Polymer (Korea) Vol. 26, No. 2, pp 218 226 (2002)

고탄성 폴리우레탄 발포체의 기포개방
II. 폴리에테르형 기포개방제의 구조 영향

송기천† · 이상목 · 이동호*
한국포리올(주) 연구소, *경북대학교 고분자공학과
(2001년 10월 29일 접수, 2001년 12월 4일 채택)

Cell Opening of High Resilience Polyurethane Foam
II. Structure Effect of Polyether Type Cell Opener

Kee-Cheon Song†, Sang-Mok Lee, and Dong-Ho Lee*
Korea Polyol Co. Ltd., 300-2, Yeocheon 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 October 29, 2001;accepted December 4, 2001)

요 약 : 산화에틸렌 함량, 분자량 및 분자사슬의 구조가 다른 폴리에테르형 기포개방제를 사용하여 고탄성 폴리우레탄 발포체를 제조하고 이 때 기포개방제의 구조 변화가 계의 반응속도, 유변학적 성질, 발포체의 구조적인 안정성, 개방기포 함량 및 기계적인 성질 등에 미치는 영향을 조사하였다. 기포개방제의 산화에틸렌 함량 증가와 분자사슬에 에스테르 결합의 도입에 따라 우레아 생성 반응이 지연되었으나, 기포개방제의 분자량은 큰 영향이 없음을 관찰하였다. 유변학적 성질의 관찰로 기포개방제의 산화에틸렌 함량과 분자량의 증가에 따라 반응물의 점도와 저장탄성율의 감소를 확인하였고, 이 때 얻어진 발포체는 낮은 구조적인 안정성과 높은 개방기포 함량을 가졌다. 에스테르 결합이 도입된 기포개방제는 가장 낮은 점도와 저장탄성율을 나타내었고 제조된 발포체는 높은 개방기포 함량을 가졌으며, 또한 에스테르 결합에 의해 증가된 분자간 힘으로 인해 구조적인 안정성이 증가하였다. 발포체의 경도, 인장강도, 인열강도, 신율은 기포개방제의 산화에틸렌 함량과 분자량의 증가에 따라 저하하였으나, 에스테르 결합이 도입된 기포개방제의 경우에는 우수한 인장강도, 인열강도, 신율을 나타내었다.

ABSTRACT : For the preparation of high resilience polyurethane (PU) foams with polyether type cell openers which have different ethylene oxide (EO) content, molecular weight and chain structure, the influences of cell opener structure on the kinetics, rheology, structural stability, open cell content and mechanical properties of the obtained foam were investigated. It was observed that urea formation reaction was delayed with the increase of EO content and incorporation of ester linkage in cell opener molecule and was relatively independent on the molecular weight. With the rheological studies, the decreases of viscosity and storage modulus were confirmed for the increase of EO content and molecular weight, so that the resulted foam had low structural stability and high open cell content. The cell opener having ester linkage in molecule exhibited the lowest values of viscosity and storage modulus and the obtained foam has high open cell content. However, the structural stability increased due to the larger intermolecular interaction of ester linkage. The hardness, tensile strength, tear strength and elongation of foam were deteriorated with increase of EO content and molecular weight of cell opener. On the other hand, the cell opener having ester linkage in molecule improved the values of tensile strength, tear strength and elongation.

Keywords : *high resilience PU foam, cell opener, structure effect, open cell content, stability.*

서 론

연질 폴리우레탄 발포체의 기포개방 (cell opening)은 발포중 일어나는 여러 가지 물리적, 화학적 작용에 의해 기포막 (cell window)이 파괴되어 일어나는 현상으로 발포체의 생산성과 기계적인 성질에 많은 영향을 미치며 이의 조절을 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다.[1-7]

일반적으로 연질 폴리우레탄 발포체의 제조는 1) 기포핵의 생성, 2) 기포의 성장, 3) 상분리와 기포개방 그리고 4) 탄성을 가진 발포체의 형성 등의 4단계로 나누어 진다.[6] 기포핵은 원료 또는 발포조성물의 혼합단계에서 발포액내에 도입된 공기와 기타의 기체들로서 이들의 수와 크기는 최종 발포체의 성능에 중요한 영향을 미친다.[1] 이들은 주로 폴리올 및 이소시아네이트의 저장중 액중에 녹아 있는 질소나 공기 또는 발포기에서 폴리올과 이소시아네이트의 혼합시 반응액 중에 흡입된 공기들이다. 기포의 성장은 반응중 생성된 CO_2 가스의 확산에 따른 기포의 부피증가 및 기포간의 합체에 의해 일어난다. 기포가 성장함에 따라 기포간의 접촉이 일어나고 구형의 기포는 다면체로 변형이 일어난다. 또한 기포간의 접촉면인 기포막에서는 반응액이 중력과 모세관현상에[1,8] 의해 발포체의 구조를 형성하고 있는 지주(strut)로 흘러내려 기포막의 두께가 얇아진다. 이와 함께 기포막에서의 우레아 침전 생성으로 우레탄과 우레아의 상분리가 일어나며 이로 인해 기포막의 안정성이 저하된다.[9] 기포막의 두께감소와 우레아 상분리에 따른 안정성의 저하로 기포막은 기포내부의 가스압력 증가에 의해 파괴되고 기포개방이 일어난다.[1] 이러한 기포개방 단계는 발포체의 형성단계 중 가장 중요한 단계로서 이는 발포체의 통기성 (air flow)을 결정하는 인자가 되며 연질 폴리우레탄 발포체의 기계적인 성질에 많은 영향을 미친다.[10]

