

폴리에테르-디올과 방향족 디이소시아네이트계의 우레탄 프리폴리머 합성에 따른 특성연구

이 현 주 · 김 광[†]

동아대학교 화학공학과
(1997년 11월 20일 접수, 1998년 4월 15일 채택)

A Study on Properties of the Urethane Prepolymer Synthesis with Polyether-diol and Aromatic Diisocyanate System

Hyun-Joo Lee and Kwang Kim[†]

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea
(Received November 20, 1997; accepted April 15, 1998)

요 약: 폴리올과 이소시아네이트의 선택과 조성은 폴리우레탄 접착제와 calking sealant의 프리폴리머 제조에 많은 영향을 주는데, 이러한 접착제 및 sealant 제조의 전단계로서 피착체 표면의 습기와 반응하여 경화되는 일액습기경화형 프리폴리머를 여러 가지 조성으로 제조하여 반응성, 구조적 차이 및 물성을 비교검토했다. 프리폴리머의 제조에서는 이소시아네이트로서 TDI 및 MDI를 사용하고, 폴리올로서는 내가수분해성 및 저온 물성이 우수한 에테르계의 PTMG와 PPG를 사용하여 [NCO]/[OH] 몰비에 따른 변화를 검토한 결과, 각각의 프리폴리머는 큰 구조적 변화가 없이 적절한 분자량의 조정이 가능함을 알 수 있었고, [NCO]/[OH]의 몰비에 따른 반응성을 비교한 결과 [NCO]/[OH] = 1.78/1의 경우가 가장 우수하게 나타났다. 또한, 이소시아네이트와 폴리올의 종류에 따른 반응성 비교에서 이소시아네이트에 따른 영향보다 폴리올 종류에 따른 영향이 지배적임을 확인하였고, 각각의 프리폴리머로 제조한 조성물의 인장강도와 토크 강도의 측정 결과 가장 적합한 경화촉진제의 양은 0.05~0.1%이었다. 그리고 이러한 강도의 측정결과 원료성분 중 이소시아네이트로서는 MDI보다 TDI 쪽이 우수하게 나타났고 폴리올에서는 PTMG가 PPG보다 우수하게 나타났다.

Abstract: The composition of isocyanates and polyols influence prepolymeric properties of adhesive and calking sealant based on polyurethanes (PU). One component moisture curing prepolymers, which reacted with surface humidity of substrate, were synthesized in several kinds of composition. Reactivity, structural change and properties of the prepolymers were studied as a preliminary step to manufacture PU based adhesive and sealant. To study the effects of mole ratio ([NCO]/[OH]), we used toluene diisocyanate (TDI), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), and ether-polyols such as PTMG and PPG which have good resistance to hydrolysis and excellent low-temperature properties. The each prepolymers could be prepared in different molecular weight without any significant structural change. The mole ratio 1.78 of [NCO] to [OH] showed the fastest reactivity. It was confirmed that effect of polyols was larger than that of isocyanates on the prepolymer in reactivity. Several kinds of compounds were manufactured with each prepolymer, and tensile and properties were tested. And the optimum quantity of curing accelerator for the PU was 0.05~0.1%. In the tensile test, TDI based PU was superior to MDI based PU, and also PTMG based PU was superior to PPG based PU.

Key words: Diisocyanate, Ether-polyol, Urethane-prepolymer

1. 서 론

최근 접착 및 접착제에 대한 연구 경향은 도전성, 구조 접착성, UV 경화성 등 특수한 성능이나 유면 접착 성능 등을 지닌 다기능성 접착제를 제조하여 실용화하는 방향으로 진행되고 있다[1-10]. 이러한 다양한 기능을 함께 지닌 복합 기능성 접착제로서 방식성 위주의 폴리우레탄 접착제 조성물 등이 일부 제조 사용되고 있으며, 국내외적으로 접착제품의 수요증대에 따라서 접착부분에서의 보다 우수한 기밀성과 체결력을 유지할 수 있는 접착력 향상을 모색하고 있는 실정이다[2,6,7,11-14]. 대표적 기능성 접착제인 폴리우레탄계 접착제는 그 원료의 종류에 따라 연한 물질에서부터 단단한 물질에 이르기까지 자유로운 변성이 가능하다. 즉 이들 원료의 조

합에 따라 폴리우레탄 수지의 경도, 강도 등의 조정이 가능하다. 폴리우레탄 접착제는 일액형 성분과 이액형 성분이 있는데, 일액형 접착제는 분자 말단에 -NCO기를 갖는 프리폴리머 (prepolymer) 형태 및 -OH기를 갖는 열가소성 폴리우레탄을 톨루엔(toluene), 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran ; THF), 메틸에틸케톤 (methyl-ethylketone ; MEK), 메틸이소부틸케톤 (methylisobutylketone ; MIBK), 초산부틸 등의 유기용매에 용해시킨 형태로 응용되고 있다. 이액형 접착제는 폴리올 및 폴리이소시아네이트가 주체로 사용되는데, 폴리올로서는 폴리에스테르와 폴리에테르가 일반적으로 사용된다. 폴리우레탄 이액형 접착제가 되기 위해서는 폴리올 측 성분으로서 말단 -OH기가 다양한 폴리올의 프리폴리머를 혼합하여 사용해야만 반응 조정제 등에 의한 변성이 용이하다[2,15,16].

