

공학석사학위논문

경질 폴리 우레탄의 기계적물성에
미치는 첨가제의 영향



2011년 12월

부경대학교 대학원

화학공학과

최환오

工学博士 學位論文

경질 폴리 우레탄의 기계적물성에 미치는 첨가제의 영향

지도교수 주 창 식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2011년 12월

부경대학교대학원

화학공학과

최환오

工學博士 學位論文

최환오의 공학석사 학위논문을 인준함

2011年 12月



주 심 공학박사 이 석 희 (印)

위 원 공학박사 홍 성 수 (印)

위 원 공학박사 주 창 식 (印)

| | |
|--|-----|
| 목 차 | i |
| 표 목차(List of tables) | iii |
| 그림 목차(List of figures) | iv |
| Abstract | vi |
| | |
| 1. 서 론 | 1 |
| | |
| 2. 이 론 | 6 |
| 2.1. 폴리우레탄 | 6 |
| 2.2. 폴리우레탄 원료 | 9 |
| 2.2.1. Diisocyanate | 9 |
| 2.2.2. Polyol | 15 |
| 2.3. 물성 보강용 첨가제 | 19 |
| 2.3.1. Graphite | 19 |
| 2.3.2. Carbon Black | 21 |
| 2.3.3. CaCO ₃ (calcium carbonate) | 23 |
| 2.3.4. SiO ₂ (silica) | 25 |
| 3. 실 험 | 27 |
| 3.1. poly urethane 제조 방법 및 실험장치 | 27 |
| 3.2. 가열 및 감압교반장치의 구성 | 32 |

| | |
|--|----|
| 4. 결과 및 고찰 | 36 |
| 4.1. 각 시료의 경화제 비율에 따른 물성 변화 | 36 |
| 4.1.1 A시료 PT-70D 경화제 비율 및 2차 경화 온도 변화가 기계적 물성에 미치는 영향 | 36 |
| 4.1.2 B시료 ET-75D 와 MOCA 비율에 따른 물성변화 | 42 |
| 4.1.3 C시료 5000 AP와 5000BR 비율에 따른 물성변화 | 45 |
| 4.2. 물성 보강용 첨가제의 영향 | 48 |
| 4.2.1 Graphite 첨가의 영향 | 48 |
| 4.2.2 CaCO ₃ 첨가의 영향 | 50 |
| 4.2.3 Carbon black 첨가의 영향 | 53 |
| 4.2.4 SiO ₂ 첨가의 영향 | 56 |
| 5. 결 론 | 59 |
| 6. References | 61 |

List of tables

Table 1. MDI의 종류 및 용도

Table 2. PPG 관능기 수에 따라 제조된 polymer의 용도

Table 3. A 시료 PT-70D의 기본물성

Table 4. 경화제 MOCA 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Table 5. 2차 경화 온도 변화에 따른 영향

Table 6. B 시료 ET-75D 기본 물성

Table 7. B 시료 Polyol 과 MOCA 비율차이에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Table 8. C시료 5000 AP와 5000BR의 기본 물성

Table 9. C 시료 5000AP : 5000BR 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Table 10. 첨가제 Graphite 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Table 11. 첨가제 CaCO_3 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Table 12. 첨가제 Carbon Black 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Table 13. 첨가제 SiO_2 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

List of Figures

- Fig. 1 TDI(TolueneDiisocyanate) 구조식
- Fig. 2 MDI(4,4-Diphenyl methane diisocyanate) 구조식
- Fig. 3 IPDI(Isophorone Diisocyanate) 구조식
- Fig. 4 NDI(1,5-NaPhthalene diisocyanate) 구조식
- Fig. 5 XDI(Xylene diisocyanate) 구조식
- Fig. 6 H6XDI(hydrogenated XDI) 구조식
- Fig. 7 Polyether polyol 구조식
- Fig. 8 물성보강용 폴리우레탄 수지 제조 공정
- Fig. 9 기포가 찬 시편
- Fig. 10 Polyol과 경화제가 혼합이 100% 반응되지 않은 시편
- Fig. 11 Polyol 사용온도 60℃를 유지하기 위한 가열장치 및 탈기 장치
- Fig. 12 Polyol 사용온도 60℃를 유지하기 위한 가열장치 및 탈기 장치
- Fig. 13 폴리우레탄 수지 시편제작 틀 및 시편
- Fig. 14 인장강도 및 신장률 시험편 틀
- Fig. 15 경화제 MOCA 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화
- Fig. 16 2차 경화 온도 변화에 따른 영향

Fig. 17 B 시료 Polyol 과 MOCA 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Fig. 18 C 시료 5000AP : 5000BR 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Fig. 19 첨가제 Graphite 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Fig. 20 첨가제 CaCO_3 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Fig. 21 첨가제 Carbon Black 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

Fig. 22 첨가제 SiO_2 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화



The Effect of additives on the Mechanical Properties of Rigid Polyurethane

Hwan Oh Choi

*Department of chemical Engineering Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Stern tube bearing is a shaft device playing important roles to reduce the friction of axial rotation and to support the weight of shaft. However, because there is no domestic producer of stern tube bearing, imported stern tube bearings have many practical problems including prices, delivery and after services. This is why stern tube bearing should be localization.

For the purpose of development of polyurethane resin for stern tube bearings, the effect of additives on the hardness, tensile strength and elongation of the polyurethane resin were systematically investigated.

For the preliminary researches, depending on the type of curing agent, MOCA type and non-MOCA type polyurethanes

were synthesized. Preliminary researches concluded that MOCA type polyurethane resin has more excellent mechanical properties than non-MPCA type for stern tube bearings. Therefore, MOCA type polyurethane was adapted as base resin of this research.

The base polyurethane resins were synthesized at the following conditions. Molar ratio of Polyol to MOCA was 100 : 23.5, 1 hour's first curing was performed at 110 °C, and 15 hours' second curing was followed at 110 °C after demolding.

Silica, calcium carbonate and graphite were selected as additives for the enhancement of mechanical properties of polyurethane resin. Effect of the type and the dosage of these additives on the hardness, tensile strength, elongation of the polyurethane resin were experimentally examined. Tensile strength of the polyurethane resins increased with the content for all three additives. However, addition of calcium carbonate and graphite showed only minor effect on the hardness of the resin. Polyurethane resin with silica showed relatively excellent hardness, tensile strength and improved elongation.

1. 서 론

1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기 화합물과 이소시아네이트와 반응을 발표하면서 폴리우레탄은 세상에 알려지게 되었고 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발 되었다.[1-2] 초기에는 주 원료가 디이소시아네이트 와 폴리에스터 폴리올로 한정되었지만 가공성, 비용, 폼(Foam) 물성등의 문제로 대체 가능한 다른 하이드로옥실 화합물로 눈을 돌리게 되었으며 1957년이 되어서야 아주 다양한 용도의 폴리에스터 폴리올이 생산되었다[3-4].

최근 산업이 발전함에 따라 산업 및 건축용 소재의 품질향상에 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 여러 가지 소재중에서도 폴리우레탄은 뛰어난 기계적, 물리적 특성을 가지고 있기 때문에 건축용 재료[5-6], 표면 피복재, 인조피혁용 재료[7-8], 자동차 내장재[9] 및 의료용 재료[10]등과 같이 매우 광범위한 분야에 다양하게 사용되고 있다. 하지만 , 이러한 폴리우레탄의 다양한 응용성에도 불구하고 보다 향상된 기계적 물성을 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구로서 폴리우레탄에 첨가제나 나노 복합재료를 첨가하는 방법 등이 널리 알려져 있다.

이중에서 폴리우레탄의 고기능화를 위해서 무기물인 나노 크기의 첨가제를 첨가한 폴리우레탄이 사용되는데 나노 복합재료는 매트릭스에 유리섬유나 수십 내지 수백 마이크로미터 크기의 무기첨가제를 혼합하여 사용되며, 극

소량의 물질을 이용하여 비교적 낮은 기계적 물성과 신장률 등의 한계를 갖는 플라스틱을 대신하여 범용 소재로 널리 사용되고 있다.

특히, 복합재료는 물성 및 성능을 획기적으로 향상시키고 수명을 연장하여 폐기물의 양을 줄이고, 환경오염을 방지하는 등의 이점이 많아 그 응용범위가 넓어지고 있다. 이런 분야는 쓰임새가 다양하여 반도체 산업 뿐만 아니라 식품, 의학, 통신, 군사 분야에도 다양하다고 알려져 있다[11].

폴리우레탄은 화학적으로 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이그(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1000mol/L 이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다. 폴리우레탄은 segmented block copolymer로서 일반적으로 연질부분(soft segmented)과 경질부분(hard segmented)으로 구분되며 연질부분에 속하는 폴리올은 400~3000 mol/L 의 분자량을 갖는 폴리에스테르 혹은 폴리에테르계 폴리올로 구성된다.

폴리에스테르계 폴리올은 에스테르결합의 강한 상호작용 때문에 폴리우레탄 물성에 있어서 인장강도, 열적안정성, 내약품성의 우수한 특성을 가지고 있으며, [12-13] 저온에서도 좋은 탄성을 나타냄으로 합성피혁이나 인공피혁에 사용되며 섬유 코팅제로서 사용가능하다.[14-15]

또한 경질부분에 속하는 디이소시아네이트는 크게 방향족과 지방족으로 나뉘며 폴리올과의 반응에 있어 방향족이 지방족보다 훨씬 빠른 반응성을 가지고 있다. 하지만, 황변성을 가지고 있기 때문에 미관상 지방족 이소시아네이트를 사용하기도 하며 냉용매성과 빛 안정성의 장점을 가지고 있다. 또한 지방족 이소시아네이트가 방향족보다 유연성에서도 앞서기 때문에 좋은 탄성을 나타낸다.[14-15]

국민소득이 증가함에 따라 여가시간이 늘어나고 레저 활동의 다양성이 증가되고 있다. 특히 삼면이 바다인 우리나라 여건상 해양 레저 산업에 대한 국민적 관심이 점점 증대되고 있는 실정이다. 그리고 문화체육관광부와 지식경제부도 각각 '관광산업 선진화 전략'과 '해양 레저 장비산업 발전방안'을 수립하여 해양 레저 산업의 활성화를 위한 정책을 수립하였다.

이러한 국가 정책의 변화에 따라 요트, 레저용 소형 선박, 등에 대한 수요가 증가하고 있다.

따라서 우리나라 조선 산업과 레저 및 중소형 선박에서 요구되는 스텐튜브 소재의 개발이 필요하다고 보여진다. 특히, 해양환경에서 사용되는 것에 대한 기술적 특징인 내부식성, 내구성, 안정성, 신뢰성에 대한 검증될 수 있는 소재가 반드시 필요하다고 보여진다.

선박의 추진축계에서 공식적 용어로 '크로스 마아크(cross mark)'가 발생하며 이는 크랙이 생긴 것을 말한다. 그 원인은 축의 비틀림 진동에 의한 반복응력을 받아 피로파괴 된 것으로 크랙의 방향이 축선에 대하여 45°, 즉 주응력의 방향으로 발생하는 것이 특징이다. 비틀림 진동이 강하게 발생한 경우는 그 절점이 추진기 직전 근방에 오기 때문에 이 부분에 응력이 집중하여 한층 크로스 마아크가 발생하기 쉽다. 또한 해수가 축신과 직접 접촉하여 스텐 튜브가 부식이 일어날 경우는 축 및 스텐 튜브의 재료의 피로한도가 매우 저하하므로 크로스 마아크의 발생이 축진이 추진 축계의 고장의 원인이 된다.

또한 스텐튜브에서 지면재와 접촉하는 부분의 표면에 추진기의 날개와 날개사이의 위치에서 날개수와 같은 수로 축방향에 긴 부식을 일으킬 경우가 있다.

이것이 한층 진행함에 따라서 부식은 날개수의 배수로 증가한다. 이것의 원인은 축의 진동에 관계한 유유히, 혹은 해수 유히제로서의 물의 박박이 주기적으로 큰 압력 변화를 일으켜서 스텐튜브 표면에 공동현상을 발생하고 그로 인한 침식(erosion)에 의하여 스텐튜브 표면은 제작시의 매끄러운 상태로부터 거칠어지게 되어 스텐 튜브의 표면을 심하게 마모시키게 된다.

