



## 1액 경화형 하이브리드 폴리우레탄 탄성체의 열적, 물리적 특성에 관한 연구

목동엽<sup>\*\*\*</sup> · 김인수<sup>\*\*</sup> · 김동호<sup>\*\*\*</sup> · 김구니<sup>\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>자이로, <sup>\*\*</sup>한국해양대학교, <sup>\*\*\*</sup>한국신발 · 피혁연구소

접수일(2012년 9월 24일), 수정일(1차: 2012년 11월 8일, 2차: 11월 19일), 게재확정일(2012년 12월 6일)

### Study on Thermal and Physical Properties of One-component Curable Hybrid Polyurethane Elastomer

Dong Youb Mok<sup>\*\*\*</sup>, In-soo Kim<sup>\*\*</sup>, Dong Ho Kim<sup>\*\*\*</sup>, and Gu Ni Kim<sup>\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Gyro, 555-6, Noksan-dong, Gangseo-gu, Busan, Korea

<sup>\*\*</sup>Korea Maritime University, 727, Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received September 24, 2012, Revised November 8, 2012, November 19, Accepted December 6, 2012)

**요약** : 본 연구에서는 blocked isocyanate와 하이브리드 기술을 이용해서 1액 경화형 폴리우레탄 탄성체를 제조하였다. 1액 경화형 하이브리드 폴리우레탄의 제조를 위해서 hydroxyl group을 포함하는 실리카 하이브리드를 합성하고 입자크기, 형태 및 탄성체 내의 하이브리드 입자분포를 확인하였다. 또한, 열해리특성, 기계적 물성, 성형특성을 조사하였다. 1액 경화형 폴리우레탄 탄성체의 열해리 특성을 평가한 결과 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어질수록 blocking된 isocyanate의 해리가 더 잘 진행되었다. 합성된 실리카 하이브리드는 직경이 23~27 nm이고 구형이었으며 하이브리드 폴리우레탄의 단면을 FE-SEM과 EDS를 사용해서 분석한 결과 하이브리드 입자가 폴리우레탄 분자구조 내에 잘 분산되어있는 것을 확인하였다. 하이브리드 폴리우레탄의 경우에는 하이브리드를 포함하지 않는 폴리우레탄 탄성체에 비해 기계적물성, 내마모성 및 열적특성이 향상되었으며 가소제를 사용하는 경우에는 물성의 변화가 거의 없는 것으로 확인되었다.

**ABSTRACT** : In this study, the one-component curable polyurethane resin was manufactured using blocked isocyanate and hybrid technology. To prepare the one-component curable hybrid polyurethane, silica hybrids including hydroxyl group was synthesized, and the size, shape and distribution of hybrid particle in polyurethane resin were confirmed. Then the dissociation property, mechanical property and molding property of blocked isocyanate were investigated. The dissociation property of blocked isocyanate in one-component curable polyurethane became better as the heating temperature and treatment time increased. The synthesized silica hybrid had spherical appearance and size of 23~27 nm in diameter, and it was observed that the hybrid particles were homogeneously distributed in polyurethane structure. In the case of hybrid polyurethane, the mechanical property, anti-abrasion and thermal property were higher than those of general polyurethane, and it was observed that the mechanical property was maintained when the plasticizer was introduced.

**Keywords** : polyurethane, one-component curing, blocked isocyanate, silica hybrid

## I. 서 론

폴리우레탄은 탄성회복성, 기계적 강도, 접착력, 내구성, 내유성, 내한성 등이 우수하고 분자설계에 따라 물성을 자유롭게 조절할 수 있어 다양한 산업분야에 적용되고 있는 소재로 건축물의 방수제, 접착제, 합성 섬유 소재, 필름, 발포체, 코팅제, 페인트, 각종 플라스틱 성형부품 등을 제조하는데 오래 전부터 사용되어왔다. 또한 폴리우레탄 탄성체는 감촉이 좋으

며 표면에너지가 높아 이종 재료와의 접착성 및 인쇄특성이 우수한 장점이 있어서 통신기기, 전자제품 등의 다양한 분야에서 사용되는 데이터 입력용 키패드나 신발, 의류 등의 로고 및 유아용품, 완구 등의 분야에서도 실리콘 고무나 연질 PVC의 대체 소재로 연구되고 있다.<sup>1,4</sup>

폴리우레탄이 실리콘 고무나 연질 PVC의 대체 소재로 사용되기 위해서는 우수한 기계적 물성뿐만 아니라 연성(softness)이 있어야 하며 제조공정이 간단해야 한다. 하지만 현재 액상 폴리우레탄을 적용해서 제품을 제조하는 경우, 주체와 경화제가 분리된 2액 경화형이라서 작업이 까다롭고 경화속도의 제

<sup>†</sup>Corresponding Author. E-mail: gnkim@kiflt.re.kr

어가 어려운 문제가 있다. 폴리우레탄의 물성이나 제조공정상의 문제점들을 개선하기 위한 다양한 연구가 진행되어왔으며 다음과 같은 연구결과들이 발표되었다. 폴리우레탄의 내마모성 및 물성 개선을 위한 이소시아네이트, 경화제 조절 연구,<sup>5,7</sup> 폴리우레탄과 고무의 복합체 제조 연구,<sup>8,9</sup> 다양한 종류의 상용화제 첨가효과 연구<sup>10</sup> 등의 결과가 보고되어 있다.

현재 많이 사용되고 있는 2액 경화형 폴리우레탄 탄성체는 작업이 복잡하고 경화속도의 제어가 어려워서 한정된 작업 시간 내에 혼합된 시스템을 모두 사용해야하고 소재의 연성을 위해서 가소제의 함량을 증가시키면 기계적 물성이 급격히 감소되는 문제점이 있다. 본 연구에서는 연성을 가지면서도 폴리우레탄의 우수한 물리적, 화학적 특성을 유지하고 상온에서는 안정한 상태를 유지하다가 일정온도 이상의 고온이 되면 해리되어 경화제와 반응할 수 있는 1액 경화형 폴리우레탄 엘라스토머에 대한 연구를 수행하였으며, 이러한 특성을 나타내기 위해서 열해리가 가능한 blocked isocyanate와 하이브리드 기술을 이용하였다. 폴리우레탄에 나노 실리카 하이브리드를 도입하고 isocyanate를 blocking하여 1액 경화형 연질 액상 폴리우레탄을 제조하고 열해리특성, 탄성체내의 유·무기 하이브리드 입자분포, 가소제 함량에 따른 기계적 물성, 성형특성을 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

