

지방족 및 방향족 이소시아네이트를 이용한 폴리카프로락톤계 폴리우레탄의 합성 및 물성 연구

김선미 · 광노석 · 양윤규 · 임봉균* · 박보영** · 황택성[†]

충남대학교 화학공학과, *(주)한생화장품, **국방과학연구소

(2004년 12월 29일 접수, 2005년 4월 19일 채택)

Synthesis and Physical Properties of Polycaprolactone Based Polyurethanes Using Aliphatic or Aromatic Diisocyanates

Sun-Mi Kim, Noh-Seok Kwak, Yun-Kyu Yang, Bong-Kyun Yim*,

Bo-Young Park**, and Taek-Sung Hwang[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Hansaeng Cosmetics Co., Ltd., 610-7, Kwanjeo-dong, Seo-ku, Daejeon 302-243, Korea

**Agency for Defense Development, P.O.Box 35, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(Received December 29, 2004; accepted April 19, 2005)

초록 : 본 연구에서는 섬유의 구김을 방지하기 위해 첨가제인 폴리우레탄을 2단계 중합반응을 통하여 합성하였으며, 단계 반응 중합체의 구조와 합성된 폴리우레탄의 구조를 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 방향족 이소시아네이트인 4,4-diphenylmethane diisocyanate(MDI)로 합성한 폴리우레탄의 평균 분자량이 지방족 이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate(HDI), 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate(H₁₂MDI)로 합성한 폴리우레탄의 분자량보다 크게 증가하였다. 또한 MDI, HDI, H₁₂MDI로 합성한 폴리우레탄의 유리전이온도(T_g)는 각각 -25, -42, -50 °C로 나타났다. 합성 폴리우레탄의 경질부분 함량이 증가함에 따라 열 안정성과 인장강도는 증가하였고, 파괴점에서의 연신율은 감소하였다.

Abstract: Polyurethanes, synthesized by polyester polyols and aliphatic or aromatic diisocyanates for a crease resist finishing agent, were prepared by two-step reactions, that is, prepolymer synthesis and chain extension. The structures of synthesized polyurethanes were confirmed by the measurement of FT-IR and ¹H-NMR spectrometer. The number average molecular weight ($\bar{M}_n$) and the weight average molecular weight ($\bar{M}_w$) of the polyurethane with aromatic diisocyanate (MDI) were higher than those of the synthesized polyurethanes with aliphatic diisocyanate (HDI, H₁₂MDI). The glass transition temperatures (T_g) of soft segments in polyurethanes with MDI, HDI, H₁₂MDI were -25, -42 and -50 °C, respectively. In the polyurethanes obtained by two-step reaction, thermal stability and tensile strength increased with increasing hard segment contents, whereas elongation at break decreased with increasing hard segment contents.

Keywords: aromatic and aliphatic diisocyanates, hard segment content.

1. 서론

폴리우레탄(PU)은 화학적으로 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1000 mol/L 이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다. 또한 일반적으로 우레탄기는 다른 구조 단위에 비해 오히려 소량이고 우레탄기 이외 부분의 구조는 다종다양하기 때문에 폴리올과 이소시아네이트의 종류와 결합에 따라 선택할 수 있으며 발포제, 엘라스토머, 접착제, 도료, 섬유 합성 피혁 등 고분자 재료의 거의 모든 분야에 광범위하게 응용 가능하다.^{1,2}

폴리우레탄은 segmented block copolymer로서 일반적으로 연질부분

(soft segment)과 경질부분(hard segment)으로 구분되며 연질부분에 속하는 폴리올은 400~3000 mol/L의 분자량을 갖는 폴리에스테르 혹은 폴리에테르계 폴리올로 구성된다. 폴리에스테르계 폴리올은 에스테르결합의 강한 상호작용 때문에 폴리우레탄 물성에 있어서 인장강도, 열적안정성, 내약품성의 우수한 특성을 가지고 있으며^{3,4} 저온에서도 좋은 탄성을 나타냄으로 합성피혁이나 인공피혁에 사용되며 섬유 코팅제로서 사용가능하다.^{5,6} 또한 경질부분에 속하는 디이소시아네이트는 크게 방향족과 지방족으로 나뉘며 폴리올과의 반응에 있어 방향족이 지방족보다 훨씬 빠른 반응성을 가지고 가격도 상대적으로 낮기 때문에 방향족을 주로 사용한다. 하지만, 황변성을 가지고 있기 때문에 미관상 지방족 이소시아네이트를 사용하기도 하며 내용매성과 빛 안정성의 장점을 가지고 있다. 또한 지방족 이소시아네이트가 방향족보다 유연성에서도 앞서기 때문에 좋은 탄성을 나타낸다. 지금까지 이 분야에 대한 연구 결과를 살펴보면, Lan 등(1996)은⁷ segmented 폴리우레탄과 폴리우레탄 우레아를 합성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cuvic.cnu.ac.kr

하기 위하여 두 종류의 폴리에테르계 폴리올의 조성비를 달리하여 macrodiol을 합성한 뒤 MDI, HDI, isophorone diisocyanate(IPDI), HMDI와 반응시킨 후 사슬 연장제로 1,4-butanediol(BD)과 ethylene diamine(ED)과 반응시켰다. 방향족 이소시아네이트(MDI)와 지방족 이소시아네이트(HDI, IPDI, H₁₂MDI)를 비교하였을 때 T_g는 지방족 이소시아네이트가 더 높았고, 인장강도 역시 MDI보다는 HDI와 H₁₂MDI가 더 높은 값을 나타내었다. Li 등은⁸ poly(caprolactone diol)(PCL), MDI와 BD의 조성비를 달리하여 형상기억능을 가지는 segmented 폴리우레탄을 합성하였으며, 연질부분의 길이가 길수록 경질부분의 함량이 증가할수록 93~98%의 높은 회복률을 나타내었다. Huh 등은⁹ poly(propylene glycol)(PPG)에 IPDI와 BD의 조성비를 달리하여 열가소성 폴리우레탄 탄성체를 합성하였으며, 경질부분의 함량이 증가할수록 T_g는 증가하였고 인장탄성률과 인장강도도 증가하였다.

