

폴리(디메틸 실록산) 성분을 포함하는 폴리우레탄 필름의 물성과 미세 상분리

라상희 · 이희동 · 김영호[†]

숭실대학교 유기신소재·파이버공학과

(2014년 11월 25일 접수, 2014년 12월 9일 수정, 2014년 12월 13일 채택)

Physical Properties and Microphase Separation of Polyurethane Films Containing Poly(dimethyl siloxane) Component

Sang Hee Ra, Hee Dong Lee, and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received November 25, 2014; Revised December 9, 2014; Accepted December 13, 2014)

초록: 메틸렌디페닐 디이소시아네이트와 1,4-부탄디올을 하드세그먼트(HS) 성분으로 하고, 폴리(디메틸 실록산) (PDMS) 디올과 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜) (PTMEG) 혼합 폴리올을 소프트세그먼트(SS) 성분으로 하여, HS 함량이 각각 23와 32%이면서 PDMS 성분 비율이 다른 여러가지 PU-Si를 용액중합법으로 합성하고 이들을 필름으로 제조하여 물성과 상분리 구조를 분석하였다. PU-Si 필름에서 PDMS 성분 비율이 커지면 파단응력은 감소하는 반면 파단신도는 증가하였다. PU-Si에 PDMS 성분이 증가할수록 소수성이 커지고 HS와 SS 사이의 상분리는 감소하였다. HS 함량이 32%인 시료들이 HS 함량이 23%인 시료보다 상분리가 잘 되어 있으며, 두 경우 모두 PDMS 성분이 증가하면 상분리 정도가 감소하였다.

Abstract: Polyurethanes (PUs) containing poly(dimethyl siloxane) (PDMS) unit in soft segment, PU-Si, were synthesized, and their mechanical properties and phase separation were investigated. Various amounts of PDMS units were incorporated into PU via a solution polymerization method in *N,N'*-dimethylformamide using poly(tetramethylene ether glycol) and PDMS diol as a soft segment and methylene diphenyl diisocyanate and 1,4-butanediol as a hard segment. Two series of PU-Si samples with an HS content of 23% and 32% were prepared and analyzed. Results showed that the elongation-at-break of the PU-Si films increased, breaking stress decreased, and the hydrophobicity of the film increased as the PDMS content in PU-Si increased. SAXS analysis indicated that the microphase separation of the PU-Si film between hard and soft segments decreased with increasing PDMS content, irrespective of the HS content.

Keywords: polyurethane, poly(dimethyl siloxane), mechanical properties, phase separation, SAXS.

서 론

시료에 변형이 생겼더라도 외부 자극에 의해 원상태로 회복하는 특성을 갖는 형상기억 폴리우레탄(SMPU)은 주로 폴리우레탄(PU)의 유리전이온도(T_g)와 결정영역의 용융온도(T_m)에 의해 특성들이 달라진다.^{1,3} 따라서 용도에 맞는 구조와 물성을 갖는 SMPU를 제조하기 위해서는 하드 세그먼트(HS)와 소프트 세그먼트(SS)의 구조를 적절히 조절하여야 한다. 즉, 중합시 사용한 디이소시아네이트의 구조, 폴리올 및 사슬연장제의 종류, SS와 HS의 몰비, 고분자의 중합공정 등에 의해 물성이 영향을 받는다.

한편, 폴리(디메틸 실록산) (PDMS)은 주사슬의 Si-O 결합으로 인하여 매우 낮은 유리전이온도를 나타낼 뿐 아니라, 내열성, 전단 안정성, 높은 유연성과 기체 투과성, 생체 적합성 등 우수한 특성을 나타낸다.^{4,6} 따라서 PDMS가 포함된 세그먼트 공중합체, 블록 공중합체 및 이들 공중합체와 단일 고분자와의 블렌드 등 PDMS가 포함된 다성분계 고분자에 관한 연구들이 활발히 이루어져 왔다.^{7,8}

이와 관련하여 저자들은 HS 성분으로 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트(MDI)와 1,4-부탄디올(BD)을 사용하고 SS 성분으로 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)(PTMEG)과 PDMS 디올의 혼합 폴리올을 사용하면서, HS 함량과 PDMS 성분 비율이 다른 “PDMS 성분을 포함하는 PU(이하 PU-Si로 약함)”를 용액중합법으로 합성하고, 이들의 열적 특성과 형상기억 특성에 대해서 보고한 바 있다.⁹ 그 결과, HS 함량이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ssyhkim@ssu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

23%인 PU-Si의 경우 PDMS 성분 증가에 따라 SS의 냉결정화온도(T_c)와 용융결정화온도(T_m)는 증가하였으나 용융온도(T_m)에는 변화가 없었으며, HS 함량이 32%인 시료들의 경우 PTMEG의 T_m 이 HS 함량 23%인 시료들보다 약간 높은 온도에서 나타났으며 T_c 는 관찰되지 않았다. 그리고 PDMS 성분이 포함된 PU-Si 필름들은 PDMS 성분을 포함하지 않은 PU에 비해 형태고정성은 약간 좋지 않지만 형상기억 효과는 더 우수함을 알 수 있었다.⁹

한편, PU의 물리적 성질은 상분리도와 상분리 형태에 의해 영향을 받는데, 하드도메인과 소프트도메인이 각각 HS와 SS만으로 이루어져서 두 도메인을 이루는 계면이 최소의 면적을 가질 경우 기대되는 최고치의 물성을 나타낼 수 있다. 그러나 일반적인 PU는 이상적인 상분리 구조를 형성하기 힘들며 각 도메인이나 계면에서 일부 두 상이 혼합되어 존재하는 구조를 가져 물성을 저하시키는 주요 원인으로 작용한다.¹⁰ 이러한 두 도메인은 주사전자현미경(SEM)이나 투과전자현미경(TEM)을 이용하면 직접 확인할 수도 있지만, PU의 경우 미세상을 이루며 두 상간의 대비(contrast)가 낮아 직접적인 관찰이 매우 어렵다. 전보에서⁹ 보고한 바와 같이 합성된 PU-Si를 IR 및 열분석한 결과 PDMS 성분이 증가함에 따라 상분리가 감소하는 것으로 판단되지만, 이들은 상분리에 대한 직접적인 분석 결과는 아니었다.

PU-Si 시료들의 열적 특성과 형상기억 특성들은 시료들의 미세 상분리와 밀접한 관계가 있으며, 이러한 미세구조는 또한 시료의 물성에 영향을 미친다. 전보의 결과들은 PU에 PDMS 성분을 포함시키면 PU-Si의 미세구조가 변했다는 것을 의미하지만, 구체적으로 이들의 미세구조가 어떻게 변화되었는가를 확인하기 위해서는 X-선 분석을 하여야 한다. 본 연구에서는 합성한 여러가지 PU-Si 시료들의 물성이 HS 함량과 PDMS 성분에 의해 어떤 영향을 받는지 조사하고, 이들의 미세 구조를 광각 X-선 회절(WAXD)과 소각 X-선 산란(SAXS) 분석을 통하여 검토하였다. X-선 분석을 함에 있어서 방사광(synchrotron) X-선 광원을 사용하여 매우 정확한 결과를 빠른 시간에 얻을 수 있었다. 특히 시료를 승온시키는 과정의 원하는 온도에서 실시간으로 X-선 분석 결과를 얻어, 온도 변화에 따른 PU-Si 시료들의 미세구조 변화를 분석하였다.

