



공학석사 학위논문

높은 인성을 가지는 폴리우레탄의 자가 치유력을 향상시키기 위한 소 프트 세그먼트 엔지니링 및 다양성 사슬 연장제 도입

2023 년 08 월

서울대학교 대학원

재료공학부 하이브리드 재료전공

최진호

높은 인성을 가지는 폴리우레탄의 자가 치유력을 향상시키기 위한 소프트 세그먼트 엔지니링 및 다양성 사슬 연장제 도입

지도 교수 권 민 상

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함 2023년 06월

최진호의 공학석사 학위논문을 인준함 2023 년 08월

위육	원장_	안 철 희	(인)
부위	원장 _	권 민 상	(인)
위	원_	강 승 균	(인)

초 록

주요어 : 폴리우레탄, 기계적 물성, 자가 치유, Photo-iniferter, 폴리아크릴레이트 폴리올, 세그먼트 엔지니어링

학 번:2021-29757

전 세계적으로 폴리우레탄 시장은 2022년 기준 약 750억 달러 규모 로 추산되고 있다. 매년 그 규모는 4.4% 증가할 것으로 예상된다. 건축, 가구, 자동차, 전자기기, 패키징, 신발 등 많은 분야에 활용이 되고 있다. 따라서, 폴리우레탄에 대한 활발한 연구가 진행되고 있는데, 그 중에서 도 최근 가장 많은 관심을 두고 있는 분야는 자가 치유가 가능한 폴리우 레탄이다. 자가 치유가 가능한 폴리우레탄이 가지는 성질은 의료 및 전 자기기 등 많은 분야에서 활용이 가능하며, 많은 이점을 가진다.

다만, 현재 출간된 논문들에 의하면 아직 상온에서 완전하게 치유가 되 면서 충분한 인성(toughness)을 가지는 물질은 보고된 바가 없다. 이는 폴리우레탄의 성질에 따라서 당연한 결과라고 볼 수 있다.

자가 치유가 잘 되기 위해서는 폴리우레탄 고분자 사슬이 이동성을 가 지는 환경이 되어야 한다. 이는 유리전이온도, 고분자의 상분리, 사슬간 의 상호작용 등의 요소가 고려되어야 한다. 하지만 일반적인 폴리우레탄 의 경우 낮은 유리전이온도를 가지는 소프트 세그먼트를 사용하게 되면 이동성을 향상시킬 수 있는데 반해서 강한 인성을 가지지 못하는 상충 관계가 명확하다. 현재 출간된 논문들은 그 상충 관계에서 만들 수 있는 최선의 조합을 통해 조금 더 향상된 물성으로 자가 치유 폴리우레탄에 대한 우수성을 입증하고 있다. 따라서, 상온 조건에서 자가 치유가 가능 한 폴리우레탄을 만들기 위해서는 이러한 관계를 타개할 수 있는 전략이 필요하다.

본 연구에서는 상온에서 자가 치유가 가능하면서, 충분한 인성 (toughness)을 가지는 폴리우레탄을 만들기 위해 다양한 시도를 했고, 그에 대한 해결책을 제시하고자 한다. 우선, 기본적인 폴리우레탄의 성 질에 대해 파악하기 위해 많은 폴리우레탄을 합성하면서 사용하는 세그 먼트의 구조적 영향에 따라 어떠한 기계적 물성을 가지는지 알게 되었고, 각각의 세그먼트를 1가지 종류만 사용했을 경우 일반적으로 사용되는 폴리우레탄의 탄성을 가지지 못하는 것을 파악했다. 그 후 사슬 연장제 를 사용하여 하드 세그먼트의 비율이 향상되면, 충분히 단단한 기계적 물성을 가지는 것을 확인했다. 본 연구의 핵심 전략인 Photo-iniferter 중합을 이용하여 제작한 폴리아크릴레이트 폴리올을 소프트 세그먼트에 도입하여 이 상충 관계를 개선할 수 있는 현상을 발견하게 되었고, 일반 적인 폴리우레탄과는 다른 기계적 물성 및 자가 치유 능력의 변화를 볼 수 있게 되었다. 이를 바탕으로 기존에는 존재하지 않던 새로운 종류의 폴리우레탄을 합 성할 수 있을 것이라는 확신을 가지고, 다양성 사슬 연장제를 도입하여 충분한 인성(toughness)과 상온 조건에서 자가 치유를 할 수 있는 폴리 우레탄에 대한 연구를 진행할 수 있었다. 이는 소프트 세그먼트를 엔지 니어링하는 새로운 방법을 제시할 수 있는 연구가 될 것으로 생각되며, 폴리아크릴레이트 폴리올에 원하는 기능기를 가지는 단량체를 도입하여 다양한 물성을 가질 수 있는 가능성을 시사할 것으로 생각한다. 이후 연 구에서는 이러한 다양한 아크릴레이트 단량체를 활용하여 여러 활용처에 사용이 될 수 있는 자가 치유 폴리우레탄을 만들고자 한다. 목 차

초 록

제 1 장 서 론
제 2 장 연구의 전략
제 3 장 결과 및 논의 12 3.1 폴리우레탄의 기본적 성질 파악 12 3.1.1 하이드록시 말단의 CTA 합성 12 3.1.2 폴리우레탄의 구조별 물성 15 3.1.3 폴리우레탄의 구조적 특성 선택 17 3.1.4 사슬 연장제 도입 19 3.1.5 폴리아크릴레이트 폴리올 도입 21
3.2 소프트 세그먼트 엔지니어링 및 사슬 연장제 효과
제 4 장 결 론
4.2 연구의 확장성
참고문헌42
Abstract

표 목차

[표	1]	폴리아	크릴레이트	폴리올	기반	폴리우레탄9	의 분자량,	PDI
								23
[표	2]	소프트	세그먼트	치환을 특	통한 스	·크리닝		28

그림 목차

[그림 1] 폴리우레탄의 개요 및 다양한 종류의 폴리올과 다이아이	
소사이아네이트1	
[그림 2] 폴리우레탄의 하드와 소프트 세그먼트 구조	
[그림 3] 그랜드 뷰 리서치에 따른 폴리우레탄 시장의 동향 2	
[그림 4] 자가 치유 메커니즘의 세대별 특징	
[그릮 5] Universal testing machine 및 기계적 물성 측정용 시포	1
규격	-
[7림 6] 자가 치유력 평가를 위한 시평 준비 5	
[그림 7] One pot 1 step reaction for polyurethane 6	
[그립 8] One pot 2 step reaction for polyurethane 6	
[그림 0] 프리우레타 픽를 제자 및 거주 과정 7	
[그리 0] 일어 내 안 일이 세가 못 만도 아 0	1
니즘 7	1
[7립 11] 여색이동반응제(CTA)의 가역반응 8	
[그림 11] 현쇄이동반은제(CTA)를 이용하 아크릴레이트 고부ス	Լ
하서 8	1
[기리 13] CDTPA르 토하 다야하 아그리레이트 고부자 하서 2]
고 [그 [10] CD II M일 이번 다이는 그 전에 나스 고 전에 밥이 된 것이 밥이 없다. 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이 이	1
기	1-
서 과저 10	3
[구리 15] 리아치 과는기로 기기는 포크하그린페하는 포크역	,
[그럼 15] 다양한 전공기를 가지는 물다야크릴데이드 물니릴	Ē
$(D_{a} _{res} a_{res} _{a} b_{a} c_{res} _{res}) $	
(Polyacrylate polyol)	
(Polyacrylate polyol)11 [그림 16] Trithiocarbonate-diol(TTC-OH) 합성 과정12	
(Polyacrylate polyol)	
(Polyacrylate polyol) 11 [그림 16] Trithiocarbonate-diol(TTC-OH) 합성 과정12 [그림 17] 1번 물질 ¹ H NMR data	
(Polyacrylate polyol) 11 [그림 16] Trithiocarbonate-diol(TTC-OH) 합성 과정12 [그림 17] 1번 물질 ¹ H NMR data	
(Polyacrylate polyol) 11 [그림 16] Trithiocarbonate-diol(TTC-OH) 합성 과정 12 [그림 17] 1번 물질 ¹ H NMR data 13 [그림 18] 2번 물질 ¹ H NMR data 13 [그림 19] 3번 물질 ¹ H NMR data 14 [그림 20] 4번 물질 ¹ H NMR data 14	
(Polyacrylate polyol) 11 [그림 16] Trithiocarbonate-diol(TTC-OH) 합성 과정 12 [그림 17] 1번 물질 ¹ H NMR data 13 [그림 18] 2번 물질 ¹ H NMR data 13 [그림 19] 3번 물질 ¹ H NMR data 14 [그림 20] 4번 물질 ¹ H NMR data 14 [그림 21] 5번 물질 ¹ H NMR data 15	
(Polyacrylate polyol) 11 [그림 16] Trithiocarbonate-diol(TTC-OH) 합성 과정 12 [그림 17] 1번 물질 ¹ H NMR data 13 [그림 18] 2번 물질 ¹ H NMR data 13 [그림 19] 3번 물질 ¹ H NMR data 13 [그림 19] 3번 물질 ¹ H NMR data 14 [그림 20] 4번 물질 ¹ H NMR data 14 [그림 21] 5번 물질 ¹ H NMR data 15 [그림 22] 폴리우레탄 합성에 사용된 폴리올 및 다이아이소사이 14]

