

새로운 폴리(티오우레탄)의 합성 및 특성

김경만[†] · 허영태 · 박인환 · 이범재*

한국화학연구원 화학소재연구부, *충남대학교 공업화학과
(2003년 2월 5일 접수, 2003년 9월 9일 채택)

Synthesis and Characterization of Novel Polythiourethanes

Kyoung-Mahn Kim[†], Young-Tae Heo, In-Hwan Park, and Bum-Jae Lee*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O.Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Engineering Chemistry, Chungnam National University,
200 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : kmkim@kRICT.re.kr

(Received February 5, 2003; accepted September 9, 2003)

초록 : 고굴절률을 갖는 플라스틱 재료를 얻기 위하여 1,2-에틸렌디설파닐비스(2-머캅토메틸-1-에탄티올) (ESTT)을 1,2-에틸렌디설파닐비스(2-브로모메틸-1-에탄티올) (ESTB)과 티오우레아의 반응과 암모니아 용액으로 가수분해 반응을 해서 높은 수율로 새로이 합성하였고, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR 및 Mass Spectroscopy 등에 의해 1.7 ppm에서 -SH, 28.4 ppm에서 -CH₂SH, 2540 cm⁻¹에서 -SH 등의 관능기 구조를 확인하였다. 이어서, 폴리티오우레탄 (PTU)들은 디부틸틴 디라우레이트 존재하에서 ESTT와 4,4'-메틸렌비스(페놀이소시아네이트) (MDI), 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 (TDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), *m*-자일렌디이소시아네이트 (XDI) 및 1,6-디이소시아네이토헥산 (HMDI) 등을 일정한 틀에 넣고 주형중합을 하고, FT-IR로 N=C=O의 존재를 확인하였다. 이어서, PTU 수지들의 열적, 기계적 및 광학적 성질을 살펴보기 위하여 열주사분석 (DSC)과 열중량분석 (TGA), 경도 및 굴절률 측정 등을 행하여, PTU 시편들이 DSC상에서 융점이 없고 XRD상으로 무정형임을 관찰하였다. 또, 110 °C 이상의 유리 전이 온도를 갖는 PTU 수지들은 86~89 범위의 양호한 경도 (Shore D)를 나타냈으며, 방향족 고리를 함유하는 디이소시아네이트와 ESTT를 원료로 했던 PTU 수지들의 내열성이 특별히 양호하였다. 무정형 PTU 수지들은 400~600 nm 범위의 UV-vis 광원에 의한 광투과율 들도 양호하게 나타났다. PTU 수지들은 1.60 이상의 굴절률을 보였으며, 황함량이 증가하면 굴절률도 점차 증가하는 것이 관찰되었다.

ABSTRACT : In order to obtain high refractive plastic materials, 1,2-ethylenedisulfanylbis(2-mercaptomethyl-1-ethanthiol) (ESTT) was newly prepared in good yield by the reaction of 1,2-ethylenedisulfanylbis(2-bromomethyl-1-ethanthiol) (ESTB) with thiourea followed by hydrolysis using an aqueous ammonia solution and characterized by ¹H-NMR (-SH at 1.7 ppm), ¹³C-NMR(-CH₂SH at 28.4 ppm) and FT-IR (-SH at 2540 cm⁻¹) spectroscopy, etc. Polythiourethanes (PTU) were obtained from the combinations of ESTT with each of 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate) (MDI), tolylene 2,4-diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI), *m*-xylene diisocyanate (XDI), and 1,6-diisocyanatohexane (HMDI) in the presence of dibutyltin dilaurylate as a catalyst, in a casting mold, and characterized by FT-IR (existence of N=C=O) spectroscopy and elemental analyzer (sulfur content). Accordingly, their thermal, mechanical and optical properties were investigated by using DSC, TGA, hardness tester and refractometer: both the melting point on DSC and crystallinity on X-ray diffraction (XRD) for specimens of PTUs were not observed. PTUs with *T*_gs above 110 °C showed good hardness (Shore D) in the range of 86 to 89. Thermal stabilities of PTUs obtained by using ESTT and each of diisocyanates containing aromatic rings were especially good. Also, the optical transmittances of amorphous PTUs through UV-visible source in the range of 400 to 600 nm were good. PTUs showed refractive indexes above 1.60, and their refractive indexes gradually increased with increase of sulfur contents.

Keywords : polythiol, refractive index, polythiourethane, optical property, plastic lens.

