

## 반응 사출 성형을 이용한 초음파 발포시 기포 성장 해석

박 혁<sup>†</sup> · 김찬중\* · 윤재륜\*

한국과학기술원 정밀공학과

\*서울대학교 섬유고분자공학과

(1995년 9월 19일 접수)

### Bubble Growth Analysis in Ultrasonic Foaming using Reaction Injection Molding

Hyeog Park<sup>†</sup>, Chan Joong Kim\* and Jae Ryoun Youn\*

Dept. of Precision Engineering and Mechatronics, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

\*Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received September 19, 1995)

#### 요 약

폴리우레탄 미세포 포움의 가공에 대한 연구를 수행하였으며 기체 과포화 수지 내의 핵생성율을 증진시키기 위하여 폴리올과 이소시아네이트의 혼합물에 초음파 가진을 적용하였다. 미세포 구조는 고압에서 질소 가스로 폴리올을 과포화시키고 폴리우레탄의 두 성분을 충돌혼합시킨 직후 초음파에 의해 기포를 생성시켜 이루어진다. 낮은 포화 압력에서 질소에 의해 포화된 수지의 핵생성율을 증가시키기 위하여 초음파 가진을 적용하였다. 확산에 의해 기포의 성장이 조절된다고 가정하고 급형이 충전되는 동안에 급형 내부에서의 기포성장기구를 이해하기 위하여 수치적인 방법으로 이론적 연구를 수행하였다. 경화 시간과 확산 경계를 고려하여 최종적인 기포의 크기를 계산하였으며 반응속도론을 고려하여 중합 반응 동안의 폴리우레탄의 점도의 변화를 예측하고 경화 시간을 결정하였다. 이론적 및 실험적으로 결정된 기포의 수를 기준으로 하여 확산 경계를 예측하였다.

**Abstract** - Processing of microcellular foam was studied for polyurethane. In order to increase the nucleation rate in a gas supersaturated resin, ultrasonic excitation was applied to the mixture of polyol and isocyanate. Microcellular structure was produced by supersaturation of the polyol resin with nitrogen gas at elevated pressure and ultrasonic bubble nucleation right after the impingement mixing of two components of the polyurethane system. Ultrasonic excitation was applied to the resin saturated by nitrogen at low saturation pressure. Assuming the bubble growth was controlled by diffusion, theoretical prediction was carried out numerically to understand the bubble growth mechanism in the cavity during mold filling. Final bubble sizes were calculated by considering the gelation time and the diffusion boundary. Variation in the viscosity of polyurethane during polymerization reaction was predicted by considering reaction kinetics and the gelation time was determined. The diffusion boundary was predicted based on the number of nucleated bubbles which were determined both theoretically and experimentally.

**Keywords:** polyurethane, microcellular foam, ultrasonic foaming, reaction injection molding, bubble growth analysis

#### 1. 서 론

반응사출성형(Reaction Injection Molding: RIM)

<sup>†</sup>Samsung Electro-Mechanics, R&D Center, CAD/CAM Lab.

은 액체 상태의 낮은 점도를 갖는 단량체(monomer)나 반응성이 있는 올리고머(oligomer)를 급형 내에서 빠르게 중합시키는 성형 방법으로 생산 속도가 빠르고 급형 제작 비용이 낮으며 매우 크고 복잡한 제품을 가공하기

용이하다. 반응사출성형에 의하여 생산되는 재료 중 95%가 폴리우레탄이며, 그밖에 폴리우레아, 나일론, 에폭시, 불포화 폴리에스터 등이 있다. 폴리우레탄은 여러 첨가물이 포함된 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분이 충돌혼합된 후 급형 안으로 충전되면서 중합이 진행되어 급형 내에서 경화된다. 폴리올 내부에 미리 혼합되어 있던 발포제의 화학적인 분해나 물리적인 변화에 의해 발생하는 기체가 주변의 수지와 뚜렷한 경계를 갖는 기포를 형성하여 모재의 체적 중 일부를 차지하게 되는 폴리우레탄 포움은 일반적으로 기계적 물성은 떨어진다. 하지만 10  $\mu\text{m}$  정도의 미세포 포움은 모재의 경화 시 밀도 변화에 의한 체적 수축을 보상하여 제품의 치수를 안정시키고 비강도, 비탄성 계수, 충격 강도 등이 개선되는 장점이 있다. 포움의 품질을 개선하기 위하여는 적은 양의 가스로 많은 양의 미세한 기포를 수지 내에 균일하게 생성시켜야 한다. 본 연구에서는 초음파 가진에 의하여 형성된 기포의 최종 크기 분포를 예측하고 성장 기구(growth mechanism)의 해석을 통하여 미세포 포움의 설계와 가공 조건을 결정하기 위하여 이론적 및 실험적 연구를 수행하였다.

## 2. 기포 성장 해석

### 2.1. 기포 성장 기구

모재(matrix)에 기포가 발생하는, 즉, 새로운 상(phase)이 분리되는 과정을 다음과 같이 세 단계로 구분할 수 있다.

- 1) 새로운 상의 핵이 발생
- 2) 핵의 성장
- 3) 조악화(coarsening : Ostwald 성숙)

고분자 수지 내에서 기체 핵이 새로운 상으로 발생하는 것은 핵생성 이론으로 다룰 수 있으며[1], 임계핵이 발생되면 곧 성장을 하게 된다. 핵이 성장하는 형태는 두 가지가 있다. 첫째 형태는 계면에서 반응이 일어나며 성장을 유발시키는 것으로, 금속계(metallic system)에서 발생하는 입자 성장(grain growth), 재결정(recrystallization), 피상 전이(massive transformation), 마르텐사이트 전이(martensitic transformation) 등이며, 불안정한 계면에서 발생하는 계면 반응의 속도에 의해 조절된다. 두 번째 형태는 확산에 의해 유발되는 것으로, 금속계 내에서 고립된 구형 석출

(isolated spherical precipitation)의 예가 이 경우에 속한다. 특히 가스가 과포화된 고분자 수지 내에서의 기포 성장을 다룬 이제까지의 연구들은 대부분이 확산에 의한 이론적 해석을 하였다[2-5]. 따라서 본 연구에서는 주변 수지에 용해되어 있던 가스 분자들이 핵화 과정 중에 발생한 기포 안으로 확산이 일어나 기포 내부의 압력이 증가하여 주변 수지를 기포의 반지름 방향으로 밀어냄으로써 과포화 용액 내의 고립 기체 기포가 성장하는 과정을 다룬다.

시간이 경과함에 따라 계면의 자유 에너지를 감소시킴으로써 계의 총 에너지를 감소시키려 하는데, 이때 크기가 작은 기포들로부터 큰 기포로 용질인 가스 분자가 확산되며 이것에 의해 조악화 현상이 발생한다. 폴리우레탄의 경우는 경화 후에 수지의 점도가 무한대가 되어 기포의 성장이 억제되므로 조악화 현상은 다루지 않는다. 원하는 크기의 기포 구조를 얻기 위해 경화 시간을 조절하는 방법을 사용할 수 있으며, 확산 영역 내에 존재하는 가스 분자의 양이 제한된 경우에는 기포가 충분히 성장한 후에 기포 안정제(foam stabilizer)에 의해 조악화를 방지하면 경화 시간을 조절하지 않고 원하는 크기의 기포를 얻을 수 있다.

### 2.2. 반응 역학

#### 2.2.1. 지배방정식

반응이 진행되고 있는 반응물의 점도를 계산하는 변수인 온도와 전환율(conversion)은 물질 평형과 에너지 평형을 라그랑지안(Lagrangean) 관점에 의하여 유도할 수 있다.

