

## 단열재용 폴리우레탄 미세포 포움의 가공

김찬중 · 윤재륜<sup>†</sup> · 이장희\*

서울대학교 섬유고분자공학과, \*대우전자 주식회사 냉장고 연구소  
(1997년 12월 8일 접수)

## Processing of Polyurethane Microcellular Foam for Thermal Insulation

Chanjoong Kim, Jae Ryoung Youn<sup>†</sup> and Janghee Lee\*

Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Shinlim-dong, Seoul 151-742, Korea

\*R&D Center, Daewoo Electronic Co., LTD, Yonghyun-dong, Inchon, 402-025, Korea

(Received December 8, 1997)

### 요 약

단열용도의 폴리우레탄 미세포 포움의 가공에 대한 연구를 수행하였다. 미세포 구조를 얻기 위해서는 핵생성을 증진시키고 균일한 분포의 기포를 생성시켜야 한다. 이를 위해 이산화탄소 기체를 폴리올과 이소시아네이트에 각각 과포화시키고 충돌혼합하여 초음파 가진을 적용하였다. 이산화탄소 기체가 수지 내부에서 기포 내부로 확산함에 따라 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. 실험적으로 결정된 기체 분자 수를 기준으로 하여 이론적으로 확산 경계를 예측하였다. 화학적 발포제인 물과 함께 물리적 발포제인 이산화탄소를 각각 1, 2, 3기압의 포화 압력으로 변화시키면서 폴리올과 이소시아네이트에 포화시켜 폴리우레탄 포움을 제작하고 제작된 포움의 밀도, 열전도도, 및 기포의 수와 지름을 측정하였다. 측정된 결과로부터 이산화탄소의 포화압력과 초음파 가진이 포움의 기포핵 생성에 미치는 영향을 살펴보았다.

**Abstract**— Processing of microcellular polyurethane foam was studied for thermal insulation. To obtain microcellular structure, it is necessary to increase nucleation rate and distribute bubbles regularly. Polyol and isocyanate were supersaturated with carbon dioxide gas and ultrasonic excitation was applied to the mixture of these two components of the selected polyurethane system. Assuming that the bubble growth is controlled by diffusion of carbon dioxide from the resin into the bubble, theoretical prediction was carried out numerically to understand the bubble growth mechanism. Final bubble sizes were also predicted by considering the gelation time and the diffusion boundary. Viscosity change of the polyurethane resin during polymerization reaction was predicted by considering reaction kinetics. The gelation time was determined to terminate the numerical calculation. The diffusion boundary was predicted based on the number of gas molecules determined experimentally. Water was used as a chemical blowing agent and carbon dioxide gas as a physical blowing agent. Polyol and isocyanate were saturated by carbon dioxide gas at 1, 2, and 3 atm respectively and the pressure was released for supersaturation. Foam density, thermal conductivity, size and number of bubbles in a unit volume were measured. Effects of ultrasonic excitation and carbon dioxide saturation pressure on the bubble nucleation were investigated from the experimental results

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

### 1. 서 론

일반적으로 반응사출성형(RIM: Reaction Injection Molding) 공정에 의해 제작되는 폴리우레탄 포움(polyurethane foam)은 다른 고분자 재료에 비해 강도 등의 기계적인 물성은 떨어지지만 낮은 밀도와 낮은 열전도도 때문에 단열재나 충격 흡수 재료 널리 이용되고 있다.

현재 냉장고용 폴리우레탄 포움의 발포제로는 이전에 비해 CFC 가스를 50% 줄이고 물과 CFC 가스를 함께 사용하거나 HCFC 가스를 사용하고 있다. 또한 냉장고용 폴리우레탄 포움

<sup>†</sup>To whom all correspondence should be addressed

에서 CFC 계열의 가스를 완전히 대체하기 위해 산업계에서 pentane, cyclohexane, water 등을 시도하고 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 이들은 인화성, 높은 열전도율, 조악한 기포구조 등으로 인해 모두 만족스럽지 못한 결과를 보이고 있다. 따라서 아직까지 발포제로서의 CFC 대체물질이 제시되지 못하고 있는 실정이다.

포움 재료의 열전도도에 영향을 미치는 인자로는 수지의 열전도도, 포움 내부의 기체의 열전도도, 포움의 밀도, 기포의 크기 등이 있다. 포움의 밀도가 낮고 기포의 크기가 작을수록 열전도도는 감소하는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 발포제 대체로 인한 열전도도의 증가를 포움의 밀도와 기포의 크기를

감소시킴으로서 보상할 수 있다. 하지만 포움의 밀도는 포움 재료의 강도에 큰 영향을 미치기 때문에 현재보다 줄이기 어렵다. 따라서 포움 내부에 존재하는 기포의 크기를 감소시킴으로서 열전도도의 감소를 성취할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구의 목표는 몰과 이산화탄소 만을 이용하여 미세한 크기의 기포를 갖는 폴리우레탄 포움을 제조하여 CFC 가스를 배제한 고압발포 공정의 개발에 있다. 미세포 구조를 생성시키기 위하여서는 높은 핵생성 속도로 기포를 생성시킴과 동시에 기포 성장을 억제하여 각 기포의 크기가 수십 마이크로미터 수 마이크로미터가 되도록 하여야 한다. 이는 초음파 가진을 이용하고, CO<sub>2</sub>의 양을 조절하며, 경화 시간에 따른 기포 성장을 제어하면 성취할 수 있을 것으로 생각된다. 연구의 목표를 달성하기 위해 이론적 고찰과 실험을 수행하여 기포의 크기에 영향을 미치는 인자들을 규명한다.

2. 이론 및 수치해석

2.1. 핵생성이론

2.1.1. 분자 운동론에 의한 핵생성이론

기체가 과포화되어 있는 용액 내에서의 기포생성은 Fig. 1에 나타낸 4 상태를 거쳐 이루어진다.

- state 1: 일정 온도에서 P<sub>s</sub>의 압력으로 가압하여 액체 내에 기체가 포화되어 유지되는 상태
- state 2: 액체 주변압력이 P<sub>0</sub>로 감압되어 액체 내의 기체가 과포화되는 비평형 상태
- state 3: 용액 내에 용해되어 있던 기체 분자들이 과포화로 인한 활성화로 인해 서로 모여 cluster를 형성하는 상태
- state 4: 서로 모인 cluster가 임계 크기까지 성장하여 내부 압력이 P<sub>g</sub>인 새로운 기포로 변환되는 상태

단열 감압 과정을 거쳐 일어나는 상태변화를 화학적 포텐셜 (chemical potential)을 이용하여 고려하면 n개의 분자로 구성된 cluster 내의 기체 분자들의 자유 에너지 변화 F<sub>n</sub>를 다음과 같이 구할 수 있다[2].

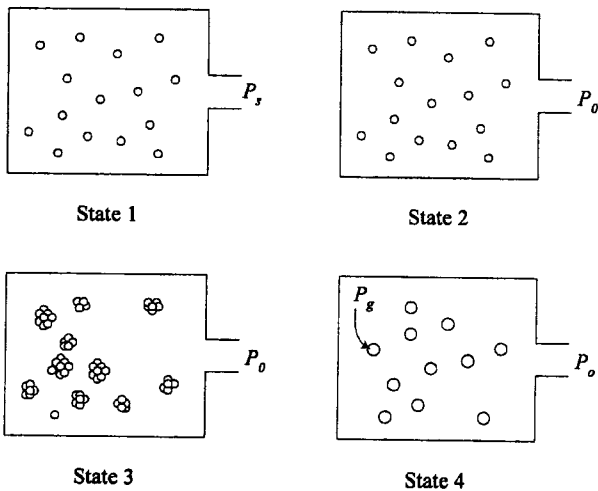


Fig. 1. Cluster formation by rapid pressure drop.

$$F_n^c = -(P_s - P_0) n v_m \tag{1}$$

여기서 v<sub>m</sub>은 용해된 가스분자의 체적으로 Lennard-Jones 고유 직경 σ<sub>LJ</sub>[3]를 이용하여 다음 관계식으로부터 구한다.

$$v_m = \frac{\sqrt{2}}{6} \sigma_{LJ}^3 \tag{2}$$

본 실험에서 사용하는 이산화탄소의 경우 σ<sub>LJ</sub>는 4×10<sup>-10</sup> m이다.

