

폴리우레탄/폴리카보네이트 블렌드의 상용성에 대한 연구

안 태 완[†] · 정 순 욱 · 정 한 모^{*}

서울대학교 공업화학과, *울산대학교 화학과

(1995년 3월 20일 접수)

Study on the Miscibility of Polyurethane/ Polycarbonate Binary Blends

Tae Oan Ahn[†], Soon-uk Jung, and Han Mo Jeong^{*}

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

^{*}Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received March 20, 1995)

요 약 : 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate, 1,4-butanediol, 및 poly(ethylene adipate) diol 또는 poly(butylene adipate) diol ($\bar{M}_n=2000$) 을 사용하고, N,N-dimethylformamide를 용매로 하여 2단계 중합법에 의해 hard segment 함량이 24~100 wt%인 폴리우레탄(PU)을 합성하였다. 합성된 PU를 용액 블렌드법으로 bisphenol-A polycarbonate(PC)와 블렌드하여 그 상용 거동을 고찰하였다. PU/PC 블렌드물은 시차열량분석 시의 용융 온도 및 가열 시간에 따라 단일상 또는 두 개의 상을 가지는 거동을 나타내었다. 이와 같은 거동의 이유는 PU와 PC간에 교환 반응이 일어나기 때문으로 판단되었고, 그 거동을 열분석 방법에 의해 관찰하였다.

Abstract : Polyurethane (PU) was synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,4-butanediol, and poly(ethylene adipate) or poly(butylene adipate) diol ($\bar{M}_n=2000$) as a soft segment by prepolymer method in N,N-dimethylformamide. Hard segment content of PU was varied from 24 to 100 wt%. The synthesized PU was blended with bisphenol-A polycarbonate (PC) from a solution by casting method. PU/PC blends exhibited either two or single phase behavior depending on temperature and duration time of annealing by a differential scanning calorimeter. Such a behavior was attributed to the transreaction between PU and PC, and was studied further by thermal analysis methods.

Keywords : polyurethane, polycarbonate, miscibility, transreaction.

서 론

경제적이면서도 높은 성능의 고분자 재료를 얻기 위해서 일반적으로 이용되는 방법 중의 하나는 엔지니어링 플라스틱과 일반 범용 고분자 또는 고분자 탄성체 등을 블렌드하여 엔지니어링 플라스틱의 고내구성, 고내열성 등의 특징과 범용 고분자의 경제성 또는 탄성체의 저온 내충격성 등의 장점을 갖

춘 고분자 블렌드물을 얻는 것이다. 이러한 목적을 유효하게 달성하기 위해서는 블렌드에 참여하는 각 재료들간의 상호 작용과 블렌드시의 상거동 등에 관한 기초적인 이해가 필수적이다.

Bisphenol-A polycarbonate (PC)는 엔지니어링 플라스틱의 하나로 내열성, 전기적 특성, 투명성 및 강인성이 우수한 재료이다. 그러나 PC는 비교적 고가이고, 가공 온도가 높고(270~290℃),

용융 점도가 높은 편이며, 기계적 강도 면에서는 notch에 대해 민감하고 일정 두께 이상에서 내충격성이 크게 감소하는 약점을 가지고 있다.^{1,2} 이러한 약점을 보완하기 위해 다른 고분자와의 블렌드를 통한 새로운 재료를 얻고자하는 연구가 지속적으로 이뤄지고 있다.^{3,4}

고분자 블렌드물에서 내충격 보강제(impact modifier)로 사용되는 탄성체에는 여러 가지가 있는데, 용융 가공이 가능한 열가소성 탄성체 중에서도 폴리우레탄(PU)은 그 대표적 예로서, 우수한 내유성, 내마모성, 저온 탄성 등의 장점을 갖는다. PU는 기존의 이소프렌계 고무등과는 달리 화학적 가교가 아닌 물리적 가교에 의해 가교점을 형성하기 때문에 일정 온도 이상으로 가열하는 경우 재성형이 가능한 열가소성 탄성체이다. 이러한 성질은 다른 열가소성 고분자와 블렌드하여 용융 가공에 의한 성형 제품을 만들 때 큰 장점이 된다.

