

폴리우레탄의 상업적 응용

김 승 수 · 박 재 남

1. 개 요

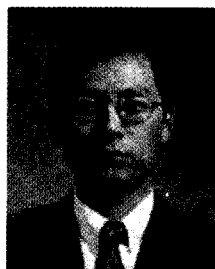
우레탄은 1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 isocyanate와 hydroxyl 화합물의 반응을 발표하면서부터 알려지게 되었다. 1937년에 이르러서는 Otto Bayer에 의해 상업적인 용도가 알려졌고, nylon과 경쟁하기 위해서 polyester계 우레탄이 공업적으로 생산되기 시작하였다. 2차 세계대전이 시작되면서 섬유, 도료, 발포제용 우레탄의 개발이 활성화 되었으며 2차 세계대전이 종식된 후에는 독일의 기술이 알려지면서, 미국, 영국, 독일에서 광범위한 연구개발이 시작되었다. 초기에는 diisocyanate와 polyester polyol로 한정되었지만, 가공성, 비용, 폼 물성 등의 문제로 대체 가능한 다른 hydroxyl 화합물로 눈을 돌리게 되었으며 1957년에 이르러서는 가격적인 잇점 뿐만 아니라 폼의 물성도 향상될 수 있는 아주 다양한 용도의 polyether polyol이 생산되었다. 그 후 one-shot법의 개발과 silicon, CFC 등의 출현으로 우레탄 공업은 비약적인 성장을 할 수 있었다. PE, PVC, PS 등 대부분의 다른 고분자와는 달리 우레탄은 반복된 단위를 가진 고분자가 아니므로 전체를 대표하는 실험식이 없으며, 기본적으로 polyether polyol과 같은 hydroxyl 화합물과 isocyanate의 중합반응 생성물로서 대표적인 구조가 -NHCOO-인 수지라고 볼 수 있다. 우레탄은 크게 우레탄 폼으로 알려져 있는 발포성 폴리우레탄과 비발포성 폴리우레탄으로 나뉘어지며, 대부분의 우레탄은 발포체로서 용도별로 여러 분야로 세분되어지며, 기타 수지들과 달리 용도와 특성에 맞게 제품을

생산할 수 있는 process개발을 통해 다양한 형태의 제품을 생산할 수 있어 많은 분야에서 각광을 받고 있으며, 몰드 폼과 같이 제품의 형태에 구애받지 않고 원하는 형태로 성형할 수 있는 디자인의 자유성과 경질 폼의 최고의 단열 특성 등으로 특정분야에서 타수지로 대체될 수 없는 독자적인 분야를 구축하고 있다.



김승수

1980 연세대학교 화학공학과(학사)
 1982 한남화학 입사
 1990 Polytechnic University (석사)
 1993 Polytechnic University (공학박사)
 1993~ 현재 금호케미칼(주) 연구소 개발부부장



박재남

1989 전남대학교 고분자공학과(학사)
 1989 미원유화 입사
 1991 HD Polyurethane Company
 현재 금호케미칼(주) 연구소 TS&D

Industrial Application of Polyurethane

금호케미칼(주)(Seung Su Kim and Jae Nam Park, Kumho Chemicals, 45-25 Seongam-dong, Nam-ku, Ulsan 680-140, Korea)

표 1. 폴리우레탄 제품의 변천사

CIRCA	Development
1940	Nylon like Plastics Elastomeric Adhesive and coatings Rigid Foam
1950	Urethane rubber Flexible foam Cast elastomer Spandex fiber
1960	TPU

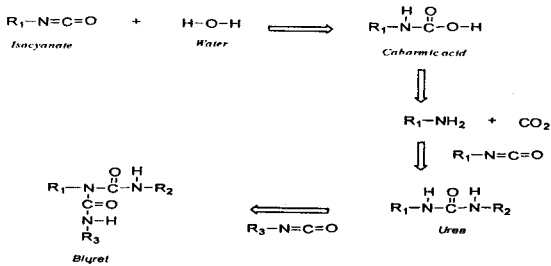


그림 1. 발포반응.

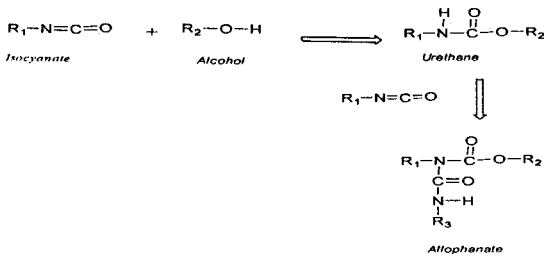


그림 2. 수지화 반응.

