

폴리올과 발포제에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 물성 변화 연구

손영주 · 김연희 · †김상범 · 이영범* · 최성희* · 최건형* · 김우년**

경기대학교 화학공학과,
한국가스공사 연구개발원*
고려대학교 화학공학과**

(2001년 10월 12일 접수, 2001년 12월 15일 채택)

Effect of the polyols and blowing agents on properties of rigid polyurethane foam

Y. J. Son · Y. H. Kim · S. B. Kim ·

S. H. Choi* · Y. B. Lee* · K. H. Choe* and W. N. Kim**

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

**Korea Gas Corporation, R & D Center*

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

(Received 12 October 2001 ; Accepted 15 December 2001)

요 약

본 연구에서는 폴리올의 구조(OH-value, functionality)와 각각의 발포제(CFC-11, HCFC-141b, HFC-365mfc)가 우레탄의 반응성, 폼의 물성 그리고 cell 구조에 미치는 영향을 평가하여 HFC-365mfc의 대체 가능성을 고찰하였다. 그 결과 폴리올의 OH-value와 작용기가 증가함에 따라 반응온도, 반응속도, 밀도 그리고 압축강도는 증가하였다. Cell의 크기는 폴리올의 OH-value와 작용기가 커질수록 미세하게 형성되었다. CFC-11, HCFC-141b 그리고 HFC-365mfc에 따른 반응온도, 반응속도, 밀도 그리고 압축강도의 변화는 거의 없었으며, cell 분포는 HFC-365mfc를 사용한 경우가 HCFC-141b를 사용한 경우에 비해 균일한 cell 분포를 나타내었다.

Abstract - In this study, the effect of polyol structure(OH-value, functionality) on the reactivity, mechanical property and cell morphology of polyurethane foam and the possibility of replacing HFC-365mfc was examined by evaluating how each blowing agent(CFC-11, HCFC-141b, HFC-365mfc) affects the reactivity, mechanical property and cell morphology. Results of the experiment showed that as the functionality and OH-value of polyol increased, there was an increase in the temperature profile, reaction rate, density and compressive strength. However, as the functionality and OH-value increased, the cell size became smaller. The use of different kinds of blowing agents did not appear to have any significant influence on the temperature profile, reaction rate, density and compressive strength. The foam using HFC-365mfc produced more uniform cells compared to the foam using HCFC-141b.

Key words : rigid polyurethane foam, HFC-365mfc, polyol

I. 서 론

1849년 독일의 Wurtzdhk Hoffman이 최초로 하이드록실기 화합물과 이소시아네이트와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도가 개발되었다[1]. 오늘날 폴리우레탄은 뛰어난 물성으로 인하여 의류, 신발, 쇼파, 침대, 자동차 시트 등과 같은 연질 쿠션재(flexible polyurethane foam)와, 냉장고, 냉동 콘테이너, 이중단열 보온판, LNG저장 탱크용 단열재 등과 같은 경질 단열재(rigid polyurethane foam)용으로 응용되고 있으며, 그 외에 바닥재, 육상트랙, packing재, sealant 등과 같은 elastomer(non-foam)와 접착제, 코팅제 등으로 사용되고 있다. Cellular plastic의 일종인 경질 폴리우레탄 폼은 다른 합성수지에 비해 뛰어난 단열성과 가공성을 가진다. 또한 열전도도가 극히 적어 제품 성형시 단열재의 두께를 줄일 수 있어 제품의 가격 및 중량을 감소시킬 수 있다[1-4]. 폴리우레탄은 soft segment를 구성하는 폴리에테르 폴리올(polyether polyol) 또는 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol)과 hard segment를 구성하는 디이소시아네이트계 화합물 사이의 반응에 의해 생성되며 촉매, 계면활성제 및 발포제 등은 폴리우레탄의 응용목적과 물성향상을 위하여 첨가한다[1]. 폴리올은 분자구조, 분자량, 작용기(functionality) 그리고 OH-value에 따라 다양한 종류가 사용되고 있으며 폴리우레탄의 물성에 있어서 직접적인 영향을 미친다[5]. 폴리에스테르 폴리올은 에스테르 구조가 갖는 높은 강도로 인해 선호되고 있으며, 이를 이용해 제조한 폼의 물성을 연구한 결과가 보고되고 있다[6,7]. 폴리올은 작용기가 크고, 점도가 낮으며 가격이 저렴할수록 우수하며, 근래에는 이와같은 폴리올을 합성하는 연구가 진행되고 있다[8]. 또한 Andrew[9]는 식물성 기름인 soybean oil을 이용하여 환경친화적인 폴리올을 합성한 후 기존의 폴리올과 물성을 비교, 고찰한 바 있다[9]. 발포제의 종류에는 크게 저비점을 갖는 물리적 발포제와 화학 반응에 의해 생성되는 가스를 이용한 화학적 발포제가 있다. 실제로 주로 사용되는 화학적 발포제는 물이며, 물리적 발포제로는 CFC-11이 가장 많이 사용되고 있다[10]. CFC-11은 물리-화학적으로 우수한 물성을 가지며, 독성이 없어 인체에 무해한 물질이다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 오존층파괴로

