

PTMEG를 이용한 폴리우레탄 탄성체에서 Free TDI가 물성에 미치는 영향

김 중 수[†] · 박 영 세 · 고 재 유 · 김 병 철

동양화학공업(주) 중앙연구소

(1997년 4월 10일 접수)

The Effects of Free TDI on Properties of PTMEG Based Polyurethane Cast Elastomers

Jong-Soo Kim[†], Young-Sea Park, Jae-You Ko, and Byeong-Cheol Kim

R & D Center, Oriental Chemical Industries Ltd., Incheon 587-102, Korea

(Received April 10, 1997)

요약: PTMEG와 TDI를 이용하여 합성한 폴리우레탄 prepolymer에서 thin film evaporator를 사용하여 미반응 free TDI 함량을 감소시켰으며 free TDI의 함량에 따른 prepolymer와 탄성체의 특성이 조사되었다. Prepolymer의 특성에서 free TDI의 함량이 감소함에 따라 점도는 증가하였고, gel time은 지연되었다. Free TDI의 함량에 따른 PU 탄성체의 특성변화는 hard segment 함량의 변화에 따른 것으로 나타났다. 또한 PTMEG의 분자량분포가 여러 PTMEG를 혼합하여 체계적으로 변화되었다. 같은 수평균 분자량을 가지는 PTMEG의 분자량분포가 넓을수록 prepolymer의 점도는 증가하였다. 또한 폴리올의 분자량분포가 넓을수록 탄성체의 경도와 hysteresis는 증가하였고 내마모성은 향상되었다.

ABSTRACT: Free toluene diisocyanate(TDI) contents of the prepolymers based on polytetramethylene ether glycol (PTMEG) and TDI were reduced employing thin film evaporator. Characteristics of the prepolymers and polyurethane (PU) elastomers depending on free TDI contents were investigated. It was found that decreasing free TDI content of the prepolymers, viscosities of the prepolymers increased and gel time was delayed. Property changes of polyurethane elastomers depending on free TDI content were attributed to change of hard segment contents of polyurethane elastomers. Molecular weight distribution of PTMEG was also varied systematically using mixture of various PTMEG. We found that viscosities of the prepolymers increase with increasing polydispersity index of PTMEG for the same $\bar{M}_n$. Hardness and hysteresis of polyurethane elastomers increased with increasing polydispersity index of polyols for polyurethane prepolymers, and abrasion resistance was improved.

Keywords: polyurethane, TDI, PTMEG, free TDI, polydispersity index.

서 론

폴리우레탄 (PU) 탄성체는 폴리올 (polyol)로 구성되는 유연쇄 분절 (soft segment)과 diisocyanate와 경화제 (curative)로 구성되는 강성 분절 (hard segment)이 교대로 이루어진 일종의 블록 공중합체 (block copolymer)이다. 폴리올, diisocyanate의 종류, 경화제의 형태, 가공조건, 첨가제 등에 따라 물성

의 조절이 용이하여 폴리우레탄은 지난 반세기 동안 가장 널리 사용되는 고분자 종류의 하나이다. 폴리우레탄은 블록 (block) 구조 및 강성 분절의 수소결합 (hydrogen bonding)에 기인하여 우수한 기계적 성질, 저온성질, 내충격성, 내마모성 등 다양한 물성을 나타낸다. 특히 다른 고분자들에 비해 우수한 내마모성 및 낮은 마찰계수를 나타냄으로 산업용 tire, roll, wheel 등 동력학적인 응용분야에 널리 사용된다.¹

주형 폴리우레탄 탄성체 제조원료 가운데 TDI (toluene diisocyanate)는 MDI (4,4'-diphenyl methane diisocyanate)와 더불어 경제성, 우수한 물성 등으로 인하여 가장 널리 사용되는 diisocyanate 중의 하나이다.

모든 TDI-based PU prepolymer는 항상 미반응 TDI를 함유하고 있는데, 미반응 TDI의 분자량은 PU prepolymer의 분자량에 비하여 비교적 작아 free TDI는 저농도에서도 큰 물분율을 가지게 된다. 이러한 미반응 TDI는 TDI prepolymer의 사용과 응용의 제약이 되었다. 최근에 PU prepolymer 중의 미반응 TDI의 함량을 0.1 wt% 이하로 줄인 low free TDI prepolymer는 많은 연구자들에게 큰 관심의 대상이 되고 있다.² PU prepolymer 내의 free TDI를 제거하는 방법에는 일반적으로 thin film evaporator, molecular sieve, co-distillation 등을 이용하는 방법이 알려져 있다.³⁻⁵

Low free TDI prepolymer는 작업자들의 작업환경 개선, 가공성의 향상 및 최종 생산품의 우수한 기계적 성질 등 많은 이점이 있는 것으로 알려져 있다.⁶ 따라서 현재의 추세는 PU prepolymer 내에 free TDI가 거의 존재하지 않는 low free TDI prepolymer 개발에 초점이 맞추어지고 있는 실정이다.

