

폴리우레탄 나노복합 발포체의 열적 성질 및 흡음 특성

이준모^{1,2} · 하창식^{1†}

¹부산대학교 고분자공학과, ²SKC 화학기술개발팀
(2009년 7월 2일 접수, 2009년 8월 19일 수정, 2009년 9월 30일 채택)

Thermal Properties and Sound-Damping Characteristics of Polyurethane Nanocomposite Foams

Jun Mo Lee^{1,2}, and Chang Sik Ha^{1†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

²Chemicals Technology Development Team, SKC, Ulsan 680-130, Korea

(Received July 2, 2009; Revised August 19, 2009; Accepted September 30, 2009)

요약: 1,2-propanediol isobutyl polyhedral silsesquioxane 올리고머(POSS)를 사용하여 폴리우레탄 나노복합 발포체를 제조하고, 유리전이온도, 난연성 등과 같은 열적 성질과 흡음 특성에 대해 고찰하였다. 소량의 POSS 입자 첨가 시에도 발포 폴리우레탄의 흡음 성능이 강화되는 것으로 나타났다.

Abstract: Thermal properties, flame retardant property, and sound-damping properties of polyurethane (PU) nanocomposite foams prepared with oligomeric 1,2-propanediol isobutyl polyhedral silsesquioxane (POSS) were investigated. It was found that the PU nanocomposite foams showed good sound-damping performances comparing to the PU foams without POSS.

Keywords: polyurethane, foam, sound-damping, nanocomposite, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)

1. 서론

자동차의 내·외부에서 발생하는 소음과 진동에 대한 제어는 자동차의 성능 개선을 위한 주요 요소 중의 하나이다[1-3]. 현재 대부분의 자동차들은 소음들을 저감시키기 위해 내외장 재료로 방음재료를 적당량 사용하고 있다. 폴리우레탄은 연질상과 경질상으로 구성된 세그먼트형 블록공중합체로서 코팅제, 접착제, 실란트 분야뿐만 아니라 발포체(foam) 형태로 쿠션제, 단열제, 흡음제 분야에도 널리 사용되고 있다. 특히, 흡음재로 사용되는 폴리우레탄 발포체는 타 소재들에 비해 흡음 성능이 우수하고 친환경적이며, 비중이 낮아 차량 경량화 측면에서도 상대적으로 우수한 장점을 가지고 있다.

폴리우레탄 발포체의 흡음 성능은 원재료적인 측면에서 폴리우레탄을 구성하는 연질상 및 경질상의 미세구조와 이와 연계된 물리적 특성 등에 의해 영향을

받다고 할 수 있으나[4,5], 현재까지 체계적인 연구 결과가 보고된 바가 거의 없다. 한편, 최근에는 나노 무기입자를 폴리우레탄 매트릭스에 도입함으로써 폴리우레탄의 흡음 성능을 향상시키고자 하는 연구도 시도되었다[6-9]. 현재까지 나노복합체를 제조하기 위해 사용된 나노 무기입자로는 나노 실리카입자나 몬모닐로나이트(montmollionite)와 같이 층상구조를 가지는 벤토나이트(bentonite)계의 점토(clay)가 주로 사용되었으나 최근 들어 카본 나노 튜브의 도입으로 기계적, 열적 물성 뿐만 아니라 향상된 흡음 성능을 가진 폴리우레탄 나노복합 발포체도 보고되었다[6,9]. 하지만, 이러한 나노 입자들은 표면처리나 유기화 등의 추가적인 공정을 통해 분산성을 개선시켜야 하는 문제점으로 인해 사실상 상용화되어 있는 폴리우레탄 나노복합체는 흔치 않다. 폴리우레탄 엘라스토머와 달리 발포 폴리우레탄은 발포시의 물리적, 화학적 특이성으로 인해 무기 입자의 분산도는 발포체의 형성 및 최종 물성에도 상당한 영향을 미친다. 실제 나노 점토질이 cell opener로써 폴리우레탄의 발포에 미치는 영향이

[†]Corresponding author: Chang-Sik Ha (csha@pnu.edu)

