

비 살상 무기 개발을 위한 생분해성 발포 폴리우레탄에 대한 연구

이향무¹ · 김영현¹ · 김경원² · 정인우^{1†}

¹경북대학교 응용화학공학부, ²국민안전처 해양경비안전연구센터
(2016년 2월 22일 접수, 2016년 3월 24일 수정, 2016년 3월 25일 채택)

Study on Biodegradable Polyurethane Foam for Non-lethal Weapon

Hyang Moo Lee¹, Young Hyun Kim¹, Kyung Won Kim², and In Woo Cheong^{1†}

¹School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daehak-ro 80, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

²Korea coast guard research center, 1687, Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31254, Korea

(Received February 22, 2016; Revised March 24, 2016; Accepted March 25, 2016)

요약: 본 연구에서는 불법 조업 어선 제압 및 장비 불용화를 위한 접착형 퇴치제 개발의 일환으로 발포형 생분해성 폴리우레탄 연구를 수행하였다. 발포형 폴리우레탄 접착제는 폴리에스터계 및 폴리에테르 폴리올을 포함하는 주재와 고분자형의 이소시아네이트로 이루어진 경화제를 혼합하여 반응이 완결되는 2액형으로, 단기간의 생분해성을 위해 주재에 starch와 dextrin 및 amylase 등을 첨가하여 4주간 약 34%의 생분해도를 OECD 301C법에 의해 얻을 수 있었다. 주재와 경화제의 온도에 따른 점도를 0~50°C의 온도범위에서 측정하여 혼합 시 참고할 수 있도록 하였으며, 또한 신속한 발포 및 접착성능을 위해서 0~50°C의 온도 범위에서 발포형 폴리우레탄 접착제의 반응 완결 속도(rising time)를 조절하여 1 min 내외로 제어하였다. 또한 면 직물에 대한 T-peel 시험을 수행한 결과 최대 20.78 N/cm, 평균 11.95 N/cm의 접착력을 얻을 수 있었다.

Abstract: Foam-type biodegradable polyurethane adhesives were developed as a non-lethal weapon against illegal fishing boats. The adhesives were prepared from a hardener of polymeric methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and a base composed of polyester and/or polyether polyols. In order to accelerate biodegradability, starch, dextrin, and amylase were added into the base, and which present about 34% degradability within 4 weeks confirmed by OECD 301C method. For proper mixing and corresponding prompt foam reaction, viscosities of hardener and base compositions were investigated in the temperature ranges from 0 to 50°C. For fast completion of the foam forming and corresponding adhesion, rising time was recorded in the same temperature range, and the rising time of the adhesive was varied within around 1 minute. T-peel adhesion tests with cotton fabrics were performed which showed 20.78 N/cm and 11.95 N/cm as the maximum and the average values, respectively.

Keywords: polyurethane foam, biodegradable, amylase, non-lethal weapon

1. 서 론

불법 어선의 조업행위는 최근 중국의 어선 뿐만 아니라 세계적으로 문제시되고 있다. 우리나라의 경우 중국 어선의 서해안에서의 불법 조업으로 인한 어민들의 피해가 급격히 증가하고 있으며, 특히 중국 어선의 불법 조업을 막기 위한 해경의 단속 중 많은 인명피해가 발생하고 있다. 대표적인 예로, 2008년 9월 가

거도 서쪽 73 km 해상에서 목포 해경 소속의 박경조 경위는 중국 어선으로 승선 중 둔기에 맞아 해상으로 추락 후 사망하는 사건이 발생한 바 있다[1]. 이러한 인명피해가 발생하고 있음에도 불구하고 외교적 마찰을 빚을 우려가 있어 단속 중에 총기류 등의 살상무기는 사용할 수 없기 때문에 안전하게 상대를 제압하기 위한 비 살상무기(non-lethal weapon)의 개발이 중요시되고 있다.

비 살상무기란 적을 살상하기 위하여 만들어진 무기(살상무기, lethal weapon)와는 반대되는 개념으로,

[†]Corresponding author: In Woo Cheong (inwoocheong@gmail.com)

