

Pre-Polymer의 제조에서 공정변수가 잔류 NCO 및 점도에 미치는 영향

김상오*, 유만희*, 하만경**, 곽재섭#

Effect of Process Parameters on Residual NCO and Viscosity of Pre-Polymers

Sang-Oh Kim*, Man-Hee You*, Man-Kyung Ha**, Jae-Seob Kwak#

ABSTRACT

For the production of urethane prepolymer, the effect of process parameters such as diisocyanate MDI and polyol TDI was tested. In this paper, design of experiments has been adopted for studying the effect of the process parameters on the improvement of NCO and viscosity of pre-polymer. As a result of comparison of different parameters, the effect of polyol was stronger than that of isocyanate in comparison of reactivity according to the amounts of isocyanate and polyol. Especially, NCO and viscosity of pre-polymer affected a product safety.

Key Words : Pre-Polymer(프리폴리머), Design of Experiments(실험계획법), S/N Ratio(신호대 잡음비), First-Order Response Surface Model(1차 반응표면모델)

1. 서 론

우레탄 결합체의 총칭인 폴리우레탄은 현재 우리 생활 전반의 걸쳐서 다양한 형태로 사용되고 있다. 건설용 방수자재에서부터 의복용 소재에 이르기 까지 널리 이용되고 있다. 특히, 폴리이소시아네이트와 폴리올의 초기중합생성물인 폴리우레탄 올리고머는 경화제, 수분 등과 반응하여 고분자량의 폴리우레탄 수지나 탄성체가 되어 접착제, 피복제, 코킹(Caulking)

및 실런트(Sealant) 등으로 사용되고 있다. 또한 폴리우레탄 올리고머인 Pre-polymer는 현재 의료용 재료로도 범용되고 있는데 특히 석고용 깁스의 대체 제품으로서 점차 널리 사용되고 있는 실정이다.

이러한 여러 분야 중에서도 특히 의료용으로 Pre-polymer를 사용하기 위해서는 폴리머 수지의 점도와 잔류 NCO량을 적절하게 조절하지 않으면 수지가 묽어진다든지 아님 오히려 과도한 점성을 지니게 되어 제품으로서는 가치가 떨어지게 되는 현상이 발생할 뿐만 아니라 환자에게 시술할 때 경화제와의 반응에서 이차생성물 등이 발생하면서 다양한 문제를 일으킨다.

따라서 본 연구에서는 고품질의 의료용 Pre-polymer

* 부경대학교 대학원

** 부경대학교 기계공학부

교신저자 : 부경대학교 기계공학부

E-mail : jskwak5@pknu.ac.kr

제조를 위해서 중합공정의 특성을 실험계획법을 이용하여 공정변수들이 Pre-polymer의 점도와 잔류 NCO량에 미치는 영향을 평가하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 이소시아네이트와 폴리올의 반응

폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응은 양 말단에 이소시아네이트기를 가지고 있는 폴리우레탄 올리고머인 프리폴리머는 Fig. 1과 같이 반응이 진행되며, 프리폴리머의 프리이소시아네이트기와 경화제 및 습기와의 반응에 의하여 우레아 결합을 형성함으로써 고분자량의 폴리우레탄을 생성하여 경화가 진행된다. Fig. 1은 가장 기본적인 우레탄 반응식으로 프리폴리머의 제조방법으로 알려져 있으며, 최종 폴리머는 두 개의 분리된 단계를 통해서 형성이 된다. 초기의 디이소시아네이트와 폴리올은 서로 반응하여 Pre-polymer라고 불리는 분자량 15,000~20,000인 중간 폴리머를 형성하는데, 보통 강도가 낮거나, 점도가 높은 액체 또는 용점이 낮은 고체의 형태이다^[1].

