

고탄성 폴리우레탄 발포체의 기포개방 I. 폴리에테르형 기포개방제의 농도 영향

송기천[†] · 이상목 · 이동호*

한국포리올(주) 연구소, *경북대학교 고분자공학과
(2001년 6월 4일 접수)

Cell Opening of High Resilience Polyurethane Foam I. Concentration Effect of Polyether Type Cell Opener

Kee-Cheon Song[†], Sang-Mok Lee, and Dong-Ho Lee*

Korea Polyol Co., Ltd., 300-2, Yecheon Dong, Nam-Gu, Ulsan, Korea

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 1370, Sankyuk-Dong, Buk-Gu, Taegu, Korea

[†]e-mail : kcsong@polyol.co.kr

(Received June 4, 2001)

요약: 폴리에테르형 기포개방제를 사용한 고탄성 폴리우레탄 발포체의 제조에서 기포개방제의 농도변화가 계의 반응속도, 유변학적 성질, 발포체의 구조적인 안정성, 형태학적 성질 및 개방기포의 함량 등에 미치는 영향을 조사하고 이를 통하여 기포개방에서 기포개방제의 역할을 알아보았다. 또한 기포개방제의 농도에 따른 발포체의 기계적 물성을 관찰하였다. 기포개방제의 높은 친수성으로 인해 우레아 생성반응이 지연됨을 관찰하였다. 유변학적 성질의 관찰을 통하여 기포개방제의 농도 증가에 따라 계의 점도저하와 $\tan \delta$ 값의 증가를 확인하였고 이로 인해 얻어진 발포체는 낮은 구조적인 안정성과 높은 개방기포 함량을 나타내었다. 기포개방제의 농도 증가에 따라 matrix의 파괴와 matrix내 수소결합된 우레아의 고른 분산을 발포체의 형태학적 성질의 관찰로 확인할 수 있었다. 결론적으로 고탄성 폴리우레탄 발포체의 제조시 기포개방제의 높은 친수성에 기인하여 matrix의 탄성특성 저하가 일어나고 이로 인해 높은 개방기포 함량을 가진 발포체가 형성됨을 알 수 있었다. 발포체의 경도, 인장강도, 인열강도, 신율 등은 기포개방제의 농도 증가에 따라 저하하였다.

ABSTRACT: High resilience PU foams were prepared with polyether type cell opener. The influences of cell opener concentration on the kinetics, rheology, structural stability, morphology and open cell content of the obtained foam were investigated and the role of cell opener during cell opening was determined. And mechanical properties as a function of cell opener concentration were studied. It was observed that urea formation reaction was delayed due to high hydrophilicity of cell opener. The decrease of viscosity and the increase of $\tan \delta$ were confirmed with increasing cell opener concentration so that the resulted foam had low structural stability and high open cell content. The deterioration of matrix and uniform dispersion of hydrogen-bonded urea in matrix with cell opener concentration was revealed by SEM analysis. As a result, elastic properties of the foam matrix were decreased due to high hydrophilicity of cell opener during the preparation of high resilience polyurethane foam and foam with high open cell content resulted. Hardness, tensile strength, tear strength, elongation of foam were decreased with increasing cell opener concentration.

Keywords: high resilience PU foam, cell opening, cell opener, open cell content, stability.

서 론

연질 폴리우레탄 발포체는 가구, 침구, 카펫, 자동차 시트 등 다양한 종류의 쿠션재로 이용되고 있다.¹ 특히 자동차산업에서는 차량의 고급화와 안락감 향상을 위해 저온경화(cold cure)방식의 생산공정으로 제조되는 발포체가 많이 적용되고 있는데 이는 고온경화(hot cure)방식의 생산공정에 비해 낮은 에너지 비용과 제조된 발포체의 우수한 물성으로 인해 널리 이용되어지고 있다.²

저온경화방식의 폴리우레탄 발포체는 분자량이 4800~6500이고 분자내 1급 알코올의 함량이 65~95%인 높은 반응성의 폴리에테르 폴리올과 diethanolamine (DEOA)와 같은 가교제를 사용하여 제조되며 이러한 높은 반응성의 원료사용으로 인해 발포체는 저온에서의 경화가 가능하고 높은 탄성을 가지게 된다.³ 따라서 저온경화방식으로 제조된 발포체를 고탄성 발포체라 한다. 그러나 이러한 고탄성 연질 폴리우레탄 발포체는 제조시 빠른 경화로 인해 발포체내에 과량의 독립기포(closed cell)를 가지게 된다.^{2,3} 또한 일반적인 고탄성 연질 폴리우레탄 발포체의 제조처방은 발포체의 붕괴(collapse)나 발포체 표면의 하부기공(subsurface voiding)과 같은 결점을 없애기 위해 과량의 촉매를 사용한 빠른 경화반응의 유도도 발포체가 구조적인 안정성을 가지도록 구성되어 있으며 이로 인해 제조된 발포체는 어느 정도의 독립기포를 포함하게 된다.¹

이러한 발포체 내부에 존재하는 독립기포는 발포체의 제조과정중에 파괴하여야 하며 만약 독립기포가 파괴되지 않고 발포체내에 존재할 경우 발포체가 냉각됨에 따라 독립기포내의 기체가 응축하여 발포체 내부에 진공이 형성되고 이로 인해 발포체는 수축하여 구조의 붕괴가 일어난다.¹ 따라서 발포체 제조업체에서는 발포체를 주형에서 제거 후 곧 바로 기계적인 방법을 사용하여 독립기포를 강제적으로 파괴하고 있으며 이러한 기계적인 기포 파괴법으로 현재 사용되고 있는 것은 로울러를 사용하여 발포체를 압착하여 기포를 파괴하는 방법과 제조된 발포체를 진공 챔버내에 넣어 기포를 파괴하는 방법 그리고 발포체의 제조과정중 일정시간의 경화가 진행된 후 주형을 순간적으로 개폐하여 독립기포내의 가스를 팽창시켜 기포

를 파괴하는 방법 등이 있다.^{4,5} 그러나 이러한 기계적인 기포 파괴법은 발포체에 직접적으로 기계적인 힘을 가하므로 기포막(cell window) 뿐만 아니라 발포체의 구조를 지탱하고 있는 지주(strut)까지 파괴시킴으로써 발포체의 물성을 저하시키게 된다. 또한 발포체 제조업체에게는 추가적인 노동력과 새로운 설비투자비가 요구된다.¹ 따라서 현재는 발포체의 제조와 동시에 기포의 파괴가 일어나는 화학적인 기포 파괴법이 선호되고 있으며 이는 기포의 성장속도, 사용된 실리콘 계면활성제의 종류와 농도, 기포막의 상분리, 그리고 폴리머 폴리올과 같은 물리적 기포파괴 물질의 사용 등에 의해 영향을 받는다.¹ 이러한 화학적인 방법에 의한 기포파괴의 메커니즘으로는 1)우레아 침전,⁶⁻⁸ 2)입자의 작용,⁹ 3)실리콘 계면활성제의 작용^{6-8,10-12} 등이 소개되어 있다.

