

Time-Dependent Morphological Evolution in Thermoplastic Polyurethanes

윤 여 오

1. 서 론

열가소성 폴리우레탄은 다양한 용도로 기능 변경이 가능한 고분자 중의 하나인데, 이는 원재료인 diisocyanate, polyol의 화학 구조, 조성 (블록비 (NCO/OH), hard segment 함량, 폴리올의 분자량), 합성 방법 (prepolymer 또는 one-step polymerization), 화학 반응 (solution, 또는 bulk polymerization)에 따라 최종 제품의 요구 물성을 자유 자재로 변화시킬 수 있는 장점에 기인한다고 할 수 있다.

폴리우레탄의 일반적인 특징을 요약하자면 크게 세가지로 요약할 수 있다. 즉, i) 분자 구조 내에 Urethane 수소 결합 (hydrogen bonding)의 존재, ii) soft segment와 hard segment 간의 열역학적인 비상용성 (thermodynamic incompatibility), iii) 복잡한 multiple thermal transitions 거동을 들 수 있다.

본 고에서는 폴리우레탄의 수소 결합과 열역학적인 비상용성을 갖는 열가소성 폴리우레탄의 thermal history에 의한 morphology의 시간 의존성을 고찰하고자 한다. 먼저, 도입부에서는 폴리우레탄에 대한 일반적인 특성을 기술하였으며, 본문에서는 시간 의존성을 갖는 폴리우레탄의 모폴로지 특성을 열적 특성과 유변학적 특성과 결부하여 이를 증명하였다. 결론부에서는 폴리우레탄과 같이 structure를 갖는 고분자에서의 모폴로지의 시간 의존성을 간단히 종합하였다.

2. 폴리우레탄의 일반적인 특징¹⁻¹²

서론에서 간단히 언급한 바와 같이 폴리우레탄

의 일반적인 세가지 특징을 중심으로 기술하고자 하는데, 폴리우레탄의 합성에 관한 부분은 지면 관계상 생략하였으며, 이 부분에 관심이 있는 독자께서는 관련 자료를 참고 문헌을 통해서 접하실 바랍니다.

2.1 수소 결합 (Hydrogen bonding)¹³⁻²⁸

폴리우레탄은 화학 구조적으로 분자내에 -CONH-기를 갖는데, 통상 soft segment (SS)를 구성하는 polyol의 종류 (양말단에 -OH기를 갖는 ester나 ether 형의 폴리올)와 hard segment (HS)를 이루는 diisocyanate (NCO-)와의 축중합 반응에 의해 반복적인 우레탄 결합으로 형성된 일종의 alternating block copolymer로 정의할 수 있다.

Figure 1에 간략한 폴리우레탄의 구조를 나타내었다. 화학 구조적인 측면에서 우레탄의 수소 결합 종류를 살펴보면, i) HS의 isocyanate와 HS의 isocyanate 간의 inter-chain 수소 결합, ii) SS를 구성하는 폴리올과 HS의 우레탄기와의 inter-chain 수소 결합으로 구분할 수가 있다. 상대적인 수소 결합력의 정도는 SS 폴리올의 분자량과 관계가 있다. 즉, 블록비 (NCO/OH)가 고정된 조건에서는



윤여오

2005.3~ 포스닥: 미국 애크론 주립대
2005.7 고분자화학과
1999.8~ 박사: 미국 애크론 주립대
2004.5 고분자공학과
1995.3~ 석사: 전북대학교
1997.2 공업화학과
현소속 금호타이어 중앙연구소
컴파운드개발팀

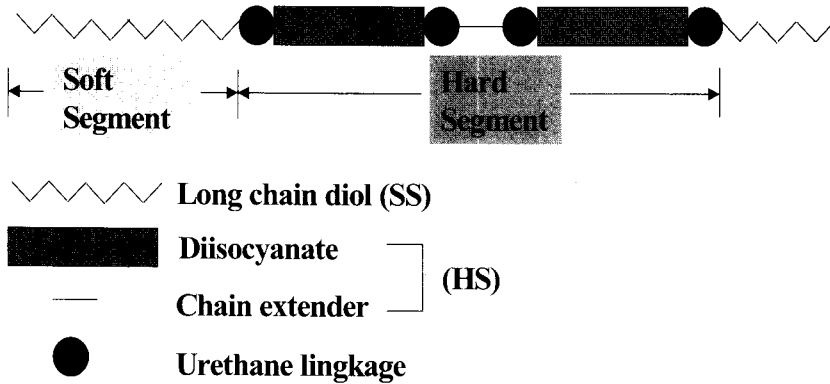


Figure 1. A schematic representation of the basic components in TPU.

폴리올의 분자량이 작을수록, 블록비가 클수록 상대적인 HS의 함량이 증가하기 때문에 수소 결합력이 증가하여 HS의 회합 (aggregation)이 발생하고, 경우에 따라서는 HS가 결정화되어 SS와 상분리를 유도하게 된다.

통상적으로 폴리우레탄에서의 수소 결합 형성과 소멸을 가장 효율적으로 관찰하기 위해서는 FT-IR spectrum 기기에 가열과 냉각이 가능한 장치를 연결함으로써 특정 피크의 변화를 실시간 관찰하는 방법이 있다. 폴리우레탄의 특징적인 작용기 (NH, C=O, C-O)에 대한 분석은 다소 복잡하다. 특히, Ester type의 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄의 경우는 우레탄기의 C=O와 폴리올의 C=O 파장이 중첩되는 영역에 있기 때문에 이를 분리하기가 대단히 어려우며, 화학 구조적인 친화성 때문에 상분리 보다는 SS와 HS의 상용성을 증진시키는 역할을 한다. 따라서, 상분리 특성을 갖는 폴리우레탄의 수소 결합을 연구하기 위해서는 ether type의 폴리올을 사용하는 게 바람직하다고 할 수 있다. 수소 결합에 참여한 bonded 영역과 free 영역에 대한 분리를 위해서는 통계적인 deconvolution method를 이용하는데, half height의 위치에 해당하는 면적을 기준으로 계산하는 방법을 주로 사용한다.

Table 에는 FT-IR을 이용한 폴리우레탄 반응에 의해서 생성될 수 있는 작용기와 특징적인 peak 정보를 요약하였다. Monomer인 isocyanate (N=

C=O)와 폴리올 (-OH)과의 반응 전후에서 가장 주된 특징은 C=N의 특징적인 peak가 우레탄기 (-CONH-)를 형성하면서 2,250 cm^{-1} 에서 소멸되는 것을 통해서 중합 반응의 종결 여부를 간접적으로 확인할 수 있다.

