

補强硬質 Polyurethane foam 의 壓縮彈性率

金源澤 · 盧時台 · 盧永暢

漢陽大學校 工科大学 工業化學科

(1981년 3월 28일접수)

Compressive Modulus of Reinforced Polyurethane Foams.

W. T. Kim, S. T. Noh and Y. C. Noh

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Hanyang University. Seoul 133, Korea*

(Received May 28, 1981)

요약 : Kerner의 理論式을 未補强 foam의 압축 modulus에 適用할 수 있도록 變形한 修正式과 Rusch의 實驗式을 實驗結果와 比較하였다. Kerner의 修正式은 樹脂의 體積分率로 0.8以上일 때는 잘 적용되었지만 0.82%以下에서는 적용되지 않았다. 그러나 Rusch의 實驗式은 全體積分率 範圍에서 걸쳐서 實驗結果와 一致하였다.

板狀充填材를 matrix 안에 充填시킬 때의 Padawer의 強度式과 foam에 적용이되는 Rusch式을 複合하여 複合式을 유도하였다. 이 複合理論式에 의한 理論値와 實測値를 比較한 結果 mica의 體積分率이 增加할 수록 實測値가 理論値보다 현저히 낮아짐을 알았다. 理論値와 實測値사이의 差를 보정하기 위한 變數 K를 설정하여 그값을 求했는데 K는 0.05~0.29 範圍에 있었다.

또한 同量의 mica와 Calcium Carbonate를 foam에 각각 充填시켜 壓縮彈性率을 測定한 結果 板狀充填材인 Calcium이 粒狀充填材인 Carbonate보다 큰 값을 나타냈다.

ABSTRACT : Experimental results of compressive modulus for rigid polyurethane foams were compared with the modified Kerner's equation applicable to foam and the Rusch's empirical equation.

The results showed that the modified Kerner's equation was applicable only to >0.8 volume fraction of polymer. However the Rusch's empirical equation followed well with the measured values for all volume fraction of polymer examined.

To derive a suitable equation for the foam filled with mica, a plate type filler, the Padawer's equation for mica-reinforced composites and Rusch's empirical equation were combined.

As the mica content was increased, however, the experimental values of the compressive modulus showed much smaller values than those calculated by the combined equation.

To correct the difference of those values, especially at higher mica content, a parameter K was introduced. The result showed K value in the range of 0.05~0.29.

The mica-filled foams showed higher compressive modulus than the CaCO_3 -filled foams at the same filler content.

1. 序 論

일반적으로 Polyurethane foam은 硬質, 半硬質 및 軟質의 3가지 形態로 구분된다. 이 때 形成되는 foam의 形態는 Polyol의 分子量과 히드록시基의 含量에 따라 다르게 되며, 觸媒, 界面活性劑 및 發泡劑의 添加程度에 따라서도 物性이 變化하게 된다.

氣泡構造의 差異로는 硬質 foam이 대체로 closed cell로 構成되어 있고 軟質 foam이 open cell로 構成되어 있으며 化學的인 面에서 보면 軟質 foam의 分子量이 크고 linear 狀態로 되어 있다. 또한 軟質 foam의 軟化溫度는 室溫以下이고, 硬質 foam의 軟化溫度는 室溫以上이다.

이와같은 物性의 差異때문에 用途가 달라지게 되는데 軟質 foam은 高에너지를 흡수하기 때문에 Pads로 이용되며 硬質 foam은 建築材料로서의 利用이 增大되고 있다.

일반적으로 foam은 가벼운 대신 強度가 약한 결함이 있다. 보다 強度를 向上시키기 위해서 foam에 補强材를 넣어 強度를 向上시키는 경우가 있는데 대개 chopped glass fibers, milled glass fibers 등 을 foam에 補强시켜 強度를 向上시키는 것이 대부분이다.^{1,2}

foam의 用途는 增加되고 있으나 力學的 性質³⁻⁸에 대한 研究는 비교적 적은 편이며, 특히 foam에 補强材를 넣었을 경우에 대한 研究는 거의 보고되고 있지 않다.

最近에 glass fibers를 foam에 補强시키는 研究^{9,10}는 進行되고 있지만 板狀充填材인 mica나 粒狀充填材인 calcium carbonate 등을 添加하여 나타나는 補强效果에 대한 研究는 없다.

