

폴리올(polyol)과 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)를 혼합한 2액형 폴리우레탄 수지의 물성에 관한 연구

최 상 구[†] · 이 범 철*

호원대학교 공업화학과, *(주)화승 R&A 기술연구소
(2001년 10월 27일 접수)

A Study on the Properties of Two-Component Type Polyurethane Resins Mixing Polyol and 4,4'-diphenyl Methane Diisocyanate

Sang-Goo Choi[†] and Bum-Chuli Lee*

Department of Chemical Tech., Ho-won University, Kusan 573-400, Korea

*R & D Center of H. S. R & A Co.

(Received October 27, 2001)

요 약 : PPG, PEG, trimethylolpropane(TMP) 등의 폴리올에 MDI(4,4'-diphenyl methane diisocyanate)를 각각 혼합하고 경화시켜 여러가지 물성을 측정하였다. 경화시간은 PEG와 TMP의 함량이 늘어날수록 짧게 나타났고 분자량의 효과보다는 관능기의 수에 더 큰 영향을 받았다. NCO-OH 반응은 NCO-NCO반응보다 활성적이고 빠르게 일어났다. 경도는 가교밀도와 분자구조의 영향을 받았으며 NCO-NCO 반응으로 생긴 도막은 취약하였고 NCO-OH간의 반응으로 생긴 도막은 유연하였다. 부착력은 결정화도와 수축율이 클수록 낮은 값을 나타내었으며 TMP 함량이 증량될수록 높은 값을 나타내었다. 난연성은 난연제의 종류와 함량에 영향을 받았으며 난연 효과는 IXOL B-251이 가장 우수하였고 TCCP는 수지와와의 상용성이 좋지 않아 부분적으로 분리되었다.

ABSTRACT : The MDI(4,4'-diphenyl methane diisocyanate) was mixed with PPG, PEG and trimethylolpropane(TMP) respectively to prepare polyurethane resin. The various physical properties were measured for the mixtures. The gel-time was shortened by adding of PEG and TMP. The molecular weight made a greater influence on the gel-time than the number of functional groups. The NCO-OH reaction was more active and faster than the NCO-NCO reaction. The hardness was influenced by crosslinking-density and molecular structure. The NCO-OH reactions yielded the flexible films and the NCO-NCO reactions yielded the brittle films. The increase of crystallinity and shrinkage induced the low adhesion ratio but the adding of TMP induced the high adhesion ratio. The flame-retardancy was influenced by quantity and kinds of flame-retardant. IXOL B-251 was the most excellent among the flame-retardants employed in this study. TCCP was partially separated because of the lack of solubility.

Keywords : polyurethane resin, polyol, MDI, physical properties.

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

I. 서 론

폴리우레탄 수지는 유연성, 탄성, 접착력이 우수하여 도로, 접착제, 단열재, 탄성체 등에 여러 용도로 사용되고 있다.¹⁻⁶⁾ 폴리우레탄 수지는 사용측면에서 볼 때 크게 2가지로 구분된다. 하나는 과량의 이소시아네이트에 글리콜을 첨가 반응시켜 분자말단에 이소시아네이트기(-N=C=O)를 남겨 열경화시키거나 또는 공기중의 수분과 가교시키는 1액형이 있고 또 하나는 에테르나 에스테르 결합으로 이루어진 분자말단에 수산기를 가진 분자량 400~5000의 폴리올과 분자말단에 NCO를 가진 올리고머 형태의 이소시아네이트를 현장에서 혼합하여 사용하는 2액형이 있다.⁷⁻¹¹⁾

1액형 폴리우레탄 수지는 사용은 간편하지만 습기 경화형이므로 건조 도막에 기포가 많이 남고 2액형에 비하여 도막이 약한 것으로 알려져 있다. 2액형 폴리우레탄 수지는 현장에서 혼합하여 사용해야 한다는 불편한 점은 있지만 1액형에 비하여 물성이 좋고 저장 안정성이 좋으며 목적에 따라 혼합비를 적당히 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 2액형 폴리우레탄 수지는 보통 주제와 경화제로 분류되는데 주제는 대개 폴리올 성분이며 경화제는 이소시아네이트 성분이다. 주제는 폴리올에 소포제, 경화촉진제, 난연제, 가소제, 습윤제, 침강방지제를 혼합한 것이다.¹²⁻¹⁴⁾ 경화제 성분에는 반응성의 이소시아네이트 성분이 들어 있기 때문에 일반적으로 다른 첨가제를 첨가하지 않는다. 2액형 폴리우레탄 수지의 물성에 주로 영향을 미치는 인자로는 주제에서는 폴리올의 구조, 분자량, 관능기의 수 등이며 경화제에서는 이소시아네이트기의 수, 분자 구조, 관능기의 수, 분자량 등이다.¹³⁻¹⁴⁾

아파트, 조립식 주택, 일반 주택 등의 건축물은 오래되면 지붕 및 벽면에 균열이 생긴다. 이러한 균열의 방지나 단열을 위해서는 무기나 유기 단열재를 시공해야 한다. 유기 단열재 중에서 가장 많이 사용되는 것이 2액형 폴리우레탄 수지이다. 현장에서는 건물 상단에 보호 방수층을 형성하기 위하여 맨 처음 하도로 아스팔트 계통을 도장하고 중도로 두께 10~20 mm의 2액형 폴리우레탄 발포

체를 도포하고 마지막 마감처리용 상도로는 2액형 폴리우레탄 도료를 도장하고 있다. 지붕 도장용으로 사용하는 폴리우레탄 수지는 2액형으로서 글리콜 성분과 이소시아네이트 성분으로 되어 있다. 일반적으로 상도용 폴리우레탄 수지는 발포시키지 않는다. 왜냐하면 상도 도막은 밖으로 드러나므로 미관을 고려해야 하기 때문이다. 하지만 만약에 발포를 시킬 필요가 있을 때에는 이소시아네이트 성분을 과량으로 사용하여 물, 할로젠, 공기, 프레온 가스 등을 유입시키면 된다.

