

想됨으로 이點은 漸次 解決되어 가리라고 생각된다.

### 參 考 文 獻

1. Eridgestone type, 日本도레딩구, Polyurethane 149 (1961 槓書店)
2. B.A Dambow: Polyurethane, 1. 1957 (Reinhold)
3. R.J. Athey: Rubber Age, 85 (1) 77 (1959)
4. A.J. Sampson: C.F. Blaich. Jr, ibid, 89 (2) 263 (1961)
5. M.L. Nadler: Rubber World 144 (4) 78 (1961)
6. O. Bayer, E. Müller: Rubber Chem & Tech. 23. 812 (1950)
7. E. Müller, O Bayer: ibid 26. 493 (1953)
8. 田中 武英, Chemical Engineering 3 (7), 3, (1958)
9. Bayer Pamphlet: Oder No. LK 5178e (March 1959)

10. S.V. d' Adolf: Rubber World 144 (4) 67 (1961)
11. W.G. Ogden: ibid 136 (4) 537 (1957)
12. Bayer 社 Pamphlet: order No. LK 6182e (April 1960)
13. Bayer 社 Pamphlet: order No. K 3080e (July 1959)
14. O. Kcplinger. E. Gruber Rubber Age 84 (6) 959 (1959)
15. M.M Sweab: ibid 92 (4) 567 (1963)
16. 社佐藤久之 工業材料 6 (8) 35 (昭和 33)
17. C.S. Schollen berger, H. Scott, GR Moor: Jbid 137 (4) 549 (1959)
18. C.S Schollen berger, L.G Pappers: Rubber World 142 (6) 81 (1960)
19. C.A Waugaman, H. Scott, GR Moor: ibid 137 (4) 549 (1958)
20. R.S Walker bid 144 (4) 76 (1961)
21. K.A. Pigott C.L. Gable etc: SPE Journal 19 (12) 1281 (1963)

## 새 로 운 原 料

李 永 信\* 李 賢 五\*\*

### 1. 緒 言

오늘날 全世界市場에 있어 23 個會社가 urethane 彈性體 製造用 原料로서 40 餘가지의 方法을 提供하고 있다.

그러나 urethane 이 活潑히 發展되고 있는데도 不拘하고 urethane 의 全量은 天然고무나 polyethylene, polystyrene 에 比하여 相當히 적다.

1966 年 urethane 彈性體의 全生産量은 12,000~150,000 t 이었으나 이것은 天然고무나 合成고무에 比하여 量的으로는 約 0.2% 이며 總金額으로는 約 0.6% 에 不遇했다.

消費者가 urethane 을 使用하는데에는 어느 系統의 것이나 또한 어떠한 特殊한 形態의 것을 選擇하느냐가 頭痛거리였다.

이 論文에서는 urethane 에 대한 一般化學과 技術에 대하여 論議코저한다.

표 1 은 市販되는 urethane 彈性體의 여러가지 系統과 應用面을 나타내었다.

Urethane 彈性體를 使用하여 얻어진 一片의 經驗은 最小限度로 滿足스러운 成就에 큰 도움이되나 또한 쉽게 失敗의 原因이 되기도 한다.

