

Novolac-TDI系 Polyurethane에 관한 연구

심 정 섭 · 박 봉 화

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1981년 6월 19일 접수)

Studies on Polyurethanes Based on Novolac and Tolylenediisocyanate

Jyong Sup Shim and Bong Hwa Park

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received June 19, 1981)

요지 : Novolacs와 tolylenediisocyanate를 반응시켜 Polyurethane을 합성하고 이의 물성을 조사한 바 우레탄 함량이 적으면脆弱한赤褐色이었으나增加함에 따라黄色을 거쳐微黄色으로變하였고硬度도增加하였으며 sol 分率は急激히減少하여 TDI 0.5 當量에서 7.1% 이었다. DTA에 의한吸熱轉移點은 $T_1=110\sim 150^\circ$, $T_2=225^\circ\sim 265^\circ$, $T_3=400^\circ$ 부근이고 X-선 회절에 結晶性を 보여주었다. TDI 當量 0.5 以上에서는 free NCO group이 存在함을 IR spectra로 確認하였다.

ABSTRACT: Polyurethanes based on novolac-tolylene diisocyanate (TDI) were prepared to examine industrial applications and their physical properties were determined.

The novolac-TDI based polyurethanes were brittle, tough and transparent, coloring reddish brown to faint yellow with the increase of urethane content. Sol fraction was sharply decreased with the increase of TDI content, showing easy formation of the polymer networks with novolac macromers. The hardness was increased with the urethane content. The thermal transition behavior was determined by differential thermal analyzer and found three distinct endothermic regions: $T_1=110\sim 150^\circ\text{C}$, $T_2=225\sim 265^\circ\text{C}$ and $T_3=\text{around } 400^\circ\text{C}$. The network formation seems to complete at 0.5 equivalent of TDI to novolac. The crystallinities were found on X-ray diffraction diagrams. IR spectra showed deep free NCO group at 4.4μ on the samples prepared with the excess of TDI equivalent but disappeared below 0.5 equivalent.

1. 緒論

酸性촉매下에서 phenol과 formaldehyde를 反應

시켜 얻은 novolac 수지를 tolylene diisocyanate (TDI)와 반응시켜 polyurethane을 합성하였다.

novolac 樹脂는 縮合後에도 OH기가 그대로 殘存

하고 있음에 着眼하여 이를 polyurethane 合成時 水素供與體로써 使用하면 分岐도를 任意로 調節 할 수 있을 것이라는 推定아래 著者는 우선 novolac과 TDI와의 反應에 關한 기초 研究로서 이의 反應機構를 檢討하고 TDI와 novolac의 비율에 따른 重合體의 物性的 變化를 調査한 結果 여러 가지 재미있는 特性을 알아 내었다.

2. 實驗

2.1 試 藥

Phenol : 日本 Hayashi Pure Chemical 社製 試藥 1級

Formaline : 日本 昭和化學社製 試藥 1級

Oxalic Acid : 日本 關東化學社製 特級 試藥

Tolylene diisocyanate(TDI) : 日本 三井東壓社製 TDI-80(2,4-TDI 80%, 2,6-TDI 20%)를 再 蒸溜하여 使用하였다.

Methyl ethyl keton(MEK) : 日本 關東化學社製 試藥 1級

Tetrahydrofuran(THF) : 日本 關東化學社製 HLC-Sol 高速液體크로마토그램用 RI(n_D^{20}) : 1.406~1.408

2.2 Novolac의 合成

Phenol 130g(1.38mol), formaldehyde(37%) 92.4g(1.14mol)을 oxalic acid 1g과 함께 逆流 condenser, 攪拌機 및 溫度計를 붙인 三口 flask 에 넣고 30分間 加熱還流시킨후 다시 oxalic acid 1g을 添加하여 1시간 더 加熱 還流시켰다. 加熱을 中斷하고 50°C까지 放置冷却後 이 反應生成物을 蒸溜水 약 400ml에 부어 넣고 교반하여 放置하면 上層에 물과 下層에 樹脂로 分離되는데 이것을 傾斜法으로 따라 내었다. 이와같은 操作을 거듭하여 樹脂中에 殘存하는 未反應 phenol formaldehyde 및 촉매를 洗滌해낸 다음 減壓(50 mmHg) 下에서 水分을 除去하고 계속 加熱하여 120°C까지 溫度를 올려 未反應物質 및 水分을 完全히 除去하였다.

Table I. Polymerization Formulation of Novolac-TDI based polyurethanes.

Sample	Novolac (g)	TDI (g)	Novolac/TDI**
NT* 1	1.2	0.122	1 : 0.125
NT 2	1.2	0.244	1 : 0.250
NT 3	1.2	0.488	1 : 0.500
NT 4	1.2	0.854	1 : 0.875
NT 5	1.2	1.22	1 : 1.250
NT 6	1.2	1.83	1 : 1.875
NT 7	1.2	2.44	1 : 2.500

* NT: Novolac-TDI based polyurethanes

** Equivalent Ratio

2.3 Polyurethanes의 合成

2.3.1 Novolac-TDI系 Polyurethanes

實驗 2.2에서 얻은 novolac 樹脂를 MEK에 녹여 30% 溶液을 만든 후 TDI를 各種 比率로(Table I) 添加하여 얻은 透明溶液을 유리板(10cm×10cm)에 부어 約 1mm 두께로 全面에 골고루 퍼지게 한 다음 空氣乾燥器에 넣고 溶劑를 蒸發시킨後 繼續하여 120°C를 維持하면서 8時間 反應을 시켜 얻은 polymer를 粉末 또는 film狀으로 만들어 試驗에 使用하였다.

2.4 物性的 測定方法

2.4.1 분자량 측정

Beckmann 응고점 측정장치를 使用하여 dioxane에 對한 水點降下를 측정하였다.

2.4.2 MEK 용해 Sol 分率

微粉碎試料 約 0.5g을 秤量하여 徑 1.5cm, 길이 20cm의 試驗管에 넣고 MEK 10ml를 注入한後 고무마개를 하고 흔들면서 1晝夜放置하였다가 미리 秤量해 둔 濾紙로 걸른 후 恒量이 될 때까지 105°C에서 乾燥秤量하였다.

Sol 分率은 다음 式에 依하여 計算하였다.

$$\text{Sol \%} = \frac{\text{wt. of sample} - \text{wt. of residue}}{\text{wt. of sample}} \times 100$$

2.4.3 元素分析

Yanaco Model MT-2를 사용, carrier gas 180 ml/min, oxygen 18ml/min, 氣壓 755mmHg, Combustion 820°C, reduction 550°C, detector 550°C, bridge current H 70mA, C 90mA, N 170 mA의 條件下에 分析하였다.

2.4.4 硬 度

경도가 작은 것은 Shore Durometer(ASTM D 1706)를, 경도가 큰 것은 Rockwell 硬度試驗機 (ASTM D 785)를 使用하였다.

2.4.5 分子量分布

Gel permeation chromatogram에 依하였다. Waters Associates製 Model 200을 使用하고 試料을 THF 0.25% 溶液으로 하여 150 μ l를 注入, sensitivity 8X, solvent flow rate 2ml/min, recording speed 1cm/min, column은 μ -Styragel 500Å 10³, 10⁴, 10⁵Å 및 precolumn을 附着하고 Δ RI를 測定하였다.

2.4.6 IR Spectra

JASCO DS 403G Infrared Spectrotometer로써 薄膜 또는 KBr pellet로 하여 測定하였다.

