

Macromer를 기초로 한 폴리우레탄의 합성 및 특성

전용철** · 김공수 · 신재섭* · 강석호***

충북대학교 공업화학과 · *충북대학교 화학과

한국신발연구소 · *럭키생활용품연구소

(1992年 8月 20日 接受)

Synthesis and Characterization of Polyurethanes Based on Macromers

Y. C. Chun**, K. S. Kim, J. S. Shin*, S. H. Kang***

Dept. of Ind. & Eng. Chemistry

*Dept. of Chemistry, Chungbuk University, Cheongju, 360-763, Korea

**Korea Institute of Footwear Technology

***Lucky, Household Goods Research Institute

(Received August, 20, 1992)

ABSTRACT

A series of polyurethane block copolymers based on hydroxyterminated poly(dimethyl siloxane), poly(propylene glycol) and poly(tetramethylene glycol) soft segments of molecular weights 1,809, 2,000 and 2,000, respectively, were synthesized.

The hard segments consisted of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol as the chain extender. Samples with different molar ratios were prepared. We tried to synthesize poly(dimethyl siloxane)-based polyurethane(PDMS-PU) containing a hard block as major fraction and a soft block as minor fraction for preparing toughened rigid systems.

After a study of the pure PDMS-PU, poly(propylene glycol)-based polyurethane(PPG-PU) and poly(tetramethylene glycol)-based polyurethane(PTMG-PU), (mixed polyol)-based block copolymers and blends between PDMS-PU, PPG-PU and PTMG-PU were prepared, and characterized by means of differential scanning calorimetry, tensile testing and scanning electron microscopy.

In (mixed polyol)-based PU and in lower hard segment content blends, macro-phase separation was shown, but blends with higher hard segment contents showed significant reduction in amounts of phase separation.

I. 서 론

폴리우레탄 탄성체¹⁻³⁾는 구성성분의 구조와 조성에 따라 다양한 물성을 나타내게 되는데, 그 구성성분 가운데 soft segment는 상온에서 점성이 있고 고무 탄성을 나타내어 폴리우레탄에 탄성체로서의 특성을 주는 반면에 hard segment는 상온에서 결정성 또는 반결정성을 나타내며 고분자 물질의 치수안정성 등을 나타낸다. 지금까지 연구되어 온 선형 폴리우레탄에서 soft segment는 보통 낮은 분자량(600~3,000)을 갖는 폴리에테르 또는 폴리에스테르 마크로글리콜로 구성되며 hard segment는 diisocyanate와 diol로 구성되어 있다.

한편, 최근에는 여러가지 poly(dimethyl siloxane)을 기초로 한 탄성체들이 그들의 독특한 특성 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있으나, 합성된 poly(siloxane urethane)⁴⁻⁷⁾은 대부분 선형구조를 이루고는 있으나 분자량이 비교적 낮고 역학적 특성이 우수하지 못하였다.

특히 silanol을 기초로 한 우레탄들은 수용액이나 알코올류의 용매에 쉽게 가수분해⁸⁾되므로 사용에 많은 제약을 받고 있다.

Poly(dimethyl siloxane)은 -123°C 의 낮은 유리전이온도(T_g)를 갖기 때문에 매우 유연하며 열과 산화안정성, 충격강도, 전기절연성, 이완특성 등이 우수하고 소수성을 나타낸다. 또한 기체투과성이 우수하고 생체에 독성이 거의 없기 때문에 생체재료로서의 활용성⁹⁻¹¹⁾이 크다.

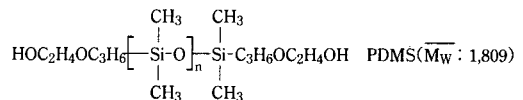
이러한 장점들에 비하여 poly(dimethyl siloxane)은 기계적특성이 나쁘기 때문에 여러가지 응용면에서 제약을 받아왔다. 따라서 이와같은 단점을 보완하기 위하여 실리콘의 특성을 보유하면서도 그들의 기계적 물성을 개선시키려는 많은 연구¹²⁻¹⁶⁾가 이루어지고 있다. 최근 McGrath와 그의 공동연구자들¹⁷⁻¹⁹⁾은 실록산을 기초로 한 새로운 공중합체의 합성과 특성에 관한 연구를 수행하여 그 연구결과를 발표한 바 있다.

본 연구에서는 poly(dimethyl siloxane), poly(propylene glycol) 및 poly(tetramethylene glycol)과 같은 macromer와 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,4-butanediol을 raw material로 사용하여 soft-hard segment의 함량변화에 따라 폴리우레탄을 합성하여 물성변화를 조사하였으며, 이들의 alloy로서의 특성을 검토하기 위해 블록공중합체와 블렌드를 만들어 그들에 대한 열적 및 기계적 특성을 연구하였다.

II. 실험

1. 시 약

본 실험에서 양 말단에 hydroxy기를 갖는 poly(dimethyl siloxane)(PDMS)은 일본 Shin-Etsu제, poly(propylene glycol)(PPG) 및 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)은 미국 Aldrich제를 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 48시간 동안 진공건조하여 polyol로 사용하였으며 구조식 및 분자량은 다음과 같다.



4,4'-Diphenylmethane diisocyanate(MDI), 1,4-butanediol(BD)(일본 Tokyo Kasei Kogyo제)을 진공증류하여 사용하였으며, 용매로 사용한 tetrahydrofuran(THF), N,N-dimethylacetamide(DMAc) 등은 1급 시약을 calcium hydride로 건조시킨 후, 증류하여 사용하였으며, 촉매로는 우레탄 합성의 대표적인 촉매인 dibutyltin dilaurate를 일본 Tokyo Kasei Kogyo제로 구입하여 그대로 사용하였다.

