

MDI와 Polyester Polyol로부터 제조된 폴리우레탄의 물성 연구

김성준, 정현철, 김우년, 김상범*, 이영범**, 최건형**, 홍성호**
고려대학교 화학공학과, 경기대학교 화학공학과*, 한국가스공사 연구개발원**

Properties of Polyurethane Synthesized from Diphenylmethane Diisocyanate and Polyester Polyol

S. J. Kang, H. C. Jung, W. N. Kim, S. B. Kim*, Y. B. Lee**, K. H. Choi**, S. H. Hong**
Department of Chemical Engineering, Korea University
Department of Chemical Engineering, Kyonggi University*
Korea Gas Corporation, R&D Center**

1. 서 론

폴리우레탄은 이소시아네이트(isocyanate)와 폴리올(polyol)가 반응하여 우레탄기 (NH-COO)가 생성되어지는 고분자를 통칭한다. 이 중 이소시아네이트가 하드 세그먼트(hard segment)를, 폴리올이 소프트 세그먼트(soft segment)를 형성한다. 일반적으로 폴리우레탄은 원료물질의 화학구조, 조성 그리고 functionality에 따라 유연한 탄성체로부터 아주 단단한 고분자 물질까지 제조할 수 있다[1,2]. 특히 CFC나 H₂O등으로 발포한 단단한 폴리우레탄 폼은 좋은 단열성 이외에 기계적 성질이나 접착력 등으로 인하여 LNG 저장탱크를 비롯하여 각종 산업용 단열재로서 많이 사용되어지고 있다[2]. 탄성체 등에 응용되어지고 있는 선형 세그먼트 폴리우레탄(linear segmented polyurethane)은 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트간의 열역학적 비상용성 때문에 상분리가 발생하게 된다[3]. 반면에 단단한 폴리우레탄 폼 제조시에는 functionality 2 이상인 원료 물질들이 사용되어지고 있는데, 이러한 원료 물질들을 사용하여 합성을 하는 경우 가교가 일어나고 선형 세그먼트 폴리우레탄과는 달리 거의 균일한 상을 가지게 된다[1]. 이로 인하여 폴리우레탄의 구조와 물성에 영향을 미치게 된다. Petrović 등은 가교로 인하여 하드 세그먼트의 규칙성이 파괴되어 결정화도(crystallinity)가 감소되고 모듈리스와 경도, 그리고 밀도가 감소하게 되는 반면에 사슬의 이동성(mobility)이 제한되어 모듈리스와 밀도가 증가한다고 하였다[4].

본 연구에서는 average functionality가 2.9인 polymeric diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬 연장체로서 1,4-butane diol (BD)를 사용하여 제조한 폴리우레탄과 폴리우레탄 폼을 Differential Scanning Calorimeter (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), 그리고 Universal Testing Method (UTM)등을 사용하여 열적, 기계적 물성 및 미세 구조 등에 대해 고찰한다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 MDI는 BASF사에서 제조한 Lupranat M50으로서 average functionality는 2.9이고 equivalent weight는 133.5g이며, NCO content는 31.5wt%이다. Polyol은 STEFAN사에서 제조한 phthalic acid based polyester polyol을 사용하였으며 average functionality는 2이고 equivalent weight는 175.0g이다. 한편 chain extender는 1,4-butane diol을 사용하였으며, 촉매는 33% triethylen diamine을 사용하였다. 폼 제조시에는 blowing agent로 물과 HCFC-141B를 사용하였다.

2.2. 폴리우레탄의 합성

폴리우레탄과 폴리우레탄 폼은 각각 하드 세그먼트 함량을 다르게 하여 합성하였다. 폴리우레탄은 MDI와 polyol을 3,000rpm의 혼합 속도로 1분간 혼합한 후, 촉매를 첨가한 후 30초 더 혼합하여 합성하였다. 폴리우레탄 폼은 MDI와 polyol, blowing agent, surfactant, 그리고 촉매를 3,000rpm의 혼합 속도로 1분간 혼합하여 합성하였다. 폴리우레탄 폼의 합성시 blowing agent인 물과 HCFC는 각각 1g, 10g으로 일정하게 첨가 시켰다. 폴리우레탄과 폴리우레탄 폼 각각 PU-XX, PUF-XX라 약칭하였으며, XX는 하드 세그먼트 함량을 나타낸다.

2.3. 분석

합성한 폴리우레탄과 폴리우레탄 폼은 Perkin-Elmer사의 DSC-7 모델을 사용하여 열분석을 하였다. 질소 분위기에서 20K/min의 승온속도로 70℃에서 200℃까지 승온시킨 후 320K/min으로 냉각시킨 후 다시 20K/min의 승온속도로 70℃에서 200℃까지 승온시켰다. 폴리우레탄을 50℃에서 160℃까지 10℃간격으로, 그리고 200℃에서 5분간 열처리한 후 320K/min으로 냉각시킨 후 20K/min의 승온속도로 70℃에서 200℃까지 승온시켰다. 또한 PU1과 PU8에 대해서는 시간에 따라 열처리를 한 후 역시 320K/min으로 냉각시킨 후 다시 20K/min의 승온속도로 70℃에서 200℃까지 승온시켰다.

