

# Castable Polyurethane Elastomer

신 재 섭\*

## 1. 서 론

현재 polyurethane은 foam, elastomer, 도료, 섬유, 합성피혁 등 매우 광범위하게 쓰이고 있다. 이 중에서 본 총설에서는 castable polyurethane elastomer에 대해서만 다루기로 하겠다.

Polyurethane elastomer는 1940년대에 독일의 I.G. Farbenindustrie의 Vulkollan과 영국의 ICI의 Vulcaprene A가 처음으로 시판되었으며 이것들은 열경화성을 가지고 있다. 그뒤로 미국의 Du Pont에서 Adiprene, Good Year에서 Chemigum SL 등이 개발되었다.<sup>1-4</sup>

처음으로 소개된 castable polyurethane은 1,5-naphthalene diisocyanate (상품명: Desmodur 15)과 polyester를 이용하여 합성한 것으로 상품명은 Vulkollan이다. 1950년대에 Vulkollan이 개발된 이후 많은 연구자들이 사출, 압출 성형등을 할 수 있는 polyurethane elastomer들을 개발하여 polyurethane의 용도가 합성피혁, 합성섬유 등 많은 분야로 발전하였다.

## 2. Polyurethane Chemistry

Polyurethane elastomer는 저분자량의 polyes-

ter, polyether 등을 기본 물질로하여 여기에 diisocyanate를 반응시켜 prepolymer를 합성한 다음, 여기에 chain extender를 더하여 polymer로 합성된다. 합성도중에 crosslinker를 첨가하거나 열반응에 의해 crosslinking이 된 polyurethane을 제조할 수 있다.

### 2.1 Prepolymer

기본 물질로 polyester를 사용하던지, polyether를 사용하던지 기본 저분자량의 고분자물질은 양 말단에 hydroxyl group을 갖고 있어야만 한다. Prepolymer의 분자량은 보통 600에서 3000 사이인데 2000 정도가 가장 많이 쓰이며 원하는 물성에 따라 필요한 분자량의 것을 선택해서 사용한다. 이러한 polymer 물질에 diisocyanate를 반응시켜 양 말단의 hydroxyl group을 isocyanate group으로 만든다. 이때 NCO 성분/OH 성분의 mole비 (R)는 매우 중요하다.

$0 < R < 1$  분자의 말단 group이 hydroxyl인 어느 정도 큰 고분자들이 합성됨.

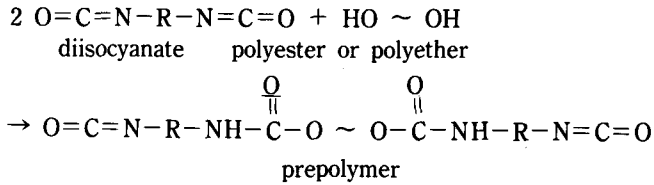
$R = 1$  이론적으로는 무한히 성장할 수 있으나 실제로는 상당히 큰 분자량을 갖는 고분자가 얻어짐.

$1 < R < 2$  분자의 말단 group이 isocyanate인 어느 정도 큰 고분자들이 합성됨.

\*충북대학교 자연과학대학 화학과 교수

R=2 이론적으로는 양 말단이 hydroxyl에서 isocyanate로 바뀐, 분자량에는 큰 변화가 없는 분자들이 얻어짐 실제로는 조금 분자량이 커진 것들이 섞여 있게 됨.

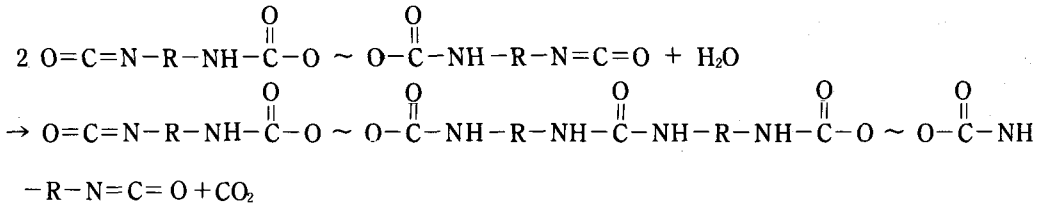
R>2 양 말단만이 hydroxyl에서 isocyanate로 변한 분자들이 형성되며 diisocyanate가 남아있게 된다.



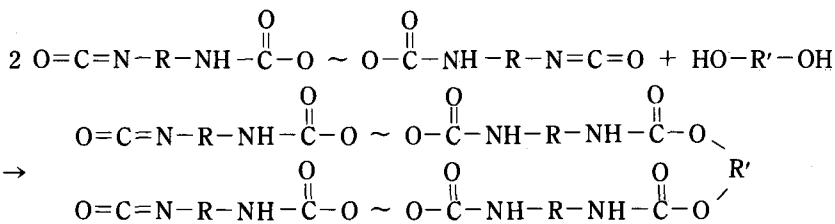
## 2.2 Chain extender

Isocyanate group과 반응할 수 있는 functional group을 양 말단에 갖고 있는 화합물이면 모두 가능하다. 그러나 이 용도로 가장 많이 쓰이는 화합물들은 물, dialcohol, diamine이다.