2. 합 성

2.1 Polyol-based polyurethane의 합성

양 말단에 hydroxy기를 갖는 분자량 약 2,000의 PDMS, PPG 및 PTMG를 soft segment로 하고 MDI와 BD를 hard segment로 하는 일련의 polyurethane을 2단계 용액중합법으로 합성하였다.

반응용매로는 N,N-dimethylacetamide와 tetrahydrofuran의 공용매를 사용하였으며, dibutyltin dilaurate를 촉매로 사용하였다.

Dropping funnel, condenser, 질소가스 주입관 및 온도계가 장착된 4구 플라스크에 먼저 일정량의 MDI를 THF/DMAc(3/1, v/v) 공용매에 녹인 후, 교반시키면서 정량의 PDMS와 촉매가 녹여진 용액을 dropping funnel을 사용하여 한 방울씩 적하하고 반응용액을 50~55°C에서 1~2시간 동안 환류시켜 PDMS-based prepolymer를 얻는다. 2단계로 위 용액을 상온까지 냉각시킨 후 당량비로 취한 1,4-BD를 같은 공용매에 녹여 dropping funnel로 천천히

떨어뜨려 이를 50~55°C에서 3½~4½시간동안 사슬 연장(chain extension)시켜 PDMS-PU를 합성하였다. (Scheme 1) 얻어진 PDMS-PU의 반응액은 냉각한 후 증류수 또는 증류수와 메탄올의 혼합액에 침전을 시켜 그 침전물을 여과하여 알코올로 씻은 다음, 60°C에서 72시간 동안 진공건조하였다.

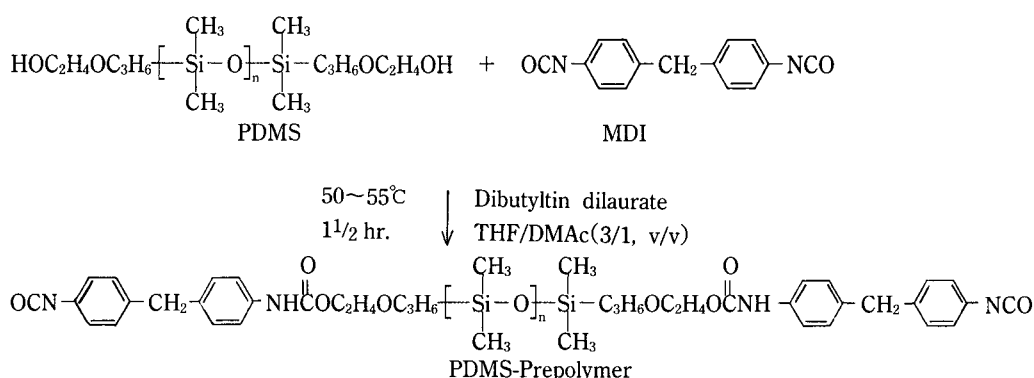
한편 PPG-PU 및 PTMG-PU도 PDMS-PU와 같은 2단계 용액중합법으로 합성하였으며, polyol, diisocyanate 및 chain extender diol의 몰비를 PDMS-PU의 hard segment 함량의 변화에 맞추어 변화시켜 합성하였다.

2.2 (Mixed polyol)-based PU의 합성

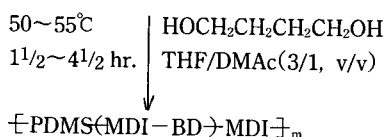
순수한 PDMS-PU, PPG-PU 및 PTMG-PU를 제조한 후, 이들의 alloy들의 특성을 연구하기 위하여 PDMS와 PPG 및 PTMG가 우레탄 결합으로 연결된 mixed polyol을 기초로 한 폴리우레탄을 합성하였다.

앞의 prepolymer method를 응용하여 먼저 1단계에서 THF/DMAc(3/1, v/v) 공용매 하에서 PDMS와

Step 1. Prepolymerization



Step 2. Chain extension

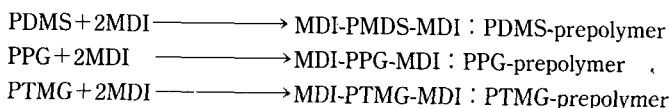


Scheme 1. Synthesis of poly(siloxane-urethane).

MDI, PPG와 MDI 그리고 PTMG와 MDI를 각각 1 : 2의 몰비로 50~55°C에서 2시간 반응시켜 각각의 prepolymer를 얻고, 얻어진 PDMS-prepolymer, PPG-prepolymer 및 PTMG-prepolymer를 1,4-BD로

3½~4½시간 동안 50~55°C에서 사슬연장반응을 시켜 PDMS와 PPG, PDMS와 PTMG가 우레탄 결합으로 혼성된(mixed polyol)-based polyurethane을 합성하였다. (Scheme 2)

Step 1.



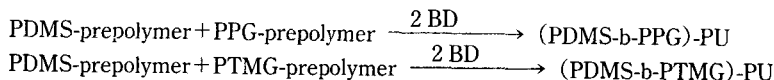
Reaction temperature : 50~55°C

Reaction time : 1½ hr.

Dibutyltin dilaurate

THF/DMAc(3/1, v/v)

Step 2.



Reaction temperature : 50~55°C

Reaction time : 3½ h~4½ hr.

THF/DMAc(3/1, v/v)

Scheme 2. Synthesis of (mixed polyol)-based PU.

2.3 Blend

앞에서 합성한 각각의 PDMS-PU와 PPG-PU 및 PTMG-PU를 무게비로 1 : 1되도록 취하여 THF/DMAc(3/1, v/v) 공용매에 녹여 3~10wt% 용액으로 만들어 일정한 두께로 유리판에 casting한 다음, 50°C 진공오븐에서 용매를 건조시켜 blend 필름을 제조하였다.

3. 특성시험

3.1 IR 흡수스펙트라

IR 분광광도계(Shimadzu IR-420)를 사용하여 합성된 고분자물들의 구조를 확인하였다.

