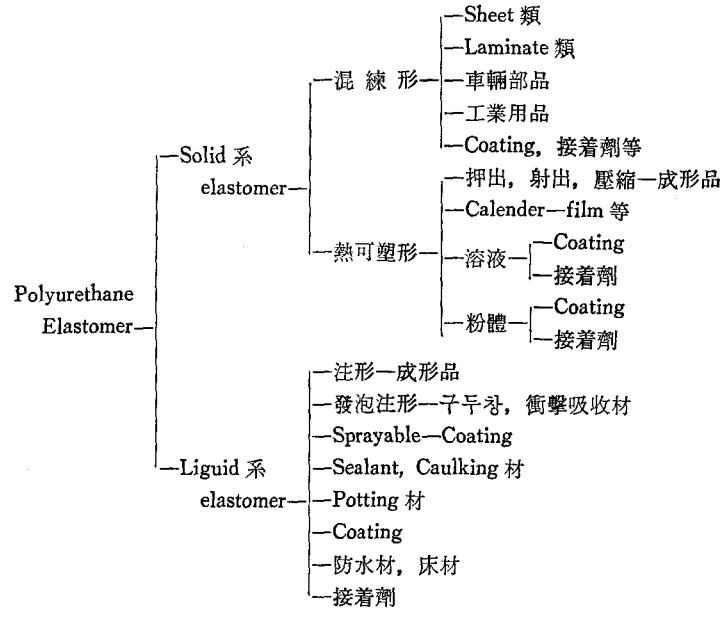
最近의 Polyurethane Elastorner에 對하여

金 駿 洙*

I. 序 言

폴리우레탄 탄성체는 Polyisocyanate 化合物과 活性水素含有化合物에서 誘導된 Polyurethane 高分子體로서 主로 고무分野로 利用되는 製品들로서는 表1과 같이 分類할 수 있다.

表 1. Polyurethane Elastomer의 分類



Polyurethane 彈性體를 硬度와 加工法에 따라 나누면 그림 1과 같이 廣範圍한 硬度의 것을 成形加工할 수 있다.

Sealant, Caulking 材料, Potting 材料, 防水材料, 床材, 接着劑(非熱可塑形)등은 素材의 취급이나 elastomer의 化學的形態는 注形 elastomer와 類似하며 配合이나 成形法은 각각의 用途에 따라 그기에 맞는 方式이 있어 어느 것이나 polyurethane 液狀 elastomer에 包括하

* 洪陵機械工業會社

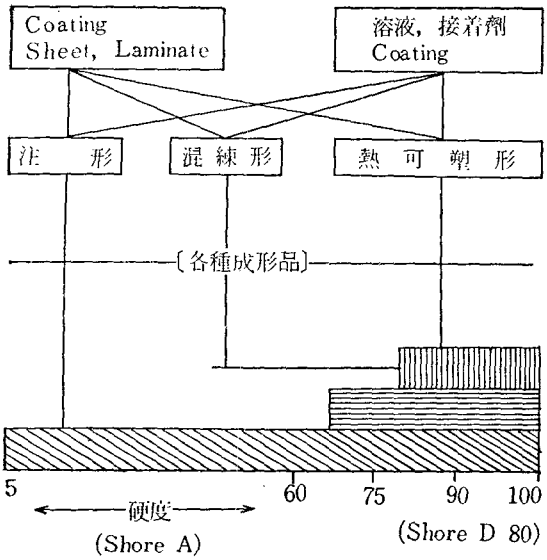


그림 1. **Polyurethane Elastomer의 硬度와 加工法**

여도 별 차이가 없을 것으로 여긴다.

Vulkollan, Adiprene 등으로 시작한 polyurethane elastomer가 최근에는 여러가지의 原材料가 開發되어 이들을 이용한 새로운 加工法과 새로운 用途가 나타나 從來形의 性能에 主體를 둔 elastomer-의 成形加工에서 性能은 多少 從來形의 polyurethane elastomer에 비해서 낮지만 새로운 用途分野에 大量으로 投入이 可能한 加工, 成形, 施工등이 容易한 一般用 elastomer로서 널리 고무分野에 進出하여 앞으로 有力한 市場을 形成할 수 있을 것으로 보인다.

여기에서는 主로 混練, 熱可塑性, 注形등에 대하여 記述코자 한다.

II. Polyurethane Elastomer에 使用되는 主原材料

1. Polyisocyanate

(1) 2,4-Tolylene diisocyanate 類 (TDI)

特히 T-1,000이 좋다. prepolymer의 貯藏安定性이 좋고 elastomer의 成形加工의 再現性이 얻기 쉽다.

(2) Diphenylmethane diisocyanate 類 (MDI)

특히 純 MDI는 高强度 Polyurethane elastomer에 적합하다. 純 MDI를 加熱處理한 液體 MDI(例 미리오네이트 MTL, Mondur 323)는 Polymer의 强度나 耐熱性向上에 이바지 한다. 一般用 elastomer 例컨대 防水材나 床材等에는 Crude MDI가 使用된다. MDI類는 TDI類에 比하여 그 空中蒸氣壓이 낮고 環境衛生上 有利하다.

(3) Naphthalene diisocyanate (1,5 NDI)

Tridene diisocyanate (TODI), 液狀 Adipate系 注形 Polyurethane elastomer로서 水添 MDI, hexamethylene diissocyanate(HMDI), 水添 TDI, isophorone diisocyanate (IPDI)등의 脂肪族, 脂環族系 isocyanate는 coating, leather, film 등 非黃變性 Polyurethane elastomer用으로 有効하나 表2와 같이 Polyurethane의 軟化點이 芳香族系 Polyisocyanate를 쓰는 것에 비하여 낮은 傾向이다.

表 2. Dissocyanate 化合物, Polyol에 依한 Polyurethane의 相對熱軟化溫度

Dissocyanate	S.P(°C)
HMDI	100
LDI	約 90
IPDI	〃 105
水添 TDI	〃 130
水添 MDI	〃 140
MDI	〃 175
NDI(1,5)	〃 210

2. Polyol(어느 것이나 -OH를 가진 것)

Polyether diol	MW	400~2,000
약간 分岐 Polyether	MW	600~4,000
Polyoxitetramethylene glycol	MW	500~2,000
포화 Polyesterdiol	MW	1,000~1,500
약간 分岐 Polyester	MW	1,000~2,500
lactone polyester	MW	600~2,000
Polyether, ester	MW	1,000~2,500

其他 Polymer polyol類, 變性 Polymer polyol類등.

3. 鎖延長劑 및 架橋劑

單量體의 Polyol類〔trimethylol propane(TMP), ethylene glycol(EG), butylene glycol(BG), diethylene glycol (DEG) 등〕 各種 diamine, polyamine 化合物, 물 등.

4. 非極性 Polyol

注目할만한 Polyol로서는 前記한 Polyether polyol, Polyester polyol은 어느 것이나 ether 또는 ester結合등의 極性基를 가지고 있으며 oil이나 鹽素化油등과의 親和性은 적고 無機系 充塡劑등과 자유롭게 混合하는 것은 곤란한 경우가 있다. 非極性인 고무分子骨格으로 構成된 비교적 分子量이 낮고 分子兩末端水酸基를 가진 polyol 例컨대 butadiene polyol 등은 油展이나 充塡劑의 混合등이 용이하고 또 耐加水分解性이나 電氣的 特性등이 우수하며 一般用 elastomer의 base 原材料로서 사용할 수 있다.

III. 混練形

Prepolymer는 일반적으로 安定한 것이 요구되며 고무加工과 마찬가지 方式에 따라 Polyurethane elastomer가 얻어진다.

$$\left.\begin{matrix}\text{diisocyanatepolyol}\\ \text{鎖延長劑}\end{matrix}\right\} \rightarrow \begin{matrix}\text{NCO/OH}<1\\ \text{Prepolymer—加黃—elastomer}\end{matrix}$$

Prepolymer의 末端 NCO를 이용한 架橋法으로 成形하면 scorch가 발생하기 쉽고 實用的이지 못하다.

1. Isocyanate 加黃

Urepan 600에서 볼 수 있는 바와 같이 TDI 二量體를 써서 約 130°C, 約 30分 加黃한다. 滑劑로서 스테아르酸등을 사용한다.

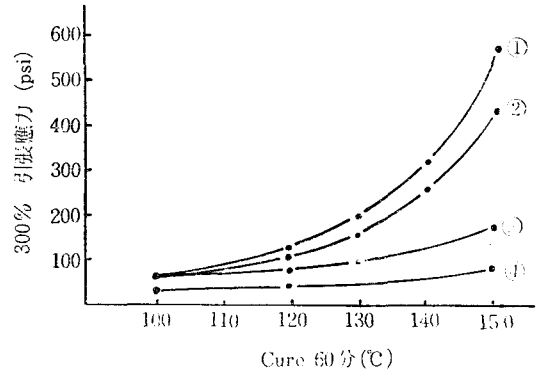
2. Peroxide 加黃

Urepan 640, Adiprene C 등과 같이 peroxide 化合物로 約 150°C에서 40~50分 加黃한다. 充塡劑로서 carbon black, silica 등을. 그리고 可塑劑로 dioctyl phthalate, dibutoxy, ethoxyadipate, triethylene glycol dibenzoate, tricresylphosphate, dioctyl dinonylphthalate, dioctylsebacate, diisooctyl azelate 등이 쓰인다.