실 험

시약. PTMEG는 분자량이 2000 g/mol인 Aldrich사 제품을, PDMS 디올은 분자량이 1800 g/mol인 Dow Corning사 제품을, MDI와 BD는 각각 Aldrich 및 Samchun 제품을 사용하였다. MDI와 PDMS 디올은 상온에서, PTMEG는 60 °C에서 각각 하루 이상 진공건조한 후 사용하였다.

PDMS를 포함하는 폴리우레탄(PU-Si)의 합성. 교반기, 환

류 냉각기, 질소 유입구, 온도계, 온도 조절기, 적하 깔대기가 장착된 50 mL 4구 플라스크에서 *N,N'*-디메틸포름아미드(DMF)를 용매로 하여 2단계 용액 중합법으로 PU-Si를 합성하였다. MDI와 PTMEG/PDMS 디올의 혼합 폴리올을 사용하여 중합하는 반응식 및 합성한 PU-Si의 원료 물질의 조성비는 전보에⁹ 보고된 것과 같다. HS 함량은 23과 32%로 되게 조절하였으며, PU-Si의 SS에서 PTMEG:PDMS 비율은 PDMS가 20 mol%까지만 사용하였다. 본 연구에서 사용한 sample code 중에서 PU-Si 뒤의 두자리 숫자는 중합시 설계한 SS에 있는 PDMS의 상대적인 비율(mol)을 나타내는 것이며(실제 얻어진 고분자에서의 PDMS 성분을 나타내는 것은 아님), 이어지는 괄호 안의 글자는 HS 함량(%)을 나타낸 것이다. 예를 들어 PU-Si20(H23)는 HS 함량이 23%이면서 SS 성분으로 PTMEG:PDMS = 80:20(몰비)이 되게 중합한 시료이다.

500 mL 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 DMF에 용해된 PTMEG와 PDMS 디올, MDI를 투입한 후 서서히 온도를 높여 70 °C에서 2시간 동안 진행하여 1단계로 프리폴리머를 제조하였다. 이어서 반응 2단계로 합성된 프리폴리머의 점도 증가에 따라 DMF를 조금씩 투입한 후 사슬연장제로 사용한 1,4-BD를 첨가하여 1.5시간 동안 추가 반응시켜 PU-Si를 합성하였다. 얻어진 PU-Si에 있는 미반응 물질을 제거하기 위하여 다량의 증류수에 부어 침전시켜 생성물을 얻고, 이들을 다시 다량의 증류수에서 교반하고 분쇄하면서 수세하는 과정을 3회 이상 반복한 후, 60 °C에서 진공 건조하였다.

PU-Si 필름 제조. 합성된 PU-Si 고분자 농도가 20 wt%가 되도록 DMF에 용해시킨 후, 일정량을 유리판 위에 캐스팅하고 60 °C에서 24시간 이상 진공 건조하여 두께 400 μm인 필름으로 만들었다. WAXD 및 SAXS 측정용 시료는 100 °C에서 추가로 24시간 동안 열처리한 후 사용하였다.

표면 접촉각 측정. 접촉각 측정장치(contact shape analyzer, Krüss, DSA100)를 사용하여, 상온에서 2 μL의 증류수를 필름 위에 떨어뜨려 sessile drop 방법으로 필름의 물에 대한 접촉각을 측정하였다.

기계적 물성 측정. PU-Si 필름을 폭 5 mm, 길이 40 mm의 시편으로 만들어 universal testing machine(UTM) (Hounsfield, H10KS)을 사용하여 기계적 물성을 측정하였다. UTM 측정 조건은 로드 셀 500 N, 크로스헤드 속도 10 mm/min, 게이지 길이 10 mm로 하였고, 5회 이상 측정하여 평균값을 구하였다.

WAXD 분석. 100 °C에서 열처리한 PU-Si 필름을 시료로 하여 포항가속기연구소 Beamline 4C2의 Synchrotron X-ray ($E=8.98$ keV, 파장=1.3807 Å)를 광원으로 하고, two-dimensional (2D) CCD detector(Princeton Instrument Inc., 분해능 1042×1042 pixel)를 사용하여 WAXD 측정하였다. 이때, 측정 온도는 상온, X-선 노출시간은 3초로 하였다. 얻어진 2D WAXD 패턴들은 분석 프로그램을 사용하여 각각의 2θ에 대해서 적분하여 1 dimensional(1D) WAXD 회절 곡선으로 전환시켰

다. 이때 측정에 사용한 X-선의 파장이 1.38 Å이었기 때문에, 대부분의 문헌에서 사용되는 파장 1.54 Å(Cu K_α)과 일치시키기 위하여 Bragg 법칙을 사용하여 입사광 파장이 1.54 Å일 때의 회절곡선으로 변환시켜 나타내었다.

SAXS 분석. 100 °C에서 열처리한 PU-Si 필름을 시료로 하여 포항가속기연구소 Beamline 4C1의 Synchrotron X-ray ($E=9.53$ keV, 파장=1.2894 Å)를 광원으로 하고 two-dimensional (2D) CCD detector(Princeton Instrument Inc., 분해능 2048×2048 pixel)를 사용하여 SAXS 측정하였다. 이때 측정 온도는 상온, X-선 노출시간은 180초로 하였다. 한편, 온도 변화에 따른 PU-Si 시료들의 미세구조 변화를 알아보기 위하여 약 1 mm 두께의 시료를 가열장치 안에 넣고 상온에서 210 °C까지 2 °C/min의 속도로 승온시키면서 각 온도에서의 회절 패턴들을 실시간으로 측정하였다. 시료와 검출기 사이의 거리 (SDD)는 215 cm, X-선 노출시간은 120초로 하였다. 얻어진 모든 2D SAXS 패턴들은 Win View 및 SAXS Analysis 프로그램을 이용하여 1D 패턴으로 전환시키고 그 결과를 분석하였다.

결과 및 토론

PU-Si 필름의 기계적 물성 변화. PDMS 성분 변화에 따른 PU-Si 필름들의 기계적 물성 변화를 알아보기 위하여, HS 함량이 23 및 32%이면서 PDMS 성분이 여러가지인 필름들을 UTM으로 측정한 응력-변형률(σ - ϵ) 곡선들을 각각 Figure 1(A)와 1(B)에 나타내었다. 전체적으로 볼 때, 두 그림에서 모두 SS 성분으로 PTMEG 만을 단독으로 사용하여 제조한 PU-Si00에 비해 PDMS 성분이 증가함에 따라 파단응력은 점차 감소하고 파단신도는 점차 증가함을 알 수 있다.

이들 σ - ϵ 곡선들로부터 PDMS 성분에 따른 각 시료들의 파단응력과 파단신도들을 구하여 Figure 2에 나타내었다. HS 함량이 다르더라도 두 경우 모두 PDMS 성분 증가에 따라 파단응력은 점차 감소하는 반면 파단신도는 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 PDMS 성분이 증가함에 따라 유연한 사슬인 -Si-O- 그룹 함량이 증가하여 신장률이 점차 증가하고 동시에 강도가 감소하는 것이다.

