

폴리우레탄 탄성체의 구조와 물성 2. Hard Segment 구조의 영향

안 태 완 · 홍 익 표 · 김 정 호 · 정 한 모*

서울대학교 공업화학과 · *울산대학교 화학과

(1990년 5월 21일 접수)

Properties of Polyurethane Elastomer. 2. The Effect of Hard Segment Structure

Tae Oan Ahn, Ik Pyo Hong, Jung Ho Kim, and Han Mo Jeong*

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

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

(Received May 21, 1990)

요 약 : Poly(tetramethylene glycol) (PTMG), hexamethylene diisocyanate (HDI)/dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate(H_{12} MDI) 혼합물, 그리고 1,4-butane diol을 사용하여 폴리우레탄 탄성체를 용액 중합하여, 탄성체 내의 hard segment 성분인 HDI/ H_{12} MDI feed비와 soft segment인 PTMG의 분자량의 변화에 따른 물성의 변화를 조사하였다. HDI/ H_{12} MDI feed 비 값이 클수록, PTMG의 분자량이 클수록 hard segment와 soft segment의 상분리 정도가 큼을 열적성질, 적외선 분광분석, 강신도 거동에서 관찰할 수 있었다.

Abstract : Polyurethane elastomers were synthesized from poly(tetramethylene glycol) (PTMG), hexamethylene diisocyanate(HDI)/dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate(H_{12} MDI) mixture, and 1,4-butane diol by solution polymerization. The physical properties of polyurethane elastomers at various feed ratios of HDI/ H_{12} MDI and from PTMG's of various molecular weights were studied. As the HDI/ H_{12} MDI feed ratio and molecular weight of PTMG were increased, phase segregation into two domains of hard segment and soft segment was more evidently shown from thermal properties, infra-red spectroscopy, and tensile properties.

서 론

폴리우레탄(PU) 탄성체는 구성 성분인 macroglycol, diisocyanate, 그리고 chain extender의 구조, 조성, 분자량에 따라 다양한 물성을 갖는다.^{1~5} PU 탄성체 특유의 물성들은 macroglycol 성분인 soft

segment와 diisocyanate와 chain extender 성분으로 구성되는 hard segment가 상분리된 two phase 구조를 가지는데 기인하며, 상분리 정도는 PU 탄성체의 구성 성분에 따라 크게 달라진다.^{6,7}

전번 논문에서 macroglycol로 poly(tetramethylene glycol) (PTMG), diisocyanate로 4,4'-diphe-

nylmethane diisocyanate, chain extender로 1,4-butane diol(BD)를 사용한 경우 soft segment의 분자량과 함량 변화에 따른 PU 탄성체의 열적성질과 강신도의 변화를 조사하였다.⁸ 이로부터 PTMG의 분자량이 클수록 hard segment와 soft segment의 상분리 정도가 큼을 관찰할 수 있었으며, 각 segment의 결정화도는 상대편 segment의 함량이 증가함에 따라 감소하나, 결정화 속도는 증가함을 관찰할 수 있었다.

PU 탄성체의 내광변색성의 향상을 위해 방향족 diisocyanate 대신 지방족 diisocyanate를 많이 사용하고 있는데, 이 경우 diisocyanate성분의 구조 변화에 따른 PU 탄성체의 물성 변화를 체계적으로 연구한 논문들은 그다지 많지 않다.^{9~13} 따라서 본 논문에서는 선형 구조의 지방족 diisocyanate인 hexamethylene diisocyanate(HDI)와 고리구조의 지방족 diisocyanate인 dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate(H₁₂MDI)를 사용하여 여러가지 PU 탄성체를 합성하고, 이들의 열적, 기계적 성질을 조사하여, diisocyanate 성분의 구조 변화에 따른 PU 탄성체의 물성 변화를 조사하였다.

실 험

시 약

HDI는 Wako Chemical사 일급시약을, H₁₂MDI는 Mobay Chemical사의 제품을 그대로 사용하였고, BD는 Junsei Chemical 사의 특급시약에 4Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였다. PTMG는 Kyoken Chemical 사 제품을 100°C, 10 mmHg에서 7일간 건조하여 사용하였다.

