

## 폴리우레탄 폼을 이용한 친유성 유체의 흡착

채 주 병 · 김 병 규 · 신 영 조<sup>†</sup>

부산대학교 고분자 공학과  
(1998년 3월 3일 접수, 1998년 6월 15일 채택)

### Adsorption of Hydrophobic Fluid by Polyurethane Foam

Joo-Byung Chai, Byung-Kyu Kim, and Young-Jo Shin<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received March 3, 1998; Accepted June 15, 1998)

요 약: 본 연구에서는 폴리우레탄 폼의 셀 내부구조 및 크기가 친유성 유체의 흡유능에 미치는 영향을 체계적으로 연구하였다. 우선 다양한 분자량의 폴리올 (GP-1000, GP-3000, GP-4000, GP-5000)을 이용하여 폴리우레탄 폼을 제조하여 그 기본적인 물성을 조사하였다. 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 셀 크기가 감소하고 흡유량이 2000% 이상 증가하였다. Surfactant량이 증가하고 흡착되는 유체의 점도가 증가함에 따라 흡유량이 현저하게 감소함을 알 수가 있었다. 또한 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 표면강도가 상승하였는데 이는 분자량 증가에 따른 유체점도의 상승이 폼밀도를 증대시킨데 기인한 것으로 해석할 수 있었다. 폼생성시 교반속도가 증가하여도 밀도가 증가하였다.

**Abstract:** This study examines the effects of cell size and structure on the oil adsorption by polyurethane (PU) foam. A series of oil-adsorptive PU foam has been prepared, using various molecular weight of polyether polyol (GP-1000, GP-3000, GP-4000, GP-5000), together with TDI-80, water and additives. It was found that the cell size of PU foam decreased with increasing the agitation speed and surfactant content. Oil-adsorption of PU foam increased over 2000% with the increase of molecular weight of polyol and with the decrease of cell size. Increase in the surfactant content and the viscosity of adsorbed oil also give a remarkable decrease in oil adsorption.

**Key words:** Polyurethane, Foam, Oil-adsorption, Cell Size Effect

### 1. 서 론

사고에 의해서 자연계에 유출되는 유출유의 효율적인 처리는 에너지 보존과 쾌적한 환경 보존면에서 대단히 중요하다. 기름의 주된 운반수단이 선박이므로 해양사고시 유출유에 의한 해양오염은 매우 심각하다. 선박사고에 의한 해양오염은 그 규모가 대형일 뿐 아니라, 유출유의 처리 및 회수 또한 쉽지가 않다. 이에 현재 국내 외적으로 이러한 해양 오염유의 효율적인 처리방법이 연구중이며, 기존의 유출유 처리 방법은 대략 3가지 유형으로 나눌 수가 있다. 첫째로, 기름 흡착능이 큰 물질(예를 들면 부직포 마대)를 이용하여 기름을 흡착, 제거하는 방법[1,2], 둘째, 화학 약제를 이용하여 분산 혹은 침전시키는 방법, 셋째, 광분해 촉진제등을 살포하여 기름을 분해제거하는 방법 등이 있다. 그러나 이 3가지 방법 모두 한계가 있으므로 새로운 방법의 모색이 전 세계적인 관심이 되고 있다. 기존의 흡유체는 일반적으로 polyolefin 수지나 polyester 부직포 등을 이용한 것으로 흡유량은 흡유체 무게의 6배에 달한다. 하지만 본 실험의 경우와 같이 폴리우레탄 폼을 이용할 경우, 흡유량이 20배에 달하여 그 효능면에서 월등할 뿐만 아니라 폴리우레탄 내의 hard segment와 soft segment의 조성을 적절하게 변화시킴으로써 소수성과 친수성을 쉽게 조절할 수 있고, 또한 원하는 물성을 다양하게 부여할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 soft segment의 분자량을 조절함으로써 소수성 성질을 증대시키는 방법을 모색하였으며, 표면강도를 측정하여 실제로 유출유 회수과정에서 폼의 부하능 문제를 예측해 보았다.

