

젤화 촉매의 종류 및 함량에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 물성 변화

이형일 · 이기윤[†]

충남대학교 고분자공학과

(2014년 9월 16일 접수, 2015년 3월 9일 수정, 2015년 3월 24일 채택)

Change of Mechanical Property in Rigid Polyurethane Foam by Various Types and Contents of Gelling Catalysts

Hyeong Il Lee and Kee Yoon Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 16, 2014; Revised March 9, 2015; Accepted March 24, 2015)

초록: 본 연구에서는 polyester계 polyol과 polymeric-methylene diphenyl diisocyanate(polymeric-MDI)를 사용하여 발포체를 형성할 때 아민계 젤화 촉매인 dimethylcyclohexyl amine(DMCHA)과 칼륨계 젤화 촉매인 potassium octoate(PO)가 발포체의 기계적 강도와 발포 셀의 분포에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 첨가제로는 pentamethyl diethylene triamine(PMDETA) 촉매, 물, 발포제, 정포제를 사용하였다. 발포방식은 free rising test와 mold 공법을 사용하였다. Universal testing machine(UTM)을 통해 굴곡강도를 측정하였다. 굴곡강도는 free rising test의 경우 DMCHA 촉매의 함량에 따라 약 0.20에서 약 0.12 MPa로 감소하였으나 mold 공법의 경우 약 1.10에서 약 1.35 MPa로 증가하여 반대의 경향을 보였다. PO 촉매의 함량에 따른 영향도 DMCHA 촉매와 유사하였다. 또한 scanning electron microscope(SEM)으로 젤화 촉매의 함량에 따라 cell population density(CPD)가 증가하는 것을 확인하였고, 발포 셀의 크기 분포가 좁아지는 것을 확인하였다.

Abstract: The mechanical properties and the cell distributions of rigid polyurethane foams were studied on the effects of the contents of gelling catalysts of amine(dimethylcyclohexyl amine(DMCHA)) and potassium type(potassium octoate (PO)) after the processing of foaming with polyester polyol and polymeric-methylene diphenyl diisocyanate (polymeric-MDI). The additives such as pentamethyl diethylene triamine(PMDETA), water, blowing agents and surfactant were used. The processing methods of foaming were the free rising test and the expanding method in the mold. Flexural strengths were measured by the universal testing machine (UTM). As the contents of catalyst DMCHA increased, flexural strengths decreased from 0.20 to 0.12 MPa at the free rising test. However they increased from 1.10 to 1.35 MPa at the expanding method in the mold. Effects of flexural strengths on the contents of catalyst PO were similar with catalyst DMCHA. Also it was verified that cell population densities (CPD) increased and the cell size distributions became narrow as the contents of gelling catalysts increased.

Keywords: rigid polyurethane foam, flexural strength, cell distribution, gelling catalyst.

서 론

19세기에 처음으로 diol과 isocyanate의 반응이 발견되고, 1930년에 이르러 폴리우레탄 반응에 대한 개념이 Otto Bayer에 의해 정립되었다. 이후 폴리우레탄은 고분자 가공 기법에 적절히 적용될 수 있다는 장점과 우수한 물성에 의해 지속적

으로 연구되어 1960년대에 화학 산업에 괄목할만한 발전과 넓은 응용분야를 가지게 되었다.¹⁻³

폴리우레탄의 많은 응용분야 중 발포체는 여러 분야에 사용되고 있다. 단열재로 많이 사용되었던 폴리스티렌 발포체와 폴리올레핀 발포체에 비해 우수한 단열성과 기계적 물성을 가지고 있어 건축, 자동차, 냉장고 등 많은 부분의 단열재가 폴리우레탄 발포체로 교체되고 있다.^{4,5}

현재 건축용 단열재 산업은 단열재를 건물벽 안쪽에 배치하는 내부 단열 방식에 의존하고 있지만, 열효율을 더욱 높이기 위하여 단열재를 건물 외벽 바깥쪽에 배치하는 외부 단

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kylee@cnu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

열 방식에 대한 연구가 진행되고 있다. 외부 단열 방식의 경우 단열재가 건물의 외곽에 위치하기 때문에 외부의 충격이나 기후 조건에 의해 영향을 받게 되므로 단열재의 기계적 물성이 변수로 대두되고 있다.^{6,7} 이에 단열재에 사용되는 촉매, 배합, 가공조건 등의 변화를 통해 발포체의 구조적 화학적 변화를 확인하고, 그에 따른 굴곡강도와 같은 기계적 물성과 열적 특성, 형태학적 특성의 변화에 대한 연구를 수행하였다.

또한 폴리우레탄은 hydroxyl기와 isocyanate기의 우레탄 반응뿐만 아니라, isocyanate와 H₂O의 우레아 반응, isocyanate의 이량화와 삼량화 반응 등 여러 가지 반응이 복합적이고 동시다발적으로 발생한다.^{8,9} 본 연구실에서는 폴리우레탄 발포체의 kinetics 연구의 일환으로 젤화 촉매에 따른 반응기동 변화에 대한 연구를 한 바 있으며,¹⁰ 본 연구에서는 폴리우레탄 반응 중 젤화 반응에 관여하는 아민계 촉매인 dimethylcyclohexyl amine(DMCHA)과 칼륨계 촉매인 potassium octoate (PO)의 함량을 조절하고 그에 따른 발포체의 기계적 물성을 측정하고 비교하였다. 현재 산업분야에서의 발포 방식을 실험실 규모로 모사하기 위해 free rising test와 mold를 이용한 발포 공법으로 실험을 진행하였다.

실 험

재료. 실험에 사용된 재료는 Table 1에 나타내었다. Polyol은 OH-value가 240인 polyester계를 사용하였고, isocyanate는 NCO%가 약 35인 polymeric-MDI(methylene diphenyl diisocyanate)를 사용하였다. 촉매는 Air products사의 pentamethyl diethylene triamine(PMDETA)과 dimethyl cyclohexyl amine(DMCHA), DABCO사의 potassium octoate (PO)를 사용하였다. 그 밖에 첨가제로는 물(H₂O), 발포제(HCFC-141b), 정포제(B8462)를 사용하였다.