촉매로 사용한 dibutyltin dilaurate(BTL)는 Junsei Chemical사의 일급시약을 그대로 사용하였다. 중합 반응시 용매로 사용한 N,N-dimethylformamide(DMF)는 덕산 화학의 일급 시약에 4Å molecular sieve를 7일간 담구어 건조하여 사용하였고, 메탄올은 공업용을 증류하여 사용하였다.

합 성

PTMG와 diisocyanate를 먼저 반응시켜 prepolymer를 만든 후 BD로 chain extension 시키는 prepolymer법으로 PU 탄성체를 합성하였다.⁵

즉, 5구 분리형 반응조를 110°C로 조절된 건조기에서 충분히 건조시킨 후 건조된 PTMG를 칭량하여 넣는다. 이어서 반응조를 밀폐 고정시킨 후 100°C를 유지하면서 교반기를 약 110 rpm으로 교반하면서, N₂ 가스를 불어 넣고, 촉매인 BTL을 최종 고정분의 0.03 wt. % 가한다. 가열을 중지하고 반응조를 70°C로 식힌 후 H₁₂MDI와 HDI를 동시에 반응조에 투입하면 반응열이 발생함을 관찰할 수 있다. 발열이 끝난 후 기름 중탕으로 다시 70°C까지 서서히 가열한 후 4시간 동안 반응시켜 prepolymer를 합성한다.

Prepolymer가 들어 있는 반응조를 상온까지 냉각시킨 후 BD를 칭량하여 최종 사용량의 1/5~1/4에 해당하는 DMF와 함께 반응조에 첨가하여 30분간 반응시킨다. 이어 80°C까지 서서히 가열하면서 점성도에 따라 여분의 DMF를 첨가하면서 20시간 동안 반응 시킨다.

중합 반응이 끝난 후 미반응의 isocyanate기는 최종 용액의 0.5wt. %에 해당하는 메탄올을 투입하여 70°C에서 1시간 동안 반응시켜 제거 하였다. 분석에는 80°C 건조기에서 4~5시간 casting 한 후 진공 건조한 시료를 사용하였다.

수평균 분자량($\bar{M}_n$)이 1000, 2000, 3000인 3종류의 PTMG를 사용하고, H₁₂MDI/HDI의 몰비를 각각 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100으로 변화시켜 합성한 15종류의 PU 탄성체의 hard segment wt. %, 중량 평균 분자량($\bar{M}_w$)을 Table 1에 나타내었다. 모든 시료에서 PTMG : (H₁₂MDI+HDI) : BD의 feed 몰비는 1 : 2 : 1로 하였다.

분 석

PU 탄성체의 분자량은 Waters사의 겔투과 크로마토 그래피(Model LC-240)를 사용하여 측정하였다. Column은 μ -bondagel E-Linear 2개를 연결하여 사용하였고, tetrahydrofuran에 1mg/ml 농도로 녹여 유량 1.5ml/min로 측정하였다. 표준시료는 폴리스티렌을 사용하였다.

Table 1. Polyurethane Elastomers Synthesized

Name of PU Elastomer	$\bar{M}_n$ of PTMG	HDI/H ₁₂ MDI Mole Ratio	Wt% of Hard Segment	$\bar{M}_w$ of PU Elastomer
PU-1- 0	1,000	0/100	38.6	81,000
PU-1- 25	1,000	25/75	36.5	103,000
PU-1- 50	1,000	50/50	34.3	137,000
PU-1- 75	1,000	75/25	32.2	70,000
PU-1-100	1,000	100/0	30.0	154,000
PU-2- 0	2,000	0/100	23.0	132,000
PU-2- 25	2,000	25/75	21.8	98,000
PU-2- 50	2,000	50/50	20.5	113,000
PU-2- 75	2,000	75/25	19.3	146,000
PU-2-100	2,000	100/0	18.0	211,000
PU-3- 0	3,000	0/100	17.0	103,000
PU-3- 25	3,000	25/75	16.0	165,000
PU-3- 50	3,000	50/50	15.0	122,000
PU-3- 75	3,000	75/25	14.0	152,000
PU-3-100	3,000	100/0	13.0	208,000

열적성질은 Mettler사의 DSC(Model TA-3000)를 이용하여 조사하였다. 시료 12.0±1.5mg을 알루미늄 팬에 넣고 240℃에서 2분간 용융시킨 다음, 340℃/min의 속도로 -150℃까지 급냉시킨 후 -150℃에서 240℃까지 20℃/min로 승온시키면서 유리전이 온도(T_g)와 녹는점(T_m)을 측정하였다. 또 시료를 240℃에서 2분간 용융시킨 다음, 240℃에서 -150℃까지 20℃/min의 속도로 강온시키면서 용융결정화 온도(T_{mc})를 측정하고, 다시 -150℃에서 240℃까지 20℃/min의 속도로 승온시키면서 T_m 을 측정하였다.

