

低密度 硬質 Polyurethane Foam의 力學的 性質(Ⅱ) (Mica-flake 補強時 MDI/TDI 混合效果)

金源澤 · 盧時台 · 全遇容

漢陽工大 工業化學科

(1981년 11월 27일 접수)

Mechanical Properties of Low Density Rigid Polyurethane Foams(Ⅱ) (The Effect of Blending MDI/TDI in Mica-flake Reinforced Foams)

Won Taik Kim, Si Tae Noh and Woo Yong Jun

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University,
Seoule133, Korea*

(Received November 27, 1981)

要旨 : 硬質 polyurethane foam의 cellular matrix와 補強材인 mica-flake의 계면접착력을 향상시키기 위하여 基材인 MDI에 점도가 낮은 TDI를 混合使用하였다.

MDI/TDI의 混合比를 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10의 5가지로 變化시키고 mica의 含量을 5~20%까지 充塡시켜 混合比와 充塡材 含量에 따른 壓縮特性을 조사하였다.

불연속 판상充塡材를 matrix안에 充塡시킬 때의 Padawer & Beecher式을 foam에 대한 Rusch式에 複合한 式을 이용하여 壓縮彈性率을 비교하고 壓縮強度는 일반적인 式을 이용하였다.

MDI와 TDI를 혼합한 無充塡 foam의 경우에는 MDI의 混合量이 증가할수록 壓縮彈性率과 壓縮強度가 모두 크게 나타났다. 그러나 mica를 充塡시킨 경우에는 mica 含量이 10%~20%에서부터 TDI의 混合量이 증가할수록 彈性率과 強度가 크게 나타났다.

구조적으로 mica와 TDI의 混合量이 많을수록 open cell化되나, mica充塡時 TDI混合量の 증가로 open cell化되는 경향을 완화시킬 수 있었다.

Abstract: To improve the interfacial adhesive strength between cellular matrix and filler in rigid polyurethane foam, lower viscous TDI was added to the MDI as a cell-

ular matrix. Compressive properties of polyurethane foam were investigated varying MDI/TDI blending ratio and mica content. The variation of MDI/TDI ratio was 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 and 0/10, and the range of mica content was 5~29%. The effects of blending ratio on the compressive properties of polyurethane foams were investigated by combining Padawer & Beecher's and Rusch's equations; the former equation could be applied to the matrix filled with discontinuous platelet filler and the latter generally to the foams. In case of blending MDI with TDI, both compressive modulus and compressive strength of unreinforced foam were found to increase with the increase in MDI content. When mica flake was filled, however, the compressive modulus and strength increased with increasing TDI content as the mica content was in the range of 10~20%. It was found that cell structure of polyurethane foam was gradually changed into open cell with the increase in mica and TDI content. A tendency to form this open cell, however, showed to be relaxed by increasing TDI content when mica was filled in the range of 10~20% in the reinforced foam.

미경 사진으로 관찰하였다.

1. 序 論

각종 硬質 plastic foam 中에서 단열재 및 構造材의 要素를 겸비한 輕量構造材로 크게 이용되고 있는 硬質 polyurethane foam은 그의 특성과 性能이 여러가지 用途에 대하여 높기 때문에 적합한 應用分野의 工業材料로서 인식되어 가고 있다.

다른 材料에 비하여 比强度가 높기 때문에 構造材料의 輕量化에 기여하고 조성비에 따른 密度 변화가 용이하게 이루어져 적용분야가 넓다. 따라서 이미 前報¹⁾에서 言及한 바와같이 密度와 力學的性質과의 관계^{2)~12)}와 구조적인 側面^{13)~15)}에서의 研究가 많이 報告되었다. 그러나 아직도 補强硬質 polyurethane foam에 관한 研究는 초기 단계에 있다. ^{16)~19)}

따라서 本 研究에서는 저밀도 polyurethane foam에 補强材로서 flake狀 mica를 充填시켜 物性を 향상시키는데 있어서 補强材와 matrix의 界面접착력을 높이기 위하여 점도가 낮은 TDI를 混合使用하였다.