공업적으로는 기계적인 방법을[2,3] 이용하여 강제적으로 기포개방을 유도하고 있으나 이는 과도한 설비투자와 노동력이 요구되고 제조된 발포체의 기계적인 성질 저하가 발생하므로 화학적인 기포개방법이 선호되고 있다.[1] 화학적인 기포개방법은 그 메커니즘에 따라 크게 두가지로 나누어 볼 수 있다. 먼저 폴리우레탄 매트릭스와 상용성이 적은 물질을 반응 중에 형성시키거나 발포조성물로 사용하는 방법으로 1) 반응중 매트릭스내 우레아 침전의 형성,[6,11] 2) 고분자 폴리올과 같은 물리적인 기포파괴 입자의 사용,[4] 3) 폴리부텐, 폴리부타디엔 및 왁스와 같은 비상용성의 물질사용 등이[12] 있다. 기포막과 상용성이 없는 물질들의 존재는 발포체의 안정성을 저하시켜 기포개방의 원인이 된다.[13] 다음은 발포체의 반응을 지연시킴으로써 반응액이 낮은 점도와 탄성을 가지게 하여 기포내부의 기체압력 증가에 의해 기포개방을 유도하는 방법이 있다.[1,13] 이는 1) 분자내 높은 ethylene oxide (EO) 함량을 가진 폴리에테르형 기포개방제 (cell opener)의 사용,[7,12] 2) 3급 아민 - 산의 염인 반응지연형 촉매의 사용,[14] 3) 분자내에 카르복실기를 가진 기포개방제의 사용 등의[15] 방법이 있다. 이들 방법 중 공업적으로 가장 많이 이용되는 것은 폴리에테르형 기포개방제의 사용이며 이는 EO 함량이 60%이상, 분자량 3000 5000인 EO와 propylene oxide (PO)의 공중합체로서 발포체의 개방기포 함량을 크게 증가시켜 발포체의 생산성 향상을 가능케 한다.

이전의 연구에서는[16] 고탄성 폴리우레탄 발포체의 제조시 폴리에테르형 기포개방제의 농도변화를 통하여 기포개방시 기포개방제의 역할을 알아 보았는데, 폴리에테르형 기포개방제는 분자의 높은 EO 함량에 따른 친수성의 향상으로 반응속도를 저하시키고 이에 따른 반응계의 점도 및 탄성 저하가 기포개방의 원인이 되었다.[16] 즉 기포개방제의 높은 EO 함량이 기포개방의 직접적인 원인이 되었다. 따라서 사용된 기포개방제의 구조변화에 따른 친수성 및 반응속도의 변화는 발포체의 기포개방에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 그러나 이러한 폴리에테르형 기포개방제의 사용은 기계적인 성질의 저하를 일으키는 문제점이 있다.

본 연구에서는 EO 함량, 분자량 및 분자사슬의 구조가 다른 폴리에테르형 기포개방제를 각각 제조하고 이를 사용하여 고탄성 폴리우레탄 발포체를 제조하였으며 기포개방제의 구조가 계의 반응속도, 유변학적 성질, 발포체의 구조적인 안정성, 개방기포 함량 및 기계적인 성질 등에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 연구를 통하여 기포개방 성능은 변화가 없으면서 발포체의 기계적인 성질을 저하시키지 않는 기포개방제의 구조를 알아보고자 하였다.

Table 1. Features of Cell Opener

cell opener	EO content (wt%)	molecular weight [a]	functionality	cloud point (℃)	saponification value (mg KOH/g)
PPEO - 605	61.0	5110	3	47	-
PPEO - 753	74.0	3100	3	65	-
PPEO - 755	75.1	5080	3	62	-
PPEO - 805	80.8	5090	3	70	-
PESE - 6015	60.7	1490	2	-	310

[a] Molecular weight = (56100 × functionality)/OH - value.

실 험

재 료. 발포체의 제조에 사용된 폴리에테르 폴리올과 첨가제는 이전의 연구에[16] 사용한 것과 동일하다. 이소시아네이트는 NCO함량이 25.0%인 변성 methyl - lene diphenylene isocyanate (MDI)를 사용하였다. 폴리에테르형 기포개방제인 poly(propylene oxide - ethylene oxide) (PPEO)는 EO와 PO의 공중합체로 1 L 고압반응기를 사용하여 합성하였으며, 이 때 사용된 원료들은 이전의 연구와[16] 동일하다. 분자에 에스테르 결합이 도입된 기포개방제는 폴리에틸렌 글리콜과 adipic acid의 에스테르 반응을 통하여 합성하였으며 이 때 사용된 폴리에틸렌 글리콜 (PEG - 200, 한국포리올(주), 99.9%), adipic acid (Junsei Chemical Co., 99%) 및 촉매인 zinc acetate dihydrate (Junsei Chemical Co., 98%)는 정제없이 그대로 사용하였다. 제조된 기포개방제의 성질을 Table 1에 나타내었다. 그외 분석용제들은 이전의 연구와[16] 동일한 것을 사용하였다.

발포체 제조. 발포체의 제조방법은 이전의 연구와[16] 동일하며 이 때 사용된 처방을 Table 2에 나타내었다.