Table 1. Materials used to prepare polyurethane nanocomposite foams

Materials Source		
Isocyanate	4,4-diphenylmethane diisocyanate (CG-29N)	KMCI
Polypropylene glycol	Polyol A (Y-3553) : Mn = 4,800 g/mol, f = 3.0 ¹ Polymer polyol D: (Y-7325N)	SKC
Catalyst	² 33 wt% TEDA in DPG (DABCO 33LV) Bis(dimethylamino-ethyl)ether (70 wt%) in DPG (DABCO BL-11)	Air-product
Crosslinking Agent	diethanol amine	DOW
³ Surfactant	B-4113	Evonic
Nano-silica	AL0130 (1,2-propane diol isobutyl POSS) : Functionality: 2, FW: 949.6, mp: 117~124°C	Hybrid Plastics

¹ Polyether polyol dispersed with 40% SAN (Styrene-acrylonitrile copolymer). ² DPG : dipropylene glycol, TEDA : triethylene diamine.

³ Silicon based surfactant

보고된 바도 있다[6].

본 연구에서는 1,2-propanediol isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)를 사용하여 폴리우레탄 나노복합 발포체를 제조하고, 입자의 함량에 따른 발포 폴리우레탄의 열적 특성 변화를 분석하였으며 특히, 흡음 성능 개선에 대해 주목하였다.

2. 실험

2.1. 재료

발포 폴리우레탄의 제조를 위해, 주요 원료인 폴리올은 ethylene oxide (EO)와 propylene oxide (PO)가 공중합된 SKC의 연질발포체 고반응성 제품 (Y-3553, M_n : 4,800 g/mol)과 polymer polyol (Y7325N)을 사용하였으며, 이소시아네이트는 금호미쓰이(KMCI)의 변성 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) 제품 (CG-29N, NCO% : 27.5)을 사용하였다. 가교제로는 Dow 사의 diethanol amine (DEOA)를 사용하였다. 촉매는 Air Product사의 비반응성의 아민촉매(bis(dimethylamino-ethyl)ether or triethylene diamine in dipropylene glycol DABCO 33LV or DABCO BL-11)를 사용하였고, 계면활성제로는 폴리에테르가 그래프팅(grafting)된 실리콘 계면활성제(Evonic, B-4113)를 사용하였으며, 나노 입자는 Hybrid Plastics사의 하이드록실기가 치환된 케이지 형의 1,2-propanediol isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS AL0130)를 사용하였다. 이상 재료들은 모두 정제 없이 구입한 그대로 사용하였다. 재료들의 물성 및 제조사에 대해서는 Table 1에 나타내었으며, POSS의 구조는 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 나노 입자의 분산

정해진 비율의 양의 나노 POSS 입자를 80°C로 예열된 폴리올에 투입하여 고속 교반과 초음파(sonication)를 병행하면서 2 h 동안 분산시켰다. 혼합에 따른

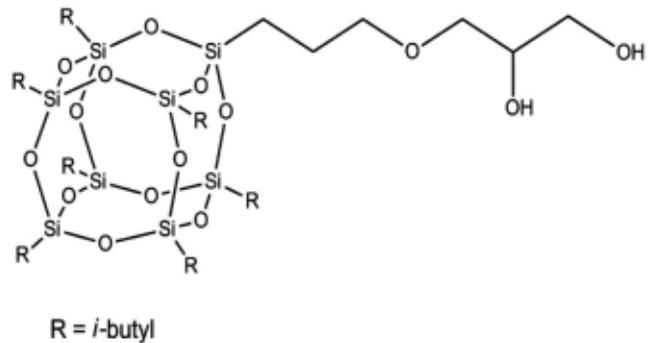


Figure 1. Chemical structure of 1,2-Propanediol Isobutyl POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane).

점도 조절을 위해 분산시 온도는 80°C로 유지시켰다.