[그릮 23] 다이아이소사이아네이트에 따른 기계적 물성17 [그림 24] 폴리올과 다이아이소사이아네이트 구조 및 특징....18 [그림 25] 폴리우레탄 하드 세그먼트의 무게 비율에 따른 상 분 리......19 [그림 26] 기존의 폴리우레탄 합성 방법 20 [그림 27] 사슬 연장제 도입 폴리우레탄 합성 방법 20 [그림 29] 폴리아크릴레이트 폴리올을 소프트 세그먼트로 도입 [그림 30] Poly(butyl)acrylate polyol 기반의 폴리우레탄의 ¹H [그림 31] Polymethylmethacrylate polyol 기반의 폴리우레탄 [그림 32] Polv(cyclohexyl)acrylate polyol 기반의 폴리우레탄 [그림 33] Poly(butyl, methyl) acrylate polyol 기반의 폴리우레 [그림 34] Poly(butyl) acrylate, acrylic acid polyol 기반의 폴리 [그림 35] 폴리아크릴레이트 폴리올 기반의 폴리우레탄 GPC [그림 36] 폴리우레탄의 탄성을 가지지 못하는 필름의 모습..27 [그림 37] 폴리아크릴레이트 폴리올 도입의 새로운 전략....... 28 [그림 38] 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올 5mol % 도입시 효과. [그림 39] 기존의 폴리우레탄 상충 관계를 벗어난 기계적 물성 [그림 40] (좌) 광학 현미경을 통한 스크레치 회복력 확인 (우) 60℃에서 세 가지 폴리우레탄의 Stress relaxation 값 비교 [그림 41] 상온에서 자가 치유가 가능한 폴리우레탄의 합성 과정 [그림 44] DBTDL 촉매와 DABCO 촉매의 비교 실험 GPC data [그림 45] DBTDL로 만든 폴리우레탄의 ¹H NMR data...........34 [그림 47] Disulfide기 사슬 연장제가 도입된 폴리우레탄 합성

[그림 48] Disulfide기 사슬 연장제가 도입된 폴리우레탄의	기계
적 물성 및 자가 치유력	36
[그림 49] Dimethylglyoxime 사슬 연장제가 도입된 폴리우	레탄
합성	37
[그림 50] Dimethylglyoxime 사슬 연장제가 도입된 폴리우	레탄
과 PBA 5mol % 치환 이후 기계적 물성 및 자가 치유력	37
[그림 51] 소프트 세그먼트 가교 결합을 이용 기계적 물성	향상
	39
[그림 52] 가교 결합을 통해 패턴이 생긴 폴리우레탄	40
[그림 53] 소수성 단량체를 이용한 폴리우레탄	40
[그림 54] 폴리우레탄의 표면 에너지 감소	41

제1장서 론

1.1 폴리우레탄 개념 및 시장 동향

폴리우레탄은 양 말단이 알코올기인 폴리올과 양 말단이 아이소사이 아네이트기인 다이아이소사이아네이트 두 물질의 -OH기와 -NCO기가 결합하여 우레탄기를 형성하게 되어 만들어진 하나의 물질을 폴리 우레탄이라고 한다. 따라서, 합성 메커니즘에 의해 폴리올과 다이아이 소사이아네이트는 1:1 비율로 도입이 되어야 한다^①.

폴리올의 종류는 구조에 따라서 Ester, Ether, Carbonate가 존재하며, 다이아이소사이아네이트 역시 구조에 따라서 MDI, IPDI, HDI, HMDI, XDI, TDI, PPDI 등 다양하게 존재한다[그림 1.].



* MDI = 4,4'-Methylene diphenyl isocyanate * IPDI = Isophorone diisocyanate

* HDI = Hexamethylene diisocyanate * HMDI = 4,4'-Methylene-bis(cyclohexyl isocyanate)

* XDI = m-Xylylene Diisocyanate * TDI = Toluene diisocyanate * PPDI = 1,4-Phenylene diisocyanate

그림 1.폴리우레탄의 개요 및 다양한 종류의 폴리올과 다이아이소사이아네이트

폴리우레탄의 구조는 폴리올과 같은 긴 사슬에 의해 형성되는 소프트 세그먼트와 우레탄 결합을 통해 만들어지는 하드 세그먼트로

^① Prog. Polym. Sci., Vol. 16, 695-836, 1991

나뉜다[그림 2.]. 소프트 세그먼트는 폴리우레탄 내부의 이동성, 초기 모듈러스, 탄성구간을 결정할 수 있는 부분이고, 하드 세그먼트는 도메인간 상호작용을 가져 전체적으로 폴리우레탄의 최대 응력, 인장시 단단해지는 정도를 결정하는 부분이다.



그림 2.폴리우레탄의 하드와 소프트 세그먼트 구조

폴리우레탄의 시장 동향을 살펴보면, 전 세계적으로 2022년 기준 75.2백만 달러에 육박하는 큰 산업임을 알 수 있으며, 2023년부터 2030년까지 약 연 3.6%의 성장률이 예상되는 유망한 산업임을 알 수 있다[그림 3.].



그림 3.그랜드 뷰 리서치에 따른 폴리우레탄 시장의 동향

1.2 자가 치유의 메커니즘

자가 치유 고분자에 대한 연구는 2000년대 초반을 기점으로 현재까지 약 4개의 세대를 거쳐서 진행되고 있다[그림 4.].

1세대의 경우 외적인 요소를 통해 치유를 하는 방법으로 폴리우레탄 매트릭스 내부에 치유를 유도하는 물질을 가지는 캡슐을 분포시켜서 폴리우레탄에 손상이 생겼을 때, 캡슐이 터지면서 치유를 유도하는 물질이 분비되어 이를 통해 손상을 복구하는 방법이다. 다만, 이 방법의 한계점으로는 캡슐을 통한 치유이므로 1회성에 그칠 수 있다는 점이다.

2세대의 경우 1세대와는 반대로 내적인 요소를 통해 치유를 하는 방법으로 가역적인 결합 교환을 통해 치유를 하는 방법이다. 이는 1세대의 한계를 극복하기 위한 전략으로 다회성으로 치유가 가능한 방법이다. 하지만 2세대의 한계점은 치유할 수 있는 정도가 한정되어 있다는 점과 더불어 폴리우레탄의 물질 특성상 물성의 상충 관계를 뛰어넘기 어렵다는 점이 있다.

3세대의 경우 폴리우레탄 매트릭스 내에 관 형태의 네트워크 구조를 도입하여 치유를 유도하는 방식이다. 이는 관 형태의 네트워크를 매트릭스 내부에 가지므로, 다양한 응용처에 활용되기 어렵다는 단점이 있다.

4세대의 경우 2세대의 시스템을 확장시킨 방법으로 내적인 요소를 2가지 이상 사용하여 폴리우레탄 내부에서 치유를 유도하는 여러 가지 결합을 도입하여, 다양한 결합을 통해서 빠르면서 치유력을 향상시키는 방법으로 발전된 방법이다. 물론 폴리우레탄의 기계적 물성의 상충 관계를 완전히 극복하진 못했지만, 앞선 세대들의 자가 치유 폴리우레탄 보다 훨씬 좋은 기계적 물성과 치유력이 높기 때문에 현재 많은 연구들이 4세대의 방법으로 이루어지고 있다.



그림 4.자가 치유 메커니즘의 세대별 특징

내적인 요소의 종류는 공유 결합형이 있고, 비공유 결합 형이 있다. 공유 결합형의 경우 disulfide, imine, diels-alder, transesterifiaction, ditelluride, diselenide, boron-based, alkoxyamine, oximecarbamate, urea 등이 주로 이용되며, 비공유 결합형의 경우 van der waals, $\pi - \pi$ stacking, dipole-dipole interactions, hydrogen bond, ionic interactions, metal-ligand coordination, host-guest interactions, shape memory 등이 이용된다².

