

열가소성 폴리우레탄으로 개질된 폴리카보네이트에서 TPU의 열분해

권희진 · 차윤중* · 최순자†

인하대학교 공과대학 화학공학과, *(주)백산 기술연구소

(1999년 8월 5일 접수)

Thermal Degradation of Thermoplastic Polyurethane Modified with Polycarbonate

Hoe-Jin Kwon, Yoon-Jong Cha*, and Soonja Choe†

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Polymer Science and Engineering,
Inha University, Yonghyun-dong 253, Incheon 402-751, Korea

*BAIKSAN CO. LTD., Ansan, Kyunggido

†e-mail : sjchoe@dragon.inha.ac.kr

(Received August 5, 1999)

요약: 경질 사슬(HS) 함량이 각각 35.5 (TPU-35)와 53.4 wt% (TPU-53)인 열가소성 폴리우레탄(TPU)으로 개질된 폴리카보네이트(PC)의 열분해 특성을 DSC, GPC 및 FT-IR로 연구하였다. 경질 사슬 함량이 큰 TPU의 T_g 가 높게 나타났으며, PC/TPU 블렌드에서 HS 함량에 관계 없이 열처리 온도와 TPU 함량이 증가함에 따라 PC의 T_g 가 감소하였다. 이는 열처리에 따른 열가소성 TPU물질의 열분해 현상에 기인한 것인데, PC/TPU-35 블렌드는 240 °C에서, PC/TPU-53은 250 °C에서 관찰되었다. DSC로 측정된 열분해 온도는 GPC에 의한 블렌드 조성별 분자량과 분자량 분포도 및 점도 측정으로도 재확인되었다. PC/TPU-35와 PC/TPU-53의 두 가지 블렌드를 열분해 온도의 전·후에서 가열한 시료를 FT-IR로 분석한 결과, PC의 카르보닐 스트레칭은 1774 cm^{-1} , TPU는 1732와 1704 cm^{-1} 에서 나타났으며, 블렌드에서는 두 가지 구성물질의 특성피크(카르보닐기와 N-H 그룹)에 변화가 없는 것으로 보아, 두 가지 블렌드 사이의 분자간 상호작용이나 에스테르 교환반응의 가능성이 없는 증거로 생각된다. 아울러 분해 온도 이전에서 가공된 시료의 두께 의존성 충격강도 및 굴곡강도를 측정하고, 상 형태학과도 비교하였다.

ABSTRACT: Thermal degradation of thermoplastic polyurethane modified polycarbonate has been investigated by means of DSC, GPC and FT-IR techniques. The polyurethanes used in this study are TPU-35 and TPU-53 containing 35.5 and 53.4 wt% of hard segments, respectively. The more content of hard segment, the higher the glass transition temperature (T_g) of TPU was observed. On the other hand, the T_g of the TPU modified PC decreased with the content of TPU and the annealing temperature regardless of the hard segment contents. The latter behavior may arise from the thermal degradation of TPU upon annealing process: the observed thermal degradation temperatures were at 240 and 250 °C for the PC/TPU-35 and PC/TPU-53, respectively. The molecular weight, molecular weight distribution and viscosity agree well with the DSC measurement, which implicates a thermal degradation of TPU. In addition, thermal stability of the TPU modified PC linearly decreased with an incorporation of TPU. Transesterification or any interaction was not observed using FT-IR: the evidence was no frequency shift or any variance between the carbonyl stretching and NH group. For the specimens prepared below the degradation temperature, the enhancement of the thickness dependent impact strength of the PC/TPU blend was observed, and the morphology of the two blends was compared.

Keywords: thermoplastic polyurethane (TPU), polycarbonate (PC), annealing, thermal degradation, molecular weight, viscosity, phase morphology.

서 론

폴리카보네이트(PC) 수지는 엔지니어링 플라스틱의 하나로서 다른 열가소성 수지와 달리 치수안정성이 좋고, 높은 충격강도, 내열성, 강인성 및 우수한 전기적 특성을 나타내어 전기·전자재료, 산업기계부품, 자동차 부품 및 가정용품 분야 등에 다양한 용도로 사용되고 있다.^{1,2} 반면에 비교적 고가이며, 용융점도가 높아 성형성이 좋지 않고 두께의존성 충격강도를 나타내는 단점을 지니고 있어, 비교적 유동성이 좋으며 저가인 폴리스티렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체 및 폴리에틸렌(PE) 등의 범용수지와 블렌딩하여 PC의 단점을 보완하는 연구가 지속적으로 진행되고 있다.³⁻⁵ 그러나 이들 블렌드는 열변형온도가 떨어지고, 비상용성 혹은 부분적인 상용성 등에 의한 상분리 현상이나 제품의 수명을 저해시키는 요인인 표면 크랙이 형성되는 단점이 있다. 이러한 단점은 열가소성 탄성체를 PC 매트릭스에 적절하게 분산시켜 성형온도와 유리전이온도를 낮춤으로써 해결할 수 있는데, 근래에 열가소성 폴리우레탄 탄성체(TPU)를 활용하여 성형온도, 표면 크랙, 스크래치, 내화학성, 두께의존성 충격강도를 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶⁻⁸

TPU는 디이소시아네이트와 사슬연장제의 반응에 의해 형성된 경질 사슬과 폴리에테르 혹은 폴리에스터의 연질 사슬로 구성되어 있으며, 제조시 사용되는 폴리올, 디이소시아네이트 및 사슬연장제의 함량과 구조에 따른 상용성이나 비상용성, 이들 분자 사이에 존재하는 분자간 상호작용, 또는 분자 구성 요소에 따른 다양한 물성에 대한 연구가 활발하다.⁹⁻¹⁴ 특히 TPU를 구성하고 있는 성분 중 폴리올은 상온 이하의 유리전이온도(T_g)를 갖는 무정형 재료로서 탄성체적인 저온 특성을 발현하며 그 함량과 구조에 따라 다양한 물성을 나타낸다.

Fambri 등은 toluene diisocyanate(TDI), poly(propylene glycol)(PPG), poly(carbonate diol), 그리고 사슬연장제로 1,4-butanediol(BD)을 사용하여 합성한 TPU와 비스페놀 A로부터 제조된 PC 블렌드는 부분적으로 상용성을 나타내며, PC의 성형가공성과 충격강도가 보완되었다고 보고하였다.⁸ 지금

까지의 연구는 방향족 디이소시아네이트계로 합성한 TPU를 사용한 경우가 많고, 두께의존성 충격강도나 지방족 디이소시아네이트계 TPU를 이용한 PC의 용도를 개발하는데 심각한 방해요소로 작용하는 가수분해에 관한 연구는 미진한 실정이다. 폴리에스테르 우레탄의 카보네이트 그룹은 자동촉매에 의한 반응으로 파생된 산에 의해 취약한 경향을 보여 가수분해가 쉽게 일어나기도 한다.¹⁵⁻¹⁷ 반면에 PC는 고온(300~330 °C)의 rheometer 용기에서 가열되었을 경우 열분해되어 사슬이 끊어지는 현상이 분자량 측정으로 보고되었다.¹⁸

