

Polyurethane-Poly(butylene terephthalate) Multiblock 공중합체와 Polyurethane 탄성체의 상용성에 관한 연구

안 태 완 · 윤 영 주* · 정 한 모**

서울대학교 공업화학과 · *국방과학연구소 · **울산대학교 화학과
(1989년 7월 13일 접수)

Miscibility of Polyurethane-Poly(butylene terephthalate) Multiblock Copolymer with Polyurethane Elastomer

Tae Oan Ahn, Young Joo Youn,* and Han Mo Jeong**

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Agency for Defense Development P.O.Box 35, Daejeon, 300-600 Korea

**Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received July 13, 1989)

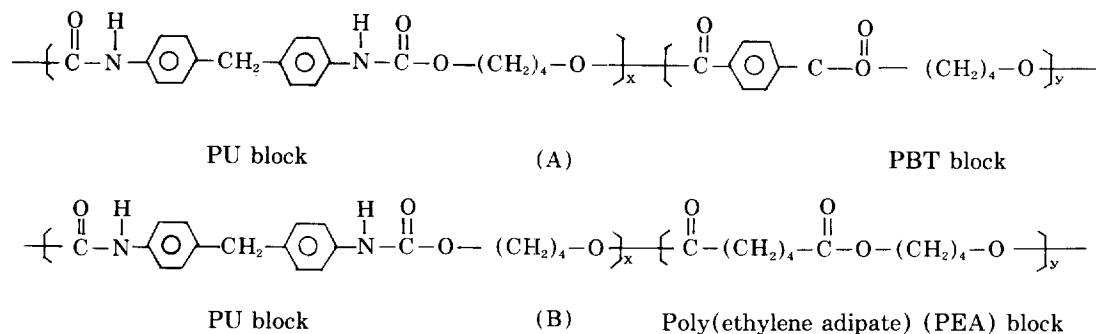
요 약 : Diphenylmethane-4, 4'-diisocyanate와 1, 4-butanediol이 반응한 polyurethane(PU) 블록을 공통 구조로 갖는 PU 탄성체와 PU-poly(butylene terephthalate) multiblock 공중합체(BC)의 상용성을 두 고분자의 구조를 변화시키면서 조사하였다. PU 탄성체 내의 PU블록의 함량이 많을수록 BC와의 상용성이 증가하였으며 이를 Tg변화와 주사 전자 현미경으로 관찰한 morphology로부터 확인할 수 있었다.

Abstract : The miscibility of two kinds of polymers, polyurethane(PU) elastomers and PU-poly(butylene terephthalate) multiblock copolymers(BC's), which have the common unit of PU block from diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate and 1,4-butanediol was studied. The miscibility was increased with the content of PU block in PU elastomer, which was observed from the glass transition temperatures by DSC and the morphologies by scanning electron microscopy.

서 론

상용성이 좋지 못한 두 고분자를 블랜드하는 경우 물성의 저하를 방지하고, 상분리 정도를 조절하기 위하여 블록 공중합체를 상용화제로 사용하는 방법이 유용하게 사용되고있다.^{1,2} Poly(butylene terephthalate) (PBT)의 내충격성 향상을 위하여 polyurethane(PU) 탄성체를 사용하는 경우 두 고

분자의 상용성이 좋지 못하므로³ 이의 조절을 위해 두 고분자와 공통 구조를 갖는 블록 공중합체의 사용이 필요하다. 본 연구에서는 Scheme 1의 구조를 갖는 PU-PBT multiblock 공중합체 (BC)를 PU 탄성체 / PBT 블랜드물에서의 상용화제로 사용할때 필요한 기본 자료를 얻기 위해 BC와 Scheme 1의 PU탄성체와 상용성의 변화를 BC와 PU 탄성체의 구조를 변화시키면서 조사하였다.



Scheme 1. Chemical structure of (A) BC and (B) PU elastomer.

