

〈特 輯〉

Polyurethane 彈性體의 小特集

〈筆者註〉

1971년 6월 Bayer Du pont의 Polyurethane에 관한 特許의 期限이 끝나고 펍 自由로히 企業化가 可能하게 되었습니다.

Urethane 技術은 比較的 적은 投資로서 企業化가 可能하고 또한 應用分野가 軟質에서 硬質까지를 包含하여 相當히 廣範圍하다는 것이 그의 特徵이라 할 수 있고 近來 고무業界의 話題거리가 되고있는 Castable 材料에 의한 自動車製造에 關하여도 금년 2월에 Urethane 系材料의 公開特許도 밝혀졌다 故로 우리 회지에도 무언가 좀 다른 Idea가 必要치않은가 하이 集中的인 科學技術資料의 掲載을 圖謀하였다.

차 례

1. Polyurethane 彈性體의 化學的組成과 物理的 특성.....김기엽, 이현오
2. Polyurethane 彈性體에 대하여.....이 현 오
3. 새로운 原料.....이영길, 이현오
4. 最近開發된 Polyurethane 彈性體의 應用에 대하여.....이영길, 이현오
5. Polynrethane 製品에 대하여.....이 현 오
6. 彈성이 있는 Integral Polyurethane foam..... 이영길, 이현오
7. 液狀 Urethane 彈性體김기엽, 이현오

Polyurethane 彈性體의 化學的 組成과 物理的 特性

金基燁* 李賢五**

1. 서 론

폴리우레탄의 化學적 조성, 또는 구조와 그 성질간의 관계에 대하여는 많은 연구가, 특히 공장의 연구실에서, 이루어졌다. 각종 各양의 많은 제품이 기대되기 때문에 상업적으로도 주목을 받아 왔으며, 실제로도 또한 제품들이 개발되기도 하였다. 구조와 성질간의 관계에 대하여 근본적으로 알려고 하면 또 폴리우레탄을 연구하지 않을 수 없다.

그 이유는 대부분의 高분자 물질에서는 구조를 결정

* 仁荷大學校 大學院 **仁荷大學校 工科大學

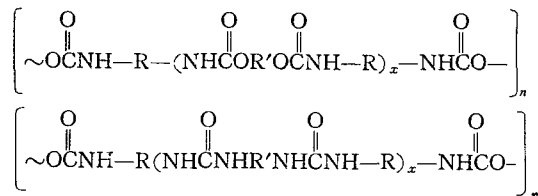
하는 여러 因자들을 人위적으로 조절할 수 없으나 폴리우레탄에서는 잘 조절할 수 있기 때문이다. Bayer 회사에서 처음으로 Vulkollan 탄성체 (elastomer)의 개발을 公표한 이래로¹⁾ 이루어진 수많은 연구 結果를 고찰해 볼때, 이제는 폴리우레탄의 구조를 적당히 조절해서 耐高溫性을 제외한 모든 성질에 대하여 高분자 물질 전체에서 기대할 수 없는 여러 성질도 균형되게 활용히 갖출 수 있다. 물론 우리가 최적 수준에 두고 싶은 특성의 수를 증가시키면 증가시킬 수록 분제는 더욱 어려워지 않을 수 없다. 특히 아주 저온에서 아주 고온에서의 성질을 향상시키려고 할때 더욱 어려

운 난관에 부딪치게 된다.

폴리우레탄의 구조와 성질과의 관계에 대하여 수차례 걸쳐 특히 1960²²⁾ 년과 1962³³⁾ 년에, 보고되었다. 1962년 이전에 발표된 중요한 문헌들을 이미 이 보문들에 잘 취급되어 있기 때문에 본 고찰에서는 다시 다루지 않았다. 1962년에는 많은 성질들이 실온에서 측정되었으며 구조를 조절해서 바라는 성질도 웬만큼 갖출 수 있었다. 또한 저온과 고온에서의 성질에 대한 연구도 좀 있긴 하였으나 온도 범위가 넓어짐에 따라 여러가지 문제점이 야기되었다. 따라서 본 고찰에서는 1962년에 발표된 보문 이후에 보고된 구조와 실온 이상의 고온 또는 실온 이하의 저온에서의 성질 사이의 관계에 관한 새로운 자료를 제시하고자 한다.

2. 폴리우레탄의 구조

폴리우레탄 elastomer (탄성체)는 폴리에스테르나 폴리에테르 (HO~OH)과 같은 polyol 및 디이소시아네이트 (diisocyanate)와 보통 글리콜 (HOR'OH), 트리올 또는 디아민 (H₂NR'NH₂)등과 같은 저분자량 반응물로부터 생성된다. 순수한 폴리우레탄 (glycol로 황화시킨것)과 폴리우레아-우레탄 (아민으로 황화시킨것)의 이상적인 직선 구조의 일부를 도시하면 다음과 같다.



Crosslinking (架橋結合)은 다음과 같은 방법으로 이룰 수 있다.

- 폴리올 (polyol)로 분지 (分枝) 폴리에스테르나 폴리에테르를 사용하는 경우.
- 분자량이 작은 트리올 (triol)로 황화시키는 경우.
- 이소시아네이트 (Isocyanate)를 과량으로 사용하는 경우.
- 과산화물이나 황으로 자유라디칼을 황화시킬 수 있는 자리를 마련해 주는 경우등이 있다. 그리고 폴리우레탄 탄성체는 가교결합 (crosslinking)의 정도를 광범위하게 조절할 수 있는 block copolymer로 간주할 수 있다. 이 생성물들의 가장 큰 특징은 "soft" 혹은 글요싱 segment (polyester, polyether, polybutadiene, etc)의 type과 길이 또는 hard segment (지방족, 지환족, 방향족 우레탄이나 요소)의 종류와 길이, 및 가교결합