기포개방제 제조. 폴리에테르형 기포개방제는 글리세린에 EO와 PO를 부가하여 제조하였으며 이 때 부가되는 EO와 PO의 비 및 부가량을 조절하여 기포개방제내의 EO 함량과 분자량을 조절하였다. 자세한 제조공정은 이전의 연구와[16] 동일하다. 에스테르 결합이 도입된 기포개방제는 일반적인 에스테르 반응에 의해 제조하였다. 즉 냉각기, 질소주입구, 온도계 및 기계식 교반기가 설치된 2 L 사구 유리 반응기에 PEG - 200, adipic acid와 zinc acetate를 넣고 질소분위기하에서 교반하면서 180 200 ℃의 온도에서 반응물의 산가가 1이하가 될 때까지 반응하여 제조하였다. 이때 PEG - 200/adipic acid의 몰비를 1.28/1로 하여 분자량을 1500으로 하였다.

Table 2. Formulations for HR Molded PU Foam (unit : pphp)

polyether polyol [a]	100	100	100	100	100
water [b]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
DEOA [c]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Dabco 33LV [d]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
NIAX A - 1 [e]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
L - 3002 [f]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PPEO - 605	2.0	-	-	-	-
PPEO - 753	-	2.0	-	-	-
PPEO - 755	-	-	2.0	-	-
PPEO - 805	-	-	-	2.0	-
PESE - 6015	-	-	-	-	2.0
modified MDI [g]	78.1	78.2	78.1	78.1	78.4

[a] Ethylene oxide capped triol, MW 6500 (Korea Polyol Co.).
[b] Deionized water.
[c] Diethanolamine (Korea Polyol Co.).
[d] 33% triethylene diamine in dipropylene glycol (Air Prod - ucts Co.).
[e] Bis - (2 - dimethylaminoethyl)ether (CK Witco).
[f] Polysiloxane - polyoxyalkylene copolymer (Air Products Co.).
[g] Index 100.

분석방법.

산화에틸렌 함량 : ASTM D 4875의 ^{13}C NMR법에 의해 측정하였다. 400 MHz의 FT - NMR (Bruker 사, 독일, DPX - 400)을 사용하였으며 시료는 용매로 $CDCl_3$를 사용하여 20 wt% 용액으로 제조하였고 내부표준 시료는 TMS를 이용하였다.

수산기가 (OH-value) : 이전의 연구와[16] 동일한 절차에 따라 측정하였다.

흐림점 : 이전의 연구와[16] 동일한 절차에 따라 측정

하였다.

비누화가 (Saponification Value) : ASTM D 1962의 절차에 따라 측정하였다. 즉 냉각기가 부착된 삼각 플라스크에 시료와 알코올성 KOH용액 (에탄올 1 L에 KOH 40 g을 용해하여 만든 용액) 25 mL를 추가하여 100 ℃의 유욕에서 1시간 동안 환류시키면서 반응시킨다. 이 후 실온까지 냉각하고 지시약으로 페놀프탈레인을 사용하여 용액의 적색이 사라질 때까지 0.5 N HCl용액으로 적정하였다.

산가 : ASTM D 1613의 절차에 따라 측정하였다. 즉 시료를 삼각 플라스크에 취하고 여기에 isopropyl alcohol 50 mL를 가하여 완전히 용해시킨 후 지시약으로 페놀프탈레인을 사용하여 용액이 적색을 나타내기 시작할 때까지 0.05 N NaOH용액으로 적정하였다.

반응속도 : 발포시 반응속도는 시간의 함수인 cream time (CT)과 rise time (RT)을 측정하여 나타내었으며[17] 측정방법은 이전의 연구와[16] 동일하다.

NCO 함량 : 이전의 연구와[16] 동일한 절차에 따라 측정하였다.

유변학적 성질 : 반응시간에 따른 폴리우레탄 매트릭스의 저장탄성율, normal force 그리고 complex viscosity는 parallel plate를 가진 universal dynamic spectrometer (PHYSICA UDS 200, Paar Physica)를 사용하여 측정하였으며 측정방법은 이전의 연구와[16] 동일하다.

발포체의 구조적인 안정성 : 발포후 발포체의 settling%를 측정하여 구하였다. 즉 RT에서의 발포체 높이와 RT 5분 후 발포체의 높이 감소를 측정하여 다음의 식에 따라 구하였다. 자세한 측정방법은 이전의 연구와[16] 동일하다.

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

FT-IR : 발포체 매트릭스의 우레탄/우레아 상분리 정도는 FT-IR (Nicolet Magna 750)을 사용하여 관찰하였으며[11,19,20] 측정방법은 이전의 연구와[16] 동일하다.

개방기포 함량 : 발포체의 개방기포 함량은 FTC (force-to-crush)값을 측정하여 나타내었다. FTC 값은 주형에서 발포체를 꺼내어 2분 후 만능 물성시험기 (Shimadzu AGS-500D)를 이용하여 5 N의 힘으로 초기 두께의 65%까지 압축할 때 걸리는 힘을 측정하여 얻었다.[7,11]

기계적인 성질 : 최종 발포체의 기계적 성질은 만능 물성시험기 (Shimadzu AGS-500D)를 사용하여 JIS K 6400의 방법에 따라 측정하였다.[7]

결과 및 고찰

EO 함량, 분자량, 분자사슬의 구조를 달리한 기포개방제를 사용하여 고탄성 폴리우레탄 발포체를 제조하였다. 이 때 계의 반응속도, 유변학적 성질, 발포체의 구조적인 안정성 및 개방기포 함량 등의 변화를 관찰함으로써 기포개방제의 분자구조변화가 발포체의 기포개방에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다. 아울러 제조된 발포체의 기계적인 성질을 조사하였다. 이러한 연구를 통하여 기포개방 성능은 변화가 없으면서 생성된 발포체의 구조적인 안정성을 향상시키고 기계적인 성질을 저하시키지 않는 기포개방제의 구조를 알아보았다.