따라서 n개의 용해 기체 분자들로 이루어진 cluster 형성에 필요한 자유에너지는 cluster 내에 있는 기체 분자들의 자유 에너지의 변화 F<sub>n</sub><sup>c</sup>와 cluster 표면을 형성하기 위한 표면에너지 F<sub>n</sub><sup>s</sup>의 합으로 나타낼 수 있다.

$$F_n = F_n^c + F_n^s = -(P_s - P_0) n v_m + \frac{3}{2} k T n^{2/3} \tag{3}$$

이 식을 n에 대해 편미분하여 영으로 놓으면 (∂F<sub>n</sub>/∂n=0) 가해진 과포화정도(P<sub>s</sub>-P<sub>0</sub>)에서 최소일로 형성되는 cluster의 임계 크기 n<sub>c</sub>를 구할 수 있고 이 값을 다시 식 (3)에 대입하면 임계 자유에너지 F<sub>n</sub><sup>\*</sup>를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$(P_s - P_0) n_c^{1/3} = \frac{kT}{v_m} \tag{4}$$

$$F_n^* = \frac{1}{2} k T n_c^{2/3} = \frac{1}{2} \frac{k^3 T^3}{(P_s - P_0)^2 v_m^2} \tag{5}$$

2.1.2. 분실된 자유도에 의한 cluster 표면에너지의 수정

기포형성에 필요한 표면에너지는 기체 분자가 용액 내에 용해될 때 분실되는 병진운동에너지와 같다는 가정 하에 이루어졌다. 하지만 용해된 기체가 완전히 운동에너지를 잃었다고 보는 어려우므로 분실된 자유도(lost free energy)의 개념을 이용하여 용해된 기체 분자가 용액 내에서 차지하는 체적을 구한다.

과포화 용액 내에서 기포를 형성하기 위하여 필요한 표면 에너지는 그 기체 분자가 가지고 있던 병진운동에너지의 일부로서 기체가 용해되는 과정 중에 잃어버린 에너지를 의미하며 다음과 같이 표현된다.

$$4 \pi r_m^2 \sigma_m = \frac{f_L}{2} k T \tag{6}$$

여기서 r<sub>m</sub>은 용액 내에 용해된 기체 분자가 차지하는 공간이 원형이라고 가정하면 유효체적의 반경이 되고 f<sub>L</sub>은 용해과정 중에 발생한 분실된 자유도로서 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{f_L}{3} = \frac{v_m}{v_g^*} \tag{7}$$

여기서 v<sub>m</sub>은 가스분자가 모든 병진운동 에너지를 잃었을 때 차지하게 되는 체적이며, v<sub>g</sub><sup>\*</sup>는 병진운동에너지의 일부를 잃고 액체 내에서 용해 상태로 존재하는 가스분자가 차지하는 유효

체적이다. 따라서 cluster 형성에 필요한 자유에너지를 나타내는 식 (3)은 다음과 같이 수정된다.

$$F_n = F_n^c + F_n^s = -(P_s - P_0) n v'_g + \frac{f_L}{2} k T n^{2/3} \quad (8)$$

이 식을  $n$ 에 대해 편미분하면  $(\partial F_n / \partial n = 0)$  가해진 과포화정도  $(P_s - P_0)$ 에서 최소일로 형성되는 cluster의 새로운 임계 크기  $n_c$ 를 구할 수 있고 이 값을 다시 식 (4)에 대입하면 임계자유에너지  $F_n^*$ 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$(P_s - P_0) n_c^{2/3} = \frac{f_L}{3} \frac{k T}{v'_g} \\ = \left( \frac{f_L}{3} \right)^2 \frac{k T}{v_m} \quad (9)$$

$$F_n^* = \frac{f_L}{6} k T n_c^{2/3} \\ = \frac{f_L^2 k^3 T^3}{486 (P_s - P_0)^2 v_m^2} \quad (10)$$

Hong[4]의 실험결과에 의하면 수지 분자 사이의 상호작용력을 무시하고 기체 분자 주위에는 수지분자 만이 존재한다고 가정하면  $v'_g/v_m$ 의 값은 1.75 정도가 되므로 분실된 자유도  $f_L$ 은 약 1.714가 된다.

**2.1.3. 용액 내 기포 형성과 핵생성**

cluster가 임계 크기에 도달하여 순간적으로 기포로 성장하게 된다고 가정하고 이 때 화학적 평형상태가 유지된다고 하면, 성장 후 기포 내의 기체분자가 갖는 화학포텐셜은 state 3의 cluster가 갖는 화학포텐셜과 같게 된다. 또한 state 1과 기포 생성 후인 state 4의 화학포텐셜 차를 고려하면 다음과 같은 Kelvin 식을 얻을 수 있다.

$$k T \ln \left( \frac{P_g}{P_s} \right) = -v_m (P_s - P_0) \quad (11)$$

위 식을 이용해 기포 내부 압력  $P_g$ 를 결정하고 이 값을 cluster가 팽창 후 발생하는 기포의 초기 내부 압력  $P_g^*$  값으로 사용하여 기포의 부피는 다음의 이상 기체 법칙에 의해 계산할 수 있다.

$$V_g = \frac{n k T}{P_g} \quad (12)$$

위 식에 의해 임계기포의 반지름  $r_g^*$ 를 구하여 기포 성장해석 시 초기값으로 사용한다.

이러한 cluster 과정을 통한 핵생성은 표준 동력학적 이론 (standard kinetic theory)에 의해 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_n = C(N) \exp(-F_n^*/kT) \quad (13)$$

여기서  $C(N)$ 는 단위체적의 용액 내에 용해된 기체 분자수의 함수로 동력학적 고찰에 의해 다음과 같이 결정된다.

$$C(N) = n_s x e^{1/2} \quad (14)$$

여기서  $n_s$ 는 단위체적 내의 수지의 분자 수,  $x$ 는 기체 분자의 몰 분율(mole fraction)이다. 따라서  $n_s x$ 는 단위체적 내 기체 분자수가 된다. 이 값은 실험에 의해 용해된 기체분자의 양을 측정하면 결정된다.

**2.1.4. 핵생성의 예측**

식 (10), (13)과 (14)를 이용하여 단위체적 당 핵생성을  $J$ 를 예측하였다. Table 1은 핵생성을 예측 시에 사용한 상수 값들이다. 핵생성이 주로 과포화된 기체에 의해 일어나고 화학적 발포제인 물과 이소시아네이트의 반응에 의해 생성되는 기체에는 크게 영향받지 않는다고 생각하면  $n_s x$  값은 수지 내에 녹아 있는 기체의 분자수로 가정할 수 있다. 과포화 과정을 통해 수지에 녹아 들어간 기체 분자 수는 과포화 전후에 수지의 질량 변화를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$n_s x = N m_b / M_b \quad (15)$$

여기서  $N$ 은 아보가드로수,  $m_b$ 는 단위체적 내 녹아 있는 기체의 질량,  $M_b$ 는 기체의 분자량을 나타낸다.