본 연구에서는 오래된 조립식 주택의 방수 및 단열 처리를 위하여 2액형 폴리우레탄 도료 및 탄성체를 개발할 목적으로 분자 구조와 성질이 다른 PPG 2000, PPG 3000, PPG 5000, PEG 400, PEG 1000, trimethylolpropane(TMP) 등의 폴리올에 4,4'-diphenyl methane diisocyanate(MDI)를 각각 혼합하고 경화시간, 경도, 부착력, 난연성 등을 시험하였다.

II. 실험

1. 원 료

폴리올로는 수평균 분자량이 400~5000인 한국 폴리올(주)의 PPG 2000, PPG 3000, PPG 5000, PEG 400, PEG 1000을 사용하였는데 이것들은 저점도의 액상이며 산가는 1이하, 비중은 1.12~1.18, 점도는 600~1000 cps(25℃)이다. 저분자 글리콜로는 한솔 화학(주)의 trimethylolpropane(TMP)를 사용하였는데 이것은 3관능 글리콜로서 반고체이며 당량 46이다. 이소시아네이트 성분으로는 금호 미쓰이화학(주)의 4,4'-diphenyl methane diisocyanate(MDI)를 사용하였는데 용점은 37.5℃, 비중은 1.18(25℃), 당량은 125이다. 소포제로는 BYK사의 팽물유 변성 소포제인 BYK-028을 사용하였다. 경화촉진제로는 한라 케미칼(주)의 L33E(성분:triethylenediamine), 서울화학(주)의 DMP-30[성분: 2,4,6-tri(dimethyl amino methyl)phenol]과 HMT-9[성분:Sn-octoate]를 사용하였다. 난연제로는 한라케미칼(주)의 FR 9729[성분:tris(polyoxy alkylene)phosphate], IXOL B-251[성

분:tribromo buthyleneoxide polyether polyol], TCCP [성분:tris(2-chloropropyl)phosphate]를 사용하였다. 폴리올 속의 수분 흡수제로는 한라케미칼(주)의 합성 제오라이트 성분인 Siliporite NK-10 AP를 사용하였다.

2. 혼합 시험

2.1 경화 촉진제 시험

PPG 3000 10 g에 NK-10 AP 0.5 g, MDI 10 g을 혼합하고 여기에 경화촉진제 3종을 종류별로 2~8 phr 혼합하여 경화시험을 실시하였다.

2.2 PEG 혼합시험

PEG 400이나 PEG 1000이 혼합물 중에 0~80 %(wt.%) 차지하도록 PPG와 혼합하여 혼합물 10 g을 제조한 후 여기에 NK-10 AP 0.5 g, MDI 10 g, L33E 1.2 g을 차례대로 혼합하여 경화시간, 부착력, 경도를 시험하였다.

2.3 TMP 혼합시험

PPG 2000, PPG 3000, PPG 5000을 각각 10 g씩 취하고 여기에 TMP를 전체 혼합물에 0~15 phr 혼합한 다음 120 °C 가열로에서 20분간 용해시킨 후 NK-10 AP 0.5 g, TCCP 1.2 g, MDI 10 g, L33E 1.2 g을 혼합하고 경화시간, 부착력, 경도를 시험하였다.

2.4 난연제 시험

PPG 5000 10 g에 NK-10 AP 0.5 g, MDI 10 g, L33E 1.2 g을 혼합하고 여기에 난연제를 종류별로 전체 혼합물에 대하여 0~9 phr 혼합한 다음 경화시켜 난연성과 경도를 시험하였다.

3. 물성시험

경화 시간(gel time)은 유리판 위에 두께 150 μ 으로 도막을 형성하여 시간 경과에 따라 도막 표면에 손끝을 대었을 때 접착제가 묻어 나오지 않는 초기 시간을 측정하였다. 부착력은 유리판 위에 두께 150 μ 으로 도막을 형성하여 경화시킨 다음 상온에서 24시간 경화시키고 120 °C에서 1시간 동안 후경화 시킨 후 상온까지 냉각시켜 문구용 칼로 가로, 세로 1 mm 간격으로 100칸을 그은 다음 도막 위에 셀로판테이프를 밀착시켜 붙인 후 45°

로 잡아당겼을 때 떨어지지 않고 남는 도막의 수를 세어 백분율로 나타내었다. 경도는 유리판 위에 두께 150 μ 으로 도막을 형성하여 상온에서 24시간 경화시키고 120 °C에서 1시간 동안 경화시킨 다음 상온까지 냉각시켜 경도 4B~2H의 연필로 도막 위에 힘을 주어 선을 그은 다음 지우개로 지워 파인 흔적이 나타나지 않는 최고 경도를 선택하였다. 난연성은 UL-96의 시험방법에 준거하여 금형에 수지를 부어 가로 6 mm, 세로 12 mm, 높이 120 mm의 경화 시험편을 제작한 다음 시험편 끝에 알코올 램프로 불을 붙인 후 불이 연속적으로 탈 때 시험편을 거꾸로 세워 그때부터 불이 꺼지는 때까지의 시간을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 경화 촉진제 혼합

