

폴리머/폴리올을 기초로 한 폴리우레탄 탄성체에 관한 연구

조의환 김성철* 김수경**

한국 과학기술원 화학과

*한국 과학기술원 화학공학과

**전남대학교 화학공학과

(1980년 8월 8일 접수)

Polyurethane Elastomers Based on Polymer/Polyols

Iwhan Cho, Sung Chul Kim* and Su Kyung Kim**

Department of Chemistry, The Korea Advanced Institute of Science & Technology Seoul 131, Korea

**Department of Chemical Engineering, The Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul 131, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwang Ju 500, Korea*

(Received August 8, 1980)

要約: acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene 등의 비닐단량체를 poly (propylene glycol) 내에서 2,2'-azobisisobutyronitrile 을 개시제로 사용하여 중합시켜, graft 공중합체를 함유하는 분산상의 polymer/polyol 을 얻었다. 반응결과, acrylonitrile 을 단량체로 사용한 경우, 매우 좋은 분산상태를 갖는 생성물을 얻을 수 있었으나, styrene 이나 methyl methacrylate 를 사용했을 때에는 분산안정도가 좋지 않아 상하로 상분리되는 현상을 보였다. acrylonitrile 을 단량체로 사용하여 얻은 polymer/polyol 에 있어서, 분산입자의 평균직경은 2~5 μ 정도 되었으며, 비닐성분의 함량이 증량분율로 20% 이하일때, polyacrylonitrile 성분의 중합도 및 graft 효율등은 비닐함량의 변화에 따라 별로 차이를 보이지 않았다. 또한 이들을 원료로 하여 합성한 polyurethane 탄성체의 기계적성질에 있어서, 비닐함량의 증가에 따라 인장강도, 인열강도, 탄성율, 경도등은 점차 강화되었으나, 신장율은 감소하는 경향을 보였다.

ABSTRACT: Polymer/polyols were prepared by polymerizing vinyl monomers in the presence of poly (propylene glycol). Acrylonitrile, methyl methacrylate and styrene were used as vinyl monomers and 2,2'-azobisisobutyronitrile was used as an initiator. The polymer/polyols thus obtained showed suspension of vinyl polymers in poly (propylene glycol).

The suspension stability, particle size of the suspension and the presence of the graft copolymer were evaluated. Polymer/polyols made from acrylonitrile showed excellent suspension stability, but those made from the others showed phase separation over a period of from 1 to 2 weeks. In polymer/polyols made from acrylonitrile, the suspensible particles appeared to be generally uniform in size, with the ranges of 2-5 microns in diameter and the degree of polymerization of vinyl polymers and graft efficiency did not appear to vary appreciably with the vinyl concentration of up to 20%. Polyurethane elastomers based on polymer/polyols made from acrylonitrile had shown tensile strength, modulus, tear resistance and hardness superior to those made from poly (propylene glycol) alone, but elongation decreased as vinyl portion increased.

1. 서론

polymer/polyol 은 polyurethane (PUR)의 새로운 원료로서, isocyanate와의 반응성이 있는 관능기 ($-OH$, $-NH_2$ 등)를 갖는 관능성 graft 공중합체를 함유하는 일종의 polymer blend 이다. 관능성 graft 공중합체에 관한 연구는 Cellulose 또는 poly (vinyl alcohol)의 graft 공중합체의 합성에 관한 Todd¹, Kulkani² 등의 연구를 비롯하여 Otsu³, Stürzenhofecker⁴, Kahrs⁵ 등에 의한 poly (alkylene oxide)의 graft 공중합체에 관한 연구들이 보고된 바 있으나, 1960년대 초에 이르기까지 미미한 수에 불과하였다. PUR의 원료로서의 관능성 graft 공중합체 즉, polymer/polyol의 합성에 관한 연구는 stamberger⁶에 의하여 처음으로 보고되었으며, 그는 또한, polymer/polyol을 원료로 사용할 경우, 기존의 polyol을 원료로 하는 PUR 보다 매우 우수한 기계적성질을 갖는 제품이 얻어짐을 밝혔다. polymer/polyol은 액상의 polyol 내에서의 비닐 부가중합을 통하여 만들어지며, 이때 polyol 내에 생성되는 고히분산 입자 즉 비닐중합체중에는 중합시 연쇄이동에 의하여 형성된 polyol과의 graft 공중합체가 존재하게 된다. Kuryla⁷ 등의 연구에 의하면 radical 개시제 및 비닐단량체의 선택이 polymer/polyol 및 PUR의 물성에 매우 중요한 영향을 끼친다하였는데, 일반적으로 사용하는 radical 개시제의 종류에는 상관없이 graft 효율은 개시제의 양이 많아짐에 따라 증가하나 peroxide 개시제를 사용하면 생성물중의 잔여 peroxide가 PUR 합성시 촉매작용을 방해하

