

Polyamide4(PA4)-Polyurethane(PU)-PA4 삼블록 공중합체의 제조 및 특성

박기완 · 김동현* · 김형중†

공주대학교 공과대학 신소재공학부 고분자공학전공, *한국생산기술연구원
(2013년 7월 1일 접수, 2013년 10월 17일 수정, 2013년 10월 23일 채택)

Preparation and Characterization of Polyamide4(PA4)-Polyurethane(PU)-PA4 Triblock Copolymers

Ki Wan Park, Dong Hyun Kim*, and Hyung Joong Kim†

Major in Polymer Engineering, Dept. of Adv. Material Eng., Kongju National University,
275 Budae-dong, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, 1271-18 Sa-3-dong, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi-do 426-910, Korea
(Received July 1, 2013; Revised October 17, 2013; Accepted October 23, 2013)

초록: Methylene diphenyl diisocyanate(MDI)와 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)로부터 양말단에 isocyanate(NCO) 작용기를 가진 polyurethane(PU) prepolymer를 제조한 다음 이를 개시제로 하고 potassium pyrrolidionate를 촉매로 하여 2-pyrrolidone을 음이온 개환중합함으로써 최종적으로 양 끝에 polyamide4(PA4)가 단단한 블록이 되고 PU가 부드러운 블록이 되는 PA4-PU-PA4 형태의 삼블록 공중합체를 합성하였다. 그리고 공중합체내 각각 PA4 블록과 PU 블록의 분자량을 변화시켜 이들의 변화가 여러 가지 성질에 미치는 영향을 확인하였다. 결과적으로 PA4 블록으로 인해 원래의 PU 탄성체보다 용융온도(T_m)는 크게 상승하였고 PA4 블록의 분자량이 증가함에 따라 초기 탄성률과 인장강도는 크게 증가하였다. 한편, PU 블록의 분자량이 증가되면 파단신율이 증가하였지만 초기 탄성률과 인장강도는 감소하는 전형적인 블록 공중합체형 탄성체의 성질을 나타냈다.

Abstract: Polyamide4 (PA4)-polyurethane (PU)-PA4 triblock copolymers were synthesized by isocyanated (NCO)-terminated PU prepared from 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) and polytetramethylene glycol (PTMG) as an initiator and potassium pyrrolidionate (P-py) as a catalyst for anionic ring opening polymerization of 2-pyrrolidone. Subsequently copolymer was controlled to contain different or same molecular weight of PA4 hard block with same or different molecular weight of PU soft block in order to investigate the effects of those differences on various properties of triblock copolymers as a thermoplastic elastomer. As the results shown in typical properties of block copolymeric elastomers, the mechanical strength and melting point (T_m) of the copolymers increased with an increase in molecular weight of PA4 block while the elongation at break increased with an increase in that of PU block.

Keywords: polyamide4, polyurethane, triblock copolymer, anionic ring opening polymerization.

서 론

Polyamide4(PA4)는 반복단위 내 amide group의 수소 결합에 의한 강한 분자간 결합력으로 인해 결정성을 가지는 PA계 고분자로서 다른 PA계 고분자에 비해 흡수성이 탁월함과 동시에 섬유로 가공할 경우 염색성이 좋으며 정전기를 발생하지 않는 제전성도 우수하여 천연 면과 비견할 정도의 성질을 갖는다고 알려져 있다.¹ 또한 녹는점이 265 °C로 고내열성의 열적 특성도 지니고 있으며 인장강도와 파단신율 등과 같

은 기계적 성질도 polyamide6(PA6)와 비등할 정도로 뛰어나다. 다만 내충격성이 낮아 crack의 전파에 대한 저항성이 작기 때문에 잘 깨지거나 급격하게 파단되는 단점이 있다.² 이러한 PA4의 단점을 보완하기 위한 하나의 방법으로 적당한 탄성체를 PA4 안에 분산시켜 내충격성을 높이는 것이 제안될 수 있지만 가장 일반적인 올레핀계 고무의 탄성체들은 매트릭스인 PA4 내에 잘 분산되지 않아 충분한 효과를 거둘 수 없다는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 탄성체의 성질을 가지는 분자에 적절한 PA가 결합된 블록 공중합체를 이용함으로써 PA4에 대한 상용성과 내충격성의 향상을 이룰 수 있도록 하는 합성법과 제조 기술에 대한 연구가 시도되고 있다.³⁻⁶

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

한편, PA를 hard segment로 하고 지방족의 polyether 혹은 polyester를 soft segment로 하는 PA계 열가소성 탄성체는 높은 내열온도와 기계적인 물성이 우수하여 몇몇 상품화된 제품이 다양한 용도로 사용되고 있다.⁷⁻¹⁰ 이런 PA계 탄성체의 내열성은 전적으로 hard segment를 구성하는 PA 블록의 T_m 에 의존하지만 내열성을 높일 목적으로 PA 블록이 너무 큰 분자량을 가지면 탄성을 잃어버리기 때문에 보통은 200 °C 미만의 내열성을 가질 수밖에 없다. 이런 한계의 극복을 위해 적절한 탄성을 가지고 있는 부드러운 분자사슬의 부드러운 블록에 가능한 더 높은 T_m 을 가지는 단단한 결정성의 단단한 블록을 결합하는 분자설계의 방법을 도입할 수 있다.

