

열가소성 폴리우레탄의 유변 성질에 미치는 경질부 길이의 영향

이대수, 김성근, 김형주
전북대학교 환경화학공학부

Effects of the Hard Segment Length on the Rheological Properties of Thermoplastic Polyurethanes

Dai Soo Lee, Seong Geun Kim, and Hyeong Joo Kim
School of Environmental & Chemical Engineering,
Chonbuk National University,

1. 서론

열가소성 폴리우레탄(Thermoplastic polyurethane: TPU)은 연질부와 경질부로 이루어진 segmented block copolymer이다. 연질부와 경질부는 상용성이 낮아서 미세 상분리를 보인다. 주로 폴리올로 구성된 연질부는 폴리올의 유형과 분자량에 따라 성질이 결정되며, 이소시아네이트와 쇠연장제로 구성된 경질부는 원료 유형과 함량에 따라 성질이 결정된다. 따라서 TPU의 성질은 사용된 초기 물질과 경질부와 연질부 사이의 상분리에 따라 결정된다. 최근 프리폴리머 방법을 사용하여 경질부 길이를 변화시켜 제조한 TPU의 열적 성질 및 기계적 성질을 조사한 결과 경질부 함량이 동일한 경우 경질부 길이를 증가시키면 연질부와 경질부의 상분리가 증가하고 strain induced crystallization이 관찰됨을 보고하였다(Kim *et al.*, 2002). 본 고에서는 일정한 경질부 함량에서 다양한 경질부 길이를 가지는 TPU의 유변학적 성질에 대하여 살펴보았다.

2. 실험

TPU 제조에 용제로 사용된 N,N-dimethylformamide(DMF, Showa Chem.)와 1,4-butanediol(BD, Showa Chem.)은 4Å 분자체를 이용하여 2일 동안 수분을 건조하였으며, poly(tetramethylene ether glycol)(PTMEG: Mn=1000, Aldrich Chem.)은 0.1mmHg, 70°C에서 진공 건조기를 이용하여 수분을 건조하여 사용하였다. 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI, Kumho Mitsui Chem.)는 제공된 그대로 사용하였다. 정량의 PTMEG를 4구형 반응기에 넣고 NCO의 부반응을 방지하기 위하여 질소 기체 분위기에서 온도를 60°C이하로 유지하며 다양한 양의

MDI와 반응시켜 말단에 NCO를 가지는 프리폴리머를 제조하였다. ASTM D2572-80 방법에 따라 n-butylamine을 이용한 역적정법을 사용하여 프리폴리머의 미반응 NCO 함량을 산출한 값이 이론치에 도달한 후, 60°C에서 DMF와 혼합된 BD를 양론에 따라 첨가하여 쇠연장 반응을 유도하였다. FT-IR을 이용하여 2270cm⁻¹의 NCO 진동 피크가 사라짐을 관찰하고 약 30분을 더 교반 한 후 반응을 종료하였다. 고형분 함량은 20wt%로 일정하게 하였다. Table 1에 경질부 길이를 변화시키기 위하여 조절한 물 비 및 제조된 TPU의 분자량을 나타내었다. 분자량은 GPC를 이용하여 측정하였다. Table 1에서 PTM-1에서 PTM-5로 갈수록 경질부 길이가 증가한 TPU임을 알수 있고, 이들의 분자량은 큰 차이가 없는 것으로 볼 수 있었다. 건조된 TPU의 유변학적 성질을 관찰하기 위하여 cone & plate rheometer(Weissenberg Rheogoniometer R21, Carry-med)를 이용하여 190°C와 200°C에서 각각 측정하였으며, 열분해 방지를 위하여 질소 기류 내에서 수행하였다. TPU 용액의 고유점도는 25°C에서 모세관점도계(Ubbelohde viscometer)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

레오미터를 사용하여 190°C에서 측정한 전단점도와 저장 탄성율을 Fig. 1과 2에 나타냈다. 경질부의 길이가 증가함에 따라 190°C에서 점도와 저장 탄성율은 높은 증가를 보였다. 일반적으로 고분자의 분자량이 충분히 커 분자간 엉킴이 크게 나타나는 경우에 분자량과 고분자 용융체의 전단점도(η)와의 관계는 아래 식으로 예측할 수 있다(Erich *et al.*, 1956). K는 상수이다.

$$\eta = KM_w^{3.4} \quad \text{-----} \quad (1)$$

Fig. 1에서 관찰되는 TPU의 점도 증가는 약간의 분자량 차이에 따른 식(1)에서의 예상 값 보다 크게 나타났다. 최근 Yoon은 용융상태의 TPU에서도 경질부 사이의 수소결합에 따른 상호 회합체 형성에 따라 연질부와 상분리를 이루어 시간에 따라 점도의 증가를 보인다고 보고하였다(Yoon *et al.*, 2000). 따라서 본 연구에서는 점도 증가가 관찰되기 전에 측정을 완료하였다. Fig. 1과 2에서 관찰되는 경질부 함량 증가에 따른 점도 및 저장 탄성율 증가는 경시효과와는 무관한 경질부 길이 증가에 따른 얽힘 증가에 기인한 특성으로 볼 수 있다. 따라서 TPU 사슬의 얽힘 특성을 조사하는 방안으로 이들의 고유 점도를 측정하고, 희박용액에서 분자간 얽힘이 시작되는 임계 농도(C^*)를 구하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 C^* 은 다음 관계식을 이용하여 구한 값이다.

