

실란으로 표면 개질된 셀룰로오스 나노섬유가 경질 폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향

오주원^{ORCID} · 김상범^{ORCID}†

경기대학교 화학공학과

(2024년 12월 11일 접수, 2025년 1월 2일 수정, 2025년 1월 2일 채택)

Effect of Surface Modification of Cellulose Nanofibers (CNFs) with Silane on the Properties of Rigid Polyurethane Foam (RPUF)

Juwon Oh^{ORCID} and Sangbum Kim^{ORCID}†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon 16227, Korea

(Received December 11, 2024; Revised January 2, 2025; Accepted January 2, 2025)

초록: 경질 폴리우레탄 폼(rigid polyurethane foam, RPUF)의 물성 향상을 위해 높은 친수성의 cellulose nanofiber(CNF)를 머캅토, 아민, 에폭시 작용기를 가진 서로 다른 실란을 사용하여 표면 개질한 후 RPUF의 첨가제로 사용하였다. 실란으로 개질된 CNF(Si-CNF)가 Si-CNF/PU 복합 발포체의 물성에 미치는 영향을 scanning electron microscope(SEM), universal testing machine(UTM), 열전도도 분석을 통해 고찰하였다. 그 결과, Si-CNF를 사용할 경우 PU와의 상용성 향상으로 인해 기계적 물성이 향상됨을 확인하였다. 특히 아미노 실란으로 개질된 CNF를 첨가하였을 경우 기존 RPUF에 비해 단열 성능과 압축강도가 각각 7.5%, 17% 향상되었다.

Abstract: In this study, to improve the properties of rigid polyurethane foam (RPUF), highly hydrophilic cellulose nanofiber (CNF) was modified using different silanes with mercapto, amine, and epoxy functional groups, and subsequently used as additives for RPUF. The effects of modified CNFs (Si-CNF) on the properties of Si-CNF/PU composite foams were investigated through scanning electron microscope (SEM), universal testing machine (UTM), and thermal conductivity analysis. The results confirmed that the use of Si-CNF enhanced the mechanical properties of the composites due to improved compatibility with PU. Notably, the addition of CNFs modified with amino silane resulted in a 7.5% improvement in thermal insulation performance and a 17% increase in compressive strength, compared to conventional RPUF.

Keywords: silane, cellulose nanofiber, rigid polyurethane foam, thermal conductivity, nucleant.

서론

전 세계적인 화석 연료 고갈 및 환경오염에 대한 문제에 관한 우려가 높아짐에 따라 탄소 절감을 위한 많은 노력이 경주되고 그 노력의 일환으로 우수한 단열 성능과 기계적 강도 및 성형 가공성을 지녀 건축, 냉장고, 저온 컨테이너 및 초저온 LNG 저장탱크와 같은 구조물의 단열제로 널리 사용되는 경질 폴리우레탄 폼(rigid polyurethane foam, RPUF)의 단열 성능 향상 기술 개발이 활발히 진행되고 있다.^{1,2}

RPUF의 단열 성능은 기공의 크기와 폼의 뼈대(strut), 사용되는 발포제의 열전도도에 영향을 받으며, 특히 저밀도에서는 기공 크기의 영향이, 고밀도에서는 고체(strut)에 의한 영향이 크다고 알려져 있다. 그중 기공 크기를 축소하기 위해 surfactant를 개발하거나 핵제(nucleating agent) 사용, 폴리올의 개량 및 PIR화와 같은 연구가 진행되고 있다.

그중 핵제를 이용한 미세 기공 제어 기술 개발은 핵제를 첨가함에 따라 핵 생성 밀도가 증가하여 기공 형성이 향상되고 동일 면적 내 기공의 수가 증가하면서 기공의 크기가 감소하게 되는 원리이다. 핵제 역할을 수행할 수 있는 물질 중 주목받는 물질로 cellulose nanofiber(CNF)가 있다.³⁻⁵

CNF는 셀룰로오스를 기계적 방법으로 나노화하여 섬유 형

†To whom correspondence should be addressed.
ksb@kyonggi.ac.kr, ORCID^{ORCID} 0000-0001-6201-4078
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

태로 제조한 바이오매스로 높은 생분해성을 지녀 친환경적이며 낮은 비용, 저밀도에 높은 기계적 강도, 표면 개질이 용이하다는 장점이 있다. 또한 플라스틱의 강도와 유연성을 향상시킬 수 있는 결정질 영역과 비정질 영역이 동시에 존재한다는 특징이 있다.^{6,7} CNF는 폴리우레탄(PU)의 발포 반응 시, cell이 형성되는 과정에서 PU와의 수소결합을 형성하여 cell 주위를 둘러싸게 된다. 이를 통해 cell들이 합쳐지는 것을 방지하여 작고 균일한 cell이 형성되도록 도와주는 핵제 역할을 한다.^{4,8} 이는 열전도도 감소로 이어질 것으로 기대된다. 또한 CNF 표면에 존재하는 수산기와 PUF의 원료 중 하나인 이소시아네이트가 결합을 형성하여 기계적 강도를 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.³ Haridevan 등은 폴리우레탄 폼에 CNF를 적용하여 cell 크기가 감소하고 단열 성능과 기계적 강도가 향상된 폴리우레탄 폼을 합성하였다.⁴

그러나 CNF는 표면에 다량의 수산기가 존재하여 높은 친수성을 띠고 긴 중횡비의 섬유 형태를 지녀 소수성을 띠는 고분자 수지와와의 상용성이 낮다.⁹ 따라서 고분자 수지와 혼합 시, CNF가 자가 응집을 하여 오히려 고분자의 물성을 악화시키는 단점이 있다. Zhou 등은 소수성을 띠는 폴리우레탄 수지에 순수 CNF를 일정량 이상 첨가할 시 CNF와 PU 간 상용성이 저하되어 CNF가 자가 응집되고 이는 PU 복합 발포체의 기공 형성을 방해하며 기계적 물성을 저하시킴을 확인하였다.⁵

따라서 CNF의 표면을 소수성으로 개질하여 친수성을 감소시키는 연구들이 진행되고 있다.^{10,11} 다양한 개질제 중 실란 커플링제를 사용한 표면 개질이 주목을 받고 있다. 그 이유는 실란 커플링제가 다양한 작용기를 가져 적용 범위가 넓고 가격이 저렴하며, CNF와의 높은 상용성과 낮은 독성을 가진다는 장점이 있기 때문이다.¹² Han 등은 polypropylene(PP)의 강도 향상을 위해 첨가제로 CNF를 사용하였고 이때 소수성인 PP와 친수성인 CNF 간의 상용성을 향상시키기 위해 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES)을 이용하여 CNF 표면 개질을 진행하였다.¹³ 그 결과, CNF의 친수성이 실란 개질을 통해 소수성으로 치환되면서 PP와의 상용성 향상 및 물성 향상으로 이어졌다.