2.3. 폴리우레탄 나노복합 발포체의 제조

폴리우레탄 나노복합 발포체는 폴리올 혼합물과 이소시아네이트로 구성되는 일반적인 2액형 발포시스템을 사용하여 제조되었다. 나노 POSS입자가 분산된 폴리올에 촉매, 계면활성제, 가교제 등을 넣고 충분히 (5 min) 혼합한 후 이소시아네이트를 넣은 뒤 우레탄 반응 및 발포를 시켰다. 원재료의 온도는 25°C, 교반기의 회전 속도는 5,200 rpm, 혼합 시간은 6 s로 고정하였고, 반응이 개시된 원액을 65°C로 가열된 사각금형 (500 mm × 500 mm × 20 mm)에 부어서 금형의 상부를 닫아 밀폐시킨 후 5 min이 경과한 다음 금형으로부터 폴리우레탄 나노복합 발포체를 빼내었다. 제조된 폴리우레탄 나노복합 발포체는 최소 72 h 상온에서 경화시킨 후 시편을 제조하였다.

나노 POSS 입자를 함량에 따라 폴리올에 분산시킨 후 동일한 조성을 가지는 폴리올 혼합물에 함량 별로 조정하여 이소시아네이트 인덱스와 밀도를 각각 60과 80 kg/m³으로 고정시켜 발포체를 제작하였다. 자세한 폴리우레탄 나노복합 발포체 제조 조성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Formulation of polyurethane nanocomposite foams

	Polyol mixture			Isocyanate	Remark
	Polyol	Surfactant	Nano-silica		
POSS	Polyol A / D (90/10)	B-4113	0.01 ~ 0.02	40.5	Density (80 kg/m ³) ¹ Isocyanate Index (100/40.5)

¹Density is controlled with excess fill percentage- 80 kg/m³(125%) * Recipe unit : part by weight (pbw)

2.4. 분석

제조된 폴리우레탄 나노복합 발포체의 셀 구조 및 크기와, 발포체 내의 나노 POSS 입자의 분산도를 알아보기 위해, 폴리올과 POSS 혼합물 시료를 carbon grid에 얇게 코팅한 후 백금으로 전처리한 다음 전계 방사 주사현미경(FE-SEM) (JEOL JSM-6500F)을 이용하여 각 시료에 대해 50배와 5,000배의 배율로 측정하였다.

시료의 열적 특성은 TA Instrument사의 Differential Scanning Calorimetry (DSC, Q-100)와 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA, Q-800)로 각각 유리전이온도와 동적기계적 특성을 측정하였다. 모든 측정은 질소 충전하에서 행하였다. DSC 시편은 먼저 5°C/min의 속도로 -90°C까지 냉각시켰다가 90°C로 승온시키는 과정을 3회 반복하여 두번째 승온 데이터를 사용하였다. 세번째 사이클은 DSC 측정 중 샘플의 화학적 혹은 물리적 변화 여부를 확인하기 위한 것으로 모든 샘플에서 두번째와 세번째 승온 데이터는 일치함을 보였다. DMA는 -100°C에서 80°C까지 온도 범위에서 1 Hz의 주파수와 0.01% 변위로 3-point bending 모드를 이용하여 5°C/min의 속도로 측정하였으며, 시편 크기는 35 mm × 12 mm × 5 mm였다.

폴리우레탄 나노복합 발포체의 흡음 특성은 ISO 10534와 JIS A-1405규격에 따라 제작된 acoustic duct (Scien system-9301-ver. 3.1)를 이용하여 측정을 실시하였다. 측정 주파수 영역은 0에서 6,300 Hz로 저주파(0~1,000 Hz)와 고주파 영역(1250~6,300 Hz)으로 개별 측정하여 전체 영역대의 데이터를 얻었다. 시편은 ISO 규격에 따라 각각 직경 100 mm와 30 mm이고 두께가 20 mm인 원형으로 제작되었으며, 최소 3개의 시편을 측정하여 평균값을 취하였다. 흡음률은 아래와 같은 식으로 계산될 수 있다[10,11]. 여기서 α , v , I 는 각각 흡수비(absorption ratio), v 는 반사 음향 강도(reflected sound intensity), I 는 입사 음향 강도(incident sound intensity)이다.