최근 폴리우레탄은 산업 전반에 다양한 용도로 사용되고 있으며 특히 건축과 자동차용 재료로 각광을 받고 있다.^{10,11} 섬유용의 구김을 방지하기 위해 섬유 코팅제로 사용되거나 합성 피혁과 인공 피혁에도 사용된다. 따라서 본 연구에서는 이소시아네이트의 종류를 달리하여 방향족 이소시아네이트인 MDI 및 지방족 이소시아네이트인 HDI, H₁₂MDI와 폴리에테르계 폴리올의 PCL, 사슬 연장체인 BD의 조성비를 변화시켜 2단계 중합법으로 섬유의 구김을 방지하기 위한 첨가제로서 폴리우레탄을 합성하였으며, 분석을 통하여 경질부분과 연질부분의 함량 변화에 따른 열적 특성, 동적 기계적 특성 및 기계적 물성 등을 확인하여 최적의 합성 조건을 규명하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 분자량이 각각 1250, 2000 mol/L인 PCL과 HDI는 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다. H₁₂MDI는 Bayer사의 제품을 사용하였고 MDI는 BASF사의 제품을 사용하였으며 이들의 물성은 Table 1과 같다. 사슬 연장제로 사용한 BD는 Junsei Chemical사의 특급시약을 사용하였고, 예비 중합반응 시 촉매로 사용한 dibutyltin dilaurate(DBTDL)는 Aldrich사의 표준시약을 사용하였으며, dimethyl sulfoxide(DMSO)와 메탄올은 (주)덕산화학의 순도 95% 이상의 시약급을 사용하였다.

2.2 폴리우레탄 합성

본 연구에서 사용한 폴리우레탄 합성 반응 장치는 Figure 1에서 보는 바와 같이 질소 분위기 하에서 온도를 조절할 수 있도록 온도 조절기, dual reactor, 시료 주입부 그리고 환류 냉각기로 이루어진

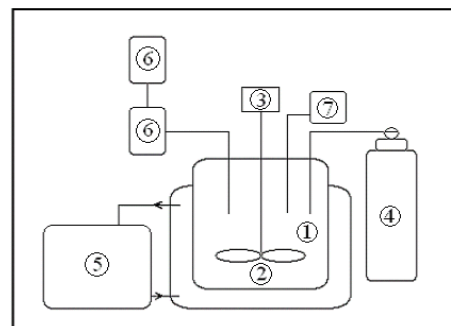


Figure 1. Schematic diagram of synthetic apparatus. ① Dual reactor, ② Impeller, ③ Mechanical stirrer, ④ Nitrogen Bomb, ⑤ Water Thermostat, ⑥ Reflux condenser, and ⑦ Sample Injection Adapter.

Table 2. Synthetic Conditions of Polyurethane with HDI, H₁₂MDI and MDI

Sample	Molar ratio PCL/HDI/BD	Hard segment(wt%)
H-1-121	1/2/1	26
H-1-132	1/3/2	35
H-2-121	1/2/1	18
H-2-132	1/3/2	25
H ₁₂ -1-121	1/2/1	33
H ₁₂ -1-132	1/3/2	44
H ₁₂ -2-121	1/2/1	23
H ₁₂ -2-132	1/3/2	32
M-1-121	1/2/1	32
M-1-132	1/3/2	43
M-2-121	1/2/1	22
M-2-132	1/3/2	31

500 mL 4-necked kettle을 사용하였다. 또한 전체 합성반응의 진행에 있어서 중요한 인자는 반응물이 균일하게 반응되어야 하는 것으로 교반효과가 중요하므로 anchor type의 교반기를 사용하였다.

방향족 및 지방족 이소시아네이트와 폴리에테르 폴리올과의 반응으로 폴리우레탄을 합성하기 위하여 Table 2와 같은 합성조건 하에서 Figure 2에 도시한 2단계 반응으로 진행하였다.¹²

예비 중합체(prepolymer)를 합성하기 위한 1단계 반응은 우선 PCL을 110 °C 진공오븐에 1시간 동안 수분 제거를 한 후 질소 충전된 500 mL dual 사구 플라스크에 일정 조성비의 PCL을 DMSO에 녹인다. 전체 반응액에 대하여 0.5 wt%의 DBTDL을 가하여 65 °C의 질소분위기 하에서 교반하다가 MDI, HDI, H₁₂MDI를 각각 천천히 적가하면서 교반, 혼합하여 예비 중합반응을 수행하였다. 이때 반응의 종말점을 확인하기 위하여 di-*n*-butylamine(DBA) 역적정법을 사용하였으며,¹³ 반응 도중 일정 시간 간격으로 반응물 시료를 FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 반응 정도를 확인하였다.