3.2 Gel 침투 크로마토그래피

고분자물의 분자량은 DMF에 0.5 gdl⁻¹의 농도로

시료를 녹여 Styragel 컬럼이 장착된 HPLC(Waters model 510)를 사용하여 측정하였다. Flow rate는 0.8 ml min⁻¹으로 하였고 differential refractometer로 detect하였다.

3.3 열분석

합성된 고분자물의 열적특성을 조사하기 위하여 열분석장치(DuPont 9900)를 사용하여 DSC thermogram을 얻었다. 질소기류하에서 -160°C부터 승온 속도를 20°C/min⁻¹으로 하여 측정하였으며 시료량은 5 mg을 취하였다.

3.4 인장시험

Tensilon/UTM-4-100(Tokyo Baldwin Co., Ltd)을 사용하여 필름들의 기계적 특성을 측정하였다. 상온에서 두께와 크기가 각각 100~110µm, 10×50mm²인

필름을 10mm min^{-1} 의 cross-head speed로 시험하였다.

3.5 표면특성 조사

Alloy들의 상분리 거동 및 polyol들과 raw material들의 몰비 등이 final structure에 미치는 영향을 조사하기 위하여 블록공중합체들과 블렌드의 표면구조를 주사 전자현미경(SEM, Hitachi S570)으로 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 합 성

2단계 용액중합법으로 THF/DMAc(3/1, v/v) 공

용매^{4,8)}하에서 몰비를 변화시키면서 Scheme 1과 2에서와 같은 반응단계로 합성한 일련의 폴리우레탄들을 Table 1에 나타내었다.

Sample code에서 앞의 영문은 base polyol을 나타내며, 뒤의 숫자는 사용한 isocyanate의 몰수를 나타낸다. 즉, PDMS 1몰, MDI 3몰, BD 2몰로부터 합성된 PU를 PDMS-3로 표시하였다.

Polyol : isocyanate : chain extender의 몰비를 변화시켜 hard block의 비율이 높아짐에 따른 특성변화를 조사하기 위하여 반응몰비를 1 : 2 : 1에서 1 : 22 : 21 까지 변화시켜 일련의 우레탄을 합성하였다.

PDMS-PU의 경우, 몰비의 변화에 따른 hard segment의 무게분율은 24.6~80.3%였으며, 각 생성물의

Table 1. Material characterization

| Sample code | Molar ratio | | | Hard segment ^{a)} weight percent (%) | Weight ratio Soft : Hard | Yield (%) | Molecular weight ^{b)} ($\times 10^4$) |
|-------------|-------------------|-----|----|---|-----------------------------|--------------|---|
| | Polyol | MDI | BD | | | | |
| PDMS-2 | 1 | 2 | 1 | 24.6 | 1 : 0.33 | 93.2 | 7.4 |
| PDMS-3 | 1 | 3 | 2 | 34.0 | 1 : 0.51 | 91.9 | 4.1 |
| PDMS-4 | 1 | 4 | 3 | 41.3 | 1 : 0.70 | 91.6 | 3.5 |
| PDMS-6 | 1 | 6 | 5 | 51.9 | 1 : 0.08 | 80.5 | 3.2 |
| PDMS-11 | 1 | 11 | 10 | 66.9 | 1 : 2.02 | 89.2 | 6.9 |
| PDMS-17 | 1 | 17 | 16 | 75.9 | 1 : 3.15 | 90.3 | 6.8 |
| PDMS-22 | 1 | 22 | 21 | 80.3 | 1 : 4.09 | 89.4 | 6.1 |
| PPG-2 | 1 | 2 | 1 | 22.8 | 1 : 0.30 | 92.1 | 15.0 |
| PPG-7 | 1 | 7 | 6 | 53.4 | 1 : 1.15 | 86.4 | 9.3 |
| PPG-12 | 1 | 12 | 11 | 66.6 | 1 : 2.00 | 91.3 | 13.8 |
| PPG-18 | 1 | 18 | 17 | 75.1 | 1 : 3.02 | 88.7 | 6.7 |
| PTMG-7 | 1 | 7 | 6 | 53.4 | 1 : 1.15 | 90.2 | 9.4 |
| PTMG-12 | 1 | 12 | 11 | 66.6 | 1 : 2.00 | 89.4 | 12.7 |
| PTMG-18 | 1 | 18 | 17 | 75.1 | 1 : 3.02 | 87.6 | 10.2 |
| MS-M-PG-A | 1/1 ^{c)} | 4 | 2 | 23.7 | 1 : 0.31 | 86.7 | 3.3 |
| MS-M-PG-B | 1/2 | 6 | 3 | 23.4 | 1 : 0.30 | 88.4 | 5.9 |
| MS-M-PG-C | 2/1 | 6 | 3 | 24.0 | 1 : 0.32 | 87.2 | 3.8 |
| MS-M-MG | 1/1 ^{d)} | 4 | 2 | 23.7 | 1 : 0.31 | 85.8 | 3.0 |

^{a)} Including MDI and BD

^{b)} Peak value of GPC curve referenced to polystyrene standards(0.5gdl^{-1} , DMF solution)

^{c)} PDMS/PPG molar ratio

^{d)} PDMS/PTMG molar ratio

수율은 80.5~93.2%이었고, GPC로 측정한 평균분자량은 32,000~74,000 범위이었다.

PDMS-PU와의 물성을 비교하기 위해 PPG-PU 및 PTMG-PU도 PDMS-PU의 hard segment의 무게비의 변화에 맞추어 합성하였다.

(Mixed polyol)-based PU는 PDMS와 PPG가 혼합된 것을 MS-M-PG, PDMS와 PTMG가 혼합된 것을 MS-M-MG라 명하였다.

