

Crude MDI의 정제 및 Monomeric MDI의 안정화에 관한 연구

정 종 원* · 김 영 철 · 박 남 국

전남대학교 공과대학 물질화학공학과 · *(주)신양 인더스트리
(1996년 3월 18일 접수, 1996년 5월 6일 채택)

A Study on the Stabilization of Monomeric MDI and Purification of Crude MDI

Jong-Won Jung*, Young-Chul Kim, and Nam-Cook Park

Dept. of Material Chem. Ehg., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

*Sinyang Industry Co., LTD. Yeochon 556-820, Korea

(Received March 8, 1996, Accepted May 6, 1996)

요 약 : Crude MDI를 정제하여 고순도의 Monomeric MDI와 반응성이 양호한 Polymeric MDI를 얻기 위해 1차 및 2차 증류의 최적조건을 검토하였으며, Monomeric MDI의 변색 및 중합방지를 위하여 첨가제 사용 실험을 하였다. 또한 Polymeric MDI는 표준 Polyol system으로 우레탄 반응을 유도하여 반응성을 조사하였다. 1차 증류에서 증류분이 약 32wt%일 때 4,4'-MDI의 함량이 98wt% 이상으로 유지되었으며, 2차 증류에서는 2,4'-MDI의 혼입을 최소화하기 위해 초류분을 약 20wt% 분리하고 잔류분으로 약 9wt%를 남겼다. 환류비를 2이상으로 유지했을 때 최종 증류분인 Monomeric MDI의 응고점은 38.4°C 이상으로 나타났다. Monomeric MDI는 매우 불안정하여 착색이 용이하고 자체 중합체를 형성한다. 따라서 이를 방지하기 위해 페놀계 1차 산화방지제 및 인계 2차 산화방지제, UV 흡수제, Hindered amine계 광안정제를 조합하여 사용하고, 중합방지제로는 Benzoyl chloride를 사용한 결과 45일 경과 후에도 색은 APHA 20이하이고, Dimer 생성율은 0.36wt% 이하로 유지되었다.

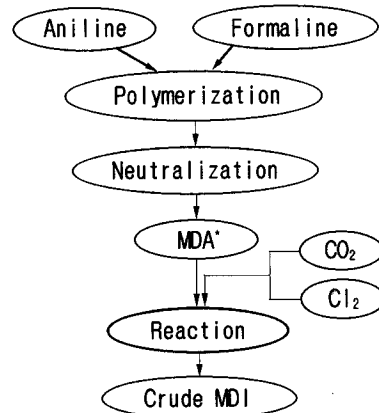
Abstract: The optimum conditions of the 1st and 2nd distillation had been investigated to obtain a high quality monomeric MDI and fine reactive polymeric MDI by purification of crude MDI. Effect of additives on the monomeric MDI's color change, dimerization and the reactivity of polymeric MDI with standard polyol system has been tested. When the monomeric MDI yield is approximately 32%, 4,4'-MDI content is above 98% in the monomeric MDI at the 1st distillation. When the separation ratio of initial portion and residue percentage, reflux ratio are set at respectively, approximately 20wt%, 9wt%, above 2 in order to minimize the content of 2,4'-MDI in monomeric MDI, the freezing point of final distilled monomeric MDI is above 38.4°C. Since the monomeric MDI is inherently unstable in the room condition, monomeric MDI easily changes its color and conducts self-polymerization reaction. To increase the stability of monomeric MDI, the composition of antioxidant, which is composed of phenolic 1st antioxidant, phosphorus 2nd antioxidant, UV absorbent and Hindered amine light stabilizer are used, and benzoyl chloride as antipolymerization agent test are that APHA color is less than 20, dimer content is remained less than 0.36wt% after 45 days storage of monomeric MDI.

1. 서 론

최근에 자동차의 고급화 및 개성화와 더불어 강조되고 있는 것이 자동차의 쾌적성이다. 그 배경에는 소비자의 자동차에 대한 인식이 “단지 타는 물건”에서 “움직이는 주거공간” 또는 “움직이는 사무실”로 변한 것이다. 따라서 자동차에 요구되던 고출력의 엔진을 부착하고 뛰어난 조정안정성을 지닌 자동차라는 개념에 더해져 쾌적하고 안락한 자동차가 소비자의 눈길을 끌게 되었다. 그래서 자동차의 쾌적성의 척도라 할 수 있는 정숙성은 자동차의 상품성을 좌우하는 중요한 품질의 하나임을 자동차 메이커들이 인식하고, 자동차의 소음을 차단하여 승차원이 차실에서 쾌적하고 안락함을 느낄 수 있도록 하기 위한 소음 방지재료의 개발에 심혈을 기울이고 있으며, 이러한 역할을 담당하는 것이 자동차용 폴리우레탄 복합소재라 할 수 있다.