인명의 살상을 최소화하는 동시에 상대의 전투의지를 상실하게 하거나 제압할 목적으로 개발된 무기를 의미하며 주로 전기충격이나 최루액, 강력한 빛, 마이크로파 등을 이용한다. 하지만 이런 무기들은 습하고 바람이 많이 부는 해상에서 혹은 불법 조업어선을 대상으로 사용하기에는 많은 문제가 있는 경우가 많다. 예를 들면 전기를 이용하는 무기는 사거리가 너무 짧아 대상에게 너무 가까이 다가가야 하거나 물기로 인해 그 효과가 반감될 수 있고, 빛이나 마이크로파를 이용하는 무기의 경우에는 많은 경우 불법 조업어선이 외벽에 철벽을 설치하는 등의 대처를 하여 큰 효과를 보기 힘들며, 최루액을 이용하는 무기는 애초에 해상의 강한 바람으로 인해 피해를 입히기 힘들거나 역풍이 불면 아군이 피해를 입을 수 있다. 이러한 이유들 때문에 본 연구에서는 단시간 내에 발포하여 굳을 수 있는 형태의 발포형 접착제(foam-type adhesive)를 개발하였다.

발포형 접착제를 이용한 비 살상무기는 1994년에 미국의 산디아 국립연구소(Sandia national laboratory, SNL)에 의하여 개발된 적이 있다[2]. 그리고, 1995년 소말리아에서 UN평화 유지군의 철수 중에 미 해군에 의하여 사용되었으나 몇 가지 문제점이 발견되어 이후 연구 및 개발이 중단되었다. 이때 개발된 발포형 접착제는 고압 분사식의 1액형 폴리우레탄 폼이며, 1액형 폴리우레탄 폼의 특성상 폴리우레탄 용액이 매우 고점성이기 때문에 사거리가 매우 짧으며, 이를 발사하기 위해서는 고압 가스통을 매고 다녀야 하는데 이 가스통이 매우 무겁다는 단점이 있다. 특히 짧은 사거리는 해상에서 사용 시 매우 치명적인 문제로 작용하며, 해상에서의 사용을 위해서는 반드시 개선해야 할 문제점으로 꼽힌다.

본 연구에서는 발포형 접착제를 개발하기 위하여 우레탄(urethane) 반응을 이용하여 2액형 폴리우레탄 폼을 제조하였으며, 단시간 내에(5 min 이내) 상황이 종료되는 해상 단속의 특성을 고려하여 폼의 발포가 1 min 내외로 종결되도록 하였다. 또한 효소를 도입하여 폴리우레탄 폼의 고질적인 문제인 낮은 생분해도 문제를 어느 정도 해결하여, 해상에서 사용시 불가피하게 해상으로 떨어져 사용된 폼의 회수에 실패하였을 경우에 환경 부담을 최대한 덜어 줄 수 있을 것으로 예상된다.

2. 실험

2.1. 재료

주재로 사용된 폴리올은 KPX케미칼의 KE-825 (polyether, Mw = 5000 g/mol, OH value = 33.7 mg KOH/g)와 정우화인의 JEP-402P (polyester, Mw = 320

Table 1. Basic Recipe for Polyurethane Foam

Materials	Content ratio (part)
Polyol (JEP-402P, KE-825, and others)	100
Catalyst (PC-5)	0.4
Catalyst (PC-41)	0.5
Surfactant (TEGOSTAB® B 8409)	2
Chain extender (1,4-butanediol)	2
Other additives (amylase, water, and others)	Variable
Hardener (M-200)	Variable

g/mol, OH value = 310 mg KOH/g) 제품을 사용하였다. 경화제는 금호미쓰이화학의 M-200 (modified methylene diphenyl diisocyanate)을 사용하였으며, 정포제는 Evonic사의 TEGOSTAB® B 8409 (silicone계 계면활성제)를 사용하였다. 또한 경화속도와 발포속도를 향상시키기 위하여 아민계 촉매를 사용하였으며, 이는 Air Products사의 Polycat® 5 (PC-5, amine계 촉매)와 Polycat® 41 (PC-41, amine계 촉매)을 이용하였다. 쇠연장제로 사용된 1,4-butanediol (99.5%)은 덕산약품에서 구매하여 사용하였다. Potato starch는 대정화학에서 구매하였고, Dextrin은 덕산화학에서 구매하여 사용하였다. 생분해의 촉진을 위하여 사용된 효소로 한양상사에서 1% amylase solution과 Novozyme사에서 AMG 1100 BG (세균성 아밀라아제)를 구매하여 사용하였다.

2.2. 액형 폴리우레탄 폼의 제조

본 연구에서 폴리우레탄 폼은 폴리올에 정포제, 촉매, 발포제, 쇠연장제 등을 포함하는 주재와 디(혹은 폴리)이소시아네이트가 주성분인 경화제로 제조되었다. 경화제와 주재의 배합비는 기본적으로 Table 1을 참고하여 제조하였다.

