

폴리우레탄/나노셀룰로오스 분자 상호 작용 및 복합재 연구

Molecular Interaction Research and Characterization on Polyurethane/Cellulose Nanocomposite

주상현^{1,2} · 박태훈¹ | Sanghyeon Ju · Teahoon Park

¹Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS)
1797, Changwon-Daero, Seongsan-Gu, Changwon-si, Gyeongnam 51508, Korea

²School of Chemical Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
E-mail: thpark@kims.re.kr

1. 서론

1950년대 폴리우레탄 폼이 상업화된 이후 폴리우레탄 폼은 완충, 포장재, 차량용 내장재, 침구류, 건축용 단열재 등 다양한 분야에 사용되고 있다.¹ 폴리우레탄 폼은 보통 polymeric methylene diphenyl isocyanate (pMDI) 또는 toluene diisocyanate(TDI)의 이소시아네이트기와 폴리올의 수산화기의 우레탄 결합 반응을 통해 제조되는데, 이들의 종류에 따라 그리고 기타 첨가제를 통해 다양한 물성을 구현할 수 있기 때문이다.^{2,3}

우리는 건축용 단열재에 사용할 수 있을 만큼 단단한 경질 우레탄 폼에서부터, 신발 미드 솔에 사용될 정도로 부드러운 연질 우레탄 폼까지 다양한 폴리우레탄 폼에 대해 연구했다. 또한 이들 사이의 물성을 가지는 반 경질 우레탄 폼에 대해 연구하고자 폼을 제조하였지만, 정상적으로 발포된 우레탄 폼이 경화 과정을 거쳤음에도 불구하고 며칠이 지나자 수축되어 가라앉은 문제를 발견했다. 이는 우레탄 중합 반응 중에 생성된 발포 가스가 기공을 형성하였지만, 기공 내부에서 가스가 새어 나와 발포된 폴리우레탄 폼이 붕괴된 것이다.⁴ 이와 같은 수축 문제는 제품 생산 시 치수 안정성을 해치는 치명적인 문제가 된다. 다른 연구진에 의해 밝혀진 이유로는 발포 시 충분하지 못한 온도, 빠른 겔화, 정포제와 관련된 문제 등이 있다.^{3,5-8}

본 연구에서 발포된 폴리우레탄 폼의 수축 문제를 해결하기 위해 선택한 해결책은 셀룰로오스 나노 섬유(CNF)의 첨가이다. 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연 고분자로, 최근 환경 문제에 대응하여 복합재, 코팅, 식품 포장재, 증점제 등 다양하게 응용되고 있는 친환경 소재이다.⁹⁻¹¹ 셀룰로오스는 나무, 한해살이 식물, 목화 등 다양한 종류의 원소재에서 얻을 수 있으며,¹² 분자구조는 β -1,4-글리코사이드 결합으로 연결되어 있는 수많은 글루코스 단량체를 가진다.^{11,13,14} 따라서 이처럼 다량의 수산화기를 가진 셀룰로오스를 첨가제로 적용시킨다면, 우레탄 폼 중합 과정에서 pMDI의 이소시아네이트기와 셀룰로오스의 수산화기 간 직접적인 화학 결합이 발생하여 단순히 필러가 매트릭스에 함침된 것 이상의 효과를 기대할 수 있을 것이다. 또한 이 효과를 더욱 높이기 위해 셀룰로오스에 고압 균질기를 통한 물리적 해섬 처리로 나노 섬유화된 CNF를 폴리올에 분산시켜 연구한 내용에 대해 소개하고자 한다.

Author

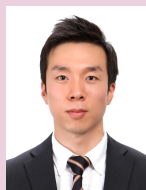


주상현

2022

2022-현재

부산대학교 고분자공학과 (학사)
부산대학교 응용화학공학부 (석사)



박태훈

2010

2015

2016-현재

연세대학교 화학공학과 (학사)
연세대학교 화학생명공학과 (박사)
한국재료연구원 선임연구원

표 1. CNF/PUF 나노 복합재 연구 동향.