한편, 전번 논문에서는 BC와 PBT의 상용성의 변화를 BC의 구조를 변화시키면서 조사하였는데, 이 경우 상용성은 BC 중 각 블록의 함량에 크게 의존하여, PBT 블록의 함량이 50wt% 이상인 경우 두 고분자는 한개의 유리전이온도(T_g)를 갖는 좋은 상용성을 가졌다.⁴

실 험

BC와 PU탄성체는 일반적인 PU 탄성체의 합성 방법으로 합성하여 사용하였다.^{5,6} 즉 BC는 수 평균 분자량($\overline{M}_n$)이 1000 혹은 3000인 PBT oligoester (OE)를 diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 1,4-butanediol과 반응시켜 합성하였으며, Table 1에 합성된 BC의 $\overline{M}_n$, BC 중 PU 블록 wt%, BC 합성에 사용된 OE의 $\overline{M}_n$ 을 나타내었다. 또 PU탄성체는 PEA oligoester를 diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 1,4-butanediol과 반응시켜 합성하였으며, 합성된 PU 탄성체의 $\overline{M}_n$, PU탄성체 중 PU 블록의 wt%, 유리전이온도(T_g), 녹는점(T_m), 강

온 결정화 온도(T_{mc})를 Table 2에 나타내었다. 이때 PEA oligoester는 송원산업에서 합성한 제품을 구입하여 사용하였고 PEA의 OH기를 말단기 분석법으로 결정하고 분자량을 측정한 결과 수 평균 분자량이 2000이었다.

BC와 PU 탄성체의 블랜드물은 두 고분자를 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane에 녹인 후 메탄올에 침전시켜 얻었다. 얻어진 침전물은 여과한 후 메탄올 속에서 6시간씩 환류시켜 용매를 충분히 제거한 뒤 60℃, 10mmHg 조건에서 48시간 동안 진공 건조하여 사용하였다.

T_g, T_m은 고분자 시료를 230℃에서 1분간 용융시킨 후 액체 질소에 담겨 급냉시킨 후, Perkin

Table 2. Characterization of Polyurethane Quenched

Polymer	$\overline{M}_n$	Pu block wt %	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{mc} (°C)
Pu-20	24000	20	-21	·	·
Pu-40	31000	40	-12	166,194	140
Pu-80	42000	80	59	189,214	180

Table 1. Characterization of Polymer Used

Polymer	$\overline{M}_n$ of BC	Wt % of PU Block in BC	$\overline{M}_n$ of OE in BC	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{mc} (°C)
BC-1000	18000	50	1000	70	175,187,196	not observed
BC-50	25000	50	3000	66	186,205	181
BC-90	43000	90	3000	95	195,216	184

Elmer사의 Differential Scanning Calorimeter (DSC-4)를 사용하여 20℃/min로 승온시키면서 측정 하였으며, Tmc는 230℃까지 승온시킨 후 1분간 머문 후 다시 20℃/min 속도로 강온시키면서 측정 하였다.

블랜드물의 morphology는 위에서 얻은 블랜드 물을 230℃에서 1분간 녹인 후 상온으로 서서히 식힌 뒤, 액체 질소에 담궈 냉각시킨 후 파쇄시킨 단면에 금피막을 입혀 Jeol사의 SEM (JSM-T200)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

유리 전이 온도(Tg)

각 고분자의 구조변화에 따른 BC와 PU 탄성체의 상용성의 변화를 DSC로 Tg변화를 관찰하여 조사하였다. Fig. 1에 BC-50과 PU-20 블랜드 물을 용융 후 액체 질소에 급냉시킨 후 20℃/min 속도로 승온시키면서 얻은 DSC thermogram을 도시하였는데, 두 구성 고분자의 Tg가 분리되어 나타났고, 각 고분자의 Tg는 상대 고분자의 함량이 증가함에 따라 상대 고분자의 Tg쪽으로 이동되어 나타남을 볼 수 있는데, 이는 두 구성 고분자 간 부분적 상용성이 있음을 보여 준다.^{7,8} BC-1000 혹은 BC-90의 PU-20과의 블랜드물에서도 BC-50과 비슷한 경향의 결과를 얻을 수 있었으며 이를

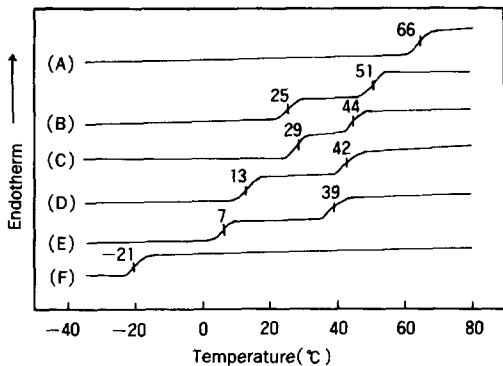


Fig. 1. DSC thermograms of BC-50 / PU-20 blends containing: (A) 0; (B) 20; (C) 40; (D) 60; (E) 80; (F) 100 wt % PU-20.

