

# 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 합성 및 물성에 관한 연구

강현석 · 김상범<sup>†</sup>

경기대학교 화학공학과  
(2019년 12월 24일 접수, 2019년 12월 26일 심사, 2019년 12월 28일 채택)

## Synthesis and Characterization of Polyurethane-silica Composite Foam

Hyeon Seok Kang and Sang bum Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea  
(Received December 24, 2019; Revised December 26, 2019; Accepted December 28, 2019)

### 초 록

본 연구에서는 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하여 복합 발포체의 단일 특성 및 기계적 물성을 분석하였다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하기 위해 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 합성하였다. 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올은 실리카 졸과 모노머 상태의 다이카복실산(dicarboxylic acid), 글리콜(glycol)과의 중합 반응을 통해 합성하였다. 합성된 복합 폴리올을 이용하여 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하여 물성을 분석하였다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 열전도도는 HPUF0, HPUF1, HPUF3, HPUF5 모두 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 압축강도는 실리카 함량이 증가함에 따라 HPUF0보다 증가하였으며 HPUF0보다 HPUF5가 약 25% 정도 기계적 물성이 향상되는 것을 확인하였다.

### Abstract

In this study, polyurethane-silica composite foams were synthesized to analyze thermal insulation characteristics and mechanical properties. In order to synthesize polyurethane-silica composite foams, polyester-silica composite polyols were first synthesized via a polymerization reaction with silica sol, dicarboxylic acid and glycol in monomer state. Physical properties of polyurethane-silica composite foams synthesized using the composite polyols were analyzed. From the thermal conductivity analysis, no significant differences among HPUF0, HPUF1, HPUF3 and HPUF5 were found. The compressive strength of polyurethane-silica composite foams increased as the silica content increased. The mechanical property of HPUF5 was also about 25% higher than that of HPUF0.

**Keywords:** Silica sol, Polyurethane, Compressive strength

## 1. 서 론

폴리우레탄은 하이드록시기(hydroxyl group)를 갖는 폴리올과 이소시아네이트(isocyanate)와의 반응을 통해 합성되는 고분자 물질로 폼, 고무, 섬유, 접착제, 도료 등 다양한 분야에서 사용되고 있다[1,2]. 특히 폼의 경우 크게 연질 폴리우레탄 폼과 경질 폴리우레탄 폼으로 구분할 수 있는데 이 중 경질 폴리우레탄 폼은 closed cell 구조를 갖으며 단열성능이 뛰어난 건축물, LNG 선박 등 많은 분야의 단열재로 사용되고 있다[3]. 하지만 국외의 많은 나라들에서 건축물 규제를 강화하고 있고, 최종적으로 제로에너지빌딩(nZEB)의 의무화를 진행하고 있으며 국내 또한 제로에너지빌딩 의무화를 진행하고 있어 경질 폴리

우레탄 폼의 단열성능 향상 및 차세대 단열소재 개발을 필요로 하고 있다[4].

차세대 단열소재 중 가장 각광 받고 있는 물질은 실리카 에어로겔이다. 실리카 에어로겔은 높은 기공도(prosity > 90%), 낮은 굴절률(refractive index 1.01~1.1), 높은 비표면적(specific surface area > 1,000 m<sup>2</sup>/g), 낮은 열전도도(thermal conductivity ~0.02 W/m·K), 높은 열안정성 등 뛰어난 물성을 갖는 소재이지만 기계적 물성이 약해 작은 힘에서 쉽게 부서지는 문제점을 갖고 있다[5-7]. 이러한 실리카 에어로겔의 뛰어난 물성을 적용하면서 기계적 물성을 보완하기 위해 고분자 물질에 실리카 에어로겔을 적용하는 연구들이 진행 중이다. 그 중 유기 무기 단열재 중 가장 단열 성능이 뛰어난 경질 폴리우레탄 폼에 실리카 에어로겔을 적용하여 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하여 그 물성을 분석하는 연구들이 많이 진행되고 있다. Moghaddas 등의 연구에 의하면 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하기 위해 실리카 에어로겔을 폴리올 또는 이소시아네이트에 첨가하여 균일하게 분산시키기 위해 빠른 속도로 교반 후 초음파 처리를 진행하였다. 최종

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kyonggi University,  
Department of Chemical Engineering, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu,  
Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea  
Tel: +82-31-249-9790 e-mail: ksb@kyonggi.ac.kr