반응속도. 이전의 연구에서[16] 높은 EO 함량을 가진 폴리에테르형 기포개방제의 사용은 발포체의 반응속도를 저하시키고 이것이 반응물의 유변학적 성질 및 발포체의 구조적인 안정성에 영향을 미쳤다. Table 3에 기포개방제의 구조변화에 따른 발포체의 반응속도를 측정하여 나타내었다.

기포개방제의 EO 함량이 60, 75, 80%로 증가함에 따라 RT가 커졌으며 분자량은 큰 영향이 없었다. 에스테르 결합이 도입된 PESE-6015를 사용시 동일한 EO 함량을 가진 기포개방제인 PPEO-605에 비해 CT, RT값이 커졌다. 이러한 반응속도의 차이는 사용된 기포개방제의 친수성정도와 관계가 깊은데, Table 1에 기포개방제의 흐림점을 조사하여 나타내었으며 값이 높을수록 높은 친수성을 갖는다.[11,16] 흐림점은 분자내 EO 함량의 증가와 함께 높아졌으며

Table 3. Reaction Times with Cell Opener Structure

cell opener	cream time (sec)	rise time (sec)
PPEO-605	13	128
PPEO-753	13	130
PPEO-755	13	131
PPEO-805	13	133
PESE-6015	14	135

분자량에 따라서는 큰 변화가 없었다. 여기서 PESE-6015는 다른 기포개방제와 달리 분자내 에스테르 결합을 가지고 있어 비교가 되지 않으므로 흐림점을 나타내지 않았다. 이미 다수의 연구에서[1,16,18] 높은 친수성을 가진 가교제 또는 기포개방제는 발포제인 물과 수소결합을 형성하여 물과 NCO간의 우레아 생성반응을 지연시키고 이로 인해 전체 반응속도가 저하된다는 것이 알려져 있다. 따라서 Table 3에서 기포개방제의 EO 함량증가에 따른 RT의 증가는 기포개방제의 친수성 증가에 의한 우레아 생성반응의 지연때문이다. 그러나 분자량의 변화에 따라서는 흐림점의 차이가 크지 않으므로 CT와 RT의 변화가 거의 없었다. PESE-6015의 사용시 PPEO-605 사용시에 비해 큰 CT와 RT값을 가지는데 이는 PESE-6015의 경우 분자내에 친수성의 EO 결합외에 에스테르 결합을 가지고 있어 PPE0-605에 비해 훨씬 많은 수소결합을 형성할 수 있기 때문이다.

이러한 반응속도의 변화는 기포개방제의 사용에 따른 NCO와 기타 발포조성물간의 반응속도 변화에 의한 것으로 이의 조사를 위해 반응 중 반응물에 잔존하는 미반응 NCO의 농도변화를 조사하였다. Figure 1은 구조가 서로 다른 기포개방제를 사용하여 Table 2의 발포처방에 따라 발포체를 제조시 반응시간에 따른 발포체내의 미반응 NCO의 농도변화를 조사하여 나타낸 것이다.

Figure 1에서 알 수 있듯이 기포개방제의 EO 함량증가에 따라 미반응 NCO의 농도 감소가 느려졌으며 PESE-6015의 사용시 가장 느리게 감소하였다. 분자량에 따라서는 차이가 없었다. 이러한 결과는 CT, RT에서와 마찬가지로 기포개방제의 친수성 증가 및 PESE-6015의 구조적인 특성에 기인하는 수소결합의 증가때문이다.

Figure 2는 우레탄 생성반응에 의한 미반응 NCO의 농도 변화를 조사하여 나타낸 것이다. 발포반응은 우레탄 생성반응과 우레아 생성반응의 경쟁적인 진행에 의해 일어나며 Figure 1은 이들 반응에 의한 NCO 농도 변화를 나타낸 것으로 기포개방제가 어떤 반응에 영향을 미치는지 알 수 없다. 따라서 Table 2의 발포처방에서 발포제인 물을 제외하고 반응함으로써 NCO와 물간의 우레아 생성반응을 제외시키고 NCO와 폴리올간의 우레탄 생성반응의 속도변화만을 조사

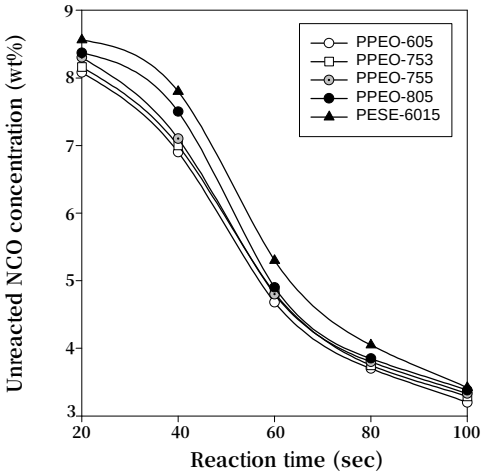

Figure 1. Decrease of unreacted NCO concentration with cell opener structure for an HR foam formulation.

