

# 경질 폴리우레탄 폼 제조에 사용되는 원료물질들의 반응성이 폼의 기계적 물성 및 열적 물성에 미치는 영향

서원진, 한재성, 김우년, 최건형\*, 이영범\*, 최성희\*  
고려대학교 화공생명공학과  
한국가스공사 연구개발원\*

## Effects of Reactivity of Raw Materials on the Mechanical and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foams

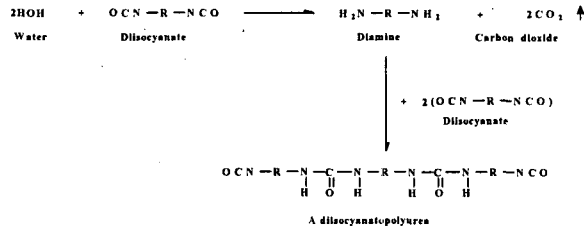
W. I. Seo, J. S. Han, W. N. Kim, K. H. Choe\*, Y. B. Lee\*, S. H. Choi\*  
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University  
Korea Gas Corporation, R & D Center\*

### 1. 서론

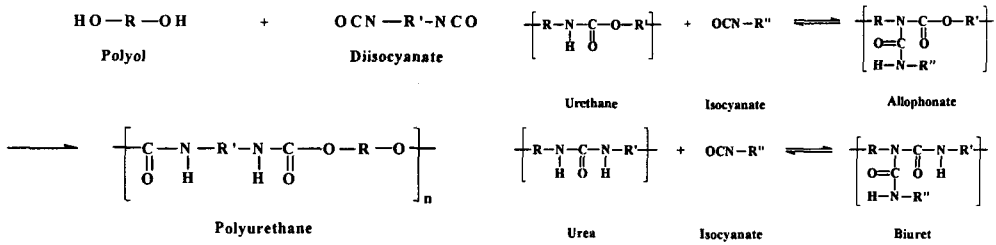
고분자 물질의 발포에는 기계적 수단이나 물리·화학적 수단이 이용된다. 물은 가장 널리 사용되는 화학적 발포제 중 하나로서 이소시아네이트와 반응하여 이산화탄소를 발생시키고 이 때 발생된 이산화탄소가 발포에 이용된다. 이와 같은 반응은 발열 반응으로서 발생하는 반응열은 발포 반응을 가속화 시킨다[1-3]. 폴리우레탄 폼을 형성시키는 반응성의 차이는 촉매 및 반응온도에 의해 발생하는 반응 속도의 차이와 가장 주된 반응물인 폴리올 및 이소시아네이트의 종류와 첨가량의 변화에 의해 형성되는 가교 밀도 변화에 의해서 발생된다[1]. 본 연구에서는 화학적 발포제인 물을 이용하여 발포된 PUF에 대하여 반응성이 물리적, 열적, 그리고 기계적 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

### 2. 이론

폴리우레탄 폼(PUF)은 Fig. 1에서와 같이 발포반응(blowing reaction)과 경화반응(gelling reaction)의 경쟁반응에 의해 형성된다[4]. 화학적 발포제인 물이 발포제로 사용되게 되면 물은 PMDI와 반응하여 폴리우레아와 이산화탄소를 형성한다. 이때 발생된 이산화탄소가 반응물들을 부풀리며 이로 인하여 셀 구조를 가지는 폴리우레탄 폼이 형성된다[5,6].



(a) Blowing reaction



(b) Gelling Reaction

Fig. 1 Two competing reaction in water blown PUF formation.

### 3. 실험

#### 3.1. 시약

본 연구에서 사용된 시약들의 특징은 Tables 1, 2에 나타내었다.

Table 1 Characteristics of the materials used in this study<sup>a</sup>

Materials	Functionality	Equivalent weight (g/mol)	Comments
4,4'-Diphenylmethane diisocyanate <sup>b</sup>	2.9	133.5	NCO content: 31.5%
Polyether polyols <sup>c</sup>	3.0 ~ 6.0	84 ~ 193	OH value: 239 mg KOH/g
Distilled water <sup>d</sup>	2.0	9.0	Chemical blowing agent
Triethylene diamine <sup>e</sup>	—	—	Gelling catalyst
Pentamethyldiethylene triamine <sup>e</sup>	—	—	Blowing catalyst
Polysiloxane ether <sup>f</sup>	—	—	Surfactant

<sup>a</sup>Data from suppliers.

<sup>b</sup>Supplied from BASF Co.

<sup>c</sup>Supplied from KPC. Refer to Table 2.

<sup>d</sup>Synthesized in our laboratory.

<sup>e</sup>Supplied from Air products.

<sup>f</sup>Supplied from OSI Specialties.