1. 서론

플라스틱 소재의 렌즈는 무기소재의 렌즈에 비하여 절반 정도의 비중을 가져 가볍고, 내충격성이 좋으며 또한 염색과 가공이 용이하여 안경용 렌즈나 광학용 렌즈로 급속히 보급되고 있다.¹ 플라스틱 소재의 렌즈는 1940 년대에 Pittsburgh Plate Glass사에 의해 개발된 디에틸렌글리콜 비스(알릴카본네이트)계 (CR-39) 중굴절률 렌즈가 대량 생산되어 왔으나, CR-39의 굴절률 ($n_D = 1.50$)은 무기물 유리렌즈 ($n_D = 1.52$)보다 작아서 렌즈가 상대적으로 두꺼워지는 것을 피할 수 없었다.² 1980년 대 후반기부터 Mitsui Toatsu Chemicals사에 의해 펜타에리스롤 테트라키스(2-머캅토아세테이트), 1,2-비스(2-머캅토에틸티오)-3-프로판티올 및 2-머캅토에틸티오-1,3-프로판티올 등의 폴리티올 화합물을 *m*-자일렌 디이소시아네이트 (XDI) 등과 반응시켜 굴절률이 높은 황함유 우레탄 (PTU) 렌즈 소재가 개발되었고,^{3,5} 현재 고굴절률 및 초고굴절률 플라스틱 렌즈 소재로 이용되고 있다. 그러나, 이 PTU 계열의 렌즈는 굴절률 (n_D)은 1.59~1.66 범위로 높았으나, 열변형 온도가 60~98 °C 범위로 낮아, 렌즈의 염색 온도인 90~95 °C 범위에서 열변형이 이루어지고, 멀티코팅 및 열가공 등에서 생산성이 떨어지는 결함을 갖고 있었다. 기존의 PTU들은 렌즈의 내광·내변색성 향상을 위해 방향족 고리를 함유하는 디이소시아네이트를 이용하는 대신 지방족 고리를 함유하는 디이소시아네이트를 많이 사용하는 경향이 있는데, 이 경우에도 디이소시아네이트의 구조 변화에 따른 PTU 수지를 모체로 하는 렌즈의 물성 변화에 대해 체계적으로 연구한 논문들이 아직 없다.⁶

이와 관련하여, 본 연구에서는 1,3-디브로모프로판-2-설피드르⁷ 이용하여 황을 함유한 새로운 4 관능성 폴리티올 단량체를 제조하고, 이것을 지방족 선형구조의 1,6-디이소시아네이트도hex산, 지방족 고리구조의 이소프로판 디이소시아네이트, 방향족 고리구조의 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트, 4,4-메틸렌비스(페놀이소시아네이트) 및 *m*-자일렌 디이소시아네이트 등과 반응시켜 황함유 폴리우레탄 (PTU)들을 합성하였고, 이어서, 디이소시아네이트 종류를 달리하여 1,2-에틸렌디설파닐비스(2-머캅토메틸-1-에탄티올) (ESTT)와 조합해서 만든 PTU 수지들에 대해 DSC와 TGA 등의 열분석을 행하여 유리 전이 온도 (유연성) 값과 경도 측정치를 연계하고, 열변형과 관련하여 내열성을 살폈으며, DSC 열분석에서 오는 융점고찰을 보완하기 위하여 XRD에 의한 결정성 유무를 확인하였다. 아울러, UV-vis 광원에 의한 광투과율과 굴절

률 등의 광학적 특성을 그 수지의 황함량과 관련시켜 살펴보았다.

2. 실험

시약. 황함유 우레탄계 중합체 (PTU)를 합성하기 위하여 공업용 4,4-메틸렌비스(페놀이소시아네이트) (MDI, Aldrich사), 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 (TDI, Aldrich), 이소프로판 디이소시아네이트 (IPDI Aldrich), *m*-자일렌 디이소시아네이트 (XDI, Aldrich) 및 1,6-디이소시아네이트도hex산 (HMDI, Aldrich)는 1급 시약을 정제 없이 사용하였으며, 중합촉매로는 디부틸틴 디라올레이트 (Aldrich)를 사용하였다.

기기. 합성된 티올 화합물의 중간체 및 단량체들의 구조 확인을 위해 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Bruker DRX-300 FT-NMR Spectrometer를, FT-IR 스펙트럼은 Nicolet사의 Magna-IR 560 Spectrometer를, 질량분석은 Auto Spec사의 Micromass Spectrometer 등을 이용하여 분석하였다. PTU의 표면 성분의 확인은 IR 분광분석기 (IR-Plan ATR mode, Spectra Tech사)를 사용하였고, 열적성질들의 측정은 30 mL/min 질소기류와 10 °C/min 승온조건으로 시차주사열량계 (DSC-2910 모델, TA instrument사)를, 50 mL/min 질소기류와 10 °C/min 승온조건으로 열중량분석기 (TGA-2590 모델, Du Pont사)를 각각 이용하였고, 경도의 측정은 Durometer (No. 41-50, Shore Instrument & MFG사)로, 비중은 25 °C에서 에탄올을 용매를 사용하는 습식방법으로 측정하였으며, 광투과율은 UV-Vis Spectrophotometer (UVS-2100 모델, Sinco사)를 이용하여 400~600 nm 범위에서 측정하였고, 단량체와 수지의 굴절률은 액체용 굴절계 (501-DS 모델, N.O.W사)와 고체용 굴절계 (DR-A1 모델, ATAGO사)를 각각 사용하여 25 °C에서 측정하였다.