**Table 1. Reference Data of Raw Materials**

Raw material	Functionality	Base	OH-value	Note
Polyol A	2	Phthalic anhydride	240	Polyester polyol
Polyol B	2	Phthalic anhydride	200	Polyester polyol
Polyol C	4.5	Sucrose + glycerine	360	Polyester polyol
Flame retardant	TCPP: Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate			
Surfactant	B8462: Silicon copolymer			
Catalyst	33 LV: Triethylene diamine + Dipropylene glycol; PC-5: N,N,N,N,N-Pentamethyldiethylenetriamine; PC-8: Dimethylcyclohexylamine; CH <sub>3</sub> COOK: Potassium acetate			
MDI	NCO% = 31 ± 0.5%			
Blowing agent	Distilled water			

적으로 합성한 폴리우레탄-실리카 복합 발포체는 실리카 에어로겔 함량이 3 wt%가 첨가되었을 때 열전도도가 가장 낮은 값을 나타내었고, 실리카 에어로겔이 3 wt%가 넘게 첨가되었을 때 폴리올 또는 이소시아네이트의 점도가 증가하여 반응성이 낮아지고 이로 인해 복합체의 cell size가 커지게 되면서 열전도도가 높아짐을 보고하였고, Koo 등의 연구에서는 실리카 에어로겔의 함량이 증가함에 따라 열전도도 값은 낮아지지만 압축강도가 감소하는 결과를 나타내었다[8,15]. Yan 등의 연구에서는 실리카 에어로겔을 2가지 폴리올 시스템에 첨가하여 경질 폴리이소시아네이트 폼(PIR)을 합성하였다. 실리카 에어로겔의 함량이 증가함에 따라 열전도도 값이 감소하는 결과를 나타내었다. 압축강도는 일정 함량의 실리카 에어로겔이 첨가되었을 시 향상되었지만 너무 많은 실리카 에어로겔이 첨가되면 압축강도가 감소하는 결과를 보고하였다[9]. 실리카 에어로겔을 단순히 첨가하여 복합 발포체를 합성할 때 실리카 에어로겔이 폴리우레탄과의 친화성이 약해 실리카 에어로겔이 서로 응집되는 문제가 생긴다. 이러한 응집 현상을 해결하기 위해 실리카 에어로겔 표면을 개질하여 작용기를 도입시켜 폴리우레탄과의 결합력을 향상시키면서 실리카 에어로겔의 분산성을 높이는 연구가 진행되었다. Nikje 등의 연구에서 친수성 실리카 입자의 표면을 개질시켜 아민 또는 하이드록시 작용기를 도입하였고 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하였다. 합성된 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 기계적 물성과 열안정성이 증가하지만 화학양론비의 파괴에 의해 유리전이온도(Tg)가 감소하는 결과를 보고하였다[10,11].

폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하기 위해 실리카 졸을 폴리올 시스템에 첨가하여 복합 발포체를 합성하는 연구도 진행되고 있다. Lavorgna 등의 연구에서 TEOS를 출발원료로 실리카 졸을 제조하였고, 제조한 실리카 졸을 폴리올에 폴리올 질량 대비 1.5~7 wt%를 첨가하여 폴리우레탄 셀 골격(strut)에 실리카 입자를 포함하는 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하였다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체는 실리카 졸 함량이 증가함에 따라 열전도도가 낮아지고 열안정성이 증가하지만 기계적 물성이 낮아지는 결과를 보고하였다[12].

본 연구에서는 기존의 연구들에서 나타난 문제점인 실리카 함량의 증가에 따라 발생하는 응집현상과 실리카 졸 적용 시 압축강도의 감소를 해결하고자 하였다. 연구에서 사용된 실리카 졸은 sodium silicate solution을 출발원료로 제조하였다. 제조한 실리카 졸을 이용하여 합성한 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올은 모노머 상태의 디카복실산(dicarboxylic acid), 글리콜(glycol) 그리고 실리카 졸을 교반하여 축합중합 반응을 통해 합성하였다. 합성한 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올은 실리카 졸의 실리카 입자가 폴리올과 반응하여 화학적 결합 및 수소결합을 이루고 있다. 합성된 폴리올을 적용하여 폴리우레탄-

실리카 복합 발포체를 합성하였으며 UTM (universal testing machine), SEM (scanning electron microscope), DSC (differential scanning calorimeter), thermal conductivity analyzer를 이용하여 복합 발포체의 기계적 물성, 셀 구조, 분산도, 열적 특성 및 열전도도를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원 료

실리카 졸을 제조하기 위해 삼전화학(주)의 sodium silicate solution, 이온교환수지는 시그마알드리치의 Amberlite® IR120 hydrogen form 을 사용하였다.

폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 합성하기 위해 삼전화학(주)의 phthalic anhydride (PA), diethylene glycol (DEG), dipropylene glycol (DPG), Junsei의 terephthalic acid (TPA) 그리고 Dow사의 Tin계 촉매인 TBT-100을 사용하였다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하기 위한 원료의 물성은 Table 1에 나타내었다. 이소시아네이트는 BASF사의 NCO (isocyanate) 함유량이 31 ± 0.5%인 PMDI (polymeric methylene diphenyl diisocyanate)를 사용하였으며, 폴리올은 OCI사의 phthalic anhydride 기반의 에스테르계 폴리올 두 종류와 Dow사의 sucrose와 glycerine 기반의 에테르계 폴리올을 사용하였다. 계면활성제는 Goldschmidt사의 실리콘계 계면활성제인 B8462를 사용하였고, 촉매는 Air products사의 아민계 촉매인 33LV, PC-8, PC-5 그리고 대정화학(주)의 potassium acetate (CH<sub>3</sub>COOK)를 사용하였다.

### 2.2. Sodium silicate solution을 이용한 실리카 졸 제조

실리카 졸을 제조하기 위해 250 mL 비커에 30 g의 sodium silicate solution과 증류수 80 g을 넣고 교반하여 희석용액을 제조한다. 250 mL 비커에 60 g의 이온교환수지를 담고 제조한 희석용액을 첨가하여 이온교환수지와 희석용액의 교반을 통해 pH = 3~4인 실리카 졸을 제조하였다.

### 2.3. 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올 합성

폴리에스테르-실리카 복합 폴리올 합성 배합비는 Table 2에 나타내었다. 촉매인 TBT-100은 PA와 TPA의 전체 질량의 200 ppm을 첨가하였고, 실리카 졸은 PA, TPA, DEG, DPG 전체 질량의 0, 5, 15, 25 wt%를 첨가하였다. 4구 플라스크에 Table 2와 같이 시료들을 첨가한다. 디스탁트랩, 온도계를 설치하고 디스탁트랩에는 환류냉각기를 추가로 설치한다. 질소를 주입시켜 주며 기계식 교반기 350 rpm으로 교반을 진행하고 온도를 승온시키면서 디스탁트랩에 물이 모이기 시작

Table 2. Formulation of POL

Raw material	POL0	POL5	POL15	POL25
PA		177.74 g		
TPA		49.84 g		
DEG		191.02 g		
DPG		161.02 g		
TBT-100		0.1 g		
Silica sol	0 g	29 g	87 g	145 g

Table 3. Acid Value and OH Value of POL

	POL0	POL5	POL15	POL25
Acid value	1.52	0.9	0.96	1.46
OH value	276	315	291	283

하는 온도를 확인하며 본 연구에서는 200 °C에서부터 물이 모이는 것을 확인하였다. 물이 모이기 시작하는 온도를 유지하면서 반응을 진행하고 반응이 진행됨에 따라 디스탁트랩에 모이는 물의 양이 줄어들게 되면 반응 온도를 20 min 동안 10 °C씩 승온시켰다. 산가를 측정해 산가 값이 2 근처로 나타나면 톨루엔을 넣어 환류를 진행하고 산가 값이 2 미만이 되었을 때 톨루엔 환류를 멈추고 rotary evaporator로 90 °C, 감압상태에서 용매 및 물을 제거하였다. 최종적으로 생성된 폴리올은 POL0, 5, 15, 25라 명명하였다. 명명에서 0, 5, 15, 25는 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올 합성 시 첨가한 실리카 졸의 함량을 뜻한다. 합성된 복합 폴리올의 실리카 졸 함량에 따른 최종적인 산가와 수산가는 Table 3에 나타내었다. 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올 합성 여부를 확인하기 위해 합성한 복합 폴리올을 아세톤에 일정 함량 첨가하여 세척과정을 통하여 미반응 폴리올을 제거하고, 감압여과를 통해 복합 폴리올을 분리하였다. 분리한 복합 폴리올은 FT-IR 분석을 통해 실리카 입자와 폴리올의 반응을 확인하였고 합성된 폴리올의 양은 TGA를 통해 확인하였다.

