

반응온도와 발포제 함량에 따른 폴리우레탄 발포특성에 관한 연구

김홍석[#] · 윤재웅¹

A Study on Foaming Characteristics of Polyurethane Depending On Environmental Temperature and Blowing Agent Content

H. S. Kim, J. W. Youn

(Received January 13, 2009)

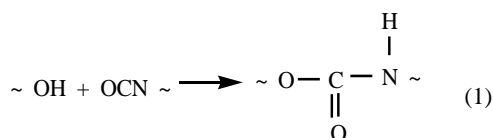
Abstract

Polyurethane has been one of the most important materials for automobile elastic parts such as bumper, head rest, instrument panel and so on since it covers very wide range of mechanical characteristics with low production costs. The processing variables such as formulation of ingredients and mold temperature, mixing speed, etc. can affect the quality of produced polyurethane foams so that process conditions should be determined appropriately. In this study, foaming behaviors of semi-rigid polyurethane were investigated by conducting cup foam tests with two major processing variables such as environmental temperature and blowing agent content. In addition, it was verified that processing conditions of real practice can be determined effectively by considering foaming characteristics obtained by the cup foam tests.

Key Words : Semi-rigid Polyurethane, Cup Foam Test, Environmental Temperature, Blowing Agent

1. 서 론

폴리우레탄(polyurethane)은 (1)식에 나타낸 바와 같이 수산기(hydroxyl, -OH)를 갖는 폴리에테르 폴리올(polyether polyol) 등의 화합물과 이소시아네이트(isocyanate)의 중합반응에 의해 발생하는 우레탄 결합(-NHCOO-)을 갖는 고분자 수지를 의미하는데, 일반적으로 HCFC-141b(hydro-chloro-fluoro-carbon) 등과 같은 발포제를 이용하여 발포 폼(foam) 형태의 제품으로 성형된다[1].



폴리우레탄은 모두 우레탄 결합이라는 대표 결합을 갖지만 수산기 화합물의 종류나 폴리올과 이소시아네이트의 비율, 발포제의 양에 따라 다양한 성질을 갖는 제품의 제조가 가능하다. 예를 들어, 침구류의 쿠션과 같은 스폰지 형태의 연질 폼부터 자동차의 스티어링휠(steering wheel), 손잡이 등과 같은 반경질 폼, 건축 단열재와 같은 경질 폼까지 폴리우레탄으로 생산되는 제품의 활용 영역은 대단히 광범위하다[2]. 그러나, 자동차 내장재에 주로 사용되는 반경질 폴리우레탄은 반응온도와 발포제의 비율, 교반 효율 등과 같은 성형 조건의 변화에 따라 내부 기포의 분포 및 크기, 형상 등이 영향을 받으며, 이러한 기포 발생 경향의 차이에 따라 소재의 밀도와 강도, 경도 등 기계적 성질이 다른 제품을 만들어 낼 수 있다.

1. 대구대학교 자동차·산업·기계공학부
교신저자: 대구대학교 자동차·산업·기계공학부,
E-mail: kimkong@daegu.ac.kr

폴리우레탄의 발포 특성 파악을 위해 일반적으로 사용되고 있는 방법은 컵발포시험(cup foam test)으로서 상면이 개방되어 있는 컵 형상의 용기에 원재료의 혼합액을 반응시켜 화합물의 발포 경향을 관찰하는 시험법이다[3]. 컵발포시험은 비교적 단순한 과정을 통하여 주어진 조건에 대한 폴리우레탄의 반응 거동을 파악할 수 있기 때문에 산업계에서 널리 사용되고 있는 대표적인 시험법이다.

본 연구에서는 컵발포시험을 이용하여 발포제의 함량(blowing agent content) 및 우레탄 반응 시의 환경 온도(environmental temperature) 변화에 따른 폴리우레탄의 성형 특성을 고찰하였으며, 이러한 고찰을 통하여 실제 제품의 성형에 적합한 반응 조건의 범위를 도출하였다. 또한, 도출된 반응 조건의 타당성을 검토하기 위한 실제 사례로서 실내연습용 골프공의 성형을 위한 금형을 제작하여 폴리우레탄의 성형 특성을 고찰하였다.

