

아미노기를 도입한 Microcrystalline Cellulose(MCC)를 충전제로 사용한 PU 복합체 제조 및 물성 연구

양여경 · 김한나 · 임광희* · 하기룡†

계명대학교 공과대학 화학공학과, *대구대학교 공과대학 화학공학과
(2017년 9월 24일 접수, 2017년 12월 20일 수정, 2017년 12월 22일 채택)

Preparation and Characterization of Polyurethane Composites Using Amino-functionalized Microcrystalline Cellulose (MCC) as Fillers

Yeokyoung Yang, Hanna Kim, Kwang-Hee Lim*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

*Department of Chemical Engineering, Daegu University, Gyeongsangbuk-do 38453, Korea

(Received September 24, 2017; Revised December 20, 2017; Accepted December 22, 2017)

초록: 본 연구에서는 생분해성인 미세결정셀룰로오스(MCC) 분말 표면을 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)를 사용하여 실란화 반응으로 표면에 $-NH_2$ 기를 도입하였다. 개질된 MCC(MCC-APS)를 충전제로 사용하여, poly(tetrahydrofuran) (PTHF, Mw= ~1000 g/mol)에 투입하여 분산시킨 후, 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)(MDI)와 반응시켜 prepolymer를 제조하고, 사슬 연장제인 1,4-butanediol(1,4-BD)와 반응시켜 폴리우레탄(PU) 복합체를 제조하였다. MCC-APS 충전제가 PU의 열적 및 기계적 물성에 미치는 영향은 열 중량 분석기(TGA), 만능재료시험기(UTM) 및 동적기계적분석기(DMA)로 각각 분석하였다. 또한 충전제와 PU 매트릭스 계면에서의 결합 상태는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 측정하였다. MCC-APS 충전제의 함량이 증가함에 따라, PU 복합체의 탄성률은 크게 증가하고, 파괴연신율은 크게 감소하였다. 이는 MCC-APS 충전제와 PU 매트릭스 계면에서 강한 우레아 결합 생성 때문으로 판단된다.

Abstract: In this study, the surface of biodegradable microcrystalline cellulose (MCC) powder was modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) to introduce $-NH_2$ functional groups on the surface by silanization. After mixing APS modified MCC (MCC-APS) powders in poly(tetrahydrofuran) (PTHF, Mw= ~1000 g/mol), they were reacted with 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI) to make prepolymers, and chain-extended with 1,4-butanediol (1,4-BD) to prepare polyurethane (PU) composites. The effect of MCC-APS fillers on various properties of PU composites were studied using thermogravimetric analyzer (TGA), universal testing machine (UTM) and dynamic mechanical analyzer (DMA). The interfacial binding between MCC-APS and PU matrix was characterized by scanning electron microscope (SEM). We observed significant increase in tensile moduli and significant decrease in elasticity with increasing MCC-APS contents in PU composites, due to the strong urea bond formation at the interface between the MCC-APS and the PU matrix.

Keywords: microcrystalline cellulose, (3-aminopropyl)triethoxysilane, polyurethane, mechanical property, interface.

서 론

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 우수한 기계적 물성, 단열성, 충격흡수성, 흡음특수성 및 뛰어난 가공성 등의 장점 때문에 산업체에서 널리 사용되고 있다.¹⁻³ 하지만, PU의 사용량 증가와 함께 환경오염 및 폐기물 처리와 같은 문제점 역

시 증가하고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 국내 외에서는 생분해성인 바이오 PU 제조에 관한 연구가 활발히 진행 중이다.^{4,5}

PU 고분자 복합체의 기계적 강도를 증가시키기 위해 실리카, 유리섬유와 carbon black(CB) 등 다양한 보강 충전제가 널리 사용되고 있으며, 최근에는 친환경 소재를 고분자 복합체의 충전제로 사용하여 바이오 PU를 제조하려는 연구 또한 활발히 진행되고 있다.⁶⁻⁸

친환경 소재인 microcrystalline cellulose(MCC)는 고분자 복합체의 충전제로 널리 사용되고 있으며 자연에서 가장 풍

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

부하고, 경제성, 재생가능성, 생분해성 및 환경친화성을 가지는 바이오 폴리머이다. MCC는 결정형 셀룰로오스로서,⁹ MCC를 PU와 같은 고분자 복합체의 충전제로 사용한다면, 친환경적이면서 기계적 물성이 강화된 고분자 복합체를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

MCC는 표면에 다량으로 존재하는 하이드록시(-OH)기로 인하여 친수성이기 때문에 소수성을 가지는 PU와 같은 고분자 매트릭스 내에서 분산이 어려울 것으로 예상된다. 따라서 실란 커플링제를 사용하여 MCC 표면을 개질시켜 고분자 매트릭스와 상용성 및 계면에서의 결합력을 높일 필요가 있다.

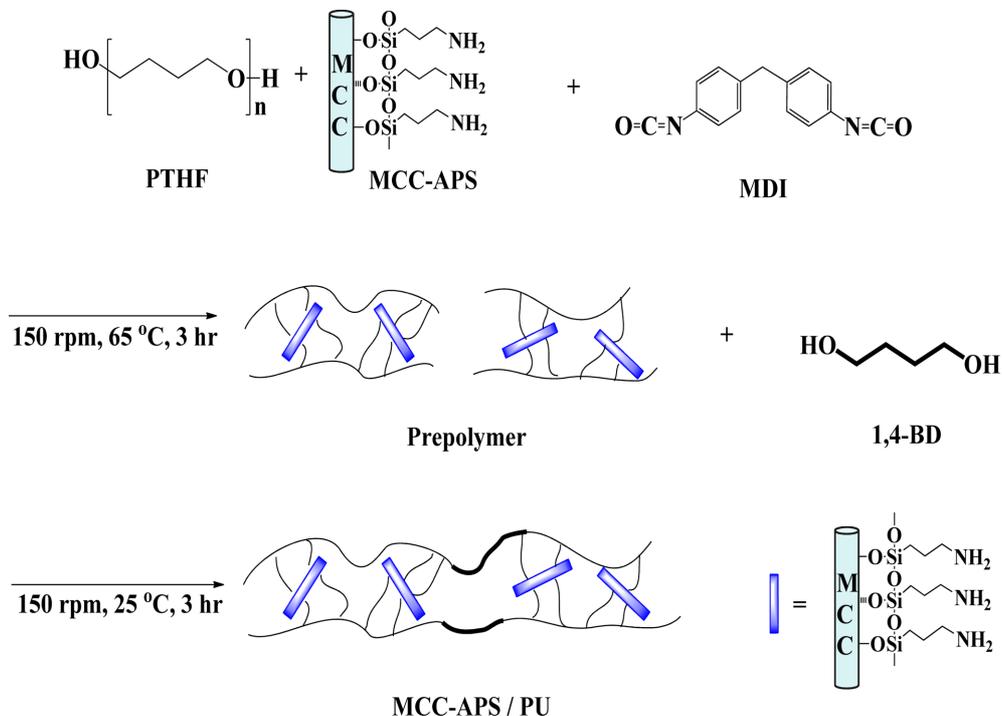
실란 커플링제는 친수성 무기물과 소수성 고분자를 화학적 반응으로 결합시키는 중간체로 작용한다. 실란 커플링제는 $Rn-Si(OR')_3$ 의 구조를 가지며, 반응기 부분인 OR' 은 가수분해가 되면 $Rn-Si(OH)_3$ 의 구조를 형성하여 MCC 표면의 -OH기와 축합반응으로 화학 결합이 가능하다. Rn 은 관능기로 작용하며 유기 고분자 매트릭스와 상용성 혹은 화학적 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹²