PU의 파단강도, 탄성률 및 신장률은 HS 함량과 이에 따른 상분리도에 의해서 크게 영향을 받는다. 본 연구에서 합성한 HS 함량이 다른 두 경우를 비교할 때, HS 함량이 32%인 경우의 파단응력과 파단신도가 모두 HS 23%인 시료들보다 크게 나타나 강도와 신도 모든 면에서 더 좋은 물성을 나타내었다. 이는 전보의⁹ IR과 DSC 분석에서 고찰한 것과 같이, HS 함량 23%인 경우 HS에 참여하는 수소결합이 충분하지 못하여 열역학적인 비상용성으로 인해 충분히 미세 상분리된 구조를 갖기 어렵기 때문이다. 즉, 하드도메인과 소프트도메인의 상분리도가 매우 낮고, 하드도메인을 연결해주는 물리

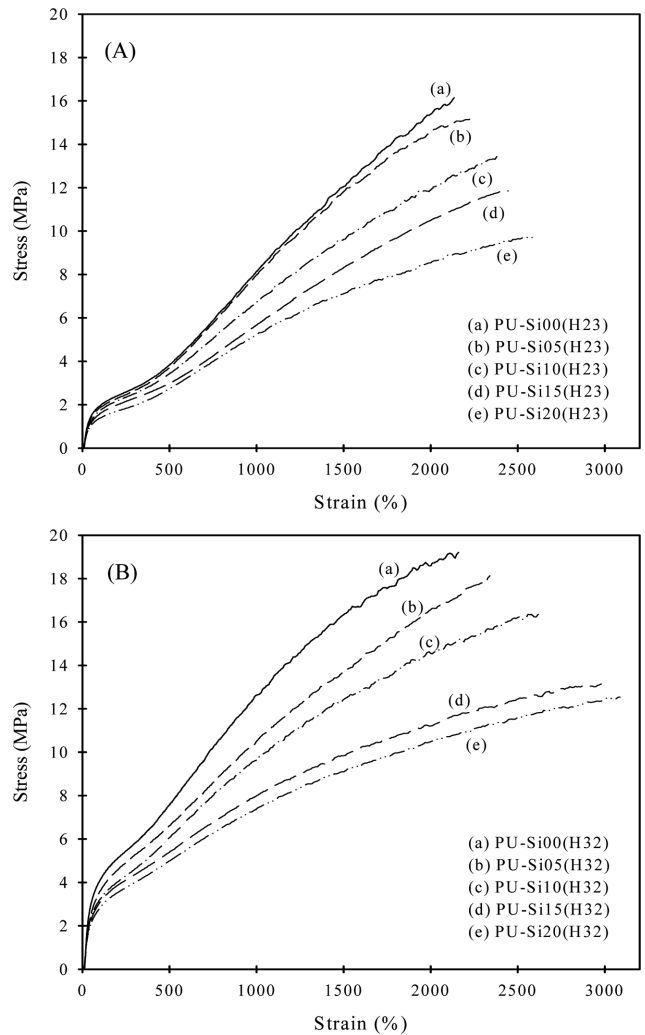


Figure 1. Stress-strain curves of PU-Si films with HS contents of (A) 23%; (B) 32%.

적인 가교가 완전히 형성되지 않았으며, PDMS 첨가로 인해 상분리도가 더 낮아져 파단응력이 낮게 나온 것으로 판단된다.¹¹ 그러나 HS 함량이 32%로 증가하면 수소결합이 증가하고 상분리 정도가 커지기 때문에 파단응력이 증가하였다. 또한 PDMS 성분 증가에 의한 파단응력의 감소폭은 서로 비슷하였지만 파단신도의 증가폭은 HS 32%인 경우가 더 크게 나타났다. 이는 HS의 함량이 많아지면서 사슬이 보다 강직해지면서 파단강도가 증가하게 되고 PDMS에 의한 영향도 더 커져 신장률 역시 증가하는 것으로 판단된다.¹²

PU-Si 필름 표면의 친수성 변화. PDMS 성분은 소수성이기 때문에 이들이 포함되면 PU-Si 시료의 친수/소수성 특성은 PU와 다르게 된다. 이를 알아보기 위하여 얻어진 PU-Si 필름 표면의 물에 대한 접촉각을 측정하여 친수성 변화를 분석하였다. 본 연구에서 PU-Si 필름들은, 중합하여 얻은 PU-Si를 DMF에 용해시킨 후 유리판 위에서 캐스팅법으로 제조

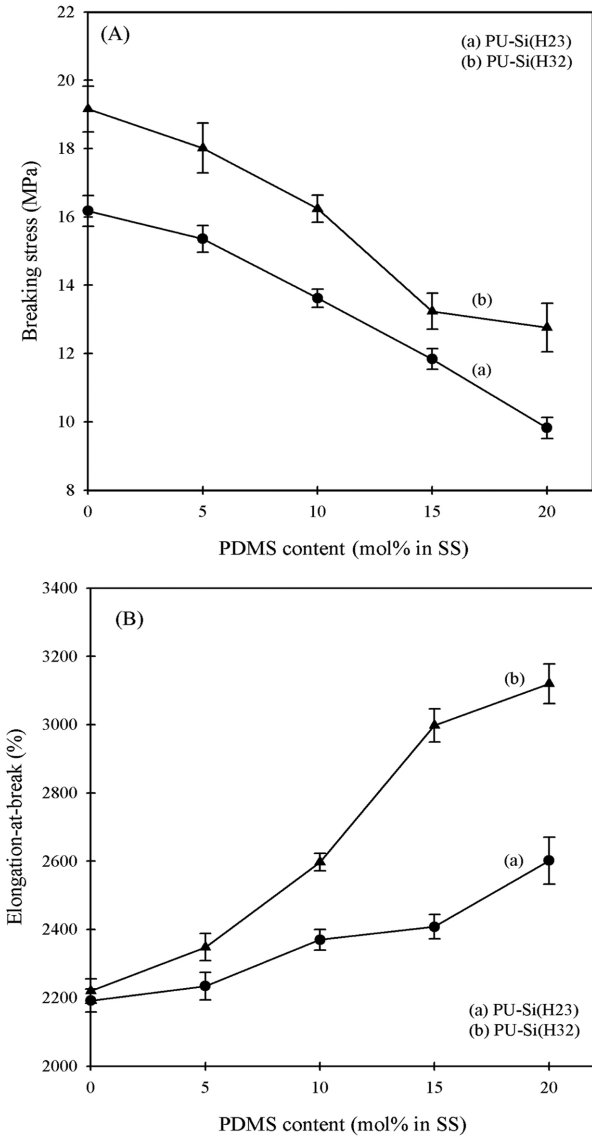


Figure 2. Changes in (A) breaking stress; (B) elongation-at-break of PU-Si(H23) and PU-Si(H32) films according to the PDMS content in SS.

한 것이다. 이 경우 필름 제조 시 유리판과 접한 면(glass-contact surface)과 공기에 노출된 표면(air-contact surface)의 특성이 달라진다. 이에 따라 PDMS 성분 변화에 따른 PU-Si 필름들의 친수성 변화는 공기와 접한 표면의 물에 대한 접촉각을 측정하여 분석하였다.

