

나노기포 적용 수발포 경질 폴리우레탄 폼의 물성 연구

박용근 · 이준혁* · 주아람 · 이순홍[†]

안양대학교 환경공학과, *한양대학교 화학공학과

(2017년 7월 21일 접수, 2017년 9월 1일 수정, 2017년 9월 21일 채택)

Effect of Nano-bubble Application on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam

Yong-Geun Park, Joon-Hyuk Lee*, A-Ram Joo, and Soon-Hong Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Anyang University,
22, 37beon-gil, Samdeok-ro, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-Do 14028, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University,
222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea

(Received July 21, 2017; Revised September 1, 2017; Accepted September 21, 2017)

초록: 본 연구에서는 우레탄 발포 공정 내 수발포 공법 및 나노기포 기술의 융합연구를 수행하였다. 폴리올은 amine base polyol과 sucrose polyol을 혼합해 제조하였으며, 나노기포 제조장치를 통해 폴리올 내에 나노기포를 생성하였다. 폴리우레탄 폼 제조 시 일반 폴리올과 CO₂ 나노기포 폴리올의 함량을 달리하여 나노기포가 발포체의 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 나노기포의 생성 효율 향상을 위해 회전식 점도계를 이용해 점도분석을 진행하였으며, 생성된 나노기포의 확인을 위해 나노입자 추적 분석(nanoparticle tracking analysis, NTA)을 분석하였다. 제조된 폴리우레탄 폼의 물성평가를 위해 SEM, 밀도, 열전도도, 압축 및 굴곡강도 분석을 진행하였다. 나노기포는 약 150 nm 크기의 기포가 1 mL당 약 3.08×10^{10} 개 생성된 것을 확인하였으며, 나노기포의 함량이 증가됨에 따라 셀 균일도 및 평균 셀 크기가 감소되는 경향을 보였다. CO₂ 나노기포 폴리올 적용 시, 일반 폴리올 대비 열전도도 18.8%, 굴곡강도 50%가 감소되었으며 압축강도가 16.1% 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, we investigated the relationship between nano-bubbles and rigid polyurethane foams (r-PUF). Two series of polyol and CO₂ nano-bubble applied polyol were prepared with two types of blowing agents to synthesize r-PUF. Visco-analyser and nano-particle tracking analysis (NTA) were employed to determine the optimal formation point of nano-bubble. Also, scanning electron microscope (SEM), ultimate tensile strength machine (UTM), electronic scale and portable calorimeter analysis were performed for the overall property evaluation of nano-bubble applied r-PUF. Nano-bubbles were found to have approximately 150 nm size by $3.08 \times 10^{10}/1$ mL ratio. A comparison in the CO₂ nano-bubble applied and general polyol applied r-PUF revealed that the former had 18.8% increased thermal conductivity, 50% decreased flexural strength and 16.1% increased compressed strength. Aforementioned results indicate that the average cell size and distribution uniformity decreases while the total amount of nano-bubble increases.

Keywords: nano-bubble, polyol, water blown rigid polyurethane foam, nano-particle tracking analysis, ultimate tensile strength machine.

서론

폴리우레탄은 수산기(-OH)를 갖는 폴리올(polyol)과 이소시아네이트기(-NCO)를 갖는 이소시아네이트(isocyanate)의 반응에 의해 생성된다. 반응 시 첨가되는 발포제에 의하여 미

셀의 생성, 기포성장 및 안정화 과정을 거쳐 셀 구조를 갖는 폼(foam) 형태로의 응용이 가능하다. 폴리우레탄 폼(polyurethane foam)은 사용 분야에 따라 경질, 연질, 탄성체 등 다양한 물성 범위를 가진다. 그중 경질 우레탄 폼은 주로 CFC 또는 HCFC 계열 발포제를 사용한다. 발포 시 기화 반응에 의해 생성되는 발포가스는 독립된 기포 내에 충전되어 우수한 단열성 및 물성을 지녀 이중 보온관, 단열 건축재 또는 냉장 보관분야 등에 적용된다. 하지만, 상기 발포제는 고 GWP(global warming potential) 및 ODP(ozone depletion

[†]To whom correspondence should be addressed.
leesh@anyang.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-9585-3836
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

potential)의 대상물질로, 국제기후변화 협약인 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)의 점진적 규제 대상이다. 따라서, 이를 대체하는 발포기술의 개발이 요구되고 있다.¹ 특히, 친환경 발포제인 물과 이소시아네이트의 반응 시 생성되는 CO₂ 가스를 발포가스로 사용한 수발포 공법은 전반적인 우레탄 분야에서 널리 쓰이는 방법이다. 그러나 타 발포제인 사이클로펜테인이나 HFC 계열 등에 비해 상대적으로 높은 열전도도 및 미세 셀 형성에 난해한 문제가 있어, 단일 소재로 주로 사용하는 경질 폴리우레탄 폼 분야에서는 상용화된 사례가 미미하다.²

기존 수발포 공법의 단점을 개선하기 위한 선행연구로 Rogge 등은 수발포 폴리우레탄 폼 제조과정에서 에톡시화된 인술린을 첨가하였을 시, 높은 물 용해도와 표면활성 특성으로 폼의 밀도 및 경도가 증가된다고 보고하였다.³ Lim 등은 발포제로서 물, HFC-365mfc 및 HFC-245fa를 적용하여 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 제조된 폼의 열안정성 및 물성을 비교했을 시 HFC 계열에 비해 물을 첨가한 경우 고온에서 가장 큰 치수안정성과 유리전이온도를 보였으나, 큰 셀 크기와 CO₂의 높은 열전도도가 복합적으로 작용하여 높은 열전도 특성을 나타낸다는 결과를 제시하였다.⁴