적외선 분광분석은 Bruker사의 FT-IR(Model IFS 88)로 하였다. 시료는 casting 한 필름을 사용하였다.

강신도의 측정은 Instron사의 인장시험기(Model 1123)를 사용하여 한 시료에 대해 5회 측정하여 평균값을 구하였다. 시편은 중합이 끝난 용액을 유리판 위에 일정 두께로 casting 시킨 후 80℃ 건조기에서 4~5시간 건조시켜 만든 필름을 사용하였다. 필름은 폭 6 mm, 두께 0.15~0.20 mm, gauge length 30 mm인 직사각형 형태의 것을 사용하였고, crosshead

speed는 50 mm/min로 하였다.

결과 및 고찰

결정의 녹음

PU 탄성체를 240℃에서 2분간 용융시킨 후 -150℃까지 급냉시키고, 이를 20℃/min로 승온시키는 경우, PU-1-100, PU-2-100, PU-3-100 세가지 시료에서 hard segment의 녹음 거동을 볼 수 있었으며, 각 시료에서 hard segment의 T_m 은 각각 77℃, 87℃, 76℃이었다. 나머지 시료에서는 hard segment의 T_m 을 관찰할 수 없는 것은 H₁₂MDI가 cis-trans, trans-trans, cis-cis 등 세가지 이성질체의 혼합물이므로 결정화 할 수 없기 때문으로 생각된다.^{13,14} 한편 분자량이 2000인 PTMG를 사용한 경우, 분자량이 1000인 PTMG를 사용한 경우보다 T_m 이 높은 것은 hard segment와 soft segment의 상분리가 크기 때문으로 생각되며,^{8,15} 분자량이 3000인 PTMG를 사용한 경우 다시 T_m 이 감소하는 것은 soft segment의 함량이 많아 hard segment의 domain 크기가 감소하기 때문으로 생각된다.¹⁶ T_m 변화를 설명하는 Flory의 다음 식(1)로 부터, 공중합체나 고분자 블렌드에서 구성 성분간 섞이는 정도가 크거나 타성분의 함량이 많아 a가 1로 부터 감소하는 경우 T_m 이 T_m° 로 부터 감소할 것임을 예측할 수 있다.¹

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = \frac{R}{\Delta H_u} \ln a \quad (1)$$

여기서 R은 기체상수, ΔH_u 는 반복 단위 당 녹음열, T_m 과 T_m° 는 각각 불순물이 존재하는 경우와 순수한 결정의 녹는점이고, a는 불순물의 존재 하에서 결정의 활동도이다.

급냉한 PU 탄성체를 20℃/min로 승온시키는 경우 관찰되는 soft segment의 T_m 변화를 Fig. 1에 도시하였다. PTMG의 분자량이 3000인 경우가 PTMG의 분자량이 2000인 경우보다 T_m 이 높게 나타나며, PTMG의 분자량이 1000인 경우는 soft segment의 T_m 을 뚜렷이 관찰할 수 없었다. 이는 PTMG의 분

자량이 클수록 soft segment와 hard segment의 상 분리 정도가 커짐에 따른 것으로 생각되며,^{8, 15, 17} PTMG의 분자량이 클수록 PU 탄성체 중 soft segment의 함량이 큰 것도 한 원인으로 생각된다. Hard segment를 구성하는 diisocyanate 중 HDI의 조성이 많아질수록 T_m 이 증가하는 경향을 보이는데, 이는 hard segment를 구성하는 diisocyanate가 HDI인 경우 H_{12} MDI인 경우에 비해 soft segment와의 상 분리 정도가 크기 때문으로 생각된다. PU-2-100의 T_m 이 PU-2-75에 비해 오히려 조금 감소함을 보이고 있는데, 이는 hard segment의 결정화에 의해 soft segment의 결정화가 방해 받음에 의한 것으로 생각된다. 이러한 hard segment의 결정화에 의한 soft segment의 결정화 방해 정도는 240°C에서 녹인 PU 탄성체를 -150°C까지 20°C/min로 서냉시킨 후 다시 20°C/min로 승온시키면서 T_m 을 관찰한 Fig. 2에서 더 뚜렷이 관찰할 수 있으며, 이는 시료를 서냉시킨 경우 T_m 이 soft segment 보다 높은 hard segment가 충분히 먼저 결정화하여 soft segment의 결정화를 방해하기 때문으로 생각 된다.

