

## 3차 아민계쇄연장제를 이용한 폴리우레탄 수지의 합성과 기계적, 염색 특성

노 시 태 · 김 평 준\* · 정 창 남\*\*

한양대학교 공학대학 화학공학과, \*두림화성(주)

\*\*순천대학교 공과대학 고분자공학과

(1995년 12월 7일 접수, 1996년 3월 11일 채택)

### Synthesis and Mechanical, Dyeable Properties of Polyurethane with the Chain Extender Containing Tertiary Amine

Si-Tae Noh, Pyung-Jun Kim\*, and Chang-Nam Jung\*\*

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., 425-791 Ansan, Korea

\*Doorim Chemical Products Co., Ltd., 425-110 Ansan, Korea

\*\*Dept. of Polym. Eng., Suncheon Univ., Suncheon 540-742, Korea

(Received December 7, 1995, Accepted March 11, 1996)

**요 약 :** 폴리우레탄 수지의 염색성을 향상시키기 위하여 염착좌석을 갖는 저분자량의 디올류를쇄연장제로 활용하였다.쇄연장제와 폴리올의 종류를 변화시키고, 또한 하드세그먼트 (HS)/소프트세그먼트 (SS) 비율을 변화시키면서 폴리우레탄 수지를 합성하였다. HS/SS가 1.4이고, dimethylolpropionic acid(DMPA), N-butyldiethanolamine(BDEA)를 염착좌석용쇄연장제(DCE)로 활용한 경우 반응의 불균일성으로 인하여 기계적 물성이 좋지 못하였으며, 특히 에스테르계 폴리올인 poly[butylene/ethylene adipate] glycol(PBEAG)로 합성한 경우 내가수분해성이 현저히 저하되었다. 그러나 DCE로 N-methyldiethanol amine(MDEA)를 사용하고 HS/SS를 1.3으로 조절한 경우 기계적 물성과 염색성이 향상되었으며, MDEA를 선형쇄연장제(CE)인 1,4-butanediol(1,4-BD)과 에테르형 폴리올인 poly[oxyteramethylene] glycol(PMTG)과 반응시킨 경우 기계적 물성과 내가수분해성이 현저하게 향상되었다. 특히 분자설계적 측면에서 DCE를 HS와 SS내의 배분과 1,6-hexanediol(1,6-HD) 및 neopentylglycol(NPG)과의 공쇄연장으로 초기탄성률, 인장강도, 신장률을 제어 할 수 있음을 알 수 있다.

**Abstract:** To improve the dyeability of polyurethane (PU) resin, low molecular weight diols containing dye site in the molecular structure was added as a chain-extender. PU resin were synthesized with the variations in the chain extender, polyol type, and hard segment/soft segment (HS/SS) ratio. When HS/SS ratio is 1.4 and dimethylolpropionic acid (DMPA) or N-butyldiethanolamine (BDEA) was used as a chain extender, because of heterogeneity of reaction mechanical properties were diminished. But when N-methyldiethanolamine (MDEA) was used as a DCE, and HS/SS ratio lowered to 1.3, mechanical properties and dyeability improved. In particular, when linear type 1,4-BD was formulated with MDEA, hydrolysis resistance and mechanical properties of PMTG type PU was improved. And initial elasticity, tensile strength and elongation could be controlled by the variation of HS/SS ratio, DCE mixing ratio of 1,6-HD or NPG.

## 1. 서 론

폴리우레탄은 이소시아네이트그룹과 활성수소간의 중부가반응으로 얻어지며 폴리올의 분자구조와 분자량, 이소시아네이트의 구조 및 하드세그먼트(HS)와 소프트세그먼트(SS)에 비율에 따라 넓은 범위의 물성을 얻을 수 있어서 섬유에서 고무, 수지, 폼, 접착제에 이르기까지 넓은 분야에 응용되고 있다[1-7]. 최근에는 새로운 종류의 디이소시아네이트나 폴리올[8-12]들이 개발되어 무황변 우레탄 수지, 의료용 수지, 가염성 수지[13-16] 또는 수용성 및 수분산성 우레탄 수지[17]들이 실용화되고 있다.