게 된다하였으며, 비닐 단량체의 경우, acrylonitrile(AN) 또는 AN과 다른 비닐 단량체와의 혼합물을 사용할 때에는 분산안정도가 매우 높은 polymer/polyol을 얻을 수 있는 반면, 그 외의 비닐 단량체를 사용할 때에는 대개의 경우, 상 분리현상을 보이는 등 좋지 않은 물성을 갖는 생성물이 얻어진다고 하였다. 본 연구에서는 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 사용하였으며 일정한 반응조건으로 AN, methyl methacrylate (MMA), styrene 등의 비닐 단량체를 poly (propylene glycol) (PPG) 내에서 중합시켜 polymer/polyol을 합성하고 각각의 물성을 비교하였으며, 특히, 분산안정도가 우수한 poly acrylonitrile (PAN) 성분을 함유하는 polymer/polyol의 PAN 함량변화에 따른 물성변화와 아울러 이를 원료로 하여 합성한 PUR 탄성체의 여러가지 기계적성질을 측정, 비닐함량에 따른 강도변화를 비교, 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

polyol은 평균분자량 2000의 PPG (KONIX PP 2000, 한국포리올제)을 80°C에서 0.5mmHg로 6시간이상 degassing하여 사용하였으며, 비닐단량체로는 AN (Katayama 시약 1급), MMA(Mitsubishi제 공업용), styrene (Mitsubishi제 공업용)을 25°C, 0.5mmHg로 감압증류하여 inhibitor를 제거한 후, 사용하였다. 중합개시제로는 AIBN (Aldrich 시약)을 암냉소에 보관 그대로 사용하였다. diisocyanate로는 tolylene

diisocyanate (TDI) (Olin 제 공업용, 2,4 isomer /2,6 isomer 가 80/20의 비율인 혼합물)을 건조한 암냉소에 보관, 그대로 사용하였으며, chain extender 로서, 1,4 butanediol (Aldrich 시약)과 trimethylol propane (Celamese 제 공업용)을 1:1 당량비로 혼합한 후, 50°C에서 0.5mmHg로 6시간이상 degassing 하여 사용하였다. PUR 합성촉매로는 stannous octoate (M&T Chem. 제)를 그대로 사용하였다. 기타의 유기용제는 Wako 제 1급 시약을 용도에 맞게 정제하여 사용하였다.

2-2. polymer/polyol의 합성

교반기, 분액누두, 질소주입관, 환류기, 온도계등을 장치한 1l-4구 flask를 물중탕내에 설치하고, PPG과 AIBN(전체중량의 1wt. %)를 칭량하여 flask에 채운 후, 분액 누두를 통하여, 비닐단량체를 적가하였다. 반응온도는 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 약 8시간동안 행하였으며, 교반속도는 250rpm 정도 되게 고정시켰다. 반응종결후, 생성물내의 미반응단량체는 100°C에서 0.5mmHg로 2시간이상 감압증류하여 제거하였다.