해수유히식 선미관에 일어나는 손상은 주로 스텐 튜브의 마모이다. 선미관 베어링으로서의 리그넨바이티 및 합성수지는 좋은 베어링재이나 해수 유히이기 때문에 마모는 불가피하고 특히 배가 얇은 해역을 항행하였을 때는 모래 등이 침입하여 심각한 마모가 발생한다.

스텐튜브의 마모정도는 일반적으로 연간 평균 마모도가 1~2mm 정도이면 일단 적절한 사용 상태에 있다고 볼 수 있으나 경우에 따라서는 위에서 설명한 원인 등으로 연간 10mm 이상의 이상마모가 나타나는 경우도 있다. 일반적으로 리그넨바이티(목재)는 수분 10%, 수지분 20%, 고무질 10%, 비중 1.3내외라는 성질을 갖고 있는데 선미관에 설치할 때까지는 건조하지 않도록 기름 또는 물에 담궈서 보관할 필요가 있다. 또한 최근에는 리그넨바이티 대신에 특수재로서 합성 고무제, 합성 수지제의 것도 이용된다.

추진기축과 선미 스텐튜브소재의 리그넨바이티, 또는 합성수지가 그 틈이 너무 크면 추진기축의 진동을 더하고 심하면 축을 절손 시키거나 추진기를 탈락시킨다. 또한 틈이 작으면 발열한다. 장기간 사용하였을 때는 마모가 많아지므로 사용 한도를 넘었을 경우에는 교체해야하며 유 유히식에서도 베어링부 유밀봉장치(시일부)의 고장이 일어난다.

특히, 립 시일 링(lip seal ring)의 내경은 라이너 외경보다 약간 작게 되어 있으며 외측으로부터 용수철로 죄여있는 동시에 기름 또는 침입하는 해수

의 압력을 받기 때문에 운전중 습동부에 마찰열이 발생한다. 시일 링의 내열온도는 80℃전후이기 때문에 마찰열이 이 온도를 넘게 되면 시간의 경과와 더불어 링이 점차 경화현상을 일으켜서 탄력을 잃고 크랙이 발생한다. 이 크랙은 각 링에서 볼 수 있는데 특히 선수측 시일에서 많이 발생한다. 이것은 후부 시일의 링은 해수로 냉각되기 때문에 크랙의 발생율이 적다고 생각된다. 이러한 크랙이 일어나면 고무의 탄성 감소와 더불어 누유가 많아지든지 해수의 침입을 초래하게 된다.

이러한 사용상의 여러 고장문제점을 해결하기 위하여 최근 들어 합성고무로서 스텐튜브 재료로 사용하는 고무는 내마모성, 내수성, 내유성에 우수한 크로로플렌 고무와 니트릴 고무 등의 합성고무등도 사용되며 그 소재의 내구성이 매우 중요하다.

그러므로 선미측과 선수측에는 해수의 침입과 누유를 방지하기 위해 실링장치를 설치한다. 유 윤활식 선미관의 축수에 이용되는 재료에는 여러 종류의 합성수지가 사용되고 있다. 그러나 최근 들어 이러한 고장원인과 내구성을 한층 높이기 위하여 스텐 튜브 및 Sealing 소재를 개발하기 위하여 본 연구에서는 복합 소재공정 및 실험적 배경을 규명하고 신소재를 개발하려고 한다.

본 연구에서는 스텐튜브베어링 제조에 적용할 수 있는 기계적 물성을 지닌 폴리우레탄 소재를 개발하기 위한 실험적 조사를 수행하였다. 경질 폴리우레탄의 특성상 강도및 경도는 우수하나 신장률이 낮은 점을 고려할 때, 경화제와 물성보강용 첨가제가 폴리우레탄의 경도, 인장강도 및 신장률에 미치는 영향을 체계적으로 조사 하였다.

2. 이 론

2.1 폴리우레탄

전 세계적으로 고분자 재료는 그 고유한 특성의 우수성을 인정받아 각종 공업용품에서부터 생활 용품에 이르기까지 우리생활의 전반적인 부분에서 많이 사용되어 지고 있다. 특히 폴리우레탄의 예비반응물질인 프리폴리머 수지는 대표적인 합성 중합체로서, 폴리에테르가 주성분인 폴리우레탄 수지는 각종발포제가 단열 재료나 충격흡수제로 많이 쓰이고 있으며, 폴리에스테르를 주성분으로 한 폴리우레탄은 탄성체로서 내열성, 내용제성, 내마모성 및 저온 특성 등이 우수하여 각종 공업재료에 사용될 뿐만 아니라 면포나 합성섬유에 도포하여 의료용, 가정용, 가구용 및 신발용 등 천연피혁 대용품으로 이용되고 있다[16].

Polyurethane 또는 Urethane Polymer라고 총칭되는 Polymer는 상당히 넓은 범위에 응용되고 있다. 화학 구조적으로 urethane 결합(-NHCOO-)을 다수 가지고 있으며 Hard segment와 Soft segment의 조합으로 인해 고무성질(탄성, Soft segment)과 Plastic 성질(강도, Hard segment)의 조절이 용이하므로 용도 면에서 Elastomer, Flexible Foam, Rigid Foam, Plastic, 도료, 접착제, 섬유, 인조피혁 등 고분자 재료의 거의 모든 분야에서 통용되는 물질이다.

Urethane 기는 다른 구조 단위에 비해 오히려 소량이고 Substrate(기재)의 연속 연장 등의 역할을 하고 있으며, Urethane기 이외 부분의 구조는 다양하다. 이 구조의 다양성 때문에 Urethane Polymer의 성질도 다양하며, 이것이 광범위한 응용을 가능하게 하며, 또 Polyurethane의 구조물성 관계를 복잡하게 하고 있다.

폴리우레탄 수지는 사용측면에서 볼때 크게 2가지로 구분된다. 하나는 과량의 이소시아네이트에 글리콜을 첨가 반응시켜 분자말단에 이소시아네이트기 ($-N=C=O$)를 남겨 열 경화 시키거나 또는 공기 중의 수분과 가교시키는 1액형이 있다.

또 하나는 에테르나 에스테르 결합으로 이루어진 분자말단에 수산기를 가진 분자량 400~5000의 폴리올과 분자말단에 NCO를 가진 올리고머 형태의 이소시아네이트를 현장에서 혼합하여 사용하는 2액형이 있다[17-21].

1액형과 2액형의 차이는 1액형의 폴리우레탄수지의 경우에는 사용은 간단하지만 습기 경화형 이므로 시편제작 시 기포가 많이 남는 것으로 알려져 있다.

2액형의 폴리우레탄 수지는 사용 시 혼합을 해야 한다는 불편함은 있지만 1액형에 비해 물성이 좋고 목적에 따라 혼합비를 적당히 조절해서 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

2액형 폴리우레탄 수지는 보통 주제와 경화제로 분류되는데 주제는 대부분 폴리올 성분이며 경화제는 이소시아네이트 성분이다.

주제 Polyol에는 소포제, 경화촉진제, 난연제, 가소제 침강방지제를 혼합한 것이고, 경화제 성분에는 반응성의 이소시아네이트 성분이 들어있기 때문

에 일반적으로 다른 첨가제는 첨가하지 않는다.



2.2 폴리우레탄의 원료

2.2.1 Diisocyanate

일반적인 구조식은 OCN-R-NCO 이며 우레탄의 기본적인 원료가 된다. 주로 MDI를 사용하지만 특수한 용도에서는 TDI, IPDI, HDI, H_{12}MDI , NDI, TODI, PPDI 등의 원료도 사용된다.

TDI(TolueneDiisocyanate)

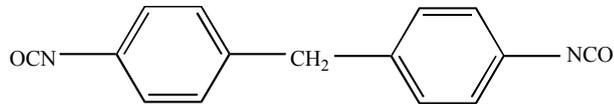
- 상온에서 액체 상태이며 2,4- 및 2,6-isomer가 80:20 비율의 혼합물 TDI가 주로 사용되고 있다. 65:35 비율의 TDI도 있다.



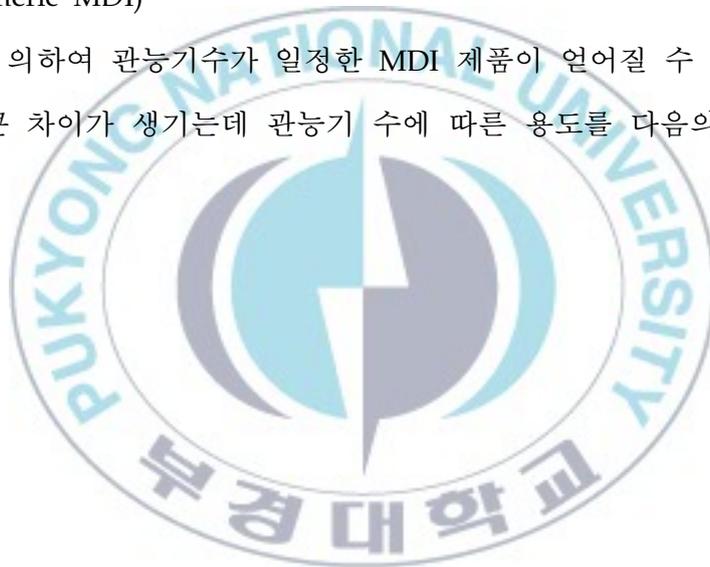
2,4-TDI

2,6-TDI

MDI(4,4-Diphenyl methane diisocyanate)



- 상온에서 고체로 존재하며 주로 Aniline과 포름알데히드로부터 제조되며 분자량 및 관능기수가 다른 여러 가지의 종류가 혼합되어 있다 (Polymeric MDI)
- 정제에 의하여 관능기수가 일정한 MDI 제품이 얻어질 수 있으며 응용분야도 큰 차이가 생기는데 관능기 수에 따른 용도를 다음의 표 3에 나타내었다.

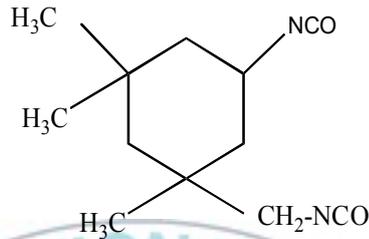


| Average Functionality | Product Description | Polyurethane Type | Main Application |
|-----------------------|---|---|---|
| 2.0 | Pure MDI | High performance elastomers | Shoe-soling. Spandex fibres. Flexible coatings. thermoplastics. |
| 2.01-2.1 | Modified liquid pure MDI | High performance elastomers. Micro cellular elastomers. | Shoe-soling. Flexible coatings. RIM and RRIM. Cast elastomers. |
| 2.1-2.3 | Liquid.low functionality polyisocyanates. | Flexible.semi-rigid and rigid(structural) foams. One-component froth. | Automotive parts. Cabinets for electronic equipment. Insulating sealants. Cast elastomers. |
| 2.7 | Lpw viscosity polymeric MDI. | Low density rigid foams. Semi-rigid foams.Isocyanurate | Insulating foams. Energy absorbing foams.Isocyanurate foam building panels. Mine-face consolidation. Chipboard and foundry sand binders. |
| 2.8-3.1 | High functionality polymeric MDI | Rigid polyurethane and isocyanurate foams. | Continuous lamination of rigid foam and rigid foam slabstock. |

Table. 1 MDI의 종류 및 용도

IPDI(Isophorone Diisocyanate)

- Aliphatic cyclic NCO로서 PU의 기계적, 열적 물성이 HDI보다 우수하고, ring이 포화된 상태이므로 내황변성, 내광성 등이 우수하다.



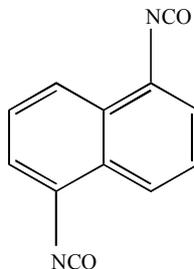
HDI(hexamethylene diisocyanate)

- Aliphatic NCO로서 TDI, MDI에 비해서 반응속도가 느리고 내황변성, 내광성 등이 우수하여 coating에 많이 사용된다.



