

폴리우레탄 발포체의 물성에 대한 이소시아네이트 인덱스와 노화의 영향

권 현 · 김상범* · 김연철**†

(주)화인텍 연구소, *경기대학교 화학공학과, **공주대학교 화학공학부

(2005년 5월 10일 접수, 2005년 9월 5일 채택)

Effects of Isocyanate Index and Aging on the Physical Properties of Polyurethane Foams

Hyun Kwon, Sang-Bum Kim*, and Youn Cheol Kim**†

R&D Center, Finetec Cooperation, Ansung 456-840, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

**Division of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

(Received May 10, 2005; accepted August 5, 2005)

초록 : Polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(PMDI), OH 값이 480인 혼합 폴리올, 실리콘 계면활성제, 세 종류의 촉매 그리고 발포제로 불화탄화수소계를 사용하여 폴리우레탄 발포체(PUF)를 제조하였다. 촉매로는 balance 촉매(PC-8), 젤화촉매(33LV) 그리고 삼량화 촉매(TMR-2)가 이용되었으며, 이소시아네이트(NCO) 인덱스(index)와 노화시간에 따른 PUF의 물성에 대한 촉매의 영향을 조사하였다. PC-8과 33LV를 이용한 PUF의 압축강도는 NCO 인덱스에 따라 큰 변화를 보이지 않은 반면 발포셀의 크기는 약간 증가하였다. 삼량화 촉매의 경우에, PUF의 압축강도는 NCO 인덱스에 따라 8.75에서 10.5 kg/cm²으로 증가하였고 발포셀의 크기는 감소하였다. 33LV를 이용한 PUF의 압축강도는 노화시간이 증가함에 따라 9.21에서 10.15 kg/cm²으로 증가하였으나 삼량화 촉매인 TMR-2를 이용한 경우에는 거의 변화가 나타나지 않았다. 이는 미반응 MDI에 의한 추가적인 가교반응에 의해 설명할 수 있고 FTIR의 결과로 확인하였다.

Abstract: Polyurethane foams (PUFs) were prepared from polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (PMDI), mixed polyol with OH value of 480, silicone surfactant, three catalysts, and hydrofluorocarbon (HFC) as blowing agent. Balance (PC-8), gelling (33LV), and trimerization (TMR-2) catalysts were used. The effect of the catalysts on the physical properties of PUF with increase of isocyanate (NCO) index and aging time was investigated. The cell size of the PUF with PC-8 and 33LV slightly increased with an increase in NCO index from 100 to 170 but compressive strength did not change significantly. In case of trimerization catalyst, the compressive strength of PUF increased from 8.75 to 10.50 kg/cm² and the cell size decreased with an increase in NCO index. The compressive strength of the PUF with 33LV increased from 9.21 to 10.15 kg/cm² with an increase in aging time. However, there was no detectable change in the compressive strength of PUF with TMR-2. A possible interpretation of the results includes an additional cross-link reaction of non-reacted MDI and FTIR spectrum illustrated the change of NCO peak.

Keywords: polyurethane foam, hydrofluorocarbon, NCO index, aging, catalyst.

1. 서론

경질 폴리우레탄 발포체는 자체의 단열성, 경량성, 완충성 등의 성질을 활용하여 단독 또는 타재료와 복합화하여 단열재, 경량구조재, 완충재 등으로 광범위하게 사용되고 있다. 또한 폴리우레탄 발포체는 겉보기 밀도를 비교적 자유롭게 조절할 수 있으며, 발포 공정이 쉽고, 경량에 비하여 강도가 높고, 각종 구조에 맞는 성형성을 가지며, 양호한 단열성을 보이는 등의 장점으로 인해 연구 및 응용이 확대되고 있다.¹⁻⁵

폴리우레탄 발포체의 발포제로 널리 사용되었던 염화불화탄소(CFC)류는 선진국에서는 이미 사용을 금지하고 있으며, 이러한 CFC를 대

체할 수 있는 새로운 발포제를 개발하려는 노력이 이루어져 왔고 그 결과로 비교적 다양한 CFC 대체물질이 개발되었다.^{6,7} 이와 같은 규제를 벗어나기 위해 폴리우레탄 발포체 시장에서는 현재 제 2세대 발포제인 염화불화탄화수소(HCFC)류가 주로 사용되고 있다. 하지만 선진국에서는 HCFC류 발포제에 대한 규제도 이미 시작된 상태에 있다.

