

폴리올에 따른 수발포를 이용한 경질 폴리우레탄 폼의 물성에 관한 연구

이영범, 최성희, 최건형, 서원진*, 황덕형*, 김우년*

한국가스공사 연구개발원, *고려대학교 화학공학과

The Effect of the polyols on properties of water blown rigid polyurethane foam

† Y.B.Lee, S.H.Choi, K.H.Cho, W.J.Seo*, D.H.Whang*, W.N.Kim*

Korea Gas Corporation R&D Center,

*Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-710, Korea

1. 서 론

1937년 Otto Bayer에 의해 폴리우레탄의 상업적 용도가 개발된 이래 경질 폴리우레탄 폼(PUF)은 뛰어난 단열성능, 높은 기계적 강도뿐만 아니라 경제성 또한 뛰어나 의류, 신발, 쇼파, 침대, 자동차 시트 등과 같은 연질 쿠션재와 건축물, 냉장고, 저온 컨테이너에서부터 -160°C 의 초저온 LNG 저장탱크에 이르기까지 경질 단열재용으로 널리 사용되며 그 사용량 또한 매년 증대되고 있다[1,2]. 현재 경질 단열재용 폴리우레탄 발포에 사용되고 있는 발포제는 염화불화탄소 (CFC)류, 염화불화탄화수소 (HCFC)류 등 물리적 발포제를 주 발포제로 사용하고 있다. 주된 물리적 발포제중 하나인 CFC-11의 경우 물리-화학적으로 우수한 물성을 가지며[3], 독성이 없어 인체에 무해한 물질이나 오존층 파괴로 인하여 전세계적으로 강력한 규제를 받아 그 사용 자체가 불가능하게 되었다[4,5,6]. 이의 대체를 위하여 HCFC-141b를 이용한 LNG 저장탱크 단열재용 폴리우레탄이 개발되었으나 이 또한 2005년부터는 오존 파괴 및 지구온난화 문제 때문에 선진국에서부터 그 사용이 금지되므로 CFC-free 완전 대체 발포제를 이용한 단열재 개발이 시급하게 되었다[7,8]. 완전 대체발포제에는 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 H₂O와 Cyclopentane을 발포제로 하여 폴리우레탄 단열재 시스템을 개발하고자 한다.

완전한 대체발포제 중에서 H₂O는 원가가 거의 들지 않으며 현재 CFC나 HCFC를 발포제로 사용한 단열재를 제조할 때에도 보조발포제로 사용되고 있어서 기존 제조 시스템의 상대적으로 적은 개선으로도 H₂O를 발포제로 한 단열재 시스템의 구축이 가능하다. 또한 H₂O를 발포제로 사용하여 폴리우레탄을 제조할 때에는 폴리올들과의 상용성이 좋고, 기존의 단열재 제조 시설을 그대로 이용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 H₂O를 발포제로 사용할 경우 반응 원액의 점도 상승 문제와 단열성능이 저하된다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해서는 낮은 밀도에서도 충분한 강도를 가질 수 있도록 시스템을 구축해야 하며 적당한 반응속도를 얻을 수 있도록 촉매의 종류 및 첨가량을 결정해야 한다.

본 연구에서는 단열재에 첨가되는 화학적 발포제인 물과 폴리올의 종류가 단열재의 여러 가지 물성에 미치는 영향 및 Catalyst가 단열재의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한, NCO Index에 따른 단열재의 물성 변화를 측정하여 H₂O와 Cyclopentane을 이용한 단열재 개발의 가능성을 알아보고자 하였다.

II. 실험

2.1. 시약

Diisocyanate는 polymeric MDI (average functionality=2.9)를 사용하였으며 polyol은 서로 다른 polyether계 polyol 8종과 polyester계 polyol 1종 및 브롬계 난연폴리올을 사용하였다. 촉매는 amine계 촉매 (PC-5, 33LV)를 사용하였고, surfactant는 silicone계 surfactant (Polysiloxane ether)를 사용하였다. PUF 제조에서 각각의 polyol에 대하여 첨가되는 surfactant와 촉매의 종류를 동일하게 하였다. 또한 첨가되는 MDI 양은 NCO Index를 90~135로 변화하여 첨가하였으며, 발포제는 H₂O와 cyclopentane을 사용하였다.

2.2. 합성

폴리올과 첨가제가 섞인 B액을 이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 폼을 합성하였다. Premixing한 B액을 투입한 후 이소시아네이트를 미리 계산된 양만큼 투여한 후 임펠러 속도를 3000rpm으로 하여 30초간 혼합하였다. 모든 PUF는 합성 후 상온에서 1주일 이상 curing 시킨 후에 물성을 측정하였다.

