

Segmented Block Copolymer 의 구조와 특성관계 II. Hard Segment 함량이 열적거동에 미치는 영향

도문석, 이한섭, 서승원*

인하대학교 섬유공학과, *효성 T&C 중앙연구소

1. 서론

Segmented block copolymer 인 polyurethane 은 열역학적으로 불친화성을 갖는 두 segment unit (Hard segment unit 과 Soft segment unit)에 의해 미세 상분리 현상이 나타나며 그 결과 hard-segment-rich hard domain 과 soft-segment-rich soft matrix 구조를 갖는다. 상온보다 높은 유리전이온도를 갖는 hard segment 와 낮은 유리전이온도를 갖는 soft segment 의 특성으로 인해 polyurethane 은 열가소성 탄성체의 성질을 갖으며 두 성분의 조성비에 따라 넓은 범위의 역학적 성질을 나타낸다. 이런 polyurethane 은 중합 당시의 hard^{1,2}와 soft segment^{1,3}의 종류, soft segment 의 분자량, 분자량 분포^{4,5}, 중합방법등에 따라 그 구조나 물성의 현격한 차이를 보인다. 따라서 그 사용용도나 온도등에 따라 그 요구 되어지는 특성이 다르게 된다. 본 연구에서는 soft segment 의 분자량을 일정하게 유지하면서 hard segment 의 함량을 다양하게 하여 중합한 polyurethanes 을 이용하여 hard segment 의 함량에 대한 열적 안정성을 살펴보기 위하여 포항의 synchrotron small angle x-ray scattering (SAXS)과 FTIR 을 사용하였다.

2. 시료

다양한 hard segment 함량의 polyurethanes 을 1 단계 중합으로 합성하였다. Hard segment 로는 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI)를 사용하였고 soft segment 는 poly(tetramethylene oxide) (PTMO)를 사용하였으며 1,4-butanediol (BD)을 이용하여 chain extension 반응을 하였다. 이들의 비율을 달리하면서 hard segment 의 함량을 다음 표 1 과 같이 조절하였다. 모든 시료는 DSC 로부터 구한 order-disorder transition temperature (T_{ODT})보다 약 30~40 °C 정도 낮은 온도에서 12 시간 열처리하여 가장 안정한 구조를 유도하였다.

Name	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5
H.S. wt%	22.0	26.1	42.5	52.9	65.4

표 1. 각 시료의 명명과 조성

1. 실험방법

1. Synchrotron Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

포항의 synchrotron x-ray source 를 사용하여 실험을 수행하였다. Heating cell 에 맞는 시료를 만들어 polyimide film 으로 밀폐한 후 heating block 안에서 온도를 단계적으로 증가시키면서 saxs data 를 얻었다. 각 온도 단계에서 안정한 구조를 얻기 위하여 일정 시간의 relaxation time 을 부여하였다.

2. FTIR

원형 KBr Disc 위에 polyurethane solution 을 casting 하여 적당한 두께의 시료를 만든 후 일정 온도에서 열처리한다. 만들어진 시료에 서서히 열을 가하면서 IR spectrum 을 얻는다. 온도를 가한 후 안정한 구조를 얻기 위해 relaxation 시간을 약 10 분 정도로 하였다. 얻은 spectrum 중 수소결합된 carbonyl stretching band 와 수소결합을 하지 않은 band 의 거동을 이용하여 polyurethane 의 열적 안정성 등을 관찰하였다.

2. 결과 및 고찰

그림 1 은 PU3 의 온도에 따른 saxs profiles 를 3 차원적으로 나타낸 것이다. 온도의 증가에 따라 domain spacing (d-spacing) 을 나타내는 scattering maximum q (q_{max}) 는 점점 작아짐을 알 수 있다. 즉, d-spacing 은 q_{max} 와 서로 반비례 관계를 나타내므로 온도에 따라 d-spacing 이 서서히 증가함을 알 수 있다. 그림 2 는 온도에 따른 d-spacing 을 나타낸 것이다. 이런 결과는 온도의 증가에 따라 상온에서 열역학적인 불친화성으로 인해 분리되었던 segment 들의

