

GTR 및 미발포 Expancel이 경질우레탄폼의 열전도특성에 미치는 영향

안원술^{1*}

¹계명대학교 화학공학과

Effects of GTR and Unexpanded Expancel Powders on Thermal Conducting Characteristics of Rigid Polyurethane Foams

WonSool Ahn^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요약 미세하게 분쇄된 페타이어 분말(GTR)과 미발포 Expancel[®] 분말이 경질 폴리우레탄 발포체(PUF)의 열전도 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 마이크로 크기로 분쇄된 GTR과 100℃ 이상의 온도 영역에서 약 40배 부피로 팽창 가능한 Expancel[®] 미세분말을 사용하였고 이들이 경질 PUF 생성 시의 발포 기핵제 역할에 의한 기포크기 감소효과 및 이로 인한 PUF의 열전도특성 개선 효과를 집중적으로 살펴보았다. 연구의 결과로서, GTR이 충전된 PUF 샘플들의 열전도도는 GTR 함량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 현상을 나타내는 반면, Expancel[®]이 도입된 샘플들은 농도에 따라 약간 감소하는 특성을 보여 주었다. 이러한 결과로부터 GTR은 PUF 생성에서 증량제의 역할이 상대적으로 우세하여 단열 특성에 기여하지 못하는 반면, Expancel[®]은 분말의 표면극성으로 인한 발포 기핵 작용에 의하여 셀 크기를 감소시킴으로서 단열효과에 기여할 수 있는 것으로 생각되었다.

Abstract Effects of ground tire rubber(GTR) and unexpanded Expancel[®] powders on the thermal conducting characteristics of rigid polyurethane foams(PUFs) were studied. Sub-micron sized GTR powders and Expancel[®] powders were used as the foam nucleating agents to improve the thermal insulating properties of the rigid PUFs. As the results, while the thermal conductivities of the GTR filled-PUF samples were increased linearly with GTR contents, those of Expancel[®] filled-PUF samples were decreased a little bit. It was considered from the results that GTR powders might predominantly play a role as the extending fillers. On the other hand, Expancel[®] powders could act as the foam nucleating agents based on the polar surface, showing smaller cell sized PUF with improved insulating characteristics.

Key Words : Rigid polyurethane foam, GTR, Expancel, Thermal conductivity

1. 서론

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 활용 분야에 따라 폼(foam)의 형태로써 연질폼, 반경질폼, 및 경질폼과 CASE(Coating, Adhesive, Sealant, Elastomer)용 등의 다양한 형태로 분류되고 있으며 대개의 경우 다양하게 변형된 폴리에테르(polyether) 또는 폴리에스테르(polyester)형의 폴리올(polyol)과 MDI(methylene diisocyanate) 또는 TDI(tolene diisocyanate) 및 그 유도체로 이루어진 이소

시아네이트(isocyanate)와의 반응물을 근간으로 만들어지며, 제품화되는 각각의 폴리우레탄 제품은 사용되는 용도에 따라 적절한 성능 특성을 가지고 있다.[1-5]

그 중에서 경질(rigid) 폴리우레탄폼(PUF)은 상대적으로 기계적 물성과 경제성이 우수할 뿐 만 아니라 특히 뛰어난 단열성능으로 인하여 건축물이나 냉장고 등의 가전 제품 또는 저온 컨테이너의 단열재료로서 널리 사용되고 있다.[4] 한편, PUF 제조시의 발포제로 사용되는 염화불화탄소(chlorofluorocarbon, CFC) 또는 염화불화탄화수소

*Corresponding Author : WonSool Ahn

Tel: +82-53-580-5358 email: wahn@kmu.ac.kr

접수일 12년 05월 02일

수정일 12년 05월 23일

게재확정일 12년 06월 07일

(hydrochlorofluorocarbon, HCFC)류는 상대적으로 낮은 열전도도로 인하여 우수한 단열특성을 가지는 PUF를 제조할 수는 있으나, 오존층 파괴에 의한 지구온난화의 원인물질 중의 하나이기 때문에 최근에는 싸이클로펜탄(cyclopentane, CP) 등의 대체발포제가 개발되어 사용이 점차 확산되고 있다[6-8]

