Polymer(Korea) Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 14, No. 5, 1990

Polycarbonate형 Polyurethane의 합성과 물성

박 순 호*·이 순 홍*·노 시 태·김 계 용*
한양대학교 공학대학 화학공학과·*한양대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 4월 12일 접수)

Synthesis and Properties of Polycarbonate-type Polyurethane

Soon Ho Park,* Soon Hong Lee,* Sie Tae Noh, and Kae Yong Kim*
Dept. of Chem. Eng., College of Eng. & Sci., HanYang Univ., Ansan 425-170, Korea
**Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Hanyang Univ. Seoul 133-792, Korea*
(Received April 12, 1990)

요 약 : 1,6-hexanediol, 1,4-butanediol 및 neopentyl glycol을 diethylcarbonate와 각각 축합 반응을 시켜 polycarbonate glycol을 합성하고, 이를 methylenediphenyldiisocyanate(MDI), 1,4-butanediol과 반응시켜 3종의 폴리카보네이트형 우레탄 수지를 합성하였다. 제조한 우레탄 수지의 기계적 성질, 열적 성질 및 내가수분해성 등을 측정하고, 고분자 막 소재로서의 특성을 검토하기 위하여 산소와 질소에 대한 투과실험을 행하였다. 합성한 폴리 카보네이트형 우레탄수지중 hexamethylene계 우레탄 수지는 유리전이온도(Tg)가 −30℃ 부근의 유연하면서 강인한 필름이 얻어졌으며, tetramethylene계 우레탄 수지의 Tg는 −20℃ 부근의 값을 나타냈으나, neopentyl계 우레탄 수지는 Tg가 30~40℃ 부근의 값을 나타내었다. 쇄연장제의 양을 증가시킴에 따라 기계적 물성은 향상 되었으나 상대적 결정화도는 감소 되었다. 내가수분해성은 3종 모두 polyether형 우레탄 수지보다 15~20% 가량 우수함을 알 수 있었다. 한편 기체투과 실험 결과 hexamethyle계와 neopentyl계 우레탄 수지는 기존의 우레탄 막 보다 높은 투과계수를 나타냈으며 질소에 대한 산소의 선택성이 크고 온도증가에 따라 투과율이 증가됨을 알 수 있었다.

Abstract : Three kinds of polycarbonate glycols were synthesized from the condensation reation of 1,6-hexanediol, 1,4-buthanediol and neopentylglycol with diethycarbonate respectively. And polycarbonate-type polyurethanes were obtained with further reation of these glycols and MDI, and 1,4-buthanediol. Mechanical, thermal properties, water proofness and gas permeability were measured. Glass transition temperature of polyurethane having hexamethylene, tetramethylene group in the main chain appeared near −30℃, −20℃ respectively. However neopentyl type polyurethane has much high Tg around 30~40℃. The mechanical properties of polyurethane increased, but the relative crystallinities decreased with the increasing the amount of chain extender. From the gas permeability test, polycarbonate-type polyurethane membranes having tetramethylene and neopenthyl group showed higher permeability coefficient and higher O_2-selectivity than the polyether or polyester type polyurethane.

서 론

폴리이소시아네이트와 활성수소화합물의 중부가 반응으로 얻어지는 우레탄수지는 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 가교제의 종류가 다양하고 반응성이 풍부하므로 재료물성의 설계가 용이하며, 다른 단량체와의 공중합이나 그라프트 공중합을 통한 물성의 개질[1~6]이 용이함과 더불어 수지가 우수한 기계적 강도와 물성을 가지므로 고분자 막으로서의 활용성과 응용성이 큰 소재이다. 더우기 우레탄 수지는 분자내에 hard segment와 soft segment가 공존하는 불균일한 micro 상분리 구조로 인하여 우수한 항혈전성을 가지므로 의료용 분리막 재료로서 가능성이 큰 소재라고 할 수 있다.

이러한 우레탄 수지의 항 혈전성 또는 생체적합성을 이용한 의료용구나 인공장기용 소재로서의 응용에 관한 연구는 최근들어 매우 활발하게 진행되고 있으며, *N*-vinylpyrrolidone grafted 우레탄 수지의 혈액투석 소재로서의 응용성을 검토한 연구가 보고되고 있다.[7,8] 특히 표면에너지가 낮고 가공성, 굴곡성 등이 우수한 실리콘과의 공중합체는 상품으로까지 실용화되어 있다.[9,10] 그러나 아직까지 분리막 소재로서의 우레탄수지에 대한 연구는 비교적 미비하다.

최근에 들어서 순수한 polyether형 우레탄 수지의 기체투과 특성에 대한 연구와 silicon-우레탄 공중합체나 propylene sulfide grafted 우레탄막의 산소부화막으로 투과기능과 투과특성에 관한 연구[11,12]가 보고되고 있다. 현재 사용되고 있는 우레탄 필름이나 탄성체의 제조에는 활성수소 화합물로서 분자량이 1000-4000 범위의 polyether형이나 polyester형 glycol이 사용되므로 우레탄수지 전체의 물성이 이들 polyglycol에 의해서 결정된다.

