

Isocyanate 및 chain extender의 화학적 구조에 따른 폴리우레탄의 열적/기계적 특성 분석

박기호, 권병철, 이한섭*

인하대학교 섬유공학과 고분자나노구조연구실

Thermal and Mechanical Characteristics of Polyurethanes Based on Various Isocyanates and Chain Extenders

Kiho Park, Byoung Chul Kwon and Han Sup Lee*

Department of Textile Engineering, In-ha University, Nam-Gu, Incheon, Korea

1. 서론

폴리우레탄은 hard segment와 soft segment가 열역학적 불친화성으로 인하여 미세 상분리 구조를 갖는 block copolymer이다. 특히 화학적 구조 및 hard segment/soft segment의 조성비에 따라 다양한 탄성과 물성이 나타나기 때문에 화학적 구조에 따른 내부구조를 이해하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 hard segment가 planar 형태의 화학적 구조를 갖는 PU와 bent 형태의 화학적 구조를 갖는 PU를 중합하여 화학적 구조 변화에 따른 domain의 열적/기계적 안정성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 planar 형태의 화학적 구조를 갖는 PPDI(1,4-phenylene diisocyanate), TODI(3,3'-dimethyl diphenyl 4,4'-diisocyanate)와 bent 형태의 화학적 구조를 갖는 MDI(4,4'-diphenylmethane diisocyanate)를 PTMO(M_w :1800g/mol)와 aliphatic 형태의 1,4 BD 및 aromatic 형태의 HQEE(hydroxyquinone-di-(beta-hydroxyethyl)ether)를 chain extender로 사용하여 diisocyanate/chain extender/polyol의 당량비를 2/1/1로 하여 합성하였다.

PU 중합은 polyol과 chain extender를 DMF에 넣고 70°C에서 40분간 mixing 한 후, diisocyanate를 서서히 투입하여 점도를 증가시키는 one shot 중합 방법으로 진행하였다. PU film은 10w% PU solution을 petri dish에서 drying 후 120°C 온도에서 18시간 동안 열처리 하였다.

화학적 구조에 따른 도메인의 열적/기계적 변화를 확인하기 위하여 포항가속기 연구소에서 SAXS 실험을 진행하였으며, FTIR 실험을 통하여 다양한 화학적 구조 변화에 따른 hard segment간 수소결합의 열적 안정성 및 chain 배향거동을 확인하였으며, UTM 실험을 통하여 필름의 거시적 배향거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 SAXS 실험을 통해 얻은 PPDI, TODI, MDI-based PU의 온도에 따른 invariant 변화를 나타낸 것이다. Invariant 값이 감소되는 온도는 도메인의 전자밀도 차이가 감소되는 온도로서 도메인의 order-disorder transition temperature를 나타낸다¹⁾. 그림1에서 보면 diisocyanate가 가장 planer한 구

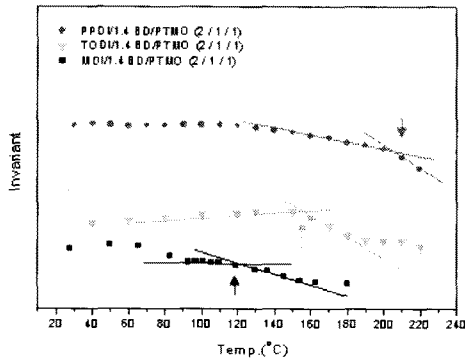


그림1. 온도 변화에 따른 PPDI, TODI, MDI-based PU의 invariant 변화.

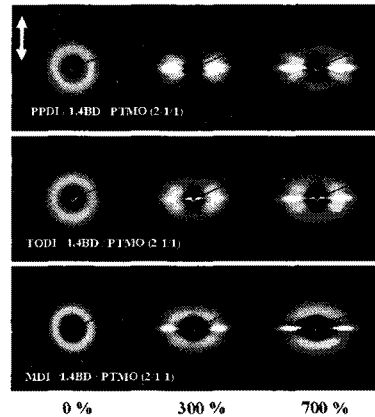


그림2. 연신비에 따른 PPDI, TODI, MDI-based PU의 domain 변화.

조를 갖는 PPDI-based PU가 가장 높은 온도에서 invariant 값이 감소되며, TODI, MDI 순으로 invariant가 감소되는 온도가 낮아짐을 알 수 있다. 이 결과를 통해 hard segment가 planar형태의 화학적 구조를 갖는 경우 높은 열적 안정성을 보인다는 것을 알 수 있다. 그림2에서는 연신비에 따른 2D SAXS pattern을 나타낸 것이다. 적도 방향에 나타난 pattern은 soft domain의 변화를 나타낸 것이며 45° 방향에 나타난 pattern은 hard domain의 변화를 나타낸 것이다. 연신비에 따른 Hard domain의 변화에서 PPDI-based PU의 hrad domain은 붕괴되지 않고 연신방향으로 배향되는 것을 알 수 있다. 이에 비하여 MDI-based PU는 높은 연신비에서 hrad domain이 붕괴되어 pattern이 나타나지 않음을 알 수 있다. 따라서 hard segment가 planar형태의 화학적 구조를 갖는 경우, 열적 안정성이 우수할 뿐 아니라 외력에 의한 기계적 안정성 역시 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한 온도 변화에 따른 hard segment의 수소결합의 정도를 FTIR로 확인한 결과, SXAS 결과와 유사하였으며 UTM을 통하여 거시적 물성에 대한 차이를 확인하였다.

Planar형태의 hard segment 구조를 갖는 PU가 우수한 열적/기계적 안정성을 갖는 이유는 hard segment의 packing 용이 하기 때문에 강한 수소결합으로 hard domain을 형성하기 때문이며, 나아가 결정과 유사한 규칙적인 구조를 이루기 때문이라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 hard segment의 화학적 구조가 도메인의 열적/기계적 안정성에 미치는 영향에 대하여 확인하였다. SAXS 및 FTIR 실험 결과, hard segment가 planar한 형태일수록 hard segment의 packing이 용이하여 안정된 도메인을 형성하기 때문에 우수한 열적/기계적 안정성을 갖는다는 것을 확인하였다.

5. 참고문헌

1) K. N. Krueger, H. G. Zachmann, "Investigation of the melting behavior of poly(aryl ether ketones) by simultaneous measurements of SAXS and WAXS employing synchrotron radiation", *Macromolecules*, vol26, pp5202-5208(1993).