

Macroinifer를 이용한 Pu의 개질

부 산 대 학 교
교 수 김 병 규

Macroinifer를 이용한 PU의 개질

1. Polyurethane-Polyacrylic Acid Multiblock Copolymer

Fig. 1에는 PU-polyacrylic acid(PAAc)의 multiblock 공중합체의 합성 절차를 나타내었다. DMF를 용매로 PEG($M_n=2000$ g/mole)와 과량의 MDI로부터 NCO말단 prepolymer를 얻었다. 다음 반응온도를 35°C 로 내리고 iniferter인 TPED로 prepolymer를 쇠연장시킴으로써 PU macroiniferter를 합성하였다. 여기에 acrylic acid monomer(AAc)를 주입하면 AAc는 iniferter site에 부가되며, 생성되는 PAAc block의 길이는 반응시간에 비례하여 증가한다.

Fig. 2에는 PU-PAAc multiblock 공중합체의 FTIR spectra를 나타내었다.

Fig. 3a, b, c는 블록공중합의 반응시간과 더불어 conversion, 용액점도 및 수평균 분자량이 선형으로 증가함을 볼 수 있다. 특히 반응시간에 따라 수평균분자량의 선형증가와 다분산지수의 감소는 PU-PAAc 공중합반응이 living 기구에 따름을 의미한다.

Fig. 4는 PU-PAAc 블록공중합체의 중합시간에 따른 cast film의 DSC thermogram이다. 중합 시간의 증가와 더불어 PEG segment의 결정용융열(ΔH_f) 및 결정용융온도(T_m)가 뚜렷이 감소하는 반면, T_g 는 뚜렷이 증가함을 알 수 있다. 이는 PAAc의 블록길이가 길어짐에 따라 PEG segment와 PAAc block간의 수소결합의 증대에 따른 상용성의 증가에 기인한다.

Fig. 5에는 반응시간에 따른 PU-PAAc 블록공중합체의 20°C 에서의 흡수율(water uptake)을 나타낸 것으로 반응시간의 증가와 더불어 film의 흡수속도 및 평형흡수량이 감소함을 볼 수 있다. 이는 PAAc 블록 길이가 증가함에 따라 PEG segment와 PAAc segment간에 수소결합이 증가되어 PAAc의 OH기의 일부를 PEG가 점유함으로써 친수성의 감소를 야기한데 따른 결과이다.

Fig. 6에는 PU-PAAc multiblock 공중합체의 평형흡수율을 측정 온도의 함수로 나타낸 것으로 온도증가와 더불어 흡수율이 감소함을 볼 수 있는데 이는 PEG segment의 LCST(Lower Critical Solution Temperature) 거동에 기인한다. 즉, ether형 polyol은 온도증가와 더불어 물에 대한 용해도가 감소하는데 기인한다. 또한 함수곡선이 50°C 부근에서 전이점(point of inflection)을 보이는데 이는 PEG segment의 결정용융(T_m)에 기인한다.

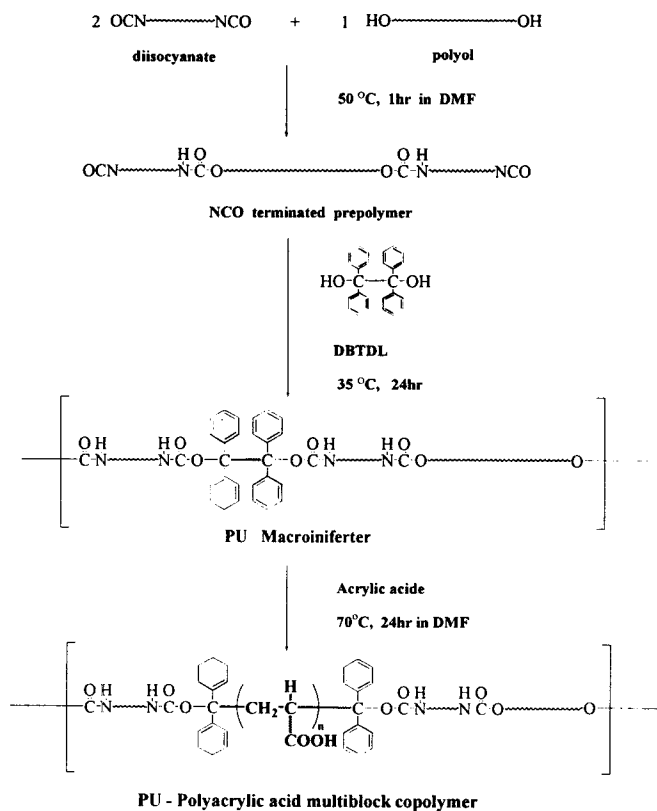


Fig. 1 Reaction scheme of PU-PAAc multiblock copolymer.

