

가교된 Polyurethane의 내부 구조 및 물리적 성질의 변화

서봉석, 이한섭, 진명종*

인하 대학교 섬유 공학과, *화학 공학과

Polyurethane elastomer는 강직한 hard segment와 flexible한 soft segment들의 교호 공중합체인데, 이들 둘간의 열역학적 불친화성으로 인하여 상분리된 구조를 갖는다. Hard segment들은 상온에서 glassy한 hard domain을 형성하여 물리적 가교점으로 작용하고, 상온보다 낮은 전이온도를 가지는 soft segment들은 flexible한 soft matrix를 형성한다.

Hard domain의 열에 대한 안정성의 제한으로 인하여 고온에서 polyurethane은 탄성적 성질을 잃게 된다. 따라서 이 연구에서는 Polyurethane의 열적성질을 높이기 위하여 polymer의 주쇄에 공역된 삼중 결합을 포함하는 polyurethane을 합성하여 이들 삼중 결합간의 반응을 통하여 고분자 chain간 가교 결합을 유도하였다. 또한 양 말단이 isocyanate기로된 가교제를 합성하여 이들 isocyanate기와 urethane기와의 반응을 통하여 고분자 chain간 화학적 가교 결합을 도입하였다.

공역된 삼중 결합들을 포함하고 있는 단량체들은 gamma(γ) 또는 ultra violet radiation에 의해 polymerization이 진행되는 것으로 알려져있다. 그림 1은 단량체와 u.v. radiation의 조사시간이 다른 polyurethane film의 Raman spectra를 보여주고 있다. 단량체와 u.v. radiation을 조사하지 않은 경우에는 2258cm^{-1} 에서만 peak가 관측되나, u.v. radiation을 조사함에 따라 2077cm^{-1} 에서 peak가 새로이 생성되는데, 이는 삼중 결합들을 따라 chain간 가교 반응이 진행되는 것을 의미한다.¹ 조사시간이 증가함에 따라 2077cm^{-1} 에서의 peak의 세기가 점점 증가하고 있는 것으로보아 u.v. radiation의 조사시간이 증가할수록 가교 반응의 진행 정도도 또한 증가함을 알 수 있다.

u.v. radiation을 조사하지 않은 film과 조사한 film의 응력-신장 곡선에서는 가교결합된 film은 가교되지 않은 film보다 응력과 신장이 증가하였다. 이는 화학적인 가교 결합이 hard domain내에서 형성되었기 때문에 외부변형에 의한 hard domain의 파괴가 적기 때문인 것으로 생각된다.

Hexadiyne-diol chain extender를 사용한 경우는 u.v. radiation보다는 주로 열처리에 의하여 가교반응이 진행된다. DSC thermogram에서 130°C 이후에 큰 흡열 peak가 나타나는데 이 흡열 peak는 삼중 결합들간의 반응에 의한 것으로 생각된다. 이는 hexadiyne monomer를 u.v. radiation을 조사하여 준 시료의 Raman spectrum에서는 변화가 없었으나 열처리를 한 경우에는 2077cm^{-1} 에서 peak가 새로이 생성된 것으로서 확인하였다.

열에 의하여 가교된 polyurethane도 또한 높은 파단응력을 보였다.

그림 2는 반응시간이 경과함에 따라 가교제의 isocyanate기와 urethane기가 반응을 하여 allophanate기를 형성하면서 분자량이 증가하는 것을 보여주고 있다. 가교제에있는 isocyanate기의 함량이 urethane기에 대해 50% mole비를 가지는 경우에서의 분자량의 증가가 25% mole비의 경우보다 빠르게 증가하고 있다.

Allophanate기의 생성을 확인하기 위하여 ^{13}C -NMR을 사용하였다. ^{13}C -NMR에서 urethane기의 carbonyl의 chemical shift값은 약 154ppm이다. 그러나 allophanate기가 생성되면 carbonyl peak는 split되며 chemical shift값은 변하게 된다.² 반응 후 ^{13}C -NMR spectrum에서 carbonyl peak가 split되고 chemical shift값이 변화하는 것으로 보아 allophanate기가 생성되면서 가교 반응이 진행된 것으로 생각된다.

가교제의 함량이 많아질수록 응력-신장 곡선에서 보다 큰 응력값을 나타내었고, 배향 거동에 있어서는 특이한 배향거동을 보였다.

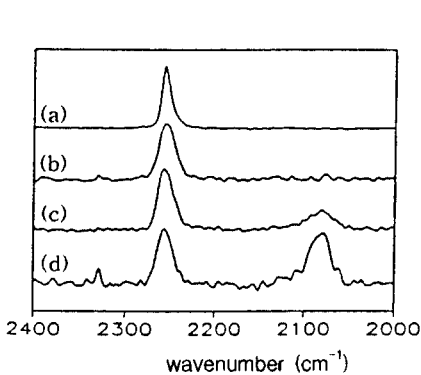


Fig 1. The Raman spectra of polyurethane containing diacetylene group. (a) diacetylene monomer, (b) unirradiated sample, (c) 1hr u.v. light irradiated sample, (d) 3hr.

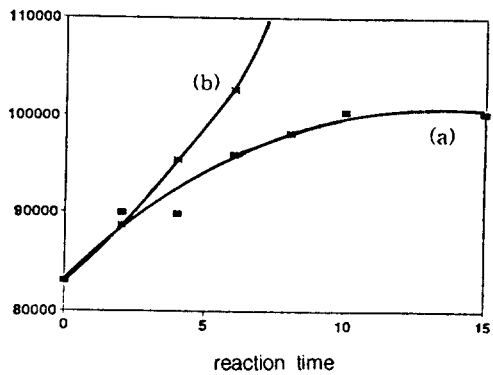


Fig 3. The variation of M.W. as a function of reaction time. (a) 25% mole ratio of isocyanate to urethane groups, (b) 50% mole ratio of isocyanate to urethane groups,

참고자료

1. A. J. Melveger, R. H. Baughman, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 11, 603 (1973)
2. A. Šebenik, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A23(3), 369 (1986)