현재까지 화학적인 기포파괴에 대한 연구는 주로 발포체의 조성물인 폴리에테르 폴리올,^{1,13} 가교제,^{3,10,14} 촉매,⁶ 실리콘 계면활성제,^{6-8,10-12} 그리고 기포파괴물질인 폴리머 폴리올의 사용⁹ 등에 대해 많이 진행되었다. 즉 Creswick 등은 폴리올의 구조와 분자량이 우레아 domain의 구조에 미치는 영향을 small angle X-ray scattering (SAXS)로 연구하여 폴리올의 계면활성력이 클수록 폴리올과 폴리우레아와의 높은 상용성으로 인해 matrix내 폴리우레아 domain의 d-spacing 증가와 크기 감소가 나타난다고 보고하였는데,¹³ 이는 기포막의 안정성 증가를 의미하며 이로 인해 발포체는 낮은 개방기포(open cell)함량을 가지게 된다.^{8,14}

Falke 등은 연질 폴리우레탄 발포체의 형성시 가교제와 기포개방제(cell opener)의 작용에 대한 연구를 통하여 가교제의 사용은 높은 농도의 공유결합을 형성하여 개방기포 함량을 저하시키며 이 때 기포개방제는 기포개방에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.¹⁴

Yasunaga 등은 경화촉매의 농도와 실리콘 계면활성제의 구조를 변화시키며 연질 폴리우레탄 발포체를 제조하고 이때 경화촉매의 농도가 증가함에 따라 발포체의 개방기포 함량의 감소를 확인하고 이는 기포막의 높은 modulus증가 속도로 인한 기포막의 안정성 증가 때문이라고 보고하였으며⁶ 또한 기포개방은 기포막에서 우레아종의 침전이 생성됨으로써 시작된

다고 하였다.

Rossmly 등은 실리콘 계면활성제에 의한 연질 폴리우레탄 발포체의 안정화와 기포개방 (cell opening) 메커니즘에 대한 연구를 통하여 실리콘 계면활성제의 종류와 농도는 발포체의 안정성과 기포개방 시점에 결정적인 영향을 미치며 높은 친수성의 실리콘 계면활성제 사용은 불용성의 우레아를 matrix에 안정하게 분산시킴으로써 안정한 발포체를 생성하지만 발포체의 기포개방을 늦춘다고 하였다. 또한 기포개방이 일어나기 위해서는 일정농도의 우레아 침전이 필수적이라고 보고하였다.⁸

또한 Patten 등은 고탄성 발포체의 제조시 폴리머 폴리올의 사용을 통하여 독립기포의 함량을 감소시킬 수 있다고 보고하였다.⁹

이처럼 연질 폴리우레탄 발포체의 화학적인 기포개방은 발포체 조성물 (폴리올, 가교제, 촉매, 실리콘 계면활성제, 폴리머 폴리올 등)의 변화에 따른 발포체의 안정성 변화에 따라 영향을 받으며 지금까지 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.³⁻¹⁴ 현재 고탄성 폴리우레탄 발포체의 화학적인 기포개방방법으로 공업적으로 가장 많이 사용되고 있는 방법은 폴리에테르형의 기포개방제를 사용하는 것이다. 이의 사용에 대한 연구는 Falke 등에 의해 이미 진행된 바가 있으나 이는 기포개방제의 구조에 대한 언급 없이 이의 사용에 따른 발포체의 속도론, 반응계의 상분리 및 점도변화 등에 대한 관찰만 있을 뿐 기포개방제가 기포개방에서 어떤 역할을 하는가에 대한 연구는 진행되지 못하였다.¹⁴

따라서 본 연구에서는 분자내 높은 산화에틸렌 함량을 가진 폴리에테르형 기포개방제를 제조하고 이의 사용농도를 변화시킬 때 계의 반응속도, 유변학적 성질, 발포체의 구조적인 안정성, 형태학적 성질 그리고 개방기포 함량 등에 미치는 영향을 조사하고 이를 통하여 폴리에테르형의 기포개방제가 발포체의 기포개방에서 어떤 역할을 하는가를 알아보았다. 아울러 기포개방제의 농도에 따른 발포체의 기계적 물성을 관찰하였다.

실 험

재 료. 발포체의 제조에 사용된 폴리에테르 폴리올

Table 1. Features of Polyol and Cell Opener

	functionality	hydroxyl value (mg KOH/g)	cloud point (°C)	PO/EO distribution
polyether polyol	3	26	1	block
PPEO	3	51	72	random

은 3관능기의 분자량이 6500인 산화프로필렌과 산화에틸렌의 공중합체를 사용하였으며, 기포개방제로 사용된 poly(propylene oxide-ethylene oxide)(PPEO) 공중합체는 1 L 고압반응기를 사용하여 합성하였는데, 이들 폴리에테르 폴리올과 기포개방제의 성질을 Table 1에 나타내었다. 기포개방제 제조시 사용된 글리세린 (평화유지, 99%), 산화프로필렌 (SK에버텍, 99.9%), 산화에틸렌 (호남석유화학, 99.9%), 산성백토 (동해화학)는 입수품을 그대로 사용하였다. 폴리이소시아네이트로는 NCO함량이 35.5%인 변성 methylene diphenylene isocyanate (MDI)를 사용하였다. 발포제 및 분석 용제로 사용된 물은 증류한 후 Millipore 정수장치를 통한 탈이온수를 사용하였으며, 가교제인 DEOA (한국포리올(주), 98.5%), 발포 촉매인 triethylene diamine (Dabco 33 LV, Air Products), 실리콘 계면활성제인 polysiloxane-polyoxyalkylene copolymer (L-3002, Air Products)는 입수한 그대로 사용하였다. 수산기와의 측정을 위해 사용한 피리딘 (Kanto Chemical Co., 99.5%), 무수 프탈산 (Junsei Chemical Co., 99.5%)과 호림점의 측정에 사용된 NaCl (Junsei Chemical Co., 99.5%), 이소시아네이트 함량측정에 사용된 di-n-butylamine (Yakuri Pure Chemicals Co., 99.0%), o-dichlorobenzene (Kanto Chemical Co., 99.0%)은 입수한 그대로 사용하였다.