PU와 다른 고분자를 블렌드함으로써 얻어질 수 있는 장점으로는 상온 및 저온에서 보강된 내충격성, 내마모성의 향상, toughness 및 신도의 향상, 내유성 및 내화학성의 향상, 표면 극성 보강에 의한 도료 접착성 및 접착제 접착 효과 향상, 그리고 경도 조절 가능성 등을 들 수 있다.⁵

PU를 PC와 블렌드한 예로서는 Mobay사의 Texin 3203 및 3215 등의 상품화된 것을 비롯하여 몇 가지 특허가 발표된 바 있다.⁶⁻¹⁰ PC와 PU를 블렌드함으로써 얻어지는 장점은 탄화수소계 용매에 대한 내유성 증가, 성형 가공성의 향상, 굴곡 강도의 조정 범위 증대, 내열온도와 선상 열팽창 계수 향상, 도장성(paintability)의 향상 등을 들 수 있다.^{5, 6-12}

본 연구에서는 PU/bisphenol-A PC 블렌드의 상거동과 이에 미치는 PU 구조의 영향을 살펴 보았다. 우선, PC와 상용성을 가지는 것으로 보고되어 있는¹³⁻¹⁶ 지방족 폴리에스테르인 poly(ethylene adipate)(PEA) 및 poly(butylene adipate)(PBA)를 soft segment로 하고, hard segment/soft segment 함량비를 변화시킨 PU를 합성하였

다. 이를 용액 및 용융 블렌드 방법으로 PC와 블렌드하였으며 열분석을 중심으로 그 상거동을 고찰하였다.

실 험

시약. PU의 합성에는 diisocyanate로서 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI, Tokyo Chemical Co., EP급)를, chain extender로서는 1,4-butanediol (BD, Junsei Chemical Co., 1급)을 사용하였다. MDI (용점=38℃)는 50℃에서 녹여 이량체를 침전시킨 후 맑은 상등액만을 사용하였다. BD는 4Å molecular sieve (Yakuri Pure Chemicals Co.)를 3일 이상 담구어 수분을 제거한 후 사용하였다.

PU합성에 사용된 poly(ethylene adipate) diol (PEA) 및 poly(butylene adipate) diol (PBA)은 송원산업(주)의 공업용 제품(분자량 2000)을 70℃, 15 mmHg에서 10시간 이상 건조시켜 수분을 제거한 후 사용하였다. PC는 Idemitsu사의 공업용 제품 (FN-2500)을 그대로 사용하였다.

PU의 합성. PU의 합성은 2단계로 진행하는 프리폴리머법을 사용하였다. 우선, 양말단에 OH기를 가지는 분자량 2000의 지방족 폴리에스테르 올리고머(PEA, PBA)를 건조된 질소 분위기 하의 분리형 반응조에 넣고, 과량의 MDI를 투입하여 반응시켰다. 초기에는 반응열이 많이 발생하므로 30분간 상온에서 반응시킨 후 68℃로 가열하여 한 시간 가량 반응시켜 말단에 이소시아네이트기를 가진 프리폴리머를 합성하였다. 이어 용매인 DMF를 적절히 첨가하고, 격렬히 교반하면서 chain extender인 BD를 첨가하여 반응시켰다. BD 첨가 직후에는 반응열이 많이 발생하므로 상온에서 30분간 반응시킨 후 68℃로 가열하면서 3~5시간 반응시켰다. 용매의 양은 최종 고분자 용액의 농도가 25~35 w/v% 정도가 되도록 조절하였다. 최종적으로 1~2 mL의 메탄올을 첨가하여 잔류 이소시아네이트기와 반응시킴으로써 반응을 종료시켰다. 얻

어진 PU용액을 10배의 메탄올에 침전시키고 추가의 메탄올로 세척 후 건조기 및 진공건조기에서 건조시켜서 고체 상태로 얻었다.

PU 합성에 있어 반응에 참여하는 MDI/BD/PEA(또는 PBA)의 몰비를 각각 2/1/1, 5/4/1, 9/8/1, 24/23/1, 1/1/0으로 변화시킴으로써 hard segment의 함량이 각각 24, 45, 60, 80, 100 wt%인 PU를 합성하였다. PU의 합성시 일반적으로 반응계중 수분과 반응함으로써 소모되는 MDI를 일부 보충하기 위해 과량 첨가하는 MDI의 양은 hard segment 함량에 따라 1~5몰%로 조절하였다.

합성된 PU의 표시법은 PUHxE2, PUHxB2 등으로 나타내었는데, H뒤의 숫자 (24, 40, 60, 80)는 hard segment (MDI+BD) 함량을 나타내며, 그 뒤의 E2 또는 B2는 soft segment로 사용된 PEA 또는 PBA를 나타낸다. Hard segment로만 구성된 PU는 PU(MDI-BD)로 표시하였다.

용액 블렌딩. PU와 PC의 용액 블렌딩은 각 고분자를 적절한 조성으로 칭량한 후 용매로써 피리딘을 사용하여 약 2~5 w/v%의 농도로 녹인 후 알루미늄 그릇에 붓고 건조기에서 건조하여 블렌드 필름을 얻었다. 블렌드 필름은 80℃ 진공건조기에서 3일 이상 건조한 후 분석에 사용하였다.