이외에도, 유관분야에서는 나노기포를 소재에 적용시키는 연구가 진행되고 있다. 직경 1~999 nm의 나노기포는 액상에서 장기간 체류하는 성질, 용액의 용해도 이상으로 기체를 과포화시키는 성질 및 기포입자의 물리적 흡착효과 등의 다양한 특성을 지닌다. 이를 응용분야에 적용하는 연구 역시 다각도로 활발하게 진행되고 있다.⁵ 일례로 Park 등은 상추의 수경재배 시, 용해도 이상의 기체를 함유한 나노기포수(水)를 적용하여 잎 상추의 성장을 촉진시켰다. 그 결과, 나노기포수를 이용하여 재배한 잎 상추의 중량은 나노기포수를 이용하지 않은 상추에 비해 약 2배 증가되었다.⁶ Sung 등은 치아 근간 치료 등의 수술에 세척액으로 나노기포수를 사용하였을 경우, 나노기포가 갖는 용존 및 흡착 특성에 의해 인체친화성 및 세척 효율 향상을 보고하였다.⁷ Agarwal 등은 나노기포의 수처리분야 적용에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과 비표면적 증대로 질량 전달률이 극대화되어, 최소 동력으로 수질공정에서의 처리효율이 증가하였다. 또한 나노기포는 생물반응조에서 호기성 및 혐기성 미생물의 활성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다.⁸

본 연구에서는 폴리올에 나노기포를 첨가하여 폴리우레탄 폼 제조 시 발현되는 나노기포의 효과에 대한 융합연구를 수행하였다. 폴리올에 기-액 혼합을 통해 CO₂ 나노기포를 생성하였으며, 분산된 발포가스의 기포 포집 및 팽창에 의한 물리적 발포와 이소시아네이트와 물의 반응에 의한 화학적 발포를 동시에 적용하였다. CO₂ 나노기포 생성 조건 및 확인을 위해 점도분석과 NTA 분석을 진행하였으며, CO₂ 나노기포 함유 폴리올의 비율을 달리하여 폼을 제조하였다. 추가적으로

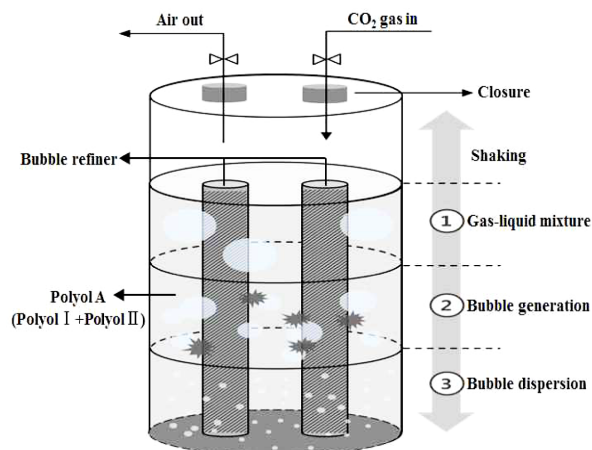


Figure 1. Illustration of nano-bubble generator.

SEM(scanning electron microscope), 밀도, 압축강도, 굴곡강도 및 열전도도 시험을 진행하여 CO₂ 나노기포가 폼에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

재료. 본 실험에 사용한 폴리올은 폴리올I(MCNS 사 amine base polyol(viscosity 5000~8000 mPa.s))과 폴리올II(MCNS 사 sucrose polyol(viscosity 3500~7000 mPa.s))를 각각 8:2 비율로 혼합하여 M 폴리올을 제조하였으며, 경화제로 이소시아네이트(BASF 사 MDI(NCO 32.7%))를 사용하였다. 촉매는 dimethyl ethanol amine(Air Product사)과 LV-33(Air Product사)을 이용하였고, 첨가제로 실리콘계 정포제를 사용하였다. 발포제는 화학적 발포제로 물(H₂O)과 물리적 발포제로 CO₂ 가스를 사용하였다.

CO₂ Nano-bubble Polyol 제조 장치. M 폴리올 내에 CO₂ 가스를 나노기포화하기 위해 나노기포 생성 장치를 사용하였고, 이에 대한 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 나노기포 생성장치는 폴리프로필렌(PP) 소재의 상·하부 직경 80 mm, 높이 200 mm 교반 반응기에 길이 130 mm, 돌기형 bubble refiner를 부착하여 제작하였다.

CO₂ Nano-bubble Polyol 제조. 나노기포 생성장치에 저점도성 또는 레이놀즈 수가 10×10^3 이상인 액체를 채운 뒤 운동 및 위치 에너지를 가하면, 내부의 액체는 난류를 형성하여 충전된 기체를 혼입한다. 이때, 지속적으로 에너지를 가하면 반복되는 혼입과정에서 장치 내 부착된 bubble refiner의 미세돌기의 전단력에 의해 기포가 파쇄되어 미세한 기포가 형성된다. 결과적으로, 마이크로기포는 부상해서 사라지고 나노기포는 액체 내에 잔존한다.

나노기포 제조장치에 M 폴리올 350 mL를 주입 후, 5분간 5 L/min 유속으로 CO₂ 가스를 충전하였다. 그 후 55 °C로 예

Table 1. The Mechanical and Functional Properties of Rigid Polyurethane Foam Samples (unit: wt %)

Component	Content				
	PUF_1	PUF_2	PUF_3	PUF_4	PUF_5
M Polyol (General Polyol)	44	33	22	11	-
N Polyol (CO ₂ Nano-bubble Polyol)	-	11	22	33	44
Catalyst	DMEA		0.4		
	LV-33		0.9		
Surfactant			0.6		
Blowing agent(H ₂ O)			1.3		
Isocyanate			53		

열된 드라이 오븐에 30분간 방치 후, 상온에서 10분간 상하 왕복운동을 통해 CO₂와 M 폴리올을 혼합하여 CO₂ 가스가 나노기포화된 N 폴리올을 제조하였다.