의 종류와 정도 등을 독립적으로 잘 조절할 수 있다는 점이다. 이와같은 고분자물에서는 가교결합, 분자간의 인력, 및 Chain segment (分子鎖)의 완강성과 유연성 등을 적절히 조절함으로써 고분자물의 특성도 좌우할 수 있다. 상기 구조 요소들이 고분자 특성에 미치는 영향의 정도를 저온, 실온, 및 고온에서 정성적으로 추산하는 방법이 이미 알려져 있다.⁴⁾ 분자량이 1,000 내지, 2,000 되는 polyether이나 polyester를 soft segment로 사용하면 탄성과 인장성이 좋아지고 glass 전이 온도가 낮아지고, 또한 彈性率(modulus)과 引裂強度(tear strength)도 좋아진다. 폴리우레탄이나 폴리우레아-우레탄 hard segment를 쓰면 modulus와 引裂強度가 현저히 향상되며, physical crosslink로도 사용될 수 있다.

이제 이상적인 탄성체에 대한 온도=modulus 곡선을 고찰해 보기로 하자. (그림 1)

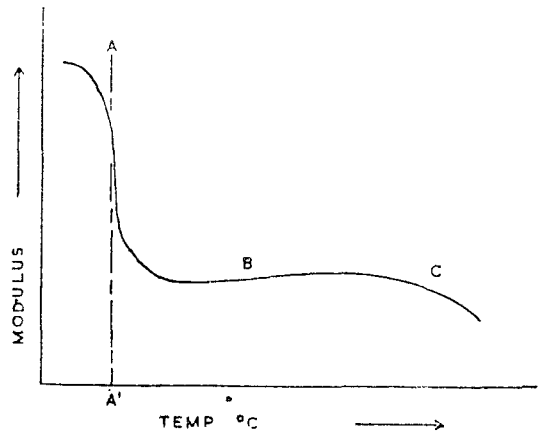


Fig. 1. Relation between temperature and modulus for a typical elastomer

A' 이하의 온도에서는 고분자가 유리상태로 존재하여 고분자의 근거리 운동이 동결되고, 고분자는 딱딱하고 부서지기 쉽다. 온도 A'는 대략 glass 전이 온도에 해당된다.

온도가 A' 이상으로 상승됨에 따라 Chain segments도 근거리 운동, 예를 들면 회전 운동, 을 시작하여 modulus가 크게 감소되고, 탄성이 증가된다. 이상적인 elastomer (탄성체)에서는 온도가 실온(B)이상으로 상당히 더 올라간다고 해도 이와같은 성하들은 거의 변하지 않아야한다. 온도가 더욱 상승되어 어느 점(C)에 이르면 Chain을 결부시키고 있는 힘이 그 효력을 잃게 되어 흐름이 시작된다. 다음에는 이 곡선의 A'과 C부분에 영향을 주는 인자들을 고찰하기로 하

자.

3. 저온 굴요성

우레탄 elastomer의 soft segment의 Chain간 인력을 감소시키면 예를 들면, 폴리에스텐 segment의 ester기의 농도를 감소 시킴, glass 전이온도를 낮출 수 있다는 것은 이미 1962년 이전의 연구를 통해 밝혀진 바 있다. 방향족 우레탄 segment와 방향족 우레탄-요소 segment의 길이를 증가시키면 수개의 고분자 물질에서 glass 전이온도가 상승 되었으며, 반면에 방향족 우레탄 segment를, 지방족우레탄 segment로 바꾸면 glass 전이온도가 낮아졌다. 한 계열의 elastomer³²에서는 가교 결합을 시킴으로써 glass 온도가 약간 낮아졌다. 현재에는 자료가 더 많아져서 상기 실험 결과들을 보완할 수 있게 되었다.

Axelrood와 Lajiness는 저온 굴요성과 耐油性을 함께 갖춘 우레탄 elastomer를 개발하기 위하여 많은 실험을 하였다. 그들은 soft segment로는 분자량이 큰 polyether glycol과 triol을, hard segment로는 여러가지의 urea-urethane을 썼으며, 가교결합을 이루기 위하여 polyester, triol을 쓰거나 또는 분자량이 작은 triol을 첨가 하였다.

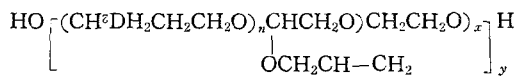
표 1- Polyester Triol-7,000: TDI: Dichlorobenzidine Elastomer 특성에 대한 Hard Block 길이와 구조의 영향

NH ₂ /OH Ratio.....	1.5	4.0	8.0
Tensile Strength, Psi	260	1,560	2,330
Elongation, %.....	1,760	640	280
Modulus, 100%, Psi.....	60	470	1,300
Modulus, 300%, Psi.....	90	800	1,830
Hardness. Shore A (instant)...	34	72	97
Compression set, method B, 70hr 100°C	23	57.5	78
Volume Change, %, ASTM No 3 oil, 70hr 100°C.....	11.7	11.0	8.8
Water absorption, % qy wt. 24hr at 23°C Young's modulus at	352	99	58
-55°C	31,600	55,000	49,900
-45°C	3,070	34,100	49,900

실험 결과는 제 1표에 실린바와 같으며, 이것은 분자량이 7,000인 Poly (oxyethylene-oxypropylene) triol을 80 : 20 TDI와 3,3'-dichlorobenzidine과 반응시킨 결과이다. NH₂ : OH의 비는 제 1표에 있는 바와 같다. 이 고분자 물질들은 분자량이 큰 Polyether들을 매우 짧은 hard segment와 함께 썼을때는 일반적으로

저온 특성들이 양호하였으나, 실온에서의 역학적 성질들은 불량하였다. 방향족 요소 unit를 더 가해서 hard segment를 길게 하면 역학적 성질들은 향상되고 흡수도 감소되었으나 壓縮 변형과 저온굴요성이 나빠졌다.