논문	반응 여부
Tuning of polyurethane foam mechanical and thermal properties using ball-milled cellulose ¹⁵	○
The role of nanocrystalline cellulose on the microstructure of foamed castor-oil polyurethane nanocomposites ¹⁶	×
Improved specific thermomechanical properties of polyurethane nanocomposite foams based on castor oil and bacterial nanocellulose ¹⁷	○
High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction ¹⁸	○
Synthesis and characterization of cellulose ₃ nanofibril-reinforced polyurethane foam ³	×
Preventing the collapse behavior of polyurethane foams with the addition of cellulose nanofiber ¹⁹	×

2. 본론

2.1 CNF/이소시아네이트 반응성 확인 개요

실험에 앞서 다양한 종류의 셀룰로오스 첨가제를 폴리우레탄 폼에 적용했을 때, 첨가된 셀룰로오스가 실제로 화학 결합을 일으켰는지 선행 연구들을 조사했다(표 1). 이에 따르면 Stanzone 그룹의 경우 첨가된 셀룰로오스가 우레탄 매트릭스와 화학 결합을 이룬 것을 확인했다.¹⁵ 그와 반대로 Cordero 그룹의 경우에는 셀룰로오스가 반응에 참여하지 못한 것으로 밝혀졌다.¹⁶ 그 외에도 표 1을 통해 알 수 있듯이 폴리우레탄 폼 중합 과정에서 첨가된 셀룰로오스가 화학 결합을 형성하는 여부에 대해 각기 다르게 해석되고 있는 것이 현실이다. 따라서 CNF를 폴리우레탄 폼 중합 과정에 적용하기 전, 먼저 셀룰로오스와 경쟁관계인 폴리올이 없는 환경에서 CNF가 이소시아네이트와 반응할 수 있는지를 확인했다.

2.1.1 CNF/이소시아네이트 반응 실험

먼저 반응에 참여하는 이소시아네이트는 공기나 셀룰로오스 내부의 수분과 결합하게 되면 우레아를 형성한다. 이는 셀룰로오스 표면의 수산화기와 반응한 우레탄 작용기와 분석 실험에서 혼동될 여지가 있다. 따라서 반응물인 CNF와 이소시아네이트에 대해 수분 조절부터 진행했다. 230 °C, 진공에서 활성화시킨 molecular sieve를 pMDI에 넣어 3일간 탈수했다. 그와 동시에 CNF를 80 °C, 0.9 torr에서 5일간 건조했다.

위의 과정으로 잔존 수분을 최대한 제거한 뒤 dibutyltin dilaurate 촉매를 첨가하고, 아르곤 환경 하에서 80 °C, 200 rpm으로 30분간 교반을 통해 pMDI와 CNF간의 반응을 유도했다. 이후 얻어진 반응물을 상온에서 식힌 뒤, toluene

용매를 사용하여 원심분리기에서 5,000 rpm, 10분간 3회 위상 과정을 거쳤다. 마지막으로 잔류용매를 60 °C, 진공 오븐에 1일 간 건조해 최종 반응물(mCNF)을 얻었다. 유도하고자 한 반응 메커니즘은 아래와 같다(그림 1).

2.1.2 반응물에 대한 평가

위의 실험을 통해 얻은 반응물에 대해 FT-IR 측정을 진행했다(그림 2). 해당 분석을 통해 CNF가 pMDI와 반응하여 3320 cm⁻¹ 영역의 넓은 수산화기 피크가 크게 감소하고, 1700 cm⁻¹의 우레탄 결합의 카보닐 피크가 증가한 것을 알 수 있다. 그 외에도 1595 cm⁻¹ 부근의 pMDI에 의한 페닐 고리 피크가 생성되었으며¹⁷, 2275 cm⁻¹의 뾰족한 아이소시아네이트 피크를 통해 유도하고자 했던 메커니즘과 동일하게 반응한 것을 확인했다.

뿐만 아니라 두 물질에 대한 TGA 또한 측정했다(그림 3). 그림에서 반응 전 CNF의 열분해는 324 °C 부근의 한 과정만 발생하는 것으로 보인다. 하지만 mCNF의 경우 252 °C, 322 °C, 510 °C 세 과정으로 열분해가 일어나는 것으로 확인됐다. 이들은 각각 우레탄 결합의 열분해 피크,²⁰ CNF의 열분해 피크, 이소시아네이트 성분의 열분해 피크²¹로 정리된다. 즉 TGA를 통해서도 CNF와 이소시아네이트간의 화학 반응이 발생한 것을 확인했다.

