

PFA 및 MWCNT의 기핵효과에 의한 경질 폴리우레탄 폼의 물성 변화에 대한 연구

안원술*

¹계명대학교 화학공학과

A Study on the Property Changes of Rigid Polyurethane Foams by Nucleating Effects of PFA and MWCNT

WonSool Ahn¹*

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요 약 경질 폴리우레탄 폼(RPUF) 제조에서의 단열성 향상을 위하여 사용되는 PFA (Perfluoroalkane)는 액상의 발포 기핵제로서 성능은 뛰어나지만 매우 고가일 뿐만 아니라 불소화합물로서 환경 유해성 물질이다. 따라서 이를 대체할 수 있는 고성능의 대체 기핵제 개발에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 이에 대하여 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 고상 기핵제로 사용하여 제조한 샘플에서의 셀 크기 및 단열 성능과 기계적 물성에 미치는 영향을 비교 연구하여 보고자 하였다. 셀의 평균크기는 165.6 μm 에서 162.9 μm 로 상대적으로 더 작아졌으며, 표준 편차 역시 각각 45.6 및 35.2로서 상대적으로 더 균일한 셀 크기 분포를 가진 것으로 나타났다. k-factor 값 역시 0.01763 및 0.01745 kcal/m.hr. $^{\circ}\text{C}$ 의 값으로서 1.02%가 감소된 더 작은 값을 나타내었다. 또한 압축 응력 시험에서의 초기 모듈러스는 상대적으로 더 큰 값을 나타내었으나 압축 항복 응력은 약 0.030x105 Pa로서 거의 같은 값을 나타내었다. 이러한 결과들로 부터 MWCNT는 매우 우수한 기핵제로 작용함을 알 수 있었고, 따라서 소량의 MWCNT를 기핵제로 사용하여 경제적이면서도 우수한 단열효과와 기계적 물성을 지닌 친환경적인 경질 폴리우레탄 폼을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract While perfluoroalkane (PFA), a liquid state nucleating agent for a rigid polyurethane foam (RPUF) to enhance the thermal insulation property, has the excellent nucleating characteristics, it is very expensive as well as environmentally harmful due to the fluoride compound. Many researches, therefore, have been performed to develop the alternative nucleating agents to replace PFA. In the present work, a multi-wall carbon nanotube (MWCNT) was used as a solid state nucleating agent, and thereby the effects on the property changes of the RPUF were carried out. Average cell size decreased from 165.6 for base RPUF to 162.9 μm and cell uniformity was also enhanced, showing the standard cell-size deviation of 45.6 and 35.2, respectively. While k-factor of base PUF was 0.01763 kcal/m.hr. $^{\circ}\text{C}$, that of the sample with 0.01 phr MWCNT showed 1.02% reduced value of 0.01745 kcal/m.hr. $^{\circ}\text{C}$. Though the compressive yield stress is nearly the same as 0.030x105 Pa for the both samples, initial modulus of the sample with 0.01 phr MWCNT was higher than that of base sample. it was considered as the results that small amount of MWCNT could play a sufficient role as the effective nucleating agent for RPUF, showing that an eco-friendly RPUF with reduced-cost could be fabricated, which has an enhanced thermal and mechanical properties.

Key Words : MWCNT; Nucleating Agent; PFA; Rigid Polyurethane Foam

*Corresponding Author :WonSool Ahn (Keimyung Univ.)

