

고성능 폴리우레탄 탄성체의 미세 구조와 물성 Microstructure and Properties of High Performance Polyurethane Elastomers

전북대학교 공과대학 화학공학부
이대수

1. 서론

폴리올과 폴리이소시아네이트를 주 원료로 제조되는 폴리우레탄은 연질 및 경질 폼 (foam), 섬유, 도료, 접착제, 실란트, 탄성체 등으로 다양한 응용이 이루어지고 있다. 이러한 다양성은 폴리올의 화학 구조와 분자량, 폴리이소시아네이트의 화학 구조, 각종 첨가제의 배합으로 용도에 따라 다양한 요구 물성을 충족할 수 있는 방법이 가능하기 때문이다. 이러한 특징에 힘입어 2015년 말 현재 전 세계 폴리우레탄 생산량은 2천만 톤을 넘어선 것으로 알려지고 있다. Figure 1에는 강성에 따른 다양한 폴리우레탄의 응용 예를 나타내었다 [1,2]. 최근에는 프랑스에 근거를 둔 타이어 제조사인 미세린에서 폴리우레탄 타이어를 선보이고 있다.

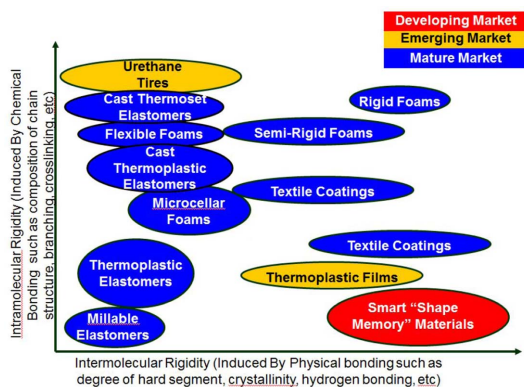


Figure 1. Effect of Polyurethane Properties on Applications (After Szycher, 1988; Zdrachala and Zdrachala, 1999) [1, 2].

전통적으로 가황 고무로 제조하는 타이어를 카본블랙과 같은 보강재를 포함하지 않고도 폴리우레탄 탄성체로 제조할 수 있는 것은 뛰어난 분자간 회합과 적절한 원료들의 뒷받침이 가능하였기 때문인 것으로 볼 수 있다. 폴리우레탄의 다양한 물성 구현 및 응용을 심도있게 이해하고 응용하기 위하여는 이들의 미세 구조와 물성의 상관 관계를 파악하는 것이 요구된다. 따라서 본 고에서는 문헌에 보고된 다양한 폴리우레탄 탄성체들의 물성에 영향을 미치는 인자들로 미세 상 분리 및 나노미터 수준의 보강재들의 영향을 고찰하고자 하였다.

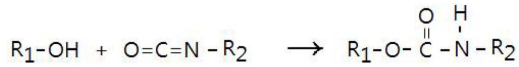
2. 폴리우레탄 탄성체의 미세 상분리

폴리우레탄이 탄성체의 특성을 보이는 것은 화학적인 가교는 물론 물리적인 가교효과를 보이는 우레탄 결합에 바탕을 두고 있다. 잘 알려져 있는 바와 같이 폴리올의 수산기와 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기는 다음과 같은 구조의 우레탄을 용이하게 형성한다.



이 대 수

1977 서울대학교 화학교육과 이학사
1983 뉴욕대학교 폴리테크닉 공대 고분자공학 석사
1986 뉴욕대학교 폴리테크닉 공대 고분자공학 박사
1985-1989 한남화학 (주) 기술연구소 책임연구원
1989-현재 전북대학교 화학공학부 교수



우레탄 결합은 Figure 2에 나타난 바와 같은 분자간 수소 결합을 통하여 강한 회합을 보이며, R₁이 1,4-butane diol과 같이 저분자량의 글리콜인 경우 결정화로 물리적 가교점 역할이 가능하게 된다. 이러한 폴리우레탄기 이외에도 Figure 3에 나타난 바와 같은 이소시아네이트의 다양한 반응으로 형성되는 작용기들은 공통적으로 분자 간 회합이 용이하고 응집에너지가 큰 특성을 보여 다양한 용도에 적용이 가능한 물성을 가지게 할 수 있다.

