

폴리우레탄 탄성체의 분자구조와 물리적 성질과의 관계

한만정 · 최근배 · *김선호 · 이석현

아주대학교 공과대학 화공과

*국립공업시험원

(1983년 9월 30일 접수, 1983년 11월 15일 심사완료)

요약: 연한블록으로 폴리아디프산에틸, 단단한 블록으로 메틸렌-비스(4-페닐디이소시아네이트)와 1,4-부탄디올을 사용하여 일련의 폴리우레탄 탄성체를 합성하였다. 높은 온도에서 위 물질의 선형동적 기계적 성질을 측정한 결과 단단한 블록의 함량이 35%인 경우 80°C와 140°C에서 두개의 전이현상을 관측하였다. 80°C에서의 전이는 단단한 블록의 유리전이이며 140°C에서의 전이는 단단한 블록내의 우레탄기 사이에 존재하는 수소결합의 해리에 의한 것으로 해석하였다. Arrhenius식에 의한 활성화 에너지는 8~9Kcal/mol로서 수소결합 해리에너지 범위에 있었다. 그리고 단단한 블록의 함량이 감소 할수록 전이점이 낮은 온도로 이동하여, 수소결합 정도가 특히 높은 온도에서의 탄성체의 거동에 지대한 영향을 미친다.

1. 서 론

폴리우레탄 탄성체는 유리 전이 온도(Tg)가 상온보다 낮은 연한 블록과 상온보다 높은 단단한 블록이 순차적으로 연결된 공중합체이다. 이들 두 블록은 서로 녹지 않기 때문에 상 분리가 미시적으로 일어나 구역구조(domain)를 형성하며, 일상 온도에서 단단한 블록은 연한 블록의 유동을 막아주는 가교의 구실을 하여 고무로서의 거동을 보인다.

연한 블록은 폴리에스테르 또는 폴리에테르등의 긴 선형 사슬 고분자이고, 단단한 블록은 극성이 강하고 견고한 우레탄기, 우레아, 방향족 고리화합물 등에 의해 구성된다. 구조상의 변수, 즉 우레탄기를 만드는 디이소시아네이트, 사슬 연장제의 저 분자량 디올, 연한 블록 등의 종류 및 조성에 따른 물리적 성질의 연구는 많이 수행되었으며 최근에는 두 블록의 상분리 현상 및 온도에 따른 구역구조의 안정성 등에도 관심이 높아지고 있다^{1,2}.

Helfand³ 또는 Krause⁴ 등은 단단한 블록내의 강한 분자간 상호 작용 때문에 비교적 사슬의 길이가 짧더라도 상분리는 일어난다고 보고하였다. 그러나 분자간의 인력 특히 수소결합이 상분리 및 제반 물리적 성질에 미치는 영향에 대해서는 논란의 대상이 되고 있으며⁵ 본 연구에서는 수소결합의 영향을 살펴보고자 하였다.

모델 폴리우레탄의 구성은 단단한 블록으로 메틸렌-비스(4-페닐디이소시아네이트)(이하 MDI)와 사슬 연장제 부탄디올을 이용하였으며, 연한 블록으로 폴리에스테르를 선택하였다. 이들 고분자의 선형 동적 기계적 성질을 특히 단단한 블록의 Tg보다 높은 온도 범위에서 조사하여 수소결합이 상분리 및 기계적 거동에 미치는 영향을 이해하고자 시도하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

MDI는 감압 증류후 -15°C 이하에서 보관후 24시간내에 사용하였다.

2-2. 폴리에스테르 합성

아디프산과 에틸렌글리콜의 에스테르화 반응에 의해 합성하였으며, 말단기 분석법⁶(피리딘/아세트산 무수물 용액으로 아세틸기를 도입한후 0.5N KOH용액으로 적정)에 의한 분자량이 2,000이 되도록 반응을 조절하였다.

