

MBCA/DMTDA 혼합경화제를 이용한 폴리우레탄 탄성체의 열적 성질

안원술
계명대학교 화학공학과

Thermal Properties of Polyurethane Elastomers Prepared with MBCA/DMTDA Mixture as Curing Agent

Won Sool Ahn

Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요약 상온 고상인 MBCA와 액상인 DMTDA의 혼합 조성비에 따른 용융온도 및 용융엔탈피 변화를 DSC 열분석법을 이용하여 살펴보고, 이로부터 MBCA, DMTDA, 및 MBCA/DMTDA 혼합물을 경화제로 사용하여 만들어진 폴리우레탄 탄성체 샘플의 열적 특성을 TGA를 사용하여 관찰하였다. 혼합물에 대한 DSC에서의 용융피크는 단일피크로서 두 화합물이 상용성이 매우 좋음을 나타내었고, DMTDA 조성비가 증가할수록 용융온도는 비선형적으로 감소하여 40/60 MBCA/DMTDA 혼합물의 경우, 용융온도는 약 60 °C까지 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 용융엔탈피는 MBCA의 87.3 J/g에 비하여 4.3%에 불과한 3.8 J/g으로 급감하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 용융혼합물의 결정화는 매우 느리게 진행되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 사실은 40/60 MBCA/DMTDA 용융 혼합물이 실온에서 5일이 경과하여도 유동상을 그대로 유지하는 것을 확인함으로써 알 수 있었다. 40/60 MBCA/DMTDA 혼합물을 경화제로 사용하여 제조된 폴리우레탄 탄성체 샘플의 열분해 시작온도는 약 190 °C로서, 400 °C 이상의 고온 분해 영역을 제외하고는 DMTDA만을 가교제로 사용한 샘플의 열분해 거동과 거의 유사한 것으로 나타났다.

Abstract Both melting temperature and enthalpy of MBCA/DMTDA mixtures were measured as a function of DMTDA compositions using DSC. The thermal properties of polyurethane elastomer samples prepared with MBCA, DMTDA, and 40/60 MBCA/DMTDA mixture as curing agents were also observed using TGA. MBCA and DMTDA showed good miscibility over the entire composition range, exhibiting individual DSC melting peaks. Peak temperatures were non-linearly reduced as DMTDA concentrations increased, being approximately 60°C in the case of the 40/60 MBCA/DMTDA mixture. Furthermore, melting enthalpy of the mixture was calculated as 3.8 J/g, which was only 4.3% compared to 87.3 J/g of MBCA. Based on these results, crystallization of the mixture was considered to occur very slowly, and the fluidic gel-state of the mixture was visually confirmed to be maintained over 5 days at room temperature. Thermal decomposition of polyurethane elastomer prepared with 40/60 MBCA/DMTDA curative started at about 190°C, which is similar to that observed for DMTDA, only except decomposition behavior over higher temperature of 400°C.

Keywords : MBCA; DMTDA; MBCA/DMTDA mixture; Polyurethane Elastomer; Thermal Property

1. 서론

폴리우레탄 탄성체의 열적, 기계적 특성은 여러 가지

영향인자들 중에서도 사용되는 폴리올, 이소시아네이트, 및 쇠연장제의 종류 및 이들 간의 조합에 따라 크게 달라지게 된다. 특히 하드세그먼트 도메인은 이웃한 우레

*Corresponding Author : WonSool Ahn (Keimyung Univ.)

Tel: +82-53-580-5358, email: wahn@kmu.ac.kr

Received May 2, 2016

Revised May 23, 2016

Accepted June 2, 2016

Published June 30, 2016

탄 그룹간의 강력한 수소결합에 의하여 이루어지므로 여기에 사용되는 쇠연장제의 종류와 화학구조에 따라 최종 제품의 물성이 큰 영향을 받게 된다[1-3].

(4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) (MBCA)는 포름알데하이드 (formaldehyde)와 클로로아닐린 (2-chloroaniline)의 반응에 의하여 제조되며, Fig. 1에서 보이는 화학구조에서 알 수 있듯이 힌더링 구조를 가지는 방향족의 일차 디아민 (hindered aromatic primary diamine)이다.

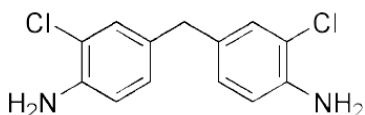


Fig. 1. Chemical structure of 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) (MBCA).