인조피혁이나 합성피혁의 제조에 사용되는 표면코팅용 폴리우레탄은 우레탄 폼(foam) 제조에 사용되는 양에 비하여 10~20%로 소량이지만 우레탄 고무나 우레탄 탄성체 제조용 수지와 더불어 정밀한 물성의 제어가 요구되는 우레탄 제품의 하나이다. 합성피혁이나 인조피혁은 분자량이 1,000~3,000 이내의 폴리올(에테르형이나 에스테르형)을 디이소시아네이트(toluene diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate)와 반응시켜 얻은 프레폴리머를 적절한 쇠연장제(chain extender, CE)로 분자량을 증대시킨 폴리우레탄 수지를 용매에 용해시켜 부직포에 도포하거나 접착시켜 제조된다. 이때 합성된 폴리우레탄은 피혁제품의 최종용도에 따라 설계배합되어 제조한다. 그러나 폴리우레탄은 일반 염료와의 친화력이 나쁘기 때문에 염료의 배합에 제한이 있을 뿐만 아니라 짙은 색상의 염색은 곤란하다[18-21]. 따라서 분산염료나 안료의 배합만으로는 미려한 색상은 발현시키기 어려우며, 고부가 가치성 제품의 제조도 제한을 받게 된다. 특히 최근 들어 극세 섬유를 이용한 제품의 수요가 커지고 있는 바, 이들 제품의 바인더로 사용되는 우레탄 코팅제는 일반섬유계 부직포용 우레탄 코팅제에 비하여 다른 여러 가지 물성이 요구된다. 그 중에서도 극세 섬유를 사용하는 경우 섬유 자체에 의한 농염의 한계성 때문에 바인더로 사용되는 폴리우레탄의 염색성이 특히 중요한 성질로 대두되고 있다.

본 연구에서는 염료와의 친화력을 증대시키기 위하여 분자설계시 염착좌석을 갖는 저분자량의 디올류를 CE로 활용하여 폴리우레탄 수지를 합성하였으며, HS/SS의 비율, 염착좌석용 쇠연장제(DCE)와 분자구조가 다른 선형 CE들과의 혼합비율, 폴리올의 구조, DEC를 HS와 SS내에 배분에 따른 또한 각각 설

계된 폴리우레탄의 기계적 물성과 가수분해성 및 염색견뢰도를 비교, 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약

폴리우레탄 합성에 사용된 폴리올은 에테르형인 poly(oxytetramethylene) glycol(PTMG, 공업용, 한국 폴리올), 카보네이트형으로는 poly(oxytetramethylene carbonate) glycol(PTMCG, 공업용, 강남화성) 및 에스테르형으로는 poly(ethylene/butylene adipate) glycol(PEBAG, 공업용, 송원산업)으로 중량평균분자량이 모두 2,000인 것을 1mmHg, 70°C에서 약 6시간 동안 잔류수분을 제거하고 질소분위기하에서 보관 후 사용하였으며, 디이소시아네이트로는 4,4-diphenylmethane diisocyanate(MDI, 공업용)를 50°C로 가열하여 맑은 액상부분만을 여과한 후 질소 분위기 하에서 보관후 사용하였다. DCE로는 카르복실기를 가지고 있는 dimethanol propionic acid(DMPA, 일급시약, Aldrich Co.)와 3차 아민류인 N-butyl-dieethanol amine(BDEA, 일급시약, Junsei Chemical Co.) 및 N-methyldieethanol amine(MDEA, 일급시약, Junsei Chemical Co.) 등 3종을 추가정제 없이 사용하였다. 염착좌석이 없는 CE로 사용된 선형구조의 1,4-butanediol(1,4-BD, 일급시약, Junsei Chemical Co.), 1,6-hexanediol(1,6-HD, 일급시약, Junsei Chemical Co.) 및 대칭구조인 neopentylglycol(NPG, Junsei Chemical Co.) 등 3종은 4Å 분자체로 1주일 이상 탈수[22]한 후 사용하였다. 중합에 사용된 용매는 dimethylformamide(DMF, Junsei Chemical Co., 일급시약)이었으며 4Å 분자체로 1주일 이상 탈수한 후 사용하였다.

### 2.2. 폴리우레탄 수지의 합성[23-24]

2,000ml 사구 반응기에 토크메타가 달린 교반기를 장착하고 질소분위기를 만든후, 계산된 양의 폴리올(PTMG, PBEAG, PTMCG)과 폴리올과 같은 몰수의 MDI를 투입하고 40rpm으로 교반하면서 70°C에서 6시간 동안 반응시켜 NCO-프리폴리머를 제조하였다. 프리폴리머가 점도의 증가로 인해서 임의로 정한 토크 값에 도달하면 DCE(DMPA, BDEA, MDEA)와 MDI를 반복적으로 약 1시간 동안 투입하고 40rpm으로 교반하면서 70°C에서 4시간 동안 반응시킨 후

