

폴리우레탄 다층구조의 감쇠 및 투과손실

이용건 · 임이랑 · 권오형 · 윤관한[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2005년 3월 2일 접수, 2005년 4월 4일 채택)

Damping and Transmission Loss of Polyurethane Multi-Layer

Yong Geon Lee, Yi Rang Lim, Oh Hyeong Kwon, and Kwan Han Yoon[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,

1 Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk, 730-701, Korea

(Received March 2, 2005; accepted April 4, 2005)

초록 : 폴리우레탄을 PU1000(poly(propylene glycol), PPG, 분자량 1000 g/mol로 제조된 폴리우레탄)과 PU2000(PPG 분자량 2000 g/mol로 제조된 폴리우레탄)을 이용하여 다층구조와 발포체 다층구조로 제조하였고 동력학 특성과 음향특성을 기준물질인 PU1000과 비교 조사하였다. 다층구조 폴리우레탄의 감쇠 피크는 PU1000에 비해 낮은 온도로 이동한 반면에 발포체를 이용한 다층구조에서의 감쇠 피크는 PU1000에 비해 높은 온도로 이동하였고 감쇠 범위 또한 넓어졌다. 음향특성인 투과손실 측면에서 보면 다층구조의 투과손실은 기준이 되는 PU1000에 비해 100 Hz 이하와 600 Hz의 특정 주파수 영역에서 효과적이었고 발포체 다층구조의 경우는 실험 범위인 1000 Hz 이하 전 영역에서 아주 우수한 투과손실이 얻어졌다.

Abstract: Polyurethane multi-layer and foam multi-layer were prepared with PU1000 and PU2000 made by poly(propylene glycol) (PPG) having the molecular weight of 1000 and 2000 g/mol, respectively. The damping and transmission loss of these materials were compared with PU1000 used as a reference. The damping peak of polyurethane multi-layer was shifted to the lower temperature compared with PU1000, while the damping peak of polyurethane foam multi-layer was shifted to the higher temperature and broaden. In terms of noise reduction, the transmission loss of polyurethane multi-layer was effective at the specific frequency range such as less than 100 Hz and around 600 Hz compared with PU1000. The transmission loss of polyurethane foam multi-layer was most effective in the whole experimental frequency range.

Keywords: polyurethane, multi-layer, foam layer, damping, transmission loss.

1. 서론

수중함이나 수상함은 해양에서 작전을 수행하는 군사장비로서 현대전에 있어 매우 효과적이고 중요한 장비라 할 수 있다. 그런데 이들로부터 방사되는 소음이나 소나에^{1,2} 대한 반사음은 상대에게 탐지될 수 있기 때문에 피탐률을 감소시키기 위한 기술개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

수중에서의 목표 탐지 수단으로 주로 사용되는 소나는 크게 능동형과 수동형으로 나눌 수 있는데, 능동형은 스스로 음파를 수중으로 발신하여 그것이 목표에 닿았다가 돌아오는 반사파를 잡는 것이다. 발신에서 수신까지 걸린 시간을 통해 목표까지의 거리를, 그 반사파가 돌아오는 방향을 통하여 목표의 방위를 알아낸다. 수동형 소나란 간단히 말해서 많은 수중 마이크로폰을 한데 모은 것이다. 수동형 소나는 목표의 방향은 알 수 있어도 목표까지의 거리를 알 수 없다는 단점이 있다. 소나에는 주로 15~30 kHz의 초음파가 사용되지만 최근에는 100 Hz 대의 극 저주파의 소나가 연구되고 있다. 그러므로 두 형태의 소나에 대비하기 위하여 능동형 소나에서 발신된 음파를 함체 표면에서 흡수하여 반사되지 않게 하는 코팅재료와 수중함이나 수상함

의 내부에서 나오는 방사 소음을 차단하여 수동형 소나에 대한 표적강도를 최소화시키는 음향투과차단재료에 대한 연구가 필요하다.