일액습기경화형 폴리우레탄 프리폴리머는 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응 생성물로 양말단에 이소시아네이트기를 지니고 있는 폴리우레탄 올리고머이며, 프리폴리머의 이소시아네이트기와 피

[†] 주 저자 (e-mail: kkim@seunghak.donga.ac.kr)

Table 1. Prepolymers of Different Formula from Diisocyanates and Polyols

Prepolymer Composition	PRE-1	PRE-2	PRE-3	PRE-4	PRE-5	PRE-6	PRE-7	PRE-8	PRE-9	PRE-10	PRE-11
MDI	2.5		1.25	2.5	2.5						
TDI-80		2.5	1.25			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
GP-5000	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PTMG-2000	0.5	0.5	0.5	1.0		1.0					
PTMG-1000								0.5	0.6	0.7	0.8
PPG-200	0.5	0.5	0.5		1.0		1.0	0.5	0.6	0.7	0.8

접착제 표면의 수분, 경화제 등의 반응에 의하여 요소결합을 형성함으로써 경화가 진행되어 접착력을 가지게 된다[3].

Soft segment를 형성하는 부분의 분자량이 증가하면 더 연해지고, 탄성적인 성질을 띄게 되며, 이 성분으로 에스테르형 폴리올을 사용하면 기계적 성질과 내열성이 우수하나 내가수분해성이 나빠지고, 에테르형 폴리올을 사용하면 저온물성과 내가수분해성이 우수하나 내열성이 나빠진다[17,18]. 연성 물질을 형성하는 폴리올의 종류에는 poly (ethylene glycol) (PEG), poly (propylene glycol) (PPG), polytetramethylenether glycol (PTMEG 또는 PTMG) 등의 폴리테트라메틸렌에테르 폴리올과 polycaprolactone (PCL), diol로서 ethylene glycol (EG), diethylene glycol (DEG), diacid로서 adipic acid (AA), terephthalic acid (TPA) 등으로 제조된 폴리에스테르 폴리올로 구분 지을 수 있다. Hard segment를 형성하는 부분으로 방향족 디이소시아네이트가 지방족 디이소시아네이트를 사용하는 경우보다 기계적 성질이 우수하다. 일반적으로 사용되고 있는 것은 toluene diisocyanate (TDI), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), xylene diisocyanate (XDI), hexamethylene diisocyanate (HDI) 등이 사용되고 있다[19]. 이러한 폴리올 및 이소시아네이트의 종류와 그의 분자량, 중합과정 중의 우레탄기의 농도 등에 의존하여 프리폴리머 수지의 경도가 변화한다.

폴리이소시아네이트는 유기용매에 쉽게 용해되고, 용제와 확산 혼합하여 액상으로서의 유지가 용이하다. 또한, 폴리이소시아네이트는 비교적 쉽게 자기 중합되어 3차원 폴리머를 형성할 뿐만 아니라, 기계적 접착력은 물론 수소결합을 통한 물리적, 화학적 접착력을 동시에 발현한 강력한 접착력을 지니고 있다. 폴리우레탄 폴리머의 조성물을 위한 구성물로서는 가스제 (diisononyl phthalate ; DINP, dioctylphthalate ; DOP), 충전제 (CaCO₃, Talc), 안료 (TiO₂, carbon-black), 용제 (toluene, MEK, MIBK), 요변성 부여제 (reosil) 및 불활성 물질 제거를 위한 분자체 (molecular sieve) 등이 있는데, 이것들의 첨가로 여러 가지의 조성물로 배합되어 만들어진다.

그러므로 반응조건에 따라 제조된 폴리우레탄 접착제는 경질의 피막에서 연질탄성의 피막까지 자유롭게 응용되며, 선진 각국에서는 관이음용 조성물로서 접착제 제품의 사용이 점차 증가하고 있으며, 국내의 배관업계에서도 시공의 불편과 하자보수비의 과다 지출 등 기존 배관법의 문제 해결방안을 모색하고 있는 실정이다. 또한 배관용 실란트로서 도포형 제품보다는 고기밀성·고체결력을 부여할수 있는 고강도의 내수성 접착형 실란트의 개발이 절실하다. 그러므로 본 연구에서는 일액 습기경화형 폴리우레탄 조성물을 제조하여 상수용 배관 등에 적용 가능한, 폴리우레탄 접착제의 기능성에 영향을 미치는 프리폴리머 제조단계에서 원료 물질에 따른 생성물의 기계적 물성변화를 비교하고, 목적하는 폴리우레탄 조성물의 제조과정에 영향을 미치는 반응성을 디이소시아네이트와 폴리올의 종류 및 반응물비의 변화에 따른 분자량, 잔존하는 -NCO기 측정 및 적외선 분광법을 통해 연구 검토하였다.