본 연구에서는 diisocyanate인 methylene diphenyl diisocyanate(MDI)와 polyol인 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)를 이용하여 양말단에 isocyanate 작용기를 가진 polyurethane (PU) prepolymer를 제조하였고 이를 개시제로 하여 potassium pyrrolidonate(P-py)를 음이온 개환중합시킴으로써 PA4가 단단한 블록이 되고 PU가 좀 더 부드러운 블록이 되는 PA4-PU-PA4 삼블록 형태의 공중합체를 합성하였다. 그리고 합성된 삼블록 공중합체의 분자구조에서 각각 PA4 블록과 PU 블록의 분자량을 변화시켜 그에 따라 여러 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 이들은 앞에서 언급한 PA의 내충격성 향상 혹은 PA계 열가소성 탄성체에 대한 내열성 향상의 목적을 할 경우 유용할 것으로 예상된다.

실 험

재료. Polyurethane(PU) 블록의 합성을 위한 기본 재료로서 diisocyanate는 금호-미쓰이화학사의 고순도로 정제된 monomeric methylene diphenyl diisocyanate(MDI)인 코스모네이트 PH[®]을 사용하였고 이때 urethane반응의 촉매로서 첨가된 dibutyl tin diraurate(DBTDL)는 Aldrich사에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. Polyol은 polyether형 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)로 BASF사에서 공급받은 PolyTHF 2000[®](PTMG2000)을 반응하기 전에 60 °C에서 12시간 동안 감압상태로 degassing하여 수분 등을 충분히 제거한 후 사용하였다. Polyamide4(PA4)의 단량체인 2-pyrrolidone은 Aldrich사에서 구입하여 반응 전 90 °C에서 4시간 동안 감압상태로 degassing하여 수분을 제거한 후 사용하였다. Potassium pyrrolidonate(P-py)의 합성을 위한 촉매인 potassium tert-butoxide (PtB)는 TCI사에서 구입하여 정제없이 사용하였다.

PU-Prepolymer 합성. 4-Neck resin kettle에 기계식 교반기와 온도계를 장착하고 불활성 상태로 유지하기 위해 건조된 질소 가스를 반응기 내부에 넣을 수 있도록 하였으며 oil bath를 이용하여 가열하도록 장치를 구성하였다. 용매인 dimethyl acetamide(DMAc)에 몰비가 각각 4:3이 되도록 MDI와 PTMG를 적당량의 용해시킨 후 촉매인 DBTDL을 반응

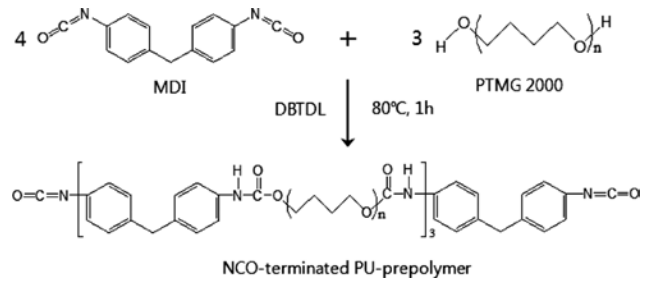


Figure 1. Synthesis of PU-prepolymer.

물의 약 0.1 wt% 정도 투입한 다음 80 °C에서 약 1시간 동안 반응시켜 양 말단이 NCO 작용기를 가지는 PU-prepolymer를 합성하였다. 여기서 PU 블록의 분자량에 따른 변화를 관찰하기 위하여 MDI와 PTMG의 몰비를 각각 4:3, 6:5, 8:7로 조절하여 합성하였다. Figure 1은 PU-prepolymer의 합성 반응식이다.

PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체 합성. 위에서 합성한 NCO 작용기를 말단에 가진 PU-prepolymer의 분자량을 GPC로 측정하였고 측정된 값을 기준으로 하여 양 말단에 형성되는

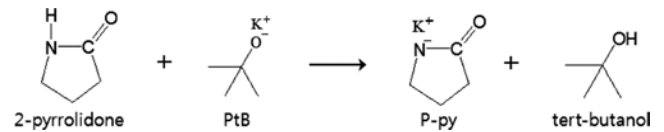


Figure 2. Synthesis of potassium pyrrolidonate.

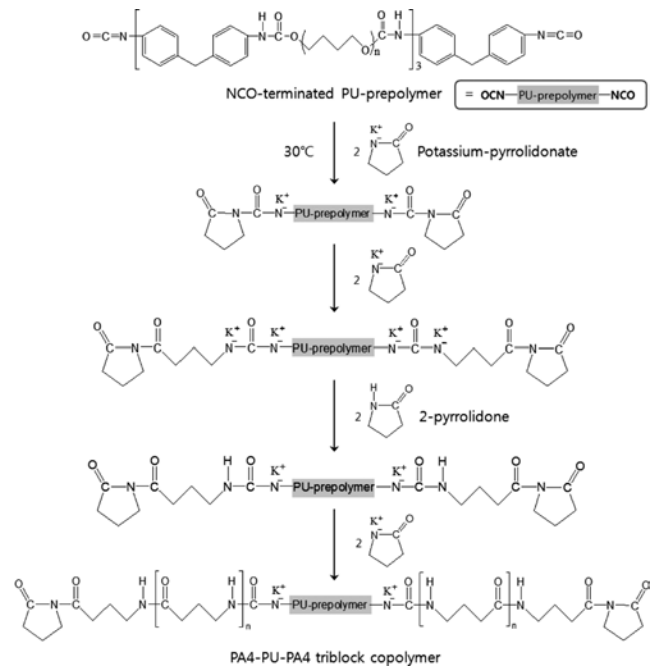


Figure 3. Reaction mechanism of PA4-PU-PA4 triblock copolymer by anionic ring opening polymerization.