1,2-에틸렌디설파닐비스(2-머캅토메틸-1-에탄티올) (ESTT)의 합성. 2 L 플라스크에 1,2-에틸렌디설파닐비스(2-브로모메틸-1-에탄브로마이드) (ESTB) (217.8 g, 0.44 mol), 에탄올 (500 mL)과 티오우레아 (167 g, 5 equiv.)의 혼합물을 80 °C에서 4시간 반응시키면 ESTB가 맑게 녹았다가 다시 백색의 고체가 생성된다. 이것을 상온 냉각, 에탄올을 감압 증류하여 제거하고, 물 (200 mL)과 톨루엔 (300 mL)을 넣고 잘 교반하면서 암모니아수 (275 g, 5 equiv.)를 2시간 적하하여 고체들이 녹기 시작할 때 80 °C를 유지하고 1시간 동안 반응시킨다. 반응액을 식힌 후, 유기층을 증류수 (200 mL), 2N-HCl (200 mL), 증류수 (200 mL)의 순서로 각각 세척한다. 이후, 유기층

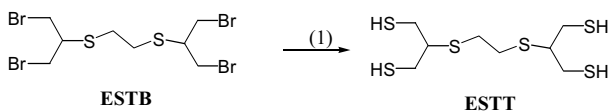
을 분리하여 황산마그네슘으로 건조하고, 용매를 감압 증류 제거하여 1,2-에틸렌설파닐비스(2-머캅토메틸-1-에탄티올) 117.90 g (수율 87.4 wt%)을 무색의 오일로 얻었다.^{7,8}

$n_D = 1.647$; ms (70 ev) m/z (rel. intensity): 306 (M^+), 73 (100%) ; FT-IR (neat NaCl) : r 2540 cm^{-1} (S-H, stretch), 3000 ~ 2800 cm^{-1} (C-H, stretch), 1470 cm^{-1} (C-H, bend); 1H -NMR ($CDCl_3$) : δ 1.70 (t, 4H, $-CH_2SH$), 2.81 (m, 4H, $-CH_2SCH(CH_2SH)_2$), 2.9 (m, 10H, $-CH_2SCH(CH_2SH)_2$) ; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) : δ 28, 32, 52.

폴리(티오우레탄)[PTU]의 합성. ESTT와 디이소시아네이트의 관능기의 몰 비율을 SH/NCO=1.2로 하여 혼합한 후, 디부틸틴 디라우레이트 (0.15 phr)를 촉매로 첨가하고, 2시간 동안 감압 교반하여 탈기하고 기포를 제거하였다. 혼합물을 실리콘 가스켓으로 조립된 유리 몰드 (75×25×2 mm)에 주입하고 혼합물이 주입된 유리 몰드를 강제 순환식 오븐에 넣고, 30 °C에서 4시간, 40, 60, 80 및 100 °C에서 각각 2시간, 120 °C에서 4시간씩 유지하여 다단계로 경화반응을 시키고 난 뒤, 120 °C에서 60 °C까지 4시간 동안 서서히 냉각한 후, 유리 몰드를 탈착하여 PTU 수지의 시편을 얻었다.^{9,10}

3. 결과 및 토론

다관능의 티올 단량체의 합성. ESTT의 합성은 아래 Scheme 1에서 보는 바와 같이 메틸렌클로라이드에 잘 용해되는 1,2-에틸렌디설파닐비스(2-브로모메틸-1-에탄브로마이드) (ESTB) 1 당량에 대해서 물, 메탄올, 에탄올 등의 용매들에 티오우레아 4 당량을 반응시키되, 승온 시 다관능 티올의 원료들인 ESTB와 티오우레아가 동시에 잘 혼화되어 양호한 반응을 이루도록 유도하였다. 여기서는 유기계 용매가 용해성이 양호하였고, 물을 사용하면 용해성도 저하되고 수율이 가장 적었다. 결국, 예비실험을 통해서, 상대적으로 비점도 높고, 반응원료들과 상용성이 있으며, 수율이 가장 높은 에탄올 용매를 선택, 티오리움염을 얻게 되었다. 반응종료 후에는, 암모니아수로 티오리움염을 가수분해, 유기물을 포함하는



(1) thiourea(4 equiv.), ethanol, 80 °C 4 h, and 18 % NH_4OH , toluene, 80 °C 1h.

