

Polyurethane 彈性体の合成과 물성에 관한 研究

尹 晷 植 · 柳 徐 善 · 白 南 哲

慶熙大學校 工科大學 化學工學科

(1990年 1月 30日 接受)

A Study on the Synthesis and Physical Properties of Polyurethane Elastomer

Jeong-Sik Yoon, Chong-Sun Yoo, Nam-Chul Paik

Dep. of Chemical Engineering, Kyung Hee University

(Received January, 30, 1990)

ABSTRACT

The purpose of this study is to establish the synthetic condition of polyurethane elastomer for excellent properties. Polyurethane elastomer which have different NCO percentage and hard segment contents was synthesized by casting method. And the effects of hard segment contents were investigated by analytical methods such as IR, DSC, etc.

[NCO]/[OH] ratio was proper at the range 1.02~1.05. By IR absorption peak(1250cm^{-1}) which indicate interurethane hydrogen bond it was confirmed that hard segment were crystallized. Melting point that was determined by DSC showed the effects of hard segment contents, phase mixing and crystalline size.

I. 緒 論

前報¹⁾에서 polyether polyol로서 polytetramethylene glycol을 사용하여 prepolymer法에 의한塊狀重合에 의해 polyurethane(以下 PU)을合成하여 IR, DSC 및 여러가지 分析法에 의해 그 물性を檢討하였다.

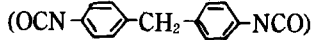
本報에서는 polyether系 polyol인 polypropylene glycol과 polyester系인 polyol인 polycaprolactone

diol을 사용하여 NCO%값과 當量比($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$)에 의해 hard segment 含量을 조절하여 架橋構造를 갖는 PU를 合成하고 重合體에 對한 hard segment 含量, 當量比 및 架橋密度가 化學的, 物理的 性質에 미치는 影響을 檢討함으로써 적합한 物性を 갖는 PU彈性體 製造에 기여하고 IR에 의해 合成한 PU의 構造分析, 示差走査熱量計(DSC)를 사용하여 融點에 의한 熱的 特性과 膨潤度 試驗에 의한 有效 網目鎖濃度를 測定하였으며 그 外에 分子量 및 硬度를 測定하였다.

II. 實 驗

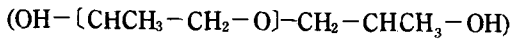
2.1 實驗材料

- ① 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate(MDI),
Polyscience社 製(美)

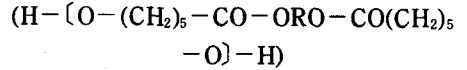


- ② Polyol

- a. Polypropylene glycol(PPG), Aldrich社 製
(分子量 1,000)



- b. Polycaprolactone diol(PCL), Aldrich社 製
(分子量 1,250)



- ③ 1,4-Butane diol, Junsei社 製 特級試藥

- ④ Dimethyl formamide(MDF), Junsei社 製 特級試藥

2.2 實驗裝置 및 實驗方法

各 試料는 無溶劑下에서 塊狀重合으로 prepolymer法에 의해 合成하였다. Fig. 1에 反應工程圖를 나타내었으며 Table 1에 配合表와 合成條件을 나

