

低密度硬質 Polyurethane foam의 力學的 性題(I) (압축특성에 미치는 MDI/TDI 혼합비의 영향)

金源澤 · 盧時台 · 鄭昌男 · 李相麟*

漢陽大學校 工科大学 工業化學科

* 태평양화학 기술연구소

(1981년 9월 접수)

Mechanical Properties of Low Density Rigid Polyurethane Foams(I) (Effects of MDI/TDI Mixing Ratio on the Compressive Properties.)

Won Taik Kim, Sie Tae Noh, Chang Nam Jeong and Sang Rin Lee*

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

**Pacjic Institute of Research & Technology, Seoul, Korea.*

(Received September, 9, 1981)

요약: 2종의 isocyanate혼합물을 사용한 경질 polyurethane foam의 기계적 강도를 고찰하기 위하여, 2종의 isocyanate혼합비(MDI/TDI)를 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10으로 변화시켜, 0.04~0.25(g/cm³)의 밀도범위에서 압축탄성율과 압축강도 변화를 측정하였다. 폴리올은 히드록시 값이 서로 다른 3종에 대하여 실험하였다. 측정된 실험값들은 탄성율과 강도에 관한 대표적인 실험식(property)=A(density)^α로부터 계수 A와 α를 산출하면, MDI/TDI혼합비에 따라, i) 압축탄성율은 A=16,000~6,000, α=1.4~1.6이고, ii) 압축강도는 A=500~200, α=1.5~1.6의 값을 갖음을 알 수 있었다. isocyanate 혼합비에 따른 cell구조를 광학현미경으로 관찰하면 MDI만으로 제조된 foam은 측정밀도범위에서 주로 독립 cell를 형성하나, TDI혼합비율이 커짐에 따라 cell모양이 불규칙해지고 연속 cell형성이 증가되어 강도의 저하를 일으킴을 알 수 있었다.

Abstract: To observe the variation of mechanical strength of rigid polyurethane foam, the compressive modulus and compressive strength of polyurethane foam were examined in the range, 0.04~0.25, of density (g/cm³). The mixing ratio of two species of diisocyanate(MDI/TDI), were 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 and 0/10. And three species of polyol which had different hydroxy values were used. Experimental results were introduced to representative empirical equation; (Properties)=A(Density)^α, then coefficients A and α were calculated from the equation.

1) When the mixing ratio of MDI and TDI was changed, the compressive properties (compressive modulus and compressive strength) of the foam were reduced as TDI

低密度硬質 Polyurethane foam의 力學的性質(I) (압축특성에 미치는 MDI/TDI 혼합비의 영향)

were increased.

2) We obtained the following ranges of coefficients according to the variation of density and of MDI/TDI mixing ratio. i) In case of compressive modulus, $A=16,000\sim 6,000$, $\alpha=1.4\sim 1.6$. ii) In case of compressive strength, $A=500\sim 250$, $\alpha=1.5\sim 1.6$.

3) From the optical microscopic studies of cell structure, it became known that when TDI fraction was increased, the fraction of open cell and the irregularity of formed cell structure were increased more than when only MDI was used.

1. 서 론

Polyurethane foam은 polyol, isocyanate, 촉매, 발포제, 계면활성제등의 배합으로 제조되며 역학적성질은 조성비 및 발포방법에 따라 변하므로, 용도에 따라 경질, 반경질, 연질의 foam으로 만든다. 이들 foam은 복잡한 인자를 갖고 있어 체계화하기는 용이하지 않으나, foam의 cell구조를 기하학적으로 정의하거나¹⁻⁸⁾, 밀도의 함수로 전개할 수 있다.⁹⁻¹⁷⁾