Padawer & Beecher의 불연속 板狀充填材補强 効果에 관한 理論式²⁰⁾과 foam에 잘 적용되는 Rusch의 實驗式^{21), 22)}을 複合한 修正式을 이용하여 混合效果를 검토하였다.

Cell구조에 관한 構造的 高찰을 위해서 광학현

2. 實 驗

2-1. 試料 및 試藥

本 實驗에 使用된 foam은 polyether-based polyurethane foam으로, 사용된 polyol은 한국 폴리올사의 HD-401(OH value 401), isocyanate는 Kasei Upjohn사의 MDI(NCO% 31.5)와 TDI(NCO% 48), catalyst는 DABCO 33LV (DABCO 33wt%+Diethylene glycol 67%)로, 界面活性劑는 Dow Corning사의 Silicone系 DC-193을 使用하였으며 發泡劑로는 물을 사용하여 密度를 변화시켰다. 補强材로 使用된 mica는 工業의으로 生産되는 天然產 mica(muscovite)를 使用하였다.

2-2. 機 器

Foam의 壓縮彈性率과 强度는 Universal Instron test machine(Model 1123)으로 測定하고 充填材인 mica를 選別하기 위해 vibrating sieve (日本 東洋科學社)와 shaker를 使用하였다.

Foam의 構造는 光學顯微鏡(Union, Tokyo)를 使用하여 관찰하였다.

2-3. Mica의 選別 및 aspect ratio 測定

工業의으로 生産되는 天然產mica(muscovite)를 乾式으로 粉碎하여 vibrating sieve에 의해서

좁은 範圍의 크기를 갖는 group으로 分類하여 充填材로 使用하였다. 一般적으로 flake粒子的 形狀이 不均一하므로 幅方向과 길이方向의 크기를 測定하여 (1)式에 의해서 平均aspect ratio를 算出하였다

$$\text{Aspect ratio} = \frac{\bar{l}}{\bar{d}} \dots \dots \dots (1)$$

여기서 mica-flake粒子的 平均길이 $\bar{l}$ 는 90μ , 平均두께 $\bar{d}$ 는 1.7μ 이므로 平均 aspect ratio는 53이었다.

2-4. Mica-flake 充填 rigid urethane foam의 製造

Polyol은 吸濕性이 대단히 강하므로 foam을 製造하기 前에 減壓증류(90°C , 2mmHg)로 8時間 脫泡하여 水分을 제거했다. 充填材인 mica의 foam에 미치는 水分을 제거하기 위해 oven에서 120°C 로 48時間 乾燥시켰다.

充填 polyurethane foam을 製造하기 위해 먼저 polyol에 觸媒, 界面活性劑, 發泡劑, 充填材를 混合하여 교반시키고, MDI와 TDI를 (2)式에 의해서 계산하여 混合하고 교반속도 $1,800\text{rpm}$ 으로 교반하였다.

$$\begin{aligned} \text{Isocyanate量} &= \frac{\text{OH value} \times 100^*}{56.1 \times 1000} \\ &\times \frac{42}{\text{NCO}\%} \times 100 \times \text{C.F.} \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

NCO% : isocyanate 中の NCO가 차지하는 무게%

100* : polyol의 基準量

C.F : Compounding Factor

(硬質 foam의 製造時 보통 1.05)

이 混合液을 빠른 時間內에 open상태로 發泡시켜 foam을 만들었다. 이때 최대발열온도는 $85^{\circ} \sim 95^{\circ}\text{C}$ 였다. Foam을 製造할 때 物性에 주는 영향을 최소로 하기 위해 거의 같은 時間, 같은 온도에서 發泡시켰다.

使用한 촉매와 계면활성제는 각각 polyol과 isocyanate 50部에 대해 1部 씩이고 isocyanate는 MDI와 TDI를 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10의 비로 변화시켰다. 充填材 mica의 함량은 5%

$\sim 20\%$ 까지 4가지로 구분하여 充填시켰다. 製造된 foam은 72時間동안 상온숙성시켰다.

2-5 試片製作 및 測定

成型된 mica 充填 foam의 中心部에서 발포방향으로 sample을 채취하여 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 3\text{cm}$ 의 크기로 同一종류의 foam에서 5개씩 切斷하였다.