Scheme 1. Preparation of 1,2-ethylenedisulfanylbis(2-mercaptoethyl-1-ethanethiol) (ESTT).

수용액을 얻게 되는데, 그 혼합용액 중에서 1,2-에틸렌디설파닐비스(2-머캅토메틸-1-에탄티올) (ESTT)만을 용해하여 분리될 수 있도록 디클로로메탄이나 톨루엔 등의 유기계 용매를 넣고 유층 분리형 추출을 유도하였다. 여기서 전자는 추출시 원료와 혼합되면서 약간의 발열이 있기도 하고, 비점이 후자 대비 상대적으로 낮아서 공기 중으로의 자발적 확산에 따른 증발손실도 많으며, 추출 효율 자체도 후자 대비 상대적으로 떨어지기 때문에 톨루엔을 추출용액으로 활용하게 되었다.^{7,8} 얻어진 ESTT는 아래의 Figures 1~3에서 보는 바와 같은 FT-IR, 1H -NMR, 및 ^{13}C -NMR의 분석들을 통해서, S-H가 2540 cm^{-1} 와 1.74 ppm (triplet)에서, 3개의 탄소가 28, 32, 52 ppm에서 나타나, 이 피이크들로부터 확인될 수 있었다.

PTU 합성을 위한 원료비율. 다관능 티올로 ESTT를 사용하고, 디이소시아네이트 종류를 달리하여 얻은 PTU 수지의 물성변화 살펴보고자 방향족 및 지방족 고리구조를 함유하는 디이소시아네이트로서 MDI, TDI, XDI 및 IPDI 등을, 선상의 지방족 구조를 함유하는 디

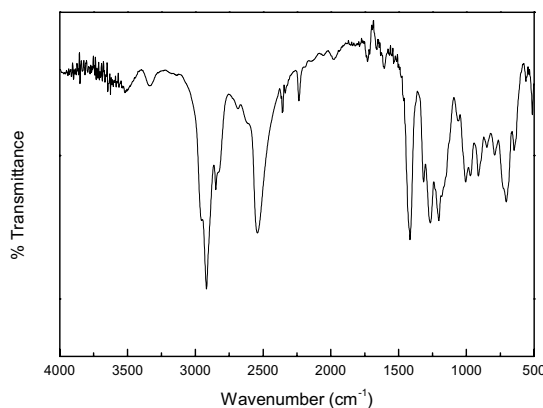


Figure 1. IR spectrum of ESTT.

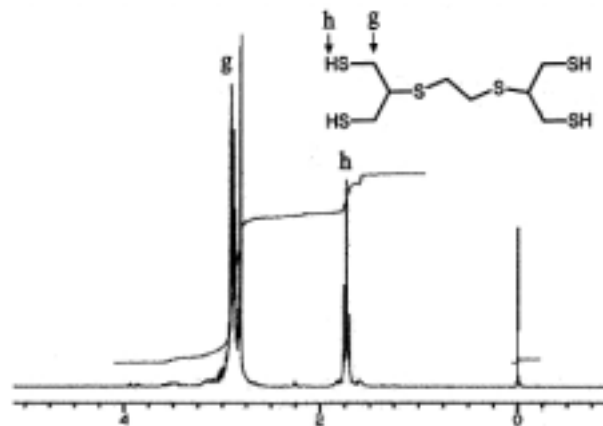


Figure 2. 1H -NMR spectrum of ESTT in $CDCl_3$.

이소시아네이트로는 HMDI를 사용하였고, 촉매로는 디부틸틴 디라우레이트를 이용하였다. 다관능성 티올과 디이소시아네이트와의 중합과정은 그 반응이 진행되면서 분자량이 커지며 망상구조화 된다. 중합반응 초기에서는 용액점도가 낮고 사용되는 다관능 티올과 디이소시아네이트 등의 일부는 원료상태의 성질을 그대로 지니기 때문에 성형물의 밀봉에 사용되는 유연한 가스켓류에 함유된 가스제를 용해하기도 하며, 성형물의 투명성 저하를 이루기도 하고, 원치 않는 색상변화를 가져올 수 있다. 이를 방지하기 위하여 반응초기에는 보다 저온에서 중합을 진행하고, 고온으로 옮겨가면서 중합을 완결시키는 방식의 반응조건을 택하였다. 그러한 중합 조건으로 미반응 이소시아네이트 관능기를 함유하지 않는 PTU 수지들을 합성하기 위하여 그것에 적합한 티올과 이소시아네이트 관능기 간의 몰 비율의 범위를 설정하고 Figure 4에서 보는 바와 같이 XDI를 실례로 하여 ESTT의 반응성 관능기 몰 비율 (SH/NCO의 비) 변화에 따른 성형물 PTU 수지들의 FT-IR 스펙트럼들을 살펴보았다. 중합시키기 전에 XDI와 ESTT의 단순 혼합물은 S-H와 N=C=O의 진동이 각각 2540 cm^{-1} (weak) 과 2260 cm^{-1} (strong)에서 나타났으며, PTU 수지들의 N-H 진동과 C=O 진동이 각각 $3400\text{ cm}^{-1}/3100\text{ cm}^{-1}$ 과 1650 cm^{-1} 에서 보였다. PTU 수지들의 IR 스펙트라를 관찰해보면 SH/NCO의 몰 비율이 증가하면서 N=C=O 피크는 점차 작아졌고, SH/NCO의 몰 비율이 1.2 이상에서는 완전히 사라졌으며, SH/NCO의 몰 비율이 1.3의 조

