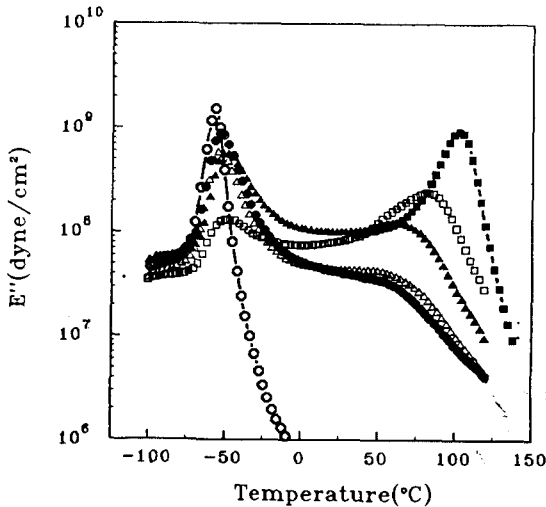
에 존재하고 저온부와 고온부에서 두개의 전이점을 보인다. NR과 PS 함량이 각각 증가함에 따라 저온부와 고온부 전이는 완만해지는데 이는 semi에서와 비슷한 경향이다. 그러나 NR의 함량이 많아짐에 따라 고온부의 전이는 semi에 비해 상당히 저온부로 이동함을 손실탄성율의 peak위치 변화를 통해 알 수 있다. 이같은 현상은 NR과 PS 각각의 가교에 따른 얽힘등의 물리적인 가교에 의해 상분리가 역

Table 3. The Intertransition $\tan\delta$ Values and the Maximum $\tan\delta$ of the Semi-and Full-IPN

NR/PS composition	NR $\tan\delta_{\max}$		PS $\tan\delta_{\max}$		Intertransition $\tan\delta$ value	
	semi	full	semi	full	semi	full
60/40	0.5061	0.3024	0.2844	0.2653	0.0928	0.1168
50/50	0.4137	0.2334	0.3368	0.3134	0.0880	0.0989
40/60	0.1724	0.1322	0.5294	0.3824	0.0595	0.0648
20/80	0.0633	0.0382	0.7477	0.5086	0.0444	0.0321



(a)



(b)

Fig. 4. Storage (a) and loss modulus (b) of NR/PS full-IPNs (NR and PS have been crosslinked with 2phr peroxide and 6wt% DVB, respectively, at various compositions).

제되기 때문인 것으로 추측된다. 한편, PS의 함량이 증가함에 따라 PS의 전이가 고온부로부터 이동하는 것은 가교에 따른 NR과 PS간의 비상용성의 증가때문이다.

Table 3에는 조성변화에 따른 $\tan\delta_{\max}$ 와 NR와 PS T_g 사이의 중간온도에서의 상호전이(intertransition) $\tan\delta$ 값을 나타내었다.

일반적으로 $\tan\delta_{\max}$ 의 비교로 상전이에 대한 예측이 가능하다¹²⁾. 그리고 상호전이 $\tan\delta$ 는 혼합(mixing)에 관한 정성적인 지표인데 이는 혼합이 일어날 경우 완화 시간 분포(relaxation time distribution)의 중첩이 일어나기 때문이다¹³⁾. 여기서는 20°C에서의 $\tan\delta$ 값을 취하였다. 표에서 볼 수 있듯이 semi의 경우 40/60에서 PS의 $\tan\delta_{\max}$ 가 NR의 $\tan\delta_{\max}$ 보다 크기 시작하고 full경우 50/50의 조성에서 부터이다. 그러므로 semi에서는 40/60, full의 경우 50/50의 조성에서 상전이가 일어날 것임을 예측할 수 있다. 상호전이 $\tan\delta$ 를 비교해 보면 동일 조성에서 full이 semi경우보다 그 값이 크다. 이는 full이 semi보다 혼합정도가 더 높음을 의미하고 그 이유는 앞서 탄성을 거동에 대한 설명과 같다.

23°C에서의 탄성을 거동

탄성을 거동을 예측하기 위해 제시된 많은 이론적인 모델들은 상전이, 상간 상호작용 및 상의 연속성과 같은 특징을 이해하는데 도움을 준다¹⁴⁾.

series-parallel 모델은 복합재료에 있어 탄성을 상한과 하한을 설정하며 그 식은 다음과 같다^{15, 16)}. parallel 모델의 경우

$$E = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2$$

series모델의 경우

$$E = \left[\left(\frac{\phi_1}{E_1} \right) + \left(\frac{\phi_2}{E_2} \right) \right]^{-1}$$