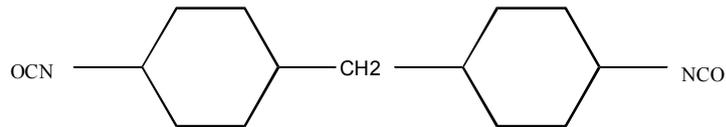
NDI(1,5-NaPhthalene diisocyanate)

- 실온에서 고체 상태이며 주로 elastomer 제조에 이용되며 기계적 물성, 영구 비틀림성, 내유성 등이 우수하다.



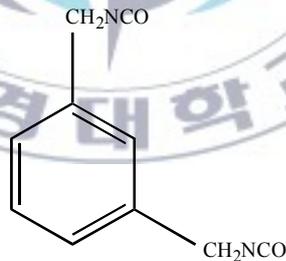
H₁₂MDI(hydrogenated MDI)

- MDI의 benzene ring이 포화된 aliphatic cyclic NCO로서 내 황변성이 우수하고, 반응성은 그다지 높지 않으며 주로 Coating, elastomer등의 제조에 주로 사용된다.



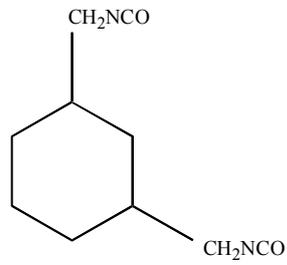
XDI(Xylene diisocyanate)

- Xylene의 methyl 기에 NCO가 있기 때문에 방향족 NCO이지만 내황변성이 우수 하며 반응성이 높은 특징이 있다.



H₆XDI(hydrogenated XDI)

- XDI의 benzene ring에 수소를 첨가하여 제조된 aliphatic cyclo NCO로서 저장성, 내광성이 우수하여 coating, 접착제 등에 사용된다.

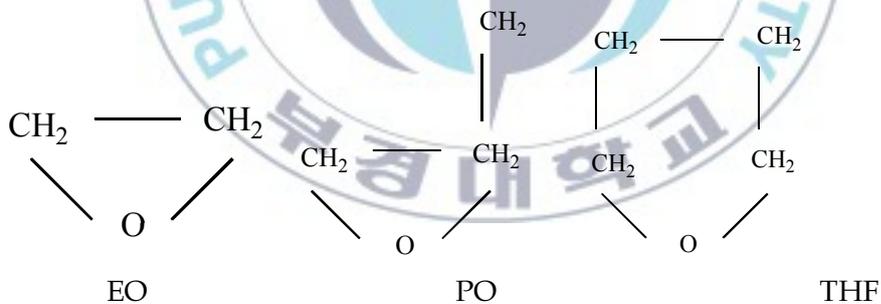


2.2.2 Polyol

PU의 제조에 사용되는 polyol로는 크게 polyether type과 polyester type으로 구분할 수 있지만 주로 polyether type의 polyol을 주로 사용하고 있다. 사용되는 polyol의 분자량은 200~10,000로서 polyol의 분자량이 증가할수록 PU는 flexible해진다.

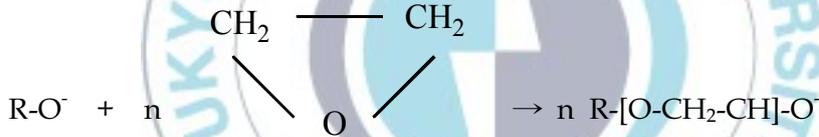
Polyether polyol

Ethylene oxide(EO), Propylene oxide(PO), tetrahydrofuran(THF)으로부터 제조되고, EO는 내수성이 나쁘기 때문에 단독으로 사용하기 보다는 PO와 공중합으로



주로 사용되어지고 THF의 개환반응에 의해 제조되는 PTMG (Polytetramethylene ether glycol)는 주로 elastomer, 섬유, film등의 제조에 주로 사용된다.

polyeter polyol은 대부분이 -OH기를 갖고 있는 starting material에 propylene oxide, ethylene oxide, T.H.F 등을 단독 또는 복합적으로 anionic mechanism에 의하여 polyaddition polymerization에 의하여 제조한 ether 결합 -(C-O-C)-을 반복적으로 갖고 있는 polymer이며 그 반응 기구는 다음과 같다.

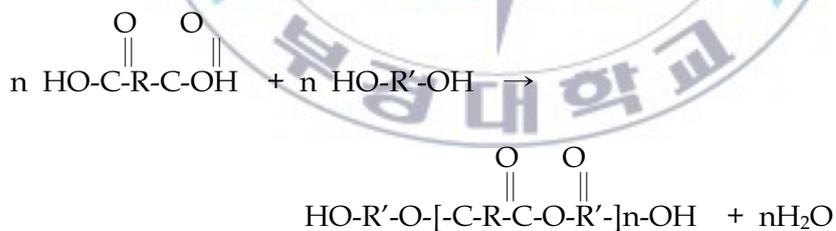


Polyester polyol

Polyester polyol은 Polyether polyol보다 점도가 높고 고가로서 현재는 특수 용도로만 주로 사용되고 있고, glycol과 di-carboxylic acid의 축합반응에 의해 비교적 쉽게 제조가 가능하며 다가의 hydroxyl 그룹을 갖는 화합물을 소량 사용하므로써 branched polyester polyol을 만들 수 있다.

ϵ -caprolactone의 개환중합에 의해 제조된 Polyester polyol은 점도가 낮고 제조된 PU의 내열성, 내가수분해성, 저온특성이 우수하다.

Polyurethane 제조용 원료로 사용되는 polyester polyol 은 그 분자량이 10,000 이상의 것으로 caboxylic acid와 hydroxyl compound 의 polycondensation 반응으로 제조하며 그 반응식은 다음과 같다.



다음 표4에 PPG 관능기 수에 따라 제조된 polymer의 용도에 대한 일반적인 예를 나타내었다.

| 관능 기수 | 통칭명 | 원재료 | | 분자 | 주용도 |
|----------|------------------|--|-------------------|---------------|---|
| | | | OXIDE | | |
| 2 | DIOL (GLYCOL) | P·G D·P·G EG DEG 1.4-BD 1.6-HEXANDIAL | EO DO DO/EO | 200 5000 | ELASTOMER 연질 FOAM MICRO-CELLULAR SEALANT ETC. |
| 3 | TRIOL | TMP TME GLYCERINE HEXANTRIOL | PO PO/EO | 400 10,000 | ELASTOMER 연질 FOAM 반경질 FOAM |
| 4 | TETRAOL | PENTAERITRITOL ETHYLENEDIAMINE METHYLGLUCOSIT | PO PO/EO | 400 8,000 | 연질 FOAM 경질 FOAM 반경질 FOAM |
| 6 | HEXAOL | SORBITOL | PO | ≤ 1,500 | 경질 FOAM |
| 8 | OCTAOL | SUCROSE | PO PO/EO | 500 2,000 | 경질 FOAM |

Table. 2. PPG 관능기 수에 따라 제조된 polymer의 용도

2.3 물성 보강용 첨가제 종류

2.3.1 Graphite

Graphite은 굳기가 약 1.5로, 매우 부드러운 편이다. 비중은 2.23이지만, 구멍이나 불순물에 의해서 더 낮아질 수 있다. 색은 흑색에서 철회색을 띠며 금속광택을 가진다. 녹는점, 끓는점 등은 명확하지 않다. 전기 전도체로 작용하며, 전기저항은 방향에 따라 큰 차이를 보인다. 천연일 경우 결정의 형태는 육각 판 모양의 편평한 모양이며, 인공일 경우 결정은 비늘상이나 덩어리상이다. 내열성, 내열충격성, 내식성이 강하고 전기 및 열 전도성이 좋은 편이다[22].

흑연은 내열성, 내화학성이 뛰어나고 우수한 전기 전도성, 열전도성 등의 특성이 있는 재료로 알려져 있다. 그러나, 흑연은 층과 층이 감마결합이라는 미약한 입체구조를 가지는 층상구조물이므로, 층과 층이 미끄러지기 쉬워서, 그 자체로는 성형하기가 힘들다. 흑연성형품의 제조는 흑연도가니와 같이, 천연흑연을 미세한 분말로 만들어 결합제와 섞어서 소결시키거나, 코크스와 같은 필라에 콜타르피치와 같은 결합제를 혼합하여, 성형, 소성, 흑연화의 과정을 거쳐서 블록형상의 성형품을 만드는 방법이 알려져 왔으나, 제조과정 중, 필연적으로 부피가 수축하므로 필요로 하는 정확한 형상과 치수의 제품을 얻기가 힘들고, 흑연성형품의 제조에 많은 시간과 에너지를 필요로 한다[23]

Graphite는 낮은 전단계수를 갖는 매우 연한 재료이고 강한 공유결합을 하는 면과 약한 반데르발스 결합을 하는 면들을 가지기 때문에 우수한 고체 윤활제로서 사용될 수 있어서 마찰시 상대재 사이에서 응착현상을 방지하고 소재에 손상을 입히지 않는 특성을 가지고 있다[24-26].

연구에서는 graphite 함량에 따른 graphite/폴리우레탄 복합 재료에서의 기계적 물성을 인장강도, 경도, 신장률을 통하여 알아보았다.



2.3.2 Carbon Black

Carbon black은 그을음에 상당하는 것으로 탄소입자의 크기는 1~500nm이며 흑연과 비슷하다. 공업적으로는 천연가스·타르 등을 불완전 연소시켜 생긴 그을음을 모으거나, 그것들을 열분해하여 제조하고 있다. 현재 소비량의 85%가 고무용이고, 11% 정도가 인쇄잉크를 비롯하여 흑색안료(黑色顔料)로 사용된다. 고무용에는 입자가 미세한 사슬 모양의 결합이 없는 것이 적합하며, 증강제(增強劑)나 내유성(耐油性)·내열성(耐熱性) 등의 성질을 주기 위해 사용된다.

Carbon black은 고무 산업에서 빼놓을 수 없는 첨가제이다. 흔히 고무제품에서 매우 다양한 역할을 하고 있다. Carbon black이 배합된 제품의 인장강도, 신장률 내마모성의 등의 기계적 특성과 경도, 강도, 반발탄성이 높이는 데 좋다.

카본블랙은 물리적 성질과 화학적 성질의 차이에 의해서 그 특성이 달라지게 된다[27].

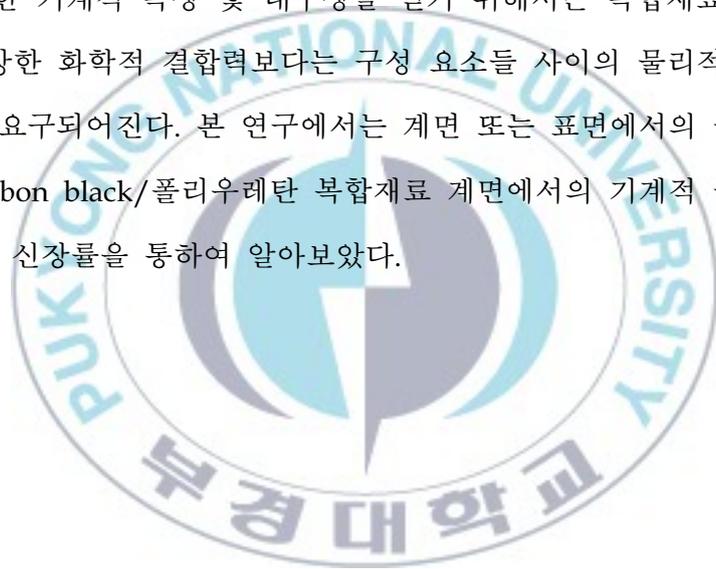
물리적 성질과 관계되는 인자는 Carbon black의 입자크기와 분포도, 입자의 형상, 기공도 등의 구조, 비중, 용적, 그리고 수분 흡착력 등이 있으며 화학적 성질과 관련되는 인자로서는 입자표면의 활성 관능기의 종류, 산-염기도 등을 들 수 있다.[28]

따라서 어떠한 Carbon black을 사용하느냐에 따라 기계적 물성은 크게 달라지게 된다.