발포체 제조. 2 L 플라스틱 컵에 폴리에테르 폴리올, 물, DEOA, Dabco 33 LV, L-3002 및 PPEO 등을 넣고 기계식 교반기를 사용하여 3000 rpm으로 20초간 혼합한 후 온도를 25 °C로 조정한다. 여기에 미리 계량하여 온도를 25 °C로 조정하여둔 폴리이소시아네이트를 부어 3000 rpm으로 5초간 혼합하고 이 혼합액을 순환 항온조를 이용하여 온도를 60 ± 1 °C로 조절한 400 × 400 × 100 (mm)의 시험용 알루미늄 주형에 붓고 뚜껑을 닫는다. 발포반응을 반응액의 혼합시점부터 5분간 진행한 후 주형을 열고 발포체를

Table 2. Formulations and Reaction Times

formulations ^a	A0	A2	A4	A6
polyether polyol ^b	100	100	100	100
water ^c	3.2	3.2	3.2	3.2
DEOA ^d	1.0	1.0	1.0	1.0
Dabco 33 LV ^e	0.4	0.4	0.4	0.4
L-3002 ^f	0.5	0.5	0.5	0.5
PPEO ^g	0	2.0	4.0	6.0
modified MDI (index) ^h	100	100	100	100
cream time (sec)	7	7	8	8
rise time (sec)	67	69	72	76

^a All formulation amounts are given as parts per hundred of polyol, pphp. ^b Ethylene oxide capped triol, MW 6500 (Korea Polyol Co.). ^c Deionized water. ^d Diethanolamine (Korea Polyol Co.). ^e 33% triethylene diamine in dipropylene glycol (Air Products). ^f Polysiloxane-polyoxyalkylene copolymer (Air Products). ^g Cell Opener with high ethylene oxide content (Korea Polyol Co.). ^h NCO=35.5%.

꺼낸다. 발포체의 제조에 사용된 처방은 Table 2에 나타내었다.

기포개방제 제조. 기포개방제인 PPEO는 일반적인 폴리에테르 폴리올의 제조공정에 따라 제조하였다.² 즉 1 L 고압반응기에 출발물질인 글리세린과 촉매인 KOH를 넣고 반응기를 조립 후 질소로 가압 및 감압을 3회 반복하여 반응기내의 산소를 완전히 제거하였다. 반응온도를 100~130 °C, 반응압력을 0.1~4 기압으로 하여 액상의 산화프로필렌과 산화에틸렌을 부가하였다. 수산기가가 51 (mg KOH/g)이 될 때까지 부가반응을 진행하고 미반응물의 반응을 위해 1시간 동안 후반응을 실시한다. 감압조건에서 미반응 산화프로필렌과 산화에틸렌을 제거하였으며 촉매는 산성백토를 추가하여 흡착하고 이를 여과하여 제거하였다. 촉매제거후 감압조건에서 반응물내의 수분을 제거하고 산화방지제를 넣어 최종 제품화하였다.

분석방법.

수산기(OH-value): ASTM D 4274의 절차에 따라 측정하였다. 즉 냉각기가 부착된 삼각 플라스크에 시료 약 6 g과 분석용 용액 (피리딘 700 mL에 무수 프탈산 116 g을 용해하여 만든 용액) 25 mL를 추가하여 120 °C의 유욕에서 1시간 동안 환류시키면서 반응시킨다. 이 후 실온까지 냉각하고 지시약으로 페놀프탈레인을 사용하여 용액이 적색으로 변할 때까지 0.5 N KOH용액으로 적정하였다.

흐림점: ASTM D 2024의 절차에 따라 측정하였다. 즉 시료 약 1 g을 시험관에 넣고 8% NaCl수용액을 가하여 용해한다. 용액을 가열 또는 냉각하여 투명상으로 만들고 이를 다시 냉각하면서 용액이 혼탁하게 되는 시점의 온도를 측정하며 이를 흐림점으로 나타낸다.

반응속도: 연질 폴리우레탄 발포체의 제조시 이들의 반응속도를 나타내기 위해 공업적으로 가장 많이 사용되는 방법은 시간의 함수로 나타내는 cream time (CT)과 rise time (RT)의 측정이다.² CT는 발포조성물 (폴리올, 발포제, 가교제, 촉매, 실리콘 계면활성제, 이소시아네이트)들의 혼합시작부터 이들 반응혼합물의 부피와 점도의 변화가 시각적으로 관찰되는 시점까지의 시간간격을 나타내며, RT는 발포조성물의 혼합부터 발포체의 rising이 끝날 때까지의 시간을 나타낸다. 위의 발포체 제조방법과 동일한 절차에 따라 폴리올 혼합물 (폴리에테르 폴리올, 물, DEOA, Dabco 33LV, L-3002, PPEO)과 폴리이소시아네이트를 혼합하여 300×300×100 (mm)의 시험용 나무주형에 붓고 반응이 진행됨에 따라 stopwatch를 이용하여 육안으로 CT와 RT를 측정하였다.

이소시아네이트 함량: 발포중에 일어나는 우레탄 생성반응 및 우레아 생성반응의 속도를 조사하기 위하여 반응물중에 잔존하는 이소시아네이트의 함량을 ASTM D 2572의 절차에 따라 측정하였다. 즉 반응물에서 약 1 g의 시료를 취하고 여기에 과잉의 di-n-butylamine을 포함하는 o-dichlorobenzene용액을 가하여 아민과 이소시아네이트를 반응시키고 반응 후 남아있는 아민을 0.1N HCl용액으로 적정하여 측정하였다.³

유변학적 성질: 반응시간에 따른 폴리우레탄 matrix의 저장탄성율, 손실탄성율, normal force 그리고 complex viscosity는 parallel plate를 가진 universal dynamic spectrometer (PHYSICA UDS 200, Paar Physica)를 사용하여 측정하였다. 이는 500 mL 플라스틱 컵에 폴리에테르 폴리올, 물, DEOA, Dabco 33LV, L-3002 및 PPEO를 넣어 혼합하고 여기에 폴리이소시아네이트를 부어 8초간 혼합 후 이 반응액 0.5 g을 parallel plate위에 부어 측정하였으며 반응액의 혼합을 시작하여 1분 후부터

각 측정항목의 값들을 기록하였다. 이때 사용한 plate의 지름은 25 mm이고 plate사이의 간격은 0.3 mm로 하였다. 측정시 strain은 20%, frequency는 1 Hz, 측정온도는 60 °C로 하였다.

발포체의 구조적인 안정성: 폴리올 혼합물 (폴리에테르 폴리올, 물, DEOA, Dabco 33LV, L-3002, PPEO)과 폴리이소시아네이트의 반응물을 2 L 플라스틱 컵에 붓고 발포가 진행됨에 따른 발포체의 높이 변화를 관찰하여 RT에서의 발포체 높이와 RT 5분 후 발포체의 높이 감소를 측정한다. 발포체의 구조적인 안정성은 다음의 식에 따라 계산한다.

$$\text{안정성(\%)} = \frac{(\text{RT에서 발포체의 높이}) - (\text{RT 5분후 발포체의 높이 감소})}{(\text{RT에서 발포체의 높이})} \times 100$$

FT-IR: 발포체 matrix의 안정성 즉 우레탄/우레아의 상분리 정도는 FT-IR (Nicolet Magna 750)을 사용하여 관찰하였으며 대표적인 FT-IR 스펙트럼은 Figure 1과 같다.

