

低密度 硬質 Polyurethane Foam의 力學的 性質(Ⅲ) (補強材의 表面處理 效果)

金源澤 · 盧時台 · 全遇容

漢陽工大 工業化學科

(1982년 1월 13일 접수)

Mechanical Properties of Low Density Rigid Polyurethane Foams (Ⅲ) (The Effect of Surface Treatment of Mica-flake Filler)

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

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

(Received January 13, 1982)

要旨: 硬質 Polyurethane foam의 cellular matrix와 補強材인 mica-flake의 계면 접착력을 향상시키기 위하여 mica-flake를 coupling agent로 表面處理하여 混合使用하였다. Coupling agent處理는 silane系와 titanate系로 使用하였으며 이때 界面活性劑의 效果도 병행하여 實驗하였다. 補強 foam에 대한 理論強度式으로는 불연속 板狀充填材 充填系에 대한 Padawer & Beecher의 理論式과 非補強 foam에 잘 적용이 되는 Rusch의 實驗式으로부터 複合式을 유도하여 實驗結果와 비교하였다. 板狀充填材를 표면처리하여 充填시킨 경우에 壓縮彈性率과 壓縮強度는 모두 향상된 결과를 나타냈으며, 壓縮特性은 titanate系가 silane系보다 좋았고 界面活性劑의 效果도 크게 기여함을 알수 있었다. 構造의으로 mica含量이 20wt.% 이상 充填된 경우 cell의 급격한 파괴를 일으켰다.

ABSTRACT: To improve the interfacial adhesive strength between cellular matrix and filler in rigid polyurethane foam, the surface of filler was treated with coupling agent. Silane and titanate derivatives were used as coupling agents. The influence of addition of surfactant to coupling agent on the adhesive strength was also examined. The effect of surface treatment on the compressive properties of polyurethane foams were discussed by examining the combining equation of Padawer & Beecher's and Rusch's equations; the former equation could be applied to the matrix filled with discontinuous platelet filler, the latter generally to the foams. In case of reinforced foam, by treating the surface of platelet filler with coupling agents, both compressive modulus and

compressive strength were found to be improved. Compressive property of foam the filled with titanate treated mica was better than that of foam filled with silane treated mica. It was found that the surfactant has an excellent effect on the compressive properties. The cell structure was obviously destroyed when more than 20wt. % of mica was loaded.

1. 序 論

硬質 polyurethane foam의 力學的 性質에 대한 자세한 言及은 이미 前報^{1,2}에서 서술하였다. 특히 補強 foam의 기계적, 물리적 특성은 foam matrix에 充填材의 分散에 의해 달라진다.^{3,4} 또 補強材와 matrix 간의 계면접착력에 따라 力學的 性質이 변화한다.² 補強材는 주로 glass-fiber, glass-flake, mica-flake등이 사용³⁻⁶되며 表面處理에 의한 補強효과에 대한 研究는 아직 많지 않다.

따라서 本 研究에서는 補強材로 板狀 充填材 mica-flake를 表面處理하여 充填시켜 處理別 補強효과를 검토하였다.

Padawer & Beecher⁷의 不連續板狀 充填材 補強효과에 관한 理論式과 foam에 잘 적용되는 Rusch^{8,9}의 實驗式을 組合한 複合式¹⁰을 이용하여 각각의 表面處理효과를 비교하였다.

補強材의 含量別 및 表面處理別 補強효과에 대한 이론적인 考察을 위해 전자현미경 관찰에 의해 cell의 구조를 규명하고 contact angle meter에 의한 접촉각의 측정으로 表面處理別 補強효과를 확인하였다.

2. 實 驗

2-1. 試料 및 試藥

本 實驗에 使用된 foam은 polyether-based polyurethane foam으로, 使用한 polyol은 한국 폴리올(株)의 HD-401(CH value 401) isocyanate는 Kasei Upjohn社의 MDI (NCO% 31.5), Catalyst는 DABCO 33LV (DABCO 33wt% + diethylene glycol 67%)를, 界面活性劑는 Dow Corning社의 Silicone系 DC-193 (polyalkylsiloxane-

polyoxyalkylene copolymer)을 使用하였다. 發泡劑로 물을 使用하여 密度를 0.04~0.2(g/cm³)까지 변화시켰다.

