

DU-도전학기 결과보고서

과제명	Poly(tetramethylene glycol) (PTMG) 기반의 다공성 폴리우레탄 중합 및 물성 평가		
참여자	성명	소속	학번
		화학공학과	
지도교수 의견	<p>DU-도전학기 과제의 주제는 PTMG prepolymer 기반의 다공성 폴리우레탄을 1 단계 부가중축합 반응을 통하여 중합하고, 이들 다공성 폴리우레탄 복합재료의 열안정성, 기계적 물성 및 열 전도도 특성을 평가하는 것이다.</p> <p>본 DU-도전학기를 통하여 PTMG 기반의 다공성 폴리우레탄 복합재료들을 중합 및 물성 평가를 성공적으로 수행하였다고 판단됩니다. 그리고, 2022년 한국공업화학회 춘계학술대회에서 제1저자로 “다공성 무기 및 유기 입자를 갖는 PTMG 폴리우레탄의 열적 기계적 특성에 관한 연구” 주제로 포스터 발표를 수행하였기에 본 DU-도전학기에서 추진했던 목표를 성공적으로 완수하였다고 판단됩니다.</p> <p>(소속) 화학공학과 (성명)</p>		

1. 도전 과제 내용

◎ 연구 목적

■ 폴리우레탄 중합 메커니즘과 고분자 중합공정의 학습

화학공학과와 전공 교과과정의 고분자공학(1),(2)에서는 고분자 화합물의 반응, 중합방법 그리고 첨가제를 통한 고분자 가공 등에 대해 서술하고 있다. 따라서 전공에서 배운 위의 내용들을 토대로 중합공정을 설계하며 폴리우레탄을 중합해 보았다.

■ 측정장비(UTM, TGA, DSC, DMA, TCA) 활용 및 데이터 분석능력 함양

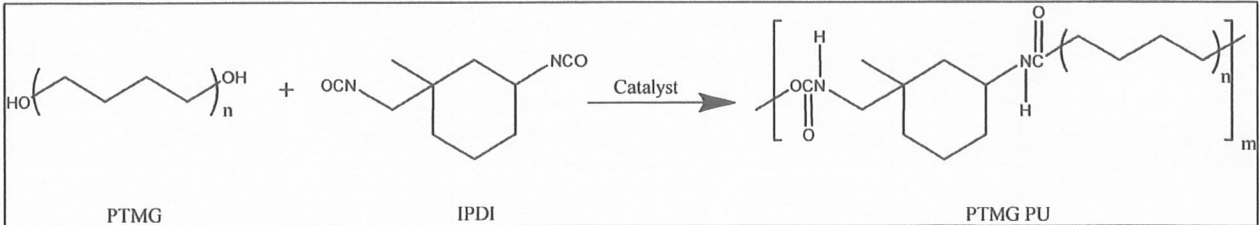
고분자 물질의 물리적 특성을 측정하는 방법으로 UTM, DMA가 있고 열적 특성을 측정하는 방법으로 DSC, TGA, TCA가 있다. 위의 측정장비를 통해 중합된 PTMG 기반의 다공성 폴리우레탄의 물성을 평가하였다.

■ 2022년 한국공업화학회 춘계학술대회(2022. 05. 11~13, 제주ICC) 참석 및 제1저자로 논문(포스터) 발표
 한국공업화학회에서 주관하는 춘계학술대회에 참석하여 고분자 부분에서 “다공성 무기 및 유기 입자를 갖는 PTMG 폴리우레탄의 열적 기계적 특성에 관한 연구” 를 주제로 포스터 발표를 진행하였다. 위 과정을 통해 연구 결과를 다른 사람에게 그동안의 성과를 검증받을 수 있었으며 부족했던 부분들을 확인할 수 있었다.

◎ 연구 수행 과정

■ PTMG PU 합성 방법

Isocyanate Group(-N=C=O)는 Hydroxy Group(-OH)와 결합하여 폴리우레탄이 형성된다. 이때 양 말단에 Hydroxy Group(-OH)를 가지는 Polyol이 Soft segment, 양 말단에 Isocyanate Group(-N=C=O)을 가지는 Isocyanate가 Hard segment의 역할을 하여 물성이 결정된다.



■ Formulation

고분자 중합에서 일반적으로 Equivalent weight에 따라 Formulation을 짜게 된다..이때 Equivalent weight는 분자에 달린 작용기 1개 당 분자량을 의미한다. 또한 Polyol과 Isocyanate의 당량비는 중합도가 높은 고분자를 얻기 위해 1:1로 반응시키게 된다. 하지만 PTMG PU의 경우 Soft seggment의 역할을 하는 PTMG분자의 길이가 Hard segment의 역할을 하는 IPDI에 비해 상당히 길어 원하는 물성을 얻지 못했다. 따라서 IPDI와 PTMG의 당량비를 1:1.2로 조정하여 중합하였으며 아래의 과정을 통해 중합 시 필요한 PTMG와 IPDI의 질량비를 구하였다.

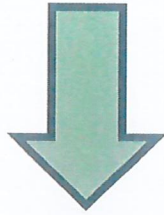
$$\text{Equivalent weight of PTMG} = \frac{2900}{2} = 1450\text{g/mol} \quad \text{Equivalent weight of IPDI} = \frac{222.28}{2} = 111.14\text{g/mol}$$

$$\therefore \text{Weight ratio of PTMG : IPDI} = 1450 : 133.36$$

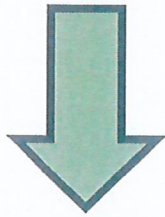
EXP.NO	Composition of PTMG (g)			Hollow particle(vol%)	
	PTMG	IPDI	Particles	Theoretical	Measured
Base	14.304	1.315	-	-	-
H25	12.158	1.118	0.6	15	11.87
	10.012	0.920	1.2	30	30.75
	7.867	0.724	1.8	45	46.21
H32	12.158	1.118	0.768	15	16.00
	10.012	0.920	1.536	30	33.32
	7.867	0.724	2.304	45	46.13
H60	12.158	1.118	1.44	15	16.6
	10.012	0.920	2.88	30	34.00
	7.867	0.724	4.32	45	48.84
MFL100MCA	12.158	1.118	0.288	15	16.40
	10.012	0.920	0.576	30	29.96
	7.867	0.724	0.864	45	45.97

■ 실험 절차

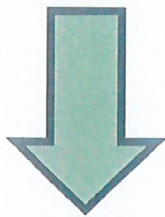
1. 샘플 제작에 필요한 PTMG, IPDI, 입자를 준비한다.



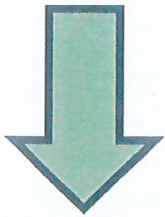
2. 전자저울을 이용해 중합에 필요한 물질들을 계량한다.



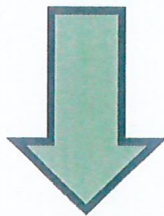
3. 반응기에서 60°C의 온도로 90분 동안 PTMG의 수분을 제거한다.



4. 반응기의 온도를 30°C로 맞추고 IPDI와 DBTDL을 30분간격으로 넣어서 stirring한다.



5. 잘 혼합된 시료를 mold에 casting한다



진공 상태의 오븐에서 1~2시간 동안 30°C에서 기포를 제거시킨 뒤 4~7일간 60°C에서 경화시킨다.

◎ 분석 방법 및 원리

1.DMA

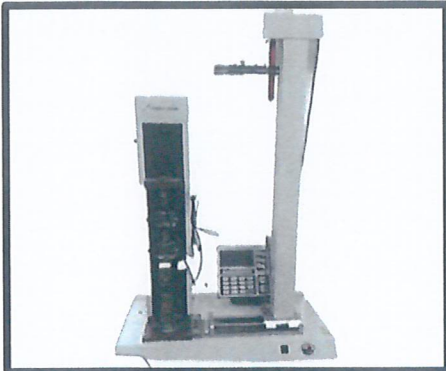


목적: 물질의 점탄성 및 Modulus와 같은 물리적 물성과 Tg를 분석한다.