본 연구에서는 PC의 가장 큰 단점이 되는 두께의존성 충격강도를 향상시킬 목적으로 용융 블렌딩에 의해 TPU로 개질된 PC 블렌드를 준비하는 과정에서 일으킬 수 있는 열분해 현상을 열처리 온도에 따라 일어나는 변화로 관찰하였다. 열분해에 따른 물성 변화는 DSC와 GPC를 이용한 유리전이온도, 분자량, 분자량 분포도 및 점도 측정으로 고찰하였으며, FT-IR을 이용한 관능기의 변화로부터 두 물질 사이에 존재하는 분자간 상호작용이나 에스테르 교환반응의 가능성을 조사하였다. 또한 분해온도 이하에서 용융블렌딩한 시료의 두께의존성 충격강도 및 굴곡강도를 조사하였다. 특히 PC는 polyamide, polyester 및 TPU와 고온에서 등은 열처리 온도나 시간에 따라 에스테르 교환반응이¹⁹ 일어나는 경향이 있으므로, 본 블렌드의 열처리 온도 변화에 대한 열적 특성 및 정성분석을 통하여 분자간 에스테르 교환반응의 가능성을 연구하였다. 또한 이들 블렌드의 상 형태학을 통하여 기계적 성질과 비교하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 시료는 모두 상업용 제품으로 그 특성은 Table 1에 나타내었다. PC는 삼양사에서 제조된 bisphenol A류의 폴리카보네이트(PC 3022)를 사용하였고, TPU는 SK Chemical사의 S-100 series를 사용하였다. 두 가지 폴리우레탄(TPU-35와 TPU-53)은 분자량 2000인 폴리에스테르계 폴리올(PBA)을 각각 64.5와 46.6 wt% 함유하고, 경질 사슬로서 내 황변성이 좋은 hexamethylene diisocyanate를 각각 28.2와 40.8 wt% 함유한

Table 1. Physical Properties of TPU and PC Used in this Study

characteristics	polymer		
	PC	TPU-35	TPU-53
specific gravity (g/cm ³)	1.20	1.20	1.23
shore A hardness	-	85	98
tensile strength (g/cm ²)	680	430	540
elongation at break (%)	120	650	510
T_g (°C) $\tan \delta$ E'' DSC	173	-26	- 4
	162	-32	-18
	152	-34	-26

시료이다. TPU 합성에 있어서 사슬연장제로는 1,4-butanediol을 사용하였다. 전자 (TPU-35)는 경질 사슬 함량이 35.5 wt%이고, 후자 (TPU-53)는 경질 사슬 함량이 53.4 wt%인 시료이다. 이들 구성성분들의 구조식을 Table 2에 나타내었다.

블렌딩. PC와 TPU 블렌드는 PC를 개질할 목적으로 만들었기 때문에, PC 매트릭스에 소량의 열가소성 탄성체가 첨가되는 혼합비를 질량비로 100/0, 95/5, 90/10, 80/20 및 70/30으로 하였다. 두 가지 구성물의 혼합은 Brabender사의 모델 PL-2000을 사용하여 바렐온도를 200, 210, 220 °C, 2축 스크류를 50 rpm으로 고정하여 용융 블렌딩한 후 펠렛 모양으로 만들었다.

분석. Polymer Laboratories사 모델명 DMTA MK-III를 사용하여 진동수 1 Hz, 승온속도를 4 °C/min로 하여 -150에서 200 °C 온도범위에서 저장탄성율 (E'), 손실탄성율 (E'') 및 damping $\tan \delta$ 를 굽힘 (bending) 모드에 의해 조사하였다. DMTA 실험을 위한 시편은 가열프레스에서 3500 psi의 압력과 200 °C 온도에서 5분간 압축성형한 후 공기중에서 냉각하여 사용하였다.

TPU 함량 및 가열온도 등에 따른 열적 변화의 특성을 Perkin-Elmer사의 DSC-7을 이용하여 조사하였다. 먼저 열이력을 제거하기 위하여 모든 시료에 대하여 1차로 상온에서 원하는 온도까지 20 °C/min로 승온시켜 5분간 가열시킨 다음, 상온까지 급냉하여 이 온도에서 15분 동안 유지시킨 다음 1차와 동일한 조건으로 가열하여 유리전이온도 부근에서의 흡열 피이크의 변화를 관찰하였다.

PC/TPU 블렌드의 열안정성 반응거동을 조사하기

Table 2. Chemical Structures of the Constituents in TPU

soft segment	PBA ($M_w=2000$)	$\text{H}-\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n-\text{OH}$
hard segment	HDI 1,4-butane-diol	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$

위하여 Perkin-Elmer사의 TGA-2를 사용하여 무게 감소 현상을 조사하였는데, 시료 약 10 mg을 알루미늄 용기에 넣은 후 질소 분위기 하에서 20 °C/min의 승온 속도로 30에서 700 °C까지 가열하였다. 고온에서 가열함에 따라 PC와 TPU 사이에 일어날 수 있는 화학반응 (열분해반응이나 에스테르 교환반응)의 가능성을 조사하기 위하여 일정시료를 DSC sample 팬에 넣어 DSC 가열로에서 220에서 265 °C까지 가열하였다. 가열한 시료는 FT-IR을 이용하여 각각 카르보닐 신장과 N-H 그룹의 진동수 변화, 그리고 GPC (gel permeation chromatography)를 통하여 시료물질의 분자량, 분자량 분포도 및 점도 변화를 관찰하였다. 분석기기는 Bruker사 FT-IR 48 분광기를 사용하였으며, 30번 반복하여 평균한 후 스펙트럼을 수집하였다. 또한 가열온도에 따른 분자량과 점도 변화를 Waters사의 510 HPLC 펌프, 410 differential refractometer와 Viscotec사의 T50 differential viscometer를 연결한 GPC를 사용하여 측정하였다. 가공 온도에 따른 열분해 현상이 일어나기 이전의 온도에서 준비된 PC/TPU 블렌드의 충격강도와 굴곡강도를 조사하였다. 충격강도는 Yasuda Seiki사 notched Izod impact testing machine을 사용하였으며, 두께에 따른 충격강도를 측정하기 위해 3.2와 5.2 mm의 두 가지 시편을 사용하였다. 굴곡강도 및 굴곡 모듈러스는 Instron사의 UTM 4465 모델을 사용하여 ASTM D 790 규격에 따라 실험하였다. 또한 이들 블렌드의 형태학적 특성을 분석하기 위하여 Joel사의 주사전자현미경 (scanning electron microscopy : SEM) JSM-840A 모델을 사용하였다. 시료를 액체 질소에서 파단한 후 주사 전자빔으로부터 local charging을 막기 위해 전도성이 높은 물질인 금으로 코팅하였으며 20 kv의 가속전압에서 측정하였다.

