

고흡유성 발포 폴리우레탄의 합성과 특성

이용훈 · 김 옥* · 김원호†

부산대학교 공과대학 화학공학과, *동아화학(주) 연구팀
(1999년 8월 13일 접수)

Synthesis and Characteristics of Highly Oil-absorptive Expanded Polyurethane

Yong-Hun Lee, Wook Kim*, and Wonho Kim†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Research Team, DongAh Chem. Co. Ltd., Kyungnam 626-120, Korea

†e-mail : whkim@hyowon.cc.pusan.ac.kr

(Received August 13, 1999)

요약: 흡유성이 우수한 발포 폴리우레탄 (EPU)을 제조하기 위하여 soft segment로는 친유성 polyol인 polypropyleneglycol (PPG)를 사용하고 hard segment로는 toluenediisocyanate (TDI)와 H₂O를 사용하였다. Soft segment 함량이 흡유성과 발포체의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PPG 평균 분자량 (\bar{M}_n : 1000, 2000, 3000)에 따라 one-shot법으로 EPU를 제조한 결과 PPG 평균분자량이 3000에서 1000으로 감소할수록 흡유량과 인장강도는 각각 1460%에서 3010%, 0.26 kg_f/cm²에서 0.55 kg_f/cm²로 동시에 증가하였다. Hard segment 함량 비인 (isocyanate index, $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}]$) r 이 1.0에서 1.2로 증가할수록 allophanate와 biuret 결합 형성에 기인하여 EPU의 인장강도가 0.56 kg_f/cm²에서 0.95 kg_f/cm²로 증가하였으나, surfactant (S-A)의 함량은 1.0 pbw에서 2.5 pbw로 증가할수록 closed cell 구조의 형성으로 인하여 흡유량이 3634%에서 3312%로 감소됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Oil-absorptive expanded polyurethane (EPU) was prepared with a lipophilic polyol, polypropyleneglycol (PPG) as the soft segment, and toluenediisocyanate (TDI) and H₂O as the hard segment. PPGs having various average molecular weights (\bar{M}_n : 1000, 2000, 3000) were employed to investigate that the soft segment content was consequent on the oil-absorptivity and the mechanical properties of the EPUs. As \bar{M}_n of PPG was decreased from 3000 to 1000, the oil-absorptivity and the tensile strength of the EPUs increased from 1460 to 3010% and from 0.26 to 0.55 kg_f/cm² respectively. As the hard segment content ratio, r ($[\text{NCO}]/[\text{OH}]$) was increased from 1.0 to 1.2, the tensile strength of the EPUs increased from 0.56 to 0.95 kg_f/cm², due to the formation of allophanate and/or biuret bondings. However, as the surfactant (S-A) content was increased from 1.0 to 2.5 pbw, the oil-absorptivity was decreased from 3634 to 3312%, due to the formation of closed cell structures.

Keywords: oil absorption, expanded polyurethane, cell structure, polyol, isocyanate.

서론

해양사고로 인한 유출유는 일부 중의 개체군을 제거시키거나 감소시킴으로써 해양생태계를 손상시키

고, 오염된 식품을 섭취함으로써 인간에게도 위험을 주고 있다. 유출유에 의한 해양오염의 주를 이루는 것은 대형 유조선 등을 포함하는 선박에 의한 사고이며, 현재 우리 나라에서는 1985년 166건에서 1997

년 459건으로 계속 증가하고 있으나 방제능력은 크게 부족한 실정이다.¹⁻³

해양오염 방제 방법으로는 크게 물리적인 방법, 화학적인 방법, 생물학적인 방법이 있다. 물리적인 방법으로는 유출유의 흐름을 차단하거나 직접 흡수하는 oil fence, oil absorbent, oil skimmer 등이 있으며, 화학적인 방법으로는 oil dispersant 등이 있다. Oil skimmer의 경우 구입가가 고가이며 유층이 비교적 두꺼운 유군에는 적합하나 얇은 유막 상태의 유출유에는 비경제적이고 수심과 암초 등에 의하여 작업에 제한을 받는다. 또한 화학적으로 유출유를 직접 분해하는 방법은 2차적인 수질 오염을 야기시킬 수 있으며, 탄화수소 분해균을 이용한 생물학적인 방법은 가장 환경친화적이나 처리비용이 타 방법에 비하여 고가이므로 방제 작업이 거의 완료된 후의 유정 상태의 기름을 처리하는데 효과적으로 알려져 있다.⁴

현재 우리 나라의 해안에서 발생한 오염 제거에 주로 사용되는 PP 부직포의 경우 자중의 15~20배의 흡유능을 나타내어 비교적 효율이 높지만, 본 연구에서 개발된 친유성 발포 폴리우레탄 (EPU)의 경우 최대 36배의 고흡유능을 가지므로 그 효율면에서 매우 우수하며, 물을 거의 흡수치 않으므로 선택적으로 기름을 제거할 수 있다.

본 연구에서는 PU의 soft segment와 hard segment의 조성 및 기타 첨가제 (계면활성제, H₂O)의 함량을 변화시킴으로써 고흡유능과 기계적 특성이 동시에 우수한 EPU를 개발하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용한 polyol은 difunctional polypropyleneglycol (PPG)의 평균 분자량이 각각 1000, 2000, 3000인 공업용 PPG-10, PPG-20, PPG-30 (한국폴리올(주) 제품)을 사용하였고, diisocyanate는 toluenediisocyanate (TDI)의 2,4/2,6-isomer 비가 80/20인 공업용 TDI-80 (동양 화학 제품)을 추가 정제없이 %NCO만 측정하여 확인한 후 그대로 사용하였다. 계면활성제로는 silicone 계인 S-A (Witco사 제품)와 S-B (Goldschmidt사 제품)를 공급받은 상태로 사용하였고, 발포제로는 distilled water (DW)를 사용하였다.