本 研究에서는 硬質 Polyurethane foam matrix에 力學的 性質이 우수한 板狀充填材인 mica flake를 foam에 充填시켰을 때의 補强效果에 대하여 考察하기 위하여 먼저 Kerner¹¹⁻¹³의 修正理論¹⁴과 Rusch^{15,16}의 實驗式을 實驗結果와 비교 검토하였으며 板狀充填材를 foam matrix 안에 充填시킬 때의 強度式^{17,18}과 foam에 관한 Rusch의 實體式을 組合하여 foam에 補强材인 mica가 充填되었을 때의 複合理論式을 유도하

고 實驗結果와 비교하였다.

複合理論式으로부터 充填材가 含有되어 있지 않은 foam에서의 變數 K와 補强材로서 mica를 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt% 및 充填시켰을 때의 각각의 變數 K', K'', K''' 및 K''''를 求했다. 그리고 mica와 calcium carbonate를 각각 同量 Polyurethane foam에 充填시킬 때의 補强效果를 비교했다.

2. 實 驗

2-1. 試藥 및 原料

Polyol은 Mitsui Tohsu Chemical社의 RDX-1(OH Value 453), Isocyanate는 Kasei Upjohn社의 MDI(TAPI-135), 觸媒는 DABCO 33[DA BCO (Triethylene diamine) 33wt% + Diethylene glycol 67%], 界面活性劑는 Dow Corning社의 D-193(Organic Polysiloxanes)을 사용하였으며 mica는 工業의으로 生産되는 天然產 mica(muscovite)를 사용하였다.

calcium carbonate는 Mallinckrodt Chemical Works社의 實驗室用試藥을 사용하였다.

이들의 物性値는 Table I에 表示하였다.

Table I. Properties of Materials

Materials	Density (g/cm ³)	Compressive modulus (Kg/cm ²)	Shear modulus (Kg/cm ²)
Mica	2.7	2×10 ⁶	
Urethane	1.19	2×10 ⁴	7690

2-2. 機 器

foam의 壓縮彈性率 測定은 Instron tester (Model TM-SM)을 사용하였고 foam의 構造는 一般 光學顯微鏡(Spencer)을 사용하여 사진촬영하였다.

또 mica를 選別하기 위해 Sieve(日本東洋科學社)와 Shaker를 사용하였다.

2-3. 實 驗

工業의으로 生産되는 天然產 mica(muscovite)를 乾式으로 grinding하여 微細한 粉末狀 flake를 만들고 Vibrating Sieve에 의해서 좁은 範圍

의 크기를 갖는 group 으로 分類하여 Urethane foam 의 補强材로 사용하였다. 補强材의 補强效果는 補强材의 크기에 크게 의존하므로 幅方向과 길이方向의 크기를 測定하여 Table 2와 같이 平均 aspect ratio를 產出했다.

한편 分類한 mica 의 foam에 미치는 水分의 影響을 最小化하기 위해 120°C로 3日間 乾燥시켰다.

Table II. Dimension of Mica-flakes

Average flake thickness(d), μ	Average flake length(l), μ	Average aspect ratio(α)
1.7	90	53

Aspect ratio= l/d

Polyol은 吸濕性이 대단히 강하므로 foam을 製造하기 前에 真空증류 (90°C, 2mm Hg)로 8時間 증류하여 水分을 제거했다.

充填 Polyurethane foam을 製造하기 위해 觸媒, 界面活性劑, 發泡劑, 充填材를 Polyol에 混合하여 교반시키고 이것을 다시 MDI와 混合한後 1700rpm으로 교반시켰다. 이 混合液을 open mold에서 foam을 製造하였다. foam을 製造할 때 外部條件을 最少로 하기 위해 거의 같은 時間에 foam을 製造하였다. foam을 製造할때 foam의 密度를 變化시키기 위해 發泡劑로 물의 量을 조절하여 사용하였고, 觸媒와 界面活性劑添加量의 程度는 Polyurethane foam構造와 物性에 큰 影響을 주기 때문에 精確한 量을 달아서 1phr씩 Polyol에 添加하여 사용하였다.