현재 흡차음재료로 사용되고 있는 폴리우레탄 복합소재는 폴리우레탄과 석면, 암면 및 유리섬유 등에 무기충전제를 첨가하여 만들어지고 있어서, 그 재질 및 성능이 기대에 미치지 못하는 경우가 많고, 소비자를 만족시키지 못하고 있으며, 사용되는 재료의 구성이 환경에 나쁜 영향을 미칠수 있는 재료로 구성되어 있어서, 환경 친화성 재료에 의한 흡음 성능이 좋은 흡음재의 개발과 이를 이용한 흡차음재의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

폴리우레탄 복합 소재중 흡음성능을 좌우하는 폴리우레탄 소재는 폴리이소시아네이트와 폴리올 등의 활성수소 화합물을 함유한 물질에 의해 우레탄 결합을 갖는 폴리머를 기본으로 하여 기타 첨가제를 투입하여 발포하여 만들어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리우레탄 복합소재 중 흡음 성능을 좌우하는 흡음율이 큰 폴리우레탄 소재를 개발함에 있어서, 1차로 폴리우레탄 소재의 원료로서 Diisocyanate, Triisocyanate, Tetraisocyanate 및 Polyisocyanate류의 혼합물로 구성되어 있는 Crude MDI(methylene diphenyl diisocyanate)를 용도에 맞추어 사용하기 위해서 필요한 과정인 Crude MDI의 정제과정을 통하여 물질의 특성을 파악하고, 정제 후 불안정한 Monomeric MDI의 안정화를 위하여 여러조건에서 각종의 안정제를 Monomeric MDI에 투여하여 안정화 효과를 검토하였다.



*MDA : Polymethylene polyphenyl amine

Scheme 1. Preparation of crude MDI.

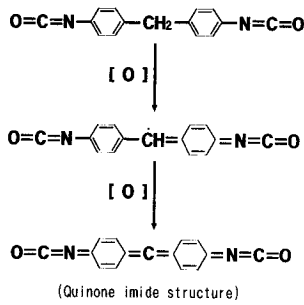
2. 이론적 고찰

2.1 제조공정 및 용도

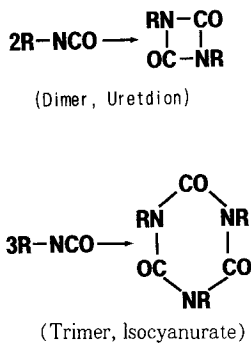
MDI는 Scheme 1과 같이 벤젠을 출발물질로 하여 아닐린과 포르말린의 축합반응으로 얻어지는 MDA(diamino-diphenylmethane)와 그 이성체의 혼합물에 포스겐을 반응시켜 Crude MDI가 합성된다[1].

합성된 Crude MDI중 분리정제는 먼저 Monomeric Diisocyanate(2,4'-and 4,4'-diisocyanate)는 1차 분별증류에 의해 얻어지며, 4,4'-성분만을 함유한 Monomeric MDI는 2차로 분별증류하여 얻어진다. Polymeric MDI는 분별증류 후의 Residue와 2차 분별증류 후의 초기유출분과 Residue를 일정 비율로 혼합하여 제조한다. 따라서 Polymeric MDI는 Monomeric MDI와 다핵화, 다관능기를 함유한 MDI Oligomer의 혼합물이며 합성시의 중합도 조절에 따라서 관능기수가 다른 Polymeric MDI를 얻을 수 있다.

Crude MDI는 Diisocyanate, Triisocyanate, Tetraisocyanate 그리고 Polyisocyanate류의 혼합물로 관능기수가 각각 다르며 용도가 다르다. Monomeric MDI는 합성피혁, 합성섬유, 우레탄 신발, 방수재, 코팅재, 접착재 등의 Non-Foam 분야에 주로 사용되고, Polymeric MDI는 경질(Rigid)폼의 단열재나 보온재 등에 사용되며, 연질(Flexible)폼의 자동차와 침대 등의 쿠션재, 반경질(Semi-Rigid)폼의 자동차 내장재 및 완구류 등에 많이 사용된다.



