

폴리프로필렌글리콜을 글리콜 성분으로 하는 폴리우레탄 수지의 합성 및 물성에 관한 연구

최 상 구[†] · 유 길 상*
호원대학교 공업화학과, *국방품질관리소
(2000년 7월 4일 접수)

A study on the Synthesis and Properties of Polyurethane Resin Based on PPG as a Glycol

Choi, Sang-Goo[†] and Yoo, Kil-Sang*

Dept. of Chmical Tech., Ho-Won University, Kusan 573-400, Korea.

**Defense Quality Assurance Agency.*

(Received June 21, 2000)

요 약 : TDI에 PPG 3000을 기재로 사용하고 PPG 400, PPG 1000, PPG 2000을 0~50% 혼합 사용하여 프리폴리머형 폴리우레탄수지를 합성한 후 합성 내용을 분석하고 합성물의 물성을 조사하였다. 반응은 촉매를 합성 초기에 넣었을 때에는 글리콜이 TDI 적하시에 대부분 반응되어 점도의 급상승이 일어나 불안하였지만 40℃에서 무촉매 상태로 TDI를 적하시킨 후 60℃ 승온 후에 촉매를 넣었을 때에는 매우 안정하였다. 인산을 사용하면 40℃에서 부반응이 억제되어 점도는 낮아지지만 경화반응시 입체적으로 가교되지 못해 가교속도는 느리게 나타났다. 경화속도는 NCO/OH의 비보다는 분자의 입체적 구조에 더 영향을 받았다. 접착력은 글리콜 성분 중에 PPG 400을 적어도 30%(wt.%) 이상 사용하였을 때 PPG 400에 의한 가교밀도 상승으로 보다 우수한 물성을 나타내었다.

ABSTRACT : The polyurethane resin was prepared by the reaction of tolylenediisocyanate(TDI) and polypropyleneglycol(PPG). Physical properties of the resin were investigated experimentally. Charging catalyst before TDI-dropping induced the rapid increase of viscosity. On the other hand, charging catalyst after TDI-dropping resulted in mild stability without immoderate generation of heat on reaction. The use of phosphoric acid as catalyst led to low viscosity by restraining side-reaction such as forming of branch-chain, buret reaction and allopanate reaction, but it showed low cross-link density and slow drying. The curing speed was more influenced by structures of molecules rather than NCO/OH ratio. Including PPG 400 over 30 wt % showed excellent adhesive strength due to increase of crosslink density.

Keywords : polyurethane, reaction, polypropyleneglycole, property.

[†] 대표저자(e-mail : choi5509@hanmail.net)

I. 서 론

폴리우레탄 수지¹⁻³⁾는 탄성 및 접착력이 뛰어나 각종 접착제 및 성형재료 또는 도료용으로 산업전반에 걸쳐 다각도로 사용되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 그 중에서도 프리폴리머형(prepolymer type)⁷⁻⁸⁾ 우레탄 수지는 분자 말단에 반응성의 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있으므로 말단에 수산기(-OH)를 가진 우레탄 수지와 혼합하여 2액형으로 사용하거나 아민이나 에폭시수지와 혼합하여 사용하고 있다. 그리고 프리폴리머형 우레탄 수지는 공기중의 수분과 요소결합을 형성하여⁹⁻¹⁰⁾ 자연건조 및 열 건조되므로 접착제 또는 각종 성형재료로 사용되고 있다. 프리폴리머형 우레탄 수지 복합체에 관한 연구로는 Seymour¹¹⁾와 Schneider¹²⁾의 연구가 있다. 성형용 충전재로 수분을 포함하고 있는 목분이나 왕겨를 사용하여 150℃ 이상에서 성형하면 방음재 및 단열용 건축재료를 만들 수 있다. 이러한 목적으로 사용할 우레탄 수지는 강인하면서도 유연성이 좋아야 훌륭한 재료특성과 시공성을 가질 수 있는데 목적에 맞는 글리콜은 polypropyleneglycol(PPG)이다. 각각 분자량이 다른 PPG를 이용한 합성은 어느 정도 알려져 있는 상태이지만¹³⁾ 서로 다른 등급의 PPG를 혼합 사용했을 때의 합성 조건이나 상호작용에 의한 경화물의 물성에 대해서는 많이 알려져 있지 않은 상태이다. 반응 시 합성 촉매로는 아민계 촉매와 유기 금속 촉매를 많이 사용한다.²¹⁾ 유기 금속 촉매 중에서도 dibutyltin-dilaurate(DBTDL)을 가장 많이 사용하는데 그 이유는 촉매의 활성이 적당하여 합성 중 부반응이 적게 일어나고 합성한 수지의 저장안정성이 좋기 때문이다.²²⁾ 촉매를 넣는 방법에는 목적에 따라 합성 초기에 넣는 방법과 중간에 넣는 방법이 있다.

본 연구에서는 수지에 왕겨를 충전하여 흡음판을 제조할 목적으로 4종류의 PPG를 사용하여 프리폴리머형 우레탄 수지를 합성하였다.

실험방법으로는 tolylene diisocyanate(TDI)에 PPG 3000을 기재로 사용하고 여기에 PPG 400, PPG 1000, PPG 2000을 0~50% 혼합 사용하여 여러 가지 합성 방법과 합성물의 물성을 연구하였다.

