

유기화 점토를 이용한 폴리우레탄 나노 복합재료

안영욱 · 장진해[†] · 박연흠* · 박종민*.^{**}

금오공과대학교 고분자공학과,

*성균관대학교 응용화학부, ** (주) 코오롱 중앙기술원
(2001년 12월 14일 접수, 2002년 3월 29일 채택)

Polyurethane Nanocomposites with Organoclay

Yeong Uk An, Jin-Hae Chang[†], Yun Heum Park^{*}, and Jong Min Park^{*. **}

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea

**School of Applied Chemistry and Chemical Engineering,*

Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea and

Hyperstructured Organic Research Center, Seoul 151-744, Korea

***Kolon Central Research Park, Yongin 449-797, Korea*

†e-mail: kcsong@polyol.co.kr

(Received December 14, 2001; accepted March 29, 2002)

요약 : 폴리우레탄을 이용한 나노 복합재료의 열적, 기계적 성질, 모폴로지, 그리고 기체 투과 정도를 유기화 점토의 함량에 따라 조사 후 비교하였다. 유기화 점토는 헥사데실아민-몬토릴로나이트(C₁₆-MMT)를 사용하였으며, 매트릭스 고분자인 폴리우레탄에 대해 1-4 wt%로 각각 분산시키면서 물성을 조사하였다. 유기화 점토가 일정한 wt%에서 일부는 뭉쳤지만 대부분은 매트릭스 고분자에 고루 분산됨을 전자현미경으로부터 알 수 있었고, 열적 성질 및 기계적 성질은 분산도에 따라 증가함을 알 수 있었다. 기체 투과도는 유기화 점토 양의 증가에 따라 현저히 감소함을 보여주었다. 본 연구로부터, 소량의 유기화 점토 (<5 wt%)를 분산시킨 나노 복합재료는 순수한 폴리우레탄 보다 열적, 기계적 성질 및 기체 투과 방지에 좋은 효과가 있음을 알았다.

ABSTRACT : The properties of polyurethane (PU) nanocomposites with organoclay have been compared in terms of their thermo-mechanical properties, morphology, and gas permeability. Hexadecylamine-montmorillonite (C₁₆-MMT) was used as an organoclay to make PU hybrid films. The properties were investigated as a function of organoclay content (1-4 wt%) in the PU matrix. Transmission electron microscopy (TEM) photographs showed that most clay layers were dispersed homogeneously into the matrix polymer in nano-scale, although some particles of clay were agglomerated. We also found that the addition of only a small amount of organoclay was enough to improve the thermal stabilities and mechanical properties of PU hybrid films while gas permeability was reduced. Even at low organoclay content (<5 wt%), the PU nanocomposite showed much better thermo-mechanical properties, and lower gas permeability than pure PU.

Keywords : polyurethane nanocomposites, organoclay, thermo-mechanical properties, morphology, gas permeability.

서 론

폴리우레탄 (Polyurethane, PU) 은 우수한 내마모성을 나타내며, 고무 및 플라스틱의 성질을 동시에 가지고 있어서 고분자 재료로 널리 쓰인다.^{1,2} 그러나 종래의 PU는 열에 약한 단점을 가지고 있어 응용에 한계로 지적되어 왔다.³ 이런 단점을 보완하기위해 시도된 여러 가지 방법 중 한가지는 우레탄 구조에 헤테로 고리를 도입하여 열적 성질을 증가시키는 방법이며,⁴⁻⁶ 다른 한가지는 유기화 점토를 이용한 나노 복합재료로의 사용이다.⁷⁻⁹