試片의 크기는 低密度의 경우 2cm×2cm×3cm, 高密度의 경우는 0.7cm×0.7cm×1.5cm로 同一種類에서 5개씩 切斷하였다. 이때 試片製作은 foam의 上昇方向이 後의 壓縮試驗方向에 平行이 되도록 foam의 中央部에서 切斷하였으며 製作된 試片을 가지고 Instron tester로 壓縮彈性率을 求한다.

密度는 切斷된 試片의 重量을 體積으로 나누어 計算했다.

Cell의 構造를 확인하기 위해서 foam을 microtome으로 얇게 薄片을 만든 다음 光學顯微鏡으로 관찰했다.

3. 結果 및 考察

粒狀分散系 複合材料의 力學的 性質을 나타내는 代表的인 理論式으로서 Kerner의 式이 있는데 이는 分散系의 彈性率을 分散相과 matrix相의 彈性率 및 Poisson's ratio와 充填材의 體積分率로 나타냈다.

粒狀充填材가 matrix 안에 均一하게 分散되어 있는 狀態에서 粒狀充填材의 彈性率을 0로 가정하면 foam과 비슷한 形態로 고려해 볼 수 있다. 즉 matrix 안에 있는 粒狀充填材를 氣泡로 가정해 볼 수 있다.

粒狀充填材를 matrix에 充填시킬 때 Kerner의 理論式을 foam에 적용할 수 있도록 變形한 修正式 (1)을 사용하여 樹脂의 體積分率 變化에 The modified Kerner's Equation

$$E_f = 36G_m K_m V_m / [3K_m + 4G_m - 3K_m V_m + 12K_m V_m \{1 + 15(1 - \nu_m)(1 - V_m) / (7 - 5\nu_m)V_m\}] \quad (1)$$

E_f : The compressive modulus of foams

G_m : The shear modulus of polymer

K_m : The bulk modulus of polymer

ν_m : The Poisson ratio of polymer

V_m : The volume fraction of polymer

다른 壓縮彈性率을 測定하였다. 實驗結果 體積分率 V_m 으로 0.8以上에서는 Kerner의 修正式은 實驗結果와 일치하였으나 0.8以下에서는 實驗結果值보다 큰 壓縮彈性率을 나타냈다. 이와같은 結果로부터 Kerner의 修正式은 樹脂內에 少量의 氣泡가 含有되어 있는 狀態에서는 적용할 수가 있었지만 低密度 foam과 같이 Strut-window-air構造로 構成되어 있는 경우에는 적용되지 않았다.

Rusch는 樹脂의 彈性率과 體積分率의 관계만 으로 表示되는 實驗式 (2)를 發表하였다.

Rusch's Equation

$$E_f/E_m = \frac{V_m(2+7V_m+3V_m^2)}{12} \quad (2)$$

E_f : The compressive modulus of foams

E_m : The compressive modulus of polymer

V_m : The volume fraction of polymer

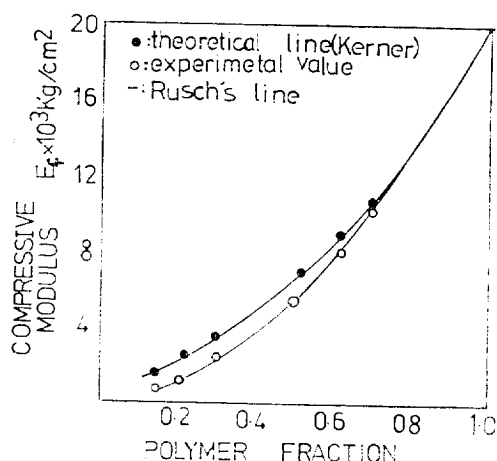


Figure 1. Theoretical and experimental compressive modulus for polymer volume fraction.

Table. III. Theoretical and Experimental Compressive Modulus for Polymer Volume Fraction

Polymer fraction	Theoretical compressive modulus (Kerner) ($10^3 \times \text{Kg/cm}^2$)	Rusch's compressive modulus ($10^3 \times \text{Kg/cm}^2$)	Experimental compressive modulus ($10^3 \times \text{Kg/cm}^2$)
0.14	1.6	0.5	0.6
0.22	2.5	1.3	1.3
0.30	3.5	2.1	2.2
0.52	7.0	5.3	5.3
0.62	8.9	7.0	7.0
0.82	13.8	13.9	13.9
1.00	20	20	20

Rusch의實驗式을 本實驗結果와 比較해본 結果 아주 잘 一致됨을 알았다.

