

우레탄 고무의 劣化 및 防止策

申 奉 燮*

1. 概 要

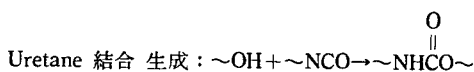
Polyurethane(PU)이란 polyisocyanate와 polyol 등의 活性水素含有化合物과의 반응으로 生成된 urethane基를 가진 高分子重合體를 말한다.

우레탄 고무는 polyisocyanate와 polyester 또는 polyether형 polyol과의 반응으로 얻어진 고무狀 彈性體를 통칭하는 것으로서 ASTM D1418-72a의 국제적 통용 기호로는 polyester형 isocyanate축합물을 AU, polyether형 isocyanate 축합물을 EU로 表示한다.

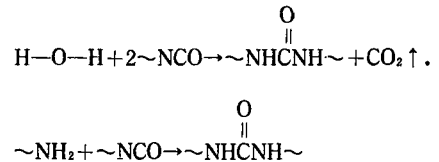
Urethane고무에 主用되는 原材料로서 polyisocyanate類는 2,4-tolylene diisocyanate (TDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI), hexamethylene diisocyanate (HMDI), 3-isocyanatomethyl-3, 5, 5-tri-methyl-cyclohexyl isocyanate= isophorone diisocyanate (IPDI)등이 있으며 polyol類는 polyether形 diol과 polyester形 diol의 飽和 및 分枝形과 polyoxitetramethylene glycol, lactone polyester, 기타 polyol등이며 鎖延長劑 및 架橋劑로는 trimethylol propane (TMP), ethylene glycol (EG), butylene glycol(BG), diethylene glycol (DEG) 등 monomer의 polyol類와 各種 diamine, polyamine類 및 물 등이 있다.

이와 같이 原料와 촉매의 선택에 따라 각종 연질에서 경질에 이르기까지 또 加工方法의 특성도 달라지는 등 종류가 많다.

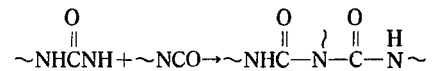
일반적으로 isocyanate는 다음과 같은 반응을 PU에 도입시키는데 熱可塑性 彈性體를 除外하고는 이들의 競爭反應으로 生成된다.



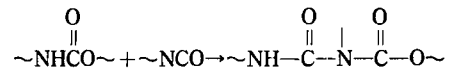
Urea 結合 生成:



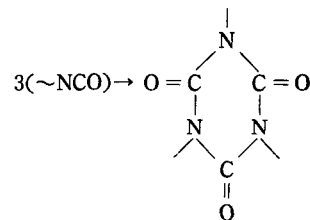
Burette 結合 生成:



아로파네이트 生成:



Isocyanate 生成:

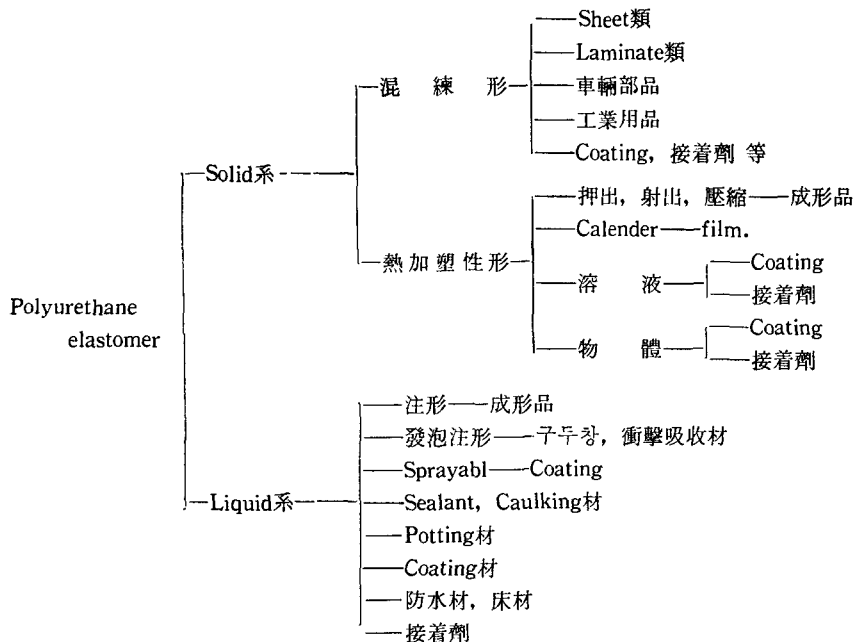


이렇게 生成된 polyurethane elastomer(PUE)는 硬度和 加工方法에 따라 分類하면 表 1과 같다.

