



NCO index에 따른 폴리우레탄 폼의 노화 물성변화 연구

김광인 · [†]김상범

경기대학교 화학공학과

(2012년 12월 7일 투고, 2012년 12월 28일 수정, 2012년 12월 28일 채택)

Study on the Change of Physical Properties in Polyurethane Foam by NCO index at the Aging Condition

Kwangin Kim · [†]Sangbum Kim

**Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea*

(Received December 7, 2012; Revised December 28, 2012; Accepted December 28, 2012)

요약

LNG저장탱크의 보냉제로 사용되는 폴리우레탄 폼의 NCO index에 대한 영향을 알아보기 위해 대체발포제인 HFC-365mfc를 사용하여 NCO index와 촉매를 변화시키면서 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 폴리우레탄 폼의 물성변화를 고찰하기 위해 만능시험기, 시차주사열량계, 주사전자현미경, 적외선 분광기를 이용하였다. 촉매의 종류를 PC-8과 33LV, TMR-2로 변화시키고 양을 변화시킨 결과 촉매의 종류에 따라 압축강도의 차이가 발생하였으나 밀도에는 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 또한 촉매의 첨가량이 증가할수록 압축강도도 증가하는 경향을 나타내었다. 겔화촉매인 PC-8과 33LV를 사용한 폼을 노화시킨 결과 NCO index가 증가하면 유리전이온도와 압축강도가 증가하였으나 삼량화 촉매인(TMR-2)를 사용한 폼을 노화시킨 결과 노화전후의 물성차이가 발생하지 않았으며 이는 초기 반응시 삼량화 여부에 기인함을 FT-IR을 사용하여 규명하였다.

Abstract - Polyurethane foams were synthesized with different contents and kinds of catalysts to know change of properties under various NCO index. UTM(universal testing machine), DSC(differential scanning calorimetry), SEM(scanning electron microscope) and FT-IR(Fourier transform spectroscopy) were used for studying the PUF's physical properties change. Compressive strength of PUF increased with increasing contents of catalyst.

Glass transition temperature(Tg) and compressive strength of PUF using PC-8 and 33LV catalyst, increased with increasing NCO index at the aging. According to the results of Infrared spectral analysis, reduction of NCO peak was found in gelling catalyst, because unreacted NCO reacted with polyurethane. Although Tg and compressive strength of PUF using TMR-2, unchanged with increasing NCO index at the aging, because trimerization of isocyanate.

Key words : polyurethane foam, NCO index, catalyst, property

1. 서론

1894년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기(hydroxyl group) 화합물과 이소시아네이트(isocyanate)와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진

폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다. 오늘날 폴리우레탄은 조선(ship-building), 건축, 자동차, 신발에 이르기까지 많은 산업에서 중요한 역할을 한다. 경질 폴리우레탄 폼은 가정용 냉장고에서 LNG선박 및 저장탱크용 단열재에 이르기까지 다양하게 이용되고 있는 효과적인 단열재이다. 편안하고 튼튼한 매트리스와 자동차, 가정용 의자는 연질 폴리우레탄 폼으로부터 제조 된다. 또한 신발

[†]Corresponding author:ksb@kyonggi.ac.kr

Copyright © 2012 by The Korean Institute of Gas

밀창, 스포츠 장비, 자동차 범퍼들은 폴리우레탄 엘라스토머의 형태로 만들어진다[1].

폴리우레탄은 하이드록실기를 가지는 폴리올(polyol)과 폴리이소시아네이트(polyisocyanate)와의 발열 반응으로 만들어 지게 되는데 현재 이 두 물질들은 대부분 석유화학물질로부터 유래된다. 하지만 석유자원의 고갈과 온실가스의 배출과 같은 문제로 인해, 많은 연구원들과 기업에서는 풍부하고 값싼 식물성 오일과 같은 재생자원을 이용한 연구가 진행되고 있다[2-7].