2.2 열역학적 비상용성 (Thermodynamic Incompatibility)²⁹⁻³⁵

일반 고분자나 블록공중합체의 상분리 메커니즘에 대한 광범위한 연구가 진행되었으나, 폴리우레탄과 같은 alternating 블록공중합체의 경우는 일반 SBS블록공중합체에 비해 상대적으로 블록 길이가 짧고, 분자량 분포가 크며, SS-HS 간의 수소 결합이 광범위하게 존재하여 미세상 계면의 boundary가 명확하지 않는 등의 이유로 체계적인 연구가 진행되지 않았다고 할 수 있다.

폴리우레탄 상분리 현상은 HD/SS 간의 화학 구조적인 비친화성, SS 또는 HS의 결정화, HS 간의 강한 수소 결합 등에 의해서 일어날 수 있다. 이런 폴리우레탄의 상분리 특성에 대한 연구는 주로 DSC와 FT-IR을 이용하여 간접적인 방법으로 평가가 가능하다. 우레탄의 상분리 정도를 판단하는 이론적인 근거는 폴리올 자체만의 유리 전이 온도와 중합된 폴리우레탄 SS의 유리 전이 온도 차이를 상대 비교함으로써 상분리 정도를 해석할 수 있다. 만일, SS와 HS가 서로 상용성이 있다면, rigid한 특성을 갖는 HS가 flexible한 SS인 폴리올과

Table 1. Absorption Bands Assignment for TPU.

Wave umber (cm ⁻¹)	Intensity	Ester-based TPU	Ether-base TPU
3420	W, sh	ν (N-H) free	ν (N-H) free
3320	S	ν (N-H) bonded	ν (N-H) bonded
3185	W	ν (N-H) cis-trans isomeric bonded	ν (N-H) cis trans isomeric bonded
3115	W	Overtone of 1530 band	Overtone of 1530 band
3030	W	ν (C-H) in benzene ring	ν (C-H) in benzene ring
2960	S	ν _a (CH ₂)	
2935	S		ν _a (CH ₂)
2890	M, sh	ν _a (CH ₂)	
2860	M, sh	ν _a (CH ₂)	
2856	S		ν _a (CH ₂)
2795	M		ν _a (CH ₂)
1733	νS		ν _a (C=O)free
1703	νS		ν _a (C=O)banded
1740-1690	νS	ν _a (C=O)banded, ν _a (C=O)free	
1600	S	ν (C=C) in benzene ring	ν (C=C) in benzene ring
1530	νS	δ (N-H), ν (C-H)	δ (N-H), ν (C-H)
1500-1430	W	δ (CH ₂)	δ (CH ₂)
1410	S	ν (C-C) in benzene ring	ν (C-C) in benzene ring
1360	M	ω (CH ₂)	ω (CH ₂)
1310	S	δ (N-H), ν (C-H), β (CH)	δ (N-H), ν (C-H), β (CH)
1250	S, sh	ω (CH ₂), ν (C-O-C)	ω (CH ₂), ν (C-O-C)
1225	S	δ (N-H), ν (C-N)	δ (N-H), ν (C-N)
1180	S	ν (C-O-C)	
1110	νS		ν (CH ₂ -O-CH ₂)
1080	S	ν (C-O-C)	ν (C-O-C)

W: weak; S: strong; M: medium; sh: shoulder; Vs: very strong; ν: stretching; ν_a: asymmetric stretching; ν_s: symmetric stretching; δ:bending; β: in-plane bending.

의 phase intermixing을 증가시켜서 SS의 mobility 감소를 유도함으로써 중합된 폴리우레탄 SS의 유리 전이 온도를 상승시키게 된다. 이와 유사하게 FT-IR을 이용하여 전체 C=O에 대해서 수소 결합에 참여한 C=O와 free C=O의 상대적인 분율을 계산함으로써 상분리 정도를 계산할 수도 있다.

한편, SS의 폴리올이 얼마만큼 HS와 잘 혼합이 되는지에 대한 상용성 정도는 폴리우레탄 HS의 낮은 열안정성 때문에 용융 온도가 높은 폴리우레탄의 경우, 열적 특성을 측정하는데 어려움이 있다. 즉, 용융점 이상까지 폴리우레탄을 가열하게 되면 분해가 시작되어 SS와 HS의 완전한 균일상

을 형성하기 이전에 재료가 손상되는 문제가 있다. 이 시점에서 반드시 지적해야 할 내용이 있는데, 대부분의 폴리우레탄 연구에서 간과하고 있는 점은 재료의 Thermal history의 영향을 연구하는데 있어서 초기 조건에 대한 검증을 하지 않을 경우 재현성 있는 실험 결과를 얻기가 어렵다는 점이다. 여기에서 초기 조건이란 열처리 온도나 시간을 부여하기 이전에 시료를 동일한 조건으로 전처리 하는 것을 의미이다. 일례로써, Thermotropic liquid crystalline polymer의 경우, 이의 clearing temperature (Tcl: mesophase에 의해 발현되는 액정 특성이 소멸되어 isotropic한 균일상 특성 만을

갖는 온도) 이상으로 가열하지 않고 그 이하의 온도에서 annealing 조건별로 변화를 해서 열전이 온도 특성을 측정하면, 재현성 있는 실험 결과를 얻지 못한다. 이와 유사하게 Block copolymer의 경우에도, 균일상이 되는 온도 이상까지 가열하지 않은 경우, 미세상 분리 온도 또한 재현성이 없는 것으로 확인되었다. 따라서, 미세상 구조를 갖는 블록 공중합체, 액정 고분자, 또는 결정의 생성 조건에 따라 결정의 형태가 변화되는 결정성 고분자의 경우, 초기 조건을 거친 후에 annealing의 영향을 부여하는 것이 대단히 중요하다고 할 수 있다. 그 이유는 결정성을 갖거나 미세상 전이 구조를 갖는 Structured polymer의 경우 morphology는 annealing 조건에 따라서 미세상 또는 결정 구조 변화 이외에도 과거의 history 영향을 추가로 반영하기 때문에 순수한 annealing의 영향만을 반영한 결과라고 할 수 없다. 이에 대한 실험 결과들은 참고 문헌을 통해서 독자들이 반드시 확인하기를 간절히 부탁 드린다.

2.3 열전이 특성 (Thermal Transitions)³⁶⁻⁵²

폴리우레탄의 열전이 거동은 각 block을 구성하는 polyol, isocyanate, chain extender의 화학 구조, 분자량, HS 함량, 전체 분자량 등과 같은 molecular parameter이외에도, annealing 온도와 시간, 가공 온도와 같은 processing parameter에 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 여기에서는 TPU의 열전이 특성에 대한 annealing 영향을 중심으로 자세하게 고찰하기로 한다.

Figure 2는 폴리우레탄의 가능한 열전이 온도를 도식화하여 나타내었다. 사용한 폴리올과 diisocyanate의 화학 구조에 따라 최종 폴리우레탄의 결정 특성이 크게 영향을 받는데, 비결정성 폴리우레탄이 생성될 경우에는 HS에 기인하는 용융 거동을 배제할 수 있다. 폴리올이 결정성이면서 HS와의 상용성이 낮을 경우에는 SS의 용융 거동만을 보일 수 있다.