#### 2.4. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체 합성

폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 적용한 폴리우레탄-실리카 복합 발포체 합성 배합비는 Table 4에 각각 나타내었다. 배합비에 나타난 HPUF0, 1, 3, 5에서 HPUF는 hybrid foam을 나타낸다. 0, 1, 3, 5의 경우 실리카 졸의 함량을 나타내며 이는 폴리우레탄-실리카 복합 발포체 합성에 사용된 전체 폴리올 질량 대비 실리카 졸 함량을 나타낸다. 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올인 POL의 함량은 20 g이며 이는 전체 폴리올 질량의 20%에 해당한다. 따라서 POL5를 적용한 폴리우레탄-실리카 복합 발포체는 실리카 졸이 5 wt%가 적용되었지만 복합 발포체에서는 이의 20%인 1 wt%가 되고 이를 1로 표현하였다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하기 위해 two component method를 사용하였다. 3.5 L PE 발포컵에 MDI를 제외한 시료들을 첨가한 후, 3,000 rpm으로 1 min간 프리믹싱을 하였다. 프리믹싱한 혼합액에 MDI를 첨가하고 12 s 동안 3,000 rpm으로 교반하여 몰드에 부은 후 자유 발포하였다. 상온에서 24 h 경과 후 물성을 측정하였다.

#### 2.5. 분 석

폴리에스테르-실리카 복합 폴리올의 합성을 확인하기 위해 Bruker

Table 4. Formulation of Polyurethane-silica Composite Foam

Material	HPUF0	HPUF1	HPUF3	HPUF5	
Polyol A	30	30	30	30	
Polyol B	20	20	20	20	
Polyol C	30	30	30	30	
Polyol	POL0	20	-	-	
	POL5	-	20	-	
	POL15	-	-	20	
	POL25	-	-	-	20
Flame retardant	TCPP	20	20	20	20
Blowing agent	Distilled water	4	4	4	4
Silicone surfactant	B8462	1.88	1.88	1.88	1.88
	PC8	0.2	0.2	0.2	0.2
	PC5	0.14	0.14	0.14	0.14
	33LV	0.28	0.28	0.28	0.28
	CH <sub>3</sub> COOK	0.5	0.5	0.5	0.5
Isocyanate (Index = 150)	M20R	187.47	190.32	188.54	187.83

사의 Platinum ATR이 장착된 ALPHA FT-IR spectrometer를 사용하여 400~4,000 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 확인하였다. 실리카 입자와 반응한 폴리올의 양을 확인하기 위하여 PerkinElmer사의 TGA4000을 사용하여 질소 분위기에서 승온속도 10 °C/min으로 600 °C까지 분석하였다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 밀도는 ASTM D 1622 규격으로 30 × 30 × 30 (mm)로 커팅하여 측정하였다. 압축강도는 universal testing machine (UTM)을 사용하여 ASTM D 1621 방법으로 측정하였다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 셀 구조는 JEOL사의 JSM-6610FPlus를 사용하여 측정하였으며 분산도 또한 SEM을 통해 분석하였다. TA사 DSC25를 이용하여 glass transition temperature (Tg)를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올 분석

폴리에스테르-실리카 복합 폴리올은 FT-IR을 통해 폴리에스테르 폴리올 합성이 되었는지 확인하였으며 이를 Figure 1에 나타내었다. POL0, 5, 15, 25 모두 phthalic anhydride의 C=O 피크가 자리이동 (shifting)되어서 1,717 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 피크가 나타났고, 이를 통해 폴리에스테르 폴리올이 합성됨을 확인하였다. Figure 2에서는 POL0, 25 그리고 POL0에 단순히 실리카 졸을 첨가한 상태의 APOL25 (addition polyol 25)의 FT-IR을 나타내었다. APOL25에서 물에 의해 3,500 cm<sup>-1</sup>에서 O-H 피크가 더 크게 나타나는 것 이외에는 다른 피크의 변화가 없음을 확인하였다. 이를 통해 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올이 합성됨을 확인하기 어려움이 있어 합성한 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올의 내부에 존재하는 실리카 입자가 폴리올과 반응을 확인하기 위해 아세톤으로 3회의 세척과정을 통하여 미반응 폴리올을 제거하였고 감압여과를 통해 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 분리한 후 FT-IR을 사용하여 합성되었음을 확인하였다. 비교 대상의 순수한 실리카 입자는 실리카 졸은 100 °C 오븐에서 2 h 동안 건조를 통해 얻었