MOCA[®]라는 상품명으로 더 잘 알려져 있는 MBCA는 화학구조에 포함된 염소의 방해에 의해 아민 그룹의 반응성이 크게 늦어지게 되어 이를 이용하여 반응성을 조절할 수 있고, 극성 결합에 의한 강력한 하드 세그먼트 (hard segment)를 구성할 수 있으므로, 폴리우레탄 반응에서의 쇠연장제 또는 경화제로 사용되어 강인한 기계적 물성을 가진 폴리우레탄 탄성체를 만드는데 오랫동안 사용되어 왔다. 그러나 상온 고체로서 실제 사용 시에는 110 °C이상에서 용융하여야 하는 문제가 있고, 자동화 성형공정에서는 분배 라인을 지속적으로 가열하여 고체화되는 것을 방지해야 하는 불편함이 있다. 특히 과열되어 200 °C이상이면 분해되어 극히 유해한 포스겐과 HCl을 생성시키며, 발암물질로 분류되어 점점 그 사용이 감소 추세에 있다[4-6].

이러한 문제점으로 인하여 MBCA를 대신하여 상온에서 쉽게 사용할 수 있고, 친환경적인 액상 아민류의 질소화합물을 폴리우레탄 탄성체의 쇠연장제 또는 가교제로 사용하는 데에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다 [2,4,7]. 대표적인 예로서 Fig. 2에서 보이는 바와 Ethacure[®]-300의 상품명으로 시판되고 있는 dimethylthio-toluene diamine (DMTDA)와 같은 아민계 화합물이 잘 알려져 있다. Ethacure[®]-300은 2,4- 및 2,6-isomer의 혼합체로서 상온에서 연황색의 맑은 액상이며, MOCA[®]와 비슷한 반응속도를 가지고 있고, 같은 조건으로 사용했을 때에 만들어지는 폴리우레탄 탄성체

의 기계적 물성이 거의 유사하면서도 상온에서 액체이기 때문에 사용상의 장점이 많다[8]. 그러나 MOCA[®]에 비하여 판매가격이 3배 정도로 상대적으로 고가이기 때문에 실제 사용상의 면에서는 경제적인 측면을 고려해야 하는 문제가 있다.

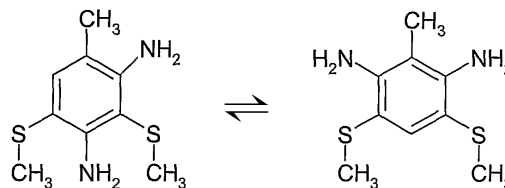


Fig. 2. Chemical structure of dimethylthio-toluene diamine (DMTDA).

따라서 본 연구에서는 MBCA의 고온 용점을 낮추어 상온에서 사용할 수 있도록 하면서도 최종 생성물인 폴리우레탄 탄성체의 기계적 물성을 저해하지 않고, 경제적인 측면을 고려할 수 있는 한 가지 대안으로서 MBCA/DMTDA 블렌드를 가교제로 사용하는 방법을 고안하는 것을 목적으로 하였다. 이는 DMTDA의 용동점이 4 °C정도로 매우 낮으므로 MBCA와의 혼화성 (miscibility) 정도에 따라서 상온 액체인 적정 조성비를 얻을 수 있고, 이를 사용하면 양 쪽 화합물의 장점을 취할 수 있는 방법이 될 것으로 판단되기 때문이다. 혼화성을 연구하는 방법으로서 DSC (differential scanning calorimetry)를 사용하였고 각 조성비에 따른 혼합물의 용융온도와 용융열을 측정하여 상도 (phase diagram)를 작성하였다. 이로부터 상온 액상인 MBCA/DMTDA 혼합조성물을 경화제로 사용하는 PTMG/TDI 타입의 이소시아네이트 프리폴리머와의 반응에 의하여 생성된 폴리우레탄 탄성체 샘플의 열적 안정성을 TGA (thermo-gravimetric analysis)를 사용하여 살펴보았다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에서 사슬연장제 및 경화제로 사용된 MBCA (2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline)는 상온에서 연한 노란 색을 띠는 펠릿(pellet) 상의 고체이며 상업용으로 판매되는 MOCA[®]를 (주)동성화학에서 입수하여 사용하

였다. 또한 DMTDA (3,5-dimethyl thiotoluene diamine) 은 2,4- 및 2,6-isomer의 혼합체로서 상온에서 연황색의 맑은 액상 형태로서 Era Polymers Ltd.의 Ethacure-300 을 구입하여 사용하였다. 폴리우레탄 탄성체 샘플을 만들기 위한 이소시아네이트 프리폴리머는 (주)동성화학의 DSE-195P를 사용하였다. DSE-195P는 PTMG (Polytetramethylene glycol)과 TDI (Toluene diisocyanate)의 반응에 의하여 만들어지는 NCO% 6.6±1인 이소시아네이트 프리폴리머를 사용하였다.

