

폴리우레탄 폼의 미세구조와 흡음 관계 및 Low Monol 폴리올의 응용

이부연 · 김소연 · 이광희[†] · 진병석*

인하대학교 고분자공학과, *동덕여자대학교 응용화학과
(2007년 1월 22일 접수, 2007년 6월 26일 채택)

Microstructure-Sound Absorption Relationships of Polyurethane Foam and Application of Low Monol Polyol

Boo Youn Lee, So Yeon Kim, Kwang Hee Lee[†], and Byung Suk Jin*

Department of Polymer Science and Engineering,
Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Applied Chemistry,
Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea
(Received January 22, 2007; Accepted June 26, 2007)

초록 : 셀 구조는 유사하나 흡음성능에서 차이가 있는 시편을 사용하여 폴리우레탄 폼의 흡음성능을 예측할 수 있는 인자들을 FT-IR, 소각 X-선 산란(SAXS)과 dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA)로 조사하였다. 그 결과, 전이영역에서의 damping 특성이 흡음성능과 가장 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 최근 개발된 low monol 폴리올(LMP)을 흡음용 폴리우레탄 폼에 적용할 수 있는가를 검토하기 위하여 LMP와 산화프로필렌계 폴리올(PPG)을 기본으로 한 폴리우레탄을 용액중합법으로 제조하고, 이들의 내부구조와 물리적 성질을 상호 비교하였다. Monol 성분을 다량 포함하는 PPG는 LMP에 비하여 분자 유동성이 커서 보다 발달된 상분리 구조를 보여주었다. 그러나 monol 성분에 의해 고분자량으로 성장하지 못한 분자사슬의 비효율적인 damping 거동으로 인하여 LMP의 경우가 PPG에 비하여 전이영역이 넓고, damping 양도 훨씬 더 컸다.

Abstract : The material factors influencing the sound absorption of the polyurethane foam were investigated with FT-IR, small-angle X-ray scattering (SAXS), and dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA). The measurements were performed using the samples which had a similar cell structure but different absorption coefficients. It was found that the ability of the sound absorption of the polyurethane foams was closely related to the damping behavior over the transition range. In order to confirm the use of the low monol polyol (LMP) in high-performance applications, the polyurethanes based on LMP and polypropylene oxide polyol (PPG) were prepared by the solution polymerization method. The microstructure and the physical properties of these polyurethanes were compared. The PPG-based polyurethane showed a higher level of the phase-separated structure because the considerable amount of monol presented in PPG made a contribution to the increased chain mobility. However the short chains formed due to the monol species deteriorated the damping property. As a result, the LMP-based polyurethane showed the superior damping behavior as compared with the PPG-based one.

Keywords : polyurethane, low monol polyol, damping.

서 론

최근 자동차에 주거공간과 감성품질 개념이 도입되면서 차량 내부의 쾌적감, 안락감, 정숙감 등을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 관점에서 자동차 내·외부에서 발생하는 소음과 진동에 대한 제어가 중요한 문제로 대두되고 있다.¹⁻³ 자동차에서 발생하는 소음에는 데시보드 아래에서 발생하는 엔진 소음과 바

닥에서 발생하는 도로 소음, 트렁크에서 발생하는 윙윙하는 소리, 지붕에서 발생하는 공기흐름 소리 등이 있다. 주파수별로는 엔진 소음은 0 Hz부터 8 kHz까지 넓은 주파수 영역에서 발생하며, 도로 소음은 저주파 영역에서, 트렁크 부위의 소음은 1 kHz 전후에서, 지붕의 공기흐름 소리는 고주파 영역에서 주로 발생한다. 차 내외의 소음 저감을 위해 사용되는 흡음 소재에는 부위별로 폴리우레탄 폼, 유리 섬유, 수지 펠트 등이 있다.

폴리우레탄 폼에 있어서 흡음은 폼 표면에서의 입사·반사에 의한 음 감쇄, 셀 내부에 있는 공기의 점성저항과 진동에 의한 음 감쇄, 폼

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

에 전달된 진동에너지의 열에너지 변환에 의해 이루어진다.^{4,5} 이러한 흡음 메커니즘을 기본으로 할 때, 흡음성능은 형태학적 측면에서 폼의 표면 상태, 밀도와 두께, 셀의 크기와 형상에 의해, 재료적 측면에서 폴리우레탄의 미세구조와 이와 연계된 물리적 특성에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다.^{6,7} 형태학적 인자들 중 하나인 셀 구조는 폴리우레탄 원소재를 구성하는 성분들을 비롯하여 발포제, 계면활성제, 기포개방제의 종류와 함량 및 촉매나 반응온도에 따른 폴리우레탄 합성반응과 발포반응의 상대적 속도 등에 의해 결정된다.^{8,9} 셀 구조를 변화시키는 개개의 인자들은 또 다른 한편으로는 폴리우레탄의 미세구조 형성과정에 직접적으로 영향을 준다. 다시 말해 폴리올의 종류나 분자량과 같은 인자들은 형태학적 측면뿐만 아니라 재료적 측면 모두에 복합적인 영향을 준다. 여기서 복합적이란 두 가지 측면이 때로는 보완적으로, 때로는 상반되게 흡음성능에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 따라서 우수한 흡음성능을 가지는 폴리우레탄 폼을 제조하기 위해서는 첫째, “어떠한 셀 구조가 흡음성능을 극대화할 수 있는 최적의 구조인가?”에 대한 이론적 접근과, 둘째, 이론적으로 제시된 셀 구조를 구현하기 위한 원소재 배합 및 가공조건에 대한 데이터베이스화, 셋째, 폴리우레탄 그 자체의 분자적 구성 및 미세구조에 따른 흡음성능의 평가 등이 상호 간섭을 받지 않는 조건에서 먼저 이루어져야 한다.