이미 오래 전부터 여러 종류의 재료에 고분자 복합재료가 다양하고 광범위하게 사용되어 왔다. 이러한 복합재료 중에서 최근에는 나노 기술 (nano-technology) 을 이용한 무기물의 일종인 점토(clay)를 이용하는 방법이 많이 연구되고 있다.¹⁰⁻¹⁴ 일반적으로 나노 복합재료는 기존의 방법과 비교할 때, 나노 크기의 점토 층상을 고분자 수지에 완전히 분산시켜 범용성 수지의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 까지 증가시키고자 하는 개념에서 시작되었다. 따라서 미세한 나노 크기를 가지는 나노 복합재료는 마이크로 단위의 다른 기존의 유사 재료와 비교할 때보다 새롭고 향상된 성질을 가진다.¹⁰ 매트릭스 고분자에 점토를 문침이 없이 고르게 분산시키면 열 안정성, 기계적 성질은 물론 열변형 온도, 내 치수성에 이르기까지 매우 향상된 성질을 보여주며 우수한 기체 투과 방지 성질을 보여준다. Wang과 Pinnavaia 등에⁷ 의해 이러한 우수성은 최근 연구에서 증명되었다. 그들의 연구에 따르면, 점토 중의 한 가지인 몬모릴로나이트를 이용하여 알킬 사슬을 가진 유기화 MMT를 합성한 후에 여러 종류의 폴리올 (polyol)과 함께 폴리우레탄 합성에 적용한 결과, 유기화 점토가 나노 크기로 매트릭스 고분자에 잘 분산되어 있음을 확인하였고, 에폭시/점토 나노 복합재료의 경우에도 유기화 점토가 안정하게 삽입 (intercalation) 또는 박리 (exfoliation)된 결과를 보고하였다.

본 연구에서는 PU를 매트릭스 고분자로 사용하였고, 헥사데실 아민으로 유기화 처리된 점토를 매트릭스에 대해 일정한 wt%에 따라 변화시키면서 나노 복합재료를 합성하였다. 용액 법으로 합성된 나노 복합재료는 유기화 점토의 wt%에 따라 열적, 기계적 성

질, 모폴로지 및 기체 투과도 등을 각각 측정하였으며 이 결과를 순수한 일반 PU와 비교하였다. 열적 성질 측정을 위해 시차주사 열 분석기 (TGA)를 사용하였고 X-ray 회절 분석기 (WAXD)를 이용하여 매트릭스 중 점토의 분산도를 알아 보았으며, 주사전자현미경 (SEM)과 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 분산된 형태를 조사하였다. 기계적 특성과 기체 투과성을 위해 만능 인장 시험기 (UTM)와 기체 투과 분석장치 (GPA)를 각각 이용하였다.

실 험

시약 및 고분자. 헥사데실 아민을 비롯한 모든 시약은 TCI 나 Aldrich 사의 시약들을 사용하였고, 용매 중 *N,N'*-dimethylacetamide (DMAc)는 정제하여 사용하였다. 본 연구에서 매트릭스 고분자로 쓰인 PU는 (주)코오롱으로부터 공급 받았고, DMAc중 PU의 고형 성분은 35 %이었다.

점토. 상품명으로 Kunipia-F라 불리는, Na⁺로 치환된 몬모릴로나이트 (montmorillonite; MMT)는 Kunimine Ind. Co.로부터 구입하였으며, 양이온 교환능은 100 g당 119 meq 이었다.

유기화-MMT의 합성.^{11,12} 1 mL의 HCl 을 50 mL의 탈 이온수에 넣고 잘 저은 후, 이 용액에 헥사데실 아민 (hexadecyl amine; C₁₆-) 0.8 g을 넣고 잘 섞으면서 용액을 80 °C로 유지한다. 한편으로 Na⁺ 형태의 MMT는 325 mesh의 체로 걸러 일정한 크기의 입자로 만든다. 얻어진 MMT 2 g을 130 mL의 탈 이온수에 넣고 80 °C로 유지하면서 1시간 동안 격렬하게 저어준 후 이미 준비된 헥사데실 아민 용액을 섞어 1시간 더 반응시킨다. 이렇게 합성된 유기화 점토 (hexadecyl ammonium-montmorillonite ; C₁₆-MMT) 를 거른 후에 물, 에탄올 그리고 다시 물의 순서로 여러 번 씻는다. 미 반응한 Cl 이온이 있는지 0.1 M AgNO₃ 용액으로 확인 후, 침전물을 걸러서 실온에서 약 24 시간 동안 말린다.

나노 복합재료 합성. 유기화 점토 wt%에 따른 나노 복합재료의 제조방법은 거의 유사하므로 유기화 점토가 2 wt%의 경우만 설명한다면: 50.0 g의 DMAc 에 0.08 g의 C₁₆-MMT를 분산시킨 용액과 4.0 g의 PU 용액을 희석시킨 과량의 DMAc 용액을 섞고 실

온에서 약 1시간 동안 세게 저어 섞는다. 유리판에 용액을 부어 50 °C의 진공 오븐에서 약 하루 동안 용매를 제거한다. 얻어진 필름은 필름 속에 남아있는 용매를 제거하기 위해 ultrasonic 세척기속에서 5분간 3회 세척 후에 다시 50 °C의 진공 오븐에서 약 하루 동안 말린다. 얻어진 필름 두께는 약 10-15 μm 이었다.