2. 응용 분야

2.1 연질 폼

연질 폴리우레탄 폼은 open cell구조를 가짐으로써 통기성이 좋고 양호한 쿠션성을 보이며, 배합처방에 따라 광범위한 비중과 다양한 물성과 기계적 강도(신율, 인장강도, 내마모성)를 조절할 수 있다.

2.1.1 분류

2.1.1.1 용도별 분류

연질 폴리우레탄 폼은 전체 폴리우레탄 폼의 약 60%를 차지하며, 전체 폴리우레탄 제품의 30%에 달하는 수요를 가지고 있으며, 용도는 크게 운송, 가구 및 포장재료 분야로 나누어지며, 각각의 비율은 약

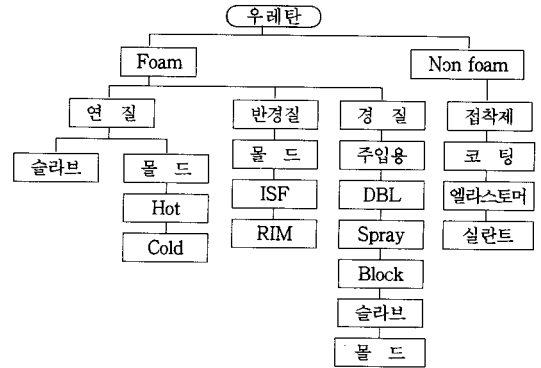


그림 3. 폴리우레탄 응용분야.

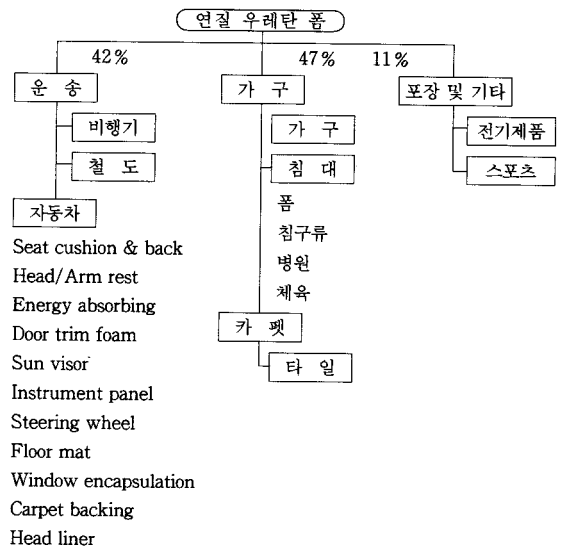


그림 4. 연질 폼의 용도별 분류.

가구 47%, 운송 42%, 포장 및 기타 11% 정도이다. 연질 폴리우레탄 폼의 용도 중 운송분야에서는 주로 MDI계 isocyanate가 사용되며, 가구 및 포장재료 분야에서는 TDI계 isocyanate를 사용한 제품이 이용되고 있다.

2.1.1.2 생산 방식별 분류

연질 폴리우레탄 폼은 생산방식에 따라 slabstock 폼과 mold 폼으로 분류되며, mold 폼은 curing 방식에 따라서 hot cure 폼과 cold cure 폼으로 구분된다.

2.1.1.2.1 Slabstock 폼

원액을 자유 발포시켜 경화된 폼을 원하는 형태로 절단하여 사용하는 폼을 말한다. 수요가 많고 응용 범위가 넓기 때문에 연질 slab 폼은 생산되는 전체

우레탄 폼의 절반 이상을 차지하고 있으며, 초기에는 자본이 적고 소량생산이 목적이었기 때문에 box foaming에 의한 batch 방식이 채택되어 사용되어 왔으나, 오늘날처럼 대량생산을 하기 위해서는 연속적인 발포 방식이 채택되어 폼 제조에 사용되고 있다. 저분자량의 PPG와 아민촉매, 주석촉매, 실리콘, 발포제, 물, TDI 등이 발포기를 통해 craft paper로 싸여 경사진 conveyor에 토출되어 발포되며(bun), 적절한 요구 size로 cutting 되어 경화지역으로 이송되는데, 갓 제조된 bun은 반응열에 의해 폼의 온도가 제조 후 30~60분 후에 최고조에 달해, 환풍 시설과 자동소화 장비를 갖춘 독립된 지역에서 단독으로 최하 2시간이상 보관되어야 한다.

