

해수에서 이소시아네이트 인덱스 변화가 경질폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향

강성구 · 조일성 · 김상범[†]

경기대학교 화학공학과
(2008년 5월 26일 접수, 2008년 7월 1일 채택)

Effect of Isocyanate Index on the Physical Properties of Rigid Polyurethane Foam under Sea Water

Sungkoo Kang, Ilsung Cho, and Sangbum Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea
(Received May 26, 2008; accepted July 1, 2008)

해수 하에서 경시변화에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 물성변화를 알아보기 위해 이소시아네이트 인덱스를 변화시키며 경질 폴리우레탄 폼(PUF)을 합성하였다. 해수 하에서 이소시아네이트의 인덱스가 90, 100, 130, 150으로 증가함에 따라 PUF의 인장강도는 각각 10%, 3%, 7%, 4%씩 감소하였고, 압축강도는 각각 7%, 6%, 5%, 4%씩 감소하였다. PUF의 물성저하를 규명하기 위해 PUF의 기공을 확인한 결과 기공의 변화는 없었다. 해수 하에서 PUF의 유리전이온도(T_g), 인장 모듈러스는 증가하였는데 적외선 스펙트럼 분석결과 우레아, 알로파네이트, 바이우렛이 증가하는 것을 알 수 있었다. 해수 하에서 PUF는 가교도 증가하고 이로 인해 폼이 brittle하게 형성되어 T_g 의 증가에도 불구하고 기계적 물성이 저하된 것으로 사료된다. 해수 하에서 PUF의 물성변화를 고찰하기 위해 만능시험기, 시차 주사 열량계, 주사 전자 현미경, 적외선 분광계를 이용하였다.

The rigid polyurethane foams (PUF) were prepared using polyols with 90, 110, 130, and 150 isocyanate index. The effect of sea water on the physical properties of PUF with the increase in isocyanate (NCO) index and ageing time was investigated. Tensile strengths and compressive strengths of the PUFs decreased up to 10% and 7% with an increase in ageing time, respectively. Cell morphology of the PUF under sea water was turned out to be the same as that in the ambient condition. It was observed that T_g and tensile modulus of the PUF under sea water increased. The results showed an additional cross-link reaction of non-reacted MDI and the change of NCO peak as observed from FT-IR spectrum.

Keywords: isocyanate index, physical property, rigid polyurethane foam, sea water, T_g

1. 서 론

폴리우레탄은 1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기 화합물과 이소시아네이트와의 반응을 발표하면서 폴리우레탄은 세상에 알려지게 되었고 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다[1,2]. 폴리우레탄은 우레탄과 우레아를 포함하고 있는데, 우레탄은 수산기를 갖고 있는 알코올과 이소시아네이트기가 부가 중합반응에 의해 형성되고 우레아는 물과 이소시아네이트기의 반응에 의해 형성된 carbamic acid에서 이산화탄소를 방출하고 생성된 아민이 이소시아네이트와 반응하여 형성된다. 또한 과량의 이소시아네이트는 폴리우레탄반응에서 형성된 우레탄과 우레아와 반응하여 각각 알로파네이트와 바이우렛을 형성하여 경질 폴리우레탄의 가교를 증가시킨다[3,4]. 폴리우레탄의 소프트 세그먼트를 형성하는 폴리올은 폴리우레탄의 신장율과 탄성율에 영향을 주는 반면에 이소시아네이트는 하드 세그먼트를 형성하고 폴리우레탄의 기계적 물성과 유리전이온도에 영향을 준다. 열역학적으로 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트