기하학적 고찰에서 Gent와 Thomas⁵⁾는 foam의 cell을 3차원 망상구조로 모형화하고 Leaderman⁶⁾도 유사하게 전개했으나, foam구조의 지나친 단순화로 역학적성질을 충분히 해석할 수 없고, Chan과 Nakamura⁷⁾ 그리고 Menges와 Knipschild⁸⁾들은 5각형의 12면체로 foam을 모형화하여 전자를 보완했으나 전밀도영역에는 적용되지 않고, 또한 편차를 보이고 있다. Foam의 역학적성질을 밀도함수로 표시하면 직선적 경향을 보인다. Kerner의 수정이론식¹⁰⁾은 부피분율로 foam의 성질을 규명한 대표적 이론식으로, 밀도가 높은 foam은 수지내 기포함량이 적어 잘 적용되나 기포함량이 많은 저밀도 foam의 경우는 소성변형의 증대로 적용이 어렵다. Rusch¹¹⁾의 실험식은 부피분율 전범위에서 실험결과와 잘 일치한다. Traeger¹²⁾등이 제안한 foam의 물성과 밀도의 상관관계식은(property) = $A(\text{density})^\alpha$ 로 전밀도범위에서 직선적인 변화를 갖는데, Rusch의 실험식과 동일한 결과다. Progelhof¹⁰⁾는 이외의 여러 식을 비교하였다. Traeger는 同種의 isocyanate, 즉 tolylene diisocyanate(이하 TDI로 약칭함) 및 polyaryl polyisocyanate基材의 rigid urethane foam의 역학적성질을 검토하였는데, 앞의 여러

報文과 마찬가지로 동종의 isocyanate foam에 관한 것이며, 異種의 isocyanate혼합에 따른 물성은 검토되지 않았다. Steingiser와 Saunders¹⁶⁾등은 기포의 크기는 액상과 기상간의 표면에서 표면장력, 막의 양면간의 압력차에 상관함을 동일 isocyanate를 써서 도식화했으나 異種의 isocyanate의 혼합에 따른 cell의 성장은 검토하지 않았다.

본 연구에서는 異種의 isocyanate, 즉 4,4-diisocyanatediphenylmethane(이하 MDI로 약칭함)와 TDI의 혼합에 따른 경질 urethane foam의 압축물성을 Traeger등이 제시한 밀도와 물성의 일반식에 의해 검토하고, 또한 이때 cell의 구조변화를 foam의 물성과 연관시켜 비교했다.

2. 실험

1) 시료 및 시약

Polyurethane foam의 基材로 사용한 polyether계 폴리올은 Mitsui Tohsu Chemical사의 RDX-1(히드록시값 453), 한국폴리올사의 HD-401(히드록시값 401)을, 90°C에서 2mmHg 감압하에서 8시간 동안 감압증류하여 사용하고, 이 2종의 폴리올로 히드록시값 426으로 혼합조정하여 사용했다. Isocyanate는 Kasei Upjohn사의 MDI와 粗 TDI, 촉매는 triethylene diamine(DA BCO)로 Air Products & Chemical사의 DABCO 33LV(DABCO 33wt% + tripropylene glycol), 계면활성제는 Dow Corning사의 DC-193(silicone 계), 발포제로서는 물을 사용하였다.

2) 기 기

Foam의 압축탄성을 및 압축강도는 universal testing machine (Instron사, model 1123)으로

측정하고, foam구조는 광학현미경(Karl Zeiss사)로 관찰했다.

3) 실험

폴리올은 흡습성이 대단히 강하므로 사용하기 전에 90°C에서 2mmHg 감압하여 8시간 동안 감압증류하여 수분을 최대로 제거했다. Foam은 금형에 준비한 폴리올을 주입하고 여기에 촉매 33LV와 발포제인 불 및 균일한 반응을 진행시키기 위한 silicone계 분산제 DC-193을 넣고, 상온에서 약 1,700rpm으로 잘 교반한 후, 이 혼합액에 isocyanate를 주입교반혼합하여 반응을 종료시켜 foam을 만들었다. 이때 cream time은 5~10초, rise time은 130~140초, set time은 140~150초이다. 이때의 최대발열온도는 88~98°C이다. Foam제조시 외부의 여타영향을 최소로 하기 위해 거의 같은 시간에 제조하고, foam의 밀도가 0.05~0.3g/cm³이 되도록 발포제인 물의 양을 조절했다. 밀도는 절단시편의 중량을 부피로 나누어 계산했다. (ASTM D 1622-63에 의함)사용한 촉매와 계면활성제는 각각 1부(diisocyanate, 폴리올, 물등의 총량에 대함)씩이고 異種의 isocyanate인 MDI와 TDI의 혼합비는 각각 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10의 비로 변화시켰다. 제조된 foam은 72시간동안 상온숙성시켰다. 완성된 foam은 발포방향이 압축시험방향과 일치되도록 2×2×3cm의 크기로 절단하여, Instron universal testing machine으로 압축탄성률 및 압축강도를 측정했다. 압축시험은 chart speed 1,000mm/min, cross head speed 20mm/min로 측정했다. 또한 foam을 薄片으로 만들어 광학현미경으로 cell의 구조를 촬영했다.