II. 실 험

1. 시 약

이소시아네이트로는 동양화학(주)의 TDI (2,4-TDI 80%)를 사용하였다. 폴리올로는 한국 폴리올(주)의 PPG-400(당량 198), PPG-1000(당량 495), PPG-2000(당량 1050), PPG-3000(당량 1489)을 사용하였다. 3관능의 글리콜로는 한솔 화학(주)의 trimethylol propane (TMP)를 사용하였다. 합성촉매로는 M&T의 DBTDL을 사용하였다. 폴리올에 남아 있는 습기의 제거제로는 HULS Co.의 trimethyl orthoformate(TMOF)를 사용하였다. 경화촉진제로는 서울화성(주)의 Snocatoate를 사용하였고, 부반응 억제제로는 H₃PO₄(고형분 97%)를 사용하였다.

2. 수지합성

합성수지는 100% 고형분으로 PPG 3000에 PPG-400, PPG-1000, PPG-2000이 질량으로 각각 0~50% 차지하도록 설계하였다. NCO/OH의 당량비는 NCO과량인 1.5~3.0으로 설계하였다. 습기 제거제인 TMOF는 전체 반응물에 대하여 0.3phr을 사용하였다. H₃PO₄은 전체 합성물에 대하여 0~0.5phr을 사용하였다. DBTDL은 0.002~0.01phr을 사용하였으며 합성초기에 넣거나 60℃ 승온 직후에 넣었다. 합성 순서는 다음과 같다. 1) 1L 유리 반응기에 질소가스를 공급하면서 DBTDL, 인산, 글리콜, TMOF를 넣고 혼합하면서 40℃ 까지 승온하였다. 2) 온도를 40±2℃로 유지시키면서 TDI를 20분~1시간 동안 적하시켰다. 반응시 나오는 반응열은 냉각수를

사용하여 제거하였다. 3) TDI의 적하가 끝나면 10분간에 걸쳐 온도를 60℃로 승온시켜 60±2℃로 정온반응시켰다. 4) 매 15분마다 NCO %를 측정하고 측정된 NCO %가 이론 값 이하에 들면 30℃ 이하까지 냉각시켜 질소기류하에서 포장하였다.

$$\text{이론 말기 NCO \%} = \frac{(\text{TDI 성분의 NCO당량} - \text{글리콜 성분의 OH당량}) \times 42}{\text{전체 내용물의 질량}} \times 100$$

3. 물성시험

미반응 NCO %는 ASTM D 638의 방법에 따라 측정하였다. 합성물의 점도는 B형 점도계(Brookfield viscometer)로 측정하였다. 경화시간은 유리판 위에 150 μm(wet film)의 필름을 형성하고 150℃ 건조조에 넣어 경화시켰을 때 지축 건조되는 시간 즉 손 끝으로 대었을 때 묻어나지 않는 시간을 측정하였다. 경도는 경화물에 대하여 연필경도로 측정하였다. 접착력은 ASTM D 1002에 따라 구리판(Cu-B-153)을 사용하여 합성수지로 2개의 구리판을 접착시킨 다음 상온에서 48시간 동안 자연건조시킨 후 Instron사의 용량 5ton인 만능시험기를 사용하여 측정하였다. 합성물의 분자량은 Yasuda Seiki Co.의 gel-permeation chromatography(GPC)로 측정하였다.

III. 본 론

1. 합성물의 IR분석

Fig. 1은 TDI/PPG의 당량비가 2/1인 프리폴리머형 폴리우레탄 수지 합성물의 IR spectra를 나타낸 것이다. Wave number 2,280~2,260 cm⁻¹에서 미반응의 이소시아네이트(-N=C=O)를 볼 수 있다. 또한 1,560~1,530cm⁻¹에서 이소시아

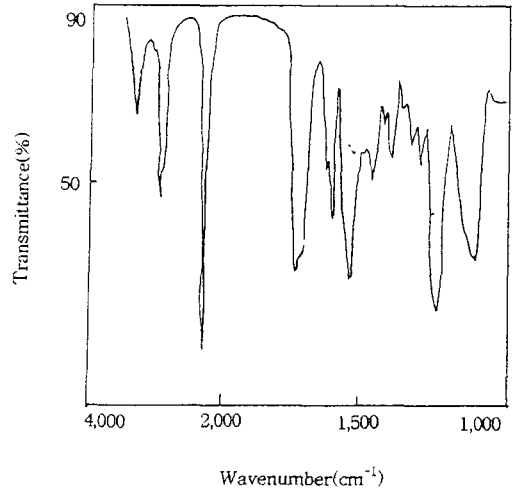


Fig. 1. The IR spectra of polyurethane resin. Composition:TDI/PPG 1000/PPG 3000=37/14/49.

네이트와 글리콜간의 반응으로 형성되는 우레탄 결합(-NH-COO-)을 볼 수 있다.