폴리우레탄 합성에 사용된 polyether polyol인 PTMG-1000 (polytetramethyleneglycol, MW: 1000, Sigma Aldrich)은 100~110 °C에서 진공펌프로 2~3시간 동안 탈포해서 사용하였으며 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI, Bayer Material Science), phosphoric acid (Junsei), dibutyltindilaurate (DBTDL, Sigma Aldrich), methylethylketoxime (MEKO, Sigma Aldrich), 소포제 (BYK-060, polydimethylsiloxane계, BYK Chemie), 가소제 (dioctyl phthalate, Junsei), bismuth tris(2-ethyl-hexanoate) (blocked isocyanate dissociation catalyst, Sigma Aldrich)는 추가적인 정제 과정 없이 사용하였다. 1액 경화형 폴리우레탄의 경화제로는 cycloaliphatic amine계 경화제인 dimethyldicyane (Shanghai Chemrole Co., Ltd)를 사용하였다. Hydroxyl group을 갖는 유·무기 하이브리드 제조에 사용되는 실란화합물은 실리카 하이브리드 전구체로 사용되는 tetraethoxysilane (TEOS, GE Toshiba)과 하이브리드의 입자크기를 조절하고 isocyanate와 반응할 수 있는 반응기를 갖는 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (ShinEtsu)이 있으며, 실리카 화합물의 thiol group과 반응하여 NCO 말단의 화합물을 제조하기 위해서 isophorone diisocyanate (IPDI, Sigma Aldrich)을 사용하였다. 그리고 NCO 말단 실리카 화합물과 반응해서 OH group을 갖는 나노 하이브리드 실리카를

제조하기 위해 PTMG-1000을 사용하였으며, 반응촉매로는 DBTDL과 triethylamine (TEA, Junsei)을 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 NCO-blocked polyurethane prepolymer 합성

교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, 질소주입 장치가 장착된 5구 분리형 반응기에 100~110 °C에서 감압 증류하여 정제한 polyol과 hydroxyl group 말단의 나노 실리카 하이브리드, isocyanate, phosphoric acid를 평량한 후 혼합물이 투명해질 때까지 80 °C에서 30분간 교반한 다음 반응촉매로 DBTDL을 투입하고 3시간 반응하였다. 이때, 공기 중의 수분 및 산소가 isocyanate와 반응하지 않도록 질소를 주입시켰다. 반응 3시간 후에 이소시아네이트 말단 prepolymer의 NCO 함량이 이론치에 도달한 것을 확인하고 혼합물의 온도를 50~60 °C로 낮춘 다음 blocking agent로 MEKO를 투입하여 1시간 반응시킨 후 IR 분석을 통해서 isocyanate가 완전히 blocking된 것을 확인하였다. 그런 다음 bismuth tris(2-ethylhexanoate)를 투입하고 1시간 교반 후 합성을 종료하였다. NCO-blocked polyurethane prepolymer의 조성은 Table 1에 나타내었다.

#### 2.2 NCO-blocked polyurethane의 열해리 특성 평가

Isocyanate가 blocking되어있는 폴리우레탄의 열해리 특성을 평가하기 위해서 Table 1의 조성으로 합성된 폴리우레탄 프리폴리머를 80~130 °C의 온도조건에서 5분, 10분 동안 방치하였다. 그리고 IR spectrum에서 생성된 NCO peak의 면적을 열처리에 의해서 intensity가 변하지 않는 C-H stretch peak의 면적과 비교해서 blocking 되어있는 isocyanate의 해리정도를 확인하였다.

#### 2.3 Hydroxyl group을 갖는 실리카 하이브리드 합성

본 연구의 유·무기 하이브리드 화합물은 나노 크기의 실리카와 우레탄기, hydroxyl group을 포함하는 유기부분으로 구성

**Table 1. Compositions of NCO-blocked polyurethane prepolymer (unit : g)**

	Material	GPU	HPU
1 <sup>st</sup> step	MDI	100	100
	PTMG-1000	167	150
	Hybrid	-	34
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.2	0.2
	DBTDL	0.1	0.1
2 <sup>nd</sup> step	MEKO	41	41
3 <sup>rd</sup> step	Bismuth tris (2-ethylhexanoate)	1	1

Table 2. Composition of silica hybrid

	Material	Weight (g)
1 <sup>st</sup> step	TEOS	80
	3-Mercaptopropyl-trimethoxysilane	20
	0.1N TEA	7
	DBTDL	0.1
2 <sup>nd</sup> step	IPDI	5.8
	DBTDL	0.1
3 <sup>rd</sup> step	PTMG 1000	100

되어있으며 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel이 장착된 5구 분리형 반응기에 3-mercaptopropyl trimethoxysilane과 TEOS를 평량한 다음 촉매로 0.1N TEA 수용액과 DBTDL을 첨가하여 가수분해, 응축과정을 거쳐서 thiol group을 포함하는 실리카 화합물을 제조하였다. 그 후에 IPDI를 반응시켜 이소시아네이트 말단의 하이브리드 복합체를 제조하고 연속해서 PTMG-1000과 반응시켜 말단 hydroxyl group을 포함하는 유·무기 하이브리드 화합물 제조하였다. Hydroxyl group을 포함하는 실리카 하이브리드 화합물 제조를 위한 조성을 Table 2에 나타내었다.

#### 2.4 실리카 하이브리드 합성 확인

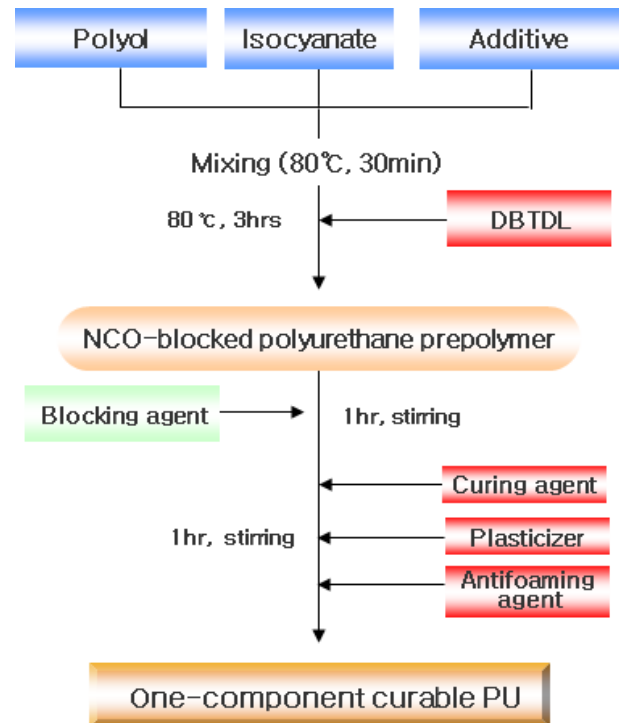
실리카 하이브리드가 합성된 것을 FT-IR을 사용해서 확인하였으며, 입자의 형태 및 크기는 FE-SEM (model : JSM-6701F)을 사용하여 관찰하였다. 그리고 하이브리드가 도입된 폴리우레탄 탄성체내의 하이브리드 입자분포 및 크기는 FE-SEM과 EDS mapping으로 확인하였다.

