

**Rigid Polyurethane Foam의 제조에 있어서
Polyol과 발포제에 따른 영향**

손영주, 권순관, 고성호, 김연희, 김상범, 이영범*, 최건형*, 김우년**
경기대학교 화학공학과
한국가스공사 연구개발원*
고려대학교 화학공학과**

**Effect of the polyol and blowing agent
upon manufacture of rigid polyurethane foam**

Y. J. Son, K. S. Kwon, S. H. Koh, Y. H. Kim, S. B. Kim, Y. B. Lee*,
K. H. Choe*, W. N. Kim**
Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
Korea Gas Corporation, R & D Center*
Department of Chemical Engineering, Korea University**

1. 서론

1849년 독일의 Wurtzdhk Hoffman이 최초로 하기드록실기 화합물과 이소시아네이트와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도가 개발되었다[1].

오늘날 폴리우레탄은 뛰어난 물성으로 인하여 의류, 신발, 쇼파, 침대, 자동차시트 등과 같은 연질 쿠션재(flexible polyurethane foam)와, 냉장고, 냉동 콘테이너, 이중단열 보온관, LNG저장 탱크용 단열재 등과 같은 경질 단열재 (rigid polyurethane foam)용으로 응용되고 있으며, 그 외에 바닥재, 육상트랙, packing재, sealant 등과 같은 elastomer(non-foam)와 접착제, 코팅제 등으로 사용되고 있다. 그 중에서도 경질 폴리우레탄 폼은 cellular plastic의 일종으로서 다른 합성수지에 비해 뛰어난 단열성과 가공성을 가진다. 또한 열전도도가 극히 적어 제품 성형시 단열재의 두께를 줄일 수 있어, 제품 가격 및 중량을 감소시킬 수 있다[2]. 일반적으로 폴리우레탄은 구조 중에 우레탄 결합(-NHCOO-)을 함유한 고분자의 총칭으로서 주사슬 중에 점유하는 우레탄 결합기의 비율은 매우 작은 양이고 나머지는 hard segment와 soft segment로 구성되어 있으며, 이들 segment들의 특성에 따라 그 물성이 좌우된다[3].

폴리우레탄은 soft segment를 구성하는 polyether 또는 polyester계 폴리올과

hard segment를 구성하는 디이소시아네이트계 화합물 사이의 반응에 의해 생성되며 촉매, 계면활성제 및 발포제 등은 폴리우레탄의 응용목적과 물성향상을 위하여 첨가한다[4]. 단열재로 사용되는 경질 폴리우레탄 폼은 단열성과 동시에 기계적 강도도 요구되므로, 여기에 사용되는 폴리올은 가교도 높이기 위한 다관능 개시제에, 소량의 propylene oxide(PO), ethylene oxide(EO)를 부가하며, 분자량은 200~800(OH-Value = 300~600)을 가진다. 개시제로서 3관능의 경우 glycerine, trimethylol propane, diethanol amine, 4관능으로서 pentaerythritol, ethylene diamine, toluene diamine, 4,4'-diaminodiphenyl methane, 6관능으로서 sorbitol, 그리고 8관능으로서는 sucrose 등이 사용된다. Sucrose의 경우 단독으로는 개시제로 사용할 수가 없고, 물, glycerine 및 amine 등의 액체 원료와 혼합하여 PO를 부가시킨다[1]. 이러한 폴리올의 개시제, 관능기수, 분자량 그리고 OH-value가 폼의 최종 물성에 미치는 영향은 매우 크다[5].