Demarest 등은 70A durometer에서 95A durometer에 이르는 영역의 PTMEG계 폴리우레탄 탄성체에서 resilience와 $\tan \delta$ 값과의 상관관계에 관하여 연구하였다.⁷ 이 연구에 따르면 탄성이 높은 폴리우레탄 탄성체인 경우 외부 충격에 의한 내부에너지 소모가 작아 내부 heat build-up이 작기 때문에 내마모성에 유리한 것으로 나타났다. 또한 이들은 실리카/물 혼합물 중에서 폴리우레탄 탄성체의 내마모성에 관하여도 연구하였다.⁸

본 연구에서는 PU 탄성체 제조시 free TDI 함량의 변화에 따른 탄성체의 물성변화를 실험적으로 조사하였다. 한편 폴리올의 분자량 특성에 따른 차이도 조사함으로써 주형 폴리우레탄 탄성체의 성능향상을 검토하였다.

실 험

Polytetramethylene ether glycol (PTMEG)은 분

Table 1. Properties of PTMEG for Polyurethane Prepolymers

sample code	manufacturer	blend components	number average molecular weight	polydispersity index
P-650	DuPont	-	650(680)*	1.80
P-800	-	650/1000	800(850)	1.71
P-1000	Hodogaya	-	1000(1060)	1.56
P-1200	-	1000/2000	1200(1240)	1.69
P-1500	-	1000/2000	1500(1460)	1.73
P-1000(A)	-	650/2000	1000(1020)	2.28
P-1000(B)	-	650/2000	1000(1030)	2.63

* Values in () were obtained by GPC.

자량이 650, 1000, 2000, 3000인 것들을 사용하였으며, 사용 전 80 °C, 진공 하에서 8시간 건조하였다. 본 실험에 사용된 PTMEG의 성질은 Table 1과 같다.

Toluene diisocyanate (TDI)는 동양화학공업(주)의 2,4/2,6 isomer의 비율이 80/20인 제품을 사용하였으며, 경화제로써 사용된 4,4'-methylene bis(*o*-chloroaniline) (MOCA)는 일본 IHARA 제품을 사용하였다.

NCO 말단 prepolymer의 합성은 질소 기류에서 1L, 4구 반응기에 PTMEG를 넣고 50 °C에서 30분간 교반 후 NCO/OH=2/1 (몰비)이 되게 과량의 TDI를 첨가한 다음 발열이 끝나면 80 °C로 승온시켜 약 3시간 정도 반응시킨다. 반응은 0.1 N di-*n*-butylamine 역적정법에 의해 이론 NCO 값에 도달하는 시점을 반응 종말점으로 하였다.

또한 prepolymer 내의 free TDI는 150 °C, 2 mmHg 압력 하에서 thin film evaporator (Shinko Pantec Co., Type 2-03)를 사용하여 제거하였다. Prepolymer의 미반응 free TDI 함량은 high performance liquid chromatography (HPLC)를 이용하여 측정하였다.⁹

Prepolymer의 점도는 Haake viscometer, SV-2 sensor를 사용하여 shear rate 10/sec 영역에서 측정하였으며, pot life는 Brookfield viscometer (RV-7, 3 RPM)로 80 °C에서 측정하였다.

NCO 말단 prepolymer는 진공으로 기포를 제거한 후 120 °C에서 녹여진 MOCA와 혼합하였으며 이때 NCO/NH₂의 비율은 모두 1.05로 하였다. 이 혼합물을 100 °C에서 미리 예열된 mold에 부었다. 1시간 동안 경화시킨 후 이형을 한 다음 100 °C에서 16시

Table 2. Test Method and Instruments

properties	method	instruments	test condition	remark
hardness	ASTM D 2240	hardness tester (Zwick 7206)	- specimen thickness : 6mm	- shore A & D
tensile test	ASTM D 412	universal testing machine(UTM) (Instron 4206)	- crosshead speed : 200 mm/min - specimen : C type	- 100, 300% modulus - tensile strength - elongation at break
tear strength	ASTM D 624	universal testing machine(UTM) (Instron 4206)	- crosshead speed : 200 mm/min - specimen thickness : 3 mm	
hysteresis		universal testing machine (UTM) (Instron 4206)	- crosshead speed:40 mm/min - extension mode	- 40, 80, 120%
resilience	ASTM D 2632	resiliometer (The Shore & MFG SRI-7400)	- specimen thickness:12 mm	
abrasion resistance	ASTM D 4060	taber abrader	- 1000 cycles - Wheels:H-18 - Weight:100 g	- weight loss (mg)
dynamic mechanical test		DMTA (polymer lab.)	- 1 Hz - 4 °C/min - 100 °C ~ 100 °C - tensile mode	- E' , $\tan \delta$

간후 경화시켰으며, sample은 25 °C, 상대습도 50%에서 7일간 보관한 후 시험하였다.