경질 우레탄 폼 제조. 경질 폴리우레탄 폼의 발포 조성을 Table 1에 나타내었다. 전체 조성을 100 wt%로 기준하였을 때, M 폴리올과 N 폴리올은 각각 44:0, 33:11, 22:22, 33:11, 0:44로 나노기포 폴리올의 함량을 증가시켰다. 폴리올, 촉매, 정포제 및 발포제를 사전 혼합하여 A액을 제조하였으며, 그 후 경화제인 이소시아네이트와 1500 rpm으로 교반하여 closed mold 발포를 진행하였다. Closed mold 발포는 300×300×50 mm(W×L×H) mold를 제작하여 사용하였다. 몰드의 내부 온도는 55 °C로 예열하였고, 혼합액 발포 후 20분간 경화를 진행하였다. 제조된 폼은 25 °C 조건에서 24시간 숙성 후, 셀 형상과 물성을 분석하였다.

온도에 따른 점도변화 특성. 나노기포 형성 조건 확립을 위해 M 폴리올의 시간 및 온도 변화에 따른 점도 변화를 회전형 레오미터(TA instruments 사 ARES-G2) 및 회전식 BL 점도계(Tokimec 사 BL60)를 이용하여 분석하였다. 회전형 레오미터의 실험조건은 질소 분위기에서 승온속도 1.5 °C/min으로 온도 범위 25~85 °C 내 측정하였으며, 회전식 BL 점도는 온도조절을 위해 핫플레이트를 사용하여 승온속도 1.5 °C/min으로 승온시켜, 10 °C 간격으로 25~85 °C 내 분석을 진행하였다.

나노기포 생성확인. 기포생성 폴리올에 나노기포의 생성여부 확인을 위해 NTA(Malvern사 NANOSIGHT NS300) 분석을 진행하였다. 나노기포가 형성된 폴리올을 증류수에 10배 희석 후, 시료에 레이저 광선을 투과하여 광방향의 수직에서 sCMOS camera를 사용하여 25 fps로 촬영하여 분석하였다.

우레탄 폼 셀 모폴로지 분석. 폴리우레탄 폼의 셀 형상을 관찰하기 위해 SEM(HITACHI사 S-3000H)을 50배율로 촬영하여 분석하였다. 시편은 폼의 스킨 층에서 20 mm 안쪽 지점을 채취하였으며, 발포 방향의 수직 부분을 측정하였다.

물성 분석. 폴리우레탄 폼의 밀도는 50×50×50 mm(W×L×H) 크기로 자른 시편을 정밀 저울(A&D 사 GX-6100)로 측정하였고, 굴곡 및 압축강도 분석을 위해 UTM(universal testing machine, (주)대경테크 사 DTU-900 MHN)을 이용하여 측정하였다. 굴곡강도는 “KS M ISO 1209”시험법에 준하여 시편 크기 120×25×20 mm(W×L×H)로 제조하여, 25 °C에서 10 mm/min의 속도로 시험편 휨 변형 20 mm에 대응하는 하중 또는 시험편이 파괴되었을 때의 하중을 측정하였다. 압축강도는 “KS M ISO 844”시험법에 준하여 시편 크기 50×50×50 mm(W×L×H)로 제조하여 25 °C에서 10 mm/min의 속도로 시험편 초기 두께의 85%가 될 때까지 압축하였다. 각각 총 5회 측정된 결과를 평균내었다.

열전도도 분석. 폴리우레탄 폼의 열전도도는 “KS L 9016”시험법에 준하여 측정하였으며, 열전도율 시험기(netzsch 사 HFM 436)를 이용하여 평판 열류계법 방법으로 분석을 진행하였다. 시편 크기는 300×300×50 mm(W×L×H)로 하였으며, 상판의 온도는 30 °C, 하판의 온도는 10 °C로 20 °C의 온도 차를 두어 측정하였다.

결과 및 토론

온도에 따른 점도변화 특성. CO₂ 나노기포 폴리올을 제조하기 위해 기-액 혼합법 기반 기포 생성장치 가동 시, 상온의 점도(5500~5700 mPa·s)에서 적은 액상 흐름으로 인한 장치 운용의 난항이 존재하였다. 이를 개선하고자 M 폴리올의 온도에 따른 점도 변화를 두어, 나노기포 생성효율을 향상시켰다. 회전형 레오미터는 절대 점도와 유변 특성을 관찰할 수 있고, 회전식 BL 점도계는 겔보기 점도와 상대점도를 구할 수 있어 2 종류의 점도 측정을 다각도로 진행하였다.

회전형 레오미터 및 회전식 BL 점도계를 이용한 폴리올의 점도분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 레오미터의 점도분석 결과는 25~85 °C까지 각각 10 °C 간격으로 5492, 1698, 528, 163, -16, -162, -210 mPa·s로 분석되었다. 결과 값이 마이너스 범위로 검출된 것은 기기의 설정값 이하로 측정되었기 때문이며, 이는 분석 시 소량의 시료만을 대상으로 하여 나타난 결과로써 그래프의 경향은 유효하다고 볼 수 있다.

BI 점도계의 점도 분석 결과는 25~85 °C까지 각각 10 °C 간격으로 5700, 1200, 980, 380, 240, 130, 75 mPa·s으로 분석되었다. 이와 같은 결과는 온도가 낮을 시 분자 사이의 간격이 좁아 분자간 밀집되어 있는 응집력과 사슬의 엉킴 현상에 의한 점도 증가로 사료된다. 또한 온도가 증가함에 따라, 분자간 운동이 활발해져 응집력 및 엉킴 현상이 감소하여 점도가 급격히 감소하게 된다. 60 °C 이상의 온도에서는 급격한 온도 변화가 안정화됨에 따라, 점도변화 감소량이 둔화하는 것으로 분석되었다.