발포. 젤화 촉매인 DMCHA와 PO의 함량을 변화시켜 폴

리우레탄 발포체를 합성하였다. 발포의 용이성을 확보하기 위하여 DMCHA 촉매에 따른 실험에는 PO 촉매 1.0 phr를 일률적으로 첨가하였고, PO 촉매에 따른 실험에는 DMCHA 촉매 1.0 phr를 첨가하였다. 이러한 배합조건은 Table 1에 나타내었다. Isocyanate index는 150으로 고정하였으며 MDI를 제외한 polyol과 각종 첨가제를 교반기로 먼저 혼합하고 마지막에 MDI를 첨가하고 교반기로 약 2000 rpm에서 혼합한 뒤에 지정된 틀에 부어주는 two shot 법을 사용하였다. 발포 공정은 첫 번째로 free rising test로써 상판이 개방되어 있는 200×200×200 mm 크기의 mold에서의 발포와, 두 번째는 mold를 이용한 발포 공법으로써 사면이 밀폐된 200×1600×25 mm 크기의 mold에서의 발포 팽창하는 두 가지 방식을 사용하였다.

밀도 측정. 발포시킨 시편들의 발포체의 밀도를 측정하기 위하여 ASTM D 792의 방법을 적용하였다. 적당한 크기로 절단한 시편의 무게를 측정하고, 물이 담긴 비이커에 시편의 윗면이 물의 표면과 같은 높이가 될 때까지 시편을 담그고, 이때의 무게 변화를 기록하였다. 이후 시편의 무게를 물의 무게 변화로 나누어 밀도를 계산하였다.

형태학적 특성 측정. 발포체의 세부적인 셀 형태와 크기를 나타내는 CPD(cell population density)를 측정하기 위해 Jeol사의 SEM(장방출 주사전자현미경, JSM-7000F)을 사용하였다. 면도날을 사용하여 시편을 평평하게 절단하고, 절단면을 백금으로 코팅하고 가속 전압으로 스캔하여 관찰하였다. CPD는 발포체의 1 cm³ 당 셀의 개수로서, SEM image 내의 한 변의 길이가 100 μm인 정사각형 내부의 셀 개수를 세어서, 이를 3/2 승을 하고 이 값에 10⁶을 곱하여 정육면체 1 cm³ 당 셀의 개수인 CPD를 계산하였다.

기계적 물성 측정. 폴리우레탄 경질 발포체의 기계적 물성으로 굴곡강도를 측정하였다. 측정 장비는 Lloyd instruments의 UTM(만능시험기, LR 30K)을 사용하였다. 굴곡강도는 ASTM D 790의 방법으로 시편을 50×200×25 mm크기로 절

Table 1. Formulations for Rigid Polyurethane Foams

(unit: g)

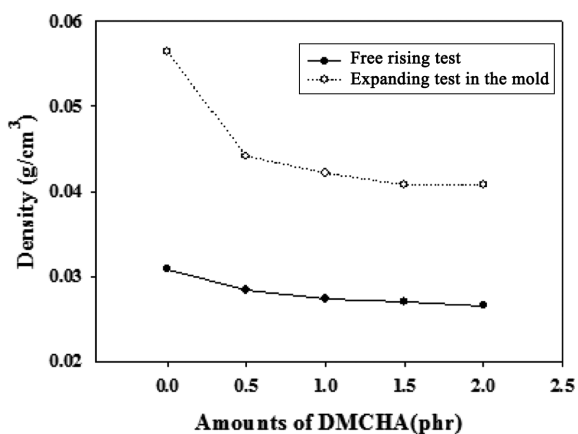
Polyester polyol	Water	Blowing agent (HCFC-141b)	Surfactant (B8462)	Catalyst			MDI	
				PMDETA	DMCHA	PO		
100	1.5	20	1.5	0.1	0			
					0.5			
					1.0	1.0	126	
					1.5			
					2.0			
	1.5	20	1.5	0.1	1.0	0		
						0.5		
						1.0	1.0	126
						1.5		
						2.0		

단한 후, load cell 30 kN을 사용하여 cross head의 이동속도는 20 mm/min, 지지대 간의 거리는 130 mm로 측정하였다.

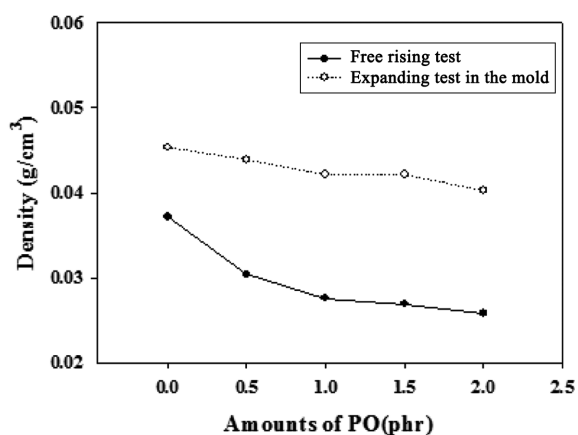
결과 및 토론

밀도 분석. Figure 1은 젤화 촉매의 함량을 달리하였을 때의 밀도 변화를 ASTM D 792의 방법으로 측정한 후 그래프로 나타낸 것이다.

Figure 1(a)는 DMCHA 촉매의 함량을 변화시킴에 따른 밀도변화를 그래프로 나타낸 것이다. DMCHA의 함량이 증가할수록 밀도가 free rising test의 경우 약 0.031 g/cm³(발포배율; 약 32배, 이하 발포되지 않은 경우 밀도 0.99 g/cm³ 기준)에서 약 0.027 g/cm³(발포배율; 약 37배)로 약 13% 감소하였고 mold를 이용한 공법의 경우 약 0.056 g/cm³(발포배율; 약 18배)에서 약 0.041 g/cm³(발포배율; 약 24배)로 약 27% 감소하는 것을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 1. Comparison of density at an isocyanate index 150 the effects of: (a) varied DMCHA contents at a fixed content of PO(1 phr); (b) varied PO contents at a fixed content of DMCHA (1 phr).

