



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

아크릴 폴리올을 이용한 폴리우레탄
발포체의 특성 연구



2008 년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

김태성

공 학 석 사 학 위 논 문

아크릴 폴리올을 이용한 폴리우레탄
발포체의 특성 연구

지 도 교 수 박 찬 영

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함



2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 태 성

목 차

List of table.....	iv
List of figure.....	v
I. 서 론.....	1
II. 이론적 배경.....	4
II-1. Polyol의 종류와 특성.....	4
II-2. Acryl의 특징.....	7
II-3. Isocyanate의 종류와 특성.....	8
II-4. Polyurethane foam의 화학 반응과 특성.....	12
II-5. PU foam 제조 방법.....	18
II-5-가. one shot법.....	18
II-5-나. Two component법.....	19
II-5-다. Quasi-prepolymer법.....	20
III. 실험.....	22
III-1. 시약 및 재료.....	22
III-2. 합성 방법.....	26
III-2-가. Prepolymer 조성.....	26
III-2-나. Prepolymer 합성.....	28

III-2-다. 적정(Titration).....	30
III-2-라. 저장 방법.....	32
III-3. 분석.....	34
III-3-가. 기계적 특성.....	34
III-3-나. 내가수분해 특성.....	39
III-3-다. Morphology 관찰.....	39
III-3-라. 열적 특성.....	39
IV. 결과 및 고찰.....	40
IV-1. UH-2032의 분석.....	40
IV-2. Prepolymer의 분석.....	43
IV-3. 기계적 특성.....	46
IV-3-가. 인장강도와 신장율.....	46
IV-3-나. Split tear 강도와 인열 강도.....	51
IV-3-다. 경도와 Compression set.....	54
IV-4. 내가수분해 특성.....	57
IV-5. 열적 특성.....	60
IV-5-가. Acrylic polyol이 Tg에 미치는 영향.....	60
IV-5-나. Acrylic polyol이 열안정성에 미치는 영향.....	62
IV-5-다. Acrylic polyol이 발포체의 동역학적 열 특성에 미치는 영향.....	64

V. 결론.....68

VI. 참고 문헌.....70



List of table

Table 1. Applications of polyurethane resin

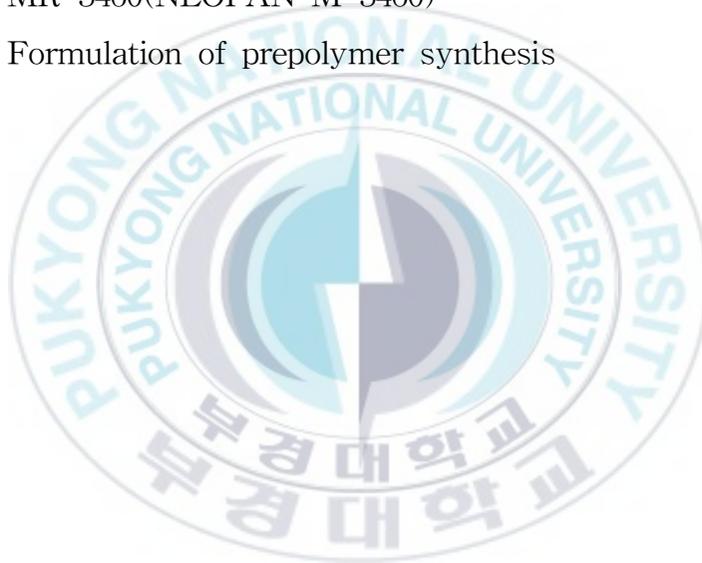
Table 2. Relative reactivity

Table 3. Isocyanate(BASF)

Table 4. Polyol

Table 5. MR-5460(NEOPAN M-5460)

Table 6. Formulation of prepolymer synthesis



List of figure

- Figure 1. Classification of polyol.
- Figure 2. Synthesis of isocyanate by reaction of amine with Phosgene.
- Figure 3. Classification of isocyanate.
- Figure 4. Steps in preparation of cellular polymers.
- Figure 5. One shot component method.
- Figure 6. Two component method.
- Figure 7. Quasi-prepolymer method.
- Figure 8. Apparatus for degassing of polyol.
- Figure 9. Apparatus for preparation of prepolymer.
- Figure 10. Change of NCO contents with time.
- Figure 11. Structure of dimer.
- Figure 12. Structure of specimen.
- Figure 13. Apparatus for compression set.
- Figure 14. Structure of acrylic polyol.
- Figure 15. IR spectrum of UH-2032.
- Figure 16. Synthesis of NCO-terminated PU prepolymer.
- Figure 17. IR spectrum of DT-2010.
- Figure 18. IR spectrum of Prepolymer.
- Figure 19. Effect of acrylic polyol on the tensile strength.
- Figure 20. SEM photos of the PUF with acrylic polyol contents.

Figure 21. Effect of acrylic polyol on the elongation at break.

Figure 22. Effect of acrylic polyol on the split tear strength.

Figure 23. Effect of acrylic polyol on the tear strength.

Figure 24. Effect of acrylic polyol on the hardness.

Figure 25. Effect of acrylic polyol on the compression set.

Figure 26. Mechanism of Hydrolysis.

Figure 27. Effect of acrylic polyol on the loss % of tensile strength.

Figure 28. Effect of acrylic polyol contents on glass transition temperature.

Figure 29. Effect of acrylic polyol contents on degradation temperature.

Figure 30. Variations of storage modulus with acrylic polyol contents.

Figure 31. Variations of δ with acrylic polyol contents.

Effect of acrylic polyol on properties of polyurethane foam

Kim Tae sung

Department of Polymer engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Polyester type polyurethane foam have low hydrolysis resistance. It was covered with acrylic polyol and made by quasi prepolymer method. Also, physical and thermal properties was measured for their specific properties. Polyurethane foam contained acrylic polyol was increased tensile strength and hardness with increase of acrylic polyol contents. But split tear strength and tear strength was slightly changed.

Hydrolysis resistance of polyurethane foam was measured by loss % of tensile strength. It was elevated with acrylic polyol contents from 5% to 20% increase. Thermal properties was analysed by Differential scanning calorimeter(DSC), Thermalgravimetric analysis(TGA) and Dynamic mechanical analysis(DMA). Glass transition temperature measured by DSC and thermal stability measured by TGA was slightly decreased. Last, dynamic mechanical properties was measured by DMA. Storage modulus was increased and tan delta was decreased with increase of acrylic polyol contents.

I. 서론

Polyurethane(PU)은 연질, 경질 foam, elastomer, 접착제, Reaction Injection Molding(RIM), Reinforced Reaction Injection Molding(RRIM) 및 도료 등 다종 다양한 용도의 제품 제조에 이용되고 있으며 탁월한 피막 형성 능력, 탄성 등의 우수한 물성으로 인하여 신제품의 개발이 계속 기대되는 물질이다. 의류, 신발, 쇼파, 침대 및 자동차 시트 등과 같은 연질 쿠션재(flexible polyurethane foam)와 냉장고, 냉동 콘테이너, 이중 단열 보온관, LNG저장 탱크용 단열재 등과 같은 경질 단열재(rigid polyurethane foam)용으로 응용되고 있으며, 그 외에 바닥재, 육상트랙, packing재, sealant 등과 같은 elastomer(non-foam)와 접착제, 코팅제 등으로 사용되고 있다.

PU는 1849년 Wurtz 등에 의하여 소개되어 1937년 독일 I.G. Farben 사의 O. Bayer 등에 의해 isocyanate의 반응성을 합성고분자에 응용하여 그 실용화를 발견한 것이 그 시초이며, 제 2차 대전 중 독일에서는 접착제, 코팅제 및 경질 발포체를 단열재에 이용하였으며, 미국에서는 1942년 Du-pont사에 의해 HDI/alkoxide 수지의 응용에 대한 특허가 공개 되었다[1-3].

TDI-65, polyester polyol, 촉매, 분산제 및 물을 이용한 PU 연질 발포체가 Bayer AG사에 의해 1952년 경에 등장하였고, 1954년에 들어서면서 석유화학의 발전 전성기를 맞아 석유 분해 가스의 이용이 활발해짐에 따라 polyester를 기저로 한 PU 발포체의 개발연구가 Bayer, ICI사, Du-pont사 및 Wyandotte사 등에서 행해져 신기술이 차차로 발표되어

발포체의 성형가공에 관한 기술개발이 활발하게 진행되었다. 당시의 발포체는 TDI-80, prepolymer 방식으로 성형가공되어, 1956-57년경 미국에서는 polyester polyol의 안정적인 가격의 공급에 힘입어 발포체의 제조에 크게 공헌하였다. 한편 MDI에 대해서는, ICI사가 1950년에 polyester/MDI법에 의한 최초의 system을 개발하여 냉장고 등의 단열재 시장으로 향하게 되었다[4, 5]. 또한 1958년 미국의 Houndry사가 Mobay사, UCC사와 공동으로 Dabco를 축매로 한 one-shot 법을 개발하여 연속적인 대량 성형법이 확립되었고, polyol의 선택에 의해 slab-stock외에 mold foam의 성형 가공도 가능하게 되었다. 같은 해 Du-pont사의 J.A.Margedant 등이 freon 발포에 의한 경질발포체를 개발하였으며, 1960년 frothing process를 발표하여 현재의 발포체산업의 발전에 기초를 마련하였다. PU 중 foam이 차지하는 비율은 약 85% 정도이며, foam으로 사용하는 PU는 다른 수지와는 달리 유동성이 큰 액체상의 반응성 prepolymer 혼합물 형태로써 반응에 의해 가스를 발생시킴과 동시에 경화되어 foam을 형성하게 된다[6].

PU발포체는 일반적으로 시간 경과에 따라 성능 특성에 심각한 열화를 초래하는 노화 과정을 겪는다. 실질적인 노화는 예를 들어 가수분해, 광산화, 열 산화 등이고 이들은 중합체 사슬 내 결합을 절단시킨다. 특히 polyester polyol 발포체의 경우 수분 및 고온의 영향으로 urethane과 urea 결합의 가수분해성 절단을 초래한다. 이러한 절단은 성능 특성에서의 현저한 열화에 대한 증거이다. 따라서 본 연구에서는 내수성이 약한 polyester polyol foam의 단점을 보완하기 위하여 acrylic polyol을 사용해 발포체를 제조하고, acrylic polyol의 첨가에 따라 변화하는 물성과 상용성에 대해 고찰하고자 하였다.

Table 1. Applications of polyurethane resin

제품의 종류		제조법, 특성	용도
Foam	연질 foam	슬래브, 몰드, 시트, 롤	침구, 가구, 자동차시트커버
	반경질 foam	슬래브, 몰드 일체성형	자동차시트 쿠션
	경질 foam	샌드위치 판넬, 라미, 스프레이	단열재
	RIM	저발포 elastomer	범퍼, 합성목재
	RRIM	구조재, 인조목재	-
Elastomer	주형품	주형, 압출, blow, spray, 코팅	공업용 부품
	열가소품	사출, 압출, 카렌다, 용액, 분체	Shoe sole
	주형	one shot형, prepolymer형	-
	혼련	-	산업용
섬유	탄성섬유	스판텍스	여성용 내의, 스타킹
	가공처리제	투습, 방수	우의, 스포츠 웨어
합성 피혁	합침, 코팅	경량, 내마모성, seamless	패션의류, 구두
	방수재	sealing 성	옥상방수
토목 건축	마루/바닥재	탄력성, 내마모성	스포츠 코트
	Grout재	저점성, 단시간고화	토사 방지, 물침투 방지
도료	1액형, 2액형	내약품성, 전기절연성	페인트
접착제	1액형, 2액형	가소성, 화학적 결합성	-

II. 이론적 배경

1. Polyol의 종류와 특성

Polyol이란 isocyanate와 함께 반응하여 PU를 제조하는데 사용되는 활성수소화합물로서 분자 중에 하이드록실기, 카르복실기, 아민기 등의 활성수소기를 2개 이상 가진 것을 말하며 하이드록실 계를 크게 나누면 Figure 1과 같다.

이들 Polyol은 그 분자량에 따라 사용용도가 구분되는데 ethylene glycol, glycerine, butanediol, trimethylol propane 등과 저분자량 polyol은 쇄연장제 또는 가교제로 사용되며, 평균 분자량 8000까지의 고분자량 polyol은 실제 PU의 제조용으로 사용된다. Polyol의 구조는 최종 PU제품의 성질에 큰 영향을 미치며 특히 polyether polyol의 경우 제조시 사용되는 출발물질, epoxide의 종류 그리고 polyol 사슬의 분자량, 사슬 내 epoxide의 종류, 함량, 비율 및 분포 상태 등이 큰 영향을 미친다[7].

Polyol은 분자구조, 분자량, 작용기(functionality) 그리고 OH-value에 따라 다양한 종류가 사용되고 있으며 PU의 물성에 있어서 직접적인 영향을 미친다[8]. Polyester polyol은 ester 구조가 갖는 높은 강도로 인해 선호되고 있으며, 이를 이용해 제조한 foam의 물성을 연구한 결과가 보고되고 있다. Polyol은 작용기가 크고, 점도가 낮으며 가격이 저렴할수록 우수하며, 근래에는 이와 같은 polyol을 합성하는 연구가 진행되고 있다.

