



발포제 종류에 따른 페놀 폼의 물성 연구

장서윤 · †김상범

경기대학교 화학공학과

(2015년 3월 8일 접수, 2016년 4월 2일 수정, 2016년 4월 9일 채택)

Effect of Blowing Agents on Properties of Phenolic Foam

SaeYoon Jang · †Sangbum Kim

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received March 8, 2015; Revised April 2, 2016; Accepted April 9, 2016)

요약

본 연구에서는 LNG나 LPG등과 같은 초저온용 단열재로 사용되는 폴리우레탄 폼을 대체하기 위한 연구의 일환으로 레졸형 페놀수지를 사용하여 페놀 폼을 합성하였다. 페놀 수지 발포 폼을 합성하기 위해 HCFC-141b, HFC-365mfc와 HFC-227fa의 혼합물, n-pentane, cyclopentane, n-hexane 및 cyclohexane을 발포제로 사용하여 발포제에 따른 페놀수지 폼의 물성변화를 고찰하였다. 발포제로 cyclohexane을 사용하였을때 가장 우수한 단열성능과 압축강도를 나타내었으며 동일한 발포제를 사용하여 합성한 폴리우레탄 폼과의 내열성을 비교한 결과 폴리우레탄 폼에 비해 매우 우수한 내열성을 나타내었다.

Abstract - In this study, we synthesized a phenol foam using a resol-type phenol resin as a research for replacing the polyurethane foam used as an insulator for cryogenic temperature, such as LNG or LPG. Foaming agents for synthesizing a phenolic foam was used HCFC-141b or n-pentane, cyclopentane, n-hexane, cyclohexane and a mixture of HFC-365mfc and HFC-227ea respectively. Cyclohexane as a blowing agent exhibited the most superior insulating performance and compressive strength. The heat resistance of polyurethane foam and phenolic foam blown by the cyclohexane, was higher than polyurethane foam.

Key words : phenol foam, blowing agent, cyclohexane, thermal conductivity

1. 서론

폴리우레탄 단열재는 우수한 기계적강도와 뛰어난 단열성능으로 인해 LNG나 LPG, 에틸렌과 같이 초저온에서 이송하거나 저장해야 하는 물질의 단열재로 이용되고 있다. 그러나 폴리우레탄 폼은 가연성재료로써 난연성능과 내열성이 취약한 문제를 가지고 있다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위해 크게 3가지 방향으로 연구가 진행되고 있다.

첫번째는 난연제에 의한 난연성능의 향상이다. 이전에 사용되었던 할로젠계 난연제의 사용이 규제되고

있으므로 이를 대체할 인계난연제의 개발이나 난연 폴리올 개발 연구등이 진행되고 있다[1-4].

두번째는 구조에 의한 난연화이다. 폴리우레탄 합성시 과량의 이소시아네이트 첨가를 통해 이소시아나이드 구조를 합성함으로써 난연성능을 올리는 방법이다. 폴리이소시아나이드(PIR)폼은 단열성능이 폴리우레탄 폼에 비해 우수하며 준 불연급의 난연성능을 나타내는 것으로 알려져 있으나 구조가 매우 단단하여 내충격성이 약한 취약점을 갖고 있다[5-11].

세번째는 새로운 단열재의 개발을 통한 폴리우레탄 폼의 대체이다. 에어로젤은 가볍고 뛰어난 단열성능으로 대체 단열재로 많은 연구가 진행되고 있으나 가격적인 측면에서 아직은 적용에 어려움을 겪고 있다. 페놀 폼은 미반응 포름알데히드의 방출과 산경화제 사용으로 인한 철 구조물의 부식문제등으로

†Corresponding author:ksb@kgu.ac.kr

Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

사용이 기피되었으나 최근 그 문제가 해소되고 연소 시에 할로겐 화합물과 같은 유해가스가 발생하지 않고 열안정성이 우수하다는 장점이 부각되면서 전세계적으로 페놀수지를 이용한 단열재의 연구가 활발히 진행되고 있다[12-15].