본 실험에서는 Rn 부분에 -NH₂기가 결합되어 있는 실란 커플링제를 사용하여 MCC를 개질한 후 PU의 충전제로 사용하여 PU 복합체를 제조하고자 한다. MCC 표면에 접목되는 -NH₂기는 PU를 제조할 때 사용되는 MDI의 -NCO기와 계면에서 우레아(urea) 결합이 가능하다. 우레아 결합의 길이는 우레탄 결합의 길이보다 짧아서, 우레아 hard domain이 우레탄 hard domain보다 더 강하다고 알려져 있다.¹³ 따라서

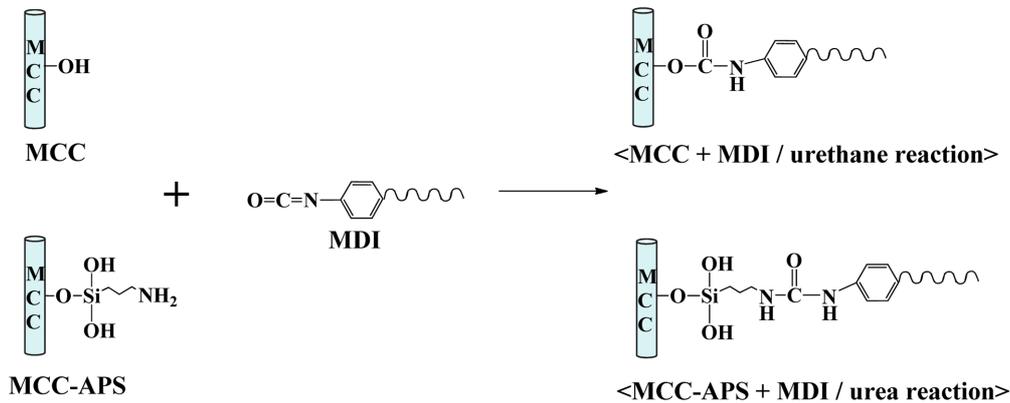
MCC 표면에 실란 커플링제를 사용하여 -NH₂기를 도입하여 충전제로 사용하면 MDI의 -NCO기와 반응하여 계면에서 우레탄 결합보다 강한 우레아 결합을 형성할 수 있기 때문에 보강 효과가 증진될 것으로 예상된다.

실란 커플링제를 사용하여 MCC를 개질하는 연구는 여러 연구자들에 의해 진행된 바 있으며,¹⁴ 본 연구에서는 한 분자에 관능기로 1차 -NH₂기 1개를 가지는 실란 커플링제인 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)를 사용하여 연구를 수행하고자 한다. APS는 현재 가장 널리 쓰이는 실란 커플링제 중 하나이며, 에폭시 수지의 충전제 및 다양한 무기충전제를 표면 개질시키는 용도로 널리 사용되고 있다.¹⁵⁻¹⁷ APS 및 다양한 실란 커플링제를 사용하여 MCC를 표면 개질하여, polypropylene(PP) 또는 poly(ethylene terephthalate)-poly(trimethylene terephthalate)(PET-PTT)와 같은 유기 고분자복합체의 충전제로 사용하는 연구는 활발히 진행되고 있지만,^{18,19} PU의 충전제로 사용하는 연구는 부족하여 본 연구를 수행하였다.

PU의 prepolymer를 제조하기 위한 poly(tetrahydrofuran) (PTHF)과 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)(MDI)의 시간에 따른 반응정도는 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)을 사용하여 분석하였다. 개질된 MCC가 PU 복합체의 열적 성질에 미치는 영향은 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)로 확인하였으며, 기계적 성질에 미치는 영향은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM)와 동적 기계적분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA)로 분석하



Scheme 1. Schematic diagram for the preparation of polyurethane composites with modified MCC-APS as fillers.



Scheme 2. Schematic diagrams showing urethane/urea reactions occurring at the interface between MCC or MCC-APS with MDI.

였다. 개질된 MCC의 PU에서의 분산과 계면에서의 결합상태를 확인하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 분석을 수행하였다. Scheme 1과 Scheme 2에 APS로 개질시킨 MCC(MCC-APS)를 충전제로 사용한 PU 복합체 합성 경로와, MCC 표면의 -OH기와 MCC-APS 표면의 -NH₂가 계면에서 MDI의 -NCO기와 반응하여 우레탄 및 우레아 결합을 형성하는 것을 모식도로 나타내었다.

실 험

시약 및 재료. Microcrystalline cellulose(Avice[®] PH-101, 평균 입자 입경 50 μm, Sigma-Aldrich), ethanol(99.9%, DUKSAN), D.I. water(MR-RU890, 18.2 MΩ-cm, Mirae Sci. Corp., Korea), (3-aminopropyl)triethoxysilane(APS, 99%, Sigma-Aldrich), tetrahydrofuran(THF, 99%, Daejung), potassium bromide(KBr, FTIR grade, Sigma-Aldrich), poly(tetrahydrofuran)(PTHF, Mw=~1000 g/mol, Sigma-Aldrich), 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)(MDI, Sigma-Aldrich), 1,4-butnaediol(1,4-BD, DUKSAN) 및 dimethylformamide(DMF, Daejung)는 시약급을 구입하여 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다.

MCC 표면에 -NH₂기 도입. APS를 사용하여 MCC를 개질하는 연구는 반응온도, APS 투입량, 반응시간, 팽윤시간, 용매 조성 등이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 각각의 반응인자들이 MCC의 개질도에 미치는 영향에 대한 연구는 본 연구실에서 이미 수행하였다.²⁰ 이러한 여러 반응 조건 중에서 MCC의 최적 개질 조건은 APS 투입량 4.5 w/v%, 반응온도 25 °C, 팽윤시간 및 반응시간 각각 2시간으로 판단되었다. 따라서 위와 같은 반응 조건으로 APS와 MCC를 사용하여 MCC-APS를 합성하였으며, 실험 방법은 아래에 간략히 나타내었다.