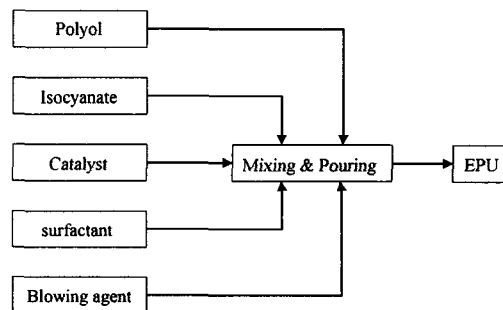
EPU 제조. 일반적으로 polyurethane (PU) 제조 방법은 크게 one-shot법과 prepolymer법 두 가지가 있다.⁵⁻⁷ One-shot법은 polyol, isocyanate, chain extender/crosslinker, additive 등을 동시에 혼합-반응시키는 방법으로 PU 개발 초기부터 그 방법의 용이성 때문에 현재까지 간단한 PU 제조법으로 널리 사용되고 있다.

Prepolymer법은 일차적으로 isocyanate (-NCO) 혹은 hydroxyl (-OH) 말단의 oligomeric urethane (prepolymer)을 제조한 후 이차적으로 최종 제품의 요구 특성에 부합되는 polyol, isocyanate, chain extender/crosslinker, additive 등을 추가로 첨가하여 반응하는 방법을 말한다.

본 연구에서는 현장 적용성이 우수한 one-shot법으로 EPU를 제조하였으며 Scheme 1과 같이 상온에서 polyol, isocyanate, surfactant, catalyst, distilled water를 함께 혼합하여 3000 rpm으로 20초 동안 교반한 후 180×180×200 mm의 폴리에스테르 필름 상자 속에서 발포시켰다.

Isocyanate는 -N=C=O 결합의 공명 구조에 기인하여 매우 높은 반응성을 가지며 일반적으로 hydroxy (-OH), amine (-NH₂), carboxy (-COOH) 등과 같은 labile proton을 갖는 관능기들과 친핵성 부가반응을 일으키는데 이들 친핵체의 친핵성과 isocyanate 반응성과는 상관 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

EPU 분석. ASTM F-726에 따라 흡유량을 측정하였다. ASTM F-726에 규정에 따라 light oil은 등유를 사용하였고, heavy oil은 Bunker B를 사용하



Scheme 1. A process of EPU formation by one-shot method.

Table 1. Oil Types in ASTM F-726

oil type	viscosity range (m ² /s, 16 °C)	example
light	3~10×10 ⁻⁶	fuel oil
medium	100~300×10 ⁻⁶	nondetergent motor oil
heavy	1000~3000×10 ⁻⁶	bunker or residual fuels

였다. ASTM F-726에 나타난 시험유의 규격은 Table 1과 같다. Mesh basket (200×200×20 mm)을 test oil에 담근 다음 충분한 시간 경과 후, 건져내어 30초 후에 무게를 측정하였다. 이런 과정을 3회 반복한 후 평균값 (W_m)을 계산하였다. 폴리에스테르 필름 상자 속에서 발포된 EPU의 중간 부분을 이용하여 80×90×13 mm 크기의 직육면체 시편을 제조한 후 그 무게를 측정하였다 (W_f). Mesh basket과 시편을 함께 test oil에 침시켜 시편이 오일을 충분히 흡유하게 한 다음 mesh basket과 시편을 함께 건져내어 30초동안 수평을 유지한 후 무게를 측정하였다 (W_t). 시험은 3번 반복하여 평균값을 계산하였으며 20% 이상 오차가 생기면 2개의 시편을 더 시험하여 평균값을 계산하였다.

Water/oil 혼합계에서의 흡유량 측정은 먼저 water/oil을 흡수/흡유한 EPU의 가운데 부분을 80×13×6 mm 크기로 3개를 잘라낸 후 원심분리기로 물과 oil을 EPU로부터 분리시켜 각각의 흡유량과 흡수량을 측정하였다.

흡유량 계산식은 식 (1)과 같다.

$$\text{Percent oil adsorptivity} = \frac{W_t - W_m - W_f}{W_f} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_t : 기름을 흡유한 후 전체 무게
 W_m : mesh basket 무게
 W_f : 흡유 전 EPU 무게

인장강도 시험은 ASTM D-3574에 따라 dog-bone 형태의 시편을 사용하였고, 시편의 두께는 12.5 ± 1.5 mm이었으며 universal testing machine (UTM, Hounsfield사, Model 500L)의 인장속도는 8.3 ± 0.8 mm/s를 적용하였다. 시험은 3번 반복하여 평균값을 취하였으며 20% 이상 오차가 생기면 2개의 시편을 더 시험하여 평균값을 계산하였다.

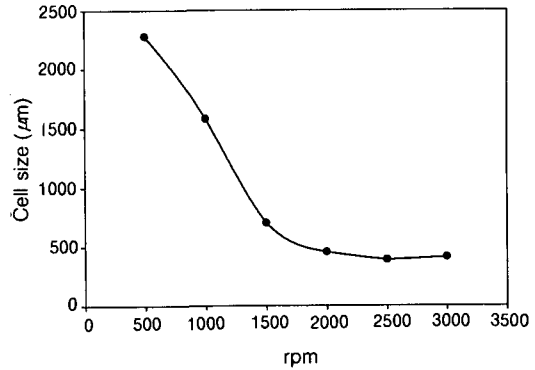


Figure 1. Cell size according to the mixing speed.

EPU cell의 크기 및 구조는 광학현미경 (Schott사, Model KL1500)을 사용하여 조사하였으며, 표면장력은 표면장력계 (Seisa사, sho model No 3010)로 측정하였다 (측정온도 : 15 °C).