$$\alpha = 1 - v / I \tag{1}$$

폴리우레탄 나노복합 발포체의 난연 특성은 California-117 규격에 의해 측정을 하였다. 시험과정을 설명하면

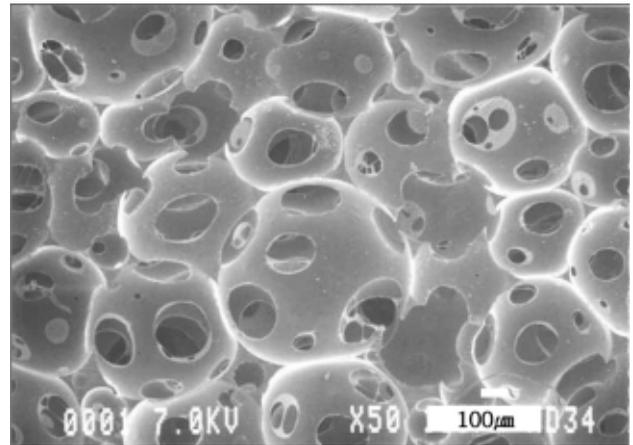


Figure 2. Cell structure of polyurethane nanocomposite foam.

12 inch × 3 inch × 1 inch 크기의 시편 밑부분을 버너 상단에서 0.75 inch 떨어지도록 수직으로 설치한 후, 버너의 불꽃이 1.5 inch 높이를 유지하도록 조절하여 시편의 밑면 모서리 중간 부분을 12 s 동안 불꽃에 접촉시켰다. 12 s가 경과한 뒤 시편에서 버너 불꽃을 제거한 후 시편의 불꽃이 계속 타는 시간(after flame time)과 불꽃에 노출되었던 시편의 끝에서 숯(char)의 최상단 부분까지의 거리(char length)를 측정하여 각 시편들의 난연 특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 본 연구에서 제조된 폴리우레탄 나노복합 발포체의 셀 구조를 나타낸 사진이다. 셀 크기는 평균 500 micrometer 정도였다. 발포체의 밀도는, 이소시아네이트 인덱스를 60으로, 밀도를 80 kg/m³으로 고정하였다. 밀도나 평균 셀 크기 등과 같은 발포체의 물리적 성질은, 제조된 나노복합 발포체의 흡음 특성이나 기타 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 POSS의 사용 함량이 적어서인지, 사용 함량 범위 내에서는 큰 차이를 보이지 않았다. Figure 3은 POSS 입자의 분산도를 확인해보기 위해 POSS가 분산된 폴리올 혼합물을 FE-SEM으로 촬영한 사진이다. POSS 입자들이 폴리올 혼합물에 내에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. POSS의 함량에 따

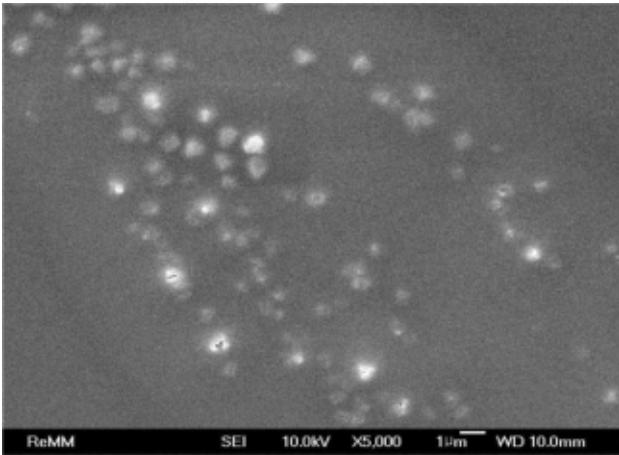


Figure 3. FE-SEM image of polyurethane nanocomposite foam to show the dispersion of POSS.