充填材로는 天然產 mica (muscovite)를 使用하였으며 表面處理劑로 使用된 coupling agent로는 silane系 Z-6030(γ -methacryloxypropyl methoxy silane, Dow Corning)와 titanate系 41-B [tetra isopropyl bis (dioctyl phosphate) titanate, 味表社]를 使用하였다. 表面處理時 表面安定劑로 첨가한 surfactant는 Emulphor O (polyoxy ethylene nonylphenyl ether)를 使用하였다.

Urethane과 Mica의 物性値는 Table. I 과 같다.

2-2. 機器

本 實驗에 使用된 機器는 다음과 같다. Foam의 壓縮彈性率과 壓縮強度를 측정하기 위하여 Universal Instron test machine(Model 1123)을 使用하였고, mica의 選別은 vibrating sieve와 shaker에 의해 행하였다. 充填 foam의 構造를 관찰하기 위하여 mica含量別로 전자현미경(Model MSM-4)으로 관찰하고 表面處理別 접촉각을 측정하기 위해 contact angle meter(日本 Erma社)를 使用하였다.

2-3. Mica의 選別 및 Aspect Ratio 測定

工業적으로 生産되는 天然產 mica(muscovite)를 乾式으로 碎粉하여 vibrating sieve에 의해서 좁은 範圍의 크기를 갖는 group으로 分類하여 充

Table I. Properties of Materials

Material	Density (g/cm ³)	Compressive modulus (kg/cm ²)	Shear modulus (kg/cm ²)
Mica	2.7	2×10 ⁸	—
Urethane	1.19	2×10 ⁴	7,690

Table Ⅱ. Dimension of Mica-flakes

Average flake thickness($\bar{d}$), μ	Average flake length($\bar{l}$), μ	Average aspect ratio($\bar{\alpha}$)
1.7	90	53

* Aspect ratio= l/d

填充材로 使用하였다. 일반적으로 flake 粒子的 形狀이 不均一하므로 幅方向과 길이方向의 크기를 測定하여 平均 aspect ratio ($\bar{\alpha}$)를 Table. Ⅱ에 表示하였다.

2-4. Mica의 表面處理

2-3의 方法으로 選別한 mica를 첫째 silane 系 coupling agent (Z-6030) 1부와 methanol수용액 (MeOH : H₂O=9:1) 150부를 混合하여 mica를 침지시키고(SM) 둘째, methanol수용액에 混合한 後 Emulphor O를 0.1부 첨가시켜 分散시킨 다음 mica를 침지시켰다(SSM). 첫째, 두번째 모두 溶液의 pH를 3~4로 조절하기 위해 아세트 酸을 소량 첨가하였다.

셋째, titanate系 coupling agent(41-B) 1부와 methanol수용액 150부, Emulphor O 0.1부를 混合한 後 mica를 침지시켰다(TSM).

앞에서 처리한 mica를 먼저 상온 건조시킨 후 oven에서 80°C로 48時間 乾燥시켜 使用하였다.

2-5. 充填 rigid urethane foam의 製造

충분히 증류한 polyol에 촉매, 界面活性劑, 發泡劑 및 表面處理한 mica를 充填하여 완전히 混合한 後 isocyanate(MDI)를 첨가하여 1,800rpm으로 교반하였다. 이 混合液을 일반적인 手發泡法으로 foam을 製造하였다.^{2,11} 이때 최대 발열 온도는 85°C~86°C였다. 촉매와 界面活性劑는 foam의 物性に 커다란 影響을 미치므로 定量的으로 첨가하였다.

2-6. 試片製作 및 測定

成形된 foam의 中心部에서 발포방향으로 2cm×2cm×3cm 크기의 시편을 절취하여 Universal Instron test machine으로 壓縮시험을 하였다. 이때 chart speed는 1,000mm/min, crosshead

speed는 20mm/min로 測定하였다.

密度는 切斷된 試片의 重量을 體積으로 나누어 計算하였다.¹²

Mica의 表面處理別 접착강도를 비교하기 위하여 板狀 mica를 2.5cm×1cm 얇게 절단하여 表面處理한 後 충분히 乾燥시켜 contact angle meter로 樹脂(MDI 使用)와의 상대적 contact angle을 測定하였다. Mica 充填時 Cell의 構造를 관찰하기 위하여 전자현미경사진으로 비교 검토하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 表面處理別 壓縮彈性率

不連續板狀充填 複合系의 力學的 性質을 나타내는 理論式으로 Padawer & Beecher¹는 Cox¹³의 단섬유 補强效果에 관한 理論式을 수정하여 體系化하였다.

$$E_c = E_p V_p (MRR)_p + E_m V_m \dots\dots\dots (1)$$

$$(MRR)_p = 1 - \tanh[u]_p / [u]_p$$

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

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^{8,9}의 實驗式(2)을 組合하여 불연속 판상충진계 強化 發泡體에 대한 複合式(3)을 유도하였다.

