PUF-P 및 Talc Powder가 충진된 PIR foam의 특성연구

강영구 · 서동수*
호서대학교 · *정우산기

1. 서 론

Semi-Rigid 폴리우레탄 foam의 한 종류인 PIR(Polyisocyanurate) foam은 당량적으로 과량의 MDI가 투입되어 생성된 Isocyanate Trimer(Isocyanurate)가 높은 Char Formation을 형성, 우수한 난연특성, 낮은 SMOKE INDEX, 높은 OXYGEN INDEX를 나타낸다. 국내엔 1988년 단열재용 폴리우레탄 foam으로는 최초로 미국의 UL Mark를 획득하여 건설, 건축등 관련업계에서 요구하는 난연특성 및 단열제로서의 제반요건에 부응하며 꾸준히 연구 개발되어 왔다.

PIR Foam의 기계적 물성은 Trimer의 고유특성인 Friability로 인하여 기계적 강도 및 접착력이 기존 Urethane Foam보다 떨어지고 과량의 MDI 투입으로 수분과의 반응에 민감하여 치수안정성이 떨어지며, Ring구조에 따른 낮은 압축강도등의 단점을 갖고 있다.

일반적인 폴리우레탄 폼의 기계적 강도, 가격경쟁력 향상, 난연성 확보를 위한 Fillers는 calcium carbonate, barium 그리고 strontium sulfate등의 무기물과 melamine 등의 유기물이 사용되어져 왔다[1]. 1980년대 최초로 연질 폴리우레탄 foam을 미분쇄하여 Reformulation에 Fillers로 투입, 재활용하는 연구가 시작되었지만, 고가의 가공비용 때문에 극히 제한적으로 진행되었다[2,3].

1990년대 고가의 Cryogenic grinding비용으로 인해 제한적으로 진행되던 폴리우레탄 Foam Powder(이하 PUF-P)화에 대한 공정연구는 Polyurethane Recycle and Recovery Council(PURRC)가 발족하면서 Two-Roll Mill등을 이용한 full-scale의 Mechanical grinding에 대한 연구로 이어졌다[4-7].

본 실험은 난연 및 단열특성이 우수한 PIR Foam에 High Density Polyurethane foam (PUB) powder 및 미분쇄된 Talc를 일정 함량비율로 첨가하여 난연특성 및 기계적 물성의 향상 및 유지와 Cell안정성을 관찰하고, 폐기물의 재활용 방안을 제안하고자 한다.

2. 이론 및 실험

Fillers

본 실험에 사용된 무기 Fillers는 (주)왕표화학에서 제조, 판매하고 있는 TS 1000(EP급 Grade)으로, 진비중 2.8의 PE, PP Compounding용 Filler를 사용하였다.

PUF-P는 당사에서 제조, 판매하고 있는 D:240kg/m^{3}의 PUB Powder를 사용하였으며, CNC C/M으로 제품 가공시 발생되는 Powders를 재활용하였다.

Particle Size

PUF-P는 foam의 구조적인 결합특성상 불규칙한 형상을 가지며, 정적기적 성향에 의해 서로 접착하려는 성향이 있다[1]. 이에 따라 Screening시 불순물 침입방지, 건조등 세심한 주의가 필요하다[4].

PUF-P의 Maximum particle size는 125um(120mesh) screen을 100%, 75um((200mesh) screen을 85% 이상 그리고 45um(325mesh)를 50% 이상 통과한 Powders이며[6], Talc의 Particle size는 325mesh Screen에 잔유량이 0.3% 이하인 Filler를 사용하였다. Drying은 Vacuum Drying Oven 60℃에서 24Hr이상 건조하였다.

Viscosity

Polyol의 Viscosity가 20,000cP이상에선 Foaming M/C의 Pump 및 Mixing Head가 정상 작동하지 않기 때문에 Polyol과 Fillers의 Blending시 Viscosity는 매우 중요한 Factor이다[2].

Blending에 사용된 Polyol의 Viscosity는 300±100이며, Viscometer는 Brookfield사의 Model DV-2+를 사용하였다. 점도측정시 온도는 23℃였으며 Fillers의 투입량에 따른 Viscosity증가는 Fig. 1., 2.와 같다.