예비 중합체의 분자량 증가를 위하여 반응 온도를 상온으로 한 다음 사슬 연장체인 BD를 일정량 가하고 다시 65 °C로 승온하여 2 단계 반응을 진행하였다. 반응의 종말점은 FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 확인하였다. 반응 후 70 °C에서 최종 용액의 겔무게의 0.5 wt%의 메탄올을 반응조에 넣고 1시간 동안 교반하여 반응 종료 후의 이소시아네이트 그룹과 과량의 이소시아네이트의 반응기를 메탄올과 반응시켜 제거하였다. 또한 과량의 탈이온수에 침전시켜 여과한 후 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

2.3 구조 확인

Table 1. Basic Properties of MDI(Lupranat M20S) and H₁₂MDI (Desmodur®W)

Properties	MDI	H ₁₂ MDI
Isocyanates		
Appearance	Brown liquid	White liquid
NCO Content	31±0.5 wt%	≥ 31.8%
Viscosity at 25 °C	200±30 cps	approx. 30 mPa · s
Density at 25 °C	1.23 g/cm ³	approx. 1.07 g/cm ³
Acidity as HCl	≤0.1 wt. %	≤ 15 mg/kg
Total chlorine	≤0.5 wt%	≤ 1000 mg/kg
Vapor pressure at 25 °C	≤10 ⁻⁴ mbar	approx. 2.1×10 ⁻⁵ hPa
Flash point	200 °C	200 °C

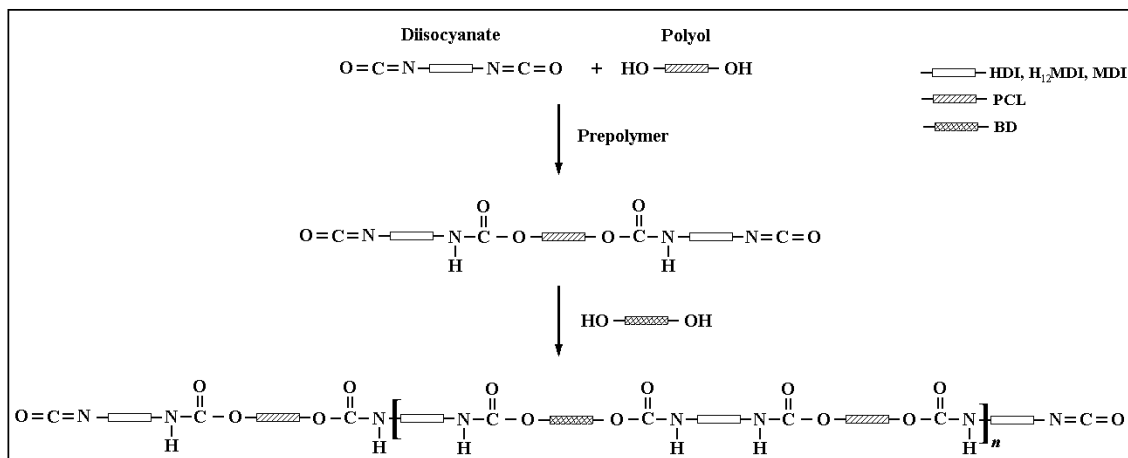


Figure 2. Schematic mechanism of polyurethane.

각 반응 단계별 중합 생성물의 합성 유무를 확인하기 위하여 Bio-Rad Laboratories사의 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy : FTS-175C)을 사용하였다. 이때 시료는 KBr pellet법을 이용하여 파장범위 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 주사회수를 32, resolution은 4 cm^{-1} 로 하여 스펙트럼을 분석하였다. 또한 이소시아네이트 종류에 따른 합성된 폴리우레탄의 구조를 확인하기 위하여 JEOL사의 ^1H nuclear magnetic resonance spectrometer(^1H -NMR, KBSI)를 사용하였다. 용액의 농도는 약 10%, NMR tube(5 mm)는 spinning mode로 측정에 이용하였고 용매는 DMSO, 표준물질은 TMS를 사용하였다. 분석 조건은 45°C 의 펄스 폭(pulse width : PW)에서 2.412의 지속시간(acquisition time : AT)과 1.794의 펄스 지연시간(relaxation delay time : RD) 조건으로 broad band decoupling 펄스기법을 사용하였다.

2.4 분자량 측정

합성된 폴리우레탄의 분자량 확인을 위하여 Waters사의 gel permeation chromatography(GPC : Model LC-240)를 이용하여 측정하였다. Standard sample은 polystyrene, 이동상은 tetrahydrofuran(THF), 유량은 1.0 mL/min , 컬럼의 온도는 35°C , 검출기는 refractive index를 사용하였다.

2.5 열적 특성 분석

합성된 폴리우레탄의 열적 특성을 관찰하기 위하여 TA Instruments사의 differential scanning calorimetry(DSC : DSC-2010)와 Dupont사의 thermogravimetric analyzer(TGA : TA2050)를 사용하였다. 이때 DSC는 질소 기류 하에서 $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ 범위에서 10°C/min 의 승온속도로 분석하였으며 TGA는 질소 기류 하에서 $30 \sim 600^\circ\text{C}$ 범위에서 20°C/min 의 승온속도로 분석을 수행하였다.

2.6 동적 점탄성 측정

합성한 폴리우레탄의 동역학적인 거동은 Rheometric Scientific사의 DMTA(dynamic mechanical thermal analyzer, MK-III)를 이용하여 측정하였다. 승온속도 5°C/min , 주파수 1 Hz 로 -100°C 에서 50°C 까지의 온도영역에서 이행하였다. DMTA 측정에 이용된 필름은 용매 casting에 의해 제조되어졌으며 시편크기는 $20 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$ 이었다.

2.7 인장 시험

합성된 폴리우레탄의 기계적 성질을 측정하기 위하여 Instron사의 universal testing machine(UTM : Model 4206)을 사용하여 응력-변형률 곡선을 얻었으며, 이로부터 폴리우레탄 중 경질부분 함량 및 PCL

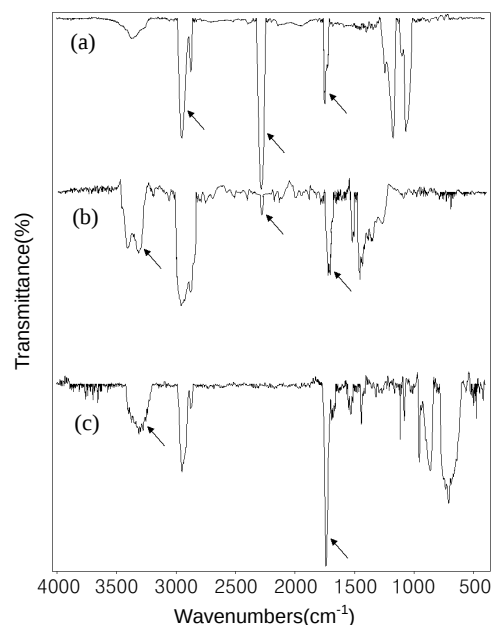


Figure 3. FT-IR spectra of polyurethanes synthesized from polyester polyol (PCL), HDI and BD. (a) HDI+PCL, and (b) polyurethane prepolymer, and (c) chain extended polyurethane.