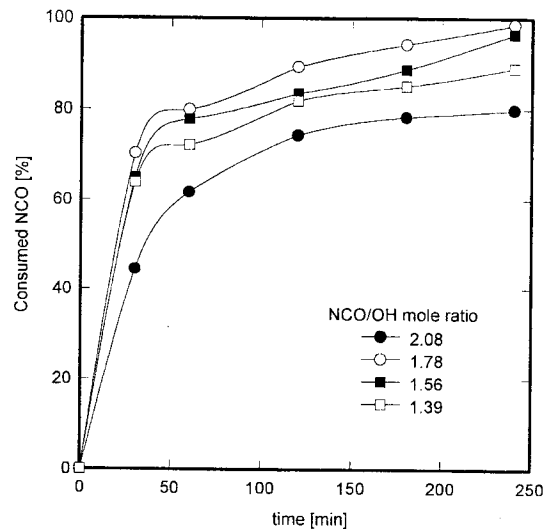


Figure 1. The degree of reaction of NCO [%] with polyol during the reaction.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험재료로 디이소시아네이트인 TDI-80은 미국의 Olin Chem.사 제품, MDI는 일본 폴리우레탄 주식회사의 제품을 사용하였고, 폴리올 중 GP-5000, PPG-2000 및 PTMG-2000은 (주) 한국 포리올사의 제품, 그리고 PTMG-1000은 미국의 Quaker Oats사의 제품을 사용하였다.

DBA (Di-n-butylamine)는 독일 Riedel-de Haën사의 제품, toluene 및 tetrahydrofuran (THF)는 일본 Junsei Chemical사의 제품이며, 1N HCl, acetone, ethanol은 일본 Shinyo 순정 화학의 제품, dibutyltin dilaurate (DBTL)는 미국 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

2.2. 방법

실험장치는 승온장치인 맨틀히터, 환류냉각기, 교반기, 질소투입 장치 및 반응온도 조절장치로 이루어진 1,000 mL 4-necked kettle 을 사용하였다. 실험은 Table 1에 따라 디이소시아네이트 (MDI, TDI) 2.5 mole에 0.2 mole의 triol (GP-5000)을 가하여 교반하면서 반응온도 (60 °C)까지 승온시킨다. 반응기내의 반응물질이 각각의 반응온도에 이르르면 1~1.6 mole의 diol (PTMG 1000, PTMG 2000 및 PPG 2000)과 톨루엔 (20 wt %)를 함께 첨가한 뒤 150 rpm의 교반속도로 4시간 동안 합성한다. 반응 도중에 반응기 내부가 혐기화 되도록 계속적으로 질소가스를 투입하며 반응중 일어나는 발열

Table 2. Analysis Results of Prepolymer Synthesized with Diisocyanate and Polyol

Items	Prepolymer										
	PRE-1	PRE-2	PRE-3	PRE-4	PRE-5	PRE-6	PRE-7	PRE-8	PRE-9	PRE-10	PRE-11
Molecular weight (\bar{M}_w)	132,909	16,796	41,647	192,277	97,752	23,722	12,812	9,273	12,124	14,710	20,306
Residue -NCO	2.669	2.899	2.725	2.501	3.213	2.794	3.114	3.347	2.121	1.634	1.417
Consumed -NCO [%]	80.20	78.34	81.50	87.30	57.40	82.50	65.70	79.90	98.60	96.50	89.00

반응으로 반응 내부온도가 급격히 상승되지 않도록 반응온도를 조절한다. 처음 30분 간격으로 2번, 그 후 반응 매시간마다 반응물을 시료로 채취하여 미반응 -NCO기와 반응시켜 남아있는 아민기를 역 적정함으로써 미반응 -NCO기의 함량을 구한다.

2.3. 폴리우레탄 프리폴리머의 분석

2.3.1. 미반응 -NCO잔기의 농도측정

합성한 프리폴리머의 미반응 -NCO기의 농도측정은 매시간 프리폴리머 2.50 g의 시료를 채취하여 20 g의 THF에 용해시킨 후, DBA용액 (28 v/v %) 10 mL를 가하여 미반응 -NCO기와 반응시켜 남아있는 아민기를 역 적정함으로써 미반응 -NCO기의 함량을 구한다.