두 장비 모두 55 °C를 기점으로 그래프 기울기의 변화량이

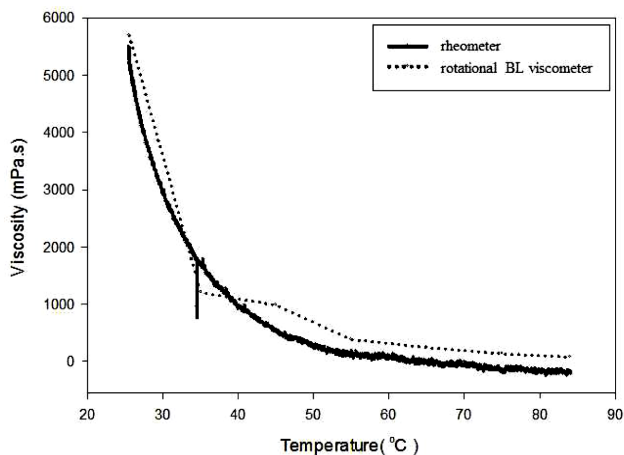


Figure 2. Temperature against viscosity rate of polyol.

감소하였다. 회전형 레오미터는 25~55°C 구간 기울기 값 177.6에서 55~85°C 구간 기울기 값 12.4로 93% 감소하였다. 회전식 BL 점도계는 25~55°C 구간 기울기의 값 177.3에서 55~85°C 구간 기울기 값 10.2로 94% 감소하였다. 이를 통해 온도 조건 55°C가 에너지 효율이 우수한 점도 저하 조건으로 판정하였다. 또한 판정조건 하 장치 운용 시, 위치 및 운동 에너지를 가하였을 때 기-액 혼합 과정에서 난류가 형성되어 나노기포가 생성되는 것을 확인하였다. 이를 근거로 온도조건 55°C를 폴리올 점도감소 및 장비 운용 시 기포생성 조건으로 기준하였다.

NTA 분석. CO₂ 나노기포가 분산된 폴리올의 기포생성 여부 확인을 위해 NTA를 이용하여 촬영된 사진을 Figure 3에 제시하였다. 사진 내 흰색 입자는 폴리올 내부에 함유된 CO₂를 의미하며, 입자간 명암 차이가 발생하는 것은 기포크기에 따른 영향 및 광선 투과 시 기포의 위상차에 의한 것으로 보인다. 또한 기포는 레이저 광선의 산란에 의한 틸드효과(Tyndall phenomenon)의 원리로 설명될 수 있다.⁹ 이때의 기포는 브라운 운동(Brownian motion)으로 파장이 변화된다.¹⁰

데이터 분석 결과는 Table 2와 같으며, CO₂ 나노기포의 평균직경은 154.3 nm, 최빈값은 142.2 nm, 표준편차는 41.1 nm 이고 10배 희석을 감안할 때 기포 수는 약 3.08×10^{10} ea/mL 가 형성된 것을 확인하였다. 점도분석을 통해 기준한 55°C 온도조건에서 나노기포가 생성되는 것을 확인하였다.

기포크기에 따른 기포 수 그래프와 분석된 raw data에서 각 기포의 카메라 노출횟수를 전체 기포의 노출횟수로 나눈 값, 기포 크기 및 함량에 따른 그래프와 기포별로 산란시키는 빛의 감도와의 연관성을 3D 맵핑하여 Figure 4에 나타내었다. 기포 크기 100~300 nm 구간에서 높은 밀집도가 확인되었으며, 유사한 크기의 기포에서도 빛의 감도가 각각 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 Figure 3과 같이 기포의 명암 차이가 있더라도 유사 크기의 기포가 분포되어 있는 것으로

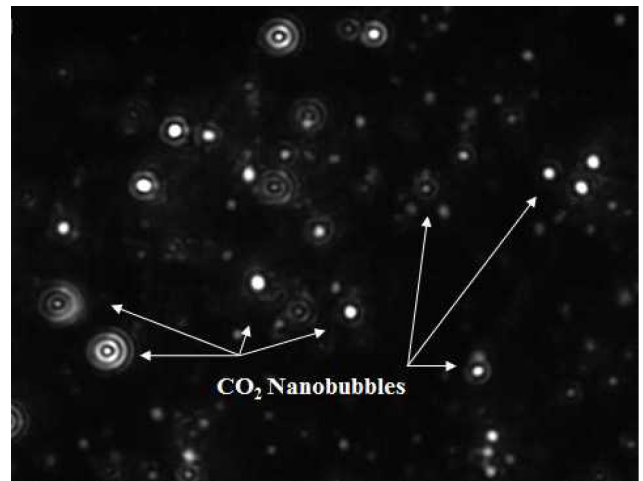


Figure 3. Photograph of CO₂ nano-bubble in polyol.

Table 2. Results of Nano-particle Tracking Analysis by Selected Items

Content	Unit	Value
Mean	nm	154.3
Mode	nm	142.2
SD	nm	41.1
Concentration*	particle/mL	3.08×10^{10}

*10 times of dilution rate was employed.

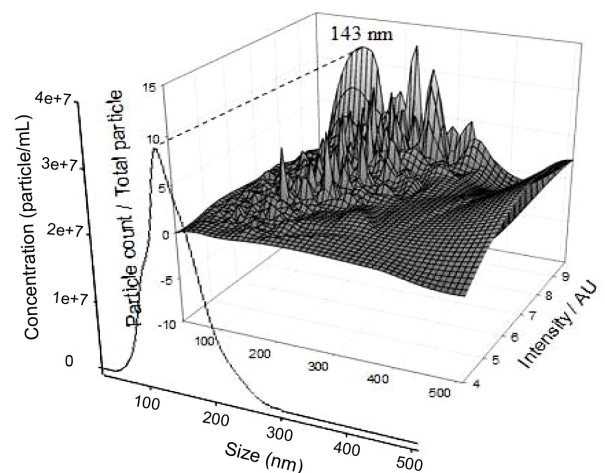


Figure 4. Intensity and concentration ratio by the size of nano-bubble.

