

반응성 기포개방제를 이용한 개방기포형 경질우레탄폼

안원술^{1*}

¹계명대학교 화학공학과

Open-Cell Rigid Polyurethane Foam Using Reactive Cell Opening Agents

WonSool Ahn^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요 약 일반적인 독립기포형 경질폴리우레탄 폼을 만들기 위한 formulation으로부터 개방기포형 경질 우레탄 폼을 얻기 위하여 반응성 기포개방제로서 1-butanol 및 12HSA (12-hydroxystearic acid)의 금속염인 Li-12HSA를 첨가제로 사용하여 만들어진 샘플의 물성과 기포개방 특성에 관한 연구를 진행하였다. 4.0 phr의 1-butanol을 단독으로 사용할 때에 비하여 2 phr의 Li-12HSA를 복합하여 사용할 때의 기포개방율은 10.5%에서 98.0%로 현저한 개선효과를 나타내었다. 연구의 결과로서, 반응에 의하여 부피가 큰 막대형 분자를 우레탄 측쇄로 도입함으로써 독립기포형 경질 우레탄 폼의 기포크기나 밀도, 및 열전도율 등의 큰 변화없이 완전 개방기포형 경질 우레탄 폼을 얻을 수 있음을 보여주었다.

Abstract Cell opening characteristics dependent on the cell openers for the conventional formulation of a closed-cell polyurethane foam (PUF) was studied using 1-butanol and lithium salt of 12-hydroxystearic acid (Li-12HSA) as the reactive cell opening agents. While cell opening content of only 10.5 % was obtained for the sample with 4 phr of 1-butanol as the single reactive cell opener, that of 98.0% could be obtained for the sample with 2 phr of Li-12HSA as the reactive co-cell opener. As the results, it showed that a fully open-cell rigid PUF could be obtained by introducing a novel reactive cell opener, having a functional group able to form a bulky side-chain on the urethane networks, without severe loss of mechanical properties of the closed-cell PUF like cell size, bulk density, and thermal conductivity.

Key Words : Open-cell, Rigid polyurethane foam, Reactive cell opener

1. 서론

경질폴리우레탄폼은 열전도도 값이 0.025 W/mK 정도로서 상업적으로 상온에서 사용되고 있는 단열재로서는 가장 작은 열전도도를 가지는 경제적인 재료 중의 하나이다. 독립기포형 경질폴리우레탄폼 (closed-cell polyurethane foam)은 우수한 단열 특성과 뛰어난 기계적 물성 및 성형 가공성으로 인하여 냉장고 등의 가전제품을 비롯하여 건축물이나 파이프(piping), 냉동선박 등의 단열재료로 널리 사용되고 있다[1-3].

독립기포형 경질폴리우레탄폼의 단열성능은 주로 1) 매트릭스 고체의 열전도도, 2) 발포제에 의한 셀 충전가스의 전도도, 3) 복사에 의한 전도도의 3가지 요소에 의해 결정된다. 이 중에서도 고체 열전도 및 복사 열전도는 발포제 기체의 열전도에 비해 현저히 작으므로 경질폴리우레탄폼의 열전도도는 기포 내에 충전되는 발포제 가스의 열전도에 의해 좌우된다. 독립기포형 경질폴리우레탄폼의 제조에 사용되는 발포제로는 상대적으로 발포 성능이 우수하고 열전도도가 낮은 CFC를 비롯한 불소화합물 유도체가 많이 사용되어 왔으나, 지구온난화 물질로 규정

*Corresponding Author : WonSool Ahn(Keimyung Univ.)

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

Received April 22, 2013

Revised May 8, 2013

Accepted May 9, 2013

된 이후 현재는 단열성능은 상대적으로 떨어지지만 환경 친화적인 사이클로펜탄 등의 비할로겐계 발포제를 사용하는 것이 일반적이다[4-8].

최근의 전세계적인 에너지 결핍에 따른 효율적인 에너지 재료의 개발은 필수적인 문제로 부각되고 있다. 전술한 바와 같이 독립기포형 경질 폴리우레탄폼의 단열성능은 발포제 가스의 단열성능 이하로 낮추는 것이 매우 어렵기 때문에 대안 중의 하나로서 진공단열재 (Vacuum Insulation Panel, VIP)의 개발이 주목 받고 있다[9-11].