발포제의 종류에는 크게 저비점을 갖는 물리적 발포제와 화학 반응에 의해 생성되는 가스를 이용한 화학적 발포제가 있다[6]. 실제로 주로 사용되는 화학적 발포제는 물이며, 물리적 발포제로는 CFC-11이 가장 많이 사용되고 있다. CFC-11은 적절한 저비점과 증기압을 가지고 있고, 독성이 없으며 불연성과 안정성이 좋고, 낮은 열전도율 등의 특징을 가지고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 오존층파괴로 인하여 CFC-11은 전세계적으로 강력한 규제물질이 되었다[7~10]. 따라서 대체 발포제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[11~12]. 한국가스공사에서는 이미 HCFC-141b 발포제를 이용한 LNG 저장 탱크용 폴리우레탄 폼 단열재 개발을 완료하여 실제 생산하고 있다. 그러나 2005년부터 선진국에서는 HCFC-141b의 사용이 금지되므로 대체 발포제를 이용한 단열재의 개발이 시급히 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 HCFC-141b 대체 발포제 연구의 일환으로, 폴리올의 구조가 폼의 최종 물성에 미치는 영향을 평가하기 위해 폴리올의 종류를 달리하면서 반응속도(gel time)를 측정하였고, 폼을 제조한 후 Universal Testing Machine (UTM), Scanning Electron Microscope (SEM)등을 사용하여 기계적 물성과 cell 구조를 고찰하였다. 또한 발포제로서 CFC-11, HCFC-141b, 그리고 HFC-365mfc를 사용하여 폼을 제조하고, 밀도와 기계적 강도 등을 고찰하여 HFC-365mfc의 대체 가능성을 알아보고자 한다.

2. 이론

2.1 반응 메카니즘

폴리우레탄의 형성은 다음과 같은 일련의 반응을 수반한다. 그림 1(a)에 나타

넨 폴리올과 이소시아네이트의 반응을 통하여 형성되는 폴리우레탄은 폼을 유연하게 하고, 그림 1(c)에 나타낸 물과 이소시아네이트의 반응을 통하여 화학적 발포제인 CO₂가 발생하며, 이때 형성되는 폴리우레아는 폼의 강도를 부여하는 특징을 가진다. 또한 그림 1(b)와 (d)에서와 같은 가교 반응역시 폼의 강도를 부여하는 역할을 한다.

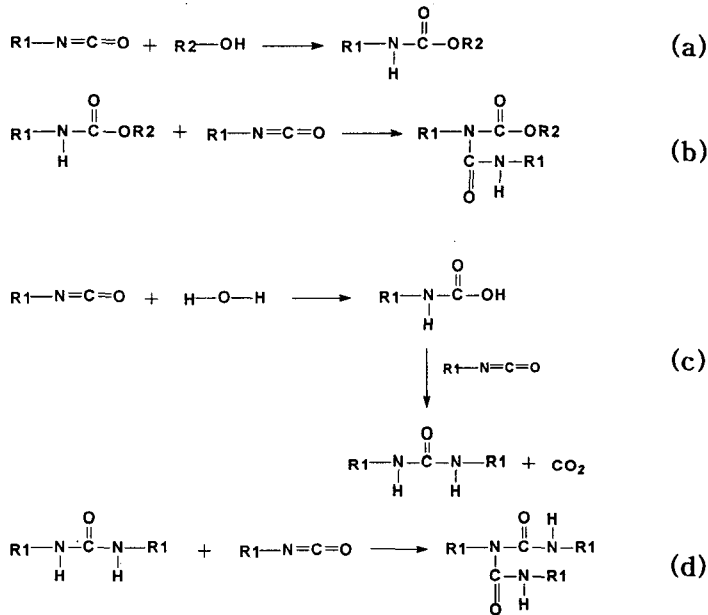


Fig. 1. Reaction of Polyurethane

2.2 Polyol

폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 폴리올에는 polyether polyol과 polyester polyol이 있다.

Polyether polyol은 다시 polypropylene(PPG)과 PPG변성체, polytetramethylene glycol(PTMG)로 나눌 수 있고, polyester polyol은 중축합계 polyester polyol (adipate계), 개환중합계 polyester polyol(lactone계)로 분류되며, 기타 폴리올은 polycarbonate polyol, polybutadiene polyol, acryl polyol, 난연 폴리올등으로 나누어진다. 현재 폴리우레탄 공업에서는 산과 알코올과의 축합반응에 의해 얻어지는 polyester polyol에 비하여 polyether polyol이 90%이상 사용되고 있으며, 이것은 둘 이상의 활성수소를 갖는 화합물(예: 물, ethylene glycol, propylene glycol,

glycerine, trimethyl propane, ethylene diamine, pentaerythritol, sorbitol, sucrose 등을 개시제로 하여 유기산화물 (예 : ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide 등)을 부가중합하여 얻는다.

