

Soft segment 분포 제어에 의하여 합성된 polyurethane의 우수한 물성 정용채, 전병철,* 정용찬,** 윤영상,*** 조재환

건국대학교 섬유공학과, *수원대학교 신소재공학과,
수원대학교 화학과, *기술표준원

Superior Properties Polyurethane Synthesized by Controlling the Soft Segment Distribution

Yong Chae Jung, Byoung Chul Chun,* Yong-Chan Chung,**
Young Sang Yoon,*** Jae Whan Cho

Department of Textile Engineering, Konkuk University, *Department of Polymer Engineering,
Department of Chemistry, The University of Suwon, *Agency for Technology and Standards

1. 서론

열가소성 폴리우레탄 탄성체는 유리전이온도가 낮은 soft segment와 융점이 높은 hard segment로 이루어진 블록공중합체이다. 이들 두 블록은 서로 상분리가 일어남으로써 각각의 domain을 형성하며, 그 결과 hard segment는 가교의 역할을 행함으로써 우수한 탄성을 발휘할 수 있다. 이의 물성은 hard segment 및 soft segment의 조성과 화학구조 및 이들의 상분리 정도에 따라 다양하게 되며 또한 이의 전이온도도 다르게 변화시킬 수 있다.

본 연구에서는 형상기억효과를 갖는 폴리우레탄의 제조시 최종 용도에 적합한 폴리우레탄의 물성을 가질 수 있도록 폴리우레탄의 구조 제어와 이 때의 물성에 관하여 토의하고자 한다. 구조 제어 방법으로 본 연구에서는 분자량이 서로 다른 두 종류의 soft segment용 PTMG를 prepolymerization 단계에서 합성방법을 달리하면서 hard segment용 MDI와 반응시킴으로써 soft segment의 길이 분포를 조절한다. 또한 합성한 폴리우레탄 시료에 대한 열적 및 역학적 특성과 형상기억효과를 고찰하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 polyol로 poly (tetramethylene glycol) (PTMG, MW=1,800g/mol, MW=1,000g/mol)을, diisocyanate로 4,4'-methylene bis(phenylisocyanate)(MDI)를 사용하여 이들을 80°C에서 반응시켜 prepolymer를 얻었다. 이 때 PTMG는 분자량이 서로 다른 두 가지를 정해진 비율에 따라 혼합하여 사용하였다. 다음에 chain extender로 사용되는 1,4-butanediol(BD)을 prepolymer에 첨가하여 반응시킴으로써 최종 PU 블록공중합체를 얻었다(Table 1).

얻어진 폴리우레탄에 대한 열적·역학적 특성을 알아보하고자 DMAc를 용매를 이용하여 solvent casting하여 film을 얻은 후 이에 대한 시험을 행하였다. 시료의 특성 분석을 위하여 FT-IR(Jasco, FT-IR 300E)을 이용하여 폴리우레탄의 구조적 변화를 살펴보고, 열적 성질을 위하여 DMA(Du Pont, DMA-983), DSC(Du Pont, DSC-2010) 그리고 TGA(Du Pont, TGA-2050)를 이용하였다. 인장 및 형상회복 특성은 Instron-4468을 이용하여 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 soft segment의 길이 제어와 이에 따른 시료 특성을 고찰하기 위하여 세 가지 방법으로 시료를 제조하였다. 첫 번째로, 분자량이 서로 다른 두 가지 PTMG를 함께 혼합하여 prepolymer를 합성하였고(sample type: PU-3), 두 번째로 분자량이 서로 다른 PTMG로부터 각각 prepolymer를 만든 후 이들을 정해진 무게비로 blending시킨다(sample type: PU-6). 세 번째로, 저분자량($M_w=1,000$)의 PTMG를 이용하여 먼저 prepolymer 반응을 행한 후 이에 이어서 다시 고분자량($M_w=1,800$)의 PTMG를 첨가하여 최종 prepolymer를 제조한다(sample type: PU-7). 모든 경우 최종 폴리우레탄은 prepolymer를 선택적 반응을 시킨 후 얻었다(Figure 1). Figure 1은 이들 시료에 대한 DMA 측정으로부터 얻은 유리전이 온도 분포를 나타낸다. PU-6과 7의 경우 두 개의 전이온도가 나타나는 반면 PU-3의 경우는 하나의 전이온도로 나타났다.

