

## 열가소성 폴리우레탄의 결정화에 미치는 폴리올 종류 및 경질부 함량의 영향

김성근 · 이명걸 · M. T. Ramesan · 이대수<sup>†</sup>  
전북대학교 공과대학 환경·화학공학부  
(2004년 9월 13일 접수, 2005년 3월 9일 채택)

### Effects of Polyol Types and Hard Segment Contents on the Crystallization of Thermoplastic Polyurethanes

Sung Geun Kim, Ming Ji Li, M. T. Ramesan, and Dai Soo Lee<sup>†</sup>  
Division of Environmental and Chemical Engineering,  
Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea  
(Received September 13, 2004; accepted March 9, 2005)

**초록 :** 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane: TPU)의 제조에 사용한 폴리올 종류와 경질부 함량에 따른 TPU의 결정화 거동을 고찰하였다. TPU의 제조에 사용한 폴리올은 분자량이 2000인 poly(tetramethylene ether glycol) (PTMEG), poly(propylene glycol)(PPG) diol, polycaprolactone(PCL) diol, poly(butylene adipate)(PBA) diol을 사용하였으며, 경질부 함량은 35~44 wt%였다. TPU의 경질부 냉각 결정화는 경질부 함량이 많을수록 고온에서 관찰되었다. TPU의 등은 결정화 속도는 경질부 함량이 많을수록 빠르고, TPU 제조에 사용한 폴리올 종류별로는 PTMEG>PPG>PCL≥PBA 경향이 나타나, 연질부와 경질부의 상용성이 낮을수록 용융상태에서 경질부의 수소결합이 용이하고 결정화 속도가 빠르며, 냉각 결정화가 고온에서 나타나는 것으로 해석하였다.

**Abstract:** Effects of the polyol type and the hard segment content of thermoplastic polyurethane (TPU) on the crystallization of hard segments in TPUs were studied employing differential scanning calorimetry. Diols used for the preparation of TPUs were poly(tetramethylene ether glycol) (PTMEG), poly(propylene glycol) (PPG), polycaprolactone (PCL), poly(butylene adipate) (PBA) the molecular weights of which were 2000 and the hard segments contents of TPUs were 35~44 wt%. We found that crystallization of hard segments in TPUs were observed at higher temperatures and became faster with increasing hard segment contents of TPUs. The crystallization rate of TPU was also affected by the types of polyols used for the preparation of TPUs. It is postulated that lower miscibility of soft segments and hard segments results in higher crystallization rate and increase of cooling crystallization temperatures due to better hydrogen bonding between hard segments in melts.

**Keywords:** thermoplastic polyurethane, crystallization rate, soft segment, hard segment, miscibility.

## 1. 서론

열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane: TPU)은 내약품성과 내마모성이 우수하여 자동차 및 전자제품의 부품, 각종 튜브 및 롤러 등의 제조에 이용되는 대표적인 열가소성 탄성체 중의 하나이다. TPU는 연질부(soft segment)와 경질부(hard segment)가 교대로 연결된 일종의 segmented block copolymer로서 연질부는 폴리올로 구성되고 경질부는 디이소시아네이트와 사슬연장제로 구성된다. TPU의 연질부는 상대적으로 극성이 낮고 경질부는 극성이 높아서 연질부와 경질부는 상용성이 낮고 상분리되는 특징을 보이도록 만들어지며, 대개 연질부가 연속상을 이룬다.<sup>1</sup> 이러한 TPU에서 상분리된 형태로 분산된 경질부의 함량이 25% 이상일 때 결정화를 통한 물리적 가교효과를 보여 바람직한 열가소성 탄성체의 특성이 발현

된다.<sup>2</sup> 따라서 TPU의 물리적 성질은 연질부와 경질부의 상분리 및 경질부의 결정화에 따라 좌우된다고 볼 수 있다.

TPU의 연질부와 경질부의 상분리에 미치는 요인에 대한 연구는 많은 연구자들에 의하여 보고되었으며 문헌에 잘 나타나 있다.<sup>3,4</sup> TPU의 제조에 사용하는 폴리올의 분자량이 증가할수록 연질부와 경질부의 상분리는 잘 일어나는 경향을 보인다.<sup>5</sup> 그리고 이소시아네이트의 경우 대칭형의 방향족 디이소시아네이트를 사용한 경우 TPU의 상분리도 잘 일어나고 물성의 개선도 가능한 것으로 보고되고 있다.<sup>6</sup> 또한 액정 성질을 보이는 경질부는 상분리가 빠르고 가공성의 개선이 가능하다.<sup>7,8</sup> 그러나 TPU의 경질부의 결정화 거동에 대한 연구는 문헌에 보고된 것이 드문 것으로 나타났다.<sup>9</sup> 일반적으로 고분자 물질의 결정화 거동은 다음과 같은 Avrami 식으로 나타낼 수 있다.<sup>10</sup>