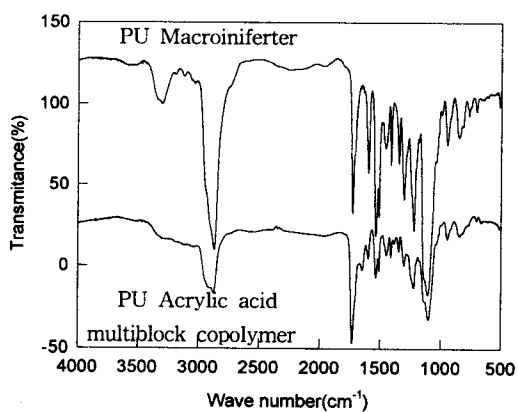


Fig. 2 FTIR spectra of PU acrylic acid multiblock copolymer.

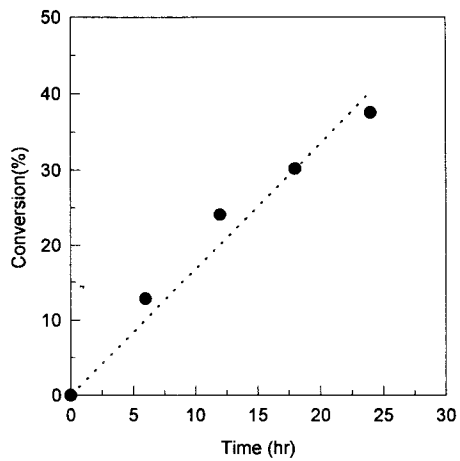


Fig. 3a Time-conversion plot for the copolymerization of acrylic acid using PU macroiniferter.

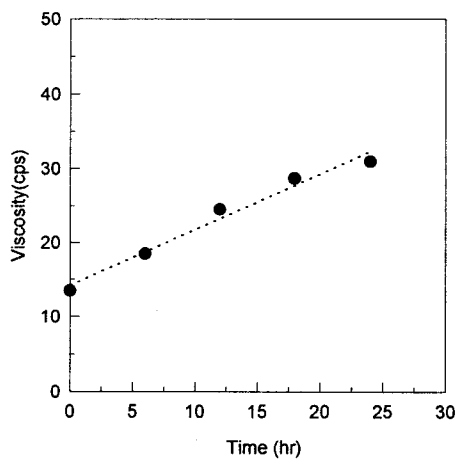


Fig. 3b Time-viscosity plot for the polymerization of acrylic acid (20wt% solution) using PU macroiniferter.

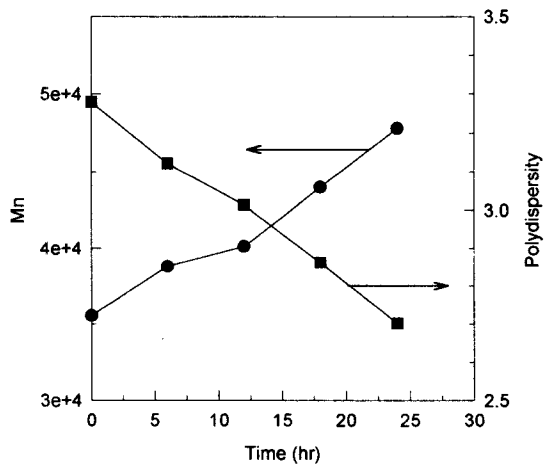


Fig. 3c Mn and polydispersity vs. time for the polymerization of acrylic acid using PU macroiniferter.

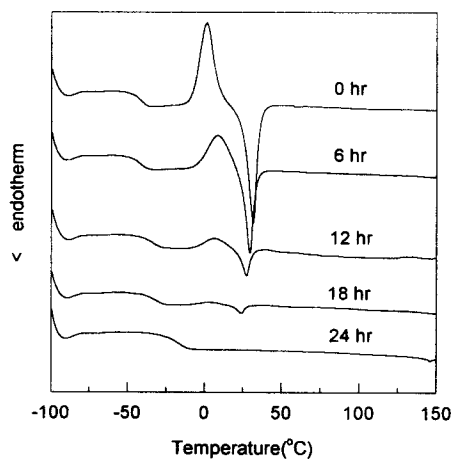


Fig. 4 DSC thermograms of PU-PAAc block copolymer for the different reaction times.

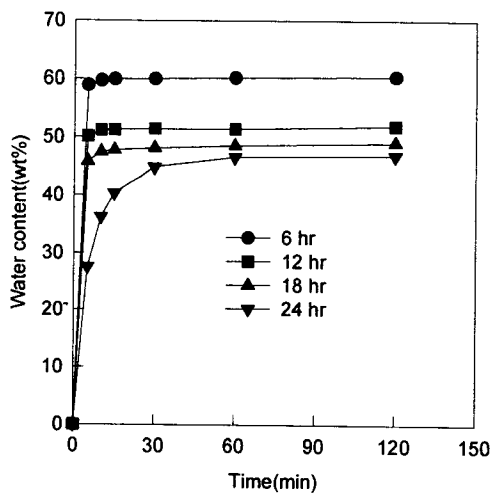


Fig. 5 Swelling behavior of PU-PAAc multiblock copolymer.

