

## 소각 X선 산란 및 적외선 분광법을 이용한 폴리우레탄- 폴리우레탄우레아 블렌드의 구조특성

유승익, 이태연, 이한섭, 서승원\*  
인하대학교 섬유공학과, \*(주)효성 섬유 연구소

### The Studies on Morphology and Structure of Polyurethane-Polyurethaneurea Blends Using Synchrotron SAXS and FTIR Methods

Seung Ick You, Tai Yeon Lee, Han Sup Lee and Seung Won Seo\*

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

\*Fiber R&D Center, Hyosung Co., Anyang, Korea

#### 1. 서 론

Polyurethane계 segmented block copolymer(PU)는 경직한 분자쇄인 hard segment(HS)와 유연한 구조의 soft segment(SS)로 구성되며 각 segment들은 열역학적 불친화성으로 인하여 각각 hard와 soft domain(HD와 SD)을 형성하며 미세 상분리된 구조를 갖는다. 이 중 HS간 수소결합에 의해 형성된 HD는 상온에서 유리상으로 존재하며 물리적 가교점과 충전제 역할을 하고, SS는 고무 상으로 존재하므로 높은 신장성과 엔트로피적 탄성을 발현하는 역할을 한다. 따라서 PU의 물성 특성은 두 segment의 구조 및 이들이 형성하는 각 domain의 구조에 의해 결정된다고 할 수 있다. 실제로 PU는 각각의 원하는 용도와 물성에 따라 서로 다른 구조로 설계되는데 크게 HS의 구조변화에 따라 polyurethane(PU)과 polyurethaneurea(PUU)로 나뉘어지며 SS로서 저분자량의 polyether 또는 polyester가 사용된다. 이 중 HS의 구조는 탄성 회복률이나 열 안정성과 같은 탄성체로서 가장 중요한 특성에 민감하게 반영되는데 현재까지 이와 관련된 구조-물성간 상관관계 연구는 많은 진전을 거듭하여 왔다. 그러나 상기 대표적인 두 가지 형태의 PU간 물성을 절충하거나 미세한 범위내에서 조절하기 위한 연구는 아직 미진한 단계로 각각의 용도나 공정조건상에 필요한 최적의 물성을 구현하고 이에 따른 구조-상관관계를 확립한다는 점에서 연구 필요성이 높은 분야라 할 수 있다. 이러한 목적으로 본 연구에서는 여러 가지 조성의 PU/PUU blend를 만들고 이들의 구조 및 상분리 여부를 열분석, small angle X-ray scattering(SAXS) 및 FTIR을 이용하여 분석하였다. 또한 열적특성 및 order-disorder transition(ODT) 현상을 관찰하고 이로부터 PUU/PU blend의 내부구조 모델을 제시하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

본 연구에 사용된 PU 및 PUU는 diisocyanate로서 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)와 chain extender로서 각각 1,4-butanediol과 propylene diamine을 사용하였으며 soft segment로서 분자량이 2000g/mol인 poly(tetramethylene oxide)(PTMO)를 사용하였다. 두 물질의 blend는 조성비에 따라 용액상태에서 혼합 후, 이를 film casting하여 얻어졌으며 FTIR과 SAXS 실험을 위하여 film 두께를 10 $\mu$ m와 1mm가 되도록 조절하였다. 모든 시료는 80°C에서 24시간 annealing하여 사용하였다. 표 1은 blend 시료의 화학조성 및 혼합비를 나타낸다.

표 1. PU/PUU blend의 화학적 조성

Sample Name	Blend Ratio (wt%) PUU/PU	Sample Name	Blend Ratio (wt%) PUU/PU	Mole Ratio MDI:PTMO:쇄연장제
PUU 100	100/0	PUU 40	40/60	2 : 1 : 1 (two step-solution polymerization)
PUU 80	80/20	PUU 20	20/80	
PUU 60	60/40	PU 100	0/100	

### 2-2. Small Angle X-ray Scattering(SAXS)

본 SAXS 실험을 위하여 포항 가속기 연구소의 synchrotron X-ray source를 사용하였다. 각 시료를 X-ray beam path에 장착된 heating setup에 위치한 후 상온에서 270°C까지 약 10°C 간격으로 승온시키며 2-D CCD array detector를 사용하여 SAXS pattern을 얻었다. 또한 이로부터 1-D SAXS pattern을 얻고 blend 물질의 열적 안정성 및 HD의 ODT 현상을 관찰하기 위하여 온도에 따른 1-D 및 2-D SAXS pattern의 변화, 두상간 거리의 변화, invariant 및 Porod constant 등을 관찰하였다. SAXS 실험 결과는 FTIR 및 열분석 결과와 비교 분석하였다.