EPU 생성 반응시 반응 시간 경과에 따라 FT-IR (Applied System사, Model ReactIR™ 1000)을 사용하여 반응물의 spectrum을 조사하였다. 이 때 isocyanate기는 2270 cm⁻¹ 근방에서 강한 흡수 피크를 나타내므로 이 피크의 유무에 따라 잔류 isocyanate의 존재 여부, 즉 반응 완결 여부를 확인하였다.

결과 및 고찰

교반속도에 따른 변화. EPU 제조시 교반속도가 셀의 크기와 흡유량에 미치는 영향을 살펴보았다. 셀의 총 수는 용해되어 있는 gas의 함량과 교반시 침투되는 공기의 량에 의해 결정된다. 분산계내에서 셀수가 증가할수록 셀의 크기는 감소한다.⁸ Figure 1에 나타난 바와 같이 교반속도가 증가함에 따라 셀의 크기는 감소하였다. 교반속도가 증가할수록 생성되는 기핵의 수와 유입되는 공기의 량이 증가하여 셀의 수가 증가하고 셀의 크기가 감소하였다.

흡유량 시험 결과 Figure 2와 같이 light oil (등유 : 2.5 cps)과 heavy oil (Bunker B : 955 cps) 모두 1500 rpm에서 가장 높은 흡유량을 나타내었다. 1500 rpm에서는 Figure 1에서 나타난 바와 같이 2000~2500 rpm의 경우보다 셀이 크므로 oil의 이동이 용이하여 높은 흡유량을 나타내었다. 1500 rpm 이하에서의 낮은 흡유량은 중력에 의한 발수 현상에

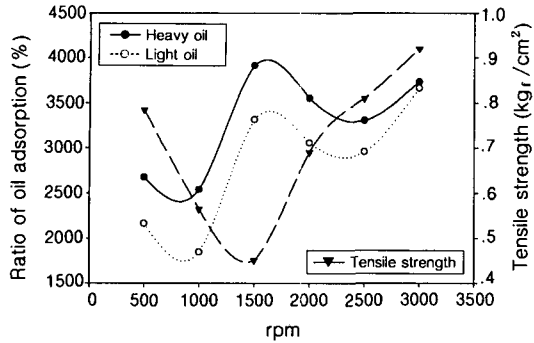


Figure 2. Oil absorption and tensile strength of EPU according to the mixing speed.

기인한 것이며, 2500 rpm 이상에서는 모세관 현상에 의한 흡유가 지배적인 것으로 판단된다. 이러한 사실들은 Chai, Kim and Shin의 실험결과와 일치하였다.⁹

발포된 플라스틱의 셀의 비등방성은 강도에 필연적으로 영향을 준다. 셀의 비등방성을 나타내는 폼의 기계적 강도 특성은 타원형 셀의 배향에 따라 차이가 난다. 타원형의 장축 방향이 더 좋은 기계적 특성을 나타낸다.^{10,11} Figure 3의 (c)와 (d)를 비교하면 (c)의 경우 타원형이며, (d)의 경우 거의 원형임을 알 수 있다. 이것은 교반속도가 느림으로 인해 폼 전체에 대해 일정하게 셀이 분산되지 않았기 때문에 셀의 형태가 타원형이며, 이런 차이로 인해 Figure 2에서와 같이 타원형의 단축 방향에 대한 인장강도가 현저히 저하되었다.

Soft/Hard Segment의 영향. Polyol과 H₂O의 당량비가 일정한 경우 (Table 2 참조), Figure 4에 나타낸 바와 같이 제조된 EPU의 soft segment인 PPG 평균 분자량 (\bar{M}_n)이 3000에서 1000으로 감소

