

## Isocyanate의 양과 노화에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 물성 변화 연구

권순관 · 김상범 · 이영범\* · 최성희\* · 최건형\* · 김우년\*\*  
 경기대학교 화학공학과, \*한국가스공사 연구개발원 \*\*고려대학교 화학생명공학과

### Effect of Isocyanate Content and Aging on Synthesis of Rigid Polyurethane Foam

S. K. Kwon · S. B. Kim · Y. B. Lee\* · S. H. Choi\* · K. H. Choe\* · W. N. Kim\*\*

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University

\*Korea Gas Corporation, R&D Center

\*\*Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University

#### 1. 서론

이소시아네이트(isocyanate)는 반응성이 매우 크며 특히 활성수소를 가지고 있는 화합물들과 쉽게 반응한다. 즉, 알코올 이외에 amine, amide, urea, urethane, water, carboxylic acid, epoxide 등과 반응한다. 이소시아네이트와 하이드록실기를 가지는 물과 폴리올의 당량비를 NCO index라고 한다[1]. NCO index 증가에 따른 영향은 다음과 같다. 첫째, P-MDI의 작용기가 2.0이므로 index를 상승시킬 경우 가교도를 증가시키는 역할을 한다. 또한, 과잉의 이소시아네이트는 urethane과 urea와 반응하여 allophanate와 biuret을 형성하므로 가교도의 상승과 기계적 강도를 증가시키는 역할을 한다. 둘째, 이러한 가교도의 증가는 반응물의 점도를 상승시키고, 따라서 흐름성을 감소시킨다. 셋째, 상대적인 hard segment의 증가가 폼의 flexibility를 감소시키고, 동시에 friability를 증가시킨다. 따라서 적절한 NCO index를 선정하는 것은 매우 중요하다. Michale Modesti는 이소시아네이트의 index가 증가하면 trimer content가 증가하고 폼의 기계적 강도도 증가한다는 사실을 밝혀냈으며[2], 이것은 이소시아네이트의 양을 조절하여 폼의 기계적 물성을 조절할 수 있음을 의미한다. 앞서 수행한 실험에서 NCO index가 경질 폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향을 평가하였으며[3], 본 실험에서는 노화에 따른 변화를 관찰하였다.

#### 2. 실험

폴리우레탄 합성에 사용한 이소시아네이트는 BASF사의 NCO%가  $31 \pm 0.5\%$ 인 polymeric MDI이며 폴리올은 한국폴리올사의 작용기가 4~5이고 OH-value가 450인 폴리에테르 폴리올을 사용하였다. 계면활성제는 실리콘계 계면활성제로서 Goldschmidt사의 B-8404를 사용하였으며 발포제로는 HFC-365mfc를 사용하였다. 또한 촉매는 Air products사의 dimethylcyclohexylamine(PC-8)을 사용하였다.

발포에 앞서 MDI를 제외한 폴리올과 첨가제를 넣은 B액을 볼밀에서 섞어 상온에서 보관하였다. 2ℓ PE컵을 몰드 대신 사용하여 impeller speed를 3000rpm으로 고정하고 MDI와 B액을 30초 동안 교반한 후 반응온도와 cream time(C/T), gel time(G/T)을 측정하였다.

Instron사의 Universal Testing Machine(UTM) SeriesVI 모델을 이용하여 각각의 물성을 측정하였으며, 합성한 폴리우레탄 폼의 열적 성질을 측정하기 위해 TA instruments사의 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 2010을 사용하여 Tg를 측정하였다. NCO 기의 잔류를 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectrophotometer(Jasco FT/IR-430)를 사용하였고, ASTM D-2126의 방법으로 노화가속화를 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

NCO index에 따른 물성 변화를 알아보기 위하여 index를 100, 130, 150, 170으로 변화시켜 실험을 수행하였다

Table 1. NCO index 변화(동밀도) system의 reactivity.