DMCHA 촉매를 넣지 않은 경우에는 높은 밀도를 보였는데, 이는 젤화 반응속도가 느려서 셀 벽이 젤화되지 못하여 물성이 형성되지 못했을 때에 셀 내에서의 발포가스가 빠져나가 충분한 팽창이 형성되지 못하기 때문에 배율이 작고 높은 밀도를 가지는 것으로 추정되었다. 반대로 DMCHA 촉매의 첨가량이 점차 증가할수록 셀 벽의 젤 형성 속도가 빨라지며, 그에 따라 발포가스가 셀에서 빠져나가지 못하고 함유될 수 있으므로 최종 발포체의 배율이 증가하고 밀도가 감소하게 되는 것으로 추정할 수 있었다.

또한 DMCHA 촉매의 양이 2.0 phr일 때에 mold를 이용한 공법을 통해 얻은 시편의 밀도가 free rising test를 통해 얻은 시편에 비해 약 1.5배 이상으로 더 높았다. 이는 mold를 이용한 공법에서 mold의 상단 부위가 고정되어 있어 발포체가 발포할 때에 팽창하는 압력에 대하여 크기가 제한되어 있는 mold에 의해 팽창이 저지되기 때문인 것으로 예측되었다.

DMCHA 촉매에 따른 밀도변화 실험인 Figure 1(a)에서 mold를 이용한 공법의 경우 발포체의 밀도변화는 0.056에서 0.041 g/cm³으로 27% 변화하여 free rising test의 경우보다 밀도변화가 더 큰 것을 알 수 있다. 본 연구실에서 발표한 ‘젤화 촉매에 따른 폴리우레탄 폼의 반응속도’에 대한 결과에 의하면,¹⁰ DMCHA 촉매는 초기반응속도에 많은 영향을 미치며, PO 촉매는 후기반응에 많은 영향을 미치는 것으로 연구되었다. 이러한 연구결과를 적용하면 mold를 이용한 공법에서 DMCHA 촉매를 넣지 않은 경우 mold의 4면에 의해 팽창이 억제되는 현상이 젤화 반응이 충분히 이뤄지지 않은 상태에서 나타나므로 밀도가 상대적으로 증가하는 것으로 추정될 수 있다. DMCHA 촉매의 함량이 증가하면 반응초기에 젤화가 빨라져서 발포 셀이 구성된 후 mold와 접촉하므로 상대적으로 외부 압력에 의한 효과가 완화되어 더 낮은 밀도 또는 더 큰 팽창을 얻을 수 있어 mold를 이용한 공법에서 밀도 변화가 더 크게 나타났다.

Free rising test의 경우에는 4면이 밀폐된 mold에 의한 팽창공법에 비해 기하학적 제한이 없기 때문에 DMCHA 촉매의 양이 적어 젤화 반응 속도가 낮은 경우에도 지속적인 팽창이 이루어진다. 따라서 mold를 이용한 공법보다 더 팽창되고 밀도는 더 낮아져서 DMCHA 촉매의 양이 2 phr일 경우와 거의 같은 배율로 팽창됨을 보였다.

Figure 1(b)는 PO 촉매의 함량에 따른 밀도 변화를 나타낸 그래프로 PO 촉매의 함량이 증가함에 따라 밀도가 free rising test의 경우 약 0.037 g/cm³(발포배율; 약 27배)에서 약 0.026 g/cm³(발포배율; 약 38배)로 약 30% 감소하였고 mold를 이용한 공법의 경우 약 0.045 g/cm³(발포배율; 약 22배)에서 약 0.040 g/cm³(발포배율; 약 25배)로 약 12% 감소하였다.

이때 PO 촉매의 함량이 변화함에 따라 mold를 이용한 공법에서는 밀도변화가 약 15%로 미미하지만 free rising test에서는 약 34%로 상대적으로 큰 변화를 보였다. PO 촉매가 주

로 후기 반응에 영향을 미치므로,¹⁰ PO 촉매가 증가함에 따라 후기반응에 의한 후발포가 비교적 활발해져서 free rising test의 경우 개방된 상판 쪽으로 계속 팽창하여 발포배율이 높아지고(최대 약 30%), 따라서 PO 촉매가 증가할수록 mold를 이용한 공법보다 밀도가 더 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

반면, mold를 이용한 공법의 경우 mold에 의해 발포체의 팽창에 대한 크기 제한의 저항을 받기 때문에 반응 초기의 팽창이 이뤄지지 못하고 반응 후기에 발생하는 발포에 의한 팽창은 4면이 밀폐된 mold에 의해 제한되므로 배율 차이가 적어지고 그에 따라 밀도의 완만한 감소를 확인할 수 있었다.

형태학적 특성 및 CPD 분석. 젤화 촉매의 함량에 따른 발포체 내의 셀의 형태와 셀 밀도를 확인하기 위하여 SEM를 사용하여 발포체의 단면을 분석하였다. Figures 2와 3은 free rising test를 통해 얻은 시편의 발포진행 방향에 대한 단면을 SEM을 통해 촬영한 사진이다.

Figure 2는 DMCHA 촉매에 따른 폴리우레탄 발포체 단면 사진이다. DMCHA 촉매가 들어가지 않은 Figure 2(a)의 경우 셀의 크기가 크고 균일하지 않은 모양을 나타내는 것을 확인할 수 있었고, Figure 2(e)의 경우 2(a)에 비해 셀의 크기가 작아지는 경향을 보인다. 결론적으로 DMCHA 촉매의 양

이 증가함에 따라 셀의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3에서는 PO 촉매의 함량에 따른 단면 사진을 비교하였다. Figure 3(a)의 경우 셀의 크기가 균일하지 않고 크기가 큰 것들이 산재되어 있는 것을 확인할 수 있었고, Figure 3(e)의 경우 Figure 3(a)에 비해 셀의 크기가 작아지며 점차 균일해짐을 확인할 수 있었다.