한편 폴리우레탄 폼의 cell의 모양을 관찰하기 위해 SEM은 Jeol사의 JSM-5200 모델을 사용하였다. 가속 전압은 25 kV이고, 배율은 100배였다.

만능 시험기를 이용하여 폴리우레탄의 압축강도를 측정하였다. 만능 시험기는 Instron사의 Series IX 모델을 사용하였다. 시료의 크기는 50mm×50mm×30mm이고 실험시 습도는 50%, 온도는 23℃였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 폴리우레탄의 하드 세그먼트 함량에 따른 T_g 를 나타낸 그림이다. 모든 조성에서 하나의 T_g 를 관찰 할 수 있었다. 이는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 2개의 T_g 가 관찰되어지는 선형 세그먼트 폴리우레탄과는 달리 가교된 폴리우레탄은 하나의 상을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 그리고 하드 세그먼트가 증가할수록 T_g 가 증가되었다. 또한 1st scan에서 관찰된 T_g 보다 2nd scan에서 관찰된 T_g 가 5℃~16℃ 정도 높았는데, 이는 폴리우레탄에 1st scan을 하는 동안에 가교도나 수소결합의 변화 등으로 인한 구조상의 변화가 일어나 T_g 가 상승한 것으로 생각되어진다.

Fig. 2에서는 각각의 폴리우레탄에 대해 열처리 온도에 따른 T_g 를 나타내었다. PU-44는 chain extender가 없는 경우로 열처리 온도를 증가시킬수록 T_g 가 상승함을 볼 수 있었다. 반면에 나머지 폴리우레탄에서는 Fig. 1의 2nd scan에서 관찰된 T_g 이하에서 열처리를 하면 T_g 가 상승

하다가 그 이상의 온도에서 열처리를 하면 더 이상의 변화가 없음을 볼 수 있다.

Fig. 3에는 PU-44에 대해서 Fig. 1의 2nd scan에서 관찰된 T_g 와 이 T_g 보다 각각 낮은 온도, 높은 온도에서 열처리 시간에 따른 T_g 를 나타내었다. PU-44의 경우 모든 온도에서 약 20분까지는 열처리 시간에 따라 T_g 가 증가하다가 그 이후에는 T_g 의 변화가 없었다. 반면에 PU-67과 PU-83은 모든 열처리 온도에 대해 열처리 시간에 의존하지 않음을 볼 수 있다.

한편 폴리우레탄 폼에서도 폴리우레탄과 같이 하나의 T_g 가 관찰되었으며, 하드 세그먼트의 함량에 따라 T_g 가 증가하였다. 또한 같은 하드 세그먼트의 함량을 가지는 폴리우레탄 보다 폴리우레탄 폼에서 더 높은 T_g 를 관찰할 수 있었다. 이러한 차이가 생기는 원인으로는 폴리우레탄의 기본적인 반응 이외에 blowing agent로 사용되어진 물의 첨가로 인하여 추가적인 반응이 일어난 것으로 생각되어진다. 이소시아네이트는 물과 반응하여 diisocyanatopolyurea가 생성하고, 이 urea가 이소시아네이트와 반응하여 biuret이 생성되며 가교가 진행되는 것으로 알려져 있다.

SEM을 이용하여 폴리우레탄 폼의 cell의 모양을 관찰하였는데 cell이 성장(rising)하는 방향과 평행인 방향은 cell의 형태가 타원인 반면에 수직인 방향으로서는 거의 구형의 형태를 나타내었다.

Fig. 4에는 폴리우레탄 폼의 각각의 조성에 대해 압축강도(compressive strength)를 보여주고 있다. 하드 세그먼트 함량이 증가할수록 압축강도는 증가하고 있는데 이는 하드 세그먼트의 함량이 증가로 인한 것보다는 시료 단위 질량 당 blowing agent의 양이 감소로 인한 밀도의 증가로 생각되어진다. 일반적으로 폴리우레탄 foam에 있어서 기계적 물성은 밀도에 비례하는 것으로 알려져 있다[5].

4. 결론

DSC를 이용하여 폴리우레탄과 폴리우레탄 폼의 T_g 를 관찰한 결과 하나의 T_g 를 관찰할 수 있었다. 이는 MDI의 높은 functionality로 인한 가교로 인하여 균일한 상을 형성하였기 때문인 것으로 생각되어진다. 또한 DSC의 1st scan에서 관찰된 T_g 이상의 온도에서 열처리를 하면 폴리우레탄의 T_g 가 상승하였다. 이런 현상이 생긴 원인으로는 열처리를 하는 동안에 가교도가 증가되거나 추가의 수소 결합이 일어나거나 또는 이 두 가지 모두가 일어났을 것으로 추측되어진다. Flory는 고분자를 팽윤(swelling) 시켜 이로부터 가교도를 구하였다[6]. 수소 결합은 FTIR의 N-H 피크의 frequency의 변화로부터 관찰되어질 수 있다[7]. 또한 같은 열처리 조건에서도 폴리우레탄의 조성에 따라 T_g 의 변화 정도가 다르게 됨을 볼 수 있었다. 한편 같은 하드 세그먼트 함량에서 폴리우레탄 보다 폴리우레탄 폼이 더 높은 T_g 를 보여주었는데, 이는 폴리우레탄 폼에서 biuret에 의한 추가의 가교로 인한 것으로 생각되어진다.