Table 2 Characteristics of the polyether polyols used in this study<sup>a</sup>

Polyether polyols	Functionality	Hydroxyl value	Equivalent weight (g/mol)
Polyol 3 - 290	3	290	193
Polyol 3 - 400	3	400	140
Polyol 3 - 670	3	670	84
Polyol 4 - 400	4	400	140
Polyol 4~5 - 360	4~5	360	156
Polyol 4~5 - 450	4~5	450	125
Polyol 4~5 - 490	4~5	490	114
Polyol 6 - 490	6	490	114

### 3.2 합성

다양한 밀도의 경질 PUF를 “one-shot method” 로 합성하였다. 모든 시약을 반응기에 넣고 brushless-type stirrer로 60초 동안 3000rpm의 혼합한 뒤 반응물을 250mm×250mm open mold에 부어 free rising시킨 후 1주일동안 상온에서 ageing시켰다. 폴리우레탄 폼 합성시, polyether polyol의 양을 100 by weight로 고정시켰다. NCO Index(%NCO/OH)를 변화시킨 실험을 제외한 모든 실험에서 완전한 폴리우레탄 형성반응을 시키기 위하여 5% 과량의 PMDI가 사용되었다. 반응속도를 변화시킨 실험에서는 반응속도에 가장 직접적인 영향을 주는 촉매의 양과 물의 양을 각각 0.2~1.8 parts per 100 polyol (php)과 1.0~3.5 php로 변화시켰다. 폴리올에 따른 폼의 물성 변화 측정 실험에 대해 사용되는 sample code는 ‘POL F-O’이며 여기서 F는 사용된 폴리올의 작용기수, O는 OH value를 나타낸다. 다른 모든 조성은 동일하게 하고 단지 polymeric MDI(PMDI)의 첨가량을 변화시킨 NCO Index에 따른 폼의 물성 변화 측정 실험에서는 NCO Index를 PMDI 첨가량 변화를 통해 90~130까지 변화시켰다.

### 3.3 분석

합성한 PUF의 열적 성질을 관찰하기 위해 Perkin-Elmer사의 DSC-7 모델을 사용하여 열분석을 실시하였다. 질소 분위기 하에서 20K/min의 승온속도로 0℃에서 220℃의 구간을 분석하였다. 합성된 PUF의 압축·굽힘강도는 Instron사의 Universal Testing Machine (UTM) Instron 4467 모델을 이용하여 실험하였다. 압축강도는 ASTM D1621, 굽힘강도는 KS M3830 방법으로 측정하였다. 모든 강도 측정에서 각각의 sample에 대하여 5개의 시편의 강도를 측정하고 이를 평균하였다.

#### 4. 결론

Table 3에서 볼 수 있듯이 PUF 형성에 대한 반응속도는 촉매가 blowing이나 gelling 촉매 여부와 관계없이 첨가량이 증가할수록 빨라졌다. 또한 동일 촉매 첨가량에 대해서 발포제인 물의 양을 증가시킬수록 반응속도는 빨라졌다. 화학적 발포제인 물은 PMDI와 반응을 통하여 반응열을 발생시키므로 물의 양이 증가되면 발생하는 반응열이 증가하여 반응물의 온도를 상승시키기 때문에 반응속도가 빨라지게 된다. 촉매의 종류에 따라서 blowing 촉매는 cream time이 gelling 촉매 사용시에 비해 상대적으로 빨라지므로 Fig. 1에 나타나있는 반응 중에서 blowing reaction을 더욱 촉진시킨다는 것을 알 수 있었으며 반대로 gelling 촉매는 gel time과 tack free time이 상대적으로 빠르므로 gelling reaction을 더욱 촉진시킨다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2, 3은 만능시험기(UTM)를 이용한 폴리올 종류에 따른 폼의 기계적 물성 변화 측정 결과를 보여준다. 합성한 PUF의 압축강도는 사용된 폴리올의 OH value와 작용기수가 클수록 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이는 사용된 폴리올의 OH value와 작용기수가 클수록 합성되는 PUF의 가교도가 증가하여 폼의 강성이 증가하기 때문이다[1]. 그러나 Fig. 3의 굽힘강도 측정에서는 지나친 가교도 증가가 폼의 연성을 저하시키기 때문에 폼의 연성 특성이 큰 영향을 미치는 굽힘강도의 경우 매우 높은 작용기수와 OH value를 가진 폴리올을 사용하여 제조된 PUF가 오히려 낮은 강도 값을 나타내는 결과를 확인할 수 있었다[1].

Fig. 4는 시차 주사 열분석기(DSC)를 이용한 폴리올 종류에 따른 폼의 유리전이 온도( $T_g$ ) 변화 측정 결과를 보여준다. 압축강도 측정 결과에서 얻어진 결과와 연관 지을 수 있는 결과로서, 사용된 폴리올의 작용기수와 OH value가 클수록 제조된 PUF의 가교도 증가로 인하여  $T_g$ 가 증가한다는 것을 알 수 있었다[1,2,5,6]. 또한 굽힘강도 측정 결과에서 얻어진 결과와 연관 지을 수 있는 결과로서, 매우 높은 작용기수와 OH value를 가진 폴리올의 경우에는 가교 밀도 증가의 한계로 인하여 사용된 폴리올의 작용기수와 OH value가 PUF의  $T_g$ 에 거의 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 NCO Index가 PUF의 유리전이온도( $T_g$ )에 미치는 영향을 보여준다. 합성한 PUF의  $T_g$ 는 NCO Index가 90~130으로 증가함에 따라 116.2~152.1 °C로 증가하였다. 과량의 PMDI는 형성된 우레탄 그룹 및 우레아 그룹과 반응하여 각각 PUF에 추가적인 가교를 유도할 수 있는 알로파네이트(allophanate)와 바이우렛(biuret)을 형성시킬 수 있다[1,2]. 따라서 NCO Index가 증가할수록 PUF의  $T_g$ 가 증가하는 것은 알로파네이트 및 바이우렛 형성에 따른 가교도 증가 때문이라고 결론지을 수 있다.