산화프로필렌계 폴리에테르 폴리올(PPG)을 기본으로 한 폴리우레탄은 1960년대 이후 연질 폼, 밀폐제, 접착제 등을 포함하여 폭넓게 사용되었으나, 상대적으로 낮은 물성으로 인하여 최근까지도 열가소성 우레탄 탄성체와 같은 고성능 분야로의 응용은 제한되어 왔다. 그 주된 이유는 PPG에 사슬 종결제 역할을 하는 일관능성 수산기를 포함하는 물질인 monol이 상당량 존재하기 때문이다.^{10,11} 전통적으로 PPG는 KOH와 같은 염기성 촉매 하에서 얻어진다. 염기성 촉매는 산화프로필렌의 부가반응뿐만 아니라 산화프로필렌을 allyl 알코올로 전환시키는 부반응을 수반한다. Allyl 알코올은 일관능성 유발제로 작용하여 monol인 propoxylated allyl 알코올을 형성한다. Monol의 함량은 PPG의 분자량에 따라 달라지지만 PPG의 분자량이 3000 g/mol 이상인 경우에는 대략 10% 이상으로 알려져 있다.¹⁰ ARCO Chemical Company에서 1995년 zinc hexacyano-cobaltate와 같은 double metal cyanide를 촉매로 사용하여 monol 함량을 크게 낮춘 새로운 PPG계 low monol polyol(LMP)을 상업화하였다. LMP는 분자량이 6000 g/mol 이상인 경우에도 monol 함량이 2내지 3% 수준이다.¹⁰⁻¹²

본 논문에서는 셀 구조는 유사하나 흡음성능에서 차이가 있는 시편을 이용하여 폴리우레탄 폼의 흡음성능을 예측할 수 있는 재료적 측면에서의 평가 인자들을 조사하였다. 또한 이를 기초로 최근에 개발된 low monol 폴리올을 폴리우레탄 폼에 적용하였을 때 예상되는 결과를 검토하였다.

실 험

재료. 폴리우레탄 폼용 원소재를 공급하는 국내 대표적인 두 업체로부터 배합 조성은 다르지만, 겉보기 밀도가 80 kg/m³으로 동일한 6 종류의 시료 A, B, C, D, E, F를 각각 3 또는 4개씩 제공받았다. 제공받은 시료는 100×100×2.5 cm의 금형을 사용하여 시

트 상으로 제조된 것으로, 발포성형 조건은 금형온도 65 °C, 탈형시간 90초이었으며, 발포제로 사용한 물의 양은 중량부로 3 phr 수준이었다.

폴리우레탄 제조. 폴리우레탄 중합방법에는 1단계 중합방법과 2단계 중합방법이 있다.^{7,13} 본 연구에서는 segment 길이의 분포를 용이하게 제어할 수 있는 2단계 용액중합방법을 사용하였다. 중합에 사용한 두 종류의 폴리올은 3관능기에 분자량이 약 6500 g/mol 정도인 LMP와 PPG로써 SKC로부터 입수하였다. 이소시아네이트는 Aldrich의 2,4-toluene diisocyanate(TDI) 및 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)였으며, 사슬연장제와 촉매는 Aldrich의 1,4-butanediol(BD)와 dibutyltin dilaurate였다. NCO 말단 prepolymer 합성을 위하여 60 °C 질소 기류 하에서 최종 사용량의 1/5~1/4에 해당하는 *N,N'*-dimethylformamide(DMF)에 폴리올을 용해시킨 후 TDI 또는 MDI를 NCO와 OH 몰 비 2 : 1 및 3 : 1로 투입하였다. 반응열에 의한 급격한 온도 상승을 방지하기 위하여 이소시아네이트는 분할 투입하였으며, 최종 반응 온도를 80 °C로 유지하였다. 반응 종결 시점은 di-n-butylamine 역적정법으로 NCO 농도를 측정하여 결정하였다. 얻어진 prepolymer 용액에 칭량한 BD와 DMF 및 0.03 wt%의 촉매를 투입하여 폴리우레탄을 합성하였다. 반응조건은 질소 하, 교반속도 120 rpm, 반응온도 80 °C, 반응시간 3~5시간 이었다. 반응 종료 여부는 FT-IR로 N=C=O 진동 특성 피크를 관찰하여 결정하였다. Table 1에 제조한 시료의 조성을 요약하였다. 중합이 끝난 용액을 실리콘 몰드에 casting한 후, 진공 건조하여 필름을 제조하였다.

분석. LMP와 PPG의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Waters Model LC-240)로 측정하였다. 시료의 동역학적 특성은 dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA, Polymer laboratories MKIII)로, 분광학적 특성은 Perkin Elmer사의 Spectrum 2000 FT-IR을 사용하여 ATR 방법으로, 기계적 물성 Hounsfield사의 H10K-S 인장시험기로, 다공 구조는 주사 전자 현미경(SEM, Jeol Model 5410)으로, 미세 구조는 소각 X-선 산란(포함 가속기 연구소의 방사광 beam line 4C1)으로 조사하였다. 동적특성 측정 시, -100 °C부터 100 °C까지의 온도범위에서 1 Hz 주파수, 승온 속도 3 °C/min 조건으로 실험하였으며, 인장 시험은 게이지 길이 30 mm, crosshead 속도 50 mm/min 조건으로 측정하였다. 폴리우레탄 폼의 셀 크기, 기공 크기 및 기공률은 SEM 사진으로부터 평균 100~150

Table 1. Polyurethanes Synthesized from Isocyanate and Polyol at Different Molar Ratio NCO/OH/OH_{BD}*

Sample code	Isocyanate	Polyol	Molar ratio NCO/OH/OH _{BD}
LT2	TDI	LMP	2/1/1
LT3	TDI	LMP	3/1/2
LM2	MDI	LMP	2/1/1
LM3	MDI	LMP	3/1/2
PT2	TDI	PPG	2/1/1
PT3	TDI	PPG	3/1/2
PM2	MDI	PPG	2/1/1
PM3	MDI	PPG	3/1/2

* BD : 1,4-Butanediol.