고분자 재료는³⁶ 음향 및 진동의 감쇠분야에 자주 사용되어져 왔다. 일반적으로 고분자 재료가 음향과 진동분야의 응용에 있어 가장 중요하게 고려되어야 할 인자는 유리전이온도이다. 유리전이온도에서의 고분자는 음향이나 진동에너지를 열에너지로 전환하는데 아주 효율이 높다. 고분자 재료 중 폴리우레탄(PU)은^{7,11} 다양한 화학적 구조에 따라 넓은 범위의 온도에서 유리전이온도를 변화시킬 수 있기 때문에 감쇠연구에 자주 이용이 되고 있다. 폴리우레탄은 폴리에스테르나 폴리에테르 디올로부터 유도되는 연결 세그먼트와 디이소시아네이트나 디올 사슬연장체로부터 오는 경질 세그먼트로 이루어진 두 상이 분리된 블록공중합체이다. 본 연구진이 수행한 이전의 연구에서^{12,13} 분자량 1000 g/mol인 프로필렌 글리콜(PPG)을 이용하여 제조한 폴리우레탄은 1000 Hz 이상의 주파수 영역에서 우수한 흡음특성을 나타내었고 분자량 2000 g/mol인 PPG를 이용하여 제조한 폴리우레탄은 1000 Hz 이하에서 우수한 흡음특성을 나타내었다. 또한 분자량이 다른 PPG를 이용하여 공중합체를 제조한 결과 1000 Hz 이하에서 PPG 단독으로 제조한 것보다 아주 우수한 흡음특성을 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 수중함 내부소음 중 가장 취약한 엔진실 부

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: khyoon@kumoh.ac.kr

분에서 발생하는 100 Hz 영역의 소음을 효과적으로 차단하고자 분자량이 다른 PPG를 이용하여 두 종류의 폴리우레탄을 다층(multi-layer)으로 만들고 이에 대한 감쇠 및 음향 특성을 평가하고자 하며, 재료가 흡음 성능을 발휘하기 위해서는 두 매질 사이의 임피던스를 줄일 수 있도록 디자인하는 것이 중요하다. 이러한 방법으로는 발포체 재료가 일반적으로 사용되기 때문에 폴리우레탄 발포체 다층을 제조하여 다층과의 감쇠 및 음향 특성을 비교하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

폴리우레탄 다층 제조를 위하여 diphenylmethanediisocyanate(MDI)와 poly(propylene glycol)(PPG, Mw=1000 and 2000 g/mol)을 사용하였고, 사슬연장제로 1,4-butanediol(BD)를 사용하였다. MDI는 한국 바스프 우레탄 연구소에서 공급받아 사용하였고 PPG는 한국 폴리올에서 공급받아 사용하였으며 BD는 Junsei Chemical CO. Ltd.에서 구입하여 사용하였다.

2.2 다층구조의 폴리우레탄 제조

먼저 MDI와 PPG를 용액상태에서 혼합하고 상온에서 고르게 섞이도록 세차게 교반 후 진공 오븐에서 기포를 제거하며 반응을 시켰다. 다시 상온에서 강하게 교반한 후 진공 오븐에서 기포를 제거한다. 위의 과정을 2~3 차례 반복하면 액체 상태의 폴리우레탄 예비중합체가 얻어진다. 이 예비중합체에 사슬연장제로 BD를 첨가하고 교반한다. 이 단계에서 BD의 역할에 의해 점도가 상당히 증가된 액체상태의 폴리우레탄이 얻어지는데 이때 서서히 교반하여 기포의 유입을 최대한 억제시킨다. 그 다음 단계로 100 ℃로 예열된 mould에 이 액체 폴리우레탄을 주형하고 오븐에 넣어 6시간 동안 반응을 시키면 고체상태의 폴리우레탄을 얻을 수 있다. 이렇게 제조한 폴리우레탄(PU1000, PPG 분자량 1000 g/mol로 제조)에 동일한 방법으로 제조된 두번째 폴리우레탄(PU2000, PPG 분자량 2000 g/mol로 제조) 예비중합체를 부어서 층을 형성시킨다. 이후에 제조 방법을 2번 반복하여 층이 4개인 시편을 제조하였다. 고체상태의 폴리우레탄을 mould에서 제거하여 다시 100 ℃에서 18시간 동안 반응을 시키고 상온에서 일주일간 유지한 후 실험을 하였다. 각 층의 구성성분은 Table 1에 나타내었다.