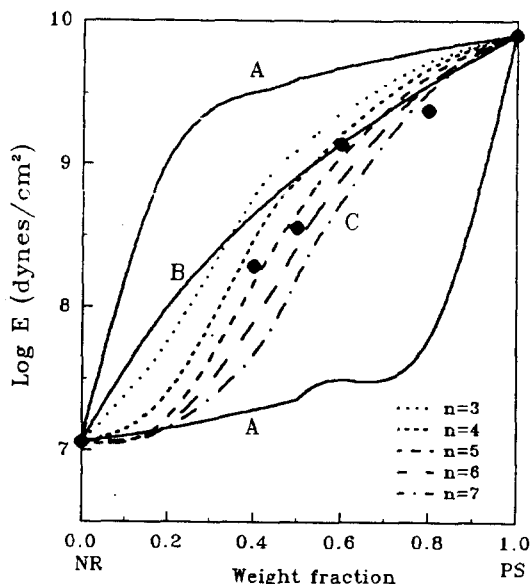


Fig. 5. Modulus-wt. fraction of PS behavior of NR/PS semi-IPNs at 23°C. "n" is the fitting parameter of the Coran-Patel Model (A: Series-Parallel Model, B: Davies Model, C: Coran-Patel Model).

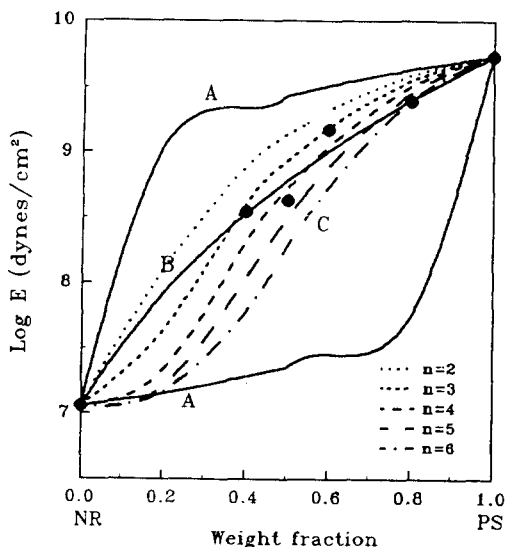


Fig. 6. Modulus-wt. fraction of PS behavior of NR/PS full-IPNs at 23°C.

여기서 E_i 와 ψ_i 은 i 성분의 인장탄성율과 부피분율을 의미한다. 일반적으로 상용계는 parallel모델을 따르고 비상용계는 series모델을 따른다.

상간의 상호작용을 고려한 dual phase continuity모델은 Davies에 의해 제안되었다¹⁷⁾.

$$E^{1/5} = \phi_1 E_1^{1/5} + \phi_2 E_2^{1/5}$$

Coran-Patel모델은 series와 parallel 모델간의 현상적인 상호작용을 나타내는데 이는 다음과 같이 나타내어 진다^{15, 19)}.

$$E_L = [\phi_2^n (n\phi_1 + 1)(E_H - E_L) + E_L]^{-1}$$

여기서 $E_H = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2$, $E_L = [(\phi_1/E_1) + (\phi_2/E_2)]^{-1}$ 이고 $E_2 > E_1$ 이어야 한다.

이상의 모델을 이용하여 semi-IPN의 23°C에서의 탄성율과 조성간의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 23°C 탄성율은 series-parallel 모델의 envelope내에 존재하고 있다. Davies모델에 대해서는 대체적으로 negative 거동을 보이고 Coran-Patel 모델에 대해서는 $n=4 \sim 5.5$ 일 때 가장 잘 일치한다.

Fig. 6는 full-IPN에서의 관계를 나타내고 있다. full의 경우는 semi에 비해 Davies모델에 근접하고 있는데 이는 full이 semi보다 상간의 상호작용이 강하다는 것을 의미하며 이는 저장탄성율, 손실탄성율 및 상호전이 $\tan\delta$ 의 비교에서 설명한 바와 같은 이유에서다. Coran-Patel 모델에 대해서는 $n=3 \sim 3.5$ 일 때 가장 잘 일치한다.

Coran-Patel 모델에서의 적당한 변수 n 은 상전이와 다른 물리적 성질과 관련이 있다^{19, 20)}. 다양한 모폴로지에서 $n-1/n$ 은 대개 상전이가 일어나는 ϕ_2 의 부피분율 범위의 중심을 근사적으로 제시해 준다. 그러므로 semi의 경우 $\phi_2=0.75 \sim 0.8$ 이, full의 경우 $\phi_2=0.5 \sim 0.7$ 이 상전이의 중심조성이 된다. 그러나 이를 SEM 사진으로서는 관측할 수 없었다.

