

## 프레온 대체 물질을 이용한 폴리우레탄 폼의 물성

### Properties of Polyurethane Foam Using CFC Replacements

이 대 수  
D. S. Lee  
전북대학교 화학공학부



- 1954년생
- 고분자 재료의 가공과 물성에 대한 관심을 가지고 있다.

#### 1. 서 론

염소화불화탄소(chlorinated fluorocarbon : CFC)는 성층권의 오존층 파괴 위험성이 큰 것으로 지적된 이후(1) 몬트리올 의정서를 계기로 생산과 사용이 단계적으로 제한되기 시작하였다. CFC의 오존층 파괴 위험성을 지적한 Molina와 Roland등의 과학자들은 1995년도 노벨 화학상 수상자로 선정되기도 하였다. 지구 환경 보호 차원의 CFC 사용 규제는 중요성이 더욱 강조되고 있는 가운데, 용도별로 다양한 대체 방안을 강구하지 않을 수 없는 상황으로 볼 수 있다. 단열재 및 완충재 등의 목적으로 널리 사용되는 폴리우레탄 폼의 제조에 사용되는 CFC-11(trichloro fluoro methane)의 경우 1996년부터 사용이 금지되기에 이르렀으나, 우리나라는 개발도상국으로 분류되어 예외 규정에 의하여 2003년까지 1989년 생산량 산정치의 15%를 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 선진국에서는 이미 CFC-11의 사용이 규제되므로 선진국 수출용 냉장고의 단열재로 사용되는 폼의 제조에는 CFC-11을 사용할 수 없게 되었다. 따라서 CFC-11 대체제를 이용한 폴리우레탄 폼 제조 기술의 개발은 관련 업계의 중요한 기술적인 사안 중

의 하나이다.

CFC-11은 비점이 낮고, 안정하며, 단일 특성이 우수한 특징 등에 힘입어 폴리우레탄의 발포제로 유용하게 사용되어 왔다. 따라서 CFC-11을 사용하는 현재의 폴리우레탄 폼 제조 기술을 CFC-11 대체제를 이용하는 방법으로 전환하는 일이 간단한 것은 아니다. 폴리우레탄 폼의 발포제로써 CFC-11의 대체제로는 HCFC-141b가 무난한 것으로 보고되었다. 그러나 HCFC-141b도 CFC-11의 오존층 파괴 효과의 10% 정도에 불과하기는 하지만 여전히 오존층 파괴 물질이어서 미국은 2003년까지, 나머지 국가들은 2030년까지 사용이 금지될 예정이다. 따라서 현재는 오존층 파괴 효과가 전혀 없는 물질들을 개발하기 위한 노력이 경주되고 있으며, 이들을 이용한 폴리우레탄 폼 제조 기술의 개발도 병행하여 이루어져야만 한다. 본 연구에서는 CFC-11 대체제를 이용한 폴리우레탄 폼의 제조 기술 동향을 정리하였다.

#### 2. 대체 발포제의 특징

CFC-11의 사용을 단계적으로 제한하는 조치가 시행됨에 따라 다양한 대체제 개발이 이루어

졌다. 다양한 프레온 대체제 후보들 가운데 폴리우레탄 폼의 발포제로서 요구되는 특성을 표-1에 나타내었다.<sup>(2)</sup>. 처음 대체 발포제로 검토되기 시작한 것은 수소화한 CFC(hydrogenated CFC : HCFC)로써 HCFC-123와 HCFC-141b였다. 우선 HCFC 화합물들은 물리적 특성이 CFC와 유사하면서 오존층 파괴 효과는 10% 정도에 불과하였기 때문이다. 그러나 HCFC-123은 독성이 문제시되어 HCFC-141b를 일차적인 CFC-11의 대체 발포제로 사용하게 되었다. HCFC-141b는 폴리우레탄 발포제로써 특징이 이미 사용하던 CFC-11과 유사하지만, 냉장고 단열재로 응용되는 경우 접촉하는 스티렌계 플라스틱에 대한 용해성이 높아지는 문제가 발생하였지만 스티렌계 플라스틱의 개질을 통하여 해결이 가능하기도 하였다. 그러나 HCFC-141b는 CFC-11에 비하여 낮지만 여전히 오존층 파괴 효과가 있어 궁극적으로는 사용이 규제되어야 할 것으로 조치가 이루어지고 있다. 즉 1996년부터 단계적으로 HCFC의 사용량을 줄이기 시작하여 2030년에는 사용을 전면적으로 금지하도록 된 것이다. 따라서 오존층 파괴 우려가 전혀 없는 대체 발포제의

