

연질 폴리우레탄 발포체 제조에서 발포제와 내부 온도와의 관계

이석우 · 김진홍 · 김강호 · 양유경 · 안종일 · 명영찬

국립기술품질원 유기화학과
(1999년 4월 13일 접수 ; 1999년 6월 22일 채택)

The Relationship between Blowing Agents and Inner Temperature at the Preparation of Flexible Polyurethane Forams

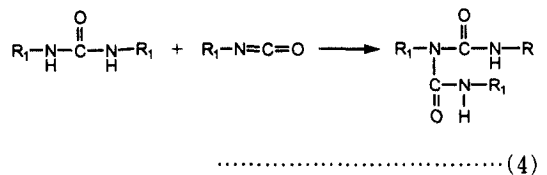
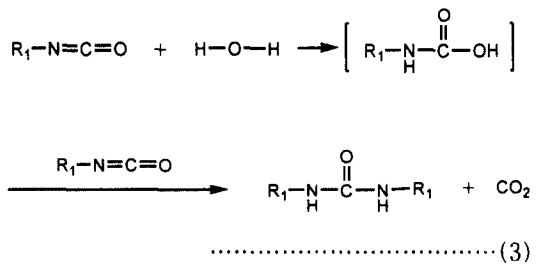
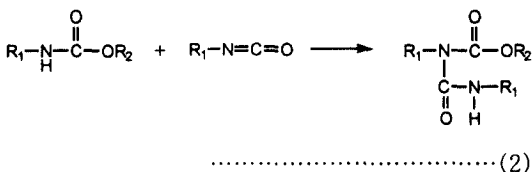
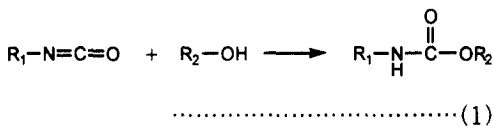
S.W. Lee · J.H. Kim · K.H. Kim · Y.K. Yang · C.I. Ahn · Y.C Myong

National Institute of Technology and Quality, Kwacheon 427-010, Korea
(Received April 13, 1999 ; Accepted June 22, 1999)

ABSTRACT : The effects of blowing agents and inner temperature on the mechanical properties of the flexible polyurethane foams were investigated. In the study used that chemical blowing agent is H₂O and support blowing agents, CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, *n*-pentane, *iso*-pentane, cyclopentane. The flexible polyurethane foams were foamed by the density of 0.015±0.002g/cm³ and 0.024±0.002g/cm³ which were used in mechanical properties measurements. Inner temperature was measured as long as the preparation of the flexible polyurethane foams each of blowing agents. The density, tensile strength, elongation, tear strength, compression strength and compression set were measured after 48 hours hardening. The result of the study was optimized dichloromethane and cyclopentane at the support blowing agents.

I. 서 론

최근 각 산업에서 널리 사용되고 있는 폴리우레탄 발포체의 제조는 잘 알려져 있으며, 다음과 같은 반응을 수반하여 제조된다.



반응식 (1)에서 polyol과 isocyanate의 반응을 통하여 형성되는 폴리우레탄은 발포체를 유연하게 하여주고, 반응식 (3)과 같은 물과 isocy-

anate의 반응을 통하여 형성되는 polyurea는 발포체의 강도를 부여하는 특성을 가진다. 연질 폴리우레탄 발포체의 제조시 밀도를 낮추기 위하여 발포제로써 물의 함량을 높이면 polyurea의 함량이 증가하여 발포체의 유연성이 감소하는 결과를 가져온다. 또한 isocyanate의 함량이 stoichiometric 함량 이상으로 존재할 때 반응식 (2) 및 (4)와 같은 반응을 통하여 allophanate 및 biuret를 형성하여 가교밀도를 높이고 발포체의 강도를 높여주는 특성이 있다.

연질 폴리우레탄 발포체의 제조시 CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, *n*-pentane, *iso*-pentane, cyclopentane은 반응성 (2)와 같은 반응을 통하여 발포체의 기화에 의한 물리발포제로 이용되며, 물(H₂O)은 반응식 (3)과 같은 반응으로 CO₂를 발생시키는 화학발포제이다.

