

의료용 폴리우레탄 Pre-polymer의 중합공정 최적화

허광태[†], 구양[‡], 하만경[‡], 곽재섭[#]

[†] 부경대학교 대학원 · [‡] 부경대학교 기계공학부

Process Optimization of Polyurethane Pre-polymer for Medical Application

Kwang-Tae Hur[†], Yang Koo, Man-Kyung Ha, Jae-Seob Kwak[#]

Graduate School of Mechanical Engineering, Pukyong National University · Department of Mechanical Engineering, Pukyong National University

Abstract : Recently, the modern society in development and industrial growth is investing a lot of time and much effort to improvement and environment of life quality. Thus, the casting tape which uses environmentally friendly and human body friendly water hardening process Polymer is rapidly substituted for the gypsum cast product which has been plentifully used in medical treatment. Until currently, prior researches have a tendency to focusing the analysis about chemical creation expense and reaction quality rather than the issue about optimization of the process for this polymerization. In the polymerization process which has been accomplished with actual same chemical creation expense, there has been a problem which is the possibility of getting a different result. This is because the optimization of respectively control factors is not accomplished which affect at polymerization process. Therefore, this research sees the chemical qualities of casting tape Polymer, consequently selects the polymerization process which is suitable. And, by using a experimental design, this research will evaluate the affects which the respective factors have on remaining NCO and viscosity. futhermore, this research will carry out the process optimization which can get the above results.

Key Words : Polyurethane Pre-polymer, Design of Experiments, Optimization

1. 서 론

현대사회는 산업의 개발 및 발전과 더불어 삶의 질적 향상을 위한 의료분야에 많은 시간과 노력을 투자하고 있다. 이로 인해 종래에 의료용품 중 환부의 고정에 가장 많이 사용된 제품 중 하나인 석고 깁스 제품이 친환경적이며 친인체적인 수경화성 폴리우레탄 프리폴리머(pre-polymer)를 이용한 캐스팅 테이프(casting tape)로 급속히 대체되고 있다.¹⁾ 기존의 석고 깁스는 무겁고 시술 시 경화하는데 많은 시간이 걸려 환부를 정확한 형상으로 고정하기가 어려울 뿐 아니라 시술 후 통풍과 투과율이 좋지 못하여 환부에 2차 피부문제를 가져올 수 있는 등 많은 문제점을 가지고 있다. 반면 수경화성 폴리우레탄

프리폴리머를 유리섬유에 도포하여 캐스팅 테이프 로 이용하게 되면 매우 가볍고 신축성이 우수할 뿐 아니라 시술 시 일반적이 습기에 의해 빠른 시간에 경화하기 때문에 시술이 정확하고, 환자의 부담이 적다. 또한, 통기성 및 투과율이 좋아서 별도의 조치 없이 X-ray 촬영 등이 가능하다. 그러나, 현재까지의 연구는 이러한 중합을 위한 공정의 최적화에 대한 문제보다는 화학적 조성비 및 반응특성에 관한 분석에 치중한 경향이 있었다. 실제적으로 같은 화학적 조성비로 이루어지는 중합공정에서도 각기 다른 결과를 얻을 수 있는 문제점이 있다. 이는 중합공정 상에서 영향을 미치는 각각의 제어인자들의 최적화가 이루어 지지 못하기 때문이다. 따라서 합성된 프리폴리머의 잔류 NCO 및 점도는 매우 중요한 요소임에도 불구하고 중합 공정에 대한 최적화 연구 결과가 없어 같은 조성비와 방법으로도 결과

[†] 교신저자 : 부경대학교 기계공학부
E-mail : jskwak@pknu.ac.kr

값에 많은 차이가 있는 실정이다. 본 연구에서는 폴리우레탄 프리폴리머의 화학적 특성을 연구하고, 이에 적합한 중합공정을 선택한다. 그리고 실험계획법을 이용하여 각각의 인자들이 잔류 NCO, 점도에 미치는 영향을 각각 평가하고 이상의 결과값을 얻을 수 있는 공정 최적화를 수행한다. 마지막으로 목표로 하는 잔류 NCO값과 점도 값을 동시에 만족할 수 있는 최적의 공정 변수를 선택하여 이를 평가하고자 한다.