Fig. 2에 나타내었다. Fig. 3에는 BC-50과 PU-40의 블랜드물의 DSC thermogram을 도시하였는데 BC-50이 60wt%인 경우는 두 고분자의 Tg가 상대편 고분자의 Tg쪽으로 이동된 위치에서 분리되어 나타나나, 나머지 조성에서는 Tg가 한개로 관찰되는 좋은 상용성을 가짐을 볼 수 있다. BC-1000 혹은 BC-90의 PU-40과의 블랜드물에서도 BC-50의 블랜드물과 비슷한 경향을 볼 수 있었으며

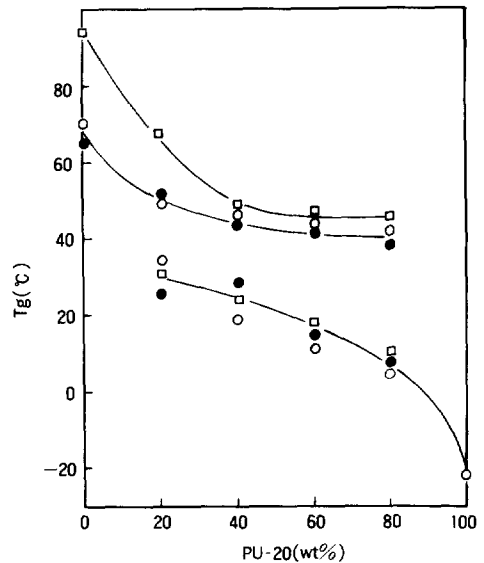


Fig. 2. Tg vs. wt % of PU-20 in PU-20 / BC blends: (○) BC-1000; (●) BC-50; (□) BC-90.

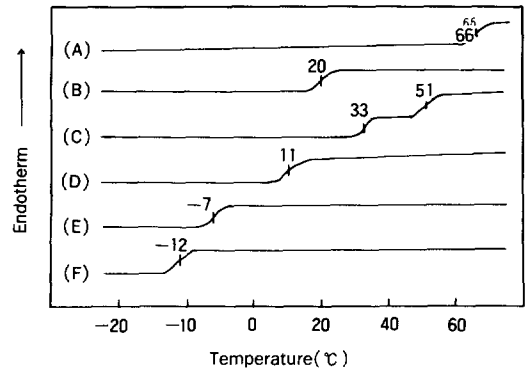


Fig. 3. DSC thermograms of BC-50 / PU-40 blends containing: (A) 0; (B) 20; (C) 40; (D) 60; (E) 80; (F) 100wt % PU-40.

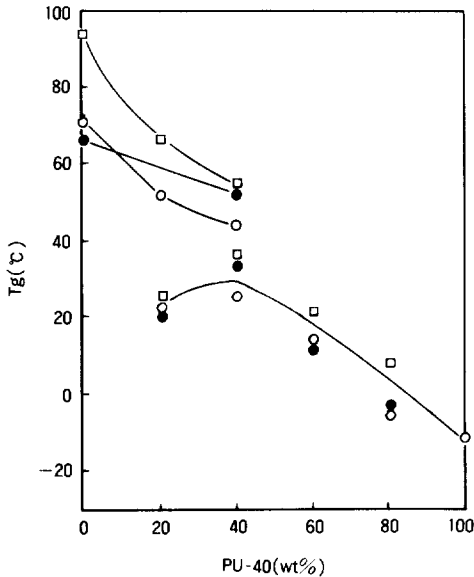


Fig. 4. Tg vs. wt % of PU-40 in PU-40 / BC blends: (○) BC-1000; (●) BC-50; (□) BC-90.

이를 Fig. 4에 나타내었다. 이상의 결과는 BC와 PU탄성체의 상용성은 PU탄성체 중에 포함된 BC와 공통 구조인 PU 블록의 함량이 많을수록 증가함을 보여 주며, 이와같은 경향은 Fig. 5에서 BC-90과 PU-80의 블랜드물의 경우는 전 조성에서 한 개의 Tg를 갖는 좋은 상용성을 갖는 결과에서도 관찰할 수 있다. 한편 BC-1000 혹은 BC-50의 PU-80과의 블랜드물의 상용성의 변화는 블랜드물을 구성하는 두 고분자의 Tg가 비슷하여, Tg변화로 부터는 명확한 상용성의 변화를 관찰할 수 없으나,⁹ 대개 두 구성 고분자의 Tg의 중간 위치에서 조성에 따라 열용량의 변화위치가 이동해 감을 관찰할 수 있었다.

