

실란의 농도를 달리하여 표면 개질된 셀룰로오스 나노섬유가 경질 폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향

오주원 · 김상범[†]

경기대학교 화학공학과

(2025년 7월 28일 접수, 2025년 10월 1일 수정, 2025년 10월 17일 채택)

Effect of Surface-modified Cellulose Nanofibers with Different Silane Concentrations on the Properties of Rigid Polyurethane Foam

Juwon Oh and Sang-Bum Kim[†]

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

(Received July 28, 2025; Revised October 1, 2025; Accepted October 17, 2025)

초록: 본 연구에서는 경질 폴리우레탄 폼(rigid polyurethane foam, RPUF)의 물성 향상을 위해 (3-aminopropyl) triethoxysilane(APTES)로 표면 개질된 cellulose nanofiber(CNF)를 첨가제로 사용하였다. APTES의 농도를 달리하여 표면개질하였을 때 CNF에 미치는 영향과 APTES-CNF를 첨가한 polyurethane(PU) 복합 발포체의 물성을 thermogravimetric analysis(TGA), scanning electron microscope(SEM), universal testing machine(UTM), 열전도도 분석을 통해 고찰하였다. 그 결과, APTES와 CNF를 4:1 비율로 합성하였을 경우, APTES-CNF의 입자가 작아지고 PU와의 상용성이 향상되면서 PU 복합 발포체의 기계적 물성 및 단열 성능이 향상됨을 확인하였다.

Abstract: In this study, cellulose nanofiber (CNF) modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) was used as an additive to improve the physical properties of rigid polyurethane foam. The effects of surface modification with different APTES concentrations on CNF and the properties of polyurethane (PU) composite foams with APTES-CNF were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), universal testing machine (UTM), and thermal conductivity analysis. The results showed that when APTES and CNF were synthesized at a 4:1 ratio, the particles of APTES-CNF became smaller, and the compatibility with PU improved, leading to enhanced mechanical properties and thermal insulation performance of the PU composite foam.

Keywords: silane, cellulose nanofiber, self-aggregation, polyurethane foam, concentration.

서론

재생 가능한 바이오매스 기반의 필러는 자연적으로 풍부하고 기계적 특성이 뛰어나며 반응성의 작용기를 가지고 있어 고분자 수지의 강화제로서 다양한 연구가 진행되어 왔다. 그 중 cellulose nanofiber(CNF)는 크래프트 섬유, 유칼립투스 섬유 등의 식물뿐만 아니라 조류, 바다생물의 가죽, 박테리아, 효소 등 비식물의 다양한 공급원으로부터 추출된 cellulose를 통해 제조되는 지구상에서 가장 풍부한 바이오매스이다.¹⁻³

CNF는 cellulose에 강한 기계적 전단력을 가해 섬유 간 수소 결합을 깨서 평균 폭 2-50 nm, 길이 수 마이크로미터의 크기로

나노화하여 섬유 형태로 제조된 물질로 높은 생분해성을 지니 친환경적이며, 저밀도 대비 높은 기계적 강도(elastic modulus 80-120 GPa), 높은 비표면적을 가진다는 장점이 있다.³⁻⁵ 또한 결정질 영역과 비결정질 영역이 동시에 존재한다는 특징이 있어 플라스틱의 강도와 유연성을 동시에 향상시킬 수 있으며 표면에 풍부한 수산기를 가지고 있어 간편한 화학 처리를 통해 표면 개질이 용이하다.⁶ 따라서 polylactic acid(PLA), polypropylene(PP), polyurethane(PU)등의 고분자 수지에서 다양한 용도의 보강재로 사용되고 있다.⁷⁻⁹

특히 폴리우레탄 폼에 CNF를 복합화할 시 CNF의 수산기와 이소시아네이트의 NCO기가 만나 우레탄 결합을 형성하여 PUF의 기계적 물성을 강화시킬 수 있다. 또한 CNF는 높은 비표면적을 지니며 작은 입자 크기로 PUF 내에서 핵제(nucleating agent)로 사용되어 폼의 미세 구조를 조절할 수 있다. Haridevan은 RPUF의 물성 향상을 위해 폴리에틸렌 내 CNF를

[†]To whom correspondence should be addressed.
ksb@kyonggi.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-6201-4078
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

분산시킨 후 RPUF를 합성하였다. 그 결과, 폴리올에 잘 분산된 CNF가 PU 내에서 cell의 유착을 억제하여 더 작은 cell의 형성을 이루었으며 CNF 첨가로 인해 PU 발포 과정에서 수지의 점도가 상승하였고, 이는 cell의 성장을 억제하여 cell의 크기가 감소하였다.¹⁰ 또한 CNF와 PU 매트릭스 간의 수소결합을 통해 주어진 하중을 CNF로 전달하면서 수직 방향의 압축 강도가 증가하였다.¹⁰

이와 같은 연구를 통해 CNF는 RPUF의 단열 및 기계적 성능에 도움을 줄 수 있으며 CNF의 효과는 CNF의 함량, 고분자 수지와 CNF 간의 상용성, CNF의 분산성, 혼합 방식 등의 여러 요인에 크게 영향받는다.^{8,10,11}

하지만 CNF는 여러 장점들을 가지고 있음에도 현재까지 상용화가 진행되지 못하였다. 이는 CNF의 2가지 문제점 때문이다. 첫째, CNF는 높은 친수성을 지닌 물질로 소수성인 고분자와의 상용성 및 계면 접착력이 약하다는 것이다.¹²⁻¹⁴ 이로 인해 고분자 수지에 CNF 첨가 시 CNF의 자가 응집이 발생하고, 이는 고분자 수지의 물성을 오히려 약화시킨다.