우레탄기의 C=O 신축진동피크는 1730 cm⁻¹ 부근에서 흡수피크를 나타내고 우레아의 C=O신축진동피크는 1708 cm⁻¹ 부근에서 흡수피크가 나타난다. 그리고 수소결합된 우레아는 1660 cm⁻¹ 부근에서 흡수피크를 나타낸다.¹⁴⁻¹⁶ 시료는 KBr pellet로 제조하여 측정하였으며 정량을 위하여 각 흡수피크의 면적을 2800~3000 cm⁻¹의 CH 신축진동피크로 보정하여 주었다.¹⁶

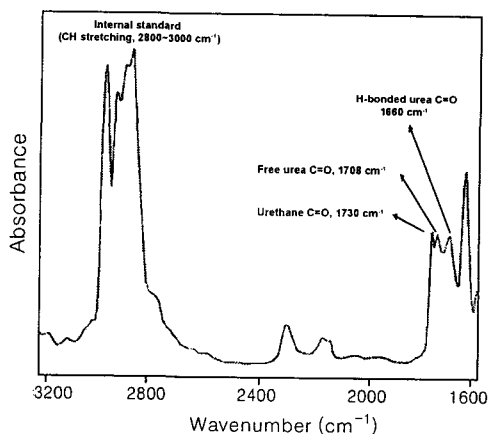


Figure 1. A typical FT-IR spectrum for HR PU foam.

형태학적 성질. 발포체의 형태학적 관찰을 위하여 주사전자현미경 (JEOL, JSM-840A)을 사용하여 발포체의 strut를 관찰하였으며 측정시 배율은 5000배로 하였다.

개방기포 함량. 발포체의 개방기포 함량은 FTC (force-to-crush)값을 측정하여 나타내었다. FTC값은 주형에서 발포체를 꺼내어 2분후 만능 물성시험기 (Shimadzu AGS-500D)를 이용하여 초기 두께의 65%까지 압축할 때 걸리는 힘을 측정하여 얻었다.^{10,11}

기계적 물성. 최종 발포체의 기계적 물성은 만능 물성시험기 (Shimadzu AGS-500D)를 사용하여 JIS K 6400의 방법에 따라 측정하였다.

결과 및 고찰

폴리에테르 폴리올, 물, 가교제, 이탄촉매, 실리콘 계면활성제 및 폴리에테르형 기포개방제를 포함하는 폴리올 혼합물과 폴리이소시아네이트의 반응을 통하여 연질 고탄성 폴리우레탄 발포체를 제조하였다. 다음에는 발포조성물중 기포개방제의 농도를 증가시킬 때 계의 반응속도, 유변학적 성질을 조사하고 이에 따른 발포체의 구조적인 안정성, 형태학적 성질 및 개방기포 함량을 조사하였으며 이를 통하여 폴리에테르형 기포개방제가 발포체의 기포개방에서 어떤 역할을 하는가를 알아보았다. 아울러 기포개방제의 농도 증가에 따른 발포체의 기계적 물성의 변화를 관찰하였다.

반응속도. Kollmeier 등은 가교제로 글리세린, 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 사용하여 고탄성 폴리우레탄 발포체를 제조하였으며 이 때 글리세린을 사용시 에탄올아민 사용시에 비해 반응속도가 지연되며 이는 높은 친수성의 글리세린이 물과 수소결합을 형성하여 물과 이소시아네이트간의 반응을 방해하기 때문이라고 보고하였다.³ 또한 Falke 등은 가교제로 글리세린과 트리메틸을 프로판 (TMP)에 산화에틸렌이 부가된 저분자량의 폴리올을 사용하여 고탄성 폴리우레탄 발포체를 제조시 글리세린을 사용할 경우 반응성이 더욱 느려지며 이는 글리세린의 높은 친수성 때문이라고 보고하였다.¹⁴

일반적으로 폴리에테르 폴리올의 친수성 정도를 나타내는 흐름점은 그 수치가 높을수록 높은 친수성을

가진다.¹⁷ Table 1에서 알 수 있듯이 본 연구에 사용한 기포개방제인 PPEO는 흐림점이 72 °C로 사용된 폴리에테르 폴리올에 비해 월등히 높은 친수성을 나타낸다. 따라서 이의 사용은 반응속도에 영향을 미치며 Table 2에 PPEO의 농도 증가시 CT와 RT의 변화를 측정하여 나타내었다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 CT와 RT가 모두 커짐을 볼 수 있으며 이는 높은 친수성을 가진 PPEO분자가 물과 이소시아네이트간의 반응을 지연시키기 때문이다.^{3,14}

이러한 기포개방제의 농도에 따른 CT와 RT의 변화는 발포중 일어나는 여러 가지 화학반응들의 속도 변화에 기인한다. 연질 폴리우레탄 발포체는 이소시아네이트, 폴리올 그리고 물이 동시에 경쟁적으로 반응함으로써 형성되며 크게 이소시아네이트와 폴리올과의 반응인 우레탄 생성반응과 이소시아네이트와 물과의 반응인 우레아 생성반응으로 나뉜다.¹⁸ 본 연구에서는 반응중 이소시아네이트의 농도변화를 측정하여 기포개방제의 농도 증가에 따른 각 반응의 속도변화를 조사하였다. Figure 2는 기포개방제의 농도 증가시 우레탄 생성반응에 의한 이소시아네이트의 농도변화를 조사한 것으로 이는 Table 2의 발포처방에서 발포제인 물을 제외한 모든 조성물들을 반응시키면서

반응시간에 따른 이소시아네이트의 농도를 조사한 것이다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 미반응 이소시아네이트의 농도가 감소함을 볼 수 있다. Table 1에서 알 수 있듯이 기포개방제로 사용된 PPEO는 사용된 폴리에테르 폴리올에 비해 높은 흐림점을 가지므로 분자내 높은 산화에틸렌 함량을 가지며 따라서 이소시아네이트에 대해 높은 반응성을 가지게 된다.^{1,17} 이처럼 높은 반응성을 가지는 PPEO는 폴리에테르 폴리올보다 이소시아네이트와 먼저 반응하며 따라서 PPEO의 농도 증가시 반응시간에 따른 미반응 이소시아네이트의 농도 감소가 빠르고 이는 우레탄 생성반응의 속도가 빨라짐을 나타낸다.³

Figure 3은 기포개방제의 농도 증가시 발포반응중 발포체에 잔존하는 미반응 이소시아네이트의 농도변화를 조사한 것으로 이 때 발포체에서는 우레탄 생성반응과 우레아 생성반응이 동시에 일어나며 Figure 3에서는 이들 두 반응에 의한 이소시아네이트의 농도변화를 보여준다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 미반응 이소시아네이트의 농도가 증가하며 이는 전체 반응속도가 저하함을 나타낸다. Figure 2에서 알아보았듯이 PPEO의 농도증가에 따라 우레탄 생성반응의 속도는 증가

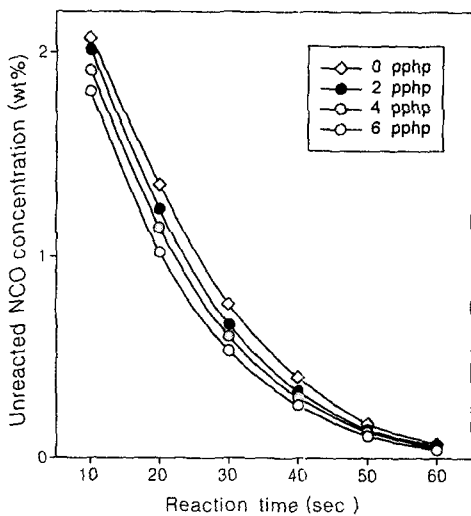


Figure 2. Decrease of unreacted NCO concentration in water free formulation with different PPEO concentration.