Scheme 2. Oxidation mechanism of Monomeric MDI.



Scheme 3. Formation of dimer and trimer.

2.2 성질

유기 isocyanate는 일반적으로 무색의 액체 또는 고체상태이며 특히 Monomeric MDI는 상온에서 무색의 고체상태(응고점=38℃ 이상)이다. Polymeric MDI는 갈색의 액체상태로 반응성이 풍부하여 아민류, 알콜류, 페놀류 등과 반응하여 발포성 물질, 접착제, 도료등 다수의 유용한 물질을 만드는데 다량 사용되고 있지만, Monomeric MDI는 매우 불안정하여 보관 중 또는 취급 중에 변색이 되거나 자체중합(Dimer, Trimer)에 의한 불용성 침전물이 생성되어 제품 순도의 저하와 함께 응용시 기계적 성질을 떨어뜨리는 요인이 되고 있다. 이러한 변질의 원인은 자외선(광선), 열, 공기, 습기 및 보존용기의 재질 등의 영향이 큰 것으로 알려져 있다.

Monomeric MDI의 변색 경로는 Scheme 2와 같이 Quinone-Imide화하여 초기에 노란색을 띠다가[2] 차츰 붉은색으로 착색이 되며 침전물의 생성은 Scheme 3과 같은 경로를 통해 발생하는데[3] 2량화는 실온에서 빠르게 진행되며, 3량화는 고온에서 용해할 때

Table 1. Analysis Data of Crude MDI

Item	Certificate of analysis (ICI lot No : 11011991)
2,4'-Diphenylmethane diisocyanate, wt%	1.6
4,4'-Diphenylmethane diisocyanate, wt%	58.6
Oligomer, wt%	39.8
NCO content, wt%	31.9
Viscosity, cps at 25℃	61
Acidity as HCl, wt%	0.006

Table 2. List of Stabilizer

	Commercial name(maker)
1st Antioxidant	BHT(Sumitomo chem.)
	IRGANOX-1010(CIBA-GEIGY)
	IRGANOX-1076(CIBA-GEIGY)
	IRGANOX-245(CIBA-GEIGY)
	GA-80(Sumitomo chem.)
2nd Antioxidant	JP-308(Johoku chem.)
	JP-504(Johoku chem.)
	DLTP(Yositomi chem.)
	DSTP(Yositomi chem.)
UV Stabilizer	Tinuvin-P(Johoku chem.)
	Tinuvin-326(Johoku chem.)
	Tinuvin-327(Johoku chem.)
	Tinuvin-328(Johoku chem.)
Hindered amine light stabilizer	Tinuvin-144(Johoku chem.)
	Tinuvin-622LD(CIBA-GEIGY)
	Tinuvin-770(CIBA-GEIGY)
Inhibitor of polymerization	Acetyl chloride(Junsei chem.) Benzoylchloride(Junsei chem.)

생성되기 때문에 증류 후 Quenching하여 -20℃에서 보관하며, 사용할 때는 중합물의 생성을 최소로 억제하기 위하여 80℃에서 10시간 이상 가열하여 완전 용해 후 45℃에서 보관 사용한다[4].

3. 실험방법

3.1. 시약 및 기기

본 연구에 사용된 Crude MDI는 영국의 ICI사 제품(ICI Lot No : 11011991)으로 Table 1과 같은 조성 및 물성을 가지고 있다.

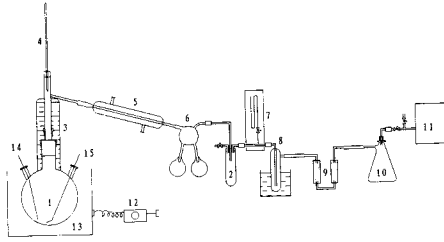


Fig. 1. Schematic diagram of distill unit 1.