2. 폴리우레탄 프리폴리머

2.1 프리폴리머의 특성

본 연구에서 중합되어지는 폴리우레탄 프리폴리머는 H₂O와 반응하여 경화반응이 일어나기 전 단계의 예비 반응상태로서 반 수용상태이다. CH분자구조를 모체로 하여 양 말단에 NCO기를 가지고 있는 모디파이소시아네이트는 양말단에 OH의 분자구조를 가지는 폴리에테르디올 및 폴리에테르트리올과 반응하여 폴리우레탄 프리폴리머 상태가 된다.²⁾ 여기에 공기 중의 수분이나 의도적으로 첨가된 수분과 반응하여 우레아(urea)를 형성하고, 경화반응이 시작 되는데, 수분과의 반응 전 상태에서 프리폴리머의 잔류 NCO의 정도에 따라 최종 제품의 접착력, 내구성 및 강도가 변하게 된다.³⁻⁴⁾ 또한 프리폴리머의 점도에 따라 제품의 생산성이 달라지게 되며 잔류 NCO는 약13~15%, 점도는 3800~4200cps 정도 일 때 가장 좋은 제품을 얻을 수 있다. Fig. 1은 이러한 프리폴리머의 형성상태를 간략하게 나타내고 있다.

그리고, 제품의 품질을 가늠하는 NCO는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$NCO(\%) = \frac{(B - V) \times N \times 0.042}{W} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 B는 바탕 시험에 사용된 염산의 mol 수를 나타내고, V는 시료 적정에 사용된 염산의 mol 수를 나타낸다. 그리고 N은 염산의 노르말 농도를, W는 시료의 무게를 나타내며, 계수 0.042는 이소시아네이트기의 밀리당량 무게를 나타낸다.

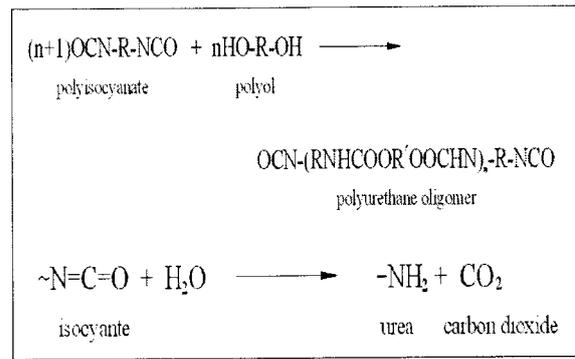


Fig. 1 Chemical reaction formula for polyurethane oligomer and polyol

2.2. 프리폴리머 중합공정

중합공정의 순서는 2중구조로 제작된 중합로 내부의 물온도를 적정수준까지 상승시켜 모체가 되는 디페닐메탄이소시아네이트의 온도를 상승시킨다. 여기서 물을 이용한 간접적인 방법으로 온도를 상승시키는 이유는 급격한 온도상승으로 내부 구성 물질들의 반응속도를 줄여 안정적인 프리폴리머를 얻기 위함이다. 따라서 중합공정에서 온도를 제어하는 것은 물의 온도를 기준으로 정하는 것이 된다.

설정된 물의 온도에 따라 목표한 온도에 도달하면 폴리프로필렌글리콜, 폴리에테르디올 및 폴리에테르트리올이 차례로 혼합되고, 제품에 각각의 특성을 부여하기 위하여 첨가제를 차례로 혼합한다. 폴리우레탄 프리폴리머는 발열반응으로서 내부의 열을 밖으로 방출하면서 자체 화학반응이 이루어지기 때문에 물의 설정온도보다 더 높은 온도까지 수지의 온도가 상승한다. 이때 강제로 상승하는 수지의 온도를 급랭시키면 안정화된 NCO를 얻을 수 없다. 이는 구성물질들의 완전반응이 이루어지지 않았기 때문이다. 마지막으로 안정화된 프리폴리머와 잔류 NCO를 얻기 위하여 설정한 물의 온도에서 수지의 온도가 화학반응을 끝내고 떨어지기 시작할 때 급랭시켜 중합반응을 중지시킨다. 이러한 중합공정에서 중합을 위한 물의 설정온도, 임펠러의 회전속도와 형상 그리고 중합반응을 유지하는 시간이 최적화 되어야 우수한 프리폴리머를 얻을 수 있다. Fig. 2는 본 연구에서 중합공정에 사용된 중합장치의 구성도를 나타낸 것이다.