먼저 반응기에 순수에탄올과 탈이온수를 80:20(v/v%)로 제

조한 수용액 360 mL를 투입하고 MCC를 5.0 w/v%(18.0 g)을 넣고 기계식 교반기(WISESTIR[®], HS-100D)로 2시간 교반시킨다. 팽윤된 MCC에 1시간 가수분해시킨 APS를 투입하고 교반을 계속하면서 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 원심분리기(Hettich[®], ROTOFIX 32A)를 이용하여 4000 rpm에서 20분 동안 분리시킨 후, 상등액을 제거하여 유리 페트리 디쉬에서 상온으로 24시간 건조시켰다. MCC에 흡착된 실란 커플링제와 MCC의 화학 결합을 위하여 질소로 치환된 120 °C의 진공오븐에서 2시간 열처리하였다. 열 처리 후, THF를 사용하여 속슬렛 추출법으로 미반응 실란 커플링제를 10시간 추출 제거한 후, 오븐에서 65 °C로 1시간 건조시켜 사용하였다.²⁰

MCC-APS를 충전제로 사용한 Prepolymer 합성.²¹ 600 mL 반응기에 DMF 44.52 g(49 mL)을 투입하고 분자 말단에 각각 1개의 1차 -OH기, 즉 한 분자당 총 2개의 -OH기를 지는 PTHF 12.00 g(0.012 mol) 투입한 후, 기계식 교반기를 사용하여 150 rpm으로 10분 동안 상온에서 용해시켰다. APS 4.5 w/v%로 개질한 MCC-APS를 함량별(1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 w%)로 투입한 후, 150 rpm에서 30분간 분산시켰다. MCC를 고르게 분산시킨 후, MDI 6.00 g(0.024 mol)을 투입하여 65 °C, 150 rpm에서 3시간 반응시켜 prepolymer를 합성하였다. PTHF와 MDI의 투입량은 2:1 몰비로 투입하여 합성하였다.

MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체 합성. 위 반응으로 prepolymer를 합성한 후, 맨틀의 온도를 서서히 식히고 상온에서 사슬 연장제인 1,4-BD를 1.08 g (0.012 mol) 투입하였다. 그 후, 150 rpm으로 교반하면서 3시간 반응시켜 PU 복합체를 합성하였다. 제조된 PU 복합체를 지름 11 cm의 테프론 페트리디쉬에 부은 후, 100 °C의 오븐에서 10시간 건조시켜 용매 제거 및 열 경화시켰다.

분석. 시간에 따른 PTHF와 MDI의 반응 정도를 확인하기 위하여 FTIR(Thermo Scientific, iS50)을 사용하여, 전반사법

(diamond crystal, attenuated total reflection, ATR)으로 4000 ~400 cm⁻¹의 범위에서 4 cm⁻¹ 분해능으로 32번 스캔하여 스펙트럼을 측정하였다.

PU의 열적 안정성 측정을 위하여 열 중량 분석기(TGA, Scinco, TGA-N 1000)를 사용하여 질소분위기에서 10 °C/min 속도로 상온에서 800 °C까지 온도를 올려 시료의 무게 변화를 측정하였다. PU의 인장 물성을 측정하기 위하여 만능재료 시험기(UTM, QMESYS, QM100SE)를 사용하여 ASTM D 1708 규격으로 시편을 제조하여 5 mm/min의 속도로 인장 시험을 수행하였다. 시편을 5개씩 제조하여 물성을 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다. 저장탄성률, 손실탄성률 및 tan δ 측정은 동적 기계적 분석기(DMA, Perkin Elmer, N535-0001)를 사용하여 측정하였다. DMA 시편의 규격은 10×40×1 mm으로 제조하여 1 Hz의 측정 주파수에서 -120~40 °C 범위에서 3 °C/min의 속도로 승온시키면서 측정하였다. MCC-APS와 PU 계면에서의 결합상태를 확인하기 위하여 시편을 액체질소로 냉각시킨 후 파단시켜 1분간, 20 nm 두께의 gold로 코팅하고 20 kV의 가속 전압에서 주사전자현미경(SEM, SEC, SNE3200M)으로 분석하였다.

결과 및 토론

APS에 의한 MCC 개질반응 분석. APS에 의한 개질반응 조건이 MCC의 개질 정도에 미치는 영향은 FTIR, 원소분석 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 이미 수행하여 그 결과를 이미 발표하였다.²⁰ 따라서 본 연구에서는 APS로 표면 개질된 MCC-APS를 PU의 충전제로 사용하여 PU 복합체를 제조한 후, 열 및 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하였다.

Prepolymer 합성. PTHF와 MDI를 반응시켜 prepolymer 제조의 최적 반응시간을 확인하기 위하여 PTHF와 MDI를 반응시킨 후, 1시간 간격으로 샘플링하여 ATR-FTIR법으로 스펙트럼을 측정하여 Figure 1(a)에 나타내었다. 또한 위 prepolymer에 1,4-BD를 투입하여 반응시킨 후, 100 °C 오븐에서 10시간 가열하여 DMF 용매를 제거한 PU의 FTIR 스펙트럼 측정 결과를 Figure 1(b)에 나타내었다.

Figure 1(a)에서 보면, 2268 cm⁻¹에서 미반응 -NCO 피크, 1735 cm⁻¹에서 우레탄의 C=O 피크, 1600 cm⁻¹에서 MDI 벤젠링의 C=C 피크와 1414 cm⁻¹에서 trimer cycle의 피크가 각각 나타나는 것을 확인할 수 있었다.²¹ MDI의 -NCO 피크는 PTHF의 -OH기와 반응하여 우레탄 결합을 형성하기 때문에 반응 시간이 증가할수록 피크의 크기는 줄어들 것으로 판단된다. Figure 1의 결과로부터, prepolymer 반응 정도를 계산하기 위하여, 1600 cm⁻¹에서 방향족 C=C 피크를 내부표준으로 하여 반응시간에 따른 미반응 -NCO 피크 면적 변화를 식 (1)을 사용하여 면적 비를 계산하였다.

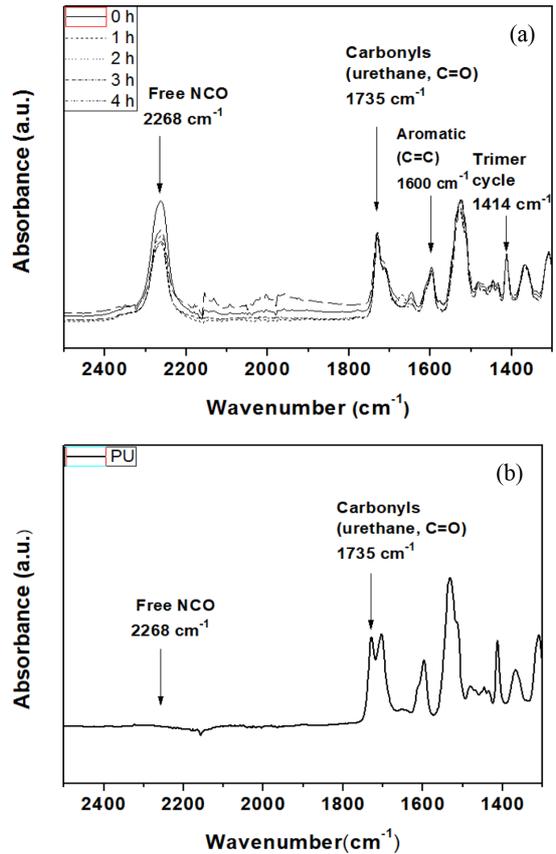


Figure 1. ATR-FTIR spectra of PU films with (a) different prepolymerization time; (b) after completion of polymerization.

