



해수에서 폴리올 종류가 폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향

김상범

경기대학교 화학공학과

접수일(2011년 5월 13일), 수정일(1차: 2011년 6월 8일, 2차: 6월 16일), 게재확정일(2011년 6월 17일)

Study on Type of Different Polyols for Physical Properties of Polyurethane Foam Under Sea Water

Sang bum Kim

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 449-760, Korea

(Received May 13, 2010, Revised June 8, 2010, June 16, 2011, Accepted June 17, 2011)

요약 : 해수 하에서 경시 변화에 따른 경질 폴리우레탄 폼(PUF)의 물성 변화를 알아보기 위해 방향족 폴리에스테르 폴리올, 지방족 폴리에스테르 폴리올과 지방족 폴리에테르 폴리올 함량에 따라 경질 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 해수 하에서 PUF의 물성변화를 고찰하기 위해 만능시험기, 시차 주사 열량계, 경도 측정기, 적외선 분광계를 이용하였다. 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 증가함에 따라 해수 하에서 경시 변화에 따라 PUF의 압축강도와 경도의 감소폭은 증가하였다. 해수 하에서 PUF의 유리전이온도는 증가하였는데 적외선 스펙트럼 분석 결과 우레탄과 우레아의 피크는 감소하고, 알로파네이트와 바이우렛의 피크는 증가한 것을 알 수 있었다. 해수 하에서 PUF는 가교도가 증가하여 폼이 brittle하게 형성됨에 따라 유리전이온도가 증가하였지만 가수 분해로 인하여 기계적 물성이 저하된 것으로 사료 된다.

ABSTRACT : Rigid polyurethane foam (PUF) was synthesized with different contents of aliphatic polyester polyol, aromatic polyester polyol and aliphatic polyether polyol to know change of properties under sea water. UTM(universal testing machine), DSC(differential scanning calorimetry), hardness meter and FT-IR(Fourier transform spectroscopy) were used to study the PUF's physical properties under sea water. Compressive strength and hardness of PUF decreased with increasing the content of aromatic polyester polyol under sea water as aging. According to the results of IR spectral analysis, reduction of urethane and urea peak was found and allophanate and biuret peak increased. Although glass transition temperature of PUF increased, mechanical properties of PUF decreased under sea water, because PUF gets brittle when crosslink density increase.

Keywords : rigid polyurethane foam, polyester polyol, polyether polyol, sea water, physical property

I. 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 이소시아네이트의 반응에 의해 형성된 carbamic acid에서 이산화탄소를 방출하고 생성된 아민이 이소시아네이트와 반응하여 형성된다. 또한 과량의 이소시아네이트는 폴리우레탄 반응에서 형성된 우레탄과 우레아와 반응하여 각각 알로파네이트와 바이우렛을 형성하여 경질 폴리우

레탄의 가교를 증가시킨다.^{3,4} 폴리우레탄의 소프트 세그먼트를 형성하는 폴리올은 폴리우레탄의 신장률과 탄성률에 영향을 주는 반면에 이소시아네이트는 하드 세그먼트를 형성하고 폴리우레탄의 기계적 물성과 유리전이온도에 영향을 준다. 열역학적으로 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트는 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 형태 등에 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 보고