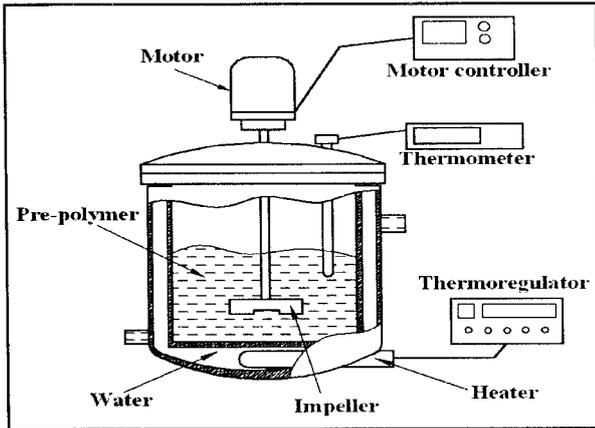


Fig. 2 Schematic drawing of polymerization system

3. 실험장치 및 실험방법

3.1. 실험장치의 구성

본 연구에서는 폴리우레탄 프리폴리머의 중합공정 최적화를 위하여 중합로, 임펠러, 전기모터를 사용하여 실험을 실시하였다. Photo. 1은 중합실험에 사용된 실험장치의 사진이다. 중합로는 2중 구조의 형태로 설계되었으며, 열전대를 삽입하였다. 타이머와 온도센서를 이용하여 컨트롤박스를 만들고, 내부 프리폴리머가 설정된 온도보다 낮은 경우 온도센서가 이를 감지하여 히터를 통해 물을 가열하는 방식으로 물의 온도를 조절하였다. 중합로의 아래쪽과 위쪽에 각각 호수를 연결하여 냉각 시 물이 중합로의 아래쪽에서 흘러들어와 위쪽으로 나가도록 설계하여 중합로 전체를 순환하도록 제작되었다. Table 1은 본 연구에 사용된 장치의 구성 및 사양을 나타낸 것이다.

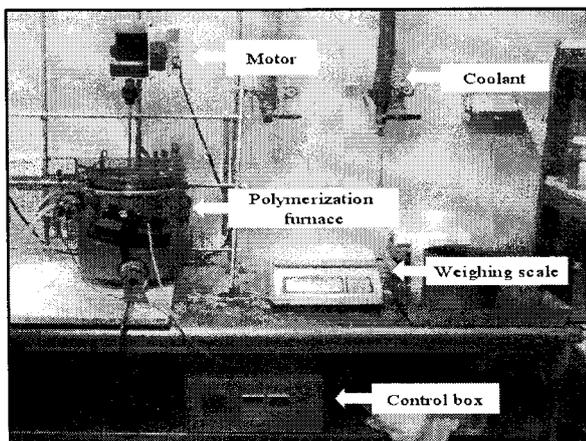


Photo. 1 Polymerization equipments

Table 1 Specifications of equipments

Items	Specifications
Motor	AC servo motor(0~60Hz)
Polymerization furnace	3 ℓ
Measuring device for viscosity	BROOKFIELD, DV-II
Measuring device for NCO	KEM, AT-610

3.2. 실험 및 측정방법

본 연구에서는 폴리우레탄 프리폴리머의 질적 성능을 평가하는 점도와 잔류 NCO를 최적화에 필요한 목표값을 설정하고, 실험계획법의 망목특성을 이용하였다. 또한, 직교배열표를 따라 27회 실험을 실시하여 인자별 영향력을 분석하고, 최적의 조건을 찾고자 하였다. Table 2는 본 연구에 사용된 인자와 그 수준을 나타내고 있다.

점도의 측정은 브룩필드점도계를 이용하여 KS A 0531에 의거하여 측정을 실시하였다. 측정 원리는 시료 속에 있는 원통을 층류상태에서 일정 각속도로 회전시켰을 때의 점도계에 작용하는 토크를 측정하여 점도를 구하는 것이다. 정확한 점도를 측정하기 위해서는 전체 스케일의 45~95%를 유지하여야 하며, 사용되는 온도계는 0.1℃의 단위까지 읽을 수 있는 것을 사용해야 한다. 그리고 미리 점도를 알고 있는 표준액을 사용하여 실험적으로 장치 상수를 정해두면 점도는 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$\eta = K_B \frac{M}{\Omega} \quad (2)$$

여기에서 K_B 는 장치상수(rad/cm^3)이며, Ω 는 각속도(rad/s)를 나타내고, M 은 점도계에 작용하는 토크($10^{-7}\text{N} \cdot \text{m}$)이다.