2.3. 분석

합성한 폴리우레탄 폼은 Instron사의 Universal Testing Machine(UTM) SeriesIV 모델을 이용하였으며, ASTM D1621 방법에 따라 압축강도를 측정하였다. 굽힘강도와 인장강도 역시 UTM을 이용하여 KS M3830 및 GTT method 방법으로 측정하였으며, 밀도는 ASTM D1622 방법에 따라 측정하였다. 또한 Cell 구조를 관찰하기 위하여 Jeol사의 모델 JSM-5200 주사현미경 (Scanning Electron Microscope ; SEM)을 사용하였다. Modulus 및 displacement at yield는 압축강도 측정 과정에서 얻었다

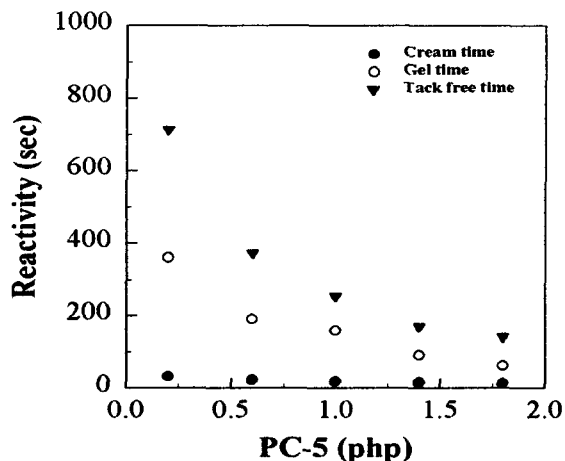


Fig. 1 Reactivity of PUF samples with catalyst (PC-5) content at low density (water content=3.5 php).

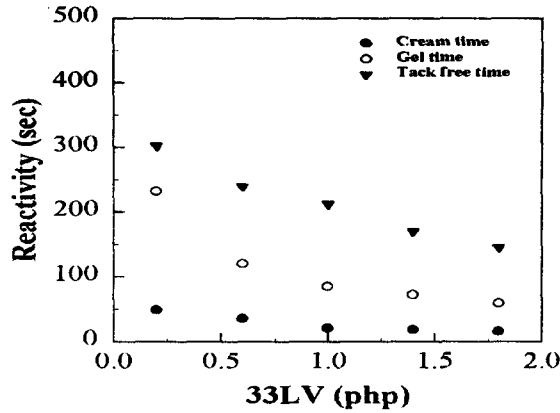


Fig. 2 Reactivity of PUF samples with catalyst (33LV) content at low density (water content=3.5 php).

III. 결과 및 고찰

3.1. 촉매에 따른 반응속도, 밀도 및 압축강도의 상관관계

Fig. 1과 Fig. 2에서는 저밀도 수발포 폴리우레탄의 촉매의 종류 및 첨가량에 따른 반응속도를 나타내었다. 촉매의 양을 증가시키면 C/T, G/T, TF/T 모두 빨라진다. 그러나 blowing catalyst는 발포를 촉진시키므로 상대적으로 C/T은 빨라지지만 G/T 및 TF/T은 늦어진다. 반면에 gelling catalyst는 가교 및 우레탄 형성을 촉진시키므로 상대적으로 C/T은 다소 느리지만 G/T 및 TF/T은 빨라진다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 촉매에 대해서 촉매의 양이 증가할수록 C/T, G/T, TF/T이 빨라지는 경향을 나타내었으며 모든 밀도의 단열재에 대해서 blowing catalyst (PC-5)는 상대적으로 C/T이 빨랐으며 gelling catalyst (33LV)는 G/T, TF/T이 빨랐다.

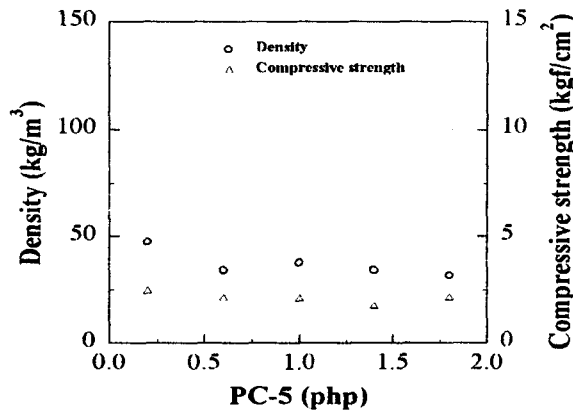


Fig. 3 Density and compressive strength of PUF samples with catalyst (PC-5) content at 3.5 php water content.