各種 Peroxide 化合物에 依한 加黃法으로 生成한 Polyurethane elastomer의 物性(M_{300})을 보면 다음 그림 2와 같다.

3. 黃에 依한 加黃

Adiprene CM, Elastothane 455와 같이 黃化合物(例 mercaptobenzothiazol)로 約 140°C에서 45分 加黃한다. 補助劑로서 carbon black, silica 등의 充塡劑를 그리고 可塑劑로서 coumaron inden resin, 鑛油等의 油展劑로 사용한다.



① dicumyl ② tertiary butyl cumyl
③ methyl cumyl ④ ditertiary butyl

그림 2. 各種 peroxide 加黃에 依한 polyurethane elastomer의 物性(引張應力)

4. 混練形 Polyurethana elastomer의 特性

混練形은 보통 充塡劑를 補助劑로서 配合하며 그 加工法이 고무加工과 類似하고 일반적으로 表3과 같은 특성을 가지고 있다. 可塑劑를 사용하면 加黃後의 elastomer에서는 引張應力과 引張强度가 低下하지만 伸張率은 增大하며 硬度와 引裂性은 減少하는 경향이다.

다음에 미국의 Thiokol Chemical 社의 混練形 Polyurethane elastomer의 性狀을 보면 表4와 같으며 表에서 보는 바와 같이 天然고무에 비하여 物性이 좋으나 Polyurethane 注形 elastomer와 비교하면 物性이 약간 떨어진다. 그러나 耐油性, 耐水性, 耐候性이 우수하고 加工이 容易하므로 다른 고무에서는 얻을 수 없는 우수한 性能을 가지고 있다.

表 3. 混練形 Polyurethane Elastomer의 特性

加黃法		Isocyanate	Peroxide	黃
加工法		Scorch 되기 쉽다 Compound의 貯藏 安定性은 良好치 못함 水分과의 접촉을 피한다	Scorch는 잘 안됨 Compound의 貯藏 安定性은 良好 汚染에 對해서는 敏感	Scorch는 잘 안됨 Compound의 貯藏 安定性은 良好 汚染에 對하여 敏感치 않으나 異臭가 있음
加黃後의 物性	引張强度(kg/cm²)	210~421	210~351	281~421
	伸張率(%)	300~850	300~660	500~800
	硬度(Shore A)	70~90	60~90	60~90
	引裂性	優	약간 良	優
	耐油性	優	優	優
	壓縮永久歪	약간 大	小	大
	耐摩耗性	天然고무에 比하여 優秀		

表 4. Thiokol Chemical 社 混練形 Elastomer의 性狀과 物性

項 目	Elastothene E455	同 ZR 625	同 ZR 640
比 重 25°C	1.20	1.14	1.15
Mooney Viscosity (ML_{1-3}, 100°C)	25~40	46~65	25~50
硬 度 (Shore A)	20~95	45~80	73~81
引張强度 (kg/cm²)	386	386	386
伸張率 (%)	600	600	370
耐油性	優	優	優
引裂性	良好	良好	良好
耐摩耗性	優	優	優
耐 Ozone 性	優	優	優
耐水性	可	草好	良好
耐熱性	良好	良好	良好

IV. 熱可塑性 Polyurethane Elastomer (TPU)

1. TPU의 種類와 製造方法

成形加工時 Polyurthane 特有의 高分子化反應을 행할 필요는 없으며 Compound 는 보통固體이다. 完全 TPU 는 보통 urethane 結合이 主體이고 架橋가 수반되지 않은 것이 특징이며 極性溶劑에 용해하고 溶液 또는 dope 로서 사용할 수 있다. 不完全 TPU 는 compound 에 근소한 isocyanate 가 殘存하여 있으므로 저장 안정성이 不安定할 뿐 아니라 着色劑의 선정에도 주의를 要한다.

TPU의 제조 press 를 보면 다음 그림 3 과 같다.

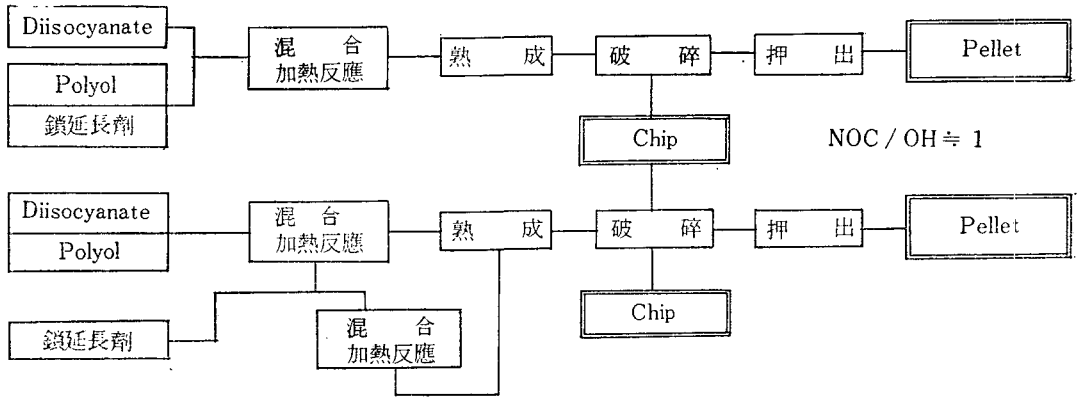
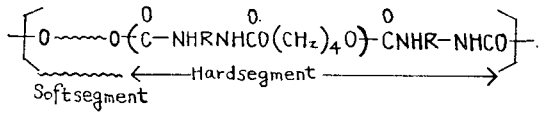


그림 3. TPU의 製造工程

生成하는 compound 는 구조적으로는 아래와 같이 hardsegment 로서의 isocyanate, 鎖延長劑, softsegment 로서의의 polyol 組成은 TPU의 物性에 결정적 영향을 미친다.



TPU의 化學的 구조 모형

보통 NCO 源에는 2,4 tolylene diiso cyanate(T-1000), 純 MDI, 液體 MDI(例 : 미리오네이트 MTL)등을 사용하는데 MDI 쪽이 compound 의 强度가 우수하고 鎖延長劑로서는 compound 의 低溫特性을 고려하면 butylene-glycol 등이 좋고, polyol 로서는 polyester 系에서는 각종 adipate, lactonpolyester, polyether 로서는 polyoxitetra-methylene glycol(PTG)를 사용하는 것이 좋으며 특히 PTG 는 低溫特性이 우수하다.

2. TPU의 現狀과 앞으로의 문제

TPU 는 原材料의 種類, 그 比率, 合成條件, 添加劑의 조정에 따라 여러가지의 compound 를 제조할 수 있으나 이들 compound 는 TPU의 成形特性이나 商品이 요구하는 物性을 유지해야 할 필요가 있다. 그래서 compound 業者는 용도에 따라 여러가지의 compound 를 제조하고 있으며 海外에서 市販되고 있는 TPU 들을 소개하면 다음 表 5 에서 表 11 까지와 같다.

表 5. Estane*1의 主要 特性 및 用途

	58103	58091	58092	58105	58300	58109	58110	58111	58600	58610	58630
Polyol 種類	Poly-ester	⟶	⟶	⟶	Poly-ether	Poly-ester	⟶	⟶	⟶	⟶	Poly-ether
密 度 (g/cm³)	1.21	1.16	1.25	1.23	1.13	1.20	1.13	1.20	1.22	1.22	1.14
硬 度 (Shore)	86A	73D	95A	55D	80A	90A	90A	60D	93A	87A	82A
引張强度 (kg/cm²)	548	386	351	464	351	288	478	316	597	590	457
伸 張 率 (%)	360	225	450	390	550	330	560	330	400	520	570
引裂强度 (Graves) (kg/cm²)	78	158	119	155	69	—	—	—	—	—	—
引裂强度 (Die *B*)	—	—	—	—	—	650	—	1050	—	—	—
300% Modulus (kg/cm²)	84	253*2	217	344	77	263	87	302	344	147	105
脆化溫度 (°C)	−73	−27	−63	−68	>−73	−73	−60	−63	−61	−60	−73
壓縮永久歪 70°C×22hr(%)	67	92	65	51	69	25	—	40			
〃 21°C×22hr(%)	24	27	18	28	24	10	—	20			
摩耗性 (Taber) 重量損失 (mg)	2.5*6	23.2*6	2.6*6	3.2*6	3.4*6	—	10*3	—	8*3	15*3	8*3
特 徵	低溫優					低溫優		車輛用			低溫優
＊4→	押出用	押出用	押出用	押出用	押出用	車輛用					
＊5						mold-able		mold-able			

＊1 B. F. Goorich 社 ＊2 100% 引張應力 ＊3 CS 17 wheel, 1000 grm 荷重 2000∞
＊4 加工上의 特徵을 나타낸 것임
＊5 Estane 58360, 同 58370은 難燃 grade의 押出成形用 또는 coated fabric 用에 적합
＊6 CS17 wheel, 1000 grm 荷重, 5000∞

表 6. Rucothane*의 主要 物性과 特徵

	P49	P53	P68	P340	P345	P350	P360	P440
Polyol	⟵ Polyester 또는 Polyether ⟶							
硬 度 (shore)	72A	70A	70A	74A	71A	90A	55D	90A
100% Modulus (kg/cm²)	38	38	45	50	42	77	91	119
引張强度 (kg/cm²)	562	597	562	527	632	457	421	421
伸 張 率 (%)	560	525	750	550	600	575	400	550
脆化溫度 (°C)	−65	−65	−31	−51	−65	−60	−57	−62
引裂强度 (pli)	400	325	400	450	340	625	500	600
特 徵	*c*		*a*		*c*			

	P450	P455	P456	P460	P465	P106L	P120L	P341L
Polyol	⟵ Polyester Polyether ⟶							
硬 度 (shore)	80A	75A	70A	60A	65A	70A	64A	68A
100% Modulus (kg/cm²)	66	42	35	24	31	52	31	45
引張强度 (kg/cm²)	492	562	562	421	421	597	492	562
伸 張 率 (%)	575	650	550	725	675	660	530	525
脆化溫度 (°C)	−62	−68	−65	−51	−57	−31	−60	−60
引裂强度 (pli)	500	375	375	300	325	475	310	390
特 徵						*a*	*b*	*c*
其 他	其他 grade에는 非黃變性의 것, 高硬度品등이 있다.							

