

초음파 처리와 나노클레이 농도가 나노클레이/폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향

허기영 · 임순호* · 김대흠†

광운대학교 화학공학과 고분자소재연구실
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
*한국과학기술연구원 하이브리드재료연구센터
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
(2009년 2월 2일 접수, 2009년 3월 11일 채택)

Influence of Ultrasonic Treatment and Nano-Clay content on the Properties of Nano-Clay/Polyurethane Foam

Kiyoung Her, Soonho Lim* and Daeheum Kim†

Polymer Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University,
447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

*Hybrid materials research center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 2 February 2009; accepted 11 March 2009)

요 약

나노클레이는 높은 종횡비와 불연성, 나노 스케일의 크기로 인해 고분자 나노복합체의 첨가물로 널리 이용되고 있다. 최근엔 나노클레이를 폴리우레탄 폼에 적용함으로써, 열적 특성 및 기계적 특성이 향상되었다는 연구결과들이 있다. 본 연구에서는 폴리우레탄 폼의 물성에 대한 나노클레이의 농도와 초음파 분산의 효과에 대해 기술하였다. 제조된 나노클레이/폴리우레탄 폼의 특성은 복원시간, 압축변형, 셀의 모양 및 인장 실험 등을 통해 분석되었다. 그 결과, 초음파처리는 나노클레이의 분산에 매우 효과적이었고, 소량 첨가 시에는 폼 물성의 향상을 보였으나, 3 wt% 이상의 나노클레이 첨가는 오히려 물성의 저하를 초래함을 확인할 수 있었다. 특히, 초음파를 통해 분산시킨 20A 나노클레이 1 wt%가 첨가된 폴리우레탄 폼이 균일한 셀 사이즈와 뛰어난 치수안정성 등의 가장 최적화된 물성을 나타내었다. 본 연구결과는 건축용 단열재 등의 제조에 적용할 수 있을 것이다.

Abstract – The nano-clay is widely used in polymer-nanocomposites due to the high aspect ratio, heat resistance and nano-scale dimension. In recent researches, the thermal and mechanical properties of polyurethane foam were improved with introducing the nano-clay. In this study, we describe the influence of ultrasonic treatment and content of nano-clay on properties of polyurethane foam. The nano-clay/polyurethane foam were characterized using their recovery time, compressive deflection, cell morphology and tensile test. The ultrasonic treatment was very effective for dispersion of nano-clay. Moreover, we found that introducing over 3 wt% of nano-clay bring the decrease of properties due to the poor dispersion. Expecially, ultrasonically treated 20A/polyurethane foam(1 wt%) showed greatly improved properties, such as homogeneous cell size and good dimension stability. We expect that our results could be applied to insulating materials for construction.

Key words: Ultrasonic Dispersion, Clay, Polyurethane Foam, Nanocomposite

1. 서 론

폴리우레탄은 1937년 독일의 Otto Bayer에 의해 상업적인 용도로 개발되었으며 polyester계 우레탄이 공업적으로 생산되었다. 독일에 서 개발된 섬유, 도료, 발포제용 우레탄 기술 등은 제2차 세계대전 이후로 미국, 영국 등 선진 국가에서 독일의 기술을 바탕으로 광범

위한 연구가 진행되었다. 개발초기 폴리에스테르계 폴리올(polyol)은 가공성, 경제성, 폼의 물성 등의 문제로 인하여 다른 형태의 히드록시(hydroxyl) 화합물에 대한 연구가 꾸준히 진행되었으며, 그 결과, 폴리에스테르계 폴리올이 1957년 미국에서 처음으로 개발되어 two step으로 생산되기 시작하였다. 연질 폴리우레탄 폼 제조를 위한 새로운 촉매와 안정화제의 도입으로 one-shot 공정이 1958년에 개발되어 다양한 폴리우레탄 폼의 경제적 생산을 가능하게 되었다. 이는 우레탄 공업의 비약적인 발전을 가져왔으며, 우리 일상 생활주

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdh@kw.ac.kr

변에서 항상 만날 수 있는 폴리우레탄 폼 관련 제품 제조에 오늘날까지 폭넓게 이용되고 있다[1, 2].