2.3 다층구조의 폴리우레탄 발포체 제조

앞의 방법과 같이 PU1000의 예비중합체를 제조하고, 그 다음 단계로 증류수를 5 w% 첨가후 기계식 교반기로 강하게 교반시키면 CO₂ 가스가 발생하고 이에 따라 폴리우레탄 발포체 액체를 얻을 수 있다. 이러한 액체를 미리 만들어진 PU1000에 주형하고 오븐에 넣어 6시간 동안 반응을 시키면 고체상태의 폴리우레탄 발포체 다층을 얻을 수 있다. 이 고체상태의 폴리우레탄을 mould에서 제거하여 다시 100 ℃에서 18시간 동안 반응을 시키고 상온에서 일주일간 유지

Table 1. Configurations of Polyurethane Multi-Layer

Layers	PU1000 (1.1/0.5/0.5) ^a	PU2000 (1.1/0.5/0.5)	PU2000 (1.1/0.4/0.6)	PU2000 1.1/0.3/0.7)
ML ^b 1	layer 1,3	layer 2,4		
ML 2	layer 1,3		layer 2,4	
ML 3	layer 1,3			layer 2,4
ML 4	layer 1	layer 2	layer 3	layer 4

^a It indicates the molar ratio of MDI/PPG/BD. ^b ML stands for multi-layer.

Table 2. Configurations of Polyurethane Foam Multi-Layer

Layers	PU1000 (1.1/0.5/0.5) ^a	PU1000 ^b (1.1/0.3/0.7)	PU1000 ^b (1.1/0.4/0.6)	PU1000 ^b 1.1/0.5/0.5)
FML ^c 1	layer 1,3	layer 2		
FML 2	layer 1,3		layer 2	
FML 3	layer 1,3			layer 2

^a It indicates the molar ratio of MDI/PPG/BD. ^b It contains 0.5 wt% of H₂O.

^c FML stands for foam multi-layer.

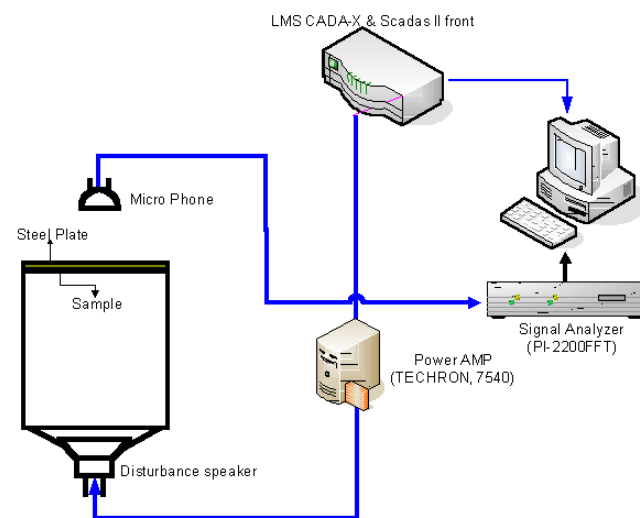


Figure 1. Acoustic apparatus for transmission loss.

한 후 실험을 하였다. 각 층의 성분은 Table 2에 나타내었다.