### 2. 실 험

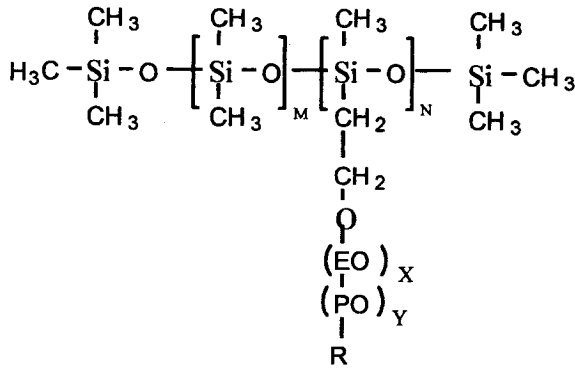
#### 2.1. 재료 및 시약

본 실험에 사용한 폴리올은 3관능성의 polyether polyol로 한국 폴리올 주식회사의 GP-1000, GP-3000, GP-4000, GP-5000 (GP series : 경질 우레탄 폼용 polyether)을 사용하였고 isocyanate는 TDI-80 (2,4-toluene diisocyanate 80%, 2,6-toluene diisocyanate 20%)을 사용하였다. Surfactant는 Wittco사의 연질mold용 L-580 (Scheme 1), amine계 촉매로는 UCC사의 NIAx A-1, tin계 촉매로는 T-9을 사용하였다.

#### 2.2. 폴리우레탄 폼의 제조

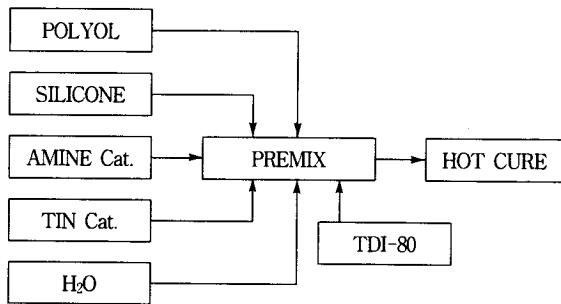
폼의 제조 절차는 Scheme 2와 같이 이액형 방식을 사용하여 종이컵 내부에서 발포시켰으며, 폴리올은 사용전 60 °C, 30 in. Hg에서 24시간 건조후 사용하였다. 또한 상온에서 발포된 폼은 120 °C 오븐에서 20분간 경화 과정을 거쳐 제조하였다. 제조된 폼은 desiccator에서 1일간 보관후 컵상층 10 cm 부근에서 취하여 시험에 사용하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: shinyj@hyowon.cc.pusan.ac.kr)



(EO : ethylene oxide, PO : propylene oxide, R : alkyl group)

Scheme 1. Structure of silicone surfactant.



Scheme 2. Polyurethane foaming procedure.

2.3. 흡유성의 측정

흡유성 실험은 합성된 폼을 2 cm×2 cm×2 cm 크기로 자른 다음 무게를 측정하고 상온에서 친유성 유체(벵커 C유 + 등유)에 일정 시간 간격으로 함침시킨 뒤 꺼내어 시간에 따른 무게변화를 측정하였다.

$$\text{Oil adsorption (\%)} = \frac{\text{흡유후의 질량(g)} - \text{초기 foam의 질량(g)}}{\text{초기 foam의 질량(g)}} \times 100 \quad (1)$$

2.4. 접촉각에 의한 hydrophobicity의 측정

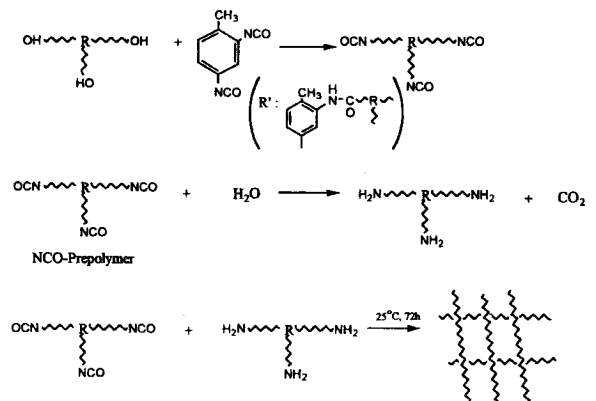
폼 자체는 표면이 불균일하여 접촉각을 직접 측정 (Atago contact angle meter)할 수 없으므로 본 연구에서는 폼 제조시 사용한 시약 (GP계열 polyether polyol 당량 : TDI-80 당량 = 1:2)으로 각 분자량에 따른 NCO-prepolymer를 제조한 다음, 상대습도 50%, 25 °C에서 72시간 동안 공기중에서 습기경화시켜 PU film을 제조, H<sub>2</sub>O와의 접촉각으로부터 상대적인 소수성을 측정하였다(Scheme 3).