둘째, 수분산 CNF를 파우더 형태로 건조하는 과정에서 CNF의 자가 응집이 일어난다는 것이다. 일반적으로 CNF는 제조 시 0.1-10 wt%의 수성 현탁액 상태로 제조된다. 수분산 CNF는 과도한 수분 함량으로 운송 및 처리의 효율을 저하시키며 소수성인 합성 고분자 물질의 첨가제로 사용하기 위해서는 수분을 제거하는 건조 과정이 필수적이다. 현재 사용되는 건조 기술은 동결건조, 분무건조, 초임계 건조, 오븐 건조 등이 있다.⁴⁶ 오븐 건조 혹은 분무 건조의 경우, 빠르고 경제적이며 산업용 측면에서 유용한 건조 기술이다. 그러나 cellulose와 수소결합을 이루고 있던 물이 제거되면서 CNF 간의 수소결합이 극대화되어 cellulose 간의 자가 응집이 일어난다는 문제가 있다. 동결건조와 초임계 건조의 경우, 수분을 동결시키거나 초임계 상태로 만들어 순간적으로 기체로의 상변화를 일으키므로 건조 과정에서 CNF 간의 응집이 적다. 그러나 높은 설치 비용과 유지 비용으로 인해 CNF의 단가를 상승시킨다는 단점이 있다.^{4,5,15}

위 두 가지의 문제를 해결하기 위해 다양한 연구들이 진행되어 왔다.

건조 과정에서 용매 혹은 첨가제를 넣어 CNF 간의 거리를 떨어뜨려 자가 응집을 방지하는 건조 방식 개발이 있다. Hanif 등은 3차 부탄올을 첨가해 CNF 수성 현탁액의 높은 표면장력을 낮추어 물의 capillary force effect를 최소화하였고, 이는 건조 시 cellulose 간 접촉 및 흡착을 방지하여 CNF의 응집을 막아주었다.⁴ Kim 등은 알칼리 리그닌을 첨가하여 CNF와 리그닌의 수소결합을 형성하였고, 이는 건조 시 CNF의 응집을 막고 재분산성을 높여 주었다.⁵

또 다른 연구로는 CNF 표면을 실란 및 알칼리, 말레산 등을 이용하여 소수성으로 개질해 소수성 고분자와의 상용성을 향상시키고 자가 응집을 방지하는 연구이다.¹⁶⁻¹⁸ Mai 등은 소수

성인 PLA의 강도를 향상시키기 위해 CNF를 소수성인 이소시아네이트로 표면 개질하여 PLA와의 상용성을 향상시켰다. CNF의 수산기는 이소시아네이트의 NCO기와 높은 반응성으로 쉽게 반응하여 물 접촉각이 증가하였으며 PLA 내 소수성으로 개질된 CNF가 응집되지 않고 고르게 분산되는 것을 확인하였다.⁷ 그러나 이소시아네이트의 함량이 과도하게 증가하면 CNF의 유효 표면적이 감소하여 섬유 간의 거리가 가까워지고 이로 인해 CNF의 응집이 일어남을 확인하였다.⁷

또한 Frank 등은 서로 다른 실란 종류(메틸, 프로필, 아미노 프로필 등) 및 농도를 변화시켜 CNF에 실란화(silanization)를 적용하고, 표면에 형성되는 siloxane층의 두께와 분산성·응집 여부, 친수/소수성 변화를 직접적으로 조사하여 실란 첨가량이 많을수록 코팅 두께 및 소수성이 증가하고, 이로 인해 분산성이 개선됨을 보고하였다.¹⁹

그러나 실란을 개질하는 앞선 연구 중 실란의 농도가 건조 과정에서 CNF의 자가 응집 방지에 미치는 영향을 검토하고, 실란 농도를 달리하여 합성한 CNF를 폴리우레탄 수지에 적용하여 물성을 분석한 연구는 한정적이다. 따라서 본 연구에서는 CNF의 소수성을 향상시키고 건조 과정에서 CNF의 자가 응집을 줄이기 위해 (3-aminopropyl)triethoxysilane(APTES)으로 CNF를 표면 개질하였다. 이때 실란의 농도를 달리하여 실란의 함량이 CNF 특성에 미치는 영향과 이를 첨가한 PU 복합 발포체의 물성을 고찰하였다.

실 험

재료. CNF는 한솔제지(한국)사의 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(일본)사의 (3-aminopropyl)triethoxysilane(APTES)을 사용하였다. 폴리우레탄 합성을 위해 폴리올과 이소시아네이트는 각각 BASF(독일)사의 폴리올 시스템(OH value 385)과 Lupranate M20S(NCO 함량 31.5%)를 사용하였다. 물리적 발포제인 Solistice LBA는 Honeywell(미국)사로부터 제공받았으며 모든 시약은 추가 정제 없이 사용하였다.