- | | |
|-------------------|-----------------------|
| 1. Reactor | 2. Trap |
| 3. Heating tape | 4. Thermometer |
| 5. Condenser | 6. Receiver |
| 7. Manometer | 8. Cold trap |
| 9. Soda-lime | 10. Trap |
| 11. Vacuum pump | 12. Voltage regulator |
| 13. Mantle heater | 14. Thermometer |
| 15. Capillary | |

또한 증류 후 Monomeric MDI의 안정화를 위해 사용된 안정제는 Table 2와 같다. NCO함량 분석은 ASTM D-5155, Viscosity의 측정은 ASTM D-4889, Isomer Content는 ASTM D-3402, Acidity는 ASTM D-4876, Freezing Point는 ASTM D-4664, Hydrolyzable Chlorine은 ASTM D-4663, 그리고 Cyclohexane의 함량은 cyclohexane 200ml에 시료 10g을 용해하여 여과, 건조시켜 측정하는 NIPPON Polyurethane사의 분석방법에 근거하였다. Crude MDI의 조성과 Monomeric MDI의 순도 분석에 사용된 가스분석기는 Perkin Elmer 8500을 사용하였고 운반기체는 헬륨을 사용하였다. 주입구의 온도는 210℃, FID 검출기는 340℃에 고정시켜 사용했으며, 분석 컬럼은 OV-5이고 온도는 210℃에서 25분간을 유지시켰다.

3.2 실험방법

Crude MDI 정제는 2단계로 진행되며 제1단계는 Fig. 1과 같은 분별증류장치에서 Monomeric MDI (2,4' & 4,4' isomer)를 분리한 후, 제2단계로 이것을 Fig. 2의 분별증류장치를 사용하여 4,4'-MDI를 분리한다. Fig. 1의 Condenser에는 Hot water(45℃)를 공급하여 증류되는 액이 응고하지 않도록 하였으며, 진공도는 0.5~1Torr, bottom 온도는 183~190℃를 유지하였다. 또한 증류 중 폐가스에 혼합되어 나오는 염소가스를 포집하기 위해 Cold Trap과

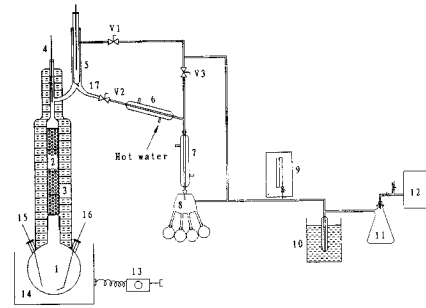


Fig. 2. Schematic diagram of distill unit 2.

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. Reactor | 2. Column |
| 3. Heating tape | 4. Thermometer |
| 5. Condenser | 6. Condenser |
| 7. Condenser | 8. Receiver |
| 9. Manometer | 10. Cold trap |
| 11. Trap | 12. Vacuum pump |
| 13. Voltage regulator | 14. Mantle heater |
| 15. Thermometer | 16. Capillary |
| 17. Reflux valve | |

Soda-Lime Tube(NaOH+CaCl₂)를 설치하였고 Cold Trap에 사용된 냉매는 50%의 Ethylene Glycol이며 0~10℃를 유지하였다. 증류시 Initial분의 Cut율은 30%를 목표로 실험하였다. 4,4'-MDI를 분리하는 분별증류장치(Fig. 2)는 Monomeric MDI에서 순수한 4,4'-MDI를 얻기 위해 Column을 설치하여 분리 효율을 높이고 Reflux condenser를 통해 Reflux를 실시하였다. Column의 크기는 25(ID)mm 220(L)mm, 사용된 충전물은 Sulzer사의 Structured BX Labo Packing(25(ID)mm 55(L)mm 4ea)을 사용하였다. Initial 및 Main portion 그리고 residue의 분리율은 각각 20%, 70% 및 10%로 조정했으며, reflux율은 3~10%를 유지하여 4,4'-MDI의 분리효율을 높였다. Polymeric MDI는 1단계 분별증류의 bottom분인 Polymer Rich Portion과 2단계 분별증류시 Initial 증류분 그리고 Residue를 혼합하여 NCO함량을 30~31%를 유지했으며, 기존의 타사 제품과의 물성 비교를 위해 반응성 시험을 행하였는데 시험조건은 Table 3와 같다.

Monomeric MDI의 안정성 실험은 다음과 같이 하였다. 먼저 증류된 Monomeric MDI를 질소 분위기에서 각 100g씩 시험관에 투입한 후 선택한 안정제를 1,000ppm씩 첨가하여 혼합한 다음 -10℃ 이하

Table 3. Experimental Conditions of Reactivity Test of Crude MDI

	Content	Part	Remark
Recipe	1. Component A		
	Polypropylene glycol(PPG)	100	PPG A:Sucrose base, OV=410
	(PPG A=60%, PPG B+40%)		
	Water	2.2	PPG B:Triethanol amine &
	Silicone surfactants(L-5420)	2.0	m-Toluene diamine base
	Amine catalyst(DABCO 33LV)	2.2	OV=470
	Cyclopentane	16.0	
	2. Component B		
	Polymeric MDI	146	NCO=30.8%
	Foaming conditions	Mixing speed : 5,000rpm Mixing time : 5sec Temperature : 20℃	

