

세그먼트된 폴리우레탄 블렌드의 열이력에 따른 열적 성질과 분자량 변화

차 윤 중* · 박 대 운 · 김 학 림 · 이 한 섭** · 마 석 일** · 최 순 자[†]

*(주) 백산기술연구소, 인하대학교 화학공학과, **인하대학교 섬유공학과, 인하대학교 고분자공학연구소
(1998년 6월 16일 접수, 1998년 11월 2일 채택)

Thermal Properties and Molecular Weight Variations due to Thermal History in Segmented Polyurethane Copolymer Blends

Yoon-Jong Cha*, Dae-Woon Park, Hak-Lim Kim, Han-Sup Lee**, Souk Il Mah**, and Soonja Choe[†]

*BAIKSAN CO. LTD., Department of Chemical Engineering,

**Department of Textile Engineering,

Research Institute of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 16, 1998; accepted November 2, 1998)

요 약: Hard segment 함량이 35%와 53%로 서로 다른 두 개의 열가소성 폴리우레탄 시료 (각각 TPU-35와 TPU-53)와 이들을 70/30, 50/50, 30/70 wt %로 용융 블렌딩한 조성들이 annealing 온도와 시간에 따라 변화할 수 있는 유리전이온도와 용융피크, 분자량 및 분자량 분포도의 변화를 관찰하였다. TPU의 T_g 는 hard segment 함량이 많을수록 높은 값을 보였으며 annealing 온도와 시간에 따라 hard microdomain 구조의 미약한 관계에 의한 용융 피크의 크기와 온도 등이 변화하였다. 이는 annealing에 의한 열이 long-range 혹은 short-range segmental motion의 거동, 비결정 microphase 구조의 order-disorder 전이, domain의 크기 및 결정구조의 질서도 등 여러 가지 복합적인 영향을 끼친 결과로 사료된다. 미세 결정의 용융 결과로 나타나는 T_m 단일 피크만이 존재하는 annealing 온도는 TPU-35, TPU-44와 TPU-53에 대해 각각 130, 170 및 180 °C이었다. Annealing 온도와 시간에 따른 분자량 및 분자량 분포도 변화 측정에서 TPU-35는 135 °C에서, TPU-44 (TPU-35/TPU-53 = 50/50 블렌드)는 170 °C, 그리고 TPU-53은 180 °C에서 수평균 및 중량평균 분자량의 증가와 더불어 polydispersity(PI)는 감소를 보였다. 이 변화는 같은 조건의 annealing 온도에 따른 용융피크 변화에서 T_m 단일 피크만 남게 되는 annealing 온도와 일관성을 보이고 있는데, 이는 이들 시료가 특정한 annealing 온도에서 chain dissociation과 recombination이 동시에 일어나므로써 빚어진 결과로 추측된다.

Abstract: The variations of the glass transition, melting peaks, molecular weight and its distribution (polydispersity index: PI) due to the annealing temperature and time have been investigated using the thermoplastic segmented polyurethanes (TPUs) and its blends based on the contents of hard segment. The position of the melting peak and its magnitude have been increased with the annealing temperature and time. This may be arisen from the rearrangement of the microdomain structure due to the long-range or short-range segmental motion, the order-disorder transition of non-crystalline microphase, the variation of the domain size or the degree of disorder of crystalline structure by given different thermal histories. The annealing temperature and time affected the molecular weights and polydispersity: the number and weight average molecular weights were increased, while the polydispersity index (PI) decreased at certain temperatures: for TPU-35 at 135 °C, for TPU-44 at 170 °C and for TPU-53 at 180 °C. The temperatures which give the variations in molecular weights and in PIs are consistent with the annealing temperatures of which T_m solely exists for each sample. Thus it is suggested that the chain dissociation and recombination simultaneously occur at the above mentioned temperature for each sample.

Key words: Segmented Polyurethanes Copolymer, Hard and Soft Segment, Molecular Weight, Thermal History

1. 서 론

세그먼트된 폴리우레탄 블록 공중합체(TPU)는 디이소시아네이트와쇄연장제의 반응에 의해 형성된 hard segment와 폴리에테르 혹은 폴리에스터의 soft segment로 구성되어 있다. TPU는 제조시 사용되는 폴리올, 디이소시아네이트 및쇄연장제의 종류, 화학조성 및 구조, 분자쇄 길이, 분자쇄 강도 및 가교정도에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있다[1-6]. 특히 TPU를 구성하고 있는 성분중 폴

리올은 상온 이하의 유리전이온도(T_g)를 갖는 무정형 재료로 탄성체적인 저온 특성을 발현하며 그 함량과 구조에 따라 다양한 물성을 나타낸다. 또한 hard segment는 준결정성 재료이며 TPU에 강성인 성질을 부여한다. 이들 TPU 탄성체의 microdomain 형태학은 기계적 성질에 강한 영향을 미치며, 또한 화학적 구조, 구성성분, 분자량과 분자량분포도 및 열이력(thermal history) 등이 형태학에 영향을 끼친다. 이들 인자중 특히 대표적으로 형태학에 영향을 미치는 인자로는 화학적 구조, 구성성분, 분자량과 분자량분포도 및 열이력(thermal history) 등이 있다. 이들 인자중 특히 열이력에 따른 상분리도 연구는 TPU에 대한 주된 연구과제로서 많은 관심을 끌어 왔다. 상분리도는 폴리우레탄을 구성하고 있는 화합물질,