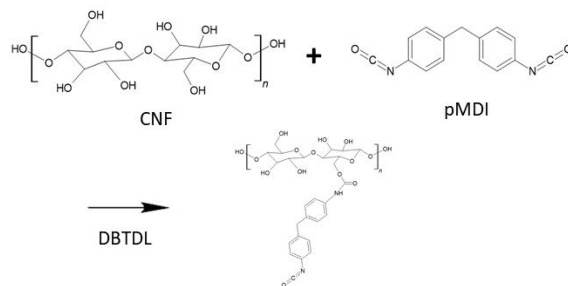


그림 1. CNF/이소시아네이트 반응 메커니즘.

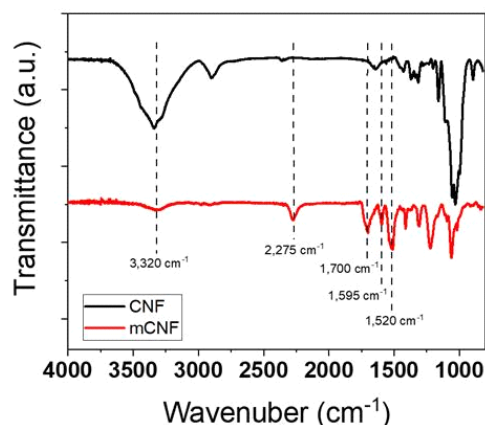


그림 2. CNF와 mCNF의 FT-IR 데이터.

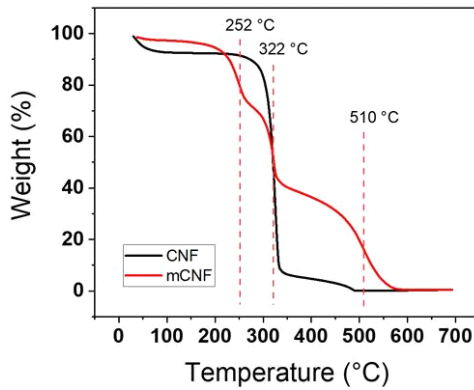


그림 3. CNF와 mCNF의 TGA 데이터.

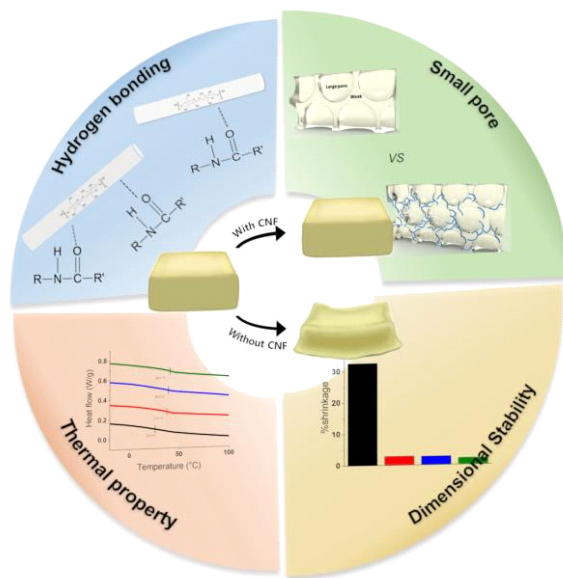


그림 4. 본 연구의 그래픽 초록.

2.2 CNF 첨가를 통한 수축 개선

앞선 내용으로 CNF가 폴리우레탄 폼 중합 과정에 적용 되었을 때, 유기 나노 필러와 고분자 매트릭스 간 화학결합이 형성될 가능성을 확인했다. 이후 우리 연구진은 실험을 통해 CNF 첨가로 반경질 폴리우레탄 폼의 수축 문제를 해결할 수 있었고, 그림 4는 이에 대한 그래픽 초록이다.

2.2.1 실험 재료 및 방법

폴리올은 수산기가 160–177 mgKOH/g의 glycerol ethoxylate를 사용했다. 이소시아네이트로는 polymeric methylene diphenyl diisocyanate(pMDI)를 사용하였다. 유기 나노 필러인 CNF는 면 린터 기반의 셀룰로오스를 고압 균질 처리로 얻어 사용했다. 그 외 첨가제와 실험에 사용된 조성비는 아래 표에 나타냈다 (표 2).

폴리우레탄 폼 및 나노 복합재 제조 과정은 아래와 같다.