에서 3일 동안 냉동 보관한다. 그후 80℃에서 완전히 용해한 후 45℃에서 장기보관하면서 변색정도와 침전물의 생성율을 관찰하였다[5-9]. 실험은 3단계로 진행하였는데 1단계는 단일안정제를 첨가하고, 2단계는 1차 산화방지제 2차 산화방지제 및 광안정제가 혼합된 안정제 Package, 그리고 3단계는 위의 실험에서 양호한 결과를 얻은 안정제 Package에 중합방지제 200ppm을 첨가한 후 침전물의 생성율을 측정하였다[10-18].

4. 결과 및 고찰

4.1. 1차 증류

Crude MDI는 대개 Monomeric MDI 성분이 약 60%, Polymeric MDI가 약 40%로 구성되어 있다. 1차 증류는 Monomeric MDI 성분을 효과적으로 분리하여 Monomeric MDI성분을 정제하기 위한 전단계이며 나머지 polymeric 성분은 Polymeric MDI를 조제할 때 주로 사용된다. 이 공정은 185±5℃에서 진행되는데 저비점 휘발성분인 증기성분(모노머성분)은 탑상부로 나오고, 고비점 비휘발물질인 액상성분은 탑하부에 남는다. 1차 증류결과는 Table 4에 나타낸 바와 같으며 물질수지를 고려하여 분리율을 32.3%로 유지하였다. 이때의 조성은 4,4'-MDI가 98.3.2%이고, 2,4'-MDI는 1.7.2%로 구성되었다. 분리후 바닥에 남은것은 증류과정 중 온도의 영향으로 polymer성분이 55% 이상이었다. 그리고 초류분(Monomer rich) Cut율이 29~35wt%일 때 초류분

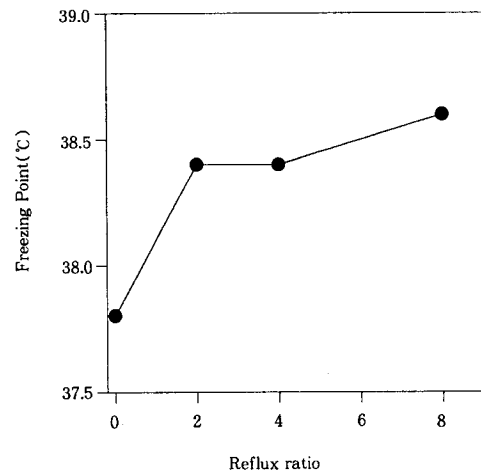


Fig. 3. Effect of reflux ratio on freezing point.

의 응고점은 37.5~37.9℃, bottom의 NCO함량은 30.4~30.8%로 편차가 거의 없이 일정하였다.

4.2. 2차 증류

1차증류에서 나온 증기성분을 Structured Packing이 설치된 증류탑을 통과시킨다. 탑내에서는 기액접촉이 이루어져 MDI중 주요 불순물인 2,4'-MDI를 분리하게 된다. 이를 위해 환류비를 조절하여 실험하였으며 초기 cut율은 20%를 유지하였다.

2차 증류결과는 Table 5에 나타내었으며 환류비와 응고점과의 관계는 Fig. 3에 표시하였다. 환류비가 2 이상일 때, 불순물인 2,4'-MDI 함량이 1.57% 이하로 유지되었으며, 응고점은 38.4℃ 이상을 얻을 수

Table 4. Results of 1st Distillation

Service	Test No.	1	2	3	4	5
-Material balance						
Bath feed(g)		1407.7	1600.8	1050.0	1002.0	1003.4
After separation(%)						
Top portion		30.1	35.13	29.2	33.7	31.5
Bottom portion		69.6	64.71	70.6	65.9	69.3
Loss		0.3	0.16	0.2	0.4	0.4
-Operation condition						
Bottom temp.(°C)		183-184	183-186	183-186	182-192	181-191
Top temp.(°C)		173-175	173-175	173-177	165-172	165-172
Vac. at top(torr)		0.5-0.9	0.6-1.2	0.4-0.9	0.4-0.7	0.4-0.7
Distill. time(min)		105	115	100	95	85
-Analysis data						
Top portion(monomer rich)						
Freezing point(°C)		37.5	37.8	37.7	37.9	37.7
Hydrolizable chlorine(wt%)		0.012	0.010	0.012	0.014	0.014
Bottom portion(polymer rich)						
NCO content(wt%)		30.42		30.60	30.72	30.84
Viscosity(cps at 25°C)		280		310	300	205
Acidity(wt%)		0.005		0.007		