개발이 요구되기 시작하였으며, 분자 내에 염소 원자가 없는 수소화불화탄소(hydrogenated fluorocarbon : HFC)와 탄화수소들이 기술적으로 검토되기에 이르렀다. 표-2에는 주요 대체 발포제들의 특성을 정리하여 나타내었다.<sup>(3,4)</sup>.

HFC 화합물들 중 폴리우레탄 발포제로 HFC-134a와 HFC-245 및 HFC-356에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. HFC-134a는 지구 오존층 파괴 우려는 없으나 지구 온난화에 미치는 정도가 비교적 크고 기체 상태 열전도도가 높은 편이다. 또한 비점이 낮고 기존의 폴리올에 대한 용해도가 낮아 폴리우레탄 발포 장치들을 내압 설비로 변경해야 한다. 한편 HCFC-141b와는 달리 HFC-134a는 플라스틱 용해성이 문제되지 않아 플라스틱 개질에 따른 원가 상승 요인은 없다. 그리고 비점이 낮은 발포제를 사용하는 기술의 개발이 큰 어려움 없이 이루어진 상태여서 적극적인 적용 실험이 진행되고 있다.

HFC-245와 HFC-356은 비점이 CFC-11과 유사하고 단열 특성도 우수하며 지구 온난화에 미치는 영향도 낮은 장점을 가지고 있어 폴리우레탄 발포제로써 요구되는 특성을 잘 충족시키는 대체제로 개발되고 있다. 다만 분자량이 큰 편이어서 발포제 효율이 낮고 사용량이 늘어날 것으로 추측되고 있다.

탄화수소 화합물들 가운데 폴리우레탄 발포제로 주목받는 것은 시클로펜탄이다. 시클로펜탄의 열전도도가 비교적 낮고 비점도 발포제로 사용하는 데 적합한 편이기 때문이다. 그러나 시클로펜탄은 인화성이 커 화재 우려가 있어 이에 대비한 장치적 보완이 크게 요구되는 특징을 가지고 있다.

### 3. 대체 발포제를 이용한 연질 폴리우레탄 폼

폴리 우레탄 폼의 제조는 다음과 같은 일련의 반응을 수반한다.

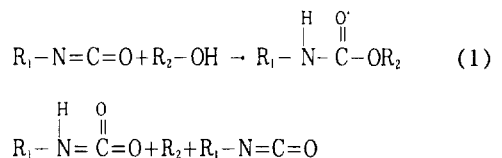
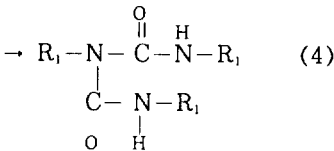
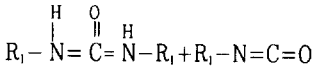
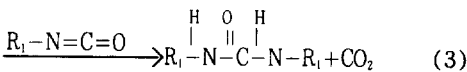
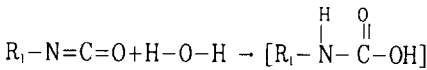
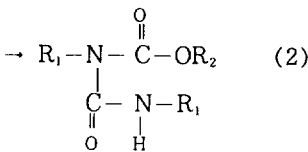


표 1 이상적인 발포제의 요건(2)