① 물  
물이 사용될 경우에는 이산화탄소 기체를 발생시킨다.  
urea group이 형성되며 이산화탄소 기체의 발생에 주목하여야 한다.

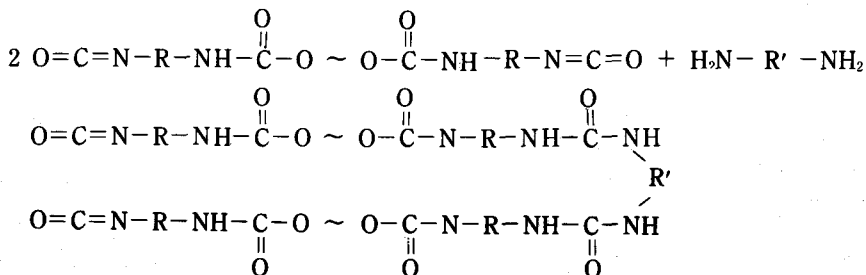


② dialcohol



이 반응을 통해 형성된 functional group이 모두 urethane group이다.

③ diamine



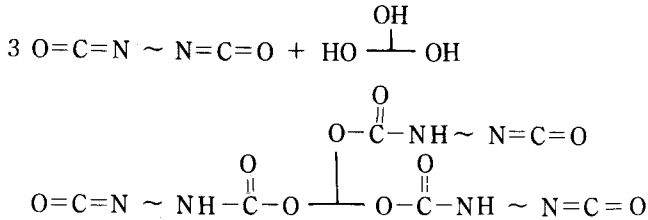
㉑ 에서와는 달리 urea group이 형성된다.

### 2.3 Crosslinking

합성도중에 crosslinker를 첨가하거나, 과량으로 들어간 isocyanate의 열반응에 의해 crosslin-

king이 일어난다. Crosslinker로는 triol, diisocyanate, peroxide, formaldehyde, sulphur 등이 쓰인다.

㉒ Triol



㉓ Allophanate와 biuret 형성

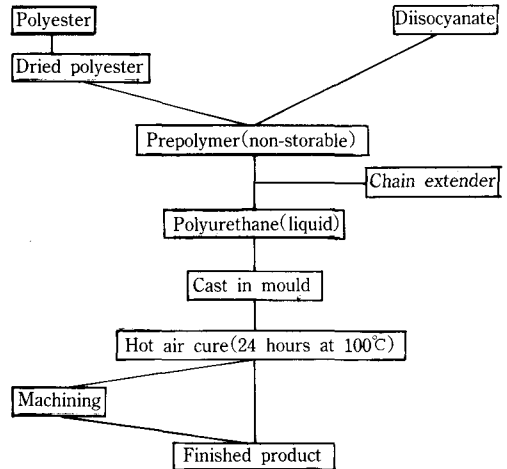
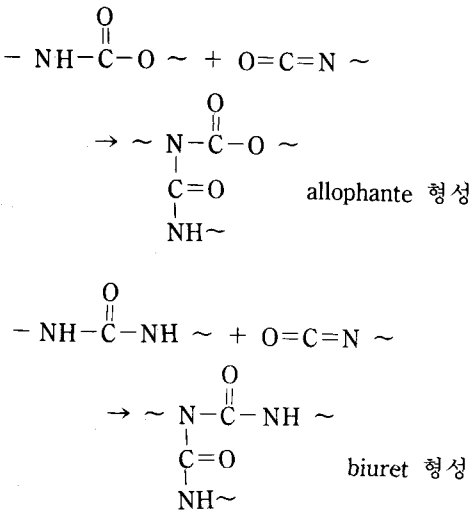


Fig. 1 Vulkollan의 합성 과정

## 3. 합성 방법

### 3.1 Unstable prepolymer system (Vulkollan)

Vulkollan은 저장이 매우 어려운 prepolymer 과정을 거쳐 합성된다. 간략한 합성 방법이 아래 Fig.1에 표시 되어 있다.

이 곳에 쓰이는 polyester는 말단기가 hydroxyl인 것이며 여기에 diisocyanate를 반응시켜 prepolymer를 형성시킨다. 물론 polyester는 di-

socyanate와 반응하기 전에 수분을 완전히 제거한 것이어야 한다. 그리고 반응시키는 diisocyanate는 polyester의 양 말단기와 반응을 하고도 조금은 남을 수 있는 양을 첨가한다. 보통의 반응 온도는 130°C이다. 이렇게 해서 형성된 prepolymer는 매우 불안정해서 많은 원치않는 부반응을 일으킬 수 있다. 그러므로 될 수 있는 한 빨리 다음 과정 즉 chain extender를 첨가하여 고분자화 반응을 하는 과정으로 넘어갈 필요가 있다. 30분 정도를 지체할 수 있는 최대한의 시간으로 생각하면 된다.

