Polymer(Korea) Vol. 25, No. 4, pp 528-535 (2001)

경질 PU발포공정에 있어서 EG의 첨가가 발포체의 구조와 물성에 미치는 영향

백운선 · 이기윤†
충남대학교 공과대학 고분자공학과
(2001년 2월 23일 접수)

Effects of Introducing EG on Foamed Cellular Structure and Properties in the Foaming Process of Rigid PU

Woon Seon Baek and Kee Yoon Lee†
Department of Polymer Science and Engineering,
Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
†e-mail : s_wilson@hanbat.chungnam.ac.kr
(Received February 23, 2001)

요 약: 본 연구에서는 polyol, MDI, 실리콘 유화제, 물을 기본 폴리우레탄 조성으로 설정하였으며, 경질 폴리우레탄 폼에 있어서 stiff-chain 요소인 에틸렌 글리콜의 첨가에 의하여 가교밀도가 증가하며, 이에 따른 셀의 크기, 발포 배율, cream time, gel time, take free time의 변화, 최종 자유 발포체 높이, 반응온도, 단열도 변화를 관찰하였다. 발포제는 시클로펜탄을 사용하여 경질 폴리우레탄을 발포하였으며, 상온, 상압에서 hand mixing으로 5000 rpm, 4 sec의 범위 안에서 혼합시킨 뒤에, 에틸렌 글리콜의 양을 변화시켜 200×200×200 mm내의 나무 금형 안에서 발포 실험하였다. 이소시아네이트 인덱스를 고정시켰을 경우 에틸렌글리콜의 양이 증가함에 따라 셀의 크기는 약 5.1%와 열전도도는 약 14%가 감소하였다.

ABSTRACT: Polyurethane specimens were mainly composed of polyol, MDI, silicone surfactant, and water. The effects of ethylene glycol on the cell size, forming magnification, cream time, gel time, take free time, final free rising height, and reactive temperature were investigated. The cyclopentane was used for PU foam as a physical blowing agent. The components were hand-mixed at about 5000 rpm within 4 seconds at room temperature. The mixtures with various ethylene glycol contents were foamed in the wood mold. When the index of isocyanate was fixed, as the amount of ethylene glycol increased, cell size and thermal conductivity were decreased by about 5.1% and 14%, respectively.

Keywords: *polyurethane, foam, ethylene glycol, thermal conductivity, density.*

서 론

단열재로 이용되고 있는 경질 폴리우레탄 폼은 산업적인 측면에서 최상의 단열성능을 가지고 있는 단열재이다. 따라서 현재 냉장고의 단열재로 각광받고 있으며, 몰드 충진 해석과 단열성능 향상 등을 위한 연구가 진행 중에 있다.[1,2]

현재 경질 폴리우레탄 폼을 발포시키는데 필요한 발포제인 CFC 가스는 오존층 파괴 등의 원인으로 선진국에서는 이미 사용을 금지하고 있으며, 시클로펜탄 (cyclopentane), 이소펜탄 (isopentane) 등으로 발전하는 단계이며, 물, 이산화탄소, 질소 등이 발포제로 관심을 모으고 있다. 그러나 현재로는 CFC가스와 일부 pentane계 물질만이 경질 폴리우레탄 폼의

발포제로 쓰여지고 있을 뿐, 단열성이 기존의 제품에 비해 취약한 단점으로 많은 연구가 필요한 단계이다. 이러한 문제점을 극복하기 위해선 반응온도조절, 촉매, 실리콘 유화제 그리고 핵제 등의 첨가제뿐만 아니라 resin formulation, 4,4′-diphenly methane (MDI)측면 등 많은 부분이 연구되어야 가능할 것으로 사료된다.[3-6]

에틸렌글리콜(ethylene glycol)은 친수성기를 가지고 있으며, stiff chain이므로 에틸렌글리콜의 양이 증가할수록 prepolymer의 분산성이 향상되므로 경질 폴리우레탄 폼의 셀의 크기가 감소하는데 영향을 준다. 폼 재료의 셀 크기, 모양, 연속기포율(open cell percent)이 수지의 열전도도, 밀도, 압축 강도 등에 영향을 미친다.[7-9]

본 연구에서는 에틸렌글리콜의 양을 변화시키면서, 변화하는 이소시아네트 인덱스(isocyanate index, 식 (3)을 참조)를 고정 및 변화를 주면서, 발포제의 구조와 가공성에 미치는 영향을 측정함으로써, 경질 폴리우레탄 폼에서 에틸렌글리콜의 영향을 연구하였다.