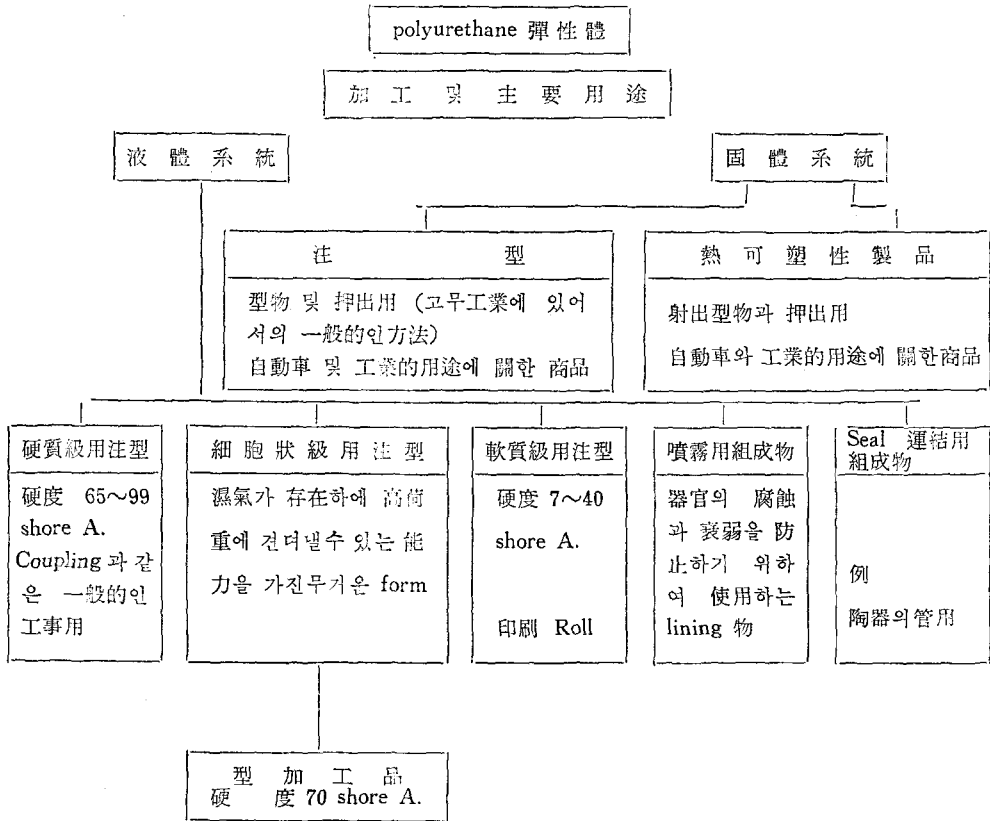
一般적으로 複雜하고 어려운 技術의 問題가 해결되거나 좀더 싼 다른生産品을 使用하여도 成功하지 못할 때 Urethane 을 選擇하게 된다.

物理的, 化學的 性質의 多樣化, 加工技術의 多樣化, 始作物質의 價格이나, 有用度의 變化등이 이 分野에 있어서의 激勸과 進展의 原因이 되고 있다.

Urethane 彈性體가 合成고무 分野에서는 아직도 幼稚하므로 將來에는 더 많은 發達과 進歩를 가져올 것이 기대된다.

\*延世大學校 大學院 \*\*仁荷大學校 工科大學

표 1. urethane 彈性體의 用途



加工技術의 모든 相違點을 無視하고 모든 urethane 彈性體는 中間分子量의 polyisocyanate 라는 基本成分과 大部分의 경우 다른 附加補助化學藥品으로부터 만들어 진다.

이제 生産品의 3 가지 種類에 대하여 이야기 하고자 한다.

우리가 普通 使用하는 基本成分은 一般의으로 poly ether 이나 polyester 이다.

이들은 最終製品中 50~80%의 重量을 차지하고 이 러한 이유로

- 1) 물, 溶劑 或은 潤滑油중에서의 膨潤이나 또는 加水分解나, 뜨거운 空氣에 對한 抵抗性和 같은 化學的性質
  - 2) 低溫에서의 柔軟性和 같은 物理的性質
  - 3) 價格面등에 重大한 影響을 주기때문이다.
- 그러므로 Polyol의 새로운 형태에 대하여 알아보기 로 하자.

## 2. Poly Caprolactone

Poly Caprolactone 은 diol 存在下에서 Caprolactone

의 重合에 의하여 얻어진다.

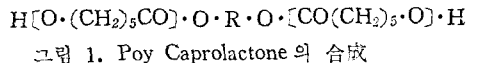
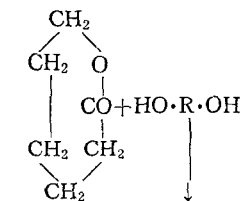


그림 1. Poy Caprolactone 의 合成

一般의인 polyester와는 달리 鎖는 단지 한 形態의 monomer 를 單位로 하여 構成되어있다. Poly Caprolactone 은 넓은 分子量범위에 利用되어 液體 또 熱可塑性 成分으로 製造할 수 있음을 暗示해준다.

poly Caprolactone 으로 製造된 poly Urethane 彈性體는 加水分解에 對한 抵抗性이 극히 크며, 일반物性은 一般의인 Urethane 彈性體의 一般物性和 거의 비슷하다. 그의 細密한 物性은 Isocyanate 와 鎖延長劑와의 比率에 따라 決定되며, 또한 加工方法에 따라 決定된다.

