Elastomer
Vol. 39, No. 4, pp 286~293 (2004)

사출성형 열가소성 폴리우레탄의 물리적 성질에 미치는 금형 온도 영향

김 성 근·구엔빈칸·이 명 걸·방 수 진·이 대 수†
전북대학교 환경화학공학부
(2004년 8월 31일 접수, 2004년 9월 30일 수정 및 채택)

Effects of Mold Temperatures on Physical Properites of Injection Molded Thermoplastic Polyurethanes

Seong Geun Kim, Vinh Khanh Nguyen,
Ming Ji Lee, Su Jin Pang, and Dai Soo Lee†
Division of Environmental and Chemical Engineering
Chonbuk national University, Jeonju 561-756, Korea
(Received August 31, 2004, Revised & Accepted September 30, 2004)

요 약 : 경도를 달리하는 에스테르계 및 에테르계 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane: TPU)의 사출에서 금형 온도가 물리적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. TPU의 연질부 유리전이온도는 금형 온도 변화에 따라 거의 변화하지 않았으며, 연질부와 경질부의 상분리는 금형 온도의 영향을 별로 받지 않는 것으로 판단되었다. 그러나 에스테르계와 에테르계 TPU는 종류에 관계없이 공통적으로 경도가 높은 TPU들은 금형온도를 높이는 경우 결정성, 고무상 평탄 온도영역, 인장강도가 감소하였으나, 경도가 낮은 TPU들은 오히려 결정성, 고무상 평탄 온도영역, 인장강도의 증가를 보였다. TPU의 사출 성형 금형 온도에 따른 물리적 성질의 차이를 결정성 경질부의 결정화와 물리적 가교효과 차이로 해석하였다.

ABSTRACT : Ester- and ether-based thermoplastic polyurethanes of different hardness were injection molded at different mold temperatures and effects of mold temperature on the physical properties of TPUs were investigated. Glass transition temperatures of soft segments of TPUs were hardly changed by mold temperatures. The phase separation of soft and hard segments of injection molded TPUs were affected little by mold temperatures. However, crystallinity of hard segments, temperature range of rubbery plateau, and tensile strength of injection molded TPUs decreased with increasing mold temperatures for TPUs of high hardness. However, injection molded TPUs of low hardness showed increases of crystallinity of hard segments, temperature range of rubbery plateau, and tensile strength with increasing mold temperatures. Different physical properties of injection molded TPUs depending on mold temperatures were attributed to different crystallization and physical crosslinking effects of hard segments.

Keywords : thermoplastic polyurethane, mold temperature, crystallization, physical property

† 대표저자(*e-mail : daisoolee@chonbuk.ac.kr*)

Ⅰ. 서 론

대표적인 열가소성 탄성체들 중의 하나인 열가소성 폴리우레탄 (Thermoplastic polyurethane: TPU)은 내약품성과 내마모성이 우수하여 자동차 및 전자제품의 부품, 각종 튜브 및 롤러 등의 제조에 이용되고 있다. TPU는 주로 폴리올로 구성되는 연질부와 이소시아네이트 및 쇄연장제로 구성되는 경질부가 교대로 연결된 일종의 segmented block copolymer이다. TPU의 연질부와 경질부는 상용성이 낮아 상분리되는 특징을 보이도록 만들어지며, 대개 연질부가 연속상을 이루고 상분리된 형태로 분산된 경질부의 결정화는 물리적 가교효과를 보여 열가소성 탄성체의 특성이 발현된다. 따라서 TPU의 물리적 성질은 연질부와 경질부의 상분리 및 경질부의 결정화에 따라 좌우된다고 볼 수 있다. TPU의 연질부와 경질부의 상분리에 미치는 요인에 대한 연구는 많은 연구자들에 의하여 보고되었으며 문헌에 잘 나타나있다.[1-3] TPU의 제조에 사용하는 폴리올의 분자량이 증가할수록 연질부와 경질부의 상분리는 잘 일어나는 경향을 보인다.[4] 그리고 이소시아네이트의 경우 대칭형의 방향족 디이소시아네이트를 사용한 경우 TPU의 상분리도 잘 일어나고 물성의 개선도 가능한 것으로 보고되고 있다.[5] 또한 액정 성질을 보이는 경질부는 상분리가 빠르고 가공성의 개선이 가능하다.[6,7] 그러나 TPU의 경질부의 결정화 거동에 대한 연구는 문헌에 보고된 것이 드문 것으로 나타났다.[8]

본 연구에서는 TPU 종류 및 경질부 함량 차이로 경도가 다른 것들이 사출 성형시 금형 온도에 따라 결정화와 물리적 성질이 어떻게 달라지는 가를 고찰하고자 하였다. 이러한 연구결과는 TPU의 성형 가공 조건을 설정하는 데 참고가 될 수 있을 것이라는 점에 착안하였다.

