J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 22, No. 4. December, 2005. 355~361

NATM 수지의 합성 및 기계적 특성에 관한 연구

김기준†

대진대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 7월 27일 접수 ; 2005년 10월 6일 채택)

A Study on the Synthesis and Mechanical Characteristics of NATM Resin

Ki-Jun Kim†

Dept. of Chemical Engineering, Dae-Jin University, Pochun 487-711, Korea
(Received July 27, 2005 ; Accepted October 6, 2005)

Abstract : The physical characteristics of polyurethane were examined by SEM, FT-IR tensile strength and mole % [NCO/OH]. Growing concerns in the environment-friendly architecture and public works have led to the development of solvent-free formulations that can be cured and foamed in air. Compared with general packing materials, this resin is much stronger in intensity and much longer in durability. Polyurethane foam resins were mainly composed of polyol, MDI, silicone surfactant, fillers, catalyst and blowing agent. The rigid foam of polyurethane in mechanical characteristics were due to chain extender and the increase of mole % [NCO/OH]. The change in the microstructure of polyurethane should be taken into account when considering the process of construction and durability through the polyurethane polymer resin in lots of industries.

Keywords : polyurethane foam resins, mole % [NCO/OH], silicone surfactant, rigid foam.

1. 서 론

NATM(New Austria Tunnel Method) 수지는 오스트리아에서 개발된 터널지지 기반 공법으로 NATM공법에 사용되는 수중 경화성 폴리우레탄 수지(polyurethane resin)는 기존의 유기용매를 사용하는 NATM 수지의 개량형으로 암반의 공극과 락볼트의 전면 접착에 사용한다[1]. 또한 지하철, 철도, 도로, 지중선 공사의 터널 굴착시 암반보강 및 천공시의 크랙, 공극 등을 강한 발포성 폴리우레탄 수지와 에폭시 수지 계통의 수지로 완전 충진시켜 락볼트와 암반사이에 접착력을 순간적으로 강화시킨다[2-5]. NATM 수지의 연구개발에 의해 건축·토목용 고강도 고분자 수지는 콘크리트의 무수한 균열을 보수할 목적뿐만 아니라, 완충작용으로 수명을 연장시키는 중요한 역할을 한다[6-8]. 새로운 NATM용 고분자 수지는 환경 친화적인 수용성 수지로서 접착성, 내후성, 내약품성이 더욱 우수한 내진 고분자 소재로서 대외 경쟁력을 갖출 뿐만 아니라, 수입대체 효과 및 시너지 효과가 매우 크므로 개발이 시급한 상황이다. 현재 우리나라 터널공사로 도로공사 및 철도공사 등에

† 주저자 : (e-mail: kjkim@daejin.ac.kr)

이용되고 있는 기존의 NATM 수지는 수분에 약한 단점으로 인하여 습도가 높을 경우에는 케미칼 앵커, 시멘트 고착제로 대체 사용되므로 비용, 인원, 시간의 손실을 가져오고 있는 실정이다[9]. 폴리우레탄 폼(foam)으로 발포시키는데, 발포제인 프레온 가스는 오존층 파괴 등의 원인으로 국제 환경조약에 의하여 선진국에서는 이미 사용을 금지하고 있는 바, 본 연구는 발포제로 물을 사용하여 기존의 문제점을 해결하고자 사슬연장제와 충전제로 무기화합물 등을 사용함으로써 경질 폴리우레탄 폼을 사용한 NATM 공법용 수지의 성능 향상과 저장 안정성이 양호하고 점도변화가 없는 수지로서 상온에서 액상으로 반응 후에 인장강도가 양호한 폴리우레탄 물성을 검토하였다. 폴리우레탄은 일반적으로 hydroxyl 혹은 amino기를 갖는 diol로서 polyols과 isocyanates의 축합반응에 의하여 생성된다[10-11].

본 연구는 이러한 고기능성의 폴리우레탄 소재를 개발하기 위하여 dicyclohexylmethane 4,4-diisocyanate(MDI)와 폴리올로 prepolymer를 만들고, 이 isocyanate로 충전제와 발포제로 반응시켜 단단한 구획(hard segment)을 갖도록 하여 내화학성, 내열성 및 강도를 증가시킴은 물론 고강도이면서 내충격성인 건축·토목용 고분자 수지로 활용할 수 있는 폴리우레탄 소재를 연구하였다.