† 대표저자 E-mail: ksb@kgu.ac.kr

하였다.^{10,11} Ahn은 소프트 세그먼트의 극성기가 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 사이의 상 혼합을 증가시킬 수 있다고 보고하였다.¹² 경질 폴리우레탄 폼은 극히 우수한 단열성능, 경량성, 완충성, 제조 간편성 등 타 단열재와 비교하여 많은 특징을 가지고 있으며 단독 또는 타 재료와 복합하여 단열재, 경량 구조재, 완충재 등으로써 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 만드는 데 사용되는 물질을 대체하기 위해 나무, 플라이우드, 폴리우레탄, coremat을 재료로 하여 만든 샌드위치 판넬의 해수 하에서의 파손 강도를 측정하여 이들 물질에 해수가 미치는 영향을 연구하였다.¹⁵ Maria Rutkowska와 그의 연구원들은 아지트화 나트륨을 함유한 발틱 해수가 폴리우레탄의 분해성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.¹⁶ 폴리우레탄 폼은 LNG 선박의 화물 창이나 LNG 지상용 저장탱크의 단열재로도 사용되고 있다. LNG 저장탱크용 폴리우레탄폼은 상온과 초저온에서 우수한 기계적 강도뿐만 아니라 플라이우드와 유사한 선팽창계수 등의 특성을 가져야 한다. 이러한 여러 특성을 구현하기 위해 LNG 저장탱크용 폴리우레탄 단열재는 여러 종류의 폴리메테르 폴리올과 폴리메스테르 폴리올을 혼합하여 사용한다. 폴리메스테르 폴리올은 폴리우레탄 폼의 기계적 강도를 증가시키는 데는 유리하지만 수분에 취약한 단점이 있다. 폴리우레탄

의 수분에 대한 영향을 검토하기 위한 연구가 일부에서 진행되고 있으며 대부분의 연구는 해수에서 진행되고 있다. 이는 해수에 있는 이온들이 폴리우레탄의 가수분해를 촉진하여 물성변화를 단기간에 고찰할 수 있기 때문으로 사료된다.^{16,17} 따라서 본 연구에서는 해수에 의한 경질 폴리우레탄 폼의 영향을 알아보기 위해 폴리메테르 폴리올과 폴리메스테르의 함유량을 변화시키면서 합성한 경질 폴리우레탄 폼의 물성변화를 고찰하였다. 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 강도는 만능시험기(UTM)와 경도 측정기를 이용하여 측정하였고 화학적 구조변화는 시차주사열량계(DSC)와 후저에 변환적외선분광계(FT-IR)를 이용하여 측정하였다.

II. 실험

1. 시 약

폴리우레탄 합성에 사용한 디이소시아네이트는 BASF사의 작용기가 2.9이고 이소시아네이트 함량이 $31 \pm 0.5\%$ 인 4,4-diphenyl-methane diisocyanate (MDI)를 사용하였다. 폴리올은 (주)KPX의 폴리메스테르 폴리올과 폴리메테르 폴리올을 사용하였다. 계면활성제는 Goldschmidt사의 silicon copolymer를 사용하였으며 촉매로는 Air product사의 PC-8 (dimethylcyclohexyl amine)을 사용하였다. 발포제는 화학적 발포제인 증류수와 물

Table 1. Reference Data of Raw Materials

Raw material	Functionality	Base	OH-value	비 고
Polyol	2	Adipic acid / Terephthalic acid	200	Aliphatic polyester polyol(1220A)
	2	Phthalic anhydride	330	Aromatic polyester polyol(AK-1001)
	4	Pentaerythritol	400	Aliphatic polyether polyol(KFT-103)
Surfactant	Silicon copolymer			
Catalyst	Dimethylcyclohexyl amine			
MDI	NCO% = $31 \pm 0.5\%$			
Blowing Agent	HFC-365mfc/227ea			
	Distilled water			

Table 2. Formulation of PUF

(단위 : g)

Raw Materials	Sample name	PA(0)	PA(1)	PA(2)	PA(3)	PA(4)	TPA(1)	TPA(2)	TPA(3)
Polyol	KFT-103	100	10	30	50	70	30	50	70
	AK 1001	-	90	70	50	30	-	-	-
	1220A	-	-	-	-	-	70	50	30
Surfactant		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Catalyst		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
HFC-365mfc/227ea		11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
water		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MDI		112.8	95.31	99.20	103.08	106.97	73.93	85.06	96.14

(NCO Index : 115)

리적 발포제인 HFC-365mfc/227ea를 사용하였다. 각 물질의 상세정보는 Table 1에 나타내었다.