그러나 polyester형 glycol을 isocyanate와 반응시킨 polyester계 우레탄수지는 내가수분해성이 좋지 않으며, polyether형 우레탄수지 경우의 내가수분해성은 polyester계 보다 비교적 좋으나 기계적 물성면에서는 polyester계 보다 떨어진다. 더우기 공업적으로 유기용매형 우레탄 수지를 수분산형 우레탄 수지(water dispersion urethane resin)로 대체하려는 노력이 진행되고 있는바,[13~16] 이러한 문제점을 개선할 수 있는 우레탄 수지로서 카보네이트 그룹을 도입한 폴리카보네이트계 우레탄수지가 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 기체분리막 이외에도 우수한 내가수분해성과 내약품성등으로 인하여 액체분리막이나 의료용 분리막으로서의 새로운 우레탄 수지의 응용가능성을 검토하기 위하여 poly(hexamethylene carbonate)glycol, poly(neopentyl carbonate)glycol, 그리고 poly(tetramethylene carbonate)glycol을 사용한 폴리카보네이트계 우레탄수지를 합성하였으며, 이들의 기계적 물성, 열적성질 및 내가수분해 특성 등을 측정, 비교 분석하였다.

이들 폴리카보네이트계 우레탄 수지를 고분자막 소재로서의 특성을 검토하기 위하여 산소 및 질소에 대한 기체투과실험을 행하였다.

실 험

Polycarbonate Glycol의 합성 : 온도계, 교반기, 환류응축기가 장착된 3구 플라스크에 1,6-hexanediol(1,6-HD) 300g(2.54 mole)과 diethylcarbonate (DEC) 285(2.42 mole)을 넣고 촉매로 금속나트륨 0.293(0.05 wt%)을 첨가하여 외부온도 170℃로 약 3시간동안 가열하여 polycarbonate glycol을 형성시켰다. 이후 80℃까지 냉각하고 수분 정량수기를 장치한 후 170℃까지 7시간에 걸쳐 승온시켜 생성된 에탄올을 제거시키면서 반응을 완결시켰다. 반응 생성물을 냉각한 다음, 염산수용액으로 세척하였으며 약 2 mmHg의 감압으로 200℃에서 2시간에 걸쳐 수분 및 잔류에탄올, cyclic carbonate를 제거하여 poly(hexamethylcarbonate)glycol(PHMCG)를 합성하였다.

분자량은 피리딘-무수초산법으로 수산기가를 측정하여 (1)식으로 부터 수평균 분자량을 산출 하였다 (Table 1 참조).

Table 1. The Charateristics of Reagents

Reagent	Molecular Weight	bp/mp (℃)	Structure Formula
1,6 HD	118.18	208/42.8	$HO\text{-}(CH_2)_6\text{-}OH$
NPG	104.15	211/127	$HO\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}OH$
DEC	118.13	126/−43	$CH_3CH_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2CH_3$
MDI	250.26	190*/39	$OCN\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NCO$
1,4 BD	90.12	235/19.5	$HO\text{-}(CH_2)_4\text{-}OH$
PHMCG	1600-1700	−/45−50	$HO\text{-}(CH_2)_6\text{-}O\text{-}[C(=O)\text{-}O\text{-}(CH_2)_6\text{-}O]_n\text{-}H$
PNPCG	1350-1450	−/90−100	$HO\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}[C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}O]_n\text{-}H$
PTMCG	1100-1200	−/50−60	$HO\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}[C(=O)\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O]_n\text{-}H$

Molecular Weight=

$$(2\times1000\times56.11)/\text{OH-Value} \quad (1)$$

동일한 방법으로 neopentyl glycol(NPG)과 1,4-butandiol(1,4-BD)을 각각 반응시켜 poly(neopentylcarbonate) glycol(PNPCG) 및 poly(tetramethylenecarbonate) glycol(PTMCG)를 합성하였다.

폴리카보네이트형 우레탄 수지의 합성 : 110℃, 25 mmHg하에서 30분간 탈수된 PHMCG에 용매로서 DMF를 첨가하고 methylenediphenyldiisocyanate (MDI)를 전량의 70% 정도로 첨가하고 30분 반응시킨 후 나머지를 첨가한 다음 60℃에서 3시간에 반응 시켜 일차적으로 NCO−말단 프리폴리머를 합성한 후, 온도 40℃에서 쇄연장제로 1,4-butanediol를 첨가하여 전 NCO/OH의 비율을 조절한 후 60℃에서 3시간동안 반응시켰다. 반응종료 후 10 ml의 메탄올을 첨가하여 NCO−말단기를 치환한 후 물로 세척한 다음 여과하여 진공건조시켰다. 전체 NCO : OH의 반응 몰 비율은 1.05 : 1로 고정하였으며 동일한 합성 방법으로 PNPCG계 우레탄 [PU(PNPCG)]와 PTMCG계 우레탄 [PU(PTMCG)]를 제조 하였다. PHMCG와 1,4-butandiol의 몰비는 1 : 0, 1 : 0.2, 1 : 0.5 및 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3으로 변화시켜 6종의 우레탄 수지를 합성하였으며 합성한 시료는 몰비에 따라 각각 PHMCG계 우레탄, PU(PHMCG)-0, -1, -2, -3, -4, 및 -5로 분류하였다.

측정 : 합성된 우레탄 수지의 구조확인은 IR 및 NMR을 이용하였으며 분자량은 GPC(Shimadzu LC-CA)를 이용하였다. 기계적 물성은 Universal

testing machine(Toyo Baldwin UTM-4100)을 사용하였으며 이때 시편은 0.5cm×3 cm×50-100μm의 필름을 사용했으며 5회 측정하여 평균값을 산출하였다.

