

Tensile Deformation Behaviour of Segmented Poly(urethane urea) Elastomers

김정환, 김상용

서울대학교 섬유고분자공학과

I. Introduction

Polyurethane 탄성체는 고무와 같이 신도가 크고 탄성회복률이 높은 것이 특징이다. 일반적인 변형 거동 양상은 고무의 그것과 유사하며 인장강도와 탄성계수가 커 우수한 인장 성질을 보인다. Polyurethane 탄성체는 분자량 600~3,000으로 2차 전이온도가 실온 이하인 굴곡성의 soft segment와 강한 분자간력에 의해 강직한 결정 구조를 갖는 hard segment로 이루어진 block copolymer이다[1,7]. 이들 서로 다른 두 segments간의 열역학적 불친화성으로 인하여 같은 종류끼리 모이는 미세 상분리 구조가 형성되며[2,3] polyurethane 탄성체 특유의 물성들은 이 미세 상분리에 기인한다. 즉, 유리상태(glassy state) 혹은 결정상태로 존재하는 hard segment가 가교점(crosslink point)으로 작용하여 고무상(rubbery state)인 soft segment의 유동성 및 분자 사슬간 미끄러짐을 제한하면서 높은 탄성을 갖도록 해 준다[1,2]. 미세 상분리 정도를 조절하는 인자들로써는 공중합 조성, block length, 양쪽 segments 중 어느 하나의 결정성 등이 있는데, 사슬 연장제로서 diols 대신 diamines를 사용하는 poly(urethane urea)의 경우 urea 단위 사이에 3차원 수소결합이 형성되어 hard segment domain의 응집력이 매우 커지므로 diols를 사슬 연장제로 사용한 polyurethane보다 미세 상분리 거동이 좋아 열적 성질과 역학적 성질이 우수하다 [2,5].

강한 응집력을 갖는 hard segment domain의 존재가 poly(urethane urea) 탄성체에 높은 인장 강도와 modulus를 제공하지만, 한편으로는 반복된 하중을 받음에 따라 응력 완화(stress softening)가 일어나는 원인이 된다[4]. 전반적으로 고무의 인장 변형 거동과 유사한 거동을 보이지만 고신장 영역에서의 응력 완화로 응력-변형을 곡선의 형태에 차이가 생기는 것도 여기서 비롯된다고 할 수 있다.

Hard segment의 함량은 hard domain의 형태 변화와 결정화에 중요한 영향을 미치는 인자 중 하나로서, 궁극적으로는 PEUU의 구조적 특징으로부터 비롯되는 변형 거동과도 상당한 연관성을 가지는 것으로 알려진다. 본 연구에서는 hard segment의 함량을 각각 달리 한 segmented poly(urethane urea) 탄성체에 대해 인장 시험을 행하여 hard segment 함량 변화로부터 비롯되는 구조적 특징의 변화가 탄성체의 변형 거동에 미치는

영향을 살펴보고 그 변형 거동을 고무탄성이론으로부터 예상되는 변형 거동과 비교함으로써 탄성 특성을 고찰하였다. 또한 cyclic stress-strain 실험을 통해 변형과 회복 과정에서 생기는 stress hysteresis를 측정함으로써 변형에 의한 탄성의 손실과 응력의 완화, 영구 변형 등에 대해 고찰해 보았다.

II. Experimental

1. Polyether poly(urethane urea)의 합성 및 시료 준비

Polyether poly(urethane urea)(PEUU)의 제조를 위하여 poly(tetramethylene ether glycol) (PTMEG, M.W.=1950), 4,4'-methylene bis(phenylene isocyanate) (MDI, M.W.=250), propylene diamine (PD, M.W.=74) 등이 사용되었다. 2단계 중합법 (prepolymer법)으로 hard segment의 함량이 각기 다른 4종류의 고분자를 중합한 뒤 DMAc에 녹여 만든 20% 용액으로부터 film을 casting하였다. Film의 두께는 0.05mm, 폭은 7mm, 길이는 8cm 정도이다.

2. 인장 성질 측정

제조한 film상 시료를 Instron(model 5565)을 사용하여 일축 신장함에 의해 응력-변형을 관계를 측정하였다. Crosshead speed는 50mm/min이고 파지 거리는 20mm로 하였다.

Stress hysteresis는 시료에 일정 속도로 가중-제중함에 의해 생기는 신장-회복 곡선으로부터 구하는데, 가중 곡선 아래의 면적에 대한 가중-제중 곡선 사이의 면적의 비로 계산하였다. 변형률에 따른 hysteresis의 변화를 볼 때는 전 단계의 이력에 기인한 영향을 없애기 위해 측정하고자 하는 신장비별로 각기 다른 시료를 사용하여 hysteresis를 측정하였다.

Table 1. Description of Segmented Poly(urethane urea) samples.