Table III과 Fig.1은 Kerner의 理論式을 變形한 修正式 (1)과 Rusch의 實驗式 (2)를 本實驗結果와 比較한 것이다. Matrix에 粒狀充填材를 充填시킬 때 Padawer & Beecher¹⁹는 Cox²의 短纖維補強效果에 관한 理論式을 修正하여 不連續板狀況充填材의 強度式(3식)을 유도했다.

mica 充填 foam은 充填되지 않은 foam이 mica가 均一하게 充填되어 있는 狀態이기 때문에 不連續板狀況充填材의 強度式과 foam에 관한 式을 複合하여 생각해 볼 수 있다. Foam에 잘

$$E_c = E_p V_p (MRR) + E_m V_m \quad (3)$$

$$MRR = 1 - \tanh[u] / [u]$$

$$[u] = \alpha [G_m V_p / E_p (1 - V_p)]^{1/2}$$

E_c : compressive modulus of composite

E_p : Compressive modulus of mica

E_m : Compressive modulus of matrix

V_p : Volume fraction of mica

G_m : Shear modulus of matrix

MRR : Modulus reduction ratio

적용이 되는 Rusch의 實驗式 (2)와 板狀充填材의 強度式 (3)으로부터 mica 充填 foam式을 유도할 수 있다. 먼저 變數 K를 사용하여 Rusch式을 간단히하면 다음과 같다.

$$E_f / E_m = V_m (2 + 7V_m + 3V_m^2) / 12$$

$$K = (2 + 7V_m + 3V_m^2) / 12$$

$$E_m V_m = \frac{E_f}{K}$$

板狀充填式 (3)의 $E_m V_m$ 대신에 $E_m V_m K$ 를 代入하면 mica가 foam에 充填되었을 때의 理論式 (4)와 같이 유도된다.

$$E_{cf} = E_p V_p (MRR) + E_m V_m K \quad (4)$$

(4)式에서 E_{cf} 는 補強 foam의 壓縮彈性率이다.

Polyurethane foam에 重量 %로 5wt%, 10wt%, 15wt% 및 20wt%의 mica를 充填시켰을 때 mica의 體積分率에 따른 壓縮彈性率을 測定하였다. 또한 (4)式에 Table II의 data를 代入하여 理論壓縮彈性率을 求했다.

Fig.2는 充填材가 充填되어 있지 않은 foam의 壓縮彈性率 및 foam에 5wt%, 10wt%, 15wt% 및 20wt%의 mica를 각각 充填시켰을 때의 (mica+matrix)體積分率에 따른 壓縮彈性率을 나타낸 것으로 mica 含量이 增加할 수록 壓縮彈性率은 현저히 增加함을 알 수 있었다.

Mica가 foam에 充填되었을 때 理論式 (4)에 의해서 求한 理論値와 實驗의으로 求한 實測値를 比較하기 위해 mica의 體積分率에 따른 壓縮彈性率을 求했는데 Fig.3은 5wt% mica를 foam에 充填시켰을 때 mica의 體積分率에 따른 壓縮彈性率을 表示한 것이다. Fig.4는 10wt% mica를 foam에 充填시켰을 때의 理論値와

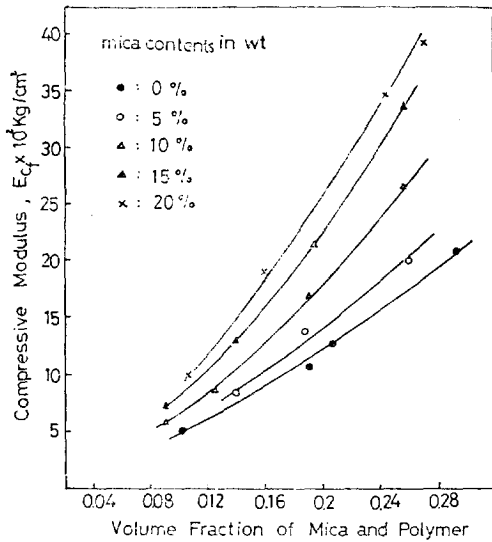


Figure 2. The compressive modulus of mica-filled polyurethane foams vs. volume fraction of mica and polymer.