2. 합 성

폴리우레탄 폼은 Table 2의 조성에 따라 작용기와 수산가가 다른 폴리올에 실리콘 계면활성제, 아민촉매, 물을 넣고 혼합액을 제조한 후에 HFC-365mfc/227ea와 MDI를 넣어 기계식 교반기를 이용하여 3000 RPM의 속도로 30초 동안 교반하였다. 교반한 액을 250 mm × 250 mm × 200 mm 열린 몰드에 부어 폼을 합성하였다. 합성된 폼을 24시간 상온에서 경화시킨 후 물성을 측정하였다.

3. 해수에 따른 영향 실험

Table 3의 조성에 따라 해수를 제조하여 수조에 가득 채운다. 2.2에서 합성한 우레탄 폼을 24시간 경화시킨 후 해수에 잠기도록 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 않도록 실온에서 48시간 건조시킨 후 PUF 물성변화를 고찰하였다.

4. 분 석

화학적 구조변화를 알아보기 위해 Jascow사의 FTIR-430을 사용하였고 가교도를 측정하기 위해 TA instruments사의 DSC(differential scanning calorimeter) 2010을 사용하여 유리전이 온도(T_g)를 측정하였다. 압축강도는 (주)경성시험기사의 universal testing machine (UTM)을 사용하여 ASTM D 1621에 명시된 것처럼, 시편의 크기는 3 mm(L) × 3 mm(W) × 3 mm(T), crosshead speed는 3 mm/min으로 하여 5개의 시험편을 측정한 뒤 평균값을 구하였다. 경도는 TECLOCK사의 TYPE-C durometer를 이용하여 측정하였다.

Table 3. Composition of Sea Water

Natural composition	Amount (g)
Distilled Water	1000
NaCl	23.676
MgCl ₂	4.981
Na ₂ SO ₄	3.617
CaCl ₂	1.102
KCl	0.664
NaHCO ₃	0.192
Total Amount	1034.532

III. 결과 및 고찰

방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 다른 경질 폴리우레탄 폼을 해수에서 1일, 3일, 5일, 7일간 방치한 후의 압축 강도를 Figure 1에 나타내었다. 해수 하에서 7일간 방치된 PUF의 압축강도의 감소비율이 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 0%(ether)에서 30(PA4), 50(PA3), 70(PA2), 90%(PA1)로 증가함에 따라 각각 3.3%, 7.9%, 5.7%, 18.4%, 15.4% 증가하였다. 폴리우레탄 폼에 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함유량이 증가함에 따라 해수에 의해 압축강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 증가함에 따라 해수에 의한 압축강도의 감소율이 증가하였다. 이는 폴리우레탄 폼 사슬 중 에스테르 부분이 에테르 부분보다 가수

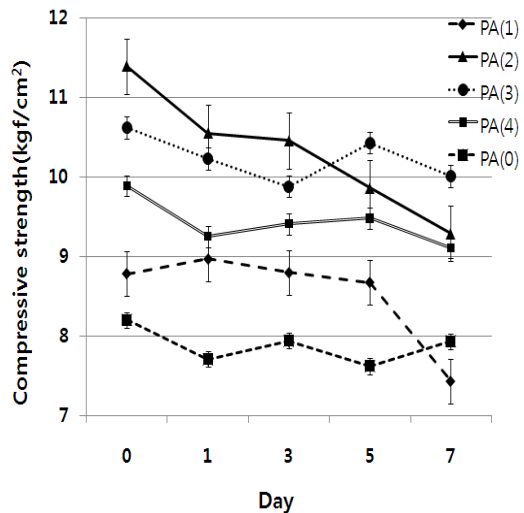


Figure 1. Effect of aromatic polyester polyol content on compressive strength of PUF under sea water.

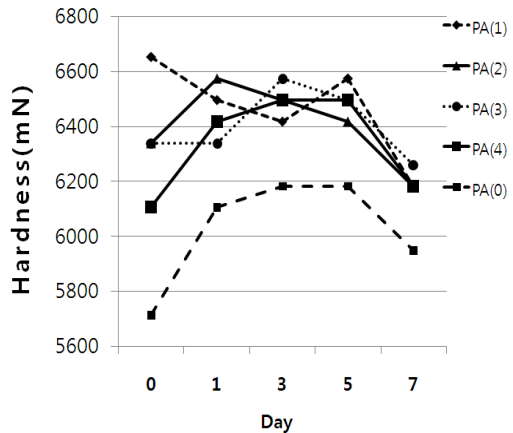


Figure 2. Effect of aromatic polyester polyol content on hardness of PUF under sea water.