트는 폴리우레탄에서 양립하여 존재할 수 없기 때문에 분리된 구조를 가지게 되는데 이와 같은 폴리우레탄의 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트의 상 분리와 상 혼합에 의해서 폴리우레탄의 성질은 크게 영향을 받는다[5-8]. 폴리우레탄의 물성은 각 세그먼트의 구조, 중합방법, 조성비 등에 의한 상 분리도와 상 분리 형태등에 따라서 매우 민감하게 변화하는데 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다[9]. Camberlin과 Pascult는 Fox equation을 사용하여 분리율은 하드 세그먼트의 상호작용과 함께 증가한다고 보고하였고, Wagener는 하드 세그먼트의 상 분리율은 소프트 세그먼트의 길이가 증가함에 따라 증가한다는 것을 보고하였다[10,11]. Ahn은 소프트 세그먼트의 극성 그룹이 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 사이의 상 혼합을 증가시킬 수 있다고 보고하였다[12]. 경질 폴리우레탄 폼은 극히 우수한 단열성능, 경량성, 완충성, 제조 간편성 등 타 단열체와 비교하여 많은 특징을 가지고 있으며 단독 또는 타 재료와 복합하여 단열체, 경량 구조재, 완충재 등으로서 광범위하게 사용되고 있다[13,14]. 또한 물성의 다양성, 현장 적용성, 용이한 가공성 등 차별화된 고유특성 때문에 많은 응용분야에서 연구가 활발히 진행되어지고 있다. Koray Kolat와 그의 연구팀들은 보트를 만드는데 사용되는 물질을 대체하기 위해 나무, 플라이우

[†] 교신저자(e-mail: ksb@kgu.ac.kr)

Table 1. Reference Data of Raw Materials

Raw Material	Functionality	OH-Value (KOH mg/g)
Polyol	4~5	510
Surfactant	B-8462 (Trade Name) (Silicone Copolymer)	
Catalyst	PC-8 (Trade Name) (Dimethylcyclohexyl amine)	
MDI	M20R (Trade Name) NCO% = 31 ± 0.5%	
Blowing Agent	HFC-365mfc	
	Distilled Water	

Table 2. Formulation of PUF (unit : g)

Material	A-90*	A-110	A-130	A-150
Polyol	100	100	100	100
Distilled Water	0.1	0.1	0.1	0.1
HFC-365mfc	11.5	11.5	11.5	11.5
B-8462	1.5	1.5	1.5	1.5
PC-8	0.7	0.7	0.7	0.7
MDI	112.2	137.1	162.1	187.0

* A-X에서 A는 PUF를 의미하며, X는 NCO Index를 의미한다.

드, 폴리우레탄, coremat을 재료로 하여 만든 샌드위치 판넬의 해수 하에서의 파손 강도를 측정하여 이들 물질에 해수가 미치는 영향을 연구하였다[15]. Maria Rutkowska와 그의 연구원들은 아지트화나트륨을 함유한 발틱해수가 폴리우레탄의 분해성에 미치는 영향에 대해 연구하였다[16]. 폴리우레탄 폼은 LNG선박의 화물창이나 LNG저장용 저장탱크의 단열재로도 사용되고 있다. LNG저장탱크용 폴리우레탄 폼은 상온과 초저온에서 우수한 기계적 강도와 플라이우드와 유사한 선펡창계수 등의 특성을 가져야 하며, 이러한 기계적 성질을 구현하기 위해 여러 종류의 폴리우레탄 폴리올과 폴리우레탄 폴리올을 사용한다. 폴리우레탄 폴리올은 폴리우레탄 폼의 기계적 강도를 증가시키는 데는 유리하지만 수분에 의해 가수분해되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 해수에 의한 경질 폴리우레탄 폼의 영향을 알아보기 위해 이소시아네이트 인덱스를 변화시키면서 합성한 경질 폴리우레탄 폼의 물성변화를 고찰하였다. 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 강도는 만능시험기를 이용하여 측정하였고 화학적 구조변화는 시차주사열량계와 적외선 분광계를 이용하여 측정하였다. 물성변화 원인을 규명하기 위해 주사 전자 현미경을 이용하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