MS-M-PG의 경우는 각 polyol의 비를 1:1, 2:1, 1:2로 변화시켜 각각 A, B, C로 명하였으며, 이로부터 polyol의 물비가 최종 생성물의 morphology에 미치는 영향을 조사하였다.

한편 blend의 경우, hard segment의 함량이 같은 PDMS-PU와 PPG-PU 및 PDMS-PU와 PTMG-PU를 필름 상태로 Scheme 3과 같이 각각 제조하였다.

Hard segment 함량이 낮은 B2 및 B6의 경우엔 필름 상에 macro-phase separation이 관찰되었고 hard segment 함량이 높아짐에 따라 그 상분리 정도가 감소되었다. 또한 hydrophilic한 PPG의 경우가 PTMG의 경우 보다 macro-phase separation 정도가 컸다. 이들 특성은 물성시험으로도 확인되었다.

B2-MS-M-PG : PDMS-2+PPG-2(1 : 1 wt. ratio)
 B6-MS-M-PG : PDMS-6+PPG-7(1 : 1 wt. ratio)
 B11-MS-M-PG : PDMS-11+PPG-12(1 : 1 wt. ratio)
 B17-MS-M-PG : PDMS-17+PPG-18(1 : 1 wt. ratio)

B6-MS-M-MG : PDMS-6+PTMG-7(1 : 1 wt. ratio)
 B11-MS-M-MG : PDMS-11+PTMG-12(1 : 1 wt. ratio)
 B17-MS-M-MG : PDMS-17+PTMG-18(1 : 1 wt. ratio)

Scheme 3. Formulations of solvent-cast blends.

2. 특성해석

합성된 각 생성물의 IR-스펙트라를 Fig. 1에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 2270cm⁻¹에서 나타나는 강한 isocyanate의 신축 band가 사라지는 것

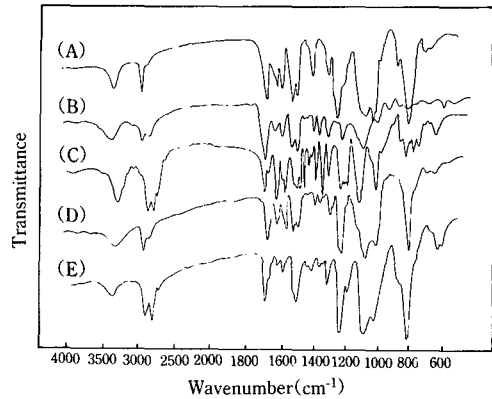


Fig. 1. IR spectra of polymers.

으로 보아 중합반응이 거의 완전히 진행되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 1(A)에서 N-H stretch가 3300 cm⁻¹, C=O stretch가 1700cm⁻¹, Si-O-Si의 stretch가 1020cm⁻¹와 1090cm⁻¹에서 각각 나타나는 것으로 보아 PDMS가 함유된 우레탄이 얻어졌음을 알 수 있었다. 1540cm⁻¹ 부근의 C-N-H bending와 1280 cm⁻¹에서의 N-C-O stretch는 urethane hard segment의 대표적인 band이다. 한편 1120cm⁻¹와 1230 cm⁻¹에서 C-O-C의 강한 stretch band가 나타났는데 이는 PPG나 PTMG의 주사슬에 의한 것으로 Fig. 1(D)와 (E)에서는 이런 흡수 peak들이 복합되어 나타나는 것으로 보아 (mixed polyol)-based polyurethane이 합성되었음을 알 수 있었다.

DSC 곡선으로 각 고분자물들의 열특성을 조사하였다. 액체질소를 사용하여 일정량의 시료를 -160°C까지 냉각시킨 후 질소기류하에서 heating rate를 20°Cmin⁻¹로 상승시켜 조사한 DSC 곡선을 Fig. 1~Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 2의 PDMS-PU의 열특성을 보면, hard segment의 함량이 낮은 PDMS-2에서, PDMS-6의 경우 -117°C 부근에서 polydimethylsiloxane의 T_g가 관측되고 있으며, hard segment 함량의 변화에 따른 위치이동이 거의 없는 것을 볼 수 있고, 또한 PDMS-2와 PDMS-3의 경우 hard segment의 melting peak가

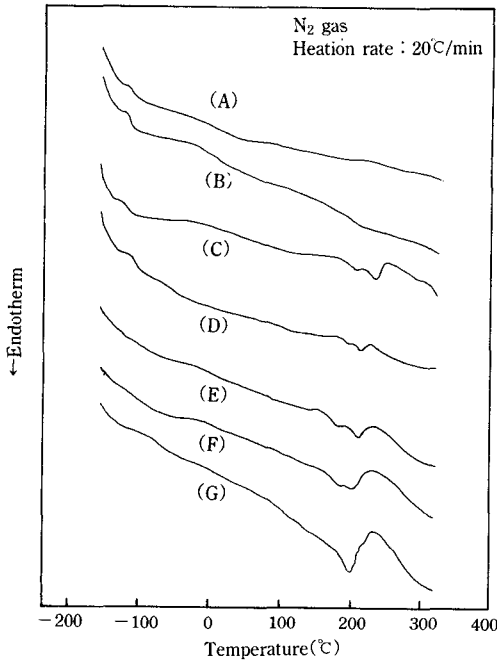


Fig. 2. DSC thermograms of PDMS-PU. (A) PDMS-2 (B) PDMS-3 (C) PDMS-4 (D) PDMS-6 (E) PDMS-11 (F) PDMS-17 (G) PDMS-22

