

가교 폴리우레탄 망상구조의 특성에 관한 연구

허 만 규* · 곽 중 명 · 허 탁†

건국대학교 공업화학과, *(주)로제화장품
(1996년 2월 8일 접수)

A Study on the Characteristics of Network Structures of Crosslinked Polyurethanes

Man-Kyoo Hur*, Jong-Myung Kwak, and Tak Hur†

Dept. of Industrial Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-140, Korea

*ROSEE COSMETICS CO., LTD. R&D Center, Cheong-ju, Chung-buk, Korea

(Received February 8, 1996)

요 약: Poly(propylene glycol), trimethylol propane, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate와 같은 원료의 조성을 변화시켜서 가교밀도, 가교점의 분포, 가교구조의 결합 등과 같은 망상구조 특성이 서로 다른 일련의 가교 폴리우레탄을 합성하였다. 사슬이 화학적인 가교점 사이에 영원히 갇혀 있는 물리적인 가교의 기여는 화학적인 가교밀도가 증가할수록 그리고 가교점의 분포가 균일하지 않을 때 증가하였다. 인장강도와 같은 기계적인 성질은 예상했던 바와 같이 가교밀도가 높아질수록 증가하였다. 유리전이온도는 총가교밀도가 증가할수록 높은 값을 보였으며, 동일한 가교밀도에서는 미반응 매달린 사슬이 존재하고 가교점의 분포가 불균일할 경우에 상승하였다. 한편, 크리프 현상과 같은 점탄성 거동은 유리전이온도를 기준으로 하여 정상화시킨 후에 비교하여 본 결과 화학적인 가교나 물리적인 가교의 상대적인 기여도에 상관없이 총가교밀도에 의존함을 발견할 수 있었다.

ABSTRACT: A series of crosslinked polyurethanes with different network structures such as crosslinking density, distributions of crosslink junctions, and network defects were prepared, varying stoichiometry and compositions of poly(propylene glycol), trimethylol propane, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate. The relative contribution of physical crosslinks which are permanent entanglements between elastically effective crosslink junctions increased with higher chemical crosslinking density and nonuniform distribution of crosslink junctions. As expected, mechanical strengths such as tensile strength increased as crosslinking densities increased. Higher total crosslinking density shifted the glass transition temperature to a higher position. Under the same crosslinking densities, the existence of unreacted dangling chains and nonuniform distribution of crosslink junctions resulted in high glass transition temperatures. In addition, when the temperature of each sample are normalized to each glass transition temperature, viscoelastic behavior such as creep phenomenon depended on the total crosslinking density regardless of relative contribution of either chemical crosslinks or physical crosslinks.

Keywords: network, network defects, physical crosslinks, chemical crosslinks.

서 론

가교 고분자는 망상구조로 형성되어 무한히 높은 분자량을 갖게 되며, 그 결과 우수한 물리적, 화학적, 기계적 특성을 나타내므로 그 용도가 날로 확산되고 있다. 가교밀도, 가교점의 분포 및 망상구조의 결함(network defect) 등과 같이 망상구조의 형태와 관련된 요인들은 가교 고분자의 성질에 직접적 또는 간접적으로 큰 영향을 미치게 된다.^{1,2} 하지만 가교 고분자의 무한히 높은 분자량과 망상구조의 복잡성 등으로 인해 그 구조의 분석과 구조-특성 사이의 관계를 규명하는 것은 결코 쉬운 일이 아니다. 고분자의 가교에는 분자와 분자의 사이를 직접적인 화학반응을 통하여 결합시키는 전통적인 화학적 가교와 영구적인 얽힘(permanent entanglement)에 의한 물리적인 가교가 있는데, 과거에 주로 사용된 이론들은 단순히 분자간에 완벽한 화학적인 결합만을 고려하여 화학적인 가교와 가교 고분자의 특성과의 관계를 분석하려 하였으며, 가교 반응시 일어날 수 있는 물리적인 가교와 사슬말단(chain end), 매달린 사슬(dangling chain), 고리(loop) 등과 같은 망상구조의 결함에 대해서는 적절한 고려를 하지 않았다. 따라서, 이러한 결점을 보완하고 더욱 정확하게 가교 고분자의 망상구조를 분석하기 위하여 새로운 이론과 실험적 검증방법이 대두되었으며 그에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵

가교 고분자의 망상구조에 대한 정보를 얻고 이를 토대로 하여 제반 특성과의 관계를 규명하기 위해서는 망상구조형성이론(network formation theory)의 도입이 필수적이다. Flory가⁶ 지적한 바와 같이 망상구조 내에 존재하는 사슬말단, 매달린 사슬, 고리 등의 결함은 가교 고분자의 탄성적인 복원에 전혀 기여를 하지 못하므로, 망상구조의 결함들을 제외하고 탄성적으로 효과적인 사슬만을 고려하는 EANC(elastically active network chain) 이론이 Scanlan과⁷ Case에⁸ 의해 제안되었다. EANC와 같은 망상구조형성이론만으로 망상구조의 결함을 유발시키는 여러 요인들을 완전히 조절할 수는 없지만 매달린 사슬과 같은 결함의 수를 상대적으로 조절하여 그것들이 기계적 성질에 미치는 영향을 조사함으로써 구조의 변화와 특성과의 관계를 연관시킬 수는 있다.

즉, 가교 고분자의 합성시에 각 원료의 조성비를 화학양론적으로 불균형하게 변화시킴으로써 망상구조에서 매달린 사슬의 상대적인 수를 의도적으로 조절한다. 이 때, 모든 관능기를 완전히 반응시킬 것인가, 아니면 미반응된 매달린 사슬을 생성시킬 것인가, 매달린 사슬을 생성시킨다면 어떤 말단 관능기의 사슬을 생성시킬 것인가 또한 얼마만큼의 매달린 사슬을 생성시킬 것인가하는 모든 것들이 화학양론적 불균형(stoichiometric imbalance)에 의해 조절될 수 있다.^{2,9} EANC이론은 화학적으로 결합된 가교 중에서 탄성적으로 효과적인 가교밀도만을 이론적으로 계산할 수 있다는 장점을 갖고 있는 반면에, 물리적인 가교의 기여에 대해서는 설명할 수 없다는 단점을 갖고 있다. 따라서, 탄성적으로 효과적인 화학적 가교와 물리적 가교의 영향을 모두 고려하기 위해서는 EANC이론의 도입과 더불어 팽윤실험을 통하여 총 가교밀도를 실험적으로 구해야 할 것이다.¹⁰⁻¹²