#### 2.5 1액 경화형 폴리우레탄 합성

실험 2.1의 방법으로 제조한 NCO-blocked polyurethane prepolymer에 경화제와 소포제, 가소제를 투입하고 1시간 동안 교반하여 1액 경화형 폴리우레탄을 합성하였으며, 폴리우레탄의 합성개요는 Scheme 1에 나타내었다. 하이브리드를 사용하지 않은 일반 폴리우레탄(GPU)과 하이브리드 폴리우레탄(HPU)의 조성은 Table 3에 나타내었다.

#### 2.6 경화 폴리우레탄 탄성체의 물성 평가

폴리우레탄 탄성체의 기계적 물성을 평가하기 위해서 합성된 폴리우레탄 탄성체 일정량을 몰드에 평량하여 130 °C 오븐에서 10분간 경화시켜 일정한 두께의 필름으로 제조하여 내마모성과 기계적 물성을 평가하였다. 경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의 지점을 열 번 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였으며, 인장강도와 신장률은 KS M 6518에 준한 B형 cutter로 시험편을 제작하여 측정하였



Scheme 1. Synthesis of one-component curable polyurethane.

Table 3. Compositions of one-component curable polyurethane (unit : g)

Material		GPU	HPU
Prepolymer	GPU prepolymer	309.3	-
	HPU prepolymer	-	326.3
dimethyldicyane		40	40
BYK-060		6	6
DOP		Variable	Variable

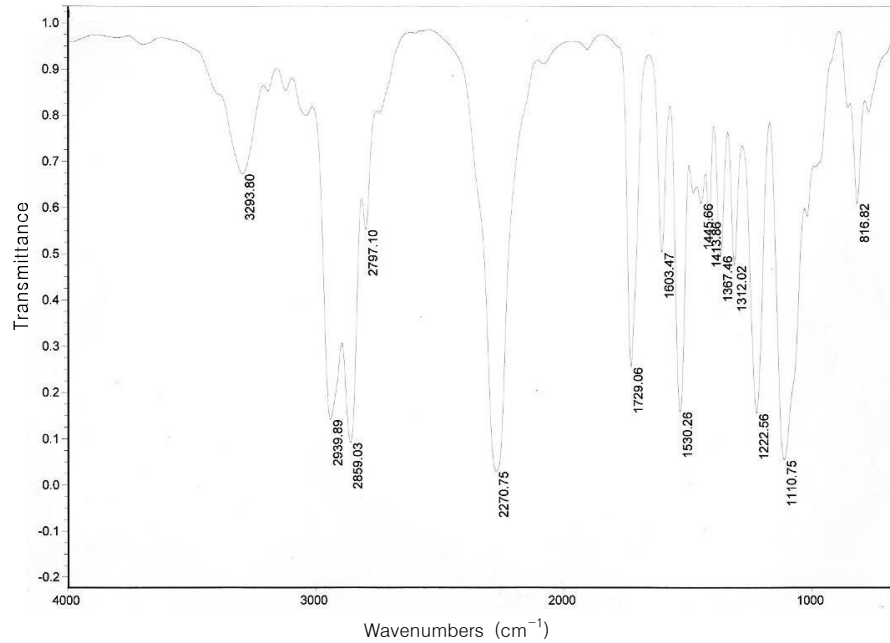
다. 그리고 thermogravimetric analyzer (TGA, TGA-Q500)와 differential scanning calorimeter (DSC, DSC-Q100)를 사용해서 합성된 polyurethane resin의 열적 특성을 확인하였다.

### III. 결과 및 고찰

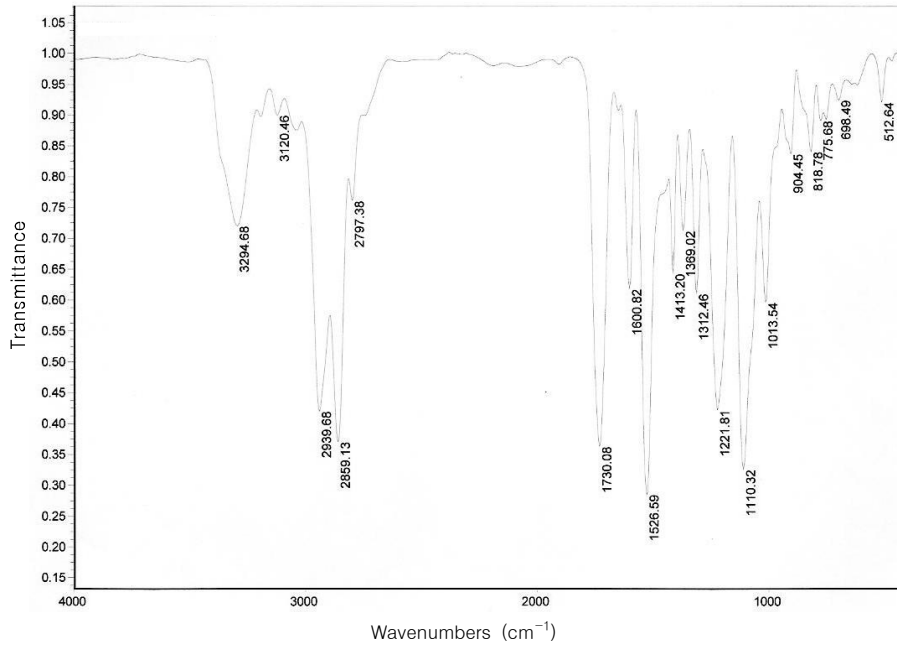
#### 1. NCO-blocked polyurethane의 합성 및 열해리 특성 평가

##### 1.1 합성확인

Isocyanate 말단의 prepolymer 합성 후 IR spectrum과 blocking agent 반응 후의 IR spectrum을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)에서  $\text{-N=C=O}$  stretching ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ), N-H stretching ( $3293\text{--}3294\text{ cm}^{-1}$ ), C=O stretching ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ), N-bending ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ), N-C-O stretching ( $1222\text{ cm}^{-1}$ ), C-O-C stretching ( $1110$



(a)