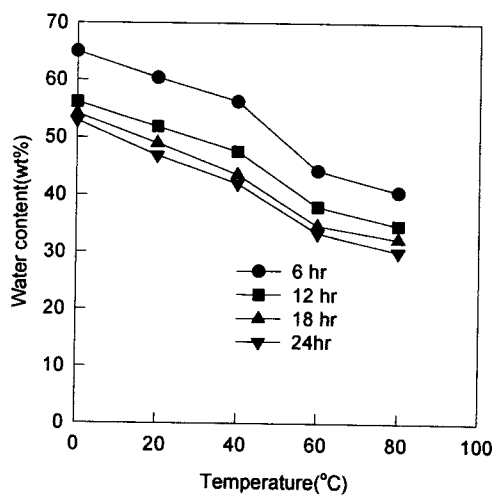


Fig. 6 Equilibrium water content of PU-PAAc multiblock copolymers in water for the different temperature.

2. Polyurethane-Polymethacrylic Acid Multiblock Copolymer Dispersions

Table 1에는 PU-PMA 블록공중합체 합성의 기본적인 formulation과 GPC data를 나타내었다. PUMI의 feed ratio가 증가 할수록 block copolymer의 수율이 증가하는데 이는 PUMI가 개시제 역할을 하기 때문이다. 아울러 PUMI feed ratio 증가와 더불어 Mn 및 Mw가 감소하는데 이는 라디칼 중합에서 개시제의 함량이 증가함에 따라 분자량이 감소하는 것과 일치한다. 또한, 중합시간과 더불어 conversion이 선형적으로 증가함을 보이고 있다.

Scheme 1에는 블록공중합체 ionomer 및 nonionomer 분산의 제조과정을 나타내었다. 먼저 PTMG(Mn=1000 g/mole)와 과량의 MDI로부터 NCO말단 prepolymer를 합성, TPED로쇄연장시켜 PU macroiniferter를 합성하였다. 다음 MA를 부가하여 PU-PMA multiblock 공중합체를 합성하였다. 이 공중합체를 DMF에 녹인 후 물에 분산시키면 nonionomer 분산이 얻어지며, MA의 -COOH기를 triethylamine으로 중화시킨 후 DMF에 녹이고 물에 분산시키면 ionomer 분산이 얻어진다.

Fig. 1에는 PU-PMA 블록공중합에서 분자량이 conversion과 더불어 선형적으로 증가함을 보여주고 있으며, 이로부터 PUMI를 이용한 MA의 블록공중합이 living 기구에 의함을 알 수 있다.

Fig. 2는 PUMI의 feed ratio가 PU-PMA 블록공중합체 dispersion의 입경 및 점도에 미치는 영향으로서 PUMI feed ratio가 증가함에 따라 입경과 점도가 모두 증가하며 anionomer dispersion이 nonionomer dispersion에 비해 입경은 작고 점도도 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 동일 고형분 함량에서는 입경이 감소하면 수력학적 체적이 증가하여 점도가 증가한다. 그러나 위의 경우는 입경과 점도를 지배하는 요인이 별개로 보인다. 즉, PUMI의 증가와 더불어 공중합체의 분자량이 감소, 분산과정에서 breakup이 용이하여 입경이 감소하며, 점도감소는 PUMI 증가에 따른 상대적인 소수성 증가에 기인한 것으로 보이며 소수성의 증가가 입경제어에 보다 지배적인 인자임을 알 수 있다.

Fig. 3은 중합시간에 따른 입경 및 점도의 변화를 나타낸 것으로 공중합 시간의 증가와 더불어 입경 및 점도가 공히 증가함을 볼 수 있다. 이는 공중합 시간이 증가함에 따라 분자량이 증가하여 입자의 breakup이 어려워짐은 물론, 고형분의 증가로 인한 고형분의 체적분율의 증가에 기인하여 입경이 증가한 것으로 보인다. 한편, 중합시간의 증가와 더불어 PMA의 함량이 증가하고 아울러 입자의 친수성이 증가한다. 친수성 증가는 입경의 감소와 아울러 수팽윤에 의한 점도의 증가를 가져온다. 그러나 위 data에서 보면 분자량 증가에 따른 breakup의 어려움이 PMA incorporation에 따른 친수성 증가보다 입경 결정에 지배적인 영향을 미치는 것으로 보인다. ionomer가 nonionomer에 비해 입경이 작고 점도는 큼을 볼 수

있다.

Fig. 4에는 PMA의 중화도에 따른 분산 입경 및 점도를 나타내었는데 중화도가 증가함에 따라 입경은 감소하고 점도는 증가함을 알 수 있다. PMA의 $-COOH$ 기를 TEA로 중화시키면 $-COO^-$ ion이 얻어지며 ion의 본질적 친수성에 기인하여 입경이 감소하며 아울러 흐름하에서는 입경이 작을수록 수력학적 체적이 증가하여 점도가 증가한다.