고온에서의 성질을 적당한 수준으로 그대로 유지하면서 저온 굴요성을 향상시키기 위하여 Osserfort와 Vereoven은 우레탄 elastomer의 soft segment로 polyether Copolymer을 사용하였다.⁶⁾ 저온 굴요성 이외의 성질로서는 주로 耐油性과 압축변형이 양호하기를 바랐다. 1,4-oxybutylene unit가 저온에서 성능이 좋음은 이미 이전의 연구 결과로 알려졌기 때문이 연구에도 이것을 사용하였다. 또한 분자량이 2,500~3,000인 polyether를 사용하여 우레탄, 요소, 및 방향족 물질의 농도를 작게 유지하였다. Ethylene oxide를 tetrahydrofuran과 공중합시킴으로써 polyether 부분에 결정성이 생기지 않도록 하였다. Comonomer로서 alkyl glycidyl ether를 사용하여 약간 분포화되도록 하였다 따라서 polyether는 아래에 표시한 단량체 unit를 가진 random 구조를 가졌다.



tetrahydrofuran과 ethylene oxide의 50 : 50 (몰 분율로) 혼합물로부터 얻은 diol 1부에 5몰의 tetrahydrofuran, 4 mole의 ethylene oxide 및 1 mole의 alkyl glycidyl ether로부터 얻은 diol 2부의 비율로 섞은 것이 polyol로서 가장 좋았다.

이 폴리에테일 혼합물을 MDI, diol 4 mole에 대하여 3,3'-dichlorobenzidine 1 mole 및 stannous octoate 촉매를 써서 100°C에서 millable gum으로 만들었다. Isocyanate를 약간 모자라게 써서 Amine이나 hydroxyl 末端基를 갖는 고분자물의 분자량 약 46,000 (삼투압에 의한 측정)이 되게 하였다.

가교결합이 된 elastomer를 만들기 위하여 이 gum을 dicumyl peroxide나 황으로 황화시켰다. 과산화물을 써서 황화를 했을때 다음과 같은 성질을 얻었다. 引張강도 1,740 psi, 신장율 220%, shore 경도 70A, 3% elongation set, 58%의 압축변형 ASTM B, 100°C에서 70시간 그리고 122°C에서 70시간 동안 air oven 노화를 행했을때 인장강도는 변하지 않았으나, 신장율은 145%로 줄고, 경도는 83A로 늘었다. 耐油性과 耐溶媒性は良好하였다. 低溫에서의 성질은 다음의 자료에서 보드시피 아주 우수하였다. 취약점 (ASTM D 746) -72°C이며 -58°C에 있어서 young' modulus는 10,000 psi, 50% 신장 되었을때의 복귀 (retraction) (ASTM D1329), TR 50, -42°C 압축변형은 -40°C에

서 (ASTM D 1229) 54%

MDI 대신에 hexamethylene diisocyanate를 썼을때는 저온에서의 성능이 약간 좋아졌으나 강도 성질은 좀 낮아졌다. 다른 연구에서와 마찬가지로 방향족, 요소의 길이를 증가시키면 실온에서 역학적 성질은 향상되었으나 저온 굴요성은 감소되었다.

양호한 저온 특성을 주는 polyol component를 찾기 위하여 Magnus는 E-Caprolactone을 기초로 한 Polyester에 대하여 알아 보았다. 분자량이 2,000인 polyester를 80:20-TDI (4.2% NCO)와 반응시킨후 methylene bis (O-Chloro aniline) 12phr 이나 또는 1,4-butanediol과 triisopropanolamine의 50:50 혼합물 5 phr로 황화 시켰을때 저온 Stiffness는 Neoprene GN의 저온 stiffness와 아주 비슷하였다. 이 연구에서 Curing agent로서 1,4-butanediol에 triisopropanolamine을 가하니 인장강도, modulus, 경도, 신장률 및 인열강도는 기대했던대로 감소되었으나, Clash-Berg torsional modulus 곡선을 기준해서 보면 저온 굴요성은 별로 변하지 않은 것 같았다. 따라서 이 고분자물에서는 가교결합의 밀도가 증가해도 저온 굴요성은 영향을 받지 않음이 명백하다. 분자량이 2,000인 Caprolactone Polyester를 저온 특성에 대한 영향의 입장에서 고찰하던 분자량이 비슷한 Poly (1,4-butylene adipate)와 매우 유사함을 알 수 있다.

Pigott와 그의 동료들⁸⁾은 일련의 Soft Segment 구조를 연구하는 동안에 3.2 mole의 MDI, 2.0 mole의 1,4-butanediol, 및 1.0 mole의 diol (분자량 2,000)으로부터 elastomer을 제조하였다. 사용한 diol은 poly (1,4-butylene adipate), poly (1,4-butylene adipate), poly

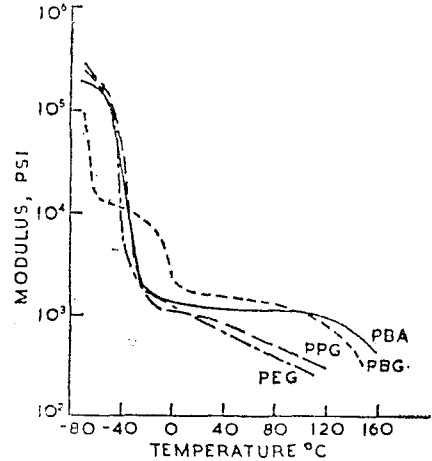


Fig. 2. Clash-Berg torsional modulus of MDI-butanediol elastomers using as the soft segment poly (1,4 butylene adipate) (PBA), poly (1,4-oxypopylene) glycol (PPG) and poly (oxyethylene) glycol (PEG). Data from ref 8.