낮은 밀도의 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위하여 발포제로써 물의 함량을 높이는 경우 발열 반응에 의하여 발포체의 내부 온도가 높아지고 polyurea 생성의 증가로 발포체의 유연성이 감소하는 문제가 발생한다. 발포체의 내부 온도가 지나치게 상승하는 경우 발포체의 변색 및 열화를 초래하여 화재에 이를 수 있는 것으로 알려져 있다[1]. 그러나 물리발포제를 사용하는 경우 내부 온도상승이 적어지고 유연한 발포체를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이러한 장점을 가진 보조발포제를 이용하면 발포제로써 환경친화적인 물의 효율을 극대화하고, 기계적 물성이 양호한 폴리우레탄 발포체를 제조할 수 있다.

열경화성 수지의 하나인 폴리우레탄은 그 자체의 성능이나 기능 때문에 발포체(연질, 반경질, 경질), 탄성 중합체, 도료, 접착제, 합성피혁, 섬유 등 여러 산업에 이용되고 있으며, 양적으로는 쿠션재, 신발 밑창, 단열재 등으로 사용되는 폴리우레탄 발포체가 압도적으로 많아 전체 폴리우레탄 제품의 약 70%를 차지하고 있다. 최근 지구 온난화 파괴 문제로 기존에 발포제로 사용되던 CFC-11(chlorofluorocarbon-11, trichlorofluoromethane)의 사용이 점차 규제되어 여러 대체발포체에 관한 연구가 진행되고 있다[2]. 대체발포제로는 물(H₂O), HCFC-141b(hydrochlorofluorocarbon-141b, dichlorofluoroethane), dichloromethane, *n*-pentane, *iso*-pentane, cyclopentane 등이 사용되고 있으나, 폴리우레탄 발포체 제조시 발포체의 내부 온도가 급격히 상승하여 산업체에서 작업성이 떨어지며, 화재 위험성과 물성 변화의 문제점을 내포하고 있다. 연질

폴리우레탄 발포체 제조시 주발포제로 사용되는 물은 화학발포제로 내부의 반응 및 경화 온도가 높아 물리발포제인 CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, *n*-pentane, *iso*-pentane, cyclopentane 등을 보조발포제로 사용하여 발포체의 내부 온도를 낮추고 있다[3, 4]. 본 연구에서는 연질 폴리우레탄 발포체의 밀도가 0.015±0.002g/cm³와 0.024±0.002g/cm³인 두 종류의 발포체에 발포제를 변화시켜 내부의 반응에 따른 경화 온도 변화를 측정하고 기계적 물성을 평가하여 발포제와 발포체 내부의 반응에 따른 경화 온도와의 관계를 규명하여 실제 산업체에서 요구하는 기계적 물성을 만족하는 최적 발포제를 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 재료

본 연구에서 사용된 시료 및 재료는 산업체에서 사용되고 있는 것을 그대로 사용하였으며, 산업체와 본 연구와의 재현성 확보에 중점을 두어 시료 및 재료를 선정하였다.

- Polyol : KONIX GP-3000, Polyoxylated Glycerine V-3943, Copolymer Polyol
- Surfactant : L-580(Dimethylpolysiloxane+Ethylene oxide+Propylene oxide)
- Catalyst(1) : Triethylene diamine
- Catalyst(2) : Stannous octoate
- Isocyanate : Toluene diisocyanate
- Blowing agent : H₂O, CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, *n*-pentane, *iso*-pentane, cyclopentane

2.2 연질 폴리우레탄 발포체의 제조 및 발포 방법

본 연구에서는 폴리올(Polyoxylated Glycerine, Copolymer polyol), 고활성 아민 촉매, 고활성 금속 촉매, 계면활성제, 발포제 등의 수지 부분과 물을 사용하여 독립 발포한 경우와 주발포제로 물(80%)와 보조발포제(20%)를 사용하여 발포할 때의 이소시아네이트 소용량은 다음 식에 의해서 계산하였다. 또한 보조발포제는 주발포제인 물에 비해서 발포력 등을 고려하여 약 9배 정도의 양을 첨가하여야 한다(예: 6.25×0.2×9)≈11).

$$TDI \text{ 소요량} = \left(\frac{\text{이소시아네이트 인덱스}}{100} \right) \times (TDI \text{ 당량}) \times \left(\frac{100}{\text{polyol 당량}} + \frac{H_2O \text{ part}}{H_2O \text{ 당량}} \right)$$