폴리우레탄 발포 폼(foam)은 크게 연질, 반 경질 그리고 경질로 구분되는데, 연질 폼은 양호한 쿠션성, 기계적 강도가 좋고 열린 셀(open cell) 구조로 인한 우수한 공기 투과성으로 좋아 여러 용도에 사용되고 있다. 반 경질 폼은 통상 연질 폼과 경질 폼의 중간 압축 강도 및 경도를 나타내 주로 충격에너지 흡수성을 이용한 응용분야에 널리 사용된다. 경질 폼은 자체의 단열성, 경량성, 완충 등의 성질을 활용하여 단독 또는 타재료와 혼합하여 단열재, 경량 구조재, 완충재 등으로 많이 쓰인다[3, 4]. 이러한 다양한 특성과 용도의 폼의 물성을 향상시키기 위해선 그 특성에 따른 다양한 복합재료들이 사용된다.

그 중 유기/무기 복합재료는 유기재료의 특성과 장점이 보존되면서, 무기물질의 특성을 이용하여 유기재료의 단점을 보완하는 재료로서 금속보다 경량화된 상태에서 그에 필적하는 우수한 기계적 물성을 보일 수 있다. 그 중에서도 클레이나노복합재료는 기존의 복합재료에 비하여 낮은 비율의 무기물질을 함유함에도 열적, 기계적으로 더욱 우수한 물성을 보여준다는 점 때문에 많은 주목을 받고 있다.

클레이는 그 높은 종횡비를 지닌 나노 무기입자로서, 복합체의 내열적인 특성 및 기계적 특성, 기계적 강도 등을 월등히 향상시킬 수 있으며[5-8], 분산된 클레이들은 셀이 경화하는 과정 중 높은 모듈러스를 부여함으로써 셀이 쉽게 개방될 수 있게 도울 수 있다[9]. 그러나 층간의 높은 반데르발스 에너지와 친수성 표면으로 인해 친유성인 고분자 매트릭스 내에 분산시키기 어렵다는 문제가 있다.

표면특성 개선에는 기본적으로 클레이 층간에 유기화 물질을 삽입하는 방법이 사용되고 있으나, 여전히 점도 높은 고분자 내에서 클레이를 분산시키기엔 일반 기계적 교반은 한계가 있다. 나노 단위 분산은 초음파(ultrasonic)를 이용한 분산에 의해 가능하다. 기존에 보고된 연구들은 수 마이크로 크기로 분산시키는 나노입자들의 강력한 반데르발스 에너지를 파괴하고 이를 통해 나노단위 분산을 이루는데 초음파가 효과적임을 보여준다[10, 11].

본 연구에서는 클레이/폴리우레탄 폼을 제조함에 있어서, 첨가되는 클레이의 농도와 초음파 분산이 폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 첨가량, 분산방법 등의 폼 제조 조건을 달리하여 제조된 클레이/폴리우레탄 폼의 셀 morphology, 탄성, 치수안정성 등을 관찰하여, 제조 조건과 물성의 관계를 고찰하고, 최적 조건을 알아보았다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에 사용된 폴리올(polyol)은 FA-220과 HP-3753이고, 이소시아네이트(isocyanate)는 MDI(diphenylmethane diisocyanate), 사슬연장제(chain extender) 및 가교제(crosslinker)로서 DEOA(diethanolamine), 화학적발포제의 역할을 하는 물(H_2O), 기포를 개방시켜주는 TA-350, 폴리올과 이소시아네이트의 반응을 촉진시켜주는 가교 반응 촉매로 33LV(amine catalyst), 물과 이소시아네이트의 반응을 촉진시키는 발포촉매로서 T-9(tin catalyst), 실리콘 계면활성제로 L-626이 사용되었으며, 나인화합에서 구입하였다. 클레이(clay)는 제품명 Cloisite 15A와 Cloisite 20A를 사용하였으며, Southern Clay에서 구입하였

Table 1. Formulation of flexible polyurethane foam

Name of agent		Composition (g)
polyol	FA-220	75
	HP-3753	25
	DEOA	1.5
	H_2O	1.7
	TA-350	2
	33LV	0.5
	T-9	0.3
	MDI	45
silicone surfactant		2
clay	15A	variable
	20A	

다. 15A와 20A에 처리된 유기화제의 구조는 동일하지만 처리된 유기화제의 함량에서 차이가 난다(15A: 125 meq/100g 38 wt% loss on lignition, 20A: 95 meq/100 g 43 wt% loss on lignition).

