KIGAS Vol. 16, No. 6, pp 123~127, 2012
(Journal of the Korean Institute of Gas)
http://dx.doi.org/10.7842/kigas.2012.16.6.123

연질 폴리우레탄 폼의 노화 특성 연구

김창범 · †김상범
경기대학교 화학공학과과
(2012년 12월 7일 투고, 2012년 12월 28일 수정, 2012년 12월 28일 채택)

Study on the Properties of Flexible Polyurethane Foam at the Aging Condition

Chang-Bum 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)

요 약

본 연구에서는 폴리우레탄 폼의 변형이 발생하는 원인을 규명하기위해 합성된 폴리우레탄 폼을 온도와 노화 시간을 다르게 하여 영구압축음율을 측정하였다. 폼의 변형의 원인을 알아보기 위해 FT-IR로 구조분석을 하였으며 TGA, DSC, DMA를 통해 열분석을 진행 하였다. 실험 결과 폼의 변형이 발생하기 위해서는 일정량 이상의 열에너지가 필요하다는 것을 알았으며 FT-IR 결과 폼의 변형이 발생으로 인한 구조의 변화가 발생하지 않는다는 것을 확인하였다. 열분석 결과 폼의 변형이 발생하는 온도 구간에서 분해에 의한 무게 감소가 없었으며 열 흐름상에는 특별한 차이가 없었다. 그러나 hard segment의 유리전이온도 이상부터 저장 모듈러스 감소율이 커졌으며 이로 인해 복원력이 감소한것을 알았다.

Abstract - In order to establish the cause of the deformation of polyurethane foam, compression set was measured according to the aging temperature and time. FT-IR, TGA, DSC and DMA were used for investigating the cause of deformation of aged PUF. The results of FT-IR and TGA reveals that no structure change occurred during deformation of PUF. Resilience of aged PUF was reduced by the increase of reduction ratio in storage modulus over the glass transition temperature of hard segment.

Key words : polyurethane, aging, compression set, elasticity

I. 서 론

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(shipbuilding), 건축, 자동차, 신발에 이르기까지 많은 산업에서 중요한 역할을 한다. 그 중 연질 폴리우레탄 폼은 다공성 구조를 가지고 우수한 복원력으로 인해 가구, 침구류, 자동차 시트와 같은 곳에서 쿠션 재료로 사용된다[1,2].

연질 폴리우레탄 폼은 주로 poly(propylene oxide)로 구성된 유연한 polyether부분과 urethane 그룹과 연결된 단단한 urea 부분이 연속적인 배열로 이루어져 있다. 이러한 폼은 polyether와 urea부분 사이의 열역학적 불친화성으로 상분리가 발생한다[3]. 상 분리는 유연한 polyether matrix내에 분산된 우레아 hard domain의 다양한 morphology를 유발한다. E. Tocha 등[4]과 A. L. Chang 등[5], 그리고 H. Nishimura 등[6]은 폴리우레탄이 구형 또는 섬유형 결정질 우레아 상과, 구정상의 우레아 방울(globle)이 polyether matrix에 퍼져있다는 것을 발표했다. 또한 폴리우레탄의 상분리도가 증가 할수록 높은 모듈러스와 우수한 복원력을 가지는 것으로 알려졌다[7,8].

†Corresponding author:ksb@kgu.ac.kr
Copyright ⓒ 2012 by The Korean Institute of Gas

형성된 Hard domain은 물리적 가교와 화학적 가교를 이루고 폴리우레탄의 탄성거동을 제공하며 연질 폴리우레탄 폼의 강도를 강화시키는 충진재로써 작용한다[9,10].

피로(Fatigue)는 노화의 작용으로써 폼 성능의 저하가 발생된다[11]. Fig. 2.에서 보는 바와 같이 연질 폴리우레탄 폼으로 사용되는 자동차 시트 폼은 반복적인 압축과 노화로 인해 폼의 두께가 변했고 이로 인해 안락함이 감소하였다.