경질 폴리우레탄 폼. 폴리우레탄 중합반응은 발열반응이다. 중합 반응의 비율은 이소시아네이트와 폴리올에 의존한다. 경질 폴리우레탄 폼은 20 ℃이상의 유리전이온도를 가지며, 신장률은 10%를 초과하지 않는다. 밀도의 범위는 10~600 Kg/m^{3}으로 범위가 넓다. 이것들은 높은 하이드록실(450~550)의 관능기를 가진 올리고머로부터 만들어진다. 플라스틱의 물리적 특성이 향상될수록, 분자에 있어서, 하이드록실 그룹의 수가 증가한다. 경질 폴리우레탄 폼의 발포공정에 있어서 -NCO와 -OH의 반응이 주된 발열반응이다. 폴리우레탄은 반응 중에 우레탄기(-NH·CO·O-)를 가진 고분자를 통칭한다. 통상 이소시아네이트와 폴리올과 같은 하이드록실 등의 활성수소원자가 있는 화합물의 반응을 통해 얻을 수 있다.[10]

$$R-NCO+HO-R' \rightarrow R-NH-CO-O-R' \quad (1)$$

폴리우레탄은 식 (2)에서 보이듯이 물과 이소시아네이트와의 화학반응으로 CO_2를 생성하는 화학 발포법이 자주 사용되고 있다.

$$R-NCO+H_2O \rightarrow R-NH_2+CO_2 \quad (2)$$

경질 우레탄 폼의 물성은 발포제의 종류와 농도에 따라서 많은 영향을 받는다. 게다가 이소시아네이트와 물의 반응에 의한 이산화탄소와 특별하게 모노플루오로트리메탄(monofluorotrimethane, R11)과 디플루오로디크로로메탄(difluorodichloromethane, R12)이 많은 곳에 사용된다. 반응열로 인하여 이 물질들은 승화되며, 이로 인한 가스는 폼의 둘러 쌓인 셀에 의하여 쌓여진다. 이로 인하여 경질 폴리우레탄 폼의 낮은 열전도율을 나타내게 된다.[11]

지금까지의 경질 폴리우레탄 폼의 연구방향은 발포제와 수지의 열전도도만을 중요시 여겨왔다. 그러나, 셀의 크기가 감소하면 단열효과의 월등한 향상이 보일 것이다.[12]

여기서 에틸렌 글리콜의 첨가에 의하여 분자 사슬길이는 짧아지며, 분자 가교도가 높아짐에 따라 셀 성장은 안정화하며, 발포제 가스의 압력과 열 붕괴에 대한 저항력을 증가시켜 셀 구조 조절을 용이하게 한다. 이는 가교 시 형성되는 삼차원 그물 구조가 우레아 반응이 이루어지면서, 단위부피당 더 많은 가교밀도를 부여하여, 셀 들을 분리하는 셀 벽들의 인장력을 증가시키고 파열을 극복할 수 있도록 하기 때문이다.

최적으로 가교된 고분자는 셀의 파열 없이 발포제가 팽창할 수 있는 최대한의 크기로 팽창된다. 발포체 또한 좋은 물리적 성질과, 미세하고 균일한 셀을 갖게 된다. 가교도, 가교의 분포, 가교 속도 등은 모두 발포체의 팽창과 물성에 영향을 준다. 가교는 고분자의 분자 구조, 가교방법, 시간-온도 상태에 영향을 받는다. 최적의 가교는 주어진 가공과 생산의 실제 발포체 팽창 실험에 의해 결정된다. 가교가 충분치 못할 때, 셀의 붕괴가 일어나는 반면, 가교가 지나치면 발포체의 팽창을 제한하게 된다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용된 폴리올과 이소시아네이트는 일반 경질 폴리우레탄용을 사용하였으며, 발포제는 시클로펜탄을 이용하여 발포시켰다. 첨가제는 물과 실리콘 유화제를 사용하였다. 에틸렌글리콜은 Junsei Chemical Co.의 분자량 62.07인 Guaranteed Reagent grade를 사용하였다.