폴리우레탄계 단열재는 뛰어난 단열 성능 및 기계적 물성, 그리고 경제성 등의 장점으로 인하여 널리 사용되고 있다. 폴리우레탄 폼을 위시한 발포물의 뛰어난 단열성능은 고분자의 발포에 사용되는 chlorofluorocarbon (CFC) 등의 발포기체의 낮은 열전도도에 기인한다. CFC는 낮은 열전도도를 가지며 화학적으로 대단히 안정하여 고분자 등의 발포 이외에 세정제, 냉매 등에 널리 이용되어 왔으나 최근 CFC에 의한 오존층 파괴 문제로 인하여 선진국에서는 사용에 규제를 받고 있다. 전 세계적으로 CFC를 대체할 수 있는 대체 물질의 개발에 많은 노력을 기울여 왔고 그 결과, 현재 폴리우레탄 단열재용 CFC대체 발포제로서 가장 일반적으로 사용되고 있는 것이 HCFC-141b이다. 그러나 HCFC-141b도 한시적인 대체발포제로 2005년부터 사용이 규제되고 있는 물질이며 이미 선진국에서는 HCFC-141b이후의 발포제로서 hydrofluorocarbon(HFC)나 pentane계 발포제 또는 CO₂를 발포제로 사용하거나 검토하고 있다[8,9].

CFC대체 발포제를 이용한 폴리우레탄 폼 연구는 미국과 유럽지역에서 주로 연구되어지고 있다. 북미지역에서는 대체발포제로 불화탄화수소(HFC)류를 이용한 대체발포제 시스템 개발이 주로 진행중이며[10, 11], 유럽에서는 주로 펜탄류를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다[12-14]. 반면 국내의 폴리우레탄 폼 대체발포제에 대한 연구 및 개발 수준은 미미한 상태에 있다[15].

본 연구에서는 대체발포제를 이용한 적용 연구의 일환으로 LNG선박 및 저장탱크의 보냉재로 사용되는 폴리우레탄 폼 제조시 사용되는 대체발포제인 HFC-365mfc를 발포제로 사용하였을 경우 NCO index 변화와 촉매에 따른 기계적강도와 기공분포 및 노화 전·후의 물성변화를 고찰하였다.

II. 실험

2.1. 재료

폴리우레탄 합성에 사용한 이소시아네이트는 BASF사의 NCO%가 31±0.5%인 polymeric MDI이며 폴리

올은 KPX사의 작용기가 4~5이고 OH-value가 450인 폴리에테르 폴리올을 사용하였다. 계면활성제는 실리콘계 계면활성제로서 Goldschmidt사의 B-8404를 사용하였으며 발포제로는 HFC-365mfc를 사용하였다. 또한 촉매는 Air products사의 dimethylcyclohexylamine (PC-8), 33% triethylenediamine + 67% dipropylene glycol(33LV) 그리고 51.2% (hydroxy)trimethylammonium in dipropylene glycol(Dabco TMR-2)을 각각 사용하였다. 연구에 사용한 모든 재료들은 별도의 처리 없이 제공받은 그대로 사용하였다.

2.2. 폴리우레탄 폼 합성

MDI를 제외한 폴리올과 각종 첨가제를 넣은 B액을 볼밀에서 섞어 상온에서 24시간정도 보관하였다. 2L의 컵에 premixing한 B액을 투입한 후 이소시아네이트의 NCO index 100, 130, 150, 170으로 변화시켜 그 양을 계산하여 투여하였다. 고속 임펠러의 속도를 3000 rpm으로 하여 30초 동안 교반 후 cream time과 gel time을 측정하여 반응속도를 평가하였다. 반응속도 측정 시 cream time은 30초 혼합 후 발포중인 폼의 색깔이 한 가지 색깔로 균일하게 되는 시점으로 측정하였고, gel time은 발포중인 폼에서 실 같은 것이 따라서 나오는 시점을 gel time으로 하여 측정하였다.

B액 제조시 각종 첨가제의 양은 폴리올 100part를 기준으로 증류수를 0.5pph(part per hundred of polyol in weight), 계면활성제를 1.6pph투여하였으며, NCO index에 따른 영향만을 연구하기 위하여 발포제의 양을 조절하여 폼의 밀도를 93kg/m³ 정도로 통일하였으며, 촉매의 양과 증류를 달리하여 B액을 제조하였다.

폼을 제조한 뒤 70°C oven에 보관하여 24시간, 5일, 10일이 지난 후 폼의 각종 물성 test를 수행하였다.

2.3. 분석

합성된 폼의 압축강도는 Instron사의 Universal Testing Machine(UTM) Series VI 모델을 이용하여 측정하였으며, 열적 성질을 측정하기 위해 TA instruments사의 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 2010을 사용하여 T_g를 측정하였다. NCO 기의 잔류를 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectrophotometer(Jasco FT/IR-430)를 사용하여 관찰하였다. cell 구조를 확인하기 위하여 Jeol사의 모델 JSM-5200인 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)을 이용하여 발포제의 파단면을 관찰하였으며 선명한 이미지를 얻기 위하여 gold-coating을 하였다. 폼의 노화가속화는 ASTM D-2126의 방법으로 70°C oven에서 수행하였다.

