



폴리올 구조에 따른 폴리우레탄 폼의 상온과 초저온에서의 물성변화

*김상범 · 김창범

경기대학교 화학공학과

(2010년 5월 11일 접수, 2010년 6월 18일 수정, 2010년 6월 18일 채택)

Effect of Polyol Structure on the Physical Properties of Polyurethane Foam in Room and Cryogenic Temperature

*Sang bum Kim · Chang bum Kim

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

(Received 11. May. 2010, Revised 18. June. 2010, Accepted 18. June. 2010)

요 약

본 연구는 LNG저장탱크용 단열재와 같이 상온과 초저온에서 모두 우수한 물성을 나타내는 폴리우레탄 단열재를 합성하기 위해 폴리올의 구조에 따른 폴리우레탄 폼의 상온과 초저온에서의 물성변화를 고찰하였다. 폴리올의 작용기를 변화시키면서 폴리우레탄 폼을 합성하여 상온(25℃)과 초저온(-190℃)에서 압축강도와 인장강도, 인장모듈러스 및 선팽창계수를 측정하였다. 폴리우레탄 폼의 기계적 물성은 초저온 챔버가 장착된 UTM과 DSC를 사용하여 측정하였다. 폴리올의 작용기가 증가할수록 상온 및 초저온에서의 압축강도는 증가하였고, 인장강도는 작용기4를 기점으로 감소함을 보였다.

압축강도는 작용기수에 관계없이 상온보다 초저온에서 높은 값을 보였으나 인장강도는 작용기가 4보다 커지게 되면 초저온에서보다는 상온에서 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract - An objective of this study is to develop a polyurethane foam(PUF) maintaining its mechanical strength at room temperature as well as at extremely low temperature. The effect of temperature on the physical properties of PUF with the increase in polyol functionality was investigated. At room and cryogenic temperature, compressive strengths of the PUFs increased up to 70% and 30% with an increase in polyol functionality, respectively. At room temperature tensile strength of PUFs tends to increase as functionality of polyol increases, however, the strength at -190℃ shows different tendency. Compressive strength of PUF is higher in cryogenic temperature than in room temperature. However, as the number of polyol functionality become more than 4, tensile strength of PUF is lower in cryogenic temperature than in room temperature.

Key words : polyurethane foam, cryogenic, methanical strength

1. 서 론

1849년 독일의 Wurtzdjk Hoffman이 최초로 하이 드록실기 화합물과 이소시아네이트와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다.[1] 폴

리우레탄 폼(polyurethane foam)은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리올(polyol), 발포제, 그리고 각종 첨가제로부터 제조된다. 폴리우레탄 폼은 디이소시아네이트와 폴리올의 중합단계에서 생성되는 반응열을 이용하여 물리적 발포제를 기화시키거나 디이소시아네이트와 화학적 발포제와의 반응에 의해 생성된 기포들이 성장, 안정화, 그리고 경화에 의한 고화과정을 거치면서 생성되어진다[1] 오늘날 폴리

*주저자:ksb@kgu.ac.kr

우레탄은 뛰어난 물성으로 인하여 의류, 신발, 소파, 침대, 자동차 시트 등과 같은 연질 쿠션재와, 냉장고, 냉동 콘테이너, 이중단열 보온관, LNG 저장 탱크용 단열재 등과 같은 경질 단열재용으로 이용되고 있으며, 그외에 바닥재, 욕상트랙 packing재, sealant 등과 같은 탄성체와 접착제, 코팅제 등으로 사용되고 있다.[2]

경질 우레탄 폼은 다른 합성수지에 비해 뛰어난 단열성과 가공성을 가진다. 또한 열전도도가 우수하여 제품 성형시 단열재의 두께를 줄일 수 있어 제품의 가격 및 중량을 감소시킬수 있다.[1,3,4]