폴리올 프리믹스 제조. 30 ℃가 유지되는 폴리올

100 g에 물 2 g 실리콘 유화제 2.5 g 그리고 에틸렌 글리콜을 1.69, 1.86, 3.06, 3.65, 4.25, 5.23, 5.38, 7.04%로 각각 첨가하여 교반기로 1500 rpm으로 5초간 교반을 하여준 다음, 시클로펜탄을 15 g 첨가하여 다시 1500 rpm으로 2초간 교반하였다.

반응성 측정. 폴리우레탄 폼의 반응성을 측정하기 위해 다음과 같이 추출 실험을 하였다. 먼저, 자료 수집장치인 HP34970A와 열전대 J type을 이용하여 반응열을 측정하였다. 다음으로 시각적으로 폴리우레탄 폼의 반응을 측정에 있어서는 초기 발포가 시작되면서, 폴리우레탄 원액(resin premix와 MDI)이 혼합된 시점부터 원액이 부풀어오르기 시작하기까지 걸린 시간으로 가스가 액체로 포화되면서 액체의 색깔이 밝아지는 시간인 크림타임(cream time), 폼이 겔화가 시작되면서 폴리우레탄 원액이 혼합된 시점부터 원액이 가벼운 충격에 견딜 수 있는 겔(gel) 강도를 가지며, 어느 정도 안정한 공간적 형태를 보이는 시점까지의 걸린 시간인 겔타임(gel time), 완전히 폼이 경화된 시간으로 폴리우레탄 원액이 혼합된 시점부터 폼의 바깥 표면이 점착력과 접착력을 잃어버린 시점까지의 걸린 시간인 테이크프리타임(take free time)을 시간에 따라서 측정하였다.

발포실험. 각기 다른 에틸렌글리콜 함량 하에서 이소시아네이트 인덱스를 고정, 변동시키면서 폴리올과 MDI를 준비하였다.[13]

$$\text{Isocyanate Index} = \frac{(\text{실제 폴리우레탄 제작을 하는데 사용하는 이소시아네이트의 양})}{(\text{처방의 폴리올, 물, 가교제등 이소시아네이트와 반응할 수 있는 모든 화합물과 당량 대당량으로 반응하는 이소시아네이트의 양})} \times 100$$

폴리올, 물, 실리콘 유화제를 1500 rpm으로 교반한 뒤에 용액의 온도를 20 ℃로 유지시킨 다음, 시클로펜탄을 15 g 첨가한 다음 다시 1500 rpm으로 교반한다. MDI는 20 ℃으로 유지시킨다. 종이컵에 폴리올 프리믹스를 투여한 뒤에 MDI을 5000 rpm의 속도로 4초간 교반한 뒤에 나무 금형(200×200×200)에 투여하였다. 종이컵에 남은 폴리우레탄 폼의 무게 및 부피를 측정하였다. 본 실험에서 경질 폴리우레탄 폼 발포를 위한 조건은 Table 1에 나타내었으며, 이소시아네이트 인덱스와 에틸렌글리콜의 양에 따른 처방조건은 Table 2에 나타내었다. 에틸렌글리콜이 첨가되면 이소시아네이트 인덱스는 떨어진다. 따라서, 이소시아네이트 인덱스를 고정시키기 위해서 MDI를 당량에 맞추어 더 넣어주었다.

Table 1. Foaming Condition of Rigid Polyurethane Foam

mold temperature	30 ℃
mixing velocity	5000±50 rpm
mixing time	4 sec
humidity	60%

Table 2. Recipe Isocyanate Index and Ethylene Glycol on Rigid Polyurethane Foam

number of isocyanate index	amount of ethylene glycol (%)
110	0
	1.69
	3.09
	4.25
	5.23
109.6	1.86
96.3	3.05
85	5.38
77	7.04

발포시킨 시편들의 폼밀도는 전자저울을 이용하여 측정하였으며, 압축강도는 UTM장비를 이용하여 측정하였다. 열전도도는 Anacon 사의 TCA-8장비를 이용하여 측정하였고, SEM으로 셀의 크기, 밀도 및 구조를 관찰하였다.