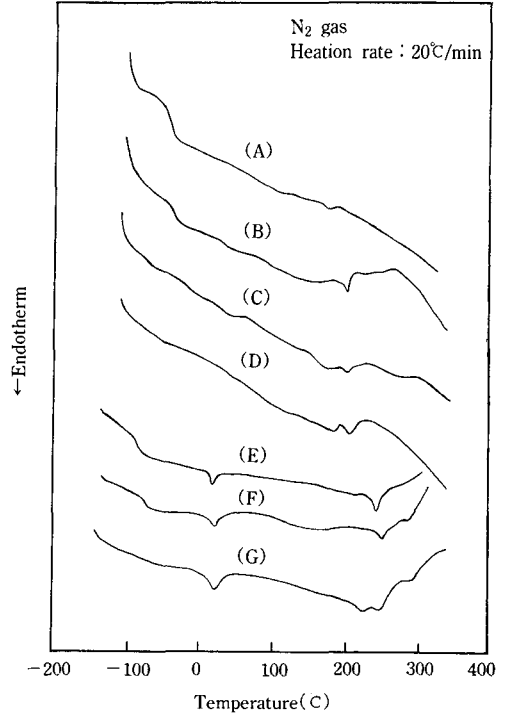


Fig. 3. DSC thermograms for PPG-PU and PTMG-PU. (A) PPG-2 (B) PPG-7 (C) PPG-12 (D) PPG-18 (E) PTMG-7 (F) PTMG-12 (G) PTMG-18

뚜렷이 관찰되지 않고 있다. 그러나 hard segment 함량이 60% 이상이 되면 저온의 T_g 가 잘 관찰되지 않고 200°C 부근에서 double melting endotherm이 점차 커졌다. 이로 부터 폴리우레탄 분자중에 결합된 soft segment와 hard segment의 상호 작용성, 상전이 특성에 따른 열적거동이 다르다는 사실을 잘 알 수 있다.

또한 hard segment가 증가할 수록 T_g 가 약화되고 melting peak가 현저히 커지는 것은 결정성이 증대 되기 때문인 것으로 판단된다.

한편, Fig. 3에서의 PPG-PU 및 PTMG-PU의 thermogram을 보면, PPG와 PTMG에 의한 soft domain의 T_g 가 각각 -45°C와 -76°C 부근에서 나타나고 있으며, PTMG의 경우에는 23°C~29°C 부근에서 soft segment의 melting peak가 잘 나타나고 있다.

Hard segment의 T_m 은 200°C 이상에서 나타나고 280°C 이상에서는 두 경우 모두 열 분해 거동이 관찰되었다.

Fig. 4의 (mixed polyol)-based PU의 경우에는 domain을 형성하는 PDMS와 PPG 및 PDMS와 PTMG 사이의 용해도 차이에 의한 macro-phase separation이 일어나 polyol들의 T_g 가 -117°C와 -55°C 혹은 -115°C와 -82°C에서 뚜렷이 분리되어 나타났다.

이러한 경향은 hard segment 함량이 낮은 blend의 경우(Fig. 5A, B, D)에서도 마찬가지로 나타나고 있으며 그 온도도 큰 차이가 없었다. Blend에서도 hard segment 함량이 증가함에 따라 뚜렷한 T_g 가 관측되지 않았고, melting peak가 점차 커졌다.

이 결과들을 Table 2에 정리하였다.

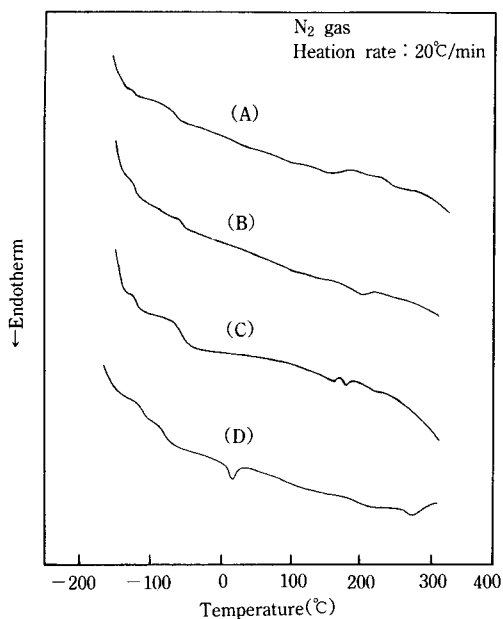


Fig. 4. DSC thermograms for (mixed polyol)-based PU. (A) MS-M-PG(1 : 1) (B) MS-M-PG(2 : 1) (C) MS-M-PG(1 : 2) (D) MS-M-MG(1 : 1)

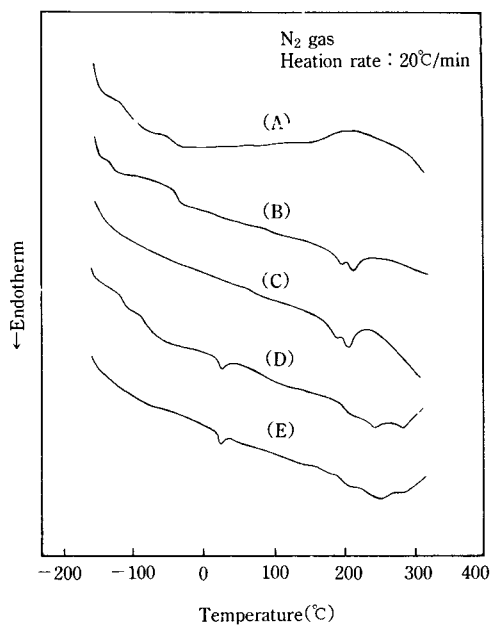


Fig. 5. DSC thermograms for blends. (A) B2-MS-M-PG (B) B6-MS-M-PG (C) B11-MS-M-PG (D) B6-MS-M-MG (E) B11-MS-M-MG