유리전이온도, 용융점 등은 DSC(DuPont 9900 thermal analyzer)을 이용하여 10℃/min로 승온시키면서 측정하였으며, X-Ray diffractometer(Model X-ⅢB, Rigaku)를 이용하여 결정화도를 비교하였다.

내가수분해성은 각 시편을 상대습도 100%, 70℃에서 3시간 방치한 후 강도를 측정하여 강도저하정도를 내가수분해성의 척도로 이용하였다.

기체투과 실험 : 3종의 구조가 다른 우레탄 수지 시료를 DMF에 15~20wt%로 용해시켜 제막용 용액을 만들고 유리판위에 일정한 두께로 도포한 후 진공건조기에서 2 mmHg, 80℃로 24시간 건조시킨 다음 물에 침적하여 40μm 두께의 막을 얻었다. 기체투과 장치를 이용하여 N_2와 O_2에 대한 투과계수를 Fick의 법칙을 이용하여 산출하였다. 온도는 24℃에서 60℃범위로, 압력은 50 psi(3.4 atm,), 100 psi(6.8 atm) 및 150 psi(10.2 atm)으로 변화시켜 투과계수에 대한 온도 및 압력의 영향을 검토하였다.

결과 및 고찰

우레탄 수지의 제조

Polycarbonate Glycol 및 우레탄 수지의 분광학적 분석 : Fig. 1에 diol과 diethylcarbonate와의 에스테르 교환반응에 의한 polycarbonate glycol의 합성과정을 표시하였으며, 이들에 대한 IR 및 NMR스펙트럼은 Fig. 2과 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 2에서 O-H 신축진동에 의한 특성 흡수대가 3600cm^{-1}에서 카보네이트기의 특성 흡수대가 1745cm^{-1}와 1268cm^{-1}에서 나타나고 있으며, PNPCG의 경우 $-CH_3$에 의한 1385cm^{-1}흡수대를 확인할 수 있다. 또한 Fig. 3의 NMR스펙트럼에서 PNPCG의 경우 δ : 0.9와 δ : 3.8 ppm에서의 $-CH_3$와 $-CH_2$의 피크 및 상대적 면적이 6 : 4임을 확인할 수 있으며, PHMCG에서는 δ : 4 ppm의 카보네이트 인접 $-CH_2$의 피크와 δ1.4 ppm에서의 그외 $-CH_2$의 피크를 확인할 수 있다. PTMCG의 경우에도 δ : 4 ppm 부근의 카보네이트 인접 $-CH_2$의 피크와 δ : 1.6 ppm의 내부 메칠렌기의 흡수피크를 확인할 수 있다. 이들 세종류의 poly-

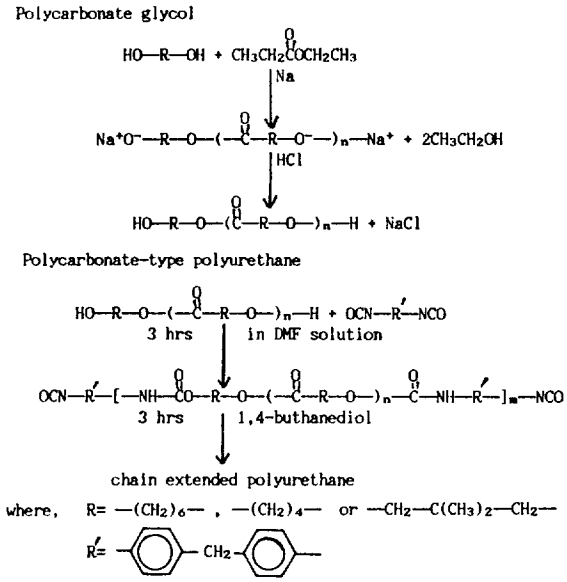

Fig. 1. Synthesis route of polycarbonate glycol and polycarbonate-type polyurethane.

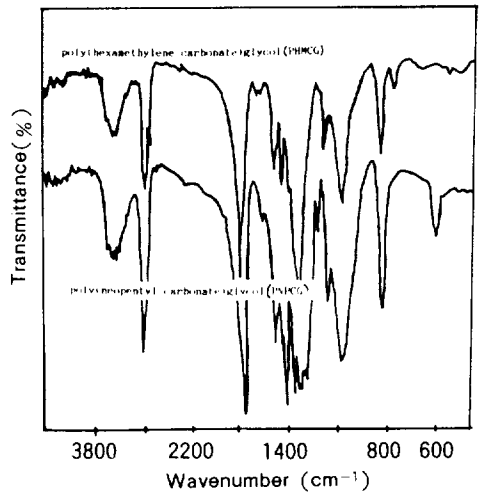

Fig. 2. IR spectra of polycarbonate glycol.

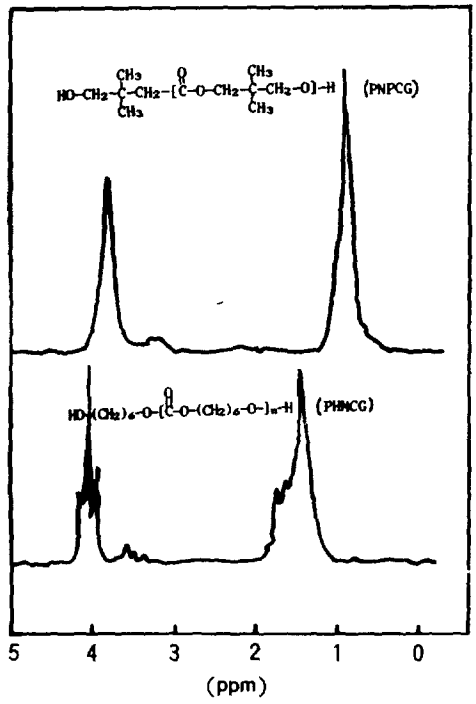

Fig. 3. NMR spectra of polycarbonate glycol.