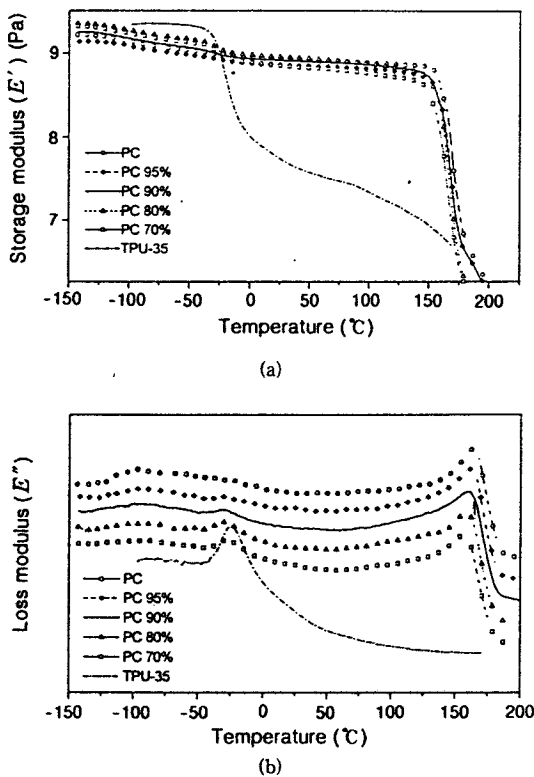


Figure 1. DMTA thermogram of PC/TPU-35 blend. (a) Storage (E') and (b) Loss modulus (E'').

결과 및 고찰

연질 및 경질 사슬 함량이 서로 다른 두 가지 열가소성 폴리우레탄 (TPU)과 폴리카보네이트 (PC)의 유리전이온도 (T_g)를 관찰하기 위하여 DMTA와 DSC를 사용하였다. Figure 1과 2는 TPU와 이들로 개질된 PC 블렌드 시료에 대한 DMTA 결과로써 E' 과 E'' 를 각각 나타내었다. 특히 Figure 1(a)와 2(a)는 실험결과를 그대로 그렸고, Figure 1(b)와 2(b)는 이들의 α 와 β 피이크의 위치를 관찰하기 위하여 실험결과를 수직으로 평행이동하였다. 먼저, 경질 사슬 함량이 35.5 wt% 함유된 TPU-35 (Figure 1)는 -32 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유리전이온도로 해석되는 E'' 피이크가 나타났으며, 경질 사슬 함량이 53.4 wt% 함유된 TPU-53 (Figure 2)은 -18 $^{\circ}\text{C}$ 에서 TPU-35의 T_g 보다 폭이 넓은 E'' 피이크가 나타났다. 경질 사슬 함량이 높은 TPU-53은 그 함량이 낮은 것보다 약

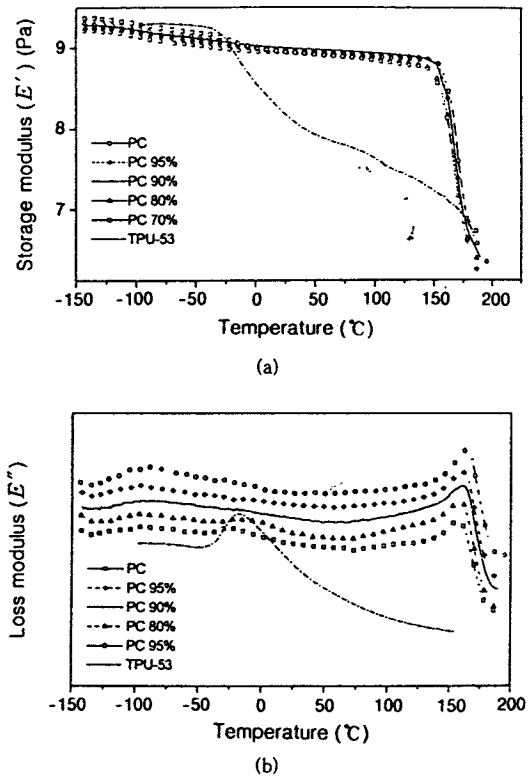


Figure 2. DMTA thermogram of PC/TPU-53 blend. (a) Storage (E') and (b) Loss modulus (E'').

14 $^{\circ}\text{C}$ 높은 온도에서 T_g 피이크를 보였는데, 이는 경질 사슬 함량의 차이에서 빚어진 결과로 여겨진다. 반면에 PC는 162 $^{\circ}\text{C}$ 근처에서 유리전이온도인 α 전이 피이크가, -92 $^{\circ}\text{C}$ 에서 β 피이크가 관측되었다. PC/TPU-35가 95/5인 블렌드인 경우, 유리전이온도가 각각 162와 -32 $^{\circ}\text{C}$ 에서 관측되었는데, 이는 블렌드 조성물 고유의 유리전이온도 값으로 비상용성 블렌드 고유의 특성을 나타내고 있다. TPU-35 함량이 증가(10% 이상)함에 따라서 PC와 관련된 T_g 값 (E'' 으로 측정)이 약 9 $^{\circ}\text{C}$ 낮은 온도로 이동하면서 피이크의 폭이 넓어진 것으로 보아 TPU-35가 희석제로서 영향을 주어 PC의 T_g 가 감소된 것으로 사료된다. 반면에 TPU-53은 -32 $^{\circ}\text{C}$ 에서 이 물질의 고유 유리전이온도가 변화없이 관측되었다. PC의 β 전이 피이크는 거의 일정한 값을 나타내어, TPU-35에 대한 영향이 전혀 없는 것으로 나타났다. 이 현상은 고분자의 유리전이온도는 다른 고분자가 희석제로 작

용해 분자간 자유부피가 증가되면서 T_g 가 감소하는 반면에, 사슬 내부 회전에 의한 거동을 보이는 β 전이에는 영향을 주지 않는 결과로 여겨진다.

PC/TPU-53의 경우 TPU-53 함량이 증가함에 따라 PC의 T_g 는 6 °C까지 낮은 온도로 이동하였으며, PC의 β 전이 피크는 전혀 이동이 없어 PC/TPU-35 블렌드와 유사한 경향을 나타내었다. DMTA와 DSC로 측정된 순수 고분자, 그리고 PC/TPU-35 및 PC/TPU-53 블렌드의 유리전이온도로부터 이 두 블렌드는 서로 상용성이 없으며, 이에 대한 데이터를 Table 1에 기록하였다. 또한 TPU 함량에 따라 PC의 유리전이온도가 낮은 온도로 이동하고 우레탄과 PC의 카보네이트기 사이의 부분적 상호작용과 chain mobility의 증가에 따라 E' 은 커지는 현상이 보고되었으나,^{8,19} 본 연구에서는 부분적 상호작용은 없는 것으로 판단된다.

Figure 3(a)와 3(b)는 각각 PC/TPU-35와 PC/TPU-53 블렌드에서 열처리 온도에 따른 PC의 T_g 를 TPU 함량에 따라 나타낸 그림이다. 열처리 온도가 증가하여도 T_g 의 변화가 나타나지 않는 PC는 열적으로 안정한 것으로 나타난다. PC/TPU-35와 PC/TPU-53 두 블렌드에서는 등은 열처리 온도가 각각 220과 230 °C까지 증가되어도 PC 매트릭스에 TPU가 함유된 분율만큼의 유리전이온도 감소가 관찰되었다. 그러나 이들 두 블렌드 시료에 대한 열처리 온도가 각각 240과 250 °C 이상일 경우 PC 관련 유리전이온도가 모든 블렌드 조성에서 점차 낮은 온도로 이동되는 경향을 보이고 있는데, 이는 열분해하여 분자량이 적어진 TPU가 PC 매트릭스에서 희석제 역할을 한 것으로 판단된다.