결과 및 고찰

에틸렌글리콜 함량에 따른 반응성 변화. Figure 1은 이소시아네이트 인덱스의 고정 (a)과 변동 (b)에서의 반응성을 크림타임, 겔타임, 테이크프리타임을 통하여 나타내었다. 여기에서 보여지듯이 에틸렌글리콜의 함량이 증가할수록 이소시아네이트 인덱스가 고정되거나 변동 시에도 반응성은 동일하게 빨라짐을 알 수 있다. 그리고 이소시아네이트 인덱스가 변동시에 다소 고정시보다 반응성이 더 빨라짐을 알 수 있다. 이것은 에틸렌글리콜의 짧은 분자 길이가 폴리우레탄 폼 반응에 관여함으로 Table 3에서 보여지는 것과 같이 물, 글리세롤(glycerol) 다음으로 MDI와의 반응성이 빠르기 때문에 그 만큼 반응성이 빨라지

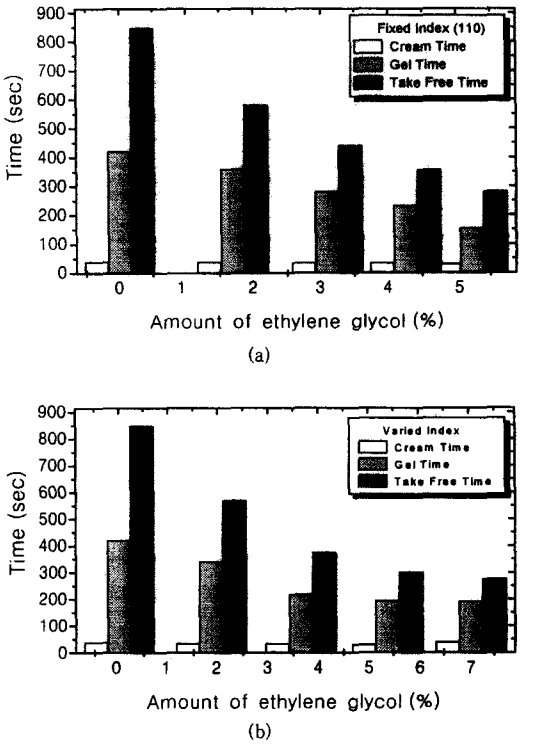

Figure 1. Effects of ethylene glycol contents on reactivity. (a) when isocyanate index is fixed and (b) when isocyanate index is varied.

Table 3. Reactive Order with Isocyanate

Water > Glycerol > Ethylene glycol > Diethanolamine > Propylene glycol > 1,4-Butane diol > Triethanolamine > Diethylene glycol > m-Phenylene diamine > Dipropylene glycol

는 것으로 판단된다. Figure 2에서는 에틸렌글리콜의 함량이 증가할수록 이소시아네이트 인덱스를 고정한 경우 에틸렌글리콜 함량이 5.23% 증가할 때 반응온도가 33.5 ℃ 상승하였고, 이소시아네이트 인덱스를 변동한 경우 에틸렌글리콜을 7.04% 증가할 때 반응온도가 15.5 ℃ 상승하는 경향을 나타내었다. 이것은 에틸렌글리콜이 이소시아네이트와 반응함으로 인하여 에틸렌글리콜의 함량이 증가함으로 반응온도가 상승하며, 이소시아네이트 인덱스가 감소할 경우에는 이소시아네이트와 폴리올의 당량비가 감소하여 발포과정에서 낮은 반응온도를 나타내는 것이다.[14]