高分子量 (約 2,000)의 Poly Caprolactone 은 第一 높은 彈性과 第一 낮은 2次轉移點을 가지고 있다. 2次

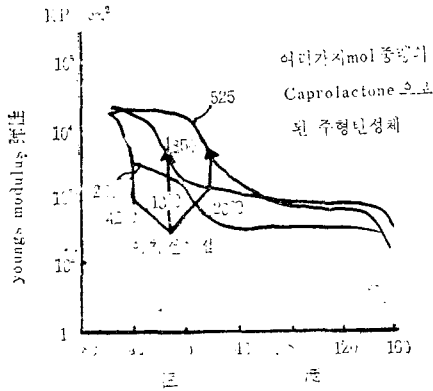


그림 2. 온도와 탄성의 young's modulus와의 관계  
 轉移點位置와 온도와와의 函數인 탄성의 Modulus는 그림 2에 나타난 것과 같이 分子量에 따라 變化된다.

第1 높은 轉移點을 가지는 基本彈性體는 낮은 氷點 (+5°C)등을 나타낸다.

이 曲線은 Urethane 彈性體의 一般的인 性質과 一致된다.

基本成分의 分子鎖 길이가 커지면 따라서 Urethane 部分간의 거리도 길어진다.

이것은 낮은 溫度에서 硬化가 덜 되는 原因이된다. 왜냐하면 Urethane Segment 單位間的 分子력이 減少되어 彈性體의 濃도가 낮아지기 때문이다.

다른 意味로는 Diol의 鎖길이에 일정한 制限이 있다는 것이다.

Diol이 室溫에서 結晶이되면 높은 方向도가 나타나게 됨으로 이것으로 製造된 Urethane 彈性體는 2次轉移點 以上에서도 硬化가 매우 잘된다.

이점을 減少시키기 위하여 Diisocyanate와 鎖延長劑 즉 Glycol이나, Diamine의 量을 增加시켜야만 한다.

이렇지하여 構造의 規則성은 破壞되며 彈性體는 低溫에서 硬化되는 것이 防止된다. 이러한 組合은 彈性體에 낮은 硬도를 附與하지 않는다는 것은 明白하다.

### 3. Aminopolyether

低粘度 Aminopolyether은 Nitroarylene Isocyanate 2分子와 一般 Polypropylene Ether을 反應시키고 Nitro基를 水素화시킴으로서 얻어진다.

이것들은 Isocyanate에 相當히 높은 活性을 나타낸다

(그림 3 參照)

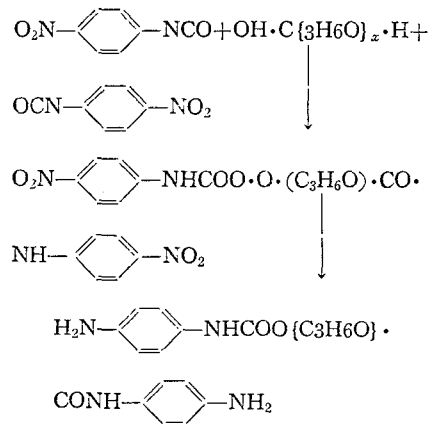


그림 3. Amino-polyether

Urethane 彈性體의 浸蝕 및 摩耗에 對한 큰 抵抗性으로 因해 이 物質을 lining pump, Impeller, 分離器, 自動車의 splasher, pipe 등에 使用할 때에는 훌륭한 效果를 얻는다. 液狀의 出發物質이 높게 加速된 結合이나 連結된 齒車나, piston pump 등의 助力을 받아 互接 lining 될 表面에 噴霧시키는 特殊加工方法도 開發되었다.