Figure 1은 경화촉진제의 종류 및 함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 2~200분을 나타내었으며 HMT-9>L33E>DMP-30의 순이었고 경화촉진제의 함량이 늘어날수록 경화시간은 짧아졌다. 기포 발생량은 DMP-30<HMT-9<L33E의 순이었다. L33E 혼합물은 다른 것들에 비하여 기포 발

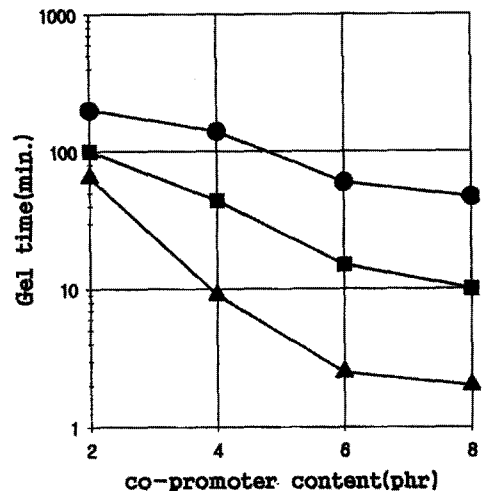


Figure 1. Gel time vs. co-promoter content:(\blacktriangle)DMP-30; (\blacksquare)L33E; (\bullet)HMT-9. Used Polyol: PPG 3000. Test temperature: 25°C.

생량이 많았는데 이것은 L33E가 다른 것들에 비하여 NCO-H₂O-NCO간의 반응을 촉진시켜 반응시 CO₂를 다량 발생시키기 때문이다. DMP-30의 경화물은 촉매 자신의 색깔에 영향을 받아 경화물도 연노랑색을 나타내었다. HMT-9는 표면에 피막을 많이 만들었는데 이것은 HMT-9이 표면 반응인 NCO-H₂O-NCO간의 반응을 촉진시키기 때문인 것으로 풀이된다. 일반적으로 2액형 폴리우레탄 수지의 경화반응은 NCO-H₂O-NCO, NCO-NCO, NCO-OH간의 반응으로 일어나는데 초기 반응은 경화촉진제가 이소시아네이트(-N=C=O)에 친핵적으로 접근하여 질소 양이온과 산소 음이온을 만들어 전자대를 불균형화시키면 친핵성의 -NCO나 -OH가 질소 양이온을 공격하여 결합이 형성되는 과정으로 일어난다.^{15~16)} 경화반응 중에는 -NCO가 2합체나 3합체의 고리상으로 이어지는 알로파네이트 반응이나 뷰렛반응과 같은 부반응도 일어난다.¹⁷⁾ 그러한 이유로 경화물내에는 3차원 망상구조가 포함되게 되어 경화물은 불용 불용의 상태가 된다. 촉매의 성능은 얼마나 빨리 지속적으로 이소시아네이트를 이온화시키느냐에 달려 있다. L33E 혼합물은 초기 이온화속도는 빨라 반응이 매우 빠르게 높은 발열을 나타내며 일어났지만 촉매의 연쇄이동이 늦어 나중에는 느린 경화속도를 보였다.¹⁸⁾ DMP-30 혼합물은 촉매의 연쇄이동이 빠른 탓인지 초기 및 후속 경화 모두 빠르게 일어났다. 그러한 이유로 L33E 혼합물은 경화 도중에 혼합물을 저었을 때 겔화된 알갱이가 많이 검출되었지만 DMP-30 혼합물은 끈끈한 점탄성의 반고체 상태를 나타내었다.

2. PEG 혼합

Figure 2는 PEG 400의 함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 2~900초를 나타내었으며 PPG 2000<PPG 3000<PPG 5000의 순이었다. 전체적으로는 PEG 400의 함량이 늘어날수록 짧은 경화시간을 나타내었다. 이것은 PPG 400이 저 당량이기 때문에 반응성의 -OH를 많이 가지고 있어 이것이 가교밀도를 상승시켜 쉽게 유동성을 감소시키기 때문이다. PPG 2000을 사용한 것의 경화시간이 짧은 것은 PPG 2000이 다른 것들에 비하여 저

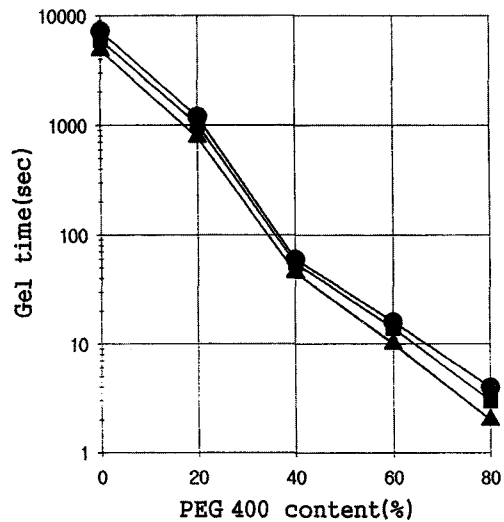


Figure 2. Gel time vs. PEG 400 content:(▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test temperature:25°C.