2-3. 폴리우레탄 합성

폴리에스테르, MDI 그리고 부탄디올의 물비를 1/3/2로 택하여 MEK/DMF(v/v, 1:1) 용액에서 질소를 통과시키면서 우레탄 반응을 진행시켜 합성하였다⁷. 단단한 블록의 함량은 전체적으로 -NCO와 -OH기의 물비는 일정하게 하면서 디올과 에스테르의 물비를 조절하여 변화시켰으며 무제비 20~35%가 되도록 하였다. 고성능 액체 크로마토그래피(Waters 122, 용매 THF)에 의한 분자량 및 그 분포는 Table 1에 수록하였다.

2-4. 시편제조

시료는 수분 흡수를 가능한 줄이기 위하여 건조시켜 사용하였으며, Compression molding(온도 165°C~180°C)에 의하여 두께 2~2.5mm의 필름을 제조하였다. 성형후 결정화도를 줄이기 위하여 드라이 아이스로 급냉시켰다.

2-5. 적외선 분광분석

적외선 분광기(Perkin Elmer 283B)를 이용하여 수소 결합의 정도를 조사하였다. THF에 녹여 용액 상태에서 건조시켜 얇은 필름을 제조한 후 밀폐된 용기속에 P₂O₅와 필름을 같이 넣고 24 시간 건조시킨 후에 측정하였다.

Table 1. Characterization of Polyurethane Elastomers.

Hard block (Wt.%)	M _w of PE ^{a)}	M _w of PU ^{b)} (×10 ⁻³)	[η]×10 ²	Polydispersity
20	2,000	103	9.30	18.9
25	2,000	93	10.20	17.8
35	2,000	69	6.91	16.3
35	2,000	90	8.91	17.9
50	1,000	77	7.68	17.6

a) Poly(ethylene adipate) terminated with hydroxyl groups.

b) Polyurethane elastomers synthesized.

2-6. 동적 기계적 성질

Rheometrics Dynamic Spectrometer(RDS 7,700)를 이용하여 60~160°C 범위에서 선형 동적 기계적 성질을 측정하였다. 직경 25mm, 50mm의 plate-plate geometry를 택하여 한쪽 plate에 주기적 변형을 가한후 다른쪽 plate에서 torque와 위상차(δ)를 측정하여 탄성적 거동과 점성적 성질을 동시에 조사하였다. 각각의 온도에서 변형의 크기에 따른 모듈러스 변화를 시험하여 선형 조건을 확인하였으며, 이때 주파수는 0.01~500 rad/sec 범위로서 상기 온도 구간에서는 점탄성 스펙트럼의 Rubbery-Terminal zone에 해당된다.

3. 결 과

3-1. Dynamic Storage Modulus(G')

Fig.1에 단단한 블록의 함량이 35%인 폴리우레탄 탄성체의 탄성 모듈러스를 주파수의 함수로 나타내었다. G'의 값은 10⁶~10⁷dyne/cm²로서 전형적인 고무의 크기에 일치하고 주파수와 함께 완만한 증가를 보인다. 그리고 80°C와 100°C, 140°C와 160°C 사이에서 G'은 그 차이가 상당히 크게 나타났다. 온도의 영향을 더 자세히 검토하기 위하여 G'을 온도의 함수로 표시하였다. (Fig. 2) 온도에 따른 G'곡선의 모양은 주파수에 관계없이 비슷하나 앞의 두 온도에서 모듈러스의 감소폭이 크고 급격하여 두개의 전이(transition) 현상이 있음을 시사한다.