Sample	Molar Ratios (MDI:PD:PTMEG)	MDI contents (wt%)	Hard Segment Contents (wt%)	MDI Units Per Hard Segment	GPC Analysis	
					M _n	M _w
SP-1	2 : 1 : 1	19.8	22.7	<2>	91,728	143,347
SP-2	3 : 2 : 1	26.3	31.5	<3>	82,765	129,641
SP-3	4 : 3 : 1	31.5	38.5	<4>	59,615	89,324
SP-4	5 : 4 : 1	35.8	44.2	<5>	52,649	80,855

III. Results and Discussion

본 연구에 사용된 4종류의 poly(urethane urea) 시료들은 일정 비율의 soft segment에 대하여 상용하는 hard segment의 함량을 각각 달리 하여 제조한 것이다. Fig. 1에 이들 시료들에 대한 일축 인장 시험 결과를 나타내었다.

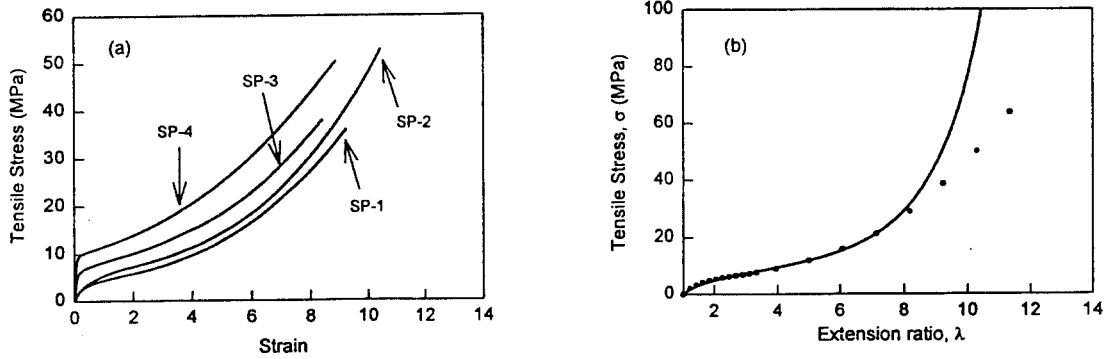


Fig. 1. Stress-strain curves of segmented poly(urethane urea) samples.
 (a) Stress-strain responses of poly(urethane urea) with different hard segment contents.
 (b) Comparison of stress-strain curves calculated from van der Waals network theory (solid line) with experimental results (data points); SP-1 sample (Young's mod.=10MPa); max. extension ratio $\lambda_m=13.28$, interaction parameter $a=0.18$.

Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이, hard segment의 함량이 증가함에 따라 같은 신장비에서의 응력 전달이 크게 나타남을 알 수 있는데, 이것은 MDI 증가로 인해 $-C=O$ 와 $-NH$ 간에 수소결합을 하는 분자들이 늘어남에 따라 hard segment domain 내부의 응집력이 커짐을 의미한다. Fig. 1(b)에서는 측정된 PEUU의 응력-변형률 관계를 고전 고무 탄성 이론에 의해 계산된 응력-신장비 곡선과 비교하여 보았다. 고무 탄성 이론으로는 분자간 상호 작용력과 부피 효과를 고려한 van der Waals network 이론을 채택하였다[8]. Film상 시료가 신장됨에 따라 soft segment의 분자사슬의 conformation은 random coil상태에서 직쇄상으로 펼쳐지게 되고 soft segment로부터 hard segment로 하중이 전달되면 hard segment는 강한 분자간 작용력에 의해 신장을 방해함으로써 응력이 걸리게 된다. 신장력을 제거하면 soft segment는 엔트로피 탄성에 의해 가역적으로 원래 상태로 되돌아 오게 되어 고무 탄성을 발현하게 된다. 그러나 완전히 100% 회복되는 것은 아니고 잔류 신장이 남게 되는데, 이는 hard domain 내의 수소결합이 깨지면서 분자쇄들이 미끄러지게 됨에 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 2는 반복 가중-제중시의 응력-변형률 관계를 연속적으로 보여주고 있다. 한 시료에 대하여 각 cycle에서의 변형률 수준을 증가시키면서 일련의 신장-회복 실험을 행하였다. 각 단계에서의 변형률 수준이 높아짐에 따라 점차로 탄성 회복이 저하됨을 알 수 있고, 이에 따라 영구 변형이 생기는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 hard segment의 함량이 많을수록 더 심화된다. 신장과 회복의 과정에서 발생하는 열에너지로 인하여 stress hysteresis가 유발되며 hysteresis의 크기는 신장비가 클수록, 그리고 hard segment의 함량이 많을수록 크게 나타난다. Fig. 3에 신장비에 따른 stress hysteresis의 변화를 나타내었다. Poly(urethane urea) 탄성체에 대한 반복적 탄성 회복 실험에서 나타나는 이러한 현상들은 hard segment domain 내의 수소 결합에 의한 물리적인 가교 결합이 하중을 받아 파괴됨으로써 hard domain의 소성 변형이 일어나 제중 후에도 비가역적인 상태가 되기 때문에 발생하는 것으로 생각된다.