Ⅱ. 실 험

Table 1에 실험에 사용한 TPU의 특성을 나타내었다. 에스테르계 TPU와 에테르계 TPU를 비교 검토하여 TPU 제조시에 사용한 폴리올 타입의 영향을 고찰하고, 경도가 높은 것과 낮은 것을 비교 검토하여 경질부 함량의 영향을 조사하고자 하였다. TPU를 사출 성형하기 전에 85℃로 유지되는 진공건조기에서 24시간 건조하였다. 사출시 TPU 용융체 온도는 230℃였으며, 금형 온도는 30, 50, 70 ℃로 유지시켜 성형하였으며, 금형에 주입한 다음 3분 후 시편을 이형하였다. 금형의 형상은 인장시험에 사용할 수 있는 표준 시편이었다.

Table 1. Sample codes and characteristics of TPUs investigated

Sample Code	Type	Manufacturer	Grade	Characteristics
ES-1	Ester based TPU	Hosung Chemex	5098A	Shore A Hardnes: 98 Mw=111,700 Mn=34,400
ES-2	Ester based TPU	〃	5085A	Shore A Hardness: 85 Mw=135,300 Mn=25,500
ET-1	Ether based TPU	〃	6198A	Shore A Hardness: 98 Mw=132,700 Mn=25,500
ET-2	Ether based TPU	〃	6185A	Shore A Hardness: 85 Mw=224,900 Mn=44,100

사출 성형 시편의 열적 성질을 조사하기 위하여 시차주사열량기(differential scanning calorimeter: DSC, DSC 910 with TA2000)와 동역학적 분석기(Dynamic mechanical analyzer: DMA, DMA983 with TA2000)를 사용하였다. 모든 DSC 및 DMA를 이용한 측정은 질소기체 분위기에 이루어졌다. DSC를 이용한 용융 상태로부터 결정화 거동을 보기 위한 냉각 결정화 실험은 -5℃/min으로 냉각시키고, 결정화에 따른 발열이 더 이상 관찰되지 않으면 -100℃까지 냉각시킨 후 10℃/min으로 승온시켜 열적 성질을 조사하였다. DMA를 이용한 동역학적 특성의 조사는 1 Hz에서 5℃/min 속도의 승온 조건에서 이루어졌다.

사출 시편의 인장 특성은 25℃에서 Universal Testing machine을 이용하여 500mm/min의 변형 속도 조건에서 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

Figure 1과 2에는 DSC를 이용하여 관찰한 4가지 TPU의 용융상태로부터 냉각에 따른 thermogram들을 나타내었다. Figure 1과 2에서 관찰된 발열은 TPU의 경질부 결정화에 기인하는 것으로, 에스테르계 및 에테르계 TPU는 공통적으로 냉각속도를 빠르게 함에 따라 결정화가 낮은 온도에서 관찰되었다. 또한 경도가 높은 ES-1 및 ET-1은 경질부 함량이 높은 것들로 각각 평균적으로 14 J/g 및 15 J/g의 경질부 결정화에 따른 발열을 나타내었으며, 에스테르계 TPU가 에테르계 TPU보다 고온에서 결정화가 일어나는 특징을 보였다. 한편 상대적으로 경도가 상대적으로 낮고 경질부 함량이 낮은 ES-2 및 ET-2은 각각 평균적으로 7 J/g 및 6 J/g의 경질부 결정화에 따른 발열을 보이고, 경질부 함량이 높은 ES-1 및 ET-1에 비하여 결정화가 낮은 온도에서 관찰되었다. 이러한 차이는 경질부 함량이 높을수록 경질부의 결정 용융 온도가 높고 결정화가 용이하기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 1과 2에서 나타낸 바와 같은 TPU의 결정화 거동을 참고하여, 사출기 금형온도를 30~70℃ 범위에서 달리하여 얻어진 TPU 사출시편의 승온

