

물을 발포제로 사용한 경질 폴리우레탄 폼의 물성

서원진, 정현철, 김우년, 최건형*, 이영범*, 최성희*
고려대학교 화학공학과
한국가스공사 연구개발원*

Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by Distilled Water

W. J. Seo, H. C. Jung, W. N. Kim, K. H. Choe*, Y. B. Lee*, S. H. Choi*
Department of Chemical Engineering, Korea University
Korea Gas Corporation, R & D Center*

1. 서론

경질 폴리우레탄 폼(PUF)은 뛰어난 단열성능, 높은 기계적 강도뿐만 아니라 경제성 또한 뛰어나 건축물, 냉장고, 저온 컨테이너에서부터 -160°C 의 초저온 LNG 저장탱크에 이르기까지 널리 사용되며 단열재로서 그 사용량이 증대되고 있다[1-3]. 현재 발포에 사용되고 있는 발포제는 염화불화탄소(CFC)류, 염화불화탄화수소(HCFC)류 등 물리적 발포제를 주 발포제로 사용하고 있으나 오존 파괴 및 지구온난화 문제 때문에 그 사용이 점차 규제되고 있다[3,4]. 대체 발포제로서 는 물, 불화탄화수소(HFC)류, 불화에테르(HFE)류, 그리고 펜탄류 등이 있다 [3-8]. 물은 화학적 발포제로 이소시아네이트와 반응하여 이산화탄소를 발생시키고 이 때 발생된 이산화탄소가 발포에 이용되며 부가적 반응을 통해 물이 가교제 역할을 함으로서 기계적 물성을 향상시킨다[2,3,9]. 본 연구에서는 화학적 발포제인 물을 이용하여 PUF을 합성하였다. 발포제인 물의 양 및 쇄연장제인 부탄다이올의 양에 따라 폴리우레탄 폼의 밀도 변화와 이에 따른 기계적 물성, 열적 성질 및 단열재의 셀 morphology 변화에 대해 각각 만능시험기(UTM), 시차 주사 열 분석기(DSC), 주사 전자 현미경(SEM) 등을 이용하여 연구하였다. 또한 계면활성제의 함량 변화에 따른 물성 변화와 그 경향성을 연구하였다.

2. 이론

대체발포제를 개발해야하는 원인이 되는 CFC류와 HCFC류와 같이 클로린을 포함한 발포제에 의한 오존파괴 메카니즘은 Fig. 1과 같다. 이와 같이 CFC와 같은 매우 안정한 화학물질은 그 수명 또한 길어서 대류권에서는 분해되지 않고 성층권까지 도달하게 되며 여기에서 자외선에 의해 분해되어 직접 오존층을 파괴하는 염소를 방출하게 된다. 반응성이 강한 염소(Cl)는 오존(O_3)과 결합하여 일

산화염소(CIO)와 산소분자(O₂)를 만들며 다시 산소원자(O)와 결합하여 염소(Cl)와 산소분자(O₂)로 분해되는 과정을 계속 반복하면서 성층권의 오존을 파괴시킨다. 이렇게 해서 한 개의 염소분자는 수천에서 수십만개의 오존을 파괴할 수 있다[3,4].

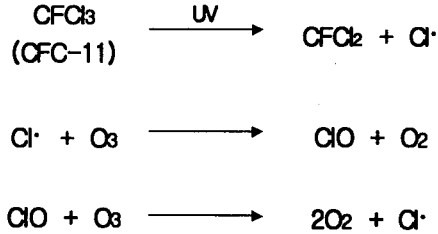


Fig. 1 Mechanism of the ozone destruction by the chlorofluorocarbon (CFC).

물과 polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(PMDI)의 반응을 Fig. 2에 나타내었다. 화학적 발포제인 물은 PMDI와 반응하여 폴리우레아와 이산화탄소를 형성한다. 이때 발생된 이산화탄소가 반응물들을 부풀리며 이로 인하여 셀 구조를 가지는 폴리우레탄 폼이 형성된다[9].