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K t^n) \quad (1)$$

식 (1)에서  $\alpha$ 는 결정화도,  $t$ 는 시간을 나타내며,  $K$ 는 상수이고,  $n$

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: daisoolee@chonbuk.ac.kr

은 Avrami index로 결정의 형상과 관계있는 것으로 알려져 있다.<sup>11</sup> 시간에 따른 결정화 거동 데이터로부터  $K$  및  $n$ 을 구하기 위하여 식 (1)은 다음과 같이 변형될 수 있다.

$$\log [-\ln(1-\alpha)] = \log K + n \log t \quad (2)$$

따라서 식 (2)의 좌변항을  $\log t$ 에 대하여 도시하면 기울기와  $y$ 축 절편으로부터  $n$ 과  $K$ 를 각각 구할 수 있다.

본 연구에서는 TPU 제조시 사용하는 폴리올의 종류 및 경질부 함량 차이에 따라 경질부의 결정화 거동이 어떻게 달라지는 가를 고찰하고자 하였다. 이러한 연구결과는 TPU의 조성과 성형 가공 조건의 상관 관계를 이해함으로써 적절한 성형 조건을 설정하는 데 참고가 될 수 있을 것이라는 점에 착안하였다.

### 2. 실험

TPU 제조를 위하여 폴리올로는 Aldrich사의 분자량이 2000인 poly(tetramethylene ether glycol)(PTMEG), polycaprolactone(PCL) diol, poly(propylene glycol)(PPG) diol, poly(butylene adipate)(PBA) diol 등을 사용하였으며, diisocyanate로는 Dow Chemical의 diphenylene methane-4,4'-diisocyanate(MDI)를 사용하고 사슬연장제로는 Aldrich사의 시약 급 1,4-butane diol(BD)을 사용하였다. 폴리올은 진공 건조기를 이용하여 90 °C에서 3일 이상, 2 mmHg 조건에서 수분을 제거한 후 사용하였으며, 용매로 사용한  $N,N'$ -dimethylformamide(DMF)와 사슬연장제 BD는 4 Å 분자체를 이용하여 3일 동안 건조 후 사용하였다. TPU의 제조 처방을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 경질부 함량은 MDI와 BD의 무게분율로 나타내었다. 기계적 교반기, 질소기체 환류장치와 온도계 및 온도 조절기를 갖춘 4구형 반응기 안에 건조된 폴리올과 DMF를 투입하고 교반하여 용해시킨 후 70 °C까지 온도를 올리고 MDI를 투입하였다. 폴리올과 MDI 사이의 발열 반응으로 인한 급격한 온도 상승을 방지하기 위하여 MDI를 3등분하여 분할 투입함으로써 반응 온도가 80 °C 이하가 되도록 조절하였다. 예정된 양의 MDI를 모두 투입한 후 생성된 예비고분자의 NCO 함량이, ASTM D2572-80 방법에 따라  $n$ -dibutyl amine으로 역적정하여, 평균적으로 폴리올의 양말단이 이소시아네이트로 연결되었을 때 값에 도달하면 사슬연장제로 BD를 첨가하였다. 사슬연장제를 첨가한 다음 약 2시간 이후 Fourier transform infra red spectrometer(FTIR,

JASCO)를 이용하여  $N=C=O$  진동 특성 피크가 2270  $cm^{-1}$ 에서 더 이상 관찰되지 않음을 확인한 후 20분간 추가적으로 반응시킨 다음 반응을 종료하였다. 중합은 최종 생성물의 고형분이 30 wt%인 용액상태로 진행하였다. 용액상으로 얻어진 시료의 건조를 위하여 실리콘 볼드에 캐스팅한 다음 열풍 건조기와 진공건조기를 이용하여 용매를 제거한 시편을 얻었다. 제조한 TPU의 분자량을 측정하기 위하여 표준 폴리스티렌 시료로 검량한 젤투과크로마토그래피(gel permeation chromatography:GPC, Waters Millipore 246)를 사용하였다. 건조된 TPU 시료를 tetrahydrofuran에 녹여 농도를 0.1 wt% 수준의 희박용액을 제조한 다음 여과하여 GPC에 주입하고, 용출 시간에 따른 굴절률 변화를 측정하여 수평균 분자량(number average molecular weight;  $M_n$ )과 중량평균 분자량(weight average molecular weight;  $M_w$ )을 측정하였다. 냉각 결정화에 따른 비등온 결정화 거동을 조사하기 위하여는 알루미늄 재질의 시료 용기에 10 mg 정도를 밀봉한 다음 시차주사열량기(differential scanning calorimeter: DSC, TA 2000) 내에서 20 °C/min으로 230 °C까지 승온시켜 4분간 유지하여 TPU 경질부 결정들의 열이력을 제거 한 후, DSC에 장착된 냉각 장치와 컴퓨터 프로그램을 이용하여 냉각 속도를 각각 15, 10, 5.0, 2.5 °C/min 로 달리하며 냉각하여 냉각 결정화에 따른 발열 특성을 조사하였다. 등온 결정화 실험은 알루미늄 재질의 시료용기에 밀봉된 10 mg 정도의 TPU를 용융점 이상 온도인 230 °C로 유지되는 별도 제작한 가열 판의 질소 기체 분위기 하에서 약 4분간 유지시켜 TPU 경질부 결정영역의 열이력을 제거한 후, 미리 결정한 결정화 온도 ( $T_c$ )로 유지된 DSC 안으로 신속히 옮겨 DSC cell 온도가  $T_c$ 에 도달하게 되면서부터 시간에 따른 발열 특성을 조사하였다. 결정화에 따른 발열이 더 이상 관찰되지 않을 때, 액화질소를 이용하여 시료를 -100 °C까지 급랭한 후 10 °C/min의 일정한 승온 속도로 230 °C까지 승온하여 TPU의 열적 전이 특성을 조사하였다. DSC 실험은 항상 질소 기체 분위기 하에서 이루어졌다.