건에서는 SH 몰비를 과량 사용한 이유로 미반응 S-H 피크가 나타났다. 따라서, SH/NCO의 몰 비율이 1.2~1.3 범위 내에서 결정되면 적당하다고 사료되었다. 별도의 실험결과, SH/NCO의 몰 비율이 1.3을 초과하면 미반응 티올 관능기의 존재로 인해 좋지 않은 향을 주었다. SH/NCO=1.0의 조건에서 인장, 유연성 등과 같은 기계적 물성을 둘다 동시에 만족시키는 중합반응은 어렵기 때문에 이소시아네이트 관능기와 반응하는 폴리올이나 다관능 티올류 혼합물과의 혼합 몰 비율 [NCO/(OH+SH)]은 그 관능기의 이상적인 몰 비율을 감안하여 적절히 조정, 통상 0.8~1.3의 범위로 사용하고 있다.^{3,5}

디이소시아네이트 종류를 달리하여 만든 PTU의 열적 특성. 황을 함유하는 폴리우레탄이 고굴절용의 렌즈 소재로 활용되고 있다.^{3,6} 이 소재는 양호한 표면강도와 보다 작은 구면수차를 얻기 위하여 강도와 유연성의 상반되는 기계적인 성질의 적절한 조합이 있어야 하고, 무엇보다도 소재 자체가 투명하고 굴절률이 높아야 한다. 우선, 그 PTU 수지에 경도/유연성 등의 기계적 성질을 살펴보기 위하여 ESTT와 디이소시아네이트 종류를 달리하여 만든 PTU 수지들에 대한 DSC 열분석들을 Figure 5 및 Table 1에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 (a), (b), (c) 및 (d)와 같이 고리화된 구조를 함유하는 디이소시아네이트를 사용하면 선상의 지방족 구조를 함유하는 디이소시아네이트를 사용한 (e)에 비하여 PTU 수지들의 유리 전이 온도 (T_g)가 상대적으로 높았다. 이 경우에는 상기에서 설명한 바, 렌즈의 염색 온도보다 40~50 °C가 높은 140 °C 이상의 T_g 를 가지기 때문에 열변형에 대해 보다 양호한 안정성을 가질 수 있게 된다.

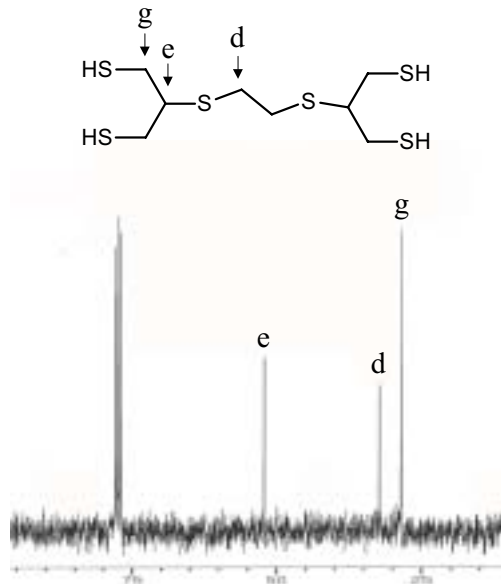


Figure 3. ¹³C-NMR spectrum of ESTT in CDCl₃.