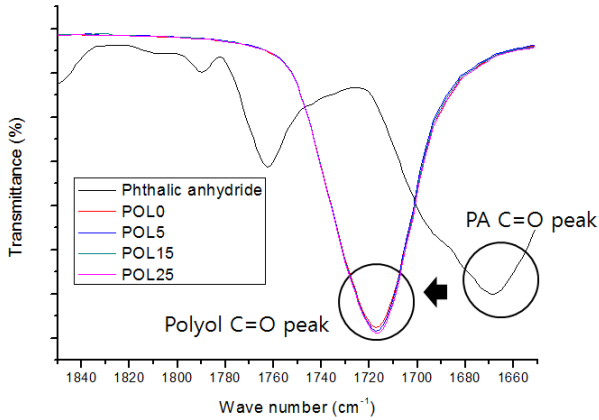


Figure 1. FT-IR of phthalic anhydride and POL in C=O stretching region.

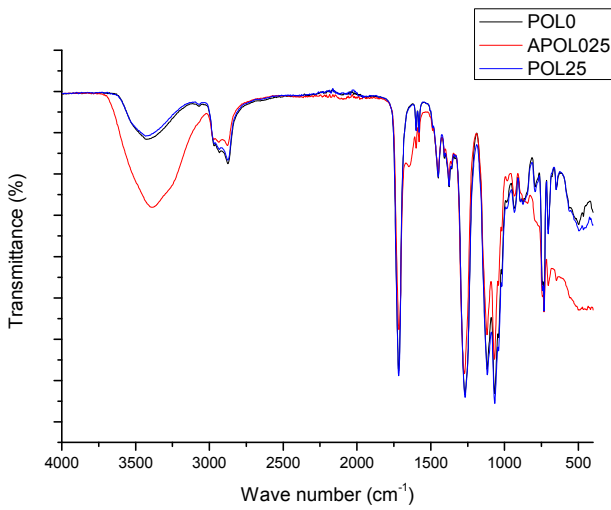


Figure 2. FT-IR of POL0, APOL25, POL25.

다. 폴리올과 합성한 실리카 입자의 구조는 Figure 3에 나타내었고, FT-IR 분석은 Figure 4에 나타내었다. 폴리올과 반응한 실리카 입자의 경우 순수한 실리카 입자와 비교하였을 때 3,000 cm<sup>-1</sup>에서 C-H 피크와 1,717 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 피크가 나타나는 것을 확인하였고, 순수한 실리카 입자의 948 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 Si-OH 피크가 폴리올과 합성된 실리카 입자의 경우 자리이동(shifting)되어 1,100 cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-O-Si 피크에 겹쳐진 형태로 나타났다. 이를 통해 폴리올과 실리카 입자 간의 화학적 결합에 의해 실리카 입자의 표면개질이 진행된 것으로 사료된다[13,14]. 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올에서 실리카와 반응한 폴리올의 양을 확인하기 위하여 TGA 분석을 진행하였고 Figure 5에 나타내었다. 순수한 실리카 입자는 내부에 있는 수분의 증발에 의해 약 6%의 질량 감소가 나타났다. 폴리올로 개질된 실리카 입자는 초기 100 °C까지 수분의 증발에 의한 질량 감소가 나타나며 이후 반응된 폴리올에 의한 질량 감소가 나타났다. 최종적으로 실리카 입자와 반응한 폴리올의 양은 약 30.0%인 것을 확인하였고 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올이 합성되었음을 확인하였다.

3.2. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 셀 morphology 및 열전도도  
폴리에스테르-실리카 복합 폴리올이 복합 발포체의 기공에 미치는

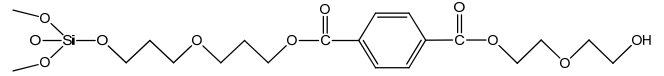


Figure 3. Structural formula of polyester-silica composite polyol.

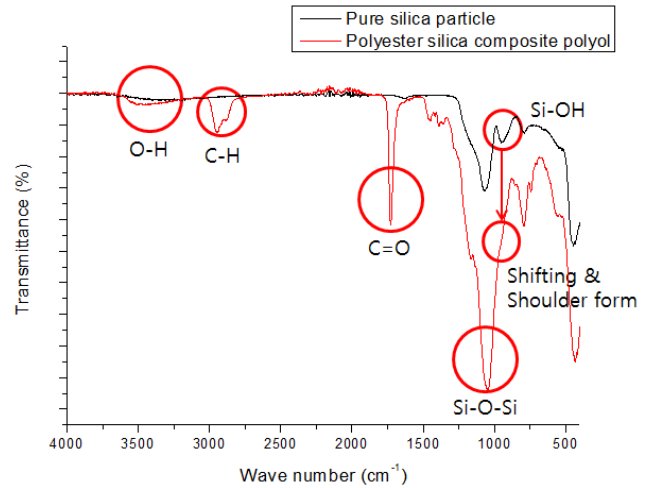


Figure 4. FT-IR of pure silica particle and polyester-silica composite polyol.