적정한 미반응 -NCO기의 함량은 다음의 식으로 구하였다.

$$\%NCO = \frac{(V_0 - V) \cdot N_{HCl} \times 4.202}{S.W}$$

V_0 : 공백시험에 사용된 염산의 부피 (mL)

V : 시료적정에 사용된 염산의 부피 (mL)

N_{HCl} : 염산의 규정농도

S.W : 시료의 무게 (g)

여기서, 적정에 사용된 DBA용액은 DBA원액 167 mL에 THF 600 mL를 섞어 사용하였다.

2.3.2. 적외선 분광 분석

합성된 프리폴리머들의 구조를 확인하기 위하여 적외선 분광분석기 (FT-IR)에 의한 분석을 실시하였다. 분석에 사용된 시료는 아세트, 에탄올 및 톨루엔의 혼합용매에 1:1로 희석되어 분석용 셀에 필립상으로 도포한 뒤, 25 °C의 온도와 60%의 상대습도에서 Perkin Elmer사 (U.S.A)의 적외선 분광기 (모델명 : Spectrum 2000)로 스펙트럼을 측정하였다.

2.3.3. 분자량 측정

합성된 프리폴리머의 중합도를 확인하기 위해 분자량을 측정하였다. 분자량 측정에는 미국 Waters사제 746 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 이용하였다. GPC실험의 측정조건은 이동상으로 (THF), 유속 1.0 mL/min, 온도 45 °C이며 칼럼은 10^3 Å과 10^4 Å을 사용하였다. 분자량 보정은 폴리스티렌 표준품 (Waters Associates)을 이용하였다.

2.3.4. 접착인장 강도의 측정(6, 20)

경질 PVC판에 Table 2와 같이 각각의 프리폴리머에 의해 제조된 조성물을 도포한 후, 접착 경화시킨 PVC판 양끝을 인장강도 측정 장치에 물리고 시편이 끊어지는 최대 하중을 kgf/cm²로 측정하였다. 접착인장 강도의 측정 장치는 미국 Instron사의 만능재료 시험기를 사용하였다. 측정기의 인장속도는 180° 방향으로 10 mm/min의 속도로 인장하였고, 측정된 최대하중은 아래와 같이 kg/cm²의 측정단위로 환산된다.

$$T_s = \frac{P}{A}$$

T_s : 접착인장 강도 (kgf/cm²)

P : 최대하중 (kgf)

A : 접착면적 (cm²)

2.3.5. 토오크 강도의 측정(21)

디이소시아네이트와 폴리올의 종류에 따른 여러가지 형태의 프리폴리머의 토오크 강도를 측정하기 위해 3/8 인치 보울트와 너트를 사용하여 최대 토오크를 측정하였다. 측정에 사용된 토오크 렌치는 Tohnichi (Japan)-120DB이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 프리폴리머 제조시 반응성의 비교

3.1.1. 몰비에 따른 반응성

Figure 1은 디이소시아네이트인 TDI(-80)과 triol인 GP-5000의 몰수를 고정하고 diol인 PTMG-1000 및 PPG-2000의 양을 조정하여 반응 [NCO]/[OH] 몰비를 변화시키면서 전체 4시간 반응과정에서 소비되는 -NCO%를 나타내었다. 반응 1시간에서 [NCO]/[OH] 몰비가 1.39, 1.56, 1.78일 경우 소모된 -NCO%는 각각 63.9, 64.9, 70.3%이었으며, 몰비가 2.08일 경우 44.5%로 비교적 초기 반응성이 낮게 나타났다. 최종 반응시간 4시간 후 몰비가 1.78일 때 98.6%, 1.56에서 96.5%, 1.39에서 89.0%로 나타났으며, 초기 반응성이 낮은 2.08에서는 소비된 -NCO%는 79.9%까지 진행되었다. 따라서 반응 후 잔존할 수 있는 -NCO기 양의 이론값에 접근하는 반응은 [NCO]/[OH] 몰 비가 1.78에서 최대값을 나타내었으며, 1.56, 1.39, 2.08순이었다. 소비되는 -NCO%의 변화를 반응성을 기준으로 하였을 때, [NCO]/[OH] 몰 비는 1.78이 비교적 우수하였다.