25℃ 온도에서 산업체에서 일반적으로 사용하는 무게비로 계산한 table. 1과 2의 배합비로 발포제를 변화시켜 자유 발포하여 발포체를 제조하

였다. 연질 폴리우레탄 발포체의 발포 방법은 1000ml의 플라스틱 용기에 수지부분을 먼저 3000rpm으로 교반하여 준비하였고, 이소시아네이트를 넣은 후 3000rpm으로 다시 교반한 후, 준비된 몰드(300×250×600mm)에서 자유 발포시켰다. 연질 폴리우레탄 발포체는 혼합(mixing)단계, 크림(cream)화단계, 겔(gel)화단계, 부풀어오름(rise) 단계를 거쳐 발포체를 제조하였다[5].

Table 1. Formulation of Polyurethane Foams(d=0.015±0.002g/cm³)

Components		Part by weight	
		I	II
Polyether Polyol	KONIX GP-3000, Polyoxylated Glycerine Hydroxy value : 53.0~58.0mgKOH/g[6]	100	100
Water		6.25	5.15
Surfactant	Silicone Surfactant, L-580 Dimethylpolysiloxane+Ethylene oxide+Propylene oxide	1.57	1.57
Catalyst(1)	Triethylene diamine	0.36	0.36
Catalyst(2)	Stannous octoate	1.26	1.26
Support blowing agent			11
		109.44	119.34
Isocyanate	Toluene diisocyanate, NCO% = 42.1%	83.19	70.39
NCO index		105	105

I : H₂O, II : H₂O+surpport blowing agent(CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, n-pentane, iso-pentane, cyclopentane).

Table 2. Formulation of Polyurethane Foams(d=0.024±0.002g/cm³)

Components		Part by weight	
		I	II
Polyether Polyol	KONIX GP-3000, Polyoxylated Glycerine Hydroxy value : 53.0~58.0mgKOH/g[6]	25	25
Copolymer Polyol	V-3943, Hydroxy value : 26.0~28.0mgKOH/g[7]	75	75
Water		3.5	2.8
Surfactant	Silicone Surfactant, L-580 Dimethylpolysiloxane+Ethylene oxide+Propylene oxide	1.13	1.13
Catalyst(1)	Triethylene diamine	0.64	0.64
Catalyst(2)	Stannous octoate	1.18	1.18
Support blowing agent			7
		106.45	112.75
Isocyanate	Toluene diisocyanate, NCO% = 42.1%	46.69	36.08
NCO index		105	105

I : H₂O, II : H₂O+surpport blowing agent(CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, n-pentane, iso-pentane, cyclopentane).

2.3 반응 및 경화 온도 측정

반응 및 경화 온도를 측정하기 위해서 발포체의 내부에 온도감지기가 달린 디지털 온도계를 부착하여 초기 경화시간(0~30분) 동안은 1분 간격으로 온도를 측정하였고, 30~120분 동안은 10분 간격으로 온도를 측정하였다.

2.4 기계적 물성 평가

기계적인 물성을 측정하기 위해서 사용된 시편은 발포체를 제조한 후 48시간 이상 경화시킨 다음 먼저 중량법으로 겔보기 밀도를 측정하고, 만능테스트기(universal test machine, Instron, 4301)을 사용하여 인장강도(tensile strength), 신장율(elongation), 인열강도(tear strength), 경도(compression strength), 압축영구변형률(compression set) 등을 한국산업규격(KS M 6672)에 따라 기계적 물성을 평가하였다[8].

3. 결과 및 고찰

3.1 0.015±0.002g/cm³ 밀도의 발포체별 온도변화 및 최대값

Fig. 1에서 연질 폴리우레탄 발포체의 밀도가 0.015±0.002g/cm³인 발포체의 내부온도 변화는 약 10분을 기준으로 급격히 상승하다 서서히 떨어지는 경향을 보였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 내부 온도의 최대값을 보면 화학발포제인 물로 발포한 경우 가장 높은 값을 보였으며, CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane과 pentane 류의

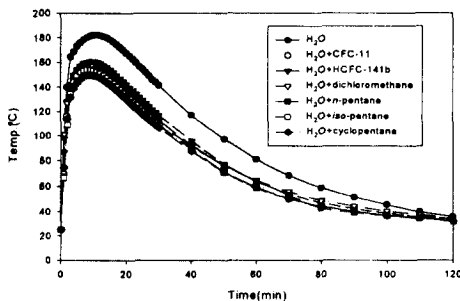


Fig. 1. Temperature variation of polyurethane foams with blowing agents($d=0.015 \pm 0.002g/cm^3$).