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

Received January 7, 2015

Revised February 26, 2015

Accepted April 9, 2015

Published April 30, 2015

1. 서론

폴리우레탄 폼 (Polyurethane Foam, PUF)은 폴리우레탄 반응조성물 중에 첨가된 물 (H₂O)과 같은 화학적 발포제를 사용하여 제조과정의 화학반응에 의해 생겨나는 이산화탄소 (CO₂)나, 반응열에 의하여 기화하여 기포를 형성하는 사이클로 펜탄 (Cyclopentane, CP) 등의 물리적 발포제에 의하여 반응과정에서의 기핵 생성과 성장, 및 안정화 과정을 거쳐 셀 구조를 갖게 된 것이다. PUF는 겉보기 밀도를 비교적 자유롭게 조절할 수 있으며, 발포 공정이 쉽고, 경량에 비하여 강도가 높고, 각종 구조에 맞는 성형성을 가지며, 양호한 단열성 등의 장점으로 인해 산업적으로 널리 활용되고 있다.¹ 그 중 경질 폴리우레탄폼 (RPUF)은 상대적으로 기계적 물성과 경제성이 우수할 뿐 만 아니라 특히 뛰어난 단열성능으로 인하여 건축물이나 냉장고 등의 가전제품 또는 저온 컨테이너의 단열 재료로서 널리 사용되고 있다.² 그러나 최근의 전 세계적인 에너지 결핍에 따른 효율적인 에너지 재료의 개발은 필수적인 문제로 부각되고 있다. 따라서 폴리우레탄 폼 분야에서도 단열성능이 좀 더 우수한 경질 폴리우레탄 폼을 만들고자하는 연구는 끊임없이 진행되고 있다.[3,4]

단열재로 사용되는 RPUF는 독립기포형(closed-cell)이며, 경질폴리우레탄폼의 열전도도는 주로 기포 내에 충전되는 발포제 가스의 열전도에 의해 좌우된다. 이러한 RPUF의 열전도도는 셀의 크기 및 크기 분포에 의하여 매우 큰 영향을 받는 것으로 잘 알려져 있으며, 열전도도는 셀 크기가 작아짐에 따라 선형적으로 감소하게 된다.[5] 따라서 현재까지도 RPUF의 셀 사이즈를 작게 하려는 많은 연구가 계속 진행되고 있으며, 따라서 좀 더 작은 크기의 셀을 가지는 RPUF는 폼 생성과정에서 일어나는 기핵의 수가 얼마나 효과적으로 많이 생성되는가에 크게 의존하게 된다. 따라서 많은 연구자들은 좀 더 효과적인 기핵제를 개발하고자 연구를 진행하여 왔다.[6]

PUF제조에서의 기핵속도는 발포제의 양(C_0), 온도, 및 임계기핵생성에너지 (ΔG_{crit})에 크게 영향을 받게 되며, C_0 및 온도가 일정할 경우에는 ΔG_{crit} 에 좌우된다. ΔG_{crit} 는 계면장력의 세제곱에 비례하고, 기포 내외의 압력차의 제곱에 반비례 ($\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta P^2}$)하므로 계면장력이 작은 액체는 좋은 기핵제로 사용될 수

있다.

플루오르계 화합물 (Perfluoroalkane, PFA)는 현존 액상 물질 중에서 가장 낮은 계면장력 (11.9 mN/m)을 가지며, 높은 기체수용성을 가지고 있기 때문에 예멸전 액상에서 기핵을 생성하기 쉽고, 발포제로 사용되는 CP의 비점과 유사하게 기화 발포하는 특징을 가지고 있으므로, 현재까지 매우 효과적인 PUF의 기핵제로 사용되고 있다. 그러나 가격이 상대적으로 매우 고가이고, 오존층 파괴물질이므로 장기적으로는 사용이 불가하기 때문에 대체 물질로서의 기핵제 개발이 매우 시급한 상황이다.

1990년대 초에 발견된 탄소나노튜브(CNT)는 그 독특한 구조와 전기적인 특성 등의 물리화학적 특성에 의하여 다양한 분야에서 그 응용에 대한 연구가 진행되어 왔다. 발견 초기에는 산업적으로 응용하기 어려울 정도로 대량생산이 불가능하였으나 최근 들어서면서 상업적인 대량생산이 이루어지면서 가격적인 측면에서도 경쟁력 있는 제품이 되고 있다. 한편, 탄소나노튜브를 고상 기핵제로 사용하고자 하는 경우에는 0.03-0.05 g/cm³의 낮은 벌크밀도, 직경(D) ~20 nm, 길이(L) 1-2 μ m로서 ~1,000 정도의 직경 대 길이 값 (D/L)과 넓은 비표면적이 기핵작용에 매우 효과적인 영향을 미치게 되며, 실제로 각종 플라스틱 발포에 탄소나노튜브를 기핵제로 사용함으로써 기핵효과에 의해 셀 크기가 작아지는 효과는 많은 연구에서 보고되고 있다.[7] 그러나 경질폴리우레탄 폼의 제조에 탄소나노튜브를 사용하여 단열성능을 개선하고자 하는 보고는 현재까지 크게 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 경제적인 가격으로 상업적으로 활용 가능한 다중벽 탄소나노 튜브 (MWCNT)를 고상 기핵제로 사용하여 경질 폴리우레탄 폼 생성에서의 셀 크기 및 열전도도를 관찰하여 새로운 기핵제로서의 사용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용된 RPUF용 base formulation은 Table 1에 나타난 바와 같이 폴리올(OHV 410 mgKOH/g), 이소시아네이트(NCO 31.0%), 아민계 촉매, 실리콘 계 계면활성제, 및 액상 기핵제로서의 PFA로 이루어 졌다. 고상기핵제로서 MWCNT를 사용한 조성비에서는 base formulation에서 PFA를 뺀 대신에 발포제인 CP를 2 phr