Fig. 5는 PUMI feed ratio에 따른 cast film의 인장특성을 나타낸 것으로 PUMI의 함량이 증가 할수록 강도 및 신율이 증가함을 볼 수 있으며 이는 PMA가 PUMI에 비해 훨씬 취약한데 기인한다. 한편, ionomer는 nonionomer에 비해 강도가 높고 신율이 다소 작음을 볼 수 있는데 이는 경질상내 ion기의 응집력 증가에 기인한 것으로 보인다.

Fig. 6은 PUMI feed ratio가 증가 할수록 cast film의 초기 탄성율이 감소함을 보여주고 있는데 이는 PMA가 PU보다 강직한데 기인한다. 아울러 ionomer가 nonionomer에 비해 높은 초기 탄성율을 나타내는데 이는 ionomer의 기본 특성인 Coulomb의 인력에 기인한다고 볼 수 있으며, 중화도 증가에 따른 초기 탄성율 증가에서도 이를 재확인 할 수 있다.

Fig. 7은 중화도가 증가 할수록 인장강도는 증가하며 파단신율은 감소함을 보여주고 있는데 이는 ionomer의 일반적인 특성이다.

Fig. 8은 공중합 시간에 따른 cast film의 기계물성을 나타내고 있는데 중합시간이 증가함에 따라 PMA의 함량이 증가하면서 강도 및 파단신율의 감소가 수반됨을 알 수 있다. 또한 ionomer는 nonionomer에 비해 강도가 높고 신율이 낮음을 알 수 있다.

Fig. 9에는 공중합체 조성에 따른 cast film의 $\tan \delta$ 를 나타내었다. PUMI의 함량이 80 \rightarrow 40%로 감소함에 따라 PUMI 연질상의 T_g 가 $-35.8 \rightarrow -46.1^\circ C$ 로 감소함을 볼 수 있다. 이는 PMA 블록 길이가 증가함에 따라 PU경질상과 PMA와의 상용성이 증가하며 PU 연질상과 경질상의 상분리 증가에 따른 결과라 볼 수 있다. 또, PMA의 $-COOH$ 기를 3급 아민으로 중화시키면 PU 경질상과의 interaction의 증가로 연질상의 T_g 가 보다 감소($-40.7 \rightarrow -42^\circ C$)함을 볼 수 있다.

Table 1 Synthetic and characterization of PU-PMA multi-block copolymers and their anionomer^a

PUMI		MA		Time (h)	Triethylamine		Yield ^b (%)	GPC results	
Wt (g)	Wt (%)	Wt (g)	Wt (%)		Wt (g)	% of neutralization		Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn
9	90	1	10	12	-	-	98.42	5.27	2.15
9	90	1	10	12	1.18	100	-	-	-
8	80	2	20	12	-	-	92.97	5.62	2.23
8	80	2	20	12	2.35	100	-	-	-
7	70	3	30	12	-	-	87.36	6.21	2.25
7	70	3	30	12	3.53	100	-	-	-
6	60	4	40	12	-	-	85.63	6.82	2.43
6	60	4	40	12	4.70	100	-	-	-
5	50	5	50	12	-	-	79.89	7.25	2.59
5	50	5	50	12	5.88	100	-	-	-
4	40	6	60	12	-	-	75.63	7.62	2.75
4	40	6	60	12	7.05	100	-	-	-
3	30	7	70	12	-	-	73.62	8.52	2.85
3	30	7	70	12	8.22	100	-	-	-
2	20	8	80	12	-	-	57.84	10.75	3.26
2	20	8	80	12	9.40	100	-	-	-
6	60	4	40	3	-	-	72.21	5.20	2.31
6	60	4	40	3	4.70	100	-	-	-
6	60	4	40	6	-	-	78.47	5.82	2.53
6	60	4	40	6	4.70	100	-	-	-
6	60	4	40	24	-	-	99.42	8.14	2.12
6	60	4	40	24	4.70	100	-	-	-
6	60	4	40	12	1.17	25	-	-	-
6	60	4	40	12	2.35	50	-	-	-
6	60	4	40	12	3.52	75	-	-	-

^aDMF = 52.5 ml.

^bYield = (copolymerized MA)/(MA in feed)

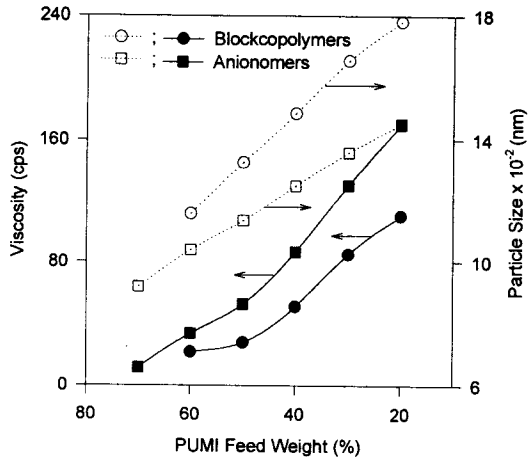


Fig. 2 Effect of PUMI feed ratio on viscosity and particle size of PU-PMA multiblock copolymer and their anionomer dispersions.