2-3. 고형성분의 분리

반응생성물내에 분산되어있는 고형성분은 사용된 비닐단량체의 homopolymer와 graft 공중합체의 혼합물로서 입경, graft 효율등은 polymer/polyol의 물성에 큰 영향을 주게된다. methanol을 사용하여 PPG을 용해시키고, 분산되어 있는 고형성분을 침전시켜, 분리하였으며, 3회에 걸쳐 methanol로 분리된 고형성분을 세척한 후, 진공 oven에서 100°C, 0.5mmHg로 48시간동안 진공건조시켰다.

2-4. 점도의 측정

PAN 성분을 함유하는 polymer/polyol로부터 분리된 고형성분을 dimethyl formamide에 0.5g/dl의 농도로 용해시켜, $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 에서 Cannon-Fenske 형 점도계(KIMAX size50)를 사용하여 상대점도를 측정하였으며, 이 값으로부터 환원점도를 산출하였다.

2-5. graft 공중합체의 확인

고형성분의 IR spectrum을 찍어(Perkin Elmer type 267 사용)비교, 확인하였으며, 아울러 원소분석(F&MSci, Co., C.H.N analyzer model 180 사용)에 의하여 고형성분중의 PPG 함량을 정량적으로 산출하여 graft 공중합체의 생성량등에 관하여 검토하였다.

2-6. 분산입자의 입경

polyol 내의 분산입자의 크기는 분산안정도 및 PUR의 기계적 성질에 미치는 영향이 클 것으로 생각된다. 현미경 사진을 찍어(Bousch & Lomb 제 광학현미경 사용)입자의 크기를 알아 보았다.

2-7. polyurethane 탄성체의 합성

1l-resin kettle을 사용하여 polymer/polyol 합성시와 동일하게 장치하고 TDI와 stannous octoate(전체중량의 0.1wt. %)를 kettle내에 채운 후, 분액 누두를 통하여, TDI에 대하여 0.5당량에 해당하는 양의 polymer/polyol을 적가하였다. 반응온도는 65°C에서 행하였으며, 교반속도는 약 250rpm 되게 고정하였다. 반응중 약간의 반응물을 취하여 free NCO%를 측정하여⁸, 생성되는 prepolymer의 free NCO%가 이론값의 $100 \pm 5\%$ 될 때 반응을 종결시켰다. 이렇게 생성된 prepolymer는 beaker에 옮겨 prepolymer에 대하여 0.95당량에 해당하는 chain extender와 촉매(stannous octoate, 전체중량의 0.1wt. %)를 가한후, 완전한 혼합이 이루어 지도록 강하게 교반시켰다. 혼합물은 즉시 진공 dessicator에 옮겨 0.5mmHg의 진공으로 내부기포를 완전히 제거한 후, 예열, 건조된 mold에 옮겨 붓고, oven에서 110°C의 온도로 약 16시간정도 경화시켰다.

2-8. 기계적성질의 측정

경화가 완료된 PUR 탄성체는 일주일이상 상온에서 방치한 후, KSM3001, KSM3006, ASTM D1415의 방법에 의하여 시편을 제조하여 인장강도, 신장율, 탄성율, 인열강도 및 경도 등을

측정하였다(Instron 인장 시험기 및 Toyo Seiki 제 Durometer 사용).

3. 결과 및 고찰

생성중합체의 물성에 영향을 주는 인자들로는 온도, 교반속도, 개시제의 농도 및 종류, 단량체의 종류 및 농도등을 들 수 있을 것이나, 본 연구에서는 반응조건 과 개시제의 종류 및 농도를 일정하게 하고 동일한 농도에서의 단량체의 종류 및 AN의 농도변화에 따른 polymer/polyol의 물성을 비교하였으며, 아울러 이를 원료로합성한 PUR 탄성체의 기계적성질의 변화에 관하여 비교, 검토하였다.