표 2. 폴리우레탄 폼 중합 조성비

물질	무게비	역할
Glycerol ethoxylate	100	폴리올
Lupranat M 20 S	126	pMDI
OFX-193S	4	정포제
DBTDL	0.5	촉매
Triethanolamine	3	사슬 연장제
Water	3	발포제
CNF	0, 0.25, 0.5, 1	유기 나노 필러
Index(-NCO/-OH)	1.1	

먼저 폴리올에 CNF를 첨가한 뒤 유성 믹서로 1,400 rpm, 5분 동안 분산시켰다. 이후 혼합물이 균일해지면 물, 사슬 연장제, 촉매, 정포제를 첨가한 뒤 1,400 rpm, 3분 동안 교반 과정을 거쳤다. 그 후 pMDI를 정량 한 뒤 교반기를 이용해 5,000 rpm, 10초간 교반하고 직후에 열린 몰드($11 \times 11 \times 2.5 \text{ cm}^3$)에 부워 발포시켰다. 약 10초 정도 이후에 발포되기 시작하며, 전체 과정은 약 2분 이내에 끝나게 된다. 중합된 폴리우레탄 폼과 나노 복합재를 상온에서 하루 동안 경화시킨 뒤, 일정 크기($8 \times 8 \times 2 \text{ cm}^3$)로 가공하여 부피의 변화를 측정했다. 폴리올 무게 대비 0, 0.25, 0.5, 1 wt%의 CNF를 첨가하였으며, 각각 N, C0.25, C0.5, C1으로 명명했다.

2.2.2 유기 구조 및 기공 구조 분석

먼저 CNF 첨가로 인해 발생하는 유기 구조 변화를 파악하기 위해 ATR-FTIR 측정을 실시했다(그림 5). 아래 그림을 보면 CNF의 함량이 증가함에 따라 1725 cm^{-1} 부근의 우레탄 C=O 피크가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 앞선 CNF/이소시아네이트 반응 실험과 반대되는 결과가 나타난 것으로 CNF가 고분자 매트릭스와 화학 결합을 이루지 못한 것이다. 이 같은 결과가 나타난 이유로 폴리올이 존재하는 환경 하에서

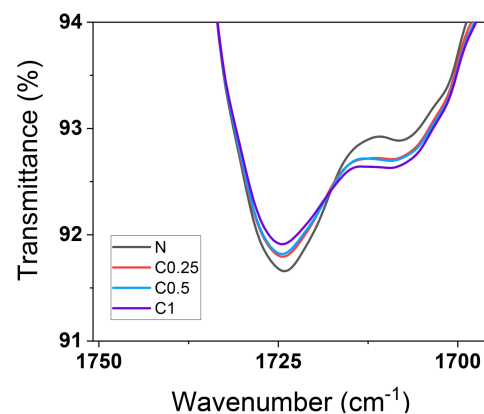


그림 5. 폴리우레탄 폼 및 나노 복합재의 FTIR.

CNF가 반응 순위에서 밀려 이소시아네이트와 화학 반응을 일으키지 못한 것이다.³

그럼에도 불구하고, CNF 표면의 수산화기가 살아있는 채로 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있고, 이들이 고분자 매트릭스가 수소결합을 할 수 있는 장소를 제공하여 CNF 함량에 따라 수소 결합된 우레탄 C=O 피크(1710 cm^{-1} 부근)는 증가하는 형태를 나타내고 있다. 이는 CNF의 수산화기가 상대적으로 반응성이 높은 폴리올의 수산화기와 반응성 경쟁에서 밀려 우레탄 반응을 형성하지는 못하였지만, 나노 복합재 내에서 우레탄 결합과 수소 결합을 유도하게 된 것으로 판단할 수 있다.

유기 결합 구조뿐만 아니라, 발포된 폼의 내부 기공 구조 또한 수축 현상에 영향을 미치는 중요한 인자일 것이다. 따라서 발포된 지 하루 뒤, 수축이 발생하기 전 샘플에 대해 SEM 측정을 실시하였다(그림 6, 7).

아래 그림에 따르면 CNF 함량이 증가할수록 폴리우레탄 폼 내부 기공의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 CNF의 핵제 기능으로 CNF 입자로 인해 기체 기포가 생성될 수 있는 장소가 많아지며, 발포 기체 사이 병합이 줄어들게

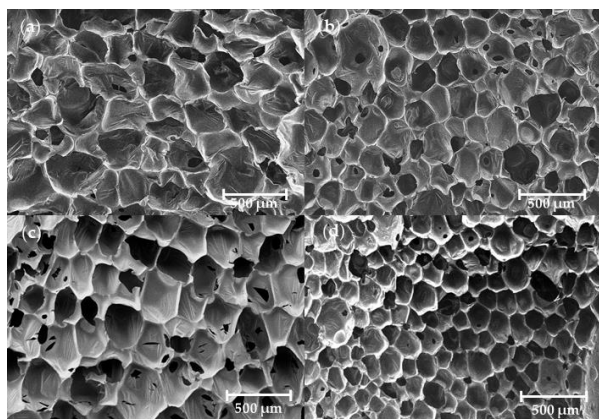


그림 6. (a) N, (b) C0.25, (c) C0.5, (d) C1의 SEM.