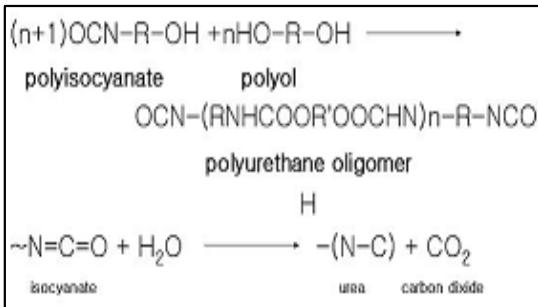


Fig. 1 Chemical reaction formula for urethane

2.2 실험계획법

본 논문에서는 Pre-polymer 중합공정 반응 시에 각각의 인자들이 Pre-polymer의 점도와 잔류 NCO량에 어느 정도의 영향을 미치는지를 평가하기 위하여 실험계획법을 이용하였다. 실험은 직교배열표를 구성하여 진행하였다.

실험에서 다루어야 할 많은 설계인자들을 큰 그룹

과 같은 형태로 만들어 주된 효과와 기술적으로 예상되는 인자들 간의 상호작용은 고려하고, 그 이외의 상호작용들을 희생시켜, 실험횟수를 적게 할 수 있도록 만들어 놓은 표가 직교배열표이다. 따라서 직교배열표를 이용하면 최소의 실험으로 실험결과에 관여하는 인자가 미치는 영향을 효과적으로 평가할 수 있게 된다. 직교배열표에서 모든 열은 서로 직교하기 때문에 임의의 두열을 골라서 그 곱의 합을 구하면 영(Zero)이 되는 성질을 갖고 있다. 직교배열표의 이러한 성질 때문에 기존의 방법들과는 달리 여러 가지 인자를 동시에 조절할 수 있으며, 각 인자들은 항상 직교하기 때문에 독립적으로 평가가 가능하게 해준다. 또는 직교배열표에서는 각 인자별 및 조건별 동일한 횟수의 실험이 이루어지도록 하는 성질이 있다^[2].

실험계획법을 이용한 실험을 통해 각 인자들이 결과에 미치는 영향력을 평가하기 위한 방법으로 신호와 잡음의 비를 이용할 수 있다. 평가 특성치를 주로 신호와 잡음의 비(S/N ratio, η)로 다음과 같이 세 가지로 나타낸다.

(1) 망목특성 : 특정한 목표치가 주어져 있는 경우 (길이, 무게 등)

$$\eta = 20 \log \left(\frac{\bar{y}}{\sigma} \right) \quad (1)$$

(2) 망소특성 : 목표치가 작을수록 좋은 경우 (진동, 마모, 불량률 등)

$$\eta = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (2)$$

(3) 망대특성 : 목표치가 클수록 좋은 경우 (효율, 수명 등)

$$\eta = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i} \right) \quad (3)$$

여기서, y_i 는 실험에서 얻어진 데이터, \bar{y} 는 데이터들의 평균, σ 는 표준편차를 나타내고 n 은 실험회수를 의미한다.^[3] 본 실험에서는 의료용 프리폴리머의 안정적인 품질균일화를 위해 점도를 3950cps, NCO잔

량을 14%로 유지하여야 한다. 따라서 신호와 잡음의 비를 망목특성을 이용하여 각 인자들의 특성을 평가하였다.

3. 실험 장치

본 연구에서는 공정인자들이 Pre-polymer의 품질에 미치는 영향을 평가하기 위해서 소형 중합로에서 실험계획법을 토대로 하여 실험을 실시하였다. Fig. 2는 중합로에 사용된 3가지 형상의 임펠러이고 Fig. 3은 3kg용 소형 중합로와 실험결과치인 NCO와 점도를 측정하기 위한 장치들을 나타내었다.