제조된 폴리우레탄 탄성체의 물성측정 방법 및 시험 기기들은 Table 2에 요약하여 나타내었다.

시편의 dynamic mechanical property는 Polymer Lab.의 DMTA를 사용하여 1 Hz, 4 °C/min의 승온속도로 -100 °C ~ 100 °C 까지 tensile mode에서 측정하였다.

본 연구에서 PTMEG 및 이를 이용하여 제조한 prepolymer와 탄성체의 표기로, PE-650에서 숫자는 폴리올의 수평균 분자량이 650인 것을 나타내며 앞의 PE는 free TDI를 제거한 경우를 나타내었다. 또한 P-1000, P-1000(A), P-1000(B)은 폴리올 분자량 분포를 달리한 경우로써 표시하였다.

결과 및 고찰

HPLC를 이용하여 prepolymer의 free TDI 함량을 측정한 결과를 Table 3에 요약하였으며, Fig. 1에는 대표적인 chromatogram을 나타내었다.

Table 3. Free TDI Content of the Prepolymers before and after Evaporation

prepolymers	polyol diisocyanate	P-650	P-800	P-1000	P-1200	P-1500
		TDI-80				
free TDI	before evaporation	0.45	0.34	0.33	0.21	0.18
content(%)	after evaporation	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06

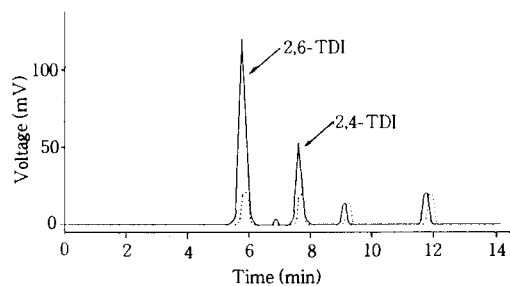


Figure 1. HPLC data of the PU prepolymer based on P-1000 : (—) before evaporation; (.....) after evaporation.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 2,6-TDI isomer는 5.5분, 2,4-TDI isomer는 7.5분 정도에서 관찰되었다.

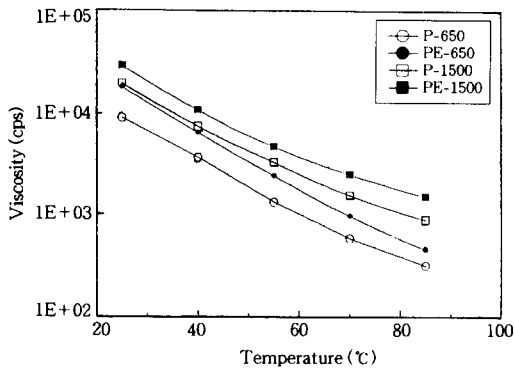


Figure 2. Viscosities of the prepolymers vs. temperature : (○, □) before evaporation; (●, ■) after evaporation.

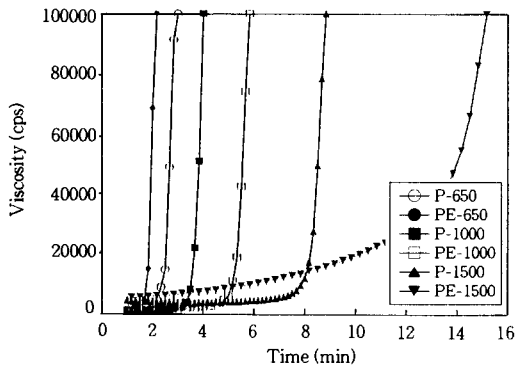


Figure 3. Viscosity changes of the prepolymers during cure at 80 °C : (○, ■, ▲) before evaporation; (●, ■, ▼) after evaporation.

Table 3에 나타난 바와 같이 thin film evaporator 통과 후 prepolymer 중 free TDI 함량의 감소를 확인할 수 있었으며, Fig. 1에서 2,6-TDI의 감소량이 2,4-TDI의 감소량보다 큰 경향이 관찰되었다.

Fig. 2에 합성한 prepolymer의 온도에 따른 점도 변화를 나타내었다. Thin film evaporator를 통과시킨 prepolymer의 경우 점도의 증가가 관찰되었다.