한편, EANC이론이나 팽윤실험으로부터 우리가 얻을 수 있는 것은 망상구조의 결함을 고려한 화학적 가교도나 물리적인 가교까지를 고려한 총가교도 등이며 가교점의 분포에 대해서는 알 수가 없다. 외형적으로 보이는 이론적 또는 실험적인 가교밀도는 동일하나 망상구조내에서의 위치에 따른 가교밀도의 차이, 즉, 가교점의 분포가 균일한가 불균일한가에 따라 그 특성에 있어서 차이를 나타내는 두 종류의 망상구조에 대하여 EANC 이론이나 팽윤실험은 어떠한 이유로 그러한 현상이 일어나는지를 설명해 줄 수가 없다. 예를 들어, 외형적으로 동일한 가교밀도를 갖는 두 가지의 망상구조 중에 한 망상구조에는 매달린 사슬이 없이 완벽한 화학적 가교 결합만이 존재하며, 또 다른 망상구조에는 화학적 가교 결합뿐만 아니라 매달린 사슬이 다수 존재한다면 두 종류의 가교 고분자는 분명히 서로 다른 특성을 나타낼 것이다. 따라서, 이론적 가교밀도나 실험적 가교밀도는 동일하나 매달린 사슬의 수가 동일하지 않은 고분자 망상구조들을 모형화하여 그들의 특성이 어떻게 다른지를 분석하여 보는 것이 상당히 중요하다.

본 연구에서는 그 다양한 특성으로 인해 많은 분야에서 광범위하게 사용되는 중요한 고분자 물질중의 하나인 가교 폴리우레탄을¹³⁻¹⁵ 대상시스템으로 하여 망상구조와 성질의 관계를 규명하고자 하였다. 폴리

을, 이소시아네이트, 가교제 등과 같은 원료의 조성을 조절함으로써 가교밀도, 가교점의 분포, 매달린 사슬 등과 같은 망상구조의 형태를 적절히 변화시키고 구조변화에 따르는 특성의 변화를 분석하여 구조-특성 사이의 관계를 관찰하고자 하였다.

이론적 배경

가교 고분자의 3차원적인 망상구조 형성에 관한 기본적인 이론은 오래 전에 Carothers, Flory, Stockmayer 등에 의해 연구되었다. Flory와 Stockmayer는 통계적인 방법을 도입하여 여러 축합 고분자계내에서 그들의 이론식으로부터 계산한 겔화점과 실험적으로 측정된 겔화점을 연관시켰다. Stockmayer의 방법은 초기 겔화상태까지만 적용될 수 있는 반면에, Flory의 접근방식은 전 중합 과정을 통해, 특히 겔화점 이후에도, 적용될 수 있으므로 겔화점을 지난 가교 고분자 망상구조의 형성 및 형태에 대한 이론을 전개하는데 적합하다고 할 수 있다.¹⁶⁻¹⁹

Flory는 가지 계수(branching coefficient)를 “가지 단위(branch unit)의 주어진 관능기가 다른 가지 단위에 연결될 수 있는 확률”로 정의하고 이를 다음과 같이 나타내었다.

$$\alpha = \frac{P_A \cdot P_B \cdot \rho}{[1 - P_A \cdot P_B (1 - \rho)]} \quad (1)$$

α : 가지계수

P_A, P_B : 각각 A, B의 반응도

ρ : 동일한 관능기의 반응물 중에 $f > 2$ 인 반응물의 관능기 분율

본 연구와 같은 A-A, A_3 , B-B 반응계 내에서는 다음과 같이 된다.

$$\alpha = \frac{P_B^2 \cdot \rho}{[r - P_B^2 \cdot (1 - \rho)]} \quad (2)$$

r : 화학당량적 불균형값

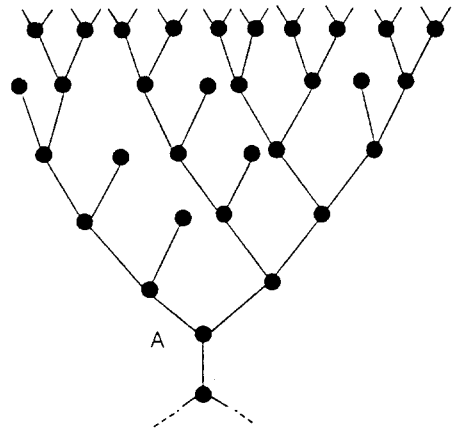


Figure 1. Molecular tree diagram of trifunctional group A.

식 (2)로부터 α 값을 알면 소멸확률(extinction probability) v 를 계산할 수 있다. Charlesby의²⁰ 분자나무도표(molecular tree diagram) Fig. 1을 보면 3관능기를 갖는 A_3 분자에서 위로 향하는 2개의 관능기 중에 반응하지 않은 것은 $(1 - \alpha)$ 로 표현되고, 반응한 것 중에서 망상구조를 형성하지 않고 소멸될 확률은 $\alpha \cdot v$ 로 나타낼 수 있으므로 2개의 관능기에서 결국에 무한한 망상구조를 형성하지 않고 소멸될 확률은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$v = (1 - \alpha + \alpha v)^2 \quad (3)$$

식 (3)에서 v 의 근의 값중 하나는 $v=1$ 이 되는데 이 경우는 전혀 망상구조가 형성될 수 없으므로 이를 제외한 나머지 하나의 근을 얻어보면 다음과 같다.

$$v = [(1 - \alpha)/\alpha]^2 \quad (4)$$

이러한 소멸확률 개념을 근거로 하여 Scanlan과⁷ Case는⁸ 서로 참 가교점을 연결하는 사슬을 탄성적으로 거동하는 망상구조 사슬들(EANCs)이라고 정의하였다. 그들은 평형 상태 하에서 어떠한 외부의 힘이 작용하였을 때, 가교 고분자를 탄성적으로 변형할 수 있게 하는 요인이 된다.²¹ 다관능성 화합물이 3관능기를 갖는 경우에 각각의 관능기가 참 가교점으로 연결될 확률은 반응한 것 중에 $(1 - v)$ 만큼이 될