두 블렌드 모두 TPU의 함량이 많고 열처리 온도가 높을수록 T_g 의 감소 폭이 더 커졌는데, 이는 열처리에 따른 TPU의 열분해된 저분자량 물질이 더 많이 함유된데서 비롯된 결과로 생각된다. 또한 PC/TPU-53 블렌드는 PC/TPU-35 블렌드에서 관찰된 T_g 감소보다 적은 온도변화가 나타났는데, 이는 같은 열처리 온도에서 경질 사슬 함량이 많은 TPU-53의 열분해되는 양이 적어 희석제 역할도 적게 나타나는 것으로 사료된다. 특히 두 블렌드가 250 °C 이상에서 등은 열처리되었을 때에는 T_g 변화의 폭이 현저히 커졌는데, 이는 일정 온도 이상에서는 TPU의 분해속

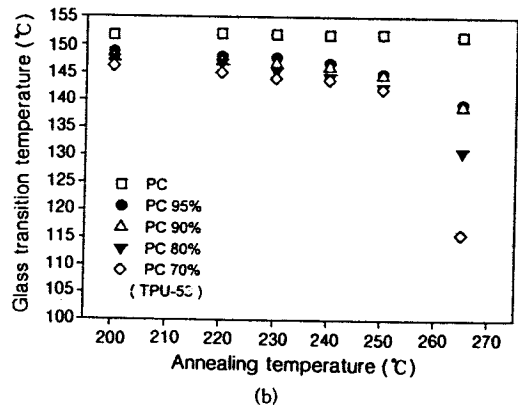
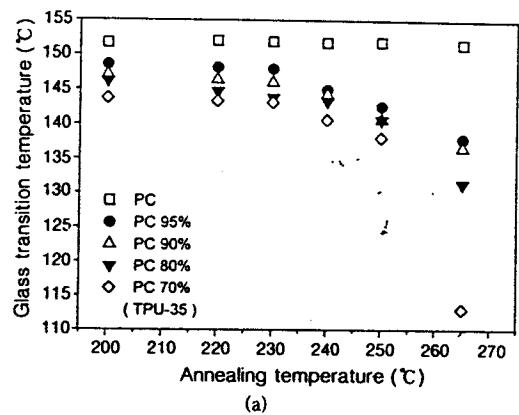


Figure 3. Glass transition variations of polycarbonates in the blends according to the annealing temperatures. (a) PC/TPU-35 blend and (b) PC/TPU-53 blend.

도가 현저히 빨라지고 있음을 나타낸다.

열분해에 의한 TPU의 변질은 분자량 감소나 분자량 분포도의 변화로 측정될 수 있는데, 이의 변화를 GPC로 조사하였다. 또한 고온에서 우레탄기가 분해할 때 발생할 수 있는 히드록시기와 카보네이트기와 의 사이에서 일어나는 에스테르 교환반응의¹⁸ 가능성도 배제할 수 없는데, 이를 위해 FT-IR로 두 구성물질 사이에 일어날 수 있는 상호작용을 조사하였다.

Figure 4(a), 4(b), 및 4(c)는 DSC 시료 용기에 넣은 PC/TPU-35 시료를 DSC 가열로에 넣고, 각각의 일정 온도(220, 240, 265 °C)에서 5분 동안 가열한 후 분자량과 분자량 분포도를 측정한 GPC 곡선이다. 이 그림에서 보듯이, 열처리 온도가 220과 240 °C일 때는 GPC 곡선(Figure 4(a)와 4(b))의

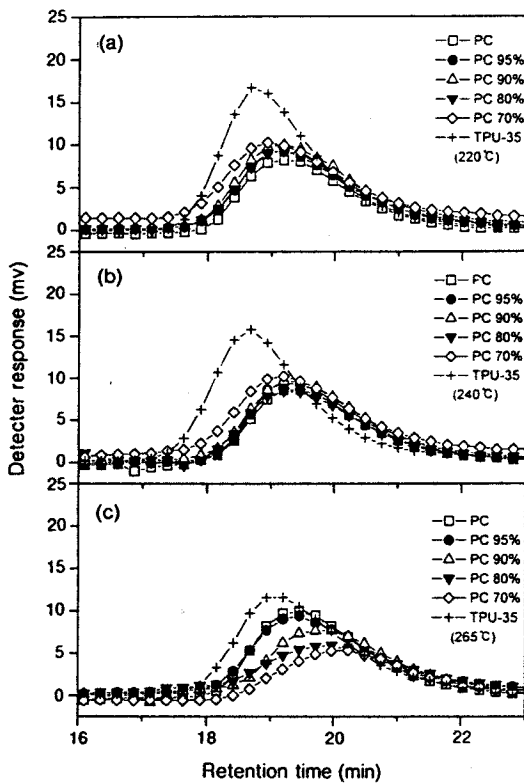


Figure 4. Molecular weight variations of PC/TPU-35 blend according to the annealing temperatures at (a) 220, (b) 230, and (c) 265 °C.

elution volume에 약간의 변화가 관찰되었으나, 265 °C의 가열온도 (Figure 4(c))에서는 분자량이 현격하게 감소하고 분자량 분포도가 넓게 변하고 있음을 보여주고 있다.

Figure 5는 PC/TPU-53 블렌드의 열처리에 따른 분자량 측정의 결과를 도시한 그래프이다. 이 그림에서도 열처리 온도가 220과 250 °C (각각 Figure 5 (a), 5(b))에서는 블렌드의 분자량에 약간의 변화가 나타나더니, 265 °C의 열처리 온도 (Figure 5(c))에서는 GPC 곡선의 폭이 넓어지며 낮은 분자량 쪽 (통과부피가 큰 쪽)으로 이동하고 있음을 보여주고 있다. 위에서 관찰된 현상은 열처리에 따라 분해된 TPU가 PC 매트릭스에 회석제로 작용하여 이 블렌드의 평균 분자량이 감소한 결과로 생각된다. 수치적으로 분자량 변화가 크게 나타나지는 않았으나 이와 같은 경향이 용액 점도 측정에서도 나타났다.