상기의 레시피를 기본으로 주재를 제조하였고, 필요한 물성이나 화학적 특성에 따라 폴리올의 종류나 첨가제의 첨가비 등을 조절하였으며, 특히 폼의 유연성을 조절하기 위하여 경화제의 양을 조절하였다. 폴리우레탄 폼의 물성에 중요한 것 중의 하나는 반응의 완결도이다. 우레탄반응은 이소시아네이트기(-N=C=O)와 활성수소를 가진 관능기(수산기(-OH), 1차 또는 2차 아민기(R-NH₂ 혹은 R₂-NH)의 1 : 1 반응으로 이루어진다. 폴리우레탄 폼은 주재와 경화제의 혼합으로 생성되며, 주재는 폴리올에 촉매, 정포제, 발포제, 쇠연장제 등을 포함하는 용액이며, 경화제는 2개 혹은 그 이상의 이소시아네이트기를 갖는 물질이다. 경화제(NCO)에 대한 주재(OH)의 비율(NCO : OH ratio)로 폴리우레탄 폼의 혼합비(wt/wt)를 설명할 때, 주재의 관

Table 2. The Recipes for Polyurethane Foam Adhesive (unit : gram)

Materials	Sample name	BPUF-1	BPUF-3	BPUF-5	BPUF-25	BPUF-36
Polyol (JEP-402P)		15	10	10	10	8
Polyol (KE-825)		-	-	-	5	4
Polyol (starch or dextrin)		-	5	5	-	3
Catalyst (PC-5)		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Catalyst (PC-41)		0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Surfactant (TEGOSTAB® B 8409)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Chain extender (1,4-butanediol)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Blowing agent (water)		0.3	0.3	0.3	-	-
Additive (amylase)		-	-	0.7 (1 wt% aqueous solution)	-	5
Hardener (M-200)		16.38	12.3	12.3	10	4.48

능기의 양을 OH 당량으로, 경화제 관능기의 양을 이소시아네이트 당량(ISO 당량)으로 표기할 수 있으며, NCO : OH ratio는 아래의 식 (1)~(4)와 같이 설명될 수 있다.

$$\text{당량}(= \text{alentweight}) = \frac{\text{분자량}}{\text{관능기(당량수)}}, \text{당량수} = \frac{\text{질량}(W)}{\text{당량}(E/W)} \quad (1)$$

$$\text{ISO 당량} = \frac{4200}{\text{NCO}\%} \quad (2)$$

$$\text{OH 당량} = \frac{56100}{\text{OHvalue}} \quad (3)$$

$$\text{NCO : OHratio} = \frac{\text{경화제 당량수}}{\text{주제 당량수}} = \frac{\text{경화제 질량} / \text{ISO 당량}}{\text{폴리올 질량} / \text{OH 당량} + \text{물 질량} / 9 + \text{기타 첨가제}} \quad (4)$$

위의 식 (1)~(4)를 이용하면 원하는 폴리올의 무게에 대하여 정확한 당량의 이소시아네이트의 질량을 계산할 수 있다. 식 (4)를 통하여 계산된 양보다 적은 양의 경화제를 넣으면 부드러운 성질의 폼을 얻을 수 있으며, 많은 양을 넣으면 좀더 딱딱하고 부서지지 쉬운 성질의 폼을 얻을 수 있다[3].

Table 2에 본 연구에서 사용된 대표적인 폴리우레탄 폼의 레시피를 나타내었다. 사용된 폴리올들은 소량의 물을 포함하고 있으며, 그 양은 JEP-402P의 경우 약 3.54 wt%, KE-825의 경우 약 0.25 wt% 정도로 측정되었다. 이를 고려한 경화제의 양은 식 (4)를 통하여 계산된 당량을 투입하였다. 경화제를 제외한 모든 재료를 먼저 혼합하여 주제를 준비하였으며, 마지막으로 준비된 주제에 경화제를 혼합하여 폼을 제조하였다.

2.3. 물성 분석

생성된 폼의 경도(hardness)를 측정하기 위하여 bloom strength 측정기(Compact 100-2, Rheotex 사)를 이용하여 젤리강도(jelly strength)를 측정하였다. 시편은 폼의 반응이 완전히 종결된 이후 평평하게 잘라 준비하였으며, 측정 방법은 JIS K 6503 법(12.7 mm 플런저가 1 mm/s의 속도로 4 mm 파고드는데 필요한 힘을 측정하는 방법)을 변형시켜 사용하였다. 본 실험에서는 3 mm의 플런저를 이용하였으며, 2 cm/min의 속도로 3 mm 파고드는데 필요한 힘을 측정하여 젤리강도를 측정하였다.