Table 2. DSC results

| Sample ^{a)} | T _g (°C) | T _m , s ^{b)} (°C) | T _m , h ^{c)} (°C) |
|----------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| PDMS-2 | -117.5 | | — ^{d)} |
| PDMS-3 | -119.9 | | — |
| PDMS-4 | -116.9 | | 203.2, 212.1 |
| PDMS-6 | -115.5 | | 198.8, 210.3 |
| PDMS-11 | — | | 180.6, 204.8 |
| PDMS-17 | — | | 188.5, 201.4 |
| PDMS-22 | — | | 201.2 |
| PPG-2 | -45.5 | | 187.5 |
| PPG-7 | -44.1 | | 204.1 |
| PPG-12 | — | | 205.8 |
| PPG-18 | — | | 192.8, 206.7 |
| PTMG-7 | -76.5 | 29.2 | 238.2 |
| PTMG-12 | — | 23.2 | 240.4 |
| PTMG-18 | — | 24.2 | 222.5, 241.3 |
| MS-M-PG-A | -117.9, -57.7 | | — |
| MS-M-PG-B | -118.3, -54.3 | | 204.0 |
| MS-M-PG-C | -117.6, -55.5 | | 177.3, 190.8 |
| MS-M-MG | -115.9, -82.8 | | — |

Table 2. DSC results

| Sample ^{a)} | T _g (°C) | T _{m, s} ^{b)} (°C) | T _{m, h} ^{c)} (°C) |
|----------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| B2-MS-M-PG | -115.2, -53.9 | | - |
| B6-MS-M-PG | -118.0, -43.7 | | 193.3, 206.1 |
| B11-MS-M-PG | - | | 185.4, 200.6 |
| B17-MS-M-PG | - | | 185.3, 200.3 |
| B6-MS-M-MG | -115.2, -81.3 | 28.2 | 235.2 |
| B11-MS-M-MG | - | 24.5 | 240.3 |

^{a)} All samples were quenched into liquid nitrogen before run.

DSC scans were started at -150°C.

^{b)} Melting peak of soft segment.

^{c)} Melting peak of hard segment.

^{d)} Not observed.

Solvent casting하여 제조한 필름들의 상온에서의 기계적특성을 시험한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Hard domain이 커질수록 PDMS-PU, PPG-PU 및 PTMG-PU의 인장강도가 향상되고 있음을 볼 수 있으며, hard segment 함량이 낮은 경우 PDMS-PU가

Table 3. Tensile strength and elongation at break

| Sample ^{a)} | Tensile strength ^{b)} (MPa) | Elongation (%) |
|----------------------|---|-------------------|
| PDMS-2 | 6.68 | 44.4 |
| PDMS-3 | 9.95 | 50.2 |
| PDMS-4 | 10.11 | 49.1 |
| PDMS-6 | 10.02 | 23.2 |
| PDMS-11 | hard, but brittle | |
| PPG-2 | 0.92 | 129.5 |
| PPG-7 | 7.89 | 44.8 |
| PPG-12 | 25.50 | 170.5 |
| PTMG-7 | 11.26 | 38.0 |
| PTMG-12 | 34.73 | 282.1 |
| B6-MS-M-PG | macro-phase separation | |
| B6-MS-M-MG | 5.73 | 13.0 |
| B11-MS-M-PG | 25.57 | 10.0 |
| B11-MS-M-MG | 32.06 | 11.5 |

^{a)} Thickness : 100~110μm

Size : 10×50mm²

^{b)} Cross-head speed : 10mm min⁻¹

PPG-PU나 PTMG-PU에 비해 양호한 기계적 특성을 보였다.

Soft segment와 hard segment의 무게비가 1:1로 되는 PDMS-6, PPG-7, PTMG-7의 경우에는 합성시 THF/DMAc의 공용매 시스템이 이들의 합성에는 적합하지 않아 용매의 영향으로 수율도 낮고 분자량도 낮아 물성이 저하하였다. hard segment의 함량이 더욱 높아지면 필름이 hard하여지나 brittle한 경향을 보였다.

한편, (mixed polyol)-based PU들에 있어서는 macro-phase separation으로 인한 inhomogeneous deformation이 일어나 인장특성을 측정하기 곤란하였다.

Blend에 있어서도 hard segment가 낮은 B2, B6 series에서는 macro-phase separation으로 인해 inhomogeneous deformation이 일어났고, hard segment 함량이 높아지면 필름이 homogeneous하여 지다가 B17부터는 상당히 brittle해졌다. PPG보다는 PTMG가 PDMS와의 용해도 차이가 적어 B6에서 T_B와 E_B 값을 얻을 수 있었고, B11의 경우 물성이 보다 우수한 PTMG-12로 blend한 경우가 PPG-12로 blend한 경우보다 기계적 특성이 우수하였으며, PDMS-11의 brittleness를 PPG-PU나 PTMG-PU로 blend함으로써 개선시킬 수 있었다.

기계적 특성을 측정하기에 곤란했던 필름들의 상

태를 Table 4에 나타내었다.

(Mixed polyol)-based PU 및 blend들의 morphology를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 6~Fig. 8에 나타내었다. 필름을 일정 크기로 잘라 60배로 확대해 본 SEM 사진에서 Fig. 6의 MS-M-PG series에 있어선 matrix 형태의 PPG domain과 둥근 모양의

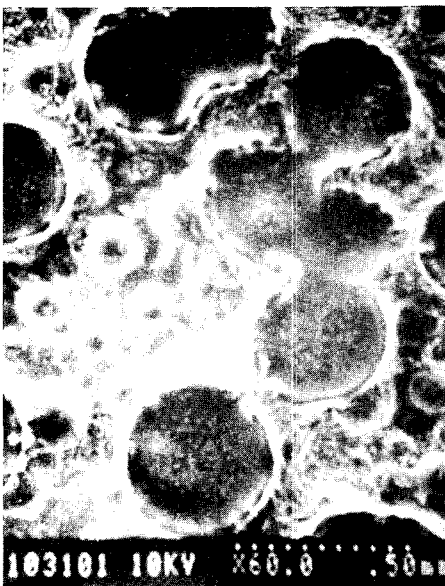
Table 4. Unstable films

| Sample | Film state |
|------------|--------------------------------------|
| PDMS-11 | Hard but brittle |
| PDMS-17 | Hard but too brittle |
| PDMS-22 | Hard but too brittle |
| PPG-18 | Hard but too brittle |
| PTMG-18 | Hard but too brittle |
| MS-M-PG-A | Macro-phase separation ^{a)} |
| MS-M-PG-B | Macro-phase separation |
| MS-M-PG-C | Macro-phase separation |
| MS-M-MG | Macro-phase separation |
| B2-MS-M-PG | Macro-phase separation |
| B6-MS-M-PG | Macro-phase separation |