시차열량분석(DSC). PU의 열적 거동은 soft segment의 열적 거동의 변화가 상온 이하에서 주로 관찰되므로 저온 영역 (-120~0℃)을 포함한 열분석은 액체 질소를 사용한 저온 냉각 장치가 부착된 Mettler사의 TA-3000 DSC를 사용하여 측정하였다. 질소 분위기 하에서 약 10~14 mg의 시료를 알루미늄 팬을 사용하여 승온 속도 20℃/min에서 측정하였다.

열중량 분석(TGA). 고분자의 열안정성 및 PU/PC간의 반응 거동을 조사하기 위해 Perkin-Elmer사의 TGS-2 혹은 Mettler사의 TA-3000 TGA unit을 사용하여 분석하였다. 시료는 약 10 mg을 알루미늄 용기에 넣은 후 질소 분위기 하에서 20℃/min의 승온 속도로 400℃까지 측정하였다.

결과 및 고찰

NMR에 의한 구조 분석. 합성된 PU의 구조와 hard segment의 함량을 확인하기 위해 핵자기 공명 분석을 행하였다. Fig. 1에는 대표적으로 PUH40B2의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었는데 1.6 ppm 부근의 지방족 메틸렌 수소(R-CH₂-R) 피이크, 2.25 ppm 부근의 에스테르의 카르보닐기 쪽의 메틸렌 수소 (-CH₂COO-) 피이크, 3.8 ppm 부근의 페닐렌 고리를 양쪽에 둔 메틸렌 수소 (Φ-CH₂-Φ) 피이크, 7.0~7.4 ppm의 페닐렌 고리의 수소 (Φ-H) 피이크, 그리고 9.4 ppm 부근의 우레탄기의 아민 수소 (N-H) 피이크 등이 관찰되어 PU가 합성되었음을 확인하였다.¹⁷ 2.5 ppm과 3.16 ppm의 피이크들은 각각 DMSO(용매)와 H₂O에 해당된다. Hard segment/soft segment의 함량비를 확인하기 위해 각 관능기마다의 수소를 구분하여 그 갯수비와 NMR 상에 나타난 각 수소 피이크의 적분 값을 대수적으로 계산하였다. 이러한 방법으로, 합성한 PUH40B2의 hard segment 함량은 약 40 wt%로 계산되어 PU 합성 방법의 유효함을 확인할 수 있었다.

합성된 폴리우레탄 블록 공중합체의 열적 성질. 블렌드에 앞서 합성된 PU의 열적 거동을 확인하였다. PU는 자체 내의 hard 및 soft segment가 미세 상분리를 일으키는데 이러한 상분리 거동은 PU자체의 구조 뿐만 아니라 열이력 및 기계적 변형 등에 의해 크게 영향을 받을 수 있다. 따라서 DSC에 의한 열분석에서도 측정 조건에 의해서 여러 가지 다른 거동을 관찰할 수 있었다. Figs. 2와 3에 PEA-based PU의 열이력에 따른 DSC상에서의 열적 거동의 차이를 나타내었다. PBA-based PU도 그림으로 나타내지 않았으나 이와 유사한 경향을 나타내었다. Table 1에 합성된 PU의 hard segment/soft segment 조성에 따른 유리전이온도 (*T_g*)값을 나타내었다.

PEA-및 PBA-based PU의 두 경우 모두 hard segment 함량이 증가함에 따라 *T_g*가 증가하는 경

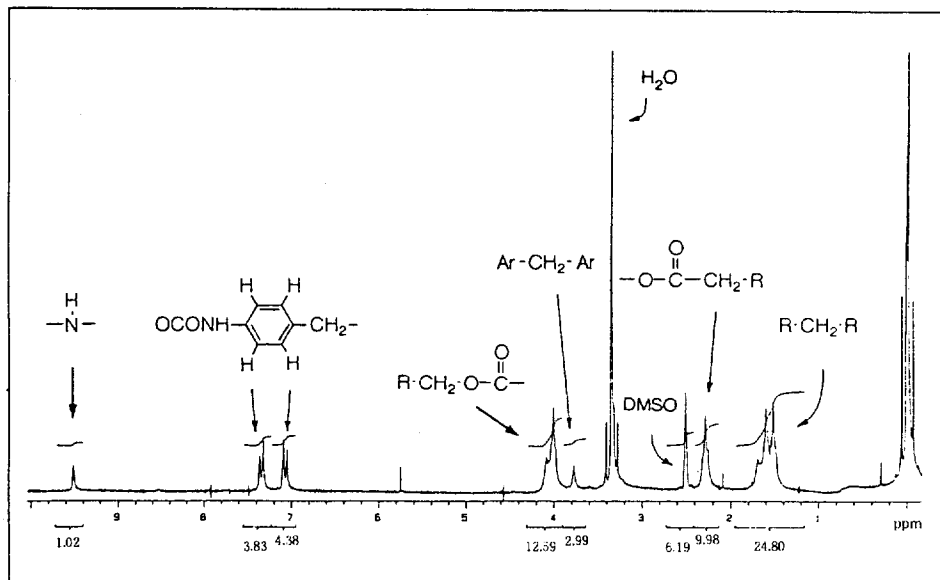


Fig. 1. ^1H -NMR spectrum of PUH40B2 (20°C, solvent: d_6 -DMSO).