密度는 切斷된 試片의 重量을 體積으로 나누어 計算하였다²³⁾

製作된 試片은 Universal Instron test machine 으로서 發泡방향으로 壓縮하였다. 이때 chart speed는 $1,000\text{mm/min}$, crosshead speed는 20mm/min 로 測定하였다.

Cell의 構造를 확인하기 위하여 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. Isocyanate 混合비에 따른 壓縮彈性率

不連續板狀充填 複合系の 역학적 性質을 나타내는 이론식으로 Padawer & Beecher²⁰⁾는 Cox²⁴⁾의 단섬유 補強效果에 관한 理論式을 수정하여 體系化하였다.

$$E_c = E_p V_p (\text{MRR})_p + E_m V_m \dots \dots \dots (3)$$

$$(\text{MRR})_p = 1 - \tanh[U]_p / [U]_p$$

$$[U]_p = \alpha_p [G_m V_p / E_p (1 - V_p)]^{1/2}$$

E_c : compressive modulus of composite

E_p : compressive modulus of mica

E_m : compressive modulus of matrix

V_p : volume fraction of mica

V_m : volume fraction of matrix

α_p : aspect ratio of filler

G_m : shear modulus of matrix

MRR : modulus reduction ratio

여기에 foam에 잘 적용이 되는 Rusch^{21), 22)}의 實驗式(4)을 複合하여 불연속 판상 충전계 強化發泡體에 대한 複合式(5)을 유도하였다.

$$E_f / E_m = V_m (2 + 7V_m + 3V_m^2) / 12 \dots \dots (4)$$

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

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

$$E_{c,f} = E_p V_p (MRR) + E_m V_m K \dots \dots (5)$$

(4)式에서 E_f 는 無充填foam의 壓縮彈性率이며 (5)式的 $E_{c,f}$ 는 補強 foam의 壓縮彈性率이다.

일반적으로 저밀도와 充填材의 含量이 과잉 充填된 foam인 경우에는 理論값과 實驗값이 월등히 차이가 난다. 밀도가 낮으면 cell의 不均一한 분포狀態가 되며 充填材의 含量이 과잉되면 cell이 파괴되어 理論값에 떨어진다¹⁰⁾.

板狀充填系의 foam에 있어서 彈性率에 미치는 因子는 cell의 구조 및 補強材와 matrix間的 界面접착력등이 있으며 實驗에 의한 補強材의 含量, 異種의 isocyanate의 混合量의 변화에 따른 壓縮彈性率의 변화를 複合式으로 비교하였다.

異種의 isocyanate 즉 MDI와 TDI를 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10으로 混合하고 充填材인 mica를 重量 %로 5wt%, 10wt%, 15wt% 및 20wt%로 변화시키면서 foam을 製造하고 混合

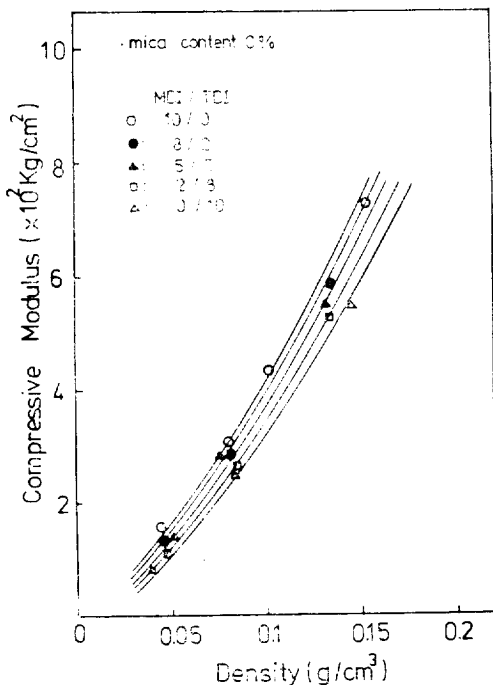


Fig. 1. The compressive modulus vs. density of polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

