

Segmented Block Copolymer 의 구조와 특성관계

1. Hard Segment 함량이 변형거동에 미치는 영향

도문석, 이한섭, 서승원*
 인하대학교 섬유공학과, *효성 T&C

1. 서론

Polyurethane 은 Segmented Block Copolymer 로써 Tg 가 상온 보다 낮은 segment 와 상온 보다 높은 segment 간의 열역학적 불친화성으로 인해 미세 상분리 구조를 갖는다¹. 이중 전자를 Soft Segment (S.S.)라 하고 후자를 Hard Segment(H.S.)라 한다. S.S.는 낮은 Tg 로 인해 상온에서 rubbery 한 성격을 띄며 이로 인해 polyurethane 에 탄성을 부여하고 H.S.는 높은 Tg 로 인해 상온에서 glassy 한 성격을 띄므로 물리적 가교 역할과 충전제 역할을 한다. 이런 polyurethane 은 중합 당시의 화학적 조성과 중합 방법에 따라 다양한 내부 구조를 가지며 이로 인해 결과적으로 다양한 물리적 성질을 나타내고 있다². 이렇게 물리적 가교에 의해 형성된 polyurethane 은 화학적 가교가 되어있는 고무와는 달리 열에 의해 재생이 가능하고 toughness, flexibility, resilience 및 resistance 등의 우수한 물성을 가지므로 산업적으로도 많이 사용되어지고 있다.³ 지금까지 많은 연구자들에 의해서 다양한 model polyurethane 의 구조를 여러 가지 방법으로 규명하려는 연구가 진행되어 오고 있다. 본 연구에서는 S.S.의 분자량을 일정하게 유지하면서 H.S.의 함량을 변화시켜 발생하는 내부 구조의 변화가 polyurethane 의 변형 거동에 미치는 영향을 FTIR, synchrotron SAXS 방법을 사용하여 관찰하였다.

2. 시료

Hard segment 로는 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate) (MDI)를 soft segment 로는 분자량이 1800 인 poly(tetramethylene oxide) (PTMO)를 사용하였고 chain extender 로 1,4-butanediol (BD)을 사용하여 1 단계 중합으로 polyurethane 을 합성하였다. 중합 당시 MDI : PTMO : BD 의 비율을 달리 함으로 hard segment 의 함량을 조절하였으며 그 비율은 아래 표 1 과 같다.

표 1. Polyurethane 의 화학적 조성

Name (H.S. wt%)	PTMO : MDI : BD
PU1 (22.0)	2 : 3 : 1
PU2 (26.1)	1 : 2 : 1
PU3 (42.5)	1 : 4 : 3
PU4 (52.9)	1 : 6 : 5
PU5 (65.4)	1 : 10 : 9

3. 실험 방법

1. FTIR

시료를 film casting 하여 적당한 두께로 만든 후 일축 연신기를 통해서 일정 draw ratio 로 당기면서 (혹은 relaxation)하면서 IR data 를 얻는다. 얻은 data 중 carbonyl 기의 peak 중 수소 결합된 부분과 안 된 부분으로부터 hard domain 의 거동과 soft segment 의 거동을 Dichroic ratio 와 Orientation function 을 구하여 관찰한다.

2. Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

본 실험을 위하여 포항 가속 연구소에 있는 Synchrotron X-ray source 를 사용하였다. X-ray beam path 에 일축 연신기에 장착된 시료를 삽입하여 연신에 따른 domain 의 변화거동을 one dimensional position sensitive detector 를 사용하여 관찰하였다. 각 draw ratio 마다 일정한 relaxation time 을 부여하여 평형상태를 유지한 후 SAXS data 를 얻었다.