＊ Hooker Chemical. Ruco Div (美)
a: 押出 mold 用 *b*: calender 用 *c*: 押出 및 calender 用

表 7. Texin*1의 主要 物性과 特徵

	192A	480A	591A	355D, DXH	935A
Polyol	Polyester	⟶	⟶	⟶	Polyether
密　度 (g/cm³)	1.23	1.20	1.22	1.23	1.12
硬　度 (shore)	91±2A	86±2A	91±3A	55±2D	86A
引張强度 (kg/cm²)	449	407	541	365	506
伸張率 (%)	500	520	540	450	500
100% Modulus (kg/cm²)	91	49	87	147	66
300% Modulus (kg/cm²)	175	112	210	253	126
引裂强度 (pli)	600	425	650	800	250
摩耗性*2(Taber) (重量損失(mg))∞	—	49	39	55	30
脆化溫度 (°C)	—	<−71	<−71	<−71	<−90

*1 Mobay Chemical Co (美)
*2 H18 wheel, 1000 gr 荷重, 1000∞

表 8. Q-Thanes*의 主要 物性과 特徵

	QE 84100	2780	19857	9626	20523	16974
Polyol	Polyester	Polyester	Polyester	Polyester	Polyether	Polyether
硬　度 (shore *A*)	—	76	80	89	80	70
〃　(shore *D*)	65	30	—	40	—	—
引張强度 (kg/cm²)	400	210	351	386	351~421	351~421
100% Modulus (kg/cm²)	253	35	—	84	—	—
300% Modulus (kg/cm²)	—	56	54	175	70~84	52~56
伸張率 (%)	200	700	480	500	550~650	600~700
引裂强度 (Graves) (kg/cm)	—	108	—	57	—	—
脆化溫度 (°C)	—	−73 以上	<70	−73 以上	—	—
特　徵	mold 用 其　他	一般用 押出用 calender	押出用 其　他	押出用 calender mold 用	押出用 其　他	押出用등

* Quin Co. (美)

表 9. Roylor*1의 주요 特性

	E-85	E-85-FR	E-9	E9-FR	E-2	ED-55	ED-65	E90-130
Polyol	Polyester	⟶	⟶	⟶	⟶	⟶	⟶	⟶
硬　度 (shore *A*)	85	85	90	90	92	55D	65D	90A
引張强度 (kg/cm²)	411	316	407	281	372	281	534	316
伸張率 (%)	560	600	540	500	450	360	400	350
300% Modulus (kg/cm²)	121	—	182	—	—	—	316	232
引裂强度 (kg/cm)	23.2	24.9	26.7	28.5	32.1	26.7	41.0	—
脆化溫度 (°C)	<−68	<−68	<−62	<−68	<−51	—	<−62	<−68
摩耗性*2(Taber) 重量損失(mg)	46	54	70	115	111	78	60	62
特　徵 其　他	mold 用 押出用	⟶ calender	mold 用 押出用		mold 用 優		mold 用	車輛用

*1 Uniroyal 社
*2 H-18 wheel, 1000 g 荷重, 1000∞

表 10. Pellethane*1의 主要 特性

	2102-80A	2102-90A	2102-55D	2103-80A	2103-90A	2103-55D
Polyol	Polyester	⟶	⟶	Polyether	⟶	⟶
硬 度 (shore)	83±5A	93±5A	55±5D	83±5A	90±5A	55±5D
密 度 (g/cm³)	1.18	1.20	1.22	1.13	1.14	1.15
300% Modulus (kg/cm²)	126	267	351	147	241	351
伸 張 率 (%)	500	475	450	500	475	375
引張强度 (kg/cm²)	527	527	527	492	474	492
引裂强度 Die C(pli)	625	900	1100	650	1120	1100
摩耗性*2(Taber) 重量損失(g)	<0.01	<0.01	<0.06	<0.02	<0.01	<0.08

*1. The Upjohon Co. CPR Div (美)
*2. H-22 wheel, 1000 g 荷重, 1000∞

表 11. Dalto mold*1의 종류와 硬度(shore)

	#160	150	140	135	245	238	230	338
Polyol	Polyester	⟶	⟶	Polyether	⟶	⟶	⟶	⟶
硬度(shore)	60D	50D	40D	35D	45D	38D	30D	38D

*1 I.C.I (英)

表 12. 熱可塑性 elastomer 加工成形上의 特徵

成形法 (處理法)	管理項目	好適條件	惡條件
射出	機械	in line screw 방식이 좋다.	plunger형은 피하는 것이 좋다
	gate	큰 것	pingate
	runner	단순한 것일수록 쓰기 편리하다	絞가 많은 것
	型	빼져나오는 것이 적은 것	鏡面 仕上
	材料	豫備乾燥(지시가 없을 때)	水分을 含有한대로의 成形
押出	壓縮比	機械의 사양에 따르나 일반적으로 2.5~3.2	3.5 以上
	引取機	당기는 roll은 離形處理한다.	無處理
	Sheet 押出	backing paper 또는 打粉	직접 卷取하면 blocking 없음
Calender	滑劑	使用	無
	Roll	高馬力이 좋다	低馬力
	加熱方式	電熱方式이 좋다	低溫度 蒸氣加熱
發泡成形	起發泡劑	될 수 있는대로 低溫에서 均一 混和시킨다	高溫混和, 不均一混和
壓縮	材料	豫備(一次)成形에 依한 sheet 狀生地를 사용	pellet 로부터 직접 가공
粉末	材料	다른 材料에 依한 改質, 冷却을 充分히	elastomer 만의 加工, 시간적으로 急冷은 피한다
Coating(溶劑形)	溶劑	使用法, 下地, 着色法에 合致된 것을 선택, 될 수 있는대로 混合溶劑 사용	다른 成分과의 混合不良을 일으키는 溶劑
接着	下地	接着性이 좋은 下地의 선정과 처리	下地의 無處리
加熱成形	深絞	될 수 있는대로 低溫에서	高速, 高溫

歐美에서는 耐候性, 耐摩耗性, 耐菌性, 成形性등을 고려하여 각종 grade의 품종을 각 maker에서 시판하고 있으며 특히 polyether形 TPU가 意外로 많다. 이들 TPU의 加工法은 表12와 같이 일반적인 熱可塑性 樹脂와 類似한 方法이 採用되나 TPU에는 다음의 特異性이 있으므로 유의할 필요가 있다.

利點:

成形應用範圍가 넓고 相溶性이 近似한 鹽化 Vinyli-

dene, polyacetal, 弗化 Vinylidene 등과의 polyblend 가 可能하며 加黃工程이 없으므로 成形加工上 speed 化가 가능하고 小形成形品의 量産化에 적합하다. 또 完全 TPU 은 溶液化가 容易하다.

缺點:

일반적으로 吸濕性이 있고 成形時에 豫備乾燥한 편이 좋다. 二次結合力이 크므로 接着에는 有利하나 blocking 이 일어나기 쉽다. 또 溶融粘度의 溫度依存性이 크고 熱滯留에 의한 elastomer 의 變化가 크므로 成形上 특히 射出이나 押出成形에는 특별한 溫度管理가 필요하다.

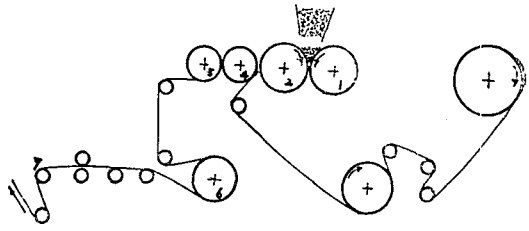
表 5~11 과 같이 歐美와 일본에서 應用加工上 상당한 차이가 있는 點은 coating 材料로서 歐美에서는 TPU 를 溶劑로 용해시켜 사용하는 것에 비하여 일본에서는 溶液反應에 의하여 TPU 용액을 사용하는 것이 많고, user 측에서 보았을 때는 美國形의 TPU 利用法으로 user 獨自의 特殊性을 푸울로 活用하는 것이 좋게 여겨진다. coating 材料는 織布, 종이, plastic 등을 基材로 하여 合成皮革用으로 쓰여지고 最近에는 非黃變性 TPU 도 開發되고 있다.