2. 실 험

본 논문에서 사용한 폴리올은 Aldrich사(USA)의 polyethylene glycol(PEG)-400, glycerol과 polytetramethylene glycol(PTMG)를 구입하여 사용하였다. 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 폴리올은 5시간동안 100℃에서 충분히 건조한 후 사용하였다. MDI를 Sigma Chemical사(USA)의 제품을 사용하였다. 촉매는 Switzerland Fluka사의 dibutyltin dilaurate와 정포제인 실리콘 오일을 다우코닝 사에서 구입하여 사용하였다. 셀의 보강제(reinforcement agent)인 SiO_2와 $CaCO_3$, 가교제인 glycerol은 국산을 정제하지 않고 사용하였고, triethyldiamine(TEDA)는 Junsei Chemical사(Japan)에서 구입하여 사용하였다. 분석기기로는 Lab-Line Instrument INC(Germany)사의 모델명 3608의 건조기와 Jasco사(Japan)의 FT-IR 460 plus와 Philips사(USA)의 XL-30E SEM을 사용하였다. 인장강도 측정에는 일본 IMADA기기를 사용하였고, 합성에 관한 사슬연장제의 영향을 GC/mass는 모델 HP-6890, Hewlet Packard사(USA)의 기기를 사용하여 확인하였다. Fig. 1에 나타낸 합성장치에 가열기, 기계적 교반기, 질소 주입구, 환류 냉각기, 온도계가 장치된 4구 플라스크에 MDI을 넣고 질소기류와, 65℃하에서 교반하면서 PEG-400과 PTMG의 용액을 서서히 적가하여 반응을 진행하였다. 폴리올이 모두 투입된 후 10분 간격으로 소량의 반응물을 꺼내어 NCO값을 측정하였으며 NCO값이 MDI:polyol=2:1인 경우와 MDI:polyol=3:1인 경우에서 NCO 작용기가 분자의 말단 잔기에 결합된 polyurethane prepolymer를 합성하였다.

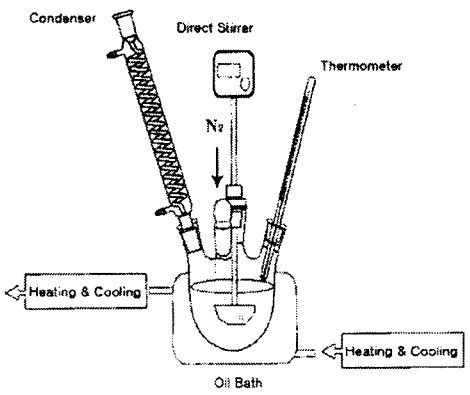


Fig. 1. Polyurethane experimental apparatus.

본 연구는 prepolymer, MDI, 촉매, 정포제, 사슬 연장제, 충전제, 발포제를 사용하여 경질 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 폴리우레탄 폼의 발포실험에 있어서, 사슬연장제의 양을 변화시킴에 따라 폴리우레탄 폼의 반응성, 셀 구조 % NCO/OH, 에멀젼의 밀도를 측정함으로써, 사슬연장제의 함량이 폴리우레탄 폼에 어떠한 영향을 끼치는지 조사하였다. 따라서 경질 폴리우레탄 폼을 사용하여 건축·토목용 NATM 수지는 prepolymer 100g에 물 2.5g, 충전제 150g, 실리콘 유화제 2.0g, MDI 100g으로 실험하였다. 그리고 첨가한 사슬연장제의 양을 증가하여 실험하였으며, 생성물은 발포한 우레탄 폼으로 72시간 건조시켜, 두께 2.0cm, 폭 4.0cm, 길이 6cm

