

Urethane Elastomer

申 奉 燮

1. 서 론

凡用 고무는 原料 고무에 각종 配合劑를 配合하고 이를 成型하여 三次元的 網目구조가 되도록 加黃하는 工程을 거치는 것으로서 그 重合度 (\bar{M}_n)는 80,000 때로는 훨씬 더 큰 分子量의 重合體로 된다.

폴리우레탄 고무는 凡用 고무의 開發方法과는 다른 方法으로 開發되었다.

폴리우레탄 고무를 原料로 제품을 생산하는 方法은 크게 3가지이다.

① 液狀 또는 低分子量 重合體로서 注型후 곧 重合과 架橋結合을 일으키는 注型法 (casting method).

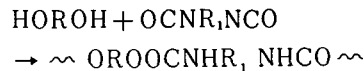
② 凡用 고무와 같이 配合, 成型후 架橋結合시키는 法.

③ 化學적으로 加교결합될 필요는 없으나 室溫에서 加교결합된 때와 같은 強度를 유지하기 위해 중합체 구조에 단단한 segment를 합존시키므로서 특정온도(hard segment의 軟化溫度) 이상으로 加熱하면 軟化되는 熱可塑性고무로서 사용 法

폴리우레탄은 광범위한 용도에서도 그 유연성이 유지되는 섬유, 표면도장, 접착제, 열가소성樹脂, 硬質 및 軟質품, 고무등 광범위한 용도로 개발되었다.

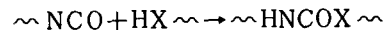
폴리우레탄이란 用語는 isocyanate와 2개 이상의 hydroxyl group이 우레탄結合을 形成한

重合體를 말한다. 이 重合體는 分子内轉位反應과는 달리 물과 같은 저분자로 분리되지 않는 다. dihydroxyl화합물과 diisocyanate와의 반응은 線狀重合體를 형성한다.



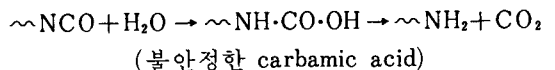
만약 2成分 중의 하나가 2官能基 이상일 때 는 網目구조가 형성될 것이다.

폴리우레탄으로 분류된 工業化된 重合體의 대부분은 urethane 結合이 아닌 다른 結合도 포함 된 것이 사실이다. 이들은 반응성이 좋은 isocyanate와 活性수소를 포함한 일반基와의 반응으로서 그 一般式은 아래와 같고,

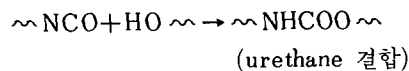


以外的 주요한 반응들은 아래와 같다.

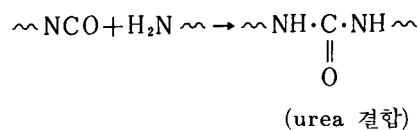
① 물과의 반응:



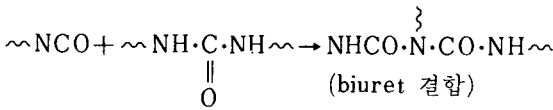
② 水酸基와의 반응:



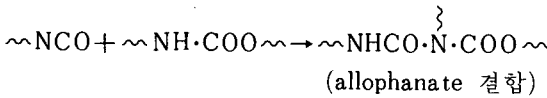
③ 1차 아민과의 반응:



④ Urea유도체와의 反應:

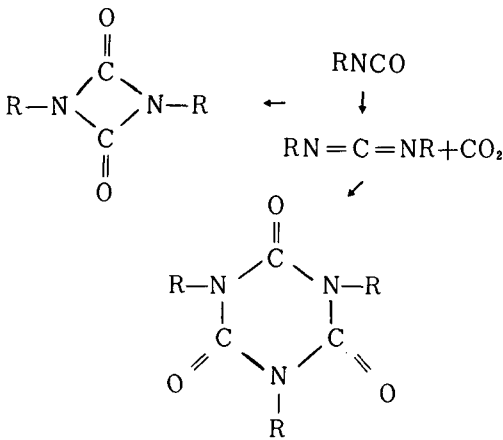


⑤ Urethane 결합과의 反應:



위의 反應들에서 isocyanate는 反應 ④와 ⑤를 거쳐 反應 ①, ② 및 ③의 生成物과 反應하여 網目구조를 형성할 수 있다.

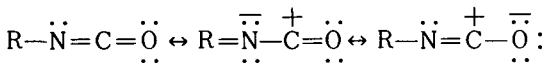
또 isocyanate는 위의 反應 외에 isocyanate 相互間의 反應으로 二量體(dimer), 三量體(tri-



mer) 및 carboimide를 생성한다.