- \* Low toxicity
- \* Reasonable cost
- \* Environmental acceptability
  - zero ozone depletion potential
  - low tropospheric lifetime and low global warming potential
- \* Application-driven acceptability
  - low vapor thermal conductivity
  - suitable boiling point(20~50°C)
  - non-flammability
  - low molecular weight(blowing efficiency)
  - good solubility in polyol
  - low solubility in polymer
  - low permeation rate through the polymer

표 2 프레온 대체 폴리우레탄 폼 발포제의 주요 특성(3, 4)

Property	CFC-11	HCFC-141b	HFC-134a	HFC-245	HFA-356	Cyclopentane
Formula	CFCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHF	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
Molecular Weight	137.5	117.0	102.0	96.0	166.0	70.1
Boiling Point(°C)	23.8	32.1	-26.3	15.3	24.6	49
Gas Thermal Conductivity(W/mK)	0.008	0.0093	0.0141	0.0094	0.0095	0.011
온존층 파괴지수	1	0.11	0	0	0	0
지구온난화효과	1	0.092	0.25	0.24	0.015	<0.001



반응식 (1)은 폴리올과 이소시아네이트 사이의 우레탄 형성 반응으로 폴리우레탄 폼의 유연성은 폴리올의 분자량에 의하여 결정된다. 즉 폴리올의 분자량이 클수록 폼은 유연한 특성을 보인다. 반응식 (2)는 물과 이소시아네이트 사이의 발포 반응으로 우레아를 형성하며 폼의 강도를 높이는 데 기여하는 정도가 큰 특징을 가진다. 반응식 (3)은 이소시아네이트가 과량으로 존재할 때 반응식 (1)에 따른 우레탄의 형성 후 2차적인 allophanate 형성 반응으로 가지 구조 내지는 가교 구조를 도입함으로써 폼의 경도를 높이는 데 기여한다. 반응식 (4)도 이소시아네이

트가 과량으로 존재할 때 반응식 (2)에 나타난 우레아의 형성 후 2차적인 buret 형성 반응으로 가지 구조 내지는 가교 구조를 도입함으로써 폼의 경도를 높이는 데 기여한다.

반응식 (2)에 나타난 바와 같은 반응으로 이산화탄소를 생성시켜 발포를 일으키는 물을 화학적 발포제라고 하며, CFC-11과 같이 비점이 낮아 폴리우레탄 제조시 발열 및 온도 상승에 따라 기화되면서 발포를 일으키는 것들을 물리적 발포제로 구별한다. 물리적 발포제는 폴리우레탄 폼의 제조시 반응열을 흡수하여 내부 온도 상승을 낮추며, 초기 점도를 낮추어 유동성을 우수하게 하는 역할을 한다. 또한 단열재로 사용하는 경질 폴리우레탄 폼의 제조에 있어서는 폼의 내부에 남아 있으며 낮은 열전도도는 단열 성능에 크게 기여한다. 프레온 사용 금지에 따른 대책으로 물만을 발포제로 사용하는 경우 반응식 (2)에 나타난 우레아 형성 반응이 많이 일어나며, 폼의 강도가 높아지는 한편 폼이 부스러지기 쉬워지기도 한다. 따라서 물만을 발포제로 사용하여 아주 낮은 밀도의 연질 폼을 제조하는 경우에는 폴리올의 작용기수를 줄이거나 분자량을 높이는 등 개질을 통하여 경도를 조절하고 부스러지기 쉬운 점을 해결하여야 한다. 최근에는 물만을 발포제로 사용하는 경우 우레아 형성 반응에 따른 문제점을 해결하기 위하여 이소시아네이트 첨가량을 80~90% 수준으로 낮추고 다른 고분자 첨가제를 첨가하여 미반응물을 반응시킴으로써 물성을 조절하는 방안이 소개되고 있다<sup>(5,6)</sup>. 그러나 우레아 형성 반응이 수반하는 높은 발열량으로 인하여 폼의 황변 및 물성의 열화가 발생하는 경우

보조 발포제로써 CFC-11 대체제의 사용이 불가피할 것이다. 연질 폴리우레탄 폼의 경우에는 단열 특성이 증시되지 않기 때문에 염화메틸을 보조 발포제로 사용하기도 한다.