또 이 핵생성을 값에 의해 임계 기포의 확산경계영역  $r_g^*$ 를 다음 식에 의해 결정한다.

$$r_g^* = \left( \frac{3}{4 \pi J} \right)^{1/3} \quad (16)$$

Fig. 2는 각기 다른 포화압력에서 핵생성 시 주변압력에 따른 임계 자유 에너지의 변화를 나타낸다. 주변압력이 감소함에 따라 임계 자유 에너지가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 실험에 사용한 포화압력에 대해서는 임계 자유 에너지의 변화가 크지 않은 것을 알 수 있다. Fig. 3은 각기 다른 포화압력에서 핵생성 시 주변압력에 따른 핵생성의 변화를 나타낸다. 또한 핵생성 시 주변압력  $P_0$ 이 감소할수록 핵생성이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 초음파 가진에 의한 주변압력 감소가 핵생성을 증가에 크게 기여하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 각기 다른 포화압력에서 핵생성 시 주변압력에 따른 임계기포의 확산경계  $r_g^*$ 를 도시한 결과이다. 확산경계의 크기 역시 초음파 가진에 의한 주변압력 감소에 의해 크게 감소하는 것을 볼 수 있다.

Table 2는 초음파 가진에 의한 주변압력을 -8.5 MPa로 가정

**Table 1.** Parameters used for the prediction of Nucleation rate

Parameter	Value
$f_L$	1.714
$\sigma_L$ (m)	$4.0 \times 10^{-10}$
$v_m$ (m <sup>3</sup> )	$1.059 \times 10^{-29}$
$k$ (J/K)	$1.38066 \times 10^{-23}$
$n_s x$ (No./m <sup>3</sup> )	$0.874 \times 10^{25}$ at $P_s=1$ atm $1.725 \times 10^{25}$ at $P_s=2$ atm $2.838 \times 10^{25}$ at $P_s=3$ atm

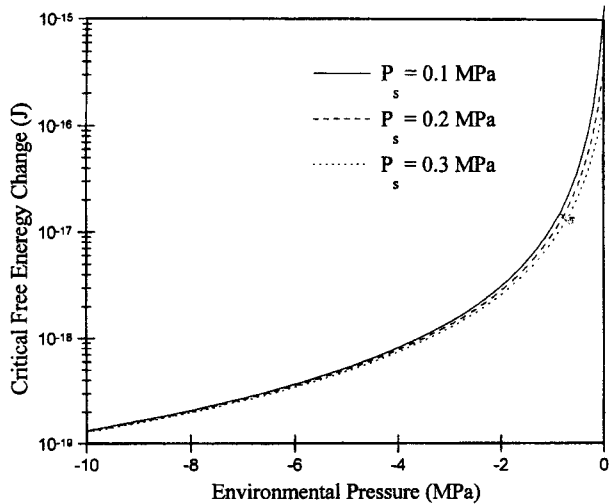


Fig. 2. Critical free energy change during nucleation at several saturation pressures.

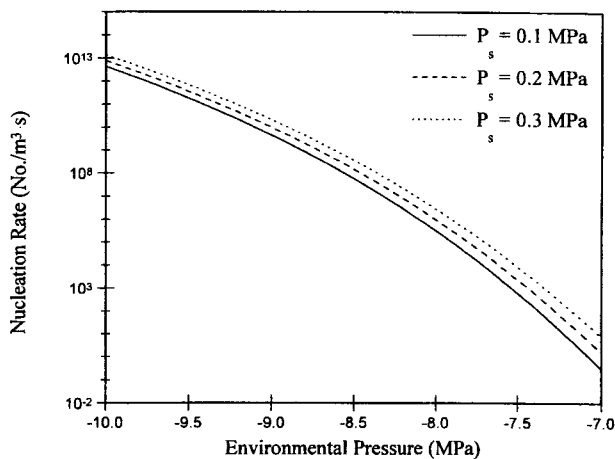


Fig. 3. Predicted nucleation rate as a function of environment pressure at several saturation pressures.

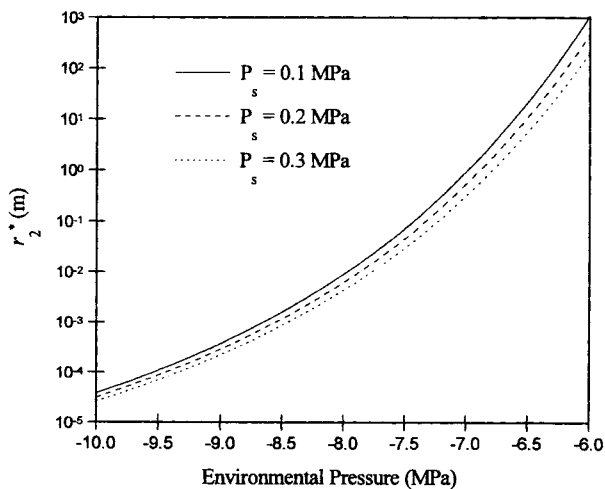


Fig. 4. Predicted initial diffusion boundary of a bubble as a function of environmental pressure at several saturation pressures.

Table 2. Predicted nucleation rate and the size of critical diffusion boundary with the environmental pressure of -8.5 MPa

P <sub>s</sub> (atm)	J (No./m <sup>3</sup> · sec)	r <sub>2</sub> <sup>*</sup> (mm)
1	2.662 × 10 <sup>7</sup>	2.079
2	1.336 × 10 <sup>8</sup>	1.214
3	5.415 × 10 <sup>8</sup>	0.762

했을 때의 실험 조건인 1, 2, 3 atm에서의 핵생성율과 임계기포의 확산경계 영역이다.

### 2.2. 기포성장해석

수지 내에 존재하는 임계핵이 성장하는 과정은 다음과 같다.

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

Fig. 5는 성장 중인 기포를 나타낸다.

기포의 주변에는 질량 전달(mass transfer)에 의하여 초기 포화 농도 X<sub>i</sub>보다 낮은 가스 농도를 갖는 농도 희박 영역(depleted zone) L이 존재한다. 구형 확산 경계(spherical diffusion boundary) r<sub>2</sub>는 경계를 가로질러서 확산이 일어나지 않는 영역을 나타낸다. 기포 성장을 해석하기 위해서는 다음과 같은 가정들이 필요하다.

- 1) 기체가 용해된 수지는 비압축성 뉴턴 유체이다.
- 2) 본 실험에서는 비교적 낮은 압력(0~3 atm)에서 사용되었으므로 이산화탄소 기체는 이상 기체로 생각할 수 있다.
- 3) 확산 경계의 크기는 발포된 기포핵의 수에 의해 결정되며, 고분자의 단위 질량 내에 포함된 기포의 수는 성장 과정 동안 일정하다.
- 4) 액체-기체의 계면에는 Henry의 법칙이 적용되며 평형 상

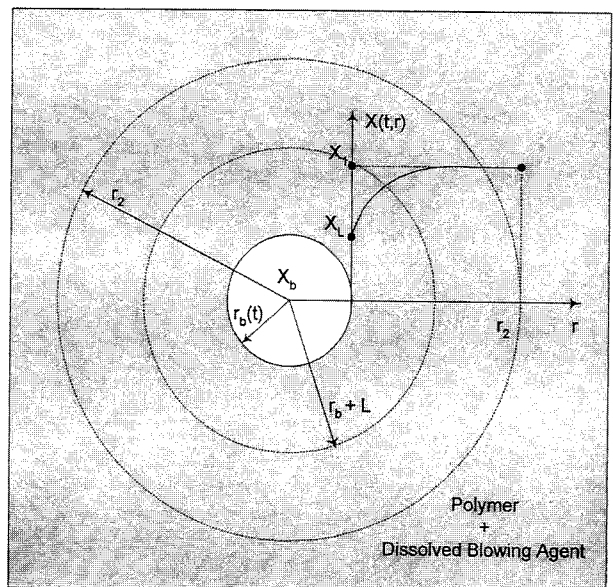


Fig. 5. Schematic layout of blowing agent concentration profile around a spherical bubble in supersaturated liquid.