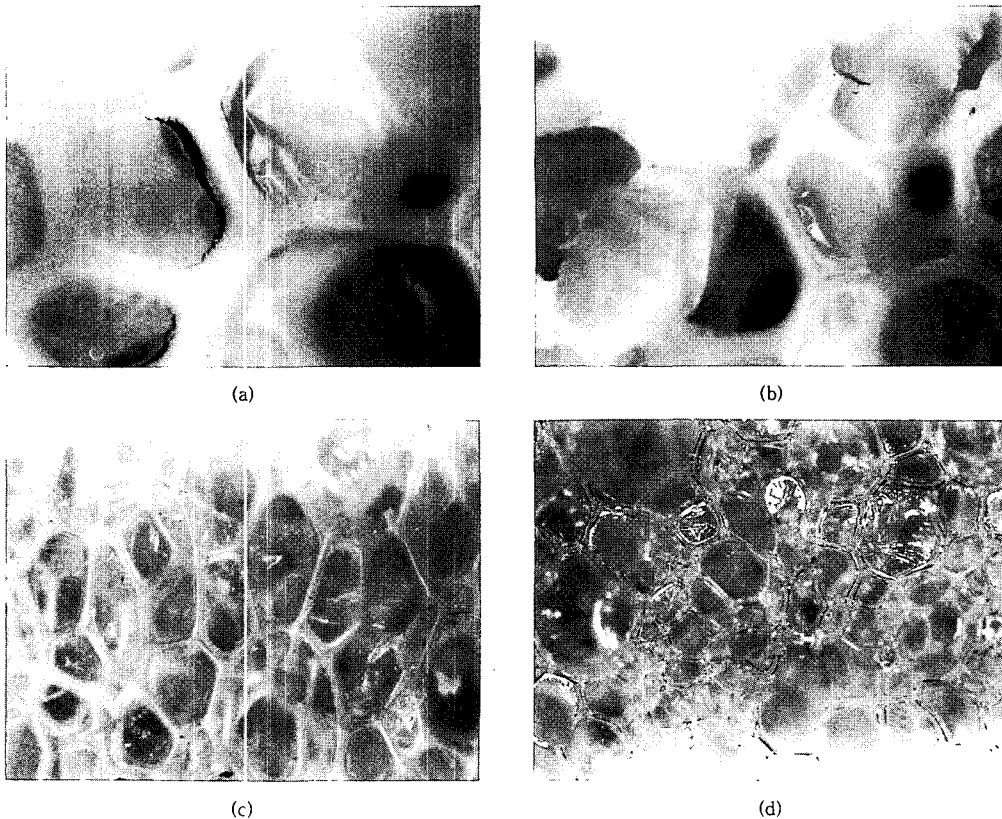


Figure 3. Photographs of cell structure according to the mixing speed: (a) 500 rpm ($\times 18$), (b) 1000 rpm ($\times 18$), (c) 1500 rpm ($\times 29$), and (d) 3000 rpm ($\times 29$).

Table 2. Recipes according to the Change of PPG Molecular Weight at Constant Equivalent Ratio and Constant Blowing Agent Content (unit : pbw)

	constant equivalent ratio			constant blowing agent content		
	PPG 1000	PPG 2000	PPG 3000	PPG 1000	PPG 2000	PPG 3000
PPG	100	100	100	100	100	100
TDI	69.7	34.8	23.2	69.7	61.0	58.1
surfactant	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
catalyst	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
blowing agent	5.4	2.7	1.8	5.4	5.4	5.4

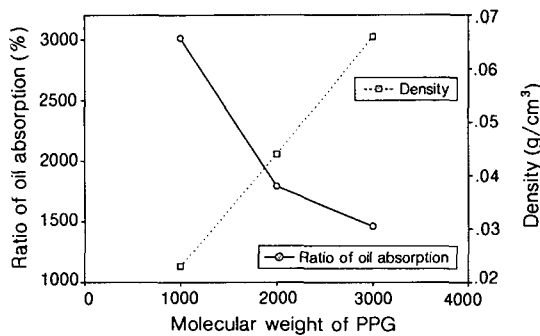


Figure 4. Oil absorption and density of EPU as a function of \bar{M}_n at constant molar ratio of PPG/H₂O.

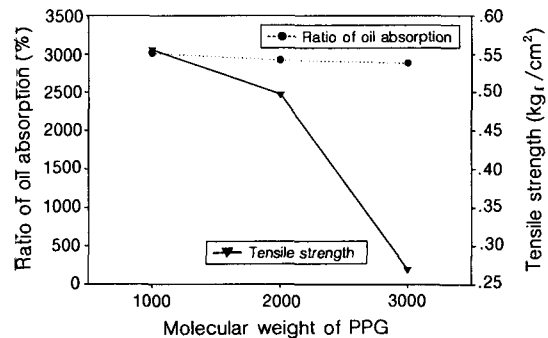


Figure 5. Oil absorption and tensile strength of EPU as a function of \bar{M}_n at constant blowing agent content.

함에 따라 EPU 밀도는 $6.6 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ 에서 $2.3 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ 로 감소하였으며, 밀도 감소에 따른 공극률의 증가로 인하여 흡유율은 1460%에서 3010%로 약 2.1배 증가하였다.

\bar{M}_n 에 따라 EPU의 밀도를 일정하게 유지하기 위하여 PPG 단위 중량당 H₂O의 함량을 일정하게 하여 발포시킬 경우 (Table 2참조), Figure 5에 나타낸 바와 같이 \bar{M}_n 이 1000에서 3000으로 증가함에 따라 흡유율은 3010%에서 2880%로 매우 근소하게 감소하며 인장강도는 $0.56 \sim 0.27 \text{ kgf/cm}^2$ 로 크게 감소하였다. \bar{M}_n 의 증가에 따른 soft segment 함량 증가에 기인하여 상대적인 isocyanate 함량은 감소하므로, \bar{M}_n 가 증가함에 따라 계 내의 hard segment 함량이 감소하고 이에 따라 경화물의 기계적 특성 (인장강도)이 저하되는 것으로 판단된다.¹²

Hard segment가 EPU의 흡유량 및 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 발포제 (H₂O) 함량을 변화하여 흡유량과 인장강도를 측정하였다. 이 때 식 (2)를 이용하여 H₂O 함량 (1.8~7.2 pbw (part by weight))과 isocyanate 함량을 결정하였으며, 이론

적으로 polyol과 동일 당량의 isocyanate를 사용하였을 경우 (isocyanate index : 100), isocyanate self addition과 같은 -NCO group의 자연 소멸,¹³ 계 내의 수분과의 반응 등에 의한 %NCO의 감소에 기인하여 정상적인 경화가 이루어지지 않으므로 isocyanate 함량은 약간 과량 (isocyanate index : 105)을 사용하였다 (Table 3 참조).

$$\text{Isocyanate index} = \frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}](\text{polyol}) + [\text{OH}](\text{water})} \times 100 \quad (2)$$

H₂O 양이 1.8 pbw일 경우 발생기 CO₂에 의한 발포가 거의 일어나지 않았으며, 흡유량 시험 결과 Figure 6에 나타낸 바와 같이 H₂O 함량이 3.6 pbw에서 7.2 pbw로 증가할수록 흡유량은 2760%에서 8690%로 증가하였다. H₂O 함량이 7.2 pbw 이상일 경우 EPU 표면에서 많은 양의 gas가 토출되어 표면으로부터 내부로 분출구가 형성된 것이 관찰되었다. 높은 흡유량을 나타내는 두 경우의 인장강도를 측정 한 결과, H₂O 함량이 5.4, 7.2 pbw인 EPU의 인장강도는 각각 $0.81, 0.66 \text{ kgf/cm}^2$ 로 H₂O 함량이 7.2