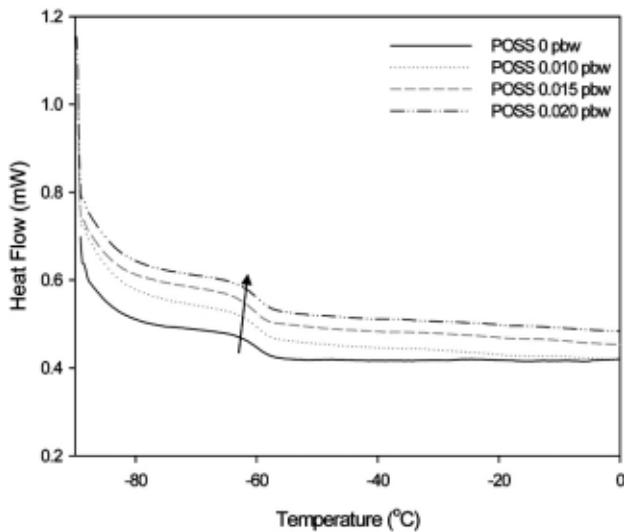


Figure 4. DSC thermograms of polyurethane nanocomposite foams with various POSS contents.

른 분산도에 대해서는 투과전자현미경(TEM)이나 원자간력 현미경(AFM) 등을 사용하여 추후 보다 상세히 연구하고자 한다.

Figure 4는 폴리우레탄 나노복합 발포체의 POSS 함량에 따른 DSC 측정 결과이다. POSS 함량에 관계없이 유리전이온도(T_g)는 평균 -56°C 정도로 관찰되었다. 일반적으로 고분자 - POSS 복합체의 T_g 는 POSS 케이지(cage)와 고분자 기질(polymer matrix)의 상호 작용에 의존적이며, 이런 T_g 에 영향을 미치는 인자에는 2가지의 서로 대립적인 인자가 있는데, 분자 수준의 POSS 케이지가 분산되어 고분자의 유동성을 제한함으로써 T_g 를 상승하게 하는 인자와 부피가 큰(bulky) POSS 그룹(group)이 고분자 기질의 자유 부피를 증가시켜 오히려 T_g 를 저하시키는 인자가 있을 수 있다[15,16]. 본

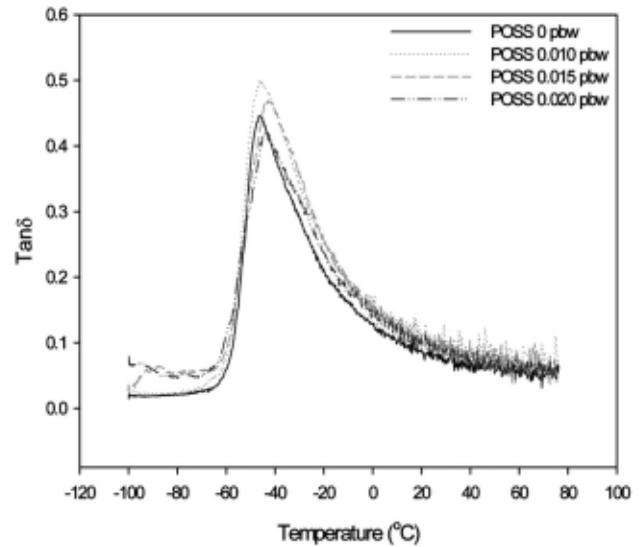


Figure 5. $\tan \delta$ vs. temperature curves of polyurethane nanocomposite foams with various POSS contents.

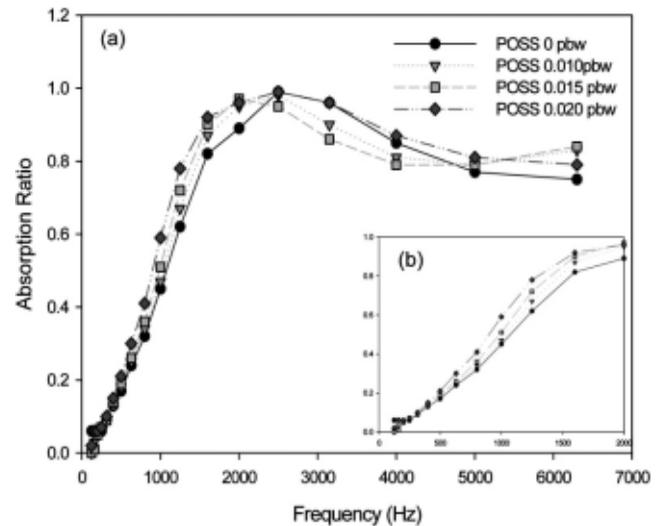


Figure 6. Sound-damping characteristics of polyurethane nanocomposite foams with various POSS contents. (a) 0~6,300 Hz, (b) 0~2,000 Hz.