2.4.7 X-ray 廻折

Rigaku denki製 diffractometer, wide angle

Goniometer SG7 X-ray tube Cu target($K_{\alpha}=1.54\text{\AA}$ 30KV 30mA)를 使用하였다.

2.4.8 熱轉移特性

Differential thermal analyzer (Shimadzu製 Model DT 2B)를 使用하고 加熱速度는 20°C/min로 하고 空氣中에서 實施하였다.

2.4.9 粘 度

Fisher社製 Ubbelohde 粘度計 50—1205를 使用하여 acetone溶液 1~0.1%로 하여 30°C에서 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 Novolac의 物性

2.2에서 얻은 novolac의 氷点降下法(dioxane 용매)에 依한 數平均 分子量은 620이었다.

acetone溶液을 使用하여 30°C에서 極限粘度 $[\eta]$ 를 測定한 結果 3.8을 얻었으며, Kamide² 등이 novolac 樹脂에 對하여 Mark-Houwink式 $[\eta]=KM^a$ 에서 $K=0.631$ $a=0.28$ ($370 \leq M_n \leq 28,000$ for random novolacs)의 값을 얻었는데 이 값을 引用하여 粘度 平均分子量을 計算한 結果

$$M_v = 609$$

를 얻었다.

novolac의 元素分析値는 C:78.2%, H:5.3%, O:16.4%이었다. 또한 IR spectrum은 Fig. 1과

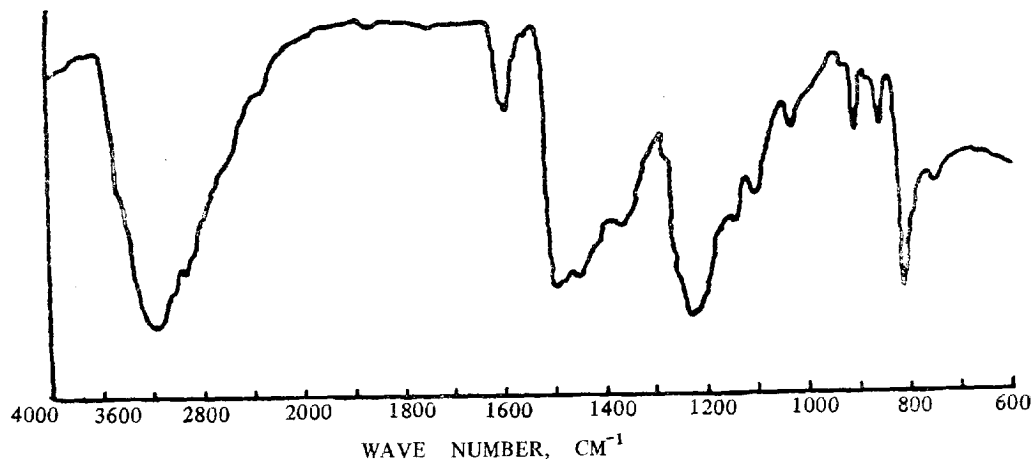
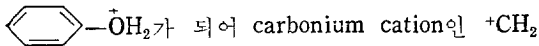


Figure 1. IR Spectrum of Novolac

같다. 695cm^{-1} band의 消失로 free phenol은 完全히 除去되었음을 알았고 885cm^{-1} 에 약한 흡수 band는 3置換 isomer가 존재함을 의미하며 820cm^{-1} 의 *ortho-para*의 吸收가 강렬한 것은 酸性축매下에서는 *ortho*보다 *para*位置의 methylene 化 反應이 20~40배나 빠르기 때문이다³⁻⁷.

酸性下에서는 phenol 自身이 H^+ 를 取하여



OH 또는 c1ccc(O)cc1.[CH2+]와 陽電荷끼리 反발하여 *ortho* 位置보다 *para* 位置에 反應이 쉽게 일어나

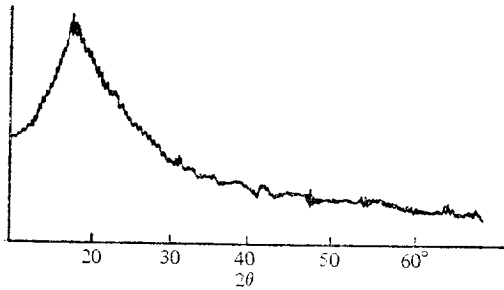


Figure 2. X-ray Diffraction Diagram of Novolac.

며 또한 커다란 cation일수록 이 立體 장해 効果를 받아 *para* 配向性으로 기울어진다고 생각된다⁸.

X-ray diffraction diagram을 Fig. 2에 나타내었는데 결정성임을 알 수 있다.

Gel permeation chromatogram에 의한 分子量 分布는 Fig. 3과 같으며 거의 正規分布를 보여 주었다.

3.2 反應機構

Phenol은 aliphatic alcohol에 비해 酸性이 강한 便이어서 당연히 反應도 느리다. 大部分의 phenol 類는 isocyanate와 反應할 때 $50\sim 75^\circ\text{C}$ 에서도 반응이 느리므로 tertiary amine이나 aluminum chloride등 촉매를 使用하지만⁹⁻¹⁰ 이로부터 合成한 novolac 수지는 methylene 結合으로 이어진 벤젠 核이 입체장해로 困하여 同一 평면상에 있지 않고 비틀려진 상태로 있으므로¹¹⁻¹² phenol OH基의 酸性이 低下함으로써 phenol 單獨때 보다는 容易하게 反應이 일어난다고 생각된다. 더구나 random novolac에서는 *ortho-ortho*보다는 *ortho-para* 또는 *para*位置에 置換이 많기 때문에⁴⁻⁵ OH

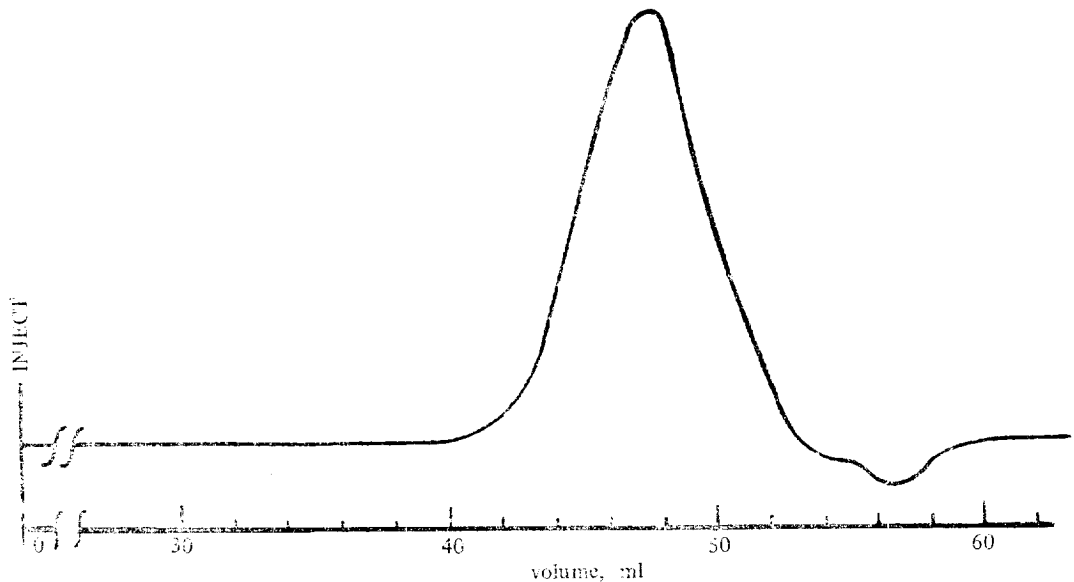
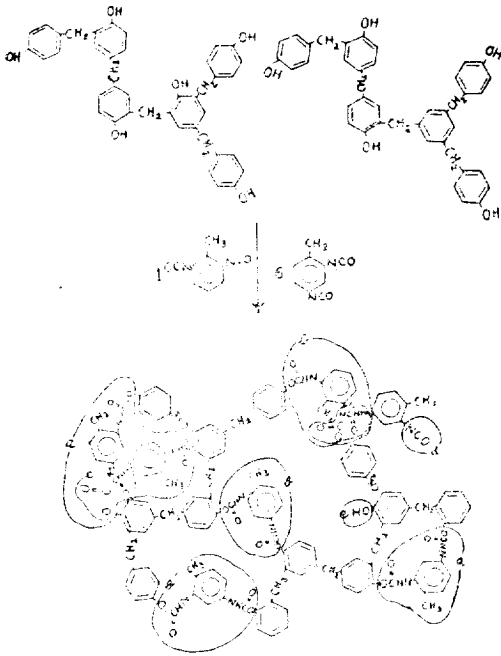