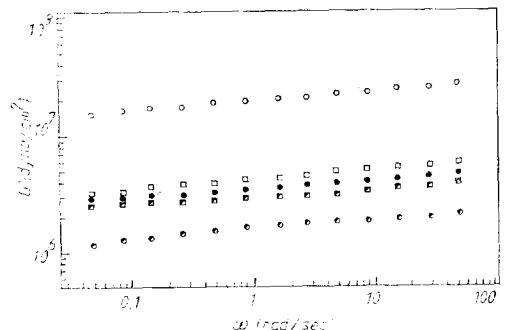


Fig. 1. Dynamic Storage modulus of Polyurethane (35%-hard block) as a function of oscillation frequency at various temperatures (○ : 30, □ : 100, ● : 120, ■ : 140, ○ : 160°C)

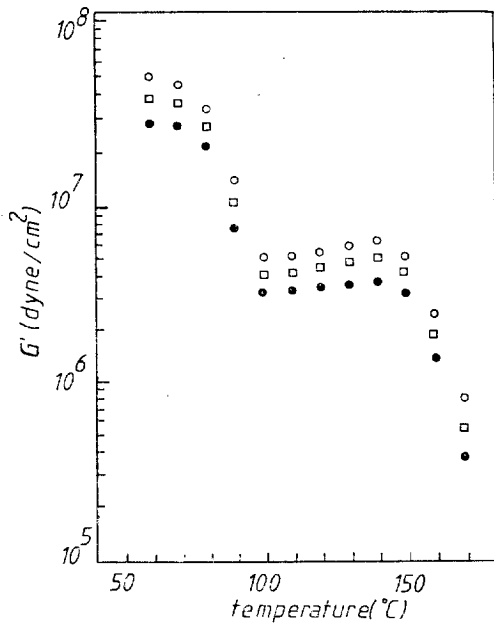


Fig. 2. Dynamic Storage modulus of Polyurethane (35%-hard block) as a function of temperature at various oscillation frequencies (rad/sec) ($\circ$: 0.5, $\square$: 1.58, $\bullet$: 50.0 rad/sec)

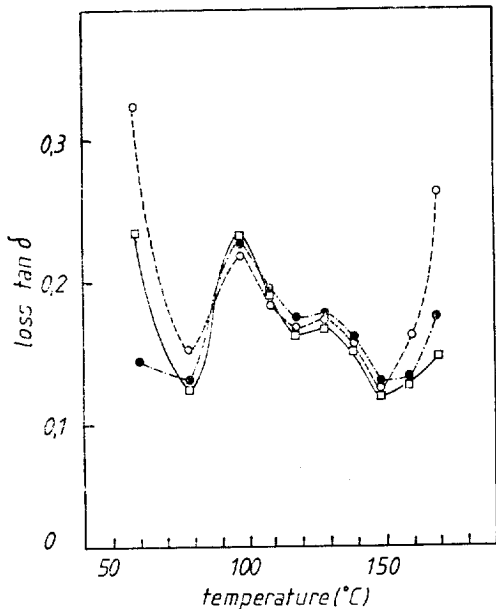


Fig. 3. Loss tangent of polyurethane (35%-hard block) as a function of temperature at various oscillation frequencies ($\circ$: 1.58, $\square$: 8.89, $\bullet$: 50.0 rad/sec)

예측대로, 주기당 에너지 흡수와 관련있는 loss $\tan \delta$ 를 온도의 함수로 그린 결과(Fig.3) 100 $^\circ\text{C}$ 와 140 $^\circ\text{C}$ 에서 봉우리를 볼 수 있으며 기계적 에너지의 흡수가 극대임을 가리킨다. 어떠한 분자들의 이완운동에 의해 에너지 흡수가 일어나는 가는 고찰란에서 언급한다.

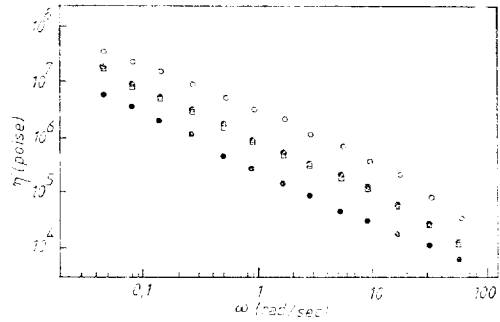


Fig. 4. Dynamic viscosity of polyurethane (35%-hard block) as a function of oscillation frequency at various temperatures ($\circ$: 30, $\square$: 100, $\bullet$: 140, $\bullet$: 160 $^\circ\text{C}$)