단열재로 사용되는 경질 PUF의 단열성능은 주로 다음의 3가지 요소에 의해 결정된다. 즉,

- 1) 매트릭스 고체의 열전도도(λ_{solid})
- 2) 기포 내의 발포제 가스의 전도도(λ_{gas})
- 3) 복사에 의한 전도도 ($\lambda_{radiation}$)

따라서 PUF의 단열특성을 향상시키기 위해서는 위의 3가지 요소를 고려하여 이 중의 한 개 이상의 요소에 대한 성능 향상이 필수적인 것이 된다.

현재 사용되고 있는 PUF의 단열성에 미치는 인자들에 대하여 개략적으로 살펴보면 λ_{solid} 및 λ_{gas} 를 구성하는 폴리올, 이소시아네이트, 및 발포제인 CP의 열전도도는 각각 약 25.0 및 14.0 mW/m·K로 이미 정해져 있으므로 현재의 PUF의 단열 성능을 향상시키는 방법은 $\lambda_{radiation}$ 를 개선하는 방법이 가장 중요하고 현실적인 문제임을 알 수 있다.

현재까지 여러 가지 다양한 방법에 의하여 이루어지고 있는 $\lambda_{radiation}$ 를 개선하는 방법으로는 계면활성제(surfactant), 발포기핵제 등의 조합을 통하여 기포 크기를 더 작고 균일하게 만들어 이에 의한 열전도율을 감소시키는 연구가 주종을 이루고 있으며, 최근에 일부 특허로서 카본블랙[9] 또는 흑연분말[10] 등을 혼합하여 사용하면 열전도율 감소효과를 나타낼 수 있다는 보고가 되고 있다. 본 연구에서는 이러한 점에 착안하여 최근 활발하게 연구되고 있는 페타이어 활용방법중의 하나인 분쇄분말(ground tire rubber, GTR)을 사용하여 경질 PUF에 적용해 봄으로서 GTR의 발포기핵작용과 그 속에 함유된 카본블랙에 의한 단열특성 개선효과의 가능성을 살펴보고자 하였다. 또한 발포 기포의 크기 감소를 위하여 극성 표면특성을 가진 Expancel[®] 미발포 분말을 사용하여 발포 기핵 작용에 의한 기포크기 감소 및 제조된 샘플의 열전도 특성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 샘플제조

실험에 사용된 경질 PUF 재료는 가장 일반적인 경질

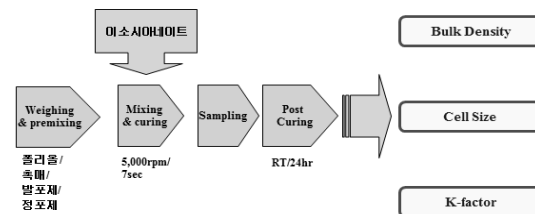
폼 제조에 사용되고 있는 폴리올과 이소시아네이트를 기본으로 하고 발포제로는 친환경성을 고려한 비할로겐계 탄화수소인 CP를 사용하였다. 여기에 일정량의 물을 보조 발포제로 사용하였고 기포크기 조절 및 안정화를 위하여 정포제를 사용하였다. PUF 샘플 제조를 위한 기본적인 조성비를 표 1에 나타내었다. 발포시의 발포기핵작용을 돕기 위하여 고상의 기핵제인 카본블랙(carbon black, CB)이 혼합된 SBR 타이어 고무를 분쇄하여 만든 GTR 미세분말과 미발포 Expancel[®]을 사용하였다. Expancel[®] 051DU40 (Akzo Nobel)은 이소부탄(isobutane)이 발포제로 혼합되어 있는 미발포 VDC (Vinylidene Chloride)-ACN(Acrylonitrile) 공중합체로서 초기 9.00~15.0 μm 의 크기에서 108~113 $^{\circ}\text{C}$ 에서 발포되면 약 40 μm 크기의 발포체가 된다.