앞서 말한바와 같이 폴리우레탄은 뛰어난 단열효과로 인하여 초저온 상태의 LNG저장 탱크용 단열재로 많이 사용되고 있다. 그러나 기존에 사용하던 폴리우레탄 제조과정 중 발포제로 사용되는 CFC-11 또는 HCFC-141b 는 오존층을 파괴하고 지구 온난화를 유발하는 물질로서 규제되고 있다. 따라서 기존 발포제가 아닌 오존파괴능이 없는 히드로플루오르카본(HFC)을 사용하여 폴리우레탄을 제조하고 있는데 기존 발포제를 사용하는것 보다 단열성과 기계적 물성이 감소하는등 많은 문제점들을 내포하고 있다.[5] 폴리올은 분자구조, 분자량, 작용기(functionality) 그리고 수산가(OHV)에 따라 다양한 종류가 사용되고 있으며 폴리우레탄의 물성에 있어서 직접적인 영향을 미친다.[6]

일반적으로 사용되는 폴리올의 수산가와 작용기가 증가하게 되면 폴리올과 이소시아네이트의 반응에서 가교도를 증가 시키고 이러한 가교도의 증가는 합성된 PUF의 밀도와 압축강도를 증가시키는 역할을 한다.[1] 그러나 지나친 가교도는 PUF의 연성을 저하시키기 때문에 폼의 연성 특성이 큰 영향을 미치는 굽힘강도의 경우 매우 높은 OH-value와 작용기를

갖는 폴리올을 사용할 경우 합성된 PUF가 오히려 낮은 강도를 나타내기도 한다.[1] 또한 분자량이 큰 폴리올을 사용하게 되면 유연성이 증가하게 되어 PUF의 압축강도가 감소하게 된다. 폴리올의 분자구조에 따라서도 기계적 물성이 변화하게 되는데 방향족 폴리에스테르 폴리올을 사용할 경우 지방족 폴리에스테르 폴리올을 사용하였을때 보다 상온에서 더 큰 기계적 물성을 나타낸다. 하지만 반대로 초저온에서는 지방족 폴리에스테르 폴리올을 사용하였을때 더 큰 기계적 물성을 나타낸다.[7]

앞서 말한바와 같이 폴리올의 분자구조, 작용기(functionality), OH-value, 분자량에 따라 합성된 PUF는 다양한 기계적물성과 특징들을 나타낸다. 또한 초저온에서는 상온과는 다른 다양한 기계적 물성을 나타내기도 한다.

본 연구는 앞에서 언급한 연구들에서 더 나아가 OH-value, 폴리올의 분자구조가 폴리우레탄 폼의 최종 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 폴리올의 종류를 달리하면서 반응속도를 측정하였고, 또한 폼을 제조 후 Universal Testing Machine (UTM), Differential Scanning Calolimeter(DSC)를 사용하여 상온 및 초저온 상태에서의 각각 기계적 물성을 비교함으로써, 상온과 더불어 초저온 상태에서도 더 우수한 폴리우레탄 폼의 제조 가능성을 알아보고자 하였다.

II. 실험

2.1 시약

폴리우레탄 합성시에 사용한 디이소시아네이트는 BASF사의 작용기가 2.9이고 이소시아네이트 함량이 31±0.5%인 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI)를 사용하였다. 폴리올은 작용기와 수산가가

Table 1. Reference data of raw materials.

Raw material	Functionality	Base	OHV	비고
Polyol	2	Phthalic anhydride	330	polyester polyol
	3	Glycerine	400	polyether polyol
	4	Pentaerythritol	400	polyether polyol
	4.5	Sucrose+Glycerine	500	polyether polyol
	5.2	Sucrose+Glycerine	448	polyether polyol
	6	Sorbitol	480	polyether polyol
Surfactant	Silicon copolymer			
Catalyst	Dimethylcyclohexyl amine			
MDI	NCO% = 31 ± 0.5%			
Blowing Agent	HFC-365mfc/22Tea			
	Distilled water			

Table 2. Formulation of PUF.

Polyol	Pol-2	Pol-3	Pol-4	Pol-4.5	Pol-5	Pol-6
	100g	100g	100g	100g	100g	100g
Surfactant	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g	1.5g
Catalyst	0.7g	0.7g	0.7g	0.7g	0.7g	0.7g
HFC-365mfc/227ea	11.5g	11.5g	11.5g	11.5g	11.5g	11.5g
water	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
MDI	79.8g	107.9g	107.9g	134.6g	120.65g	129.15g

각기 다른 폴리에스테르 폴리올과폴리에테르 폴리올을 사용하였고 계면활성제는 Goldschmidt사의 silicon copolymer를 사용하였으며 촉매로는 Air product사의 PC-8 (Trade Name) (Dimethylcyclohexyl amine)을 사용하였다. 발포제는 화학적 발포제인 물과 물리적 발포제인 HFC-365mfc/227ea을 사용하였다. 각 물질에 대한 상세한 정보를 Table 1에 나타내었다.