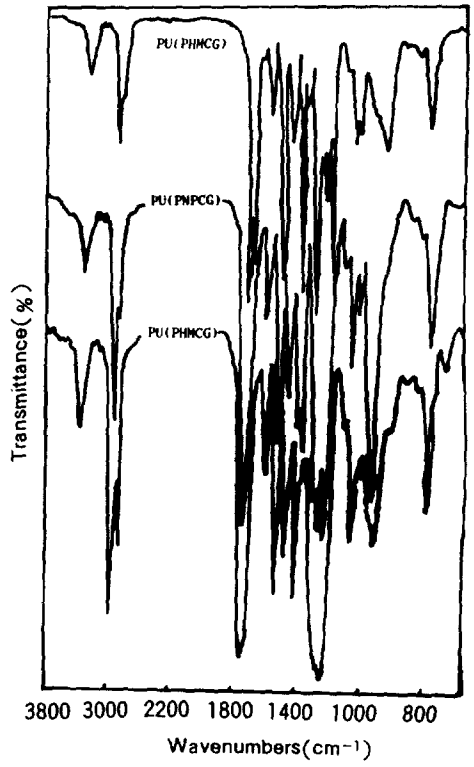

Fig. 4. IR spectra of polycarbonate-type polyurethanes.

carbonate glycol을 MDI와 반응시켜 얻은 폴리카보네이트형 우레탄 수지(이하 PU로 약함.)의 IR스펙트럼은 Fig. 4에 표시하였다. 그림에서 NH 신축진동에 의한 3350cm^{-1}와 1599cm^{-1}에서의 흡수피크를 확인할 수 있으며 카르보닐기의 신축진동에 의한 1750cm^{-1}의 흡수피크를 확인할 수 있다.

Polycarbonate형 PU의 기계적 성질 : Fig. 5는 본 실험에서 합성한 3종류의 polycarbonate glycol을 사용한 PU의 항복점과 파단점에서 인장강도를 쇄연장제로 첨가한 1,4-butanediol의 첨가량 변화에 따라 나타낸 것이다. PHMCG계 PU의 경우 파단점에서 인장강도가 1,4-butanediol의 첨가량이 증가함에 따라 300kg/cm^{-1}에서 600kg/cm^{-1} 정도까지 크게 증가되고 있음을 알 수 있고 그에 반해 Fig. 6에서는 신장율은 1,4-butanediol의 첨가량이 증가함에 따라 1100% 약 500%로 감소하고 있어 hard segment로서의 1,4-butanediol의 효과가 정량적으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 PTMCG계 PU의 경우는 1,4-

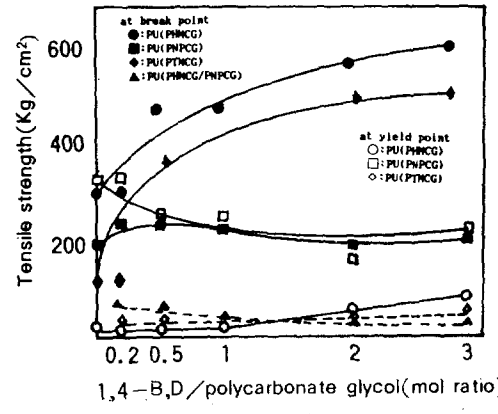

Fig. 5. Tensile strength of polyurethane according to the mole ratio of 1,4-butanediol as a chain extender.

butanediol의 함량에 따라서 인장강도가 250kg/cm^{2}에서 500kg/cm^{2}정도까지 증가되고 있으며 신장율도

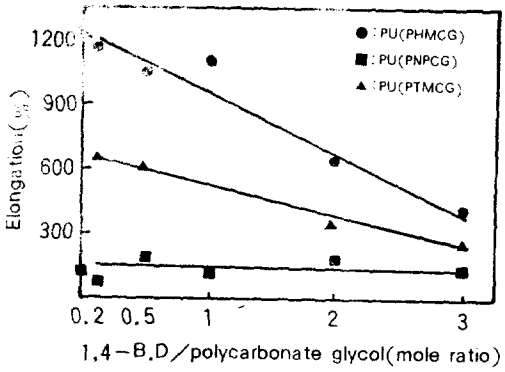

Fig. 6. Elongation of polyurethane according to the mole ratio of 1,4-butanediol as a chain extender.

