

발포제에 따른 경질폴리우레탄 폼의 물성 변화 연구(2)
- 보조 발포제에 따른 경질폴리우레탄 폼의 물성 변화-

고성호, 김상범*
경기대학교 화학공학과
(ksb@kyonggi.ac.kr*)

Physical Properties of Rigid Polyurethane Foams Prepared with Different
Blowing Agents
- The Effect of Various Co-Blowing Agents on the Properties of Rigid
Polyurethane Foams Blown by HFC-365mfc -

Sung Ho Koh, Sang Bum Kim*
Department of Chemical engineering, Kyonggi University
(ksb@kyonggi.ac.kr*)

서론

폴리우레탄 폼 제조 시에 사용되는 발포제는 화학적 발포제와 물리적 발포제가 있으며 저비점을 가지는 물리적 발포제는 폴리올과 이소시아네이트가 반응하여 폴리우레탄을 형성할 때 발생하는 반응열을 이용하여 기공이 형성되고 성장을 하게 된다. 화학적 발포제로는 일반적으로 물이 사용되고 있으며, 물은 폴리우레탄 반응 시 이소시아네이트와 화학적 발열 반응으로 CO₂의 생성을 통해 폼의 발포가 이루어진다.

물리적 발포제로는 적절한 저비점, 무독성, 낮은 열전도율을 가진 chlorofluorocarbon(CFC)이 많이 사용되어 왔다. 그러나 오존층파괴와 지구온난화의 문제로 선진국에서는 1990년대 초반부터 그 생산과 사용을 금지하고 있다.¹⁻² 이러한 CFC사용의 단계적 감소이후 대체 발포제로서 hydrochlorofluorocarbon(HCFC)이 알맞은 비점과 낮은 열전도도 등의 뛰어난 물성 때문에 많이 사용되어 왔다. 그러나 HCFC 또한 0.11이라는 오존층파괴지수(ODP) 때문에 선진국에서는 몬트리올 의정서(97년 몬트리올 개정)의 HCFC사용 규제일정인 2030년보다 앞당겨 2005년으로 자체 시행하여 그 사용량을 줄이고 있다.³ 이러한 발포제 문제의 해결 방안으로서 화학적 발포제인 물과, 물리적 발포제인 노말 펜탄, HFC로의 대체 방안이 있으며, 이러한 대체 발포제에 대한 연구는 활발히 진행되었다.⁴⁻⁵ 본 연구 연구자들의 이전 연구에서도 이러한 대체 발포제에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 물성을 연구하였다.⁶

이러한 대체 발포제의 연구가 진행된 이후 발포제를 혼합하여 경질 폴리우레탄 폼에 적용하는 것이 부각되었다. 이와 같은 맥락의 연구를 살펴보면 Jung등은 물과 함께 물리적 발포제를 첨가하여 제조된 폴리우레탄 폼의 기계적인 물성에 대하여 고찰하였고,⁷ Zipfel 등은 HFC-365mf에 보조 발포제로 HFC-134a를 이용하였을 경우 폼의 열전도도에 미치는 영향에 관해 연구하였다.⁸ 또한 Wu등은 pentane을 주 발포제로 이용하고 HFC-134a를 보조 발포제로 이용하였을 경우 경질 우레탄 폼의 열전도도에 미치는 영향을 보고하였다.³ 그러나 이러한 혼합 발포제에 관한 연구는 일부 HFC계에만 국한되어 있고, 이전의 규제 발포제와 비교하여 체계적으로 폼에 미치는 영향을 고찰한 연구는 현재까지 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 대체 발포제 연구의 일환으로 HFC-365mfc를 주 발포제로 하고, 물, HFC-245fa, HFC-141b, CFC-11, n-pentane등의 규제대상 발포제와 대체 발포제를 보조 발포제로 사용하여 이러한 혼합 발포제가 경질 폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실험

본 연구에서 폴리우레탄 합성에 사용한 이소시아네이트는 BASF사의 NCO함유량이 31±0.5%인 polymeric MDI이며 폴리올은 한국폴리올사의 작용기가 4~5이고 OH-value가 450인