그러나 앞선 실란을 이용하여 CNF를 표면 개질한 연구 중 폴리우레탄 수지에 적용한 연구는 한정적이며,^{14,16} 다양한 실란 작용기에 따른 CNF 표면 개질 영향을 비교하여 경질 폴리우레탄 폼에 적용한 연구는 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 작용기를 가진 실란으로 표면 개질된 Si-CNF를 폴리우레탄 수지에 혼합하여 Si-CNF/PU 복합 발포체를 합성한 후, 각 작용기에 따른 물성을 고찰하여 사용된 실란의 작용기가 RPUF에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

재료. CNF는 한솔제지사(한국)의 9% 불투명 슬러리 형태인 수분산형 Duracle B(평균 폭 10-100 nm/평균 길이 1000-5000 nm)

를 사용하였다. CNF 개질을 위한 실란 커플링제는 Shin-Etsu Chemical co.(일본)의 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS), APTES, 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane(GPTMS)를 사용하였다. 폴리우레탄 합성을 위해 폴리올과 이소시아네이트는 각각 BASF 사(독일)의 폴리올 시스템(수산기 값 385)과 Lupranate M20S (NCO 함량 31.5%)를 사용하였다. 물리적 발포제인 Solstice LBA는 Honeywell(미국)사로부터 제공 받았으며 모든 시약은 추가 정제 없이 사용하였다.

실험 방법. CNF 표면 개질: CNF 표면 개질을 위해 에탄올/증류수를 4:1(w/w) 비율로 준비한다. 에탄올/증류수 용매에 5.4 wt% 실란을 첨가 후 1.5시간 교반하여 가수분해시켰다. 이때 에폭시와 머캡토 실란은 가수분해 시 아세트산을 첨가하여 pH를 4-4.5로 유지하였다. 이후, 가수분해된 실란 용액에 수분산 상태의 CNF를 2.7 wt% 첨가하여 60 °C에서 2 시간 동안 교반시켰다. 미반응된 실란은 원심 분리 및 감압 여과를 통해 제거하였다. 여과된 Si-CNF를 대류 오븐에서 열처리하여 실란으로 개질된 CNF powder를 합성하였다. 개질된 CNF는 Si-CNF라 명명하며 사용된 실란에 따른 명명은 아래 Table 1에 나타내었다. 또한 실란을 이용한 CNF 표면 개질 모식도는 아래 Figure 1에 나타내었다.

Si-CNF/PU 복합 발포체 합성: Si-CNF/PU 복합 발포체 합성을 위해 앞서 개질된 CNF(Si-CNF) 및 순수 CNF(neat CNF)를 폴리올 시스템에 0.5 wt% 첨가한다. 그 후 1시간 동안 기계적 교반을 통해 폴리올 시스템 내 Si-CNF를 분산시킨다. LBA를 첨가하여 포화시킨 폴리올 시스템에 M20S를 붓고 3000 rpm으로 5초 간 교반하여 PU 복합 발포체를 합성하였다.

분석. CNF 표면 개질 확인 및 물성 분석: 구조 분석. CNF 표면에 실란 작용기를 도입한 후 CNF의 개질 여부를 확인하기 위해 개질되지 않은 neat CNF와 실란으로 개질된 Si-CNF를 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)을 이용해 측정하였다. 사용된 FTIR은 Bruker 사(미국)의 diamond ATR이 부착된 VERTEX 80V FTIR을 이용하였으며, 파장은 400 cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹ 범위로 측정하였다. Si-CNF에 존재하는 미세 함량의 Si 결합 피크를 확인하기 위해 KBr powder를 이용한 투과 분석 모드로 펠렛을 제조해 분석하였다.

원소 함량 및 결합에너지 분석. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하여 개질 전·후 Si-CNF의 정량적인 원소 함량 및 원자 결합에너지를 분석함으로써 개질 여부를 확인하였다. K-Alpha / Thermo scientific 모델을 사용하였으며 monochromated Al K α 를 X-ray source로 사용하여 Si, O, C, N, S 원소를 분석하였다.

접촉각 측정. 개질 전·후 CNF의 소수성을 분석하기 위해

Table 1. Nomenclature of Si-CNF According to Silane

Sample	neat CNF	Si(a)-CNF	Si(b)-CNF	Si(c)-CNF
Silane	-	MPTMS	APTES	GPTMS

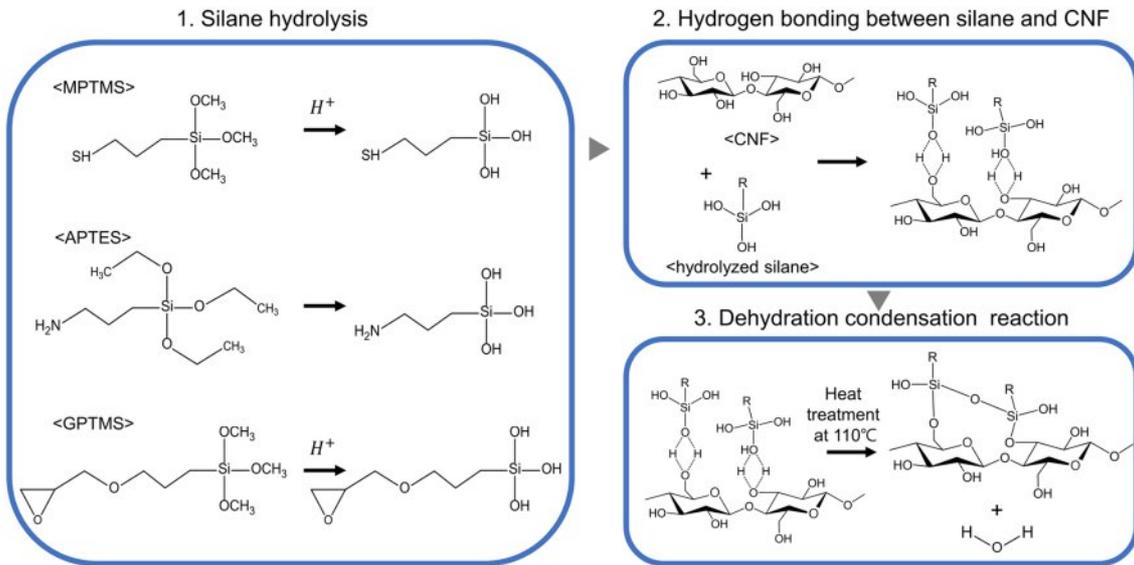


Figure 1. CNF surface modification with silane.