(1) Calender 加工

Calender 加工에 依한 film 製造는 歐美에서는 盛行되어 leather 用 film 材料로서 利用되고 있다. film 의 加工에서는 西獨 Zimmer 社에서는 특수한 成形機를 開發하였다. 每分 20 數미터의 比較的 高速으로(그림 4), pellet 는 高溫으로 melt 시키므로 blocking 방지에 특별한 연구가 이루어지고 있다.

(2) 粉末加工

TPU 의 粉末化는 乾燥氣流中에서 classing 하는데 TPU 는 classing 에 依한 發熱때문에 blocking 이 일어난다. 따라서 다른 樹脂와의 polymer blend 에 따라 變性하여 低溫에서 粉末化하는 方法이 採用되어 앞으로의 技術開發에 기대가 크다.



1.2: heated melt roll 3: dispense TPU
4: tranfer roll 5: embossing 6: cooling
7: trimming divice

그림 4. TPU 의 film 에의 應用加工例

(3) TPU 의 改質

TPU elastomer 는 前記한 바와 같이 단지 TPU 相互의 polymer blend 뿐 아니라 相溶性이 近似한 다른 樹脂와의 polymer blend 에 依하여 TPU 自體의 改質 또는 다른 樹脂의 TPU 에 依한 改質에 利用하므로서 特

表 13. 熱可塑性 elastomer 와 다른 樹脂의 Polyblend 의 Polymer 의 物性

混合樹脂 / 配合	PVC/Durelast 100*1 / 100 : 60	Durelast 100/PVC/DOP / 10 : 100 : 80
硬度 (shore A)	98	60
100% Modulus(kg/cm²)	243	57
引張强度 (kg/cm²)	244	113
伸張率 (%)	205	410

*1. Briggs & Townsend LTD 社 (英)

表 14. 에라스토란과 弗化 Vinylidene, Acetal 樹脂의 Blend

에라스토란 *1 Caprolacton 形	Duracon*2 弗化 Vinylidene 混合率	後加黃處理	物性 硬度 (Shore D)	100% Modulus (kg/cm²)	引張强度 (kg/cm²)	伸張率 (%)
E 50680	—	105°C×24hr	68	306	429	420
〃	D 5%	無	67	398	413	300
〃	D 5%	105°C×24hr	67	364	453	380
〃	F 5%	無	68	419	485	250
〃	F 5%	105°C×24hr	66	423	513	250
〃	F 10%	無	66	370	457	270
〃	F 10%	105°C×24hr	67	354	486	300
〃	D 10%	無	68	295	311	350
〃	D 10%	105°C×24hr	70	328	407	360

*1. 日本 에라스토란社 기술자료 (1973)
*2. 일본 에라스토란社 商品名

徵이 있는 樹脂가 얻어진다. 表 13은 PVC를 Durelast 100으로 改質한 例이다. 이러한 때 poly blend에 依하여 屈曲强度나 강인성을 부여할 수 있어 shoe sole, 包裝用 film, 射出成形등에 이용되고 있는 형편이다.

polyblend 樹脂에는 일본에서는 表 14와 같은 例도 있어 앞으로의 技術開發이 주목된다.

(4) TPU의 技術開發上의 問題

TPU는 그 合成法이나 成形法을 선택하므로서 廣範圍한 應用이 기대되는데 앞으로 技術開發上의 문제로서 非黃變化, 耐熱性의 向上, 다른 polymer를 TPU의 骨格에 導入하는 일, 粉體化, 耐菌性의 向上, 發泡化 등을 들 수 있다.

i) 黃變化

polyurethane 樹脂의 欠點의 하나로 들 수 있으나 脂肪族 또는 脂環族 poly isocyanate를 NCO源으로 使用하므로서 해결된다. 그러나 一般用 polyurethane에 比하여 비싸진다. 이들의 非黃變性 isocyanate를 사용한 것은 보통 polyurethane의 構造 특히 poyol의 化學的 構造나 添加劑의 有無에도 依하지만 一般的으로 polymer(TPU)의 融點이 MDI등을 base로 한 것보다 低下한다.

ii) 耐熱性의 向上

TPU는 注型等에 비하여 一般的으로 軟化點이 낮아서 보통 사용되는 것은 70~80°C에서 軟化되는 欠點이 있다. 그러기 때문에 靜的物性이 우수하여도 動的物性 특히 熱的物性이 要求되는 大型 機械部品에는 사용하기 어렵다. 이들을 改良하기 위하여는 imid isocyanate prepolymer 또는 Carbodiimid MDI(液體 MDI) (例 미리오네이트 MTL, Mondur 323 등)가 isocyanate源으로 使用되나 無機充塡劑 또는 無機系滑劑의 添加에 依하여 또는 이의 併用에 依하여 改善할 수 있다.

iii) 活性水素含有 Polymer의 導入

Polymer blend에 依한 改質外에 活性水素含有 polymer를 TPU의 合成時에 添加하여 變性 TPU를 合成하므로서 TPU의 改質이나 cost의 節減을 기할 수 있다.

—OH 또는 —COOH를 함유하는 鹽化 Vinyl이나 Vinylacetate등의 polymer 또는 epichlorohydrin과 diphenylol propane의 反應에 依해서 얻어지는 linear polymer등은 이 目的에 使用하는 것이 시험되었으며 TPU의 技術開發上 重要한 문제이다.

iv) Micro cellular TPU

TPU를 起發泡劑 例컨대 有機發泡性 microballoon을 써서 micro cellular 化시켜 靴類材料나 leather base 分野에 使用할 수 있다.

v) 耐菌性의 向上

Polyurethane 全體에 對하여 問題가 되는 경우가 있어 一般的으로 ester系 쪽이 ether系에 比하여 耐菌性은 떨어지나 polymer의 構造에 따라 현저한 差異가 있어 耐菌性의 改良에는 防黴劑의 添加方法이 널리 使用되고 있다.

3. TPU의 用途

TPU는 引張强度, 引裂强度, 耐摩耗性, 耐油性, 耐오존性, 耐酸素性, 高彈性, 電氣絶緣特性, 衝擊吸收性, 防振性, 硬度등이 극히 우수하며 다음과 같은 用途를 들 수 있다.

(1) 射出, 押出成形品

① 車輛用 : 各種 bush類, 락크, 피니언기어, 우인도 어스크린, 그로멧트, 베어링類, 낙클조인트, 부우쓰, 보울조인트, 유니버설조인트가아터, 후렉시블캐프링類

② Seal類 : 오일시일, 가스켓類, 로오링, 다이아그램

③ 織機 : 루움픽커, 스핀너붓쉬, 텍스타일, 코오드.

④ 靴類

⑤ 케이블類 : 호오스類

⑥ 엔지니어링 : 防振패드類, 벨크시이트, 인페라부레이드, 로울러, 베어링, 뿌우리, 드라이브스프로켓트, 펌프라이닝, 카프링, 기어類

⑦ 其他 : 드라이브벨트, 電氣機器部品, 로오러콘베어, 호오스슈우즈

(2) 溶液

Coating, 接着劑 binder 등

(3) Film

Coating, binder, 接着劑등

V. 注 型

注型 elastomer는 Conventional 注型 이외에 回轉注型, 遠心注型, 壓縮 molding法등이 採用되고 있으며 材料組成으로부터 由來하는 加工法으로서 일반적으로 다음과 같은 方法이 採用되고 있으며 오늘날 이들의 應用加工法이 開發되고 있다.

1. 注型 elastomer의 加工法과 物性

(1) 貯藏不可能한 Prepolymer 法

소위 Vulkallan에 代表되는 成形法으로 one short에서는 무시되지만 prepolymer 法에서는 그 prepolymer의 pot life가 짧고 常態貯藏은 되지 않는다.

表 15에 代表的인 Vulkallan의 配合, 作業性, elastomer의 物性例를 보인 것이다.

이들의 長點은 後述하는 貯藏可能한 prepolymer 法에 使用되는 것과 같은 diamine 化合物을 必要로 하지 않고 또 保建對策上으로도 좋으며 NCO源에 1.5 NDI를 쓰고 있으며 또 얻어진 elastomer이 物性은 polyurethane

表 15. 1.5 NDI/Polyol에 依한 注形 elastomer 例 (Prepolymer 法)

		1	2	3	4	5	6	7
配合	Polyethylene adipate (OHV:56)	100	100	—	100	—	100	100
	混合 glycol adipate (OHV:56)	—	—	100	—	100	—	—
	1.5 NDI	18	18	18	30	30	60	80
	1.4 butane diol	1.38	2	2	7	7	—	—
	2,3 butane diol	—	—	—	—	—	16	20
	TMP	—	—	—	—	—	3	7
作業性	注形時間 (min)	5	4	4	1	1	11/2	1
	硬化時間 (min)	45	25	25	10	10	10	8
	熟成 (約 110°C) (hrs)	24	24	24	24	24	24	24
物性	密度 (g/cm³)	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
	硬度 (shore)	65 A	80 A	85 A	94 A 44 D	96 A 46 D	98 A 61 D	99 A 71 D
	引張强度 (kg/cm²)	300	300	250	280	240	380	370
	DIN 53504 伸張率 (%)	600	650	650	450	500	300	200
	20% Modulus (kp/cm²)	7	15	15	70	63	140	185
	300% Modulus (kp/cm²)	50	70	65	175	148	315	—
	DIN 53504 反撥彈性 (%)	43	50	55	45	53	33	32
	DIN 53512 引裂强度 (kg/cm)	25	55	45	70	55	135	137
	DIN 53516 壓縮永久歪(%) 70hr×20°C	12	7	10	5	6	23	35
	〃 24hr×70°C	22	17	22	14	12	41	48
	〃 24hr×100°C	55	43	47	27	25	56	77
	摩耗性 (mm³) DIN 53516	50	40	65	55	61	42	34