CFC와 HCFC를 대체하는 제 3세대 발포제를 이용한 폴리우레탄 발포체 관련 연구는 크게 미국과 유럽으로 나뉘어 연구되고 있다. 북미 지역에서는 대체 발포제로 Solvay와 Honeywell에서 개발한 불화탄화수소(HFC)류를 이용한 대체발포체 시스템 개발 연구가 주로 진행중이며,^{8,9} 유럽에서는 주로 펜탄류나 물 등을 이용한 발포 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹² 반면 국내의 폴리우레탄 발포체의 대체발포제에 대한 연구 및 개발 수준은 미미한 상태에 있고 발포제로 물을 이용하여 제조한 폴리우레탄 발포체의 기초적인 특성에 대한 실험을 수행한 정도 수준이다.^{13,14}

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: younkim@kongju.ac.kr

폴리우레탄 발포체의 성질은 이 물질을 구성하는 각 구성 요소의 화학구조와 함량비의 변화에 따라 매우 민감하게 변화한다. 화학구조 변화는 다른 고분자들에서도 다양하게 시도될 수 있지만 그 내부구조 변화가 물성에 미치는 영향은 다른 고분자 물질에 비하여 매우 미묘한 수준에서부터 다른 고분자 물질에서 기대할 수 없는 수준까지 크게 나타나고 있다.^{15,16} 특히 폴리우레탄 발포체에서 이소시아네이트(NCO) 인덱스(index)와 노화(aging)가 물성에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 보고하고 있다.¹⁷

국제적인 환경규제에 적용하면서 국내 단열재 시장의 지속적인 성장을 위해 가까운 미래에 규제가 예상되는 CFC와 HCFC계 발포체를 대체할 수 있는 HFC계 발포체의 폴리우레탄 발포체 적용 실험과 더불어 이소시아네이트(NCO) 인덱스, 촉매, 그리고 노화실험이 폴리우레탄 발포체의 물성에 미치는 영향을 올바르게 해석하여 경제적으로 우수하며 물성을 증진시킬 수 있는 HFC 발포시스템의 구축이 필요하다 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 3세대 발포제인 Solvay사의 HFC-365mfc를 폴리우레탄 발포체에 적용하여, 촉매의 종류를 변경하고 NCO 인덱스를 100, 130, 150, 170으로 변화시키며 나타나는 물성과 셀의 구조변화를 측정하였다. 또한 폴리우레탄 발포체의 현장 적용시에 중요한 인자로 작용하는 노화실험에 따른 물성 변화와 화학구조 변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

실험에 사용된 폴리올은 Table 1에 표시한 한국폴리올(Korea polyol company, KPC) 제품들의 혼합된 형태로 OH 값이 480 KOH mg/g 이고 평균 functionality가 4.7인 혼합 폴리올로 정제하지 않고 90 °C 진공오븐에서 24시간 동안 수분을 건조한 후 사용하였다. 디이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)로서 액상의 고분자 제품으로 평균 작용기가 약 2.9인 BASF사의 Lupranate M-20R을 사용하였다. MDI의 특성으로 당량(equivalent weight)은 133.5 g/mol, 점도는 150~200 cPs이며 반응성을 가진 NCO의 함량은 무게비로 31.5%를 나타내었다. 계면활성제는 실리콘 공중합체인 Goldschmidt사의 B-8404를 사용하였고 난연제는 tris(2-chloropropyl)phosphate(TCPP)를 사용하였으며, 촉매는 Air Products사의 PC-8, 33LV 그리고 Dabco TMR-2를 사용하였다. 발포제는 제 3세대 발포제인 Solvay사의 HFC-

365mfc를 사용하였다. 사용한 물질의 기본적인 특성과 제조사를 Table 1에 정리하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 폴리우레탄 발포체의 제조

폴리올, 계면활성제, 증류수, 난연제, 촉매 및 발포제가 섞인 용액을 MDI와 반응시켜 폴리우레탄 발포체를 합성하였다. 1 리터 크기의 반응기에 예비 혼합한 용액을 투입한 후 MDI를 미리 계산된 양만큼 투여하였다. 교반기의 속도를 3000 rpm으로 하여 30초 동안 교반 후 젤화시간을 측정하였다. 여기서 사용된 교반기는 IKA사의 ULTRA-TURRAX® T50 basic 모델이다. 젤화시간은 산업현장 및 실험실에서 일반적으로 사용하는 방법과 같이 발포가 진행될 때 얇은 막대기(길이 10 cm, 직경 1~2 mm)를 우레탄 발포체에 접촉하였다가 떼어낼 때 길게 실갈이 묻어나기 시작하는 시점까지의 시간을 측정하여 얻었다. 오차를 최소화하기 위해 젤화시간은 3회 측정하여 평균치로 하였다. 폴리우레탄 발포체의 물성은 제조 후 24시간 상온에서 숙성시킨 뒤 절단하여 평가하였다. 실험을 위한 혼합용액은 다음과 같은 형태로 만들어 사용하였다. NCO 인덱스를 100에서 170까지 변화시키면서 배합비는 폴리올 100 part 기준으로 증류수를 0.5 part per hundred polyol (pph), 계면활성제를 1.6 pph, 난연제를 14 pph, 촉매를 0.6 pph, 그리고 발포제는 HFC-365mfc를 5.7~11.8 pph로 양을 달리하여 사용하였다.