원리: 고분자 시편에 진동하는 힘이나 변형을 가하여 탄성율과 에너지를 손실 온도나 주파수에 따라 측정하는 분석법을 말한다. 이러한 측정을 통해 고분자의 물리 화학적 구조를 알 수 있고 또한 기계적인 성질을 예측할 수 있게 한다. 모든 물질은 물과 같은 점성이나 스프링과 같은 탄성을 가지고 있는데 특히 고분자 물질은 특이하게 점성과 탄성을 모두 가지고 있는 점탄성의 거동을 동시에 보여주는 물질이다. DMA 측정 시 샘플은 고체의 시편으로 제작되며,

시편의 양끝을 Clipping한 후, 소프트웨어를 통해 사용자가 원하는 진동주파수와 온도범위, 승온속도를 설정한 후 실험을 시작한다. 설정된 진동주파수에 의해 샘플에 외부의 힘이 주어지게 되고 이를 통하여 샘플은 변형이 되며, 샘플의 변형이 시작되면서 변화되는 Modulus값의 값의 그래프를 소프트웨어를 통하여 확인할 수 있다.

2.UTM



목적: 고체 재료의 역학적 성질 측정

원리: 시험할 시편을 고정하고 힘을 측정할 수 있는 로드 셀이 장착된 크로스헤드가 위,아래로 움직이며 힘을 측정한다. 크로스헤드가 위로 이동하여 인장시험이 진행된다.

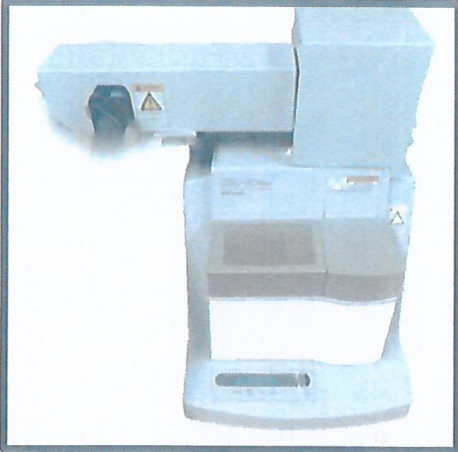
3.TGA



목적: 재료의 최대 열 분해온도 및 잔류량 등 열 안정성 측정

원리: TGA는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 일정시간동안에 일어난 시료 무게의 변화를 측정하는 것이다. TGA에 의한 질량-온도 곡선은 사용한 시료의 열안정성 및 혼합물질의 구성비를 나타내고 가열 중에 발생한 중간체의 열적 구성비도 알려주며 가열이 끝났 남아있는 잔여량의 구성비도 알 수 있게 한다.

4. DSC



목적: 재료의 유리전이온도, 녹는점, 결정화온도 등 열 전이현상을 측정

원리: 시차주사열량계는 시료와 기준물질에 동일한 온도프로그램에 따라 변화시키면서 시료와 기준물질의 에너지 차를 온도의 함수로써 나타내는 기기이다. DSC의 지배방정식을 살펴보면 온도프로그램을 설정하여 입력한 가열속도와 DSC의 열적신호를 이용해 측정 시료의 열용량과 시간 의존적 열 흐름을 추적할 수 있다.

DSC의 구동 방식에는 크게 전력보상(power compensation) 방법과 열 유속(Heat flux)방식으로 구분된다. 열 유속(Heat flux)방식은 측정시료와 기준시료의 용기가 같은 열원에 의해 가열된다는 것이 특징이다.

동일한 pan에 담긴 측정시료와 기준물질에 같은 열원으로부터 열 변화를 어 시료와 기준 시료의 온도 차이를 인지하여 열량으로 정량화한 방법이다. 이는 아래와 같은 관계식으로 설명이 가능하다. 이때 dQ =열용량, T_s =시료 온도, T_r =기준물질 온도, R =셀의 열저항

$$dQ = \frac{(T_s - T_r)}{R} = \frac{dT}{R}$$

전력 보상(Powercompompensation)방식은 측정시료와 기준시료의 용기가 개별 열원에 의해 일정 속도로 가열 또는 냉각되는 원리이다. 두 부분은 각각 독립된 온도 조절 장치에 의해서 가열되어 설정된 온도프로그램을 다르게 된다.

5.TCA

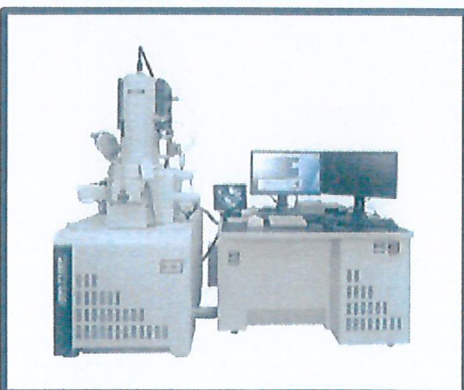


목적: 물질의 열전도도 측정

원리: 온도분포가 일정한 상태에서 측정하는 정상상태에서 푸리에법칙을 적용한다. 어떤 고체 내부에서 온도변화가 있으며, 온도차에 의해 열이 전달되는데 이때 열 전달률은 푸리에의 열전도법칙에 의해 나타낼 수 있다. 이 법칙에 의하면 열은 온도가 낮아지는 방향으로 전달되고, 열전달률은 열전도도, 온도구배와 열이 전달되는 넓이에 비례하게 된다. 그리고 열이 전달되는 부분의 두께에 반비례한다. 푸리에 법칙은 아래의 식과 같다.

$$Q = -kA \frac{dT}{dx}$$

6.SEM



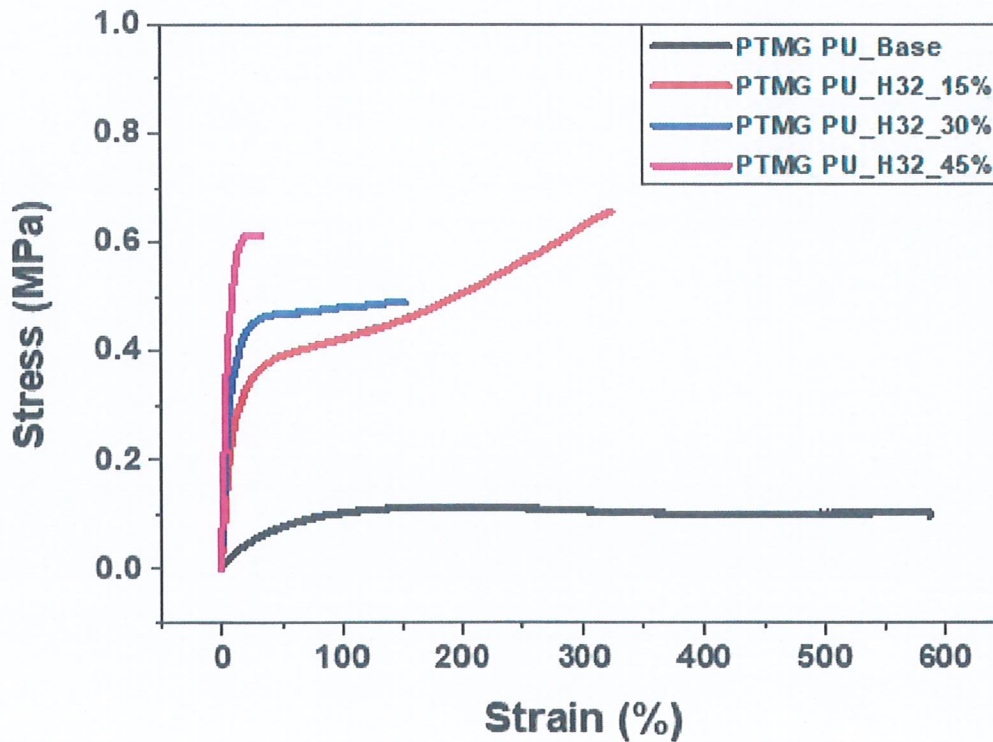
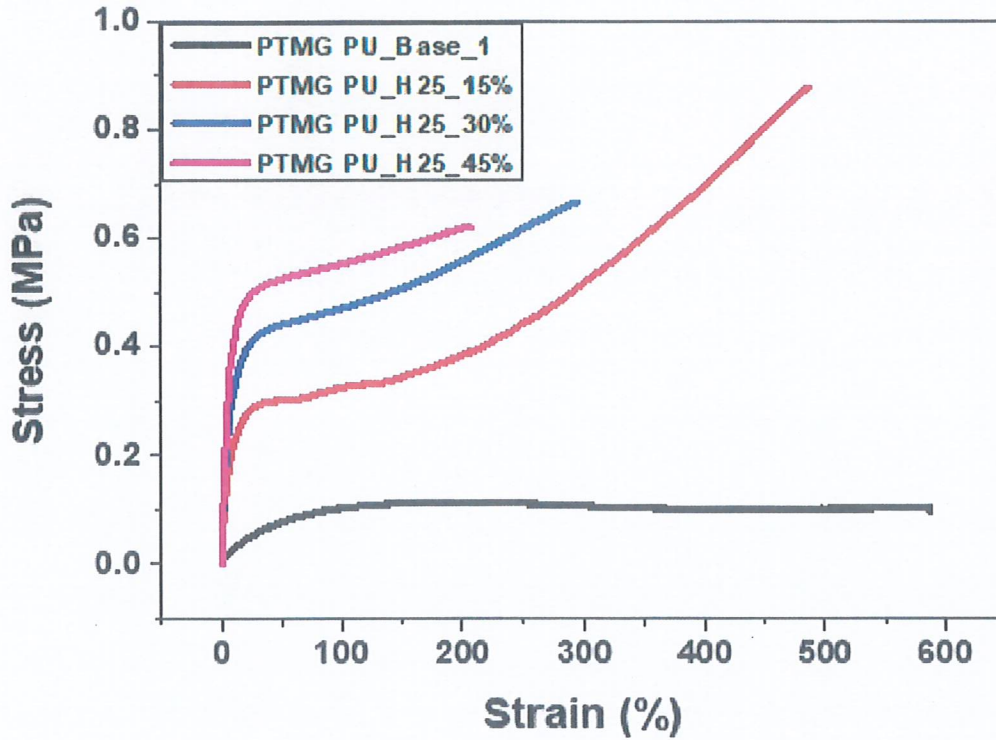
목적: 물질에 첨가된 입자의 상태 확인