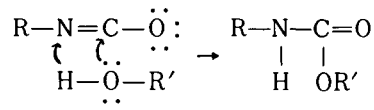
위에서 二量體는 芳香族 isocyanate에서만 생성될 수 있으며 일반적으로 150°C 이상에서 單量體로 分解된다. 三量體와 carboimide는 脂肪族 isocyanate로부터 生成될 수 있고 이들과 방향족 유도체들은 대부분 200°C 또는 그 이상의 온도에서 安定하다. 이러한 모든 反應은 항상 필요한 것은 아니다.

Isocyanate의 일반적인 反應성은 isocyanate 基의 共鳴구조를 생각하면 잘 이해될 수 있다.



이들 反應은 탄소에 대한 親核性 공격으로서

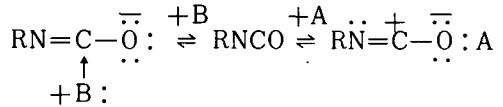
예를들면



그러기때문에 탄소 원자의 陽性이나 親核性試藥의 염기성을 증가시키는 어떤 因子들은 反應속도를 증가시키게 된다.

따라서 R의 原子吸引力이 증가하거나 (p-NO₂C₆H₄ >> C₆H₅ > p-CH₃C₆H₄), 親核體에 대한 염기도가 증가하면 反應속도가 증가(脂肪族 amine > 芳香族 amine > 알코올~물 > urea > urethane)된다는 사실은 예상밖의 일은 아니다.

觸媒로는 산과 염기가 모두 사용될 수 있다. 이들 촉매는 각각 산소 또는 탄소와의 배위결합으로 電荷의 分布를 강화시킨다.

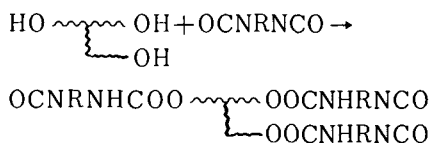


Polyurethane이 彈性重合體로 되기 위해서는 최종 중합체의 구조에서 柔軟性 segment가 많도록 하기위해 염기성물질을 선택하는 것이 필요하다. 따라서 結晶性도 一定部分에만 제한되고 사슬 相互間의 引力도 낮고 가교결합도 적도록한다.

이러한 규정은 물론 일반적인 고무에도 적용되는 것으로서 polyurethane에만 제한되는 것은 아니다.

Polyurethane고무의 제법 및 구조는 다양하다. 가장 특징적인 反應은 다음과 같은 것이다.

① Polyhydroxy 化合物(polyol)과 diisocyanate와의 反應:

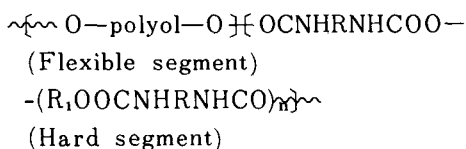


이 反應은 高分子量 重合體를 형성할수 있다. 만약 polyol이 二官能基면 이 反應은 線狀重合

體만을 형성할 것이다. 그러나 만약 매분자당 평균 2개 이상의 水酸基가 있고 isocyanate의 量이 충분하다면 가교결합이 일어날 수 있으며 이 반응으로 인한 가교결합의 密度(intensity)는 polyol의 分子量對 官能性比에 의존된다. 反應性이 높고 高分子量인 polyol을 사용할 때에 가교 밀도는 같아질 수 있다. 아래의 설명에서 처럼 대부분의 경우 소수의 polyol分子는 isocyanate와 반응할 수 있는 보다 低分子量의 것으로서 그 수가 많으면 isocyanate와 직접 결합되는 것이다.

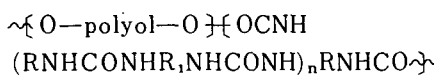
② Polyol/isocyanate 또는 isocyanate 自體와 glycol 및 amine과의 반응:

isocyanate와 glycol간의 반응은 isocyanate와 polyol간의 반응과 같은 형이다. 그러나 이때는 최종물의 polyurethane group은 더욱 相互隣接되고 더욱 규칙적으로 空間配列된다. glycol分子 (HOR₁OH)의 수가 polyol 분자의 수보다 7배 더 많은 경우에는 glycol과 isocyanate의 順으로 배열이 형성되는 block생성물이 형성될 것이다. 결과적으로 중합체의 사슬은 때 단단한 polyurethane segment와 유연한 polyol segment로 분리 형성될 것이다.



이것은 polyurethane고무의 특성 중 가장 중요한 것은 열가소성 탄성체가 되는 것이다.

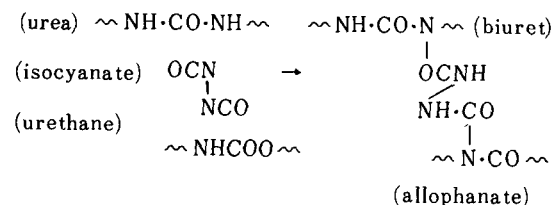
만약 amine 유도체 (NH₂R₁NH₂)가 존재한다면 isocyanate와의 반응으로 urea결합이 형성되고 이것들이 urethane 결합과 같은 방법으로 polyol에 연결된 polyurea block으로 중합될 수 있다.