열가소성 폴리우레탄 (thermoplastic polyurethane: TPU)는 내약품성과 내마모성이 우수하여 자동차 및 전자제품의 부품, 각종 튜브 및 롤러 등의 제조에 이용되는 대표적인 열가소성 탄성체 중의 하나이다. TPU는 연질부(soft segment)와 경질부(hard segment)가 교대로 연결된 일종의 segmented block copolymer로서

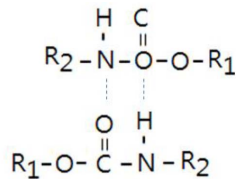


Figure 2. Hydrogen bonds between urethane groups.

연질부는 폴리올로 구성되고 경질부는 디이소시아네이트와 사슬 연장제로 구성된다. TPU는 상대적으로 극성이 낮고 경질부는 극성이 높아서 서로 상용성이 낮아 상분리되는 특징을 가지도록 만들어지며, 대개 연질부가 연속상을 이룬다[3]. 이러한 TPU에서 상분리된 형태로 분산된 경질부의 함량이 25% 이상일 때 결정화를 통한 물리적인 가교 효과를 보여 바람직한 열가소성 탄성체 특성이 발현된다[4]. 따라서 TPU의 물리적 성질은 연질부와 경질부의 상분리 및 결정화에 좌우된다고 볼 수 있다.

TPU의 연질부와 경질부의 상분리에 미치는 요인에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 보고되었다[5,6]. TPU 제조에 사용하는 폴리올의 분자량이 증가할수록 연질부와 경질부의 미세 상분리는 잘 일어나는 경향을 보인다[7]. 그리고 이소시아네이트의 경우 대칭형의 방향족 이소시아네이트를 사용한 경우 TPU의 상분리가 잘 일어나고 기계적 물성이 우수한 것으로 보고되었다[8]. 또한 액정 성질을 보이는 경질부는 상분리가 빠르고 가공성의 개선이 가능하다[9,10]. Kim 등은 TPU 제조 시에 분자량이 2,000그램/몰인 poly(tetramethylene ether glycol) (PTMEG) diol, poly(propylene glycol) (PPG) diol, polycaprolactone (PCL) diol, poly(butylene adipate)(PBA) diol 등을 사용한 경우 경질부와 연질부의 미세 상분리 특성을 조사한 결과를 보고하였다[11]. TPU의 경질부 결정화 결정화 속

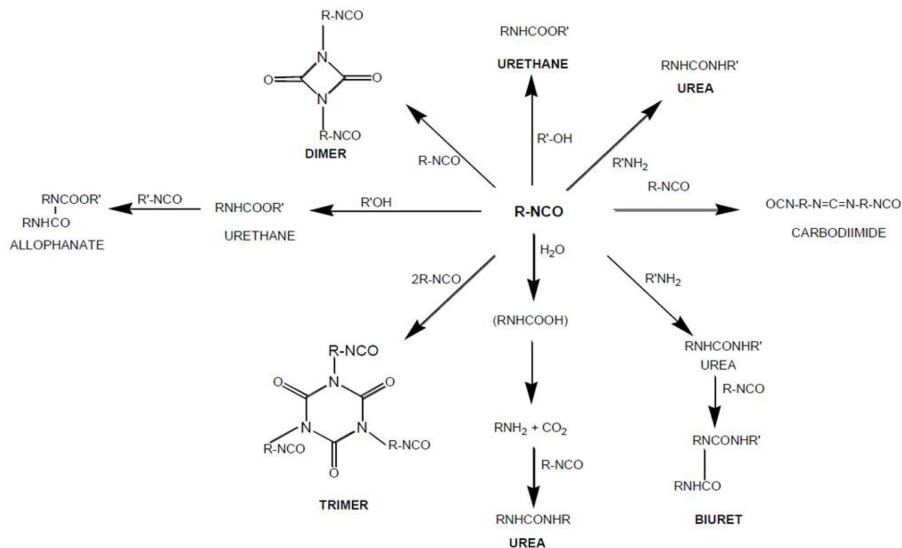


Figure 3. Basic urethane chemistry.