2.4 감쇠 측정

시료들의 동적 저장 및 손실률은 동역학 측정기(DuPONT DMA 983)를 이용하여 승온속도 5 ℃/min로 -50~150 ℃의 온도범위에서 주파수 1 Hz에서 측정되었다. 시편의 크기는 12×45×3.2 mm의 사각형태로 제작하였다.

2.5 투과손실 측정

재료의 음향 차단 특성 조사를 위해 본 실험실에서 제작한 acoustic apparatus를 이용하였다. 이 실험 장치를 Figure 1에 나타내었다. 음원은 speaker를 사용해서 frequency 1~1000 Hz까지 가진을 주었고, 시편에 부착한 압전 소자로 구성된 가속도계 센서를 사용하여 signal을 받아들여 analyzer를 통해 그 signal을 분석하였다. 실험시 실내 온도는 5~15 ℃였으며 모든 실험은 100번의 scan을 평균하여 나타냈다.

음향투과실험 시 사용된 다층 시편은 두께의 효과를 없애기 위해서 총량 기준으로 800 g으로 통일하여 제작되었다. 투과손실 측정시 사용된 폴리우레탄 다층구조 및 발포체 다층구조의 시편을 Figure 2에 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3.1 폴리우레탄 다층의 감쇠 특성

일반적인 고분자 재료의 감쇠는 tanδ와 logE으로 나타낸다. 본 연구에서는 명확한 감쇠 범위를 tanδ로 나타내지 못함으로 logE으로 감쇠 특성을 나타내었다. 특히 감쇠 효율은 온도와 logE 그래프에서

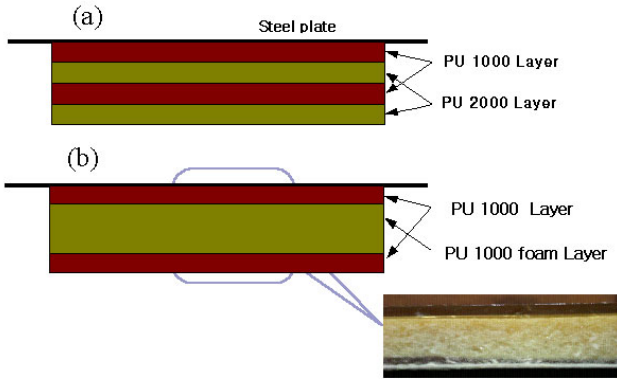


Figure 2. Shape of specimens for transmission loss; (a) PU multi-layer and (b) PU foam multi-layer.

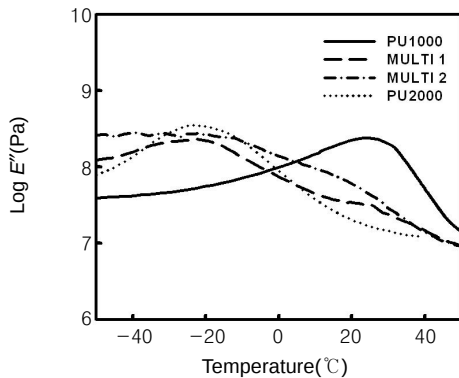


Figure 3. Loss modulus curves of PU1000 and its multi-layers.

나타내어지는 면적으로 정의된다. Figure 3은 각각의 조성에 따른 폴리우레탄 다층의 감쇠 특성을 보이고 있다.

PU1000(PPG 분자량 1000 g/mol 사용, MDI/PPG/BD=1.1/0.5/0.5)¹²은 약 25 °C 부근에서 높은 감쇠 피크를 나타내고, PU2000(PPG 분자량 2000 g/mol 사용, MDI/PPG/BD=1.1/0.3/0.7)¹³은 약 -25 °C 부근에서 높은 감쇠 피크를 나타내었다. 폴리우레탄 다층의 경우에는 PU2000의 영향을 받아 감쇠 피크가 PU2000 부근으로 이동하고 있다. 또한 감쇠 범위를 보면 PU1000인 경우는 약 -10에서 50 °C의 약 60 °C의 감쇠 범위를 보이나 PU2000으로 다층을 형성시킨 폴리우레탄 다층의 범위는 -40부터 40 °C까지 약 80 °C의 넓은 감쇠 범위를 나타내었다.

