

폴리우레탄 분자구조와 물성과의 관계

韓萬靖* · 權容勳**

*아주공과대학 화학공학과

**송원산업(주) 연구실

(1978년 2월 20일 접수)

The Relationship between Polyurethane Structures and their Physical Properties.

Man Jung Han* and Yong Hoon Kwon**

*Dept. of Chemical Engineering, Ajou Institute of Technology, Suwon, Korea 170

**Song Woun Ind. Co. Ltd. Research Laboratories, PO Box 25, Suwon, Korea 170

(Received February 20, 1978)

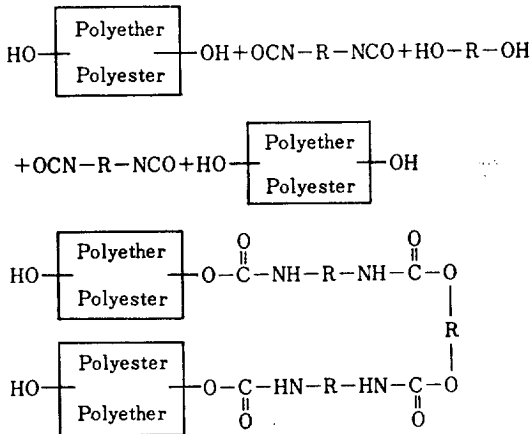
요약 : 폴리에스테르를 사용하고 각종 구성성분을 변화시키면서 합성한 폴리우레탄 탄성체의 물성을 측정하였다. 폴리우레탄 구조에서, 폴리에스테르의 디올성분, 우레탄 합성시의 사슬연장제 및 이소시아네이트의 성분(MDI, TDI)을 변화시키고 우레탄 합성시의 사슬연장제의 량과 이소시아네이트의 두성분 성분비, 폴리에스테르의 분자량등을 변화시켜 각기 물성을 측정하였다. 폴리에스테르중 디올성분의 분자량이 클수록, 사슬연장제의 량이 많아질수록 modulus와 인장강도는 상승하며 신장도는 저하하고 사슬연장제 분자량이 커질수록, 폴리에스테르의 분자량이 높아질수록, 이소시아네이트중 TDI의 량이 많아질수록 modulus와 인장강도는 저하하며 신장도는 상승하였다. 또한 폴리우레탄이 탄성체의 물리적 성질을 가지기 위해서는 분자내에 일정량 이상의 우레탄기를 가져야 한다.

Abstract: The physical properties of polyurethane elastomers depend strongly on the polymer structures, which have many variables, such as the composition of the polyester, chain extender and isocyanate. By increasing the molecular weight of diols in polyester and the content of the chain extender, the modulus and tensile strength were increased, whereas the elongation was decreased. By increasing the ratio of TDI/MDI, the molecular weight of chain extender and of the polyester, the polyurethane showed a low tensile strength and a high elongation. In order to have elastomer properties, polyurethane had to contain urethane groups more than a definite concentration in the polymer chain.

1. 서 론

O. Bayer¹가 1930년대에 우레탄 반응을 이용하여 고분자화합물을 합성한 후에 오늘날에 이르기까지 폴리우레탄은 이론적으로나 공업적으로 급성장을 하여왔다. 폴리우레탄수지를 대별하여 보면 폴리에테르를 구성성분으로 사용한 각종 foam이 단열재료나 쿠션으로 많이 쓰이고 있으며 폴리에스테르를 구성성분으로 사용한 폴리우레탄은 탄성체로서 내열성, 내용제성, 내마모성, 저온특성등이 우수하여 각종 공업재료에 사용될 뿐만 아니라 먼포나 합성섬유포위에 도포하여 의료용, 가방용, 가구용, 신발용등 천연피혁 대용품으로 이용되고 있다.

폴리우레탄을 구성성분으로 나누어 보면 다음과 같다.