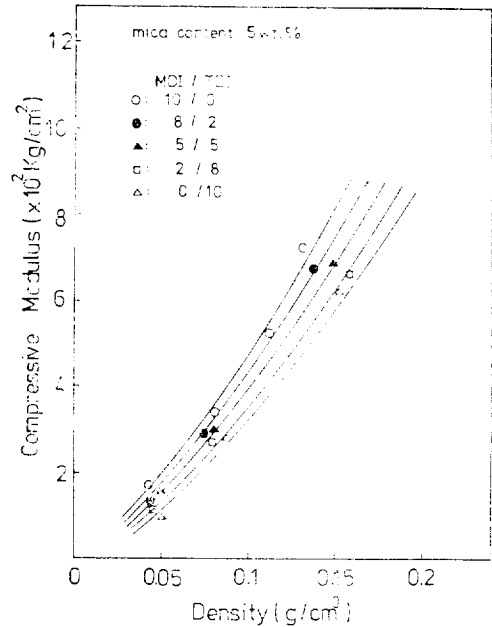


Fig. 2. The compressive modulus vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

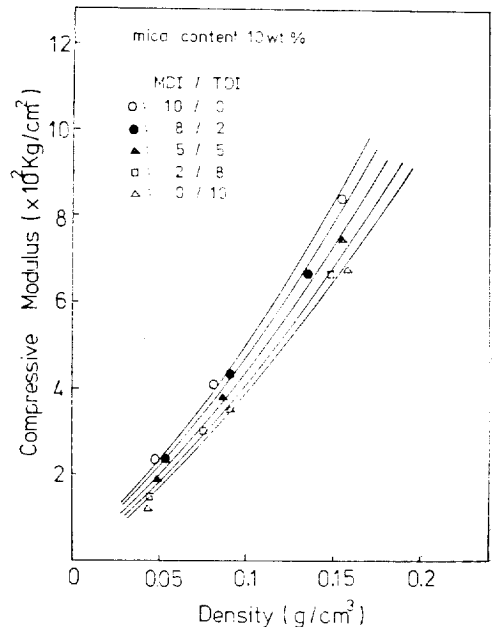


Fig. 3. The compressive modulus vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

比에 따른 壓縮彈性率을 測定하였다.

Fig. 1은 補強材를 넣지 않은 foam의 壓縮彈性率을 나타낸 것으로 TDI혼합량이 증가할수록 彈性率이 저하됨을 나타낸다. 이것은 MDI의 혼합량이 많을수록 주로 closed cell이 형성되나 TDI의 혼합량이 증가될수록 open cell¹⁾化되어 彈性率의 저하를 가져오기 때문이다.

Fig.2, Fig.3, 및 Fig.4는 mica의 함량을 5%, 10% 및 15% 充填시키고 isocyanate의 混合比를 변화시켰을 경우의 壓縮彈性率으로 MDI의 混合량이 많을수록 彈性率이 높게 나타났다. 그러나 MDI를 단독 사용한 foam과 TDI를 단독 사용한 foam의 편차는 mica 함량이 증가할수록 점점 적어짐을 알수있다. 특히 mica 5% 充填時 TDI를 단독사용한 foam의 탄성을 低下는 계면 접착력보다 cell의 파괴에 기인하여 일어난다. Fig.5는 mica를 20% 充填한 경우로 MDI단독품인 경우에는 cell의 파괴에 의한 彈性率 低下가 크지만 TDI 단독 foam인 경우에는 cell의 파괴도 일어

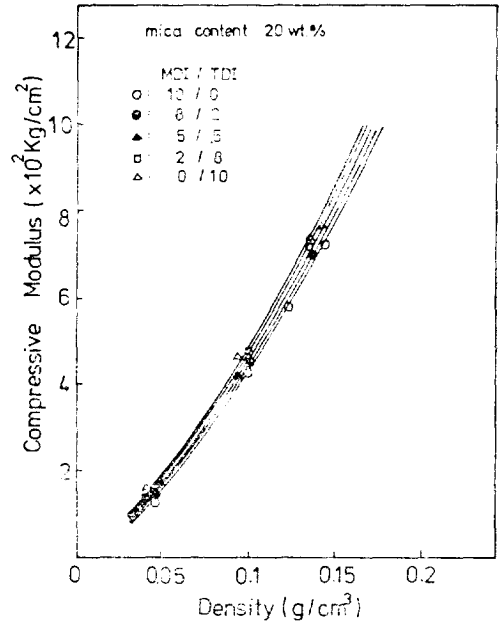


Fig. 5. The compressive modulus vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