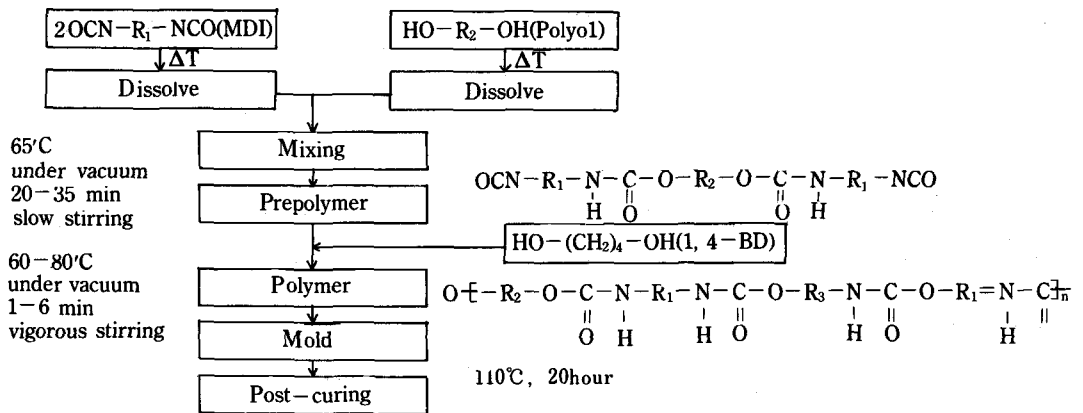


Fig. 1 Flow chart for polyurethane synthesis.

Table 1. Recipe and conditions for PU polymerization

Component, condition Sample code	p-MDI (g)	PPG (g)	PCL (g)	1,4-BD (g)	Prepolymerization		Chain-ext.		Post-cure	
					Temp. (°C)	Time. (min)	Temp. (°C)	Time. (min)	Temp. (°C)	Time. (min)
MPB-A	17.16	40		2.07	63-64	24	65-70	6	110	20
MPB-B	13.38	30		1.94	63-66	26	65-70	2		
MPB-C	13.20	24.5		1.80	64-65	26	65-67	4		
MPB-D	17.82	19		4.23	63-65	26	65-70	2		
MPB-E	17.82	19		4.23	63-65	24	65-85	2		
MPB-F	33	35		7.83	63-65	26	65-85	1.5		
MCB-A	12.20		37.50	2.30	65-67	22	67-70	2	110	20
MCB-B	12.20		19.63	2.64	64-66	20	66-80	5		
MCB-C	32.34		37.50	8.10	65-67	24	67-85	1		

타내었다.

2.3 重合體의 特性分析

2.3.1 示差走査熱量計(DSC)에 의한 熱分析

重合體의 熱的 特性은 熱分析 data station이 附着되어 있는 Perkin-Elmer社製 DSC-IV型을 使用하여 窒素氣流下에서 昇溫速度 10°C/min, 30°C~300°C의 溫度範圍에서 試料 重量 3~5mg의 範圍로 실시하였다.

2.3.2 赤外線吸收分光分析器(IR)에 의한 構造分析

重合體의 赤外線 spectrum分析은 Shimadzu社製 (日) IR-435 型을 使用하여 4,000~400cm⁻¹ 영역에서 실시하였다. 그리고 分析用 試料는 重合體의 4wt%에 해당하는 N, N'-dimethyl formamide溶液을 살레에 casting하여 50°C, 減壓下에서 1일간 乾燥시킨 다음 얻어진 필름을 常溫으로 유지한 desiccator에 보관해 두었다가 使用하였다.

2.4 膨潤度 試驗

膨潤에 의한 有效網目鎖 濃度의 測定은 25mm×8mm×1mm의 試驗片을 benzene 100ml가 든 試驗管에 넣어 30°C 恒溫水槽中에서 72時間 浸漬시켜 平衡膨潤에 到達한 試驗片으로 부터 겔 相의 分率g 및 부피 分率 V_r을 구하고 이것을 Florry-Rehner^{1,3)} 式에 代入하여 架橋密度 v_s를 구하였다.

2.5 分子量 測定

分子量은 粘度法에 의해 測定하였으며 試料를 N, N-dimethyl formamide에 溶解시켜 濃度를 0.1, 0.33 및 0.48(g/dl)로 한 다음 20°C 恒溫槽에서 Ubbelohde 粘度計를 使用하여 落下 時間을 測定하여 極限粘度數를 구하고 이것으로부터 粘度平均分子量을 計算하였다. (PU의 DMF 溶液에 대한 k와 α값을 20°C에서 各各 k=8.1×10⁻⁵ dl/g, α=0.86)⁴⁾

2.6 硬度試驗

硬度는 KS M6518⁵⁾의 6項에 따라 “스프링식 (Shore A) 硬度計 “Type J”를 使用하여 5회 測定한 값을 平均하여 구하였다.