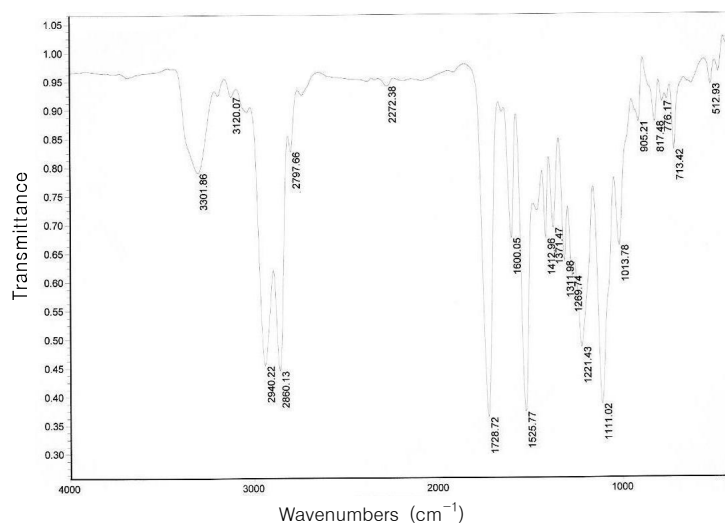
(b)

Figure 1. IR spectra of polyurethane ((a) isocyanate prepolymer and (b) NCO-blocked polyurethane).

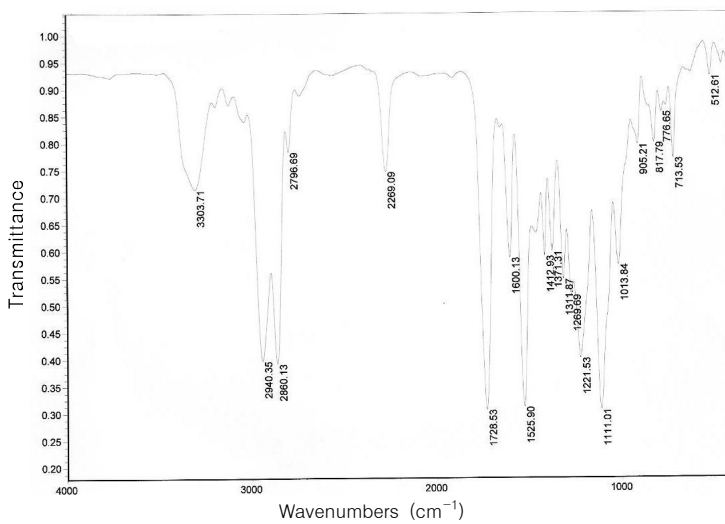
$\text{cm}^{-1}$ )에 의한 peak이 생성된 것으로 isocyanate 말단의 폴리우레탄 합성이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. Figure 1(b)에서는  $2260\sim 2280\text{ cm}^{-1}$  범위의  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  stretching peak이 완전히 사라진 것으로 isocyanate가 blocking된 것을 확인하였다.<sup>11-12</sup>

## 1.2 열해리 특성

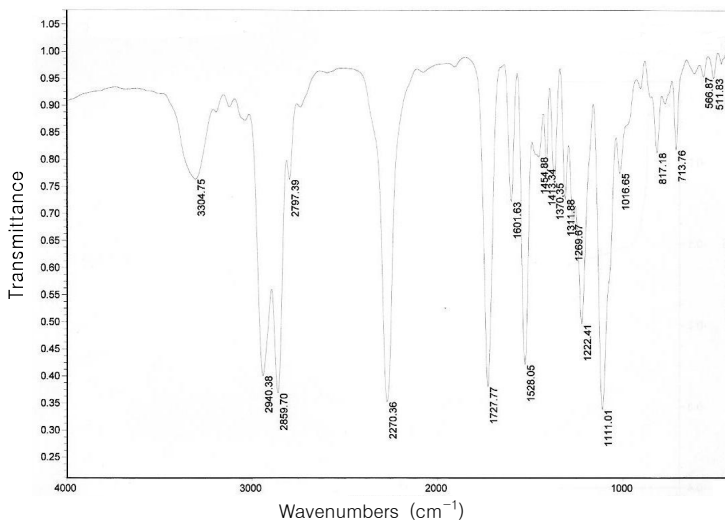
Figure 2에서는 열처리 조건에 따른 IR spectrum을 나타내었다. 열처리 온도에 따른 blocked polyurethane의 열해리 특성을 평가한 결과 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어질수록 blocking된 isocyanate의 해리가 더 잘 진행되었다.  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5분의 열처리 조건에서는 blocked polyurethane이 거의 해리되지 않



(a)



(b)



(c)

**Figure 2.** IR spectra after heat-treatment according to temperature ((a) 80°C/10 min, (b) 100°C/10 min, and (c) 130°C/10 min).

았으며 130 °C에서 10분간 방치했을 때는 NCO의 검출량이 blocking반응 전의 95%이상인 것으로 보아 거의 대부분의 blocking agent가 해리된 것을 확인하였다. 그리고 실리카 하이브리드를 도입한 폴리우레탄의 경우에도 유사한 열해리 특성을 나타내었으며 130 °C, 10분의 열처리 조건에서는 대부분의 isocyanate가 해리되었다. 따라서 본 연구에서는 1액 경화형 폴리우레탄 탄성체의 경화조건을 130 °C, 10분으로 선정하고 실험을 진행하였다.

## 2. 실리카 하이브리드 합성

### 2.1 IR spectrum

합성된 유·무기 하이브리드의 IR spectrum을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 N-H stretching과 OH stretching이 3300~3500  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 확인되었으며, C=O stretching (1721  $\text{cm}^{-1}$ ), NH-CO-S stretching (1636  $\text{cm}^{-1}$ ), N-bending (1563  $\text{cm}^{-1}$ ), C-O-C stretching (1166  $\text{cm}^{-1}$ ), SiOSi stretching (1080  $\text{cm}^{-1}$ )에 의한 peak이 생성된 것으로 urethane group이 형성되었고 실리카 무기 입자가 결합된 하이브리드 합성이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다.<sup>11-13</sup>

### 2.2 입자 형태 및 크기

Sol-gel process에 의해 합성된 실리카 하이브리드 입자의 형태 및 크기를 확인하기 위해서 FE-SEM을 사용하였다. 하이브리드를 MEK에 5%로 희석시키고 1시간 동안 sonication해서 분산시킨 다음 slide glass위에 건조해서 평가시편을 제조하였

으며 배율은 50,000배로 측정하였고 결과를 Figure 4에 나타내었다. 합성된 하이브리드 입자는 직경이 23~27 nm이고 구형 또는 약간 변형된 구형의 형태인 것을 확인하였다.