폴리우레탄의 결정 구조 변화와 열전이 거동에 대한 Annealing온도와 시간의 영향을 연구한 결과

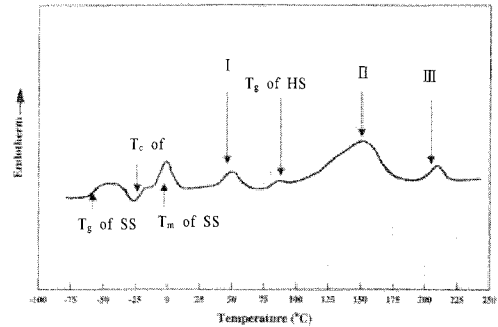


Figure 2. Possible thermal transitions in TPU.

를 간단히 정리하면 다음과 같다. i) Annealing에 의해 유도된 HS의 저온 용융 (Annealing 온도 +20~30°C)과 ii) HS의 long-range order에 의한 회합으로 200°C 이상에서의 고온 용융을 갖는데, 이런 복잡한 multiple endotherms의 기원은 HS의 구조적 다양성에서 찾을 수 있다. 이런 HS의 구조적 다양성은 annealing 온도 상승에 의한 HS의 SS domain에 대한 용해도 증가, HS content증가에 의한 HS 길이 증가로 SS와의 상분리를 유발한다.

앞서 언급한 바와 같이, 폴리우레탄은 thermal history에 의한 열전이 특성에 큰 영향을 받는 대표적인 structured polymer의 하나이기 때문에 재료를 초기화하는 작업이 반드시 선행되어야만 annealing의 효과를 배타적으로 차별화하여 해석할 수 있다. 이런 이유로 Figure 3에 대표적인 temperature protocol을 제시하였다. Control의 경우는 previous history를 완전히 제거하기 위해서 용융점 이상에서 isothermal을 수행하였으며, annealing 실험의 경우도 초기화를 한 후에 HS의 morphology 변형을 최소화하기 위해서 액화 질소로 급냉한 후 annealing 온도에서 일정 시간 등온을 유지하였으며 annealing에 의한 morphology 변형을 방지하기 위해 액화질소로 급냉한 후에 가열하여 폴리우레탄의 열적 특성을 분석하였다.

Figure 4는 HS 함량이 50%인 TPU에 대한 annealing온도와 시간에 대한 열전이 특성을 대표적으로 나타내었다. Thermal history가 제거된 control의 경우 HS 용융이 약 160°C에서 시작하기 때문에 annealing 온도를 150°C 이하로 설정하였으

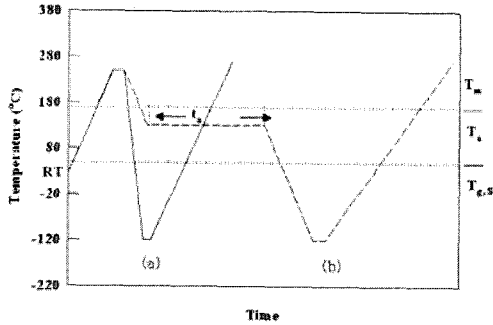


Figure 3. Temperature protocol employed for DSC annealing study. Two different experiments were conducted separately. (a) An unannealed control (solid line) of each material was prepared by heating the sample to 250°C in the DSC cell, holding there for 5 min to erase thermal history. The specimen was quenched to -120°C and kept this temperature until thermal equilibrium was reached. DSC was run at a heating rate of 20°C/min from -120 to 270°C. (b) Annealed samples (dotted line) were first heated to 250°C and held at this temperature for 5 min to remove thermal history. After holding at 250°C for 5 min, the sample was quenched to predetermined annealing temperatures (70, 90, and 110°C are for the L series, and 90, 110, 130, 150, and 170°C are for the H series) and kept there for 0.5, 1, 2, 3, 4, 8, 12, and 24 h, respectively. The specimen was quenched to -120°C and kept this temperature until thermal equilibrium was reached. The samples were subsequently run at a heating rate of 20°C/min from -120 to 270°C.

며, 온도가 낮을수록 계의 점도가 높아 segment간의 유동성이 낮아지는 점을 감안하여 annealing 시간을 연장하였다. Annealing에 영향을 받은 저온 용융 온도 (I)는 annealing 온도보다 약 10~20°C 높은 온도 영역에서 형성되었다. 반면, Annealing 온도가 170°C인 경우의 용융 거동 (III)은 결정성 homopolymer와 유사하였다.

반면, 이와 대조적으로 HS 함량이 30% 이하인 TPU에 대한 열적 거동을 Figure 5에 나타내었다.

2.4. Morphological Transitions

기술된 두 개의 TPU에서 가장 명확한 차이는 HS 함량이라고 볼 수 있으며, 이에 따른 HS의 길이에 의해서 결정에 참여할 수 있는 정도가 결정될 수 있으며, Annealing 온도가 높고 시간이 길수록 보다 발달된 결정 구조로의 전이가 빨라질 수 있다고 할 수 있다.

지금까지는 DSC를 이용한 간접적인 방법으로 TPU의 열적 거동중 annealing의 영향을 검토하였으나, POM을 이용하여 morphology 변화를 annealing 시간별로 직접 관찰하였다.

Figure 6에서는 HS content가 30% 이하인 폴리

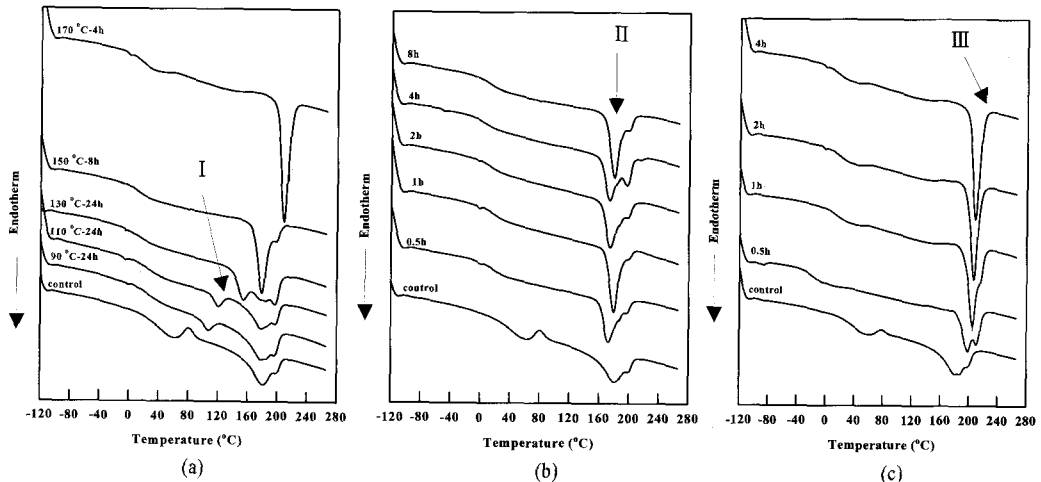


Figure 4. Effect of thermal history on thermal transitions of as-polymerized TPU having high HS content: (a) DSC traces of melt-quenched H3 that was annealed at various temperatures and periods, (b) DSC traces of as-polymerized H3 after annealing at 150°C for various periods, and (c) DSC traces of as-polymerized H3 after annealing at 170°C for various periods as indicated on the DSC trace. A fresh specimen was used for each DSC run at a heating rate of 20°C/min. A fresh specimen was used for each DSC run at a heating rate of 20°C/min.