2-2. 실험 방법

연질 폴리우레탄 폼 발포 조성비(formulation)를 Table 1에 나타내었다. 이 조성비는 현재 제품화 되어있는 메모리 폼용 연질 폴리우레탄 폼의 조성비를 참고하였다[12].

폴리올 FA-220과 HP-3753을 혼합한 후, 클레이 15A 또는 20A를 각각 0.5, 1, 3(wt%)을 첨가하고, 초음파발생기(ultrasonicator, KSU-400)를 이용하여, 40 kHz로 60분간 초음파 처리를 하였다. 그 다음 MDI를 제외한 모든 성분들을 적정 비율로 첨가하여 교반기(lab-stirrer)를 이용하여 3,000 rpm으로 2분간 교반하여 폴리올 혼합액을 제조한다. 이 폴리올 혼합액에 MDI를 첨가 후, 10초간 3,000 rpm으로 혼합하여 클레이/폴리우레탄 폼을 제조하였다. 샘플은 상온에서 24시간 경화시킨 후, 물리적 성질을 측정하였다.

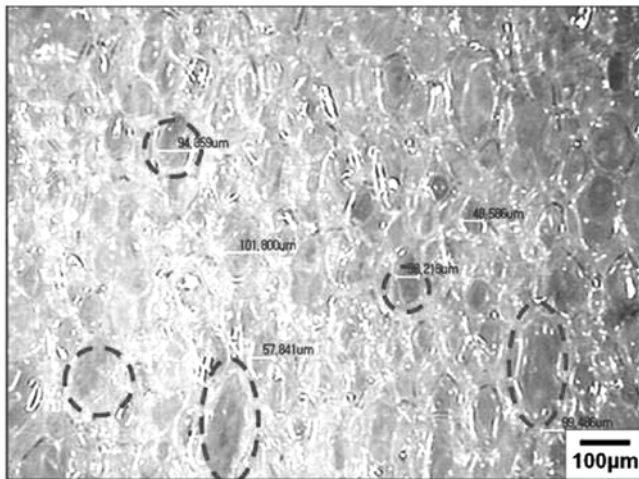
2-3. 클레이/폴리우레탄 폼의 물성 측정

발포된 폼의 셀 이미지는 광학현미경(CAMSCOPE SV-32)을 사용하여 100배로 측정하였다. 치수안정성을 비교하기 위해, 우레탄 폼 중심을 4×4×6 cm 크기로 절단하여 복원시간(recovery time) 및 압축변형(compressive deflection)을 측정하였다. 복원시간은 큐빅 형태의 우레탄 폼을 수직방향으로 힘을 가하여 높이 6 cm에서 2 cm(1/3)로 변형 후, 다시 원래 높이로 복원되는 시간을 측정하였다. 압축 변형은 수직방향으로 9.7kPa의 압력을 가하였을 때 변형되는 높이의 비율을 측정하여 변형률을 계산하였다. 또한, 폼을 5×2×1 cm 크기로 절단하여 인장 실험(Instron 5567)을 진행하였다. 정확한 크기의 시편 제작을 위하여, 모든 폼들은 액체질소에 3분간 냉각한 후, 절단하였다.