Table 1. Sample Notations

Sample Notation	First Step Reaction(Soft segment Formation)						Second Step Reaction(Hard segment Formation)							
	Polyol			DCE	MDI	N <sup>a</sup> content (wt%)	DCE			CE			MDI	N <sup>a</sup> content (wt%)
	PTMG	PBEAG	PTMCG	MDEA			DMPA	BDEA	MDEA	1,4-BD	1,6-HD	NPG		
TD-14100	1	-	-	-	1.020	-	1.40	-	-	-	-	-	1.42	
TU-14100	1	-	-	-	1.020	-	-	1.40	-	-	-	-	1.42	0.691
BU-14100	-	1	-	-	1.020	-	1.40	-	-	-	-	-	1.42	
BD-14100	-	1	-	-	1.020	-	-	1.40	-	-	-	-	1.42	0.692
CD-14100	-	-	1	-	1.020	-	1.40	-	-	-	-	-	1.42	
CU-14100	-	-	1	-	1.020	-	-	1.40	-	-	-	-	1.42	0.706
TBM-13100	1	-	-	-	1.020	-	-	-	1.30	-	-	-	1.32	0.661
TBM-1370	1	-	-	-	1.020	-	-	-	0.91	0.39	-	-	1.32	0.467
TBM-1350	1	-	-	-	1.020	-	-	-	0.65	0.65	-	-	1.32	0.335
TBM-1330	1	-	-	-	1.020	-	-	-	0.39	0.91	-	-	1.32	0.201
TBM-1370-20	1	-	-	0.182	1.202	0.093	-	-	0.728	0.39	-	-	1.138	0.374
TBM-1370-50	1	-	-	0.450	1.470	0.23	-	-	0.45	0.39	-	-	1.084	0.23
TBM-1370-70	1	-	-	0.637	1.657	0.327	-	-	0.273	0.39	-	-	0.683	0.14
THM-1370-50	1	-	-	0.450	1.470	0.23	-	-	0.45	-	0.39	-	0.86	0.23
TNM-1370-50	1	-	-	0.450	1.470	0.23	-	-	0.45	-	-	0.39	0.86	0.23
CBM-1370-50	-	-	1	0.450	1.470	0.23	-	-	0.45	0.39	-	-	0.86	0.23
CHM-1370-50	-	-	1	0.450	1.470	0.23	-	-	0.45	-	0.39	-	0.86	0.23
CNM-1370-50	-	-	1	0.450	1.470	0.23	-	-	0.45	-	-	0.39	0.86	0.23

a : N content of DCE in PU

고형분 0.1wt%의 메탄올을 투입하여 중결반응을 하여 최종 고형분의 함량이 30wt%인 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 또한 DCE와 CE를 혼합하여 쇄연장 반응한 경우도 동일한 조건으로 하였으며, DCE를 SS에 배분하여 합성한 경우 프리폴리머의 제조시 계산된 양을 폴리올과 혼합하여 MDI와 반응시켜 제조하였다.

모든 폴리우레탄 수지는 전체 디이소시아네이트기(NCO)와 수산기(OH)의 몰비율을 1.03:1로 고정하였으며, HS/SS비는 1.4와 1.3으로 하였다. HS/SS비가 1.4인 경우에는 3종의 폴리올과 DCE인 DMPA, BDEA를 단독으로 사용하여 합성하였다. 또한 HS/SS비가 1.3인 경우 PTMG에 DCE인 MDEA와 선형 CE인 1,4-BD를 각각 100:0, 70:30, 50:50, 30:70의 비로 섞어 합성하였고, 이중 70:30의 비로 합성시 HS로 투입되는 MDEA 중 20, 50, 70%을 SS에 배분하여 제조하였다. 또한 50% 배분하는 것중 폴리올의 종류를 PTMCG로, 선형 CE를 분자체인 좀더 긴 1,6-HD, 대칭구조를 가지고 있는 NPG로 바꾸어 제조하였다. 조성에 따라 제조된 시료들의 명명과 각각의 반응물의 몰비를 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 분석 및 측정

분자량과 분자량 분포는 GPC(Gel Permeation Chromatography, Shimadzu, LC-6A)를 이용하였으며, 컬럼의 온도는 40℃로, flow rate는 1ml/min으로 하였다. 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Shimadzu DSC-50)를 사용하였으며, 시료의 양은 10mg 내외로, 분석온도범위는 -50℃~200℃, scanning rate는 10℃/min로 측정하였다. 기계적 물성은 100% 및 300% 탄성률, 인장강도와 신장률은 UTM(Universal Testing Machine, Instron Co., Model M-130)로 측정하였다.

내가수분해성 측정은 70℃에서, 물속에 침적시켜 놓고 7일과 14일이 지난후 기계적 물성변화를 측정하였다.

염색성 측정을 위하여 각각의 수지에 Nylon type의 산성염료와 PET type의 고압분산염료(압력:2kg/cm<sup>2</sup>)를 각각 첨가하여 극세사에 코팅하여 시편을 제조하였으며, 측정방법은 세탁에 대한 염색 견뢰도 시험방법, 염색물의 승화견뢰도 시험방법 및 염색물의 마찰 견뢰도 시험방법인 3종으로 각각 한국 공업 규격에 규정된 규격인 KS K 0430 A-2, KS K 0651