접촉각 테스트를 진행하였다. 사용된 접촉각 측정기는 Surface electro optics 사(대한민국)의 접촉각 측정기를 사용하여 측정하였으며 각 샘플 당 3번의 접촉각을 측정해 평균을 구하였다.

Si-CNF/PU 복합 발포체의 물성 분석: 밀도. PU 복합 발포체의 겉보기 밀도는 KS M ISO 845에 준하여 측정하였다. $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ 크기의 정육면체로 자른 샘플을 15개씩 준비하여 질량과 부피를 측정하였다.

점도. CNF의 첨가가 폴리올 시스템에 미치는 영향을 알아보기 위해 Brookfield 사(미국)의 DV-II +PRO VISCOMETER 점도계를 이용해 폴리올 시스템의 점도를 측정하였다.

독립기포율. 합성된 Si-CNF/PU 복합 발포체의 closed cell 함량은 Anton Paar 사(오스트리아)의 automatic gas pycnometer, ultrapycnometer 1200e 모델을 이용하여 측정하였다. $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ 크기의 정육면체로 자른 샘플을 10개씩 준비하여 closed cell 함량을 측정하고 평균값을 구하였다.

압축강도. Si-CNF/PU 복합 발포체의 압축강도는 (주)티엔돌프 사(대한민국)의 universal testing machine(UTM)을 이용하여 ASTM D 1621-00에 따라 측정하였다. $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ 크기로 샘플 15개의 압축강도를 측정하고 평균값을 구하였다.

인장강도. Si-CNF/PU 복합 발포체의 인장강도는 QMESYS 사(대한민국)의 UTM을 이용하여 KS M ISO 1926에 따라 측정하였다. $25 \times 150 \times 4 \text{ mm}^3$ 크기로 샘플 15개의 인장강도를 측정하고 평균값을 구하였다.

열전도율. Si-CNF/PU 복합 발포체의 열전도도는 Lasercomp 사(미국)의 thermal conductivity heat flow meter, FOX-314 모델을 이용하여 ASTM-C518에 따라 측정하였다. Upper plate(cold) 10°C , lower plate(hot) 30°C 의 조건으로 $300 \times 300 \times 50 \text{ mm}^3$ 크기의 직육면체로 자른 샘플을 준비하여 열전도율을 측정하였다.

기공 크기 및 분포도. PU 복합 발포체의 기공 크기 및 분포도를 알아보기 위해 PU 복합 발포체의 단면을 절단하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)를 이용해 이미지를 측정하였다. 사용된 기기는 JEOL 사(일본)의 JSM-7610F PLUS(thermal type) 모델을 사용하였으며 thermal cathode field emission type의 전자총과 0.5-30 kV 가속 전압 하에서 샘플을 백금(Pt) 코팅하여 전처리 후 분석을 진행하였다. 기공 크기는 60개의 기공 길이를 측정하여 평균한 값을 취하였다.

결과 및 토론

실란을 이용한 CNF 표면 개질. 실란을 에탄올/염류수 가수분해 용매에 첨가한 후 교반시켜 실라놀을 합성하였다. 에폭시와 머캅토 실란은 가수분해 시 아세트산을 첨가하여 pH를 4-4.5로 유지한다. 이는 가수분해 시 생성되는 실라놀이 서로 축합 반응하여 실록산기(Si-O-Si)를 형성하게 되는데, 이때 실록산기가 과도하게 증가하면 CNF와 반응을 진행할 커플링제로써의 기능이 저하하게 된다. 이를 방지하기 위해 아세트산을 첨가하여 pH 4-4.5인 산성 조건에서 가수분해를 진행하면 실라놀기의 수산기는 자가 축합보다는 가수분해를 선호하여 실라놀의 수산기로 유지할 수 있고 이는 실란과 CNF와의 결합을 더 용이하게 해준다.¹⁷ 다만 APTES를 사용한 경우는 실란 자체가 pH를 염기성으로 유지하며 이를 통해 자체적으로 축합 역할을 수행하여 cellulose와 실란의 반응을 촉진시켜 주므로 아세트산을 첨가하지 않았다.¹⁸

가수분해된 실란은 분자 간 힘에 의해 CNF의 수산기와 수소결합을 이루게 되고 이때 열처리를 통한 탈수 축합 반응을

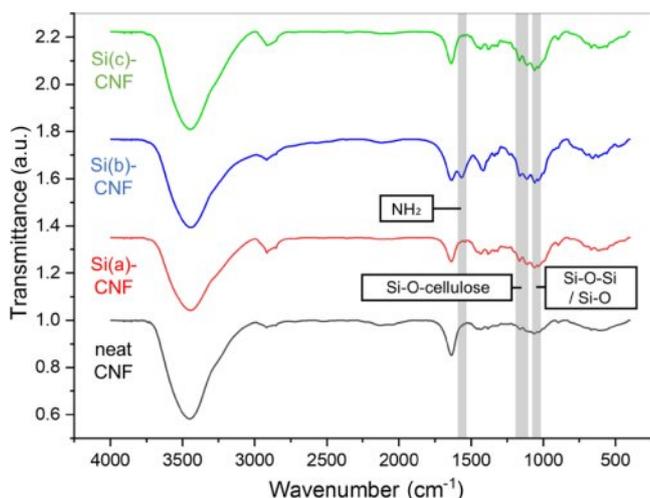


Figure 2. FTIR spectra of CNFs according to silane type.

통해 CNF와 실라놀사이의 Si-O-C 결합을 형성하였다.¹⁹
실란으로 표면 개질된 CNF 구조 확인. 표면 개질된 Si-

CNF는 FTIR을 사용하여 개질 전·후 구조를 비교하였으며 이를 Figure 2에 나타내었다. APTES를 사용한 Si(b)-CNF의 경우, neat CNF에는 없던 1596 cm⁻¹에서 일차 아미노기의 N-H 피크가 생성된 것을 확인하였다.¹⁸ 이를 통해 APTES와 CNF가 반응하여 아미노기가 cellulose 표면에 도입되었음을 확인하였다.

다만 실란의 특정 피크인 Si-O/Si-O-Si(1135 cm⁻¹) 혹은 Si-O-cellulose(1200 cm⁻¹)와 같은 피크는 실란 개질에 따라 피크 세기가 증가하지만 cellulose에 존재하는 강한 C-O-C 결합 피크에 의해 구분이 어렵다.²⁰

Figure 3은 실란 작용기에 따른 표면 개질된 Si-CNF의 원소분석 결과이다. 개질 전 CNF는 C와 O 원소만 존재하지만 개질된 후 Si 원소가 새롭게 나타났다. 실란 a와 실란 b를 이용해 표면 개질을 한 CNF의 경우 실란의 작용기에 존재하는 S와 N 원소가 존재하는 것을 확인하였다.