경질 폴리우레탄 폼(PUF)을 합성하기 위해 KPC사의 작용기가 4~5이고 수산가가 510인 폴리우레탄 폴리올을 사용하였고 이소시아네이트는 BASF사의 작용기가 2.9이고 이소시아네이트 함량이 31 ± 0.5%인 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 사용하였다. 계면활성제는 Gold schmidt사의 silicone copolymer, 촉매는 Air Products사의 dimethylcyclohexyl amine, 발포제는 Solvay사의 HFC-365mfc와 물을 사용하였다. 각 물질의 상세 정보는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 경질 폴리우레탄 폼 합성

경질 폴리우레탄 폼은 Table 2의 조성에 따라 수산가가 다른 폴리

Table 3. Composition of Sea Water

Natural composition	Amount (g)
Distilled Water	1000
NaCl	23.676
MgCl ₂	4.981
Na ₂ SO ₄	3.917
CaCl ₂	1.102
KCl	0.664
NaHCO ₃	0.192
Total Amount	1034.532

에테르 폴리올에 실리콘 계면활성제, 아민 촉매, 물을 넣고 혼합액을 제조한 후에 HFC-365mfc와 MDI를 넣어 기계식 교반기를 이용하여 3000 RPM의 속도로 30 sec 동안 교반하였다. 교반한 액을 250 mm × 250 mm × 150 mm의 열린 몰드에 부어 경질 폴리우레탄 폼을 합성하였다.

2.3. 해수에 따른 영향 실험

Table 3의 조성에 따라 해수를 제조하여 수조에 가득 채운다. 2.2에서 합성한 PUF를 24 h 경화시킨 후 해수가 담긴 수조에 넣어둔다. 해수 하에서 경시변화에 따른 영향을 알아보기 위해 수조에 담겨있는 PUF를 꺼내어 상온에서 해수의 영향을 받은 압축시편에 압축을 가했을 경우 압축지그에 수분의 흔적이 나타나지 않는 상태가 되는 48 h을 건조시킨 후 PUF 물성변화를 고찰하였다.

2.4. 분 석

인장강도와 압축강도는 (주)경성시험기의 만능시험기(UTM ; universal testing machine)를 이용하여 측정하였다. 인장강도와 모듈러스는 ISO 1926방법으로 측정하였고 압축강도는 ASTM D 1621방법으로 측정하였다. Jasco사의 적외선 분광계(FT/IR-430)를 이용하여 화학적 구조변화를 확인하였고 Instruments사의 시차주사열량계(DSC 2010)를 이용하여 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. PUF의 기공 변화를 확인하기 위해 Hitachi사의 주사 전자 현미경(S-3500N)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

해수 하에서 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 물성을 측정하여 Figure 1, 2에 나타내었다. 해수 하에서 7일간 방치된 PUF의 인장강도는 NCO Index 90, 110, 130, 150 (PUF-90, 110, 130, 150)에서 각각 10, 3, 7, 4%씩 감소하였고, 압축강도는 각각 7, 6, 5, 4%씩 감소하였다. 해수하에서 방치된 PUF의 물성의 감소가 가공의 변화에 의한 것인지를 알아보기 위해 NCO index가 130인 PUF의 기공분포변화를 SEM을 이용하여 측정하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 기공크기와 분포는 크게 변하지 않음을 알 수 있다. PUF의 기계적 물성 감소의 원인이 기공변화에 의한 것이 아니기 때문에 해수 하에서 PUF 물성 변화의 원인은 우레탄결합의 가소에 의해서 발생되었거나 추가적인 가교에 의해 폼이 brittle 하게 되었기 때문으로 추론할 수 있다. 이를 규명하기 위해 유리전이 온도를 측정된 결과 Figure 4에서 보는바와 같이 해수의 영향을 받은 Index 110, 130인 PUF는 해수 하에서 유리전이 온도가 162 °C에서 167 °C로, 162 °C에서 178 °C로 각각 5 °C, 15 °C씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 NCO Index 90, 110, 130, 150일