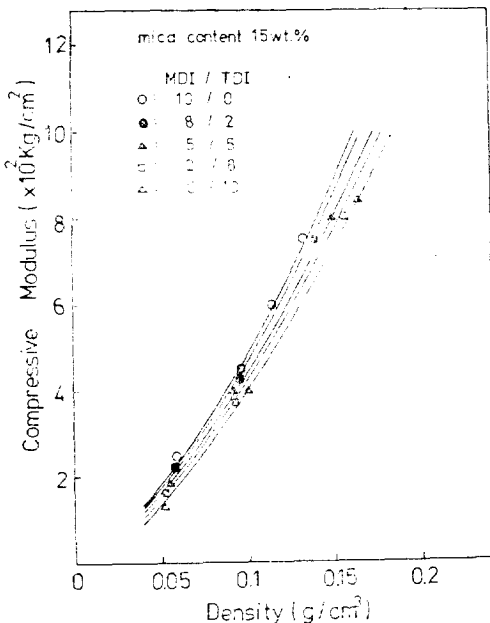


Fig. 4. The compressive modulus vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

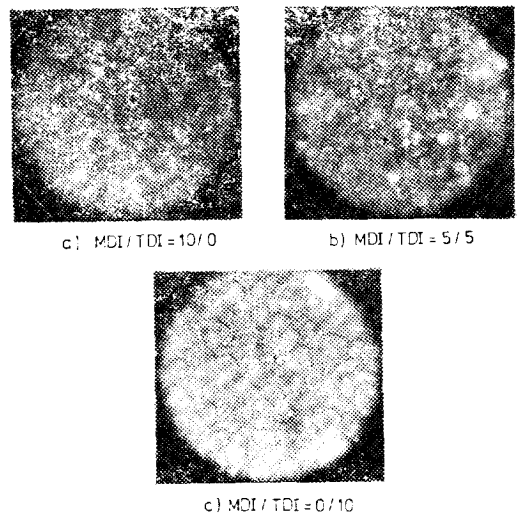


Photo 1. Optical micrographs of cell structure of polyurethane foams with different(MDI/TDI) blending ratio.(mica; 0wt%, $\times 35$)

나지만 반면에 계면 접착력이 크게 향상되어 TDI의 함량이 많을수록 彈性率이 크게 나타난다

Mica의 함량이 증가할수록, 또 TDI의 혼합량이 많을수록, 최대 40%의 탄성을 증가를 보였다

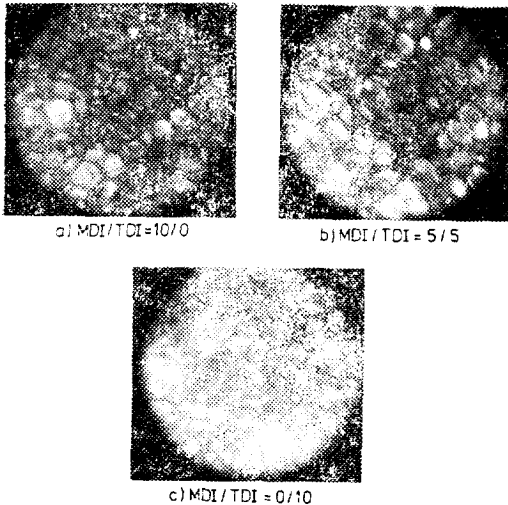


Photo 2. Optical micrographs of cell structure of polyurethane foams with different (MDI/TDI) blending ratio. (mica; 10wt%, ×35)