PA4 블록의 일정 분자량이 얻어지도록 정해진 양의 P-py를 투입하여 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체를 합성하였다. 구체적으로 P-py는 둥근 플라스크에 2-pyrrolidone을 투입하고 90 °C로 가열한 후 PtB를 2-pyrrolidone의 5 mol%만큼 투입한 다음 PtB가 2-pyrrolidone과 반응하여 P-py가 생성되도록 하였다. 이때 부산물로 *t*-butanol이 생성되는데 약 30분 정도 감압 하에서 이를 제거하였다. Figure 2는 P-py의 합성 반응식이다. 다음 제조된 PU-prepolymer에 P-py를 30 °C에서 천천히 넣어 혼합·교반하고 12시간 동안 중합반응이 진행되도록 하였다. 이후 얻어진 반응물을 1 cm 미만으로 작게 절단한 후 증류수와 acetone으로 미반응된 단량체와 불순물을 제거하고 80 °C 오븐에서 감압 건조하여 최종 중합물을 얻었다. Figure 3은 P-py와 PU-prepolymer의 NCO가 반응하여 생성된 말단기가 개시제로서 작용하여 2-pyrrolidone의 음이온 개환반응을 진행시키는 반응기구를 나타낸 것이다.

구조 확인. Perkin Elmer사의 FTIR spectrum 1000을 사용하여 합성 여부와 구조를 확인하였다. 시편은 KRS-5 disc 위에 얇게 casting 하여 측정하였다. 실험 조건은 resolution 2 cm⁻¹로 4000-400 cm⁻¹의 영역에서 24회 scan하였다. 또한 각 블록 구조의 정량적 분석을 위해 ¹H NMR(AVANCE 400 MHz)을 사용하였다. 이때 ¹H NMR 분석을 위한 용매로 trifluoroacetic acid-d1을 사용하였다.

분자량 및 분자량 분포 측정. Viscotek사의 GPC인 VE3580 RI detector 사용하여 Burdick & Jackson사의 tetrahydrofuran (THF) 용매로 유량 1.0 mL/min에서 측정하였다. GPC는 polystyrene 표준시료를 이용하여 측정 전에 calibration하였다.

용융온도(T_m) 측정. TA instrument사의 Q20(DSC)을 사용하여 T_m을 측정하였다. 측정 시료는 측정 전 미리 감압 오븐에 충분히 건조한 후 사용하였으며 온도 범위는 -50~300 °C, 승온 속도는 10 °C/min로 질소 분위기 하에 측정하였다.

인장강도 측정. 기계적 물성의 측정을 위해 중합물을 formic acid에 중량 비 1:3으로 녹인 다음 유리판 위에 캐스팅하여 일정두께로 만든 후 80 °C 건조 오븐에서 충분히 건조시키고 이후 60 °C 진공 오븐에서 하루 동안 진공 건조하여 용매 및 수분이 충분히 제거된 필름을 제조하였다. 인장시편은 두께, 너비, 길이가 각각 0.07, 10, 80 mm로 제작하였고 인장속도 10 mm/min로 하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 인장강도는 Hounsfield사의 H10KS 만능시험기(universal testing machine, UTM)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체의 구조 확인. Figure 4는 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체와 이 공중합체의 각 블록을 구성하는 PU와 PA4와 같은 구조의 고분자로부터 얻은 IR spectrum들이다. PA4-PU-PA4의 spectrum에서 PA4의 3290과

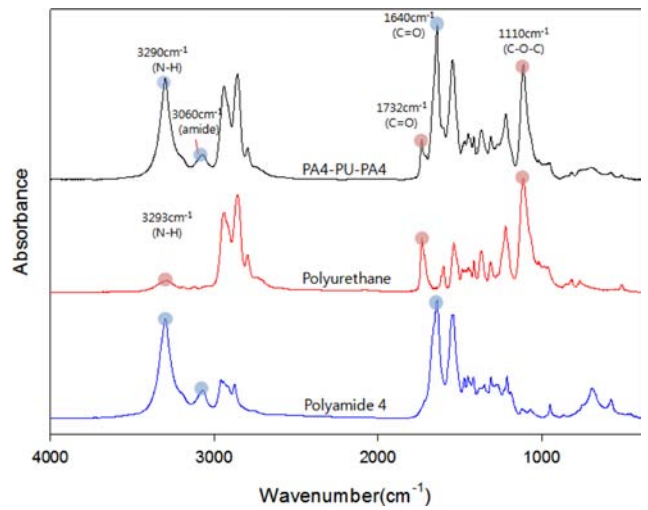


Figure 4. FTIR spectra of PA4-PU-PA4 triblock copolymer, PU, and PA4.