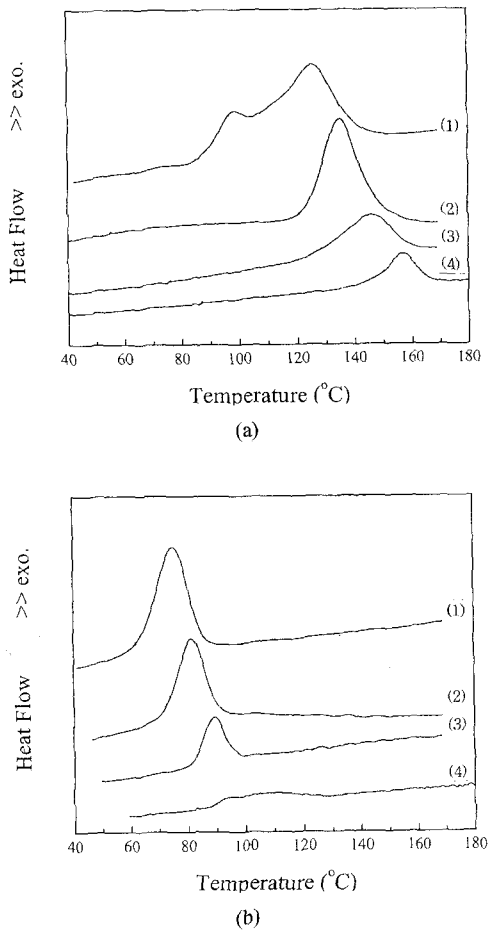
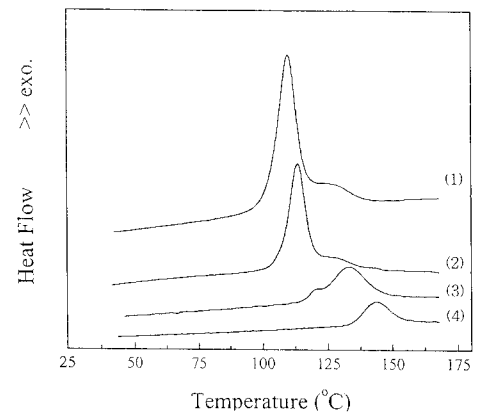
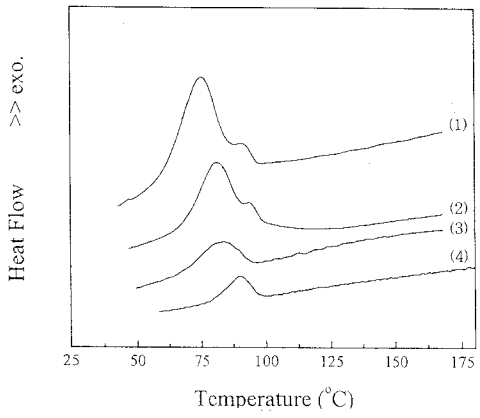


Figure 1. DSC thermograms for ES-1 (a) and ES-2 (b) obtained by cooling TPUs from 230℃ at different cooling rate: (1)15; (2)10; (3)5; (4)2.5.

을 통하여 얻어진 DSC thermogram을 Figure 3과 4에 나타내었다. 상온이하에서 관찰되는 열적 전이는 TPU의 연질부 유리전이온도 (T_{gs})에 기인하며 100℃이상에서 관찰되는 흡열피크는 경질부 결정 용융열 ($\triangle H_m$)에 기인한다. Magil에 의하면 크로로프렌 고무의 경우 결정화 온도와 시간에 따라서 결정 용융 피크가 doublet으로 나타나기도 하는 데, 이러한 현상은 결정의 크기가 서로 다른 것들이 함께 존재하거나, 재결정화가 일어나는 것에 기인한다.[9] Figure 3과 4에서 경질부의 결정 용융 피크도 multiplet으로 나타나 결정의 크기가 다른 것들

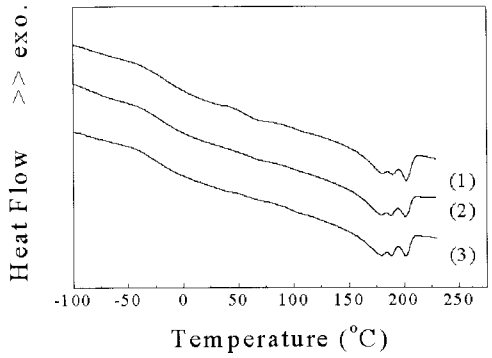


(a)