2.5. 표면강도의 측정

표면강도 측정을 위한 sample은 발포된 폼의 최상단부에서 취하였으며 (면적: 38.48 cm<sup>2</sup>, 높이: 3 cm), 수평인 절단면에 대하여 수직으로 sponge rubber gauge (PTC, Model 302SL)을 이용, 표면강도를 측정하였다. 분자량별로 5개의 sample에 대하여 표면강도를 측정하여 평균을 취하였다.

2.6. 셀 크기의 측정 및 친유성 유체의 점도 측정

셀 크기는 광학현미경과 Image analyzer (Olympus BX40, zoom 300 Image processor)로 측정하였으며, 친유성 유체의 점도는 Brookfield



Scheme 3. Mechanism of moisture cured polyurethane.

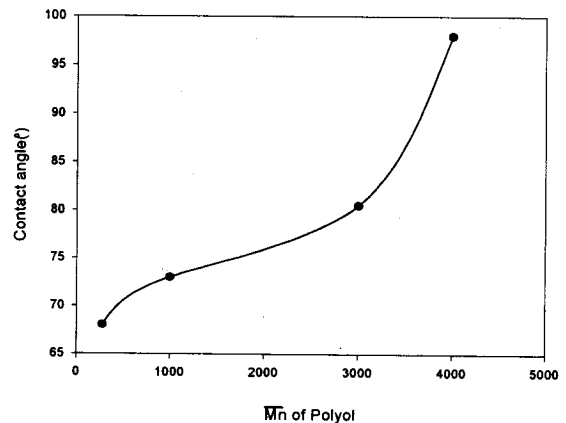


Figure 1. Contact angle of moisture-cured PU film with water as a function of  $\overline{Mn}$  of polyol(25 °C).

DV-Π<sup>+</sup> Viscometer로 측정하였다(온도 : 25 °C, Speed : 60 rpm, Spindle No : 1).

3. 결과 및 고찰

3.1. Hydrophobicity 시험

Figure 1은 각기 다른 분자량의 폴리올로 제조된 PU film과 물과의 접촉각을 측정한 결과이다. 본 실험에서 나타난 결과에 의하면 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 접촉각이 증가, 즉 소수성이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 aliphatic (-CH<sub>2</sub>-) group의 증가로 인한 소수성의 증가에 기인하는 것으로 판단된다[3].

3.2. 교반속도에 따른 셀 크기의 변화

본 실험에서는 폼 제조시 교반속도가 셀 크기에 미치는 영향을 살펴보았다. Figure 2와 Figure 3에서 나타난 바와 같이 교반속도가 증가함에 따라 셀 크기가 감소하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 셀의 충수는 용해되어 있는 gas의 함량과 교반시 침투되는 공기의 량에 의해 결정된다. Clark과 Blackmann의 실험결과에 의하면 분산계내에서 셀 수가 증가할수록 셀 크기는 감소한다[4]. Figure 2와 Figure 3은 이러한 사실을 확인시켜 주는 것으로 교반 속도가 증가함에 따라 생성되는 기핵의 수와 유입되는 공기의 량이 증가하여 셀 수가 증가하고 셀 크기가 감소함을 알 수가 있다.

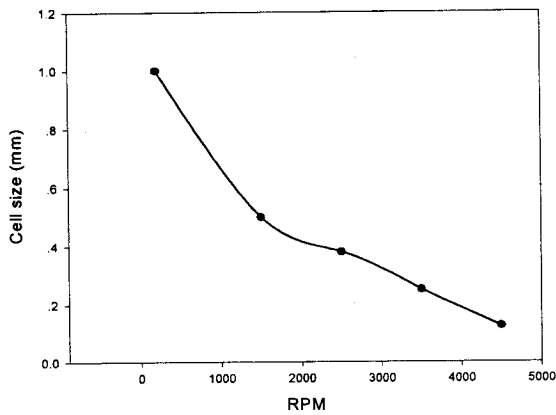


Figure 2. Cell size of PU foam as a function of rpm.