3-1. polymer/polyols

3-1-1. 분산상태

Table I에 나타낸바와 같이, AN을 단량체로 사용한 경우, 그 함량에 관계없이 분산상태는 매우 좋았다. 그러나, MMA나 Styrene 등을 사용했을 때에는, 반응이 끝난 직후부터 고형성분의 침전이 시작되어 1~2주내에 확연하게 상분리됨을 관측할 수 있었다. 한편, PAN성분을 함유하는 polymer/polyol은 황색을 띄었으며, 그 함량이 증가됨에 따라, 점차로 진행되는 경향을 보였는데, 이는 산화반응에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 분산입자의 크기를 측정한

바, PAN성분을 중량분율로 약 10% 함유하는 polymer/polyol의 분산입자들은 2~5 μ 정도의 입경을 보였으며, 같은 중량분율의 PMMA성분을 함유하는 polymer/polyol은 10 μ 정도, polystyrene성분을 함유하는 polymer/polyol은 더욱 커서 대략 20~30 μ 정도의 입경을 갖는 분산입자들을 관측할 수 있었다. 입자의 크기는 분산안정도를 간접적으로 나타내는 것으로 실제

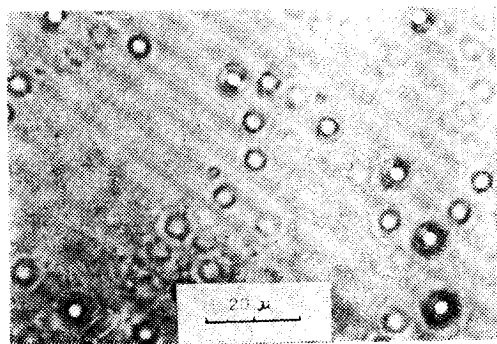


Figure 1. Micrograph of polymer/polyol (PAN 8.9 %), magnification 400X.

Table I. Properties of Polymer/Polyols

Monomer Used	—	AN	AN	AN	MMA	Styrene
% Polymer in Polymer/Polyols	—	4.2	8.9	16.8	9.8	9.8
Nature of Polymer/Polyols						
Color	Colorless	Light Yellow	Light Yellow	Yellow	White	White
Phase	Clear	Opaque	Opaque	Opaque	Upper & Lower Phases	Upper & Lower Phases
Isolated Solid Polymer						
Reduced Viscosity in DMF*	—	0.44	0.47	0.48	—	—
Elemental Analysis: % N	—	20.5	21.4	20.8	—	—
Wt. % of PAN in Polymer, Based on Nitrogen Analysis						
(Theor. % N for PAN=26.4)	—	77.6	81.1	78.8	—	—
Wt. % of PPG in Polymer	—	22.4	18.9	21.2	—	—

*DMF: dimethyl formamide

에 있어서 polystyrene 성분을 함유하는 polymer/polyol의 경우, 분산안정도가 가장 좋지 않았으며, PAN 성분을 함유하는 polymer/polyol의 분산안정도는 매우 우수하였다. PAN 성분을 함유하는 polymer/polyol에 있어서 PAN 성분의 함량 차이에 따라 입자의 크기를 측정하 바, 중량 분율로 5~20% 범위에서는 두드러진 차이를 볼 수 없었으며, 입자의 크기와 비닐함량과는 거의 무관하다는 연구결과가 문헌에 보고된 바 있다.⁷

3-1-2. 중합도

polymer/polyol 중에 분산되어 있는 비닐성분에는 graft 공중합체가 존재하므로 분자량을 정량적으로 산출하기는 어려우나, 점도에 의한 간접적인 비교는 가능할 것이다. PAN 성분을 함유하는 polymer/polyol로부터 분리시킨 고휘성분분의 상대점도를 측정하여 환원점도를 계산한 결과, Table I에서 보듯이 0.44~0.48 정도되었다. 이를 PAN homopolymer로 가정하여 분자량을 계산하면⁹ 분자량은 약 22,000~25,000 정도되며, 이로 미루어 볼때, PAN 성분의 중합도는 그 함량에 따라 큰 차이는 없을 것으로 생각된다.