생분해도는 시험을 위한 시료를 고온 사포를 이용하여 생성된 폼을 곱게 갈아서 파우더 형태로 준비하였으며, OECD 301C 법(MITI법, 산소 소비량)에 근거하여 분석하였다. OECD 301C 법을 이용하기 위하여 10⁶ CFU/mL 이상의 박테리아 농도를 가지는 도시 하수에서 뽑아낸 용액을 이용하여 25°C에서 28일간 측정하였다.

주제와 경화제의 혼합 시 참고하기 위하여 온도에 따른 점도를 측정하였다. 주제와 경화제의 온도는 항온조를 이용하여 설정하였으며 측정된 온도 범위는 0°C에서 50°C이다. 점도를 측정하기 위하여 Brookfield 점도계(DV-II+ Pro, RV, SC4-21 spindle with small sample adapter)를 이용하였다.

온도에 따른 폼의 발포특성을 확인하기 위하여 온도에 따른 rising time 측정 실험을 수행하였다. 온도에 따른 rising time 측정을 위하여 항온조를 이용하여 제조된 주제와 경화제를 중탕의 형식으로 0°C에서 50°C로 온도를 유지하였다. 그 후 폼을 제조하기 위하여 계산된 양 만큼의 주제와 경화제가 항온조에서 취해져 혼합되었으며, 이때 폼이 최고점에 도달하는 시간을 온도별로 2회씩 측정하여 2회의 평균값을 rising

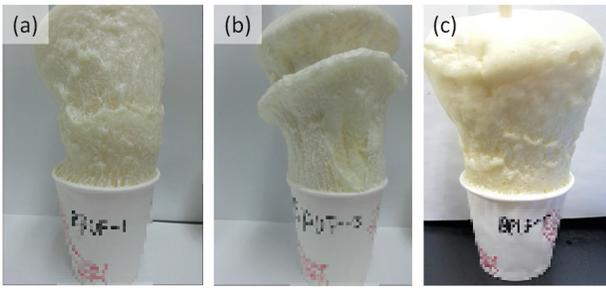


Figure 1. Photographic images of (a) BPUF-1, (b) BPUF-3, and (c) BPUF-5 adhesive samples.

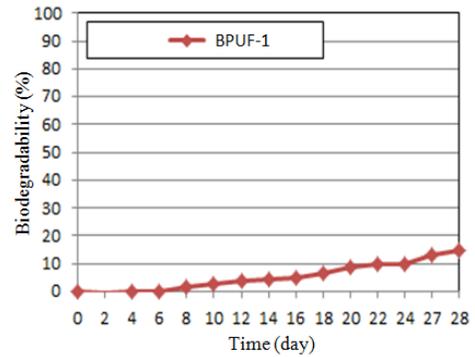
time으로 사용하였다.

폴리우레탄 폼의 접착력을 측정하기 위하여 T-peel 시험을 수행하였다. T-peel 시험은 만능시험기(universal testing machine, UTM, model 4465, Instron Co.)를 이용하여 측정하였으며, 시편은 면 재질의 천을 구입하여 제작하였다. 시편 제조를 위하여 깨끗한 면 재질의 천 위에 주재와 경화제를 혼합한 용액을 쏟은 후 면 재질의 천을 반으로 접어서 제조하였다. 이렇게 만들어진 시편은 폭 25 mm로 균일하게 잘랐으며, 잘라낸 시편에 대해서 만능시험기를 이용하여 상온에서 10 cm/min의 속도로 T-peel strength를 측정하였다. T-peel strength는 각 샘플당 3회씩 반복하여 평균치를 결과값으로 사용하였다.