Ester polyol을 사용한 PU foam은 ether polyol을 사용한 PU foam에

비하여 인장강도, 경도와 신율이 높고 난연성이 우수하며, 균일한 cell 조직을 갖고 있어 흡음효과가 높을 뿐만 아니라 내화학적, 내약품 특성이 우수하여 산화에 강하다. 또한 polyester천과의 접착력이 우수한 반면에, ether polyol과는 달리 가수분해하는 성질이 있어 내수성이 약하다는 것이 단점이다. Ether polyol을 사용한 PU foam은 탄성이 우수하고 고온 다습한 환경 하에서도 사용이 가능하고 산과 알칼리에 대한 우수한 내구성을 보여준다.[1-3]



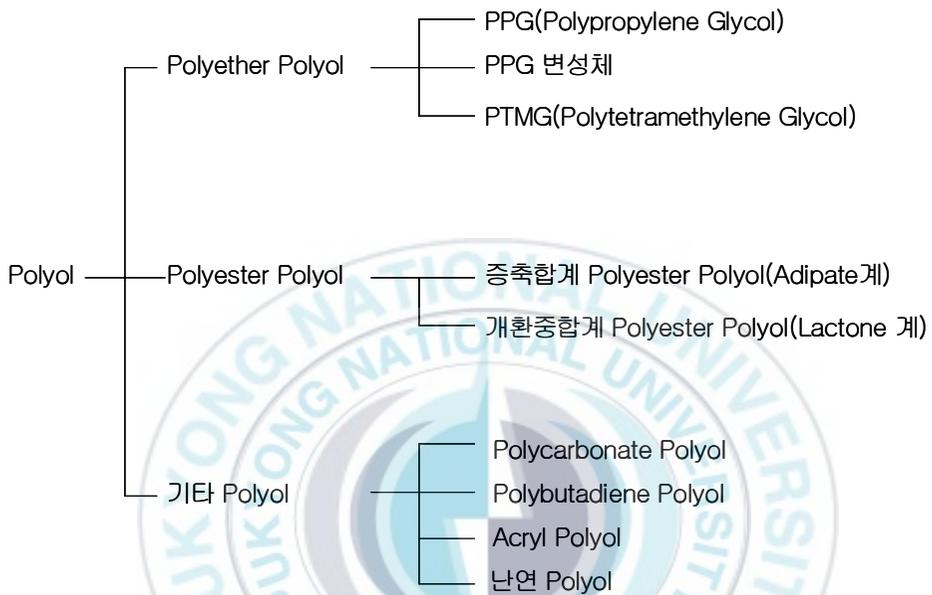


Figure 1. Classification of polyol.

2. Acryl의 특징

아크릴은 보통 광학적 특성과 물리적 특성이 우수하여 많이 사용되고 있는 고분자 중 하나이다. 또한 무독성으로서 식기 및 식료품용기, 의치, 의안, 의골 및 인큐베이터 등 직·간접적으로 널리 사용되는 필수용재이다. 광학적 특성으로는 빛 투과율 92~98%로 투명도가 뛰어나며 분광광선투과율은 자외부에 있어서 2,500Å의 파장정도에서 입상을 나타내 자외선을 투과하기 시작하고 보통 무기유리보다 월등한 자외선 투과성을 보여주고 있다. 가시광선 영역에서는 흡수율을 전혀 나타내지 않고 가시광선 투과율은 약 93%이며 약 7%는 표면 반사율이다. 또한 아크릴의 특징 중 하나가 바로 내후성이 강하다는 것이다. 분자 내 황변을 일으키는 발색단을 가지고 있지 않고 물, 염, 약산에 견디는 성질을 가지고 있다. 그래서 아크릴을 함유하는 발포체를 제조하게 되면 아크릴의 이러한 효과를 볼 수 있을 것이라 판단하였다.

3. Isocyanate의 종류와 특성

1848년 Wurtz는 alkylating calcium cyanate를 organic sulfuric acid ester와 반응하여 isocyanate를 합성하였다. 그리고 40년 후 Henchel이 amine의 포스겐화를 통한 두 단계의 합성방법을 제시하였으며 diisocyanate의 중부가 공정(diisocyanate polyaddition process)이 개발되기 전까지 공업적으로 가장 중요한 방법이었다.

모든 상업화된 isocyanate는 polyol이나 물, 사슬 연장제, 가교제 등과 반응할 수 있는 NCO 기를 적어도 2개 이상 가지고 있지만 같은 NCO를 가지고 있는 isocyanate 화합물이라고 할지라도, 각각 분자 모양이 다르고 특성이 달라 각각의 화합물이 적용되는 응용분야도 다르다. Isocyanate는 4,4-diphenylmethane diisocyanate(4,4-MDI)가 66%, toluene diisocyanate(TDI)가 31%를 차지하고 있다[9].

Isocyanate 화합물의 분자구조는 중합되는 PU의 물성에 큰 영향을 미치는데, 선형구조의 4,4-MDI나 hexamethylene diisocyanate(HDI), dicyclohexylmethane diisocyanate(H₁₂MDI) 등은 2상 블록 공중합체(two phase block copolymer)로서의 탄성체나 열가소성 PU의 특성을 발현하는데 이상적인 재료로 평가된다. 그러나 2,4-MDI나 TDI 그리고 isophorone diisocyanate(IPDI) 등과 같은 구조의 isocyanate 화합물은 투명하면서도 경도가 다소 낮고 soft한 PU제조에 사용될 수 있다[10].

MDI나 TDI와 같은 방향족 isocyanate 화합물의 경우, 벤젠 구조에 의해 발색단을 형성하여 황변을 일으키기 쉬우므로 지방족 isocyanate 화합물에 비해 광 안정성이 크게 떨어진다. 따라서 이러한 방향족 화합물의 경우엔 빛에 대한 노출이 없고, 황변을 일으켜도 상품가치에 큰 영

향을 미치지 않는 PU제품에 사용되거나, 다른 첨가제로 착색하여 사용한다. 반면 HDI와 같은 지방족 isocyanate 화합물의 경우엔 빛에 대한 안정성이 매우 뛰어나므로 코팅이나 페인트 등과 같이 빛에 대한 노출이 많은 분야에 적용된다.

이 연구에서 사용된 MDI는 TDI의 독성문제를 감소시키는 대안으로 개발되었다. MDI와 관련된 화학은 TDI보다 더욱 복잡하고 MDI 분자 자체를 매우 다양한 형태로 개질이나 변성을 통하여 다양한 PU 응용분야에 적합화시킬 수 있는 여지가 큰 편이다. MDI를 생산하기 위해선 먼저 benzene을 질산과 반응시켜 nitro benzene을 촉매 존재 하에 수소와 반응시켜 aniline을 제조한다. 이렇게 생산된 aniline을 formaldehyde와 반응시키면 methylene diamine이 만들어 지고, 이 MDI는 crude MDI라 불리우며, 주로 4,4-MDI와 2,2-, 2,4- isomer들 그리고 방향족 고리가 3개 이상인 polymeric isocyanate 화합물들이 혼합된 형태이다. 이 crude MDI는 증류 공정을 통해 2환 isocyanate 화합물과 3환 이상의 화합물로 분리된다.

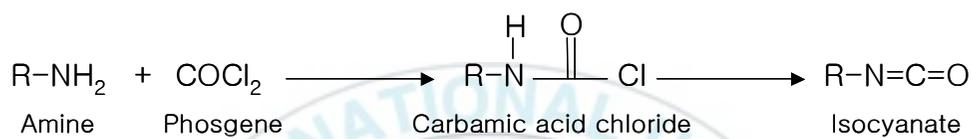


Figure 2. Synthesis of isocyanate by reaction of amine with Phosgene.

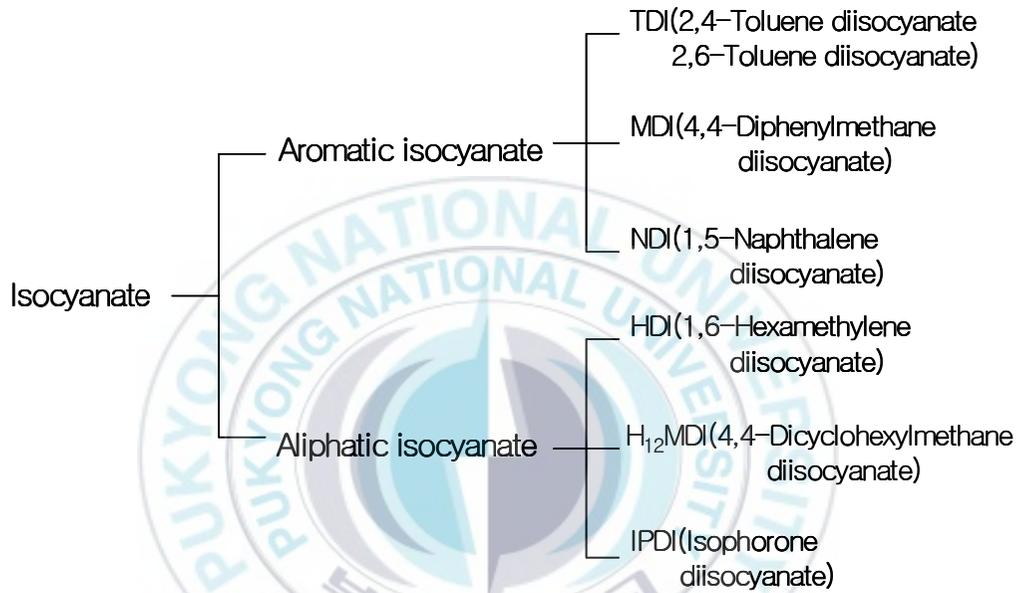


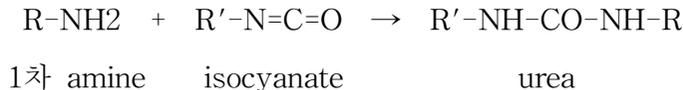
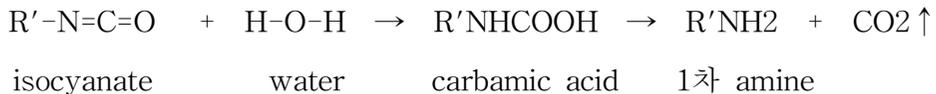
Figure 3. Classification of isocyanate.

4. Polyurethane foam의 화학반응과 특성

PU foam은 여러가지 화학반응에 의해서 형성된다. 첫째 gelling 반응으로써 활성수소를 갖고 있는 물질과 isocyanate가 선상 부가화학반응으로 gelling 또는 중합을 거친다[11]. Isocyanate는 1개 또는 2개 이상의 반응성이 높은 $-N=C=O$ 기를 가지고 있는 화학물질이다. 활성수소를 가지고 있는 화학물질로는 아민, 알코올, 카르복실 산 등을 들 수 있는데 반응성이 높은 순서로 열거하면 Table 2와 같으며, isocyanate와 알코올 간의 반응은 발열을 수반한다.



둘째, blowing 반응은 gelling반응으로 연계 되는 PU 수지를 발포체로 만들기 위해서 어느 정도의 점도를 보유하고 있는 gelling 혼합물 내에 bubble을 형성시키는 것이다.



셋째, Cross-linking 반응으로 isocyanate와 활성수소를 갖고 있는 화합물과 1차적 선상 부가반응으로 urethane 또는 urea를 생성한다. Cross-linking 반응은 1단계의 blowing 반응으로 생성된 urea가 가지고 있는 활성 수소원자와 과잉의 isocyanate가 반응하여 biuret을 형성하고, gelling 반응의 결과로 생성된 urethane의 활성 수소원자와 여분의 isocyanate가 반응하여 allophanate를 형성하면서 urethane 발포체의 분자는 3차원의 network 구조를 갖게 된다. 점도가 최고치에 도달하면 끈적거림이 없어지게 된다.

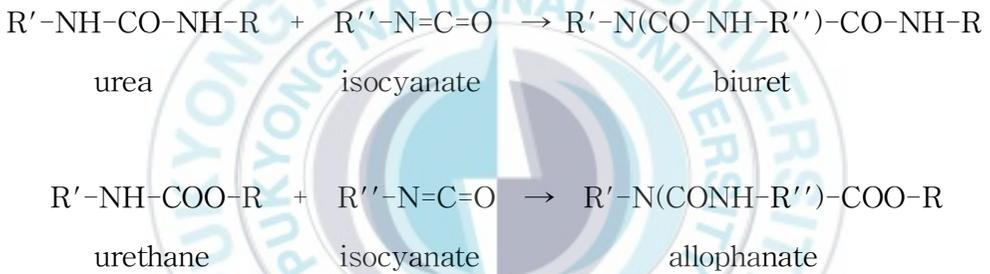


Table 2. Relative reactivity

활성수소를 가지는 화합물(반응성 순)	구조
1차 아민	$R-NH_2$
2차 아민	R_2-NH
1차 알코올/물	$R-CH_2-OH/H-OH$
2차 알코올	R_2CH-OH
3차 알코올	R_3C-OH
우레아	$R-NH-CO-NH-R'$
아미드	$R-CONH-R'$

PU foam은 soft segment를 구성하는 polyether polyol 또는 polyester polyol과 hard segment를 구성하는 diisocyanate계 화합물 사이의 반응에 의해 생성되며 촉매, 계면활성제 및 발포제 등은 PU의 응용목적과 물성향상을 위해 첨가한다[12].

저비점을 가지는 물리적 발포제는 polyol과 isocyanate가 반응하여 PU를 형성할 때 발생하는 반응열을 이용하여 기공이 형성되고 성장을 하게 된다. 화학적 발포제로는 일반적으로 물이 사용되고 있으며, 물은 PU 반응 시 isocyanate와 화학적 발열 반응으로 CO₂의 생성을 통해 폼의 발포가 이루어진다. 따라서 화학적 발포제인 물을 사용하여 foam을 제조할 경우 높은 반응온도와 그로 인한 반응속도의 증가를 야기할 수 있다. 이러한 화학적 발포제로서의 물은 다른 물리적 발포제와 더불어 foam제조 시 많은 응용이 될 수 있다. 물을 발포제를 이용한 PU foam의 연구 동향을 살펴보면, Modesti는 물과 다른 물리적 발포제를 이용하여 그에 따른 PU foam의 구조적인 특성을 규명하였고, 1999년 Cecchini는 경질 PU foam 제조 시 물을 발포제로 사용하였을 경우 foam의 치수 안정성에 대해 연구하였다[13, 14] 또한 Niyogi는 PU 발포체에서 물만을 발포제로 사용하였을 경우, 발포체에서의 기공 크기 분포에 어떤 영향을 미치는지를 이론적인 모델과 실제적인 연구를 통해 규명하였고, Jung 등은 물과 함께 물리적 발포제를 첨가하여 제조된 PU 발포체의 물성에 대해 고찰하였다[15-17].

발포체의 제조 방법은 다양하며, 그 중 가장 중요한 process가 fluid 상태의 polymer를 저밀도 발포상태로 팽창시켜 그러한 상태를 유지하는 것이다. 이러한 process를 foaming 또는 expansion process라고 하며 발포체의 기초가 되기 때문에 많은 연구 결과가 보고 되어있다[18].

Expansion process는 다음의 3단계로 구분할 수 있으며 이러한 단계를 Figure 4에 나타내었다.