폴리우레탄 폼의 노화에 대한 연구는 여러 연구원들에 의해 보고되고 있다. 1966년 Smith와 Degisi는 사슬연장제의 작용기수에 따라 열 노화 시 안정성의 차이가 발생한다는 것을 발표하였다[12]. J. T. Koberstein 등[13]과 J. C. Moreland 등[14]은 영구압축줄음율

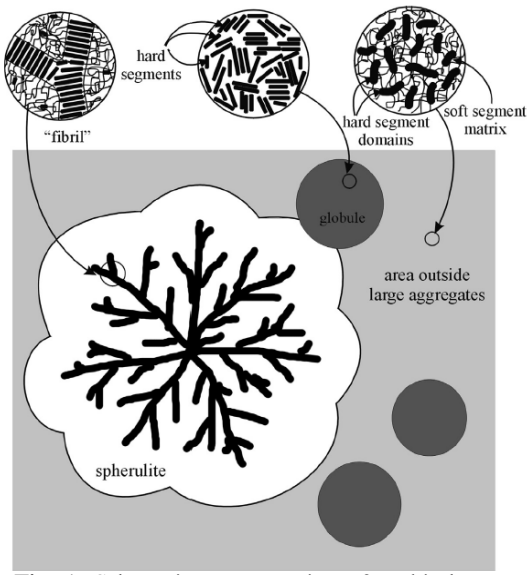

Fig. 1. Schematic representation of multi-phase separation[4].

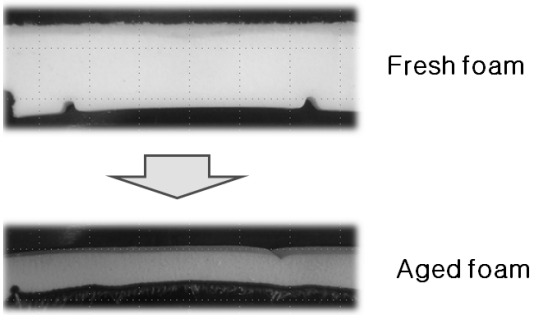

Fig. 2. Thickness changes of fresh and aged PUF.

이 urethane 결합의 변형과 분해로 인해 발생한다는 것을 발표하였다. Sonnenschein 등은 NMR을 통해 hard segment와 soft segment 사이를 연결하는 세 번째 상이 존재한다는 것을 확인하였으며 온도 증가에 의해 hard segment와 soft segment의 상호작용이 감소하여 변형율이 커진다는 것을 발표 하였다[7].

본 연구에서는 연질 폴리우레탄 폼의 노화 시 발생하는 변형 현상의 원인을 알아보기 위해 노화 온도와 시간에 변화를 주어 영구압축줄음율을 측정하고 구조분석과 열분석을 진행하였다.

Ⅱ. 실 험

2.1. 재 료

본 연구에 사용 된 연질 폴리우레탄 폼은 (주)현대기아자동차로 부터 자동차용 시트 폼을 제공받았으며 폼의 정보는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 영구압축줄음율(compression set)

폴리우레탄 폼의 skin을 제거 하고 50×50×40mm로 시편을 제작한다. 평형 압축판에 시편을 넣고 두께를 10mm로 고정한다. 일정온도로 설정된 오븐에 넣고 노화 후 일정 시간이 지나면 평형 압축판으로 고정된 시편을 분리하고 상온에 30분간 방치한 후 두께를 측정한다.

2.2.1. 노화 온도에 따른 영구압축줄음율

오븐의 온도를 각각 25, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 100℃로 고정하고 샘플을 22시간동안 오븐에 방치시킨 후 두께를 측정한다.

2.2.2. 노화 시간에 따른 영구압축줄음율

온도가 90℃로 고정된 오븐에 샘플을 넣은 후 노화시간을 5, 10, 15, 20, 22, 25, 30, 48시간으로 변화하면서 각 샘플의 두께변화를 측정한다.

2.3. 분석

FT-IR spectrum은 영구압축줄음율을 측정한 시편을 Bruker optics사의 Platinum ATR이 장착된 Alpha

Table 1. Information of polyurethane foam

polyol	polyether polyol(60%) + polymer polyol(40%)
diisocyanate	NCO%: 36.5%
density(kg/m^3)	40

FT-IR spectrometer을 이용하여 측정하였다. 시차열중량분석(TGA)는 노화 전 폼과 100℃에서 22시간 노화 시킨 폼을 SEICO사의 Seiko Exstar 6000(TG/DTA 6100)을 이용하여 질소분위기에서 승온속도 10℃/min으로 하여 상온~600℃ 범위로 측정하였다. 시차열분석(DSC)측정은 노화 전 폼과 100℃에서 22시간 노화 시킨 폼을 SEICO사의 DSC 7020을 이용하여 질소분위기에서 승온속도 10℃/min으로 하여 -100~300℃ 범위로 측정하였다. 점탄성 분석(DMA)은 노화 전 폼을 SEICO사의 Seiko Exstar 6000(DMA/SS6100)을 이용하여 질소분위기에서 승온속도 10℃/min으로 하여 -100~300℃ 범위에서 1Hz 간격으로 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

3.1. 영구압축줄음율

3.1.1. 노화 온도에 따른 영구압축줄음율

온도에 따른 영구압축줄음율의 경향을 알아보기 위하여 다양한 온도로 노화 시켜 영구압축줄음율을 측정하였다. Fig.3.에서 보는 바와 같이 노화 온도가 증가 할수록 영구압축줄음율이 증가하였고 특히, 85℃까지는 10%이하의 영구압축줄음율 값을 갖지만 90℃부터 그 값이 급격히 상승하였다. 이로 인해 폼의 변형을 유발하기 위해서는 특정 온도(본 실험에서는 90℃) 이상의 열에너지를 가해주어야 하는 것을 확인하였으며 그 온도 부근에서 foam내에 열 흐름 변화 및 분자 구조상 변화가 있을 것으로 사료된다.

