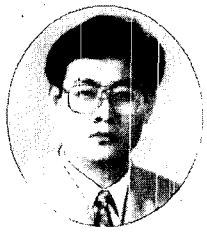
발포용 CFC 대체물질의 개발동향



이 석 우
국립기술품질원

Ⅰ. 서 론

플라스틱 발포에는 재료 및 공정에 따라 여러 가지 발포제가 사용되고 있다. 발포제는 물리발포제와 화학발포제로 나누어지는데, 물리발포제는 물리적 변화에 의해 즉, 상변화에 의해 기체화되어 그 기체로서 폼을 형성한다. 주로 비점이 플라스틱 가공 조건에 적용될 수 있는 유기용매이다. 그 종류로는 무기계의 공기, 질소가스, 탄산가스와 유기계의 탄화수소, 염화탄화수소, 할론 등이 있다. 화학발포제는 열 등에 의해 분해를 일으키면서 기체를 발생시킬 수 있는 것인데 무기계와 유기계로 나누어진다. 무기발포제는 보통 이산화탄소 가스를 발생시키는데, 가소제 등과의 상용성이 나빠 가소제를 사용하지 않는 합성수지나 고무제품에 주로 사용된다. 실제로 주로 사용되는 화학발포제는 유기발포제인데, 이들은 대부분 열분해를 나타내며, 각 회사들마다 수많은 등급이 있다. 폴리우레탄의 연질, 반경질 및 경질 폼의 제조와 폴리스티렌, 폴리올레핀(폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 페놀 등에 사용되는 물리발포제인 클로로플루오르카본(프레온 ; Chlorofluorocarbon, CFC)은 적절한 비점과 증기압을 가지고 있고, 독성이 없으며 불변성과 안정성이 좋고 열전도율이 낮은 특징을 가지고 있다. 그러나 이러한 장점에서 불구하고 오존층 파괴로 인하여 프레온은 전세계적으로 강력한 규제물질이 되었다.

이러한 상황하에서 각 관련업계에서는 삭감 및 대체기술을 개발 중이나 여기에서는 발포제용 프레온 사용량 중 60%를 점하고 있는 우레탄 폼을 중심으로 각종 플라스틱 폼에 있어서의 프레온 대체물질의 개발 동향에 관하여 논하고자 한다.

Ⅱ. CFC를 대체하는 발포제

현재 CFC 발포제를 대체 할 수 있는 신규 발포제의 종류는 대부분 밝혀져 있으나(HCFC-22, HCFC-123, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-124, HFC-152a, HFC-134a 또는 이들의 혼합물), CFC-11이나 CFC-12 등을 완벽하게 대체할 수 있는 대체물질이 발견되지 않았으므로, 장치를 개조하거나 새로운 원료물질의 개발 또는 첨가제의 양을 조절하는 등의 노력이 필요하다. 대체발포제는 완급에 따라 즉각적, 단·중기적 그리고 장기적 대체발포제로 분류할 수 있다. 즉각적인 대체발포제는 완벽한 대체물질이 나올 때까지 기다릴 여유가 없고, 몬트리올 의정서에 의해 CFC의 사용량을 줄여야하기 때문에 필요하다.

연질 폴리우레탄 폼의 경우에는 거의 물이나 염화메틸렌에 의해 대체되고 있으며, 경질폴리우레탄, 폴리스티렌과 폴리올레핀 폼의 경우에는 CFC의 사용량을 감축하고 물의 사용비율을 높이는 방법과 HCFC-22와 HCFC-141b를 발포제로 사용하는 방법이 사용되고 있다.

단·중기적 대체는 장래 규제가 될 HCFC 계통의 경과물질을 사용하는 것으로서, 연질폴리우레탄 폼의 경우에는 즉각적인 대체에서 사용된 방법만 사용해도 충분할 것으로 여겨지며 경질폴리우레탄,

폴리스티렌 및 폴리올레핀 폼에서는 HCFC-22, HCFC-123, HCFC-141b, HCFC-142b 또는 이들의 혼합물이 사용될 것으로 추정된다. 즉 CFC-11의 대체 후보로는 HCFC-141b와 HCFC-123이 유력하며, CFC-12의 후보로는 HCFC-22, HCFC-142b, HCFC-124와 HFC-134a가 있다.

그러나 폴리올레핀 폼의 경우에는 이산화탄소, HFCs 및 탄화수소등 비 HCFC에 의하여 대체될 것으로 예상된다. 한편, 2020년 단·중기적 대체물질 마저 사용이 금지될 예정이므로 이에 대비하여 장기적 대체물질로 개발에 착수해야 한다. 장기적 대체물질은 오존층에 전혀 해가 없는 물질이어야 하는데 HFCs, 불화에테르 등이 가장 가능성이 많은 후보들이다.