- (1) Fluid 및 plastic phase에서의 cell의 생성
- (2) Cell의 성장
- (3) 물리적, 화학적 수단에 의한 이러한 cellular 상태의 안정화



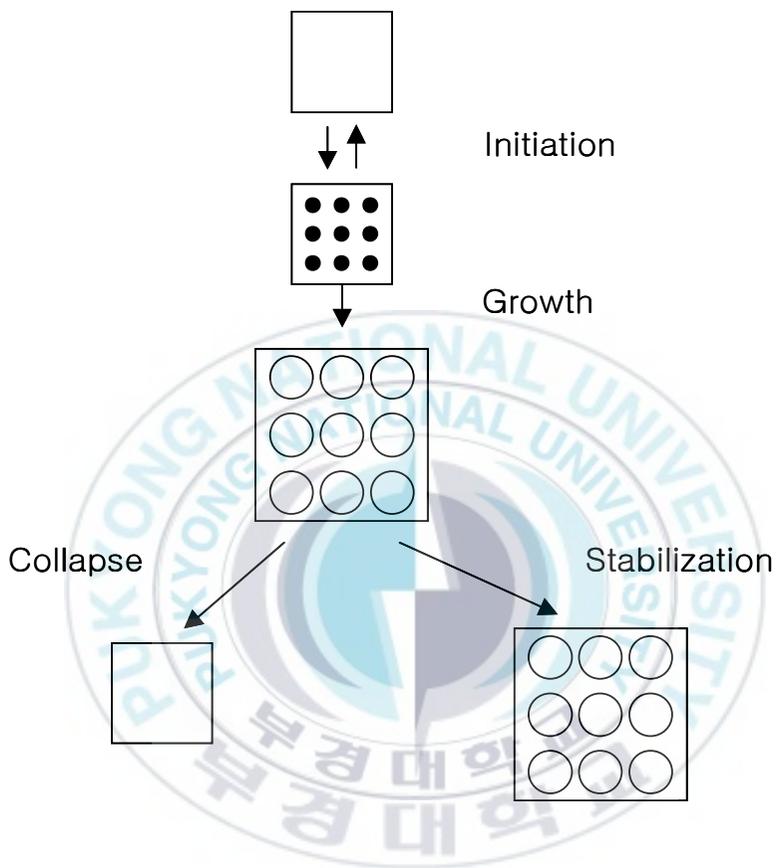


Figure 4. Steps in preparation of cellular polymers.

5. PU foam 제조 방법

가. One shot법

반응에 참가하는 모든 반응물을 처음에 같이 혼합하여 합성하는 방법으로 PU foam의 제조에 사용되고 간편한 반면에 합성물의 구조를 고르게 하기 어려운 점이 있다.

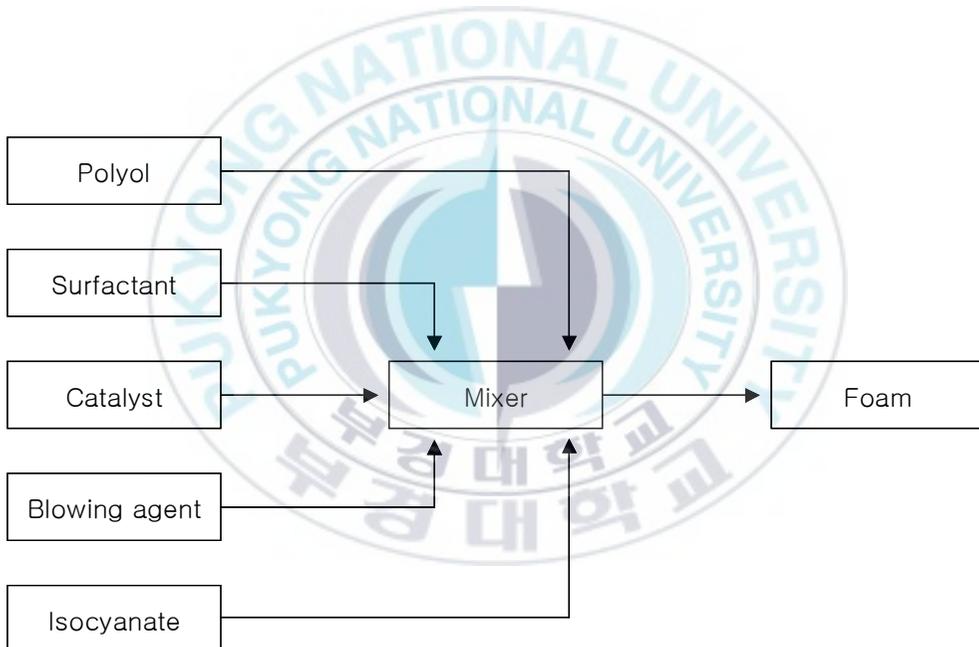


Figure 5. One shot component method.

나. Two component법

조성 A(Polyol + Catalyst + Surfactant + Blowing agent)와 조성 B(Isocyanate)를 별도로 pre-mixing한 후 두 개의 라인으로 혼합기에 보낸 후 토출된다. 이 시스템은 stream이 단지 2개라는 장점이 있으나 foam 처방의 변경이 원샷법 보다는 용이하지 않다.

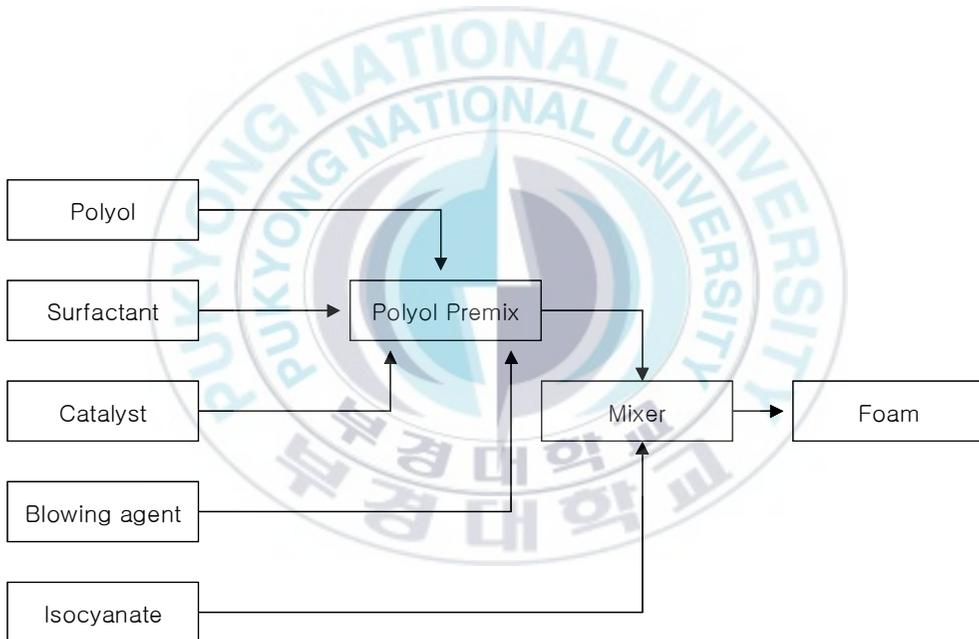


Figure 6. Two component method.

다. Quasi-prepolymer법

Prepolymer법에서는 모든 polyol이 isocyanate와 반응하여 과량의 isocyanate를 갖는 혼합물이 되고 이것이 물과 반응하여 수발포(water-blown)foam이 된다. One shot법이 도입되기 전 원래의 prepolymer 법은 연질foam 생산에 적용되었으나 prepolymer의 큰 점성 때문에 경질 foam에서는 적용되지 못했다. 따라서 prepolymer법은 다음과 같이 polyol의 일부분만이 isocyanate와 미리 반응하는 형태로 변형되었다. Quasi-prepolymer법이란 과량의 isocyanate가 catalyst, surfactant 및 blowing agent가 포함된 polyol의 나머지 부분과 반응하는 것을 말하며, 이 시스템의 장점은 구성 성분들의 상용성을 좋게 할 뿐 아니라, 반응열이 2단계에 걸쳐 분산되기 때문에 scorch에 대한 위험을 적게 하며, 발포 공정의 조절이 용이하다는 것이다. 또한 발포체의 상태에 대한 원인 분석이 용이하다. 하지만 단점으로는 공정이 2단계이기 때문에 foam 제조 경비가 상승하는 경향이 있다[19].

PU foam 원료 물질을 제공하는 기업들이 이 방법을 많이 쓰고 있는데 본 실험에서는 이 가공 방법을 이용하여 foam을 제조하였다.

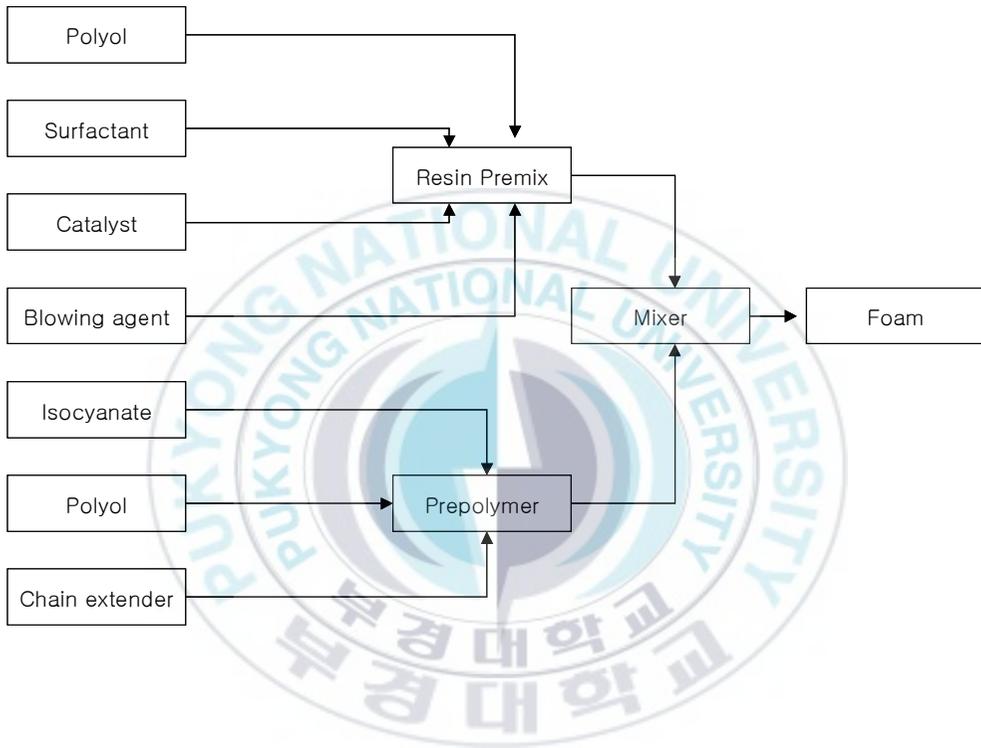


Figure 7. Quasi-prepolymer method.

Ⅲ. 실험

1. 시약 및 재료

실험에 사용된 isocyanate인 4,4-Diphenylmethane diisocyanate(MDI)는 고상의 제품으로 NCO content가 33.6%인 BASF사의 Lupranate MS를 사용하였다. MDI의 특성으로 분자량은 250.25 g/mol, 당량(equivalent weight)은 125.125 g/mol을 나타내었다. Polyester polyol인 DT-2010은 대원 폴리머에서, acrylic polyol인 UH-2032는 Toagosei사에서 구입하였다. Polyol은 1ℓ 3-neck round flask에 500g을 넣어 70℃에서 용융 시킨 후 온도계와 진공 펌프를 연결하여 rota mantle에 내부온도 90℃를 유지하면서 magnetic bar로 교반해 degassing하여 사용하였다. Figure 8은 degassing 장치를 나타낸 것이다. DT-2010은 분자량 2000g/mol이고 OH value는 56±3으로 백색 고상의 고분자이고, UH-2032는 분자량 2000g/mol이고 OH value는 110인 투명한 액상 고분자 물질이다.

Resin premix로 사용된 NEOPAN MR-5460은 담황색 투명한 액상으로 동성화학에서 구입하였다. MR-5460과 앞에 설명한 물질들을 다음의 표에 정리하였다.

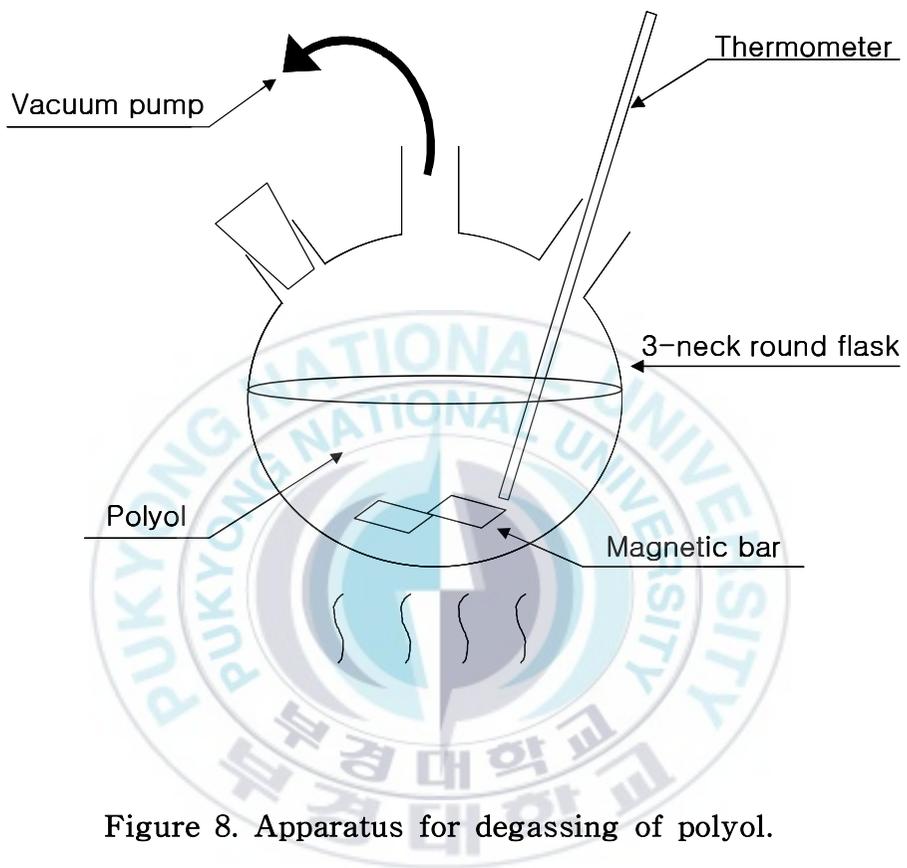


Figure 8. Apparatus for degassing of polyol.