태를 유지한다.

5) 액체 내에서 기체의 확산 계수는 유한하다.

6) 기포 내의 기체는 이상 기체로서 점성, 압력 구배, 농도 구배, 관성 효과는 무시된다.

7) 수지 내에 용해되어 있는 기체의 잠열(latent heat)은 무시된다.

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

기포 내 기체의 질량 보존식은

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi}{3} r_b^3 X_b \right) = 4\pi r_b^2 D \left( \frac{\partial X}{\partial r} \right)_{r=r_b} \quad (17)$$

이며, 여기서 X는 수지에서 기체 농도, t는 시간, D는 수지 내에서 기체의 확산계수, r<sub>b</sub>는 기포의 반지름, X<sub>b</sub>는 기포 내부의 기체 농도를 나타낸다. X<sub>b</sub>는 이상기체 법칙에 의해

$$X_b = \frac{n_b}{V_b} = \frac{P_b}{RT} \quad (18)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 n<sub>b</sub>는 기포 내에 존재하는 기체의 몰수, V<sub>b</sub>는 기포의 부피, P<sub>b</sub>는 기포 내부 압력을 나타낸다.

기포 주변에서 기체의 농도 분포를 이차함수로 가정하고 확산 경계영역 r<sub>2</sub> 내에서의 물질평형을 고려하면 기포계면에서의 농도구배를 구할 수 있다. 회박영역이 확산 경계영역에 도달하지 않은 경우에는 (20)식을, 도달한 경우에는 (21)식을 기포계면에서의 농도구배식으로 가정할 수 있다[5].

$$\left( \frac{\partial X}{\partial r} \right)_{r=r_b} = \frac{2}{L} \left( X_1 - \frac{P_b}{K} \right) \quad (19)$$

$$\left( \frac{\partial X}{\partial r} \right)_{r=r_b} = \frac{2}{L} \left( X_3 - \frac{P_b}{K} \right) \quad (20)$$

X<sub>1</sub>은 기포에서 멀리 떨어진 곳에서의 기체 농도를, X<sub>3</sub>은 확산 경계 r<sup>2</sup>에서의 기체 농도로 확산 경계 영역까지의 질량 보존에 의해 아래 식으로 정리된다[5].

$$X_3 = \frac{P_b}{K} - \frac{\frac{P_b V_b}{4\pi R T} - \left( X_1 - \frac{P_b}{K} \right) \left( r_b^2 L + r_b L^2 + \frac{1}{3} L^3 \right)}{\frac{2}{3} r_b^2 L + \frac{5}{6} r_b L^2 + \frac{3}{10} L^3} \quad (21)$$

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 고려해야 한다. 이들을 정리하면 다음과 같이 정리된다[6-9].

$$P_b = P_o + \frac{2\gamma}{r_b} + \rho \left( \dot{r}_b r_b + \frac{1}{2} \dot{r}_b^2 \right) + 4\eta \frac{\dot{r}_b}{r_b} \quad (22)$$

이 식은 확장된(extended) Rayleigh 방정식과 동일한 형태를 갖는다. 여기서 P<sub>o</sub>는 주변 압력, γ는 계면장력, ρ는 수지의 밀도, η는 수지의 점도를 나타낸다.

기포성장과 동시에 이루어지는 우레탄 반응 시 에너지방정식과 물질 평형식은 각각 다음 두 식으로 가정했다[10].

$$k_r \nabla^2 T + (-\nabla H)(-r_{OH}) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (23)$$

$$D \nabla^2 c - (-r_{OH}) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (24)$$

여기서 k<sub>r</sub>는 열전도계수, ∇H는 반응열, r<sub>OH</sub>는 반응속도, C<sub>p</sub>는 비열, c는 반응물인 폴리올의 농도이다. 반응물이 온도변화에 대한 단열상태이거나 반응열에 의한 영향이 열전달에 의한 영향보다 지배적이라고 가정할 수 있다면 식 (23)의 좌변 첫 항은 무시된다. 또 (24)식에서 고분자의 분자 확산 계수 D는 매우 작기 때문에 좌변 첫 항은 무시되어진다. 따라서 위 두 식은 시간에 대한 상미분방정식으로 얻어진다. 위 두 식으로부터 다음의 초기조건에 의해 T와 c를 계산할 수 있다.

초기조건)

$$\begin{aligned} T &= T_0 && \text{at } t=0 \\ c &= c_0 && \text{at } t=0 \end{aligned} \quad (25)$$

이 때의 반응 속도식은 아래와 같은 농도에 대한 2차식으로 표현된다.

$$-r_{OH} = k_0 \exp(-E_r/RT) c^2 \quad (26)$$

이 식에서 k<sub>0</sub>는 반응속도상수의 pre-exponential 항, E<sub>r</sub>는 활성화 에너지이다.

온도와 전환율에 따른 점도는 아래 식으로 표현된다.

$$\eta = \eta_\infty \exp(E_\eta/RT) \cdot f(c^*) \quad (27)$$

$$f(c^*) = \left( \frac{c_g^*}{c_g^* - c^*} \right)^{A+Bc^*} \quad (28)$$

여기서 η<sub>∞</sub>는 온도가 무한대인 경우의 점도, E<sub>η</sub>는 점성유동 시(viscose flow) 활성화 에너지(activation energy), c<sub>g</sub><sup>\*</sup>는 겔화 전환율(gelation conversion)로 겔이 생성되는 전환율을 나타낸다. 본 논문에서는 겔화 전환율을 0.65로 가정하였다. c<sup>\*</sup>는 전환율로 아래 식으로 정의된다.

$$c^* = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (29)$$

여기서 c<sub>0</sub>는 초기 반응물의 농도를 나타낸다.

기포의 크기를 계산하기 위해서는 기포 내 CO<sub>2</sub>의 농도, 압력, 온도, 수지의 점도를 동시에 알아야 한다. 따라서 지배 방정식들을 동시에 풀어야 한다. 수치 계산은 Fig. 6의 흐름도를 따라 풀어 나간다.