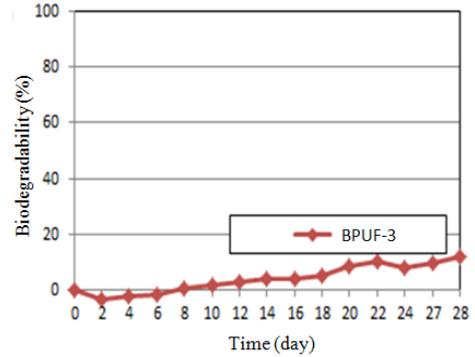
3. 결과 및 토의

3.1. 폴리에스터 폴리올을 이용해 제조된 폴리우레탄 폼

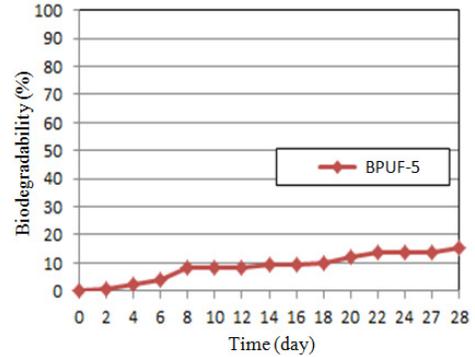
상기의 Table 2에 표기된 레시피를 이용하여 BPUF-1을 제조하였으며, 제조된 BPUF-1의 사진을 Figure 1(a)에 나타내었다. 합성된 BPUF-1은 평평하게 절단하여 젤리강도를 측정하는데 사용하였으며, 그 값은 > 2000 g bloom으로 기기의 측정한도를 넘어가는 값이 관측되어 매우 딱딱한 폼을 형성함을 확인할 수 있었다. BPUF-1의 레시피에 생분해성의 향상을 위하여 폴리올로 사용된 JEP-402P를 생분해성 물질인 potato starch로 일부 대체하여 BPUF-3 샘플을 제조하였다. BPUF-3은 JEP-402P의 양을 10 g으로 줄이고, 대신 5 g의 potato starch를 투입하였으며 경화제의 양 또한 식 (4)에 의하여 계산된 양인 12.3 g을 사용하였다. 폴리올과 경화제 이외의 조성은 BPUF-1과 같게 유지하여 BPUF-3을 합성하였다. 발포가 완료된 폼의 사진을 Figure 1(b)에 나타내었으며, 이렇게 만들어진 BPUF-3 역시 BPUF-1과 같이 평평하게 잘라내어 젤리강도를 측정하였으나 > 2000 g bloom으로 측정한도를 초과하는 값을 보여 이후의 실험부터는 젤리강도의 측정이 무의미하다고 판단되어 젤리강도를 분석하지 않았다.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Biodegradability test results for (a) BPUF-1, (b) BPUF-3, and (c) BPUF-5 from OECD 301C method.

BPUF-5에는 생분해성의 향상을 위하여 효소의 도입을 시도하였다. BPUF-3에 사용된 potato starch의 생분해 속도에 도움이 될 수 있는 amylase를 사용하였으며, 1% amylase solution 0.7 g을 주재에 같이 혼합하여 폴리우레탄 폼을 발포시켰다. 하지만 BPUF-5의 경우 amylase solution에서 유래된 물에 의하여 폼의 물리적 강도가 떨어져 쉽게 찢어지는 현상을 발견하였다[4]. 발포가 완료된 BPUF-5의 사진은 Figure 1(c)에 나타내었다. 반응이 완료된 샘플은 사포로 곱게 갈아 가루로 만들어 생분해도 시험에 이용되었으며, 그 결과는

Table 3. Summarized Biodegradability Results for Polyurethane Foam Samples from OECD 301C Method

Sample name	BPUF-1	BPUF-3	BPUF-5	BPUF-36	aniline ^a
Biodegradability (%)	14.5	12.0	15.3	33.88	67.1

^aaniline : reference sample

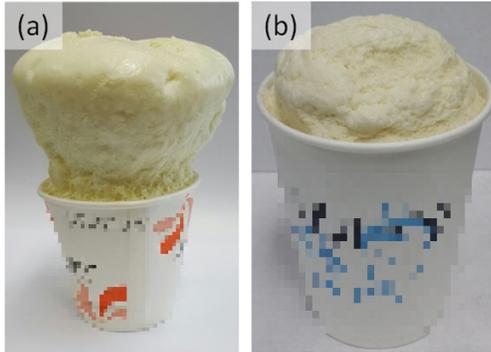
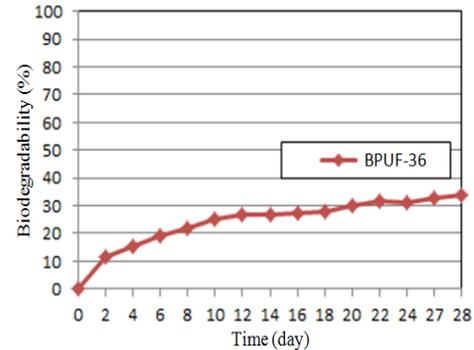
**Figure 3.** Photographic images of (a) BPUF-25 and (b) BPUF-36 samples.

Figure 2와 Table 3에 나타내었다.