표 2- 우레탄 Elastomer 특성에 대한 Soft Segment 변화 효과

Property	Soft Segment			
	Poly (butylene adipate)	Poly (1,4-oxypopylene) glycol	Poly (oxypropylene) glycol	Poly (oxyethylene) glycol
Tensile strength, psi.....	8,800	7,100	2,410	1,500
Modulus, 100% elong, psi.....	660	850	480	220
300% elong, psi.....	1,355	1,740	1,010	300
Elongation.....	525	560	650	620
Elongation set, %.....	7	20	30	50
Split tear, lb/in*.....	290	120	90	30
Hardness, Shore A.....	86	88	75	59
TMA Transitions**.....	—	—	—	—
low, °C.....	-49	-75	-42	-50
high, °C.....	155	153	126	88

*FTMS-601/M4221 method

**Thermal mechanical analyser, du Pont.

(1,4-oxypopylene) glycol, poly (1,2-oxypopylene) glycol 및 poly (oxyethylene) glycol였다. 따라서 hard segment는 변함이 없었고, Soft Segment의 구조를 변화시켰을때 성질에 주는 영향은 표 2에 보인바와 같다. Clash-Berg modulus 곡선은 그림 2에 도시 하였다.

이 결과를 고찰해 보면 soft segment의 구조가 Tg에 영향을 줄 뿐만 아니라 실온에서의 여러 성질에도 중요한 역할을 함을 명백히 알 수 있다.

방향족 group의 농도가 증가하거나, 또는 Chain 간의 인력 작용에 관계하는 group의 농도가 증가하면 보

통 고분자물의 glass 전이점이 높아질 것으로 기대되나, Havlik 와 Smith 가 보고한 일련의 elastomer 에서는 그렇지가 않았다. 이 elastomer 들은 분자량이 2,000 인 poly (oxypropylene) glycol, 2,4-TDI 및 2,4-tolylene diamine 트 부터 合成한 것이었다. hard segment 에 2,4-TDI 와 2,4-TDA 로 부터의 방향족 요소가 고분자 1,000g 당 Urea group 0.1~0.4 mole 정도의 농도로 존재할 때에는 glass 전이온도 (dilatometric) 가 Urea 농도에 무관 하였다. 이 고분자들에서는 glass 전이가 주로 방향족 우레탄 group 의 농도에 의하여 결정되었으며, Hayes¹⁰⁾ 가 쓴 방법으로 다음의 식을 써서 대략 알 수 있었다.

$$T_g = 14.9[\text{OH}]_{\text{initial}} - 71.5$$

이 식에서 고분자내의 방향족 우레탄 농도는 초기의 (OH) group 의 농도를 택하였다.

Havlik 과 Smith 가 지적한 바와 같이 방향족 Urea 의 구조가 Tg 값에 영향을 주지 않는다는 것은 놀랄만한 일이 아닐 수 없다. 그들의 설명, 즉 Urea Segment 들은 규칙적으로 배열되어 있어서 Tg 의 측정 범위 전체에 걸쳐 (-120°~20°C) 변함이 없으므로 Tg 는 단지 치환된 Urea segment 의 집합 사이의 Chain 의 상질에 의해서만 영향을 받는다는 것은 옳은 것 같다.

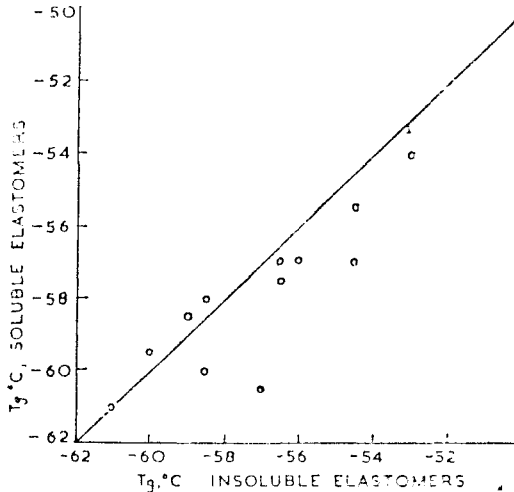


Fig. 3. T_g of soluble urethane-urea elastomers compared with values of corresponding insoluble elastomers. Data from ref. 9

이 elastomer 들의 Tg 에 미치는 가교결합의 영향에 대하여도 역시 고려를 하였다. 소량의 isocyanate 를 과량으로 써서 biuret 를 생성 시키든가 또는 triol 을 사용하여 가교결합을 이루었다. 그림 3 에는 가용성 elastomer 들 (가교결합이 없음) 의 Tg 값을 그에 해당하는 불용성 (dimethylacetamide 에 불용) elastomer 들의 Tg

값과 비교하여 도시하였다. 대부분의 점들이 45° 기울기를 가진 직선 아래에 있으므로 가교결합 때문에 Tg 가 약간 상승되었다고 결론 지을 수 있다. Havlik 과 Smith 는 Tg 측정의 정밀도가 ±2.5°C 임을 고려하여 별다른 경향이 없는 것으로 추정하였다.

Tg 에 대한 분지點 (branch point) 의 영향은 random copolymer 에 있어서 Comonomer 의 역할과 비슷하다고 생각해 보는 것도 有用하다. 공중합물의 Tg 는 보통 순수한 두 homopolymer 의 Tg 를 잇는 직선상에 있을 것이다. Branch point 는 ether 이나 지방족 ester 구조의 직선 Segment 보다 근거리 운동에 있어서 더 제한을 받는 단량체로 생각할 수 있다. 따라서 계속 반복되는 branch point 로만 구성된 순수한 homopolymer 를 생각해 본다면, 그 고분자는 polyether 나 지방족 polyether 의 Tg 보다 훨씬 높은 Tg 를 가질 것이다. 따라서 polyether 나 polyester segment 에 branch point “monomer” 를 도입하면 그 segment 의 Tg 는 branch point 의 농도에 비례하여 상승될지도 모른다. 그러나, 만일 branch point 의 농도가 매우 작고 branch point 사이의 곁요성 polyether 또는 polyester segment 가 길다면, 아마 영향이 알아볼 수 없을 정도로 작을 것이다. 이러한 branch point 의 농도를 증가시켜 어느 한계에 이르면 Tg 가 상승되는 것도 명백히 나타나야 한다.

