

4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate (MDI)와 폴리에스터 폴리올로부터 합성된 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 성질에 관한 연구

윤순찬, 정현철, 김우년, 최건형*, 이영범*, 홍성호*, 김상범**

고려대학교 화학공학과

한국가스공사 연구개발원*

경기대학교 화학공학과**

Studies on the Mechanical Properties of the Rigid Polyurethane Foam Synthesized from 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate (MDI) and Polyester Polyol

S. C. Ryu, H. C. Jung, W. N. Kim, Y. B. Lee*, K. H. Choe*, S. H. Hong*,
S. B. Kim**

Department of Chemical Engineering, Korea University

Korea Gas Corporation, R & D Center*

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University**

1. 서론

폴리우레탄 폼(polyurethane foam)은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리올(polyol), 발포제, 그리고 각종 첨가제로부터 제조된다. 폴리우레탄 폼은 디이소시아네이트와 폴리올의 부가중합(additional polymerization)단계에서 생성되는 반응열을 이용하여 물리적 발포제를 기화시키거나 디이소시아네이트와 화학적 발포제와의 반응에 의해 생성된 기포들이 성장(growth), 안정화(stabilization), 그리고 경화(crosslinking)에 의한 고화과정(solidifying)을 거치면서 생성되어진다[1].

디이소시아네이트는 toluene diisocyanate (TDI)나 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)등이 널리 이용되어 왔으나 요사이 TDI는 발암성 물질로 추정되고 있기때문에 그 사용이 억제되고 있으며 다른 대체물질에 대한 연구가 진행되고 있다[2-5]. 폴리올은 폴리에스터(polyester) 폴리올과 폴리에테르(polyether) 폴리올이 널리 사용되고 있으며, 폴리에스터 폴리올 시스템의 경우 낮은 점도로 인해 가공이 용이하며, 에스터 구조가 갖는 높은 강도로 인해 선호되어 왔다[6]. 요사이 이러한 단점들을 보완하기 위해 새로운 폴리에테르 시스템들이 개발되고 있으며, 폴리에스터 폴리올과 폴리에테르 폴리올 혼합한 시스템이 사용되고 있다. 발포제로는 대표적으로 물리적 발포제(physical blowing agent)인 CFCs, HCFCs 등과 화학적 발포제(chemical blowing agent)인 water가 주로 사용된다. 또한 첨가제로서, 저분자량의 diol 또는 diamine

등의 사슬 연장제(chain extender), 촉매, 그리고 계면활성제등이 사용되어진다. 일반적으로 폴리우레탄 폼은 원료물질의 화학구조, 조성, 그리고 functionality에 따라 연질 폴리우레탄에서부터 반 경질 폴리우레탄 폼, 경질 폴리우레탄 폼까지 다양한 구조의 폼을 만들 수 있다. 특히, 물리발포제인 CFCs 또는 HCFCs등을 사용하여 발포한 경질 폴리우레탄 폼은 좋은 단열성이외에도 폼의 특징적 구조가 갖는 높은 강도 대 무게비(strength-to-weight ratio)로 인하여 LNG저장탱크용를 비롯하여 각종 산업용 단열재로서 많이 사용되어지고 있다[7]. 또한 이러한 용도로서 효과적인 활용을 위해서는 폼 역학(foam mechanics)에 대한 이해가 매우 필요하다. 본 연구에서는 average functionality가 2.9인 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 functionality가 2.0인 폴리에스테르 폴리올, 그리고 사슬 연장제로서 1,4-butane diol (BD)를 사용하여 제조한 폴리우레탄과 폴리우레탄 폼을 Universal Testing Method (UTM), Differential Scanning Calorimeter (DSC) 등을 사용하여 기계적, 열적 물성에 대해 고찰한다.

2. 이론

실험적으로 폴리우레탄 폼의 기계적인 물성은 아래 식 (1)에서와 같이 밀도와 power law의 관계를 보이는 것으로 알려져 있다[8-11].