[†] 주 저자 (e-mail: sjhoc@dragon.inha.ac.kr)

hard segment 함량 및 annealing 조건 등에 의해 영향을 받으며, 상분리에 의해 내부구조 및 기계적 성질 등이 다양하게 변화되므로 실제 제품생산에 있어서 상분리도는 중요하게 고려되고 있다. 이는 hard segment들과 soft segment들이 화학적 결합으로 하나의 고분자쇄에 결속되어 있어도 이들 두 segment들 사이의 열역학적 불친화성에 의하여 서로 동일한 물질들끼리 모이려는 경향 때문에 상분리 현상이 일어나기도 하기 때문이다. Soft segment 연속상에 용해되는 hard segment 함량은 유리전이온도 및 열용량에 영향을 미치며, annealing 온도가 증가함에 따라 더 많은 hard segment가 soft segment에 용해되기도 하고 hard segment와 soft segment의 혼합성은 향상된다고 보고되었다[7-14]. 또한 thermal annealing은 폴리우레탄 linkage를 높은 온도에서 해리시키는 경향이 있기 때문에 화학적 구조의 변화를 초래하기도 한다.

이와 같이 annealing 온도에 따른 상분리도의 연구는 활발한 실정이나, hard segment 함량 및 annealing 온도 및 변화에 따른 흡열 피크의 변화정도에 대한 연구와 열이력이 분자량 및 분자량 분포도에 미치는 효과를 연대하여 연구한 사례는 미진한 상태이다.

본 연구에서는 hard segment 함량이 서로 다른 두 TPU를 용융 혼합하여 hard segment 함량변화에 따른 열적 및 기계적 특성을 조사하였으며, hard segment 함량 및 annealing 온도, annealing 시간 등의 조건 변화에 따른 TPU의 용융피크 변화와의 상관관계를 연구하였다. 또한 annealing 온도 및 annealing 시간의 변화에 따른 분자량 및 분자량 분포도를 조사하여 chain dissociation 및 recombination 반응정도를 예측하였다.

2. 실험

본 연구에서 이용된 TPU는 선경인디스트리사 제품인 상품명 S185A와 S198A이었으며, poly올이 각각 64.5%와 46.6% 함유하고 hard segment가 각각 35.5%와 53.4%인 이 시료는 내황변성 및 유연성이 좋은 hexamethylene diisocyanate가 각각 28.2%와 40.8% 함유하고 체연장제는 1,4-butane diol로 구성된 제품이다. 또한 TPU-35의 비중은 1.2, 열변형 온도는 95 °C, shore A 경도는 85이고, TPU-53에 대한 이들 각각의 특성치는 비중이 1.23, 열변형 온도 143 °C, 경도 98이다.

Hard segment 함량 변화에 따른 열적 특성, 기계적 특성 및 열이력 등을 살펴보기 위하여 Brabender사의 모델 PL-2000을 사용하여 220 °C에서 50 rpm으로 10분간 용융 블렌딩한 후 압력을 3,500 psi로, 온도 조절이 정확한 실험실용 hot-press를 이용하여 200 °C에서 10분간 압축성형하여 시편을 제조하였다. 제조한 블렌드 및 단일 중합체에 대한 특성이 Table 1에 표시되었다.

Polymer Laboratories사 모델명 DMTA Mk-III를 사용하여 frequency 1Hz, 승온속도를 4 °C/min로 하여 -100~150 °C 온도범위에서 storage modulus(E'), loss modulus(E'') 및 damping $\tan \delta$ 를 bending에 의해 조사하였다.

Hard segment 변화에 따른 유리전이온도는 Perkin Elmer DSC-7을 사용하여 질소기류하에서 승온속도를 20 °C/min로 -80에서 240 °C까지 1차로 승온시킨 후 이 온도에서 1분간 annealing 한 후 급냉하고, 1차와 동일한 온도범위와 같은 속도로 2차로 가열시켜 측정된 값을 유리전이온도(T_g)로 나타내었다. 또한 hard segment 및 annealing 온도, annealing 시간 등에 따른 열이력 상관관계는 먼저 열이력을 제거하기 위하여 모든 시료에 대하여 1차로 상온에서 240 °C까지 20 °C/min로 승온시켜 이 온도에서 1분간 유지시킨 다음, annealing 시키고자 원하는 온도까지 급냉시켜 15분 동안 annealing한 다음 1차와 동일한 조건으로 승온시켜 흡열 피크의 변화를 관찰하였다.

Table 1. The Nomenclatures and Characteristics with TPU Blend Compositions

Blend Compositions (TPU-35/TPU-53)	Abbreviation of the Specimen	Expected Content of Hard Segment	T_g		
			$\tan \delta$	E''	DSC
100/0	TPU-35	35.5	-26	-32	-34
70/30	TPU-39	39.5	-20	-29	-
50/50	TPU-44	44.5	-17	-25	-29
30/70	TPU-47	47.4	-12	-24	-
0/100	TPU-53	53.4	-4	-18	-26

Annealing 온도와 시간에 따른 분자량(수평균 및 무게평균)과 분자량 분포도는 앞의 DSC실험에서 사용된 시료를 이용하여 Waters 510 HPLC 펌프, 410 differential refractometer와 Viscotec사의 T50 differential viscometer를 연결한 GPC를 이용하여 측정하였으며 polyurethane의 solvent인 DMF를 mobile phase로 사용하였다.