3. 결과 및 고찰

1) MDI/TDI혼합비에 따른 압축탄성률

Foam의 압축탄성률 및 압축강도를 나타낸 일 반식은^{8), 12)}

$$P = AL^\alpha \dots \dots \dots (1)$$

$$\log P = \log A + \alpha \log D \dots \dots \dots (2)$$

이다. 여기서 P는 foam의 압축물성(압축탄성률

및 압축강도), D는 foam의 밀도, A 및 α는 상수이다. 압축물성은 foam의 조성비와 발포조건에 따른 foam의 cell구조에 따라 좌우되며, 압축물성은 밀도함수로 나타낸 (2)식에서 매우 직선적으로 증가한다.

MDI와 TDI의 혼합조성비를 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10으로 변화시킬때, (1)식에서의 A와 α값을 구했다. Fig.1은 폴리올의 히드록시 값이 401페의 MDI/TDI의 혼합비에 따른 압축탄성률 값이다. MDI/TDI의 비율 MDI를 줄이고 TDI를 늘여가면 동일밀도범위에서 압축탄성률은 MDI/TDI의 비에 따라 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10의 순으로 저하한다. 실제로 밀도가 0.15(g/cm³)일 때 MDI만으로 제조된 foam과 5/5(MDI/TDI), TDI만으로 된 foam의 압축탄성률은 각각 650, 600, 500(kg/cm²)으로 감소하며, 밀도가 0.05(g/cm³)일 때도 같은 조성 foam의 순으로 150, 127, 100(kg/cm²)으로 감소하는 경향이고, MDI와 TDI단독으로 된 foam의 압축탄성률 차이는 foam의 밀도가 커지면 그 차가 커진다. Fig.1의

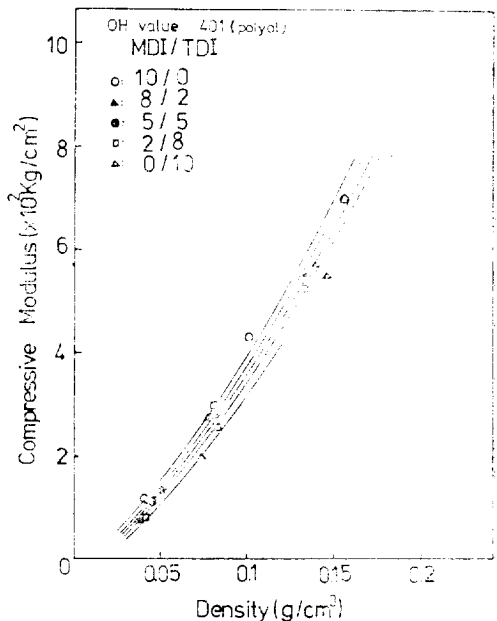
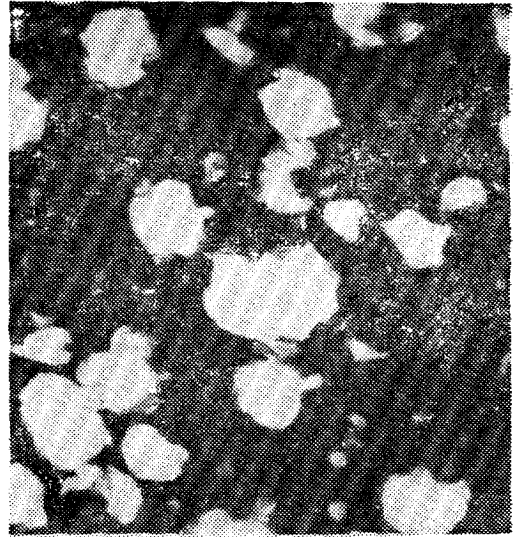


Fig. 1. Compressive modulus vs. density for variou MDI/TDI mixing ratio.