또한 Carbon black의 첨가 전후에 따라 기계적 물성의 차이가 커 첨가량이 중요하다.

Sircar는[29] 최적의 첨가량에 미치지 못한 경우에는 카본블랙과 폴리우레탄 사이의 빈 공간들을 모두 채우지 못하기 때문에 Carbon black 기계적, 화학적물성이 저하되게 된다고 보고하였다. Sircar의 이런 연구 결과를 토대로 카본블랙의 분산이 기계적 물성이 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

Carbon black/고무 복합재료에서도 기계적 특성 및 내구성은 충전재와 매트릭스 고분자간의 계면접착력에 큰 영향을 받는다는 것은 주지의 사실이며, 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력보다는 구성 요소들 사이의 물리적 계면 접착력이 더욱 요구되어진다. 본 연구에서는 계면 또는 표면에서의 물리적 변화에 따른 Carbon black/폴리우레탄 복합재료 계면에서의 기계적 물성을 인장강도, 경도, 신장률을 통하여 알아보았다.



2.3.3 CaCO₃ (calcium carbonate)

탄산칼슘은 지구상에 산소와 규소 다음으로 많은 것으로 알려져 있으며, 대부분의 칼슘은 탄산칼슘 광상으로 출현하고 있다.

석회석은 토건재료의 기본인 시멘트의 주원료로 매우 중요한 자원이며 철강, 농업, 화공원료로도 널리 사용된다.

탄산칼슘은 값이 싸고, 비중도 크지 않아 공업 분야에서 널리 사용된다. 즉, 석회석·대리석으로서 시멘트의 주원료, 산화칼슘의 원료, 제철·건축재료 등의 각종 중화제(中和劑)로서 사용된다. 또, 호분은 백색 안료·수성도료에, 침강 탄산칼슘은 안료·도료·치약 등에 사용되며, 고무에도 보강제로서 배합된다.

Sharma[30] 등은 탄산칼슘을 첨가한 코팅제를 표면에 처리할 경우 용융지수(melt index)와 충격강도가 향상된다고 보고하고 있다. 또한 Sasaki[31] 등은 PP에 maleic acid와 acrylic acid와 같은 불포화 카르복실산을 graft하였을 경우 기계적 물성이 개선되었다고 보고하고 있다. 한편, Willett[32]은 신도와 인장강도(tensile strength)는 거의 영향을 받지 않으나, 탄성률은 크게 증가한다고 보고하고 있다.

이와 같이 많은 무기입자가 고분자 복합재료에 사용되고 있는데 이 중에 탄산칼슘은 가격이 저렴하고 순도가 높으며 백색이며 착색이 가능하여 가장 많이 사용되고 있는 것 중의 하나이다.

또한 폴리머 콘크리트의 제조에 여러 가지 충전재를 사용하고 있는데 그중 주로 사용되고 있는 것은 탄산칼슘이다. 탄산칼슘의 첨가로 인해 충전재의 비가 증가할수록 대체적으로 압축강도도 증가하는 것으로 나타났다.

일반적으로 탄산칼슘은 플라스틱 공업에서도 충전제로 많이 이용되는 것 중의 하나이다. 주요용도로 도료, 플라스틱, 제지등에 충전제로 사용하고 있지만 실질적으로 탄산칼슘을 사용하는데 어려움이 있다. 시편의 물성에 영향을 미치는 인자는 탄산칼슘의 함량으로서 적절한 탄산칼슘의 함량에 따라 분산성을 향상시켜주며 물리적 성질을 개선시켜 주기 때문에 최적의 탄산칼슘 함량을 위한 실험이 진행되어야한다.



2.3.4 SiO₂ (silica)

충격 보강제로는 고무계 보강제와 무기계 보강제가 사용되고 있으나, 무기계 보강제인 유리 섬유를 많이 사용해 왔다.

유리섬유를 고분자 보강제로 사용하면 여러 가지 좋은 물성을 나타내기는 하지만, 환경에 악영향을 미치는 문제점이 오래 전부터 지적되어 왔다.

이를 보완하기 위해서 탄소섬유가 사용되기도 하지만, 탄소섬유는 가격이 고가일 뿐 아니라 고분자와의 접착성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 최근에는 유기성 보강제가 많이 개발되고 있으나 아직 광범위한 영역에서 만족할만한 결과를 얻지는 못하고 있다.

본 연구에서는 “해수 펌프용 신소재 임펠러 개발” 에서 얻은 경험을 바탕으로, 기존의 폴리우레탄 수지에 silica 분말을 첨가하는 방법으로 폴리우레탄 복합소재를 제조한다.

Silica는 석영, 유리질형, 무정형 등이 있고, 각각 특성과 용도가 있다. 해수 펌프용 신소재 개발 과정에서 무정형 silica가 가장 좋은 물성을 나타내므로 본 연구에서도 무정형 silica를 사용하여 폴리우레탄 복합 신소재를 제조한다.

신소재 제조시 액상 폴리우레탄 수지에 혼합되는 실리카 분말의 양이 상대적으로 많으면 생성된 소재로 구조물을 성형할 때 팽창이나 수축에 의한 오차가 감소하지만, 실리카의 함량이 너무 많으면 생성되는 소재가 깨어지기 쉽다. 따라서 본 연구에서 개발하고자 하는 폴리우레탄 복합소재의 제조에 사용할 수 있는 소재를 위한 실리카의 최적 함량을 실험적으로 찾아내

고, 그 함량을 혼합할 수 있는 방법을 실험적으로 조사하였다.



3. 실험

3.1 poly urethane 제조 방법 및 실험장치

Polyol과 경화제를 혼합하여 시편을 제작할 때 먼저 시편 속에 발생하는 기포의 생성을 억제하기 위하여 진공펌프를 이용하여 1시간동안 Polyol을 가열하면서 감압교반을 시행하였다. 탈기를 하지 않을 경우 실험 시간이 단축되는 등의 장점이 있는 반면 이를 시행하지 않은 경우는 시편 속에 기포가 대량 발생하여 시료의 인장강도 및 신장률에 큰 영향을 많이 끼치게 된다. 이 때 Polyol의 사용온도가 60~80℃이므로 1시간 감압교반을 실시하면서 가열 장치를 같이 작동하여 Polyol의 사용온도 인 60~80℃로 온도를 유지하여 준다. 경도가 높은 Poly urethane Polyol은 경도 향상 원료가 들어있어 60℃이하일 경우에는 탁도를 보이게 된다.

시편을 제작하기 전 Polyol을 미리 1시간 탈기를 하게 되면 기포가 생기는 현상을 방지하여 시편제작이 용이해지므로 1시간동안 감압 교반된 Polyol을 경화제와 혼합 후 시편 틀에 천천히 부어 경화 시킨다.

Poly urethane 시편제작의 순서도를 그림 8에 나타내었다.

특히 1시간동안 감압, 교반된 Polyol과 주 경화제를 혼합하여 교반할 때 25RPM 이상으로 교반할 경우 혼합되는 과정에 Polyol의 기화와 공기의 유입 등에 의하여 기포가 발생하여 제작된 시편에 기포가 발생하는 것을 그림 9에서 알 수 있었다. 또한 25 RPM이하로 하였을 경우 경화시간이 빠른

데 비해 Polyol과 경화제가 모두 혼합되지 않고 일부의 MOCA가 응집되어 반응이 완결되지 않는 그림 10과 같은 시편이 제작 되었다.

따라서 1시간동안 탈기된 Polyol과 경화제를 혼합할 경우에는 교반 속도를 25RPM으로 유지하는 것 이 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다.





Fig. 8 물성보강용 폴리우레탄 수지 제조 공정



Fig 9. 기포가 찬 시편

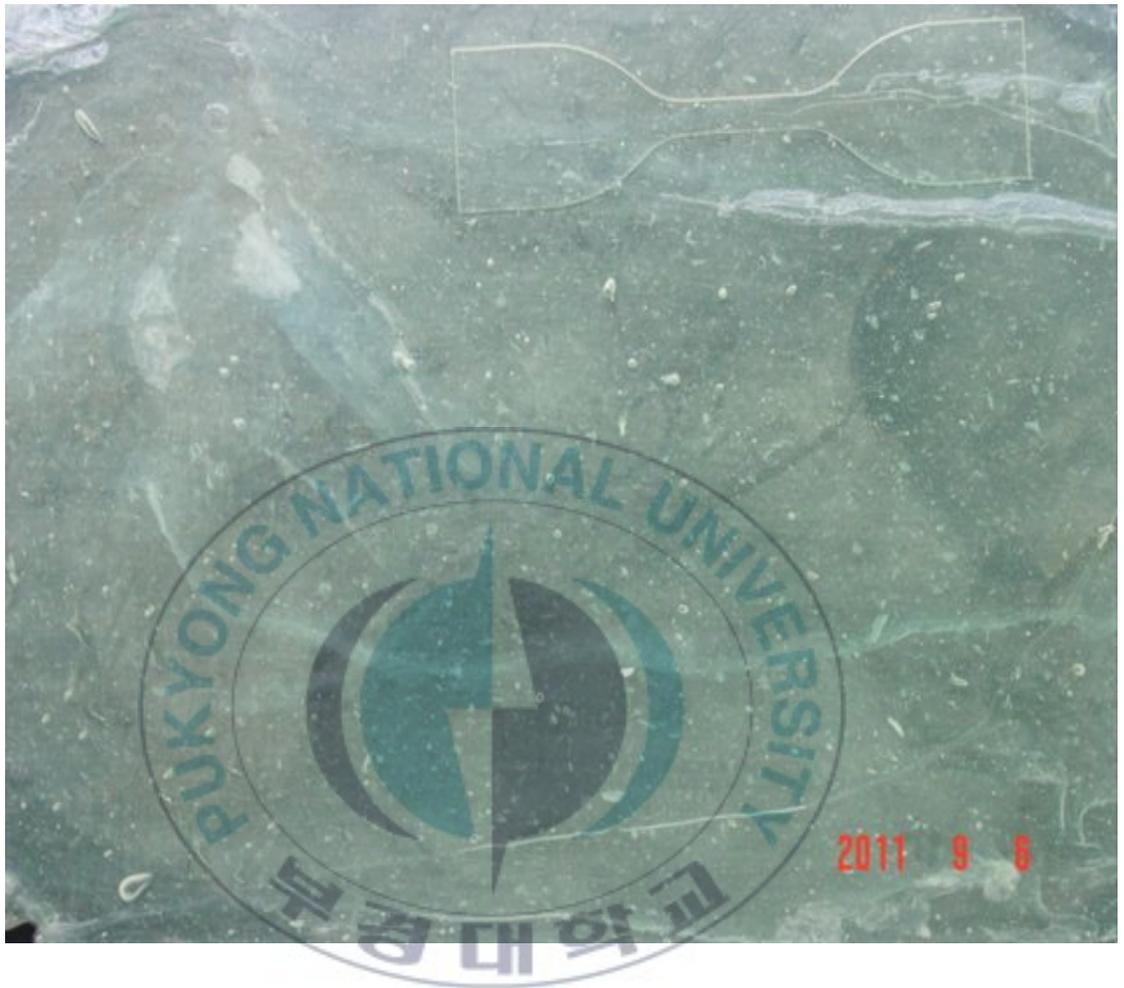


Fig 10 . Polyol과 경화제가 혼합이 100% 반응되지 않은 시편

3.2 가열 및 감압교반장치의 구성

본 연구에서 기포제거와 사용온도에 맞게 Polyol을 가열 및 감압교반을 하기 위한 그림 11과 같이 실험 장치를 구성하였다.

먼저 Polyol을 쉽게 넣고 빼기 위해 분리형 사구 플라스크를 사용하였고, 분리형 사구 플라스크 뚜껑에는 온도를 60~80℃를 유지되고 있는지를 확인하기 위해 100℃ 온도계를 설치하였다.

일정하게 교반을 하기 위해 RPM 조절이 가능한 교반기를 설치하였고, 일반적인 Steel 재질의 교반봉은 날개가 분리되지 않아 실험 후 세척하기가 까다로워 날개가 분리가능하고 마찰계수가 적어 세척하기 쉬운 teflon 교반봉을 사용하였다. 탈기를 위해서 진공펌프를 연결하였다.

