

초음파를 이용한 폴리우레탄 포움의 가공

박 혁, 변 성광, 윤 재륜

한국과학기술원 생산공학과

고분자 모재 내부에 존재하는 기포는 일반적으로 기계적 물성의 감소를 초래한다. 그러나 10 마이크로미터 정도 크기의 기포를 형성하면 비 강도(specific strength), 비 탄성계수 (specific modulus), 비 충격강도(specific impact strength)등이 증가한다. 이와같은 미세포 구조는 가스를 고분자에 과포화시킨 후 주위압력을 갑자기 제거시켜 얻을 수 있다. 고분자 수지내의 가스는 용융상태의 고분자 안에 녹아있거나 미세한 기공으로 존재한다. 이 고분자-기체 용액내의 온도와 압력의 분포에 따라 기포는 성장, 또는 소멸하거나 변화없는 상태를 유지하는데, 이러한 현상들은 기체확산, 기체용해, 수지의 점도, 수지의 표면장력, 기포내부와 외부의 압력차이 등에 의해 발생된다.

고분자 수지에 높은 압력의 기체를 과포화시키면 높은 핵생성율(rate of nucleation)을 얻을 수 있으나 기포의 성장이 활발하여 조악한 구조를 이루게 되므로 핵 생성과 성장을 동시에 조절하여야 한다. 핵 생성율을 증가시키기 위하여 기계적 가진을 사용하여 핵화 에너지 장벽을 낮추며, 기포의 성장을 조절하기 위하여 적당한 양의 낮은 포화압력을 이용한다. 이러한 목적으로 본 연구에서는 저압의 질소가스를 사용하여 수지를 포화시켰으며, 기계적 가진으로는 초음파를 이용하였다. 이러한 개념을 열경화성 폴리우레탄에 적용하기 위하여 간단한 실험과 기포핵 생성에 대한 이론적인 연구를 행하였다.

고전적 핵생성 이론을 적용하여 초음파를 이용할 경우의 핵생성을 예측하기 위하여 기포가 발포되는 순간 초음파 가진에 의하여 초음파 혼(horn) 주위의 수지에 발생되는 음(negative)의 압력을 외부압력으로 가정하였으며, 충분히 큰 음의 압력에서 높은 핵생성율을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 초음파를 이용하는 주된 목적은 고분자 수지내에 음의 압력을 발생시켜 낮은 포화압력에서도 충분한 핵생성을 얻기 위함이다.

폴리우레탄 합성을 위하여 폴리올(polyol)은 평균분자량이 3000인 PPG (Polyoxy propylated glycerine)를, 디이소시아네이트는 MDI (4, 4-diphenyl methane diisocyanate)를 사용하였으며 반응을 촉진하기 위하여 Tin-12 (dibutyltin dilaurate)를 촉매로 사용하였다. 또한 기포발생 후 안정된 구조를 유지하기 위하여 계면활성제 (surfactant)가 사용되었다. 반응 도중 수지내에 존재하는 수분은 디이소시아네이트와 반응하여 부산물을 생성하므로 폴리올 내의 수분을 제거하기 위해 3시간동안 진공처리를 하였다. 그리고 질소가스를 포화시키기 위하여 일정한 압력과 온도를 유지하는 압력용기내에 폴리올을 넣고 40시간동안 일정압력을 가하여 과포화를 시켰다. 과포화된 폴리올을 넣고 디이소시아네이트와 촉매와 계면활성제를 넣은 후 고주파 발생기에 연결된 초음파 혼을 담겨 혼합된 수지에 초음파 가진을 가하였다. 질소가스를 포화시키는 동안 폴리올은 60 C를 유지하였으며, 디이소시아네이트는 상온에서 고체결정 상태이므로 반응시키기 바로 전에 60 C로 가열하여 녹여서 사용하였다. 중합반응이 일어나 젤화(gelation)된 후의 폴리우레탄은 완전히 고체화하기 위하여 가열하여 경화(postcure) 시켰다. 0.1에서 3.0 MPa (15 에서 430 psi)의 서로 다른 여러압력에서 질소를 과포화 시켰던 시편들의 기포구조를 전자현미경 사진을 통해 관찰하였다.

여러가지의 가스압력에서 포화된 수지들은 초음파 가진에 의해 발포가 잘 일어났으며, 가스 포화를 하지않은 경우 초음파 가진을 적용하여도 발포가 전혀 일어나지 않았다. 또한 가스포화는 시켰으나 초음파 가진을 가하지 않은 경우는 육안으로도 볼 수 있는 수백 마이크로미터의 매우 큰 기포가 몇개 관찰되었으나 미세한 기포는 볼 수 없었다. 포화압력이 증가함으로써 단위 체적에 발생하는 기포의 수가 증가하며, 기포의 크기는 100 마이크로미터 정도이거나 이보다 작은 크기로 점차 감소하였다. 여러개의 시편중 포화압력이 1.7 MPa 인 경우가 가장 균일하고 미세한 좋은 구조를 나타냈으며, 3.0 MPa 로 포화압력이 증가한 경우는 압력용기의 가스를 제거하는 순간 발생하여 초음파가 가해지는 동안 100 마이크로미터 이상의 크기로 성장해버린 기포들이 초음파가진에 의해 생성된 미세한 기포들과 같이 섞여있어서 균일하지 못한 조악한 구조를 나타냈다. 따라서 3.0 MPa 이상의 가스포화압력은 초음파를 적용한 균일한 기포구조를 만드는 데 적합하지 않다고 생각된다.

위와같은 실험의 결과로 인해 가스가 파포화된 폴리우레탄 수지내에서 초음파 가진에 의한 발포의 가능성을 보여주며, 이러한 기술이 반응압출, 금형성형, 반응사출성형 등 연속적인 가공에 사용될 수 있다고 본다. 미세한 기포구조를 생산하기 위해서는 각 기포가 성장되는 동안 공급되는 가스의 양을 줄이고 핵생성율을 증가시키면 되는데 이것은 초음파의 고주파 발생기 출력을 증가시키거나 핵이 형성될 위치의 갯수를 증가시키면 될 것이다.