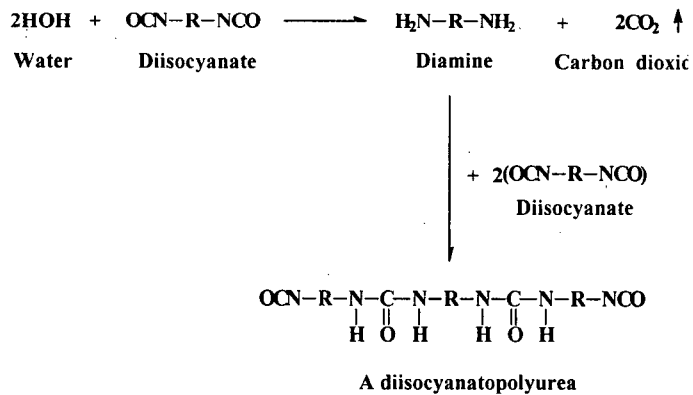


Fig. 2 Reaction of water and polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate.

3. 실험

3.1. 시약

본 연구에서 사용된 시약들의 특징은 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Characteristics of the materials used in this study^a

Materials	Functionality	Equivalent weight (g/mol)	Comments
4,4' - Diphenylmethane diisocyanate ^b	2.9	133.5	NCO content: 31.5%
Polyether polyol ^c	3.0	234.7	OH value: 239 mg KOH/g
1,4 - Butane diol ^d	2.0	45.1	Chain extender
Distilled water ^e	2.0	9.0	Chemical blowing agent
Triethylene diamine ^f	—	—	Catalyst
Polysiloxane ether ^g	—	—	Surfactant

^aData from suppliers.

^bSupplied from BASF Co.

^cSupplied from KPC.

^dSupplied from Junsei Chemical Co.

^eSynthesized in our laboratory.

^fSupplied from Air products.

^gSupplied from OSI Specialties.

3.2 합성

다양한 밀도의 경질 PUF를 “one-shot method” 로 합성하였다. 모든 시약을 반응기에 넣고 bruchless-type stirrer로 60초 동안 3000rpm의 혼합한 뒤 반응물을 250mm×250mm open mold에 부어 free rising시킨후 1주일동안 상온에서 ageing시켰다. 폴리우레탄 폼 합성시, polyether polyol의 양을 100 by weight로 고정시켰다. 완전한 폴리우레탄 형성반응을 시키기 위하여 5% 과량의 PMDI가 사용되었다. 발포제인 물의 양과 chain extender인 부탄다이올의 양을 변화시킨 실험에 대해 사용되는 sampe code는 ‘PUF X-Y’ 이며 여기서 X는 부탄다이올의 양, Y는 물의 양을 나타낸다. 다른 모든 조성은 동일하게 하고 단지 surfactant의 양만을 변화시킨 실험에 대해서 사용되는 sample code는 ‘SUR-Z’ 이며 여기서 Z는 첨가된 surfactant의 양을 나타낸다.

3.3 분석

합성한 PUF의 열적 성질을 관찰하기 위해 Perkin-Elmer사의 DSC-7 모델을 사용하여 열분석을 실시하였다. 질소 분위기 하에서 20K/min의 승온속도로 0℃에서 220℃의 구간을 분석하였다. 합성한 PUF의 셀 모폴로지를 JEOL사의 JSM 5200

모델의 주사 전자 현미경을 이용하여 분석하였다. 이때 25 kV의 사용된 가속 전압을 사용하였다. 합성된 PUF의 압축·굽힘·인장강도는 Instron사의 Universal Testing Machine (UTM) Instron 4467 모델을 이용하여 실험하였다. 압축강도는 ASTM D1621, 굽힘강도는 KS M3830, 그리고 인장강도는 ISO 1926의 방법으로 측정하였다. 모든 강도 측정에서 각각의 sample에 대하여 5개의 시편의 강도를 측정하고 이를 평균하였다.

4. 결론

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 합성한 PUF의 밀도는 0 parts per 100 polyol (php)의 부탄다이올의 양에 대하여 물의 양이 0.5~3.0 php로 증가함에 따라 173.7~41.7 kg/m³으로 감소하였다. 또한 1.0 php의 물의 양에 대하여 부탄다이올의 양이 0~40 php로 증가함에 따라 밀도는 109.1~180.9 kg/m³으로 증가하였다. 이러한 결과로부터 PUF의 밀도는 물의 양이 증가할수록 감소하며 부탄다이올의 양이 증가할수록 증가한다고 결론지을 수 있다.

Fig. 4은 시차 주사 열분석기를 이용한 PUF의 열 분석 결과를 보여준다. 합성한 PUF의 유리전이온도(T_g)는 0 php의 부탄다이올 양에 대하여 물의 양이 0.5~3.0 php로 증가함에 따라 49.5~80.8 °C로 증가하였다. 또한 1.0 php의 물의 양에 대하여 부탄다이올이 0~40 php로 증가함에 따라 T_g 는 62.1~95.4 °C로 증가하였다. 이는 물과 부탄다이올이 PMDI와 반응용 통하여 hard segment의 양과 가교도를 증가시켰기 때문이다[1-3]. 따라서 PUF의 T_g 는 물의 양과 부탄다이올의 양이 증가함에 따라 증가한다고 결론지을 수 있다.