2.1.1.2.2 Mold 폼

일정한 형상의 mold에 원액을 주입하여 mold 형상대로 제품을 성형하는 폼으로 mold 폼을 성형하는 기술은 경제성 있는 polyther 폴리올과 one-shot 방식이 가능해지면서부터 개발이 시작되었으며, 복잡한 모형의 성형품을 제작할 수 있고, 제작조건이 용이하며 노동비의 절감과 폼의 낭비를 줄일 수 있는 경제적인 장점이 있다. Hot cure mold 제품은 고온의 경화온도(150~220 °C)가 필요하며, EO가

capped된 저분자량의 PPG와 TDI가 사용되어 성형된 폼은 여러 측면에서 고밀도 연질 slab 폼과 비슷하다. 최근에 개발된 cold cure mold 제품에는 50~65 °C의 경화온도가 필요하며, 고분자량의 PPG와 TDI 또는 MDI가 사용되며, 반발 탄성율이 60% 이상 되어 이 기술로 생산된 폼을 일컬어 고탄성(HR) 폼이라고도 한다. 성형된 폼은 외관과 탄성율의 측면에서 고밀도 연질 slab 폼보다는 천연고무 latex 폼과 비슷하며, 물성을 보강하기 위해 가교제나 copolymer polyol, 특수 isocyanate가 사용된다.

2.2 반경질 폼

반경질 폴리우레탄 폼은 통상 연질 폼과 경질 폼의 중간 압축강도 및 경도를 나타내며, 0.15~1.0 g/cm 밀도에서 충격에너지 흡수성을 이용한 응용분야에서 널리 사용된다.

2.2.1 분류

2.2.1.1 생산 방식별 분류

2.2.1.2.1 Molded 반경질 폼

일정한 형상의 금형에 원액을 주입하여 mold 형상대로 제품을 성형하는 방식이며, 주로 mold의 상형에는 철사와 같은 core재, 하형에는 반경질 폼을

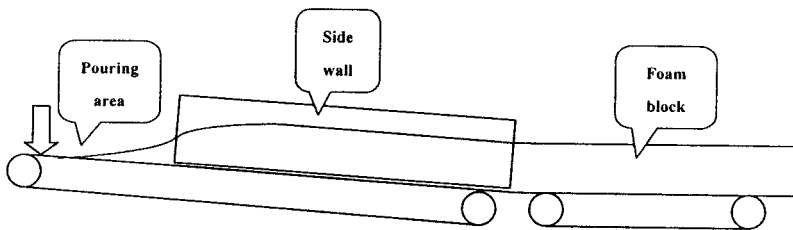


그림 5. Slab Stock 폼 생산 공정.

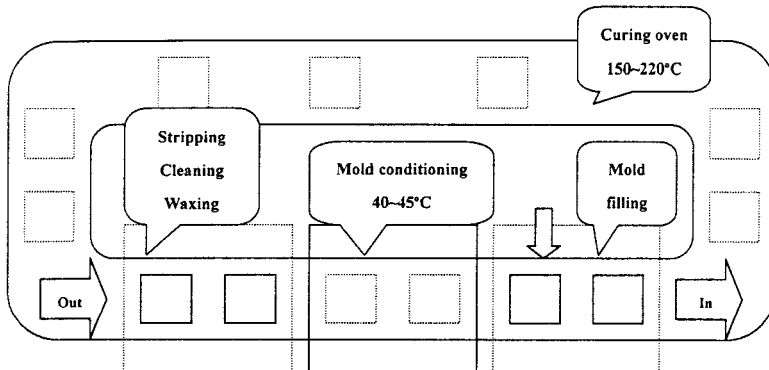


그림 6. Mold 폼 생산 공정.

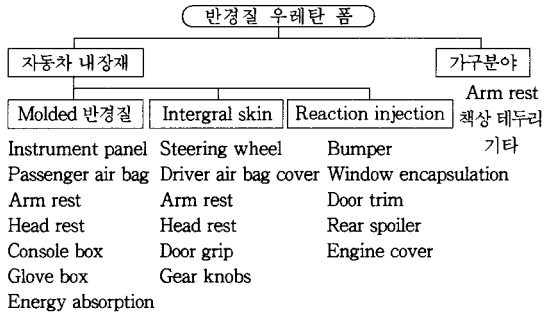


그림 7. 반경질 폼의 용도별 분류.

cover하는 PVC와 같은 skin재를 부착한 후 원액을 주입하는 방식으로 crash pad, sun-visor, energy absorb, dash pad와 같은 자동차 내장재에 널리 적용되고 있다.