Soft Segment의 결정화

240°C에서 2분간 용융시킨 PU 탄성체를 20°C/min로 서냉시키는 경우 soft segment가 결정화 하는 용융 결정화온도(T_{mc})와 앞 Fig. 1의 T_m 과의 차이를 Fig. 3에 도시하였다. PTMG의 분자량이 3000인 경

우 2000인 경우에 비해 결정화에 필요한 과냉각 정도, $T_m - T_{mc}$ 가 작음을 볼 수 있는데 이는 PTMG의 분자량이 클수록 hard segment와의 상분리가 커져 PTMG의 결정화가 용이해지기 때문으로 생각 된다. 분자량이 1000인 경우는 PU-1-100에서만 T_{mc} (-50°C)를 관찰할 수 있었으며, 이는 PTMG의 분자량이

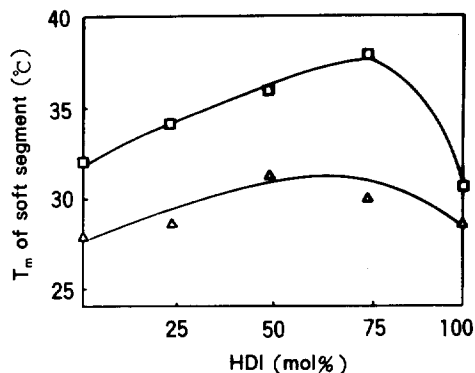


Fig. 2. T_m of soft segment (slowly cooled samples) : (Δ) PTMG 2000, ($\square$) PTMG 3000.

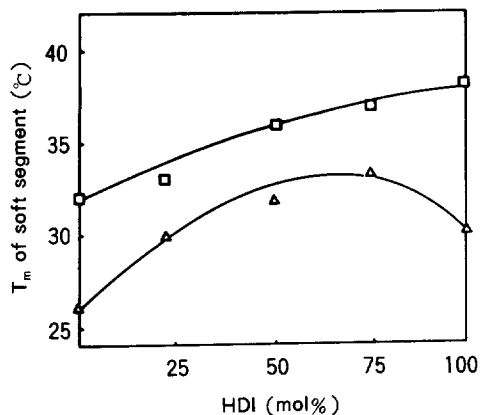


Fig. 1. T_m of soft segment (quenched samples) : (Δ) PTMG 2000, ($\square$) PTMG 3000.

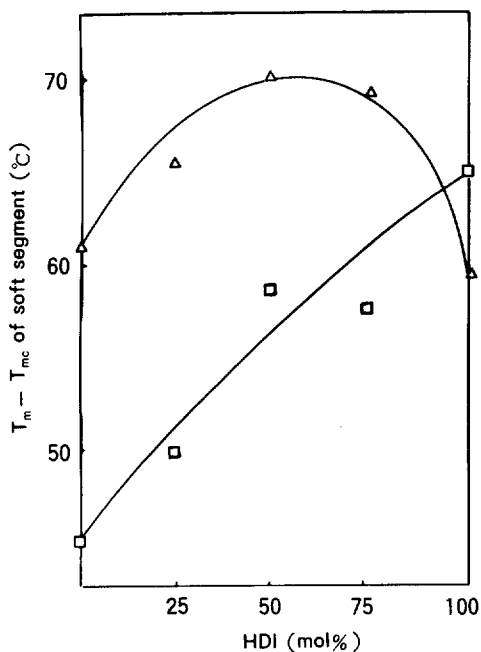
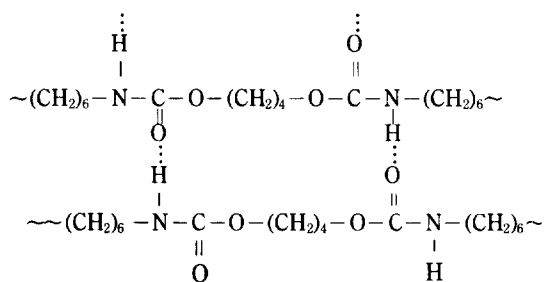


Fig. 3. $T_m - T_{mc}$ of soft segment : (Δ) PTMG 2000, ($\square$) PTMG 3000.