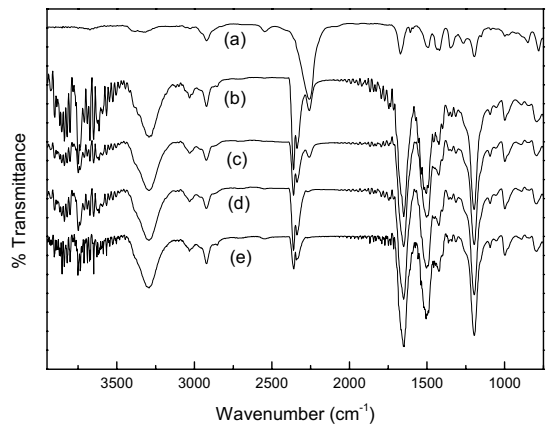


Figure 4. FT-IR spectra of PTUs; (a) A mixture of ESTT and XDI(functional mol ratio of SH to NCO: 1.0) before polymerized; PTUs obtained from the feeded functional mol ratio of ESTT to XDI: (b) SH/NCO = 1.0, (c) SH/NCO = 1.1, (d) SH/NCO = 1.2, and (e) SH/NCO = 1.3.

고리화된 구조를 함유하는 디이소시아네이트 중에는 메틸기의 결가지가 없는 MDI가 메틸기의 결가지가 있는 TDI, IPDI 및 XDI 등의 다른 디이소시아네이트에 비해 T_g 가 높았으며, 선상의 지방족 구조에 메틸기의 결가지가 없는 디이소시아네이트를 사용한 (e)의 경우는 T_g 가 가장 낮았다. 또, 디이소시아네이트에 함유된 1개의 벤젠고리에 메틸기를 1개 혹은 2개 갖는 TDI와 XDI를 사용한 경우를 서로 비교해보면, 유연성을 가름하는 T_g 값이 전자대비 후자가 감소된 것으로 관찰되었다. MDI 처럼 벤젠고리에 직접 이소시아네이트가 도입된 경우라도 디페닐메탄으로 공간자로 하여 각각의 벤젠고리에 이소시아네이트가 각각 도입된다든지, IPDI처럼 지환족 고리구조에 직접 연결되지 않고 메틸렌 구조를 공간자로 하여 이소시아네이트가 도입된 경우는 PTU 수지들의 형성을 위한 우레탄 반응시에 입체장애를 보다 덜 받고 그 반응을 위한 움직임이 보다 용이했을 것으로 사료되었다. 한편, 디이소시아네이트 종류를 달리하여 만든 PTU 수지들 모두에서는 결정 용융 온도 (T_m)가 관찰되지 않았다. 이와 관련, 아래 Figure 6에서 보는 바

와 같이 X선 회절분석을 한 결과, 모든 PTU 수지의 경우들에서 20 °C 부근의 무정형 할로 피이크들만이 관찰되었고 결정성 피이크들은 보이지 않았다. 즉, PTU 수지들 모두가 무정형이었기 때문에 결정함량이나 결정크기의 차이들에서 오는 투명성 저하 정도를 고려하지 않아도 되었다. 또한 상기에서 설명한 T_g 값이 비교적 높은 Figure 5의 (a) MDI, (b) TDI 및 (c) IPDI 등을 보면, 이 중에서 MDI가 조금 높고, T_g 가 이들 보다 30 °C 이상 낮은 (d) XDI는 IPDI와 동일 정도의 경도를 가져서 이 경우에는 경도 값과 T_g 값을 직접 관련시킬 수 없었다. 반면, T_g 가 가장 낮아 상대적으로 유연하다고 생각되는 (e) HMDI는 가장 낮은 경도 값을 가져 서로 간에 유관성을 보였다.

다른 한편으로, 디이소시아네이트 종류를 달리 사용해서 만든 PTU 수지들에 대한 TGA 분석결과를 아래의 Figure 7과 Table 2에 보였다. Table 2에서 보는 바와 같이 1 wt% 무게 감소가 이루어져 재료로서 기능을 상실하는 온도범위는 265~280 °C였다. 이 항목과 급격한 무게 감소, 50% 무게 감소 등의 항목과 700 °C에서 char의 잔존량의 항목을 비교해보면 고리구조 함유 디이소시아네이트가, 그 중에서도 방향족 고리구조 함유의 디이소시아네이트를 사용한 경우들이 보다 양호한 내열성을 가졌다. 이 중 TDI나 MDI를 사용한 경우가 대비되는 온도들에서 무게감소가 적었으며, 700 °C에서 char의 잔존량도 많아 보다 양호한 내열성의 경향을 보였다.

