

Polyurethane의 내부구조 및 열 안정성에 미치는 soft segment 분자량의 영향

유소라, 이한섭, 서승원*

인하대학교 섬유 공학과, *동양 나일론 중앙 연구소

서론

천연고무나 일반 synthetic elastomers와는 달리 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomers)는 화학적인 결합이 아닌 물리적인 결합으로 가교점을 형성하고 있다. 물리적인 가교점을 형성하기 위해서는 두가지의 매우 다른 성격의 segments로 이루어져 있어야 하며 각 segments의 열역학적 불친화성으로 인하여 상분리된 구조를 가져야 한다. 하나의 segment는 상온보다 높은 유리전이 온도를 가지며 수소결합이나 결정형성에 의한 intermolecular association을 이룰 수 있어야 하고 다른 segment는 상온보다 낮은 유리전이 온도를 가짐으로써 탄성체의 성격을 제공할 수 있어야 한다. 대표적인 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomers)중의 하나인 polyurethane은 이러한 조건들을 만족하며 각각의 segments로 이루어진 hard domain과 soft domain이 미세 상분리(microphase separation)된 구조를 가지고 있다.

또한 polyurethane은 각 segment의 종류, 조성비, 중합방법, 상분리 정도 등에 따라 상당히 넓은 범위의 물성을 가질 수 있는데 본 연구에서는 soft segment의 분자량에 변화를 주어서 물성의 차이를 유도하였다. 열가소성 탄성체의 물리적 성질은 내부구조와 상분리 정도 등에 크게 좌우되므로 그 물리적 성질을 이해하기 위해서는 먼저 내부구조의 변화 및 domain의 거동을 연구하는 것이 필요하다. 따라서 내부구조를 관측할 수 있는 여러가지 분석방법을 통하여 일축 연신 과정을 살펴보고 또한 열 안정성(thermal stability)을 살펴보았다.

실험

Domain의 변형 및 배향거동을 관찰하기 위하여 synchrotron x-ray source를 이용하여 SAXS실험을 행하였다. 일축 연신 과정동안의 segmental 배향 정도 및 내부구조 변화를 보기 위하여 IR dichroism을 이용하였고 편광현미경을 통하여 복굴절율을, 열 안정성을 보기 위하여는 IR heating cell실험과 온도에 따른 SAXS실험을 하였다. 기본적인 상분리 정도와 열적 성질을 보기 위하여 DSC실험을 하였다.

결과 및 분석

DSC실험을 통하여 soft segment의 분자량이 작을수록 hard domain의 크기와 안정성이 뛰어나며 반면에 상분리 정도는 작다는 것을 알 수 있었다. 이는 IR과 편광현미경, SAXS실험을 통하여 뒷바침되고 있는데 그림1에서 볼 수 있듯이 IR을 통한 orientation결과는 각 segment별로 상이한 결과를 보이고 있으며 soft segment의 분자량에 따라서도 다른 결과를 얻을 수 있었다. hard segment인 경우 초기 연신배율에서 negative orientation을 보이고 있는데 이것은 domain의 긴 축방향으로 shear force를 받음으로 인해 생기는 현상이며 상분리가 잘 되어 있을수록 negative orientation경향이 크게 나타남을 알 수 있었다. 그림2를 보면 초기의 연신에서 domain spacing이 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 lamella의 수직방향으로 장력이 작용하여 lamella간의 거리가 증가하기 때문이다. 높은 연신을 가하였을때 새롭게 형성되는 scattering peak는 hard domain이 붕괴되어 fibrill구조를 형성하는 현상에서 비롯되는 것으로 볼 수 있으며 이와 같은 새로운 구조의 형성은 탄성체의 구조에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 또한 relaxation 과정중의 각 segment의 배향함수의 변화나 domain spacing의 변화로부터 relaxation 과정중에 일어나는 내부구조의 변화를 이해할 수 있다. Hard segment의 경우는 relaxation 도중 거의 배향함수 값이 변화하지 않으나 반면에 soft segment의 경우에는 탄성적인 성격이 잘 나타나고 있다.

본 연구에서는 각 각의 수준에서의 변형거동(segmental 및 domain의 변형거동)을 관찰함으로써 전체적인 열가소성 탄성체의 변형거동을 이해하도록 하였다. 또한 변형거동과 물리적 구조와의 상관관계를 밝혀 최적의 성질을 나타내는 물리적, 화학적 구조를 제시할 수 있는 기초 연구자료를 축적하도록 하였다.

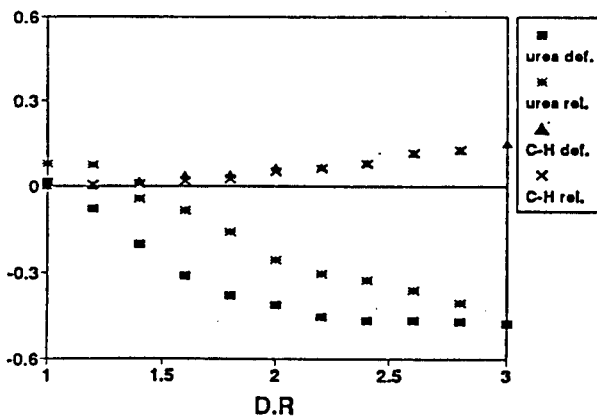


그림1. soft segment 분자량 2500의 polyurethane의 SAXS data

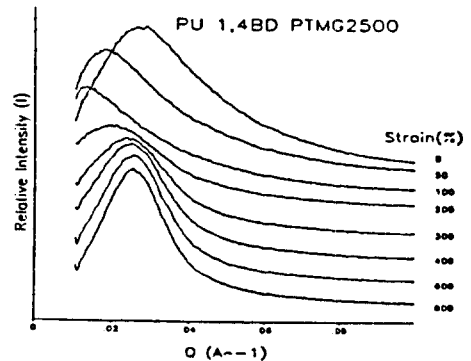


그림2. soft segment 분자량 2500의 polyurethane의 orientation function