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

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

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

$$E_{c,f} = E_p V_p (MRR)_p + E_m V_m K \dots\dots\dots (3)$$

(2)式에서 E_f 는 無充填 foam의 壓縮彈性率이며 (3)式의 $E_{c,f}$ 는 補强 foam의 壓縮彈性率이다.

Polyurethane foam에 充填材인 mica를 表面處理종류별로 각각 5wt%, 10wt%, 15wt% 및

20wt%씩 充填시켜 壓縮彈性率을 測定하였다.

그림중의 점선은 式(3)에 Table. I 및 Table. II의 값을 대입한 계산값이다. 전체적으로 실험값이 계산값보다 떨어지며 充填材의 含量에 따라서도 차이가 있음을 알 수 있다. 理論적으로 mica를 補强시킨 경우 實驗값은 理論값의 최저 50%까지 나타낸 것이 報告된 바 있다.¹⁰

이와같이 계산값과 실험값의 현저한 차이는 充填材의 배열이 不均一하고 充填材와 matrix간의 界面접착이 不完全하기 때문이다. 이미 matrix의 계면전단강도를 향상시킨 경우는 報告하였다.²

Fig. 1은 表面處理하지 않은 mica를 中량분율로 0~20wt%까지 充填시켰을 경우의 壓縮彈性率값을 나타낸 것이다. Mica의 含量이 增加함에 따라 彈性率이 增加하지만 20wt%를 充填한 경우에는 10wt% 充填한 때보다 彈性率이 떨어진다. Mica含量이 15wt%이상으로 充填될 때 壓縮彈性率이 떨어지는 것은 cell의 현저한 파괴에 기인한다.

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5는 mica를 表面處

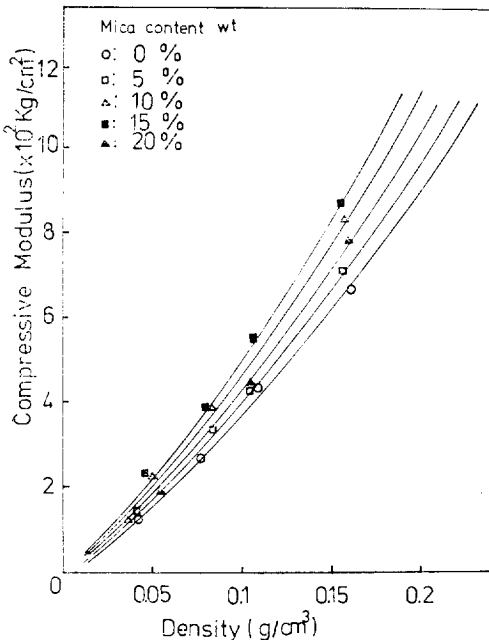


Figure 1. The Compressive Modulus vs. Density of Mica-Filled Polyurethane Foams.

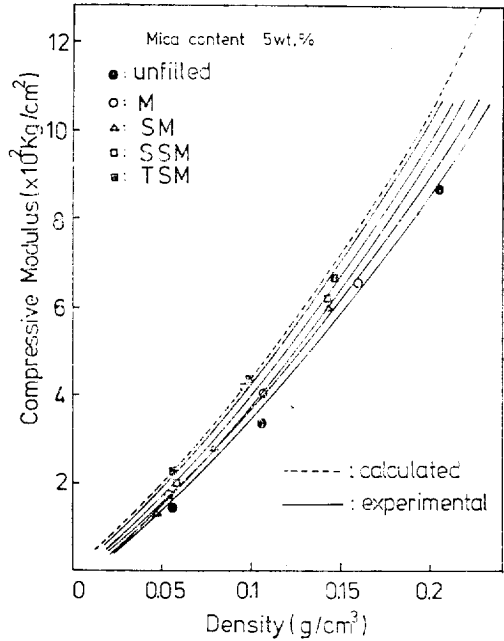


Figure 2. The Compressive Modulus vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