2. 합성물의 점도

Fig. 2는 폴리올의 함량 변화에 따른 합성물의 점도를 나타낸 것이다. 점도는 30~230 poise

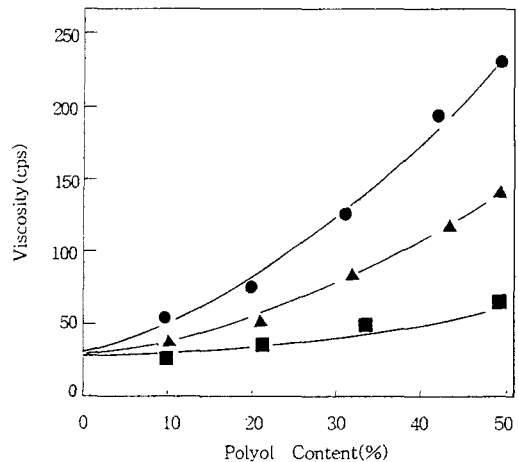


Fig. 2. The viscosities of resin depending on the polyol content:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. NCO/OH=3/1, Dropping time of TDI: 40 minutes.

를 나타내었다. 점도는 PPG 400 > PPG 1000 > PPG 2000의 순으로 높은 값을 나타내었다. PPG 400이나 PPG 1000은 다른 폴리올에 비하여 분자가 저분자이기 때문에 반응성이 크다.¹⁴⁾ 반면에 PPG 2000은 고분자인 관계로 입체장애¹⁷⁾ 때문에 반응성이 작다. 그래서 PPG 2000이나 PPG 3000을 많이 사용하면 40℃의 저온 반응시 반응성이 낮아 일차적으로 TDI의 한 쪽 NCO만 반응되므로 점도가 낮게 된다.¹⁵⁾ 저분자량의 PPG와 고분자량의 PPG를 함께 쓸 경우 온도를 60℃로 승온시키면 40℃에서 반응되지 못했던 고분자량의 PPG 2000이나 PPG 3000도 60℃에서는 반응된다. 이와 같은 사실은 폴리올을 TDI와 각각 합성했을 때 NCO %가 낮아지는 것을 보면 알 수 있다. PPG 400을 TDI와 각각 단독으로 합성했을 경우에는 40℃에서 반응율이 80%이었고 PPG 3000을 합성했을 경우에는 반응율이 20%이었다.

Fig. 3은 TDI의 적하시간에 따른 합성물의 점도 변화를 나타낸 것이다. 점도는 20~250 poise를 나타내었는데 적하시간이 길수록 높은

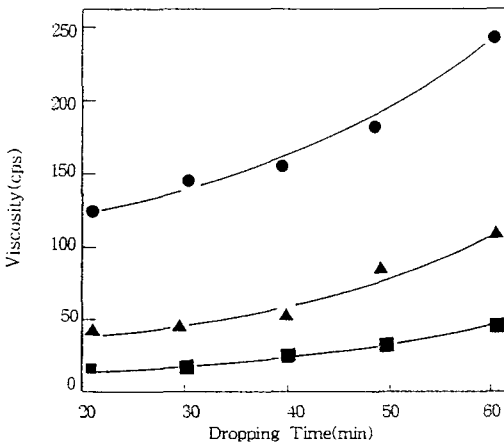


Fig. 3. The viscosities of resin depending on the dropping time of TDI:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. NCO/OH=3/1. Polyol content: 30%(wt.%) of total charges.

점도를 나타내었다. 적하시간은 쇄연장에 밀접한 관계가 있다. 본 합성은 NCO/OH의 비가 3/1로 NCO가 과량인 배합이기 때문에 적하시 전체 TDI 적하량의 1/3이 들어가면 관능기수로 1:1이 된다. 저분자량의 PPG 400을 사용했을 경우 관능기의 수가 1:1 이하의 상태에서 PPG 400은 반응성이 좋아 적하된 이소시아네이트는 전량 모두 반응되었다. 적하가 계속되어 NCO 과량이 되면 분자량의 증가속도가 둔화되므로 점도도 급격히 상승되지 않았다. 적하 시간을 길게 할수록 초기에 들어간 PPG가 많이 반응되어 수평균 분자량이 17,000 이상으로 되어 점도는 높게 나타났다. 적하시 가끔 겔(gel)이 되는 것은 비이상적인 분자량 상승이나 부반응과 관련이 있다. 적하되는 TDI가 액중에 균일하게 퍼지지 못하고 국소적으로 모여 있게 되면 결가지가 많이 달린 고분자물로 되거나 또는 TDI의 2량화나 3량화에 의하여 비이상구조로 발전되어 작은 알갱이(gel particle)가 나타났다.^{16~17)} 40℃에서 일차적으로 TDI를 적하시키는 것은 한꺼번에 TDI와 글리콜을 넣었을 경우 급작 반응에 의한 높은 반응열로 비이상적인 반응이 일어나 겔(gel)이 되는 것을 막기 위함이었다. 또한 TDI에 붙어 있는 NCO(이소시아네이트) 2개중 1개만 반응시켜 분자쇄가 장쇄분자로 연장되어 고분자량화됨을 막고 과량의 NCO를 안정한 조건에서 모두 적하시키고자 함이었다.