를 더 추가하고 MWCNT를 0~0.05 phr범위에서 첨가되도록 조정하였다. MWCNT는 CNT(주)의 Cube-120을 받은 데로 사용하였고, 이를 제외한 다른 반응조성물 들은 상용화된 RPUF용의 base formulation을 주어진 그대로 사용하였다. Table 2와 3에 사용된 RPUF formulation 및 MWCNT의 특성을 나타내었다.

2.2 실험방법

Table 2에 보이는 R조성물 중의 surfactant를 사용하여 여기에 MWCNT를 5 wt% 되도록 정량하여 혼합한 뒤, 외경 165 mm의 3-롤 밀 (3-Roll mill)을 사용하여 칼렌더링 방법에 의하여 고점도의 grease-type 마스터배치를 먼저 제조하였다. CNT의 분산은 surfactant의 도입에 의하여 증가될 수 있다는 것이 잘 알려져 있으며, 또한 고점도의 MWCNT/surfactant 혼합물은 칼렌더링에 의한 고전단력을 받게 됨으로서 분산도가 더욱 증가하게 된다. RPUF 샘플 제조를 위하여 먼저 Table 2의 R조성물에서 surfactant와 MWCNT를 제외한 나머지 반응물 들을 정량한 뒤에 여기에 MWCNT/ surfactant 마스터 배치로부터 MWCNT 조성이 폴리올 100 part에 대하여 0, 0.005, 0.01, 및 0.05로 미리 정해진 조성비가 되도록 각각 정량하여 혼합하였다. surfactant는 R액에서의 조성비가 3 phr이 되도록 부족한 양은 따로 정량하여 보충하였다.

Table 1. Base formulation of RPUF samples

	Chemicals	Concentration [phr]
R	Polyol	101.45
	H ₂ O	2.2
	Cyclopentane	16.5
	Surfactant	3.0
	PFA	2.0
	Total	125.15
P	MDI	-
R/P		100/117

Table 2. RPUF formulation using MWCNT

	Chemicals	Concentration [phr]
R	Polyol	101.45
	H ₂ O	2.2
	Cyclopentane	18.5
	Surfactant	3.0
	MWCNT	0, 0.005, 0.01, 0.05
	Total	125.15
P	MDI	-
R/P		100/117

Table 3. Properties of MWCNT, Ctube-120

Property	Value
Purity	>95.0
Average Diameter [nm]	20
Length [μ m]	1-25
Specific Surface Area [m ² /g]	150-250
Bulk Density [g/cm ³]	0.03-0.05

이렇게 정량하여 혼합한 R액은 2,000 rpm에서 1시간 정도 믹싱하여 MWCNT가 R액 중에 고르게 분산될 수 있도록 하였다. 그 다음 정량된 P액을 넣은 뒤 6,000 rpm에서 6초 혼합한 뒤에 온도계가 장착된 오픈 몰드에 부어 자유 발포가 일어나도록 하였다. 디지털 온도계는 몰드 중앙에서 위쪽으로 50 mm 되록 고정하고, 반응물이 몰드에 부어진 시점에서부터 시간에 따른 온도를 측정할 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

폼 제조에 사용되는 이상적인 기핵제로서는 일반적으로 다음과 같은 조건을 갖추는 것이 필요하다.[6] 즉,

- 1) 고분자 매트릭스에 포함되는 다른 첨가제들의 기핵작용에 대하여 열역학적 (energetically)으로나 동력학적(kinetically)으로나 상대적으로 기핵 작용이 우세할 것
- 2) 균일한 기핵학적 구조 및 표면특성을 지닐 것
- 3) 매트릭스 고분자에 쉽게 분산 가능할 것
- 4) 기핵제 숫자가 충분하여 균일 기핵생성 (homogeneous nucleation)보다 비균일 기핵생성 (heterogeneous nucleation)이 우세할 것