연구에서는 위 2가지의 대립적인 인자가 경쟁적으로 작용하여 사용 POSS 함량 범위 내에서는 T_g 의 변화가 거의 없는 것으로 판단된다.

Figure 5에서는 동적 기계적 분석(DMA)을 이용하여 POSS 첨가에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 관찰하였다. $\tan \delta$ 의 피크온도를 T_g 로 가정한다면, DSC 결과에서와 마찬가지로 POSS 함량에 따른 T_g 의 변화는 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

Figure 6에서는 POSS 함량에 따른 폴리우레탄 나노복합 발포체의 흡음 특성을 acoustic duct로 측정된 결과값들을 보여주고 있는데, POSS 함량이 증가할수록

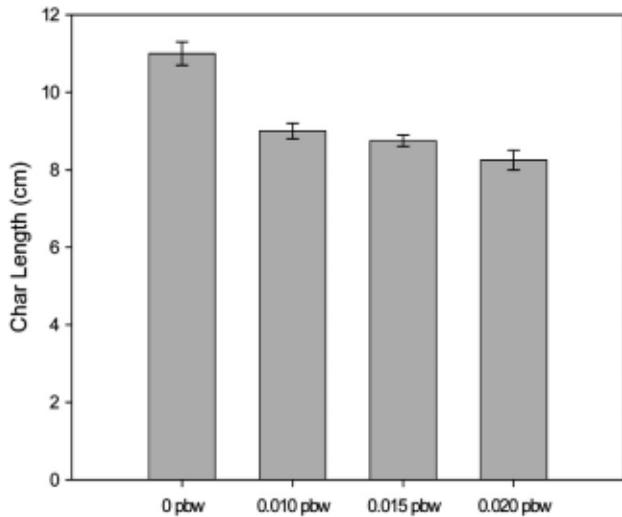


Figure 7. Char length of polyurethane nanocomposite foams with various POSS contents.

저주파수대의 흡음 특성이 좋아지는 경향을 나타내었다. 이는 발포 폴리우레탄의 셀 벽의 강직성(stiffness)을 증가시키기 때문에[17] 소리에너지의 입사와 반사에 의해 음파 감쇄 특성이 향상되고 나노 입자들이 소리에너지를 차단하는 또 다른 장애물로서 작용을 하기 때문인 것으로 예상된다[18].

그러나, 일반적으로 발포체들의 흡음특성은 같은 평균 셀 크기를 가질 때 발포체를 구성하는 재료의 밀도에 크게 영향을 받는다. 아울러 전체적인 발포체의 비중에도 영향을 받는다. 무기물인 POSS가 들어가서 밀도가 향상되고 그에 따른 흡음특성의 변화가 일어났다 하더라도 그들 상관성에 대해 보다 정확한 결론을 내리기 위해서는 POSS 함량에 따른 밀도와 평균 셀 크기, 개방 셀 함량(open cell contents) 등의 변화, POSS 입자의 기질에의 분산도 등이 최종 물성에 미치는 영향에 관한 보다 자세하고 정량적인 연구가 필요하다. 가령, 발포체에 이물질이 들어가면 일반적으로 셀 크기가 감소하고, 이에 따라 셀 윈도우(cell window)가 얇아져 흡음특성에 영향을 미치게 되고, 아울러 POSS와 폴리우레탄과의 상용성 저하에 의한 영향으로 점탄성이 저하되며, 이로써 발포과정에서 개방 셀 함량이 증가되어 흡음능력이 향상되는 것으로 볼 수도 있다. 따라서, 본 논문에서의 흡음능력을 보다 정확하게 판단하기 위해서는 POSS의 함량 범위를 좀 더 넓은 발포체를 제조하고 POSS 함량에 따른 셀 크기 변화, 밀도 변화 및 개방 셀 함량변화 등에 대한 보다 정밀한 연구가 필수적이다. 이에 대해서는 추후 보고하고자 한다.