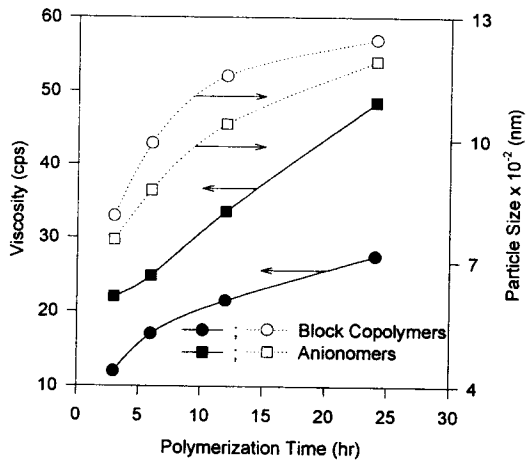


Fig. 3 Effect of time on viscosity and particle size of dispersion of PU-PMA multiblock copolymer and their anionomer dispersions.

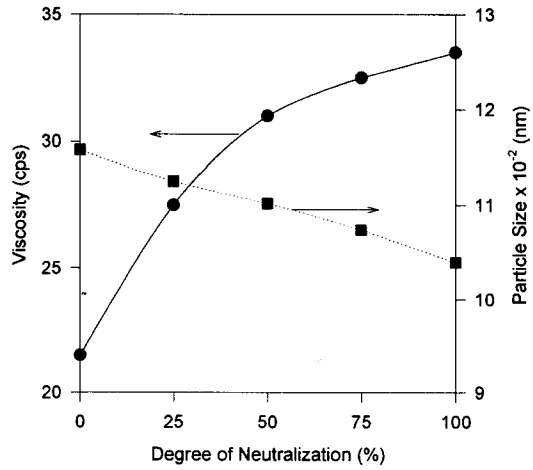


Fig. 4 Effect of degree of neutralization on viscosity and particle size of PU-PMA multiblock copolymer and their anionomer dispersions.

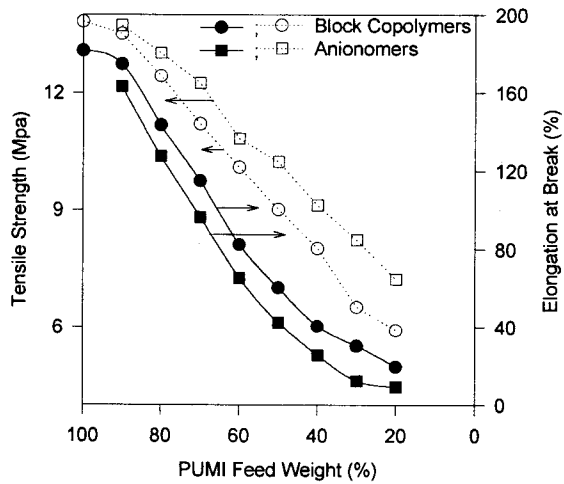


Fig. 5 Effect of PUMI feed ratio on tensile behavior of the films derived from PU-PMA multiblock copolymer and their anionomer dispersion.

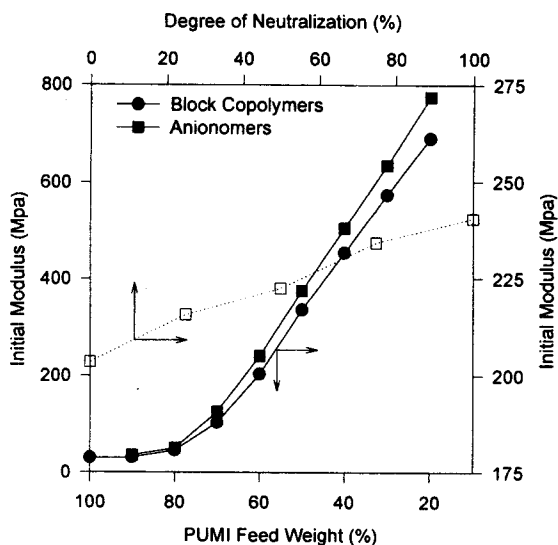


Fig. 6 Effect of PUMI feed ratio and degree of the neutralization on initial modulus of the films derived from PU-PMA multiblock copolymer and their anionomer dispersion.

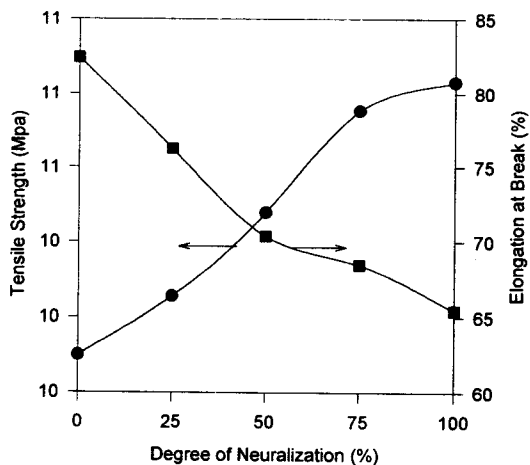


Fig. 7 Effect of degree of neutralization on tensile behavior of the films derived from PU-PMA multiblock copolymer and their anionomer dispersions.