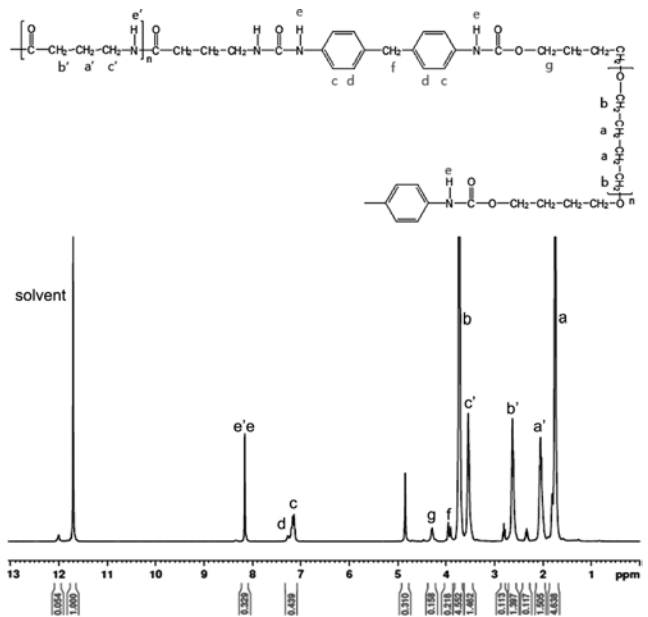


Figure 5. Identification of PA4-PU-PA4 triblock copolymer by ¹H NMR.

3060 cm⁻¹ 부근의 amide N-H 흡수피크, 1640 cm⁻¹ 부근의 C=O amide carbonyl 흡수피크가 확인되었으며, PU의 1732 cm⁻¹ C=O carbonyl, 1110 cm⁻¹에서 C-O-C 흡수피크가 확인됨에 따라 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 그리고 Figure 5의 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체의 ¹H NMR spectrum에서 특성피크인 δ_a=1.74-1.81 (PTMG: -CH₂-), δ_b=3.72 (PTMG: -O-CH₂-), δ_{c,d}=7.12-7.27 (phenyl group), δ_e=8.15 (-NH-), δ_{a'}=2.00-2.05 (PA4: -CH₂-), δ_{b'}=2.61-2.63 (PA4: -C=O-CH₂-), δ_{c'}=3.54 (PA4:

-CH₂-NH-), δ_c=8.15 (-NH-)이 확인됨에 따라 공중합체가 성공적으로 합성되었다고 판단하였다.^{11,12}

분자량 및 분자량 분포. Figure 6은 MDI/PTMG의 몰 비율에 따른 PU-prepolymer의 분자량 분포를 나타내는 GPC chromatogram이다. Table 1에 GPC 분석으로부터 얻은 분자량과 polydispersity index(PI) 값을 정리하였다. 단계중합의 경우 두 단량체의 몰 비율이 1에 근접할수록 분자량이 증가하는데 역시 본 실험에서도 그와 같은 결과를 확인할 수 있었다. 하지만, PI 값은 그리 큰 변화가 없었다. 그리고 중합 반응에 투입된 2-pyrrolidone의 양으로부터 100% 중합되었을 경우의 이론적으로 계산된 수평균 분자량과 최종 합성된 삼블록 공중합체로부터 얻은 ¹H NMR의 적분 비 값으로부터 PA4 블록의 수평균 분자량을 결정하였다. 구체적으로 설명하면 GPC 분석으로 얻은 PU-prepolymer의 평균분자량을 통해 결합된 PTMG의 총 수소(proton)의 수를 구할 수 있고 또한

Figure 5의 ¹H NMR spectrum에서 보는 바와 같이 PTMG 구조와 -[CH₂(b)-CH₂(a)-CH₂(a)-CH₂(b)-O]_m-, PA4 구조 -[CO-CH₂(b')-CH₂(a')-CH₂(c')-NH]_n에서 PTMG a, b의 적분값 합과 PA4 a', b', c'의 적분값 합의 비율 이용하여 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체의 PA4 proton 총 개수로부터 결합된 PA4 구조에 따른 PA4 블록의 분자량 값을 얻을 수 있다. 이를 Table 2에 각각 PU-prepolymer(PU 블록), 투입된 pyrrolidone을 기준으로 한 PA4 블록, GPC 측정과 NMR 결과로 계산된 PA4 블록의 분자량을 합성된 삼블록 공중합체에 따라 정리하였다. 여기서 각 공중합체 명칭의 괄호 안 숫자는 넣은 pyrrolidone을 기준으로 한 PA4 블록 분자량을 구분하기 위한 것이다. 결과적으로 실제 투입된 2-pyrrolidone의 약 70% 정도만 PU의 양 말단에 결합되는 것으로 확인되었다.