[표 1] 경질 PUF 샘플제조 조성비
[Table 1] A typical formulation for the fabrication of a rigid PUF

Name	Chemicals	Composition [phr]
Polyol	PEG derivatives	100.0
Isocyanate	modified MDI	150.0
Catalyst	Amine/Sn	3.0
Blowing agent	Cyclopentane/H ₂ O	17.5
Surfactant	modified Silicone Oil	2.0

2.2 실험방법

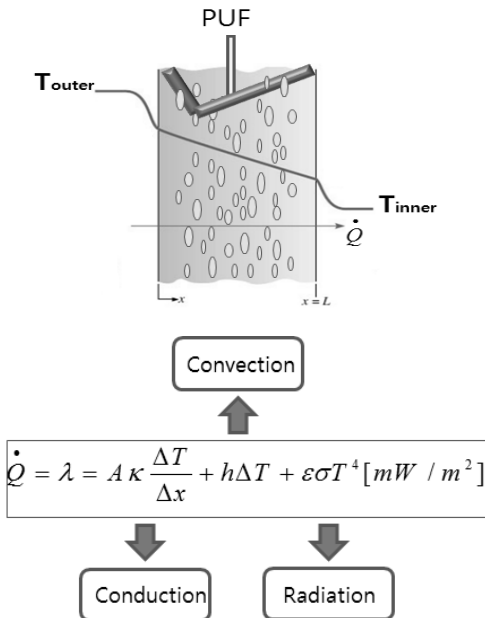
샘플은 One-shot 방식으로 제조하였으며, 표 1에서 보인 바와 같은 조성비를 가지도록 미리 정량하고 이소시아네이트를 제외한 촉매, 발포제, 정포제, 및 GTR 분말과 Expancel[®]을 각각 조성비를 달리하여 정량한 다음에 폴리올에 미리 혼합하였다. 여기에 이소시아네이트를 혼합하여 RPM 5,000에서 6~7초 정도 격렬하게 mixing 한 다음 상온 컵 발포를 통하여 반응이 일어나도록 하여 폼 샘플을 제조하였다. 만들어진 샘플은 벌크밀도, 기포크기, 및 열전도를 측정하여 물성의 변화를 관찰하였다. 제조과정 및 만들어진 샘플의 물성 측정에 대한 개요도를 그림 1에 나타내었다.



[그림 1] 실험에 사용된 경질 PUF의 제조과정
[Fig. 1] Schematic diagram of fabrication process of the sample rigid PUF.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 재료의 열전달은 전도, 대류, 및 복사에 의한 3가지 메커니즘의 조합에 의해 이루어지게 된다. PUF의 경우 고체 매트릭스 내에 발포제에 의한 기체로 채워진 미세기포로 이루어진 복합시스템이며 슬랩(slab)형 폼 재료에서의 온도차에 의한 열전달기구에 대한 개략도를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 열전달은 내부-외부의 온도차이, 전도, 대류 및 복사에 의하여 이루어진다.



[그림 2] Slab형 PUF 재료에서의 열전달.
[Fig. 2] Schematic diagram of heat transfer for a slab-type PUF.

한편 PUF의 경우에는 고체로 된 연속상의 PU matrix 내에 발포제 가스가 충전되어 있는 미세기포로 된 형상으로서 마이크론 단위의 기포크기를 가진 기포 내에서의 대류에 의한 열전달은 거의 무시할 만하다. 따라서 PUF에서의 열전달에 미치는 영향인자로서는 PU 매트릭스 및 발포가스의 열전도도와 기포에서의 열복사에 의한 열전달이 주를 이루게 된다. 폼 형태가 아닌 PU matrix 고체 자체의 열전달율은 약 150.0 mW/m·K이지만 밀도 약 35.0kg/m³인 PUF 폼에서의 고체 PU가 차지하는 분율은 3.0~4.0% 밖에 되지 않기 때문에 이 경우에 PU가 차지하는 열전도도는 3.0~4.0 mW/m·K 정도이다. 또한 기포 내의 열복사에 의한 열전도도 역시 약 3.0~4.0 mW/m·K이며 10 °C에서의 CP 발포제의 열전달율은 11.5 mW/m·K

