

교대 반복구조의 Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 이용한 열가소성 폴리우레탄의 합성과 열적물성

김진봉[†] · 최윤희^{*} · 김중근

전남대학교 고분자공학과, ^{*}(주)금호기술연구소

(1995년 11월 9일 접수)

Synthesis and Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomer Using Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols Composed of Asymmetric Alternating Units

Jin-Bong Kim[†], Yun-Hee Choi^{*}, and Joung-Geun Kim

Dept. of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

^{}Kumho & Co., Inc. R & D Center 555, Sochon-dong, Kwangsan-gu, Kwangju 500-757, Korea*

(Received November 9, 1995)

요약: 본 연구에서는 2~6개의 메틸렌 단위를 갖는 diol과 dichloromethane을 상전이 촉매 조건 하에서 친핵성 치환 반응을 시켜 교대 반복 구조의 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 합성하였다. Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 구조를 IR, NMR로 확인하였으며, 수평균 분자량은 GPC로 측정하였다. 또한 이들의 T_g , T_m , T_c 를 DSC로 측정하였다. 합성된 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 소프트 세그먼트로 채용하여 열가소성 폴리우레탄 탄성체(TPU)를 합성하였고, 이들의 열적특성에 미치는 분자량 효과 및 구조 효과에 대해 연구하였다. TPU의 열적특성을 DSC로 측정한 결과 PEG, PPG, PTMG계 폴리우레탄에 비해 상당히 낮은 T_g 를 나타내고 있으며 oxyalkylene 단위를 구성하는 메틸렌기의 수에 따라서 T_g 의 고저 반복 경향을 보이고 있다. 메틸렌기의 수가 짝수인 경우가 홀수인 경우보다 더 낮은 T_g 를 나타내고 있다. 이러한 효과는 소프트 세그먼트내의 입체 배좌 구조에 따른 자유도 및 사슬의 운동성 변화로 해석되며 열가소성 폴리우레탄 탄성체에 적용시 저온 특성 조절효과를 보여주고 있다.

ABSTRACT: Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene)glycols were synthesized by reacting diols with dichloromethane in the presence of phase transfer catalyst under basic conditions. The molecular structures of poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols were identified by IR, NMR and number average molecular weights were measured by GPC and T_g , T_c and T_m of this materials were measured by DSC. Thermoplastic polyurethanes(TPUs) were prepared by using poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol as soft segments and MDI/BD as hard segments. We studied molecular weight effects and structural effects of poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol affecting on thermal properties. T_g 's of the TPUs measured by DSC were found to be much lower than those from conventional polyols such as PEG, PPG and PTMG. Besides, high and low alternating trends of T_g 's were observed according to the number of methylene groups composing oxyalkylene units of polyols. Even numbered methylene groups lowered T_g more than odd numbered methylene groups did. These are considered as the conformational structural effects of soft segment chains affording variations of degree of freedom and chain mobility. Consequently low temperature thermal behaviors of TPU could be controlled by the adoption of synthesized poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) gly-

cols as soft segments.

Keywords: poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol, thermoplastic polyurethane elastomer, thermal properties, chain mobility.

서 론

소프트 세그먼트로서 폴리올과 하드 세그먼트로서 diisocyanates와 short chain diol로 구성되는 폴리우레탄 화학은 구조 변화와 물성 조건이 비교적 용이하므로 코팅제, 접착제, 섬유, 발포체, 탄성체 등과 같은 다양한 적분분야를 제공하고 있다. 폴리우레탄은 화학 구조상으로 볼 때 열경화성 계열이 주종이나 열가소성의 폴리우레탄(TPU)의 제조와 응용에 관심이 고조되고 있다. 이러한 TPU는 가지 및 가교 구조가 제한된 선형 고분자 형태로서 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 다양한 구성에 따라 유연한 탄성체 및 플라스틱 개질을 위한 탄성체로서 가공성과 기계적 특성 향상된 물질에서부터 단단하고 탄성률이 높은 플라스틱까지 광범위한 물성 영역에 이용되고 있다.^{1~3}

한편 기존의 우레탄 탄성체는 천연고무나 디엔계 고무 소재에 비해 다소 높은 T_g (-40~-20 °C) 거동을 보이기 때문에 제조 및 기타 특성의 우수성에도 불구하고 저온 영역에서의 활용에 많은 제한이 있다.