PA4 블록의 분자량 변화에 따른 열적 특성. PA4 블록의 분자량이 다른 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체들과 이를 구성하는 같은 구조의 PU와 PA4의 DSC thermogram을 Figure 7에 나타냈다. 그리고 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체, PU와 PA4의 T_m과 ΔH를 Table 3에 정리하였다. Figure 7에서 보는 PA4는 직접 음이온 개환중합으로 합성한 것이며 점도식으로 얻은 분자량이 약 M_v=19500 g/mol 정도인 것이다. 이렇게 충분히 큰 분자량의 PA4는 T_m이 약 267 °C 정도에서 나타나고 그 이상의 온도부터 열분해가 일어나 300 °C 이전에 완전히 분해되었으며 PU는 측정온도 영역에서 T_m을 볼 수 없었다. 그리고 삼블록 공중합체들의 220 °C 이상에서 나타나는 흡열 피크는 PA4 블록의 분해에 따른 것임을 2차에 걸친 DSC scan으로 확인하였고 피크의 형태적 차이는 PA4 블록의 분자량의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 한편, PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체의 경우 순수한 PA4보다 50 °C 이상 낮은 온도에서 T_m을 확인할 수 있었는데 이는 부드러운 블록인 PU에서 T_m이 나타나지 않으므로 단단한 블록인 PA4의 T_m으로 볼 수 있으며 그 분자량이 비교적 크지 않아 충분히 큰 상태보다 낮은 T_m을 나타내는 것으로 여겨진다. 그리고 PA4 블록이 작아질수록 상대적으로 T_m 값이 낮아지는 것을 알 수 있었는데 이런 점 역시 PA4 블록의 분자량 감소에 따른 영향으로 위와 같은 설명을 뒷받침한다.

한편, PA4 블록의 용융엔탈피(ΔH) 값을 비교해 보면 역시 PA4 블록의 크기가 작을수록 더 작은 값을 나타냈는데 이는 그만큼 블록 공중합체 내에서 결합부분이 상대적으로 작아짐을 의미하고 이는 연결된 결정성이 없고 부드러운 PU 부분

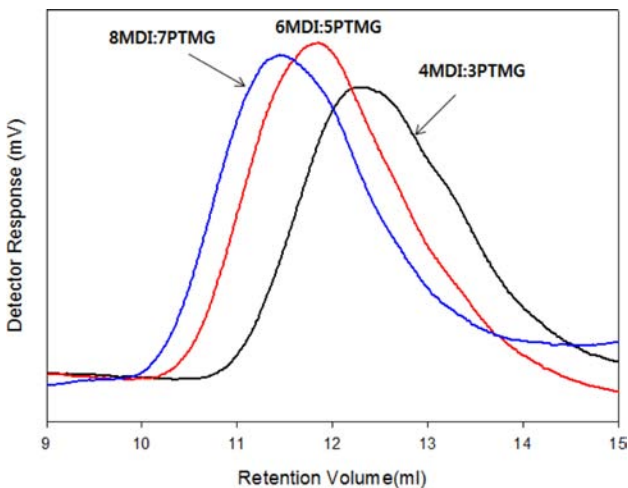


Figure 6. Molecular weight distribution of PU-prepolymers.

Table 1. Average Molecular Weights of PU-prepolymers by GPC Measurement

Sample	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI
4MDI:3PTMG	26189	40984	1.561
6MDI:5PTMG	40546	65740	1.621
8MDI:7PTMG	58405	84862	1.453

Table 2. Average Molecular Weights (M_n) of PU, PA4 Block and PA4-PU-PA4 Triblock Copolymers (unit: g/mol)

Sample	PU-prepolymer	Block copolymer	PA4 block ^a	PA4 block ^b
PA4-PU-PA4(10)	26189	40373	10000	7022
PA4-PU-PA4(15)	26189	45617	15000	9714
PA4-PU-PA4(18)	26189	49749	18000	11650

^aTheoretical mol. wt. by input monomer. ^bCalculated mol. wt. by ¹H NMR analysis.

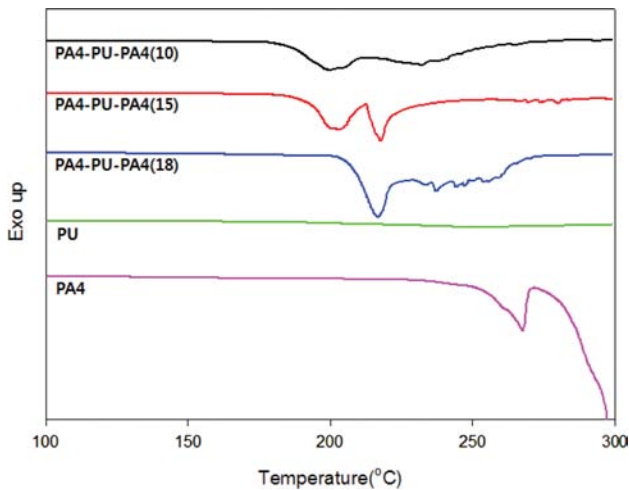


Figure 7. DSC thermograms of PA4-PU-PA4 triblock copolymers with different PA block length, PU and PA4.

Table 3. Melting Temperature (T_m) and Fusion Enthalpy (ΔH) of PA4-PU-PA4 Triblock Copolymers with Different PA Block Length, PU and PA4

Sample	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PA4-PU-PA4 (10)	198.8	43.7
PA4-PU-PA4 (15)	202.9	71.8
PA4-PU-PA4 (18)	216.6	86.5
PU	-	-
PA4	267.6	80.5

에 따른 영향이 있다고 보여지나 PA4-PU-PA4(18)의 경우를 보면 오히려 순수한 PA4 보다 결정성이 높아 PA4 블록의 분자량 차이에 따른 것으로만 볼 수 없었다.

전반적으로 PA4 블록의 T_m 이 200 °C 부근에서 나타남에 따라 현재 상용화되어 있는 다중블록형 열가소성 탄성체들, 특히 T_m 이 200 °C 미만인 PA계 열가소성 탄성체들(상품명 Pebax®) 보다 높은 T_m 을 가지면서도 부드러운 성질의 열가소성 탄성체가 될 수 있을 것으로 예상되는데 이는 일반적인 열가소성 탄성체로서 달성하기 어려운 과제 중의 하나로 인식되고 있어 이후 이에 대해 좀 더 중점적인 연구가 필요하다고 여겨진다.