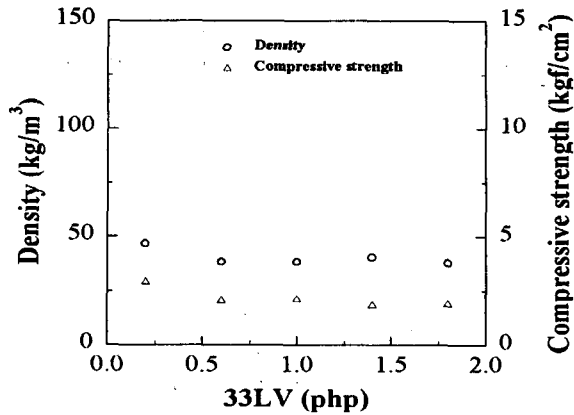


Fig. 4 Density and compressive strength of PUF samples with catalyst (33LV) content at 3.5 php water content.

촉매의 종류 및 첨가량에 따른 밀도 및 압축강도를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 단열재 시스템 개발에서 촉매의 역할은 단지 적당한 반응속도를 얻는 것에만 국한된 것이 아니라 다른 기타 단열재 물성에 중요한 역할을 한다.

촉매는 단열재의 난연성, 기계적 강도, 밀도, 가교도 및 cell morphology에 간접적인 영향을 준다. 따라서 촉매가 단열재의 물성에 미치는 영향 중에서 우선 가장 기본이 되는 밀도와 기계적 강도를 대표할 수 있는 압축강도를 측정하였다. 촉매의 첨가량은 단열재의 밀도에 크게 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이는 반응속도가 빨라지더라도 결과적으로 형성되는 기체의 절대적인 양은 거의 변함이 없기 때문으로 사료된다. 또한 압축강도에서도 마찬가지로 촉매의 첨가량이 너무 소량이거나 너무 과량일 경우를 제외하고는 촉매의 첨가량이 단열재의 압축강도에 거의 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있었다. 단열성능에 직접적으로 관련이 있는 cell morphology를 복합적으로 고려되어야 하며, 이에 대한 결과는 다음에 나타내었다. 촉매로 사용되는 PC-5의 첨가량에 따른 단열재의 cell morphology를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 PC-5의 경우에는 촉매의 첨가량이 1.0php까지는 셀 크기가 큰 상태로 거의 크기 변화가 없었으며 촉매 첨가량이 1.8php 정도 첨가되었을 때에는 셀 크기가 작아진다는 것을 알 수 있었다.

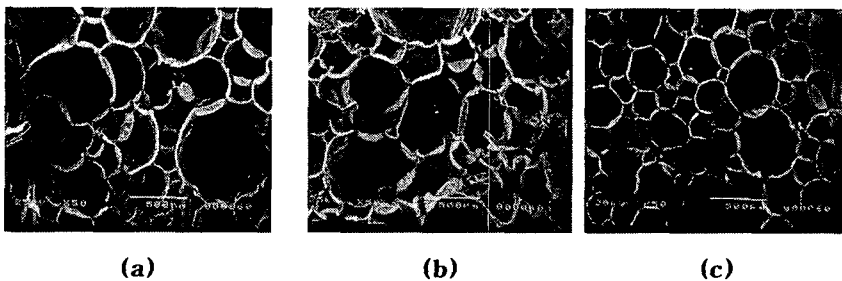


Fig. 5 Scanning electron micrographs of the PUF with catalyst (PC-5) content: (a) 0.2 php; (b) 1.0 php; (c) 1.8 php.

3.2. 폴리올의 종류에 따른 밀도 및 압축강도의 상관관계

앞서 제조된 폴리우레탄 단열재를 이용하여 압축 및 굽힘 시편을 제조하여 압축강도와 굽힘강도를 측정하였다. Fig. 6와 Fig. 7은 동일 밀도에서 폴리올의 종류에 따른 압축강도의 변화에 대한 결과를 나타낸다.