인하여 CFC-11은 전세계적으로 강력한 규제물질이 되어[11-13] 대체 발포제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[14-15]. 일부 업계에서는 이미 HCFC-141b를 이용한 경질 폴리우레탄 폼 단열재 개발을 완료하였으나 2005년부터 선진국에서는 HCFC-141b의 사용이 금지되므로 대체 발포제를 이용한 단열재 개발이 시급히 요구되고 있다.

본 연구에서는 폴리올의 구조가 폼의 최종 물성에 미치는 영향을 평가하기 위해 폴리올의 종류를 달리하면서 반응속도(gel time)와 반응 온도를 측정하였고, 폼을 제조한 후 Universal Testing Machine (UTM), Scanning Electron Microscope (SEM)등을 사용하여 기계적 물성과 cell 구조를 고찰하였다. 또한 발포제로서 CFC-11, HCFC-141b, 그리고 HFC-365mfc를 사용하여 폼을 제조한 후 밀도와 기계적 강도 등을 고찰하여 HFC-365mfc의 대체 가능성을 알아보고자 하였다.

II. 실험

2.1. 시 약

폴리우레탄 합성시에 사용한 디이소시아네이트는 polymeric diphenylmethane diisocyanate(PMDI)로 BASF사의 제품을 이었으며 폴리올은 폴리에테르 폴리올을 사용하였다. 계면활성제로는 silicone copolymer를 사용하였고 촉매로는 dimethylcyclohexylamine(DMCHA)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 시료의 물성은 표 1에 나타내었다.

2.2. 합 성

폴리올과 첨가제가 섞인 B액을 이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 2L size의 컵에 premixing한 B액을 투입한 후 이소시아네이트를 미리 계산된 양만큼 투여한다. Impeller speed를 3000rpm으로 하여 30초 동안 교반 후 gel time과 반응온도를 측정하였다. 여기서 gel time은 나무젓가락 등으로 반응 중인 foam을 찔렀을 때 실 같은 것이 떨어져 나오는 시점으로 하였으며, 반응온도는 컵의 일정부위에 온도센서를 부착한 후, 일정시간 간격으로 온도를 체크하였다. Foam을 24시간 상온에서 ageing 시킨 후 cutting하여 물성을 평가하였다.

Table 1. Reference Data of Raw Materials.

Raw material	Sample code	Functionality	Viscosity (25°C, cPs)	OH-value (KOHmg/g)	Maker
Glycerine base polyether polyol	PUF 3-400 ^a	3	278	400	KPC
Glycerine base polyether polyol	PUF 4-400	4	1,750	400	KPC
Sucrose/Glycerine base polyether polyol	PUF 4~5-360	4~5	3,500	400	KPC
Sucrose/Glycerine base polyether polyol	PUF 4~5-510	4~5	4,100	400	KPC
Sorbitol base polyether polyol	PUF 6-480	6	33,000	480	KPC
Sucrose base polyether polyol	PUF 8-420	8	35,000	420	KPC
Silicone copolymer	B-8404 (trade name)				Goldschmidt, Hopewell, VA
Dimethylcyclohexylamine	PC-8(trade name)				Air Products
Polymeric diphenylmethane diisocyanate	M20R (trade name), NCO% = 31±0.5%				BASF
Blowig agent	CFC-11/HCFC-141b				
	HFC-365mfc				Solvay

^aPUF 3-400에서 3은 작용기를 의미하며, 400은 OH-value를 의미한다.