PU-Si 필름들의 접촉각을 측정할 때 모든 시료에서 물방울을 필름에 떨어뜨린 후 시간이 어느 정도 지나면 물이 필름 내부로 흡수되면서 접촉각이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. HS 함량이 23% 및 32%인 각 시료들의 표면에 대해서 시간에 따른 접촉각 변화를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. HS 함량이 23%인 PU-Si 필름들(Figure 3(A))에서 SS에

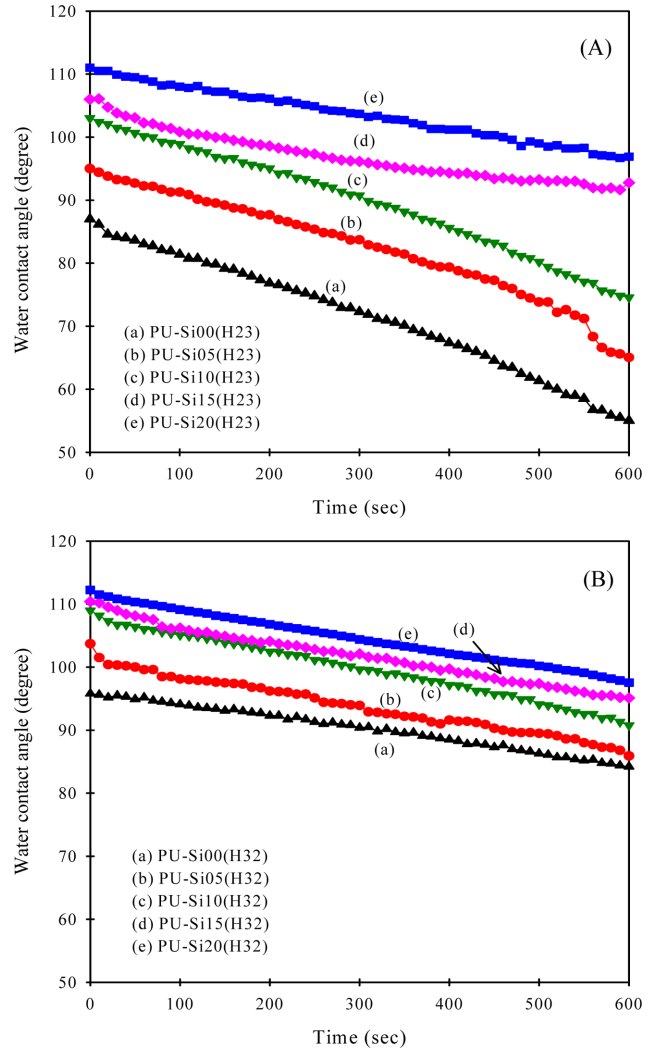


Figure 3. Decrease in water contact angle of PU-Si films according to time: HS content of (A) 23%; (B) 32%.

PDMS 성분 없이 PTMEG 단독으로 합성한 시료[PU-Si00(H23)]의 경우 초기 접촉각은 87°이었으나, 시간이 600초 경과하면 접촉각이 55°로 감소하였다. PDMS 성분이 5, 10, 15, 20 mol%로 증가함에 따라, 초기 접촉각은 각각 95°, 103°, 106°, 111°로 증가하였고, 600초 후의 접촉각은 65°, 74.5°, 92.8°, 96.9°로 나타났다. 전체적으로 PDMS 성분이 증가함에 따라 접촉각이 증가하지만, 시간에 따른 감소 정도는 작아져 시료들이 소수화되었음을 알 수 있다. 또한 HS 함량이 32%인 경우(Figure 3(B))도 PTMEG 단독으로 합성한 시료[PU-Si00(H32)]의 초기 접촉각은 95.8°이었으나, 시간이 600초 경과되면서 84.2°로 감소하였다. PU-Si에서 PDMS 성분이 5, 10, 15, 20 mol%로 증가함에 따라 초기 접촉각은 각각 103.7°, 108.9°, 110.4°, 112.2°로 증가하였고, 600초 후의 접촉각은 85.9°, 90.7°, 95.1°, 97.5°로 나타나 전체적으로 PDMS 성분이

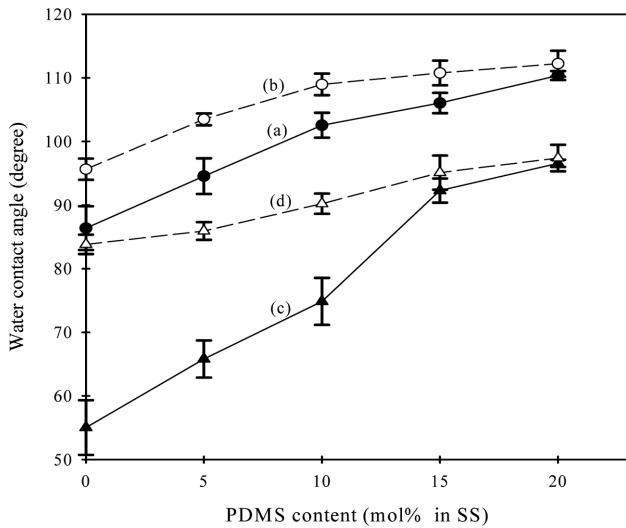


Figure 4. Water contact angle of PU-Si films vs. PDMS content: (a, b) at initial state; (c,d) after 10 min. HS content(%): (a,c) 23%; (b,d) 32%.

증가함에 따라 접촉각이 증가되어 소수화되는 현상은 HS 함량이 23%일 때와 동일한 경향을 나타내었다.

PU-Si 시료에서 HS 함량과 SS에 있는 PDMS 성분이 친수성에 어떤 영향을 미치는지 전체적으로 비교하기 위하여 이들 시료들의 초기 및 10분 후의 접촉각을 Figure 4에 나타내었다. 이를 보면 HS 함량이 23%와 32%인 PU-Si 필름 모두 PDMS 성분이 증가함에 따라 초기 접촉각 및 10분 후의 접촉각이 증가하고 있어 모든 필름의 표면이 점차 소수성화 된다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 PDMS가 포함된 다성분계 고분자에서 일반적으로 관찰되는 현상이다. 그런데 HS 함량이 32%인 시료들의 경우 HS 함량이 23%인 시료들보다 상분리 자체가 더 많이 되어 있기 때문에 상대적으로 소수성이 커서 초기 접촉각이 크게 나오면서, PDMS 성분 증가에 따른 소수화 영향은 HS 32%인 시료들이 HS 23%인 시료들보다 더 적게 받는다. 따라서 PDMS 성분에 따른 접촉각 증가가 상대적으로 작다. 반면에, HS 23% 시료들은 HS 32% 시료들보다 상분리가 작기 때문에 PDMS에 의한 소수화 영향을 더 크게 받고 따라서 상대적으로 접촉각 증가가 더 크게 나타났다. 한편, HS 32% 및 HS 23% 시료 모두에서 PDMS 성분이 15 mol% 이상으로 되면 소수성화되는 경향이 감소되는 것으로 나타났다. 즉, 표면에너지가 매우 낮은 실록산 성분이 있는 PDMS가 도입됨에 따라 전체 시료의 소수성이 증가한 것이다.¹⁵

PU-Si 필름의 WAXD 분석. PDMS 첨가에 의하여 PU-Si의 미세구조가 어떤 영향을 받는지 알아보기 위하여 HS 함량 23%인 시료들을 방사광 X-선으로 분석하였다. 이때 시료들이 충분히 상분리된 구조를 형성할 수 있도록 100 °C에서 24시간 동안 열처리한 PU-Si 필름을 상온에서 측정하여 2D