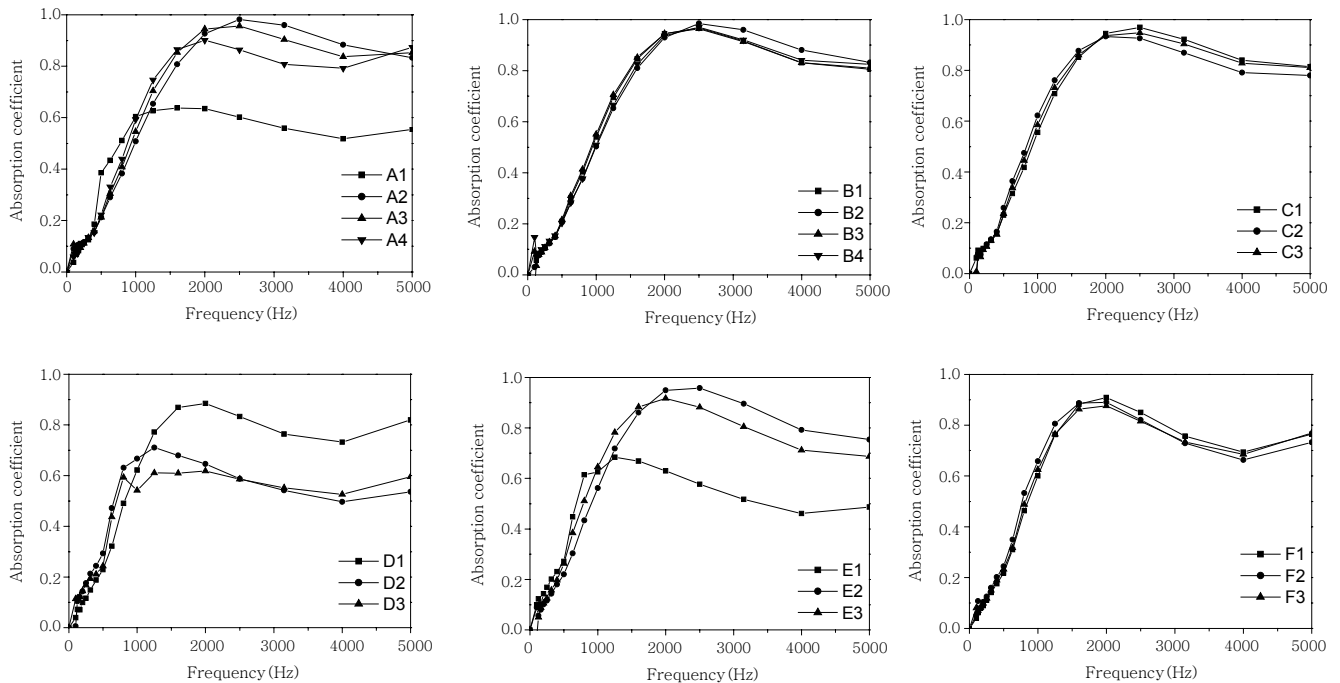


Figure 1. Sound absorption behavior of polyurethane foams.

의 셀을 선택하여 TDI plus사의 TDI plus Ver 5.x image analysis 프로그램을 이용하여 구하였다. 모든 셀이 셀의 최대 단면적으로 절단되지는 않았다는 점에서 다소의 오차가 평균값에 포함되어 있다. 폴리우레탄 폼의 흡음 특성은 입사파와 반사파의 음압을 측정할 수 있도록 구성된 대한솔루션의 흡음시험기를 사용하여 관내법으로 조사하였다.¹⁴ 흡음능은 관내로 입사한 음 중에서 반사되지 않고 재료 속으로 흡수된 에너지의 비로 표현되는 흡음률로 평가하였다.

$$\text{흡음률} = 1 - (\text{반사파}/\text{입사파})$$

흡음률은 0에서 1 사이의 값을 가지며, 수치가 높을수록 흡음성이 우수하다.

결과 및 토론

셀 구조에 따른 흡음능력. Figure 1은 업체들로부터 입수한 폴리우레탄 폼의 흡음능을 보여준다. 전반적으로는 저주파수대에서 낮은 흡음률을 2000 Hz 이상의 고주파수대에서는 높은 흡음률을 나타낸다. 한 가지 특이한 점은 A, D, E 시료에서 볼 수 있는 바와 같이, 동일한 원재료와 성형조건으로 제조하였음에도 불구하고 시료별로, 예를 들어 A1과 A2 같은 경우 흡음 능력에 큰 차이가 있다는 것이다. 이러한 차이가 나타나는 이유로는, 첫째, 흡음률 측정 시 장비의 오차 범위가 넓거나, 둘째, 비록 원재료나 성형조건은 같지만 제조 시편이 상당히 크기 때문에 여러 가지 복잡한 요인들, 예를 들어 균일하지 않은 열전달로 인한 지역적인 온도 편차 심화 또는 국부적인 hot spot 발생으로 인하여 부위별로 셀 구조의 차이가 나타난 것을 들 수 있다. 첫 번째 측정 장비상의 요인은 동일 시료나 여타

시료의 반복적인 실험을 통하여 그 원인이 아님을 알 수 있었다. 따라서 흡음률의 차이는 폼 제조 시에 시편간 품질의 차이가 있었기 때문으로 생각된다.

흡음능은 형태학적 측면에서 폼의 셀 크기 및 형상과 밀접한 관계가 있다. Figure 2는 동일 시료에서 얻은 이십여 장의 SEM 사진 중에서 선택한 대표적인 셀 구조를 보여준다. 일반적으로 예상할 수 있는 바와 같이 흡음능이 우수한 B와 C의 시료가 다른 시료들에 비하여 셀 크기 및 셀 내 기공의 크기가 작고 셀 형상이 보다 복잡하였다. 여기서 폼의 복잡성을 나타내는 인자로서 단위 셀에 존재하는 기공의 수, 다시 말해 기공률(단위 면적 당 기공 수/셀 수)을 생각할 수 있다. A에서 F까지 각 시료의 평균 셀 크기, 평균 기공 크기 및 기공률을 Table 2에 나타내었다.