3.1.2. 노화 시간에 따른 영구압축줄음율

일정 온도에서 노화 시간의 영향을 알아보기 위해 노화 시간에 변화를 주어 영구압축줄음율을 측정 하였다.

노화 온도에 따른 영구압축줄음율 실험에서 90℃로 22시간 노화 시켰을 때 영구압축줄음율 값이 급격히 변하였으므로 노화 온도를 90℃로 하여 측정하였다. Fig. 4.에서 보는 바와 같이 일정한 온도로 노화 시키더라도 노화 시간 증가에 따라 영구압축줄음율이 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 폼의 변형이 생기기 위해서는 노화 온도뿐만 아니라 노화 시간도 영향을 주는 것을 나타낸다. 특히, 노화 시간이 15시간에서 20시간으로 증가 할 때 영구압축줄음율이 급격히 증가하였으며 이를 통해 폼이 영구적인 변형이 발생하기 위해서는 일정양의 열에너지 이상을 가해주어야 한다는 것을 알 수가 있다.

3.1.3. 적외선 분광분석

변형된 폼의 분자구조 변화를 관찰하기 위해 FT-IR spectrum을 측정하였다. 영구압축줄음율의 크기가 노화 온도나 시간에 따라 두드러지게 변화했음에도 불과하고 Fig. 5,6.에서 보는 바와 같이 노화 후 분자구조의 변화가 나타나지 않았다. Sonnenschein 등[7]의 연구에서도 비슷한 현상이 발생했는데 온도를 올린 상태에서 FT-IR 측정 시 3450~3650cm^{-1}의 urea N-H 투과도가 줄어들었다가 상온으로 낮춘 후 측정 했을 때 초기 값과 유사하게 나타났다. 저자는 온도 변화에 따른 투과도 변화가 열 전이에 의한 현상이라고 주장했다.

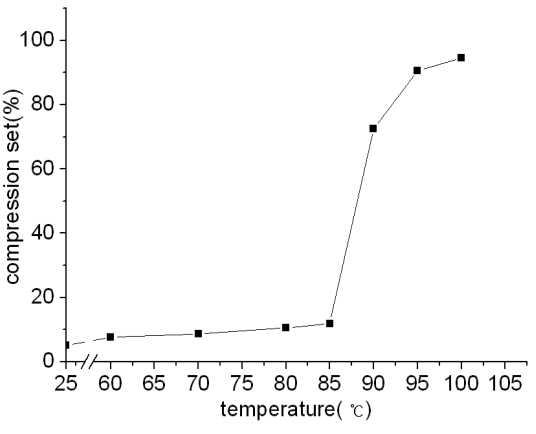

Fig. 3. Compression set of PUF as aging temperature.

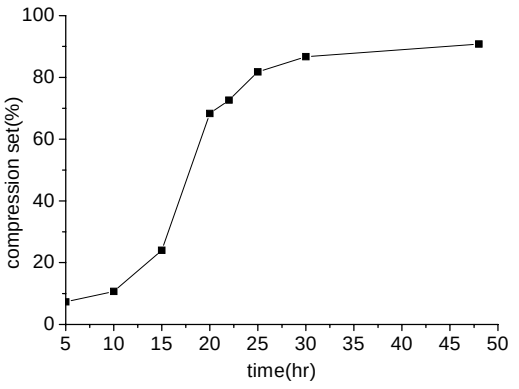

Fig. 4. Compression set of PUF as aging time.

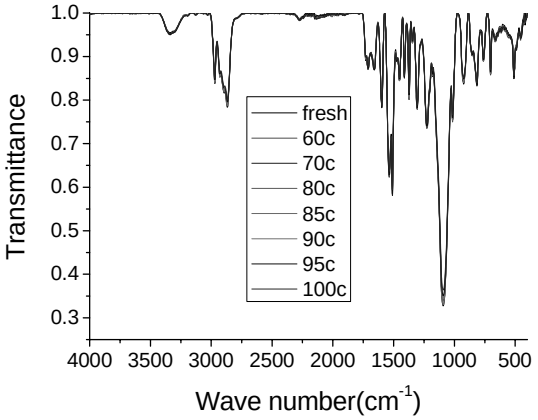

Fig. 5. FT-IR spectra of PUF as aging temperature.