본 실험에서는 생분해성을 향상시키기 위하여 수용성이면서, 폴리에테르 폴리올에 비해 생분해성이 높다고 알려진 폴리에스테르 계열의 폴리올(JEP-402P)을 주로 사용하였다. 하지만 폴리에스테르 폴리올의 특성 상 발포 시 매우 단단하고 부스러지기 쉬운 폼을 형성함을 확인할 수 있었으며, Figure 1에서 볼 수 있듯이 발포된 폼은 주재와 경화제 부피에 비해 20배 이상 팽창된 것을 관찰할 수 있었다. 생분해성을 향상시키기 위하여 폴리에스테르 폴리올을 사용하였음에도 불구하고 Figure 2와 Table 3에서 보여지는 바와 같이 28일간의 생분해도가 12.0~15.3% 정도로 그다지 높지 않은 값을 보였다.

3.2. 폴리에테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 배합하여 제조된 폴리우레탄 폼

부스러지는 성질을 해결하기 위하여 폴리에테르 폴리올을 배합하여 사용하였으며, 낮은 생분해도를 향상시키기 위하여 효소의 종류도 용액에서 분말형태로 바꾸어 사용하였다. 기본적인 폼의 제조 방법은 이전과 같이 경화제를 제외한 다른 재료들을 모두 혼합하여 주재를 만들었고, 이후 주재와 경화제를 혼합하여 발포시켜 BPUF-25를 제조하였다(Table 2 참조). BPUF-25의 제조에는 발포제로 사용된 물이 첨가되지 않았는데, 이는 발포 양을 줄여 폴리에스테르에 비해 약한 물리적 강도를 보이는 폴리에테르 기반의 폴리우레탄 폼의 강도를 보완하기 위함이며 발포제를 투입하지 않았음에도 불구하고 발포가 일어나는 것은 사용된

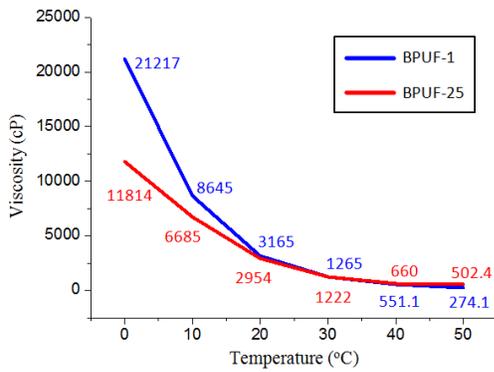
**Figure 4.** Biodegradability test results of BPUF-36 obtained from OECD 301C method.

폴리올이 친수성이기 때문에 기본적으로 소량의 수분을 함유하고 있기 때문이다(JEP-402P의 경우 약 4.54 wt%, KE-825의 경우 약 0.25 wt%의 수분을 함유). 이렇게 생성된 BPUF-25의 사진은 Figure 3에 나타내었으며 별도의 생분해성 물질을 첨가하지 않았기 때문에 생분해도 분석은 수행하지 않았다.

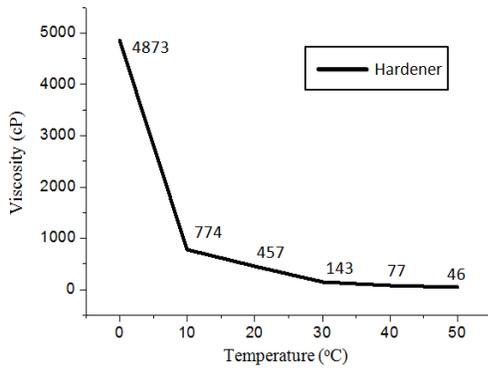
상기의 방법으로 제조된 BPUF-25의 경우 반응 초기에는 상당히 유연하며 적당한 강도의 폼을 형성하였으나, 시간이 지난 후에는 점점 딱딱해짐을 확인하였다. 따라서 해당 문제를 해결하기 위하여 경화제의 양을 식 (4)에 의해 계산된 값보다 약 60% 수준으로 감소시켰으며, 생분해성의 확보를 위하여 dextrin과 분말 형태의 세균성 아밀라아제(AMG 1100 BG)를 과량 첨가하였다(Table 2 참조).

세균성 아밀라아제인 AMG 1100 BG를 과량 첨가하여 제조된 BPUF-36은 반응이 완전히 종결된 이후 상당히 질기면서도 시간이 지나도 부드러운 폼을 유지하였다. 하지만 물성을 향상시키기 위하여 경화제의 양을 감소시키고, 물을 투입하지 않아 발포 양은 투입된 원료 부피의 약 10배 정도로(Figure 3(b) 참조) 다소 적은 양을 보였다. BPUF-36 역시 생분해도를 분석하였으며 그 결과는 Figure 4와 Table 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보이는 바와 같이 적은 양의 물로 인해 발포 양은 이전 실험보다 적었으나 성공적으로 폼이 형성되었음을 확인할 수 있다. 반면에 Figure 4를 참고하면 BPUF-36의 28일간 생분해도는 약 33.9%로 이전의 실험에서 제조된 BPUF-1, BPUF-3, BPUF-5에 비하여 2배 이상 높은 생분해도를 보이는 것을 확인



(a)



(b)

Figure 5. Viscosity for (a) base composition and (b) hardener as a function of temperature.