4. 대체 발포제를 이용한 경질 폴리우레탄 폼

단열재로 널리 쓰이는 경질 폴리우레탄 폼의 특성들 가운데 열전도도를 증시한다. 경질 폴리우레탄 폼의 열전도도( $K_{foam}$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{foam} = K_{polymer} + K_{gas} + K_{rad} \quad (5)$$

위 식에서  $K_{polymer}$ ,  $K_{gas}$ 는 폼을 구성하는 폴리우레탄 및 발포제의 전도에 의한 열전도도를 나타내며  $K_{rad}$ 는 복사에 의한 열전도를 나타낸다. Cunningham 등의 연구에 의하면  $K_{polymer}$ ,  $K_{gas}$ ,  $K_{rad}$ 의  $K_{foam}$ 에 기여하는 정도는 각각 23%, 44%, 33% 정도인 것으로 보고되고 있다<sup>(7)</sup>. 따라서 경질 폴리우레탄 폼의 단열 성능에 미치는 발포 기체의 열전도도의 영향이 큰 것을 알 수 있다. 한편 CFC-11 대체제들은 거의 대부분 기체의 열전도도가 CFC-11보다 크므로 단열 성능의 저하가 불가피하게 되므로 단열 성능의 저하를 줄이고 에너지 손실을 막기 위하여는 폼의 세포 구조 조절을 통하여 복사에 의한 열전도를 최소화시키는 노력도 절실히 요구되고 있다.

CFC-11의 대체 발포제로써 HCFC-141b는 기존의 설비를 그대로 이용하고 다루기도 용이하며 분자량이 낮은 편이어서 발포 효율은 높은 장

점을 가지고 있다. 그러나 냉장고 용 플라스틱으로 사용되는 스티렌계 플라스틱을 녹이는 특성이 문제시되고 따라서 개질 플라스틱을 사용해야 하는 부담을 안겨 주었다. 단열 특성의 경우 CFC-11을 사용한 경질 폴리우레탄 폼과 거의 동일한 수준의 폼 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다. HCFC는 여전히 오존층 파괴 효과가 있는 물질이어서 한시적으로만 사용이 허용된 상태이기는 하지만 CFC 사용이 금지된 현재는 경질 폴리우레탄 발포제로 HCFC-141b를 일차적인 대체제로 볼 수 있다.

HCFC-141b의 오존층 파괴 문제로 그 사용이 한시적으로 제한됨에 따라 오존층 파괴 우려가 전혀 없는 대체제의 개발이 시급한 상황이다. 현재 유력시되고 있는 첫번째 발포제로 HFC 134a를 들 수 있다. HFC 134a는 인화성 및 독성의 우려가 없고 단열 성능도 CFC-11과 별 차이가 없으며 부담스럽지 않은 설비 투자만 이루어지면 사용이 가능하다. 그러나 지구 온난화에 미치는 효과가 큰 것으로 지적되고 확산 속도가 빠르고 비경제적이라는 것이 문제점으로 부각되고 있다. 두번째로는 HFC-245와 HFC-356을 들 수 있다. HFC-245와 HFC-356는 비점이 CFC-11과 유사하여 상온에서 액체 상태로 다루기 용이하며, 인화성, 플라스틱 용해성 등의 특성에서도 전혀 문제가 없다. 다만 장기간 독성 시험이 완결되지 않았지만, 아직까지는 문제가 없는 것으로 알려져 있다. 세번째로는 시클로펜탄을 들 수 있다. 시클로펜탄은 오존층 파괴 효과와 지구 온난화 효과가 전혀 없는 탄화수소 물

표3 프레온 대체제를 이용한 경질 폴리우레탄 폼의 주요 물성(8)