Figure 7에서는 POSS 함량에 따른 폴리우레탄 나노복합 발포체의 난연성을 측정한 결과를 나타내었다.

POSS를 분산시킬 경우 분산시키지 않은 표준 시편에 비해 난연성이 상대적으로 다소 우수하며, POSS 함량에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았다. 고분자 복합체에서 연소가 발생하는 동안 POSS는 고온에서 열적으로 안정한 세라믹 물질을 형성하는 전구체(precursor)로 작용하며, 그래서 이러한 무기 나노케이징(nano-cage) 구조는 pre-ceramic 물질로도 불려진다[19]. 이러한 POSS의 구조적인 특성에 의하여, 폴리우레탄 발포 나노 복합체의 난연 특성이 발현된 것이라 판단된다.

4. 결 론

말단에 하이드록실기(-OH)를 가지면서 케이지형의 독특한 구조를 가진 나노 POSS 입자가 충전된 폴리우레탄 나노복합 발포체를 제조하여 열적 특성 및 흡음 성능 향상에 관하여 살펴보았다. POSS의 함량에 따른 T_g 나 난연성 등의 변화는 뚜렷하게 관찰되지 않았으나, 소량 분산시에도 발포 폴리우레탄의 난연성을 향상시켜 주었으며 흡음 성능이 강화되는 것으로 관찰되었다.

감사의 말씀

본 연구는 교육과학기술부 (한국연구재단) 지원 도약연구사업(No. 2009-0078791), 한중 공동연구센터 사업, 두뇌한국21 사업 및 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. Deng, P. Davies, and A. K. Bajaj, *J. Sound Vib.*, **262**, 391 (2003).
2. K. C. Song, S. M. Lee, and D. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **25**, 679 (2001).
3. K. C. Song, S. M. Lee, and D. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **26**, 218 (2002).
4. M. J. Han and Y. H. Kwon, *Polymer (Korea)*, **2**, 204 (1978).
5. S. R. Yoo, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer (Korea)*, **21**, 467 (1997).
6. G. Harikrishnan, T. Umasankar Patro, and D. V. Khakhar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 7126 (2006).
7. X. Cao, L. J. Lee, T. Widya, and C. Macosko, *Polymer*, **46**, 775 (2005).
8. W. Zatorski, Z. K. Brzozowski, and A. Kolbrecki, *Polym. Deg. Stab.*, **93**, 2071 (2008).
9. M. Xu, T. Zhang, B. Gu, J. Wu, and Q. Chen,

- Macromolecules*, **39**, 3540 (2006).
10. R. Herrington and K. Hock, Flexible Polyurethane Foams, *Dow Plastics*, **12**, 12 (1991).
 11. J. J. Zwinselman and J. J. Laux, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 827 (1989).
 12. S. Turri and M. Levi, *Macromolecules*, **38**, 5569 (2005).
 13. A. J. Waddon and E. B. Coughlin, *Chem. Mater.*, **15**, 4555 (2003).
 14. B. X. Fu, W. Zhang, B. S. Hsiao, M. Rafailovich, J. Sokolov, G. Johansson, B. B. Sauer, S. Phillips, and R. Balnski, *High Perform. Polym.*, **12**, 565 (2000).
 15. R. K. Bharadwaj, R. J. Berry, and B. L. Farmer, *Polymer*, **41**, 7209 (2000).
 16. J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, Q. Zhu, and R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11420 (2001).
 17. H. Park, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, E. Lee, D. F. Mielewski, and M. Misra, *J. Polym. Environ.*, **14**, 27 (2006).
 18. C. H. Sung, K. S. Lee, K. S. Lee, S. M. Oh, J. H. Kim, M. S. Kim, and H. M. Jeong, *Macromol. Res.*, **15**, 443 (2007).
 19. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, and Ph. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R*, **63**, 100 (2009).