재료적 측면에서의 흡음능력 평가 인자. 앞서 말한 바와 같이 폴리우레탄 폼의 흡음능은 형태학적 측면과 재료적 측면에서 살펴볼 수 있다. 그러나 두 가지 측면이 상호 간섭될 경우에는 흡음능을 지배하는 주된 인자가 무엇인가를 추론하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 입수한 시료들 중 셀 구조는 유사하나 흡음능에서 큰 차이가 났던 시료를 선택하여 형태학적 측면이 배제된 조건에서 폴리우레탄 폼의 흡음특성에 영향을 주는 재료적인 인자들을 조사하였다. 선택한 비교 시료는 A1과 B1 및 D3과 E3로 각각의 평균 셀 크기와 평균 기공 크기 비는 A1과 B1은 287 대 286 및 114 대 113이며, D3과 E3은 325 대 322 및 119 대 118로 서로 매우 유사한 폼 구조를 가지고 있다. 한편 이들 두 종류의 비교 시료군은 Figure 1에서 볼 수 있듯이 흡음능에 있어서 큰 차이를 가지고 있다.

재료적 측면에서 흡음특성에 대한 자료는¹⁵ 매우 제한적이거나 일반적으로 알려진 것들은 첫째, 전이영역과 젤 상에서 흡음률이 크

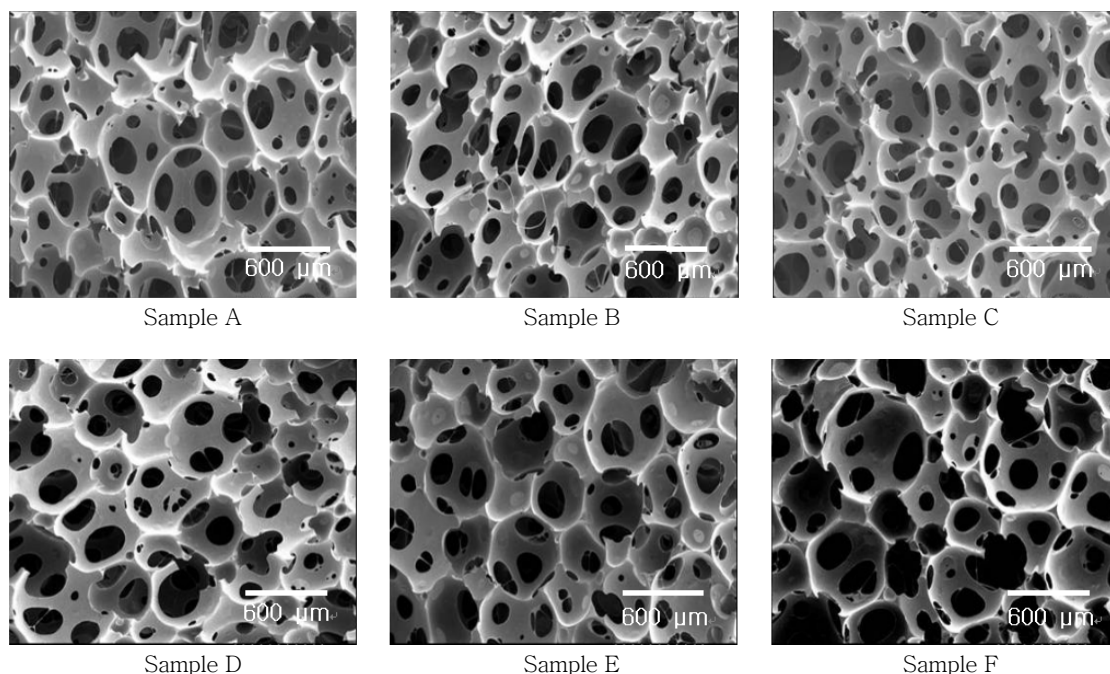


Figure 2. Cell structure of polyurethane foams.

Table 2. Average Values of Cell Size, Pore Size, and Porosity

Sample code	A	B	C	D	E	F
Cell size	285	270	240	330	300	305
Pore size	110	108	103	122	120	121
Porosity	2.63	2.72	2.92	2.42	2.72	2.53

며, 둘째, Poisson 비의 감소에 따라서 흡음률이 감소하여 그 값이 0.3 이하인 경우에는 흡음률이 매우 작으며, 셋째, 가교밀도가 증가하면 흡음률이 감소하며, 넷째, 전이영역에서의 손실이 클수록 흡음률이 높다 등이다. 잘 알려진 바와 같이, 폴리우레탄은 경직된 분자사슬인 hard segment(HS)와 유연한 분자사슬인 soft segment(SS)로 이루어진 분절된 블록 공중합체이며, 각각의 분절은 열역학적인 비혼화성에 의하여 상분리되어 hard domain(HD)과 soft domain(SD)을 이룬다.¹⁶⁻¹⁸ 흡음의 기본적인 메커니즘 중 하나가 음파의 기계적 에너지를 흡음체가 흡수하여 분자운동에 의한 열에너지로 소진시키는 것이다. 이 점을 고려하면 흡음 특성은 상분리 수준에 따라서 결정되는 폴리우레탄 분자사슬의 열운동 거동에 민감하게 영향을 받을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 폴리우레탄 미세구조와 이와 연관된 분자사슬 거동에 대한 정보를 FT-IR, SAXS 및 DMTA를 사용하여 알아보았다.

Figure 3은 비교 시편들의 FT-IR 스펙트럼이다. 우레탄기의 C=O 신축진동 피크는 수소결합의 여부에 따라 서로 다른 위치에서 흡수 band를 보인다. 분자간 상호인력이 작용하지 않는 HS의 C=O 신축진동 피크는 1730 cm^{-1} 부근에서 나타난다. 한편, 상호간 수소결합에 의해 HD를 형성하는 HS의 C=O 신축진동 피크는 1708 cm^{-1} 부근에서 나타나며, 1660 cm^{-1} 부근에서는 구조상 거의 모두가 수소결합을 형성하는 우레아기의 흡수 피크가 나타난다.^{19,20} 전체 우레탄기의 C=O기 흡수도에 대한 수소결합을 형성한 C=O기의 분율을 측

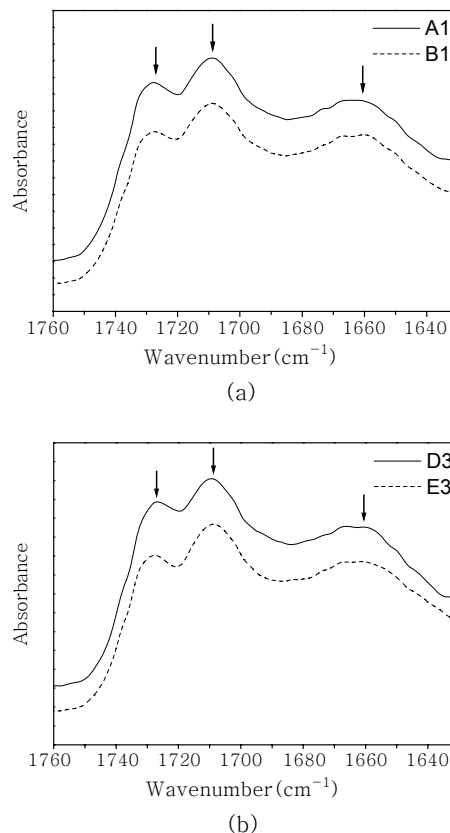


Figure 3. IR absorbance of polyurethane foams: (a) A1 and B1; (b) D3 and E3.