**Table 2.** Mechanical Properties of PU with DCE introduced into HS

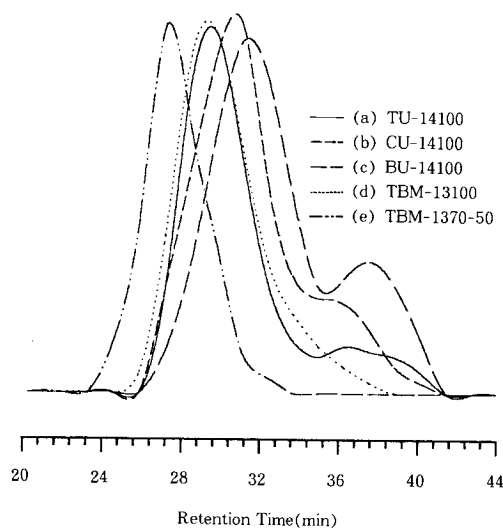
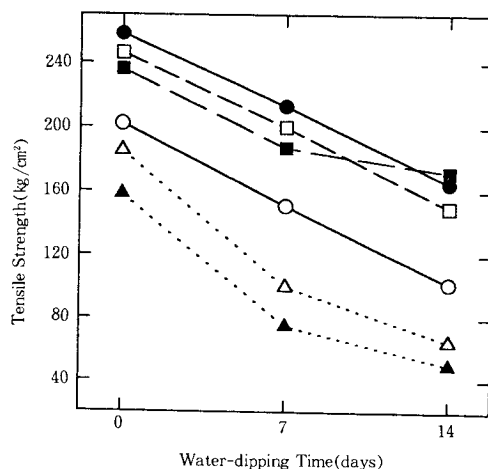
Samples	Modulus(kg/cm <sup>2</sup> )		Tensile Strength(kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
	100%	300%		
CD-14100	56	182	258	370
TD-14100	64	97	236	650
BD-14100	52	54	158	365
CU-14100	60	108	202	415
TU-14100	58	80	246	635
BU-14100	70	73	185	750

및 KS K 0650에 따라 시행하였다. 판정과 결과의 표시는 각각 KS K 0903의 8, 9에 따라 1~5등급으로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. DCE와 폴리올 구조에 따른 폴리우레탄의 물성

Table 2는 HS/SS비가 1.4이고, BDEA(염착좌석: 3차 아민기)와 DMPA(염착좌석: 카르복시기)를 모두 HS에만 도입하면서 3종의 폴리올(PTMG, PTMCG, PBEAG)을 사용하여 합성한 폴리우레탄 코팅 필름의 기계적 물성을 나타낸 것이다. 에테르 타입과 카보네이트 타입의 폴리올을 사용하였을 경우, DCE의 구조에 관계없이 초기탄성률(100% 탄성률)이 60kg/cm<sup>2</sup> 내외의 값을 표시하고 있으며 인장 강도는 260 kg/cm<sup>2</sup> 정도 값을 나타내었으나, 에스테르 타입의 폴리올인 PBEAG를 사용하였을 경우에는 인장강도가 현저히 낮게 나타났다. Fig. 1의 (a), (b) 및 (C)은 TU-14100, CU-14100, 그리고 BU-14100의 GPC chromatogram이다. 중량평균 분자량이 60,000~75,000, 분산도는 2.5~2.8이었으며, 전반적으로 저분자량의 폴리우레탄이나 미반응물이 많이 존재하고 있음을 것을 확인할 수 있었다. 이는 염색성 향상을 위하여 우레탄 수지내 질소함량을 높이기 위해 HS의 함량을 과도하게 높임으로서 HS형성반응인 2단계 선택염장반응이 균일하게 진행되지 않았기 때문이라 생각된다. 또한 이러한 반응의 불균일성은 BU-14100에서 가장 크게 나타나 Fig. 1의 (C)에서 볼 수 있듯이 chromatogram이 거의 bimodal 형태로 나타났다. 따라서 Table 2에서 BU-14100, BD-14100의 기계적 강도가 다른 시료에 비해서 현저히 떨어지는 것은 수지내 HS의 형성이 매우 불규칙함에 따라서 HS내의

**Fig. 1.** GPC Chromatograms of PUs.**Fig. 2.** Hydrolysis resistance result with DCE and polyol type.

● CD-14100, ■ TD-14100, ▲ BD-14100  
○ CU-14100, □ TU-14100, △ BU-14100

수소결합이 잘 일어나지 못하기 때문에 나타나는 결과로 생각된다.

Fig. 2은 Table 2에 나타난 각각의 시료들과 동일한 조건으로 형성된 필름의 내가수분해성을 알기 위하여 물에 침적시켜 놓고 7일과 14일 후 인장강도를 측정하여 나타낸 것이다. 폴리올로 PTMCG, PTMG를 사용한 시료들의 경우 가수분해가 이루어져 기계적 강도의 저하가 이루어지고 있음을 알 수 있었으