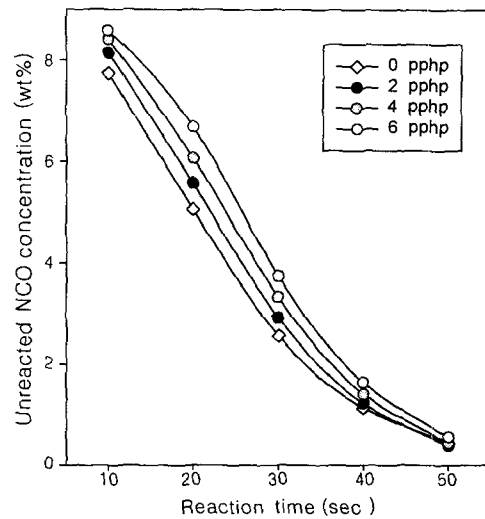


Figure 3. Decrease of unreacted NCO concentration in an HR foam formulation with different PPEO concentration.

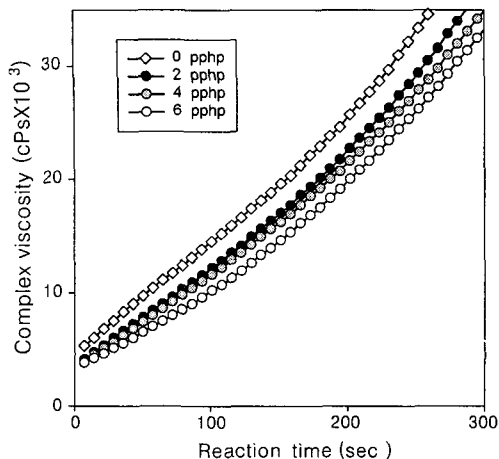


Figure 4. Complex viscosities according to the concentration of PPEO.

하였다. 그러나 이처럼 전체 반응속도가 저하된 것은 우레탄 생성반응의 속도증가보다 우레아 생성반응의 속도저하가 크게 작용하기 때문이며 이러한 우레아 생성반응의 속도저하는 반응계중에 존재하는 PPEO가 발포제인 물과 수소결합을 형성하여 물과 이소시아네이트간의 반응인 우레아 생성반응을 지연시키기 때문이다.^{3,14} 이러한 결과는 글리세린의 농도에 따른 미반응 이소시아네이트의 농도변화를 측정된 Kollmeier의 결과와도 일치한다.³

유변학적 성질. 연질 폴리우레탄 발포체는 우레탄 생성반응과 우레아 생성반응에 의해 형성되는 (우레탄-우레아)_n 형태의 공중합체이다.¹⁸ 따라서 두 반응의 속도변화에 따라 분자량의 증가속도가 변하게 되며 이러한 분자량의 변화를 계의 점도변화를 관찰하여 조사하였다. Figure 4는 기포개방제인 PPEO의 농도를 달리하면서 반응시간에 따른 반응물의 complex viscosity를 나타낸 것이다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 계의 점도가 낮아짐을 볼 수 있으며 이는 우레아 생성반응의 속도저하로 인해 분자량의 증가가 느려지기 때문이다. 이러한 계의 느린 점도 증가는 기포막에 존재하는 수지의 흐름성을 높이고 이로 인해 기포막의 두께가 얇아지며 기포막은 기포내부의 CO₂ 기체 압력증가에 의해 쉽게 파괴된다.¹ 따라서 제조된 발포체는 높은 개방기포 함량을 가질 것을 예측할 수 있다.

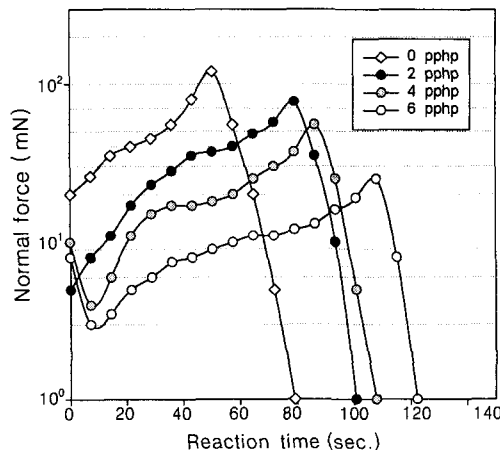


Figure 5. Normal force profiles according to the concentration of PPEO.

Figure 5는 PPEO의 농도 증가시 반응시간에 따른 계의 normal force를 측정된 것이다. Normal force는 발포체가 팽창함에 따라 rheometer의 상부 plate에 작용하는 발포체 내부의 기체 압력을 나타낸 것이다.⁶ 이는 반응이 진행되어 발포 반응물의 modulus가 증가함에 따라 빠르게 증가하다가 갑자기 감소하는 시점이 나타나는데 이는 기포가 개방되어 기포내부의 기체가 plate밖으로 배출되어 상부 plate에 작용되는 압력이 제거되기 때문이다. 이처럼 normal force가 갑자기 감소하는 시점을 기포개방이 시작되는 시간으로 정의한다.⁶

Figure 5에서 PPEO의 농도가 증가함에 따라 기포개방 시간이 커짐을 볼 수 있으며 이는 PPEO에 의한 우레아 생성반응의 속도저하로 우레아의 생성이 느려지기 때문이다. 즉 기포개방이 일어나기 위해서는 일정농도의 우레아의 생성이 필요한데⁶⁻⁸ PPEO의 사용이 이를 느리게 하였기 때문이다.

Figure 6은 PPEO의 농도 증가시 반응시간에 따른 계의 저장탄성율과 손실탄성율을 나타낸 것이다.