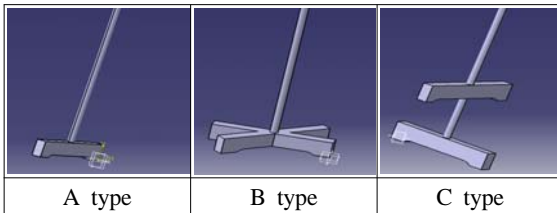


Fig. 2 Three type of impellers



Fig. 3 Small-sized stirrer, NCO and viscosity measuring devices

4. 결과 및 분석

4.1 중합반응 특성평가

본 논문에서는 Pre-polymer 중합반응 시 각각의 인

자가 어느 정도의 영향을 미치는지 알아보기 위하여 실험계획법을 이용하였다. 실험계획법을 위하여 직교배열표를 구성하여 실험을 진행하였다. Table 1은 본 연구에서 선택한 인자와 그 수준을 나타내었다. Table 2는 본 실험에 사용된 $L_9(3^4)$ 표준직교배열표를 나타낸 것이다. 직교배열표에는 4개의 열에 주요인자 및 상호작용이 예상되는 인자들을 배치하였고, 실험의 실시횟수는 9회로 하였다.

본 실험에서의 인자 중 온도는 중합온도를 나타내고 있으며, 이때 온도는 중합로 내부에 수지를 가열하기 위해 투입된 물의 온도를 기준으로 설정하였다. 현재 중합공정에서 사용되는 적정 온도인 60°C 를 기준으로 10°C 씩 증감하였다. 중합 시간은 처음으로 원료를 중합로에 투입하는 시간부터 중합이 종료되는 시점까지이며, 현재 공정에서 적용되는 시간인 2시간을 기준으로 30분씩 증감하였다. 그리고 임펠러의 회전수는 중합로에 설치된 모터 드라이버제어기의 레벨을 기준으로 6단, 7단, 8단에 해당하는 360rpm, 450rpm, 570rpm으로 설정하였다. 이를 통해 현재 사용중인 중합로에서의 인자들의 영향치 평가하고자 한다. 임펠러의 형상은 3가지 형상을 설계하여 적용하였으며 Fig. 2와 동일하다. 실험은 Table 2에서 나타낸 직교배열표에 따라서 실시하였고, 목표로하는 점도와 잔류 NCO량은 각각 3950cps와 14%를 기준으로 하였다. 이는 최종 생산품인 의료용 Casting tape의 품질을 기준으로 측정된 기준치이다. 실험결과와 S/N비 계산식은 망목특성을 이용하여 계산하였다.

실험에서 얻어진 NCO 잔량과 점도, 이로부터 계산된 S/N비는 Table 3과 같다. 그리고 Fig. 3과 Fig. 4는 점도와 NCO잔량 값에 대한 영향정도를 보여주는 그래프이다. Fig. 3에서 Pre-polymer의 점도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 중합 시간임을 알 수 있으며, 반대로 Fig. 4에 나타난 것과 같이 Pre-polymer의 잔류 NCO량에서는 중합시간에 대한 영향력이 가장 작으며 나머지 인자들의 영향력은 비슷한 것을 알 수 있다.

또한 실험이 얼마나 효과적으로 수행되었는지를 알아보기 위해 F-검증을 실시하였으며, 이를 위한 분산분석표를 Table 4와 5에 각각 나타내었다. 여기서 SS는 각 인자별 S/N비의 제곱합, DOF는 각 인자별 자유도(Degree of freedom), V는 제곱평균, F_0 는 제곱

평균비를 나타낸다. 그리고 오차항은 가장 작은 영향력을 미치는 인자를 오차항으로 풀링하였다. 점도에서는 C인자가 NCO 잔량에서는 B인자가 각각 오차항으로 풀링되었다. 분산분석 및 F-검증을 통하여 점도에서는 B인자가 95%의 유의수준을 만족함을 알 수 있고, NCO 잔량에서는 A, C, D인자가 90%의 유의수준을 만족함을 알 수 있었다. 여기서 F-검증 값($\alpha = 0.1$ 일 때)은 9.0이고, F-검증 값($\alpha = 0.05$ 일 때)은 19.0이다.