폴리에스테르나 폴리에테르의 말단기인 -OH기와 -NCO기가 반응하여 우레탄기를 만들고 사슬연장제로 들어간 디올이 이소시아네이트와 반응하여 다시 우레탄기를 만들어 이 반응이 계속됨으로써 분자량이 큰 폴리우레탄이 형성된다. 이렇게 반응시켜 얻을수 있는 폴리우레탄의 구성성분을 여러가지로 변화시킬수가 있으며 열거하여 보면 다음과 같다.

A. 폴리에스테르

1. 분자량의 크기 (500—4,000)
2. 이염기산성분의 변화(adipic acid, azelaic acid, sebacic acid)
3. 디올의 변화(ethylene glycol, propylene

glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol)

4. 관능기의 수 (2관능기, 3관능기, 4관능기)

B. 이소시아네이트

1. Toluene diisocyanate (T. D. I.)
2. Methylene bis (4,4'-diphenyl diisocyanate) (M. D. I.)
3. Isophorone diisocyanate (I. P. D. I.)
4. Hexamethylene diisocyanate (H. M. D. I.)

C. 사슬연장제

1. Diol (ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol)
2. Diamine (hydrazine, ethylene diamine, MOCA)

위와같은 여러가지를 조합하여 구조를 변화시킬수가 있으며 이 구조에 따라 물성이 각기 달라진다. 폴리에스테르를 이용한 발포용 폴리우레탄에 관하여서는 여러가지 발표된 물성치가 많으나, 합성피혁용으로 폴리에스테르를 이용한 폴리우레탄에 관한 물성치는 아직 발표된 것이 거의 없다.

합성피혁용 폴리우레탄에 많이 쓰이는 구성성분을 선별하여 다음과 같은 조건으로 여러가지 물성을 측정하였다.

1. 폴리에스테르의 분자량 크기와 디올의 변화
2. TDI, MDI 단독 및 배합비의 변화
3. 사슬연장제인 디올 종류와 량의 변화

2. 실험

2.1. 폴리에스테르의 합성

3구 플라스크에 컬럼과 콘덴서를 설치하고 질소를 통과시키면서 디올을 먼저 넣고 온도를 100°C까지 상승시킨 후 아디핀산을 서서히 넣어 주면 디올속에 녹아 들어간다. 다시 반응기의 온도를 150°C로 가열하면 에스테르화 반응이 일어나서 컬럼을 통하여 물이 분리되어 나온다. 에스테르화 반응이 90% 정도 일어난 후에 온도를 천천히 240°C까지 올려 물을 분리해 낸 후에 산가를 측정하여 0.08 이하가 되면 고진공(7 mmHg)을 걸어 남아 있는 수분을 증발시킨

Table I. Characteristics of Polyester

Exp. No.	A. A. ^{a)} (moles)	Diol ^{b)} (moles)	OH Value	Acid Value	M. W.
1	2.12	BD 3.00	187	0.05	600
2	2.34	EG 1.59	280	0.04	600
		BD 1.59			
3	2.65	EG 3.36	160	0.04	700
4	2.39	EG 1.55	160	0.05	700
		BD 1.55			
5	2.69	EG 3.28	132	0.05	850
6	2.78	EG 3.12	75	0.08	1500
7	2.06	HD 2.31	56	0.07	2000
8	2.58	PG 2.83	56	0.07	2000
9	2.82	EG 3.06	55	0.08	2037
10	2.19	DEG 2.44	55	0.07	2037
11	2.38	BD 2.63	56	0.08	2000