2.3 CFC-free 대체 발포제의 선정과 기본적 물성

국내 경질 폴리우레탄 분야에 적용중인 발포제는 크게 CFC-11과 CFC-11의 대체 물질인 HCFC-141b가 널리 사용되고 있다. CFC-11은 비점이 상온이므로 취급이 용이하고, 기화된 CFC-11의 가스성분의 열전도율이 낮아 경질폴리우레탄 제조에 널리 사용되고 있다. 그러나 CFC-11은 오존층파괴지수(Ozon Depletion Potential-ODP)와 지구온난화지수(Global Warming Potential-GWP)가 높으며, 대기중에 방출된 CFC-11은 지구 대기권에서 완전히 분해되는데 60년 이상이 걸리므로 성층권에서의 오존층 파괴를 가속화시키고, 대기권에 자외선 투과율을 증가시켜, 지구 생태계 파괴를 불러오는 물질로 인식되었다. 지구 환경보전 차원에서 선진 각국에서는 CFC-11을 규제 물질로 규정하고 1995년 1월 1일부터 생산 및 사용을 규제하고 있다. CFC-11의 대체 물질로 개발된 HCFC-141b 역시 ODP와 GWP를 갖고 있어 2005년부터 선진국에서는 사용이 금지되므로 대체 발포제를 이용한 단일재의 개발이 시급히 요구되고 있다.

대체 발포제의 선정시 고려해야 할 사항은 다음과 같다. 첫째, 독성이 없어 인체에 무해한 물질이어야 하며, 환경적으로는 zero-ODP와 low-GWP를 가지는 물질을 선정한다. 둘째, 적절한 저비점, 불연성과 낮은 증기압을 가지는 동시에 독성이 없고, 안정성이 좋으며, 낮은 열전도도를 나타내는 물질을 선정한다. 셋째, 폴리우레탄의 주원료인 폴리올과의 상용성 그리고 다른 첨가제와의 혼합성이 우수한 것이 좋다. 마지막으로, 대체 발포제로 선정된 발포제의 가격이 합리적이어야 한다.

이러한 내용을 고려하여 선정한 대체 발포제인 HFC-365mfc와 기타 다른 발포제의 물성을 표 1에 나타내었다. Cyclo-pentane의 경우에는 zero-ODP와 low-GWP를 가져 우수한 환경친화도를 보이지만, 이 물질은 밀폐된 공간에서 스파크 발생과 같은 원인으로 인해 폭발될 수 있기 때문에 기존의 설비로 적용이 불가능하여 방폭설비를 포함한 환기설비를 갖추어야 하기 때문에 초기 설비 투자비용이 높은 단점을 가지고 있다. 또한 단일성능이 나쁘고, PPG와의 상용성이 떨어진다. HFC-245fa의 경우에는 zero-ODP, 불연성, 낮은 열전도도를 가짐에도 불구하고, 낮은 비점과 가격이 비싼 단점을 가진다. 본 연구에 사용한 HFC-365mfc는 적절한 비점, 우수한 열전도도, 그리고 zero-ODP 등의 장점을 가지고 있지만, 연소성 물질이다. 그러나 HFC-245fa와 blending으로 연소성 문제를 해결 할 수

있다[12].

Table 1. Comparison of Blowing Agent Properties[13].

	CFC-11	HCFC-141b	HFC-245fa	HFC-365mfc	C-Pentane
B.p.(°C)	24.0	32.0	15.3	40.2	49.5
λ (mW/mk)	8.6	10.8	12.2	10.6	≈12.0
Inflammability	none	none	none	3.5~9	1.4~8.0
Ozon Depletion Potential(ODP)	1	0.11	0	0	0
Global Warming Potential (GWP)	1	0.12	0.165	0.185	<0.01

3. 실험

3.1 시약

본 연구에 사용된 시료의 물성은 표 2에 나타내었다.