Fig. 5, 6은 주사 전자 현미경을 이용한 PUF의 셀 모폴로지 관찰 결과를 나타낸다. PUF의 셀 크기가 작을수록 좋은 단열성과 높은 기계적 강도를 나타낸다 [1,2,10,11]. 합성한 PUF의 셀 크기는 10 php의 부탄다이올 양에 대하여 물의 양이 0.5~3.0 php로 증가함에 따라 115~258 μ m로 증가하였으며 30 php의 부탄다이올 양에 대해서는 113~255 μ m로 증가하였다. 따라서 PUF의 셀 크기는 물의 양이 증가할수록 증가하며 부탄다이올의 양에는 영향을 받지 않는다고 결론지을 수 있다.

Fig. 7, 8은 만능시험기를 이용한 PUF의 압축강도 측정 결과를 나타낸다. Fig. 7에서 나타나듯이 PUF의 압축강도는 0 php의 부탄다이올 양에 대하여 물의 양이 0.5~3.0 php로 증가함에 따라 0.79~0.20 MPa로 감소하였다. 이는 앞의 밀도 측정 결과에서 나타나듯이 물의 양이 증가함에 따라 밀도가 감소하게 되고 기계적 강도는 또한 밀도에 power law 관계를 가지므로[1,2,12-14] 따라서 물의 양 증가에 따른 밀도 감소로 인하여 압축강도가 감소하게 되는 것이다. 또한 1.0 php의 물의 양에 대하여 부탄다이올이 0~40 php로 증가함에 따라 압축강도는 0.55~2.16 MPa로 증가하였다. 이는 부탄다이올이 가교제로 작용하여 hard segment의 양과 가교도를 증가시켰기 때문이다[1]. 따라서 PUF의 압축강도는 물의 양이 증가할수록 밀도 감소로 인하여 감소하며 부탄다이올의 양이 증가할수록 증가한다고 결론지을 수 있다. Fig. 8에는 밀도의 영향을 배제하여 순수하게 물이 PUF의 압축강도에 미치는

영향을 조사하기 위하여 동일 밀도에서의 압축강도 측정 결과를 나타내었다. 122 kg/m³의 동일 밀도의 PUF에 대하여 물의 양이 0.88~1.48 php로 증가함에 따라 압축강도는 0.58~1.02 MPa로 증가하였다. 이는 물과 PMDI의 반응을 통하여 형성된 polyurea가 polyurethane보다 경도가 높으며 추가적 반응을 통해 형성된 biuret에 의한 추가적 가교로 인하여 가교도가 높아졌기 때문이다[1-3]. 그림을 통하여 그 결과를 나타내지는 않았지만 PUF의 굽힘 및 인장강도 역시 압축강도 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 9~11에 surfactant가 PUF의 물성에 미치는 영향에 관한 연구 결과를 나타내었다. Fig. 9에서 보면 PUF의 T_g 가 surfactant의 첨가량이 0.0~2.0 php로 증가함에 따라 87.5~80.9 °C로 Fox equation을 만족시키며 감소하는 결과를 나타내었다. Fox equation은 miscible한 시스템에 적용가능한 식으로서 가소화 효과를 가장 잘 나타내는 식으로 알려져 있다[15]. 따라서 Fig 9를 통하여 surfactant는 PUF에 대하여 가소제 역할을 함을 알 수 있다. Fig. 10은 surfactant가 PUF의 셀 모폴로지에 미치는 영향을 나타낸다. 그림에서 보면 PUF의 셀 크기가 surfactant 첨가량이 0.00~0.33 php로 증가함에 따라 360~146 μ m로 감소하며 surfactant의 첨가량이 0.33 php 이상으로 첨가되었을 때에 대해서는 셀 크기 감소가 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 끝으로 Fig. 11에 surfactant가 PUF의 압축·굽힘·인장강도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보면 surfactant의 첨가량이 0.33 php일 때 최대 기계적 강도가 관찰된다. 여기서 surfactant 첨가량이 0부터 0.33 php까지는 PUF의 셀 크기 감소로 인하여 기계적 강도가 증가하는 것이며[1-3] surfactant 첨가량이 0.33 php 이상에 대해서 기계적 강도의 감소는 surfactant에 의한 PUF의 가소화 때문으로 사료된다[1,9,15].