아민은 이소시아네이트와 물과의 반응으로도 형성될 수 있지만 이 때는 CO₂가 방출될 수 있다.

③ Urea와 Urethane group이 과량의 isocyanate와 반응하여 중합체의 根幹을 이루는 반응:

앞에서의 설명 처럼 이들 반응은 biuret와 allophanate group을 각각 형성한다.



이들 반응은 촉매를 사용하지 않으면 80~100℃ 이하에서는 반응속도가 매우 늦고 150~200℃에서도 反轉될 수 있다. Urea group이 urethane group보다 isocyanate와의 반응이 훨씬 더 빠르다. 즉 biuret결합이 allophanate결합보다 더욱 선호된다.

反應物에 용해될 수 있는 어떤 多價金屬陽이온은 상당한 촉매능과 선택성이 있다. 확실한 예는 dibutyl tin dilaurate의 효과로서 30℃의 dibutyl ether 속에서 methanol과 phenyl isocyanate를 반응시키면 그 반응속도는 37,000배로 증가한다. 선택성에 있어서 tin 화합물은 isocyanate-urea반응 보다는 isocyanate-water반응이, 그것 보다는 alcohol-isocyanate반응이 더욱 촉진 된다. 또 중합체가 형성되는 동안에는 가교결합속도 보다는 사슬의 확장속도를 상대적으로 빠르도록 하는 것이 중요하며 특히 isocyanate 자체의 상호반응을 촉진하지 않는다는 것이다. 조사된바 촉매의 광범한 특성으로 반응속도의 다양한 조정이 이제 가능하고 또 중합체의 구조에도 중요한 영향을 미친다.

2. 中間體, 構造 및 特性

폴리우레탄 탄성체의 제조에서 가장 중요한 中間體는 polyol과 diisocyanate이고 特性에 영향을 미치는 것으로는 glycol, amine과 같은 사슬확장제이다. 탄성체의 성질에 미치는 이들 성분들의 각종 효과는 광범위하게 연구 (例 Saunders and Frisch, 1962)¹⁾되었기에 여기에서

는 간략하고자 한다.

Polyol은 3가지 형태로 구분할 수 있다.

① polycaprolactone과 polyesteramide를 포함하는 polyester類

② polyether類

③ castes oil과 같은 天然物 등이다.

이들 중에서 분자량이 약 2,000정도의 poly(ethylene adipate)를 사용한 물질로서 German Vulkollan이란 商品名으로된 polyester가 첫째로 확립된 형태였다. 이 물질은 지금도 가장 중요한 polyester의 중간체이다. 그러나 poly(ethylene/propylene adipate)와 같은 혼합 polyester등도 열가소성 polyurethane고무(Estane) 제조에 polyethylene tetramethylene adipate가 사용된 것과 같이 상당한 관심을 끌고 있다.

만일 사용된 glycol이 線形이고 1차 hydroxyl만 포함한다면 고무의 물리적성질은 polyester의 제조에 사용된 glycol의 선택에 의해서만 欄外의 영향을 받는다. 이것은 단순한 線形 aliphatic polyester와 같이 융점은 ester基의 농도에는 무관하다는 것은 같은 이유에서 인듯하다. (그림 1), 실제적으로 ester基의 농도가 감소하면 Tm은 증가한다. 이것은 대응되는 polyurea, polyamide, polyurethane의 농도가 증가되는 것

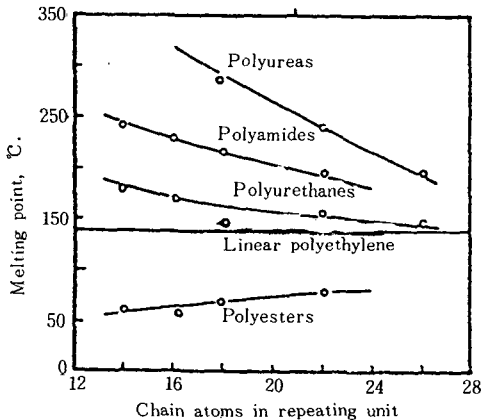
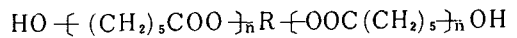
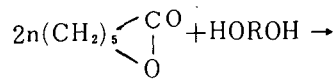


그림 1. 각종 중합체에서 極性基가 융점의 증가에 미치는 효과. 다만 중합체는 반복단위 内の 사슬원자 수를 알고 있는 것이고, 원자 수를 모르는 중합체의 것은 coin 성형용은 아니다²⁾.

으로 관찰된다. ester 內에서 C—O—C基 사슬의 유연성효과가 응집에너지의 증가로 인한 상쇄성보다 더 크다는 사실에 기인되는 것으로 믿어진다.

