

에너지 절약소재로서의 폴리우레탄 단열재



김 우 원

고려대학교 화공생명공학과 교수
kimwn@korea.ac.kr

미국 UC Berkeley 연구원
고려대학교 화공생명공학과 교수
관심분야: 엔지니어링고분자 복합재료, 단열재

산업용 소재로서의 폴리우레탄

폴리우레탄(polyurethane: PU)은 1937년 독일의 Otto Bayer에 의해 상업적인 용도로 개발되어 대량 생산된 이후 섬유, 접착제, 도료, 단열재, 의료용, 건축용 재료 등 광범위하게 시장을 구축하고 꾸준히 성장하는 추세이다. 폴리우레탄은 폴리올을 주성분으로 하는 연결 세그먼트(segment)와 디이소시아네이트(diisocyanate)로부터 반응되어 생성되는 경질 세그먼트로 이루어진 고분자이다. 세그먼트형태의 폴리우레탄 고분자는 제조원료의 종류와 합성방법에 따라 그 물성을 다양하게 변화시켜 여러 용도로 사용할 수 있다. 특히, 이소시아네이트와 하이드록시기가 결합되어 있는 것을 우레탄 결합이라고 하고, 이 결합이 여러 개 붙어있는 것을 폴리우레탄이라고 한다. 이 후, 다양한 조건하에서 선택적으로 우레탄 결합을 만들면서 뛰어난 탄성을 지닌 폴리우레탄, 고무처럼 말랑말랑한 폴리우레탄, 나무처럼 단단한 폴리우레탄 등 다양한 성질을 가진 폴리우레탄이 만들어졌으며, 원하는 대로 그 성질을 조절할 수 있게 되었다 [1,2].

폴리우레탄이 생산된 이후, 1940년대부터는 폼(foam)

형태의 에너지 절약 소재로 널리 쓰이는 단열재로서 각광받기 시작했으며, 1950년 대 중반부터는 연질 폼이 등장하면서 소파나 자동차 좌석 등에서 쓰이는 등 그 활용범위가 더욱 넓어졌다. 현재 우리사회에서 폴리우레탄은 탄성체, 플라스틱, 폼(foam) 형태의 재료, 합성 피혁 등 거의 대부분의 고분자 재료 분야에 쓰이고 있으며, 특히 건축물의 단열재, 전기제품의 절연재로 널리 쓰이고 있다 [3].

발포체로서의 폴리우레탄

발포체로서의 폴리우레탄은 폼(foam) 형태를 이루어져 있으며, 특히 에너지 절약을 위한 단열재로서 사용이 급증하고 있다. 폴리우레탄 폼은 고체인 고분자와 발포가스로 이루어져 있다. 발포 가스는 폴리우레탄 합성반응 시 반응 온도 상승에 따라 기화하여 폼 내부의 셀(cell)에 위치함으로써 열을 차단하는 역할의 일부를 담당하게 된다. (그림 1)에 폼 형태의 폴리우레탄 발포체와 폼 내부의 셀에 대한 전자현미경 사진을 나타내었다. 폴리우레탄의 단열성능을 결정짓는 요소로 크게 세 가지로 나누어 생각할 수 있는데, 하나는 폴리우

레탄 고체고분자 그 자체가 가지고 있는 단열성능이고, 다른 하나는 발포가스가 나타내는 단열성능이며, 나머지 하나는 단열재 내부의 셀 구조에 따른 복사에 의한 단열성능으로 나누어 생각해 볼 수 있다. 따라서, 폴리우레탄 고체 고분자가 정해지고 또 발포가스가 정해지면 나머지는 셀 구조에 따른 단열성능에 따라서 폴리우레탄 발포체의 단열성능이 정해지므로 발포체 내부 셀의 구조가 작고 균일한 경우가 단열효과가 가장 좋은 것으로 나타나 있다.

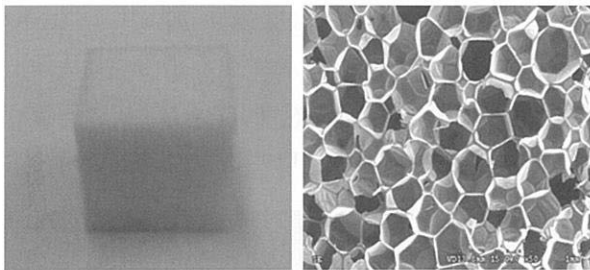


그림1. 폼 형태의 폴리우레탄 발포체(왼쪽), 발포체 내부의 셀 구조 전자현미경 사진(오른쪽)

단열재로서의 폴리우레탄

폴리우레탄은 단열재로 사용되기 위해서는 합성반응시 발포제를 사용하여 폼 형태로 제조해야 하는데, 물리적 발포제로서 염화불화탄소(chlorofluorocarbon: CFC) 화합물 또는 수소화염화불화탄소(hydrochlorofluorocarbon: HCFC) 화합물 등이 주로 사용되었는데, 이들 물질은 오존층 파괴물질로 알려져 Montreal 협정에 따라 단계적으로 사용 및 더 이상 생산이 불가하여 대체재로서 최근에는 친환경 발포제로 알려진 펜탄(pentane)계 탄화수소 화합물 및 불화탄화수소 화합물(hydrofluorocarbon: HFC)가 있으며, 화학적 발포제로 물(H₂O)을 주로 사용하고 있다. 그러나 친환경 발포제를 사용하여 폴리우레탄 단열재를 생산할 경우 오존층 파괴는 줄일 수 있으나 친환경 발포제의 경우 발포제 자체가 가지고 있는 높은 열전도도로 인하여 단열성능이 저하

되어 단열재 제조 후 단열성능 개선을 위한 연구가 필요하다[4].