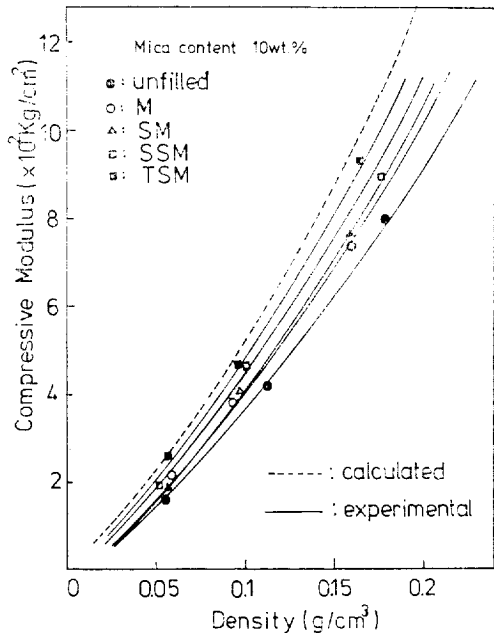


Figure 3. The Compressive Modulus vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

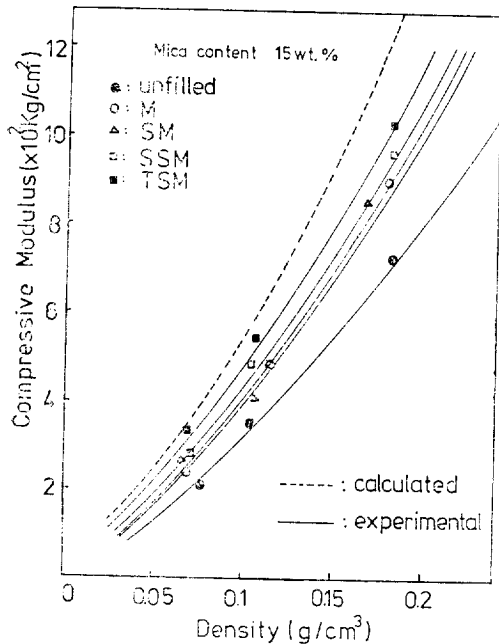


Figure 4. The Compressive Modulus vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

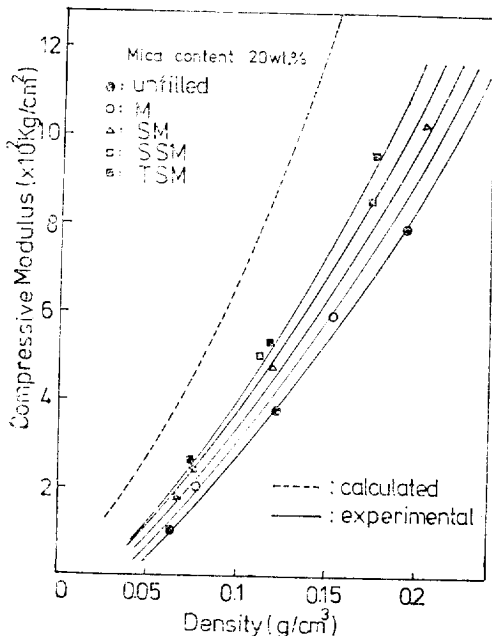


Figure 5. The Compressive Modulus vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

理別로 5wt%~20wt%까지 充塡시킨 foam의 壓縮彈性率을 表面處理하지 않은 mica를 充塡시킨 foam의 彈性率 및 無充塡 foam의 彈性率과 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 2~Fig.5에서 알 수 있듯이 實驗값이 계산값에는 현저하게 떨어지나 表面處理함으로써 계산값에 근접된 物性値를 나타내었다. 表面處理別 壓縮彈性率은 titanate 系 coupling agent로 處理한 경우가 가장 높았고 그 다음에 silane 系 coupling agent와 界面活性劑를 混合하여 處理한 경우, 無處理의 경우의 순서로 나타났다. Mica의 含量이 많을수록 處理效果가 뚜렷하였으며 titanate 系 coupling agent로 處理하여 20wt% 充塡시킨 경우에 計算값보다는 떨어지나 최고 25%의 壓縮彈性率 增加를 나타내었다.

Photo. 1, Photo. 2 및 Photo. 3은 mica를 含有하지 않은 foam과 5wt%~20wt%까지 含有한 foam의 cell構造를 전자현미경으로 150倍 확대하여 관찰하였고 특히 Photo. 3f는 mica의 침착 상태를 보기 위해 1,000倍로 확대하여 관찰한 것이다. 사진에서 보듯이 mica가 20wt% 充塡된 경우는 cell이 거의 그 형태를 유지하지 못하고 있음을 알 수 있다. 20wt%이상 充塡時 彈性率의 低下는 Photo. 3e로 확인할 수 있다. Mica含量이 15wt%까지는 cell의 파괴보다는 matrix와의 處理別 계면접착력이 증가되어 彈性率이 증가한다.