Table 1 Factors and levels used in experiments

Factors	Level		
	1	2	3
Temperature (°C), A	50	60	70
Working time (hr), B	1.5	2	2.5
Revolution speed (rpm), C	360	450	570
Geometry of impeller, D	A	B	C

Table 2 Orthogonal array table for $L_9(3^4)$

NO.	Factors			
	A	B	C	D
1	50	1.5	360	A
2	50	2	450	B
3	50	2.5	570	C
4	60	1.5	450	C
5	60	2	570	A
6	60	2.5	360	B
7	70	1.5	570	B
8	70	2	360	C
9	70	2.5	450	A

Table 3 Experimental result and calculated S/N ratio

Viscosity(cps)	S/N ratio	NCO(%)	S/N ratio
4860	16.138	13.3	25.092
3173	12.221	12.7	19.708
3827	29.859	13.1	22.902
2680	6.487	12.8	20.403
4760	15.382	12.0	15.966
3653	21.789	12.3	17.378
5800	9.925	11.8	15.138
3080	10.981	13.1	22.902
3800	28.074	12.1	16.412

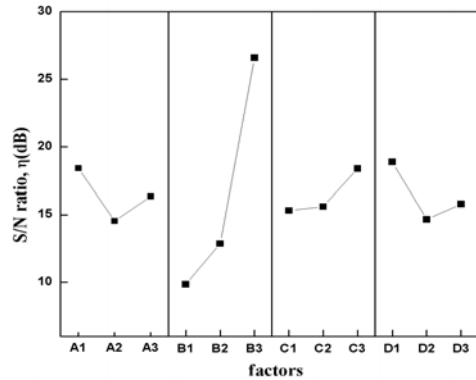


Fig. 4 Influence of factors on viscosity(cps)

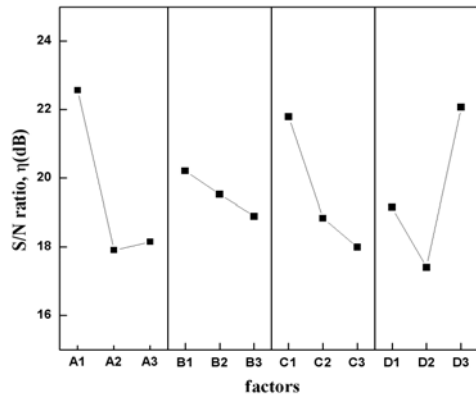


Fig. 5 Influence of factors on NCO(%)

Table 4 ANOVA of process factors for viscosity

	S	DOF	V	F ₀
A	36.144	2	18.072	2.856
B	439.50	2	219.75	34.728*
D	42.205	2	21.102	3.3349
Error	12.655	2	6.3277	
Total	530.50	8		

Table 5 ANOVA of process factors for NCO

	S	DOF	V	F ₀
A	41.200	2	20.600	15.905*
C	23.758	2	11.879	9.1723*
D	33.264	2	16.632	12.842*
Error	2.5902	2	1.2951	
Total	100.81	8		

4.2 중합반응 예측모델

중합반응에서 각 인자들의 수준변화에 따른 결과값을 예측하고 이를 활용하기 위하여 예측모델을 개발하고자 한다. 본 연구에서는 2가지 예측모델을 개발하여 비교분석하였다. 먼저 직교배열표에 따라 측정된 결과값의 S/N비를 이용하여 각 특성치들에 대한 예측값을 산출 할 수 있다.

인자들의 서로 다른 수준 조합에서의 각 특성치들의 S/N비($\eta_{S/N}$)를 아래와 같이 예측할 수 있다.