3-1-3. graft 공중합체의 확인

PAN 성분을 함유하는 polymer/polyol로부터 분리시킨 고휘성분을 적외선분광분석법에 의하여 분석한 결과, 2240cm⁻¹의 —C≡N 흡수 band와 1100cm⁻¹의 polyol의 —O— band가 확연하게 나타남을 확인할 수 있었다. 한편, polymer/polyol에서 고휘성분을 제거하고 남은 액상성분과 순수한 PPG의 적외선흡수 spectrum을 비교해 본 결과, 양자의 흡수 band가 거의 같은 모양을 나타내었는데, 이는 액상성분에는 비닐성분이 존재하지 않으며 따라서 graft 공중합체는 고휘성분층에만 존재한다는 것을 보이는 것이라 할 것이다. PMMA나 polystyrene 성분을 함유하는 polymer/polyol의 경우에도 공중합체의 형성 및 고휘성분층에만 graft 공중합체가 존재함을 같은 방법으로 확인할 수 있었다. 또한, graft 효율을 간접적으로 알아보기 위하여 PAN 성분을 함유한 polymer/polyol의 고휘성분을 원소분

석하였다. Table I에서 보듯이 고휘성분층의 질소함량을 기초로하여 graft된 PPG의 양을 계산한 결과 18.9~22.4wt. % 정도 포함되어 있었으며, 앞서의 중합도의 추정 및 각각의 PAN 함량에서 전체 PPG에 대한 graft된 PPG의 분율을 계산한 값이 1.3wt. % (PAN 함량 4.2wt. %) ~5.4wt. % (PAN 함량 16.8wt. %)로서 PAN 함량이 약 4배 증가할때 graft된 PPG의 양 역시 약 4배 증가하는 것으로 미루어 볼 때, PAN의 함량이 증가함에 따라 graft 공중합체의 양도 비슷한 비율로 증가하여 PAN의 graft되는 율은 그 함량변화에 따라 크게 차이가 나지 않는 것으로 생각된다 (Fig. 2, Table. I.).

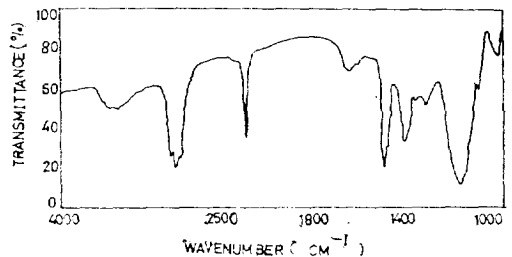


Figure 2. IR spectrum of solid portion of PAN containing polymer/polyol.

3-2. polyurethane 탄성체의 기계적 성질

합성된 polymer/polyol 중에서 분산안정도가 우수한 PAN 성분을 함유하는 polymer/polyol을 원료로 PUR 탄성체를 만들어 PAN 함량변화에 따른 인장강도, 탄성율, 신장율, 인열강도, 경도등의 기계적 성질의 변화를 검토하였다. PUR 탄성체의 합성시, 반응조건은 일정하게 하였으나, 비닐성분이 많아짐에 따라 반응시간이 조금씩 단축됨을 free NCO%를 측정함으로써 알 수 있었다. PUR 탄성체의 기계적 강도는 PAN함량의 증가에 따라 매우 증강됨을 보였는데, 중량분율로 16.8wt. %의 PAN을 함유한 polymer/polyol을 원료로 하여 합성한 PUR 탄성체의 경우, 순수한 PPG을 원료로 한 PUR탄성체에 비하여 인장강도는 약 5배, 인열강도는 약 4배, 경도는 약 2배 증가하였으며, 탄성율은

