

Polyurethane 사슬의 강직성과 segment 및 domain의 변형 거동과의 관계

이정삼, 이한섭
인하대학교 섬유공학과

Relationship between polyurethane chain rigidity and segment/domain deformation behavior

Jung-Sang Lee and Han-Sup Lee

*Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서론

Polyurethane(PU)은 물리적 화학적 성질이 매우 다른 두 segment(hard/soft)로 이루어진 block copolymer로서 상온에서 미세상분리된 구조를 가진다. 이런 미세 상분리 구조는 PU의 물리적 성질을 결정하는 가장 중요한 요소이며, hard segment(H/S)의 화학적 구조에 따른 PU사슬의 강직성은 H/S의 packing 및 상분리도에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 H/S의 화학적 구조를 변화시켜 사슬의 강직성이 서로 다른 다양한 PU을 합성하였으며 Synchrotron SAXS와 FTIR-dichroism을 이용하여 PU 사슬의 강직성에 따른 거시적인 domain의 변형거동과 미시적인 사슬의 변형거동을 관찰 하였다.

2. 실험

Isocyanate로 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 MDI에 비해 선형적 구조를 지녀 보다 강직한 고분자 사슬을 형성할 것으로 기대되는 3,3'-dimethyldiphenyl 4,4'- diisocyanate(TODI)를 사용하였다. 또한 Chain extender(CE)로는 1,4-buthandiol(BD)와 aromatic diol의 일종인 hydroxyquinone-di-(beta-hydroxy)ether(HQEE)를 사용하여 MDI-BD, MDI-HQEE, TODI-BD, TODI-HQEE계 PU을 2단계 중합법으로 합성하였다. 모든 PU sample은 110°C에서 12시간 동안 열처리 하여 미세상분리를 유도한 후 SAXS, FTIR-dichroism 실험을 하였다.

3. 결과

사슬의 강직성이 가장 클 것으로 생각되는 TODI-HQEE계 PU와, 강직성이 가장 약할 것으로 생각되는 MDI-BD계 PU의 연신방향의 SAXS profile을 Figure 1과 2에 나타내었다. 두 시료 모두 연신하면서 연신방향과 장축이 수직으로 존재하는 hard domain사이의 거리(d-spacing)가 점점 커지는 것을 확인할 수 있으며, 또한 특정 연신비에서 domain의 break-up 및 재배열에 의한 새로운 구조형성을 볼 수 있다. Figure 1과 2에서 알 수 있듯이 MDI-BD계 PU의 경우 break-up 및 재배열에 의한 새로운 구조형성에 의한 새로운 peak가 연신비 3.0에서부터 나타나는 것에 비해 TODI-HQEE계 PU의 경우 연신비 4.5이상에서 즉 MDI-BD계 PU보다 더 높은 연신비에서 나타남을 확인할 수 있다. 이것은 TODI-HQEE계 PU의 경우 사슬의 강직성으로 인해 매우 강하게 응집된 hard domain을 형성하게 되고 이렇게 glassy한 hard domain은 외력에 의해 break-up된 후 새로운 구조로의 재배열이 상대적으로

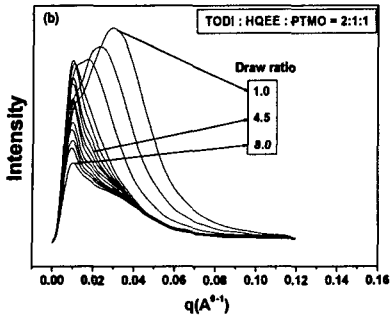


Figure1. SAXS profile of TODI-HQEE based PU along the meridional (0° degree)direction.

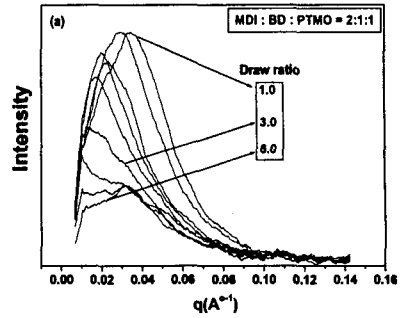


Figure2. SAXS profile of (a)MDI-BD based based PU along the meridional (0° degree)direction.

어렵기 때문에 새로운 구조에 의한 peak가 더 높은 연신비에서 나타나는 것으로 해석 할 수 있다.

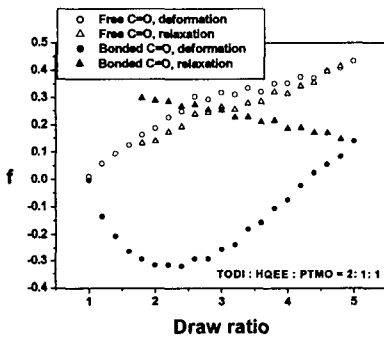


Figure 3. Orientation function of two carbonyl(C=O) stretching peaks of TODI-HQEE based PU during deformation and relaxation process

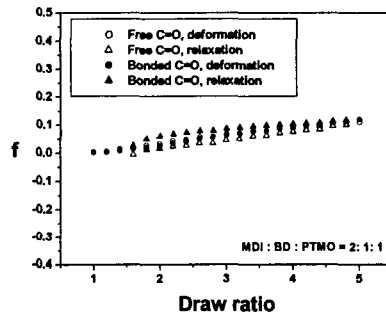


Figure 4. Orientation function of two carbonyl(C=O) stretching peaks of MDI-BD based PU during deformation and relaxation process

적외선 이색성(FTIR-dichroism)을 이용하여 수소결합한 -CO-(Bonded C=O)와 수소결합 하지 않은 -CO-(Free C=O)의 관찰을 통해 외력에 의한 고분자 사슬의 독립적인 움직임을 관찰하고 사슬의 배향 정도를 나타내는 배향함수(Orientation function, f)을 구하였다(Figure3, 4). MDI-BD계 PU와 TODI-HQEE 계 PU와는 배향함수 값의 변화경향이 매우 다를 수 있었다. TODI-HQEE계 PU의 경우 H/S사슬의 강직성으로 인해 초기 연신시 사슬이 연신방향과 수직방향으로 배향되면서 배향함수 값이 음의 값을 가지게 되고 그 절대값이 매우 큼을 확인할 수 있었다. 배향함수의 절대값의 크기는 사슬의 배향도와 비례하는 것으로 TODI-HQEE계 PU가 가장 컸으며 TODI-BD, MDI-HQEE, MDI-BD계 PU 순서로 그 값이 작아졌다. 즉 사슬의 강직성이 증가할수록 연신에 의한 배향성이 더 커짐을 알 수 있었다.

위와 같이 SAXS와 FTIR-dichroism의 결과를 바탕으로 PU화학적 구조 변화에 따른 고분자 사슬의 강직성의 정도는 domain 및 segment의 변형거동을 결정하는 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.