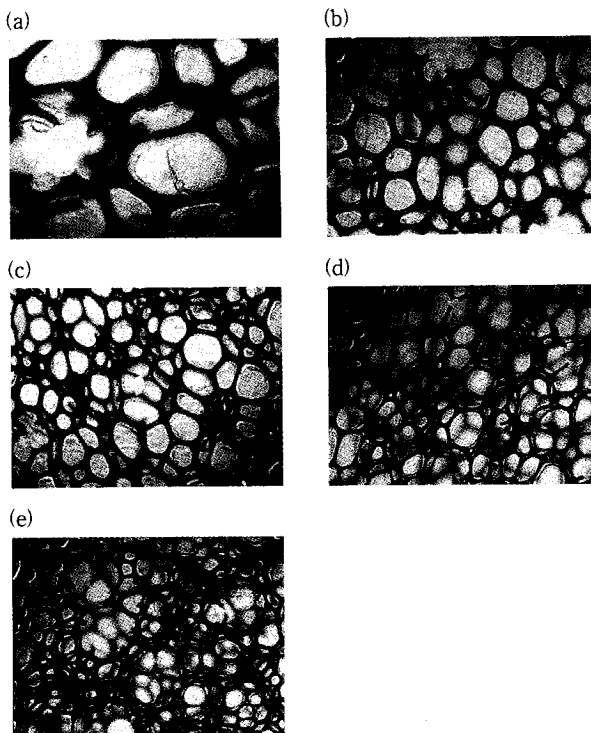


Figure 3. Effect of rpm on the cell size of PU foam: (a) 200 rpm, (b) 500 rpm, (c) 1000 rpm, (d) 2500 rpm, (e) 4500 rpm (Olympus microscop,  $\times 40$ ).

3.3. Polyol의 분자량에 따른 흡유량의 비교

Figure 4는 폴리올의 분자량에 따른 폼의 흡유량을 나타낸 것으로 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 흡유량은 증가함을 알 수 있다. 이로부터 흡유능은 폴리우레탄내의 친수성 group인 우레탄결합 (-NH-CO-O-)과 폴리올 내부의 ether결합 (-O-)보다 폴리올 내부의 aliphatic 그룹 (-CH<sub>2</sub>-)에 의한 소수성 영향이 지배적인 것으로 판단된다. 이는 hydrophobicity 실험에서의 결과와 같은 경향을 나타내는 것이다. 이러한 폼의 흡유능을 결정하는 인자는 초기 흡착속도, 즉 젖음현상이 얼마나 빨리 일어나느냐 하는 것으로 폴리올의 분자량에 따른 초기흡착속도의 뚜렷한 차이를 Figure 5에서 볼 수 있다. 이러한 성향은 PU 폼의 소수성을 결정하는데 주요한 역할을 하는 폴리올의 aliphatic group (-CH<sub>2</sub>-)이 분자량 증가에 따라 증가

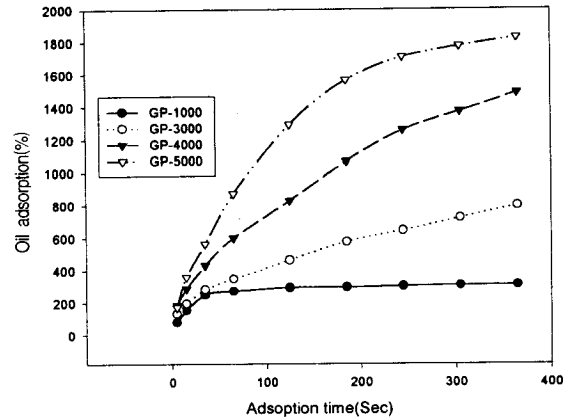


Figure 4. Effect of  $\overline{Mn}$  of polyol on oil adsorption of PU foam (1500 rpm, 3.0 cps).

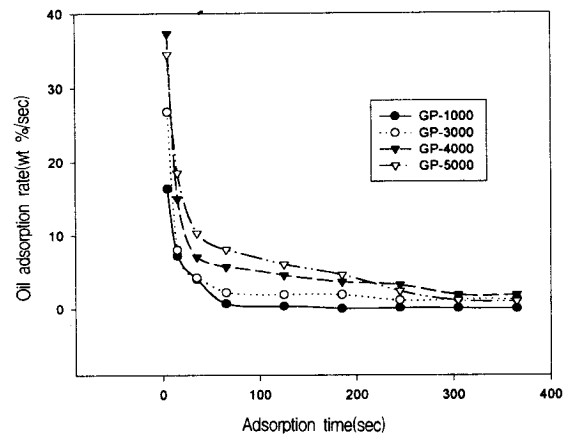


Figure 5. Effect of  $\overline{Mn}$  of polyol on the oil adsorption-rate of PU foam.

하는데 그 이유를 찾을 수 있으며 이러한 친유성 유체와 PU 폼과의 초기 흡착정도가 Figure 4에서와 같이 최종 흡유능의 차이로 나타남을 알 수 있다.