4. 고온 특성

Primary 화학적 가교결합, 분자간의 인력 및 chain 에 존재하는 stiff segment 들 등은 고온에서 성질을 유지함에 도움을 준다는 것은 이미 알려진 바 있다¹¹⁾ 가교결합은 block copolymer 의 hard segment 나 soft segment 어느 곳이나 다 있을 수 있지만, 분자간 인력이나 stiff segment 들은 주로 hard block 에서만 작용한다. 따라서 soft block 은 저온 곁요성을 조절할 수 있는 반면에 hard block 은 고온 특성에 강한 영향을 미칠 것임을 기대할 수 있다. hard segment 들은 결정체를 형성하도록 만들어 physical crosslink 로 작용할 수 있다. 이점은 고분자가 신장되었을 때 특히 그러하다. 결정체의 강도 (용점, 용해점, 응력에 대한 저항성) 는 길이가 길어지고, hard segment 가 대칭성을 가지고 잘 맞고, 또 segment 간의 분자간 인력이 커짐에 따라 증가하리라고 기대할 수 있다. 따라서 hard segment 로는 대칭 구조를 가지는 diisocyanate 와 분지되지 않은 glycol 등이 좋다. isocyanate 가 대칭 구조를 갖지 않을 때는, glycol 대신에 대칭구조를 갖는 aromatic diamine 을 쓰든가 하여 보완할 필요가 있다.

hard segment의 역할에 대한 문제는 앞으로 발표될 논문¹¹⁾에서도 다를 것이다. 또한 Ellegast의 논문¹²⁾에서는 주로 hard segment의 결정성에 대해 논해져 있고, Tobolsky의 최근의 연구는 hard segment의 glass 성 성질을 강조하고 있다. (13) (14), 및 발표될 논문), hard segment의 Chain 간의 회합이 생기면 glass 상태가 되느냐 결정체가 되느냐 하는 문제는 우레탄 elastomer 대부분에 대하여 아직 밝혀지지 않고 있다. 필자의 연구실에서 polyester-urethane elastomer를 몇개 선택하여 대충 조사해보니 신장되지 않은 Sample에서는 X-ray 굴절 방법으로 전혀 결정성이 없었다. 반면에 동일한 반응물로 부터 제조한 다른 sample 들은 200~235°C 범위에서 시차 열분석을 했을때 명백한 흡열 곡선을 얻었다. 이 흡열 곡선들은 적어도 미세한 결정구조가 있음을 암시해 준다. 아마 더욱 미세하여 X-ray 굴절로는 알 수 없는 것 같다. 필자는 이 hard segment 구조의 특성에 대한 연구를 지금 계속중이다. 여하튼 polymer 결정체의 용점을 올릴 생각으로 hard segment를 만들면 hard segment가 glass 상태에 있던 반결정체의 집합상태에 있건간에 고온에서의 성질을 유지하는 것이 향상되어야 한다. 또한 결정체의 용점을 상승시키는 요인들은 보통 대응하는 glass 집합체의 Tg도 올려준다.

Tobolsky와 Rembaum은 hard segment가 분명히

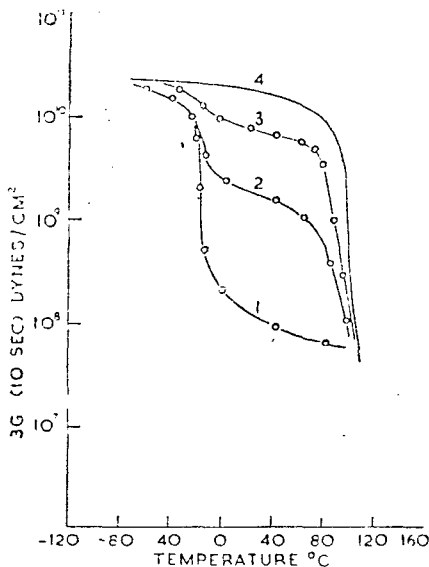


Fig. 4. Polyester-styrene block polymers. Percentage polyester prepolymer: (1) reacted with ethylenediamine; (2) 42%, styrene 58%; (3) 25%, styrene 75%; (4) pure polystyrene. Data from ref. 13

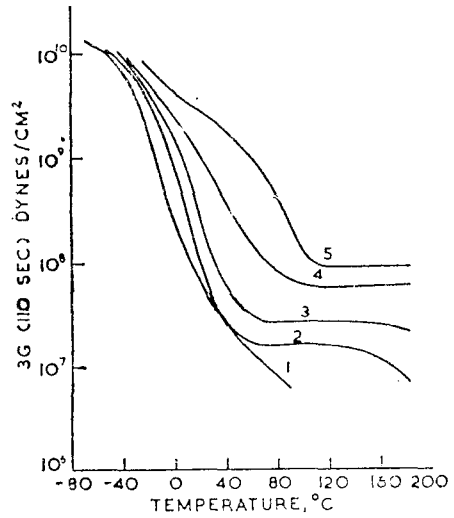


Fig. 5. Propylene oxide-styrene block polymers. Effect of crosslinking agent. Percentage polyether prepolymer: (1) 50%, styrene 50%; (2) 50%, styrene 50%+2% tetraethylene glycol dimethacrylate (TEGDM); (3) 50%, styrene 50%+10% TEGDM; (4) 50%, styrene 50%+20% TEGDM; (5) 50%, styrene 50%+30% TEGM. Data from ref. 13

glassy한 아주 재미있는 block copolymer를 만들었다는, 설명을 하자면 우선 분자량이 약 2,000인 poly(ethylene-propylene) adipate와 2,4-TDI로부터 prepolymer를 만들었다. 다음 이것을 t-butyl hydroperoxide와 반응시켜 percarbamate를 만들었다. 다음 Styrene을 가하고, 혼합물을 73°C에서 24시간동안 가열한 후 벤젠으로 추출하여 styrene homopolymer를 제거하였다. 이와같은 반응조건하에서는 percarbamate가 분해하여 prepolymer chain 양단에 free radical이 생기게 된다. 각 radical이 styrene에 부가되어 polyester prepolymer segment가 polystyrene block에 부가된 block copolymer가 생긴다.