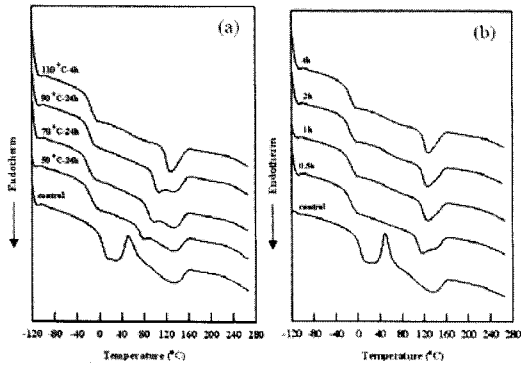


Figure 5. Effect of thermal history on thermal transitions of as-polymerized TPU having low HS content: (a) DSC traces of as-polymerized TPU that was annealed at various temperatures and periods, and (b) DSC traces of as-polymerized TPU after annealing at 110°C for various periods as indicated on the DSC trace. A fresh specimen was used for each DSC run at a heating rate of 20°C/min.

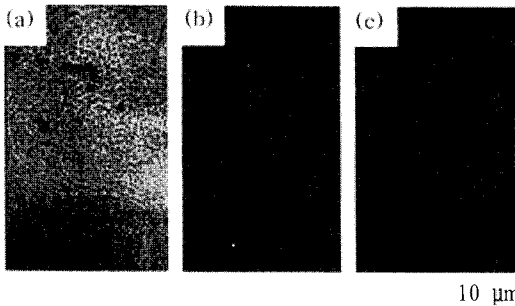


Figure 6. Cross-polarized optical micrographs of as-polymerized TPU having lower HS content, upon heating at different temperatures: (a) 25°C; (b) 90°C; (c) 180°C.

우레탄에 대해서 annealing 온도에 따른 morphology 변화를 보여주고 있다. 상온에서는 SS인 PCL의 결정 구조만을 확인할 수가 있었으며, 90°C와 180°C에서는 결정 구조가 전혀 발견되지 않고 dark한 isotropic state를 보여주고 있다.

Figure 7은 90°C에서 2시간 동안 annealing한 직후의 morphology 변화를 보여주고 있다. Annealing 시간이 증가하여도 morphology 변화는 관찰되지 않았다.

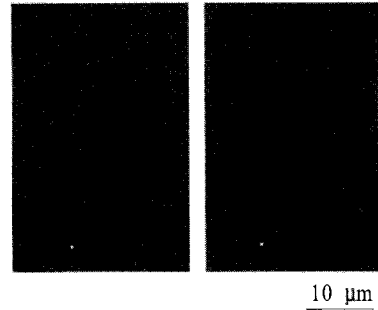


Figure 7. Cross-polarized optical micrographs of as-polymerized TPU having lower HS content, which was annealed at 90°C for different periods: (a) 1 min; (b) 120 min.

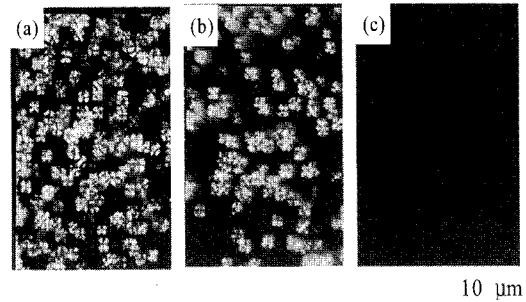


Figure 8. Cross-polarized optical micrographs of as-polymerized TPU having high HS content upon heating at different temperatures: (a) 25°C; (b) 150°C; (c) 250°C.

Figure 8은 HS content가 50% 이상인 TPU로써, annealing 온도 변화에 따른 morphology 변화를 보여주고 있다. 폴리우레탄 HS의 대표적인 spherulite 결정 구조는 150°C까지 소멸되지 않았으나, 그 이상의 온도에서 모두 소멸되어 isotropic한 amorphous 상태가 됨을 확인할 수 있다. Spherulite의 크기는 대략 3 micron 정도로 균일한 크기를 갖는 macroscale 결정 구조를 갖는다.

Figure 9는 150°C에서 isothermal annealing을 하여 morphology 변화를 모니터 한 결과를 나타내었다. 10분 이후부터 HS spherulite 결정들이 서서히 성장하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 HS 함량이 낮은 TPU에서는 발견되지 않았다.

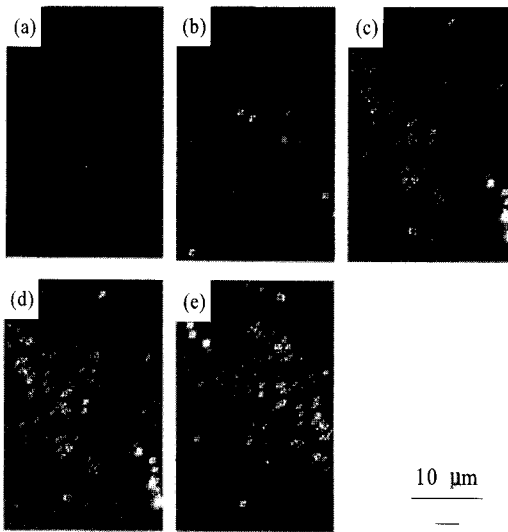


Figure 9. Cross-polarized optical micrographs of as-polymerized TPU having high HS content, which was annealed at 150°C for different periods: (a) 1 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min

2.5 Rheological Behavior of TPUs 53-62

폴리우레탄에 대한 유변학적인 연구의 난제는 이미 언급한 바와 같이 시료의 Thermal history를 완전히 제거하지 못할 경우 측정 조건에 따라서 유변 물성이 계속해서 변화하여 재현성 있는 실험 결과를 얻지 못하는 문제라고 할 수 있다. 따라서, 재현성 있는 실험 결과를 얻기 위해서는 최종 고분자의 열적 특성을 충분히 고려한 분자 설계가 대단히 중요하다고 할 수 있다. 일반적으로 재료의 구조적인 변화를 확인할 수 있는 방법 중에는 Isothermal 조건에서 dynamic frequency sweep을 실시하여 유변 물성의 재현성을 확인하는 방법이 가장 효과적이다.