3-2. 表面處理別 壓縮強度

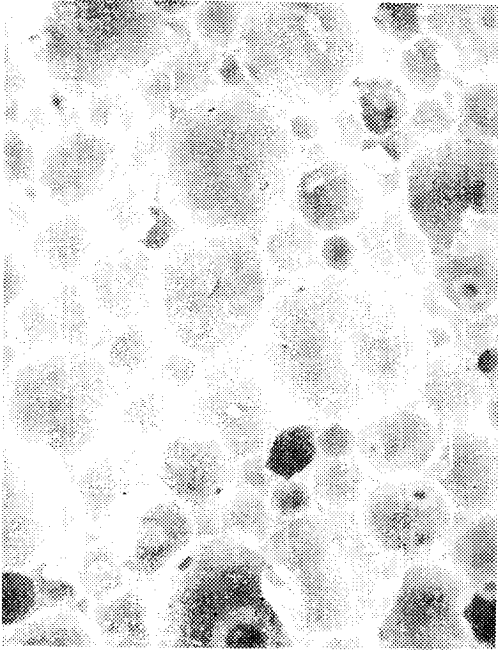
Matrix만의 수치가 foam의 形態로 변해가면 서 그 強度의 比는 補强材의 파괴분율이 작을 때 어떤 일정한 값을 나타내는 3차식으로 나타낼 수 있다.^{8,9}

$$\frac{\sigma_{foam}}{\sigma_m} = K(V) \dots \dots \dots (4)$$

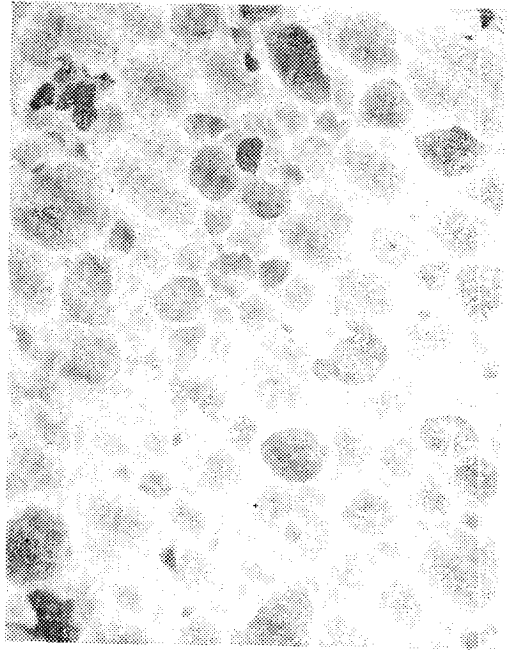
foam만의 強度는

$$\sigma_{foam} = \sigma_m \cdot K(V) \dots \dots \dots (5)$$

(5)式에 補强材를 充塡시킨 경우에 補强材에 의한 matrix performance ratio(MPR)와 matrix와 充塡材의 계면접착력 $\gamma_{m,p}$ 을 組合하여 充塡 foam의 強度式을 유도하였다.

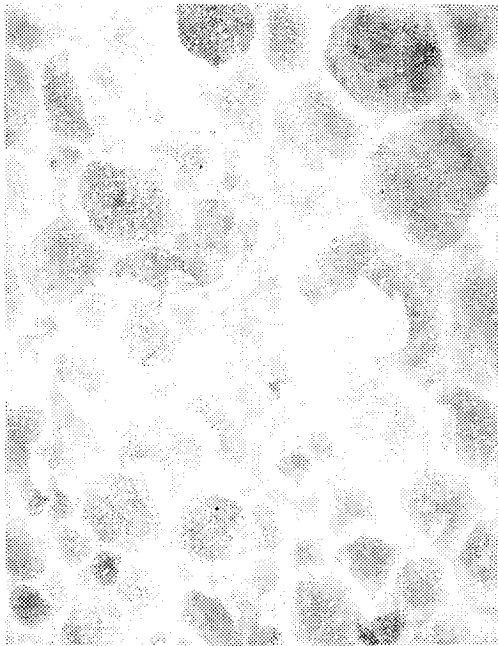


(a) mica 0% ($\times 150$)