파쇄단면의 Morphology

PU 탄성체와 BC의 블랜드물의 전자 현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었는데 PU-80과 BC-90 혹은 BC-50의 블랜드물에서는 서로 다른 상을 발견할 수 없이 균일한 상으로 나타난 것을 볼 수 있으며, PU-40과 BC-50, BC-1000의 블랜드물에서는 독립된 입자는 볼 수 없으나 계면간의 미세한 상 분리 현상을 볼 수 있었다. 이런 경향은 앞의 PU-

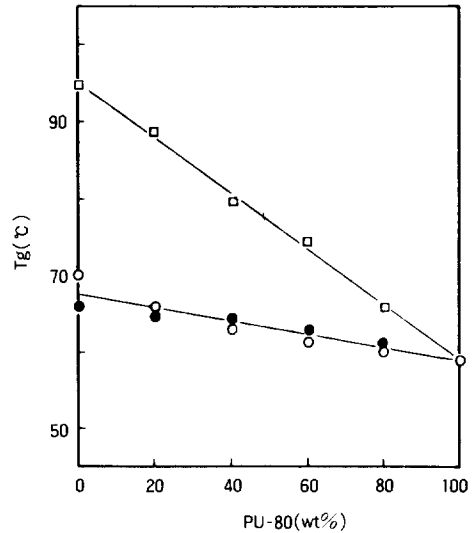


Fig. 5. Tg vs. wt % of PU-80 in PU-80 / BC blends: (○) BC-1000; (●) BC-50; (□) BC-90.

80과 BC-90 혹은 BC-50의 블랜드물은 한개의 유리전이온도를 보이고, PU-40과 BC-50 혹은 BC-1000의 블랜드물은 두개의 이동된 유리전이 온도를 보인 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

녹는점(Tm)

BC-50과 PU-20의 블랜드물을 용융 후 액체 질소에 담귀 급냉 시킨 후 20°C / min로 승온시키면서 얻은 DSC thermogram을 Fig. 7에 도시하였는데, BC-50에 비결정성인 PU-20을 첨가함에 따라 BC-50의 Tm이 감소함을 관찰할 수 있다. 일반적으로 고분자 블랜드물에서 구성 고분자의 녹는점 내림 현상은 비결정 영역에서의 상용성에 의한 희석효과가 주요 원인으로 설명되는데,¹⁰ Fig. 7에서 관찰된 Tm의 감소는 이러한 희석효과로 설명할 수 있다. PU-20과 BC-90의 블랜드물에서도 비슷한 Tm거동을 관찰할 수 있었으며, 이를 Fig. 8에 도시하였다.

Fig. 9에 BC-50과 PU-40의 블랜드물의 DSC thermogram을 도시 하였는데 각 구성 고분자의 Tm이 독립되어 나타나지 않고 블랜드물의 Tm이 두 구성 고분자의 Tm의 중간 영역에서 변화하는