정하면 전체 HS 중 상분리에 참여한 HS의 비를 알 수 있다. 비록 비교 시편들이 흡음률에서는 큰 차이를 보였지만 FT-IR 상에서는 상

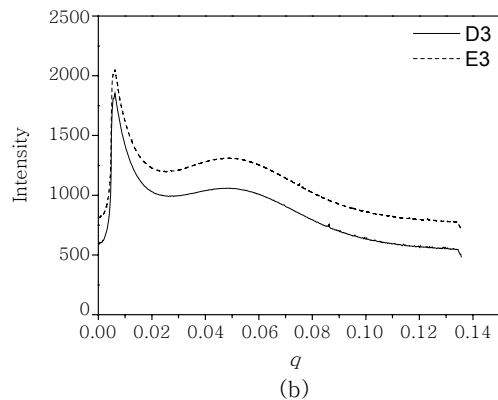
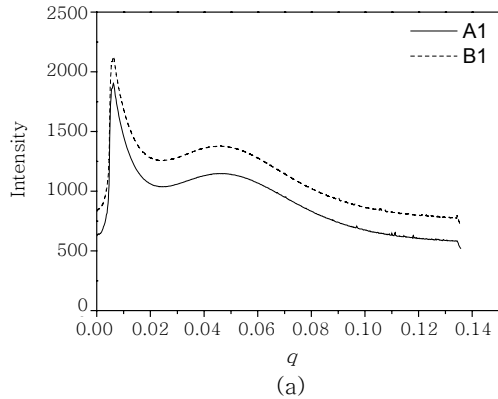


Figure 4. SAXS profiles of polyurethane foams: (a) A1 and B1; (b) D3 and E3.

호 거의 같은 흡수 스펙트럼을 보여 주었다. 따라서 상분리에 참여한 HS의 분율과 SD에 용해되어 SS와 혼재하는 HS의 분율은 비교 시편간 서로 유사하다고 할 수 있다.

HS의 함량이 달라지면 폴리우레탄의 미세구조가 변화한다. HS의 함량이 적을 경우에는 SS가 연속상을 이루며, HS는 고립된 섬 모양의 작은 도메인을 이룬다. HS의 함량이 증가하면 고립상의 HD 크기가 점차 증가하다가 중극에는 HD가 상호 연결된 구조로 상전환이 일어난다. 이러한 모폴로지의 변화는 폴리우레탄의 물리적 성질에 민감하게 반영된다. SEM이나 TEM을 이용하여 모폴로지를 관찰할 수도 있지만 두 상간의 대비가 낮아 직접적인 관찰이 매우 어렵다. 그러나 SAXS를 이용하여 두 상간의 평균 거리를 구할 경우에는 비록 간접적이긴 하지만 미세구조에 대한 정보를 비교적 용이하게 얻을 수 있다.^{21,22} Figure 4는 비교 시편들의 SAXS 프로파일이다. X-선에 의해 산란되는 정도는 다른 조건이 일정할 때 두 상간의 상분리 정도에 따른 전자밀도 차이와 계면구조 등에 영향을 받는다. 상분리가 뚜렷하게 일어나고 날카로운 계면을 가진 시료는 동일한 입사광에서 산란강도가 보다 크고 분포가 좁은 산란 패턴을 보여준다. 따라서 산란강도와 분포 및 최대 산란이 일어나는 산란 벡터 q_m 값에 차이가 거의 없는 SAXS 결과는 비교 시편의 상분리 수준 및 HD와 SD로 구성된 이들의 미세구조가 매우 유사하다는 것을 시사하며, 앞의 FT-IR 결과와 잘 일치한다. 여기서 q_m 은 두 상간 거리 d 와 $d=2\pi/q_m$ 의 관계가 있으며, 관찰된 q_m 은 A1과

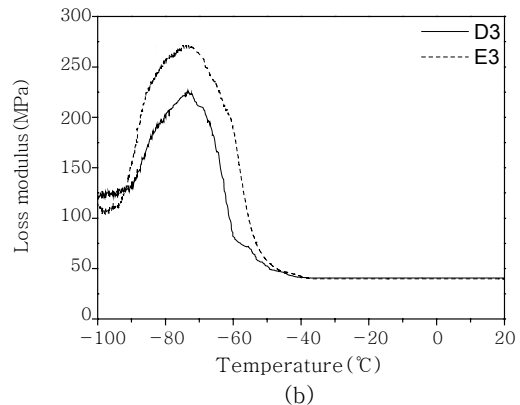
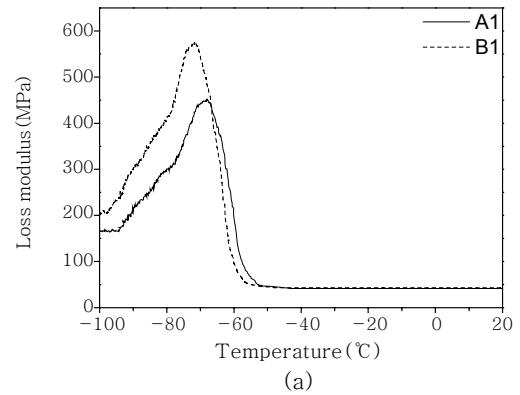


Figure 5. Temperature dependence of the loss modulus of polyurethane foams : (a) A1 and B1; (b) D3 and E3.