2.2 실험방법

MBCA/DMTDA 혼합물은 미리 정해진 조성비 데로 정량하고, 120 °C에서 혼합하여 상온으로 냉각하여 샘플로 사용하였다. 각각 조성비의 약 10 mg의 샘플에 대하여 Perkin Elmer DSC-7 Differential Scanning Calorimeter (DSC)를 사용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 상온에서 200 °C 까지 승온시키면서 온도변화에 따른 열량변화 곡선을 얻었다.

폴리우레탄 탄성체 샘플의 제조에 사용되는 경화제는 MBCA 및 DMTDA의 주어진 당량에 대하여 다음의 식에 따라 DSE-195P 100 part에 필요량을 계산하여 정량하였다.

$$MBCA \text{ 필요량} = \frac{(Prepolymer \text{량})(MBCA \text{당량})}{4200/NCO\%}$$

$$= \frac{(100)(133.6)}{4200/6.6} = 20.1$$

마찬가지로 하여,

$$DMTDA \text{ 필요량} = \frac{(100)(107)}{4200/6.6} = 16.9$$

MBCA/DMTDA 혼합조성물을 가교제로 사용하는 경우에는 각각의 당량에 비례하는 량으로 정량하여 사용하였다.

폴리우레탄 탄성체 샘플의 열적 안정성은 TGA를 사용하여 Shimadzu DTG-60을 사용하여 공기분위기 하에서 3 °C/min의 승온속도로 상온에서 600 °C 까지 온도를 올리면서 온도변화에 따른 중량 변화 곡선을 얻었다. 샘플 무게 약 10 mg에 대하여 얻어진 온도에 따른 중량 변화를 각각 샘플의 백분을 변화로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

DMTDA는 상온 액상이기 때문에 MBCA와는 달리 폴리우레탄 탄성체 제조공정에서 수송문제나 용융공정 등을 고려하지 않아도 되므로 사용상의 많은 이점이 있다. 이러한 공정상의 이점은 상온 고상의 MBCA의 경우에 발생할 수 있는 반응물 혼합 시 또는 자동화된 metering 장비에서의 고체화와 연관된 문제를 해결할 뿐 아니라 실온에서 공정이 이루어지므로 공정비용을 절감할 수 있는 추가적인 장점이 있다고 할 수 있다. 다만 앞에서 기술 하였듯이 MBCA에 비하여 상대적으로 고가이기 때문에 실제 사용상의 면에서는 재료비 상승의 측면을 고려해야 한다. 그러나 MBCA는 수십 년에 걸쳐 사용되어 왔기 때문에 공정상의 수많은 know-how가 축적되어 있고, 우수한 기계적 물성이 요구되는 폴리우레탄 탄성체의 제조에는 필수적으로 사용되어야 할 정도로 뛰어난 가교제이다. 이러한 관점에서 보아 상온에서 사용이 가능한 MBCA/DMTDA 블렌드는 MBCA의 우수한 기계적 특징 및 가격적인 장점과 DMTDA의 공정상의 이점을 조화시킬 수 있는 한 가지 방안으로서 연구의 가치가 있다.

Fig. 3에는 몇 가지 서로 다른 조성비의 MBCA/DMTDA 혼합조성물들에 대하여 측정된 DSC 열분석 곡선을 나타낸다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이, 첫 번째로는 MBCA의 용융 피크는 약 110 °C에서 나타나는데 반하여 DMTDA의 함량이 증가할수록 용융 피크는 점차적으로 낮은 온도 쪽으로 이동해가는 것을 알 수 있다. 두 번째로 관찰할 수 있는 다른 한 가지 사실은 DMTDA 함량이 증가할수록 용융 피크 전체의 면적이 급격하게 감소하는 것이다. 이러한 두 가지 관찰 사실로부터 알 수 있는 것은 MBCA와 DMTDA는 상용성이 매우 좋아 전체 조성물 영역에서 잘 혼합되지만, DMTDA의 함량 증가에 따라 혼합물의 결정성이 크게 감소하게 된다는 것이다. 이러한 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2에서 보듯이 두 화합물 모두 벤젠 고리를 중심으로 하는 극성기가 함유된 힌더링 구조이기 때문에 서로 간의 결정화 방해 간섭이 매우 심하게 일어나기 때문에 나타나는 것으로 생각된다.