Table 1 Sample Code of the TPU Prepared by Different Polymerization Procedures

Sample Code	Type of Polyol	Prepolymer(1st Step)		Chain Extension (2nd Step)		Segment Structure*	
		Polyol (mole)	MDI (mole)	MDI (mole)	BD (mole)	Hard	Soft
PTM-1	PTMEG	1.0000	2.0000	-	1.0000	MBM	P
PTM-2	PTMEG	1.0000	1.5000	0.5000	1.0000	M(BM)BM	PMP
PTM-3	PTMEG	1.0000	1.2500	0.7500	1.0000	M(BM) ₃ BM	P(MP) ₂ MP
PTM-4	PTMEG	1.0000	1.1250	0.8750	1.0000	M(BM) ₇ BM	P(MP) ₆ MP
PTM-5	PTMEG	1.0000	1.0625	0.9375	1.0000	M(BM) ₁₅ BM	P(MP) ₁₄ MP

*M, B, and P in the description of segment structures denote MDI, BD, and PTMEG respectively.

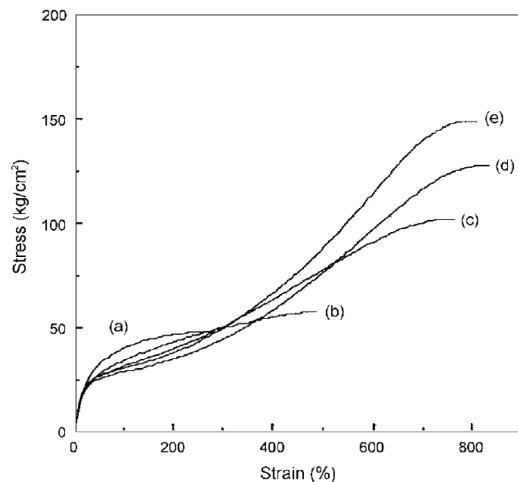


Figure 4. Stress-strain curves of different TPUs: (a) PTM-1; (b) PTM-2; (c) PTM-3; (d) PTM-4; (e) PTM-5.

도는 경질부 함량이 많을수록 빠르고, TPU 제조에 사용한 폴리올 종류별로는 PTMEG > PPG > PCL ≥ PBA 경향이 나타나, 연질부와 경질부의 상용성이 낮을수록 용융상태에서 경질부의 수소결합이 용이하고 결정화 속도가 빠르며, 냉각 결정화가 고온에서 나타나는 것으로 해석하였다.

TPU의 상분리와 경질부 특성은 제조 공정에서 원료 투입 순서에 의해서도 큰 영향을 받는다. Lem 등에 의하면 Table 1에 나타낸 바와 같이 TPU 제조 시에 prepolymer 합성 단계에서 이소시아네이트 투입을 분할하여 경질부 길이가 긴 것이 얻어지도록 하면 내열성과 기계적 성질이 증가하는 경향을 보인다[12,13]. Figure 4에 나타낸 바와 같이 경질부 길이가 길어지면 인장 강도 및 신율, 탄성을 등이 함께 향상이 가능한 특징을 보인다. 이러한 기계적 물성의 향상은 경질부 길이가 길어지면 strain hardening이 유리해지기 때문

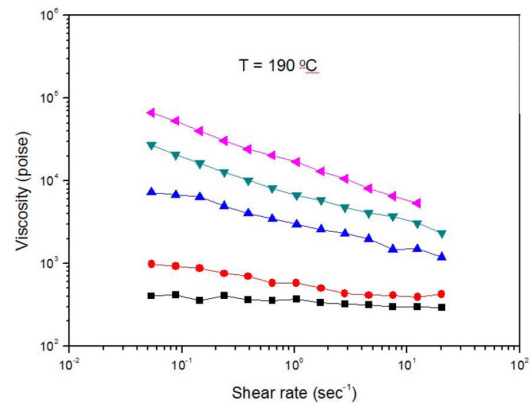


Figure 5. Complex viscosity versus frequency for different TPU solutions (50 wt% in dimethyl formamide) at 25°C: (■) PTM-1; (●) PTM-2; (▲) PTM-3; (▼) PTM-4; (◆) PTM-5.

인 것으로 볼 수 있다. 경질부 길이가 길어진 경우 결정화된 경질부의 녹는 온도가 증가하는 것은 물론 Figure 5와 6에 나타낸 바와 같이 용액 및 용융 상태 점도가 큰 증가를 수반한다. 이러한 차이는 우레탄 결합의 분자 간 수소 결합력이 크게 증가하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 그리고 동일한 원료로부터 제조 공정만을 달리하여 조절된 경질부 길이가 긴 TPU의 경우 θ -condition에서의 분자 부피도 증가하고 용액 점도도 큰 증가를 보인다.