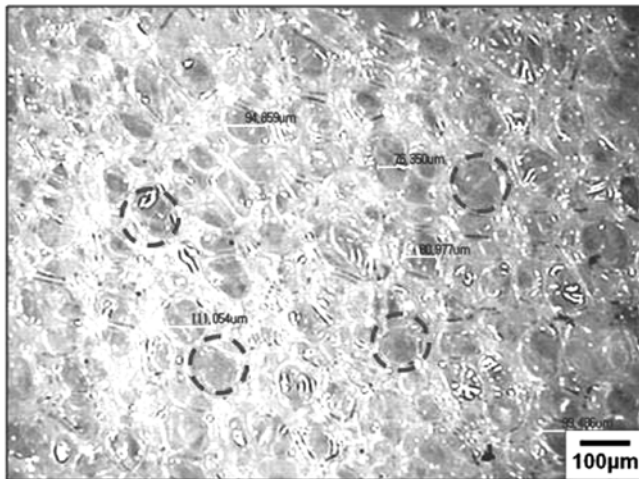
3. 결과 및 토론

3-1. 광학현미경을 이용한 morphology 분석

초음파 처리가 폴리우레탄 폼의 셀(cell) morphology에 미치는 효과를 확인하기 위하여 광학현미경을 통해 OM 이미지를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 초음파 처리를 한 클레이/폴리우레탄 폼의 셀은 대체적으로 작고 균일한 크기를 보여주고 있다. 반면에 초음파 처리를 하지 않은 클레이/폴리우레탄 폼의 경우, 셀의 크기가 균일하지



(a)



(b)

Fig. 1. Effects of ultrasonic treatments on the cell morphology of 20A 1 wt%/polyurethane foam. : (a) non-treated sample, (b) ultrasonically treated sample.

않으며, 초음파 처리를 한 것에 비하여 개방이 덜 이루어진 것을 알 수 있었다. 분산된 클레이들은 셀이 경화하는 과정 중에 높은 모듈러스를 부여함으로써, 셀이 쉽게 개방될 수 있게 도와준다[9]. 초음파 처리하지 않은 클레이/폴리우레탄 폼의 셀의 크기가 균일하지 않고, 개방이 덜 이루어진 것은 클레이가 고루 분산되지 않았음을 의미한다고 유추할 수 있다.

3-2. 복원시간(recovery time)에 의한 탄성력 비교

폴리우레탄 폼의 탄성력 비교를 위해, 복원시간을 측정하여 Fig. 2와 3에 나타내었다. 탄성이 클수록 복원시간이 빠르게 나타나는데, 초음파처리를 거친 20A 1 wt%/폴리우레탄 폼의 경우, 복원시간을 측정할 수 없을 정도로 단단하였고, 이는 나노 클레이가 고루 분산되어 폴리우레탄 폼 내에서 단단한 지지대 역할을 하기 때문이다[13]. Fig. 2는 클레이의 종류에 따른 초음파 처리 클레이/폴리우레탄 폼의 복원시간을 나타낸 것으로, 클레이의 종류에는 큰 영향을 받지 않고 비슷한 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 1 wt% 첨가 시에, 가장 빠른 복원시간을 나타내었고, 3 wt%의 경우, 골고루 분산되지

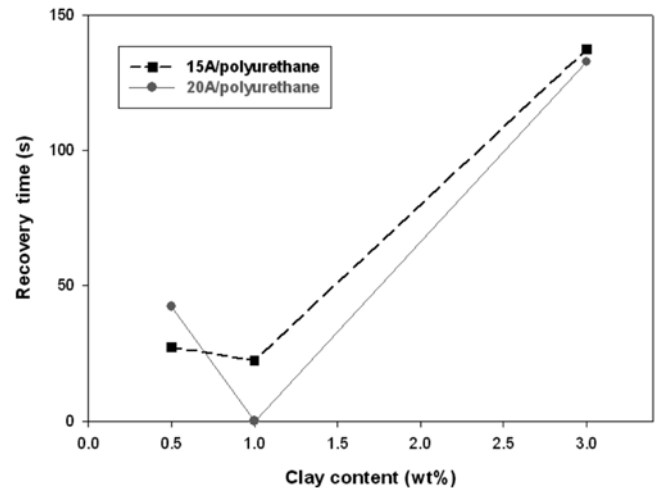


Fig. 2. Recovery time of ultrasonic treated clay/polyurethane foams with different clay.