한편 고상 기핵제는 위의 조건들 외에도 추가적으로 기핵을 위한 가스포집용 cavity를 표면에 가지고 있으면서도 반응물과의 compatibility가 좋아야 분산성과 가스 포집력이 극대화된다. 고상기핵제가 포함된 발포 반응물에서의 단위 부피당 기핵 수는 다음과 같이 기핵제의 양, 밀도 및 부피에 관련된다.[7]

$$\frac{Nucleants}{cm^3} = \frac{w}{\rho_p} \frac{\rho_{composite}}{V_p} \quad (1)$$

여기서 w 는 복합재 내에서의 고상기핵제 입자의 중량 분율, ρ_p 는 입자의 밀도, $\rho_{composite}$ 는 복합재의 밀도, 및 V_p 는 입자 각각의 부피를 나타낸다. 이로부터 알 수 있듯이 고상기핵제는 저밀도의 작은 부피를 가진 것일수록 기핵 능력이 좋다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 바와 같은 MWCNT는 비표면적이 $200 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가지고 있으며, 평균 외경이 20 nm 이므로 5중벽을 가진 MWCNT라 가정하더라도 밀도는 $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이하로 계산된다.[8] 따라서 매우 소량의 첨가에서도 기핵 작용에 충분할 정도의 갯수를 가진 매우 유효한 고상 기핵제로서 작용할 수 있을 것이 예상된다.

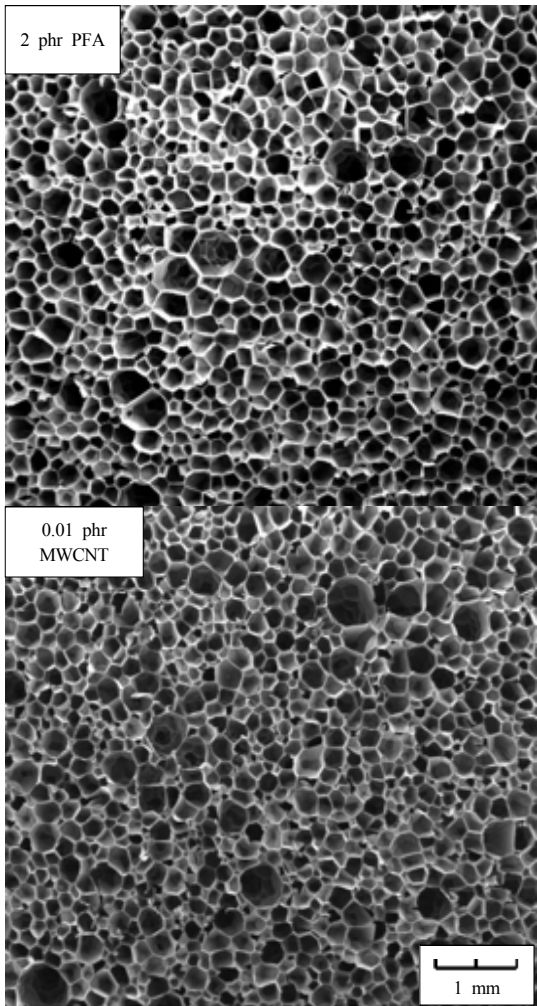


Fig. 1. SEM micrographs of RPUF samples of 2.0 phr PFA-RPUF and 0.01 phr MWCNT-RPUF.

Fig. 1에는 PFA를 기핵제로 사용하는 base formulation을 사용하여 제조된 RPUF 샘플과 PFA를 빼고 대신에 CP 2 phr 및 MWCNT 0.01 phr을 첨가한 formulation을 사용하여 제조한 RPUF 샘플에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다.