또한 Figure 2(a)는 DMCHA 촉매가 들어가지 않고 PO 촉매 1 phr만 첨가된 경우이고, Figure 3(a)는 PO 촉매가 들어가지 않고 DMCHA 촉매 1 phr만 첨가된 경우를 고려해야 한다. DMCHA 촉매만 첨가된 경우(Figure 3(a))의 단면이 PO 촉매만 첨가된 경우(Figure 2(a))보다 셀의 크기가 더 작고, 더 균일한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 PO 촉매의 함량에 따른 셀 구조 변화(Figure 3)와 비교하였을 때 DMCHA 촉매가 첨가됨에 따라 셀의 크기의 변화(Figure 2)가 비교적 더 작고 균일해지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Figure 6의 CPD 결과에서도 확인할 수 있었다.

초기반응속도가 빠르면 셀의 시작점인 핵의 생성이 빠르게 동시다발적으로 형성된다. DMCHA 촉매의 경우 이러한 초기반응속도를 증가시키기 때문에 DMCHA 촉매의 양이 증가할수록 핵의 생성속도가 빠르게 진행되고 그에 따라 셀이

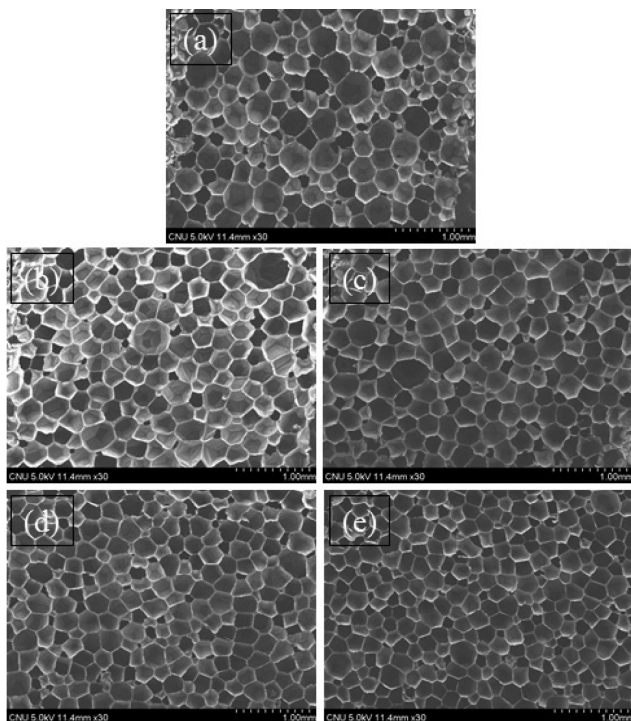


Figure 2. Comparison of SEM image at an isocyanate index 150, free rising test and a fixed content of PO (1 phr) with different DMCHA contents: (a) 0 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr; (d) 15 phr; (e) 20 phr.

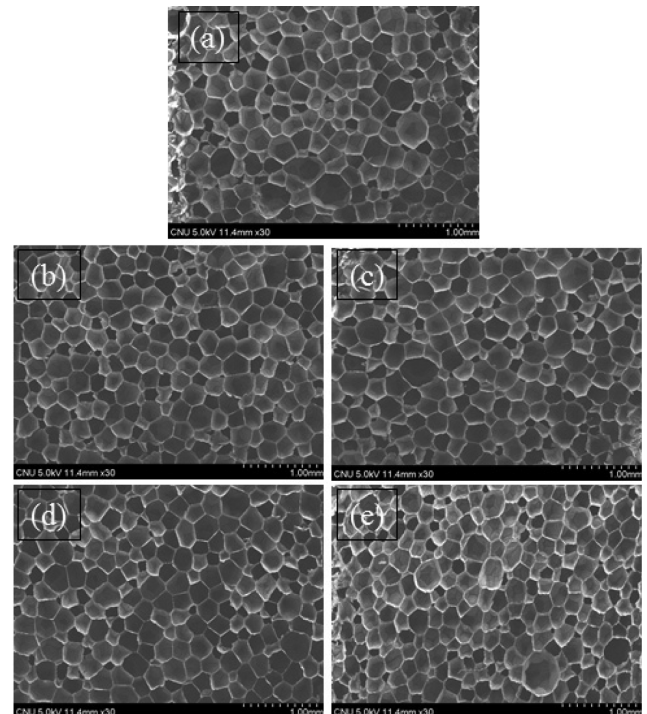


Figure 3. Comparison of SEM image at an isocyanate index 150, free rising test and a fixed content of DMCHA (1 phr) with different PO contents: (a) 0 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr; (d) 15 phr; (e) 20 phr.

더 조밀해지며 셀의 붕괴가 일어나지 않는 것으로 판단되었다. 앞서 밀도 변화 부분에서 언급한 바와 같이 본 실험실에서 DMCHA 촉매가 PO 촉매보다 초기반응속도에 더 많은 영향을 미치기 때문에 DMCHA 촉매가 발포 셀의 균일화와 조밀화에 더 많은 영향을 미치는 것을 관찰할 수 있었다.

Figures 2와 3이 free rising test에 의해 얻은 시편의 단면 사진인데 반해, Figures 4와 5는 mold를 이용한 발포 방식을 통해 얻은 시편의 발포진행 방향에 대한 단면을 나타낸 사진이다.

Figure 4는 DMCHA 촉매를 증가시키면서 발포 셀의 형태를 조사한 것이다. Figure 4(a)의 발포 셀의 크기는 (b), (c), (d), (e)로 진행하면서 점차 조밀해 지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 DMCHA 촉매가 증가함에 따라, 발포 셀의 크기가 감소하고 조밀해지며 점차 균일해지는 것을 알 수 있었다. 이는 Figure 2의 free rising test에서도 동일한 결과이었다.