2.2 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 250mm × 250mm × 200mm 열린 몰드에 부어 폼을 합성하였다. 합성된 폼을 24시간 상온에서 경화시킨 후 컷팅 하여 물성을 측정하였다.

2.3 분 석

화학적 구조변화를 알아보기 위해 Jascow사의 적외선 분광계(FI/IR-430)을 사용하였고 가교도를 측정하기 위해 TA instruments사의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 2010을 사용하여 Tg를 측정하였다. 인장강도와 압축강도는 (주)경성시험기사의 Universal Testing Machine (UTM)을 사용하여 측정하였다. 인장강도는 ISO 1926방법으로 측정하였고 압축강도는 ASTM D 1621방법으로 측정하였으며 ASTM D 906에 의거하여 5개의 시편을 측정하여 평균값을 구하였다. 초저온에서의 측정은 저온 용기에 시편을 넣고 액체질소를 부어 2시간 동안 방치 후 측정하였다. 또한 ANACON사의 TCA POINT 2를 사용하여 열전도도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 상온에서 폴리올의 작용기에 따른 폴리우레탄 폼의 물성변화

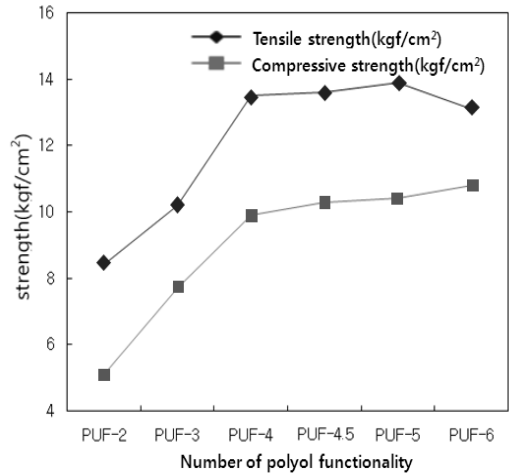


Fig. 1. Mechanical strength of PUF as increasing functionality of polyol.

표2의 배합비로 밀도가 105kgf/cm²±3인 PUF를 합성하여 폴리올의 작용기에 따른 폴리우레탄 폼의 압축강도와 인장강도 변화를 측정하였다. 작용기 수가 증가함에 따라 폴리우레탄 폼의 압축 및 인장강도가 증가함을 볼 수 있다. Fig. 1에 나타난바와 같이 작용기의 수가 2에서 6으로 증가함에 따라 압축강도와 인장강도 모두 증가하는 경향을 나타내었다.

이는 Fig. 2에서 보는바와 같이 작용기의 증가는 폼의 가교도 증가를 가져와 압축강도와 인장강도를 증가시키는 것임을 알 수 있다.

Fig. 2 폼의 가교도의 증가여부를 확인하기 위해 Tg(°C) 값을 확인한 결과 작용기가 증가 할수록 Tg(°C)도 증가하는 것을 볼 수 있었다.

3.2. 폴리올의 작용기에 따른 상온과 초저온에서 폴리우레탄 폼의 물성변화

상온과 초저온에서의 압축강도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 작용기가 증가할수록 폼의 가교도가 증가

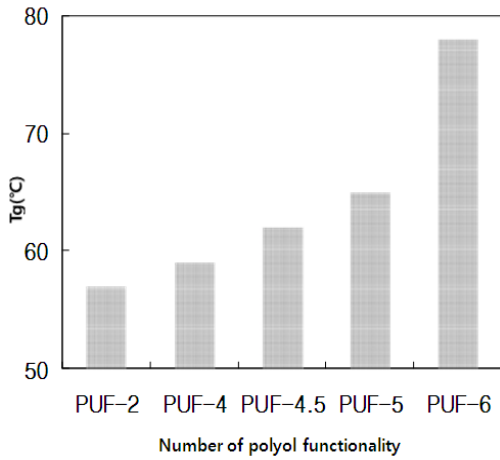


Fig. 2. Tg of PUF as increasing functionality of polyol.