기계적 물성은 Instron사의 Universal Testing Machine(UTM) 모델 4465를 사용하여 ASTM D638의 규격에 따라 cross head speed를 50 mm/min로 설정하여 실험하였다. 시편은 2 mm×10 mm×60 mm로 모듈딩판을 이용하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

Hard segment 함량 변화에 따른 블렌드의 storage modulus(E')와 유리전이온도 특성을 loss modulus(E'')로 표시한 DMTA thermogram을 Figure 1(a)와 1(b)에 각각 도시하였다. Hard segment 함량이 35.5% 함유된 TPU-35는 -26 °C에서 damping $\tan \delta$ 피크를, -32 °C에서 loss modulus(E'') 피크를 보였으며, 본 논문에 게재하지는 않았지만 -34 °C에서 DSC에 의한 유리전이 온도를 나타냈다. Hard segment 함량이 53.4% 함유된 TPU-53은 -4 °C에서 damping $\tan \delta$ 피크를, -22 °C에서 E'' 피크를 보였으며, DSC에 의한 유리전이온도는 -26 °C로서 전자의 TPU보다 높은 값을 보여 hard segment 함량이 높은 시료의 T_g 가 높게 나타났다. 대체로 E'' 피크도 DSC에 의한 유리전이온도보다 2~4 °C 낮은 값을 나타내었다. TPU-53의 E' 피크가 rubbery region에서 높은 값을 보여 hard segment의 함량이 큰 시료임을 비교할 수 있었다. TPU-35와 TPU-53이 조성별로 혼합된 블렌드에서는 TPU-53의 함량이 많을수록, 즉 hard segment 함량이 높은 블렌드가 낮은 것보다 높은 단일 유리전이온도를 나타내었다. 또한 이들의 melting point는 hard segment 함량에 따라, 그리고 annealing 온도와 시간에 따라 용융 피크 수나 온도가 변화했으며 이는 다음에서 논의될 것이다.

Figure 2에 hard segment 함량 변화에 따른 블렌드의 탄성율, 인장강도 및 신율을 나타내는데 hard segment 함량이 증가함에 따라 chain의 강직성이 증가하여 탄성율이 증가함을 볼 수 있다. Hard segment 함량에 따른 기계적 성질의 변화는 폴리우레탄의 내부구조의 변화로 설명할 수 있는데 hard segment의 함량이 적을 때에는 고립된 hard domain을 형성하므로 외부응력에 대하여 soft segment들이 변형하게 된다. 반면에 hard segment 함량이 증가하면 상호연결된 hard domain으로 내부구조의 변화가 일어나므로 hard segment들에 외부응력이 직접 전달되어 이 segment들에 변형이 생기면서 탄성율이 증가한다. Hard segment 함량이 증가함에 따라 인장강도는 탄성율과 마찬가지로 증가하였으나, 신율은

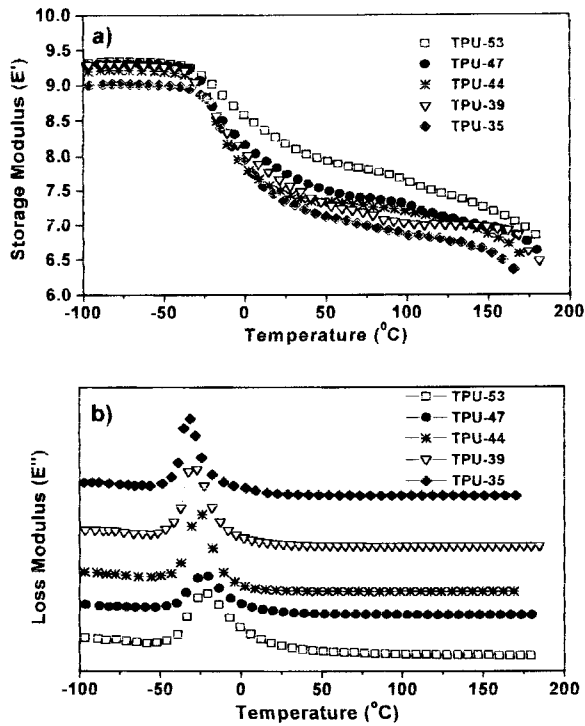


Figure 1. Storage(E') and loss modulus(E'') of various TPUs.

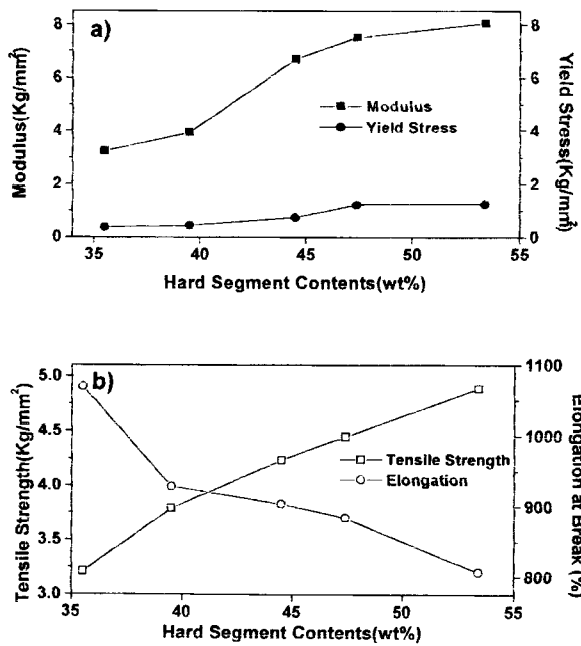


Figure 2. Mechanical properties of TPUs as a function of hard segment contents.

