접착 및 계면 제10권 제4호, 2009년
〈연구논문(Original Article)〉
Journal of Adhesion and Interface
Vol.10, No.4, 2009

Polyurethane Elastomer의 합성 및 특성

정부영 · 천정미 · 천제환† · 목동엽[1] · 이학명[1]

한국 신발 피혁 연구소(KIFLT), [1](주)자이로
(2009년 8월 17일 접수, 2009년 9월 9일 수정, 2009년 9월 10일 채택)

Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomer

Booyoung-Jeong, Jungmi-Cheon, Jeahwan-Chun†, Dongyoub-Mok[1], and Hakmung Lee[1]

Korea Institute of Footwear Technology, Busan 614-100, Korea
[1]Gyro Co., Ltd, Busan 604-040, Korea
(Received August 17, 2009; Revised September 9, 2009; Accepted September 10, 2009)

요 약: 본 연구에서는 폴리우레탄 엘라스토머 합성 시 사용되는 폴리올, 사슬 연장제, 이소시아네이트에 따른 물성 변화를 알아보았다. 폴리우레탄 엘라스토머 합성시 poly(tetramethylene) glycol을 사용하였을 경우가 인라인 스케이트 휠의 요구물성을 만족하였다. 사슬 연장제의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 경도는 증가하였으나, 신율은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 방향족 이소시아네이트의 종류에 따른 평가 결과 bulky한 구조보다는 상대적으로 유연한 구조를 가지고 있는 이소시아네이트가 우수한 물성을 나타내었다.

Abstract: In this study, We were studied on the properties of polyurethane elastomer containing the polyol, chain extender and isocyanate in polyurethane elastomer. Polyurethane elastomer had the best properties with poly(tetramethylene) glycol for in-line skate wheel. With more incorporation of chain extender content in polyurethane elastomer, tensile strength and hardness increased and elongation decreased. And then properties of polyurethane elastomer with the bulky type isocyanate had better than the flexible type isocyanate.

Keywords: *polyurethane, elastomer, wheel, in-line skate*

1. 서 론

1849년 독일의 Wurtz 등에 의해 우레탄이 소개된 후, 1937년 독일의 I. G. Farben 사와 O. Bayer 교수 등의 연구진에 의해 최초로 폴리우레탄이 합성되고 실용화되기 시작하였다[1,2]. 폴리우레탄은 내구성, 내약품성, 내수성 및 건조성 등이 우수한 고분자로서 도료, 플라스틱, 고무, 접착제, 섬유 등의 여러 가지 형태로 합성될 수 있다는 장점으로 인해 공업적 뿐만 아니라 상업적으로도 많은 관심이 집중되고 있는 실정이다[3,4].

폴리우레탄(PU)은 화학적으로 우레탄 결합(-NH-CO-O-)을 가진 화합물의 총칭이며, 이 우레탄 결합은 높은 반응성을 가지는 이소시아네이트(-NCO)기와 활성탄소를 함유한 hydroxyl (-OH)기가 반응하여 생성되어진다. 여기서 우레탄 결합구조 이외의 부분을 어떤 구조로 하는가는 이소시아네이트와, 폴리올의 종류와 그 조합에 의해 선택될 수 있으며, 어떤 구조로 조합하느냐에 따라 다양한 용도의 제품을 생산할 수 있다.

폴리우레탄 탄성체(polyurethane elastomer)는 유리전이온도(T_g)가 상온보다 낮은 소프트 세그먼트(soft segment)와 상온보다 높은 하드 세그먼트(Hard segment)가 연속적으로 연결되어 있는 공중합체이다. 이 두 블록은 서로 녹지 않기 때문에 상분리가 미시적으로 일어나 도메인을 형성하게 되며, 상온에서 하드 세크먼트는 소프트 세그먼트의 유동성을 억제하는 가교의 역할을 하여 고무로서의 거동을 보인다[5,6].