2.3. 분석

합성한 폴리우레탄 폼은 Instron사의 Universal Testing Machine (UTM)SeriesVI 모델을 이용하여 압축 실험을 하였다. 시편의 크기는 50mm(L) × 50mm(W) × 50mm(T), crosshead movement는 5mm/min으로 하였다. 또한 cell 구조를 관찰하기 위하여 Jeol사의 모델 JSM-5200인 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope ; SEM)을 사용하였다. 합성한 폴리우레탄 폼은 Instron사의 Universal Testing Machine (UTM)SeriesVI 모델을 이용하여 압축 실험을 하였다. 시편의 크기는 50mm(L) × 50mm(W) × 50mm(T), crosshead movement는 5mm/min으로 하였다. 또한 cell 구조를 관찰하기 위하여 Jeol사의 모델 JSM-5200인 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope ; SEM)을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. Reactivity

그림 1과 2에서는 발포제(CFC-11, HCFC-141b, HFC-365mfc)가 중합반응시 반응속도(gel time)와 반응온도에 미치는 영향을 나타내었다.

발포제의 종류가 폼의 반응속도와 반응온도에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 보인다. 그러나 반응온도의 경우, 각각의 발포제가 가스로 전환되는데 소요되는 기화열의 영향으로 CFC-11이 54.4°C, HCFC-141b가 52°C 그리고 HFC-365mfc가 51.7°C로 다소 차이를 보이고 있으며, 이러한 반응온도의 차이가 전체 반응속도에 미치는 영향은 거의 없었다.

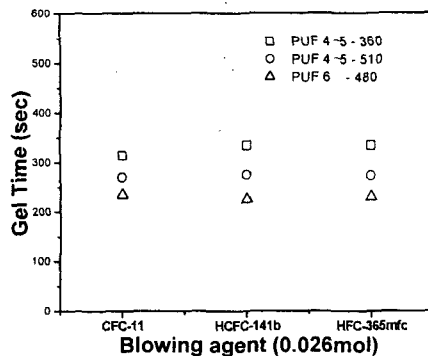


Fig. 1. Gel time of polyurethane foams with different blowing agent and polyol.

발포제로서 HCFC-141b를 사용한 경우 폴리올의 구조에 따른 반응온도는 PUF 4~5-360이 52.2°C, PUF 4~5-510이 64.7°C 그리고 PUF 6-480이 66.1°C로 작용기와 OH-value가 증가할수록 커지는 경향을 보이고 있다[그림 3]. 또한 반응속도 역시 그림 1에 나타낸바와 같이 빨라지는 것을 알 수 있었다. 폴리올의 작용기와 OH-value가 커짐에 따라 폴리올과 이소시아네이트가 반응시 발생하는 발열량 또한 증가하게 된다[8]. 이러한 발열량의 증가는 폴리우레탄의 반응온도를 상승시키며 동시에 반응속도 역시 증가시킨다.

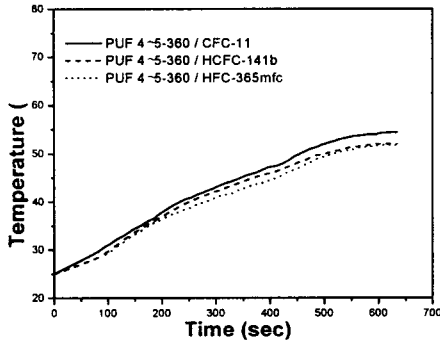


Fig. 2. Temperature of polyurethane foams with time.

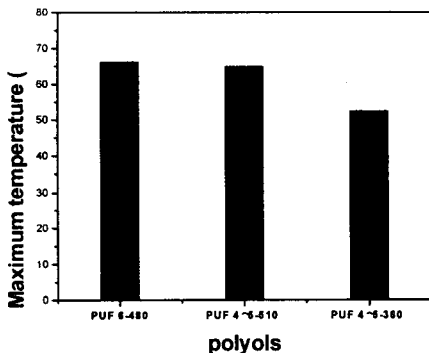


Fig. 3. Maximum temperature of polyurethane foams with polyol.

3.2. Mechanical property

그림 4와 5에서는 발포제와 폴리올의 구조가 밀도와 압축강도에 미치는 영향을 나타내었다. 폴리올의 작용기가 증가함에 따라 밀도는

CFC-11을 기준으로 84.29, 97.65, 102.07 그리고 109.67kg/m³으로 커지는 경향을 나타내고 있다. 압축강도 역시 CFC-11을 기준으로 6.46, 9.10, 12.44 그리고 13.71kgf/cm²으로 증가하고 있다. 작용기의 증가는 폴리올과 이소시아네이트의 반응에서 가교도를 증가시키고, 이러한 가교도의 증가는 밀도와 압축강도를 증가시키는 역할을 한다.