3.4. 교반속도에 따른 흡유량의 비교

Figure 6은 친유성 유체 (벙커C유, 점도 3.0 cps)에 대한 흡유능을 교반속도 즉, 셀 크기에 따라 나타낸 것이다. 전반적으로 2500 rpm까지는 교반속도가 증가함에 따라 흡유량이 감소하고 2500 rpm 이상에서는 다시 흡유량이 증가하는 U자형 개형을 나타내고 있다. 이러한 흡유 경향을 폴리올 분자량중 최대의 흡유능을 나타내고 있는 GP-5000을 예로 보면, 초기 200 rpm영역에서 높은 흡유능을 나타내고 있는데 이는 낮은 교반속도에서 형성된 상대적으로 큰 셀 크기에 의한 것으로 볼 수 있다. 즉, 셀 크기(셀 직경)의 증가는 우선적으로 친유성 유체와 접촉 가능한 셀 표면적을 증가시키고 초기 젖음 속도를 증가시킨다. 아울러 이러한 셀 크기에 있어서의 증가는 단위체적당의 셀 수를 감소시킴으로써 폼내부로의 친유성 유체 이동을 용이하게 하여 전체적인 흡유속도와 흡유능을 향상시키게 된다.

또한, GP-5000의 경우와는 달리 GP-3000과 GP-4000은 200 rpm 영역에서 낮은 흡유능을 나타내고 있는데 이는 친유성 유체와 PU 수지간의 친화력이 친유성 유체 자체의 하중을 견디지 못하고 발수 되는 과정에서 나타나는 현상이다. 소수성이 가장 큰 GP-5000의

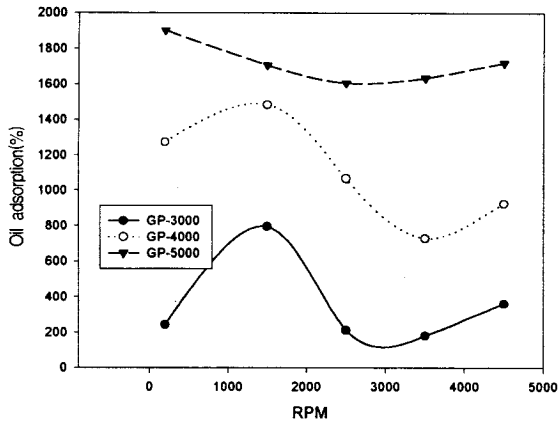


Figure 6. Effect of rpm on oil adsorption of PU foam (Viscosity : 3.0 cps , Time ; 365's).

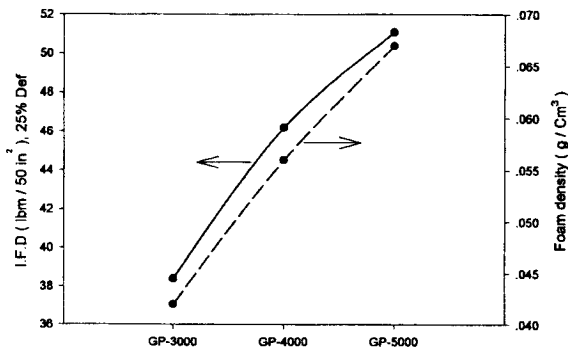


Figure 7. Surface hardness, and form density of PU foam depending on Mw. of polyol (1500 RPM).

경우 다른 두 분자량의 폴리올에 비해 발수량이 상당히 적은 것을 관찰할 수 있었다.

교반속도 2500 rpm 이상에서의 흡유량 증가 경향은 교반속도 증가에 따른 셀 크기 감소로 인하여 초기 젖음 현상보다는 모세관력에 의한 흡유가 지배적인데 기인하는 것이라 판단된다[5].

$$h = \frac{\gamma \cdot 2 \cos \theta}{r \Delta \rho g} \quad (2)$$

(h : rising height of liquid,  $\gamma$  : surface tension of liquid, r : radius of capillary,  $\Delta \rho$  : density of liquid-density of vapour)

### 3.5. 표면강도

Figure 7은 polyol분자량에 따른 PU 폼의 표면 강도와 밀도변화를 나타내는 그림이다. 일반적으로 분자량이 증가함에 따라 표면 강도와 밀도가 높아지게 됨을 알 수 있는데 이러한 점은 각 폴리올 자체 점도에 기인하는 것임을 알 수가 있다(Table 2). 폴리올 분자량 증가에 따른 점도의 상승은 반응중에 생성되는 기체의 유동성을 떨어뜨리고 최종적인 경화 과정을 거쳐 생성된 폼의 밀도를 증가시키게 된다. 다음의 식은 용액의 점도가 증가함에 따라 기체의 확산이 어렵게 되는 것을 보여주는 식이다[6]

$$D = \frac{RT}{6\pi r N \eta} \quad (3)$$

(D : diffusion coefficient, r : radius of molecular, N : Avogadro constant,  $\eta$  : viscosity of s-solvent)