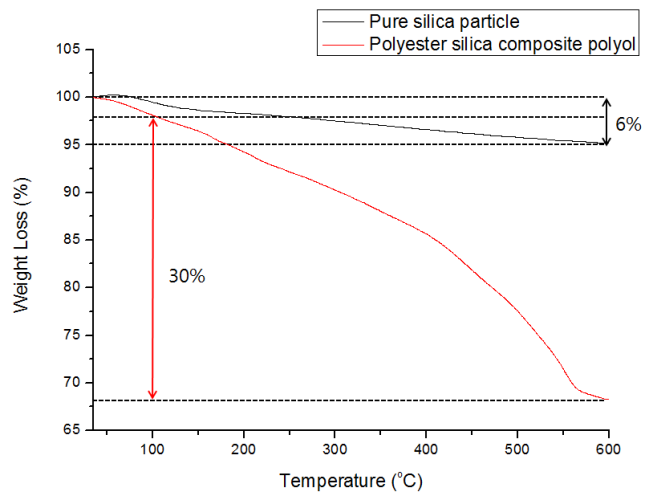
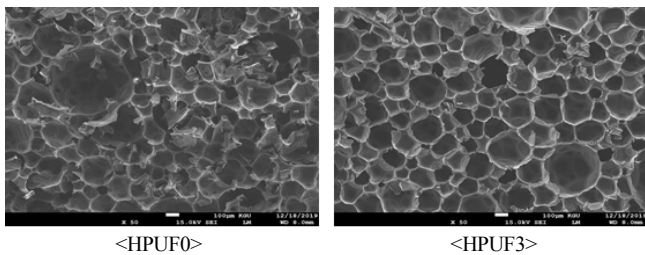


Figure 5. TGA curve of pure silica particle and polyester-silica composite polyol.

영향을 알아보기 위해 SEM을 이용하여 셀 morphology를 분석하였고 이를 Figure 6에 나타내었다. 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 적용한 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 셀의 구조는 실리카 졸 함량이 증가함에 따라 셀의 크기가 작게 형성되는 것을 확인하였다. 이는 개질된 실리카 입자가 핵제로 작용하여 더 많은 기포를 발생시켜 셀의 크기가 작게 형성된 것으로 사료된다[16]. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 열전도도는 실리카 입자가 갖는 기공도에 의한 낮은 열전도도로 인한 단열 역할과 핵제 역할에 의한 셀 크기의 감소에 의해 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 전체적인 열전도도가 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 실리카 졸의 함량이 변화함에 따라 셀의 크기가 작아지지만 열전도도 값은 변화가 없는 것을 확인하였다. 이는 실리카 졸의 실리카 입자가 폴리올과 반응이 굉장히 높은 온도

**Table 5. Viscosity of Polyol System and Reactivity, Properties of Polyurethane-silica Composite Foam**

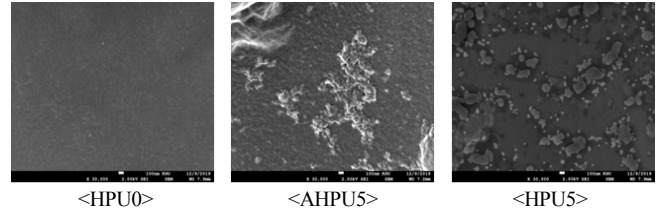
	POL			
	HPUF0	HPUF1	HPUF3	HPUF5
Viscosity (cP)	4304	4823	5467	7651
CT (sec)	15	16	16	17
GT (sec)	53	54	53	54
TFT (sec)	69	71	73	73
Density (kg/m <sup>3</sup> )	50	51	50	48
Thermal conductivity (W/m · K)	0.02577	0.02567	0.02561	0.02546
Compressive strength (kPa)	301.4	347.2	369.5	392.1
Tg (°C)	144	148	150	153

**Figure 6. SEM micrograph of polyurethane-silica composite foam.**

조건에서 진행되고 이로 인해 실리카 입자의 수축이 발생한다. 실리카 입자가 수축하면서 실리카 입자가 오히려 열전도도 상승효과를 나타내었다. 따라서 셀 크기의 감소로 인한 열전도도의 감소 효과와 실리카 입자의 수축에 의한 열전도도 상승효과가 서로 상쇄되면서 열전도도의 변화가 없는 것으로 사료된다.