폴리에테르 폴리올을 사용하였다. 실리콘계 계면활성제로서 Goldschmidt사의 B-8404를 사용하였으며, 촉매는 Air products사의 dimethylcyclohexylamine(PC-8)을 사용하였다. 발포제로는 HFC-365mfc를 주 발포제로 하고, n-pentane, water, HFC-245fa, HCFC-141b, CFC-11을 보조 발포제로 사용하였다. MDI를 제외한 폴리올과 각종 첨가제를 넣은 B액을 불밀에서 섞어 상온에서 24시간정도 보관하였다. 2L의 컵에 premixing한 B액을 투입한 후 이소시아네이트를 NCO index 110으로 계산하여 그 양만큼 투여하고, 고속 임펠러의 속도를 3000rpm으로 하여 20초 동안 교반 후 반응속도인 cream time을 측정하였다. Cream time은 20초 교반 후 발포중인 폼의 색깔이 한가지 색깔로 균일하게 되는 시점으로 측정하였다. B액 제조시 각종 첨가제의 양은 폴리올 100part를 기준으로 계면활성제를 1.5pph(part per hundred of polyol in weight), PC-8을 1.4pph 투여하였다. 발포제는 각각의 보조 발포제를 주 발포제(HFC-365mfc)의 10, 20, 30mole%로 첨가하여 전체 혼합 발포제의 양을 0.256mole로 동일하게 하였다. 발포체를 24시간 상온에서 aging하여 30×30×30mm로 잘라 밀도를 측정하였고, 경성사의 Universal Testing Machine(UTM) SeriesVI 모델을 사용, crosshead movement는 3mm/min으로 하여 압축강도를 측정하였다. 발포한 폼을 발포방향의 평행으로 잘라 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)을 이용하여 기공분포를 알아보았다. 그리고 가교도를 알아보기 위해 TA instruments사의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 2010모델을 이용하여 유리전이온도를 측정하였다. 또한 Anacon사의 TCA POINT2 모델을 사용하여 폼의 열전도도를 측정하였다.

결과 및 토의

보조 발포제에 따른 기계적 물성, morphology

보조 발포제의 종류와 첨가량에 따른 폼의 반응속도, 압축강도, 인장강도 그리고 유리전이온도를 표 1에 나타내었다.

반응속도(cream time)는 물을 제외한 다른 보조 발포제에서 평균 60초 정도로 거의 변화가 없었다. 압축강도는 HFC-245fa를 30mole%첨가한 경우가 2.64kg/m^2 으로 가장 컸으며 인장강도 또한 HFC-245fa를 30mole%첨가한 경우가 3.55kg/m^2 으로 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 Koh등⁶의 연구 결과에서 나타내는 바와 같이 HFC-245fa의 낮은 비점(15.3°C)으로 인해 폼 발포 시 기포 생성을 촉진하고, 이로 인하여 미세한 기공을 형성하였기 때문이다. 그림 1에서는 보조 발포제가 30mole%가 사용되었을 경우의 폼의 SEM 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 HFC-245fa의 기공분포 크기가 타 보조 발포제에 비하여 미세한 기공크기를 가짐을 알 수 있다. 이러한 작은 크기의 기공은 압축이나 인장에 있어서 힘을 분산시키는 역할을 할 수 있기 때문에 HFC-245fa를 보조 발포제로 사용한 폼의 기계적 물성이 증가하는 것으로 사료된다.

물을 보조 발포제로 사용한 경우, 타 보조 발포제에 비하여 약 10%이상 기계적 물성이 증가함을 볼 수 있다. 표 1의 압축강도 결과에서 보여지는 바와 같이 물의 경우, 밀도가 낮음에도 불구하고 타 발포제에 비해 강도는 상승하는 것을 볼 수 있다. 이것은 물은 화학적 발포제로서 폴리우레탄 폼에서 강도를 향상시킬 수 있는 urea나 biuret같은 구조를 형성하여 가교도를 증가시킬 수 있기 때문이다. 본 연구 결과에서도 물의 함량이 증가함에 따라 유리전이 온도가 $140\text{--}166^\circ\text{C}$ 로 증가함을 볼 수 있다. 그러나 타 보조 발포제의 경우는 종류, 첨가량에 상관없이 유리전이 온도 값이 140°C 정도로 큰 차이를 나타내지 않았다. 그림 2에서는 물을 보조 발포제로 사용한 경우의 SEM측정 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 물의 첨가량이 증가함에 따라 폼의 기공크기가 커짐을 볼 수 있다. 표 1의 압축강도 결과에서 볼 수 있듯이 물의 투여량이 많아서 유리전이 온도 값이 높아짐에도 불구하고 물 30mole%일 때가 물 10mole%일 때 보다 압축강도가 낮은 원인은 이러한 기공 크기와 가교도와와의 복합적인 영향에 의한 것으로 사료된다.