### 2-3. FTIR

적외선 분광법을 이용한 PUU/PU blend의 온도에 따른 내부구조의 변화는 FTIR chamber에 장착된 heating setup을 이용하여 SAXS 실험과 동일하게 진행되었다. 각 domain의 ODT 및 열적 안정성은 carbonyl 신축진동 peak에서 HS를 대표하는 urea peak(1635cm<sup>-1</sup>) 및 수소결합된 urethane peak(1708cm<sup>-1</sup>)의 흡수도 변화로부터 측정하였으며 전체 carbonyl peak area에 대한 상기 두 peak의 면적 비로부터 상대적인 상분리도 값을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 PUU와 PU는 SS의 구조나 HS함량 등은 모두 동일하나 HS 내에 각각 urethaneurea와 urethane linkage를 형성한다는 점에서 구조적인 차이가 존재한다. 따라서 PUU/PU blend의 구조나 morphology는 이들 두 HS간 상용성을 확인함으로써 예상할 수 있다. 즉, 서로 다른 구조의 두 segment가 한 HD를 형성할 경우 blend 시료의 열적 거동은 PUU와 PU의 중간 특성을 나타내지만 서로 독립적인 HD를 형성할 경우 미세 또는 거대 상분리 구조를 나타내며 두 성분 고유의 특성이 유지된다. 이

소각 X선 산란 및 적외선 분광법을 이용한 폴리우레탄-폴리우레탄우레아 블렌드의 구조특성

에 초점을 맞추어 본 연구에서는 DSC, SAXS 및 FTIR을 이용하여 온도 변화에 따른 열적 특성을 관찰하고 이로부터 이들의 내부구조를 확인하였다.

Blend 시료의 기본특성을 이해하기 위하여 blend 조성비에 따른 SAXS pattern 및 DSC thermogram을 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)로부터 PU의 함량이 증가함에 따라  $q_{max}$  값이 low  $q$ 로 이동하며 HD간 상간거리가 증가함을 알 수 있다. 또한 그림 1(b)의 DSC thermogram으로부터 PUU100과 PU100의 열적 거동이 서로 상이함을 관찰할 수 있다. 즉, HS간 interaction force가 큰 PUU의 경우 안정한 HD를 형성하므로 230°C 부근에서 열분해와 동시에 ODT 현상을 나타내는 반면, PU의 경우 HS간 interaction이 낮아 100°C 부근에서 short range ordering에 의한 HD의 ODT를 나타내며 150°C에서 long range ordering에 의한 2차 전이 peak가 나타남을 확인할 수 있다. 또한 이러한 구조적 차이로부터 PU 100의 X선 산란은 주로 long range ordered domain에 의해 발생하며 PUU 100에 비하여 두 상간거리가 크게 나타나는 이유를 설명할 수 있다.

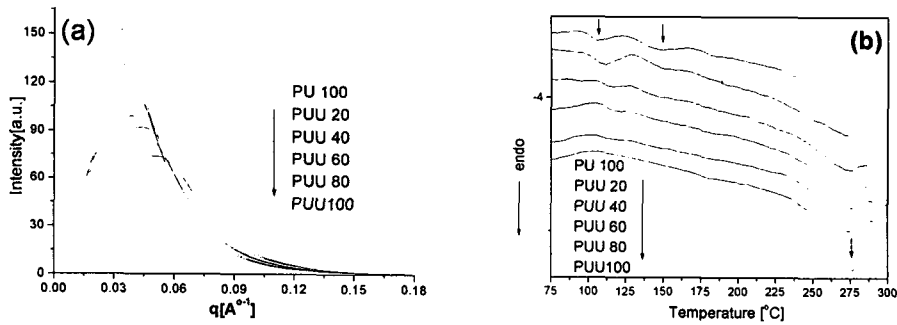


Figure 1. 1D SAXS profiles(a) and DSC thermograms(b) of PUU/PU blends.

그림 2는 PUU 100과 PU 100 그리고 PUU/PU blend의 조성에 따른 invariant 값의 변화를 온도의 함수로 도시한 결과이다. 그림 2(a)와 같이 순수한 PUU와 PU의 invariant는 그림 1(b)의 DSC thermogram에서 보이는 전이온도와 동일한 온도에서 감소하는 결과를 나타낸다. 그림 2(b)는 조성비에 따른 PUU/PU blend의 invariant 변화를 나타내고 있다. PU의 함량이 증가함에 따라 100°C와 150°C에서 PU의 단주기 및 장주