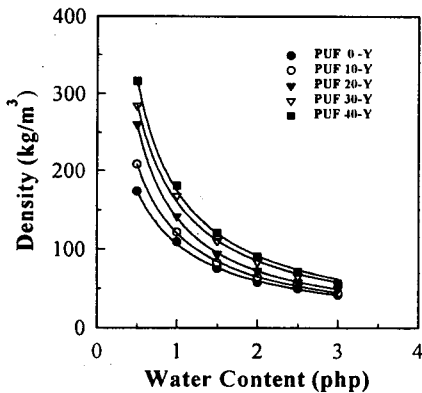


Fig. 3 Effect of distilled water on the PUF density (PUF X-Y).

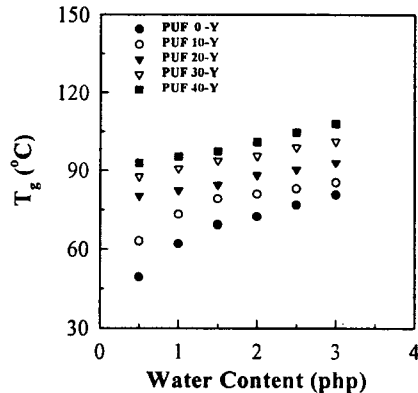
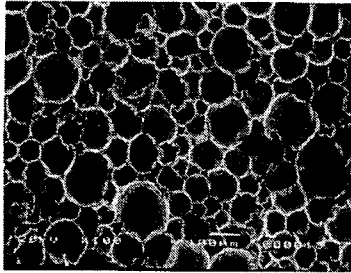
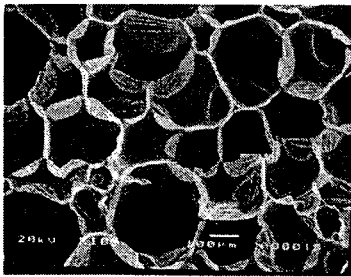


Fig. 4 T_g 's of the PUF samples with distilled water (PUF X-Y).

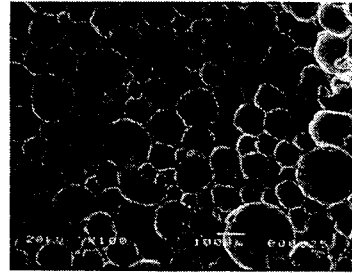


(a)

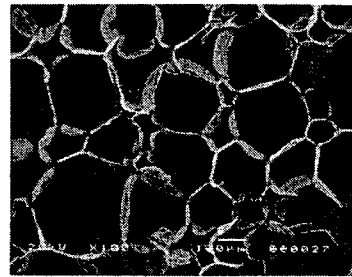


(b)

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the PUF samples: (a) PUF 10-0.5 (density=208.5kg/m³); (b) PUF 10-3.0 (density=44.1kg/m³).



(a)



(b)

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the PUF samples: (a) PUF 30-0.5 (density=284.3kg/m³); (b) PUF 30-3.0 (density=54.1kg/m³).

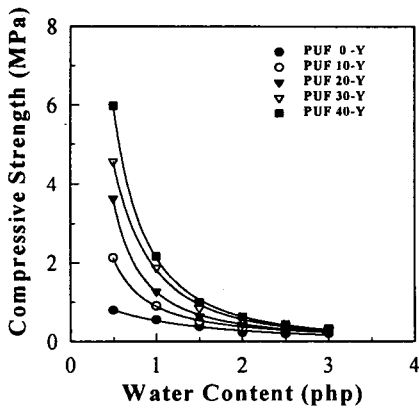


Fig. 7 Compressive strength of the PUF samples with distilled water (PUF X-Y).

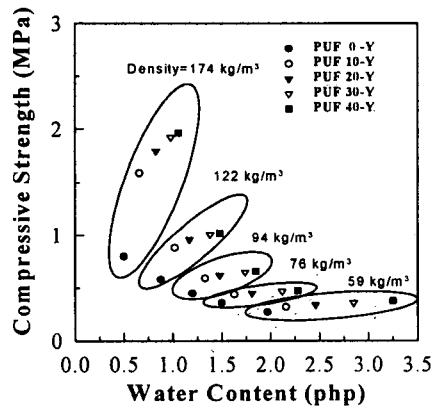


Fig. 8 Compressive strength of the PUF samples with distilled water at equal density (PUF X-Y).