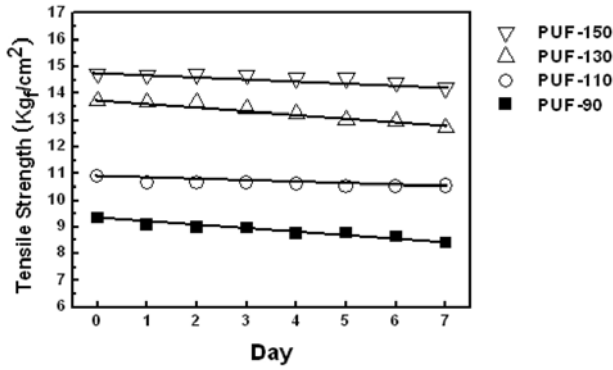


Figure 1. Effect of isocyanate index on the tensile strength of PUF as aging under sea water.

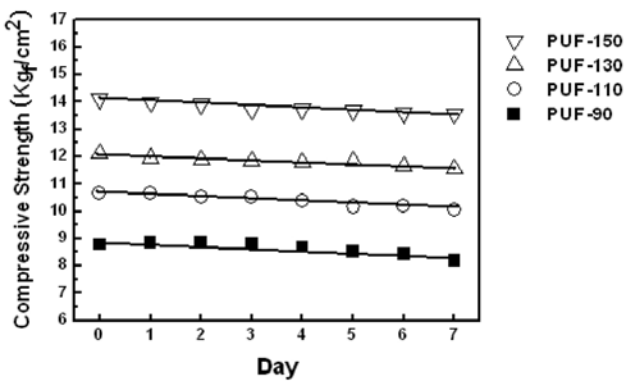


Figure 2. Effect of isocyanate index on the compressive strength of PUF as aging under sea water.

때 해수의 영향(7일)에 의해 인장 모듈러스가 각각 13, 2, 3, 16%씩 증가하였다. 해수 하에서 PUF의 T_g 와 인장 모듈러스가 증가하였음에도 기계적 물성이 감소했다는 것은 추가적인 가교가 이루어진 PUF가 해수의 영향에 의해 물성의 변화를 일으켰다는 것을 의미한다. 해수 하에서 PUF의 추가적인 가교를 규명하기 위해 적외선 분광계를 이용하였다. 적외선 분광계를 이용하여 측정된 Figure 5를 보면 $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 봉우리를 가지는 일차아민 피크가 3일, 6일 동안 해수에 방치할 경우 한 개의 강한 봉우리를 가지는 이차아민 피크로 변화되었다. 이는 이소시아네이트와 폴리올의 반응에 의해 폴리우레탄이 형성되고 미 반응된 이소시아네이트와 물의 반응에 의해 일차아민을 갖는 carbamic acid를 형성하고 다시 이소시아네이트와 반응하여 이차아민을 갖는 우레아를 형성하기 때문이다. Figure 6은 3일, 6일 동안 해수 영향에 의해 $1740 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 피크가 감소하면서 3개의 피크가 형성되었는데 파장이 큰 왼쪽에서부터 각각 free 우레탄, 수소 결합된 우레탄, free 우레아 카르복실기를 나타낸다. 우레탄의 감소는 알로파네이트가 형성되었기 때문이고 우레아의 감소는 바이우렛이 형성되었기 때문인 것으로 사료된다. Figure 7의 피크 변화는 NCO peak의 감소를 나타내는데 해수의 영향에 의해 PUF에 우레아, 알로파네이트, 바이우렛이 형성되어 추가적인 가교가 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 해수 하에서 PUF의 인장강도, 압축강도의 기계적 물성 저하를 확인 하였고 이 원인을 규명하기 위해 시차 주사 열량계, 주사 전자 현미경, 적외선 분광계를 이용하였다. 시차 주사 열량계를 이용하여 측정된 유리전이온도가 증가하는 것과 인장 모듈러스의 증가로 보아 화학적인 가교가 형성되었음을 알 수