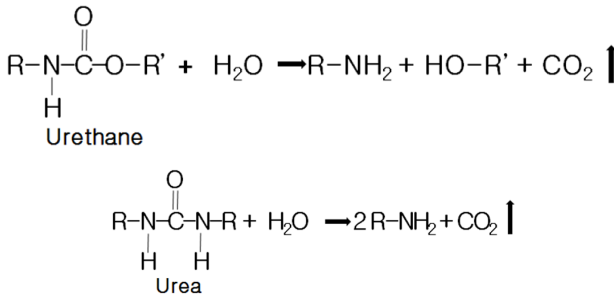


Figure 3. Hydrolysis of urethane and urea linkage.^{18,19}

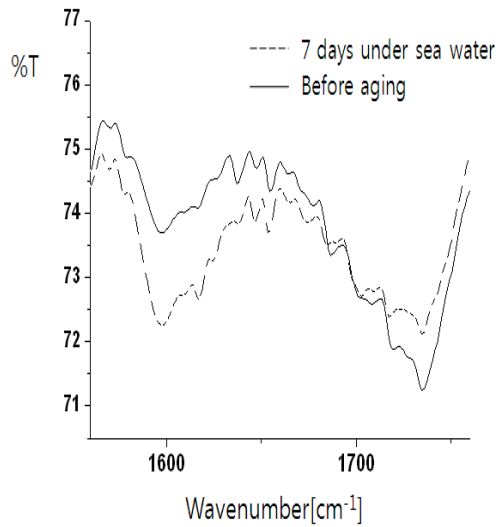


Figure 4. IR spectra of PUF from aromatic polyester polyol under sea water.

분해에 취약하기 때문에 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 많은 폴리우레탄 폼일수록 해수에 의해 압축강도가 저하된다고 할 수 있다.

Figure 2에 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 다른 경질 폴리우레탄 폼을 해수에서 1일, 3일, 5일, 7일간 방치한 후의 경도를 나타내었다. PA(1)과 같이 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 90%인 경질 폴리우레탄 폼의 경도는 해수에서 7일간 방치할 경우 6,650에서 6,190으로 약 7% 감소하였으나 폴리에스테르 폴리올의 함량이 각각 30%, 50%, 70%인 PA(2), PA(3), PA(4)의 경도는 각각 4.0%, 1.7%, -0.3%로 폴리에스테르의 함량이 줄어들수록 경도의 감소치도 줄어드는 것으로 확인되었다. 폴리에테르 폴리올만으로 합성된 PA(0)는 경시 변화에 따라 초기에는 증가하는 경향을 보이다가 다시 감소하는 값을 나타내었다. 이는 경질 폴리우레탄 폼에 잔류하고 있던 반응하지 않은 이소시아네이트가 물과 반응하여 우레아와 바이우렛을 형성함에 따라 경도가 증가하였다가 해수에 의해 가수분해가 진행되어 감소하는 것으로 사료된다.

Figure 4는 해수에서 노화되기 전의 폴리우레탄 폼과 해수

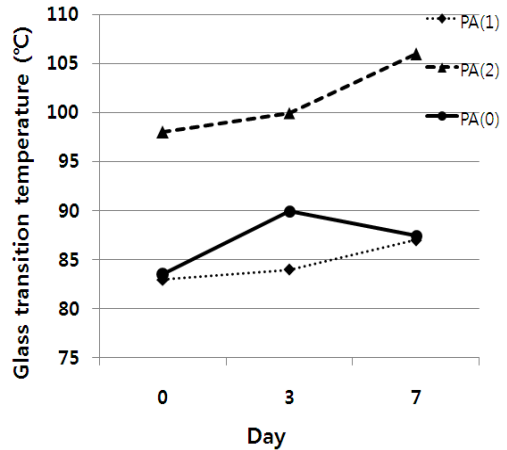


Figure 5. T_g of PUF as aging under sea water.