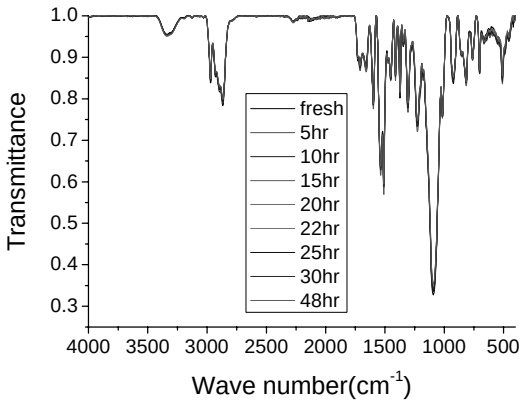

Fig. 6. FT-IR spectra of PUF as aging time.

3.1.4. 열중량 분석

폼의 변형이 발생하는 동안 열에 의해 분해되는지 확인하기 위해 TGA를 측정하였다. Fig. 7.에서 보는 바와 같이 영구압축줄음율 측정범위에서는 0.5%의 질량 감소만을 보였고 250℃까지 약 2% 정도의 중량감소만을 보였다. 0.5%의 중량 감소는 폼 내에 수분의 영향으로 볼 수 있으므로 열분해가 발생하지 않았다는 것을 알 수 있다. 또한 노화 전 폼과 영구압축줄음율이 가장 컸던 폼의 중량 감소는 거의 차이가 발생하지 않았으며 이는 노화 전 후에 성분의 차이가 발생하지 않았다는 것을 간접적으로 증명한다.

3.1.5. 시차 열분석

노화 전 후에 폼의 열 흐름의 변화를 확인하기 위해

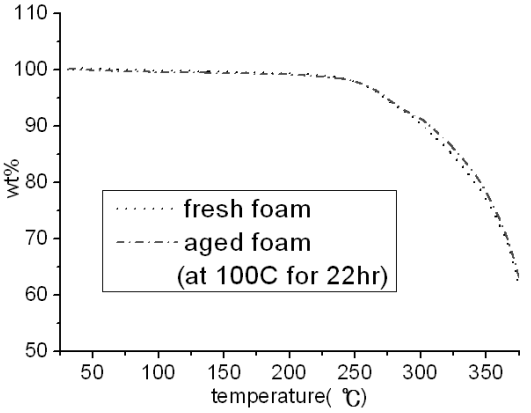

Fig. 7. TGA curve of PUF before and after aging.

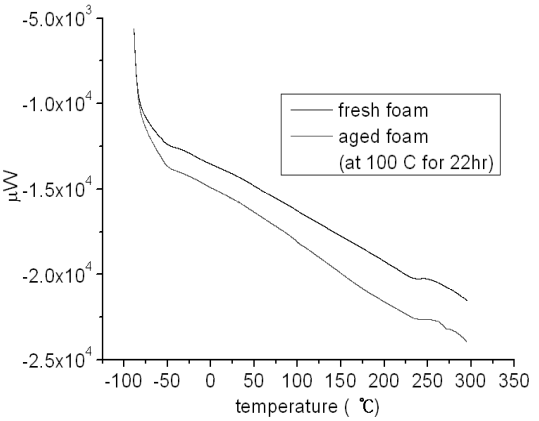

Fig. 8. DSC curve of PUF before and after aging.

DSC를 측정하였다. Fig. 8.에서 보는 바와 같이 노화 전 후 차이가 나타나지 않았으며 영구압축줄음율 측정 범위 내에서 특별한 열 흐름 변화를 확인할 수 없었다.

3.1.6. 점탄성 분석

폼의 복원력이 고분자의 탄성에 영향을 받으므로 DMA를 통해 온도에 따른 저장 모듈러스(E′)를 확인하고 tan d를 통해 상전이 온도를 확인하였다. Fig.9.에서 보는 바와 같이 실험에 사용한 폼은 soft segment의 유리전이온도가 -36℃이고 150℃에서 hard segment의 유리전이온도가 나타났다. 저장 모듈러스 값을 보면 150℃ 전 후의 기울기가 달라지는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 hard segment의 유리전이온도 이후 폼의

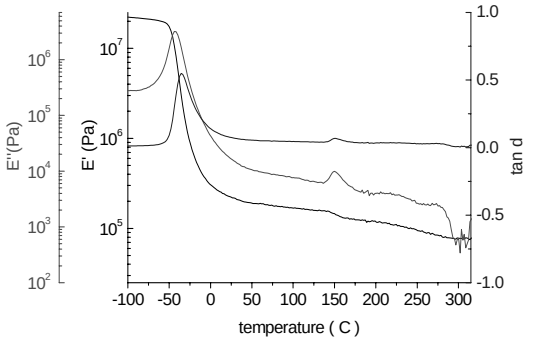

Fig. 9. DMA curve of PUF before aging.