Figure 4는 XPS에서 Si 원소의 high resolution 그래프를 나타낸 것이다. CNF와 실란의 결합으로 생성되는 Si-O-C 결합이 존재하는 것을 통해 실란과 CNF 사이 결합이 이루어졌음을 확인할 수 있다.²¹

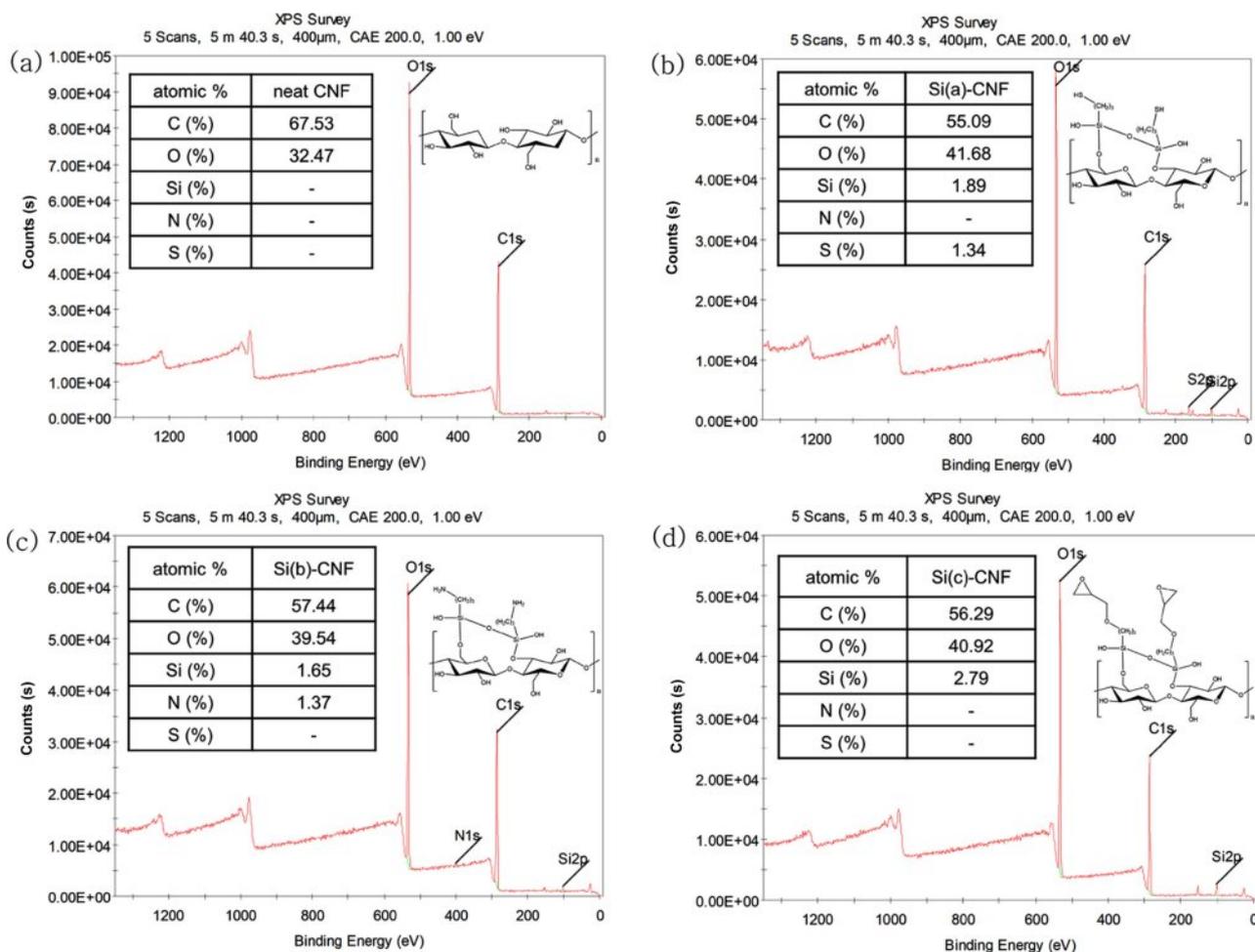


Figure 3. Elemental analysis for CNF structural analysis with XPS: (a) neat CNF; (b) Si(a)-CNF; (c) Si(b)-CNF; (d) Si(c)-CNF.