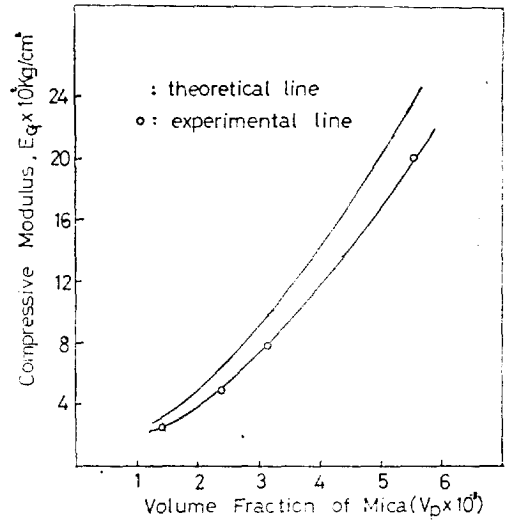


Figure 3. Relation between theoretical and experimental compressive modulus vs. volume fraction of mica for 5wt. % mica contents before foaming.

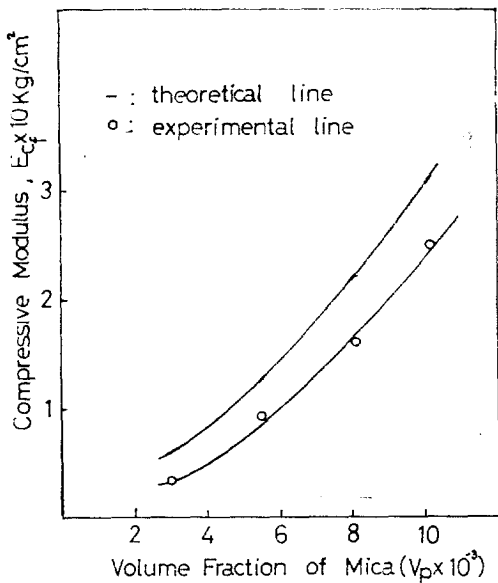


Figure 4. Relation between theoretical and experimental compressive modulus vs. volume fraction of mica for 10wt. % mica contents before forming

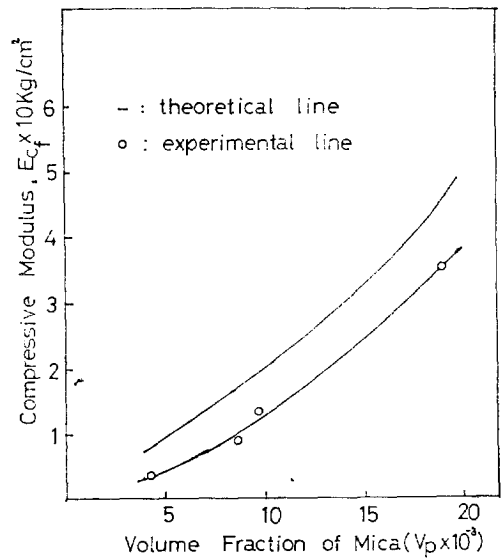


Figure 5. Relation between theoretical and experimental compressive modulus vs. volume fraction of mica for 15wt. % mica contents before foaming.

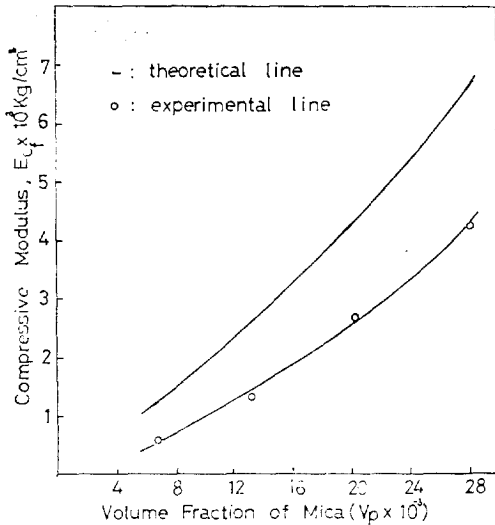


Figure 6. Relation between theoretical and experimental compressive modulus vs. volume fraction of mica for 20wt. % mica contents before foaming.

