

## 3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-diisocyanate(TODI)Based 폴리우레탄의 상분리 거동

김정호, 이한섭

인하대학교 섬유공학과

### Phase Separation Behaviors of 3,3' -Dimethyldiphenyl 4,4' -diisocyanate(TODI) Based Polyurethanes

Jung Ho Kim, Han Sup Lee

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

#### 1. 서론

Polyurethane(PU)은 segmented 블록공중합체로써 상온보다 높은 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )를 갖는 hard segment(H.S)와 상온보다 낮은  $T_g$ 를 갖는 soft segment (S.S)로 구성되어 있다. 이들 두 segment간의 열역학적 불친화성으로 인해 미세 상분리 구조를 갖는다<sup>1</sup>. 그 결과 hard segment-rich hard domain과 soft segment-rich soft matrix의 구조를 이룬다. 이중 hard domain(HD)은 상온에서 glassy한 성격을 띄므로 물리적 가교점과 충전제의 역할을 하며 soft domain(SD)은 rubbery한 성질을 가지므로 polyurethane에 탄성을 부여하는 역할을 한다.

이런 polyurethane은 중합 당시의 화학적 조성과 중합 방법에 따라 다양한 내부 구조를 가지며 이로 인해 결과적으로 다양한 물리적 성질을 나타내고 있다<sup>2</sup>. 현재 PU에 사용되고 있는 diisocyanate로는 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 toluene diisocyanate등이 있다. 본 연구에서는 isocyanate의 화학적 구조가 상분리 거동 및 상의 열적 안정성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 3,3-dimethyldiphenyl-4,4'-diisocyanate (TODI)를 사용하여 PU를 중합하였다. S.S의 분자량을 일정하게 유지하면서 H.S의 함량을 변화시켜 시료를 준비하였으며 H.S함량에 대한 내부 구조 변화와 각 시료의 열적 안정성등을 DSC, FT-IR, 및 Small angle X-ray Scattering (SAXS) 방법을 이용하여 관찰하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시료

실험에 사용된 PU는 hard segment로는 TODI를 soft segment로는 분자량이 1800g/mol인 poly(tetramethylene oxide) (PTMO)를 사용하였고 chain extender로 1,4-butandiol (BD)을 사용하여 2단계 중합으로 합성하였다. 모든 시료는

order-disorder transition temperature ( $T_{ODT}$ )에 영향을 받지 않는 온도인  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 열처리하여 안정한 상분리 구조를 유도하였다. 중합은 TODI : BD : PTMO의 비율을 달리 함으로써 hard segment의 함량을 조절하였으며 합성한 PU sample의 화학적 구조와 H.S 함량은 각각 그림 1과 Table 1에 나타내었다.

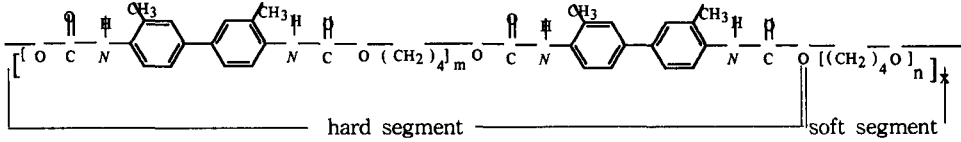


그림 1. Chemical structure of TODI-based polyurethane

Samples	TOPT31	TOPT21	TOPT32	TOPT43	TOPT65	TOPT109
Mole ratio	3:1:2	2:1:1	3:2:1	4:3:1	6:5:1	10:9:1
H.S content (wt%)	21.2	27.0	36.3	43.5	54.0	66.4

Table 1. sample name and H.S content (wt%); Mole ratio = TODI : BD : PTMO

## 2.2 DSC

Shimadzu TA-50 differential scanning calorimeter를 사용하여 thermogram을 얻었다. Sample size는 10-20mg 정도로 준비하였으며,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 heating rate로 실험을 수행하였다.