1.3 폴리우레탄 탄성체의 중요성

이렇게 다양한 결합을 통해 자가 치유를 할 수 있도록 구조를 설계하기에 용이하여 현재 자가 치유 물질로서 폴리우레탄이 각광받고 있으며, 사용되는 폴리올이나 다이아이소사이아네이트의 구조를 통해 기계적 물성을 원하는 대로 만들 수 있기 때문에 강점을 가진다.

1.4 폴리우레탄 기계적 물성 측정

폴리우레탄 탄성체의 기계적 물성 및 자가 치유력을 측정하기 위해서 Universal testing machine(UTM)을 사용하며, 샘플은 다음과 같이 준비한다[그림 5.].



그림 5.Universal testing machine 및 기계적 물성 측정용 시편 규격

[©] Mater. Horiz., 2020, 7, 2882-2902

American Society for Testing and Materials (ASTM) D412 tesile 기준에 따르면, Dog bone 형태의 시편으로 시험을 하는 것이 표준이다. 이는 UTM의 시편을 잡는 부분에서의 응력을 고려할 때, 측정하고자 하는 부분에 걸리는 힘을 고르게 분산하여 최대한 정확한 물질의 기계적 물성을 측정하는 방법이다. 다만, 시편을 Dog bone 형태로 만들기가 매우 까다로우며, 측정하는 시편의 개수를 늘려 평균치를 고려하면 엄청나게 기계적 물성의 차이가 나타나지 않기 때문에 편의성을 고려하여 직사각형 형태의 시편을 사용하여 측정하는 것이 공공연하게 통용되었다. 따라서 시편은 직사각형 형태로 제작하였으며, 시편을 붙잡는 부분을 각각 위, 아래로 10mm, 측정부를 10mm로 하여 총 세로 길이 30mm이며 가로 폭은 5mm이고, 두께는 약 0.15-0.20mm로 제작하여 기계적 물성을 파악하였다.

자가 치유력에 대한 평가 방법 및 지표는 다음 [그림 6.]과 같이 직사각형 형태의 시편을 반으로 잘라낸 후 잘린 단면을 그대로 붙게 만들어 특정 조건이 지난 이후에 붙은 시편의 기계적 물성을 측정하는 방법으로 사용하였고, 이에 대한 평가 지표는 Stress(MPa)와 Strain(%)이 자르지 않은 시편과 비교하였을 때 얼마나 회복이 되었는지를 자가 치유력의 효율로 정의하여 이를 사용하였다.



그림 6.자가 치유력 평가를 위한 시편 준비

1.5 폴리우레탄 합성 및 필름 제작

폴리우레탄 합성 방법은 용매를 이용한 중합을 사용했다. 폴리우레탄 합성에 사슬 연장제의 도입이 없는 경우, 1 step으로 반응이 진행되는 것을 나타낸다[그림 7.]. 용매와 촉매, 반응을 촉진하는 열이 존재하는 상황에서 폴리올과 다이아이소사이아네이트 1대1 당량으로 반응이 진행되어 폴리우레탄을 만들어 낸다.



그림 7.One pot 1 step reaction for polyurethane

[그림 8.]은 폴리우레탄 합성에 사슬 연장제의 도입이 있는 경우, 2 step 반응으로 프리폴리머를 합성한 이후에 사슬 연장제를 도입하여 폴리우레탄 사슬을 연장하는 과정을 1개의 플라스크에서 진행하는 것을 나타낸다. 프리폴리머는 1당량의 폴리올과 2당량 혹은 3당량의 다이아이소사이아네이트가 결합하여 -NCO기를 말단으로 하는 고분자이며, 사슬 연장제를 1당량 혹은 2당량 첨가하여 반응을 진행시켜 폴리우레탄을 만들어 낸다.



그림 8.One pot 2 step reaction for polyurethane

반응이 끝난 플라스크에서 용매에 녹아 있는 상태의 폴리우레탄 고분자를 바이알로 옮겨 보관한 뒤 기계적 물성을 측정하기 위한 폴리우레탄 필름을 만들기 위해서는 2번의 건조 과정을 거친다. 첫 번째는 바이알에 있는 폴리우레탄 용액을 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE) 원형 틀에 기포가 생기지 않도록 잘 담아내어 실온에서 약 24시간 정도의 용매 건조 과정을 진행하고, 이후 60도의 진공 오븐에서 잔량의 용매를 건조하기 위해 약 24시간 정도 추가로 건조한다[그림 9.].



그림 9.폴리우레탄 필름 제작 및 건조 과정

제 2 장 연구의 전략

2.1 Photo-iniferter 중합

본 연구의 전략에 대한 소개를 하자면, 권민상 교수 연구실에서 가능한 가장 큰 장점은 제어 라디칼 중합인 Photo-iniferter 중합을 통해서 PDI가 1에 가까운 고분자를 중합할 수 있다. 또한 잘 정의된 고분자를 만들 수 있는데 이는 정확하게 원하는 고분자를 만들며, 양 말단이 정확하게 유지가 되는 것이 포함된다[그림 10-12.].

Direct photolysis (Spontaneous reversible coupling)



• Reversible chain transfer (Degenerative chain transfer)



그림 11.연쇄이동반응제(CTA)의 가역반응

Synthesis scheme of well-defined acrylate polymer



그림 12.연쇄이동반응제(CTA)를 이용한 아크릴레이트 고분자 합성

연쇄이동반응제(CTA)의 한 종류인 CDPTA(4-Cyano-4-[(dode cylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoicacid)의 광분해 이후 가역반응을 통해 아크릴레이트 단량체를 고분자로 만드는 것으로 잘 정의된 고분자를 만들어 보았고, 양 말단이 유지되고 원하는 분자량의 아크릴 레이트 고분자를 만들 수 있음을 확인하였다³[그림 13.].

Synthesis of well-defined acrylate polymer (CDTPA chain transfer agent)



³ ChemRxiv (DOI: https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/articledetails/63e0a6ac45d4b84aaea18969



그림 13.CDTPA를 통한 다양한 아크릴레이트 고분자 합성 결과

앞선 결과를 통해 잘 정의된 아크릴레이트 고분자의 양 말단을 -OH기로 개질하여 합성한다면, 충분히 다양한 관능기를 가지는 아크릴레이트 고분자를 소프트 세그먼트로 적용할 수 있을 것이라는 생각을 할 수 있었다. 따라서 CDTPA의 양 말단을 개질하여, 폴리우레탄 합성에 적용할 수 있도록 새로운 연쇄이동반응제(CTA)를 합성하였다[그림 14.].

Modify the chain transfer agent (Hydorxyl terminate)







그림 14.양 말단이 -OH기로 끝나는 연쇄이동반응제(CTA) 합성 과정

2.2 소프트 세그먼트 엔지니어링

양 말단이 -OH기인 연쇄사슬이동제(CTA)를 합성하여 Photoiniferter 중합을 이용해 다양한 아크릴레이트 단량체를 도입하였다. 관능기에 따라서 유리전이온도(Tg)가 낮은 특성을 가지는 단량체를 통해 만들어진 폴리아크릴레이트 폴리올(Polyacrylatye polyol)의 경우 고분자 전체의 유리전이온도(Tg)를 낮추어 내부의 이동성을 향상 시키는 역할을 수행 할 것으로 예상되며, 여러 가지 단량체를 도입하여 폴리아크릴레이트 폴리올(Polyacrylatye polyol)을 만들 경우 각각의 관능기가 가지는 성질을 도입할 수 있으며, 친수성 혹은 소수성을 도입할 수 있고, 소프트 세그먼트 내부에서 빛을 통한 가교를 할 수 있도록 개시제 역할을 하는 관능기를 넣어 가교를 통해 더 단단한 폴리우레탄을 만들 수 있다[그림 15.].

이러한 특성을 이용하고자 소프트 세그먼트에 폴리아크릴레이트

폴리올을 도입하면, 기존에 사용하던 소프트 세그먼트에서 관측할 수 없었던 특이한 현상 혹은 극적인 기계적 물성 향상 등 새로운 종류의 폴리우레탄 고분자를 만들 수 있을 것으로 예상하였다. 결과적으로 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올(Poly(butyl)acrylate polyol)을 이용하여 기존에 볼 수 없었던 폴리우레탄의 물성 변화를 관찰할 수 있었고, 폴리우레탄의 상충관계를 타개할 수 있는 전략으로서 가능성을 확인하였다. 관련 내용은 다음 장인 결과 및 논의에서 다루게 될 것이다.