Figure. 3 Gel Permeation Chromatogram of Novolac.

基로 볼때는 입체장애가 가장 적은 꼴로 結合된 것으로 생각된다.

分岐를 하나 가진 6核 novolac의 模型으로 novolac-TDI系 polyurethanes의 反應을 高찰해 보면 다음과 같다.



여기서 a部分은 分子內 結合, b部分은 分子間 結合, c部分은 allophanate, d部分은 free NCO, e部分은 free OH基를 나타내었다. 勿論 여기에 표시된 벤젠核은 同一平面上이 아니고 相互 엉클어진 상태에서의 立體網狀구조로 보아야 한다.

3.3 Novolac-TDI系 Polyurethanes膜의 特性

實驗 2.3에서 合成한 novolac-TDI系 polyurethanes의 얇은 膜에 대한 性質을 調査하여 다음 Table II에 나타내었다.

一般的으로 novolac이나 polyurethane은 大部分의 物質에 wettability가 좋아 유리板에 흘러 부어도 乾涸음이 없이 乾고루 퍼지게 되어 均一한 얇은 膜을 얻기가 쉬었다. 또한 TDI는 novolac과 相容性이 좋아서 이 混合物을 유리板에 부어 薄膜重合을 시키는데 便利하였다. Table II를 보

Table II. General Characteristics of Novolac-TDI based polyurethanes

Samples	Novolac/TDI	Color	Opaqueness	Cracks
NT 0	1 : 0	Reddish brown	Transparent	No
NT 1	1 : 0.125	Brown	Transparent	No
NT 2	1 : 0.250	Orange	Transparent	No
NT 3	1 : 0.500	Orange	Transparent	No
NT 4	1 : 0.875	Light orange	Transparent	Yes
NT 5	1 : 1.250	Yellow	Transparent	Yes
NT 6	1 : 1.875	Yellow	Transparent	Yes
NT 7	1 : 2.500	Light yellow	Transparent	Yes

면 重合體는 모두가 透明하였고 色은 적갈색에서 TDI量이 增加함에 따라 orange色을 거쳐 微黃色으로 변하였다.

한편 경도를 측정하여 다음 Table III에 나타내었다. Table III를 보면 순수한 novolac은 脆弱하였으나 TDI量이 증가함에 따라 硬도가 매우 높아지고 強靱해짐을 알 수 있었다. Novolac은 分子量이 작고 緻密한 球狀이며 廣範圍한 分子量 分布를 가진 混合體이므로 當然히 脆弱할 것으로 豫測되지만, TDI와 反應시켜 hydroxyl基를 urethane 結合으로 連結시키면 巨大한 多核 高分子體가 形成될 것이므로 TDI의 量이 增加함에 따라 線狀 polymer는 減少하고 network는 커지게 되어 硬도는 漸次로 높아지게 되는 것으로 생각 된다.

이 實驗을 통하여 novolac-TDI系 重合體는 塗

Table III. Hardness of Novolac-TDI based polyurethanes

Samples	Novolac/TDI	Hardness
NT 0	1 : 0	D 50
NT 1	1 : 0.125	R 110
NT 2	1 : 0.250	L 85
NT 3	1 : 0.500	M 40
NT 4	1 : 0.875	M 95
NT 5	1 : 1.250	M 110
NT 6	1 : 1.875	E 58
NT 7	1 : 2.500	E 95

a: D:Shore Durometer hardness
R,L,M and E:Rockwell hardness

膜에 flexibility를 줄 수 있도록 modify하면 塗料로서의 應用可能性도 엿보인다.

3.4 結晶性

Novolac은 광범위한 分子量分布를 가지고 또한 同一分子量에도 많은 異性體가 存在하나 methylene基로 連結되는 phenol核이 反復單位가 되므로¹³ X-선 廻折圖에 結晶性을 나타내었으며(Fig. 2) DTA thermogram에서 T_1 흡열전이를 나타내었다(Figs. 7, 8).

TDI를 0.125當量 添加하여 novolac의 一部를 架橋시킨 NT 1에서나 當量의 2.5배를 넣어 完全 架橋시킨 NT 7에서도 結晶性은 그대로 유지되었다(Figs. 4, 5).

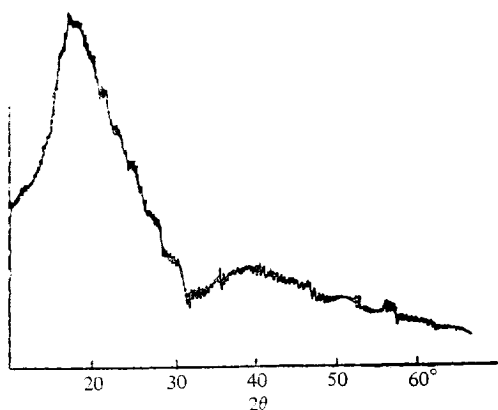


Figure 4. X-ray Diffraction Diagram of Novolac-TDI based polyurethanes (TDI/novolac=0.125)

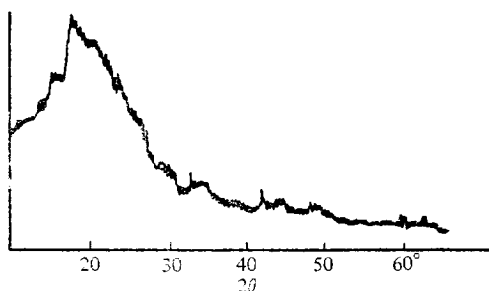


Figure 5. X-ray Diffraction Diagram of Novolac-TDI based polyurethanes (TDI/novolac=2.5)

3.5 Sol分率

Sol分率을 측정된 결과를 Table 4 및 Fig. 6에 나타내었다.

Smith 등¹⁴은 三官能基인 trimethylol propane (TMP)을 架橋劑로 一定量(PPG/TMP=1/0.25) 사용한 TDI-PPG系의 彈性體에 대하여 NCO/OH가 높을수록 sol分率은 감소한다고 하였는데 sol分率은 三次元網의 構造 및 生成 정도에 따라 변화할 것이 예측된다. 여기에서는 NCO/OH가 0.925에서도 sol分率が 29%나 되는데 本 研究에서는 NCO/OH가 0.25에서 이미 26.8%로 減少하였고 0.875에서는 거의 網狀化가 完了하여 2.2%의 sol分率을 나타낼 뿐이었다(Fig. 6).