a) AA : Adipic acid

b) EG : Ethylene glycol

PG : 1,2-Propanediol

BD : 1,4-Butanediol

HD : 1,6-Hexanediol

DEG : Diethylene glycol

Table II. Characteristics of Polyurethane Solutions

Exp. No.	PE ^{a)}	PE M. W.	Isocyanate	Chain extender	PE/NCO ^{c)} /EX	Viscosity (cps at 25°C)
1	AA ^{b)} +EG	2000	MDI	BD	1/3/2	80,000
2	AA+BD	2000	MDI	BD	1/3/2	75,000
3	AA+EG+BD	700	TDI/MDI=1	EG	1/3/2	73,000
4	AA+EG+BD	700	TDI/MDI=1	BD	1/3/2	78,000
5	AA+EG+BD	600	TDI/MDI=1.8	BD	1/2/1	83,000
6	AA+EG+BD	600	TDI/MDI=1.8	BD	1/3/2	76,000
7	AA+BD	600	TDI/MDI=1	BD	1/3/2	67,000
8	AA+BD	600	TDI/MDI=1.8	BD	1/3/2	70,000
9	AA+EG	850	MDI	BD	1/3/2	75,000
10	AA+EG	1500	MDI	BD	1/3/2	87,000

a) PE : Polyester

b) AA : Adipic acid

c) PE/NCO/EX : Mole ratio of polyester/isocyanate/chain extender

다. 반응 시간은 에스테르에 따라 다르며 8~24 시간 소요된다. 합성한 폴리에스테르는 Karl Fisher 측정기로 수분을 측정하면 $5 \times 10^{-4}\%$ 이하이며 기타 분석치는 Table I 과 같다.

2.2. 폴리우레탄의 합성

3 구 플라스크를 120°C 건조로에서 건조시키고 테시케이타속에서 냉각시킨 후 질소를 통과시키면서 용매 (methyl ethyl keton/dimethyl formamide=7/3)를 넣고 폴리에스테르를 넣어 녹

인 후에 사슬연장제를 넣고 이소시아네이트를 3 등분하여 2시간 간격으로 투입한다. 반응온도는 70~75°C로 유지하면서 계속 교반하며 반응시간은 8~12시간 소요된다. 폴리우레탄 용액의 고형분이 30 %되게 조정하였으며 합성한 폴리우레탄 용액의 물성은 Table II와 같다.

일반적으로 고분자화합물은 어떤 일정한 분자량에 이르기까지 물성은 계속 변화하나 이 한계 분자량을 지나면 물성변화는 대단히 완만해진다. 따라서, Table II에서 보는 바와 같이 점도가 조금씩 차이가 있으나 30% 고형분 폴리우레탄 용액의 점도가 25°C에서 30,000 cps 이상 일 때는 물성의 차이가 거의 없다.

2.3. 필립의 제조 및 물성 측정

폴리우레탄 용액을 Applicator를 이용하여 release paper 위에 약 0.08mm의 두께로 도포한 후 건조로에 넣고 실온에서 120°C까지 1시간에 걸쳐 서서히 온도를 상승시키고 이 온도에서 30분간 건조한 후에 실내에 72시간 방치 후에 필름을 release paper 위에서 분리시킨다. 두께 측정계로 두께를 측정한 후 JIS K-6301 dumb-bell #2에 따라 시편을 짜르고 인장강도계(日本廣製作所製)에 걸어 100%, 200%, 300% modulus, 인장강도, 신장도등을 측정한다. 한가지 폴리우레탄수지에 대하여 시편 5개를 만들어 측정한 후 평균하여 물성치로 삼는다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리에스테르 분자량과 물성의 변화

Figure 1에서 보인 폴리우레탄은 각기 분자량이 다른 poly(ethylene adipate)를 사용하고 폴리에스테르/이소시아네이트/사슬연장제의 몰 비율을 1/3/2로 하고 사슬연장제는 1,4-부탄디올을, 이소시아네이트는 MDI를 사용하여 합성하였다. Figure 1에서 보인바와 같이 폴리우레탄에 사용한 폴리에스테르의 분자량이 1,500이 될 때까지는 modulus와 인장강도는 하강하고 신장도는 상승하지만 분자량 1,500 이상에서는 물성의 변화가 대단히 완만하다. 따라서 폴리우레탄용 폴리에스테르의 분자량은 1,500 이상이면 비