Fig. 4는 NCO/OH의 비에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다. 점도는 30~250 cps를 나타내었다. NCO/OH의 비가 클수록 점도는 낮은 점도를 나타내었다. NCO/OH의 비가 클수록 낮은 점도를 나타낸 것은 NCO가 과량이 됨에 따라 분자체인이 초기에 NCO로 종결되기 때문이다. NCO/OH의 비가 1:1근처 일 때 NCO와 OH의 수가 같아지므로 가장 긴 체인이 만들어져 분자량이 18,000으로 50cps 이상의 점도가 되었다. 하지만 같은 NCO/OH라도 글리콜 성분 중

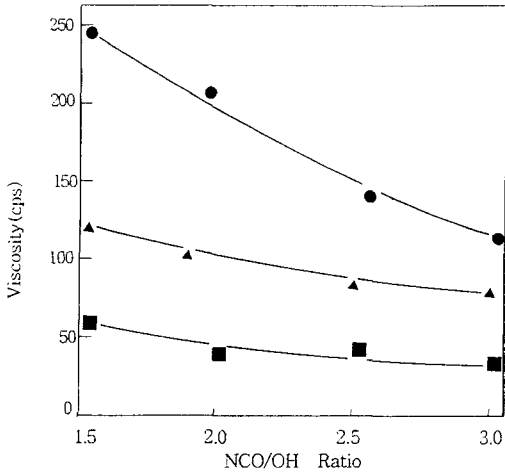


Fig. 4. The viscosities of resin depending on the NCO/OH ratios:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Polyol content: 30%(wt. %) of total charges. Dropping time of TDI: 40 minutes.

에 PPG 400이 많을 경우에는 PPG 400은 반응성이 좋아 우선적으로 TDI와 반응되므로 나중에는 PPG 3000만 남게 된다. PPG 3000은 60℃로 승온시켰을 때 반응이 활성화되어 수지액이 보다 투명해지고 NCO%가 낮아졌다.

Fig. 5는 인산의 양에 따른 수지의 점도를 나타낸 것이다. 점도는 32~120 cps를 나타내었다. 인산의 사용량이 증가할수록 합성물은 낮은 점도를 나타내었다. 폴리올 제조시 사용되는 NaOH와 같은 염기 촉매는 비록 ppm 단위의 소량이지만 그래도 제품화된 폴리올에 남게 된다. 일반적으로 산촉매는 우레탄 반응을 촉진시키는 것으로 되어 있다. 하지만 소량 사용하면 이것이 폴리올에 남아 있는 염기를 중화시키므로 합성 중 염기에 의한 부반응을 억제시켜 수지의 겔화를 방지할 수 있다.¹⁸⁾ 또한 인산은 40℃의 TDI 적하반응에서 부반응인 뷰렛이나 알로파네이트 반응 및 그 외 결가지 생성 반응을 억제시켜¹⁹⁾ 합성 수지의 분자구조를 직선구조로 만들어 점도를 낮게 형성시켰다.

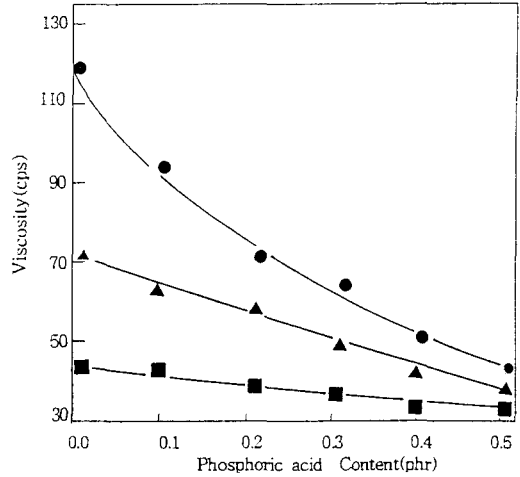


Fig. 5. The viscosities of resin depending on the content of phosphoric acid:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. NCO/OH=3/1, Polyol content: 30% (wt.%) of total charges. Dropping time of TDI: 40 minutes. Charging of catalyst: after 30 minutes from TDI-dropping.

이러한 선상구조는 수지의 장기 저장안정성은 좋게 만들지만 결가지 생성을 억제시켜 경화반응시 입체적으로 망상구조를 쉽게 만들지 못하므로 결국 수지의 경화속도를 느리게 만들었다. 인산의 양은 40℃ 반응시 반응속도, TDI 적하 반응에서 수지의 점도의 증가, 반응열 생성, 합성물의 반응 안정성, 저장 안정성 등에 영향을 미쳤다. 실험결과 인산의 양은 촉매의 양과도 밀접한 관계를 갖고 있었는데 합성 촉매의 농도가 인산의 반응 억제력을 넘어서는 농도일때만 반응이 활성화되었다. 합성촉매를 0.1 phr 사용할 때 인산의 적절한 사용량은 반응물에 대하여 0.08~0.1phr이었다.

3. 반응시간

Fig. 6은 폴리올의 함량에 따른 반응시간을 나타낸 것이다. 반응시간은 1.1~2.8시간을 나

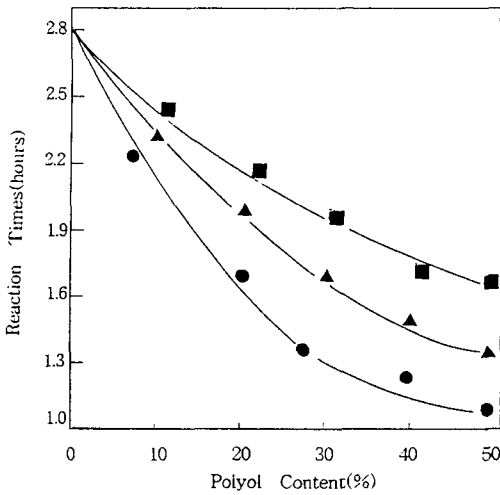


Fig. 6. The reaction times of resin on the polyol content:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Catalyst content: DBTDL 0.01 phr for total charges. Reaction process: 40°C × 1hrs + 60°C × continuous. NCO/OH=3/1.