Table 3. Dyeing Fastness with Polyol type and DCE type in HS

Materials Colour Dyeing Fastness			CD-14100		TD-14100		BD-14100		CU-14100		TU-14100		BU-14100	
			Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET
Washing	D	Blue	5	5	5	5	4	5	4-5	5	5	5	4-5	5
		Red	4	5	4-5	5	4	5	4-5	5	5	5	4-5	5
	P	Blue	2-3	4	3	4	3	4	4	4	5	4	3-4	4
		Red	3-4	4	4	4	2-3	4	3-4	4	4	4	4	4
Rubbing	Dry	Blue	4	4	4-5	3-4	4-5	4	4	4	4	4	4	3-4
		Red	4-5	4	4	3-4	4-5	4	3	4	4	4	3-3	4
	Wet	Blue	2-3	3	3	3	3	3-4	2	2-3	3	3	2-3	3
		Red	3	3-4	3	2-3	3	3	2	2-3	4	3	2	3-4
Sublim.	D	Blue	4	3-4	4	4-5	4	4	5	2-3	5	3	5	2-3
		Red	4	3	4	3	4	4	5	4-5	5	4-5	5	4
	P	Blue	4	1	4	1	4	1	5	1	5	2	4-5	1
		Red	3-4	1	4-5	1	4-5	1	4-5	1	5	2	4-5	1

D : Discoloration, P : Pollution

며, 특히 PBEAG의 경우 예상했던 대로 에스테르 결합의 현저한 가수분해로 인해서 급격한 인장강도의 감소를 나타냈다.

Table 3은 폴리올, DCE의 종류에 따른 염색성 측정결과를 나타낸 것이다. Nylon계 고압분산염료와, PET계 산성염료 모두 폴리올의 구조에 따른 염색성의 차이는 없었으며, DCE중 DMPA보다 BDEA를 사용하였을 때 염색성이 향상된 것을 알 수 있는데 이것은 BDEA가 β 위치에 3차 아민기를 가지고 있어 염료와의 상대적인 분자간력의 작용이 훨씬 강하게 존재하기 때문이라고 생각된다. 따라서 염착기는 카르복실산보다는 3차 아민기가 유리하다고 판단된다.

3.2. DCE/CE의 HS내 조성변화와 DCE의 HS/SS 배분에 따른 효과

DCE의 주쇄내 배분 효과를 알아보기 위해서는 HS/SS의 비를 1.3으로 하향 조정후 합성하였다. 염료와의 친화성을 증대시키고 HS내 분자간력을 증대시키기 위하여 DCE로서 측쇄에 메틸기를 가지고 있는 MDEA를, 염착좌석이 없는 CE로는 1,4-BD를 선정하여 이들을 혼합 사용하였다. 폴리올은 전 항에서 내가수분해성과 기계적 성질이 우수하다고 판단된 PTMG로 고정하여 사용하였다. 이때 1,4-BD는 모두 HS에만 도입한 반면에 MDEA는 HS에만 또는 HS와 SS에도 각각 배분투입하여 반응시켰다.

Fig. 3(a)는 HS에 도입되는 MDEA/1,4-BD중 MDEA만 100% 투입하였을 때의 분자구조를 나타낸

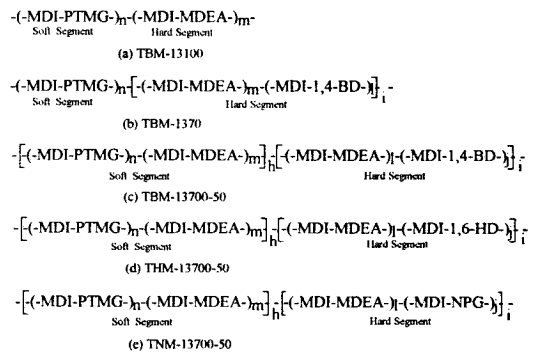


Fig. 3. Various schematic molecular structure of PU with PTMG, MDI, MDEA, and CE.

것이고 (b)는 1,4-BD와 MDEA를 모두 HS에만 도입하였을 경우의 분자구조를 도시한 것이고, (C)는 MDEA를 HS와 SS에 각각 배분하였을 경우 분자구조를 나타낸 것이다. 특히 Fig. 3의 (C)같은 구조의 세그먼트 우레탄이 합성되는 경우 SS의 염료친화력이 증대되므로 염색 전회도의 향상될 것이라 생각하였다.

Fig. 4는 Fig. 3(b)의 HS내 MDEA와 1,4-BD간 배분 몰비율을 각각 100:0, 70:30, 50:50 및 30:70으로 달리하였을 경우 기계적 물성을 나타낸 것이며, Fig. 5는 내가수분해성 측정결과를 표시한 것이다. MDEA만을 색연장제로 사용하였을 경우보다 MDEA와 1,4-BD를 혼합하여 사용한 경우 기계적 물성과 내

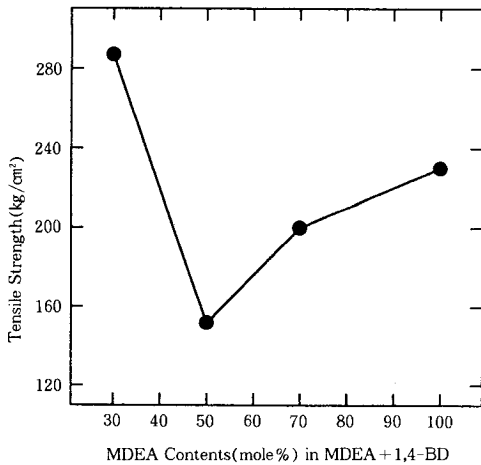


Fig. 4. Tensile strength of PUs with MDEA/1,4-BD ratio in HS.