$$\begin{aligned} \eta_{S/N} &= \bar{\eta}_{S/N} + (A_i - \bar{\eta}_{S/N}) + (B_j - \bar{\eta}_{S/N}) + (C_k - \bar{\eta}_{S/N}) + (D_l - \bar{\eta}_{S/N}) \\ &= -3 \cdot \bar{\eta}_{S/N} + (A_i + B_j + C_k + D_l) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 $\bar{\eta}_{S/N}$ 은 각 특성치의 S/N비의 평균치이고, A_i, B_j, C_k, D_l 는 각 인자가 서로 다른 수준에서의 특성치에 대한 영향력이다. i, j, k, l 는 각각 1, 2, 3이다. 식 (4)를 이용하여 각각의 인자들의 S/N비를 대입하여 각 실험의 결과값을 예측할 수 있다. Table 6은 각 실험에 대하여 예측된 결과값을 실험을 통해 측정된 값과 비교하여 나타내었다. 결과에 나타나듯이 점도에 대한 결과값은 1번, 5번, 7번 실험에서 많은 차이를 보이고 있지만 나머지 값에서는 유사하게 예측되고 있음을 보여준다. 예측값에 많은 차이가 발생하는 것은 점도에 영향력이 가장작은 회전수가 결과에 영향을 미쳤기 때문이라 예측 할 수 있다. 반면, NCO 잔량의 예측값은 거의 완벽하게 일치하고 있음을 보여주고 있다.

S/N비를 이용한 예측방법과 함께 예측하는 또 다른 방법으로 반응표면분석기법을 이용할 수 있다.

반응표면모델의 개발에 있어서 얻고자 하는 반응표면과 관련 변수들이 선형적인 관계를 가질 때는 1차 반응표면모델로 가정하고, 반응표면과 변수들이 곡선적인 관계를 가질 때는 2차 반응표면모델을 구하여야 한다. 본 연구에서는 실험 횟수를 감안하여 변수들이 선형적인 관계를 가진다고 가정하고 1차 반응표면 모델을 선택하였다.

각 인자에 대한 결과값을 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Result = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 D \quad (5)$$

여기서 A, B, C, D는 각각 중합로 내부의 물 온도, 중합시간, 임펠러의 회전수, 임펠러의 형상을 의미한다. 계수행렬 $[\beta]$ 는 다음과 같이 구할 수 있다.^[4]

$$[\beta] = ([X'] [X])^{-1} [X'] [Y] \quad (6)$$

여기서 $[X]$ 는 각 실험조건으로 구성되는 행렬이고, $[Y]$ 는 실험에서 얻어진 특성치들의 값으로 구성되는 행렬이다. 계수행렬 $[\beta]$ 는 실험조건과 실험에서 얻어진 특성치를 식 (6)에 대입하면 각 인자들로부터 얻을 수 있다. 그리고 각 계수들을 식 (5)에 의해 다음과 같은 1차 반응표면 모델을 얻었다.

$$\begin{aligned} Viscosity &= 3860.25 - 5.3953A - 686.667B \\ &\quad + 5.5142C - 721.55D \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} NCO &= 15.2845 - 0.0313A - 0.1333B \\ &\quad - 0.0025C + 0.3041D \end{aligned} \quad (8)$$

Table 6 Predicted values by S/N ratio

No.	Viscosity(cps)		NCO(%)	
	Measured	Predicted	Measured	Predicted
1	4860	3077	13.3	13.3
2	3173	2981	12.7	12.6
3	3827	3823	13.1	13.1
4	2680	2074	12.8	12.7
5	4760	3276	12.0	11.9
6	3653	3627	12.3	12.2
7	5800	2687	11.8	11.7
8	3080	2831	13.1	13.0
9	3800	3793	12.1	12.0

Table 7에 1차 반응표면모델을 통해 얻어진 예측된 결과값과 실험을 통해 측정된 결과값을 비교해서 나타내었다. 결과에 나타난 것과 같이 점도의 경우 S/N비를 이용한 예측 값보다 실제 측정된 값에 근사하게 변하고 있음을 보여주고 있다. 또한 NCO잔량을 비교해 보면 S/N비를 이용한 결과보다 오차가 발생하고 있지만 실제 측정값과 거의 유사하게 변화하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 5와 Fig. 6이 실험을 통한 측정값과 S/N비를 이용한 예측값 및 1차 반응표면모델을 이용한 예측값을 비교하여 그래프로 나타내고 있다.