판단된다. 이는 기포 크기 및 함량에 따른 그래프에서 최빈값 143 nm 부근에서 하나의 피크만 검출된 것과 유사하게 비교적 균일한 크기의 기포가 형성된 것으로 사료된다.

CO₂ 나노기포가 분산된 폴리올은 조대기포 제거를 위해 36 시간 경과 후 NTA 분석을 진행하였다. 이를 통해 나노기포

가 사라지지 않고 존재하였고, 기포의 체류 가능성 또한 확인하였다.

Oh 등의 연구에 의하면, 나노기포의 안정성은 콜로이드계의 제타전위 크기로 확인가능하다.¹¹ 입자가 강한 제타전위를 나타낼 경우 입자들은 서로 밀어내어 응집이 억제되며, 일반적으로 제타전위의 절대값이 20~30 mV 보다 큰 경우 안정한 용액이라고 평가한다. 또한 CO₂ 나노기포를 수중에 생성시켰을 때 약 -20 mV로 일정기간 존재할 수 있음을 확인하였다. Ushikubo 등의 연구에 의하면 공기 나노기포의 제타전위는 약 -20 mV이었으며, O₂ 나노기포는 -35 mV로 안정하였다.¹² 선행 연구결과를 토대로 나노기포 표면의 제타전위는 분산용액 내 기포입자간의 응집을 억제하는데 기여함을 알았다.

나노기포가 용액 내에서 안정적으로 존재할 수 있는 이유는 다음과 같이 정리될 수 있다. Young-Laplace 방정식(식 1)에서 기포의 내압(P_{bubble})과 외부 압력($P_{ambient}$)의 차이는 기포 직경(d)에 반비례하여 기포의 크기가 작을수록 큰 내압을 갖게 된다. 이를 통해, 기포의 내압이 상압에 비해 높아 안정하게 존재할 수 없다고 예상하였으나, 나노기포는 강한 수소결합, 기포간의 반발력에 의한 확산 방어와 용매에 과포화된 기체에 의해 용매 내 확산이 방지되며,¹²⁻¹⁵ Nagayama 등의 연구에 의하면 분자 시뮬레이션 결과를 통해 나노기포의 내부에는 적은 수의 기체 분자가 존재하여 나노기포의 내압은 Young-Laplace 방정식에 의한 계산 값보다 작을 것이라고 판

단된다.¹⁶ 상기와 같은 선행연구를 통해 형성된 나노기포는 액상에서의 장기체류가 가능한 것으로 보인다.

$$P_{bubble} = P_{ambient} + \frac{4\sigma}{d} \quad (1)$$

여기서, P_{bubble} , $P_{ambient}$, σ , d 는 각각 나노기포의 압력, 나노기포의 외부 압력, 액체의 표면장력, 기포의 직경을 나타낸다.

본 연구에서는 폴리올의 온도변화를 통해 저점도 조건에서 생성한 뒤, 상온조건 하 고점도 상태로 유지한다. 이러한 원료의 사용 조건은 폴리올 내 기포의 유동이 적어, 안정성에 유의한 영향을 미칠 것으로 보인다.

셀 모폴로지 분석. N 폴리올 함량에 따른 발포체 내 셀 형상 확인을 위한 SEM 분석결과를 Figure 5에 나타내었다. PUF_1의 평균 셀 크기는 319 μm 로 비교적 균일한 셀 크기가 형성되어 있는 것을 확인하였다. PUF_2~5의 평균 셀 사이즈는 각각 271, 268, 243, 222 μm 로 나노기포 함량이 증가함에 따라 셀 크기가 감소하는 경향을 보였다. 또한 M 폴리올만 첨가된 PUF_1과 N 폴리올만 첨가된 PUF_5 비교 시 셀의 균일성이 감소되었다.

이와 같이 N 폴리올 함량이 증가됨에 따라 셀 크기와 균일성이 저하되는 이유를 하기와 같은 3가지 원인으로 정리하였다.