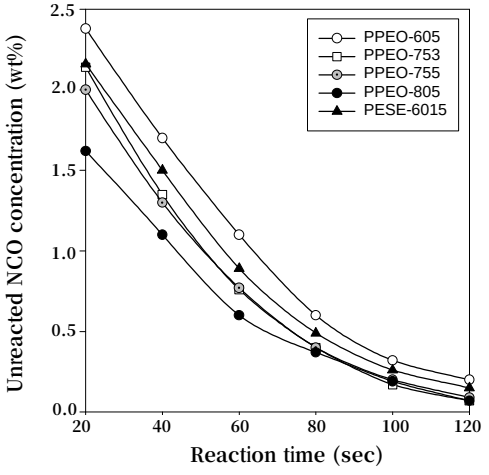

Figure 2. Decrease of unreacted NCO concentration with cell opener structure for water free formulation.

할 수 있고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에서 알 수 있듯이 기포개방제의 EO 함량 증가에 따라 미반응 NCO 농도의 감소가 빨라졌으며 이는 기포개방제의 EO 함량 증가에 따른 NCO에 대한 반응성의 증가 때문이다.[16,21] 이처럼 기포개방제의 EO 함량 증가에 따라 우레탄 생성반응의 속도가 증가하였으나 전체 반응속도는 감소하였는데 이로 미루어보아 우레아 생성반응의 지연이 전체 반응속도 저

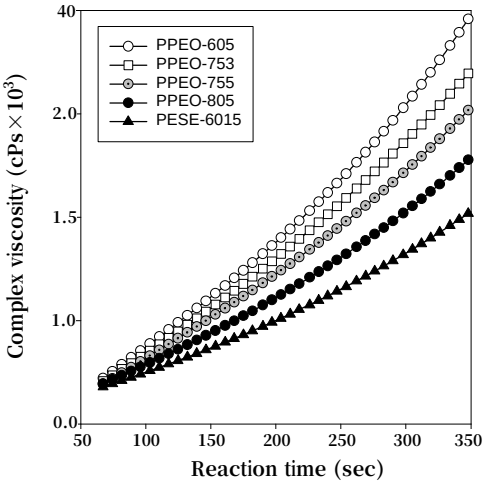

Figure 3. Complex viscosities with cell opener structure.

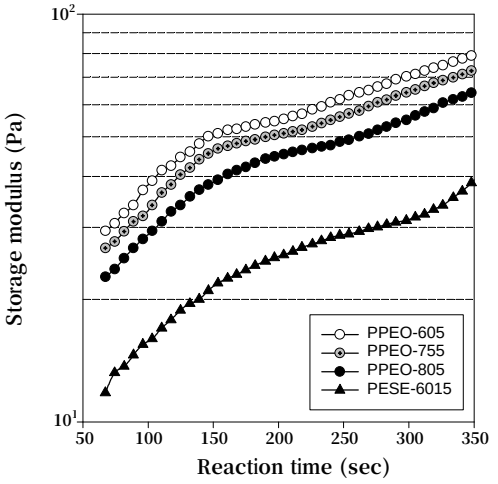

Figure 4. Storage modulus development with EO content and chain structure of cell opener.

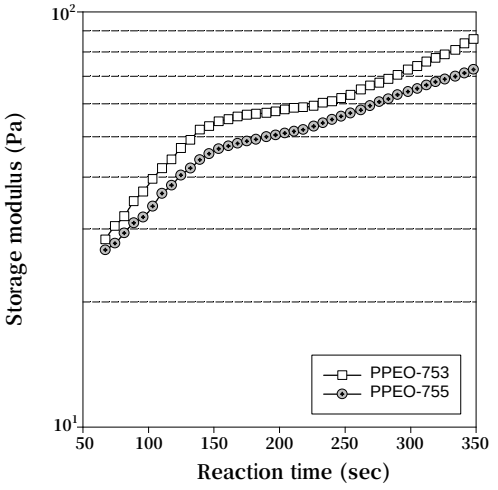

Figure 5. Storage modulus development with molecular weight of cell opener.

하의 원인임을 알 수 있다. 기포개방제의 분자량은 NCO의 농도 변화에 영향을 미치지 않았으며 PESE-6015를 사용시 미반응 NCO 농도가 가장 느리게 감소하였다.

유변학적 성질. Figure 3에 기포개방제의 구조변화에 따른 반응물의 complex viscosity 변화를 조사하여 나타내었다. 기포개방제의 EO 함량이 증가함에 따라 반응계의 점도증가가 저하되었으며 PESE-6015의 사용시 가장 느린 점도증가를 나타내었다. 분자량에 따라서는 차이가 없었다. 이러한 결과는 기포개방제의 친수성 정도 차이에서 기인되는 반응속도 변화와 이에 따른 반응물의 분자량 증가속도 차이 때문이다. 즉 (우레탄-우레아)n 형태의 블록 공중합체인 연질 폴리우레탄 발포체에서 기포개방제에 의한 우레아 생성반응의 지연으로 반응물의 분자량 증가가 느려지고 따라서 계의 점도증가가 느려진다. 계의 느린 점도증가는 기포막의 두께를 감소시키며 얇아진 기포막은 기포내부의 기체압력 증가로 쉽게 파괴될 수 있다.[1]

Figure 4와 5에 구조가 다른 기포개방제를 사용한 각 발포체의 제조에서 반응시간에 따른 계의 저장탄성율 (G')을 조사하여 나타내었다.