III. 結果 및 考察

3.1 重合反應時의 發熱舉動

PU의 重合方法에 있어서 塊狀重合은 極히 發熱的이고 局部的인 過熱에 의해 溶液 重合보다 均一한 反應을 進行시키기가 어려울 뿐 아니라 分子量 分布 및 分子量의 조절이 곤란한 短點이 있으나 反應物의 粘度가 낮고 熱傳達이 용이할 경우에는 反應 時間이 짧고 溶劑抽出 및 蒸發操作 等の 事後處理 過程이 없기 때문에 유리하다. 따라서 塊狀重合에 의한 PU의 제조에 있어서는 反應이 發熱에 의해서 爆發的으로 進行되므로 重合速度를 均一하게 유지시키기 위해서 溫度를 效果的으로 조절하는 것이 필요하다고 생각된다.

따라서 本 研究에서는 反應時 溫度變化를 관찰하여 時間의 函數로서 plot하여 重合時 hard segment 含量에 따른 發熱舉動의 相關關係를 檢討함으로써

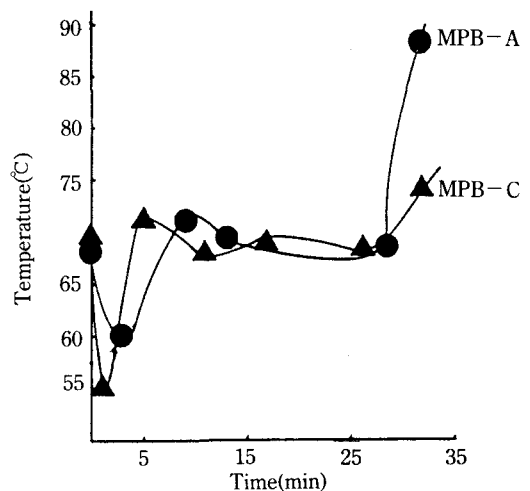


Fig. 2 Temperature vs. time curvature in the course of reaction.

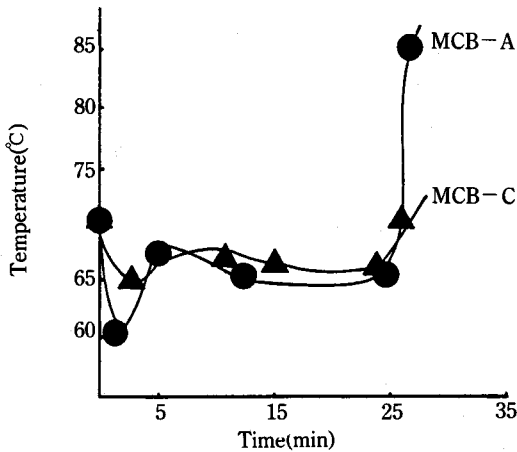


Fig. 3 Temperature vs. time curvature in the course of reaction.

溫도와 시간에 따른 發熱의 制御 可能性을 推定하여 그 結果를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

이러한 結果로부터 塊狀重合한 PU의 發熱舉動은 다음과 같이 推定할 수 있다. 塊狀重合時 PU의 發熱은 NCO% 및 hard segment 含量이 증가함에 따라 重合 反應時間을 점차 단축시키고 架橋劑 附加 後의 고속교반은 급격한 溫度上昇을 초래한다. 또한 hard segment 含量이 증가할 수록 溫度上昇에 의해 polymer의 粘度가 급격히 상승하여 注型에 導入이 가능한 時間이 줄어들므로 고속교반에 의한 polymerization 反應은 溫度 上昇이 85°C 以上으로 상승하기 전 종료하여야 한다.