B1 시편은 130 Å, D3과 E3은 120 Å 정도의 상간 거리를 가지고 있음을 알려준다.

음파의 기계적 에너지를 흡수하는데 가장 핵심적인 역할을 하는 것은 SD를 구성하고 있는 분자들의 열운동이다. SD의 분자 운동성을 증대시킬 수 있는 방법으로는 상대적으로 더 유연한 분자구조를 가지는 폴리올의 사용을 생각할 수 있다. 즉 SD 분자들의 운동 자유도를 높여줌으로써 흡음률의 향상을 기대할 수 있다. SD의 분자 운동성은 전이영역에서의 손실 탄성을 거동, 다시 말해 전이영역에서의 damping 특성을 조사함으로써 상호 비교할 수 있다. Figure 5는 비교 시편들의 손실 탄성률을 보여준다. 예상한 바와 같이 흡음률이 높은 A1과 E3이 B1과 D3에 비하여 보다 큰 손실 거동을 보여준다. 특히 전이온도가 유사한 D3과 E3의 비교는 damping 특성이 흡음률과 매우 밀접한 관계가 있음을 강하게 시사한다.

LMP와 PPG. Figure 6은 실험에 사용한 LMP와 PPG의 GPC 결과로서, 이들의 수평균 분자량은 각각 6400 g/mol과 6700 g/mol이었다. 특이한 점은 PPG의 GPC 곡선에서 저분자량 성분의 어깨 피크를 볼 수 있다. 이것이 바로 monol 성분에 의한 것으로 사료된다. 본 연구에서는 LMP를 사용한 폴리우레탄 흡음재의 개발 가능성을 알아보기 위하여 LMP와 PPG를 기본으로 한 폴리우레탄을 각각 용액중합법으로 제조하고, 이들의 미세구조 및 물리적 성질을 상호 비교 검토하였다.

Figure 7은 TDI 또는 MDI와 LMP 또는 PPG의 NCO : OH 몰

비를 2 : 1 및 3 : 1로 변화시킨 시료의 FT-IR 스펙트럼이다. 관심을 가지고 살펴봐야 할 흡수 피크는 1708 cm^{-1} 부근에서 나타나는 HD를 형성하는 HS의 C=O 신축진동 피크이다. 이 피크의 변화로서 알 수 있는 바는 다음과 같다. 첫째, Figure 7(a)와 (b)를 비교

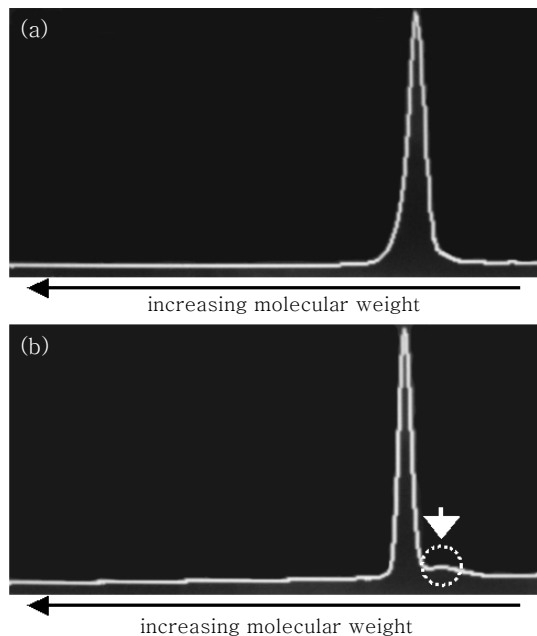


Figure 6. GPC comparison—LMP (a) vs. PPG (b).

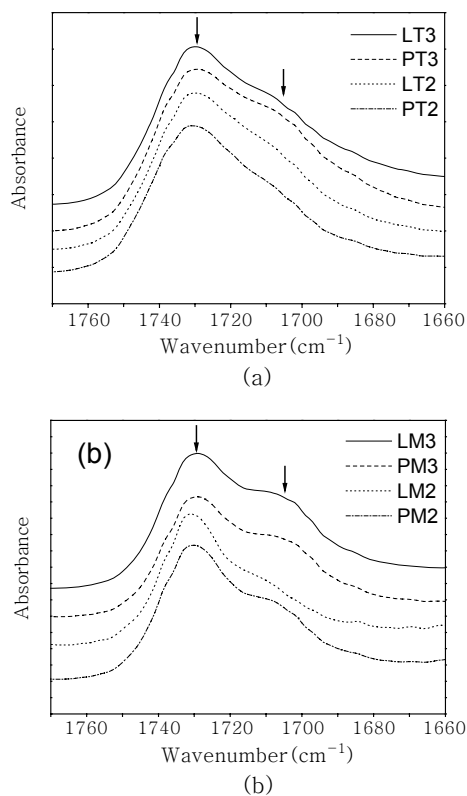


Figure 7. IR absorbance of polyurethane films : (a) TDI series and (b) MDI series.

해 보면, TDI는 2,4-와 2,6-TDI의 이성질체가 혼합된 상태로 사용될 뿐만 아니라 구조적으로도 MDI에 비하여 선형성이 낮아 보다 불완전한 HD를 형성한다는 것을 알 수 있다. 둘째, Figure 7(b)에서 LM2와 LM3 또는 PM2와 PM3을 비교해 보면, NCO : OH 몰 비가 2 : 1 보다는 3 : 1일 때, 다시 말해 HS의 함량이 증가할 때 더 발달된 HD가 형성됨을 알 수 있다. 셋째, LMP에 비하여 PPG에서 보다 발달된 HD 구조가 나타난다. 폴리우레탄의 상분리 과정은 서로 다른 상에 존재하는 세그먼트가 각각의 도메인으로 이동하여 상분리도를 높이고 도메인의 구조를 안정화시키는 과정이므로 세그먼트의 운동성 및 두 세그먼트 간의 상용성과 깊은 연관이 있다. LMP와 PPG는 근간을 이루는 성분이 서로 동일하기 때문에 열역학적인 상분리 추진력에는 별 다른 차이가 없다. 따라서 PPG가 LMP에 비하여 더 발달된 HD 구조를 보이는 이유는 사슬 유동성(chain mobility)이 높은 저분자량 monol 성분에 의해 보다 효과적으로 상분리가 유도되었기 때문이라 생각된다. 여기서 사슬 유동성이란 엔트로피 접근방법에서 사슬의 molecular conformation의 자유도와 연관된 것으로 가교화에 의해 양쪽이 고정된 폴리올 사슬에 비하여 한쪽만 고정된 monol 사슬이 상대적으로 molecular conformation의 자유도가 크며, 이에 따라서 분자 사슬의 유동성도 크다는 의미이다.