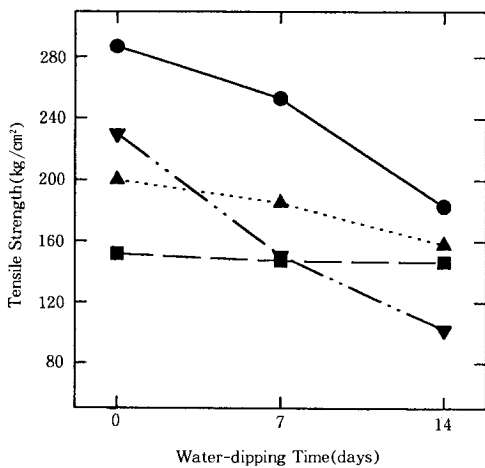


Fig. 5. Hydrolysis resistance result with MDEA/1,4-BD ratio in HS.

- TBM-1330, ■ TBM-1350
- ▲ TBM-1370, ▼ TBM-13100

가수분해성이 HS/SS의 비가 낮아졌음에도 불구하고 약간 향상됨을 알 수 있는데 이는 MDEA의 메틸기가 상대적으로 DMPA의 카르복실기와 BDEA의 3차 아민에 붙어있는 부틸기보다 구조적으로 덜 bulky하고 따라서 분자간 응집이 잘 일어날 수 있기 때문이라고 생각된다. 또한 이러한 물성의 향상은 TBM-13100의 GPC 분석 결과인 Fig. 1의 (d)에서 알 수 있듯이, HS 함량을 낮게 조절하고 혼합 쇄연

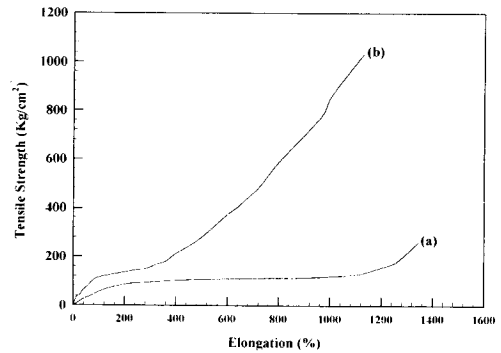


Fig. 6. Comparison of stress-strain curves of (a) TBM-1370 and (b) TBM-1370-50.

장제를 사용함으로써 보다 균일한 반응이 진행되었기 때문이라 생각된다. 반면에 HS내 DCE와 CE의 조성에 따른 비교에서 TBM-1350이 기계적 강도가 가장 낮게 나타났다. 이것은 상이한 구조의 두 쇄연장제를 동시에 사용하였을 때, 두 개의 HS가 형성되는 것이 아니라, MDEA와 1,4-BD의 양말단 수산기의 반응성이 같다고 한다면, 쇄연장반응시 디이소시아네이트와의 반응은 랜덤하게 진행된다. 따라서 두 쇄연장제의 반응 투입비가 50:50일 때가 가장 HS의 결정구조를 불규칙적으로 형성할 것으로 생각되며 이는 다른 문헌보고와도 일치한다[25, 26].

Fig. 6은 MDEA를 HS에만 도입한 경우(TBM-1370)와 MDEA를 HS와 SS를 50:50을 배분하여 도입하였을 경우(TBM-1370-50)의 기계적 물성차이를 응력-변형곡선으로 나타낸 것이다. TBM-1370의 경우 SS의 유연성이 잘 발현되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 초기 곡선기울기가 비교적 낮은 값을 표시하는 반면, MDEA의 50mole%를 SS로 도입할 경우(TBM-1370-50)는 HS로 배합한 경우에 비하여 초기탄성률 및 인장강도 등이 매우 큰 폭으로 향상된 값을 나타낸다. 이는 MDEA의 SS 배분에 따라 SS의 유연성을 억제하게 되고 상대적으로 HS내의 1,4-BD 함량에 따라 분자간력이 증대되기 때문이다. 더욱이 신장률에 따른 탄성률의 증가는 거의 비례적으로 증가되는 것을 볼 수 있으며, 또한 이것은 DSC분석을 통해서 Table 4에서 나타나 있듯이 TBM-1370의 Tg가 -33℃로 나타나는 반면 TBM-1370-50의 Tg가 -30℃로 높아지는 것으로 보아 전체적인 물성이 강인해짐을 알 수 있었다.