* *Kp=Kgf*

表 16. 純 MDI/Polyol에 依한 注形 elastomer 例 (Prepolymer 法)

		1	2	3	4	5	6	7
配合	Polyethylene adipate (DHV:56)	100	100	100	100	100	100	100
	純 MDI 1.4 butane diol	30	30	40	40	60	80	120
	BB′ hydroquinonedioxy	5.3	—	9.0	—	—	23.0	37.0
	ethyl ether	—	12	—	19	27	—	—
作業性	混合 60°C (min)	3 1/2	2 1/2	3	2 1/4	1	1 1/4	1
	硬化時間 (min)	35	25	30	20	12	10	8
	熟成 (hr/°C)	24/110	24/110	24/110	24/110	24/110	24/110	24/110
物性	密度 (g/cm³)	1.24	1.25	1.25	1.25	1.26	1.26	1.26
	硬度 (shore)	65 A	88 A	80 A	92 A 42 D	96 A 51 D	98 A 57 D	99 A 76 D
	引張强度 (Kp/cm²) DIN 53504	270	230	340	200	180	280	300
	伸張率 (%)	600	620	620	470	250	475	375
	20% Modulus (Kp/cm²)	3	34	15	62	117	125	106
	300% Modulus (Kp/cm²) DIN 53504	44	106	90	90	—	230	286
	反撥彈性 (%) DIN 53512	43	46	40	41	38	34	36
	引裂强度 (Kp/cm) DIN 53516	70	90	84	100	94	140	180
	壓縮永久歪(%)ASTM 359-B(22hr×70°C)	—	—	30/40	20/30	—	—	20
	摩耗性 mm³ DIN 53516	64	51	33	36	56	37	41

elastomer 가운데에서 가장 우수한 物性을 나타내고 오늘날도 여기에 따를만한 elastomer가 나타나지 않고 있다.

1.5 NDI는 그 製造技術上에서 由來되는 여러가지 理由 때문에 大量出產에 따른 cost 低下는 現行 process를 採用하는限 곤란하며 앞으로도 期待하기 어렵다는 것이다. 1.5 NDI에 대신하는 NCO源으로서 TODI 등이 使用되고 있지만 이것도 現在로서는 아직 量產化 scale에 達하지 못하고 있다. 따라서 一般用 polyisocyanate로서 純 MDI나 液體 MDI를 사용하며 Vulkallan 形 elastomer를 形成하는 것을 생각할 수 있다. 表 16과 같이 純 MDI/polyol 形 elastomer는 MDI의 化學構造上 TODI, NDI 形 elastomer에 대적할만한 elastomer를 얻는 것은 곤란한 問題이고 특히 壓縮永久歪, 耐摩耗性, 反撥彈性등이 약간 낮다. 이들의 改良은 Polyol의 改質에 달렸다는 것은 말할 것도 없거니와 elastomer의 cost를 低下시키는데 큰 merit가 있으므로 Vulkallan 形 elastomer의 用途擴大를 위한 點으로 보아 有效한 方法이다.

(2) 貯藏可能한 Prepolymer 法

Adiprene에 代表되는 加工成形法으로 isocyanate로서 貯藏安定性이 우수하고, 얻어지는 elastomer의 物性의 再現性을 얻기 쉬운 것에서 T—100을, polyol 로서 PTG 이외에 최근에는 polyesterpolyol, polyetherpolyol, polymerpolyol 등이 사용된다.

表 17. Solithane*[1] 液狀 Prepolymer와 그 elastomer의 物性

		Solithane 113	Solithane 291	Solithane 650	Solithane ZL 670
Prepolymer NCO (%)		10.4~10.8	3.0~3.4	5.55~5.85	7.2~7.6
平均比重 (25°C)		1.07	1.23	1.22	1.24
粘 度 P (27°C)		200	固狀	900	350
〃 P (60°C)		5	100	50	14
elastomer의 物性	硬 度 (shore)	15A~80D	30 A~85 A	85A~50D	63A~74D
	引張强度 (kg/cm²)	<237	<457	<527	<738
	伸張率 (%)	75~150	450~750	400~500	350
	引裂强度 (pli) (Die C)	<450	<600	<850	<950
	摩耗性	良	優	優	優
	電氣特性 容積抵抗 (Ω/cm)	1×10^{14}	1×10^{12}	1×10^{14}	1×10^{14}

* Thiokol Chemical Co.

prepolymer 法에 依한 solithane의 prepolymer의 性狀, 作業性, 物性등을 보면 表 17 및 表 18과 같다. solithane 113은 電氣絕緣用풋팅材로, solithane 291은 engineering elastomer로, solithane ZL 670은 高硬度 elastomer로 사용되고 있다고 한다.

本法에 使用되는 架橋劑는 MOCA가 代表的인 것이지만 保健對策上으로는 좋은 材料는 아니고 使用面에 있어서는 充分한 管理를 必要로 하며 최근에는 MOCA 대신에 表 18의 diamine 類 外에 Polychloropolyaniline 등, 다른 單量體의 polyol 架橋에서는 약간 떨어지기 때문에 amine이나 polyol을 併用하여 架橋劑로서 使用하는 경우도 있다.

(3) Prepolymer 合成上의 問題點

注型 elastomer의 prepolymer 合成에 있어 注意해야 할 點들은 다음과 같다.

① 反應溫度, 添加劑의 管理(脫水, 着色劑등의 添加法)

② prepolymer 生成後, gel化 防止를 위한 添加劑에 依한 處理, 防濕貯藏管理등.

③ isocyanate 로서의 T-100을 사용하는 것이 좋다. MDI를 使用하면 硬質 elastomer가 얻어지기 쉽지만 貯藏安定性에 充分한 注意를 하지 않으면 않된다.

④ prepolymer 合成時, 알파나트의 生成을 防止하는 것이 좋고 prepolymer는 일반적으로 NCO/OH>1 에서 合成된다.

(4) One shot 法

原材料는 prepolymer 法과 거의 마찬가지로 미리 polyol, 架橋劑, 添加劑등을 混合하여 一液으로 調整하고 이것과 isocyanate를 混合하거나 或은 同時에 各成分을 混合하여 金型에 注形한다. 얼른 보아 經濟的인 것 같이 보이나 技術的管理에 經驗을 要하고 生成되는 elastomer의 物性이 틀리기 쉽다.

(5) 其他

以上에서 記述한 注型 elastomer는 어느 것이나 熱硬化形 elastomer로서 加熱形이다. 그러나 이것들도 硬化用觸媒를 比較的 多量으로 使用하면 室溫이나 液이 反應할 때에 發生하는 熱에 依하여 硬化시킬 수 있다. 한편 elastomer의 物性은 加熱形에 比하여 一般的으로

表 18. 各種硬化法는 依한 Solithane 291*2의 配合과 物性

	硬化方式*1	TIPA/TMP	MOCA/TP440	CBU/TIPA	CBU/TMP	CBU/MOCA	MOCA	CBU
配合	Solithane 291	100	100	100	100	100	100	100
	TMP	2.4	—	—	1.6	—	—	—
	TIPA	1.1	—	2.3	—	—	—	—
	TP 440	—	4.9	—	—	—	—	—
	MOCA	—	4.7	—	—	4.7	9.4	—
	CBU	—	—	4.5	4.5	4.5	—	8.9
作業性	注形時間 (min)	100	8	$14^1/_2$	$8^1/_4$	$7^1/_2$	$4^3/_4$	$4^3/_4$
	硬化時間熟成 (1hr 約 150°C+16hr×100°C)	⟶						
elastomer의 物性	硬度 (shore A)	50	60	65	70	74	80	85
	引張强度 (kg/cm²)	246	351	457	445	351	445	407
	100% Modulus (kg/cm²)	15	21	22	23	30	30	53
	300% Modulus (kg/cm²)	34	40	44	43	51	57	102
	伸張率 (%)	480	560	550	560	640	680	750
	反撥彈性 (%)	35	30	26	27	27	30	34
	引裂强度 (pli) (Die C)	185	215	240	260	315	330	560
	壓縮永久歪 (22hr×70°C)	7	17	15	19	42	28	27

*1 TIPA (TR1150 Propylamine, UCC社)
TMP (Trimethylolpropane, Celanese社)
MOCA (4.4′ methylene bis 2-Chloroaniline, du Pont社)
TP440 (Wyandott社)
CBU (3.3′ dichlorobenzidine, Curithane 126 UP Johon社)

*2 Thiokol Chemical Co.