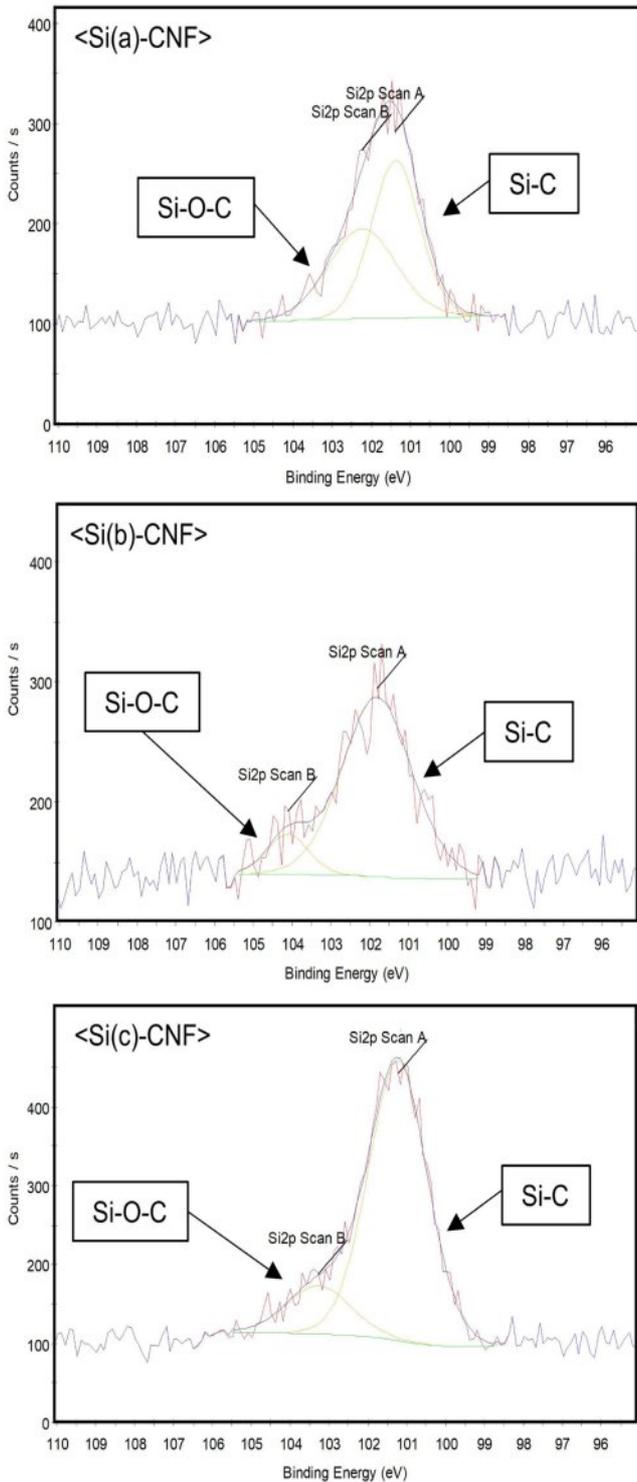


Figure 4. High resolution for CNF structural analysis with XPS: (a) Si(a)-CNF; (b) Si(b)-CNF; (c) Si(c)-CNF.

실란으로 표면 개질된 Si-CNF의 물성 분석. CNF가 실란으로 표면 개질이 되면 CNF의 수산기가 O-Si-R기로 치환되면서 친수성이 감소한다. 이를 접촉각 테스트로 확인하였으

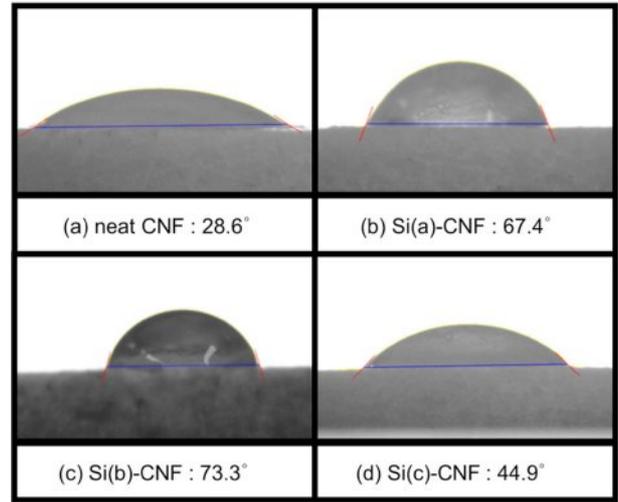


Figure 5. Contact angle of CNF according to type of silane: (a) neat CNF; (b) Si(a)-CNF; (c) Si(b)-CNF; (d) Si(c)-CNF.

며 이를 Figure 5에 나타내었다.

개질 전 CNF의 접촉각은 28.6°로 높은 친수성을 띤다. 그러나 개질 후에는 40° 이상의 접촉각으로 친수성이 감소하고 소수성이 증가된 것을 확인할 수 있다.

Si(b)-CNF의 경우, cellulose와 실란 간의 반응이 증가하여 소수성이 크게 증가함을 보였다. GPTMS를 이용한 Si(c)-CNF의 경우 상대적으로 소수성이 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 GPTMS 작용기의 에폭시기가 열처리 과정에서 산성 촉매 하에서 고리 열림 현상이 발생해 OH 작용기로 치환되었기 때문으로 사료된다.

접촉각 결과와 같이 CNF의 소수성이 증가하면 PU와의 상용성이 향상된다. PU와 CNF 간의 상용성이 향상되면 PU 내에서 CNF가 고르게 분포되어 CNF가 첨가제로써의 특성이 두드러지면서 RPUF의 물성 향상에 도움을 줄 수 있다.

PU와 Si-CNF 간의 상용성을 확인하기 위해 PU film를 합성하여 SEM 분석을 진행하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이, CNF가 첨가되지 않은 neat PU film은 매우 매끄러운 표면을 가진다. 그러나 개질되지 않은 CNF를 첨가한 PU film은 표면이 거칠게 일어난 것을 볼 수 있다. 이는 CNF와 PU 간의 상용성이 낮아 서로 융합되지 않기 때문이다. 이와 달리 개질된 CNF는 소수성이 증가하면서 PU와의 상용성이 높아졌고 잘 융합되어 표면이 매끄러워진 것을 볼 수 있다.

또한 수분산 상태인 CNF는 열처리하는 과정에서 OH 작용기 간의 수소결합으로 인해 자가 응집이 일어난다. 그러나 실란을 이용하여 표면 개질된 CNF는 표면에 폴리실록산을 형성하여 CNF 간의 자가 응집을 줄일 수 있다. 따라서 Si-CNF는 neat CNF에 비해 열처리 과정에서의 자가 응집 현상이 줄어들게 되어 PU와의 상용성이 향상된 것으로 사료된다.

Si-CNF/PU 복합 발포체의 물성 분석. 표면 개질된 CNF의

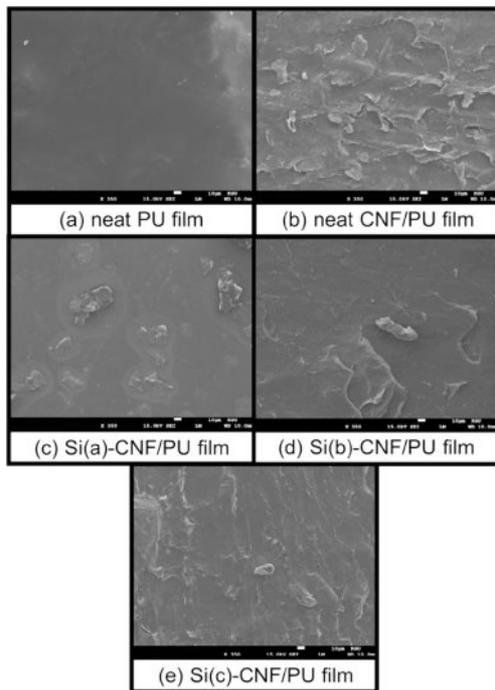


Figure 6. Compatibility of CNF and PU according to silane type: (a) neat PU film; (b) neat CNF/PU film; (c) Si(a)-CNF/PU film; (d) Si(b)-CNF/PU film; (e) Si(c)-CNF/PU film.

실란 작용기에 따른 Si-CNF/PU 복합 발포체의 압축강도와 인장강도를 Figure 7과 8에 나타내었다.

CNF/PUF는 CNF를 첨가하지 않은 PUF보다 낮은 강도를 보였다. 이는 CNF와 PU의 낮은 상용성으로 인해 CNF가 PU 내에서 자가 응집하였기 때문이다.