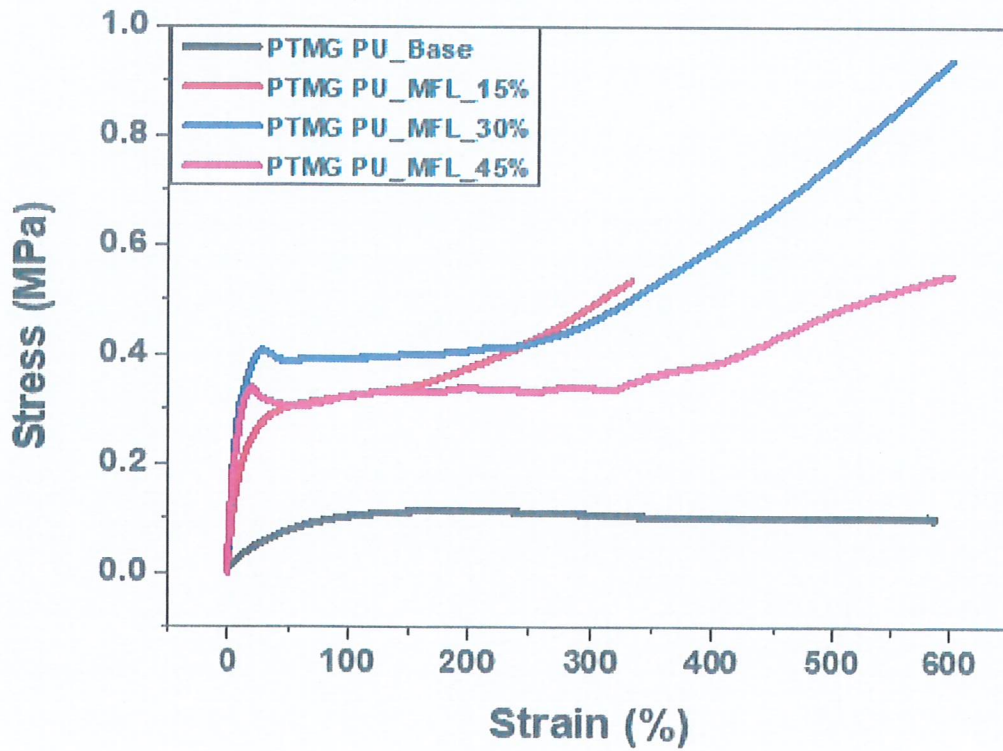
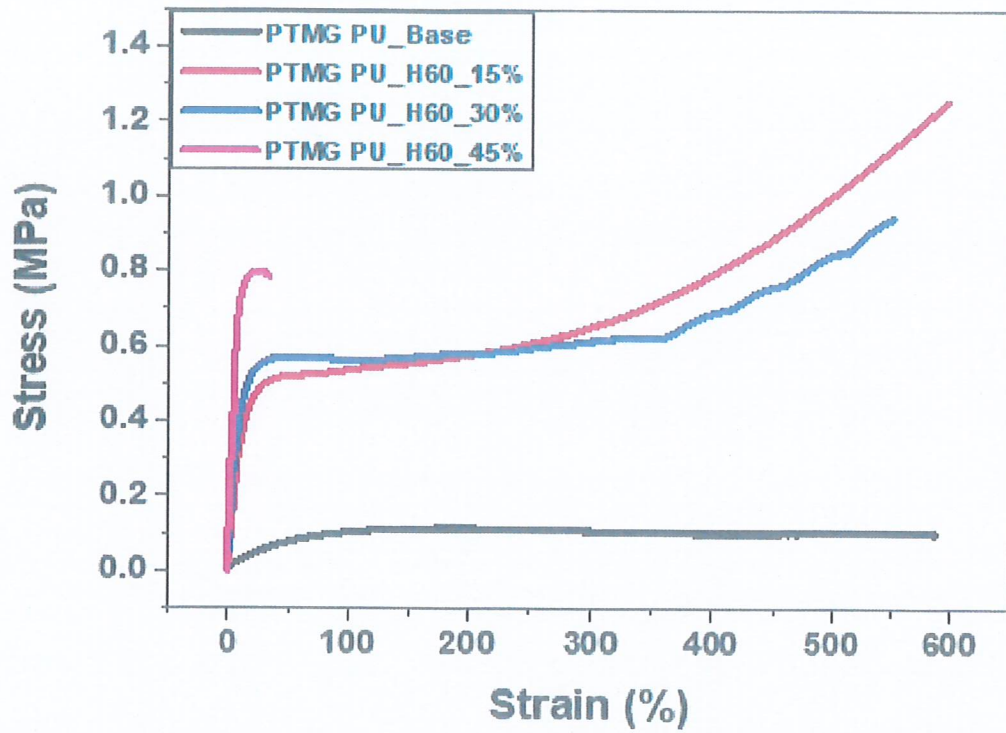
원리: 시료를 전자선으로 주사하여 시료표면에서 발생하는 신호를 검출기로 검출하여 그 강도를 브라운관 상의 3차원적인 영상으로 표시하여 대상물의 확대 상을 얻게 된다.