당량이므로 위에서와 마찬가지로 -OH의 수가 많아 가교가 쉽게 일어나기 때문이다. PEG 400 함량이 20%일 때에는 NCO-H₂O-NCO 반응이 많이 일어나 표면에 피막이 형성되었다. PEG 400을 50% 이상으로 증량시켰을 때에는 높은 발열을 일으키며 고속 경화되면서 경화물 내에 많은 기포를 남겼다. 50% 이상에서 속경화되는 것은 저당량의 PEG 400이 많이 들어가면서 반응성의 -OH도 다량 함유되어 가교속도가 빨라졌기 때문이다.

Figure 3은 PEG 400의 함량에 따른 부착력을 나타낸 것이다. 부착력은 30~100%를 나타내었으며 PPG 5000>PPG 3000>PPG 2000의 순으로 나타났다. PEG 400의 함량이 늘어날수록 부착력은 낮아졌다. PPG 5000을 사용한 것은 배합상으로 볼 때 -NCO대 -OH의 비가 1.5~4대 1로서 NCO 과량인 배합이 된다. 즉 이것은 경화시 NCO와 NCO의 반응이 NCO와 OH반응보다 훨씬 많이 일어난다는 것을 의미하며 NCO와 NCO의 반응로 생겨나는 도막은 가교도는 높지만 취약(brittle)한 도막을 나타내었다. PPG 5000을 사용한 것의 부착력이 높은 것은 -NCO가 많이 포함되어 취약해질 수 있는 성질을 강인한 장쇄 체인의 폴리올이 들어감으로써 보완하였기 때문인 것으로 판단된다. PPG 400의

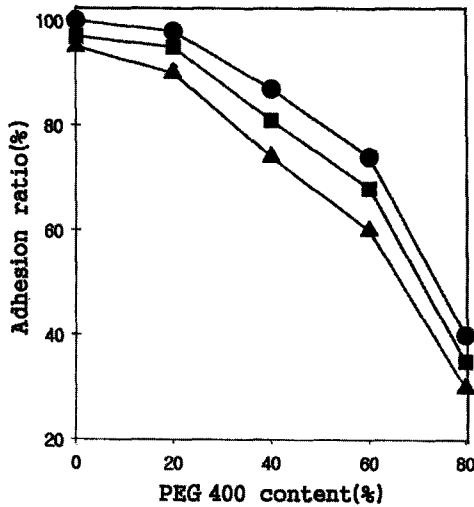


Figure 3. Adhesion ratio vs. PEG 400 content: (▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test methods: cross-cut.

함량이 증량됨에 따라 부착력이 감소된 것은 PPG 400이 결정성의 저분자물로서 경화시 수축이 크게 일어나 유리판에 대한 밀착성이 떨어져 부착력이 감소되는 것으로 판단되었다. PPG의 분자량이 커질수록 점도가 높아 도막은 불투명하였고 PEG 400의 사용량이 많을수록 분자구조가 지그재그로 형성되어 소포가 어려워지면서 기포 생성량이 많았다. 그러한 이유로 PEG 400 함량 50%까지는 도막이 양호하였지만 80%에서는 다량의 기포가 생성되었다.

Figure 4는 PEG 400의 함량에 따른 경도를 나타낸 것이다. PEG 400의 함량이 증량될수록 낮은 경도를 나타내었다. 경도는 4B볼량~2H를 나타내었으며 PPG 3000>PPG 5000>PPG 2000의 순으로 나타났다. PEG 400 20% 이상에서는 기포 형성으로 인하여 경도가 현저하게 낮아졌다. 경도는 가교밀도와 도막의 강인성에 의존하였는데 PPG 3000을 사용한 것이 가장 높은 값을 나타내었다. PPG 3000을 사용한 것이 가장 높은 값을 나타낸 것은 이것이 가교밀도도 떨어뜨리지 않고 또한 분자량도 적당하였기 때문이다.¹⁶⁾ PEG 400을 많이 사용하면 가교밀도는 높아지지만 분자 길이가 짧은 관계로 강인성은 떨어져 취약(brittle)한 상태를 나타내었다.

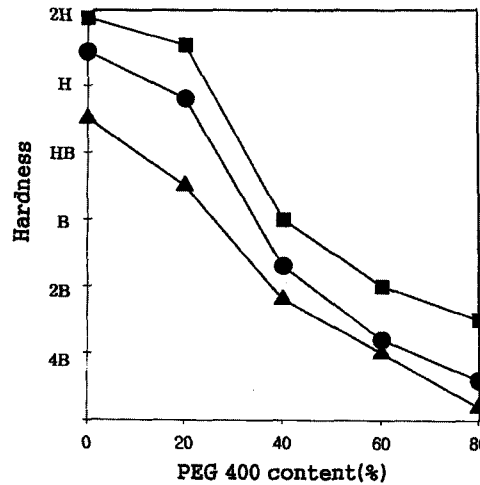


Figure 4. Hardness vs. PEG 400 content: (▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test methods: pencil hardness.