$$\text{Area Ratio (AR)} = \frac{\text{Peak area at } 2268 \text{ cm}^{-1}}{\text{Peak area at } 1600 \text{ cm}^{-1}} \quad (1)$$

(peak area at 2268 cm⁻¹)은 MDI의 -NCO기에 의한 피크 면적 값이며, (peak area at 1600 cm⁻¹)는 MDI의 벤젠링 C=C 피크의 면적 값을 각각 나타낸다.²²

반응시간이 0, 1, 2, 3시간 및 4시간으로 증가함에 따라, 2268 cm⁻¹의 피크 면적 값은 9.353, 7.609, 6.284, 6.012 및 6.007로 나타났고, 1600 cm⁻¹의 피크 면적 값은 1.316, 1.322, 1.317, 1.320 및 1.325로 각각 나타났다. 위 값들에 대하여 식 (1)을 사용하여 계산한 AR 값은 시간이 지남에 따라, 7.10, 5.76, 4.77, 4.55 및 4.53로 나타났다. 위 결과를 보면 0에서 1시간까지는 AR 값이 7.10에서 5.76으로 급격히 감소하지만, 반응시간 3시간 이후부터는 AR 값의 변화가 거의 없어서, 3시간에서 반응이 거의 종결됨을 알 수 있었다. 따라서 prepolymer 합성 시간을 3시간으로 고정하여 실험하였다.

Prepolymer 합성 후, 사슬 연장제인 1,4-BD를 넣고 3시간 반응시켜 PU 복합체를 제조한 결과, 순수 MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체와 달리 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체는 MCC에 도입된 APS의 -NH₂기에 의해 노란색을 띠

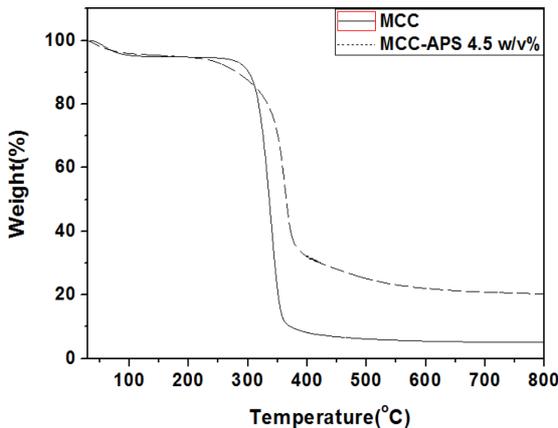


Figure 2. TGA thermograms of pristine MCC and MCC modified with 4.5 w/v% APS.

는 것을 확인하였다. 또한 Figure 1(b)를 보면 2268 cm^{-1} 에서 나타나던 미반응 -NCO기의 피크가 측정되지 않아, 중합 반응이 완료되었음을 확인하였다. 또한 1681 cm^{-1} 에서 나타나는 용매 DMF의 C=O 피크가 사라진 것으로 보아 DMF도 모두 제거되었음을 확인하였다.

열적 안정성 확인(TGA). MCC와 MCC-APS의 열적 분해 거동을 측정하기 위하여 MCC와 MCC-APS를 질소분위기 하에서 TGA 분석을 수행하였다. TGA 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2는 개질하지 않은 MCC와 APS 4.5 w/v%로 개질된 MCC-APS의 중량손실곡선들이다. 모두 상온에서 100 °C까지 흡착된 수분 증발에 의해 각각 4.67%와 3.86%의 중량 손실이 발생하며 열분해 시작온도는 각각 260 °C와 190 °C로 측정되었다. 개질된 MCC는 APS의 접목반응에 의해 순수 MCC의 C-C 결합에너지(348 kJ/mol)와 C-O(358 kJ/mol) 결합에너지보다 상대적으로 낮은 C-N(293 kJ/mol)과 C-Si(310 kJ/mol) 결합이 형성되어, 이러한 결합들이 먼저 분해되어 열분해 시작 온도가 낮게 측정되는 것으로 판단된다. 미분 형태의 TGA(derivatives forms of TGA, DTG) 곡선으로부터 측정된 최대 분해 속도온도는 각각 338 °C와 364 °C로 나타났으며 350 °C와 375 °C에서는 분해가 거의 완료되어 그 이상의 온도에서는 분해가 느리게 진행되었다. MCC와 MCC-APS의 열 분해 후 잔여물은 각각 5.01%와 20.24%로 확인되었다. MCC-APS의 잔류량이 MCC보다 더 많이 측정되는 것은 MCC-APS에는 순수 MCC에 존재하지 않는 N 및 Si 원소 때문에 char를 형성하여 MCC보다 잔류량이 많이 남기 때문으로 판단된다.²³

순수 PU 중합체, MCC와 MCC-APS를 5.0 wt%로 투입하여 제조한 PU 복합체들의 열적 안정성을 확인하기 위하여 질소분위기 하에서 TGA 분석을 수행하였으며 TGA 분석결과를 Figure 3에 나타내었다.

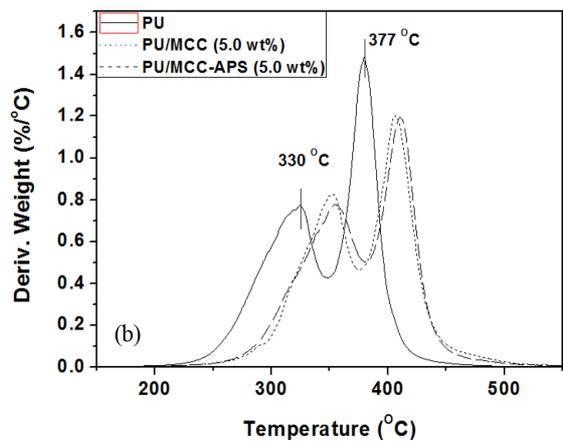
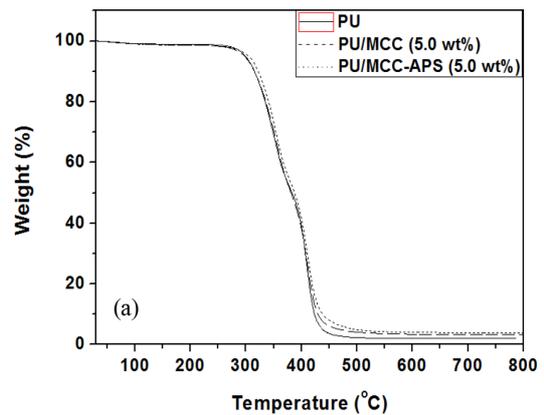


Figure 3. TGA thermograms and DTG curves of PU and PU composites with 5.0 wt% MCC and 5.0 wt% MCC-APS.