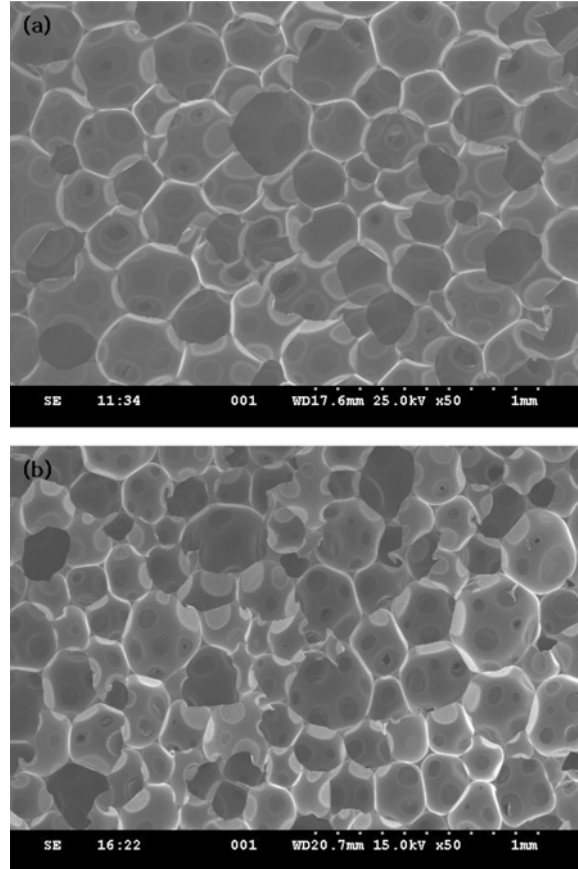


Figure 3. Cell morphology of (a) fresh PUF and (b) aged PUF under sea water.

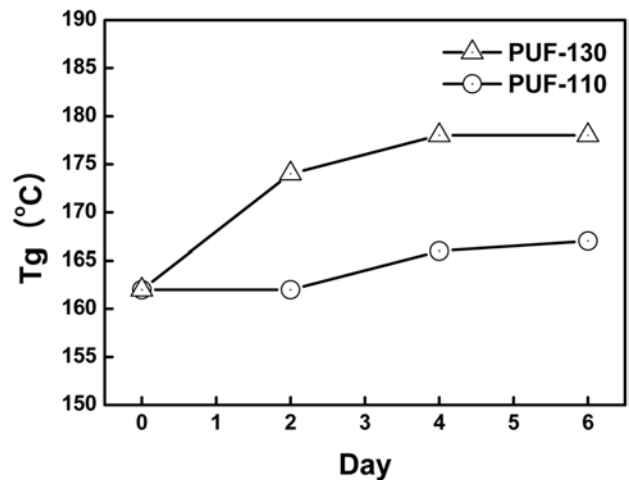


Figure 4. T_g of PUF as aging under sea water.

있었는데 이는 적외선 분광계를 이용하여 측정된 결과 우레아가 형성되어 추가적인 가교가 형성되는 것을 알 수 있었다. 기공의 물리적인 변화를 관찰하기 위해 주사 전자 현미경을 이용하여 측정된 결과 해수의 영향에 의한 기공의 변화는 확인할 수 없었다. 해수 하에서 PUF는 이소시아네이트가 MDI와 물과의 1차 반응에 의하여 각각 우레탄과 우레아가 형성되었다. 우레탄과 우레아는 폴리우레탄 폼 내에 과량의 이소시아네이트와 2차 반응하여 각각 알로파네이트와 바이우렛