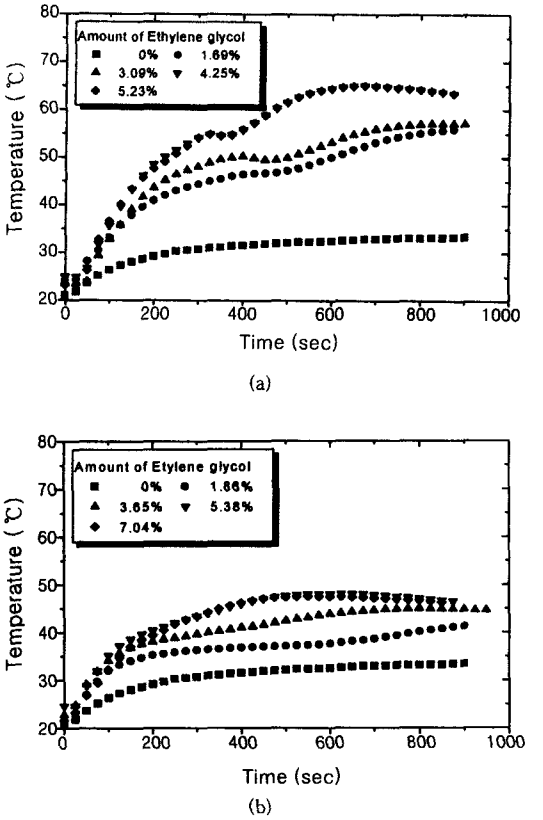

Figure 2. Effects of ethylene glycol contents on reactivity. (a) when isocyanate index is fixed and (b) when isocyanate index is varied.

에틸렌글리콜 함량에 따른 발포체 구조 변화. 에틸렌글리콜의 함량 증가에 의한 발포체의 구조 변화를 SEM으로 관찰하여 확인한 결과를 Figure 3과 4에 나타내었다. 이소시아네이트 인덱스를 고정하고 에틸렌글리콜의 함량을 5.23%까지 상승시켰을 때 셀의 크기는 5.1%감소하며, Figure 5에는 에틸렌글리콜의 함량에 따른 셀 크기를 나타내었다. 이소시아네이트 인덱스가 에틸렌글리콜의 첨가에 의하여 110에서 77까지 감소하는 경우 셀의 크기는 3.2%감소하게 된다. 또한 셀의 단면 구조는 셀의 크기가 작아짐에 따라서 원형에서 육각형 형태로 변화하였다. 각 발포체들의 단위부피당 셀의 개수를 나타내는 CPD (cell population density)를 Figure 6에 나타내었다. 셀 밀도는 이소시아네이트 인덱스를 고정한 경우에 에틸렌글리콜의 함량이 약 3.5%일 때 상승하며, 이소시