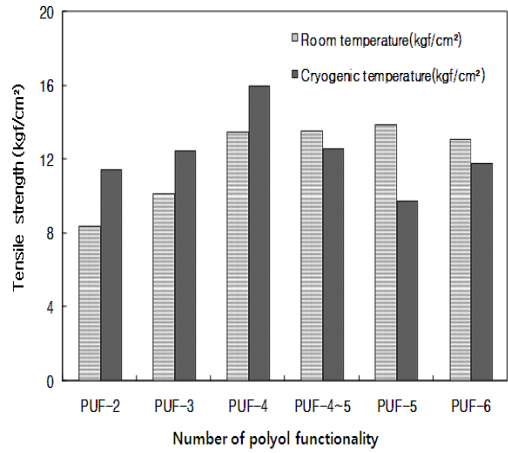


Fig. 4. Tensile strength of PUF in room and cryogenic temperature.

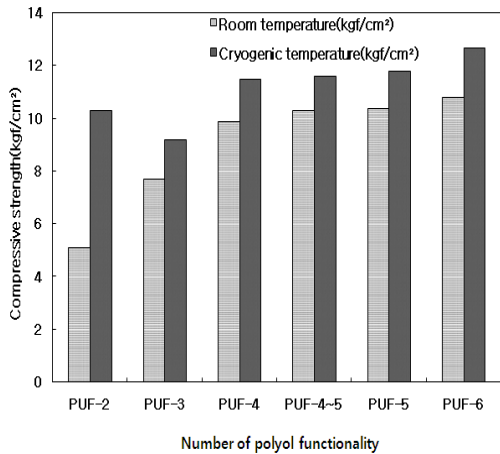


Fig. 3. Compressive strength of PUF as increasing polyol functionality.

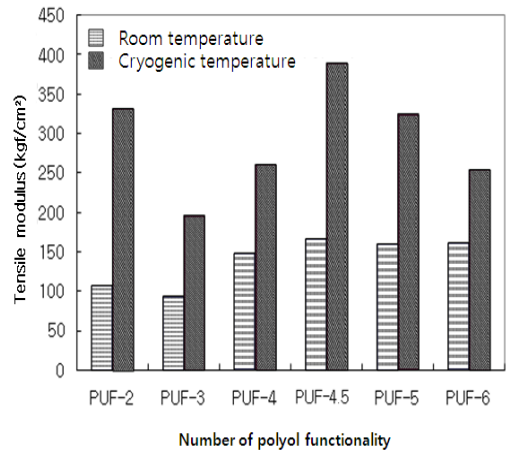


Fig. 5. Tensile modulus of PUF in room and cryogenic temperature.

하여 압축강도도 증가함을 알 수 있었고, 상온보다는 전반적으로 초저온에서의 압축강도가 높음을 알 수 있다.

이것은 온도가 낮아짐에 따라 우레탄 결합이 더욱 단단해져 초저온에서 조금 더 높은 압축강도를 나타냈을 것으로 사료된다. 상온과 초저온에서의 압축강도와는 다르게 인장강도는 다른 경향을 보였다. Fig. 4에서 상온에서의 인장강도는 작용기가 증가함에 따라 압축강도와 유사하게 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 초저온에서의 인장강도는 작용기 수 4를 기준으로 작용기의 수가 4보다 적을 때는 작용기의

수가 증가할수록 인장강도 역시 증가함을 보였으나 작용기 수가 4보다 클 때는 작용기 수가 증가할수록 인장강도가 작아지는 경향을 보였다. 이는 초저온에서는 분자 상호간의 움직임이 감소하여 고분자가 brittle해짐에 따라 탄성이 감소하게 된다. 특히 작용기 수가 4이상 일 때에는 가교도의 증가로 인해 사슬이 더욱 더 딱딱해지기 때문에 인장강도가 감소하게 된다. Fig. 5에서는 작용기수에 따른 상온과 초저온에서의 모듈러스 변화를 나타내었다. 작용기수가 2에서 3으로 변화 할 때 모듈러스는 감소하는데 이는 작용기가 2인 폴리올은 phthalic anhydride base인 ar-