實測値를 比較한 것이며 Fig. 5 및 Fig. 6은 mica를 각각 15wt%와 20wt%를 foam에 充填시켰을 때의 理論値와 實測値를 比較한 것이다. Fig. 3~6에서 알 수 있는 바와 같이 充填되는 Mica의 含量이 크면 클수록 理論値와 實測値의 差異가 크게 나타난다는 것을 알 수 있었다. mica 含量이 增加할 수록 理論値와 實測値의 差異가 크게 되는 原因을 分析하면 다음과 같다.

Photo 1은 充填材가 含有되어 있지않은 foam을 150倍로 확대하여 관찰한 것이고 Photo 2의 A는 充填材의 含量이 5wt%. B는 充填材의 含量이 20wt% 充填되었을 때 觀察한 사진이다. Photo. 1의 사진에서 볼 수 있는바와 같이 充填材가 充填되어있지 않은 foam은 均一한 Cell 分布狀態를 나타내지만 充填材가 foam에 充填되면 Cell 構造에 큰 影響을 주게된다. 20wt% mica가 充填되어 있는 foam이 5wt% mica가 充填되어 있는 foam보다 더욱 이그러진 形態가 많다. 이와같은 原因으로 실제로 foam이 가져야 될 壓縮彈性率 즉 理論値보다 實際測定値는

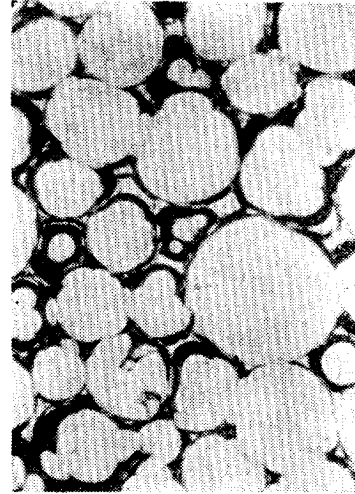


Photo. 1. Typical structure of foams without filler.

현저히 減少한다.

理論式 (4)를 검토해 보면 $E_p V_p (MRR)$ 項은 充填材의 含量增加에 따라 理論値와 實測値差異의 原因에 어떠한 影響도 미치지 않는 mica의 壓縮彈性率을 나타내는 項이며 $E_m V_m K$ 項, 즉 foam의 壓縮彈性率을 表示하는 項만 充填材의 含量增加에 따라 變化하게 된다. 즉 理論値와 實測値差異는 $E_m V_m K$ 項의 變化에 의한 것으로 볼 수 있다. 充填材가 含有되지 않을 때의 變數를 K, 5wt% 充填材가 充填되었을 때의 變數를 K'로 놓고 K'를 계산하면 (5)式이 된다.

$$K' = \{[E_{cf}]_E - E_p V_p (MRR)\} / E_m V_m \quad (5)$$

같은 방법으로 10wt%가 充填되었을 때의 變數를 K'', 15wt% 充填材가 充填되었을 때의 變數를 K''', 20wt% 充填되었을 때의 變數를 K'''으로 놓고 $E_m V_m$ 變化에 따른 $\{[E_{cf}]_E - E_p V_p (MRR)\}$ 를 求하여 Eig. 7과 같이 K, K', K'', K''' 및 K'''를 求한 結果 變數 K는 0.05~0.29範圍에 있었다. (5)式에서 $[E_{cf}]_E$ 는 充填 foam의 實測 壓縮彈性率이다.