2. 도전 과제 수행 결과 및 성과

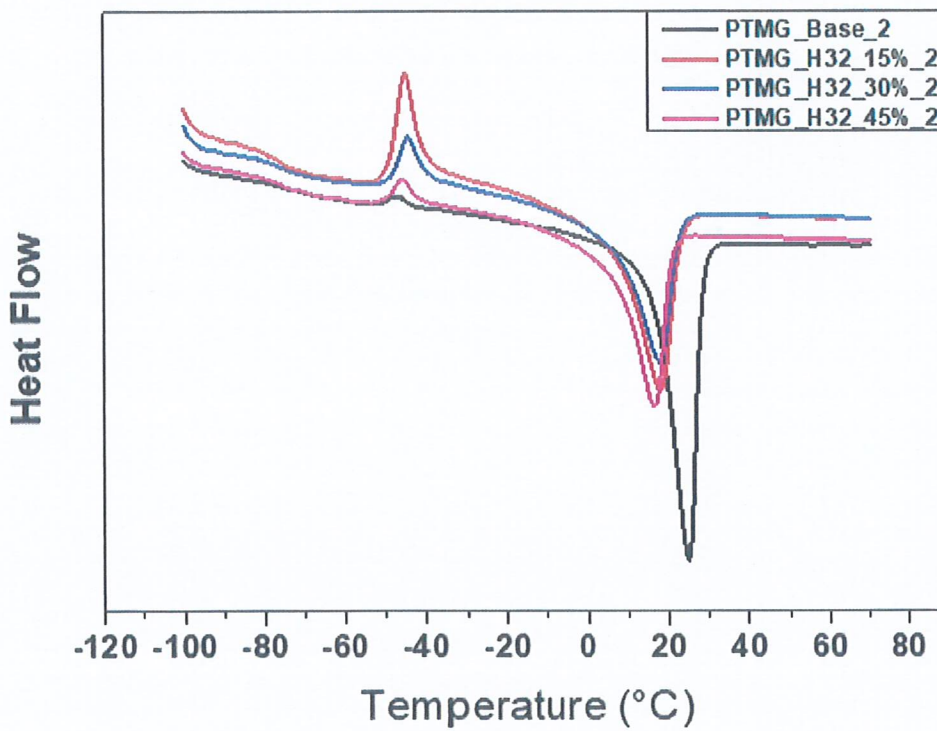
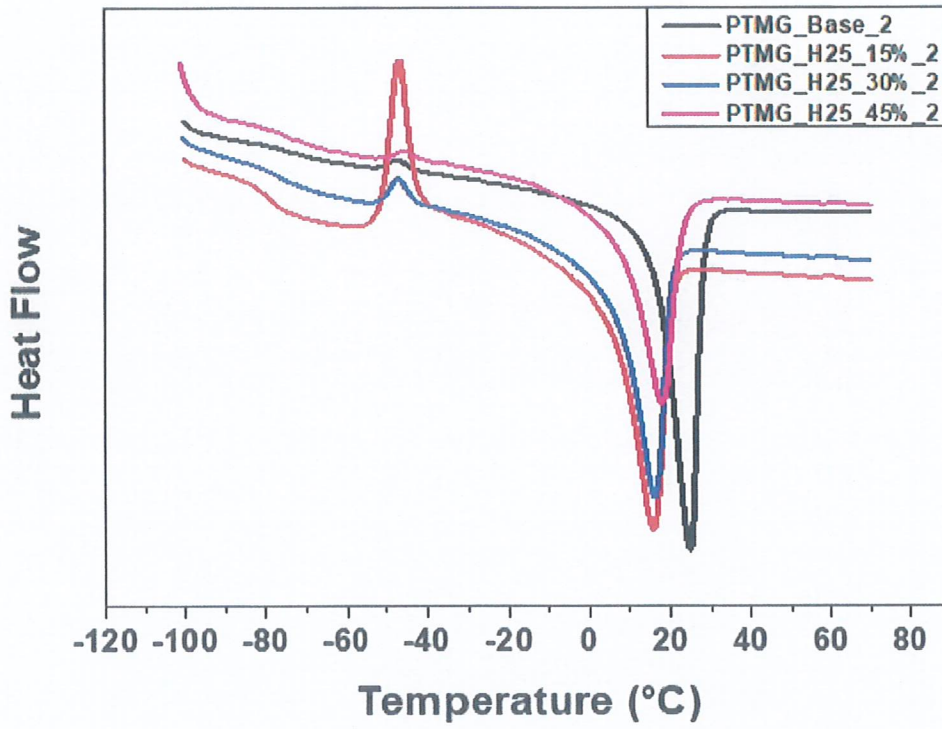
◎ 분석 결과

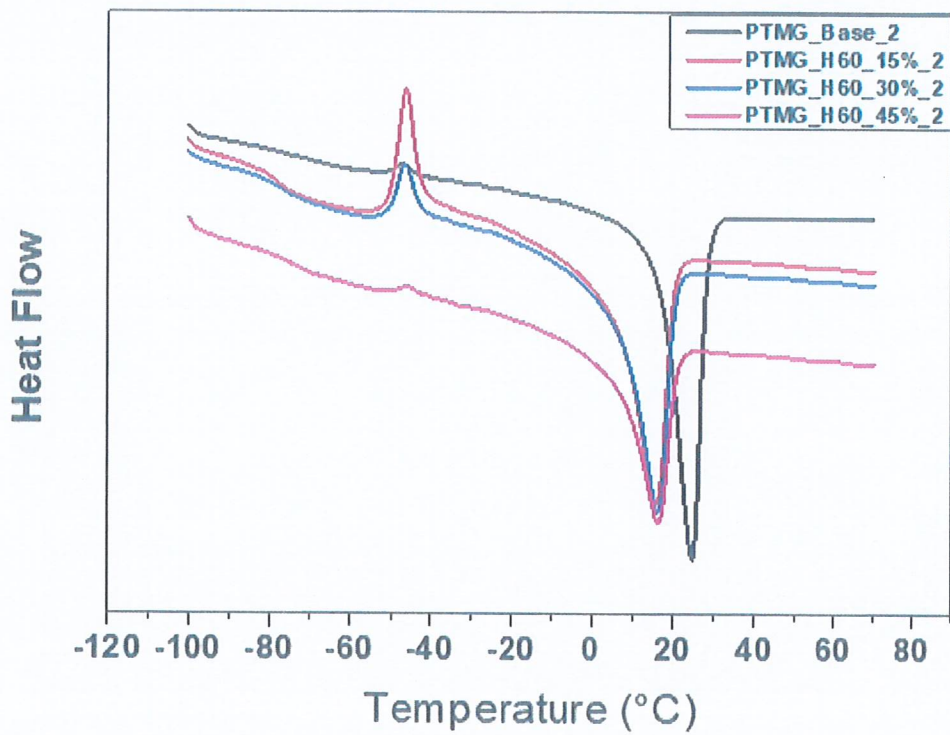
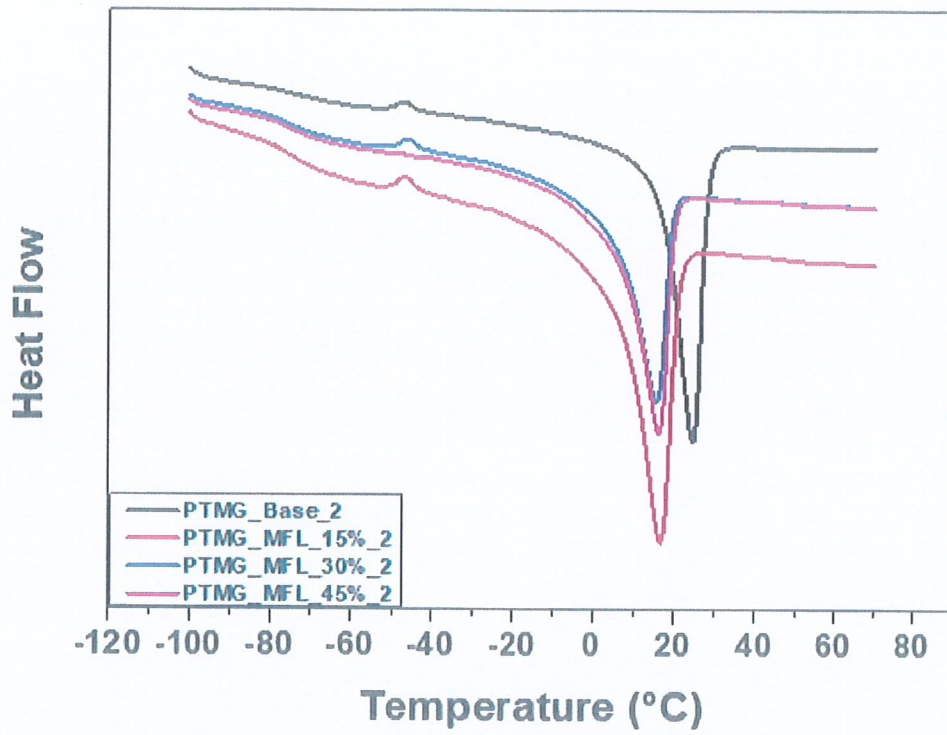
■ PTMG 기반 폴리우레탄의 인장강도(UTM)