일반적으로 고분자의 점도는 분자량, 온도, 압력, 첨가제 등의 요인에 의하여 영향을 받는다.¹⁰ Free TDI가 제거된 경우 prepolymer 내의 free TDI가 plasticizer의 역할을 못함으로써 점도 상승을 나타낸 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 thin film evaporator를 사용하여 미반응 free TDI를 제거하기 전후의 경화에 따른 점도

Table 4. Gel Time of the Prepolymers

prepolymers	P-650	P-800	P-1000	P-1200	P-1500
gel time before evaporation	2.2	2.7	4.0	6.0	8.8
(min) ^a after evaporation	3.0	4.2	5.8	7.2	15.2

^a The time to reach 1000 poise at 80 °C.

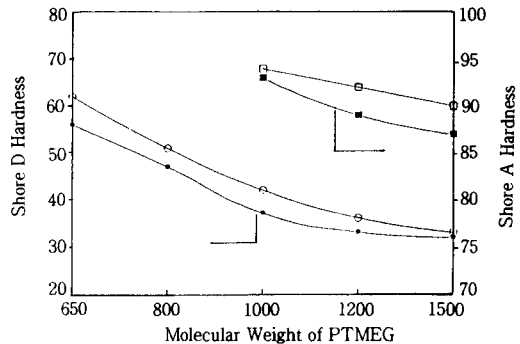


Figure 4. Shore hardness of PU elastomers based on the prepolymers before and after evaporation : (□, ○) before evaporation; (■, ●) after evaporation.

변화를 나타내었다. Free TDI를 제거하였을 경우 경화시간이 느려지는 특성이 관찰되었다. 경화반응에서 free TDI가 제거된 경우는 MOCA의 아민기와 반응할 수 있는 isocyanate기의 감소로 인하여 경화속도가 늦어지는 것으로 판단된다.

Table 4에는 각 prepolymer의 겔화시간 (gel time)을 요약하여 나타내었다.

Fig. 4에 free TDI 제거 전후 PU 탄성체의 shore hardness를 나타내었다.

Free TDI가 제거된 prepolymer로 제조한 탄성체의 경우, hardness 감소가 나타났다. 폴리우레탄 탄성체는 유연쇄 분절과 강성 분절로 구성되며 상호간의 비상용성에 기인하여 서로 상분리된 구조로 이루어진다.¹¹ 이때 유연쇄 분절은 폴리우레탄의 저온성질과 화학약품에의 저항성에 영향을 미치며, 폴리올의 형태와 분자량에 의해 조절된다. 또한 강성 분절은 hardness와 강도에 영향을 미치며, 전체 NCO 함량에 의해 조절이 되어진다.¹² 따라서 prepolymer 내의 free TDI가 제거되었을 경우, 전체적인 NCO 함량은 감소하여 탄성체의 hardness는 감소하게 된다.

본 실험에서 thin film evaporator를 통과하기 전후의 prepolymer로 제조한 폴리우레탄 탄성체의 기

Table 5. Mechanical Properties of PU Elastomers Based on the Prepolymers before and after Evaporation of Free TDI

polyol	P-650	P-800	P-1000	P-1200	P-1500
before evaporation/after evaporation					
100% modulus (MPa)	26.44/22.86	16.63/13.80	11.86/9.22	9.02/6.83	7.09/5.89
300% modulus (MPa)	-/51.99	35.05/24.90	22.60/17.91	15.56/12.28	11.88/10.19
tensile strength (%)	53.18/59.58	44.35/36.57	44.03/35.40	42.17/24.77	43.40/37.59
elongation at break (%)	286/342	370/432	506/536	625/668	850/872
tear strength (N/mm)	112.5/93.19	95.51/119.4	84.62/77.21	83.86/73.84	82.61/71.15
resilience, rebound (%)	46/44	43/44	44/41	46/45	51/49
toughness (MPa)	90.19/111.80	90.39/87.61	111.80/98.81	126.03/121.86	181.63/147.40
abrasion (wt. loss, mg)	-/-	132/-	91/-	62/-	43/-

Table 6. Hysteresis Test Results of PU Elastomers Based on the Prepolymers before and after Evaporation

polyol	P-650	P-800	P-1000	P-1200	P-1500
before evaporation/after evaporation					
hysteresis (%), 40%	65.54/61.01	55.86/55.67	48.07/42.13	44.53/40.33	44.49/41.02
80%	71.87/65.14	58.65/57.69	48.81/41.15	43.89/37.83	41.14/37.14
120%	71.04/63.67	57.10/55.72	46.90/38.56	41.50/34.05	38.77/34.15

계적 물성을 Table 5에 나타내었다.