Hard segment와 soft segment와의 함량비에 따른 유리전이거동을 알아보기 위하여 Table 1에서와 같이 두 가지 종류의 PTMG를 함께 혼합하여 반응시킨 시료에 대하여 고찰하였다. 점탄성 측정결과, PU-1의 유리전이온도는 -7°C 에서 나타났으며 PU-2는 -27°C 와 -53°C 의 두 군데에서 나타났다(Figure 2). 즉 서로 다른 분자량의 PTMG를 혼합하여 prepolymer를 만들어 최종 PU를 합성한 경우에도, hard segment와 soft segment의 함량에 따른 서로 다른 유리전이 특성이 얻어졌다. 여기서 PU-2의 경우, 낮은 온도에서의 완화피크는 저분자량의 PTMG에 의한 것이고 높은 온도에서의 완화피크는 두 PTMG의 각각의 유리전이 거동에 의한 것으로 생각된다. 이에 반하여 같은 PTMG 무게비로 합성한 시료의 경우에는 오직 한 개의 전이온도가 나타났는데 이는 반응시 두 가지 분자량의 PTMG가 거의 랜덤하게 배열된 결과로 보여진다.

Figure 3는 인장 응력-변형을 시험 결과를 나타내는데, 여기서 한 종류의 PTMG를 사용한 결과보다 두 가지 분자량의 PTMG를 같이 사용하여 합성한 폴리우레탄이 신장률과 강도 면에서 훨씬 더 우수하게 나타난다는 것을 알 수 있다. 한 종류의 PTMG를 사용하는 것보다 두 가지 분자량을 갖는 PTMG를 함께 사용하는 것이 보다 우수한 역학적 물성을 가져옴을 알 수 있다. 한편, X-선회절 측정 결과, 모든 시료에서 어떠한 뚜렷한 결정에 의한 피크는 나타나지 않았는데, 이는 hard segment의 상분리가 크게 이루어지지 않았음을 말해준다고 할 수 있다.

4. 결론

두 가지 서로 다른 PTMG를 이용하여 폴리우레탄의 합성방법을 달리하여 얻은 시료로부터 soft segment의 길이 분포가 다르게 나타남을 알 수 있었다. 이들 시료에 대한 유리전이온도는 시료에 따라 한 개 또는 두 개로 나타났으며, 한 가지 종류의 PTMG를 사용하여 합성한 폴리우레탄보다 두 가지 종류의 PTMG를 동시에 사용하여 얻은 경우 더 우수한 역학적 특성을 나타내었다. 또한 이들에 대한 형상기억효과는 비교적 우수한 편이었으며, 따라서 본 연구에서의 soft segment 길이 분포 제어가 우수한 특성을 갖는 형상기억재료로서 가능성 있는 구조 제어 방법이 될 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. B. S. Lee, B. C. Chun, Y.- C. Chung, K. I. Sul, J. W. Cho, *Macromolecules.*, **34**, 6431 (2001).
2. C. S. P. Sung, N. S. Schneider, J. P. Jasinski, *Macromolecules.*, **13**, 117 (1980).

3. T. Takahashi, N. Hayashi, S. Hayshi, *J. Apply. polym. Sci.*, **60**, 1061 (1996).
4. C. B. Wang and SI L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775 (1983).

Table 1. Some specifications of PUs synthesized in this work

Sample	Mole ratio				Wt% of HS
	MDI	PTMG1000	PTMG1800	BD	
PU-1	1.5	1.0	0	0.5	30%
PU-2	2.2	0.3	0.7	1.2	30%
PU-3	2.1	0.5	0.5	1.1	30%
PU-4	1.8	0.7	0.3	0.8	30%
PU-5	3.0	0	1.0	2.0	30%