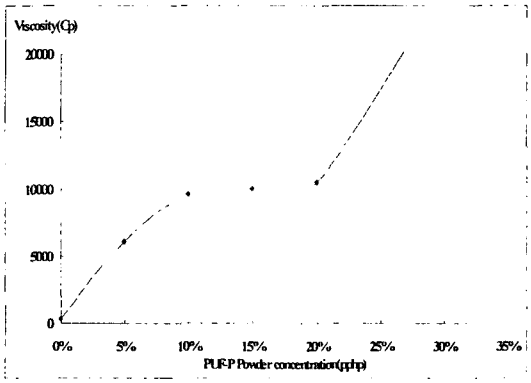

Fig. 1 Relationship between the apparent Viscosity of different PUF-P Powder content in the POLYOL

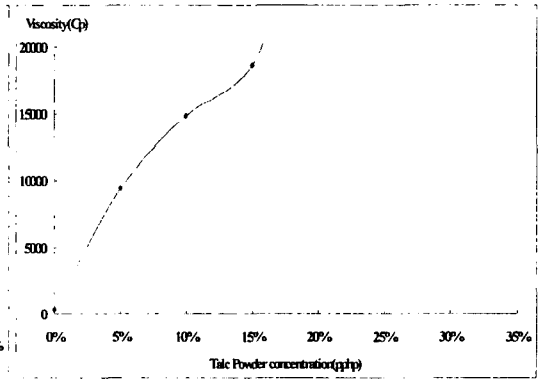

Fig. 2 Relationship between the apparent Viscosity of different Talc Powder content in the POLYOL

Reformulation & Foaming

Screening후 및 PUF-P 및 Talc를 Vacuum Drying Oven에서 60℃, 24Hr이상 건조 후 Powders의 함량비율을 5, 10, 15, 20(only PUF-P) part per hundred part(pphp)로 하여 Polyol에 첨가하였다. Polyol은 Ether/Ester Polyol의 구성비가 50/50이며, FRD(Free

Rising Density)가 42±3kg/m^{3}인 국도화학의 KPS-445B를 사용하였으며, MDI는 BASF사의 M-20S를 사용하였다. Fillers를 Polyol에 첨가하여 2Hr이상 Pre-mixing하였으며, Polyo과 MDI의 함량비율을 1:1.7로 하여 발포하였다. Homogenizer를 이용한 Mixing R. P. M은 6,000R. P. M이였다. Reformulation의 혼합비율 및 Foaming Time은 Table 1.과 같다.

Table 1. Typical Formulation & Foaming Time for Reformulation by PIR Foam

Exper. No.	Polyol (%)	MDI (%)	Fillers(pphp)		C.T (sec)	G.T (sec)	T.F.T (sec)	Remark
			PUF-P	Talc				
1	37	63			30	122	227	
2	37	63	5		34	145	254	
3	37	63	10		36	145	257	
4	37	63	15		28	138	210	
5	37	63	20		25	95	196	
6	37	63		5	33	142	260	
7	37	63		10	35	143	244	
8	37	63		15	30	138	239	

C.T : Cream Time, G.T : Gel Time, T.F.T : Tack Free Time

Flame Resistance & Physical Properties

Sampling은 ASTM규격, Kellogg사 및 GTT Spec.에 의거하여 실시하였으며, Test 항목은 난연특성분석에 LOI, Smoke Density Test, Physical Properties분석에 Core Density, FRD, Tensile ST(T. S)., Compression ST(C. S)., Tensile Modulus(T. M) 등이 실시되었다. Test규격 및 결과는 Table. 2.와 같다.

3. 결 과

Foaming & Density

Fillers를 Polyol에 Blending시 10pphp까지는 C. T 및 G. T가 증가하였는데, Non-Fillers Foam보다 Cell안정성 및 Foam 경화 후 수축, Crack과 같은 위험요소 발생확률을 줄일 수 있어 치수안정성을 높일 수 있었다. Fillers함량비율 15pphp이상에서는 Non-Fillers보다 반응시간이 짧아져 Foam이 억제되었다.