페놀수지는 페놀과 포름알데히드가 반응하여 생성되며 촉매로 산과 염기에 각각 반응하며 촉매의 종류에 따라 노볼락(novolac)과 레졸(resole)형태의 수지가 만들어진다.

그림 1에서 보는 바와 같이 페놀수지는 pH조건에 따라 다른 구조를 갖게 된다. 알칼리성 조건에서는 메틸올이 많은 구조인 레졸(resole)이 합성되며, 산성조건에서는 노볼락(novolac)형 구조가 합성된다.

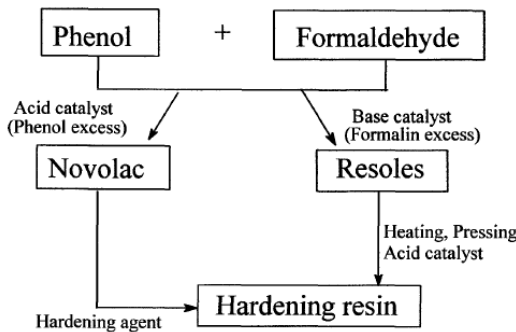


Fig. 1. Synthetic Process of Phenolic Resin.

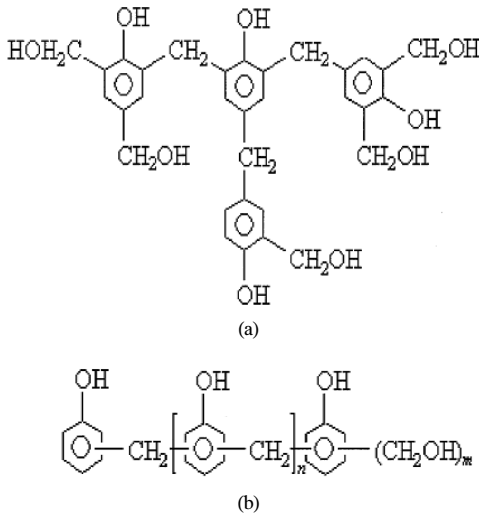


Fig. 2. Structure of Phenolic Resin. ; a) Resole, b) Novolac.

본 연구에서는 LNG선박 및 저장탱크의 보냉재로 사용되는 폴리우레탄 폼을 대체하기 위한 연구의 일환으로 발포제를 변화시키면서 페놀 폼을 각각 합성하여 기계적 물성과 열전도도를 비교하였다. 또한 합성된 페놀 폼과 폴리우레탄 폼의 내열성을 비교하여 페놀 폼의 보냉제 사용가능성을 알아보았다.

II. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 페놀수지는 한국 스미더스 오아시스에서 제공한 resol type을 사용하였으며 계면활성제는 Goldschmidt사의 실리콘 공중합체인 B-8462를 사용하였다. 산경화제로는 Junsei의 Phenol-sulfonic acid를 사용하였고, 유화제는 대정화금의 Polyethylene glycol derivative를 사용하였다. 발포제는 HCFC-141b, HFC-365mfc+HFC-227ea의 혼합물과 n-pentane, cyclopentane, n-hexane, cyclohexane을 사용하였다.

페놀 폼과 물성을 비교하기 위한 폴리우레탄 폼의 합성에 사용된 폴리올은 KPX사의 작용기가 3이고 분자량이 400인 글리세린 기반의 폴리에스테르 폴리올을 사용하였다. 이소시아네이트는 BASF사의 NCO (isocyanate) 함유량이 $31 \pm 0.5\%$ 인 PMDI (polymeric methylene diphenyl diisocyanate, 상품명 ; M200)를 사용하였다. 계면활성제는 Goldschmidt사의 실리콘 계열의 B-8462, 촉매는 Air products사의 아민계 촉매인 PC-8을 사용하였으며 발포제는 cyclohexane과 보조발포제로 증류수를 사용하였다.

2.2. 페놀 폼 합성

PE컵에 페놀수지, 정포제를 넣고 액의 온도가 27°C로 균일하게 되도록 오븐에서 넣는다. 액의 온도가 27°C가 되면 1000rpm으로 1분간 혼합하여 균일하게 혼합시킨 후 발포제를 첨가하고 다시 1분간 혼합한다. 경화제를 넣은 후 30초간 혼합한 후 50°C 오븐에 넣어 1시간동안 경화시킨다.