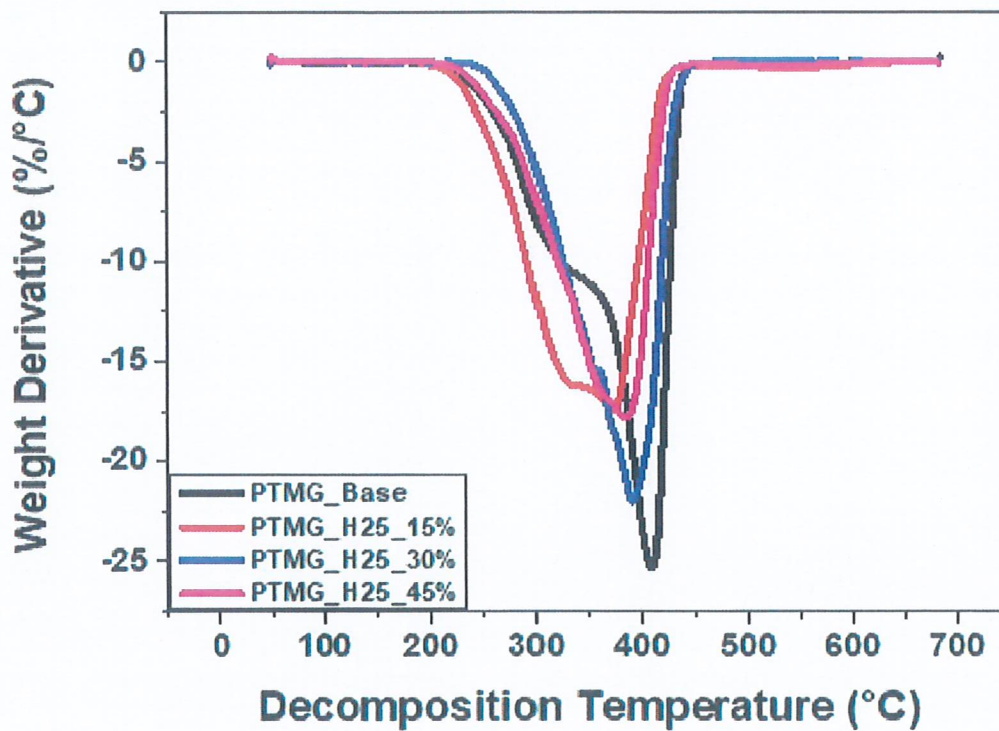
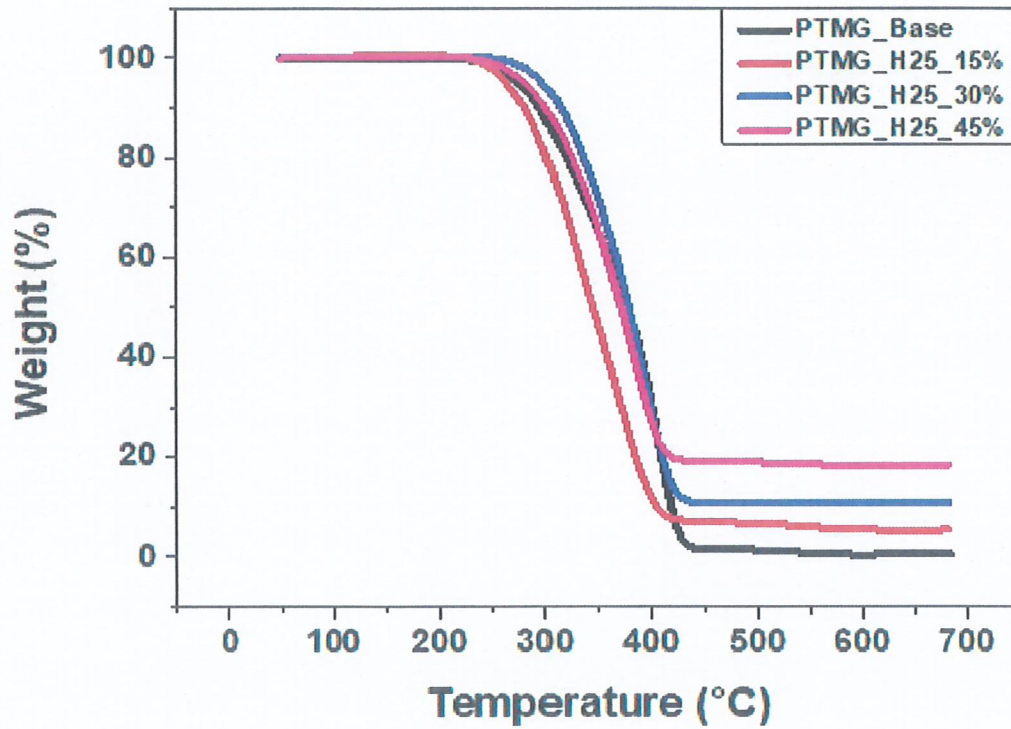


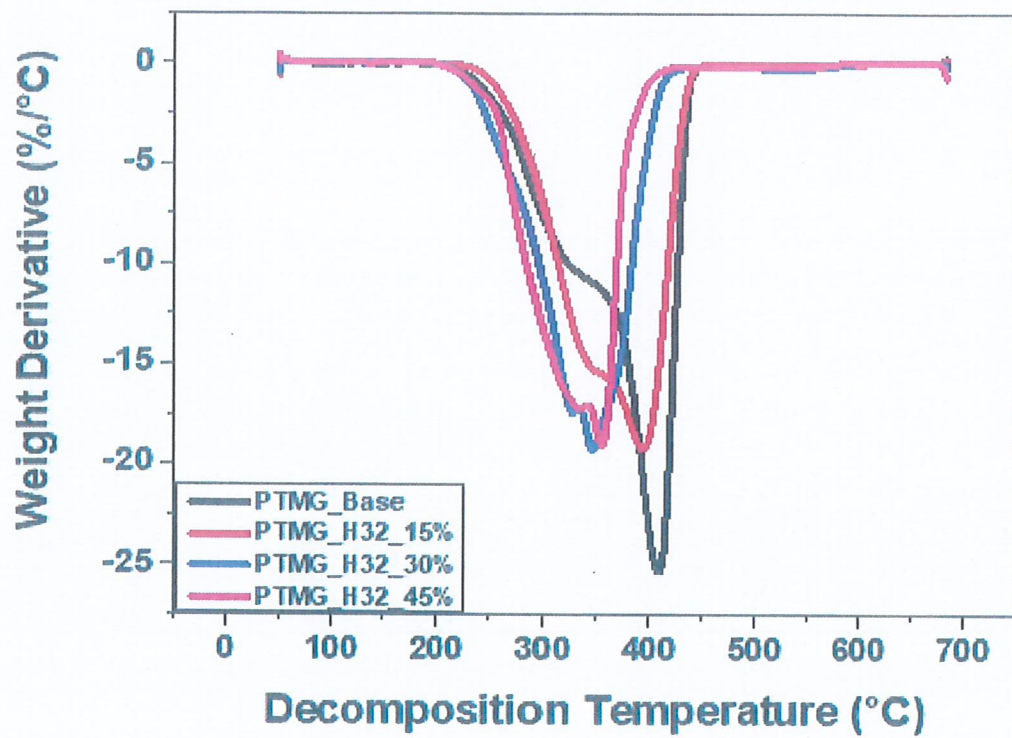
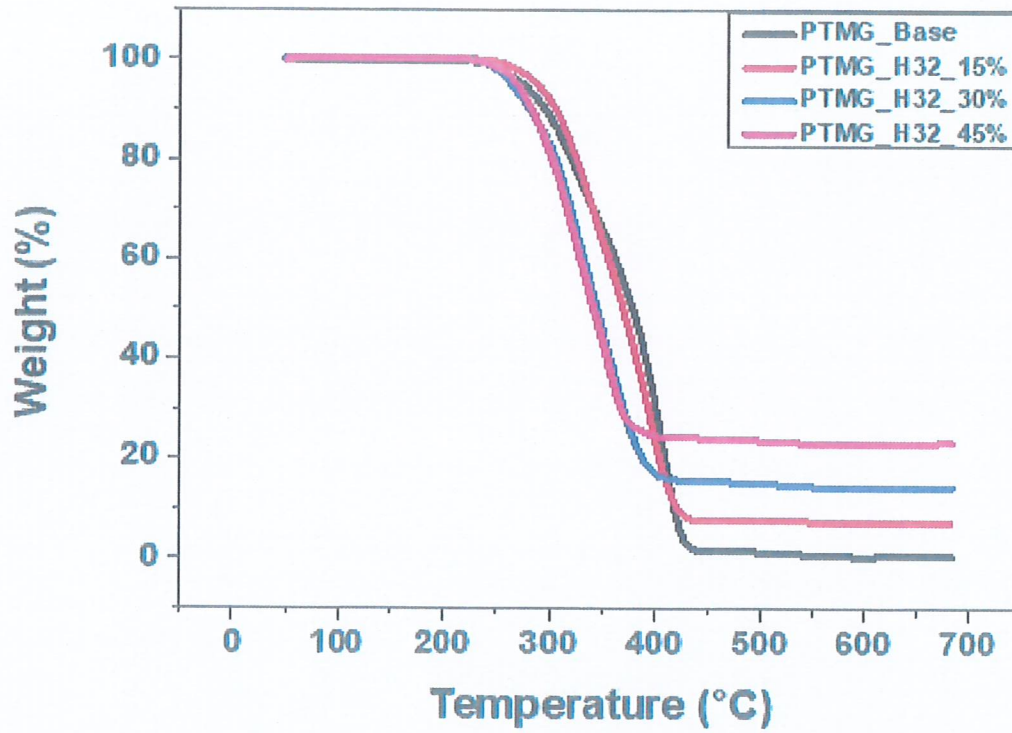
■ PTMG 기반 폴리우레탄의 열특성(DSC)