본 연구에서는 저온 열적특성이 강화된 폴리우레탄 탄성체를 합성하기 위해 폴리우레탄의 소프트 세그먼트로 주로 사용되어온 polyoxyethylene glycol, polyoxytetramethylene glycol과 같이 ethylene oxide나 tetrahydrofuran 등과 같은 고리 화합물의 개환중합에 의해서 얻을 수 있는 대칭성 폴리올들보다 저온 유연성이 보다 기대되는 비대칭성 폴리올을 합성하여 TPU에 적용하였다. 즉, diol로 ethylene glycol (EG), 1,3-propanediol (PPD), 1,4-butanediol (BD), 1,5-pentanediol (PTD), 1,6-hexanediol (HD)과 dihalide로 dichloromethane (DCM)을 염기성 조건의 유기상에서 상전이 촉매(PTC)를^{4~8} 이용하여 주쇄에 ether bonds를 포함하고 있는 비대칭성 반복 단위형 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 합성하였다. 이들의 구조는 소프트 세그먼트

로서 주사슬의 규칙성이 상당히 변형되어 사슬의 운동성 변화에 따른 저온 열거동 특성이 기대된다.

이러한 소프트 세그먼트가 TPU의 열적특성에 미치는 분자량 효과 및 구조 효과에 대해 연구하였다.

실 험

시 약. Polyoxyalkylene glycol을 합성하기 위해서 diol로 EG, PPD, BD, PTD, HD (EP, Junsei Chem.)와 dihalide로 DCM(EP, Junsei Chem.)을, 상전이가 촉매(PTC)로 tetrabutylammonium bromide(Aldrich), 염기 조건을 위해 NaOH을 사용하였다. 용매로는 THF, DMSO 등을 사용하였다.

TPU 합성을 위해서 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 100 °C에서 3일동안 진공 건조하였으며, MDI (Tokyo Kasei)는 40 °C에서 액화하여 사용하였다. 쇄연장제인 BD는 calcium hydride로 환류 건조시킨 뒤 진공 증류하였으며, 용매로는 N,N-dimethylacetamide (DMAc)를 phosphorus pentoxide(P_2O_5)로 환류시킨 후 상압증류하여 사용하였다.

기 기. Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol 및 TPU의 구조 확인을 위해서 IR(Bruker, Model IFS-86)을 사용하였다. 용액 상태의 시료를 KBr 펠렛에 도포하여 이용하였다.

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol은 $CDCl_3$ 에, TPU는 DMSO- d_6 에 녹여 FT-NMR (Bruker, 300 MHz)을 사용하여 구조 및 소프트 세그먼트의 함량을 확인하였다.

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 분자량은 GPC(Waters : Pump 590, RI 410, Integrator 745B)로 측정하였다. 표준 시료로는 PS, PEG를, 이동상으로는 THF, 컬럼은 μ -Styragel HT linear와 500 Å Ultrastayragel 2개를 시리즈로 연결하여 사용하였다. 45 °C, 1.5 mL/min.의 유속에

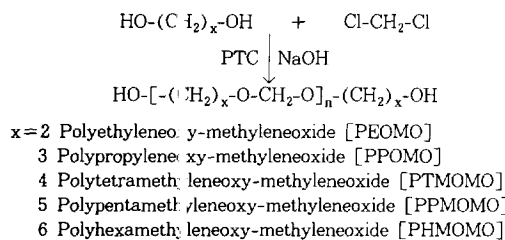


Fig. 1. Reaction pathway of poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols.

서 0.5 wt%의 농도로 분석하였다.

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol 및 TPU의 열적특성을 평가하기 위해 DSC(Perkin-Elmer 7 series)를 이용하여 유리 전이 온도(T_g) 및 녹는점(T_m)을 측정하였다. TPU의 경우 시료를 100 °C, 0.5 torr에서 12시간 동안 아닐링한 후 -150 °C ~ 250 °C까지 10 °C/min.의 승온속도로 유리 전이 온도를 측정하였다.

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 합성. 냉각기, 온도계, 교반기가 장치된 250 mL의 3구 플라스크에 NaOH(2.4 mol)와 THF에 BD(1 mol)을 용해시켜 투입한 후, 과량의 DCM(2 mol)과 PTC(0.05 mol)를 칭량하여 투입한다.