一般的으로 polyurethane은 NCO/OH>1에서 gel이 生成되고 NCO/OH<1에서는 sol分率が 많아 不完全한 network가 形成된다고 한다. Novolac-TDI系에서는 NCO/OH=0.125에서 이미 약 1/4이 gel化하였고 NCO/OH=0.5에서는 거의 大部分이 網狀化하였는데 novolac을 MEK에 녹인 다음 TDI를 添加하면 2官能基의 TDI는 多官能 novolac分子 사이에 絡고루 확산하며 이때 溶劑를 蒸發시키고 反應시키면 더욱 network가 쉽게 形成되어 치밀한 三次元 高分子體가 形成되기 때문이다.

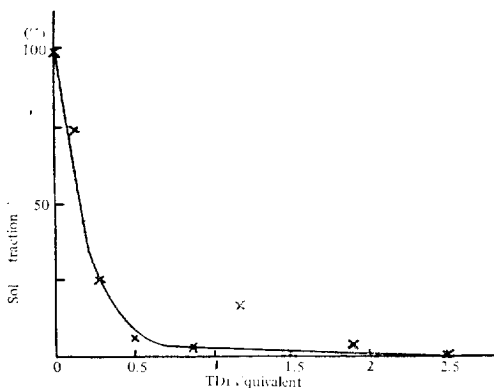


Figure 6. Sol fraction of polyurethanes based on Novolac and TDI.

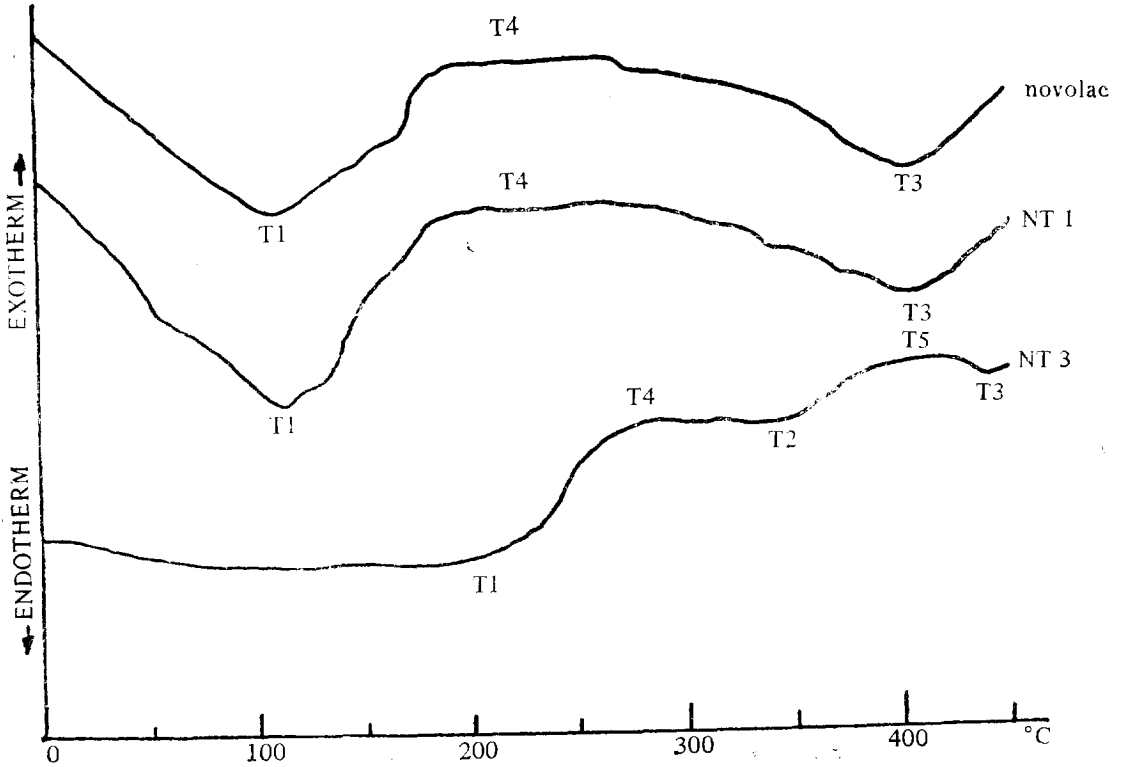


Figure 7. DTA thermogram of Novolac-TDI based polyurethanes
(TDI Equivalent : $NT_1=0.125$, $NT_3=0.5$)

3.6 熱轉移特性

Novolac-TDI系 polyurethane의 DTA curve를 Fig. 7, 8에 제시하였다. 우선 순수한 novolac의 열전이특성을 볼때 110°C에서 T_1 吸熱轉移가 있고 400°C에서 T_2 轉移를 보여 주었다.

Chow 등¹⁵이 DSC를 이용하여 phenol-formaldehyde 수지의 DSC thermogram으로부터 얻은 결과와 일치한다. Novolac은 110°C에서 연화점을 나타내고 400°C에서 分解가 일어난다고 생각된다.

Novolac은 서로 엉클어진 상태에서 均衡을 이루고 結晶狀態에 있다가 加熱에 의하여 分子鎖가 弛緩하게 된다. 이때 系에는 吸熱이 일어나게 되며(T_1), 더욱 가열하면 이완된 분자쇄들은 심한 운동을 계속하다가 高温에 이르면 分子의 分解 및 蒸發이 일어나 또다시 吸熱現象이 나타난다고

본다. TDI를 0.125當量 添加하여 一部架橋시킨 polymer에서는 domain 構造에는 큰 變化가 없고 순수 novolac과 거의 같은 거동을 보여 주었다 (Fig. 7). 다만 T_1 에서의 이완吸熱도가 novolac에 비해 깊은데 이는 일부 網狀化되었기 때문에 이완에 더 많은 energy가 所要됨을 의미한다고 본다. 그리고 分解 開始溫度에 있어서 novolac의 270°C보다 若干 높은 290°C에서 始作되었다.

Fig. 7의 NT 3 Curve를 보면 190°C까지는 微微한 吸熱現象을 나타내고 280°C부터는 340°C까지 平坦하였으며 그 後부터는 서서히 發熱現象을 나타내지만(T_5), T_3 흡열전이는 440°C 부근으로 높아졌다.

Novolac을 TDI로 架橋網狀化시키는데는 novolac에 대하여 0.875當量으로 充分했지만(3.5 참조), 이 경우에도 TDI의 모든 isocyanate基가 反應에 參與하는 것이 아니라 一部는 free-isocyanate-