Chain extender로는 분자량이 작은 glycol이

많이 쓰이는데 이것을 뜨거운 상태에 있는 prepolymer에 첨가하여 반응시켜 polyurethane을 형성시킨다. 이 과정에서 고분자화 반응과 함께 crosslinking이 일어나며, crosslinking은 처음에 약간 과량으로 넣은 diisocyanate에 의해 일어난다. 그 다음 이 polymer를 가열함에 의해 curing해서 후처리를 한다.

### 3.2 Stable prepolymer system

Vulkollan을 제외한 그밖에 대부분의 castable polyurethane이 이 방법으로 합성된다. 이 방법은 저장할 수 있는 prepolymer를 거쳐 합성되므로 이 prepolymer를 polyurethane maker가 직접 꼭 만들 필요는 없으며 다른 maker에서 합성해서 공급할 수 있는 장점이 있다. 이러한 prepolymer는 아주 viscous한 액체 형태나 녹는점이 낮은 고체형태로 공급되며 고체의 경우 사용전에 바로 가열하여 액체로 만들어 합성에 이용한다. 여기에 chain extender가 더해지면 고분자화반응과 crosslinking가 함께 일어난다. 좋은 물성을 얻기 위해서는 hot-air over cure를 할 필요가 있다. 앞에서 설명한 Vulkollan에서 쓰인 diisocyanate와는 다른 종류의 diisocyanate가 쓰이며 chain extender로는 glycol이 아니라 diamine이 주로 쓰인다.

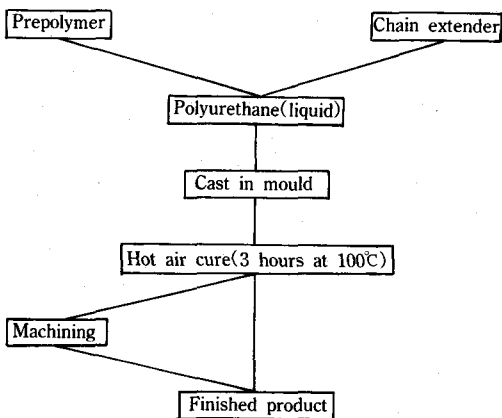


Fig. 2 Stable prepolymer system을 이용한 polyurethane의 합성과정

### 3.3 One-shot system

앞에서 소개된 prepolymer를 이용하는 방법이 많은 장점을 갖고 있기는 하지만 그래도 몇가지 단점을 갖고 있다. 첫째로 이러한 prepolymer들의 점성이 비교적 크기 때문에 mixing이 쉽지 않다는 것이다. 점성이 크면 mixing 할 때 기포가 생기기 쉬우며 이렇게 형성된 기포가 제품에 남게 되면 물성에 아주 나쁜 영향을 주게된다. 둘째로는 prepolymer의 보관상태가 좋아야 한다는 것이다. Prepolymer의 보관 상태는 최종 고분자의 물성에 큰 영향을 준다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 등장한 것이 one-shot system이다. 이 방법에서는 먼저 polyester나 polyether에 chain extender를 혼합한다. 물론 이때 반응은 일어나지 않고 단지 혼합만이 일어난다. 여기에 diisocyanate를 첨가하여 polymer를 형성시킨다. 이 방법은 공정이 간단한 것이 큰 장점이기는 하지만, polyester (polyether)와 chain extender의 diisocyanate와의 각각의 반응성의 차이를 어떻게 극복하는나가 단점으로 남는다. 이문제는 촉매를 개발하여 상당히 해결되었다.

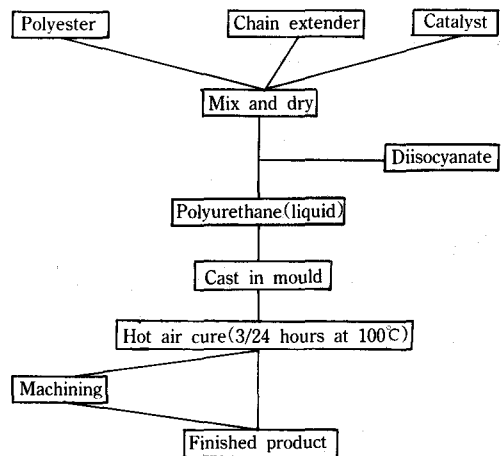


Fig. 3 One-shot system을 이용한 polyurethane의 합성과정

## 4. 대표적인 상품들

### 4.1 Vulkollan

Vulkollan은 polyester와 1,5-naphthalene diisocyanate을 기본 물질로 하고 여기에 chain extender를 첨가하여 형성한다. Vulkollan은 1950년대 초에 개발되었는데 Farbenfabriken Bayer社에서 기본물질을 공급해 왔다.