CNF 표면 개질. CNF 표면 개질을 위해 에탄올/증류수를 6:1(w/w) 비율로 준비한다. 에탄올/증류수 용매에 APTES를 서로 다른 함량(0.5 / 1 / 2 / 4 / 8 wt%)으로 첨가 후 12시간 교반하여 가수분해 시켰다. 이후, 가수분해된 실란 용액에 수분산 상태의 CNF를 1 wt% 첨가하여 70 °C에서 12시간 동안 교반시켜 수소결합을 형성하였다. 미반응된 실란은 원심 분리 및 감압 여과를 통해 제거하였다. 여과된 APTES-CNF를 대류 오븐에서 열처리하여 실란으로 개질된 CNF powder를 합성하였다. 개질된 CNF는 APTES-CNF(비율)로 명명하며 비율은 0.5:1 / 1:1 / 2:1 / 4:1 / 8:1(wt%)이다.

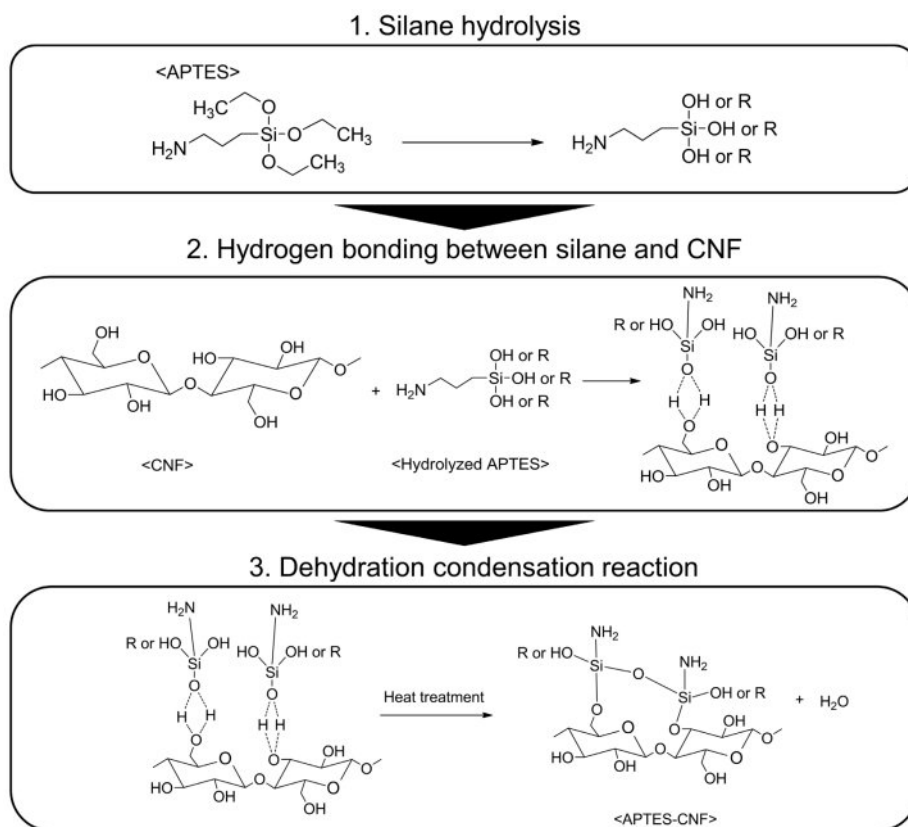


Figure 1. CNF surface modification with APTES.

APTES를 이용한 CNF 표면 개질 모식도는 아래 Figure 1에 나타내었다.

APTES-CNF/PU 복합 발포체 합성. APTES-CNF/PU 복합 발포체 합성을 위해 앞서 개질된 CNF(APTES-CNF)를 폴리올 시스템에 0.5 wt% 첨가하여 기계적 교반 및 초음파 분산을 통해 폴리올 시스템 내 APTES-CNF를 분산시킨다. 이후 LBA를 첨가하여 포화시킨 폴리올 시스템에 M20S를 붓고 3000 rpm으로 5초간 교반하여 PU 복합 발포체를 합성하였다.

APTES-CNF 특성 분석. 구조 분석: APTES-CNF의 개질 여부 및 실란 농도에 따른 영향을 알아보기 위해 개질되지 않은 neat CNF와 APTES-CNF를 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)을 이용해 측정하였다. 사용된 FTIR은 Bruker(미국)사의 diamond ATR이 부착된 VERTEX 80 V FTIR을 이용하였으며, 파장은 400 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 범위로 측정하였다.

열적 특성 분석. Perkin Elmer(미국)사의 thermogravimetric analysis(TGA), TGA4000을 사용하여 APTES-CNF의 열적 안정성을 분석하였다. 질소 분위기 하에서 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 분석하였다.