디이소시아네이트 종류를 달리하여 만든 PTU 수지들의 광학 특성. 상기의 무정형 PTU 수지들을 투명 쉬트형으로 고굴절 소재화 했을 때의 광학적 특성의 영향을 살펴보기 위하여 밀도, 황함량, 광투과율과 굴절률 등을 측정하고, ¹¹⁻¹³ Figure 8 및 Table 3에 나타내었다. Table

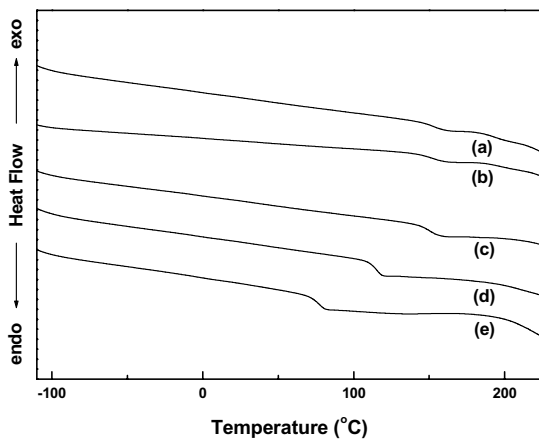


Figure 5. DSC thermograms of PTUs obtained from the combination of ESTT and each of (a) MDI, (b) TDI, (c) IPDI, (d) XDI, and (e) HMDI.

Table 1. Glass Transition Temperature, Melting Point and Hardness of PTUs Obtained from the Combination of ESTT and Each Diisocyanate

run	diisocyanate	DSC		XRD	hardness (Shore D)
		T_g (°C)	T_m (°C)	crystallinity (%)	
1	MDI	145.8	none	none	86
2	TDI	142.6	"	"	86
3	IPDI	143.8	"	"	89
4	XDI	110.3	"	"	88
5	HMDI	71.3	"	"	83

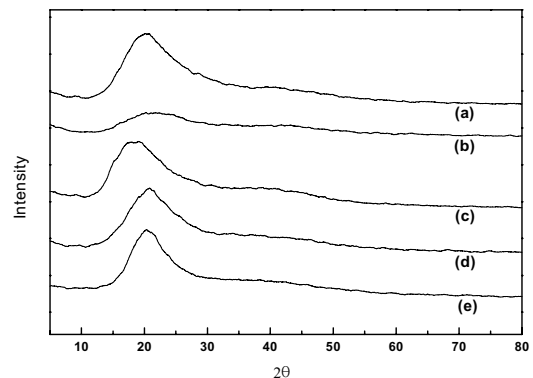


Figure 6. X-ray diffraction patterns of PTUs obtained from the combination of ESTT and each of (a) MDI, (b) TDI, (c) IPDI, (d) XDI, and (e) HMDI.

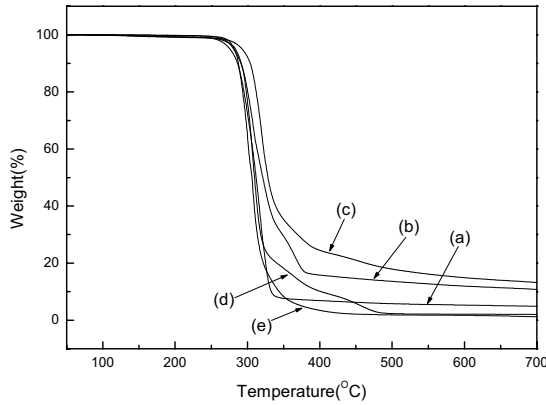


Figure 7. TGA thermograms of PTUs obtained from the combination of ESTT and each of (a) MDI, (b) TDI, (c) IPDI, (d) XDI, and (e) HMDI.

Table 2. TGA Data of PTUs Obtained from the Combination of ESTT and Each Diisocyanate under Air Atmosphere (flow rate: 50 mL/min); Heating Rate: 10 °C/min

run	diisocyanate	temperature at 1% wt. loss (°C)	interception of fast degradation (°C)	temperature at 50% wt. loss (°C)	char at 700 °C (%)
1	MDI	277.4	298.1	329.3	12.2
2	TDI	278.3	298.5	317.1	6.5
3	IPDI	270.2	298.3	310.2	2.7
4	XDI	279.5	316.2	336.4	13.7
5	HMDI	265.0	292.4	316.0	1.9

3에서 보는 바와 같이 PTU 수지의 밀도는 2개의 이소시아네이트 관능기 간의 연결되는 공간자 구조들에 메틸기의 결가지가 없는 것보다는 그 연결구조 공간자 구조들에 메틸기의 결가지가 있을 경우가 보다 높아졌으며, 단위 부피당 황함량은 Table 3의 IPDI를 제외하고는 모두 엇비슷하였다. 또, 광투과율을 밀도나 황함량과 관련하여 살펴보면, UV-vis 광원을 이용한 400~600 nm의 측정 범위 내에서는 일관성 있는 증감의 경향이 관찰되지 않았으며, 이중에서는 Table 3의 HMDI의 경우가 가장 양호하였다. 아울러, 굴절률 값은 단위부피 당의 황함량과 관련이 있었으며, 황원자가 고굴절률을 나타내는데 유효함을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 고굴절률을 갖는 쉬트형 플라스틱 소재를 만들기 위하여 4-관능성 폴리티올인 1,2-에틸렌디설파닐비스(2-머캅토메틸-1-에탄티올) (ESTT)을 합성하였고,