### 3. 결과 및 토론

Figure 1에는 PTMEG 및 PCL diol을 이용하여 TPU를 제조하는 중합과정에서 얻어진 예비고분자들과 사슬연장제를 투입하여 최종

Table 1. Sample Codes and Recipes for TPUs Prepared

Sample code	Polyol	Feed molar ratio			Hard segment content(wt%)
		Polyol	MDI	BD	
PT44	PTMEG	1.0	5.0	4.0	44
PT88		1.0	4.0	3.0	38
PT35		1.0	3.5	2.5	35
PG44	PPG	1.0	5.0	4.0	44
PG38		1.0	4.0	3.0	38
PG35		1.0	3.5	2.5	35
PC44	PCL	1.0	5.0	4.0	44
PC38		1.0	4.0	3.0	38
PC35		1.0	3.5	2.5	35
PA44	PBA	1.0	5.0	4.0	44
PA38		1.0	4.0	3.0	38
PA35		1.0	3.5	2.5	35

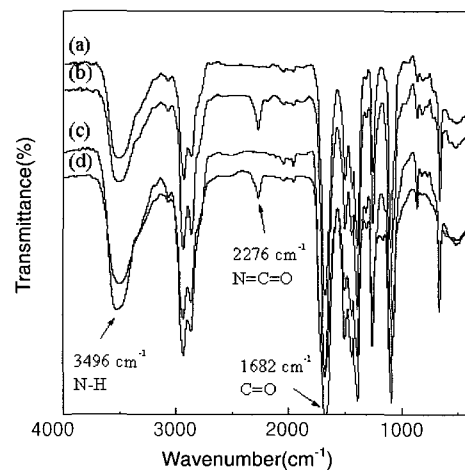


Figure 1. FTIR spectra of prepolymers and polyurethanes. (a) polyurethane PT44, (b) prepolymer of PT44, (c) polyurethane PC44, and (d) prepolymer of PC44.

적으로 얻어진 TPU들의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 에비고분자의 경우 2276 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되는 N=C=O기의 진동 특성 피크가 사슬연장제 투입을 통한 반응 이후에는 사라진 것이 확인되었다. 그리고 TPU의 NH기와 C=O기의 특성 피크가 각각 3496 및 1682 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 따라서 본 연구에서 제조한 TPU의 반복 단위 구조를 Figure 2와 같이 나타낼 수 있었다. Table 2에는 GPC로 확인한 TPU의 분자량을 나타내었다. TPU의 분자량은 제조에 사용한 폴리올 종류에 따라 차이를 보였다. Table 1에 나타낸 바와 같이, 동일한 경질부 함량의 TPU를 제조하는 경우 양론적으로 동일한 처방과 같은 조건에서 제조하였음에도 불구하고 분자량이 차이를 보이는 것은 폴리올의 종류에 따른 순도 및 미량 이물질의 차이에 기인하는 것으로 추측된다. Figure 3에 PT44를 230 °C부터 냉각시키면서 얻어진 DSC thermogram을 나타내었다. TPU의 냉각 속도를 빨리함에 따라 경질부의 결정화에 기인하는 발열 피크가 낮은 온도에서 관찰되었다. 비등은 냉각 결정화 실험에서 냉각 속도가 빠를수록 결정화 발열피크가 저온에서 관찰되는 것은 thermal lag에 기인하는 것으로 판단된다. 최근 Han 등의 보고에 의하면 TPU는 용융 상태에서 연결부와 경질부가 상분리된 상태를 보인다.<sup>12</sup> 따라서 Figure 3에서 관찰되는 결정화 발열은, 연결부와 경질부가 상분리된 상태에서 기핵과정(nucleation)과 확산에 의하여 규칙적인 배열이 일어나는 과정이 수반하는 것이다. 일반적으로 고분자 물질의 결정화에는 기핵 과정과 관련있는 열역학적 요인과 확산에 의한 분자 배열과 관련있는 동역학적 요인이 동시에 영향을 미친다. 따라서 결정화는