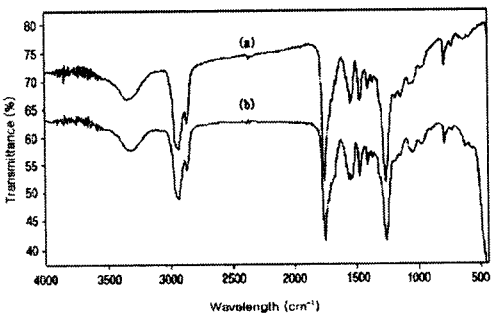
로 시편을 만들고, 상온에서 시편 제작 후, 물성을 3회 측정하여 평균값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig.2에서 (a)는 MDI, prepolymer, SiO_2을 반응시켜 생성된 폴리우레탄의 FT-IR스펙트럼이고, (b)는 MDI, prepolymer, SiO_2에 사슬연장제 glycerol과 TEDA를 첨가하여 측정한 결과이다. (a)는 스펙트럼에서 3,350 cm^{-1} 과 1,530 cm^{-1} 부근에서 흡수피크로 각각 우레탄 그룹내의 -NH의 신축진동(stretching vibration)과 굽힘진동(bending vibration)으로 인하여 나타난 피크이다. 1,740 cm^{-1}부근의 흡수피크(absorption peak)는 카르보닐기(carbonyl group)의 신축진동이다. 또한 3,000 cm^{-1} 와 2,700 cm^{-1}에서의 피크는 C-H 신축진동으로 판단된다. (b)의 스펙트럼의 경우도 (a)와 매우 유사한 스펙트럼을 보이고 있어서 사슬연장제의 화학적 구조가 상이하지 않은 구조임을 알 수 있었다. 합성 메카니즘을 파악하는 방법으로 dibutylamine-black-titration method에 의한 % NCO의 측정방법은 다음과 같다. 250mℓ 삼각 플라스크에 MDI 0.5~1g을 넣고 무게를 정확히 측정한다. 피펫으로 톨루엔에 2N농도의 dibutylamine(DBA)을 섞은 용액 10mℓ를 삼각 플라스크에 넣은 후 수차례 흔들어 준 후 톨루엔 10mℓ를 다시 넣어 플라스크 내부 벽에 묻어 있는 반응물을 완전히 녹인다. 고무마개를 닫고 10분 정도 방치한 후 isopropylalcohol(IPA) 50mℓ와 3방울 정도의 브롬크레졸 그린 지시약을 첨가한다. 다음에 자석식 교반기로 교반하면서 1.0N HCl용액으로 반응 후 남아있는 NCO 양을 적정한다[12]. 적정점은 청색이 황색으로 변한 후 15초 정도까지 황색이 유지된다. 혼합 후 일정시간이 지난 후 혼합물을 같은 방법으로 적정하여 % NCO를 확인함으로서 조성에 따른 합성 메카니즘을 확인할 수 있었다. % NCO는 다음과 같이 계산한다[13].

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

(1)식에서 N은 우레탄 시료의 노르말 농도이고, B는 blanck test에 사용된 HCl(mℓ)이다. S는 시료의 적정에 사용된 HCl(mℓ)이며, W는 시료의 양(g)을 나타낸다.

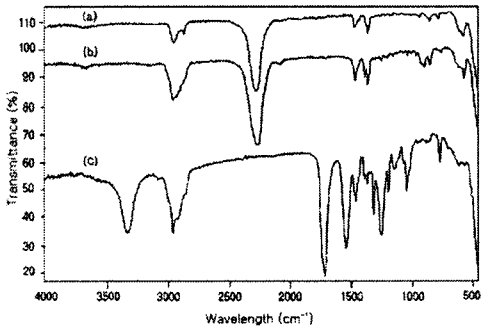


(a) Prepolymer+SiO_2+MDI,
(b) Polyols+SiO_2+MDI+Chain Extension.

Fig. 2. FT-IR spectra of polyols.

또한 이론적인 % NCO는 전체 무게중의 NCO의 중량%이다. 디이소시아네이트의 MDI, prepolymer, 셀 보강제인 SiO_2와 $CaCO_3$을 반응하여 우레탄기를 형성한 생성물을 FT-IR스펙트럼으로 Fig. 3에 나타내었다. 디이소시아네이트내의 -N=C=O의 특성 피크들은 2,275 cm^{-1}에서 나타났고, 이소시아네이트기가 메탄올과 반응하여 우레탄 그룹이 도입됨에 따라서 3,318 cm^{-1}, 1,700 cm^{-1}, 1530 cm^{-1} 및 1,250 cm^{-1}대의 파장에서 각각 -NH-와 C=O의 신축진동이 일어났고, -NH-의 굽힘진동 및 C-O-C의 강한 흡수 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서 우레탄 그룹의 특성피크, 폴리올의 흡수피크의 확인이 가능하고, MDI의 구조의 해석을 FT-IR스펙트럼에 관측해 봄으로 유추할 수 있다. 1,461 cm^{-1}, 1402 cm^{-1}, 1063 cm^{-1} 등의 파장에서 디이소시아네이트 내의 우레탄그룹을 제외한 특성피크로 생각할 수 있는데, (a)는 망상구조를 형성시키기 위해 PEG-400과 PTMG의 폴리올과 MDI의 에멀젼으로 형성된 prepolymer이며, 투광도가 크게 나타났고, (b)는 (a)에서 생성된 prepolymer와 MDI의 에멀젼으로 분자량이 (a)보다 크므로 투광도가 작게 나타내었다. (c)는 (a)의 prepolymer, 사슬연장제 (glycerol과 TEDA)의 혼합물에 셀 지지 보강제

인 SiO_2와 $CaCO_3$가 섞인 에멀젼으로 반고형의 시료로서 투광도가 가장 작게 나타났다.