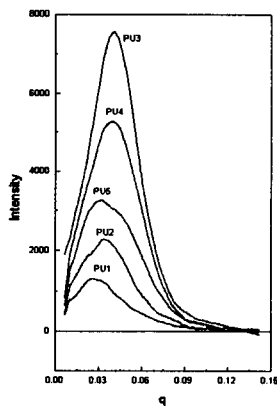


그림 1 각 시료의 saxs profile

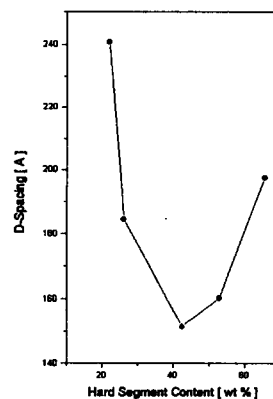


그림 2. D-spacing 비교

4. 결과 및 고찰

위의 그림 1은 여러 polyurethane 시료의 SAXS profile이다. 산란강도가 최대가 되는 q 값으로부터 계산된 Long Spacing을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보면 H.S.의 함량이 증가함에 따라 D-spacing 값은 약 40%를 기점으로 D-spacing 값의 증감이 바뀔 수 있다. 이는 H.S. 함량이 시료(PU1)의 경우에는 S.S.가 matrix가 되고 hard domain (H.D.)이 S.S. matrix에 isolated된 섬의 형태로 disperse되어 있는 구조(Sea island)를 보이다가 점차 H.S.의 함량이 증가함에 따라 lammelar 구조로 바뀌므로 D-spacing이 감소하는 경향을 보인다. 그러나 H.S.의 함량이 40 ~ 50% 이상 증가하게 되면 상이 전이(phase inversion)되어 H.S.가 matrix가 되고 반대로 S.S.가 isolated된 섬이 되는 전자와는 반대의 Sea island 구조를 띄게 되어 Soft domain (S.D.)간의 거리를 D-spacing으로 보여주게 되어 점차로 커지는 경향을 보인다. 이런 구조를 증명하기 위하여 IR Dichroism 실험을 통하여 얻은 Orientation function 값을 다음 그림 3과 4에 보여 주었다. 그림 3의 PU2의 경우에는 lamella 형태의 H.D. 구조를 가지므로 연신초기에 lamella의 장축이 연신방향으로 배향되어 결과적으로 segment의 배향은 음의 값을 나타내는 negative orientation 현상을 나타낸다. 그러나 연신의 정도가 더욱 증가하면 segment가 연신방향으로 배향하여 배향함수의 값이 다시 positive으로 돌아서는 경향을 보인다. 이런 결과는 H.D.의 회전이나 붕괴에 의한 결과임이 알려져 있다⁴. 그림 5에 연신비의 증가에 따른 PU2 시료의 D-spacing의 변화를 나타내었다. D-spacing이 연신비 2까지는 지속적으로 증가하지만 그 이상에서는 급격하게 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이와 같은 D-spacing의 증가가 반전되는 draw ratio와 그림 3의 배향함수값이 음의 값에서 양의 값으로 반전하는 draw ratio가 매우 유사한 사실로부터 H.D.의 붕괴가 일어나는 연신비를 확인할 수 있다. 반면 그림 4의 PU5의 경우에는 그림 3에서 관찰된 negative orientation의 경향을 볼 수 없다. 이는 PU5 시료의 경우는 H.D.이 matrix로 존재하여 외부에서 가하여진 힘에 의하여 연신 초기에 H.D.의 회전 없이 붕괴 및 배향이 발생하여 negative orientation 현상이 발생할 수 없기 때문이다. 이와 같은 실험의 결과로 비추어 보아 H.S.함량이 40 ~ 50% 정도에서 Sea island 구조의 상전이가 발생함을 알 수 있다.

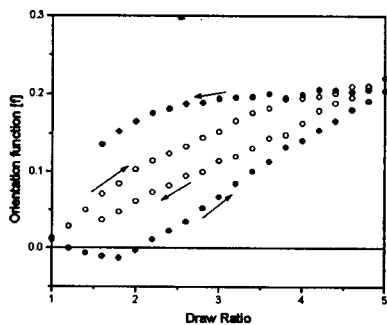


Fig. 3 Orientation function (f) of 1703 cm^{-1} (●) and 1732 cm^{-1} (○) bands of PU2 as a function of draw ratio (→ : deformation, ← : relaxation)

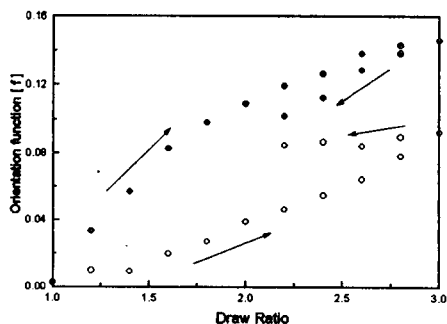


Fig. 4 Orientation function (f) of 1703 cm^{-1} (●) and 1732 cm^{-1} (○) bands of PU5 as a function of draw ratio (→ : deformation, ← : relaxation)

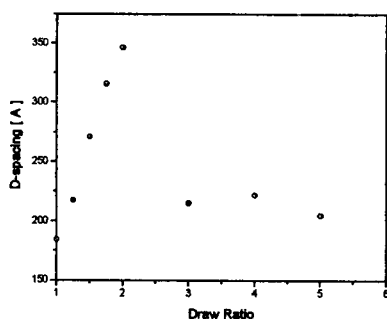


Fig 5. D-spacing Vs Draw Ratio of PU2

Reference

1. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 2nd Ed. Vol. 13, John Wiley & Sons (1988)
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York (1992)
3. S. B. Lin, K. S. Hwang, S. Y. Tsay, S. L. Cooper, Colloid & Polymer Sci. 263, 128, (1985)
4. 유소라, 이한섭, 서승원, Polymer(Korea), Vol. 21, No. 3, 467, (1997)