그림 4에 prepolymer를 ethylene diamine으로 황화시킨 것으로 부터 제조한 elastomer, 조성이 다른 두 prepolymer-styrene, 및 순수한 polystyrene에 한대 은도 modulus 곡선을 하기에 도시하였다.

styrene level이 높을때는 polystyrene block 집합체의 glass적인 성질의 영향을 알 수 있다. 그리고 비슷한 성질을 가진 다른 copolymer도 많이 제조되었다.

이 block copolymer들에 대한 가교결합의 영향은 poly(oxypropylene) glycol (분자량 1,800) 2,4-TDI

(전과 마찬가지로 styrene 과 반응 시킨것)을 예로 diene 가교결합체가 있는 것과 없는 것에 대하여 설명하였다 그림 5 에 있는 결과를 보면 가교결합이 증가될 수록 glass 온도가 상승하고, rubbery plateau 가 분명히 생기고, elastic modulus 가 증가함을 알 수 있다.

주로 Spandex 형 우레탄 elastomer 에 대한 연구에서 (그러나 그 결과는 다른 elastomer 에도 적용된다) Britain 은 방향족 polyurethane hard segment 의 대칭성과, 이것이 온도 저항성에 미치는 영향을 조사하였다.¹⁵⁾ Elastomer monofilament (단섬유) MDI, 는 분자량이 2,000 인 adipate : glycol polyester 및 1,4-(butanediol) 을 3.18 : 1.0 : 2.0 mole 비율로 써서 제조하였다. 4,4' 과 2,4' isomer 를 다른 비율로 사용하여 MDI isomer 의 순도를 변화시켰다. monofilament 는 0.01g/denier 의 장력을 주어 (이때의 신장율은 약 10%) oven 에 넣어 두었다. 온도를 약 1 분간에 1°C 정도로 상승시키면서 시료의 신장률을 측정하였다. 온도가 상승됨에 따라 신장률도 서서히 증가되었으나 어느 온도 (heat distortion temperature) 에 달하자 마치 hard segment physical crosslink 가 녹았거나 또는 급격히 軟화된 것 같이 시료가 갑자기 급격히 신장되었다.

표 3- Polyester-MDI-Butanediol Elastomer 抗溫性에 대한 Hard Segment Symmetry 효과

2,4' Isomer in MDI, %	Heat Distortion Temp., °C
15	126
10.8	131
5.4	139
0	148

표 3 를 보면 4,4'-MDI 의 농도를 증가시켜 hard segment 의 대칭성을 향상시키기에 따라 온도 저항성이 향상됨을 명백히 알 수 있다.

hard segment 의 영향에 대한 연구에 부가해서 가교결합의 영향에 대하여는 더 많은 연구가 진행되었다. Havlik 과 Smith 는 이미 기술한⁹⁾ 동일한 일련의 PPG-2,000, TDI, TDA 고분자에서 그림 6 에 보인 바와 같은 가교결합이 없는 elastomer 와 있는 elastomer 의 stress-strain (응력의) 곡선에 미치는 온도의 영향을 관찰하였다. -23°C 에서 82°C 의 범위내에서 응력의 거동에 대하여 primary chemical crosslink (biuret) 가 안정 효과를 가짐을 알 수 있다. 물론 더 높은 온도가 요구 되었으면 열적으로 더 안정한 가교결합이 바람직했을 것이다.

비교적 靜的인 조건하에서 기계적 성질을 측정할 때

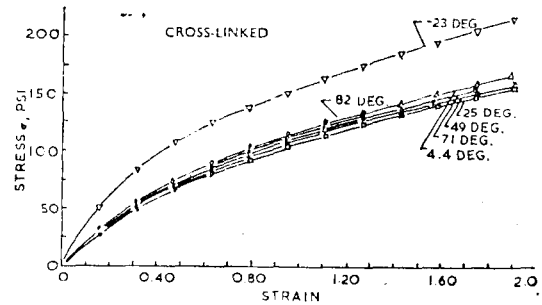
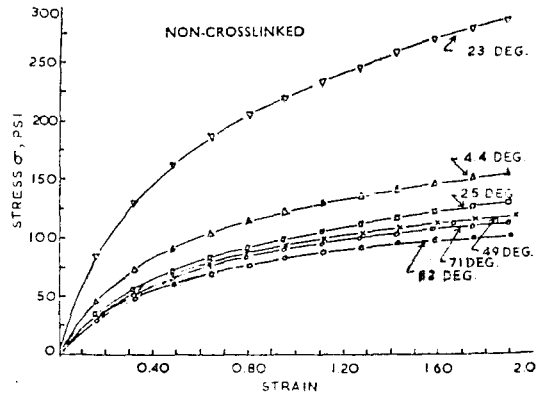


Fig. 6. Stress-strain curves at six different temperatures for noncrosslinked and crosslinked urea-containing elastomers with $NCO/(OH+NH_2)=1.20$ and $(NH_2/OH)=0.30$. Data from ref. 9

와 굴곡피로를 가장하는 조건하에서 측정할 때 그 결과가 아주 판이할 때도 있다. 더욱 비록 굴곡시험을 실온이나 실온 근방에서 시작한 하였으나 급격히 굴곡됨에 따라 열이 생겨 온도가 빨리 또한 때 올라갈 수도 있다. 따라서 고분자는 변화되는 stress 에도 견딜 수 있고 고온에도 견딜 수 있도록 만들어야한다.