Table 3. Recipes according to the Contents of Blowing Agent and the Isocyanate Index (unit: pbw)

	blowing agent				isocyanate index				
	1.8	3.6	5.4	7.2	100	105	110	115	120
PPG 1000	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TDI-80	36.6	54.9	73.1	91.4	69.7	773.1	76.6	80.1	83.6
surfactant	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
catalyst	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
blowing agent	1.8	3.6	5.4	7.2	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4

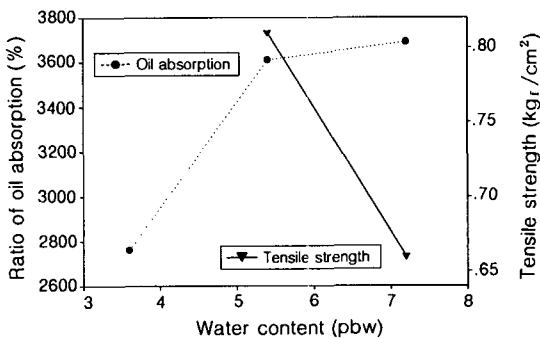


Figure 6. Oil absorption and tensile strength of EPU as a function of blowing agent content.

pbw인 EPU가 더 낮은 인장강도를 나타내었으며 이것은 발포시 내부로부터 분출구가 형성됨으로 인한 셀 구조의 부분적 파괴에 따른 기계적 특성의 저하로 판단된다.

따라서 hard segment로 사용된 H₂O 및 isocyanate의 양이 증가할수록 경화물 내의 경화구조가 증가하여 흡유율은 증가하였으나 과잉의 H₂O를 사용할 경우 과도한 발생기 CO₂ 양에 기인하여 셀 구조의 파괴 현상을 나타내므로 오히려 경화물의 인장강도와 같은 기계적 특성은 감소하였다.

Allophanate/Biuret 형성 반응이 EPU 물성에 미치는 영향. EPU 제조시, urea 혹은 urethane과 isocyanate가 반응하여 biuret과 allophanate를 형성시키는 반응은 이들이 가교점 역할을 하므로 기계적 특성을 결정한다. 일반적으로 allophanate 형성 반응은 120~140 °C에서 일어나며 biuret 형성 반응은 100 °C 이상에서 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁴ EPU의 경우 allophanate 형성보다는 사용된 H₂O와 isocyanate와의 반응에서 생성된 urea와 isocyanate

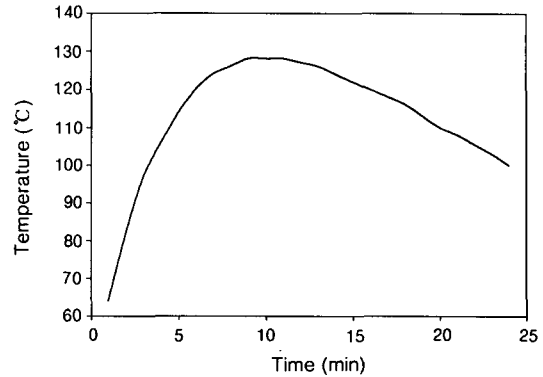


Figure 7. Internal temperature change of EPU during blow reaction.

와의 biuret 형성 반응이 더 우세하므로 EPU 제조 반응시 biuret 형성 반응이 중요하게 된다.

EPU 제조 반응시 내부 온도는 반응 시작 약 3분 후 90 °C 이상 급격히 상승하며 약 10분 후 최고 128 °C까지 상승하였다. 반응 시간 경과에 따른 내부 온도 변화를 Figure 7에 나타내었다. 이 결과에 의하면 내부 온도는 반응 시작 이후 약 4~25분이 경과하는 동안 지속적으로 100 °C 이상을 유지하였고 이는 EPU 가교 반응 시간인 5~10분 동안 (FT-IR로 isocyanate group 부재 확인, Figure 8)에는 100 °C 이상을 유지하는 것으로 나타났다.

이 결과에 의하면 allophanate/biuret 형성에 의한 EPU의 가교 반응은 내부 발생열을 이용하여 반응이 진행되므로 상대적인 가교 정도를 측정하기 위하여 EPU의 인장강도를 측정하고 이들의 흡유율을 조사하였다. 이 결과 Figure 9에 나타난 바와 같이 isocyanate의 사용량이 증가 (Table 3 참조)할수록 biuret/allophanate 형성으로 인하여^{15,16} 인장강도는 0.56 kgf/cm²에서 0.95 kgf/cm²로 증가하였다.

또한 isocyanate index를 100에서 105로 증가시켰을 때 인장강도 증가율이 현저하였으며 흡유율 역시 현저히 증가하였다. 이는 index가 100일 경우 위에서 설명된 원인에 의하여 isocyanate/polyol, isocyanate/H₂O의 반응에서 소모된 -NCO group이 거의 동일 당량이므로 가교 반응인 allophanate와 biuret 반응에 사용될 과량의 isocyanate 함량이 부족한 것에 의한 것으로 판단된다. 아울러 isocyanate index 120이상에서는 EPU의 팽창 높이가 최고로

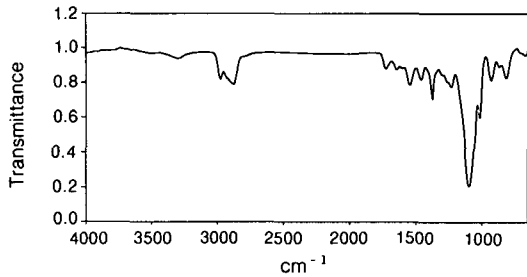


Figure 8. FT-IR spectrum of EPU (isocyanate index: 115).