분자량에 따른 연신율과 인장강도의 변화를 조사하였다. 또한 시편은 ASTM D-412에 따라 제작하였으며, cross-head speed는 10 mm/min 의 조건으로 하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 구조 확인

본 연구에서는 각 반응 단계에서 생성된 중합체의 구조와 최종적으로 합성된 폴리우레탄의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였으며, 그 결과는 Figure 3과 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 3(a)는 촉매를 첨가하지 않는 상태에서 HDI와 PCL이 반응을 시작함과 동시에 FT-IR 스펙트럼 분석 결과로 Figure 3(a)에서

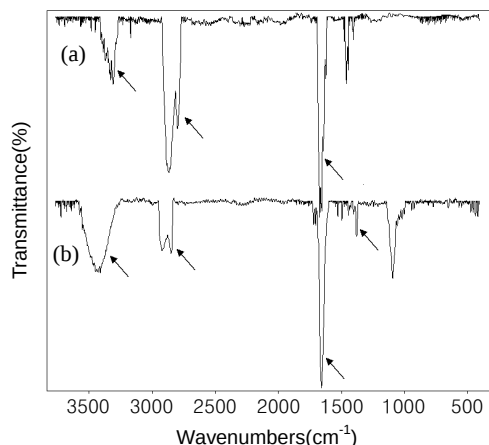


Figure 4. FT-IR spectra of polyurethanes. (a) H₁₂-1-121 (H₁₂MDI) and (b) M-1-121 (MDI).

보는 바와 같이 2880~2890 cm^{-1} 에서 C-H에 의한 신축진동 피크가 나타나고, HDI의 특성피크인 약 2220 cm^{-1} 부근에서 이소시아네이트 피크와, PCL의 특성피크인 1700~1750 cm^{-1} 에서 C=O 피크가 나타나고 있는 것으로 보아 HDI와 PCL의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 3(b)는 일정 조성비의 PCL과 HDI를 3시간 반응 후의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로 Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 우레탄 결합의 -COO 피크가 약 1700 cm^{-1} 부근에서 나타나고, -OH기에 의한 특성피크가 3300~3500 cm^{-1} 부근에서 N-H 신축진동 피크와 중첩되어 나타나며, 미반응 이소시아네이트 피크가 약 2220 cm^{-1} 부근에서 나타났지만 피크의 intensity가 확연히 감소하여 예비 중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 3(c)는 예비 중합체의 사슬 연장반응 후 생성된 중합체의 FT-IR 스펙트럼 결과로 Figure 3(c)에서 보는 바와 같이 2200 cm^{-1} 에서 나타났던 이소시아네이트 피크가 사라지고, 약 3300 cm^{-1} 부근에서 -OH기에 기인한 흡수피크가 사슬 연장반응 후 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 우레탄 특성피크인 3300~3500 cm^{-1} 에서 N-H 신축진동에 의한 피크와 중복되기 때문에 피크의 intensity 변화는 크게 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다.

한편 Figure 4는 이소시아네이트 종류를 달리하여 폴리우레탄을 최종적으로 합성한 것의 구조 확인을 위한 FT-IR 스펙트럼 분석 결과로 Figure 4(a)는 지방족 이소시아네이트인 H₁₂MDI와 PCL이 반응하여 예비 중합체를 생성한 후 사슬 연장제인 BD를 첨가하여 최종적으로 폴리우레탄을 합성한 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 H₁₂MDI와 PCL의 특성피크인 2880~2890 cm^{-1} 에서 C-H에 의한 신축진동 피크가 나타났으며, 우레탄의 특성피크인 3300~3500 cm^{-1} 에서 N-H 신축진동에 의한 피크, 약 1700 cm^{-1} 부근에서 -COO 피크가 나타난 것으로 보아 폴리우레탄이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 4(b)는 방향족 이소시아네이트인 MDI와 PCL을 반응시킨 후 사슬 연장제인 BD를 첨가하여 MDI의 특성피크인 1600~1400 cm^{-1} 에서 방향족 탄화수소에 의한 피크가 나타났으며, Figure 4(a)와 동일하게 우레탄의 특성피크가 나타난 것으로 보아 방향족 이소시아네이트를 사용한 폴리우레탄이 합성된 것을 확인할 수 있었다.¹⁴

또한 합성된 폴리우레탄의 구조 확인을 위하여 ¹H-NMR 스펙트

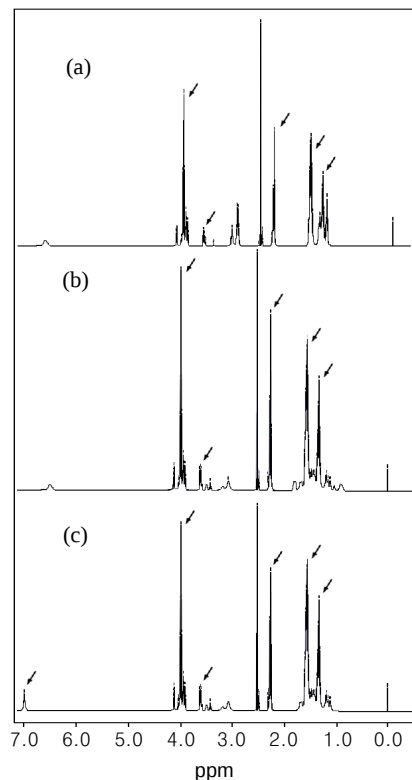


Figure 5. ¹H NMR spectra of polyurethanes. (a) H-1-121(HDI), (b) H₁₂-1-121 (H₁₂MDI), and (c) M-1-121 (MDI).