물리발포제를 보조발포제로 사용한 경우는 온도 상승 억제 효과가 높다는 결과를 얻었다. 또한 다른 물리발포제보다 dichloromethane과 pentane 류는 b.p가 높아 발포체의 내부온도를 더 많이 흡수하여 기화됨으로 내부온도의 최대값이 작게 나타났다

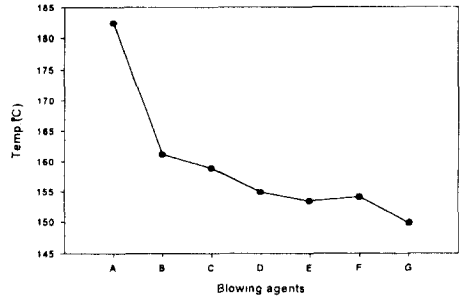


Fig. 2 Maximum temperature of polyurethane oams($d=0.015 \pm 0.002g/cm^3$).

- [A : H₂O, B : H₂O+CFC-11,
- C : H₂O+HCFC-141b,
- D : H₂O+dichloromethane,
- E : H₂O+n-pentane,
- F : H₂O+iso-pentane,
- G : H₂O+cyclopentane.]

3.2 0.024±0.002g/cm³ 밀도의 발포체별 온도변화 및 최대값

Fig. 3에서 연질 폴리우레탄 발포체의 밀도가 0.024±0.002g/cm³인 발포체의 내부온도 변화는 약 12분을 기준으로 급격히 상승하다 서서히 떨어지는 경향을 보였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 내부 온도의 최대값을 보면 화학발포제인 물로 발포한 경우 가장 높은 값을 보였으며, 보조발포제로 CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, pentane 류를 사용한 경우에는 온도의 최대값이 서서히 작아지는 경향을 보였다. 이는 연질 발포체의 0.024±0.002g/cm³ 밀도에 따라 전체 발포제의 양이 적어지고 보조발포제인 물리발포제의 양도 적어져서 내부온도의 흡수가 적어지므로 온도의 최대값에서 0.015±0.002g/cm³ 밀도보다 억제 효과가 적어지는 것으로 판단할 수 있다.

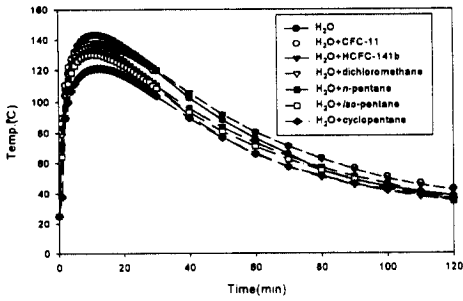


Fig. 3. Temperature variation of polyurethane foams with blowing agents($d=0.024 \pm 0.002\text{g/cm}^3$).

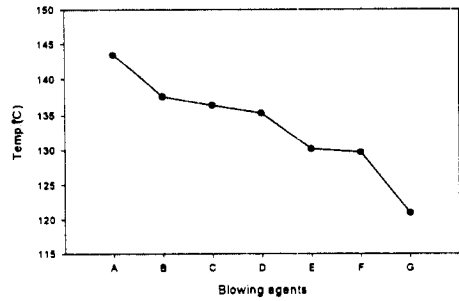


Fig. 4 Maximum temperature of polyurethane foams($d=0.024 \pm 0.002\text{g/cm}^3$).
 [A : H₂O, B : H₂O+CFC-11, C : H₂O+HCFC-141b, D : H₂O+dichloromethane, E : H₂O+n-pentane, F : H₂O+iso-pentane, G : H₂O+cyclopentane.]

Fig. 1~4에서 알 수 있듯이 발포체의 내부 온도 상승은 결국 화학발포제인 물의 양이 중요한 원인을 알 수 있었다.