Table 1. Formulation of various NCO index system

Polyol (PUF 4`5-450)	100 g
Flame retardant (TCPP)	14 pph
Distilled water	0.5 pph
Surfactant (B-8404)	1.6 pph
Catalyst (PC-8, 33LV, TMR-2)	0.6 pph
Blowing agent (HFC-365mfc)	9.8, 10.6, 11.8, 13 pph
NCO Index (P-MDI, M-20R)	100, 130, 150, 170

III. 결과 및 고찰

3.1. NCO index에 따른 reactivity, 압축강도, cell morphology

NCO index에 따른 물성 변화를 알아보기 위하여 촉매 PC-8, 33LV, TMR-2를 사용하여 index를 100, 130, 150, 170으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 그리고 동밀도에서 기계적 강도를 비교하기 위해 발포제(HFC365-mfc)의 양을 9.8, 10.6, 11.8, 13pph로 변화시켜 밀도를 유사하게 하여 실험하였다.

Table 2에서는 NCO index에 따른 반응속도와 압축 강도를 나타내었다. 반응속도 측정 결과, NCO index를 100, 130, 150, 170으로 증가시키에 따라 촉매의 종류에 관계없이 모두 gel time(G/T)이 늦어지는 것으로 관찰이 되었다. 이것은 B액의 양은 일정하나 이소시아네이트의 양이 증가하기 때문에 증가된 전체 양에 비하여 NCO index가 커짐에 따라 상대적인 촉매의 양이 0.26wt% ~ 0.19wt% 정도 감소하였기 때문이다.

NCO index 변화에 따른 압축강도를 측정한 결과를 Fig 1에 나타내었다. 그림에서 보면 촉매 PC-8과 33LV를 사용하여 발포한 발포체의 경우는 NCO index가 증가할수록 압축강도의 변화는 약간씩 증가하거나 감소하는 경향을 보였으나 그 증가나 감소의 크기는 적은 것으로 관찰이 되었다.

33LV와 PC-8의 촉매에서 NCO index가 증가할수록 압축강도가 증가하거나 감소하는 결과가 보여지는 이유는 NCO index가 증가함에 따라 전체 반응액의 양이 증가하여 상대적인 반응속도의 감소로 인한 것이다. 전체 반응액의 양이 증가하게 되면 상대적인 촉매의 양은 감소하게 되고 촉매양의 상대적인 감소로 인한 반응속도의 저하가 일어나게 된다. 이렇게 반응속도가 늦어지게 되면 발포된 폼의 cell 크기가 증가하고 cell 크기의 증가는 압축강도의 저하를 초래한다[16]. 발포된 폼의 cell이 압축강도에 미치는 영향은 압축에

Table 2. Physical properties of various NCO index system

		NCO Index			
		100	130	150	170
PC-8	reactivity-gel time(s)	245	270	298	330
	Compressive strength (kgf/cm ²)	9.09	9.38	9.18	8.57
33LV	reactivity-gel time(s)	215	230	252	270
	Compressive strength (kgf/cm ²)	9.55	9.12	8.91	9.21
Dabco TMR-2	reactivity-gel time(s)	350	390	450	520
	Compressive strength (kgf/cm ²)	8.78	9.42	9.16	10.49