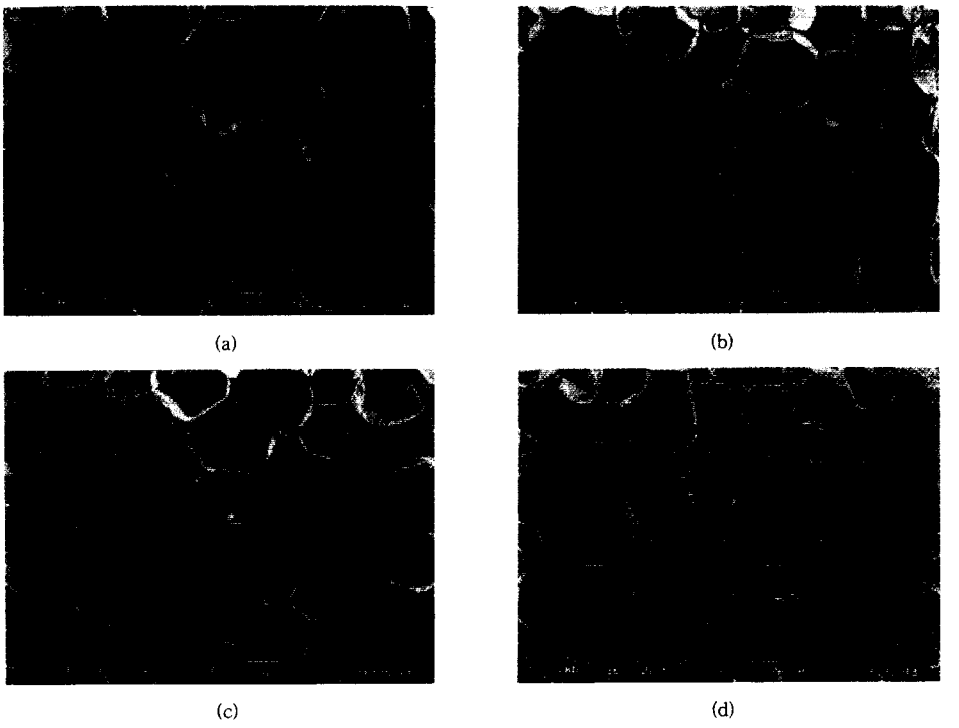

Figure 3. SEM images for the polyurethane foam on increasing amount of ethylene glycol (%) with varied isocyanate index. (a) ethylene glycol: 0%, index:110, (b) ethylene glycol: 1.86%, index: 109.6, (c) ethylene glycol: 3.65%, index: 96.3, (d) ethylene glycol: 5.38%, index: 85, and (e) ethylene glycol: 7.04%, index: 77.

아네이트 인덱스를 변동할 경우에 에틸렌글리콜의 함량이 약 4.8%일 때 상승한다. 이것은 초기에 용액상태로 존재하는 경질 폴리우레탄 폼 용액에 짧은 분자인 에틸렌글리콜이 첨가됨으로 인하여 초기에 반응이 크게 일어나며, 가교도가 높아진다. 따라서 발포제로 사용된 시클로펜탄이 폴리우레탄의 발열반응에 의하여 발포가 시작된다. 가교 밀도가 높아질수록 인장강도와 같은 기계적인 성질은 증가한다. 초기에 에틸렌글리콜의 함량증가에 의하여 점도는 시간에 따라서 높아지며, 더 작은 미세한 셀을 형성한다.[11]

에틸렌글리콜 함량에 따른 발포체 밀도 변화. Figure 7은 에틸렌글리콜의 함량 변화와 이소시아네이트 인덱스 고정 및 변동에 따른 밀도의 변화를 나타낸 결과이다. 밀도는 발포체의 부피에 반비례하고 발포체의 부피는 발포체 양에 비례하게 된다. 전체적으로 에틸렌글리콜의 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 증가함으로 인해 밀도는 증가하는 결과를 보이고 있다. 또한 Figure 8에서는 밀도에 가장 영향을 받는 폼의 압축강도의 측정결과를 나타내었다. 전체적으로 압축강도와 밀도의 곡선은 비슷한 유형을 나타내고 있다.

에틸렌글리콜 함량 증가에 따른 발포체 열전도도 변화. Figure 9에서는 에틸렌글리콜의 함량 변화에 따른 열전도도 (K-factor (Kcal/mh℃))를 나타내었