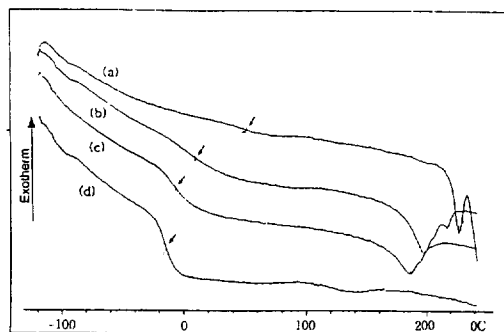


Fig. 2. DSC thermograms of PEA-based PU samples after being melted at 230°C for 3min: (a) PUH80E2, (b) PUH60E2, (c) PUH40E2, and (d) PUH24E2.

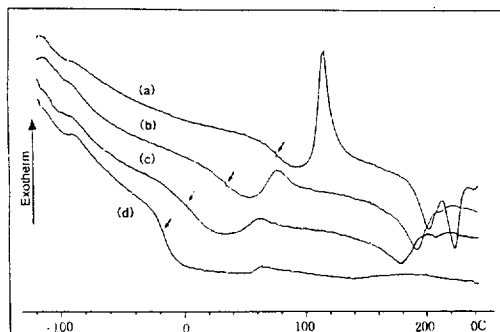


Fig. 3. DSC thermograms of PEA-based PU samples after being melted at 270°C for 3min: (a) PUH80E2, (b) PUH60E2, (c) PUH40E2, and (d) PUH24E2.

Table 1. T_g of PU According to Hard/Soft Segment Structures and Annealing Temperatures

Hard Segment Content (wt%)	T_g of PU (°C)			
	PEA-based PU		PBA-based PU	
	230°C annealed	270°C annealed	230°C annealed	270°C annealed
24	-16	-17	-27	-26
40	-9	7	-18	3
60	7	29	-8	21
80	53	72	35	76

향을 나타내었으며, 그 T_g 는 열처리 온도의 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉, 270°C에서 PU를 열처리하였을 때는 230°C에서 열처리하였을 때보다 T_g 가 전반적으로 2°C에서 9°C이상 높은 온도 범위에서 관찰되었으며, 또한 승온시의 결정화 온도 (T_{cc})는 270°C 열처리시에는 나타나고 230°C 열처리시에는 관찰되지 않았다.

이와 같이 열처리 온도에 따라 다른 열적 거동을

보이는 이유를 다음과 같이 해석하였다. PU 블록 공중합체는 상온에서는 hard 및 soft segment가 상분리되어 존재하지만 일정 온도 이상으로 가열하게 되면 hard segment의 paracrystalline 구조의 용융에 의해 단일상을 갖게 된다.¹⁸⁻²⁰ 이와 같은 거동은 일반적으로 블록 공중합체에서 보여지는 UCST 거동과 유사한 것으로 생각할 수 있다. 270 °C에서 열처리할 경우 hard 및 soft segment간의 혼합이 더욱 많이 일어나게 되며 냉각시에 다시 상분리가 일어나기 위한 hard segment의 이동이 속도론적으로 지장을 받기 쉽다. 이 경우, PU의 비결정 영역내에 포함된 hard segment의 함량이 상대적으로 크므로 PU의 비결정영역의 T_g 가 높게 나타났다. 이와는 대조적으로, 230 °C에서의 열처리시에는 상혼합이 일어나는 정도가 상대적으로 작으므로 냉각시에 hard segment의 응집에 의한 상분리가 270 °C에서의 열처리시보다 빨리 일어날 수 있다. 즉, 230 °C에서의 열처리 후 승온시의 scan에서 T_{cc} 가 관찰되지 않는 것은 냉각시에 이미 상분리에 의한 결정화가 진행되었기 때문이며, 270 °C에서의 열처리 후의 경우는 냉각시에 속도론적으로 상분리가 진행되지 못하였기 때문에 승온시에야 비로소 상분리가 일어나고 hard segment가 결정화하는 것으로 생각된다.