이다. 따라서 전체적인 PUF에서의 열전달율은 약 21.0 mW/m·K이며 이 중에서 가스 발포제의 열전달율이 차지하는 비율이 전체의 50%가 넘는다. 즉, PUF에서의 열전달에 미치는 가장 큰 인자는 발포제 가스에 의한 열전도임을 알 수 있다. 표 2에는 몇 가지 재료에 대한 열전도도를 참고로 나타내었다.[11]

[표 2] 여러 가지 일반적 재료의 열전도도[11]
[Table 2] Thermal conductivity of some common materials[11]

Materials	열전도도 (mW/m·K)
Air(25°C)	24.0
Carbon dioxide(25°C)	14.6
Nitrogen(25°C)	24.0
Cyclopentane(10°C)	12.7
Isobutane(0°C)	13.97
CFC-11 (CCl ₃ F)(25°C)	7.0
Dense PU	150.0
PU foam with CFC	21.0
Dense silica glass	1000.0
Silica powder	25.0
Silica powder(evacuated)	4.0
Silica aerogel	8.0
Silica aerogel(evacuated)	2.0

따라서 재료 측면에서 PUF의 단열성을 향상시키는 방법으로는

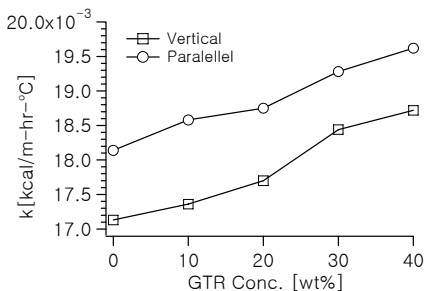
- 1) PU matrix의 양을 줄여서 PU에 의한 열전도도를 감소시키는 방법
- 2) 발포제 기포의 크기를 줄여서 열복사에 의한 열전도도를 감소시키는 방법
- 3) 발포제 가스를 CFC와 같은 저열전도도를 가지는 물질로 대체하는 방법 등이 있다.

현실적으로는 서론에서도 기술한 바와 같이 PU 매트릭스 고체의 양을 줄이거나 발포제를 대체하는 작업은 매우 어려운 일이 되므로 액상 또는 고상의 기핵제를 사용하여 기포크기를 가능하면 작게 하는 동시에 균일하게 만들어지도록 하여 PUF의 구조안정성과 단열성을 향상시키는 방법을 모색하게 된다. 액상 발포기핵제로서는 실리콘계의 계면활성제를 비롯하여 불화탄수소계 등의 다양한 연구가 진행되고 있으나 이 분야에서도 친환경성 등의 문제를 유발시키거나 기핵 유효성이 부족한 점 등의 연구 진행에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 한편 고상 기핵제에 대해서는 서론에서 기술한 바와 같이 기존의

복사열 흡수 등을 유발할 수 있는 재료로서 발표된 카본블랙[9] 또는 흑연분말[10] 등을 혼합하여 열전도율 감소 효과를 나타낼 수 있다는 사실이 이미 보고되어 있다.