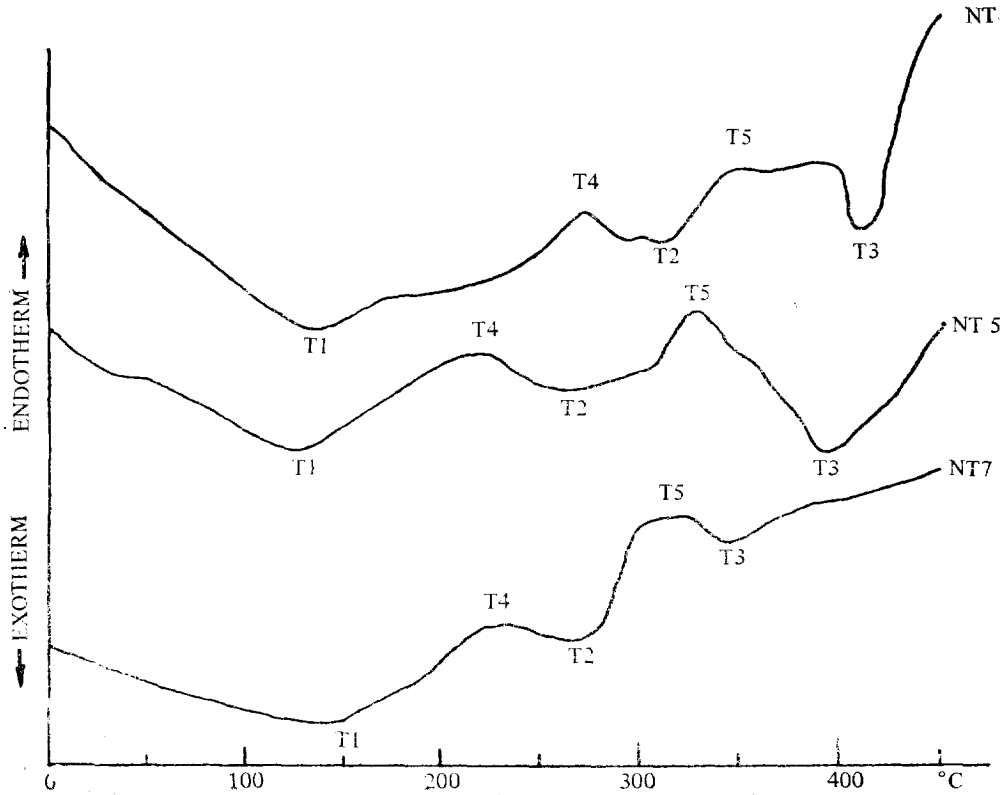


Figure 8. DTA thermogram of Novolac-TDI based polyurethanes (TDI Equivalent : $NT_4=0.875$, $NT_5=1.250$, $NT_7=2.5$)

기를 가지고 있음을 IR spectra로 확인했으며(Fig. 9), 실록 domain의 解離는 없을지라도 分子内部의 free end의 運動이 甚하여 未反應 isocyanate 基와 hydroxyl基가 結合하여 intramolecular 反應이 進行됨으로써 二次網狀化가 發生한다고 볼 수 있다.

TDI當量이 0.875以上에서는 T_2 흡열전이가 생기고 發熱 peak도 두점이 나타났다.

일반적으로 polyurethane은 240~250°C로 가열하면 분해하여 일부는 isocyanate基의 trimer가 생성한다고 한다¹⁶. 따라서 T_2 흡열전이는 過剩 isocyanate로 만든 polyurethane이 255~265°C에서 분해하는 점으로 추정된다. T_3 분해전이점은 대체로 400°C 부근인데 NT 7에서는 340°C로 대

우 낮다. TDI當量이 2.5배로 過剩하게 投入되었으므로 분해가 비교적 低溫에서 일어났다고 생각된다.

以上을 綜合하여 보면, TDI의 量이 增加함에 따라 轉移溫度가 上昇하였는데 TDI 0.5當量에서 peak를 보인 後 1當量 부근에서는 오히려 약간 下降하였다(Fig. 10).

3.7 分子量分布(THF可溶分)

TDI量에 따르는 分子量 分布의 動向을 定性的으로 解釋하였고 아울러 생성된 polyurethane中에 TDI의 殘存有無를 調査하였다. Novolac-TDI系 polyurethanes의 THF 可溶분에 대한 GPC Chromatogram을 Fig. 11에 제시하였다. Fig. 11에

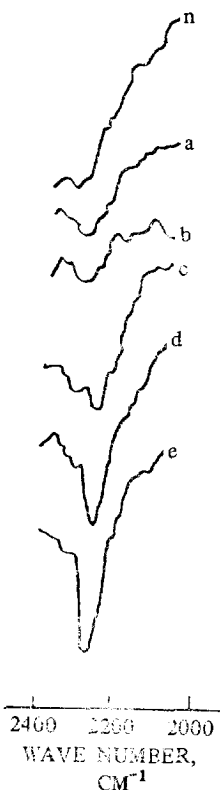


Figure 9. IR Spectra showing free NCO Group in Novolac-TDI based polyurethanes. TDI/novolac Ratio:
n : novolac, a : 0.125, b : 0.509, c : 0.875
d : 1.250, e : 2,500

서 보는 바와 같이 TDI는 全量 反應에 參與하고 free TDI monomer는 當量의 2.5배에서도 볼 수 없었다.

但, a 및 b는 THF에 거의 完全히 溶解하였으므로 이 curve는 곧 分子量 分布를 나타내며 skewness가 低分子量쪽으로 기울어져 있고 b에서는 分子量이 a보다 높은 高分子體가 生成되었을 뿐 아니라 더 광범위한 分子量 分布를 보여 주었다.

대체로 TDI量의 增加에 따라 可溶性 高分子體는 大幅 減少하는 傾向이며 g에서는 전혀 不溶이었다. 이는 MEK에 대한 sol分率과 같은 現象을 보여 주었다.

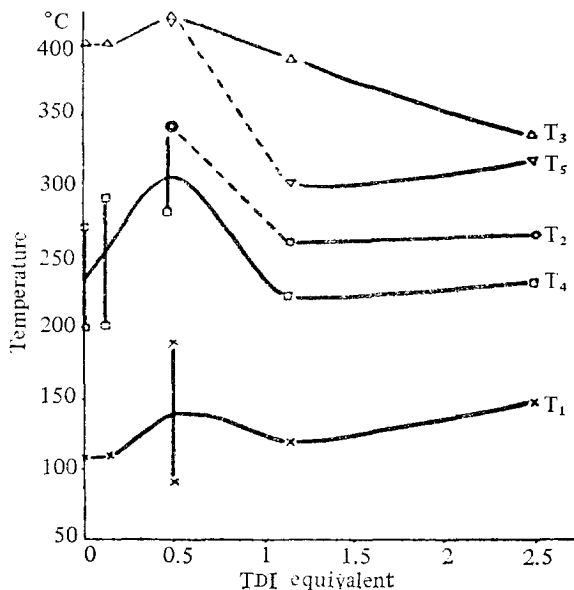
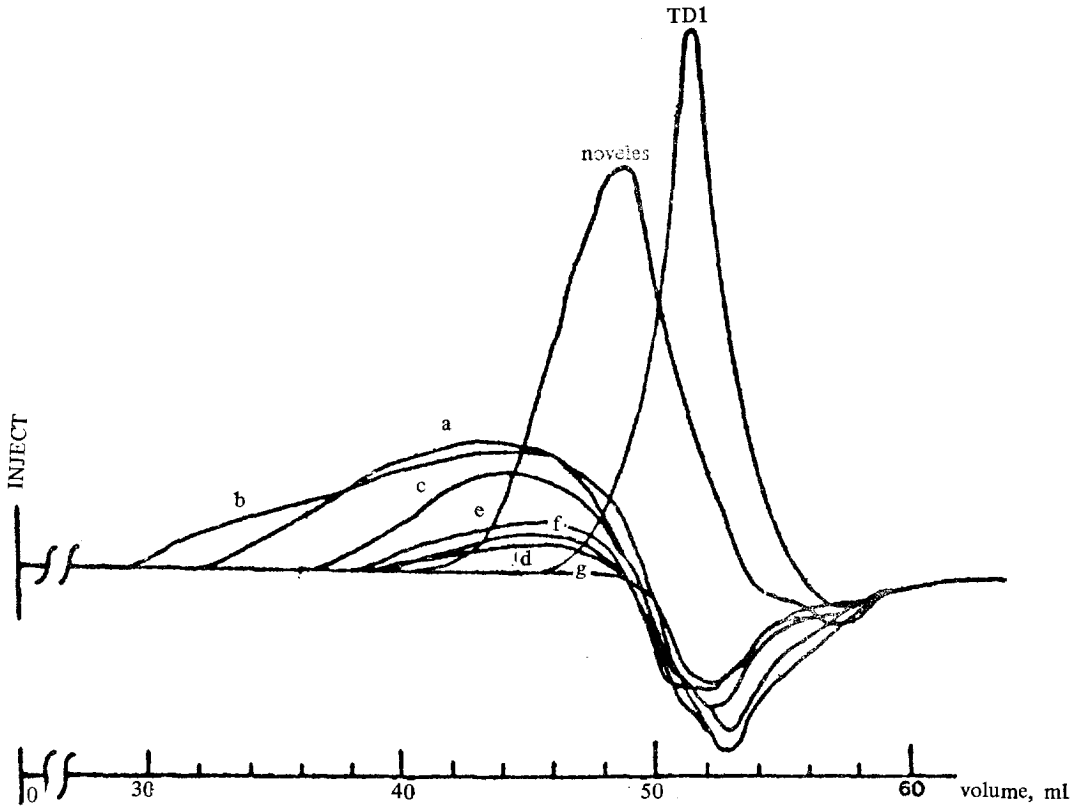