Hagg 와 그의 동료들은 poly (ethylene adipate) (분자량 2,000); MDI: 1,4-butane diol elastomer 의 가교결합의 정도를 두 형태의 굴곡피로와 기타 특정 성질들의 관점에서 연구하였다. polyester 와 MDI 를 NCO 함량이 64% 인 prepolymer 로 만든후 NCO: OH 비율을 1.03 으로 하여 trimethylpropane (TMP) 을 여러 다른 농도로 포함하고 있는 butanediol 로 황화시켰다. 시료를 110°C 에서 16 시간 황화한 후 2 주일간 실온에서 노화시킨 다음 시험하였다. 그 결과는 표 4 에 있는

표 4- Polyester-Urethane Elastomer 의 굴곡피로와 어떤 특성에 대한 Crosslinking 효과

Property	Weight % TMP in Butanediol			
	0	3	6	9
Goodrich Hexometer				
life, min.....	6	12	30	760
Set, %	1.5	2.1	6.2	5.4
hysteresis T, °C.....	33	37	36	28
Zwick flex life				
Cycles to failure	~100,000			~6,000
Heat distortion*.....	153			167
Volume swell, DMA, %	1,370	700	590	440
Hardness, Shore A.....	85	83	82	80
Tear Strength.....				
ASTM, Die.....	500	480	450	410
Split tear**	230	160	120	100

*By monofilament elongation test of Britain¹⁵, discribed earlier.

**FTMS-601/M4221

바와 같다.

이렇게 했을때 가교결합이 아주 적고 (DMA 용제 평면이 최고) 신장율이 제일 큰 고분자물이 Zwick flexing (0~100% 신장, 분당 300 싸이클, ASTM Die D Dumbbell)에서 제일 수명이 길었다. 시료의 단면적이 작으므로 온도 상승은, 비록 측정은 하지 않았지만, goodrich flexometer 를 써서 시험할때 만큼 크지는 않았을 것이다.

이에 반하여 goodrich flexometer 에서는 시료를 74파운드의 무게로 누른 후 분당 1,800 싸이클에서 0.2 인치의 진폭으로 싸이클시켰다. (ASTM D-623). 최초 온도는 38°C 이고, 시료의 크기는 지름이 0.7 인치이고 높이가 1.0 인치였다. 여기서는 Zwick 실험의 결과와는 반대로 가교결합의 정도가 약간 더 높을때 수명이 길었다. 따라서 고분자의 설계를 요망되는 사항에 정확히 맞출 수 있다면 특정한 굴곡피로의 성질을 요하는 용도에 현저한 향상을 기대할 수 있다.

그러나 황화제에 TMP 가 9% 나 있어도 TMP 에 의한 분자점 1개당의 분자량을 계산해 보면 24,000 이므로, 이 elastomer 중에서 가교결합의 정도가 큰것은 하나도 없었다. 이 정도에서 경도와 인력강도는 약간 영향을 받기는 하였으나 아직도 높은 편이었다. 가교결합이 이 정도일 때 온도 저항성은 약간 상승되었으며, 이는 熱變形이 향상되었음을 보고 알 수 있었다 (열변형은 Britain 의 실험에 기술된 바와 같이 負荷를 단 strand 의 relaxation 에 의하여 측정하였다) Gianatasio

와 Ferrari 도 또한 가교결합의 밀도가 약간 증가하면 굴곡피로에의 열발생이 약간 적어지며, 또 굴곡피로에 대한 저항성이 최대가 되기 위하여는 가교결합의 밀도가 특정한 좁은 범위내에 있어야하며 아주 중요한 역할을 한다는 것을 발견하였다. 그들의 우레탄 elastomer 에 대하여는 별로 설명이 되어있지 않았다.¹⁷⁾

고온에서의 성질을 그대로 유지하는 것에 대한 또 다른 척도로서 아주 다른 거동을 보이는 것으로서 응력 완화가 있다 Singh¹⁸⁾ 등은 poly (1,4-oxybutylene) segment 와 poly (ethylene adipate) segment 에 대한 비교 연구를 triol 로 가교결합을 이룬 우레탄을 써서

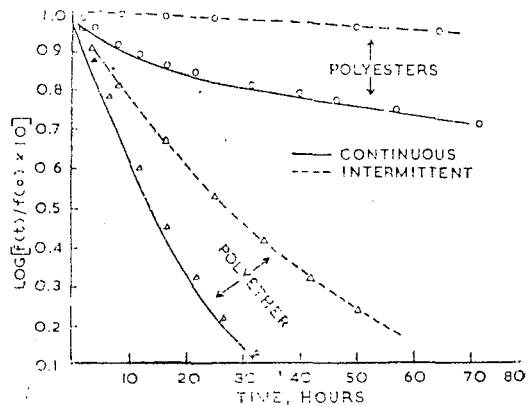


Fig. 7. Relative Force Versus Relaxation Time, Polyester and Polyether-Based Elastomers. Data from ref. 17

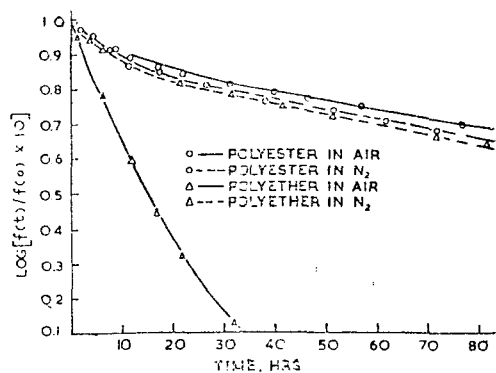


Fig. 8. Stress-Relaxation Data at 130°C Taken in Air Versus Data Taken in Nitrogen, for Polyester and Polyether-Based Elastomers. Data from ref. 18

행하였다. 두 경우에 모두 수평균 분자량이 약 2,000 되는 polyol segment 를 2,4-TDI 로 Cap 하고 정제한 prepolymer 를 trimethylpropane 으로 황화시킨 다음 tetrahydrofuran 으로 추출하여 추출될 물질은 다 제거하였다. 전 반응공정에 걸쳐서 allophanate 의 생성과 같은 부반응이 생기지 않도록 주의하였다.