Figure 10에는 TPU의 열적 특성을 측정했던 방법과 동일한 방법으로 열이력을 가한 후에 특정한 두 온도에서 반복적인 가열과 냉각을 하여 유변 물성의 재현성을 확인하기 위한 temperature protocol을 나타내었다. 특정한 두 온도의 설정은 DSC와 POM 결과를 근거로 용융 온도와 Rheometer의 Torque에 과부하가 걸리지 않는 최저 온도로 각각

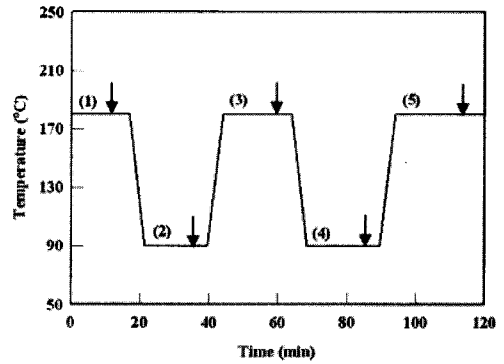


Figure 10. Temperature protocol employed for the dynamic frequency experiments for TPU having low HS content at various temperatures: (1) at 180°C; (2) at 90°C; (3) at 180°C; (4) at 90°C; (5) at 180°C. The arrows indicate the starting point of dynamic frequency sweep experiments.

설정하였다.

비록 내용에는 포함되지 않았지만, 일반적으로 Amorphous한 polystyrene을 사용하여 유변 물성을 측정하면, 동일 온도에서는 thermal history를 받더라도 유변 물성의 차이가 없이 재현성 있는 결과를 얻었다. 반면, 폴리우레탄, 블록공중합체, 액정 고분자와 같이 microphase를 갖는 structure polymer의 경우는 thermal history에 매우 민감한 것으로 알려져 있다.

Figure 11은 HS 함량이 낮은 폴리우레탄에 부여된 Figure 10의 temperature protocol에 근거한 각 step 별 complex viscosity를 frequency의 함수로 plot하였다. 동일 온도에서는 각 Step (thermal history)에 무관하게 유변 물성에 있어서 재현성이 있음을 확인할 수 있다.

Figure 12는 $\log G'$ vs. $\log \omega$ 과 $\log G''$ vs. $\log \omega$ 의 상관 관계를 보여주고 있다. 일반적으로 알려진 바와 같이, entangled polymers (i.e., for $M > M_e$)에 대한 분자 이론을 근거로 G' 은 ω^2 에 비례하며, G'' 은 ω 에 비례하는 특징이 있으나, Figure 12의 경우, terminal region에서 G' 은 기울기가 2보다 작으며, G'' 은 기울기가 1을 갖는다.

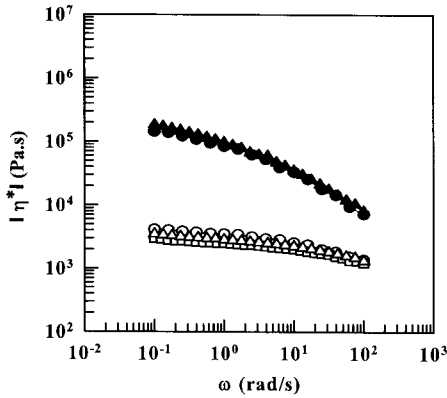


Figure 11. Plots of $\log |\eta^*|$ versus $\log \omega$ for TPU having low HS content at various temperatures following the predetermined temperature protocol: (○) 180°C (step 1); (●) 90°C (step 2); (△) 180°C (step 3); (▲) 90°C (step 4); (□) 180°C (step 5).

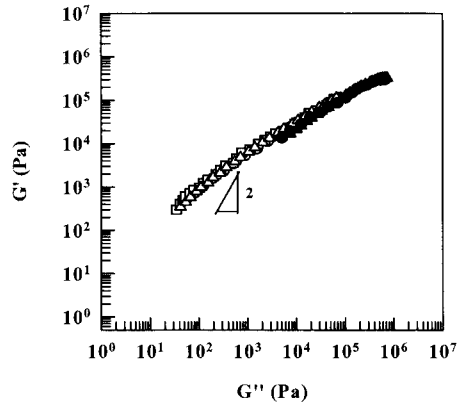


Figure 13. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for L1 having the thermal histories as indicated in the temperature protocol of Figure 10: (○) 180°C (step 1); (●) 90°C (step 2); (△) 180°C (step 3); (▲) 90°C (step 4); (□) 180°C (step 5).

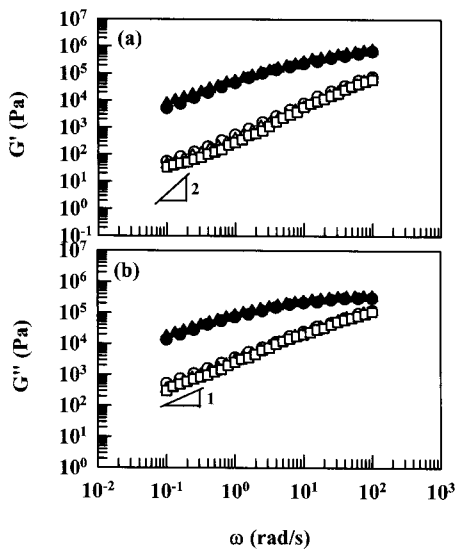


Figure 12. (a) Plots of $\log G'$ versus $\log \omega$ and (b) $\log G''$ versus $\log \omega$ for TPU having low HS content at various temperatures following the predetermined temperature protocol: (○) 180°C (step 1); (●) 90°C (step 2); (△) 180°C (step 3); (▲) 90°C (step 4); (□) 180°C (step 5).

Figure 13은 HS 함량이 낮은 폴리우레탄에 대한 $\log G'$ vs $\log G''$ plot을 보여주고 있다. $\log G'$ vs $\log G''$ plot은 유변 물성의 온도 의존성을 배제한

특징이 있으며, terminal region에서의 기울기가 2보다 작은 경우에 대한 물리적인 의미를 밝혀 주는 단서를 제공할 수 있는 장점이 있기 때문에 많이 사용되고 있다. 기울기가 2보다 작은 이유를 검토한다면 폴리우레탄의 polydisperse한 특성, 수소 결합의 존재, 미세상구조의 가능성을 배제할 수 없다. 따라서, 이에 대한 가능성을 전제로 이를 규명하는 노력을 통해서 문제 해결 능력을 배가시키도록 한다.