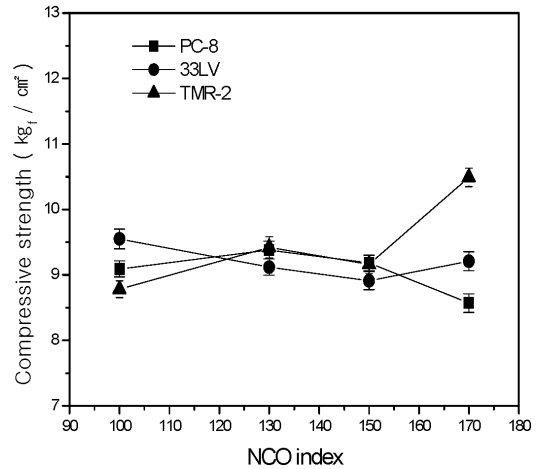
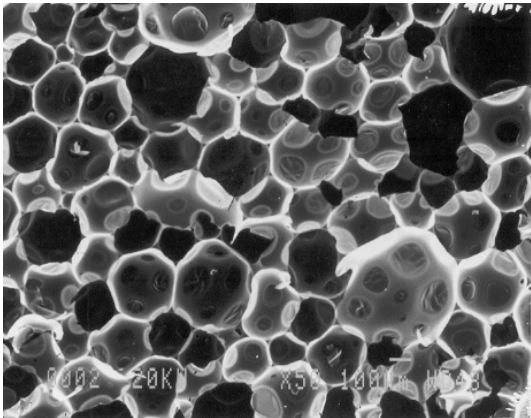
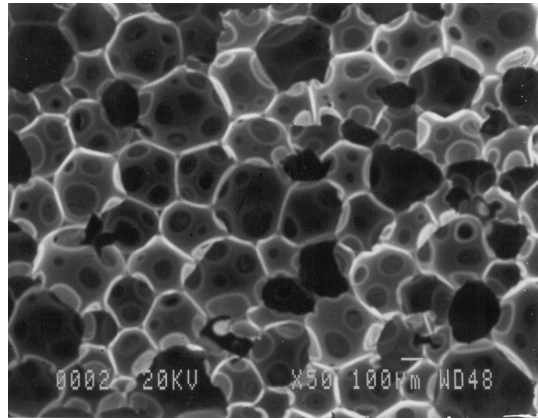


Fig. 1. Measured compressive strength of different NCO index for rigid polyurethane foams.

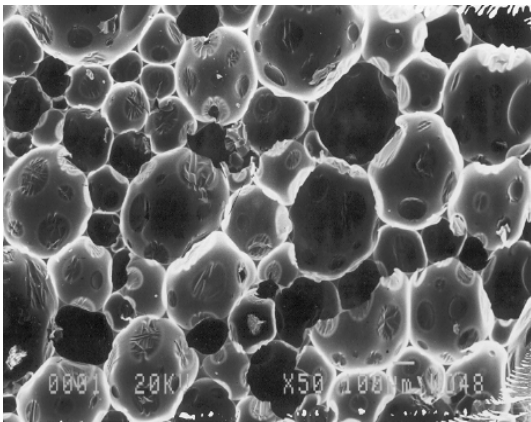
있어서 힘을 분산시키는 역할을 하게 되어 강도를 증가시키는 효과가 있는데 일반적으로 cell의 크기가 작으면 압축강도가 상승하게 된다. 하지만, NCO index가 증가하게 되면 발포된 폼에서는 이소시아누레이트와 같은 삼량체의 함유량이 늘어나게 되어 폼의 기계적인 물성을 향상시키는 효과가 있다. 이렇게 33LV나 PC-8촉매를 사용한 경우 NCO index에 따른 압축강도의 변화가 커지거나 작아지는 것은 이러한 두 가지 요인인 cell의 크기와 삼량체의 함유량에 따른 것으로 이 두가지 factor에 의한 복합적인 작용에 의한 결과로 사



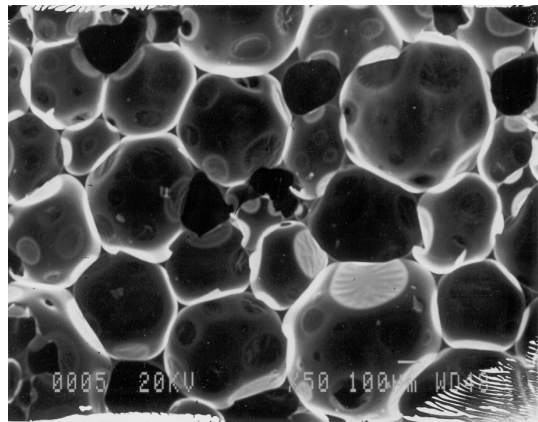
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 2. Scanning Electron Microscope(SEM) of polyurethane foams morphology at step-wise increasing value of the NCO index.(catalyst : PC-8) : (a) 100 index, (b) 170 index.

Fig. 3. Scanning Electron Microscope(SEM) of polyurethane foams morphology at step-wise increasing value of the NCO index(catalyst : TMR-2) : (a) 100 index, (b) 170 index.

료된다.