2.2.2 측정

밀도는 ASTM D 1621의 방법에 따라 각 시료당 5개 이상의 시편을 준비하여 표준 측정방법으로 측정하였다. 압축강도 실험은 LLOYD instruments사의 LR 50 K를 사용하여 각 시료당 5개의 시편을 측정하여 최고 최저치를 제외한 평균치를 기록하였다. 시편의 크기는 30 mm (L)×30 mm(W)×30 mm(T)이었고 cross-head speed는 3 mm/min으로 하여 ASTM D 1621의 조건에 따라 시행하였다. NCO 인덱스와 촉매의 종류에 따른 발포체의 미세구조 변화를 평가하기 위해 scanning electron microscopy(SEM, Jeol Co. JSM-5200)를 사용하였다. 시료의 절단면을 금박하여(gold sputter coating) 25 kV의 가속전압과 50배의 배율로 관찰하였다. 시료의 유리전이온도(T_g) 측정을 위해 Dupont사의 differential scanning calorimeter(DSC, DuPont 2010)를 사용하였다. 승온속도는 20 °C/min였고, 실험범위는 20에서 200 °C였다. 노화실험 후 시료의 화학구조 변화를 살펴보기 위해 FTIR(Bio Red Win FTS 165)을 이용하였다. 주사수는 16이었고 주사 범위는 400에서 4000 cm^{-1} 이었다.

3. 결과 및 토론

3.1 NCO 인덱스에 따른 폴리우레탄 발포체의 물성 변화

폴리우레탄 발포시스템에 있어서 NCO 인덱스와 촉매의 종류는 폴리우레탄 발포체의 젤화시간, 압축강도 그리고 발포셀의 형태 등에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{18,20} 제 3 세대 발포제인 HFC-365mfc를 이용하여 NCO 인덱스가 100, 130, 150, 170으로 변화됨에 따라 나타나는 폴리우레탄 발포체의 물성 변화를 관찰하였다. 촉매는 첨가량에 따라 크래킹 시간, 젤화시간 그리고 무점착 시간이 동일한 비율로 늘어나거나 줄어드는 balance 촉매인 PC-8을 젤화시간에 미치는 영향이 두드러지게 나타나는 젤화촉매로 33LV를 이용하였고, 또 다른 촉매로 삼량화 촉매인 TMR-2를 사용하였다. NCO 인덱스 변화 실험시 이소시아네이트가 과량으로 사용되기 때문에 balance 촉매나 젤화촉매를 이용한 폴리우레탄 발포체의 경우 미반응된 이

Table 1. The Characteristics of the Raw Materials

Material	Properties	Maker
Mixed polyol	sucross base : POL 8-420 ^a	KPC
	sorbitol base : POL 6-480	
	EDA base : POL 4-750	
	polyester base : POL 2-320	
Surfactant	silicone copolymer(B-8404)	Gold-schmidt
Catalyst	dimethyl cyclohexyl amine(PC-8)	Air Products
	triethylenediamine/dipropyleneglycol(33LV)	Air Products
	amine based trimerization catalyst amine salt(TMR-2)	Dabco
PMDI	polymeric diphenylmethane diisocyanate (M20R, NCO% = 31±0.5%)	BASF
Blowing agent	HFC-365mfc(bp : 40 °C)	Solvay

^aPOL x-y : x means functionality and y means OH value.

소시아네이트기로 인해 완전하게 폴리우레탄 발포체를 형성하였다고 보기는 어려울 것이다. 따라서 이소시아네이트기 사이의 반응을 촉진할 수 있는 촉매를 사용하여 이소시아네이트기가 완전히 반응하였을 때의 폴리우레탄 발포체의 물성을 살펴보기 위해 촉매로 TMR-2를 사용하였다. 또한 폴리우레탄 발포체의 물성에 대한 NCO 인덱스와 촉매의 영향을 살펴보기 위해서는 유사한 밀도를 나타내는 시편을 가지고 비교할 필요가 있다. 밀도를 조절하기 위해 발포제인 HFC-365mfc의 양을 5.7, 9.8, 10.6, 11.8 pph로 변화시켜 자유발포 밀도(free rise density, FRD)가 $90 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ 정도인 폴리우레탄 발포체를 제조하여 실험을 진행하였다.

Figure 1은 NCO 인덱스와 촉매의 종류에 따른 젤화시간을 나타내는 것이다. NCO 인덱스가 100에서 170까지 증가되는 영역에서 촉매의 종류에 관계없이 젤화시간이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 혼합용액의 양은 일정하지만 NCO 인덱스가 커지면서 이론적으로 젤화점 전환율이 증가하여 젤화시간이 길어지는 것으로 해석할 수 있고, 또한 용액내의 이소시아네이트의 양이 증가하여 상대적인 촉매의 양이 대략 0.19~0.26 wt% 정도 감소하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

NCO 인덱스와 촉매의 종류에 따른 폴리우레탄 발포체의 압축강도 측정 결과를 Figure 2에 나타내었다. Balance 촉매인 PC-8과 젤화촉매인 33LV를 사용하여 제조한 폴리우레탄 발포체의 압축강도는 NCO 인덱스가 증가할수록 약간씩 변화하는 경향을 보이지만 그 폭은 미미하게 나타나고 있다. 폴리우레탄 발포체에서 NCO 인덱스의 증가에 따른 압축강도의 변화는 발포셀의 크기와 이소시아네이트와 같은 삼량체(trimer)의 함량에 따라 나타나게 된다. 33LV