사용온도인 60~80℃를 유지하기 위하여 분리형 플라스크를 감쌀 수 있는 Heating mantle을 사용하였다.

제작된 Poly urethane 수지를 경도, 인장강도, 신장률 시험이 가능한 시험편 틀을 제작 하였다. 경도 시험에 적합한 시험편 KS M ISO 868 시험편 치수를 참고하여 틀은 가로×세로 100mm 이고 두께는 3mm 로 제작하였고 두께를 일정하게 하기 위해 뚜껑을 같이 제작하였다. 이때 재질은 Steel 로 제작하였다. 그림 13은 경도 시험편을 제작하기 위한 시험편 틀 이다.

인장강도 및 신장률은 하나의 시험편으로 시험이 가능하여 KS M 3006 시험편 치수를 참고하여 시험편틀을 제작 하였다. 인장강도 및 신장률 시험 틀은 마찰계수가 높아 쉽게 수지와 틀이 이형되는 teflon 재질을 이용하여 제작 하였다. 그림 14는 인장강도 및 신장률 시험편을 제작하기 위한 시험편 틀 이다.



Fig. 11. Polyol 사용온도 60℃ 유지하기 위한 가열장치 및 탈기 장치

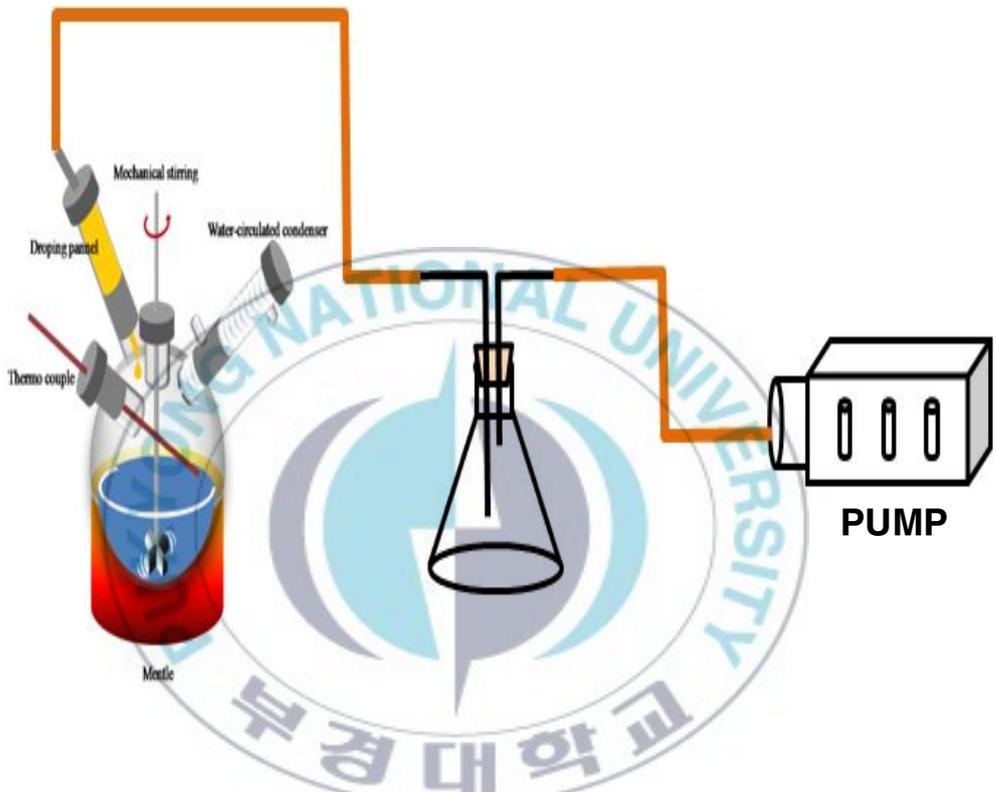


Fig. 12. Polyol 사용 온도 60°C 를 유지하기 위한 가열장치 및 탈기 장치



Fig. 13. 폴리우레탄 수지 시편제작 틀 및 시편



Fig 14. 인장강도 및 신장률 시험편 틀

4. 결과 및 고찰

4.1. 각 시료의 기계적 물성에 미치는 경화제 함량의 영향

4.1.1 A시료 PT-70D 경화제 비율 및 2차경화 온도 변화가 기계적 물성에 미치는 영향

A시료의 Polyol을 사용하여 시편 제작에서 사용하는 경화 비율에 따른 polymer의 물성변화를 알아보기 위하여 시편을 합성 실험에서 A시료 Polyol은 원액이 60℃이하에서는 불투명한 백색을 띄고 있고, 사용온도가 60~80℃이므로 Polyol을 사용온도인 60~80℃로 온도를 유지하면 불투명 액상에서 투명한 액상으로 상변화가 일어난다. A시료 Polyol의 기본 물성 표를 표 3에 나타내었다.

기본적으로 주경화제인 MOCA 비율을 달리하여 실험을 실시하기 위하여 Polyol을 사용온도인 60℃를 유지하면서 1시간동안 가열 및 감압교반을 실시하였다. 이 후에 미리 1시간동안 125℃에서 녹인 경화제 MOCA를 Polyol과 조심스럽게 혼합 후 2분간 교반기를 이용하여 25RPM 속도로 교반하여 polymer를 합성한 후 각각의 인장시험편 틀과 경도 시험편 틀에 부어 경화를 시켰다. 이 때 시험편을 제작하는 시편 틀은 미리 일정온도를 유지하는 Oven에서 예열을 실시하여 경화온도와 맞게 온도를 조절한 후 합성한 시료를 투입하여 온도변화에 의한 영향을 배제하였다.

1차 경화는 110℃를 유지하는 오븐기에서 1시간동안 경화를 시킨 후 상온에서 꺼내 틀과 분리시켜 2차 경화를 시작하였다.

시험편 틀에서 1차 경화 후 분리시킨 것은 시험편이 전체적으로 열을 받을 수 있도록 하기위해 1차 경화 후 시험편틀에서 분리하였다.

2차 경화는 90℃, 110℃, 130℃에서 15시간동안 경화를 진행하였고, 2차 경화가 끝난 후 상온에서 24시간 동안 놓아 둔 후 경도 시험과 인장강도, 신장률 시험을 진행하여 얻은 결과를 표 4와 그림 15에 각각 나타내었다.

경화제의 비율에 따라 경화제 함량이 적게 들어간 시편의 경우 전체적으로 경도와 인장강도, 신장률이 떨어지는 것을 표5와 그림 16에서 알 수 있었다. 하지만 인장강도는 기본 비율인 Polyol 100 : MOCA 23.5 보다 많이 들어간 Polyol 100 : MOCA 25 시편의 경우 인장강도와 경도는 큰 차이를 보이지 않는데 비해 신장률이 떨어지는 데이터를 얻을 수 있었다.

기본적인 비율보다 경화제가 적게 들어간 시편의 경우 Polyol과 반응하는 경화제의 양이 적어 Polyol과 MOCA 간의 반응이 100% 이루어지지 못하여 인장강도와 신장률이 떨어진 것으로 사료되고, 반대로 기본적인 MOCA 함량 보다 오히려 많은 양의 경화제가 들어간 시편의 경우 Polyol과 경화제는 100% 반응이 일어난 후 남은 MOCA의 양이 신장률을 조금 떨어뜨리는 것으로 사료된다.

2차 경화 온도의 변화에 따라 물성에 미치는 영향에 대해 실험을 진행하였는데 2차 경화 온도가 낮은 경우에는 기본물성과 차이가 없었고 2차 경화 온도가 110℃보다 높을 경우에는 신장률이 다소 감소하는 것을 그림 14에서 알 수 있었다. 본 연구에서는 기본적으로 Polyol 온도 60℃, 탈기시간은 1시간, MOCA와 혼합 후 25RPM의 속도로 1분간 교반, 1차 경화는 110℃

에서 1시간, 2차 경화는 110℃에서 15시간으로 하는 실험조건이 최적으로 판단된다.



Table. 3. A시료 PT-70D의 기본물성.

| 항목 | 단위 | Neorex PT-70D | Neorex-E |
|-----------------------|-----------|----------------|------------------|
| 외관 | | Wax, 담황색 액상 | 황색입상 |
| q상점도 | 75°C, cps | 600~1300 | - |
| NCO 당량 | | 500~530 | Amine 당량133.5 |
| NCO 함량 | % | 7.92~8.40 | - |
| 배합비 | 중량비 | 100 | 22.7~24.0 |
| NH ₂ /NCO비 | 당량비 | 0.9 | |
| 혼합온도 | °C | 80±5 | |
| 가사시간 | min | 3~5 | |

Table. 4. 2차 경화 온도 변화에 따른 영향.

| | 온도 | 경도(D) | 인장강도(Mpa) | 신장률(%) |
|---------------|------|-------|-----------|--------|
| A시료 Polyol | 90℃ | 69 | 45.85 | 78.80 |
| 2차경화 온도 변화 | 110℃ | 71 | 59.2 | 70.35 |
| | 130℃ | 71 | 57.2 | 57.60 |

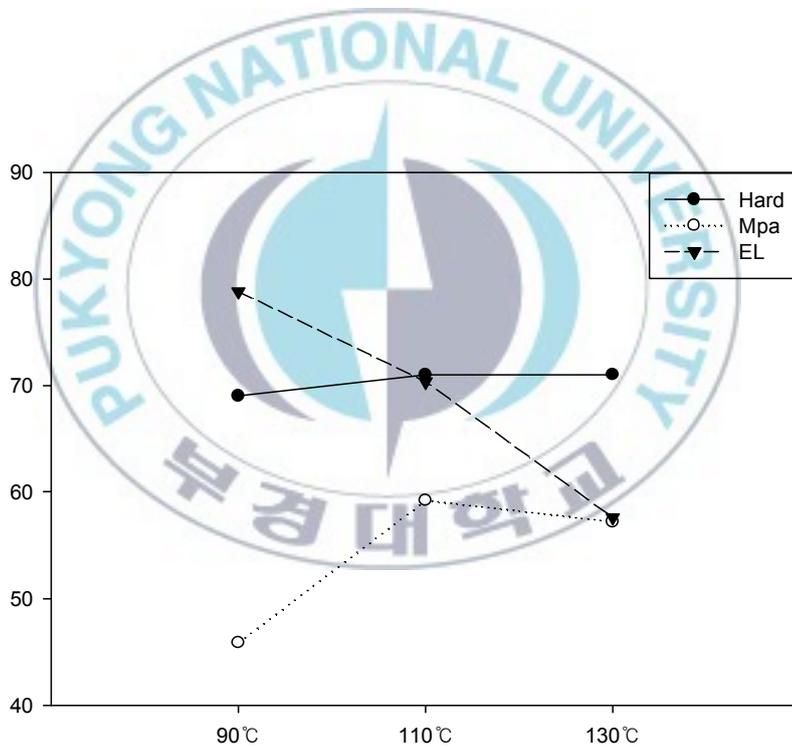


Fig. 15. 2차 경화 온도 변화에 따른 영향

Table. 5. 경화제 MOCA 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

| A시료 | 혼합 비율 | 경도(D) | 인장강도(Mpa) | 신장률(%) |
|------------|--------|-------|-----------|--------|
| 70D | 100:20 | 69 | 40.4Mpa | 46.36% |
| Moca 비율 | 100:23 | 71 | 59.2Mpa | 70.35% |
| | 100:25 | 70 | 56.6Mpa | 58.70% |

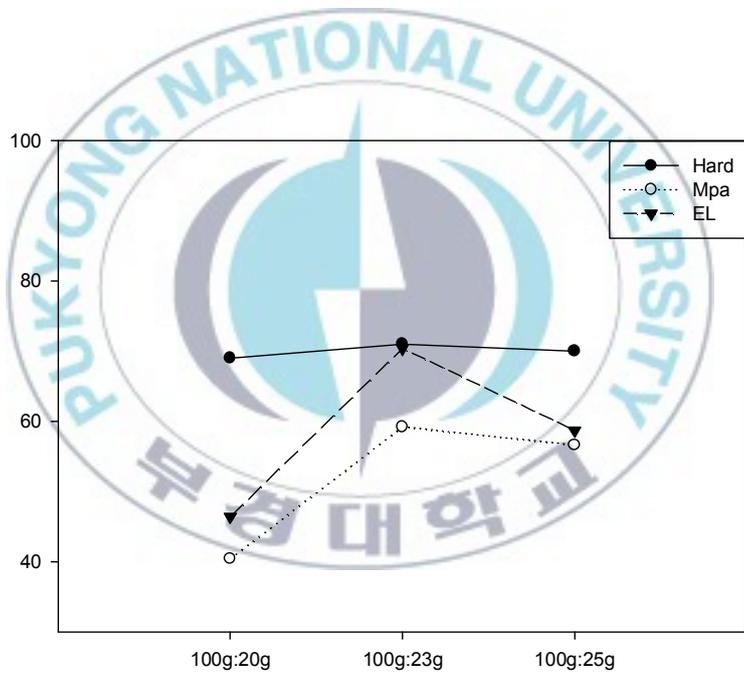


Fig. 16. 경화제 MOCA 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

4.1.2 B시료 ET-75D 와 MOCA 비율에 따른 물성변화

B시료 Polyol의 경우 상온에서도 투명한 색을 띄고 있다. 사용온도도 A시료 Polyol과 같은 60°C이다. 하지만 A시료 Polyol과 달리 상온에서 Polyol 속의 많은 기포가 있는 것이 큰 차이이다.