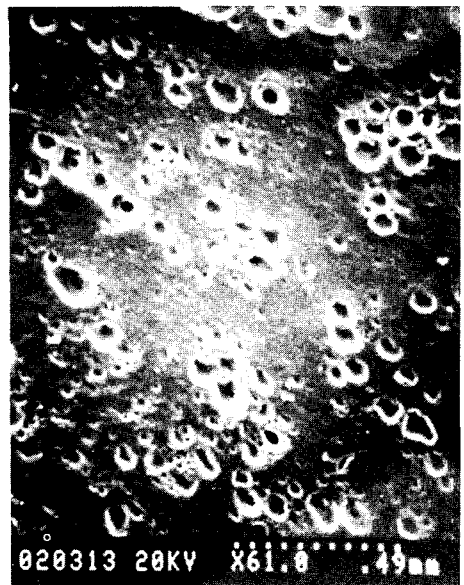
^{a)} Inhomogeneous deformation

PDMS domain의 macro-phase separation이 뚜렷이 관찰되고 있었으며, 특히 PDMS와 PPG의 함량 변화에 따른 domain의 크기 변화가 잘 관찰되고 있었다. 이런 특성들은 열분석 결과와 잘 일치하고 있었다. 한편, MS-M-MG의 경우엔 PTMG가 PPG보다 훨씬 hydrophobic함으로 그 상분리 정도가 줄어들었으며 800배로 시료를 확대하여 보아도 분리된 상의 형태가 PPG 경우를 60배 확대한 경우 보다 훨씬 양호한 상태를 보였다.

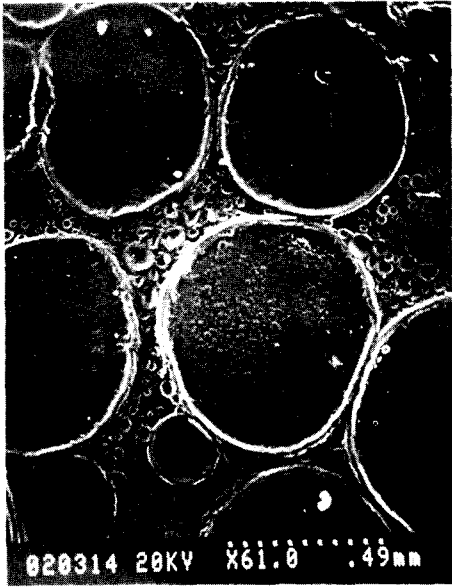
Blend에서 PDMS-PU와 PPG-PU와의 blend(Fig. 7)의 경우 hard segment 함량이 낮은 B2와 B6의 경우 macro-phase separation이 뚜렷이 나타났으나, hard segment의 함량이 증가된 PU들의 blend에선 그 상분리가 현저히 줄고 필름이 homogeneous한 상태를 보였다. 또한 PDMS-PU와 PTMG-PU가 blend(Fig. 8)된 경우는 앞의 (mixed polyol)-based PU와 마찬가지로 PTMG의 사용에 따른 상분리의 감소로 1,000배로 확대하여 보아도 PPG-PU의 경우 보다 훨씬 양호한 필름 상태를 보였다.



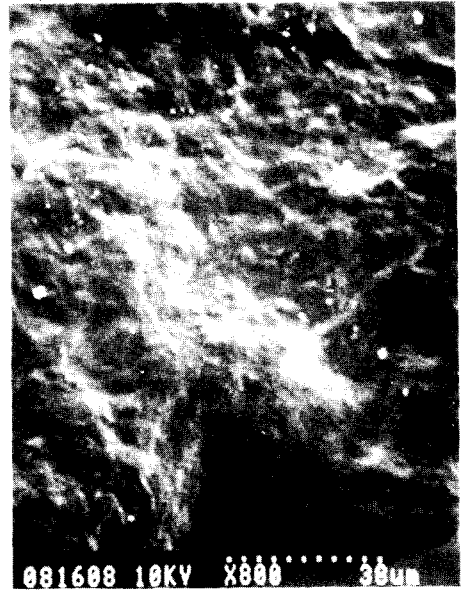
(A) MS-M-PG(1 : 1)



(B) MS-M-PG(2 : 1)



(C) MS-M-PG(1:2)



(D) MS-M-MG(1:1)

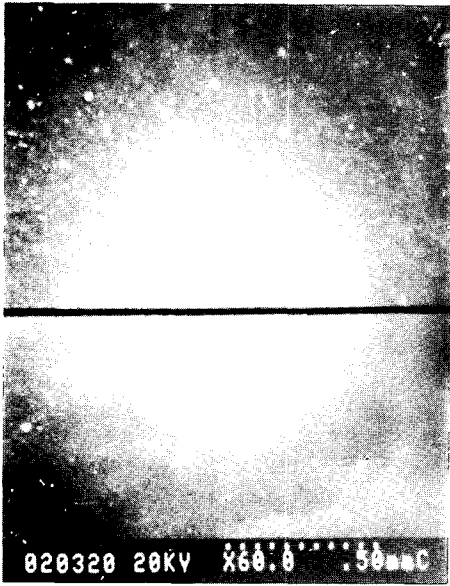
Fig. 6. Scanning electron micrographs of (mixed polyol)-based PU.