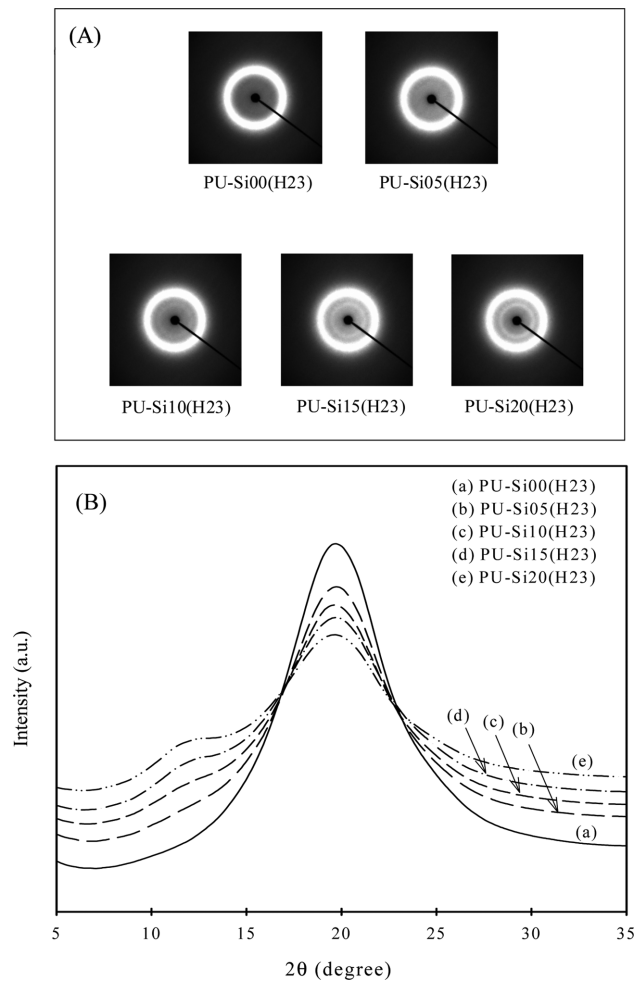


Figure 5. (A) 2D WAXD patterns (measured at room temperature); (B) 1D WAXD curves of the PU-Si films annealed at 100 °C for 24 h.

WAXD 패턴들을 얻었다.

Figure 5(A)는 HS 함량이 23%인 PU-Si 열처리 시료들의 2D WAXD 패턴을 나타낸 것으로, 모든 시료에서 원형의 회절 패턴을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 이들 2차원 패턴에서는 각 각도에서의 회절을 잘 알 수 없으므로, 이들을 2θ 방향으로 전체 적분하여 얻은 1차원 WAXD 프로파일을 Figure 5(B)에 나타내었다. 일반적으로 PU는 2θ=19.5°에서 회절 피크가 나타나는데,^{14,15} Figure 5(B)를 보면 모든 시료들의 경우 2θ=19.5°에서 PU 고유의 회절 피크가 나타남을 관찰할 수 있다. 그러나 PDMS 성분이 증가함에 따라 2θ=12.5°의 크기가 점차 증가하고,¹⁶ 2θ=19.5°에서 나타나는 회절 피크의 크기는 점차 감소하였다. 이는 전보에서⁹ 설명한 바와 같이, PDMS 성분이 증가함에 따라 수소결합을 방해하여 HS의 하드도메인의 생성을 억제하여 상분리를 감소시키고 이에 따라 PU에 기인하는 회절 피크의 세기가 점차 감소

하는 것으로 판단된다.¹⁷ 그러나 이러한 WAXD 분석에 의해서는 PU 시료들의 미세구조 변화를 정확히 분석할 수 없었기 때문에 SAXS 분석을 진행하였다.

PU-Si 필름의 SAXS 분석. 본 연구에서 SS에 PTMEG 이외에 PDMS가 포함되면 하드도메인과 소프트도메인 사이의 미세 상분리가 어떤 영향을 받는지 알아보기 위하여 SAXS 분석을 진행하였다. 이를 위하여 PDMS가 포함되지 않은 시료[PU-Si00]와 PDMS를 20 mol% 포함한 시료[PU-Si20]를 100 °C에서 24시간 동안 열처리하고, 이들을 상온에서 210 °C까지 온도를 올리는 과정에서 SAXS 분석하여 미세 상분리 구조의 변화를 관찰하였다.

Figure 6(A)와 6(B)는 각각 HS 함량이 23%와 32%인 열처리 PU-Si 시료들을 상온에서 SAXS 측정하고 이를 산란벡터(q)에 대해서 나타낸 것이다. 모든 시료들의 SAXS 패턴들이

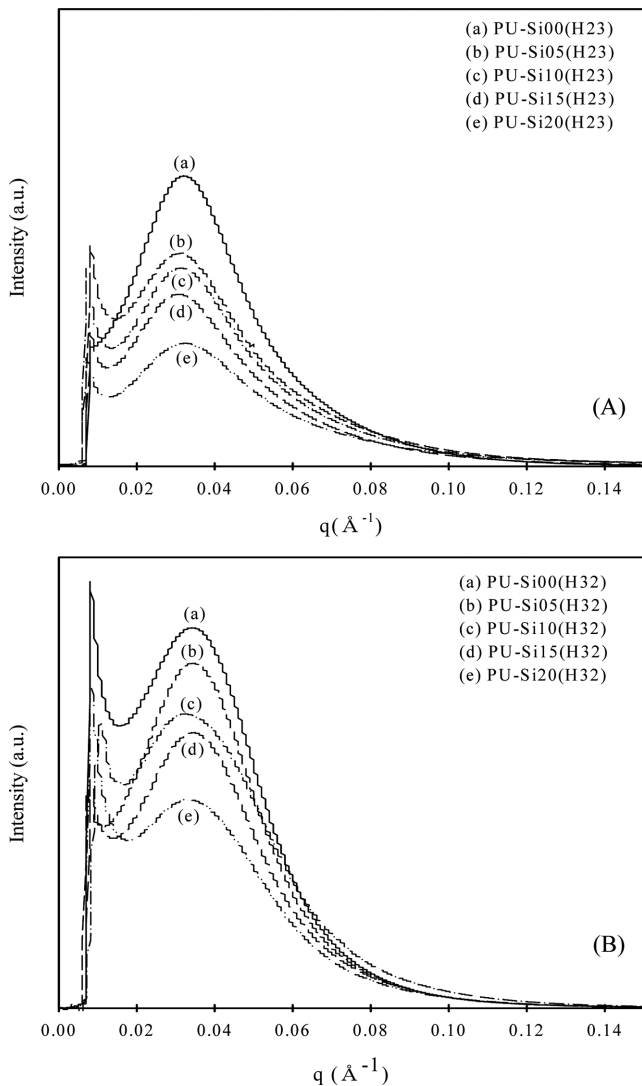


Figure 6. SAXS profiles (measured at room temperature) of (A) PU-Si(H23); (B) PU-Si(H32) films annealed at 100 °C for 24 h.

최대 산란강도를 나타내는 산란벡터(q_{\max})를 보이는 것으로 보아, 순수한 PU 뿐만 아니라 PDMS를 포함하는 PU-Si도 모두 미세 상분리된 상태로 존재하는 것을 확인할 수 있다.

이러한 SAXS 산란곡선들의 상대적인 피크 모양과 산란강도 차이로부터 미세 상분리도 및 상분리 구조의 차이에 대한 정보를 얻을 수 있다.¹⁸ Figure 6을 보면 PDMS 성분 없이 PTMEG 만을 사용한 PU의 경우에는 뚜렷한 산란 피크 형태를 보이면서 산란강도 값도 매우 크지만, PDMS 성분이 증가함에 따라 두 그림 모두 산란 피크의 강도가 상대적으로 많이 감소하고 있다. PU 내부에 PDMS가 존재하면 PU의 수소결합을 방해하여 상분리가 저하되기 때문에 상분리 때문에 나타나는 산란 피크의 최대값이 감소한다. 즉, PDMS가 상분리 현상에 부정적인 영향을 미치고 있다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 전보의⁹ IR 및 열분석 결과와 일치한다. Figure 6(A)와 6(B)를 전체적으로 비교해 보면 HS 함량 32%인 경우가 HS 함량 23%인 경우보다 산란강도가 훨씬 크게 나타나고 있는데 이는 HS 함량이 증가함에 따라 상분리가 커지기 때문이다. HS 함량이 32%인 경우 PDMS에 의해 상분리가 감소되기는 하지만 전체적인 상분리가 크기 때문에 상분리 저하를 어느 정도 완화시킨 것으로 판단된다.