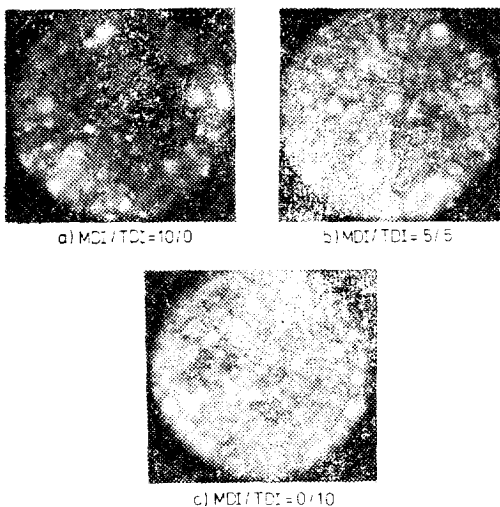


Photo 3. Optical micrographs of cell structure of polyurethane foams with different (MDI/TDI) blending ratio. (mica; 20wt%, ×35)

photo. 1, photo. 2, 및 photo. 3은 mica함량이 0%, 10%, 20%인 경우의 混合比別 cell構造의 차이를 광학현미경으로 관찰한 것으로써 mica의 함량이 많을수록 점점 open cell化 되어가며, TDI의 함량이 많을수록 cell의 파괴보다는 계면 접착력이 향상되어 결국 TDI의 混合量과 mica의 含量이 증가할수록 壓縮彈性率은 향상된다.

3-2. Isocyanate混合比에 따른 壓縮強度

樹脂단의 Matrix가 foam의 形態로 변해가면서 그 強度의 比는 補强材의 파괴分率이 같을때 어떤 일정한 값을 나타내는 3차식으로 나타낼 수 있다^{21), 22)}

$$\frac{\sigma_{foam}}{\sigma_m} = K(V) \dots \dots \dots (6)$$

foam만의 強度는

$$\sigma_{foam} = \sigma_m K(V) \dots \dots \dots (7)$$

(7)式에 補强材를 充填시킨 경우에 補强材에 의한 matrix performance ratio(MPR)와 matrix의 계면 접착력 τ_m 을 複合하여 充填 foam의 強度式을 유도하였다.

$$\sigma_{c-foam} = \tau_m \cdot (MPR)_p \cdot \sigma_m K(V) \dots \dots \dots (8)$$

$$(MPR)_p = V_p \cdot \frac{\alpha_p}{[U]_p} \left[\frac{1}{\tanh[U]_p} - \frac{1}{[U]_p} \right]$$

$$[U]_p = \alpha_p [G_m V_p / E_p (1 - V_p)]^{1/2}$$

σ_{c-foam} : compressive strength of composite foam

σ_m : compressive strength of matrix

τ_m : shear strength of matrix

V_p : volume fraction of mica

α : aspect ratio of filler

G_m : shear modulus of matrix

E_p : compressive modulus of mica

MPR : matrix performance ratio

Fig.6은 無充填 polyurethane foam의 壓縮強度를 나타낸 것으로 密度에 관계없이 MDI의 混合量이 많을수록 強度가 높게 나타났다. Fig.7 및 Fig.8은 mica 5% 및 10% 充填시킨 경우의 強度를 나타낸 것으로 역시 MDI의 混合量이 많을수록 좋은 강도를 나타냈지만 접착 混合 foam間的 強度차이가 적어짐을 알 수 있었다.

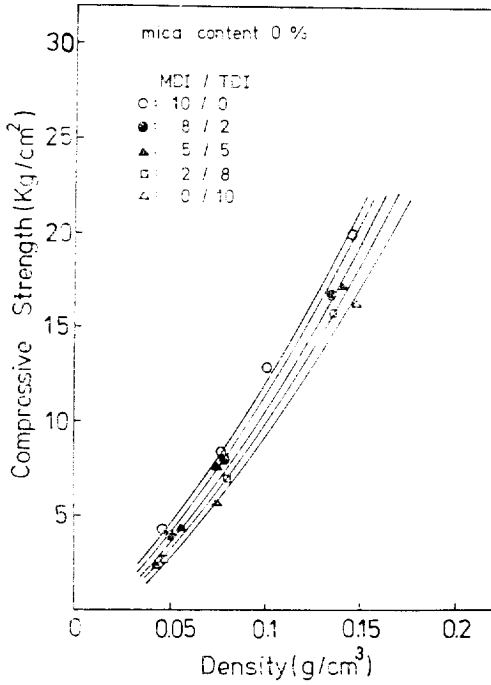


Fig. 6. The compressive strength vs. density of polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