잔류 NCO의 측정은 KS M 2555에 의거하여 KEM사의 AT-610을 이용하여 측정을 실시하였다. 측정 방법은 먼저 250ml 비커에 톨루엔 용액을 25ml 채운 후, 프리폴리머를 1~2g 정도 교반한다. 여기에 디부틸아민과 톨루엔솔루션을 투입하면, 프리폴리머는 강 알칼리성을 띠면서 전기가 발생한다. 다시 1노르

말 염산을 조금씩 투여하면 프리폴리머는 중성을 띠게 되는데 이때는 전기가 발생하지 않는다. 백금 전극을 이용하여 여기까지 총 흘렸던 전위차와 염산의 투입량을 계산하여 잔류 NCO%를 측정한다.

Photo. 2는 실험에 사용된 임펠러의 모습이다. 임펠러는 각각 일자형, 교차형, 2단형을 제작하여 사용하였다. 모터는 속도조절장치를 부착하여 330, 450, 590rpm의 속도로 실험하였다. 이에 앞서 타코 메터를 이용하여 각각의 회전속도를 측정하였다.

Table 2 Factors and levels used in experiments

Factors	Level		
	1	2	3
Water temperature, A (°C)	80	90	100
Holding time, B (hour)	1	1.5	2
Impeller revolution speed, C (rpm)	330	450	590
Impeller shape, D (Type)	'a'	'b'	'c'

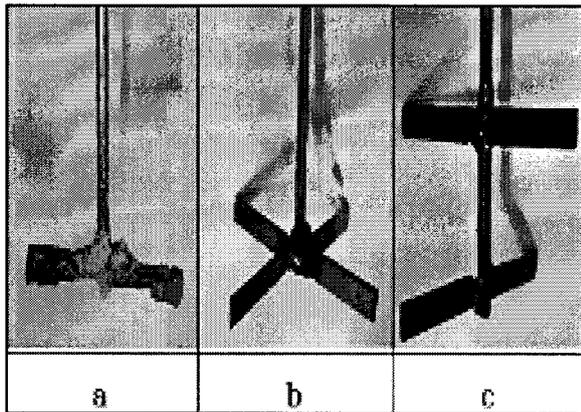


Photo. 2 Impeller shape

4. 종합공정 변수의 영향평가

4.1. 실험결과

Table 3과 Table 4는 점도와 NCO에 대한 실험 측정값과 평균, 그리고 S/N비를 나타내고 있다. 그래프를 통하여 실험결과치가 목표치에 근접할수록 S/N비의 수치가 높음을 확인할 수 있다. 이 결과를 분석하여 조절 변수의 영향정도를 알아낼 수 있다.

Table 3 Experimental results and calculated S/N ratios for viscosity

Run	Viscosity(cps)			S/N ratio
	m ₁	m ₂	Average	
1	3965	3933	3949	-24.09933
2	4207	4187	4197	-47.86105
3	3890	3912	3901	-34.01745
4	3553	3410	3482	-53.51418
5	4633	4552	4593	-56.17468
6	4207	4280	4244	-49.41881
7	4267	4310	4289	-50.60866
8	3760	3827	3794	-44.08486
9	4360	4300	4330	-51.62266
10	3600	3692	3646	-49.75579
11	3927	3880	3904	-34.33690
12	3723	3880	3802	-44.50472
13	4160	4240	4200	-48.06858
14	3814	3760	3787	-44.36131
15	3353	3440	3397	-54.88909
16	4115	4033	4074	-42.31903
17	3577	3480	3529	-52.55307
18	4033	4050	4042	-39.26574
19	3773	3680	3727	-47.16959
20	3953	4144	4049	-42.74677
21	3627	3873	3750	-47.41380
22	3796	3816	3806	-43.18814
23	3527	3653	3590	-51.25706
24	3487	3387	3437	-54.24341
25	3410	3496	3453	-53.95952
26	4207	4213	4210	-48.30005
27	3823	3976	3900	-39.24409