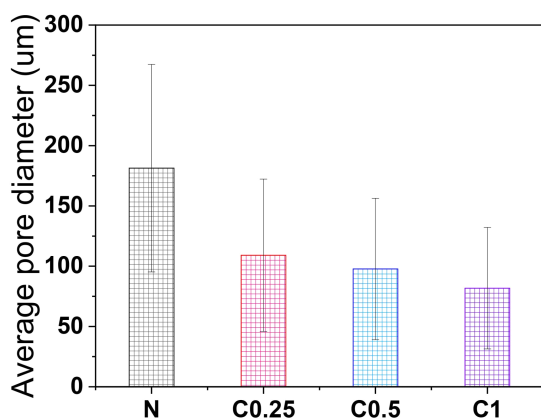


그림 7. CNF 함량에 따른 평균 기공 크기.

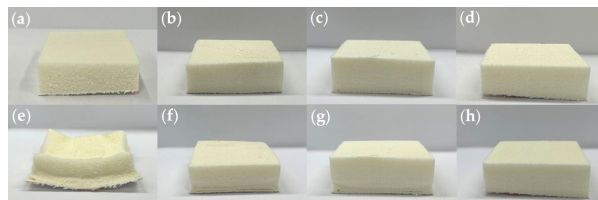


그림 8. 발포 후 1일의 (a) N, (b) C0.25, (c) C0.5, (d) C1과 발포 후 14일의 (e) N, (f) C0.25, (g) C0.5, (h) C1.

표 3. 각 샘플간 수축률 비교.

Foams	%shrinkage
N	32.48
C0.25	2.80
C0.5	2.74
C1	2.11

된 결과이다.^{15,16,22} 따라서 CNF가 첨가될수록 기공의 크기가 줄어들어 최종적으로 C1 나노 복합재의 경우 U 폴리우레탄 폼에 비해 약 5배 감소하였다.

2.2.3 결과 및 고찰

CNF의 함량에 따라 제조된 폼에 대해 수축하는 정도를 확인했다(그림 8). 사진을 통해 CNF 첨가에 따라 수축 현상이 눈에 띄게 달라지는 것을 알 수 있다. CNF가 첨가되지 않은 N 샘플의 경우 2주 뒤 수축이 크게 발생되어 완전히 가라앉지만, C0.25, C0.5, C1 샘플은 원래 형태를 거의 유지하고 있다.

또한 각 샘플 간 정량적인 수축률 비교를 위해 수축 거동 분석을 나타냈다(표 3). 이를 통해 N 샘플의 경우 수축률이 32.48%로 기록된 반면, C0.25, C0.5, C1의 수축률은 각각 2.8%, 2.74%, 2.11%로 CNF 첨가와 함량에 따라 크게 개선된 것을 알 수 있다. 이는 앞서 살펴보았던 CNF의 수소 결합과 핵제 기능으로 인해 부피 수축이 크게 개선된 것이다.

3. 결론

본 특집에서는 셀룰로오스 나노 섬유의 폴리우레탄 폼 적용에 있어, 유기 나노 필러와 고분자 매트릭스 간 화학 결합 생성 여부를 간략히 살펴보았다. 이를 통해 그 결과가 각 연구진마다 제각기 다른 것으로 확인되었으며, 이에 대해 정확히 짚고 넘어가고자 우레탄 반응물로 흔히 사용되는 pMDI와 CNF의 반응성 확인 실험을 진행했다.

해당 실험을 통해 셀룰로오스와 반응 경쟁 관계인 폴리올이 존재하지 않는 환경에서, CNF의 수산화기가 pMDI와 반응이 일어나 우레탄 결합을 이룬 것을 알 수 있었다. 따라서 각

연구진마다 다른 결과가 나타난 이유 중 하나로, 사용되는 폴리올의 반응성에 따라 달라질 수 있음을 제시한다.