Poly(MDI-BD)/PC 이원 블렌드물의 열적 거동 및 상용성. 우선 hard segment인 (MDI-BD) segment의 PC와의 상용성을 알아보기 위하여 PU(MDI-BD)를 합성하고 그것을 PC와 블렌드하여 그 상용거동을 살펴 보았다. 초기 용융 온도의 영향을 알아보기 위하여 PU(MDI-BD)/PC 5/5 블렌드에 대해 230~270 °C에서 각각 10분간 등온 열처리한 후 scan하였을 때의 DSC thermogram과 T_g 값을 Fig. 4에 나타내었다. 등온열처리 온도가 260 °C이하에서는 두 개의 T_g 가 관찰되어 PU(MDI-BD)와 PC가 두 개의 독립적인 상으로 존재함을 알 수 있었고 그 이상의 온도에서 열처리할 경우는 하나의 T_g 가 관찰되어 단일상을 이룬다고 판단할 수 있었다. 등온열처리 온도가 증가함에 따

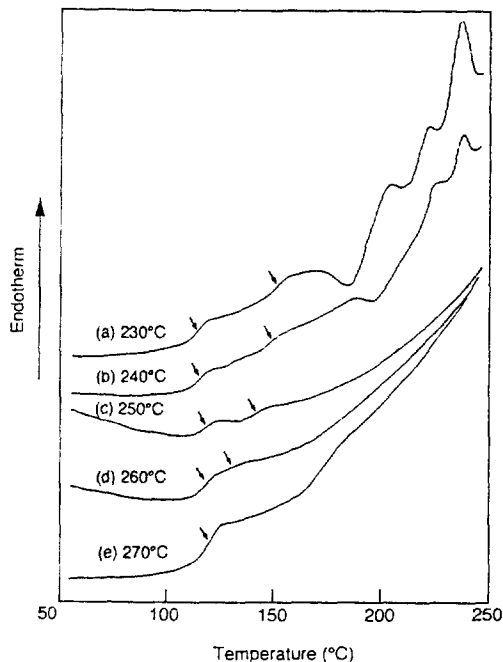


Fig. 4. DSC thermograms of PU(MDI-BD)/PC 5/5 binary blend samples after being melted at various temperatures : (a)230 °C, (b)240 °C, (c)250 °C, (d)260 °C, and (e)270 °C(10min each).

라 두 개의 T_g 는 서로 가까워졌으며 PU(MDI-BD)의 T_m 도 점차 그 크기가 감소하였다.

또한, Fig. 5에는 PU(MDI-BD)/PC 이원 블렌드물에 대해 50~270 °C 온도 영역의 scan을 계속적으로 반복한 경우의 DSC 결과를 도시하였다. Scanning을 반복함에 따라 두개의 T_g 가 서로 접근하였으며 T_m 또한 점차 그 크기가 감소하였다. 또한, 반응 진행과 함께 블렌드물이 경질화되어 쉽게 깨지게 되었으며, 기포 발생이 수반되었다.

이와 같은 열처리 조건에 따른 상이한 거동, 즉, 등온열처리 및 반복된 가열에 따라 두개의 T_g 가 접근하거나 T_m 의 크기가 감소하는 경향은 두 종류의 폴리에스테르 간, 또는 폴리에스테르/PC 블렌드물에서 관찰되는 에스테르 교환반응에 의한 경향과 유사하였다.²¹ PC는 비교적 내열성이 우수한 고분자이나 축합 고분자에 속하는 폴리에스테르 또는 폴리아미드와 블렌드할 경우 고온에서 교환 반

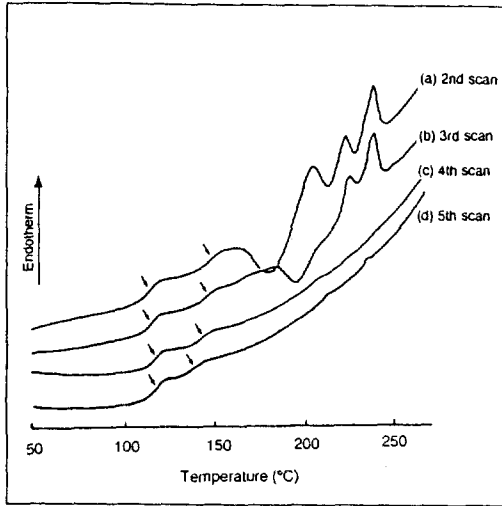


Fig. 5. DSC thermograms of PU(MDI-BD)/PC blend(5/5) on repeated scans(scanning range : 30 ~ 270°C, heating rate : 20°C/min).

응이 일어남이 알려져 있으며, PU(MDI-BD)/PC 블렌드에서 등온열처리 온도 및 시간이 증가됨에 따라 두 상의 T_g 가 점차 그 중간 온도로 접근하는 경향은 두 고분자쇄 간의 반응에 의해 점차 두 고분자가 블록 공중합체 형태를 이루어 부분적 상용화가 일어나며, 반응이 더욱 진행됨에 따라 점차 두 고분자쇄로 이루어진 불규칙 공중합체 형태로 진행되는 것으로 추측된다.