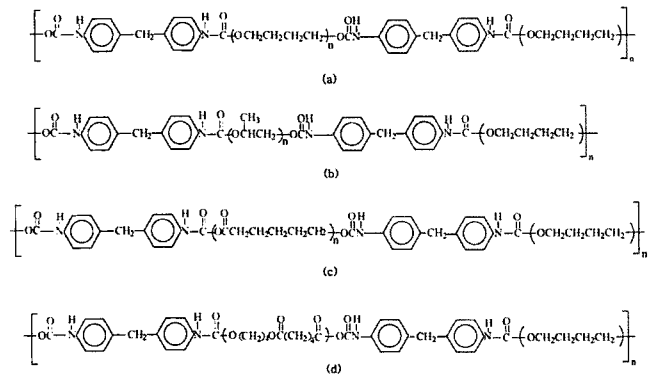


Figure 2. Structures of thermoplastic polyurethanes prepared from MDI, BD, and various type of polyols. (a) PTMEG, (b) PPG, (c) PCL, and (d) PBA.

Table 2. *M<sub>n</sub>* and *M<sub>w</sub>* of TPUs Determined by GPC

Sample code	<i>M<sub>w</sub></i> (g/mol)	<i>M<sub>n</sub></i> (g/mol)	Polydispersity
PT44	25100	4300	5.8
PT38	24500	3700	6.6
PT35	25900	3500	7.4
PG44	55600	10300	5.4
PG38	52600	10400	5.0
PG35	47300	7300	6.4
PC44	50100	10000	4.9
PC38	51000	11000	4.7
PC35	55100	10600	5.2
PA44	120300	22800	5.3
PA38	86600	12500	6.9
PA35	88900	19000	4.7

결정의 용융온도(*T<sub>m</sub>*)와 비결정 영역의 유리전이온도(*T<sub>g</sub>*) 사이에서 일어나며, Figure 4에 나타낸 바와 같이 중간 온도 조건인 *T<sub>max</sub>*에서 결정화 속도는 최대값을 보인다. Figure 3에서 결정화가 저온에서 관찰될수록 결정화에 기인하는 발열속도가 빠른 것은, Figure 4에서 결정화 속도가 최대값을 보이는 *T<sub>max</sub>*보다 높은 온도 조건에서 결정화가 일어나기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이러한 경향은 본 연구에서 TPU 제조에 사용한 폴리올의 종류 및 경질부 함량에 관계없이 동일하게 관찰되었다. Table 3에는 TPU의 종류별로 이러한 냉각 결정화 특성을 요약하여 나타내었다. Table 3에서 냉각속도가 빠를수록 결정화가 수반하는 발열량이 증가하였으며, 경질부 함량이 많을수록 결정화 발열이 고온에서 관찰되었다. McKiernan의 보고에 의하면 폴리우레탄은 용융상태에서도 우레탄기들이 75% 정도의 수소 결합을 한 상태이고 이들이 결정화에 영향을 크게 미친다. TPU의 경질부 함량이 많을수록 결정화가 고온에서 관찰되는 특성은 경질부 함량이 높을수록 용융상태에서도 분자간 수소 결합이 용이하고 결정화에 유리하게 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 TPU의 제조에 사용한 폴리올의 종류별로는 TPU의 경질부 결정화 발열 피크가 PTMEG>PPG>PCL>PBA 순으로 고온에서 관찰되었다. 이러한 차이는 TPU의 제조에 사용한 폴리올의 극성이 낮을수록 결정화가

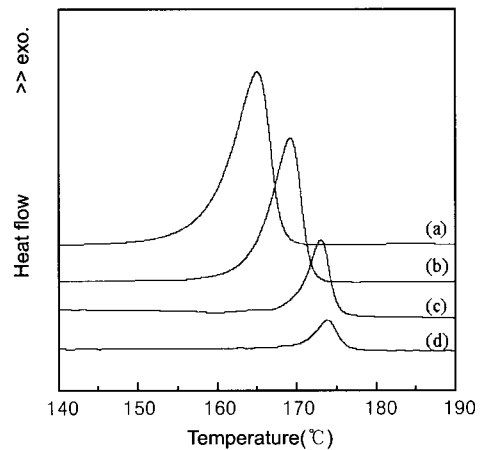


Figure 3. DSC thermograms of PT44 obtained by cooling from 230 °C at different cooling rates (°C/min) of (a) 15, (b) 10, (c) 5, and (d) 2.5.

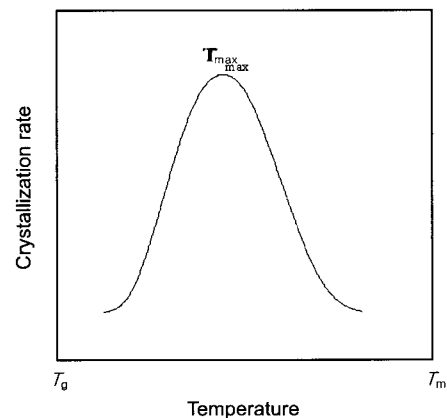


Figure 4. Temperature dependency of crystallization rate of polymers.