Fig. 7은 전환율, Fig. 8은 온도, Fig. 9는 점도를 시간에 따라 나타낸 결과이다. 2.9초 정도에서 전환율과 온도가 더 이

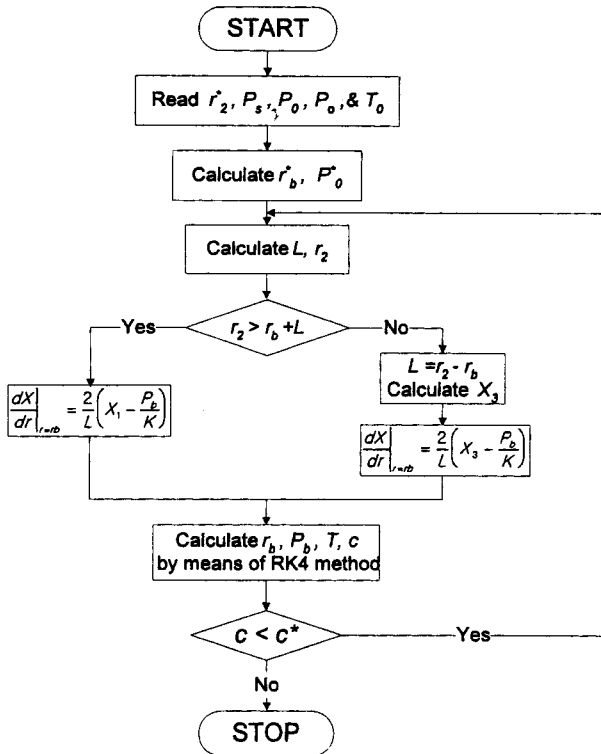


Fig. 6. Flowchart for simulation of bubble growth.

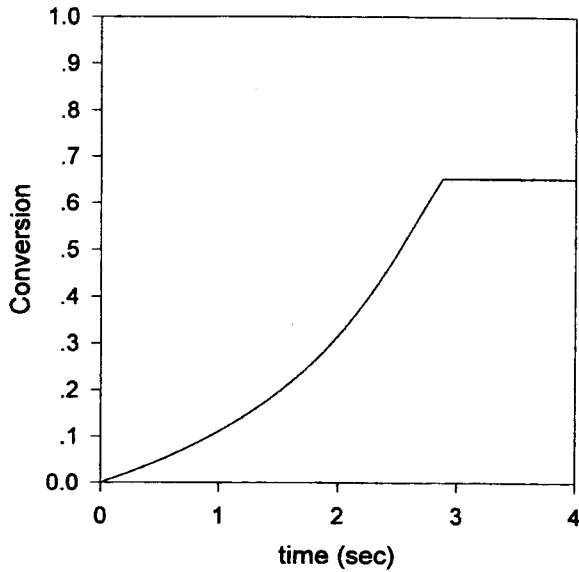


Fig. 7. Predicted conversion of polyurethane resin as a function of time.

상 증가하지 않는 것은 최대 전환율이 0.65이기 때문에 더 이상 반응이 진행될 수 없기 때문이다. 점도는 2.5초까지는 온도 증가에 의해 완만히 감소하나 전환율이 증가함에 따라 급격히 증가한다는 것을 알 수 있다. Fig. 10은 포화압력이 1기압일 때 시간에 따른 기포의 성장을 나타낸다. 기포가 65 μm 정도까지 성장하다가 점도의 급격한 증가에 의해 성장이 정지되었다.

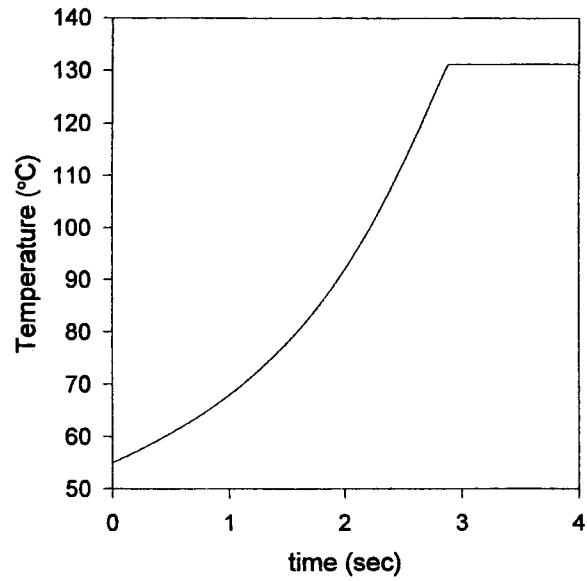


Fig. 8. Predicted temperature variation of polyurethane resin as a function of time.

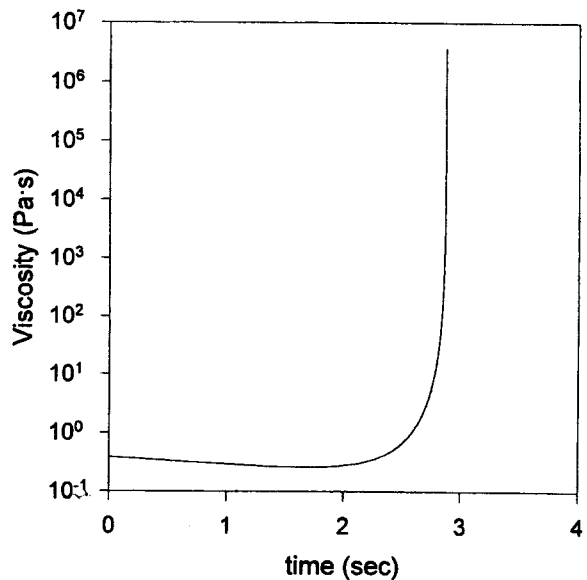


Fig. 9. Predicted viscosity increase of polyurethane resin as a function of time.

### 3. 실험

폴리우레탄의 발포시 초음파 가진, 물의 존재, CO<sub>2</sub> 포화 압력의 영향을 밝히기 위해 실험조건을 변화시켜 가며 포움을 제작하였다. 반응물의 초기온도는 55°C로 유지하였다. 이소시아네이트는 MDI(4,4'diphenyl methane diisocyanate)를 사용하였고 폴리올 혼합물과 이소시아네이트의 액량비는 1:1.2로 하였다. 발포제(Blowing Agent)는 화학적 발포제인 물과 물리적 발포제인 CO<sub>2</sub>를 동시에 사용하였다. 물의 양은 1.9 wt%로 하였고 CO<sub>2</sub>의 포화압력은 0, 1, 2, 3 atm으로 변화시키면서 실험하였다. 이 압력은 게이지 압력(gauge pressure)이다. 또한 기존의

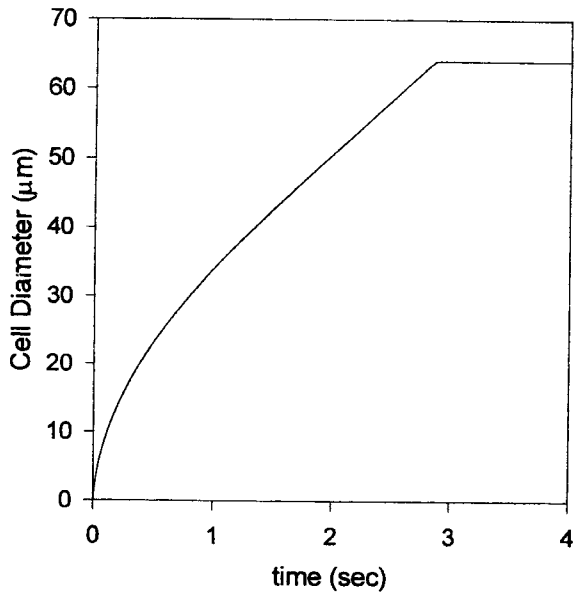


Fig. 10. Predicted bubble diameter when salutation pressure was 1 atm and ultrasonic excitation was applied to reactants as a function of time.

Table 3. Experimental Conditions with regard to blowing agent

Exp. A	CO <sub>2</sub> saturation in polyol at 0, 1, 2, 3 atm
Exp. B	CO <sub>2</sub> saturation in polyol and isocyanate at 0, 1, 2, 3 atm
Exp. C	Water blowing agent in polyol and CO <sub>2</sub> saturation in polyol at 0, 1, 2, 3 atm
Exp. D	Water blowing agent in polyol and CO <sub>2</sub> saturation in polyol and isocyanate at 0, 1, 2, 3 atm
Exp. R11	CFC-11 and Water blowing agent in polyol

발포제인 water-CFC 혼용 발포제도 비교대상으로 실험하였다.