감소하는 경향을 보였다.

Figure 3(a)는 15분간의 annealing 온도 변화에 따른 TPU-35의 흡열 피이크 변화를 나타낸 DSC thermogram이다. Hard segment 함량이 적은 TPU-35의 경우, 약한 세 개의 흡열 피이크(낮은 온도부터 T_1 , T_2 , T_3 라 명함)가 annealing 조건에 따라 관측되었으며,

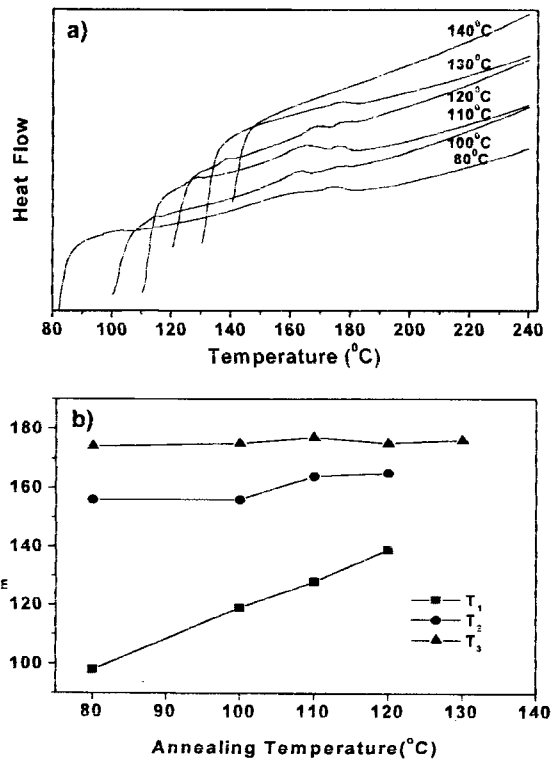


Figure 3. DSC thermograms (a) and variations of $T_{m,s}$ (b) of TPU-35 at different annealing temperatures.

이는 hard microdomain 구조의 미약한 전개로 인한 것으로 예상 된다[7]. Annealing 온도보다 약 20 °C 높은 범위에서 나타나는 흡열 피이크인 T_1 은 short-range hard segment에 의한 용융 피이크라 추측되는데 annealing 온도가 120 °C일 때 T_1 은 사라진다. T_1 흡열 피이크의 온도의존성은 microdomain 모델로부터 구체화된 solubility effect에 의한 현상으로 설명된다[14-15]. 낮은 annealing 온도에서 short-range와 long-range hard segment는 soft 미세 결정상으로부터 분리되므로 낮은 annealing 온도에서는 long-range hard segment의 제한된 유동성으로 인하여 short segment만이 일정한 구조를 형성하기 위해 정렬된다. Annealing 온도가 상승됨에 따라 short segment가 soft segment에 용해되고 정열과정은 long-range hard segment에도 적용되므로 T_1 피이크가 사라질 때까지 이 피이크의 정점 위치가 증가하는 양상을 보이는 것이라 추측된다. T_2 피이크는 비결정성 microphase 구조의 order-disorder 전이에 기인하는 특성이라 생각되며 annealing 온도가 120 °C까지 측정되었으나 130 °C 이상에서는 T_2 피이크는 사라지고 T_3 의 성장이 동반되는 결정화가 일어난다. T_3 피이크는 미세 결정상의 용융 결과로 나타나는 것이며, 이 흡열 피이크는 annealing 온도가 80에서 130 °C까지 존재하다가 140 °C의 annealing 온도에서는 완전히 사라지는데 이는 domain 크기, 결정 구조의 질서도 차이 등 다른 결정의 구조에서 빚어진 차이로 생각된다[13].

TPU-35에 대한 annealing 온도 변화에 따른 용융 흡열 피이크 값을 Figure 3(b)에 도시하였다. T_1 은 annealing 온도가 120 °C에서 사라질때까지 선형적으로 증가하는 양상을 보이며, T_2 피이크는 80 °C에서 100 °C까지의 annealing 온도에서는 156 °C로 일정하다가 110 °C 이상에서는 165 °C로 증가하여 일정한 값을 유지한다. T_3 피이크는 전 온도 구간의 annealing에 대해 174~177 °C 부근에서 관측되므로써 미세하게 증가하는 양상을 보이고 있다.