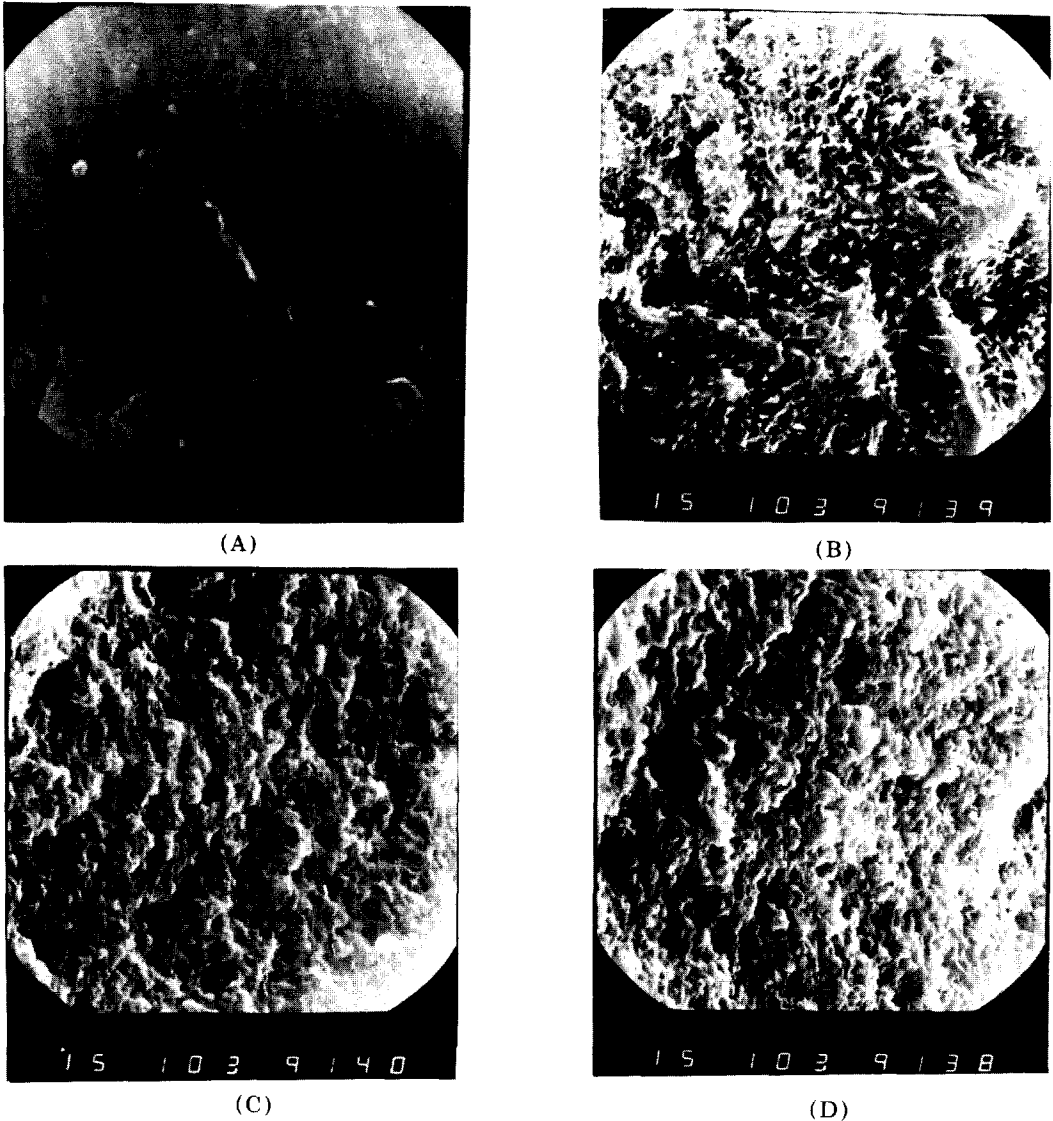


Fig. 6. Scanning electron micrographs of PU / BC (40 / 60 wt %) blend: (A) PU-80 / BC-90 (×10000); (B) PU-80 / BC-50 (×10000); (C) PU-40 / BC-50 (×10000); (D) PU-40 / BC-1000 (×10000).

양상을 보이고 있는데, 이는 결정성인 두 고분자가 독립적인 결정을 형성하는 경우 두 고분자의 T_m 이 독립되어 관찰되고, 타성분의 함량이 증가함에 따라 희석효과에 의해 각 성분의 T_m 이 감소하는 일반적인 경향^{11, 12} (PU-40과 BC-50의 PU블록이 독립된 결정을 형성하는 경우 BC-50의 함량이 많을수록 166℃, 194℃보다 더 낮은 온도에서

PU-40의 T_m 이 관찰 될 것으로 예측)과 다르다. 이는 PU-40과 BC-50에 포함된 동일 구조인 PU블록이 함께 결정을 형성하거나, PU-40의 결정화가 BC-50에 의해 크게 방해 받아 PU-40 중의 PU블록이 결정화 하지 못한 가능성을 제시한다. 그러나 PU-40 / BC-50의 조성이 80 / 20으로 PU-40의 조성이 월등한 경우도 PU-40의 T_m (166℃, 194℃