**Table 4.** Glass Transition Temperature of PUs

Sample	TD-14100	TU-14100	TBM-13100	TBM-1370	TBM-1370-50
Glass Transition Temperature(°C)	-37	-37.2	-35	-33	-30.0

**Table 5.** Dyeing Fastness with MDEA/1,4-BD in HS and MDEA in HS/SS

Materials Colour Dyeing Fastness			TBD-13100		TBM-1370		TBM-1350		TBM-1330		TBM-1370-70		TBM-1370-50		
			Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon	PET	Nylon
Washing	D	Blue	3-4	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
		Red	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	P	Blue	4-5	4-5	5	4-5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	4-5	4	4
		Red	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	3
Rubbing	Dry	Blue	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4-5	4
		Red	4	4	4	4	4	4-5	3-4	4	3-4	4	4	4	4
	Wet	Blue	4	3-4	3-4	3	3-4	3-4	3-4	3-4	3	3-4	3-4	3-4	3-4
		Red	3-4	3-4	3	4	3	4	3	3-4	2-3	3-4	3	4	4
	Sublim.	D	Blue	5	3-4	5	3	5	3	5	4	5	3-4	5	3
			Red	5	3-4	5	3	5	3	5	3-4	5	3	5	3
P	Blue	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	
	Red	5	2-3	5	2-3	5	2-3	5	2-3	5	2-3	5	2-3	4	2-3

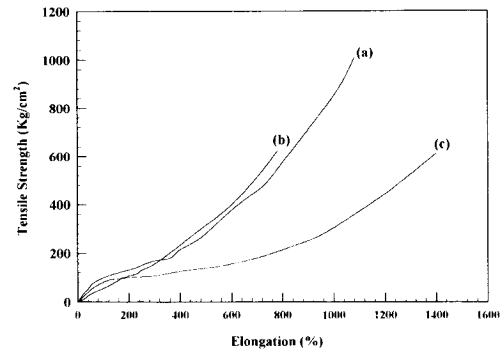
D : Discoloration, P : Pollution

Table 5의 MDEA/1,4-BD의 HS내의 조성변화와 MDEA의 SS의 도입에 따른 염색성 측정 결과를 나타낸 것이다. DCE만을 단독으로 HS에 도입하였을 경우와 비교해 볼 때, MDEA/1,4-BD를 혼합하여 HS에 도입하는 것이 보다 염색성이 향상됨을 알 수 있었으며, 또한 MDEA를 HS내에만 도입하는 경우 보다는 SS에도 도입하는 것이 세탁오염성과 승화오염성 등이 상당히 향상되었음을 알 수 있었다. 즉, 염착좌석을 갖는 물질이 폴리우레탄 주쇄내에 균일한게 분포하는 것이 염료와의 친화력을 보다 균일하게 유지하여 염색성향상에 기여하는 것으로 생각할 수 있다.

### 3.3. CE의 구조에 따른 기계적 물성 비교

PTMG형 폴리올, HS/SS 비율 1.3, SS와 HS의 MDEA의 배분을 50:50mole%로 고정한 조건하에서 혼합 사용하는 CE의 종류를 변화시켰다. Fig. 3(d)는 색연장제로 1,6-HD를 사용하였을 경우 분자구조를 도시한 것이고 Fig. 3(e)는 대칭성인 NPG를 색연장제로 사용하였을 때 예상되는 분자구조를 나타낸 것이다.

Fig. 7은 이들 CE의 종류에 따른 수지의 응력-변형곡선을 나타낸 것이다. NPG를 사용한 경우(TNM



**Fig. 7.** Comparison of stress-strain curves of (a) TBM-1370-50, (b) TNM-1370-50, and (c) THM-1370-50.

-1370-50) 분자구조의 대칭성으로 인하여 가장 초기 탄성률을 갖는 응력-변형 곡선이 얻어지고 있으나, 1,4-BD를 사용한 경우와 비교하면 신장율, 인장강도 및 초기 탄성율은 작은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 대칭성을 갖는 bulky한 구조의 NPG가 하드세그먼트 내에서도 폴리올의 유연성을 크게 억제하기 때문이다. 그러나 1,4-BD보다 탄소수가 많아 유연성이 큰 1,6-HD를 사용한 경우(THM-1370-50)

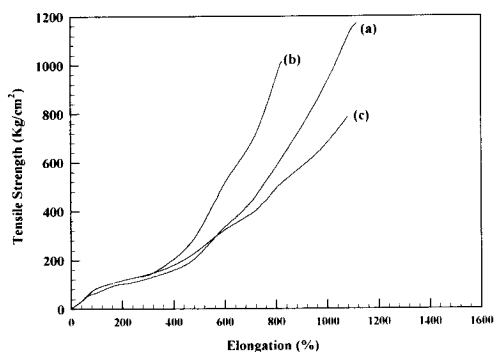


Fig. 8. Comparison of stress-strain curves of (a) CBM-1370-50, (b) CNM-1370-50, and (c) CHM-1370-50.