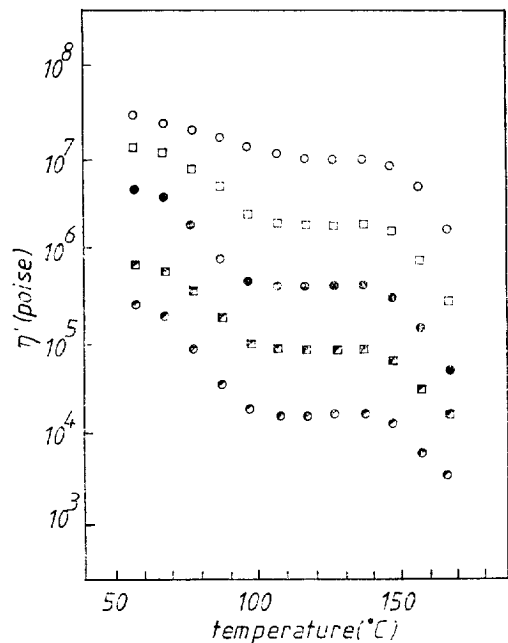


Fig. 5. Dynamic viscosity of polyurethane (35%-hard block) as a function of temperature at various oscillation frequencies ($\circ$: 0.05, $\square$: 0.28, $\bullet$: 1.58, $\blacksquare$: 8.9, $\bullet$: 50.0 rad/sec)

한편, 폴리우레탄 탄성체는 100°C와 140°C 사이의 높은 온도에서도 고무의 거동을 유지하고 온도가 증가하면 탄성 모듈러스도 약간 증가하여 고전적인 고무 탄성이론에 부합된다⁸.

3-2. Dynamic Shear Viscosity

동적 점도를 주파수 및 온도의 함수로 각각 표시하였다(Fig.4, Fig.5). 낮은 주파수 영역에서도 동적 점도(η')는 변하고 있어 비뉴톤 유체의 거동을 나타내며, 동적 탄성 모듈러스에서 확인되었던 2개의 전이 온도에서 η' 의 감소가 크게 나타나 일관성 있는 결과를 보여 주고 있다.

3-3. 블록 함량의 영향

연한 블록의 분자량을 고정시키고 단단한 블록의 길이를 변화시켜 이들 시편의 동적 기계적 성질을 측정 비교하였다(Fig.6). 단단한 블록의 함량이 20%, 25%, 35%로 커질수록 탄성 모듈러스는 증가하고, 35% 시편에서 발견되었던 140°C에서의 전이 현상은 블록 함량이 감소할 수록 낮

은 온도로 이동해가는 경향을 보이거나(25%), 관측되지 않았다(20%). 이것은 동적 점도의 결과에서도 마찬가지이었다. 그리고 단단한 블록의 함량이 낮은 20%, 25%, 시편은 100°C 이상에서는 모듈러스가 10⁶dyne/cm² 이하로 감소하여 더 이상 고무로서의 거동을 갖지 못하고 열 가소성 고분자에서 볼 수 있는 전형적인 용융액체의 성질을 띠고 있다.

4. 고 찰

4-1. 두개의 전이현상

폴리우레탄 탄성체의 경우, 동적 점탄성 성질을 측정하여 고분자 사슬내의 또는 사슬간의 상호 작용을 이해하려는 연구는 드물었다. 일반적으로 탄성체의 모듈러스는 구성 성분의 유동성에 의하여 결정되며 유동성은 블록공중합체에서는 각블록의 상 분리 정도에 큰 영향을 받는다. 만일 폴리우레탄을 구성하는 블록간의 상 분리 정도가 크다면 온도에 따라 2개의 전이현상을 관측하게 되며, 낮은 온도는 연한 블록의 유리전이, 높은 온도는 단단한 블록의 유리 전이를 가리키게 될 것이다. 폴리우레탄 탄성체의 경우 전자는 -40°C~-60°C 후자는 80°C~100°C 사이에서 전이가 관측되는 것으로 알려졌다^{8,10}. 따라서 동적탄성 모듈러스 결과에서 나타난 80°C에서의 전이는 단단한 블록의 유리 전이에 의한 것이다.