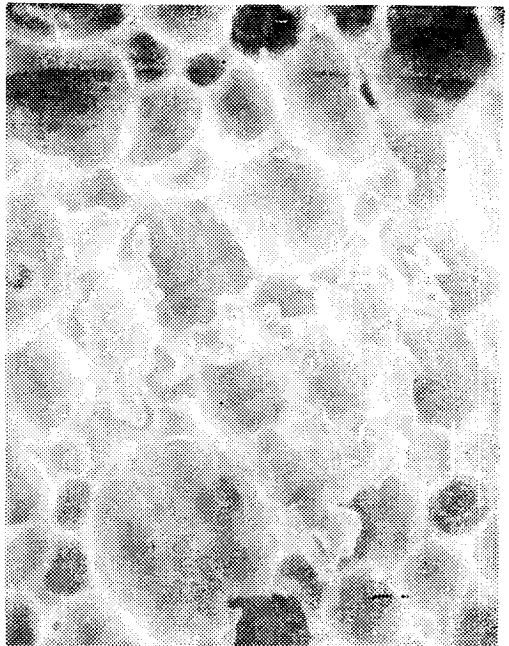


(b) mica 5% ($\times 150$)

Photo. 1. Electron Micrographs of Cell Structure of Polyurethane Foams. a) Unreinforced, b) Reinforced with Mica.

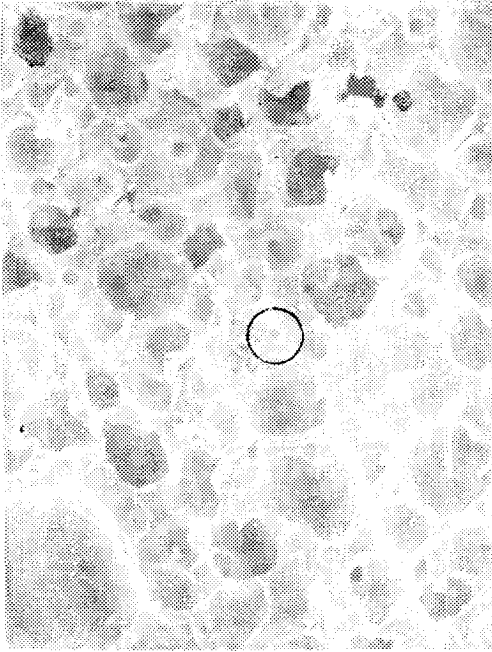


(c) mica 10% ($\times 150$)



(d) mica 15% ($\times 150$)

Photo. 2. Electron Micrographs of Cell Structure of Polyurethane Foams Reinforced with Mica.



(e) mica 20% (×150)



(f) mica 20% (×1,000)

Photo. 3. Electron Micrographs of Cell Structure of Polyurethane Foam Reinforced with Mica.

$$\sigma_{c, foam} = \gamma_{m,p} \cdot (MPR)_p \cdot \sigma_m \cdot K(V) \dots\dots(6)$$

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

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

$\sigma_{c, foam}$: compressive strength of composite foam

σ_m : compressive strength of matrix

σ_{foam} : compressive strength of foam

$\gamma_{m,p}$: interfacial tension between matrix and filler

$(MPR)_p$: matrix performance ratio

(2)式에서 알수 있듯이 계면접착력 $\gamma_{m,p}$ 값의 증가로 複合 foam의 壓縮强度를 향상시킬 수 있다. Mica를 表面處理하여 充填시킴으로써 mica의 $\gamma_{m,p}$ 값을 증가시켜 foam의 壓縮强度 向上效果를 나타낸다.

Fig. 6은 表面處理하지 않은 mica를 중량분율 0~20wt%로까지 充填시켰을 경우의 壓縮强度를 나타낸 것으로 mica의 含量이 增加함에 따라 强度가 떨어진다. 理論적으로 matrix에 補强材가 充填됨으로써 어느 정도까지는 强度가 향상되지

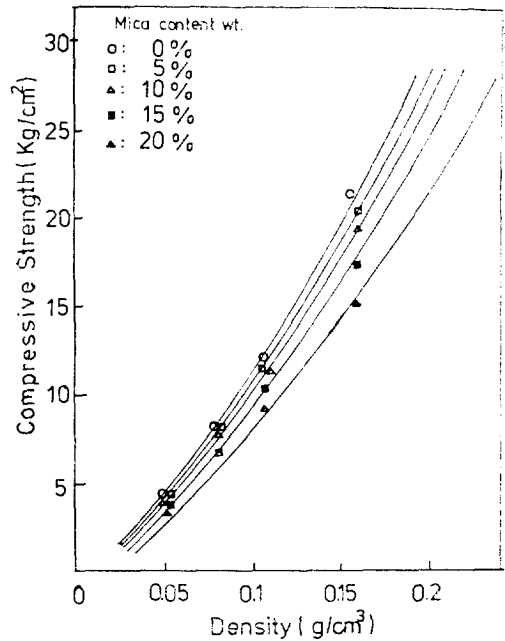


Figure 6. The Compressive Strength vs. Density of Mica-Filled Polyurethane Foams.

