

우레탄형 변성MDI의 제조와 응용에 관한 연구

정준원, 위승용, 박돈희*

(주)신양인더스트리 부설연구소, 전남대학교 생물화학공학과

Study on the Synthesis and Application of Urethane Type Modified MDI

Jong-Won Jung, Seung-Yong Wee, Don-Hee Park*

Research and Development Center, Syn Yang Industry Co.,Ltd.

Department of Biochemical Engineering, Chonnam National University*

서론

변성(Modified) MDI는 액상MDI라 불리우며 Pure MDI(Monomeric MDI)의 자체 성질을 이탈하지않는 범위내에서 물성을 화학적 수단에 의해 변형시킨 것으로 관능기수를 변경하여 화학활성의 조절이 가능하도록 만들거나 저분자 단량체인 Ethylene Glycol, Propylene Glycol, Glycerine 등의 사슬연장제 또는 가교제를 첨가하여 고분자화 시키는 방법을 사용함으로써 원재료의 저장 안정성과 작업환경의 개선, 가공성형성 및 타분야에 응용이 용이하도록 만든 폴리우레탄 Popolymer이다. 국내에서 생산되는 우레탄형 변성 MDI는 외국기술을 도입하여 생산하고 있으며 고순도의 Monomeric MDI(4,4' 함량 99wt% 이상, 2,4'함량 1wt% 이하)를 사용하여 제조하고 있으나 저장 안정성등의 단점이 나타나고 있다.

따라서, 본 연구는 저급의 Monomeric MDI(4,4' 함량 97wt% 이하, 2,4' 함량 3wt% 이상)를 사용하여 제조한 우레탄형 변성 MDI를 우레탄 범퍼에 적용하여 반응성과 기계적 물성을 조사했으며 저온에서 저장 안정성을 개선시키는 실험을 행하였다.

실험

변성 MDI의 합성에 사용된 Monomeric MDI는 4,4'MDI 함량 96.1%, 2,4'MDI 함량 3.6%, MDI Dimer 함량 0.3%의 조성을 가진 저급품으로 용고점이 36.4℃의 성화석유화학의 제품이며 (정규제품 : 4,4'MDI 함량 99.0%이상, 용고점 38.5℃ 이상) 디 프로필렌 그리콜(D.P.G)은 유공 옥시케미칼의 공업용 99.8%, 트리 프로필렌 그리콜(T.P.G)은 다우케미칼의 공업용 96%를 사용하였다.

원료 및 제품의 NCO 함량은 ASTM D-5155, 점도는 ASTM D-4889의 방법으로 25℃에서 Brook field viscometer로 측정하였으며 용고점은 ASTM D-4644의 방법에 근거해 측정하였다. 반응물의 분자량 분포는 GPC(Shimadzu CR-4A)를 사용하였는데 칼럼은 Poly System 충전 KF-801, 802, 803이며 용매는 THF 그리고 Oven의 온도는 40℃를 유지하였다.

변성MDI를 사용하여 제조된 자동차용 우레탄 범퍼의 물리적 성질은 Universal Testing Machine (Shimadzu AG-D)로 측정하였는데 Sp·Gr은 ASTM D-790, Tensile Strength는 ASTM D-412, Elongation은 ASTM D-412, Tear strength는 ASTM D-624, Flexural modulus는 ASTM D-790, Heat sag는 ASTM D-3769의 방법으로 120℃에서 1시간 유지하였다.

본 실험의 방법은 환류냉각기, 분액깔때기, 온도계, 기체질소 주입기 및 교반기가 부착된 2L의 4구 플라스크에 80℃에서 용해하여 45℃에 보관중인 PureMDI를 투입후 50℃를 유지하면서 Dipropylene Glycol 0.108 Mole과 Tripropylene Glycol 0.108 Mole을 혼합하여 1시간 동안 적하한다. 발열반응으로 인해 80℃의 온도가 유지되며 1~2시간의 숙성을 거쳐서 NCO 함량이 23.0 ± 0.3wt%, 점도가

700 ± 50 CPS 이면 반응을 완료한다.

결과 및 고찰

DPG와 TPG의 투입비에 따른 반응성의 비교

우레탄 수지는 Soft Segment와 Hard Segment의 조성, 비율 및 배열상태에 따라 특성이 다르다. 사슬연장제로 사용되는 Glycol은 Isocyanate와 반응하여 Hard Segment를 형성하는데 Dipropylene Glycol은 Tripropylene Glycol에 비해 훨씬 Hard 한 분절을 형성하기 때문에 이들의 투입비율에 따라 강성과 연성의 성질이 나타난다. 따라서 Fig.1 의 결과처럼 고순도의 Monomeric MDI를 사용하여 제조한 다우케미칼의 Iso-181의 변성 MDI와 반응성을 비교했을때 2/1의 비율에서 유사한 결과를 얻었다.

DPG와 TPG의 투입비에 따른 기계적 물성의 비교

Strength와 Elongation은 우레탄의 특성을 나타내는 대표적인 물성으로 Fig.2와 같이 DPG의 함량이 높아질수록 Tensile Strength는 계속 증가하며 Elongation은 6/1까지는 증가하나 그후는 감소하였는데 이는 Hard Segment의 비율이 늘어나 연성이 감소하기 때문이다.

우레탄 범퍼의 물성비교

저급의 Pure MDI로 제조한 변성MDI를 R-RIM System으로 우레탄 범퍼를 제조하여 다우케미칼의 Isonate 181과 기계적인 물성을 비교한 결과 Table 과 같이 거의 동일한 것을 알 수 있었다.

Table. Comparison of the Properties of Polyurethane Bumper.