에서 7일간 노화시킨 폴리우레탄 폼의 FT-IR 분석 결과이다. 해수에서 7일간 노화된 폼은 노화되지 않은 폼에 비해 우레탄과 우레아의 C=O 피크 영역인 1700~1740 cm⁻¹ 범위에서 피크 크기가 감소함을 보인다. 우레탄과 우레아의 감소는 알로파네이트와 바이우렛이 형성되었기 때문인 것으로 사료된다.¹⁹

Figure 5는 폴리우레탄 폼의 가교도를 알아보기 위하여 유리전이온도(T_g)를 측정된 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 폴리우레탄 폼을 해수에 7일간 방치함에 따라 유리전이온도가 PA(1)은 84 °C에서 88 °C로, PA(2)는 98 °C에서 106 °C로, 폴리에테르 폴리올만을 사용한 샘플은 84 °C에서 88 °C로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 폴리우레탄 폼 내에 잔류하고 있던 미반응 이소시아네이트가 물과 반응하여 가교도를 증가시켰고 이를 통하여 폴리우레탄 폼을 해수에 보관함에 따라 경도가 증가하는 이유를 설명할 수 있다.

지방족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 다른 경질 폴리우레탄 폼을 해수에서 1일, 3일, 5일, 7일간 방치한 후의 압축 강도를 Figure 6에 나타내었다. 해수 하에서 7일간 방치된 PUF의 압축강도는 지방족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 각각 70%, 50%, 30%, 0% 포함된 경우 3.8%, 0.6%, 7.9%, 3.3%씩 감소하였다. 반면 방향족 폴리에스테르 폴리올의 첨가량이 많은 폴리우레탄 폼은 방향족 폴리올의 함량이 90%, 70%, 50%, 30%일 때 압축강도가 각각 15.4%, 18.4%, 5.7%, 7.9% 감소하였다. 위의 결과로 방향족 폴리올의 함량이 높은 폴리우레탄 폼이 지방족 폴리올의 함량이 높은 폴리올에 비해 해수하에서 압축강도의 감소가 큼을 알 수 있다. 이로 인하여 방향족 폴리에스테르 폴리올에 비하여 지방족 폴리에스테르 폴리올이 해수에 대한 저항성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

Figure 7에 지방족 폴리에스테르 폴리올을 이용하여 제조한 폴리우레탄 폼을 해수에서 7일간 방치한 후의 FT-IR 분석 결과이다. Figure 4과는 달리 1700~1740 cm⁻¹ 범위에서 피크의 감소가 나타나지 않음을 확인할 수 있다. 이는 이 영역에서

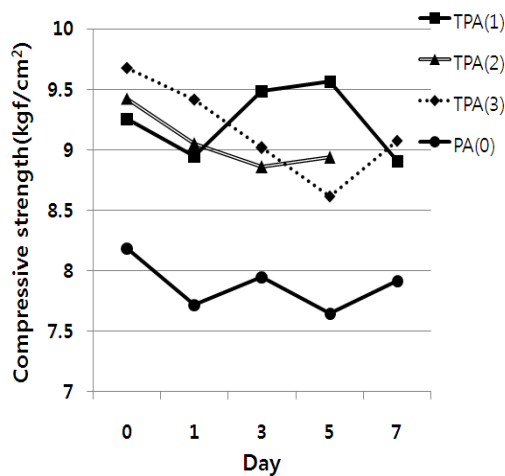


Figure 6. Effect of aliphatic polyester polyol content on compressive strength of PUF under sea water.



Figure 7. IR spectra of PUF from aliphatic polyether polyol under sea water.

우레탄과 우레아의 반응이 진행되지 않음을 나타낸다. 이를 통하여 지방족 폴리에스테르 폴리올의 해수 하에의 안정성을 알 수 있고 압축강도의 변화의 변화가 적게 나타난 Figure 6의 결과와도 부합한다.