Table 3. Isocyanate(BASF)

품명	화학명	분자량 (g/mol)	당량 (g/mol)	NCO contents(%)
Lupranate MS	4,4-Diphenylmethane diisocyanate	250.25	125.125	33.6

Table 4. Polyol

품명	형상	분자량 (g/mol)	OH value (mg/g)	제조사	비고
DT-2010	고상	2000	56±3	대원 폴리머	Polyester polyol
UH-2032	액상	2000	110	Toagosei사	Acrylic polyol

Table 5. MR-5460(NEOPAN M-5460)

품명	NEOPAN MR-5460
성분	R액
외관	담황색 투명액
점도	1600±100
혼합비(중량비)	115
사용온도	43±3℃

2. 합성 방법

가. Prepolymer 조성

기존 발포체에서 사용되는 R액인 MR-5460에 직접 제조한 prepolymer를 사용하여 발포 하였다. Prepolymer는 DT-2010에 UH-2032를 첨가하는 형태로 그 조성은 Table 6과 같다.

Prepolymer는 합성 과정에서 변색이나 침전물 등의 특별한 이상 없이 합성되었다. 합성 시작 3시간 30분 후 NCO%가 거의 20이 된 것을 확인하여 prepolymer를 45℃까지 냉각한 후에 발포하였다.

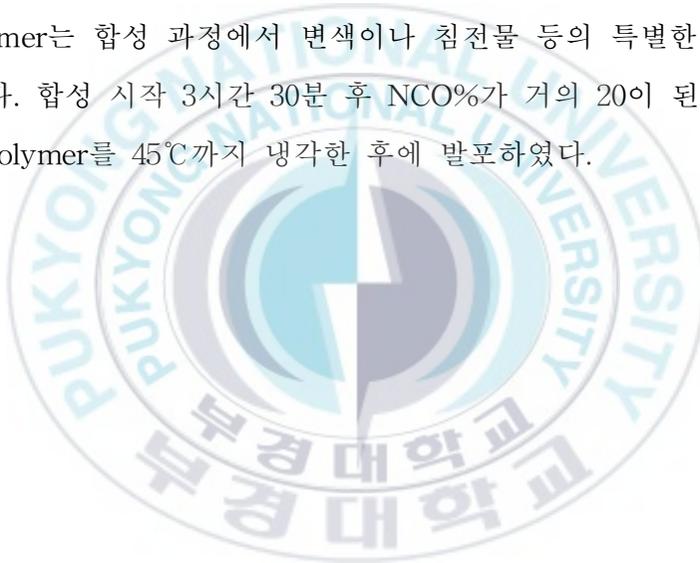


Table 6. Formulation of prepolymer synthesis
(acrylic polyol contents)

Prepolymer No.	당량 비율 (DT-2010:UH2032)	DT-2010 투입량(g)	UH-2032 투입량(g)	MDI 투입량(g)
Pre-1	100:0	1001.8	0	1786.6
Pre-2	95:5	951.7	25.5	1750.4
Pre-3	90:10	901.6	51	1716.5
Pre-4	85:15	851.5	76.5	1677.9
Pre-5	80:20	801.4	102	1643.8

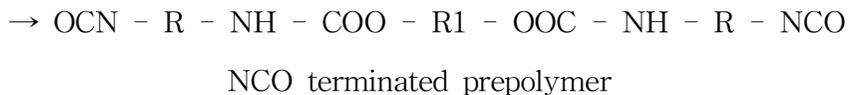
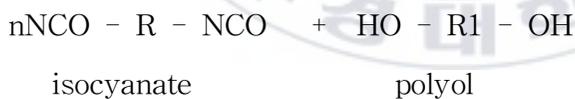
나. Prepolymer 합성

$$\frac{(r-1) \times 42 \times 100}{(\text{OH1의 포함 비율} \times \text{당량}) + (\text{OH2의 포함 비율} \times \text{당량}) \cdots + (r \times 125.125)} = 20$$

(식-1)

Ester polyol, acrylic polyol 및 MDI의 순으로 weighing하고 전체 조성물의 양을 300g으로 식-1에 준하여 분자설계하고 NCO content 20%로 합성하였다.

온도계, 콘텐서, N₂ 가스튜브 및 mechanical stirrer를 설치한 1ℓ kettle을 80℃로 유지하여 100rpm으로 교반하였다. 합성 장치는 Figure 9에 나타내었다.



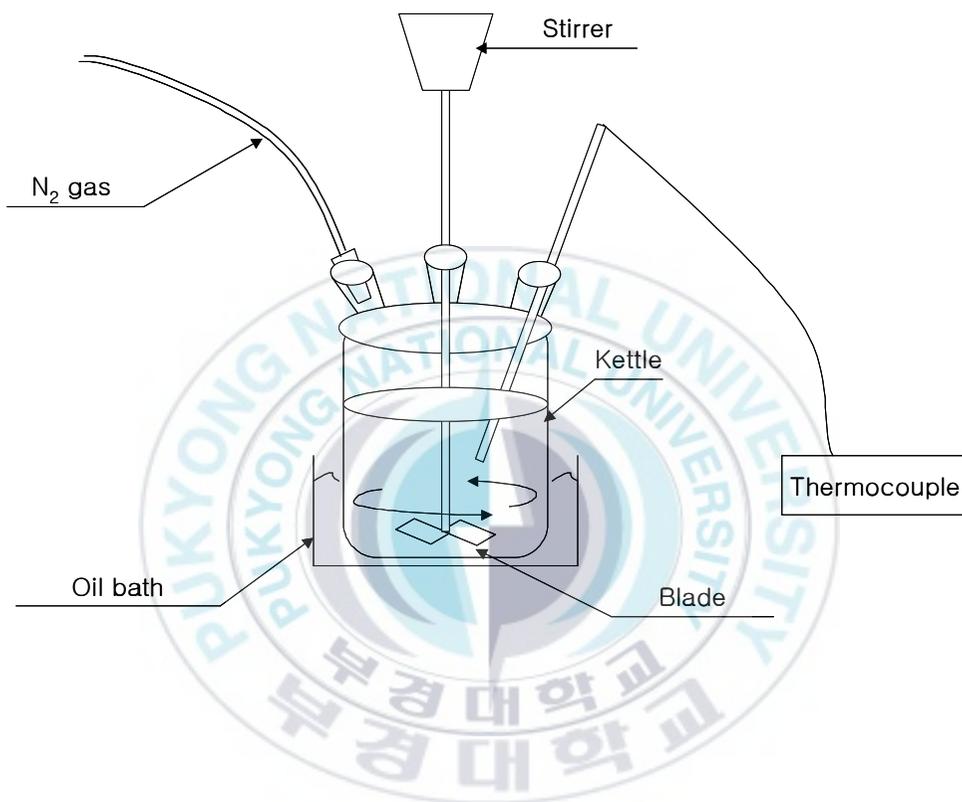


Figure 9. Apparatus for preparation of prepolymer.

다. 적정(Titration)

합성한 prepolymer의 NCO content가 20%인지 확인하기 위하여 dibutyl amine back-titration method을 사용하였다. 1N HCl로 적정한 후 다음 식-2로 계산하여 NCO content를 확인하였다[20].

$$\text{NCO content(\%)} = \frac{4.2 \times (\text{Blank HCl의 양} - \text{Sample의 HCl의 양})}{\text{Sample의 질량(g)}}$$

(식-2)

Sample은 1g을 채취하여 3회 측정 후 평균을 계산하여 값을 정하였다. 초기 NCO content 값은 isocyanate의 반응성이 매우 빨라 정확한 값을 실험을 통해 알 수 없으므로 이론적인 NCO content 값은 식-3으로 계산하였다.

$$\frac{r \times 42 \times 100}{(\text{OH1의 비율} \times \text{당량}) + (\text{OH2의 비율} \times \text{당량}) \dots + (r \times 125.125)} = \text{이론 NCO}$$

(식-3)

다음 그림은 prepolymer의 NCO content 변화 그래프이다. 30분마다 NCO content를 측정하여 초기 NCO content의 값을 정하였다.

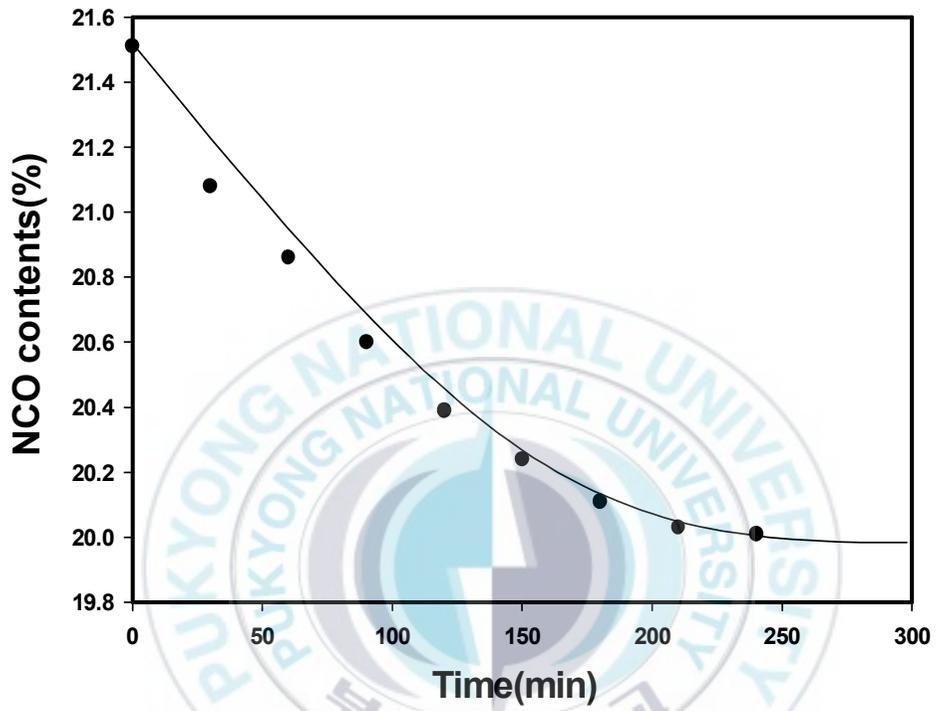


Figure 10. Change of NCO contents with time.

라. 저장 방법

합성된 prepolymer는 45°C oven에서 저장하였다. 45°C oven에 보관하는 것은 dimer의 생성 때문인데 dimer는 MDI가 적절한 조건에서 저장되지 않거나 취급되지 않으면 빠르게 변하는 경향을 나타내며 자기들끼리 반응을 일으켜 dimer(Uretdione)가 된다. Dimer의 형성은 녹는점 이상이나 0°C 이하의 온도에서 가장 느리게 진행되고 고체상태에서 MDI 분자는 NCO 그룹이 정렬을 하면서 결정화되어 쉽게 dimer가 된다.

Dimer가 형성되면 액상이 탁하게 변하고 침전물이 발생하게 된다. 이런 현상이 발생하면 기계의 라인, 펌프, 필터 등을 막히게 하여 문제가 발생하게 된다. Dimer형성을 막기 위한 적절한 온도는 20°C 이하, 40~50°C 사이이다. Dimer의 구조식에 관한 그림을 첨가하였다.

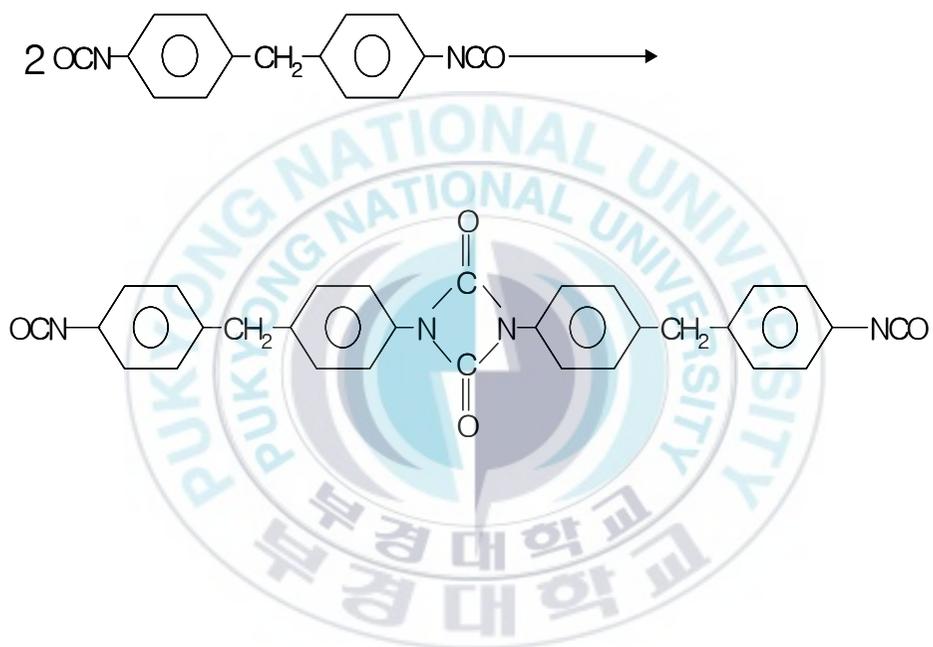


Figure 11. Structure of dimer.

3. 분석

가. 기계적 특성

기계적 특성은 200 × 100 × 10 (mm) mold에 발포체를 성형하여 skin 층을 skiving하여 측정하였다. 하지만 두께 10mm를 사용해야 하는 split tear 강도와 compression set는 skiving하기 전에 미리 잘라 준비해 두었다. 인장강도, 인열강도 및 split tear강도는 대경Tech사의 universal testing machine(UTM;model 1435)을 사용하였고, UTM의 load cell은 500kgf, cross head speed(CHS)는 200mm/min로 측정하였다. Figure 12는 시편의 형태를 나타내는 그림으로 시편의 절단은 NAEF사의 압축 절단 방식 cutter를 사용하였다.



Split tear

Tensile strength

Tear strength

Figure 12. Structure of specimen.

(1) 인장강도

발포체의 기계적 특성을 시험하기 위해 가장 먼저 인장강도를 측정하였다. 인장강도는 기계적 특성 중 가장 기본적이고 중요한 요소로 KSM-6518에 준하여 측정하였다. 시편의 형태는 규격에 표기된 인장 시편 2호형을 사용하였다.