#### ① 기본 물질

Vulkollan에는 Desmophen 2000과 Desmophen 2001이라는 상품명을 가진 두가지의 polyester가

쓰인다. 분자량은 2000이며 낮은 acid number를 갖는 것들이다. 이 polyester는 adipic acid와 ethylene glycol로부터 합성되는데 Desmophen 2001의 경우는 ethylene glycol 이외에 1,4-butanediol도 함께 쓴다는 것이 다른 점이다. 이렇게 두가지 diol을 혼합해서 쓰면 합성된 polyester의 결정화도를 떨어뜨리게 되며, 낮은 결정화도는 최종 고분자물질을 좀 더 낮은 온도에서 사용할 수 있게 도와준다. 그러나 상온에서는 Desmophen 2000으로부터 합성된 polyurethane이 Desmophen 2001로 부터 합성된 polyurethane 보다 다소 좋은 물성을 갖는다. Table 1에 Desmophen 2000와 Desmophen 2001의 물성이 표시되어 있다.

Table 1. Vulkollan 합성에 사용되는 Desmophen들의 물성

	<i>Desmophen 2000</i>	<i>Desmophen 2001</i>
Type	Polyester	Polyester
Structure	Linear	Linear
Produced from	Adipic acid Ethylene glycol	Adipic acid 1,4-butanediol- 1,2-ethylene glycol mixture
Mean MW	Approx. 2000	Approx. 2000
Form	Solid white wax-like flakes	Weakly coloured wax-like substance liquifies above 30°C
Hydroxyl value	55 ± 3	55 ± 3
Hydroxyl content, %	1.57-1.76	1.57-1.76
Acid value	0.5	< 0.5
Viscosity at 75°C, cps	500-600	500-700
Water content, %	0.3	0.15
Colour, iodine colour scale	3 (melted)	7
Specific gravity 20°C	Approx: 1.27	1.20
100°C	1.14	—
Refractive index, 20°C	1.4669 ± 0.0003	1.4760
Pour point, °C	Softening range approx. 50-55	10
Flash point, °C	324	221
Fire point, °C	356	336
Mean specific heat		
10-35°C	0.444	0.43
50-90°C	0.450	—
Thermal conductivity, kcal/m/h/°C at 20°C	0.20	0.18

Vulkollan에서 쓰이는 diisocyanate는 1,5-naphthalene diisocyanate인데 Desmodur 15라는 상품명을 갖고 있으며 Vulkollan 합성에 쓰이는 유일한 diisocyanate이다. 이것은 용점이 매우 높은 결정성고체이며 모든 diisocyanate가 그러하듯이 인체에 해로우므로 조심스럽게 다루어야만 한다. Table 2에 Desmodur 15의 물성이 표시되어 있다.

Chain extender로는 1,4-butanediol이 가장 많이 쓰인다. 표3에 1,4-butanediol의 물성이 정리되어 있다. 1,4-butanediol 이외에도 2,3-butenediol과 trimethylol propane이 사용되어질때도 있다.

#### ② Vulkollan의 합성

Vulkollan의 합성에 필요한 모든 화합물들은 저장에 신경을 써야한다. 특히 습기가 들어가지 못하게 하여야 하며 naphthalene diisocyanate는 isocyanate가 물과 직접 반응하기 때문에 더욱 조심하여야 한다. Chain extender로 사용하는 glycol은 물이 완전히 제거된 상태로 제조되어 저장된다. 그러나 Desmophen의 경우는 물의 처

Table 2. Desmodur 15의 물성

Desmodur 15	1,5-naphthalene diisocyanate
MW	210
Content of active material, %	Minimum 99.0
Solidification temperature, °C	126.5-127.0
Specific gravity, 20°C	1.42
Total chlorine, %	Maximum 0.1
Hydrolysable chlorine, %	Maximum 0.01
Flash point, °C	155
Boiling point at 5mm Hg abs.	167
Specific heat 25-60°C	0.28
60-120°C	0.33
140-150°C	0.51
Heat of fusion, cal/gm	33
Heat of combustion, cal/gm	6650
Appearance	Yellowish white, crystalline flakes
Storage stability	6 months; because of its sensitivity Desmodur 15 should be used within this period

Table 3. 1,4-butanediol의 물성

Boiling point at 760mm Hg abs, °C	229.5
Boiling range, °C	2
Specific gravity, 20°C	1.0154
Refractive index at 20°C	1.4460
Flash point, °C	134
Viscosity at 20°C, cps	90-92
Hydroxyl value	approx. 1230
Acid value	0
Freezing point, °C	19.3-19.5
Water content, °C	less than 0.2

리가 좀 어렵다. Desmophen의 제조과정에서 물이 존재했다는 것을 고려해야하며 아주 완전한 제거가 힘들 뿐 아니라 Desmophen 자신 또한 흡습성이 있어 0.5% 정도의 물을 포함하고 있을수가 있다. 비록 양적으로는 작지만 Desmophen과 물의 분자량차이가 크기 때문에 0.5% 정도의 물은 Desmophen 1몰당 0.5몰의 물이 존재 함을 의미한다.