에는 예측한 것과 같이 초기 탄성율이 저하되면서도 인장강도의 저하가 크지 않으며 높은 신장율을 나타내 주고 있다. Fig. 8은 위에서 언급한 조건에서 우레탄 수지의 내가수분해성을 향상시키기 위하여 폴리올을 PTMG형에서 카보네이트형인 PTMCG로 대체했을 경우 쇄연장제에 의한 응력-변형곡선을 나타낸 것이다. CNM-1370-50와 같이 NPG를 쇄연장제로 사용한 경우 Fig. 8과 같이 가장 높은 탄성율과 가장 작은 신장율을 표시하나 1,4-BD와 1,6-HD간의 차이는 PTMG 경우와 같이 크지 않음을 알 수 있다. 이는 쇄연장제 영향이라기보다 폴리올 자체의 영향이 더 크게 미치기 때문이라 생각된다. Fig. 7과 비교해 볼 때 전체적으로 신장율이 감소되는 대신 인장강도와 탄성율이 크게 증가되기 때문에 카보네이트형 폴리올은 복원력이 크고 강인성이 요구되는 수지제조에 적합함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

폴리우레탄의 가염성과 염색견뢰도를 향상시키고자 염착좌석을 포함하는 저분자량의 디올류를 쇄연장제로 활용하여 폴리우레탄을 분자설계하고 이에 따른 염색 특성 및 물성에 대하여 고찰하였다. 폴리우레탄 수지의 염색 견뢰도를 향상시키기 위해서는 MDI계 이소시아네이트를 사용하는 경우 우레탄기내의 방향족 질소분자는 염료와의 친화력이 적으므로 별도의 염기성이 큰 지방족계 아민 구조의 도입이 불가피하다. 기계적 물성면에서는 HS/SS의 비율이 너무 큰

경우(1.4:1.0) 반응의 불균일성으로 세그멘티드 폴리우레탄 합성이 어려웠으며 염착좌석을 갖는 쇄연장제를 모두 HS로만 도입하는 경우에도 반응의 균일성을 유지하기 어려웠다. 또한 염착좌석으로서의 3차 아민기가 카르복시기보다 우수한 염색 견뢰도를 나타냈으며 중합반응에서도 유리하였다. 3차 아민구조 중에서는 질소원자의 치환기가 작은 경우(MDEA)가 큰 경우(BDEA)보다 균일한 염색성을 나타냈다. HS/SS의 비율이 1.3이고 1,4-BD와 염착좌석을 갖는 쇄연장제의 배합비율을 50~70% 정도 혼합되었을 때 염색성과 기계적 물성 모두가 만족할만한 수준에 도달하였다.

#### 참고문헌

1. D. Dieterich, *Progress in organic coatings*, **9**, 281 (1981).
2. J. M. McClellan, *Rubber Age*, **100**, 66(1967).
3. D. Dieterich and W. Keberle, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **53**, 363(1970).
4. S. C. Kim, Y. K. Lee, and D. W. Park, *Polymer (Korea)*, **6**, 127(1982).
5. M. Yoshikawa, T. Yukoshi, K. Sanui, and N. Ogata, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, **22**, 473 (1984).
6. M. Yoshikawa, T. Yukoshi, K. Sanui, and N. Ogata, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, **22**, 2159(1984).
7. M. Oshikawa, T. Ukoshi, and N. gata, *Polymer J.*, **8**, 447(1986).
8. W. H. Carothers and F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 314(1930).
9. S. Sarel and L. A. Pororyies, *ibid.*, **80**, 4596 (1958).
10. J. W. Hill and W. H. Carothers, *ibid.*, **55**, 5031 (1933).
11. R. F. Harries, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 183 (1989).
12. "32nd An. Polyurethane Tech. Mark. Conf.", Oct., 395(1989).
13. Japan Patent 昭 54-130669, 50-17520, 55-132779.
14. Japan Patent 昭 57-143318, 59-6210, 44-



- 16386.
15. Japan Patent 昭 46-18501, 39-23097, 64-66223.
  16. U. S. Patent 3,763,058, Oct. 2(1973).
  17. C. S. Kumarand and S. Randjadurai, *Leather Sic.*, **32**, 231(1985).
  18. Japan Patent 昭 54-100455, 49-99193, 50-107093.
  19. Japan Patent 昭 50-17520, 63-112770, 51-80391.
  20. Japan Patent 昭 51-80392, 53-16796, 50-107093.
  21. Japan Patent 昭 41-11651, 60-52678, 54-1030699.
  22. D. D. Perrin, "Purification of Lab. Chem.", 3rd, Pergamon Press, 1989.
  23. D. T. Clark and A. Dilks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 957(1979).
  24. S. T. Noh, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **1**, 52(1990).
  25. Carl B. Wang and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775(1983).
  26. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43(1994).