2. 컵발포시험

2.1 시험조건

본 연구에서 고찰하고자 하는 발포제의 함량과 반응 시의 환경 온도는 반응사출성형 시 폴리우레탄의 발포 거동에 가장 큰 영향을 미치는 요인이다. 일반적으로 발포제의 함량이 증가하면 보다 활발한 발포가 발생하여 부피 증가량이 클 것으로 예측할 수 있으나 발포제 함량이 과도하면 기포의 과도한 성장과 기포 간의 병합 등에 의해 최종 발포 구조가 불안정해 질 수 있으므로 원하는 제품의 성질을 얻기 위해서는 적절한 발포제의 함량이 설정되어야 한다. 또한 반응 시 환경 온도는 우레탄 반응에서 수반되는 발열과 더불어 발포제의 기화에 직접적인 영향을 미치기 때문에 발포 거동에 주요 변수가 된다[4].

본 연구에서 주재료인 폴리올(polyol)은 반경질(semi-rigid) 폴리우레탄인 NIXOL R-9150(KPX 케미칼㈜)이 사용되었고, 경화제와 발포제로는 변성 MDI(methylene diphenylene isocyanate)와 HCFC-141b(hydro-chlorofluorocarbon)가 각각 사용되었다. 발포제는 상온에서 액체 상태를 유지하지만 반응 시의 환경 온도와 우레탄 반응의 발열로 인하여 기화된다. 자유발포 시험에 사용된 용기는 내경 46.5mm, 벽두께 0.5mm, 높이 68.0mm의 폴리스틸렌(poly-styrene) 컵으로서 용기의 온도는 항온수조

(water bath)를 사용하여 조절하였다.

본 연구에서는 환경 온도와 발포제 함량의 영향을 고찰하기 위해 40, 50, 60°C의 세가지 온도에 대해 주재료인 폴리올 대비 발포제의 질량비를 8, 10, 14, 18, 20%의 5가지 조건으로 변화시켜 컵발포 시험을 수행하였다. 이때, 폴리올과 경화제의 질량비는 100:46으로 고정시켰으며 전체 혼합용액의 질량이 20mg이 되도록 각 성분의 질량을 조절하였다. 폴리우레탄의 각 성분액인 폴리올과 경화제, 발포제는 설정된 비율에 맞게 계량되어 용기에 주입된 후 길이 35mm, 폭 10mm의 평판 블레이드로 15초간 3000RPM의 회전속도로 교반되었으며, 300초간 항온수조에서 반응시켰다. 반응이 시작되기 전 용기에서 측정된 혼합액의 평균 높이는 약 13.8mm이며, 각 조건에 대해 5회의 반복 시험을 수행하였다.

2.2 시험결과

반복 시험 수행에 따라 약간씩의 편차가 존재하지만 발포로 인한 부피 증가의 전반적인 경향을 알아 보기 위해 대표적인 샘플을 추출하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 전반적으로는 발포제의 함량이 높을수록 발포고가 증가하는 경향으로 보이고 있으며, 환경 온도가 높을수록 더 적은 발포제의 함량에서 더 활발한 발포가 이루어졌음을 알 수 있다. 그러나 발포제의 함량과 환경 온도가 과도하게 높을 경우 거대 기포가 발생하여 시험체의 표면에 노출되며, 심할 경우 발포조직이 파괴되어 발포고가 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 2에는 각 조건에 대한 평균 발포고를 나타내었는데, 혼합물의 반응 전 높이가 13.8mm인 것을 고려하면, 우레탄 반응 시 발포에 의해 부피가 2.5~5 배 가량 증가했음을 알 수 있다. 또한, 환경 온도 40°C에서 발포제 함량이 8%와 10%인 경우와 환경 온도 50°C에서 발포제의 함량이 8%인 경우를 관찰하면 발포제의 함량이 충분치 않을 경우 환경 온도가 증가하여도 충분한 발포가 이루어지지 않음을 알 수 있다. 그러나 발포제의 함량이 일정 정도를 넘을 경우 발포고의 증가는 둔화됨을 알 수 있었으며, 환경 온도 60°C에서 발포제 함량이 20%인 경우에서와 같이 기포 조직의 붕괴로 인하여 발포고가 오히려 감소하는 경우도 발생함을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 15배 광학현미경을 사용하여 촬영된