2.2.1.2.2 Intergal Skin 폼

원액을 밀폐된 금형 내에 주입하여 발포시 폼 내부의 높은 온도에 의해 휘발된 발포제가 높은 발포압에 의해 mold 표면에 응축되어 고밀도의 skin층 부위를 형성시키며, 내부에는 skin층에 대비 저밀도의 폼을 성형시키는 방식이다.

2.2.1.2.3 Reaction Injection Molding 폼

반응 사출성형이라고도 하며, 저분자량이나 prepolymer와 같은 2종 이상의 두 원료를 밀폐된 금형 내에 주입하여 단시간 내에 고속 경화시켜 탄성 또는 강성이 풍부한 고분자 수지를 형성시키는 성형법으로 제품의 목적에 따라 강화재료를 첨가하는 방식이다.

2.2.2 생산 공정

2.3 경질 폼

경질 폴리우레탄 폼은 극히 우수한 단열성능, 자

기 접착성, 경량성, 완충성, 제조 간편성 및 다양성 등 타 단열재와 비교하여 많은 특징을 갖고 있으며, 단독 또는 타 재료와 복합화하여 단열재, 경량 구조재, 완충재 등으로써 광범위하게 사용되고 있다. CFC와 같은 발포제의 도입으로 실용적인 단열재중에서 열전도율이 가장 낮아 단열재로서의 응용이 전체의 80~90%를 점유하고 있으며, 향후 에너지 절약측면과 새로운 응용분야의 개발로 빠른 성장이 예측된다.

2.3.1 분류

2.3.1.1 용도별 분류

경질 폴리우레탄 폼은 150℃의 고온 영역으로부터 인공위성 발사로켓의 연료탱크(-235℃)와 같은 극저온 영역까지 광범위한 온도 영역에서 사용할 수 있는 유일한 단열재이다.

2.3.1.2 생산 방식별 분류

경질 폴리우레탄 폼은 목적 및 용도에 따른 다양한 제조방법으로 다양한 형태의 제품을 생산할 수 있다.

2.3.1.2.1 Block

경질 우레탄 폼 제조의 가장 오래된 방법이며, 일정한 사각의 금형에 우레탄 원액을 주입하여 폼을 생산용도에 적합하게 2차 가공을 실시하여 사용한다. 초기 설비투자가 적고 생산품목의 처방, 밀도, 크기 등의 변화가 용이하지만 노동력이 많이 들고 폼의 손실이 많은 단점이 있다.

2.3.1.2.2 Slab

경질 폼 block을 대량으로 연속 생산할 때 필요하며, 연속적인 conveyer line을 이용하여 하판에 면재를 부착하고 그 위에 우레탄 원액을 분사하여 폼

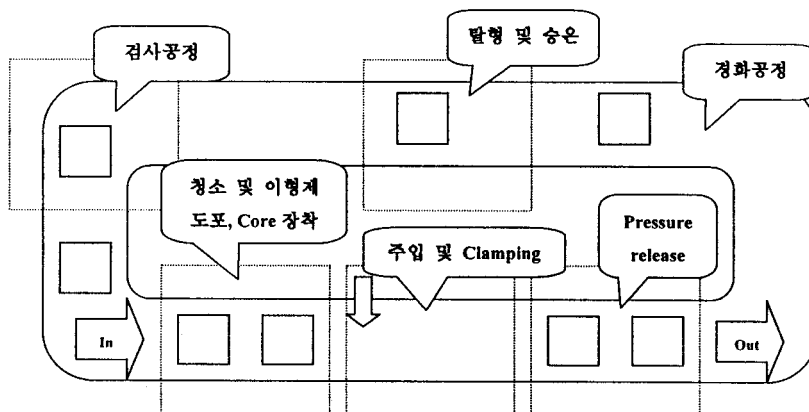


그림 8. Instrument panel 생산 공정.