Synthesis of polyacrylate polyol



그림 15.다양한 관능기를 가지는 폴리아크릴레이트 폴리올(Polyacrylate polyol)

제 3 장 결과 및 논의

3.1 폴리우레탄의 기본적 성질 파악

3.1.1 하이드록시 말단의 CTA 합성

앞선 전략을 달성하기 위해 연쇄이동반응제(CTA)의 개질이 필요하였다. 기존의 연쇄이동반응제(CTA)와 다른 양 말단이 -OH기인 연쇄이동반응제(CTA)가 필요하므로 가장 처음으로 이를 합성하는 과정을 진행하였다. 합성의 유무는 각각 5개의 단계별로 ¹H NMR(Nuclear Magnetic Resonance)을 측정 및 분석하여 구조적 특성을 파악하고, 불순물 존재 등을 확인하여 각 단계를 마쳤다. 결과적으로 양 말단이 -OH기인 연쇄이동반응제(CTA)인 Trithiocarbonate-diol(TTC-OH) 연쇄이동반응제(CTA) 합성에 성공하였고, 이를 이용하여 다음 단계인 폴리아크릴레이트 폴리올 (Polyacrylate polyol)을 Photo-iniferter 중합을 통해 만들 수 있는 환경을 만들 수 있었다[그림 17-21].









그림 18.2번 물질 ¹H NMR data











그림 21.5번 물질(TTC-OH) ¹H NMR data

3.1.2 폴리우레탄의 구조별 물성

폴리아크릴레이트 폴리올(Polyacrylate polyol)을 폴리우레탄의 소프트 세그먼트로 사용하기 이전에 기본적인 폴리우레탄의 물성을 파악하고자 다양한 폴리올과 다이아이소사이아네이트를 적용했을 때의 기계적 물성을 측정하고, 구조별 특성을 공부하였다^{④⑤}. [그림 22.]에 나타나듯 PTMEG, PPG, PCL 세 가지의 폴리올과 MDI, HMDI, TDI, PPDI, HDI, IPDI 여섯 가지의 다이아이소사이아네이트를 사용하여 각각의 특성이 어떻게 폴리우레탄이 되었을 때 기계적 물성에 작용하는 정도를 파악하고, 이에 대해 이해할 수 있었다[그림 23.].

^④ J Polym Res (2020) 27: 140

⁵ Ind. Eng. Chem. Res. 2020, 59, 10, 4483–4492

• Synthesis scheme of PU



* PTMEG = Polytetramethylene ether glycol * PPG = Polypropylene glycol * PCL = Polycaprolactone diol 그림 22.폴리우레탄 합성에 사용된 폴리올 및 다이아이소사이아네이트

Mechanical property



그림 23.다이아이소사이아네이트에 따른 기계적 물성

3.1.3 폴리우레탄의 구조적 특성 선택

폴리우레탄 내부에서 자가 치유가 가능하기 위해서는 고분자 자체적으로 이동성이 높아 사슬이 결합을 다시 이루는 것이 핵심이다. 즉, 유리전이온도(Tg)가 낮아 사슬의 이동성이 높으면 비교적 낮은 온도 혹은 외부 자극에도 고분자 사슬이 재결합을 할 수 있는 것이다. 따라서, 이런 특성을 위해 자가 치유가 가능한 폴리우레탄을 합성하기 위해 폴리올과 다이아이소사이아네이트를 선정하여 기본 구조로 설정하고, 기계적 물성과 자가 치유 효율을 높이기 위해 실험을 진행하였다.

우선, 폴리올의 경우 PCL은 폴리에스터로 기본적으로 수소결합을 많이 하는 특성을 가지므로 소프트 세그먼트끼리 상호작용이 강해 결정을 많이 형성하는데 이를 소프트 세그먼트로 사용하여 폴리우레탄을 합성하는 경우 만들어진 고분자가 굉장히 딱딱한 물성을 가지므로 탄성을 가지기 힘들다는 점에 있어서 자가 치유와는 거리가 멀다. PPG는 사슬 중간에 있는 메틸기의 영향으로 입체 장해(Steric hindrance)를 가지며, 그로 인해 소프트 세그먼트끼리의 상호작용이 적어 상당히 흐르는 특성을 가지고 낮은 유리전이온도(Tg)를 나타낸다. 폴리우레탄으로 만들 경우 탄성을 가지기 힘든 껌과 같은 물성을 가지므로 탄성체로서 의미를 가지기 힘들다는 점이 있다. PTMEG는 PPG의 탄성체로서의 단점을 보완하면서도 긴 사슬에 의해서 유연성을 가지고, 적절한 소프트 세그먼트끼리의 상호작용이 있어 자가 치유 폴리우레탄에 적합한 폴리올로 생각이 되어 이를 선택하게 되었다[그림 24.].

다이아이소사이아네이트의 경우 앞선 실험에서 기계적 물성은 PPDI, HDI를 사용했을 때, 높게 측정되었다. 하지만 다양한 참고문헌의 폴리우레탄 합성 과정을 살펴보면, 자가 치유가 가능한 폴리우레탄의 경우 IPDI를 사용하는 것을 알았다. PTMEG에 IPDI를 각각 1대1 비율로 합성하여 만드는 폴리우레탄은 탄성을 전혀 보이지 않는 기계적 물성을 볼 수 있는데, 대부분 이를 극복하기 위해서 사슬 연장제를 사용한다. 굳이 이러한 조합을 선택하는 이유는 IPDI의 불균일한 구조적 특성 때문에 폴리우레탄 내부의 이동성이 향상되기 때문에 자가 치유가 가능한 폴리우레탄을 만드는데 기본적인 구조로 채택되고 있다.



그림 24.폴리올과 다이아이소사이아네이트 구조 및 특징

다이아이소사이아네이트의 경우 앞선 실험에서 기계적 물성은 PPDI, HDI를 사용했을 때 높게 측정되었지만, 참고문헌들이 IPDI를 사용하는 이유에 대해 명확하게 알아보기 위해 관련된 정보를 얻고자 사슬 연장제의 사용 이유를 서술한 논문을 알아보았다[그림 25.].



그림 25.폴리우레탄 하드 세그먼트의 무게 비율에 따른 상 분리

위와 같이 폴리우레탄에는 상 분리라는 것이 존재한다. 상 분리는 두 가지 이상의 상이나 영역이 존재할 때, 서로의 상이 분리되는 것을 의미한다. 폴리우레탄은 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트 두 가지로 상이 분리될 수 있다. 하드 세그먼트의 경우 많은 수소결합으로 인해 물리적 가교가 이루어져 단단한 성질을 가지며, 기계적 물성에서 Stress(MPa)의 최대치를 결정하는 부분이다. 소프트 세그먼트의 경우 수소결합이 적고, 사슬이 길어 유연한 성질을 가지고, 기계적 물성에서 Strain(%)과 관련이 크다.

하드 세그먼트의 무게 비율이 증가할수록 상 분리가 명확하게 나타나며, 그로 인해 Stress는 올라가고 Strain이 짧아지는 기계적 물성의 변화가 나타나는데, 이를 이용하여 사슬 연장제를 사용하게 되면 IPDI를 사용하더라도 하드 세그먼트 무게 비율을 높여 기계적 물성을 향상시키고 자가 치유력도 가질 수 있는 폴리우레탄을 만들 수 있다는 전략을 사용하는 것으로 판단하였다⁶.

따라서, 사슬 연장제 도입의 중요성을 알게 되었고 이를 통해 높은 기계적 물성과 자가 치유력 향상도 가능할 것으로 예상되었다.

3.1.4 사슬 연장제 도입

사슬 연장제 도입의 효과를 직접적으로 확인해보기 위해서 기존의

[©] POLYMER, 1982, Vol 23, July (Suppl.)

합성 방법으로 만든 사슬 연장제가 없는 폴리우레탄과 사슬 연장제를 도입하여 합성하는 방법으로 만든 폴리우레탄의 기계적 물성을 비교하는 실험을 진행하였다[그림 26-27.].



그림 27.사슬 연장제 도입 폴리우레탄 합성 방법

기존 방법은 폴리올인 PTMEG와 IPDI를 1대1 비율로 반응하여 폴리우레탄을 합성하는 방법이고, 사슬 연장제를 도입하는 방법은 폴리올인 PTMEG와 사슬 연장제로 사용되는 Ethylene glycol(EG)를 합쳐서 IPDI의 비율과 동일한 당량으로 넣어 합성하는 방법이다.