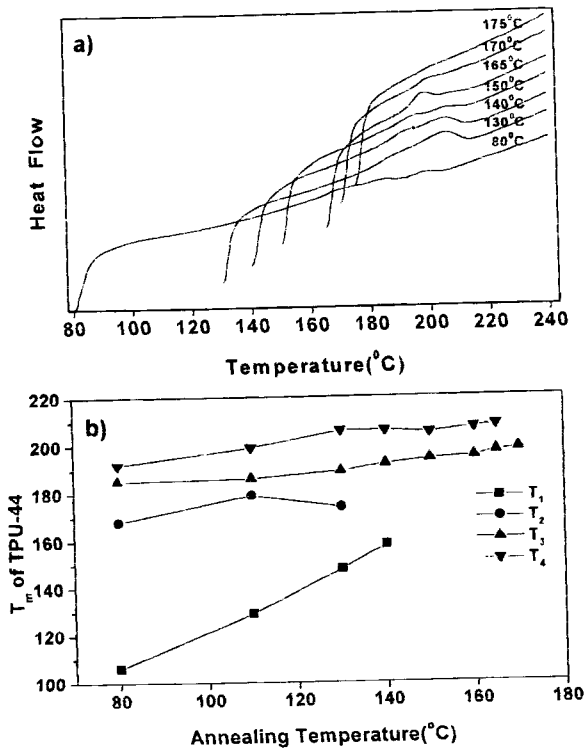


Figure 4. DSC thermograms (a) and variations of melting points (b) of TPU-44 at different annealing temperatures.

Figure 4는 annealing 온도 변화에 따른 TPU-44의 흡열 피이크의 변화를 나타낸 DSC thermogram이다. Hard segment 함량이 약 44%인 TPU-44의 경우, TPU-35와 달리 네 개의 흡열 피이크가 annealing 조건에 따라 관측되었다. TPU-35와 같이 annealing 온도보다 약 20 °C 높은 범위에서 short-range segmental motion에서 빚어지는 흡열 피이크 T₁이 관측되었으며 140 °C 이상에서 이 피이크는 사라졌다. 비결정성 microphase 구조의 order-disorder 전이에 기인하는 특성이라 생각되는 T₂ 피이크는 annealing 온도가 140 °C 이상으로 증가함에 따라 사라지는 반면 T₃와 T₄ 피이크는 커지는 동시에 높은 온도로 증가하는 양상을 보였다. 미세 결정의 용융 결과로 초래되는 T₃와 DSC scanning 동안 재결정-용융에 의한 것으로 예상되는 T₄ 피이크의 크기는 140 °C까지는 작았으나 annealing 온도가 증가할수록 이들 피이크의 크기는 증가하였다. 이는 annealing 온도가 증가하면 결정화하는데 충분하게 제공된 에너지가 냉각하는 사이에 충분히 결정화가 일어나도록 사용되므로 결정화도가 증가되면서 비결정성 hard segment가 감소하기 때문이라 추정된다. Annealing 온도가 170 °C 이상에서는 T₄ 피이크가 관측되지 않았으며 T₃ 피이크의 크기는 감소하면서 단일 피이크를 나타내었다. Figure 4(b)는 annealing 온도 변화에 따른 T_m 값의 변화를 도시 하였다.

Figure 5(a)는 annealing 온도 변화에 따른 TPU-53의 흡열 피이크의 변화를 나타낸 DSC thermogram이다. Hard segment 함량이 약 53%인 이 시료의 경우, TPU-44와 유사한 네 개의 흡열 피이크가 annealing 조건에 따라 관측되었다. T₁과 T₂ 피이크는 annealing 온도가 150 °C 이상에서, T₄ 피이크는 180 °C 이상에서는 사라져 관측되지 않았으며, T₃ 피이크의 크기는 감소하면서 단일 피이크를 나타내었다. T₃ 피이크의 크기는 T₄ 흡열 피이크에 비해 작았으나 annealing 온도가 160 °C 이상에서부터 커지다가

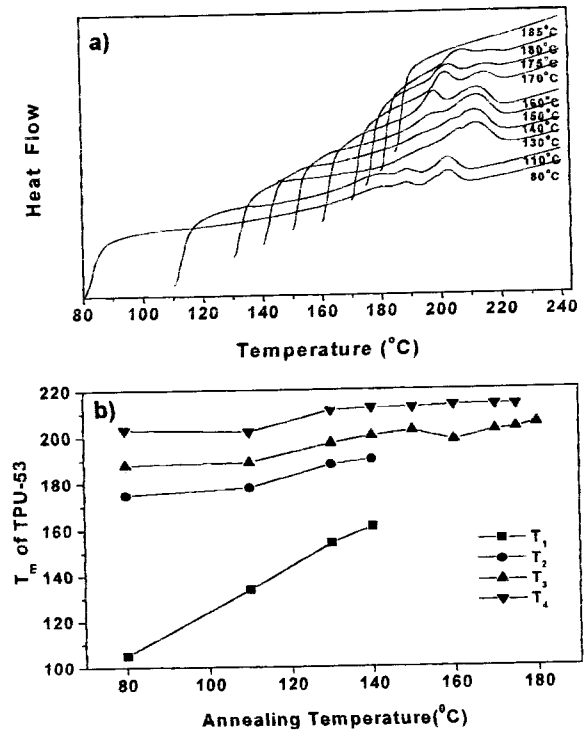


Figure 5. DSC thermograms (a) and variations of several T_ms (b) of TPU-53 at different annealing temperatures.