것이다. 따라서 3개의 관능기의 경우에는 $\{\alpha(1-v)\}^3$ 이 될 것이다. 그런데, 각 분자에서 3개의 가지가 전개되고 그것이 다른 분자에서 나오는 가지와 서로 연결되므로 식 (5)에서와 같이 앞에 3/2이라는 인자가 붙게 된다. 이상으로부터 3관능성 분자의 반복단위당 EANC의 수, N_e 는 다음과 같이 된다.

$$N_e = 3/2[(2\alpha-1)/\alpha]^3 = 3/2[\alpha(1-v)]^3 \quad (5)$$

N_e : 반복단위당 탄성적으로 거동하는 망상구조 사슬의 수

$$v_{e,A} = 3/2\rho[(2\alpha-1)/\alpha]^3 \quad (6)$$

$$v_{e,v} = v_{e,A} \cdot d/w \quad (7)$$

$$w = \rho \cdot (M_{A3}/f_{A3}) + (1-\rho) \cdot (M_{A-A}/f_{A-A}) + r \cdot (M_{B-B}/f_{B-B}) \quad (8)$$

$v_{e,A}$: 총 A관능기당 효과적인 사슬의 농도

$v_{e,v}$: 고분자 단위 부피당 효과적인 사슬의 몰수

d : 밀도

w : 관능기 A 1몰당 고분자의 질량

이렇게 하여 얻어진 $v_{e,v}$ 값은 망상구조의 결합, 즉, 고리나 매달린 사슬과 같이 탄성적인 거동에 기여를 하지 못하는 사슬들을 배제하고 실제로 탄성적으로 효과적인 세그먼트의 농도에 대한 이론치이다. 그러나, 이 $v_{e,v}$ 값은 영구적인 얽힘에 의한 물리적 가교는 포함하지 않고 화학적 가교만을 의미한다.

한편, 팽윤실험으로부터 Flory-Rehner식을 이용하여 실험적인 가교밀도 n 을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$-[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2] = V_1 n [v_2^{1/3} - v_2/2] \quad (9)$$

v_2 : 팽윤상태에서 고분자의 부피분율

V_1 : 용매 1몰의 부피

χ : Flory-Huggins 고분자-용매 상호작용인자

n 은 평형상태에서 화학적인 가교뿐만 아니라 물리

적인 가교의 기여도 포함한다. 실제로 망상구조에서는 화학적인 결합이 없으면서도 이미 존재하고 있는 화학적인 가교점 사이에서 얽힘현상이 일어날 수 있다. 그 중의 일부는 화학적인 가교점 사이에 영원히 갇혀서 화학적인 가교와 마찬가지로 탄성적인 거동에 효과적으로 참여할 수 있는데 이를 물리적인 가교라 한다. Langley는²² 물리적인 얽힘들이 가교점 사이에 영원히 갇혀서 물리적인 가교로 발전할 수 있는 확률을 T_e 라고 하고 다음과 같이 나타내었다.

$$T_e = [2 - W_g - 2W_g(\ln 1/1 - W_g)^{-1}]^2 \quad (10)$$

W_g : 겔성분의 분율

Flory와 Scanlan은 각각 T_e 를 이용하여 화학적인 가교에 의한 기여와 물리적인 가교에 의한 기여를 다음과 같은 식으로부터 계산하였다.²³

$$n_{tot} = n_c \cdot W_g \cdot T_e^{1/2} + n_e \cdot T_e \quad (11)$$

$$n_{tot} = 0.5 n_c \cdot T_e^{1/2} \cdot (3W_g - T_e^{1/2}) + n_e \cdot T_e \quad (12)$$

n_c : 화학적인 가교에 의해 결합된 사슬의 농도

n_e : 가능한 얽힘의 농도

T_e : 얽힘이 물리적인 가교가 될 확률

식 (7), (9)와 식 (11), (12)를 적절히 사용하면 가교 고분자의 망상구조에서 총가교밀도뿐만 아니라 화학적인 가교와 물리적인 가교의 기여를 각각 구할 수 있다.

실 험

A-A 화합물로 polypropylene glycol (PPG)형 디올(분자량 2000, 한국 폴리올 PP-2000)을, A₃ 화합물로 trimethylol propane(TMP)(영우화학)을, 그리고 B-B 화합물로는 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)(한양 바스코)를 진공 오븐 속에서 80 ℃로 유지시키면서 최소한 8시간 이상 건조시킨 후에 즉시 사용하였다. PPG와 TMP의 무게 비를 1:1, 3:1, 6:1, 9:1로 변화시키고 각각의 ρ 를

계산하였다. 주어진 ρ 값에서 폴리우레탄의 망상구조 내의 매달린 사슬의 수는 화학양론적 불균형 값, r 을 1.0, 0.9, 0.8, 0.7 등으로 변화시켜서 조절하였다. 모든 시료의 계산된 조성은 Table 1에 나타나 있다.

일련의 가교 폴리우레탄을 합성하기 위해, 건조된 PPG와 TMP를 Table 1의 조성비에 따라 비이커에 주입시키고, 잘 교반시킨 후에 진공 오븐에서 기포를 제거하였다. TMP의 용융점이 60 °C이므로 교반 및 반응 온도는 60 °C를 약간 상회하도록 하였다. 기포가 제거된 혼합물에 정제된 MDI를 계산된 양만큼 주입시키고 교반시켰다. 빠른 시간 내에 기포를 제거한 뒤 1회용 주사기를 이용하여 몰드에 주입시키고 65 °C의 진공 오븐에서 기포를 계속적으로 제거하였다. 60 °C, 상압에서 48시간 이상 반응시켰고 그 후에 3주이상 후경화시켰다.

각 시편 약 1.5 g (2 cm × 2 cm × 0.3 cm)을 Soxhlet장치에 넣고 dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하여 추출실험을 수행하였다. 용해되지 않은 sample은 진공 오븐내에서 1주일간 건조시킨 후 무게를 측정하여 겔성분의 분율을 얻었다.

팽윤실험은 톨루엔을 용매로 하여 약 1.5 g (0.3 × 2 × 2 cm)의 시편을 20 °C에서 수행하였다. 주기적으로 팽윤상태를 측정하여 평형상태에 도달한 시편은 빠른 시간 내에 무게를 측정하였으며, 식 (9)를 이용하여 실험적인 가교밀도 n 을 계산하였다.