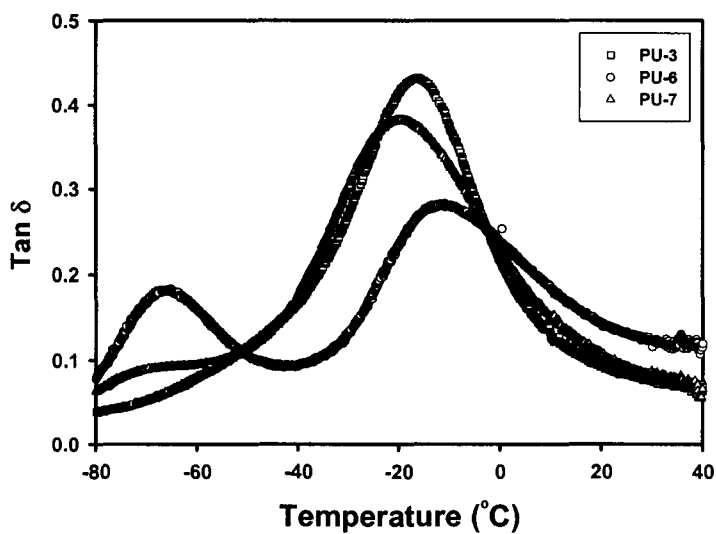


Figure 1. Temperature dependence of various samples.

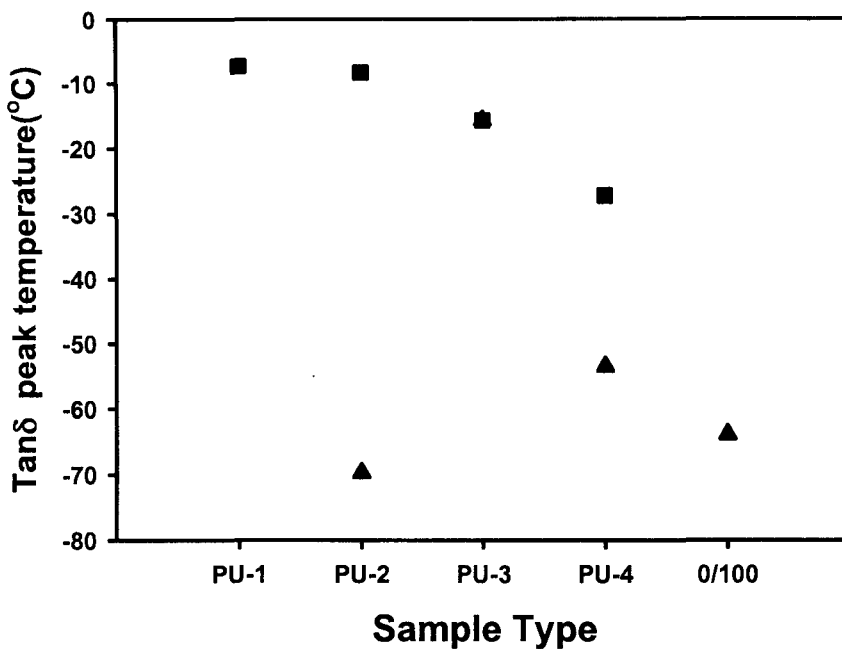


Figure 2. Tan δ peak temperature of various samples.

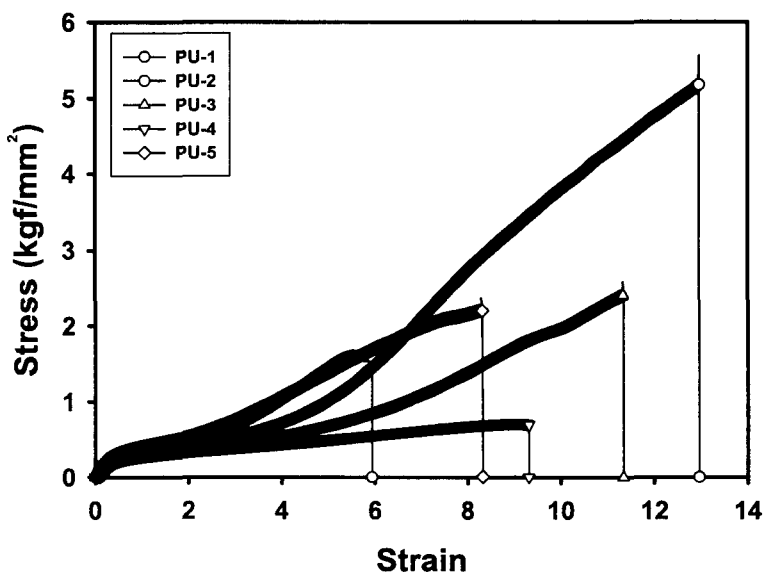


Figure 3. Stress-strain curves of various samples.