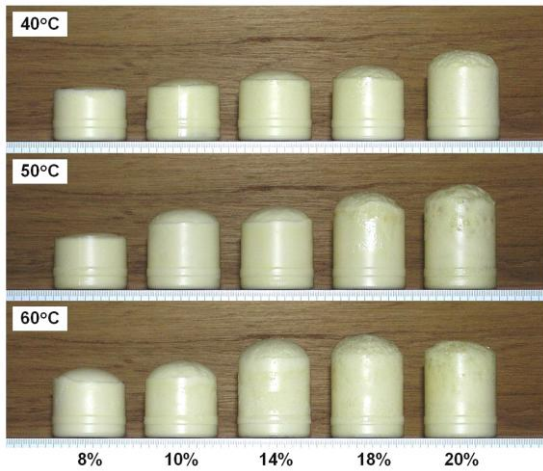


Fig. 1 The foaming geometries obtained by cup foam tests with various environmental temperatures (40, 50, 60°C) and weight ratios of blowing agent(8, 10, 14, 18, 20%)

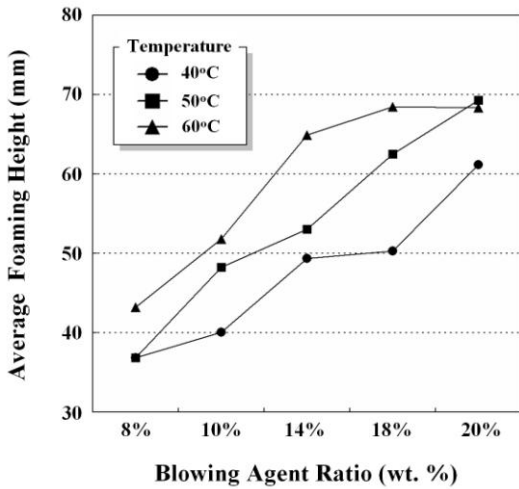


Fig. 2 Average foaming heights of specimens obtained by cup foam tests

발포체의 기포셀(void cell) 형상을 나타내었다. 컵 발포시험에서는 발포체의 상단부가 개방되어 있어 발포가 완료된 시편의 하단부에서 상단부로 갈수록 기포셀의 크기가 증가하는 경향을 보이고 있기 때문에 촬영 위치를 시편의 중심부로 유지시켰다. Fig. 3 에 나타낸 사각격자는 변의 길이가 2.0mm 인 정사각형으로서 이를 이용하여 기포셀의 크기를 상대 비교할 수 있다.