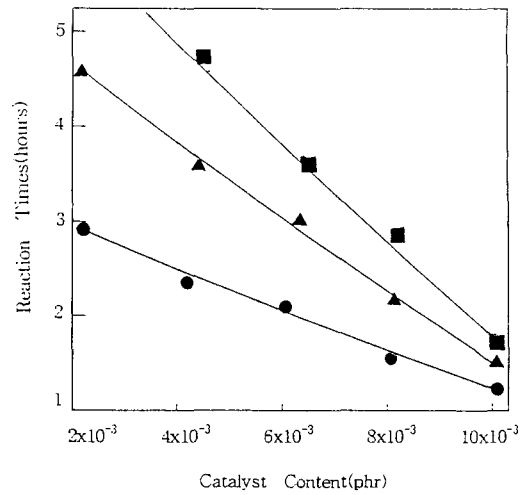


Fig. 7. The reaction times of resin on the catalyst(DBTDL) content:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Polyol content: 30% (wt. %) of total charges. Reaction process: 40°C × 1hrs + 60°C × continuous. NCO/OH=3/1.

타내었다. PPG 400, PPG 1000, PPG 2000의 순으로 폴리올의 함량이 늘어날수록 반응시간은 짧아졌다. PPG 3000보다 분자량이 작은 폴리올을 사용하였을 때 반응시간이 짧아진 것은 입체장애¹⁷⁾가 적어 반응성이 그만큼 좋아졌기 때문이다. PPG 400은 반응성이 커 무촉매 상태로 40°C에서 TDI를 적하시킬 때에도 대부분 반응되었다. NCO/OH의 비율에 따른 반응시간을 보면 이 비값이 클 때 반응시간이 짧았다. 이것은 NCO의 수가 OH에 비하여 많아지면 그만큼 저분자량인 TDI의 NCO가 폴리올의 OH를 원할하게 공격하기 때문이다.

Fig. 7은 DBTDL의 양에 따른 반응시간을 나타낸 것이다. 반응시간은 1.2~6시간을 나타내었다. 합성 초기에 촉매를 넣었을 때는 40°C의 TDI 적하시 반응성이 커 저분자량의 PPG 400은 TDI에 붙어 있는 두 개의 NCO에 모두 반응되어 분자량이 조기에 커져 점도의 급상승이 이루어졌고 적하되는 TDI의 분산성 부족 때문

에 Gel화가 다수 일어났다. 40°C에서 무촉매 상태로 TDI를 적하시킨 후 60°C 승온 시에 촉매를 넣으면 반응은 매우 안정적이었다. 왜냐하면 40°C의 무촉매 상태에서 측정된 TDI와 폴리올의 반응율은 40% 이하에 불과하였기 때문이다. 40°C에서는 첨가반응으로 반응열이 약간 발생되더라도 냉각수 순환으로 쉽게 제어될 수 있었다. 하지만 촉매 사용시에는 쉽게 반응열이 제거되지 않았으므로 누적된 열은 부반응을 가속화시켜 수지의 겔화를 촉진시켰다.

4. 경화시간

Fig. 8은 폴리올의 함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화반응은 공기중의 수분에 의한 요소결합의 생성이 주반응이지만 그 외에도 고온으로 가열함에 따른 뷰렛이나 알로파네이트 구조의 형성 및 기타 산화반응도 작용하는 것으로 되어 있다.¹⁹⁾ 경화시간은 18~180분

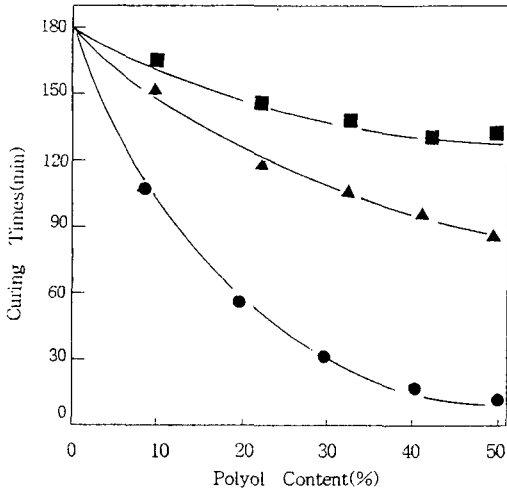


Fig. 8. The curing times of resin on the NCO/OH ratios:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Curing accelerator: Sn-octoate 1phr for total charges. NCO/OH=3/1. Curing temperature: 150°C.