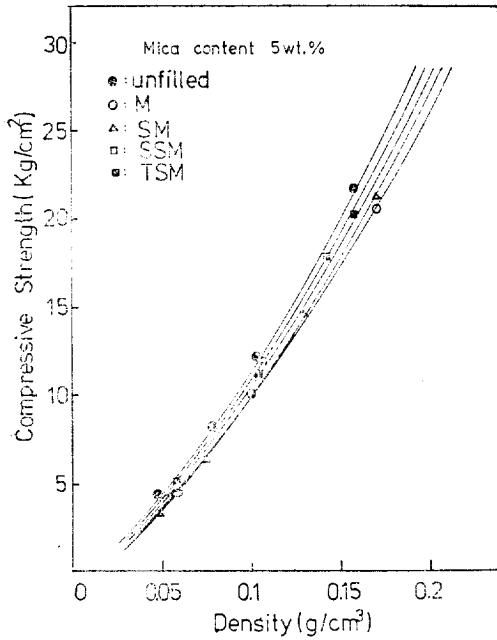


Figure 7. The Compressive Strength vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

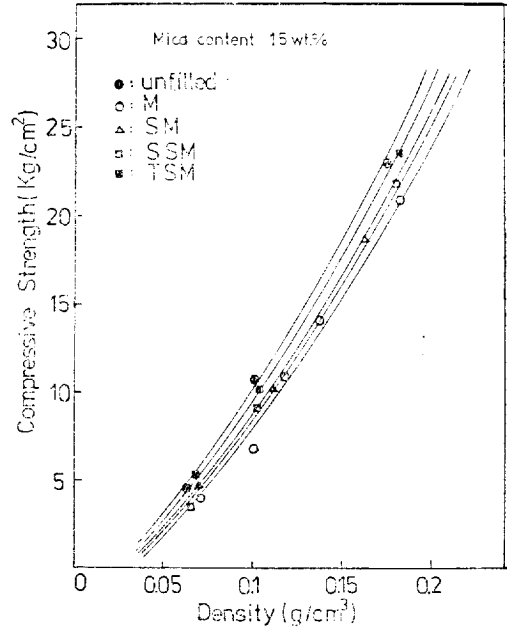


Figure 9. The Compressive Strength vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

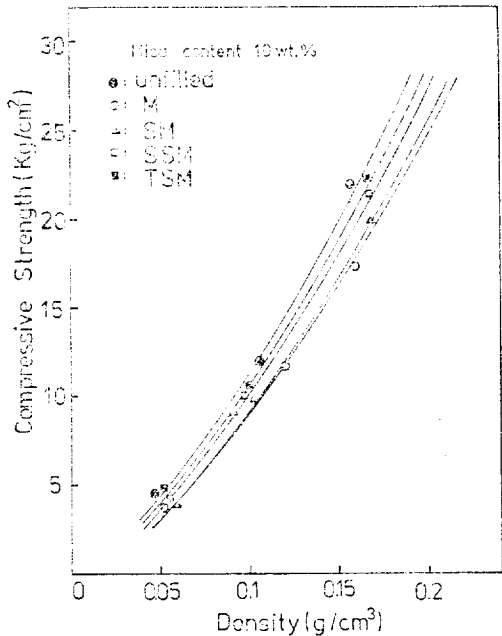


Figure 8. The Compressive Strength vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

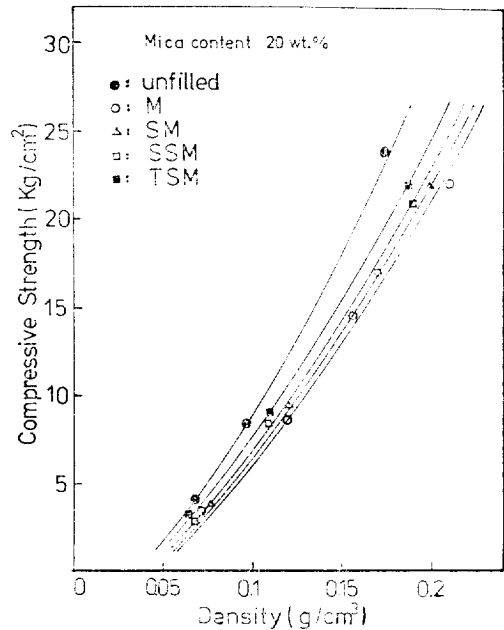


Figure 10. The Compressive Strength vs. Density of Polyurethane Foams Filled with Coupling Agent Treated Mica.