작을수록, diisocyanate 성분 중 H_{12} MDI의 함량이 많을수록 soft segment와 hard segment의 상분리 정도가 작기 때문으로 설명 할 수 있다.

분자량이 3000인 PTMG를 사용한 경우 HDI/ H_{12} MDI비값이 클수록 soft segment의 결정화에 필요한 과냉각 정도가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 hard segment 중 HDI의 함량이 많을수록 PU 탄성체 사슬의 mobility가 감소하여 soft segment의 재배치가 어렵기 때문으로 생각된다. 즉 hard segment 중 diisocyanate와 chain extender인 diol의 탄소수가 작을 경우 다음 그림과 같이 분자간 수소 결합이 용이하여 분자간 인력이 크며, 사슬의 재배치가 어려울 것으로 생각되기 때문이다.¹²



PTMG의 분자량이 2000인 경우는 PU-2-75, PU-2-100에서 T_m - T_{mc} 가 오히려 감소함을 볼 수 있는데, 이는 soft segment와의 상분리 정도가 작은 H_{12} MDI의 함량이 감소하여 soft segment의 결정화속도가 증가함에 의한 것으로 생각되며, 이러한 상분리 정도의 영향은 soft segment와 hard segment의 상분리 정도가 작고 PU 탄성체 중 hard segment 함량이 많은 경우 (PTMG의 분자량이 3000인 경우 보다는 2000인 경우) 더 뚜렷이 나타나는 것으로 생각된다.

유리전이온도

240°C에서 2분간 용융시킨 PU탄성체를 급냉시킨 후 20°C/min로 승온시키면서 T_g 를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 HDI/ H_{12} MDI의 구성비가 100/0인 경우 PTMG의 분자량이 클수록 soft segment의 T_g 가 감소함을 볼 수 있는데, 이는 PTMG

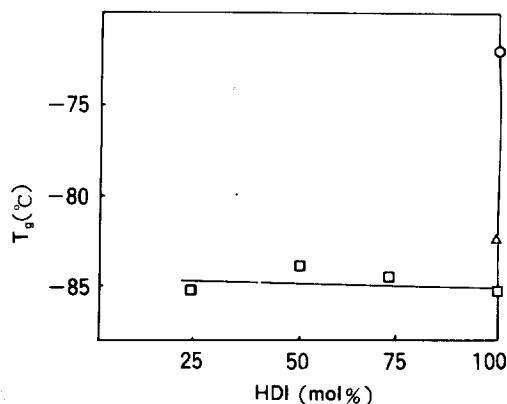


Fig. 4. T_g of PU elastomer: (○) PTMG 1000, (△) PTMG 2000, (□) PTMG 3000.

의 분자량이 클수록 soft segment와 hard segment의 상분리 정도가 커져 soft segment로 녹아 들어온 hard segment의 양이 감소함에 의한 것으로 생각된다. 한편, PTMG의 분자량이 3000이며 HDI/ H_{12} MDI의 구성비가 0/100인 경우와 PTMG의 분자량이 1000과 2000이면서 HDI/ H_{12} MDI의 구성비가 75/25, 50/50, 25/75, 0/100인 시료에서 뚜렷한 T_g 를 관찰할 수 없었는데, 이는 soft segment와 hard segment의 상분리 정도가 크지 않아 열용량의 변화가 넓은 온도 범위에서 일어남에 의한 것으로 생각된다.⁸

적외선 분광분석

PU 탄성체 내에서 hard segment를 구성하는 HDI/ H_{12} MDI의 구성비에 따른 분자간 수소결합 정도의 변화를 알아 보기 위하여 분자량이 3000인 PTMG를 사용하여 합성한 5종류의 PU 탄성체의 1650~1750 cm^{-1} 에서 확대한 IR spectra를 Fig. 5에 도시하였다. (a)에서 (e)로 갈수록, 즉, HDI/ H_{12} MDI의 구성비가 0/100에서 100/0으로 갈수록 1732 cm^{-1} 에서의 우레탄기의 비수소 결합 C=O stretching 피크가 감소하고, 1705 cm^{-1} 에서의 수소결합 stretching 피크가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PU 탄성체를 구성하는 hard segment의 diisocyanate 성분 중 HDI가 많을수록 상분리 정도가 증가하여 우레탄기의 C=O 중 수소결합된, hard seg-