## 3. 하이브리드 폴리우레탄내의 실리카 하이브리드 분포

실리카 하이브리드를 도입해서 제조한 하이브리드 폴리우레탄 탄성체내의 하이브리드 입자분포를 확인하기 위해서 제조된 시편을 액화질소로 냉각하여 절단한 단면을 FE-SEM으로 관찰하였으며 결과를 Figure 5에 나타내었다. 폴리우레탄 분자내에 결합되어 있는 하이브리드 입자의 크기는 25~41 nm로 실리카 하이브리드 자체를 건조해서 측정했을 때 보다 약

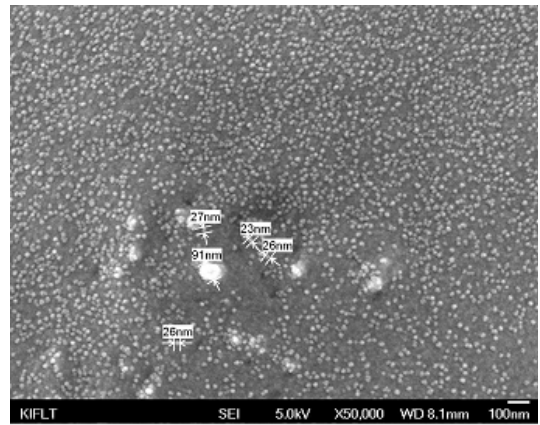


Figure 4. SEM image of silica hybrid.

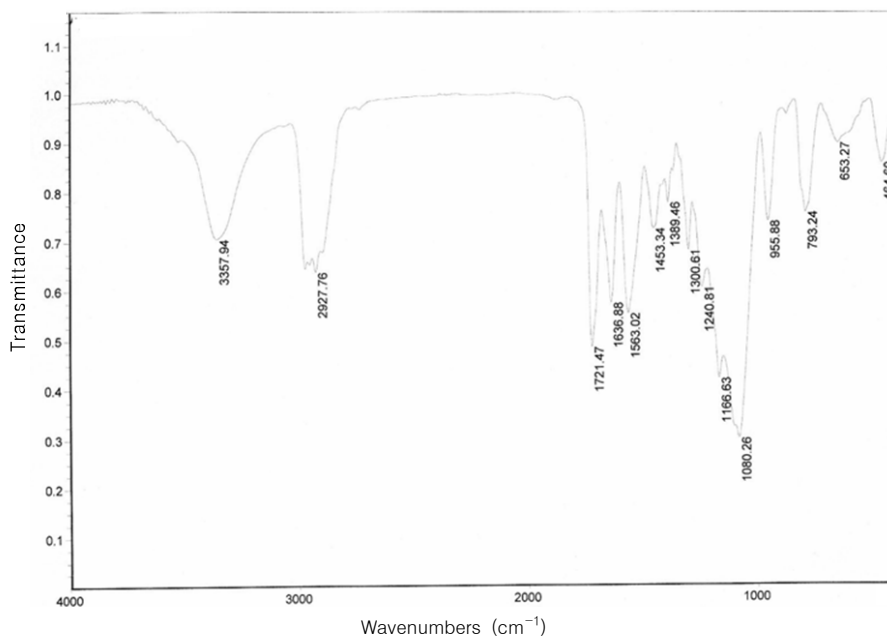
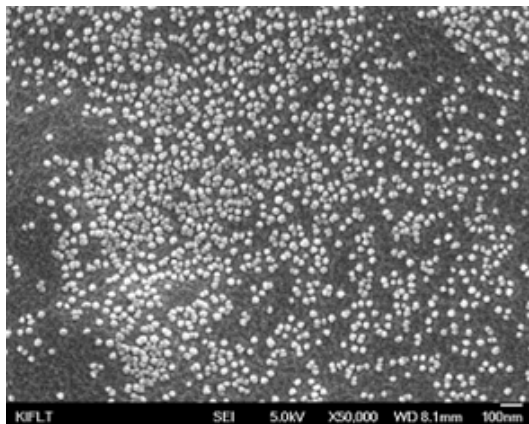
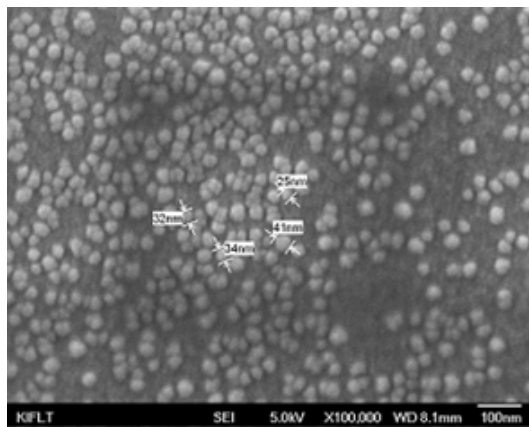


Figure 3. IR spectrum of silica hybrid.



(a)



(b)

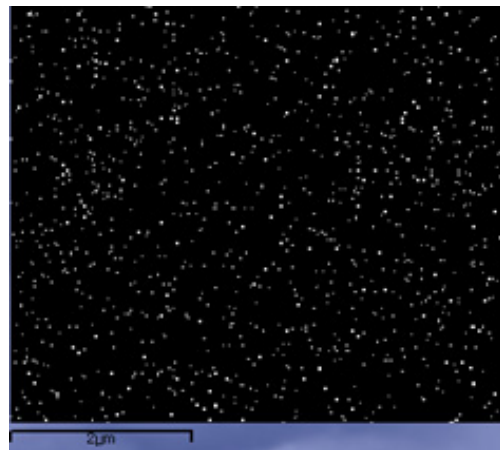
**Figure 5.** SEM images of silica hybrid in hybrid polyurethane ((a) magnification  $5.0 \times 10^4$  and (b) magnification  $1.0 \times 10^5$ ).

간 컷지만 유사한 형태를 갖고 전체적으로 잘 분산되어 있었다. 그리고 hydroxyl group을 포함하는 반응성 하이브리드가 isocyanate (MDI)와 반응했기 때문에 하이브리드입자 자체보다 폴리우레탄 분자내에 도입된 후 하이브리드 입자가 좀 더 커진 것으로 추정되었다. 여기에 자세한 결과를 기술하지는 않았지만 나노 크기의 실리카를 단순 혼합했을 때에는 반응성 하이브리드 입자가 공유결합되어 있는 본 연구결과와는 다르게 블렌드 공정만으로는 입자가 균일하게 분포되지 않는 것이 확인되었다.<sup>14-15</sup> 폴리우레탄내의 유·무기 하이브리드 입자의 형태 및 분포를 검토한 결과 구형의 일정한 크기를 갖는 하이브리드 입자가 폴리우레탄 분자구조내에 분산되어있는 것을 확인하였다.