충돌 혼합 시 노즐과 솔레노이드 중간부분에서 측정된 최대 압력은 12 MPa로 측정되었다. 반응물들이 노즐에서 최대압력으로 분사되고 점도를 0.5 Pa · s로 생각하면 노즐에서 분사되는 반응물들의 레이놀즈수(Reynolds number)는 약 1400이 된다. 하지만 유동관내에서의 압력 강하로 인하여 실제 레이놀즈수는 이보다 작은 것으로 생각된다. 반응물은 직경 70 mm, 높이 100 mm의 컵에서 free-rise로 반응시켰다. Table 3에 각 실험들의 조건을 나타내었다. 모든 시료들은 컵의 중앙에서 채취하여 밀도와 열전도도를 측정하고 포움의 미세구조를 관찰하였다. 열전도도는 열류계를 사용하여 단위 면적 당 열흐름을 측정하여 얻었고, 미세구조는 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscope)을 사용하여 촬영한 후 화상처리를 이용하여 기포의 평균 지름과 단위 면적 당 기포의 개수를 얻었다.

#### 4. 실험 결과

실험조건에 따라서 포움의 밀도, 기포의 평균 지름, 기포의 개수, 열전도도를 관찰하였다.

Fig. 11은 포움의 밀도를 실험조건에 따라 도시한 결과이다.

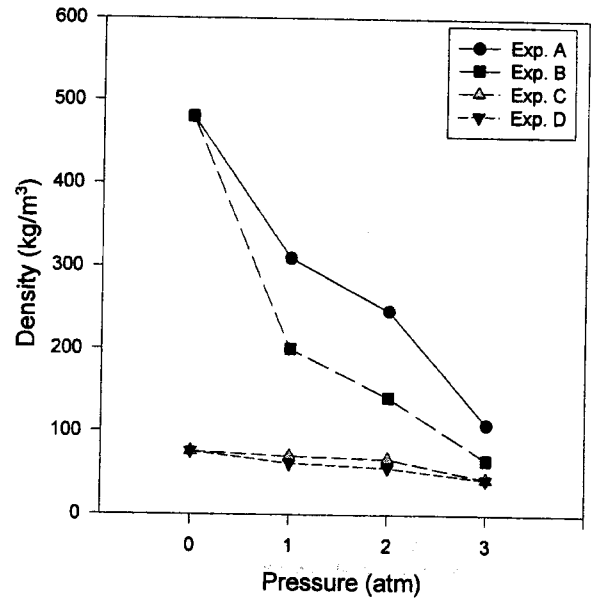


Fig. 11. Density variation as a function of CO<sub>2</sub> saturation pressure at several experimental conditions.

밀도는 발포제의 부피에 거의 반비례하고 발포제의 부피는 발포제량에 비례한다. 따라서 화학적 발포제인 물을 사용하지 않은 실험 A, B의 경우는 실험 C, D에 비해 상대적으로 발포제의 양이 적기 때문에 포화 압력 증가에 따라서 밀도가 크게 감소하고 물을 사용하여 다량의 발포제가 함유되어 있는 실험 C, D의 경우에는 밀도의 감소가 완만하게 나타난다. 초음파에 의한 밀도의 영향은 미세하여 도시하지 않았다.

Fig. 12는 실험조건에 따른 기포의 평균 지름을 도시한 결과이다. 초음파 가진의 경우가 미가진의 경우보다 두 배 정도 기포의 크기가 작은 것을 알 수 있다. 이것은 초음파 가진에 의해 핵생성율이 증가하여 기포핵의 개수가 증가했기 때문으로 생각할 수 있다. 발포제 양이 동일한 단위체적 내에 기포의 개수가 증가하면 각각의 크기는 감소하기 때문이다. 또한 CO<sub>2</sub>의 포화 압력 증가에 따라 기포의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 포화 압력 증가에 의해 물리적 발포제인 CO<sub>2</sub>의 양이 증가되고 초기 기포 내압이 증가되어 결과적으로 각 기포들이 더 크게 성장했기 때문이다. 화학적 발포제인 물이 첨가되지 않은 실험 A, B에서 포화압력이 0기압일 때, 즉 발포제가 전혀 첨가되지 않은 경우에도 미세 기포가 생성되는데 이것은 대기압 상태에서 소량의 기체가 녹아 들어갔기 때문이다.

Fig. 13은 발포가 끝난 후 수지의 단위 체적 당 기포의 개수이다. 포화 압력 증가에 따라 cell의 개수가 감소하는 것처럼 보이나 이것은 높은 포화 압력에서는 발포제 양이 많고 초기 기포 내압이 상대적으로 높기 때문에 cell의 팽창이 크고, 따라서 상대적으로 적은 개수의 cell이 단위면적에 나타나기 때문이다. 다만 초음파 가진의 효과만을 살펴보면 초음파 가진의 경우가 같은 포화압력 하에서 탁월하게 많은 cell이 생성되었음을 알 수 있다. 이것은 이론에 의해 가정한 초음파 가진에 의해 생성되는 부압(negative pressure)이 핵생성을 증가에 크

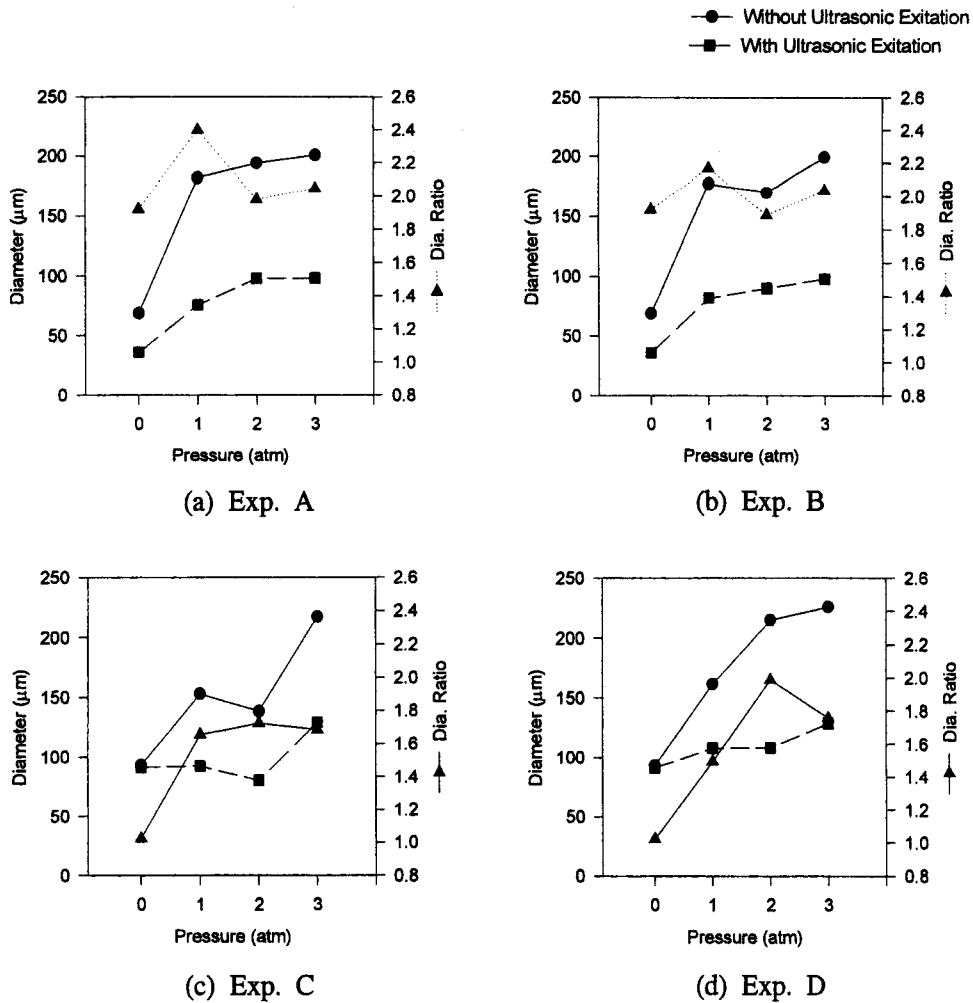


Fig. 12. Average cell diameter and diameter ratio variation as a function of CO<sub>2</sub> saturation pressure at several experimental conditions.