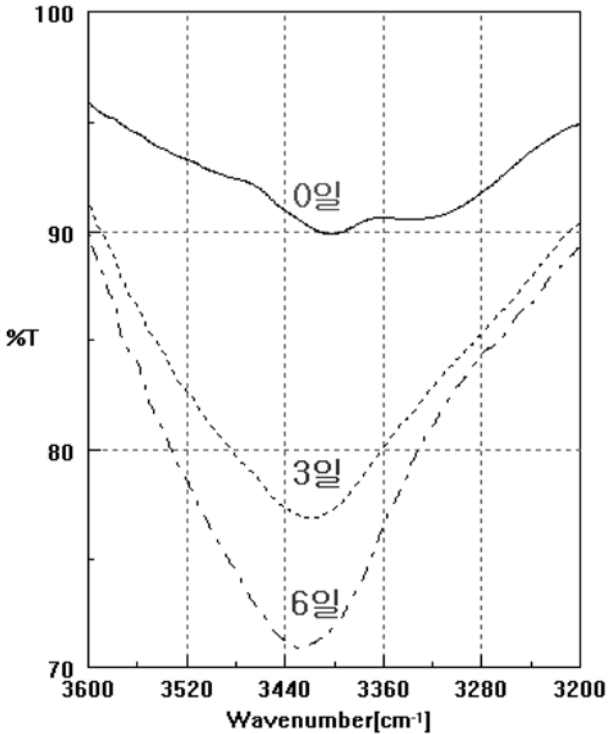


Figure 5. IR Peak of PUF under sea water.

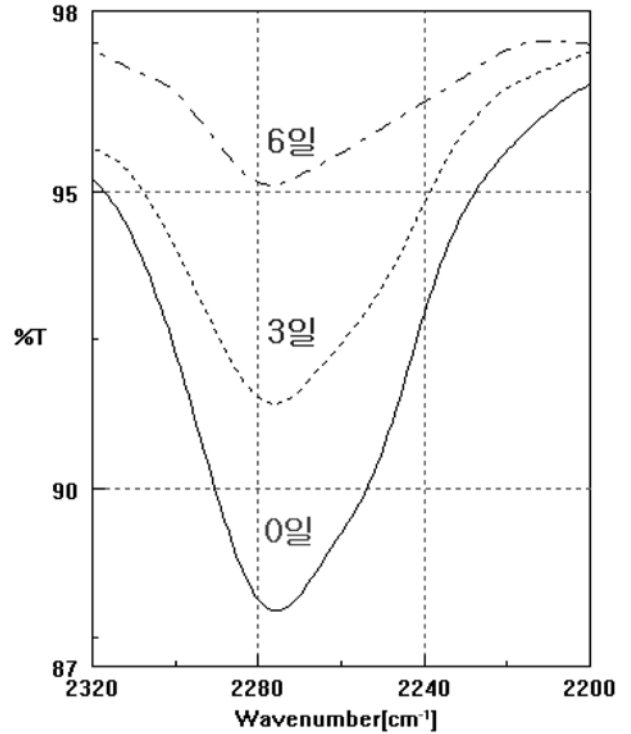


Figure 7. IR Peak of PUF under sea water.