먼저, 폴리우레탄은 축중합 반응을 통해 제조되는 까닭에 음이온 중합에 의해서 얻어진 블록공중합체에 비해 polydispersity가 상대적으로 큰 특징이 있다. 분자 이론을 통해서 얻어진 $\log G'$ vs $\log G''$ plot의 기본 가정은 monodisperse한 homopolymer를 전제로 하였기 때문에 기울기가 2보다 작을 수 있는 개연성이 있다.

두번째로, 수소 결합의 가능성을 검토하기 위해서는 FT-IR을 통해서 동일한 thermal history를 부여하여 수소 결합에 의한 morphology의 변화 가능성을 확인할 수 있다. Figure 14에서 보는 바와 같이 isothermal annealing을 90°C 에서 2시간 실시한 결과 C=O와 N-H 영역에서의 변화는 약간의 차이가 발견되었다. 따라서, HS 함량이 낮은 폴리우레

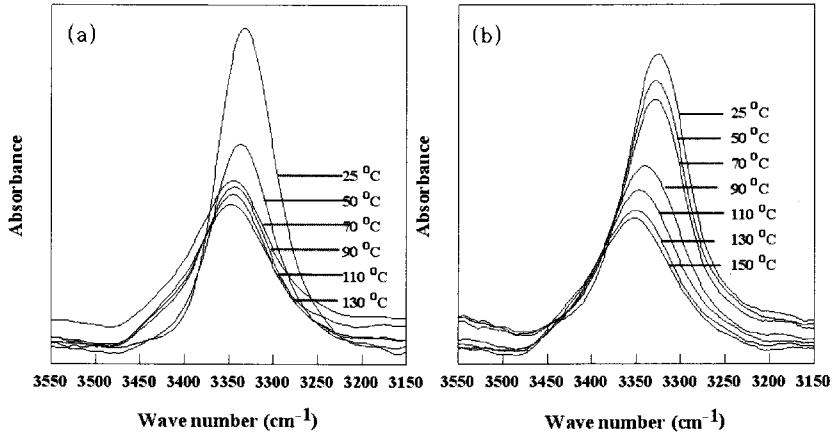


Figure 14. FTIR spectra in the N-H stretching region for as-polymerized TPU having low HS (a) upon heating and (b) upon cooling at various temperatures indicated on the IR spectra. When the temperature reached equilibrium, spectra were obtained. The resolution was maintained at 2 cm⁻¹.

탄의 경우에도 수소 결합력이 존재함으로써 기울기가 2보다 작을 수 있는 가능성을 배제할 수 없다.

마지막으로 미세상 구조의 존재에 대한 검증은 Isochronal temperature sweep test를 통해서 확인할 수 있으며, 이에 대한 결과는 결론부에서 언급하고자 한다.

지금까지는 HS 함량이 낮은 TPU에 대한 유변학적 특성을 검토하였으며, HS 함량이 높은 TPU의 거동에 대한 thermal history의 영향을 비교하고자 한다.

Figure 15은 HS 함량이 높은 TPU의 유변학적 거동을 측정하기 위한 temperature protocol을 보여주고 있으며, Figure 10과 동일한 근거로 선정하였다.

Figure 16에서와 같이, HS 함량이 높은 TPU의 경우는 HS 함량이 낮은 TPU와는 전혀 다른 양상의 유변학적 거동을 보이는 것을 알 수 있다. 즉, 동일 온도이지만 thermal history에 대한 영향으로 인해서 complex viscosity가 서로 중첩되지 않아서 재현성이 없는 결과를 보여 주고 있다.

Figure 17은 Figure 12와 같이 terminal region에서 G'은 기울기가 2보다 작으며, G''은 1을 갖는다는 유사한 경향을 보여 주고 있다.

Figure 18는 HS 함량이 높은 폴리우레탄에 대한 log G' vs log G'' plot을 보여주고 있다. log G' vs

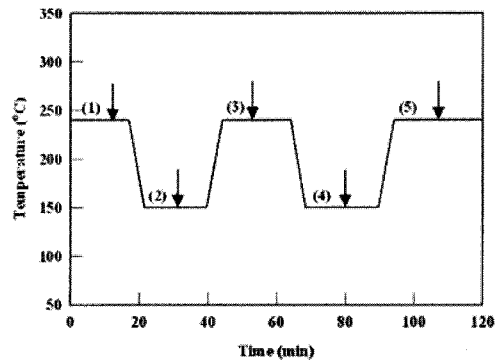


Figure 15. Temperature protocol employed for the dynamic frequency experiments for the TPU having high HS content at various temperatures: (1) at 240°C; (2) at 150°C; (3) at 240°C; (4) at 150°C; (5) at 240°C. The arrows indicate the starting point of frequency sweep experiments.

log G'' plot의 terminal region에서 기울기가 2보다 작은 이유에 대한 단서를 이미 HS 함량이 낮은 경우에서 검토한바 있는데, 예로 폴리우레탄의 poly-disperse한 특성, 수소 결합의 존재, 미세상구조의 가능성을 들 수 있다. 따라서, 이에 대한 가능성을 전제로 이를 규명하는 노력을 통해서 문제 해결 능력을 배가시키도록 한다. Polydispersity에 근거한 이유는 동일하게 적용이 가능하다. 두 번째로,

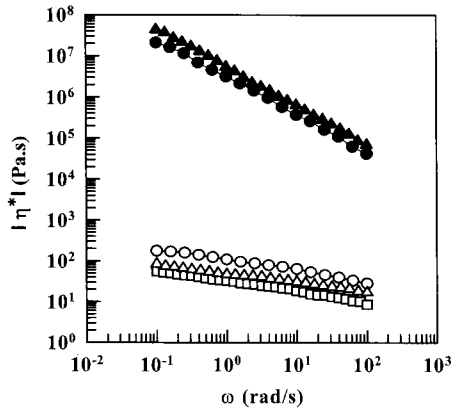


Figure 16. Plots of $\log |\eta^*|$ versus $\log \omega$ for TPU having high HS content at various temperatures following the predetermined temperature protocol: (○) 240°C (step 1); (●) 150°C (step 2); (△) 240°C (step 3); (▲) 150°C (step 4); (□) 240°C (step 5).

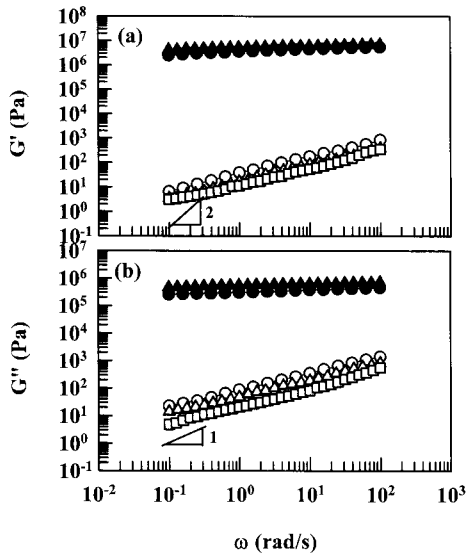


Figure 17. (a) Plots of $\log G'$ versus $\log \omega$ and (b) $\log G''$ versus $\log \omega$ for TPU having high HS content at various temperatures following the predetermined temperature protocol: (○) 240°C (step 1); (●) 150°C (step 2); (△) 240°C (step 3); (▲) 150°C (step 4); (□) 240°C (step 5).