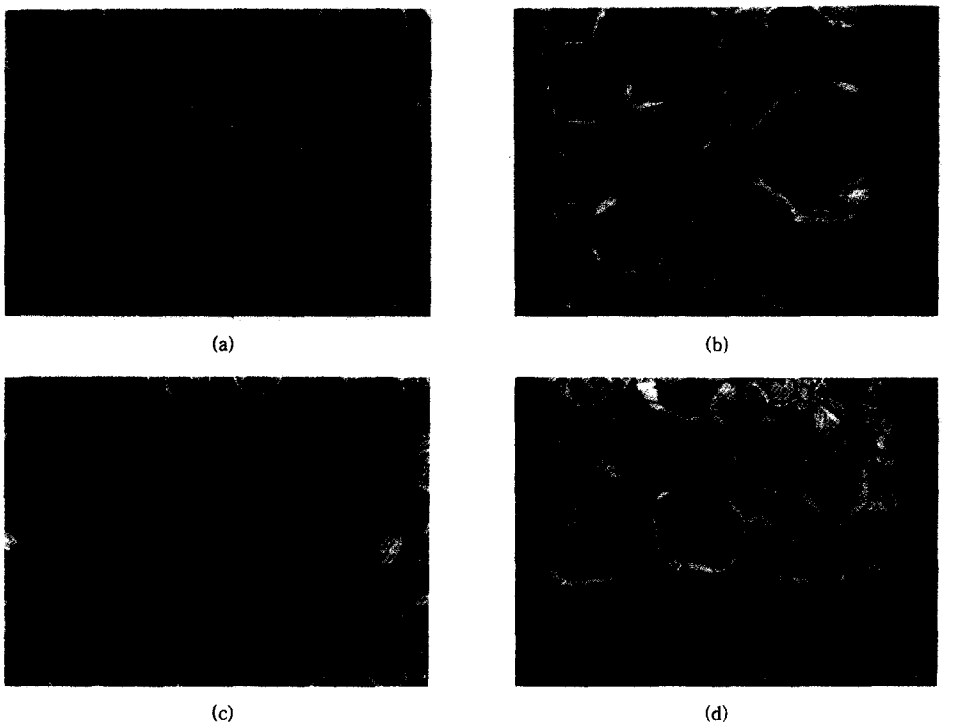

Figure 4. SEM images for the polyurethane foam on increasing amount of ethylene glycol (%) with fixed isocyanate index (110). (a) ethylene glycol: 0%, (b) ethylene glycol: 1.69%, (c) ethylene glycol: 3.06%, (d) ethylene glycol: 4.25%, and (e) ethylene glycol: 5.23%.

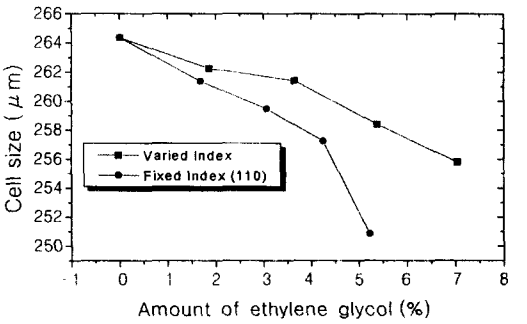

Figure 5. Effects of ethylene glycol contents on cell size.

다. 이소시아네이트 인덱스를 고정하였을 경우에 에틸렌글리콜 5.23% 첨가에 의하여 열전도도는 약 14% 낮아지는 경향을 보였다. 또한 이소시아네이트 인덱스를 변동하였을 때에 에틸렌글리콜을 7.04%까지 증가하였을 경우 10.8%의 열전도도가 낮아지는 경향을 보였다. 이것은 셀의 크기가 작아지므로 열복사의 영향이 감소하기 때문이라 할 수 있을 것이다.

에틸렌글리콜 함량 증가에 따른 폼 흐름성 변화. Figure 10은 에틸렌글리콜 함량 증가에 따른 폼의 흐름성을 발포된 총 폼의 무게와 최종 폼 상승 높이의 비율로 나타내었다. 폼의 흐름성은 반응사출성형에서 충진율을 평가하는 기준이 된다. 에틸렌글리콜을 약 3%까지는 이소시아네이트 인덱스와 관계없이

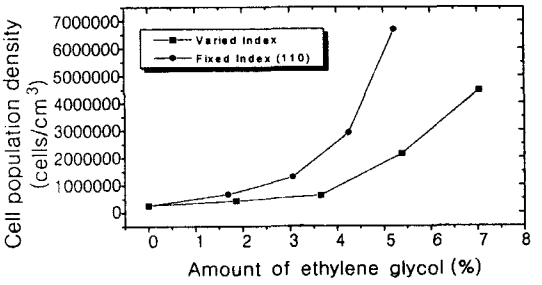

Figure 6. Cell population density (CPD) of rigid PU foam with ethylene glycol.

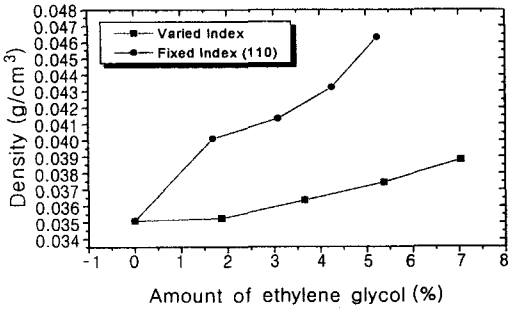

Figure 7. Effects of ethylene glycol contents on density.

