

컵발포시험을 이용한 폴리우레탄 반응사출성형의 발포 특성에 관한 연구

윤재웅¹, 김홍석[#]

A Study on Foaming Characteristics of Polyurethane Reaction Injection Molding using Cup Foam Test

J. W. Youn, H. S. Kim

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 process 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 2 major process variables such as environmental temperature and blowing agent content.

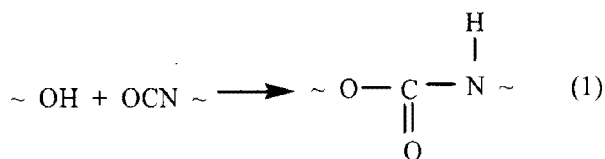
Key Words : Semi-rigid Polyurethane, Cup Foam Test, Reaction Injection Molding, Blowing Agent, Integral Skin

1. 서론

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 수지를 의미하는데, 일반적으로 HCFC-141b(hydro-chloro-fluoro-carbon) 등과 같은 발포제를 이용하여 발포 폼(foam) 형태의 제품이 생산된다[1].

합을 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].

특히, 반경질 폴리우레탄은 반응 온도와 발포제의 비율, 교반 효율 등과 같은 성형조건의 변화에 따라 내부 기포의 분포 및 크기, 형상 등이 영향을 받으며, 이러한 기포 발생 경향의 차이에 따라 소재 밀도와 강도, 경도 등의 기계적 성질이 다른 제품을 만들어 낼 수 있다. 폴리우레탄의 발포 특성 파악을 위해 일반적으로 사용되고 있는 방법은 컵발포시험(cup foam test)으로서 상면이 개방되어 있는 컵 형상의 용기에 원재료의 혼합액을 반



폴리우레탄은 모두 우레탄 결합이라는 대표 결

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

응시켜 화합물의 발포 경향을 관찰하는 시험법이 다[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)과 우레탄 반응 시 환경 온도(environmental temperature) 변화에 따른 폴리우레탄의 발포 경향을 고찰함으로써 각 요인이 발포체의 부피 증가와 기포셀(void cell) 발생 거동에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

2. 실험조건

본 연구에서 고찰하고자 하는 발포제의 함량과 반응 시의 환경온도는 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 과도하다면 기포의 과도한 성장과 기포 간의 병합 등에 의해 최종 발포구조가 불안정해 질 수 있으므로 원하는 기계적 성질을 얻기 위해서는 적절한 발포제의 함량이 설정되어야 한다. 또한 반응 시 환경온도는 우레탄 반응에서 수반되는 발열과 더불어 발포제의 기화에 직접적인 영향을 미치기 때문에 발포 거동에 주요 변수가 된다.

본 연구에서 주재료인 폴리올(polyol)은 반경질(semi-rigid) 폴리우레탄인 NIXOL R-9150(한국포리올㈜)이 사용되었고, 경화제와 발포제로는 변성 MDI(methylene diphenylene isocyanate)와 HCFC-141b(hydro-chlorofluorocarbon)가 각각 사용되었다. 발포제는 상온에서 액체 상태를 유지하지만 금형 온도와 우레탄 반응에서 발생하는 온도 상승에 의해 기화된다. 자유발포 시험에 사용된 용기는 외경 47.5 mm, 벽두께 0.5 mm, 높이 68.0 mm, 의 폴리스틸렌 컵으로서 용기의 온도는 항온수조(water bath)를 사용하여 조절하였다. 폴리우레탄의 각 성분액인 폴리올과 경화제, 발포제는 설정된 비율에 맞게 계량되어 용기에 주입된 후 폭 10 mm, 길이 35 mm 의 평판 블레이드로 15 초간 3000RPM 의 회전속도로 교반되었으며, 300 초 간 항온수조에서 반응시켰다.

환경 온도와 발포제 함량의 영향을 고찰하기

위해 본 연구에서는 40, 50, 60°C 의 세가지 온도에 대해 폴리올에 대한 발포제의 질량비를 8, 10, 14, 18, 20%의 5 가지 조건으로 변화시켜 컵발포시험을 수행하였다. 이때, 폴리올과 경화제의 질량비는 100:46 로 고정시켰으며 전체 혼합용액의 질량이 20 mg 이 되도록 각 성분의 질량을 조절하였다. 각 조건에 대해 5 회의 반복시험을 수행하였으며, 반응이 시작되기 전 준비된 용기에서 측정된 혼합액의 평균 높이는 약 13.8 mm 이다.

3. 실험결과

반복 시험 수행에 따라 약간씩의 편차가 존재하지만 발포로 인한 부피 증가의 전반적인 경향을 알아 보기 위해 대표적인 샘플을 추출하여 Fig. 1 에 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 있었다. 그러나 발포제의 함량과 환경 온도가 과도하게 높을 경우 거대 기포가 발생해 표면에 노출되며 심할 경우 발포 조직이 파괴되어 발포고가 감소하는 경우도 발생하였다.