와 PC-8의 촉매를 이용한 폴리우레탄 발포체에서 NCO 인덱스가 증가함에 따라 폴리올과 반응하는 MDI의 양이 상대적으로 증가하여 반응속도가 감소하게 된다. 또한 전체 혼합용액의 양이 증가하게 되면 앞에서 언급하였듯이 상대적으로 폴리올 내의 촉매양이 감소하게 되어 추가적인 반응속도의 저하(젤화시간의 증가)가 일어나게 된다. 이와 같은 반응속도의 감소는 폴리우레탄 발포체에서 발포셀 크기의 증가를 가져오고, 발포셀 크기의 증가는 압축강도의 저하를 초래하게 된다.

Figure 3은 촉매로 PC-8을 사용한 발포시스템에서 NCO 인덱스가 100 그리고 170일때의 SEM 사진을 보여주는 것이다. 여기에 나타내지는 않았지만 33LV의 SEM 결과도 PC-8의 발포시스템과 유사한 결과를 보여주었다. NCO 인덱스가 100일때의 발포셀의 크기와 비교하면 170일때의 발포셀의 평균 크기가 약 200에서 300 μm 정도로 증가하고 있음을 알 수 있다.

이는 앞에서 설명한 반응속도의 감소에 의한 것으로 발포셀 크기의 증가가 폴리우레탄 발포체의 압축강도의 저하를 가져온 것으로 해석할 수 있다. 폴리우레탄 발포체의 압축강도에 발포셀이 미치는 영향은 압축시 셀이 힘을 분산시키는 역할을 하게 되어 강도를 증가시키는 효과가 있는데, 일반적으로 발포셀의 크기가 작으면 힘의 분산점을 증가시켜 압축강도가 상승하게 되고 발포셀의 크기가 증가하면 힘의 분산점이 감소되어 압축강도가 저하되게 된다. 또한 NCO 인덱스가 증가하면 폴리우레탄 발포체내에 이소시아네이트와 같은 삼량체의 함량이 늘어나게 되어 폴리우레탄 발포체의 기계적인 물성을 향상시키는 효과가 있다. 이와 같은 두 가지 요인이 33LV나 PC-8 촉매를 사용한 폴리우레탄 발포체의 경우 복합적으로 나타나

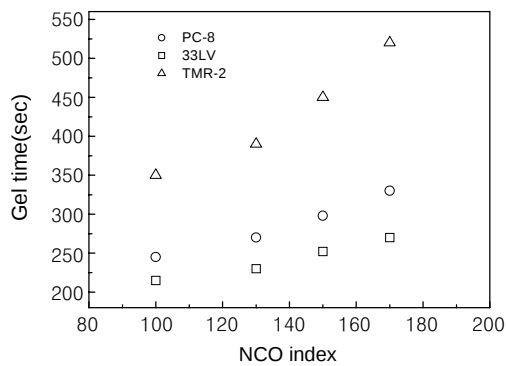


Figure 1. Effect of NCO index on the gel time of the PUF.

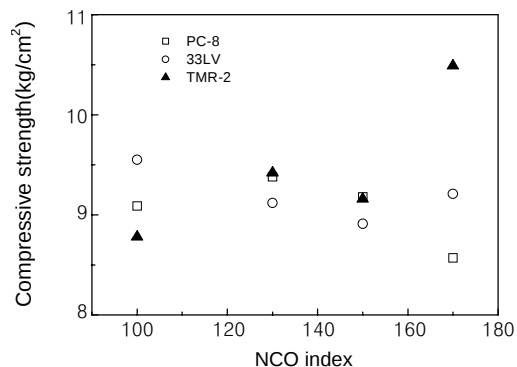
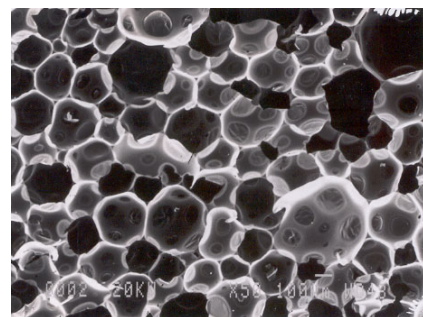
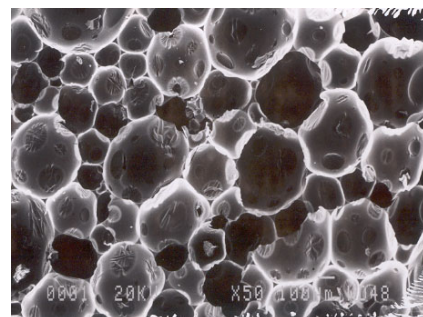


Figure 2. Compressive strength of the PUF as a function of NCO index.



(a)



(b)

Figure 3. SEM photos of the PUF with PC-8. (a) index = 100 and (b) index = 170.