Reactivity(sec)			
NCO index	Mixing Time	Cream Time(C/T)	Gel Time(G/T)
100	30	63	196
130	30	62	215
150	30	62	233
170	30	63	261

NCO index를 100, 130, 150, 170으로 증가시킴에 따라 G/T가 196, 215, 233, 261초로 조금씩 늦어지는 현상이 관찰되었다(표 1) 이는 폴리올의 양은 일정하나 이소시아네이트의 양이 증가하기 때문에 증가된 전체 양에 비하여 상대적으로 촉매의 양이 0.26wt%~0.19wt%로 감소하였기 때문이다. 또한 동밀도로 실험하기 위해 발포제의 양을 5.7, 7.2, 8.4, 9.6pph로 증가시켜, 폴리우레탄의 중합반응으로 발생하는 발열량이 발포제가 가스로 전환되는데 필요한 기화열로 더 많이 사용되어 반응속도를 저하시켰기 때문이다(표 1).

NCO index를 100, 130, 150, 170으로 변화시켜 fresh foam의 압축강도를 측정한 결과 12.18, 13.64, 13.57, 14.25kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>으로 나타났고 인장강도는 10.19, 11.67, 12.58, 11.53kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>으로 나타나 큰 변화가 없었다. 굴곡강도 역시 19.23, 19.45, 21.47, 22.55kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>으로 뚜렷한 변화를 보이지 않았다(표 2). 이는 과량의 MDI를 사용했지만 모두 반응에 참여한 것은 아니기 때문으로 사료된다.

Table 2. NCO index 와 노화가속화에 따른 물성변화

		NCO index			
		100	130	150	170
not aging	density(kg/m <sup>3</sup> )	104.99	110.27	111.89	113.71
	Compressive strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	12.18	13.64	13.57	14.25
	Tensile strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	10.19	11.67	12.58	11.53
	Bending strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	19.23	19.45	21.47	22.55
2일	density(kg/m <sup>3</sup> )	105.91	112.47	111.06	113.56
	Compressive strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	12.42	13.85	13.93	14.4
	Tensile strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	9.80	11.50	11.96	11.84
	Bending strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	18.61	18.94	20.67	20.16
1주	density(kg/m <sup>3</sup> )	103.84	109.26	115.57	108.59
	Compressive strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	11.76	13	14.35	12.83
	Tensile strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	10.10	11.90	11.69	11.36
	Bending strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	18.13	20.01	18.88	19.32
2주	density(kg/m <sup>3</sup> )	103.56	107.91	115.87	107.39
	Compressive strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	12.08	13.20	14.66	12.87
	Tensile strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	9.85	11.41	12.17	12.11
	Bending strength(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	18.41	20.07	19.12	18.87