도막이 최고 경도에 도달되는 데에는 80℃에서는 2시간 걸리고 상온에서는 48시간 걸렸다. 폴리우레탄 수지 경화물에서 도막의 유연성은 NCO-NCO 간의 반응수를 줄여줌으로서 개선할 수 있었다. 왜냐하면 NCO-OH결합물이 NCO-NCO결합물보다 더 연질이었기 때문이다. 고분자량의 고당량 폴리올을 사용했을때는 저분자량의 저당량 폴리올을 사용했을 때보다 -OH의 수가 적어 NCO-OH간의 결합수가 줄어들게 된다. 다시 말하면 고분자량의 폴리올을 사용하면 장쇄 체인의 가소제적 효과를 볼 수 있지만 반응성 -OH의 수가 적어 MDI-MDI반응인 NCO-NCO 결합의 수가 늘어난다. 그러한 이유로 경화물의 유연성은 저분자량의 폴리올을 사용했을 때 우수하였다.

Figure 5는 PEG 1000의 함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 15~80초를 나타내었는데 PPG 5000>PPG 3000>PPG 2000의 순이었다. 부착력은 PEG 1000 함량 20% 이상에서 현저하게 감소하였다. PEG 1000을 사용했을 때는 PEG 400을 사용했을 때보다 경화시간은 느리게 나타났다. 우레탄 반응은 라디칼 반응이나 에스테르반응 등의 다른 반응에 비하여 반응속도가 매우 빠르기 때문에 경화시간은 분자량의 효과보다는 관능기의 수에 더 영향을 받는다.¹⁹⁾ 일반적으로 분자량이 크

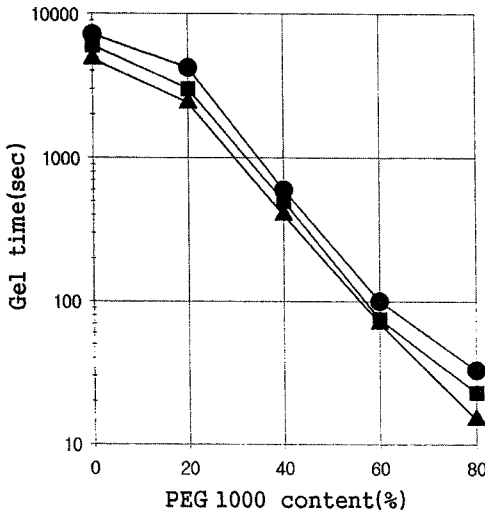


Figure 5. Gel time vs. PEG 1000 content:(▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test temperature:25°C.

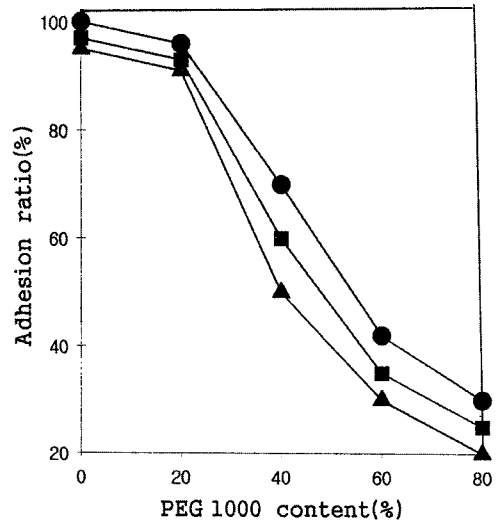


Figure 6. Adhesion ratio vs. PEG 1000 content: (▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test methods: cross-cut.

면 반응기가 몇 개만 반응되어도 거대분자가 되어 가지적으로 흐름성이 빨리 줄어드는 것이 일반적이지만 우레탄 반응에서는 NCO-NCO 또는 NCO-OH 등 관능기간의 반응이 매우 빨라 가고되는 속도가 경화시간에 더 영향을 미친다. 그러한 이유로 PPG 1000을 사용했을 때에는 PPG 400을 사용했을 때보다 -OH의 수가 1/2.5로 감소되어 경화시간은 그만큼 길게 나타났다. PEG 1000 함량 50% 이상에서는 표면 건조가 빠르게 일어나 표면은 딱딱하게 건조되어 표면에 피막이 생겼지만 내부는 건조되지 않아 점성이 남아 있었다.

Figure 6은 PEG 1000의 함량에 따른 부착력을 나타낸 것이다. 부착력은 20~100%를 나타내었으며 PPG 5000>PPG 3000>PPG 2000의 순이었다. PEG 1000을 사용했을 때는 PEG 400을 사용했을 때보다 부착력이 떨어졌다. 이것은 PEG 1000이 PEG 400보다 결정성이 커 유리판에 대한 젖음성(wetting)이 나쁘기 때문이다. PEG 1000을 사용한 것이 PEG 400을 사용한 것보다 표면에서 NCO-H₂O-NCO간의 반응으로 습기 경화되는 양이 많아 반응 시 생성되는 CO₂의 영향으로 기포 발생량이 많았으며 도막도 취약하였다.²⁰⁻²²⁾ PEG 400을 사용했을 때는 80%에서 다량의 기포가 발생되었지만

PEG 1000을 사용했을 때는 50% 이상에서 다량의 기포가 발생되었다. 도막은 PPG 2000 혼합물이 고분자량의 PPG 5000 혼합물에 비하여 더 취약하였다. PPG 2000 혼합물의 경우 PEG 1000 함량이 80%일 때에는 미 반응물로 인하여 도막에 점성이 남아 있었다.