반응 혼합물을 0 °C에서 강력한 교반을 하면서 최소 24시간 동안 반응시킨다. 반응종료후 최종 생성물을 얻기 위해서 유기층만을 여과하여 산수용액으로 처리한 뒤 증류수 및 수차례 세척하면서 DCM으로 추출한 뒤 증류시킨다. 0.5 mmHg의 감압하에서 온도를 100 °C까지 서서히 올려주면서 건조하여 최종 생성물을 얻는다.

동일한 방법으로 EG, PPD, PTD, HD와 DCM을 반응시켜 각기 다른 구조를 갖는 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 합성하였다.

Thermoplastic Polyurethane Elastomer의 합성. 질소 조건하에서 냉각기, 온도계, 교반기가 장치된 250 mL 3구 플라스크에 과량의 MDI를 먼저 투입하고 다음에 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 넣어 초기 온도 20 °C에서 실험을 시작하였다. 이때 농도는 3)~40 wt%로 하였다. 실험시작 3분후에 40 °C로 승온하여 1시간내지 2시간 동안 반응을 시켜 -NCO기단을 갖는 prepolyurethane을

Table 1. The Proper Equivalent Weight Ratio Based on SSC

MW=1,000				
SSC(wt.%)	HSC(wt.%)	당 량 비		
		Polyol	MDI	BDO*
40	60	1.0	4.68	3.4960
50	50	1.0	3.21	2.0995
60	37	1.0	2.0	0.9500
MW=2,000				
40	60	1.0	9.09	7.6855
50	50	1.0	6.15	4.8925
63	37	1.0	3.80	2.6600

* BDO 원당량의 95%에 해당.

합성하고 BD를 투입하여 쇠연장 반응을 시작한다. 30분이 경과한 후에 60 °C로 승온하여 3시간 30분 동안 반응시킨다. 최종 농도는 13 wt%가 되도록 하였다.

반응이 완료된 용액을 메탄올에 침전시키고 여과한 후 진공건조하여 반응 생성물을 얻었다. 건조된 TPU를 다시 용매에 용해시키고 MeOH에 재침전시켜 최종 생성물을 얻었다. 각 TPU에 대해서 소프트 세그먼트의 비율은 수평균 분자량이 1,000과 2,000인 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol에 대하여 40, 50, 63 wt%가 되도록 당량비를 조절하였다. 소프트 세그먼트 함량(SSC; soft segment content)에 따른 물비를 Table 1에 나타내었다.

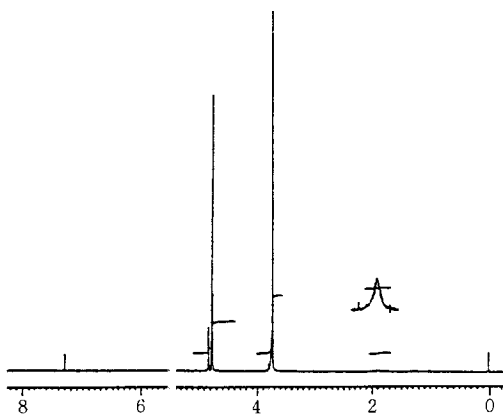
결과 및 고찰

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 합성. Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 합성하는 방법으로는 고리화합물의 개환 중합법과 PTC를 이용하는 방법이 있다. 본 실험에서는 PTC반응을 이용하여 주쇄의 ether bonding을 중심으로 하여 비대칭성 단위구조를 갖는 폴리올을 합성하였다. 양말단에 OH를 갖는 것으로서 분자량이 약 1,000과 2,000인 두 종류를 선정하여 TPU에 적용하였다.

이들의 화학적 구조와 분자량을 조사하기 위하여 IR, NMR, GPC를 이용하였다. 합성된 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 IR spectrum에서는 3500 cm^{-1} 에서 양말단에 존재하는 -OH group의 흡수 피크를 확인할 수 있으며 1070

Table 2. ^1H NMR Structural Assignments of Polyol

Polyol	Chemical Shift* (ppm)	Structural Assignment
PEOMO	1.89	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	3.59	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	4.78	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
PPOMO	3.62	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	1.86	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
PTMOMO	3.57	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	1.66	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
PPMOMO	3.55	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	1.62	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
PHMOMO	1.44	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	2.54	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	1.70	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$
	1.38	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$

* ppm from tetramethylsilane(TMS=0); CDCl_3 as solvent.**Fig. 2.** ^1H NMR spectrum of PEOMO I.

cm^{-1} , 1230 cm^{-1} 에서 지방족 에테르 C-O의 흡수 피크를 확인하였다.