(2) 인열강도

인열강도 시험은 KSM-6518에 준하여 B형 타입을 사용하였다.

(3) split tear 강도

Split tear 강도는 가운데 부분을 잘라 양쪽 ASTM D3574에 준하여 사용하였다.

(4) 경도 측정

경도는 Kobunshi keiki사의 Asker type C (shoreC) durometer를 사용하여 KSM 6518에 준하여 측정하였다. Shore C는 스프링 방식 측정 방법으로 시편은 두께 12mm 이상의 것을 사용하고, 12mm 미만인 것은 시편을 겹쳐서 12mm이상 되게 하여 측정한다. 시편은 평활해야하고 경도계를 눌러서 밑바닥이 시편에 밀착되었을 때 값을 읽고 빈도수가 가장 높은 것으로 한다.

(4) Compression Set 측정

Compression Set는 KSM 6518에 준하여 측정하였고 기기는 자체 제작하여 사용하였다. 기기의 형태는 Figure 13에 나타내었고 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Compression set(\%)} = \frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2} \times 100$$

여기에서

T_0 : 시편의 원 두께(mm)

T_1 : 압축 장치에서 꺼낸 후 30분간 상온방치한 시편의 두께(mm)

T_2 : Spacer의 두께(mm)





Figure 13. Apparatus for compression set.

나. 내가수분해 특성

내가수분해 특성은 온도 70℃, 습도 95%인 항온항습기에 인장시편을 넣어 1주일간 방치 후 인장강도를 측정하여 처리하지 않은 인장 강도와 비교하여 계산하였다.

다. Morphology 관찰

Foam의 morphology는 Video microscope와 SEM(Scanning Electron Microscope)를 사용하여 측정하였다. SEM은 JEOL JSM-6100 기기를 사용하여 100배의 배율로 측정하였다.

라. 열적 특성

(1) Differential scanning calorimeter(DSC) 측정

DSC는 TA사의 Q100을 사용하여 약 10mg의 시편을 -90℃에서 100℃까지 10℃/min의 승온 속도로 측정하였다.

(2) Thermogravimetric analysis(TGA) 측정

TGA는 TA사 Q-500을 사용하여 약 20mg의 시편을 80℃에서 500℃까지 20℃/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다.

(3) Dynamic mechanical analysis(DMA)측정

DMA는 TA사의 RSMIII를 사용하여 -80°C 에서 100°C 까지 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 질소분위기에서 측정하였다. 시편의 size는 $18\text{mm} \times 3\text{mm} \times 2\text{mm}$ 로 하였고 사용된 진동수는 1Hz 로 고정시켰다. 시편은 Tension 모드로 측정하였다.



IV. 결과 및 고찰

1. UH-2032의 분석

UH-2032의 구조를 분석하기 위해서 IR spectrum을 측정하였다. UH-2032의 IR spectrum은 Figure 15에 나타내었다. IR 측정 결과 UH-2032는 Poly(2-ethylhexyl acrylate)로 구성되어 있는 것으로 판단된다. Acrylic polyol의 기본 구조는 Figure 14에 나타내었다.

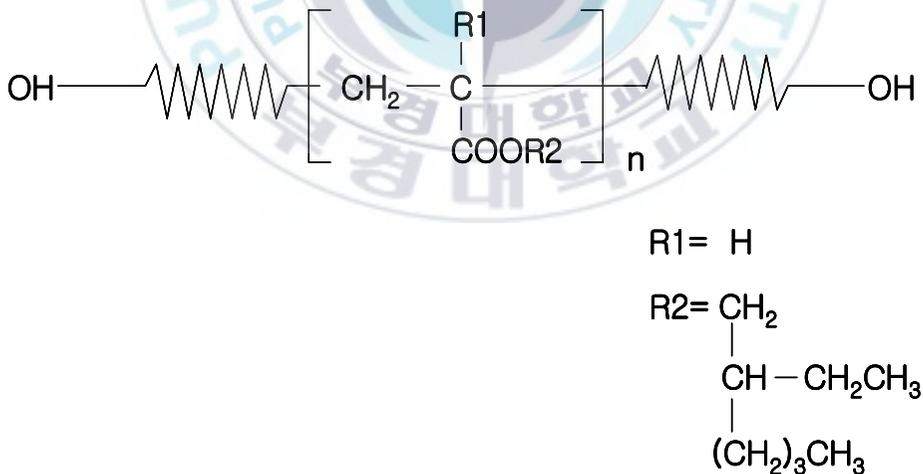


Figure 14. Structure of acrylic polyol.

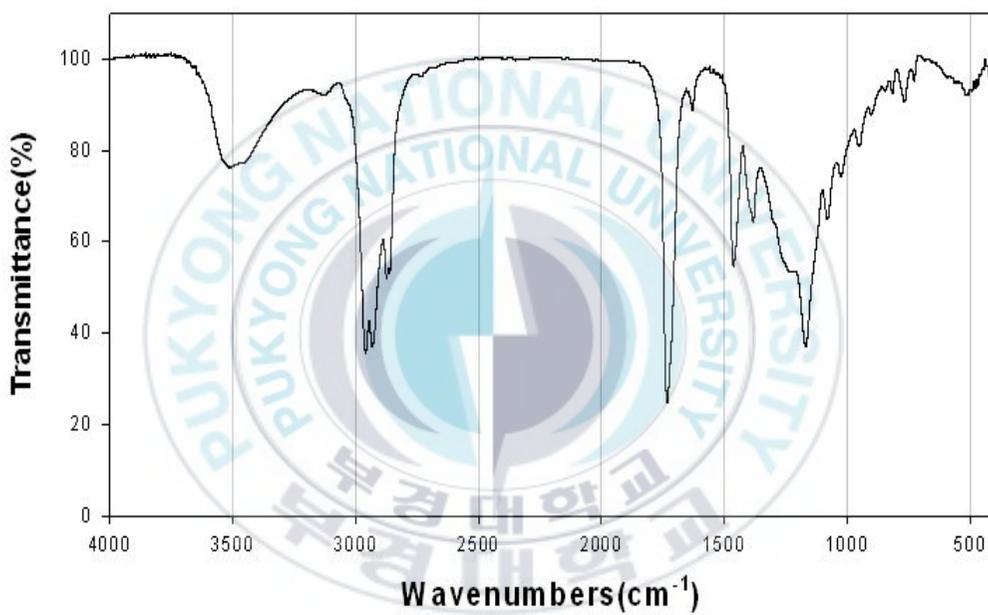


Figure 15. IR spectrum of UH-2032.

2. Prepolymer의 분석

Figure 17은 DT-2010의 IR spectrum이다. 합성 후 3시간 경과된 prepolymer의 IR spectrum은 Figure 18에 나타내었다.

Prepolymer의 IR spectrum을 보면 $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 에서 보이던 O-H peak가 거의 사라졌으며, $3050\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 에서의 N-H peak가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또 2250 cm^{-1} 근처에서 NCO peak가 강하게 나타나고 $1475\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 C=C peak가 생성된 것으로 보아 nco terminated PU prepolymer가 합성되었음을 확인하였다.

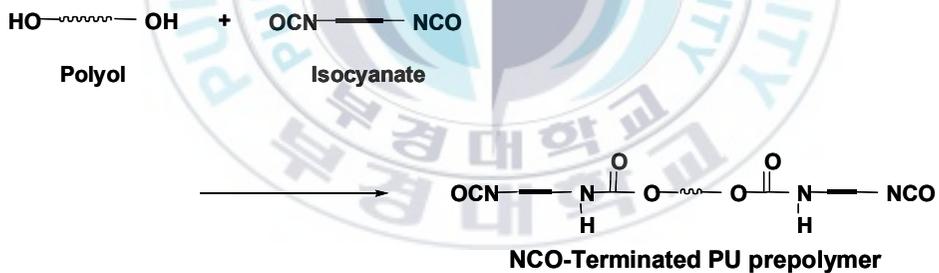


Figure 16. Synthesis of NCO-terminated PU prepolymer.

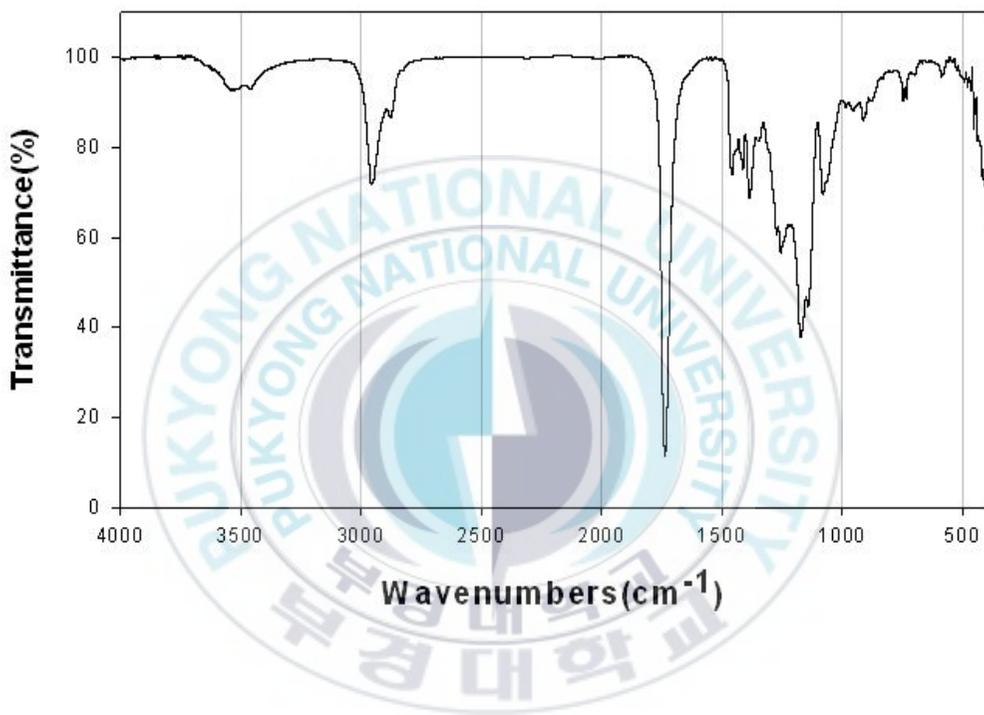


Figure 17. IR spectrum of DT-2010.

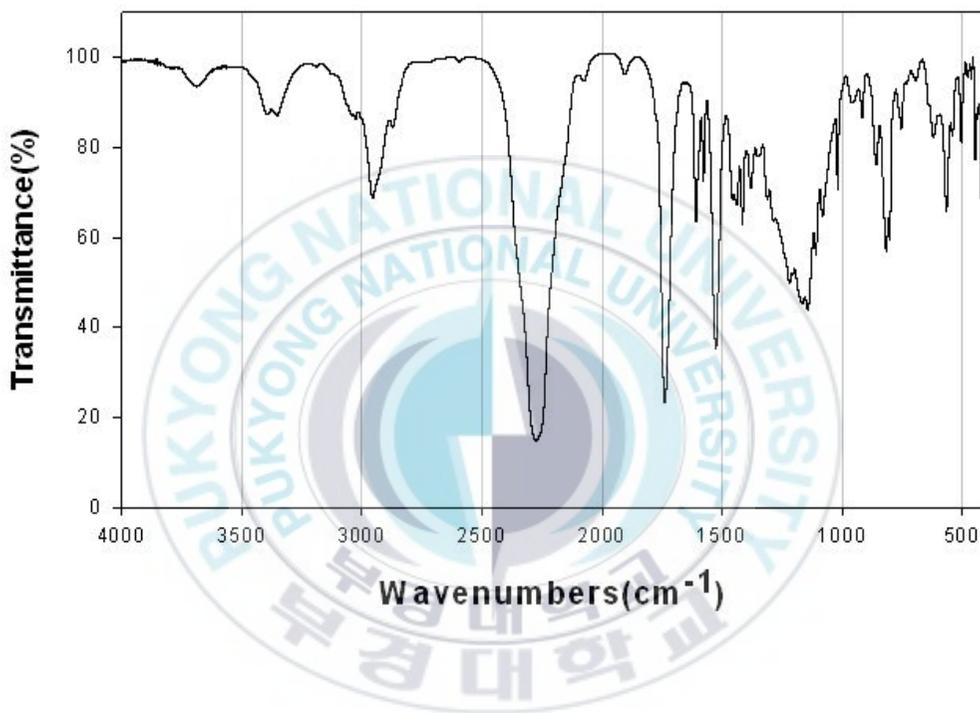


Figure 18. IR spectrum of Prepolymer.

3. 기계적 특성

가. 인장강도와 신장율

Acrylic polyol의 함량에 따른 발포체의 기계적 특성으로 인장강도를 먼저 측정 하였다. 부피 $200 \times 100 \times 10$ (mm) 몰드에서 만들어진 발포체를 24시간 숙성시킨 후 skiving 하여 skin 층을 날린 후 인장시편을 제조하였다. 두께에 대한 차이로 생기는 data의 편차를 최소화하기 위해 시편의 두께는 5mm로 고정하였고, 각 발포체당 5개의 시편을 측정하여 최고값 및 최저값을 제외하고 측정한 나머지 값의 평균값을 취하였다.

Figure 19는 인장강도의 측정값을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 인장강도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 acrylic polyol이 증가하면서 구조적인 영향에 의해 인장강도가 증가한 것으로 생각된다. PU 발포체는 기본적으로 hard segment와 soft segment로 구성되어 있다. Hard segment가 증가하면 기본적인 물성이 증가하고 soft segment가 증가하면 발포체가 soft하고 약해진다. Acrylic polyol은 ester polyol과는 다르게 같은 분자량이라도 주사슬의 길이가 짧고 곁가지의 길이가 긴 구조로 되어있다. 그러한 구조로 인해 acrylic polyol의 함량이 증가할수록 주 사슬의 길이는 짧아지고 상대적으로 hard segment의 길이는 증가하게 되어 인장강도가 증가하게 되는 것으로 사료된다.

Figure 20은 acrylic polyol 0%, 10%, 20%의 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 acrylic polyol의 함량이 증가함에 따라 open cell이 줄어들고 cell의 크기가 작아지는 것을 볼 수 있다. Open cell이 줄어들고 closed cell이 증가할수록 인장강도가 증가하게 되고 cell의 크기가 작아

질수록 받는 힘의 분산이 용이해져 인장강도가 증가하게 된다.