인장력 시험은 JIS-K6301에 의한 시편 규격중 인장강도 측정용 아령형 1호로 시험하였으며 각 조성에 대하여 5개 시편으로부터의 평균값을 보고하였다. 인장강도 및 파단신장율은 만능 시험기 (universal testing machine, AGS-500A, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였으며 이때 인장속도는 200 mm/min으로 하였다. 파단신율은 측정한 눈금사이의 길이 (변형전의 길이 4 cm)를 기준으로 하여 시편이 완전히 끊어지는 순간의 길이로부터 계산하였다. 그리고 끊어진 시편을 다시 맞추어 눈금사이의 길이를 측정한 뒤 이로부터 소성변형과 탄성변형을 측정하여 아래 식으로부터 각각의 분율을 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{Fraction of plastic deformation (\%)} \\ &= \frac{\text{파괴된 시편에서의 변형길이}}{\text{전체 변형길이}} \times 100 \quad (13) \end{aligned}$$

Table 1. Composition of a Series of Crosslinked Polyurethanes

Sample	ρ	r	α	W_g^a
SA1	0.881	1	1	1
SA2	0.881	0.9	0.89	0.99
SA3	0.881	0.8	0.78	0.97
SA4	0.881	0.7	0.68	0.89
SB1	0.788	1	1	1
SB2	0.788	0.9	0.88	0.99
SB3	0.788	0.8	0.76	0.96
SC1	0.713	1	1	1
SC2	0.713	0.9	0.87	0.99
SC3	0.713	0.8	0.74	0.95
S1	0.957	1	1	1

^a Obtained from extraction experiment.

Fraction of elastic deformation (%)

$$= 100 - \text{Fraction of plastic deformation} \quad (14)$$

유리전이온도는 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, TA-2100, DuPont)를 이용하여 실온에서 액체질소를 사용하여 -100 °C까지 냉각시킨 후 10 °C/min의 승온속도로 100 °C까지 가열시키며 측정하였다. 일정한 하중 하에서 시간에 따른 전단변형은 Gehman torsional tester를 이용하여 측정하였으며, 그 과정은 ASTM D-1043에 의거하였다.

결과 및 고찰

Table 2는 일련의 가교 폴리우레탄에 대하여 팽윤 실험으로부터 얻은 가교밀도(n)와 EANC에 의한 이론적인 가교밀도(v_e, v)의 결과를 보여주고 있다. 모든 경우에 있어서 팽윤실험으로부터 얻은 실험적인 가교밀도 값이 이론적인 가교밀도 값보다 항상 높음을 발견할 수 있는데, 이는 EANC에 의한 계산값은 망상구조의 결함을 제외한 탄성적으로 효과적인 화학적 가교만을 나타내지만 실험적인 가교밀도는 화학적인 가교는 물론이고 영구적인 얽힘에 의한 물리적인 가교까지도 반영하기 때문이다.²³ 가능한 얽힘에는 Fig. 2에서 보는 바와 같은 3가지 경우가 있을 수 있는데 (a)와 (b)의 경우에는 시간이 지남에 따라 얽힘이 화학적 가교점의 사이를 빠져나와 풀리게 된다.

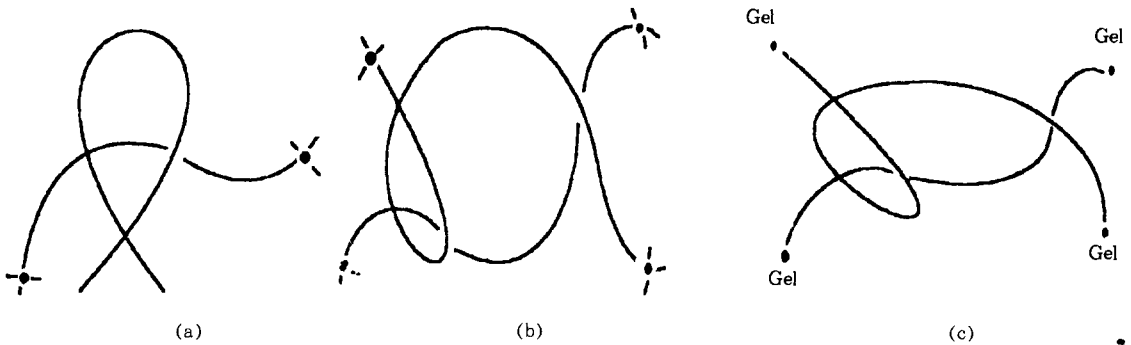


Figure 2. Three types of trapped entanglements.

Table 2. Crosslinking Density of a Series of Crosslinked Polyurethanes

Sample	$v_{e,v}^a$	n^b
SA1	5.1×10^{-3}	10.1×10^{-3}
SA2	3.6×10^{-3}	10.0×10^{-3}
SA3	2.1×10^{-3}	2.3×10^{-3}
SA4	0.9×10^{-3}	2.1×10^{-3}
SB1	3.5×10^{-3}	3.6×10^{-3}
SB2	2.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}
SB3	1.2×10^{-3}	2.1×10^{-3}
SC1	2.6×10^{-3}	3.7×10^{-3}
SC2	1.6×10^{-3}	2.0×10^{-3}
SC3	0.8×10^{-3}	2.0×10^{-3}
S1	7.5×10^{-3}	28.0×10^{-3}

^a Calculated from EANC theory.

^b Obtained from swelling experiment.

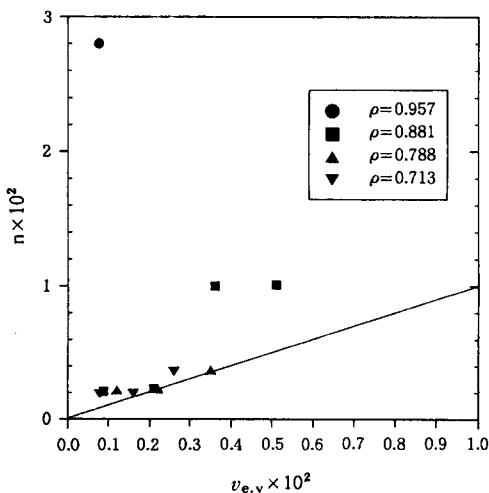


Figure 3. Total crosslinks vs. chemical crosslinks.