Polyurethane은 다른 plastic이나 고무와 같이 劣化된다. PU foam과 같은 發泡高分子體에서는 보통 液反應으로서 高分子化되므로 이들의 配合이나 成形條件등의 不完全하거나 不充分하게되면 成形直後에도 劣化되므로 實用的인 應用에서 사용이 곤란한 경우도 있다. 또 elastomer는 材料選擇을 잘 못하게되면 耐加水分解性を 요구하는 用途에는 부적합한 경우도 있다. 그러나 PU제품은 이러한 材料選擇과 成形에 있어서 充分한 生産管理를 行하면 長點이 많은 고무제품이 된다.

*東信化學工業(株) 品質管理課

表 1 Polyurethane elastomer의 分類



PU elastomer의 全體的인 總說은 고무學會誌 vol.11 (2), 151(1976) 및 vol.13(3), 225(1978)와 기타 서적을 참조하시기 바라며 本稿에서는 老化(劣化)에 의한 黃變 및 熱分解에 커니즘, 老化, 耐水性 등에 대하여 주로 기술하고자 한다.

2. PU의 劣化 要因

PU의 劣化에 미치는 要因은 다른 고무도 마찬가지겠지만 결코 單純한 것이 아니고 複合的인 要因에 의한 것이다. 이러한 여러 要因을 大別하면 다음과 같다.

內外的 因子에 의한 劣化

環境因子: 산소, 오존, 酸, 알칼리 및 그 鹽類, 溶劑, 물, 菌 등.

에너지: 熱, 光, 力 등.

材料의 因子: PU를 구성하는 原材料의 종류, 構造, 結晶度, 添加劑 등의 종류, 量, 粒徑, 分布, 補助劑의 종류, 量, 形態, 表面性 등.

기타 因子: 成形조건, 溫度의 分布 및 시간, 變形, 전기적 스파크 등.

化學反應에 의한 劣化

主鎖切斷: 高分子體의 分子量 저하

架橋: 架橋切斷

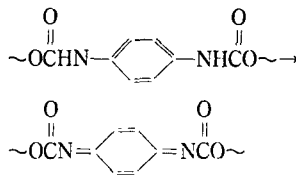
分枝: 감소 또는 없어짐

酸化: 異常한 反應 또는 黃變誘發
 加水分解: 酸, 알칼리, 기타 요인
 기타: 異物質의 영향

3. 色變化 및 防止策

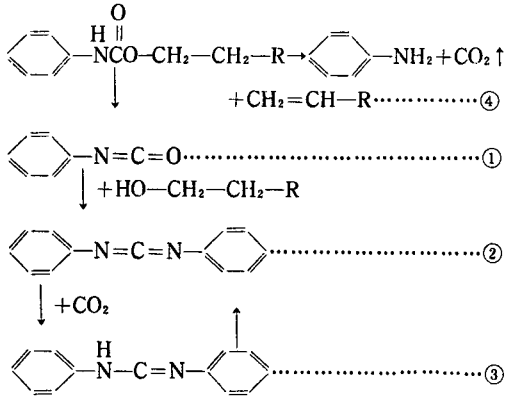
PU 樹脂 및 elastomer는 耐久性, 耐藥品性, 耐磨耗性, 굴곡성 등의 性能이 우수하지만 보통 사용되고 있는 芳香族의 核에 인접된 isocyanate基를 가진 polyisocyanate系 PU는 대기 중에 폭로시키면 黃色으로 變色된다.

黃變하는 原因은 주로 紫外線에 의하여 벤젠 고리가 quinoid고리로 變하는 것으로서 芳香族 核에 隣接한 질소 原子가 耐候劣化의 첫 공격점이 된다고 한다¹⁾.



또 한편 Beachell씨는 PU이 먼저 解離되어 isocyanate(①)가 生成되고, 또 Urethane基의 脫炭酸分解로 amine(④)이 生成된다. 처음에는 이러한 isocyanate와 amine의 酸化로 黃變이 증가되고 나중에는 polycarboxyimide와 alcohol과의 反應生成物(③)이 더해져서 着

색이 증가된다고 하고 있다.