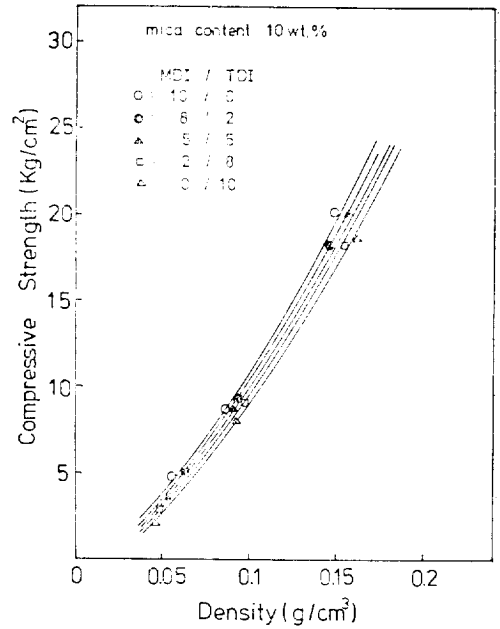


Fig. 8. The compressive strength vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

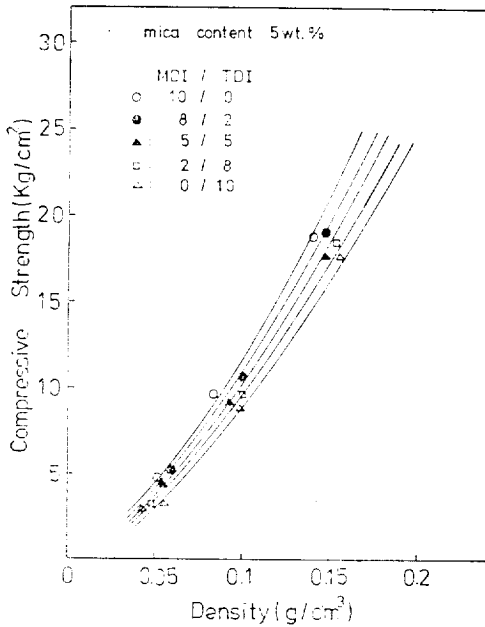


Fig. 7. The compressive strength vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

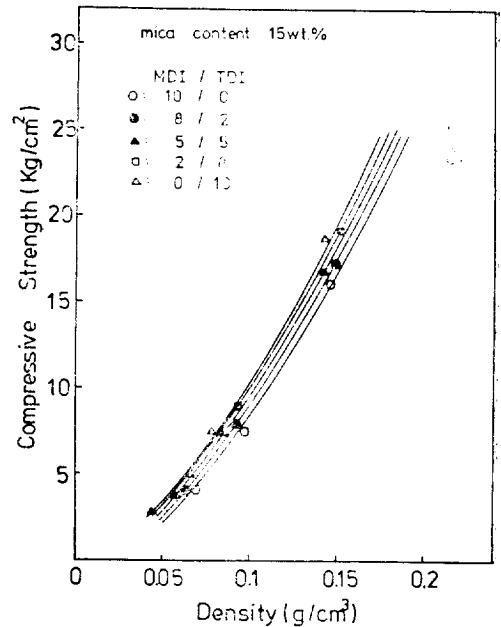


Fig. 9. The compressive strength vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

4. 結 論

Mica充填 硬質 polyurethane foam의 力學的 性質에 미치는 因子中 MDI와 TDI의 混合比에 따른 效果를 檢討한 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. TDI의 混合量이 많아질수록 補强材와의 界面접착력 향상으로 壓縮物性이 좋아진다.

2. 壓縮彈性率은 mica含量이 15~20%일때 壓縮強度는 10~15%일때부터 TDI의 混合量이 증가할수록 壓縮特性이 좋아지며 壓縮彈性率은 최고 40% 壓縮強度는 15%까지 向上되었다.

3. 구조적으로 mica나 TDI의 混合量이 增加할수록 open cell化되나 반면에 matrix와 補强材의 界面접착력은 增加된다.