진공단열재는 심재(core material), 게터 (getter), 및 금속이 라미네이트된 필름 밀폐포장재로 이루어지는데, 이 중에서 심재로 사용되는 재료로서는 유리섬유나 perlite 등의 무기재료나, 개방기포형 경질폴리우레탄폼 등의 유기재료가 사용된다. 그러나 유리섬유 등을 사용하는 무기재료 단열재는 상대적으로 고밀도이며 작업성이 열악하고 친환경적이지 못하다. 이에 반하여 개방기포형 경질폴리우레탄폼 등의 유기재료는 이러한 문제점이 없으며 경제적인 장점이 있다[11].

개방기포형 경질폴리우레탄폼을 진공단열재의 심재로 사용하고자 하는 경우에는 장기간에 걸쳐서 낮은 열전도도를 유지해야 할 필요가 있고 이러한 저열전도도는 폼의 기포 사이즈에 크게 의존하게 된다. 기존의 개방기포형 경질폴리우레탄폼에서의 기포사이즈는 수 백 마이크론 수준이며 이 정도의 셀 사이즈에 대하여서는 1.013 mbar 이상의 고진공 상태가 되어야 요구하는 진공단열재의 성능을 발휘할 수 있다. 그러나 현실적으로 이 정도의 진공도를 만들기에는 매우 긴 시간이 걸리고 경제적이지 못하다. 따라서 진공단열재 심재용 개방기포형 경질폴리우레탄폼 제조에 있어서는 기포사이즈를 최대한 작게 만드는 것이 관건이라 할 수 있다[12].

다음으로 고려해야할 인자는 기포개방율이다. 폼 내에 소량의 독립기포라도 존재하게 되면 초기 단열성능이 우수하다고 하더라도 시간이 지남에 따라 기포내에 있던 발포제 기체가 심재 쪽으로 새어나오게 되므로 진공단열재품의 진공압력이 떨어짐으로서 폼의 단열성능이 크게 저하된다.

개방기포형 경질폴리우레탄폼을 제조시의 기포개방제로서는 지방산알코올, 실리콘 계면활성제 등의 액상 기포개방제를 사용하는 방법과 칼슘스테아레이트나 폴리에틸렌 고분자 등의 고체분말형 기포개방제를 사용하는 방법이 전통적으로 많이 사용되고 있다. 실리콘 계면활성제의 경우에는 종류와 농도에 따라 기포안정제로도 사용될 수 있지만 기포개방제의 기능을 할 수도 있다. 폴라옥시알킬렌 유도체 등의 액상 기포개방제는 반응속도의 촉진 등에 의한 시스템 불안정을 초래하여 불균일 셀 구조의 폼

을 형성하게 되어 열전도도에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 반면에 칼슘스테아레이트 등의 무기물이나 고분자 고체분말형 기포개방제를 사용하는 경우에는 무기물에 의한 공정상의 기계적 마모를 야기하거나 고체분말을 사용함으로써 인한 분산성의 문제가 생길 수 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 여러 문제점들을 극복할 수 있는 효율적인 기포개방제에 관한 연구를 통하여 우수한 단열 특성을 지닌 개방기포형 경질폴리우레탄폼을 제조할 수 있는 방법을 찾아보고자 하였다.

2. 실험

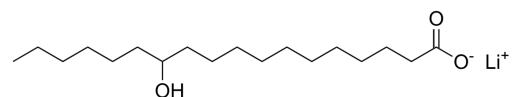
2.1 실험재료

독립기포형 경질폴리우레탄폼(PUF)은 일반적인 경질 PUF제조에 사용되고 있는 폴리올과 이소시아네이트를 기본으로 하고 발포제로는 물을 단독으로 사용하였고 기포크기 조절 및 안정화를 위하여 실리콘계 정포제를 사용하였다. 반응 촉매로는 아민계 유도체와 Sn계의 금속을 함께 사용하였다. PUF 샘플 제조를 위한 기본적인 조성비를 Table 1에 나타내었다.