이러한 黃變色防止策으로는 다음의 方法들이 채택됨으로서 오늘날에는 이들 欠點의 大部分이 해결되어 非

黃變 elastomer 또는 塗料 등 工業的으로 量産化되고 있다.

各種 polyisocyanate와 polyol類의 配合으로 만든 PU의 NV. 50% xylene용액을 유리판 또는 알루미늄板 위에 도포시켜 24시간 실온에서 硬化시킨 2mm두께의 film을 32%RH. 52°C의 Fade-O-meter(Color-Eye type)에서 200시간 照射한 結果를 表 1 및 그림 1에 나타냈다.

이 表에서 확실한 사실은 위에서 지적한 ④가지의 polyisocyanate가 芳香族 isocyanate에 比하여 우수한 非黃變性을 나타낸다. 또 같은 非黃變性 polyisocyanate에서도 H12MDI가 XDI보다 耐黃變性이고 같은 芳香族 polyisocyanate에서도 TDI는 MDI에 比해 黃變性 속도가 빠르다. 그 이유는 TDI中에 methylene基의 欠如에 기인된다.

表 1. Fade O meter에 의한 PU의 黃變性²⁾

試 料 PU	黃 變 化					
	NCO %		添 加 量			
	第 1 段①	第 2 段②	無添加③	1% Irganox 1076+1% Tinuvin 327 ④	1% Isonol⑤ +1% Tinuvin 327	1% M-24⑥ +1% Tinuvin 327
XDI-T422⑦-D425⑧	16.06	10.26	3	3	2	2
XDI-T422-D763⑨	16.06	9.09	4	3	3	3
TDI-T422-D425	16.83	10.66	24	12	8	8
TDI-T422-D763	16.83	9.40	26	10	9	9
MDI-T422-D425	13.35	8.76	28	22	18	26
MDI-T422-D763	13.35	7.89	45	14	21	18
H12MDI⑩-T422-D425	12.93	8.52	1	2	2	1
H12MDI-T422-D763	12.93	7.70	1	1	1	1
XTDI⑪-T422-D425	16.44	10.46	8	4	4	4
XTDI-T422-D763	16.44	9.24	6	3	3	3

① polyether 6 eq.에 相當하는 diisocyanate 14.4 eq.를 75% NV xylene용액, N₂ base中에 50°C에서 反應시켰을 때의 NCO %.

② ①에 다시 相當 diol 2 eq.를 가하여 反應을 終結시키고 동시에 反應시키면서 xylene으로 점도를 調整하여 최종적으로 50% NV용액으로 한 때의 NCO %.

③ Irganox 1076 : n-octadecyl-3-(3', 5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate.

④ Tinuvin 327 : 2-(3', 5'-di-t-butyl-2'-hydroxyph-

enyl)-5-chlorobenzotriazole.

⑤ Isonol : 2, 6-di-t-butyl-p-cresol.

⑥ M24 : Pitt-Consol Chem社.

⑦ T-422 : TMP型 polyether(Wyandoft)

⑧ D-425 : glycol型 polyether(Wyandoft)

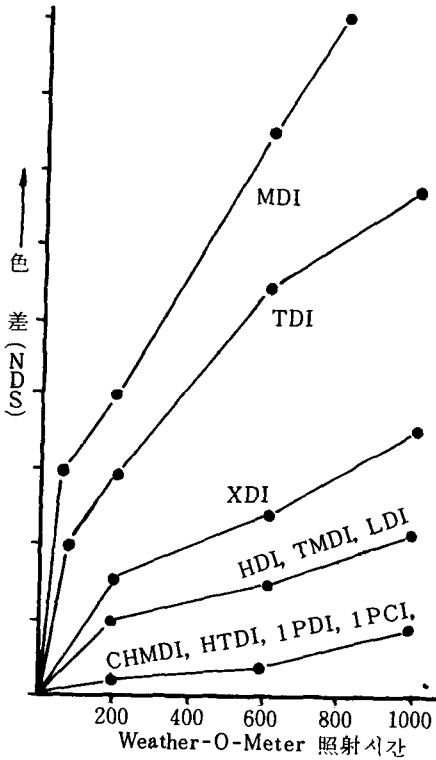
⑨ D-763 : glycol型 polyether(Wyandoft)

⑩ Auied Chemical Corp.