형태 분석. 실란 농도에 따른 APTES-CNF의 morphology와 APTES-CNF와 PU 간의 상용성을 분석하기 위해 field emission

scanning electron microscope(FE-SEM)를 이용해 이미지를 측정하였다. JEOL(일본)사의 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.

APTES-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.

독립기포율. 합성된 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 closed cell 함량은 Anton Paar(오스트리아)사의 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. APTES-CNF/PU 복합 발포체의 압축강도는 티엔돌프(대한민국)사의 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.

열전도율. APTES-CNF/PU 복합 발포체의 열전도도는 Lasercomp(미국)사의 FOX-314 모델을 이용하여 ASTM-C518에 따라 측정하였다. Upper plate(Cold) $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, lower

plate(Hot) 30 °C의 조건으로 300×300×50 mm³ 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 이용하여 이미지를 측정하였다. 사용된 기기는 JEOL(일본)사의 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

APTES 농도에 따른 APTES-CNF의 특성 분석. 실란 농도에 따른 APTES-CNF 구조는 FTIR을 사용하여 비교하였으며, 이를 Figure 2에 나타내었다. APTES를 사용하여 표면 개질된 CNF의 경우, 순수 CNF에는 없던 1596 cm⁻¹에서 일차 아미노기의 N-H 피크가 생성된 것을 확인하였다.²⁰ 이를 통해 APTES와 CNF가 반응하여 아미노기가 cellulose 표면에 도입되었음을 확인하였다.

또한 APTES의 농도가 증가할수록 APTES의 특성 피크인 N-H 피크의 세기가 증가하고 CNF의 OH 피크의 세기는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 APTES 농도가 증가할수록 CNF 표면에 결합된 APTES의 함량이 증가하여 CNF 표면의 OH기가 가려지는 것을 볼 수 있다.

실란 농도에 따른 APTES-CNF의 열적 특성은 TGA를 사용하여 비교하였으며 이를 Figure 3에 나타내었다. APTES의 농도가 증가함에 따라 CNF 표면에 부착된 실란의 함량이 증가

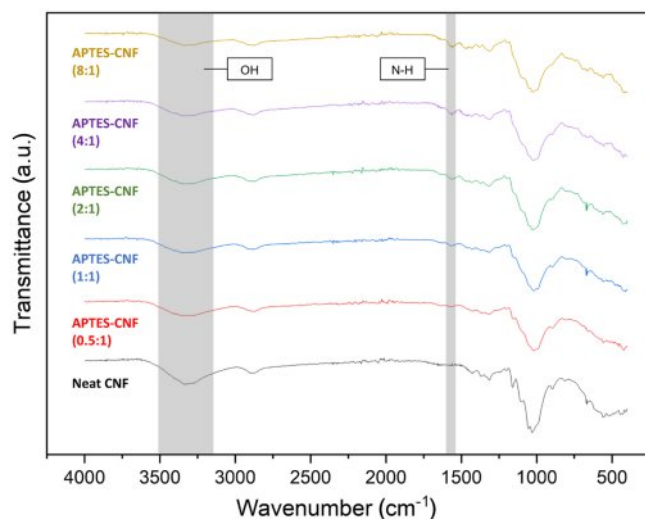


Figure 2. FTIR spectra of APTES-CNF structure with different concentrations of silane.

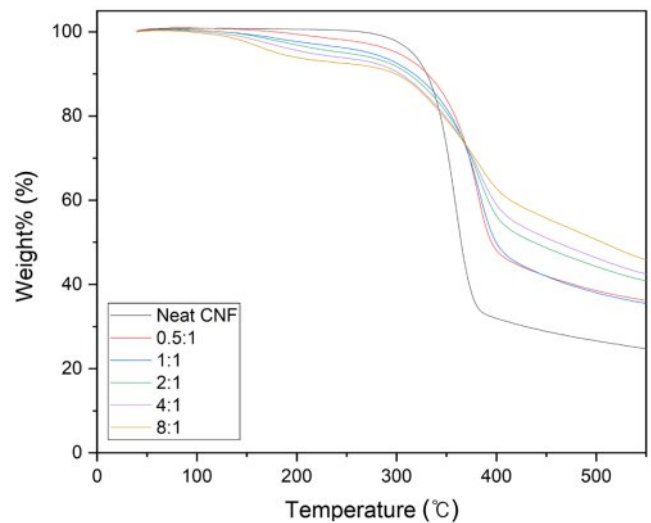


Figure 3. TGA profile of APTES-CNF structure with different concentrations of silane.