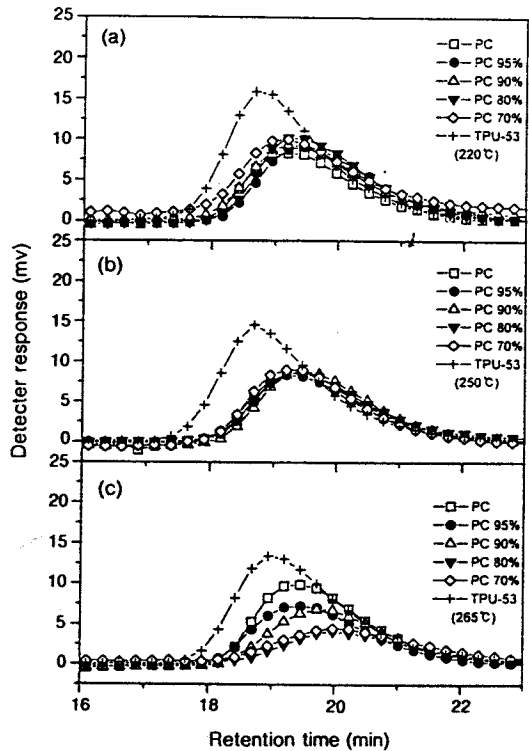


Figure 5. Molecular weight variations of PC/TPU-53 blend according to the annealing temperatures at (a) 220, (b) 240, and (c) 265 °C.

Figure 6(a)와 6(b)는 열처리에 따른 순수한 PC, TPU와 대표적으로 10%의 TPU가 함유된 블렌드의 중량 평균 분자량과 점도 변화를 각각 도시하였다. 먼저, 순수한 PC의 경우 열처리 온도 변화에 따라 분자량이나 점도 변화가 나타나지 않아 열적으로 안정함을 나타내고 있다. TPU-35와 TPU-53의 경우 열처리 온도가 240과 250 °C로 증가함에 따라 분자량과 점도 모두 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 265 °C의 열처리 온도에서 이들 두 물질의 분자량과 점도 모두 급격하게 감소함을 관찰할 수 있다. 블렌드에서는 수치적으로 큰 차이를 나타내지는 않았으나 이 두 온도를 기점으로 줄어드는 경향을 나타내었다. 그러므로 열처리에 의해 분해한 TPU가 PC 매트릭스에 회석제로 작용하여 PC의 유리전이온도를 감소시키는 것은 물론 PC/TPU 블렌드의 평균 분자량과 용액점도가 줄어들고, 분자량 분포도도 넓어짐으로써 블렌드의 열분해 현상을 재확인하였다.

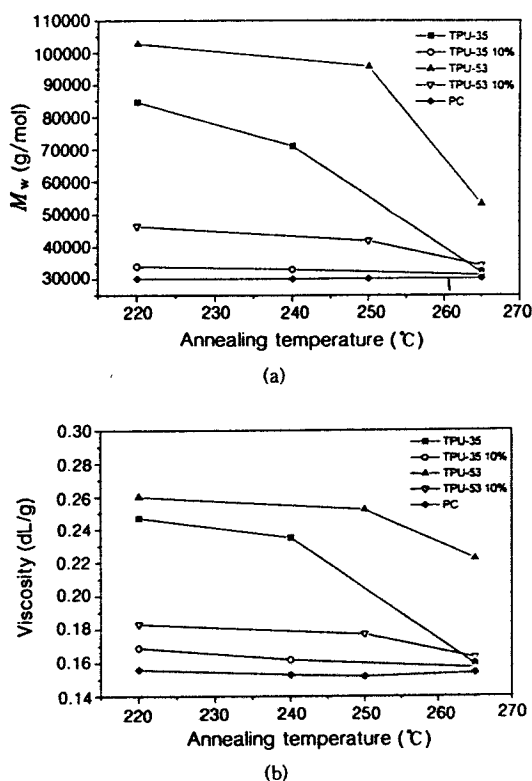


Figure 6. Molecular weight and viscosity variations of PC, TPU, and the blends according to the annealing temperatures.

Figure 7과 8은 FT-IR을 이용하여 PC/TPU 블렌드 상에 존재할 수 있는 부분적 상호작용이나 열처리 온도에 따라 일어날 수 있는 에스테르 교환반응의 가능성을 조사한 결과이다. 앞서 언급하였듯이 PC에는 카보닐기인 $O=C-O$ 가, TPU에는 우레탄기인 $N-C-O$ 가 관능기가 함유되어 있으므로 이들 두 관능기 사이의 수소결합 등 분자간 상호작용의 가능성을 배제할 수 없다. Figure 7(a)와 7(b)에는 PC/TPU-35 블렌드를 각각 220과 265 °C에서 가열한 시료의 FT-IR 스펙트럼 중 카르보닐 신장 ($1850 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$)과 N-H나 O-H 영역 ($2800 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$)을 도시하였다. 이 그림에서 보듯이, PC의 카르보닐 신장 진동을 나타내는 피크가 1774 cm^{-1} 에서 나타나고, TPU는 1732 와 1704 cm^{-1} 에서 선명하게 나타나고 있다. 블렌드에서는 조성물의 성분 함량에 따른 피크

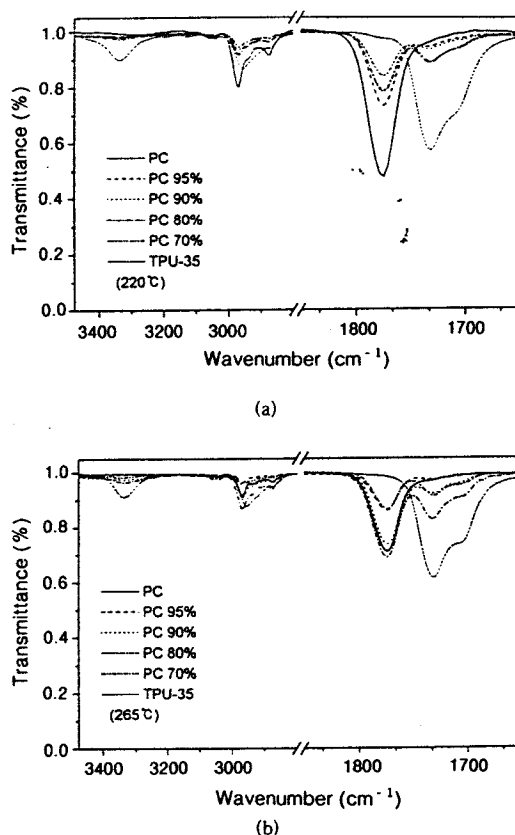


Figure 7. FT-IR spectra of PC/TPU-35 blend according to the annealing temperatures. N-H and carbonyl stretching vibrations annealed at (a) 220 and (b) 265 °C.

크의 세기에만 차이가 났을 뿐, 이들 최대 피크의 위치는 전혀 변하지 않음을 관찰할 수 있다. 또한 TPU에서 비롯된 3340 cm^{-1} 의 N-H기도 열처리 온도와 블렌드 조성물에 관계없이 관능기의 진동수 이동이나 세기에 아무런 변동이 없음을 관찰하였다. 이는 이 블렌드의 조성별 구성물이나 열처리에 관계없이 분자간 상호작용은 물론 어떤 전이 현상도 발현하고 있지 않음을 설명하는 근거이다.