Figure 5는 PO 촉매를 증가시키면서 발포 셀의 형태를 조사한 것이다. Figure 4(a)보다 Figure 5(a)는 더 조밀한 셀 형태를 보이나, (b), (c), (d), (e)로 진행하면서 셀의 평균크기가 감소하고 있으며, 그 모양이 더 균일해짐을 알 수 있었다. 이 경우 또한 Figure 3의 free rising test와 같은 경향이었다.

Figures 2~5를 통해 셀의 형태를 고찰하였을 때, 촉매가 증

가함에 따라 셀의 구조는 동일한 경향으로 변화하나, 4면이 밀폐된 mold를 이용한 공법에서는 발포 기체의 팽창력이 mold 벽에 부딪쳐 팽창이 제지되므로 촉매가 증가할 때에 발포 팽창 시 제한을 받는 중요한 요소로 작용하여 셀의 형태가 약간 더 균일해지는 것을 볼 수 있었다. 이를 수치로 비교하기 위해 CPD(cell population density)를 측정하여 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6은 CPD를 나타낸 그래프로써, 프로그램 ImageJ를 통해 figures 2~5의 사진 내의 셀의 개수를 세어 한 변의 길이가 100 μm인 정육면체 내에 존재하는 셀의 수로 바꾸고 이를 1 cm³의 부피로 환산하여 계산하여 그래프로 나타낸 것이다.

DMCHA 촉매의 함량을 증가함에 따라 free rising test의 경우 CPD가 약 54000에서 약 151000 cell/cm³로 약 2.8배 증가하였고 mold를 이용한 공법의 경우 약 13000 cell/cm³에서 약 82000 cell/cm³로 약 6.3배 증가하였다. mold를 이용한 발포 방식에서 CPD의 증가율이 상대적으로 컸다. Figures 2와 4에서 free rising test의 경우와 mold를 이용한 공법과 비교할 때 셀의 크기가 거의 비슷하거나 오히려 free rising test의 경우가 더 작은 것을 보여준다. 따라서 발포 셀의 개수를 나타내는 CPD는 mold를 이용한 공법의 경우가 free rising test보다 더 적은 것을 Figure 6에서 확인할 수 있다.

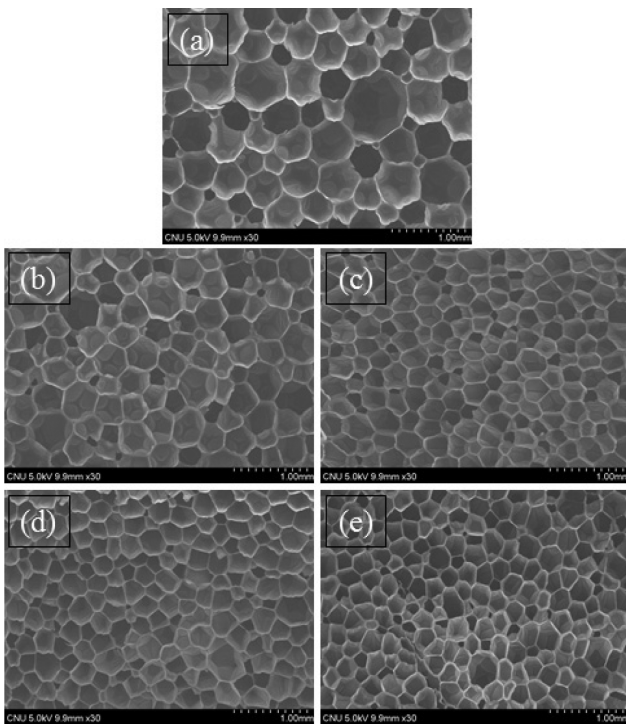


Figure 4. Comparison of SEM image at an isocyanate index 150, expanding test in the mold and a fixed content of PO (1 phr) with different DMCHA contents: (a) 0 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr; (d) 15 phr; (e) 20 phr.

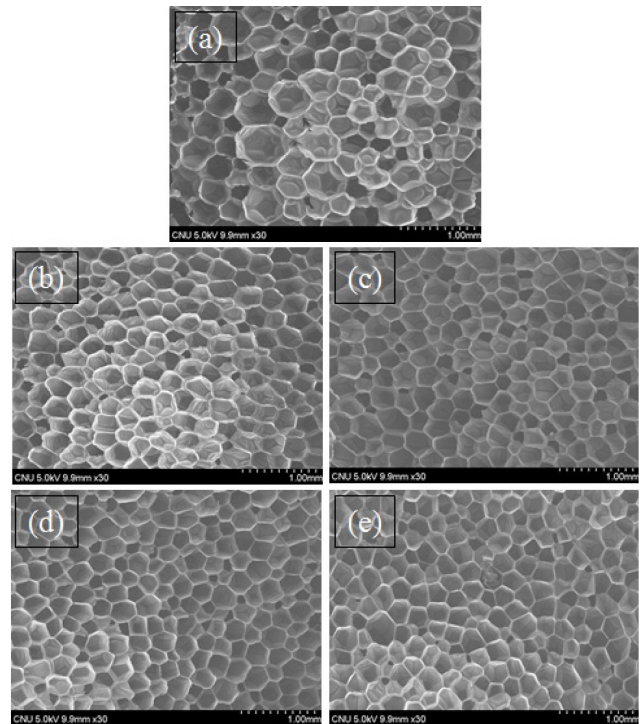


Figure 5. Comparison of SEM image at an isocyanate index 150, expanding test in the mold and a fixed content of DMCHA (1 phr) with different PO contents: (a) 0 phr; (b) 5 phr; (c) 10 phr; (d) 15 phr; (e) 20 phr.