Figure 4와 5에서 알 수 있듯이 기포개방제의 EO 함량과 분자량의 증가와 함께 G'값의 감소가 나타났다. 그리고 PESE-6015의 사용시 PPEO-605에 비해 월등히 낮은 G'값을 나타내었다. 이러한 결과는 기포개방제의 사용에 따른 매트릭스의 운동성 변화 때문이다. 즉 기포개방제의 친수성 정도에 따른 우레아 생성반응의 지연으로 발포 반응물내에서 물리적인 가교점으로 작용하는 폴리우레아의 생성이 저하되어 폴리우레탄 매트릭스의 운동성이 증가하였기 때문이다.[22]

그러나 기포개방제의 구조변화에 따른 반응속도의

Table 4. Storage Modulus at Cell Opening Time

cell opener	t_{co}[a] (sec)	G' (Pa)
PPEO - 605	124	44.6
PPEO - 753	146	53.1
PPEO - 755	110	36.5
PPEO - 805	74	23.7
PESE - 6015	218	26.8

[a] t_{co} : Cell opening time.

변화로 각 발포체는 다른 시점에서 기포개방이 시작된다.[6,16] 따라서 발포 반응물의 탄성특성 변화가 발포체의 기포개방에 미치는 영향을 알아보기 위하여 발포체의 기포개방 시작 시점 (t_{co})부터의 탄성율 변화를 관찰하였다. 이러한 관찰은 이미 보고된 바가 있는데, Zhang 등은 연질 폴리우레탄 발포체에서 기포개방은 발포 반응물이 액체에서 고체로 변하는 연속적인 공정 중에 나타나는 현상으로 이는 우레아 침전의 생성 즉 기포개방이 시작되는 시점부터 발포 반응물의 유변학적 성질 변화에 의해 일어나는 현상이라고 보고하였다.[13] 또한 Yasunaga 등은 기포개방이 시작된 시점부터 발포 반응물의 modulus 증가 속도가 발포체의 air flow를 결정한다고 보고하였다.[6] 따라서 본 연구에서는 발포 반응물의 t_{co}를 측정하고 이 시점에서 G'값을 조사하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. t_{co}는 계의 normal force를 측정하여 구하였는데 이는 parallel rheometer의 상부 plate에 작용하는 발포체 내부의 기체압력을 나타내는 것으로 압력이 갑자기 감소하는 시점을 기포개방이 시작되는 시간으로 정의한다.[6,16]

Table 4에서 알 수 있듯이 기포개방제의 EO 함량 증가와 함께 t_{co}값이 저하되었다. 기포개방제의 EO 함량 증가시 우레아 생성반응의 지연으로 매트릭스내 우레아의 생성 및 기포내 기체압력의 저하가 일어나고 이로 인해 t_{co}값이 커질 것이 예상되었다. 그러나 Table 4에서 알 수 있듯이 EO 함량 증가와 함께 t_{co}가 저하되었으며 이는 계의 G'값이 급격하게 감소하여 반응초기 기포내부의 기체압력이 낮은 상태에서도 기포개방이 시작될 수 있었기 때문으로 여겨진다.[1] 그리고 기포개방제의 분자량 증가에 따라서는 t_{co}가 증가하였는데, 이는 Table 4에서 알 수 있듯이 G'값의 급격한 저하 때문으로 여겨진다. 결과적으로 폴리에테르형 기포개방제의 사용시 t_{co}는 반응속도보다 계의 G'값의 변화에 영향을 받음을 알 수 있었다. PESE - 6015를 사용시 PPEO - 605에 비해 낮은 G'값을 가짐에도 t_{co}가 커짐을 볼 수 있는데 이는 PESE - 6015의 구조적인 특성에 기인한 낮은 반응속도로 인해 매트릭스내 우레아의 생성과 기포내 기체압력의 증가가 느려졌기 때문이다.

Table 5. Settling%, Ratio of Associated Urea/Urethane and Open Cell Content

cell opener	settling%	ratio of associated urea/urethane (A1660 cm^{-1}/A1730 cm^{-1})	open cell content (kg_f/314 cm^2) [a]
PPEO - 605	6.8	1.10	44.4
PPEO - 753	7.2	1.16	41.4
PPEO - 755	8.7	1.16	40.5
PPEO - 805	9.7	1.27	37.5
PESE - 6015	5.8	0.85	43.0

[a] Measured indentation force.

구조적인 안정성. 기포개방제의 구조에 따른 발포체의 settling%와 발포체내의 우레탄과 수소결합된 우레아의 조성비를 조사하여 Table 5에 나타내었다. 아울러 비교를 위하여 발포체의 개방기포 함량도 나타내었다. 여기서 settling%는 발포반응이 완료된 후 발포체의 높이감소를 측정하여 구한 값으로 값이 클수록 발포체의 구조적인 안정성이 낮음을 나타낸다.