특성 조사. PU, C₁₆-MMT와 복합재료의 열적 성질을 측정하기 위해 DuPont 910 TGA를 사용하였고, 승온 속도는 20 °C/분으로 하였다. 넓은 각 X-ray 회절도 (diffractogram)는 Co-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Bruker사의 (모델 D5005) 기계를 사용하여 얻었다. 측정 속도는 2°/min로 하였다.

용액상태로부터 얻은 필름의 인장 강도를 측정하기 위해 Instron Mechanical Tester (모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross head 속도는 분당 5 mm이었다. 시료는 5×70 mm의 크기로 하였고, 인장 강도의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료 당 약 10회 이상씩 실험하여 최저값과 최대값을 버리고 나머지를 평균하였다.

나노 복합재료 중 점토의 분산을 측정하기 위해 필름 형태의 시료를 액체 질소 속에서 급냉시켜 분절된 단면을 주사 전자현미경 (SEM, Hitachi S-2400)으로 조사하였다. 투과 전자현미경 (TEM) 사진을 얻기 위해 시료를 에폭시에 고정(embedding)시킨 후, 유리 칼이 장착된 마이크로톰 (microtome)을 이용해 시료를 제조하였다. 시료의 두께는 600-900 Å 이었으며, 사용된 TEM 모델은 EM 912 OMEGA (CARL ZEISS) 이었다.

산소 (O₂)와 수증기 (H₂O)의 기체 투과도는 ASTM E-96 법에 이용하여 Mocon (모델DL100)을 사용하였다. 산소와 수증기의 기체 투과 속도는 각각 23 °C와 38 °C에서 측정하였다.

결과 및 고찰

유기화 점토의 분산도. 순수한 유기화 점토인 C₁₆-MMT, PU와 C₁₆-MMT를 1-4 wt%를 함유한 PU 복합재료들의 X-선 회절도를 Figure 1에 보였다. 순수한 유기화-점토인 C₁₆-MMT은 $2\theta=3.94^\circ$ ($d=25.96 \text{ \AA}$)에서 강한 특성 피크 값을 보였지만,

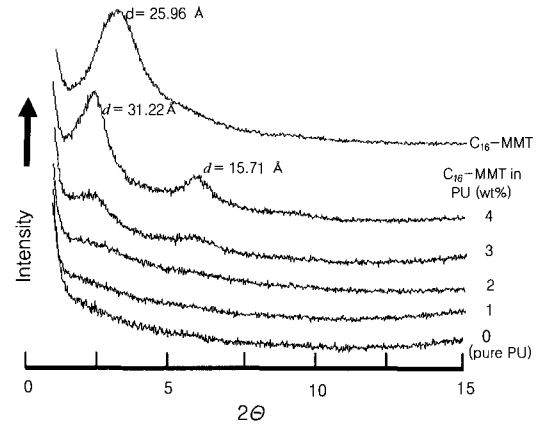


Figure 1. XRD patterns of C₁₆-MMT, PU, and their hybrids.

순수한 PU는 피크가 전혀 관찰되지 않았다. 그러나 PU에 대해 C₁₆-MMT를 3-4 wt% 비로 분산시킨 복합재료의 경우에는 $2\theta=3.28^\circ$ ($d=31.22 \text{ \AA}$)의 강한 피크와 $2\theta=3.28^\circ$ 의 2차 특성 (second order) 피크가 $2\theta=6.53^\circ$ ($d=15.71 \text{ \AA}$)의 위치에서 약한 피크로 각각 나타났다. 이처럼 점토 층 간격인 d 값이 25.96에서 31.22 Å으로 증가한 것은 고분자 사슬이 유기화 점토에 intercalation 되었음을 알 수 있었고,¹³⁻¹⁵ 2차 특성 피크가 나타나는 것으로 미루어 PU에 분산된 점토 결정의 규칙성이 매우 좋음을 알 수 있었다. 또한 분산 후에도 뚜렷한 피크가 존재하는 이유는 첨가된 점토가 매트릭스 고분자에 일부는 분산되어 있지만 일부는 뭉쳐있음을 의미한다. 이런 결과는 전자 현미경의 결과로도 확인할 수 있었다. 그러나 C₁₆-MMT를 1-2 wt%의 소량으로 PU에 분산하였을 때에는 피크의 모양이 거의 순수한 PU와 비슷하게 아무런 피크도 보여주지 않았다. 이 결과는 유기화 점토가 완벽히 exfoliation된 것이 아니고, 점토의 양이 소량이기 때문에 관찰되지 않은 것으로 보이나, 이는 전자현미경으로 일부 확인할 수 있었다.