PU 블록의 분자량 변화에 따른 열적 특성. Figure 8은 PU 블록이 되는 PU-prepolymer의 분자량을 MDI/PTMG의 몰 비율로 변화시키고 PA4 블록의 분자량을 15000 g/mol로 고정 되도록 합성하여 얻은 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체의 DSC thermogram이며 Table 4는 이들의 T_m 과 ΔH 를 정리한 것이다. PU-prepolymer의 분자량, 즉 좀 더 soft한 PU 블록의 크기가 증가함에 따라 상대적으로 PA4의 ΔH 가 작아졌는데 이는 앞에서 설명한 것처럼 결합된 비결정성의 PU 분자사슬 부분이 증가함에 따라 PA4 블록의 결정성 저하를 가져온 결

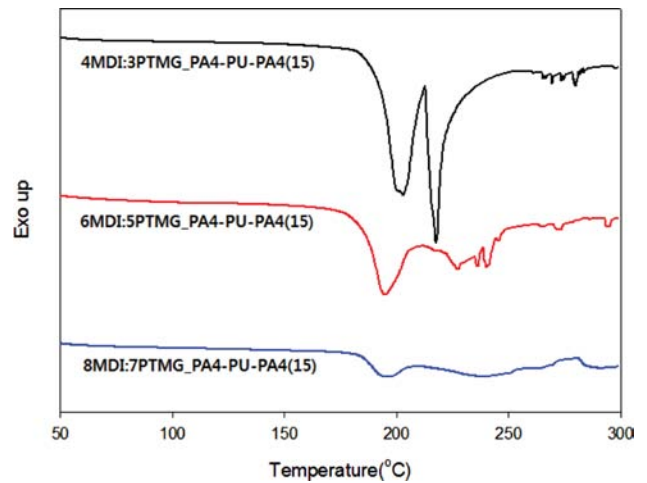


Figure 8. DSC thermograms of PA4-PU-PA4 triblock copolymers with different PU block length.

Table 4. Melting Temperature (T_m) and Fusion Enthalpy (ΔH) of PA4-PU-PA4 Triblock Copolymers with Different PU Block Length

Sample	T_m (°C)	ΔH (J/g)
4MDI:3PTMG_PA4-PU-PA4 (15)	202.9	71.8
6MDI:5PTMG_PA4-PU-PA4 (15)	194.3	36.3
8MDI:7PTMG_PA4-PU-PA4 (15)	193.6	10.6

과로 여겨지며 그에 따른 영향은 뒤에서 언급되는 기계적 물성의 변화에서도 뚜렷이 볼 수 있다.

PA4 블록의 분자량 변화에 따른 기계적 물성. Figure 9는 PA4 블록의 분자량을 조절한 삼블록 공중합체들의 stress-strain curve들이다. 그리고 PA4, PU, PA4와 PU를 단순 블렌드한 것들도 측정하여 각각의 기계적 물성을 비교하여 보았다. Table 5에 Figure 9의 결과로부터 얻은 각각의 초기 탄성률, 강도, 그리고 파단신율을 정리하였다. PA4-PU-PA4(18)는 PU 블록과 같은 구조의 순수한 PU에 비해 초기 탄성률은 약 50배, 강도는 약 5배 정도 증가하였고 파단신율은 약 4배 정도 감소하였다. 한편, 순수한 PA4에 비해 파단신율은 약 5배 정도 증가하였지만 초기 탄성률은 약 8배 이상 감소하였고 강도는 약 2배 정도 감소하는 경향을 나타내었다. 이로써 이러한 삼블록 공중합체들의 PA4 블록과 PU 블록의 크기를 조절함으로써 PA4와 PU의 성질이 적절하게 조합된 내열성 재료를 제조할 수 있을 것으로 예상된다.

또한 PA4-PU-PA4(10), (15), (18)을 서로 비교해 보면 PA4의 분자량이 증가할수록 초기 탄성률이 약 2배씩 증가하며 인장강도 또한 약 1.5~2배 더 커지는 것을 확인할 수 있었다. 특히하게도 파단신율은 세 개의 시편이 약 210%로 거의 비슷하였다. 이는 삼블록 공중합체의 파단신율이 부드러운 블록, 즉 PU 블록의 분자량에 의해 주로 결정된다고 볼 수 있다.

한편, 합성한 삼블록 공중합체의 각 블록과 비슷한 비율로 PA4와 PU를 블렌드한 경우 Figure 9과 Table 5에서 보듯이 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체들보다 기계적 물성이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었는데 이는 PA4와 PU가 서로 상용성이 없기 때문이다. 하지만, PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체가 비슷한 화학적 구조의 PA계 재료 혹은 PU계 탄성

체와 블렌드될 경우 일반적인 블록 공중합체들이 구성 블록과 비슷한 화학적 성질을 갖는 polymer들과 충분한 상용성을 가지는 것을 보면 역시 우수한 상용성을 가질 것으로 예상되며 그에 따른 폭 넓은 응용이 기대된다.