Table 5에서 알 수 있듯이 기포개방제의 EO 함량과 분자량이 증가함에 따라 settling%의 증가 즉 구조적인 안정성이 저하되었으며 이는 발포 반응물의 점도 및 저장탄성율의 감소 때문으로 여겨진다. 그리고 PESE - 6015의 사용시 가장 낮은 settling%를 나타내었는데, PESE - 6015의 경우 가장 낮은 점도와 저장탄성율을 나타내어 높은 settling%를 보일 것으로 예상되었다. 그러나 낮은 settling%를 나타내었으며 이는 PESE - 6015의 분자내에 존재하는 에스테르 결합에 의한 분자간 힘의 증가로 기포내부의 기체압력 증가에 대한 매트릭스의 저항력이 증가하였기 때문으로 여겨진다. 따라서 PESE - 6015의 사용시 가장 우수한 구조적인 안정성을 나타내었다.

발포체의 구조적인 안정성은 매트릭스내 우레탄/우레아의 상분리 정도에 의해서도 영향을 받는다.[16,18,19] 기포개방제의 구조에 따른 발포체내의 수소결합된 우레아와 우레탄의 조성비 변화를 FT - IR을 이용하여 조사하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. EO

Table 6. Mechanical Properties of Foams

cell opener	PPEO - 605	PPEO - 753	PPEO - 755	PPEO - 805	PESE - 6015
core density(kg/m^3)	67.7	67.9	67.6	67.8	67.6
ILD[a] (kg/314 cm^2)					
25% deflection	33.8	32.8	31.8	31.4	33.1
ball rebound(%)	57	58	58	59	58
tensile strength(kg/cm^2)	1.28	1.30	1.20	1.17	1.88
elongation(%)	85	80	83	78	88
tear strength(kg/cm)	0.67	0.69	0.65	0.63	1.05
compression set(%)[b]	5.2	6.0	5.2	4.7	6.7

[a] Indentation load deflection. [b] 70 ℃, 22 hours, 50% deflection.

함량의 증가와 함께 수소결합된 우레아의 함량이 증가하였는데, 이는 기포개방제의 EO 함량이 증가함에 따라 수소결합된 물분자의 함량이 증가하고 이들 물분자는 기포개방제와 NCO간의 반응이 진행됨에 따라 해리되어 NCO와 반응하여 우레아의 생성이 증가하기 때문이다.[7] 이러한 수소결합된 우레아의 함량 증가는 매트릭스의 상분리를 증가시켜 구조적인 안정성을 저하시킨다.[9] 기포개방제의 분자량에 따라서는 수소결합된 우레아의 함량 변화가 없었다. 그리고 PESE - 6015의 사용시 다른 기포개방제에 비해 수소결합된 우레아의 함량이 낮았는데 이는 PESE - 6015 분자내의 에스테르 결합에 의해 수소결합된 우레아가 매트릭스로 용해되기 때문이다.[9] 결과적으로 기포개방제에 에스테르 결합의 도입은 발포체의 구조적인 안정성향상에 상당한 기여를 함을 알 수 있다

개방기포 함량. 이전의 연구에서[16] 살펴보았듯이 발포체의 개방기포 함량은 계의 반응속도와 유변학적 성질 그리고 발포체의 구조적인 안정성 등에 의해 영향을 받는다.

앞의 실험에서 기포개방제의 구조 변화에 따른 계의 반응속도와 유변학적 성질 그리고 발포체의 구조적인 안정성 등을 살펴보았으며 이들이 발포체의 개방기포 함량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 발포체의 개방기포 함량을 조사하여 Table 5에 나타내었다. 개방기포 함량은 발포체의 FTC값을 측정하여 조사한 결과이며 값이 낮을수록 높은 개방기포 함량을 가짐을 나타낸다.

Table 5에서 알 수 있듯이 제조된 발포체의 개방기포 함량은 기포개방제의 EO 함량증가와 함께 증가하였으며 분자량에 따라서는 큰 차이가 없었다. 그리고 PESE - 6015의 사용시 PPEO - 605에 비해 높은 개방기포 함량을 나타내었다. 이러한 발포체의 개방기포 함량 변화는 기포개방제의 친수성 차이에서 기인하는 우레아 생성반응의 속도 저하, 발포체의 점도 및 저장탄성율의 저하 그리고 이로 인한 구조적인 안정성 변화에 의한 것으로 Table 5에서 알 수 있듯이 발포체의 settling%가 높을수록 증가한다. 그러나 PESE - 6015의 경우 PPEO - 605에 비해 구조적인 안정성이 높으면서 높은 개방기포 함량을 나타내었는데, 구조적인 안정성의 증가는 분자내 에스테르 결합에 의한 분자간 힘의 증가 때문이며, 개방기포 함량의 증가는 PESE - 6015의 구조적인 특성에 기인한 반응속도의 저하와 이에 따른 계의 점도와 저장탄성율의 저하로 기포막의 파괴가 쉽게 일어나기 때문으로 여겨진다.

기계적인 성질. 기포개방제의 구조변화에 따른 발포체의 기계적 성질 변화를 조사하여 Table 6에 나타내었다. 기포개방제의 EO 함량이 증가함에 따라 경도 (25% ILD), 인장강도, 인열강도, 신율 등이 저하하는 경향을 나타내었으며 특히 경도의 급격한 저하를 볼 수 있다. 이는 Table 5에서 살펴보았듯이 EO 함량의 증가에 따라 발포체의 구조적인 안정성이 저하하였기 때문이다. 기포개방제의 분자량 증가는 경도, 인장강도, 인열강도, 압축변형율 등의 저하를 나타내었다. PESE - 6015를 사용할 경우 PPEO - 605에 비해 경도는 다소 저하되나 인장강도, 인열강도, 신율 등이 향상됨을 알 수 있으며 이는 발포체의 높은 구조적인 안정성 때문으로 여겨진다. 다시 말하면 에스테르 결합이 도입된 기포개방제의 사용시 비교적 우수한 기계적인 성질을 가진 발포체를 제조할 수 있다.