고분자 물질의 소각 X-선 산란(SAXS) 현상은 물질 내의 결정과 비결정의 구조에서 각 상(phase)의 전자밀도 차이에 의해서 나타난다. 이런 SAXS 패턴에서 최대 강도에서의 q 를 측정하면 Bragg 법칙을 이용하여 아래와 같이 도메인 내에서의 장주기를 구할 수 있다.

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (1)$$

$$d = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (2)$$

여기서, q 는 산란벡터, q_{\max} 는 최대 강도값의 산란벡터, λ 는 사용된 X-선의 파장을 나타낸다.

여기에서 장주기는 PU 내에서의 HS 층과 SS 층을 포함하는 반복거리를 나타내는 것으로 HS와 SS의 전체적인 크기를 알 수 있다. Figure 6(A)에서 순수 PU의 q_{\max} 는 $q=0.32$ 정도에서, Figure 6(B)에서 순수 PU의 q_{\max} 는 $q=0.34$ 정도에서 나타나고 있다. q_{\max} 값이 커지면 (2) 식에 의해 장주기가 작아지기 때문에 HS 함량이 커지면 장주기가 감소한다는 것을 나타낸다. 이는 보다 작은 하드도메인과 소프트도메인이 생성되어 장주기가 감소한 것을 나타낸다. 이들 Figure 6(A)와 6(B)에서 모두 PDMS 성분이 증가되면 변화가 심하지는 않지만 q_{\max} 가 약간씩 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 PDMS 성분 증가에 따라 상분리 경계가 불분명해져 장주기가 증가한 것을 나타냈다. 그러나 이러한 해석은 반복실험에 의해 좀 더 많은 데이터를 기초로 자세히 검토할 필요가 있다.

이러한 상온에서의 SAXS 분석보다는 승온 과정에서의

SAXS 측정에 의해 훨씬 많은 정보를 얻을 수 있다. HS 함량 23%와 32%인 시료들에서 각각 PDMS 성분이 0 mol%와 20 mol%인 4개의 시료들을 승온시키면서 SAXS 분석하였다. Figure 7은 이들 시료들의 승온 과정에서 얻은 2D SAXS 패턴들의 일부를 나타낸 것이다. 이를 보면, 시료들은 80 °C에서 HS와 SS 영역의 전자밀도 차이에 의해 산란이 일어나 등방성 원형 산란 패턴이 나타났으며, 온도가 계속 올라감에 따라 하드도메인이 붕괴되면서 원형 산란 패턴이 점차 없어졌다.

Figure 7과 같은 SAXS 2D 패턴에서는 여러 가지 분석 결과를 얻기 곤란하므로, 이를 1차원 프로파일로 전환하여 q 에 대한 강도로 나타낸 것이 Figure 8(HS 23% 시료)과 Figure 9(HS 32% 시료)이다. 이들을 보면 전체적으로 모든 시료에서 온도가 올라감에 따라 q_{max} 가 낮은 값 쪽으로 이동하고 있다. q_{max} 값이 작아진다는 것은 HS와 SS를 포함하는 장주기가 점차 커짐을 의미한다. 즉, 온도가 높아지면 일부 열 안정성이 낮은 하드도메인의 order-disorder 전이가 늘어나 결과적으로 소프트도메인의 크기가 커지는 효과가 나타나 장주기가 커지며, 어느 온도 이상에서는 경계가 없어짐을 나타낸다. 또한 이들 그림에서 PDMS 성분이 20 mol% 첨가된 시료의 경우 산란 피크의 강도가 PDMS가 포함되지 않은 시료들보다 더 작게 나타나는데, 이는 PDMS로 인해 HS간 패키징을 방

해하기 때문이다. HS 함량이 32%인 경우 23%인 것들보다 전체적인 산란 피크의 강도가 크게 나타나는데, 이는 HS 함량이 증가하면서 HS간의 수소결합으로 인한 상분리가 잘 되었기 때문이다.

Figure 8과 Figure 9에서 구한 각 온도에서의 q_{max} 값을 식 (2)에 대입하여 구한 장주기 변화를 Figure 10에 나타내었다. 먼저 PDMS가 포함되지 않은 (a) PU-Si00(H23)와 (c) PU-Si00(H32) 두 시료들을 비교해보면, HS 함량이 32%로 큰 시료 (c)가 HS 내의 패키징이 잘되고 미세 상분리도 잘 되어 (a)보다 장주기가 더 작게 나타났다. 한편, PU-Si00(H23)은 온도가 올라갈 때 130 °C 정도에서 장주기가 급격히 증가하였으나, PU-Si00(H32)은 이보다 30 °C 더 높은 160 °C부터 장주기가 급격히 증가하였다. 이것은 HS 함량의 증가로 인해 하드도메인이 열에 의해 붕괴되는 order-disorder transition (ODT) 구간이 높아졌다는 것을 의미한다.¹⁹ 한편, HS 함량이 23% 및 32%인 경우 모두에서 PDMS 성분이 20 mol% 포함

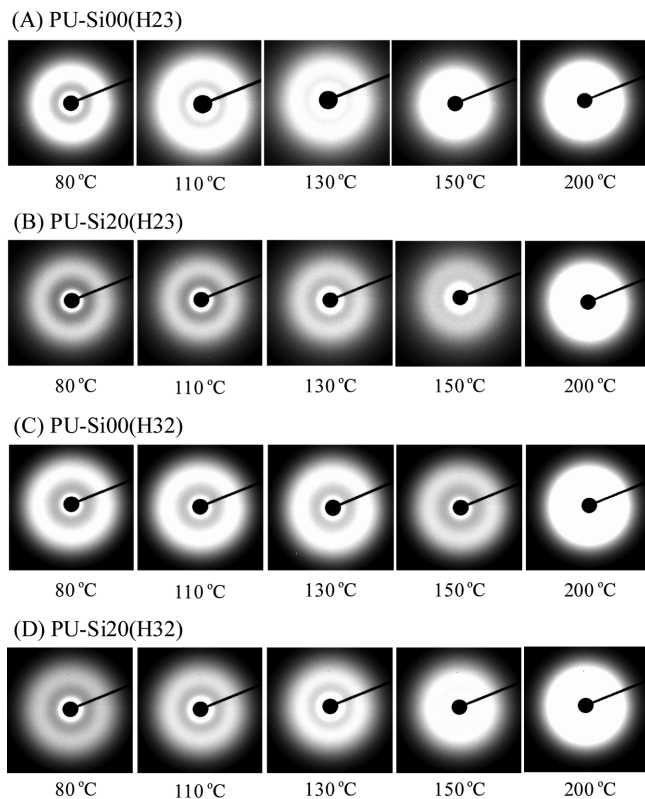


Figure 7. 2D SAXS patterns of PU-Si films obtained at the specified temperature during the heating process of X-ray measurements.