3.2 합성

폴리올과 첨가제가 섞인 B액을 이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 2L size의 컵에 premixing한 B액을 투입한 후 이소시아네이트를 미리 계산된 양만큼 투여한다. Impeller speed를 3000rpm으로 하여 30초동안 교반 후 gel time을 측정하였다. 여기서 gel time은 나무젓가락 등으로 반응 중인 foam을 찔렀을 때 실 같은 것이 딸려 나오는 시점으로 하였다. Foam을 24시간 상온에서 ageing 시킨 후 cutting하여 물성을 평가하였다. 각 시료의 배합비는 다음과 같다. Polyol 100part 기준으로 증류수를 0.5part per hundred of polyol in weight (pph), 계면활성제를 1.5pph, 촉매를 0.5pph, 그리고 발포제를 0.026mol 투입하였으며, NCO Index는 110으로 하여 혼합 발포하였다.

3.3 분석

합성한 폴리우레탄 폼은 Instron사의 Universal Testing Machine (UTM)Seri-esVI 모델을 이용하여 압축 실험을 하였다. 시편의 크기는 50mm(L) × 50mm(W)

× 50mm(T), crosshead movement는 5mm/min으로 하였다. 또한 cell 구조를 관찰하기 위하여 Jeol사의 모델 JSM-5200인 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope ; SEM)을 사용하였다.

Table 2. Reference Data of Raw Materials

Raw material	Sample coad	Functionality	Viscosity (25°C, cPs)	OH-Value (KOHmg/g)	Maker
Glycerine base polyether polyol	PUF 3-400*	3	278	400	KPC
Pentaerythritol base polyether polyol	PUF 4-400	4	1,750	400	KPC
Sorbitol base polyether polyol	PUF 6-480	6	33,000	480	KPC
Sucrose base polyether polyol	PUF 8-420	8	35,000	420	KPC
Silicone copolymer					Goldschmidt, Hopewell, VA
Dimethylcyclohexylamine					Air Products
Polymeric diphenylmethane diisocyanate		NCO% = 31%			BASF
Blowig agent		CFC-11/HCFC-141b			
		HFC-365mfc			Solvay

* PUF 3-400에서 3은 functionality를 의미하며, 400은 OH-Value를 의미한다.

4. 결과 및 고찰

그림 2에서 볼 수 있듯이 발포제 종류에 따른 반응속도(gel time)의 영향은 거의 없는 것으로 보인다. 따라서 발포제의 종류가 폼의 반응성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그러나 폴리올의 functionality와 OH-Value가 커짐에 따라 반응속도는 빨라지는 경향을 보이고 있다. 폴리올의 functionality와 OH-Value가 커짐에 따라 폴리올과 이소시아네이트가 반응시 발생하는 반응열 또한 커지게 되고 이것으로 인해 반응속도인 gel time도 빨라지는 것을 알 수 있다[14]. 그림 3과 4에서는 발포제와 폴리올이 밀도와 압축강도에 미치는 영향에 대하여 나타내었다. 그 결과 폴리올의 functionality와 OH-Value가 커질수록 밀도와 압축강도는 커지는 경향을 나타내고 있다. 이것은 functionality와 OH-Value의 증가가 폼의 가교도의 증가를 가져오기 때문이다[15]. 한편, 대체 발포제로 선정된 HFC-365mfc의 밀도 및 압축강도는 CFC-11과 HCFC-141b와 유사한 수치를 나타내었다. 이것은 기존의 발포체인 CFC-11과 HCFC-141b에서 HFC-365mfc로의 대체 가능성을 나타낸 것으로, CFC-11과 HCFC-141b를 사용한 LNG 저장 탱크용 단열재 system에 HFC-365mfc를 적용가능함을 의미한다. 그림 5에서는 PUF 4-400을 이용한 폼의 cell 구조에 각각의 발포제가 미치는 영향을 나타내었다. 그 결과 CFC-11이나 HFC-365mfc 발포제를 사용한 경우의

cell은 비교적 균일한 분포를 보이고 있으나, HCFC-141b는 불균일한 cell 분포를 보이고 있다. 이것은 HCFC-141b에 비해서 CFC-11과 HFC-365mfc가 폴리올과의 상용성이 우수하기 때문인 것으로 판단된다[16].