(A) B2-MS-M-PG



(B) B6-MS-M-PG



(C) B11-MS-M-PG



(D) B17-MS-M-PG

Fig. 7. Scanning electron micrographs of blends between PDMS-PU and PPG-PPU.

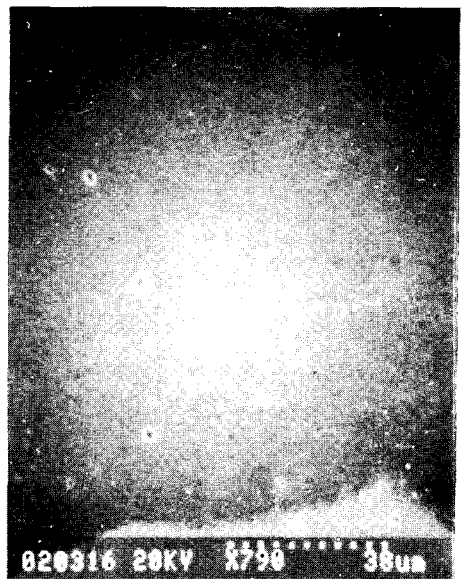
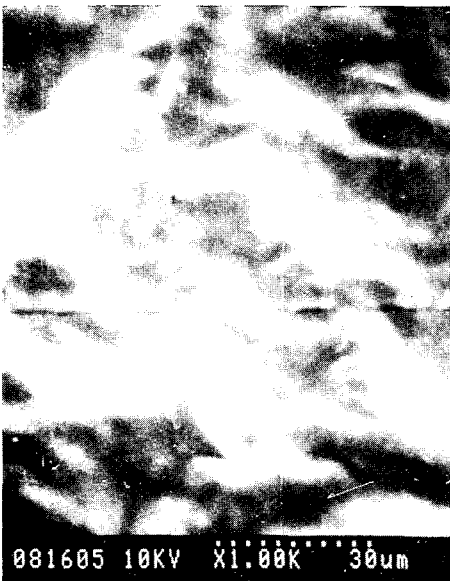


Fig. 8. Scanning electron micrographs of blends between PDMS-PU and PTMG-PU.

IV. 결 론

Two-step prepolymer method를 사용하여 PDMS, PPG, PTMG를 base polyol로 하고 MDI와 BD를 hard segment로 하는 일련의 폴리우레탄을 합성할 수 있었으며, 특히 기계적 특성이 보완된 PDMS-PU를 높은 수율로 얻을 수 있었다.

또한, 이들의 alloy로서의 특성을 조사하기 위해 (mixed polyol)-based PU와 blend를 제조한 결과 (mixed polyol)-based PU는 PDMS와 PPG 또는 PDMS와 PTMG가 우레탄 결합으로 chemical mixing이 이루어졌음에도 불구하고 macro-phase separation이 일어났으며, physical mixing한 blend의 경우에도 hard segment의 함량이 낮은 경우 macro-phase separation이 일어났다. 이 상분리 정도는 보다 hydrophilic한 PPG의 경우에 더 심하였고 blend에 있던 hard segment의 함량이 증가할 수록 상용성이 개선되었다.

Hard segment가 낮은 폴리우레탄들은 polyol들에 의한 저온의 T_g 가 잘 나타났고, 200°C 이상에서 hard domain이 증가할 수록 T_m 이 관찰되었다. 또한 alloy들의 열적특성은 상분리특성과 잘 일치하였으며 이들 결과는 SEM 사진으로도 확인할 수 있었다.

Hard segment의 함량이 증가할 수록 기계적 특성이 우수한 성질을 나타내었으며, hard segment 함량이 높은 blend에서는 homogeneous film을 얻을 수 있었고 PDMS-PU의 brittle한 성질도 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. Patel and B. P. Suthar, *Angew. Makromol. Chem.*, **29**, 156(1988).
2. S. Yamashiro, *Kobunishi Ronbunshu*, **45**, 535 (1988).
3. J. M. G. Cowie and H. H. Wu, *Polymer*, **29**, 934 (1988).
4. X. Yu, M. R. Nagarajan, T. G. Grasel, P. E. Gibson and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci.: Polymer Phys. Ed.*, **23**, 2319(1958).
5. L. A. Kosenko, V. Ya. Kotomkin and Ye. P. Lebedev, *Polym. Sci. USSR*, **23**, 2486(1981).
6. G. Greber and S. Jager, *Die Makromol. Chem.*, **57**, 150(1962).
7. K. A. Andrianov and L. I. Makarova, *Polym. Sci. USSR*, **3**, 767(1961).
8. W. Noll, *Chemistry and Technology of Siloxanes*, Academic Press, New York(1968).
9. A. Braley, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A4**, 529 (1970).
10. R. S. Ward and E. Nyilas, *Organometallic Polymers*, Academic Press New York(1978).
11. L. P. Blanchard and S. L. Malhotra, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 389(1980).
12. T. L. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 225 (1978).
13. A. Noshay and J. E. McGrath, *Block Copolymers, Overview and Critical Survey*, Academic Press, New York, (1977).
14. J. P. Plumb and J. H. Atherton, *Block Copolymers*, Applied Science Publishers, London(1973).
15. J. R. Ebdon, D. J. Hounston and P. G. Klein, *Polymer*, **25**, 1633(1984).
16. J. P. Pascault and Y. Camberlin, *Polym. Commun.*, **27**, 230(1986).
17. I. Yilgor, J. S. Riffle, W. P. Steckle and J. E. McGrath, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **25**, 124(1984).
18. I. Yilgor, G. L. Wilkes and J. E. McGrath, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **24**, 39(1983).
19. T. A. Speckhard, P. E. Gibson and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 337 (1983).