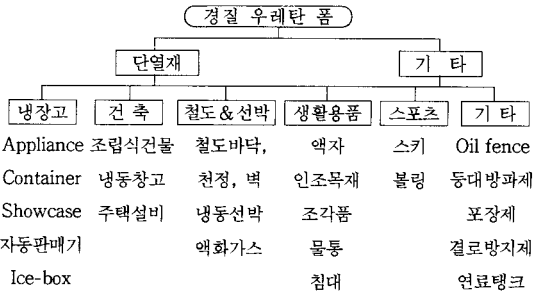


그림 9. 경질 폼의 용도별 분류.

을 생산하며 위쪽은 열려 있는 상태이다. 생산된 폼은 원하는 크기로 절단되어 저장되며, 2차 가공하여 제품으로 사용한다.

2.3.1.2.3 Spray

Polyol system과 isocyanate를 혼합하여 고압의 공기를 이용하여 발포기 노즐 밖으로 강하게 분사하여 수초 내에 표면이 일정한 폼으로 만들어 지는 것을 말하며, 여러 환경조건에서도 접착성이 좋아야 하고, 건축물의 경우 자소성이 있어야 하며, tank나 pipe의 단열, 이음매 없는 지붕, 건물의 천정이나 벽의 단열에 이용된다.

2.3.1.2.4 Pour-in-Place

우레탄 반응 혼합물이 특정한 용기의 비어있는 부분에 직접 투입되어 발포하는 방식으로 주로 냉장고 산업에 주로 응용되며, 우레탄의 뛰어난 단열성과 접착 특성은 냉장고 벽의 두께 감소와 치수 안정성을 향상시켜 전체무게를 경량화시켰으며, 제품의 좋은 흐름성과 접착성을 유지하기 위해 Jig의 일정한 온도 유지가 매우 중요하다.

2.3.1.2.5 Double Band Lamination

샌드위치 판넬을 연속으로 생산하는 방법으로 conveyer에 의해 이동되는 종이, 목재, 금속같은 판

넬 위에 발포액을 spray하여 foaming시키면서 일정한 높이로 판넬을 lamination시킨 후 원하는 크기에 따라 절단하여 사용한다.

2.3.1.2.6 Molding

인조목재와 같이 고밀도 제품으로 성형하여 만드는 것을 말하며 표면의 완전성이 요구된다. 내부에 일정한 공간을 차지하는 mold를 사용하여 제품을 생산하며, 사용되는 mold로는 silicone rubber와 elastomer가 있으며 제조 공정 중에 barrier coating과 같은 이형제 사용의 발전된 점이 특징이다.

3. 우레탄 시장의 전망과 기술 개발 동향

3.1 우레탄 시장의 전망

전 세계 폴리우레탄 시장의 수요는 1995년 750만톤에 달했으며 2000년 950만톤에 달할 것으로 예상되어 연평균 4~5%대의 꾸준한 성장세를 보이고 있으며, 중국, 동남 아시아를 비롯한 신흥 공업개발국의 신규 수요 창출에 의해 성장이 주도되고 있어서 특히 이 지역의 우레탄 산업의 활발한 성장이 예상되고 있다. 1957년부터 시작된 국내 폴리우레탄 산업은 산업 전반에 걸친 중요한 플라스틱 재료로 팔목 성장해 왔으나, 1996년부터 계속된 경기 침체와 원료 maker간의 출혈 경쟁, 특히 IMF로 인해 전체적인 우레탄 산업이 일시적으로 침체되었으나, 1999년부터 내수 경기회복과 자동차, 냉장고를 중심으로 한 수출 증가로 성장률이 회복되어 앞으로도 꾸준한 성장이 예상되며, 국제 경쟁시대에서 국내 우레탄 산업의 지속적인 성장을 위해서는 공급과잉을 보이고 있는 원료 및 제품의 수출 확대와 기술경쟁력 향상이 필요하며, 이를 위해 연구부문에 더욱 많은 투자와 관심이 뒤따라야 한다.

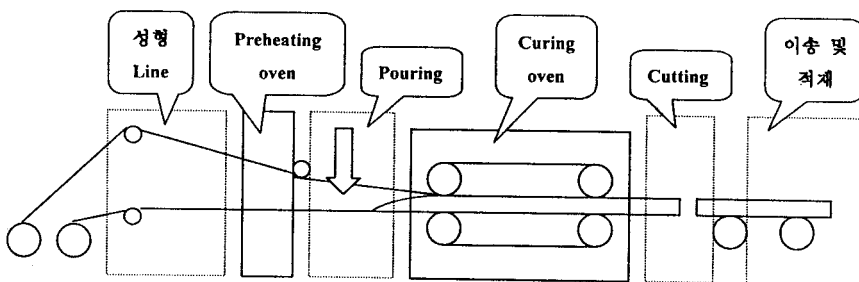


그림 10. Double band lamination 공정.