T₄ 피이크 크기의 감소와 함께 180 °C 이상에서 단일 피이크를 형성하였다. TPU-44 시스템에 비해 약 10 °C 높은 annealing 온도에서 단일 T₃ 피이크를 나타냈는데 8 °C 상승된 온도를 보였다. Hard segment 함량이 각각 39와 47%인 TPU-39와 TPU-47에서도 용융 흡열 피이크의 경향은 앞의 그림과 비슷하였다.

TPU-53에 대한 annealing 온도 변화에 따른 용융 흡열 피이크 값을 Figure 5(b)에 나타냈다. T₁과 T₂ 피이크는 140 °C에서 사라질 때까지 annealing 온도 증가에 따라 높은 온도로 이동하고 있다. T₄ 피이크는 annealing 온도에 따라 증가하는 양상을 보이나, 212~213 °C로 annealing 온도의 영향을 거의 받지 않았다. 이들 두 피이크는 Galambos 등이[13] 제안한 바와 같이 서로 다른 결정구조, domain 크기 혹은 결정 구조의 배열이 다른 정도에 기인하는 것으로 보인다. T₃ 피이크의 상승은 일반적인 비결정성 단일 고분자의 흡열 피이크와 유사하며 이는 crystal thickening과 crystal perfection 등으로 인해 빚어지는 결과로 사료된다. Annealing 온도가 180 °C 이상에서 T₃ 피이크의 크기가 급격히 감소하는 동안 거의 일정한 온도를 나타내던 T₄ 피이크가 더 이상 관측되지 않는다. 이는 결정배열의 전개 혹은 결정성장을 방해하는 요소로 인해 결정이 열역학적 혹은 동력학적으로 방해받음을 의미하는 것으로 사료된다.

위의 세 시스템 TPU-35, TPU-44와 TPU-53에서 T₃ 단일 피이크만이 잔존하는 annealing 온도는 각각 130, 170과 180 °C로 나타났다.

TPU-35, 44 및 53에 대하여 미세 결정의 용융으로 빚어지는 T₃ 단일 피이크가 나타나는 annealing 온도에서 annealing 시간변화에 따른 용융피이크의 변화를 Figure 6에 도시하였다. 130 °C에서 annealing 시간을 각각 15분, 30분, 60분으로 증가시켰을 때 변화되는 TPU-35의 T₃ 흡열 피이크 (Figure 6a)를 관찰한 결과 annealing 시간이 증가함에 따른 흡열 피이크가 나타내는 온도 변

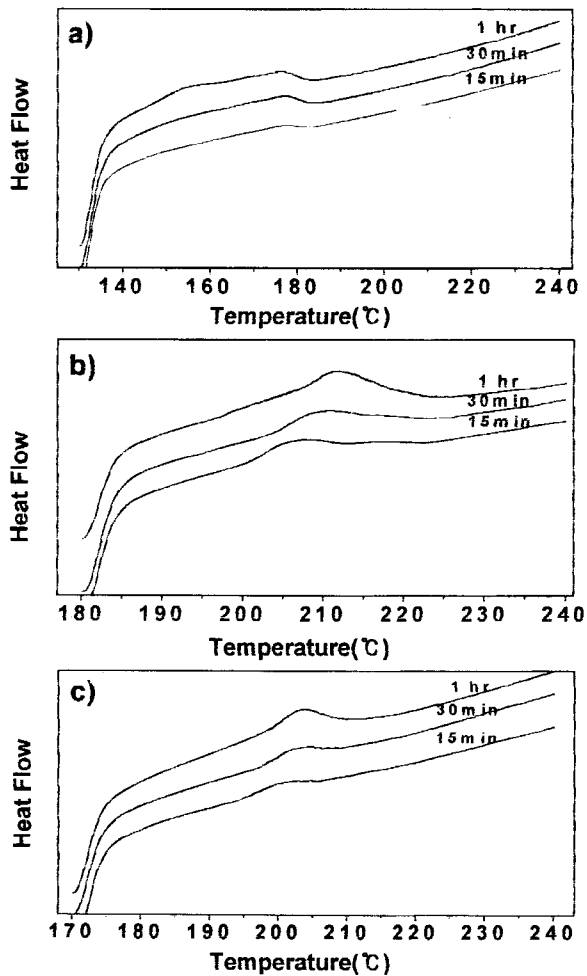


Figure 6. DSC thermograms of various TPUs at various annealing time with the following annealing temperatures. a) TPU-35 at 130 °C; b) TPU-44 at 170 °C; c) TPU-53 at 180 °C

화는 미세하였으나 피이크의 크기는 다소 증가하였다. Annealing 시간에 따른 흡열 피이크의 변화는 전술한 바와 같이 hard microdomain 구조의 미약한 전개로 인한 것으로 추측된다.

170 °C에서 annealing 시간을 각각 15분, 30분, 60분으로 증가시켰을 때 변화되는 TPU-44의 T₃ 흡열 피이크 (Figure 6b)에서는 TPU-35와 달리 annealing 시간이 증가함에 따라 흡열피이크의 온도가 198 °C에서 204 °C로 증가하는 동시에 용융 피이크도 증가되어 용융 엔탈피가 커지는 경향을 보였다. T₃ 피이크가 높은 온도로 이동하는것은 domain 크기나 결정도가 증가한 것을 나타내며, 이밖에 결정구조가 더 높은 질서도(higher degree of ordering)를 갖기 때문이라 생각된다.