사슬 연장제를 도입하는 방법은 앞서 서론에서 언급했듯이 2 step 반응으로 PTMEG 1당량과 IPDI 3당량을 반응시킨 이후, 2당량의 사슬 연장제를 도입하여 폴리우레탄을 합성하는 방법을 사용하였다. 결과적으로 기계적 물성을 비교하였을 때 사슬 연장제의 도입으로 하드 세그먼트의 무게 비율이 많아지면서, 엄청난 차이를 가진다는 것을 알 수 있었다[그림 28.].

이 실험을 통해서 사슬 연장제의 중요성을 알게 되었고, 높은 인성을 가지며 상온에서 자가 치유가 가능한 폴리우레탄 중합에 기본적인 시스템을 잘 구축할 수 있었다.



Better Mechanical property

When the chain extender is added the mechanical properties are increased

그림 28.사슬 연장제 도입에 따른 기계적 물성 변화

3.1.5 폴리아크릴레이트 폴리올 도입

기본적인 폴리우레탄의 성질에 대해 파악하게 된 이후 폴리아크릴레이트 폴리올을 소프트 세그먼트를 대체하여 적용하면 폴리우레탄 내부에 기계적 물성과 자가 치유력에 어떠한 변화가 생길지 더욱 호기심을 가질 수 있었다.

처음 실험을 설계할 때, 소프트 세그먼트인 폴리올 자체를 폴리아크릴레이트 폴리올로 대체하여 기계적 물성을 확인하고자 하였다. 따라서 IPDI가 아닌 MDI를 사용하고, 사슬 연장제의 도입 없이 어느 정도의 기계적 물성을 가지는지를 다양한 폴리아크릴레이트 폴리올을 도입하여 확인해보고자 하였다. 단량체는 Acrylic acid, Methlymethacrylate, Methyl acrylate, Butyl acrylate, Cyclohexyl acrylate를 사용하여 다양한 관능기의 효과도 확인해보고자 하였다[그림 29.].

TPU synthesis via polyacrylate polyol soft segment



그림 29.폴리아크릴레이트 폴리올을 소프트 세그먼트로 도입

합성 완료된 폴리아크릴레이트 폴리올 기반 폴리우레탄은 각각 ¹H NMR, Gel permeation chromatograpy(GPC)를 통해서 합성이 잘 되었는지와 분자량이 얼마나 되는지 조사하였다[그림 30-35.][표 1.].

Polyurethane	M _n	PDI
nBA(normal Butylacrylate) PU	47,000 (LS)	1.72
MMA(Methyl methacrylate) PU	17,000 (LS)	1.27
CHA(Cyclohexylacrylate) PU	48,000 (RI)	1.80
nBA-MA(Methyl acrylate) PU	35,000 (RI)	1.65
nBA-AA(Acrylic acid) PU	22,000 (RI)	1.15

표 1.폴리아크릴레이트 폴리올 기반 폴리우레탄의 분자량, PDI



그림 30.Poly(butyl)acrylate polyol 기반의 폴리우레탄의 ¹H NMR data



그림 31.Polymethylmethacrylate polyol 기반의 폴리우레탄 ¹H NMR data



그림 32.Poly(cyclohexyl)acrylate polyol 기반의 폴리우레탄 ¹H NMR data



그림 33.Poly(butyl, methyl) acrylate polyol 기반의 폴리우레탄 ¹H NMR data



그림 34.Poly(butyl) acrylate, acrylic acid polyol 기반의 폴리우레탄 ¹H NMR data



그림 35.폴리아크릴레이트 폴리올 기반의 폴리우레탄 GPC data

¹H NMR과 GPC data를 기반으로 분석하였을 때, Butyl acrylate 기반의 폴리우레탄과 Cyclohexyl acrylate 기반의 폴리우레탄은 잘 합성된 것을 확인할 수 있었지만 나머지 폴리우레탄의 경우 합성이 잘 되지 않았다. 다만, 잘 합성된 두 가지의 폴리우레탄을 필름으로 만들었을 때 형태 유지의 어려움도 있고, 탄성체의 성질도 가지지 못하는 것을 확인하였다[그림 36.]. 따라서 폴리아크릴레이트 폴리올을 자체로 소프트 세그먼트로 만드는 폴리우레탄은 탄성체가 될 수 없다는 사실을 알게 되었다.



fail to maintain the structure

Does not have elastic properties

그림 36.폴리우레탄의 탄성을 가지지 못하는 필름의 모습

위의 사실에 기반하여 소프트 세그먼트에 폴리아크릴레이트 폴리올을 도입하는 전략의 변경이 필요하였다. 소프트 세그먼트의 일부를 폴리아크릴레이트 폴리올도 치환하여 도입하는 것을 새로운 전략으로 수립하여 다음 실험을 진행하고자 하였다[그림 37.].

TPU synthesis via polyacrylate polyol soft segment



partial substitution

위의 사실에 기반하여 소프트 세그먼트에 폴리아크릴레이트 폴리올을 도입하는 전략의 변경이 필요하였다. 소프트 세그먼트의 일부를 폴리아크릴레이트 폴리올도 치환하여 도입하는 것을 새로운 전략으로 수립하여 다음 실험을 진행하고자 하였다[그림 37.].

3.2 소프트 세그먼트 엔지니어링 및 사슬 연장제 효과

3.2.1 폴리아크릴레이트 폴리올의 효과

폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올을 선택하여 PTMEG 폴리올의 일부를 치환하는 방법으로 몰 퍼센트 비율로 100 %부터 점점 줄여가면서 폴리우레탄의 기계적 물성을 확인하여 보았다. 결과적으로 5mol %일 때 기존의 물성과는 다른 결과를 확인할 수 있었고, 소프트 세그먼트를 엔지니어링하는 유의미한 데이터를 얻을 수 있었다[표 2.][그림 38.].

Entry	Poly(n-butyl)acrylate polyol ratio in soft segment	Film casting	Mechanical property
1	100 %	Х	х
2	50 %	х	х
3	25 %	х	х
4	12 %	х	х
5	10 %	0	Very Poor
6	7 %	0	Very Poor
7	6 %	0	Poor
8	5 %	0	Toughness increase

표 2.소프트 세그먼트 치환을 통한 스크리닝





The addition of about 5% by mol has the properties of TPU

그림 38.폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올 5mol % 도입시 효과

10mol %부터 나타나는 특징은 필름 형상을 유지할 수 있다는 점이었고, 6mol %까지는 [그림 38.]에서 볼 수 있듯이 탄성체의 성질을 가지지 못하였다. 5mol %가 되었을 때 기존의 PTMEG1-EG2-IPDI3의 Strain(%)과 Stress(MPa)와 비교하면, Strain(%)의 증가를 볼 수 있었고 Stress(MPa)는 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 초기 Modulus가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 일부 치환된 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올이 소프트 세그먼트에 도입되면서 폴리우레탄 내부의 이동성을 향상시키는 역할을 하여 최종 Stress(MPa) 값의 변화는 없지만 Strain(%)가 늘어나면서 전체적인 인성(Toughness)의 향상을 가져온 것으로 판단하고 있다. 약, 25 MJ/m3의 인성(Toughness) 증가로 상당한 탄성체의 기계적 물성을 가지고 있다.

이러한 결과를 바탕으로 새롭게 만들어진 폴리아크릴레이트 폴리올 기반의 폴리우레탄의 기계적 물성 및 자기 치유력에 대한 조사를

Mechanical property



Out of trade-off relationship results

As a softener roles in PU, the Poly(n-butyl)acrylate polyol give the mobility in PU So, the PU can self-healing and high toughness

그림 39.기존의 폴리우레탄 상충 관계를 벗어난 기계적 물성

[그림 39.]를 보면 초록색 그래프(PTMEG1-EG1-IPDI2)는 PTMEG 1당량, Ethylene glycol 1당량에 IPDI 2당량으로 만든 폴리우레탄의 기계적 물성이고, 파란색 그래프(PTMEG1-EG2-IPDI3)는 PTMEG 2당량, Ethylene glycol 2당량, IPDI 3당량으로 만든 폴리우레탄의 기계적 물성이다. 두 폴리우레탄의 기계적 물성의 관계가 일반적으로 볼 수 있는 상충 관계이다. 사슬 연장제의 비율이 높아지면 Strain(%)는 낮아지며, Stress(MPa)가 높아지는 현상이다.