게 기여한다는 이론이 타당하다는 것을 보여 주고 있다. 발포제로 물이 사용되지 않은 실험 A와 실험 B에서 포화 압력이 0이고 초음파 가진을 한 경우에 기포의 개수가 탁월히 많은 것을 볼 수 있다. 이것은 기포가 생성된 후 거의 성장하지 못했기 때문이다. 물만 사용한 경우인 실험 C와 실험 D에서 포화 압력이 0기압인 경우의 기포 개수의 차가 그리 크지 않은 것은 화학적 발포제인 물에 의해 생성되는 CO<sub>2</sub>는 물과 이소시아네이트의 반응에 의해 서서히 생성되기 때문에 CO<sub>2</sub>를 미리 포화시켜 둔 경우에 비해 초음파의 영향을 적게 받기 때문이다. 따라서 수치해석 시의 핵생성을 계산에 사용된 수치 내 기체 분자 수를 미리 포화시켜 둔 CO<sub>2</sub>만의 개수로 가정할 것이 타당하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 초음파 가진이 이루어지는 충돌혼합 직후에는 물과 이소시아네이트의 반응에 의해 생성되는 이산화탄소의 양이 매우 적다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 14는 실험조건에 따른 열전도도의 변화를 도시한 결과이다. 모든 경우에 있어서 초음파가진을 한 경우의 열전도도가 미가진한 경우보다 낮은 것을 알 수 있다. 또한 이산화탄소의 포화 압력이 증가할수록 열전도도가 감소하는 것도 관찰할 수

있다.

포움의 열전도도에 영향을 미치는 인자로는 수지의 열전도도, 포움 내부의 기체의 열전도도, 포움의 밀도, 기포의 크기 등이 있다.

이산화탄소의 포화 압력 증가에 따라 열전도도가 감소하는 것은 밀도 감소 때문이다. 일반적으로 80 kg/m<sup>3</sup> 정도까지는 단열재의 밀도 감소에 따라 열전도도는 낮아지지만 80~30 kg/m<sup>3</sup> 정도의 범위에서는 밀도의 영향은 그리 크지 않은 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 밀도가 수 백 kg/m<sup>3</sup>이고 이산화탄소의 포화압력에 따른 밀도의 변화가 큰 실험 A와 실험 B에서는 포화압력 증가에 대한 열전도도 감소가 크지만 밀도가 수 십 kg/m<sup>3</sup> 정도인 실험 C와 실험 D에서는 포화압력 변화에 대한 열전도도의 영향이 작아졌다.

현재 공업적으로 사용되고 있는 system과 동일한 조건인 실험 R11에 의한 포움의 열전도도는 0.033 W/mK로 실험 C에서 포화압력이 3기압일 때의 초음파 가진한 경우와 비슷한 값을 갖는다. 따라서 polyol에 적정량의 물과 3기압의 CO<sub>2</sub> 가스를 포화시켜 발포시킨 폴리우레탄 포움이 기존의 폴리우레탄 포



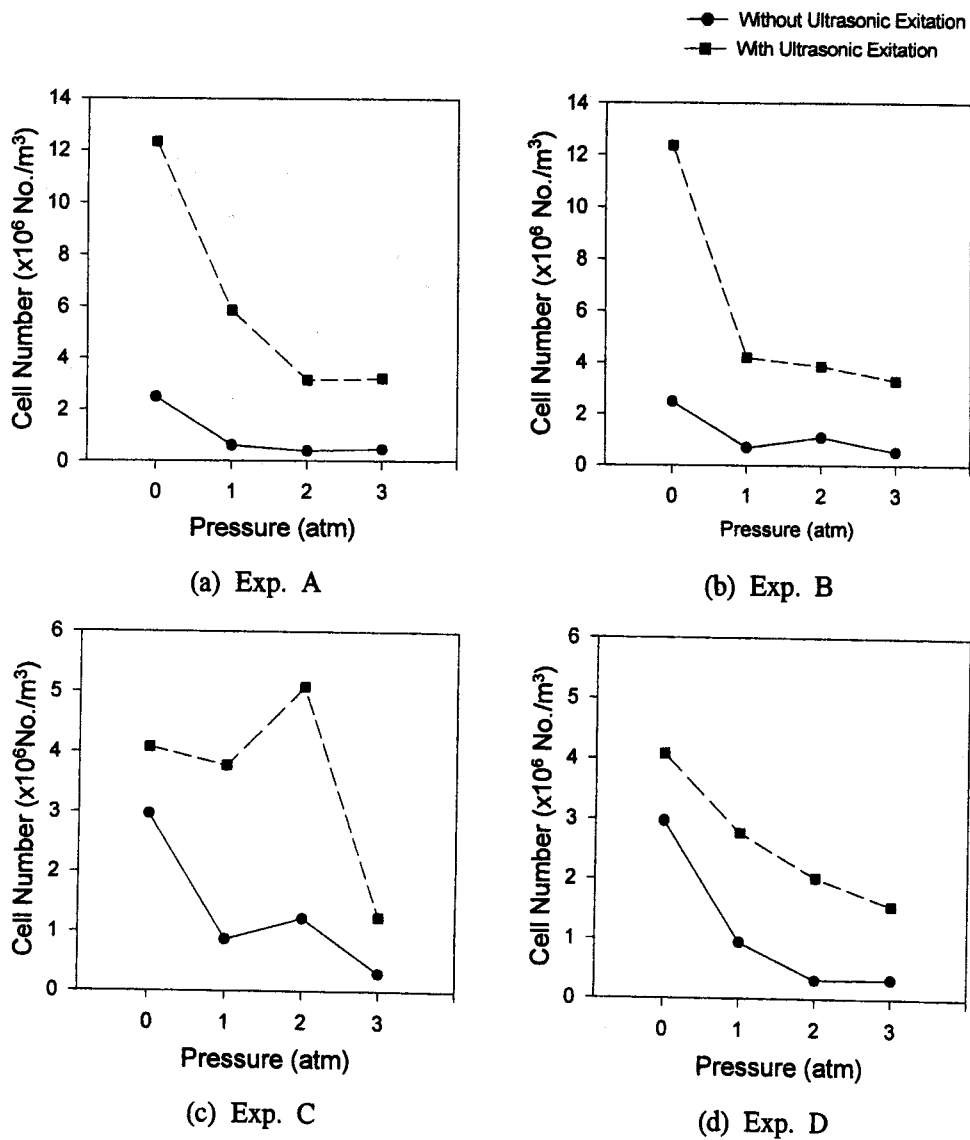


Fig. 13. Average number of cells measured by the image processing for different saturation pressures.