그러나 신장율은 오히려 감소되는 경향을 보인다. 신장율은 soft segment의 영향이 크면 어느 정도 증가하다 감소하는데 acrylic polyol이 증가할수록 hard segment의 길이가 상대적으로 증가하여 발포체의 강도가 증가하기 때문에 신장율이 감소하는 것으로 사료된다. Figure 21은 신장율을 나타낸 그림이다.



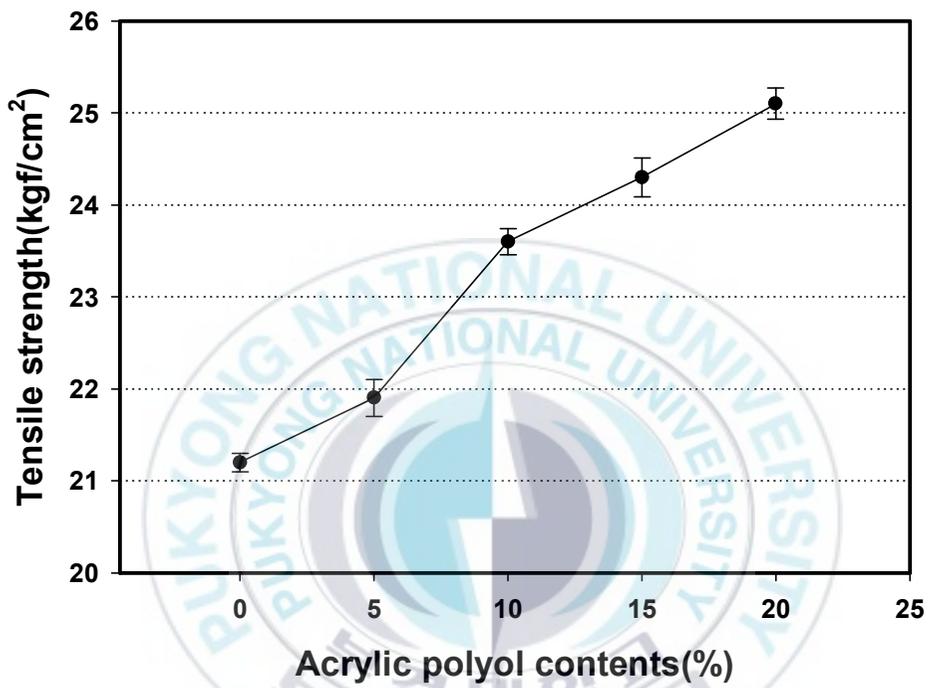


Figure 19. Effect of acrylic polyol on the tensile strength.

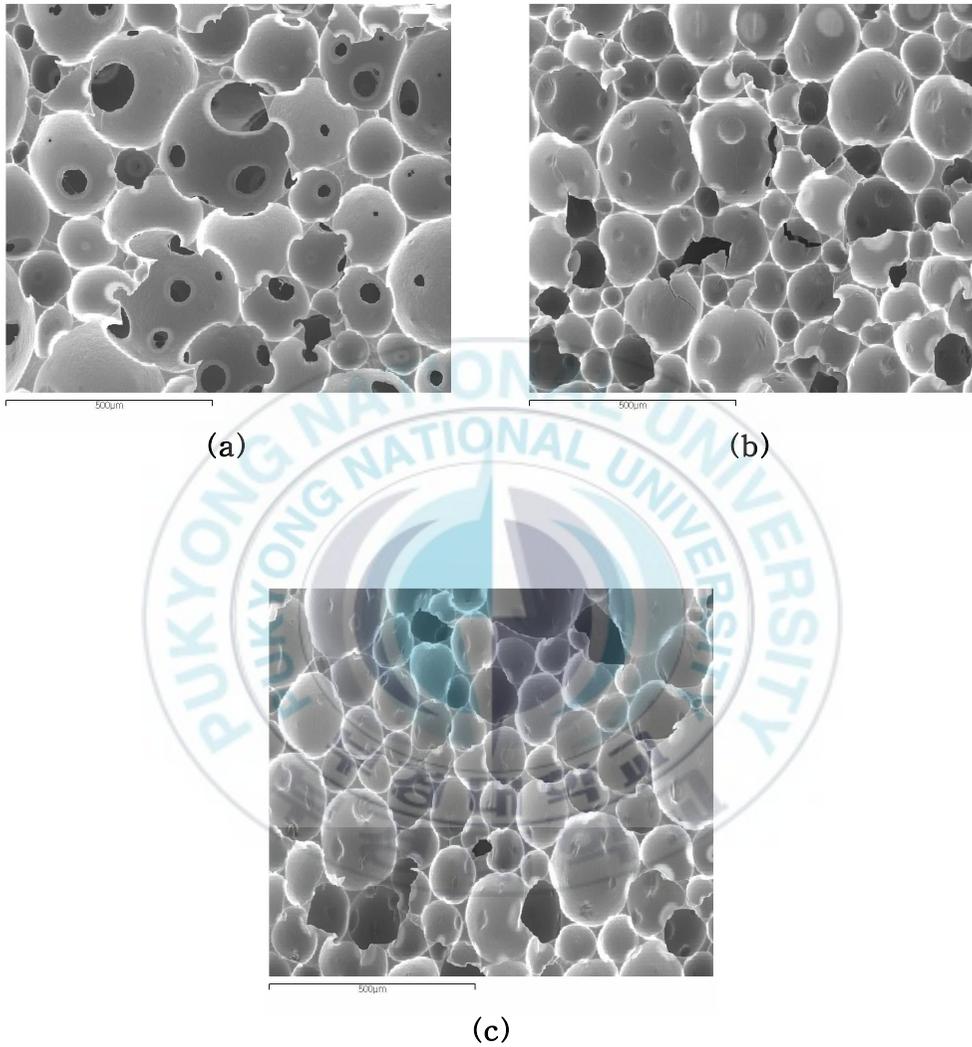


Figure 20. SEM photos of the PUF with acrylic polyol contents
:(a) Acrylic polyol 0%, (b) Acrylic polyol 10%,
(c) Acrylic polyol 20 %.

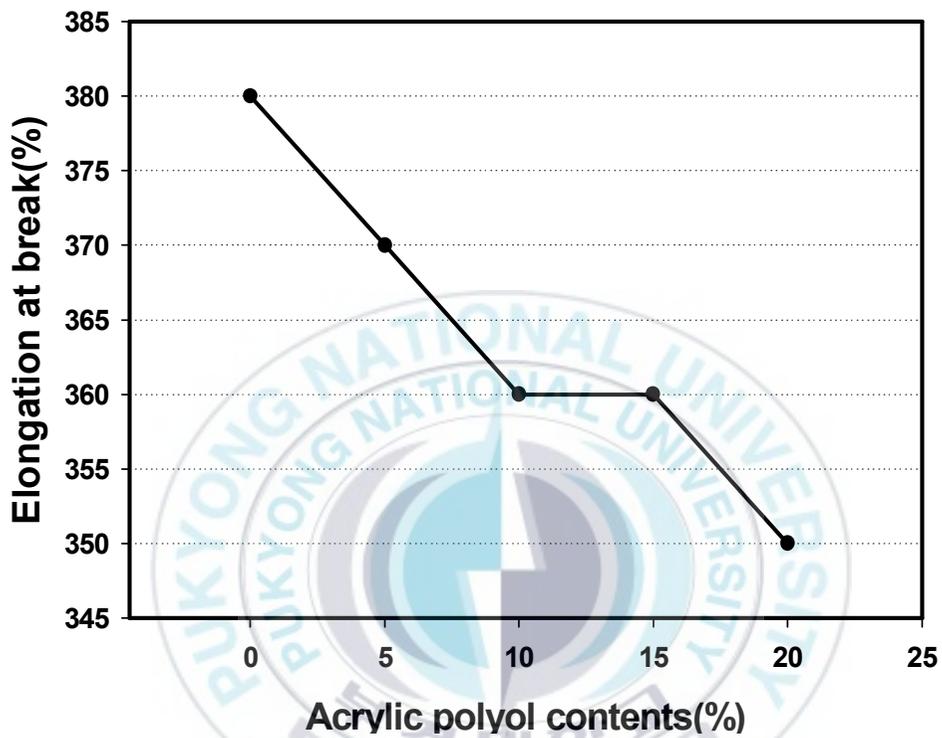


Figure 21. Effect of acrylic polyol on the elongation at break.

나. Split tear 강도와 인열강도

Split tear와 인열강도는 발포체의 찢어짐 강도이다. 이것은 내부 인력과 긴밀한 관계가 있으며 불순물이 첨가될 경우 그것이 기핵제 역할을 하여 폼의 안정화를 방해하기 때문에 강도가 약해질 수도 있다. 그리고 찢어짐이 한쪽으로 생길 경우 셀이 조밀하고 셀 벽이 두꺼운 skin 층에서 찢어져 정확한 값을 얻을 수가 없기 때문에 찢어짐이 일정하기 위해서는 셀의 올바른 분포와 균일한 셀 형성이 필요하다.

Figure 22는 acrylic polyol의 함량에 따른 split tear 강도의 변화이다. Acrylic polyol의 함량이 증가함에도 불구하고 값이 거의 변동이 없는 것을 볼 수 있는데 이것은 acrylic polyol의 영향보다는 앞에서 설명했던 기핵제의 영향으로 약간씩 값의 변동이 있는 것이라고 생각 된다.

또한 acrylic polyol의 결사슬로 인해 가교 밀도가 낮아져 찢어짐에 저항하는 가교점이 적어져서 인장강도의 증가에도 불구하고 split tear 강도는 변화폭이 작은 것으로 생각된다.

인열강도도 또한 acrylic polyol이 첨가되어도 물성의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이것도 split tear의 경우와 같은 것이라 사료된다.

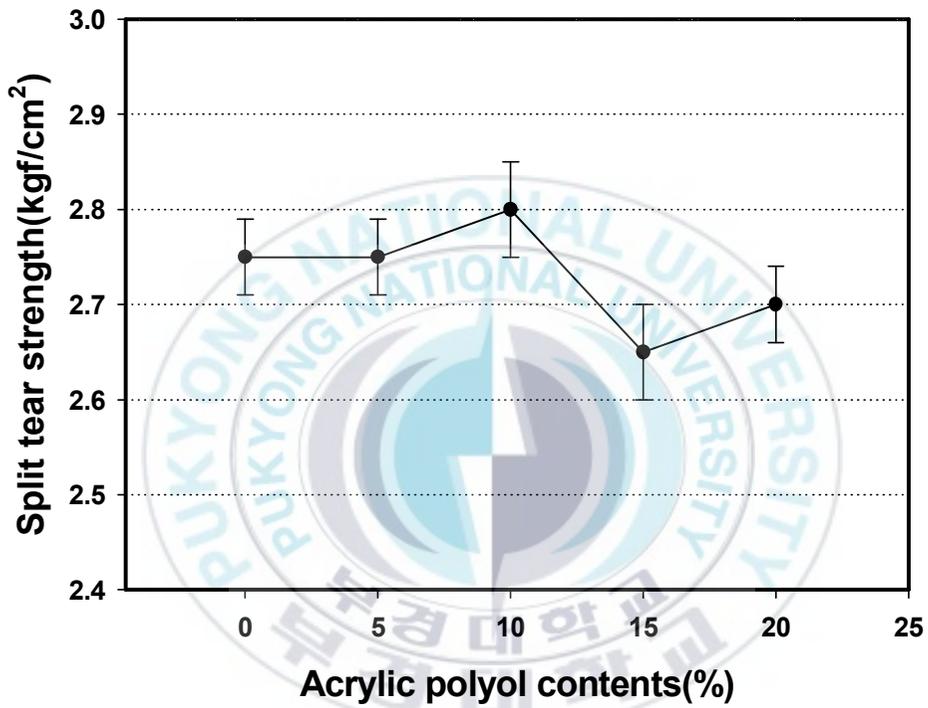


Figure 22. Effect of acrylic polyol on the split tear strength.

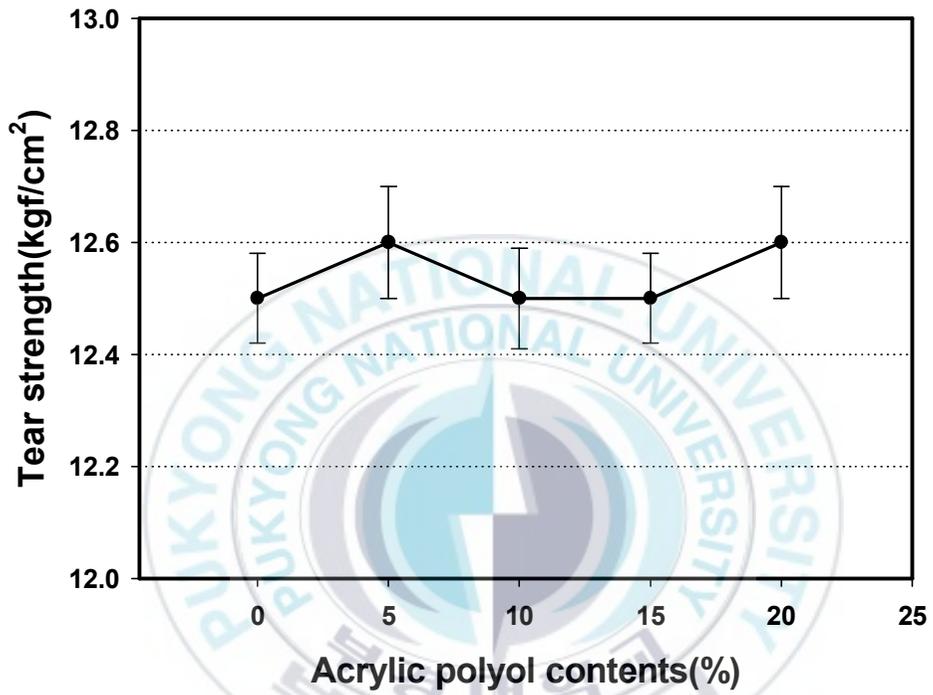


Figure 23. Effect of acrylic polyol on the tear strength.