Table 1. Formulation of Phenolic Foam

Materials	Contents(g)
페놀수지	800
유화제	10
계면활성제	8
발포제	15
산경화제	80

2.2. 폴리우레탄 폼 합성

PE 발포컵에 폴리올, 계면활성제, 촉매, 발포제, 난연제를 넣고 충분히 교반하여 B액을 만든 후 PMDI를 첨가하고 3000rpm으로 30초간 교반하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 합성 한 폴리우레탄 폼은 상온에서 24시간 동안 보관한 후 절단하여 사용하였다.

2.3. 분석

압축강도와 굴곡강도는 (주)경성시험기의 UTM (Universal Testing Machine)을 이용하여 KS M 6518방법으로 측정하였고 열전도도는 Anacon사의 Thermal Conductivity Analyser (TCA POINT2)를 사용하였으며 시편은 170 mm (L) × 200 mm(W) × 30 mm (T)로 제작하였다. 독립기포율을 측정하기

위하여 ASTM D2850방법을 사용하였다. 페놀폼과 폴리우레탄 폼의 열 안정성은 NETZSCH의 STA-MS 를 사용하여 질소분위기에서 승온속도 10℃/min에 따른 무게 감량을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 발포제 종류에 따른 페놀 폼의 열전도도

6종의 물리적 발포제를 변화시키면서 페놀 폼을 합성한 후 열전도도를 비교하였다. 사용한 발포제는 탄화수소계 발포제인 n-Pentane과 cyclopentane, n-Hexane 및 cyclohexane과 HCFC-141b와 대체발포제로 사용되고 있는 HFC-365mfc와 HFC-227ea의 혼합발포제이다.

폴리우레탄 발포체에서는 HCFC-141b를 발포제로 사용하였을 경우가 가장 좋은 단열성능을 나타내었으나 페놀 폼에서는 cyclohexane을 발포제로 사용하였을 경우가 0.032W/m·K로 가장 좋은 단열성능을 나타내었다.

동일 밀도에서 cyclohexane을 발포제로 사용하여 합성한 폴리우레탄 폼은 0.029W/m·K로 동일한 발포제를 사용하여 합성한 페놀 폼에 비해 우수한 단열성능을 나타내었다. 이는 그림 3에서 보는 바와 같이 페놀 폼의 경우 HCFC-141b를 사용하여 발포한 폼의 경우 커다란 기공이 다수 존재하여 열전도도가 올라간 것으로 사료된다.

또한 독립기포율에서도 폴리우레탄 폼이 최대 97%의 독립기포율을 갖는 반면 페놀폼은 91~94%의 독립기포율을 나타내어 단열성능이 저하된 것으로 사료된다.

Table 2. Formulation of PUF

Materials		Contents (g)
Flame Retardant	T CPP	10
Polyol		100
Catalyst	PC-8	0.7
Blowing agent	Cyclohexane	14.5
	H ₂ O	0.1
Surfactant	B-8462	1.5
Isocyanate	M200	114.5

Table 3. Thermal Conductivity Changes of Phenol Foam according to Blowing Agents

폼 종류	발포제 종류	밀도(kg/m ³)	열전도도(W/m·K)
페놀 폼	HCFC-141b	35	0.037
	HFC365mfc/HFC227ea	36	0.035
	n-Pentane	35	0.035
	cyclopentane	34	0.034
	n-Hexane	36	0.034
	cyclohexane	36	0.032
폴리우레탄 폼	HCFC-141b	39	0.024
	cyclohexane	38	0.029

3.2. 발포제 종류에 따른 페놀 폼의 기계적 물성

발포제에 따른 페놀 폼의 기계적 물성을 표5에 나타내었다.

발포제가 변함에 따라 기계적 물성은 큰 차이를 보이지 않았으며, 동일 밀도의 폴리우레탄 폼에 비해 조금씩 낮은 값의 기계적 물성을 나타냄을 알 수 있었다.