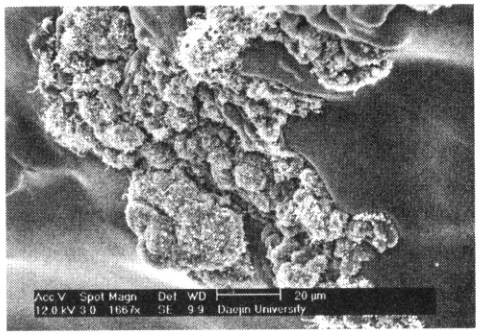


(a) prepolymer, (b) prepolymer + MDI,
(c) prepolymer + MDI + chain extension + SiO_2 + $CaCO_3$

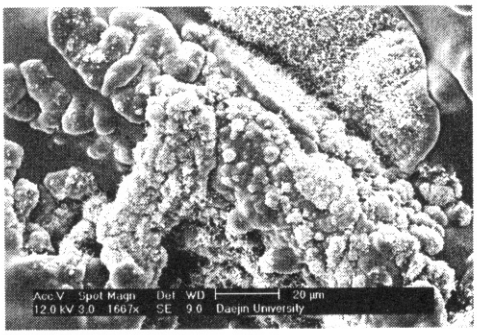
Fig. 3. FT-IR spectra of model compounds for analyzing PU emulsion.

본 연구의 결과 NATM 수지에 대한 SEM(scanning electron microscope)은 Fig. 4의 분석결과로 (a)는 prepolymer와 SiO_2이 혼합된 에멀젼 수지에 MDI를 혼합하여 발포시킨 폼이고, (b)는 prepolymer에 SiO_2 와 $CaCO_3$가 혼합된 에멀젼 수지에 MDI를 혼합하여 발포한 폴리우레탄 폼으로 (a)보다 매우 조밀한 구조로서 경도가 크게 나타남을 알 수 있었다.

Table 1은 사슬연장제의 함량에 따른 폴리우레탄의 조성물을 나타냈으며, Fig. 5은 Table 1에 의한 폴리우레탄의 반응성을 cream time, gel time, take free time을 그래프로 도시화한 것이다[14-15]. 폴리우레탄 폼의 발포시 반응속도가 빠를 경우 밀도분포가 균일해지는 장점이 있으나, 흐름성이 불균일하고 접착성이 떨어져



(a)Polyols+SiO2+MDI



(b) Polyols+SiO2+CaCO3+MDI

Fig. 4. SEM photograph of NATM-resin foam.

불량이 발생할 수도 있다. 폴리우레탄의 반응성에 영향을 주는 인자로는 사슬연장제, 폴리올, MDI, 충전제, 발포제 등이 있다. 아래 결과에서 관찰하면 % NCO/OH의 함량이 증가할수록 반응속도는 빨라짐을 보이나, 일정 함량 이상일 때는 그 증가 속도가 감소하는 것으로 나타났다. Cream time에서는 셀의 핵 생성이 이루어지는 단계로서 cream time이 빨라지게 되면 그만큼 셀 수는 많아지며, 셀의 크기는 작아지고, 셀 분포 밀도는 높아졌다. Fig. 6에서 cream

Table 1. Formulation of Rigid Polyurethane with Chain Extender

Materials (Unit g)	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Prepolymer	100	100	100	100
Water	2.5	2.5	2.5	2.5
Silicone Surfactant	2.0	2.0	2.0	2.0
Glycerol	0	0.5	10.0	20.0
TEDA	0	0.5	10.2	20.0
MDI	115	115	115	115

time이 거의 일정함을 나타냈으며, gel time은 이 glycerol량이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 망상구조가 형성된 결과로 사료된다. Table 2.에서 사슬연장제에 대한 MDI의 mole % [NCO/OH]의 값이 증가함에 따라 점성도가 증가하였으며[Fig. 7], mole % [NCO/OH]가 감소함에 따라 tensile strength가 비례하여 감소되었음을 나타냈다[Fig. 8].