FRD의 경우 Non-Fillers Foam보다 PUF-P 첨가시 110~168%, Talc 첨가시 107~143%의 상승률을 나타내었다. Core Density의 경우 상승률은 더욱 높아지지만 Filler의 분산이 이루어지지 않고, 하부에 적치되어 Density의 급격한 증가를 가져왔다.

Viscosity

Fig. 1, 2에서 볼 수 있듯이 PUF-P는 20pphp까지 Foaming Machine의 작동 가능한 점도를 나타내었으나, Talc Powder는 Viscosity가 5pphp부터 급격히 증가하여 15pphp가 MAX. 첨가량으로 나타났다. 상기의 결과치는 PIR Foaming이 가능한 Viscosity를

나타냈지만, Polyol의 Viscosity가 300±100cP인 것을 감안하면 높은 수치이다.

Fire Resistance

L. O. I Test의 경우 Fillers의 함량비율에 관계없이 Non-Filler의 결과치와 동등한 수준의 Oxygen Index를 나타내었으며, Smoke Density의 경우 Fig. 3.에서 볼 수 있듯이 Talc함량 비율이 높아질수록 높은 Smoke Density를 나타내었다. 이 결과치는 Non-Filler Foam 및 PUF-P충진 Foam 시편이 150sec이내에 완전 연소되는 결과치에 비해 Talc가 15%이상 충진된 시편의 경우 240sec이상의 연소시간을 갖는 관계로 초기 연소시간 지연에 효과가 있는 것으로 판단된다.

Mechanical Properties

Reformulation된 PIR Foam의 Mechanical Properties는 C. S의 경우 Fillers의 함량비율에 따라 상승하였으나, T. S 및 T. M은 Non-Filler상태보다 떨어져 단열재 사용상 판단기준의 하나인 안전계수의 저하를 가져왔다.

Visual Test & Safety Factor

Hand Mixing의 특성상 Foam내부가 거칠며 잔 기포가 존재하였으며, Fillers의 함량비율이 높을수록 하부에 Fillers가 적치되는 현상이 발생하였다. 안전계수는 T. M이 감소함에 따라 치수안정성이 증가하여 모두 기준치 이상을 유지하였다.

Fillers의 함유량이 PUF-P 및 Talc가 10pphp이하인 경우 분산상태 및 혼합정도의 양호하였으며, 난연특성 및 기계적 물성이 Non-Fillers Foam에 비해 동등이상의 특성을 나타내어 Filler 함유량이 10pphp인 Reformulation이 가격경쟁력 및 재활용품의 품질 적인 면을 만족시킬 수 있는 함량비율이었다.

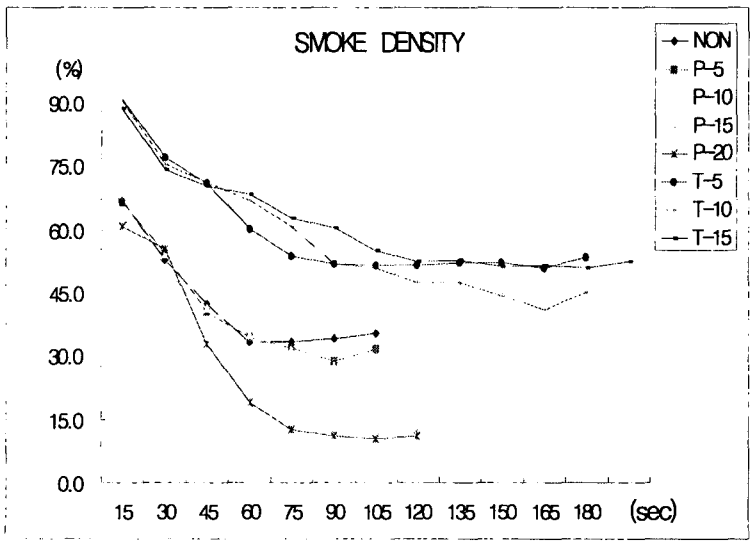

Fig. 3 Relationship between the apparent Smoke Density of different Fillers content