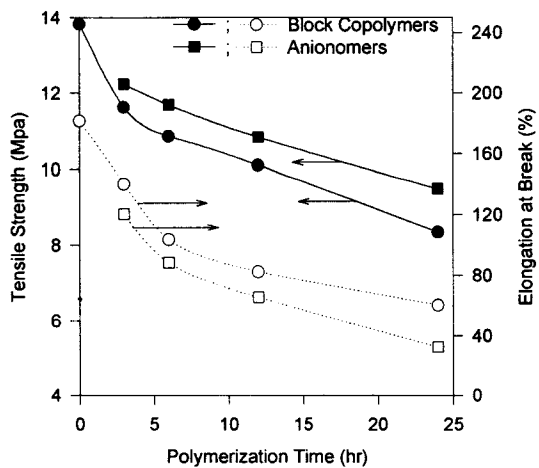


Fig. 8 Effect of polymerization time on tensile behavior of the films derived from PU-PMA multiblock copolymer and their anionomer dispersions.

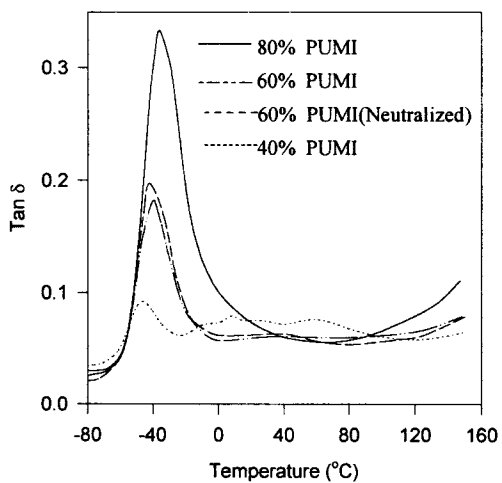


Fig. 9 Temperature-tan δ curves of the films derived from PU-PMA multiblock copolymer dispersions.

3. Polyurethane-Poly(methylmethacrylate) Multiblock Copolymer Dispersions

Table 1에는 PU-PMMA 블록공중합체 합성의 formulation 및 GPC data를, Scheme 1에는 합성 및 분산절차를 나타내었다. PPG($M_n=1000$ g/mole), MDI 및 DMPA를 4구 flask에 주입하고 DBT를 촉매로 70°C에서 반응, NCO말단 prepolymer를 합성하였다. 다음, TPED를 첨가하여 쇄연장시킨 후 TEA로 DMPA의 COOH기를 중화시켜 ionomer화한 후 물을 첨가하여 수분산시켰다. 여기에 MMA를 주입하여 입자내부로 확산시킨 다음 TPED 단위의 주쇄상에서 radical 기구에 따라 MMA를 블록 공중합시켰다.

Fig. 1에는 PU-PMMA 공중합에서의 수율과 평균 분자량과의 관계를 플롯한 것으로 깨끗한 직선이 얻어짐을 볼 수 있으며, 이로부터 공중합 반응이 living radical 기구로 행해짐을 알 수 있다.

Fig. 2에는 위의 공중합 반응에서 반응시간에 따른 입경 및 점도의 변화를 나타내었는데, 입경은 점근적으로 증가하는 경향을, 점도는 점근적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반응시간과 더불어 입경이 증가하는 것은 수상에 투입한 MMA 단량체가 입자 내부로 확산되어 들어온 데 기인하며, 점도가 감소하는 것은 입자의 소수성 증가에 따른 팽윤수의 감소와 이에 따른 수력학적 체적의 감소에 기인한 것으로 보인다.

Fig. 3은 PU macroiniferter(PUMI), PU acrylate(PUA), PU-PMMA 블록 공중합체 및 PU-PMMA in-situ 블렌드의 동적기계적 성질을 나타내고 있다. PUMI 블록 공중합체의 저장 탄성율이 PUA 및 블렌드에 비해 높은 것을 알 수 있다. 또 PUMI의 $T_g(15^\circ\text{C})$ 는 PUA(20°C)에 비해 낮는데 이는 TPED의 강직한 bulky group보다 사슬의 치밀한 충전(PUA)이 보다 내열성을 증대시킴을 알 수 있다. 블록 공중합체 및 in-situ 블렌드에서 PU블록의 T_g 는 각각 40 및 20°C 정도로서 PUMI 및 PUA에 비해 높다. 또, 블록공중합체의 T_g 가 블렌드보다 높은 것은 화학적 결합이 물리적 결합보다 응집력이 강한테 기인한 것으로 보인다. 이는 PMMA의 T_g 가 블렌드보다 블록공중합체에서 보다 낮은 데에서도 알 수 있다.