본 연구에서는 이와 같은 사실에 근거하여, 페타이어를 저온에서 갈아서 마이크론 크기의 미세 분말로 만든 GTR (Ground Tire Rubber)을 사용하여 열전도도 변화를 살펴보고자 하였다. GTR의 원재료는 일반적으로 사용되는 자동차 타이어 고무이다. 타이어 고무는 보통 SBR 고무를 원료로 하여 여기에 적절한 종류의 카본블랙을 약 50% 가까이 혼합하여 각종 첨가제와 함께 가황 반응시킨 고무복합재료이다. 사용되고 난 후의 페타이어는 다양한 방법으로 재활용되고 있지만 본 연구에서 사용된 것처럼 극저온에서 미세 분말화하여 각종 고분자 재료의 충전제로 사용되기도 한다.[12, 13]

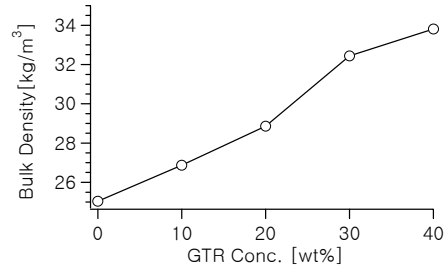
그림 3에는 폽 발포를 이용해서 제조된 PUF에서의 GTR 함량에 따른 열전도도의 변화를 나타낸다. 수평(Parallel) 및 수직(Vertical)로 표시된 데이터는 발포생성 시의 PUF의 발포진행 방향 및 진행방향과 수직방향으로 샘플을 채취하여 측정된 결과이다. 기포는 폽이 자라나는 방향으로 타원형 형상을 보이게 되므로 측정기기로 보면, 수평방향으로 잘랐을 때가 cell size가 더 크게 느껴지므로 열전도도 역시 더 크게 나타나게 된다. 그림에서 나타난 결과는 GTR의 함량에 따라 열전도도는 거의 직선적으로 증가하고 있음을 보여준다. 이러한 결과는 “카본블랙을 혼합하면 복사열의 차단에 의하여 PUF의 열전도도는 감소할 수 있다”라는 문헌결과와는 어긋나는 결과이다.[9] 이와 같이 차이가 나는 것은 GTR에 함유된 SBR 고무함량이 약 50% 정도 되므로 카본블랙에 의한 열전도 감소효과보다는 고무매트릭스의 열전도 향상 역할이 상대적으로 더 크기 때문에 생겨난 결과로 보인다.



[그림 3] GTR함량에 따른 PUF의 열전도도.
[Fig. 3] Change of thermal conductivity for the PUF samples with GTR concentration.

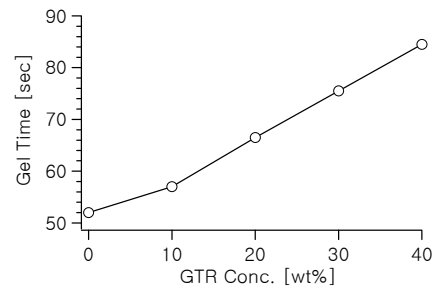
한편 그림 4에는 GTR 함량에 따른 PUF 샘플의 벌크 밀도를 나타낸다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 샘플의

벌크밀도는 GTR 함량에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있고 이러한 사실은 PUF 생성에 있어서 GTR의 혼입 효과는 발포 기핵 효과나 카본블랙에 의한 열전도도 감소효과를 나타내기 보다는 단순히 증량제의 역할이 우세함을 보여주는 결과라 할 수 있다.



[그림 4] GTR 함량에 따른 벌크밀도.
[Fig. 4] Change of bulk density for the PUF samples with GTR concentration.