3. 폴리우레탄 탄성체 나노복합재료

최근 나노미터 수준의 충전제를 비교적 소량 첨가하는 경우에도 보강 효과가 뛰어나고 효과적인 기능의 부여가 가능하여 나노 복합재료에 대한 연구가 광범위하게 이루어지고 있다. 예를 들면 유기 점토들 가운데 수산기를 가진 Cloisite 30B[®]와 같은 것은 폴리우

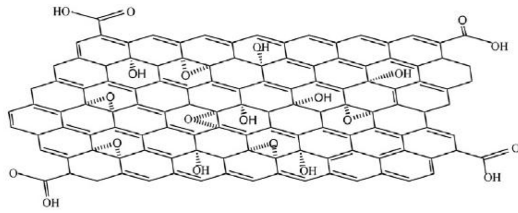


Figure 7. Typical structure of graphene oxide.

레탄 시스템에 분산이 잘 되고 소량 첨가에 의해서 기체 차단성 및 탄성율의 높은 증가를 보인다. 한편 탄소 나노튜브 및 그래핀과 같은 탄소 나노 미립자들의 경우 원래 소수성이 강하지만 표면 개질을 통하여 폴리우레탄에 대한 친화성을 높여 분산을 향상시키는 방법들이 시도되고 있다. Figure 7에는 산화 그래핀의 표면 구조를 도식적으로 나타내었다. 산화 그래핀의 경우 수산기와 카르복실기 및 에폭시기가 존재하여 이들과의 반응을 통하여 폴리우레탄에 분산이 잘될 수 있도록 개질이 가능하다.

Pokharel 등은 산화그래핀을 4,4-diphenyl methane diisocyanate (MDI)로 개질하여 TPU 시스템에 첨가한 결과 Figure 8에 나타낸 바와 같은 높은 강도와 탄성율의 향상이 가능함을 보고하였다[14]. 계면을 통하여 응력 전달이 잘 이루어지고 strain hardening이 효과적으로 일어나는 특성은 주목할 만하다.

이러한 표면 개질은 분산성을 향상시키지만 그래핀과 같은 탄소 미립자가 가지는 전기전도성을 이용하여 표면저항을 낮추는 전기적인 성질의 구현은 어렵다. 여기서 흥미있는 사항은 산화그래핀이 그래핀을 폴리우레탄에 분산시키는 데 도움을 준다는 점이다 [15]. Table 2에는 산화그래핀(Graphene oxide:GO)과 그래핀 나노플레이트 (Graphene Nanoplate: GNP)를 혼합 첨가하는 경우를 요약하여 나타내었다.

GNP 만을 첨가한 경우보다 GNP와 GO를 혼합 첨가한 하이브리드의 경우 표면 전기저항이 낮아지는

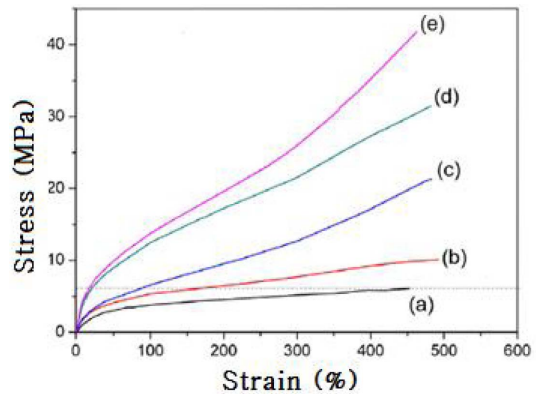


Figure 8. Stress-strain curves of (a) 0 (b) 1 (c) 2, (d) 3, and (e) 4 wt% GO based nanocomposites of polyurethane.

장점이 관찰되었다. 그리고 Figure 9(d)에 나타낸 바와 같이 매우 높은 인장 강도를 보이는 나노복합재료 제조가 가능하였다.

따라서 산화 그래핀은 그래핀을 분산시킬 때 상용 화제와 같이 이용할 수 있을 것이다. 이러한 나노미터 수준의 충전제를 분산시키는 데 수반하는 어려움을 극복하기 위하여 소위 마스터배치를 제조하는 노력도 이루어졌다. 예를 들면 산화그래핀을 폴리우레탄에 분산시킨 마스터배치를 이용하는 경우 매우 효과적으로 인장 강도 향상이 가능한 것으로 알려졌다[16]. 이러한 나노복합재료들은 폴리우레탄 자체에 비하여 분자간 수소결합은 감소하지만 경질부의 용융 온도는 증가를 보이기도 하는 바, 나노 미립자들과의 상호작용에 기인하는 것으로 해석하고 있다.