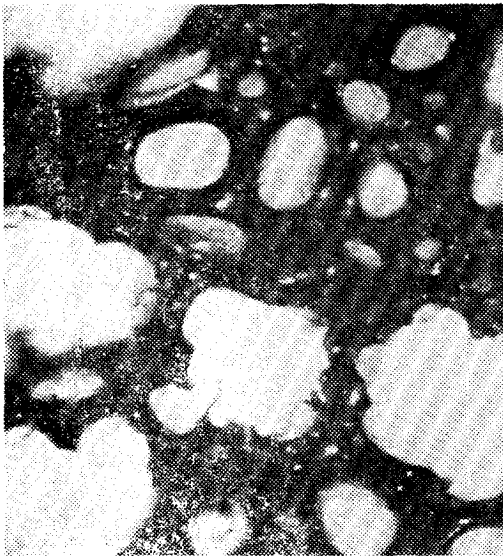
低密度硬質 Polyurethane foam의 力學的性質(Ⅰ) (압축특성에 미치는 MDI/TDI 혼합비의 영향)



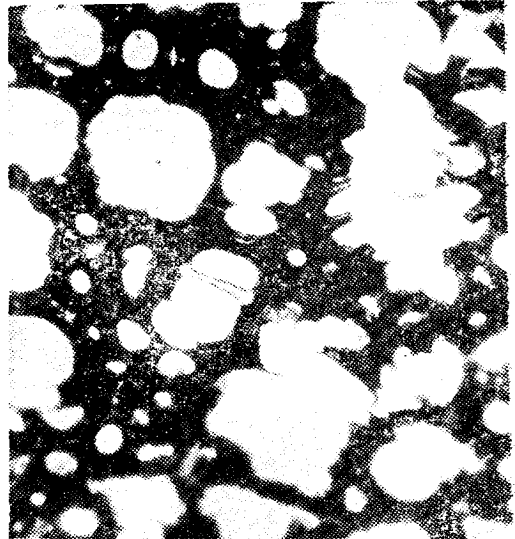
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo. 1 Optical photomicrograph($\times 40$) of cell structure

(a) ; MDI/TDI=10/0, (b) ; MDI/TDI=8/2,
(c) ; MDI/TDI=5/5, (d) ; MDI/TDI=2/8.

Table I. Value of Compressive Modulus and Coefficient A and α of Polyurethane Foam at various MDI/TDI ratio

Property \ MDI/TDI Ratio	10/0	8/2	5/5	2/8	0/10
Compressive Modulus(kg/cm ²)	650	620	600	580	540
A	8,700	7,100	6,600	6,100	5,400
α	1.35	1.32	1.31	1.29	1.28

Density=0.15(g/cm³)

값을 (1)식에 대입하여 Table I.에 정리하였다. 이것은 폴리올의 히드록시 값이 401인 것으로된 foam으로 밀도가 0.15(g/cm³)일 때의 값이다. Fig.4는 Fig.1을 (2)식에 대입하여 플로트한 것으로 밀도에 따라 압축물성은 매우 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 앞에서 일반식(1)에 의한 MDI/TDI혼합비에 따른 밀도와 압축물성간의 관계는 cell구조의 관찰로 더욱 확인할 수 있다. Photo. 1은 MDI/TDI 혼합비에 따라 foam의 구조가 독립기포 또는 연속기포(개방기포)를 형성하는 것을 보여 주고 있다. Photo. 1, a)는 MDI단독일 때와 d)는 MDI/TDI(2/8)의 조성 foam의 광학현미경 사진으로 MDI단독일 때 독립기포이고, TDI의 함량이 증가되면 연속기포가 증가하고 있음을 보여준다. 즉 MDI/TDI혼합제 polyurethane foam은 TDI의 함량을 증가시킬때 연속기포가 증가하며 cell의 크기도 조금씩 커진다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 구조변화 결과로 foam의 압축물성이 저하되는데 이것이 MDI/TDI혼합제의 압축탄성을 및 압축강도저하로 나타나게 된 것이다. Photo. 1. b~d)는 MDI/TDI의 비가 8/2, 5/5 및 2/8인 urethane foam의 광학현미경사진이다.