결 론

EO 함량, 분자량 및 분자사슬의 구조를 달리한 기포개방제를 사용하여 고탄성 폴리우레탄 발포체를 제조하였다. 이 때 계의 반응속도, 유변학적 성질, 발포체의 구조적인 안정성 및 개방기포 함량 등의 변화를 관찰함으로써 기포개방제의 분자구조 변화가 발포체의 기포개방에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다. 그리고 기포개방제의 구조변화에 따른 발포체의 기계적 성질을 조사하였다.

기포개방제의 EO 함량증가에 따라 우레아 생성반응이 지연되었으며 분자량에 따라서는 차이가 없었다. 에스테르 결합의 도입시 가장 느린 반응속도를 나타내었다.

발포반응중 반응물의 점도는 기포개방제의 EO 함량 증가에 따라 증가속도가 느려졌으며 분자량에 따라서는 차이가 없었다. 에스테르 결합이 도입된 기포개방제는 가장 느린 점도증가를 나타내었다. 기포개방제의 EO 함량 및 분자량의 증가와 함께 G'값의 감소를 나타내었다. 에스테르 결합이 도입된 기포개방제는 가장 낮은 G' 값을 나타내었다.

발포체의 구조적인 안정성은 기포개방제의 EO 함량과 분자량의 증가함에 따라 감소하였으며 에스테르 결합이 도입된 기포개방제는 가장 우수한 구조적인 안정성을 나타내었다.

발포체의 기계적인 성질은 기포개방제의 EO 함량이 증가함에 따라 경도, 인장강도, 인열강도, 신율 등이 저하하는 경향을 나타내었으며 특히 경도의 급격한 저하를 볼 수 있었다. 기포개방제의 분자량 증가는 경도, 인장강도, 인열강도, 압축변형율 등의 저하를 나타내었다. 에스테르 결합이 도입된 기포개방제를 사용할 경우 인장강도, 인열강도, 신율 등이 향상되었으며 이는 발포체의 높은 구조적인 안정성 때문으로 여겨진다.

결론적으로 고탄성 폴리우레탄 발포체의 제조에서 사용되는 기포개방제의 EO 함량 조절에 따라 개방기포 함량을 쉽게 조절할 수 있었다. 그러나 발포체의 구조적인 안정성과 기계적인 성질의 저하를 가져오는 단점이 있다. 에스테르 결합이 도입된 기포개방제의 사용시 우수한 구조적인 안정성과 기계적인 성질을 가진 발포체의 제조가 가능하였다.

참 고 문 헌

1. W. F. Gum, Jr., W. Riese, and H. Ulrich, "Reaction Polymers", p. 297, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992.
2. J. H. Frey, A. R. Arnold, Jr., T. C. Boyer, and K. R. Lassila, U.S. Patent 6,080,800 (2000).
3. K. D. Cavender, *J. Cell. Plastics*, 22, 222 (1986).
4. W. Patten, C. G. Seefried, Jr., and R. D. Whitman, *J. Cell. Plastics*, 10, 279(1974).
5. R. B. Turner, J. B. Nichols, and R. A. Kuklies, *J. Cell. Plastics*, 25, 117(1989).
6. K. Yasunaga, R. A. Neff, X. D. Zhang, and C. W. Macosko, *J. Cell. Plastics*, 32, 427 (1996).
7. P. Falke, C. Kudoke, I. Rotermind, and B. Zaschke, *J. Cell. Plastics*, 35, 43 (1999).
8. M. M. Curtin, F. S. Tyler, and D. L. Wilkinson, *J. Cell. Plastics*, 28, 536 (1992).
9. G. Rossmy, H. J. Kollmeier, W. Lidy, H. Scharor, and M. Wiemann, *J. Cell. Plastics*, 17, 319 (1981).
10. R. E. Jones and G. Fesman, *J. Cell. Plastics*, 1, 200 (1965).
11. D. R. Battice and W. J. Lopes, *J. Cell. Plastics*, 23, 158 (1987).
12. J. B. Nichols, R. M. Herrington, D. L. Hunter, J. F. Serratelli, and D. G. Carey, US Patent 4,863,976 (1989).
13. X. D. Zhang, H. T. Davis, and C. W. Macosko, *J. Cell. Plastics,* 35, 458 (1999).
14. R. M. Gerkin, US Patent 5,489,618 (1996).
15. E. J. Tylenda, US Patent 4,751,253 (1988).
16. K. C. Song, S. M. Lee, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, 25, 679 (2001).
17. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., p. 218, Carl Hanser Verlag, Munich, 1994.
18. H. J. Kollmeier, G. Burkhart, J. Klietsch, and H. Lammerting, *J. Cell. Plastics*, 20, 410 (1984).
19. J. V. McMlusky, R. D. Priester, Jr., R. E. O'Neill, W. R. Willkomm, M. D. Heaney, and M. A. Capel, *J. Cell. Plastics*, 30, 338 (1994).
20. 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).
21. A. J. Lowe, E. F. Chandley, H. W. Leigh, and L. Molinario, *J. Cell. Plastics*, 1, 121 (1965).
22. C. B. Wang and S. L. Cooper, *Macromolecules*, 16, 775 (1983).