Table 1. Formation of the Polyurethane Foam

Component		pphp *
Polyol	GP series	100
Surfactant	L-580	1.0
Amine catalyst	A-1	0.15
Water	H <sub>2</sub> O	4.0
Tin catalyst	T-9	0.25
Isocyanate	TDI-80	※ (Index 100)

\* part per hundred polyol

$$\begin{aligned} \text{※ Amount of isocyanate} &= \left( \frac{\text{Isocyanate}}{100} \right) \times \text{Isocyanate equivalent} \\ &\times \left( \frac{100}{\text{polyol equivalent}} + \frac{\text{H}_2\text{O part}}{\text{H}_2\text{O equivalent}} \right) \\ \text{Isocyanate equivalent} &: \frac{4200}{\text{NCO}\%}, \quad \text{Polyol equivalent} : \frac{56100}{\text{OH-V}} \end{aligned}$$

Table 2. Viscosity of Polyol (unit : cps)

Polyol	온도			OH value (mg KOH/g)
	10°C	30°C	50°C	
GP-1000	535	158	59	158~178
GP-3000	1400	340	153	54~58
GP-4000	1550	470	272	40~44
GP-5000	2758	730	276	31~35

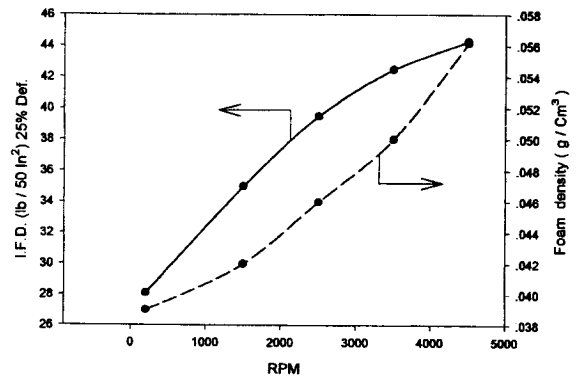


Figure 8. Surface hardness and foam density of PU foam with different RPM (GP-3000).

또한 일반적으로 폼의 밀도가 증가함에 따라 표면강도는 증가한다는 것이 알려져 있다[7,8]. Figure 8은 교반속도의 변화, 즉 셀 크기 변화에 따른 표면 강도와 밀도변화를 나타낸 것으로 교반속도가 증가함에 따라 밀도와 표면강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 교반속도 증가에 따른 밀도증가는 다음의 수식을 통하여 확인할 수가 있으며, 교반속도가 증가함에 따라 직경 d가 감소함은 앞서 Figure 2를 통하여 알 수가 있었다[9].

$$\rho = \frac{\pi \delta \rho_p}{d} \quad (4)$$

(d : cell diameter,  $\delta$  : wall thickness of foam,  $\rho_p$  : true density of polymer phase,  $\rho$  : true density of foam)

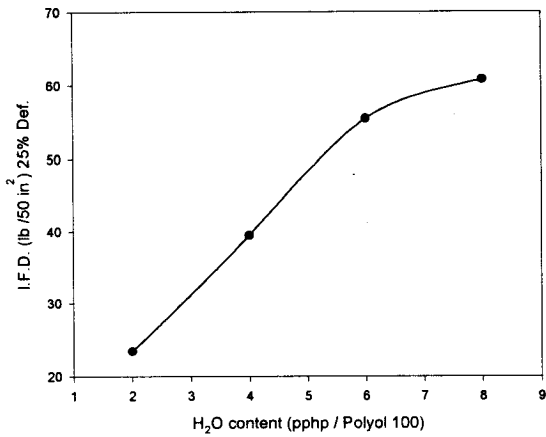


Figure 9. Effect of water content on the surface hardness of PU foam (GP-3000, 2500rpm).