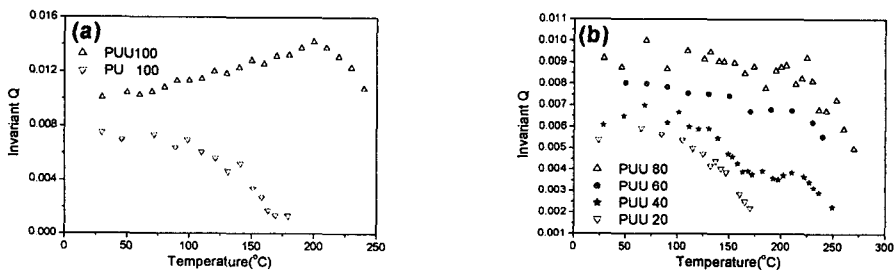


Figure 2. Invariant change of PUU 100 and PU 100(a) and PUU/PU blends(b) as a function of temperature.

기 배열에 의한 ODT현상이 뚜렷하게 나타내며 200°C 이상에서 PUU의 ODT에 의한 invariant의 감소를 관찰할 수 있다. 또한 적은 함량의 PU가 포함될 경우 상대적으로 장주기를 갖는 PU HD의 형성이 어려워 150°C에서 나타나는 상전이 현상이 점차 사라지며 이는 DSC 결과와 동일함을 확인할 수 있다. 이로부터 PU/PUU blend는 HS간 상분리로 인하여 독립적인 HD를 형성하며 상분리된 구조를 형성한다고 예측할 수 있다.

그림 3은 PUU 100과 PU 100 그리고 PUU/PU blend의 조성에 따른 두 상간거리의 변화를 온도의 함수로 도시한 결과로서 그림 2의 invariant의 변화와 일치하는 결과를 보여준다. 그림 3(a)의 PUU 100과 PU 100의 상간거리는 각각의 ODT 온도 부근에서 phase mixing에 의한 증가 현상을 나타내며 그림 3(b)에 나타난 PUU/PU blend의 두 상간거리의 변화도 그림 2(b)의 invariant의 변화와 동일한 경향을 보여준다. 이로부터 PUU/PU blend의 상분리 morphology를 예상할 수 있다. PUU/PU blend의 경우 SS의 구조가 동일하므로 SD간의 상분리 현상은 발생하지 않으며 HD간 상분리에 의해 그 구조가 결정된다고 할 수 있다. HD간 상분리 현상이 발생할 경우 HD의 상분리 구조는 각 HD가 random하게 섞여 있는 미세 상분리 구조나 각 HD stack 또는 이러한 domain stack이 모인 거대 상을 형성하며 상분리 구조를 형성할 수 있다. PUU/PU blend의 상분리 구조는 그림 3의 두 상간 거리의 변화로부터 후자의 구조를 이룬다고 예측할 수 있다. 즉, 전자와 같이 미세 상분리 구조를 형성할 경우 두 상간 거리는 random하게 존재하는 PU와 PUU HD간의 X선 산란에 의하여 발행하며 PU HD의 melting은 결국 PUU/PU blend의 d-spacing을 증가시키는 역할을 하게 된다. 반면, 후자와 같이 거대 상분리 구조를 형성할 경우 PU HD stack이 melting되면 PUU/PU blend의 두 상간 거리는 PUU HD의 d-spacing에 의해 결정되므로 d-spacing은 그림 1(a)에서 설명한 바와 같이 감소하게 된다.

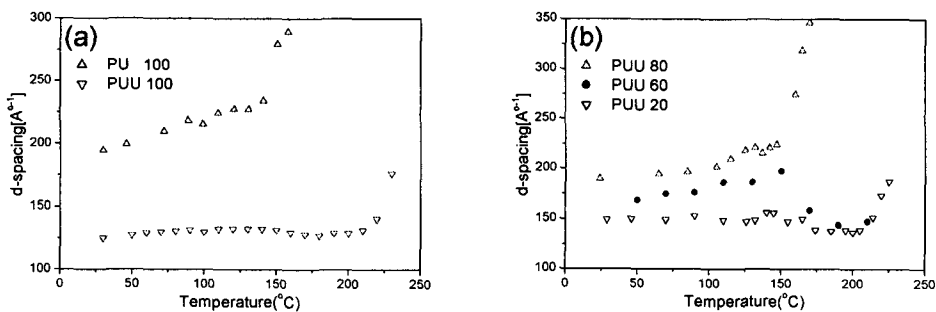


Figure 3. d-spacing change of PUU 100 and PU 100(a) and PUU/PU blends(b) as a function of temperature.

감사의 글: 포항가속기 연구소에서의 방사광을 이용한 실험은 과학기술처와 포항중합제철의 지원을 받았음

#### 4. 참고문헌

1. M.S.Doh, S.Mah,S.Choi and H.S.Lee, J.Korean Fiber Soc., 36, 881(1999)