그림 7에 신장율 5%일때 13°C에서 얻은 계속적인 응력완화와 간헐적인 응력완화의 결과를 도시하였다. 응력을 간헐적으로 가했을때 polyester 시료에서는 응력완화가 아주 근소함을 보면 이 시료에서는 chain의 파괴가 가역적임을 알수 있다.

Polyether 시료에서의 응력완화는 그림 8에 있는 자료에 나타낸 바와같이 주로 산화에 의한 파손에 기인한다. polyether 를 기반으로 한 물질은 질소 기류중에서는 polyester 과 같은 성능이었으나 공기중에서는 완화가 빠르게 일어났다. polyester 시료는 공기중에서나 질소 기류중에서 최퇴속도가 같았으며, 이는 polyester 에 기반을 둔 elastomer 가 보통 산화에 대한 저항성이 높음을 반증하는 것이다. prepolymer 는 diamine 으로 황화해서 제조한 elastomer 에서도 polyester 형 고분자가 역시 우수하였다.

5. 결 론

Urethane elastomer 들은 polyester 나 polyether 로부터 생기는 soft segment 와 polyurethane 이나 poly(urea-urethane)에서 생기는 hard segment 로 이루어진 block copolymer 로 간주할 수 있다. Sof segment 는 주로 glass 전이온도가 낮아지고, 탄성과 신장을 향상시키고 아울러 modulus 와 인력강도에도 공헌한다. hard segment 는 modulus, 인력강도 및 抗溫性을 크게 향상시킨다. 필요하면 primary chemical 가교결합을 이룰 수 있고 그러면 탄성과 抗溫性이 좋아진다.

우레탄 elastomer 의 저온굴요성을 향상시키기 위한 최근의 연구 결과에 의하면 ethylene oxide 와 tetrahydrofuran 에서 만든 polyether copolymer 가 glass 전이온도가 아주낮은 Soft Segment 가 힘을 밝혀 내었다. 실온에서 인장강도와 기타 성질들은 평균적이었다. poly(1,4-oxybutylene) glycol, poly(1,4-butylene) adipate 및 poly(E-Caprolactone) 등은 비록 glass 전이온도는 그리 낮지 않지만 저온굴요성은 양호하였고 실온에서의 성질은 아주 우수하였다. 가교결합의 정도를 약간 변화시키면 Tg 가 크게 변화되는 polymer 도 있고, 그렇지 않은 polymer 도 있다. 한 종류의 elastomer 에서는 방향족 urea segment 를 집어 넣어도 Tg 에 영향이 없었으나, 대부분의 다른 elastomer 들에서는 방향족

우레탄이나 urea group 의 농도가 증가하면 glass 전이온도가 상승되었다.

primary chemical crosslinking 을 조절하면 몇몇 특정 polyurethane 에서 글곡피로와 modulus 보유을 크게 향상시켰고, heat distortion point 가 높아졌다. hard segment 의 대칭성을 증가시키면 spandex-type elastomer 의 heat distortion point 가 상승되었다. 비결정성이기는하나 높은 glass 전이온도를 가진 polystyrene hard segment 를 넣어주면 실온및 실온 이상에서 modulus 가 상승되고, 온도에 대한 저항성이 거의 순수한 polystyrene 의 glass 온도 정도까지 향상됨이 밝혀졌다. 가교결합을 주의깊게 시킨 elastomer 의 응력완화 연구에 의하면 polyester 에 기반을 둔 elastomer 가 polyester segment 의 산화저항성이 더 좋기 때문에 polyether 에 기반을 둔 elastomer 보다 공기중에서 抗溫性이 더 좋다.

hard segment 집합체의 형태학에 대한 연구는, 이들이 glass 상태에 있는지 아니면 결정상태에 있는지를 밝히기 위하여 현재 많은 주목을 받고 있다.

참 고 문 헌

1. Bayer, O., E. Müller, S. Petersen, H. Pienbrink & E. Windemuth, *Angew. Chem.* 6257 (1950)
2. Saunders, T.H., *Rubber Chem. & Technol.* 33 1259 '60
3. K.C. Frisch. "Polyurethanes, Chem. & Technol. I. Chem", Interscience Chapter 6. 1962
4. Ibid. p. 343
5. Axelrood, S.L. *Rubber Journal*, 1965. 147 (11), 34
6. W.M Veroeven, 보고문 Division of Rubber Chemistry, Am. Chem. Society meeting, September 1966
7. Magnus. G., *Rubber Age* 97 (4) 86 '65
8. Piggott, K.A., 앞으로 발표될 부분.
9. Havlik, A.J., *J. Polymer. Sci A'2* 539 '64
10. Hayes, R.A., *J. Appl. polymer Sci.*, 5 318 '61
11. Saunders, J.H., "The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers," Chap VII-A, J.P. Kennedy & E. Tornqvist, ed., Interscience, inpress
12. Ellegast, K., *Kunststoffe*, 55 (5), 306 '65
13. Tobolsky, A.V., *J. Appl. Polym. Sci.* 8 307 '64
14. Cooper, S.L., *J. Appl. Polym. Sci.* 10 1837 '66
15. Britain. J.W. 앞으로 발표될 부분