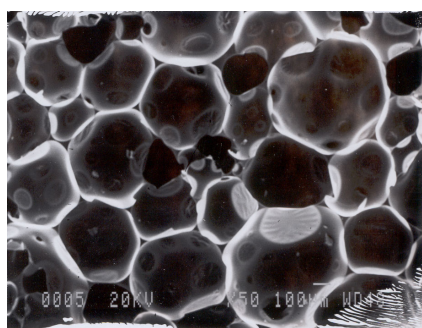
축강도의 변화를 가져오는 것으로 해석할 수 있다. 즉, PC-8과 33LV 촉매를 사용한 폴리우레탄 발포체의 경우 MDI의 삼량화가 미미하여 발포셀의 크기 증가에 의한 압축강도의 감소효과가 더 커서 전체적으로 압축강도는 감소하는 경향을 보이는 것으로 유추할 수 있다.

PC-8과 33LV를 이용한 폴리우레탄 발포체와는 달리 TMR-2 촉매를 사용한 경우는 압축강도가 전체적으로 NCO 인덱스에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다(Figure 2). 이것은 앞의 두 촉매와 달리 TMR-2 촉매는 삼량화 촉매로서 발포과정에서 과량으로 남아있는 MDI의 삼량화를 촉진하여 이소시아네이트와 같은 삼량체의 함량이 PC-8이나 33LV를 사용한 폴리우레탄 발포체의 경우보다 훨씬 더 많아졌기 때문으로 해석할 수 있다. NCO 인덱스가 증가하여 삼량화가 촉진되면 발포가 진행될 때 용액의 점성이 증가하여 발포셀의 크기가 증가하는 것을 억제하게 된다. 다시 말해 TMR-2 촉매를 이용한 폴리우레탄 발포체의 경우는 NCO 인덱스가 증가할수록 MDI의 삼량화에 의한 요인이 더욱 크게 작용하여 압축강도가 증가하는 것이다.

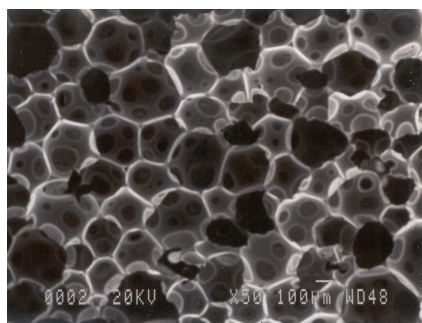
Figure 4는 TMR-2 촉매를 이용하여 제조한 폴리우레탄 발포체의 SEM 사진을 보여주는 것이다. NCO 인덱스가 100일때의 결과와 비교할 때 170일때의 발포셀의 크기가 증가하지 않고 오히려 350에서 200 μm 로 감소하고 있음을 알 수 있다. NCO 인덱스가 170일때의 MDI의 삼량화와 동시에 나타나는 발포셀의 크기 감소는 Figure 2에서 보여주는 압축강도의 큰 폭의 증가를 설명하는 것이다.

3.2 노화실험에 따른 폴리우레탄 발포체의 물성 변화

이소시아네이트는 히드록실기를 가지는 물질뿐만 아니라 폴리우레아 등과도 반응하는 것으로 알려져 과량 사용하였을 경우 가교도를 높이고 하드 세그먼트부분을 증가시켜 기계적 물성에 이점이 있는



(a)



(b)

Figure 4. SEM photos of the PUF with TMR-2. (a) index=100 and (b) index=170.

것으로 알려져 있다.²⁰ 그러나 사용된 촉매의 종류나 NCO 인덱스의 변화에 따라 미반응된 NCO가 남아 있을 수 있으며 이는 물성에 커다란 영향을 미친다. 따라서 사용된 폴리올과 촉매의 종류, 정확한 NCO 인덱스를 결정하기 위하여 발포 후 발포체의 노화실험이 필요하다. 노화 가속화 실험을 ASTM D-2126의 방법으로 수행하였다.

우선 폴리우레탄 발포체의 노화실험에 따른 가교도의 변화를 관찰하기 위해 DSC로 유리전이온도를 측정하여 Figures 5와 6에 나타내었다. 일반적으로 가교도가 증가할수록 유리전이온도가 증가하는 것으로 알려져 있다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 촉매로 PC-8과 33LV를 사용한 두 발포시스템 모두에서 NCO 인덱스 100을 제외한 130, 150 그리고 170의 경우 노화가 진행됨에 따라 유리전이온도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 이는 반응에 참여하지 못하고 잔류하고 있던 NCO 기들이 노화가 진행됨에 따라 추가적인 가교반응이 진행되어 유리전이온도가 상승하게 된 것으로 해석할 수 있다. 특히 MDI가 과량으로 투입된 150과 170의 경우에는 유리전이온도의 상승폭이 크게 일어났음을 알 수 있었다. 반면 삼량화 촉매인 TMR-2를 사용한 폴리우레탄 발포체에서는 Figure 6에서와 같이 노화시간에 따른 폴리우레탄 발포체의 유리전이온도 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 삼량화 촉매를 사용한 경우, 폴리우레탄 발포체 형성시 과량의 MDI들이 삼량화 반응을 일으켜 노화시간에 따른 추가적인 가교반응이 미미하게 나타났기 때문으로 유추할 수 있다.