한편 140°C부근에서의 전이는 선형동적 기계적 성질로부터는 본 연구에서 처음 관측되었다. 지금까지 열분석에 의해 그 존재는 보고되었으나 그 기원에 대해서는 의견이 일치되지 않고 있다.

Schneider et al¹¹⁻¹³ 등은 수소결합의 해리에 의한 것으로, Seymour¹⁴등은 짧은 거리에서의 질서마저도 없어지는 현상으로 해석하고 있다.

본 연구 결과는 140°C 부근에서 모듈러스가 급격히 감소하여 탄성체로서의 성질을 잃기 때문에, 단단한 블록의 가교점으로서의 역할이 붕괴됨을 의미하므로 단단한 블록내의 수소결합의 해리에 의한 전이 가능성을 높여주고 있다.

왜냐하면, 고분자의 용해도는 온도의 연속적인 함수로서 분자량 분포가 넓은(Table 1참조) 고분자의 상용성을 좁은 온도 범위에서 정의하는 것

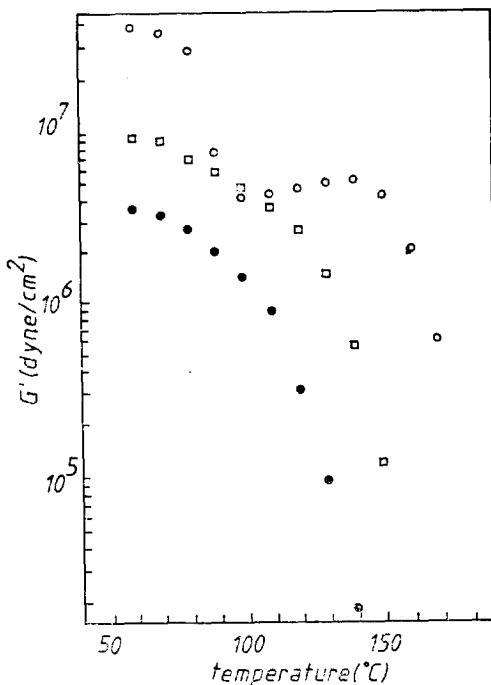


Fig. 6. Dynamic storage modulus of polyurethane as a function of temperature at 5.0 rad/sec with various hard block contents (○ : 35, □ : 25, ● : 20%)

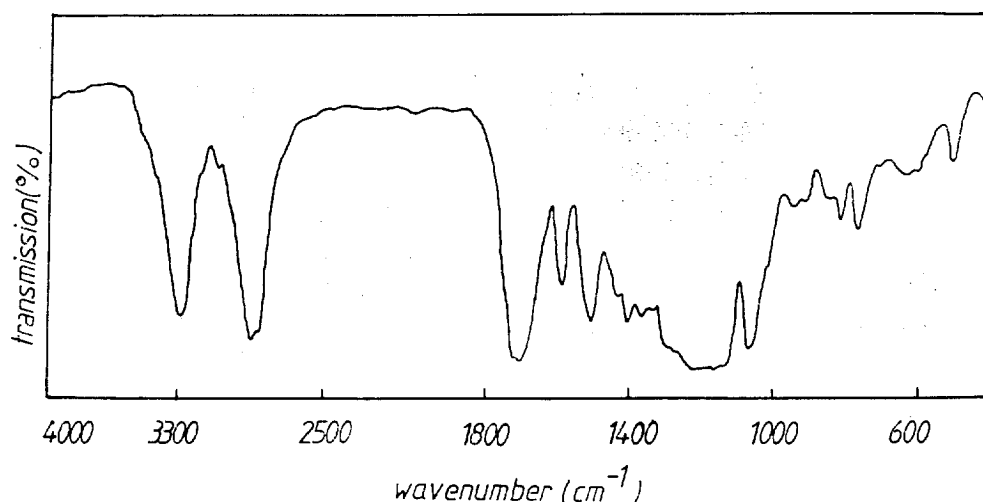


Fig. 7. Infrared spectrum of polyurethane elastomer (35% hard block)

은 어렵기 때문이다.