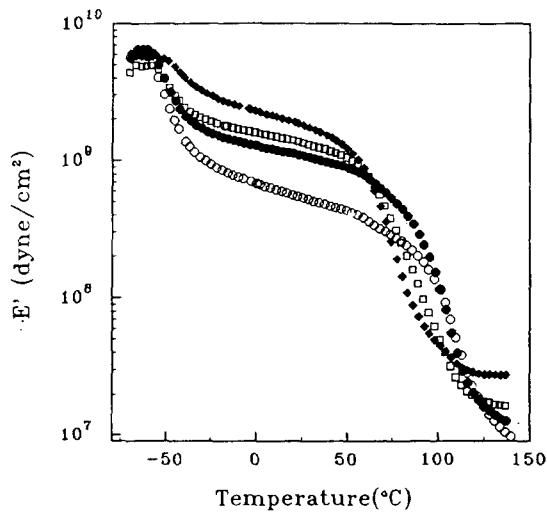
NR과 PS의 가교도 영향

Fig. 7은 일정조성(40/60)의 semi-IPN에서 저장탄성율(a)과 $\tan\delta$ (b)의 온도의존성을 NR의 가교도에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 NR의 가교도가 증가함에 따라 탄성율은 증가하고 있다. $\tan\delta$ 거동을 보면 NR의 가교도가 증가함에 따라 PS의 T_g 는 저온쪽으로 이동하는 것이 뚜렷이 나타나는 반면, NR의 T_g 는 과산화물이 2phr들어갈 때까지는 큰 변화가 없으나 4phr이 들어갔을 때는 고온쪽으로 이동하고 있다.

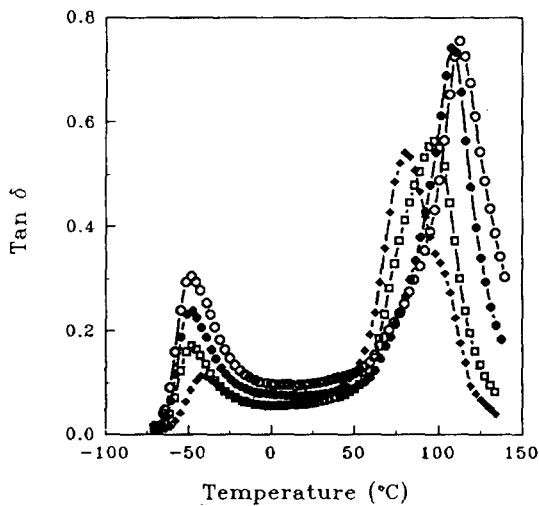
Fig. 8은 40/60 조성의 full-IPN에서 저장탄성율(a)과 $\tan\delta$ (b)에 대한 NR의 가교도 영향을 나타낸 것이다. 여기서도 앞서와 마찬가지로

Table 4. The Intertransition $\text{Tan}\delta$ Values and the Shift of the Glass Transition Temperature of the NR/PS(40/60) Semi-and Full-IPNs

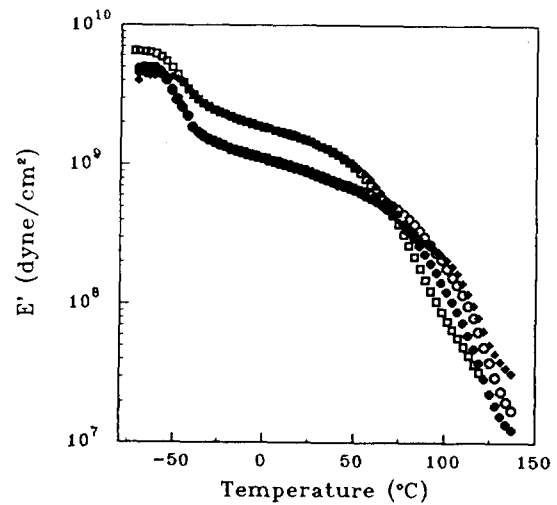
Peroxide* content(phr)	Shift in NR T_g ($^{\circ}\text{C}$)		Shift in PS T_g ($^{\circ}\text{C}$)		Intertransition $\text{tan}\delta$ value	
	semi	full	semi	full	semi	full
0.5	+3.0	+2.4	+25.3	+8.5	0.1029	0.0858
1.0	+4.1	+3.4	+20.1	+5.3	0.0802	0.0850
2.0	-0.2	+3.0	+10.3	-24.3	0.0620	0.0648
4.0	+4.1	+4.6	-7.3	-36.7	0.0618	0.0644