첫째, 기존 우레탄 발포과정에서는 원료 물질의 반응에 의

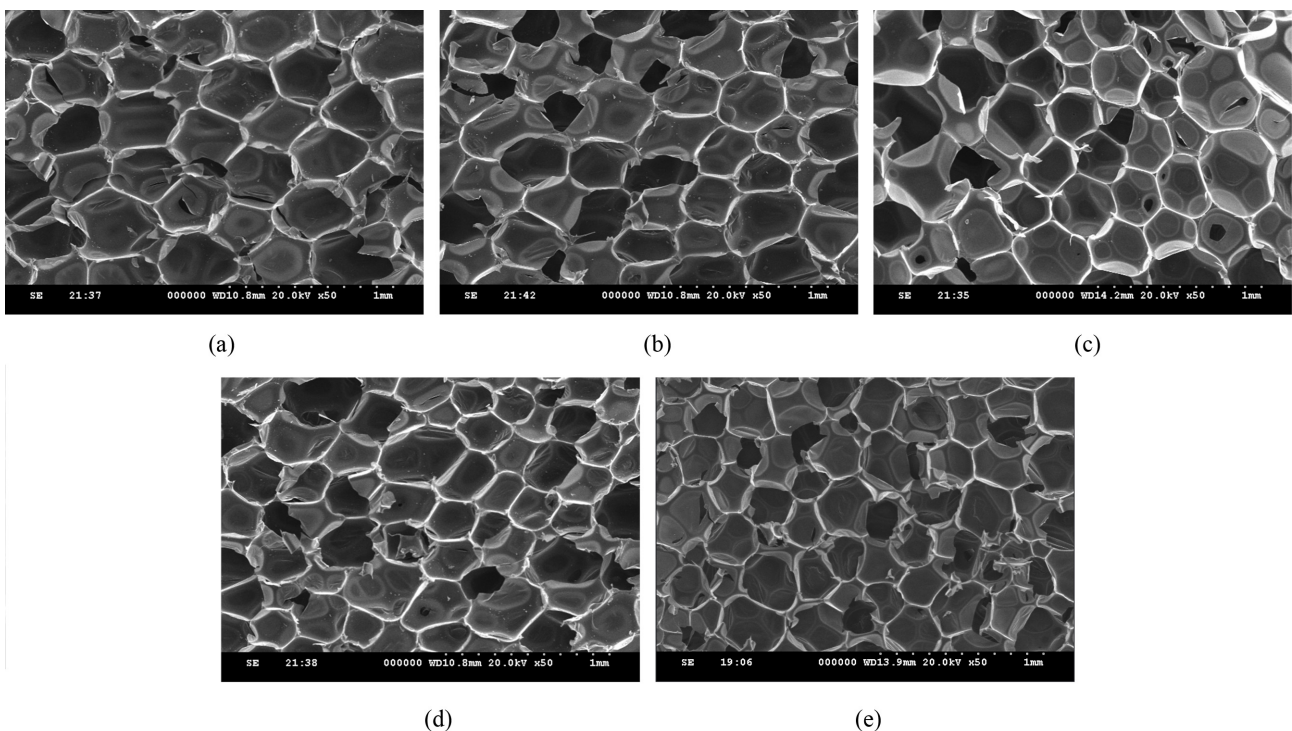


Figure 5. Scanning electron microscope by the nano-bubble content. (a) PUF_1; (b) PUF_2; (c) PUF_3; (d) PUF_4; (e) PUF_5.

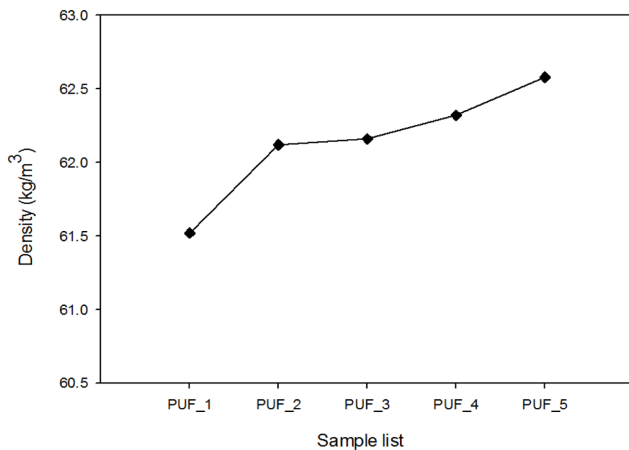


Figure 6. Density by the nano-bubble content.

해 내부의 공극을 갖는 미셀이 형성되고, 발포가스가 밀도구배와 중력의 영향으로 미셀에 포집되어 셀이 형성된다. N 폴리올을 사용 시 CO_2 나노기포가 우레탄 반응의 반응열에 의해 기포팽창 및 수발포 과정에서 발생하는 CO_2 로 인한 기포성장이 동시에 이루어진다. 이때, 나노기포는 불안정한 상태가 되어 미셀의 역할 및 주변 기포와 응집하여 성장한다. 기존의 수발포법과 CO_2 나노기포에 의한 물리적 발포간 공법, 발포속도 및 발포율 차이로 인해 불균일 셀이 형성되어 셀 크기 및 균일도가 감소하였다.

둘째, N 폴리올의 함량을 증가시키에 따라 주입되는 발포가스로 사용되는 CO_2 량 또한 증가하지만 닫힌 환경에서 물드에 의해 팽창이 억제되어 평균 셀 크기가 감소되었다.

셋째, 일부 나노기포는 기포성장에 관여하기 전 수지 경화에 의해 셀벽을 이루는 수지 내부에 잔존한다. 잔존한 나노기포는 셀벽의 밀도 및 물성차이를 야기하여 불균일한 셀이 형성된 것으로 판단된다.

물성 분석. 나노기포 함량증가에 따른 밀도 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. PUF_1~PUF_5의 밀도는 각각 61.52, 61.52, 62.12, 62.16, 62.32, 62.58 kg/m^3 로 측정되었으며, PUF_1에 비해 PUF_5의 밀도가 약 1.7% 증가하는 것이 확인되었다. 모든 시료에서 나노기포액의 함량이 증가할수록 밀도가 소폭 상승하는 경향을 보였는데, 이는 일반적으로 밀도는 폼을 구성하는 수지와 발포가스에 영향을 받으며 발포제 양과 반비례하기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 closed 환경에서 발포를 진행한 관계로, 발포제 양과 무관하게 모두 같은 부피로 발포가 완료되었다. 그런 연유로 CO_2 나노기포의 함량이 증가될수록 발포가스 또한 주입량이 증가하여 밀도가 상승하였다.

밀도분석은 우레탄 수지가 밀집되는 폼의 스킨층이 포함되지 않은 시편을 대상으로 분석을 진행한 관계로, 폼 내부 셀 형상 및 크기의 영향을 받을 것으로 사료된다. 밀도분석 결

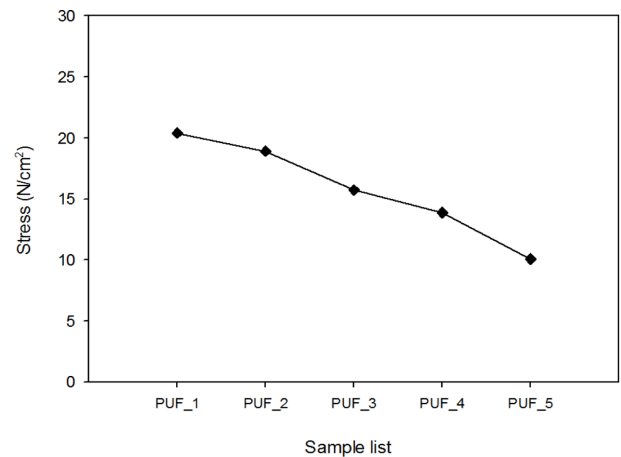


Figure 7. Flexural strength by the nano-bubble content.