3.2 赤外吸收 Spectrum에 의한 重合体の 構造分析

Fig. 4는 polypropylene glycol을 使用한 MPB-F PU의 IR spectrum이고 Fig. 5는 polycaprolactone diol을 使用한 MCB-B PU의 IR spectrum이다. Fig. 4와 Fig. 5로부터 알 수 있는 바와 같이 本 研究에서 合成한 PU의 allophanate group은 1640~1680 cm^{-1} (e) 範圍에서 낮은 intensity로 吸收 peak가 나타난다. 그의 1599 cm^{-1} (f)에서 benzene 고리의 C=C 伸縮振動, 818 cm^{-1} (g)와 771 cm^{-1} (h)에서는 be-

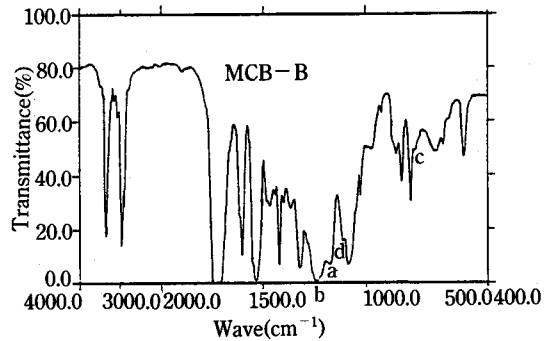


Fig. 4 IR spectrum for typical PU.

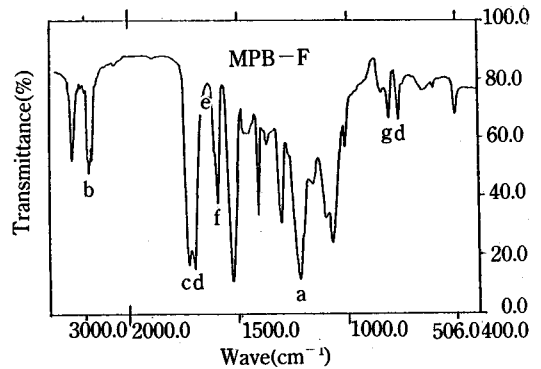


Fig. 5 IR spectrum for typical PU.

nzene 고리의 1,4,에 치환한 CH의 變角振動이 각각 나타났다. 특히 Fig. 5의 MCB-B에서는 1160~1170 cm^{-1} (a)에서 강한 C-O-C 伸縮振動이 나타나고 1250 cm^{-1} (b)에서는 urethane 結合 C-O-C 伸縮振動의 peak가 넓게 나타나고 있다. 또한 730 cm^{-1} (c)의 낮은 intensity peak와 1100 cm^{-1} (d)의 中間 intensity의 peak가 관찰되는 점으로부터 Lilao-mitkul⁵⁾이 報告한 soft segment의 結晶化를 推定할 수 있었다.

3.3 DSC에 의한 重合体の 熱分析

Perkin-Elmer DSC-IV型 示差走査熱量計를 使用하여 測定한 熱分析 結果를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7의 DSC 曲線의 融點 peak로 부터 나타난 結果를 分析하면 hard segment 含量이 증가하면 대체로 融點이 상승하였고

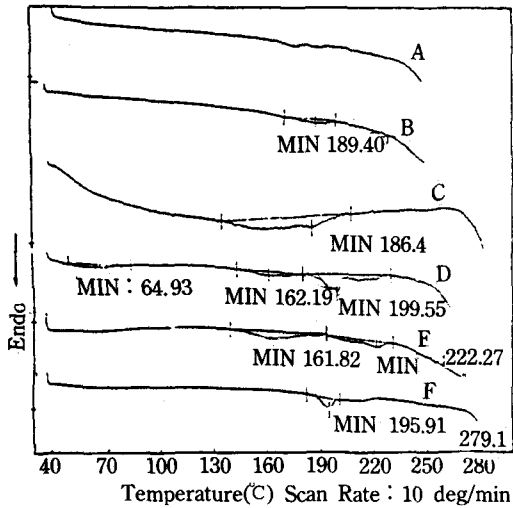


Fig. 6 DSC figures of MPB-PU series.