Si-CNF/PUF의 경우, PUF에 비해 압축강도가 증가하였다. 이는 neat CNF에 비해 Si-CNF가 PU와의 상용성이 좋아지

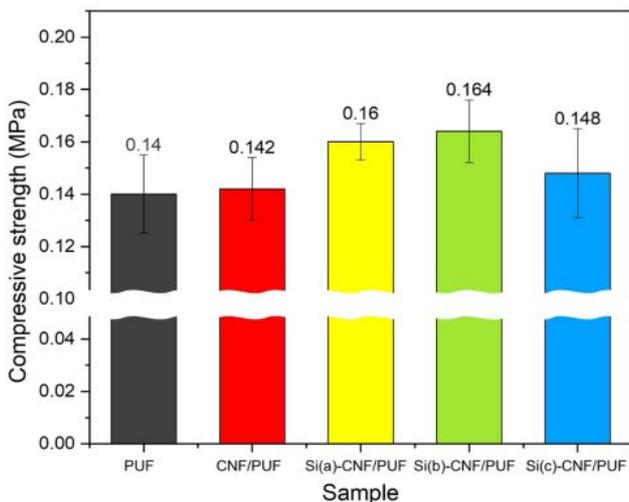


Figure 7. Compressive strength of Si-CNF/PU composite foam.

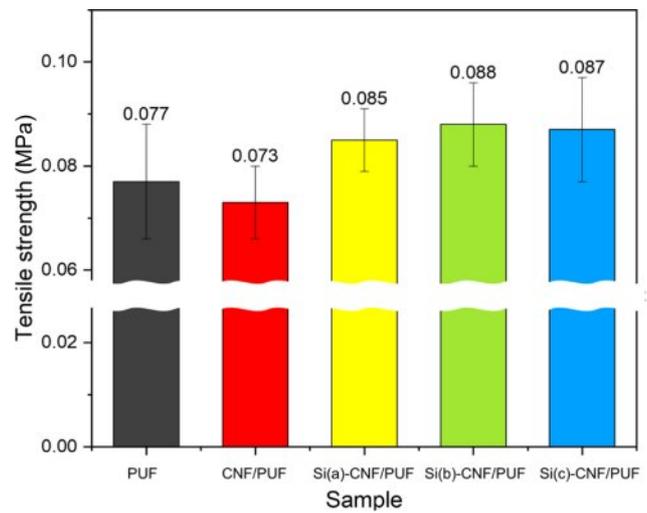


Figure 8. Tensile strength of Si-CNF/PU composite foam.

면서 PU 내 더 고른 분산이 이루어졌기 때문이다. PU 내 고르게 분산된 Si-CNF는 Si-CNF/PU 복합 발포체에서 cell 크기를 작고 균일하게 만들어 주었고 작아진 기공은 cell에 가해지는 하중의 분산을 이루어 압축강도가 증가한 것으로 사료된다.²² 또한 Si-CNF가 PU와의 화학 결합에 의해 폼의 strut을 강화하는 보강재 역할을 수행했기 때문이다.³

실란 종류에 따른 물성을 비교하였을 때, Si(c)-CNF/PUF, Si(a)-CNF/PUF, Si(b)-CNF/PUF 순으로 압축강도가 향상되었다. Si(b)-CNF/PUF는 CNF 표면에 도입된 NH₂ 작용기가 이소시아네이트의 NCO기와 반응하여 우레아 결합을 형성한다.¹⁸ 우레아의 수소결합 길이(4.63 Å)는 우레탄의 수소결합 길이(5.10 Å)보다 짧아 강도가 더 높다.^{23,24} 이로 인해 Si(b)-CNF/PUF의 강도가 다른 작용기로 개질된 CNF/PUF에 비해 큰 압축강도를 나타내었다. Si(c)-CNF의 경우, 건조 과정 시의 열처리에 의해 에폭시 작용기의 고리 열림 반응이 일어나 생긴 OH 작용기와 우레탄 결합 간의 가교 결합이 발생할 수 있다.¹⁶ 이를 통해 강도가 PUF에 비해 향상되었으나 머캅토, 아미노 실란 작용기로 개질된 CNF와 비교하였을 때, 상대적으로 PU와의 상용성이 낮아 강도가 낮아진 것으로 사료된다. Si(a)-CNF의 경우, 머캅토 실란의 -SH작용기가 이소시아네이트와 반응하여 티올 우레탄을 형성할 수 있다.²⁵

Figure 8을 보면, 인장강도 역시 PUF, CNF/PUF, Si-CNF/PUF 순으로 향상되는 것을 확인할 수 있다. Si-CNF/PUF의 인장강도는 PUF에 비해 최대 14% 향상되었다. 이는 Figure 9에서 보는 바와 같이, CNF의 특성상 길고 얇은 섬유 형태의 가닥이 PUF의 인장 파단면에서 파단면이 찢어지지 않도록 사이를 붙잡고 있는 bridge effect 역할을 수행하기 때문이다.⁶

또한 실란으로 CNF 표면 개질 시, Si-CNF와 PU 간의 결합력의 향상으로 인장강도가 크게 증가하는 것으로 사료된다.

Figure 10은 Si-CNF/PU 복합 발포체의 기공 크기를 나타

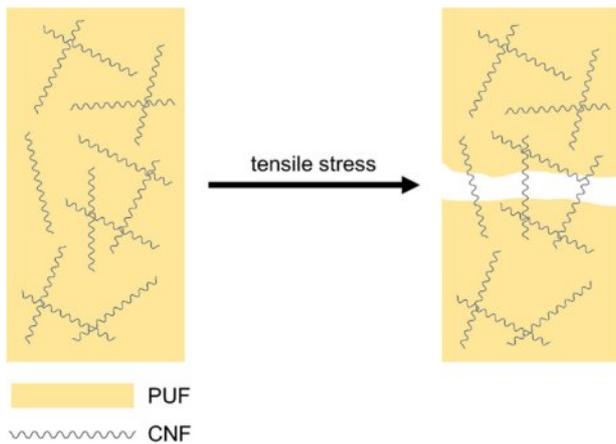


Figure 9. Bridge effect of CNF.

낸 그래프이다. 그 결과, Si-CNF/PU 복합 발포체의 경우, PUF에 비해 9.2%의 높은 기공 크기 감소율을 보였다.

그러나 CNF/PU 복합 발포체는 0.8%의 미미한 감소를 보였다. Neat CNF를 첨가한 경우, CNF와 PU 간의 상용성이 낮아 PU 내 낮은 분산 및 CNF 간의 자가 응집이 발생한 것으로 사료된다. 따라서 CNF가 핵제로써의 영향이 미미해져 cell 크기 변화가 적은 것이다.