Prepolymer 내의 미반응 free TDI가 제거된 경우, 인장시험 결과 modulus와 인장강도는 감소하나 신율은 증가하는 경향이 관찰되었다. 다른 기계적 물성의 경우 free TDI의 제거는 별 차이를 가져오지 않는 편이었다. 한편 폴리올의 분자량이 증가할수록 내마모성은 우수한 것으로 나타났다.¹³ Free TDI의 말단 NCO 기는 MOCA의 아민기와 반응하게 되고 free TDI에 의한 segment는 강성 분절을 구성하게 될 것으로 판단된다.¹⁴ 또한 free TDI는 우레아 결합과 반응하여 biuret 결합을 이루어 화학적 가교결합을 이루게 된다. Free TDI에 의한 불규칙한 길이의 강성 분절의 도입과 경화반응 동안의 biuret에 의한 화학적 가교결합은 상분리를 저해하는 요인이 되는 것으로 알려져 있다.¹⁵

따라서 Table 5에 나타낸 물성의 차이는 free TDI의 함량의 차이에 따른 강성 분절과 유연쇄 분절의 상분리 차이로 해석할 수 있다.

Table 6에 free TDI를 제거하기 전후의 prepolymer로 제조한 폴리우레탄 탄성체의 hysteresis test 결과를 나타내었다. 실험은 40%, 80%, 120%의 extension에서 수행하였다.

Free TDI를 제거한 prepolymer로써 제조한 탄성

체는 제거하지 않은 경우보다 hysteresis 값이 낮게 나타났다. 고분자에서 hysteresis는 에너지의 loading과 unloading시 소모되어진 에너지를 % 값으로 나타낸 것을 말한다.

Hysteresis (%) =

$$\frac{(\text{loading energy}) - (\text{unloading energy})}{(\text{loading energy})} \times 100$$

일반적으로 모든 고분자는 점탄성적인 성질을 가지게 되므로 hysteresis를 나타내게 된다. 이에 따라 고분자에 어떤 응력이 주어지면 변형에 따른 degradation이 일어나 고분자에 crack, failure 등의 형태로 나타난다. Prepolymer 내의 free TDI를 제거한 경우는 탄성체의 segment 구조가 free TDI를 제거하지 않은 경우보다 규칙적인 배열이 이루어질 것으로 판단된다. 따라서 free TDI가 제거된 탄성체에서 유연쇄 분절과 강성 분절의 상분리는 우수해질 것이고 결과적으로 탄성체의 hysteresis는 낮아지는 것으로 판단된다. 또한 폴리올의 분자량이 증가할수록 hysteresis는 낮아지는 경향을 보였다.¹⁶ 이는 폴리올 분자량의 증가에 따른 상분리의 증가에서 오는 상온에서의 탄성증가에 기인하는 것으로 보인다.

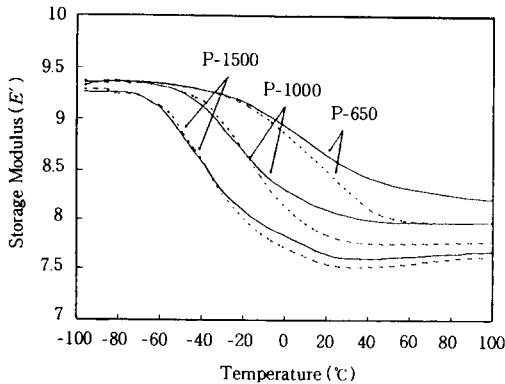


Figure 5. Comparison of storage modulus of PU elastomers based on the different prepolymers at 1 Hz : (—) before evaporation; (-----) after evaporation.

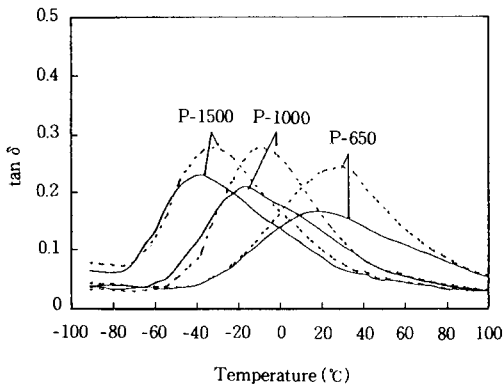


Figure 6. Comparison of damping factors of PU elastomers based on the different prepolymers at 1 Hz : (—) before evaporation; (-----) after evaporation.