다만, 빨간색 그래프(PTMEG0.95-PBA0.05-EG2-IPDI3)를 보면 기존의 상충 관계와는 다르게 Stress(MPa)는 유지되면서 Strain(%)이 증가하는 결과를 나타냈다. 또한 PTMEG1-EG2-IPDI3 폴리우레탄은 하드 세그먼트의 강한 수소결합으로 인해 자가 치유가 전혀 되지 않는 것에 비해서 PTMEG1-EG1-IPDI2 폴리우레탄은 하드 세그먼트의 수소결합이 상대적으로 약해 소프트 세그먼트의 이동성이 좋아 자가 치유가 잘 되는 것을 확인할 수 있다. PTMEG0.95-PBA0.05-EG2IPDI3 폴리우레탄은 5mol %만 치환했음에도 불구하고 자가 치유가 잘 되는 것을 볼 수 있었다. 자가 치유는 60℃ 환경에서 2시간 동안 재결합을 할 수 있도록 만들었다.



그림 40. (좌) 광학 현미경을 통한 스크레치 회복력 확인 (우) 60℃에서 세 가지 폴리우레탄의 Stress relaxation 값 비교

추가적으로 광학 현미경을 통해 폴리우레탄 필름에 스크레치를 얇은 바늘로 만든 이후 60℃ 환경에서 2시간 동안 회복했을 때 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올(PBA)이 5mol % 치환된 샘플의 경우 잘 회복되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 레오미터를 이용하여 60℃ 환경에서 Stress relaxation 데이터를 측정한 결과 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올이 일부 치환됨에 따라서 Ethylene glycol 1 당량이 들어간 폴리우레탄과 비슷하게 Stress relaxation 값이 나타나는 것으로 보아 예상대로 소프트 세그먼트 내부에서 이동성을 향상시키는 역할을 하여 기존의 기계적 물성 상충 관계를 벗어난 그래프가 나타나도록 한 것으로 파악하였다[그림 40.].

3.2.2 다양성 사슬 연장제 도입

앞선 실험에서 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올(PBA)를 도입하여 폴리우레탄의 소프트 세그먼트를 엔지니어링하는 것의 유의미한 효과를 보았다. 다만, 자가 치유를 위해 온도를 가해야 하는데 이를 상온에서 자가 치유가 가능하도록 다양성을 가질 수 있는 사슬 연장제를 넣어 상온에서 자가 치유력을 가지며, 높은 인성(Toughness)을 보유한 폴리우레탄 탄성체를 만들어 보고자 사슬 연장제에 다양성을 가지는 화합물을 도입하여 이를 해결하는 전략을 세웠다[그림 41.].



그림 41.상온에서 자가 치유가 가능한 폴리우레탄의 합성 과정 및 결과

Ethylene glycol을 사슬 연장제로 사용한 폴리우레탄에 비해 Disulfide 결합을 포함하고 있는 사슬 연장제를 사용한 폴리우레탄의 기계적 물성이 인성(Toughness)이 향상되면서, 상온에서 자가 치유가 가능한 것으로 보고되었다⁷.



[®] Adv.Mater.2018, 30, 1705145

이러한 시스템에 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올(PBA)을 도입하게 된다면 기계적 물성과 상온에서 자가 치유력이 더 향상될 것이라는 가정하에 Disulfide 사슬 연장제를 도입하여 재현 실험을 시도해 보았다.

• Replace the chain extender ethylene glycol(EG) to 4-hydroxyphenyl disulfide(4-HPDS)



[그림 43.]과 같이 실험 조건을 정립하여 실험을 진행했을 때, Dibutyltin dilaurate(DBTDL) 촉매를 사용하여 ¹H NMR 및 GPC 결과를 분석한 결과 사슬 연장제가 반응하지 않았다는 결론을 내릴 수 있었다.

이에 대한 해결책으로 사슬 연장제의 페닐기에 의해서 상대적으로 유기 금속 촉매의 활성이 떨어지므로 다른 촉매를 써야 한다는 결론을 내렸다. 따라서, 유기 염기 촉매인 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)를 사용하여 합성을 진행하였다. 결과적으로 ¹H NMR 및 GPC 결과 모두 사슬 연장제가 잘 합성되었다. [그림 44.]의 GPC 결과를 보면 DBTDL 촉매의 경우에는 사슬 연장제 도입 전후의 분자량 차이가 크게 나지 않지만, DABCO 촉매의 경우에는 사슬 연장제 도입 이후 분자량이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한 NMR 데이터에서 사슬 연장제에 존재하는 벤젠링의 수소 피크가 합성이 진행됨에 따라 이동하는 것을 볼 수 있는데 DBTDL 촉매에서는 거의 이동량이 적은데, DABCO 촉매에서는 대부분 벤젠링의 수소 피크가 이동한 것을 확인할 수 있었다.



그림 44.DBTDL 촉매와 DABCO 촉매의 비교 실험 GPC data



그림 45.DBTDL로 만든 폴리우레탄의 ¹H NMR data



그림 46.DABCO로 만든 폴리우레탄의 ¹H NMR data

제 4 장 결 론

4.1 소프트 세그먼트 엔지니어링 및 사슬 연장제 효과4.1.1 Disulfide기를 가지는 사슬 연장제 효과

앞서 합성 완료한 Disulfide기를 가지는 사슬 연장제를 통해 상온에서 빠른 자가 치유력과 높은 인성(Toughness)을 가지는 폴리우레탄을 만들기 위한 전략을 사용하였다. 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올(PBA)을 도입하여 기계적 물성과 자가 치유력을 확인해 본 결과 상온에서의 자가 치유력을 상당히 증가한 것을 확인했지만, 기계적 물성은 Ethylene glycol(EG)에 비해서 많이 떨어지는 것으로 보인다.





그림 48.Disulfide기 사슬 연장제가 도입된 폴리우레탄의 기계적 물성 및 자가 치유력

이는 Ethylene glycol(EG)에 비해 사슬 연장제의 길이가 길어지고, 벤젠링에 의해 분자의 크기가 커지면서 하드 세그먼트의 상호작용이 떨어진 결과로 보인다. 따라서, 이를 해결하기 위해 추가적인 사슬 연장제 도입이 필요할 것으로 예상된다. 하드 세그먼트의 수소 결합을 강하게 만드는 사슬 연장제를 도입하여 본 연구의 목표를 달성할 수 있을 것이다.

4.1.2 Oxime 다양성 사슬 연장제 도입

다양성 사슬 연장제의 또 다른 종류인 Oxime을 도입하여 Disulfide와 차이가 있는지 알아보기 위해 Dimethylglyoxime(DMG)을 사슬 연장제로 도입한 실험을 진행해보았다. DMG 사슬 연장제는 1 당량으로도 상당히 높은 인성(Toughness)을 보였으며, 폴리뷰틸 아크릴레이트 폴리올(PBA)을 5mol % 치환하였을 때 Stress(MPa)와 Strain(%)가 모두 향상되는 결과를 볼 수 있었다. 다만, 고분자 내 이동성이 조금 낮아 상온에서 자가 치유는 오랜 시간이 걸리는 것을 확인했다. 60℃에서는 자가 치유가 잘 되었다. 따라서 본 연구의 연장선으로 새로운 전략을 통해 높은 인성을 가지며, 자가 치유 효율이

좋은 폴리우레탄 탄성체로 활용될 가능성을 보았다.



그림 49.Dimethylglyoxime 사슬 연장제가 도입된 폴리우레탄 합성



그림 50.Dimethylglyoxime 사슬 연장제가 도입된 폴리우레탄과 PBA 5mol % 치환 이후 기계적 물성 및 자가 치유력

4.2 연구의 확장성

4.2.1 다양한 폴리아크릴레이트 적용 효과

본 연구에서는 폴리우레탄의 소프트 세그먼트로 사용되는 폴리올을 폴리아크릴레이트 폴리올로 치환하는 전략으로 폴리우레탄의 상충 관계를 벗어나는 결과를 보았다. 다만, 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올(PBA)를 이용한 소프트 세그먼트 엔지니어링으로 폴리우레탄 내부의 이동성 및 인성(Toughness) 향상의 효과만을 확인하였다.

따라서, 다양한 폴리아크릴레이트 폴리올을 도입하여 기능성을 추가할 수 있는 폴리우레탄을 합성하여 기존에 없던 새로운 종류의 폴리우레탄을 만들 수 있는 가능성을 확인해보고자 2 가지 실험을 진행해 보았다.