고온에서 잘 일어나는 것으로 볼 수 있으며, 연질부와 극성이 큰 경질부의 상용성 차이에 기인하는 것으로 판단된다. Figure 2에 나타난 바와 같이 TPU의 제조에 사용한 폴리올 가운데 에테르 타입인 PTMEG와 PPG의 경우 반복단위 구조상 PTMEG의 극성이 낮고, 상대적으로 극성이 큰 에스테르 폴리올인 PBA와 PCL은 극성이 유사하기 때문이다.

Figure 3에 나타난 바와 같은 결정화 특성을 참고하여 등은 결정화 실험을 위한 온도를 설정하고, DSC를 이용하여 얻은 PC44의 thermogram을 Figure 5에 나타내었다. 실험 온도 범위에서 결정화 온도가 낮을수록 결정화가 빨리 일어나는 특징이 관찰되었다. Figure 5에 나타난 실험 온도 범위는 결정화 속도가 최대를 보이는  $T_{max}$ 보다 높

Table 3. Cooling Crystallization Properties of TPUs

Sample code	Cooling rate (°C/min)	$T_{peak}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Sample code	Cooling rate (°C/min)	$T_{peak}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
PT44	2.5	176.5	5.7	PG44	2.5	175.5	8.5
	5	172.8	7.6		5	168.0	9.9
	10	169.1	14.9		10	162.9	12.0
	15	164.4	19.6		15	154.5	12.1
PT35	2.5	171.9	4.1	PG38	2.5	175.7	6.0
	5	169.8	4.6		5	162.3	7.0
	10	164.1	5.9		10	160.1	7.1
	15	160.1	6.0		15	153.2	8.6
PT35	2.5	174.1	4.5	PG35	2.5	170.7	3.3
	5	172.0	4.5		5	164.0	4.4
	10	167.5	5.3		10	152.0	5.6
	15	163.1	5.9		15	141.0	4.9
PC44	2.5	167.5	11.4	PA44	2.5	165.5	9.1
	5	157.5	12.4		5	159.0	11.1
	10	148.7	12.5		10	151.2	12.4
	15	143.4	12.7		15	141.5	14.0
PC38	2.5	157.5	8.0	PA38	2.5	155.0	7.2
	5	145.3	8.7		5	146.0	9.0
	10	135.0	8.8		10	132.7	9.3
	15	122.5	9.0		15	125.2	9.9
PC35	2.5	137.8	5.2	PA35	2.5	145.0	6.6
	5	129.0	5.4		5	134.9	7.6
	10	118.0	5.5		10	118.9	8.0
	15	111.0	5.7		15	110.8	8.1

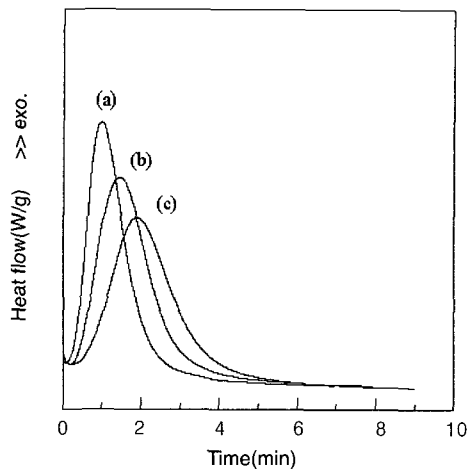


Figure 5. DSC thermograms of PC44 at different isothermal crystallization temperatures (°C). (a) 160, (b) 163, and (c) 166.

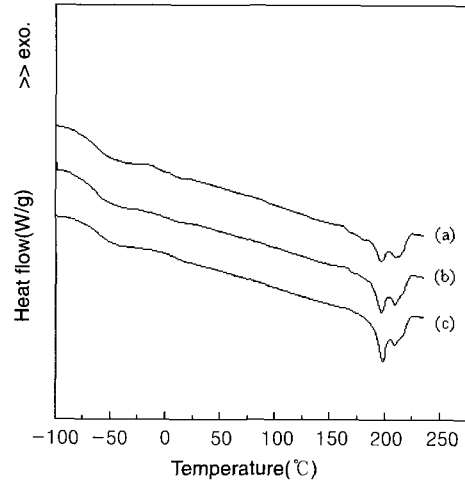


Figure 6. DSC thermograms of PC44 obtained by heating at 10 °C/min after isothermal crystallization at different temperatures (°C). (a) 160, (b) 163, and (c) 166.