引 用 文 獻

1. W.T. Kim, et al., *Polymer (Korea)*, **6**(1), 20(1982).
2. K.C. Frish, and J.H. Saunders, *Plastic Foams, Part II*, p. 118-226 Marcel Dekker Inc, New York(1973)
3. R.C. Progelhof, *Polym. Eng. Sci.* **19**, 493 (1979)
4. R.K. Traeger, *Chem. Eng. Progress*, **64**, 56 (1968)
5. C.G. Seefrid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 31 85(1975)
6. P.J. Phillips, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 67(1974)
7. P.J. Phillips, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 72(1974)
8. S.Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 854(1975)
9. 二川曉美, *材料*, **23**, 12(1974)
10. G. Mences, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 623(1975)
11. R.E. Whittaker, *J. Polym. Appl. Sci.*, **18**, 2339(1974)
12. A. McIntyre, *Polym.* **20**, 247(1979)
13. A.N. Gent, and A.G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 107(1959)
14. R. Chan, and M. Nakamura, *J. Cell. Plast.* **5**, 112(1969)

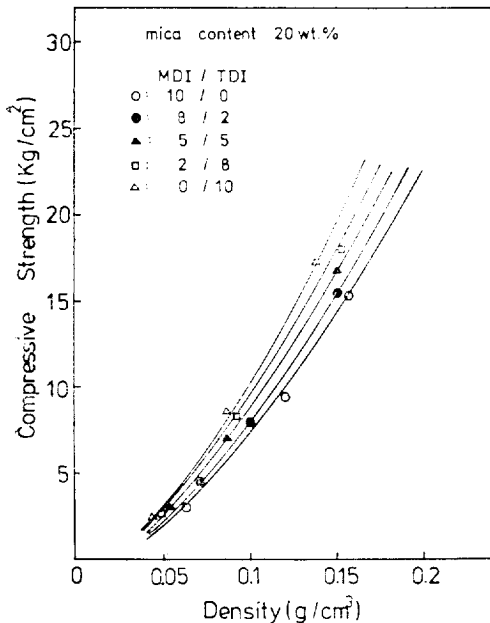


Fig. 10. The compressive strength vs. density of mica-filled polyurethane foams with different MDI/TDI blend ratio.

(8)式에서 mica의 含量이 증가할수록 τ_m 값의 영향이 크게되어 그 편차가 적어지는 것으로 생각된다.

Fig.9 및 Fig.10은 mica含量이 15wt% 및 20 wt% 充填時의 強度變化를 표시한 것으로 TDI의 混合量이 많을수록 強度가 높게 나타나는데 mica含量이 15wt%이상에서는 MDI混合量이 많으면 cell의 파괴가 심하여 強度가 떨어지는 반면에 TDI의 混合量이 많으면 cell의 파괴보다는 界面접착력 τ_m 값이 현저히 증가하여 그 경향이 바뀌는 것으로 생각된다.

Mica의 含量을 20wt%까지 充填시킴으로써 최고 15%의 強度향상을, TDI를 단독 使用한 foam에서 얻을 수 있었다. photo. 1, photo. 2 및 photo. 3에서 壓縮彈性率과 마찬가지로 cell의 파괴와 界面접착력의 반비례적인 증가관계로 壓縮強度의 變化를 확인할 수 있었다.

低密度 硬質 Polyurethane Foam의 力學的 性質(Ⅱ) (Mica-flake 補強時 MDI/TDI 混合效果)

15. G. Menges, *Polym. Sci. Eng.*, **15**, 623(1975)
16. 吉田重雄, *プラスチック*, **31**, 35(1979)
17. T. Cotgreave, and J.B. Shortall, *J. Mat. Sci.*, **12**, 708(1977)
18. T. Cotgreave, and J.B. Shortall, *J. Mat. Sci.*, **13**, 722(1978)
19. W.T. Kim, S.T. Noh, and Y.C. Nho, *Polymer*, **5**, 186(1981)
20. G.E. Padawer, and N. Beecher, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 185(1970)
21. K.C. Rusch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2297(1969)
22. K.C. Rusch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1263(1970)
23. ASTM D 1622~1623
24. H.L. Cox, *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 72(1952)