이 사진으로부터 육안으로는 큰 차이를 발견할 수 없으나 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 측정된 셀 사이즈는 각각 165.6 및 162.9 μm 로서 MWCNT를 사용한 샘플의 크기가 좀 더 작은 것으로 나타났으며, 표준 편차 역시 각각 45.6 및 35.2로서 상대적으로 더 균일한 셀 크기 분포를 가진 것으로 계산되었다. 이러한 사실로부터 PFA에 비하여 MWCNT의 기핵 작용이 상대적으로 더 좋기 때문에 균일한 셀 사이즈 분포를 가진 더 작은 셀 크기의 RPUF 샘플이 만들어 졌다는 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 2에는 밀도변화를 나타내었다. PFA를 사용한 Base 샘플의 밀도가 약 $29.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 인데 비하여 MWCNT를 기핵제로 사용하는 샘플은 MWCNT 농도에 따라 약간씩 증가하는 경향이 있으나, 0.05 phr에 이르기까지 $29.3 \pm 1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 로서 베이스 샘플의 밀도와 거의 차이가 없는 것을 알 수 있다.

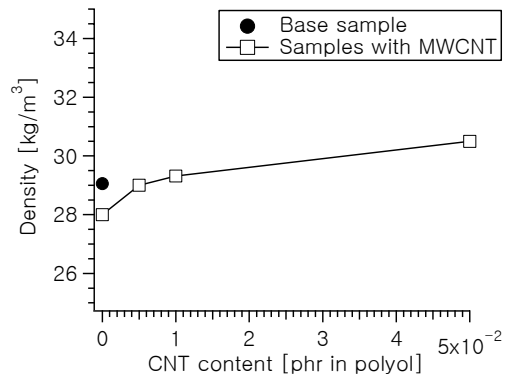


Fig. 2. Density change of RPUF with MWCNT concentration.

Fig. 3에는 각 샘플의 k-factor 값을 측정하여 그림으로 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 MWCNT 0.01 phr의 농도에서 base 샘플보다 k-factor 값이 더 작아 졌다가 이 후의 농도에서는 점점 더 값이 커지는 것을 알 수 있다. 이로부터 MWCNT의 기핵효과에 의한 단열성의 개선 정도는 MWCNT 0.01 phr의 농도 부근에서 극대화된다는 것을 알 수 있다. 실제 측정된 값으로서 base 샘플의 k-factor값이 $0.01763 \text{ kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ 인

데 비하여 MWCNT 0.01 phr인 샘플의 k-factor값은 0.01745 kcal/m.hr.°C의 값으로서 약 1.02%의 감소된 값을 나타내었다.

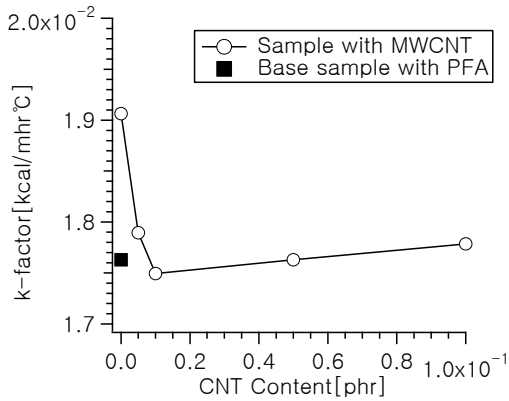


Fig. 3. K-factor changes of RPUF samples as function of MWCNT concentration.

Fig. 4에는 base 샘플 및 MWCNT 0.01 phr인 샘플의 압축강도 시험 결과를 나타내었다. 그림에서 보아 분명하게 알 수 있듯이 약 2% 정도의 압축 변형에서 항복 응력이 나타나며 약 0.03×10^5 Pa의 값을 가지는 것은 유사하지만 MWCNT가 첨가된 샘플의 초기 모듈러스가 base 샘플의 모듈러스보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 셀 벽이 서로 밀착하기 시작하는 최대 압축 변형점은 약 8%로서 상대적으로 더 빠르다. 이러한 사실은 MWCNT가 첨가됨으로서 폼의 셀 벽을 따라 CNT가 배열함으로써 셀을 강하게 만들어주는 경향이 있으며, 또한 셀이 상대적으로 더 작아짐으로 인하여 최대 압축 변형점이 상대적으로 감소하게 되는 것으로 생각된다.