Fig. 5와 6에 free TDI 함량에 따른 폴리우레탄 탄성체의 storage modulus와 $\tan \delta$ 값을 나타내었다. Free TDI를 제거한 경우 고무영역 (rubbery region)에서의 E' 이 free TDI를 제거하지 않은 경우보다 낮게 나타났다. 이는 free TDI 함량의 감소로 인하여 강성 분질의 양이 상대적으로 유연쇄 분질의 양에 비해 낮아 물리적 가교결합의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

또한 free TDI를 제거하였을 경우 유연쇄 분질의 유리전이온도에 기인하는 $\tan \delta$ peak 범위는 변화가 없으나 peak 온도는 증가하였다. 이러한 현상은 Fig. 5에서 관찰된 바와 같이 prepolymer 중 free

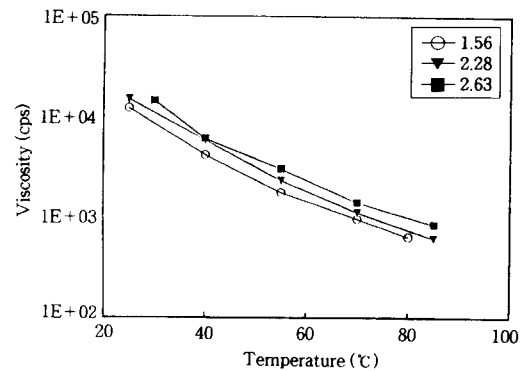


Figure 7. Viscosities vs. temperature for prepolymers of different polydispersity index.

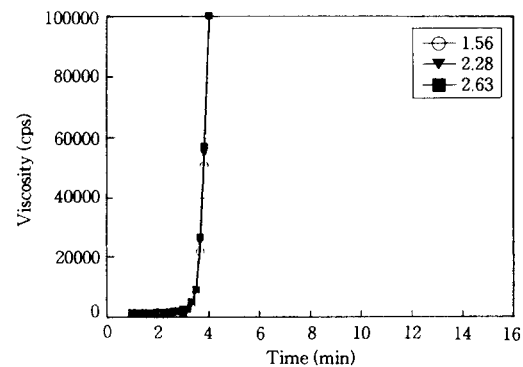


Figure 8. Viscosity changes of the prepolymers based on polyols having the different polydispersity index during cure at 80 °C.

TDI를 제거한 경우 rubbery plateau modulus가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 7과 8에 PTMEG 분자량 분포에 따른 prepolymer의 점도와 경화거동을 나타내었다.

분자량 분포가 넓은 경우 prepolymer의 점도는 증가하였다. Prepolymer들의 수평균 분자량은 일정하지만 중량평균 분자량은 분자량 분포가 클수록 증가한다. 따라서 Fig. 7에서 분자량 분포가 클수록 중량평균 분자량은 크고 점도는 높아지는 경향이 나타난 것으로 판단된다. Fig. 8의 폴리올 분자량 분포에 따른 prepolymer의 경화거동에서는 뚜렷한 차이점을 보이지 않았다. 이는 수평균 분자량이 같은 폴리올의 사용에 따른 아민 경화제의 아민기와 반응할 수 있는 prepolymer의 말단 NCO 함량이 같기 때문으로 판

bration to a known stresses-distribution. Thus, with known values of E , ν and the calibration stress σ_x , the constants A_1 and A_2 for any corresponding depths δh can be evaluated by using relations given in Equations 10 and 11, respectively.

$$A_1 = \frac{E\delta\epsilon_x}{\sigma_x} \quad (10)$$

$$A_2 = -\frac{E\delta\epsilon_y}{\nu\sigma_x} \quad (11)$$

The hole-drilling method was applied directly on pipes and fittings by using Micro-Measurement 125RE pattern strain gage rosette, whose design incorporated a centering mark for aligning a drilling tool precisely at the center of the gage circle. Rosettes were bonded to the pipe and fitting surfaces by following the procedure given by the Micro-Measurement Inc. Hole-drilling was performed by using RS-200 milling kit which produced consistently straight, true and clean holes. The surface strain data acquisition was achieved by the Micro-Measurement System 4000. The data acquisition began immediately after the hole was drilled and the strain data was collected at every 30 minutes interval up to 50 hours, at which time the strain change has leveled off. The residual stresses were calculated using the strains at 50 hours from Equations 8 and 9.

RESULTS AND DISCUSSION

Slitting Methods. The results obtained from the slitting methods are summarized in Table 2. It is interesting to note that the inside surface of the pipe is in a state of maximum biaxial residual tension while the outside surface is in maximum compression. Further, not only the residual stresses can vary within one size, but also differences in size and the extruder can affect their magnitude.