B시료 Polyol의 기본 물성 표를 표6에 나타내었다.

B시료 Polyol의 경우 주경화제인 MOCA의 비율에 따라 실험을 진행하였다. A시료와 동일한 실험방법 및 순서로 실험을 진행하였고, 1차 경화는 A시료와 동일한 110°C를 유지하는 오븐기에서 1시간동안 경화를 시킨 후 상온에서 꺼내 틀과 분리시켜 2차 경화를 시작하였다.

시험편 틀에서 1차 경화 후 분리시킨 것은 시험편이 전체적으로 열을 받을 수 있도록 하기위해 1차 경화 후 시험편틀에서 분리하였고 2차 경화는 110°C에서 16시간동안 경화를 진행하였다. 1차, 2차 경화가 끝난 후 상온에서 24시간 동안 놓아 둔 후 경도 시험과 인장강도, 신장률 시험을 진행하여 얻은 결과를 표 7와 그림 17에 각각 나타내었다.

B시료 Polyol로 제조한 Poly urethane의 경우 A시료와 달리 신장률에서 차이가 많이 나는 것을 알 수 있었다. B시료로 제조한 Poly urethane은 A시료 Poly urethane 보다 높은 경도와 인장강도를 나타내었지만 1차년도 목표인 70~80 % 신장률에는 적합하지 않았다. 주경화제 인 MOCA의 함량이 높아질수록 경도는 소폭 증가하였다. 신장률은 경화제 함량이 높아질수록 다소 감소하였다. 이 결과 MOCA 함량에 따라 인장강도에는 미치는 영향은 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었고, 신장률은 MOCA함량에 따라 미치는 영향이 다소 있을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Table. 6. B시료 ET-75D 기본 물성

| | |
|--------------------------|--------------------|
| % NCO | 11.2 ±0.2 |
| Specific Gravity(25℃) | 1.11 |
| Viscosity(100℃, cps) | 200±50 |
| colour | clear, light amber |
| Curative Tem.(℃) | 25±5 |
| Pot life(second) | 20-30 |
| demould Time(100℃, hour) | 1 |
| Post cure(100℃, hour) | 16 |

Table 7. B시료 Polyol 과 MOCA 비율차이에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

| 비율 | 경도(D) | 인장강도(Mpa) | 신장률(%) |
|--------------|-------|-----------|--------|
| 100g : 26.5g | 76 | 66.39 | 8.70 |
| 100g :28.5g | 76 | 66.26 | 16.16 |
| 100g :30.5g | 79 | 74.45 | 4.42 |
| 100g : 35.5g | 79 | 70.85 | 1.97 |

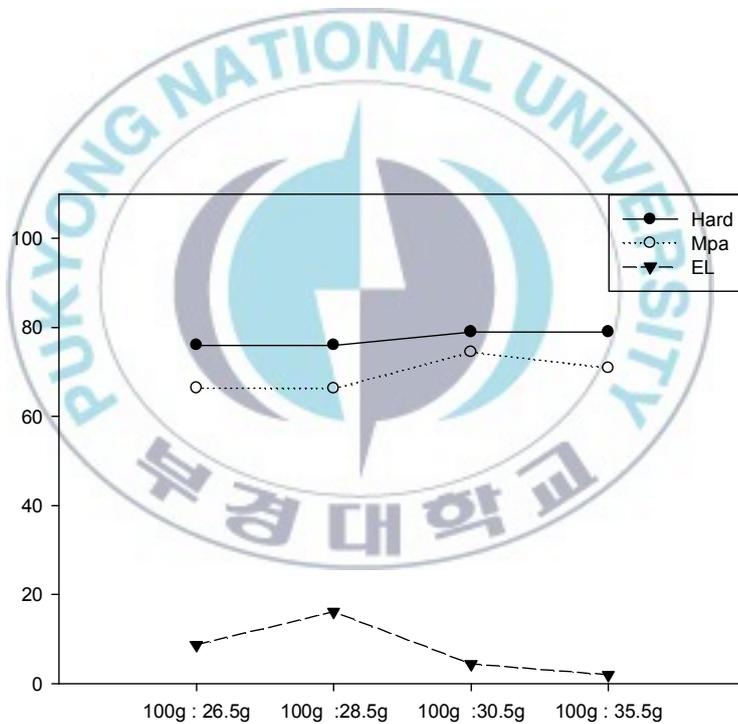


Fig. 17. B시료 Polyol 과 MOCA 비율차이에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

4.1.3 C시료 5000 AP와 5000BR 비율에 따른 물성변화

C시료의 큰 특징은 주경화제인 MOCA를 사용하지 않는 것이 큰 특징이고, 상온에서는 탁도가 높아 불투명한 백색을 띄고 있다. 사용온도인 50℃로 유지하면 불투명한 색을 띄게 된다. C시료의 Poly urethane 기본물성을 표 8에 나타내었다.

C시료 Polyol의 경우 주경화제인 5000AP 비율에 따라 실험을 진행하면서 A시료, B시료와 동일한 실험방법 및 순서로 실험을 진행하였고 1차 경화는 100℃를 유지하는 오븐기에서 1시간동안 경화를 시킨 후 상온에서 꺼내 틀과 분리시켜 2차 경화를 시작하였다.

시험편 틀에서 1차 경화 후 분리시킨 것은 시험편이 전체적으로 열을 받을 수 있도록 하기 위해 1차 경화 후 시험편틀에서 분리한 후, 2차 경화는 100℃에서 16시간동안 경화를 진행하였다.

1차, 2차 경화가 끝난 후 상온에서 24시간 동안 놓아 둔 후 경도 시험과 인장강도, 신장률 시험을 진행하여 얻은 결과를 표 9과 그림 18에 각각 나타내었다.

C시료 Polyol의 경우 인장강도는 A시료와 B시료의 제품과 달리 매우 낮은 인장강도를 나타내었다. 인장강도가 매우 낮으므로 경도 또한 매우 낮은 수치를 나타내었다.

A시료와 B시료의 주경화제는 고강도 물성에 탁월한 MOCA를 사용하는데 비해 C시료는 MOCA가 아닌 C시료에서만 반응하는 주경화제인 Isocyanate prepolymer를 사용하는데서 큰 차이가 있었다.

Table. 8. C시료 5000 AP와 5000BR의 기본 물성.

<원액 특성>

| 구분 | DF-5000AP | DF-5000BR |
|---------------|-----------|-----------|
| 외관 | 담황색 투명액 | 백색 점조액 |
| 원액점도(cps/40℃) | 200~400 | 1000~1300 |
| 원액 사용온도(℃) | 50℃ ± 2 | 50℃ ± 2 |
| 원액 배합비(AP/BR) | 100 | 100±2 |

<반응성과 물성>

| | |
|------------------------------------|---------|
| Mold Temperature(℃) | 80~100 |
| DEmold Time(min) | 5~8 |
| Mold density(g/cc) | 1~1.20 |
| Hardness(A type) | 82~88 |
| 100% Modulus(Kgf/cm ²) | 40~70 |
| 인장강도(Kgf/cm ²) | 300~450 |
| 신장률(%) | 350~650 |
| 인열강도(Kgf/cm) | 70~130 |

Table. 9. C시료 5000AP : 5000BR 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

| | 비율 | 경도(D) | 인장강도(Mpa) | 신장률(%) |
|----------|-------|-------|-----------|--------|
| C시료 | 6 : 4 | 22 | 6.8 | 81.8 |
| 5000AP : | 5 : 5 | 23 | 4.3 | 90.4 |
| 5000BR | 4 : 6 | 23 | 4.3 | 82.7 |
| 비율 | | | | |

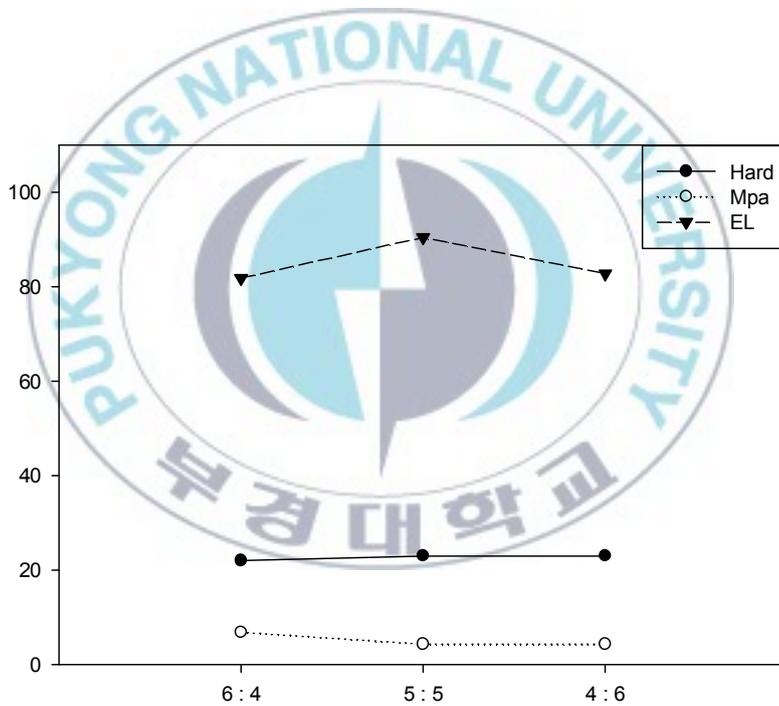


Fig. 18. C시료 5000AP : 5000BR 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

4.2 물성 보강용 첨가제의 영향

4.2.1 Graphite 첨가의 영향

기존의 Polyol에 Graphite를 첨가하였다. Polyol 300g 에 각각 0.1w/%, 0.5w/%, 1.0w/%의 비율로 첨가하였다. Polyol 과 첨가제가 잘 섞이도록 가열 및 교반하였다. 시편제작 시 발생하는 기포 제거를 위하여 진공펌프를 연결하여 탈기작업을 같이 진행하였다.

1시간동안 사용온도인 60℃를 유지 할 수 있도록 가열하여주고 교반기를 이용하여 45RPM의 속도로 교반하였다. 1시간동안 탈기 작업과 첨가제와 Polyol 간의 교반 작업이 이루어진 후 주 Polyol 100g을 기준으로 경화제인 MOCA를 23.5g 비율로 혼합하였다. 교반기를 이용하여 속도25RPM으로 1분간 교반하여 시편을 제작 하여 분석하였다.

Graphite 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률에 대한 데이터를 표10, 그림 19에 나타내었다.

경도는 A시료의 기본물성보다 인장강도와 경도, 신장률 또한 감소하는 것을 알 수 있었다.