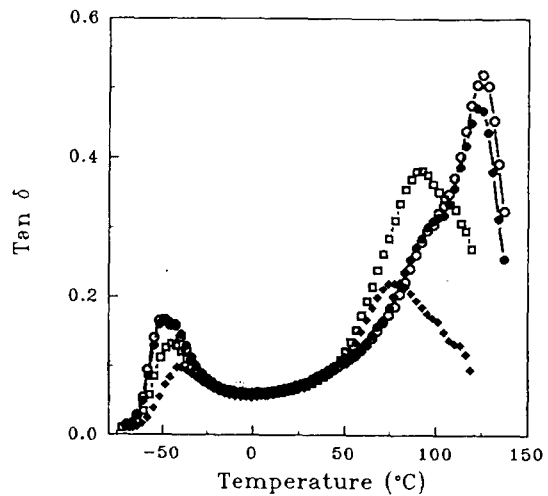
(a)



(b)



(a)



(b)

Fig. 7. Storage modulus (a) and $\text{tan}\delta$ (b) of NR/PS (40/60) semi-IPNs (NR has been crosslinked with 0.5 (○), 1 (●), 2 (□), and 4 (◆) phr peroxide).Fig. 8. Storage modulus (a) and $\text{tan}\delta$ (b) of NR/PS (40/60) full-IPNs (NR has been crosslinked with 0.5 (○), 1 (●), 2 (□), and 4 (◆) phr peroxide, where PS with 6wt% DVB).

Table 5. The Intertransition $Tan\delta$ Values and the Shift of the Glass Transition Temperature of the NR/PS IPNs

DVB content(wt%)	Shift in NR T_g (°C)	Shift in PS T_g (°C)	Intertransition $\tan\delta$ value
0	-0.2	+7.2	0.0595
4	+1.5	-14.9	0.0654
6	+3.0	-24.3	0.0681
10	+5.7	-33.5	0.0829

로 NR의 가교도가 증가함에 따라 탄성율은 증가하고 있고, PS의 T_g 는 저온쪽으로 이동하고 있다. 그러나 NR의 T_g 는 semi에 비해 NR의 가교도에 비례하여 고온쪽으로 이동하는 것이 뚜렷이 나타난다.

Table 4에는 NR의 가교도 변화에 따른 semi와 full IPN경우에서의 NR과 PS의 T_g 이동과 상호전이 $\tan\delta$ 를 나타내었다. NR의 가교도가 증가할수록 semi와 full에서 상호전이 $\tan\delta$ 값은 공히 감소하고 있다. T_g 이동을 비교해 보면 NR의 T_g 는 semi나 full에서 그 변화는 작으나 PS의 경우 semi에 비해 full의 경우에 그 이동이 심하다. 이는 상분리의 억제에 기인하는 것이다.

Table 5는 40/60 조성에서 NR의 가교도를 일정하게 하고 PS의 가교도를 달리 하였을 때의 T_g 및 상호전이 $\tan\delta$ 를 나타낸 것이다. 상호전이 $\tan\delta$ 는 PS의 가교도가 증가할수록 증가하는데 이는 혼합의 향상을 의미하고, 앞서의 NR 가교도 변화때와 비교해 볼때 PS의 가교도 변화가 혼합정도에 더 큰 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다. NR과 PS의 T_g 는 PS의 가교도가 증가함에 따라 inward방향으로 이동하고 있다.

참 고 문 헌

1. K. C. Frisch and D. Klempner, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1143(1982).
2. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials," Plenum

- Press, New York, 1981.
3. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, N. Rodigan, and H. L. Frisch, *Macromolecules*, 9, 258(1976).
4. Y. S. Lipatov and L. M. Sergeeva, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 45, 63(1976).
5. L. H. Sperling, *Macromol. Rev.*, 12 141 (1977).
6. G. Allen, M. J. Bowden, G. Lewis, D. J. Blundall, and G. M. Jeffs, *Polymer*, 15, 13 (1974).
7. G. Allen, M. J. Bowden, G. Lewis, D. J. Blundall, G. M. Jeffs, J. Vyvoda, and T. White, *Polymer*, 14, 604(1973).
8. J. K. Yeo, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polym. Preper*, 21, 53(1980).
9. A. A. Donatelli, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, *Macromolecules*, 9, 676(1976).
10. K. Shibayama and Y. Suzuki, *J. Polym. Sci.*, 3, 2367(1965).
11. P. Mason, *Polymer*, 5, 625(1964).
12. Y. S. Lipatov, V. F. Rosovitsky, and N. V. Babkina, *Polymer*, 34, 4697(1993).
13. D. J. Hourston, R. Satgurunathan, and H. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1955 (1986).
14. J. K. Yeo, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 698(1981).
15. B. Paul, *Trans. AIME*, 218, 36(1963).
16. M. Takayanagi, H. Harima, and Y. Iwata, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 23, 1(1963).
17. W. E. A. Davies, *J. Phys. (D)*, 4, 318 (1971).
18. A. Y. Coran and R. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 3005(1976).
19. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 91(1981).
20. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 56, 1044(1983).