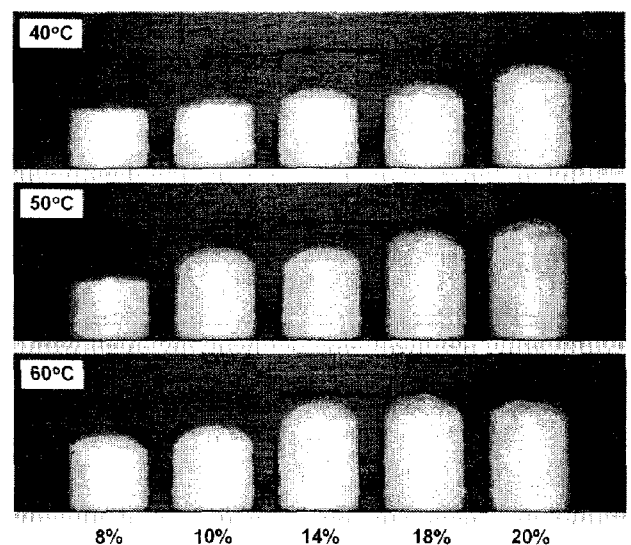


Fig. 1 The foaming geometries obtained by cup foam tests with various environmental temperatures (40, 50, 60°C) and weight ratios of blowing agent(8, 10, 14, 18, 20%).

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

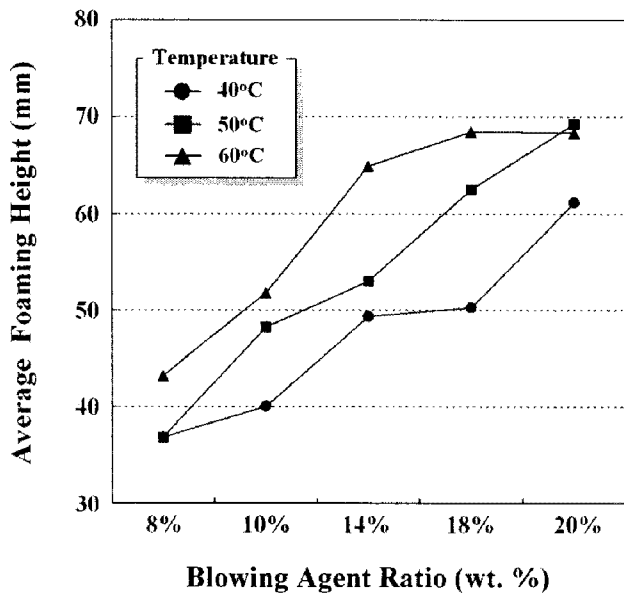


Fig. 2 Average values of foaming heights of specimens obtained by cup foam tests.

Fig. 3 에는 15 배 광학현미경을 사용하여 촬영된 발포체의 기포셀 형상을 나타내었다. 발포가 완료된 시편에서는 일반적으로 하단부에서 상단부로 갈수록 기포셀의 크기가 증가하는 경향을 보이고 있기 때문에 가급적 촬영 위치를 시편의 중심부로 유지시켰다. Fig. 3 에 나타낸 사각격자는 변의 길이가 2.0 mm 인 정사각형으로서 기포셀 크기를 상대 비교할 수 있다. 환경 온도가 40°C 인 경우 발포제의 함량이 8%와 10%의 경우 전반적으로 크기가 0.5 mm 기포셀이 고르게 분포함을 알 수