대표적인 Vulkollan의 formulation은 다음과 같다.

Constituent	parts by weight	mols
Desmophen 2000	2000	1.00
Desmodur 15	600	2.86
1,4-butanediol	140	1.55

이 formulation은 2.55몰의 dihydroxy 화합물과 2.86몰의 diisocyanate 화합물을 갖고 있으므로 0.31몰의 diisocyanate가 과량으로 들어가게 된다. 그러나 Desmophen 2000이 0.5%의 물을 갖고 있다고 가정하면 물과 diisocyanate가 반응하므로 실제로는 0.24몰의 diisocyanate가 과량으로 들어가게 된다. 그러므로 Desmophen 2000에 들어있는 물의 양을 정확히 알고 있는 것은 매우 중요하며 좋은 결과를 얻기 위해서는 물의 양을 0.05% 이내로 낮출 필요가 있다. 물의 존재는 불필요한 chain extension을 미리 일어나게하고 이산화탄소 기체까지 발생시켜 최종 화합물의 물성에 나쁜 영향을 준다.

위와같은 이유 때문에 Vulkollan의 합성의 첫

번째 과정은 Desmophen을 건조시키는 것이다. 건조하는 방법에는 여러가지가 있는데 가장 효과적인 방법이 건조된 더운 공기와 함께 데워진 Desmophen을 뿌려주는 것이다. (spray drying)

Fig. 4에 이 방법이 소개되어져 있다. Desmophen의 온도는 90°C 정도이며, 건조된 더운 공기의 온도는 155°C 정도이다. 이 방법으로 물의 함량이 0.05% 미만인 Desmophen을 얻을 수 있다.

Spray drying 이외에 다른 방법으로는 진공하에서 film 형태로 건조시키는 것이다. 보통 140°C의 진공하에서 90분정도 건조시키면 원하는 정도로 건조시킬 수 있다. 최근에는 건조시키는 과정을 피하기 위하여 Desmophen을 얻을때 마지막 과정으로 건조된 것을 얻는 방법을 쓰기도 한다. 대기와의 접촉을 피하기 위하여 밀봉시켜 운반해야 하며 다시 가열할 때도 대기와의 접촉을 최대한 억제하는 방법으로 가열한다.

어떠한 건조시키는 방법을 선택한다 할지라도 prepolymer를 합성하는 다음 과정으로 넘어가기 위해서는 Demophen의 온도가 130°C 정도는 되어야한다. Prepolymer를 만드는 과정은 batch process가 오래전부터 쓰여 왔는데 연속 pro-

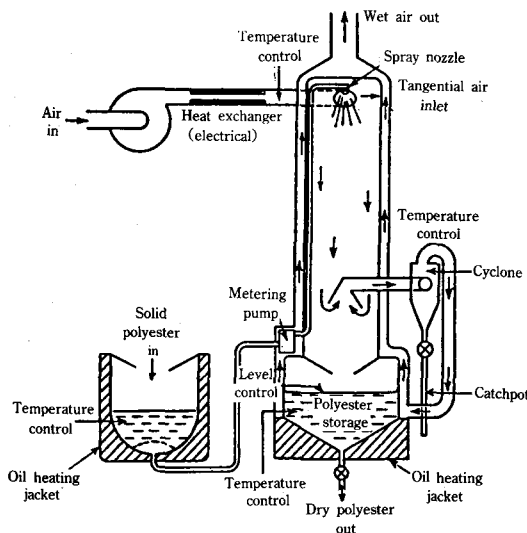


Fig. 4 Polyester를 spray drying하는 과정

cess도 가능하다. Batch process에서는 건조해서 데워진 Desmophen에 일정양의 Desmodur 15를 첨가한다. 반응은 진공하에서 데워진 반응노대에서 일어난다. 고체인 Desmodur 15가 데워진 Desmophen에 첨가 됨으로 인해 처음에는 온도가 내려가지만, 반응이 진행됨에 따라 발열 반응이기 때문에 반응이 끝날때까지 반응조의 온도가 서서히 상승한다. Fig. 5에 Valkollan 합성과정중의 온도 변화에 대해 나타나 있다.