은 온도이기 때문에 결정화 온도가 낮을수록 결정화가 빠르게 관찰된 것으로 볼 수 있다. Figure 6에는 등은 결정화가 이루어진 다음 승온하여 얻어진 PC44의 DSC thermogram을 나타내었다. Figure 6에서 -70 °C 부근에서 TPU의 연질부 유리전이에 기인하는 특징이 관찰되고 200 °C 부근에서 경질부 결정의 용융에 기인하는 흡열이 multiplet로 관찰되었다. 경질부의 결정 용융 흡열피크가 multiplet으로 관찰되는 것은 TPU의 종류에 관계없이 공통적이었다. Magill에 의하면 클로로프렌 고무의 경우 결정화 온도와 시간에 따라서 결정 용융 흡열피크가 doublet으로 나타나기도 하는 데, 이러한 현상은 결정의 크기가 서로 다른 것들이 함께 존재하거나, 재결정화가 일어나는 것이 기인한다.<sup>17</sup> 최근 Higgins 등에 의하면 폴리우레탄의 경질부 함량이 많을 때 결정 용융 흡열피크가 multiplet로 나타나며 이러한 특성은 경질부 결정의 조성이 약간 다른 것들이 함께 존재하기 때문이다.<sup>18</sup> Figure 4에서도 경질부의 결정 용융피크가 multiplet으로 나타나는 것은, Higgins의 연구 결과 보고와 같이, 경질부 영역의 조성이 부분적으로 다른 것들이 함께 존재하고 이들의 결정 크기가 약간 다르기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Figure 5에 나타난 결정화가 수반하는 발열 특성으로부터 시간에 따른 결정화 거동을 분석하기 위하여 결정화도( $\alpha(t)$ )를 아래와 같은 관계를 이용하여 발열 특성 데이터로부터 계산하였다.

$$\alpha(t) = \frac{1}{\Delta H_c} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt \quad (3)$$

식 (3)에서  $\Delta H_c$ 는 등은 결정화 과정의 발열량이고  $dH/dt$ 는 발열 속도이다. 식 (3)을 이용하여 구한 결정화 거동을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 결정화는 저온에서 빨리 진행되는 것을 보여주고 있다. 고분자 물질의 결정화 거동을 분석할 때 자주 사용하는 Avrami 식을 적용하기 위해서, 앞서 Figure 7에 나타난 결정화 데이터를 이용하여 Figure 8과 같은 도시를 통하여 특성을 분석하였다. Table 4에는 Figure 8과 같은 도시를 통한 분석 결과 얻어진 Avrami 식의 인자들을 나타내었다. Table 4에서 Cooper 등이 보고한 바와 같이 TPU

의 결정부 함량이 높을수록  $T_m$ 이 높고  $\Delta H_c$ 가 크게 나타났다.<sup>10</sup> 또한 결정화 온도가 낮을수록 결정화 발열이 피크에 도달하는 시간( $t_{peak}$ )이 짧게 나타나 결정화가 빨리 진행되는 것을 알 수 있다. TPU의 등온 결정화 온도가 낮을수록 결정화가 빠른 특성은 Figure 3에서 관찰된 냉각 결정화 거동과 동일한 경향이며, 결정화 속도를 좌우하는 요인 가운데 열역학적인 요인이 크게 작용하는  $T_{max}$ 보다 높은 온도범위에서 결정화가 일어났기 때문으로 볼 수 있다. 식 (1)의 Avramic index 값은 PTMEG, PPG, PCL계 TPU의 경우 3~5로 나타났으나 PBA계 TPU는 5 이상인 경우도 관찰되었다. Wunderlich에 의하면 일반적으로 Avrami index 값이 3~5인 경우 결정의 형태가 구형인 반면 5 이상인 경우 다발형인 것으로 알려져 있다.<sup>11</sup> TPU의 경우에도 Table 4에 나타낸 바와 같은 Avrami index 값의 차이는 결정부의 결정 형태의 차이를 나타내는 것으로 판단된다. 식 (1)의  $K$  값은 TPU의 결정화 온도가 높을수록 감소하여 결정화가 느려지는 것을 나타내었으며,  $K$  값을 동일한 온도에서 비교할 때 PTMEG계 TPU가

PPG계 TPU보다 크고, PCL계 TPU가 PBA계 TPU보다 크게 나타났다. 이러한 특성의 차이는 비등온 냉각 결정화 거동에서와 마찬가지로 결정부와 연결부의 상용성 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있다. Figure 9에는 TPU의 제조에 사용한 폴리올 종류별로 결정부 함량에 따른 가장 낮은 온도에서 나타나는  $T_m$ 를 나타내었다. Figure 9에서  $T_m$ 은 동일한 조성의 결정부임에도 불구하고 차이를 보임은 연결부의 일부가 결정부와 부분적인 상용성 차이로 인하여 다른 정도로 용해되었기 때문이다.  $T_m$ 의 경우 PTMEG>PPG>PCL>PBA 순으로 높은 경향을 보이는 것은 결정화가 관찰되는 온도와 유사한 경향을 보여 앞서 언급한 상용성의 차이를 뒷받침하는 것으로 판단된다. 즉, 폴리올이 구성하는 연결부와 극성이 큰 결정부의 상용성이 낮을수록 TPU의 결정부 영역에 녹아있는 연결부의 함량이 낮고, 용융상태 결정부의 냉각 결정화를 저해하는 것이 적어서 결정부 분자간 수소 결합이 용이하여, 결정부가 고온에서 결정화가 일어나고 결정화 속도가 빠르며 이들의  $T_m$ 이 높은 특징을 보이는 것이다.