### 3.3. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 기계적 물성

폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 적용한 폴리우레탄-실리카 복합 발포체는 Table 4의 배합비로 합성하였다. 합성된 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 물성을 측정하였고 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 경질 폴리우레탄 폼의 반응 속도는 cream time (CT), gel time (GT), tack-free time (TFT)으로 판단할 수 있다. CT는 폴리올과 MDI가 혼합된 시점부터 원액이 부풀어 오르면서 액체의 색깔이 밝아지는 시간을 나타내고 GT는 우레탄 결합이 진행되면서 반응 중인 폼을 핀셋 등으로 찢었을 때 우레탄 섬유가 떨어 나오는 시점을 나타내며 TFT는 폼의 바깥 표면이 점착력과 접착력을 잃어버려 폼의 표면에 핀셋 등으로 찢었을 때 폼이 묻어나오지 않는 시점을 말한다. Table 5에서 POL을 적용한 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 폴리올 시스템의 점도는 실리카 졸 함량이 증가함에 따라 증가하지만 반응속도는 변하지 않았고 폼의 밀도도  $50 \pm 2 \text{ kg/m}^3$  유사한 값을 나타내었다. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 압축강도는 실리카 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내는데 이는 첨가된 실리카가 기계적 물성이 낮고 기계적 물성이 낮은 입자들이 경질 폴리우레탄 폼 내부에 존재하게 되면서 전체적인 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 압축강도가 낮아진다[15]. 그러나 본 연구에서는 실리카 졸이 첨가되지 않은 HPUF0 폴리우레탄 폼에 비해 실리카 졸이 첨가된 폴리우레탄-실리카 복합

**Figure 7. Dispersion of silica particle in polyurethane-silica composite.**

발포체의 실리카 졸 함량이 증가함에 따라 압축강도가 약 25% 증가함을 나타내었다. 이러한 압축강도의 향상은 실리카 입자의 분산성, 폼의 가교도 및 셀의 크기의 영향을 받았다고 판단하였다. Table 5에 가교도 확인을 위해 DSC를 사용하여 분석한 Tg를 나타내었고 실리카 졸의 함량이 증가함에 따라 HPUF의 Tg가 증가하였다. 이는 실리카 입자의 표면에 있는 히드록시기와 폴리우레탄 매트릭스와의 추가적인 수소결합에 의한 영향으로 판단된다.

실리카 입자의 분산성은 SEM을 통해 확인하였고 이를 Figure 7에 나타내었다. HPU0의 경우 실리카 입자가 포함되지 않았기 때문에 SEM을 통해 입자가 존재하지 않음을 확인하였다. POL0에 실리카 졸을 따로 단순히 첨가하여 섞은 뒤 합성된 폴리우레탄-실리카 복합 발포체의 경우 AHPU5 (addition hybrid polyurethane)이라 명명하였다. AHPU5는 실리카 입자가 한 부분에 응집되어 있으나 HPU5의 경우 상대적으로 실리카 입자가 폴리우레탄 매트릭스에 분산되어 있는 것을 확인하였다. 이는 실리카 입자와 반응한 폴리올이 무기물인 실리카와 유기물인 폴리우레탄 매트릭스와의 친화성을 높여주었기 때문으로 판단된다. 또한 SEM을 통해 셀의 크기가 작아지는 것을 확인하였고 가교도의 증가, 셀 크기의 감소, 실리카 입자의 분산에 의해 폴리우레탄-실리카 복합발포체의 기계적 물성이 향상된 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

폴리우레탄 폼의 물성을 향상시키기 위한 연구의 일환으로 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 합성한 후 이를 이용하여 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 합성하였다. 합성된 복합 발포체의 물성을 측정하기 위해 기계적 강도와 열전도도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실리카 졸의 함량을 0, 5, 15, 25 wt%까지 변화시킨 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 사용하여 폴리우레탄-실리카 복합 발포체를 각각 합성하였다.
2. 합성된 폴리우레탄 실리카 복합 발포체의 열전도도는 실리카의 함량이 증가함에 따라 셀 크기는 감소하였으나 열전도도는 변하지 않음을 확인하였으며 이는 기공 크기의 감소에 의한 단열 성능 향상 효과와 실리카 입자의 열전도도 상승효과가 서로 상쇄된 결과로 파악되었다.
3. 폴리우레탄-실리카 복합 발포체 기계적 물성은 실리카 졸의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 실리카 입자와 폴리우레탄 매트릭스와의 추가적인 수소결합에 의한 가교도 증가, 미세 기공에 따른 하중 분산, 실리카 입자의 분산도의 향상에 의한 것임을 확인하였다.