탄성력이 급격히 저하되는 것을 알 수 있다. 영구압축줄음율 측정 시 90℃에서 급격한 변형을 나타냈으나 DMA 측정에서는 150℃에서 탄성에 변화가 발생한 이유는 DMA 측정 시 승온속도를 10℃/min으로 하였기 때문에 변형이 발생하기에 충분한 열에너지가 공급되지 못해 더 고온에서 발생한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 노화시간에 따른 영구압축줄음율의 변화와 연관이 있다.

Ⅳ. 결 론

본 연구에서는 연질 폴리우레탄 폼의 노화시 발생하는 변형 현상의 원인을 알아보기 위해 노화 온도와 시간에 변화를 주어 영구압축줄음율을 측정하고 구조분석과 열분석을 진행하였다. 노화 온도에 따른 측정결과 90℃부터 급격한 변형을 나타냈고 노화시간은 20시간부터 급격한 변형을 나타내었다. 이를 통해 폼의 변형이 생기기 위해서는 일정량 이상의 열에너지가 필요하다는 것을 확인 하였다. 영구압축줄음율 시편의 FT-IR 측정 결과 폼의 변형이 컸음에도 spectrum 상에 변화는 나타나지 않아 노화 전후 분자 구조의 변화가 발생하지 않는 다는 것을 알 수 있었다. 열중량 분석 결과 노화 전 후 폼의 차이는 없었으며 영구압축줄음율 측정 온도 범위 내에서 무게 감소가 발생하지 않는 것을 보여 분자 구조의 변화가 발생하지 않는다는 것을 간접적으로 증명하였다. 시차 열분석 측정 결과도 노화 전 후 폼의 차이가 없었으며 열 흐름상의 특별한 변화를 확인할 수 없었다. 점탄성 분석 결과 soft segment와 hard segment의 유리전이온도가 각각 -36℃과 150℃에서 나타났으며 hard segment의 유리전이온도 이상부터 탄성이 급격히 저하되는 것을 확인하였다. 결국 폴리우레탄의 탄성거동을 나타나게 하는 hard segment의 탄성 저하로 폼의 복원력이 감소하고 변형이 발생한다는 것을 확인하였다.

감사의 글

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

참고문헌

[1] G. Woods, The ICI polyurethane book 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990)
[2] J. P. Armistead, G. L. Wilkes, and R. B. Turner, J. Appl. Polym. Sci., **35**, 601 (1988)
[3] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, Polymer – polymer miscibility, 1st ed., Academic Press, New York (1979)
[4] E. Tocha, H. Janik, M. Debowski, G. J. Vancso, J. Macromol. Sci. Phys., **41**, 1291 (2002)
[5] A. L. Chang, R. M. Briber, E. L. Thomas, R. J. Zdrahala, and F. E. Critchfield, Polymer, **23**, 1060 (1982)
[6] H. Nishimura, H. Kojima, T. Yarita, and M. Noshiro, Polym. Eng. Sci., **26**, 585 (1986)
[7] M. F. Sonnenschein, R. Prange, A. K. Schrock, Polymer, **48**, 616 (2007)
[8] J. M. Van der Schuur, E. E. Van der Heide, J. Feijen, R. J. Gaymans Polymer, **46**, 3616 (2005)
[9] J. M. Van der Schuur, E. van der Heide, J. Feijen, R. J. Gaymans, Polymer, **45**, 2721 (2004)
[10] R. Neff, C. W. Macosko, A. J. Ryan, J. Appl. Polym. Sci. : Polym. Phys., **36**, 573 (1998)
[11] M. F. Sonnenschein, B. L. Wendt, A. K. Schrock, J. M. Sonney, A. J. Ryan, Polymer, **49**, 934 (2008)
[12] C. H. Smith, S. L. Degisi, J. Appl. Polym. Sci., **10**, 795 (1966)
[13] J. T. Koberstein, A. F. Galambos, L. M. Leung, Macromolecules, **25**, 6195 (1992)
[14] J. C. Moreland, G. L. Wilkes, R. B. Turner, J. Appl. Polym. Sci., **52**, 549 (1994)