표 2. 세계 지역별 수요 현황

(단위 : 1,000 MT)

	1985	1990	1995	2000
서 유 럽	1,975	2,438	2,820	3,384
북 미	1,865	2,306	2,430	2,673
아 시 아	620	882	1,433	2,178
남 미	260	328	413	537
기 타	275	353	413	496
합 계	4,995	6,307	7,509	9,268

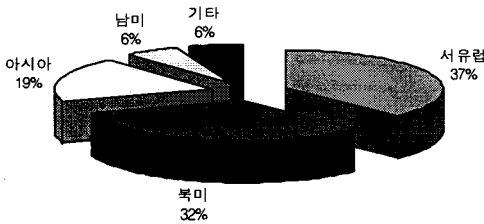


그림 11. 1995년도 세계 지역별 수요 비율.

표 3. 아시아 각국의 수요 현황

(단위 : 1,000 MT)

	1997	2002	2005
한 국	327	336	420
일 본	572	550	630
중 국	654	890	1,065
기 타	468	644	719
합 계	2,021	2,420	2,834

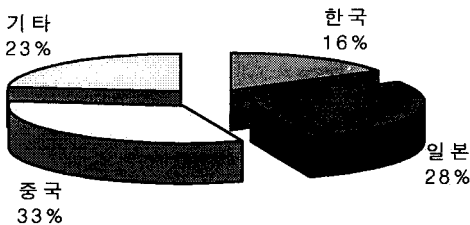


그림 12. 1997년도 아시아 각국의 수요 비율.

표 4. 국내 PPG 수요 현황

(단위 : MT)

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
연 질	34,450	34,178	32,268	34,651	36,561	54,859	53,264	49,216	37,196
반 경 질	9,673	13,364	11,857	13,803	14,285	11,429	12,807	11,513	8,594
경 질	2,586	7,353	14,125	15,847	16,787	23,906	23,188	21,092	15,470
Non foam	5,017	4,237	6,544	9,782	13,075	5,048	7,762	6,064	7,495
합 계	51,726	59,132	64,794	74,083	80,708	95,242	97,021	87,885	68,755

3.2 기술개발 동향

3.2.1 연질

3.2.1.1 국내

Slab 시장은 비 황변품과 난연품의 생산에 관심을 갖고 있으며, 자동차 seat mold 시장의 경우 저밀도 폼의 개발과 함께 자동차의 고품질화와 안정성의 향상 측면에서 충격 흡수제와 흡음제와 같은 고물성의 자동차 내오장재가 개발되어 적용되고 있다.

3.2.1.2 해외

Slab 시장은 내구성 등의 품질향상이 기대되는 액화 CO₂ 가스를 이용한 저밀도 폼을 생산할 수 있는 기술 개발을 발포기 회사와 공동으로 개발을 시도하고 있으며, mold 시장은 과거 습한 기후 조건과 높은 생산성, 환경적인 이유로 MDI 폼의 생산이 지배적이었으나, 최근 TDI를 이용한 저밀도화와 동시에 생산성 높은 폴리올의 개발, 작업장 환경의 개선 등으로 TDI용 시스템의 사용이 확대되고 있는 추세이다.

3.2.2 경질

3.2.2.1 국내

냉장고 시장의 경우 오존층 파괴와 같은 환경문제로 인해 CHFC 141b와 C-pentane 등과 같은 대체 발포제를 이용한 기술개발과 대체 발포제를 사용하여 관거 R-11 시스템에 버금가는 열전도율을 나타내기 위해 새로운 개시제를 이용한 폴리올의 개발에 노력하고 있다. 일반 단열재 시장은 난연 특성을 갖거나 판넬의 두께가 두꺼우면서 평판같은 특수한 제품의 생산에 노력하고 있고, 냉동 컨테이너 시장은 생산성이 높은 폴리올 시스템의 개발에 노력하고 있다.