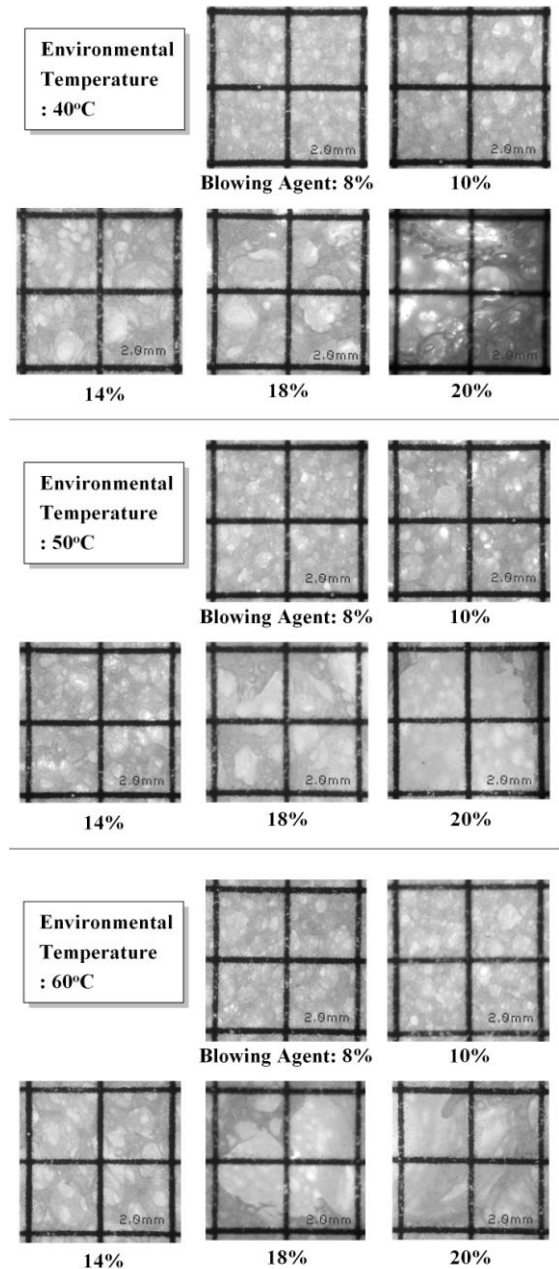


Fig. 3 The magnified photographs of constructed void cells obtained by cup foam tests

환경 온도 40°C에서 발포체의 함량이 8%와 10%의 경우 전반적으로 직경 0.5mm 이하의 기포셀이 고르게 분포함을 알 수 있으나 발포체의 함량이 14%로 증가할 때 장축 1mm 이상의 타원형 기포셀의 비율이 증가함을 알 수 있었는데, 이러

한 기포셀 크기의 변화는 Fig. 2의 환경 온도 40°C 의 발포고 증가 경향과 일치된다. 또한, 발포제 함량의 18%인 경우 장축 1mm 이상의 기포셀 비율이 증가하지만 크기 자체는 발포제의 함량이 14%인 경우에 비해 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 발포제의 함량이 20%로 증가하면 기포 간의 병합에 의해 기포셀의 크기가 급격히 증가하여 장축의 길이가 5mm를 초과하는 대형 기포셀이 발생하고 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 대형 기포셀은 지속적인 부피 증가를 유발하는 안정적인 반응이 아니라 단시간에 다량의 기포셀이 발생하는 격렬한 반응에 의해 얻어지며 기포셀 간의 병합과 붕괴가 발생하기 때문에 발포고를 오히려 감소시킬 수 있으며 제품 표면으로 거대 기포가 노출되는 경우도 있어 일반 제품의 성형 조건으로는 적용이 불가능하다. 환경 온도가 50°C 이고 발포제의 함량이 10%와 14%의 경우에는 직경 0.5mm 정도의 고른 기포셀이 발생하여 비교적 고른 부피 증가가 발생함을 알 수 있었지만 발포제 함량 18%부터 대형 기포셀이 발생함을 알 수 있었다. 또한 환경 온도 60°C에서도 발포제 함량 18%와 20%에서 대형 기포셀이 발생하였음을 알 수 있었으며, 발포제 함량이 8%인 경우에도 환경 온도가 40°C 와 50°C인 경우에 비해 상대적으로 큰 기포셀이 발생함을 알 수 있었다.

폴리우레탄 성형의 특징적인 현상으로서 인테그럴스킨(integral skin)의 형성을 들 수 있는데, 이는 반응체 내부의 고온에 의해 발생된 기포가 상대적으로 온도가 낮은 용기 벽면에서 응축되어 내부에 비해 치밀한 조직이 형성되는 현상이다[5]. 특히, 자동차의 스티어링 휠과 같이 폴리우레탄의 표면이 사용자에게 노출되는 제품에 대해서는 우수한 외관 품질과 촉감 때문에 인테그럴스킨의 형성 경향은 매우 중요하다. Fig. 4 에는 각 환경 온도에서 비교적 고른 발포 조직을 보여준 발포제 함량 14%의 발포체 표면의 단면 사진을 나타내었는데, 그림에 표시한 바와 같이 시편의 표면에 인테그럴스킨이 형성되고 있음을 관찰할 수 있다. 각 환경 온도에서 발생된 표피층 조직을 관찰하면 온도가 낮을수록 보다 치밀한 조직이 얻어지고 있음을 알 수 있는데, 특히 60°C 의 경우 스킨층의 밀도가 낮고 표면 품질도 다른 경우에 비해 떨어짐을 확인할 수 있었다.