하고 이로 인해 150-200 °C에서 분해되는 실란의 양이 증가하여 weight% 감소량이 증가한다. 그러나 분해된 실란이 Si-C 또는 SiO₂ char를 형성하여 실란의 농도가 증가할수록 550 °C에서의 잔여 char 함량이 증가하게 된다. Si-C, SiO₂ char는 CNF 표면을 감싸 cellulose의 열분해를 늦춰주면서 내열성을 증가시킨다.²¹

Figure 4는 SEM을 이용한 APTES-CNF의 morphology이다. 순수 CNF와 달리 APTES에 의해 개질된 CNF는 입자가 작아지고 섬유 두께가 얇아짐을 보여준다. 이는 수분산의 CNF가 건조될 때 발생하는 자가 응집이 줄었음을 보여준다. Figure 5에서 보는 바와 같이 APTES가 CNF와 결합하면서 CNF 표면의 짧은 OH기가 긴 작용기의 O-Si-R기로 치환되면서 OH

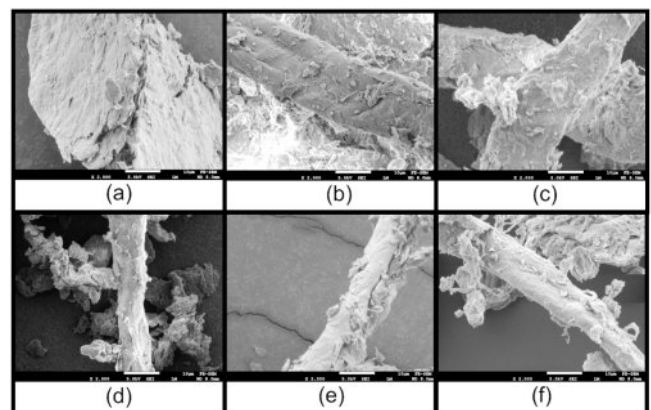


Figure 4. Morphology of APTES-CNF structure with different concentrations of silane: (a) neat CNF; (b) APTES-CNF(0.5:1); (c) APTES-CNF(1:1); (d) APTES-CNF(2:1); (e) APTES-CNF(4:1); (f) APTES-CNF(8:1).

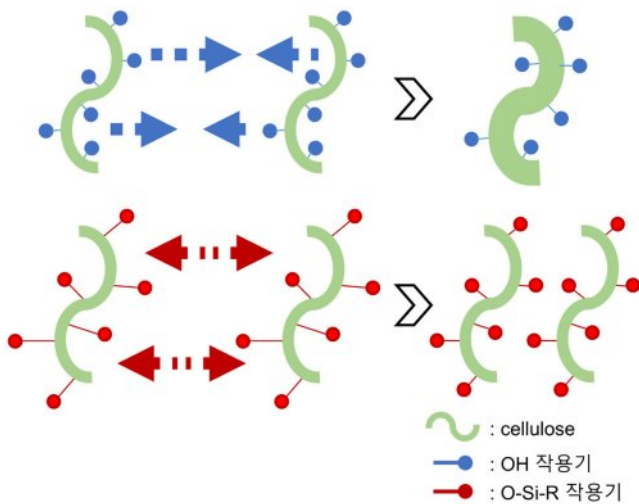


Figure 5. Schematic diagram for preventing self-aggregation of CNF.

기를 가려주어 표면에너지가 감소하였으며 실란의 메틸기에 의한 반발력에 의해 열처리 과정에서의 CNF 자가 응집을 줄인 것으로 사료된다.

이와 유사한 결과로 Wang 등은 분무 건조 시의 CNF의 자가 응집을 막기 위해 GPTMS와 vinyltrimethoxysilane(VTS)의 농도를 달리하여 개질한 결과, 실란의 함량이 증가할수록 표면의 free OH기가 감소하여 표면에너지가 감소하였다.²²

또한 Hanif 등의 결과와 같이, 물보다 끓는점과 표면장력이 낮은 에탄올을 용매로 사용하여 건조 시, CNF의 자가 응집을 줄여 대류 건조 후에도 CNF가 섬유 형태의 모양을 유지하였다.⁴

그러나 실란의 농도가 증가할수록 APTES-CNF의 두께가 얇아지다가 실란의 농도가 8:1로 증가함에 따라 APTES-CNF의 두께가 4:1 비율에 비해 두꺼워짐을 볼 수 있다. 이는 TGA 결과에서 예상할 수 있듯이, 실란의 농도가 8:1로 증가함에 따라 CNF 표면과 결합된 APTES가 자유 APTES와 결합하여 폴리실록산층을 형성하면서 APTES-CNF 자체의 두께를 두껍게 만든 것으로 사료된다.

APTES-CNF/PU 복합 발포체의 물성 분석. Figure 6은 APTES-CNF와 PU 간의 상용성을 알아보기 위해 APTES-CNF를 첨가한 PU film 단면적을 SEM을 통해 측정된 이미지이다. PU film의 인장 파단면 부분을 측정하였으며, 비교를 위해 첨가제가 들어가지 않은 순수 neat PU film과 개질되지 않은 CNF를 첨가한 CNF/PU film을 대조군으로 측정하였다.

개질되지 않은 CNF를 첨가한 PU film의 단면적은 CNF와 PU 간의 상용성이 낮아 CNF가 응집되어 원형의 불규칙한 상분리가 일어난 것을 볼 수 있다. 이와 달리, APTES-CNF를 첨가한 PU film은 상용성이 향상되어 APTES-CNF와 PU 간의 계면이 구분되지 않는 모습을 볼 수 있다.