$$(\text{Strength or modulus value}) = A(\text{density})^B \quad (1)$$

이와 같이 밀도는 폴리우레탄 폼은 물론 기타의 cellular plastics의 기계적 물성에 있어서 가장 중요한 인자라고 볼 수 있다. 지금까지 폼의 구조와 변형역학과의 관계를 밝히려는 많은 연구들이 진행되어 왔다[8-22]. 선형 탄성(linear elastic) 거동을 보이는 작은 변형(small strain deformation)을 주로 지배하는 것이 셀 벽(cell wall)의 굴곡 강성도(bending stiffness)임에도 불구하고 이러한 연구들의 대부분이 셀 기둥(cell strut)의 축방향 신장 변형을 주된 지배요인으로 보는 잘못된 가정하에 이론적 접근을 시도하였다[8-9]. Megnes와 Knipschild[12]가 최초로 굴곡 강성도를 선형 탄성을 보이는 작은 변형을 주로 지배하는 요인으로 보고한 이후 셀 벽의 굴곡이 선형 탄성을 보이는 작은 변형에 있어서 주된 지배요인이라는 것이 여러 연구자들에 의해 입증되고 있다[10-22]. 그러나 이들 대부분이 매우 복잡한 단위 셀 기하(unit cell geometry)를 사용하고 있고, 일반적으로 폼에 적용하기 힘든 해석을 요구하고 있다.

Gibson과 Ashby[17, 19-20]는 cellular solid의 가장 중요한 구조적 특성인 상대 밀도(relative density; ρ^*/ρ_s) 즉, solid의 부피분율을 도입하고, "Cubic model"의 단위 셀 기하를 이용하여 폼의 기계적 물성을 예측하는 이론적인 식을 유도하였다.

2.1 Compressive Modulus

Open-cell foam의 경우, Gibson과 Ashby는 빔 이론(Beam Theory)[23]을 도입하여 아래의 관계식 (1)을 유도하였다[17, 19-20].

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad (1)$$

여기서, E^* 는 폼의 압축 탄성률, E_s 는 폼을 구성하고 있는 고분자 고체의 압축 탄성률, ρ^* 는 폼의 밀도, ρ_s 는 폼을 구성하고 있는 고분자 고체의 밀도, 그리고 C_1 은 기하학적 상수이다.

Gibson과 Ashby는 다양범위의 물질들에 대해 실험을 통해 식 (1)과 상대밀도를 fitting함으로써 $C_1 \approx 1$ 임을 보였다[17, 19-20].

식 (1)은 open-cell foam의 선형거동을 보이는 작은 거동하에서 압축 탄성률의 밀도 의존성을 나타낸다. 한편, closed-cell foam에 있어서는 셀 막(cell membrane)의 신축과 셀 내부의 가스압력을 고려하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{E^*}{E_s} = \psi^2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + (1-\psi) \frac{\rho^*}{\rho_s} + \frac{p_0(1-2\nu^*)}{E_s(1-\rho^*/\rho_s)} \quad (2)$$

여기서, p_0 는 초기 셀 내의 가스의 압력이고, ψ 는 두께 t 를 갖는 셀 기둥내에 존재하는 고분자의 분율이다.

일반적으로 p_0 값이 매우 작다고 보면 마지막항은 무시된다. 즉,

$$\frac{E^*}{E_s} = \psi^2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + (1-\psi) \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (3)$$

여기서, $\psi=0.9$ [24], $\rho_s=1.2 \text{ g/cm}^3$ [8, 24], $E_s=1.6 - 2.7 \text{ GPa}$ [14, 25-26]을 사용하였으며, 이 값들은 일반적으로 경질 폴리우레탄 폼의 전형적인 값이다.

2.2 Compressive Strength

Cellular solid는 압축시 힘이 가해지면 Fig. 1(b)에서 보듯이 수직방향의 힘이 매우 작아 선형 탄성 거동을 보인다면 셀 벽은 굴곡을 나타내며, 셀 기둥은 축방향으로 안정하지만 힘이 더 가해지면 Fig. 1(c)에서 보듯이 축방향으로 불안정해진다. 이러한 불안정성(instability)을 “lateral buckling”이라 부르며, 이를 나타내도록 하는 힘을 “Euler buckling load”라고 한다[27]. 일정한 단면적을 가지고, 양

끝이 핀으로 고정돼 있으며, 축 방향의 힘이 가해지는 경우, "Euler buckling load"는 아래의 식 (4)와 같이 주어진다.

$$F_{\text{crit}} = \frac{\pi^2 E_s I}{l^2} \quad (4)$$

이 힘에서 시편내에 층을 이루고 있는 셀들의 비틀림(buckling)이 일어나면서 선형탄성이 붕괴되기 시작된다. 한편, 압축 강도는 아래의 식 (5)와 같은 관계를 나타낸다.

$$\sigma^* \propto \frac{F_{\text{crit}}}{l^2} \propto \frac{E_s I}{l^4} \quad (5)$$