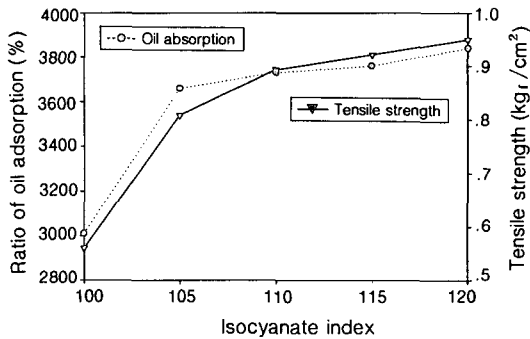


Figure 9. Oil absorption and tensile strength of EPU as a function of isocyanate index.

되었을 때 최상단 표면에서 가스가 토출되는 현상과 EPU의 층간이 찢어지는 현상이 발생하여 과량의 H₂O를 사용하였을 경우와 유사한 결과를 나타내었다.

계면활성제 종류 및 함량의 영향. 계면활성제는 EPU 제조시 유화제 및 셀 안정제 역할을 하는 중요 첨가물 중의 하나이다. 일반적으로 알려진 흡착 모델 중 가장 간단한 것은 계면활성제와 흡착체간의 경계면에서 계면활성제 분자단일층을 형성하며 이러한 분자단일층은 bulk상보다 높은 점도를 가지므로 표면의 탄성은 증가하고 팽창된 필름상표면(foam)은 안정화되고 이 때 물질의 표면장력(γ)이 낮을수록 분자단일층의 팽창은 더 커진다.^{8,17,18}

본 실험에서는 계면활성제로서 S-A와 S-B를 각각 0~2.5 pbw 사용하였다. Figure 10에 나타난 바와 같이 EPU의 흡유성(heavy oil)은 S-A 및 S-B를 각각 1.0~2.5 pbw 사용하였을 때 최저/최고 값이 각각 3312%/3731%, 3136%/3808%로 나타나

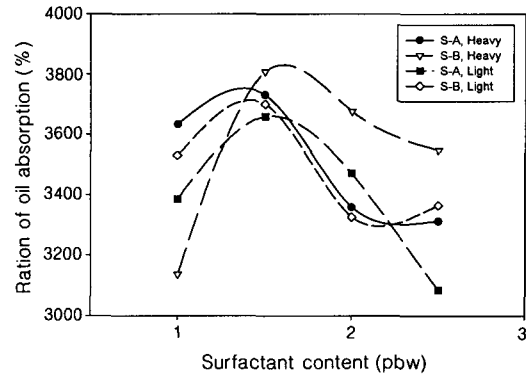


Figure 10. Oil absorption of EPU as a function of surfactant content.

Table 4. Surface Tension of Reactants

reactants	surface tension (γ , dyne/cm)
H ₂ O	85.7
TDI	69.8
PPG-1000	60.0
PPG-2000	60.0
PPG-3000	60.0
S-A	38.0
S-B	41.6

계면활성제의 종류에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났고 S-B를 사용하였을 때가 다소 높은 흡유량을 나타내었다. 이것은 Table 4에서와 같이 S-B의 표면장력이 S-A보다 높기 때문에 더 많은 open 셀을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. Light oil에 대한 결과 역시 heavy oil에 대한 연구 결과와 유사하였다.

Figure 11에 나타난 셀의 광학현미경 사진을 통하여 S-A와 S-B를 사용한 EPU의 셀을 비교하여 볼 때 S-B를 사용한 EPU가 closed cell portion이 적음을 확인할 수 있었다.

계면활성제 함량은 1.5 pbw 사용하였을 경우 흡유성이 가장 좋은 것으로 나타났으며 1.5 pbw 이상 사용할 경우는 계면활성제의 함량 증가에 따른 closed 셀의 증가로 흡유성이 감소하는 것으로 판단된다. 광학현미경을 이용하여 구조를 조사한 결과, 계면활성제의 함량이 증가할수록 closed 셀이 증가하였다. Light oil과 heavy oil의 흡유량을 비교하면, heavy oil의 경우가 더 높은 흡유량을 나타내었는데 이것은