表 19. Vulkem*2의 性狀과 特徵

商品名	Vulkem									
	116	230	45	200	227	232	245	202	201	203
型 *1	N/S	N/S	S/L	S/L	N/S	N/S	S/L	S/L	S/L	N/S
液性	1液	1液	1液	2液	2液	2液	2液	2液	1液	1液
base	urethane	urethane	urethane	tar urethane	urethane	urethane	urethane	tar urethane	tar urethane	tar urethane
粘度 (cp)	—	—	30,000	10,000	—	—	30,000	40,000	40,000	—
硬化後의 硬度(shore)	30 A	40 A	45 A	25 A	35 A	—	30 A	20 A	25 A	35 A
特長	유리, 콘크리트, Al 등의 接着	콘크리트 Seal 用	jointseal 用	sealant 防水用	硬化빠름		硬化빠름 平面코오트용			
	⟵ 1液型은 2~4日에 硬化 ⟶ 2液型은 하루밤에 硬化									

*1. N/S: non sag. L/S: self levelling

*2. Stangrave Chemical 品

약간 떨어지고 spray coating, sealant, 뿟팅材, 床材, 防水材등은 室溫硬化形으로 成形, 施行된다. 또 濕分硬化法을 採用하여도 trouble이 일어나지 않는 system에서는 一液濕分硬化型을 採用하는 경우도 있다.

Vulken 및 Beckuran의 性狀과 特徵들을 보면 다음 表 19 및 表 20과 같다.

RT型(室溫硬化)은 polyurethane elastomer라고 하기보다는 오히려 變性 elastomer로서의 性格을 가지고 있

表 20. Beckurane*1 의 徵狀과 特徵

商品名	Beckurane			
	L90	L91	DV1866	DV2108
型 (isocyanate)	脂肪族	芳香族	脂肪族	脂肪族
固形分 (%)	40	40	20	30
粘度 (cp)	65	18	9	—
溶劑	MEK	n-methyl-2-pyrrolidine	IPA	methyl cellosolve
乾燥時間 (25°C)	1분	16시간	5분	—
物性 硬度 (shore)	78 A/24 D	85 A/30 D	85 A/30 D	—
物性 伸張率 (%)	500	700	500	—
物性 引張强度 (kg/cm²)	281	140	351	—
物性 引裂强度 (pli)	380	200	300	—
特徵	非黃變性 integral skin faom 用	安價 接着 skin 用	고무 PVC faom 用 coating 劑	PVC 不織布 coating 用

*1 Synthetic Resins Ltd.品

表 21. Polyester 系 發泡 elastomer (水發泡型)

配合·物性	1			2			3		
ethylene adipate OHV 56	100			100			100		
1.5 NDI	24			27			30		
添加劑 SM	2.15			2.52			3.10		
密度(kg/m³)	313	405	580	300	460	610	317	400	600
壓縮硬度(kp/cm²) DIN 53577 10%	0.7	2.9	3.7	1.1	2.9	5.4	1.4	3.3	4.3
〃 20%	1.2	4.3	7.4	2.2	5.0	9.9	2.9	6.7	11.8
〃 30%	2.7	8.2	10.8	3.5	10.9	22.0	5.7	11.8	24.0
引張强度 (kp/cm²) DIN 53571	24	29	39	22	35	42	28	38	54
伸張率 (%) DIN 53571	380	410	440	390	410	380	370	390	370
引裂强度 (kp/cm) DIN 53575	13	17	23	11	18	19	15	16	24
反撥彈性 (%) DIN 53512	53	56	58	52	57	61	56	55	58
耐摩耗性 (mm³) DIN 53516	58	61	43	64	52	56	64	71	38

表 22. 有機發泡劑에 依한 發泡 elastomer 의 配合과 特性

配合·物性	1	2	3	4
Polyethlene adipate OHV 56	100	100	100	100
MDI	30	30	30	—
1.5 NDI	—	—	—	18
1.4 butanediol	—	—	—	2
azobisbutyl nitrile	10	—	—	7.5
NN'-dinitrosodimethylterephthal 酸 amide	—	5	10	—
密度 (kg/cm³)	147	250	95	360
引張强度 (kp/cm²) DIN 53571	46	38	18	60
伸張率 (%) DIN 53571	310	330	270	400
反撥彈性 (%) DIN 53512	73~83	77~83	75~81	77~83
引裂强度 (kp/cm) DIN 53575	3	7.3	1.6	9.8

으며 添加劑나 溶劑등 應用加工法에 對應한 性狀의 system을 採用한다, 또 이들 elastomer는 量的으로 比較하면 注型加熱形 elastomer보다는 많이 量産化되고 있어 앞으로도 더욱 伸張할 수 있는 有力한 商品이다.

2. 注型 Elastomer의 應用加工

注型 elastomer는 最近 여러가지 새로운 加工技術이 開發되어 주목되는 것이 많다.

(1) 發泡 Elastomer

Micro cellular elastomer 即 elastic polyurethane 注型 elastomer를 어떤 方法으로 發泡시켜 成形하는 方法으로서 오늘날은

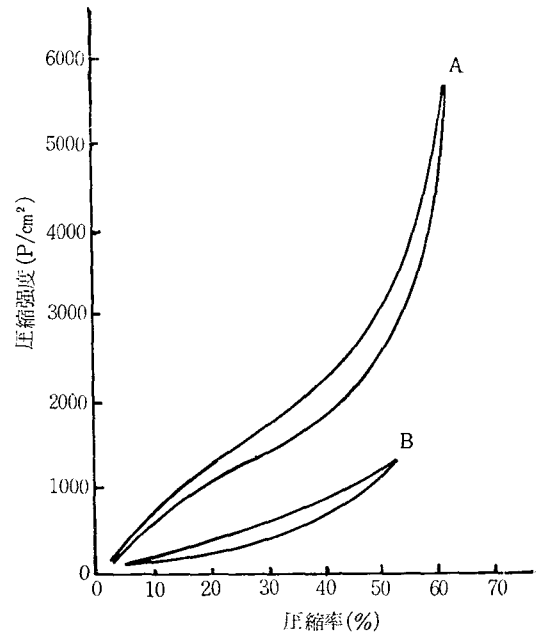
① 注型 elastomer의 system 原液을 有機發泡劑를 使用하여 發泡 成形하는 方法

② 같은 system 原液을 물 또는 R-11, Cl_2F_2 등에 依하여 發泡 成形하는 方法이 採用된다.

①의 方法은 表 22, 그림 5와 같이 극히 柔軟한 marsh mallow 狀 物質로서 engineering 材料로서는 不適當하며 soft한 衝動吸收材로서 使用할 수 있다.

②의 方法은 防振材 또는 靴底材料로서 有力한 方法으로 앞으로도 成長性이 극히 높다.

表 21은 防振材料, 衝擊吸收材料로서 Vulkallan形 注型 elastomer用 system原液을 물에 依하여 發泡成形한 것으로 動的物性이 우수하고 永久歪가 적고 反撥彈性이 좋다. 靴底나 或은 이들과 同等程度의 物性을 必要로 하는 發泡 elastomer의 成形에 있어서 다음과 같은 일들이 중요하다.



A: 表 21 No.1 密度 313 kg/m³
B: 表 22 No.2를 나타낸 것

그림 5. 發泡 elastomer의 特徵例

㉮ mold 成形時, 材料配合의 自由度가 큰 system 原液을 使用한 物性, 加工性등이 system 原液의 配合組成에서 얻기 쉬을 것.

㉯ system 原液의 貯藏安定性이 좋다.

表 23. Polyester base 注型發泡 elastomer의 配合과 特性

配 合 과 物 性	Pb W	
Polyester polyol MW 2000	80	
1.4 butane diol	10.7	
amine 觸媒	0.2	
活性劑	1.1	
着色 pigment 黑 paste	8	
計 A*1	100	
mondur 323*2	60.2	
R-11	4.0	
計 B*1	64.2	
Polyester의 種類	混合 glycol adipate	caprolactone polyester
密 度 (pcf)	45	34
硬 度 (shore A)	63	70
引張强度 (kg/cm²)	77	47
伸張率 (%)	380	300
引裂强度 (pli) (Die C)	120	60~80

*1 A/B=100 : 65, 液溫 RT, 型溫 40°C, one-shot.
*2 Mobay Chemical 品 NCO% : 23±0.5, Vis 700±50

表 24. Polyether base 注型發泡 elastomer의 配合과 物性

	1	2	3
Polyethertriol*1	92	92	92
1.4 butane diol	8	10	12
有機金屬觸媒	0.05	0.05	0.05
R-11	6	6	6
計 A	106.05	108.05	110.05
mondur 323*2	47	55	63
密 度 (pcf)	44	43	43
硬 度 (shore A)	57	60	74
引張强度 (kg/cm²)	36	52	65
伸 張 率 (%)	250	270	260
引裂强度 (pli) (Die C)	29	36	55

作業條件 : 表 23과 같음
*1 OHV 50, Vis 900 cps/25°C
*2 NCO% 23±0.5 Vis 700±50

㈐ 室溫에서 粘度가 낮고, 操作이 容易한 system 原液

㈑ system 原液을 混合攪拌한 液의 흐름이 좋을 것.

㈒ 安全衛生上 問題가 없을 것.

이와 같은 意味에서 TDI 등은 使用하기 어렵고 保有物性이 高度의 것을 要求하기 때문에 MDI가 좋으나 MDI는 室溫에서 固體이므로 그의 液化가 要望된다.