그러나, (c)의 경우는 얽힘이 겔로 연결된 화학적 가교점의 사이에 갇혀서 영구히 빠져나올 수 없는 영구적인 얽힘을 의미하며 이를 물리적인 가교라 한다.¹¹ 따라서, 가교 고분자에서 총가교밀도는 탄성적으로 효과적인 화학적인 가교와 영구적인 얽힘에 의한 물리적인 가교의 기여를 합한 것으로 나타낼 수 있다. Fig. 3은 $v_{e,v}$ 값이 증가할수록 실험치가 이론치에 비해 더욱 증가되는 것을, 즉 물리적인 가교의 기여가 커짐을 보여주고 있다.

이와 같은 물리적인 가교가 총가교밀도에 미치는 영향을 자세히 살펴보기 위하여 Flory와 Scanlan에 의해 제안된 식 (11)과 식 (12)을 사용하여 $n_e \cdot T_e$ 를 계산하였다. n_e 는 가능한 물리적인 얽힘의 농도이며, T_e 는 물리적인 얽힘이 화학적인 가교점 사이에 영구히 갇힐 확률이다.^{12,24} Fig. 4는 $v_{e,v}$ 값이 작은 경우에는 물리적인 가교의 영향이 거의 일정한 반면에 어느 값 이상에서는 $v_{e,v}$ 값이 증가할수록 물리적인 가교의 역할이 증가함을 보여주고 있다. 한편, 가교점의 분포에 따른 영향을 살펴보기 위하여 Fig. 5와 같은 2개의 도식적인 망상구조를 가정하였다. 망상구조 I과 II는 동일한 값의 $v_{e,v}$ 를 갖고 있지만 서로 다른 가교점의 분포를 나타내고 있다. 즉, II의 경우는 어느 부분에서는 I보다 더 높은 가교도를 갖고 있으나 다른 부분에서는 매달린 사슬과 같은 결합으로 인해 더 낮은 가교도를 갖고 있어 가교점의 분포가 불균일한 경우를 대표하며 I는 가교점의 분포가 완벽하게 균일한 경우이다. Fig. 4로부터 동일한 값의 경우에는 ρ 값이 큰 경우에 물리적인 가교가 더 많이 일어남을 알 수 있는데 이는 Fig. 5의 II의 경우처

럼 가교점의 분포가 불균일한 경우에 더 많은 물리적인 가교를 포함할 수 있음을 의미한다. 한편, n_e 는 $v_{e,v}$ 의 변화에 대해서 특별한 경향을 보이지 않고 있는데 (Fig. 6) 이는 가능한 물리적인 얽힘은 화학적인 가교도의 높고 낮음에는 크게 의존하지 않음을 의미하며, 동일한 값의 $v_{e,v}$ 인 경우에는 ρ 값이 클수록 가능한 물리적인 얽힘의 농도가 높음을 보여준다. n_e 는 $v_{e,v}$ 에 크게 의존하지 않지만 $n_e \cdot T_e$ 는 $v_{e,v}$ 가 증가할수록 증가한다는 사실은 물리적인 얽힘의 가능성은

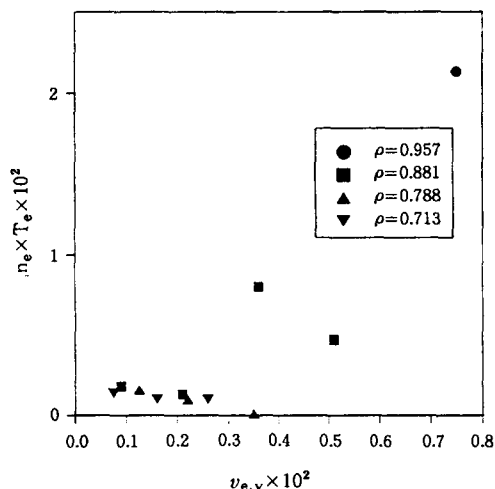
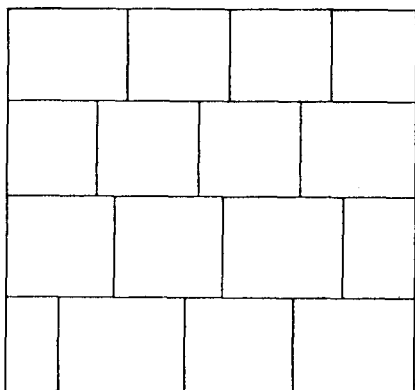


Figure 4. Physical crosslinks vs. chemical crosslinks.

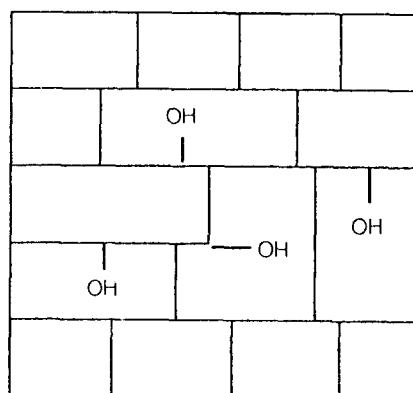
항상 존재하지만 이들이 화학적 가교점 사이에 영구히 갇혀서 물리적인 가교로 기여하기 위해서는 화학적인 가교도가 어느 정도 이상이 되어야 함을 뜻한다. 그리고 상대적으로 3관능성 분자가 많이 사용되어 가교점의 분포가 불균일한 경우에는 $v_{e,v}$ 값이 동일하더라도 가교점의 분포가 균일한 경우보다 물리적인 가교를 더 많이 포함하는 것이다.

가교밀도 및 가교점 사이의 분포 등과 같은 망상구조의 형태가 가교 고분자의 기계적인 성질에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 인장강도는 ρ 값에 관계없이 가교밀도가 높아짐에 따라 증가하였는데 이는 인장강도가 가교점의 분포와는 무관하며 총가교밀도에만 의존함을 의미한다. 한편, 파단신율의 경우에는 특별한 경향을 보이지 않았는데 (Fig. 8), 이를 조금더 자세히 관찰하기 위해 파괴신율 중에 탄성변형과 소성변형의 분율을 식 (13)과 (14)를 이용하여 살펴보았다. 그 결과, 가교밀도가 증가할수록 탄성변형의 분율이 감소하고 소성변형의 분율이 증가함을 알 수 있었다 (Fig. 9). 즉, 망상구조의 가교밀도가 증가함에 따라 가교점의 분포에 상관없이 가교점 사이의 평균거리가 감소하게 되어 탄성변형의 기여가 낮아진 것이다. 그러나 여기서 유의해야 할 점은 이와 같은 결과가 폴리우레탄 망상구조의 탄성적 거동에만 의한 것이 아니라 각 시료의 유리전이온도의 차이에 따른 점성적 특성이 함께 포함

I



II



$$v_{e,v,I} = v_{e,v,II} \\ \rho I < \rho II$$

Figure 5. Schematic diagram of two model networks.