뿐만아니라, 본 실험에서는 disc형의 시편을 제조한후 급냉각을 시켰으므로, 물리적 변화 중에서도 결정성 부분의 녹음에 의한 전이의 가능성도 배제할 수 있기 때문이다.

4-2. 수소 결합의 해리

폴리우레탄 내의 수소결합은 양성자 주계로서 우레탄기의 -NH와, 전자주계로서 에스테르의

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$, 우레탄기의 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ 사이에 형성될 수 있다. 수소결합된 -NH의 신축진동은 $3,300\text{cm}^{-1}$, 비수소결합의 -NH신축 진동은 $3,460\text{cm}^{-1}$ 에서 발견되므로, 적외선분광법에 의하여(Fig.7) 대부분의 -NH기가 수소결합에 참여하고 있음을 확인하

였다. 가능한 수소결합중 연한 블록의 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ 와 단단한 블록의 -NH의 수소결합 가능성은 배제하였다. 140°C 의 높은 온도에서 연한 블록의 유동성은 매우 크기 때문에 고분자 사슬간의 규칙적 배열에 의한 방향성이 강한 수소결합의 가능성은 적게 될것이다. 또한 100°C 와 140°C 사이에서 동적 탄성 모듈러스(Fig.2)는 고전적인 고무의 탄성이론에 잘 일치되기 때문에, 수소결합의 해리와 같은 내부에너지의 기여는 가정할 수 없

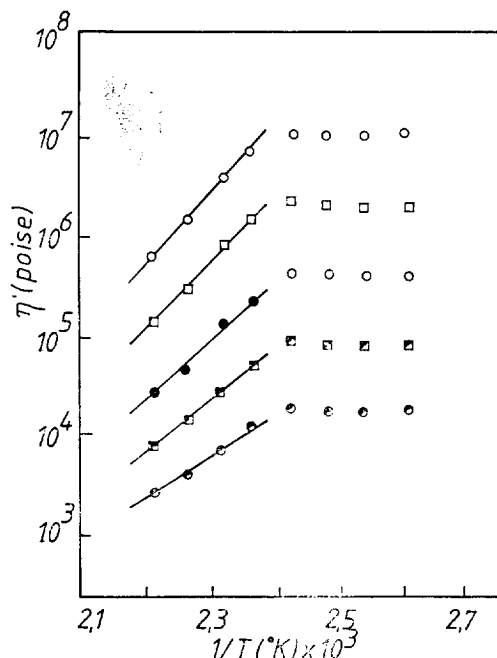


Fig. 8. Dynamic viscosity of polyurethane (35% hard block) as a function of $1/T$ at various oscillation frequencies ($\circ$: 0.05, $\square$: 0.28, $\bullet$: 1.53, $\blacksquare$: 8.89, $\bullet$: 50.0 rad/sec)

다. 물론 두개의 상이 공존하는 interphase에서는 두개의 블록사이의 수소결합 가능성은 남아 있다.

한편, Fig. 4로부터 동적 점도를 온도의 역수의 함수로 나타내어 140°C의 전이에 대한 활성화 에너지를 구하였다(Fig.8). Arrhenius式¹⁵을 적용하여 직선구간의 활성화 에너지를 계산한 결과 8~9 Kcal/mole이었다. 많은 종류의 수소결합의 해리에너지는 3~10 Kcal/mole로서 수소결합의 해리에 의한 전이의 가능성을 높여준다. 앞으로 수소결합이 불가능한 블록 예를들면 우레탄기의 -NH를 'H' 대신 CH₃기를 도입함으로써 위의 해석의 확실성을 부여할 수 있을 것이다.