만 foam에 있어서는 充填材인 mica-flake 粒子의 不均一性和 不完全한 配向, 成形 또는 加工時 flake粒子의 破斷 및 matrix 中 flake粒子의 不완전한 分散에 따른 flake-flake間 겹침현상(lapping)等으로 인하여 强度가 떨어진다¹⁴(Photo 3. f).

Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10은 mica를 表面處理別로 5wt%~20wt% 充填시킨 경우의 壓縮强度를 나타낸 것으로 彈性率에서와 마찬가지로 titanate系 coupling agent로 處理한 mica를 充填한 경우가 가장 좋은 效果를 나타내었다. 그러나 mica를 充填시키지 않은 경우보다는 强度가 떨어지며 mica含量이 增加할수록 그 차이는 크게 나타난다. Titanate系 coupling agent로 處理한 mica를 20wt% 充填시킨 경우에 최고 32%의 强度向上을 보였으며 silane系 coupling agent로 처리한 mica를 사용한 경우는 5~12%의 向上을 보였다. 접착력을 나타내는 일반식으로

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \dots \dots \dots (3)$$

를 들수 있는 데 (3)式에서 界面接觸角 θ 값이 작아질수록 W_A 는 크게 된다. 여기서 W_A 는 adhesion work이고 γ_{LV} 는 液·氣(L/V) 界面遊離比 表面에너지(specific free surface energy)이다.

表面處理別 계면 접착력을 비교하기 위하여 contact angle meter로 접촉각을 재어 Fig. 11에 표시하였다. Titanate系 coupling agent로 處理한 경우가 가장 작은 접촉각을 나타내어 계면 접착력이 가장 크므로 表面處理效果가 가장 좋다

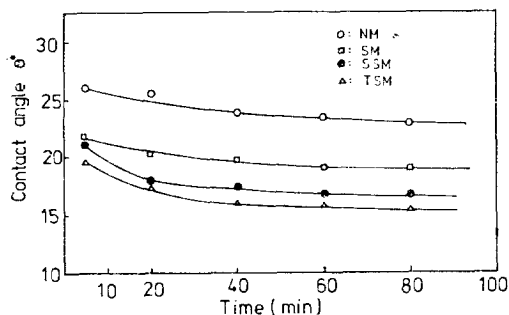


Figure 11. Time Dependence of Relative Contact angle of Coupling Agent Treated Mica.

는 사실은 實驗結果와 비교하여 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

4. 結 論

Mica充塡 硬質 polyurethane foam의 力學的 性質에 미치는 因子中 補强材의 表面處理에 따른 補强效果를 檢討한 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 同一 isocyanate를 사용한 경우, mica含量이 15wt% 充塡된 경우가 壓縮彈性率에 있어서 가장 좋았으며 壓縮强度는 mica含量이 增加할수록 점점 감소한다.
2. Mica含量에 따른 cell의 構造는 20wt% 이상에서 현저한 파괴를 일으켜 壓縮特性이 低下된다.
3. Mica의 表面處理別 補强效果는 TSM>SSM>SM>M의 順으로 나타났으며, 壓縮彈性率의 경우 최고 25%, 壓縮强度의 경우 32%의 表面處理效果를 나타내었다.

引用文獻

1. W.T. Kim, S.T. Noh, S.L. Lee and C.N. Jung, *Polymer (Korea)*, **6**, 20 (1982).
2. W.T. Kim, S.T. Noh and W.Y. Jun, *Polymer (Korea)*, **6**, 45 (1982).
3. T.C. Cotgreave and J.B. Shortall, *J. Mater. Sci.*, **12**, 708 (1977).
4. T.C. Cotgreave and J.B. Shortall, *J. Cell. Plast.*, **13**, 240 (1977).
5. 吉田重雄, *プラスチック*, **31**, 35 (1979).
6. P. Barma and M.B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4935 (1978).
7. G.E. Padawer and N. Beecher, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 185 (1970).
8. K.C. Rusch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2297 (1969).
9. K.C. Rusch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1263(1970).
10. W.T. Kim, S.T. Noh and Y.C. Nho, *Poly-*