PU(MDI-BD)와 PC 간의 반응에서 있을 수 있는 반응 경로에 대해서는 구체적으로 분석하지 못하였으나 대략적으로 (1) 우레탄기와 카보네이트기 간의 직접적인 교환 반응, (2) PU 말단에 있는 히드록시기와 카보네이트기와의 교환 반응, (3) 우레탄기의 분해에서 생성되는 히드록시기²²와 카보네이트기와의 교환 반응 등의 반응 경로를 제안할 수 있다.

열중량분석에 의해 PU(MDI-BD)/PC 블렌드물을 분석한 결과를 PC 및 PU(MDI-BD) 각각의 TGA저동과 함께 Fig. 6에 나타내었다. PC는 400°C까지 약 2% 정도의 무게 감소를 보여 비교적 내열성이 우수하였으나, PU(MDI-BD)는 약 250

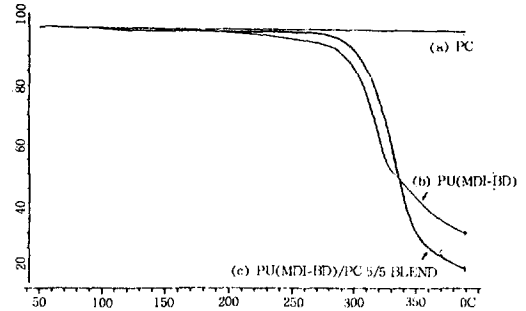


Fig. 6. TGA of PU(MDI-BD), PC, and PU(MDI-BD)/PC 5/5 binary blend(under N_2 , heating rate : 20°C/min).

부터 무게 감소를 나타내어 상대적으로 내열성이 약함을 나타내었다. 한편, 두 고분자를 5/5로 블렌드하였을 때는 약 270°C부터 무게 감소가 나타났다. 이 경우 블렌드물 내에서의 PU(MDI-BD) 함량이 50%이므로 무게 감소의 경향으로보면 결국 270~280°C까지는 PU(MDI-BD)나 PU/PC 5/5 블렌드물의 경향이 같다고 볼 수 있으며, 그 이상의 온도에서는 PC와의 반응에 의해 생성된 불안정한 구조가 쉽게 분해되어 무게 감소가 더욱 진행되는 것으로 추측된다.

PU(MDI-BD)/PC 블렌드물의 상용성을 요약하면, hard segment 구조인 PU(MDI-BD)는 PC와 상용성이 없으나, 250~270°C 이상의 온도로 가열하게 되면 두 고분자 간에 반응에 의해 단일상을 형성하게 되는 것으로 판단된다. 이 과정에서 구조가 명확하게 정의되지 않는, 두 고분자 사슬이 공존하는 공중합체가 형성되는 것으로 추측된다.

PBA- 및 PEA- based PU/PC 이원 블렌드물의 상거동. PC와 상용성이 있는 soft segment와 PC와 상용성이 없는 hard segment로 이루어진 PU 블록 공중합체는 PC와 블렌드 되었을 때 어떠한 상거동을 보이는지를 고찰하였다.

PU(MDI-BD)가 PC와 일정 온도 이상에서 반응하므로 PEA- 및 PBA- based PU/PC 이원블렌드의 분석에 있어서도 열이력에 주의를 기울여서 분석하였다. 우선, PU 자체의 상분리 구조 및 PC

와의 반응 정도는 열이력에 영향을 받으므로 DSC로 분석시 두 가지 등온열처리 조건 (230°C 3분 및 270°C 3분)을 적용하여 분석하였다.

Figs. 7과 8에 230°C 3분간 및 270°C 3분간 등온열처리 이후에 scan한 PBA-based PU/PC 5/5 블렌드물의 DSC thermogram을 나타내었다. 230°C 등온열처리조건의 경우 각 블렌드물에서 PU 및 PC의 T_g 가 각각 뚜렷이 관찰되어 두 고분자가 서로 독립된 상을 이루고 있음을 알 수 있었다. 이 경우, 즉, 230°C 등온열처리 조건에서는 PU와 PC 간에 반응은 크게 일어나지 않았으며, 상거동에 있어서는 비상용성을 나타내었다. PU hard segment 함량이 40~80 wt%일 경우 각 블렌드물의 PU T_g 값은 각각 블렌드하기 전의 PU T_g 에 비해 약 6~7°C 정도의 상승을 나타내었고, PC의 T_g 는 모두 155°C 부근에서 관찰되어, hard segment의 함량이 40 wt% 이상인 경우에는 PBA-based PU/PC간의 상용성은 매우 낮은 것으로 판단되었다. 이는 soft segment인 PBA 분자쇄가 PC 상영역으로 거의 이동하지 못하였음을 의미한다. 한편, soft segment의 함량이 가장 큰 PUH24B2/PC 5/5 블렌드물에서는 PU의 T_g 가 약 27°C 가량 이동하여 부분적 상용 정도가 가장 컸다. 한편, 270°C에서 3분간 등온열처리한 경우 모든 시료에서 각각 단 하나의 뚜렷한 T_g 가 관찰되어 각 블렌드물이 단일상을 이루었음을 확인하였다. 이 경우 scan후의 시료에서 부분적인 brittle 화와 기포의 발생을 관찰되어 PU와 PC간에 반응이 일어났음을 알 수 있었다.