PPEO를 사용하지 않을 때에 비해 PPEO를 사용시 저장탄성율과 손실탄성율이 크게 감소하고 PPEO의 농도 증가에 따라 저장탄성율이 감소하고 손실탄성율은 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 기포개방제의 사용에 따라 탄성특성이 감소함을 나타낸다. 이러한 발포 반응물의 탄성특성변화는 발포체의 기포개방에 영향을 미치는데, 낮은 탄성특성을 가진 발포

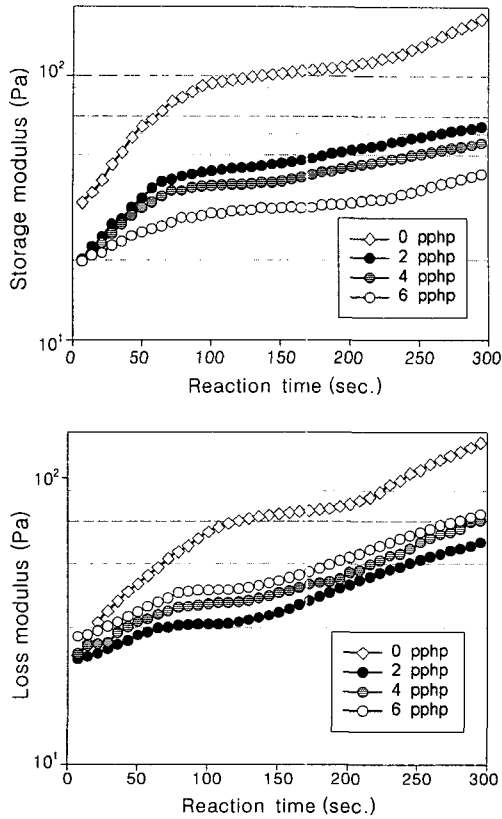


Figure 6. Storage and loss modulus development according to the concentration of PPEO.

반응물은 기포개방시 기포막의 가역적인 stretching이 이루어지지 않고 파괴되어 발포체의 개방기포 함량이 높아지게 된다.¹ 그러나 Figure 2와 3에서 알 수 있듯이 PPEO의 농도를 달리하여 발포체를 제조시 각각 다른 반응속도에 의해 발포체가 형성되고 그 결과 Figure 5에서 보듯이 각 발포체마다 기포개방시점이 다르게 나타난다. 따라서 동일한 비교를 위하여 기포개방시점에서의 저장탄성율, 손실탄성율 그리고 $\tan \delta$ 값을 조사하였으며 이를 Table 3에 나타내었다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 $\tan \delta$ 값이 증가하였으며 이는 발포체 구조를 구성하고 있는 strut와 기포막의 반응물이 낮은 탄성특성을 가짐을 나타낸다. 따라서 PPEO의 농도 증가에 따라 발포체의 개방기포 함량이 증가한다는 것을 예측할 수 있다.¹

Table 3. Modulus and $\tan \delta$ at Cell Opening Time

PPEO concentration (pphp)	t_{co}^a (sec)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$
0	57	68	46	0.68
2	79	41	35	0.85
4	86	37	36	0.97
6	108	30	31	1.03

^a t_{co} : Cell opening time.

구조적인 안정성. 발포체 구조의 안정성은 strut의 안정성과 기포막의 안정성으로 나누어 볼 수 있으며 이는 계의 유변학적 성질인 점도 및 탄성을 그리고 우레탄/우레아 상분리 정도와 관계가 깊다.

구조적으로 낮은 안정성을 가진 발포체는 기포개방시 strut와 기포막이 쉽게 파괴되어 높은 개방기포 함량을 나타내나 구조의 심한 파괴가 수반되므로 기계적인 물성의 저하가 발생한다. 따라서 가장 이상적인 발포체의 기포개방을 위해서는 strut의 안정성이 높고 기포막의 안정성이 낮은 계의 구성이 필요하다. 즉 기포개방시 strut의 높은 안정성으로 인해 발포체의 전체 구조는 파괴되지 않고 안정성이 낮은 기포막만 파괴됨으로써 개방기포 함량이 높으면서 기계적인 물성의 저하가 없는 발포체를 제조할 수 있다.

일반적으로 고탄성 폴리우레탄 발포체의 생산성 향상을 위해 발포체는 높은 개방기포 함량을 가져야 하며 이와 함께 구조의 안정성이 높아야 한다. 만약 구조적인 안정성이 부족할 경우 발포체는 붕괴와 표면하부 기공과 같은 불량 발생하며 이는 생산성의 저하를 일으키게 된다.¹⁹ 현재 공업적으로 기포개방제가 많이 사용되고 있는 것은 제조된 발포체의 개방기포 함량을 증가시켜 생산성을 향상시키기 위한 것이다. 따라서 이의 사용에 따른 발포체의 구조적인 안정성의 변화는 생산성과 밀접한 관계를 가지게 된다. Figure 7에 기포개방제의 농도 증가에 따른 발포체의 구조적인 안정성 변화를 조사하여 그 결과를 나타내었다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 발포체 구조의 안정성이 급격히 저하함을 볼 수 있으며 이는 계의 점도저하와 탄성특성이 감소하기 때문으로 여겨진다. 즉 PPEO의 농도 증가로 인한 우레아 생성반응의 속도저하는 반응물의 점도를 저하시켜 기포막의 두께가 얇아지고 또한 strut내의 수지는 낮은 탄성특성을 가

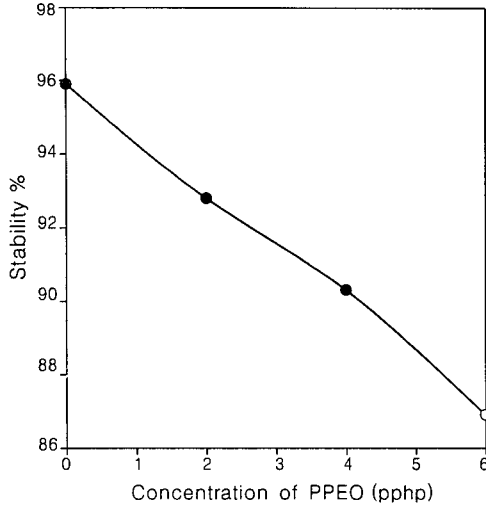


Figure 7. Structural stability of foams with different PPEO concentration.

지게 된다. 따라서 발포체는 기포 내부의 CO₂ 기체 압력증가로 인해 기포막 뿐만 아니라 strut도 동시에 파괴되어 발포체의 구조적인 안정성이 감소하게 된다.

Matrix내 우레탄/우레아의 상분리 정도도 발포체의 구조적인 안정성에 영향을 미친다. Yasunaga 등은 고탄성 폴리우레탄 발포체의 제조시 기포개방제를 사용하지 않은 경우 발포체 내의 수소결합된 우레아 함량이 증가하며 이러한 수소결합된 우레아의 생성에 의해 기포개방이 시작된다고 보고하였다.⁶ McClusky 등은 폴리우레탄 발포반응물의 matrix형성과 점도의 변화에 대한 연구에서 FT-IR을 이용한 관찰을 통하여 matrix의 상분리는 수소결합된 우레아의 형성에 의해 시작되며 이와 동시에 발포체의 기포개방이 일어난다고 보고하였다.¹⁵ 이처럼 발포체의 상분리 정도는 발포체의 기포개방에 영향을 미치며 본 연구에서도 FT-IR을 이용하여 기포개방제의 사용에 따른 발포체내의 우레탄과 수소결합된 우레아의 조성비 변화를 조사하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 발포체내의 수소결합된 우레아의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 PPEO의 농도가 증가함에 따라 PPEO와 수소결합을 형성하고 있는 물분자의 함량이 증가하고 이들 물분자는 PPEO가 이소시아네이트와 반응함에 따라 해리되어 이소시아네이트와 활발하게 반응하여 우레