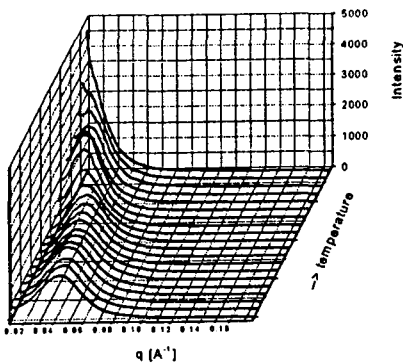


그림 1. 3-D plot of PU3 SAXS profiles

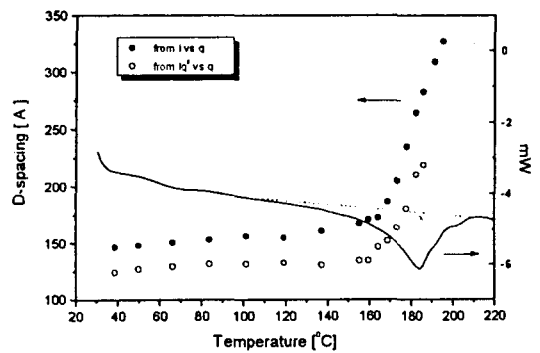


그림 2. D-spacing vs Temperature

상용성과 mobility 가 증가하게 되고 따라서 분리되었던 segment 의 mixing 이 시작되어

segment 간의 수소결합으로 형성된 hard domain 의 disruption 을 유발하기 때문이다. 그림 2 는 1 차원적 라멜라 구조를 가정한 d-spacing (from I vs q)과 3 차원적으로 등방인 라멜라 구조를 가정한 d-spacing (from Iq² vs q)과 DSC 결과를 나타내었다. 두 경우 모두 d-spacing 이 초기에 는 온도에 의해 거의 변화가 없거나 서서히 증가하는 현상을 보이다가 약 170°C 에서부터 급격한 증가를 보인다. 이는 열분석(DSC)에 의해 나타나는 T_{ODT} 보다 약 10~20°C 정도 낮은 온도이다. 따라서 domain 의 disorder 가 활발히 시작되는 시점에서부터 d-spacing 이 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 이런 결과는 invariant (Q)의 변화, interfacial thickness (E)와 interface 의 면적과 volume 의 비에 비례하는 porod constant (Kp)의 변화에서도 볼 수 있다. Invariant (Q)는 다음의 식에서 볼 수 있듯이 두 segment 의 volume fraction 의 곱과 두 phase 의 전자 밀도 차의 곱에 비례한다⁶⁻⁸. 따라서 온도의 증가는 위에서 언급한 바와 같이 상분리된 구조의 disruption 유발하므로 위의 식에서 보듯이 전자 밀도의 차이가 줄어드는 효과를 나타

$$Q \propto \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$$

내고 그 결과 invariant (Q)는 그림 3 에서 보는 바와 같이 감소한다. 초기에는 감소가 천천히 일어나다 약 150°C 정도에서부터 급격히 변함을 알 수 있다.

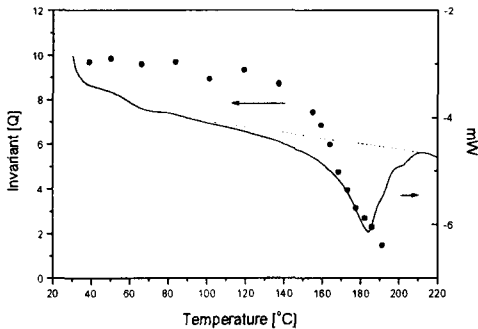


그림 3. Invariant (Q) vs Temperature

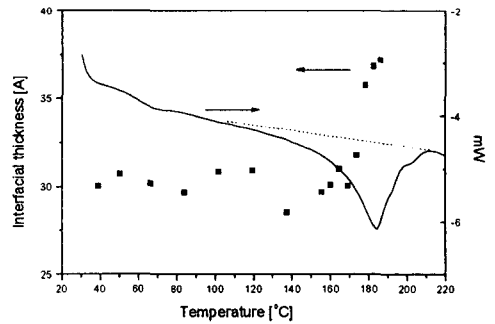


그림 4. Interfacial thickness (E) vs Temperature

상분리에 의해 형성된 두개의 상의 계면에서 전자 밀도가 급격하게 변화할 경우에는 다음의 Porod law 가 성립이 된다. 그러나 실제 고분자는 thermal density fluctuation 이나 diffuse

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{K_p}{q^4}$$

phase boundary 등에 의해 sharp 한 interface 를 갖지 못하므로 porod law 에서 벗어나게 된다. 본 연구에서는 전자밀도의 변화가 선형적인 model 을 가정하여 다음의 공식을 적용시켜 I(q)q⁴ vs q²의 plot 으로부터 얻은 기울기와 절편으로부터 E 와 Kp 를 각각 구하였다.

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \cong \frac{K_p}{q^4} \left(1 - \frac{E^2 q^2}{12}\right)$$

Interfacial thickness (E)는 상분리된 polyurethane 의 hard domain 과 soft domain 의 계면의 두께로서 E 값으로부터 상분리의 정도를 간접적으로 알 수 있다. 일반적으로 상분리가 잘 된 구조의 경우는 E 값이 작고 온도에 따라 ordered hard domain 의 붕괴가 발생하면 E 값은 커진다. 그림 4 에서 보는 바와 같이 온도의 상승에 따라 E 값의 변화가 초기에는 거의 변화가 없다가 약 170°C 부근에서 갑자기 증가함을 알 수 있다. 마찬가지로 위의 방식으로 얻은 porod constant (Kp)는 다음의 식과 같이 표시할 수 있다.