폴리우레탄 탄성체 내의 소프트 세그먼트는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 등의 선형 고분자 사슬이고, 하드 세그먼트는 우레탄기, 우레아기 등의 견고한 화합물에 의해서 구성된다. 최근에는 두 블록의 상호영향 및 상분리 현상 등에 의한 안정성 등에도 관심이 높아지고 있는 실정이다[7].

†Corresponding author: Jeahwan-Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

Table 1. Type of polyol for polyurethane elastomer

Polyol \ Properties	OH value	M_n	Remark
Poly(ethylene adipate)	112 ± 2	1000	Aldrich
	56 ± 2	2000	
	47 ± 2	2500	
	32 ± 2	3500	
DT-1040	112 ± 2	1000	Deawon Polymer
DT-2040	56 ± 2	2000	(AA/BD type)
Poly(tetramethylene) glycol	112 ± 2	1000	Aldrich
Poly(propylene) glycol	112 ± 2	1000	Aldrich

이 외에도 다른 종류의 폴리올을 사용하여 폴리우레탄 엘라스토머의 제조에 관한 연구가 진행되고 있으며, 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올의 특성과 함량에 따라 각기 다른 물성의 폴리우레탄 엘라스토머를 얻을 수 있으며, 특성에 따라 자동차용 내장재, 가정용품, 인테리어 용품, 스포츠 용품 등에 폭넓게 사용되고 있다[8].

최근 in-line skate를 비롯한 휠(wheel)을 이용한 레저용품은 전 세계적으로 많은 사람들이 즐기는 대중 스포츠의 하나로 자리를 잡아가고 있다. 스피드 레이싱의 경우 속도, 직진성, 탄성, 적정 경도, 마모와 같은 공통 물성이 요구되는데 이러한 물성을 제공하는 것은 부츠와 프레임, 휠로 나누어지는 제조 부품의 구성에 의해 좌우되나 특히 휠의 경우에는 바닥면과 직접적인 접촉 부분으로 빙상 스케이트의 날과 같은 역할을 가지며 인라인 스케이트의 전체 성능의 70～80%를 좌우함으로 인해 그 중요성이 매우 강조된다. 휠(wheel)의 경우에는 그 제작 기술에서 내마모성 및 강도가 우수하며 바닥면과의 반발 탄성 계수가 높은 재료(polyurethane)를 사용함은 물론 휠의 내에서의 hub (plastic)의 재질과 구조 그리고 나아가 휠 전체의 디자인과 구조, 크기가 각 용도별로 다양한 요구에 부흥할 수 있어야 되는 공학적 설계가 필요하다고 할 수 있다.

인라인 스케이트 바퀴의 경우 지면과의 접지력, 허브와의 접착력, 탄성, 강도, wobbling, 무게, 내마모 등이 중요한 물성이며, 대체로 스피드를 높이기 위해 경도를 높이고 이에 따른 마모를 높이기 filler를 많이 사용하고 있으나 이는 오히려 트랙경기에서의 급격한 커브와 트랙 표면에서 slip 등이 저하되며 이를 개선하기 위해 휠의 경도를 낮출 경우, grip력은 좋아지지만 이로 인한 스피드가 떨어져 기록저하의 요인이 되기도 한다. 그러므로 이러한 두 가지 factor를 동시에 만족하기 위해 겉과 안쪽 경도와 탄성이 다른 두 tire소재 및 구조로 인해 스피드와 grip력의 다소 상반된 두 가지 필수 요소를 모두 가질 수 있는 레이싱용 인라인스케이트 휠의 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 폴리우레탄 엘라스토머의 제조 시 사용되는 폴리올 및 사슬연장제의 변화에 따른 폴리우레탄 엘라스토머의 물성변화를 알아보았으며, 구조분석, 경도, 인장강도 및 신율 등을 평가하여 고속 주행 시에 안정적인 주행 및 코너 control이 가능하도록 하는 고성능 경기용 스피드 인라인스케이트 휠의 개발에 적용해 보고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