Figure 8은 Figure 7에 해당하는 시료의 SAXS 프로파일이다. TDI에 비하여 MDI에서 매우 강한 산란 현상이 나타났다. 이는 분자적으로 선형 구조를 가지는 MDI가 수소결합이 용이하며, 폴리올

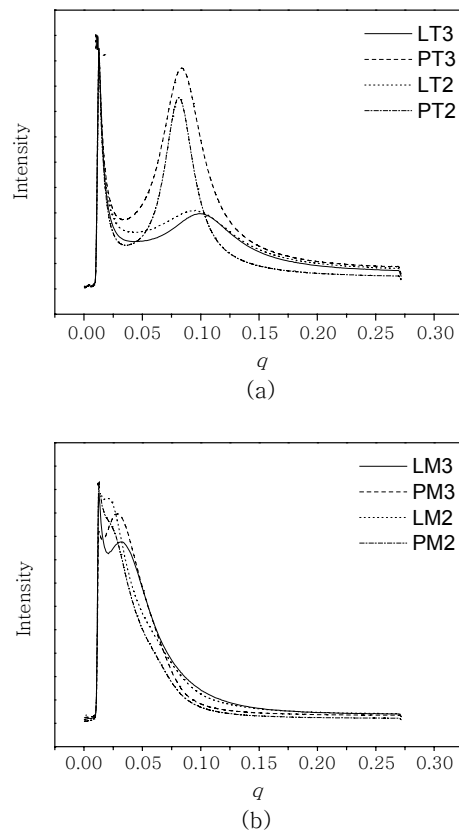


Figure 8. SAXS profiles of polyurethane films : (a) TDI series and (b) MDI series.

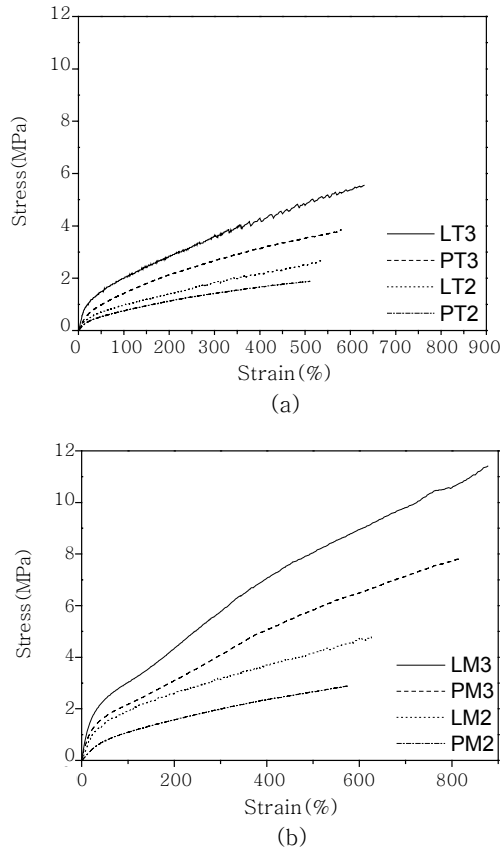


Figure 9. Mechanical property of polyurethane films : (a) TDI series and (b) MDI series.

과의 상용성도 TDI에 비하여 낮아 상분리가 보다 뚜렷하게 일어남으로써 HD과 SD 두 상간의 전자밀도 차이가 심화되었기 때문이다. 같은 맥락으로 저분자량 monol 성분을 다량 포함한 PPG에서 분자유동성 확보에 따른 상분리도 증가에 의해 보다 강한 산란이 나타났다. HS의 함량 증가에 따라서 HD의 크기가 증가하여 상간 거리가 감소함으로써 최대 산란 피크의 위치가 광각으로 이동하였다.

Figure 9는 인장시험 결과이다. 예상할 수 있는 바와 같이 TDI 보다는 MDI가, 같은 이소시아네이트라면 HS 함량이 많을수록 보다 높은 기계적 물성을 보여준다. 주목할 점은 LMP가 PPG 보다 강도, 탄성률 및 신율 모든 면에서 월등히 우수한 물성을 보여준다는 사실이다. 이는 PPG의 경우, 사슬의 한 쪽만 반응에 참여하는 monol 성분으로 인해 반응물 중 일부가 고분자량의 사슬로 성장하지 못할 뿐만 아니라 사슬 한 쪽만 공유결합된 형태로 가교구조에 참여하는 monol 성분이 망상조직의 결함으로 작용함으로써 기계적 물성의 큰 저하를 야기한 것으로 판단된다.

Figure 10은 MDI 시리즈의 손실 탄성률 거동이다. HS의 함량 증가에 따라서 전이온도가 고온 영역으로 이동하고, damping 양이 감소한다. 일반적으로 HD과 SD가 잘 발달하여 SD에 용해된 HS 양이 적고, 계면이 날카로울 때, 다시 말해 상분리도가 클 경우에 damping 양이 크다. Figures 7과 8에서 볼 수 있듯이 PPG가 LMP에 비하여 더 발달된 상분리 구조를 유도하기 때문에 PPG 시리즈가 LMP 시리즈보다 damping 양이 더 클 것으로 예상된다. 그러나 결과