分枝 methyl group은 사슬의 유연성을 뺏게하며 고무의 彈性을 감소시킨다는 사실로서도 고무의 물성에 악영향을 끼친다. 또 polyester의 分子量 변화는 계속적으로 重合形成되는 polyurethane의 초기 성질에만 적절한 효과를 나타낸다. Polyester의 分子量이 약 1,000 정도일 경우에는 낮은 강도에 탄력성이 있는 반면 분자량이 1,000~5,000 보다 더 높은 분자량의 중합체로되면 결정화 경향이 있음은 특기할 사항이다. 그래서 분자량이 2,000정도의 polyester가 주로 사용된다. polyester polyol은 5~20% 과량의 glycol과 dibasic acid와의 단순한 polyesterification으로 말단 수산기를 가지도록 만들어지거나 또 다른 방법으로는 開始劑의 존재하에서 ε-caprolactone의 分子內轉位(開環, 添加)重合으로 제조된다.



이 과정은 계속되는 반응에서 甚한 악영향을 끼치는 물이 副產物로 生成되지 않는다는 利點이 있다.

Polyester 대신에 polyether를 사용하면 고무의 제조원가가 낮다는 이유로 그 사용이 폭넓게 검토되어 왔다. polyether로 polyester를 직접 치환하는 일은 表1에서 처럼 극히 반대적인 효과도 있을 수 있다.

Polyether를 사용하였을 경우에는 모듈러스와 硬度를 증가시키고자 分子量을 감소시키는데는 뚜렷한 利點이 있는 것 같다. Polypropylene glycol에서 分枝 methyl基는 tetrahydrofuran에서 유도된 polyester가 사용되었을 때에 관찰되지 않는 어떤 반대효과를 나타낸다.

Caster oil과 같은 천연물로 합성된 탄성체의 기계적 성질은 공업적으로 합성된 polyol 로

表 1. 폴리우레탄* 物性に 영향을 미치는 polyol 형과 분자량³⁾

	인장강도 (lb/in ²)	100% 모듈러스 (lb/in ²)	신장율 (%)	인열강도 (Grave형) (lb/in ²)	경도 (Hs)
polypropylene glycol MW 2,000	1,480	650	560	290	83
MW 1,500	2,400	1,060	690	453	86
polyethylene adipate MW 2,000	5,050	880	930	455	88

* 폴리우레탄 탄성체는 diphenylmethane diisocyanate와 methylene bis(*o*-chloroaniline)으로 제조된 것임

중합시킨 탄성체의 성질보다 일반적으로 열등하여 soft printer's roller나 半硬質 cellular 물질로 사용되어 왔지만 현재는 그 중요성이 미미하다.

Isocyanate類에 관한 영향은 polyurethane 탄성체의 개발초기 단계에서 연구된 것으로서(Bayer et al., 1950)⁴⁾ 지방족 diisocyanate로서는 만족스럽지 않는 생성물이 얻어졌으나 2,4-tolylene diisocyanate와 1,5-naphthalene diisocyanate로는 좋은 성질의 탄성체가 얻어질 수 있다는 것을 확립했다. 後者の isocyanate類는 高引裂強度의 硬質 고무로서 Vulkollan으로 市販되었다. Pigott등(1960)⁵⁾의 계속적인 연구 결과로 methyl 치환체로부터 얻어진 견고하고 대칭적이며 bulky한 방향족 diisocyanate로 합성된 탄성체는 高모듈러스, 高引裂強度 및 高硬度임을 확인하고 초기의 결론을 확신했다.

앞절에서 설명한 바와같이 polyol-isocyanate 부분중합체는 보통 glycol 또는 amine에 의하여 사슬이 확장되고 한 사슬에서 생성될 수 있는 근접 위치에 urethane과 urea, urethane 또는 urea基의 配列을 가능하게 된다. 그러한 배열은 그림 1에서 논리적으로 예측될 수 있는 軟化特性和 “중합체의 구조와 특성”⁹⁾에 관련되는 다른 인자와 함께 견고하거나 딱딱한 사슬 segment

를 형성한다. 수분이 사슬확장제로 사용될 때는 아민基로 isocyanate와 반응하여 urea결합이 형성되고 높은 分子間引力이 유도되어 높은 인장강도와 인열강도를 가지는 고무로 된다.

만일 수분이 1,4-butane diol로 대체되면 urethane基가 생성되고 따라서 분자간인력이 약해져서 생성물은 더욱 약해진다. thioethylene glycol과의 생성물은 좀 더 強해지나 thioether基와의 생성물은 유연성과 탄성이 더 커지게 된다.

만일 아민이 사용된다면 응집성 에너지가 큰 urea基가 다시 생성되고 만약 diamine이 방향족이면 rigid ring과 강한 극성 urea基의 결합으로 모듈러스와 인열강도는 커지지만 탄력성은 감소될 것이다.