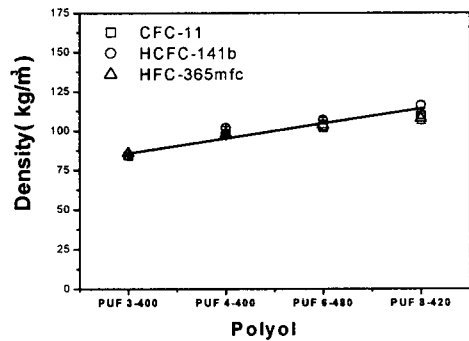


Fig. 4. Density of polyurethane foams with different blowing agent and polyol.

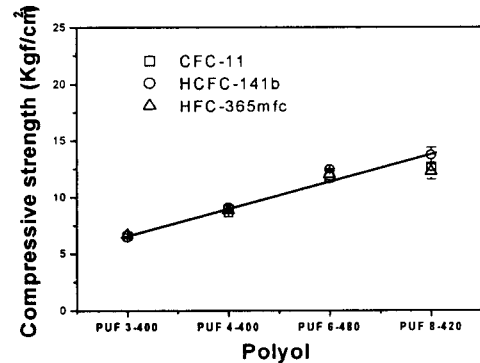


Fig. 5. Compressive strength of polyurethane foams with different blowing agent and polyol.

한편, 대체 발포제로 선정된 HFC-365mfc를 이용한 폼의 물성(밀도, 압축강도)은 기존의 발포제(CFC-11, HCFC-141b)를 이용한 폼의 물성과 유사한 수치를 나타내었다. 이것은 기존의 발포제인 CFC-11, HCFC-141b에서 HFC-365mfc로의 대체 가능성을 나타낸 것으로, LNG 저장탱크용 단열재 system에 HFC-365mfc를 적용 가능함을 의미한다.

3.3. Morphology

그림 6에서는 폼의 cell 구조에 각각의 발포제가 미치는 영향을 나타내었다. 그 결과 CFC-11이나 HFC-365mfc 발포제를 사용한 경우, cell은 비교적 균일한 분포를 보이고 있으나, HCFC-141b는 불균일한 cell 분포를 보이고 있다. 이것은 HFC-365mfc에 비해서 HCFC-141b가 폴리올과의 상용성이 떨어지기 때문인 것으로 판단된다[16].

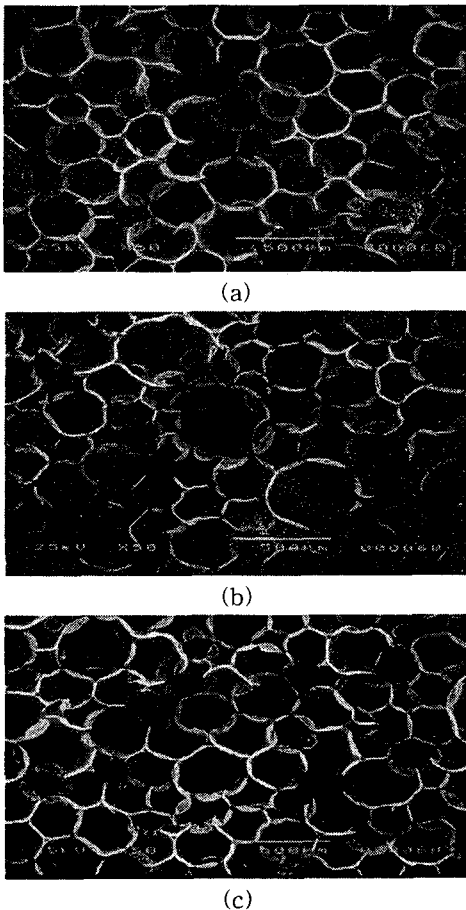


Fig. 6. Scanning Electron Microscopy (SEM) of polyurethane foams blown by :

- (a) CFC-11(density=84.29kg/m³),
- (b) HCFC-141b(density=84.51kg/m³),
- (c) HFC-365mfc(density=85.75kg/m³)

그림 7에서는 폴리올의 작용기와 OH-value가 cell의 크기에 미치는 영향을 나타내었다. 그림 7의 (a)에서 (b)로 갈수록 cell의 사이즈가 작아지는 경향을 보인다. 이것은 폴리올의 작용기와 OH-value가 커짐에 따라 발열량이 많아져, 중합초기에 기포의 생성을 빠르게 하여 미세한 기포를 생성한 후, 가교반응으로 인한 급격한 점도 상승등의 이유로 cell이 더 이상 성장하지 못하고, 기포가 빠르게 안정화되기 때문이다.