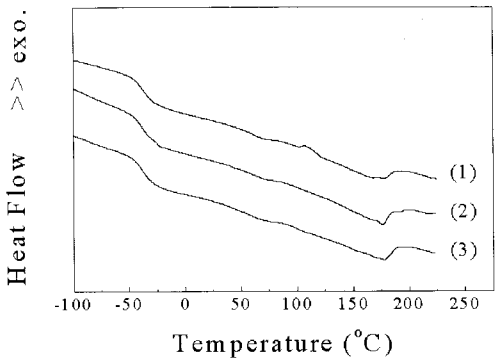


(b)

Figure 2. DSC thermograms for ET-1 (a) and ET-2 (b) obtained by cooling TPUs from 230℃ at different cooling rate: (1)15; (2)10; (3)5; (4)2.5.



(a)



(b)

Figure 3. DSC thermograms for ES-1 (a) and ES-2 (b) obtained by heating TPUs molded at temperatures (℃): (1)30; (2)50; (3)70.

이 함께 존재하는 것으로 볼 수 있었다. Cooper 등이 보고한 바와 같이, 본 연구에서도 TPU의 경질부 함량이 높을수록 경질부 결정의 용융 온도는 증가하였다.[10] Table 2에는 이러한 열적 성질을 요약하여 나타내었다. Table 2에 나타낸 TPU의 T_{gs}는 전이가 시작되기 시작한 on set 온도로서 금형 온

Table 2. Thermal properties of injection molded TPUs at different mold temperatures

Sample Code	ES-1			ES-2			ET-1			ET-2		
Mold Temperature (℃)	30	50	70	30	50	70	30	50	70	30	50	70
Tg (℃)	-35	-36	-36	-46	-46	-46	-48	-50	-50	-58	-56	-57
$\triangle H_m$ (J/g)	14.5	14.2	14.0	8.2	8.4	8.4	19.8	19.5	17.3	9.2	9.8	10.6

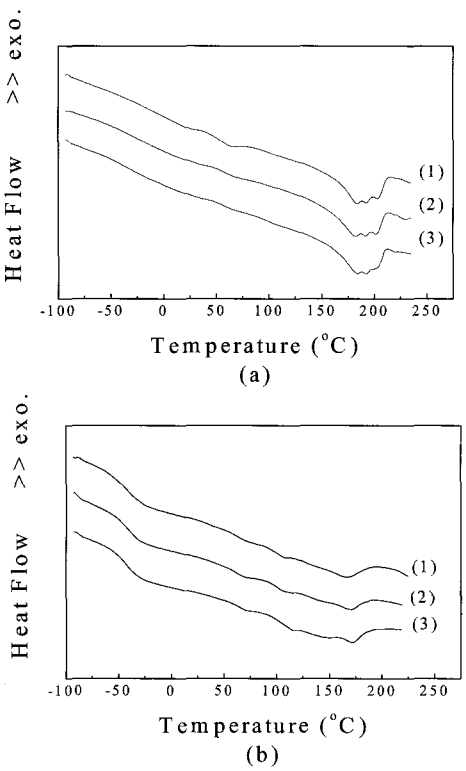


Figure 4. DSC thermograms for ET-1 (a) and ET-2 (b) obtained by heating TPUs injection molded at different mold temperatures (℃): (1)30; (2)50; (3)70.