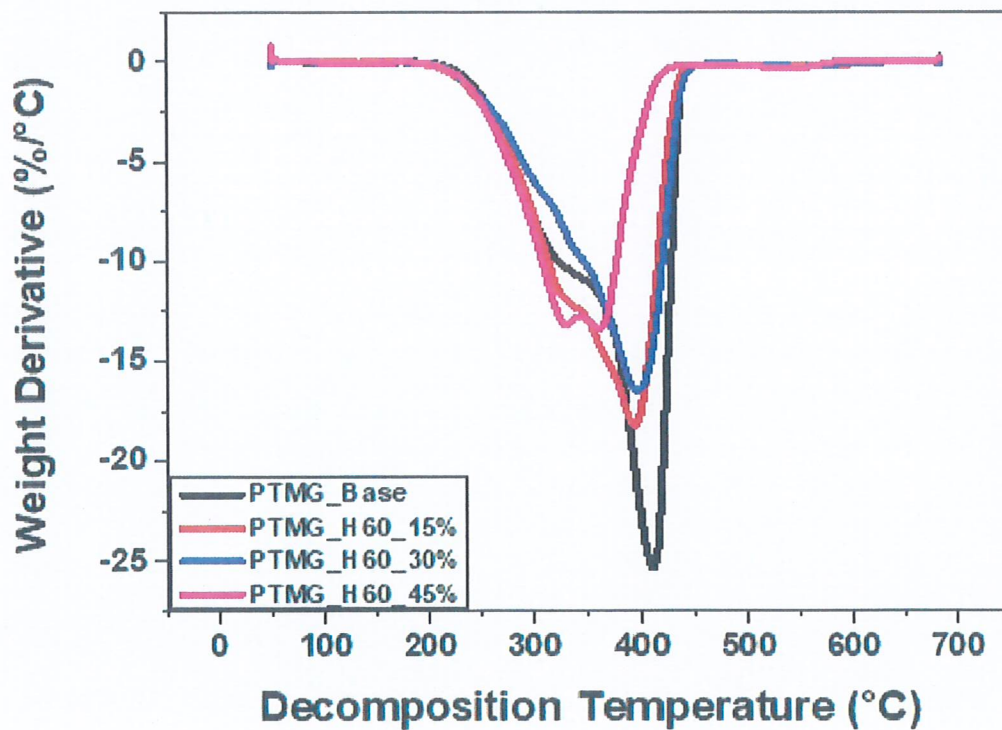
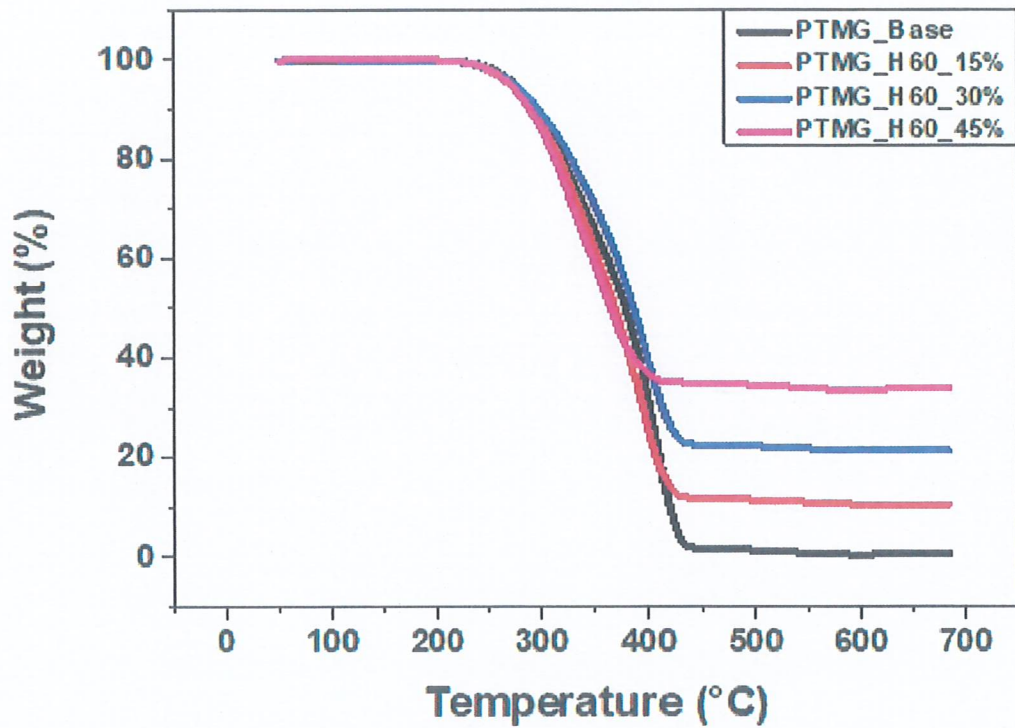


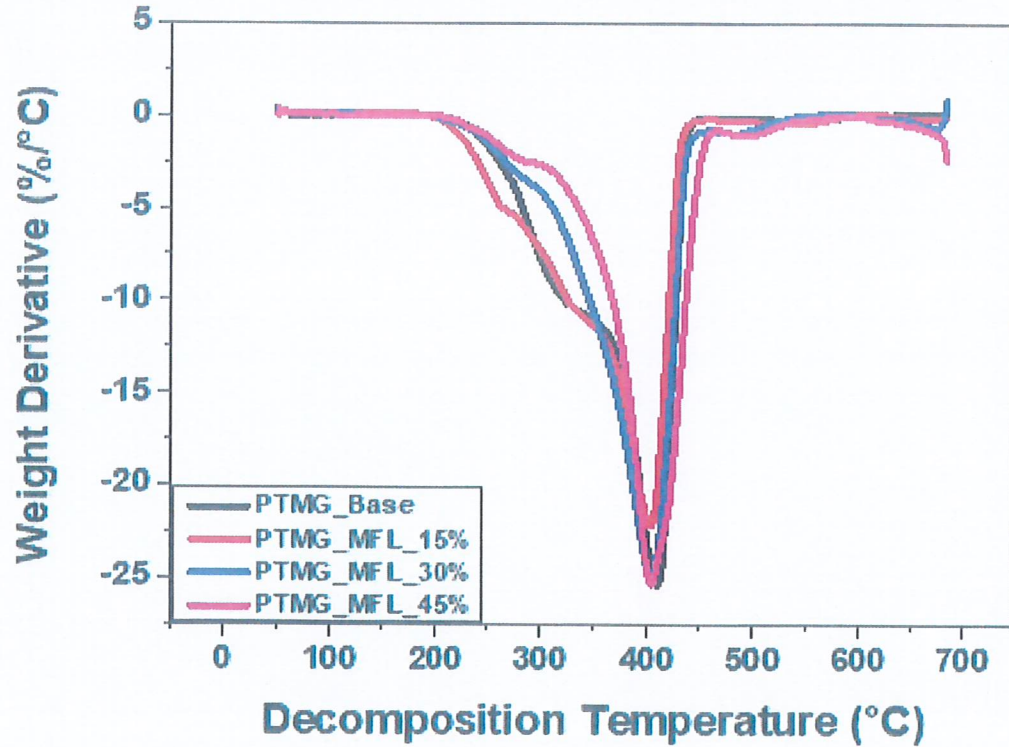
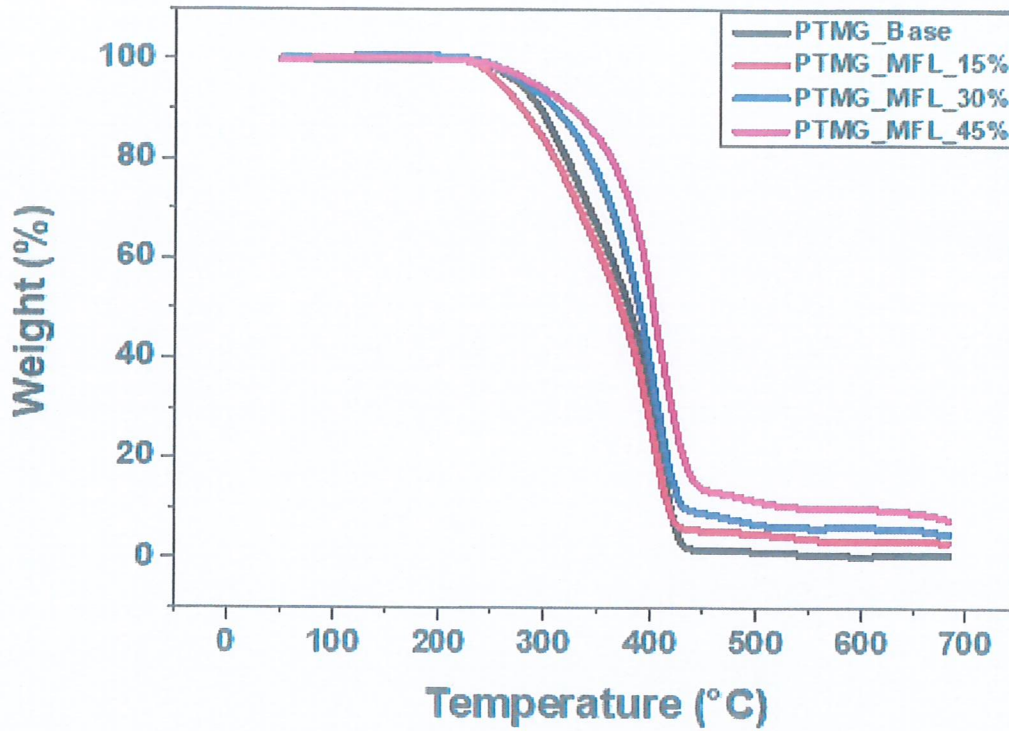