[Table 1] A typical formulation for the fabrication of a closed-cell 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

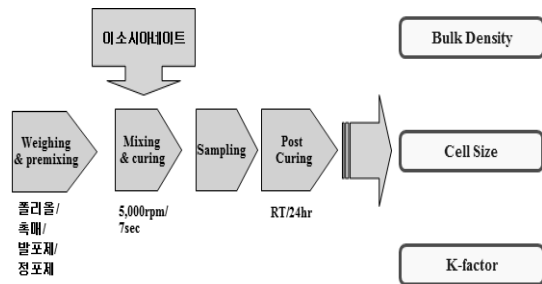
기포개방을 위한 반응성 기포개방제로는 1-butanol 및 Li-12HSA를 단독 또는 복합하여 사용하였다. Li-12HSA는 12-hydroxystearic acid (12HSA)와 LiOH의 중화반응에 의하여 생겨나는 금속염이 실리콘 오일 중에 분자 수준으로 분산되어있는 grease형태의 Lubechem TR을 (주) 루브캠코리아로부터 제공받아 사용하였다. Fig. 1에 반응성 기포개방제 Li-12HSA의 화학식을 나타내었다.



[Fig. 1] Chemical structure of Li-12HSA.

2.2 실험방법

샘플은 one-shot 방식으로 제조하였으며, Table 1에서 보인 바와 같이 일반적으로 사용되는 조성비를 가지는 독립기포형 경질PUF formulation을 사용하고, 여기에 기포개방제로서 1-butanol 및 Li-12HSA를 따로 정량하여 사용하였다. Sample 1은 기포개방제를 사용하지 않는 경우, Sample 2는 1-butanol을 단독기포개방제로서 4 phr 사용한 경우, 및 Sample 3은 1-butanol 4 phr와 Li-12HSA를 2 phr 되도록 정량하여 함께 복합 사용하여 제조하였다. 샘플 폼의 제조는 이소시아네이트를 제외한 촉매, 발포제, 정포제, 및 기포개방제를 폴리올에 미리 혼합하고 여기에 이소시아네이트를 혼합하여 RPM 5,000에서 6~7초 격렬하게 혼합한 다음 상온 발포 반응이 일어나도록 하여 제조하였다. 만들어진 샘플은 기포개방율과 벌크밀도, 기포크기, 및 열전도를 측정하여 물성의 변화를 관찰하였다. 샘플의 제조과정에 대한 개략적인 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다.



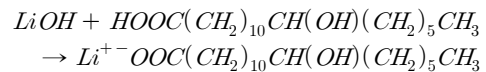
[Fig. 2] Schematic diagram of sample fabrication process for open-celled rigid PUF.

3. 결과 및 고찰

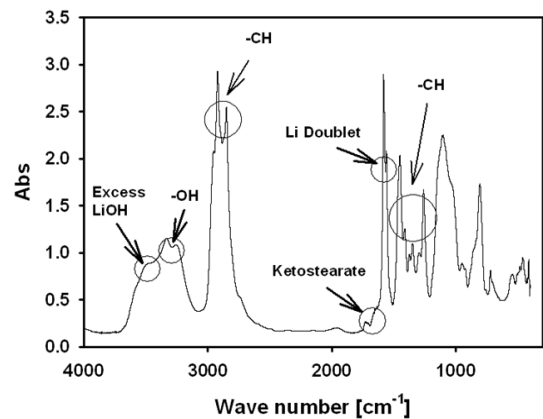
일반적으로 PUF의 기포개방에 사용되는 기포개방제는 앞에서 기술한 바와 같이 실리콘오일이나 폴리옥시알킬렌 유도제 및 1-butanol과 같은 다양한 종류의 액상물 질이나 칼슘스테아레이트(Calcium stearate)와 같은 고체 분말형의 무기물이 많이 사용된다. 액상 기포개방제는 혼합분산성은 좋지만 정확한 조성비의 불균형이나 반응속도의 촉진 등에 의한 시스템 불안정을 초래하기 쉽다. 반면에 칼슘스테아레이트 등의 무기물이나 고분자 고체분말형 기포개방제를 사용하는 경우에는 무기물에 의한 공정상의 기계적 마모를 야기하거나 고체분말을 사용함으로써 인한 원재료 formulation에서의 분산성 문제가 생길 수 있다. 그러나 Li-12HSA와 같은 금속염을 포함하는 반응성 기포개방제는 분자 중에 -OH 관능기를 가지고 있

기 때문에 PUF 생성 반응 중에 우레탄 반응을 통하여 측쇄의 형태로 화학결합하여 존재할 수 있다. 따라서 이렇게 bulky한 기포개방제가 분자수준으로 분산되어 있음으로 인하여 PUF의 기포 개방이 보다 더 효율적으로 이루어질 수 있을 것으로 생각된다.

Li-12HSA는 실리콘 오일 내에서 다음과 같은 LiOH와 12HSA 에스테르화 반응에 의하여 만들어지게 되므로, 만들어지는 금속염은 실리콘 오일 내에 분자수준으로 분산하여 Li-12HSA/실리콘오일의 그리스 형태로 존재하게 된다.