Figure 7은 PEG 1000의 함량에 따른 경도를 나타낸 것이다. 경도는 4B블랑~2H를 나타내었으며 PPG 3000>PPG 5000> PPG 2000의 순으로 나타났다. 경도는 PEG 1000 함량 20% 이상에서 현저하게 감소하였다. PEG 1000의 함량이 증량될수록 경도는 점차 감소하였는데 이것은 PEG 100의 성질에 의한 것이라기보다는 경화시 발생하는 다량의 기포 때문에 전체적으로 도막이 얇아져서 나타난 현상이다. 경도는 PEG 1000을 사용했을 때가 PEG 400을 사용했을 때보다 높은 경도를 나타내었는데 이것은 PEG 1000이 PEG 400에 비하여 분자량이 크고 그만큼 결정화도도 높기 때문이다. PPG 3000 혼합물의 경우 PEG 1000 함량 50%까지는 도막이 평활하였고 그 이상에서는 속경화로 인하여 점도가 상승하여 다량의 기포가 형성되었다. 반응속도는 PPG의 종류에 상관없이 PEG 1000 함량 50% 이상에서 매우 빨랐다. PPG의 분자량이 커질수록

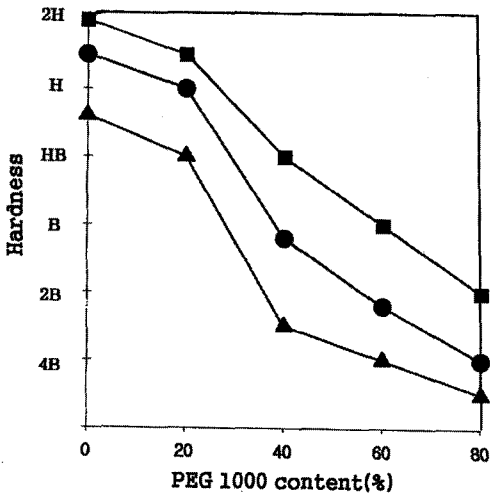


Figure 7. Hardness vs. PEG 1000 content: (▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test methods: pencil hardness.

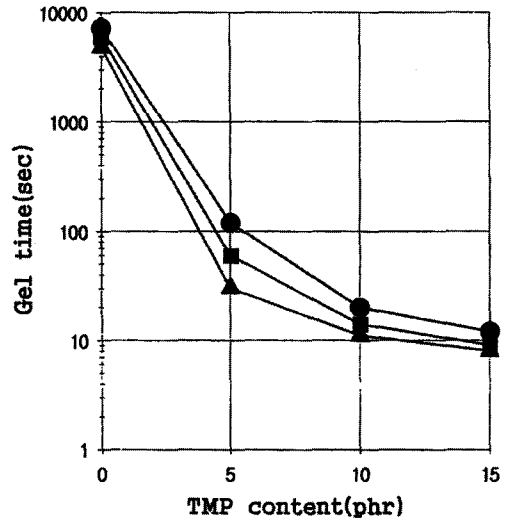


Figure 8. Gel time vs. TMP content: (▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test temperature: 25°C.

고점도인 관계로 소포가 용이하지 못하여 기포 생성율이 높았고 도막도 불투명하였다.

3. TMP 혼합

Figure 8은 TMP 함량에 따른 경화시간을 나타낸 것이다. 경화시간은 10~900초를 나타내었으며 PPG 5000>PPG 3000>PPG 2000의 순으로 나타났다. 경화속도는 TMP 함량이 증량될수록 빨라졌다. 처음 5 phr까지는 경화속도가 급속도로 빨라졌지만 10 phr이상에서는 변화가 작았다. TMP 함량이 증량될수록 경화시간이 짧은 것은 이것이 3관능의 글리콜이기 때문에 짧은 시간에 가교밀도를 현저하게 상승시키는 작용을 하기 때문이다. 즉 가교밀도 상승으로 인하여 가시적인 유동성이 사라지는 겔화 시간(Gel-time)이 빨리 오기 때문이다. 10 phr이상에서 경화속도가 느린 것은 당량 46인 저당량의 TMP가 과량 유입됨에 따라 계가 -OH 과량으로 변했기 때문이다. TMP 함량 10~15 phr에서 혼합물은 NCO-OH 반응을 일으키면서 높은 발열과 함께 급속 경화되었다. 경화물의 도막 상태를 볼 때 PPG 3000 혼합물은 OH-NCO 결합 수가 많아 강인하였고 PPG 5000 혼합물은 상대적으로 부족하여 취약하였다. 경화속도는 관능기의 수에 비례하였는

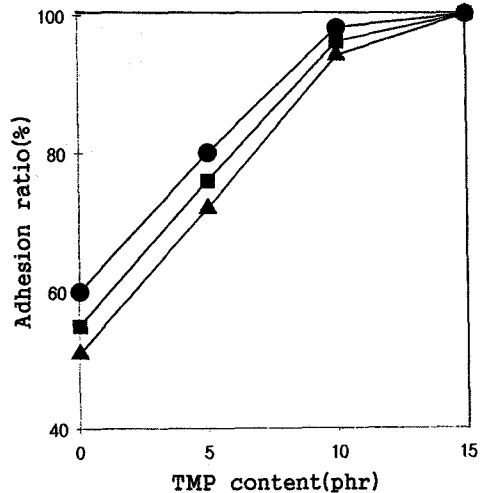


Figure 9. Adhesion ratio vs. TMP content: (▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Test methods: cross-cut.

데 NCO-OH간의 반응이 NCO-NCO반응에 비하여 훨씬 빨랐다.²³⁾ 저분자량의 -OH가 많게 되면 가교 속도도 그만큼 빨라지고 유연성도 커졌다.