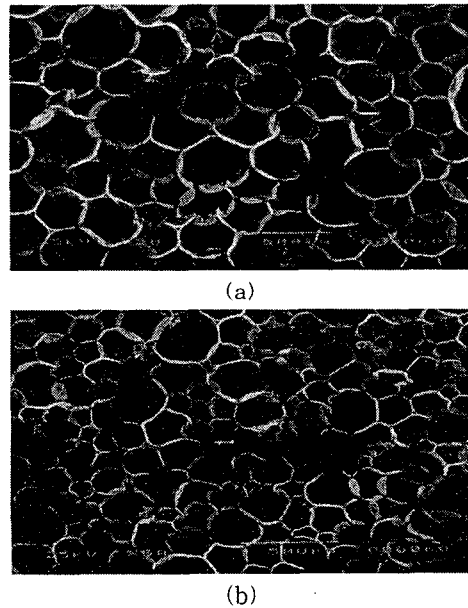


Fig. 7. Scanning Electron Microscopy (SEM) of polyurethane foams with different polyol :
 (a) PUF 4-400 (density=98.87kg/m³)
 (b) PUF 6-480 (density=101.33kg/m³)

IV. 결론

본 연구에서는 폴리올의 구조가 폼의 반응속도(gel time), 반응온도, 기계적 물성, 그리고 cell 구조에 미치는 영향을 평가하였으며, 동시에 각 발포제(CFC-11, HCFC-141b, HFC-365mfc)가 폼의 반응속도, 반응온도, 기계적 물성, 그리고 cell 구조에 미치는 영향을 평가하여, HFC-365mfc의 대체 가능성을 고찰하였다. 폴리올의 작용기와 OH-value가 커짐에 따라 반응

속도는 빨라졌으며, 반응온도, 밀도 와 압축강도도 커지는 경향을 보였다. Cell의 크기는 폴리올의 작용기와 OH-value가 커질수록 미세하게 형성되었다. 한편, 발포제의 종류가 바뀌에 따라 반응속도, 반응온도, 밀도, 압축강도는 거의 영향을 받지 않았으나, cell는 HFC-365mfc를 이용하여 제조한 폼이 HCFC-141b를 이용하여 제조한 폼에 비해 균일한 cell을 형성하였다. 대체 발포제로서 HFC-365mfc를 이용하여 제조한 폼의 반응속도, 반응온도, 밀도, 압축강도, 그리고 cell 구조 등의 평가에서 기존의 발포제와 유사한 물성을 나타내 대체 발포제로서의 가능성을 시사하였다.

참 고 문 헌

- [1] Wood, G.: "The ICI Polyurethanes book", 2rd ed., John Wiley & Sons, New York (1990)
- [2] 최성환, 고분자과학과 기술: 10권, 621 (1998)
- [3] 김왕: "Rigid Polyurethane Foam의 밀도와 물성에 관한 연구", 연세대학교 석사학위논문 (1997)
- [4] 이승훈: "내가수분해성 Polyester Polyol을 이용한 Polyurethane 발포탄성체의 제조와 그 특성", 단국대학교 석사학위논문 (1999)
- [5] Oertel, G.: "Polyurethane Handbook", 2rd ed., Hanser Publisher, New York (1993)
- [6] Jung, H.C., Kang, S.J., Kim, W.N., Kim, S.B., Lee, Y.B. and Hong, S.V.: *Journal of the Korean Institute of Gas*, 2, 59 (1998)
- [7] Jung, H.C., Ryu, S.C., Kim, W.N., Lee, Y. B., Choe, K.H. and Kim, S.B.: *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 486 (2001)
- [8] Wilson, M.E., Hu, M., Kurth, M. J., Hsieh, Y.L. and Krochta, J.M.: *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 1759 (1998)
- [9] Gou, A., Javni, I., Petrovic, Z.: *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 467 (2000)
- [10] 김조웅: "발포용 CFC 대체물질 사용 실태 조사 평가와 용도개발", 한국정밀화학공업 진흥회 (1998)
- [11] Wirpsza, Z.: *International Polymer Science and Technology*, 22, 92 (1995)
- [12] Kimmer, D.: *International Polymer Science and Technology*, 20, 58 (1993)
- [13] Wu, J., Albouy, A., Mouton, D.: *Journal of Cellular Plastics*, 35, 421 (1999)
- [14] Rossitto, F.C., Adam, N.: *Journal of Cellular Plastics*, 34, 467 (1998)
- [15] Zipfel, L., Borner, K., Krucke, W. and Barthelemy, P.: *Journal of Cellular Plastics*, 35, 328 (1999)
- [16] Thoen, J.A., Grunbauer, H.J.M. and Smits, C.F.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 67 (1992)