Fig. 5에서 보듯이 반응시간은 보통 10분 정도이다. 그 다음과정은 chain extender가 더해지는 것이다. Chain extender인 glycol이 prepolymer와 반응하는 단계는 두개의 stream을 갖는 mixing 기계에 의해 연속적으로 행해진다. 그리고 mixing된 반응물이 연속적으로 데워진 mould에 넣어진다. 일단 chain extender가 mixing된 혼합물의 pot-life는 단단한 것의 경우는 약 30초이며 부드러운것의 경우는 5분정도이다. Mould의 온도는 최소한 110°C 정도는 되어야 한다. Demoulding 시간은 단단한 것은 약 10분 정도이고 부드러운 것은 약 45분 정도이다. 이 과정을 거친 polyurethane 물질은 치즈형태를 하고 있으며 손상이 가기 쉬우므로 취급에 주의를 해야한다. 이제 마지막 과정은 더운 공기의 oven속에서 110°C로 24시간 동안 curing 하는 것이다. 이 과정에서 conveyor를 이용하면 편리하며 conveyor의 속도를 조절하므로 인해 curing 시간을

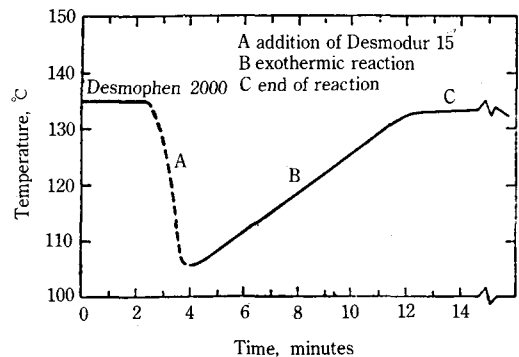


Fig. 5 Valkollan prepolymer 합성 과정중의 온도 변화

조절할 수 있다.

전 과정 중에 특히 조심할 문제는 공기의 trap을 막는 일이다. 어떤 경우에는 moulding 중이나 curing중에 색깔의 변화를 가져오는 경우가 있다. 단단한 종류의 경우, 처음에는 노란색의 반투명한 상태로 있다가 점점 색깔이 어두워져 curing 후에는 불투명한 연갈색 형태로 된다. Curing이 끝난 제품도 햇빛에 노출되면 표면에서 광화학 반응이 일어나 진한 갈색으로 색이 변하는 경우가 있다. 이러한 색의 변화는 물성에는 영향을 주지 않지만 저장중에는 직접 햇빛을 쏘이는 것을 피하는 것이 좋다. 부드러운 종류의 경우는 색의 변화에 그렇게 민감하지 않다.

Desmophen 2000에 대한 Desmodur 15의 비를 변화시킴으로써 여러 등급의 hardness를 갖는 Vulkollan을 합성할 수 있다. 물론 이 경우에도 Desmodur 15가 과량으로 들어가는 것에는 변화가 없다. 또한 chain extender를 바꾸는 것에 의해서도 hardness를 변화시킬 수 있다. 예를 들어 butanediol 뿐아니라 trimethylolpropane을 함께 사용할 경우 hardness에 변화를 줄 수 있다.

Table 4에 그 결과가 잘 보여져 있다. 또한 Table 5에는 이렇게 얻어진 Vulkollan들의 물성이 나타나 있다.

Desmophen 2000 대신에 Desmophen 2001을 사용하면 낮은 온도에서의 물성이 향상된다. Desmophen 2001을 사용하면 유리전이온도가 내려가며 결정성이 감소한다. 그러나 상온에서의 물성은 Desmophen 2001의 경우가 Desmophen 2000의 경우보다 약간 못하다. 최근에는 Desmophen

Table 4. 여러 종류의 Vulkollan의 구성 성분

Formulation	A	B	C	D	E	F
Desmophen 2000	100	100	—	100	—	100
Desmophen 2001	—	—	100	—	100	—
Desmodur 15	18	18	18	30	30	60
1,4-butanediol	1.38	2	2	7	7	—
2,3-butanediol	—	—	—	—	—	16
Trimethylolpropane	0.92	—	—	—	—	3
Pot life, minutes	5	4	4	1	1	1½
Demoulding time, minutes	45	25	25	10	10	10
Hardness, Shore A	65	80	85	94	96	98
Shore D	—	—	—	44	46	61

Table 5. 여러 종류의 Vulkollan의 물성

Type of test	Test specification	Grade <sup>a</sup>						
		Water cross-linked	A	B	C	D	E	F
Specific gravity		1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
Hardness, Shore A	DIN53505	70	65	80	85	94	96	98
Shore D	DIN53505	—	—	—	—	44	46	16
Tensile strength, psi	DIN53504	4267	4267	4267	3556	3982	3414	5405
Modulus at 20% extension, psi	DIN53504	142	100	213	213	1000	900	1990
Modulus at 300% extension, psi	DIN53504	1420	711	996	924	2500	2100	4500
Elongation at break, %	DIN53515	420	140	310	250	390	310	750
Tear resistance (Graves), lb/in.	DIN53504	650	600	650	650	450	500	300
Stitch tear resistance, lb/in.	DIN53506	615	355	500	480	620	550	730
Abrasion loss, mm <sup>3</sup>	DIN53516	35	50	40	65	55	61	42
Compression set								
70 hr at 20°C, %		7	12	7	9.5	5	6	23
24 hr at 70°C, %		21	22	17	22	14	12	41
24 hr at 100°C, %		58	55	43	47	27	25	56
Rebound elasticity, %	DIN53512	60	47	50	55	45	53	33



이외에도 여러가지 polyester가 특수한 용도에 따라 선택되어지고 있다.