Table 2. Experimental Result and Test method for Reformulation by PIR Foam

Description	Unit	Method	REFORMULATION(Polyol : MDI = 100% : 170%)							
			Non-F	P-5%	P-10%	P-15%	P-20%	T-5%	T-10%	T-15%
Core-Density	kg/m^3	ASTM D1622	44	49	54.3	59.2	81.8	48	59.8	70.2
Free Rising Density	kg/m^3	ASTM D1622	42.8	47.2	50.7	58.8	72.0	46.1	52.1	61.3
LOI	%	ASTM D2863	21.5	21.2	21.2	21.0	21	21.5	21.8	22
Smoke Density	%	ASTM E84	Refer to Fig. 3.							
Tensile ST.	MPa	GTT M1007	0.275	0.266	0.234	0.188	0.153	0.264	0.221	0.198
Compre. ST.	MPa	ASTM D1621	4.0	4.1	4.4	4.5	5.0	4.3	4.5	4.9
Tensile Modulus	MPa	GTT M1007	7.07	6.99	6.74	6.51	5.93	6.85	6.58	6.12
LCT	10^{-6}/℃	ASTM E228	45	44.8	44.6	44.1	44	43.8	42.2	41.5
Safety Factor	-	Calcula-tion	3.0	2.98	2.73	2.29	2.06	3.08	2.79	2.73
Visual Test	-	Micro-scope	N-Exis.	N-Exis.	N-Exis.	Exis.	Exis	N-Exis.	Exis.	Exis.

NOTE. 1.

* KELLOGG SPEC.

* Visual Test : Minimum Properties
Uniform and free from voids and bubbles in excess of 1.5mm in diameter across the rise or 5mm in depth in direction of rise, and no more than 5 smaller voids or bubbles per 250mm X 250mm area on any cut standard length of half pipe section, lag or slab.

* SAFETY FACTOR

$$\frac{\sigma t(1-\delta)}{E\alpha\Delta T} \geq 1.5$$

σt : Tensile Strength.(MPa)

E : Tensile Modulus(MPa)

α : Expansion Coefficient(mm/(mmK))

ΔT : Temperature Difference between cold surface and ambient temperature

δ : Possion's ratio, estimated value δ = 0.4

* TESTER

- Density : Water specific gravity method
- LOI : Oxygen Index Flammability Tester(Yasuda, No. 214)
- Smoke Density : Smoke Density test Chamber (U.S. Testing Co., Inc., 7700)
- Mechanical Properties(Tensile St. Compre. St. Elongation) : UTM
- Microscpoe : Zoom Stereo Microscope(OSM-1)
- (LCT)Linear Coefficient of Thermal Expansion : Dilratometer 402-PC(NETZSCH, GERMANY)
- T : Talc
- P : PUF-P
- F : Fillers

참고문헌

1. H. Stone, R. Villwock and B. Martel, "Recent Technical Advances in Recycling of Scrap Polyurethane Foam as Finely Ground Powder in Flexible Foam", Reprinted from the Proceedings of the Polyurethanes Conference 2000.
2. B. D. Bauman et all, Proceedings of the SPI 6th International Technical/Marketing Conference, p. 139(1983)
3. E. T. Chesler, "Recycling of Flexible Polyurethane Foam Scrap," U.S. Patent 4,451,583(1984)
4. Stone, S. Lichvar, and F. Sweet, "Commercial Potential for Recycling of Finely Ground Foam: A Project of the Polyurethane Recycle and Recovery Council-SPI," J. Cellular Plast., 33, 330-371(1997)
5. D. Gibala, R. J. Cain, and M. C. Salsamendi, "Effect of Post-Consumer Automotive Seating Granulate on TDI-Based Flexible Foam Properties," Proceeding of the Polyurethanes 1995 Conference, (Chicago, IL), Society of the Plastics Industry pp. 261-269(1995)
6. Michael Biddle & Associates, "Grinding Technologies Suitable for Polyurethane Flexible Foam," Phase I - Phase IV, technical report prepared for Polyurethane Recycle and Recovery Council, (1995-1996)
7. Bryan Martel, "Reclamation of Urethane Foam from Automotive Seats," technical report prepared for Polyurethane Recycled and Recovery Council, (1997)
8. B. Krishnamurthi, S. Bharadwaj-Somaskandan and F. Shutov, "Nano-and Micro Fillers for Polyurethane Foam: Effect on Density and Mechanical Properties", Polyurethane Expo 2001, Columbus, SEP. 30-OCT. 3, (2001)