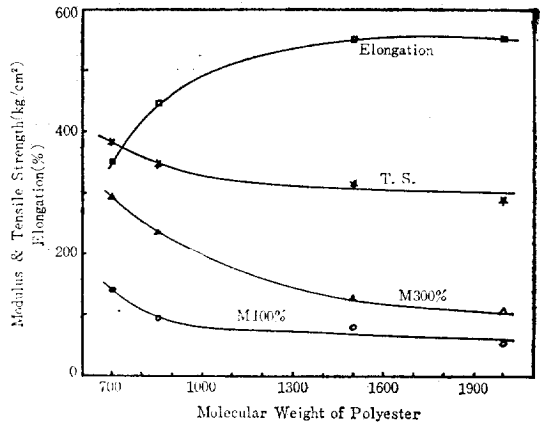


Figure 1. Changes of physical properties as a function of polyester molecular weight. Polyester: poly(ethylene adipate), chain extender: 1,4-butanediol, isocyanate: MDI, mole ratio of polyester/isocyanate/chain extender=1/3/2.

슷한 물성치를 가진다.

폴리우레탄의 물성은 우레탄기 사이의 수소결합과 에스테르기 사이의 결정성에 의하여 좌우됨으로 폴리우레탄 합성시 폴리에스테르, 이소시아네이트, 사슬연장제의 몰비율을 일정하게 했을 때는 폴리에스테르의 분자량이 작아지면 상대적으로 폴리우레탄 분자내에 우레탄기의 농도가 높아지기 때문에 modulus나 인장강도가 상승하게 되고 신장도는 낮아지게 된다.

Bunn²에 의하면 폴리에스테르인 poly(ethylene adipate)의 분자량이 2,000인 것을 사용하여 폴리우레탄을 합성하면 가장 좋은 물성을 얻을 수 있다고 보고 하고 있으나 폴리에스테르 분자량 1,500에서도 거의 같은 물성을 얻을 수 있다는 것이 이 실험에서 판명되었다.

최근에 와서 최종 제품인 인조 피혁의 감각적인 성질을 향상하기 위하여 폴리에스테르의 분자량이 1,000 이하인 것을 많이 사용하고 있으며 이때는 tacky 성이 적어지고 dry touch 한 제품을 얻을 수 있다. Figure 1을 활용하면 분자량이 1,000 이하인 폴리에스테르를 사용해도 사슬연장제나 이소시아네이트의 양이나 성분은

Table III. Physical Properties of Polyurethane as influenced by Diol in Polyester

Diols in polyester	No. of carbon	Modulus (Kg/Cm ²)		Tensile strength (Kg/Cm ²)	Elongation (%)
		100%	300%		
EG	2	35.7	81.6	408	550
PG	(3)	28.6	51.0	340	670
BD	4	41.5	129.3	442	475
DEG	(4)	29.3	55.0	360	700
HD	6	37.4	142.0	440	510

변화시키면 분자량 2,000 짜리를 사용했을 때와 거의 같은 물성의 폴리우레탄을 합성할 수 있다. 그러나 분자량이 3,000 이상이면 물성 저하가 심하며 탄성체용으로도 부적당하다.

3.2. 폴리에스테르중의 디올 성분의 변화

폴리에스테르 합성시 구성성분인 디올의 성분을 변화시키고 분자량은 2,000 으로 고정하여 얻은 폴리에스테르를 사용하여 폴리에스테르/MDI/1,4-부탄디올의 몰비를 1/3/2로 하여 폴리우레탄을 합성하고, 그 물성치를 Table III, Figure 2에 옮겼다.

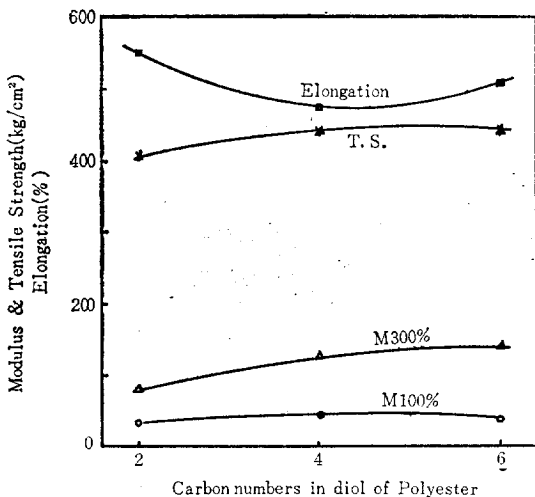


Figure 2. Changes of physical properties as a function of carbon numbers in diol component of the polyester. MW of polyester=2000, chain extender: 1,4-butanediol, isocyanate: MDI, mole ratio of polyester/isocyanate/chain extender=1/3/2.