에너지 평형 방정식은 열전달과 반응열을 고려하여 시간에 대한 온도의 변화를 나타내는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$K_T \nabla^2 T + (-\Delta H) (-r_{OH}) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

여기서  $K_T$ 는 열전도 계수,  $\Delta H$ 는 반응열,  $r_{OH}$ 는 반응 속도,  $C_p$ 는 비열이다.

반응물의 온도 변화에 대하여 단열 상태이거나 반응열에 의한 영향이 열전달에 의한 영향보다 지배적이라고 가정할 수 있다면 식 (1)의 좌변의 첫째 항인 열전도항은 무시할 수 있다.

물질 평형 방정식은 반응에 따른 반응기의 농도  $c$ 의

변화를 나타내며 다음 식으로 표시된다.

$$D \nabla^2 c - (-r_{OH}) = \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

이 식에서 고분자에 대한 분자 확산 계수  $D$ 는 매우 작기 때문에 좌변의 첫째 항은 무시되어진다. 위의 두 식 (1)과 (2)로부터 다음의 초기 조건하에서 Runge-Kutta 방법[6]에 의하여  $T$ 와  $c$ 를 계산할 수 있다.

$$T = T_0 \quad \text{at } t = 0 \quad (3)$$

$$c = c_0 \quad \text{at } t = 0 \quad (4)$$

반응 속도식은 반응사출성형의 경우 다음 식과 같이 농도에 대한 2차 반응식이 사용되며 온도에 의한 영향은 아레니우스(Arrhenius) 형태로 고려할 수 있다.

$$-r_{OH} = k_0 \exp(-E_r/RT)c^2 \quad (5)$$

여기서  $k_0$ 은 반응 속도 상수의 pre-exponential 항,  $E_r$ 는 활성화 에너지이며 단일 상태를 유지하는 실험으로부터 결정할 수 있다. 따라서 위의 식들에 의하여 전환율  $c^*$ 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$c^* = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (6)$$

### 2.2.2. 반응역학 상수 결정을 위한 단일 실험

반응사출성형의 수치적 해석을 위하여 반응 속도식을 결정하여야 한다. 반응 속도식을 결정하는 방법으로는 적외선 분광 해석[7], DSC[8], 단일 온도 상승법[9] 등이 사용된다. 본 연구에서 사용된 폴리우레탄의 반응은 발열이 크며 반응물의 열전도도가 낮기 때문에 반응 속도식을 결정하는 여러 방법 중 단일 반응기에서 반응에 의한 온도 상승을 측정하는 단일 온도 상승법(adiabatic temperature rise method)을 사용하였다.

반응식을 구성하고 있는  $C_p$ ,  $K_r$ ,  $k_0$ ,  $E_r$ ,  $\Delta H$  등의 수치를 변화시켜 가며 온도 변화를 계산하여 실험에 의해 측정된 온도치와 경향이 일치할 때의 값을 반응 속도식을 구성하는 물질 상수로 삼는다. 본 실험에 사용된 Dow 사의 35W의 물질 상수는 반응사출성형의 이론 해석을 다루는 여러 문헌에서 자주 사용되는 Union Carbide 사의 RIM2200의 물질 상수들[10] 중 몇 개의 값을 변화시켜서 식 (1)로부터 얻어지는 온도 변화와 동일한 형태를 나타낼 때의 값으로 결정하였다. 온도 경향은

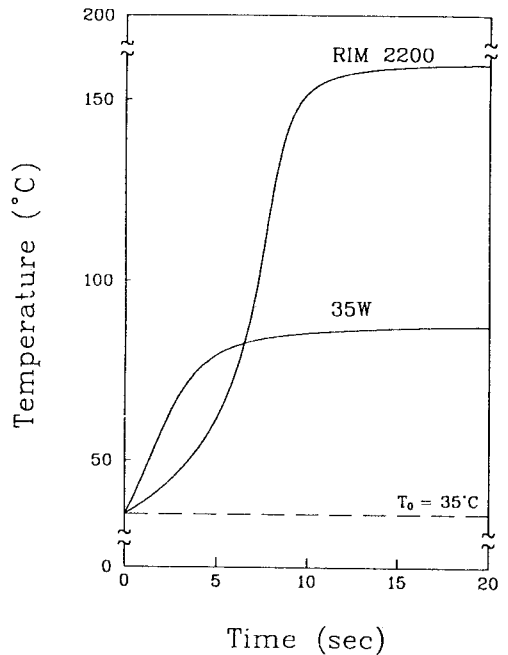


Fig. 1. Temperature profile of RIM2200 and 35 W during polymerization.

Table 1. Kinetic and thermal parameters of RIM2200 and 35 W [from ref. 10].

Parameter	RIM2200	35 W
$C_p$ (J/kg·K)	1840	1840
$K_r$ (W/m·K)	0.17	0.17
$k_0$ ( $m^3/mol \cdot s$ )	10560	10560
$E_r$ (kJ/mol)	53.2	48.0
$C_0$ ( $mol/m^3$ )	$2.41 \times 10^3$	$2.41 \times 10^3$
$\Delta H$ (kJ/mol)	96.3	41.0

발포된 폴리스티렌으로 단열된 종이컵 내에 정량적으로 계량된 폴리올과 MDI를 넣고 신속히 교반시킨 후 반응에 의한 온도 상승을 측정하였다. Fig. 1은 초기 온도가 35°C인 RIM2200과 35W의 온도 변화를 나타낸다. Table 1은 사용된 물질 상수 값들이다.

## 2.3. 기포 성장 해석

### 2.3.1. 점도모델

고분자 성형 공정 중에 고분자의 점도가 유동에 미치는 영향은 매우 크므로 공정해석을 수행하기 위하여 정확한 점도모델을 제시하는 것은 중요하다. 열경화성 고분자의 성형 공정 시에 반응물의 점도는 일반적으로 전환율, 온

도, 전단율에 의하여 결정된다[11]. 그러나 1Pa·s(10 poise) 이하의 점도를 갖는 반응물을 다루는 반응사출성형의 경우에는 점도에 대한 전단율의 영향을 무시하고 뉴톤 유체(Newtonian Fluid)라고 가정할 수 있다[10]. 따라서 본 연구에서 사용된 폴리우레탄 반응물의 점도는 반응 역학과 에너지 평형 방정식에 의하여 계산되어지며 전환율과 온도에 의한 함수로서 표시할 수 있다.

$$\eta = \eta(T, c^*) \tag{7}$$

이 식에서  $\eta$ 는 점도,  $c^*$ 는 전환율을 나타낸다.

한편 전환율과 온도가 점도에 미치는 영향이 서로 독립적이라고 가정하고 Castro와 Macosco[10]은 식 (7)을 반응사출성형용 폴리우레탄에 대하여 다음과 같이 제시하였다.

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta}/RT) f(c^*) \tag{8}$$

여기서  $\eta_{\infty}$ 는 온도가 무한대인 경우의 점도,  $E_{\eta}$ 는 점성 유동 시 활성화 에너지, 그리고  $f(c^*)$ 는 전환율의 함수로서 다음과 같이 표시된다.

$$f(c^*) = \left( \frac{c_g^*}{c_g^* - c^*} \right)^{A+Bc^*} \tag{9}$$

이 점도모델에 사용되는 상수들은 Table 2에 표시되어 있으며, 본 연구에서 사용된 Dow 회사의 35 W의 상수들은 반응 초기의 점도와 경화 시간이 유사한 Union Carbide의 RIM2200과 동일한 수치를 사용하였다.

Fig. 2는 35 W가 반응이 진행되는 동안의 반응기의 전환율, 온도 증가, 점도 변화를 나타낸다. 초기 온도가 35°C와 50°C인 경우 반응물의 점도가 무한히 커지는 순간인 경화 시간(curing time)이 각각 3.1초와 1.4초임을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 반응 초기 온도가 높을수록 반응이 빨리 종료되는 사실을 알 수 있다.

**2.3.2. 확산에 의한 기포 성장**

입계핵이 성장하는 과정은 다음과 같다.