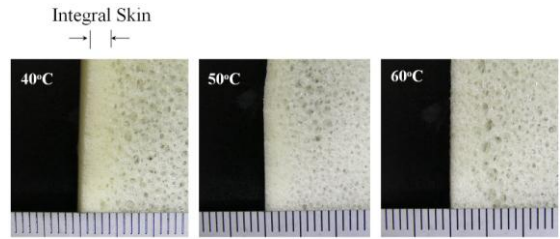


Fig. 4 The constructed integral skins of polyurethane foam with blowing agent content of 14%

3. 제품성형실험

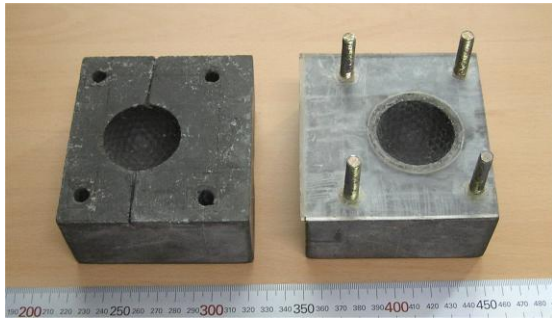
3.1 실험조건

본 연구에서는 곱발포시험을 이용해 도출된 폴리우레탄의 성형 특성을 실제 제품의 성형공정에 적용하기 위하여 실내연습용 골프공의 성형을 위한 시작금형을 제작하여 성형실험을 수행하였다. 실내연습용 골프공은 일반 가정의 실내에서 사용되는 용도로서 벽면이나 가구 등에 손상을 주지 않아야 하기 때문에 폴리우레탄의 적용이 적합한 제품이다. Fig. 5 에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 제작된 시작 금형은 일반 금형과 달리 초고강도 콘크리트를 사용하여 제작되었는데, 초고강도콘크리트는 초미립자 상태의 실리카질 분말과 고성능 감수제의 조합에 의해 압축강도가 200~300kgf/cm² 인 일반 콘크리트보다 훨씬 높은 2,000kgf/cm² 이상의 압축강도를 갖는다[6]. 초고강도콘크리트의 이러한 높은 강도 특성을 이용하여 박판 프레스 공정의 시작금형을 개발한 사례가 보고된 바 있는데[7], 일반 금속 재질의 금형에 비해 금형 제작에 소요되는 비용과 시간을 획기적으로 줄일 수 있어 시작용 금형의 소재로서 적합한 것으로 판단된다. 특히, 폴리우레탄 성형용 금형의 경우 그리 높은 강도가 요구되지 않기 때문에 하루 정도의 양생 시간만으로도 시작품의 제작이 가능한 금형을 만들 수 있으며, 일반 프레스 금형이나 사출 금형과 달리 상형과 하형의 클램핑(clamping)만으로도 제품의 성형이 가능하기 때문에 기계가공이 어려운 콘크리트 재질에 적합한 금형 형태라 할 수 있다.

이러한 금형 제작 상의 용이성으로 인하여 본 연구에서는 여러 벌의 다양한 형상을 갖는 금형을 제작할 수 있었는데, Fig. 5(a)에 나타낸 금형은 상하 성형부만을 갖는 초벌 금형이며, Fig. 5(b)는 상하 금형의 안내를 위한 가이드핀과 금형 내 공



(a)



(b)

Fig. 5 The prototype molds for indoor usage golf ball: (a) initial and (b) final mold

기의 배출을 위한 에어벤트(Air Vent)가 설치된 최종 금형이다. 하형에 폴리우레탄 혼합 용액을 주입한 후 상형을 장착하고 일정 시간동안 상하형을 밀착시키면 제품을 성형할 수 있기 때문에 Fig. 5(a)에 나타난 초벌 금형으로도 만족스러운 제품을 얻을 수 있었으나 금형 제작 및 성형 작업의 편의성 증대를 위하여 수차례 금형을 개선하였으며, 최종적으로 Fig. 5(b)에 나타난 금형을 제작할 수 있었다. 다만, 현재까지는 금형의 온도 제어를 위한 별도의 장치가 설치되지 않았기 때문에 항온습습기에서 금형의 온도를 설정 온도까지 높인 후 성형을 해야 하므로 작업성이 많이 떨어진다.