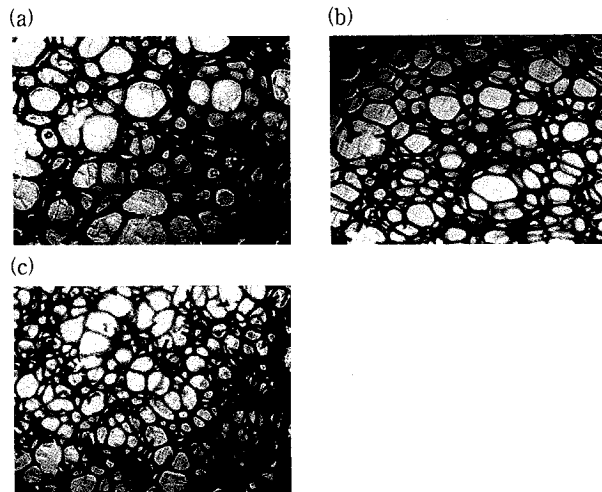


Figure 10. Effect of silicone content on the cell size of PU foam; (a) 1 pphp., (b) 4 pphp., (c) 8 pphp. (Olympus microscope, × 40).

Figure 9는 첨가된 수분의 함량에 따른 표면강도의 변화를 나타낸 것으로 수분의 함량이 증가할수록 폼의 표면강도가 증가한다는 것을 알 수가 있다. 이는 수분의 함량이 증가함에 따라 우레탄 폼내부에서 hard segment 역할을 하는 유레아 그룹 (-NH-CO-NH-)이 많이 생성되기 때문이라 여겨진다[10,11].

3.6. Silicone 함량에 따른 셀 크기 조절과 흡유성의 변화

본 실험에서는 silicone surfactant의 함량에 따른 셀 크기의 조절과 흡유성의 변화를 측정하였다. 일반적으로 특정한 silicone surfactant를 선택함으로써 폼의 안정성, 셀 크기, 셀 크기 분포를 조절할 수가 있다고 알려져 있다[12-15].

Figure 10은 silicone surfactant의 함량에 따른 셀 크기의 감소를 나타낸 사진으로 silicone의 함량이 증가함에 따라 유체의 표면장력을 감소시켜 기포의 생성을 용이하게 하고 기포들을 안정화시키는 능력이 커짐은 물론, 기포들간의 합일을 방해되어 셀 크기의 증대가 억제된다. 하지만 Figure 11에서와 같이 silicone surfactant를 이용하여 셀 크기를 감소시킨 폼의 경우 흡유성이 앞에서의 실험결과와는 달리 셀 크기가 감소함에 따라 흡유능이 증가하는 것이 아니라 전체적으로 흡유능이 떨어지고 있음을 알 수가 있다. 이는 폼제

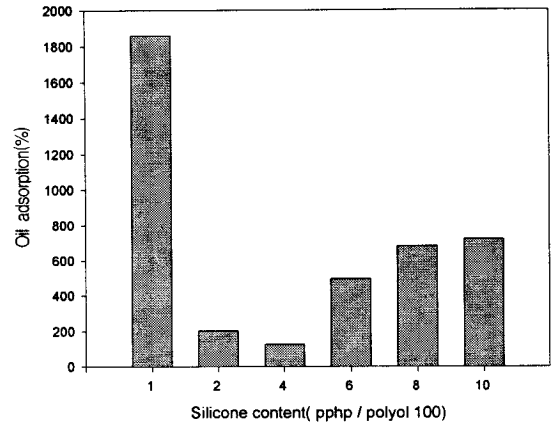


Figure 11. Effect of silicone content on the adsorption of PU foam (Fluid viscosity : 3.0 cps).

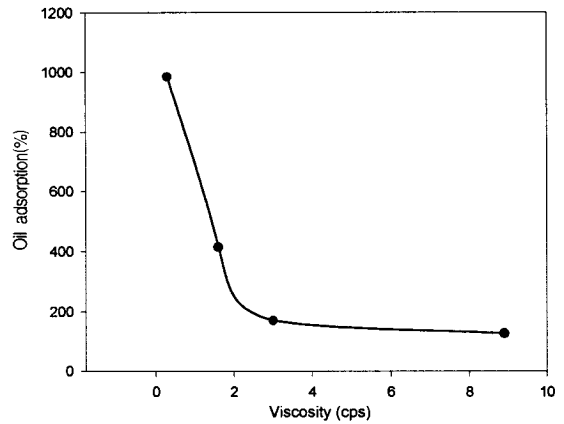


Figure 12. Effect of fluid viscosity on the adsorption of PU foam (GP-5000, 4500 rpm).

조에 사용한 silicone surfactant는 소수성만을 가진 일반적인 silicone oil의 형태가 아닌 silicone 주쇄에 ethylene oxide와 propylene oxide를 일정 중합도의 가지로 갖는 silicone으로(Scheme 1).