- 1) 모재로부터 기포 안으로 가스가 확산한다.
- 2) 기포의 내부 압력이 증가한다.
- 3) 주변 유체를 바깥 방향으로 밀어내어 기포가 확장한다.

Fig. 3은 성장 중인 기포를 나타낸다. 기포의 주변에는 질량 전달(mass transfer)에 의하여 초기 과포화 농도  $X_1$ 보다 낮은 가스 농도를 갖는 농도 희박 영역(depleted zone) L이 존재한다. 구형 확산 경계(spherical diffusion boundary)  $r_2$ 는 경계를 가로질러서 확산이 일어나지 않는 영역을 나타낸다. 기포 성장을 해석하기 위해서는 다음과 같은 가정들이 필요하다.

- 1) 가스가 용해된 수지는 비압축성 뉴톤 유체이다.
- 2) 확산 경계의 크기는 발포된 기포 핵의 수에 의해

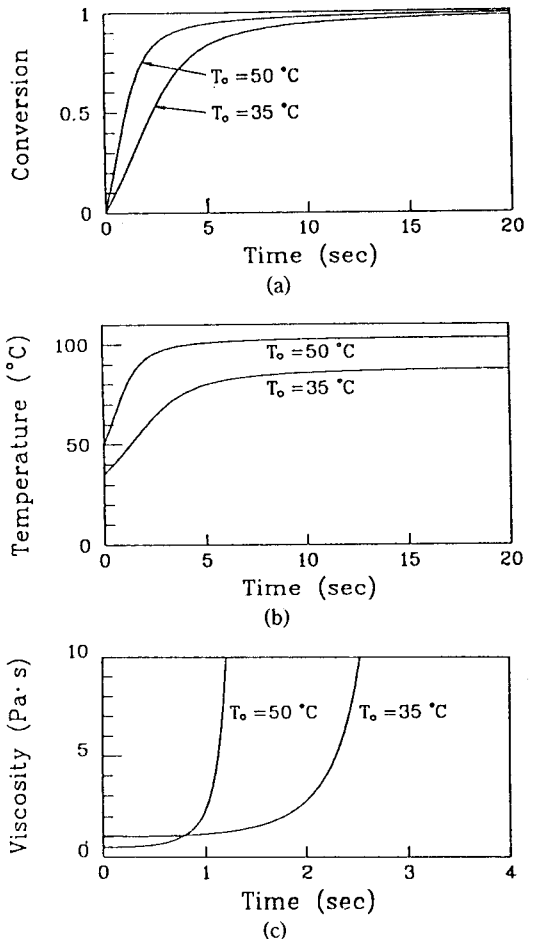


Fig. 2. Conversion, temperature, and viscosity change of 35 W at different initial temperature.

Table 2. Rheological parameters of RIM2200.

Parameter	Value
$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	$10.3 \times 10^{-8}$
$E_{\eta}$ (J/mol)	$41.3 \times 10^3$
$c_g^*$	0.65
A	1.5
B	1.0

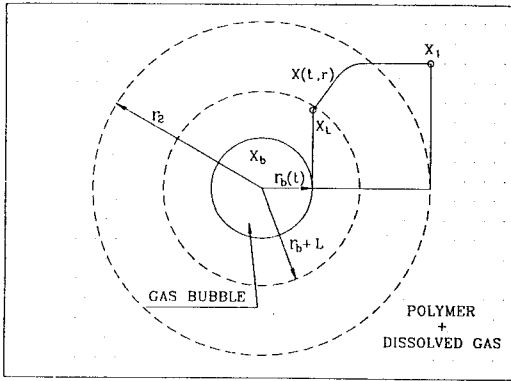


Fig. 3. Schematic representation of model for a spherical bubble growth in supersaturated liquid.

결정되며, 고분자의 단위 질량 내에 포함된 기포의 수는 성장 과정 동안 일정하다.

3) 액체-기체의 계면에는 Henry의 법칙이 적용되며 평형 상태를 유지한다.

4) 액체 내에서 가스의 확산 계수는 유한하다.

5) 기포 내의 가스는 이상 기체로서 점성, 압력 구배, 농도 구배, 관성 효과는 무시된다.

6) 수지 내에 용해되어 있는 가스의 잠열(latent heat)은 무시되며, 성장 과정 동안 기포 내의 가스의 온도는 일정하게 유지된다.

7) 실험에 사용될 질소 가스는 이상 기체이다.

8) 고분자의 점도는 기포 성장 동안 기포의 부력을 무시할 수 있는 정도의 크기를 갖는다.

경계가 이동하는 기포 성장을 해석하기 위해서는 기포 내로의 질량 전달, 기포 내 가스의 질량 보존(mass conservation), 유동에 의한 운동량 전달(momentum transfer)과 유체의 연속성(continuity), 그리고 표면장력 효과를 고려하면 다음과 같이 정리된다[2,3,12,13].

$$P_b = P_0 + \frac{2\gamma}{r_b} + \rho \left( r_b \ddot{r}_b + \frac{1}{2} \dot{r}_b^2 \right) + 4\eta \frac{\dot{r}_b}{r_b} \quad (10)$$

이 식은 확장된(extended) Rayleigh 방정식과 동일한 형태를 갖는다.

발포 공정 중에는 유한한 공간에 무수히 많은 기포들이 동시에 성장을 하게 된다. 이 때 인접 기포간의 합병에 의한 조약화가 일어날 수 있으나 이를 무시하고 단위 부피 내에 있는 기포 수가 일정하고 각각 독립적으로 성장하는 경우를 고려한다[5].

제한된 영역 내에서 단순화된 기포 성장의 해석을 위하여 기포 주변의 농도를 두 가지로 나누어 가정한다. 기포 성장의 초기 단계에는 기포 주변의 회박 영역이 크지 않으므로 무한 영역에서 고려한 회박 영역을 사용할 수 있다. 그러나 기포가 충분히 성장하여 농도의 분포가 주변에 있는 다른 기포의 확산 경계에 의하여 영향을 받을 때는 질량 보존과 농도 분포를 동시에 만족하는 새로운 회박 영역을 사용해야 한다.

회박 영역이 무한한 경우 기포 주변의 농도 분포를 2차 함수적 율곽(quadratic profile)으로 가정하면[14] 다음과 같은 농도 분포를 가정할 수 있다.

$$X(\xi) = X_1 - \left( X_1 - \frac{P_b}{K} \right) \left( 1 - \frac{\xi}{L} \right)^2 \quad (11)$$

여기서  $\xi$ 는 기포 표면으로부터 반지름 방향의 거리이며,  $X_1$ 은 기포에서 멀리 떨어진 곳에서의 가스 농도이다. 회박 영역  $L$ 은 질량 보존을 적용하여 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$\frac{P_b V_b}{RT} = \int_0^L 4\pi(r_b + \xi)^2 (X_1 - X) d\xi \quad (13)$$

식 (13)을 정리하면 다음과 같은  $L$ 에 대한 3차 방정식을 얻는다.

$$L^3 + 5r_b L^2 + 10r_b^2 L - \frac{10P_b r_b^3}{RT(X_1 - P_b/K)} = 0 \quad (14)$$

회박 영역  $L$ 이 유한하여 확산 경계  $r_2$ 에 도달하지 않은 경우는 다음 부등식

$$r_b + L < r_2 \quad (15)$$

을 만족하며, 농도 회박 영역  $L$ 은 식 (14)에 의해 계산할 수 있다.

기포가 어느 정도 성장하여 농도 회박 영역이 확산 경계에 도달한 경우는 농도 분포를 나타내는 식 (11)은 다음과 같이 수정된다.

$$X(\xi) = X_3 - \left( X_3 - \frac{P_b}{K} \right) \left( 1 - \frac{\xi}{L} \right)^2 \quad (16)$$

이 식에서  $X_3$ 은 확산 경계  $r_2$ 에서의 가스 농도이며 질량 보존을 나타내는 식 (13)에 의하여 다음과 같이 계산된다.