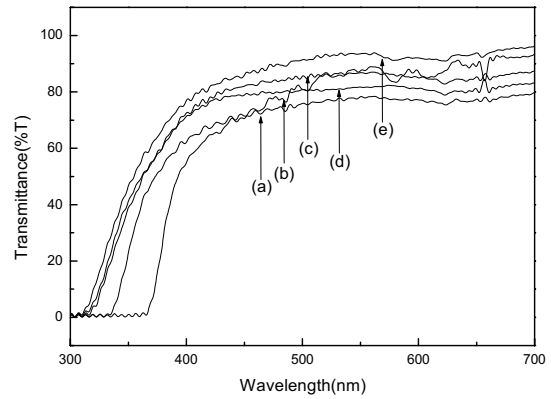


Figure 8. UV transmittance of PTUs obtained from the combination of ESTT and each of (a) MDI, (b) TDI, (c) IPDI, (d) XDI, and (e) HMDI.

Table 3. Optical Properties of PTUs Obtained from the Combination of ESTT and Each Diisocyanate (SH/NCO = 1.2)

run	diisocyanate	density (g/cm ³)	sulfur content		transmittance(%)			refractive index (25 °C)
			wt%	wt%/cm ³	400nm	500nm	600nm	
1	MDI	1.13	41.6	47.0	54.90	80.90	87.10	1.6603
2	TDI	1.26	37.3	47.0	62.00	75.80	77.10	1.6594
3	IPDI	1.24	33.5	41.5	71.36	80.83	81.25	1.5932
4	XDI	1.36	36.1	49.1	72.51	85.68	84.96	1.6615
5	HMDI	1.11	41.6	45.8	76.97	91.46	92.05	1.6160

이것을 4,4'-메틸렌비스(페놀이소시아네이트) (MDI), 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트 (TDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), *m*-자일렌 디이소시아네이트 (XDI) 및 1,6-디이소시아네이트헥산 (HMDI) 등의 디이소시아네이트류와 주형중합에 의해 황 함유 폴리우레탄 (PTU) 수지들을 제조하여, DSC와 TGA에 의한 열분석, XRD 분석 및 경도 측정 등을 통해서 열적성질과 결정성의 확인을, 광투과율, 굴절률 및 밀도 측정 등을 통해서 광학특성들을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 다관능 티올인 ESTT을 87.4%의 높은 수율로 합성하고, 방향족, 지환족 및 지방족 계열의 고리 및 선상구조를 공간자로 하는 디이소시아네이트들과 반응시켜 각각의 PTU 수지들을 얻었다.

2) PTU 수지들의 DSC에 의한 열분석과 경도측정으로로부터 83~89 범위의 양호한 경도 (Shore D)를 얻었으며, XRD 분석을 통해서 모두 무정형임이 관찰되었다. TGA 열분석 결과로부터는, 방향족 MDI, XDI와 같은 이소시아네이트류들을 이용해서 만든 PTU 수지들의 내열성이 보다 양호함을 보였다.

3) UV-vis (400~600 nm) 광원으로 측정된 PTU 수치들의 광투과율이 양호했으며, 굴절률도 1.60 이상으로, 황함량이 증가하면 증가하는 경향을 보였다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 산업기술개발사업의 공동핵심기술개발사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 49 (1979).
2. I. E. Muskat and F. Strain, U. S. Patent 2370565 (1945).
3. K. Masahiko, Y. Hiroyuki, and N. Teruyuki, JP Patent 60019901 (1985).
4. O. Mitsuki, N. Teruyuki, and T. Mamoru, JP Patent 02027085 (1990).
5. I. Yoshihiro, U. Shinichi, K. Yoshinobu, and N. Teruyuki, Eur. Patent 751161 (1997).
6. N. D. Ghatge and R. A. N. Murthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1557-1563 (1982).
7. K. M. Kim and I. H. Park, *in manuscript*.
8. A. John Speziale, *Org. Synth. Coll.*, **4**, 401 (1963).
9. D. R. Gunasegaram, I. M. Bidhendi, and N. J. McCaffrey, *Intern. J. Machine Tools & Manufacture*, **40**, 623 (2000).
10. Gunatillake and Pathiraja A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**(14), 2026 (2000).
11. C. W. Hock and J. F. Arbogast, *Anal. Chem.*, **33**, 462 (1961).
12. G. Schreyer, *Kunststoffe*, **51**, 569 (1961).
13. H. Dislich and A. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 439 (1973).