Fig. 6로부터 동일한 functionality의 폴리올에 대하여 OH value가 클수록 동일한 밀도에서 압축강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 폴리올의 OH value가 클수록 형성되는 폴리우레탄의 가교도가 증가하기 때문으로 사료된다. 다음으로 Fig. 7로부터 앞의 Fig. 6으로부터 얻어진 결과와

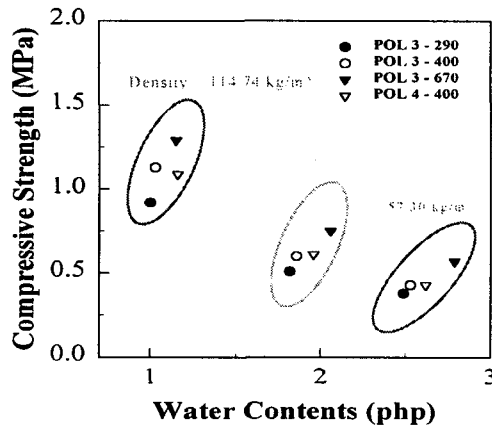


Fig. 6 Effect of polyols on the compressive strength of polyurethane foam having equal density.

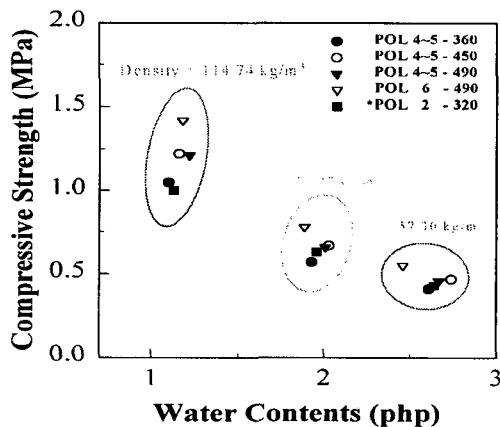


Fig. 7 Effect of polyols on the compressive strength of polyurethane foam having equal density.

동일하게 높은 OH value의 폴리올로부터 합성된 폴리우레탄 단열재가 보다 큰 압축강도를 나타낸다는 것을 확인할 수 있으며 또한 동일한 OH value의 폴리올에 대하여 funct ionality가 높을수록 보다 큰 압축강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

단열재의 기계적 물성 중에서 압축강도는 단열재의 강성에 의해 결정되지만 굽힘강도는 단열재의 강성뿐만 아니라 brittle한 정도에도 의존한다. 이는 보다 높은 굽힘강도를 얻기 위해서는 단열재의 강성을 증가시켜야 함은 물론이지만 또한 brittle하지 않아야 한다는 것을 의미한다. 압축강도에서와 마찬가지로 밀도에 의한 영향을 배제하기 위하여 동일한 밀도에 대하여 굽힘강도를 비교하여 Fig. 8와 Fig. 9에 나타내었다.

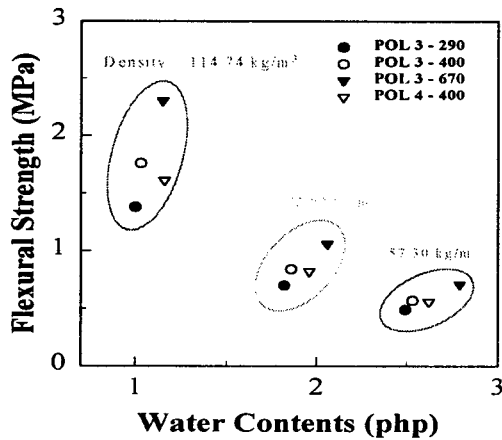


Fig. 8 Effect of polyols on the flexural strength of polyurethane foam having equal density.

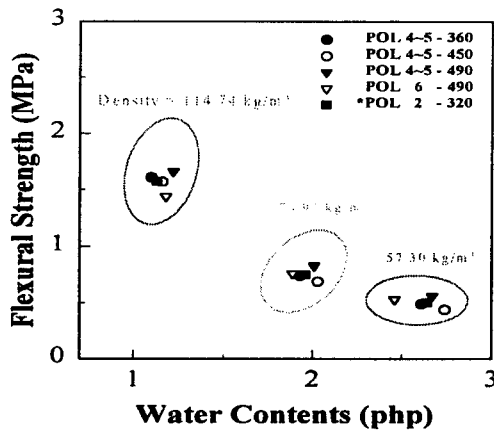


Fig. 9 Effect of polyols on the flexural strength of polyurethane foam having equal density.