### 4.2 Adiprene

Adiprene L은 Du Pont에서 1958년에 생산된 castable polyurethane의 상품명이며 그 뒤로 여러 종류의 Adiprene이 개발되었다. 앞에서 설명한 Vulkollan과는 크게 두 가지점이 다르다. 첫째로 이것은 저장이 가능한 prepolymer 과정을 거쳐 합성되며 chain extender를 가하기전에 단지가열하기만 하면 된다. 둘째로는 Vulkollan에서의 prepolymer는 polyester를 기초로 했지만 Adiprene은 polyether, 특히 polytetramethylene glycol (PTMG)를 기초로 한다는 것이다. 또한 polyether의 양 말단에 반응시키는 diisocyanate는 tolylene diisocyanate (TDI)가 주로 사용되며 이 TDI로 양 말단이 처리된 prepolymer는 비교적 낮은 온도의 건조한 조건에서는 상당히 안정하다.

여기에 chain extender를 첨가하면 polyurethane elastomer가 형성된다. Chain extender로는 보통 4,4'-methylene-bis(o-chloroaniline)(MOCA)

이 많이 쓰이며 이 이외에 다른 종류도 많이 개발되어 있다.

#### ㉠ 기본물질

TDI에 의해 양말단기가 처리된 prepolymer는 낮은 온도의 건조한 조건에서는 안정하지만, 비록 건조한 조건이라 할지라도 온도가 올라가면 상당히 불안정해진다. Table 6에 Adiprene prepolymer들의 물성이 표시되어있다.

Adiprene prepolymer는 20°C 이하에서는 고체 상태로 된다. 고체상태로 있을 때에는 큰 문제가 없지만 녹아있을 때에는 주의를 요한다. 녹일때에도 50°C 이상 올리는 것은 피하는 것이 좋으며 가열하는 시간도 될 수 있는 한 단축시키는 것이 좋다. 그리고 완전히 녹인 후에는 사용전에 잘 섞어줄 필요가 있다.

Chain extender로는 diamine인 MOCA가 가장 많이 쓰인다. 표7에 MOCA의 물성이 잘 표시되어 있다.

MOCA가 발암성이 있을 수 있다는 보고가 나온 이후로 MOCA를 대체 할 수 있는 많은 다른 amine들이 보고 되어졌다. 대표적인 것들이 me-

Table 6. Adiprene prepolymer들의 물성

Product	Adiprene L315	Adiprene L200	Adiprene L167	Adiprene L100	Adiprene L420
Chemical composition	Fully saturated urethane prepolymer				
Physical form	Viscous liquid				
Colour	Honey-coloured				
Odour	Slight isocyanate	Slight isocyanate	Slight isocyanate	None	Faint
Available isocyanate content, %	9.45 ± 0.20	7.5 ± 0.20	6.35 ± 0.20	4.10 ± 0.20	2.80
Specific gravity at 24°C	1.11	1.09	1.07	1.06	1.03
Viscosity, Brookfield, cps	15000 ± 2500	8000 ± 1000	6000 ± 1000	18000 ± 3000	17000
100°C	300-400	—	250-350	500-600	675
Flash point, °C	204	204	249	249	
Storage stability	Excellent at room temperature in the absence of moisture				
Solubility	Soluble in aromatic hydrocarbons, ketones, esters and chlorinated hydrocarbons				
Characteristics of typical vulcanizates (cured with MOCA)					
Hardness, Shore A	99+	—	95	90	80
Shore D	79	58	50	43	—
Tensile strength, psi	8000+	8000+	5000+	4000+	3000

Table 7. MOCA의 물성

Moca	4,4'-methylene-bis(o-chloroaniline)
Physical form	Pellets(100% through $\frac{1}{2}$ -inch screen)
Colour	Light tan
Odour	Slight
Specific gravity	
solid, 24°C	1.14
melt, 107°C	1.26
Melting range, °C	100-109
Moisture content, %	Less than 0.5
Storage stability	Excellent, slightly hygroscopic
Solubility	Soluble in ketones, esters and aromatic hydrocarbons

thylene diamine(MDA) m-phenylene diamine (MPD), m-phenylene diamine과 cumene diamine의 eutectic 혼합물(Caytur 7) 등이다. MDA는 매우 반응성이 크기 때문에 MOCA와 섞어서 쓰는 정도로도 최종물성에 큰 변화없이

형성시간을 단축할 수 있다. Caytur 7은 상온에서 액체인 잇점이 있으며 이것 역시 반응성이 매우 커 기계없이 손으로 mould에 부어 넣는 정도의 시간도 허용하지 않는다.