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 구조는 NMR을 이용하여 분석, 확인하였다. Table 2는 PEOMO, PPOMO, PTMOMO, PTPMOMO, PHMOMO의 chemical shift 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 2은 PEO MO I ($M_w=1,000$)의 NMR spectrum으로 $\delta=2\text{ ppm}$ 부근에서 양말단의 -OH기의 피크를 확인할 수 있었으며 폴리올의 합성시에 사용된 EG와 DCM의 메틸렌기의 적분비가 2:1로 나타나 예상된 구조로 합성되었음을 확인하였다.

Table 3. ^1H NMR Structural Assignments of TPU by using Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols as Soft Segments

Chemical Shift (ppm)*	Structural Assignments
1.30	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
1.48	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
1.57	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
1.60/1.69	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCNH}$
3.42	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
3.58	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
3.77/3.63	ArCH_2Ar
4.03/4.09	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCNH}$
4.51	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
4.55	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
4.62	$\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$
7.08/7.09	Protons on aromatic carbon atoms
7.33	Protons on aromatic carbon atoms
9.51	Protons on urethane nitrogen atoms

* ppm from tetramethylsilane(TMS=0); $\text{DMSO}-d_6$ as solvent.

또한 이들 합성 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 분자량을 GPC를 이용하여 측정하였다.

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 구조와 유사한 PEG를 표준시료로 사용하였으며, 수평균 분자량이 1,000과 2,000에 해당되는 것을 선택하여 각각의 폴리올별로 I ($M_w=1,000$)과 II ($M_w=2,000$)로 표시하였다.

TPU의 합성. Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol계 TPU의 NMR 분석 결과를 Table 3에 나타내었으며, 소프트 세그먼트의 함량은 ^1H -NMR 적분비를 이용하여 최종적으로 확인하였다. Fig. 3은 PTMOMO계 TPU의 NMR spectrum이다.

본 연구에서 TPU합성시 소프트 세그먼트 함량에 대한 무게비를 40, 50, 62.7 wt%로 하여 합성하였다. 그러나 ^1H -NMR 측정에 의한 소프트 세그먼트 함량비에 대한 분석 결과는 실험값과 결과값에 있어 대략 10% 정도가 소프트 세그먼트의 함량이 더 낮게 분석되었다. 또한 그 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 이러한 함량의 차이는 소프트 세그먼트로 사용한 폴리올의 말단이 수산기로 치환되어 있지 않고 고리 화합물로 되어 있는 것이 존재하여 우레탄 반응에 참여하지 못해 실험적인 값과 일치하지 않고 있음을

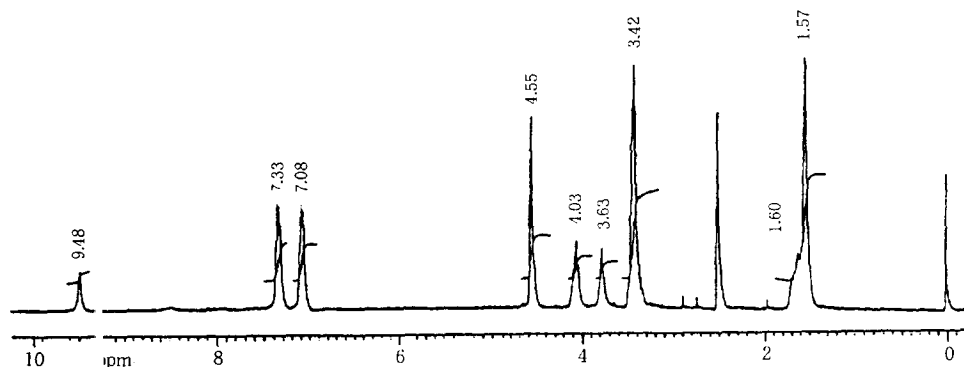


Fig. 3. ^1H NMR spectrum of TPU using PTMOMO I as a soft segment.