Fig. 8에서 functionality가 3으로 낮은 폴리올에 대해서 OH value가 증가할수록 굽힘강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 앞에서 밀도를 고려하지 않은 결과와 동일한 결과이다. 다음으로 Fig. 9에서 밀도를 고려하지 않은 결과와 비교해 볼 때 POL 4~5 - 490과 POL 6 - 490의 굽힘강도가 압축강도에서의 결과와 반대의 결과를 나타내는 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 앞에서 functionality 4~5의 polyol에 대하여 OH value에 따른 영향을 관찰한 결과와는 다소 차이나는 결과를 관찰할 수 있었다. 압축강도에서는 동일한 functionality에 대해 OH value가 증가할수록 압축강도는 증가하였지만 굽힘강도에서는 functionality가 낮을 때는 압축강도와 동일한 결과를 보이지만 4~5로 비교적 높은 경우에는 OH value의 증가로 인한 강성 증가와 지나친 가교로 인한 brittle한 성질의 강화의 두 가지 factor가 서로 상쇄되어 굽힘강도에서 변화가 거의 없게되는 것으로 여겨진다. 또한 cell morphology 폴리올의 종류에 따라 거의 차이가 없음을 알 수 있었다.

3.3. NCO-Index에 따른 밀도 및 압축강도의 상관관계

Polymeric MDI의 양을 변화시켜 NCO Index를 90에서 135까지 5단위로 변화시켜 합성한 단열재를 이용하여 NCO Index에 따른 PUF 폼 물성의 변화를 측정하였다. 단열재 시스템 개발에서 NCO Index를 증가시키면 단열재의 가교도가 증가하지만 또한 강성성의 지나친 증가와 지나친 반응속도로 인하여 단열재의 균일도가 떨어져 단열재가 깨어지기 쉬워진다. 따라서 보다 좋은 기계적 강도를 얻을 수 있기 위해서는 적절한 NCO Index가 필요하다. 일반적으로 단열재의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 NCO Index를 증가시킨다. MDI의 첨가량이 증가할수록 보다 높은 기계적 물성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 MDI의 첨가량이 증가하게 되면 지나치게 빠른 반응 속도 및 점도 상승으로 인하여 생성된 단열재의 균일도가 떨어지며 형성된 하나의 단열재 내에서도 부위에 따른 물성의 편차가 커지게 된다. 이는 최종적으로 형성된 단열재의 내부 crack의 원인이 되며 제품의 품질 저하의 원인이 될 수 있다. Fig. 10에 NCO Index에 따른 단열재의 밀도 및 압축강도 측정 결과를 나타내었다. Fig. 11에 cell morphology 측정 결과를 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 NCO Index가 90 일 때와 110 일 때의 폴리우레탄 폼 단열재의 셀 크기는 거의 동일하였으며 NCO Index가 130일 때에는 셀 크기가 다소 증가하였다. 따라서 단열재의 셀 크기는 NCO Index에 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며 이는 추가적으로 첨가된 polymeric MDI에 의한 가교도 상승으로 인하여 발포가 방해받았기 때문으로 사료된다.

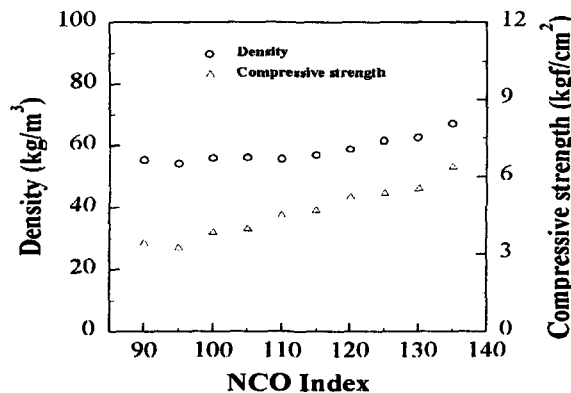
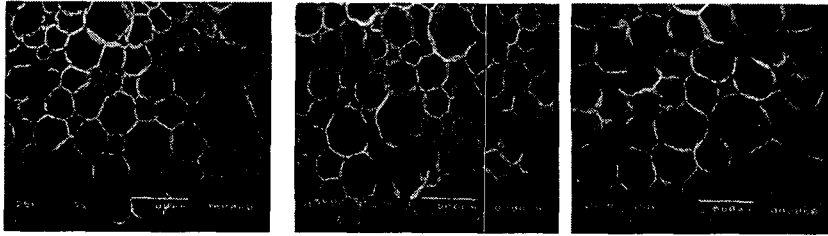


Fig. 10 Density and compressive strength of the PUF samples with NCO Index.