폴리우레탄 단열재 제조 시 사용되는 물리적 발포제는 낮은 비점을 가지고 있으며, 폴리올과 이소시아네이트가 반응하여 폴리우레탄을 형성할 때 발생하는 반응열을 이용하여 기공이 형성되고 셀이 성장을 하게 된다. 화학적 발포제로 사용되는 물은 폴리우레탄 반응 시 이소시아네이트와 화학적 발열반응으로 CO₂의 생성을 통해 단열재의 발포가 이루어진다. 최근에는 친환경 발포제로서 H₂O 및 사이클로펜탄을 주로 사용하는데, 단열재의 셀 크기는 H₂O를 사용한 경우가 더 크게 나타나는데, 이는 이소시아네이트와 H₂O이 반응을 하여 CO₂를 생성하기 때문에 반응속도가 느려 반응이 점진적으로 일어나므로 물리적 발포제로 사용되는 사이클로펜탄에 비하여 단열재의 셀 크기가 더 크게 나타나므로 단열성능이 향상되는 작은 셀 크기를 얻기 위해서는 H₂O 및 사이클로펜탄을 적절히 혼합하여 사용할 필요가 있다고 본다.

단열재는 용도에 따라서 가공 방법이 다르기 때문에 어느 정도 발포제가 정해지는데, 냉장고용 폴리우레탄 단열재의 경우는 주로 사이클로펜탄을 사용하고 액화천연가스(LNG) 저장탱크용 폴리우레탄 단열재는 주로 H₂O를 발포제로 사용한다. 최근에는 천연가스의 사용이 급증하여 국내에서 사용하는 대량의 천연가스를 중동지방에서 수입 시 LNG 운반선박을 이용하는데, LNG 운반선박의 LNG 저장 탱크 내부온도가 영하 160도 부근이므로 단열성능이 우수한 단열재 사용이 필수 부분이 되어 국내에서도 LNG 운반선 국산화와 관련한 폴리우레탄 단열재 연구가 활발히 진행되고 있다. (그림 2)에는 폴리우레탄 단열재의 셀 크기와 단열성능을 나타내는 열전도도와의 관계를 나타낸 것으로, 그림에서 보듯이 단열재의 셀 크기가 작을수록 열전도도가 작은 값을 가져 단열성능이 향상됨을 알 수 있으므로 단열재의 성능향상을 위하여 셀

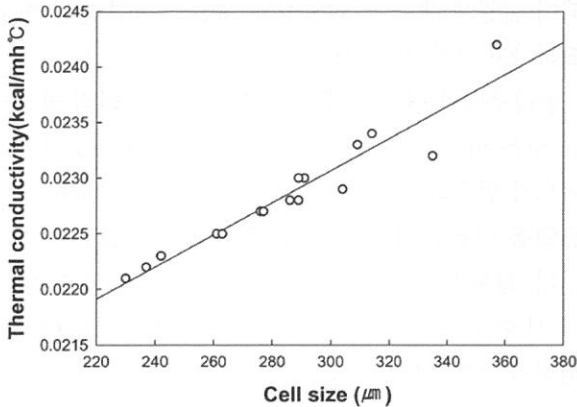
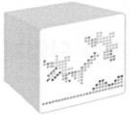


그림2. 폴리우레탄 단열재의 셀 크기와 열전도도와의 상관관계 (참고 문헌 5)

크기를 작게 하고자하는 노력이 최근 활발히 진행되고 있다 [5].

폴리우레탄 단열재의 난연성

단열성을 유지하고 환경 친화적이며 난연성(flame retardant)을 부여하고자 하는 폴리우레탄 단열재에 대하여 많은 연구자들이 관심을 가지고 연구를 하고 있다. 폴리우레탄 단열재는 건축용으로도 사용되므로 난연성 부여는 매우 중요하다. 난연성 실험은 가열로에서 일정한 온도의 고온 공기에 노출하여 단열재가 착화되는 온도를 측정하는 ASTM D 1929 방법, 일정한 크기의 heat flux에 노출하여 착화시간을 측정하는 ASTM E1354 또는 ISO 5660-1 방법과 일정한 크기의 불꽃에서 일정 시간동안 단열재를 노출하여 착화시간과 착화 길이를 측정하는 ASTM D 1692 방법 등이 있다.