Table 7 Predicted values of first-order model

No.	Viscosity(cps)		NCO(%)	
	Measured	Predicted	Measured	Predicted
1	4860	4363.577	13.3	12.93
2	3173	3794.971	12.7	12.91
3	3827	3391.792	13.1	12.89
4	2680	3470.708	12.8	12.98
5	4760	5232.178	12.0	12.03
6	3653	3009.313	12.3	12.80
7	5800	4907.915	11.8	12.10
8	3080	2685.049	13.1	12.87
9	3800	4281.094	12.1	11.92

5. 결 론

본 논문에서는 소형 중합로를 이용하여 Pre-polymer 제조를 위한 중합 공정 시 각각의 인자가 미치는 영향을 실험계획법을 이용하여 평가하였다. 그리고 각 인자들의 변화에 따른 결과를 예측하기 위한 예측 모델을 개발하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 점도는 인자 B(중합시간)에 가장 많은 영향을 받았고, 반응 시간이 길어질수록 점도가 점점 증가하는 양상을 보였다.

(2) 잔류 NCO량은 중합로 온도(A), 회전수(B), 임펠러 형상(C)에 많은 영향을 받았고, 잔류 NCO 측정에 있어서 반응시간은 잔류 NCO량에 영향을 미치지 못 하였다.

(3) 점도 예측모델에서는 1차 반응표면모델을 이용하였을 때 S/N비를 이용한 것보다 오차가 작았으며 NCO잔량의 경우는 S/N비를 이용하였을 때 결과값이 매우 일치함을 보여주었다.

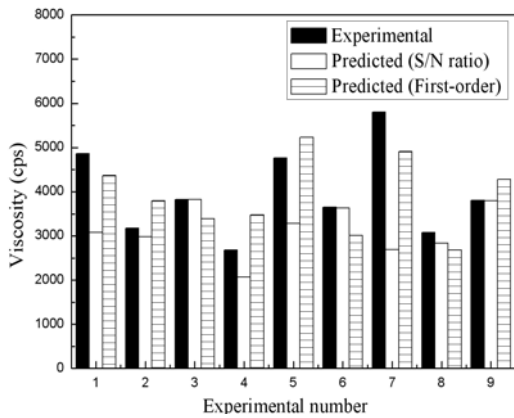


Fig. 5 Comparison between experimental and predicted viscosity

후 기

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역 혁신인력양성사업(과제명:Pre-polymer 중합설비 설계 및 시스템 최적화기술 개발, 과제번호: 20070130134117)으로 수행된 연구 결과임.

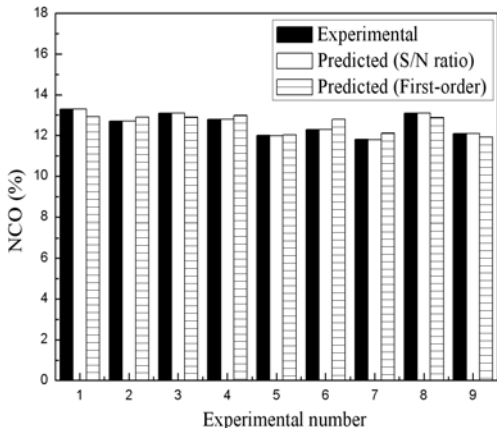


Fig. 6 Comparison between experimental and predicted NCO

참고문헌

1. 심완섭, “폴리우레탄의 합성과 polyol 분자량에 따른 물성에 대한 영향,” 부경대원
2. T. R. Lin, "The use of Reliability in the Taguchi Method for the Optimization of the Polishing Ceramic Gauge Block", International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 22, No. 3-4, pp. 237-242, 2003.
3. 박성현, “응용실험계획법” 영지사, 1990.
4. L. Z. Chi, "Development of Prediction Model and Process Parameter Optimization for Surface Grinding using Design of Experiments", Graduated School of Pukyong National University, 2005.