PHMCG계 PU와 같이 1,4-butanediol의 함량이 증가함에 따라 감소되고 있으나 신장율의 감소율이 PHMCG계 PU보다 작음을 알 수 있다. 그러나 PNPCG계 PU의 경우 1,4-butanediol과 polycarbonate glycol의 몰비를 3/1까지 증가시켜도 인장강도가 200 kg/cm² 안팎으로 거의 변화되지 않고 있는데 이것은 PNPCG가 1,4-butanediol과 같은 hard segment로 기여하고 있음을 의미하는 것이다. 즉 PNPCG가 대칭성을 가진 bulky side group을 가지고 있기 때문으로 생각된다. 또 Table 2에서 알 수 있듯이 PNPCG의 경우 전반적인 분자량이 PHMCG보다 낮은 것으로 보아 반응성도 상당히 낮은 것으로 생각된다. Fig. 6의 신장율 변화를 보면 PNPCG계 PU의 경우 1,4-butanediol의 첨가량 변화에 관계없이 신장율은 100~200%로 유지되는 것으로 보아 역시 PNPCG가 hard segment로서의 거동을 보임을 알수 있다. PHMCG-PNPCG 혼합계 PU의 경우 인장강도가 PHMCG 단독으로 사용된 경우보다 현저하게 감소된 값을 보이는 것은 PNPCG의 반응성이 낮기 때문으로 생각된다. Fig. 7은 이들 3종류의 PU에 있어서 1,4-butanediol과 polycarbonate-glycol의 몰비가 0.5/1 일때의 전형적인 응력-변형곡선을 표시한것이다. PNPCG계 PU의 경우 단단한 PNPCG에 기인하여 초기탄성율이 매우 큰 값으로 표시되고 있으며, 유연한 PHMCG를 이용한 PHMCG계 PU의 경우 초기 탄성율이 낮으나 변형과 응력의 관계가 거의 직선적

Table 2. Thermal Properties and Molecular Weight of Polycarbonate-type Polyurethane

Sample	T_m(℃)	T_g(℃)	Relative Crystallinity(%)	MW ($\bar{M}_w$)
PU(PNPCG)-0	88	41	100	31000
PU(PNPCG)-1	85	29	80	–
PU(PNPCG)-2	83	28	40	60000
PU(PHMCG)-0	37	−31	100	91000
PU(PHMCG)-1	36	−35	29	–
PU(PHMCG)-2	36	−37	2	235000
PU(PTMCG)-0	54	−10	100	82000
PU(PTMCG)-1	49	−18	92	–
PU(PTMCG)-2	48	−24	50	175000
PU(PHMCG/PNPCG)-1	36	–	–	79000
PU(PHMCG/PNPCG)-3	34	–	–	71000

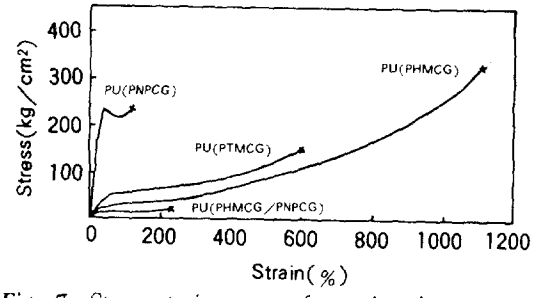

Fig. 7. Stress-strain curve for polycarbonate-type polyurethane.

으로 비례하고 있어 유연하고 강인한 물성의 필름임을 알 수 있다. 한편 PTMCG 계 PU의 경우 분자구조의 유사성 때문에 전체적인 응력-변형곡선의 형태는 PHMCG계 PU와 유사하나 유연성을 갖는 메틸렌기의 길이차이로 인하여 낮은 신장율과 인장강도를 표시하나 탄성율 면에서도 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 혼합계 PU의 경우에는 전체적인 응력-변형 곡선의 형태가 PHMCG계 PU와 유사 하나 신장율은 PNPCG계 PU와 유사함을 알 수 있었다. PU중 이들 각 polycarbonate glycol 의

쇄의 결정성을 비교하기 위하여 1,4-butanediol과 polycarbonate glycol의 몰비가 0.2/1일 경우 각 PU의 X-선 회절형태를 Fig. 8에 표시하였다. PHMCG계 PU의 경우 2θ=20.5에서 약간의 회절피크가 나타나나 PU의 경우에는 2θ=14, 16.9에서 아주 강한 회절피크가 나타나고 있어 PU내에 PNPCG와 PTMCG 연쇄의 큰 결정성을 볼 수 있다. 따라서 Fig. 7의 응력-변형곡선에서 PNPCG계 PU와 PTMCG계 PU의 초기 탄성율이 높은 것과 항복점에서의 인장강도가 큰 것은 neopentyl기와 tetramethylene기의 큰 결정성 때문으로 생각할 수 있다.

Polycarbonate형 PU의 내가수분해성 측정 : 내가수분해성을 측정하기 위하여 70℃, 상대습도 100%에서 36시간 방치한 후 인장강도의 변화율을 Fig. 9에 표시하였다. PHMCG계 PU 및 PTMCG계 PU의 경우 인장강도 유지율이 80~90%, PNPCG계 PU의 경우는 70~85% 정도로 상대적으로 약간 낮은 값을 나타내나 1,4-butanediol 첨가량에 크게 의존하지 않음을 알 수 있다. 시료 중 A와 B는 합성피혁에 일반적으로 사용되는 PU의 경우로서 A는 polyester형 glycol(ethylene glycol과 adipic acid 계통의 분자량 2000)과 polyether형 glycol(polyethylene glycol의 분자량 2000)을 쇄연장제 없이 MDI와 반응시켜 얻은 혼합형이며, B는 polyester형 glycol을 MDI와 반응시켜 얻은 PU로 이들 모두 60~75%의 인장강도 유지율을 나타내고 있고, polycarbonate형 PU 보다는 10~25% 이상 낮은 값을 나타내고 있다.