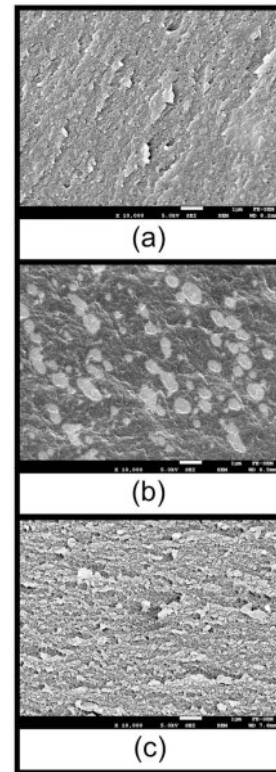


Figure 6. Compatibility of CNF and PU according to silane: (a) neat PU film; (b) neat CNF/PU film; (c) APTES-CNF/PU film.

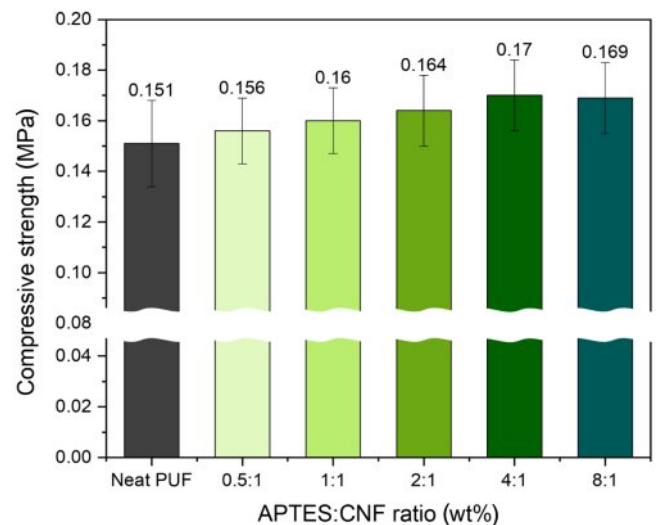


Figure 7. Compressive strength of APTES-CNF/PU composite foam with different concentrations of silane.

APTES-CNF와 PU의 향상된 상용성은 PU 내에서 CNF의 효과를 강화하여 PUF의 강도 향상을 야기할 수 있다.

APTES 농도에 따른 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 압축 강도를 Figure 7에 나타내었다. 이때 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 겉보기 밀도는 모두 $25 \pm 0.5 \text{ kg/m}^3$ 로 유사하다.

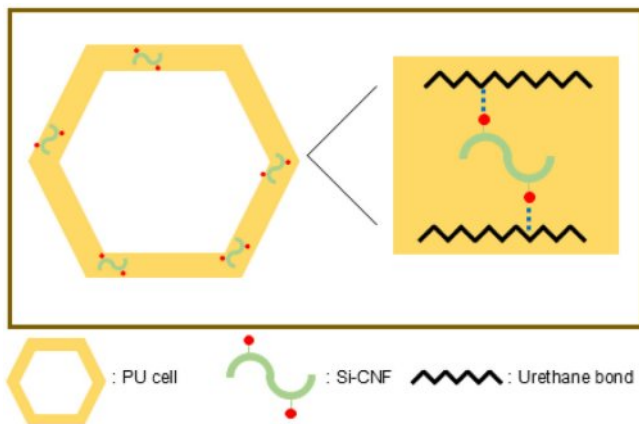


Figure 8. Schematic diagram of PU strut and APTES-CNF bonding.

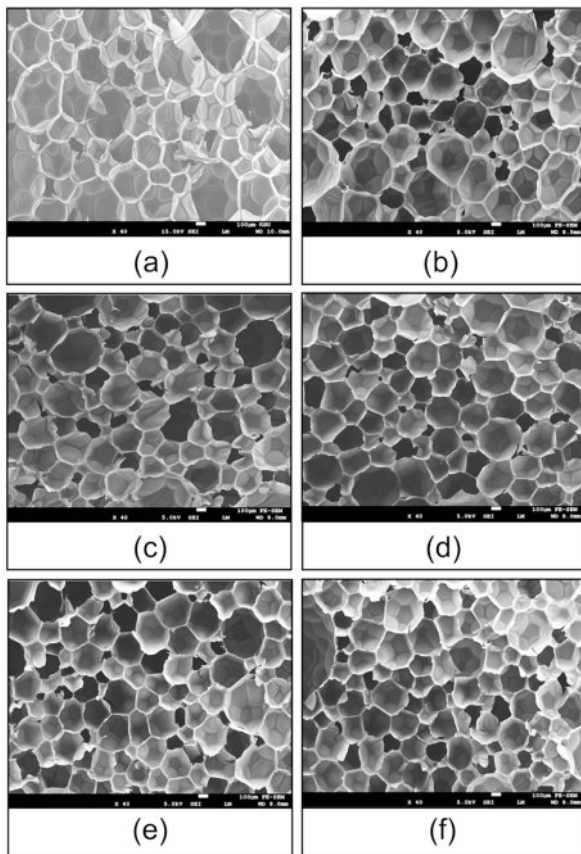


Figure 9. Cell morphology of APTES-CNF/PU composite foam with different concentrations of silane: (a) neat PUF; (b) APTES-CNF (0.5:1)/PUF; (c) APTES-CNF(1:1)/PUF; (d) APTES-CNF(2:1)/PUF; (e) APTES-CNF(4:1)/PUF; (f) APTES-CNF(8:1)/PUF.