모폴로지. X-선 회절도는 나노 복합재료들의 d 값을 측정하는 가장 간단한 장치이지만, 전자현미경 (SEM이나 TEM)을 사용하면 점토의 층간 거리나 점토의 삽입, 박리, 혹은 점토 층들의 분산 정도를 직접 알 수 있다. 특히 TEM 분석법은 X-선 회절도의 결과

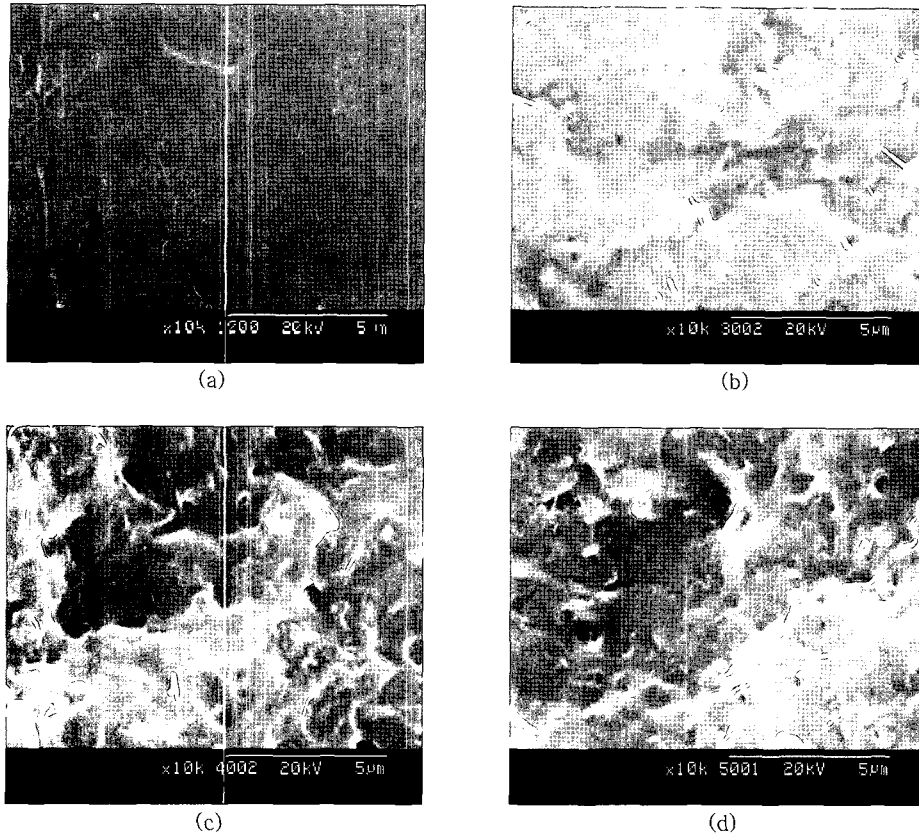


Figure 2. SEM photographs of PU hybrids as a function of C₁₆-MMT loading (×10000). (a) 0 (pure PU), (b) 2, (c) 3, and (d) 4 wt%.

를 확인시킬 수 있을 뿐 아니라 점토가 나노 크기로 얼마나 잘 분산되었는지도 보여준다.

SEM을 이용한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 순수한 PU에 비해 점토가 분산된 (Figure 2 (b)-(d)) 경우는 표면의 모양이 많이 달랐고, 특히 4 wt%의 경우 (Figure 2 (d))에는 매우 거친 모양과 빈 구멍들이 관찰되었다. 또 뭉쳐진 입자들의 모습이 첨가된 C₁₆-MMT의 양에 무관하게 고루 퍼져있음을 보였지만, 이 결과는 분산된 점토가 매트릭스 고분자에 싸여 있기 때문에 확실한 점토의 분산도나 크기를 알기가 힘들었다.