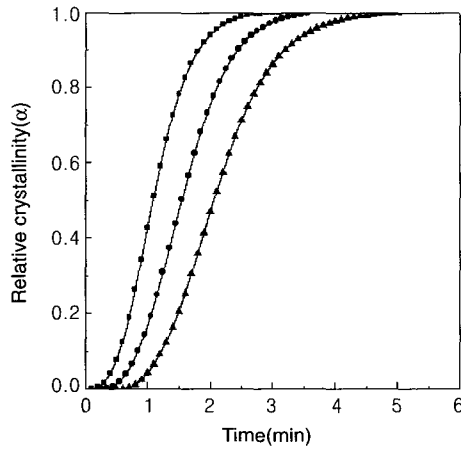


Figure 7. Relative crystallinity as a function of crystallization time for PC44 at (■) 173 °C, (●) 176 °C, and (▲) 179 °C.

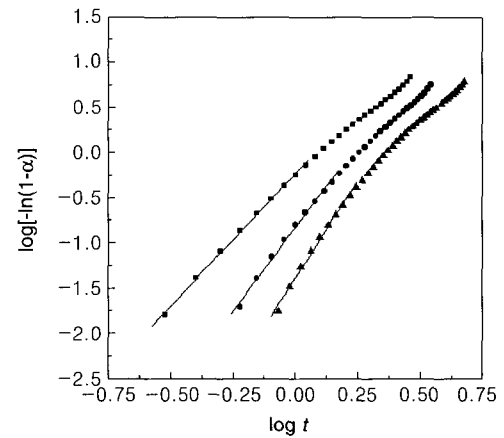


Figure 8. Avrami plots of PC44 at various crystallization temperatures (°C). (■) 173, (●) 176, and (▲) 179.

Table 4. Parameters of Avrami Equation for Isothermal Crystallization of TPUs

Sample code	$T_c$ (°C)	$t_{peak}$ (min)	$\Delta H_c$ (J/g)	$n$	$K$	$T_m$ (°C)	Sample code	$T_c$ (°C)	$t_{peak}$ (min)	$\Delta H_c$ (J/g)	$n$	$K$	$T_m$ (°C)
PT44	173	1.2	8.8	4.1	$3.2 \times 10^{-1}$	198	PG44	173	1.2	9.8	3.9	$3.7 \times 10^{-1}$	202
	176	1.8	7.8	4.2	$8.0 \times 10^{-2}$	199		176	1.7	9.7	4.2	$5.6 \times 10^{-2}$	203
	179	2.3	6.1	4.7	$1.9 \times 10^{-2}$	200		179	2.3	6.8	4.9	$7.0 \times 10^{-3}$	203
PT38	173	0.5	4.9	3.0	$2.9 \times 10^0$	202	PG38	173	2.0	4.0	4.0	$7.1 \times 10^{-2}$	205
	176	1.1	3.4	3.2	$2.1 \times 10^0$	206		176	2.3	3.6	4.6	$1.4 \times 10^{-2}$	204
	179	1.9	3.4	3.3	$6.2 \times 10^{-1}$	206		179	2.8	2.4	5.1	$4.0 \times 10^{-3}$	204
PT35	176	0.8	4.4	3.9	$8.5 \times 10^{-1}$	196	PG35	166	2.1	2.7	4.7	$2.1 \times 10^{-2}$	199
	179	1.5	3.2	4.0	$1.2 \times 10^{-1}$	197		169	2.6	2.8	4.8	$6.0 \times 10^{-3}$	199
	182	3.8	2.5	4.1	$2.8 \times 10^{-3}$	198		172	3.3	2.4	4.7	$3.0 \times 10^{-3}$	200
PC44	160	1.0	8.9	3.7	$5.8 \times 10^{-1}$	196	PA44	166	2.4	7.1	5.3	$5.3 \times 10^{-3}$	191
	163	1.5	9.3	4.1	$1.9 \times 10^{-1}$	197		169	4.1	6.7	5.5	$3.9 \times 10^{-4}$	193
	166	1.9	9.1	4.1	$4.9 \times 10^{-2}$	198		172	6.0	5.7	6.2	$2.2 \times 10^{-5}$	195
PC38	150	1.1	5.6	4.0	$3.3 \times 10^{-1}$	196	PA38	153	2.5	4.8	5.1	$1.0 \times 10^{-2}$	185
	153	1.6	5.6	3.9	$1.2 \times 10^{-1}$	193		156	3.5	3.9	4.9	$2.0 \times 10^{-3}$	187
	156	2.1	5.2	4.0	$4.2 \times 10^{-2}$	194		159	4.2	4.3	4.9	$4.1 \times 10^{-4}$	188
PC35	133	1.0	3.8	3.0	$5.1 \times 10^{-1}$	186	PA35	137	3.5	3.5	3.2	$7.8 \times 10^{-3}$	175
	136	1.2	3.6	3.1	$2.3 \times 10^{-2}$	185		140	3.2	3.2	3.8	$1.3 \times 10^{-3}$	177
	139	1.8	3.1	3.1	$8.1 \times 10^{-2}$	180		143	2.2	2.2	4.6	$1.7 \times 10^{-4}$	178