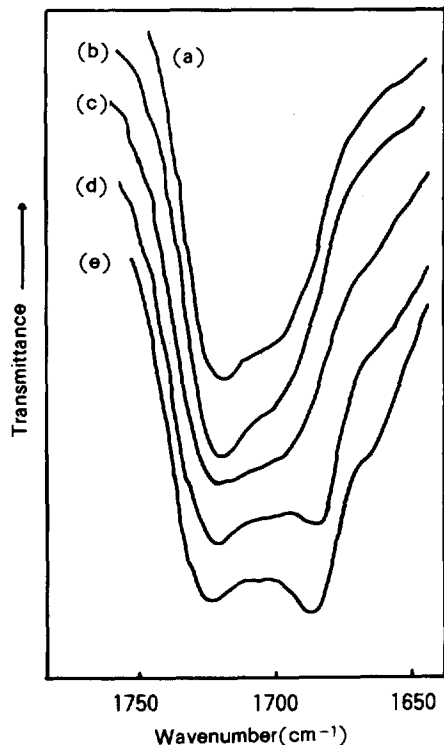


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) PU-3-0, (b) PU-3-25, (c) PU-3-50, (d) PU-3-75, and (e) PU-3-100.

ment 상에 존재하는 양이 증가 함을 보여 주며, 이는 앞의 열적 성질에서 관찰한 결과와 일치한다.^{18~21}

강신도

Fig. 6에 200% 인장 탄성계수를 도식 하였는데, PU 탄성체를 구성하는 diisocyanate 성분 중 HDI의 함량이 증가함에 따라 탄성계수가 약간 감소하다가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 고리 구조의 H_{12} MDI 대신 소량의 선형구조의 HDI가 가해진 경우 고분자 사슬의 강직성이 감소하여 탄성계수가 감소하다가 HDI의 함량이 많아진 경우 앞에서 설명한 바와 같이 분자간 수소결합 정도가 증가하고 hard segment의 결정화가 가능해져 탄성계수가 증가하는 것으로 생각된다.

HDI/ H_{12} MDI의 구성비가 100/0인 경우는 PTMG의 분자량이 작을수록 더 큰 탄성계수를 갖는데, 이는 PTMG의 분자량이 작은 경우 PU 탄성체 중 결

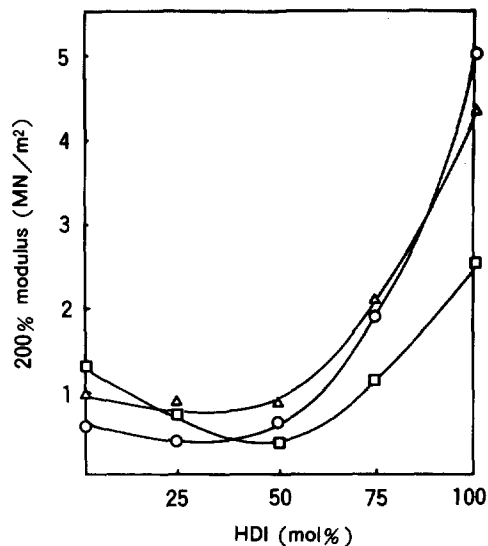


Fig. 6. 200% modulus of PU elastomer : (○) PTMG 1000, (△) PTMG 2000, (□) PTMG 3000.

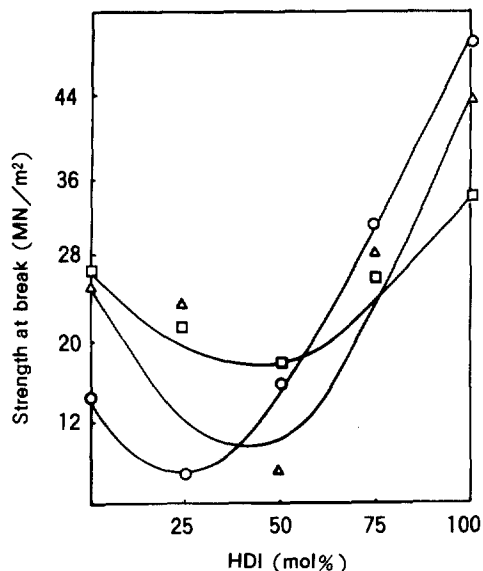


Fig. 7. Strength at break of PU elastomer : (○) PTMG 1000, (△) PTMG 2000, (□) PTMG 3000.