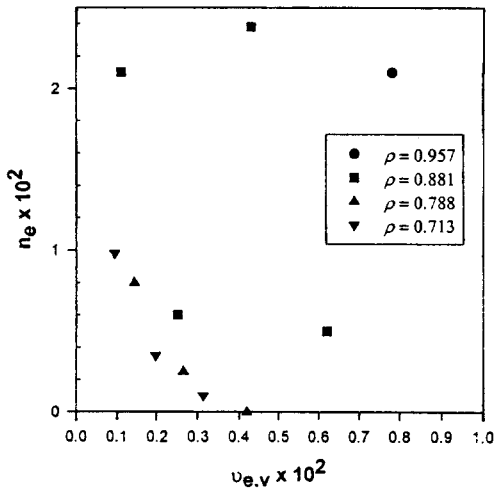


Figure 6. Potential entanglements as a function of chemical crosslinks.

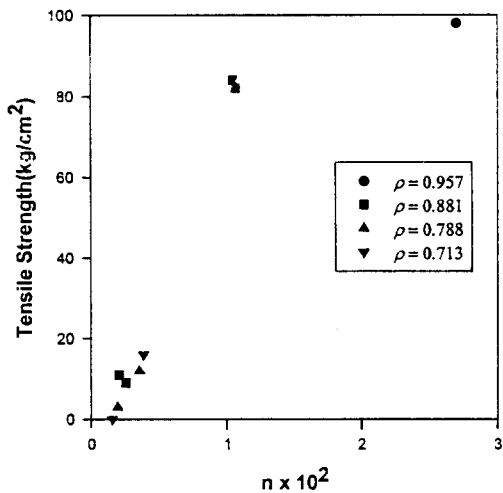


Figure 7. Tensile strength as a function of crosslinks.

되어 나타난 결과라는 것이다. 시료 SA1, SA2, S1 경우에 급격히 인장강도가 증가함을 보여주고 있으며 과단신율의 경우에도 특이한 결과를 보여주는데, 이는 이들 시료의 망상구조에 있어서의 차이에만 기인하는 것이 아니라 시료들 사이의 유리전이온도의 차이로 인한 점탄성거동의 차이에도 기인한다고 볼 수 있다. 따라서, 가교 고분자의 망상구조 형태와 그에 따른 기계적인 특성을 정확히 분석하기 위해서는 망상구조에서 이와 같은 점성적인 요인을 배제하고 탄

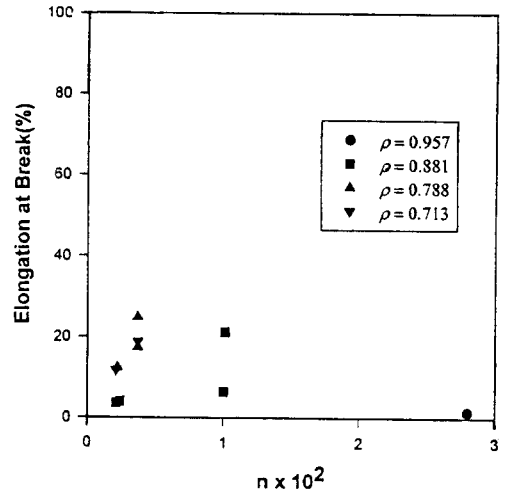


Figure 8. Elongation at break as a function of crosslinks.

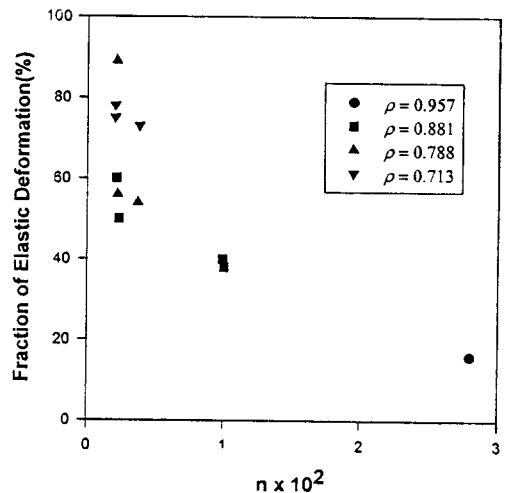


Figure 9. Fraction of plastic deformation as a function of crosslinks.

성적인 거동만을 조사하여야 하는데 이를 위해서는 각 시료가 완전히 동등한 탄성적인 상태에 있어야 할 것이다. 이와 같은 조건을 충족시키기 위해서는 각 시료를 유리전이온도보다 일정한 온도이상에서 (최소한 유리전이온도보다 30 °C 이상 높은 온도) 인장시험을 수행하거나, 용매를 사용하여 평형의 팽윤상태 하에서 인장시험을 수행하여야 할 것이다.²⁵ 하지만 현실적인 여건의 어려움으로 실제 그와 같은 조건하에서의 수행이 매우 어려우므로 이에 대한 해결점을

강구 중이다.

고분자 물질에 있어서 유리전이온도의 중요성은 이미 잘 알려져 있다. 유리전이온도에 따라 고분자 재료의 실제 적용온도 및 적용분야가 크게 달라지므로 가교 고분자에 있어서 망상구조의 형태가 유리전이온도에 어떠한 영향을 미치는가를 관찰하는 것은 대단히 중요하다. 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 측

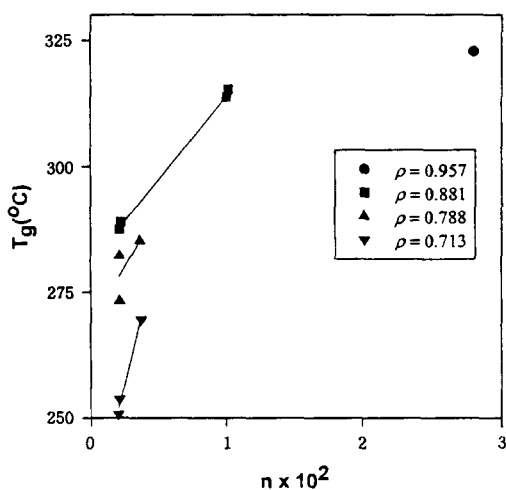


Figure 10. Glass transition temperature as a function of crosslinks.