3.3. 페놀 폼과 폴리우레탄 폼의 내열성 분석

본 연구에서 합성된 페놀 폼과 폴리우레탄 폼의 열적안정성을 TGA를 사용하여 측정하였다. 열중량 분석은 질소조건하에서 이루어졌으며, 분당 10℃씩 800℃까지 승온시켰다.

페놀 폼의 경우 폴리우레탄 폼과는 다른 TGA 그래프 결과를 나타낸다. 페놀 폼은 승온 초기부터 무게

Table 4. Closed Cell Contents of Phenol Foam

폼 종류	발포제 종류	Contents(%)
페놀 폼	HCFC-141b	91
	HFC365mfc/HFC227ea	92
	n-Pentane	92
	cyclopentane	93
	n-Hexane	94
	cyclohexane	93
폴리우레탄 폼	HCFC-141b	97
	cyclohexane	95

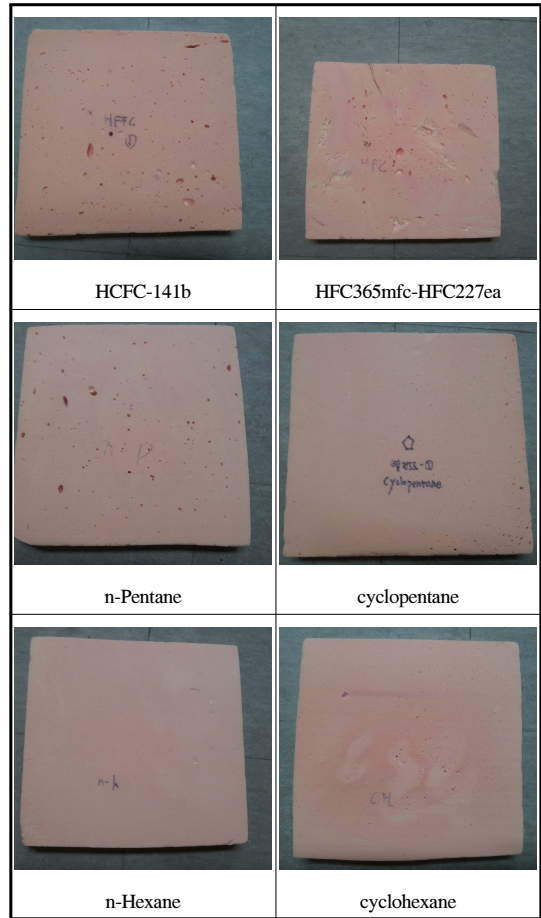


Fig. 3. Surface of Phenolic Foam via Blowing Agents.

Table 5. Methanical Properties of Phenol Foam

폼 종류	발포제	밀도 (kg/m ³)	압축강도 (kgf/cm ²)	굴곡강도 (kgf/cm ²)
페놀 폼	HCFC-141b	35	1.2	1.7
	HFC365mfc/HFC227ea	36	1.3	1.2
	n-Pentane	35	1.6	1.3
	cyclopentane	34	1.5	1.8
	n-Hexane	36	1.7	1.2
	cyclohexane	36	1.7	1.2
폴리우레탄 폼	cyclohexane	38	1.9	2.1

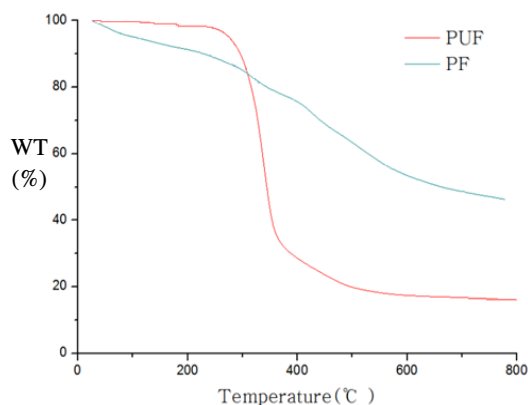


Fig. 4. TGA curves of Phenolic Foam and Polyurethane Foam.