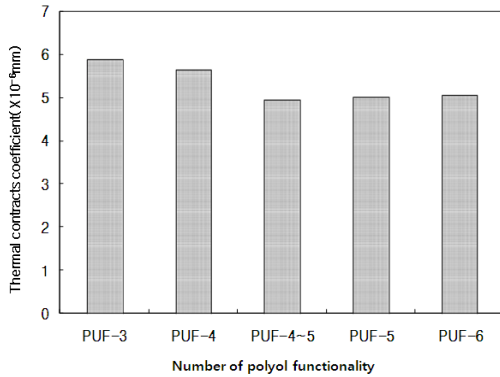


Fig. 6. Thermal contraction coefficient of PUF as increasing polyol functionality.

omeric polyol이기에 폴의 유연성리올적어서 신울리올다른 폴리올에 비li떨어ca때문이다. 작용기가 4보다 클 경우에는 작용기수가 작용할수록 초저온에서의 모듈러스가 급격히 작용함을 볼 수 있다. 상온에서 모듈러스가 작용Oi것은 분자간의 상호 결합력이 증가하여 분자사슬 움직임이 감소하였기 때문이며 초저온에서 모듈러스가 급격히 증가한것은 가교도 증가와 더불어 분자 상호간의 움직임이 감소하였기 때문이다.

모듈러스 결과는 Fig. 6.의 선펡창계수 측정으로 확인할 수 있었다. Fig. 6.에서 보는바와 같이 작용기수가 3에서 4, 4.5, 5, 6으로 증가 할수록 선펡창계수 값은 각각 5.9×10^{-6} , 5.65×10^{-6} , 4.95×10^{-6} , 5.06×10^{-6} , 5.02×10^{-6} 으로 작용기4보다 클 때는 선펡창계수가 작고 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

선펡창계수가 작다는 것은 그만큼 딱딱(rigid)하여 변형이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 작용기가 클 때 분자간의 상호움직임이 너무 제한적이고 폼이 rigid하여 상온에서 초저온으로 갈 때 작용기가 많은 것이 인장강도 측면에서는 방해요소가 된다고 볼 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 폴리올의 작용기 수가 상온과 초저

온에서 폴리우레탄폼에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

폴리올의 작용기가 증가할수록 상온과 초저온에서의 압축강도는 폴리올의 작용기가 증가할수록 상온과 초저온에서의 압축강도는 증가하였다. 인장강도는 작용기 수가 증가할수록 상온에서는 증가하였으나 초저온에서는 작용기 수 4를 기준으로 작용기 수가 4보다 클 경우에는 인장강도가 감소함을 나타내었다.

이는 작용기가 클 때 분자간의 상호움직임이 너무 제한적이고 폼이 딱딱(rigid)하게 되어 초저온에서는 작용기가 많은 것이 인장강도 측면에서는 방해요소가 됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 경기대학교의 2007년도 교내 연구비 지원에 의해 진행되었습니다.

참고문헌

- [1] Wood G., "The ICI polyurethane book" 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(1990)
- [2] 김상범의 "폴리올과 발포제에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 물성변화" *KIGAS*, 6(1), 98-103, (2002)
- [3] 김왕, "Rigid polyurethane Foam의 밀도와 물성에 관한 연구" 연세대학교 석사학위논문(1997)
- [4] 이승훈, "내가수분해성 Polyester Polyol을 이용한 Polyurethane 발포탄성체의 제조와 그 특성" 단국대학교 석사학위 논문(1999)
- [5] 임재인, "초저온 파이프 보냉용 폴리우레탄 폼 및 그것을 이용한 단열재" 10-0585531, (2006)
- [6] Oretel G. "Polyurethane handbook" 2nd ed., Hanser Publisher New York (1993)
- [7] 김상범, 강성구, 조일성 "폴리올의 구조와 NCO Index에 따른 우레탄 접착제의 상온과 초저온에서의 물성변화", *KIGAS*, 12(3), 38-42, (2008)