Table 2. Residual Stresses in Polyethylene Pipes as Determined by the Slitting Methods

pipe resin	pipe size	maximum residual stress (MPa)	
		circumferential*	longitudinal*
PE2306 IA	2SDR11	2.82	2.73
	4SDR11.5	2.61	2.51
	6SDR11.5	0.71	0
	8SDR11	1.01	1.08
	8SDR21	2.02	2.35
PE2306 IIE	3SDR11.5	2.85	2.66
	4SDR11.5	2.99	3.08
	6SDR11.5	2.90	3.72
	6SDR13.5	2.73	3.19
PE3408 IIE	4SDR11	2.66	2.59
	6SDR11	2.81	3.30
	6SDR17	2.56	3.71

* Maximum value of residual tension at inside surface (at the outside surface same magnitude compression exist: see Equations 1 and 2).

It should be also mentioned that if one desires, it should be possible to produce pipes with low values of residual stress like the ones shown by the PE2306IA 6 & 8SDR11 pipes. The maximum values of residual stress found for most cases were significant percent of the yield stress and does influence some of the mechanical properties of the pipes, as presented in Part IV.¹⁹ If it is assumed that the residual stresses resulted from rapid cooling, then the longitudinal and circumferential values of residual stress should be similar unless the properties of the pipe were anisotropic with respect to these directions. Table 2 shows good agreements between longitudinal and circumferential stresses in many of the pipes tested, thus, indicating a reasonable isotropy on these pipes existed. It is important to note here that the ring slitting methods are only valid when the residual stress distribution is non-symmetric, as shown in Fig. 1a. The stress state shown will cause a bending moment to occur when a ring is slit or a longitudinal tongue is created. However, if a symmetric residual stress distribution exist (Fig. 1b), as in the case of injection molded fittings described

Table 7. Mechanical Properties of PU Elastomers Prepared from Polyols Having Different Polydispersity Index

polyol	PTMEG-1000 ($\bar{M}_n$)		
	P-1000	P-1000 (A)	P-1000 (B)
polydispersity index	1.56	2.28	2.63
free TDI content (%)	0.33	0.36	0.34
hardness, shore A	94	96	97
shore D	42	44	46
100% modulus (MPa)	11.86	10.65	12.05
300% modulus (MPa)	22.60	19.10	22.84
tensile strength (MPa)	44.03	43.61	44.83
elongation at break (%)	506	583	527
tear strength (N/mm)	84.62	80.66	81.31
resilience, rebound (%)	44	45	46
toughness (MPa)	111.80	123.60	118.70
abrasion (wt. loss, mg)	104	60	81

Table 8. Hysteresis Test Results of PU Elastomers Based on the Prepolymers of Different Polydispersity Index

polyol	PTMEG-1000 ($\bar{M}_n$)		
	P-1000	P-1000 (A)	P-1000 (B)
polydispersity index	1.56	2.28	2.63
hysteresis (%)	40%	48.07	52.74
	80%	48.81	54.43
	120%	46.60	51.41

단된다.

PTMEG의 분자량 분포를 달리한 경우 탄성체의 기계적 물성을 Table 7에 나타내었다.

PTMEG의 분자량 분포가 증가하는 경우 hardness의 증가 경향이 나타났다. Table 8에 폴리올 분자량 분포에 따른 hysteresis 값을 나타내었다.

폴리올의 분자량 분포가 넓어질수록 hysteresis는 증가하였다. 이때 hysteresis가 증가한다는 것은 에너지를 받았을 때 내부에 소모되어지는 에너지의 양이 많다는 것을 의미한다. 따라서 분자량 분포가 넓어질수록 변형에 따른 내부에 소모되는 에너지의 양은 증가하게 되고 heat build-up에 따른 degradation의 증가로 dynamic property는 저하될 수 있다. 그러나 효과적인 damping이 요구되는 용도에는 유리한 소재가 될 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 9와 10에 폴리올 분자량 분포에 따른 E' , $\tan \delta$ 값을 나타내었다. 폴리올의 분자량 분포에 따

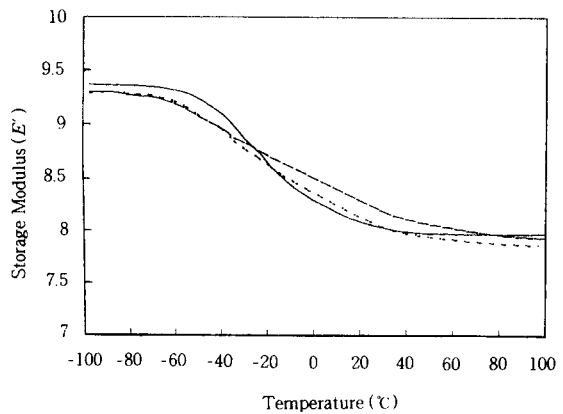


Figure 9. Comparison of storage modulus of PU elastomers based on the prepolymers having different polydispersity index : (—) 1.56; (---) 2.28; (····) 2.63.