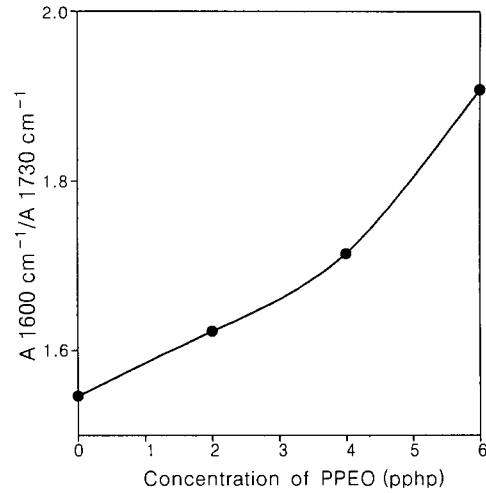


Figure 8. Relative ratio of hydrogen bonded urea (1660 cm⁻¹)/urethane(1730 cm⁻¹) with different PPEO concentration.

아를 생성하고 생성된 우레아가 수소결합을 통하여 강하게 결합되기 때문이다.¹⁸ 이러한 발포체내의 우레아함량 증가는 matrix의 상분리를 증가시켜 구조적인 안정성을 저하시킨다.⁸

이처럼 기포개방제의 농도 증가는 발포체의 strut 및 기포막의 안정성을 저하시키고 따라서 발포체는 높은 개방기포 함량을 가질 것을 예측할 수 있다.

형태학적 성질. 앞에서 살펴보았듯이 기포개방제의 높은 친수성으로 인한 우레아 생성반응의 속도저하는 발포체의 구조적인 안정성을 저하시키며 이로 인해 발포체는 기포개방시 구조의 파괴가 일어나게 된다. 이러한 발포체의 형태학적 변화를 SEM분석을 통하여 조사하였으며 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

PPEO의 사용에 의해 발포체의 strut내에 분산된 수소결합된 우레아의 크기가 작아지고 그 수가 증가함을 볼 수 있다(a, b). 이는 PPEO의 친수성 부분인 폴리에테르기와 생성된 우레아의 극성기가 수소결합을 형성하여 PPEO분자가 수소결합된 우레아를 matrix로 용해하기 때문이다.⁸ 그러나 PPEO의 사용량이 4와 6 pphp인 경우에는 matrix의 심한 파괴로 인해 정확한 관찰이 되지 않았다. 그리고 PPEO의 농도증가에 따라 matrix의 구조적인 파괴를 볼 수 있는데 이는 PPEO의 사용에 따른 발포 반응물의 탄성특성이 감소하였기 때문이다.

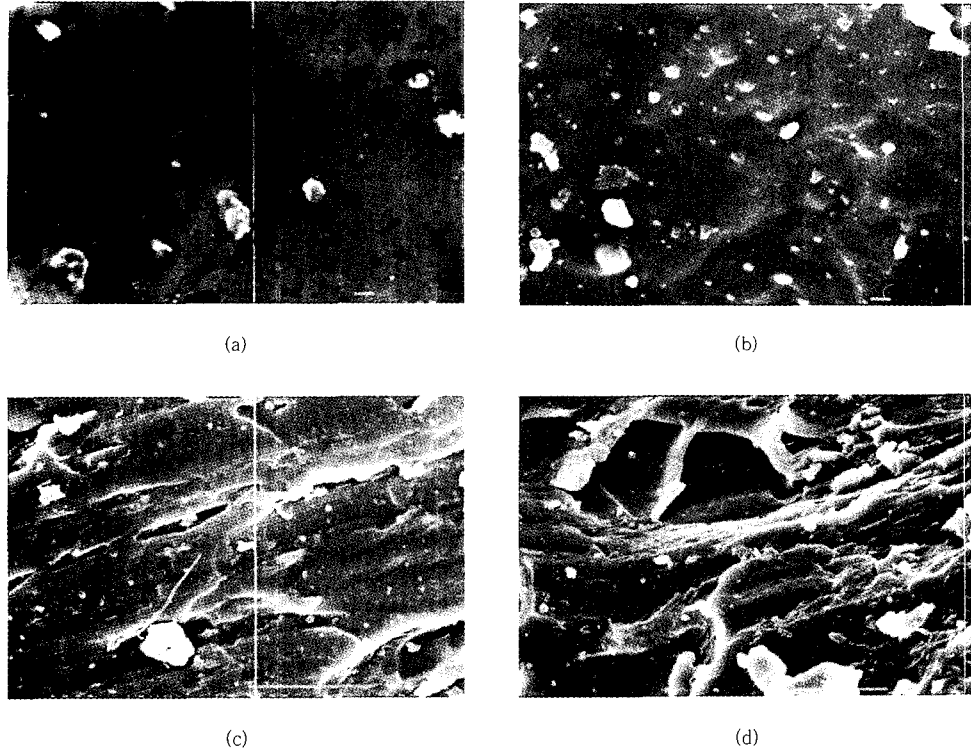


Figure 9. SEM micrographs of foams with different PPEO concentration. (a) 0 pphp, (b) 2 pphp, (c) 4 pphp, and (d) 6 pphp.

개방기포 함량. PPEO의 농도에 따른 발포체의 FTC값을 측정하여 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. PPEO의 농도가 증가함에 따라 FTC값이 낮아지며 이러한 FTC값의 저하는 발포체가 높은 개방기포 함량을 가짐을 나타낸다.

이러한 개방기포의 함량 증가는 PPEO의 사용에 따른 우레아 생성반응의 속도저하, 반응물의 점도 저하 및 $\tan \delta$ 값의 증가 그리고 발포체의 구조적인 안정성 저하 등에 의해 나타나는 현상이다. 즉 PPEO의 사용은 우레아 생성반응의 속도를 저하시키고 이로 인한 우레탄-우레아 수지의 분자량 저하는 반응중 수지의 점도저하로 인한 기포막의 두께감소와 탄성특성의 저하를 일으킨다. 또한 이러한 계의 점도 및 탄성특성의 저하와 더불어 matrix의 우레탄-우레아 상분리의 증가는 발포체의 구조적인 안정성을 감소시키고 이로 인해 발포체는 CO_2 기체의 압력증가에 의해 쉽게 파괴되고 높은 개방기포 함량을 가지게 된다.

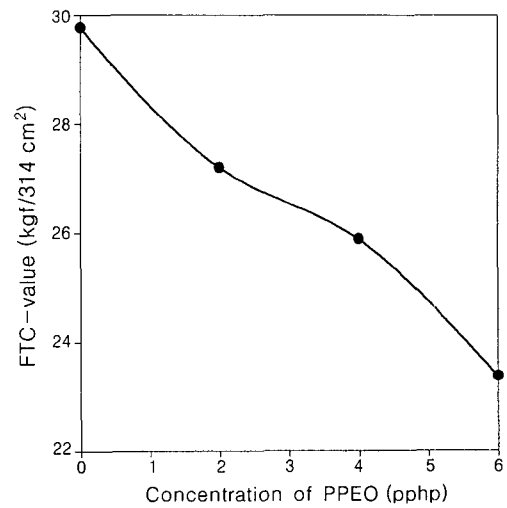


Figure 10. FTC value of foams with different PPEO concentration.