Figure 9는 난연제인 TCCP를 6 phr 가하고 TMP 함량에 따른 부착력을 측정된 것이다. 부착력은 50~100%을 나타내었으며 PPG 5000>PPG 3000>PPG

20000의 순으로 나타났다. TMP를 증량시킴에 따라 부착력이 향상되었는데 TMP 함량 10 phr 이상에서는 부착력의 증가폭이 작았다. TMP를 첨가하지 않았을 때 부착력이 60%로 낮은 것은 가소제적인 난연제 TCCP가 혼합되었기 때문이다. TMP를 증량시킴에 따라 부착력이 향상된 것은 TMP가 3관능의 글리콜이기 때문에 경화반응시 입체적으로 반응되어 경화물의 가교밀도를 높였기 때문이며 또한 미반응 TMP의 -OH가 유리판에 대한 밀착성을 향상시켰기 때문인 것으로 판단된다. TMP 과량 사용시 부착력의 증가가 낮은 것은 TMP를 과량 사용함에 따라 글리콜 성분이 미반응물로 많이 남아 도막의 가교밀도를 떨어뜨렸기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 10은 TMP의 함량에 따른 경도를 나타낸 것이다. 경도는 4B 불량~2H를 나타내었으며 PPG 2000>PPG 3000>PPG 5000의 순이었다. 경도는 TMP를 증량시킬수록 높은 값을 나타내었는데 이것은 3관능의 TMP가 들어감에 따라 가교밀도가 현저하게 높아지면서 수축이 크게 일어나 고밀도화 되었기 때문이다. PPG의 종류별로는 저분자량의 PPG 2000을 사용했을 때 가장 높은 값을 나타

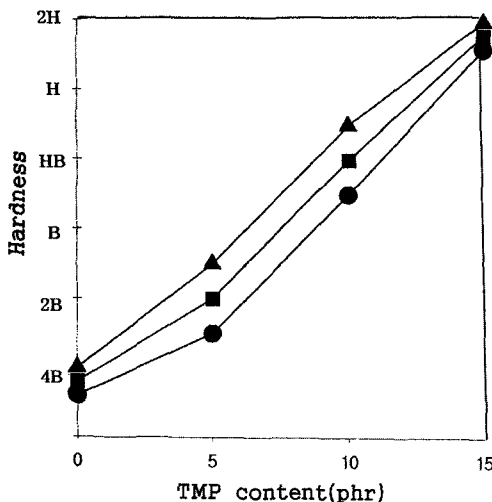


Figure 10. Hardness vs. TMP content:(▲)PPG 2000; (■)PPG 3000; (●)PPG 5000. Hardner content: L33E 6phr. Flame-retardant content: TCCP 6phr. Test methods: pencil hardness.

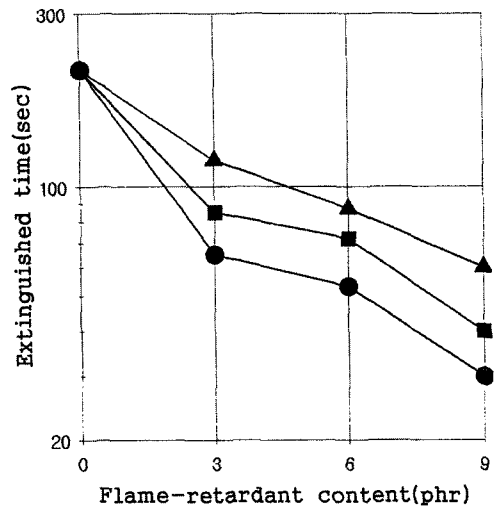


Figure 11. Extinguished times vs. Flame-retardant content: (▲)FR 9729; (■)TCCP; (●)IXOL B-251. Hardner content: L33E 6phr. Test methods: UL-96.

내었는데 이때 도막은 단단하고 유연성이 부족한 상태를 나타내었다. 반면에 PPG 5000을 사용한 것은 경도는 낮았지만 강인한 도막상태를 나타내었다.

4. 난연제 혼합

Figure 11은 난연제의 함량에 따른 자진 소화 시간을 측정된 것이다. 난연성은 IXOL B-251>TCCP>FR 9729의 순이었으며 30~240초를 나타내었다. TCCP와 FR 9729는 비반응성이기 때문에 경화물에 불을 붙였을 때 지글지글 녹으면서 탔고 IXOL B-251은 반응성이기 때문에 가교되어 녹지 않고 심한 그을음을 내면서 탔다. TCCP나 FR 9729를 혼합하였을 때는 난연제가 가소제로 작용하여 혼합하지 않았을 때보다 긴 경화시간을 나타내었지만 IXOL B-251을 혼합했을 때에는 거의 차이가 없었다. 불이 꺼지는 시간으로 볼 때 난연제는 적어도 9 phr 이상은 사용해야 한다고 판단하였다. TMP와 난연제를 같이 사용하였을 때는 가교밀도 상승으로 보다 우수한 난연효과를 나타내었다.