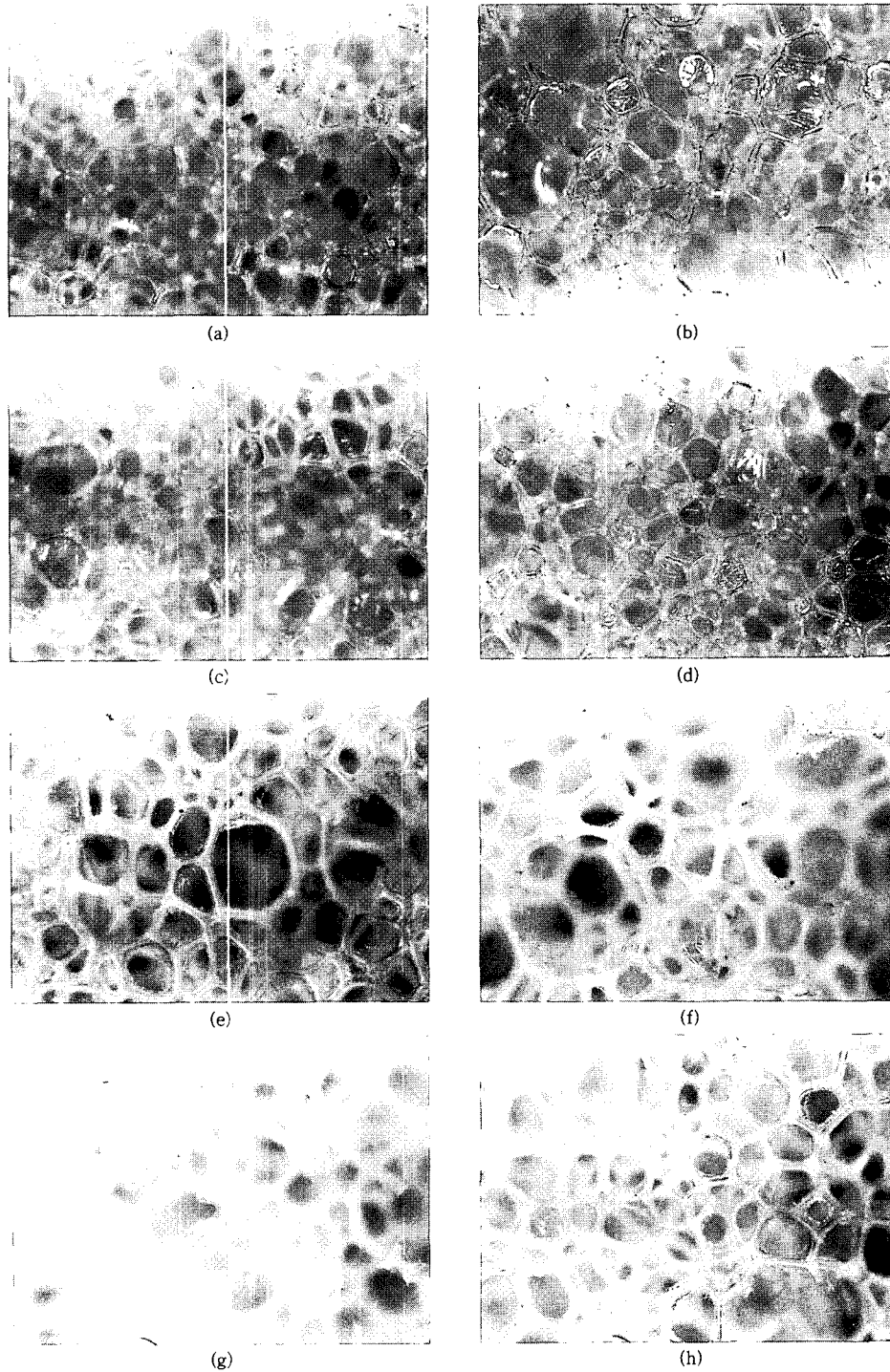


Figure 11. Photographs of cell structure according to the surfactant content ($\times 29$): (a) S-A; 1 part, (b) S-A; 1.5 part, (c) S-A; 2.0 part, (d) S-A; 2.5 part; (e) S-B; 1 part, (f) S-B; 1.5 part, (g) S-B; 2.0 part, and (h) S-B; 2.5 part.

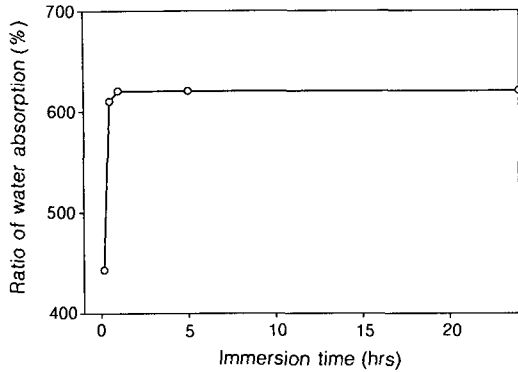


Figure 12. Water absorption of EPU as a function of immersion time.

heavy oil의 경우 점도가 높아 흡유속도는 느리나 흡유량 측정시 발수되는 oil의 양이 적으므로 흡유량이 높게 나타난 것으로 추정된다.

Oil/Water 혼합계에서의 흡유량. 실제 해양 유류 오염이 일어나는 조건에서의 흡유량을 조사하기 위하여 물과 기름 혼합계에서의 EPU 흡유 거동을 조사하였다. EPU는 PPG-10 (100 pbw), TDI-80 (80.1 pbw), 계면활성제 (S-B : 1.5 pbw), DBTDL (1.5 pbw)와 H₂O 5.4 pbw를 이용하여 발포시켰다. 우선 물의 흡수량 변화를 측정한 결과 침적 30분 후 최대의 흡수량을 나타내었으며 이 때의 흡수량은 620% 이었고 24시간까지 변화가 없는 것으로 조사되었다. 이 결과를 Figure 12에 나타내었다. 이 때 물에 침적된 EPU 단면을 조사해본 결과, 물은 EPU 내부로 흡수되지 못하였고 외부층에만 존재하므로 친유성 polyol로 구성된 EPU는 기름 성분만을 선택적으로 흡수할 수 있음을 알 수 있었다.

Figure 13에 light oil/물 혼합계에서의 흡유량과 흡수량을 측정하고 그 결과를 도시하였다. 유막 두께가 3.5 mm 이상일 때 3790%~3880%로 최대의 흡유량을 나타내었으며, 흡수량은 흡유량이 높을수록 감소하였다. 또한 heavy oil/물 혼합계의 경우 Figure 14에 나타낸 바와 같이 유막의 두께가 0.5 mm에서 6.0 mm로 증가할 때 흡유량은 160%에서 2317%로 증가하였으며 light oil의 경우와 같이 흡유량이 증가할수록 흡수량은 약간 감소하였다. 이는 EPU와 기름의 접촉면적이 넓어질수록 흡유량이 증가하며 제조된 EPU가 친유성이므로 물보다 기름을

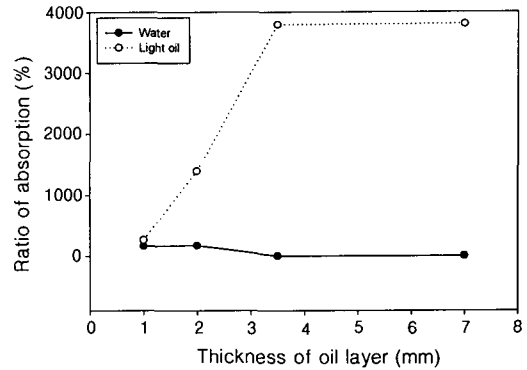


Figure 13. Light oil and water absorption of EPU as a function of oil layer thickness.