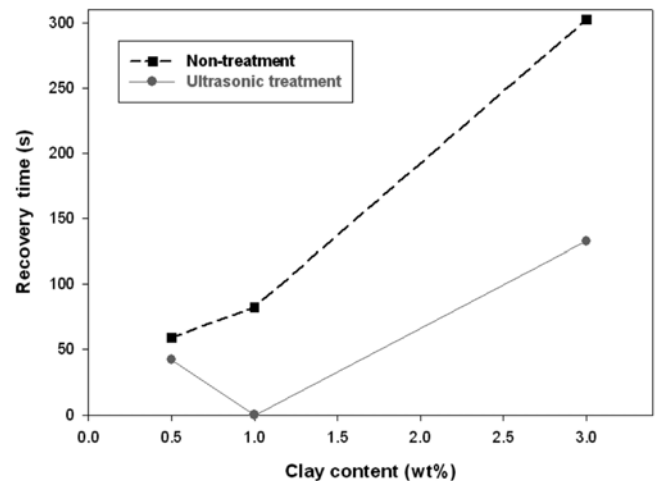


Fig. 3. Effect of ultrasonic treatment on recovery time of 20A/polyurethane foam.

않았기 때문에 0.5 wt%의 경우보다 더 많은 시간의 복원시간을 필요로 하였다. 이는 클레이를 과량 첨가 시, 서로 뭉침으로 인해 오히려 복합체 내에서 결함으로 작용한 것으로 보인다.

또한 Fig. 3을 보면, 초음파 처리한 클레이/폴리우레탄 폼이 미처리된 클레이/폴리우레탄 폼에 비해 그 복원시간이 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. 이는 초음파처리가 클레이의 분산에 효과적임을 나타낸다.

3-3. 압축변형(compressive deflection)에 의한 치수안정성 비교

클레이/폴리우레탄 폼의 치수안정성을 비교하기 위해, 압축변형으로 일정압력(97 kPa)에 대한 변형률을 측정하였다. Fig. 4는 초음파 처리된 클레이/폴리우레탄 폼의 압축변형을 나타낸 그래프이다. 15A/폴리우레탄 폼의 경우, 0.5 wt%에서 가장 낮은 변형률 값을 보였으며, 이는 1 wt% 이상에서 클레이의 뭉침이 발생하고 그로인한 물성의 감소가 나타남을 의미한다. 20A/폴리우레탄 폼의 경우는 1 wt%에서 가장 낮은 변형률이 나타났으며, 3 wt%부터 클레이가 뭉침으로 인한 물성의 감소가 나타났다. 이것은 앞서 3.2에서 설명한 바와 같이 나노클레이가 고루 분산되어 연결 폴리우레탄의 단단한 지지

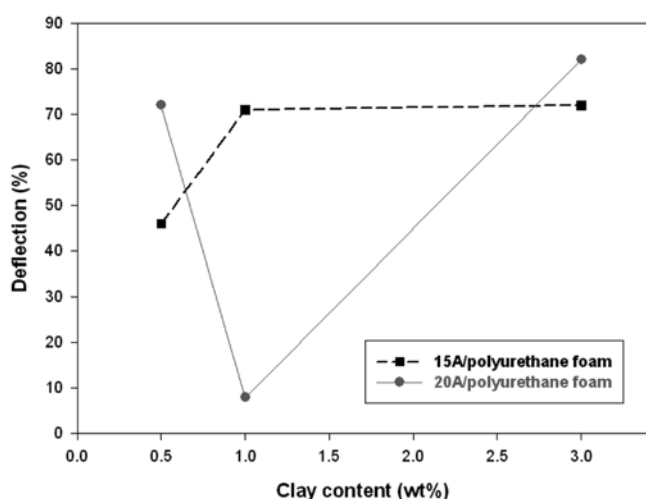


Fig. 4. Compressive deflection of ultrasonic treated clay/polyurethane foams with different clay.