Figure 2에서 보는 바와 같이 디올중에 탄소 원자가 2, 4, 6개 들어 있는 폴리에스테르를 이용한 폴리우레탄의 물성변화는 규칙적으로 변화하지만 분지가 있는 1,2-프로판디올이나 에테르기를 가진 디에틸렌글리콜이 들어있는 폴리우레탄의 물성은 불규칙하게 변한다. 디에틸렌글리콜에 들어있는 에테르기는 C-C 결합보다 molar cohesive energy²가 높기 때문에 분자간 인력은 높여주지만 자유로이 회전할 수 있기 때문에 탄성체의 물성을 flexible, elastic, soft하게 하여주는 성질이 있다.

Table III에서 보는 바와 같이 디에틸렌글리콜이 들어간 폴리우레탄을 보면 신장도는 가장 높고, modulus와 인장강도는 매우 낮다.

1,2-프로판디올에는 메틸기가 분지되어 기하학적인 fit를 방해하여 불규칙한 배열을 유발하고 결정화 되는 것을 억제하기 때문에 1,2-프로판디올이 들어간 폴리우레탄물성은 분지가 들어 있지 않은 에틸렌글리콜, 부탄디올, 헥산디올등이 들어 있는 폴리우레탄보다 modulus나 인장강도는 낮고 신장도는 커진다.

폴리에스테르의 성분 디올중에 탄소수가 2, 4, 6이 들어있는 폴리우레탄의 인장강도는 탄소 2개가 들어있는 poly(ethylene adipate)를 base로 한 폴리우레탄이 1,4-부탄디올이나 1,6-헥산디올이 들어 있는 것보다 인장강도가 나빠며, 그 이유는 1,4-부탄디올이나 1,6-헥산디올이 들어 있는 폴리에스테르는 fit가 맞기 때문에 폴리에스테르중에서 결정성이 증가하여 modulus나 인장강도를 높여주나 신장도는 떨어진다. 1,4-부탄디올이나 1,6-헥산디올이 들어있는 폴리우레탄의 인장강도는 비슷하기 때문에 1,4-부탄디올을

Table IV. Physical Properties of Polyurethane as influenced by Diol in Chain Extender

Diols in chain extender	No. of carbon	modulus 100% (Kg/Cm ²)	300% (Kg/Cm ²)	Tensile strength (Kg/Cm ²)	Elongation (%)
EG	2	171	426	520	350
PG	(2)	181	355	397	350
NPG ^{a)}	(3)	119	279	401	400
BD	4	70	213	416	400
DEG	(4)	38	119	278	450
HD	6	44	131	412	450

a) NPG: Neopentyl glycol

사용하는 것이 경제적이다.

3.3. 사슬연장제로서의 디올의 변화

Poly(ethylene butylene adipate)의 폴리에스테르분자량 700인 것을 사용하며 이소시아네이트는 TDI와 MDI를 쓰고 (몰비 1:1) 사슬연장제로서 여러가지 디올을 사용하며 폴리에스테르/이소시아네이트/사슬연장제=1/3/2로 하여 폴리우레탄을 합성하였다(Table II).