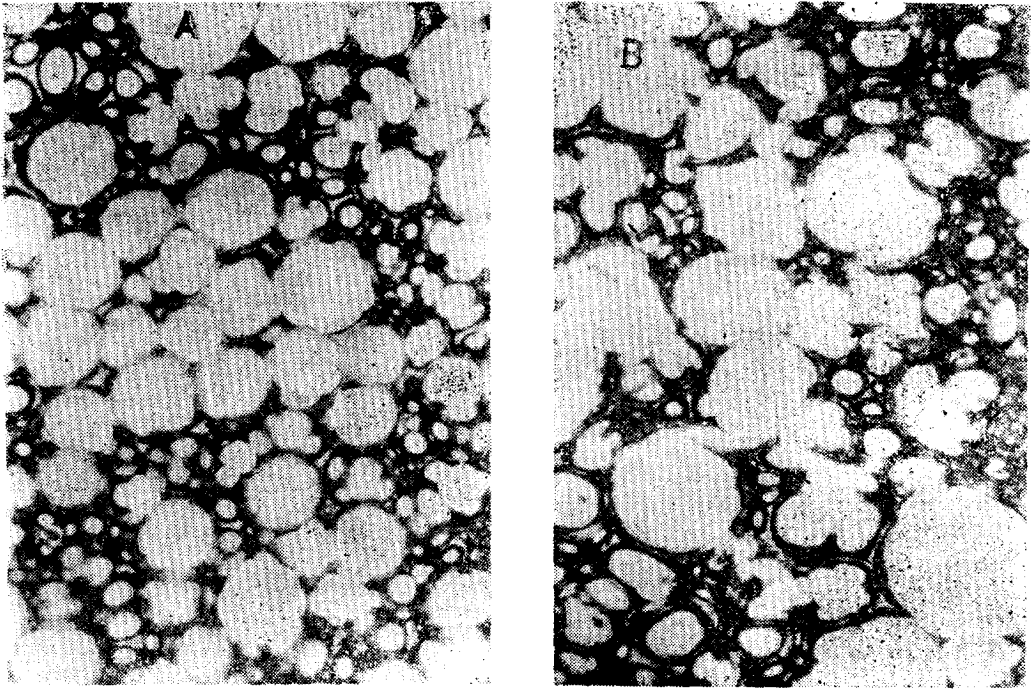


Photo. 2. The structure of foams containing 5wt. % mica(A) and 20wt. % mica(B)

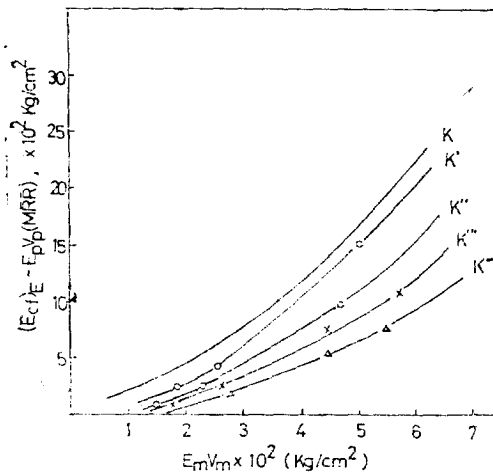


Figure. 7. Alteration of parameter K for 0~20 wt. % mica contents (0wt % : K, 5 wt % : K', 10wt % : K'', 15wt % : K''', 20wt % : K'''')

이와같이 mica가 foam에 충전됨에 따라 Cell構造에 影響을 주게 되어 充填材의 含量이 增加할 수록 K는 減少했다.

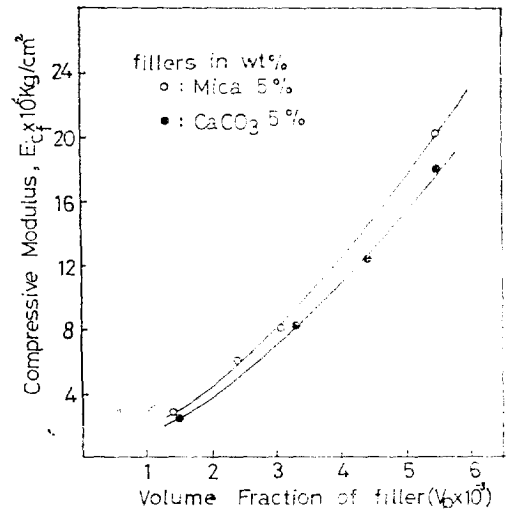


Figure. 8. The compressive modulus vs. the equal volume fraction of mica and calcium carbonate before foaming.