4-3. 비뉴턴 거동

동적 점도(η')에 관한한, η' 와 주파수의 함수 모양은 정류 상태에서의 점도(η)와 Shear rate의 관계와 흡사하며, 특히 낮은 Shear rate에서 주파수와 Shear rate의 척도를 같게하여 두 곡선을 비교하면, 서로 중첩이 되는 것으로 알려졌다¹⁶. 폴리우레탄 탄성체의 동적 점도는 낮은 주파수에서도 일정한 한계값에 이르지 못하고 주파수에 따라 감소하고 있다(Fig.4). 따라서 동적 점도의 거동을 Steady state에서의 점도와 유사한 것으로 가정하면, 낮은 Shear rate에서도 점도는 일정하지 않기 때문에, 대부분의 고분자 용융액체와는 달리 비뉴턴 거동을 보이고 있는 것이다. 사실 많은 블록 공중합체에서는 서로 녹지 않는 2개의 블록이 액체 상태에서 공존하기 때문에 뉴턴 거동을 보이지 않게 된다^{17,18}. 폴리우레탄 탄성체에서도 두개의 상이한 분자구조를 갖는 블록이 높은 온도에서 공존하여, 응력에 대한 동일한 이완기구를 가질 수 없으므로 비뉴턴 거동을 나타낸 것으로 생각된다.

한편 100°C와 140°C 범위에서는 40°C의 온도 증가에도 불구하고 동적 점도값은 크게 변화하지 않았다(Fig.5). 이것은 앞의 설명대로 수소결합이 단단한 블록의 사슬간의 유동을 억제하여 가교의 구실을 지속시키기 때문이다. 그러나 수소결합의 해리가 일어나는 140°C이상에서는 더이상 고무의 특성을 보일 수 없고 동적 점도가 증가하면 거의 직선적으로 감소하게 된다. 이때 그 기울기가 (-1)에 가까운 것은 고무라기 보다는 전형적인 열가소성 고분자 유체의 점탄성 성질임을¹⁶ 나타낸다.

4-4. 단단한 블록 함량의 영향

연한 블록의 분자량을 고정시키고 단단한 블록의 상대적 양을 변화시켜 블록 함량의 영향을 조사한 결과 동적 모듈러스(Rubbery Plateau modulus)는 블록 함량과 함께 증가하였다(Fig.6). Havlik et al¹⁹도 인장 강도가 단단한 블록함량이 30~40wt%까지는 증가한후 그 이상에서는 한계치에 이르는 것으로 보고하였다. 일반적으로 단단한 블록의 절대적(또는 상대적) 크기가 증가하면 그 유리 전이 온도는 높아지고 고무의 특성을 갖는 온도 범위는 넓어지며, 물리적 성질을 강화하는 역할도 커진다²⁰. 또한 단단한 블록의 길이와 함께 분자간 인력이 강해지므로 연한 블록과의 상분리도는 높아진다.

따라서 20%, 25%, 35%로 블록 함량이 증가할수록 전이 온도에서 모듈러스의 감소기울기는 커지고 loss modulus(G'')의 봉우리가 좁아짐을 이해할 수 있으며 35% 시편에서 관측되었던 전이온도는 단단한 블록의 함량이 낮아질수록 더 낮은 온도로 이동해 가게됨을 알 수 있다.

5. 결 론

폴리우레탄 탄성체의 선형 동적 기계적 성질을 측정하여 80°C와 140°C에서 두개의 전이현상을 발견하였다. 80°C는 단단한 블록의 유리 전이 온도이고 140°C는 단단한 블록내의 물리적 상태 변화에 따른 것이다. 적외선 분광법에 의한 수소결합의 존재와 Arrhenius 그림에 의한 활성화 에너지는 140°C에서의 전이는 단단한 블록내의 고분자 사슬간의 수소결합의 해리에 기인함을 시사하였다. 폴리우레탄 열가소성 탄성체의 경우, 단단한 블록내의 수소결합의 존재는 사슬간의 응집력을 증가시키고 방향성이 강한 분자간 인력을 유도하므로 기계적 및 물리적 성질에 큰 영향을 미치게 된다.