3. 架橋結合과 物理的 性質

우레탄 고무의 架橋密度(綱目密度)와 물리적 성질 간의 相關性은 탄화수소 고무보다 훨씬 복잡하다.

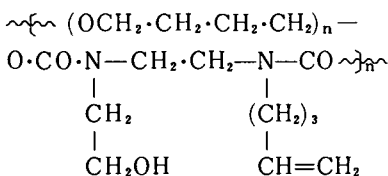
한 실험(Pigott, 1960)⁵⁾에서 사슬 확장제로서 trifunctional trimethylpropane 대신에 1,4-butane diol을 사용하여 poly(ethylene adipate)-di-phenyl methane diisocyanate(MPI)라는 한 群의 고무를 제조하였다. 이 방법에서는 Mc가 각기 다른 고무가 제조되었다(여기에서의 Mc는 일반적으로 사용되는 가교결합 간의 분자량이 아니고 每 分枝點(branch point, graft point)에 대한 분자량을 뜻한다). Mc의 값을 21,000에서 5,300으로 감소(가교결합 밀도를 증가시키는 것)시키면 硬度, 모듈러스, 인장강도, 인열강도, 압축영구출음율이 감소되는 것으로 알려졌다. 인장강도가 상승되기 시작하는 지점以前에 Mc값을 2,100으로 감소시키면 모듈러스와 경도는 증가되고 인장강도는 초기의 강도보다 낮아진다. 가교밀도의 증가는 평형팽윤을 감소시킨다.

固狀 폴리우레탄 고무의 정상적인 사용방법에서 3官能性 사슬확장제의 사용으로는 가교결합

이 이루어지지 않는다. 그것은 가교제의 追加 사용없이도 사슬중의 urea와 반응하는 과량의 isocyanate의 함존 및 biuret와 allophanate基를 각각 형성하는 urethane基에 의해 가교가 진행될 수 있다. 이러한 방법으로 가교결합된 polyether형 polyurethane고무의 기계적 성질에 대한 가교밀도의 영향이 연구(Athey, 1959: 1960)⁶⁾ 된바에 의하면 앞에서 설명된 trimethyl propane polyester고무에 대한 결과와 비슷한 결론이 관찰되었다. 즉 가교밀도의 증가는 인장강도, 모듈러스, 압축영구줄임율을 감소시킨다.

이들 결과 중 어떤 것은 diene고무 가황체 특히 경도와 모듈러스에 미치는 가교밀도의 영향으로 경험한 것들과는 반대된다. 이것은 사슬간의 共有結合으로 일어나는 가교결합이 또 다른 형태의 사슬간인력으로 방해되는 효과가 있다. 즉 수소결합, 쌍극자힘, 그리고 결정화에 미치는 분자간 인력의 증가가 포함된다. 이들 각 메커니즘의 작용은 가교결합의 존재로 제한될 수 있다. Poly urethane고무의 강도는 거의가 非共有性 사슬간 인력에 기인한다는 증거가 많다. 사실상 polyurethane 탄성체는 共有性 가교결합이 아니고 주로 위에서 언급한 二次結合에 의존하는 가교결합으로 이용된다. 그러나 그러한 二次結合은 가열하면 끊어지는 경향이 있어 충분히 높은 온도에서는 고무 성질을 잃고 열가소성으로 된다.

고무의 성질에 미치는 가교결합 구조형태의 효과를 조사하기 위해 특별히 디자인된 novel중합체를 사용한 연구(Cluff and Gladding, 1960)⁷⁾로 poly(1, 4-oxy butylene glycol)의 bischloroformate를 chloroform 중에서 탄산나트륨 수용액을 사용한 N-(2-hydroxy ethyl)-N'-pentenyl ethylene diamine과 반응시켜 합성하였다.



이 중합체는 단위 사슬에 2가지 가교결합점

즉 Pendant hydroxyl group과 pendant vinyl group이 존재하고 이들은 각각 isocyanate와 축진-黃加黃系와 각각 달리 반응된다. 따라서 각각의 경우 가교결합 정도가 다른 생성물이 생성된다. 반발탄성, 경도 및 모듈러스는 가교결합 형태에 무관하고 압축영구줄임율에는 다소 영향을 미치는데 黃加黃體보다는 다소 높다는 것이 발견되었다(그림 2). 이들 결과에서 가교밀도는 중합체 ml당 유효망목 사슬의 몰수 ν_e/V 로 표시된다. 이 때 모듈러스와 경도는 가교밀도의 증가와 함께 증가한다는 것이다. 이것은 二次結合이 分枝가교점의 존재로 심하게 방해받게 되므로 특별한 중합체에서는 비효과적이라는 사실의 결과로 설명될 수 있다.