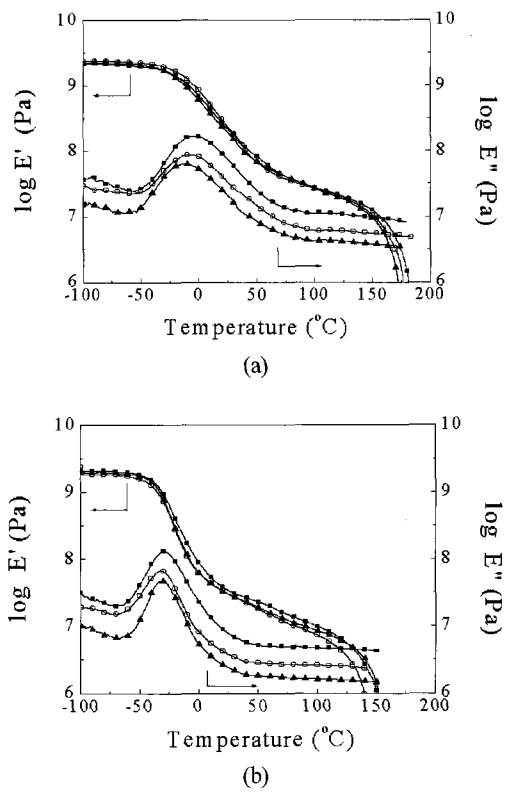


Figure 5. Storage modulus (E') and loss modulus (E") vs. temperature for ES-1 (a) and ES-2 (b) injection molded at different mold temperatures (℃): (■)30; (○)50; (▲)70.

도에 따라 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 일반적으로 TPU의 연질부 유리전이온도는 경질부와의 상분리 정도에 따라 변화한다. 즉, 상분리 정도가 클수록 연질부 유리전이온도는 감소한다. Figure 1과 2에서 T_{gs}가 거의 일정한 현상은 TPU의 경질부와 연질부의 상분리가 금형 온도의 영향을 별로 받지 않는 것으로 해석할 수 있다. 또한 TPU의 결정 용융열은 경질부 함량이 높은 ES-1 및 ET-1은 금형 온도를 높이면 약간의 감소를 보이는 데 비하여, 경질부 함량이 낮은 ES-2 및 ET-2는 금형 온도를 높이면 결정 용융열이 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 결정화도는 결정화 온도가 결정의 용융온도에 가까울수록 증가한다. 그러나 경질부 함량이 높은 TPU의 경우 에스테르계와 에테르계 TPU가 공통적으로 경질부 함량이 높은 경우 금형 온도를 증가시킬 때 결정 용융열이 감소를 보여 결정화도가 낮은 것으로 나타난 것은 특기할 사항으로 판단된다. 이러한 특성은 준결정성 고분자의 결정화는 열역학적인 요인과 결정화 속도론적인 요인이 복합적으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 5와 6에는 온도에 따른 TPU의 동역학적 성질로써 저장탄성율(E)과 손실탄성율(E")의 변화를 나타내었다. Figure 5와 6에서 저온에서부터 TPU의 온도가 증가함에 따라 연질부 유리전이에 기인하는 E'의 감소가 먼저 관찰되고, 경질부 결정의 용융에 기인하는 E'의 저하가 고온에서 관찰되었다. 여기서 주목할 사항은 경질부 함량이 높은 ES-1 및 ET-1은 고무상 평탄 온도영역이 금형온도가 낮은 조건에서 성형한 시편일수록 고온까지 유지되는 경향을 보이는 데 비하여, 경질부 함량이

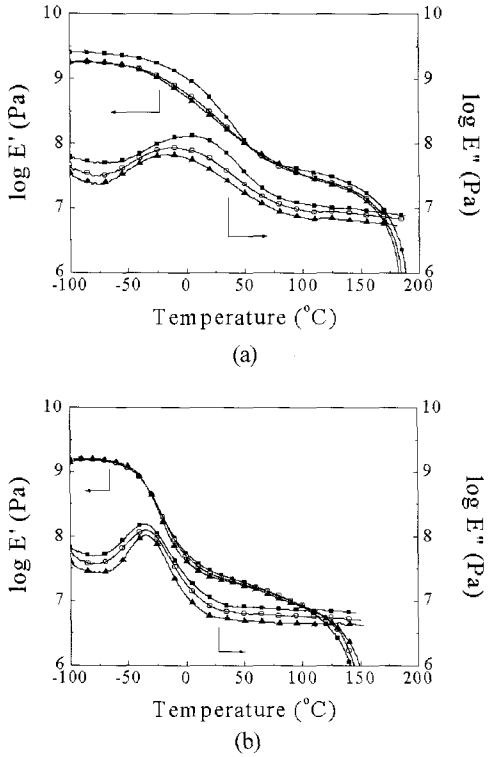


Figure 6. Storage modulus (E') and loss modulus (E") vs. temperature for ET-1 (a) and ET-2 (b) injection molded at different mold temperatures (℃): (■)30; (○)50; (▲)70.