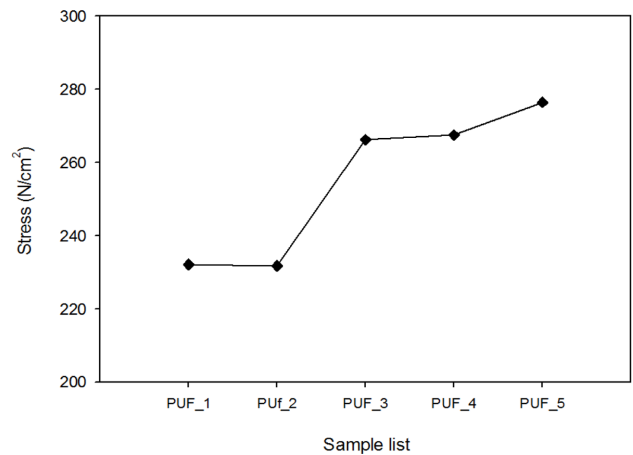


Figure 8. Compressive strength by the nano-bubble content.

과를 SEM 분석결과와 비교 시, 셀 크기가 조밀할수록 밀도가 증가되었다. M 폴리올만 첨가된 PUF_1과 N 폴리올이 11wt% 첨가된 PUF_2에서 뚜렷한 셀 크기 감소와 밀도의 크기가 증가된 점으로 미루어 볼 때, CO_2 나노기포가 셀 크기를 감소시키는데 유의한 영향이 있었다.

나노기포 함량증가에 따른 굴곡강도 결과를 Figure 7에 나타내었다. 나노기포가 함유되지 않은 PUF_1 시편에서 20.39 N/cm^2 로 가장 높은 굴곡강도가 측정되었으며, PUF_2~5의 경우 각각 18.9, 15.7, 13.88, 10.06 N/cm^2 로 굴곡강도가 점차 감소하는 경향을 보였다. PUF_1과 PUF_5 비교 시 굴곡강도는 50%가 감소되었으며, 이는 셀 크기가 감소함에 따라 밀도는 증가하였고 증가한 밀도의 영향으로 굴곡강도는 감소된 것으로 판단된다. 상기결과는 Seo 등의 굴곡강도는 밀도에 반비례한다는 선행연구에 상응하는 내용이다.¹⁷ 또한 나노기포 함량이 증가할수록 불규칙한 셀 형상에 의해 시험 시 부분적 응력집중 현상으로 굴곡강도가 낮아졌다. 굴곡강도의 감

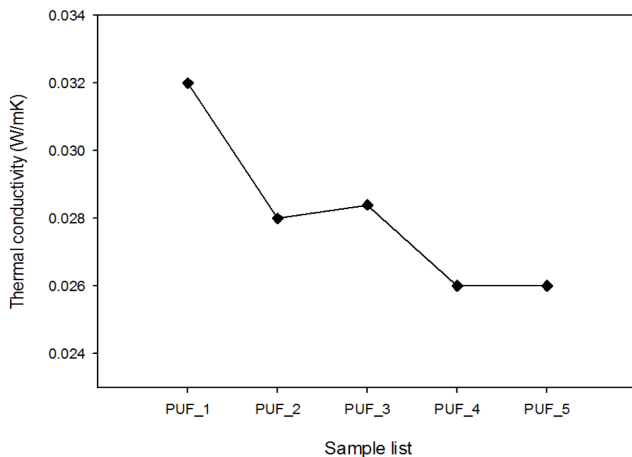


Figure 9. Thermal conductivity by the nano-bubble content.

소경향은 나노기포를 더 균일하게 제조하여 셀 균일도를 향상시킨다면 개선될 것이다.

나노기포 함량 증가에 따른 압축강도 평가 결과를 Figure 8에 나타내었다. PUF_1~5에서 각각 232, 233.7, 266.22, 267.52, 276.48 N/cm²로 압축강도가 증가하는 경향을 보였으며, PUF_1에 비해 PUF_5의 압축강도는 16%가 증가하였다. 평균 셀 크기가 감소함에 따라 면적대비 응력에 저항하는 셀의 수가 증가하여 다수의 셀이 응력을 분산시켜 더 높은 압축강도를 보인다고 판단하였다. 이는 Park 등의 연구에서 일반적으로 셀 크기가 작고 균일할수록 강도가 증가되는 경향을 나타내는 것과 유사한 결과를 보였다.¹⁸ SEM 분석결과에서 셀 균일도가 감소하여 압축강도 역시 비례감소할 것으로 예측하였으나, PUF_5의 사례와 같이 셀의 균일도가 감소하였음에도 불구하고 압축강도가 증가하였다. 본 실험의 측정결과에 미루어 볼 때, 압축강도는 셀 크기와 밀접한 영향이 있는 것으로 사료된다.

열전도도 분석. 단일 성능에 대한 나노기포의 영향을 알아보고자 열전도도 분석을 진행하였고, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. PUF_1~5에서 각각 0.032, 0.028, 0.028, 0.026, 0.026 W/mK로 점차 감소하는 경향을 보였으며, PUF_1에 비해 PUF_5에서 열전도도가 약 18.8% 감소하였다. 일반적으로 열전도도에 영향을 미치는 인자로는 고분자 수지의 열전도도, 내부 기체의 열전도도 그리고 셀 크기 등이 있으며, 셀 크기가 작을수록 열전도도는 감소하는 것으로 알려져 있다.¹⁹ 본 실험의 결과 또한 상기 내용과 같이 셀 크기가 감소함에 따라 열복사의 영향이 감소하여 도출된 것이라고 판단된다.