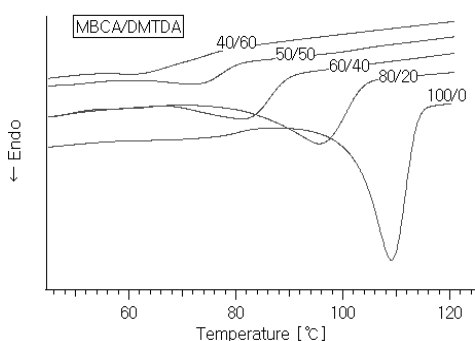


Fig. 3. DSC thermograms of the MBCA/ DMTDA mixtures with several different compositions.

Fig. 4에는 Fig. 3의 DSC 열분석곡선에서 보이는 용융피크 점의 온도를 DMTDA 조성비에 따른 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 잘 보이는 바와 같이 MBCA에 대한 DMTDA 함량이 증가함에 따라 혼합물의 결정 용융온도는 비선형적으로 낮아지게 되는 것을 알 수 있다. 실험 결과의 예로서, 40/60 MBCA/DMTDA 조성물의 용융온도는 약 60.0 °C까지 떨어지는 것을 보여 주었다. 결정화가 일어나지 않는 DMTDA의 유동점이 약 4 °C 인 점을 생각하면 더 높은 DMTDA 조성비에서의 혼합물에서는 더욱 급격한 용융온도의 감소가 일어날 것이라는 것을 예상할 수 있다. 이러한 사실은 MBCA/DMTDA 혼합물을 경화제로 사용하면, 실제 폴리우레탄 엘라스토머 제조공정에서 MBCA를 단독으로 사용하는 경우보다 용융이나 수송공정이 상대적으로 훨씬 용이할 수 있다는 사실을 나타낸다.

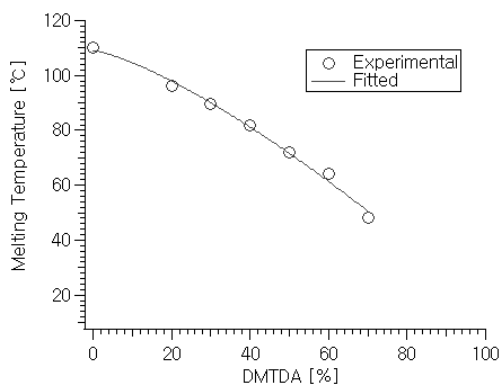


Fig. 4. Crystal melting temperature changes of MBCA/DMTDA mixtures as function of DMTDA compositions.

한편 샘플들의 DSC 열분석의 결과로부터 도출되는 또 다른 중요한 결과 중의 하나는 용융온도의 비선형적인 down-shift 뿐만 아니라 용융 엔탈피의 감소변화이다. 혼합물의 용융엔탈피는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 DMTDA 함량이 증가하면 급격하게 감소하는 현상을 관찰 할 수 있다. 이러한 사실은 MBCA에 혼합되는 DMTDA에 의하여 혼합물 내의 결정구조가 매우 느슨한 구조로 변환되며 또한 결정화 과정이 매우 천천히 일어나게 되는 것임을 나타낸다.

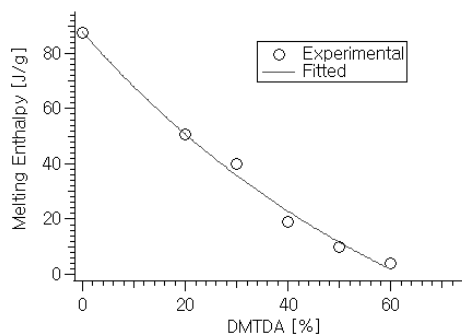


Fig. 5. Melting enthalpy changes of MBCA/DMTDA mixtures as function of DMTDA compositions.