이와 반대로 소수성으로 표면 개질된 Si-CNF를 첨가한 경우는 상용성이 향상되어 PU 내에서 고른 분산을 이루었기에 핵제로써의 영향이 적용되어 기공 크기가 크게 감소하였다.

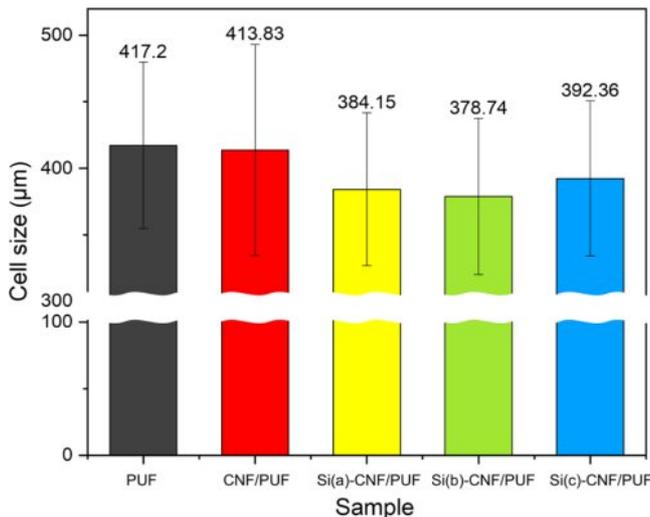


Figure 10. Cell size of Si-CNF/PU composite foam.

Table 2는 0.5 wt% 함량의 CNF를 첨가한 RPUF의 closed cell 함량 및 CNF 첨가 PU system의 점도를 나타내었다.

Neat CNF 및 Si-CNF 첨가 시 polyol system 점도가 소폭 상승하였다. polyol system의 점도 상승은 폼 발포 과정에서 형성된 cell이 폼 상승 방향으로 팽창하는 것을 억제하여 cell을 조밀하게 만들 수 있다.^{4,14}

또한 Si-CNF를 첨가한 PU 복합 발포체의 경우, closed cell 함량이 증가한다. 이는 CNF가 PU 복합 발포체 내에서 cell 벽에 증착되어 cell 벽의 강도를 강화하고 cell이 파괴되는 것을 막았기 때문으로 사료된다.³ Closed cell 함량의 증가는 압축강도 및 열전도도 향상을 야기할 수 있다.¹⁴

Si-CNF에 따른 RPUF의 단일 성능 변화를 알아보기 위해 열전도도를 측정하였다.

Figure 11에서 보는 바와 같이, Si(b)-CNF가 0.5 wt% 첨가된 PU 복합 발포체의 경우 PUF에 비해 열전도도가 최대 7.5% 향상되었다.

이는 앞선 기공 크기 결과와 같이, Si(b)-CNF 첨가 시, PU 복합 발포체의 cell 크기가 감소하였고 이로 인해 열 과정의 이동경로가 길어지게 되어 열의 전달이 감소되었기 때문이다.⁴ 이 열전도도 경향성은 위의 기공 크기 결과와 유사하였으며 이는 기공의 크기가 열전도도에 중요한 영향을 미침을 보여준다.

또한 향상된 closed cell 함량도 PU 복합 발포체 내 발포 가스의 방출을 막아주어 열전도도 감소에 도움을 주었다.²⁶

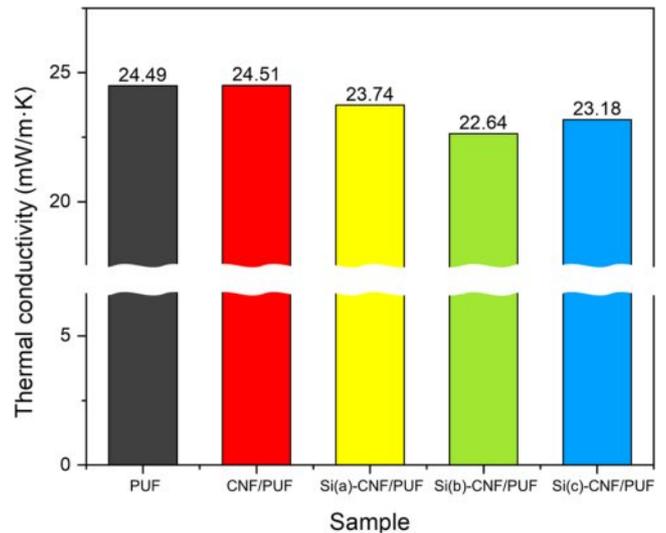


Figure 11. Thermal conductivity of Si-CNF/PU composite foam.

Table 2. Closed Cell Content and Viscosity of Si-CNF/PU Composite Foam

	PUF	CNF/PUF	Si(a)-CNF/PUF	Si(b)-CNF/PUF	Si(c)-CNF/PUF
Closed cell content (%)	84.39	84.16	86.92	87.05	86.23
Viscosity (cP)	6470	7034	6989	6829	6815

결 론

경질 폴리우레탄 폼의 물성을 향상시키기 위해 서로 다른 작용기를 가진 Si-CNF를 첨가하여 PU 복합 발포체를 합성한 후 Si-CNF 작용기의 종류에 따른 폼의 물성을 비교 분석하였다.

FTIR과 XPS를 통해 실란에 의해 CNF의 표면이 개질되었음을 확인하였으며, Si-CNF 첨가 PU film의 SEM 이미지를 통해 Si-CNF와 PU의 상용성 개선 효과를 확인하였다.

기공 크기와 열전도도 및 기계적 물성 분석을 통해 Si-CNF를 첨가한 PUF는 첨가제를 첨가하지 않은 PUF에 비해 기공 크기는 9.2% 감소하고, 압축강도와 인장강도, 단열성은 각각 최대 17%, 14%, 7.5% 향상됨을 확인하였다.

이는 Si-CNF가 핵제로 작용하여 폼의 기공 크기를 작고 균일하게 만들 뿐만 아니라 폴리우레탄과의 상용성을 증가시키고, 추가 가교결합을 야기하여 Si-CNF/PU 복합 발포체의 기계적 물성과 단열성능을 향상시키기 때문이다.