첫 번째 실험은 폴리아크릴레이트 폴리올 제작에 Butyl acrylate 단량체와 Benzophenone기를 가지는 단량체를 23:2 비율로 도입하여 이를 폴리올로 치환하는 것이다. Benzophenone기는 광개시제로서 역할을 수행할 수 있는데, 그 성질을 이용하여 소프트 세그먼트 내부에 가교를 일으켜 기계적 물성을 향상하고자 하는 전략이다.

[그림 51.]의 결과를 통해 1차적으로 폴리올의 효과로 인해 인성(Toughness) 향상을 볼 수 있었고, UV 경화를 통해 내부에 가교 결합을 형성하여 2차적으로 인성(Toughness)가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 전략은 패터닝이 가능한 폴리우레탄을 제작할 수 있다는 장점을 가진다.

실험실 스케일로 간단히 패터닝 가능성을 확인해본 결과 실제로 가교 결합이 생긴 부분은 용매에 씻겨 나가지 않고 유지하는 것을 볼 수 있었다[그림 52.].

38



그림 51.소프트 세그먼트 가교 결합을 이용 기계적 물성 향상

Photo-patterning PU with cross-linking



PU film

Patterning with square shape plate



Uv (365nm) light 10min

Residue of crosslinked part

그림 52.가교 결합을 통해 패턴이 생긴 폴리우레탄

두 번째 실험은 폴리우레탄의 소수성을 증가시킬 수 있는 아크릴레이트 단량체를 통해 그 효과를 확인하는 것이었다[그림 53-54.]. 폴리우레탄 제작 이후 접촉각 시험을 Water, Glycerol, Diiodomethane 세 가지 용매를 이용해 측정한 이후 Regression line을 통해 표면 에너지 근삿값을 구하였다. 약 23.7 mN/m로 실리콘의 표면 에너지와 비슷한 수준으로 소수성이 높아진 것으로 확인하였다.

✓ Hydrophobicity





그림 53.소수성 단량체를 이용한 폴리우레탄



Contact angle test & surface energy



그림 54.폴리우레탄의 표면 에너지 감소

4.2.2 본 연구의 우수성 및 확장성

위의 두 가지 실험을 통해서 다양한 폴리아크릴레이트 폴리올을 이용하여, 다양한 기능성을 가지는 폴리우레탄 합성의 가능성을 확인할 수 있었다. 이 실험이 시사하는 점은 폴리뷰틸아크릴레이트 폴리올 (PBA)를 이용한 높은 인성(Toughness)을 가지면서, 자가 치유력이 좋은 폴리우레탄을 만드는 것 이외에도 다양한 폴리아크릴레이트 폴리올을 적용하여 넓은 분야로 적용할 수 있다는 점이다. 이후의 연구를 통해 폴리아크릴레이트 폴리올의 단량체의 후보를 확장해 나가 기존의 폴리우레탄에서 볼 수 없는 다양한 물성을 구현해 보고자 한다.

따라서, 본 연구는 기존의 폴리우레탄의 기계적 물성을 벗어난, 그동안 볼 수 없었던 다양한 기능성을 가지는 폴리우레탄을 만들 수 있는 연구이며, 이 전략을 통해 다양한 적용처에 사용될 수 있는 폴리우레탄을 만들 수 있을 것으로 예상된다.

41

참고 문헌

1. ZORAN S. PETROVIC^{*}, JAMES FERGUSON[†] (1991). Polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci., Vol. 16, 695–836, 1991*.

2. Saul Utrera-Barrios, Raquel Verdejo, Miguel A. Lo'pez-Manchado and Marianella Herna'ndez Santana*. (2020). Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: a review. *Mater. Horiz., 2020, 7, 2882-2902*.

3. C. Yu[†], J-K. Ha[†], J. Ahn, J. Lee., J. Choi, T. Chang, S. K. Min^{*} & M. S. Kwon^{*} (2023). Defect-free acrylic polymers with a near-Poisson distribution prepared via catalyst-free visible-light-driven radical polymerization. *ChemRxiv(DOI:https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/artic le-details/63e0a6ac45d4b84aaea18969*.

4. Ken Kojio1,2,3 & Shuhei Nozaki2 & Atsushi Takahara1,2,3 & Satoshi Yamasaki. (2020). Influence of chemical structure of hard segments on physical properties of polyurethane elastomers: a review. *J Polym Res* (2020) 27: 140.

5. Hangtian Zhang, Fang Zhang, and Yixian Wu^{*} (2020). Robust Stretchable Thermoplastic Polyurethanes with Long Soft Segments and Steric Semisymmetric Hard Segments. *Ind. Eng. Chem. Res. 2020, 59, 10, 4483– 4492.*

6. J. Blackwell, M. R. Nagarajan and T. B. Hoitink (1981). Structure of polyurethane elastomers: effect of chain extender length on the structure of MDI/diol hard segments. *POLYMER, 1982, Vol 23, July (Suppl.)*

7. Seon-Mi Kim, Hyeonyeol Jeon, Sung-Ho Shin, Seul-A Park, Jonggeon Jegal, Sung Yeon Hwang, * Dongyeop X. Oh, * and Jeyoung Park* (2011). Superior Toughness and Fast Self-Healing at Room Temperature Engineered by Transparent Elastomers. *Adv.Mater.2018, 30, 17051.*

8. Xingjiang Liu, Xin Liu, Wenjuan Li, Yi Ru, Yuhan Li ^{*}, Ailing Sun, Liuhe Wei ^{*} (2020). Engineered self-healable elastomer with giant strength and

toughness via phase regulation and mechano-responsive self-reinforcing. *Chemical Engineering Journal 410, 2021, 128300.*

9. Wen-Xing Liu,†,‡ Chi Zhang,§ Huan Zhang,†,‡ Ning Zhao,*,† Zhi-Xiang Yu,*,§ and Jian Xu*,†,‡ (2017). Oxime-Based and Catalyst-Free Dynamic Covalent Polyurethanes. *J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 8678-8684.*

10. Chenyu Jiang, Luzhi Zhang, Qi Yang, Shixing Huang, Hongpeng Shi, Qiang Long, Bei Qian, Zenghe Liu, Qingbao Guan, Mingjian Liu, Renhao Yang, Qiang Zhao, Zhengwei You & Xiaofeng Ye (2021). Self-healing polyurethane-elastomer with mechanical tunability for multiple biomedical applications in vivo. *Nature Comm. 2021, 12:4395.*

11. Siyang Wang, Marek W. Urban (2020). Self-healing polymers. *Nature* 419, 2002, 456-459.

12. Changfei He, † Shaowei Shi, *, † Dong Wang, *, † Brett A. Helms,
† and Thomas P. Russell*, †, §, II (2019). Poly(oxime-ester)
Vitrimers with Catalyst-Free Bond Exchange. J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 13753-13757.

13. Zhiwei Guo, Chunyang Bao, Xiaohan Wang, Xingyuan Lu, Haoxiang Sun,a Xiang Li,aJian Li and Junqi Sun * (2021). Room-temperature healable, recyclable, and mechanically super-strong poly(urea-urethane) s cross-linked with nitrogen-coordinated boroxines. *J. Mater. Chem. A, 2021, 9, 11025–11032*

14. Masoud Yarmohammadi, Mansour Shahidzadeh (2017). Evaluation of disulfide chain extender effect on the mechanical properties of unsaturated polyurethane-urea networks. *J. APPL. POLYM. SCI. 2018, 10.1002.46309.*

15. Futao Sai, Haitao Zhang *, Jianbo Qu, Jianyong Wang, Xiuzhong Zhu, Peng Ye, Zhiliang Zhang (2023). Thermal-driven self-healing and green recyclable waterborne polyurethane films based on double reversible covalent bonds. *Progress in Organic Coatings 178 ,2023, 107460*

16. Han Gao, Jianan Xu, Shen Liu, Zhongqian Song, Min Zhou, Shiwei Liu, Fei Li, Fenghua Li, Xiaodan Wang, Zhenxin Wang, Qixian Zhang (2021).

Stretchable, self-healable integrated conductor based on mechanical reinforced graphene/polyurethane composites. *Journal of Colloid and Interface Science 597 (2021) 393*–400.

17. Xiaotao Wang, Xiaoxia Cai, Cong Li, * Jinshui Yao, Qinze Liu, Wenke Yang, Weiliang Liu, Xian Zhang, Qiang Wang, Wenjia Han (2023). Self-healing polyurethanes with ultra-high-strength via nano-scaled aqueous dispersion of lignosulfonates. *Industrial Crops & Products 200, 2023, 116816*

18. Zhang, Y., Zhang, X., Zhang, H., Xiao, Y., Quan, Y., Ye, S., & Cheng, Y. (2019). High green brightness circularly polarized electroluminescence regulated by rigid chiral DA type emitters. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(40), 24746-24753.

