

## HQEE-based PU의 미세구조 및 특성

이정삼, 이한섭

인하대학교 섬유공학과

### Microstructure and properties of HQEE-based PU

Jung-Sang Lee and Han Sup Lee

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

#### 1. 서론

Polyurethane은 물리적, 화학적 성질이 매우 다른 두 segment(hard/soft)로 이루어진 block copolymer로서 hard segment의 화학적 구조가 hard segment의 packing정도에 영향을 미쳐, PU의 미세 상분리 현상을 결정하며 결과적으로 PU의 물리적 성질에 큰 영향을 미치게 된다<sup>1</sup>. 본 연구에서는 hard segment의 packing을 향상시켜 PU의 열적 기계적 특성을 향상시키기 위하여 방향족환으로 구성되어 있어 aromatic diol의 일종인 hydroxyquinone-di-(beta-hydroxyl)ether(HQEE)를 chain extender로 사용하여 PU를 합성하였다. 이들의 열적 기계적 특성과 aliphatic diol로 chain extend되어 있는 PU의 특성과 비교하여 hard domain의 화학적, 물리적 구조가 PU의 특성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 isocyanate로 급혀진 구조를 가지는 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 선형 구조를 지니는 hard segment의 packing에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 기대되는 3,3'-dimethyldiphenyl 4,4'-diisocyanate(TODI)를 사용하여 hard segment의 packing정도가 다양한 PU를 합성하였다. DSC와 small angle X-ray scattering(SAXS) 방법을 이용하여 hard segment의 화학적 구조 변화가 PU의 미세 상분리거동 및 물리적 성질에 미치는 영향을 관찰하였다.

#### 2. 실험

합성된 PU의 hard segment내의 chain extender로는 HQEE나 BDO가 사용되었고, isocyanate로는 MDI나 TODI가 사용되었다. Soft segment로는 분자량이 1800g/mol인 poly(tetramethylene oxide)(PTMO)가 사용되었으며 2단계 중합법으로 PU를 합성하였다. 모든 PU sample은 120°C에 12시간 동안 열처리하여 미세상분리를 유도한 후, DSC, SAXS실험을 하였다.

#### 3. 결과

Fig. 1은 다양한 화학적 구조의 hard segment를 가지는 PU의 DSC 곡선으로서 hard domain의 화학적 구조와 PU의 order-disorder temperature ( $T_{ODT}$ )의 상관 관계를 확인할 수 있다. BDO가 chain extender로 사용된 PU보다 HQEE가 chain extender로 사용된 PU의  $T_{ODT}$  (arrow)가 더 높은 온도에서 나타남을 알 수 있었다. HQEE가 방향족환으로 구성되어 있어 hard segment의 packing을 용이하게 하여 보다 열적안정성이 높은 hard domain을 형성하기 때문이다. 또한 MDI보다 선형적 구조를 지니는 TODI를 isocyanate로 사용함으로써 역시 hard segment의 packing에 긍정적인 영향을 미쳐 보다 안정된 hard domain을 형성함을 알 수 있었다. Fig. 2는 MDI-HQEE계 PU의 hard segment 함량에 따른 DSC 곡선으로 hard segment의 함량 증가가 열적안정성에 미치는 영향을 확인할 수 있다.

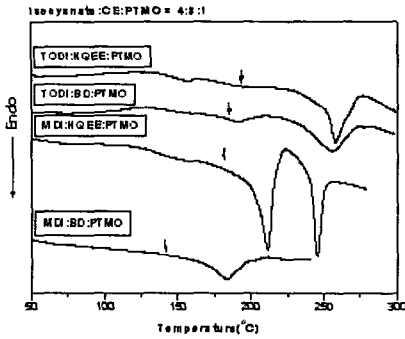


Fig. 1 DSC thermograms of PU containing hard segment of various chemical structure

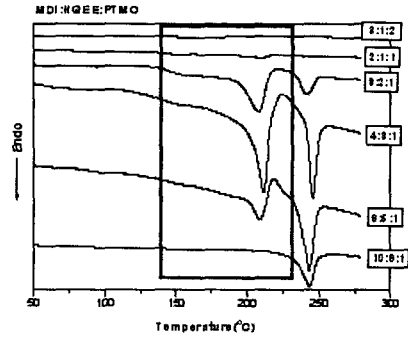


Fig. 2 DSC thermograms of TODI-HQEE PU with various hard segment contents

그림3에 SAXS pattern으로부터 관찰한 MDI-HQEE계 PU의 온도에 따른 d-spacing의 변화를 나타내었다. 작은 흡열피크가 관찰되는 약 150°C부근에서 d-spacing이 서서히 증가하다가 lamella domain의 붕괴로 인하여 order-disorder 전이가 일어나는 190°C부근에서 d-spacing의 급격한 증가가 관찰되었다.

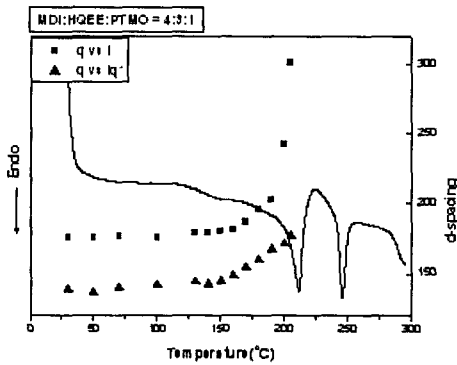


Fig. 3 D-spacing at different temperature

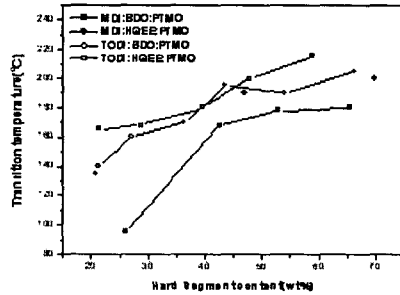


Fig. 4  $T_{ODR}$  of four series of PU with different hard segment chemical structures

그림4는 hard segment의 화학적 구조가 다른 네 종류의 PU의 hard segment의 함량변화에 따른 hard domain의  $T_{ODR}$  온도를 나타낸 것이다. Hard segment의 함량뿐만 아니라 hard segment의 화학적 구조가 PU의  $T_{ODR}$  온도에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 hard segment의 화학적 구조가 hard domain의 packing에 큰 영향을 미쳐 결과적으로 PU의 열적, 기계적 특성을 결정하는 것을 확인하였다.

#### 4. 참고문헌

- (1) C.Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Elsevier Science, New York(1992)