럼 분석을 하였으며 그 결과는 Figure 5와 같다. Figure 5(a)는 지방족 이소시아네이트인 HDI와 PCL 및 BD를 일정 조성비로 반응하여 생성된 폴리우레탄의 NMR 스펙트럼으로 Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 $\delta=4.1$ ppm, $\delta=3.6$ ppm, $\delta=2.3$ ppm, $\delta=1.6$ ppm, $\delta=1.3$ ppm에서 C-CH₂-OCO-, C-CH₂-O-, C-CH₂-CO-, C-CH₂-C 및 -CH₂-C에 의한 공명흡수선 피크가 각각 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄의 구조를 확인할 수 있었다. Figure 5(b)는 Figure 5(a)와 마찬가지로 지방족 이소시아네이트인 H₁₂MDI를 사용하여 폴리우레탄을 합성한 결과 NMR 스펙트럼으로 앞의 HDI를 사용한 결과와 유사한 NMR 스펙트럼이 나타난 것으로 보아 폴리우레탄이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 한편, Figure 5(c)는 방향족 이소시아네이트인 MDI와 PCL, BD가 일정 조성비로 반응하여 생성된 폴리우레탄의 NMR 스펙트럼으로 앞의 결과와 유사하지만 MDI를 사용하였기 때문에 $\delta=7$ ppm에서 방향족 H에 의한 공명흡수선 피크가 각각 나타난 것으로 보아 폴리우레탄의 구조를 확인할 수 있었다.^{15,16}

3.2 분자량 확인

분자량이 각각 1250, 2000 mol/L인 PCL과 HDI, H₁₂MDI, MDI 및 BD와 반응하여 합성된 폴리우레탄의 수평균 분자량($\bar{M}_n$), 중량평균 분자량($\bar{M}_w$), 분산도(D)를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 일정 조성비의 PCL, HDI, BD가 반응하여 합성된 폴리우레탄의 분자량이 H₁₂MDI와 반응하여 합성된 폴리우레탄의 분자량보다 약간 증가하였으나 큰 차이는 없었다. 하지만 MDI와 반응하여 합성된 폴리우레탄의 분자량은 HDI, H₁₂MDI와 같은 지방족 이소시아네이트가 반응하여 합성된 폴리우레탄의 분자량보다 크게 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 MDI가 상

Table 3. Molecular Weight of Polyurethanes

Sample	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	D
H-1-121	9809	19100	1.947
H-1-132	9914	19272	1.944
H-2-121	10541	20450	1.940
H-2-132	11487	22170	1.930
H ₁₂ -1-121	9107	17776	1.952
H ₁₂ -1-132	9237	17969	1.945
H ₁₂ -2-121	10311	20000	1.940
H ₁₂ -2-132	11244	21720	1.932
M-1-121	16228	31240	1.925
M-1-132	23752	45200	1.903
M-2-121	26947	51200	1.900
M-2-132	34130	63140	1.850

호간의 응집 에너지가 크며 상대적으로 반응성이 높으므로 MDI를 사용한 폴리우레탄의 반응속도가 빠르기 때문에 판단된다.¹⁷

3.3 열적 특성

일반적으로 섬유의 형태안정성 개선을 위하여 첨가제로 사용되는 폴리우레탄은 사용 목적에 부합하기 위해서 내열성이 우수해야 한다. 따라서 본 연구에서도 이들의 특성을 규명하기 위하여 합성한 폴리우레탄의 유리전이온도(T_g)와 열중량 분석 실험을 하였는데 그 결과가 Table 4, Figure 6, 7에 나타나 있다.

Table 4는 합성된 폴리우레탄을 열 분석한 결과로서 Table 4에서 보는 바와 MDI를 사용한 폴리우레탄의 T_g 가 가장 높게 나타났는데, 이는 MDI가 HDI와 H₁₂MDI보다 폴리올, BD와의 반응성이 더 높기 때문이며, 방향족 6각 고리 구조를 갖는 이소시아네이트는 지방족 이소시아네이트에 비해 탄소 원자가 p궤도 함수의 비평면 구조를 가지므로 큰 강직성을 띠기 때문이다. 또한 HDI가 H₁₂MDI보다 높은 온도에서 열 중량 감소가 나타나는데 이것은 6각 고리 구조의 H₁₂MDI가 선형 구조인 HDI보다 강직성이 떨어지며, HDI는 BD와 반응하여 결정성 구조를 형성하지만 H₁₂MDI는 고리구조를 가지고 있어 의자형과 보트형의 configuration을 이루어 cis-trans, trans-trans, cis-cis의 이성질체의 혼합물로 구성되어 쉽게 결정화가 되지 않아 같은 온도에서 고리 구조인 H₁₂MDI의 분해가 더 빨리 진행되기 때문이다.