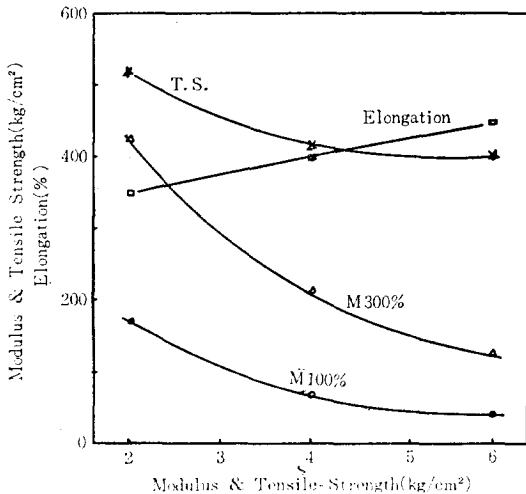


Figure 3. Changes of physical properties vs. numbers of carbon in chain extender. Polyester: poly(ethylene butylene adipate) MW=700, isocyanate: TDI/MDI=1, mole ratio of polyester/isocyanate/chain extender=1/3/2.

합성된 폴리우레탄의 물성을 측정하여 Figure 3, Table IV에 나타내었다.

1,2-프로판디올이나 디에틸렌글리콜을 사용할 때는 사슬연장제에 들어 있는 탄소수와는 무관하게 물성이 불규칙한 변화를 하는데 이것은 폴리에스테르중의 디올을 변화시킬 때와 마찬가지로 (3-1항 참조) 1,2-프로판디올중의 메틸기의 분지와 디에틸렌글리콜중의 에테르결합 등에 의한 orientation의 불규칙성 때문으로 보인다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 사슬연장제중에 있는 탄소수가 많아질수록 modulus와 인장강도는 감소하며 신장도는 증가하여 간다. 사슬연장제에 들어있는 탄소수가 작아질수록 우레탄결합에 의한 분자간 인력이 커져 강인한 hard block을 형성하기 때문이다.

3.4. 이소시아네이트 성분의 변화

합성피혁의 각종 성질의 변화를 위하여 폴리우레탄 합성시 MDI나 TDI를 단독으로 사용하지 않고 일정비율로 혼합하여 사용하는 경우가 있다. 이 두가지의 사용 비율에 따른 변화를 관찰하기 위하여 poly(butylene adipate) 분자량 600인 폴리에스테르와 사슬연장제로 1,4-부탄디올을 사용하고 이소시아네이트는 TDI와 MDI를 각종 비율로 혼합하여 폴리우레탄을 합성하고 그 물성을 Figure 4에 나타내었다.

일반적으로 폴리머의 구성단위중에 자유회전이 억제되고 고정된 구조를 가지고 있으면 강도는 높아지며 신장도나 용해도는 저하한다. 또한 구성단위중에 대칭구조를 가지면 modulus와 인

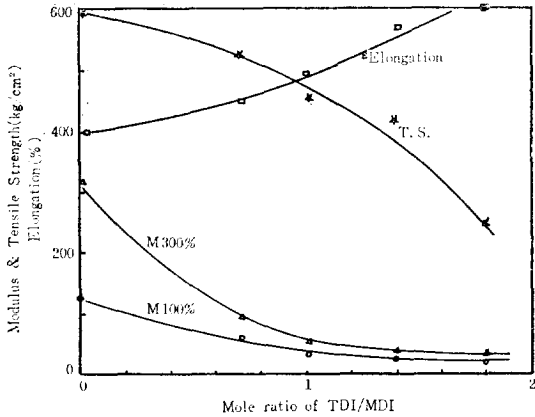


Figure 4. Changes of physical properties as a function of isocyanate mole ratio (TDI/MDI). Polyester: poly(butylene adipate) MW=600, chain extender: 1,4-butanediol, mole ratio of polyester/isocyanate/chain extender=1/3/2.

장강도를 높이는 반면에 신장도는 저하시키며 알킬기의 분지가 있으면 이와 반대의 현상이 일어난다³. MDI는 대칭구조이며 TDI는 메틸기의 분지가 있기 때문에 Figure 4에서 보는 바와 같이 MDI의 몰비가 높을수록 modulus와 인장 강도는 높아지고 신장도는 낮아진다. TDI의 몰비율이 높아질수록 반대현상이 일어난다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 이소시아네이트인 MDI/TDI의 몰비율을 변화하여 갈때 직선상으로 변하지 않으며 TDI/MDI=1 이상일때 modulus 변화는 거의 일어나지 않으나 인장강도와 신장도는 많은 변화를 한다는 것을 알 수 있다.