앞서 정의했던 식 (1)을 사용하면,

$$\sigma^* = C_2 \left(\frac{\rho^*}{\rho} \right)^2 \quad (6)$$

Closed-cell foam에 대해,

$$\sigma^* = C_2 \left(\frac{\rho^*}{\rho} \right)^2 + \frac{(p_o - p_{at})}{E_s} \quad (7)$$

앞에서 살펴 보았던 압축 탄성률과는 달리 closed-cell foam에서는 셀 비틀림 저항에 대한 셀 막의 기여가 매우 작으므로 식 (6)에 대해 셀 막의 기여를 고려한 별도의 수정은 필요하지 않다. Closed-cell foam에 대한 식 (7)에서 만일 초기 내부 압력(p_o)가 무시할 정도로 작다고 보면 식 (7)은 식 (6)이 된다. Gibson과 Ashby는 다양범위의 물질들에 대해 실험을 통해 식 (6)과 상대밀도를 fitting함으로써 $C_2 \approx 0.05$ 임을 보였다[17,19-20].

3. 실험

3.1. 시약

본 연구에서 사용된 MDI는 BASF사에서 제조한 Lupranat M50으로서 average functionality는 2.9이고 equivalent weight는 133.5g이며, NCO content는 31.5wt %이다. Polyol은 STEPAN사에서 제조한 P-3150으로서 phthalic anhydride based polyester polyol이며, hydroxyl number는 320mg KOH/g of polyol이고, average functionality는 2.0, 그리고 equivalent weight는 175.0g이다.

한편, chain extender는 1,4-butane diol을 사용하였고, 촉매는 Air Products사의 Dabco 33LV로서 tertiary amine catalyst를 사용하였으며, 계면활성제로 OSI사의 L-6900로서 silicone surfactant를 사용하였다. Blowing agent로는 HCFC-141b ($\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{F}$)와 distilled water를 사용하였다.