使用條件에 따라 Polyester를 基本으로한 彈性體나 Polyester를 基本으로한 彈性體인가가 決定된다. 이러한 理由와 낮은 粘度때문에 Polyethylene Ether이 가장 便宜한 原料이다. 때때로는 相當히 加水分解에 대한 큰 抵抗이 要求된다.

다른面에서는 그들의 OH基의 反應性이 낮고 주석鹽, 或은 第3級 Amine 등과 같은 多量의 活性劑가 成形을 빨리하기 위하여 使用되어야만 한다.

이러한 觸媒는 높은 溫度의 空氣老化和 물에 의한 分解를 促進시키기 때문에 最終彈性體에 不利하게 되는 것이다.

Amino基를 末端基로, 하는 Polyester는 促進劑를 使用하지 않아도 噴霧技術에 使用될 수 있다.

이 反應은 TDI 或은 MDI와 함께 one short process에서 일어난다 彈性體의 硬도는 例를들면 Aminoether에 Free Amino를 첨가시킴에 따라 80~93 shore A사이로 調節할 수 있다. 引張強度, 耐摩耗性和 같은 物性は 滿足스러우며 耐老化性도 良好하다. 이러한 Aminoether은 現在 實驗室的으로만 使用되고 있다.

### 4. OH基를 가지고 있는 Polybutadiene

基本成分으로서 各各 OH基를 가지고있는 Butadiene의 均質重合體나 styrene 또는 acrylonitril의 共重合體

도 사용된다 (그림 4 參照)

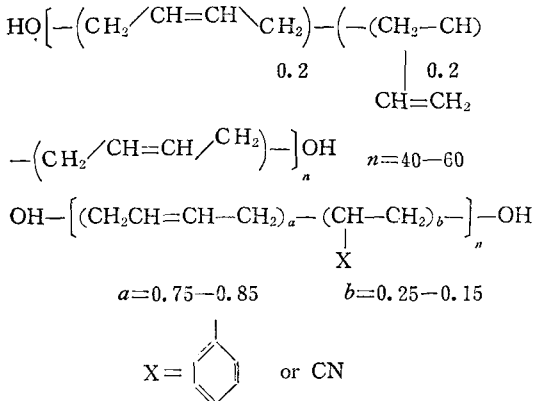


그림 4. Polybutadiene

분자량은 3,000 程度이며 官能數는 2 以上이다. OH 基는 Allylic 型이다.

이러한 Polymer 는 普通의 Diisocyanate 단독으로나, Glycol 과 Diamine 을 함께 사용하여 鎖를 延長시켜서 urethane 彈性體가 된다. 最終製品의 物理的性質은 活性充塡劑를 使用하면 刮目할 만큼 增加된다.

價格의 低下, 粘度의 調節, 加工特性 등은 기름 添加로서 調節할 수 있다.

引張強度나 引裂強度는 比較的 좋다. 彈性和 壓縮成型에 대한 것은 아직 報告가 없다.

單純히 Polyester 나 Polyether 로 만들어진 Urethane 彈性體와 比較하면 이들 Polymer 는 加水分解에 좋은 抵抗性을 가지는 彈性體이다 이것은 系에 Hydrophobicity 에 歸屬된다.

다른 의미로는 潤滑油, 燃料 或은 溶劑들과 接觸하였을 때에는 一般의인 方法으로 黃化된 同一系 合成 고무의 性能과 거의 같다. polybutadiene 을 使用한 urethane 彈性體는 caulk 나 sealant 뿐만 아니라, coating 物, 一般用 고무製品에 利用되는 勿論 自動車 tyre, 모 든 射出成型物에 까지도 使用될 수 있다.

### 5. Hexane Diol Polyester

Urethane 彈性體의 製造用으로 市販되는 一般 Polyester 은 Adipic acid 와 Ethyl glycol 로부터 만들어진 다.

이 Polyester 는 優秀한 物理的性質과 潤滑油와 많은 溶劑에 대하여 낮은 膨潤性을 가지고 있다. 그러나 室溫에서 溶解되기 때문에 제조한 彈性體는 比較的 낮은 溫度에서도 쉽게 硬化된다. 그리고 2 次轉位點은 約  $-20^{\circ}\text{C}$  이다.