발포제에 따른 열전도도

Koh등⁶의 이전 연구에서 HFC-365mfc만을 사용하여 제조한 폼의 열전도도는 $0.0205\text{kcal/mh}^\circ\text{C}$ 값을 나타내었다. 본 연구에서도 물 10mole%일 경우를 제외하고 타 보조 발포제 10mole%,

20mole%일 경우에는 모두 주 발포제인 HFC-365mfc만을 사용해서 발포한 폼의 열전도도 0.0205kcal/mh^{°C}와 유사한 값을 나타내었다. 그림 3에서는 물 10mole%를 첨가하여 제조한 폼의 열전도도와 보조 발포제 30mole%를 첨가하여 제조한 폼의 열전도도를 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 물 10mole% 첨가된 경우의 열전도도가 0.0198kcal/mh^{°C}로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 물의 경우 반응속도(cream time)가 증가하여 폼에서 미세한 기공을 형성하는 역할을 하였기 때문이다(그림 2). 반응속도가 빨라지면 반응온도가 높아지게 되고 발포제에 의한 기포 생성을 촉진시킴으로서 폼에서 미세한 기공을 형성할 수 있다. 그러나 물이 30mole% 첨가되면 폼의 열전도도 값은 상승함을 볼 수 있다. 이는 그림 2에서 보여진 바와 같이 물의 양이 첨가됨에 따라 폼의 기공 크기가 증가하였기 때문이다. 열전도도는 폼의 기공 크기와 발포제의 열전도도에 영향을 받는다는 것은 이미 보고된 바가 있다⁵⁻⁶. 각각의 발포제의 기상에서의 열전도율은 CO₂ > n-pentane > HFC-245fa > HFC-365mfc > HCFC-141b > CFC-11의 순서로 낮다. 따라서 물의 양이 첨가됨에 따라 열전도도가 증가한 이유는 10mole%의 경우는 반응속도 증가로 인한 기공 크기의 감소에 따른 영향을 받다가 물 양이 증가함에 따라 기공크기도 증가하고 폼에서 생성된 CO₂의 열전도도에 점점 더 영향을 받았기 때문이다.

발포제가 30mole% 첨가된 경우에는 CFC-11의 경우가 0.0200kcal/mh^{°C}로 가장 낮은 열전도도 값을 나타내었다. 보조 발포제가 30mole% 첨가된 경우, 폼의 열전도도는 발포제의 열전도도에 영향을 받음을 볼 수 있었다. 그러나 HFC-245fa의 경우에는 HCFC-141b보다 기상에서의 열전도율이 높음에도 불구하고 발포된 폼에서 열전도도가 낮은 값을 나타내었다. 전술한 바와 같이 이 것은 보조 발포제로 HFC-245fa를 사용한 경우가 기공 크기가 HCFC-141b를 사용한 경우보다 작았기 때문이다.

결론

HFC-365mfc를 주 발포제로 사용하고 각각의 보조 발포제를 이용하여 경질 폴리우레탄 폼을 제조한 결과, 기계적인 물성은 작은 기공크기를 보인 HFC-245fa의 경우가 2.64kg/m²의 압축강도와 3.55kg/m²의 인장강도로 가장 높은 값을 보였으며 가교도 증가를 보인 물의 경우도 타 보조 발포제에 비해 높은 기계적 물성을 나타내었다. 또한 물의 양이 적게 들어간 10mole%일 때의 압축강도가 2.48kg/m²으로 30mole%일 때 보다 높은 값을 나타내었다. 이는 폼의 기공크기와 가교도 증가에 의한 복합적인 영향에 의한 것이었다. 열전도도는 물 10mole%첨가된 경우가 0.0198kcal/mh^{°C}로 가장 낮은 열전도도값을 나타내었으며 보조 발포제가 30mole% 첨가된 경우에는 CFC-11의 경우가 0.0200kcal/m.hr.^{°C}로 가장 낮은 값을 나타내었다. 또한 HFC-245fa는 기상에서의 열전도율이 HCFC-141b보다 높음에도 불구하고 폼의 열전도도는 0.0202kcal/mh^{°C}로 HCFC-141b보다 낮은 값을 나타내었다. 연구 결과에서 폼의 열전도도는 발포제의 열전도율에 크게 의존함을 볼 수 있었고, 또한 폼의 기공크기에도 크게 의존함을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. D. Kimmer, *International Polmer Science and Technology*, **20**, 58 (1993)
2. Son, Y. J., Kwon, S. K., Koh, S. H., Kim, S. B(Ed.), *Proceedings of '01 KIGAS Autumn Conference.*, **10**, 77 (2001)
3. Jinhuang wu, Doug dillon, *Polyurethane Expo 2001*, 339 (2001)
4. F. C. Rossitto, N. Adam, *Journal of Cellular Plastics*, **34**, 467 (1998)
5. A. Prociak, J. Pielichowske, T. Sterzynske, *Polymer Testing*, **19**, 705 (2000)
6. S. H. Koh, C. H. Lim, S. B. Kim, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **9**, 155 (2003)
7. H. C. Jung, S. C. Ryu, W. N. Kim, Y. B. Lee, K. H. Choe, S. B. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 486, (2001).
8. L. Zipfel, K. Borner, W. Krucke, P. Barthelemy, *Journal of Cellular Plastics*. **35**, 328 (1999)