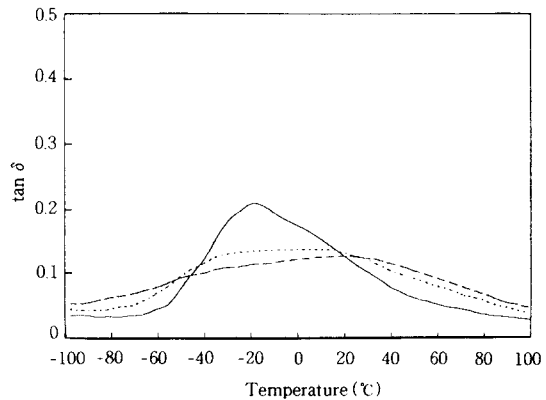


Figure 10. Comparison of damping factors of PU elastomers based on the prepolymers having different polydispersity index : (—) 1.56; (---) 2.28; (····) 2.63.

른 storage modulus의 차이는 크게 나타나지 않았으나, 분자량 분포가 넓은 경우 $\tan \delta$ 값이 넓은 온도 범위에 걸쳐 나타났다. 분자량이 큰 폴리올과 분자량이 작은 폴리올을 블렌드하였을 경우, 이러한 현상은 강성 분질과 유연쇄 분질 길이가 서로 다른 것들이 섞임으로써 유연쇄 분질의 유리전이온도가 넓어진 것으로 해석할 수 있다.

결 론

PTMEG와 TDI를 이용하여 제조한 폴리우레탄

prepolymer의 free TDI 함량을 줄이기 위하여 thin film evaporator를 이용한 결과 free TDI 함량을 0.1 wt% 이하로 감소시킬 수 있었다. Thin film evaporator를 이용하여 free TDI 함량을 줄인 prepolymer 및 이를 이용한 폴리우레탄 탄성체의 특성은 다음과 같았다.

(1) Free TDI 함량을 줄이기 전에 비하여 점도는 증가하고 반응성은 느려졌다.

(2) Free TDI 함량을 줄인 prepolymer로 제조한 폴리우레탄 탄성체의 경도 및 탄성율은 감소하고 신율은 증가하였다.

(3) 이들의 hysteresis와 고무상 탄성율은 감소하고 $\tan \delta$ peak 온도는 증가하는 특징이 관찰되었다.

(4) Prepolymer 제조시 폴리올의 수평균 분자량은 일정하게 하고 중량평균 분자량을 변화시킴으로써 폴리올의 분자량 분포를 넓게 하는 경우 폴리우레탄 탄성체의 경도와 hysteresis는 증가하고 내마모성은 향상되었다.

감사의 글: 본 연구를 위해 조언을 해주신 전북대학교 공업화학과 이대수 교수님, 김상렬 동양화학 중앙연구소장님, DMTA의 사용을 허락해 주신 인하대학교 화학공학과 최순자 교수님께 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. U. S. Patent 4,507,459 (1985).
2. A. Singh, R. O. Rosenberg, C. J. Maupin, and J. F. Yutzler, *UTECH Asia '93*, Paper 27, 1993.
3. U.S. Patent 4,182,825 (1980).
4. U.S. Patent 4,061,662 (1977).
5. U.S. Patent 4,385,171 (1983).
6. A. Singh, R. O. Rosenberg, J. Chin, and V. J. Gajewski, *UTECH Asia '95*, Paper 43, 1995.
7. C. Demarest and R. Moore, *PMA Reference Guide*, XVIII-1, fall, 1991.
8. C. Demarest and R. Moore, *PMA Reference Guide*, XXII-1, fall, 1991.
9. D. A. Bagon and H. L. Hardy, *J. Chromatogr.*, **152**, 560 (1978).
10. S. L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1993.
11. K. K. S. Hwang, S. B. Lin, S. Y. Tsay, and S. L. Cooper, *Polymer*, **25**, 947 (1984).
12. W. J. Pentz, *PMA's Reference Guide to Polyurethane Processing*, 1-A, PMA's Association, Glen Ellyn, 1981.
13. S. L. Axelrood and K. C. Frisch, *Rubber Age*, **88**(3), 465 (1960).
14. J. P. Casey, S. J. Dobkewitch, S. R. Gingras, and P. F. H. Plank, *UTECH '88*, October, 188 (1988).
15. W. J. Pentz, *PMA's Reference Guide to Polyurethane Processing*, 1-B, PMA's Association, Glen Ellyn, 1981.
16. C. S. Schollenberger and Dinbergs, *J. Elastoplastics*, **5**, 222 (1973).