보다 확실한 점토의 분산과 형태를 확인하기 위해 각각의 시료를 TEM으로 관찰하였다. Figure 3에 점토의 wt%에 따른 TEM 사진을 보였다. 머리카락 모양의 검게 보이는 선이 점토인데, 원래 약 1 nm의 두

께를 가진다. 유기화 점토가 2 wt%일 때는 (Figure 3 (a)) 매우 잘 분산된 상태를 보이고 있고, 역시 3%로 증가했을 때에도 (Figure 3 (b)) 양호한 분산 상태를 보여주고 있다. 그러나 4 wt%일 때에는 (Figure 3 (c)) 거의 대부분의 점토가 일정한 방향으로 뭉쳐있음을 보인다. 이 결과는 다음에 설명할 열적 및 기계적 성질에 밀접한 영향을 준다.

열적 성질. 일반적으로 무기물질을 유기 재료와 섞었을 때에는 무기물질의 높은 열 안정성으로 인해 복합재료의 열적 성질이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁶

Table 1에 C₁₆-MMT, PU 와 유기화-점토의 변화 양에 따른 복합재료의 TGA 의 결과를 나타내었다. Table 1에서 2% 감량에 따르는 초기 분해온도는 (T_D¹) 순수한 PU가 304 °C 인데 비해서, C₁₆-MMT 를 2 wt%만 섞어도 T_D¹ 는 304에서 315 °C로 11 °C

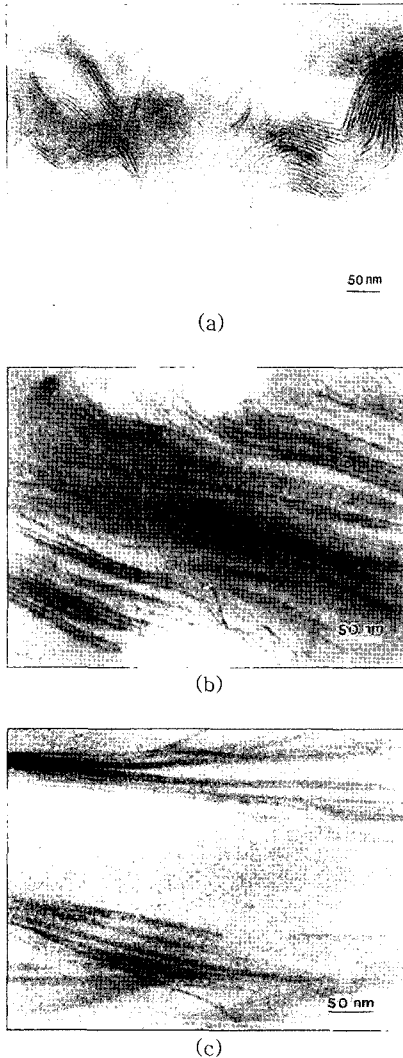


Figure 3. TEM photographs of PU hybrids as a function of C₁₆-MMT loading. (a) 2, (b) 3, and (c) 4 wt%.

나 증가한다. 이처럼 소량의 점토만 섞어도 열 안정성이 증가하는 현상은 이미 여러 연구자의 결과에서도 많이 볼 수 있는데,¹⁷⁻²⁰ 이는 점토 입자와 매트릭스 고분자 사이의 양호한 인력 뿐 아니라 무기 물질인 점토 자신이 가지는 열 안정성 때문이기도 하다. 점토의 양을 2에서 3 wt%로 증가시키면, T_D^i 는 거의 일정한 값 (316 °C)을 보이다가 점토의 양이 4 wt%가 되면 오히려 T_D^i 는 316에서 301 °C로 급속

Table 1. Thermogravimetric Analyses of PU/ C₁₆-MMT Hybrid Films

clay wt%	T_D^i ^a °C	T_D^{max} ^b °C	wt _R ^{600c} %
0 (pure PU)	304	425	5
1	306	434	6
2	315	432	7
3	316	438	9
4	301	434	10

^aInitial weight reduction onset temperature.

^bMaximum weight reduction onset temperature.

^cWeight percent of residue at 600 °C.

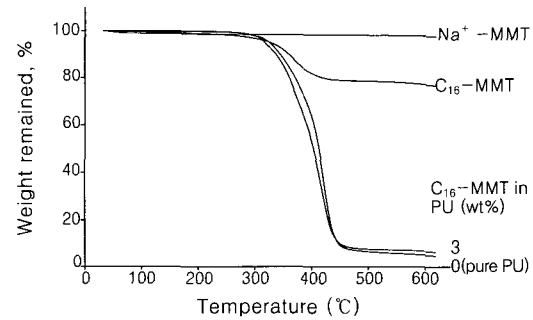


Figure 4. TGA thermograms of C₁₆-MMT, PU, and its hybrid.