노화에 따른 잔류 NCO기들이 가교반응에 참여하게 되면 폴리우레탄 발포체내에 NCO의 잔류함량이 줄어들 것으로 예상되고, 이를 확인하기 위해 노화시간에 따른 폴리우레탄 발포체 시료의 FTIR 실험을 수행하였다. Figure 7은 PC-8과 TMR-2를 사용한 폴리우레탄 발포체의 노화시간에 따른 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이들 결과는 기존 폴리우레탄 IR 결과와 동일한²⁰ 것으로 N-H 신축진동이

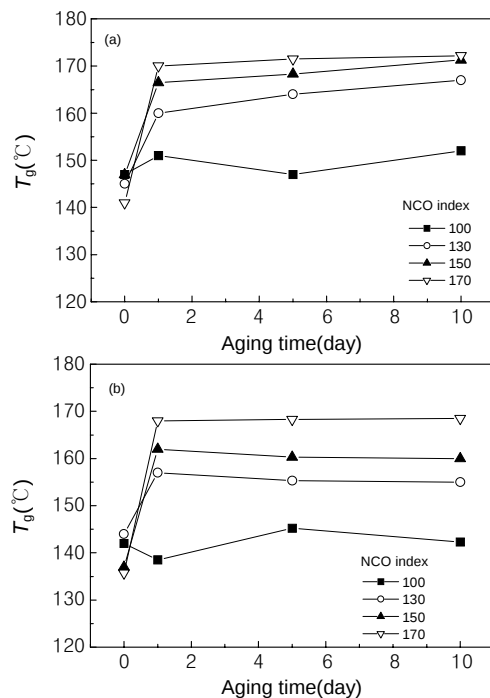


Figure 5. The glass transition temperature of the PUF. (a) PC-8 and (b) 33LV.

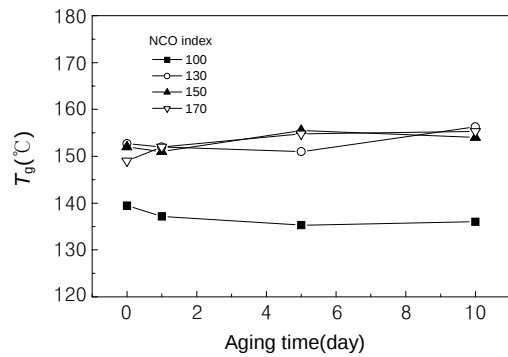


Figure 6. The glass transition temperature of the PUF with TMR-2.

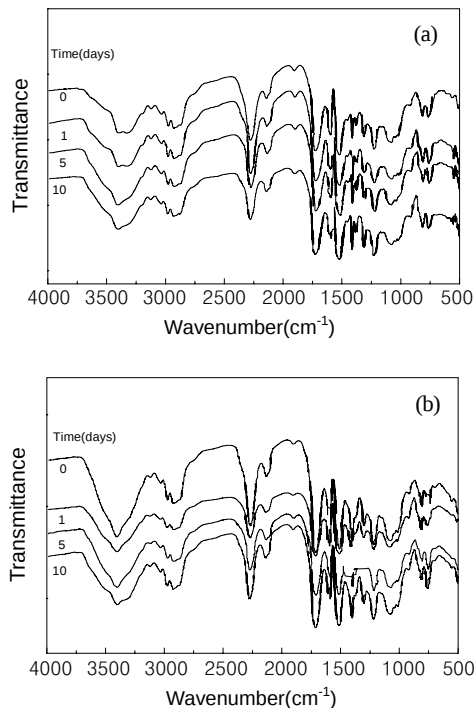


Figure 7. FTIR spectrum of the PUF(NCO index = 170). (a) PC-8 and (b) TMR-2.

3500 cm^{-1} 근처에서 나타나고 있고, C-H 신축진동이 3000 cm^{-1} 근처에서 나타나고 있으며 1750 cm^{-1} 근처에서 카보닐기(C=O)의 신축진동 피크를 보여주고 있다. 또한 노화시간에 따른 반응정도를 해석하는데 기준이 되는 NCO의 피크는 2300 cm^{-1} 근처에서 나타나고 있다. 촉매로 PC-8을 사용한 Figure 7(a)의 FT-IR의 결과를 보면 2300 cm^{-1} 에서 나타나는 NCO 피크의 강도가 노화시간이 경과함에 따라 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 반면에 Figure 7(b)에 보여주는 삼량화 촉매인 TMR-2를 사용한 경우 노화시간이 경과하여도 2300 cm^{-1} 에서의 NCO 피크에 큰 변화를 나타내지 않고 있다. 이는 앞에서 언급한 유리전이온도 변화를 설명해주는 결과로 PC-8을 사용한 폴리우레탄 발포체의 경우 잔류 NCO의 추가적인 가교화 반응이 진행되어 NCO 피크의 감소를 나타내는 것이고 TMR-2의 경우는 폴리우레탄 발포체 제조시 이미 NCO기들의 삼량화 형성 반응이 일어나 전환율이 높았기 때문이다.