폴리우레탄 엘라스토머를 제조하기 위한 폴리올에는 대원포리머의 DT-1040 (Mn = 1000), DT-2040 (Mn = 2000)을 90°C, 2 mmHg에서 8 h 동안 전처리하여 사용하였으며, aldrich사의 poly(ethylene adipate) (M_n = 1000, 2000, 2500, 3500), poly(tetramethylene) glycol (PTMG) (M_n = 1000), poly(propylene) glycol (M_n = 1000)을 정제없이 사용하였고, 이소시아네이트는 aldrich사의 toluene diisocyanate (TDI), 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 1,5-naphthalene diisocyanate (NDI)를 정제없이 사용하였다. 또한 사슬연장제로는 ethyleneglycol (EG), 1,4 butane diol (1,4 BD), 1,5 pentane diol (1,5 PD), 1,6 hexane diol(1,6 HD)를 aldrich에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서는 폴리우레탄 엘라스토머를 합성하기 위하여 주제와 경화제를 제조하였으며, 최종적으로는 주제와 경화제를 혼합하여 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하였다.

2.2.1. 주제 제조

온도조절과 속도조절이 가능한 반응기에 폴리올을 넣고 80°C에서 90 rpm으로 교반하면서 이소시아네이트를 적가하여 4～5 h 동안 반응시킨 후 free NCO content가 이론치에 도달하였을 때 반응을 종결하여 주제를 제조하였다.

2.2.2. 경화제 제조

온도조절과 속도조절이 가능한 반응기에 폴리올, 사슬연장제, 촉매를 투입한 후 온도를 80～85°C로 승온하면서 약 30 min간 천천히 교반하여 경화제를 제조하였다.

2.2.3. 폴리우레탄 엘라스토머의 제조

폴리우레탄 엘라스토머를 제조하기 위하여 주제와 경화제를 다음 식에 따라 측량하여 투입하고 200 rpm에서 강하게 교반한 후 teflon mold에 넣고 90°C 오븐에서 12 h, 상온에서 24 h 동안 숙성시켜 폴리우레탄 엘라스토

Table 2. Effect of molecular weight of polyol for polyurethane elastomer

Material \ No.		PL-11	PL-12	PL-13	PL-14
Poly(ethylene adipate), (mol)	$M_w = 1000$	0.167	–	–	–
	$M_w = 2000$	–	0.167	–	–
	$M_w = 2500$	–	–	0.167	–
	$M_w = 3500$	–	–	–	0.167
1,5-naphthalene diisocyanate (mol)		0.500	0.500	0.500	0.500
1,4 butane diol (mol)		0.300	0.300	0.300	0.300
Tensile strength (kgf/cm^2)		310	320	370	340
Elongation (%)		455	726	720	710
300% modulus (kgf/cm^2)		150	110	100	70
Hardness (Shore A)		83	80	70	65

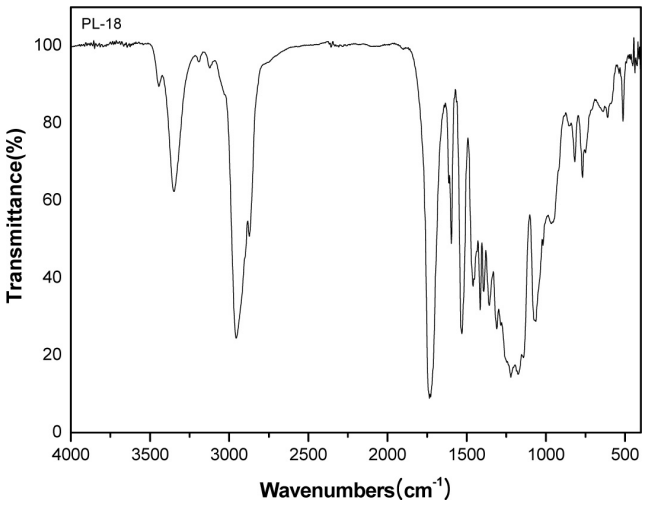

Figure 1. FT-IR spectrum of polyurethane elastomer.

머를 제조하였다.