본 연구에서 금형을 이용한 제품성형실험의 목적은 Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 컵발포시험에서 얻어진 폴리우레탄의 발포 경향을 고려하여 실제 제품 성형의 공정조건을 결정하는데 있다. 본 제품의 경우 최종 제품의 절반에 해당하는 하형의 부피 이상의 원재료 주입이 불가능하고, 원재료의 낮은 점성 때문에 상당한 양의 버(burr)가 발생할 것으로 예상되었다. 또한, 제품의 외관 품질을 향상시키기 위하여 형성되는 기포셀의 크기는

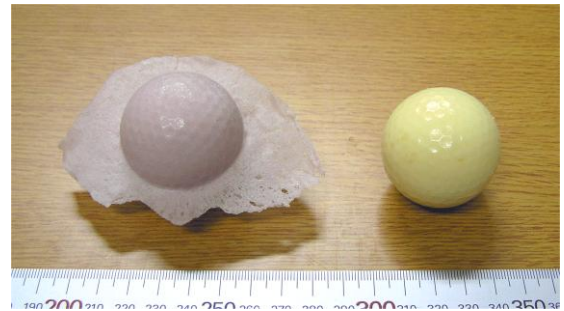


Fig. 6 The manufactured indoor usage golf balls using polyurethane

직경 1mm 이내로 제한하고자 하였다. 따라서, 컵발포시험을 통하여 얻은 폴리우레탄의 발포 경향을 고려하여 이러한 제한 조건을 만족시키는 성형조건으로서 금형온도와 발포제 함량을 각각 50°C와 10%로 설정하였다.

3. 2 실험결과

금형온도 50°C와 발포제 함량 10%의 조건에서 성형된 제품을 Fig. 6에 나타내었는데, 그림의 왼쪽은 취출 직후의 제품 형상이고 오른쪽은 버를 제거한 형상이다. 사출성형이나 압출성형 등의 다른 고분자수지 성형공정에 비해 폴리우레탄 성형에서는 점도가 낮은 액상의 원재료가 금형에 주입되기 때문에 버 제거를 위한 후처리 공정이 요구되는 것이 일반적이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 선정된 성형조건을 통하여 얻은 시제품은 골프공의 딴플(dimple) 형상이 뚜렷하게 전사된 광택있는 표면을 가지고 있으며, 현재 국내에서 판매되고 있는 스폰지 재질의 실내연습용 골프공에 비하여 촉감 및 실제 골프공에 대한 모사성이 우수한 것으로 판단되었다. 또한, Fig. 6의 오른쪽 제품은 별도의 색상 첨가물을 혼합하지 않은 상태로써 연노란색을 띄지만 수용성 안료의 첨가를 통하여 왼쪽 제품과 같이 다른 색상을 갖는 제품을 손쉽게 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7에는 성형된 제품의 단면형상과 15배 광학현미경으로 촬영한 기포셀의 확대 사진을 나타내었는데, 제품 표면의 인테그럴 스킨층이 내부의 다공성 재질을 감싸고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 형성된 기포셀의 크기는 대부분 직경 0.5mm 이하로서 Fig. 3에 나타난 금형온도 50°C와 발포제 함량 10% 조건의 발포 경향과 비교하면 컵발포시험에서 얻어진 기포셀에 비해 비교적 작은