Figure 3(a)와 3(b)에 PU 복합체들의 TGA 분석결과와 DTG 분석결과를 각각 나타내었다. Figure 3(a)를 보면, PU 복합체들의 분해는 순수 PU 중합체와 유사하게 2단계로 진행되며, PU 중합체와 복합체의 열분해 시작 온도는 모두 310 °C로 측정되었다. Figure 3(b)를 보면, 최대 분해 속도를 나타내는 온도는 PU 중합체의 경우 330와 377 °C, MCC와 MCC-APS를 각각 투입하여 제조한 복합체는 각각 354와 410°C, 그리고 356과 412 °C로 나타났다. 이러한 결과를 보면, MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체들이 순수 PU보다 열적 안정성이 각각 33 °C와 35 °C 증가함을 알 수 있었다. 그러나 MCC-APS 충전제의 열분해온도 증가는 MCC 충전제보다 2 °C만 높아서, 큰 차이는 없는 것을 알 수 있었다. 또한 순수 PU 중합체는 800 °C에서 2.03%, MCC와 MCC-APS를 각각 충전제로 사용한 PU 복합체의 경우는 3.33% 및 3.83%의 잔류량이 있음을 확인하였다.

순수 MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체의 경우에는 순수 MCC의 표면에 존재하는 -OH기와 MDI의 -NCO기 사이에 계면에서 우레탄 결합을 생성하고, MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체는 표면의 -NH₂와 MDI의 -NCO는 계면에

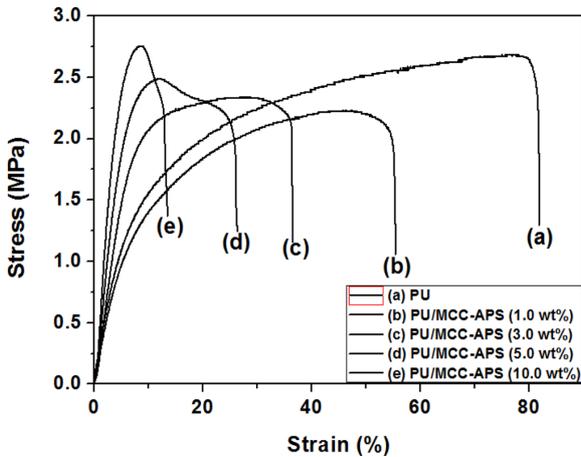


Figure 4. Stress-strain curves of PU composites with modified MCC-APS as fillers: (a) PU; (b) PU with 1.0 wt% MCC-APS; (c) PU with 3.0 wt% MCC-APS; (d) PU with 5.0 wt% MCC-APS; (e) PU with 10.0 wt% MCC-APS.

서 우레아 결합을 생성하여 열적 안정성이 향상된 것으로 판단된다. 또한 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 경우에는, MCC-APS 표면에 화학 결합되어 있는 실란 커플링제인 APS의 N과 Si 성분에 의한 char 형성 때문에 잔류량이 가장 높다고 판단된다.

인장강도 측정. MCC-APS의 투입 함량이 복합체의 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 충전제 함량을 0, 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%로 투입하여 제조한 시편들을 UTM으로 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 보면, PU 중합체의 경우 인장강도, 연신율 및 탄성률은 각각 2.69 ± 0.15 MPa, $81.8 \pm 3.14\%$ 및 24.9 ± 1.45 MPa로 측정되었다. 또한 MCC-APS 충전제 함량을 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%로 증가시킬수록 인장 강도는 2.23 ± 0.03 , 2.34 ± 0.01 , 2.48 ± 0.05 및 2.75 ± 0.09 MPa로 증가하고, 연신율은 55.4 ± 3.39 , 36.4 ± 1.03 , 26.9 ± 2.61 및 $14.1 \pm 0.68\%$ 로 점차 감소함을 알 수 있었다. 또한 탄성률은 충전제 함량이 증가함에 따라 23.0 ± 2.02 , 33.1 ± 1.06 , 43.0 ± 1.22 및 62.8 ± 2.70 MPa로 크게 상승함을 확인하였다. 즉, MCC-APS 함량이 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%로 증가하면, 순수 PU에 대비하여 인장강도는 0.82, 0.86, 0.92 및 1.02배로 변화하고, 연신율은 0.68, 0.45, 0.32 및 0.17배로 감소하였으며 탄성률은 0.92, 1.33, 1.72 및 2.52배로 증가함을 알 수 있었다.

위 실험 결과를 보면, MCC-APS의 함량이 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%로 증가하면, 순수 PU 보다 탄성률은 계속 증가하고 연신율은 계속 감소하는 것은 강성의 충전제를 사용하여 제조하는 복합체에서 나타나는 일반적인 현상이다. 그러나 MCC-APS 1.0, 3.0 및 5.0 wt%를 충전제로 사용한 PU 복합체의 인장강도 값은 순수 PU 보다 낮고, 10.0 wt% 함량에서 순수 PU

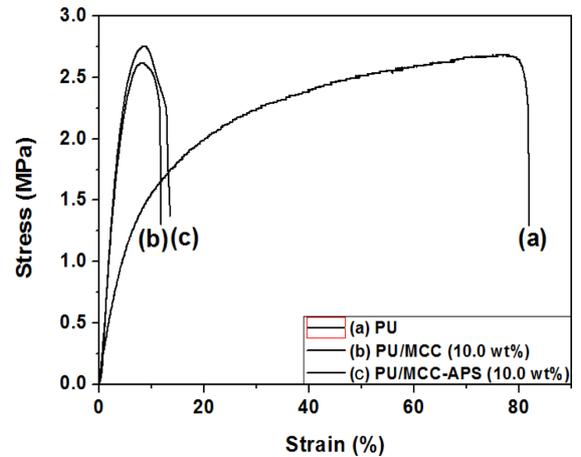


Figure 5. Stress-strain curves of (a) PU; (b) PU with 10.0 wt% MCC; (c) PU with 10.0 wt% MCC-APS.

보다 조금 더 높은 인장강도 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 일반적으로, 강성의 충전제를 첨가하면 복합체의 인장강도가 증가하여야 하지만, 복합체의 인장강도가 감소하는 현상에 대하여 여러 연구자들에 의해, epoxy/graphene 나노복합체,²⁴ poly(styrene-co-acrylonitrile)/MMT 나노복합체와²⁵ poly(lactic acid)/MCC 복합체에²⁶ 대한 연구결과가 다수 발표되어 있다.

위와 같이, 강성의 충전제를 첨가하여도, 복합체의 인장강도가 감소하는 이유로는, 충전제와 고분자 매트릭스 사이의 계면에서 강한 결합이 형성되지 않아서, 많은 공극이 생성되기 때문에 응력이 충전제로 잘 전달되지 못하기 때문으로 판단된다.²⁶

MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 기계적 물성을 비교하기 위하여, 10.0 wt% 함량을 가지는 PU 시편을 제조한 뒤, UTM으로 응력-변형률 곡선을 측정하여 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5(a)는 충전제를 사용하지 않은 PU, Figure 5(b)와 Figure 5(c)는 각각 10.0 wt%의 MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 UTM 측정 결과를 각각 나타내었다. Figure 5를 보면 순수 PU 중합체의 인장강도는 2.69 ± 0.15 MPa, 연신율은 $81.8 \pm 3.14\%$, 탄성률은 24.9 ± 1.45 MPa로 측정되었다. MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체의 인장강도, 연신율 및 탄성률은 각각 2.62 ± 0.10 MPa, $11.8 \pm 1.57\%$ 및 51.6 ± 3.30 로 나타났다. MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 인장강도, 연신율 및 탄성률은 각각 2.75 ± 0.09 MPa, $14.1 \pm 0.68\%$ 및 62.8 ± 2.52 MPa로 나타났다.