X = SNEc/4200Rc

X = 경화제의 양(g)
S = 주제의 양(g)
N = 주제의 free NCO content
Ec = 경화제 당량
Rc = 첨가한 NCO 당량/OH 당량 = 1

2.3. 폴리우레탄 엘라스토머의 물성분석

제조된 폴리우레탄 엘라스토머의 경도를 확인하기 위하여 일본 Asker사의 A type 경도계를 사용하여 ASTM D 2240 방법에 준하여 측정하였다. 시편의 두께는 10 mm, 측정포인트간의 거리는 6 mm 이상으로 하였으며, 5회 측정하여 평균값으로 하였다. 한편 폴리우레탄 엘라스토머의 인장강도, 신율 등의 기계적 물성을 측정하기 위하여 만능 인장시험기(PME Korea, DTU-900HMA)로 측정하였다. 이때 시편은 ASTM D 638 시험규격에 따라 제조한 후, 시험속도를 500 mm/min, 시료의 두께와 너비는 각각 0.5±0.05와 10±0.05 mm로 하여 5회 측정값을 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리우레탄 엘라스토머의 구조분석

본 연구에서 합성된 폴리우레탄 엘라스토머가 합성되었는지 확인하기 위한 FT-IR 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 폴리우레탄 엘라스토머의 합성에서 반응의 완결은 2260 cm^{-1}에서 NCO-기가 소멸되고 3300 cm^{-1}부근에서 -OH의 신축진동과 우레탄의 -NH- 특성피크가 중첩되어 나타남을 확인하였으며, 또한 1728 cm^{-1} 부근에서 카보닐기에 의한 피크가 나타나고 -NH- 피크가 1640 cm^{-1}에서 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄 엘라스토머가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 폴리올의 영향

폴리우레탄 엘라스토머에 대한 폴리올의 영향을 알아본 결과를 Table 2, 3에 나타내었다. Table 2는 폴리올 분자량의 변화에 따른 폴리우레탄 엘라스토머의 물성특성을 나타낸 것이며, Table 3은 폴리올 종류에 따른 폴리우레탄 엘라스토머의 물성변화를 나타낸 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 인장강도와 신율이 증가하였으나, 분자량 2500 이후부터는 폴리우레탄 엘라스토머 고분자가 cold-harden 현상에 의해 brittle해져 감소하는 경향을 나타내었다[4]. 또한 폴리올 분자량이 증가함에 따라 300% modulus 및 경도는 감소되는 경향을 보였다. 이는 폴리우레탄 엘라

Table 3. Effect of polyol for polyurethane elastomer

Material \ No.	PL-15	PL-16	PL-17
Poly(ethylene adipate) (M_n = 1000), (mol)	0.250	–	–
Poly(tetramethylene) glycol (M_n = 1000), (mol)	–	0.250	–
Poly(propylene) glycol (M_n = 1000), (mol)	–	–	0.250
4,4-diphenylmethane diisocyanate (mol)	0.5	0.5	0.5
1,4 butane diol (mol)	0.250	0.250	0.250
Tensile strength (kgf/cm^2)	500	360	290
Elongation (%)	650	725	800
300% modulus (kgf/cm^2)	70	70	50
Hardness (Shore A)	88	90	76

Table 4. Effect of chain extender for polyurethane elastomer

Material \ No.	PL-18	PL-19	PL-20	PL-21
DT-1040 (M_n = 1000), (mol)	0.250	0.250	0.250	0.250
4,4-diphenylmethane diisocyanate (mol)	0.500	0.500	0.500	0.500
Ethylene glycol (mol)	0.250	–	–	–
1,4 butane diol (mol)	–	0.250	–	–
1,5 pentane diol (mol)	–	–	0.250	–
1,6 hexane diol (mol)	–	–	–	0.250
Tensile strength (kgf/cm^2)	490	560	420	410
Elongation (%)	560	570	580	600
300% modulus (kgf/cm^2)	60	90	80	70
Hardness (shore A)	85	89	86	82