반면 TMR-2 촉매를 사용한 경우는 PC-8과 33LV의 경우와 달리 압축강도가 150 index를 제외하고는 감소하지 않고 증가한 것으로 나타났다. 이것은 다른 두 촉매와 달리 TMR-2 촉매는 삼량화 촉매로서 발포과정에서 과량의 MDI가 삼량화를 촉진하여 이소시아네이트 링과 같은 삼량체의 함유량을 PC-8이나 33LV를 사용하여 폼을 제조하였을 경우보다 훨씬 더 높였기 때문이다. NCO index가 가장 큰 170의 경우 압축강도가 많이 상승하였음을 볼 수 있었다. 그러나 130 index나 150 index에서는 압축강도의 증가가 크게 나타나지 않고 약간 증가하거나 감소하였는데 이것은

33LV나 PC-8의 경우에서처럼 상대적인 촉매량의 감소로 인한 반응속도 저하로 cell의 크기가 증가하여 나타나는 효과가 상쇄되었기 때문이다.

3.2. NCO index의 변화와 폼의 노화에 따른 물성 변화

이소시아네이트는 하이드록실기를 가지는 물질 뿐만 아니라 폴리우레탄 등과도 반응하는 것으로 알려져 과량 사용하였을 경우 가교도를 높이고 하드 세그먼트부분을 증가시켜 기계적 물성을 향상시키는 것으로 알려져 있지만[17] 이는 발포 후 폼의 충분한 aging이 필요한 것으로 예상되며 이를 뒷받침하기 위해서 노화가

속화 실험을 ASTM D-2126의 방법으로 수행하였다.

발포된 폼의 노화에 따른 가교도의 증가를 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 Tg를 측정된 결과를 Fig 4 ~ 6에 나타내었다.

그림에서 보면 PC-8과 33LV를 사용한 두 가지 경우에서는 100 index를 제외한 130, 150, 170 index의 경우 노화가 진행됨에 따라 Tg가 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 반응에 참여하지 못하고 잔류하고 있던 NCO기들이 노화가 진행됨에 따라 가교가 진행이 되어 Tg가 상승한 것으로 판단된다. 특히 MDI가 과량으로 투입된 150 index와 170 index의 경우에는 Tg 상승이 현저하게 일어났음을 관찰할 수 있었다.

그러나 삼량화 촉매인 TMR-2를 이용하여 발포한 촉매의 경우에는 Tg의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 삼량화 촉매를 사용한 경우, 노화에 따른 가교도의 진행보다는 초기에 삼량화가 일어나 노화가 진행 되어도 가교도는 증가하지 않았음을 나타낸다.

이러한 사실은 FT-IR을 사용하여 노화에 따른 NCO peak의 감소여부로 확인하였다. Fig 7, 8의 FT-IR 결과를 보면, PC-8을 사용한 경우, index가 높을 때 2200cm^{-1} ~ 2300cm^{-1} 사이에서 나타나는 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 피크가 노화가 진행됨에 따라서 감소하는 경향이 나타내었으나 TMR-2의 경우는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 Tg의 결과를 증명해주는 결과로서 TMR-2의 경우 Tg의 결과와 마찬가지로 삼량화 촉매의 경우에는 반응 초기에 NCO기들의 삼량체 형성 반응을 촉진하여, 노화 진행 시 추가적인 가교반응이 거의 일어나지 않았음을 보

여준다.

이렇게 노화에 따라 폼의 가교가 진행이 되면 압축강도가 상승하게 되는데 압축강도 측정 결과를 Fig 9 ~ 11에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 폼의 노화가 진행됨에 따라 33LV와 PC-8을 사용하여 발포한 폼인 경우에는 압축강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 특

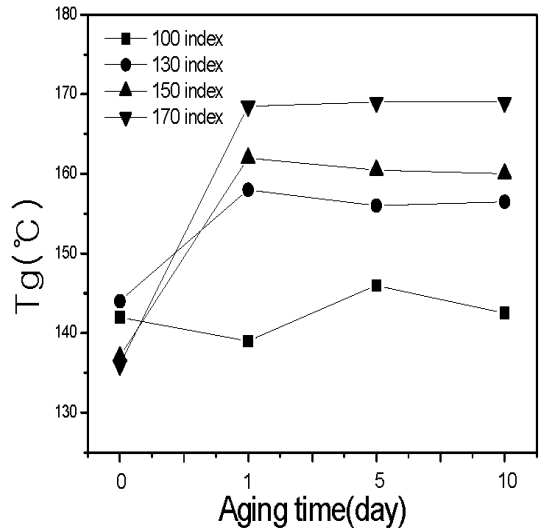


Fig. 5. Glass transition temperature(Tg) of different NCO index as aging (catalyst : 33LV).