Figure 10. Thermal transition temperature vs. TDI Concentration in Novolac-TDI based polyurethanes.
 T_1, T_2, T_3 : Endotherm
 T_4, T_5, T_6 : Exotherm

TDI當量 0.5이상에서는 분자량 3×10^6 이상의 거대한 분자와 저분자량의 polymer가 生成될 뿐 a나 b에서처럼 가용성 고분자체는 生成되지 않는다는 것은 polyurethane 生成시 novolac이 MEK를 용매로 하여 용해되어 있는 가운데 TDI monomer가 균일하게 용해되었다가 MEK의 증발과 더불어 反應을 개시하게 되며 일단 反應을 하면 同時に network가 形成되어 未反應 또는 저분자 分岐선상 macromer의 행동이 자유롭지 못하여 그대로 남아 있다가 용매에 용출되는 것으로 풀이된다.

TDI當量 0.25이하에서는 TDI가교제가 부족하여 불완전한 network와 線狀 polymer가 生成되고 TDI當量 1.25에서는 free isocyanate capped polymer와 network가 同時に 生成되므로(Fig. 12), 행동이 자유롭지 못하여 free isocyanate와 OH가 만나서 反應할 기회가 없으나 TDI當量이 더욱 증가함에 따라 free NCO capped linear 폴리우레탄의 殘存 OH는 NCO와 접촉할 기회가 많



TDI/novolac eq. Ratio a=0.125 b=0.250 c=0.500 d=0.875 e=1.250 f=1.875 g=2.500

Figure 11. GPC Chromatograms of Soluble parts of Novolac-TDI based polyurethanes

아지므로 network 형성이 활발해지고 비록 free NCO를 함유하고 있지만 (Fig. 9) network는 완전하여 不溶의 고분자체가 생성되었다고 본다.

3.8 水素結合

Sung 등¹⁷은 2,4 및 2,6-TDI의 polyether系 폴리우레탄의 水素結合에 관한 연구에서 $3,300\text{cm}^{-1}$ 부근에 水素結合 NH基, $3,460\text{cm}^{-1}$ 부근에 非水素結合 NH基로 구별하였으며, McKnight¹⁸는 室溫에서 고체 polyurethane의 NH基 95%가 水素結合하였다고 한다. Carbonyl 部位의 흡수 band는 peak가 2개로 갈라지는데 2,4-TDI基 polymer에서는 $1,740$ 및 $1,720\text{cm}^{-1}$, 2,6-TDI基에서는 $1,740$ 및 $1,700\text{cm}^{-1}$ 에 나타났고, Cooper 등¹⁹은 $1,703\text{cm}^{-1}$ 를 水素結合 carbonyl, $1,733\text{cm}^{-1}$ 를

free-carbonyl이라고 해석했다.

GPC curve(Fig. 11)에서 TDI monomer가 완전히 소진되었음을 확인했고, Fig. 9에서 보는 바와 같이 free NCO band $2,240\text{cm}^{-1}$ 는 TDI當量 0.5까지는 나타나지 않았고 0.875에서부터 나타나기 시작하였다. 따라서 free phenol OH基도 존재한다고 보아야 한다.

即, novolac은 가교제인 2官能性 TDI에 의하여 쉽게 network가 形成되므로 아직 未反應 OH基와 free NCO가 殘存해 있음에도 불구하고 이들 free 反應基는 행동이 자유롭지 못하고 또한 立體障害 때문에 서로 反應할 기회가 없다고 생각된다. 가교제가 當量の 2.5배 일때는 network형성에 參與한 나머지 isocyanate는 free NCO end 또는 allophanate의 꼴로 存在할 수 밖에 없다.

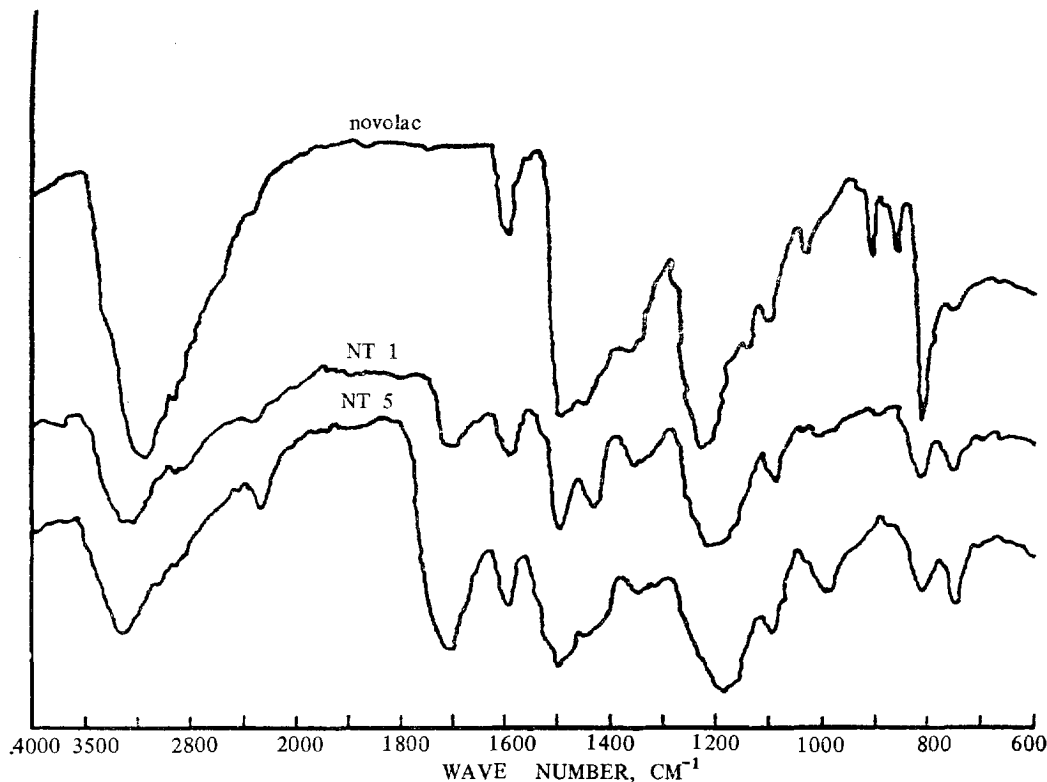


Figure 12. IR Spectra of Novolac-TDI based polyurethanes
 NT1 : TDI/novolac=0.125
 NT5 : TDI/novolac=1.250

NH band는 $3,300\text{cm}^{-1}$ 에만 나타났는데 $3,440\text{cm}^{-1}$ 부근에 흡수 band가 없는 것으로 보아 생성된 urethane의 모든 NH기는 hydrogen bond로 결합되어 있다고 본다(Figs. 12, 13, 14). Novolac의 OH기는 $3,200\text{cm}^{-1}$ 에 강력히 나타났는데 urethane 결합이 생성되면서 $3,300\text{cm}^{-1}$ 로 shift된 것을 본다(Figs. 13, 14). 수소결합된 carbonyl band는 $1,715\text{cm}^{-1}$ 부근에 broad하게 나타났는데 (Fig. 15), 2,4-TDI 및 2,6-TDI의 혼합체이기 때문이며 $1,740\text{cm}^{-1}$ 부근의 shoulder¹⁷는 非水素結合 carbonyl이 存在함을 나타낸다.