Figure 12는 난연제의 함량에 따른 경도를 나타낸 것이다. 경도는 4B불량~2H를 나타내었으며 IXOL B-251>FR 9729>TCCP의 순이었다. 브롬이 함유된

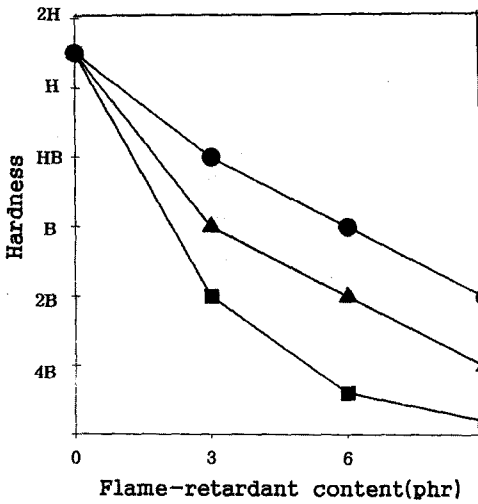


Figure 12. Hardness vs. Flame-retardant content: (▲)FR 9729; (■)TCCP; (●)IXOL B-251. Hardner content: L33E 6phr. Test methods: pencil hardness.

폴리올인 IXOL B-251은 MDI와 반응되어 분리되지 않았고 또한 가교밀도를 높여 경화물은 높은 경도를 나타내었다. 건조도막이 유리판으로부터 분리되는 정도는 FR 9729>IXOL B-251>TCCP의 순이었다. TCCP는 대체로 양호하였고 FR 9729는 6 phr 이상에서 심한 도막 들뜸을 나타내었다. IXOL B-251은 9 phr에서 심한 도막들뜸을 나타내었다. TCCP는 비반응성의 것으로 상용성이 좋지 않아 50%는 상분리되어 표면으로 떠올랐다. 나머지 것들은 분리되지 않았다. 부착력은 TCCP>IXOL B-251>FR 9729의 순으로 우수하였다. 도막의 강인성은 IXOL B-251>TCCP>FR 9729의 순이었다.

IV. 결 론

PPG 2000, PPG 3000, PPG 5000, PEG 400, PEG 1000, trimethylpropane(TMP) 등의 폴리올에 4,4'-diphenyl methane diisocyanate(MDI)를 각각 혼합하고 경화시간, 경도, 부착력, 난연성 등의 물성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 경화시간은 HMT-9>L33E>DMP-30의 순이었다. L33E는 초기 이온화 속도는 매우 빨랐지만 나중에는 느린 경화 속도를 나타내었으며 DMP-30은

초기 및 후속경화 모두 빠르게 나타났다. 경화시간은 PEG의 함량이 늘어날수록 빠르게 나타났고 분자량의 효과보다는 관능기의 수에 더 영향을 받았다. TMP의 함량이 늘어날수록 경화속도는 빨라졌고 NCO-OH간의 반응이 NCO-NCO반응보다 빠르게 나타났다.

2. 경도는 가교밀도와 분자구조의 영향을 받았으며 NCO-NCO 반응으로 생긴 도막은 취약하였고 NCO-OH간의 반응으로 생긴 도막은 유연성이 높았으며 기포가 많이 형성될수록 도막이 얇아져서 낮은 값을 나타내었다.

3. 부착력은 결정화도와 수축율이 클수록 낮은 값을 나타내었다. PEG의 함량이 증량될수록 낮은 부착력을 나타내었고 TMP의 함량이 증량될수록 높은 값을 나타내었다.

4. 난연성은 난연제의 함량과 가교밀도에 영향을 받았다. 난연 효과는 IXOL B-251>TCCP>FR 9729의 순이었으며 TCCP는 수지와와의 상용성이 좋지 않아 경화시 50%는 표면으로 분리되었다.

참 고 문 헌

1. 中澤 門, 井上, 塗料と 藥品, 12, 5(1967).
2. H. V. Boening, C. B. Miller and J. E. Shottafter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 523(1965).
3. S. L. Reegen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1247(1966).
4. T. A. Potter, H. G. Schmelzer, and R. D. Baker, *prog. Org. Coat.*, **12**, 321(1984).
5. C. Arnold, *J. Elast. Plast.*, **6**, 238(1974).
6. C. B. Wood, "Evaluation of Conformal Coatings of Microelectric Circuitry in Fuze Applications", HDL-TR 1777(March 1974).
7. S. R. Sandler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 811(1967).
8. Bayer Co., Technical Information Bulletin(1988).
9. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience, New York, 1962.
10. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York, 1992.
11. S. M. Samuel and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci.*,

- Polym. Phys. Ed.*, **11**, 807(1973).
12. G. J. Hutzler, "The Present and Future of Urethane Coatings, 1961.
 13. Du Pont Co. Bulletin, "Organic Isocyanates for Non Discoloring Urethane Coatings, 1968.
 14. Bayer Co. Bulletin, "Desmodur/Desmophen for Polyurethane Coatings", Order No. L 1560e, 1966.
 15. Cox and Hostettler, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 609, 1960.
 16. S. G. Choi, *J. of the Korea Institute of Rubber Industry*, **25**, 195(1990).
 17. J. S. Blair, *J. Ame. Chem. Soc.*, **56**, 907(1934).
 18. F. D. Shaw, *Du Pont Elastomer Chemical Dept.*, "Fast-Drying Moisture Cured Urethane Spray Coating Nov.", **9**, 1961.
 19. Dow Chemical "VORANE" Sept., 1960.
 20. H. J. Kim, "Plastic Materials Series No. 2: Polyurethane Resins", Daekwang Press, 41, 1976.
 21. G. Wood, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethane, 1987.
 22. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, 1994.
 23. Bailey, *Ame. Chem. Soc. Meeting*, Sept., 1956.