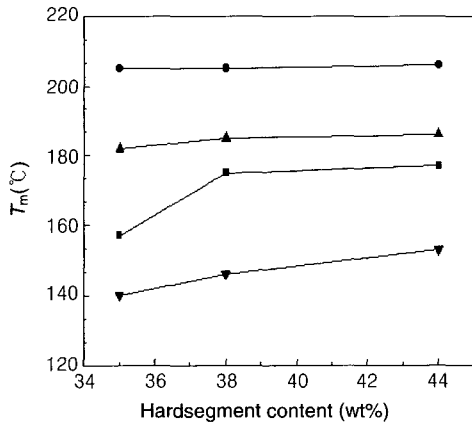


Figure 9. Effects of hard segment contents on  $T_m$  of TPU prepared from various polyols. (●) PTMEG, (▲) PPG, (■) PCL, and (▼) PBA.

#### 4. 결론

열가소성 폴리우레탄의 제조시 사용하는 폴리올의 종류와 경질부 함량에 따른 경질부의 결정화 거동 변화를 조사하였다. 실험적으로 조사한 온도 범위에서는 결정화 온도가 낮을수록 결정화가 빠르게 진행되었다. TPU 경질부 함량이 많을수록 결정화가 빨랐으며 TPU 제조에 사용한 폴리올 종류별로는 PTMEG>PPG>PCL>PBA 순으로 결정화가 빠르게 진행됨이 관찰되었다. 이러한 차이는 TPU의 연질부와 경질부의 상용성 차이에 기인하는 것으로 판단되었다. 즉, TPU의 연질부와 경질부의 상용성이 낮을수록 경질부의 분자간 수소결합이 유리하고 경질부 결정화가 잘 일어나는 것으로 해석할 수 있었다. 등은 결정화를 Avrami 식을 이용하여 분석한 결과 대부분의 TPU는 Avrami index 값이 3~5 사이의 값을 가지나 PBA 계는 5 이상의 값을 보이는 경우도 있어 결정 구조의 차이가 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, 2nd Ed., Ch.2, Hanser Publishers, Munich, 1993.
2. S. Abouzahr, G. L. Wilkes, and Z. Ophir, *Polymer*, **23**, 1077 (1982).
3. M. Szycher, *Szycher Handbook of Polyurethane*, Ch.1, CRC Press, London, 1999.
4. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, 2nd Ed., Ch. 9, Elsevier Science Publishers, New York, 1992.
5. D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, S. J. McCarthy, and P. A. Guantilake, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1377 (1996).
6. R. Mix, J. Gahde, H. Goering, and G. Schulz, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **34**, 33 (1996).
7. W. Tang, R. J. Farris, W. J. MacKnight, and C. D. Eisenbach, *Macromolecules*, **27**, 2814 (1994).
8. W. Tang, W. J. MacKnight, and S. Hsu, *Macromolecules*, **28**, 4284 (1995).
9. S. G. Kim and D. S. Lee, *Macromol. Res.*, **10**, 365 (2002).
10. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
11. B. Wunderlich, in *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, E. A. Turi, Editor, Chapter 2, Academic Press, New York, 1997.
12. P. J. Yoon and C. D. Han, *Macromolecules*, **33**, 2171 (2000).
13. A. Gandica and J. Magil, *Polymer*, **13**, 595 (1972).
14. J. Magil and H. Li, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 667 (1973).
15. R. L. McKiernan, P. Sikorski, E. D. T. Atkins, S. P. Gido, and J. Penelle, *Macromolecules*, **35**, 8433 (2002).
16. R. L. McKiernan, A. M. Heintz, S. L. Hsu, E. D. T. Atkins, J. Penelle, and S. P. Gido, *Macromolecules*, **35**, 6970 (2002).
17. J. Magil, *Rubber Chem. & Tech.*, **68**, 507 (1995).
18. A. Saiani, C. Rochas, G. Eeckhaut, W. A. Daunch, J. W. Leenslag, and J. S. Higgins, *Macromolecules*, **37**, 1411 (2004).
19. S. Velankar and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **32**, 395 (2000).