노화시간에 따른 NCO 피크의 강도 변화를 상대적으로 고찰하

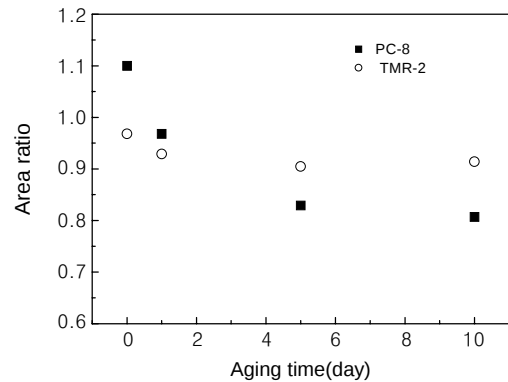


Figure 8. The peak ratio of NCO(2300 cm^{-1}) / C-H(3000 cm^{-1}). NCO index is 170.

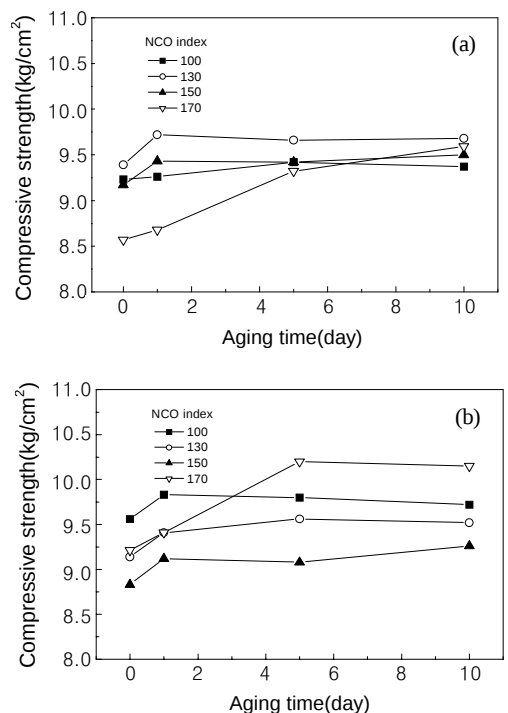


Figure 9. The compressive strength of the PUF as a function of aging time. (a) PC-8 and (b) 33LV.

기 위해 기준 피크를 이용하였다. 기준 피크는 가교반응에 의한 피크 변화가 없는 3000 cm^{-1} 근처의 C-H 신축진동을 선택하였다. Figure 8은 노화시간에 따른 NCO 피크의 면적과 C-H 피크의 면적비를 나타낸 것이다. TMR-2 촉매를 이용한 폴리우레탄 발포체의 면적비는 크게 변화하지 않지만 PC-8을 사용한 경우는 노화시간에 따라 피크의 면적비가 감소하고 있는 것을 볼 수 있다.

PC-8과 33LV 촉매의 경우 노화시간이 증가함에 따라 폴리우레탄 발포체의 가교반응이 진행되어 압축강도가 증가할 것으로 예측된다. 따라서 촉매 종류별 노화시간에 따른 폴리우레탄 발포체의 압축강도를 측정하여 Figures 9와 10에 나타내었다. Figure 9는 PC-8와 33LV 촉매를 이용한 폴리우레탄 발포체의 압축강도 결과를 나타낸 것으로 노화시간이 증가할수록 압축강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 NCO 인덱스가 170인 경우에 증가폭이 크게 나타나고 있는데

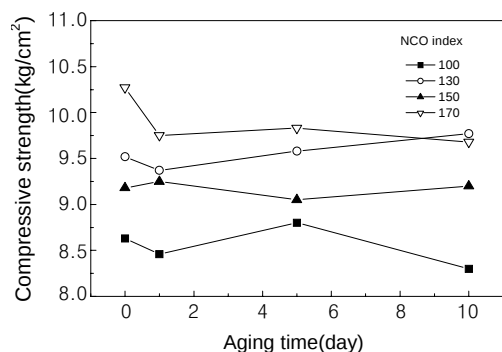


Figure 10. The compressive strength of the PUF with TMR-2 as a function of aging time.