3.2.2.2 해외

현재 선진국에서는 CFC-11의 사용을 금지하는 몬트리올 협정에 의해 R-14b, C-pentane 및 R-22/R142b 등의 발포제가 사용되고 있으며 2003년 이후 역시 사용 금지될 R-141b의 대체 발포제 (245fa, 365mfc 등) 개발과 동시에 C-pentane과 같은 대체 발포제를 사용시에 열전도율을 낮추기 위

해 새로운 개시제를 이용한 폴리올의 개발에 힘쓰고 있으며, vacuum insulation 폼과 같은 공정기술이 가미된 기술 개발에 주력하고 있다.

3.2.3 Non-foam

3.2.3.1 국내 및 해외

다양한 용도에 맞게 2차 가공업체에서 prepolymer 등을 이용한 다양한 고 부가가치 제품 개발에 노력하고 있다.

표 5. 국내 TDI 수요 현황

(단위 : 1,000 MT)

		1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
연 질	Slab	18	16	17	17	16	15	13	12	9
	Mold	5	4	5	5	6	6	8	7	3
페인트 & 수지	기	5	3	3	3	6	6	8	8	4
	타	4	3	3	3	3	3	3	2	3
합 계		32	26	28	28	31	30	32	29	19

표 6. 국내 MDI 수요 현황

(단위 : MT)

		1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Polymeric	냉 장 고	8,000	9,000	11,000	12,500	14,300	15,200	16,000	17,200	15,000
	컨 테 이 너	2,700	3,000	3,100	3,900	4,400	5,400	6,000	4,300	6,000
	건 축	3,000	4,000	6,900	7,200	8,000	10,000	17,000	23,400	10,500
	합 성 목 재	2,000	2,700	3,000	3,200	3,500	4,000	4,500	6,100	3,000
	대 리 점	800	500	5,900	7,200	12,000	13,900	8,000	8,000	12,000
	합 계	16,500	19,200	29,900	34,000	42,200	48,500	51,500	59,000	46,500
Monomeric	Shoe sole	5,000	5,100	7,000	7,100	9,000	10,000	10,500	11,500	8,300
	합 성 피 혁	2,000	3,100	3,400	3,500	7,000	8,000	6,500	6,800	6,700
	Spandex	900	1,000	2,000	2,000	3,000	3,500	3,500	4,600	7,000
	TPU	500	700	900	1,000	1,500	1,900	2,000	1,900	1,500
	대 리 점	300	100	1,300	400	2,500	400	800	1,000	2,000
합 계	8,700	10,000	14,600	14,000	23,000	27,400	23,300	25,800	25,500	
Modified	자 동 차	2,800	3,800	4,500	6,000	7,800	9,100	10,000	11,000	8,000
합 계		28,000	33,000	49,000	54,000	73,000	85,000	84,800	95,800	80,000

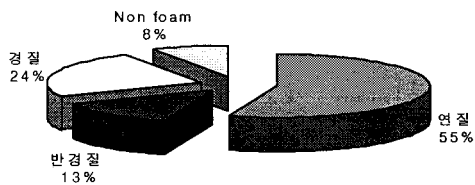


그림 13. 1996년도 국내 PPG 수요 비율.

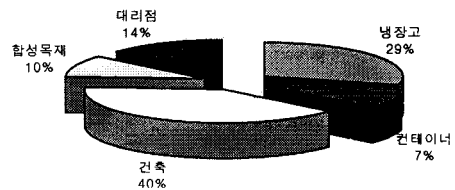


그림 15. 1997년도 국내 polymeric MDI 수요 비율.

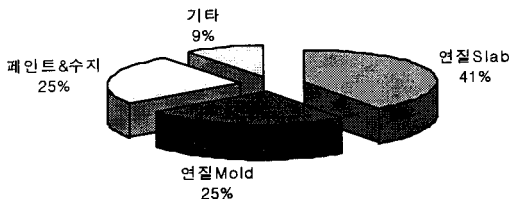


그림 14. 1996년도 국내 TDI 수요 비율.

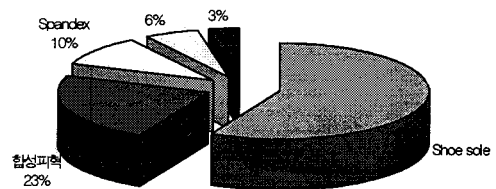


그림 16. 1997년도 국내 monomeric MDI 수요 비율.