Polycarbonate형 PU의 열적성질 : Fig. 10은 합성한 Polycarbonate PU에 대한 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 이들 thermogram으로부터 각각의 PU에 대한 유리전이온도(Tg), 용융점(Tm) 및 상대결정화도 등을 산출하여 Table 2에 표시하였다. 상대결정화도 산출에는 1,4-butanediol을 첨가하지 않은 각각의 시료를 기준으로 하였다. 유연한 메틸렌기를 갖는 PHMCG계 PU의 경우 Tg는 −30℃이

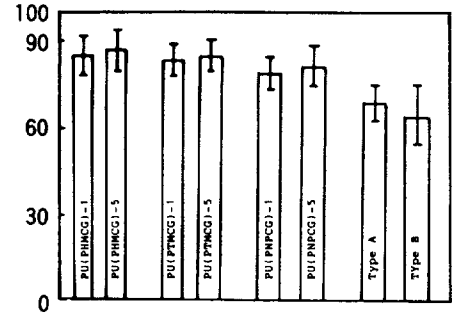

Fig. 9. Comparsion of residual tensile strength(%) after hydrolysis(A : polyether, B=polyether/polyester mix.).

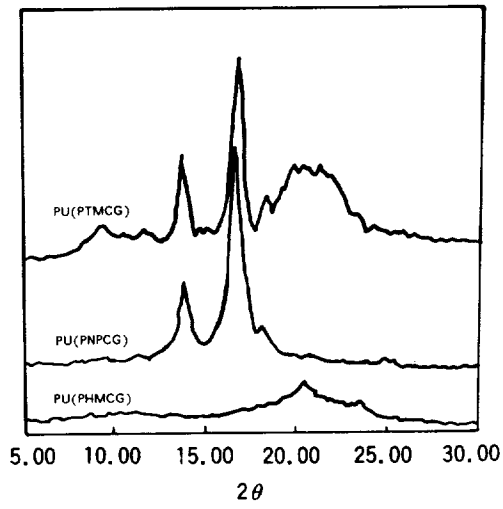

Fig. 8. X-ray diffraction profiles of polycarbonate-type polyurethane.

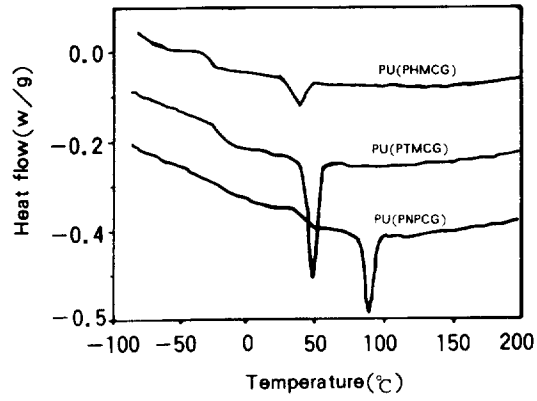

Fig. 10. DSC thermograms at 10℃/min scan rate of polycarbonate-type polyurethane.

하의 값을 표시하고 있으며 1,4-butanediol과 polycarbonate glycol의 몰비가 0.5/1까지 증가함에 따라 너 낮아지는 경향을 알 수 있다. 이러한 경향은 같은 메틸렌기를 갖지만 결정성이 큰 PTMCG계 PU에서도 나타난다. 즉 쇄연장제를 첨가하지 않은 상태의 값은 −10℃ 부근의 Tg를 갖지만 쇄연장제의 함량이 증가되면서 더욱 낮은 값의 Tg가 표시되고 있다. 이는 1,4-butanediol의 첨가량이 증가함에 따라 상대적으로 결정화도가 감소하고 있는 것과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. PU내에 단단한 블록을 구성하는 PNPCG계 PU의 경우도 Tg가 상온보다 높은 값을 나타내고 있으나, 1,4-butanediol의 첨가량에 의한 상대적 결정화도는 다른 것과 마찬가지로 감소됨을 알 수 있다. 또한 용융점에 있어서는 PNPCG계 PU의 경우 80℃이상이며, PHMCG계 PU의 경우 36℃ 부근의 값을 표시한다. 혼합계 PU의 경우에는 낮은 용융점을 나타내고 있다.

기체투과 : 본 연구에서 합성한 다양한 폴리카보네이트형 폴리우레탄 중 물성이 우수하고 제막성이 좋은 PU(PNPCG)-O, PU(PTMCG)-1, PU(PTMCG)-2를 기체분리막 소재로 선택하여 산소와 질소의 투과계수를 측정하였다. 온도에 따른 기체투과계수의 변화는 PU(PNPCG)-O막의 경우 Fig. 11에서 보는 바와 같이 산소와 질소의 투과계수는 상온(25℃)에서 각각 1.57×10^{-10}, 0.49×10^{-10}[cm^3(STP) cm/cm^2 sec cmHg)의 값을 나타냈고, 60℃에서의 산소와 질소의 투과계수는 각각 5.78×10^{-10}, 2.06×10^{-10}[cm^3(STP)cm/cm^2 sec cmHg]로 상온에서 보다 투과계수가 각각 3.68, 4.22배 증가하였으며 선택도(P_{O2}/P_{N2})는 3.2에서 2.8로 감소하였다.