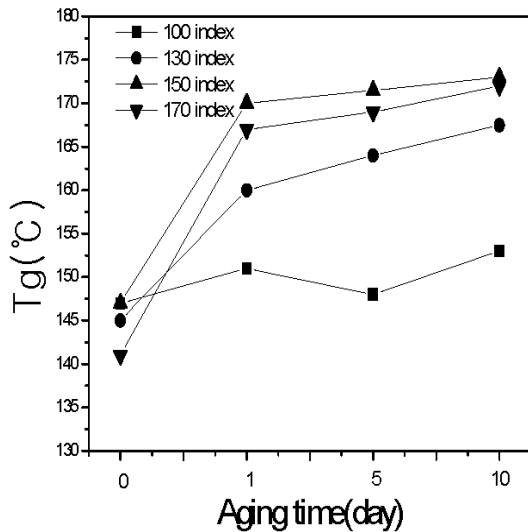


Fig. 4. Glass transition temperature(Tg) of different NCO index as aging (catalyst : PC-8).

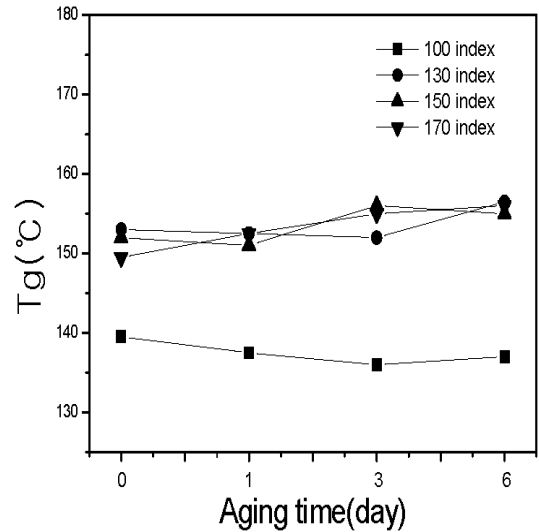


Fig. 6. Glass transition temperature(Tg) of different NCO index as aging (catalyst : TMR-2).

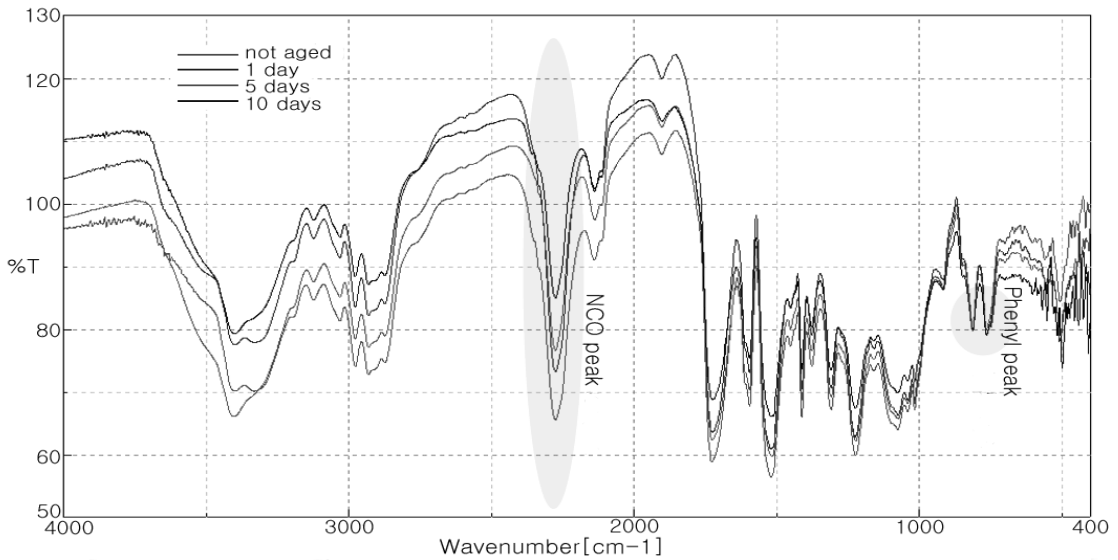


Fig. 7. Measured IR spectrum of aging on polyurethane foam(catalyst:PC-8,index=170).