하였다. 이는 생분해도의 분석방법이 달라 정확히 비교하기는 힘들지만 기존의 연구 성과가 1년에 20% 미만의 생분해도를 보인다는 것을 감안하면 상당히 고무적인 결과이다[5-7]. BPUF-36의 생분해 속도가 타 샘플에 비해 월등히 빠른 것은 높은 amylase의 농도 또는 이로 인한 dextrin의 생분해도 속도 증가에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

3.3. 온도에 따른 주재 및 경화제의 점도

주재와 경화제의 점도는 주재와 경화제의 혼합 시 매우 중요한 요소 중 하나이다. 고점성의 물질의 경우 단시간에 혼합하기가 힘들기 때문에 비 살상무기로써 이용 시 제약이 있다. 따라서 비 살상무기로써 폴리우레탄 폼을 이용하기 위해서는 주재와 경화제의 점도가 낮을수록 유리하다. 온도별 점도는 별도의 첨가물이 들어가지 않은 기본 레시피로 제조된 폴리우레탄 폼인 BPUF-1과 BPUF-25에 대해서만 조사되었으며, 그 결과는 아래의 Figure 5에 도시하였다.

Figure 5를 보면 측정된 온도 범위에서 주재의 점도가 경화제에 비해 2배 이상 높은 것으로 측정되었으며, 주재의 점도는 온도에 따라 가장 높은 것이

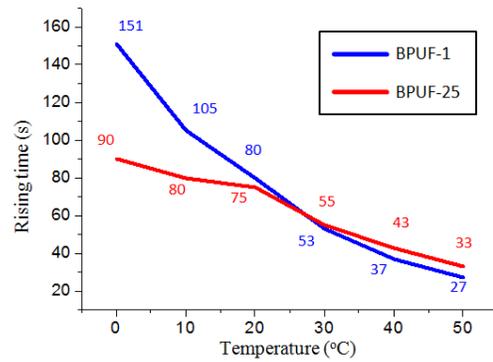


Figure 6. Rising time of polyurethane foam as a function of temperature.

21,217 cP에서 최저 274.1 cP까지 측정되었다. 특히 BPUF-25의 주재의 경우 0°C에서의 점도가 11,814 cP로 비교적 낮은 값을 나타내고 있어, 저온에서도 쉽게 경화제와 혼합할 수 있음을 확인하였다. 또한 주재와 경화제 모두 온도가 상승함에 따라 급격히 점도가 감소하며, 특히 0°C에서 10°C로 온도가 상승할 경우 점도가 절반수준까지 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 실제 사용 시 영상 10°C 정도로 아주 조금만 주재를 가열하여 사용한다면 보다 쉽게 주재와 경화제를 혼합할 수 있을 것으로 생각된다.

3.4. 온도에 따른 폴리우레탄 폼의 발포 속도

폴리우레탄 폼의 발포속도는 비 살상무기로써 불법 조업 선원들을 무력화 하는데 매우 중요하다. 보통 상황 개시 이후 5 min 이내에 상황이 종료되기 때문에 1 min 내외로 폴리우레탄 폼의 발포가 끝나는 것이 바람직하다. 따라서 여러 가지 온도 조건에서의 폴리우레탄 폼의 발포속도를 알아보기 위하여 온도별 발포속도를 조사하였다. 온도별 발포속도(rising time)는 별도의 첨가물이 들어가지 않은 기본 레시피로 제조된 폴리우레탄 폼인 BPUF-1과 BPUF-25를 이용하여 측정하였다. 측정 결과는 Figure 6에 도시하였다.

Figure 6에서 대부분의 온도 범위에서 폴리우레탄 폼의 발포는 2 min 이내로 종결됨을 알 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 발포시간이 짧아지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 추운 겨울에도 발포속도가 사용 가능함을 알 수 있으며, 경우에 따라 주재와 경화제를 가열하여 사용하면 매우 빠른 발포속도를 얻을 수 있다.