PU(PTMCG)-1막의 온도에 따른 산소와 질소의 투과계수를 Fig. 12에 나타냈다. 그림에서 보듯 25℃에서 산소와 질소의 투과계수는 각각 2.09×10^{-10}, 0.08×10^{-10}[cm^3(STP)cm/cm^2 sec cmHg], 60℃에서는 7.13×10^{-10}, 3.24×10^{-10}(cm^3(STP)cm/cm^2 sec cmHg]의 값을 가져 상온(25℃)시에 비해 투과계수는 각각 3.41, 4.05배 증가하였고 선택도(P_{O2}/P_{N2})는 2.6에서 2.2로 감소하였다. PU(PTMCG)-2막은 Fig. 13에서 보듯 상온(25℃)시 산소와 질소의 투과계수는 각각 2.35×10^{-10}, 0.94×10^{-10}[cm^3(STP)cm/cm^2 sec cmHg], 60℃에서 7.45×10^{-10}, 3.73×10^{-10}[cm^3(STP)cm/cm^2 sec cmHg) 정도로 상온 (25℃)시에 비해 투과계수는 각각 3.17, 3.97배 증가하였고 선택도(P_{O2}/P_{N2})는 2.5에서 2.0으로 감소하였다. 이상의 각 결과를 Table 3에 종합하여 나타냈다. 이처럼 투과실험에 사용한 각 시료의 온도에 따른

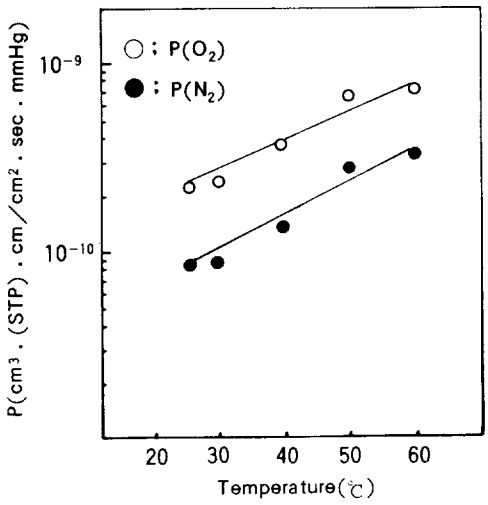

Fig. 11. The effect of temperature on the gas permeabilities of PU(PNPCG)-0.

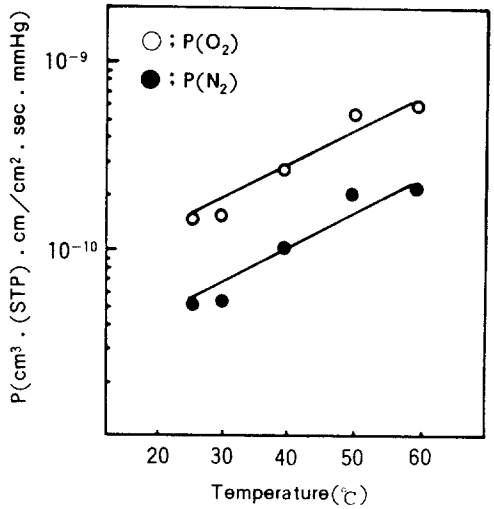

Fig. 12. The effect of temperature on the gas permeabilities of PU(PTMCG)-1

Table 3. The Effect of Temperature on the Gas Permeabilities and Selectivity

Sample	$P(O_2)\times10^{10}$ $cm^3\cdot(STP)\cdot cm/cm^2\cdot sec\cdot mmHg$		$P(N_2)\times10^{10}$ $cm^3\cdot(STP)\cdot cm/cm^2\cdot sec\cdot mmHg$		Selectivity $P(O_2)//P(N_2)$	
	25℃	60℃	25℃	60℃	25℃	60℃
PU(PNPCG)-0	1.57	5.78	0.49	2.02	3.2	2.8
PU(PTMCG)-1	2.09	7.18	0.80	3.24	2.6	2.2
PU(PTMCG)-2	2.35	7.49	0.94	3.73	2.5	2.0

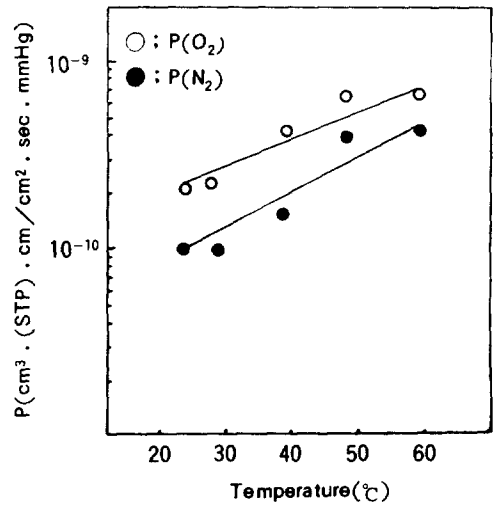

Fig. 13. The effect of temperature on the gas permeabilities of PU(PTMCG)-2

투과특성의 변화는 각 시료의 결정성의 차이와 Tg가 41℃이하의 낮은 값을 가지므로 chain mobility에 대한 온도의 영향이 상온 이상에서 더 크기때문에 온도증가에 따른 기체투과율의 증가속도가 커진 때문으로 사려된다. 압력변화에 따른 각 sample의 산소 및 질소의 투과계수는 Fig. 14에서 보듯 변화가 거의 없었다. 이는 본 실험에 사용한 폴리카보네이트형 폴리우레탄 막들이 비 다공성의 균질막임을 보여준다.