$$C^* = \frac{3\phi'}{4\pi N_A [\eta]} \quad \text{-----} \quad (2)$$

식 (2)에서 N_A 는 아보가드로 수, ϕ' 는 Flory 상수인 3.1×10^{24} 이다. Table 2에서 경질부 길이가 증가함에 따라 C^* 의 값은 감소하였다. 즉, 긴 경질부를 가지는

TPU는 낮은 농도에서 분자간 얽힘이 불가피하며, bulk 상태에서 분자간 얽힘이 증가함을 알 수 있다. 따라서 Fig.1과 2에서 관찰된 경질부 길이 증가에 따른 점도 및 저장 탄성을 증가시키는 분자간 얽힘의 증가에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

4. 참고문헌

- P. J. Yoon and C. D. Han, 2000, Effect of Thermal History on the Rheological Behavior of Thermoplastic Polyurethanes, *Macromolecules*, **33**, 2171-2183.
 S. K. Kim and D. S. Lee, 2002, Effect of Polymerization Procedure on Thermal and Mechanical Properties of Polyether Based Thermoplastic Polyurethane, *Macromolecular Research*, **10**, 365-368.
 T. G. Fox, S. Grath, and S. Loshaek,, 1956, Rheology-Theory and Applications, ed. by F. R. Eirich, Chap. 12, Vol. 1, Academic Press, New York.

Table 1. Sample codes and molar feed ratios for TPUs of various structures in a same chemical composition

Sample code	Prepolymer (1st step)		Chain extension (2nd step)		Typical segment structure ¹⁾		Molecular Weight	
	Polyol	MDI	MDI	BD	Hard	Soft	Mw	Mn
PTM-1	1.0000	2.0000	-	1.0000	M(BM) ₁	P	38,600	8,400
PTM-2	1.0000	1.5000	0.5000	1.0000	M(BM) ₂	P(MP) ₁	43,400	7,700
PTM-3	1.0000	1.2500	0.7500	1.0000	M(BM) ₄	P(MP) ₃	54,000	7,700
PTM-4	1.0000	1.1250	0.8750	1.0000	M(BM) ₈	P(MP) ₇	56,400	6,600
PTM-5	1.0000	1.0625	0.9375	1.0000	M(BM) ₁₆	P(MP) ₁₅	54,200	7,100

1) M, B, and P denote MDI, BD, and PTMEG respectively

Table 2. Solution properties of the various TPUs in DMF at 25°C

Sample code	[η]	C*
PTM-1	34.47	0.03673
PTM-2	42.24	0.02910
PTM-3	48.27	0.02547
PTM-4	53.64	0.02292
PTM-5	60.26	0.02040

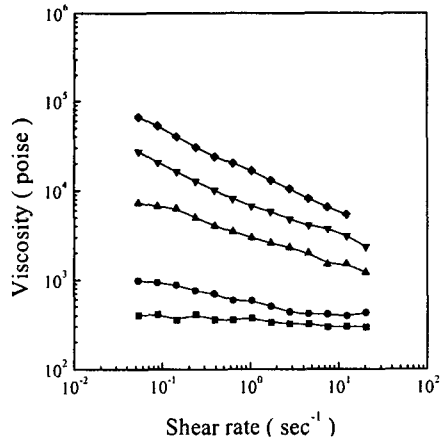


Fig. 1. Flow curves of various TPUs at 190°C : (■)PTM-1; (●)PTM-2; (▲)PTM-3; (▼)PTM-4; (◆)PTM-5.

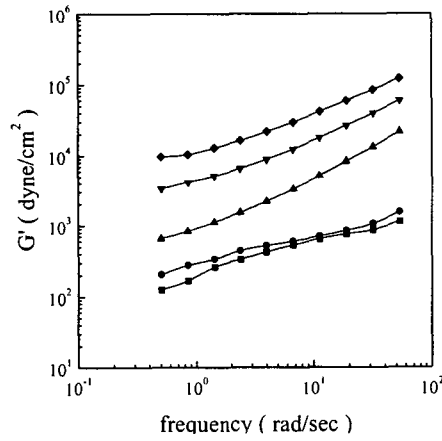


Fig. 2. Storage modulus (G') versus frequency for various TPUs at 190°C : (■)PTM-1; (●)PTM-2; (▲)PTM-3; (▼)PTM-4; (◆)PTM-5.