다. 경도와 Compression set

발포체의 경도는 인장강도와 유사한 물성을 가지고 있다. 기본적으로 hard segment가 증가하게 되면 경도가 증가하고 감소하게 되면 경도는 감소한다. Acrylic polyol의 첨가로 인해 경도가 상승하는 것은 주사슬에 상대적으로 hard segment의 비율이 증가함으로써 경도가 상승하는 것이라 볼 수 있다. 보통 경도와 인장강도는 가교밀도가 증가하면 상승하게 되는데 acrylic polyol을 첨가한 발포체의 경우 주사슬에 곁가지가 긴 알킬 그룹이 연결되어 가교도 증가에 방해요소가 되지만 그 영향보다 hard segment의 비율을 증가시키는 것이 더 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그래서 경도가 크게 증가하지는 않고 조금씩 증가하는 것으로 생각된다. Figure 24는 acrylic polyol의 첨가에 따른 경도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보이는 바와 같이 acrylic polyol이 첨가되지 않은 발포체보다 경도가 증가하는 하였지만 크게 차이를 보이지는 않는다. Figure 20의 SEM사진에서 보여지는 open cell의 감소와 cell 크기의 감소도 경도 증가의 원인이 된다.

그러나 compression set는 acrylic polyol에 의한 가교밀도 감소에 크게 영향을 받는 것으로 생각된다. 보통 compression set는 발포체의 함량이 증가할 때, 즉 가교밀도가 떨어질 때 증가하게 된다. Figure 25는 acrylic polyol의 첨가에 따른 compression set의 측정값이다. 측정값이 함량에 따라 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데 acrylic polyol의 곁가지가 발포체의 가교밀도를 낮추어 복원하는데 방해요소가 되는 것으로 판단된다.

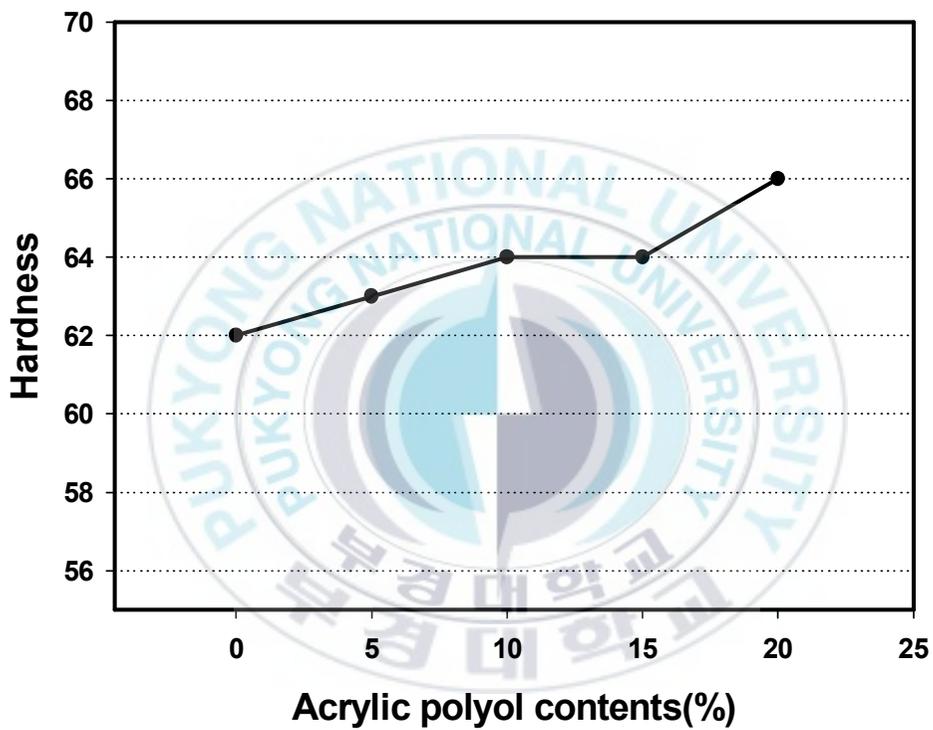


Figure 24. Effect of acrylic polyol on the hardness.

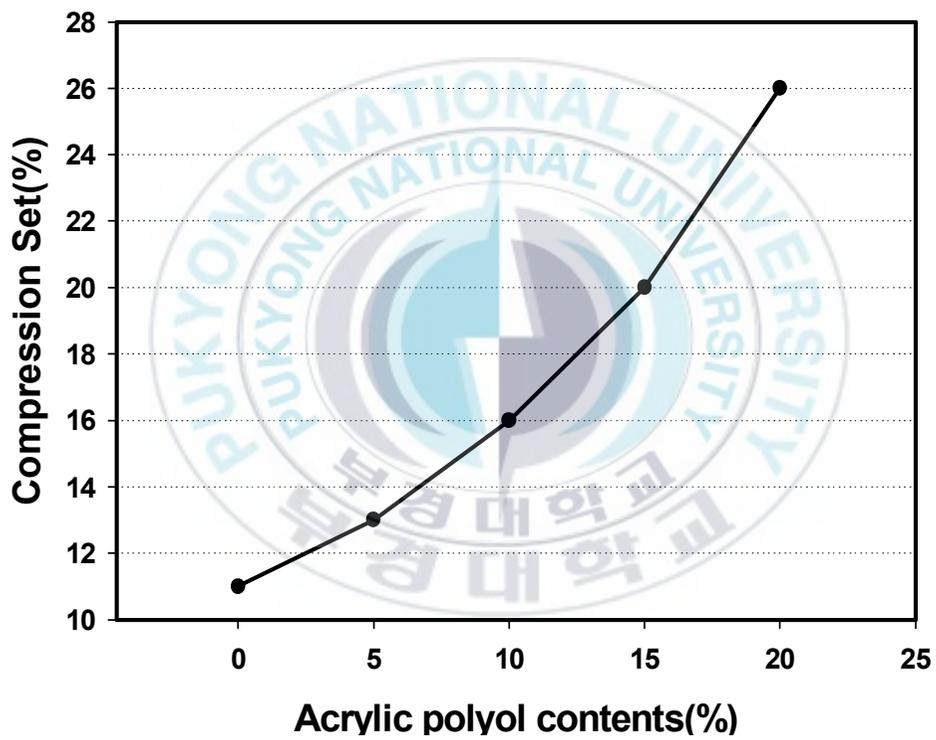


Figure 25. Effect of acrylic polyol on the compression set.

4. 내가수분해 특성

PU 발포체에서 가수분해란 발포체 또는 성형물이 수분으로 인하여 그 구조가 파괴되는 현상을 말한다. Polyether 발포체는 물성은 약하지만 내가수분해성이 강한 반면 polyester 발포체는 물성은 강하지만 내가수분해성이 약하다는 단점이 있다. 가수분해는 산이 존재할 때 수분이 반응한 발포체의 ester결합을 뚫고 들어가서 그 결합을 깨뜨림으로써 발생하게 된다. 이런 현상은 Figure 30처럼 카르복실기가 있는 곳에서 발생하며 발포체가 가루가 될 때까지 지속된다. 이 산은 polyester 생산과정에서 반응하지 않은 미반응 산이거나 미생물이 자체 발생시킨 산성을 지닌 효소들로 결국엔 가수분해 촉매로 작용하게 된다.

Acrylic polyol을 도입한 발포체의 내가수분해성을 측정한 결과 함량이 증가할수록 내가수분해율이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 5%만 첨가한 경우에도 내가수분해성은 10% 정도 증가하였고 첨가량이 증가할수록 내가수분해성은 조금씩 감소하면서 좋아지는 것을 볼 수 있었다. 내가수분해성이 증가한 주된 이유는 ester사슬만 있을 경우 주사슬에 친수성기인 카르복실기가 많이 있게 된다. 하지만 acrylic polyol의 도입으로 인해 주사슬에 소수성기가 포함되므로 발포체에 소수성을 부여해 친수성기인 카르복실기에 수분이 접촉하는 것을 막아주는 역할을 한다. 또한 acrylic polyol의 긴 곁사슬도 그러한 역할을 하는데 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다. Figure 27은 acrylic polyol의 함량에 따른 인장강도 손실율을 나타낸 그림이다. 인장강도의 손실이 적을수록 내가수분해가 강하다는

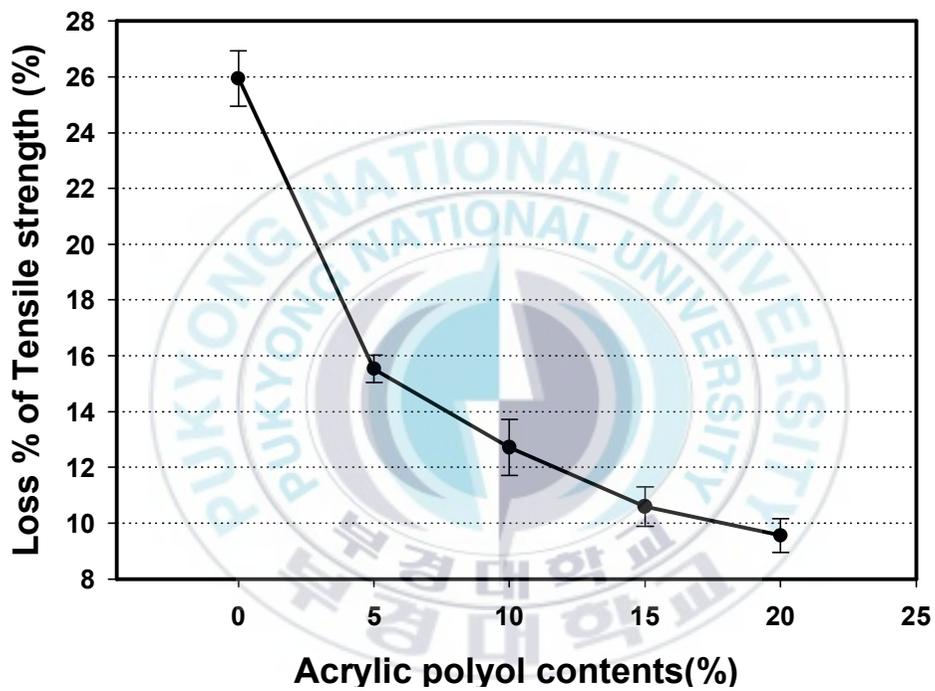


Figure 27. Effect of acrylic polyol on the loss % of tensile strength.

5. 열적 특성

가. Acrylic polyol이 Tg에 미치는 영향

우레탄 발포체의 Tg는 여러가지 요소에 의해 영향을 받는다. 사슬 연장제, 촉매 및 물 등의 첨가에 의해 Tg가 증가하기도 하고 surfactant 등의 첨가로 인해 Tg가 감소하기도 한다. 또한 기계적 물성이 증가하면 Tg가 증가하고 그 반대의 경우에는 Tg가 감소한다. 이러한 발포체의 Tg는 발포체의 사용온도 범위나 기계적 물성의 분석에 중요하게 사용되고 있다.

그러나 Acrylic polyol의 도입에 의한 발포체의 Tg는 인장강도의 증가에도 불구하고 조금이지만 감소하는 경향을 보인다. 또한 함량이 증가할수록 Tg가 감소하는 것으로 나타났다. Figure 28은 acrylic polyol의 함량에 따른 Tg의 변화량을 나타내는 그림이다. 그림에서 보듯이 Tg의 변화는 거의 없는 것처럼 보이지만 acrylic polyol의 함량이 증가함에 따라 Tg는 조금씩 감소하고 있다. 이러한 현상을 보이는 이유는 polyol의 상태 때문이라고 추측된다. Ester polyol인 DT-2010은 상온에서 고상에 가까운 wax상태이다. 그러나 acrylic polyol인 UH-2032는 상온에서 점도가 높은 액상의 형태를 보여준다. 그래서 ester polyol보다 acrylic polyol의 Tg가 더 낮다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유 때문에 acrylic polyol의 함량이 증가할수록 Tg가 조금씩 감소하는 것이라고 생각할 수 있다. 그러나 acrylic polyol의 도입으로 인한 cell size의 감소, closed cell의 증가 및 hard segment의 상대적 증가 등의 원인으로 인해 Tg의 감소에도 불

구하고 인장강도 및 대부분의 기계적 물성은 증가하는 것으로 판단된다. Tg의 감소로 인해 좀더 낮은 온도에서도 발포체의 특성을 보여줄 수 있을 것이라고 생각된다.

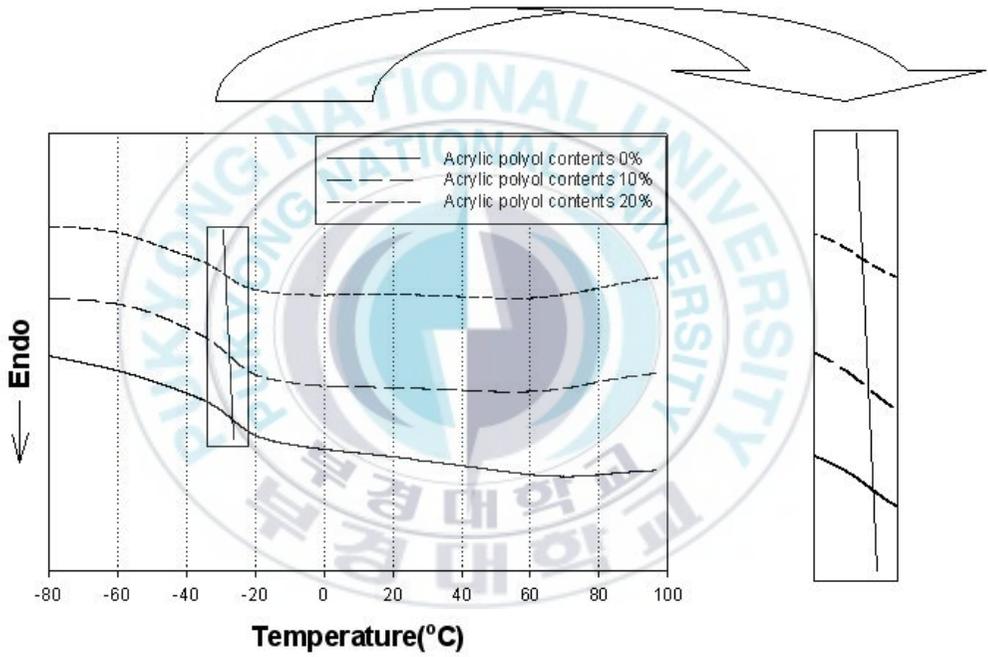


Figure 28. Effect of acrylic polyol contents on glass transition temperature.