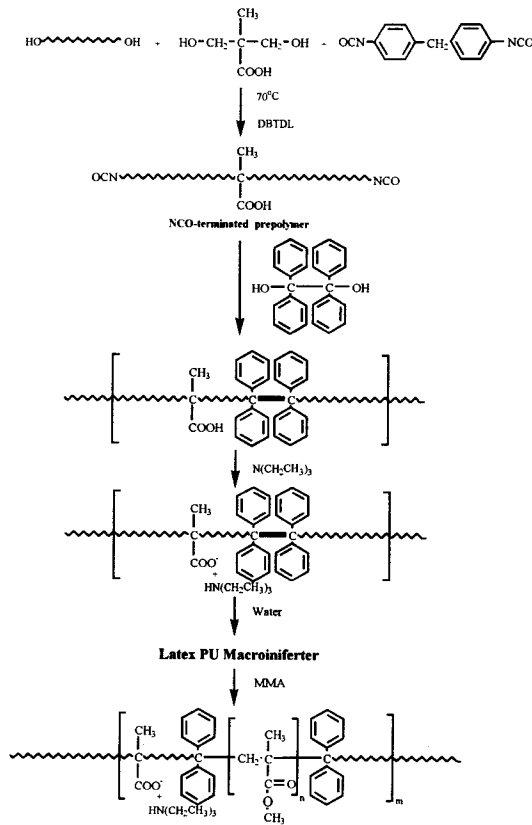
Fig. 4는 중합시간에 따른 PU-PMMA 블록 공중합체의 DSC thermogram이다. PUMI의 T_g 는 반응시간에 무관하게 일정하나 PMMA 블록의 T_g 는 중합시간이 증가함에 따라 증가하는데, 이는 중합이 진행됨에 따라 PMMA 블록의 길이가 길어져 보다 독립성을 유지함을 의미한다.

Fig. 5는 PUMI, PUA, PUMI-PMMA 블록 공중합체 및 PUA-PMMA 블렌드의 인장거동을 나타내고 있다. PUMI는 PUA보다 다소 높은 탄성율과 낮은 파단신율을 나타내는데 이는 TPED의 취성에 기인하며, 블록 공중합체가 블렌드에 비해 훨씬 큰 강도와 인성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 6은 중합시간에 따른 PU-PMMA 블록 공중합체의 인장거동이다. 초기 탄성을, 인장강도가 중합시간이 증가함에 따라 증가하며 중합시간에 따른 물성의 지속적 증가는 공중합이 living radical 기구에 의함을 재확인 해주고 있다.

Table 1 Characterization of PUMI/PMMA Block Copolymer

PUMI		MMA		Time (h)	Yield (%)	GPC Results	
Wt (g)	Wt (%)	Wt (g)	Wt (%)			Mn × 10 ⁻⁴	Mw/Mn
6	60	4	40	0	0	4.82	2.82
6	60	4	40	3	14.2	5.43	2.65
6	60	4	40	6	27.8	6.15	2.52
6	60	4	40	12	51.1	7.3	2.35
6	60	4	40	24	94.5	9.26	2.15



Scheme 1

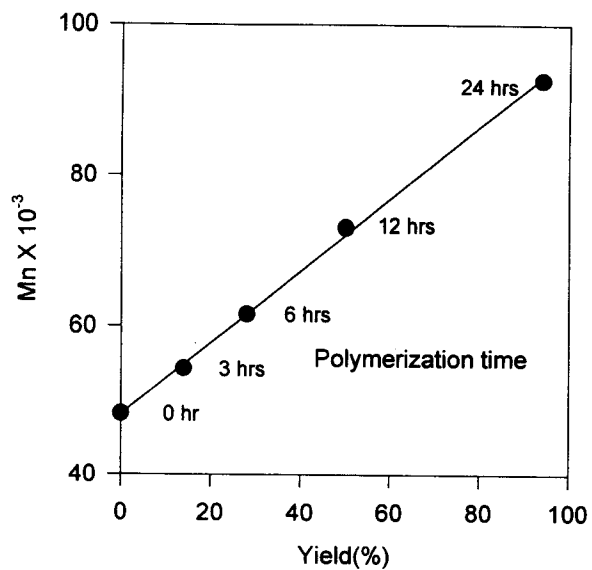


Fig. 1 Polymerization time-yield-Mn relationship for PUMI/PMMA block copolymerization(PUMI/MMA=6/4 by weight).

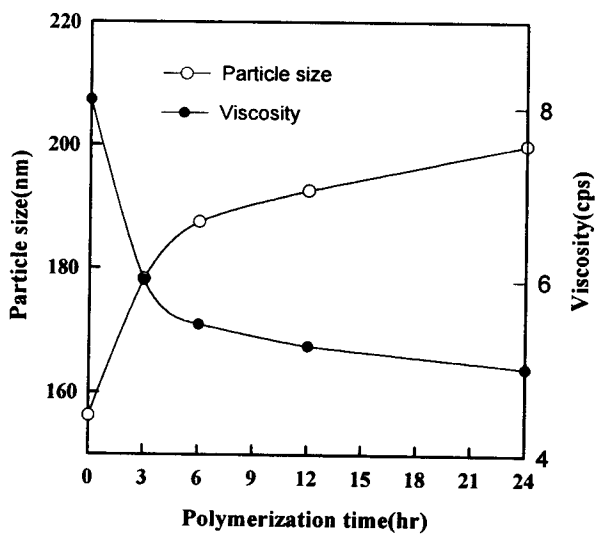


Fig. 2 Effect of polymerization time on particle size and viscosity of PUMI/PMMA block copolymer dispersion.