Table 4. Actual Equivalent Weight Ratio based on SSC by NMR

	Polyol $M_w=1,000$ SSC (wt%)			Polyol $M_w=2,000$ SSC (wt%)		
	40	50	60	40	50	60
Experimental value	40	50	60	40	50	60
Actual value	30	43	52	30	43	52

Table 5. Thermal Transitions and Oxygen Density of Polyoxyalkylene glycols [$M_w=2000$]

Polyol	T_g	T_c	T_m	Oxygen density**
PEG*	-66	—	69	1/2
PTMG*	-76	—	55	1/4
PPG*	-67	—	-34	1/3
PEOMO	-69	-37	33	1/1.5
PPOMO	-13	—	71	1/2
PTMOMO	-90	-50	15	1/2.5
PPMOMO	-65	—	31	1/3
PHMOMO	-87.2	-62	27	1/3.5

* 발표된 data값에 다소 차이가 있음.

** The number of oxygen atoms per unit carbon atom in molecule.

의미한다.

Poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol 열거동. 폴리올의 결정성질을 DSC로 측정하였고, 이들의 결과를 Table 5와 Fig. 4에 나타내었다. 폴리우레탄의 소프트 세그먼트로 주로 사용되어온 PEG, PTMG와 같은 대칭성 폴리올들에 비해 교대 반복형 폴리올인 PEOMO, PPOMO, PTMOMO, PPMOMO, PHMOMO는 상이한 열거동 경향을 보인다.

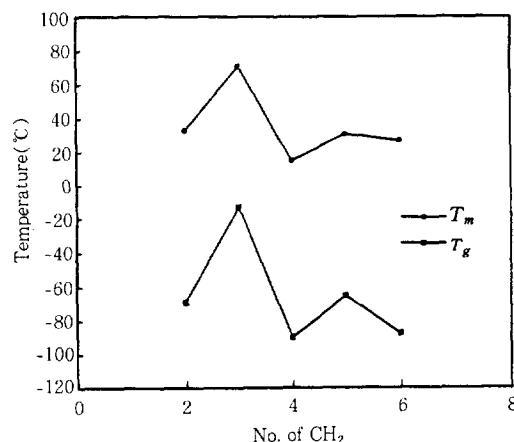


Fig. 4. Thermal behaviors of poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols according to the number of CH_2 in oxyalkylene units.

이들의 구조는 반복구조가 oxyalkylene부분과 oxymethylene부분으로 구성되는 바 사슬의 규칙성이 상당히 변형되어 열전이 현상도 oxyalkylene부분의 alkylene 단위를 구성하는 메틸렌기의 수에 따라 상반되는 경향을 나타내었다. 짝수 메틸렌기를 갖는 PEOMO, PTOMO, PHMOMO는 더 낮은 T_g 와 결정화 온도 (T_c)를 보이는 반면 홀수 메틸렌기를 갖는 PPOMO, PPMOMO는 상대적으로 높은 T_g 와 T_m , 그리고 T_c 는 관찰되지 않고 있다.

짝수 메틸렌기의 경우 낮은 T_g 를 보이는 것은 주사슬의 알킬렌기 사이로 ether bonds가 비대칭적으로 도입되어, 주사슬의 회전이 용이하게 되고, 반복단위