4. 맺음말

다양한 용도에 적합한 폴리우레탄의 개발은 원료인 폴리올과 폴리이소시아네이트의 선택은 물론 제조공정의 변화를 통하여 물성을 조절할 수 있다. 아울러

Table 2. Sample code and physical properties of GNP/GO/PU hybrid nanocomposites

Sample Code	GNP (wt%)	GO (wt%)	Total filler (wt%)	Log surface resistivity (Ohm/sq)	Tg soft (°C) (Peak of Tan δ)	E' at 25°C (MPa)
Neat PU	0	0	0	-	-22	17.53
GNP-PU3	3.0	0	3.0	10.1	-23.5	34.86
GNP-GO-PU1.5	0.5	1.0	1.5	10.3	-25.5	28.93
GNP-GO-PU3	2.0	1.0	3.0	9.5	-33.5	56.00

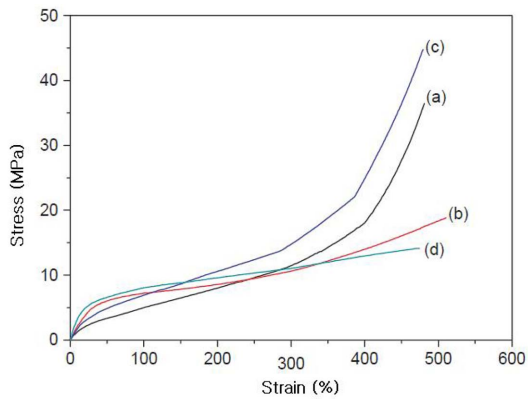


Figure 9. Stress-strain curves for Neat PU (a), GNP-PU3 (b), GNP-GO-PU1.5 (c), and GNP-GO-PU3 (d).

최근 많은 연구가 이루어지는 나노복합재료의 경우 분산성을 위하여 하이브리드화가 필요할 수 있고, 공정 편의성을 위하여는 마스터배치의 활용이 바람직할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. M. Szycher, "Biostability of Polyurethane Elastomers: A Critical Review", *J. Biomater Appl.*, 3, 297 (1988).
2. R. J. Zdrahala and I. J. Zdrahala, "Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future," *J. Biomater Appl.*, 14, 67 (1999).
3. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, 2nd Ed., Ch.2, Hanser Publishers, Munich, 1993.
4. S. Abouzahr, G. L. Wilkes, and Z. Ophir, *Polymer*, 23, 1077 (1982).
5. M. Szycher, *Szycher' Handbook of Polyurethane*, Ch.1, CRC Press, London, 1999.
6. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, 2nd Ed., Ch. 9, Elsevier Science Publishers, New York, 1992.
7. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, 2nd Ed., Ch. 9, Elsevier Science Publishers, New York, 1992.
8. R. Mix, J. Gahde, H. Goering, and G. Schulz, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 34, 33 (1996).
9. W. Tang, R. J. Farris, W. J. MacKnight, and C. D. Eisenbach, *Macromolecules*, 27, 2814 (1994).
10. W. Tang, W. J. MacKnight, and S. Hsu, *Macromolecules*, 28, 4284 (1995).
11. S. D. Kim, M. J. Lee, M. T. Ramesan, and D. S. Lee, *Polymer (Korea)*, 29, 140 (2005)
12. K. W. Lem, J. R. Haw, S. Curran, S. E. Sund, C. Brumlik, G. S. Song, and D. S. Lee, *Nanoscience and Nanoengineering*, 1(3), 123 (2013)
13. K. W. Lem, J. R. Haw, S. Curran, S. E. Sund, C. Brumlik, G. S. Song, and D. S. Lee, *Nanoscience and Nanoengineering* 1(1), 71 (2013).
14. P. Pokharel, S. Choi, and D. S. Lee, *Composite: Part A*, 69, 168 (2015).
15. P. Pokharel, S. H. Lee, and D. S. Lee, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 211 (2015).
16. P. Pokharel and D. S. Lee, *Chemical Engineering Journal*, 253, 356 (2014).