(a) (b) (c)

Fig. 11 Scanning electron micrographs of the PUF with NCO Index:

(a) NCO Index= 90, density=55.3kg/m³;

(b) NCO Index=110, density=55.7kg/m³;

(c) NCO Index=130, density=62.6kg/m³.

IV. 결 론

촉매의 종류 및 첨가량은 단열재의 밀도 및 압축강도에 대하여 크게 영향을 주지 못한다는 것을 알 수 있었다. 이는 촉매의 종류 및 첨가량 변화로 인하여 반응속도가 빨라지더라도 결과적으로 형성되는 기체의 절대적인 양은 거의 변함이 없기 때문으로 사료된다. 촉매가 단열재의 cell morphology에 미치는 영향을 확인한 결과 blowing catalyst의 경우에는 충분히 많은 양의 촉매를 첨가하기 전까지는 단열재의 셀 크기가 큰 상태로 크기 변화가 거의 관찰되지 않았으며 충분히 많이 첨가되었을 때에는 셀 크기가 작아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 gelling catalyst의 경우에는 매우 미량의 촉매를 첨가할 때를 제외하고 모든 경우에서 단열재의 셀 크기가 작았으며 크기 변화가 거의 관찰되지 않았다.

폴리올의 종류에 따라 제조된 단열재의 밀도는 동일한 발포제 양에 대하여 OH value가 클수록, functionality가 클수록 증가하였다. 또한 polyester polyol을 사용하여 제조된 단열재는 폴리올의 낮은 functionality와 낮은 OH value에도 불구하고 polyether polyol을 사용하여 제조된 단열재와 비교해볼 때 상당히 좋은 압축강도를 나타내었다. 제조된 단열재의 굽힘강도 측정 결과 낮은 functionality의 폴리올을 이용하여 제조된 단열재의 경우 동일한 functionality를 가진 폴리올에 대해서 OH value가 큰 폴리올을 사용할수록 높은 굽힘강도를 나타내며, 동일한 OH value를 가진 폴리올에 대해서는 functionality가 증가할수록 다소 낮은 굽힘강도를 나타내었다. 높은 functionality의 폴리올을 이용하여 제조된 단열재의 경우 동일한 functionality를 가진 폴리올에 대해서 OH value가 큰 폴리올을 사용하더라도 굽힘강도에는 거의 변화가 없었으며, 동일한 OH value를 가진 폴리올에 대해서는 functionality가 증가할수록 낮은 굽힘강도를 나타내었다. 또한 polyester polyol을 사용하여 제조된 단열재는 폴리올의 낮은 functionality와 낮은 OH value에도 불구하고 polyether polyol을 사용하여 제조된 단열재와 비교해볼 때 상당히 높은 굽힘강도를 나타내었다. NCO Index의 증가 즉, MDI의 첨가량이 증가할수록 보다 높은 기계적 물성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 MDI의 첨가량이 증가하게 되면 지나치게 빠른 반응 속도 및 점도 상승으로 인하여 생성된 단열재의 균일도가 떨어지며 형성된 하나의 단열재 내에서도 부위에 따른 물성의 편차가 커지게 된다. NCO Index가 115~120 정도에서 가장 안정된 물성을 얻을

수 있다는 것 또한 알 수 있었다. NCO Index에 따른 단열재의 cell morphology 관찰 결과 NCO Index가 110일 때까지는 셀 크기가 거의 변하지 않으나 그 이상일 때에는 셀 크기가 점차 커진다는 것을 알 수 있었다. 이는 추가적으로 첨가된 polymeric MDI에 의한 가교도 상승으로 인하여 발포가 방해받았기 때문으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] Wood, G *The ICI Polyurethanes Book*, 2nd ed. John Wiley & Sons, (1998)
- [2] 최성환, *고분자과학과 기술*, 10권, 621 (1998)
- [3] 김조웅, "발포용 CFC 대체물질 사용 실태조사 평가와 용도 개발", 한국정밀화학공업진흥회 (1998)
- [4] Wirpsza, Z *International Polymer Science and Technology*, 22, 92 (1995)
- [5] Kimmer, D *International Polymer Science and Technology*, 22, 92 (1993)
- [6] Wu, J., Albouy, A. and Mouton, D. *Journal of Cellular Plastics*, 35, 421 (1999)
- [7] Rossitto, F. C., Adam, N. *Journal of Cellular Plastics*, 34, 467 (1998)
- [8] Zipfill, L. Bormer, K., Krucke, W. and Barthelemy, P. *Journal of Cellular Plastics*, 35, 328 (1999)