이런 意味에서 開發된 Mondur 323, 미리오네이트 MTL 등의 液體 MDI는 作業性이 좋다. polyester base 發泡 elastomer와 polyether base 發泡 elastomer의 配合과 物性을 보면 다음 表 23 및 表 24와 같으며 polyester

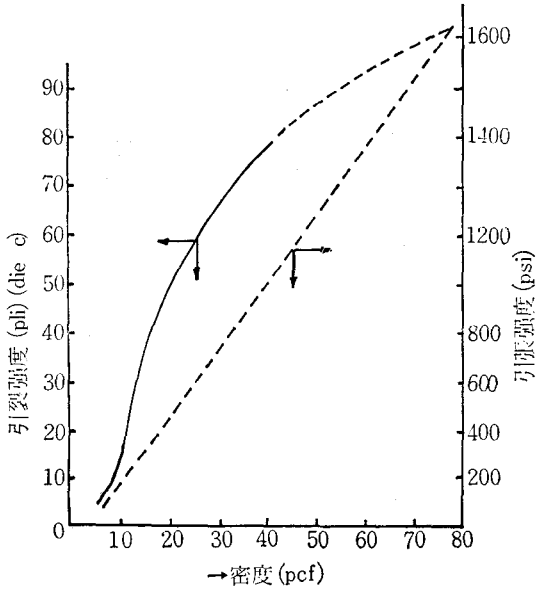


그림 6. 密度와 物性의 關係

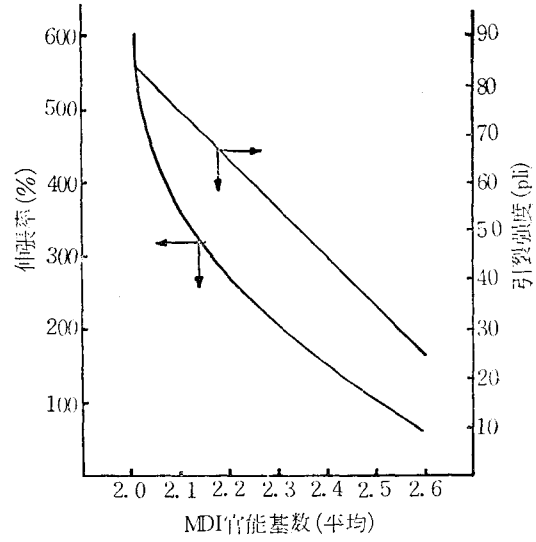


그림 7. MDI 官能基數와 物性

系는 引裂性이 우수하며 液體 MDI를 使用한 것은 더욱 좋다. 물에 의한 CO_2 發泡보다 R-11의 發液쪽이 表面의 solid skin 强度가 좋고 外面에서 침투하는 물의 防水性이 더욱 좋아 塗裝性이 좋다.

polyether 系에서는 Chiped polyether을 使用하는 것이 좋으나 鎖延長에 芳香族 diamine 類를 사용할 때는 取扱上 注意하는 것이 좋다. 그림 6은 polyether base 發泡 elastomer의 密度와 다른 物性의 關係를 그리고 그림 7은 MDI의 平均官能基數와 物性의 關係를 나타낸 것으로서 그림 7에서 보는 바와 같이 Crude MDI는 이들 發泡 elastomer의 NCO 源으로서는 적당치 않다.

(2) Polymerpolyol을 使用한 Elastomer

Polyurethane elastomer에는 前述한 바와 같이 여러

表 25. Polybutadiene 系 Polymer polyol의 grade와 性狀

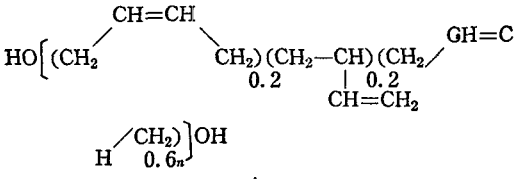
grade	R-45M	R-45HT	CS-15	CN-15
Polymer type	homopolymer	homopolymer	styrene copolymer	acrylonitril copolymer
butadiene (wt%)	100	100	75	85
styrene (wt%)	—	—	25	—
acrylonitrile (wt%)	—	—	—	15
粘度 30°C (P)	50	50	150	525
水酸基 含量(m·eq/g)	0.75	0.83	0.65	0.60
水 分	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
요오드價	398	398	335	345

Polybutadiene: trans 1.4 60%, cis 1.4 20%, Vinyl 1.2 20%

가지의 polyol을 使用할 수 있으나 HC 骨格으로 ester 基나 ether 基와 같은 極性基를 갖지 않은 polyol 보다 非極性의 polymer polyol은 炭化水素油, 鹽素化油등의 廉價인 oil과의 親和性이 좋고 油展劑로서 使用할 수 있고 또 無機充塡劑등을 多量으로 充塡할 수 있으며 elastomer의 改質과 cost 輕減을 할 수 있다. 이들 目的에서 注目할만한 것으로 末端一級 OH를 가진 butadiene polyol, polybutadiene styrene polyol, polybutadiene acrylonitrile polyol 등을 들면 다음 表 25와 같다.

이들 polymer polyol은 어느 것이나 疎水性이고 耐加水分解性, 耐水性, 電氣絕緣性이 우수하고 特徵있는 polyurethane elastomer를 形成할 수가 있다. 이들polyol의 化學構造를 보면 다음과 같다.

Homopolymer의 構造

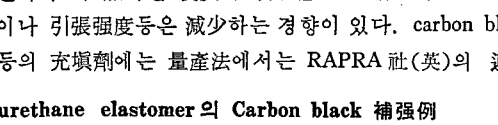


註 1. 表25. R—45M=55

R—45HT=50

註 2. X=C_6H_5 또는 CN

Copolymer의 構造



polyurethane elastomer에는 現在 각종 活性水素含有高分子體가 製造되어 市販되고 있으며, 단지 polyester polyol, polyether polyol에 끝이지 않고 變性 polymer polyol을 써서 polyurethane elastomer에 特徵있는 物性과 經濟性을 附與하는 것도 앞으로의 課題로서 興味가 있다.

① Carbon black 充塡에 依한 polyurethane elastomer.

Polybutadiene polyol을 base로한 polyurethane elastomer에서는 充塡하는 carbon black의 量과 種類 특히 그 粒形, 表面積, 混練法등이 問題가 되는데 良好한 carbon black에서는 充塡量이 增加함에 따라 引張强度 引裂强度, 伸張率은 增加하여 어떠한 點에서 最高値에 達하며 더 加하면 硬度나 引張應力은 增加하나 伸張率이나 引張强度등은 減少하는 경향이 있다. carbon black 등의 充塡劑에는 量產法에서는 RAPRA 社(英)의 連續

表 26. One-shot 法에 依한 Polybutadiene 系 Polyurethane elastomer의 Carbon black 補强例

(粒形이 다른 carbon black의 充塡效果)

配 合 (NCO/OH=1PbW)	1	2	3	4	5	6	7
Polybd. CS-15	100	100	100	100	100	100	100
TDI-80	6.10	6.10	6.10	6.10	6.10	6.10	6.10
DBTDL	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Carbon black SAF	10	20	20	—	10	20	—
Carbon black MT	—	—	25	50	50	50	60
引張强度(kg/cm²)	49	79	146	79	109	134	83
伸張率 (%)	380	460	280	420	410	310	410
100% Modulus (kg/cm²)	15	15	51	20	25	41	23
300% Modulus (kg/cm²)	38	46	—	55	80	—	61
引裂强度 (kg/cm)	15	23	28	20	17	29	18
硬 度 (shore A)	57	60	64	63	65	75	65

表 27. One-shot 法에 依한 Polybutadiene 系 Polyurethane elastomer의 Carbon black 補强例
(Curing 條件의 영향)

		1	2	3
Curing 條 件	溫度 (°C)	79	149	149
	時間	15hr	10min	10min
	post cure	RT. 7d	RT. 7d	RT. 7d
物 性	引張强度 (kg/cm²)	156	153	151
	伸 張 率	510	540	530
	100% modulus (kg/cm²)	28	21	22
	300% modulus (kg/cm²)	81	76	78
	引裂强度 (kg/cm)	38	36	36
	硬 度 (shore A)	66	66	66

註 配合 Polybd. CS-15 100Pbw
Carbon black ISAF-LS 50Pbw
DBTDL 0.05 Pbw
T-806 10Pbw
NCO/OH=1.0

mill 方式등이 有效하다. (表26, 表 27).

② polyurethane elastomer의 油展.

油展에 있어서 重要한 것은 最終製品에서 oil의 bleed를 절대로 避할 必要가 있으나 polybutadiene 系 polyol에서는 extender oil을 적당히 選擇하므로서 油展이 可能하다. 油展에 依하여 比較的 高價인 polyol의 cost를 低下시킬 수 있게되고 耐候性의 向上과 充塡劑의 投入이 容易하게 되며 gel 化 時間등을 調整할 수 있으나, 一般的으로 얻어지는 elastomer의 物性에서는 引張强度와 引張應力은 減少하고 伸張率은 현저하게 增加하며 硬度는 低下하는 경향을 나타낸다. butadiene 系 polyol과 prepolymer 法에 의한 polyurethane elastomer의 油展에 依한 영향을 보면 다음 表 28과 같다 prepolymer法에서는 urethane 結合基가 增加하면 硬化時에 oil이 浸出하기 쉽게 되므로 相溶性에 注意하여야 하며 그러기 때문에 aniline point가 낮은 芳香族系 oil을 使用하는 것이 좋다.