을 나타내었다. 경화시간은 폴리올의 함량이 늘어날수록 빠른 경화시간을 나타내었다. 같은 NCO/OH에서 저분자량의 폴리올을 많이 사용할수록 폴리올의 당량이 작아 사용되는 TDI의 양은 상대적으로 많아졌다. PPG 400을 글리콜 성분 중에 50% 혼합하여 사용하였을 때는 PPG 3000만을 사용하였을 때보다 TDI가 전체 합성물 중 차지하는 비율이 14.8%에서 42.5%로 증가하게 되어 경화속도가 빠르게 나타났고 도막이 훨씬 단단해졌다. 경화시간은 분자량과 분자구조에 영향을 받는데 반응 지연제로 인산을 사용하면 40°C에서 부반응이 억제되고 선상구조로만 분자가 커나가기 때문에¹⁹⁾ 결국 경화반응시 입체적으로 가교되지 못해 가교속도는 느리게 나타났다. 경화시간은 경화 촉진제를 사용하였을 때 짧아졌는데 PPG 400을 50% 혼합한 것은 Sn-octoate를 3phr 첨가했을 때, PPG 2000을 50% 혼합한 것은 Sn-octoate를 5phr 첨가했을 때 각각 150°C에서 20분의 경화시간을 나타내었다.

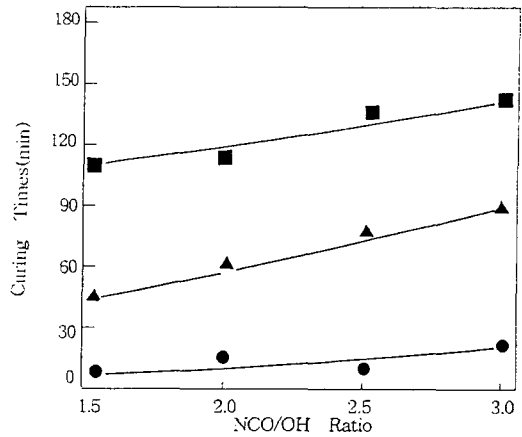


Fig. 9. The curing times of resin on the NCO/OH ratios:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Curing accelerator: Sn-octoate 1phr for total charges. Polyol content: 30% (wt. %) of total charges. Dropping time of TDI: 40 minutes.

Fig. 9는 NCO/OH에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 10~136분을 나타내었다. NCO/OH의 비가 작을수록 분자량이 커져 경화속도는 빠르게 나타났지만 이것은 NCO/OH의 비가 경화시간에 미치는 영향보다는 분자구조가 경화시간에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 인산을 사용했을 때에는 NCO/OH가 작아도 경화시간이 오래 걸렸고 인산을 사용하지 않았을 때에는 결과치가 많아져 NCO/OH가 커도 경화시간이 빠르게 나타났다. TDI의 적하시간이 짧으면 발열이 심하게 나면서 부반응인 NCO-NCO 반응이나, NCO-NCO-NCO반응이 생겨 경화시간이 빠르게 나타났다.¹⁹⁾ 최종 합성물의 NCO%는 6~8% 일 때 접착력이 가장 우수하였다. NCO%가 너무 낮을 때에는 고분자량화는 되지만 습기 경화시 요소결합을 형성하는 과정에서 관능기 사이의 거리가 멀어 도막의 접착성과 밀착성이 떨어지고 연질도막이 되었다. NCO%가 너무 크면 가교속도가 느려 경화시간이 오래 걸려서 좋지 않았다. 이런 경우에

는 TMP(trimethylol propane)와 같은 3관능의 폴리올을 사용하면 경화시간을 훨씬 단축시킬 수 있었다. 하지만 고관능의 것은 합성시 분자량 상승을 많이 시키므로 합성 중 쉽게 겔(gel)이 되었다. 전체 글리콜 성분 중에 TMP를 당량으로 45~60% 정도 사용하면 분자량을 증가시키지 않으면서도 경화시간을 적당히 150℃에서 20분 이내로 단축시킬 수 있었다. TMP를 사용하여 합성할 때에는 온도를 70℃로 올려 TMP를 완전히 용해시킨 후 다시 온도를 40℃로 내려 TDI를 적하시켜야 한다. TMP가 완전히 녹지 않은 상태에서 TDI를 적하시켰을 때에는 부반응에 의한 고리상 화합물의 생성으로 gel particle이 생성되었다.

5. 경 도

Fig. 10은 폴리올의 함량 변화에 따른 경도를 나타낸 것이다. 경도는 4B이하~HB이하를 나타내었다. 경도는 저분자량의 폴리올을 사용할수

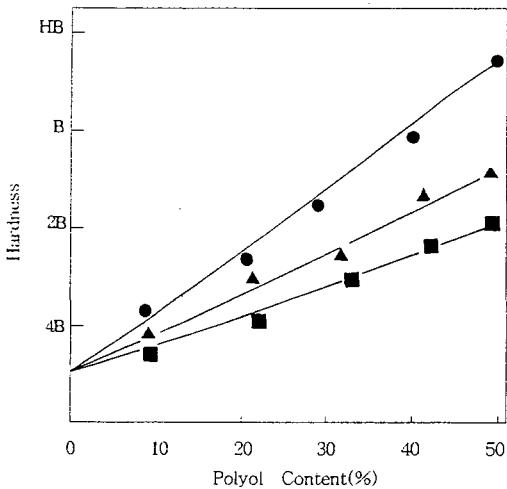


Fig. 10. The hardness of resin on the polyol content:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Curing condition : 50℃ × 3 hours. Curing accelerator : Sn-octoate 1phr for total charges. NCO/OH=3/1.