히 감소하게 된다. 이런 이유는 아직 확실하지는 않지만, 첨가되는 점토에 의해 산소 기체 투과가 많은 제약을 받거나 또는 char 형성에 영향을 주어 분해온도가 변할 수 있다. 최대 분해온도 (T_D^{max}) 역시 T_D^i 와 비슷하게 유기화 점토의 양이 증가함에 따라 서서히 증가하는데, 점토 양이 0에서 3 wt%로 증가함에 따라 425에서 438 °C로 증가하였다. 그러나 전체적으로는 큰 변화를 볼 수 없었다.

600 °C로 가열후의 잔류량 (wt_R⁶⁰⁰)은 점토양이 0에서 4 wt%로 증가함에 따라 5에서 10%로, 첨가된 유기화 점토 양에 비례해서 서서히 증가하였다. 이와 같은 타르 형성 결과는 원래 점토가 가지고 있는 높은 열 저항 (heat-resistance) 때문으로 생각할 수 있다.¹⁷

Figure 4에서는 Na⁺-MMT, C₁₆-MMT, 그리고 C₁₆-MMT를 wt%로 블렌딩하기 전후의 PU에 대한 각각의 TGA 곡선을 보였다. Na⁺-MMT는 초기 가

열 시에 약 1-2%의 무게 감량을 보이는데, 이는 점토 층의 표면 수분 손실 (surface water loss)에 기인하며,¹⁸ 헥사데실 아민으로 치환된 C₁₆-MMT는 유기 물질인 알킬기의 무게 감량 때문에 300 °C 부근에서 초기 무게 감량을 보였다. Table 1에서 이미 설명했듯이 PU와 PU/C₁₆-MMT의 분해곡선은 첨가된 C₁₆-MMT의 양에 따라서 일정한 곡선을 보였다.

기계적 성질. Figure 5-7에 유기화 점토 분산 양에 따른 인장강도, 모듈러스 및 파단신도의 변화를 각각 나타내었다. 인장강도의 경우 (Figure 5 참조)에는 점토의 양이 0에서 2 wt%로 증가함에 따라 45에서 59 MPa로 약 30% 증가하였다. 이 값은 점토의 양이 3 wt%로 증가하면 61 MPa로 조금 더 증가하였다가, 유기화 점토의 양이 4%가 되면 오히려 51 MPa로 감소한다. 이런 현상은 이미 여러 논문으로 발표되었는데,^{21,22} 이러한 결과는 과량의 점토가 효과

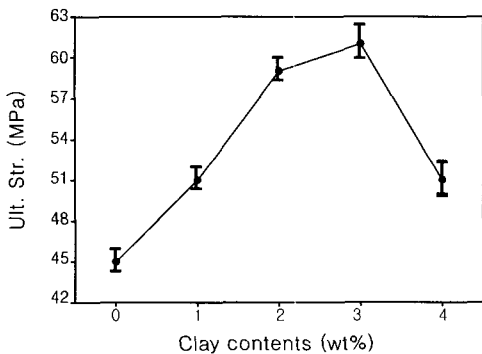


Figure 5. Effects of clay loading on ultimate strength of the hybrid films.

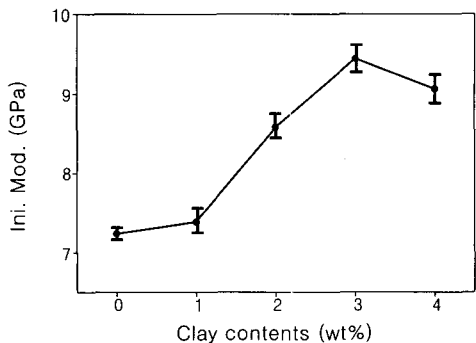


Figure 6. Effects of clay loading on initial modulus of the hybrid films.

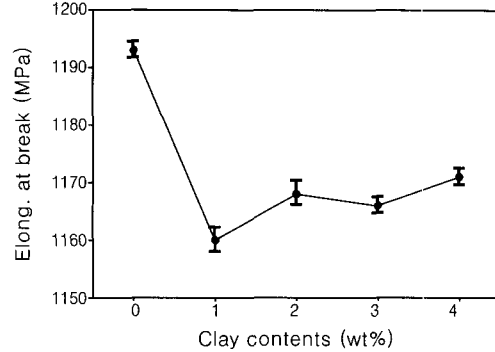


Figure 7. Effects of clay loading on elongation at break of the hybrid films.