폴리올의 히드록시 값을 증가시키면서 MDI/TDI의 비에 따른 압축탄성율의 검토결과는 Fig.2와 Fig.3과 같다. Fig.2는 폴리올의 히드록시 값이 426이고 Fig.3은 453일 때의 압축탄성율이다. 폴리올의 히드록시 값을 증가시키면서 MDI와 TDI의 혼합비를 변화시키면 foam의 압축탄성율은 히드록시 값이 401일 때와 같은 경향을 보여준다. 즉 MDI의 양을 감소시키고 TDI의 양을

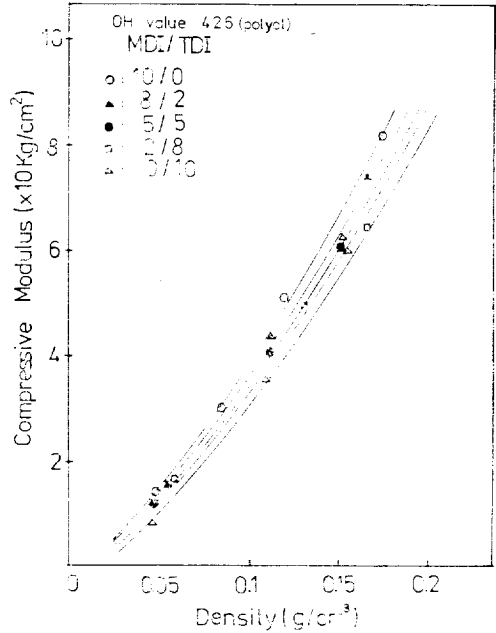


Fig. 2. Compressive modulus vs. density for various MDI/TDI mixing ratio.

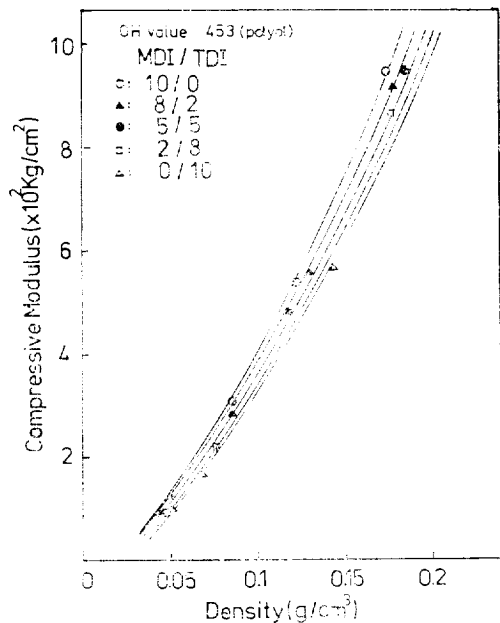


Fig. 3. Compressive modulus vs. density for various MDI/TDI mixing ratio.

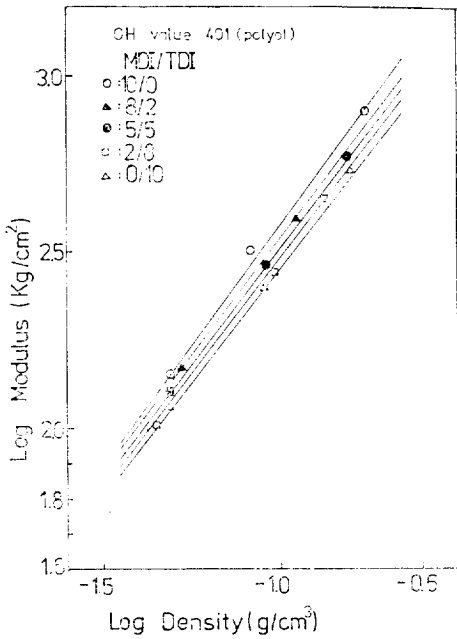


Fig. 4. Log(compressive modulus) vs. Log(density) for various MDI/TDI mixing ratio.

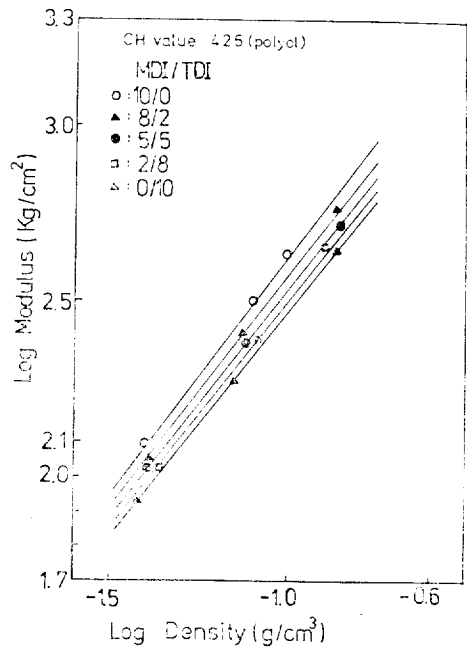


Fig. 5. Log(compressive modulus) vs. Log(density) for various MDI/TDI mixing ratio.