3.1.2. 디이소시아네이트 상호조합별 반응성

반응성이 비교적 우수한 몰비 1.78을 사용하여 디이소시아네이트 종류에 따른 반응 경향을 조사하였다. Figure 2와 같이 반응 초기에는 디이소시아네이트에 따라 소비된 NCO% 변화 과정을 통해 TDI > TDI + MDI > MDI순으로 중합 반응성의 차이를 나타내었다. 하지만 반응시간이 3시간 경과한 후 잔존하는 -NCO기의 이론값에 접근하는 경향은 이소시아네이트 종류에 따른 차이는 없었다. 실험에 사용한 MDI는 직쇄상 polymeric-MDI로 TDI(-80)에 비교하여 초기 중합 반응성은 떨어지지만, TDI(-80)의 경우도 반응이 계속 진행됨에 따라 methyl기의 영향에 따른 입체 장애를 갖으므로 전체 중합 반응성은 디이소시아네이트 종류에는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

3.1.3. 폴리올 종류별 반응성

폴리올 분자량에 따른 영향을 배제하기 위해 PTMG-2000, PPG-2000을 사용하면서 폴리올 종류에 따른 반응성 비교가 용이한 [NCO]/[OH] 몰비인 2.08/1을 선택 실험하여 이소시아네이트와 폴

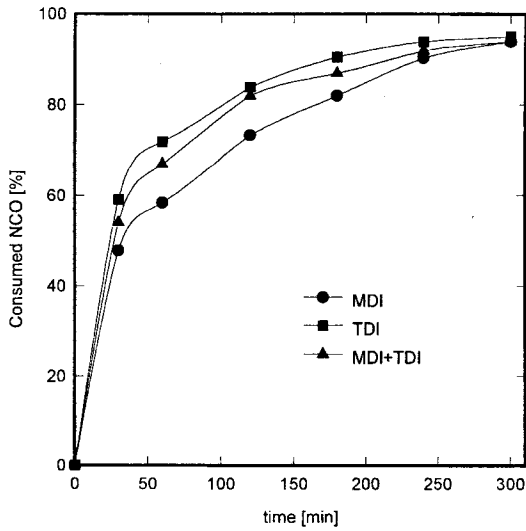


Figure 2. Effect of isocyanate system on consumed NCO [%]. ([NCO]/[OH] mole ratio = 1.78/1).

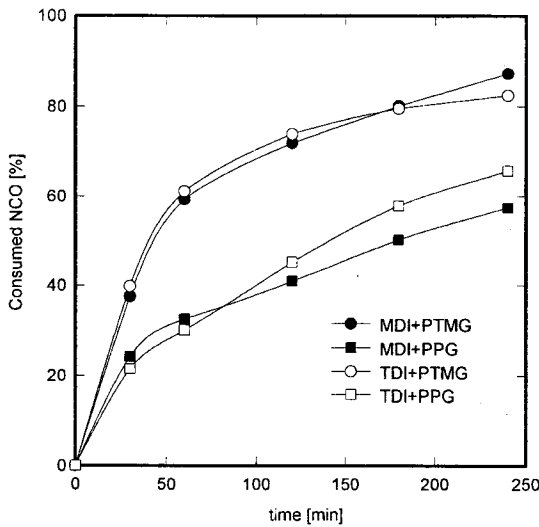


Figure 3. The degree of reaction of NCO [%] with diisocyanate and polyol during the reaction. ([NCO]/[OH] mole ratio = 2.08/1)

리올의 종류에 따라 소모되는 NCO기의 변화를 Figure 3에 나타내었다. PPG계에서의 반응보다 PTMG계에서의 반응성이 더 높음을 알 수 있고, 중합의 반응성은 디이소시아네이트 종류에 따른 영향보다는 폴리올의 종류에 의한 영향이 크다는 것을 확인하였다.

3.2. 프리폴리머의 IR 스펙트럼 분석 및 분자량 측정

3.2.1. 프리폴리머의 IR 스펙트럼 분석

디이소시아네이트 종류에 따른 반응에서 수소결합을 하는 우레탄 형성 정도 및 잔존하는 -NCO기를 IR 스펙트럼을 통해 고찰하였다. 일반적으로 폴리우레탄 내의 수소결합은 양성자 주계인 우레탄기의 NH와 전자주계인 에스테르인 C=O, 우레탄의 C=O 및 에테르의 -O- 등과 이루어진 결합이다.

수소결합에 관여하는 NH기는 3300 cm⁻¹ 및 3400 cm⁻¹ 부근에서 관찰할 수 있는데, Figure 4를 통해 3300 cm⁻¹ 부근에서 약간의 날

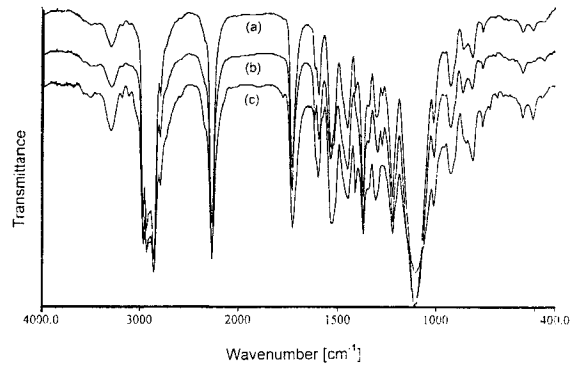


Figure 4. Spectra of prepolymers from different isocyanate system: (a) TDI; (b) TDI + MDI; (c) MDI.