Graphite의 경우 연질의 성질을 가지고 있어 Polyol과 반응하여 전체적인 강도 및 경도를 떨어뜨리는 것으로 사료 된다.

Table. 10. 첨가제 **Graphite** 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화.

| | 함량 | 경도(D) | 인장강도(Mpa) | 신장률(%) |
|----------|--------|-------|-----------|--------|
| Graphite | 0.1w/% | 61.4 | 38.4 | 61 |
| | 0.5w/% | 61.2 | 40 | 61.28 |
| | 1.0w/% | 60.2 | 39.94 | 63.15 |

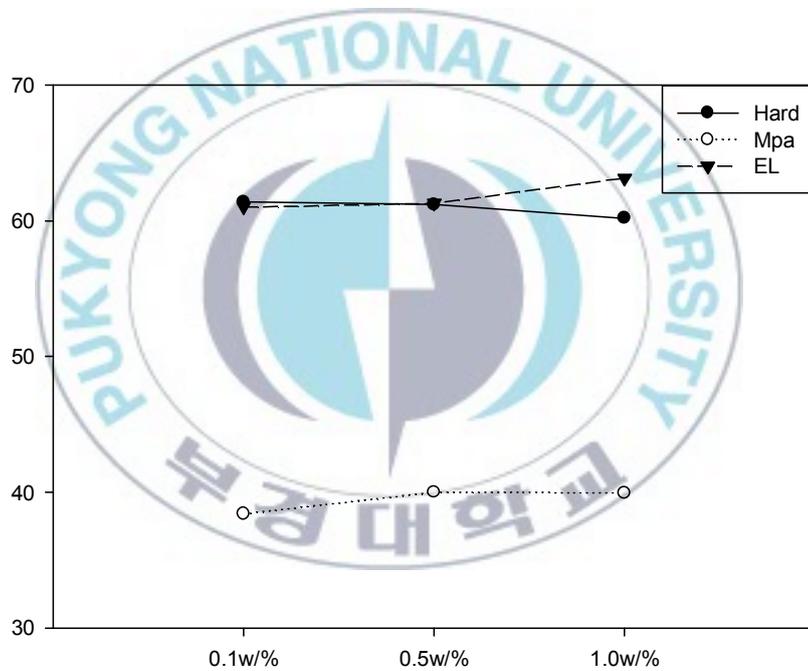


Fig. 19. 첨가제 **Graphite** 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

4.2.2 CaCO₃ 첨가의 영향

두 번째 물성 보강용 첨가제로는 CaCO₃ 를 선택하였다. 칼슘은 지구상에 산소와 규소 다음으로 많은것으로 알려져 있으며, 대부분의 칼슘은 탄산칼슘 광상으로 출현하고 있다.

석회석은 토건재료의 기본인 시멘트의 주원료로 매우 중요한 자원이며 철강, 농업, 화공원료로도 널리 사용된다.

탄산칼슘은 값이 싸고, 비중도 크지 않아 공업 분야에서 널리 사용된다. 즉, 석회석·대리석으로서 시멘트의 주원료, 산화칼슘의 원료, 제철·건축재료 등의 각종 중화제(中和劑)로서 사용된다. 또, 호분은 백색 안료·수성도료에, 침강 탄산칼슘은 안료·도료·치약 등에 사용되며, 고무에도 보강제로서 배합된다.

기존의 Polyol에 CaCO₃ 를 첨가하였다. Polyol 300g 에 각각 0.5w/%, 1w/%, 3w/%, 5w/% 에 비율로 첨가하였다.

기존의 실험방법과 동일하게 Polyol과 첨가제가 잘 섞이도록 가열 및 교반하였다. 시편제작 시 발생하는 기포 제거를 위하여 진공펌프를 연결하여 탈기작업을 같이 진행하였다.

1시간동안 사용온도인 60℃를 유지 할 수 있도록 가열하여주고 교반기를 이용하여 45RPM의 속도로 교반하였다. 1시간동안 탈기 작업과 첨가제와 Polyol 간의 교반 작업이 이루어진 후 주 Polyol 100g을 기준으로 경화제인 MOCA를 23.5g 비율로 혼합 후 교반기를 이용하여 속도 25RPM으로 1분간 교반하여 시편을 제작 하여 분석하였다.

CaCO₃ 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률에 대한 데이터를 표 11, 그림 20에 나타내었다.

CaCO₃ 첨가제 된 시편에서는 A시료의 기본물성보다 경도를 제외한 인장강도와, 신장률 다소 감소하는 것을 알 수 있었다.

그림 . 보는바와 같이 인장강도와 신장률은 다소 감소하는데 비해 경도는 CaCO₃ 함량이 5%부터 경도가 다소 증가하였다.

이는 폴리우레탄과 입자간의 분자간력 및 표면 관능기에 의한 친화력이 복합 작용하여 기계적물성이 크게 나타난다고 알려져 있다.

결론적으로 CaCO₃ 의 함량이 소량일 경우에는 기계적물성이 다소 떨어졌지만 5w/% 이상부터는 인장강도와 신장률은 다소 떨어지는데 비해 경도 향상에 도움이 된다는 결론을 얻을 수 있었다.

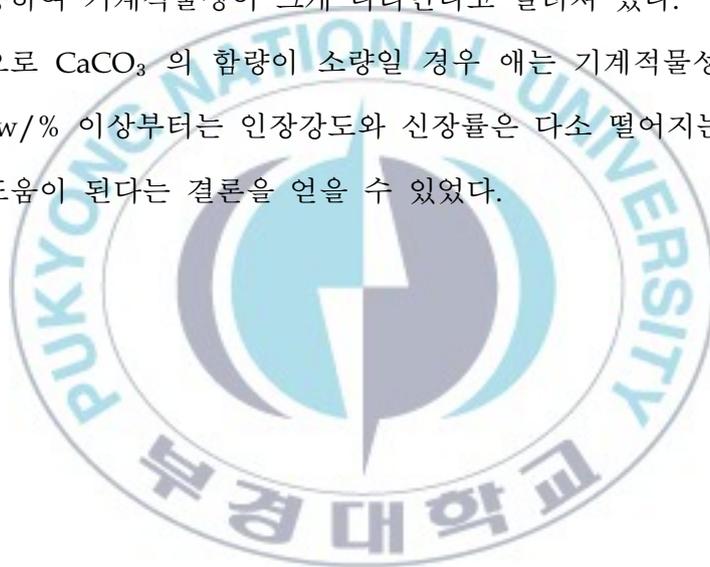


Table. 11. 첨가제 CaCO_3 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

| | 함량 | 경도(D) | 인장강도(Mpa) | 신장률(%) |
|-----------------|--------|-------|-----------|--------|
| CaCO_3 | 0.5w/% | 64 | 32.26 | 60.08 |
| | 1w/% | 64 | 31.43 | 61.81 |
| | 3w/% | 66 | 34.22 | 59.49 |
| | 5w/% | 70 | 44.22 | 63.63 |

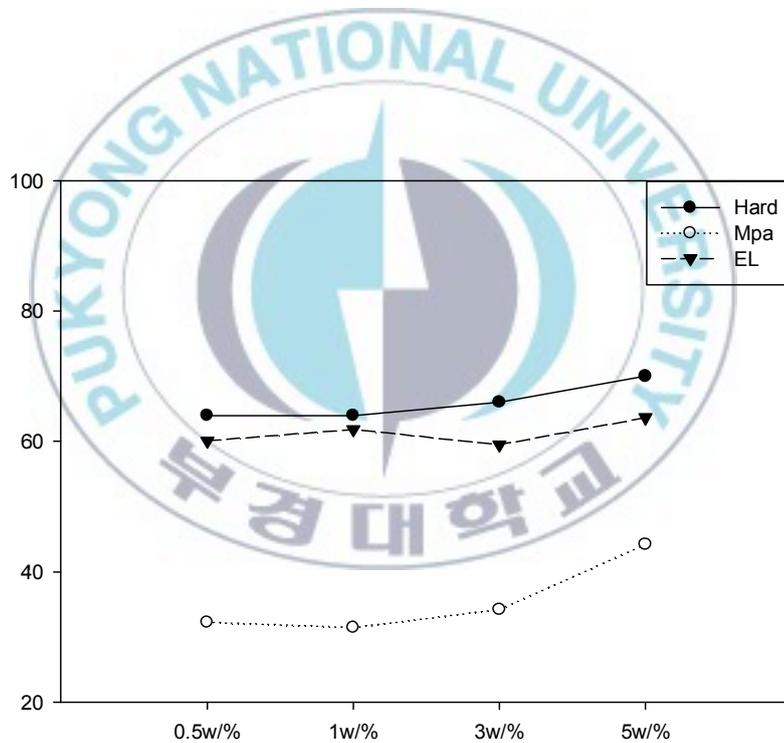


Fig. 20. 첨가제 CaCO_3 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

4.2.3 Carbon black 첨가의 영향

세 번째 물성 보강용 첨가제로는 Carbon Black 을 선택하였다.

Carbon Black은 그늘음에 상당하는 것으로 탄소입자의 크기는 1~500nm이며 흑연과 비슷하다. 공업적으로는 천연가스·타르 등을 불완전 연소시켜 생긴 그늘음을 모으거나, 그것들을 열분해하여 제조하고 있다. 현재 소비량의 85%가 고무용이고, 11% 정도가 인쇄잉크를 비롯하여 흑색안료(黑色顔料)로 사용된다. 고무용에는 입자가 미세한 사슬 모양의 결합이 없는 것이 적합하며, 증강제(增強劑)나 내유성(耐油性)·내열성(耐熱性) 등의 성질을 주기 위해 사용된다.

기존의 A시료 Polyol에 Carbon Black를 첨가하였다. Polyol 300g 에 각각 0.1w/%, 0.5w/%, 1w/%, 1.5w/% 에 비율로 첨가하였다.

기존의 실험방법과 동일하게 Polyol과 첨가제가 잘 섞이도록 가열 및 교반하였고 시편제작 시 발생하는 기포 제거를 위하여 진공펌프를 연결하여 탈기작업을 같이 진행하였다.

1시간동안 사용온도인 60℃를 유지 할 수 있도록 가열하여주고 교반기를 이용하여 45RPM의 속도로 교반하였다. 1시간동안 탈기 작업과 첨가제와 Polyol 간의 교반 작업이 이루어진 후 주 Polyol 100g을 기준으로 경화제인 MOCA를 23.5g 비율로 혼합 후 교반기를 이용하여 속도 25RPM으로 1분간 교반하여 시편을 제작 하여 분석하였다.

Carbon black 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률에 대한 데이터를 표 12, 그림 21에 나타내었다.

Carbon black이 첨가제 된 시편은 경도, 인장강도, 신장률이 CaCO_3 첨가된 시편 과 Graphite 첨가된 시편보다 더 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

그림 20에서 보는바와 같이 Carbon black 함량이 증가할수록 경도, 인장강도, 신장률의 기계적 물성이 감소하는 것을 알 수 있었다.

일반적인 고분자 물질들은 밀도가 높게 되면 강도는 감소한다. 그러나 본 실험에서는Carbon black이 첨가된 복합 수지이므로 Carbon black 함량이 증가할수록 반대의 경향이 나타내도 있음을 알 수 있었다.