단·중기적 대체물질 후보인 HCFC-22, HCFC-123, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-124와 장기적 대체물질 후보인 HFC-152a, HFC-134a 및 불화에테르등은 선진국에서 이미 그 제조 공정이 개발되어(불화에테르는 초기 단계에 있음) 일부는 상업적 생산을 시작하였다.

[표 1] CFC 대체발포제 및 대체방향

폼의 종류		CFC 대체 방향		
		즉각적인 대체방향	단·중기 방향	장기적인 방향
폴리우레탄	연질슬라브	신규폴리올, 연화제, CH_2Cl_2 아세톤, AB기술,(고밀도제품)	HCFCs	용해된 CO_2, 감압사용
	연질몰드	CFC-11 사용량감축, 100% CO_2	HCFCs	
	경질:가전제품	CFC-11감축기술, 100% CO_2	HCFC-141b, -123, -22, -22/-141b 혼합물, FCs	HFCs, 불화에스테르(진공판재), FCs, hexafluorobutane
	판재/적층재	CFC-11 사용량축소, 100% CO_2,	HCFC-141b, -123, -22, -22/-141b	HFCs, 불화에테르
	S/W판넬	펜탄, 2-chloropropane,	혼합물, FCs	
		HCFC-22/-141b혼합물, CFC-11	HCFC-141b, -123, -22, -22/-141b	HFCs, 불화에테르(진공판재)
	스프레이	사용량축소, 100% CO_2, 펜탄, 2-chloropropane,	혼합물, FCs	
		HCFC-22/-141b혼합물		HFCs, 불화에테르
	Slabstock	HCFC-22	HCFC-141b, -123	HFCs, 불화에테르
		CFC-11축소, 100% CO_2	HCFC-141b, -123, -22, -22/-141b 혼합물, FCs	
	파이프	CFC-11축소, 100% CO_2	HCFC-141b, -123, -22	HFCs, 불화에테르, 100% CO_2
	Intergral Skin	100% CO_2, HCFC-22, HCFC-22/-141b혼합물 HCFC-22, 탄화수소, 물 CH_2Cl_2, 100% CO_2 고활성폴리올, Air Loading	HCFC-141b, -123,	100% CO_2, HFCs
폐 놀		탄화수소, HCFC-22/-141b혼합물	HCFC-141b,-123,-22/-141b혼합물	HFCs
폴리스티렌	압출 sheets	HCFC-22, 탄화수소, 100% CO_2, HFC-152a,	HFC-152a, HFC-134a, 탄화수소, 100% CO_2	탄화수소, 100% CO_2, 대기압의 가스/resins, HFC-152a, HFC-134a, HFs
	압출판재	HCFC-22, -141b	HCFC-142a, -124, -22	
폴리올레핀		탄화수소, 100% CO_2 HCFC-22, -142b	탄화수소, 100% CO_2, HFCs, 무기가스	

국내에서는 KIST에서 HCFC-123, HFC-152a, HFC-134a의 제조 공정을 1994년 개발 완료되었으며, (주)울산화학에서는 만3천톤 규모의 HCFC-141b/142b가 개발되어 현재 시판하고 있다. 한편, HCFC-22는 (주)울산화학에서 연간 3천톤 규모로 생산중이다.

Ⅲ. 주요 대체 발포제 특성

1. HCFC-141b

HCFC-141b는 다루기가 용이하고 분자량이 낮은 편이어서 발포 효율이 높은 장점을 가지고 있다. 그러나 냉장고 단열재로 사용하는 경우 내벽 소재로 사용하던 스티렌계 플라스틱을 녹이는 특성이 있어 개질 플라스틱을 사용함에 따른 원가 상승 부담을 가지고 있다. HCFC-141b는 여전히 오존층 파괴 효과가 있는 물질이어서 2030년까지 한시적으로만 사용이 허용된 상태이기는 하지만, CFC 사용이 금지된 현재는 경질 폴리우레탄 폼의 발포제로 HCFC-141b를 잠정적 대체 발포제로 볼 수 있다.

HCFC-141b은 상온 비점이기 때문에 취급이 용이하고 기존 발포설비로 대응이 가능하고 다른 대체발포제와 비교해서 가스의 열전도율이 낮기 때문에 단열성능이 우수하다. 또한 낮은 오존층파괴 효과(ODP=0.08)를 갖고, CFC-11 보다 분자량이 약 15% 감소하며, 발포시 폼의 치수 안정성이 우수하고, 세정시 폐기물이 적고 건조 처리가 용이하며, 기존 생산라인의 변경이 필요 없는 특징이 있다.