실제 실험에서 40/60 MBCA/DMTDA 혼합물에서의 용융엔탈피는 MBCA의 87.3 J/g에 비하여 4.3% 수준에 불과한 3.8 J/g까지 감소하는 것으로 계산되었다. 이러한 결과는 40/60 MBCA/DMTDA 혼합물의 경우, 결정 용융온도는 약 60 °C로서 상온 이상에서 용융되지만, 일단 용융온도 이상의 온도에서 용융 혼합되어 액상으로 존재하게 되면, 60 °C 이하로 온도가 떨어진다 하더라도 쉽게 결정화되지 않을 수 있다는 사실을 나타낸다. 실제로 여기에서 정량적으로 표시하지는 않았으나 40/60 MBCA/DMTDA 조성비로 용융 혼합된 샘플의 경우에는 실온에 방치하여 5일 이상이 경과하여도 젤 상 (gel-phase)의 유동성이 매우 좋은 상태를 유지하고 있음을 관찰할 수 있었다.

한편 실제 폴리우레탄 엘라스토머 제조공정에서는 이런 정도의 gel-phase만 유지된다 하더라도 MBCA를 사용할 때와 같은 추가적인 용융공정이나 수송공정에서의 metering에 관련된 불편함을 제거할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 제조공정 상의 이점과 제품의 물성 및 경제적인 문제의 조화를 생각할 때, 적정 조성비를 가지는 MBCA/DMTDA 혼합 조성물을 폴리우레탄 엘라스토머

의 제조공정에 가교제로 활용하는 방안은 실용적인 측면에서 매우 중요한 의미를 가진다고 할 수 있다.

PTMG/TDI 타입의 이소시아네이트 프리폴리머인 DSE-195P를 사용하여 MBCA, DMTDA, 및 40/60 MBCA/DMTDA 혼합물을 가교제로 사용하여 제조한 폴리우레탄 탄성체 샘플에 대하여 공기분위기하에서 승온속도 3 °C/min.로 측정된 TGA 열분석 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 같은 승온율 조건이면 DMTDA 및 MBCA/DMTDA 혼합물을 가교제로 사용한 경우의 샘플이 MBCA를 사용한 경우보다 상대적으로 더 낮은 온도에서 열분해가 시작되는 것을 알 수 있다. 즉, MBCA를 사용한 샘플의 열분해 시작점의 온도는 약 230 °C인데 비하여 DMTDA 및 MBCA/DMTDA 혼합물을 가교제로 사용한 경우의 샘플은 다 같이 이보다 약 40 °C정도 더 낮은 190 °C에서 열분해가 시작되는 것을 명확하게 알 수 있다. 이러한 결과는 MBCA 및 DMTDA를 가교제로 사용하는 폴리우레탄 엘라스토머의 기계적 특성은 유사하다고 하더라도 고온에서의 열분해 안정성은 DMTDA를 가교제로 사용하는 쪽이 상대적으로 떨어지는 것을 나타낸다고 할 수 있다. 또한 MBCA/DMTDA 혼합물을 가교제로 사용하는 샘플의 열분해 특성이 400 °C이하의 온도에서는 DMTDA만을 사용하는 경우와 거의 동일하므로, 다른 물성 역시 DMTDA만을 사용하는 경우에 비하여 동등 또는 MBCA를 사용하는 샘플의 물성과의 중간 정도가 될 것임을 예상할 수 있다.

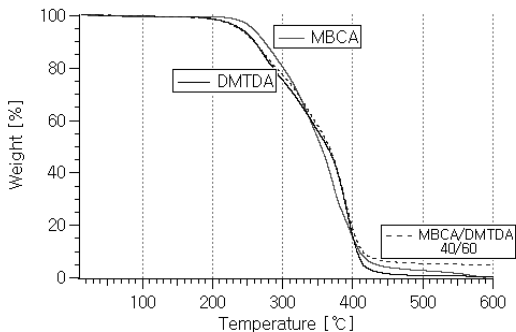


Fig. 6. TGA thermograms for polyurethane elastomer samples prepared with DSE-195P using MBCA, DMTDA, 40/60 MBCA/DMTDA mixture as curatives.