Content	Standard*	ISO-181	Sample
Density(g/cm ³)	1.08±0.05	1.06	1.057
Tensile Strength(kg/cm ²)	149,min	197	194
Elongation(%)	100,min	161	156
Tear Strength(kg/cm ²)	31,mm	35	34
Flexural Modulus(kg/cm ²)	3,197,min	3,229	3,285
Heat Seg(mm, 120℃/1hr)	10.16,max	9.14	8.13

* Front & Rear Bumper of DAWOO Auto Car(Type : ESPERO)

저온 안정성의 개선

우레탄형 변성 MDI는 저온에서 매우 불안정하여 15 -20℃에서 혼탁도가 증가하여 10℃이하에서는 응고된다. 이는 주요 성분인 4,4'MDI가 고체화 되기 쉽고 자체 중합으로 인한 Dimer의 생성으로 물성이 저하되면서 Gel 상태에서 고체상태로 되기 때문에 동절기에는 운반, 저장 그리고 취급이 어렵기 때문에 생산성을 감소 시키는 요인이 되고 있다.

따라서 이를 개선하기 위해 2종류의 첨가제를 일정비율로 혼합한후 국내의 겨울철 평균온도인 -7℃ 부터 차츰 온도를 높혀 20℃까지 시료를 각각 보관하여 경시 변화를 관찰하였다.

1차 첨가제로 사용되는 Carbodiimid 변성MDI 는 NCO함량이 29%, 점도

50CPS(25℃)로 저온 안정성이 뛰어나고 (-10℃에서 20일), 우레탄형 변성 MDI에도 Carbodiimid성분을 함유하고 있기 때문에 상용성이 있다. 첨가량은 3wt%이며 다우케미칼의 Isonate 143L을 사용하였다.

2차 첨가제는 말단 NCO를 안정시켜 점도 상승을 억제하기 위해 C₁₄~C₂₀의 사슬을 가진 Mono Alcohol(Cetyl Stearyl Alcohol, 헨젤사)을 첨가하면 말단 NCO의 일부분이 우레탄화하여 안정화 된다. 메탄올 보다 분자량이 매우 크기 때문에 안정화기간이 연장되며 첨가량은 1,000ppm으로 소량을 투입하였다.

실험결과를 Fig.3과 같이 저온 안정성이 -7℃ 에서 20일 이상 개선되었다.

참고문헌

1. 岩田 敬治編, Polyurethane 樹脂 Hand-book, 日刊工業新聞社發行, 日本 東京, 286(1987)
2. "The Polyurethane World" 25,1995)
3. P.T.Kan. MDI Chemistry, August, 34(1980)
4. "特公昭", 62-238256(1987)
5. S.H.Metzger & K.Steel. *J. of Cellular Plastics*, Sept/Oct,268(1981)
6. 岩田 敬治編, 最近のPU 應用技術 (주) シ. エム.シ, 94(1983)
7. N.R.Roobel *SPE Techn. Paper*, 21, 236(1975)
8. G.Oertel, Polyurethane 樹脂 Hand-book, Macmillan Publishing Co., New York, 362(1985)
9. H.G.Ostfield, *J of Cellular Plastics*, May/June, 141(1981)
10. J.Hutchison & D. Nissen. *J of Cellular Plastics*, Sept/Oct, 263(1981)

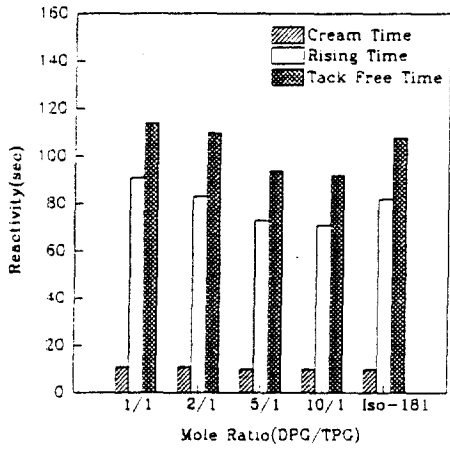


Fig. 1. Reactivity according to DPG/TPG mole ratio.

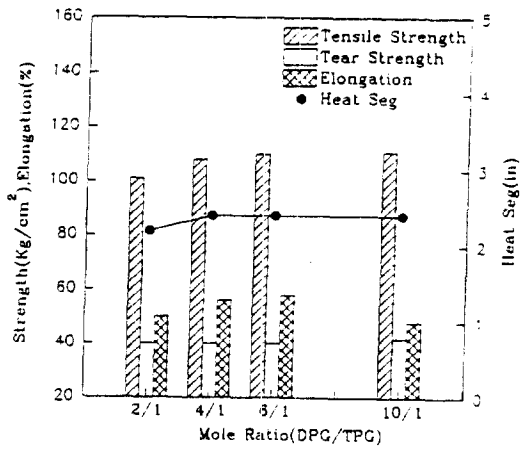


Fig. 2. Mechanical property according to the DPG/TPG mole ratio.

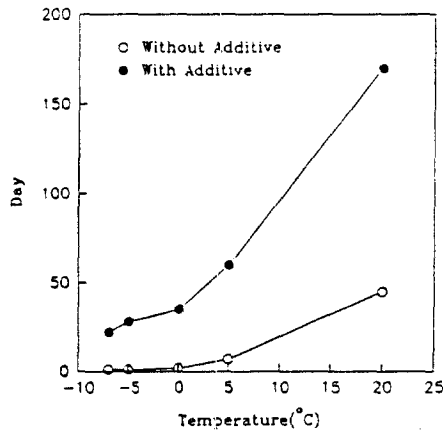


Fig. 3. Improvement test of the low temperature stability.