Silicone 주쇄의 소수성 부분과 가지의 친수성 부분을 함께 가지는 유화제임에 기인한 것이다. 이 유화제는 폼제조시 수지화 반응에 참여하지 않는 일종의 첨가제로 반응후 제조된 폼내부에 그대로 존재하게 된다. 이러한 시료내부의 유화제는 흡수되는 친유성 유체의 소수성을 감소시키게 되어 유체와 수지와의 친화력을 감소시키는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 결과적으로 초기 젖음의 감소와 아울러 유체와의 친화력을 떨어뜨려 평형흡유능의 감소를 보이게 된다.

3.7. 점도에 따른 흡유성

Figure 12는 흡수되는 유체의 점도에 따른 흡유량을 조사한 것으로 일반적으로 점도가 상승함에 따라 흡유량이 감소하고 있는데, 이는 아래식에서 보는 바와 같이 모세관내의 부피이동속도가 유체의 점도에 반비례하는데 기인한 것으로 해석할 수 있다[16].

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l} \tag{5}$$

(r : radius of the tube, η : viscosity of the fluid, l : distance of fluid movement in the tube in time t, P : pressure drop across the distance l)

4. 결 론

다양한 분자량의 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 폼을 제조하고, 이들의 흡유성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1) 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 폼의 소수성이 증가하여 친유성 유체에 대한 흡유능 증가를 보였으며, 본 실험에서 사용한 벙커 C유에 대하여는 흡유능이 최대 20배를 상회하였다. 또한 본 실험에서 제조한 폼은 물에 대한 친화력이 거의 없어 친유성 유체에 대한 선택적 흡수가 가능한 것으로 나타났다.

2) 교반속도가 증가할수록 셀 크기가 감소하여 흡유능에서의 증가를 나타내었다. 또한 원료 폴리올의 분자량에 의한 소수성 성질의 정도와 초기 흡착속도가 흡유능을 좌우하는 주요한 인자임을 확인하였다.

3) 폼의 표면강도는 일반적으로 분자량이 증가함에 따라 증가하였는데 이는 분자량 증가에 따른 점도증가가 폼생성시 기체의 유동성을 제한하여 생성된 폼의 밀도를 증가시킨데 따른 것으로 판단된다.

4) Silicone surfactant를 이용한 셀 크기 조절은 오히려 흡유능을 감소시키는 것으로 나타났는데 이는 silicone surfactant가 수지화 반응에 참여하지 않고 폼내부에 존재함으로써 폼의 소수성을 감소시키는데 기인하는 것으로 판단된다. 또한 고점도의 친유성 유체가 흡수될 경우 폼은 표면의 흡착이 주를 이루어 흡유능은 감소함을 알 수가 있었다.

감 사

본 연구는 '97년도 교육부 학술진흥재단의 연구비지원에 의해 연구되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Charles, U.S. Patent 5, 407, 575(1995).
2. I. B.Thomas, U.S. Patent 5, 391, 415(1995).
3. F. Enkiri, C. Hulen, and J. Legault-Demare, *Appl. Microbiol*, **44**, 539(1995).
4. N. O. Clark and M. Blackman, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 1 (1948).
5. D. J. Shaw, "Introduction to colloid and surface chemistry", 4th Ed, p.70 ed by Butterworth-Heinemann, London, England (1992).
6. G. M. Brrow, "Physical Chemistry", 5th Ed, p. 802, McGraw-Hill, New York (1988).
7. 한국폴리올 주식회사, "Polyurethane Foam", p. 59 (1996).
8. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", p. 80, ed. by R. Genge, etherlands (1987).
9. D. Klempher and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", ed by PTI, p. 26, Detroit, Michigan (1995).
10. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", p. 81, ed. by R. Genge, Netherlands (1987).
11. D. Klempher and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", ed by PTI, p. 62, Detroit, Michigan (1995).
12. B. Kanner and B. Prokai, *Advances in Urethane Science and Technology* **2**, 221(1973).
13. G. Rossmly, W. Lidy, and H. Shator, *J. Cell. Plast.*, **13**, 276 (1977).
14. H. J. Kollmeier, G. Burkhart, and J. Kleitsch, *J. Cell. Plast.*, **20**, 410(1984).
15. G. Burkhart, H. J. Kollmeier, and H. H. Schlosen, *J. Cell. Plast.*, **20**, 37(1984).
16. D. Myers, "Surface, Interface and Colloids : Principles and applications", pp. 103-104 VCH, New York (1991).