Figure 8(a)와 8(b)에도 PC/TPU-53 블렌드를 각각 220과 265 °C에서 가열한 시료에 대한 FT-IR 스펙트럼 중 카르보닐 신장과 C-H와 N-H 영역에서 도시하였다. 이들 시료에 대해서도 열처리 온도나 블렌드 조성에 무관하게 1774 cm^{-1} 에서는 PC의 카르보닐기가, 1732 와 1704 cm^{-1} 에서의 TPU 카르보닐

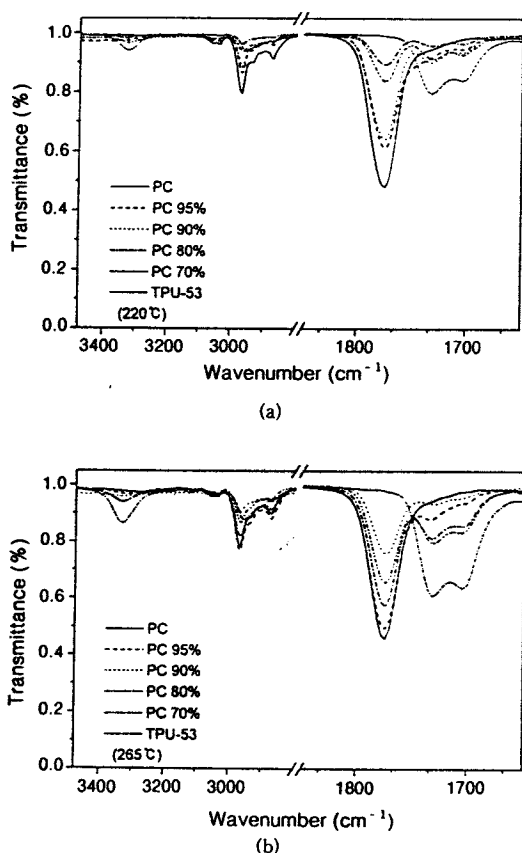


Figure 8. FT-IR spectra of PC/TPU-53 blend according to annealing temperature. N-H and carbonyl stretching vibrations annealed at (a) 220 and (b) 265 °C.

신장에 변화가 없으며, 3340 cm^{-1} 에서도 열처리 온도에 따른 어떤 변화도 일어나고 있지 않다. 이 두 물질의 조성별 블렌드에서도 앞의 PC/TPU-35와 거의 비슷하게 블렌드 조성이나 특징의 열처리 온도범위에서 그들 고유의 피크를 나타내는 스펙트럼에 아무런 변화가 일어나고 있지 않음을 보여주고 있다. 그러므로 지금까지 관찰한 결과로부터 다음의 결론을 유추할 수 있다. 첫째, PC에는 카보네이트 ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$)기를, TPU에는 우레탄 ($\text{N}-\text{C}-\text{O}-$)기를 갖고 있음에도 불구하고, 두 분자간 상호작용이나 부분적 상호작용의 증거를 관찰하지 못하였다. 둘째, DSC나 GPC로 고온에서 가열된 시료가 분해되었음에도 불

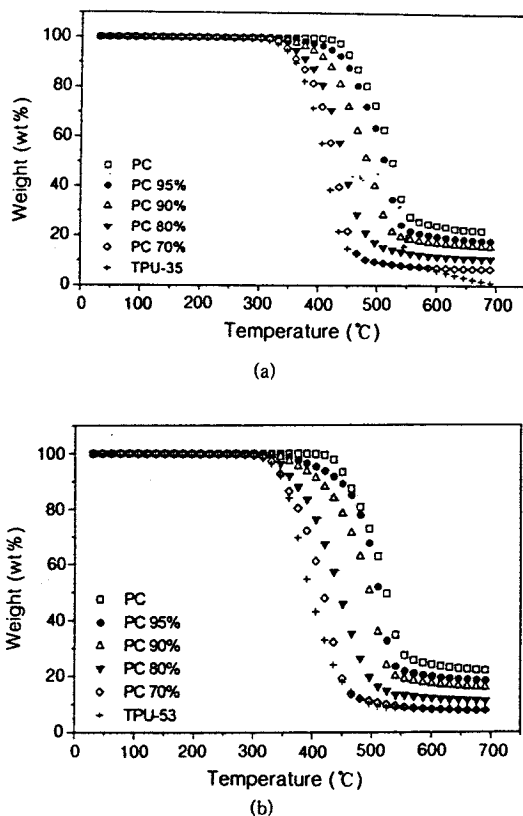


Figure 9. TGA thermogram representing weight loss of (a) PC/TPU-35 and (b) PC/TPU-53 blends.

구하고, $230\sim 265\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 가열한 이들 블렌드의 특성 피크에 어떤 변화도 일어나지 않았다. 또한 열이력에 의해 PC의 카보네이트기와 우레탄기 사이에서 일어날 수 있는 에스테르 교환반응도¹⁸ 일어나지 않았다.

Figure 9(a)와 9(b)는 각각 TPU-35와 TPU-53이 함유된 PC 블렌드의 열안정성 및 분해에 따른 반응거동을 살피기 위한 TGA 결과를 도시하였다. 정도의 차이는 있지만 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터 시작되어 급격한 질량 감소를 보였던 순수 PC에 비해 PC 매트릭스에 TPU가 5에서 30%까지 함유되었을 때는 같은 온도에서 잔존하는 시료의 양이 훨씬 적게 나타나 TPU가 블렌드의 열안정성을 감소하게 만드는 것으로 나타났다. 이 현상은 TPU-35와 TPU-53에서 공통으로 나타났는데, 두 물질에서 큰 차이를 발견하지는 못하였다.

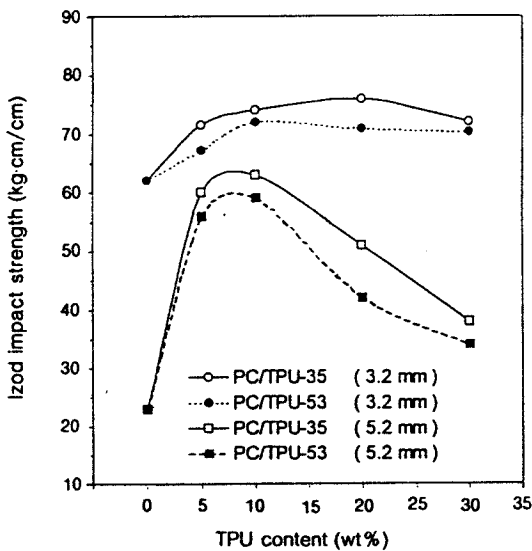


Figure 10. Thickness dependent impact strength in PC/TPU-35 and PC/TPU-53.