⑪ XTDI : TDI/XDI=50/50wt. %

4. PU elastomer의 老化性

우레탄 고무는 polyether형과 polyester형으로 大別되고 각각 특징이 있다. 따라서 각각의 용도에 따라 사



- XDI : Xylene di-isocyanate
- HDI : hexamethylene di-isocyanate
- TMDI : 2, 4, 4-trimethyl hexamethylene diisocyanate
- LDI : 2, 6-di-isocyanate methyl caproate
- CMMDI : 水添 MDI
- HTDI : 水添 TDI
- IPDI : 3-isocyanate methyl-3, 5, 5-trimethyl cyclohexyl di-isocyanate
- IPCI : isopropylidene-4, 4-di-cyclohexyl-di-isocyanate

그림 1. Polyurethane의 變色性 비교(相對值)

용할 필요가 있으며 老化性도 각각 다르다.

일반적으로 polyester형은 polyether형보다 인열강도, 내유성, 내한성이 양호하지만 耐水性, 耐熱性은 polyether형보다 나쁘다.

表 2에 polyisocyanate와 radical 重合型 diene系 polyol 과의 중합체인 고무의 耐熱, 耐熱性을 나타내었는데 이것으로 봐서도 용도에 따라 각각 적합한 배합 및 성형법을 선택할 필요가 있는 것이다.

表 2. 液狀고무(水酸基末端 Poly bd) 硬化物의 耐熱性과 老化性

	1	2	3	4	5
Poly bd, R-45 HT	100	100	100	100	—
Poly bd prepolymer, MP-9	—	—	—	—	100
Aniline系 diol, Isonol C-100	—	16.8	16.8	16.8	21
液狀 MDI	14	38	38	38	—
Process oil AH-10	—	—	—	100	—
引張強度(kg/cm ²)	17	133	144	65	187
伸張率(%)	120	260	290	300	520
硬度(shore A)	57	83	87	60	89
Whethering後의 物性變化率(WR-60XH型, 60°C, 60% RH, 1, 400hr.)					
인장강도(%)	-24	-38	-20	-66	-37
신장율(%)	-40	-16	-29	-72	-29
硬度(%)	+10	+1	±0	+8	-7
老化後의 變化率(Gear oven, 100°C, 168hr.)					
引張強度(%)	+12	-11	-3	+35	+5
伸張率(%)	+9	-17	-17	+20	-8
硬度(%)	+8	+1	-2	+3	±0

(註) 各試料는 老化防止劑 Tinuvin 327 1.0 phr, Irganox 565, 0.1 phr 포함한 것이고 硬化解媒로 DBTDL 0.05 phr 포함.

硬化條件: ASTM-D-15 고무용 Mold로 120°C, 60 min. press cure後 상온에서 7日間 後加黃합.

物性試驗: KSM 6518(아령형 3號 500mm/min.)

PU sealant는 보통 건축용에 많이 사용되는데 그 耐溫水性, 耐熱性이 중요하다.(表 3 참조)

表 3. 우레탄 Sealant의 耐溫水 및 耐熱性

조 건	常態 溫水浸漬*1			老化後*2	
	物性值	物性值	저하율(%)	物性值	저하율(%)
시 험					
100% Modulus(kg/cm ²)	3.4	3.6	+6	4.5	+32
300% " (")	7.1	7.2	+1	9.1	+28
500% Modulus(kg/cm ²)	11.3	12.2	+8	14.0	+24
1,000% " (")	19.1	19.9	+4	20.8	+9
인장강도(kg/cm ²)*3	26.3	23.7	—	22.5	—
신장율(%)	1,340	1,290	—	1,150	—
인열강도(kg/cm)*4	12.8	11.5	—	13.2	—

(註) *1 실온, 14日 養生後 50±1°C, 15日 침지 후 24 시간 실온 방치

*2 실온 14日 養生後 80±5°C, 15日 加熱後 24 시간 실온 방치

*3 아령형 4호 시험편

*4 B형 시험편, 500mm/min 인장속도

5. PU elastomer의 加水分解 및 吸水性

PU elastomer의 吸水성에 의한 物性變化는 그림 2 및 그림 3에서 처럼 크게 달라진다.