있었다. Monomeric MDI는 통상적으로 4,4'-MDI의 함량에 의해 응고점이 좌우되는데 Elastomeric 우레탄 분야의 Thermoplastic urethane과 탄성섬유 그리고 Shoe Sole분야에서는 응고점을 38°C 이상이 요구되고 있는데, 이는 탄성율과 경도에 미치는 영향이 크기 때문이다. 2,4'-MDI는 우레탄반응에서 Side Chain을 형성하여 망상구조를 나타내기 때문에 탄성율을 저하시키며, 4,4'-MDI에 비해 반응성이 낮으므로 경화시간이 연장되어 경도가 낮아진다. Table 1의 분석치와 같이 Crude MDI에 2,4' 성분이 2.54% 함유되는데 2차 증류결과 1.4% 이하로 유지됨으로써 4,4'-MDI의 함량을 98.6% 이상이였다.

4.3. Polymeric MDI의 반응성

Crude MDI 총량의 21%는 1, 2차 증류에 의해 Monomeric MDI로 분리되고, 나머지 79%는 Polymeric MDI의 제조에 이용된다. Monomeric MDI의

분리율이 높을 때는 NCO함량이 감소하여 반응성이 낮아지며 분리율이 낮을 때는 NCO함량이 높아져서 반응성이 빨라지며 점도가 상승한다. 따라서 대부분의 업체에서는 분리율을 20~25%로 유지하고 있다. Polymeric MDI는 Monomer성분 51%와 다관능의 MDI혼합물인 Polymeric성분 49%로 구성되며, 일반 Spec은 NCO 함량이 $31 \pm 0.3\%$, 점도는 25°C에서 180~190cps이다. Polymeric MDI의 품질은 반응성과 점도에 따라 좌우되는데 반응성은 Polymeric MDI와 표준 폴리올혼합물을 서로 반응시켜 Foam이 형성될 때 각 반응단계에 다다른 시간을 측정하여 비교하며 실험결과 Table 6에 나타내었다. 반응성은 NCO함량, 관능기수, 불순물(Cl성분)에 따라 차이가 있으며 작업성에 영향을 미치는 중요한 요소로서 국내 MDI 3대 제조 업체의 물성과 비교한 결과 동일함을 알 수 있었다.

Table 5. Results of Fractional Distillation(2nd distillation)

Service	Test No.	1	2	3	4
-Material balance					
Batch feed(g)		715.8	500.7	630.4	632.9
After separation(%)					
Initial portion		20.5	18.5	21.3	21.7
Main portion		70.2	69.2	70.6	70.1
Residue portion		8.9	11.2	7.6	10.3
-Operation condition					
Borrom temp.(°C)		188-191	189-193	197-200	182-192
Top temp.(°C)		161-166	173-175	178-180	165-172
Vac. at top(torr)		0.2-0.4	0.4-2.0	0.25-1.2	0.3-3.0
Reflux ratio		0	2	8	4
-Analysis data					
Initial portion					
Freezing point(°C)		36.8	37.1	36.3	36.0
Main portion					
Freezing point(°C)		37.8	38.4	38.6	38.4
Hydrolyzable chlorine(wt%)		0.004	0.002	0.002	0.001
Residue portion					
NCO content(wt%)		32.8	31.7	30.9	30.72

Table 6. Results of Reactivity Test of Polymeric MDI

Polymeric MDI	Maker	Reactivity(sec)			Free foam density (kg/m ³)	Foam color
		CT ^{*1}	CT ^{*2}	CT ^{*3}		
Lab-1	Lab. sample	9	52	75	23.2	White
P-135K	Dow chemical	10	53	75	23.1	White
M-200	Kumho Mitsuitoatsu	9	53	76	23.5	White
M20S	Hanhwa BASF	10	54	78	23.7	White