최종물성에 부드러움이 요구되는 경우에 ex-chain extender로 diamine 이외에 polyol이 사용되기도 한다. 일반적으로 polyol을 쓸 경우 MOCA보다 curing이 작게 일어난다.

#### ⑥ Adiprene의 합성

Adiprene은 주로 다음 다섯과정을 거쳐 형성된다.

- ① Adiprene prepolymer와 MOCA 각각을 반응 온도까지 가열함.
- ② Adiprene prepolymer에 녹아있는 기체들을 제거함.
- ③ Adiprene prepolymer와 MOCA를 혼합함.
- ④ 이 혼합물을 데워진 mould로 보냄.

Table 8. Adiprene들의 물성

Type	L315	L200	L167	L100	L420
<i>Prepolymer</i>	100	100	100	100	100
Moca	26	23.2	19.5	12.5	8.8
% of theoretical Moca concentration	90	95	97	95	100
<i>Mixing and curing</i>					
Mix temperature, °C	76	85	85	100	100
Cure, hr/°C	1/100	1/100 (+16/70)	1/100	3/100	3/100
Pot life at mix temperature(minutes)	1	5	6	15	6-12
Average demoulding time(minutes)	5-15	—	15	30-45	45-60
<i>Physical properties</i>					
Hardness Shore A	—	—	95	90	80
Shore D	79	58	50	43	—
100% modulus, psi	4300	3000	1800	1100	400
300% modulus, psi	—	7800	3400	2100	625
Tensile strength, psi	11000	8300	5000	4500	3000
Elongation at break, %	270	315	400	450	800
Tear strength, split, lb/in.	—	—	—	75	—
Graves, lb/in.	725	—	600	500	—
ASTM D624 METHOD B 22 hr at 70°C, %	—	40	45	27	45
ASTM D624 METHOD A 22 hr at 70°C, %	9(1350psi load)	—	9	9	—
Resilience, %	48(rebound)	—	40(rebound)	72(Yerzley)	70(Yerzley)
Abrasion resistance NBS index, %	435	370	275	175	110

## ⑤ 생성물을 curing함.

Dispensing 기계를 사용하면 매우 편리한데 그 과정은 다음과 같다. 먼저 가열된 prepolymer에서 녹아있는 기체 제거하는 과정인 degassing unit를 거쳐 prepolymer를 항상 일정한 온도로 유지시키는 가열기 안에 저장한다. MOCA는 또 다른 저장칸에 약 110°C 정도로 저장되며 다른 stream을 통해 혼합기계로 들어간다. 두 stream은 mixing chamber에서 만나며 이곳에서 혼합과 동시에 mould에 쏟아 넣을 수 있다. 연속사용이 가능하며 기계를 완전히 멈춘 후에는 항상 mixing chamber를 용매로 잘 씻어내야 한다는 것을 명심할 필요가 있다.

degassing은 진공하에서 degassing할 물질을 얇은 film 형태로 흘려서 한다.

보통 위의 기계로 혼합한 혼합물은 100°C 정도로 해서 mould에 들어간다. pot-life는 Adiprene의 종류에 따라 다르지만 1분에서 15분 정도로 보면 된다. 완전히 고체화 하는데 걸리는 시간은 5분 정도로 보면 된다. 그런 후 hot-air oven에서 3시간 정도 curing한다. 다음 표 8은 이렇게 해서 얻어진 Adiprene들의 물성을 나타낸 것이다.

## 참 고 문 헌

1. O. Bayer, E. Muller, S. Petersen, H. F. Piepenbrink, and E. Windcmuth, *Angew. Chem.*, **62**, 57 (1950).
2. E. Muller, O. Bayer, S. Petersen, H. F. Piepenbrink, F. Schmidt, and E. Weinbrenner, *Angew. Chem.*, **64**, 523 (1952).
3. O. Bayer and E. Muller, *Angew. Chem.*, **72**, 934 (1960).
4. S. L. Axelrood, C. W. Hamilton, and K. C. Frisch, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 889 (1961).
5. J. H. Saunder, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 337 (1959).
6. K. W. Rausch and A. A. R. Sayigh, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4**, 92 (1965).
7. W. Kallert, *J. Inst. Rubb. Ind.*, **2**, 26 (1968).
8. K. N. Edwards, "Urethane Chemistry and Applications", *Am. Chem. Soc* 1981.
9. P. Wright and A. P. C. Cumming, "Solid Polyurethane Elastomers", Gordon and Breach Sci. Pub., 1969.
10. K. C. Frisch and D. Klempner, "Advances in Urethane Science and Technology", **1**, 1971.
11. K. C. Frisch and D. Klempner, "Advances in Urethane Science and Technology", **10**, 1987.