Table 4 Experimental results and calculated S/N ratios for NCO

Run	NCO(%)			Average	S/N ratio
	m ₁	m ₂	m ₃		
1	13.06601	13.24242	13.00811	13.10551	0.91496
2	12.62122	12.56049	12.62611	12.60261	-2.90835
3	12.71812	12.91130	12.89468	12.84137	-1.30357
4	12.99138	12.87705	12.92837	12.93227	-0.57758
5	12.93876	12.81596	12.82656	12.86043	-1.14516
6	12.48520	12.55374	12.56912	12.53602	-3.31340
7	12.73736	12.65061	12.61651	12.66816	-2.49537
8	12.86895	12.78833	12.76956	12.80895	-1.52431
9	12.69126	12.50675	12.59985	12.59929	-2.93953
10	12.85019	12.81890	12.94404	12.87104	-1.06317
11	12.55476	12.40701	12.55606	12.50594	-3.49685
12	11.81711	11.97262	11.89855	11.89609	-6.46449
13	13.40511	13.35783	13.31452	13.35915	3.85047
14	13.51105	13.48312	13.43032	13.47483	5.57639
15	13.22317	13.37531	13.18543	13.26130	2.57739
16	13.41307	13.53978	13.55631	13.50305	6.00240
17	13.58441	13.54447	13.69092	13.60660	7.99740
18	13.28873	13.38933	13.18535	13.28780	2.88902
19	13.45053	13.54993	13.50688	13.50245	6.03424
20	13.38142	13.46792	13.42377	13.42437	4.78081
21	13.18337	13.06838	13.07701	13.10959	0.99321
22	13.61086	13.78466	13.75484	13.71679	10.65662
23	13.57588	13.41993	13.41499	13.47027	5.43333
24	13.22864	13.23856	13.33125	13.26615	2.67067
25	13.49304	13.54236	13.42749	13.48763	5.77186
26	13.40932	13.45186	13.59169	13.48429	5.65390
27	13.22349	13.15552	12.98195	13.12032	1.05584

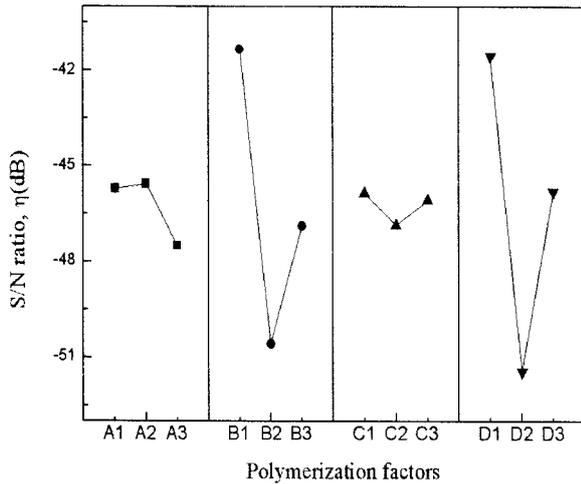


Fig. 3 Influence of polymerization factors on viscosity

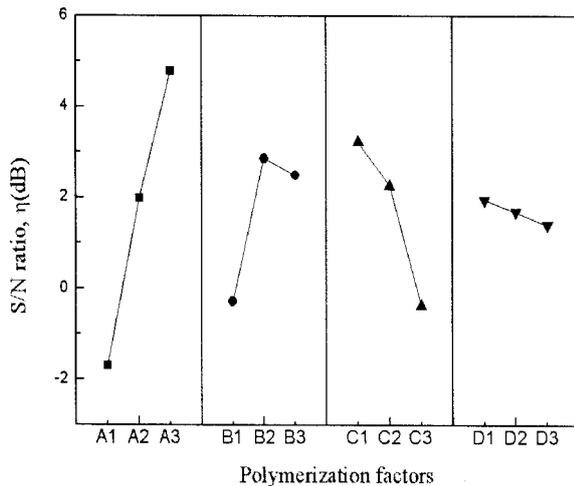


Fig. 4 Influence of polymerization factors on NCO

4.2. 인자들의 영향평가와 공정변수 최적화

Fig. 3과 Fig. 4는 각각의 인자들이 미치는 영향을 나타내고 있다. 점도의 경우 임펠러의 형상(D)이 가장 큰 영향을 미쳤으며, 물의 최고온도 유지시간(B), 중합로를 가열하는 물온도(A), 임펠러의 회전속도(C) 순서로 나타났다. 잔류 NCO의 경우 중합로를 가열하는 물온도(A)가 가장 큰 영향을 미쳤으며, 임펠러의 회전속도(C), 물의 최고온도 유지시간(B), 임펠러의 형상(D) 순서로 나타났다. 여기에서 각각의 인자에 대한 S/N비가 높은 값을 선택하면, 점도와 잔류 NCO에 대한 각각의 최적화 조건을 얻을 수 있다. 또한 실험의 수준에서 점도와 잔류 NCO를 모두 만족하는 조건을 찾으려면, 점도와 NCO는 임펠러의 회전속도와 형상이 1수준일 때 최적의 중합조건이 됨을 확인할 수 있고, 점도의 A인자는 영향을 미치는 정도가 미흡하므로, 잔류 NCO의 최적치인 3수준을 선택해야 된

다. B인자의 경우 목표로 하는 특성치가 점도에 초점을 맞출 경우 1수준을, 잔류 NCO에 초점을 맞출 경우 2수준을 선택할 수 있으나, 두 경우를 모두 만족하는 경우에는 3수준을 선택하여야 한다. 이는 1수준과 2수준을 선택할 경우 영향의 정도가 크므로 두 경우를 만족하는 결과를 나타낼 수 없기 때문이다.