IV. 결 론

본 연구에서는 폴리올의 종류가 폴리우레탄 폼의 해수 안정성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 방향족 폴리에스테르 폴리올의 함량이 증가할수록 해수 하에서 경시 변화에 따른

PUF의 압축강도와 경도가 크게 저하된 반면, 지방족 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 합성한 PUF는 해수 하에서 경시 변화에 따른 물성 변화가 크지 않았다. 이러한 결과로 폴리에스테르 폴리올이 폴리에테르 폴리올에 비하여 가수분해에 취약한 것을 확인할 수 있다. 분자량이 큰 지방족 폴리에스테르 폴리올의 함량 변화는 PUF의 압축강도에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 방향족 폴리에스테르 폴리올이 포함됨에 따라 해수에 의해 가교도가 증가하여 폼이 brittle하게 형성되어 T_g 가 증가하였지만 가수분해로 인하여 기계적 물성이 저하된 것으로 사료된다. 압축강도와 FT-IR 분석 결과 지방족 폴리에스테르 폴리올로 제조한 폴리우레탄 폼이 방향족 폴리에스테르 폴리올로 제조한 폴리우레탄 폼에 비해 해수에 의한 영향을 적게 받는 것으로 확인되었다. 이로부터 수분에 의한 영향을 고려해야 하는 폴리우레탄 폼의 경우 방향족 폴리에스테르 폴리올보다는 지방족 폴리에스테르 폴리올과 폴리에테르 폴리올을 사용하여 폴리우레탄 폼을 합성하는 것이 물성의 유지에 보다 유리한 것으로 판명되었다.

감사의 글

이 논문은 경기대학교의 교내 연구비 지원에 의해 진행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Choi, "Polyol for Polyurethane and Foam", *Polym. Sci. Technol.*, **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, "Physical and chemical cross-linking effects in polyurethane elastomers", *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, "Studies on the Morphology and Thermal Properties of the Polyurethane Synthesized from 4, 4' Diphenylmethane Diisocyanate (MD I) and Polyester Polyol", *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. 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, "A Criterion for Microphase Separation in Segmented Polyurethane and Polyurethane Ureas", *Polymer*, **35**, 3069 (1994).
9. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York (1992).
10. Y. Camberlin and J. P. Pacult, "Quantitative DSC evaluation of

- phase segregation rate in linear segmented polyurethanes and polyurethaneureas”, *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, **21**, 415 (1983).
11. K. B. Wagener, J.r. Matayabas, J. C., and S. Wanigatunga, “Quantitative study of microphase separation. Pivalolactone-block-oxyethylene oligomers: effect of soft-segment length”, *Macromolecules*, **22**, 3211 (1989).
 12. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, “Tng, H. M. JePolyurethanes with Mixed Chain Extenders and Mixed Soft Segments”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
 13. S. S. Kim and J. N. Park, “Industrial Application of Polyurethane”, *Polym. Sci. Technol.*, **10**, 614 (1999).
 14. Y. B. Lee, S. H. Choi, and G. H. Choi, “Characteristics of Rigid Polyurethane Foams Blown by HFCs for LNG Storage Tank”, *KIGAS*, **9**, 16 (2005).
 15. K. Kolat, G. Naser, and C. Ozes, “The effect of sea water exposure on the interfacial fracture of some sandwich systems in marine use”, *Composite Structures*, **78**, 11 (2007).
 16. M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, I. Steinka, and H. Janik, “Degradation of polyurethanes in sea water”, *Polym. Deg. Stab.*, **76**, 233 (2002).
 17. S. K. Kang, I. S. Choi, and S. B. Kim, “Effect of Isocyanate Index on the Physical Properties of Rigid Polyurethane Foam under Sea Water”, *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **19**, 427 (2008).
 18. Pretsch, T. and Muller, W.W, “Shape memory poly(ester urethane) with improved hydrolytic stability”, *Polym. Deg. Stab.*, **95**, 5, (2010).
 19. G. B. Kistiakowsky and Arthur J. Rosenberg, “The Kinetics of Urea Hydrolysis by Urease”, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 20 (1952).