粒狀充填材인 calcium carbonate가 Urethane foam에 充填되었을 때의 壓縮彈性率을 mica 充填 foam과 비교하였다. Fig. 8은 板狀充填材인

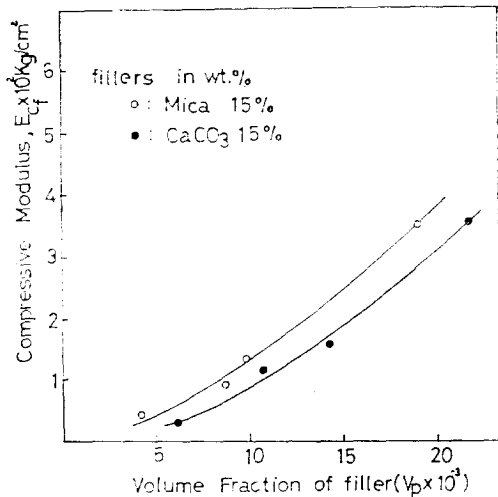


Figure. 9. The compressive modulus vs. the equal volume fraction of mica and calcium carbonate before foaming.

mica와 粒狀充填材인 calcium carbonate를 각각 5wt% 充填시켰을 때 나타나는 壓縮彈性率을 表示한 것이고 Fig. 9는 15wt%씩 充填材를 充填시켰을 때 充填材의 體積分率에 따른 壓縮彈性率을 表示한 것이다. 實驗結果 板狀充填材인 mica가 calcium carbonate보다 큰 補强效果를 나타냈고 5wt% 充填되었을 때보다 15wt% 充填되었을 경우 補强效果의 差異는 큼을 알 수 있었다.

4. 結 論

Kerner의 理論式을 未補强 foam에 적용할 수 있도록 修正한 修正式은 樹脂의 體積分率로 0.8 以上에서는 實驗値와 一致되었지만 0.8以下에서는 적용되지 않았으나, Rusch의 實驗式은 實驗結果 全範圍의 體積分率에 걸쳐 잘 一致하였다.

Padawer의 式과 Rusch의 實驗式으로부터 유도한 補强 foam에 관한 複合理論式으로 算出한 壓縮彈性率의 理論値와 實驗値를 充填材의 含量別로 구분하여 검토해본 結果 mica의 充填含量이 增加할 수록 實驗値는 理論値보다 더욱 減少하였는데 이와같은 減少原因은 充填材가 foam

에 充填됨에 따라 Cell構造에 큰 影響을 주었기 때문이었다. 이와같은 理論値와 實驗値사이의 값의 차이를 보정하기 위해 설정한 變數K를 算出한 結果 $K=0.05 \sim 0.29$ 範圍에 있었다. 同量의 mica와 Calcium Carbonate를 foam에 각각 充填시켜 壓縮彈性率을 測定한 結果 板狀充填材인 mica가 粒狀充填材인 Calcium Carbonate보다 補强效果가 컸다.

引 用 文 獻

1. 吉田重雄, *プラスチック*, **31**(3) 35(1979)
2. R. M. Gerkin, *J. Cellular Plastics*, **51** Jan. (1979)
3. P. J. Phillips, *Polymer Eng. Sci.*, **14**(1) 67(1974)
4. R. K. Traeger, *Chem. Eng. Sci.*, **64**(2) 56(1970)
5. 二川曉美, *材料*, **23**(253) 12(1974)
6. G. Mencés, *Polymer Eng. Sci.*, **15**(8) 623 (1975)
7. R. E. Whittaker, *J. Polymer Appl. Sci.*, **18** 2339(1974).
8. A. McIntyre, *Polymer*, **20**(2) 247(1979)
9. T. Cotgreave, *J. mat. Sci.*, **12** 708(1977)
10. T. Cotgreave, *J. mat. Sci.*, **13** 722(1978)
11. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.* **13** 813 (1950).
12. J. K. Mackenzic, *Phys. Soc. Series*, **13**, 632(1950)
13. Lawrence E. Nielson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14** 2412(1970)
14. K. C. Rusch, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **13**, 2297(1969)
15. K. C. Rusch, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **14** 1263(1970)
16. J. Ruis, *Polymer Eng. Sci.*, **13**(2) 139 (1973)
17. J. Ruis, *Polymer Eng. Sci.*, **13**(2) 139 (1973)
18. W. T. Kim, *Polymer(Korea)*, **3**(5) 326(1979).
19. G. E. Padawer, *Polymer Eng. Sci.*, **10** 185 (1970)
20. H. L. Cox, *J. Appl. Phys.*, **3** 72(1952)