180 °C에서 annealing 시간을 각각 15분, 30분, 60분으로 증가시켰을 때 변화되는 TPU-53의 T₃ 흡열 피이크 (Figure 6c)를 관찰한 결과에서는 TPU-44와 같이 annealing 시간이 증가함에 따라 흡열 피이크의 온도와 용융 엔탈피도 증가하는 경향을 보였다. Annealing 시간에 따라 T₃ 피이크는 206 °C에서 211 °C로 이동하였으며, 용융 엔탈피의 증가 정도는 TPU-44보다 더 큰 경향을 보였다. 이로써 TPU의 annealing 시간이 증가함에 따라 미세 결정이 용융되어 다시 생성되는 결정 domain이 커지면서 결정도의 증가와 높은 질서도의 결정이 형성되는 것으로 판단된다.

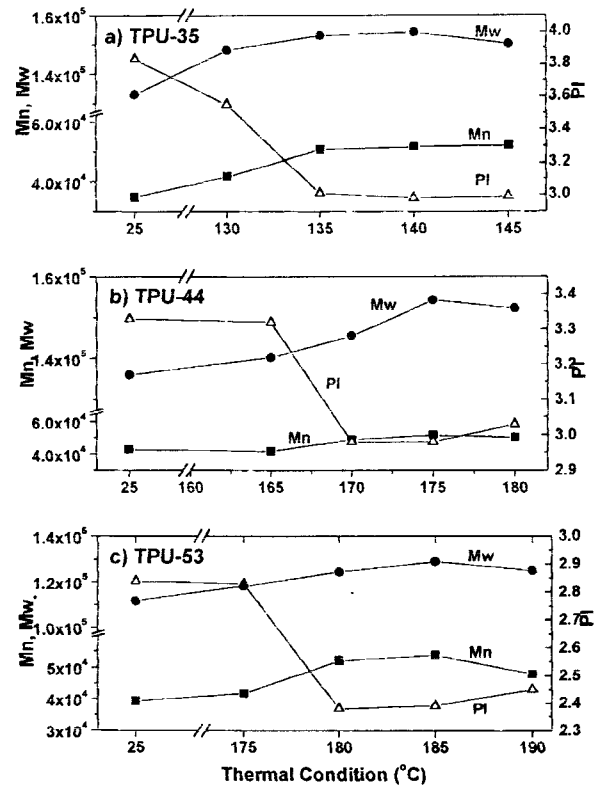


Figure 7. Variations in the molecular weights and the polydispersities at different annealing temperatures of a) TPU-35; b) TPU-44; c) TPU-53.

위에서 설정한 annealing 온도 (TPU-35, 44, 53에 대해 각각 130, 170, 180 °C)를 기점으로 여러 온도에서 30분 동안 annealing 한 TPU-35, TPU-44와 TPU-53의 수평균 및 중량평균 분자량과 polydispersity를 Figure 7에 나타내었다. TPU-35의 경우(Figure 7(a)) 130~145 °C 사이에서 수평균분자량 및 중량평균분자량이 측정되었는데 130 °C에서 이들 각각이 20.2%와 11.3%로 증가하는 동안 135 °C에서 46.4%와 15.1%로 증가하는 양상을 보인다. 따라서 135 °C에서 chain dissociation과 recombination 반응이 동시에 일어나면서 미세상 구조의 무질서화도가 이 온도에서 증가되리라 예상된다. TPU-44 (Figure 7(b))와 TPU-53 (Figure 7(c))의 경우 수평균 및 중량평균 분자량이 증가하는 온도는 각각 170 °C와 180 °C로 측정되었다. 이는 polydispersity 측정의 변화에서도 일관성이 나타나는데 TPU-35인 경우 135 °C에서, TPU-44는 170 °C에서, 그리고 TPU-53은 180 °C에서 PI가 감소하여 chain dissociation과 recombination이 동시에 일어나는 것을 보여 주고 있다. Koberstein [15] 등은 우레탄 chain dissociation은 미세상이 완전히 무질서하게 배열되는 결정용융 후에 일어난다는 보고를 하였다. 이와 같은 결과는 DSC thermogram의 측정 결과 T₃의 단일 피이크만이 존재하는 annealing 온도라도 일치하는데, annealing 온도에 따른 결정화도 변화와 동시에 분자량의 변화에도 영향을 주는 것으로 판단된다. 일정 annealing 온도에서 시간에 따른 TPU-35, TPU-44와 TPU-53의 분자량과 polydispersity를 Figure 8에 나타내었다. Annealing 시간이 증가함에 따라 수평균 및 중량평균 분자량이 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 즉 낮은 온도에서 오랜 시간 annealing한 시료는 높은 온도에서 짧은 시간 annealing한 시료와 비슷한 효과를 나타낸다. TPU-35인 경우 130 °C에서 120분간