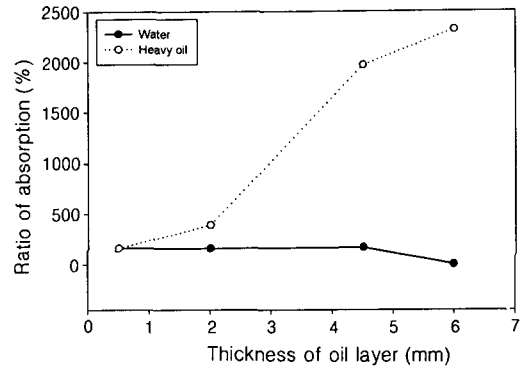


Figure 14. Heavy oil and water absorption of EPU as a function of oil layer thickness.

먼저 흡착하기 때문에 유막의 두께가 증가할수록 흡유량은 증가한 반면 흡수량은 감소한 것으로 나타났다. 아울러 heavy oil의 경우 점도가 높고 EPU 외부와 접촉해있는 물의 영향으로 기름과 친유성기와의 접촉을 방해하므로 최대 흡유량의 70% 만을 흡유하는 것으로 나타났다.

유막의 두께가 얇은 경우에는 두 혼합계 모두 주변의 oil을 대부분 흡유하였으나 시험에 사용된 oil의 양이 적으므로 낮은 흡유량을 나타내었다.

결론

본 연구에서는 친유성 polyol인 PPG와 isocyanate로서 TDI를 이용한 흡유성 EPU의 soft/hard segment와 allophanate/biuret 형성 반응이 EPU

물성에 미치는 영향, 계면활성제의 종류 및 함량의 영향을 고찰하고, 마지막으로 물/기름 혼합계에서의 흡유량을 조사한 결과 아래와 같은 결론에 도달할 수 있었다.

교반속도 1500 rpm에서 제조된 EPU가 높은 흡유량을 나타내었으나 인장강도는 가장 낮았으며, 교반속도 3000 rpm에서 제조된 EPU가 높은 흡유량과 높은 인장강도를 나타내었다. PPG의 평균분자량이 낮을수록 흡유량과 인장강도는 증가하였고, H₂O/NCO 반응을 통하여 발생기 CO₂에 의한 화학적인 방법으로 EPU를 제조한 결과 H₂O 함량이 5.4 pbw 일 때 안정적인 셀이 형성되었으며 이 때 최저 밀도와 최대의 흡유량을 나타내었다. Isocyanate index가 105일 때 급격한 인장강도 상승과 높은 흡유량을 나타내었다. EPU 제조 반응 시간인 약 5~10분내에 발열 반응에 의한 내부 온도 상승은 100~128 °C 정도이었으며 allophanate/biuret 형성으로 인한 경화물 내부의 가교점 증가에 기인하여 인장강도가 증가하였다. 보다 낮은 표면 장력을 갖는 S-A의 경우가 S-B의 경우보다 closed 셀의 수가 증가하였고, 계면활성제의 최적함량은 1.5 pbw이었으며, 함량이 증가할수록 closed 셀의 수가 증가하므로 흡유량을 저해하는 것으로 나타났다. 실제 상황과 유사한 환경인 물/기름 혼합계에서는 유출유의 양이 많은 곳 (유막 : 4~6 mm)에서는 EPU의 흡유율이 높았고, 물은 거의 흡수하지 않았다. 아울러 유출유의 양이 적은 상황 (유막 : 0.5~2 mm)에서는 주변의 기름을 거의 모두 흡유할 수 있는 것으로 나타났다.

감사의 글: 본 논문은 한국과학재단 지정 환경기술·산업개발연구센터(RRC-IETI)의 지원(과제번호: 96-10-04-02-A-3)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Sim, "Ocean Pollution and Ecosystem", p. 183, Minum Publishers, Seoul, 1991.
2. S. H. Nam, M. D. thesis, Hanyang Univ., 1986.
3. S. H. Park, M. D. thesis, Keimyung Univ., 1986.
4. "Survey Handbook for Oil Pollution", Overseas Marine & Cargo Inspection Co., Pusan, 1996.
5. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Hanser Publishers, New York, 1993.
6. H. J. Kim, "Polyurethane Resin", p. 77, Daekoang Publishers, Seoul, 1979.
7. "Polyurethane Foam", p. 30, Korea Polyol, Co., Ulsan, 1996.
8. N. O. Clark and M. Blackman, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 1 (1948).
9. J. O. Chai, B. K. Kim, and Y. J. Shin, *J. Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **9**, 648 (1998).
10. K. C. Frisch and J. H. Saunders, "Plastic Foams" Part II, p. 831, Marcell Dekker, New York, 1972.
11. P. Eisenklam, "Porous Masses", Vol. 2, p. 28, Butterworth London, 1956.
12. K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, and Sudaryanto, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**, 233 (1996).
13. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., p. 12, Hanser Publishers, New York, 1993.
14. G. Woods, "Flexible Polyurethane Foams", p. 3, Applied Science Publishers, N.Y., 1982.
15. H. S. Lee, B. S. Seo, and M. J. Jin, *Proceeding of The 3rd Asian Textile Conference*, vol. I, p. 363, 1995.
16. M. Špirkov and M. Kubin, *J. Macromol., Sci., Chem. Ed.*, **A(24)**, 1167 (1987).
17. S. Jr. Clarson, "Siloxane Polymers", p. 338, Prentice Hall, New Jersey, 1993.
18. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", p. 120, Applied Science Publishers, N.Y., 1982.