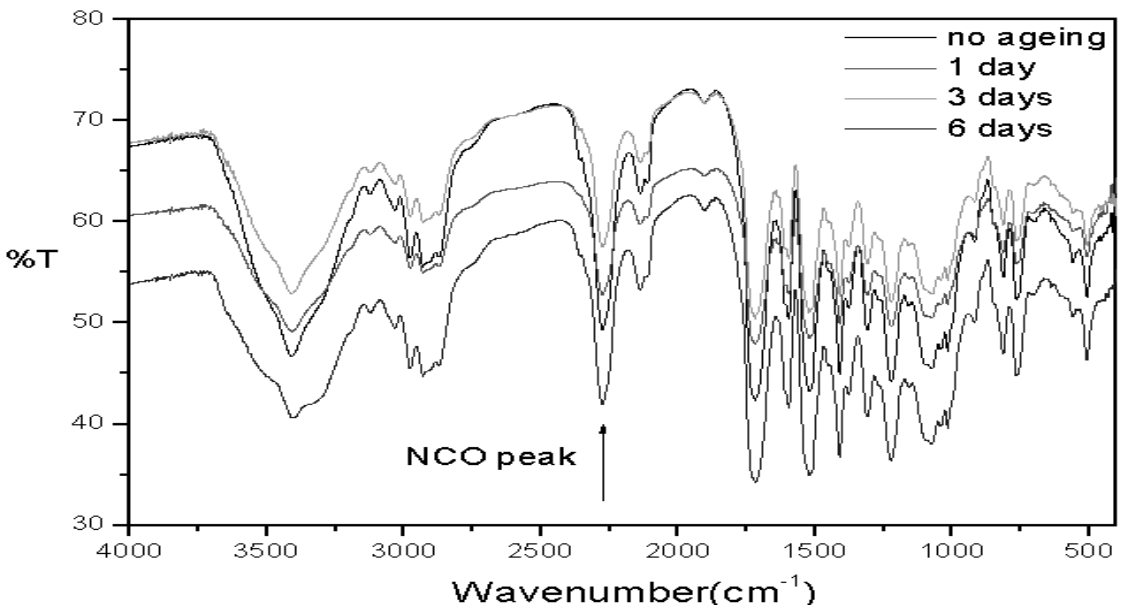


Fig. 8. Measured IR spectrum of aging on polyurethane foam(catalyst:TMR-2, index=170).

히 170 index의 경우 PC-8을 사용한 경우는 8.57 kg_f/cm²에서 9.59 kg_f/cm²까지 압축강도가 증가하였고, 33LV를 사용한 경우도 9.21 kg_f/cm²에서 10.15 kg_f/cm²까지 압축강도가 증가하였다. 반면 TMR-2를 사용한 경우는 노화가 진행이 되어도 압축강도의 변화

가 거의 없는 것으로 나타났다. 이것은 TMR-2 촉매가 삼량체화를 촉진하는 촉매로 초기에 삼량체화가 되었기 때문이며, 노화에 따른 가교도의 상승효과가 거의 없고, 삼량화 촉매에 의한 반응 초기 삼량체의 형성이 압축강도에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

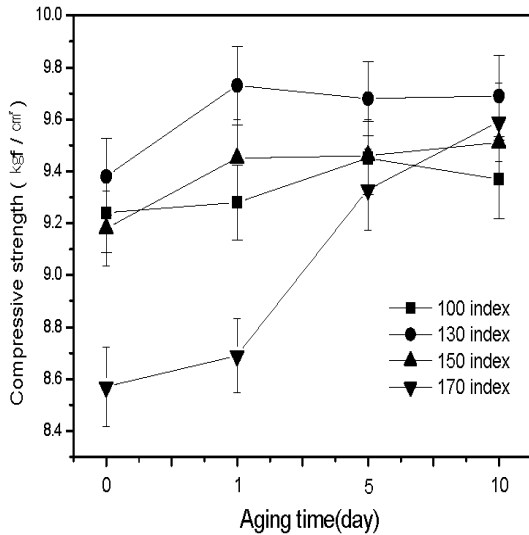


Fig. 9. Compressive strength of different of NCO index as aging (catalyst : PC-8).

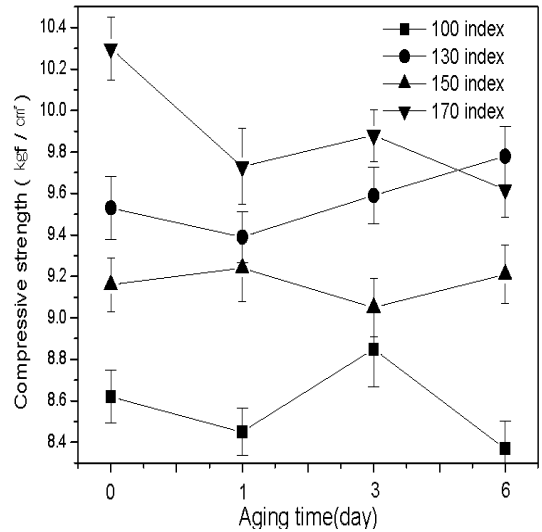


Fig. 11. Compressive strength of different of NCO index as aging (catalyst : TMR-2).