스토머 내에 인장력이 작용할 경우 폴리우레탄 사슬이 연신방향으로 배향이 되고, 분자량이 큰 폴리올을 사용한 폴리우레탄 엘라스토머일수록 연신방향으로 배향함으로서 연신 결정화가 진행되는데, 이 결정화들이 인장강도를 상승하게 하는 요인으로 생각되며[4], 폴리우레탄 엘라스토머 구조 내에서 soft segment를 형성하고 있는 폴리올의 분자사슬이 길어지면서 유동성이 증가하게 되어 경도가 낮아진다고 판단된다[8,9]. Table 3에서 보는 바와 같이 poly(propylene) glycol을 사용한 경우 인장강도와 경도가 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 곁가지의 methyl group이 폴리올의 결정화를 방해하는데 기인한 것이며, poly(tetramethylene) glycol이 가장 좋은 결과를 나타낸 것은 폴리올 사슬 구조의 규칙성에서 비롯되고, 또한 연신시의 결정화에 의한 것으로 판단된다[4]. 인라인 스케이트 휠로의 적용이 가능하기 위해서는 경도

Table 5. Effect of content of chain extender for polyurethane elastomer

Material \ No.	PL-22	PL-23	PL-24
DT-1040 (M_n = 1000), (mol)	0.435	0.250	0.167
4,4-diphenylmethane diisocyanate (mol)	0.565	0.500	0.500
1,4 butane diol (mol)	0.130	0.250	0.333
Tensile strength (kgf/cm^2)	340	560	460
Elongation (%)	790	570	480
300% modulus (kgf/cm^2)	30	100	250
Hardness (Shore A)	72	87	95

84 A 이상, 인장강도 350～400 kgf/cm^2, 신율 650～750% 정도가 적당하다. 따라서 poly(tetramethylene) glycol을 사용하였을 때가 인라인 스케이트 휠로 적용하기에 가장 좋은 특성을 가진다.

3.3. 사슬 연장제의 영향

사슬 연장제의 선택은 폴리우레탄 엘라스토머의 물성에 많은 영향을 미친다. 사슬 연장제는 관능기가 3 이상인 종류들도 사용되기는 하나 일반적으로 diol계와 diamine계로 나누어진다. 대부분 diamine계가 diol계 사슬 연장제보다 좋은 물성을 나타내며, 이는 이소시아네이트와 반응하여 생성된 결합구조의 차이에서 비롯된다. 그러나 본 연구에서는 diol계 사슬 연장제의 종류에 따른 폴리우레탄 엘라스토머의 물성 특성의 알아보고자 하였다.

Table 4는 사슬 연장제로 쓰이는 diol의 구조에 따른 폴리우레탄 엘라스토머의 특성을 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 1,4 butane diol을 사용하였을 경우 가장 높은 인장강도 및 경도를 나타내었으며, diol의 탄소수가 증가함에 따라 인장강도 및 경도는 감소하고 신율은 증가하는 경향을 나타내었다[4]. Table 5는 폴리우레탄 엘라스토머의 사슬 연장제 함량에 따른 물성 변화를 나타낸 표이다. Table 5에서 보는 바와 같이 폴리우레탄 엘라스토머 내의 rigid block이 증가함에 따라 300% modulus 및 경도는 증가하였으나, 신율은 감소하였다. 이는 사슬 연장제의 함량 증가에 따라 폴리우레탄 엘라스토머 내의 가교 결합이 진행되어 rigid한 폴리머가 생성된 것으로 판단된다[8,10].