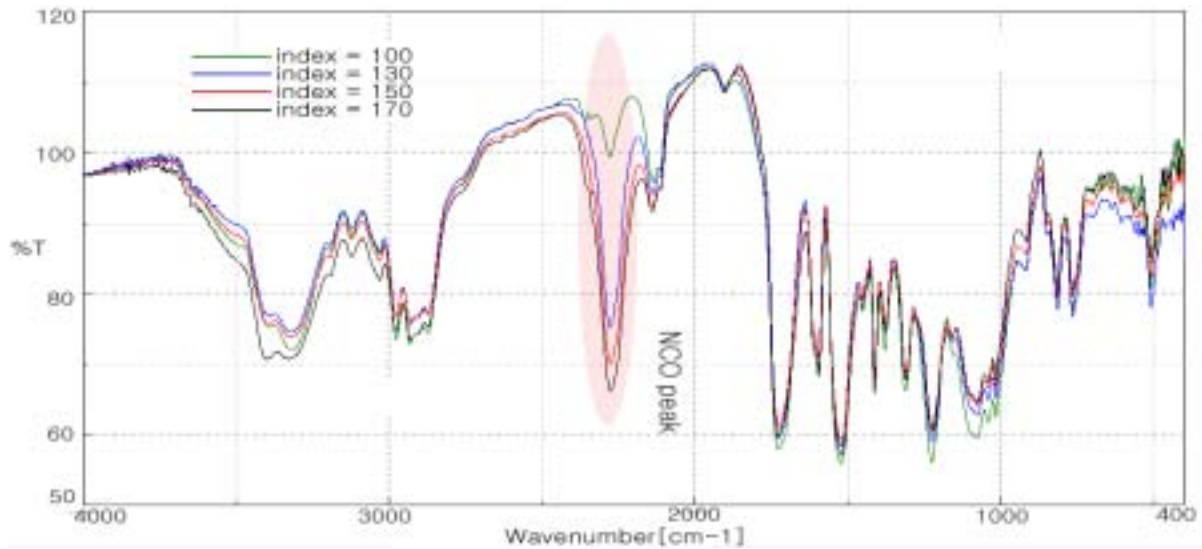


Figure 1. NCO index 변화에 따른 IR spectrum (index = 100~170)

NCO index가 증가함에 따라 biuret이나 allophanate 등의 형성으로 가교도의 상승과 함께 물성이 향상될 것이라 예상했지만 실제로는 그렇지 못했다. 가교도를 비교하기 위해 Tg를 측정해 본 결과 NCO index를 100, 130, 150, 170으로 증가시키기에 따라 Tg는 각각 135, 137, 139, 139°C로 그리 큰 차이를 나타내지 않았고 IR 분석결과 역시 NCO index가 증가함에 따라  $2200\text{cm}^{-1}\sim 2300\text{cm}^{-1}$  사이에서 나타나는 N=C=O 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다(그림 1). 이는 폼이 만들어지는 과정에서 과량의 MDI가 첨가될 경우 모든 MDI가 반응에 참여하지 않았음을 의미한다.

이소시아네이트는 하이드록실기를 가지는 물질 뿐 아니라 폴리우레탄 등과도 반응하는 것으로 알려져 과량 사용하였을 경우 가교도를 높이고 하드 세그먼트부분을 증가시켜 물성에 이점이 있는 것으로 알려져 있지만 이는 foaming 후 충분한 ageing이 필요한 것으로 예상되며 이를 뒷받침하기 위해서 노화 가속화 실험을 ASTM D-2126의 방법으로 수행하였다.

NCO index가 증가할수록 노화가 진행될수록 미반응 MDI가 추가 반응을 일으켜 가교도가 증가하고 물성 역시 향상될 것으로 예상하였다. 그러나 NCO index를 변화시킨 폼을 노화시킨 결과 압축, 인장, 굴곡강도 모두 향상되지 않았다(표 2).

가교도의 상승 여부를 알아보기 위하여 DSC를 통한 Tg의 관찰과 더불어 IR 스펙트럼을 살펴보았다.

DSC를 이용하여 Tg를 관찰한 결과 index가 100인 경우는 거의 변화가 없었으나 130 index의 경우 노화가 진행됨에 따라서 Tg가 137°C에서 149°C로, 150 index의 경우는 139°C에서 152°C로, 170 index의 경우는 139°C에서 153°C로 상승하는 것을 관찰할 수 있었다(그림 2).

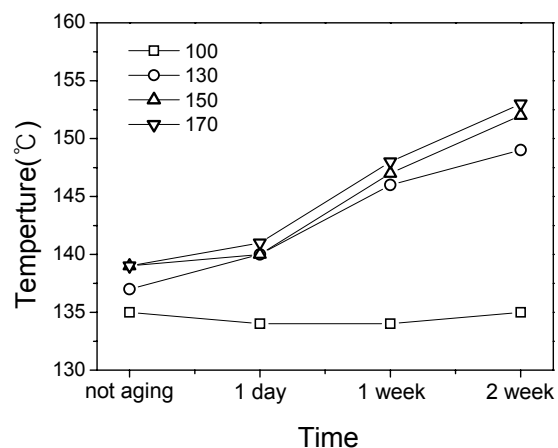


Figure 2. NCO index와 노화에 따른 Tg 변화

노화에 따른 polyurethane foam의 구조 변화를 IR로 확인한 결과 노화가 진행됨에 따라 NCO 피크가 감소함을 볼 수 있었다(그림3).