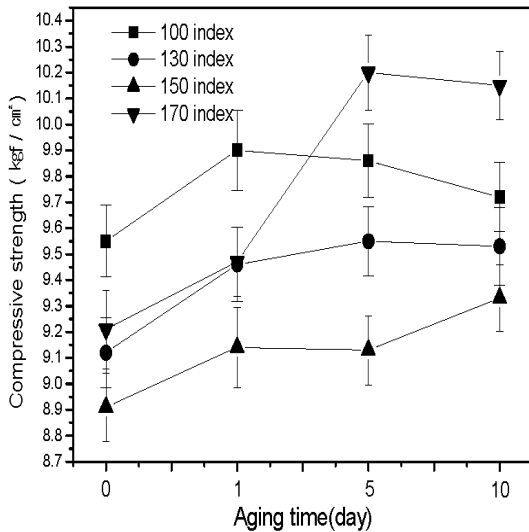


Fig. 10. Compressive strength of different NCO index as aging (catalyst : 33LV).

IV. 결론

대체발포제인 HFC-365mfc를 사용하여 NCO index와 촉매를 변화시키면서 폴리우레탄 폼의 물성을 측정하고 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) NCO index가 증가할수록 반응속도는 감소하였으나 압축강도에는 별다른 영향을 없음을 확인하였다.

2) 촉매의 종류를 PC-8과 33LV, TMR-2로 변화시키고 양을 변화시킨 결과 촉매의 종류에 따라 압축강도의 차이가 발생하였으나 밀도에는 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 또한 촉매의 첨가량이 증가할수록 압축강도도 증가하는 경향을 나타내었다.

3) 겔화촉매인 PC-8과 33LV를 사용한 폼을 노화시킨 결과 NCO index가 증가하면 유리전이온도와 압축강도가 증가하였으나 삼량화 촉매인(TMR-2)를 사용한 폼을 노화시킨 결과 노화전후의 물성차이가 발생하지 않았으며 이는 초기 반응시 삼량화여부에 기인함을 FT-IR을 사용하여 규명하였다.

감사의 글

본 연구는 2012학년도 경기대학교 대학원 연구원 장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] Wood G., The ICI polyurethane book 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990)
- [2] T. H. Khoe, F. H. Otey, E. N. Frankel, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **49**, 615 (1972)
- [3] C. K. Lyon, V. H. Garrett, E. N. Frankel, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **51**, 331 (1974)
- [4] A. Guo, Y. J. Cho, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **38**, 3900 (2000)

- [5] A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Polym. Environ.*, **10**, 49 (2002)
- [6] Y. H. Hu, Y. Gao, D. N. Wang, C. P. Hu, S. Zu, L. Vanoverloop, D. Randall *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 591 (2002)
- [7] J. P. Latere Dwan'Isa, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal and M.Kazemizadeh, *J. Polym. Environ.*, **11**, 161 (2003)
- [8] S. A. Baser, D. V. Khakhar, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 642 (1994)
- [9] M. Ravey, Pearce, M. Eli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 47, (1997)
- [10] J. Sharpe, D. Macarthur, M. Liu, T. Kollie, R. Grave, R. Hendriks, *J. Cell. Plast.*, **31**, 313, (1995)
- [11] T. L. Fishback, C. J. Reichel, *J. Cell. Plast.*, **30**, 84, (1994)
- [12] O. Volkert, *Adv. Urethane Sci. Tech.*, **13**, 53 (1996)
- [13] J. A. Creazzo, H. S. Hammel, K. J. Cicalo, P. Schindler, *J. Cell. Plast.*, **31**, 154, (1995)
- [14] O. Volkert, *J. Cell. Plast.*, **31**, 210, (1995)
- [15] W. J. Seo, H. C. Jung, K. H. Kim, W. N. Kim, *Polymer(korea)*, **26**, 185, (2002)
- [16] H. Kwon, S. H. Lee, S. B. Kim, M. S. Bang, Y. C. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 379, (2005)
- [17] S. B. Kim, *Elastomer and Composite*, **46**, 158 (2011)