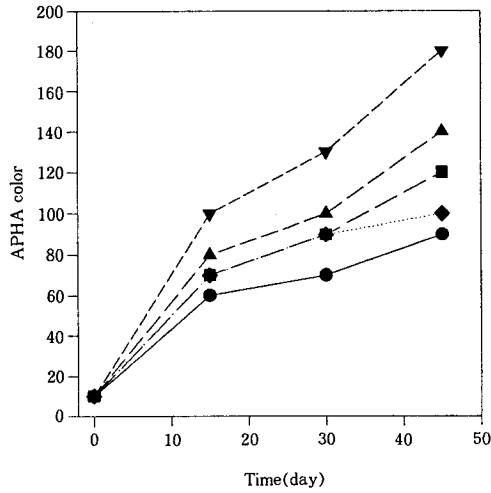
*1 Cream time *2 Gel time *3 Tack free time

4. 4. Monomeric MDI의 안정화 Test결과

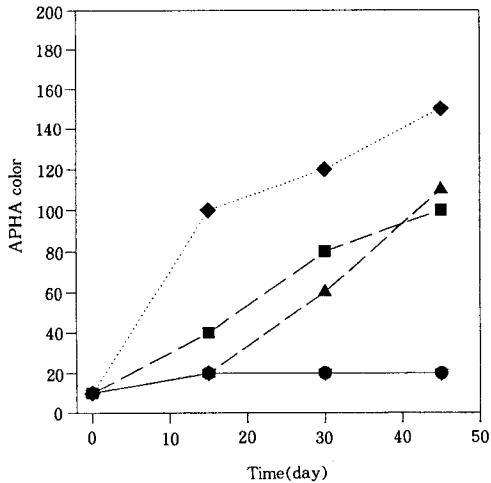
Monomeric MDI는 매우 불안정하여 상온에서도 쉽게 변색되고 자체 중합으로 인해 물성이 저하되어 Monomeric MDI의 가장 큰 응용분야인 Thermoplastic urethane과 Shoe Sole분야에 적용이 어렵다. 따라서 황변과 자체중합을 방지하기 위해서는 안정제와 중합방지제를 사용해야 한다. 단일 안정제를 사용한 결과는 Fig. 4와 같다. 단일 안정제를 사용했을 때는 변색억제 능력이 없으나, 페놀계 1차산화 방지제와

Hindered amine 광안정제를 사용한 경우 상대적으로 변색억제 효과가 약간 우수하였다.

안정제를 Package화하여 사용한 결과는 Fig. 5에 나타낸바와 같이 각 안정제의 상승효과로 인해 변색억제 효과가 뛰어나지만 자체중합으로 인한 침전물의 생성때문에 탁도가 증가했다. 실험결과는 Radical발생을 억제하는 페놀계 1차 산화방지제는 BHT, 과산화물을 분해하는 2차 산화방지제로는 DLTP, 광에너지를 흡수하여 Radical 발생을 억제하는 UV흡수제



● 1st Antioxidant
 ■ 2nd Antioxidant(JP-308, JP-504)
 ▲ 2nd Antioxidant(DLTP, DSTP)
 ▼ UV Stabilizer
 ◆ Hindered amine light stabilizer
 Fig. 4. Effect of single stabilizer on APHA color.



● BHT+DLTP+ Tinuvin-P
 ■ BHT+JP-308+ Tinuvin-P
 ▲ JP-308+ Tinuvin-P+LS770
 ▼ BHT+ Tinuvin-P+LS770
 ◆ Tinuvin-P+LS770
 Fig. 5. Effect of mixed stabilizer on APHA color.

는 Tinuvin-P를 혼합사용했을 때와 BHT, DLTP 그리고 Radical과 반응하여 연쇄반응을 억제하는 Hin-

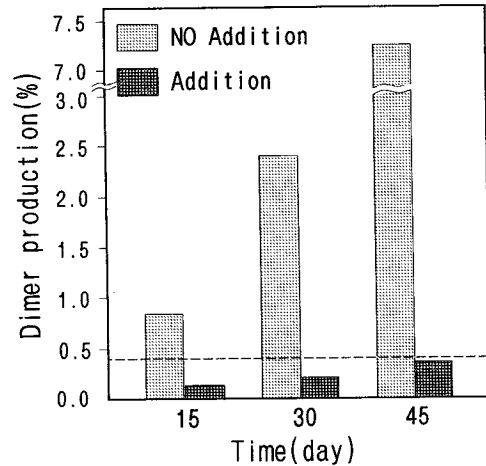


Fig. 6. Effect of inhibitor on polymerization.

dered Amine계 광안정제로 Tinuvin 770을 혼합사용했을 때 45일 경과 후에도 APHA 20 이하로 유지되었다.