19. Xu Fan, Lei Zhang, Fuhao Dong, * He Liu, Xu Xu. (2012). Room-temperature self-healing polyurethane-cellulose nanocrystal composites with strong strength and toughness based on dynamic bonds. *Carbohydrate Polymers 308, 2023, 120654*.

20. Jing Xu, Xiaoyue Wang, Hongwei Ruan, Xinrui Zhang, *Yaoming Zhang, * Zenghui Yang, Qihua Wang and Tingmei Wanga (2022). Recent advances in high-strength and high-toughness polyurethanes based on supramolecular interactions. *Polym. Chem., 2022, 13, 2420-2441.*

21. Luzhi Zhang and Zhengwei You* (2021). Dynamic Oxime-Urethane Bonds, a Versatile Unit of High Performance Self-healing Polymers for Diverse Applications. *Chinese J. Polym. Sci. 2021, 39, 1281–1291*.

22. Yu Jun Tan, Glenys Jocelin Susanto, Hashina Parveen Anwar Ali, and Benjamin C. K. Tee* (2021). Progress and Roadmap for Intelligent Self-Healing Materials in Autonomous Robotics. *Adv. Mater. 2021, 33, 2002800*.

23. Hui Tan, Luzhi Zhang, Xiaopeng Ma, Lijie Sun, Dingle Yu &Zhengwei You. (2023). Adaptable covalently cross-linked fibers. *Nature Comm.* 2023, 14:2218.

24. Konstantin Siegmann, Jan Inauen, Diego Villamaina, Martin Winkler, *

(2017). Photografting of perfluoroalkanes onto polyethylene surfaces via azide/nitrene chemistry. *Applied Surface Science 396, 2017, 672–680.*

25. Kyung-Yul Bae, Dong-Hyuk Lim, Ji-Won Park, Hyun-Joong Kim, Han-Mo Jeong, Akio Takemura (2013). Adhesion Performance and Surface Characteristics of Low Surface Energy PSAs Fluorinated by UV Polymerization. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE-2013(DOI* 10.1002/pen)

26. Hui Peng. (2019). Synthesis and Application of Fluorine-Containing Polymers with Low Surface Energy. *Polymer Reviews, 59:4, 739-757.*

27. Keisuke Nishimori, Shigeru Kitahata, Takashi Nishino, and Tatsuo Maruyama* (2018). Controlling Surface Segregation of a Polymer To Display Carboxy Groups on an Outermost Surface Using Perfluoroacyl Groups. *Langmuir 2018, 34, 6396-6404.*

28. Yingchao Cai, Chunmei Li,* Yumin Yang, Haonan Li, Yuhang Wang, and Qiuyu Zhang* (2021). Self-Healable and Reprocessable Cross-Linked Poly(urea-urethane) Elastomers with High Mechanical Performance Based on Dynamic Oxime-Carbamate Bonds. *Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 13585-13593.*

29. Wei Chen, Yanyan Zhou, Ying Li, Jun Sun, Xiangqiang Pan, Qian Yu, Nianchen Zhou, Zhengbiao Zhang* and Xiulin Zhu (2016). Shape-memory and self-healing polyurethanes based on cyclic poly(ε-caprolactone) †. *Polym. Chem., 2016, 7, 6789-6797.*

30. Changfei He, Shaowei Shi*, Dong Wang*, Brett A. Helms2 and Thomas P.Russell* (2019). Poly(Oxime-Ester) Vitrimers with Catalyst-Free Bond Exchange. *J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 35, 13753-13757*.

31. Ning Zheng, Zizheng Fang, Weike Zou, Qian Zhao,* and Tao Xie* (2016). Thermoset Shape-Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamoylation. *Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 11421* -11425.

32. Ken Kojio, Sadaharu Nakamur, Mutsuhisa Furukaw* (2004). Effect of

side methyl groups of polymer glycol on elongation-induced crystallization behavior of polyurethane elastomers. *Polymer 45, 2004, 8147–8152*

33. Zehuan Huang, Xiaoyi Chen, Stephen J. K. O'Neill, Guanglu Wu, Daniel J. Whitaker, Jiaxuan Li, Jade A. McCune and Oren A. Scherman (2022). Highly compressible glass-like supramolecular polymer networks. *Nature Materials, VOL 21, January 2022, 103-109.*

34. Seung Hwan Baek, Jung Hyeun Kim* (2021). Shape memory characteristics of thermadapt polyurethane incorporated with two structurally distinctive aliphatic isocyanates. *Polymer Testing 103, 2021, 107366*.

35. Liang Zhao and Vincent Semetey* (2021). Recycling Polyurethanes through Transcarbamoylation. *ACS Omega 2021, 6, 4175-4183*.

36. Thomas G. McKenzie, Qiang Fu, Edgar H. H. Wong, Dave E. Dunstan, and Greg G. Qiao* (2015). Visible Light Mediated Controlled Radical Polymerization in the Absence of Exogenous Radical Sources or Catalysts Macromolecules 2015, 48, 3864-3872.

37. Changkui Fu, Zixuan Huang, Craig J. Hawker, * Graeme Moad, * Jiangtao Xu * and Cyrille Boyer * (2017). RAFT-mediated, visible lightinitiated single unit monomer insertion and its application in the synthesis of sequence-defined polymers†. *Polym. Chem., 2017, 8, 4637.*

38. Kostas Parkatzidis, Hyun Suk Wang, Nghia P. Truong, and Athina Anastasaki* (2020). Recent Developments and Future Challenges in Controlled Radical Polymerization: A 2020 Update. *Chem 6, 1-14, July 9, 2020*.

Abstract

Introduction of dynamic chain extenders with soft segment engineering to improve the selfhealing efficiency of high toughness polyurethane

Jinho Choi

Department of Material Science and Engineering College of Engineering Seoul National University

Keywords: Polyurethane, Mechanical property, Self-healing, Photo-iniferter polymerization, Polyacrylate polyol, Segment engineering

Student Number: 2021-29757

As of 2022, the polyurethane market boasts an estimated value of approximately \$75 billion and is projected to experience an annual growth rate of 4.4%. Polyurethane finds wide-ranging utility in various industries, including but not limited to construction, furniture, automobiles, electronics, packaging, and footwear. Consequently, researchers have been actively pursuing its development, with a particular focus on self-healing polyurethane – a field that has recently garnered immense interest. Self-healing polyurethane's properties make it an ideal candidate for applications in medical and electronics industries, owing to its numerous advantages. Nevertheless, the current literature indicates a dearth of materials that exhibit complete self-healing with ample toughness under mild conditions such as room temperature. Such a deficiency can be attributed to the intrinsic nature of polyurethane. To facilitate successful self-healing, the environment must provide sufficient chain mobility, which is influenced by various factors, including the glass transition temperature, phase state, and chain interactions. However, in conventional polyurethane, employing a soft segment with a low glass transition temperature to enhance mobility engenders an inevitable trade-off with toughness. Consequently, recent literature showcases the optimal combination of these trade-offs to improve the properties of self-healing polyurethane slightly, as compared to previously reported results. To create polyurethane that can self-heal under even milder conditions, new strategies must be implemented to offset the trade-off relationship.

This study aimed to develop a polyurethane material that can selfheal at room temperature while maintaining sufficient toughness, and to propose solutions for achieving this. Initially, by synthesizing various polyurethanes and studying their mechanical properties according to the structural influence of the segments used, it was found that using only one type of segment does not result in conventional polyurethane properties. However, by using a chain extender to increase the ratio of hard segments, it was confirmed that a material with sufficient toughness could be obtained. Subsequently, by introducing polyacrylate polyol as a soft segment through Photo-iniferter polymerization, it was discovered that the relationship between the segments could be improved, resulting in mechanical properties and self-healing ability that differ from the conventional trade-off relationship seen in polyurethanes. Based on this, we were able to conduct research on polyurethane with sufficient toughness and self-healing at room temperature by introducing a diversity chain extension agent with the confidence that it would be possible to synthesize a new type of polyurethane that did not exist before. This is thought to be a study that can suggest a new method of engineering soft segments, and it is

thought to suggest the possibility of having various properties by introducing monomers with desired functional groups into polyacrylate polyols. In subsequent studies, these various acrylate monomers are used to manufacture self-healing polyurethane that can be used in various applications.