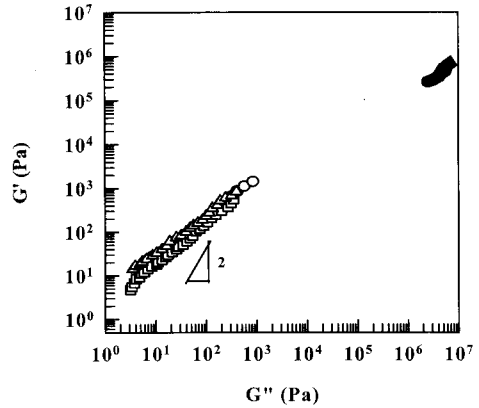


Figure 18. Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for TPU having high HS content: (○) 240°C (step 1); (●) 150°C (step 2); (△) 240°C (step 3); (▲) 150°C (step 4); (□) 240°C (step 5).

수소 결합의 가능성을 검토하기 위해서는 FT-IR 을 통해서 동일한 thermal history를 부여하여 수소 결합에 의한 morphology의 변화 가능성을 확인할 수 있다. Figure 19에서 보는 바와 같이 isothermal annealing을 150°C 에서 2시간 실시한 결과 C=O 와 N-H 영역에서 큰 변화를 보였다. 따라서, HS 함량이 높은 폴리우레탄의 경우에 강한 수소 결합에 의해 $\log G'$ vs $\log G''$ plot의 terminal region에서 기울기가 2보다 작을 수 있는 가능성을 설명할 수 있다.

마지막으로 미세상 구조의 존재에 대한 검증을 위해서는 Isochronal dynamic temperature sweep test를 통해서 미세상 전이 온도의 존재 유무를 확인할 수 있다. Figure 20에는 HS 함량에 따른 TPU의 G' 변화를 나타내었다. 미세상 전이를 갖는 블록공중합체의 경우에는 해당하는 미세상 전이 온도 영역에서 급격한 G'' 변화를 동반한 후에 또 다른 미세상 전이 온도 영역까지 plateau를 이루는 경우가 일반적이다.

HS 함량이 낮은 폴리우레탄의 경우에는 G' 의 변화가 완만한 반면 HS 함량이 높은 폴리우레탄의 경우에는 G' 이 급격히 변화하였으나, 온도 영역이 HS의 용융 온도와 유사할 뿐만 아니라 최저 G' 값이 100에 해당하는 낮은 값을 취하는 이유로

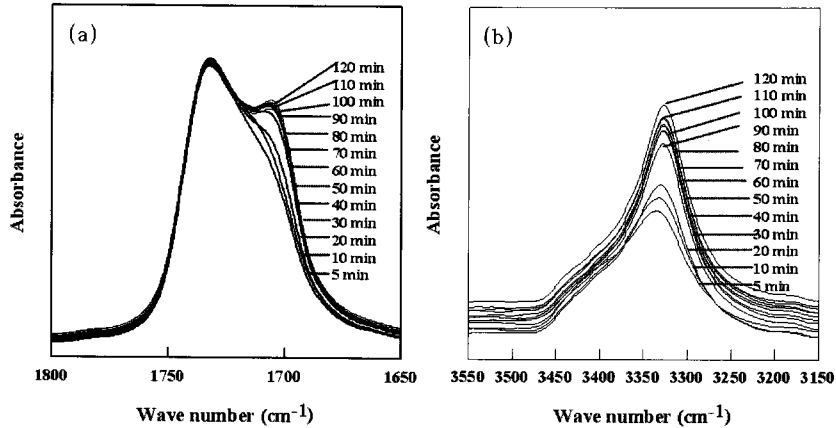


Figure 19. FTIR spectra for as polymerized TPU having high HS content during isothermal annealing (a) in the C=O stretching region and (b) in the N-H stretching region at various periods indicated on the IR spectra. The resolution was maintained at 2 cm^{-1} .

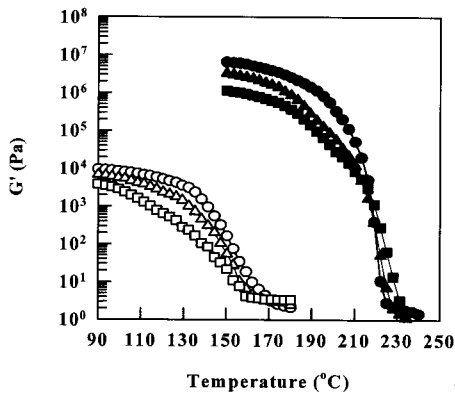


Figure 20. Variations of G' with temperature during isochronal temperature sweep experiments at $\omega = 0.1\text{ rad/s}$ for the TPU having high HS content (open symbols) and for the TPU having low HS content (filled symbols): (○, ●: L3, H3); (△, ▲: L2, H2); (□, ■: L1, H1). As-polymerized specimen placed in the parallel fixture at 180°C for 5 min (for the TPU having low HS content, and in case of the TPU having high HS content, at 240°C for 5 min) to remove thermal history and then cooled slowly down to 90 or 150°C .

인해서 미세상 분리 온도 측정이 어려웠다.