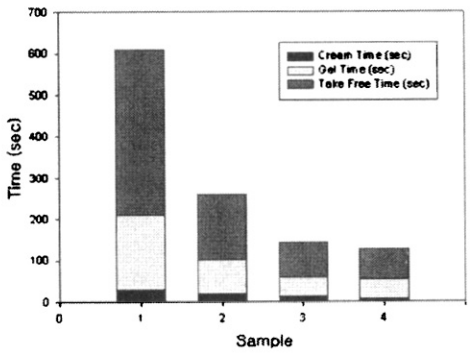


Fig. 5. Effects of mole % NCO/OH on reactivity.

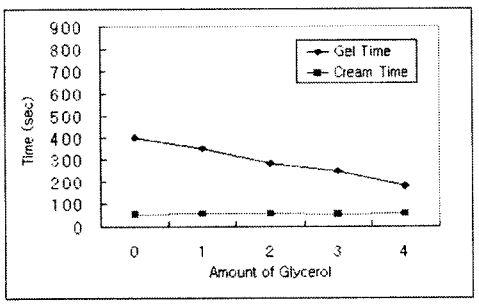


Fig. 6. Effect of glycerol contents on reaction time.

Table 2. Mechanical Characteristics of PU with Different Mole % of Chain Extender

Mechanical Characteristics / Sample No.	Viscosity(cp)	Tensile Strength (kgf/㎠)	mole % NCO/OH
Sample 1	12.5	2.2	95
Sample 2	14.9	3.4	101.4
Sample 3	18.2	4.7	103.7
Sample 4	22.6	5.3	112.5

Fig. 9에서 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 밀도는 증가하는 결과를 나타내고 있다. 사슬연장제가 첨가되지 않은 경우 밀도는 약 0.0704 g/cm^{3}를 나타냈고, 사슬연장제의 함량이 증가할수록 밀도는 증가하여 사슬연장제의 함량이 0.09g일 때는 밀도가 약 0.0263 g/cm^{3}으로 나타냈다[Fig. 9]. 이는 사슬연장제의 함량이 0일 때에 비해 약 37.3% 증가한 결과로 사슬연장제의 함량이 0.4g 이상이 되면서 증가의 폭은 크게 나타냈다. 폴리우레탄 폼은 prepolymer와 이소시아네이트의 반응에서 물에 의해 CO_2가 형성된다. 만일 반응속도가 너무 느리면 우레탄 내에 가스가 갇혀 있지 않게 되고 정상적인 폼이 형성되지 않아 큰 밀도를 갖게 된다. 따라서 사슬연장제를 첨가하면 반응속도가 서서히 증가하게 되고 우레탄 내부에 가스도 고르게 분포되어 균일한 폼이 형성되었다.

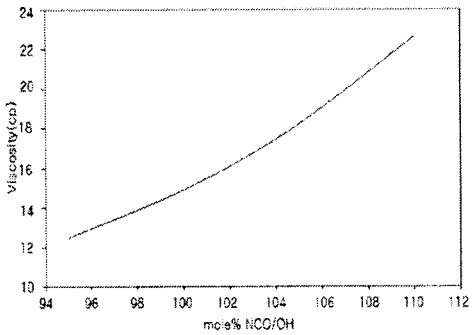


Fig. 7. Viscosity of PU emulsion with different mole % of NCO/OH.

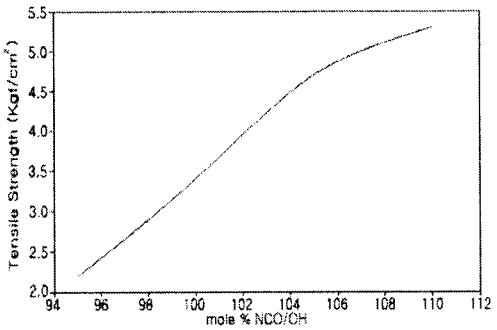


Fig. 8. Tensile strength of PU emulsion with different mole % of NCO/OH.

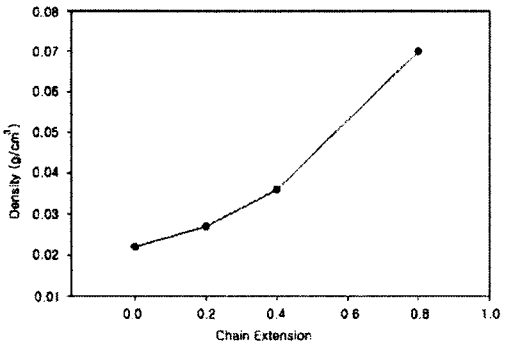


Fig. 9. Effect of chain extender on average densities.