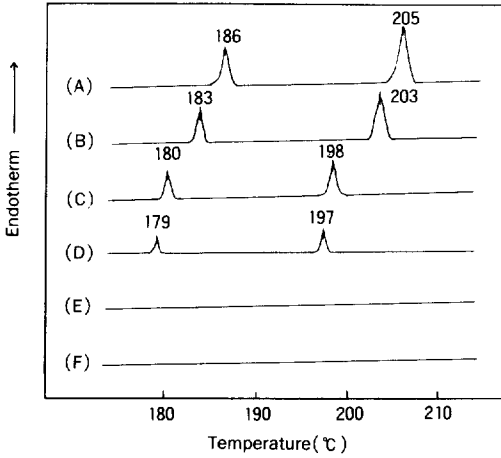


Fig. 7. Melting endothermic peaks of PU-20/BC-50 blends containing (A) 0; (B) 20; (C) 40; (D) 60; (E) 80; (F) 100 wt.% PU-20.

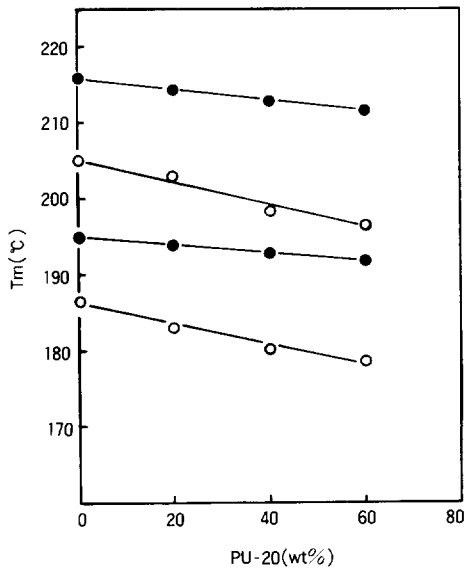


Fig. 8. T_m of PU-20/BC blends: (○) BC-50; (●) BC-90.

보다 낮은 온도에서 관찰 될 것으로 예측)을 관찰 할 수 없는 사실로 부터 PU-40 중 PU블록이 결정화 하지 못했을 가능성 보다는 BC-50의 PU블록과 함께 결정화 했을 가능성이 크나, 정확한 설명을 위해서는 더 많은 실험이 필요한 것으로 생각 된다. PU-40 / BC-90의 블랜드물에서도 Fig. 9와

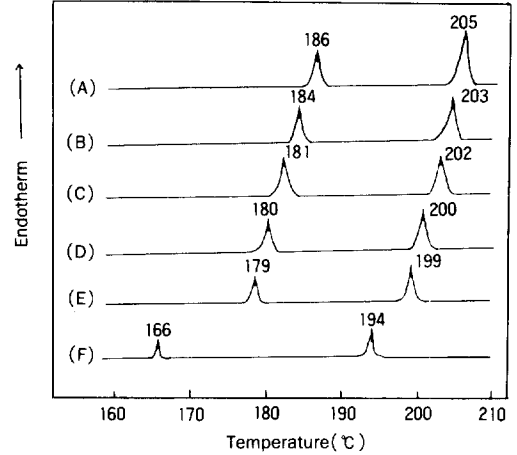


Fig. 9. Melting endothermic peaks of PU-40/BC-50 blends containing (A) 0; (B) 20; (C) 40; (D) 60; (E) 80; (F) 100 wt.% PU-40.

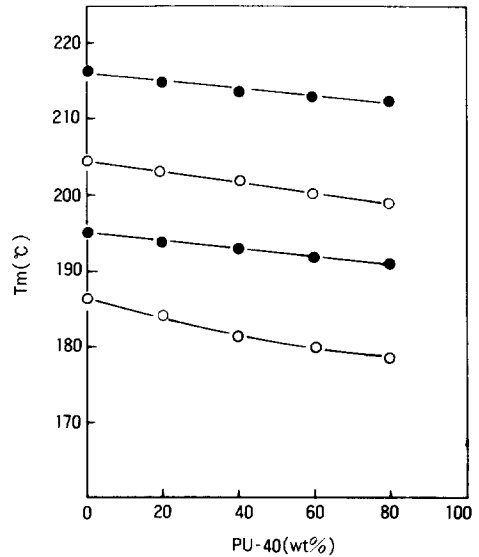


Fig. 10. T_m of PU-40/BC blend: (○) BC-50; (●) BC-90.

비슷한 T_m 변화 양상을 관찰할 수 있었으며 이를 Fig. 10에 함께 도시하였다.