증가시키면 foam의 압축탄성율은 저하한다. 폴리올의 히드록시값이 큰 foam은 작은 히드록시값의 foam보다 압축탄성율이 비례적으로 증가한다. 이는 폴리올의 히드록시값의 증가에 따라 cell의 구조보다는 urethane foam의 가교도가 증가되어 압축탄성이 증가하는 것으로 해석된다. Table II에 이들의 값을 정리했다. Fig.5 및 6은 각각 Fig.2와 3을 log-log로 나타낸 것으로 폴리올의 히드록시 값이 401과 같이 밀도에 따라

Table II. Value of Compressive Strength and Coefficient A and α of Polyurethane Foam at various MDI/TDI ratio

Property	MDI/TDI Ratio	10/0	8/2	5/5	2/8	0/10
Compressive Strength(kg/cm ²)		21.8	20.5	19.7	18.6	17.4
A		400	330	300	270	255
α		1.52	1.48	1.47	1.465	1.46

Density=0.15(g/cm³)

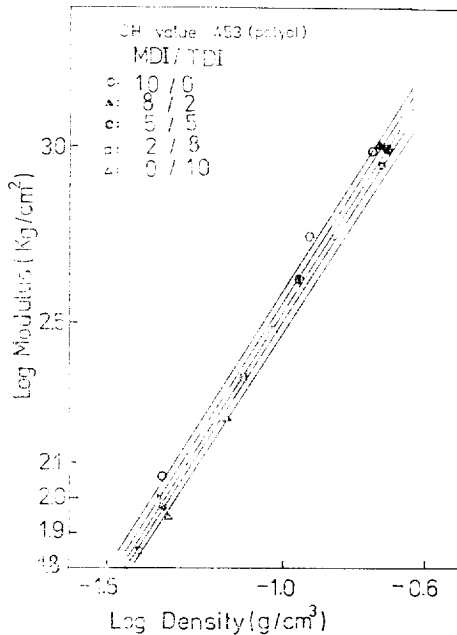


Fig. 6. Log(compressive modulus) vs. Log(density) for various MDI/TDI mixing ratio.

압축탄성율이 직선적으로 증가함을 보여주고 있다.

2) MDI/TDI혼합비에 따른 압축강도

MDI/TDI혼합비를 압축탄성율의 조건과 동일하게 10/0, 8/2, 5/5, 2/8 및 0/10으로 변화시키면서 압축강도를 측정하고, 역시 폴리올의 히드록시 값의 변화에 따른 결과도 검토했다. Fig.7은 폴리올의 히드록시 값이 401일 때의 압축강도이다. MDI/TDI의 비율 MDI의 양을 감소하고 TDI의 양을 증가시킨 것이다. 이때 압축강도는 MDI양이 감소할수록 떨어지고 있다. 히드록시 값을 423 및 453으로 증가시켜 401과 비교하면 동일한 경향을 보인다. 이때, 히드록시 값의 증가에 따라 압축강도는 소폭으로 증가하고 있다(Fig.8 및 Fig.9). 이는 Traeger와 연구보고에서 폴리올의 히드록시 값을 증가시킬 때 아주 소폭으로 증가하는 것과 일치한다.¹² 폴리올의 히드록시 값이 401, 423 및 453인 foam이 MDI/TDI 혼합비에 따라 밀도와 압축강도가 매



Fig. 8. Log(compressive strength) vs. Log(density) for various MDI/TDI mixing ratio

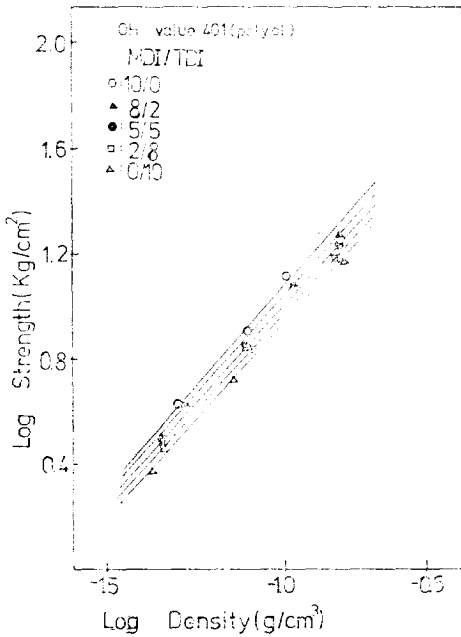


Fig. 7. Log(compressive strength) vs. Log(density) for various MDI/TDI mixing ratio