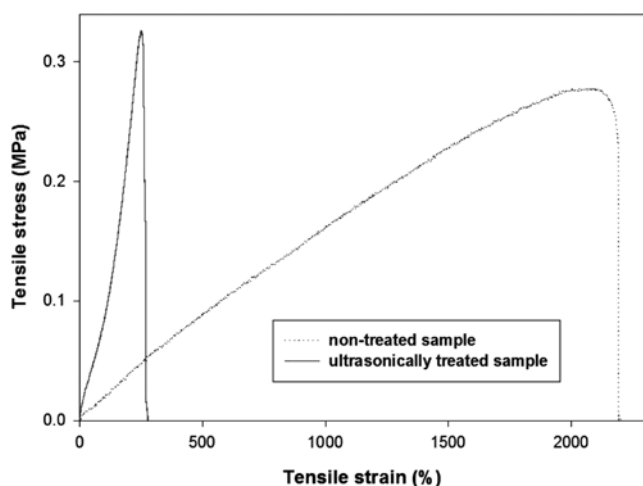


Fig. 5. Effect of ultrasonic treatment on tensile test of 20A/polyurethane foam.

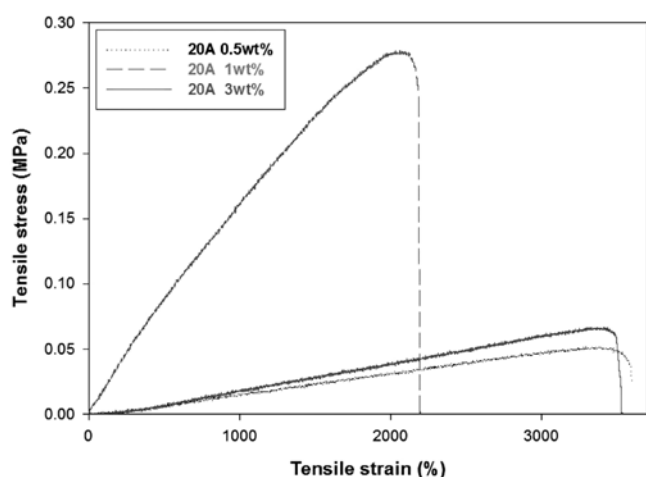


Fig. 6. Effect of clay content on tensile test of 20A/polyurethane foam.

체 역할을 함으로써 압력에 의한 변형을 막은 것으로 유추할 수 있으며, 마찬가지로 특정 농도 이상에서는 클레이의 분산성이 심하게 떨어지고, 그로 인해 폼의 물성의 결함을 가져오는 것으로 판단된다.

특히 초음파 처리한 20A 1 wt%/폴리우레탄 폼은 높은 압력에서도 10% 미만의 변형률을 보임으로써 최적화된 물성을 나타내었다.

3-4. 인장 실험(tensile test)을 통한 기계적 물성 비교

Fig. 5와 6은 클레이/폴리우레탄 폼의 인장 실험 결과이다. 우선 Fig. 5는 초음파 처리 유무에 따른 20A 1 wt%/폴리우레탄 폼의 S-S 곡선(stress-strain curve)을 나타낸 것으로서, 초음파 처리를 통해 제조된 폼이 미처리 샘플보다 20% 높은 인장강도(tensile strength)와 2배 이상의 모듈러스(modulus)를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 앞선 결과들과 마찬가지로, 초음파로 인해 클레이의 분산이 향상되어 나타난 결과라 할 수 있다.

Fig. 6은 클레이의 첨가량에 따른 S-S 곡선으로, 0.5 wt% 첨가 시에는 클레이의 양이 너무 미미하여, 폼의 물성향상이 보이지 않다가, 1 wt% 첨가 시에는 인장강도 및 모듈러스가 크게 향상함을 볼 수 있다. 반면 3 wt% 첨가 시에는 오히려 물성이 떨어졌는데, 이는 과량의 첨가가 클레이의 뭉침을 유발하고, 결국 물성의 저하를 초래함을 나타낸다.

4. 결 론

본 실험에서는 클레이/폴리우레탄 폼 제조에 있어서, 초음파 처리와 클레이의 농도에 대한 영향에 대해 연구하였다.