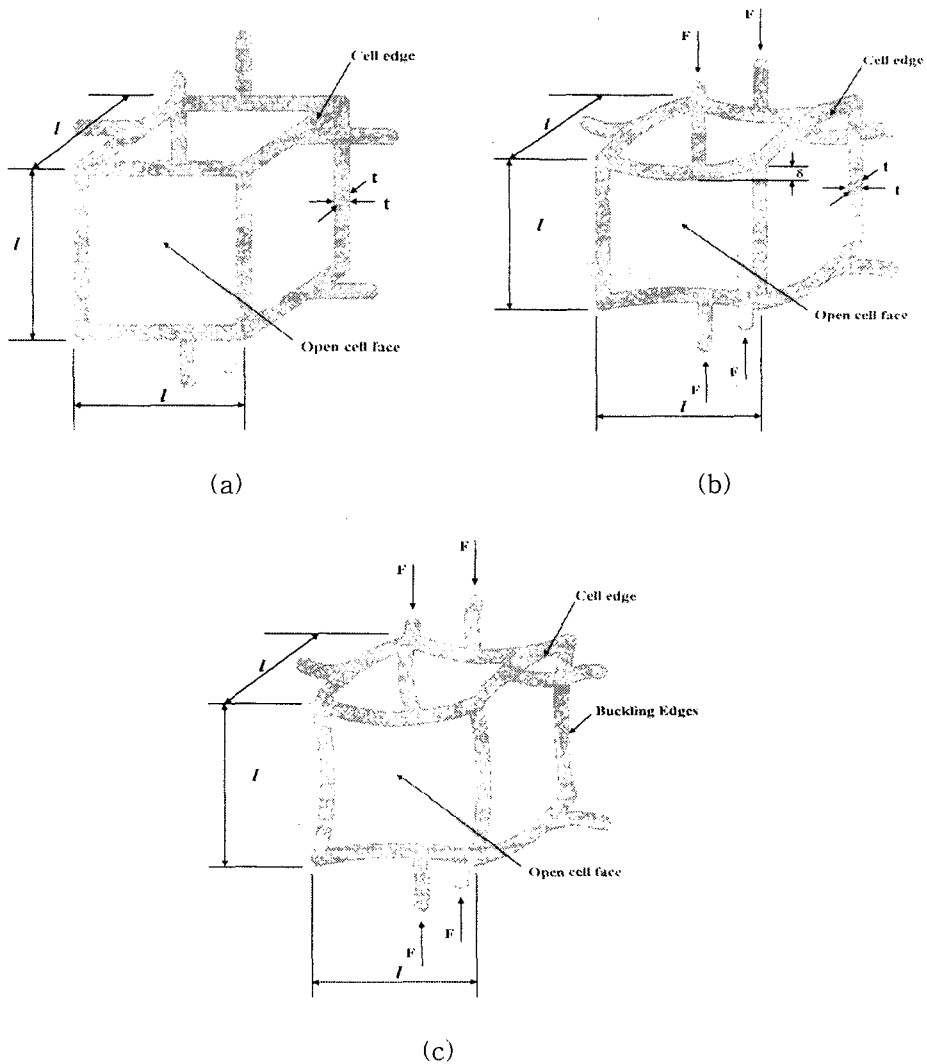


Fig. 1 Unit cell for an open-cell foam of cubic symmetry. The cell is composed of edges or struts of length l and thickness t ((a) no deformation (b) cell wall bending during linear elastic deformation (c) cell strut buckling).

3.2 합성

폴리우레탄 폼은 polyol, 1,4-butane diol, 계면활성제, MDI, 촉매, 그리고 blowing agent를 지름 50mm의 mixing blade를 이용하여 60초동안 3000rpm의 혼합속도 cup을 이용하여 합성하였고, 이를 200mm×200mm open mold에 부어 free rising시킨후 25일동안 상온에서 ageing시켰다. 폴리우레탄 폼 합성시, polyol 100 part by weight(pbw)기준으로 1,4-butane diol을 20g, catalyst를 1.0g, 그리고 surfactant를 2.0g으로 고정시키고, blowing agent의 양을 다르게 하여 합성하였다. Blowing agent는 HCFC-141b(CH₃Cl₂F)만을 5g부터 5g씩 증가시키면서 30g까지 첨가하여 합성하였고, distilled water만을 0.5g부터 0.5g씩 증가시키면서 3.0g까지 첨가하여 합성하였다. 또한 distilled water의 양을 2.5g으로 고정시키고 HCFC-141b(CH₃Cl₂F)를 5g부터 5g씩 증가시키면서 30g까지 첨가하여 혼합 발포하여 합성하였다.

3.3 분석

합성한 폴리우레탄 폼은 Instron사의 Universal Testing Machine (UTM) Series IV 모델을 이용하여 압축 실험을 하였다. 시편의 크기는 30mm(W)×30mm(L)×30mm(T), crosshead movement는 3mm/min, 그리고 실험시 습도는 50%, 온도는 23℃였다. 또한, 합성된 폴리우레탄 폼의 열적성질을 관찰하기 위해 Perkin-Elmer사의 DSC-7 모델을 사용하여 열분석을 실시하였다. 질소 분위기 하에서 20K/min의 승온속도로 50℃에서 220℃까지 승온시킨 후 320K/min으로 50℃까지 냉각시킨 후 다시 20K/min의 승온속도로 220℃까지 승온시켰다.

4. 결론

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 HCFC-141b만으로 합성한 폴리우레탄 폼은 발포제의 양에 따라 172.85 - 40.79 kg/m³의 밀도 변화를 나타내었고, 물을 2.5g으로 고정시키고 HCFC-141b의 양을 변화하면서 합성한 폴리우레탄 폼은 발포제의 양에 따라 48.35 - 30.51 kg/m³의 밀도변화를 나타내었다. 또한, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 물만으로 합성한 폴리우레탄 폼은 발포제의 양에 따라 167.53 - 40.53 kg/m³의 밀도변화를 나타내었다. 이는 전체 시료의 단위질량당 발포제의 양의 감소함로 인한 밀도의 증가로 생각되어진다.

한편, Fig. 4, 5는 발포제의 양에 따른 T_g 변화를 나타낸 것이며, 모든 조성에서 하나의 T_g를 관찰할 수 있었다. 이는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 2개의 T_g가 관찰되어지는 선형 세그먼트 폴리우레탄과는 달리 MDI의 높은 functionality로 인해 균일한 상이 형성되었기 때문이라고 생각되어진다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 물리적 발포제인 HCFC-141b만으로 합성 폴리우레탄 폼의 T_g는 거의 일정한 반면 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 물만으로 합성한 폴리우레탄 폼의 T_g는 84℃부터 100℃까지 물의 양이 증가함에 따라 T_g가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