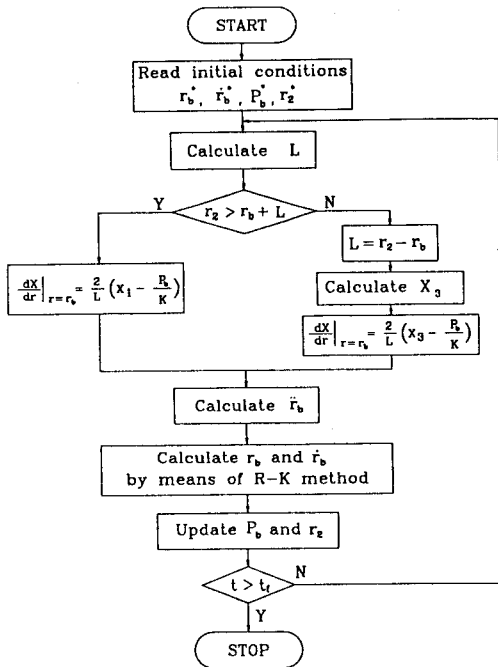


Fig. 4. Flowchart for calculation of bubble growth in the case of a finite diffusion boundary.

$$X_3 = \frac{P_b}{K} - \frac{\frac{P_b V_b}{4 \pi R T} - \left( X_1 - \frac{P_b}{K} \right) \left( r_b^2 L + r_b L^2 + \frac{1}{3} L^3 \right)}{\frac{2}{3} r_b^2 L + \frac{5}{6} r_b L^2 + \frac{3}{10} L^3} \quad (17)$$

또한 기포와 액체의 계면에서의 농도 구배는 다음과 같다.

$$\left( \frac{\partial X}{\partial r} \right)_{r=r_b} = \frac{2}{L} \left( X_3 - \frac{P_b}{K} \right) \quad (18)$$

기포의 성장은 새로운 농도 분포인 식 (12)와 (14)를 이용하여 식 (10)을 Fig. 4에 보여진 흐름도에 따라 계산할 수 있다.

Fig. 5는 Table 3에 주어진 핵생성율에 의한 확산 경계를 이용하여 계산한 기포 반지름의 시간에 따른 변화를 나타낸다. 기포 성장의 초기에는 포화 압력이 가장 큰 경우, 기포의 성장 속도가 가장 크다. 그러나 포화 압력이 클수록 핵생성율이 높으므로 확산 경계는 줄어들고, 기포의 성장이 빨리 종료된다. 포화 압력이 0.5 MPa에서 1.0 MPa로 증가하는 구간에서는 기포의 성

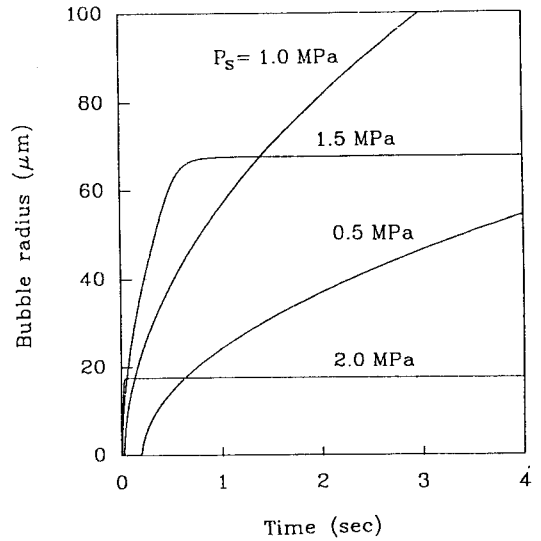


Fig. 5. Bubble radius as a function of time at different saturation pressure in the case of a finite diffusion boundary.

Table 3. Nucleation rate and diffusion boundary predicted by nucleation theory in the case of  $P_0 = -8.5$  MPa

$P_s$	$r_2(\mu\text{m})$	$J(\text{nuclei}/\text{m}^3\text{sec})$
0.5	2380	$1.7 \times 10^7$
1.0	269	$1.2 \times 10^{10}$
1.5	47.5	$2.2 \times 10^{12}$
2.0	11.2	$1.6 \times 10^{14}$

장이 증가하지만, 1.5 MPa 이상의 구간에서는 포화 압력의 증가에 따라 기포의 성장이 종료되는 시간이 감소되므로 최종적인 기포의 크기는 감소된다. 따라서 미세포 포움 구조를 형성하기 위한 방법으로 포화 압력이 1.0 MPa 이하에서는 포화 압력이 낮을수록, 1.5 MPa 이상에서는 포화 압력이 높을수록 최종 크기가 더욱 미세한 크기의 기포를 얻을 수 있다고 생각할 수 있다.

### 2.3.3. 유동 해석

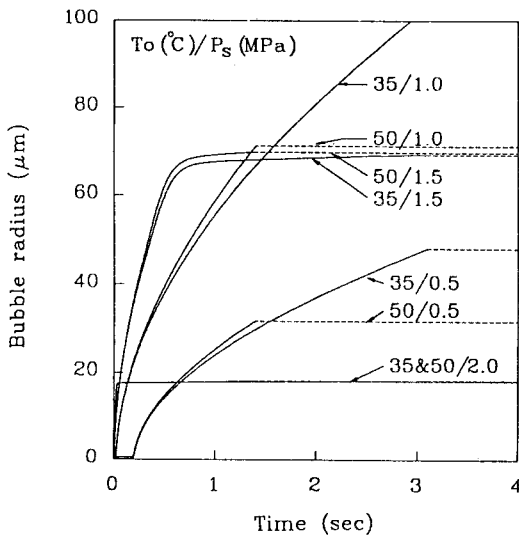
반응사출성형 시 충전 과정을 평면 방향으로 해석하기 위하여 Cartesian 좌표 계에서 연속 방정식과 운동량 방정식을 표현하는 일반화된 Hele-Shaw 모델을 이용하였다. 유동 시 발생하는 온도 분포는 등온 과정으로 해석하였으며, 점도는 뉴턴 유체의 점도로 가정하였다. 압력장의 해석은 삼각형 요소를 적용하여 본 연구실에서 개발한 유한요소 해석 프로그램을 이용하였다. 각 시간

단계마다 유동 선단을 전진시키는 방법으로는 검사체적법(control volume method)을 사용하였다. 수치해석 결과에 따르면 사출이 완료되는 순간에 금형 입구의 상대 압력이 5 kPa 정도의 크기를 나타내며 이 값은 기포 성장 해석 시 주변 압력으로 사용되어진다.

**2.3.4. 기포의 최종크기 예측**

반응사출성형 시 발포된 기포의 크기는 반응 역학에 의한 점도 변화를 고려한 후 앞에서 제시한 기포 성장 이론으로 예측할 수 있다. 기포의 최종크기는 기체 분자의 확산이 완료되어 기포 성장이 종료되는 경우와 반응이 충분히 진행된 후 경화 시간이 되어 액체의 점도가 무한대가 되어 기포의 성장이 종료되는 경우로 구분할 수 있다.

Fig. 6은 반응이 진행되는 동안 변화하는 점도를 고려한 기포의 성장을 보여준다. 포화 압력이 0.5 MPa과 1.0 MPa의 경우 경화 시간이 확산 종료 시간보다 더 짧다. 이 경우 성장 초기에는 반응 초기 온도가 높은 조건의 기포가 수  $\mu\text{m}$  더 큰 크기를 나타낸다. 그러나 반응 초기 온도가 낮은 기포의 경우는 경화 시간이 더 길기 때문에 더 많은 성장을 하여 경화 후에 10~20  $\mu\text{m}$  정도의 큰 반지름을 나타냄을 알 수 있다. 반응 초기 온도가 50°C인 경우 경화 시간이 1.4초이지만 포화 압력이 1.5 MPa과 2.0 MPa 인 경우는 경화 시간 이전에 확산에 의한 기포의 성장이 0.1초 이내에 완료되므로 이 조건에서



**Fig. 6.** Bubble radius variation as a function of time at several saturation pressures and different initial temperature during polyurethane polymerization.