정성인 hard segment의 함량이 많아져 탄성계수가 증가하는 것으로 생각된다. 반대로, HDI/ H_{12} MDI의 구성비가 0/100인 경우는 PTMG의 분자량이 클수록 탄성계수가 커지는데, 이 경우는 PTMG의 분자량이

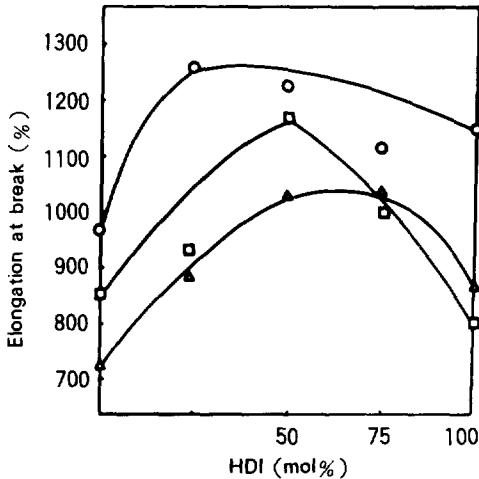


Fig. 8. Elongation at break of PU elastomer : (○) PTMG 1000, (△) PTMG 2000, (□) PTMG 3000.

클수록 hard segment와 soft segment의 상분리 정도가 커져 soft segment의 결정화가 용이해 지기 때문으로 생각된다.

Fig. 7에는 파괴점에서의 인장강도를 나타내었는데, 200% 탄성계수와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다.

Fig. 8에는 파괴점에서의 신도를 나타내었는데, HDI의 함량이 증가함에 따라 신도가 증가하다가 감소하는, Fig. 7의 인장강도와는 반대의 경향을 보이고 있다.

결 론

PTMG의 분자량의 클수록, HDI/H₁₂MDI의 구성비 중 HDI의 조성이 많을수록 hard segment와 soft segment의 상분리 정도가 큼을 열적성질, 적외선 분광분석, 기계적 성질로부터 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. Yamashiro, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 535 (1988).
2. R. S. Benson and D. J. Lyman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **26**, 1393 (1988).
3. J. Foks and H. Janik, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 113 (1989).
4. Yu. K. Godovsky, N. P. Bessonova, and N. N. Mironova, *Coll. Polym. Sci.*, **267**, 414 (1989).
5. D. Russell, *Urethane Technology*, June/July, 19 (1989).
6. B. Bengtson, C. Feger, W. J. MacKnight, and N. S. Schneider, *Polymer*, **26**, 895 (1985).
7. W. Nierzwicki and M. Rutkowska, *Polym. Commun.*, **27**, 327 (1986).
8. T. O. Ahn, S. Y. Lee, S. W. Lee, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, in press.
9. W. -C. Chan and S. -A. Chen, *Polymer*, **29**, 1995 (1988).
10. P. Patel, M. Patel, and B. P. Suthar, *Angew. Makromol. Chem.*, **156**, 29 (1988).
11. P. Knaub, and Y. Camberlin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5627 (1986).
12. M. V. Pandya, D. D. Deshpande, and D. G. Hundi-wale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4959 (1986).
13. J. W. C. Van Bogart, D. A. Bluemke, and S. L. Cooper, *Polymer*, **22**, 1428 (1981).
14. A. V. Cunliffe, A. Davis, M. Farey, and J. Wright, *Polymer*, **26**, 301 (1985).
15. A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takaya-nagi, and W. J. MacKnight, *Polymer*, **26**, 987 (1985).
16. J. T. Koberstein and T. P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
17. C. S. Paik Sung, C. B. Hu, and C. S. Wu, *Macro-molecules*, **13**, 111 (1980).
18. C. B. Wang and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775 (1983).
19. A. W. McLennaghan and R. A. Pethrick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988).
20. C. M. Brunette, S. L. Hsu, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
21. J. T. Koberstein, I. Gancarz, and T. C. Clarke, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **24**, 2487 (1986).