정한 가교폴리우레탄의 유리전이온도는 예상했던 바와 같이 조성이 변함에 따라 크게 변함을 보여주고 있다 (Fig. 10). ρ 와 r 의 증가는 유리전이온도를 증가시키고 있는데 이를 조금 더 자세히 살펴보기 위하여 가교밀도와와의 관계를 살펴보면 -앞에서 설명된 인장시험의 결과가 ρ 에 관계없이 가교밀도에만 의존하는 것과는 다르게 - 가교밀도가 증가함에 따라 유리전이온도가 증가하였고 동일한 가교밀도를 갖는 망상구조라 하여도 ρ 가 클수록 유리전이온도가 높음을 알 수 있었다. 같은 가교밀도를 갖는 망상구조라도 ρ 값이 큰 경우는 가교제인 TMP가 상대적으로 많이 사용되어 부분적인 가교밀도는 높으나, 동시에 매달린 사슬과 같은 결합도 많이 있으므로 가교점의 분포가 매우 불균일하다고 할 수 있다. 이는 Fig. 5의 망상구조 II와 같은 경우라 할 수 있는데, 이 때의 전체적인 평균 가교밀도는 망상구조 결합도 적고 부분적인 가교밀도도 적은 Fig. 5의 망상구조 I의 경우와 같게 된다. Fig. 5의 망상구조 II와 같은 경우가 망상구조 I의 경우보다 더 높은 유리전이온도를 나타내는 이유는 II의 경우에 부분적으로 가교밀도가 높을 뿐 아니라 매달린 사슬의 대부분이 가교제인 TMP의 -OH기인데 이 -OH기가 우레탄기와의 수소결합에 참여하여 사슬의 유동성을 감소시키기 때문인 것으로 생각된다.¹⁰

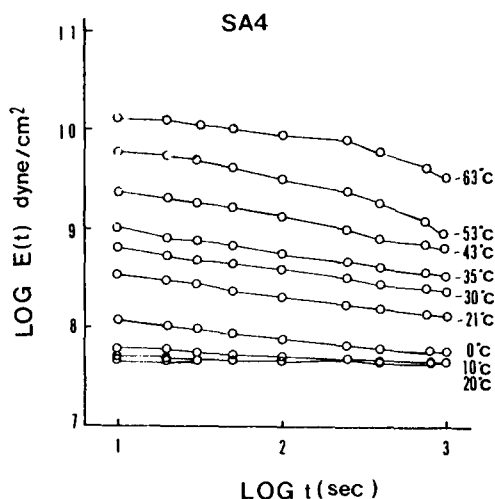
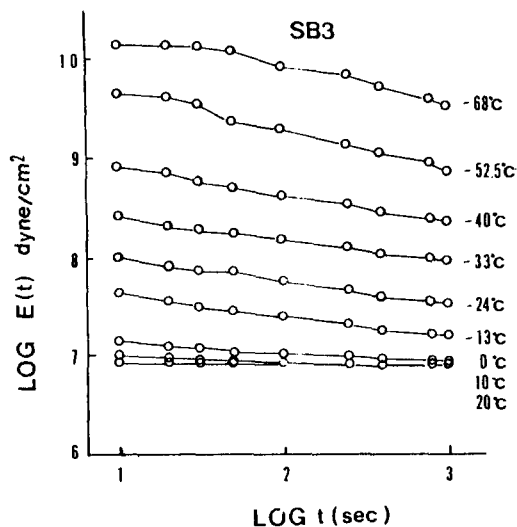


Figure 11. Creep of specimen SA4 and SB3.

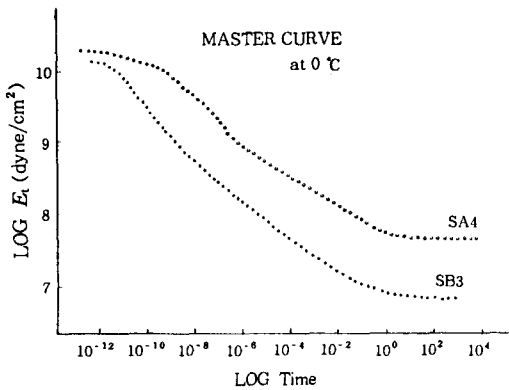


Figure 12. The comparison of master curve of SA4 and SB3.

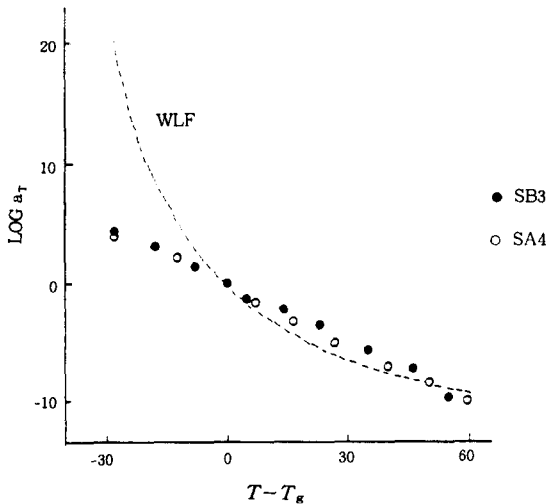


Figure 13. Shift factors as a function of $T - T_g$.