대부분의 고분자 수지들은 10배의 주파수 변화에 대하여 유리전이온도가 6~7 °C 정도 변화한다. 따라서 층을 형성한 시편은 낮은 온도영역에서 감쇠 특성을 보임으로써 낮은 주파수 영역에서 PU1000보다 좋은 흡음특성을 보일 것이고, 높은 주파수 영역에서는 PU1000이 층을 형성한 시편보다 좋은 흡음 특성을 보일 것으로 예상할 수 있다.

3.2 폴리우레탄 발포체 다층의 감쇠 특성

Figure 4는 NCO/OH 몰비를 1.1로 고정시키고 PPG(Mw=1000 g/mol)에 대한 BD의 몰 비를 변화시켜 가며 중합한 폴리우레탄 발포체 다층의 감쇠 특성을 보이고 있다. 발포체 다층의 감쇠 특성은 사슬연장제(BD)의 함량이 증가함에 따라 감쇠 피크의 높이는 낮아지

고 유리전이온도 범위가 더 높은 온도로 이동하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 BD가 폴리우레탄 사슬의 경질 세그먼트 부분에 위치하여 경질 세그먼트의 역할을 하게 되고 결국 폴리우레탄 사슬의 움직임을 둔화시키기 때문에 상대적으로 더 높은 온도에서 움직임을 나타내기 때문이다. 감쇠 피크의 높이도 BD의 함량이 증가함에 따라 감소하는데 이러한 현상도 같은 이유로 설명할 수 있다. 일반적으로 soft한 사슬로 이루어진 고분자의 경우 감쇠 피크의 높이가 높고 hard 사슬로 이루어진 고분자는 그 높이가 낮다. PU1000의 경우에는 감쇠 범위가 60 °C 정도가 되나 제조된 폴리우레탄 발포체 다층들의 경우 모든 조성에서 PU1000보다 넓은 80 °C 이상의 감쇠 범위를 보임으로써 흡음 특성이 더 우수할 것이라는 것을 예측할 수 있고 특히 고주파수 영역에서의 우수한 흡음특성을 예측할 수 있다.

3.3 폴리우레탄 다층의 음향 특성

제조된 다층 시편(Figure 2)을 Figure 1에 보이고 있는 음향 측정 실험 장치로 투과손실을 측정하였고, 기준이 되는 PU1000과 비교하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 2의 시편 제작시 사용된 steel plate만의 투과손실을 측정하여 폴리우레탄을 사용하여 측정한 값으로부터 뺀 결과를 나타낸 것이다. 저주파수 영역에서 흡음 특성이 좋은 PU1000과 비교하여 1~1000 Hz의 저주파수 영역에서의 투과손실을 나타내었다. Figure 5를 보면 일반적으로 주어진 주파수에 대한 응답의 형태가 산봉우리처럼 피크들이 그 높낮이를 달리 하여 나타나 있다. 폴리우레탄 다층의 경우 100 Hz 이하에서 그리고 600 Hz 영역 등 특정 주파수에서 흡음 특성이 좋아짐을 볼 수 있고 다른 주파수 영역에서는 PU1000과 비슷한 결과를 보이고 있다. 일반적으로 음향 투과 차단 효과를 거두려면 약 20 dB 이상의 음향파위의 감소

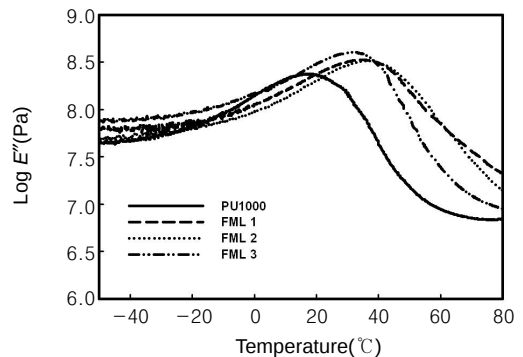


Figure 4. Loss modulus curves of PU1000 and PU foam multi-layers (Configuration is shown in Table 2).