LiOH는 보통 LiOH · H₂O의 수화물 형태로 존재하며 12HSA와의 반응과정에서 탈수되어 증발하게 된다. Figure 3에는 Lubchem TR의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 에스테르화반응에 의하여 생겨나는 Li⁺OOC-의 ketostearate와 Li doublet의 각 피크 위치에서 지적하고 있는 바와 같이 금속염을 이루는 중화반응이 적절히 진행되었음을 보여주고 있다.



[Fig. 3] FT-IR spectrum of Li-12HSA dispersed in silicone oil.

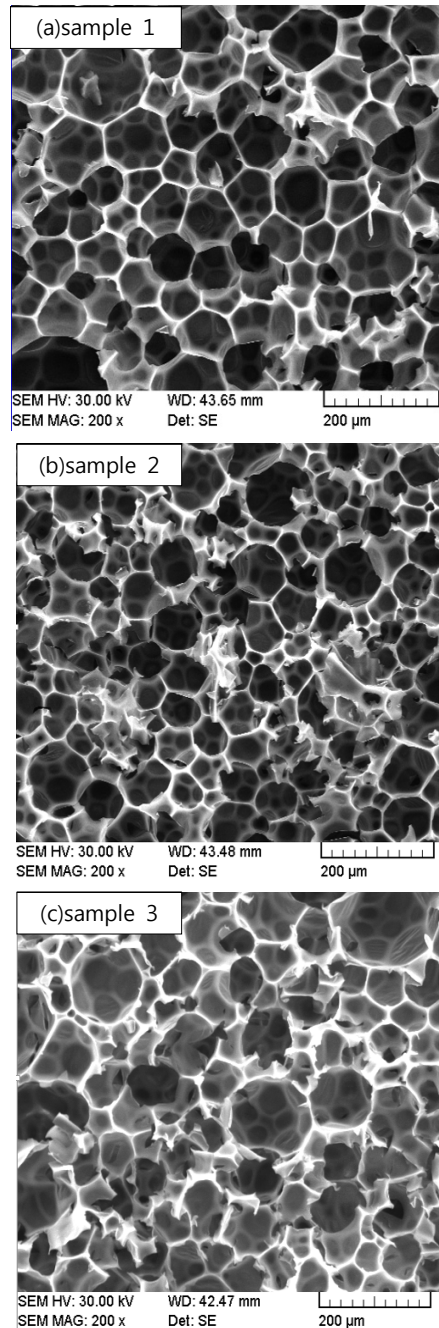
Table 2에는 실험방법에서 기술한 바와 같이 Table 1의 formulation에 의한 독립기포형 PUF (Sample 1)와, 기포개방제로서 1-butanol을 단독으로 사용한 경우 (Sample 2), 및 1-butanol과 Li-12HSA를 복합 사용한 경우 (Sample 3)에서의 기포개방율, 밀도, 및 열전도율에 관한 특성 변화를 나타내었다.

[Table 2] Effect of cell opener on the properties of rigid PUF samples

		Sample		
		#1	#2	#3
Cell Opener Composition [phr]	Li-12HSA	0	0	2
	1-butanol	0	4	4
Properties	open cell content [%]	9.7	10.5	98.0
	density [kg/m ³]	54.2	54.5	52.1
	k-factor [mW/m ² K]	30.9	30.7	31.5