이 연구의 확장으로 가교밀도를 평가하는 편리한 방법으로서 압축시험법을 적용하여 1~3% 오차범위의 결과를 얻는 것은 특기할 수 있는 일이다(Cluff 등, 1960)⁷⁾

4. 注型用 폴리우레탄

注型用 우레탄 고무의 제조기술은 일반 고무의 제조기술 보다도 注型用 플라스틱 제조공정으로서 더 쉽게 이해될 수 있다.

폴리우레탄의 개발연구는 1930년대에는 영국, 미국, 독일에서 수행되어졌고 1942년에는 I. G. Farben Co.,의 Otto Bayer와 그의 동료들이 diisocyanate-diol의 分子內轉位 반응의 기본원리를 설명하였다(독일 특허 728981). 그래서 다양한 분야에 걸쳐 폴리우레탄의 사용범위를 조사하게 되었고 결국은 polyurethane elastomer가 Bayer회사에서 Vulkollan이란 商品名으로 1950년에 市販되었다. 계속하여 다른 종류의 폴리우레탄 고무도 시판되었으며 注型用도 Adprene L(Du Pont), Cyanaprene(American Cyanamid), Formeg(Witco), Vibrathane(US Rubber)으로 시판되었다.

注型 過程은 일반적으로 다음 4가지로 구분된다.

① 불안정한 prepolymer system

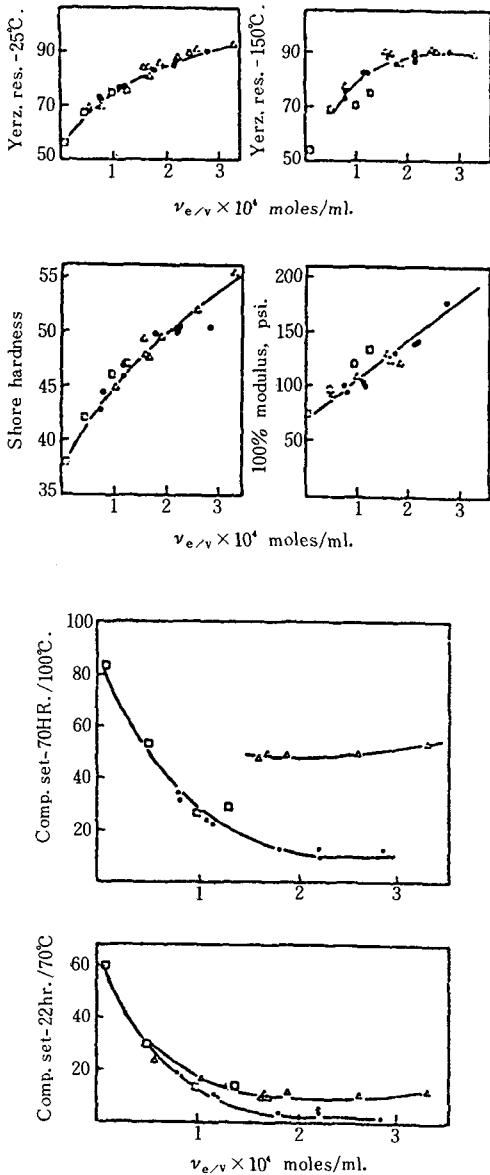


그림 2. 가교결합 밀도와 반발탄성, 모듈러스, 경도, 압출영구줄음율의 관계⁷⁾

- (△) : 황가황
- (●) : 디이소시아네트 가황
- (□) : 이소시아네트로 末端처리된 polyether urethane

- ② 안정한 prepolymer system
- ③ one-shot process
- ④ one-pot system

불안정한 prepolymer系는 "Vulkollan"의 가공공정이 그 대표적이며 prepolymer는 polyol 과 과량의 diisocyanate를 약 130°C에서 반응시켜 제조하는 것이 일반적이고 특별한 경우는 분자량 약 2,000의 aliphatic polyester인 polyol과 1,5-naphthalene diisocyanate로 제조된 Vulkollan이다. 여기서 isocyanate는 가교결합을 유도하는 副反應(side reaction)이 일어나는 경향이 있으므로 prepolymer는 불안정하다. 그러므로 사슬확장제인 butane diol을 혼합하여 數分 이내에 金型에 注入成形시킨 후 最適의 物性を 얻고져 계속하여 100°C에서 24시간 동안 熱空氣硬化시켜야 한다.

Vulkollan고무의 경우 硬度 조절은 2가지 polyester 즉 polyethylene adipate나 polyethylene/propylene adipate공중합체의 比를 변화시키거나 또는 diol의 量을 변화시키거나 diol의 部分置換體인 trimethylol propane과 같은 몇몇 trifunctional hydroxy化合物를 사용하므로써 조절할 수 있다.

不安정한 prepolymer는 casting이라는 制限된 利用工程에도 불구하고 아직도 存在되고 있는 이유는 가교결합으로 기계적 성질이 좋기 때문이다.