## 2.3 FT-IR

Nicolet 520 FTIR Spectrometer를 사용하여 IR spectrum을 얻었다. 원형 KBr disc위에 polyurethane solution을 casting 하여 적당한 두께의 시료를 만든 후 상온에서 건조한 후, 진공 오븐에서 solvent가 완전히 사라질 때까지 건조하였다. 만들어진 sample에 서서히 열을 가하면서 IR spectrum을 얻었다. 얻은 spectrum중 수소결합된 carbonyl stretching band와 수소결합을 하지 않은 band의 거동을 이용하여 polyurethane의 열적 안정성을 관찰하였다.

## 2.4 Synchrotron Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

포항의 Synchrotron x-ray source를 사용하여 실험을 수행하였다. 모든 sample은 두께를 약 1mm로 하였으며 heating block안에서 일정한 속도로 승온 하면서 일정한 온도에서 SAXS profile을 얻었다. 각 온도 단계에서 안정한 구조를 얻기 위하여 3min의 equilibrium time을 부여하였고 2D CCD array detector를 사용하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 각 시료의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 일반적인 PU에서 관찰되는 것과 같이 두 개의 endothermic peak가 관찰되고 있다. 낮은 온도에서 보이는(사각형으로 표기된) peak는 HD의 long range order의 ODT에 의한 결과로써 H.S함량의 증가에 따라 점차로 높은 온도로 이동한다. 약 260°C에서 관찰되는 peak는 결정성의 HD의 용융에 의한 것으로 MDI나 TDI계 PU보다 뚜렷하게 나타난다. 이것은 TODI에 biphenyl ring이 존재하여 HS의 packing이 용이하기 때문에 나타나는 현상으로 결과적으로 높은 결정성을 나타내기 때문으로 해석할 수 있다.

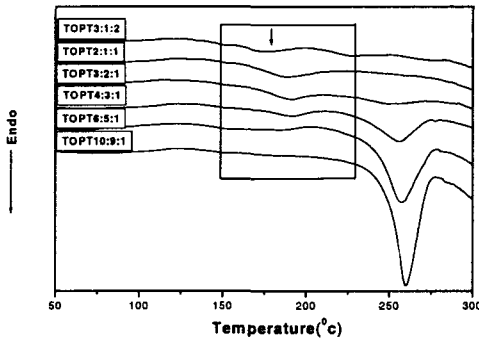


그림2. DSC thermograms of PUs

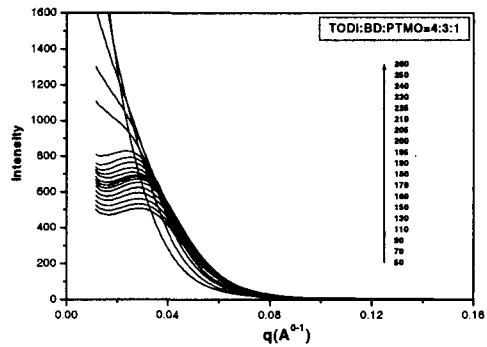


그림3. SAXS profiles of PUs

그림 3은 TOPT43 시료를 가열하면서 얻은 SAXS profiles이며 산란세기가 최대인 산란벡터( $q_{\max}$ )로부터 얻은 domain spacing을 그림 4에 나타내었다. Lamella 구조의 HD이 붕괴하기 때문에 나타나는 endotherm이 나타나는 온도인 150°C부근에서 d-spacing이 서서히 증가하다가 endotherm이 끝나는 온도인 약 190°C부터는 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 결정성 HD의 용융온도인 260°C보다 훨씬 낮은 온도에서 domain구조의 본격적인 변화가 일어나는 것을 알 수 있다.