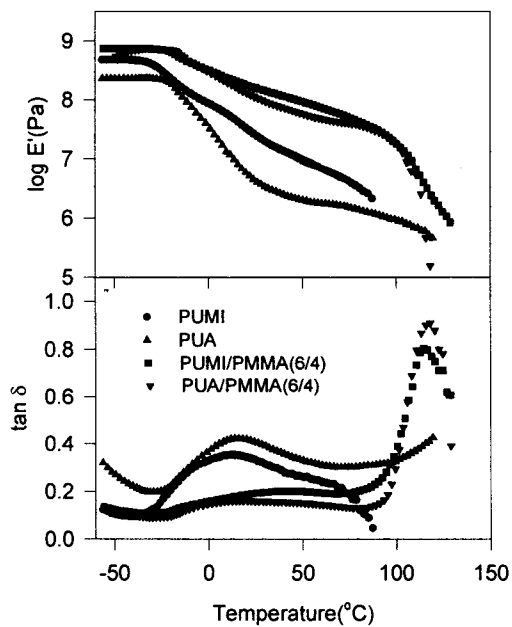


Fig. 3 Storage modulus and $\tan \delta$ of PUMI, PUA, PUMI/PMMA(6/4) copolymer and PUA/PMMA(6/4) in-situ blend dispersions(reaction time; 24hrs).

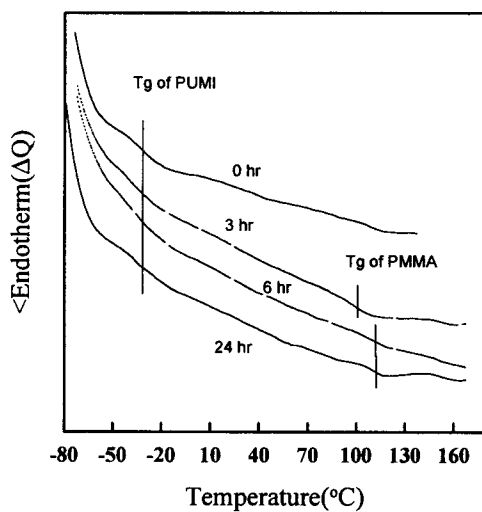


Fig. 4 DSC thermograms of PUMI and PUMI/PMMA block copolymers prepared at various reaction times.

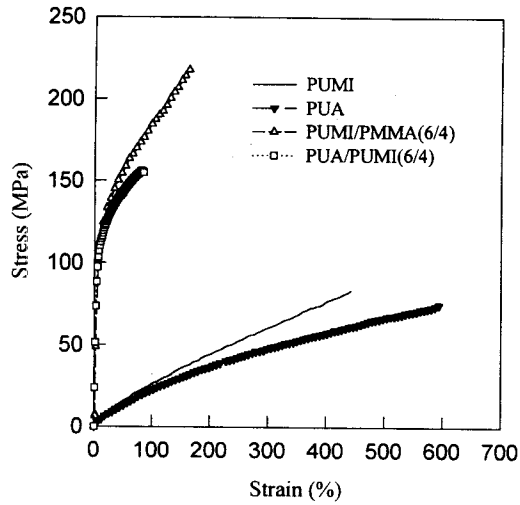


Fig. 5 Stress and strain curves of PUMI, PUA, PUMI/PMMA(6/4) copolymer, and PUA/PMMA(6/4) in-situ blend (reaction time; 24hrs).

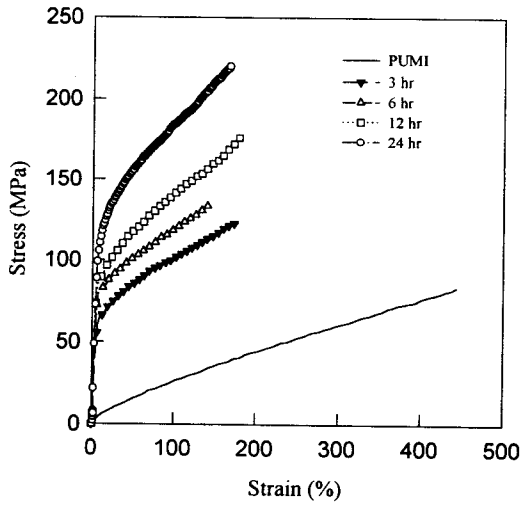


Fig. 6 Stress-strain curves of PUMI/PMMA block copolymer dispersion cast films vs. reaction times.