PU의 立體構造에 따른 分子配列, 分子間的 힘등에 영향을 미치기 때문에 物性的 變化가 일어나는 것으로서 그 중 polyol의 종류나 架橋劑의 종류에 따라 크게 左右된다. (그림 2)

또 溫水 浸漬에 의한 인장강도 변화율은 高溫水일 수록 크다. (그림 3)

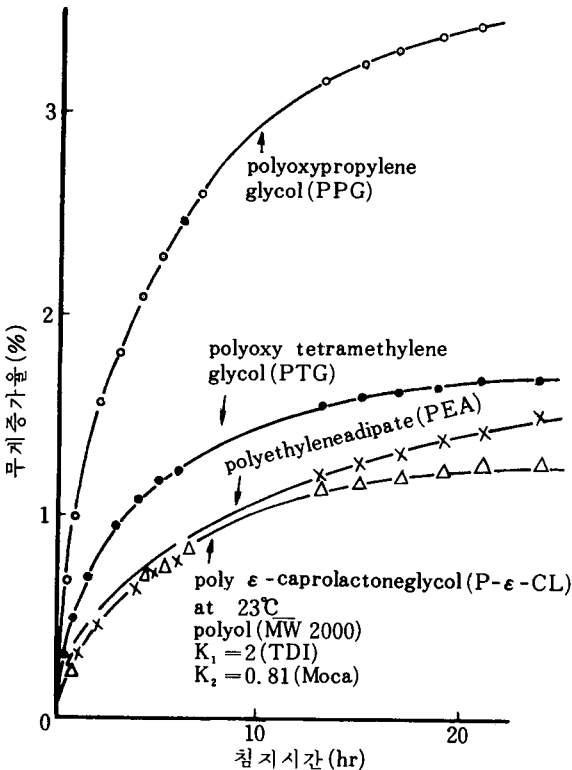


그림 2. 각종 PU elastomer의 침지시간과 흡수율

PU의 加水分解性은 PU 構成 成分에 따라 크게 左右된다. Elastomer는 高分子 polyol의 構造, 鎖延長劑의 構成材料 polyol/polyisocyanate의 量比에 따라 크게 달라진다. 다시 말하면 耐加水分解法은 高分子 polyol의 疎水性의 增大와 isocyanate, 鎖延長劑의 量 增加로 改量될 수 있다.

PU elastomer뿐만 아니라 일반 PU도 마찬가지로 urethane 基 以外에 몇몇 結合基가 동반하게 된다. 여

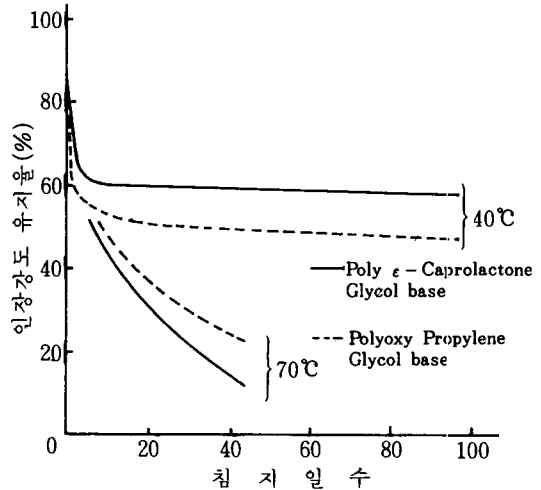


그림 3. 溫水 浸漬에 따른 인장강도의 변화

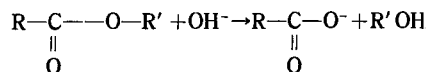
기서 isocyanate基는 耐加水分解性이 우수하고 urea 및 urethane基는 비교적 우수하지만 아로파네이트, burrete 基는 加水分解된다³⁾. 이처럼 加水分解가 가능한 基는 高分子 polyol의 性質에 따라 導入되므로 耐加水分解性은 polyol의 종류에 크게 左右된다.

Polyester형 PU은 알칼리나 같은 종류의 酸으로 加水分解되지만 polyether형은 加水分解되기 어렵다. 그렇지만 polyether형도 완전한 耐加水分解性은 아니다. 같은 종류의 polyol을 사용하더라도 isocyanate, 鎖延長劑의 量比에 따라 加水分解性이 달라진다(表 4참조).

여기서 親水性 PEG를 사용한 ether結合은 加水分解가 되지 않지만 팽윤되고 PEG 대신 PPG를 사용한 elastomer는 비교적 양호한 elastomer로 된다.

PU elastomer의 加水分解 메커니즘을 보자.

Polyester adipate등의 加水分解는 ester結合에 起因되는바 鹽基性촉매의 존재하에서는 加水分解時에 acyl 산소 결합이 절단되는 것이다.