단열재의 난연성을 부여하기 위하여 첨가되는 난연제로는 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류되는데, 유기계는 주로 할로젠(halogen)계와 인(phosphate)계로 구분되고, 무기계는 수산화알루미늄, 안티몬 계, 수산화 마그네슘 등이 있다. 할로젠계 난연제는 연소

에 의해 원자 및 분자인 가스상태로 난연작용을 하며, 인계 난연제는 연소에 의해 우레탄 결합을 끊고 탈수소/탈수반응을 거쳐 탄화층을 형성시킨다. 특히 건축용 단열재의 경우 난연성능이 우수한 폴리이소시아누레이트 형태의 폴리우레탄 단열재를 합성하며, 인계 난연제로서 tri(chloro 2-propyl phosphate)를 사용하여 난연성능을 향상시키는 노력을 많이 하고 있다.

전자파 차폐재로서의 폴리우레탄

폼 형태의 폴리우레탄은 주로 단열재로 많이 사용되어져 왔으나, 최근에는 단열재로서의 기능과 동시에 전자파를 차폐하는 재료로서의 기능을 동시에 부여하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 전자파를 차폐시키기 위하여 폴리우레탄에 전기가 통하는 물질로

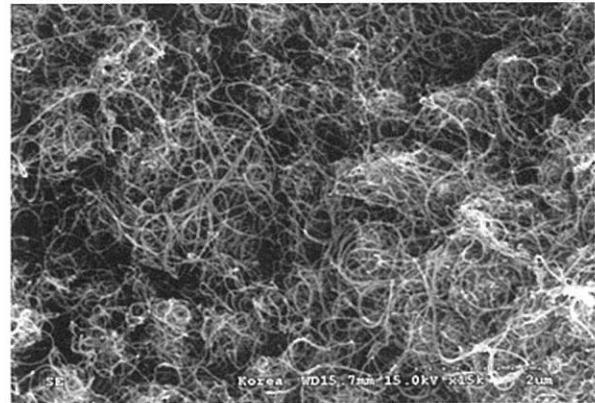


그림3. 탄소나노튜브의 전자현미경 사진

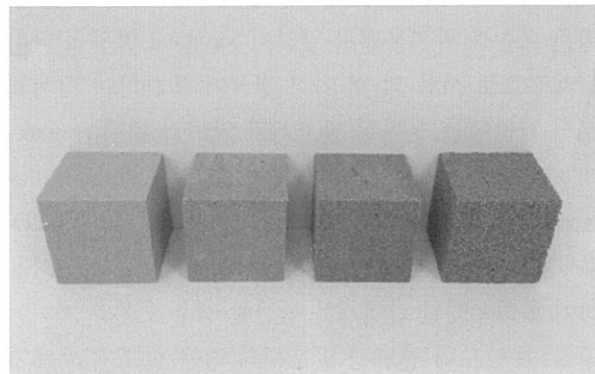


그림4. 탄소나노튜브가 첨가된 폼 형태의 폴리우레탄 단열재

탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소섬유(carbon fiber) 또는 흑연(graphite)를 폴리우레탄 폼에 첨가하여 복합 재료를 만들므로서 전기가 통하는 폴리우레탄 단열재를 합성하여 단열재 기능과 동시에 전자파를 차폐재로서의 기능을 동시에 부여할 수가 있다 [6]. 아래(그림 3)에는 전기가 통하는 첨가재로 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 나타내었으며, (그림 4)에는 탄소나노튜브를 첨가한 폼 형태의 폴리우레탄-탄소나노튜브 복합재료를 나타내었다. 폴리우레탄 폼에 전도성 필러(filler)로 사용한 탄소나노튜브를 5 phr(parts per hundred resin, by weight) 첨가 시 전자파차폐성능지수(electromagnetic interference shielding effectiveness: EMI SE)는 약 25dB 로서 이는 발생하는 전자파의 약 95%를 차단 또는 흡수할 수 있는 수치이다. 이상과 같이 폼 형태의 폴리우레탄의 용도가 다양해짐에 따라 향후 이들 재료의 사용이

확대되고 또한 높은 전자파차폐성능이 요구될 경우 지속적인 연구가 필요한 부분이라고 생각되며, 용도 또한 지속적으로 다양하게 확대되리라는 생각이 든다. 9

[참고문헌]

1. X. Cao, L. J. Lee and C. W. Macosko, *Polymer*, **46**, 775 (2005).
2. M. S. Park and B. K. Kim, *Nanotechnology*, **17**, 2012 (2005).
3. M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810 (1974).
4. M. S. Han, K. P. Park, M. J. Kang and W. N. Kim, *Polyurethane*, **3**, 21 (2010).
5. M. S. Han, S. J. Choi, J. M. Kim and W. N. Kim, *Macromol. Res.*, **17**, 44 (2009).
6. K. M. You, S. S. Park, C. S. Lee, J. M. Kim and W. N. Kim, *J. Mater. Sci.*, **46**, 6850 (2011).