그러나 오존파괴지수(ODP)가 높기 때문에 향후 사용금지 품목이고, 구조밀도의 증가(5~10%)로 증가한 용해력에 기인한 안정성이 요구되며, 열전도율이 CFC-11과 비교하여 5~10% 증가하고, 상대적으로 고가인 단점이 있다.

2. HCFC-22

HCFC-22는 폴리올 혼합물에서 상당히 좋은 용해 특성을 보인다. 비점이 낮아 상온과 압력에서 기체 상태일지라도 폴리올에 잘 녹고, 녹은 상태에서의 증기압이 예상보다 낮아 부분적인 설비의 내압 특성 보완만으로 사용이 가능하다.

저장용기와 운반 상자의 적절한 수준에서 최소 압력을 가진다.

HCFC-141b와 달리 HCFC-22는 폴리우레탄 모형에서 매우 낮은 가소 효과를 보이고 높은 내부 기포압을 가지므로 수치적 안정성을 유지하기 위해 밀도를 증가시킬 필요가 없다. 그러나 열전도율 HCFC-141b 보다 약간 높다.

3. HCFC-142b/-22

현재 HFC-141b와 더불어 대체발포제로 사용하고 있는 발포제로 비점이 낮기 때문에 고압가스설비가 필요하며 발포시 거품(froth) 상태가 된다. 열전도율의 온도 의존성이 높으며 오존파괴지수가 HCFC-141b의 약 절반이기 때문에 더 오랜 기간 사용할 수 있다.

4. HCFC-123

대체 프레온인 HCFC-123은 발포제로서의 특성을 보면, 가스의 열 전도율이 높고, 수지류와의 친화성이 좋아 침투하기가 쉽다. 이러한 특성에 의한 문제점은 다음과 같다. 열전도율이 높아져 단열성능이 저하되고, 폼의 기계적 강도가 저하되며, 수치안정성이 나쁘다.

5. HFC-134a

HFC-134a는 오존파괴지수(ODP)가 0 인 가지는 장기적 대체 물질이다. 또한 비가연성이고 폴리우레탄 모형을 가소 시키지 않지만 기상에서 높은 열전도율과 폴리올 내에서 낮은 용해도를 가진다.

ICI 폴리우레탄사는 낮은 용해도 수준의 HFC-134a을 사용하는 체제를 개발하였다. 이러한 공정은 고압과 저압 기계류에 모두 좋고 밀도는 CFC-11 폼제와 유사하다. 그리고 발포 폼의 열전도율은 대부분의 응용에 대해 적당한 것으로 여겨진다.

[표 2] 대체발포제의 종류 및 물리적 성질

품목 / 항목	HCFC						
	22	123	124	141b	-22/-142b	142b	225ca
화학식	$CHClF_2$	$CHCl_2$ CF_3	CHClF CF_3	CH_3C Cl_2F		CH_3C ClF_2	$CHCl_2$ CF_2CF_3
분자량	86.5			117.0		100	
비점(℃)	40.8	27.5	-12.0	32.0	32	-9.7	51.1
연소성 (공기중, Vol.%)	불연	불연	불연	9.0~15.4		6.8~18.2	불연
오존파괴지수 (ODP)	0.055	0.02	0.022	0.11	0.06	0.065	0.025
지구온난화지수 (GWP)	0.36	0.02	0.1	0.12	0.40	0.42	0.04
열전도도 (Kcal/mhr℃)				0.0151	0.010		

품목 / 항목	HFC				
	125	134a	152a	245fa	236ea
화학식	CHF_2CF_2	CH_2FCF_3	CH_3CHCF_2	$CF_3CH_2CHF_2$	CF_3 CHF CHF_2
분자량		102.0		134	
비점(℃)	-48.5	-26.3	-25.0	15.3	6.5
연소성 (공기중, Vol.%)	불연	불연	4.0~19.6	불연	
오존파괴지수 (ODP)	0	0	0	0	0
지구온난화지수 (GWP)	0.84	0.25	0.03	0.24	
열전도도 (Kcal/mhr℃)		0.0220		0.0169	0.0173

6. 펜탄

단열재로 사용되는 경질폴리우레탄 폼의 발포제로써 시클로펜탄의 도입은 1992년 말에 시작되어 유럽지역에서는 시클로펜탄이 냉장고 단열재용 경질 폴리우레탄 발포제로 널리 이용되어 왔으며 오스트레일리아, 뉴질랜드, 일본과 다른 아시아 태평양 국가들에서 새로이 사용되어지고 있다. CFC에서 시클로펜탄으로의 전환은 냉장고용 폼 제조공정에서 가연성 발포제를 사용할 수 있는 장치를 이미 갖추었고 다른 가연성 발포제의 개발도 함께 이루어지고 있음을 의미한다. 물론 펜탄은 가연성이므로 이러한 제품을 다룰 때는 주의를 요하여야 한다. 모든 펜탄은 휘발성 유기용제(VOCs)로 분류되는데 대기를 오염시키고 저급의 오존을 생성시킨다.