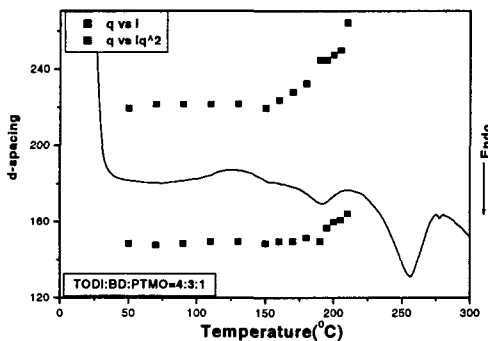


그림4. D-spacing vs Temperature

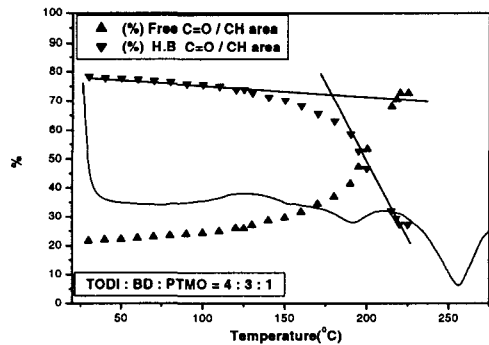


그림5. C=O carbonyl vs Temperature

온도변화에 따른 invariant (Q)와, interfacial thickness (E), porod constant (Kp)의 변화에서도 유사한 거동을 관찰할 수 있었다. 그림 5는 수소결합 carbonyl stretching band (H.B)와 수소결합을 이루지 않은 carbonyl stretching band (free)의 상대적 세기를 온도의 함수로 나타낸 결과이다. 온도가 증가함에 따라 수소결합 성분의 세기가 서서히 감소하나 약 150°C부터 감소하는 기울기가 증가하기 시작하며 190°C부근에서는 감소 속도가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이런 결과들은 온도의 증가에 따라 상온에서 열역학적 불친화성으로 인해 분리되었던 segment들의 상용성과 mobility가 증가하게 되고 따라서 분리되었던 segment간의 mixing이 시작되어 segment 간의 수소결합으로 형성된 hard domain의 disruption을 유발하기 때문이다. 이와 같은 결과는 앞에서 언급한 DSC, SAXS 결과와 유사함을 알 수 있다. 그림 6, 7에 여러 실험으로 측정된 TODI based PU와 MDI based PU의  $T_{ODT}$ 를 나타내었다. 두 종류의 시료 모두 HS 함량이 증가함에 따라 전이온도가 점차로 높아짐을 알 수 있다. 그러나 그림 6과 7을 비교하여 볼 때, TODI based PU의  $T_{ODT}$ 가 MDI based PU의  $T_{ODT}$ 보다 더 높게 나타남을 알 수 있다. 즉 biphenyl ring으로 이루어진 TODI가 상대적으로 HS간의 packing이 용이하고 결과적으로 열적 안정성이 높은 lamella 구조를 형성한다는 것을 의미한다.

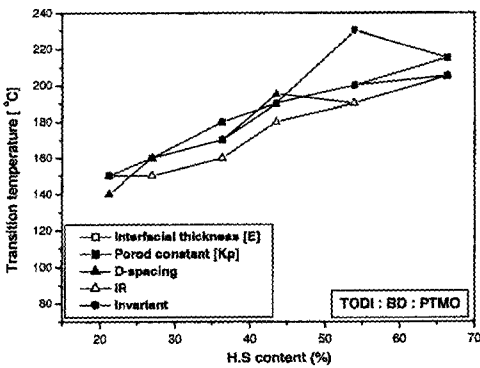


그림 6. Thermal stability of TODI based PU

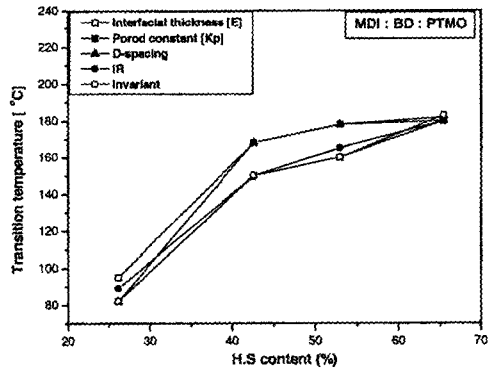


그림 7. Thermal stability of MDI based PU

### 참고 문헌

1. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and G. Menges, "Encyclopedia of polymer Science and Engineering" 2nd Ed. Vol.13, John Wiley & Sons (1988)
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York (1992)