안정한 prepolymer系에서 다소 과량의 isocyanate로 polyol의 사슬끝을 봉쇄한다면 乾冷 저장성은 안전해진다. 저장 중에 바람직스럽지 않는 가교결합 반응을 촉진할 수도 있는 소량의 觸媒性不純物이 소량의 酸 또는 염소산의 첨가로 中和된다. 그러한 系는 어떤 配合에 사용되는 polyester, 그리고 다른 配合에 사용되는 polyether와 같이 몇몇 공급자들에 의해 제공된다. Tolyene diisocyanate 또는 4,4'-diphenyl methane diisocyanate가 그러한 isocyanate類이다. Prepolymer는 密封drum으로 공급되고 注型할 때만 開封하여 prepolymer를 가열하고 방향족 amine 사슬확장제를 혼합한 후 金型에 注入한다. 다음에 熱空氣로 후처리하여 最適物性を 얻는 것이 일반적인 사용법이다.

대부분의 조작에서 prepolymer는 低粘度가 요구되지만 다른 요구물성을 저하시켜서는 안

된다. 低粘度는 분자량을 적도록하므로써 예를 들면 사슬의 성장을 막을 수 있도록 高NCO : 低polyol OH의 比를 조절하므로써 가능하다. 또 低粘度는 isocyanate와 반응하여 biuret가 교결합을 형성하기 쉬운 urea基의 형성을 prepolymer 내에서 방지하므로써 유지될 수 있다(all-phanate 가교결합을 형성하는 isocyanate와 urethane基 間의 반응은 일반적으로 훨씬 더 느리다). 이것은 수분의 혼적이 없도록하므로써 가능하다.

Urea基는 최종산물인 고무에서 필요한 것이고 그것은 注型 직전에 아민과 prepolymer를 직접 반응시켜 얻을 수 있다.

One-shot 기술은 적당한 촉매를 사용하므로써 경쟁적이고 다양한 반응속도를 조절할 수 있음을 이용한 기술이다. 그러므로 polyol, isocyanate, 사슬확장제를 동시에 혼합할 수도 있고 stannous octoate와 같은 촉매를 이용하므로써 NCO/OH반응을 촉진시켜 NCO/NH₂반응속도와 비슷하도록 할 수 있다. one-shot 공정은 注型단계에서 free isocyanate의 氣體化로 인한 障害性을 고려하여야 한다.

One-pot 폴리우레탄은 표면코팅용으로 수년간 이용되어 왔으나 최근에 注型用 탄성체로 발전되었다. Monothane-Compounding Ingredients Ltd.의 한 제조방법은 polyester polyol이 과량의 isocyanate와 반응하여 isocyanate-terminated polyol이 되고 isocyanate의 末端은 blocking agent(Saunders and Frisch Part I, 1962)⁸⁾와의 반응으로 반응이 정지되어 실온에서도 안정한 탄성체로 시판된다. 이 adduct는 注型 直前인 약 100°C에서 분해되어 원래의 isocyanate-terminated polyol로 되고 注型後 계속 가열로 isocyanate는 미반응 polyol hydroxyl基, 아민 또는 glycol 사슬확장제와의 반응으로 가교결합에 이르거나 또는 in-chain urethane基와의 반응으로 allophanate 가교결합을 형성한다. 이러한 one-pot 注型用 고무는 넓은 硬度 범위의 탄성체를 생산하는데 유용하고 그리고 취급이 용이하고 free isocyanate로 인한 작업방해가 없으며 低設備費로 인하여 흥미로운

탄성체이다.

5. Millable gum

耐油性 工業用으로 用途가 많은 注型用 P.U. 고무는 일반 고무 가공설비로서도 加工될 수 있는 소위 불혼합성 P.U.고무로의 改質에 성공하였다. 아래에서 설명되어질 몇가지 이와같은 물질들이 유용했었으나 일반적으로 注型用에 비해 그 물성은 劣等하다. 또 射出成型機와 같은 통상적인 가소성 가공설비가 유용해졌었다. 이러한 이유 등으로 통상적인 고무기술로 가공될 수 있는 millable gum의 시장성은 매우 적은채로 남아있다.

Millable gum에 대한 필수적인 3가지 요건이라 하면 그것이 Mill과 기타 각종 가공설비 공정에서도 충분한 강도를 가질 수 있는 충분한 분자량의 것이어야 하고 저장안정성과 적절한 가교점을 가져야한다.

注型고무에서 처럼 polyether類와 polyester類가 工業용으로 처음 polyol로 사용되었다. 例로서 Bayer material Urepan 600은 diethylene glycol과 adipic acid로 合成된 polyester가 그 기본이 된다. 重合體는 hydroxyl end-group을 가지며 저장안정성을 얻고져 tolylene diisocyanate를 化學量論의으로 약간 부족하게 반응시켜 생산된다. 동시에 NCO : polyol OH 比가 임계적이고 또 高分子量을 얻을 수 있도록 1보다 약간 작아야한다.