나. Acrylic polyol이 열안정성에 미치는 영향

우레탄 발포체는 신발, 자동차 등 여러 용도로 사용되고 특히 단열재로도 사용되기 때문에 열안정성은 발포체에 있어서 아주 중요한 요소 중의 하나이다. 또한 단열재로 사용되는 발포체는 ether polyol보다 ester polyol이 대부분을 차지하고 있기 때문에 ester polyol을 사용한 본 실험에서는 꼭 필요한 부분이라고 할 수 있다.

Figure 29는 acrylic polyol를 도입한 발포체의 TGA 결과이다. 그림에서 보는 것처럼 분해되는 형태는 함량에 관계없이 비슷한 것을 볼 수 있다. 그러나 함량의 증가에 따라 분해 시작 온도가 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 열안정성이 조금씩 저하되는 것을 의미한다. 이것은 ester polyol보다 acrylic polyol의 열안정성이 떨어지기 때문이고 이러한 이유 때문에 함량이 증가할수록 분해 시작 온도도 감소하게 되는 것이다. 그러나 분해 시작 온도가 감소하기는 하나 크게 감소하는 것이 아니기 때문에 발포체의 사용에 특별히 방해요소가 되지는 않을 것이라 판단된다.

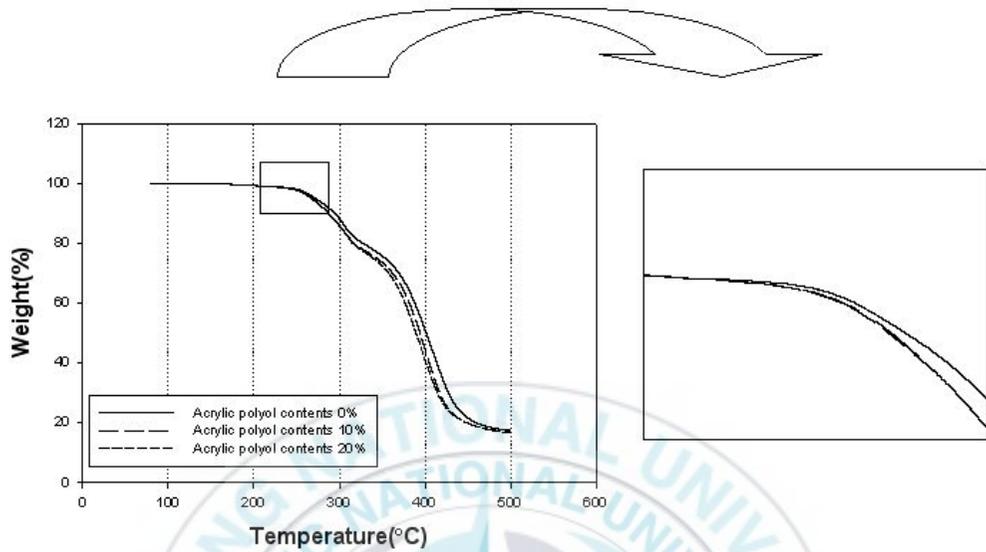


Figure 29. Effect of acrylic polyol contents on degradation temperature.

다. Acrylic polyol이 발포체의 동역학적 특성에 미치는 영향

DMA를 이용하여 측정한 동역학적 특성으로는 저장탄성율(storage modulus)과 손실탄성율(loss modulus) 그리고 저장되는 탄성계수에 대한 손실되는 탄성계수의 비인 $\tan \delta$ 가 있다.

저장탄성율은 elastic한 부분의 탄성율을, 손실탄성율은 viscous한 부분의 탄성율을 나타내주기 때문에 viscoelastic한 고분자 물질의 열거동에 중요한 정보가 된다. 또한 Tg에 대한 정보도 알 수 있다. 그러나 DSC에서 얻어진 Tg보다 더 큰 값이 나오는 것을 볼 수 있는데 이것은 DMA 측정에 적용된 진동수가 통상적으로 정적인 DSC 측정에 적용된 것보다 훨씬 높기 때문이다. 이것은 $\tan \delta$ 피크의 온도를 더 높은 쪽으로 이동시킨다. 실험 분석 장치 메카니즘만큼 측정 조건에서의 차이 또한 Tg차이에 영향을 준다. DMA 방법이 DSC 방법보다 유리전이 거동과 밀접한 관계가 있는 큰 규모의 운동에 더 민감하다. 그래서 DSC로 측정한 Tg보다 figure 31에서 보여지는 $\tan \delta$ 로 알 수 있는 Tg가 더 높은 것이다.

Figure 30은 acrylic polyol의 함량에 따른 저장탄성율의 변화를 보여주는 것으로 함량이 증가함에 따라 저장탄성율의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 저장탄성율의 증가는 인장강도와 경도의 증가에 직접적인 영향을 준다. 즉 elastic한 부분의 증가로 인해 발포체가 좀더 경화되었다는 것을 보여주는 것이다. 이는 acrylic polyol의 함량이 증가함에 따라 hard segment가 상대적으로 증가되고 cell size의 감소로 인한 cell의 조밀한 분포에 영향을 미친다는 것을 보여주는 것이다.

또한 Figure 31이 보여주는 $\tan \delta$ 결과를 보면 발포체의 에너지 손실

정도를 나타내는 damping 성질과 연관되는 $\tan \delta$ peak의 세기가 20% 함량일 때 눈에 띄게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 저장 탄성율이 상대적으로 높음에도 불구하고 손실 탄성율이 20%일 때 감소폭이 크다는 것을 보여준다. 즉 함량이 20%일 때 발포체의 물성이 크게 증가함을 알 수 있다.



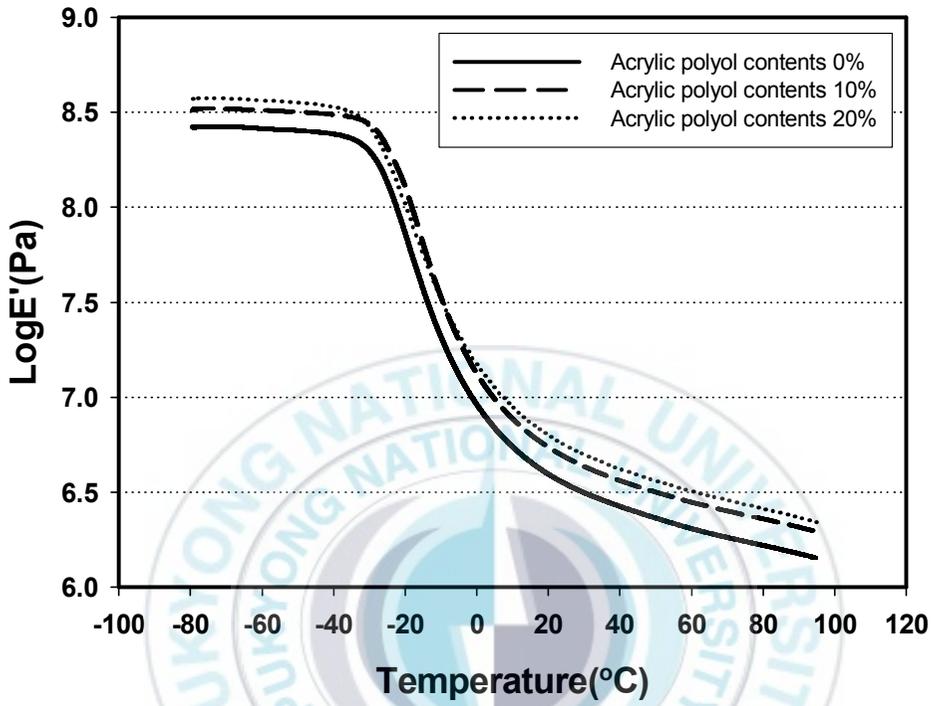


Figure 30. Variations of storage modulus with acrylic polyol contents.

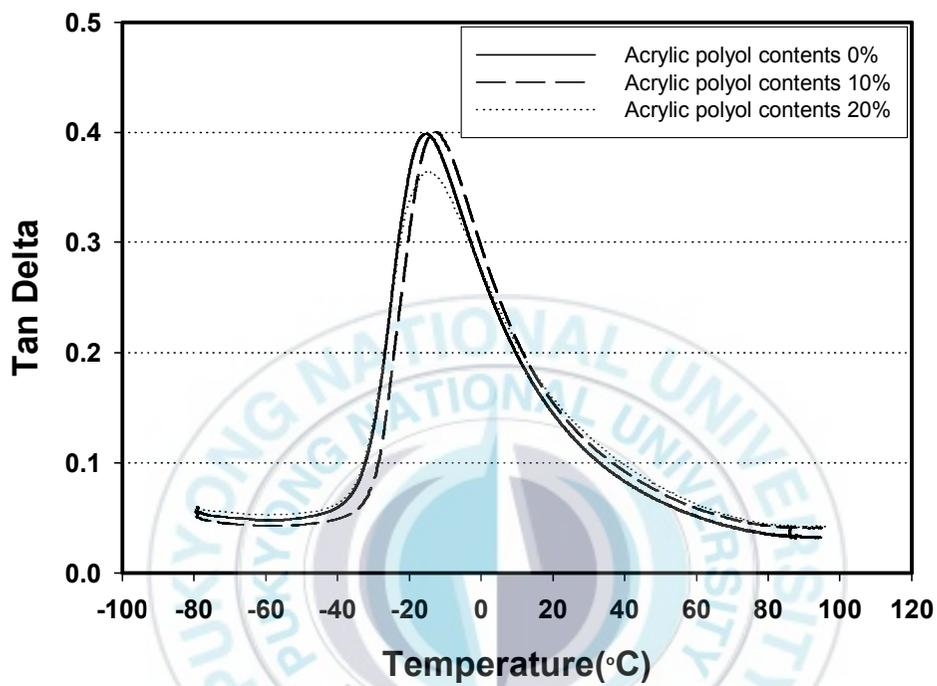


Figure 31. Variations of $\tan \delta$ with acrylic polyol contents.

V. 결론

Polyester polyol을 사용한 PU 발포체의 단점인 내수성이 약하다는 점을 보완하기 위하여 acrylic polyol을 도입한 발포체를 quasi-prepolymer 법을 사용해 제작하였다. 또한 제조된 발포체가 어떠한 특성을 보이는지 알아보기 위하여 기계적 특성과 열적 특성을 측정하였다.

Acrylic polyol의 도입으로 인한 발포체의 인장강도와 경도는 함량이 증가함에 따라 증가되는 것을 확인하였다. 그러나 split tear strength와 인열강도로 알 수 있는 찢어짐 강도는 가교밀도의 저하로 인하여 거의 변동이 없는 것을 알 수 있었다. 또한 가교밀도의 저하로 compression set 역시 감소되었다. 그러나 그 감소 범위는 발포체의 사용에는 지장이 없는 범위였다.

제조된 발포체의 내가수분해성을 알아보기 위해 특정 조건에서의 인장강도 감소율을 알아본 결과 acrylic polyol의 함량이 5 ~ 20% 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과로부터 ester type의 PU 발포체가 기계적 강도의 손실이 거의 없이 내수성이 증가할 수 있다고 결론지을 수 있다.

또한 내가수분해성 외에도 발포체의 중요한 특성인 열적 특성을 측정하기 위해 DSC, TGA 및 DMA 장비를 사용하여 분석하였다. DSC를 이용한 Tg의 측정 결과 이론과 상반되는 결과인 Tg의 감소를 볼 수 있었다. 이러한 결과는 polyol의 상태 차이가 원인이고 Tg가 감소함에 따라 발포체의 특성인 elastic한 성질을 조금이나마 더 넓은 범위에서 가질 수 있다고 생각한다.

TGA로 측정된 열 안정성은 acrylic polyol 함량이 10, 20%로 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 이 감소폭도 매우 적어 발포체의 특성에 특별히 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

마지막으로 DMA로 동역학적 특성을 측정하였다. Acrylic polyol 함량이 10, 20%로 증가할수록 저장 탄성율은 증가하고 $\tan \delta$ 는 감소하는 것을 볼 수 있었는데 이러한 결과는 acrylic polyol의 도입에 의해 기계적 특성이 증가한 이유를 잘 설명하는 것으로 생각된다.



VI. 참고 문헌

1. A. Wurtz, Ann. 71, 326(1849)
2. I. G. Farben, German Patent, 728982(1937)
3. H. S. Rothrock, USP, 2282827, May. 12(1942)
4. ICI, BP, 848671(1950)
5. J. M. Buist, R. Hurd, Proc. Inst. Refig.,(1959, 60)
6. N. N, Kunststoffe, 69, 496(1979)
7. 임호, 폴리올의 구조와 물성, "PU science & technology", 한국폴리우레탄 학회, 3-19 (2006)
8. Oertel, G.: "Polyurethane Handbook", 2nd ed, Hanser, New york (1993)
9. 화학저널, pp. 27-30, Vol. 15, No.13(581), (2005)
10. Oertel G Schauerte K Polyurethane Handbook, pp. 62-74, Hanser, Munich. (1985)
11. Lovering E. G. and Laidler K. J. "Thermochemical Studies of Some Alcohol-Isocyanate Reaction, Can. J. Chem 40, 26-30 (1962)
12. Wood, G.: "The ICI Polyurethanes book", 2rd ed., John Wiley& Sons, New york(1990)
13. M. Modesti, V. Adriani, F. Simioni, Polymer engineering and science, 40, No 9, 2046, (2000)
14. C. Cecchini, R. Zannetti, A. Stefani, Journal of Cellular plastics, 35, 514, (1999)
15. D. Niyogi, R. Kumar, K. S. Gandhi, Polymer engineering and

- science, 39, No 1, 199, (2000)
16. H. C. Jung, S. C. Ryu, W. N. Kim, Y. B. Lee, K. H. Choe and S. B. Kim, Journal of Applied Polymer Science, 81, 486, (2001)
 17. M. Modesti, N. Baldoïn, F. Simioni, Polymer engineering and science, 34, No 9, 1233, (1998)
 18. 김영욱, Preparation and properties of polyurethane foam and sheet(1992)
 19. 박점규, 경질 우레탄 폼, "PU science & technology", 한국폴리우레탄 학회, 299-325 (2006)
 20. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", 2nd ed, Elsevier Applied Science, (1982)