Figure 10에는 앞에서 관찰한 두 PC/TPU 블렌드를 열분해 온도 이하의 가공온도에서 제조한 시료의 두께 변화에 따른 충격강도 값을 도시하였다. 우선 순수 PC의 경우 시료 두께에 따른 충격강도 값이 현저하게 다른 값을 나타냈는데, 시료 두께가 3.2와 5.2 mm인 경우, 각각 62와 23 kg·cm/cm로 측정되어 두께의 변화에 따라 62에서 23 kg·cm/cm로 1/3 배로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그러나, TPU와의 블렌드에서는 서로 다른 거동을 보였는데, 두께가 3.2 mm인 경우, TPU-35와 TPU-53 두 가지 시료가 모두 30% 함유될 때까지 각각 최대로 25와 20%의 충격강도가 향상되며, 그 상승폭은 경질사슬 함량이 적은 TPU-35에서 조금 더 큰 값으로 나타났다. 최대의 충격강도를 나타내는 TPU 함량은 20%였으며, 30%의 TPU가 함유된 PC 블렌드 시료의 충격강도는 20%일 때보다 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 Figure 12에서 거론될 상 형태학적 관찰에서 보는 바와 같이 30%의 TPU가 함유된 시료에서는 망상구조의 PC 매트릭스에 분산된 TPU-35가 큰 입자(1~8 μm : 평균 3~4 μm)로 불균질하게 분산되어 20%의 TPU가 함유되었을 때보다 충격강도가 감소한 것으로 사려된다. 두께 변화에 따른 충격강도 변화에서 PC 단일 고분자인 경우 시료 두께가

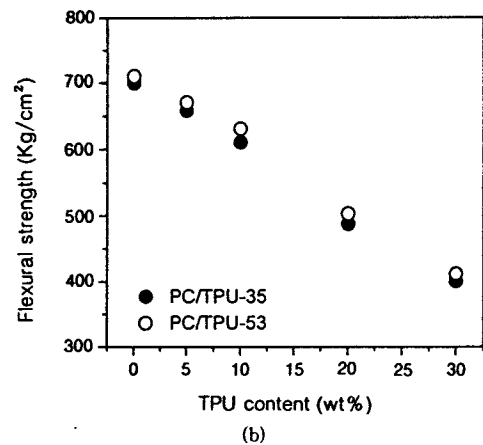
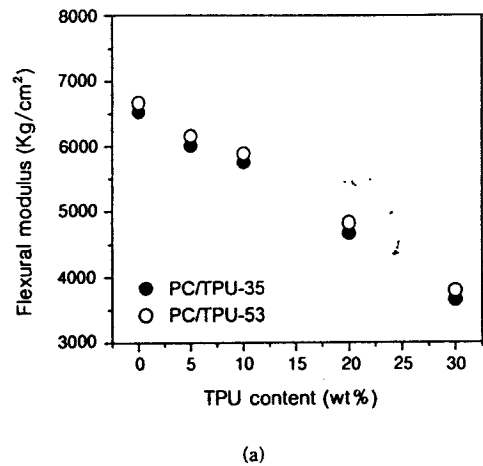


Figure 11. Flexural modulus (a) and strength (b) of PC/TPU-35 and PC/TPU-53 blends.

5.2 mm일 때 23 kg·cm/cm의 충격강도 값이 10%의 TPU가 첨가되었을 때 275%나 향상되어 극대값(TPU-35인 경우 62 kg·cm/cm, TPU-53인 경우 59 kg·cm/cm)을 나타내다가 TPU가 20~30% 첨가되면서 다시 감소하지만, 그래도 순수 PC보다는 50% 이상 향상된 값을 보이고 있다. 그러므로 두께 의존성이 있는 PC의 열악한 충격강도를 TPU로 보강시킴으로써, PC의 두께가 약 두 배 증가해도 충격강도 값을 향상시킬 수 있는 상승 효과를 기대할 수 있다. 이로써 PC 매트릭스에 TPU를 첨가함으로써 시료 두께에 따른 충격강도의 상승효과를 기대할 수 있다.

굴곡 모듈러스와 굴곡 강도를 각각 Figure 11(a)

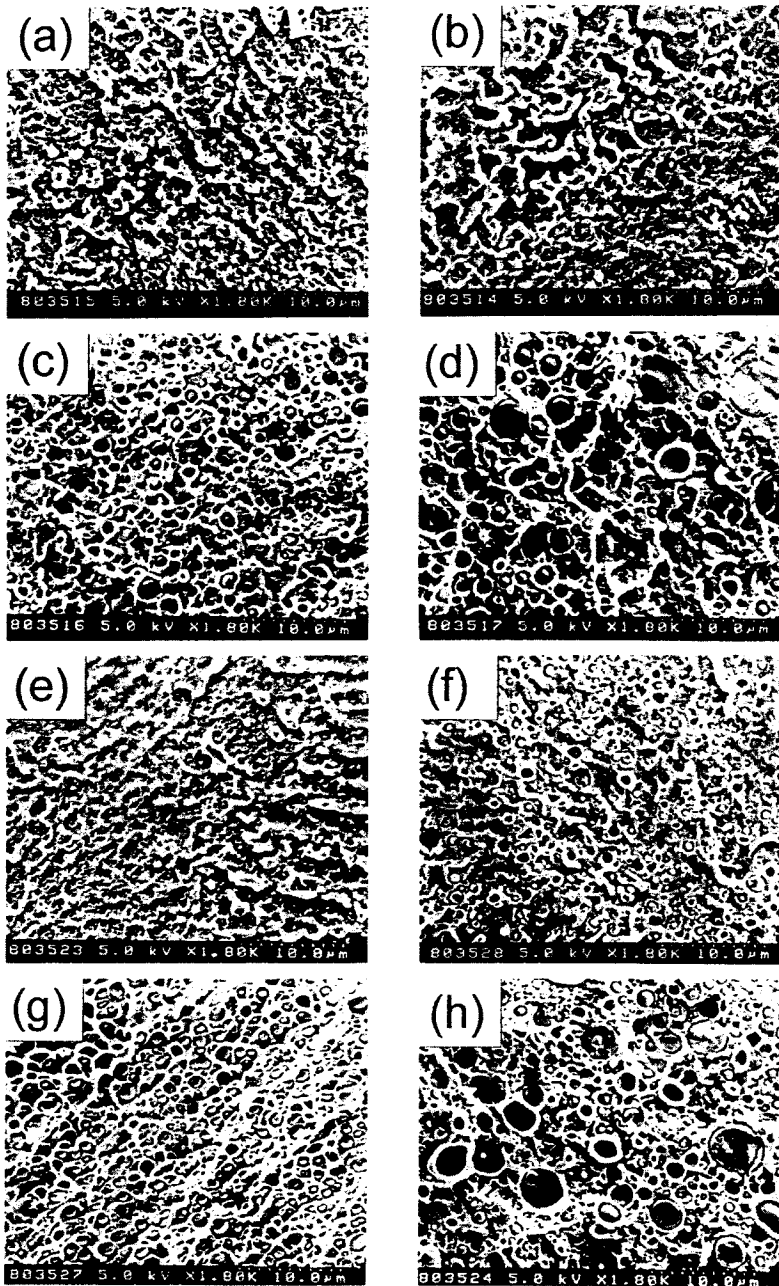


Figure 12. Scanning electron microscopy of the fractured surface in PC/TPU blends. (a) TPU-35 5%, (b) TPU-35 10%, (c) TPU-35 20%, (d) TPU-35 30%, (e) TPU-53 5%, (f) TPU-53 10%, (g) TPU-53 20%, and (h) TPU-53 30%.