3. 결 론

폴리우레탄의 다양한 용도로의 응용은 기본적인 화학 구조의 다양성에 의해서 가능하였다. 최적의 성능 발현을 위해서는 사용중에 불가피한 물성의 저하나 분해 등을 최소화하는 연구가 필요한데, 이에 대한 많은 연구가 이뤄졌다. 다만, 열가소성 폴리우레탄 (TPU)의 경우, twin screw extrusion을 이용하여 연속적으로 합성된 경우 가공중의 열이력 등이 재료에 그대로 축적되어 있을 뿐만 아니라 저장 온도나 시간에 따라서 제반 물성이 지속적으로 변하는 문제가 있다. 이런 양상의 기저에는 폴리우레탄의 thermal history에 대한 영향을 쉽게 간과한 데 있다. 따라서, 본 고에서는 Annealing 온도와 시간을 변화시키고 폴리우레탄의 물성에 있어서 중요한 인자인 HS 함량을 변화시켜서 평가하였다. 폴리우레탄 뿐만 아니라 미세상 구조나 결정을 갖는 고분자를 연구하는 분들은 반드시 재료에 대한 thermal history의 영향을 정확히 숙지해야 잘못된 연구 결과로 인해서 그릇된 결론을 도출하는 일이 없도록 해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Oertel, G., Ed. *Polyurethane Handbook*; 2nd Eds.; Hanser: Munich, 1994.
2. Hepburn, C. *Polyurethane Elastomers*; Elsevier Applied Science: New York, 1992.
3. Wright, P.; Cumming, A. P. C. *Solid Polyurethane Elastomers*; Maclaren and Sons: London, 1969.
4. Allport, D. C.; Janes, W. H., Ed. *Block Copolymers*; John Wiley and Sons: New York, 1973, Chapter 8C.
5. Gum, W. F.; Riese, W.; Ulrich, H., Ed. *Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Applications, Markets*; Hanser: Munich, 1992.
6. Wilkes, C. E.; Yusek, C. S. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B7**(1), 157 (1973).
7. Samuels, S. L.; Wilkes, G. L. *J. Polym. Sci. Symposium*, **43**, 149 (1973).
8. Wilkes, G. L.; Emerson, J. A. *J. Appl. Phys.*, **10**, 4261 (1976).
9. Ophir, Z.; Wilkes, G. L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **18**, 1469 (1980).
10. Assink, R. A.; Wilkes, G. L. *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 603 (1977).
11. Wildnauer, R.; Wilkes, G. L.; *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **6**, 600 (1975).
12. Wilkes, G. L.; Bagrodia, S.; Humphries, W.; Wildnauer, R. *Polym. Lett.*, **13**, 321 (1975).
13. Boyarchuk, Y. M.; Rappoport, L. Y.; Nikitin, V. N.; Apukhtina, N. P. *Polym. Sci. USSR*, **7**, 859 (1965).
14. Tanaka, T.; Yokoyama, T.; Yamaguchi, Y. *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 2137 (1968).
15. Trifan, D. S.; Terenzi, J. F. *J. Polym. Sci. Lett.*, **28**, 443 (1958).
16. Macknight, W. J.; Yang, M. *J. Polym. Sci. Symposium*, **42**, 817 (1973).
17. Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. *Macromolecules*, **10**, 452 (1977).
18. Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. *Macromolecules*, **8**, 68 (1975).
19. Sun, H. *Macromolecules*, **26**, 5924 (1993).
20. Clough, S. B.; Schneider, N. S. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B2**(5), 553 (1968).
21. Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. *J. Mat. Sci.*, **13**, 1689 (1978).
22. Sung, C. S. P.; Hu, C. B.; Schneider, N. S. *Macromolecules*, **13**, 111 (1980).
23. Coleman, M. M.; Lee, K. H.; Strovaneck, D. J.; Painter, P. C. *Macromolecules*, **19**, 2149 (1986).
24. Coleman, M. M.; Strovaneck, D. J.; Hu, J.; Painter, P. C. *Macromolecules*, **21**, 59 (1988).
25. Senich, G. A.; MacKnight, W. J. *Macromolecules*, **13**, 106 (1980).
26. Lee, H. S.; Wang, Y. K.; Hsu, S. L. *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
27. Lee, H. S.; Hsu, S. L. *Macromolecules*, **22**, 1100 (1989).
28. Lee, H. S.; Wang, Y. K.; MacKnight, W. J.; Hsu, S. L. *Macromolecules*, **21**, 270 (1988).
29. Kwei, T. K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, **27**, 2891.
30. Seymour, R. W.; Estes, G. M.; Cooper, S. L. *Macromolecules*, **5**, 579 (1970).
31. Estes, G. M.; Cooper, S. L. *Macromolecules*, **4**, 452 (1971).
32. Seymour, R. W.; Cooper, S. L. *Polym. Lett.*, **9**, 695 (1971).
33. Seymour, R. W.; Cooper, S. L. *Macromolecules*, **6**, 48 (1973).
34. Hesketh, T. R.; Van Bogart, J. W. C.; Cooper, S. L. *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 190 (1980).
35. Van Bogart, J. W. C.; Bluemke, D. A.; Cooper, S. L. *Polymer*, 1981, **22**, 1428. 68.
36. VanBogart, J. W. C.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **21**, 65 (1983).
37. Ng, H. N.; Allegrezza, A. E.; Seymour, R. W.; Cooper, S. L. *Polymer*, **14**, 255 (1973).
38. Koberstein, J. T.; Stein, R. s. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **21**, 1438 (1983).
39. Leung, L. M.; Koberstein, J. T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **23**, 1883 (1985).
40. Leung, L. M.; Koberstein, J. T. *Macromolecules*, **19**, 706 (1986).
41. Koberstein, J. T.; Russell, T. P. *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
42. Koberstein, J. T.; Wenchun, H. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **32**, 437 (1994).
43. Koberstein, J. T.; Galambos, A. F. *Macromolecules*, **25**, 5618 (1992).
44. Shen, M.; Niinomi, M.; Koberstein, J. T.; Cooper, S. L. *J. Appl. Phys.*, **45**, 4182 (1974).
45. Saiani, A.; Daunch, W. A.; Verbeke, H.; Leenslag, J. W.; Higgins, J. S. *Macromolecules*, **34**, 9059 (2001).

46. Brunette, C. M.; Wang, Y. K.; MacKnight, W. J.; Hsu, S. L. *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
47. Srichatrapimuk, V. W.; Cooper, S. L. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B15**(2), 267 (1978).
48. West, J. C.; Cooper, S. L. *J. Polym. Sci. Symposium*, **60**, 127 (1977).
49. Camargo, R. E.; Macosko, C. W.; Tirrell, M.; Wellinghoff, S. T. *Polym. Comm.*, **24**, 314 (1983).
50. Luo, N.; Wang, D. N.; Ying, S. K. *Macromolecules*, **30**, 4405 (1997).
51. Jacques, C. H. M. *Polymer Alloys*, Klemperer, D.; Frisch, K. C. Eds, Plenum Press: New York, 1977.
52. Huh, D. S.; Cooper, S. L. *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 369 (1971).
53. Seefried, C. G.; Koleske, J. V.; Critchfield, F. E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2493 (1975).
54. Seefried, C. G.; Koleske, J. V.; Critchfield, F. E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2503 (1975).
55. Seefried, C. G.; Koleske, J. V.; Critchfield, F. E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3185 (1975).
56. Seefried, C. G.; Koleske, J. V.; Critchfield, F. E. *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **14**, 2011 (1976).
57. Seefried, C. G.; Koleske, J. V. *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 646 (1975).
58. Seefried, C. G.; Koleske, J. V. *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 526 (1976).
59. Goddard, R. J.; Cooper, S. L. *Macromolecules*, **28**, 1390 (1995).
60. Velankar, S.; Cooper, S. L. *Macromolecules*, **31**, 9181 (1998).
61. Velankar, S.; Cooper, S. L. *Macromolecules*, **31**, 9181 (2000).
62. Yoon, P. J.; Han, C. D. *Macromolecules*, **33**, 2171 (2000).