감량이 서서히 일어나기 시작한 반면, 폴리우레탄 폼은 무게감량이 270°C 부근에서 일어나기 시작하였다. 또한 폴리우레탄 폼은 무게감량이 일어나기 시작하는 온도인 270°C 부근부터 급격한 무게감량이 일어나서 300°C 부근에서 10% 무게 감량이 일어나고 330°C 부근에서 40% 무게 감량이 일어났지만, 페놀 폼은 230 ~ 250 °C에서 10% 무게 감량이 일어나고 510 ~ 530°C 부근에서 40% 무게 감량이 일어났다. 또한 800 °C에서 남아있는 무게잔량 역시 폴리우레탄폼은 20 wt% 이하인 반면 페놀 폼은 45 ~ 50 wt%로 월등히 우수한 내열성능을 나타내었다. 이는 탄소와 수소만으로 이루어진 페놀 폼의 특성상 초기 분해는 잘 일어나나 불완전 연소에 의해 만들어진 char가 열을 차단하는 역할을 하여 페놀 폼의 내열성을 향상 시킨 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 이전 결과[12]와 유사한 결과로 페놀 폼의 난연성과 내열성이 폴리우레탄 폼에 비해 월등히 우수함을 보여준다.

IV. 결론

레졸형 페놀수지를 사용하여 페놀 폼을 합성하였다. 폼 합성시 발포제를 HCFC-141b, HFC-365mfc와 HFC-227ea의 혼합물, n-pentane, cyclopentane, n-hexane 및 cyclohexane으로 변화하면서 발포제에 따른 페놀수지 폼의 물성변화를 고찰하였다. Cyclohexane을 사용한 페놀 폼이 열전도도와 압축강도면에서 가장 우수한 성능을 나타내었다. 동일 발포제를 사용하여 발포된 폴리우레탄 폼과 단열성능 및 기계적 물성을 비교하였을때 페놀 폼의 단열성능 및 기계적 강도가 폴리우레탄 폼에 비해 조금씩 떨어짐

을 확인할 수 있었다. 그러나 TGA를 사용한 내열성 평가에서 페놀 폼은 폴리우레탄 폼에 비해 월등한 내열성을 나타내어 내열성을 요구하는 부분에서 폴리우레탄 단열재를 대체할 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

- [1] D Drysdale, *Fire and cellular polymers*, Elsevier Applied Science, London, (1987)
- [2] A. Magnusson, S. Lundmark, A. Andersson, UTECH Europe 2006, 63 (2006)
- [3] Z. Tang, M. Valer, J. M. Anderson, J. W. Miller, M. L. Listemann, P. L. McDaniel, and D. K. Morita, W. R. Furlan, *Polymer*, 43, 6471, (2002)
- [4] S. V. Levchik, and E. D. Weil, *Polym Int.*, 53, 1585, (2004)
- [5] M. Thirumal, Singha, K. Nikhil, Khastgir, Dipak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 2260, (2010)
- [6] L. Jin, M. Dezhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2206, (2002)
- [7] L. V. Luchkina, A. A. Askadskii, K. A. Bychko, *Russ. J. Appl. Chem.*, 78, 1337, (2005)
- [8] H. Mahfuz, V, K. Rangar, M. S. Islam, S. Jeelani, *Composites. Part A*, 35, 453, (2004)
- [9] W. Zatorski, Z. K. Brzozowski, A. Kolbrecki, *Polym. Degrad. Stab.*, 93, 2071, (2008)
- [10] M. Thirumal, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 46, 704, (2009)
- [11] J. Ni, Q. Tai, H. Lu, *Poly. Adv. Technol.*, 21, 392, (2010)
- [12] J. C. Lee, J. S. Seo, S. B. Kim, *KIGAS*, 17(1), 35, (2013)
- [13] Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd., *EU Patent EP 2 743 312 A1* (2014)
- [14] ㈜엘지하우시스, *대한민국특허*, 1020110130524 (2013)
- [15] Kingspan Industrial Insulation Ltd, *US Patent, US 6,472,444 B2* (2002)