Fig. 11의 BC-50과 PU-80의 블랜드물의 경우는 각 구성 고분자의 T_m 이 타 성분 고분자의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이기는 하나, 이 경우도 역시 각 구성 고분자의 T_m 이 구분되지

않고 블랜드물에서 두개의 T_m 만이 관찰됨을 볼 수 있으며, 동일한 경향을 BC-90과 PU-80의 블랜드물에서도 관찰할 수 있었으며 이를 Fig. 12에 함께 도시하였다. 이러한 결과도 BC와 PU에 포함되 동일 구조인 PU블록이 함께 결정화를 형성하

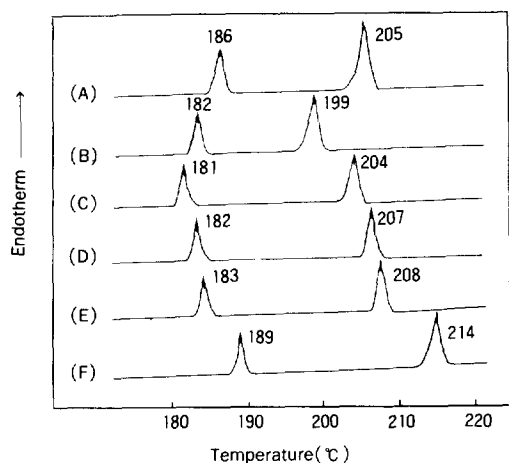


Fig. 11. Melting endothermic peaks of PU-80 / BC-50 blends containing (A) 0; (B) 20; (C) 40; (D) 60; (E) 80; and (F) 100 wt % PU-80.

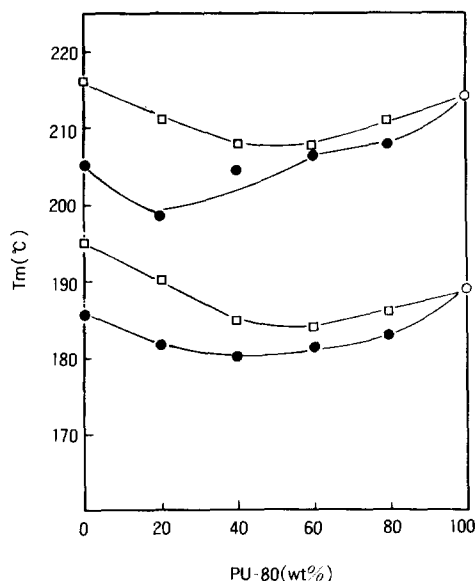


Fig. 12. T_m of BC / PU-80 blends: (○) BC-50; (●) BC-90.

거나, 한 성분(함량이 적거나 결정화 속도가 느린)의 결정화가 다른 성분에 의해 크게 방해 받아 결정화 하지 못해 한 성분의 T_m 만이 관찰되는 가능성을 제시하나, 앞 PU-60의 블랜드물의 T_m 거동에서 설명한 바와 같이 두 성분의 PU블록이 함께 결정화 할 가능성이 큰 것으로 생각된다.

강온결정화온도(T_{mc})

230°C에서 1분간 용융시킨 BC-50 혹은 BC-90과 PU-20 블랜드물을 20°C / min로 강온시킬 경우 결정화 피크(T_{mc})의 조성에 따른 변화를 Fig. 13에 도시하였다. 이 경우 한개의 T_{mc} 가 관찰되었으며, T_{mc} 가 PU-20의 양이 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다. 녹는점 부근에서의 고분자의 결정화 속도는 녹는점으로 부터의 과냉각 정도에 크게 의존하므로,¹³ Fig. 13의 T_{mc} 의 감소는 Fig. 8에서 나타난 T_m 의 감소가 주요 원인임을 알수 있고, T_m 의 감소가 큰 BC-50의 블랜드물에서 T_{mc} 가 BC-90의 블랜드물에서 보다 더 크게 나타남을 볼 수 있다. Fig. 14에는 BC-50 혹은 BC-90의 PU-40과의 Fig. 15에는 PU-80과의 블랜드물의 T_{mc} 의 변화를 도시하였는데 이 경우도 한개의 T_{mc} 가 관찰되며, 대체로 T_m 이 감소하는 경우 T_{mc} 가 감