최종크기는 단지 수  $\mu\text{m}$  정도만 차이를 나타내며, 특히 2.0 MPa의 경우는 반응 초기 온도에 의한 영향을 찾아볼 수 없고 최종 반지름이 18  $\mu\text{m}$  정도임을 알 수 있다.

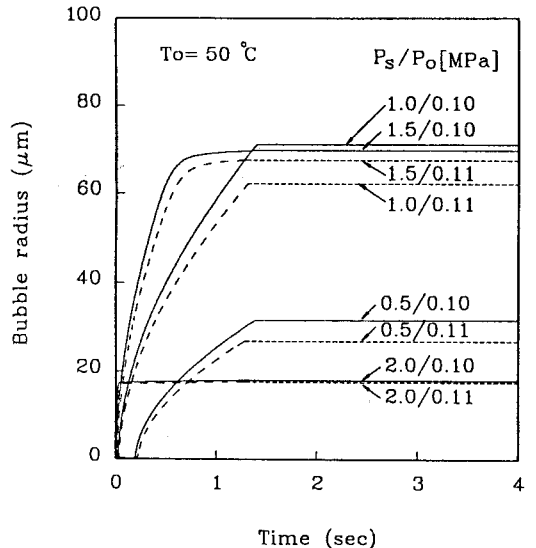
기포의 성장 중 주변 압력의 영향을 나타내는 Fig. 7을 살펴보면, 모든 포화 압력의 경우 주변 압력이 높을수록 기포의 성장이 억제되어 기포의 최종크기가 수  $\mu\text{m}$  정도 작게 됨을 알 수 있다. 따라서 금형 내에서의 성형 시 동일한 조건에서 유동장 내의 압력이 높은 위치에 있는 기포의 크기가 작아짐을 예측할 수 있다.

Fig. 8은 포화 압력이 0.5 MPa과 2.0 MPa인 경우 기포 성장에 대한 확산 영역  $r_2$ 의 영향을 보여준다. 확산 영역이 축소되면 기포 내로 확산될 기체 분자의 양이 감소되어 기포의 최종크기가 작아짐을 알 수 있다.

위에서 살펴 본 바와 같이 미세포 포움 구조를 형성하기 위해서는 0.5 MPa 이하 또는 2.0 MPa 이상의 포화 압력을 사용하면 가능하지만, 보다 바람직한 방법은 포화 압력의 조절에만 의존하지 않고 핵생성율을 높여서 확산 경계 영역을 줄이는 것이 효과적이라고 할 수 있다.

**3. 반응사출성형 실험**

**3.1. 실험 재료**



**Fig. 7.** Bubble radius variation as a function of time at several saturation pressures and different environmental pressure during polyurethane polymerization.

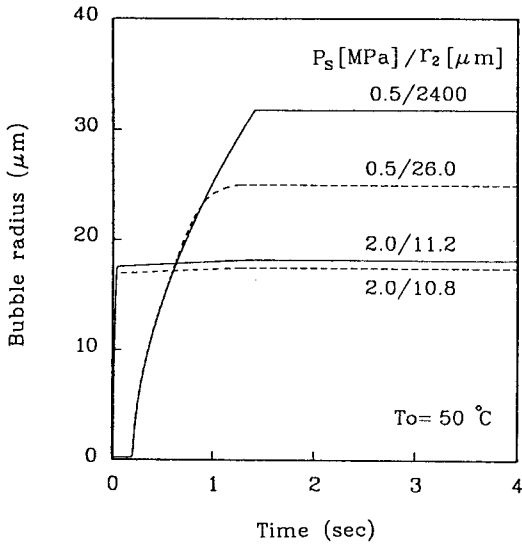


Fig. 8. Bubble radius variation as a function of time at several saturation pressures and different diffusion boundary during polyurethane polymerization.

본 실험에서는 폴리우레탄을 실험용 반응사출성형 장치에 의하여 성형하기 위하여 다우화학사(Dow Chemical Co.)의 제품인 SPECTRIM 35W를 사용하였다. 이 제품은 35A와 35B-W로 구성되는데, 35A는 MDI로서 diphenyl methane diisocyanate를 기초로 하는 프리폴리머(prepolymer)이며 35B-W는 아민 변형 폴리올(amine-modified polyol)을 기초로 하여 형성된 폴리올이다. 폴리올과 이소시아네이트의 점도는 25°C에서 각각 107 Pa·s와 162 Pa·s이며, 실험 조건인 50°C에서는 각각 28.3 Pa·s와 38.6 Pa·s이며, 약 70°C의 금형에서 젤 시간(gel time)은 1.35초이고 탈형 시간은 20초 이상이다. 폴리우레탄 폼의 발포를 위하여 폴리올과 이소시아네이트에 대하여 화학적으로 안정하고 불활성이며 순도가 99.99%인 질소 가스를 물리 발포제로 사용하였다.

3.2. 실험장치

Fig. 9은 본 연구를 위하여 설계된 실험장치의 개략도이다. 이와 같은 실험장치를 제작하였으며 성형된 폴리우레탄 시편의 과단면을 전자현미경 사진에 의하여 관찰하였고, 이것으로부터 생성된 기포의 수와 크기를 결정하였다. 고주파 가진에 의한 발포를 위하여 게이트의 반대편에 초음파 발생 장치를 장치하였다. 고주파 발생기

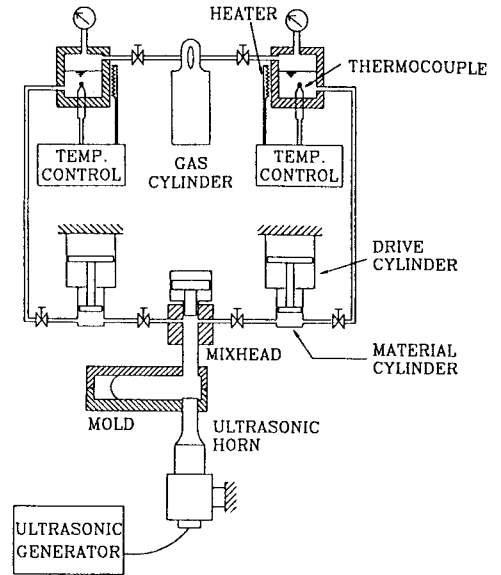


Fig. 9. Schematic diagram of the experimental setup for RIM with ultrasonic excitation.

로부터 전기 신호를 받아 압전소자에 의하여 기계적인 발진과 증폭을 발생시키는 고주파 혼(horn)은 티타늄으로 제작되었으며 주파수가 20 kHz인 초음파로 반응물을 가진하였다.

3.3. 초음파로 인한 음의 압력 측정

어떤 물질에 음향장(acoustic field)이 미치는 영향에 대한 연구들 중에서 매질이 물인 경우에 음파[15], 또는 원심력[16]에 의하여 발생하는 음의 압력이 측정되어지기도 하였으나, 다른 물질에 대한 연구는 거의 찾아보기 어렵다. 따라서 본 실험에서는 초음파 가진 시 폴리올 내에 발생하는 소음 수준을 수중 마이크(hydrophone)로 측정하고, 이를 기초로 음향학의 관계식을 이용하여 음의 압력의 크기를 측정하였다.