Figure 6에서는 하이브리드를 사용하지 않은 일반 폴리우레탄(GPU)과 하이브리드 폴리우레탄 엘라스토머(HPU)의 절단면을 EDS를 사용해서 Si mapping한 결과를 보여준다. 본 논문에서 폴리우레탄 엘라스토머의 단면을 EDS를 사용해서 Si를 mapping한 이유는 일반 폴리우레탄의 경우에는 silicon 원자가 포함된 화합물(Si계 surfactant 등의 화합물)이 사용되지 않



(a)



(b)

**Figure 6.** Si mapping images of fractured surface ((a) GPU and (b) HPU).

았기 때문에 Si 원소가 거의 검출이 되지 않지만, 하이브리드 폴리우레탄의 경우에는 사용된 하이브리드에 포함되어있는 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 Si 원소 위치를 확인하면 하이브리드의 위치와 분포를 간접적으로 확인할 수 있기 때문이다. Si mapping 사진에서 흰색 점으로 나타나는 부분이 Si가 분포되어있는 위치이며 이러한 결과로부터 실리카 하이브리드의 분포를 확인할 수 있다. 일반 폴리우레탄의 경우에는 Si가 거의 검출되지 않았으며 하이브리드 폴리우레탄의 경우에는 실리카 입자가 비교적 균일하게 분포되어 있는 것이 확인되었으며 FE-SEM으로 하이브리드 입자의 분포를 확인한 이전 실험 결과와도 일치한다.

#### 4. 폴리우레탄의 흐름성(유동성) 및 성형성 평가

몰드 캐스팅 방식으로 폴리우레탄 성형물을 제조할 때에는 원하는 형태의 몰드에 폴리우레탄을 부어서 제품을 성형하기



때문에 폴리우레탄의 점도가 너무 높으면 성형물 제조 공정에 문제가 발생할 수 있으므로 가공 재현성과 우수한 외관을 확보하기 위해서는 적절한 점도가 요구된다. 따라서 합성된 1액 경화형 폴리우레탄에 가소제를 변량해서 그에 따른 점도, 흐름성 그리고 성형특성을 평가하였다. 상온 흐름성 평가에는 폴리우레탄 성형물 제조에 일반적으로 사용되는 SUS 재질의 plate를 사용하였으며 상온에서 45°로 기울어진 plate 표면을 폴리우레탄 이 5 cm 이동할 때 소요되는 시간을 측정하였다. 하이브리드를 포함하지 않는 GPU와 HPU의 상온 흐름성 평가 결과는 Table 4에 나타내었다.




가소제 함량이 높아질수록 점도가 낮아져서 폴리우레탄의 흐름성이 향상되었다. 하이브리드 폴리우레탄의 점도와 상온 흐름성을 하이브리드화 되지 않은 폴리우레탄을 비교했을 때

하이브리드 폴리우레탄의 경우 흐름성이 더 우수하였다. 이러한 결과는 폴리우레탄의 하이브리드화에 사용된 반응성 실리카 하이브리드 자체의 점도가 낮기 때문에 합성된 하이브리드 폴리우레탄의 점도가 일반 폴리우레탄에 비해 낮아졌기 때문으로 사료된다. 사용된 가소제의 함량에 따른 결과를 살펴보면, 가소제 함량이 15 phr인 경우에는 일반 폴리우레탄과 하이브리드 폴리우레탄 모두 점도가 200,000 cps 이상으로 높아서 흐름성이 나빴으며 가소제 함량이 35 phr 이상일 때에 흐름성이 양호했다. 몰드에서의 흐름성만으로는 최종 성형제품의 상태를 정확하게 알 수 없기 때문에 폴리우레탄을 실제로 몰드에 캐스팅해서 시편을 제조했을 때의 성형특성을 평가하였다. 가소제 함량에 따른 폴리우레탄의 성형특성은 Table 5와 6에 나타내었다. 하이브리드를 사용하지 않은 폴리우레탄의 경우



**Table 4. Viscosity and fluidity of polyurethane resin by plasticizer content**

Polyurethane Content of plasticizer (phr)	GPU				HPU			
	15	35	50	65	15	35	50	65
Viscosity (cps, room temp., spindle # : 6)	297,000	80,200	47,500	27,300	200,000	60,300	33,800	21,000
Fluidity (sec)	420	180	90	50	290	140	65	25

**Table 5. Molding property of one-component curable polyurethane (GPU) by plasticizer content**

Content of plasticizer (phr)	15	35	50	65
Viscosity (cps, room temp., spindle # : 6)	297,000	80,200	47,500	27,300
Appearance				
Molding property	Poor	Good	Good	Good

**Table 6. Molding property of one-component curable hybrid polyurethane (HPU) by plasticizer content**

Content of plasticizer (phr)	15	35	50	65
Viscosity (cps, room temp., spindle # : 6)	200,000	60,300	33,800	21,000
Appearance				
Molding property	Poor	Good	Good	Good



가소제의 함량이 15 phr일 때는 점도가 높아서 몰드에 캐스팅 했을 때 침투성이 나빠서 모서리부분이 완전히 채워지지 못하고 pin-hole이 발생되었으며 가소제의 함량이 35 phr 이상일 때는 침투성과 성형성이 모두 양호하였다. 하이브리드 폴리우레탄의 경우 가소제의 함량이 15 phr일 때는 하이브리드를 첨가하지 않은 폴리우레탄과 비교해서 점도가 100,000 cps 정도 낮지만 여전히 점도가 높아서 몰드에 캐스팅 했을 때 침투성의 부족으로 인해서 pin-hole이 발생되었으며 가소제의 함량이 35 phr 이상일 때는 침투성과 성형성이 모두 우수하였다. 그리고 2종류의 폴리우레탄 모두 가소제의 함량이 80 phr 이상일 때는 점도가 낮아서 몰드의 형태에 상관없이 침투성이 우수하지만 일반 폴리우레탄은 경화물성이 낮아서 몰드에서 이형 시 부서져서 시편을 제조할 수 없었다. 합성한 1액 경화형 폴리우레탄의 경우 가소제 함량이 35~65 phr일 때 침투성과 성형특성이 우수한 것으로 확인되었다.

5. 경화 폴리우레탄 탄성체의 물성

5.1 열적특성 평가

합성된 폴리우레탄의 열적특성을 확인하기 위해서 하이브리드를 포함하지 않는 일반 폴리우레탄과 하이브리드 폴리우레탄을 130 °C, 10 분의 조건에서 경화시킨 다음 TGA와 DSC 분석을 수행하였다. 경화된 폴리우레탄 탄성체의 TGA thermogram을 Figure 7에 나타내었으며, TGA 결과에서는 일반 폴리우레탄의 경우 5 wt% 무게감소가 발생하는 온도인 분해온도(decomposition temperature,  $T_d$ )가 273 °C에서 281 °C로 높아지는 것이 확인되었다.