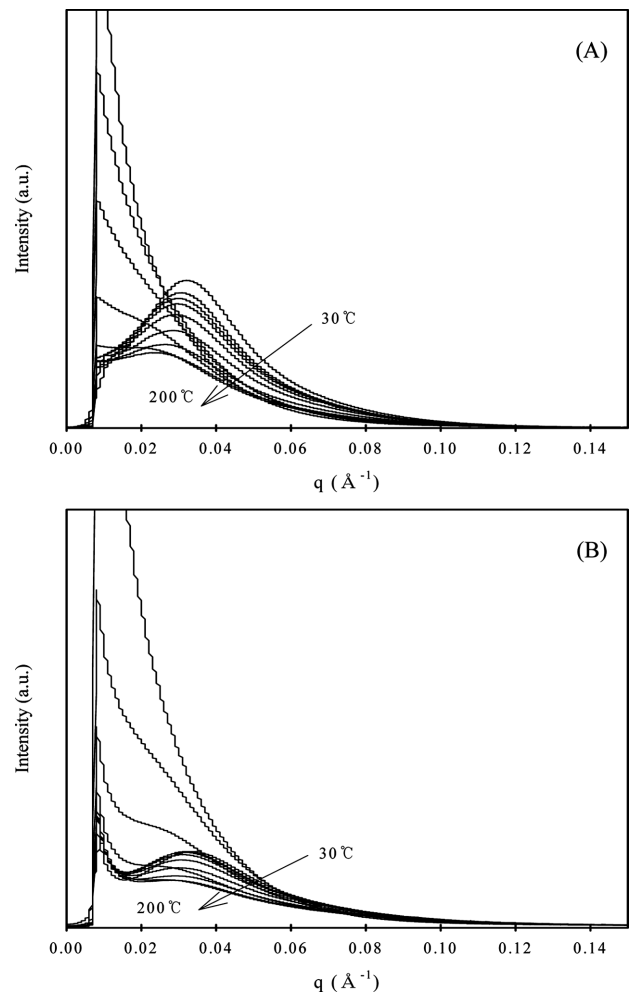


Figure 8. 1D SAXS profiles of (A) PU-Si00(H23); (B) PU-Si20(H23) film.

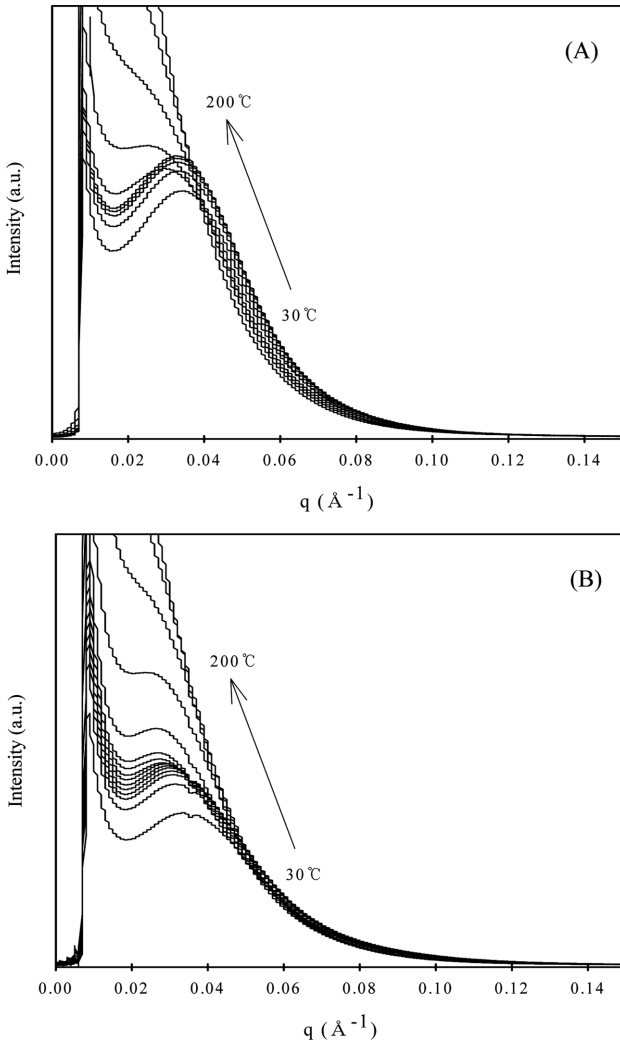


Figure 9. 1D SAXS profiles of (A) PU-Si00(H32); (B) PU-Si20(H32) films.

되면[(b)와 (d)] 온도가 높아짐에 따라 장주기가 점차 커지는 하지만, PDMS 성분 0%인 경우[(a)와 (c)]와 비교하여 160 °C 이상에서 온도에 따른 장주기 증가 정도가 크게 둔화되었다. 또한 (a)와 (c)의 차이가 큰 것에 비해(PDMS 없이 HS 함량이 다른 경우), (b)와 (d)(PDMS가 20 mol%이면서 HS 함량이 다른 경우)는 거의 차이가 나지 않게 나타나, HS 함량이 다르더라도 PDMS 성분이 20 mol% 포함되면 서로 비슷한 거동을 나타내 HS 함량이 온도에 따른 장주기 변화에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

한편, SAXS 분석을 하는 경우 다음과 같은 불변량(invariant, Q)을 구하여 여러 가지 정보를 얻을 수 있다.

$$Q = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (3)$$

$$Q \propto \Phi_1 \Phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (4)$$

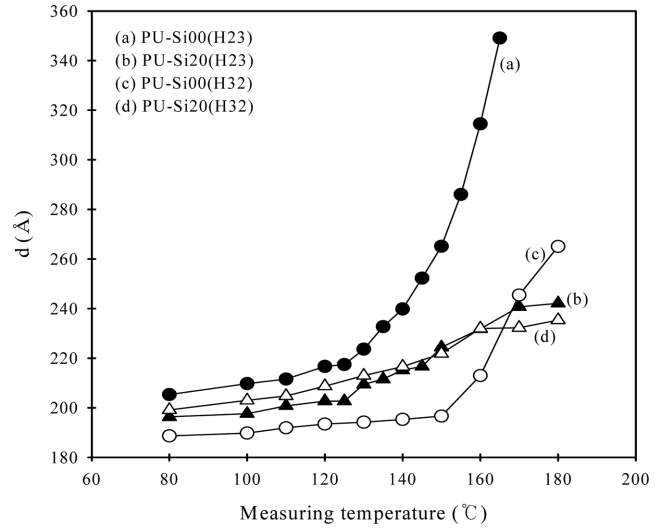


Figure 10. Changes in the long period of PU-Si films according to temperature during the heating process.

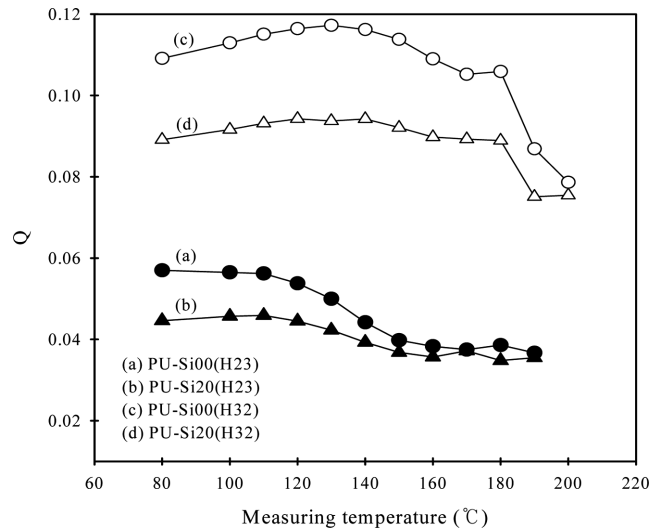


Figure 11. Changes in the invariant (Q) of PU-Si films according to temperature during the heating process.