표 1. 보조 발포제와 그 함유량에 따른 반응속도, 기계적 물성 및 유리전이온도

	water			HFC-245fa			HCFC-141b			CFC-11			n-pentane		
	10% ¹⁾	20% ²⁾	30% ³⁾	10%	20%	30%	10%	20%	30%	10%	20%	30%	10%	20%	30%
반응속도(sec) (cream time)	42	30	25	56	61	62	60	58	62	61	64	58	63	64	63.
밀도 (kg/cm ³)	38	36	34	40	40	41	37	37	37	38	38	36	38	40	40
압축강도 (kg/cm ²)	2.48	2.33	2.35	2.30	2.69	2.64	2.24	2.12	2.13	2.26	2.19	2.05	2.10	2.28	2.39
인장강도 (kg/cm ²)	2.76	3.28	3.22	2.78	3.21	3.55	2.84	3.06	2.77	2.93	3.08	3.11	2.68	3.11	3.14
유리전이온도 (°C)	152	155	166	142	142	143	140	140	145	141	145	146	140	144	146

1) 보조 발포제를 주 발포제(HFC-365mfc)의 10mole%로 첨가
 2) 보조 발포제를 주 발포제(HFC-365mfc)의 20mole%로 첨가
 3) 보조 발포제를 주 발포제(HFC-365mfc)의 30mole%로 첨가

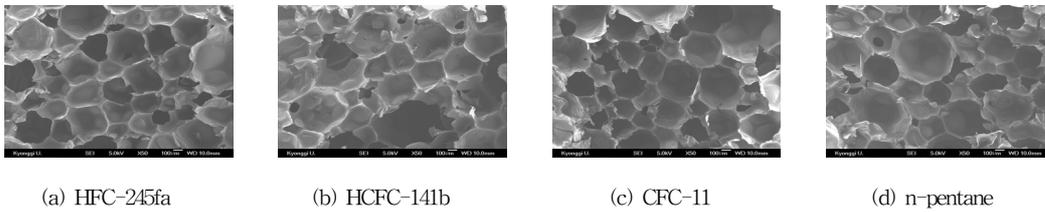


그림 1. 보조 발포제에 따른 폼의 기공 분포(30mole%)

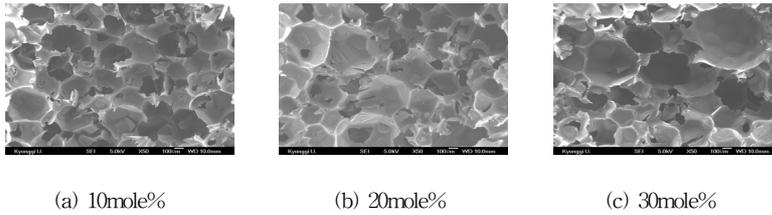


그림 2. 보조 발포제로 물을 사용한 경우 물 함유량에 따른 폼의 기공 분포

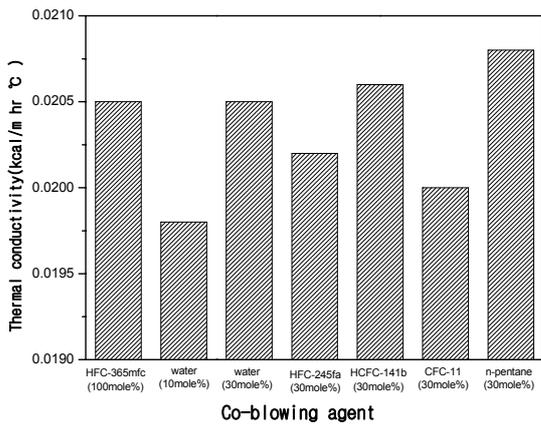


그림 3. 보조 발포제에 따른 폼의 열전도도