약 11배나 되었다. 반면 신장율은 약 2.5배 정도 감소됨을 보였다. 특히 탄성율은 Kerner¹⁰, Dickie^{11~13}등이 제안한 고분자복합체의 탄성율 이론값보다 매우 큰 값이 얻어졌는데, (PAN 함량 16.8wt. %인 polymer/polyol 을 원료로 한 PUR 탄성체의 탄성율은 Dickie의 이론식에 의한 값의 약 8배 되었다: Dickie 식에 의한 이론 값 계산시, 충전제 및 matrix의 poisson율은 각각 0.35와 0.5, 최대충진체적계수는 0.64 (random close packing), 충전제의 탄성율은 $6.1 \times$

10^4kg/cm^2 로 하였으며¹⁴, 체적분율을 얻기위한 각각의 비중은 실측에 의하여 $d_{\text{PAN}}=1.17$, $d_{\text{PUR}}=1.07$ 을 얻어, 계산하였다.) 이는 존재하는 graft 공중합체에 의하여 PUR과 PAN간의 상용성 (compatibility)이 좋아짐과 아울러 전자공여체로서의 ether oxygen과 전자수용체로서의 nitrile 간의 극성인력에 의한 PUR과 PAN의 상호작용 등에 기인하는 것으로 생각된다. (Fig. 3~Fig. 7).

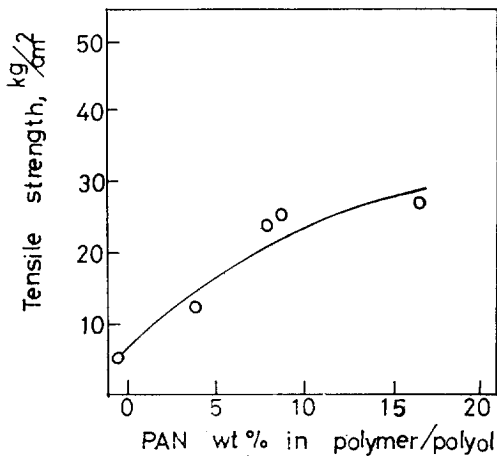


Figure 3. Effect of PAN concentration on tensile strength.

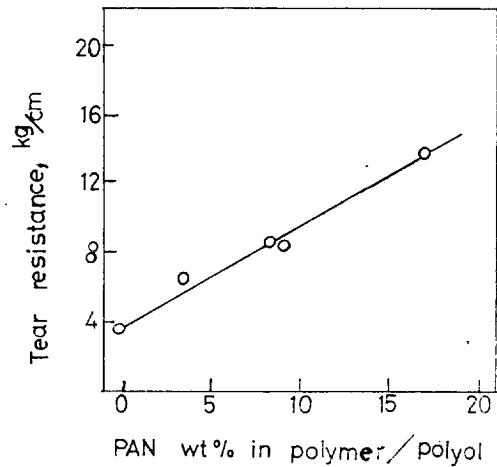


Figure 5. Effect of PAN concentration on tear resistance.

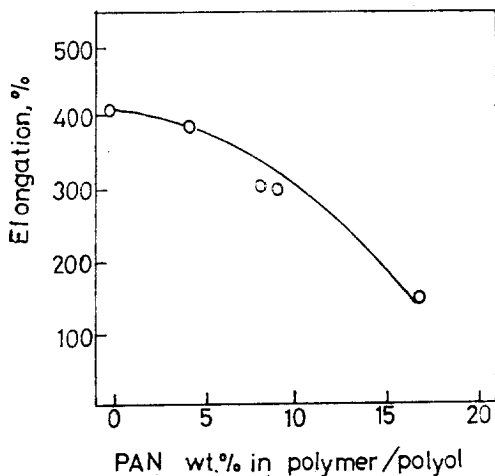


Figure 4. Effect of PAN concentration on elongation properties.