순수 PU 중합체에 대비하여 MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체의 인장강도, 연신율 및 탄성률은 각각 0.97, 0.14 및 2.06배로 나타났고, MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 인장강도, 연신율 및 탄성률의 경우 각각 1.02, 0.17 및 2.52배로 나타났다.

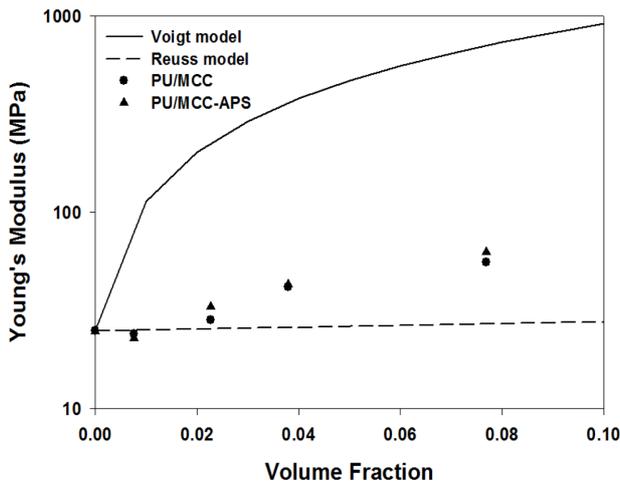


Figure 6. The upper (Voigt) and lower (Reuss) bounds of elastic modulus for PU/MCC composites, as predicted by the rule of mixtures. The actual Young's modulus for PU/MCC and PU/MCC-APS lies between the curves, illustrating isotropic distribution of filler materials.

MCC와 MCC-APS를 PU 충전제로 사용하면, 인장강도에는 큰 영향이 없지만, 연신율은 크게 감소하고 탄성률은 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. A. P. Mathew 등이²⁶ 입경 10-15 μm 의 MCC를 충전제로 사용하여 10 wt%의 MCC를 사용하여 제조한 poly(lactic acid)/MCC 복합체에 대한 인장강도 측정 결과를 보면, 순수 PLA의 49.6 ± 1 MPa에서 38.2 ± 0.5 MPa로 77%로 감소되었음을 알 수 있다. 본 연구에서는 입경 50 μm 의 MCC와 MCC-APS 10 wt% 사용하여 제조한 복합체의 인장강도를 순수 PU와 비교하여 97%와 102%로서, 본 연구에서 사용한 MCC의 입경이 커서 표면적이 상대적으로 작음에도 불구하고, 충전제 MCC와 매트릭스인 PU 사이의 계면 결합력이 MCC와 poly(lactic acid) 사이의 계면 결합력보다 우수함을 알 수 있었다.

특히, MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 탄성률은 2.52배로 MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체의 탄성률인 2.06배보다 증가폭이 더 높음을 알 수 있었다. 즉, PU 복합체에 대한 MCC-APS의 보강효과가 순수 MCC 충전제보다 우수함을 확인하였다.

이러한 MCC와 MCC-APS의 보강효과를 증명하기 위하여 복합체의 일반혼합규칙(general rule of mixtures)의 식 (2)에 표시된 축방향 하중(axial loading)을 나타내는 Voigt와 식 (3)의 횡방향 하중(transverse loading)을 나타내는 Reuss model을 적용하여 복합체의 예상되는 탄성률을 계산하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 여기서, Avicel PH 101의 진 밀도(true density)=1.40 g/mL,²⁷ 탄성률은 문헌에 나타난 7.4-10.3 GPa의 중간 값인 8.9 GPa,²⁸ 순수 PU 중합체의 실험 탄성률 값=24.9 MPa를 사용하여 계산하였다.

Table 1. DMA Results for PU and PU Composites with MCC or MCC-APS as Fillers

Sample	Storage modulus at -70 °C (MPa)	Storage modulus at 20 °C (MPa)	tan δ (°C)
PU	31400	329	-39.7
PU/MCC 1.0 wt%	24870	381	-38.8
PU/MCC 3.0 wt%	21510	409	-38.7
PU/MCC 5.0 wt%	24770	636	-37.8
PU/MCC 10.0 wt%	26810	724	-35.5
PU/MCC-APS 1.0 wt%	26430	406	-36.5
PU/MCC-APS 3.0 wt%	26620	474	-36.2
PU/MCC-APS 5.0 wt%	26810	664	-35.5
PU/MCC-APS 10.0 wt%	29860	848	-32.7

$$E_c = f \cdot E_f + (1 - f) \cdot E_m \quad (2)$$

$$E_c = \{f / E_f + (1 - f) / E_m\}^{-1} \quad (3)$$

여기서, f =충전제 부피 분율, E_f =충전제 탄성률, E_m =PU 매트릭스 탄성률, E_c 는 복합체의 탄성률을 나타낸다.

Figure 6에 나타나 있는 것과 같이, PU/MCC와 PU/MCC-APS의 탄성률 값들 모두 Voigt model과 Reuss model의 사이에 위치하고 있음을 알 수 있었다. 이는 MCC 및 MCC-APS 모두 등방위성(isotropic)을 가지고 있음을 나타내며, Reuss model에 더 가까운 것으로 보아 응집 현상이 다소 존재함을 알 수 있다. 하지만, MCC-APS의 탄성률 증가율이 MCC에 비해 크며, 이는 PU 매트릭스에서의 MCC-APS의 우수한 분산성 혹은 강한 계면 결합의 결과로 추정된다. 이러한 결과는 향후 소개되는 SEM 파단면 결과와 일치한다.

동역학적 거동 분석. 순수 PU 중합체와 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%의 MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 점탄성 거동을 DMA를 사용하여 측정하여, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면, 순수 PU 중합체는 유리영역인 -70 °C에서 저장탄성률은 31400 MPa, 고무상 평탄 영역인 20 °C의 저장탄성률은 329 MPa, tan δ 피크 값은 -39.7 °C로 각각 측정되었다.

MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체는 MCC의 함량이 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%로 증가할수록 -70 °C의 저장 탄성률이 각각 24870, 21510, 24770 및 26810 MPa로 변화하였고 20 °C의 저장탄성률은 각각 381, 409, 636 및 724 MPa로 증가하였다. tan δ 값은 각각 -38.8, -38.7, -37.8 및 -35.5 °C로 증가하였다. MCC-APS의 PU 복합체는 MCC-APS 함량이 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%로 증가할수록 -70 °C의 저장탄성률이 26430, 26620, 26810 및 29860 MPa로 변화하였고 20 °C의 저장탄성률은 각각 406, 474, 664 및 848 MPa로 증가하였다.