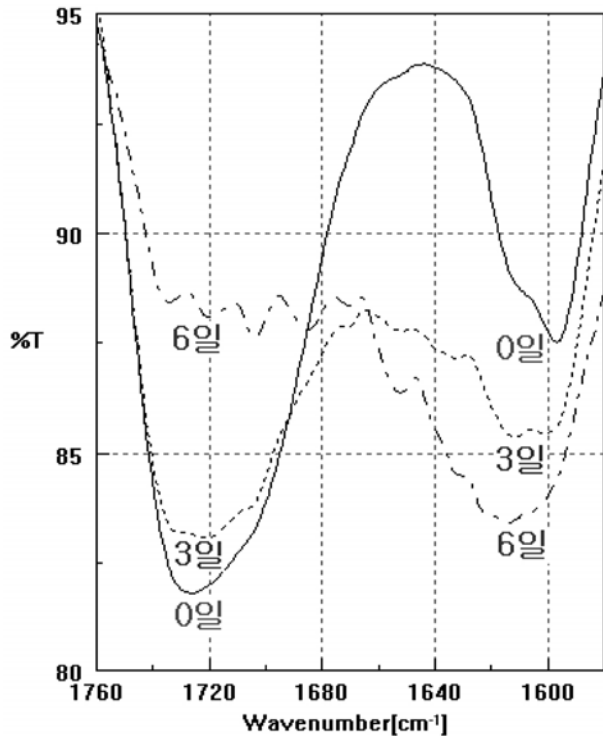


Figure 6. IR Peak of PUF under sea water.

이 형성되어 추가적인 가교가 형성되는 것을 시차 주사 열량계와 적외선 분광계를 통하여 확인할 수 있었다[17]. 추가적인 가교에도 불구하고 해수 하에서 PUF의 기계적 물성의 저하가 발생한 것은 가교의 증가에 의해 폼이 brittle하게 형성되었기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

해수가 경질 폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 이소시아네이트 인덱스를 변화시키면서 경질 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 폼을 해수에 1~7일간 담근 후 경시변화에 따른 기계적인 물성변화를 측정된 결과 물성이 점차 감소함을 볼 수 있었다. 이를 규명하기 위해 시차 주사 열량계, 주사 전자 현미경, 적외선 분광계를 이용하여 폼의 상태를 관찰하였으며, 주사 전자 현미경 결과를 분석한 결과 해수 하에서 폴리우레탄폼의 기공변화는 나타나지 않음을 알 수 있었다. 유리전이온도(T_g)와 인장 모듈러스는 경시변화에 따라 점차 증가하였는데 이는 적외선 스펙트럼 분석에서 나타난 바와 같이 이소시아네이트의 감소와 우레탄, 우레아의 감소로 각각 알로파네이트, 바이우렛이 형성되어 추가적인 가교가 발생하였기 때문임을 확인할 수 있었다[17]. 일반적으로 가교도의 증가는 물성의 증가로 이어지나 본 연구에서는 가교도의 증가가 물성의 감소로 나타났는데 이는 과도한 가교도 증가로 인해 폼이 brittle해졌기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 경기대학교 대학원 연구원 장학생 장려 기금의 지원을 받아 진행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Choi, *Polymer Science and Technology*, **10**, 621 (1999).
2. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, chap. 2, Hanser Publisher, New York (1993).

3. G. Woods, *The ICI Polyurethanes Handbook*, John Wiley & Sons, 2nd ed., New York (1990).
4. E. Kontou, G. Spathis, M. Niaounakism, and V. Kefalas, *Collid. Polym. Sci.*, **268**, 636 (1990).
5. H C. Jung, S. J. Kang, W. N. Kim, S. B. Kim, Y. B. Lee, and S. H. Hong, *KIGAS* **2**, 59 (1998).
6. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2nd Ed. vol 13 (1988).
7. J. H. Saunder and K. C. Frisk, *Polyurethanes; Chemistry and Technology*, Interscience Publishers, New York, vol 1 (1964).
8. V. A. Vilensky and Y. S. Lipatov, *Polymer*, **35**, 3069 (1994).
9. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Science, New York (1992).
10. Y. Camberlin and J. P. Pacult, *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, **21**, 415 (1983).
11. K. B. Wagener, J.r. Matayabas, J. C., and S. Wanigatunga, *Macromolecules*, **22**, 3211 (1989).
12. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
13. S. S. Kim and J. N. Park, *Polymer Science and Technology*, **10**, 614 (1999).
14. Y. B. Lee, S. H. Choi, and G. H. Choi., *KIGAS*, **9**, 16 (2005).
15. K. Kolat, G. Nesar, and C. Ozes, *Composite Structures*, **78**, 11 (2007).
16. M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, I. Steinka, and H. Janik, *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 233 (2002).
17. A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Mechin, and J. P. Pascault, *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 363 (2005).