그 경향을 MCB-PU에서 잘 나타났다.

또한 PU의 融點은 形成된 hard segment 結晶의 크기와 結晶 영역의 安定度에도 크게 關係된다는 事實을 나타내었다. 또한 여러가지 전이점을 갖는 peak의 出現은 不安定하게 形成된 結晶이 加熱에 의해 낮은 溫度에서 融點이 낮은 부분부터 部分的 融解가 일어나고 뒤이어 再結晶化가 일어나 새로 생긴 結晶 영역은 처음의 結晶보다 安定하게 되어 高溫에서 融點을 나타내는 것으로 생각되며⁶⁾, 이러한 結晶 영역의 安定化는 hard segment의 結晶化

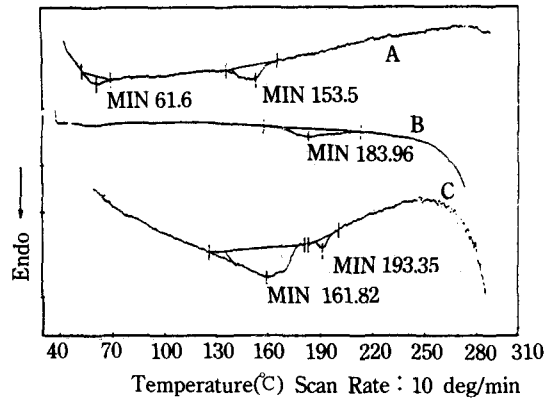


Fig. 7 DSC figures of MCB PU series.

誘導 能力 때문에 重合體의 分子內에 不規則한 構造로 배열한 分子와 새로운 水素結合을 形成하거나 分解되어 보다 規則적인 結晶으로 배열하려는 構造의 規則性(enthalpy-entropy 效果)⁷⁾ 때문인 것으로 생각된다.

3.4 膨潤度 試驗에 의한 有效網目鎖 濃度

Benzene 膨潤度 測定의 結果를 Table 2에 나타내었다. 또한 MDI(NCO)의 含量 및 hard segment의 含量에 따른 有效網目鎖 濃도와 關係는 Fig. 8에 나타내었다. 本 研究에서는 PU의 고무-溶媒相互作用定數 μ 값에 對한 報告가 없기 때문에 NBR의

Table 2. The results of crosslink density

	MDI(wt.%)	Hard segment content(wt.%)	NCO %	[NCO]/[OH]	Effective crosslinking density $\nu_s(10^{-3} \text{ mole/cm}^3)$
MPB-A	28.97	32.47	3.67	1.03	10.34
MPB-B	30.27	34.49	4.31	1.02	6.72
MPB-C	33.41	37.94	5.68	1.12	1.56
MPB-D	43.41	53.71	11.06	1.02	10.09
MPB-E	43.41	53.71	11.06	1.02	7.60
MPB-F	43.52	53.84	11.11	1.02	17.73
MCB-A	27.43	31.61	4.31	1.03	10.11
MCB-B	35.49	43.05	8.04	1.03	15.78
MCB-C	41.49	51.89	11.12	1.02	18.53

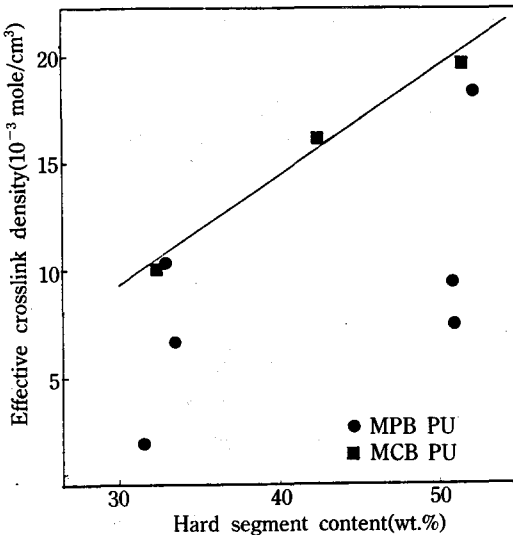


Fig. 8 Relationship between crosslink density and hard segment.