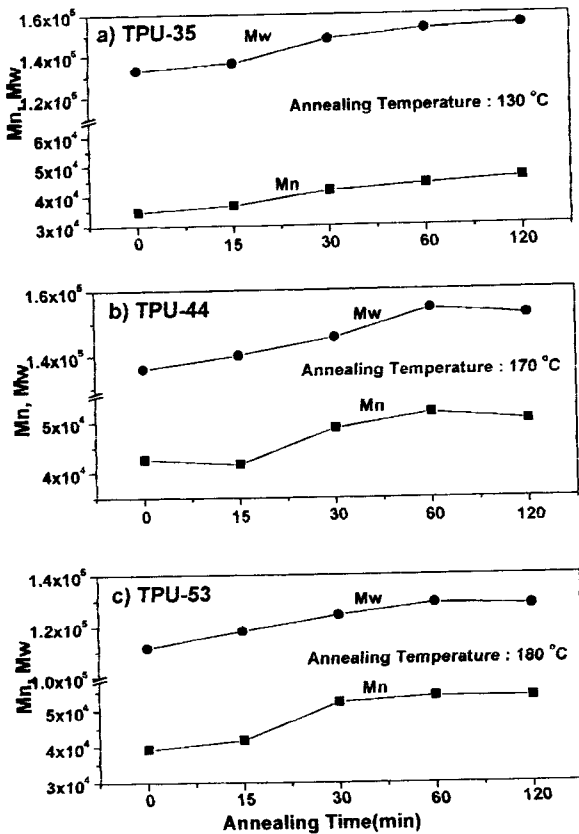


Figure 8. Variation in number and weight average molecular weight of TPUs at fixed annealing temperatures.

annealing한 시료는 135 °C에서 30분간 annealing한 시료와, TPU-53은 180 °C에서 120분간 annealing한 시료와 185 °C에서 30분간 annealing한 시료가 유사한 경향을 보였다. Greenwalt et. al이 보고한 바와 같이 우레탄 분해시 생성된 디이소시아네이트와 우레탄 결합이 반응하여 allophanate 형성과 같은 branching 반응을 하여 분자량이 증가하리라 사료된다[10,16].

4. 결 론

Hard segment 함량이 높은 열가소성 폴리우레탄(TPU)이 segment 함량이 낮은 시스템보다 높은 단일 유리전이온도를 나타내었다. 탄성율과 인장강도는 hard segment 함량이 증가함에 따라 hard segment들의 변형에 의한 chain의 강직성 때문에 증가하였으며, 이와 반대로 신율은 hard segment 함량에 따라 감소하는 경향을 보였다. Hard segment가 35.5%로 함량이 적은 TPU-35의 경우, hard microdomain 구조의 미약한 전개로 인하여 약한 세 개의 흡열 피이크가 annealing 조건에 따라 관측되었으나, hard segment 함량이 비교적 높은 시스템에서는 4개의 흡열 피이크 특성이 나타났다. Short-range segmental motion에 의한 피이크라 추측되는 T₁ 흡열 피이크는 모든 시스템에서 annealing 온도보다 약 20 °C 높은 범위에서 나타났다가 T₁ -20 °C 근처에서 사라졌

다. T₂, T₃ 및 T₄ 피이크는 hard segment 함량이 많이 포함된 TPU가 더 높은 온도를 나타냈다. 흡열 피이크는 annealing 온도 증가에 따라 높은 온도로 이동하였으며, annealing 시간의 증가와 더불어 흡열 피이크의 온도 및 결정도는 증가하는 경향을 보였다. 미세 결정의 용융에서 야기된 T₃ 단일 피이크만이 남게 되는 annealing 온도는 각 시스템마다 달랐는데 TPU-35가 130 °C, TPU-44가 170 °C, TPU-53이 180 °C이었다.

Annealing 온도와 시간에 따른 분자량 및 분자량 분포도 변화 측정에서 TPU-35는 135 °C에서 TPU-44는 170 °C, 그리고 TPU-53은 180 °C에서 수평균 및 증량평균 분자량의 증가와 더불어 polydispersity(PI)는 감소하였다. 이러한 현상은 각 시스템에 대해 T₃ 단일 피이크만이 잔존했던 annealing 온도와 일관성을 보이는데, 그 이유로는 이 특정온도에서 chain dissociation과 recombination이 동시에 일어나 분자량에도 영향을 준 것으로 해석된다.

감사의 글

본 연구는 1997~1999 교육부 학술진흥재단 대학부설연구소 지원 사업에 의해 수행되었음에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. Bonart, L. Morbitzer and E. H. Muller, *J. Macromol. Sci.*, **B9**, 447(1974).
2. T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2891(1982).
3. L. M. Leung and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **19**, 706 (1986).
4. J. T. Koberstein and T. P. Russel, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
5. H. S. Lee, Y. K. Wang and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **20**, 2089(1987).
6. Z. S. Petrovic, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 545(1989).
7. L. M. Leung and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **23**, 1883(1985).
8. J. W. C. Van Bogart, D. A. Bluemake and S. L. Cooper, *Polymer*, **22**, 1428(1981).
9. T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart and S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 190(1980).
10. N. Grassie and M. Zulfigar, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1563(1978).
11. G. L. Marshall, *Eur. Polym. J.*, **19**, 439(1983).
12. W. P. Wang, C. W. Macosco and S. T. Wellinghoff, *Polymer*, **27**, 1235(1986).
13. A. F. Galambos and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **25**, 5618(1992).
14. J. T. Koberstein and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 1439(1983).
15. J. T. Koberstein, I. Gancarz and T. Clarke, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **16**, 1563(1978).
16. C. C. Greenwalt and J. H. Futre, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **27**, 301(1989).