여기서, Φ_1 과 Φ_2 는 HS 및 SS의 부피분율, ρ_1 과 ρ_2 는 각 상의 전자밀도를 나타낸다.

Q 는 상분리된 각각 상의 부피분율(Φ_1 및 Φ_2)과 두 상의 전자밀도 차의 제곱 $[(\rho_1 - \rho_2)^2]$ 에 비례한다. PU의 경우 하드도메인의 전자밀도는 상대적으로 높고 소프트도메인의 전자밀도는 상대적으로 낮기 때문에 미세 상분리 현상은 전자밀도가 균일하지 않은 두 도메인을 형성하게 된다. 전자밀도가 동일하지 않은 두 도메인으로 구성된 시료에 X-선을 조사하면 산란현상이 생기게 되므로 산란된 전체 X-선의 세기에 해당하는 Q 값을 얻으면 미세 상분리도에 대한 정보를 유추할 수 있다.²⁰ 상분리된 정도가 완벽하여 두 도메인간의 전자밀도

차이가 클수록 Q 값은 커지게 되지만, 열에 의해 두 상이 하나의 상으로 혼합되면 두 상간의 전자밀도 차이가 작아져 Q 값은 작아진다. 이러한 Q 값으로부터 두 상 사이의 상분리 정도에 대한 정보뿐만 아니라 열에 의해 Q 값이 감소하는 온도를 확인해 우레탄의 열적 안정성을 확인할 수 있다.

본 연구에서도 각 시료들의 Q 값이 어떻게 변화하는가를 알아보기 위해 Figure 8과 Figure 9에 나타낸 SAXS 패턴에서, (3) 식으로부터 Q 값을 계산하여 그 결과를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11을 보면, HS 함량이 32%인 시료들의 Q 값이 HS 함량이 23%인 시료들 보다 훨씬 크게 나타나 하드도메인과 소프트도메인 사이의 상분리가 더 잘 되었다는 것을 알 수 있다. 이들 시료의 SS에 PDMS가 20 mol% 포함되면 HS 함량에 관계없이 두 경우 모두 Q 값이 감소하였는데, 이는 PDMS에 의해 상분리가 잘 되지 않는 것을 나타내는 것으로 전보의⁹ IR 및 열분석 결과들과 일치한다. 그런데 PDMS 성분 증가에 따른 Q 값 감소 크기는 HS 32%인 시료들이 더 크게 나타나 HS 함량이 클수록 PDMS가 상분리도에 더 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한 HS 함량이 23%인 시료들은 상온에서부터 상분리가 잘 이루어지지 않고 두 상이 서로 혼합되어 존재하기 때문에 온도가 올라감에 따라 Q 값이 지속적으로 감소하였다. 그러나 HS 함량이 32%인 시료들은 상온에서 하드도메인과 소프트도메인이 어느 정도 잘 분리된 상태로 존재하다가, 온도가 증가하게 되면 일종의 열처리 효과에 의해 상분리가 조금 더 진행되어 130 °C 정도까지는 Q 값이 약간 증가하였다. 이후 두 도메인이 점차 서로 섞여 하나의 상을 이루게 되면서 140~150 °C 부근에서 점차 감소하다가 180 °C 이상에서 하드도메인의 완전한 붕괴에 의해 Q 값이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 HS 함량이 큰 경우에는 PU의 미세 상분리 구조의 열적 안정성을 증가시키는 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

결 론

PU 중합시 SS 성분으로 PDMS와 PTMEG를 혼합한 폴리올을 사용하고, HS 성분으로 MDI와 BD를 사용하여 HS 함량이 23%와 32%이면서 SS의 PDMS 성분 비율을 달리한 여러 가지 PU-Si들을 2단계 용액중합법에 의해 합성하고 이들을 필름으로 만들어 물성과 미세구조를 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

HS 함량과 관계없이 PU-Si 필름에서 PDMS 성분 비율이 증가되면 파단응력은 감소하는 반면 파단신도는 증가한다. HS 함량이 32%인 시료들은 HS 함량이 23%인 시료들에 비해 파단응력과 파단신도가 모두 더 크다. HS 함량과 관계없이 PU-Si에 PDMS 성분이 증가할수록 소수성이 커지고 HS와 SS 사이의 상분리가 감소한다.

HS 함량이 32%인 시료들이 HS 함량이 23%인 시료보다 상분리가 잘 되어 있으며, 두 경우 모두 PDMS 성분이 증가하면 상분리 정도가 감소한다. 이때 PDMS 성분 증가에 따른 상분리 감소 정도는, HS 함량이 32%로 큰 시료들이 HS 함량 23%인 시료들보다 더 크다.

HS 함량이 23%인 PU-Si 시료들은 상온에서 상분리가 잘 이루어지지 않고 두 상이 서로 혼합되어 존재하며, 온도가 올라감에 따라 점차 상분리가 더 감소한다. 그러나 HS 함량이 32%인 시료들은 상온에서 하드도메인과 소프트도메인이 어느 정도 잘 분리된 상태로 존재하다가, 온도가 높아지면 130 °C 까지는 상분리가 증가하다가 이후 온도에서는 상분리가 감소한다.

참 고 문 헌

1. T. Defize, R. Riva, J. M. Thomassin, C. Jerome, and M. Alexandre, *Macromol. Symp.*, **309**, 154 (2011).
2. W. M. Huang, B. Yang, Y. Zhao, and Z. Ding, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3367 (2010).
3. K. Hearon, S. E. Smith, C. A. Maher, T. S. Wilson, and D. J. Maitland, *Radiat. Phys. Chem.*, **83**, 111 (2013).
4. C. Hamciue, E. Hamciue, and L. Okrasa, *Macromol. Res.*, **19**, 250 (2011).
5. S. Ansari, J. M. Varghese, and K. R. Dayas, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 459 (2009).
6. S. Rahmani and A. A. Entezami, *Macromol. Res.*, **19**, 221 (2011).
7. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, and J. Runt, *Polymer*, **50**, 2320 (2009).
8. A. E. Ciolino, L. R. Gomez, D. A. Vega, M. A. Villar, and E. M. Valles, *Polymer*, **49**, 5191 (2008).
9. S. H. Ra and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 602 (2014).
10. R. Adhikari, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, and G. F. Meijis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1071 (2000).
11. J. P. Sheth, A. Aneja, G. L. Wilkes, E. Yilgor, G. E. Atilla, I. Yilgor, and F. L. Beyer, *Polymer*, **45**, 6919 (2004).
12. M. M. Stanton, R. E. Ducker, J. C. MacDonald, C. R. Lambert, and W. G. McGimpsey, *J. Colloid Interf. Sci.*, **367**, 502 (2012).
13. P. Schon, K. Bagdi, K. Molnar, P. Markus, B. Pukanszky, and G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.*, **47**, 692 (2011).
14. R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, and J. Runt, *Macromolecules*, **40**, 5441 (2007).
15. K. Kojio, K. Matsuo, S. Motokucho, K. Yoshinaga, Y. Shimodaira, and K. Kimura, *Polym. J.*, **43**, 692 (2011).
16. S. J. Lue, J. S. Ou, C. H. Kuo, H. Y. Chen, and T. H. Yang, *J. Membr. Sci.*, **347**, 108, (2010).
17. T. Choi, J. Weksler, A. Padsalgikar, and J. Runt, *Polymer*, **50**, 2320 (2009).
18. O. Glater and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press Inc., New York, pp. 18-50 (1982).
19. K. H. Park, W. H. Lim, E. A. Ko, and H. S. Lee, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **49**, 890 (2011).
20. S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, and T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5884 (2012).