4. 결 론

본 연구는 prepolymer를 합성한 후 사슬연장제와 충전제의 양에 따른 경질 우레탄 폼을 제조였으며, 이는 NATM 공법용 수지로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Prepolymer, MDI, SiO_2, 정포제와 발포제로 생성된 폴리우레탄 폼보다 prepolymer, MDI, 정포제와 발포제, SiO_2에 사슬 연장제를 첨가하여 생성된 폴리우레탄 폼이 보다 조밀한 셀 구조를 나타냄을 알 수 있었다.
2. Prepolymer에 사슬연장제의 함량이 증가할수록 gel time과 take free time이 짧아짐을 확인하였다.
3. 사슬연장제에 대한 MDI의 mole % NCO/OH의 값이 증가함에 따라 점성도가 증가하였으며, mole % [NCO/OH]가 감소함에 따라 인장강도가 비례하여 감소되었음을 확인하였고, 사슬연장제로 인해 반응성이 높았다.
4. 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 밀도는 증가함을 알 수 있었다. 사슬연장제가 첨가되지 않은 경우 밀도는 약 0.0704 g/cm^{3}를 나타냈고 사슬연장제의 함량이 증가할수록 밀도는 증가하였고 사슬연장제의 함량이 0.09g일 때는 밀도가 약 0.0263g/cm^3 으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2005학년도 대진대학교 학술연구비 지원으로 수행된 연구의 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L. K. Saw, B. W. Brooks, K. J. Carpenter, and D. V. Keight, Catastrophic Phase Inversion in Region II of an Ionomeric Polymer-Water System, *J. of Colloid and Interface Science,* **1**, 1 (2004).
2. K. L. Noble, Water Polyurethanes, *Prog. Org. Coat.,* **32,** 131 (1997).
3. D. Dieterich, W. keberle, and H. Witt, Polyurethane Ionmers, a New Class of Block Polymers, *Angew Chem,. Internat. Edit.* **9**(1), 40 (1970).
4. Y. Chen and Y. L. Chen, Aqueous Dispersions of Polyurethane Anionmers : Effects of Countercation, *J. Appl. Polym. Sci.*(Part A), **25,** 2127 (1987).
5. H. A. Al-salah, H. X. Xiao, and J. A. Mclean, Polyurethane Cationmers, I. Structure-Properties Relationships, *J. Polym. Sci.* (Part A), **26**, 1609 (1988).
6. S. A. Chen and W. C. Chan, Polyurethane Cationmers. Structure-Property Relationships, *J. Polym. Sci.* (Part B). **28,** 1499 (1990) .
7. S. Dabi, P. Loewrighkeit, and K. A. Vandyk, Aqueous Polyurethane Composition, U.S. Patent 4,335,029 (1982).
8. R. E. Tirpak and P. H. Markusch, Aqueous Dispersions of Crosslinked Polyurethane, *J. Coat. Technol.,* **58,** 49 (1986).
9. S. G. Croll, Drying of Latex Paint, J. Coat. Tech, 58, 41 (1986).

10. A. Van Tent and K. te. Nijenhuius, Turbidity Study of the Process of Film Formation Particle in Drying Thin Films of Acrylic Lartexes, *Prog. Organ. Coat.*, **20**, 459 (1992).
11. Y. L. Lieu, G. H. Hside and C. W. Lan, Flame-Retardant Polyurethanes from Phosphorus Containing Isocyates, *J. Polym. Sci.*, **35**, 1769 (1997).
12. J. Y. Fis, Modified Polymer Polols, U.S. Patent 4,843,106, (1989).
13. S. desai, I. M. Thakore, and B. D. Sarawade, Effect of Polyol and Diisocyanates on Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Polyurethanes, *J. Europ. Polym.*, **36**, 711 (2000).
14. S. Desai, I. M. Thakore, and B. D. Sarawade, Effect of Polyols and Diisocyanates on Thermo-mechanical and Morphological Properties of Polyurethanes, *Europ. Polym. J.* **36**, 711, (2001).
15. Y. Kurimoto, M. Takeda, and S. Doi, Network Structure and thermal Properties of Polyurethane Films Prepared from Liquefied Wood, Biore. Tech. **77**, 31, (2001).