PC-8을 사용한 발포체의 경우는 8.57에서 9.59 kg/cm²까지 압축강도가 증가하였고, 33LV를 사용한 경우도 9.21에서 10.15 kg/cm²까지 증가하였다. 여기서 PC-8과 33LV를 사용하였을 경우 초기 미반응 이소시아네이트기가 시간이 경과함에 따라 우레탄기 또는 우레아기와 반응으로 allophanate 또는 buret 형성으로 가교밀도가 증가하게 되고 이로 인하여 압축강도 및 유리전이온도의 증가를 가져오게 된다. 또한 이러한 현상은 인덱스가 높을수록 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 일정 시간이 지난 후에는 이소시아네이트기 피크 면적이 지속적으로 감소하고 있음에도 유리전이온도나 압축강도의 뚜렷한 증가현상이 보이지 않는 것은 노화에 따른 폴리우레탄 발포체의 노화현상과 가교밀도 증가에 의한 현상이 서로 상쇄되기 때문으로 해석할 수 있다.¹⁷

Figure 10은 삼량화 촉매인 TMR-2를 사용한 폴리우레탄 발포체의 압축강도를 노화시간에 따라 보여주는 것으로 압축강도의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 TMR-2가 삼량화를 촉진하는 촉매로 초기에 과량의 이소시아네이트가 이미 삼량화가 되어 있기 때문에 노화에 따른 추가적인 가교반응이 일어나지 않아 가교도의 상승효과가 거의 없는 것으로 해석할 수 있다. 또한 인덱스가 증가함에 따라 압축강도가 상승함을 볼 수 있는데 이는 삼량화 촉매에 의한 셀의 크기가 감소하는 현상으로 볼 수 있으며 이는 Figure 4에서 셀의 크기가 350에서 200 μm로 감소하는 결과로부터 확인할 수 있다.

4. 결론

제 3세대 발포제인 HFC-365mfc를 이용하여 폴리우레탄 발포체를 제조하고 NCO 인덱스, 촉매 그리고 노화실험의 영향을 평가하였다. NCO 인덱스가 증가할수록 젤화시간이 증가하였는데 이는 NCO 인덱스가 증가함에 따라 전체 혼합용액 양의 증가로 상대적인 촉매의 양이 감소하여 반응속도의 저하가 일어났기 때문이다. PC-8과 33LV

촉매와는 달리 삼량화 촉매인 TMR-2를 이용한 폴리우레탄 발포체의 경우 NCO 인덱스의 증가에 따라 압축강도는 증가하였고 발포셀의 크기는 감소하였다. 촉매의 종류와 NCO 인덱스에 따른 압축강도의 변화는 발포셀의 크기와 폴리우레탄의 삼량화 반응의 복합적인 작용에 의한 결과로 해석할 수 있다. 폴리우레탄 발포체의 노화에 따른 물성변화는 PC-8과 33LV 발포시스템의 경우는 NCO가 높아짐에 따라 유리전이온도의 상승과 함께 압축강도의 증가를 나타내었다. 이는 반응에 참여하지 못하고 잔류하고 있던 NCO기들이 노화가 진행됨에 따라 추가적인 가교밀도 증가 반응을 일으켜 유리전이온도와 압축강도의 증가를 가져온 것이고, 가교반응에 의한 화학구조 변화를 FTIR 결과로 확인하였다. 삼량화 촉매인 TMR-2 발포시스템에서는 반응 초기에 이미 삼량화가 진행되어 노화시간에 따른 물성변화가 나타나지 않았다.

참고문헌

1. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Science, New York, 1992.
2. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna, New York, 1994.
3. C. Kim, J. R. Youn, and J. Lee, *Kor. J. Rheol.*, **9**, 190 (1997).
4. E. N. Doyle, *The Development and Use of Polyurethane Products*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
5. H. S. Lee, N. W. Lee, K. H. Paik, and D. W. Ihm, *Macromolecules*, **27**, 4364 (1994).
6. S. A. Baser and D. V. Khakhar, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 642 (1994).
7. M. Ravey, Pearce, and M. Eli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 47 (1997).
8. J. Sharpe, D. MacArthur, M. Liu, T. Kollie, R. Graves, and R. Hendriks, *J. Cell. Plast.*, **31**, 313 (1995).
9. T. L. Fishback and C. J. Reichel, *J. Cell. Plast.*, **30**, 84 (1994).
10. O. Volkert, *Adv. Urethane Sci. Tech.*, **13**, 53 (1996).
11. J. A. Creazzo, H. S. Hammel, K. J. Cicalo, and P. Schindler, *J. Cell. Plast.*, **31**, 154 (1995).
12. O. Volkert, *J. Cell. Plast.*, **31**, 210 (1995).
13. W. J. Seo, H. C. Jung, Y. H. Kim, W. N. Kim, K. H. Choe, Y. B. Lee, and S. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **26**, 185 (2002).
14. W. S. Baek and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 528 (2001).
15. S. Petrovic, M. Ilavsky, K. Dusek, M. Vidakovic, I. Javni, and B. Banjanin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 391 (1991).
16. R. E. Camargo, C. W. Marcosko, M. Tirrell, and S. T. Wellinghoff, *Polymer*, **26**, 1145 (1985).
17. W. Nierzwicki and E. Wysocka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 739 (1980).
18. M. K. Hur, J. M. Kwak, and T. Hur, *Polymer(Korea)*, **20**, 392 (1996).
19. R. G. Coogan, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 51 (1997).
20. T. Y. Lee, H. S. Lee, and S. S. Won, *Polymer Science & Technology*, **10**, 597 (1999).