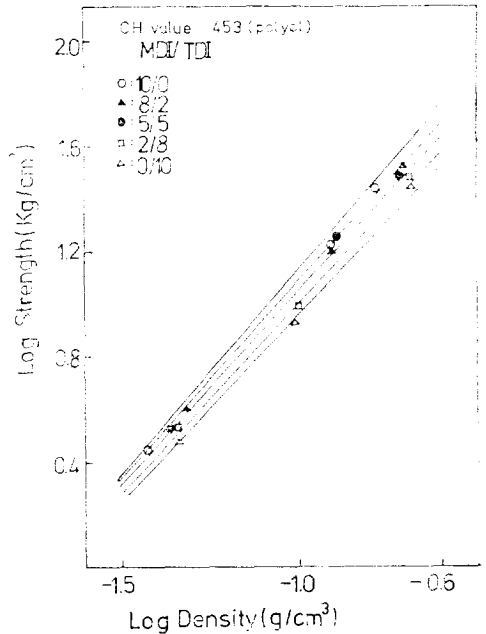


Fig. 9. Log(compressive strength) vs. Log(density) for various MDI/TDI mixing ratio

우 직선적인 관계를 이룬다는 것을 알수 있으며 이는 압축탄성률 때와 일치하는 경향이다(Table III).

Table III. Compressive Properties of Polyurethane Foam made from different Polyols.

Compressive Property	Diisocyanate ratio of MDI/TDI	OH-Value of Polyol		
		401	425	453
Modulus (kg/cm ²)	10/0	650	700	760
	5/5	600	650	680
	0/10	540	570	620
Strength (kg/cm ²)	10/0	22	22.2	22.5
	5/5	19.4	19.6	20.6
	0/10	17.6	18.0	19.0

Density = 0.15(g/cm³)

4. 결 론

MDI-TDI혼합계 경질 polyurethane foam의 isocyanate혼합비에 따른 압축탄성률과 압축강도를 실험식에서 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MDI-TDI의 혼합비를 변화시키면 압축특성은 비례적으로 변한다. 즉, 조성중 TDI양이 증가 될때, 압축탄성률과 압축강도는 비례적으로 저하하며,

2. Foam특성의 일반식 $P=AD^\alpha$ 에서 압축탄성률의 경우, A는 16,000~6,000, α 는 1.4~1.6 이고, 압축강도의 경우, A는 500~260, α 는 1.5~1.6이었다.

3. 또한MDI-TDI의 혼합비에 따른 cell구조는 MDI단독일 때는 독립 cell을 형성하고, TDI함량이 증가 할수록 연속 cell이 많이 형성되어 foam의 압축물성이 떨어진다.

인 용 문 헌

1. P. Barmar, *J. Appl. Phys.*, 49(10), 4985 (1978).
2. J.J. Bikerman, *Industrial Eng. Chem.*, 57 (1), 56, (1965)
3. G. Menges, *Polym. Sci. Eng.*, 15, 623(1975)
4. R.H. Harding, *J. Cell. Plast.* 1, 385(1969)
5. A.N. Gent, and A.G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 107(1959)
6. J.M. Leaderman, *J. Appl. Sci.*, 15, 693 (1971)
7. R. Chan, and M. Nakamura, *J. Cell. Plast.* 5, 112(1969)
8. T.H. Ferrigno, *Rigid Plastics Foams*, 2nd ed. pp.146-163, Reinhold Publishing Co. (1967)
9. K.C.Frisch, and J.H. Saunders, *Plastic Foams*, Part II, pp.118-226, Marcel Dekker Inc., New York (1973)
10. R.C. Progelhof, *Polym. Eng. Sci.*, 19(7), 493(1979)
11. K.C. Rusch, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2297 (1969)
12. R.K. Traeger, *Chem. Eng. Progress*, 64(2), 56(1968)
13. C.G. Seefrid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 3185(1975)
14. P.J. Phillips, *Polym. Eng. Sci.*, 14(1), 67 (1974)
15. S.Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, 15(12), 854 (1975)
16. J.H. Saunders, *Rubber Chem. Technol.*, 33, 1293(1960)
17. C.I. Benning, *Plastic Foams*, John Wiley & Sons (1969)