또한 주요 불용분인 dimer성분의 생성을 억제하기 위해 Chloride계 중합방지제(Benzoyl chloride 또는 Acetyl chloride)를 500ppm투입하여 실험한 결과는 Fig. 6과 같이 중합효과가 뛰어나 45일 경과 후에 7wt%의 Dimer 생성율이 0.36wt%로 대폭 감소함을 알 수 있었다.

5. 결 론

Crude MDI의 증류와 Monomeric MDI의 안정화에 관한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Monomeric MDI가 약 60%, Polymeric MDI가 약 40%로 구성된 Crude MDI는 1차 증류시 총 공급량에 대해 $32 \pm 3\%$ 를 분리했을 때 Monomeric MDI의 주 성분인 4,4'-MDI의 함량이 98wt% 이상 유지되었다.

2. 2차 증류에서 Reflux ratio는 2 이상, 초류분은 $20 \pm 1.7\%$ 그리고 잔류분은 $9 \pm 2\%$ 로 유지했을 때 4,4'-MDI의 함량이 98.6% 이상이고 2,4'-MDI의 비율이 1.4% 이하였으며, 응고점은 38.4°C 이상임을 알 수 있었다.

3. Polymeric MDI는 1차 증류에서 탑저부에 남은 폴리머성분과 2차 증류에서 분리된 초류분, 그리고 잔류분을 혼합한 것으로 NCO함량은 30.8%, 점도는 180CPS/ 25°C 이며 반응성은 기존의 제품들과 동일

하였다.

4. Monomeric MDI의 안정화 시험 결과 황변을 방지하기 위해 단일 안정제를 투입한 결과 45일 경과 후 APHA 90 이상이었으나, 각각의 안정제를 혼합하여 사용했을 때, 즉 페놀계 1차 산화방지제와 인계 2차 산화방지제 및 UV흡수제를 혼합 사용한 경우와 페놀계 1차 산화방지제와 인계 2차 산화방지제 및 Hindered amine계 광안정제를 혼합하여 사용한 경우 45일 경과 후 APHA 20이하의 결과를 얻었으며, Monomeric MDI의 Dimer 생성율이 45일 경과 후 7wt% 이상이나 중합방지제인 Benzoyl chloride를 투입하여 실험한 결과 0.36wt% 이하로 낮출 수 있었다.

감 사

이 논문은 전남대학교 자동차공학 학술연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Macmillan Publishing Co., New York(1985).
2. H. J. Twitchett, *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 209-211 (1974).
3. P. T. Kan, *MDI Chemistry*, August, **34**,(1980).
4. 岩田敬治, "ポリウレタン樹脂ハンドブック", 日刊工業新聞社, 東京(1987).
5. L. C. Raiford, and H.B.Freyermuth, *J. Org. Chem.*, **28**, 2069(1963).
6. T. W. Campbell, and K. C. Smeltz, *J. Org. Chem.*, **28**, 2069(1963).
7. E. Dyer, and R.E. Read, *J. Org. Chem.*, **26**, 4677 (1961).
8. W. Neumann, and P. Fischer, *Angew. Chem.*, **74**, 801(1962).
9. H. G. Khorana, *Chem. Rev.*, **53**, 145(1953).
10. D. C. Fondots, *J. Cell Plast*, **11**, 250(1975).
11. T. E. Neet, and S. L. Degisi, *J. Cell Plast*, **11**, 174(1973).
12. P. E. Critchfield, and J. V. Koleske, "Advance in Urethane Science & Technology", Hanser Publisher, New York, vol. **2**, (1971).
13. H. Hamann, and G. Tschemko, *Plaste Kautsch*, **26**, 619(1979).
14. B. Kanner, B. Prokai, C. S. Eschbach, and G. I. Murphy, *J. Cell Plast*, **15**, 315(1979).
15. I. G. Dubjaga, G. Titarowa, O. G. TaraKanow, H. Hamann, and G. Tschemko, *Plast Kautsch*, **26**, 616(1979).
16. W. R. Rosemund, and M. R. Sandner, *J. Cell Plast*, **13**, 182(1977).
17. E. W. Lovely, and J. D. Hargis, *Plastic Engineering*, **Nov.**, 32(1979).
18. P. D. Calvert, and T. G. Tyan, *Polymer*, **19**, 611 (1978).