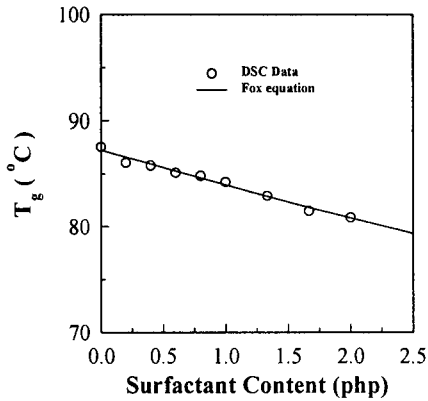


Fig. 9 Effect of surfactant on the T_g of the PUF samples (SUR-Z).

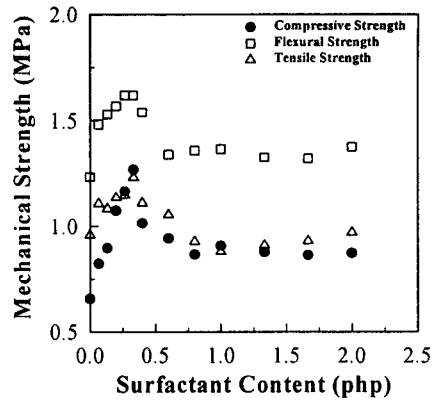


Fig. 11 Mechanical strength of the PUF samples with surfactant at equal density and water content (SUR-Z).

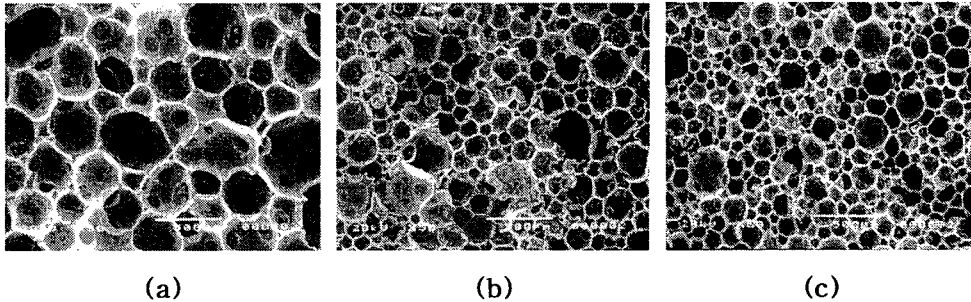


Fig. 10 Scanning electron micrographs of the PUF samples with surfactant (SUR-Z): (a) SUR-0.00; (b) SUR-0.33; (c) SUR-2.00.

참고문헌

1. Wood, G., *The ICI Polyurethane Handbook*, John Wiley & Sons (1990).
2. Oertel, G., *Polyurethane Handbook*, Hanser Publisher (1993).
3. Klemmner, D., Frisch, K. C., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Oxford University Press (1991).
4. Yu-Hallada, L. C., Reichel, C. J., *J Cell Plast*, **31**, 190 (1995).
5. Baser, S. A., Khakhar, D. V., *Polym Eng Sci*, **34**, 642 (1994).
6. Ravey, M., Pearce, Eli, M., *J Appl Polym Sci*, **63**, 47 (1997).
7. Cecchini, C., Cancellier, V., Cellarosi, B., *J Cell Plast*, **31**, 8 (1995).
8. Grimminger, J., Muha, K., *J Cell Plast*, **31**, 48 (1995).

9. Jung, H. C., Ryu, S. C., Kim, W. N., Lee, Y.-B., Choe, K. H., Kim, S.-B.,
J Appl Polym Sci, **81**, 486 (2001).
10. Niyogi, D., Kumar, R., Gandhi, K. S., *AIChE J*, **38**, 1170 (1992).
11. Niyogi, D., Kumar, R., Gandhi, K. S., *Polym Eng Sci*, **39**, 199 (1999).
12. Frisch, K. C., *Plastic Foams*, Frisch, K. C., Saunders, J. H., Eds.,
Dekker, M. (1976).
13. Gibson, L., *J Mater Sci and Eng*, **A110**, 1 (1989).
14. Goods, S. H., Neuschwanger, C. L., Henderson, C. C., Whinnery, L. L.,
Nix, W. D., *J Appl Polym Sci*, **74**, 2724 (1999).
15. Fox, T. G., *Bull Am Phys Soc*, **1**, 123 (1956).