PU 블록의 분자량 변화에 따른 기계적 물성. Figure 10은 PA4 블록의 분자량을 15000 정도로 고정하고 PU 블록의 분자량을 달리하여 합성한 삼블록 공중합체들의 stress-strain curve이고 Table 6은 이들의 초기 탄성률, 인장강도 그리고 파단신율을 정리한 것이다. 이미 앞에서 언급한 것처럼 PU-prepolymer의 분자량은 MDI와 PTMG의 몰 비가 1에 가까워 질수록 커지기 때문에 8MDI:7PTMG가 가장 큰 PU 블록의 분자량을 가지고 있으며 그에 따라 상대적으로 가장 부드러운 성질을 가질 것으로 예상하였다. 실제로 PU 블록의 분자량이 작은 4MDI:3PTMG PA4-PU-PA4(15)는 파단신율이 210%인 반면 PU 블록의 분자량이 큰 8MDI:7PTMG PA4-PU-PA4(15)는 880%로 약 4.5배 이상 증가하였다. 하지만, 인

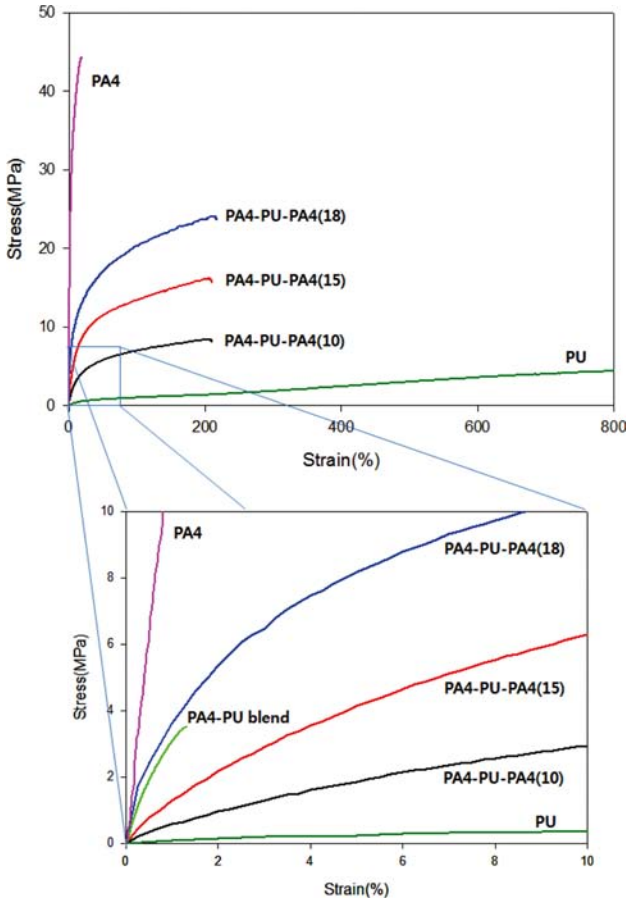


Figure 9. Stress-strain curves of PA4-PU-PA4 triblock copolymers with different PA block length, PA4-PU blend, PU and PA4.

Table 5. Initial Modulus, Tensile Strength and Strain at Break of PA4-PU-PA4 Triblock Copolymers with Different PA Block Length, PA4-PU Blend, PU and PA4

Sample	Initial modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)
PA4-PU-PA4(10)	0.37	8.18	210
PA4-PU-PA4(15)	0.82	15.72	210
PA4-PU-PA4(18)	1.57	23.70	220
PA4-PU blend	1.02	3.51	1
PU	0.03	4.45	830
PA4	13.15	44.21	20

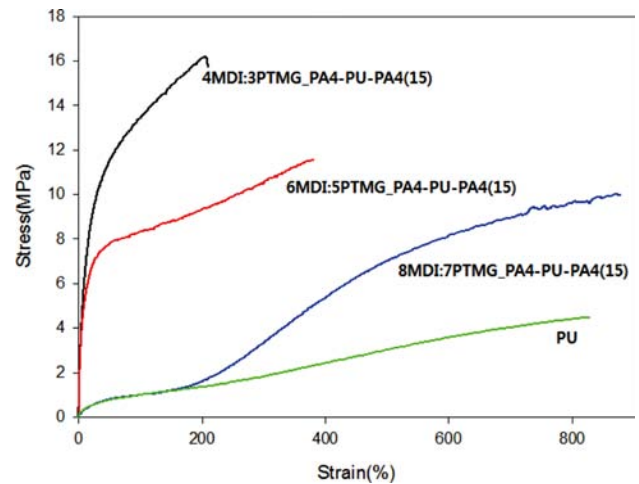


Figure 10. Stress-strain curves of PA4-PU-PA4 triblock copolymers with different PU block length and PU.

Table 6. Initial Modulus, Tensile Strength, and Strain at Break of PA4-PU-PA4 Triblock Copolymers with Different PU Block Length and PU

Sample	Initial modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)
4MDI:3PTMG PA4-PU-PA4(15)	0.82	15.72	210
6MDI:5PTMG PA4-PU-PA4(15)	0.54	11.53	380
8MDI:7PTMG PA4-PU-PA4(15)	0.03	9.95	880
4MDI:3PTMG PU	0.03	4.45	830

장강도는 15.72에서 9.95 MPa로 약 1.5배 감소하였다. 이런 현상은 공중합체 분자사슬 내에 부드러운 블록 부분이 커지면 상대적으로 단단한 블록의 함유량이 줄어들어 드는 것과 같고 그에 따라 강도는 감소하나 파단신율은 증가하는 성질이 나타나는 것으로 판단된다. 이는 다중블록 구조를 가지는 열가소성 탄성체들에서 나타나는 전형적인 특징들로서 단단한 블록과 부드러운 블록의 상대적 비율조절을 통해 탄성체의 전체적인 기계적 물성의 조절이 가능함을 의미한다.