4. 결론

서로 다른 조성비를 가지는 MBCA/DMTDA 혼합물 샘플들에 대하여 DSC 열분석법을 이용하여 열분석곡선을 얻고 이로부터 조성비에 따른 결정용융 온도 및 용융엔탈피의 변화를 관찰하였다. 또한 주어진 PTMG/TDI 타입의 이소시아네이트 프리폴리머를 사용하여, MBCA, DMTDA, 및 40/60 MBCA/DMTDA 혼합물을 가교제로 사용하여 제조한 폴리우레탄 탄성체 샘플들의 열적 안정성을 TGA법을 이용하여 연구하였다. 연구를 통하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) MBCA/DMTDA 혼합물에 대하여 측정된 DSC 열분석 곡선으로부터, 혼합물의 용융 피크는 단일 결정상을 나타내는 피크로서 두 화합물의 상용성이 매우 좋음을 나타내었다.
- 2) 혼합물의 용융온도는 MBCA의 약 110 °C에서부터 DMTDA의 함량이 증가할수록 비선형적으로 낮은 온도 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다.
- 3) 혼합물의 용융엔탈피는 DMTDA 함량이 증가하면 급격하게 감소하는 현상을 관찰 할 수 있었으며, 40/60 MBCA/DMTDA 혼합물의 경우 용융엔탈피는 MBCA의 약 87.3 J/g에 비하여 4.3%수준에 불과한 3.8 J/g까지 급감하는 것이 관찰되었다.
- 3) 40/60 MBCA/DMTDA 조성비로 용융 혼합된 혼합물의 경우에는 실온에 방치하여 5일 이상이 경과하여도 젤 상 (gel-phase)의 유동성이 매우 좋은 상태를 유지하고 있음을 관찰할 수 있었으며, 이러한 현상을 실제 폴리우레탄 엘라스토머 제조공정에서 이용하면, 실용적인 측면에서 매우 중요한 의미를 가질 수 있을 것으로 생각되었다.
- 4) MBCA를 사용한 샘플의 열분해 시작점의 온도는 약 230 °C인데 비하여 DMTDA 및 MBCA/DMTDA 혼합물을 가교제로 사용한 경우의 샘플은 다 같이 이보다 약 40 °C정도 더 낮은 190 °C에서 열분해가 시작되는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 MBCA 및 DMTDA를 가교제로 사용하는 경우의 기계적 특성은 유사하다고 하더라도 고온에서의 열분해 안정성은 MBCA를 가교제로 사용하는 쪽이 상대적으로 좀 더 우수한 것을 알 수 있었다.

References

- [1] X.-D. Chen, N.-Q. Zhou, H. Zhang, "Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethyl-thio toluene diamine", *J. Biomed. Sci. Eng.*, 2, pp. 245-253, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/jbise.2009.24038>
- [2] M. Barikani, N. Fazeli, M. Barikani, "Study on thermal properties of polyurethane-urea elastomers prepared with different dianiline chain extenders", *J. Polym. Eng.*, 33(1), pp. 87-94, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1515/polyeng-2012-0137>
- [3] K. Gisselält and B. Helgee, "Effect of Soft Segment Length and Chain Extender Structure on Phase Separation and Morphology in Poly (urethane-ureas)", *Macromol. Mater. Eng.*, 288(3), pp. 265 - 271, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200390023>
- [4] C. Demarest, "Life Beyond MOCA", *The Polyurethane Manufacturers Association Annual Meeting Phoenix, AZ May*, pp. 1-16, 2014.
- [5] X.-M. Qin, J.-W. Xiong, X.-H. Yang, X.-L. Wang, Z. Zheng, "Preparation, Morphology, and Properties of cast Polyurethane-Urea Elastomers derived from Sulphone-Containing Aromatic Diamine", *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, pp. 3554-3561, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.25672>
- [6] R. A. Beck, R. W. Truss, "The Effect of Curatives on the Fracture Toughness of PTMG/ TDI Polyurethane Elastomers", *Polymer*, 36(4), pp. 767-774, 1995. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93106-V](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(95)93106-V)
- [7] R. A. Beck, R. W. Truss, "Dynamic mechanical properties for polyurethane elastomers applied in elastomeric mortar", *J. Appl. Polym. Sci.*, 126(4), pp. 1461-1467, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.36847>
- [8] www.albemarle.com, "Ethacure-300" Albemarle Co.

안 원 술(Won Sool Ahn)

[정회원]



- 1979년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학석사)
- 1992년 8월 : KAIST 화학공학과(공학박사)
- 1995년 9월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등