Table 2에서 보아 잘 알 수 있는 바와 같이 기포개방제를 사용하지 않은 Sample 1의 경우에는 기포개방율이 9.7%로서 매우 낮은 값을 나타낸다. 또한 1-butanol을 단독으로 기포개방제로 사용하는 Sample 2의 경우에도 역시 기포개방율이 10.5%로서 기포개방제를 사용하지 않은 경우에 비하여 크게 변하지 않는다. 그러나, Sample 3의 결과에서 보이는 바와 같이 반응성 기포개방제 Li-12HSA를 동시에 복합 사용하는 경우에는 밀도 및 열전도율의 변화는 별로 없으나 기포개방율은 거의 100%에 이르도록 현저하게 개선되는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 1-butanol의 경우에는 분자 내에 이소시아네이트와 반응이 가능한 -OH 관능기를 가지고 있어서 폼 반응에 의하여 우레탄 측쇄로 존재할 가능성은 있지만 탄소수 4개 정도의 상대적으로 부피가 작기 때문에 기포개방제로서의 기능은 미흡하다는 것을 보여준다. 반면에 Li-12HSA 분자가 측쇄로 존재하는 경우에는 Figure 1에서 보이는 바와 같이 탄소수 17개의 긴 stearate 막대분자(rod-like)의 탄소 12 위치에 -OH가 존재하고 있으므로 인하여 충분히 bulky한 측쇄이기 때문에 유효한 기포개방 기능을 가지는 것으로 생각된다. 이러한 결과로서 상대적으로 적은 량의 Li-12HSA를 사용하여도 독립기포형의 기포 크기를 크게 손상시키지 않으면서도 유효하게 기포형태만 개방기포로 만들 수 있는 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 앞의 샘플들의 파단면에 대한 SEM사진을 나타낸다. Sample 1와 Sample 2는 크기 약 100 μm의 독립기포들로 주로 이루어져 있는데 반하여 Sample 3에서는 기포크기의 분포는 약간 불균일해 졌지만 비슷한 크기의 기포들이 거의 연결되어 있는 개방기포 형태로 이루어진 것을 관찰할 수 있다.



[Fig. 4.] SEM images of the samples.

4. 결론

일반적인 경질 PUF의 제조에 사용되는 기본 formulation을 사용하여 반응성 기포개방제로서 분자구조

에 -OH 관능기를 포함하는 1-butanol과 Li-12HSA를 사용하여 만들어진 샘플의 기포개방 특성에 관한 연구를 진행하였다. 연구의 결과로서 다음의 결론을 도출할 수 있었다.

1. 1-butanol을 단독으로 기포개방제로 사용하는 경우에는 기포개방율이 10.5 %로서 기포개방제를 사용하지 않은 경우의 9.7%에 비하여 크게 개선되지 않는 반면, Li-12HSA를 복합적으로 사용하는 경우에는 기포크기, 밀도 및 열전도율은 크게 변하지 않으나 기포개방율은 거의 100%에 이르도록 현저하게 개선되는 것을 알 수 있었다.
2. Li-12HSA의 현저한 기포개방 특성은 긴 stearate 막 대형 분자의 탄소 12 위치에 -OH가 존재함으로써 폼 생성시의 반응에 의하여 Li-12HSA 분자가 우레탄 주쇄에 화학결합하여 충분히 bulky한 측쇄 형태로 존재할 수 있기 때문인 것으로 생각되었다.

References

- [1] J. Grimmering and K. Muha, "Silicone Surfactants for Pentane Blown Rigid Foam", *Journal of Cellular Plastics*, **31**(1), pp. 48-72, 1995.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1177/0021955X9503100104>
- [2] J. Grimmering, "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.
- [3] S. N. Singh, "Blowing Agents for Polyurethane Foams", ChemTec Publishing, Toronto, **Ch. 4**, pp. 11-22, 2002.
- [4] G. Oertel, ed., "Polyurethane Handbook", 2nd ed, Hanser Publishers, N. Y., **Ch. 6.**, pp. 247-328, 1993.
- [5] M. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, N. Y., **Ch. 8**, pp. 1-46, 1999.
- [6] D. Randall and S. Lee, ed., "The polyurethanes book", John Wiley & Sons, Ltd., N. Y., **Ch. 15**, pp. 229-244, 2002.
- [7] K. Yoshida, "Polyurethane and Related Foams", CRC Press, FL, **Ch. 4**, pp. 65-96, 2007.
- [8] U. Henri, "Chemistry and Technology of Isocyanate", John Wiley & Sons, N. Y., **Ch. 2**, pp. 469-481, 1996.
- [9] Takeda Chemical Industries, Ltd, "Production and Use of Open Cell Rigid Polyurethane Foam", *U.S Patent No. 5,350,777*, 1999.
- [10] X. D. Zhang, H. T. Davis, and C. W. Macosko, "A

New Cell Opening Mechanism in Flexible Polyurethane Foam", *J. Cellular Plas.*, **35**, pp. 458-476, 1999.

- [11] Samsung Electronics Co. Ltd., "Open Cell Rigid Polyurethane Foam and Method for Producing the Same and Method for Making Vacuum Insulation Panel Using Same", *U.S Patent No. 5,889,067*, 1999.
- [12] T. Heinemann and W. Klan, "Fine Cell, Water -Blown Rigid Polyurethane Foams", *U.S 2005/0014857 A1*, 2005.

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