3.5. 사슬연장제 량의 변화

Poly(ethylene butylene adipate) 분자량 600, 이소시아네이트로서 TDI/MDI=1.8로 고정하고 사슬연장제 1,4-부탄디올의 량을 변화시켜가면서 폴리우레탄을 합성한후 그들의 물성을 측정하여 Figure 5에 나타내었다.

사슬연장제의 량을 증가시키면 이에 따라 이

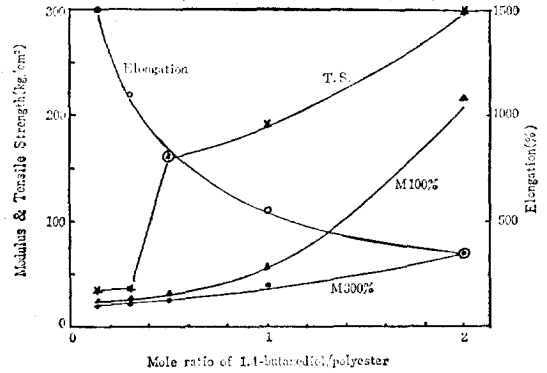


Figure 5. Changes of physical properties vs. mole ratio of chain extender/polyester. Polyester: poly(ethylene butylene adipate) MW=600, Chain extender: 1,4-butanediol, Isocyanate: TDI/MDI=1.8.

소시아네이트의 량도 증가하며 결과적으로 폴리머분자내에 hard block인 우레탄기의 농도가 많아진다. 따라서 modulus와 인장강도는 증가하게 되고 신장도는 감소하게 된다. Figure 5에서 보는 바와 같이 modulus와 신장도는 규칙적으로 변화하지만 인장강도는 BD/PE=0.5 이하일때는 아주 낮은 물성치를 나타내다가 0.5 이상이 되면 갑자기 상승하여 규칙적으로 변하여 간다. 따라서 폴리우레탄이 바라는 물리적성질을 발휘하기 위하여서는 폴리머 분자내에 일정량 이상의 우레탄결합이 있어야 한다는 것을 알 수 있다. 사용하는 폴리에스테르의 분자량과 종류에 따라 차이가 있었으며 poly(ethylene butylene adipate) 분자량 600을 사용하여 폴리우레탄을 합성할 때는 사슬연장제/폴리에스테르의 몰비가 0.5 이상일 때만이 폴리우레탄성질을 나타내는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

어떤 일정한 물리적성질을 가진 폴리우레탄 탄성체를 합성할때 다음과 같은 일반적인 법칙을 이용하여 분자구조를 design할 수 있다.

1) 폴리에스테르폴리우레탄에서 폴리에스테르의 분자량 500~3000까지를 사용했을때 modulus

와 인장강도는 거의 서로 비례하나 신장도는 이들과 반비례한다.

2) 폴리우레탄에 사용하는 폴리에스테르의 분자량이 1,500 이하일때는 modulus, 인장강도, 신장도가 급변하나 이 분자량을 넘어서 3,000까지는 거의 변화가 없다.

3) 폴리우레탄용 폴리에스테르중이나 사슬연장제중의 디올성분은 메틸기의 분지나 에테르결합이 없을 때는 규칙적으로 물리적 성질이 변화하나, 있을때는 독특한 물리적 성질을 나타낸다.

4) 폴리우레탄용 이소시아네이트중에 TDI의

비율이 높아지면 인장강도는 저하하나 용해성은 높아진다.

5) 폴리우레탄중에 우레탄기의 농도가 높아질수록 인장강도는 상승한다.

인 용 문 헌

- 1) J. H. Saunders and K. C. Frisch Polyurethanes, Chemistry and Technology, Interscience Publisher, N. Y. N. Y. (1962).
- 2) C. W. Bunn, *J. Polymer Sci.*, **16** 323 (1955).