그리고 Figure 8의 DSC thermogram에서는 하이브리드 폴리우레탄의 경우 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )가 상승되는 것을 보여준다. TGA와 DSC 분석결과로부터 hydroxyl group을 포함하는 실리카 하이브리드가 도입된 하이브리드 폴리우레탄의 경우 탄성체의 내열성이 향상되는 것이 확인되었으며, 이러한 결과는 Figure 5, 6에서 확인된 것처럼 나노 크기의 실리카가 폴리우레탄 탄성체 내에 잘 분산되어있기 때문으로 사료된다.

5.2 기계적 물성 평가

1액 경화형 폴리우레탄 탄성체의 기계적 물성을 평가하기 위해서 합성된 폴리우레탄 일정량을 몰드에 평량하여 130 °C 오븐에서 경화시켜 3 mm 두께의 필름으로 제조하여 기계적 물성을 평가하였다. 하이브리드를 포함하지 않는 폴리우레탄과 하이브리드 폴리우레탄의 가소제 함량에 따른 기계적 물성을 평가하였으며 결과를 Table 7과 Figure 9에 나타내었다.

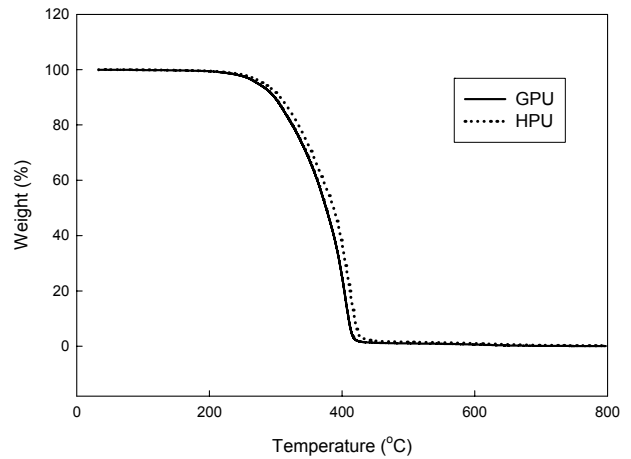


Figure 7. TGA thermogram of cured polyurethane.

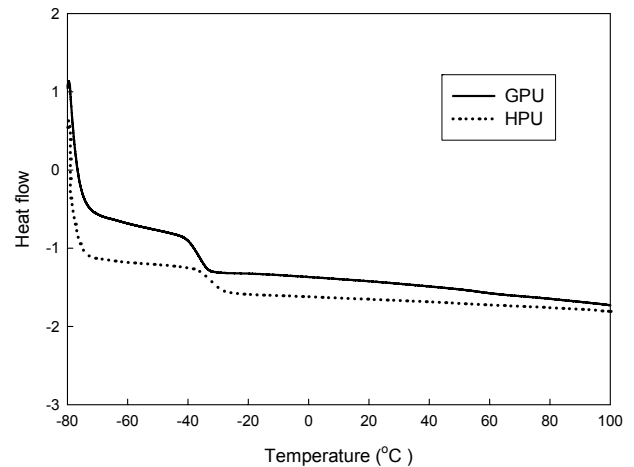


Figure 8. DSC thermogram of cured polyurethane.

Table 7. Mechanical properties of polyurethane elastomer by plasticizer content

Polyurethane	GPU				HPU			
	15	35	50	65	15	35	50	65
Content of plasticizer (phr)	15	35	50	65	15	35	50	65
Hardness (A type)	72	70	65	55	73	72	70	67
Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	252	224	172	105	280	276	266	255
Die-C tear	70	65	63	60	74	75	70	68
Elongation (%)	360	355	395	410	355	360	380	360
Din abrasion (mm <sup>3</sup> loss)	75	85	115	110	59	60	60	55

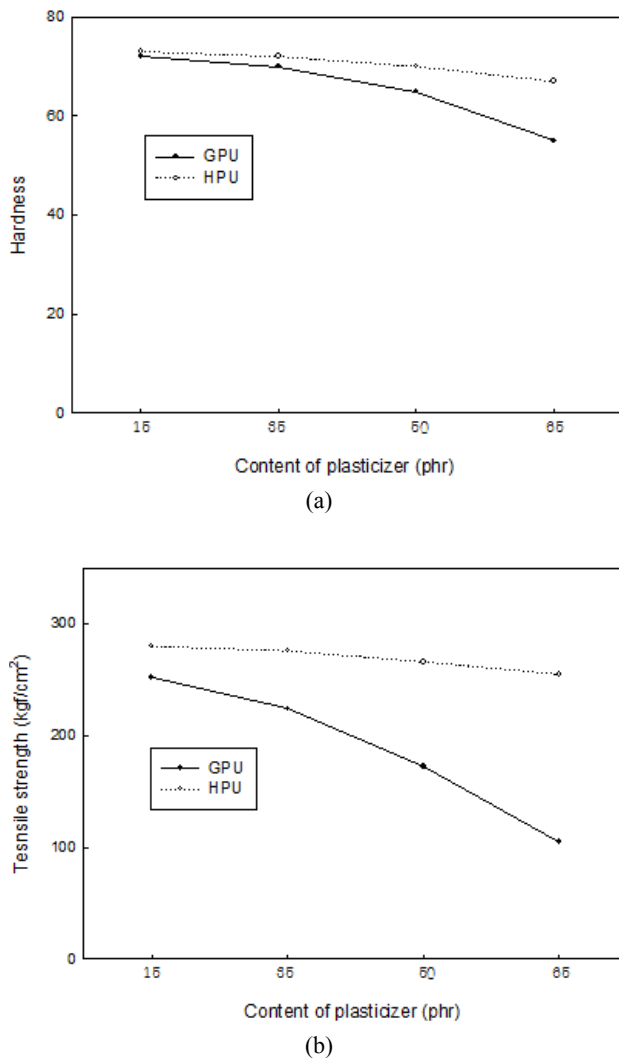


Figure 9. Mechanical properties of cured polyurethane ((a) hardness and (b) tensile strength).

하이브리드를 포함하지 않는 폴리우레탄의 경우 가소제 함량이 15 phr일 때 기계적 물성이 가장 우수하였으며 가소제의 함량이 증가할수록 연성은 향상되지만 신장률을 제외한 모든 물성이 크게 감소되었다. 가소제를 사용하지 않거나 15 phr 이하로 사용했을 때 물성은 우수하지만 유동성이 낮아서 캐스팅 방식에 의한 제품 제조 시 성형성이 저하되는 문제점이 있다. 평가결과 1액 경화형 폴리우레탄에 사용되는 가소제는 폴리우레탄 대비 35 phr 사용했을 때 기계적 물성과 가공성이 모두 우수하였다.