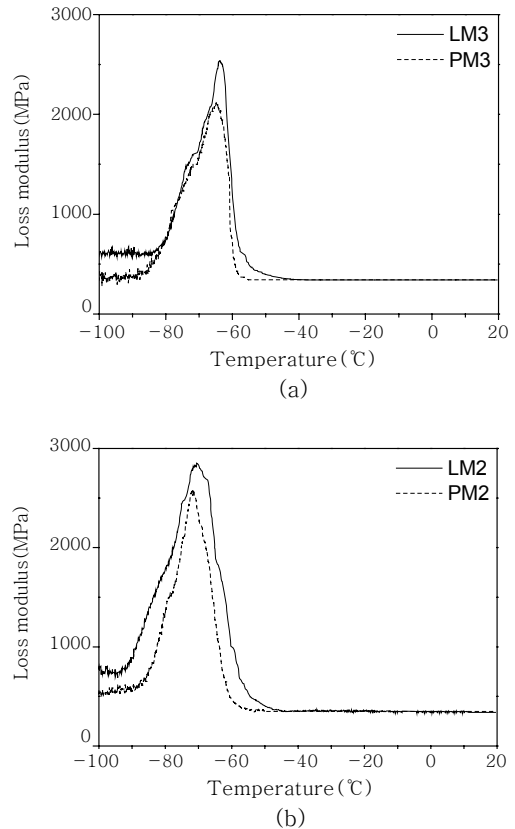


Figure 10. Temperature dependence of the loss modulus of MDI-based polyurethane films : (a) LM3 and PM3; (b) LM2 and PM2.

는 상반되게 LM2의 경우가 PM2에 비하여 전이영역이 넓고, 전체적인 damping 양이 훨씬 더 크다. 이와 같은 이유 역시 기계적 물성의 차이를 가져왔던 monol 성분의 영향으로부터 찾을 수 있다. Monol 성분으로 인해 성장이 멈춘 분자사슬은 HD에 의해 양쪽으로 구속된 다른 사슬과는 달리 한 쪽만이 HD에 구속되어 있다. 따라서 이 사슬은 양쪽이 구속된 사슬과는 다른 damping 특성을 가진다. LM2가 상분리도는 PM2 보다 낮지만 monol 성분이 적어 상대적으로 잘 짜인 망상조직을 이루며, 그 결과 LM2의 경우에는 대부분의 SS가 효과적으로 damping에 참여한 것으로 생각된다. 여기서 잘 짜인 망상구조란 가교밀도 분포가 좁은, 즉 가교점과 가교점 사이의 사슬 길이가 상대적으로 균일한 가교구조를 의미한다. 다시 말해 LMP와 PPG는 평균 관능기 수가 비록 같지만 monol 성분의 차이로 인하여 분지형태와 가교밀도 분포에 차이가 있으며, 이로 인하여 재료의 damping 특성이 크게 달라진 것이다. Damping이 흡음률과 매우 밀접한 관계가 있다는 앞의 폴리우레탄 폼 분석 결과를 고려해 볼 때, LM2의 damping 특성은 재료의 흡음성능에 대하여 시사하는 바가 매우 크다.

결론

셀 구조는 유사하나 흡음성능이 다른 시편을 대상으로 폴리우레탄 폼의 흡음성능을 결정하는 인자들을 조사하고, 이를 기초로 LMP의

응용 가능성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 구조의 영향을 배제한 조건에서 폴리우레탄 폼의 흡음특성과 연관된 재료적 인자들을 FT-IR, SAXS, DMTA로 조사하였다. 그러나 DMTA로 측정된 damping 특성 외에는 흡음특성과 연계시킬 다른 인자를 찾지는 못하였다.

2) 음파의 기계적 에너지를 흡수하는데 주된 역할을 하는 것은 SD를 구성하고 있는 분자들의 열운동이다. SD의 분자 운동성은 전이영역에서의 damping 양과 밀접한 관계가 있었다. 따라서 폴리우레탄의 흡음성능에 대한 상대적인 지표는 일차적으로 재료의 damping 특성을 조사함으로써 알 수 있다.

3) Monol 성분으로 인하여 LMP와 PPG는 분지형태와 가교밀도 분포에 차이가 있으며, damping 특성도 다르다. 그 결과 LMP가 PPG에 비하여 상분리 수준이 상대적으로 낮음에도 불구하고 넓은 전이영역과 훨씬 큰 damping 양을 보여주었다. 이는 폴리우레탄 폼의 흡음성능을 높이는데 LMP가 활용될 수 있음을 강하게 시사한다.

감사의 글 : 본 연구는 대한솔루션과 SKC의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Deng, P. Davies, and A. K. Bajaj, *J. Sound. Vib.*, **262**, 391 (2003).
2. K. C. Song, S. M. Lee, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 679 (2001).
3. K. C. Song, S. M. Lee, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 218 (2002).
4. T. J. Lu, Audrey Hess, and M. F. Ashby, *J. Appl. Phys.*, **85**, 7528 (1999).
5. F. Han, G. Seiffert, Y. Zhao, and B. Gibbs, *J. Phys., D: Appl. Phys.*, **36**, 294 (2003).
6. M. J. Han and Y. H. Kwon, *Polymer(Korea)*, **2**, 204 (1978).
7. S. R. Yoo, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer(Korea)*, **21**, 467 (1997).
8. Y. Imai and T. Asano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 183 (1982).
9. D. V. Dounis and G. L. Wilkes, *Polymer*, **38**, 2819 (1997).
10. S. D. Seneker, N. Barksby, and B. D. Lawrey, *Polyurethanes World Congress 1998*, 195 (1998).
11. Y. Toyota, N. Hasegawa, H. Wada, A. Horie, S. Hatano, and T. Sasaki, *Polyurethanes World Congress 1997*, 421 (1997).
12. N. Barksby and G. L. Allen, *Polyurethanes World Congress 1993*, 445 (1993).
13. K. Gisselält, B. Edberg, and P. Flodin, *Biomacromolecules*, **3**, 951 (2002).
14. W. Jiejun, L. Chenggong, W. Dianbin, and G. Manchang, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 569 (2003).
15. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, New York, 1990.
16. K. Gisselält and B. Helgee, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 265 (2003).
17. T. O. Ahn, S. Y. Lee, S. W. Lee, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, 497 (1990).
18. T. Y. Lee, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **10**, 597 (1999).
19. W. Hu and J. T. Koberstein, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **32**, 437 (1994).
20. K. K. Lee and R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2529 (1984).
21. J. T. Koberstein and T. P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
22. Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, *Macromolecules*, **25**, 7365 (1992).