와 11(b)에 나타냈는데 TPU 종류에 관계없이 함량이 증가함에 따라 선형으로 감소하는 것으로 보아, 탄성체인 TPU가 PC 매트릭스에 첨가되었을 때 탄

성체에 의한 모듈러스가 감소하는 것으로 판단된다. 반면에 경질 사슬 함량이 많은 PC/TPU-53의 굴곡 모듈러스와 굴곡강도가 PC/TPU-35보다 약간 큰 값

을 나타냈는데, 이는 경질 사슬 함량이 굴곡강도를 강하게 해주는 역할을 하는 것으로 판단된다. 위의 결과를 비교해 볼 때, TPU의 열 분해를 유발하지 않는 온도에서 가공한 PC/TPU 블렌드 시료의 두께가 굵어질 때, 탄성체인 TPU에 의해 블렌드의 충격 강도 값을 상승시키는 유용한 재료로 사용할 수 있음을 나타내고 있다.

Figure 12는 TPU의 열분해 온도 이하에서 가공한 각 블렌드의 파단단면을 관찰한 SEM 사진이다. 먼저 Figure 12(a), (b), (c) 및 (d)는 TPU-35로 개질된 PC 블렌드의 파단 단면에 대한 모폴로지를 나타낸 그림이다. TPU-35 함량이 5~10%인 경우, 크기가 매우 작고 균일한 TPU 분산상이 PC 매트릭스에 조밀하게 계면접착된 현상을 보였으나, 분산상의 함량이 20에서 30%로 증가함에 PC는 망상구조를 형성하고, 점점 커지는 TPU 입자가 그 속을 채우면서 뚜렷한 상분리 현상이 일어나고 있다. 특히 30%의 TPU가 함유된 블렌드에서 TPU는 PC 매트릭스 상에서 마치 화산 분화구같은 모양을 나타내고 있다. Figure 12(e), (f), (g), 및 (h)는 TPU-53으로 개질된 PC 블렌드의 단면에 대한 모폴로지를 나타낸 그림으로 PC/TPU-35 블렌드와 유사한 경향을 보이고 있다. TPU-53 함량이 5~10%인 경우에는 PC/TPU-35 블렌드에 비해 분산된 입자직경이 다소 크게 보이나, 20과 30%인 시료에서는 TPU-35일 때와 같이 PC 매트릭스가 망상구조를 이루면서 TPU 입자는 매트릭스에서 빠져 구멍을 형성하는 것으로 나타난다.

결 론

경질 사슬 함량이 서로 다른 열가소성 폴리우레탄 (TPU-35와 TPU-53)으로 개질된 폴리카보네이트 (PC)의 열분해 현상을 DSC, GPC 및 FT-IR로 분석하였다. 53.4%의 경질 사슬을 지닌 TPU-53이 35%의 경질 사슬을 지닌 TPU-35보다 T_g 가 높게 나타났는데, 이는 높은 함량의 경질 사슬이 기여한 것으로 판단된다. 열처리 온도에 따른 T_g 변화를 관찰한 결과 PC/TPU-35 블렌드는 240 °C에서, PC/TPU-53은 250 °C 부근에서 현저하게 유리전이온도가 감소함으로써 시료에 열분해가 일어난 것으로 판

단된다. 블렌드 시료의 열분해 현상은 GPC를 이용한 분자량, 분자량 분포도 및 점도 측정으로 확인되었으나 FT-IR에서는 아무런 반응을 관찰할 수 없었다. 700 °C까지의 열분해 온도에서 TPU의 함량이 증가함에 따라 내열성은 거의 선형으로 감소하여 TPU의 열분해가 야기한 결과로 생각된다. 그러므로 유리전이온도나 열안정성이 TPU함량에 따라 감소한 것은 열분해한 TPU의 분자량이 PC 매트릭스에서 저분자량 물질의 특성인 희석제 역할을 하는 것으로 추측된다. 또한 220~265 °C 범위에서 가열한 시료의 관능기 측정에서 두 물질 사이의 분자간 상호작용이나 분해에 의한 어떠한 화학 반응의 증거를 찾지는 못하였다. 아울러 고온의 가열과정에서 일어날 수 있는 에스테르 교환반응의 증거도 관찰되지 않았다. 열분해 온도 이하에서 제조된 PC/TPU 블렌드의 두께 의존성 충격강도는 10%의 TPU 첨가로 최대 275%의 향상을 관찰하였으나, 굴곡강도와 굴곡 모듈러스는 감소하여 PC 매트릭스에 탄성체인 TPU의 역할을 기대할 수 있었다. 또한 이들 시료의 상 형태학을 SEM으로 관찰한 결과 TPU가 10% 함유되었을 때 TPU의 분산이 가장 잘 된 것으로 관찰되었다.

앞의 결과를 종합해 볼 때, 본 연구에서 사용한 PC와 TPU-35나 TPU-53 블렌드는 230 °C 이하에서 가공할 경우 열분해 현상을 유발하지 않음은 물론, 특히 10 wt%의 TPU가 함유된 시료의 두께가 5.2 mm인 경우 두께 의존성 충격강도 값이 현저하게 상승하는 시너지 효과를 보이는 유용한 재료로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 1998년도 교육부 신소재 연구지원과 일부의 인하대 교내연구비 지원으로 수행되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. L. Richardson, "Industrial Plastics", Delmar, p. 166, New York, 1989.
2. J. A. Brydson, "Plastics Materials", Butterworths, p. 530, London, 1989.
3. C. A. Cruz, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Macromolecules*, **12**, 726 (1979); W. A. Smith, J. W. Barlow, and

- D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4233 (1981); E. A. Joseph, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4807 (1982).
4. X. Yuying, Z. Zhiping, W. Dening, Y. Shengkang, and L. Junxian, *Polymer*, **33**, 1335 (1992).
5. T. Kunnori and P. H. Gell, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **18** (1), 93 (1980).
6. F. Chang, J. Wu, and L. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 491 (1992).
7. T. O. Ahn, K. T. Han, H. M. Jeong, and J. W. Lee, *Polym. Int.*, **29**, 115 (1992).
8. L. Fambri, A. Penati, and J. Kolarik, *D. Angew. Makromol. Chem.*, **209**, 119 (1993).
9. L. Fambri, A. Penati, and J. Kolarik, *Polymer*, **38**, 835 (1997).
10. T. O. Ahn, S. Jung, J. Lee, and H. M. Jung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2363 (1997).
11. L. M. Leung and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **19** (3), 706 (1986).
12. J. T. Koberstein and T. P. Russel, *Macromolecules*, **19** (3), 714 (1986).
13. H. S. Lee, Y. K. Wang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
14. Z. S. Petrovic, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 545 (1989).
15. D. W. Brown, R. E. Lowry, and L. E. Smith, *Macromolecules*, **13**, 248 (1980).
16. A. Pegoretti, A. Penati, and J. Kolarik, *J. Thermal. Anal.*, **41**, 1441 (1994).
17. A. Pegoretti, J. Kolarik, and Penati, *D. Angew. Makromol. Chem.*, **220**, 49 (1994).
18. K. B. Abbas, *Polymer*, **21**, 936 (1980).
19. J. Otera, *Chem. Rev.*, **93**, 1449 (1993).