고분자 재료와 같은 점탄성 물질들은 시간과 온도에 의존하는 거동을 나타내므로 응력완화나 크리프 현상들의 분석을 통하여 그들의 점탄성 거동을 조사하는 것이 중요하다. 앞에서 설명한 바와 같이 가교 고분자의 총가교밀도는 화학적인 가교와 물리적인 가교의 합으로 나타낼 수 있는데, 이때 화학적인 가교와 물리적인 가교 그리고 총가교밀도가 각각 어떻게 응력완화 현상에 영향을 미치는지를 크리프 시험을 통하여 분석하고자 하였다. 이를 위해서 Table 2에서 총가교밀도(n) 값은 거의 비슷하나 화학적인 가

교밀도(v_e, v_v) 값이 다른 2개의 시료, SA4와 SB3에 대하여 크리프 시험을 수행하였다. 10개의 각기 다른 온도에서 Gehman torsional tester를 이용하여 일정한 응력을 가하고 그에 따른 각각의 변형을 10초, 100초, 1000초에 걸쳐 측정된 후에 탄성률로 전환시킨 결과가 Fig. 11이다. 그리고, 이를 0 °C를 기준으로 하여 수평이동시켜서 Fig. 12와 같은 master curve를 얻었다. 그림에서 보는 바와 같이 SA4의 경우, 즉 물리적인 가교의 기여가 상대적으로 더 많은 경우에 시간에 따른 변형 의존성이 낮음을 알 수 있었다. 그러나, SA4와 SB3의 유리전이온도가 서로 다르므로 정확한 비교가 될 수 없을 것이다. 즉, SA4의 경우에 상대적으로 높은 물리적인 가교의 기여 때문에 시간에 따른 변형의존성이 낮은 것이 아니라 SB3에 비해서 유리전이온도가 상대적으로 높기 때문일 수도 있다. 서로 다른 유리전이온도의 효과를 배제하고 물리적인 가교와 화학적인 가교의 역할만을 비교하기 위하여 각각을 유리전이온도를 기준으로 하여 이동인자(shift factor)를 비교하여 보았다(Fig. 13).²⁶ 이동인자는 SA4와 SB3에 상관없이 $T - T_g$ 에만 의존하고 있는데, 이는 가교 폴리우레탄에 있어서 점탄성 거동은 온도를 각각의 유리전이온도를 기준으로 하여 정상화시켰을 경우에 화학적인 가교나 물리적인 가교에 의존하는 것이 아니라 그들의 합인 총가교밀도에 의존한다는 것을 의미한다.

결 론

본 연구에서는 일련의 가교 폴리우레탄을 합성하고 그들의 제반 특성을 망상구조형성이론을 이용하여 분석하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

팽윤실험으로부터 얻은 실험적인 가교밀도는 이론적인 화학적 가교밀도보다 항상 높는데 그 이유는 물리적인 얽힘이 가교점 사이에 영구히 갇혀서 탄성적인 거동에 기여하는 물리적인 가교로 작용하기 때문이다. 이와 같은 물리적 가교는 화학적 가교도가 증가할수록 그 기여도가 증가하였으며, 동일한 화학적 가교밀도에서는 가교점의 분포가 불균일하며 매달린 사슬이 상대적으로 많은 경우에 더 많은 물리적 가교가 발생하여 결과로 총가교도가 증가하였다. 가교 폴리우레탄의 기계적인 성질 중에 인장강도는 가교밀도

가 증가할수록 증가하였으며 과단신율 중에 탄성변형의 분율은 가교밀도가 높아질수록 감소하였다.

유리전이온도는 가교밀도가 증가함에 따라 급격히 증가하였으며, 같은 가교밀도라 할지라도 ρ 값이 클수록, 즉 TMP가 상대적으로 많이 사용되어 매달린 사슬의 수가 많고 가교점의 분포가 불균일할 때 높은 유리전이온도를 나타내었다. 한편, 크리프 현상과 같은 점탄성 거동은 서로 다른 시료에 대하여 각각의 유리전이온도를 기준으로 하여 정상화시킨 후에 비교하여 본 결과 화학적인 가교나 물리적인 가교의 상대적인 기여도에 상관없이 총가교밀도에 의존함을 발견할 수 있었다.

감사의 글: 이 연구는 한국과학재단 (KOSEF 923-1000-003-2)의 지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Dusek and W. J. MacKnight, in "Crosslinked Polymers", R. A. Dickie, S. S. Labana, and R. S. Bauer, Eds., ACS Symp. Ser. No. 367, ACS, Washington, D.C., 1988.
2. K. Dusek, M. Ilavsky, and S. Stokrova, in "Crosslinked Epoxies", B. Sedlacek and J. Kahovec, Eds., Berlin, 1987.
3. M. Gordon and S. B. Ross-Murphy, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 1 (1975).
4. K. Dusek, *Brit. Polym. J.*, **17**(2), 185 (1985).
5. K. Dusek, *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 1 (1986).
6. P. J. Flory, *Chem. Revs.*, **35**, 51 (1944).
7. J. Scanlan, *J. Polym. Sci.*, **43**, 501 (1960).
8. L. C. Case, *J. Polym. Sci.*, **45**, 397 (1960).
9. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes: Chemistry and Technology", 4th Ed., Wiley-Interscience, New York, 1979.
10. T. Hur, J. A. Manson, and L. H. Sperling, *J. Polym. Sci.*, **27**, 2251 (1989).
11. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1992.
12. J. K. Yeo, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3977 (1981).
13. C. P. Smith, J. W. Reisch, and J. M. O'Connor, *Polyurethane World Congress*, 313 (1991).
14. P. J. Manno, in "Urethane Chemistry and Applications", K. N. Edwards, Ed., ACS Symp. Ser. No. 172, ACS, Washington, D.C., 1981.
15. R. P. Foss, W. Tam, and F. C. Zumsteg, *Polym. Prepr.*, **32**, 76 (1991).
16. H. E. Marsh, S. Y. Chung, G. C. Hsu, and C. J. Wallace, in "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", S. S. Labana, Ed., Academic Press, New York, 1977.
17. L. C. Case, "Biological and Synthetic Polymer Networks", O. Kramer, Ed., Elsevier Applied Science, New York, 1988.
18. D. S. Pearson and W. W. Graessley, *Macromolecules*, **13**, 1001 (1980).
19. M. Ilavsky and K. Dusek, *Polymer*, **24**, 981 (1983).
20. A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc.*, **A222**, 542 (1954).
21. J. H. Hogkin, F. J. Martinelli, J. Heller, and H. E. Marsh, *Polym. Preprint*, **12**(1), 598 (1971).
22. N. R. Langley, *Macromolecules*, **1**, 348 (1968).
23. S. M. Aharoni and S. F. Edwards, *Macromolecules*, **22**, 3361 (1989).
24. N. R. Langley and K. E. Polmanteer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1023 (1974).
25. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. P. Bucknall, "Principles of Polymer Engineering", Oxford University Press, New York, 1988.
26. A. Maconnachie, G. Allen, and R. W. Richards, *Polymer*, **22**, 1157 (1981).