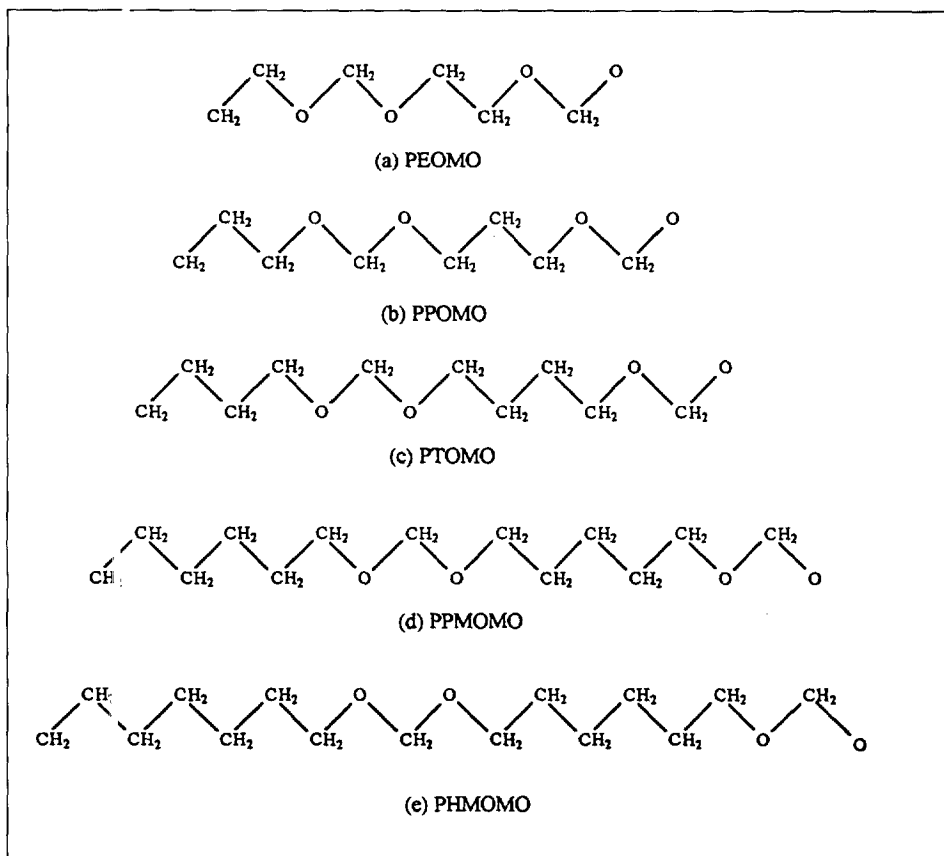


Fig. 5. The poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene)glycols chain shown in the plane manner.

내에 회전 에너지 장벽 E^* (height of rotation barrier; 최대 위치 에너지와 최소 위치 에너지의 차이)을 낮추는 -O- 결합, 즉 oxygen density가 통상적인 폴리올류보다 더 크기 때문이다.⁹ 또한 이들의 구조는 TPU에서 혼화성 차이를 심화시켜 하드 세그먼트와의 상분리를 더욱 증가시켜 소프트 세그먼트의 원래의 물성인 저온특성을 강화시키는 역할을 한다. 또한 짝수개에서 고이는 T_g 는 비대칭적 주사슬의 구조로 인하여 무질서도가 매우 높아져 국부적 trans, gauche 전이는 용이한데 반해 주사슬 전체가 움직여야 일어날 수 있는 분자간 packing 거동은 비대칭 구조로 인한 자유도의 증가로 인해 속도론적으로 짧은 시간안에 사슬간의 적절한 packing이 어렵기 때문에 승온 과정에서 결정화 현상을 유발하는 것으로 이해된다.

반면 홀수 메틸렌기의 경우 오히려 T_g 가 상승되는 것은 대칭성 입체구조가 가능하고, 상대적으로 산소밀도가 높아 극성에 의한 쌍극자-쌍극자 상호작용이 회전운동을 억제하는 경우를 생각할 수 있다. Fig. 5에 각 폴리올의 입체배치를 평면상에 도시한 그림이다. 현재의 상황에서 정확한 입체 배치를 예측하기는 어렵지만 도시된 바와 같이 주쇄의 ether bonds의 입체배치의 차이를 예상할 수 있다.

Fig. 4는 합성한 5종류의 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 T_g 와 T_m 을 도시한 것이다. Oxyalkylene부분의 메틸렌기 수를 무한대까지 늘려 보았을 때의 T_g 와 T_m 의 수렴점을 예측해본 것으로 주사슬의 oxygen density가 낮아질수록 상하진동폭이 작아져 최후에는 폴리에틸렌의 T_g , -77°C (100% 비결정인 경우)에¹⁰ 수렴하게 될 것으로 예

Table 6. Glass Transition Temperatures of Various Polyurethanes

PU TYPE	T_g	Polyol $M_w=1,000$ SSC(wt%)			Polyol $M_w=2,000$ SSC(wt%)		
		0	43	52	30	43	52
PEOMO-PU	-14	-56	-60	-55.4	-57.1	-68.2	
PPOMO-PU	19	-1.2	-6.4	-2.6	-3.4	-11	
PTMOMO-PU	-73.5	-75.5	-81.3	-85.1	-86.1	-86.4	
PPMOMO-PU	-53	-55.1	-62.8	-60	-61	-64.3	
PHMOMO-PU	-71.9	-74.7	-82.5	-71.6	-76	-87	

측 된다.