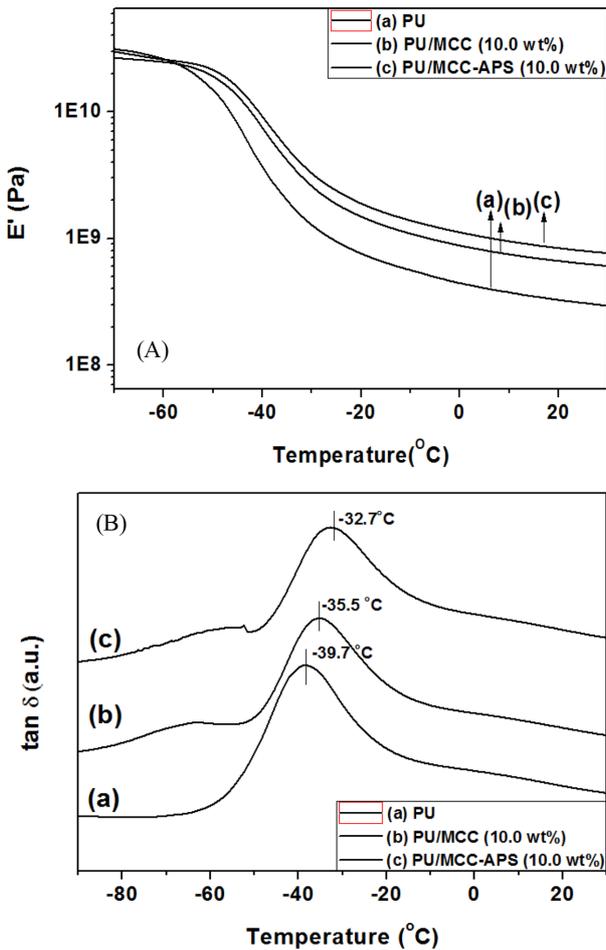


Figure 7. DMA curves of PU and PU composites with 10.0 wt% MCC and MCC-APS: (A) storage modulus curves of PU composites; (B) $\tan \delta$ curves of PU composites.

$\tan \delta$ 는 각각 -36.5, -36.2, -35.5 및 -32.7 $^{\circ}C$ 로 증가하였다. 위 결과를 보면, MCC와 MCC-APS 함량이 증가하면, 유리상 영역의 저장탄성률에 미치는 영향은 크지 않지만, 고무상 평탄 영역의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 에 미치는 영향이 계속 증가함을 알 수 있었다. 특히, MCC-APS가 MCC보다 충전제의 영향이 더 높는데, 이는 충전제 표면에 화학 결합하는 PU 사슬의 움직임이 제한을 받아서 T_g 가 증가하며, PU와 MCC-APS 사이의 우레아 결합이 PU와 MCC 사이의 우레탄 결합보다 더 강하면서 더 빠르게 형성되기 때문에 보강효과 더 우수한 것으로 판단된다.

대표적으로 10.0 wt%의 MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU의 DMA 분석결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7(A)와 7(B)는 각각 PU 중합체와 복합체의 저장탄성률(E')과 $\tan \delta$ 피크 값을 나타낸다. 저장탄성률은 시료에 저장된 에너지 즉, 탄성저동을 의미한다. Figure 7(A)를 보면, 순수 PU 중합체와 MCC, MCC-APS를 충전제로 사용한 PU

복합체의 유리영역인 -70 $^{\circ}C$ 에서의 저장탄성률은 각각 31339, 26810 및 29859 MPa로 나타났다. 또한 고무상 평탄 영역인 20 $^{\circ}C$ 에서의 저장탄성률은 각각 329, 724 및 848 MPa로 나타났다.

MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 유리 영역의 저장탄성률은 순수 PU 중합체와 비교하면 각각 0.85배와 0.95배로 나타났으며, 고무상 평탄 영역의 저장탄성률은 각각 2.20배와 2.58배로 나타났다. 따라서 MCC와 MCC-APS 충전제는 PU의 유리영역의 저장탄성률에는 큰 영향을 미치지 않고 고무상 평탄 영역의 저장탄성률에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이는 PU 계면과 MCC-APS 입자간의 강한 계면 결합으로 보강 효과가 증가하기 때문으로 판단된다. 이는 응력-변형을 곡선의 결과에서 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU의 탄성률이 가장 높게 측정된 결과 및 증가율 2.5배와 일치한다.

$\tan \delta$ 는 손실탄성률과 저장탄성률의 비(E''/E')로서 고분자의 T_g 와 연관이 있는 것으로 알려져 있다. Figure 7(B)에서 나타난 바와 같이, PU, MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 $\tan \delta$ 의 피크 값이 -39.7, -35.5 및 -32.7 $^{\circ}C$ 로 증가하는 것을 확인하였다. 즉, $\tan \delta$ 값이 순수 PU 중합체보다 각각 4.2 및 7.0 $^{\circ}C$ 증가하여 나타났다.

MDI의 -NCO기와 1차 -OH기와 2차 -OH기의 상대반응성(relative reactivity)은 각각 2.5와 0.75를 나타내며, -NH₂기의 경우에는 2500을 나타내는 것으로 알려져 있다.²⁹ PTHF의 경우 말단에 1차 -OH기를 2개 가지고 있고 MCC의 경우 표면에 무수 글루코오스 단위당 1차 -OH기 1개와 2차 -OH기 2개가 존재하는 것으로 알려져 있다. 또한 MCC-APS의 경우 말단에 -NH₂기가 화학적으로 결합되어 있다. 따라서 MDI의 -NCO기는 PTHF의 1차 -OH기 및 MCC의 1차와 2차 -OH기에 비해 MCC-APS에 결합되어 있는 -NH₂기와 상대적으로 빨리 반응하여 강한 우레아 결합을 생성할 수 있다. 이로 인해 고분자 사슬의 움직임이 더 큰 제한을 받으므로 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 T_g 가 가장 높게 측정된 것으로 판단된다. 위 DMA 결과로부터 고무상 평탄 영역의 저장탄성률과 T_g 값은 PU 중합체 <MCC 포함하는 PU 복합체 <MCC-APS를 포함하는 PU 복합체의 순서로 나타는 것을 확인하였다.

계면에서의 결합정도 분석. 고분자 복합체 내 충전제의 분산 상태와 계면에서의 결합 상태를 분석하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. 10.0 wt%의 MCC와 MCC-APS를 각각 충전제로 사용한 PU 복합체의 계면에서의 결합을 SEM 분석을 통해 관찰하였다. 액체질소로 PU을 급속 냉동시킨 후, 파단하여 나타난 파단면을 500배로 측정하였으며, 측정 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8(a)와 8(b)는 각각 10.0 wt%의 MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU의 파단면 모습이다. Figure 8(a)의 경

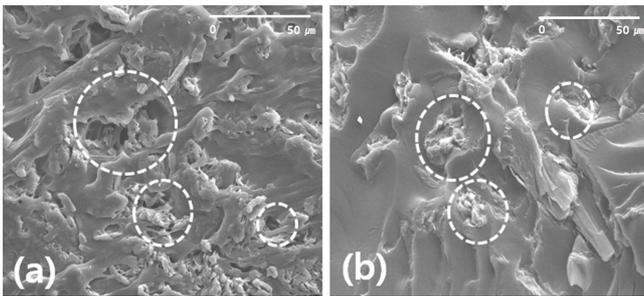


Figure 8. SEM images of (a) PU with 10.0 wt% MCC; (b) PU with 10.0 wt% MCC-APS.