또한, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 HCFC-141b와 물 2.5g을 혼합하여 합성한 것은 HCFC-141b만으로 합성한 폴리우레탄 폼보다는 약 13°C정도 높고, 물 2.5g만으로 합성한 것의 T_g 와는 거의 같은 값을 나타내었으며, 물리적 발포제인 HCFC-141b의 양에 따라서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 하드세그먼트 함량이 증가함에 따라 폴리우레탄의 기본적인 반응에 있어서 MDI의 높은 functionality로 인한 가교, allophanate에 의한 가교, 그리고 물과 MDI의 추가적인 반응에 의해 생성된 biuret에 의한 추가적인 가교로 인해 고분자의 사슬운동이 제한되어 T_g 가 증가된 것으로 생각되어 진다.

한편, Fig. 6, 7은 발포제의 양을 변화시킴으로써 얻어진 다양한 밀도의 폴리우레탄 폼을 Gibson과 Ashby가 제안한 cubic model을 이용해서 실험치와 비교해 본 것이다. 모델 자체가 매우 단순화되고 많은 가정들을 도입한 이상화된 모델임에도 불구하고, 매우 잘 일치함을 관찰 할 수 있었다. 이는 모델이 선형거동을 보이는 작은 변형하에서 폼의 변형역학을 매우 잘 반영하고 있기때문이라고 생각되어지며 폴리우레탄 폼의 기계적 물성은 상대밀도에 매우 의존함을 확인할 수 있었다.

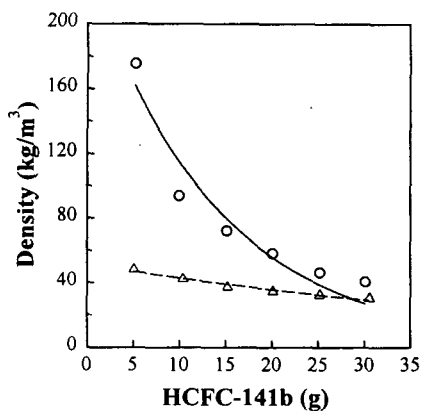


Fig. 2 Density of polyurethane foam with blowing agent content; (○) HCFC 141b; (△) HCFC-141b and distilled water (2.5g).

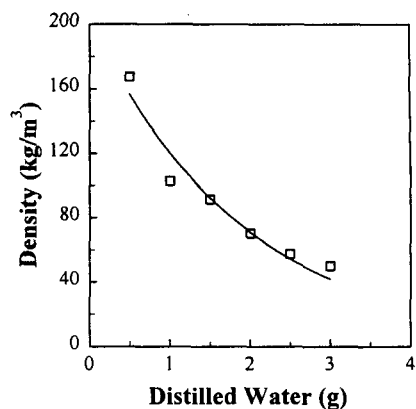


Fig. 3 Density of polyurethane foam with blowing agent content; (□) distilled water.

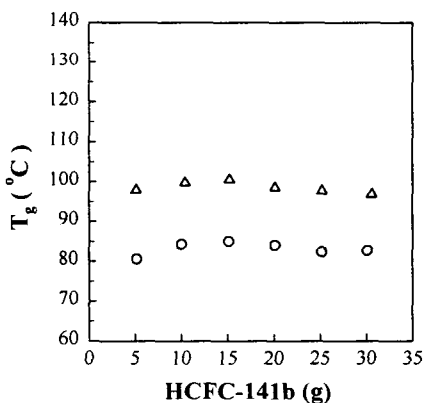


Fig. 4 Glass transition temperature of polyurethane foam with blowing agent content; (○) HCFC-141b; (△) HCFC-141b and distilled water (2.5g).

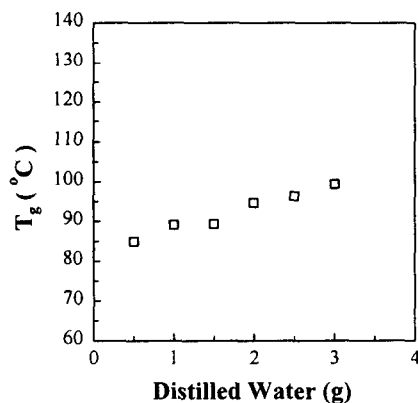


Fig. 5 Glass transition temperature of polyurethane foam with blowing agent content; (□) distilled water.