■ PTMG 기반 폴리우레탄의 열분해 온도(TGA)

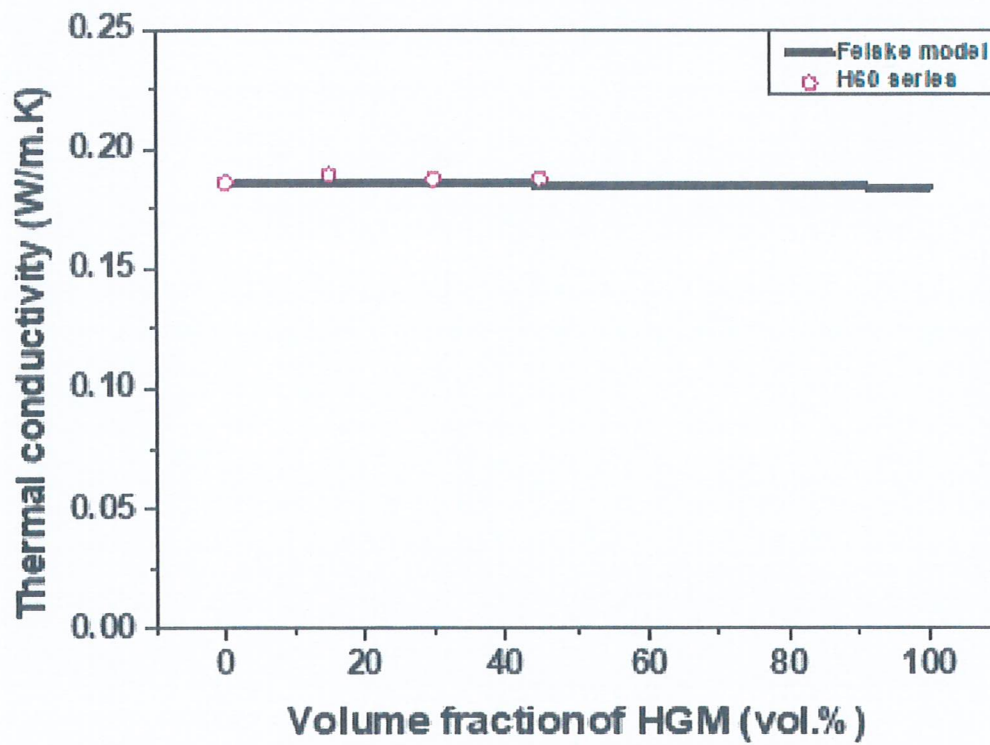
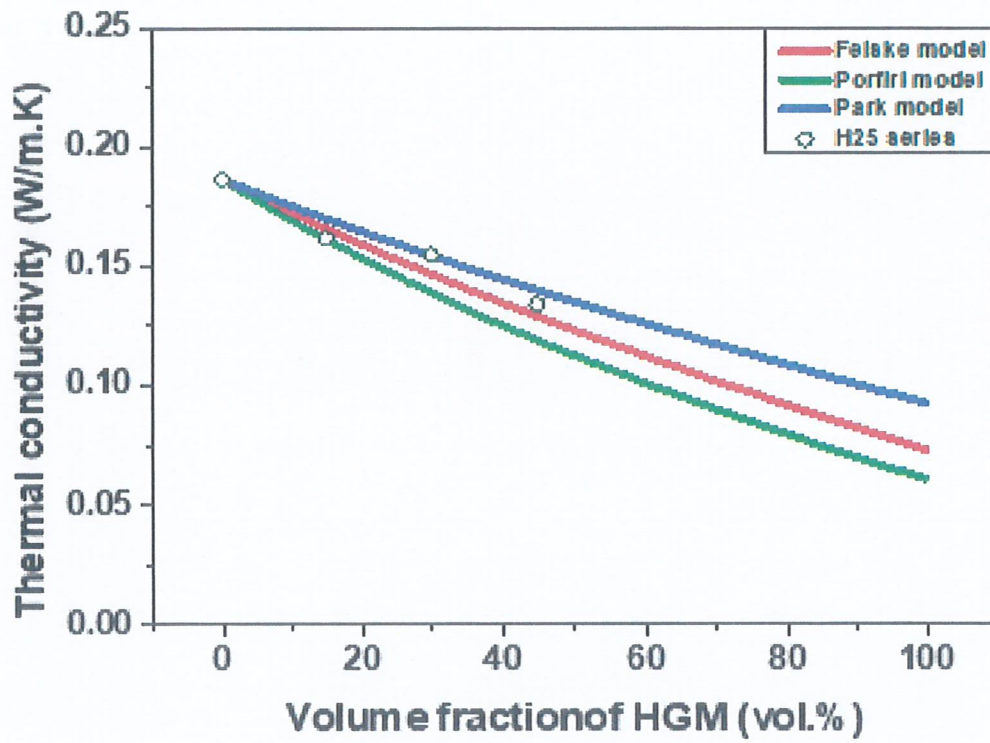