록 높게 나타났다. PPG 3000만으로 수지를 합성한 것은 낮은 경도를 나타내었다. PPG 400을 사용했을 때에는 같은 NCO/OH 비에서 상대적으로 TDI의 사용량이 많아지면서 우레탄 결합의 수도 증가하여 경도는 높게 나타났다. 폴리올을 글리콜 성분으로 하여 합성한 수지의 도막은 대체로 투명하였다. PPG 400을 사용하여 합성한 것은 분자량이 높아지고 소포성도 좋지 않아 건조 도막에 기포를 남겼다. 폴리올을 글리콜 성분으로 하여 합성한 수지의 건조도막은 저분자량의 EG(ethylene glycole), PG(propylene glycole), 1,3-BG(1,3-buthylene glycole), TMP(trimethylol propane) 등을 사용한 것보다 연질 이었는데 이것은 폴리올이 장쇄의 에테르 구조로 되어 있어 유연성을 나타내기 때문이다.

Fig. 11은 NCO/OH의 비에 따른 경도를 나타낸 것이다. 경도는 4B이하~HB이하를 나타내었다. NCO/OH의 비값이 클수록 커졌다. NCO/OH의 비값이 클수록 사용되는 TDI의 함량이 많아

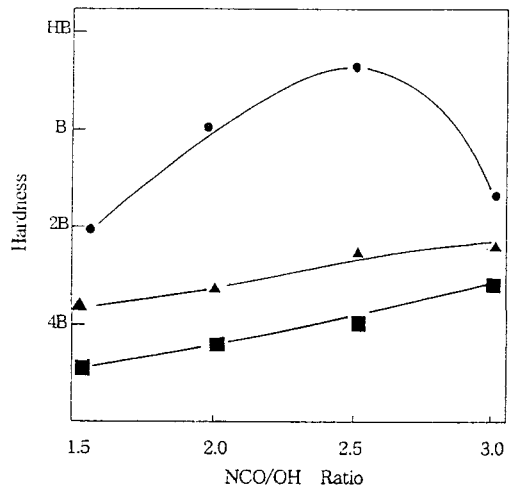


Fig. 11. The hardness of resin on the NCO/OH ratios : (●)PPG 400; (▲) PPG 1000 ; (■)PPG 2000. Cure condition : 150℃ × 3hours. Cure-accelerator : Sn-octoate 1phr for total charges. Polyol content : 30%(wt. %) of total charges.

저 합성물도 높은 경도를 나타내었다. 경도는 가교밀도에 영향을 받지만 그보다는 각 원료의 성분이 갖는 재료의 성질에도 큰 영향을 받는다. 경도는 NCO/OH의 비가 무조건 1:1에 가까울수록 높아지는 것은 아니다. 1:1에 가까울수록 수평균 분자량 20,000 정도의 고분자량이 되지만 가교점의 수와 미반응 NCO의 함량이 적어져 낮은 경도를 나타내었다. 그러한 이유로 PPG 1000 이나 PPG 2000을 사용한 경우 NCO/OH의 비가 클수록 경화시간은 길어져 지축건조는 느렸지만 높은 경도를 나타내었다.

6. 접착력

Fig. 12는 폴리올의 함량에 따른 접착력을 나타낸 것이다. 접착력은 6~15 Kg/cm²을 나타내었다. 접착력은 PPG 400>PPG 1000>PPG 2000의 순으로 높게 나타났다. PPG 400을 사용했을 때 가장 높은 값을 나타낸 것은 PPG 400을 다량 사용할수록 극성 우레탄 결합의 수가 많아

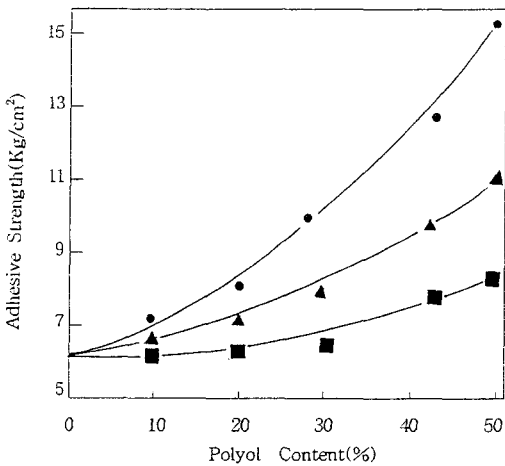


Fig. 12. The adhesive strength of resin on the polyol content:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Cure condition: 150°C ×3 hours. Cure-accelerator: Sn-octoate 1phr for total charges. NCO/OH=3/1.