우선 수중 마이크의 감도를 결정하기 위하여 음원인 스피커로부터 발생하는 음향의 소음 수준을 대기 중에서 마이크로폰과 수중 마이크 동시에 측정하였다. 동일한 음원으로부터 발생하는 음압의 수준(sound pressure level: SPL)은 동일하므로 마이크로폰과 수중 마이크의 감도가 선형적으로 비례한다고 가정할 수 있다.

$$SPL = 20 \log(s \cdot P_c / P_{ref}) \text{ [dB]} \tag{19}$$

여기서 SPL은 데시벨로 표시되는 음향의 크기, s는



감도,  $P_0$ 는 음파의 유효 압력이며,  $P_{ref}$ 는 기준 유효 압력으로서 20  $\mu$ Pa의 값을 갖는다.

감도가 결정된 수중 마이크를 폴리올 속에 담귀 초음파 혼에 의한 음파의 소음 수준을 측정하였다. 이때 혼의 표면으로부터 수직으로 r 만큼 떨어진 곳에서 측정되어지는 압력의 진폭은 다음 식의 관계를 갖는다.

$$p(r) = 2 \rho_0 c U_0 \left| \sin \left\{ \frac{\pi f r}{c} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{a}{r} \right)^2} - 1 \right] \right\} \right| \quad (20)$$

여기서  $\rho_0$ 은 밀도, c는 음속,  $U_0$ 은 혼의 속도, a는 혼의 반지름, f는 혼의 진동 주파수를 나타낸다. 이 식으로부터 거리 r에 대한 압력의 진폭 p(r)를 알 수 있고 초음파에 의해 발생하는 최대 부압을 실험에 위하여 측정된 소음 수준으로부터 환산하여 Table 4에 제시된 값을 얻을 수 있다. 따라서 본 논문에 사용하는 초음파 혼이 폴리올 내에서 발생할 수 있는 최대 부압은 약 19 MPa 정도라고 생각된다.

**3.4. 폴리우레탄 발포 실험**

반응사출성형 시 폴리우레탄 포움의 형성에 대한 초음파 가진의 효과를 알아보기 위하여 발포 실험을 수행하였다. 실험은 먼저 용기 속의 폴리올과 이소시아네이트를 각각 45°C로 유지시키면서 진공 펌프로 10<sup>-3</sup> torr의 진공 처리를 하여 함유된 가스나 수분을 제거한 질소 고압 용기에 연결된 밸브를 열어서 일정한 압력(0.5, 1.0, 1.5, 2.0 MPa)의 질소 가스를 수십 시간 동안 공급하여 질소 가스를 포화시킨다. 충분히 포화가 되면 저장 용기의 밸브를 열어 수지 가압 실린더의 내부에 포화된 폴리올과 이소시아네이트를 각각 채우고 두 개의 구동용 실린더에 공압을 동시에 가하여 서로 마주보고 있는 직경 1 mm의 노즐을 통하여 분사시켜 충돌 혼합을

일으킨다. 반응 초기 온도( $T_0$ )는 50°C로 하였다. 반응이 개시된 혼합물은 금형의 입구를 통과하는 순간 초음파 혼의 가진에 의해 발포되어지며 금형 내부로 충전되어진다. 탈형이 가능할 정도로 경화된 폴리우레탄은 완전한 경화를 위하여 오븐에서 후경화(post cure)를 시킨다. 완전히 경화된 폴리우레탄을 액체 질소로 얼린 후, 파단시켜 발생된 파단면을 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)를 이용하여 촬영한 사진으로 포움의 구조를 관찰하였다.

**4. 결과 및 고찰**

**4.1. 가스 포화 압력의 영향**

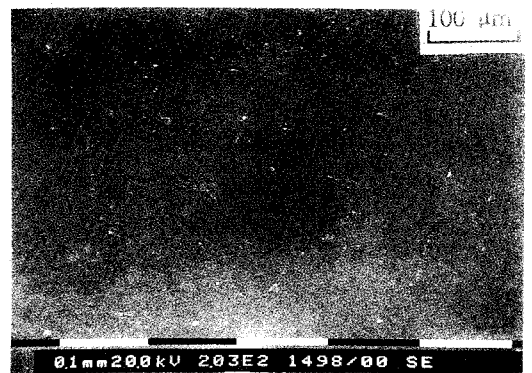
질소 가스의 포화에 의하여 반응사출성형 동안에 발포된 폴리우레탄 포움의 구조를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig 10부터 14까지 보였다.

Fig. 10은 질소 가스를 포화시키지 않은 상태( $P_s=0$  MPa)의 시편이다. 폴리우레탄 내에 포움을 발생시킬 발포제가 전혀 존재하지 않았으므로 핵생성율이 0이라는 사실을 증명해 준다.

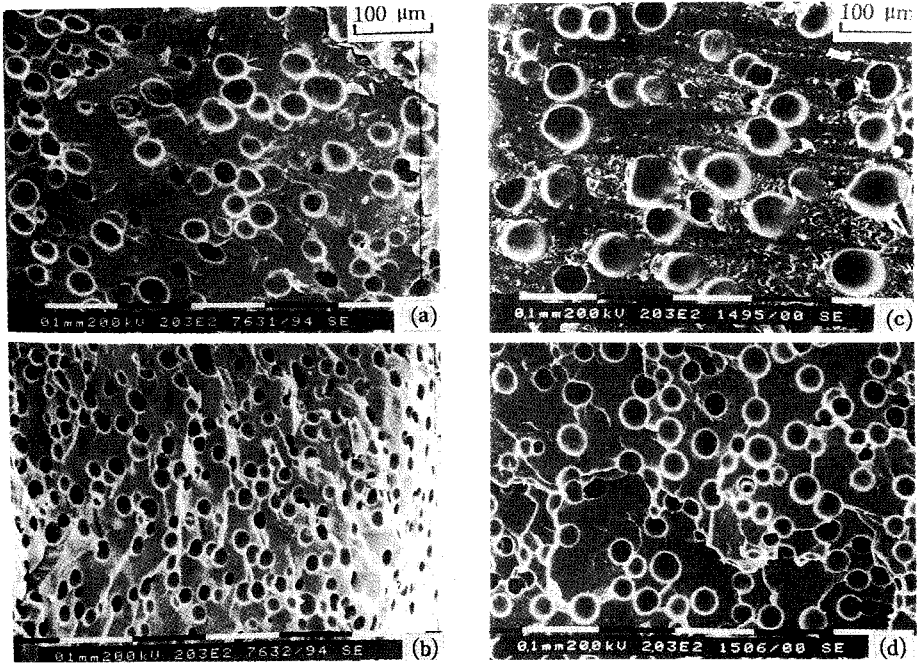
Fig. 11에서 14까지에서 보여준 바와 같이, 질소 가스의 포화 압력은 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 MPa이며, 포화 압력이 커질수록 폴리우레탄 수지 내에 발포된 단위 체적당 기포의 수가 많아진다. 이것은 핵생성 이론에 의하여 설명되어진 사실과 같이 포화 압력이 커지면 기포 발생시 임계 자유 에너지가 낮아지고 수지 내에 존재하는 가스 분자의 수가 증가하므로 핵생성율이 증가하는 점을 증명해 준다. 그러나 실험 결과들을 살펴보면 대체로 100×