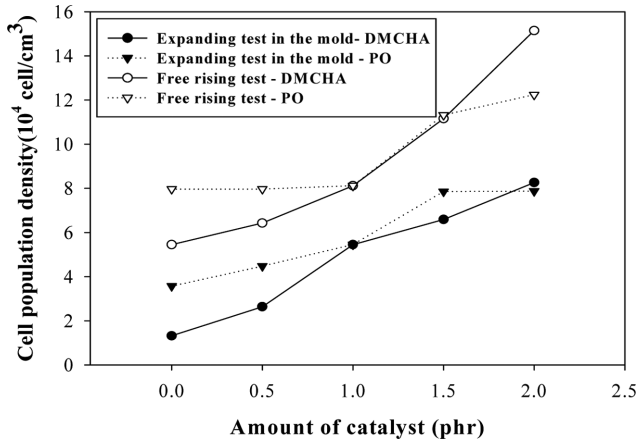


Figure 6. Comparison of CPD at an isocyanate index 150 for catalysts contents and methods of processing.

PO 촉매의 함량이 증가함에 따라 free rising test의 경우 CPD가 약 79000에서 약 122000 cell/cm³로 약 1.5배 증가하였고 mold를 이용한 공법의 경우 약 35000에서 약 78000 cell/cm³로 약 2.2배 증가하였다. CPD의 증가형태도 DMCHA 촉매의 경우와 유사하였다. 다만, DMCHA 촉매의 증가가 PO 촉매의 증가보다 CPD의 증가에 미치는 영향이 더 컸다. 이러한 결과는 Figure 1의 밀도의 변화 결과에서 논했던 반응 속도의 결과로부터 유추할 수 있는 결과와 동일하였다.

결국 SEM의 측정을 통하여 Figures 2~5와 6에서 살펴본 바와 같이 DMCHA 촉매가 PO 촉매보다 조밀성과 셀의 크기 감소, CPD의 증가에 영향을 더 많이 미치는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DMCHA 촉매의 증가가 PO 촉매보다 초기 반응속도와 연계하여 설명할 수 있다.

Figure 7은 Figures 2~5의 시편의 단면에서 발포 셀의 크기 분포를 지름 크기로 나타낸 그래프이다. 발포 셀의 크기 분포는 비교를 위하여 대표적으로 DMCHA 촉매에 따른 free rising test와 mold를 이용한 공법을 비교하였다. 이때 DMCHA 촉매의 함량은 0, 1, 2 phr의 경우에 분포도를 그렸다.

Figure 7(a)~(c)의 경우 DMCHA 촉매의 함량을 달리 하였을 때 free rising test의 경우 발포 셀의 크기 분포를 나타내고 있다. Figure 7(a)의 경우 셀의 크기 분포가 0에서 500 μm 까지 넓게 분포되어 있고 셀의 약 75%가 300 μm 이하의 크기를 가졌다. 반면, DMCHA 촉매의 함량을 2 phr까지 증가시킨 경우 Figure 7(c)에서 볼 수 있듯이, 300 μm 이하의 크기에 셀의 약 97%가 집중되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 DMCHA 촉매의 함량이 증가함에 따라 셀이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. Figure 7(d)~(f)는 mold를 이용한 공법에서 DMCHA 촉매의 함량을 증기시킴에 따른 발포 셀의 크기 분포를 지름으로 나타낸 그래프이다. Figure 7(d)의 경우 free rising test에 의한 Figure 7(a)보다 상대적으로

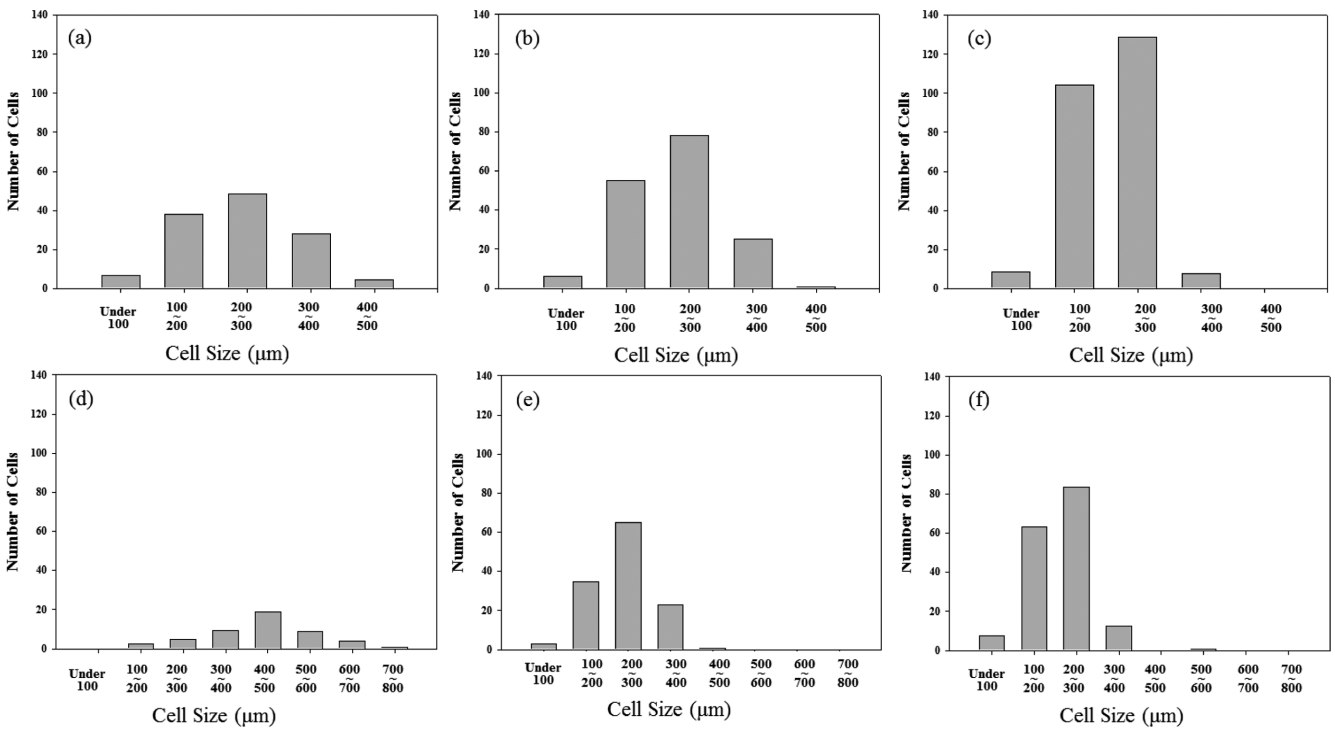


Figure 7. Comparison of distribution of the diameters of cells at an isocyanate index 150 and a fixed content of PO 1 phr with different contents of DMCHA catalyst: (a) 0 phr; (b) 1 phr; (c) 2 phr, by the free rising test; (d) 0 phr; (e) 1 phr; (f) 2 phr, by the expanding test in the mold.