Table 5는 실험에 사용된 각 인자들의 유의수준을 나타내고 있는 분산분석표이다. 여기서 S는 각 인자별 S/N비의 제곱합, ϕ 는 각 인자별 자유도, V는 제곱평균, F_0 는 제곱평균비를 나타낸다. 그리고 e는 오차량을 나타내고 있다. 분산분석결과 F-검증을 통하여 중합공정에서 점도에 영향을 많이 미치는 것은 B와 D인자로 99%의 유의수준을 만족하였고, 잔류 NCO에 영향을 미치는 것은 A인자가 99%, C인자가 95%이상의 유의수준을 만족함을 알 수 있다.

Table 5 ANOVA for S/N ratio

	Factor	S	Φ	V	F_0
Viscosity	A	20.99	2	10.50	0.33
	B	389.95	2	194.98	6.18**
	C	4.98	2	2.49	0.08
	D	441.52	2	220.76	7.00**
	e	567.56	18	31.53	
	T	1425	26		
NCO	A	190.28	2	95.14	11.63**
	B	52.96	2	26.48	3.24
	C	64.68	2	32.34	3.95*
	D	1.41	2	0.71	0.08
	e	147.29	18	8.18	
	T	456.62	26		

4.3. 최적화 검증실험

Table 6은 분석된 결과를 이용한 검증실험의 값이다. 점도의 경우 목표로 정해 놓은 값에 가장 근접한 값을 얻을 수 있었으며, 잔류 NCO의 경우 실험계획법을 이용한 경우의 수에 최적조건이 포함되어 그 값을 최적의 값으로 나타내었다. 두 가지를 모두 만족하는 경우에서도 각각의 최적값에 근접한 값을 얻을 수 있었다.

Table 4.6 Verification tests of optimum conditions

	Optimum conditions				Results
	A (°C)	B (hr)	C (rpm)	D (type)	
Viscosity	90	1	330	'a'	3945cps
NCO	100	1.5	330	'a'	13.71679
Viscosity + NCO	100	2	330	'a'	3827cps 13.68285

4. 결론

본 연구에서는 폴리우레탄 중합공정에서 공정제어 인자들이 프리폴리머의 점도와 잔류 NCO에 미치는 영향을 알아내고, 실험계획법을 이용한 실험과 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리우레탄 중합공정에서 프리폴리머의 점도에 가장 많은 영향을 미치는 인자는 임펠러의 형상이며, 잔류 NCO에 가장 많은 영향을 미치는 인자는 중합로를 가열하는 물의 온도이다.
2. 중합공정에서 점도를 향상시킬 수 있는 최적의 조건은 중합로를 가열하는 물의 온도가 90℃, 물의 최고온도 유지시간이 1시간, 임펠러의 회전속도가 330rpm, 임펠러의 형상이 'a' 타입이며, 잔류 NCO를 향상시킬 수 있는 최적의 조건은 중합로를 가열하는 물의 온도가 100℃, 물의 최고온도 유지시간이 1시간 30분, 임펠러의 회전속도가 330rpm, 임펠러의 형상이 'a'타입이다.
3. 중합공정에서 점도와 잔류 NCO를 모두 만족하는 최적의 중합조건은 중합로를 가열하는 물의 온도 100℃, 물의 최고온도 유지시간이 2시간, 임펠러의 회전속도가 330rpm, 임펠러의 형상이 'a' 타입이다.

- 1) 김운겸, 폐폴리우레탄을 재활용한 기능성 우레탄수지의 제조 및 특성에 관한 연구, 청주대학교 이학박사 학위논문, 2003
- 2) G. Oertel and M. Dollhausen, Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, Munich, pp. 548~557, 1985
- 3) H. L. Kim, S. J. Choe, The Role of EO-PO Prepolymers in Polyurethane used in Medical Casting Tape, Journal of Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 11, pp. 62~68, 2000
- 4) 이현주, 에테르폴리올과 방향족 디이소시아네이트계 폴리우레탄의 합성 특성과 속도론, 동아대학교 공학박사 학위논문, 1998