음을 대체할 수 있을 것으로 믿어지며 이에 대한 깊이 있는 연구가 요구된다.

동일한 포화압력에서 제작된 포움은 같은 밀도를 갖고 있으므로 동일한 포화압력에서 초음파 가진의 경우와 미가진의 경우의 차이는 기포의 크기 외에는 존재하지 않는다. 따라서 기포의 크기 감소가 열전도도 개선에 큰 효과가 있는 것을 알 수 있다.

### 5. 결 론

본 연구에서는 실험과 수치모사를 통하여 폴리우레탄 포움의 발포에서 기포 성장에 영향을 미치는 중요한 인자들에 대해 살펴보았다.

1. 초음파 가진 여부 외에는 동일한 실험 조건에서 생성된

두 포움의 밀도는 같은 반면 초음파를 가진 경우의 포움이 기포 수는 많고 크기는 작다는 실험 결과로부터 초음파 가진에 의해 생성되는 부압이 핵생성을 증가시킨다는 사실을 규명하였다.

2. 물리적 발포제인 CO<sub>2</sub>의 포화 압력 증가에 따른 기포의 크기 변화를 수치 모사에 의해 예측하고 실험으로 관찰하였다. 포화압력이 1기압이고 초음파 가진을 한 경우를 살펴보면 수치 모사 결과는 65 μm로서 실험 결과인 75 μm과 상당히 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

3. 포움의 밀도와 열전도도가 단열용도로 사용 가능한 영역이므로 물과 함께 혼용해서 사용하면 CO<sub>2</sub>를 비교적 낮은 압력인 1~3기압 정도로 가압하여도 충분히 발포제로 사용할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

4. 확산에 의한 기포 성장을 수치 모사하여 폴리우레탄 반응

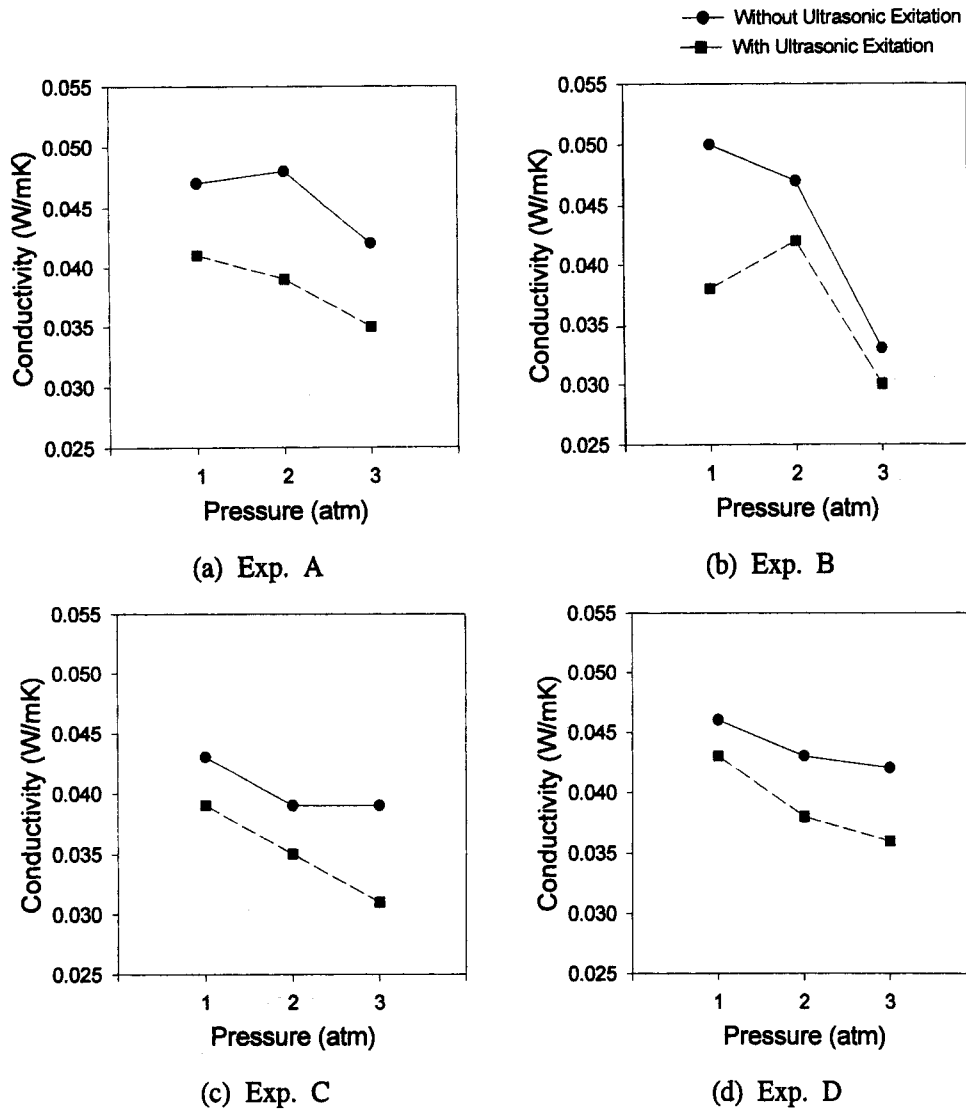


Fig. 14. Conductivity of polyurethane foam for different saturation pressures.

중의 전환율, 온도, 점도를 예측할 수 있었고, 직접적인 방법으로는 측정할 수 없는 시간에 따른 기포의 크기 변화도 알 수 있었다.

5. 초음파 가진에 의한 기포 크기의 감소가 열전도도 개선에 크게 기여한다는 사실을 포화 압력 변화에 따른 기포의 크기 변화와 열전도도 변화로부터 확인할 수 있었다.

6. 물리적 발포제인 CO<sub>2</sub>와 화학적 발포제인 물을 혼용한 발포제 시스템을 이용하여 단열용으로 실제 사용가능한 정도의 밀도(30 kg/m<sup>3</sup>)를 갖는 포움을 제작하여 실용화 가능성을 제시하였다.

### 참고문헌

1. G.V. Jackson and A. G. Leach, *Journal of Physics D.: Appl. Phys.*, **26**, 740 (1993).
2. H. Kwak and R.L. Panton, *J. Chem. Phys.*, **78**(9), 5795 (1983).

3. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 4th ed., Oxford university Press, Oxford (1990).
4. M.S. Hong, "A Study on Gas Bubble Formation in Supersaturated Gas-Liquid Solution by Decompression", Ph. D. Thesis, Mechanical Engineering, Chonnam National University (1985).
5. 박 혁, 김찬중, 윤재륜, 유변학, **7**, 237 (1995).
6. C.D. Han and H.J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 518 (1981).
7. J.R. Street, A.L. Fricke, and L.P. Reiss, *Ind. Eng. Fundam.*, **10**, 54 (1971).
8. J.R. Youn and N.P. Suh, *Polym. Composites*, **6**, 175 (1985).
9. L.E. Scriven, *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 1 (1959).
10. J.M. Castro and C.W. Macosko, *AIChE J.*, **28**, 250 (1982).
11. C.W. Macosko, "RIM: Fundamentals of Reaction Injection Molding", Hanser Publisher, New York, (1989).
12. J.H. Seinfeld, "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", John Wiley & Sons, pp.169-174 (1986).
13. G.V. Jackson and A.G. Leach, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **26**, 740 (1993).