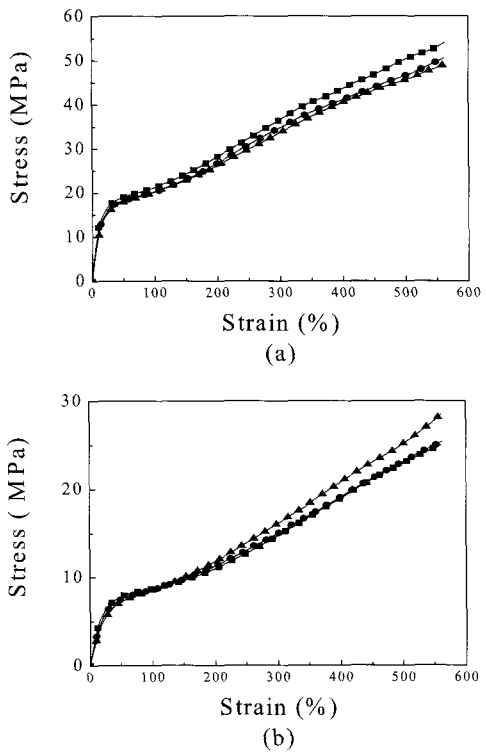


Figure 7. Stress-strain behaviors of ES-1 (a) and ES-2 (b) injection molded at different mold temperatures (℃): (■)30; (●)50; (▲)70.

낮은 ES-2 및 ET-2는 금형 온도가 높을수록 고무상 평탄 영역이 고온까지 유지되는 경향을 보이는 점이다. Kim 등에 의하면 경질부 함량이 동일하더라도 경질부 길이가 길도록 제조한 TPU는 결정의 크기가 증가하여 경질부 용융 온도가 증가하고 고무상 평탄 영역이 고온까지 유지되는 경향을 보였다.[8] 이러한 특성은, 본 연구에 사용한 TPU의 경우 경질부 함량이 동일하지만 사출성형에서 금형 온도에 따른 경질부 결정화 조건에 따라 결정화도가 달라짐을 나타내는 것으로 볼 수 있으며, Table 2에 나타난 바와 같은 결정화도의 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 한편 Figure 5와 6에서 경질부 함량이 높은 ES-1 및 ET-1의 E" 피크온도는 사출성형시 금형 온도가 낮을수록 고온으로 이동하는 경향을 보이는 데 비하여 경질부 함량이 낮은 ES-2 및 ET-2는 거의 변하지 않았다. ES-2와 ET-2의 특성은 Figure 3 및 4의 DSC thermogram에서 T_{gs}와 유사한 경향이지만 ES-1과 ET-1은 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 준결정성 고분자에서 유리전이 특성이 결정성에 영향을 받는 현상의 일환으로 온도에 따른 탄성율의 변화를 조사하는 DMA 측정에서 민감하게 나타나기 때문인 것으로 추측된다.

Figure 7과 8에는 TPU의 사출 금형 온도에 따른 응력-변형 곡선을 나타내었다. 경질부 함량이 높은 ES-1 및 ET-1의 경우 사출 금형 온도가 낮을수록 인장 탄성율과 인장강도가 증가하는 데 비하여, 경질부 함량이 비교적 낮은 ES-2와 ET-2의 경우는 오히려 금형 온도가 높을수록 인장 탄성율 및 인장 강도가 높은 경향을 보였다. 이러한 특성은 Figure 5와 6에서 TPU의 고무상 평탄 영역 변화와 같은 경향을 보이는 것이다. 특히 TPU의 인장강도

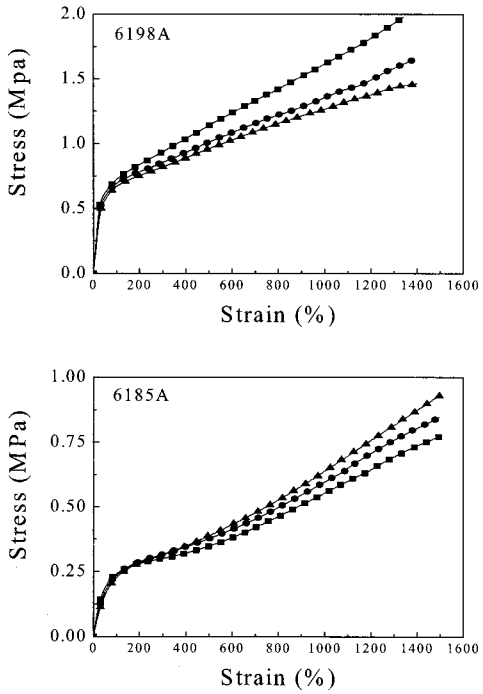


Figure 8. Stress-strain behaviors of ET-1 (a) and ET-2 (b) injection molded at different mold temperatures (℃): (■)30; (●)50; (▲)70.