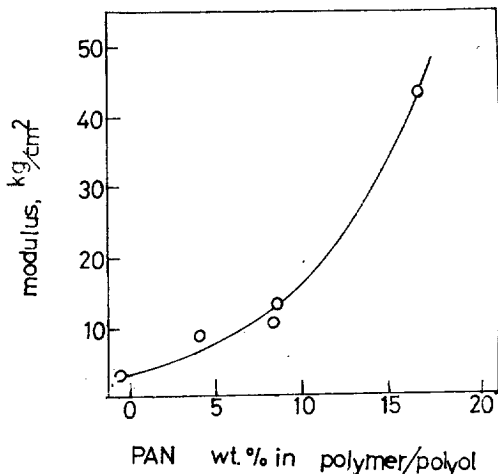


Figure 6. Effect of PAN concentration on Young's modulus.

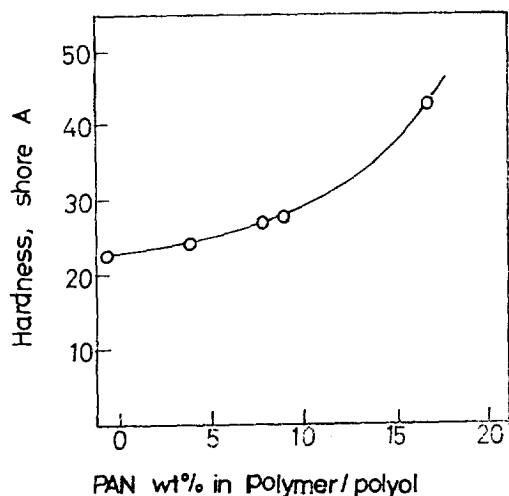


Figure 7. Effect of PAN concentration on hardness.

4. 결론

연구결과를 요약하면 다음과 같다. polyol (PPG) 내에서 비닐단량체를 AIBN을 개시제로 하여 부가중합시켜서 graft 공중합체를 함유하는 polymer/polyol을 얻을 수 있었으며, 특히 AN을 단량체로 사용한 경우, 매우 좋은 물성의 생성물을 얻을 수 있었다. 또한 PAN 함량이 중량분율로 20% 이하일 때 중합도 및 graft 효율등은 큰 차이를 보이지 않았다. PAN 성분을 함유하는 polymer/polyol을 원료로 합성한 PUR 탄성체의 기계적 성질에 있어서, 순수한 PPG을 원료로 했을 때 보다 PAN 함량이 증가함에 따라 인장강도, 탄성율, 인열강도, 경도등은 크게 증강되었으며 신장율은 감소하였다.

5. 인 용 문 헌

1. Todd, S. M., Jones, E. I., and Wood, L.,

- Brit. Patent*, 718, 137 (Nov. 10, 1954)
2. Kulkani, A. Y., and Metha, P. C., *Polymer Letters*, **1**, 509 (1963)
3. Otsu, T., Aoki, S., and Imoto, M., *Polymer Letters*, **2**, 223 (1964)
4. Stürzenhofecker, F., *Ger. Patent* 1,132,724 (July 5, 1962)
5. Kahrs, K. H. and Zimmerman, J. W., *Macromol. Chem.* **58**, 75 (1962)
6. Stamberger, P., *Belg. Patent* 625,351 (March 13, 1963)
7. Kuryla, W. C., Critchfield, F. E., Platt, L. W. and Stamberger, P., *J. Cell. Plast.*, **2**, 84 (1966)
8. David, D. J. and Staley, H. B., "Analytical Chem. of the Polyurethanes", Vol. 16, III pp. 357 (1969)
9. Collins, E. A., Bares, J. and Billmeyer, Jr, F. W., "Experiments in Polymer Science", pp. 151 (1973)
10. Nielsen, L. E., "Mech. Properties of Polymer and Composites," Vol. 2, pp. 388 (1974)
11. Dickie, R. A., *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 45 (1973)
12. Dickie, R. A., Cheung, M. F. and Newman, S., *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 65 (1973)
13. Dickie, R. A. and Cheung, M. F., *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 79 (1973)
14. 纖維學會, "纖維の物理化學的性質", 纖維便覽(原料編), pp. 212 (1968)