Table 4. Mechanical Properties of Foams with Different PPEO Concentration

formulation	A0	A2	A4	A6
core density (kg/m ³)	50.0	50.5	50.8	50.1
ILD ^a (kg/314 cm ²)				
25% deflection	22.8	21.8	19.3	17.3
ball rebound (%)	63	63	65	65
tensile strength (kg/cm ²)	2.15	1.83	1.62	1.55
elongation (%)	147	125	100	100
tear strength (kg/cm)	0.84	0.77	0.77	0.69
compression set (%) ^b	6.9	6.7	6.5	6.5

^a Indentation load deflection. ^b 70 °C, 22 hours, 50% deflection.

기계적 물성. PPEO의 농도 증가에 따른 발포체의 기계적 물성 변화를 조사하여 Table 4에 나타내었다. PPEO의 농도가 증가함에 따라 경도(25% ILD), 인장강도, 인열강도, 신율 등이 급격하게 저하함을 볼 수 있는데 이는 Figure 7의 발포체의 구조적인 안정성 변화에서 살펴보았듯이 PPEO의 농도가 증가함에 따라 발포체의 안정성이 저하하고 이로 인해 발포체 구조의 파괴가 일어나기 때문이다. 이러한 발포체 구조의 파괴는 SEM 분석을 통하여 Figure 9에 나타내었다. 그러나 발포체의 반발탄성과 내구성은 향상되었는데 이는 PPEO의 농도 증가에 따라 발포체의 가교도가 증가하기 때문으로 여겨진다.

결 론

고탄성 폴리우레탄 발포체의 제조시 폴리에테르형의 기포개방제인 PPEO의 농도변화가 계의 반응속도와 유변학적 성질 그리고 발포체의 구조적인 안정성, 형태학적 성질 및 개방기포의 함량 등에 미치는 영향을 조사하고 이를 통하여 폴리에테르형의 기포개방제가 발포체의 기포개방에서 어떤 역할을 하는가를 알아보았다. 아울러 기포개방제의 농도변화에 따른 발포체의 기계적 물성의 변화를 관찰하였다.

PPEO의 농도가 증가함에 따라 우레아 생성반응의 속도가 저하하고 이로 인한 우레탄-우레아 수지의 분자량 저하는 수지의 점도저하로 인한 기포막의 두께 감소와 탄성특성의 저하를 일으킨다. 이와 함께 matrix의 우레탄-우레아 상분리의 증가는 발포체의 구조적인 안정성을 감소시키고 이로 인해 발포체는 CO₂

기체의 압력증가에 의해 쉽게 파괴되고 높은 개방기포 함량을 가지게 된다.

발포체의 형태학적 성질의 관찰을 통하여 PPEO의 사용에 의해 발포체의 strut내에 분산된 수소결합된 우레아의 크기가 작아지고 그 수가 증가함을 볼 수 있었으며 이는 PPEO분자가 수소결합된 우레아를 matrix로 용해하기 때문이다. 그리고 PPEO의 농도 증가에 따라 matrix의 구조적인 파괴를 볼 수 있는데 이는 PPEO의 사용에 따라 탄성특성이 저하되기 때문이다.

발포체의 기계적인 물성의 조사를 통하여 경도, 인장강도, 인열강도, 신율은 기포개방제의 농도가 증가함에 따라 저하하였으나 반발탄성과 내구성은 향상되었다.

결론적으로 고탄성 폴리우레탄 발포체의 기포개방에서 폴리에테르형 기포개방제는 분자의 높은 친수성에 기인한 수지의 점도저하 및 tan δ값의 증가가 일어나고 이로 인한 발포체의 구조적인 안정성의 저하로 기포개방이 일어난다. 그러나 기포개방제의 농도 증가에 따라 발포체의 기계적인 물성이 저하되는 단점이 있다.

참 고 문 헌

1. W. F. Gum, Jr., W. Riese, and H. Ulrich, "Reaction Polymers", p. 297, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992.
2. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., p. 218, Carl Hanser Verlag, Munich, 1994.
3. H. J. Kollmeier, G. Burkhardt, J. Klietsch, and H. Lammerting, *J. Cell. Plastics*, **20**, 410 (1984).
4. J. H. Frey, A. R. Arnold, Jr., T. C. Boyer, and K. R. Lassila, U.S. Patent 6,080,800 (2000).
5. K. D. Cavender, *J. Cell. Plastics*, **22**, 222 (1986).
6. K. Yasunaga, R. A. Neff, X. D. Zhang, and C. W. Macosko, *J. Cell. Plastics*, **32**, 427 (1996).
7. X. D. Zhang, H. T. Davis, and C. W. Macosko, *J. Cell. Plastics*, **35**, 458 (1999).
8. G. Rossmly, H. J. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, and M. Wiemann, *J. Cell. Plastics*, **17**, 319 (1981).
9. W. Patten, C. G. Seefried, Jr., and R. D. Whitman, *J. Cell. Plastics*, **10**, 279 (1974).
10. H. J. Kollmeier, B. J. Klietsoh, G. Rossmly, and H. Schator, *J. Cell. Plastics*, **13**, 42 (1977).

11. G. Rossmly, H. J. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, and M. Wiemann, *J. Cell. Plastics*, **13**, 26 (1977).
12. D. R. Battice and W. J. Lopes, *J. Cell. Plastics*, **23**, 158 (1987).
13. M. W. Creswick, K. D. Lee, R. B. Turner, and L. M. Huber, *J. Cell. Plastics*, **25**, 441 (1989).
14. P. Falke, C. Kudoke, I. Rotermin, and B. Zschke, *J. Cell. Plastics*, **35**, 43 (1999).
15. J. V. McClusky, R. D. Priester, Jr., R. E. O'Neill, W. R. Willkomm, M. D. Heaney, and M. A. Capel, *J. Cell. Plastics*, **30**, 338 (1994).
16. R. D. Priester, Jr., J. V. McClusky, R. E. O'Neill, R. B. Turner, M. A. Harthcock, and B. L. Davis, *J. Cell. Plastics*, **26**, 346 (1990).
17. A. J. Lowe, E. F. Chandley, H. W. Leigh, and L. Molinario, *J. Cell. Plastics*, **1**, 121 (1965).
18. L. D. Artavia and C. W. Macosko, *J. Cell. Plastics*, **26**, 490 (1990).
19. R. D. Priester, Jr., R. D. Peffley, R. B. Turner, and R. M. Herrington, *J. Cell. Plastics*, **30**, 144 (1994).