表 28. Prepolymer 法에 依한 Polybutadiene 系 elastomer의 油展과 elastomer의 物性에의 영향

	1	2	3	4	5
Polybd. R-45 prepolymer	100	100	100	100	100
Process oil*1	—	25	50	—	50
DBTDL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
N,N-bis(2-hydroxypropyl) aniline*2	15.0	15.0	15.0	21.3	21.3
Prepolymer의 NC% (wt)	6.00	6.00	6.00	8.95	8.95
NCO/OH	1.00	1.00	1.00	1.04	1.04
引張强度 (kg/cm²)	90	20	12	73	27
伸 張 率 (%)	403	543	530	493	528
100% modulus (kg/cm²)	40	20	12	73	27
300% modulus (kg/cm²)	68	40	26	118	54
引裂强度 (kg/cm)	35	20	12	53	24
硬 度 (shore A)	81	66	52	94	64

*1. ARCO 社, Tufflo 7071(芳香族系 34 wt%, naphthene 系 25 wt%, Paraffin 系41 wt%)
(比重 0.94, 引火點 204°C, 粘度 SUS/38°C 204)
*2. Upjhon 社品

③ 充塡劑 充塡과 油展의 相乘的 效果의 利用.

前記한 바와 같이 充塡劑의 充塡 및 油展에 依한 polyurethane elastomer에의 여러가지 效果를 相乘的으로 利用하므로서 最終的으로 얻어지는 elastomer의 物性을 改良할 수 있으며 用途에 맞는 物性의 elastomer

法 29. One-shot 表에 依한 Polybutadiene系 polyurethane elastomer의 silica 充填과 process oil의 油展에 依한 相乘効果

	1	2	3	4	5	6
Polybd. CS-15	100	100	100	—	—	—
Polybd. R-45	—	—	—	100	100	100
TDI-80	6.70	6.70	6.70	7.70	7.70	7.70
Stannous octoate	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Process oil *1	—	25	50	—	25	50
Silica *2	50	50	50	100	100	100
引張强度 (kg/cm²)	71	62	51	126	95	64
伸張率 (%)	190	240	240	60	100	140
100% modulus(kg/cm²)	52	41	25	—	93	51
300% modulus(kg/cm²)	—	60	46	—	—	—
引裂强度 (kg/cm)	41	14	9	9	9	8
硬度 (shore A)	74	67	65	90	82	70

*1. Tufflo 604 ARCO 社品
*2. 含水無定形 silica, Snow Floss 印(美國)

를 얻을 수 있다.

相乘効果를 利用하는데는 各種 充填劑 例컨대 亞鉛華와 carbon black의 併用, 其他 炭酸칼슘, 크레이 시리카等를 적당히 선택하여 油展法을 採用하므로서 각각 특징 있는 elastomer를 形成할 수 있다(表 29).

Polybutadiene系 polyol을 使用한 polyurethane elastomer는 配合法이 多彩로우며 그들의 物性은 불코란法에 依한 polyurehane elastomer에는 미치지 못하지만, 特異한 配合法을 利用하여 防水材, 床材, seal材, caulking材, solid tire, 衝擊吸收材等에 使用할 수 있다.

(3) 熱硬化形一液性注型 Polyurethane elastomer

前記한 注型 elastomer는 二液 또는 그 以上의 多成分液을 配合混合하고 加熱硬化 하거나 室溫에서 硬化시킨 것이다. 그림 8과 같이 主成分은 미리 prepolymer化 시키고 添加劑, 着色劑, 觸媒等으로 調整한 一成分의 狀態에서 液狀의 一液性 system液을 使用하여 注型 polyurethane을 成形하는 方法이다.

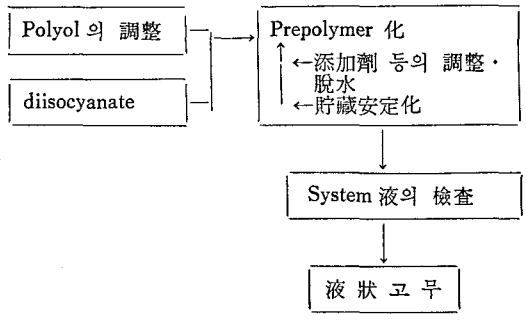


그림 8. 一液形注形 polyurethane elastomer의 system 液의 調整法

一液性濕分硬化形 塗料등은 塗製필름層을 濕分에서 硬化시키는 手段이 이용되며 硬化反應은 容易하게 進行하지만 注型 elastomer와 같이 一定한 表面積에 對하여 體積이 큰 것에서는 濕分에서는 內部硬化를 進行시키기가 困難하며 따라서 熱硬化形一液性 注型 elastomer등에서 加熱에 依하여 硬化하며 常態에서는 液體로 安定한 system液으로 工夫하는 것이 특징이다.

이러한 種類 system의 液은 成形한 elastomer의 物性强度에 主體를 두는 것 보다도 成形時의 技術管理를 쉽게 하여 特殊한 技術管理를 必要로 하지 않고 누구나 간단히 polyurethane elastomer를 成形할 수 있을 것이다. 未硬化液(system 液)을 미리 調整해 두는 것이 바람직하다. 따라서 普通注型 elastomer의 成形에 使用할 수 있는 成形用機械, 機器類를 必要로 하지 않고 注型用型과 溫度調整可能한 oven 및 液을 取扱하기 위한 容器가 있으면 注型作業이 可能하여 진다.

이러한 熱硬化一液性 elastomer를 注型하는데는 注型用型을 미리 120~135°C로 豫熱하여 두고 system液은 室溫에서는 一般的으로 粘度가 높으므로 液의 硬化反應이 일어나는 것 보다 낮은 溫度로 加熱하여 粘度를 될 수 있는 대로 낮은 狀態로 取扱하는 것이 좋다. 濕分, 溶劑등이 system液에 混入되면 氣泡生成의 原因이 되며 특히 急한 加熱에 依하여 氣泡가 감겨들때는 加熱硬化溫度를 낮추는 편이 좋은 結果를 낸다 또 open mold에서는 外氣熱에 暴露시켰을 때는 硬化가 빨리 進行하므로 成形品에 歪가 일어나기 쉽고 品質이 不均一하게 된다.

現在 市販되고 있는 熱硬化形一液性注型 Polyurethane elastomer의 物性例를 들면 다음 表 30 과 같다.

表 30. 熱硬化形 一液性注型 elastomer의 物性 例

物性 \ grade	A	B	C	D	E	F	G	H	I
硬 度(shore A)	20	30	40	50	60	70	80	90	95
引張强度 (kg/cm²)	84.0	126.0	133.0	147.5	150.0	154.1	171.0	178.5	199.0
伸 張 率 (%)	650	600	550	550	500	500	500	500	500
100% modulus (kg/cm²)	4.7	7.7	10.5	12.6	18.2	24.5	32.9	42.0	45.4
300% modulus (kg/cm²)	14.7	36.4	52.5	70.0	55.3	59.5	65.8	67.8	73.5
引裂强度(kg/cm)	20.6	33.8	37.6	40.3	43.0	46.6	49.8	62.7	71.6

表 30에서 보는 바와 같은 elastomer를 얻는데 必要한 system 液에서는 먼저 液을 50~90°C로 加熱하여 液의 粘度를 낮추고 다음에 120~130°C로 加熱한 型에 注型하고 125~135°C의 사이에서 10~16時間加黃하는데 特히 注型時의 脫泡를 스므스하게 하는데는 加熱溫度를 서서히 올리는 것이 좋다.

一液性注型 elastomer는 보통 以下의 製品등에 使用할 수있다.

① 로울러 類.
② sealing 類.
③ grinder 用 binder, cork binder 等.
④ potting, capping, coating 類.
⑤ 纖維등의 含浸劑
⑥ pat, bumper 등의 防振材, 緩衝材料
⑦ mechanical parts 등

Ⅳ. 結 言

Vulkallan, adiprene 등으로 시작한 polyurethane elastomer는 最近에는 elastomer 本來의 用途보다도 彈性纖維, 合成皮革, 人造皮革外에 非溶媒로 環境汚染對策上 여러가지 種類의 多彩로운 system 液이 開發되어 防水材, 床材, potting 材, capping 材, coating 材등에 成形, 施工되고 있으며 그 前途는 매우 밝은 편이기는 하지만 어느것이나 耐加水分解性, 耐水性, 耐候性, 耐菌性등을 改良向上시켜 環境汚染問題에 最大의 努力을 傾注해야 할 것이다 오늘날 이미 國際 isocyanate instiute가 設立되어 世界의 여러 urethane 原料 maker들이 加入하여 이들 문제가 검토되고 있다는 것은 극히 다행한 일이라 할수 있다. 또 계속해서 用途擴大나 量産化를 위하여 前進할 뿐아니라 製品의 回收나 再生化에 對하여도 資源의 입장에서 技術開發을 서둘러야 할 것이다.

이러한 의미에서는 床材같은 것에 이미 回收고 무 chip 같은 것을 充塡하는 工法이 實用化되고 있으나 보다 좋은 製品의 再生化를 목표한 技術開發이 앞으로의 과제로서 要求되고 있다는 것은 말할것도 없다.