3.3 $0.015 \pm 0.002\text{g/cm}^3$ 밀도의 발포제별 물성평가

Table. 3은 $0.015 \pm 0.002\text{g/cm}^3$ 밀도의 일반적으로 사용되는 산업체의 요구 물성이다. Table 4

는 연질 폴리우레탄 발포체의 $0.015 \pm 0.002\text{g/cm}^3$ 밀도에서의 각각의 발포제에 따른 물성치이다. 물을 사용하여 발포한 발포체와 CFC-11,

Table 3. Physical Properties of Industrial Polyurethane Foams($d=0.015 \pm 0.002\text{g/cm}^3$)

Density	Tensile strength	Elongation	Tear strength	Compression strength	Compression set
$0.015 \pm 0.002\text{g/cm}^3$	0.4kg/cm ² over	100±10%	0.4kg/cm over	8.5kgf over	10.0 below

Table 4. Result of Polyurethane Foams Physical Properties($d=0.015 \pm 0.002\text{g/cm}^3$)

Items	Unit	Blowing agents						
		A	B	C	D	E	F	G
Density	g/cm ³	0.0164	0.0172	0.0165	0.0146	0.0159	0.0152	0.0146
Tensile strength	kg/cm ²	0.4895	0.5823	0.6596	0.5971	0.5638	0.4940	0.5144
Elongation	%	104.167	103.125	112.5	103.125	110.417	83.333	100
Tear strength	kg/cm	0.3446	0.3882	0.3765	0.3418	0.3726	0.3423	0.3372
Compression strength	kgf	9.7	10.2	9.4	8.6	6.1	5.9	9.4
Compression set	%	2.5956	2.1174	2.2725	2.2379	2.124	2.2999	2.0876

A : H₂O, B : H₂O+CFC-11, C : H₂O+HCFC-141b, D : H₂O+dichloromethane, E : H₂O+n-pentane, F : H₂O+iso-pentane, G : H₂O+cyclopentane.

HCFC-141b, dichloromethane, cyclopentane를 사용한 경우 기존의 물성을 만족하였다. 특히 *n*-pentane, *iso*-pentane을 보조발포제로 사용한 경우는 경우 면에서 산업체의 요구 물성보다 낮은 값을 보였다. 물을 단독 발포제로 사용한 경우의 물성은 비교적 안정적인 값을 나타내고 있으나, 발포체의 내부온도의 과다 상승으로 발포체 제조시 발포의 균일성이 저하되며, 제조공정이 용이하지 못하나, 보조발포제를 병용하여 사용할 때 발포체의 내부온도 저하로 발포의 균일성이 확보되어 발포체의 제조공정과 산업체에서 일반적으로 사용하는 물성이 양호한 발포체를 얻을 수 있었다.

3.3 $0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 밀도의 발포체별 물성평가

Table. 5는 $0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 밀도의 일반적으로 사용되는 산업체의 물성이다. Table. 6은 연질 폴리우레탄 발포체의 $0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 밀도에서의 각각의 발포체에 따른 물성치이다. 물을 사용하여 발포한 발포체와 CFC-11, dichloromethane, cyclopentane를 사용한 경우 기존의 물성을 만족하였다. 그 외는 $0.015 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 밀도의 발포체와 같이 $0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 밀도의 발포체에서도 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 Table. 4와 6의 결과를 보면 물을 단독으로 사용한 경우와 보조발포제로 CFC-11, HCFC-141b, dichloromethane, cyclopentane을 사용한 경우에 비교적 좋은 물성치를 얻었다. 하지만 CFC-11은 2005년에 사용이 금지될 전망이고 HCFC-141b도 점차적으로 사용이 규제될 전망이다. 보조발포제로 *n*-pentane, *iso*-pentane을 사용한 경우는 연질 발포체, 스폰지의 중요한 인자인 경도 면에서 기준치보다 낮은 값을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 발포체를 변화시켜 발포체의 내부 온도와 기계적 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연질 폴리우레탄 발포체의 밀도가 $0.015 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 와 $0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 인 두 경우 모두 화학발포제인 물을 단독으로 사용한 경우가 발포체의 내부온도가 가장 높았다.
2. 보조발포제로 dichloromethane과 pentane류를 사용한 경우가 발포체의 내부온도가 가장 낮았다. 보조발포제, 즉 물리발포제의