Table 1. Closed Cell Content of APTES-CNF/PU Composite Foam

	Neat PUF	0.5:1	1:1	2:1	4:1	8:1
Closed cell content (%)	79.94	81.04	82.68	83.65	84.89	84.04

APTES-CNF/PU 복합 발포체는 Figure 8과 같이, CNF 표면에 도입된 $-NH_2$ 가 isocyanate와 반응하여 우레아 결합을 형성한다.²⁰ 우레아의 수소 결합 길이(4.63 Å)는 우레탄의 수소 결합 길이(5.10 Å) 보다 짧아 우레아의 수소 결합 강도가 우레탄의 수소 결합 강도보다 더 강하다.^{23,24} 따라서 순수 PUF에 비해 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 강도가 높은 것을 볼 수 있다. 또한 APTES 농도가 높아질수록 CNF와 결합된 APTES 함량이 증가하여 더 많은 가교 결합을 이루었을 것으로 사료되며 이로 인해 강도가 점차 증가하였다.

Figure 9는 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 cell morphology로 2:1 비율의 APTES-CNF를 첨가 시, cell이 작고 균일해지는 것을 볼 수 있다. 그러나 그 이상의 함량부터는 cell 크기가 크게 감소하지 않았다.

작고 균일해진 폼의 기공은 폼에 가해지는 하중을 고르게 분산시켜 주어 기계적 강도를 향상시켰다.²⁵

Table 1은 0.5 wt% 함량의 APTES-CNF를 첨가한 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 독립기포율을 나타내었다. APTES 농도가 높아질수록 독립기포율 함량이 점진적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 APTES-CNF가 PU 복합 발포체 내에서 PU와의 가교 결합을 통해 cell 벽의 강도를 강화하였고 이로 인해 발포 가스 압력에 의한 cell 파괴를 막았기 때문으로 사료된다.²⁶ 독립기포율의 증가는 PU 복합 발포체 내 발포 가스의 방출을 막아주어 단열성능 향상을 야기할 수 있다.²⁷

APTES 농도에 따른 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 단열

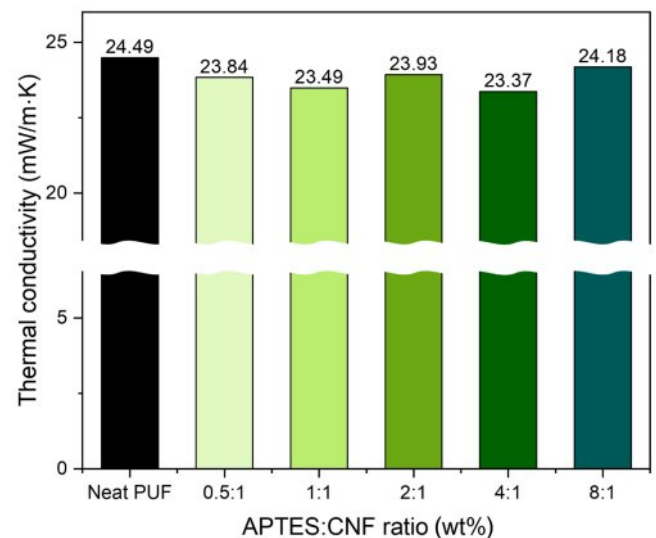


Figure 10. Thermal conductivity of APTES-CNF/PU composite foam with different concentrations of silane.

성능을 알아보기 위해 열전도도를 측정하였다. Figure 10에서 보는 바와 같이, APTES-CNF를 첨가 시 열전도도가 최대 4.6% 감소하였다.

이는 PU 복합 발포체의 밀도가 유사한 상황에서 PU와의 상용성이 향상된 APTES-CNF가 핵제로서 작용하여 기공 크기가 감소하였으며, closed cell 함량이 증가했기 때문이다.

결 론

경질 폴리우레탄 폼의 물성을 향상시키기 위해 서로 다른 농도의 APTES로 표면 개질된 CNF를 합성한 후 이를 PU에 첨가하여 PU 복합 발포체를 합성하였다.

FTIR과 TGA를 통해 APTES 농도가 증가할수록 APTES-CNF 표면에 흡착된 실란이 증가하고 이로 인해 내열성이 향상됨을 확인하였으며, APTES-CNF 첨가 PU film의 SEM 이미지를 통해 PU와 APTES-CNF 간의 상용성 개선 효과를 확인하였다.

PU와의 상용성이 개선된 APTES-CNF는 PU 복합 발포체 내에서 PU와의 수소결합 및 우레아 결합을 통해 기계적 강도를 최대 13% 향상시키고 핵제 역할을 통해 기공 크기를 감소시켜 준을 확인하였다.

또한 독립기포율 측정 및 열전도도 분석을 통해 APTES와 CNF가 4:1 중량% 비율로 개질된 APTES-CNF/PU 복합 발포체의 독립기포율이 6%, 단열성능이 5% 향상됨을 확인하였다.

감사의 글: 감사의 글: 이 논문은 2025년도 정부(환경부)의 재원으로 한국환경사업기술원의 생활화학제품 안전관리 기술 개발사업의 지원을 받아 연구되었음(RS-2022-KE002243).