Table 3 Effect of catalysts on kinetic rate of forming PUF

Catalyst Content (php)	Water Content (php)	Blowing Catalyst			Gelling Catalyst		
		Cream Time (s)	Gel Time (s)	Tack Free Time (s)	Cream Time (s)	Gel Time (s)	Tack Free Time (s)
0.2	1.0	45	480	780	51	225	378
0.6	1.0	25	293	400	48	158	335
1.0	1.0	24	210	250	37	108	200
1.4	1.0	17	142	195	26	72	173
1.8	1.0	14	106	153	21	55	141
0.2	3.5	32	359	713	49	232	302
0.6	3.5	22	191	372	35	120	239
1.0	3.5	17	159	253	26	85	210
1.4	3.5	15	91	170	18	72	152
1.8	3.5	13	62	141	16	59	130

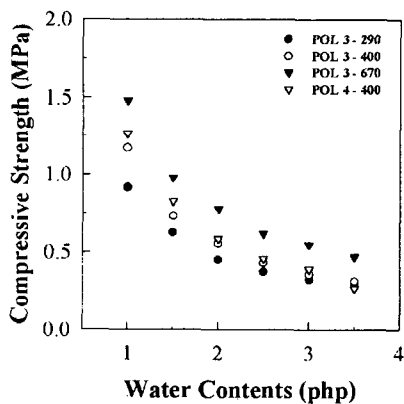


Fig. 2 The effect of the polyols on the compressive strength of the PUF samples (POL F-O).

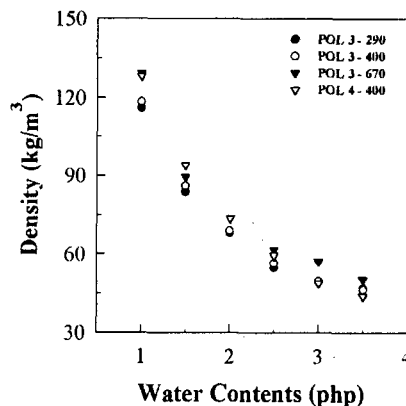


Fig. 3 The effect of the polyols on the flexural strength of the PUF samples (POL F-O).

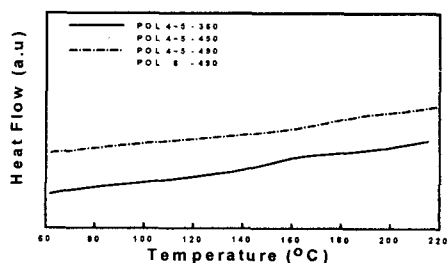
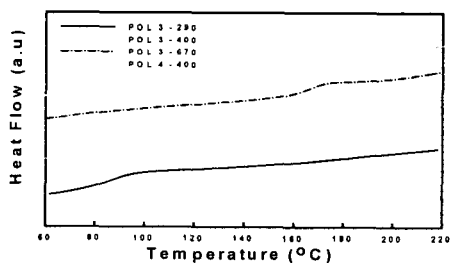


Fig. 4 The effect of the polyols on the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the PUF samples (POL F-O).

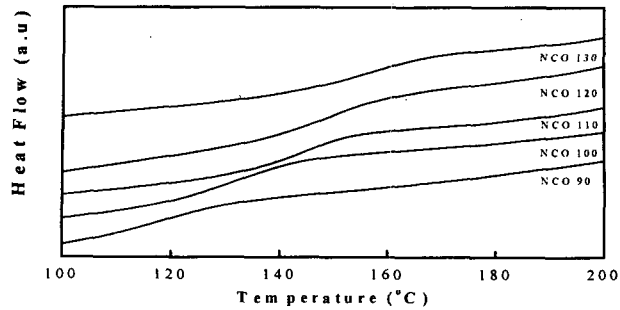


Fig. 5 The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the PUF samples with NCO Index.

#### 참고문헌

1. Wood, G., *The ICI Polyurethane Handbook*, John Wiley & Sons (1990).
2. Oertel, G., *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers (1993).
3. Klemmner, D., Frisch, K. C., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Oxford University Press (1991).
4. Oertel, G., *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers (1985).
5. Jung, H. C., Ryu, S. C., Kim, W. N., Lee, Y.-B., Choe, K. H., Kim, S.-B., *J Appl Polym Sci*, **81**, 486 (2001).
6. Seo, W. J., Jung, H. C., Kim, S. H., Kim, W. N., Lee, Y.-B., Choe, K. H., Kim, S.-B., *J Appl Polym Sci*, in press (2003).