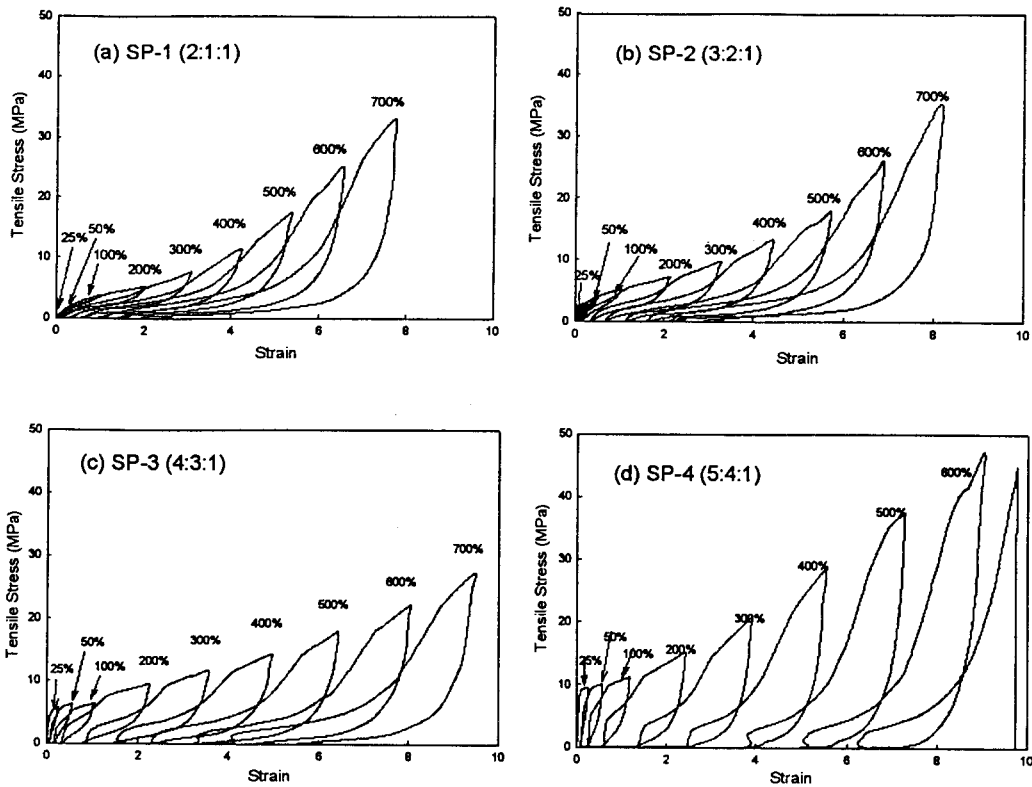


Fig. 2. Stress-strain curves for successively increasing cyclic deformation of different composition samples polyether poly(urethane urea) elastomer based on 4,4'-MDI-PD-PTMEG.

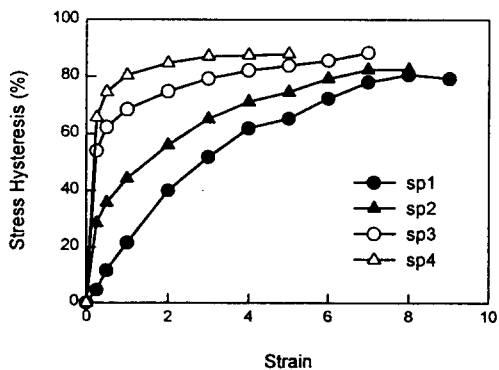


Fig. 3. Stress hysteresis as a function of strain in polyether poly(urethane urea) elastomers based on 4,4-MDI-PD-PTMEG.

IV. Conclusions

Poly(urethane urea)의 일축 인장에 의한 변형 거동은 주로 hard segment의 함량에 따른 hard domain의 형태 변화에 의해 지배된다. 일반적인 응력-변형률 곡선의 개형은 고무와 유사하며 중간 신장 영역까지는 고전 고무 탄성 이론으로도 해석이 가능하지만, 고신장 부분에서는 고무 탄성 이론이 stress hardening을 요하는 반면 poly(urethane urea)의 경우 stress softening이 일어나 곡선으로부터 이탈하게 된다. 신장비가 증가함에 따라 탄성 회복이 저하되고 영구 변형이 생겨나게 되며, hysteresis 정도도 커지게 된다. Hard segment의 함량이 많을수록 이러한 경향은 더욱 심화되며, 이는 hard domain의 형태 파괴와 연관성이 있는 것으로 생각된다.

V. References

1. J. H. Saunders, and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Wiley Interscience, New York, 1962.
2. 안태완, 이수열, 이상원, 정한모, *Polymer(Korea)*, **14**, 5, 497 (1990).
3. K. K. S. Hwang, G. Wu, S. B. Lin, and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1677 (1984).
4. C. S. Paik Sung, T. W. Smith, C. B. Hu, and N. H. Sung, *Macromolecules* **12**, 538 (1979).
5. C. S. Paik Sung, C. B. Hu, and C. S. Wu, *Macromolecules*, **13**, 111(1980).
6. C. S. Paik Sung, T. W. Smith, and N. H. Sung, *Macromolecules*, **13**, 117 (1980).
7. C. B. Wang, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775 (1983).
8. H. G. Kilian, *Polymer*, **22**, 259 (1981).