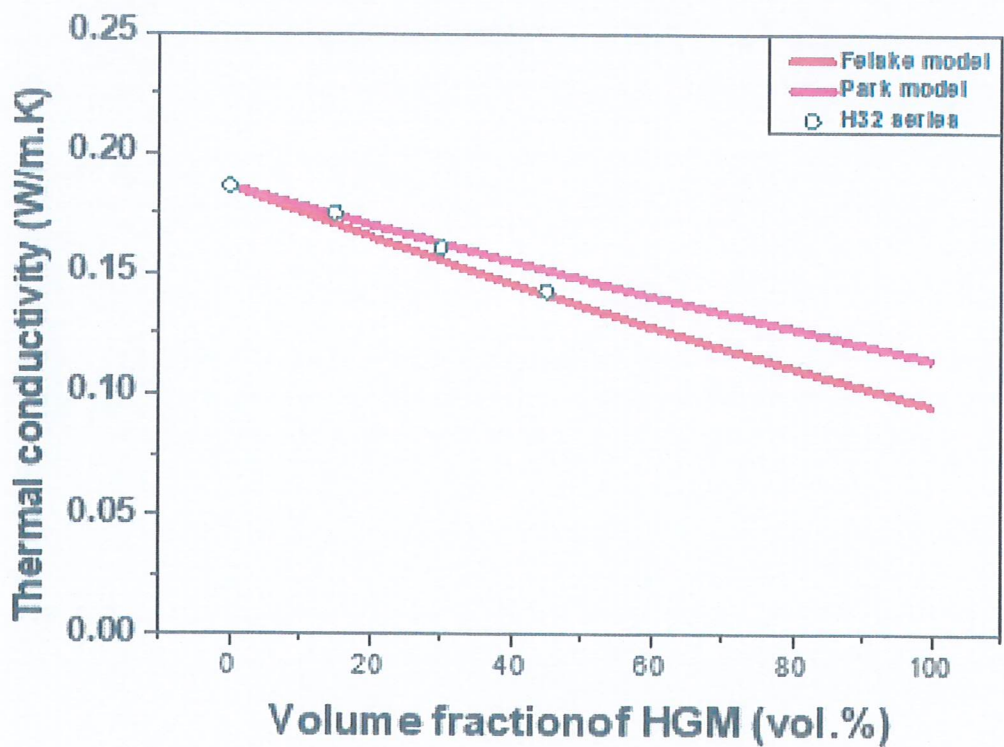
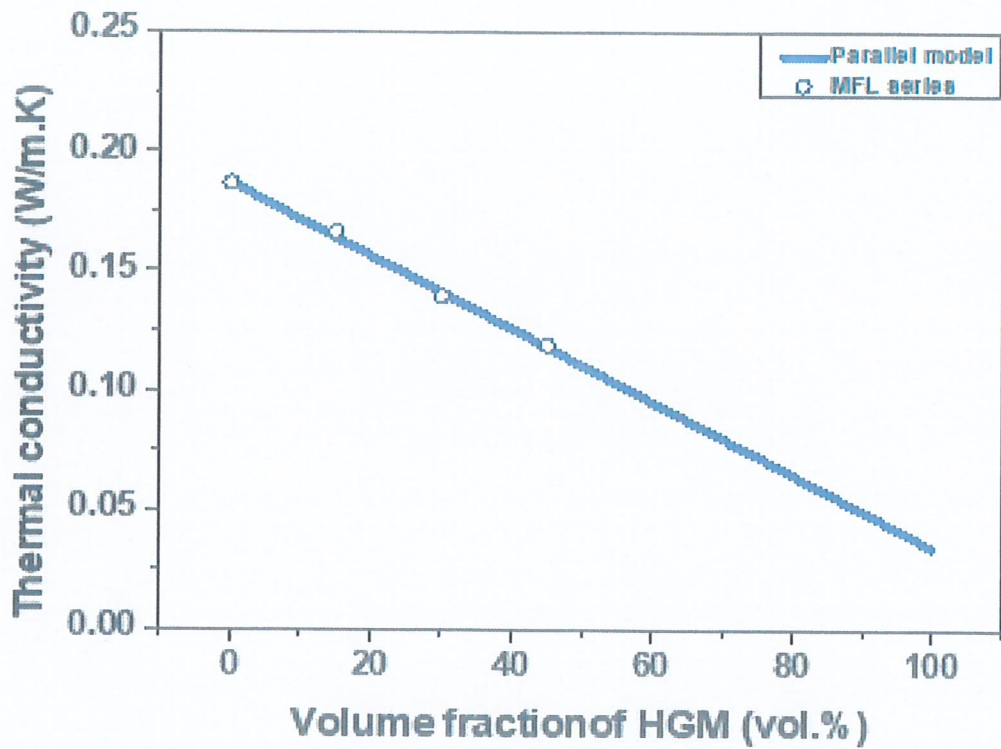




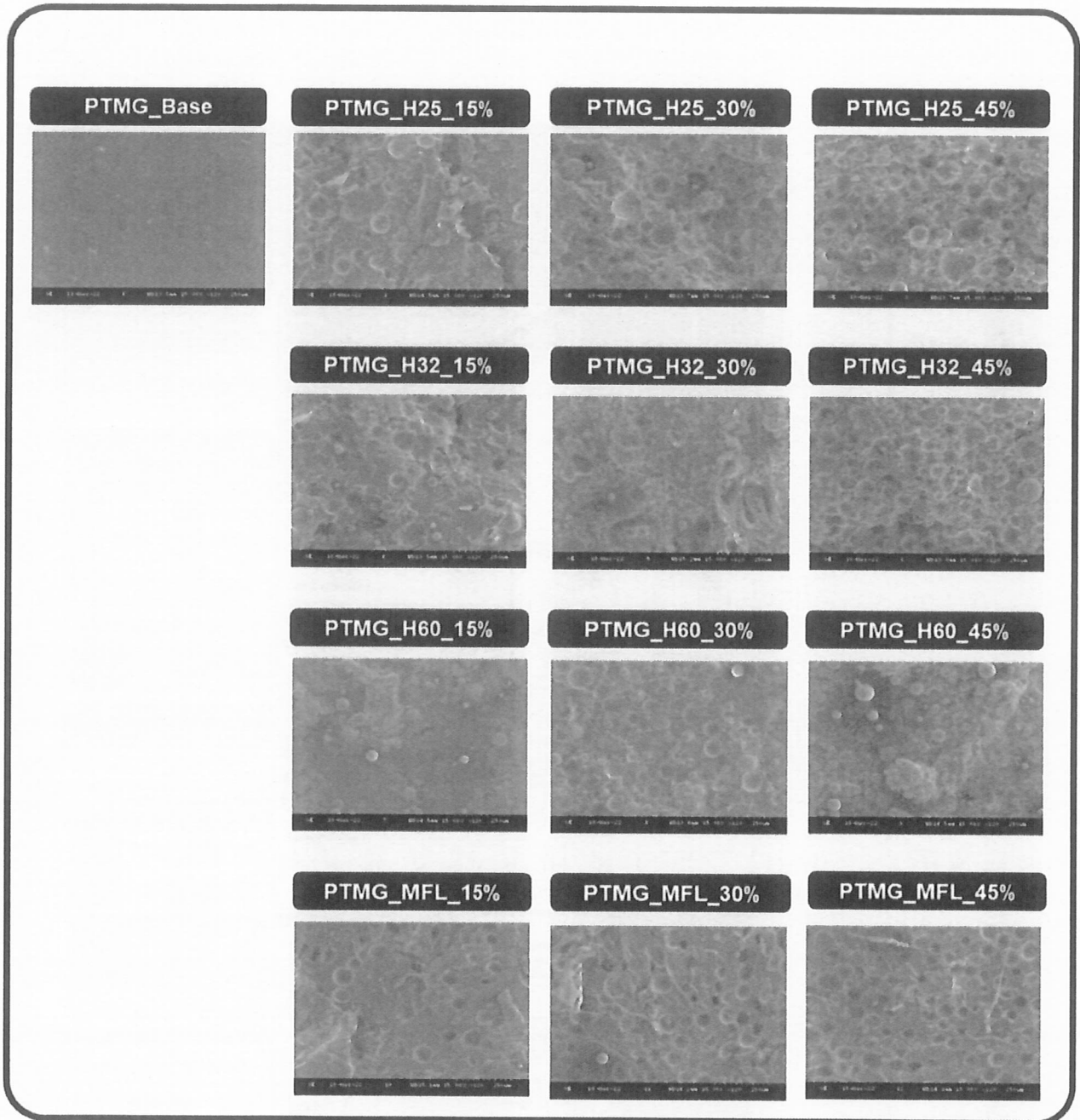


■ PTMG 기반 폴리우레탄의 열전도도(TCA)





■ 전자주사현미경을 통한 입자관찰(SEM)



3. 자기 평가

기존의 계획에 따라 1주차부터 15주차까지의 모든 계획들을 성실히 수행하였다. 실험을 진행하는 과정에 있어 중합이 되지 않는 등 어려운 난관을 마주하기도 했지만 지속적인 노력과 공부를 통해 극복해 나갈 수 있었다. 이번 도전학기를 이수함으로써 스스로 전공지식을 탐구하였다는 성취감을 느낄 수 있었고, 이론으로만 접했던 지식들이 실제 실험에 접목하여 전공에 대한 이해도를 향상 시킬 수 있었다. 또한 단순히 지식의 독학에 그치지 않고 학회 포스터 발표를 통해 앞으로의 연구방향과 현재 고분자 소재 연구의 동향에 대해 알게 되어 한층 발전하였다.

<샘플>