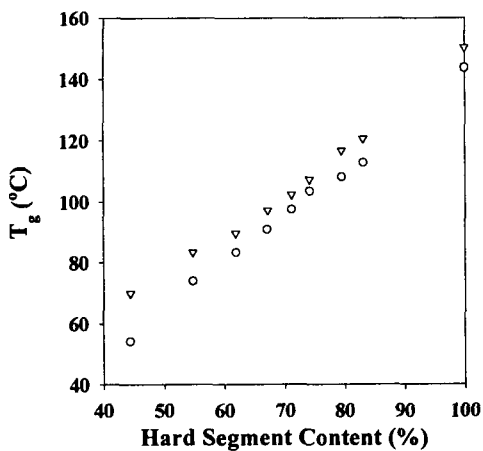


Fig. 1 Glass transition temperature with composition of polyurethane; (○) 1st scan; (▽) 2nd scan.

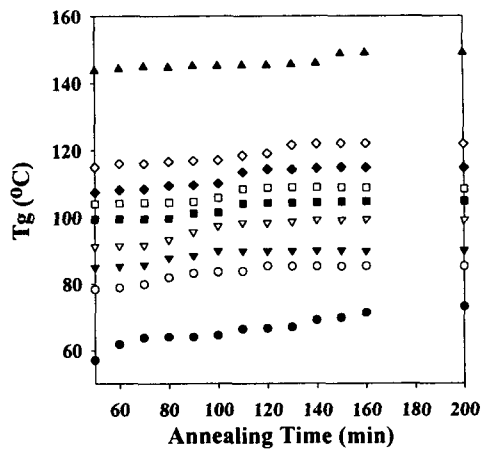


Fig. 2 Effect of annealing temperature on the glass transition temperature of polyurethane; (●) PU-44; (○) PU-55; (▼) PU-62; (▽) PU-67; (■) PU-71; (□) PU-74; (◆) PU-80; (◇) P U-83; (▲) PU-100.

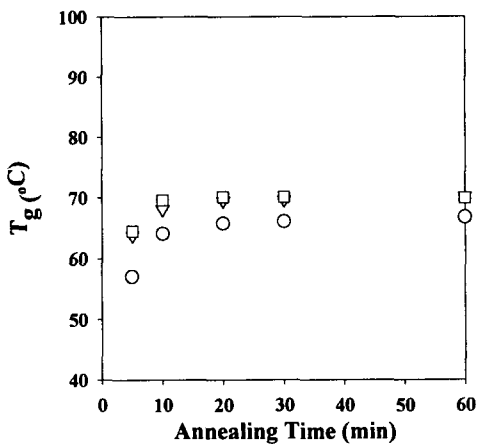


Fig. 3 Effect of annealing time on the glass transition temperature of PU-44; (○) annealing temperature is 50 °C; (▽) 70 °C; (□) 100 °C.

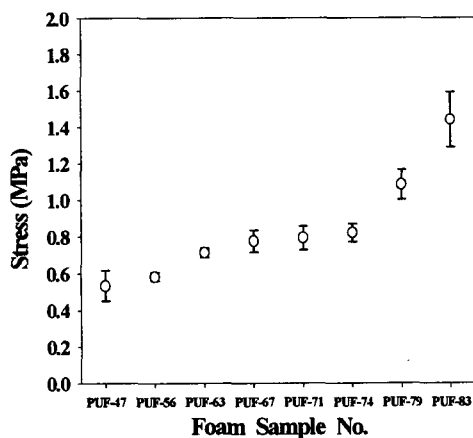


Fig. 4 Compressive stress of polyurethane foam.

참고문헌

1. Wood, G., *The ICI Polyurethane Book*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1990.
2. Orterl, G., *Polyurethane Book*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1990.
3. Ester, G.M., Cooper, S. L., Tobosky, A. V., *Macromol. Sci. Rec. Macromol. Chem.*, **C4**, 313 (1970).
4. Petrović, Z. S., Javni, I., and Divjaković, V., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **36**, 221 (1998).
5. Hilaryard, N. C., *Mechanics of Cellular Plastics*, 1st ed., Mac Millan (1982).
6. Flory, P. J., *Principle of Polymer Chemistry*, 1st ed., Cornell Univ. Press (1953).
7. Kontou, E., Spathis, G., Niaounakis, M., and Kefalas, V., *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 638 (1990).