값을適用하였다. hard segment가 allophanate로의 架橋構造를 形成하는 架橋 PU의 網目鎖濃度도 이 hard segment의 含量에 따라 어느 程度 影響을 받을 것으로 생각되므로 μ 값의 차이에 따라 絶對적인 網目鎖濃度값을 算出할 수는 없으나 hard segment 含量에 따른 網目鎖濃度와의 相關關係는 推定이 可能할 것으로 생각된다.

Fig. 8로부터 알 수 있는 바와 같이 分子內에 hard segment 含量이 증가하면 架橋영역을 크게하므로 網目鎖濃度を 증가시킨다. 網目鎖濃度は hard seg-

ment 含量뿐 아니라 當量比에 따른 영역의 安定度 등에도 關係되므로 이러한 架橋構造가 最善의 역할을 하기 위해서는 當量比를 1.02에서 1.10미만의 범위로 設定하여야 할 것으로 생각된다.

그러나 MPB-C에서 나타난 바와 같이 網目鎖濃도가 本 研究에서 合成한 PU 重合体中 가장 작은 값인 $1.564 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$ 로 이러한 結果는 hard segment를 形成하는 응집 영역(domain)이 不安定하기 때문에 架橋가 원활히 이루어지지 않아 架橋構造에 손상을 주고 相對的으로 응집 영역의 크기나 격자의 길이가 짧아져 架橋構造로서의 機能을 제대로 발휘하지 못한 때문인 것으로 생각된다.

3.5 分子量 測定

粘度法에 의해 算出한 重合体の 分子量을 Table 3에 나타내었다. 分子量 測定 結果 合成한 重合体の 分子量은 약 17,000~60,000의 分布를 나타내었다.

分子量과 hard segment의 關係는 없는 것으로 생각되며 重合條件과 關聯하여 대체로 反應時間이 길어질수록 分子量이 큰 것으로 생각된다.

3.6 重合体の 硬度

Table 1의 配合表에 따라 合成한 PU의 硬度測定 結果를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면 대체로

Table 3. The results of molecular weight measurement

	MDI(wt.%)	Hard segment content(wt.%)	NCO %	[NCO]/[OH]	Molecular weight $M_v \times 10^{-4}$
MPB-A	28.97	32.47	3.67	1.03	3.56
MPB-B	30.27	34.49	4.31	1.02	2.62
MPB-C	33.41	37.97	5.68	1.12	-
MPB-D	43.41	53.71	11.06	1.02	1.70
MPB-E	43.41	53.71	11.06	1.02	1.93
MPB-F	43.52	53.84	11.11	1.02	2.84
MCB-A	27.43	31.61	4.31	1.03	5.90
MCB-B	35.49	43.05	8.04	1.03	2.61
MCB-C	41.49	51.89	11.12	1.02	2.55

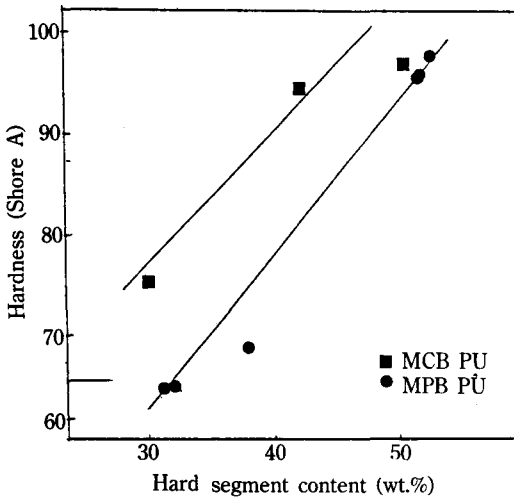


Fig. 9 Relationship between crosslink density and hard segment.