$$K_p = 2\pi i_e \bar{\eta}^2 \left(\frac{S}{V} \right)$$

식에서 보는 바와 같이 Kp 는 단위 부피당 계면의 면적 (specific surface area)에 비례하는 값을 알 수 있다. 따라서 상분리가 잘 일어나 hard domain 과 soft matrix 간의 interfacial area 가 많은 경우에는 그 값이 크고 domain 이 disordered state 가 되어 interfacial area 가 줄어들면 그림 5 에서 보는 바와 같이 약 150°C 정도에서 Kp 값이 급격히 작아짐을 알 수 있다. FTIR 실험의 결과, 즉 각 온도에 따른 수소결합 carbonyl stretching band 와 수소결합을 이루지 않은 carbonyl stretching band 의 intensity 의 변화를 그림 6 에 나타내었다. 그림에서 보듯이 약 150°C 까지는 수소결합을 하지않은 carbonyl stretching band 의 intensity 변화는 미비하나 그 이후부터의 변화는 급진적임을 알 수 있다. 이는 150°C 까지는 hard domain 의 열적 안정성이 있으나 그 이후 온도부터 domain disruption 이 일어남을 보여준다. 이 온도 범위를 앞에서 언급한 여러 인자들, 즉 Kp, E, Q, d-spacing, 들과 비교하여보면, Kp 와 Q 의 경우는 FTIR 실험의 결과와 같은 온도에서 거동을 나타내지만 나머지는 이보다 약 20°C 정도 높은 온도에서

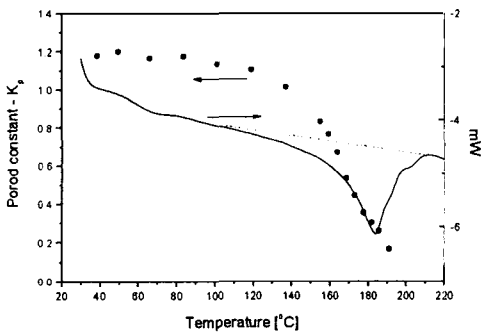


그림 5. Porod constant (Kp) vs Temperature

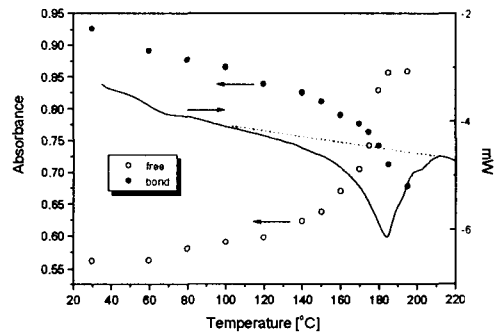


그림 6. Thermal stability of PU3 vs Temperature

변화를 나타내었다. 이는 domain disruption 이 시작된 후 바로 domain 의 전체를 붕괴시키지는 않고 외부만이 영향을 받아 domain 간의 거리에는 영향을 주지않는다. E 값의 경우도 이와 비슷한 현상을 보이는 것으로 보아 domain disruption 초기에는 외부 변형의 형태가 선형적인 형태를 유지하면서 변형이 이루어짐을 알 수 있다. 반면에 Kp 와 Q 의 경우에는 E 와 d-spacing 보다 낮은 온도에서 변화가 이루어지는 현상을 보인다. 150°C 에서의 외부 변

형은 hard domain 과 soft matrix 사이의 interfacial area 를 줄이는 요인이 되며, 둘 사이의 전자 밀도 차이를 줄이는 요인이 되기도 한다. 그러므로 이런 현상에 민감한 인자인 K_p 와 Q 가 E 와 d-spacing 보다 낮은 온도에서 변화는 결과를 나타낸다.

3. Reference

1. C.M.Brunette, S.L.Hsu, M.Rossmann, W.J.MacKnight, N.S.Schneider, *Polym. Eng. Sci.* **1981**, 21, 668
2. G.L.Wilkes, J.A.Emerson, *J.Appl.Phys.* **1976**, 47, 4261
3. F.A.Müller, S.B.Lin, K.K.S.Hwang, K.S.Wu, P.E.Gibson, S.L.Cooper, *Macromolecules* **1985**, 18, 32
4. T.Hashimoto, K.Sasaki, H.Kawai, *Macromolecules* **1984**, 17, 2812
5. T.Nishi, T.T.Wang, T.K.Kwei, *Macromolecules* **1975**, 8, 227
6. Y.Li, T.Gao, J.Liu, K.Linliu, C.R.Desper, B.Chu, *Macromolecules* **1992**, 25, 7365
7. T.P.Russell, J.T.Koberstein, *J.of Polymeer Sci.Polymer Physics* **1985**, 24, 1109
8. J.T.Koberstein, T.P.Russell, *Macromolecules* **1986**, 19, 714