**Table 4.** SPL, pressure amplitude, and negative pressure produced by several ultrasonic power

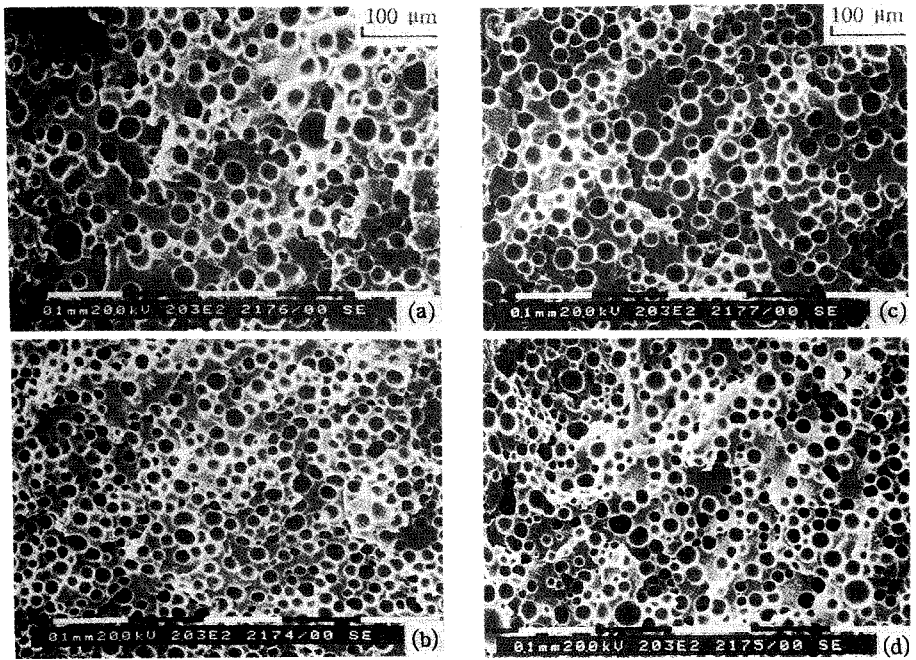
Ultrasonic power (%)	SPL (dB)	Pressure amplitude (MPa)	Negative pressure (MPa)
10	119	1.701	-1.600
20	130	6.035	-5.934
max	<140	20.084	-18.983



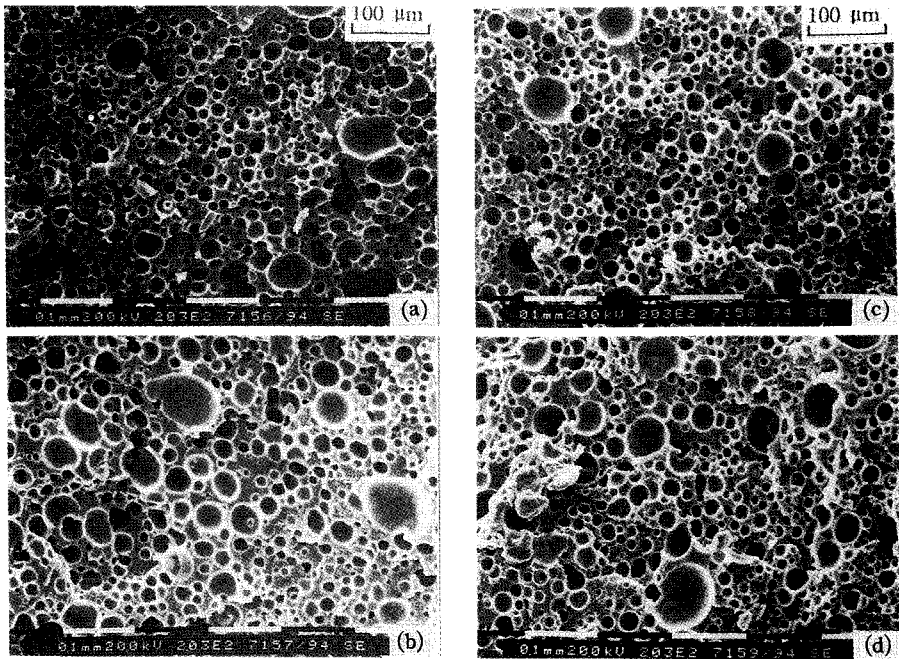
**Fig. 10.** Scanning electron micrographs of the specimens produced without gas saturation ( $P_s=0$  MPa).



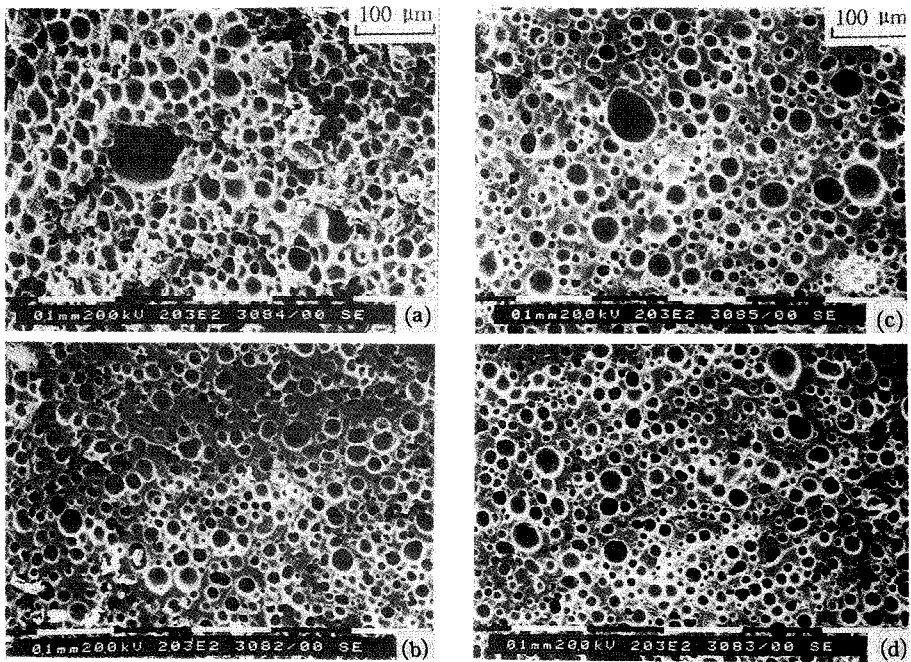
**Fig. 11.** Scanning electron micrographs of the cellular structure of the specimens produced at  $P_s=0.5$  MPa.  
 (a) without ultrasonic excitation at the melt front region (b) with ultrasonic excitation at the melt front region  
 (c) without ultrasonic excitation in the middle of specimens (d) with ultrasonic excitation in the middle of specimens.



**Fig. 12.** Scanning electron micrographs of the cellular structure of the specimens produced at  $P_s=1.0$  MPa.  
 (a) without ultrasonic excitation at the melt front region (b) with ultrasonic excitation at the melt front region  
 (c) without ultrasonic excitation in the middle of specimens (d) with ultrasonic excitation in the middle of specimens.



**Fig. 13.** Scanning electron micrographs of the cellular structure of the specimens produced at  $P_s=1.5$  MPa.  
 (a) without ultrasonic excitation at the melt front region (b) with ultrasonic excitation at the melt front region  
 (c) without ultrasonic excitation in the middle of specimens (d) with ultrasonic excitation in the middle of specimens.



**Fig. 14.** Scanning electron micrographs of the cellular structure of the specimens produced at  $P_s=2.0$  MPa.  
 (a) without ultrasonic excitation at the melt front region (b) with ultrasonic excitation at the melt front region  
 (c) without ultrasonic excitation in the middle of specimens (d) with ultrasonic excitation in the middle of specimens.

100  $\mu\text{m}^2$ 에 약 25개 정도의 기포가 존재하므로 1  $\text{m}^3$ 의 체적 내에 존재하는 기포의 수는 약  $10^{14}$ 개로, 핵생성 이론에 의하여 예측되었던 것(Table 3)처럼 포화 압력의 변화에 따른 넓은 범위의 핵생성율이 관측되어지는 않는다. 따라서 기존의 핵생성 이론들이 기포의 발생 양을 정확히 예측할 수는 없다는 사실을 확인할 수 있었다. 이것은 충돌혼합의 영향을 고려하지 못했기 때문이라고 생각된다.