한가지 주목할 만한 사실은 8MDI:7PTMG PA4-PU-PA4가 단단한 PA4 블록이 결합되어 있음에도 불구하고 PU 블록과 같은 화학조성의 PU 탄성체와 비교할 때 200% 이전의 신율에서 비슷한 modulus와 강도를 나타냈지만 이후 더 높은 강도와 큰 파단신율을 나타냈다는 점인데 이는 적절한 비율의 PA4가 결합되면 파단신율의 감소 없이 더 우수한 인장강도를 나타내는 탄성체가 개발될 수 있음을 시사한다. 나아가 이들 공중합체들이 PU 탄성체 혹은 PA계 polymer와의 블렌드에서 높은 상용성이 확인된다면 기존 재료들을 이용하여 손쉽게 강도와 파단신율의 조절이 가능하다는 점에서 폭넓은 활용이 기대된다.

결 론

Diisocyanate인 MDI와 polyether계의 polyol인 PTMG를 이용하여 diisocyanate terminated PU-prepolymer를 합성하고 이를 PA4의 단량체인 2-pyrrolidone의 음이온 개환중합 개시제로 하여 PA4를 단단한 블록으로 결합하고 PU를 부드러운 블록으로 하는 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체들을 성공적으로 합성하였다. 여기서 diisocyanate와 polyol의 몰 비율로 PU 부드러운 블록의 분자량을 조절하고 2-pyrrolidone의 투입량을 조절하여 PA4 단단한 블록의 분자량을 조절할 수 있었다.

각 블록의 분자량을 조절하여 그에 따른 열적 특성 및 기계적 물성 등의 변화를 알아본 결과 열적 특성은 PA4 블록으로 인해 기존의 PU 탄성체에서 보이지 않는 T_m 이 200 °C 가까이에서 나타났고 PA4의 분자량이 증가할수록 T_m 이 상승하는 등 PU계 열가소성 탄성체보다 내열성이 향상되는 등 전반적인 열적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 기계적 성질은 각 블록의 분자량에 의하여 성질이 크게 좌우되었는데 PA4 블록의 분자량이 증가함에 따라 초기 탄성률과 인장강도는 크게 증가하는 반면, PU 블록의 분자량이 증가하면 파

단신율이 증가하고 초기 탄성률과 인장강도는 감소하는 등 전형적인 블록 공중합체형 탄성체의 성질을 나타냈다. 하지만, 일부 PA4 블록의 분자량을 조절할 경우 PU 블록과 같은 구조의 PU 탄성체보다 큰 파단신율을 가지면서도 강도는 크게 향상되는 것으로 보아 본 공중합체의 신장률은 PU 블록에 의하여 결정되나 최종강도는 결합된 PA4의 분자량 조절을 통해 가능하다고 판단된다. 이는 추후 이들 공중합체가 PU계 탄성체 혹은 PA계 polymer의 기본적인 기계적 물성을 조절하는 필러로 적절하게 사용될 가능성이 있다.

결론적으로 PA4-PU-PA4 삼블록 공중합체의 내열성질과 기계적인 강도의 크기는 PA4 블록에 영향을 받고 파단신율은 PU 블록의 크기와 종류로 결정되며 그에 따라 각각을 조절하면 원하는 성질의 열가소성 탄성체를 얻을 수 있을 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

1. J. H. Kim and S. C. Kim, *Polymer Science and Technology*, **2**, 23 (1991).
2. Y. Yamashita, H. Matsui, and K. Ito, *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.*, **10**, 3577 (1972).
3. D. S. Ji, J. H. Kim, and C. S. Yoon, *Polymer(Korea)*, **26**, 483 (2002).
4. W. L. Hergenrother and R. J. Ambrose, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2613 (1974).
5. M. Peyravi, M. A. Ardestani, A. A. Babaluo, M. K. R. Aghjeh, S. R. Pishghadam, and E. Jannatdoust, *Chinese J. Polym. Sci.*, **28**, 597 (2010).
6. A. Boulares, M. Tessier, and E. Maréchal, *Polymer*, **41**, 3561 (2000).
7. Y. Song, H. Yamamoto, and N. Nemoto, *Macromolecules*, **37**, 6219 (2004).
8. J. P. Sheth, J. Xu, and G. L. Wilkes, *Polymer*, **44**, 743 (2003).
9. E. J. Choi, J. H. Yoon, J. K. Jo, S. E. Shim, J. H. Yun, and I. Kim, *Elastomers and Composites*, **45**, 170 (2010).
10. K. S. Lee, M. C. Choi, S. M. Kim, and Y. W. Chang, *Elastomers and Composites*, **45**, 156 (2010).
11. A. Elidrissi, O. Krim, S. Ouslimane, M. Berrabeh, and R. Touzani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1623 (2007).
12. M. F. Lin, W. C. Tsen, Y. C. Shu, and F. S. Chuang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 881 (2001).