그림 6에서는 HFC-365mfc에서 폴리올의 functionality와 OH-Value가 cell의 구조에 미치는 영향을 평가한 결과를 나타내었다. 그림 6(a)에서 (c)로 갈수록 cell의 사이즈가 점점 작아진다. 이것은 폴리올의 functionality와 OH-Value가 커짐에 따라 발열량이 많아져, 중합초기에 기포의 생성을 빠르게 하여 미세한 기포를 생성한 후, 가교반응으로 인한 급격한 점도 상승등의 이유로 cell이 더 이상 성장하지 못하고, 기포가 빠르게 안정화되기 때문이다.

5. 결론

본 연구에서는 폴리올의 구조가 폼의 반응속도(gel time), 기계적 물성, 그리고 cell 구조에 미치는 영향을 평가하였으며, 동시에 각 발포제(CFC-11, HCFC-141b, HFC-365mfc)가 폼의 반응속도, 기계적 물성, 그리고 cell 구조에 미치는 영향을 평가하여, HFC-365mfc의 대체 가능성을 고찰하였다.

폴리올의 functionality와 OH-Value가 커짐에 따라 반응속도는 빨라졌으며, 밀도와 압축강도도 커지는 경향을 보였다. Cell의 구조는 폴리올의 functionality와 OH-Value가 커질수록 미세하게 형성되었다.

한편, 발포제의 종류가 바뀔 때 따라 반응속도, 밀도, 압축강도는 거의 영향을 받지 않았으나, cell 구조의 경우에는 HCFC-141b를 이용하여 제조한 폼이 CFC-11과 HFC-365mfc에 비해 불균일한 cell을 형성하였다.

대체 발포제로서 HFC-365mfc를 이용하여 제조한 폼의 반응속도, 밀도, 압축강도, 그리고 cell 구조 등 모든 평가에서 기존의 발포제와 유사하거나, 우수한 물성을 나타내 대체 발포제로서의 가능성을 시사하였다.

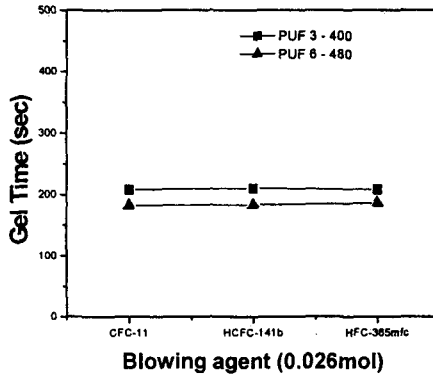


Fig. 2. Gel time of polyurethane foams with different blowing agent and polyol

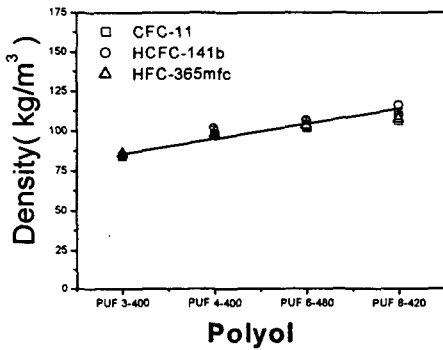


Fig. 3. Density of polyurethane foams with different blowing agent and polyol

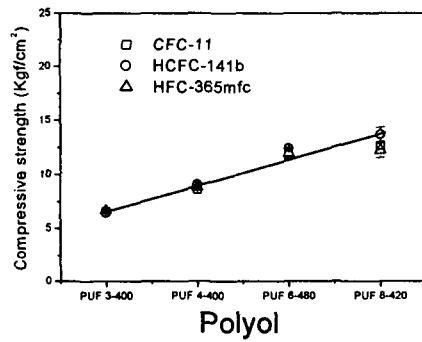


Fig. 4. Compressive strength of polyurethane foams with different blowing agent and polyol agent