본 연구에서는 soft segment가 전혀 없는 폴리우레탄으로써 ether기는 다만 urethane alkoxy ether 뿐이므로 novolac-TDI系 폴리우레탄에서는 $1,180\text{cm}^{-1}$ 부근에 alkoxy ether와의 수소결합이

存在한다고 본다.

Haslem²⁰은 novolac의 CO band를 $1,250\text{cm}^{-1}$ 에서 얻었는데 본 연구에서는 $1,230\text{cm}^{-1}$ 에 강하게 나타났으며(Figs. 1, 16), urethane 결합이 증가함에 따라 점차 $1,180\text{cm}^{-1}$ 로 shift하여 (Fig. 16), TDI當量이 0.875 이상에서는 모두 $1,180\text{cm}^{-1}$ 부근에 강하게 나타났다(Fig. 17). 즉 urethane 함량이 적을 때는 NH 수소결합이 주로 carbonyl기에서 일어나지만 urethane 함량이 증가함에 따라 alkoxy ether기도 증가하기 때문에 이에 대한 NH 수소결합도 상당한 영향을 준다고 생각된다.

4. 結 論

—連의 novolac-TDI系 polyurethanes을 合成하고 이의 物性を 조사하여 그 反應기구와 工業的

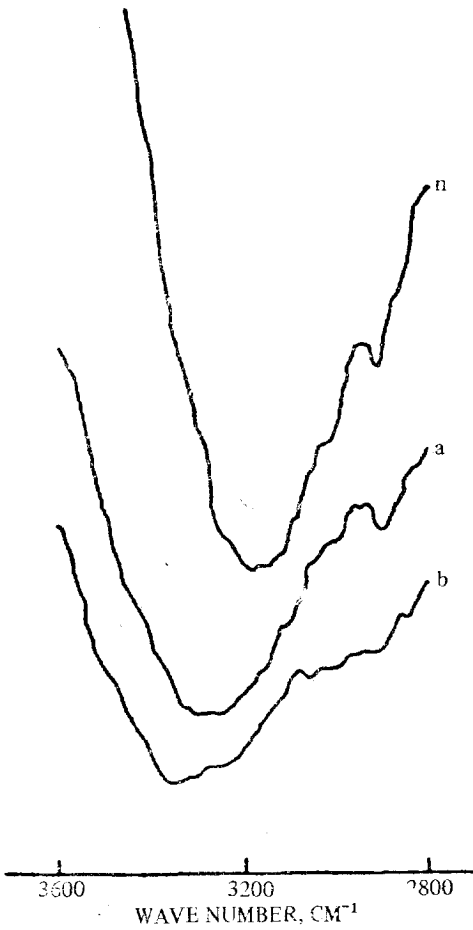


Figure 13. IR Spectra showing NH Regions in Novolac-TDI based polyurethanes of low urethane content.
 n : novolacs, a : 0.125, b : 0.500

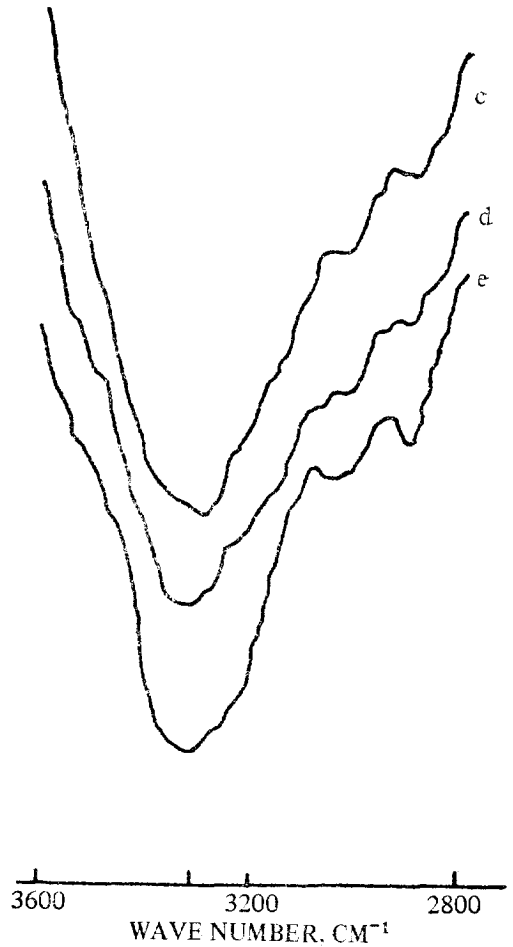


Figure 14. IR Spectra showing NH Regions in novolac-TDI based polyurethanes of high urethane content. TDI/novolac Ratio: c=0.875, d=1.250, e=2.500

應用가치를 검토한 바 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Novolac을 合成하여 이의 物性を 조사한 結果 數平均分子量 620, 分子量 分布는 正規曲線이었고, DTA thermogram은 110°C와 400°C에 吸熱點이 나타났으며 X線 回折에 結晶性을 보여 주었고 IR spectra 820cm⁻¹에 *para* 또는 *ortho-para*의 強한 吸收가 있었고, 885cm⁻¹에 若干의 3置換 *isomer*를 나타내어 分岐가 있음을 確認하였다.

2. MEK에 대한 sol分率은 TDI의 증가에 따라 急速度로 減少하였으며 TDI당량 0.5일때 7.5%로써, network⁻형성이 일반 polyol에 비해 훨씬 용이함을 알았다.

3. GPC에 의하여 THF 可溶분에 대한 分子量 分布를 조사한 바 TDI當量이 작을수록 廣범위한 分子量 分布와 高分子體를 含有하였고 TDI當量이 增加함에 따라 低分子量의 分布를 보여 주었으며, 고분자량체는 나타나지 않았다.