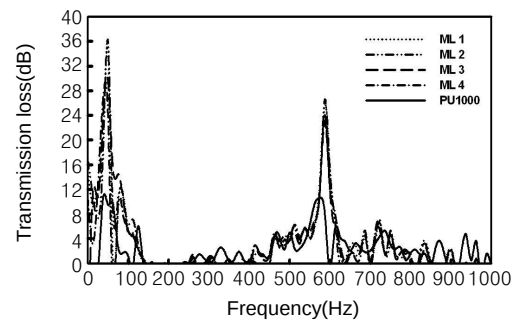


Figure 5. Transmission loss of PU1000 and PU multi-layer (Configuration is shown in Table 1).

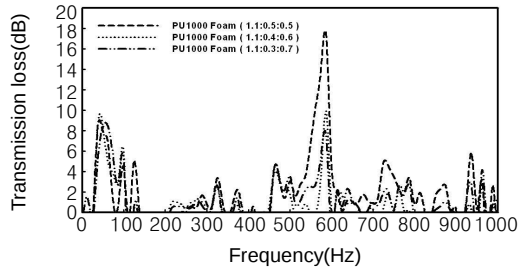


Figure 6. Transmission loss of PU1000 foam with the content of BD.

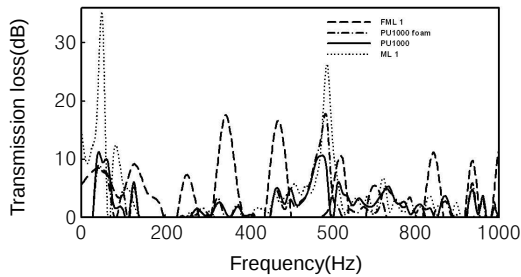


Figure 7. Transmission loss of PU foam multi-layer, PU1000 foam, PU1000 and PU multi-layer.

가 있어야 좋은 것으로 보고되고 있다. 따라서 폴리우레탄 다층이 PU1000보다 1000 Hz 이하의 저주파수 영역에서 우수한 흡음 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

이는 Figure 3의 감쇠 특성과 일치하는 것을 알 수 있다. 실험온도가 약 10 °C에서 실험하였고 그때의 감쇠 높이를 비교하면 PU1000이 폴리우레탄 다층보다 더 높다. 그러나 음향실험 10 °C, 600 Hz의 경우는 감쇠 측면에서 보면 1 Hz에서 측정한 결과이기 때문에 감쇠 피크의 온도는 약 15 °C가 감소하는 결과를 가져온다. 그때 감쇠 피크의 온도는 -5 °C 영역이 되고 이때의 감쇠 피크는 다층이 PU1000보다 높은 결과를 보이고 투과손실에서 다층이 더 우수한 결과를 보이는 것과 일치한다.

3.4 폴리우레탄 발포체의 음향 특성

폴리우레탄 발포체 다층의 음향 특성을 알아보기 전에 PU1000 발포체의 BD함량별 투과손실을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. BD 함량에 따른 PU1000 발포체의 투과손실은 큰 차이는 없으나 BD 함량이 0.5인 경우가 전체적으로 가장 우수한 투과손실을 나타내어 폴리우레탄 발포체 다층의 음향 특성 실험 시 위의 조성의 PU1000 발포체를 사용하였다.