더 나아가 반경질 폴리우레탄 폼의 수축 문제를 개선하기 위해 CNF를 첨가한 내용의 연구 또한 다루었다. 본 연구에서 사용한 폴리올은 1차 알코올로 이루어진 폴리올로, CNF는 이보다 반응성이 낮아 pMDI와 직접적인 결합을 이루지 못하였다. 하지만 표면의 수산화기가 남아있는 채로 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산되어 우레탄 폼과 수소결합을 유도할 수 있는 장소를 제공하게 되었다. 뿐만 아니라 CNF 입자의 핵제 기능으로 폼의 기공이 작고 균일하게 만들어지는 결과 또한 얻을 수 있었다. 그 결과 32.48%의 수축률을 보이던 반경질 우레탄 폼이, CNF 첨가로 인해 수축률이 15.4배 감소한 2.11%를 나타냈다. 본 특집이 우레탄 폼에 공유결합형 유기 나노 필러를 첨가하고자 하는 연구에 도움이 되길 기대한다.

참고문헌

1. M. Szycher, *Szycher's Handbook Poly Urethanes*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
2. C. Oppon, P. Hackney, I. Shyha, and M. Birkett, *Procedia Eng.*, **132**, 701 (2015).
3. W. Leng, J. Li, and Z. Cai, *Polymers*, **9**, 597 (2017).
4. J. H. Oh, J. H. Bae, J. H. Kim, C. S. Lee, and J. M. Lee, *Polym Test.*, **80**, 106093 (2019).
5. X. Zhang, C. Macosko, H. Davis, A. Nikolov, and D. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 270 (1999).
6. M. S. Han, S. J. Choi, J. M. Kim, Y. H. Kim, W. N. Kim, H. S. Lee, and J. Y. Sung, *Macromol. Res.*, **17**, 44 (2009).
7. H. Al-Moameri, R. Ghoreishi, Y. Zhao, and G. J. Suppes, *RSC Adv.*, **5**, 17171 (2015).
8. B. Merillas, F. Villafane, and M. A. Rodriguez-Perez, *Nanomaterials*, **12**, 2232 (2022).
9. D. Lavanya, P. Kulkarni, M. Dixit, P. K. Raavi, and L. N. V. Krishna, *Int. J. Drug Formul. Res.*, **2**, 19 (2011).
10. N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, *Carbohydr. Polym.*, **90**, 735 (2012).
11. A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal, and S. Goswami, *Biotechnol. Rep.*, **21**, e00316 (2019).
12. P. K. Gupta, S. S. Raghunath, D. V. Prasanna, P. Venkat, V. Shree, C. Chithananthan, S. Choudhary, K. Surender, and K. Geetha, *Cellulose*, **201**, 84727 (2019).
13. Y. B. Huang and Y. Fu, *Green Chem.*, **15**, 1095 (2013).
14. V. Maliekkal, S. Maduskar, D. J. Saxon, M. Nasiri, T. M. Reineke, M. Neurock, and P. Dauenhauer, *ACS Catal.*, **9**, 1943 (2018).
15. M. Stanzione, M. Oliviero, M. Cocca, M. E. Errico, G. Gentile, M. Avella, M. Lavorgna, G. G. Buonocore, and L. Verdolotti, *Carbohydr. Polym.*, **231**, 115772 (2020).
16. A. I. Cordero, J. I. Amalvy, E. Fortunati, J. M. Kenny, and L. M. Chiacchiarelli, *Carbohydr. Polym.*, **134**, 110 (2015).
17. R. B. Gimenez, L. Leonardi, P. Cerrutti, J. Amalvy, and L. M. Chiacchiarelli, *J. Appl. Polym.*, **134**, 44982 (2017).
18. X. Huang, C. F. D. Hoop, J. Xie, Q. Wu, D. Boldor, and J. Qi, *Mater. Des.*, **138**, 11 (2018).
19. S. H. Ju, A. J. Lee, Y. E. Shin, H. K. Jang, J. W. Yi, Y. S. Oh, N. J. Jo, and T. H. Park, *Polymers*, **15**, 1499 (2023).
20. K. W. Harrison, D. Murtagh, H. Silva, and J. G. Cordaro, *Sandia Report*, **SAND2017-0645** (2017).
21. R. Gu, M. M. Sain, and S. K. Konar, *Ind. Crops. Prod.*, **42**, 273 (2013).
22. O. Faruk, M. Sain, R. Farnood, Y. Pan, and H. Xiao, *J. Polym. Environ.*, **22**, 279 (2014).