hard segment 含量이 증가함에 따라 硬度값이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 이들 PU의 硬度和 網目鎖濃도에 대해 살펴보면 hard segment 含量 증가에 따라 網目鎖 濃度も 증가하며 硬度가 증가하지만 반드시 網目鎖 濃도와 硬度사이에는 비례적인 관계는 成立되지 않는 것으로 나타나는데 이것은 架橋가 많이 形成되면 架橋構造가 力學的 性質을 附與하지만, 지나친 架橋形成은 分子間 水素結合을 弱화시키기 때문인 것으로 생각된다.

즉 架橋와 水素結合은 力學的 性質을 附與함에 있어 相互補完의인 역할을 하나 架橋劑와 NCO와의 當量比(NCO)/(OH)가 1.05를 넘으면 架橋劑가 可塑劑의인 역할을 하며 水素結合을 弱화시키므로⁸⁾ 架橋形成과 水素結合이 適當한 均衡을 이루도록 해야 할 것으로 생각된다. 結果적으로 硬度에 있어서는 hard segment 含量이 증가할수록 hard segment domain 形成을 促進시켜 彈性特性을 支配하는 soft segment鎖의 segment motion에 影響을 주어 사슬의 流動성을 억제함으로써 硬度가 증가하여 重合체는 단단해지고 強인한 性質을 갖게 되는 것으로 생각된다.

IV. 結 論

Polyether polyol인 PPG 및 polyester polyol인

PCL과 diisocyanate로서 MDI, 架橋劑로서 1,4-BD를 使用하여 hard segment 含量을 달리한 PU를 合成하였고 hard segment 含量 및 當量比, 使用한 polyol에 따른 PU의 化學的 物理的 影響을 檢討한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Polyether polyol과 polyester polyol을 使用하여 hard segment 含量을 달리한 PU를 合成할 수 있었으며, prepolymer는 反應 溫度 63~70°C에서 反應時間 20~30分, polymer는 反應溫度 65~80°C에서 反應時間 1~6分으로 비교적 짧은 時間에 合成이 可能하였다.

2. IR 分析으로 重合體의 結晶化 構造를 확인할 수 있었다.

3. Hard segment 含量이 증가하면 대체로 融點도 상승하였으나 相混合이 이루어지면 이러한 경향은 감소하였다. 또한 融點은 結晶의 크기, 分布 및 domain의 安定性에도 影響을 받는다는 事實을 알았다.

4. 有效網目鎖 濃도는 hard segment 含量이 증가함에 따라 큰 값을 나타내었으며 架橋構造 및 domain의 安定性을 유지하기 위해 當量比(NCO)/(OH)는 1.02~1.05가 適當하다는 것을 알았다.

參 考 文 獻

1. Yong-Jin Lee, et al., *J. Res. Insti. Sci. & Technol.*, Kyung Hee Univ., vol 14, 1 (1988).
2. 日本 ゴム協會編; ゴム 試驗法, p. 220 (1978).
3. D. J. Flory and J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.*, 11, 521 (1943)
4. J. Brandrup, E. H. Immergut et al., *Polymer Handbook*, 2nd.ed., A Willey interscience publication, New York-London-Sidney, V-4 (1975)
5. KS M6518 : 加黃 고무 物理試驗方法
6. 岡村誠三, 中爲章夫, 小野棟治 外 4人, 高分子 化學序論, 化學同人, 東京, p. 123 (1984)
7. H. Hespe et al., *Colloid. Polym. Sci.*, 797, 250 (1972)
8. 日本 ゴム協會編: 特殊合成 ゴム10講, p. 143 (1985)