균질막에서는 압력이 고분자쇄의 운동에 영향을 미치지 못하기 때문에 투과계수가 변하지 않는다고 생각된다. 또 기존의 연구에서 polyether형 PU을 사

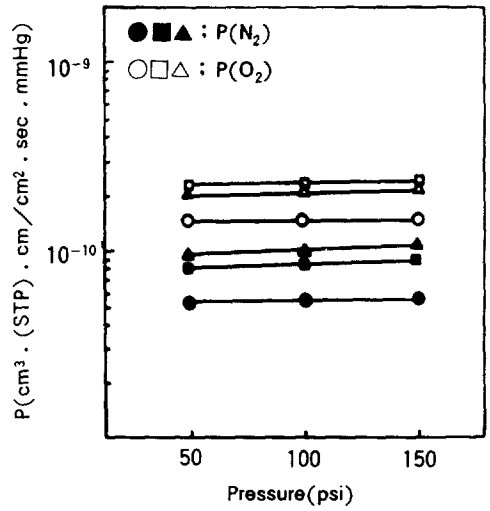

Fig. 14. The effect of pressure on the permeabilities of each samples at 25℃ [● ; PU(PNPCG)-1, ■ ; PU(PTMCG)-1, ▲ ; PU(PTMCG)-2].

용하여 산소의 투과계수를 측정한 결과 10^{-12}[cm^3(STP)cm/cm^2 sec cmHg] 정도로 알려져 있으나[11] 본 연구에서 합성한 폴리카보네이트형 PU는 투과계수값이 10^{-11}[cm^3(STP)cm/cm^2 sec cmHg]정도인 실리콘 막보다는 낮았으나 polyether형 PU보다는 투과성이 향상되었음을 알 수 있다.

결 론

1,6-hexanediol, 1,4-butanediol 그리고 neopentyl glycol을 diethylcarbonate와 반응시켜 분자량 1400~1600의 polycarbonate glycol을 합성하고, 이들로부터 제조한 polycarbonate형 PU의 물성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

PHMCG로 합성한 PU의 경우 Tg값이 −30℃ 부근의 유연하면서도 강인한 필름을 얻을 수 있었고, 내가수분해성도 polyester형 PU보다 뛰어남을 알 수 있었다.

PNPCG로 합성한 PU의 경우 대칭성을 가진 neopentyln가 단단한 블록을 형성하여 Tg 및 Tm이 매우 높은 값을 가짐을 알 수 있었고, 기계적물성면에서는

신장률이 200% 안팎이나 초기탄성률이 매우 큰 것을 알 수 있었으며 내가수분해성 면에서도 polyester형 PU보다 우수함을 알 수 있었다. PTMCG로 합성한 PU의 경우는 분자구조로부터 예측된 바와같이 PHMCG계 PU와 PNPCG계 PU의 중간 물성을 표시하였으며, 혼합계 PU의 경우 주로 낮은 기계적 물성을 가졌는데 이것은 혼합한 PNPCG의 낮은 반응성 때문에 고분자량의 PU가 얻어지기 어렵기때문으로 생각된다.

기체투과계수는 기존의 polyether형 PU보다 높으며 질소에 대한 산소의 선택성(P_{O2}/P_{N2})이 크고 60℃ 부근에서 기체투과계수가 상온(25℃)에서 측정한 값보다 3~4배 커지는 경향을 보였다.

본 연구는 1988년도 문교부 신소재 분야 연구의 지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Material)으로 진행되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 木村尙史, 化學工學 **48**, 273 (1984).
2. 西村正人, 高分子加工 **33**, 17 (1984), **33**, 11 (1984); **33**, 19(1984).
3. N. S. Schneider, *J. Macromol. Sci. Phy.*, **B5**, 23 (1969).
4. S. K. Brauman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 243 (1972).
5. J. C. Reid, *Eur. Polym. J.*, **5**, 565 (1969).
6. Y. Mori and H. Tanzawa, *Kobunshi*, **22**, 613 (1973).
7. K. Y. Kim and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **10**, 620 (1986).
8. K. Y. Kim and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 98 (1984).
9. J. L. Brash and B. K. Fritziager, *J. Biomed. Mat. Res.*, **7**, 313 (1973).
10. B. D. Rattnner and A. S. Hoflman, *ACS Symposium Series*, **31**, 1 (1976).
11. K. Y. Kim and K. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **7**, 96 (1983).
12. K. Y. Kim and K. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **5**, 363 (1987).
13. K. Dieterich, W. Keberle and R. Wues, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **53**, 363 (1970).
14. K. Mctsuda, H. Ohmura, Y. Tanaka and T. Sakai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 141(1979).
15. D. Dieterich, W. Keberle and H. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 40 (1970).
16. C. S. Kumarand and S. Rajadurai, *Leather Sci.*, **32**, 231 (1985).
17. W. H. Carothers and F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 314 (1930).
18. S. Sarel and L. A. Pohoryles, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4596 (1958).
19. J. W. Hill and W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5031 (1933).
20. 日本油化學協會 制定, 基準油脂分析試驗法, 1972.
21. R. F. Harris, *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 183 (1989).
22. S. C. Kim, Y. K. Lee, and D. W. Park, *Polymer (Korea)*, **6**, 127 (1982).
23. N. Minoura, and T. Kakagana, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 815 (1979).