Table 5. Physical Properties of Industrial Polyurethane Foams($d=0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$)

Density	Tensile strength	Elongation	Tear strength	Compression strength	Compression set
$0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$	0.5kg/cm ² over	90±10%	0.5kg/cm over	20kgf over	15.0 below

Table 6. Result of Polyurethane Foams Physical Properties($d=0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$)

Items	Unit	Blowing agents						
		A	B	C	D	E	F	G
Density	g/cm ³	0.0266	0.0241	0.0222	0.0245	0.0219	0.023	0.0228
Tensile strength	kg/cm ²	1.5669	1.7486	1.4195	1.4699	1.3906	1.3615	1.4906
Elongation	%	102.083	104.167	100	104.167	97.917	100	100
Tear strength	kg/cm	0.7384	0.6911	0.6136	0.5632	0.5441	0.5775	0.5981
Compression strength	kgf	23.8	24.1	23.6	20.8	18.9	18.8	20.9
Compression set	%	2.1294	2.1026	2.0941	1.7784	2.0272	1.8898	2.0203

A : H₂O, B : H₂O+CFC-11, C : H₂O+HCFC-141b, D : H₂O+dichloromethane,

E : H₂O+*n*-pentane, F : H₂O+*iso*-pentane, G : H₂O+cyclopentane.

b.p가 높을수록 더욱 낮은 값을 보임을 알 수 있었다.

3. 기계적 물성 면에서는 물을 단독으로 사용한 경우와 기존의 발포제인 CFC-11과 dichloromethane, cyclopentane을 보조발포제로 사용한 발포체에서 좋은 결과를 얻었다.

결론적으로 두 밀도의 연질 발포체 경우 기계적 물성, 내부온도 양면에서 가장 안정적이고 지구 오존층 파괴 문제에 대응하는 적합한 발포제로 주발포제인 물과 보조발포제인 dichloromethane, cyclopentane을 첨가한 복합발포제가 가장 적합하였다. 하지만 폴리우레탄 발포체는 발포제외에 다른 factor가 많아서 단지 발포제만을 가지고 어떠한 수식을 제공하기 어렵다.

요 약

본 연구에서는 연질 폴리우레탄 발포체 제조에서 여러 발포제와 내부온도, 기계적 물성과의 관계에 대해서 연구, 조사하였다. 발포제로는 물을 주발포제로 하여 보조발포제는 CFC-11 (trichlorofluoromethane), HCFC-141b(dichlorofluoroethane), dichloromethane, *n*-pentane, *iso*-pentane, cyclopentane을 사용하였다. 기계적 물성을 측정하기 위하여 연질 폴리우레탄 발포체의 밀도가 $0.015 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 와 $0.024 \pm 0.002 \text{g/cm}^3$ 인 두 종류의 발포체를 제조하였다. 연질 폴리우레탄 발포체의 제조시 발포제별로 내부온도를 측정하였으며, 48시간 경과 후 밀도, 인장강도, 신장률, 인열강도, 압축강도, 압축영구변형률을 측정하였다. 연구 결과 dichloromethane과 cyclopentane이 보조발포제로 가장 적합하였다.

참 고 문 헌

1. M.M. Jones, D.O. Johnson, J.T. Netterville, J.L. Wood and M.D. Joesta. " Chemistry and Society". **Chap. 18**, Saunders Collage Publishing, Piladelphia.(1987)
2. 김성익, 연질 폴리우레탄 폼의 글리콜 분해반응에 관한 연구, Appl. Chem., Vol 2, No 1, May, **242**(1998)
3. 이대수, "폴리우레탄 폼과 CFC-11", Polymer Science and Technology, Vol 2, No 2, March, **99~104**(1991)
4. F.J. Dwyer and L.M. Zwolinski., "Extruding Thermoplastic Foams with a Non-CFC Blowing Agent", *Plastics Engineering*, May, **29~32**(1990)
5. 김홍재, "폴리우레탄 수지", 대광서림, **71**(1991)
6. 한국포리올(주), "KONIX Book"(1997)
7. (주)금호케미칼, "HD Polyurethane Book"(1997)
8. 한국산업표준협회, "KS M 3014(폴리에틸렌 발포 제품 시험 방법)"(1996)