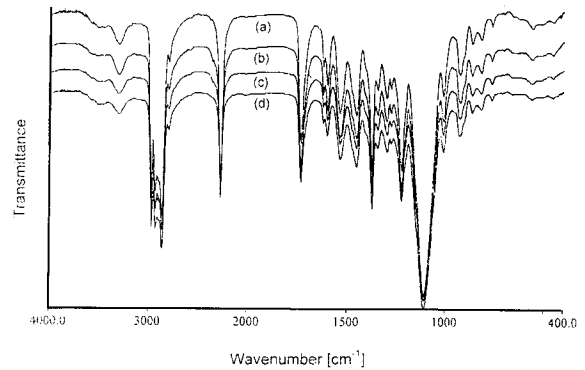


Figure 5. Spectra of prepolymers of different [NCO]/[OH] mole ratio: (a) 2.08/1; (b) 1.78/1; (c) 1.56/1; (d) 1.39/1.

카로운 피크가 나타난 것으로 보아 수소결합을 하고 있는 폴리우레탄의 NH기를 확인하였으며, 피크의 세기에 따라 MDI계가 TDI계보다 우레탄 형성의 농도가 높음을 예측할 수 있다.

반면에 1220 cm⁻¹ 부근에서 우레탄 결합의 결과로써 나타나는 -NHCOO-의 진동으로서 판단되는 이소시아네이트와 에테르 폴리올의 결합에 따라 생성되는 1070 cm⁻¹에 나타나는 Aliphatic ether 계에서의 C-O 피크는 MDI계에서 상당히 적게 나타났다. 이 결과로는 MDI계에서 보다 TDI계에서 높은 농도의 우레탄 형성을 알 수 있는데 이는 사용된 이소시아네이트의 구조적인 차이에서 나타난 결과로 예측된다.

NCO기 흡수영역은 2270 cm⁻¹으로 -OH와 반응하여 우레탄을 형성하는데 디이소시아네이트 종류에 따른 잔존 -NCO기의 양은 실험 측정치와 일치하는 TDI계 > MDI + TDI계 > MDI계 순서임을 알 수 있었다. 반응초기로부터 1시간 동안 폴리올의 -OH기와 -NCO기의 우레탄 형성이 빠르게 진행되며, 1시간 이후에는 우레탄 형성 과정이 완만히 진행되고, 종결 반응시간에 도달하였을 때 2차적인 반응으로 잔존하는 NCO와 일부 우레탄 결합이 알로파네이트를 생성할 수도 있음을 예측할 수 있다.

Figure 5는 TDI계의 프리폴리머를 Table 1의 배합으로 [NCO]/[OH] 몰비를 1.39, 1.56, 1.78, 2.08로 변화시켜 중합시킨 후, IR-스펙트럼을 통해 관찰하였다. [NCO]/[OH] 몰비의 변화에도 불구하고, 전체 IR-스펙트럼의 형태는 깊은 유사성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 2270 cm⁻¹의 잔존하는 -NCO기 피크 깊이는 Table 2의 잔존하는 -NCO기 측정결과와 같이 2.08, 1.78, 1.56, 1.39 순으로 나타났다.

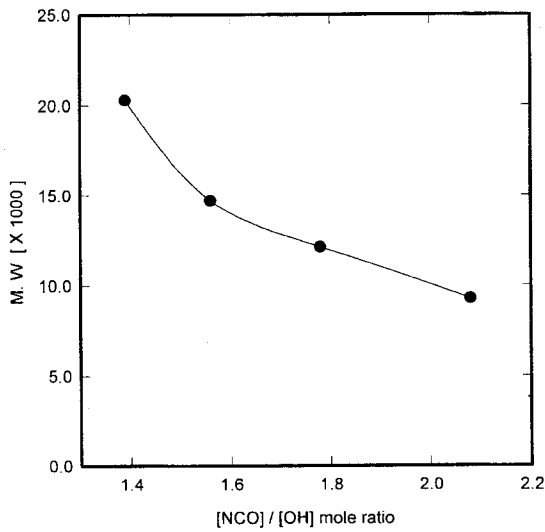


Figure 6. The molecular weight of PU vs. [NCO]/[OH] mole ratio in TDI system.

Table 3. Composition of Compounds (by wt.)