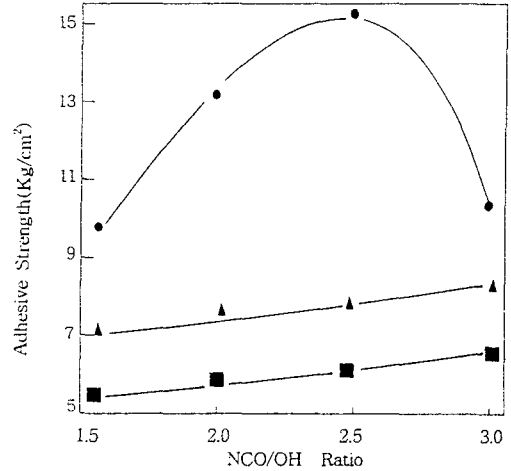


Fig. 13. The adhesive strength of resin on the NCO/OH ratio:(●)PPG 400; (▲) PPG 1000; (■)PPG 2000. Cure condition: 150°C ×3 hours. Cure-accelerator: Sn-octoate 1phr for total charges. Polyol content: 30%(wt. %) of total charges.

저 소재에 대한 부착성이 높아지며 또한 PPG 3000이 도막의 강인성을 부여해주기 때문이다. PPG 400을 글리콜 성분 중에 30%(wt.%) 이상 일 사용할 때, 글리콜 당량으로는 75% 이상 사용할 때 10 Kg/cm² 이상의 접착력을 나타내었다. PPG 2000의 경우에는 분자량이 커 우레탄 결합의 결합점의 수가 적어 연성도막을 가지며 가장 낮은 접착력을 나타내었다.

Fig. 13은 NCO/OH의 비에 따른 접착력을 나타낸 것이다. 접착력은 6~15Kg/cm²을 나타내었다. 경도에서와 마찬가지로 NCO/OH의 비가 어느 정도 높아야만 접착력도 우수한 값을 나타내었다. 접착력은 적절한 NCO/OH 비율과 폴리올의 적절한 혼합상태에서 강인성과 단단함을 가져 높은 값을 나타내었다. PPG 400이 2.5에서 최고값을 나타낸 것은 PPG 400의 가교밀도 상승과 PPG 3000의 강인함에 의한 두 가지의 상호작용 때문이다.²²⁾ PPG 2000의 경우 NCO/OH의 비가 작을 경우에는 단단한 성질을

주는 TDI 성분의 함량이 부족하고 유연성을 주는 폴리올의 장쇄체인이 포함됨에 따라 가교점이 멀고 우레탄 결합수가 적어 낮은 경도를 나타내었다.

IV. 결 론

TDI에 PPG 3000을 기재로 사용하고 PPG 400, PPG 1000, PPG 2000을 0~50% 혼합 사용하여 프리폴리머형 폴리우레탄 수지를 합성한 후 합성의 내용을 분석하고 합성물의 물성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. PPG 2000이나 PPG 3000은 반응성이 작아 40°C의 TDI 적하시 낮은 반응율을 나타내었다.
2. 반응은 촉매를 합성 초기에 넣었을 때에는 글리콜이 TDI 적하시에 대부분 반응되어 점도의 급상승이 일어나 불안하였지만 40°C에서 무촉매 상태로 TDI를 적하시킨 후 60°C 승온 후에 촉매를 넣었을 때에는 매우 안정하였다.
3. 인산을 사용하면 40°C에서 부반응이 억제되어 점도가 낮아졌지만 경화반응시 입체적으로 가교되지 못해 가교속도는 느리게 나타났다.
4. 경화속도는 NCO/OH의 비보다는 분자의 입체적 구조에 더 영향을 받았다.
5. 접착력은 글리콜 성분 중에 PPG 400을 적어도 30%(wt.%) 이상 사용하였을 때 PPG 400에 의한 가교밀도 상승으로 높은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. C. Arnold, *J. Elast. Plast.*, **6**, 238(1974).
2. R. D. Elmore, "Use of EN-7 to Encapsulate Analyzer Assemblies", PDO 6989189 (Sept 1974).
3. C. B. Wood, "Evaluation of Conformal Coatings of Microelectronic Circuitry in Fuze Applications", HDL-TR 1777 (March 1974).
4. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience, New York, 1962.
5. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York, 1992.
6. S. M. Samuel and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 807 (1973).
7. S. R. Sandler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 811 (1967).
8. Bayer Co., Technical Information Bulletin (1999).
9. G. Wood, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethane, 1987.
10. G. Oertel, "Polyurethane Handbook," 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, 1994.
11. R. W. Seymour and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 48 (1973).
12. C. S. Paik Sung and N. S. Schneider, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1689 (1978).
13. S. H. Choi, *J. Polym. Sci. and Tech. (Korea)*, **10**, 621 (1999).
14. Dow Chemical "VORANE" Sept., 1960.
15. K. C. Frisch and S. L. Reegeen, "Advances in Urethanes Science and Technology", Technomic Pub. Co., 1971.
16. J. S. Blair, *J. Ame. Chem. Soc.*, **56**, 907 (1934).
17. H. J. Kim, "Plastic Materials Polyurethane Resins", Dea Kwang Press(Korea), 41 (1976).
18. Tarbell, *J. Ame. Chem. Soc.*, **64**, 2229, 1942.
19. Bailey, *Ame. Chem. Soc. Meeting*, Sept., 1956.
20. Du Pont Foam Bulletin "Catalyst Activity in one shot" U. F. Mar., 16, 1960.
21. Cox and Hostettler, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 609, 1960.
22. S. G. Choi, *J. of the Korea Institute of Rubber Industry*, 25, 195 (1990).