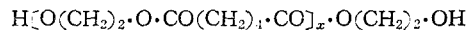
그뿐만 아니라 加水分解에 대한 抵抗性은 매우 좋지

않다. 低溫에서의 유연성은 1.2 propylene glycol 혹은 1.4 butylene glycol 에 의하여 ester 中에서 ethylene glycol 의 1 部를 置換시키므로써 增進될 수 있다.

이러한 것들로 혼합된 polyester 로 만들어진 彈性體의 加水分解抵抗性은 또한 그렇게 좋지도 않다.

多年間 다른 glycol 이 많이 使用되어 있으나 이제는 1.6 Hexandiol 가 adipic acid ester 製造에 便利하다고 알려져 있다. (그림 5 參照)

ethylene glycol 과 adipic acid 를 使用한 polyester



1.6-Hexanediol 과 adipic acid 를 使用한 polyester.

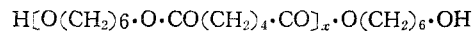


그림 5. polyester.

萬一 이 polyester 가 다른 glycol 을 含有치 않으면 그 의 mp. 는 約  $40^{\circ}\text{C}$  이며 ester 鎖間의 分子間 引力으로 因해 引張強引度, 裂強도와 耐摩耗性이 좋아진다.

2 次轉移點은 다시 상당히 낮아지지 않는다. (約  $-20^{\circ}\text{C}$ ) polyester 內에 긴 炭素鎖部分이 있으므로 吸水性이 적고 加水分解의 抵抗性이 커진다. 또한 燃料 등에서 膨潤性은 ethylene glycol polyester 로 만들어진 urethane 彈性體보다 약간 큰 것이다.

現在 Hexane diol 와 adipic acid 로 부터의 均質 polyester 는 商業的으로 利用할 수 있는 系列中에서 注射型 urethane 고무의 基本으로 使用되고 있다.

2.4 tolylene diisocyanate 의 二量體로서 黃化시키면 硬度가 80~90 shore A 인 彈性體를 提供하고 이 範圍內에서 最高의 物理的性質과 耐化學的 性質을 얻을 수 있다.

이 彈性體는 工業商品製造用으로 使用된다.

Hexane diol 과 Adipic acid 의 均質 Polyester 의 가장 큰 短點은 結晶化되는 傾向이다.

그의 矯正法은 polyester 를 低分子量으로 하는 것과 少量의 diisocyanate 를 使用하여 鎖를 延長시켜서 分子의 配列을 不規則하게 하는 方法이다.

이렇게 하면 結晶性은 減少되나 2 次轉移點은 더 낮아져주는 않는다.

다른 Hydrophobic glycol 에 의하여 Hexane Diol 나 dimethyl-1.3 propane diol 의 一部의 置換은 最絶製品의 物理的性質에 있어서 크다면 變化를 가져온다.

이 混合된 polyester 는 鑄造에 의하여 혹은 고무의 中間物의 의하여 urethane 彈性體를 製造한다. 그리고 低溫特性이 좋을 뿐만 아니라 加水分解에 對해서도 抵抗성이 큰 熱可塑性物質로도 製造될 수 있다. (그림 6 參照)

이들의 生産品의 몇개는 商業的으로 또는 몇개는 試

驗商品으로서 市場에 나돌고 있다.

100°C 물에 投入시켜, 加水分解의 低抗性이 改善된 polyester 彈性體의 3가지 形態을 그림 7에 나타낸다.