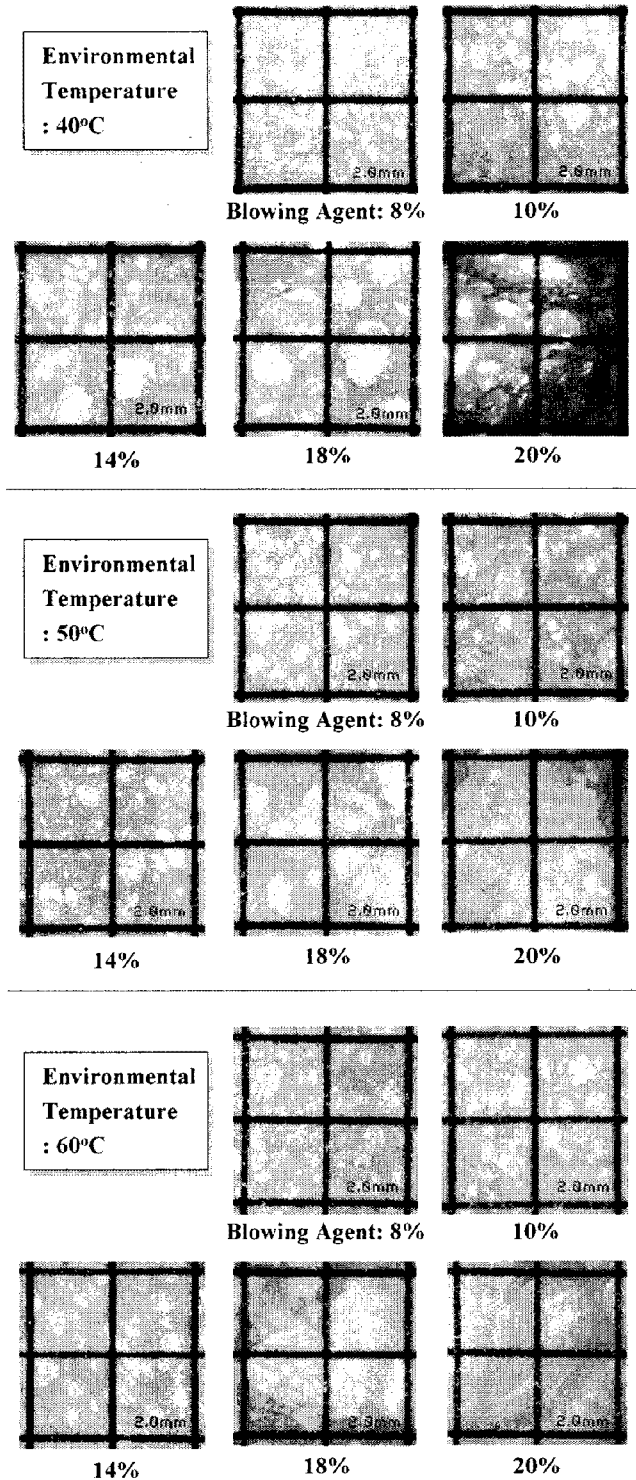


Fig. 3 Microphotographs of constructed void cell obtained by cup foam tests.

있으나 발포제의 함량이 14%로 증가할 때 1 mm 이상 크기를 갖는 기포셀의 비율이 증가함을 알 수 있다. 이러한 기포셀 크기의 변화는 Fig. 2 의 환경 온도 40°C 의 발포고 증가 경향과 일치됨을

알 수 있다. 또한, 발포제 함량 18%의 경우 1 mm 이상의 기포셀의 비율이 증가하지만 크기 자체는 발포제 함량 14%의 경우에 비해 그리 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 발포제의 함량이 20%로 증가하면 기포셀의 크기가 급격히 증가하여 장축의 길이 1 cm 이상의 대형 기포셀이 발생함을 알 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 일반적인 제품으로는 사용이 불가능하다. 컵 온도가 50°C 인 경우에는 발포제의 함량이 10%와 14%의 경우에 크기가 0.5 mm 정도의 고른 기포셀이 발생하여 비교적 고른 부피 증가가 발생함을 알 수 있었지만 발포제 함량 18%부터 대형 기포셀이 발생함을 알 수 있었다. 또한 컵 온도 60°C의 경우에도 발포제 함량 18%와 20%에서 대형 기포셀이 발생하였음을 알 수 있었으며, 발포제 함량이 8%인 경우에도 컵 온도 40°C 와 50°C 의 경우에 비해 상대적으로 큰 기포셀이 발생함을 알 수 있었다.

Fig. 4 에는 각 환경 온도에서 비교적 고른 발포 조직을 보여준 발포제 함량 14%의 발포체 표면 주변 사진을 나타내었는데, 그림에 표시한 바와 같이 시편의 표면에 고밀도 표피층인 인테그럴 스킨(integral skin)이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 인테그럴 스킨은 시편 내부의 고온에 의해 발포된 기포가 상대적으로 온도가 낮은 금형면에서 응축되며 발생하는데 금형 표면의 온도가 낮을수록 보다 치밀한 표피층이 얻어지는 것으로 알려져 있다[4]. Fig. 4 의 표피층 조직을 관찰하면 환경

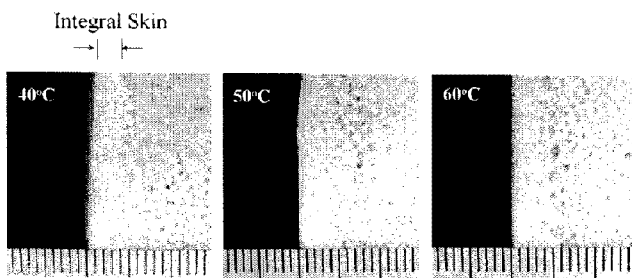


Fig. 4 The constructed integral skins of polyurethane foam with blowing agent content of 14%.

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.

4. 결론

본 연구에서는 반경질 폴리우레탄의 반응 시 환경 온도를 40, 50, 60°C 로 설정하고 발포제의 질량비를 8, 10, 14, 18, 20%로 변화시켜 컵발포시험을 수행하였다. 시험을 통하여 얻어진 시편의 발포고 측정 및 기포셀에 대한 형상 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 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.

참고 문헌

- [1] Society of Automotive Engineers, 1990, *Plastics in automobile instrument panels, trim and seating*, SP-822, SAE Inc.
- [2] 김승수, 박재남, 1999, *폴리우레탄의 상업적 응용, 고분자과학과 기술*, 제10권, 제5호, pp. 614~620.
- [3] 전민정, 김동학, 2000, *반경질 폴리우레탄 발포체의 제조 및 물성에 관한 연구*, 응용화학, 제4권, 제2호, pp. 21~24.
- [4] 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.