또 산촉매하에서는 carbon酸 ester基에 protone이 可逆的으로 이동하여 proton付加된 ester와 물로부터 酸과 alcohol을 生成시키며 分解된다.

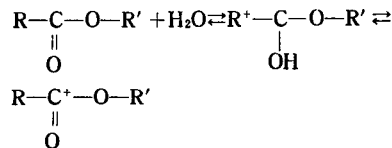


表 4. 各種 高分子 polyol로 調製한 urethane elastomer의 物性

a) 老化前의 物性
b) 70°C, 90%濕度, 14日 처리後의 物性

特 性	試料번호*		1		2		3		4		5		6	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
인장강도(kg/cm ²)	42	完	206	92	241	151	213	142	262	140	234	232		
신장율(%)	450	全	505	232	467	515	455	523	520	510	373	387		
신장영구늘음율(%)	17	히	19	38	11	20	8	23	21	30	20	18		
인열강도(kg/cm)	19		35	29	25	19.5	22.5	21	43	29	47	46		
경도(Shore A)	56	분	90	87	82	74	80	73	91	86	86	86		
반발탄성(%)	56	해	—	—	55	55	42	44	52	47	33	33		

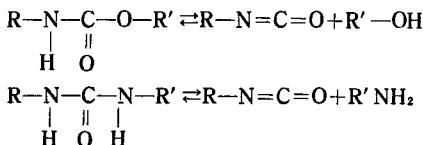
(註) 1) 1 Mol Polyethyleneoxide (MW. 2,000) : 3.2Mol 4,4'-MDI : 2 Mol 1,4-butanediol
 2) 1 Mol Polyethyleneoxide (MW. 2,000) : 6.4 Mol 4,4'-MDI : 5.2 Mol 1,4-butanediol
 3) 1 Mol Polyoxi-tetramethylene glycol (MW. 2,000) : 3.2 Mol 4,4'-MDI : 2 Mol 1,4-butanediol
 4) 1 Mol 1,6-hexanediol neopentylglycol-adipic polyester (MW. 2,000) : 3.2 Mol 4,4' MDI : 2 Mol 1,4-butandiol
 5) 1 Mol Caprolactone-polyester (MW. 2,000) : 3.2 Mol 4,4'-MDI : 2 Mol 1,4-butanediol
 6) 1 Mol Poly 1,6-hexanediol carbonate (MW. 2,000) : 3.2 Mol 4,4'-MDI (=4,4'-diphenyl methane diisocyanate)

위와 같은 加水分解를 방지하기 위한 방법으로는 耐 加水分解劑(carbo diimide)의 첨가, ester結合密度가 적은 polyester의 사용이 耐水性向上에 효과적이다. 따라서 1,6-hexane dioladiphate가 良好한 결과를 나타내지만 結晶化로 耐寒性的의 결핍이라는 단점도 있다. 低溫 脆化 및 耐加水分解性を 向上시키는데는 1,6-hexane diol adipate에 軟化點降化劑를 병용하면 좋다. 따라서 neopentyl glycol등을 사용하면 改良된다.⁵⁵⁾ 또 1,6-hexanediol, polycarbonate를 사용하면 耐加水分解性이 좋은 elastomer가 된다.⁶⁾

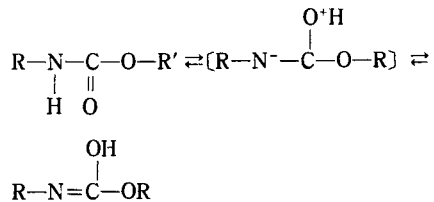
6. 熱分解 特性

熱分解를 이용하여 폐기 제품의 再活用이 촉진되고 있다. 最近 이들 폐기 scrap을 용매 또는 열분해 촉진제와 함께 가열 분해시켜 液化 短鎖化合物로 만들고 다시 peroxide를 첨가하여 polyol로 轉換시키거나 amine化合物을 取出하는 방법이 선진국에서는 이미 實用化되고 있는 실정이다.

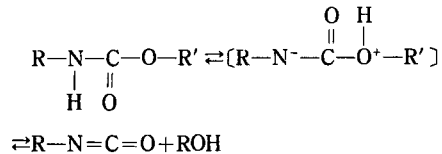
열분해 반응의 메커니즘은 일반적인 常溫에서의 解離反應과는 달리 加熱로 誘起되는 熱分解反應이다.^{7),8),9)}



PU化合物의 N原子에 결합된 H原子가 가열로 인하여 proton이 O原子의 非共有電子對로 이동할 때는 Ketone-ether型的의 互變異性과 비슷한 形式을 갖는다고 설명하고 있다.