더 넓은 분포도를 보였다. 구체적으로 800 μm 까지 넓은 분포를 보였고, 400에서 500 μm 의 발포 셀이 가장 많이 존재하였다. 또한 발포 셀의 약 15%가 300 μm 이하의 크기를 가졌다. 반면, Figure 7(f)의 경우 DMCHA 촉매의 함량이 2 phr 로써, 발포 셀의 약 92%가 300 μm 이하에 분포하였다.

또한 발포 셀의 크기를 단순히 지름의 수평평균으로 구하여 비교하였다. Free rising test에서의 DMCHA 촉매의 함량에 따른 발포 셀의 평균 지름은 0 phr일 때 236.4 μm 에서 2 phr 일 때 203.9 μm 로 약 14% 감소한 것에 비해 mold를 이용한 공법에서는 DMCHA 촉매가 0 phr일 때 433.1 μm 에서 2 phr 일 때 211.7 μm 로 약 51% 감소하였다. 따라서 free rising test의 경우와 비교하면, mold를 이용한 공법의 경우에 DMCHA 촉매의 함량에 따른 발포 셀의 크기의 감소와 이에 따른 결과로써 균일성의 증가가 상대적으로 많은 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

굴곡강도 분석. 젤화 촉매가 기계적 강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Lloyd instruments의 UTM 굴곡강도를

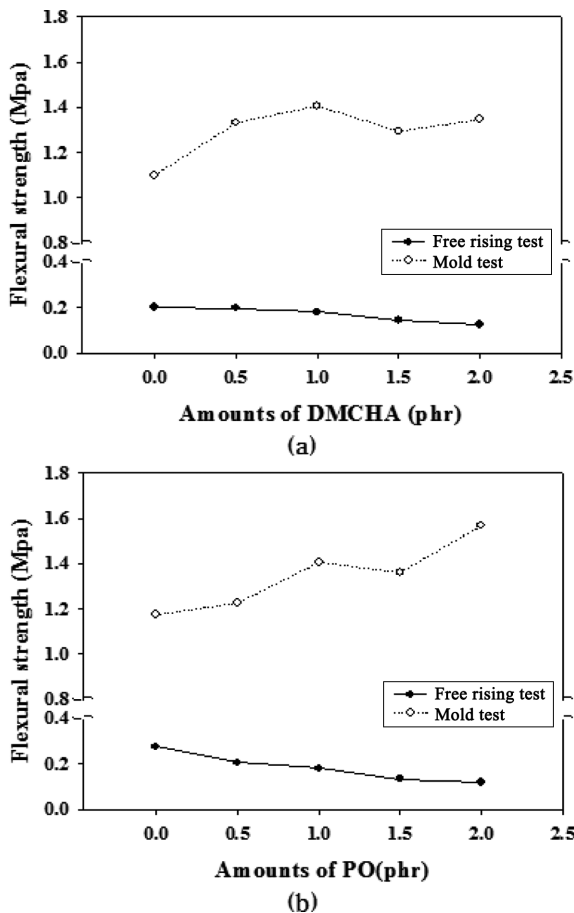


Figure 8. Comparison of flexural strength at an isocyanate index 150; (a) varied DMCHA contents at a fixed content of PO(1 phr); (b) varied PO contents at a fixed content of DMCHA (1 phr).

ASTM D790의 방법으로 측정하였다. 시편은 50×200×25 mm의 크기로 준비하였다. Load cell은 30 kN를 사용하였고, cross head speed는 20 mm/min, 지지대간의 거리는 13 cm로 진행하였다.

Figure 8은 젤화 촉매의 함량을 달리하였을 때의 굴곡강도를 그래프로 나타낸 것이다. 두 가지 젤화 촉매의 함량이 증가하는 경우, 모두 free rising test에서는 굴곡강도가 소폭 감소하였고, mold를 이용한 발포 방식에서는 증가하는 것을 확인하였다. 구체적으로 DMCHA 촉매의 경우 Figure 8(a)의 free rising test에서는 약 0.200에서 약 0.124 MPa으로 약 38% 감소하였고, 반면에 mold를 이용한 공법에서는 약 1.10에서 약 1.35 MPa으로 약 23%로 증가하였다.

굴곡강도는 일반적으로 밀도에 반비례하는 경향으로 이전 연구자들의 연구를 통해 보고되어 있다.¹¹ Figure 1(a)에서 볼 수 있듯이 DMCHA 촉매의 함량이 증가함에 따라 밀도가 감소하였기 때문에 굴곡강도가 감소하는 것이 일반적인 경향으로 판단될 수 있다. 또한 굴곡강도는 하중이 집중되는 3곳의 강도가 매우 중요하다. 셀이 불규칙하게 분포하는 경우, 국소적인 취약점이 존재하여 굴곡강도를 감소시킬 수 있다.¹²

Free rising test의 경우 Figure 1(a)에서 볼 수 있듯이 촉매의 함량이 증가함에 따라 발포배율이 증가하고 밀도는 약 13% 감소하여 Figure 8(a)에서 굴곡강도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한 Figure 7(a), (b), (c)에서 볼 수 있듯이 발포 셀의 평균 크기가 미미한 변화를 보였다. 따라서 발포 셀 크기의 영향을 무시하고, 밀도에 의한 영향에 따라 굴곡강도가 감소한 것으로 예상할 수 있었다. 이는 Figure 9에서도 확인할 수 있다. Figure 9는 밀도와 굴곡강도의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프를 통해 DMCHA 촉매와 PO 촉매가 free rising test의 경우 밀도와 비례관계를 갖는 것을 확인할 수 있다.