Figure 6은 이소시아네이트의 종류와 폴리올의 분자량을 달리하여 경질부분의 함량에 따른 연질부분 T_g 를 나타낸 것으로 Figure 6에서 보는 바와 같이 경질부분의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 증가하였다. 이것은 연질부분의 함량이 적을수록 연질부분의 양 말단이 단단한 경질부분과 결합되어 있어 연질부분의 운동성이 제약되어 T_g 가 증가하게 된다.²⁰ 또한 PCL의 분자량이 클수록 T_g 가 감소함을 볼 수 있는데 이는 연질부분 상에 녹아들어 오는 경질부분의 양이 감소함에 따라 연질부분과 경질부분과의 상분리가 크게 일어남에 기인하는 것과 무정형의 연질부분의 유연성이 증가함에 기인하는 것으로 판단된다.²¹

합성된 폴리우레탄 내에서 경질부분의 양에 따른 연질부분 T_g 의 상관관계를 알아보기 위하여 IR spectrum 분석을 하였는데, 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7에서 보는 바와 같이 경질부분의 양이 증가할수록 1705 cm⁻¹의 특성피크의 크기가 증가하여 수소 결합 피크가 증가함을 알 수 있고, 또한 1732 cm⁻¹의 C=O 피크는 감소하는 것으로 보아 경질부분이 증가하고 이로 인하여 T_g 가 변화하는 것을 확인할 수 있었다.²²

Table 4. Thermal Properties of Polyurethanes

Diisocyanate	Temp. at wt. loss			Residue at 500 °C (%)	Glass transition temperature (T_g) °C
	10%	30%	50%		
HDI(H-1-121)	314	353	371	1.83	-42
H ₁₂ MDI(H ₁₂ -2-121)	299	338	369	0.55	-50
MDI(M-2-121)	338	389	407	18.54	-25

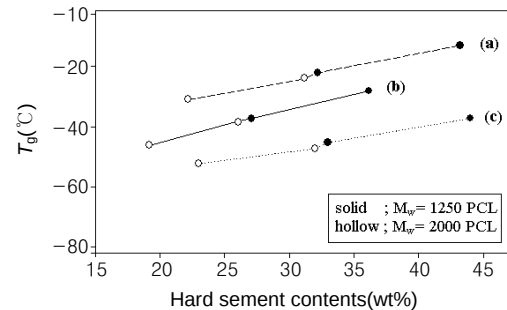


Figure 6. Relationship between hard segment content and T_g . (a) MDI, (b) HDI, and (c) H₁₂MDI.

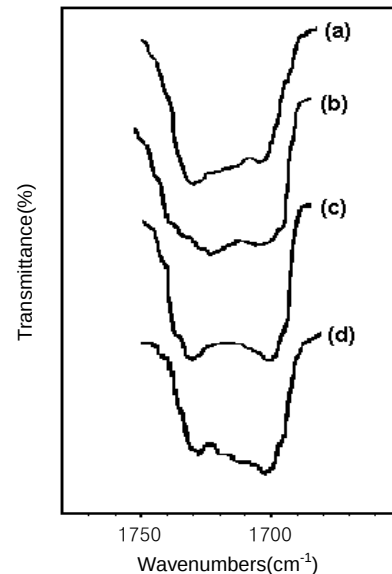


Figure 7. FT-IR spectra of (a) H-2-121, (b) H-2-132, (c) H-1-121, and (d) H-1-132.

Figure 8은 HDI, PCL 그리고 BD가 일정 조성비로 반응하여 합성된 폴리우레탄의 열안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석 결과로 Figure 8에서 보는 바와 같이 경질부분의 함량이 증가함에 따라 중량 감소율은 300 °C까지 서서히 감소하였고, 이후 급격한 열분해가 발생하였다. 또한 경질부분의 함량이 증가함에 따라 초기 열분해 온도가 높아졌는데 이는 앞서 언급한 DSC의 결과와 같은 이유로 설명된다.

3.4 동적 기계적 특성

넓은 온도영역에서 폴리우레탄의 탄성을 변화를 측정하기 위하여 DMTA를 사용하였으며 이것으로부터 온도에 따른 전이점과 기계적 성질 등을 알 수가 있다.

Figure 9는 -100에서 50 °C의 온도영역에서 각각 이소시아네이트

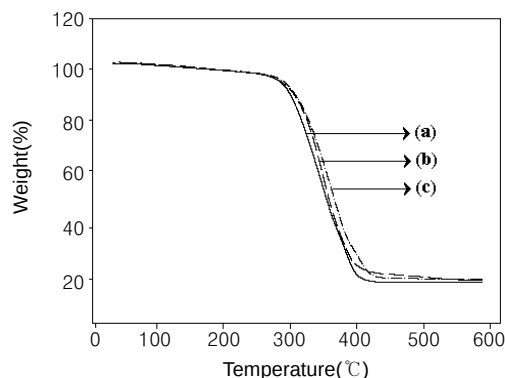


Figure 8. TGA thermograms according to the content of hard segment. (a) H-2-121(18 wt%), (b) H-1-121(26 wt%), and (c) H-1-132(35 wt%).

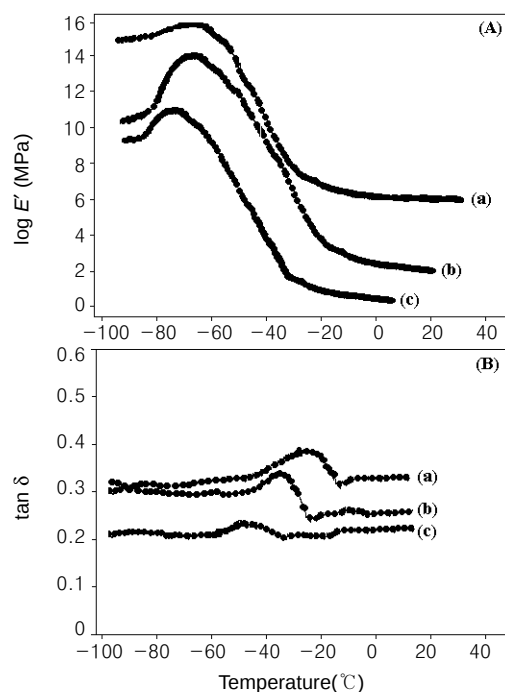


Figure 9. Dynamic mechanical properties of polyurethanes. (A) The storage modulus, G' , (B) The dissipation factor, $\tan \delta$; (a) MDI (M-2-121), (b) HDI (H-1-121), and (c) H12MDI (H12-2-121).