3.5. 폴리우레탄 폼의 접착 강도

생성된 폴리우레탄 폼 간의 접착강도를 비교하기 위하여 몇 가지 샘플에 대하여 T-peel 시험을 수행하였다. 접착강도의 분석을 위하여 사용된 샘플은 별도의 첨가물이 들어가지 않은 기본 레시피로 제조된 폴

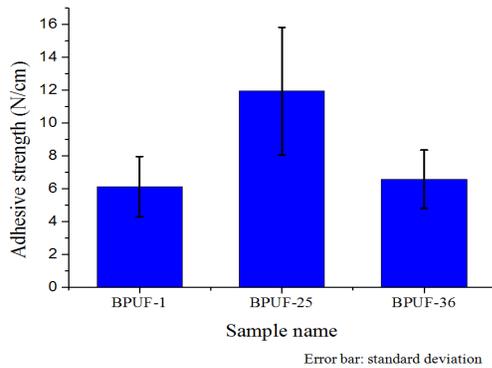


Figure 7. T-peel test results for BPUF-1, BPUF-25, and BPUF-36.

리우레탄 폼인 BPUF-1과 BPUF-25를 이용하였으며 가장 높은 생분해도를 보였던 BPUF-36 샘플도 함께 접착강도를 측정하였다. 각각의 측정 결과는 Figure 7에 도시하였다.

Figure 7에 따르면 BPUF-25의 접착강도가 BPUF-1에 비하여 약 2배 높음을 확인할 수 있다. 폴리에테르 폴리올을 배합하였음에도 불구하고 BPUF-25의 물리적 특성이 더 좋은 이유는 발포를 위하여 첨가된 물의 양 때문으로 이해할 수 있다. Table 2를 참고하면 BPUF-1의 경우 발포를 위하여 0.3 g의 물을 첨가하였는데 반하여 BPUF-25의 경우는 폴리올에 기본적으로 포함되어 있는 물만을 이용하여 발포시켰다. 그 결과 Figure 1(a)와 Figure 3(a)에서 볼 수 있듯이 BPUF-1에 비하여 BPUF-25의 발포 양이 적어졌고, 이 차이로 인한 폴리우레탄 폼의 밀도 차 때문에 BPUF-25의 접착강도가 강해졌다고 해석할 수 있다. 반면에 BPUF-36의 경우 접착강도가 BPUF-25의 절반 수준으로 감소하였는데 이는 첨가된 dextrin과 amylase가 폴리우레탄 폼의 물성을 저하시켰기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 비 살상무기를 위한 친수성 폴리에스테르 폴리올을 이용하여 경질의 폴리우레탄 폼을 합성하였으며 경질 폼의 레시피를 수정하여 폴리에테르 폴리올을 도입하여 연질의 폴리우레탄 폼을 합성하였

다. 또한 주재에 starch, dextrin과 같은 탄수화물을 첨가하여 생분해성의 향상을 도모하였으며 탄수화물의 분해를 촉진할 수 있는 amylase 효소를 도입하여 더 우수한 생분해성을 가지는 폴리우레탄 폼을 합성하였으며 OECD 301C법을 이용하여 최대 33.88%의 생분해도를 가짐을 확인하였다. 반면에 생분해도를 향상시키기 위하여 첨가된 dextrin과 amylase는 폴리우레탄 폼의 접착강도를 약하게 하는 것으로 확인되었다. 또한 주재와 경화제의 점도가 0~50°C 범위에서 측정되었으며 0~10°C 온도 범위에서 급격하게 점도가 변함을 확인하였다. 생성된 폴리우레탄 폼 BPUF-1과 BPUF-25의 발포속도는 측정된 온도 범위인 0~50°C 내에서 1 min 내외로 불법 조업 어선의 단속 목적으로의 사용이 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 논문은 국민안전처 해양경비연구센터의 연구용역(1741000403)을 받아 수행된 연구이며, 생분해도 분석에 도움을 주신 대전 한국화학연구원의 신지훈 박사님께 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

1. C.-H. Lim, *J. Korean Soc. Mar. Environ. Saf.*, **20**, 49 (2014).
2. S. H. Scott, *Proc. SPIE*, **2934**, 96 (1997).
3. B. Jeong, J. Cheon, J. Chun, D. Mok, and H. Lee, *Journal of Adhesion and interface*, **10**, 169 (2009).
4. M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath, and Y. P. Naik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1810 (2007).
5. H. R. Zhang, H. Pang, L. Zhang, X. Chen, and B. Liao, *J. Polym. Environ.*, **21**, 329 (2012).
6. S.-H. Lee, Y. Teramoto, and N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1482 (2002).
7. H. Wang and H.-Z. Chen, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **38**, 95 (2007).