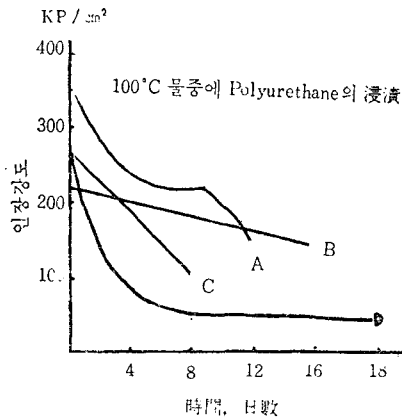


그림 6. 溫도와 彈性의 young's Modulus 와의 關係

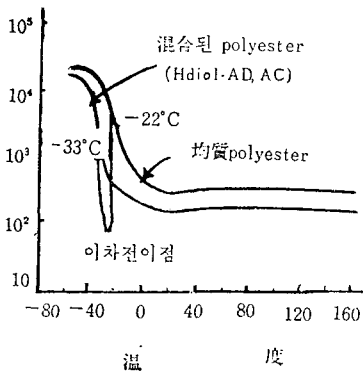


그림 7. polyester 彈性體의 3가지 形態

彈性體는 注型 中間物質로 製造된 것이며 A는 Hexane Diol 均質 polyester 의 69 SHD 이며 TID의 二量體로 黃化되었으며, B는 Hexane Diol 로 만들어진 polyester 이다. C는 ethylene glycol 로 만들어진 一般 polyester 이며, B와 C는 63 SHA 이며 過酸化물로 黃化되었다. 모두 老化防止劑로서 polycarbodiime 이 含有 되어있다. 比較를 爲해 曲線 D에 amine 으로 黃화시킨 鑄造 polyether 彈性體를 나타내었다.

過去에는 urethane 의 早期破壞는 分子鎖의 hydrolytic splitting 에 歸因된다고 생각되었다.

이것에 대한 研究가 發히 進行中이며 性能이 좋은 原料와 安定劑에 目的을 두고 있다. 製品의 安定性과 加水分解硬化가 現在로는 가장 重要한 課題中의 하나이다. 彈性體의 安定性이 만약 存在한다면 polyester 의 安定性에 따라 左右될 뿐만 아니라 다른 連鎖에도 따라 左右된다. 그러므로 黃化方法에 따라, 最終製品의

hydrophobicity 에 따라, 또한 使用條件에 따라서 彈性體의 安定性은 左右된다.

polyester 를 간단히 比較하려면, 試料를 작게 만들어

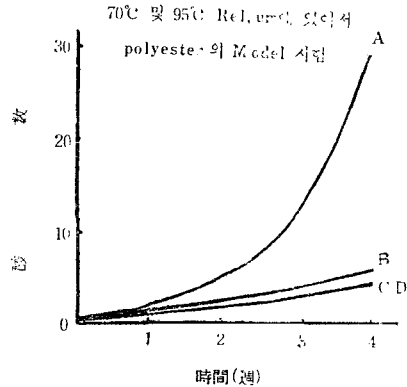


그림 8. 酸의 數와 時間과의 關係

서 標準老化條件으로 測定하면 酸數의 決定은 時間의 函數로서 나타낼 수 가 있다. (그림 8 參照)

試料 A는 Adipic acid 와 ethyleneglycol 로 된-普通의 polyester 이며, B는 混合된 hexanediol polyester, C는 hexane diol 均質 polyester 이며 D는 polycaprolactone 이다.

## 6. Polyisocyanate

普通의 diisocyanate 인 IDI, MDI, 및 NDI 에 添加하여 새로운 것을 얻는 이야기를 하고자한다.

hexamethylene diisocyanate (HDI)는 때때로 實用的으로 빛에 安定한 彈性體를 生産하는데 使用된다.

이 diisocyanate 을 가지고 만들어지는 熱可塑性級은 透明하며, 높은 彈性和 良好한 耐熱化性을 나타낸다.

이러한 diisocyanate 을 取扱하는 때에는 蒸氣壓이 높기때문에 豫防手段이 必要하다.

彈性體 製造用으로 使用될 것이라는 Xylylene diisocyanate (XDI)에 대해서는 잘 알려져있지 않다. (그림 9 參照)

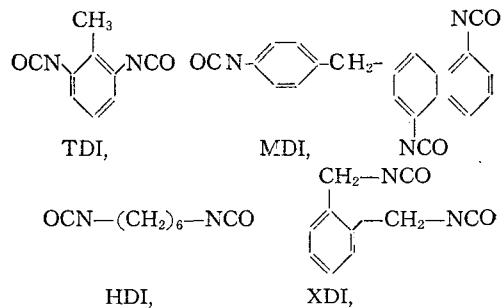


그림 9. 各種 diisocyanate