시클로펜탄은 노르말펜탄 그리고 이소펜탄 이성질체 보다 낮은 열전도율을 가지지만, 상대적으로 높은 끓는점(50℃)을 가지며 따라서 높은 응축온도를 가진다. 폴리올 혼합물에서 용해도가 좋은 편이나 폴리우레탄 모형을 연화시키는 경향이 있다. 이는 응축에 의한 낮은 기포 기압과 조화되어 필요

로 하는 수치적 안정성을 주기 위해 높은 밀도를 사용하는 것이 필요하다. 시클로펜탄은 비점이 높고 열전도도 값이 커서 기존의 CFC-11의 발포제보다 물리적 특성이 떨어짐에도 불구하고, 시클로펜탄으로 전환하게 된 가장 큰 이유는 환경문제(오존파괴지수 0, 지구온난화지수가 낮음)가 전혀 없다는 우수한 특성 때문이다.

시클로펜탄 발포 시스템은 흐름성이 떨어지며 낮은 압축강도로 인해 폼의 밀도를 높여야 할뿐만 아니라(CFC 시스템의 115%) 탈형성도 좋지 않다.

이로 인해 폼의 무게가 증가하여 시클로펜탄의 비용이 늘어나고 가연성 발포제의 안전한 취급을 위한 설비의 추가 비용 등의 총괄 생산비용이 증가하게 되는 현상을 초래하였다. 그럼에도 불구하고 환경적 문제로 인한 시클로펜탄 공정으로의 개발과 전환은 다른 가연성 발포제 개발의 토대를 마련하게 되었다. 이러한 시클로펜탄 대체 발포제 중 하나가 이소-/노르말펜탄의 혼합물이다.

이 혼합 발포제는 비점이 낮기 때문에 흐름성이 좋아 저밀도 폼을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 이 시스템에 의해 폼이 성형되는 동안 안정성을 향상시키기 위해서는 압축강도를 낮추고 탈형 시간을 줄여야 하는 문제가 있다.

[표 3] 펜탄의 특성 및 물리적 성질

구 분	시클로 펜탄	노르말 펜탄	이소 펜탄
화학식	C_5H_{10}	C_5H_{12}	C_5H_{12}
분자량	70	72	72
비점(℃)	49	36	28
연소성 (공기중, Vol.%)	1.4~8.0	1.3~7.6	1.4~7.8
오존파괴지수 (ODP)	0	0	0
지구온난화지수 (GWP)	0.01이하	0.01이하	0.01이하
열전도도 (Kcal/mhr℃)	0.0103	0.0129	0.0120

7. 염화메틸렌(Methylene Chloride ; CH2Cl2)

연질 폴리우레탄 폼의 발포제로서 CFC-11을 대체하는 발포제로 염화메틸렌을 사용하는 것이 상당히 보급되어 있다. 이는 CFC-11과 유사한 취급이 가능하기 때문이다.

염화메틸렌으로 대체시 문제점은 장기적으로 규제가 우려되고, Blowing/Polymerization의 균형유지 필요(높은 비점과 낮은 증기압)하며, 냄새가 심하다. 또한 Scorching이 증가한다(염화메틸렌의 안정성이 나쁘기 때문에 scorching유발 따라서 안정화 된 염화메틸렌을 사용(Urethane Grade)한다)

[표 4] 염화메틸렌의 물리적성질

항 목	물리적 성질
화학식	CH_2Cl_2
분자량	84.93
비중(20℃)	1.326
비점 (℃)	40.4
융점 (℃)	-96.7
점도 (25℃)(c.p)	0.425
연소성 (공기중, Vol.%)	012~22
증기압 (20℃)	4.474

Ⅳ. 국내 대체 발포기술 개발현황

국내의 대체 발포 기술개발은 주로 CFC를 절감하는 물 발포 기술과 대체물질을 이용한 발포가 주종을 이루나 아직 시작 단계에 불과하다. 국내 가전 3사 중에서 물 발포에 관한 선두주자는 LG로써 CFC 50%, 물 50%의 혼합 발포방법을 적용하였다.