Table. 12, 첨가제 **Carbon Black** 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

| | 함량 | 경도(D) | 인장강도(MPa) | 신장률(%) |
|-----------------|--------|-------|-----------|--------|
| Carbon Black | 0.1w/% | 62 | 36.53 | 34.37 |
| | 0.5w/% | 62 | 39.98 | 39.98 |
| | 1w/% | 57 | 30.02 | 35.30 |
| | 1.5w/% | 54 | 27.74 | 54.66 |

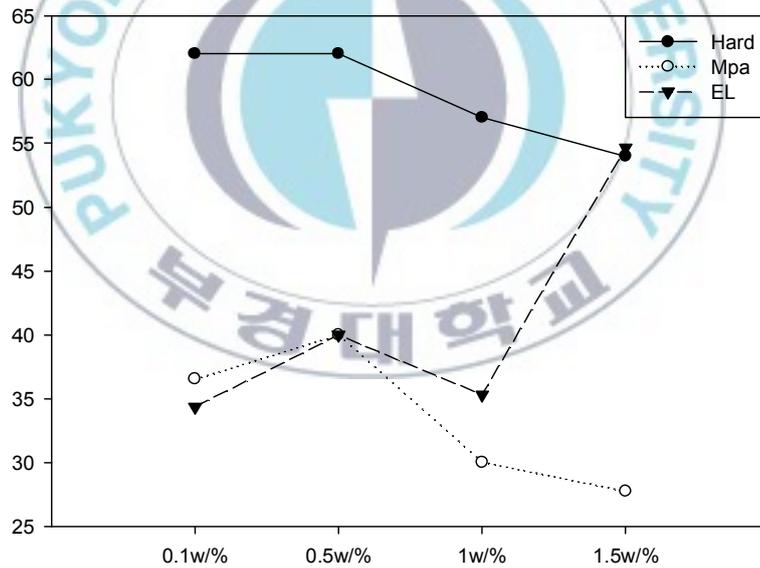


Fig. 21. 첨가제 **Carbon Black** 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

4.2.4 SiO₂ 첨가의 영향

네 번째 물성 보강용 첨가제로는 silica를 선택 하였다. 무수규산인 이산화규소 SiO₂ 성분이 포함된 석영 알갱이 모래이다. 천연규산인 해안규사와 산(山)규사, 그리고 인조규사가 있으며 유리제품과 벽돌 등의 원료로 쓰인다.

기존의 A시료 Polyol에 silica를 첨가하였다. Polyol 300g 에 각각 0.5w/%, 1w/%, 2w/%, 5w/% 에 비율로 첨가하였다.

기존의 실험방법과 동일하게 Polyol과 첨가제가 잘 섞이도록 가열 및 교반하였다. 시편제작 시 발생하는 기포 제거를 위하여 진공펌프를 연결하여 탈기작업을 같이 진행하였다.

1시간동안 사용온도인 60℃를 유지 할 수 있도록 가열하여주고 교반기를 이용하여 45RPM의 속도로 교반하였다. 1시간동안 탈기 작업과 첨가제와 Polyol 간의 교반 작업이 이루어진 후 Polyol 100g을 기준으로 경화제인 MOCA를 23.5g 비율로 혼합 후 교반기를 이용하여 속도 25RPM으로 1분간 교반하여 시편을 제작 하여 분석하였다.

silica 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률에 대한 데이터를 표13 그림 21에 나타내었다.

silica가 첨가제 된 시편은 인장강도만 기본물성 보다 다소 감소하였고 실리카 함량에 관계없이 신장률은 1차년도 목표치인 70~80%를 유지하였다.

또한 silica 함량이 증가함에 따라 경도가 1차년도 목표치인 75D 보다 높아지는 것을 알 수 있었고 그림 22에서 보는바와 같이 silica 함량이 증가할수록 경도가 증가하였다.

이는 silica 성분이 석영의 주성분으로 앞에서 언급한 바와 같이 입자간의 분자간력 및 표면 관능기에 의한 친화력이 복합 작용하여 기계적물성이 크게 나타난 것으로 사료된다.

이에 따라 목표치인 경도, 인장강도, 신장률을 모두 만족 할 수 있는 보강제와 함량은 silica 함량이 5w/%인 것으로 밝혀졌다.



Table. 13. 첨가제 SiO₂ 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

| | 함량 | 경도(D) | 인장강도(Mpa) | 신장률(%) |
|------------------|--------|-------|-----------|--------|
| SiO ₂ | 0.5w/% | 70 | 42.25 | 76.29 |
| | 1w/% | 73 | 46.15 | 76.64 |
| | 2w/% | 73 | 45.02 | 73.85 |
| | 5w/% | 77 | 49.14 | 78.86 |

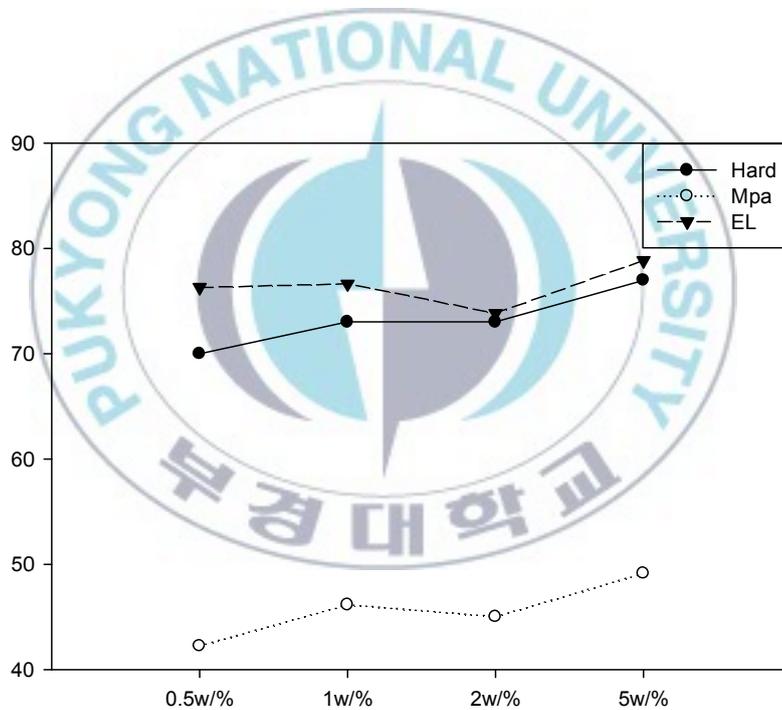


Fig. 22. 첨가제 SiO₂ 함량 비율에 따른 경도, 인장강도, 신장률 변화

5. 결 론

폴리우레탄 수지의 기계적 물성에 미치는 경화제와 물성 보강용 첨가제의 영향을 조사하여 스텐튜브 베어링용 폴리우레탄수지를 개발할 목적으로 수행된 연구에서 얻어진 결론은 아래와 같이 요약 될 수 있었다.

1. A시료는 경화제 함량이 Polyol 100g : 경화제(MOCA) 23.5g 의 비율이 가장 좋은 물성을 나타내었고, B시료는 경화제 함량에 따라 인장강도는 큰 차이가 없었고 신장률에 미비한 영향을 끼쳤다. B 시료는 Polyol 100g : 경화제(MOCA) 30.5g 의 비율이 최적의 물성을 나타내었다. C시료는 고강도 물성을 내는 경화제 (MOCA)를 사용하지 않아 A시료, B시료보다 훨씬 낮은 기계적 물성을 나타내었고 C 시료의 최적의 비율은 Polyol 100g : Isocyanate prepolymer 100g 이다.

2. 경화 온도가 물성에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 통해 경화 온도가 110℃보다 높을 경우에는 신장률이 다소 감소하여 최적의 경화온도는 110℃로 판단된다.

3. 시편 제작 시 기포가 발생하는데 기존의 Polyol 과 경화제 (MOCA) 의 혼합 시 RPM이 높으면 기포가 발생하고, 기포 억제를 위해 낮게 RPM을 조절하면 Polyol 과 경화제 (MOCA) 가 제대로 혼합이 되지 않아 물성에 영향을 미치게 된다. 이에 Polyol과 경화제 (MOCA) 혼합 시 최적의 RPM은 25RPM 이었다.

4. 첨가제로는 graphite, Carbon Black, CaCO_3 , SiO_2 중 SiO_2 를 5w/%첨가한 것의 물성이 스텐튜브 베어링 소재에 가장 적합한 경도 70D이상, 인장강도 35Mpa이상, 신장률 70~80% 를 모두 만족하는 것으로 나타났다.

5. 폴리우레탄은 우리생활에 있어서 매우 밀접하게 다양한 분야에서 이용되고 있으나 본 연구과제에서 고강도 물성을 나타내기 위해 주재료로 사용한 경화제 (MOCA)는 현재 발암물질로 알려져있고 환경적인 문제로 인해 향후 사용에 규제를 받게 될 것으로 보인다. 이에 경화제(MOCA)를 사용하지 않고 Non-MOCA Type의 폴리우레탄에 물성보강용 첨가제를 이용하여 고강도 물성을 나타낼 수 있는 연구가 진행된다면 매우 획기적인 소재개발이 될 것으로 판단되어 앞으로도 인간의 건강과 환경적인 측면에서도 Non-MOCA Type의 고강도 폴리우레탄 수지의 연구가 필수적으로 수행되어야 할 것으로 판단된다.

References

1. 최성환, 고분자과학과 기술 : 10권, 5호, 621 (1998)
2. Oertel,G.,"Polyurethane Handbook",chap.2, Hanser Publisher, New York, (1993)
3. L.Matejka, K. Dus다, J. Plestil, J. Kriz, and F. Lednický,Polymer, 40,171 (1998)
4. Z. H. Huang and K. Y. Qiu, Polyomer,38,521 (1997)
5. P. K. Saxena, K.G. Raut, S. R. Srinivasan, S. Sivaram, R. S. Rawat. and R. K. Jain. Constr. Build. Mater., 5, 208 (1991)
6. M. Y. L. Chew, X. Zhou, and Y. M. Tay, Polym. Test., 20, 87 (2001)
7. Y. W. Tang, J. P. Santerre, R. s. Labow, and D. G. Taylor, J. Appl. Polym. Sci., 57, 1031 (1995)
8. C. Tonelli, T. Trombetta, M. Scicchitano, and G. Castiglioni, J. Appl. Polym.Sci., 57, 1031 (1995)
9. J. Boxhammer, Polym. Test., 20, 719 (2001)
10. M. W. Noh and D. C. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 74, 2811 (1999)
11. R. Krishnamoorti and R. A. vaia, Polymer Nanocomposites, ACS symposium series 804, American Chemical Society, Washington, DC., p.7 (2002)

12. P. Patel and B. P. Suthar, *Macromol.Chem*, 29, 156 (1988)
13. J. M. G. Cowie and H. H. Wu, *polymer* 29, 934 (1988)
14. Y. W. Tang, J. P. Santerre, R. S. Labow, and D.G. Taylor, J. *Appl. Polym. Sci*, 62, 1133 (1996)
15. C. Tonelli, T. Trombetta, M. Scicchitano, and G. Castiglioni, J. *Appl. Polym. Sci*, 57, 1031 (1995)
16. 이윤, "이온선택성 막전극의 지지체로 적합한 폴리우레탄의 합성 및 물성" 광운대학교 이학석사 학위논문, (1994.)
17. S. R. Sandler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 811 (1967)
18. Bayer Co., *Technical Information Bulletin* (1988)
19. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience, New York, (1962)
20. C. Hepburn, "polyurethane Elastomers", Elsevier Science, New York, (1992)
21. S. M. Samuel and G. L. Wilkes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 11, 807 (1973)
22. Parker, S. P. et al., "Graphite", *McGraw-Hill encyclopedia of chemistry*, New York: McGraw-Hill, pp. 455~459. (1993)
23. 素材料學會, "新炭素材料入門", realize inc., 東京, pp105-110 (1998)
24. B. N. Pramila Bai, E. S. Dwarakadasa and S. K. Biswas : *Wear* 76, 211 (1982)

25. P. K. Rohatgi, N. Murali, H. R. Shetty and R. Chandrashekhar :
Mater. Sci. Eng., 26, 115 (1976)
26. B. S. Majumdar, A. H. Egnswaran and P.K. Rohatgi : Mater. Sci.
Eng., 68, 85 (1984)
27. C. J. Stacy, P. H. Johnson, and G. Krays, Rubber Chem..
Technol., 48, 538 (1975)
28. A.M. Gesster, W. M. Hess and A. I. Medalia Plastics and Rubber,
paper No.1164 (1978)
29. A. K. Sircar, Rubber World, Nov. 30 (1987)
30. Sharma Y. N, Patel, R. D. Dhimmarr. I. H, and Bhardwaj, I. S, J.
Appl. Polym. Sci., 27, 97 (1982).
31. Sasaki. I, Ito. K, Kodama. T. and Ide. F, Kobunshi Ronbunshu, 33,
162 (1976).
32. Willett. L, J. Appl. Polym. Sci., 54, 1685 (1994).