Prepolymer	150.00
DINP	61.50
Diethyl malonate	1.44
CaCO ₃	88.70
Zeolite	2.50
Reolasil	5.10
Carbon	7.60
Bisether	0.55
Toluene	8.80
Total [g]	325.64

3.2.2. 프리폴리머의 분자량 측정

Figure 6에서 [NCO]/[OH]의 몰비에 따른 분자량의 변화를 검토하였다. 이소시아네이트의 성분과 폴리올의 성분의 몰비가 1에 접근할수록, 즉 본 실험과 같이 고정된 이소시아네이트의 몰수에 폴리올 몰수의 증가는 프리폴리머의 분자량을 증가시키고 있고, Figure 5에서 검토한 바와 같이 분자량 증가에 따라 잔존하는 -NCO기의 함량은 감소하였으나 전체 IR-스펙트럼 형태는 깊은 유사성을 지니고 있으므로, 몰비의 변화에 따라 각각의 프리폴리머는 작업환경 조건에 적절한 분자량 조정이 가능함을 알 수 있었다.

3.3. 프리폴리머의 조성 및 경화촉진제 함량변화에 의한 강도 측정

프리폴리머의 원료 조성 변화에 따른 접착력에 대한 영향을 비교하기 위해 Table 3과 같은 조성물 배합으로 제조하였으며, 경화 촉진제의 적정 사용량을 결정하기 위한 실험을 병행하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.3%의 DBTL을 후첨가의 방법으로 기체조된 조성물을 변형시켜 접착인장 강도와 토크 강도를 측정하여 Figure 7, 8, 9에 나타내었다. Figure 7과 8에서 알 수 있는 바와 같이 변형 이전 인장강도 및 토크 강도는 PTMG계에 대하여 TDI에서 43.83 Kg/cm²와 28.1 Kg·cm, MDI에서 33.15 Kg/cm²와 23.8 Kg·cm인 반면 PPG계에 대하여는 TDI에서 9.96 Kg/cm²와 5.2 Kg·cm, MDI에서 6.39 Kg/cm²와 8.8 Kg·cm로서 낮게 나타났다. 그리고, 경화촉진제의 첨가량의 증가에 따라 인장강도는 증가하는 경향을 보이는 반면 토크 강도는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한, Figure 9와 같이

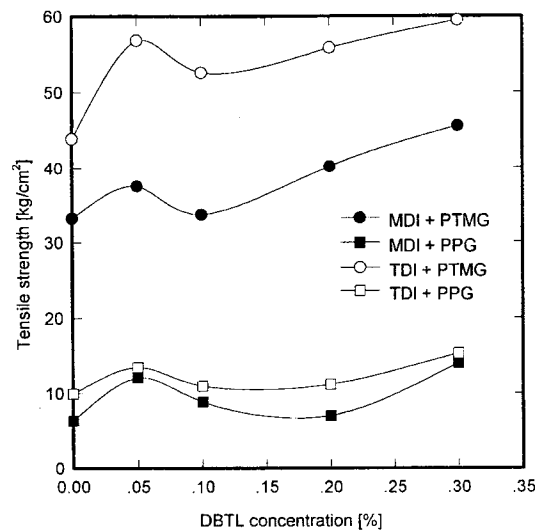


Figure 7. Effect of DBTL on tensile strength of PU based on PTMG and PPG polyol system.

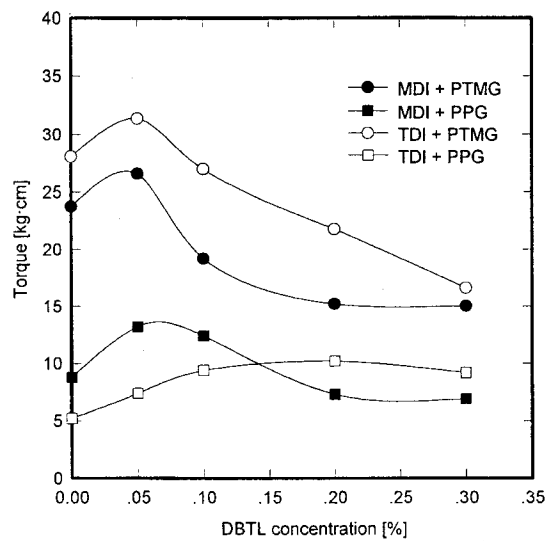


Figure 8. Effect of DBTL on torque strength of PU based on PTMG and PPG polyol system.

PTMG/PPG(1/1)계에 있어서 경화촉진제의 첨가 이전에는 TDI, MDI에서 각각 16.0 Kg/cm², 13.64 Kg/cm²로 TDI를 사용한 프리폴리머의 조성물이 약간 높은 인장 강도를 보이나 경화 촉진제의 첨가에 따라 0.1%일 때 39.84 Kg/cm²와 16.48 Kg/cm²로서 가장 큰 차이를 보여주고 있다. 그러므로 디이소시아네이트로써 TDI를 사용하는 것이 MDI를 사용하는 것보다 높은 인장 강도, 토크 강도를 얻을 수 있으며 경화 촉진제의 양은 0.05~0.1%가 가장 적합함을 알 수 있었다.