또 proton이 ether型 O原子의 非共有電子對로 이동할 때는 isocyanate와 alcohol로 해리된다.



PU의 主要 含有基인 urethane, urea의 열해리반응은 酸 또는 鹽基性 용매 중에서는 촉진된다고도 한다.⁹⁾ 일반적으로 酸性 또는 誘電率이 큰 有機酸 中에서의 urethane, urea의 해리반응 속도정수는 表 5에서처럼 비교적 크고, 鹽基性 용매 예로 amine 용매 중에서의 열해리 반응속도 정수는 amine 鹽基性이 강할수록 커지는 경향이 있다.(表 6)

表 5. Urethane 및 Urea化合物的 有機酸溶媒에서의 열해리 반응속도 定數⁷⁾
 $K \times 10^2 (\text{min}^{-1})(^\circ\text{C})$

化 合 物	n-카프론산	mono-클로로 아세트산	프로피온산	n-酪 酸	안식향산
t-butyl·N-phenyl 우레탄	13.5 (180.5)	19.3 (99.0)	—	—	—
Iso-propyl·N-phenyl 우레탄	2.5 (181.0)	0.5 (159.0)	—	—	—
methyl·N-phenyl 우레탄	1.8 (181.0)	0.7 (159.0)	—	—	—
Phenyl·N-acetyl 우레탄	12.5 (137.6)	—	15.1 (138.9)	—	—
Phenyl·N-isopropyl 우레탄	2.6 (153.7)	—	0.9 (138.7)	—	—
Polypenta methylene 우레탄	1.1 (192.4)	—	1.3 (173.0)	—	—
Benzyl·N-phenyl 우레탄	0.3 (165.0)	1.1 (165.0)	—	—	—
1,1-dimethyl 우레아	3.0 (155.2)	—	—	1.1 (139.5)	0.5 (155.0)
1,1,3-triethyl 우레아	3.4 (155.0)	—	—	4.1 (139.5)	2.1 (155.0)
1,3-diisopropyl 우레아	2.6 (155.0)	—	—	1.8 (139.6)	1.0 (154.9)
1,3-dihexyl 우레아	3.7 (155.0)	—	—	1.2 (139.6)	0.7 (155.0)
1,1-diethyl 3-isopropyl 우레아	6.2 (155.0)	—	—	3.1 (139.4)	1.6 (155.1)
1,3-di-t-butyl 우레아	3.9 (155.0)	—	—	3.9 (139.4)	0.9 (155.0)

表 6. Urethane化合物的 Amine용매 中에서의 열해리 반응 定數⁷⁾
 $K \times 10^3 (\text{min}^{-1})(165^\circ\text{C})$

Amine	용 매	Benzyl N-phenyl urethane	di-phenatyl N-phenyl urethane
Di-n-butyl amine	tetralin	33.3	20.4
Hexamethylene diamine	"	12.6	12.4
Benzyl amine	"	5.83	10.4
Ethanol amine	benzyl alcohol	13.2	12.4
Laulyl amine	"	12.0	9.33

이상으로 PU elastomer의 劣化特性 및 防止策을 요약하였다.

따라서 生産者나 原料 使用者들이 이러한 特性을 고려하여 適所에 맞도록 사용되어야 할 것이다.

참고문헌

- 1) 岩田敬治, 폴리우레탄樹脂, 11版, 日本 日刊工業新聞社, 1979.
- 2) A dvance in Urethane Science and Technology, vol 1 p (50~55)
- 3) E. Muller, *Angew Makro. Chem.*, 14, (N R 203)

1970.

- 4) R. A. Punleavy, *Rubber World*, June, 1967.
- 5) G. Magnus, *Rubber Chem. & Thch.*, 39, (1966)
- 6) Bayer Vor laufiges Merkblatt, Desmophen 2020 und Desmophen Versuchsproduct DD 1601. Feb, 1970.
- 7) 佐藤, 日本ゴム協, vol 45(5), 429(1972)
- 8) O. Bayer, *Angew Chem.*, A 59, 257(1947)
- 9) Hoshino, Mukaiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 26, 49(1952),