#### 4.2. 초음파 가진의 영향

Fig. 11로부터 14에서 초음파의 영향을 관찰할 수 있다. 동일한 포화 압력의 경우 초음파 가진에 의하여 발생하는 음의 주변 압력은 수지 내에 존재하는 가스 분자의 양을 일정하게 유지하면서 포화 압력과 주변 압력간의 차이만을 증가시켜 핵생성 시에 임계 가진 에너지의 크기를 감소시킴으로써 핵생성율을 높이는 작용을 한다. 또한 포화 압력이 1.5 MPa 이상인 경우는 기포 구조가 점차 조악해지는 경향을 보인다. 이러한 현상은 너무 높은 압력의 가스 포화를 사용한 경우에 기포의 성장이 종료된 이후부터 폴리우레탄의 경화가 이루어질 때까지의 여분의 시간에 밀접한 기포들이 서로 만나 조악한 구조를 나타내기 때문이라고 생각되어진다. 따라서 본 연구의 목적인 미세포 포용의 균일한 구조를 가공하기 위해서는 포화 압력을 낮춤으로써 수지 내의 가스 분자수를 억제하며 동시에 초음파 가진을 가하여 기포의 크기가 작아지고 크기가 균일한 분포를 나타내도록 하는 것이 바람직하다. 실험 결과의 관찰로부터 초음파 가진의 경우에는 기포의 크기가 작아지고 크기의 분포가 비교적 균일해지는 현상을 발견할 수 있었다. 그러나 초음파 가진을 가하지 않은 경우에도 포용이 발생하는 것으로 보아서 반응사출성형 시 혼합 용기 내에서의 충돌 혼합이 가스가 포화된 폴리우레탄의 발포에 영향을 가함을 알 수 있다.

#### 4.3. 금형 내의 위치에 따른 영향

포화 압력이 0.5 MPa인 Fig. 11의 (a)와 (c), (b)와 (d)를 비교해 보면 유동의 선단 부분에서 기포의 수가 금형의 중간 부분보다 많음을 알 수 있는데, 이것은 반응물의 유동 시 유동 선단의 주변 압력보다 금형 내부의 주변 압력이 높기 때문이며, 이는 핵생성에 대한 포화 압력의 증가의 영향이 유동 내부에서의 주변 압력의 증가에 의한 영향보다 더 지배적이기 때문이라고 볼 수 있다. 기포의 성장을 고려한다면 주변 압력이 성장 시간

동안 금형 전체에 걸쳐서 균일하게 분포되거나, 빠른 시간 내에 충진을 마치고 발포된 기포들이 동시에 성장하는 것이 균일한 구조의 기포를 얻을 수 있는 방법이라고 생각되어진다.

## 5. 결 론

1. 수지 내의 포화 압력의 증가는 기포의 발생을 촉진시키며, 또한 초음파 가진에 의한 영향은 수지 내의 주변 압력을 음의 값이 되도록 하여 핵생성율을 증가시키는 사실을 실험 결과로부터 확인할 수 있었다.

2. 확산에 의한 기포의 성장을 고려하여 기포의 최종 크기를 예측하였다. 확산 경계가 무한한 경우는 포화 압력이 클수록 기포의 성장이 촉진됨을 알 수 있었다. 확산 경계가 유한한 경우는 포화 압력이 1.0 MPa 이하일 때는 기포의 성장이 종료된 후에 경화가 완성되나, 1.0 MPa 이상일 때는 수지의 경화 이전에 기포의 성장이 완전히 종료된다. 따라서 기포의 최종크기는 포화 압력과 확산 경계의 크기에 의하여 결정됨을 알 수 있었다.

3. 단열 용기 내에서의 폴리우레탄 반응 실험에 의하여 반응 속도식을 결정하였다. 반응 초기 온도가 높을수록 반응의 속도가 빨라지며 경화점 이후에 반응물의 점도가 무한대가 되어 짧은 시간 내에 기포의 성장을 멈추게 됨을 알 수 있었다.

4. 금형 내부에서의 유동 거동을 유한요소법에 의하여 해석함으로써 압력장을 계산하여 기포 성장 시 주변 압력의 영향을 살펴보았다. 반응사출성형 시 유동 내부의 최대 압력이 5 kPa 이하이므로 주변 압력이 기포의 성장에 미치는 영향은 미소함을 관찰할 수 있었다.

5. 반응사출성형 실험에 의해 발생한 기포의 구조로 포화 압력과 초음파 가진 및 금형 내의 위치에 따른 영향을 살펴보았다. 포화 압력이 높을수록, 또한 초음파 가진을 가한 경우에 발포된 기포의 수가 증가하여 핵생성이 촉진됨을 알 수 있었다. 포화 압력이 1.5 MPa 이상인 경우 기포들의 조악화가 발생하기 시작하였으며, 이 조건에서는 충돌 혼합만으로도 기포가 발생함을 관찰할 수 있었다.

## 기 호

A : surface area of bubble or Material con-

stant for viscosity behavior  
 B : material constant for viscosity behavior  
 $c^*$  : conversion rate  
 $c_0$  : initial concentration  
 $c$  : concentration  
 $c_g$  : conversion of gelation  
 $C_p$  : heat capacitance  
 D : diffusivity  
 $E_\eta$  : activation energy of viscous flow  
 f : frequency  
 $\Delta H$  : heat of reaction  
 $k_0$  : pre-exponential term of the reaction rate constant  
 $K_T$  : thermal conductivity  
 L : depleted zone  
 $P_0$  : environmental pressure  
 $P_b$  : pressure inside the bubble  
 $P_e$  : effective pressure of the sound wave  
 $P_{ref}$  : reference effective pressure  
 $r_2$  : diffusion boundary of bubble growth  
 $r_b$  : bubble radius  
 $r$  : radius  
 R : universal gas constant  
 $r'$  : radius of the hydrothetical bubble  
 $\dot{r}_b$  : velocity  
 $\ddot{r}_b$  : acceleration  
 $\hat{r}_b$  : nondimensionalized bubble radius  
 $r_{OH}$  : reaction rate  
 s : sensitivity of measurement  
 SPL : sound pressure level  
 $T_0$  : initial temperature  
 T : absolute temperature  
 t : time  
 $V_b$  : volume of gas in nucleated bubble  
 $X_1$  : initial gas concentration

$X_3$  : gas concentration at diffusion boundary  
 X : concentration of gas  
 $\gamma$  : surface energy  
 $\eta$  : viscosity  
 $\eta_\infty$  : viscosity of infinite temperature  
 $\xi$  : coordinate in r-direction  
 $\rho$  : density

### 참고문헌

1. H. Park and J. R. Youn, *ASME Trans. J. of Eng. for Ind.*, **114**, 323 (1992).
2. C. D. Han and H. J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 518 (1981).
3. J. R. Street, A. L. Fricke, and L. P. Reiss, *Ind. Eng. Fundam.*, **10**, 54 (1971).
4. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 270 (1976).
5. M. Amon and C. D. Denson, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1026 (1984).
6. F. B. Hildebrand, "Advanced Calculus for Applications," Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1976, Ch. 3.
7. E. B. Richter and C. W. Macosco, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1012 (1978).
8. R. B. Prime, "Thermosets in Thermal Characterization of Polymeric Materials," ed., by E. A. Turi, Academic Press, New York, 1981, p.435.
9. S. D. Lipshitz and C. W. Macosco, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2029 (1977).
10. J. M. Castro and C. W. Macosco, *AIChE J.*, **28**, 250 (1982).
11. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 231 (1974).
12. J. R. Youn and N. P. Suh, *Polymer Composites*, **6**, 175 (1985).
13. L. E. Scriven, *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 1 (1959).
14. A. Arefmanesh, Adani, and Michaelides, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1330 (1990).
15. M. Strasberg, *J. Acoust. Soc. Am.*, **31**, 163 (1959).
16. L. J. Briggs, *J. Chem. Phys.*, **19**, 970 (1951).