는 에스테르계의 경우 금형온도에 따라 10% 정도의 변화를 보이나 에테르계는 30%까지 변화를 보였다. 일반적으로 고분자 탄성체의 응력-변형 곡선에서 관찰되는 strain hardening 현상은 가교 결합과 변형에 따른 결정화에 기인하지만, 분자들의 배향 등도 복합적으로 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[11-14] Figure 7과 8에서 관찰된 금형 온도의 영향을 나타내는 요인중의 하나는 Figure5와 6의 고무상 평탄 온도영역을 변화시킨 경질부 결정의 특성을 들 수 있다. 즉 경질부 함량이 높은 ES-1 및 ET-1은 금형 온도가 높을수록 경질부 결정 용융열이 낮아지나 경질부 함량이 낮은 ES-2 및 ET-2는 반대 경향을 보였으며, 이러한 특성이 응력 변형 특성에도 반영된 것으로 판단된다.

Ⅳ. 결 론

TPU의 사출 성형시 금형 온도에 따른 물리적 성질의 변화를 실험적으로 조사하였다. 금형 온도를 30~70℃에서 변화시킬 때, 에스테르계 및 에테르계 TPU는 금형온도 증가에 따라 공통적으로 경질부 함량이 높은 경우 결정성, 고무상 탄성영역 온도 범위, 인장강도 등이 낮아졌다. 그러나 경질부 함량이 낮은 TPU는 금형온도 증가에 따라 결정성, 고무상 탄성영역 온도 범위, 인장강도 등이 증가하였다. 이러한 특성은 경질부 결정성과 물리적 가교효과 차이에 기인하는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발사업단의 지원에 의하여 이루어졌으며, 저자 중 김성근은 신양장학금의 지원을 받았습니다. 지원에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Ch.2, Hanser Publishers, Munich, 1993.
2. M. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", Ch.1, CRC Press, London, 1999.
3. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", 2nd Ed., Ch.9, Elesvier Science Publishers, New York, 1992.
4. D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, S. J. McCarthy, and P. A. Guantillake, "The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers, I. Characterization of the series", *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1377 (1996).
5. R. Mix, J. Gahde, H. Goering, and G. Schulz, "Segmented polyurethanes with 4,4'-bis(6-hydroxyhex oxy)biphenyl as chain extender, Part 2. Synthesis and properties of MDI-polyurethanes in comparison with 2,4-TDI-polyurethanes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 33 (1996).
6. W. Tang, R. J. Farris, W. J. MacKnight, and C. D.Eisenbach, "Segmented polyurethane elastomers with liquid crystalline hard segments 1. Synthesis and phase behavior", *Macromolecules*, **27**, 2814 (1994).
7. W. Tang, W. J. MacKnight, and S. Hsu, "Segmented

polyurethane elastomers with liquid crystalline hard segments 3. Infrared spectroscopy study" *Macromolecules*, **28**, 4284 (1995).

8. S. G. Kim and D. S. Lee, "Effect of Polymerization Procedure on Thermal and Mechanical Properties of Polyether Based Thermoplastic Polyurethanes", *Macromol. Res.*, **10**, 365, (2002).
9. J. H. Magil, "Crystallization and morphology of rubber" *Rubber Chem. & Tech.*, **68**, 507(1995).
10. S. Velankar and S. L. Cooper, "Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 3. Effects of block incompatibility on the viscoelastic properties", *Macromolecules*, **32**, 395 (2000).
11. R. N. Haward, "Strain hardening of thermoplastics", *Macromolecules*, **26**, 5860 (1993).
12. N. Nakajima and Y. Yamaguchi, "Strain induced crystallization of cis-1,4 polybutadiene containing dispersed 1,2-polybutadiene crystalline particles", *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2329 (1996).
13. N. Nakajima and J. L. Liu, "The effect of gel on the deformational behavior of polyvinyl chloride and nitrile rubber", *Rubber Chem. & Tech.*, **65**, 453 (1992).
14. R. Krishnamoorti, E. P. Giannelis, "Strain hardening in model polymer brushes under shear", *Langmuir*, **17**, 1448 (2001).