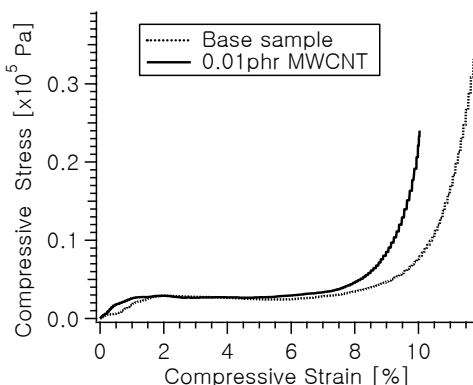


Fig. 4. Compressive stress-strain curves of RPUF samples.

4. 결론

다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 경질 폴리우레탄 폼(RPUF) 제조에서의 고상기핵제로 사용하여 만들어진 폼의 셀 크기, 밀도, 열전도도 및 압축응력 시험을 통하여 PFA를 기핵제로 사용하는 경우와의 비교연구를 진행하였다. 연구의 결과로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) PFA를 기핵제로 사용하는 base 샘플 및 0.01 phr MWCNT를 사용한 샘플의 셀 사이즈는 각각 165.6 및 162.9 μm 로서 MWCNT를 사용한 샘플의 크기가 좀 더 작은 것으로 나타났으며, 표준 편차 역시 각각 45.6 및 35.2로서 상대적으로 더 균일한 셀 크기 분포를 가진 것으로 나타났다.
- 2) PFA를 사용한 base 샘플의 밀도는 약 29.0 g/cm^3 인데 비하여 0.01 phr MWCNT를 사용한 샘플의 밀도도 29.27 g/cm^3 로서 베이스 샘플의 밀도와 거의 차이가 없는 것으로 나타났다.
- 3) PFA를 사용한 base 샘플의 k-factor 값이 0.01763 kcal/m.hr.°C인데 비하여 MWCNT 0.01 phr인 샘플의 k-factor값은 0.01745 kcal/m.hr.°C의 값으로서 상대적으로 더 작은 값을 나타내었다.
- 4) 압축응력 시험결과로서 MWCNT 0.01 phr인 샘플은 PFA를 사용한 base 샘플의 경우보다 상대적으로 더 큰 값의 초기 modulus를 나타내었으나 압축 항복 응력은 약 0.030×10^5 Pa로서 거의 같은 값을 나타내었다.
- 5) 환경유해물질인 PFA의 대체 기핵제로서의 MWCNT는 0.01 phr의 소량 첨가에서도 충분할 정도로 매우 우수한 기핵제로 작용하였고, 이로부터 경제적 이면서도 동등 이상의 우수한 단일효과와 기계적 물성을 지닌 친환경적인 경질 폴리우레탄 폼을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

References

- [1] M. Szycher, in Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, N. Y., pp. 1-46, 1999.
- [2] K. Dedecker, in The Polyurethanes Book, edited D. Randall and S. Lee, John Wiley & Sons, Ltd., N. Y., pp.

- 229-244, 2002.
- [3] R. E. Skochdopole, "The thermal conductivity of foam plastics", Eng. Prog., 57(10), pp. 57-59, 1961.
- [4] A. Biedermann, C. Kudoke, A. Merten, E. Minogue, U. Rotermund, H.-P. Ebert, U. Heinemann, J. Fricke, and H. Seifert, "Analysis of Heat Transfer Mechanisms in Polyurethane Rigid Foam", J. Cell. Plast., 37, pp. 467-483, 2001.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1106/KEMU-LH63-V9H2-KFA3>
- [5] K. M. You, S. S. Park, C. S. Lee, J. M. Kim, G. Park, and W. N. Kim, "Preparation and characterization of conductive carbon nanotube-polyurethane foam composite", J. Mater. Sci., 46, pp. 6850-6855, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5645-y>
- [6] R. B. McClurg, "Design criteria for ideal foam nucleating agents", Chem. Eng. Sci., 59, pp. 5779-5786, 2004.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.025>
- [7] G. Harikrishnan, S. N. Singh, E. Kiesel, C. W. Macosko, "Nanodispersions of carbon nanofiber for polyurethane foaming", Polymer, 51, pp. 3349-3353, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.017>
- [8] Ch. Laurent, E. Flahaut, and A. Peigney, "The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter", Carbon, 48, pp. 2994-2996, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.010>

안 원 술(WonSool Ahn)

[정회원]



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

<관심분야>

고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등