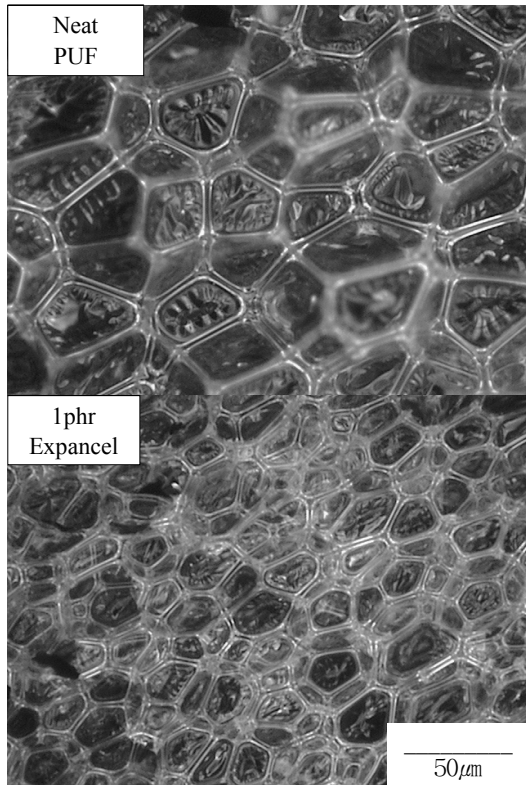
이러한 사실은 그림 5에서 보이는바와 같이 PUF 폽 생성 시의 gel time의 변화에서도 나타난다. 그림 5에서 보이는 사실은 GTR 함량에 따라 열전도도나 벌크밀도와 마찬가지로 gel time 역시 거의 직선적으로 증가한다는 것이다. 이것은 GTR에 함유된 SBR고무 부분이 PUF 반응에서 생기는 반응열의 흡수나 매트릭스 가소화 등에 의해서 반응 지연 효과를 나타내기 때문인 것으로 보인다. 결과적으로 보아 GTR을 PUF에 혼입하는 경우에는 본 연구에서 지향하는 단열성 향상효과 보다는 단순 증량제 역할이 우세하여 단열성 측면에서는 오히려 불리한 결과를 초래하는 것이라 할 수 있다.



[그림 5] GTR 함량에 PUF 생성 시의 gel time 변화.
[Fig. 5] Change of gell time during PUF foaming with GTR concentration.

한편 그림 6에는 Expancel®을 기핵제로 사용하여 PUF를 제조한 경우의 PUF 기포크기를 현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. Expancel®은 100℃ 이상의 온도에

서 팽창하여 약 40.0 μm 의 팽창기포를 생성하므로 고분자 복합재의 경량화 등에 많이 사용되고 있으며, 본 연구에서는 Expancel[®]의 표면극성과 팽창에 의한 셀 크기 조절 등을 검토하기 위하여 기핵제로 선택한 것이다. 그림에서 잘 보이듯이 Expancel[®]을 사용하지 않은 neat PUF의 기포크기는 약 60 μm 인 데에 비하여 1 phr Expancel[®]을 첨가한 경우에는 약 41.0 μm 로서 29.2%의 크기감소를 나타내는 것을 관찰할 수 있다.



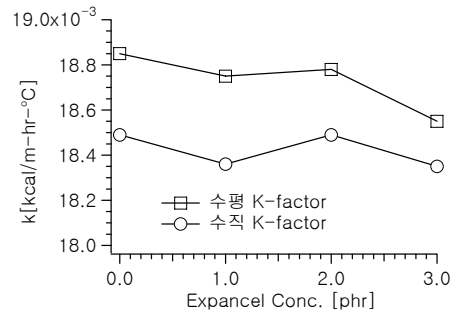
[그림 6] Neat PUF 및 Expancel[®]을 1phr 첨가한 PUF에서의 기포크기.

[Fig. 6] Cell sizes of neat and 1 phr Expancel[®] PUF.

일반적으로 PUF에서 기포크기의 감소에 따른 열전도도의 감소경향은 직선적인 경향을 보이며 본 실험에서와 같이 기포크기가 60에서 40 μm 로 1/3 정도로 감소하면 열전도도는 대략 10% 이상의 감소효과를 나타낼 것으로 예상된다.[14]

그러나 그림 7에서 보이는 바와 같이 Expancel[®]을 사용한 PUF에서의 농도에 따른 열전도도 변화에서 보듯이 열전도도가 감소하는 경향을 보이고는 있으나, 1 phr Expancel[®]을 혼입한 경우에 수직방향의 열전도도는 18.49 cal/m·h·°C에서 18.35 cal/m·h·°C로 감소하여 약

0.76%의 열전도도 감소효과 밖에는 보이지 않고 있다. 이러한 결과로부터 생각해보면, 미발포 Expancel[®]의 표면극성은 PUF 생성에서의 발포 기핵 작용이 있는 것으로 생각되지만 그 속에 함유된 이소부탄의 상대적으로 높은 열전도율이나, PUF의 발열 반응에 의한 Expancel[®]의 팽창 때문에 일어나는 기핵 저하 효과 등이 복합적으로 작용하여 결과적으로는 열전도도 감소에는 크게 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.