Millable gum을 가교시키는 3가지 주요방법은

- ① Isocyanate 가교
- ② 과산화물 가교
- ③ 黃 가교이다.

Isocyanate 가교계는 注型고무의 성질에 가장 가까운 고무로 만들 수 있다.

전형적인 가교계로서는 tolylene diisocyanate의 二量體로서 M·P 약 145°C인 白色 결정성물질이지만 가교계 속에 물이 함유하면 꽤 위험하게된다. 많은 량의 수분은 물성에 심각한 逆효과를 미치지만 적은 양의 물은 유효가교점을 bulk 시키는 사슬 속에 어떤 urea基를 제공시키

는데 필수적이기도 하다. 어떤 millable gum은 isocyanate와의 반응으로 다소의 urea基 형성을 확실히하는 terminal amine基를 가진 polyester-amide에 기초한다.

Isocyanate로 가교된 고무는 보다 硬質이고 더 좋은 압축영구줄임율을 나타낸다. 더 낮은 압축영구줄임율과 보다 軟質고무는 더 많은 가교결합을 이룰 수 있는 과산화물 가교로 얻을 수 있다. 과산화물 가교 고무는 보통 4, 4'-diphenyl methane diisocyanate를 사용하는데 가교점은 diisocyanate의 中央에 있는 methylene基에 의해 제공되어진다는 것이 널리 알려지고 있다. 그러나 polyester-based material의 경우 polyester 속에서 남아 있는 adipic acid의 α -methylene基에서 공격이 일어난다는 것을 제안하고 있다(Weisfeld *et al*, 1962)⁸⁾.

과산화물 가교 고무는 3.에서 논의된 것처럼 사슬간 인력의 干涉때문에 isocyanate 가교 고무보다 일반적으로 물리적 성질이 열등한 것은 사실이다. 어떤 경우에는 과산화물과 isocyanate의 혼합 가교계가 유익할 때도 있다.

중합체 사슬속에 소량의 불포화기가 있으면 黃加黃이 가능하다는 것이 발견되었고 이것이 이루어질 수 있는 한 방법은 polyol의 약간을 glyceryl mono-allylether와 같은 불포화diol로 바꾸는 것이다. 黃加黃이 가능한 millable gum은 Adiprene C (Du pont)와 Elastothane (Thiokol Corporation)이 있다.

6. 發泡性 폴리우레탄

폴리우레탄의 가장 큰 용도는 硬質품과 軟質품이다. 이 물질은 물질자체의 광범위한 화학적, 기술적 특성으로 많은 서적과 연구에서 다루어졌기에 여기에서는 생략한다.

發泡는 휘발성 물질이 가교 진행 중에 발생하는 熱로 인하여 기체로 변하거나 과량의 isocyanate가 수분과 반응하여 이산화탄소를 발생시키므로서 형성된다. 그런데 사슬의 확장, 발포, 가교결합반응의 균형을 이루기 위해 촉매의 선택에는 세심하여야 한다. 한가지 성질이 제이의

성질에는 무관하도록 조절하는 방법, 예를들면 밀도와 stiffness, 分子的調節技術 등 많은 전문 지식이 축적되어지고 있다.

7. 毒 性

Isocyanate는 순환기 질환, 眼球傷害, 피부손상 그리고 다른 질환을 일으킬 수도 있으므로 주의를 요한다. 이러한 위험은 휘발성이 강한 isocyanate類일 수록 유의하여야 하고 사슬확장제로서 아민을 사용할 때에는 더욱 유의하여야 한다. polyurethane이 연소될 때의 煙氣와 독성은 위험한 것임을 명심하여야 한다.

참 고 문 헌

1. Saunders, J.H. and Frisch, K.C., Polyurethanes-Chemistry and Technology, Parts I and II, Interscience, New York (Pt. I, 1962; Pt. II, 1964)
2. Hill, R. and Walker, E.E., *J. Polymer Sci.*, **3**, 609 (1948).
3. Rausch, K.W., Martel, R.F. and Sayigh, A.A.R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **3**(2), 125 (1964).
4. Bayer, O., Muller, E., Petersen, S., Piepenbrink, H.F. and Windemuth, E., *Angew. Chem.*, **62**, 57 (1950); *Rubber Chem. Technol.*, **23**, 812 (1950).
5. Pigott, K.A., Frye, B.F., Aleen, K.R., Steingiser, S., Darr, W.C., Saunders, J.H. and Hardy, E.E., *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 391 (1960).
6. Athey, R.J., *Rubber Age* (NY), **85** (1) 77, (1959); *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 611 (1960).
7. Cluff, E.F. and Gladding, E.K., *J. Appl. Poly. Sci.*, **3**, 290 (1960).
8. Weisfeld, L.B., Little, J.R. and Wolstenholme, W.E., *J. Polymer Sci.*, **56**, 455 (1962).
9. 金鍾奭, 고무학회지, **20**(4), 281 (1986).