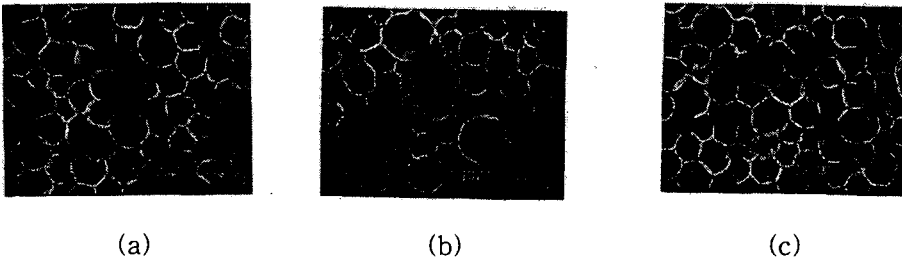


Fig. 5. Scanning Electron Microscopes(SEM) of polyurethane foams blown by (a) CFC-11 (density=84.29kg/m³), (b) HCFC-141b (density=84.51kg/m³), (c) HFC-365mfc (density=85.75kg/m³)

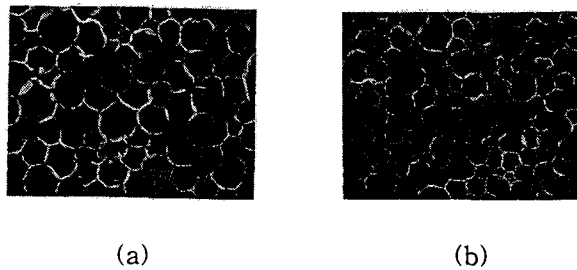


Fig. 6. Scanning Electron Microscopes(SEM) of polyurethane foams with different polyol ; (a) PUF 4-400 (density=98.87kg/m³), (b) PUF 6-480 (density=101.33kg/m³)

참고문헌

1. 최성환, 고분자과학과 기술: 10권, 5호, 621 (1998)
2. 김왕: "Rigid Polyurethane Foam의 밀도와 물성에 관한 연구", 연세대학교 석사학위논문 (1997)
3. 이승훈: "내가수분해성 Polyester Polyol을 이용한 Polyurethane 발포탄성체의 제조와 그 특성", 단국대학교 석사학위논문 (1999)
4. George Wood: "The ICI Polyurethanes book", Second edition, John Wiley & Sons (1990)

5. 이상목: "6th Lectures on Petrochemicals Polyurethane/Science and Technology" 대한화학회 여천회지 (1998)
6. 김조용: "발포용 CFC 대체물질 사용 실태조사 평가와 용도개발", 한국정밀화학공업진흥회 (1998)
7. 금호미쓰이화학(주) 응용연구소, Polyurethane 경질폼의 단열성 향상 방법에 대한 고찰, 폴리우레탄세계, 84호 (2000)
8. Z. Wirpsza: International Polymer Science and Technology, **22**, 92 (1995)
9. D. Kimmer: International Polymer Science and Technology, **20**, 58 (1993)
10. J. Wu, A. albouy, D. Mouton: Journal of Cellular Plastics, **35**, 421 (1999)
11. F. C. Rossitto, N. Adam: Journal of Cellular Plastics, **34**, 467 (1998)
12. L. Zipfel, K. Borner, W. Krucke and P. Barthelemy: Journal of Cellular Plastics, **35**, 328 (1999)
13. Application Technoloty Center, "Polyurethane Seminar", BASF, (1995)
14. Mark E. Wilson, Ming Hu, Mark J. Kurth, You-Lo Hsieh, and John M. Krochta: Journal of Applied Polymer Science, **58**, 1759 (1998)
15. 강성중: High functionality를 가진 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI) 와 polyester polyol로부터 합성한 폴리우레탄의 물성에 관한 연구, 고려대학교 석사학위논문 (1999)
16. J. A. Thoen, H. J. M. Grunbauer and C. F. Smits: Polym. Mater. Sci. Eng., 67 (1992)