일반적으로 NCO index가 증가함에 따라 가교도의 상승과 함께 폼의 기계적 강도가 증가하는 것으로 알려져 있으나 결과에서는 index 증가에 따라 가교도는 증가하나 기계적 물성은 향상되지 못함을 나타내었다.

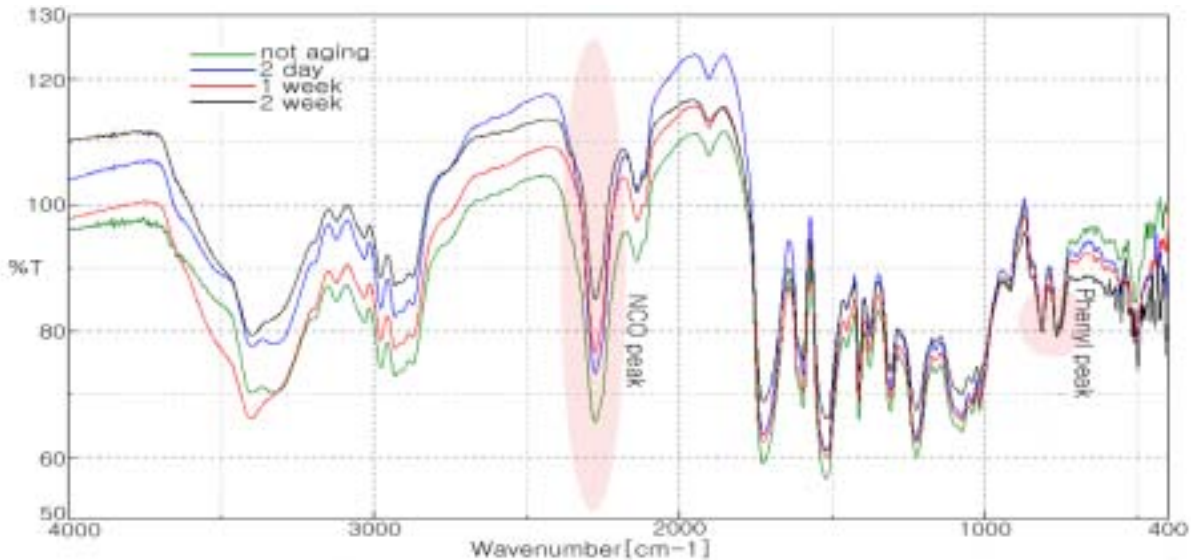


Figure 3. 노화에 따른 IR spectrum(NCO index=170)

#### 4. 결론

- NCO index 변화와 노화에 따른 폼의 물성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

· Fresh 폼의 경우 DSC를 사용한 Tg의 관찰결과 NCO index 변화에 따른 Tg의 변화는 미미했으며 IR 스펙트럼 분석결과 NCO index가 증가함에 따라 N=C=O 피크가 증가하는 것으로 판명되어 index 증가에 따라 미반응 MDI의 양이 증가함을 알 수 있었다. 또한 index 변화에 따른 물성의 변화는 없었다.

· 노화가 진행됨에 따라 미반응 NCO기가 감소하는 것이 IR 스펙트럼 결과 나타났으며 Tg 역시 노화에 따라 상승하는 것이 관찰되었다. 그러나 물성의 증가는 나타나지 않았으며 이에 대한 추가적인 연구를 진행중에 있다.

#### 5. Reference

- (1) C. H. Do, "6th lectures on Petrochemicals Polyurethane/Science and Technology", Yochon Section, The Korea Chemical Society (1998)
- (2) Michale modesti, Alessandra Lorenzetti, *European Polymer Journal*, **37**, 949 (2001)
- (3) Soon-Kwan Kwon, Sang-Bum Kim, *Applied Chemistry*, **6**(1), 70 (2002)