3.4. 이소시아네이트의 영향

폴리우레탄 엘라스토머 합성 시 사용되는 이소시아네이트는 크게 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 물성이 상대적으로 우수한 방향족 이소시아네이트로 실험을 진행

Table 6. Effect of isocyanate for polyurethane elastomer

Material \ No.	PL-26	PL-27	PL-28
DT-2040 (M_n = 2000), (mol)	0.167	0.167	0.167
1,5-naphthalene diisocyanate (mol)	0.500	–	–
2,4 toluene diisocyanate (mol)	–	0.500	–
4,4-diphenylmethane diisocyanate (mol)	–	–	0.500
1,4 butane diol (mol)	0.333	0.333	0.333
Tensile strengthv (kgf/cm^2)	290	310	540
Elongation (%)	500	600	600
300% modulus (kgf/cm^2)	210	30	110
Hardness (Shore A)	80	40	71

하였으며, 폴리우레탄 엘라스토머 내의 이소시아네이트 종류에 따른 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이 bulky한 구조를 가지고 있는 1,5-naphthalene diisocyanate를 사용하였을 때, 상대적으로 유연한 구조를 가지고 있는 2,4-toluene diisocyanate 및 4,4-diphenylmethane diisocyanate를 사용하였을 때보다 높은 300% modulus 및 경도를 나타내었다. 또한 비대칭의 구조를 가지고 있는 2,4-toluene diisocyanate를 사용하였을 때에는 낮은 300% modulus 및 경도를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 벤젠링의 1, 4번 탄소에 치환되어 있는 4,4-diphenylmethane diisocyanate를 사용하였을 때 높은 인장강도를 나타내었다[11,12].

4. 결 론

폴리우레탄 엘라스토머 내의 폴리올, 이소시아네이트, 사슬 연장제의 영향에 따른 폴리우레탄 엘라스토머의 물성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폴리우레탄 엘라스토머에 대한 폴리올의 영향을 알아본 결과, 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 인장강도와 신율이 증가하였으나, 분자량 2500 이후부터는 감소함을 알 수 있었으며, poly(tetramethylene) glycol이 가장 우수한 물성을 나타내었다.

2) 폴리우레탄 엘라스토머에 대한 사슬 연장제의 영향을 알아본 결과, 1,4 butane diol이 가장 우수한 물성을 나타내었으며, 사슬 연장제의 함량이 증가함에 따라 인장강도, 경도 및 300% modulus는 증가하였으나 신율은 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 폴리우레탄 엘라스토머에 대한 이소시아네이트의 영향을 알아본 결과, bulky한 구조보다는 상대적으로 유연한 구조를 가지고 있는 이소시아네이트의 물성이 우수하게 나타났다.

4) 폴리우레탄 엘라스토머를 인라인 스케이트용 휠로 적용하기 위해서는 경도 84 A 이상, 인장강도 350~400 kgf/cm^2, 신율 650~750%의 물성을 만족해야 한다. 따라서 poly(tetramethylene) glycol을 폴리올로 사용하고, 4,4-diphenylmethane diisocyanate과, 1,4 butane diol을 사용한 폴리우레탄 엘라스토머가 인라인 스케이트 휠로의 적용 가능성이 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 문화체육관광부의 연구 사업비의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Z. Wirpsza, *Polyurethanes Chemistry Technology and Applications*, Ellis Horwood, New York (1993).
2. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, Cincinnati (1994).
3. J. Y. K. J. Seo, S. Y. Kwon, J. P. Wu, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **22**, 756 (1998).
4. C. Hepbum, *Polyurethane Handbook*, Elsevier Science Publishing Co., New York (1992).
5. K. C. Frrish and S. L. Reegen, "Advances in Urethane Science and Technology" vol. 1-8, Technomic USA (1978).
6. R. Bonart, *Polymer,* **20**, 1389 (1979).
7. M. J. Han, K. B. Choi, S. H. Kim, and S. H Lee, *Polymer (Korea)*, **7**(6) (1983).
8. B. Y. Jeong, J. M. Cheon, J. S. Yoo, and J. H. Chun, *Journal of Adhesion and Interface*, **8**(4) (2007).
9. S. K. Kim, K. S. Kim, T. K. Kim, and G. J. Oh, *Elastomer*, **35**, 281 (2000).
10. A. W. McLennaghan and R. A. Petherick, *Eur. Polym. J.*, **24** 1063 (1988).
11. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 81 (2005).
12. D. W. Kang, Y, M. Kim, and D. K. Kweon, *Polymer (Korea)*, **22**, 4 (1998).