OM 이미지 결과, 초음파 처리한 샘플은 보다 규칙적인 셀 사이즈를 보임으로써, 초음파 처리가 클레이의 분산에 효과적임을 확인하였다. 복원시간 측정결과, 초음파처리를 하였을 때, 미처리한 것에 비해 대체적으로 더 짧은 시간에 탄성을 회복하였고, 일정 농도 이상에서는 클레이의 뭉침으로 인한 탄성력 저하가 발생하였다. 또한 압축 변형을 통해, 15A는 0.5 wt%, 20A는 1 wt%에서 가장 최적의 조건(낮은 변형률)을 나타냄을 알 수 있었고, 과도한 클레이의 첨가는 오히려 클레이들의 뭉침을 유발하고, 이로 인해 분산 상태가 좋지 못하였고, 그 결과 기계적 물성이 떨어지는 현상을 초래하였다. 그 중 초음파 처리한 20A 1 wt% 샘플에서 10% 미만의 변형률을 나타냄으로써 가장 최적화된 물성을 보였다. 또한, 인장 실험에서도 초음파 처리를 한 경우가 더 좋은 분산으로 인한 인장 강도 및 모듈러스의 향상을 나타내었고, 과량의 클레이 첨가는 오히려 응집을 유발하여 결국 기계적 물성을 떨어뜨리는 결과를 나타내었다.

본 실험을 통해, 클레이/폴리우레탄 폼의 최적 분산 조건을 확립하였고, 이는 고강도의 건축용 단열재 제조에 응용될 수 있을 것으로 기대한다.

감 사

본 논문은 “서울시 산학연 협력사업(과제번호 10583)”의 지원으로 진행되었습니다.

참고문헌

1. Choi, S. H., “Polyol for Polyurethane and Foam,” *Polymer Science and Technology*, **10**(5), 621-628(1999).
2. Saunders, H. and Frisch, K. C., “Polyurethane: Chemistry and Technology,” High Polymer Series, PartII, Wiley-Interscience, New York(1964).

3. Kim, Y. J. and Lee, B. C., "Trend in Polyurethane Industry," *Polymer Science and Technology*, **10**(5), 589-596(1999).
4. Kim, S. S. and Park, J. N., "Industrial Application of Polyurethane," *Polymer Science and Technology*, **10**(5), 614-620(1999).
5. Usuki, A., Koiwai, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Interaction of Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid," *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119-123(1995).
6. Osman, M. A., Mittal, V., Morbidelli, M. and Suter, U. W., "Polyurethane Adhesive. Nanocomposites as Gas Permeation Barrier," *Macromolecules*, **36**, 9851-9858(2003).
7. Yang, Y., Gupta, M. C., Zalameda, J. N. and Winfree, W. P., "Dispersion Behaviour, Thermal and Electrical Conductivities of Carbon Nanotube-polystyrene Nanocomposites," *Micro & Nano Letters*, **3**(2), 35-40(2008).
8. Imai, Y., Nishimura, S., Abe, E., Tateyama, H., Abiko, A., Yamaguchi, A., Aoyama, T. and Taguchi, H., "High-Modulus Poly(ethylene terephthalate)/Expandable Fluorine Mica Nanocomposites with a Novel Reactive Compatibilizer," *Chem. Mater.*, **14**, 477-479(2002).
9. Harikrishnan, G., Patro, T. U. and Khakhar, D. V., "Polyurethane Foam-Clay Nanocomposites: Nanoclays as Cell Openers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7126-7134(2006).
10. Song, J. G., Zhang, L.-M., Li, J. G. and Song, J. R., "Influence of Ultrasonic on the Dispersibility of ZrB₂ Particles," *Materials and Manufacturing Processes*, **23**, 98-101(2008).
11. Schallamach, A., "Ultrasonic Dispersion in Organic Liquids," *Nature*, **161**, 476-476(1948).
12. Kim, D., Park, S. and Yeo, S., "Synthesis of Oxyethylene Modified Siloxane Surfactants for Polyurethane Foam and the Characteristics of Fine Cell Formation," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(3), 260-266(2006).
13. Wang, Y., Gao, J., Ma, Y. and Agarwal, U. S., "Study on Mechanical Properties, Thermal Stability and Crystallization Behavior of PET/MMT Nanocomposites," *Composites: Part B*, **37**, 399-407(2006).