폴리우레탄을 하이브리드화 시킨 경우 경도, 인장강도 등의 기계적 물성과 내마모성이 향상되었으며 신장률은 유사하였다. 이러한 결과는 나노 크기의 실리카에 의해 기계적 물성이 향상되고 하이브리드 구조 내에 포함된 유기 화합물의 유연성으로 인해 신장률 또한 유지되는 것으로 추정된다. 하이브리

드를 포함하지 않는 폴리우레탄과 마찬가지로 하이브리드 폴리우레탄의 경우에도 가소제를 15 phr 이하로 사용했을 때는 탄성체의 유동성이 낮아서 캐스팅 폴리우레탄 제조 시 성형성이 저하되는 문제점이 있었다. 하지만 하이브리드 폴리우레탄의 경우에는 가소제를 증량했을 때 점도가 낮아지는 반면 물성 감소폭이 크지 않으며 이는 나노 크기의 실리카가 공유결합으로 폴리우레탄 분자구조 내에 결합되어 있어서 기계적 물성을 유지시키는 역할을 하는 것으로 추정된다. 폴리우레탄의 물성향상을 위해서 무기필러를 첨가한 경우에는 무기첨가제의 균일한 분산이 어렵고 성형물의 유연성이 낮아지는 문제가 발생되지만,<sup>14-16</sup> 본 연구의 반응성 유·무기 하이브리드의 경우에는 유기물과 무기물의 장점을 모두 갖고 있으며 폴리우레탄 분자구조 내에 비교적 일정한 분포로 공유결합 되어 있기 때문에 기계적 물성이 우수하고 유연성 또한 유지되는 것으로 사료된다. 본 연구결과 하이브리드 기술과 isocyanate의 blocking 및 해리기법을 적용한 1액 경화형 하이브리드 폴리우레탄의 경우 가공성과 성형 특성 및 기계적 물성이 우수한 결과를 얻었다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 blocked isocyanate와 하이브리드 기술을 이용한 1액 경화형 폴리우레탄 탄성체를 제조하여 열해리특성, 탄성체내의 유·무기 하이브리드 입자분포, 가소제 함량에 따른 기계적 물성, 성형특성에 대해서 고찰했으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 1액 경화형 폴리우레탄의 열해리 특성을 평가한 결과 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길어질수록 blocking된 isocyanate의 해리가 더 잘 진행되었으며 130 °C, 10분의 조건에서는 거의 대부분이 해리되었다.

2) Hydroxyl group을 포함하는 실리카 하이브리드를 합성하였으며 FE-SEM을 사용하여 입자의 직경이 23~27 nm이고 구형 또는 약간 변형된 구형의 형태인 것을 확인하였다. 그리고 하이브리드 폴리우레탄내의 실리카 하이브리드 입자의 형태 및 분포를 검토한 결과 하이브리드 입자가 폴리우레탄 분자구조내에 비교적 일정한 분포로 결합되어있는 것을 확인하였다.

3) 폴리우레탄의 흐름성(유동성) 및 성형성을 평가한 결과 가소제 함량이 높아질수록 점도가 낮아져서 흐름성이 향상되었다. 가소제 함량이 35~65 phr일 때 침투성과 성형특성이 우수하였으며, 가소제 함량이 15 phr 이하인 경우에는 폴리우레탄의 점도가 너무 높아서 흐름성이 나빠지고 몰드에 캐스팅 했을 때 침투성이 나빠서 성형물의 외관이 불량하였으며, 가소제의 함량이 80 phr 이상일 때는 점도가 낮아서 몰드의 형태에 상관없이 침투성이 우수하지만 경화물성이 낮은 문제가 발생되었다.

4) 경화된 폴리우레탄 탄성체의 물성을 평가한 결과 하이브리

리드를 포함하지 않는 폴리우레탄의 경우 가소제의 함량이 증가할수록 연성은 향상되지만 신장률을 제외한 모든 물성이 크게 감소되었다. 하이브리드 폴리우레탄의 경우에는 하이브리드를 포함하지 않는 폴리우레탄에 비해 기계적 물성, 내마모성 및 내열성이 향상되었으며 가소제를 증량했을 때 점도가 낮아지는 반면 물성은 유지되는 것으로 확인되었다. 하이브리드 폴리우레탄의 경우 기계적 물성이 향상되고 가소제의 증량에도 물성이 유지되는 것은 나노 크기의 실리카가 공유결합으로 폴리우레탄 분자구조 내에 결합되어 있기 때문으로 추정된다.

### 감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 시행한 중소기업기술혁신개발사업(SA113282)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. D. Henry, "Aromatic Isocyanates as Reagents of the Identification of Some Heterocyclic Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2297 (1949).
2. 오상택, 유종선, 대한민국 특허 10-0221085 (1999).
3. 정부영, 천정미, 천제환, 목동엽, 이학명, "Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomer", *J. Soc. Adh. Interface*, **10**, 169 (2009).
4. T. Thomson, "Polyurethane as Speciality Chemicals", CRC Press, Boca Raton, Florida (2005).
5. T. Mukaiyama and M. Iwanami, "On the Thermal Dissociation of Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 73 (1957).
6. S. F. Thames and P. C. Boyer, "An Investigation of the Effects of Polymer Structure upon the Dissociation Temperature of Blocked Urethane", *J. Coat. Technol.*, **62**, 51 (1990).
7. A. S. Nasar and G. Radhakrishnan, "Synthesis and Properties of Aromatic Secondary Amine-Blocked Isocyanates", *J. Polym. Sci.*, **37**, 1815 (1999).
8. 스킷 베스트리 테크놀로지 컴퍼니 리미티드(중국), 대한민국 특허 10-0730439 (2007).
9. B. D. Favis, "Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blend in Melt Processing, Polymer Blends", Wiley Interscience, New York, 502 (2000).
10. 오택수, 이학균, 대한민국 특허 10-0362647 (2003).
11. S. George, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies", John Wiley & Son, LTD. (2001).
12. D. L. Pavia, "Introduction to Spectroscopy", Western Washington University (1996).
13. R. M. Hensarling, S. B. Rahane, and D. L. Patton, "Thiol-Isocyanate Click Reaction : Rapid Development of Functional Polymeric Surfaces", *Polym. Chem.*, **2**, 88 (2011).
14. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York (1979).
15. E. F. Vansant and K. C. Vrancken, "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier, Amsterdam (1995).
16. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Springer (1992).