3.5 폴리우레탄 발포체 다층의 음향 특성

Figure 7은 폴리우레탄 발포체 다층의 투과손실을 알아보기 위하여 PU1000 발포체, PU1000 및 폴리우레탄 다층의 투과손실을 비교하여 같이 나타내었다. PU1000 발포체 및 폴리우레탄 발포체 다층이 PU1000 및 폴리우레탄 다층의 탄성체보다 대부분의 주파수 영역에서 투과손실이 우수함을 나타내었다. 이는 폴리우레탄 탄성체보다 폴리우레탄 발포체가 임피던스 차이를 줄일 수 있어 더욱 우수한 흡음 특성을 나타낸 것으로 사료된다. 특히 폴리우레탄 발포체 다층의 경우에 대부분의 주파수 영역에서 고르게 흡음 특성이 우수한 것으로 나타나 100 Hz 이하에서는 폴리우레탄 다층보다 투과손실이 떨어

지는 결과를 보이고 있는데 이는 발포체의 경우에는 감쇠 거동에서 알 수 있듯이 고주파수 영역에서의 흡음 특성이 더 우수하기 때문이라 판단된다.

4. 결론

폴리우레탄은 그 구조 변화에 따라 넓은 범위에서 유리전이온도의 변화를 줄 수 있기 때문에 감쇠분야에서 자주 이용되고 있다. 본 연구에서는 폴리우레탄 다층과 폴리우레탄 발포체 다층의 동역학적 거동과 흡음특성을 살펴보았다. 저주파수 영역에서의 흡음 특성을 향상시키고자 사용된 PU2000에 의해 제조된 폴리우레탄 다층의 감쇠 피크는 보다 낮은 유리전이온도로 이동을 하였으며 피크의 높이도 감소하였다. 이에 반해 폴리우레탄 발포체 다층의 경우는 감쇠 피크가 높은 유리전이온도로 이동을 하였고 피크의 높이도 또한 증가하였다. 기준 물질인 PU1000의 감쇠 범위는 약 60 °C 정도인데 반해 폴리우레탄 다층에서는 약 70 °C 이상, 폴리우레탄 발포체 다층에서는 약 80 °C 이상의 넓은 감쇠 범위를 나타내었다. 음향 특성 실험에서는 폴리우레탄 다층의 경우 PU1000에 비해 100 Hz 이하와 600 Hz 영역과 같은 특정 주파수 영역에서 투과손실이 우수하였고 폴리우레탄 발포체 다층의 경우 실험 범위인 1000 Hz 이하에서 고르게 투과손실이 얻어졌는데 이로부터 우수한 흡음 특성을 나타내는 방법 중 서로 다른 감쇠 영역을 갖은 재료를 이용하여 물리적인 층을 형성함으로써 흡음 특성의 향상을 가져올 수 있다는 것을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. J. Urick, *Principles of Underwater Sound*, McGraw-Hill Inc., 1983.
2. T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, *The Application of Ferroelectric Polymers*, Blackie & Sons Ltd., 1998.
3. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, 1986.
4. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley & Sons, New York, 1980.
5. B. Hartmann, "Acoustic Properties", in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley & Sons, New York, 1984.
6. C. A. Trask, D. A. Thomas, E. C. Hickey, and L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1731 (1989).
7. Y. Imani and T. J. Asano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 183 (1982).
8. H. Kothandaraman, K. Venkatarao, and B. C. Thanoo, *Polym. J.*, **21**, 829 (1989).
9. P. K. Saxena, S. R. Srinivasan, J. Hrouz, and M. Ilavsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1343 (1992).
10. H. Weibo and Z. Fengchan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 277 (1993).
11. G. Spathis, M. Niaounakis, E. Konton, C. Apekis, P. pisis, and C. Christodoulides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 831 (1994).
12. K. H. Yoon, S. T. Yoon, and O. O. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 604 (2000).
13. K. H. Yoon, S. T. Yoon, and D. S. Bang, *Fibers and Polymers*, **4**, 49 (2003).