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Bhatnagar, A.; Sain, M., Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. *J. Reinforced Plastics Compos.* **2005**, 24, 1259-1268.
- Berglund, L.; Noël, M.; Aitomäki, Y.; Öman, T.; Oksman, K., Production Potential of Cellulose Nanofibers From Industrial Residues: Efficiency and Nanofiber Characteristics. *Industrial Crops Products* **2016**, 92, 84-92.
- Septevari, A. A.; Evans, D. A.; Martin, D. J.; Song, P.; Annamalai, P. K., Tuning the Microstructure of Polyurethane Foam Using Nanocellulose for Improved Thermal Insulation Properties Through an Efficient Dispersion Methodology. *Polymer Composites* **2023**, 44, 8857-8869.
- Hanif, Z.; Jeon, H.; Tran, T. H.; Jegal, J.; Park, S. A.; Kim, S. M.; Oh, D. X., Butanol-mediated Oven-drying of Nanocellulose with Enhanced Dehydration Rate and Aqueous Re-dispersion. *J. Polym. Res.* **2018**, 25, 1-11.
- 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.
- Xu, X.; Liu, F.; Jiang, L.; Zhu, J. Y.; Haagenson, D.; Wiesenborn, D. P., 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.
- Mai, V. D.; Kang, D.; Kim, Y.; Jang, Y.; Min, J.; Han, J. H.; Kim, S. K., Preparation and Environmental Analysis of Biodegradable Polylactic Acid and Modified Cellulose Nanofiber Composites. *J. Industrial and Eng. Chem.* **2024**, 130, 401-411.
- Lee, H. M.; Shin, H. N.; Park, S. Y.; Goo, S. I.; Yook, S. Y.; 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.
- Bello, K. O.; Yan, N., Mechanical and Insulation Performance of Rigid Polyurethane foam Reinforced with Lignin-containing Nanocellulose Fibrils. *Polymers* **2024**, 16, 2119.
- Haridevan, H.; Evans, D. A.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K., Dispersion Engineering of Cellulose Nanofibers in Polyols: for Controlled Microstructure of High-performance Polyurethane Foam. *Mater. Adv.* **2024**, 5, 1540-1551.
- Benhamou, K.; Kaddami, H.; Magnin, A.; Dufresne, A.; Ahmad, A. Bio-based Polyurethane Reinforced with Cellulose Nanofibers: A Comprehensive Investigation on the Effect of Interface. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 122, 202-211.
- Kalia, S.; Kaith, B. S.; Kaur, I., Pretreatments of Natural Fibers and Their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites-a Review. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 49, 1253-1272.
- Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C., Nonfloculating and Chiral-nematic Self-ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents. *Langmuir* **2000**, 16, 8210-8212.
- Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Lucia, L. A.; Sain, M., Cellulosic Nanocomposites: A Review. *BioResources* **2008**, 3, 929-980.
- Zhou, X.; Sethi, J.; Geng, S.; Berglund, L.; Frisk, N.; Aitomäki, Y.; Oksman, K., Dispersion and Reinforcing Effect of Carrot Nanofibers on Biopolyurethane Foams. *Materials & Design* **2016**, 110, 526-531.
- 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.
- Khanjanzadeh, H.; Behrooz, R.; Bahramifar, N.; Gindl-Altmutter, W.; Bacher, M.; Edler, M.; Griesser, T., Surface Chemical Functionalization of Cellulose Nanocrystals by 3-Aminopropyltriethoxysilane. *Int. J. Biological. Macromol.* **2018**, 106, 1288-1296.
- 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.
- Frank, B. P.; Durkin, D. P.; Caudill, E. R.; Zhu, L.; White, D. H.;

- Curry, M. L.; Pedersen, J. A., Impact of Silanization on the Structure, Dispersion Properties, and Biodegradability of Nanocellulose as a Nanocomposite Filler. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, 7025-7038.
20. 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.
21. Chanda, S.; Bajwa, D. S.; Holt, G. A.; Stark, N.; Bajwa, S. G.; Quadir, M., Silane Compatibilization to Improve the Dispersion, Thermal and Mechanical Properties of Cellulose Nanocrystals in Poly(Ethylene Oxide). *Nanocomposites* **2021**, 7, 87.
22. Wang, L.; Sanders, J. E.; Gardner, D. G.; Han, Y., *In-situ* Modification of Cellulose Nanofibrils by Organosilanes During Spray Drying. *Industrial Crops and Products* **2016**, 93, 129-135.
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. Boonsung, A.; Horpibulsuk, S.; Pathompongpaioj, A.; Sawatwutichaikul, A.; Choenklang, P.; Arulrajah, A., Compressive Strength and Morphology of Rigid Polyurethane Foam for Road Applications. *J. Mater. Civil Eng.* **2023**, 35, 04023474.
26. Leng, W.; Pan, B., Thermal Insulating and Mechanical Properties of Cellulose Nanofibrils Modified Polyurethane Foam Composite as Structural Insulated Material. *Forests* **2019**, 10, 200.
27. 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.
- 출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.