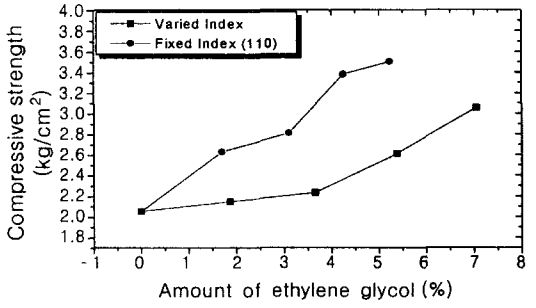

Figure 8. Effects of ethylene glycol contents on compressive strength.

흐름성이 증가하는 경향을 보이나 약 3%이상에서는 이소시아네이트 인덱스를 고정한 경우에는 흐름성이 급감하며 인소시아네이트 인덱스를 변동한 경우에는 흐름성이 급상승하는 경향을 보였다.

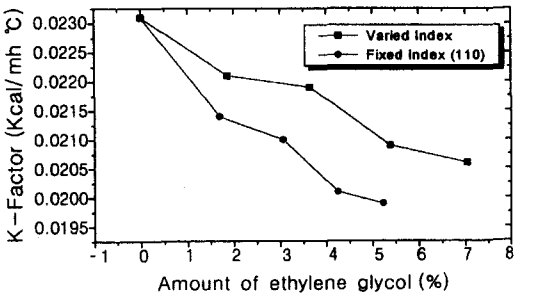

Figure 9. Effects of ethylene glycol contents on thermal conductivity.

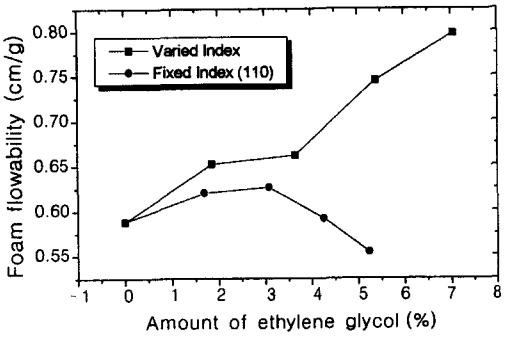

Figure 10. Effects of ethylene glycol contents on foam flowability.

결 론

에틸렌글리콜 함량 변화에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 발포 연구 수행으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이소시아네이트 인덱스를 고정했을 경우에, 에틸렌글리콜의 함량이 증가할수록 셀 형태, 밀도, 압축강도의 향상을 보임에 따라서 경질 폴리우레탄 폼의 용도에서 가장 중요한 열전도도율을 낮출 수 있다.

2. 에틸렌글리콜은 stiff chain으로 MDI와 반응시 빠른 반응성을 나타내고, 전체적인 셀 밀도를 높인다.

3. 폴리우레탄 폼의 이소시아네이트 인덱스 고정과 변동의 차이는 미반응된 폴리올의 양에 의하여 반응온도, 압축강도, 셀 분포밀도, 셀 크기, 밀도, 열전도도의 큰 차이를 보인다.

참 고 문 헌

1. C. Kim, J. R. Youn, and J. Lee, *Kor. J. Rheol.*, **9**, 190 (1997).
2. W. E. Becker, "Reaction Injection Molding", p. 2, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
3. O. Volkert, *J. Cell. Plast.*, **31**, 210 (1995).
4. K. L. Park, and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2404, (1996).
5. G. Biesmans, L. Colman, and R. Vandensande, *J. Colloid and Interface Sci.*, **199**, 140 (1998).
6. S. L. Schilling, *J. Cell. Plast.*, **36**, 190 (2000).
7. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 744 (2000).
8. T.-L. Wang and T.-H. Hsieh, *Polym. Degradation and Stability*, **55**, 95 (1997).
9. G. V. Jackson and A. G Leach, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **26**, 740 (1993).
10. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", p. 2, CRC, 1999.
11. Gunter Oertal, "Polyurethane Handbook: Chemistry-Raw material-Processing-Application-Properties", p. 254, Hanser Publishers, New York, 1985.
12. M.-K. Hur, J.-M. Kwak, and T. Hur, *Polymer(Korea)*, **20**, 392 (1996).
13. Z. Wirpsza, "Polyurethanes-Chemistry, Technology and Applications", p. 30, Ellis Horwood, New York, 1991.
14. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", p. 47, John Wiley&Sons, New York, 1990.