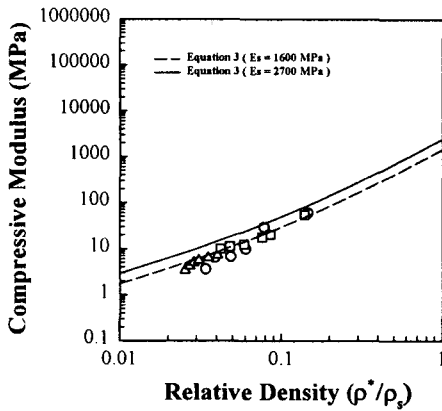


Fig. 6 Compressive modulus of polyurethane foam with relative density; (○) HCFC-141b; (△) HCFC-141b and distilled water (2.5g); (□) distilled water.

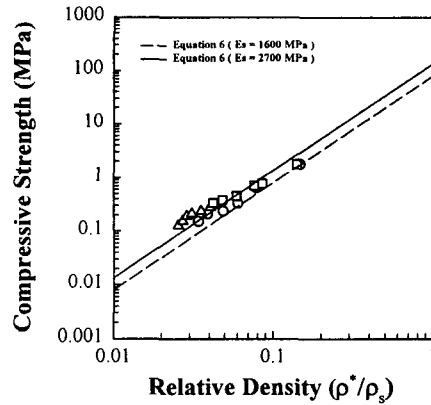


Fig. 7 Compressive strength of polyurethane foam with relative density; (○) HCFC-141b; (△) HCFC-141b and distilled water (2.5g); (□) distilled water.

참고문헌

1. Wood, G., *The ICI Polyurethane Book*, 2nd ed., John Wiley & Sons (1990).
2. Goods, S. H., Neuchwanger, C. L., Henderson, C. C., Skala, D. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1045 (1998).
3. Huffman, L. J., Judy, D. J., Frazer, D., Shapiro, R. E., Castranova, Billie, M., and Dedihia, H. V., *Toxicology and Applied Pharmacology*, **145**, 61 (1997).
4. Lind, P., Dalene M., Tinnerberg, H., and Skarping G., *Analyst*, **122**, 51(1997).
5. Lind, P., Dalene M., Lindström, V., Grubb A., and Skarping G., *Analyst*, **122**, 151 (1997).
6. Traeger, R. K., *J. Cell Plast.*, September, 405 (1997).
7. Orterl, G., *Polyurethane Book*, 2nd ed., John Wiley & Sons (1990).
8. Lederman, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 693 (1971).
9. Gent, A. N. and Thomas, A. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 107 (1959).
10. Chan, R. and Nakamura, *J. Cell. Plast.*, **5**, 112 (1969).

11. Barma, Rhodes, M. B., and R. Salovey, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4985 (1978).
12. Megnes, G. and Knipschild, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 623 (1975).
13. Ko, W. L., *J. Cell. Plast.*, **1**, 45 (1965).
14. Patel M. R. and Finnie I., *J. Mater.*, **5**, pp. 909 - 932 (1970).
15. Green, D. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 403 (1985).
16. Reitz, D. W., Schuetz, and Glicksman, L. R., *J. Cell. Plast.*, **20**, 104 (1984).
17. Gibson, L. J. and Ashby, M. F., *Cellular Solids, Structure and Properties*, Pergamon Press, New York (1997).
18. Beals, J. T. and Thompson, M. S., *J. Mater. Sci.*, **32**, pp. 3595-3600 (1997).
19. Ashby, M. F., *Metallurgical Transactions A*, **14A**, September, pp. 1755-1769 (1983).
20. Gibson, L. J., *Mater. Sci. and Eng.*, **A110**, pp. 1-36. (1989)
21. Warren, W. E and Kraynik, A. M., *J. Appl. Mech.*, **55**, pp. 341-346 (1988).
22. Warren, W. E and Kraynik, A. M., *J. Appl. Mech.*, **58**, pp. 376-381 (1991).
23. Tuma, J. J., *Structural Analysis*, Schaums Outline Series, McGraw-Hill, New York (1969).
24. Reitz, D. W., Schuetz, M. A., and Glicksman, L. R., *J. Cell. Plast.*, **20**, 104 (1984).
25. Roff, W. F. and Scott, J. R., *Fibers, Films, Plastics and Rubbers - A Handbook of Common Polymers*, Butterwoths, London (1971).
26. *Plastics Digest*, Vol. 2., D.A.T.A., Englewood, Co., pp. 1301-1304 (1994).
27. Nash, W. A., *Strength of Materials*, 3rd ed., Schaums Outline Series, McGraw-Hill, New York (1994).