우, MCC 충전제와 PU의 계면에서 공극이 많이 발생했음을 확인할 수 있었다.

이는 DMF에 용해되어 있는 MDI의 -NCO기와 PTHF의 말단에 2개씩 존재하는 1차 -OH기들과의 균일계 반응성이 DMF에 용해되어 있는 MDI의 -NCO기와 고체 상태의 MCC 표면에 글루코오스 단위당 1개씩 존재하는 1차 -OH기 및 2개씩 존재하는 2차 -OH기의 불균일계 반응에서 이동성(mobility)과 상대반응성(-NCO기와 1차 -OH기와 2차 -OH기의 상대반응성은 각각 2.5와 0.75)이 높기 때문에 판단된다. 따라서 MDI의 -NCO기가 PTHF의 -OH기와 우선적으로 먼저 반응하면서 점성이 생성된 후, MCC의 -OH기와 반응이 가능하기 때문에 MCC와 PU 계면에서 다수의 공극이 발생된 것으로 판단된다.

MCC-APS를 사용한 Figure 8(b)의 경우에는 MDI의 -NCO기의 상대반응성이 PTHF의 -OH기보다 MCC-APS 표면에 존재하는 -NH₂기가 100배로 높아서, 계면에서의 공극이 줄어들고 결합력이 향상되는 현상이 나타남을 확인하였다.

결론

본 연구에서는, APS로 개질된 MCC가 PU 복합체의 물성에 미치는 영향에 대하여 FTIR, TGA, UTM, DMA 및 SEM을 사용하여 체계적으로 분석하였다.

TGA 분석 결과, MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체의 열분해 온도가 PU 중합체의 열분해 온도보다 높아지는 것으로부터 계면에서의 화학결합 때문에 열적 안정성이 향상된 것으로 판단되었다.

또한 UTM 분석결과, MCC와 MCC-APS의 함량이 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 wt% 증가함에 따라, 탄성률은 계속 증가하고, 연신율은 계속 감소함을 알 수 있었다.

특히, 순수 PU 중합체의 탄성률에 대비하여 MCC와 MCC-APS 10.0 wt%를 사용한 PU 복합체의 탄성률이 각각 2.06 및 2.52배로 측정되어, MCC-APS의 보강효과가 순수 MCC 충전제보다 우수함을 확인하였다.

DMA 분석결과, MCC와 MCC-APS를 충전제로 사용한 PU 복합체는 PU 중합체와 비교하면 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%로 증가할수록, 고무상 평탄 영역의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 값이 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 특히, MCC-APS를 충전제로 제조한 PU 복합체의 고무상 영역의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 값이 MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체보다 높게 측정되는 것은, 충전제와 PU 매트릭스 계면에서의 결합력이 MCC-APS 충전제가 MCC 보다 높아서 고분자 사슬이 더 큰 제한을 받기 때문으로 판단된다.

또한 SEM 분석결과, MCC와 PU 계면에서는 공극이 다수 형성되고, MCC-APS 계면에서는 공극 형성 없이 PU가 MCC-APS와 잘 결합하고 있는 현상을 나타내었다. 이는 MDI의 -NCO기가 PTHF에 존재하는 1차 OH기와 MCC에 존재하는 1차 및 2차 -OH기에 비해 MCC-APS 표면에 존재하는 -NH₂기와 반응성이 더 높기 때문에 계면에서 빠른 우레아 결합을 형성하기 때문으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 한국산업기술평가관리원(No. 10053875)의 지원을 받아 수행되어 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. S. H. Yoo, H. J. Song, and C. K. Kim, *Polym. Korea*, **36**, 721 (2012).
2. J. E. Lee and H. J. Kim, *Polym. Korea*, **29**, 172 (2005).
3. K. K. Park and S. H. Lee, *Elastom. Compos.*, **46**, 343 (2011).
4. H. Deka, N. Karak, R. D. Kalita, and A. K. Buragohain, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1509 (2010).
5. S. H. Park, K. W. Oh, and S. H. Kim, *Technology*, **86**, 82 (2013).
6. K. Benhamou, H. Kaddami, A. Magnin, A. Dufresne, and A. Ahmad, *Carbohydr. Polym.*, **122**, 202 (2015).
7. C. Zhang, H. Wu, and M. R. Kessler, *Polymer*, **69**, 52 (2015).
8. B. J. Rashmi, D. Rusu, K. Prashantha, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 292 (2013).
9. Y. J. Sung, Y.-J. Lee, J.-W. Lee, S.-B. Kim, G.-S. Park, and S.-J. Shin, *Polym. Korea*, **42**, 56 (2010).
10. S. Lee and K. Ha, *Polym. Korea*, **37**, 777 (2013).
11. S.-K. Song, J. H. Kim, K.-S. Hwang, and K. Ha, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 181 (2011).
12. V. Dugas and Y. Chevalier, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 354 (2003).
13. J. Hu, *Advances in Shape Memory Polymer*, Woodhead Publishing, p 74 (2013).
14. M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. BenSalah, M. N. Belgacem, and A. Gandini, *Langmuir*, **18**, 3203 (2002).
15. J. A. Howarter and J. P. Youngblood, *Langmuir*, **22**, 11142 (2006).
16. R. M. Pasternack, S. Rivillon, and Y. J. Chabal, *Langmuir*, **24**, 12963 (2008).
17. M. Yamaura, R. L. Camilo, L. C. Sampaio, M. A. Macedo, M.

- Nakamura, and H. E. Toma, *J. Magn. Magn. Mater.*, **279**, 210 (2004).
18. S. Spoljaric, A. Genovese, and R. A. Shanks, *Composites Part A*, **40**, 791 (2009).
19. A. Kiziltas, D. J. Gardner, Y. Han, and H. S. Yang, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **103**, 163 (2011).
20. H. Kim, S. Park, Y. Yang, K. -H. Lim, and K. Ha, *Polym. Korea*, **40**, 925 (2016).
21. Z. Rafiee and V. Keshavarz, *Prog. Org. Coat.*, **86**, 190 (2015).
22. K. Nakayama, T. Ino, and I. Matsubara, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A3**, 1005 (1969).
23. Y. Yang, S. Park, H. Kim, K.-S. Hwang, and K. Ha, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 60 (2017).
24. Y. T. Park, Y. Qian, C. Chan, T. Suh, M. G. Nejjhad, C. W. Macosko, and A. Stein, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 575 (2015).
25. H. A. Stretz, D. R. Paul, R. Li, H. Keskkula, and P. E. Cassidy, *Polymer*, **46**, 2621 (2005).
26. A. P. Mathew, K. Oksman, and M. Sain, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014 (2005).
27. F. O. Ohwoavworhwa and T. A. Adedokun, *Trop. J. Pharm. Res.*, **4**, 501 (2005).
28. D. Ganderton, T. Jones, and J. McGinity, *Advances in Pharmaceutical Sciences*, 1st Ed., Academic Press, San Diego, Vol. 7, p 10 (1995).
29. H. Dodiuk and S. H. Goodman, *Handbook of thermoset plastics*, Elsevier, William Andrew, p 270 (2013).