[그림 7] Expancel[®] 농도에 따른 PUF에서의 열전도도 변화.

[Fig. 7] Change of thermal conductivity for PUF samples with Expancel[®] concentration.

4. 결론

경질 PUF 제조에 사용되는 기본 formulation을 사용하여 발포기핵제로서 GTR 및 미발포 Expancel[®]을 사용한 경우에서의 열전도 특성을 연구하였다. 연구의 결과로서 다음의 결론을 도출할 수 있었다.

1. GTR의 혼입 효과는 PUF 생성에 있어서 발포 기핵 효과나 카본블랙에 의한 열전도도 감소효과를 나타내기 보다는 단순한 증량제의 역할이 더 우세함으로서 혼입 농도에 비례하여 열전도도, 벌크밀도, 및 gel time이 증가하는 현상을 나타내었다.
2. Expancel[®]을 혼입한 경우, Expancel[®]의 표면극성에 의한 발포기핵효과로 인하여 약 0.76%의 열전도도 감소효과를 나타내었다.
3. Expancel[®]을 혼입한 경우의 열전도도 감소효과는 내포된 이소부탄의 상대적으로 높은 열전도율과 발열에 의한 Expancel[®] 팽창으로 인한 기핵 저하 효과 등이 복합적으로 작용하여 PUF 기포크기 감소에 의해 예상되는 열전도도 감소효과에는 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 생각되었다.

References

- [1] G. Oertel, editor, "Polyurethane Handbook", 2nd ed, Hanser Publishers, New York, 1993.
- [2] M. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, New York, 1999.
- [3] D. Randall and S. Lee, editors, "The polyurethanes book", John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2002.
- [4] K. Yoshida, "Polyurethane and Related Foams", CRC Press, FL, 2007.
- [5] U. Henri, "Chemistry and Technology of Isocyanate", John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [6] J. Grimminger and K. Muha, "Silicone Surfactants for Pentane Blown Rigid Foam", *Journal of Cellular Plastics*, **31**(1), pp. 48-72, 1995.
- [7] J. Grimminger, "New Additive Solutions for Rigid Polyurethane and Polyisocyanurate. Lamination Foams", *Proceedings of the 1999 RAPRA Catalysts and Surfactants in Polyurethane Foams Conference*, **18**(3), pp. 175-195, 1999.
- [8] S. N. Singh, "Blowing Agents for Polyurethane Foams", ChemTec Publishing, Toronto, 2002.
- [9] USP 4,795,763, 1989.
- [10] USP 6,046,247, 2000.
- [11] http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html
- [12] S.-C. Moon, J.-K. Choi, and B. Jo, "Foaming properties and Flame Retardancy of the Foam Based on NBR/GTR Compounds", *Elastomer*, **37**(3), pp. 159-169, 2002.
- [13] S.-C. Moon, J. Lee, J.-K. Choi, and B. Jo, "Foaming properties and Flame Retardancy of the Foam Based on NBR/GTR Compounds", *Elastomer*, **38**(3), pp. 251-261, 2003.
- [14] J. A. Thoen, "Rigid Cellular Plastics in Reaction Polymers" W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich, Eds., Hanser, Munich, 1992.

안 원 술(WonSool Ahn)

[정회원]



- 1979년 2월 : 서울대학교 화학공학과(공학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 화학공학과(공학석사)
- 1992년 8월 : KAIST 화학공학과(공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등