4. 결 론

폴리우레탄 접착제와 caulking sealant의 기능성에 영향을 미치는 프리폴리머의 원료 중 폴리올과 이소시아네이트의 선택 및 조성은 조성물의 기계적 물성과 안정성을 결정한다. 본 연구에서는 이러한

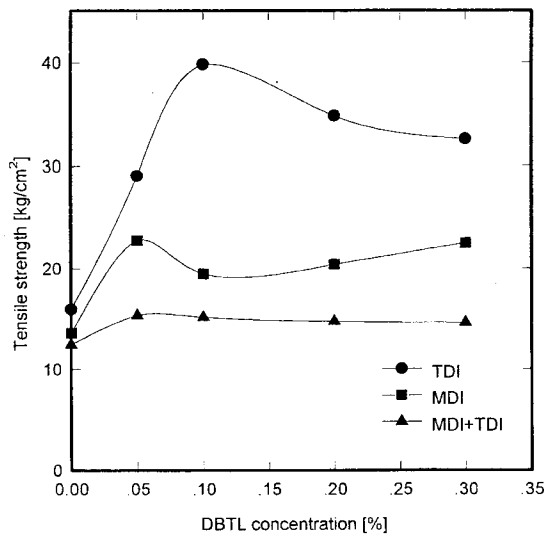


Figure 9. Effect of DBTL on tensile strength of PU based on different isocyanate system.

접착제 및 sealant 제조의 전단계로서 피착제 표면의 습기와 반응하여 경화되는 일액 습기경화형 프리폴리머를 Table 1의 조성으로 제조하여 물성을 비교 검토하였다. 본 실험의 프리폴리머의 제조에서는 방향족 이소시아네이트인 TDI 및 MDI를 사용하였고, 폴리올로서는 내가수분해성 및 저온 물성이 우수한 에테르계의 PTMG와 PPG를 사용하여 [NCO]/[OH] 몰비에 따른 변화를 검토하였다. 그 결과 각각의 프리폴리머는 큰 화학적 구조변화과정을 동반하지 않으면서 적절한 분자량의 조정이 가능함을 알 수 있었다. 그리고 몰비에 따른 반응성을 비교한 결과 [NCO]/[OH] = 1.78/1의 경우가 가장 우수하게 나타났다. 또한, 이소시아네이트와 폴리올의 종류에 따른 반응성 비교에서는 이소시아네이트의 종류에 따른 영향보다 폴리올 종류에 따른 영향이 지배적임을 확인하였고, 각각의 프리폴리머를 사용하여 Table 3으로 제조한 조성물의 인장 강도와 토오크 강도의 측정 결과 가장 적합한 경화촉진제의 양은 0.05~0.1%이었으며, 원료성분인 이소시아네이트로서는 MDI보다 TDI가, 그리고

폴리올로서는 PPG보다는 PTMG를 사용하는 것이 높은 기계적 강도를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

1. 菅林一民, 工業材料, 31, 35(1983).
2. Irving Skeist and C. S. Schollenberger, "Handbook of Adhesive", Van Nostrand Reinhold Co., Inc., New York, 359 (1989).
3. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", McGraw-Hill Co., Inc., New York, 5, 16, 24, 93, 212(1984).
4. 片桐正武, 高分子加工, 33, 35(1984).
5. 木村 聲 · 伊藤健治 · 茂木 晃, 日化協月報, 11, 6(1989).
6. 中尾一宗, 工業材料, 31, 18(1983).
7. 堀口純末, 日本接着協會誌, 17, 13(1981).
8. 本會 調査部, 接着, 35, 21(1991).
9. 余田 亨, 工業材料, 31, 56(1983).
10. 加藤靖男, 工業材料, 31, 43(1983).
11. 網島眞男 · 藤井透 · 飯孝次 · 大久保幸浩 · 田昌宏, 日本接着學會誌, 27, 7(1991).
12. 竹中利雄, 工業材料, 31, 51(1983).
13. 眞田安祥, 接着, 35, 11(1991).
14. 木村 聲, 工業材料, 35, 51(1983).
15. Gunter Oertel and M. Dollhausen, "Polyurethane Handbook", HanserPublishers, Munich, 548(1985).
16. M. Dollhausen and W. Warrach, *Adhesive Age*, Jun., 28 (1982).
17. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers, London and New York, 50(1982).
18. B. P. Thapliyal and R. Chandra, *Polym. Int.*, 24, 7(1991).
19. 金弘在, "폴리우레탄樹脂", 大光書林, 7(1991).
20. 한국공업표준협회, 접착제의 접착강도 시험방법 통칙(KS-M-3718), (1992).
21. 한국공업표준협회, 강제 및 스테인리스 강제 테핑나사의 기계적 성질(KS-B-0251), (1988).