감사의 글: 본 연구는 2024년도 경기대학교 대학원 연구원 장학생 장학금 지원과 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발사업(20018917) 및 삼성전자와 고려대 친환경 에너지 연구센터의 지원에 의하여 수행되었음.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Lee, J. H.; Kim, S. K.; Lee, J. M. Temperature-dependent Viscoplastic-damage Constitutive Model for Nonlinear Compressive Behavior of Polyurethane Foam. *COSEIK* **2016**, *29*, 437-445.
- Lee, Y. B.; Choi, S. H.; Choe, K. H.; Seo, W. J.; Whang, D. H.; Kim, W. N. The Effect of the Polyols on Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam. *J. Kor. Inst. Gas.* **2002**, 69-77.
- Leng, W.; Pan, B. Thermal Insulating and Mechanical Properties of Cellulose Nanofibrils Modified Polyurethane Foam Composite as Structural Insulated Material. *Forests* **2019**, *10*, 200.
- Haridevan, H.; Evans, D. A. C.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K. Dispersion Engineering of Cellulose Nanofibres in Polyols: For Controlled Microstructure of High-Performance Polyurethane Foam. *Mater. Adv.* **2024**, *5*, 1540-1551.
- Zhou, X.; Sethi, J.; Geng, S.; Berglund, L.; Frisk, N.; Aitomäki, Y.; Sain, M.M.; Oksman, K. Dispersion and Reinforcing Effect of Carrot Nanofibers on Biopolyurethane Foams. *Mater. Design* **2016**, *110*, 526-531.
- Xu, X.; Liu, F.; Jiang, L. Zhu, J. Y. Cellulose Nanocrystals Vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2999-3009.
- Ju, S.; Lee, A.; Shin, Y.; Jang, H.; Yi, J.; Oh, Y.; Jo, N.; Park, T. Preventing the Collapse Behavior of Polyurethane Foams with the Addition of Cellulose Nanofiber. *Polymers* **2023**, *15*, 1499.
- Lee, H.; Shin, H.; Park, S. Y.; Goo, S.; Yook, S.; Lee, H. L.; Youn, H. J. Chemical Surface Modification and Addition of Additive for Manufacturing CNF Powder with Good Dispersibility. *J. Korea TAPPI* **2021**, *53*, 55-65.
- Bhatnagar, A.; Sain, M. Processing of Cellulose Nanofiber-Reinforced Composites. *J REINF PLAST COMP* **2005**, *24*, 1259-1268.
- Jamaluddin, N.; Kanno, T.; Asoh, T. A.; Uyama, H. Surface Modification of Cellulose Nanofiber using Acid Anhydride for Poly(Lactic Acid) Reinforcement. *Mater. Today Commun.* **2019**, *21*, 100587.
- Jeon, J. G.; Kim, H. C.; Kim, J.; Kang, T. J. Polystyrene Nanocomposites Reinforced with Phenyl Isocyanate-Treated Cellulose Nanofibers. *Funct. Compos. Struct.* **2020**, *2*, 015002.
- Jing, M.; Zhang, L.; Fan, Z.; Liu, X.; Wang, Y.; Liu, C.; Shen, C. Markedly Improved Hydrophobicity of Cellulose Film Via a Simple One-Step Aminosilane-Assisted Ball Milling. *Carbohydrate Polymers* **2021**, *275*, 118701.
- Han, S. H.; Shin, D. W.; Kim, G. I.; Kim, Y. C. Study on the Physical Properties of Polypropylene/Silane Treated Cellulose Nano Fiber (Si-CNF) Composites and Hydrophobization of Si-CNF. *Polym. Korea.* **2021**, *45*, 261-266.
- Członka, S.; Strąkowska, A.; Pospiech, P.; Strzelec, K. Effects of Chemically Treated Eucalyptus Fibers on Mechanical, Thermal and Insulating Properties of Polyurethane Composite Foams. *Materials* **2020**, *13*, 1781.
- Kahavita, K. D. H. N.; Samarasekara, A. M. P. B.; Amarasinghe, D. A. S.; Karunanayake, L. Influence of Surface Modification of Cellulose Nanofibers (CNF) as the Reinforcement of Polypropylene Based Composite. *MERCon* **2019**, 99-104.
- Cao, Y.; Chen, X.; Li, Y.; Wang, Y.; Yu, H.; Li, Z.; Zhou, Y. Regulating and Controlling the Microstructure of Nanocellulose Aerogels by Varying the Intensity of Hydrogen Bonds. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 1581-1590.
- Song, S. K.; Kim, J. H.; Hwang, K. S.; Ha, K. R. Spectroscopic Analysis of Silica Nanoparticles Modified with Silane Coupling Agent. *Korean Chem. Eng. Res.* **2011**, *49*, 181-186.
- Lee, Y. N.; Park, S. S.; Ha, K. R. Preparation and Properties of Eco-Friendly Polyurethane Nanocomposites using Cellulose Nanocrystals with Amino Group as Fillers. *Polym. Korea.* **2020**, *44*, 397-407.
- Wang, L.; Sanders, J. E.; Gardner, D. G.; Han, Y. In-Situ Modification of Cellulose Nanofibrils by Organosilanes during Spray Drying. *Ind. Crops. Prod.* **2016**, *93*, 129-135.
- Kim, H.; Park, J.; Minn, K. S.; Youn, J. R.; Song, Y.S. Eco-Friendly Nanocellulose Embedded Polymer Composite Foam for Flame Retardancy Improvement. *Macromol. Res.* **2020**, *28*, 165-171.
- Jankauskaitė, V.; Balčiūnaitienė, A.; Alexandrova, R.; Buškuviėnė, N.; Žukienė, K. Effect of Cellulose Microfiber Silylation Procedures

- on the Properties and Antibacterial Activity of Polydimethylsiloxane. *Coatings* **2020**, 10, 567.
22. Yun, W. H.; Kim, S. B. Analysis of Foaming Characteristics and Physical Properties of Polyurethane Foam According to Foaming Agents. *Polym. Korea*. **2021**, 45, 406-413.
23. Deng, C.; Cui, Y.; Zhao, T.; Tan, M.; Huang, H.; Guo, M. Mechanically Strong and Stretchable Polyurethane-urea Supramolecular Hydrogel using Water as an Additional in Situ Chain Extender. *RSC Adv.* **2014**, 4, 24095-24102.
24. Asplund, B.; Bowden, T.; Mathisen, T.; Hilborn, J. Variable Hard Segment Length in Poly(Urethane Urea) through Excess of Diisocyanate and Vapor Phase Addition of Water. *Macromolecules* **2006**, 39, 4380-4385.
25. Lim, H.; Kim, S. H.; Kim, B. K. Effects of the Hydroxyl Value of Polyol in Rigid Polyurethane Foams. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 1729-1734.
26. Hensarling, R. M.; Rahane, S. B.; LeBlanc, A. P.; Sparks, B. J.; White, E. M.; Locklin, J.; Patton, D. L. Thiol-isocyanate "click" Reactions: Rapid Development of Functional Polymeric Surfaces. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 88-90.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.