PUF_3의 경우 열전도도가 0.0284 W/mK으로 PUF_2의 0.0280 W/mK보다 높게 분석되었는데, 이는 두 시편의 평균 셀 크기 및 밀도가 유사한 점으로 볼 때 외적요인인 샘플의 가공 상태, 시편의 표면조도 등에 의한 간섭으로 고찰된다.

결론

원료에 분산된 나노기포 폴리올을 이용한 경질 폴리우레탄 폼을 제조하여 나노기포 함량증가에 따른 물성변화에 대한 연구를 수행한 결과는 다음과 같다.

1) 장치 운용 시 기포생성을 위한 폴리올 점도 감소 조건을 기준하기 위해 레오미터와 회전식 BL 점도계를 통해 점도를 각각 분석하였다. 그 결과, 55 °C를 기점으로 각각의 그래프 기울기가 93%, 94% 감소된 것을 확인하여 온도조건 55 °C를 기포생성 조건으로 기준하였다.

2) NTA를 통한 기포생성 여부 확인결과, 평균직경 154.3 nm의 기포는 약 3.08×10^{10} ea/mL 형성된 것을 확인하였다. 기포크기 및 함량 그래프의 최빈값 143 nm 부근에서 하나의 피크만 검출된 것을 근거로, 비교적 균일한 크기의 기포가 형성되었다고 판단하였다.

3) SEM 분석결과, 나노기포 함량이 증가할수록 셀 균일도 및 크기가 감소하는 것이 확인되었다. 이는 물리·화학적 발포법을 동시적용 시, 발포율 차이에서 비롯된 현상으로 보인다.

4) 굴곡강도 분석결과, 나노기포가 함유되지 않은 PUF_1 시편에서는 가장 높은 20.39 N/cm², PUF_5에서는 약 50%가 감소된 10.06 N/cm²가 측정되었다. 이를 통해, 나노기포 함량이 증가함에 따라 굴곡강도가 점차 감소하는 경향을 확인하였다.

5) 압축강도 분석결과, 나노기포가 가장 많이 함유되었던 PUF_5 시편에서 가장 높은 276.48 N/cm², PUF_1에서는 약 16 %가 감소된 232 N/cm²가 측정되었다. 이를 통해, 나노기포 함량이 증가할수록 압축강도가 점차 증가하는 경향을 확인하였다.

6) 열전도도 분석결과, 나노기포가 가장 많이 함유되었던 PUF_5 시편에서 가장 낮은 0.026 W/mK가 측정되었다. 이를 통해, 나노기포 함량이 증가될수록 열전도도가 점차 감소되는 경향을 확인하였다.

7) 물성분석 결과, 열전도도 및 압축강도에서 개선 효과를 보였으며 굴곡강도 분석에서는 되려 감소하는 경향이 나타났다. 또한 나노기포가 물리·화학적 발포로 폴리우레탄 폼에 적용되었을 때 물성 변화의 경향이 나타나는 것을 확인하였다.

본 연구는 나노기포를 우레탄 소재에 접목한 초기연구로, 그에 따른 한계 또한 존재한다. NTA 등의 분석장비를 토대로 나노기포의 함량증가에 따른 물성변화 연구를 시도하였으나, 폼 내 나노기포의 명확한 추적 및 설명이 다소 제한된 면이 있었다. 추후 연구에서는 나노기포가 폼 형성과정 및 발포 후 고분자 수지에 잔존하여 미치는 영향에 대한 세부연구를 진행할 예정이다.

감사의 글: 본 연구는 한국산업기술평가관리원의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Z. Tang, M. M. Maroto-Valer, J. M. Andrésen, J. W. Miller, M. L. Listemann, P. L. McDaniel, and W. R. Furlan, *Polymer*, **43**, 6471 (2002).
2. S. H. Koh and S. B. Kim, *Appl. Chem.*, **7**, 29 (2003).
3. T. M. Rogge, C. V. Stevens, A. Vandamme, K. Booten, B. Levecke, C. D'hooge, and J. Corthouts, *Biomacromolecules*, **6**, 1992 (2005).
4. H. Lim, E. Y. Kim, and B. K. Kim, *Plast. Rubber Compos.*, **39**, 364 (2010).
5. M. Takahashi, K. Chiba, and P. Li, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1343 (2007).
6. J. Park and K. Kurata, *HortTechnology*, **19**, 212 (2009).
7. G. Sung, J. Sung, and M. H. Lee, *J. Korean Soc. Visual.*, **14**, 40 (2016).
8. A. Agarwal, W. J. Ng, and Y. Liu, *Chemosphere*, **84**, 1175 (2011).
9. E. N. Saw, V. Grasmik, C. Rurainsky, M. Eppe, and K. Tschulik, *Faraday Discuss.*, **193**, 327 (2016).
10. M. Takahashi, T. Kawamura, Y. Yamamoto, H. Ohnari, S. Himuro, and H. Shakutsui, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2171 (2003).
11. S. H. Oh and J. M. Kim, *Langmuir*, **33**, 3818 (2017).
12. K. Ohgaki, N. Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, and T. Nakagawa, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 1296 (2010).
13. F. Y. Ushikubo, T. Furukawa, R. Nakagawa, M. Enari, Y. Makino, Y. Kawagoe, and S. Oshita, *Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **361**, 31 (2010).
14. J. H. Weijs, J. R. Seddon, and D. Lohse, *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 2197 (2012).
15. M. S. Hwang, S. H. Oh, J. I. Lee, J. W. Han, and J. M. Kim, *Korean J. Plant. Res.*, **29**, 574 (2016).
16. G. Nagayama, T. Tsuruta, and P. Cheng, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **49**, 4437 (2006).
17. W. J. Seo, H. C. Jung, J. C. Hyun, W. N. Kim, Y.-B. Lee, K. H. Choe, and S.-B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 12 (2003).
18. K. K. Park and S. H. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 441 (2014).
19. H. Zhang, W. Z. Fang, Y. M. Li, and W. Q. Tao, *Appl. Therm. Eng.*, **115**, 528 (2017).