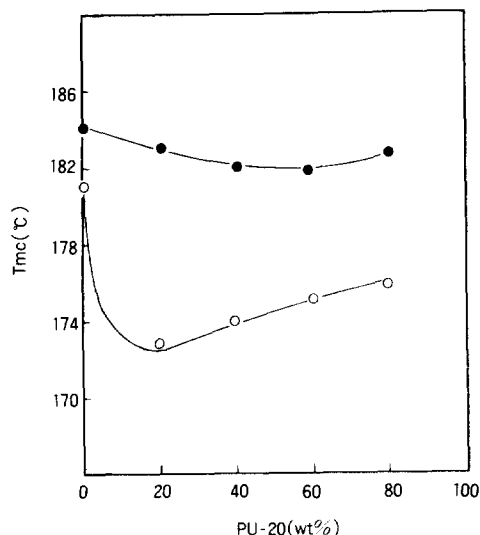


Fig. 13. Variation of T_{mc} of PU-20 / BC blends: (○) BC-50; (●) BC-90.

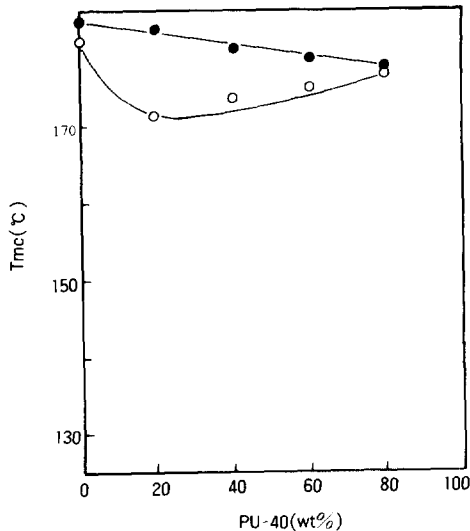


Fig. 14. Variation of Tmc of PU-40/BC blends: (○) BC-50; (●) BC-90.

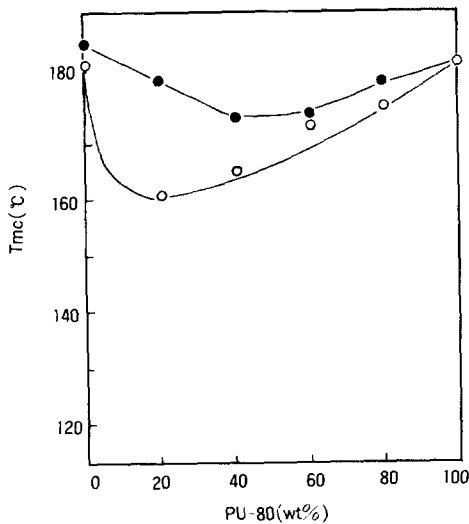


Fig. 15. Variation of Tmc of PU-80/BC blends: (○) BC-50; (●) BC-90.

소하는 경향을 나타내고 있다.

결 론

PU탄성체와 BC의 블렌드에 있어서 BC 중의 PU 블록의 함량이 50wt% 이상인 경우에는 PU 중의

PU블록의 함량이 많을 경우, 즉 80wt%인 경우의 상용성이 좋았고 PU 블록의 함량이 40과 20wt%인 경우는 부분적 상용성을 나타내었다.

이는 BC 중 PU블록의 함량이 많고 PU탄성체 중의 PU블록의 함량이 많을수록 두 고분자간에 동일구조를 서로 많이 가지고 있어서 상용성이 좋아진 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. T. Ouhadi, R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5647 (1986).
2. H. Fujiwara and K. Goto, *Kobunshi Ronbunshu*, **43**, 471 (1986).
3. K. Kosai and T. Higshino, *Nippon Setchaku Kyokai Shi*, **11**, 2 (1975).
4. T. O. Ahn, Y. J. Youn, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 581 (1989).
5. T. O. Ahn, Y. J. Youn, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 221 (1989).
6. T. A. Speckhard, G. Ver Strate, and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 337 (1983).
7. W-N, Kin and C. M. Burns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2989(1986).
8. L. G. Bouland and D. M. Braunstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6131 (1986).
9. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p120, Academic Press, New York, 1979.
10. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
11. A. Siegmman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2333 (1979).
12. A. Escala, E. Balizer, and R.S. Stein, *Polym. Prepr.*, **19**, 152 (1978).
13. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **10**, 245 (1986).