TPU의 열거동. 각각의 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol의 열적특성이 TPU에 그대로 반영되고 있음을 DSC 측정 결과 확인할 수 있었다 (Table 6). 기존의 폴리에테르형 TPU와 비교시 훨씬 더 낮은 T_g 를 보이고 있다. 소프트 세그먼트의 평균 분자량이 1,000이고 함량이 63%인 PTMG형 TPU의 T_g 는 약 -21 °C로 PTMG 자체의 T_g 보다 약 40 °C정도 높은 실험 결과가 보고된 바 있으며,¹¹ 반면 본 실험에서 합성한 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol형 TPU의 경우 소프트 세그먼트의 함량이 52%의 경우 거의 폴리에테르의 T_g 에 근접한 전이 온도를 보이며 소프트 세그먼트의 함량 변화에 따른 TPU의 T_g 변화는 기존형 우레탄에 비해 상당히 작다. 이러한 경향은 TPU 소프트 세그먼트 내에 혼합되어 녹아 있는 하드 세그먼트의 함량이 작거나, 각 세그먼트간의 상분리가 완전히 이루어졌을 때 나타나는 현상이다.¹² 즉, 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트간의 혼합성이 적을수록 소프트 세그먼트 자체의 T_g 반영이 커진다고 판단할 수 있다.

본 실험에서 합성한 TPU의 경우 하드 세그먼트의 용융온도인 T_m 의 관찰이 어려웠다. 이러한 현상은 하드 세그먼트로 MDI/BD계를 사용한 경우 자주 나타나는 것으로 가분리의 추진력(driving force)이 열역학적 요인보다는 속도론적 요인에 의해 보다 더 크게 영향받고 있다는 사실이 보고된 바 있다.¹³ 즉 TPU에서 하드 세그먼트인 MDI/BD계는 자기끼리의 응집력은 매우 강한데 비해 세그먼트 자체의 이동도(mobility)는 아주 낮아 아닐링 처리에도 불구하고 결정 영역으로의 적절한 이동이 안된 상태로 생각된다.

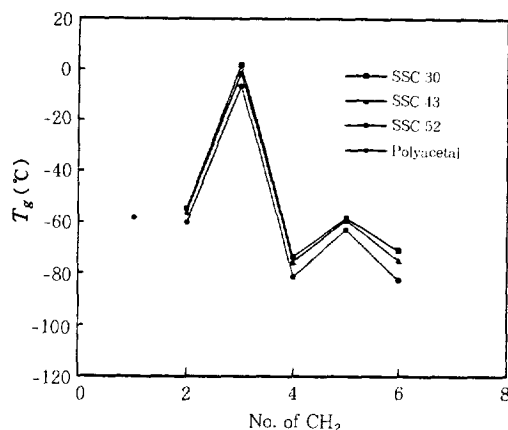


Fig. 6. Thermal transitions(T_g) of TPU from poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols when MW of poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols is 1,000.

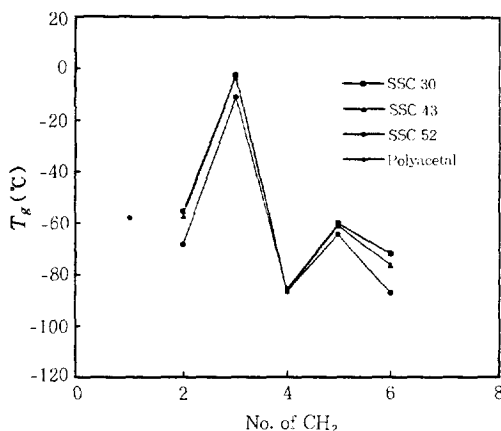


Fig. 7. Thermal transitions(T_g) of TPU from poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols when MW of poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycols is 2,000.

소프트 세그먼트의 분자량 및 구조효과. Fig. 6과 Fig. 7에 분자량이 각각 1,000과 2,000인 소프트 세그먼트의 구조 및 함량에 따른 T_g 거동을 도시하였다. 폴리에테르의 반복 구성단위 중의 하나인 oxyalkylene을 구성하는 메틸렌기의 수에 따라 T_g 의 거동이 zig-zag형으로 분포되는 경향을 볼 수 있다. 각 구조별로 소프트 세그먼트의 함량이 일정할 때 소프트 세그먼트의 분자량의 증가는 사슬의 이동도를 높이므로 T_g 의 저하된다. 또한 소프트 세그먼트의 길이가 길수록 소프트 블록이 하드 블록을 더 배타적으