Porperty	CFC-11	HCFC-141b	HFC-134a	HFA-356	Cyclopentane
Density at 10% overpack(kg/m <sup>3</sup> )	31	31.9	34.5	32.0	38.0
Compressive Strength(kg/cm <sup>2</sup> )	118	123	142	137	152
Thermal Conductivity (mW/mK)	17.2	18.5	19.5	18.2	19.5

질이다. 그러나 인화성이 문제되고 안전 설비를 위한 투자가 필요한 것이 단점으로 지적되고 있다. 문헌에 보고된, 이상의 대체제들을 이용하여 제조한 경질 폴리우레탄 폼의 물성을 표-3에 나타내었다. CFC-11의 대체제들 가운데 밀도, 단열 특성, 기계적 물성 등을 종합적으로 살펴볼 때 HFC-245와 HFC-356이 유력한 대체제로 이용될 수 있을 것으로 볼 수 있다.

## 5. 맺음말

CFC-11의 사용이 금지된 상황에서 연질 폴리우레탄 폼은 몰만을 사용하여 제조하는 기술의 적용이 가능한 것으로 판단된다. 그러나 단열재로 사용하는 경질 폴리우레탄 폼의 경우는 보조 발포제로써 프레온 대체 물질의 사용이 불가피하다. 우선은 경질 폴리우레탄 폼의 제조를 위하여는 HCFC-141b이 일차적인 대안이지만 사용의 허용이 한시적일 뿐이다. 따라서 오존층 파괴 및 지구 온난화 효과에 있어 문제가 없어 대체제들이 검토되고 있으며 이들 중 HFC-356이 가장 적합한 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. Molina, M. J. and Rowland, F. S., 1974, "Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone", *Nature*, Vol.249, pp. 810~812.
2. Barthelmy, P. P., Lcroy, A., Franklin, J. A., Zipfel, L., and Krucke, W., 1993, "HFC-143;Zero ODP Blowing Agent for Rigid polyurethane Foams Using Conventional Dispensing Equipment" Proceedings of the SPI(Polyurethane Division) 36th Annual Technical/Marketing Conferences, pp. 14~21.
3. Cocchini, C., Cellarosi, B., Cancellier, V., Pirotta, G. P., 1991, "Alternative Blowing Agents for CFC Free Rigid PU Foams", Proceedings of the SPI(Polyurethane Division) 34th Annual Technical/Marketing Conferences, pp. 720~727.
4. Lamberts, W. M., 1991, "Hexafluoro-butane, a New Non Ozon Depleting Blowing Agents for Rigid PUR Foams", Proceedings of the SPI(Polyurethane Division) 34th Annual Technical/Marketing Conferences, pp. 734~739.
5. Skorpenske, R. G. Solis, R., Moy, S. A., Wiltz, E. P., McAfee, C. D., Doerges, D., and Brunner, K., 1993, "Novel Technology for the manufacture of All Water Blown Flexible Slabstock Foam", Proceedings of the SPI(Polyurethane Division) 36th Annual Technical/Marketing Conferences, pp. 67~73.
6. Sam, F. O., Stefani, D., and Lunardon, G. F., 1993, "A Novel Approach to the Production Low Density, CFC Free Flexible Polyurethane Foam" Proceedings of the SPI(Polyurethane Division) 36th Annual Technical/Marketing Conferences, pp. 305~310.
7. Cunningham, A., Rosbotham, I. D., Sparrow, D. J., Brown, R. K., and Gabraith, C. J., 1988, "Effects of Water as a Partial Blowing Agent for Rigid PUR and PUR/PIR Foams" Proceedings of the SPI (Polyurethane Division) 31st Annual Technical/Marketing Conferences, pp. 164~170.
8. Kubn, E. and Shindler, P., 1993, "Advances in the Understanding of the Effects of Various Blowing Agents on Rigid Polyurethane Appliance Foam Properties" Proceedings of the SPI(Polyurethane Division) 36th Annual Technical/Marketing Conferences, pp. 22~28.