

Synthesis of Various Polyurethane and Its Properties

- Structure Properties Relationship -

이태연, 서봉석, 이한섭
인하대학교 섬유공학과

서로 다른 성분으로 구성된 hard segment(HS)와 soft segment(SS)의 block 공중합체인 polyurethane(PU)은 두 segment간의 thermodynamic incompatibility로 인해 미세 상분리가 진행되어 불균일 구조를 가지는 고탄성체가 된다. 이러한 PU은 각 성분의 조성 및 구조에 따라 넓은 사용범위를 가지며 이의 응용분야가 확대됨으로써 구조와 물성의 상관관계에 대한 연구가 널리 행하여 졌다. PU은 HS의 함량이 증가함에 따라 spandex fiber에서부터 건축 및 배관용 자재까지 넓은 영역에 걸쳐 물성이 변화한다. 이는 결정화도, 가교도, chain stiffness 등을 포함한 내부구조의 변화에 기인한다. 또한 동일한 HS함량을 갖더라도 PU의 내부구조는 각 segment를 대표하는 두 성분의 구조적 차이, 중합방법 및 방사공정을 포함한 가공방법에 의해서 변화된다. 이는 PU을 형성하는 각 domain의 상분리도, segment ordering, segment structure 등의 내부구조의 변화를 가져오며, 특히 spandex fiber용 PU의 경우 이러한 구조적 차이점이 물리적 성질에 민감하게 영향을 미친다. 또한 spandex fiber의 합성시, 중합에 영향을 미치는 인자들을 정확히 조절하지 않으면 분자쇄의 선형성이 낮아지고 HS의 길이 분포도가 넓어짐으로써 상당한 물성의 저하를 야기시킨다.

본 연구에서는 PU을 이루는 두 segment의 구조를 다양하게 변화시킴으로써 서로 다른 구조를 갖는 PU을 합성하고 이의 구조-물성 관계를 고찰하였다. 중합된 시료들의 HS 함량은 spandex fiber와 비슷한 25%이며 SS와 chain extender를 달리함으로써 구조변화를 꾀하였다.

PU의 유연성을 나타내는 SS는 ether 계통의 poly(tetramethylene oxide)[PTMO]와 ester 계통의 poly(butylene adipate)[PBA]를 사용하였다. 두 종류의 SS는 그 구조적 차이로 인해

Table 1. Degradation Temperature of Various PU

samples	composite	degradation Temp. (°C)
PTMO (MW:1850)	-	200.2
PBA (MW:2000)	-	281.2
ET-BD	PTMO:Butanediol	284.6
ET-EDA	PTMO:Ethylene diamine	265.9
ES-BD	PBA:Buthanediol	291.1

Tg와 열적 안정성이 다르며 서로 상이한 HS와의 compatibility를 나타낸다. 일반적으로 ester 계통의 SS는 열적 안정성이 우수하여 이로부터 유도된 PU을 용융방사에 의해 섬유화할 수 있다는 장점이 있으나 HS와의 혼화성을 증가시켜 상분리도를 낮추며 Tg 및 외력에 대한 변형 거동에 영향을 미친다. 여러 sample에 대한 열적 안정성을 TGA thermogram으로 부터 확인하였다.(Table 1)

본 중합에서 사용된 chain extender는 butanediol, ethylene diamine, propylene diamine과 butynediol이며 triol이 hard domain의 구조 및 내구성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 소량의 butanetriol을 BD와 혼합하여 사용하였다. 이러한 chain extender들은 urethane과 urethane-urea의 비교, chain extender내의 치환기가 HS의 packing에 미치는 영향과 HS 내에 존재하는 functional group에 의한 가교 가능성을 고찰하기 위하여 선택되었다. Urea기는 동일 부피당 cohesion energy가 가장 크며 순수한 HS로서 존재한다. 따라서 poly(urethane-urea)의 경우 hard domain의 밀도가 증가하고 urea기에 의한 고분자쇄간의 interaction의 증가로 물성상승 효과를 기대할 수 있다. 또한 triol의 사용시 HS의 선형성을 저하시켜 전체적인 상분리도는 감소할 수 있으나 화학결합에 의한 가교화가 hard domain의 내구성에 미치는 영향과의 상관관계는 매우 중요하다. PU의 가장 취약한 성질인 열적 안정성을 개선하기 위하여 소량의 triol과 butynediol을 사용하였다.

이러한 구조-물성 상호관계에 대한 이해를 바탕으로 PU의 내부구조의 변화가 물성에 미치는 영향을 예측할 수 있으며 새로운 성질을 갖는 PU의 물리적, 화학적 구조를 제시할 수 있다.