로 밀어내는 역할을 하게 되어 소프트 세그먼트 자체의 T_g 에 가깝게 변화되는 현상 역시 일반적으로 잘 알려져 있다.^{13~15} 본 실험에서도 소프트 세그먼트의 분자량이 2,000인 경우가 1,000에 비해서 더 낮은 T_g 를 보이고 있다. 그리고 전반적으로 PTMOMO계와 PHMOMO계는 PEOMO계에 비해서 분자량의 영향이 큰 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향에 대해서는 소프트 세그먼트의 분자량과 더불어 구조적 효과에 대해서도 종합적으로 고려되는 것이 좀 더 효과적인 고찰이 될 수 있을 것이다. 즉, 전체적으로 폴리에테르가 비대칭구조이지만 메틸렌기의 수가 2에서 4로 증가할 때의 T_g 값의 큰 차이는 분자 사슬의 비대칭성에 따른 자유도가 향상되고 에테르 결합 사이의 회전저항이 작아져 유연성이 증가되고 하드 세그먼트와의 용해도 파라미터의 차이가 커지기 때문이다. 또한 메틸렌기의 수가 4에서 6으로 증가되었을 때 T_g 의 미소한 변화는 산소밀도의 감소로 인한 입체 규칙성 효과의 희박으로 해석된다.

소프트 세그먼트의 함량이 증가할수록 T_g 값은 감소하고 있으며 특히 50%가 넘는 지점에서 폴리에테르 자체의 T_g 에 접근하고 있다. 이는 상분리 정도와 유관하며 폴리에테르 분자량이 2,000인 경우가 1,000인 경우보다 상분리가 용이하여 전체적으로 낮은 T_g 를 보이며 폴리에테르 함량에 따른 T_g 의 변화폭도 작게 나타났다.

결론

PTC반응을 이용하여 주사슬에 ether bonds를 갖는 교대 반복 단위 구조의 poly(oxyalkylene-alt-oxymethylene) glycol을 합성하였으며, 이들은 주사슬의 특이한 입체 배좌 구조의 규칙성으로 인하여 상당히 변형된 T_g 및 T_m 을 보이고 있다. 이들을 소프트 세그먼트로 채용하여 열가소성 폴리우레탄 탄성체를 합성하였을 때 폴리메틸렌 세그먼트의 T_g 가 잘 반영되고 있다. 소프트 세그먼트가 분자량 및 구조효과가 TPU의 열적 특성에 미치는 영향은 분자량이 증가할수록 T_g 는 감소하고 있으며, PTMOMO계와 PHMOMO계가 PEOMO계에 비해서 분자량이 영향이 더 컸다. 구조 효과는 입체배좌에 따라 상당히 변

화된 T_g 를 나타내고 있으며 반복단위의 하나인 oxyalkylene을 구성하는 메틸렌기의 수에 따라서 상반된 경향을 보이고 있다. 메틸렌 세그먼트의 수가 짝수인 경우가 홀수인 경우보다 비교적 더 낮은 T_g 를 보이고 있다. 이는 폴리에테르내의 oxyalkylene의 교대특성으로 인한 입체배좌 및 자유도 변화효과로 해석된다.

감사의 글: 본 연구는 전남대학교 공과대학 국책연구비로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder, "Thermoplastic Elastomers", 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1987.
2. B. M. Walker, "Handbook of Thermoplastic Elastomer", 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
3. C. Hepburn, "Urethane Elastomer", 2nd Ed., Elsevier Applied Science, London and New York, 1992.
4. C. H. Starkes, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(1), 195 (1971).
5. B. Ruben and K. Sjoberg, *Chemtech.*, **5**, 315 (1981).
6. 高分子機能材料シリーズ-2, "高分子の合成と反應(2)", 高分子學會一編, 共立出版, 1991.
7. G. G. Cameron and K. S. Law, *Polymer*, **22**, 272 (1981).
8. K. Soga, S. Hosoda, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Lett. Ed.*, **15**, 611 (1977).
9. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Wiley, U.S.A., 1969.
10. R. F. Boyer, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B8**, 503 (1973).
11. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 47 (1994).
12. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser, New York, 1985.
13. Y. Li, Z. Ren, M. Zhao, H. Yang, and B. Chu, *Macromolecules*, **26**, 612 (1993).
14. Y. Gao, Y. Xin, Z. Pan, D. Wang, C. Hu, and S. Ying, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 23 (1994).
15. 안태완, 이수열, 이상원, 정한호, *Polymer(Korea)*, **14**, 5 (1990).