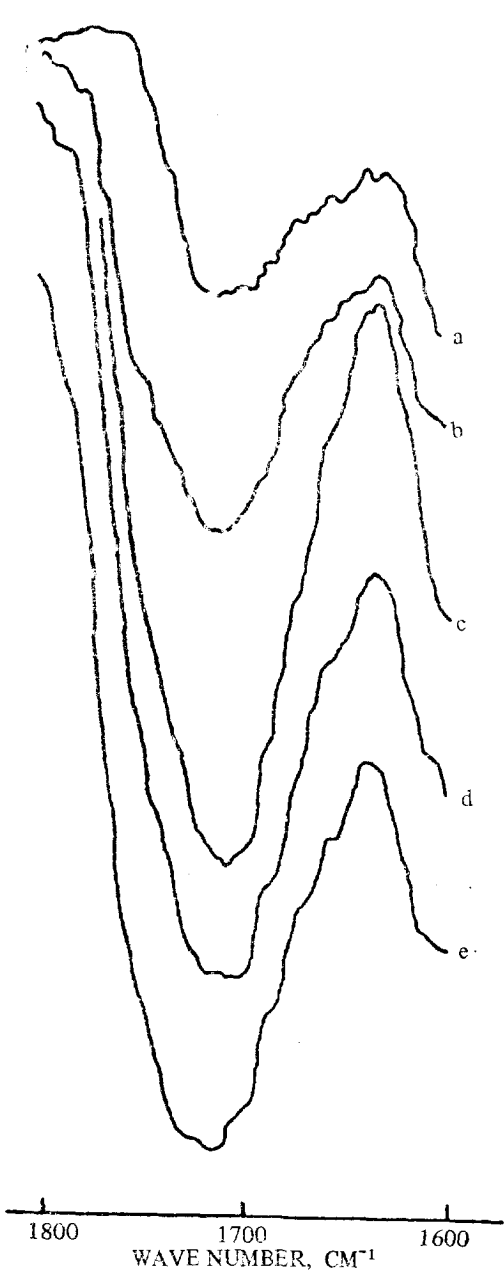


Figure 15. IR Spectra showing Carbonyl Regions in Novolac-TDI based polyurethanes.
 TDI/novolac Ratio :
 a : 0.125, b : 0.500, c : 0.875, d : 1.250,
 e : 2.500

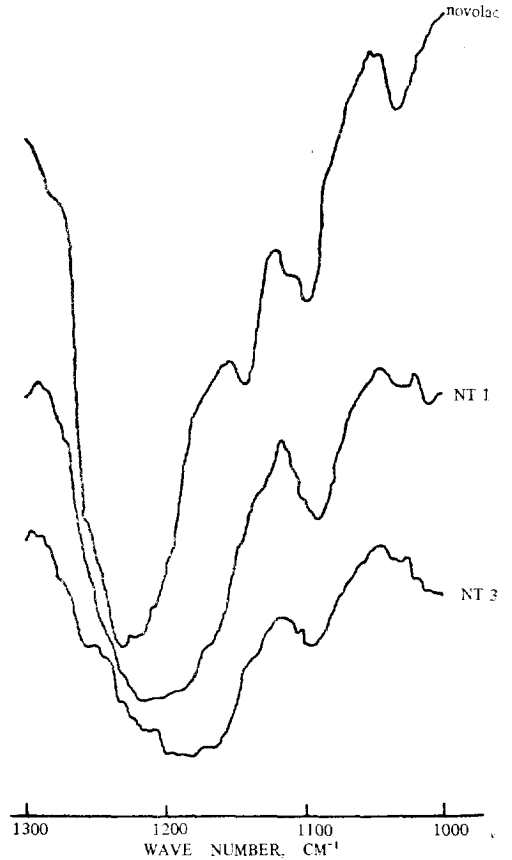


Figure 16. IR Spectra showing ether regions in Novolac-TDI based polyurethanes of low urethane content.
 TDI-novolac Ratio :
 NT 1=0.125, NT 2=0.500

4. TDI/novolac 當量比 0.875 이상에서는 IR spectra에 free NCO band를 보여 주었는데 이는 未反應 TDI monomer가 아니고 결합된 free NCO ended polyurethane임을 GPC curve에서 확인하였다. 또한 TDI量的 증가에 따라 sol분률의 감소도 이를 뒷받침한다.

5. Urethane NH基의 IR spectrum은 $3,300\text{cm}^{-1}$ 에서만 나타났으므로 전부 hydrogen bond임을 알았다.

6. DTA에 의한 흡열전이온도는 $T_1=110\sim 150^\circ\text{C}$, $T_2=255\sim 265^\circ\text{C}$, $T_3=400^\circ\text{C}$ 부근에 있었

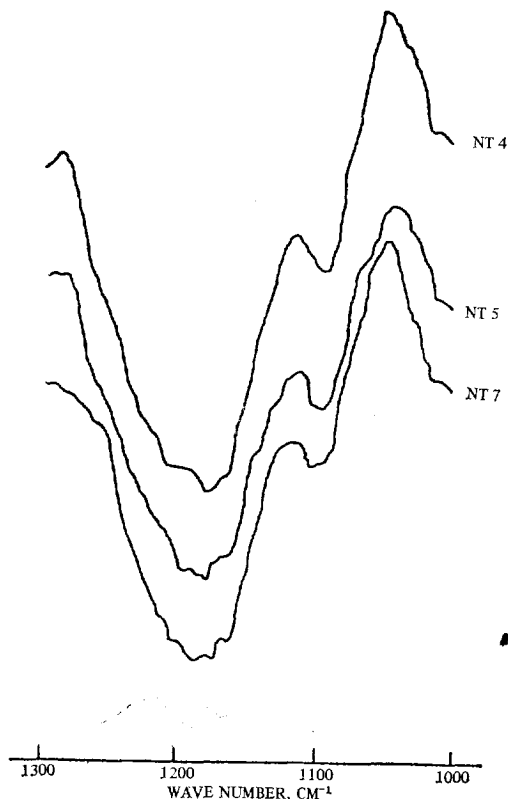


Figure 17. IR Spectra showing ether regions in Novolac-TDI based polyurethanes of high urethane content.

NT 4 : TDI/novolac=0.875
 NT 5 : TDI/novolac=1.250
 NT 6 : TDI/novolac=2.500

는데 TDI가 2.5배 당량에서는 335°C이었고 0.5
 當量 以下에서는 T_2 가 나타나지 않았으며, T_8 는
 440°C로 높아졌다.

참 고 문 헌

1. Office of Tech. Serv., U.S. Dept of Commerce Washington, D.C. (1945) (P.B. Report 25, 642)

2. K.Kamide *et al.*, *Macromol. Chem.*, **179**, 359(1978)
3. H.L. Bender, *Mod. Plastics*, **30**, 136(1953)
4. 巳波, 大阪工業技術試驗所報告, **313**, 105(1959)
5. 巳波, 第7回 熱硬化性樹脂講演討論會 (1957, 7)
6. T.T. Jones, *J.Soc. Chem. Ind.*, **65**, 264(1946)
7. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry," Cornell Univ. Press. (1952)
8. J.S. Rodia *et al.*, *J.Org. Chem.*, **24**, 21(1959)
9. R.Leuckart, and M.Schmidt, *Ber*, **18**, 2339 (1885)
10. S.Petersen, *Ann.*, **562**, 205(1949)
11. R.E.Hunter, *J.Appl. Chem.* **1**, 298(1951)
12. N.J.L. Megson, *Nature*, **140**, 642(1937)
13. Y.Iwakura, Y.Taneda and S.Uchida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5108(1961)
14. Thor L.Smith and A.B.Magnusson, *J.Polym. Sci.*, **17**, 391(1960)
15. S.Chow *et al.*, *J.Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1973 (1979)
16. J.Swerdloff and S.B.McFarlane, "Thermal Degradation of Polyurethanes," American Chemical Society Meeting, Sept., 1954
17. C.S.Paik Sung and N.S.Schneider, *Macromolecules*, **8**, 68(1975)
18. W.J.McKnight *et al.*, *J.Polym.Sci., Pt.C*, **42**, 817(1973)
19. R.W.Seymour, G.M.Estes and S.L.Cooper, *Macromolecules*, **3**, 579(1970)
20. J.Haslem *et al.*, "Identification and Analysis of Plastic," Illifile Books, p.231(1965)