두 고분자 간의 반응은 앞서 PU(MDI-BD)/PC의 블렌드에서와 같이 우레탄기 및 고분자 말단기에 있는 알코올기의 공격에 의한 것과 아울러 폴리 에스테르 내의 에스테르 구조와 PC와의 에스테르 교환 반응 등을 통해 일어날 수 있다. 이와 같은 또 다른 반응 경로를 Fig. 9에 나타낸 PUH24B2/PC 블렌드물의 TGA 결과로부터 추측할 수 있다. 즉, PU(MDI-BD)/PC 블렌드물의 TGA결과는 달리 PUH24B2 및 PC 각각의 경우보다 낮은 온

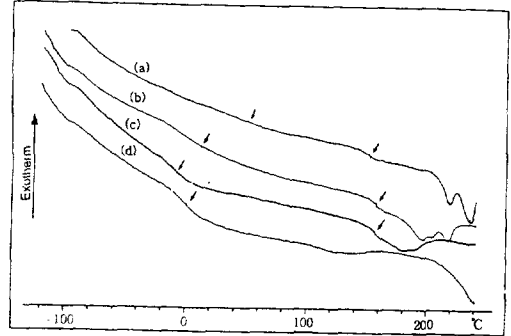


Fig. 7. DSC thermograms of PBA-based PU/PC 5/5 binary blend samples after being melted at 230°C for 3min : (a)PUH80B2/PC, (b)PUH60B2/PC, (c) PUH40B2/PC, and (d)PUH24B2/PC.

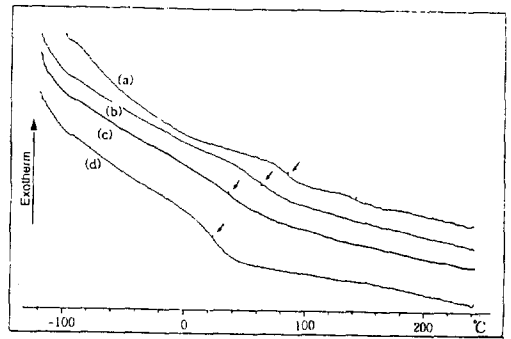


Fig. 8. DSC thermograms of PBA-based PU/PC 5/5 binary blend samples after being melted at 270°C for 3min : (a)PUH80B2/PC, (b)PUH60B2/PC, (c) PUH40B2/PC, and (d)PUH24B2/PC.

도(250°C)에서 무게 감소가 시작됨이 관찰되었다. 이것은 우선적으로 soft segment의 에스테르기와 PC의 카보네이트기가 반응하기 때문으로 생각된다.

Figs. 10과 11에는 230°C 3분간 및 270°C 3분간 등온열처리 이후에 scan한 PEA-based PU/PC 5/5 블렌드물의 DSC thermogram을 나타내었는데, 앞의 PBA-based PU/PC 블렌드물의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 230°C 등온열처리 조건에서는 두 고분자가 별도의 상을 형성하는 것으로 판단되었다. DSC 측정 이후 시료의 상태 및 T_g 거동 등으로 보아 일단 PC와의 반응은 그

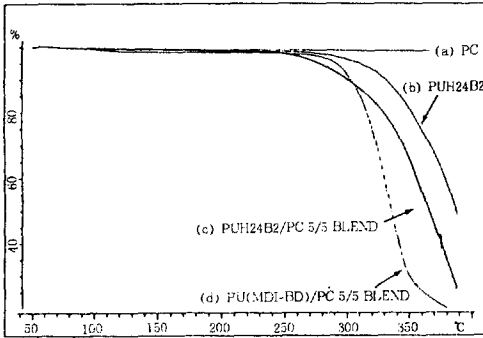


Fig. 9. TGA of PUH45B2, PC, PUH24B2/PC 5/5 binary blend and PU(MDI-BD)/PC 5/5 blend (under N_2 , heating rate : $2^\circ C/min$).