이상의 결과로 폴리에스테르-실리카 복합 폴리올을 적용하여 합성된 폴리우레탄-실리카 복합 발포체는 동일 밀도에서 열전도도를 유지하면서도 기계적 강도가 많이 향상되는 복합 발포체를 합성할 수 있다.

## 감 사

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 벤처형 전문소재기술개발사업 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## References

1. I. Javni, K. Song, J. Lin, and Z. S. Petrovic, Structure and properties of flexible polyurethane foams with nano- and micro-fillers, *J. Cell. Plast.*, **47**(4), 357-372 (2011).
2. Y. C. Tu, P. Kiatsimkul, G. Suppes, and F. H. Hsieh, Physical properties of water blown rigid polyurethane foams from vegetable oil based polyols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 453-459 (2007).
3. C. Yang, Z. H. Zhuang, and Z. G. Yang, Pulverized polyurethane foam particles reinforced rigid polyurethane foam and phenolic foam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**(1), 1-7 (2014).
4. K. N. Kang and M. J. Park, Study on the major technology of zero energy architecture technique in residential building, *Architectural Institute of Korea*, **37**(2), 480-483 (2017).
5. Y. Duan, S. C. Jana, A. M. Reinsel, B. Lama, and M. P. Espe, Surface modification and reinforcement of silica aerogels using polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 15362-15371 (2012).
6. T. Y. Wei, T. F. Chang, and S. Y. Lu, Preparation of monolithic silica aerogel of low thermal conductivity by ambient pressure drying, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(7), 2003-2007 (2007).
7. A. Rigacci, J. C. Marechal, M. Repoux, M. Moreno, and P. Achard, Preparation of polyurethane-based aerogels and xerogels for thermal superinsulation. *J. Non-Cryst. Solids*, **350**, 372-378 (2004)
8. N. Nazeran and J. Moghaddas, Synthesis and characterization of silica aerogel reinforced rigid polyurethane foam for thermal insulation application, *J. Non-Cryst. Solids*, **461**, 1-11 (2017).
9. C. Zhao, Y. Yan, Z. Hu, L. Li, and X. Fan, Preparation and characterization of granular silica aerogel/polyisocyanurate rigid foam composites, *Constr. Build. Mater.*, **93**, 309-316 (2015).
10. M. M. A. Nikje and Z. M. Tehrani, Polyurethane rigid foams reinforced by doubly modified nanosilica, *J. Cell. Plast.*, **46**, 159-172 (2010)
11. M. M. A. Nikje and Z. M. Tehrani, Novel modified nanosilica based on synthesized dipodal silane and its effects on the physical properties of rigid polyurethane foams, *Des. Monomers Polym.*, **13**, 249-260 (2010).
12. L. Verdolotti, M. Lavorgna, R. Lamanna, E. D. Maio, and S. Iannace, Polyurethane silica hybrid foam by sol gel approach: Chemical and functional properties, *Polymer*, **56**, 20-28 (2015).
13. Y. Chen, S. Zhou, G. Chen, and L. Wu, Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins, *Prog. Org. Coat.*, **54**, 120-126 (2005).
14. V. D. Athawale and M. A. Kulkarni, Synthesis and performance evaluation of polyurethane/silica hybrid resins, *Pigm. Resin Technol.*, **40**, 49-57 (2011).
15. J. K. Yoon and K. W. Koo, A study on properties of thermal insulation board prepared by porous silica aerogel, *Trans. Korean Inst. Electr. Eng.*, **61**(9), 1362-1367 (2012).
16. G. Yang, X. Liu, and V. Lipik, Evaluation of silica aerogel-reinforced polyurethane foams for footwear applications, *J. Mater. Sci.*, **53**, 9463-9472 (2018).
17. S. Chen, J. Sui, and L. Chen, Positional assembly of hybrid polyurethane nanocomposites via incorporation of inorganic building blocks into organic polymer, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 66-73 (2004).
18. I. Javni, W. Zhang, V. Karajkov, and Z. S. Petrovic, Effect of nano- and micro-silica fillers on polyurethane foam properties, *J. Cell. Plast.*, **38**, 229-239 (2002).