종류에 따른 저장 탄성률(G')과 $\tan \delta$ 를 나타낸 것으로 Figure 9에서 보는 바와 같이 저장 탄성률의 경우 MDI가 가장 높은 값을 가졌으며 HDI, H₁₂MDI 순으로 나타났다. 이는 방향족 6각 고리를 가지고 있는 MDI의 높은 강직성으로 인해 열적 안정성이 가장 높기 때문이며, HDI의 경우 H₁₂MDI보다 수소결합이 더 용이하기 때문에 탄성률과 단단함에는 H₁₂MDI보다 큰 값을 나타낸다.¹⁹ 또한 $\tan \delta$ 에 나타난 피크는 전형적인 T_g 거동을 나타내며, 앞서 DSC 결과와 유사하였다. 또한 Figure 9(a)에서 연질부분 T_g 이하에서 $\log E'$ 값이 피크를 보이는데 이는 합성된 폴리우레탄의 분자량이 대체로 20000 이하로 낮고 우레탄 반응에서 사용한 단량체가 복합되어 부반응 물질에 의해 나타나는 것으로 사료된다.

Figure 10에서는 HDI, PCL, BD가 일정 조성비로 반응하여 합성된

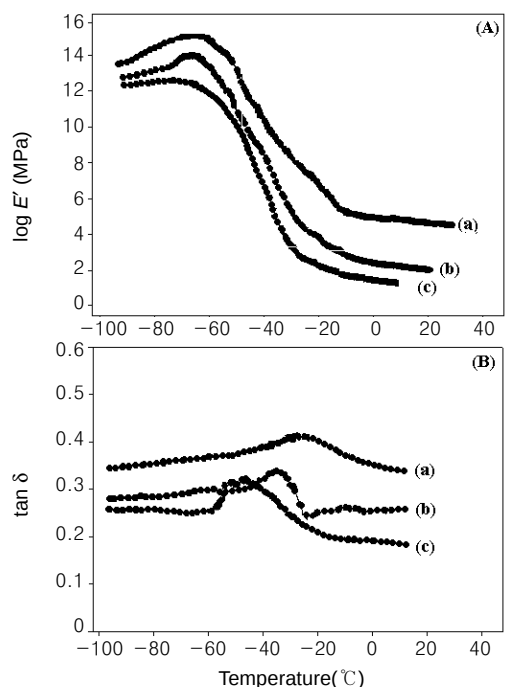


Figure 10. Dynamic mechanical properties of polyurethanes. (A) The storage modulus, G' , (B) The dissipation factor, $\tan \delta$; (a) H-2-121(18 wt%), (b) H-1-121(26 wt%), and (c) H-1-132(35 wt%).

폴리우레탄의 경질부분의 함량에 따른 저장 탄성률과 $\tan \delta$ 를 나타낸 것으로 Figure 10에서 보는 바와 같이 경질부분의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 향상되며, 이러한 열적 안정성은 저장 탄성률의 값이 급격히 변화는 온도로 정의하여 나타낸다.²³ 한편, $\tan \delta$ 에 있어서 경질부분의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 높은 온도에서 나타나는데 이는 앞서 DSC와 TGA의 결과에서와 마찬가지로 경질부분의 함량이 증가함에 따라 짧은 연질부분의 양 말단에 경질부분이 결합되어 강직성이 증가하기 때문이다.

3.5 기계적 특성

본 연구에서 합성된 폴리우레탄의 기계적 성질을 조사하기 위하여 시편을 제조해 인장시험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 11, 12에 나타내었다.

Figure 11에서는 이소시아네이트 종류와 폴리올의 분자량을 달리하여 경질부분의 함량에 따른 인장강도를 나타낸 것으로 Figure 11에서 보는 바와 같이 경질부분의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 경질부분의 함량이 증가함에 따라 고분자 사슬 사이의 강한 상호작용으로 인해 경질부분이 결정화되기 때문이다.²⁴ 또한 PCL의 분자량이 클수록 인장강도가 감소하는데 이는 폴리우레탄 내의 연질부분의 함량이 증가함에 따라 유연성이 증가하기 때문으로 판단된다. 한편, MDI를 이용하여 합성된 폴리우레탄의 인장강도가 가장 높게 나타났는데 이것은 앞서 DSC 결과와 같이 MDI의 강직성이 뛰어나기 때문으로 판단된다. HDI를 이용하여 합성된 폴리우레탄의 경우 골격 사슬에 경직성이 부족하기 때문에 낮은 인장강도 값을 나타내었으나, H₁₂MDI보다는 높은 값을 나타내었다. 이는 DMTA 결과와 마찬가지로 수소결합 능력이 H₁₂MDI보다 뛰어나 분자간의 인력이 증가하기 때문으로 판단된다.

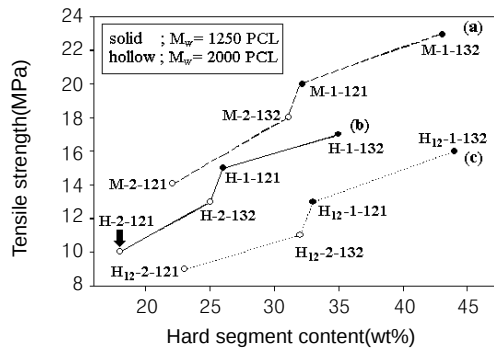


Figure 11. Relationship between hard segment content and tensile strength. (a) MDI, (b) HDI, and (c) H₁₂MDI.