반면에, Mold를 이용한 공법의 경우 Figure 1(a)에서 본 바

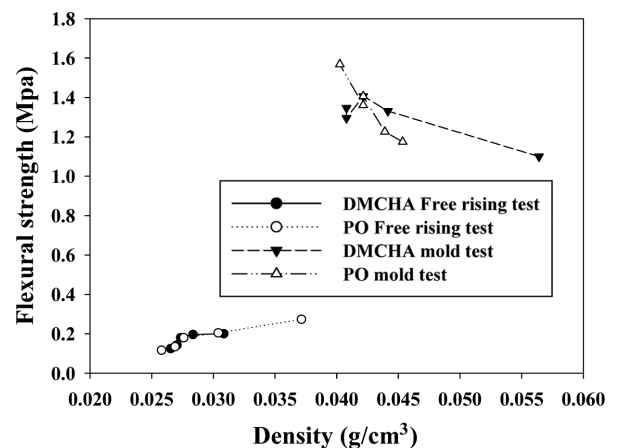


Figure 9. Flexural strength-density for different gelling catalysts and processing.

와 같이 DMCHA의 함량이 증가함에 따라 밀도가 감소하지만 Figure 7(d), (e), (f)에서 확인할 수 있듯이 발포 셀 지름의 크기가 약 50%로 작아지고 더욱 균일해짐을 알 수 있었다. Figure 9를 통해 밀도와 굴곡강도가 비례관계를 가지지 않는다는 것을 알 수 있었다. 따라서 밀도의 영향보다 셀의 크기가 균일해지는 변수에 따른 굴곡강도의 증가가 발생한 것으로 판단되었다.

PO 촉매의 경우 Figure 8(b)의 free rising test에서 약 0.274에서 약 0.117 MPa로 약 58%로 감소하였고, mold를 이용한 방식에서는 약 1.17에서 약 1.57 MPa로 약 34% 증가하여 DMCHA 촉매에 따른 변화(Figure 8(a))보다 더 뚜렷한 경향을 보였다.

또한 free rising test에서의 굴곡강도가 전체적으로 mold를 이용한 공법에서의 굴곡강도보다 작은 것을 확인할 수 있었다. 이는 Figure 1에서의 밀도의 절대적인 비교에서 mold를 이용한 공법의 경우의 밀도가 free rising test의 경우의 밀도보다 최대 약 1.5배까지 높아 밀도에 의한 영향으로 판단되었다.

결 론

본 연구는 발포 반응에 영향을 미치는 젤화 촉매의 함량을 달리 하였을 때에 물성을 비교하였다. 밀도와 SEM을 통해 형태학적 특성을 확인함으로써 기계적 물성의 근거를 제시하였다. 발포방식은 free rising test와 mold를 이용한 공법으로 시행하여 비교하였다.

밀도의 경우 DMCHA와 PO 촉매의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. DMCHA 촉매의 함량이 증가할 때에 free rising test에서보다 mold를 이용한 공법에서의 변화율이 컸고 PO 촉매의 경우 mold를 이용한 공법보다 free rising test에서 밀도가 급격한 변화를 보였다. 이는 젤화 반응속도에 의한 영향으로 판단되었다.

형태학적 특성을 고찰한 경우 DMCHA와 PO 촉매가 증가함에 따라 CPD가 증가하고 발포 셀 크기가 변화되었다. CPD

의 경우 free rising test에 비해 mold를 이용한 공법에서 상대적으로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 발포 셀 지름 분포에서도 mold를 이용한 공법의 경우가 free rising test에 비해 젤화 촉매가 증가함에 따라 크기를 나타내는 지름으로 고찰하면, 크기 분포가 균일해지며 평균 크기가 감소하는 경향이 더 확연히 나타났다.

DMCHA 촉매의 증가에 따른 굴곡강도의 변화는 free rising test의 경우 감소하였고, mold를 이용한 공법에서는 반대로 증가하였다. PO 촉매의 경우도 유사한 경향성을 보였다. Free rising test의 경우에는 굴곡강도가 밀도의 영향을 크게 받았으며, mold를 이용한 공법에서는 밀도의 영향보다 셀 크기와 균일도에 의한 영향을 더 크게 받아 굴곡강도가 증가하는 것으로 판단되었다.

이러한 실험결과를 통해 젤화 촉매의 변화로써 밀도, 기계적 강도, 발포 셀의 크기 분포를 조절할 수 있었으며, 이와 더불어 발포방식에 따라 경질 우레탄 발포체의 물성이 크게 영향받는 것을 발견하였다.

참 고 문 헌

1. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser Publisher, New York, 1993.
2. P. Thomas, *Polyurethane Technology and Application*, Huntsman International, Everberg, 2003.
3. W. E. Becker, *Reaction Injection Molding*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
4. C. J. Kim, J. R. Youn, and J. H. Lee, *Kor. J. Rheol.*, **9**, 190 (1997).
5. S. K. Kang, *Elastomer*, **43**, 2 (2008).
6. E. Kontou, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 636 (1990).
7. S. Y. Song, *JAABE*, **10**, 2 (2011).
8. G. Woods, *The ICI polyurethanes Handbook*, John Wiley&Sons, 2nd ed., New York, 1990.
9. B. K. Koo, *J. Kor. Sol. Energy Soc.*, **30**, 1 (2010).
10. S. Y. Eom and K. Y. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 2 (2015).
11. C. S. Chan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 8 (2003).
12. G. F. Smits, *J. Bldg. Phys.*, **17**, 309 (1994).