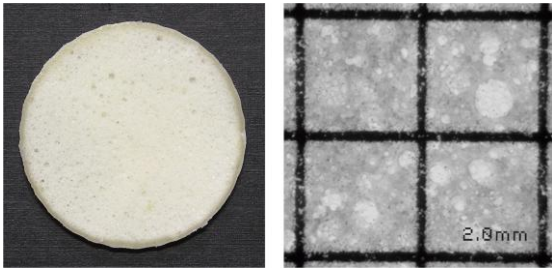


Fig. 7 The cross section and magnified photographs of constructed void cells

기포셀 조직이 형성되었음을 알 수 있었는데, 이는 대기압 상태에서 수행된 컵발포시험에 비해 금형 내 폐쇄 성형에서의 내부 압력이 증가하였기 때문으로 추론된다. 따라서, 향후 현재 실험의 용이성 때문에 현장에서 널리 사용되고 있는 컵발포시험에 성형 시 압력을 인가할 수 있는 장치를 추가한다면 이를 이용하여 보다 정밀한 성형 조건의 선정이 가능하리라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 반경질 폴리우레탄의 반응 시 환경 온도를 40, 50, 60°C로 설정하고 발포제의 질량비를 8, 10, 14, 18, 20%로 변화시켜 컵발포시험을 수행함으로써 소재의 성형 특성을 고찰하였으며, 실제 사례로서 실내연습용 골프공의 폴리우레탄 시제품을 성형하였다. 이러한 일련의 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 발포제의 함량이 높아질수록 기포셀의 크기가 커지고, 결과적으로 발포체의 발포고는 증가하는 경향을 보였다. 그러나 발포제의 함량이 일정 정도 이상에 도달하면 기포의 과도한 성장에 의한 불안정한 기포셀 구조가 얻어질 수 있다.

(2) 동일한 발포제 함량이라면 환경 온도가 높을수록 발포가 활발하게 일어나 기포셀의 크기가 커지는 경향이 관찰되었다.

(3) 시편의 외부에 발생하는 고밀도 표피층인 인테그럴 스킨은 환경 온도가 낮을수록 치밀한 조직이 형성됨을 알 수 있었다.

(4) 실제 성형 사례로서 컵발포시험에서의 발포 경향을 고려하여 실내연습용 골프공의 폴리우레

탄 성형 실험을 수행하였다. 컵발포시험에서 얻어진 결과를 활용하여 실제 성형에서 환경온도 및 발포제 함량 선정이 용이하게 이루어질 수 있음을 확인할 수 있었다.

(5) 금형온도 50°C 와 발포제 함량 10% 조건에서 금형을 이용하여 얻어진 제품은 동일 조건의 컵발포시험에서 얻어진 시편에 비해 기포셀의 크기가 작음을 확인할 수 있었다. 컵발포시험은 금형에 의한 압력상승을 고려하고 있지 못하기 때문에 향후 금형내압을 고려한 폐쇄형 컵발포시험이 개발된다면 보다 정밀한 성형 조건의 선정이 가능하리라 사료된다.

후 기

본 연구는 2008년도 대구대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] Society of Automotive Engineers, 1990, Plastics in automobile instrument panels, trim and seating, SP-822, SAE Inc.
- [2] S. S. Kim, J. N. Park, 1999, Industrial application of polyurethane, Polymer Science and Technology, Vol. 10, No. 5, pp. 614~620.
- [3] M. J. Jun, D. H. Kim, 2000, A study on the preparation and properties of semi-rigid polyurethane foam, Applied Chemistry, Vol. 4, No. 2, pp. 21~24.
- [4] J. W. Youn, H. S. Kim, 2008, A study on foaming characteristics of polyurethane reaction injection molding using cup foam test, Proceeding of 2008 KSTP Autumn Conference, pp. 106~109.
- [5] K. H. Lee, R. Pop-Iliev, C. B. Park, 2004, Processing strategies for rotational molding of integral skin polyethylene foams, ANTEC 2004, pp. 850~854.
- [6] S. Seki, et al., 1986, Development of the ultra-high strength light weight concrete, Cement and Concrete, No. 473, July, pp. 50~57.
- [7] T. Nakagawa, 2000, Advances in prototype and low volume sheet forming and tooling, J. Mater. Proc. Technol., Vol. 98, pp. 244~250.