인 용 문 헌

1. K. C. Frish and S. L. Reegen, "Advances in Urethane Science and Technology" Vol. 1-8, Technomic USA.
2. R. Bonart, *Polymer*, **20**, 1389 (1979).

3. E. Helfand, "Recent Advances in Blends, Grafts and Blocks" L. H. Sperling, Ed., Plenum N.Y. 1974.
4. S. Krause and P.A. Reismiller, *J. Polym. Sci. (A-2)* **13**, 1975 (1975).
5. R. P. Redman, "Advances in Urethane Science and Technology" Vol.1, p.33, K. C. Frigh and S. L. Reegen Ed., Technomic, USA (1978).
6. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry, 2nd Ed. p.155, Interscience Publishers N. Y. (1968).
7. Man Jung Han and Yong Hoon Kwon, *Polymer (Korea)* **2**, 204 (1978).
8. L. R. G. Treloar, "Physics of Rubber Elasticity" 2nd Ed., Oxford University Press, London 1958.
9. A. Lilaonitkul and S. L. Cooper, "Advances in Urethane Science and Technology" Vol. 7, p.163, K. C. Frish and S. L. Reegen Ed., Technomic USA (1981).
10. S. B. Clough and N. S. Schneider, *J. Macromol Sci., Phys.*, **2**, 553 (1968).
11. S. B. Clough and N. S. Schneider, *J. Macromol, Sci. Phys.*, **2**, 553 (1968).
12. G. W. Miller and J. H. Saunders, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 1923 (1970).
13. C. M. F. Vrouenraets, *Polym. Prep.*, **13**, 529 (1972).
14. R. W. Seymour and S. L. Cooper, *Macromol.*, **6**, 48 (1973).
15. R. S. Lenk, "Polymer Rheology" p.21, Applied Science Publishers, London 1978.
16. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" 3rd ed., Wiley, N.Y. USA (1980).
17. G. Holden, E. T. Eishop and N. R. Legge, *J. Polym. Sci., (C)*, **26**, 37 (1969).
18. G. L. Wilkes and S. L. Samuels, "Block and Graft Copolymers" J. Burke and V. Weiss Ed., Syracuse Univ. Press (1973).
19. A. J. Havlik and T. L. Smith, *J. Polym. Sci. (A-2)*, 539 (1964).
20. S. L. Aggarwal, *Polymer*, **17**, 938 (1976).

Structure-Property Relationship of the Polyurethane Thermoplastic Elastomer

Man Jung Han, Keun Bae Choi, *Sun Ho Kim and Suck Hyun Lee

Dept. of Chemical Engineering, Ajou Univ., Suwon, Korea 170

National Industrial Research Institute Kwacheon, Kungkido, Korea

(Received September 30, 1983 ; Accepted November 15, 1983)

Abstract: A series of elastomeric polyurethane block copolymers were prepared by using poly(ethylene adipate) as the soft-blocks and methylene-bis(4-phenylisocyanate)/1,4-butanediol as the hard-blocks. The linear dynamic mechanical properties of these materials were measured at various temperatures. For 35% hard-block polyurethane, the two transition temperatures were observed at 80°C and 140°C. It was predicted that the transition at 80°C as the glass transition temperature (T_g) associated with the hard-blocks and at 140°C due to the hydrogen-bonding disruption of the urethane-urethane groups. By using the Arrhenius equation, the activation energy of the transition at 140°C was found to be 8-9Kcal/mol, which supports the fact that this transition should be the hydrogen-bonding disruption. The contents of hydrogen-bonding in the hard-blocks of the polyurethane elastomer should play important roles on the rubber elasticity particularly at high temperatures. The transition temperatures of these materials were shifted to lower temperature as the hard-block content decreased.