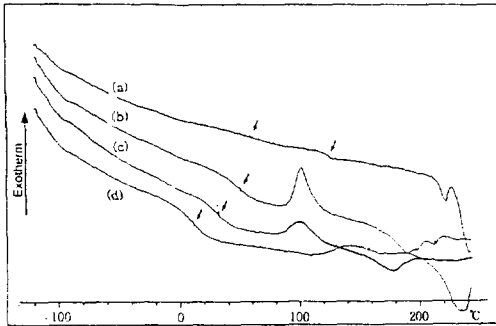


Fig. 10. DSC thermograms of PEA-based PU/PC 5/5 binary blend samples after being melted at $230^\circ C$ for 3min : (a)PUH80E2/PC, (b)PUH60E2/PC, (c)PUH40E2/PC, and (d)PUH24E2/PC.

다지 크게 일어나지 않은 것으로 보였으며 PBA-based PU/PC 블렌드에 비해 PU T_g 값의 증가 정도가 작게 나타났다. $270^\circ C$ 에서 등온열처리한 경우, 각 블렌드 시료에서 뚜렷한 단일 T_g 를 보여 블렌드물이 단일상을 가짐을 나타내었다. 이것은 앞서 기술한 바와 같이 PU와 PC간에 반응이 일어나서 하나의 상을 이룬 것으로 판단되었다. 또한, PU(MDI-BD)/PC 블렌드의 경우와 마찬가지로 시료의 열화(embrittlement)와 기포의 발생이 수반되었다. Fig. 11에서는 Fig. 10에서와 같은 PU의 결정화와 녹음 피크가 관찰되지 않는데, 이는 두 고분자 사이의 반응에 의하여 결정성이 크게 감소함을 보여 준다.

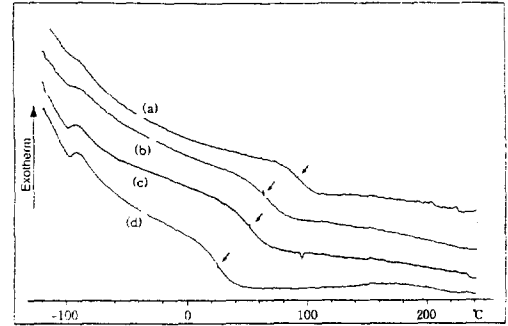


Fig. 11. DSC thermograms of PEA-based PU/PC 5/5 binary blend samples after being melted at $270^\circ C$ for 3min : (a)PUH80E2/PC, (b)PUH60E2/PC, (c)PUH40E2/PC, and (d)PUH24E2/PC.

결 론

여러 조성의 PU를 PC와 블렌드하여 그 상용성을 고찰하였다. Hard segment는 교환 반응에 의하지 않고서는 PC와 상용성이 없었으며, PBA 및 PEA를 soft segment로 가지는 PU도 PC와 상분리 거동을 나타내었다. PEA-based PU보다는 PBA-based PU가 PC와의 부분적 상용 정도가 컸으며, soft segment 함량이 클수록 부분적 상용 정도가 증가하였다. 한편, $250 \sim 270^\circ C$ 에서의 열처리에 의해 PU와 PC는 교환 반응을 일으켜서 단일상을 이루며, 이와 함께 재료의 brittle화와 기포 발생을 수반하였다.

이 연구는 1992년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임 (과제 번호 : 921-1000-002-2).

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5ed., p. 530, Butterworths, London, 1989.
2. T. L. Richardson, "Industrial Plastics", p. 166, Delmar, New York, 1989.
3. S. Honma, *Kino Zairyo*, Jan, 40 (1988).
4. I. Takashi, *Kino Zairyo*, Jan, 5 (1988).

5. H. W. Bonk, in "Reaction Polymers", W. F. Gum, W. Riese. K, and H. Ulrich, Eds., p. 279, Hanser, New York, 1992.
6. W. Goyert, U. S. Patent 4, 342, 847 (1982).
7. R. E. Skochdopole, U. S. Patent 4, 912, 177 (1990).
8. K. B. Goldblum, U. S. Patent 3,431,224 (1969).
9. H. G. Schmelzer, U. S. Patent 4, 350, 799 (1982).
10. O. M. Boutni, Eur. Patent 265,790 (1983).
11. C. Eric, *Rubber World*, **199** (6), 30 (1989).
12. J. T. Koberstein and I. Gancarz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2487 (1986).
13. C. A. Cruz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2101 (1979).
14. C. A. Cruz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **12**, 726 (1979).
15. D. C. Wahrmund, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2155 (1978).
16. C. A. Cruz, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 589 (1979).
17. F. D. Snell and L. S. Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis" vol. 19, p. 285, Interscience, New York, 1979.
18. C. M. Brunnette, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
19. J. T. Koberstein and A. F. Galambos, *Macromolecules*, **25**, 5618 (1992).
20. Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, *Macromolecules*, **25**, 7365 (1992).
21. J. Otera, *Chem. Rev.*, **93**, 1449 (1993).
22. J. T. Koberstein and I. Gancarz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2487 (1986).