삼성전자는 현 냉장고 생산량의 10%에만 물 발포 방법을 채용하고 있고, 대우전자는 CFC 70%, 물 30%의 혼합 발포제를 사용하는 방법을 도입, 설비 구축을 끝내고 양산 준비에 들어갔다. 한편 대체물질을 이용한 발포 기술은 정부 출연 연구소와 기업체 연구소에서 이루어지고 있다.

93년 폴리우레탄 전문업체인 삼정기연은 HCFC-

141b를 사용한 경질폴리우레탄을 개발하였다. 93년 한국쉘라는 프레온가스를 전혀 사용하지 않는 순수 물 발포의 반경질폴리우레탄 자동차용 핸들을 생산하기 시작했다. 93년 한국포리올은 CFC-11이나 HCFC-141b를 전혀 사용하지 않은 시클로펜탄으로 단열재를 제조하였다. 이것은 시클로펜탄의 특성상 폴리올과의 상용성 및 열전도율 등의 물성을 제대로 나타내기 힘든 점을 극복하였다.

폴리우레탄의 원료(폴리올, TDI, MDI) 공급업체인 한국 폴리올(주)에서는 HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-142b/HCFC-22 혼합물, HFC-134a, HCFC-152a 및 펜탄을 이용한 발포 기술을 개발 중에 있으며, 한국 BASF사 에서는 독일 BASF사와 기술제휴로 폴리우레탄 발포 기술을 개발하고 있다.

동성화학공업(주)은 일본의 동양고무공업(주)과 경질 폴리우레탄 폼 기술에 관한 기술 제휴를 했다. KIST와 화학연구소에서는 화학발포제를 이용한 폴리올레핀의 발포에 관하여 연구하고 있으며, 초임계 유체를 이용한 발포연구는 KIST에서 진행되고 있다.

V. 맺음말

선진국에서는 95년말 CFC류의 사용이 금지되어 대체 발포제인 HCFC류 및 탄화수소류가 사용되고 있다. 그러나 HCFC류는 선진국에서는 2005년, 개발도상국에서는 2030년까지 한시적으로 사용하도록 되어있기 때문에 제3세대 대체 발포제로서는 오존파괴지수(ODP)가 제로인 HFC류 일것이라는 의견이 지배적이다.

HFC류중에서 HCFC-141b를 대체할 잠재적인 후보로는 HFC-245ca, -245eb, -245fa, -356mffm가 이미 설정되었다. 이들은 환경과 물리적 성질(특히, 비점, 분자량, 연소성)을 기초로 선정 되었으며, HCFC-141b와 같이 불연성이거나 연소성이 작은 액체들이다.

4개의 모든 후보들은 HCFC-141b보다 높은 분자량과 낮은 끓는점을 가지고 있으며 HFC-245ca, -245eb, -356mffm의 끓는점은 CFC-11과 유사하며, HFC-245fa의 끓는점은 CFC-11보다 8℃, HCFC-141b 17℃ 낮다. 이들 4개의 HFC는 CFC-11과 HCFC-141b보다 열전도도 값이 높다. 이것은 폴리우레탄 폼이 단열성질을 유지하는데 있어서 중요한 요소이기 때문에 관심이 가게된다. 그러나 발포실험결과 매우 고무적이었다.

차세대 후보들로 발포한 폼과 HCFC-141b로 발포한 폼의 k-factor가 유사한 값을 나타내었다. 보다 큰 규모의 발포실험을 수행하기 전까지 이러한 경향을 확신하기에는 시기상조이지만, 이러한 결과는 단열재의 발포제로 HFC로 전환하는데 불리한 조건이 없다는 것을 의미한다. 기타 이들에 대한 연소성, 독성검사 자료, 높은 열적 가수분해 안정성 및 환경적 영향에 대한 검토한 결과를 살펴볼 때 HFC-245fa가 HCFC-141b를 대체할 물질로 평가되었다.

한편, 지구환경보호의 관점에서 오존층보호와 함께 지구온난화 방지를 위해 지구온난화지수(GWP)가 높은 화합물을 규제한다는 움직임도 활발하다.

HFC류의 지구온난화지수는 이산화탄소와 비교해 수천배나 높은 물질이기 때문에 규제 될 가능성이 높다. 이러한 움직임 중에서, HFC류에 비해 지구온난화지수가 낮은 HFE류의 개발이 진행되고 있다. 각 화합물의 비점은 CFC-11과 비교해 약간 높고 열전도율은 20%정도 낮다. 이와 같이 물성치만을 보면 취급하기 쉽고 우수한 단열성을 기대할 수 있어 이후에도 HFE의 동향에 주의를 기울일 필요성이 있다.