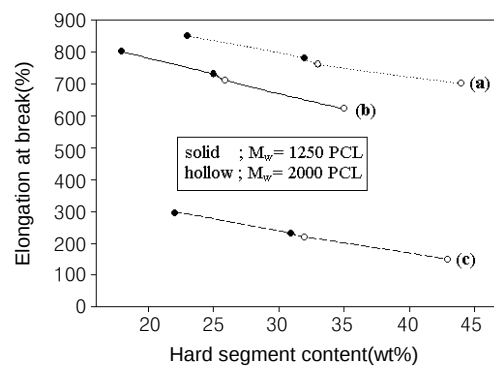


Figure 12. Relationship between hard segment content and elongation at break. (a) H₁₂MDI, (b) HDI, and (c) MDI.

Figure 12는 이소시아네이트 종류와 폴리올의 분자량을 달리 하여 경질부분의 함량을 따른 파괴점에서의 신도를 나타낸 것으로 Figure 12에서 보는 바와 같이 Figure 11에서 나타난 인장강도의 경향과 반대로 경질부분의 함량이 증가함에 따라 전체적으로 신도는 감소하고 있으며 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 신도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 인장강도가 증가하면 신도가 감소하는 일반적인 고분자 물질에서 관찰되는 현상과 일치한다.

4. 결론

지방족 이소시아네이트인 HDI, H₁₂MDI 및 방향족 이소시아네이트인 MDI와 폴리에스테르계 폴리올의 PCL, 사슬 연장제인 BD의 조성비를 달리하여 폴리우레탄을 합성하고, 이들의 특성을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 지방족 이소시아네이트를 이용하여 합성한 폴리우레탄의 분자량은 큰 차이가 없었으나, 방향족 이소시아네이트인 MDI를 사용하여 합성한 폴리우레탄의 분자량의 경우 HDI, H₁₂MDI를 사용하여 합성한 폴리우레탄의 분자량보다 크게 증가하였다.

2) 합성된 폴리우레탄의 연질부분 T_g는 유사한 경질부분의 함량을 가지는 MDI, HDI, H₁₂MDI를 사용한 폴리우레탄이 각각 -25, -42, -50 °C 나타났으며 MDI와 반응한 폴리우레탄의 T_g가 가장 높게 나타났다. 또한 HDI를 사용한 폴리우레탄이 H₁₂MDI를 사용한 폴리우레탄보다 열 중량 감소가 더 높은 온도에서 진행되었다.

3) 폴리우레탄 내의 경질부분의 함량이 증가함에 따라 연질부분 T_g가 증가하며, PCL의 분자량이 클수록 T_g가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 열 중량 감소율은 경질부분의 함량이 증가함에 따라 중량 감소율은 300 °C까지 서서히 감소하였고, 이후 급격한 열분해가 발생하였다.

4) DMTA 결과에서 이소시아네이트 종류에 따라서 합성된 폴리우레탄의 저장 탄성률(G')은 MDI를 사용한 경우가 가장 높은 값을 가졌으며 HDI, H₁₂MDI 순으로 나타났고 DSC의 결과와 유사한 T_g가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한 경질부분의 함량이 증가함에 따라 열적인 안정성이 향상되었으며, T_g는 증가하였다.

5) 폴리우레탄의 기계적 성질은 경질부분의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였으며 PCL의 분자량이 클수록 감소하였고, MDI와 반응하여 합성된 폴리우레탄의 인장강도가 가장 높게 나타났다. 한편, 파괴점에서의 신도는 경질부분의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 PCL의 분자량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참고문헌

1. G. Vertel, *Polyurethane*, 2nd ed., Hanser Pub., New York, 1994.
2. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Haser, Cincinnati, 1994.
3. P. Patel and B. P. Suthar, *Macromol. Chem.*, **29**, 156 (1988).
4. J. M. G. Cowie and H. H. Wu, *Polymer*, **29**, 934 (1988).
5. Y. W. Tang, J. P. Santerre, R. S. Labow, and D. G. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1133 (1996).
6. C. Tonelli, T. Trombetta, M. Scicchitano, and G. Castiglioni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031 (1995).
7. P. N. Lan, S. Corneillie, E. Schaacht, M. Davies, and A. Shard, *Biomaterials*, **17**, 2273 (1996).
8. F. Li, X. Zhang, J. Hou, M. Xu, X. Luo, D. Ma, and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1511 (1997).
9. J. H. Huh, T. W. Kim, E. Y. Kim, and H. D. Kim, *J. Res. Inst. Ind. Tech.*, **51**, 199 (1996).
10. P. K. Saxena, K. G. Raut, S. R. Srinivasan, S. Sivaram, R. S. Rawat, and R. K. Jain, *Constr. Build Mater.*, **5**, 208 (1991).
11. J. Boxhammer, *Polym. Testing*, **20**, 719 (2001).
12. H. M. Jeong, B. K. Kim, and Y. J. Choi, *Polymer*, **41**, 1849 (2000).
13. D. J. David and H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethane*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
14. S. M. Kim, Y. U. Kang, Y. K. Yang, N. S. Kwak, I. S. Cho, J. W. Park, and T. S. Hwang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 537 (2004).
15. K. H. Kim, K. J. Ha, J. P. Wu, H. S. Park, and K. S. Kwon, *Korea J. Oil Fat Chem.*, **1**, 29 (1998).
16. D. J. Lee and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 873 (1999).
17. H. J. Kim, *Plastic Materials [2] : Polyurethane Resin*, Dae-Kwang Pub., Seoul, 1979.
18. C. D. Doyle, *Analys. Chem.*, **33**, 77 (1961).
19. M. V. Pandya, D. D. Deshpande, and D. G. Hundiware, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4959 (1986).
20. T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2891 (1982).
21. C. G. Seefried, J. V. Koleske, and F. E. Critchfield, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2493 (1975).
22. T. O. Ahn, I. P. Hong, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer*, **14**, 608 (1990).
23. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Pub., London and New York, 1982.
24. J. H. Yang, B. C. Chun, Y. C. Chung, and J. H. Cho, *Polymer*, **44**, 3251 (2003).