적으로 분산되지 못하고 뭉쳐서 생기는 현상으로 설명할 수 있으며 본 연구에서도 이미 전자 현미경으로 확인한 바 있다 (Figure 3 (c)). 모듈러스의 경우에도 비슷한 경향을 보이는데 (Figure 6 참조), 즉 점토의 양이 0에서 3 wt%로 증가함에 따라 모듈러스도 7.24에서 9.44 GPa로 일정하게 증가하게 된다. 이처럼 모듈러스가 증가하는 이유는 점토 자체가 가지고 있는 강인함과 큰 값의 aspect ratio를 가진 점토의 일정한 배향성으로 설명할 수 있다. 더욱이 점토 사이에 삽입된 고분자의 배향된 주사슬이 늘어나기 어려운 점토 모듈러스의 증가에 도움이 될 수 있다. 그러나 인장강도와 마찬가지로 유기화 점토의 양이 4%가 되면 모듈러스는 오히려 9.44에서 9.06 GPa로 감소한다. 결국 기계적 성질은 인장강도나 모듈러스가 분산되는 유기화 점토의 양과 배향에 따라 변하며, 특히 유기화 점토의 양은 임계 wt% 이상에서는 오히려 복합재료의 기계적 성질을 떨어뜨리는 역 효과를 보여주었다.

분산된 유기화 점토의 양에 따라 파단 신도는 순수한 PU 보다도 22-30%까지 감소함을 보이고 있다 (Figure 7 참조). 이는 무기물인 점토의 고유한 성질에 기인한다.

기체 투과도. 무기 첨가제가 분산된 나노 복합재료들은 기체의 종류에 무관하게 첨가제의 양에 따라 기체 투과도가 대체로 감소하는 것으로 알려져 있다.^{12,23} 고분자를 매트릭스로 사용하였을 경우에도 고분자 사슬과 첨가제 사이의 상용성이나 인력에 따라 투과도에 큰 변화를 주게 된다. 예를 들어, 두 물질 사이의

Table 2. Gas Permeabilities of PU/C₁₆-MMT Hybrid Films

clay wt%	O ₂ (cc/m ² /day)	H ₂ O (cc/m ² /day)
0 (pure PU)	7214	372
2	5447	371
3	5074	382
4	3587	380

상용성이 클 때에는 고분자 매트릭스 중에 존재하는 큰 aspect ratio를 가지는 단단한 판 모양의 점토로 인해 기체 분자가 쉽게 통과하지 못하고 구부러진 경로를 지나야 하기 때문에 자연히 기체 투과도는 감소하게 된다.²³

Table 2에 산소 (O₂)와 수증기 (H₂O)에 대한 각각의 투과도를 유기화 점토의 wt%에 따라 나타내었다. 산소 기체의 경우에는 순수한 PU가 7214 cc/m²/day를 보였다. 그러나 유기화 점토의 양을 2에서 4 wt%로 증가시키면 투과도는 꾸준히 감소하여 3587 cc/m²/day의 값을 보인다. 결국 소량의 점토 (5% 미만)를 첨가하여 50% 이상의 기체 투과도 감소를 나타내는 효과를 보이고 있다. 그러나 이와는 반대로 수증기의 경우에는 유기화 점토의 양에 관계없이 순수한 고분자 매트릭스의 값과 비교해서 거의 유사한 투과도를 나타내었을 뿐만 아니라, 순수한 고분자의 수증기 투과도 역시 산소 기체에 비해서 5% 정도 밖에 되지않는 낮은 값을 보이고 있다. 이런 차이는 수증기가 필름을 통과할 때 PU와 수소 결합과 같은 이차 결합을 가지기 때문으로 설명할 수 있다.

결 론

폴리우레탄 (PU)의 새로운 특성과 증가된 물성을 찾기 위해, 매트릭스 고분자인 PU에 각각 1-4 wt% 별로 유기화 점토를 분산시켜 나노 크기의 복합재료를 제조하였다. C₁₆-MMT를 유기화 점토로 사용하여 DMAc 속에서 용액 intercalation 법으로 필름 형태의 나노 복합재료를 얻었다. C₁₆-MMT의 wt%에 따라 열적, 기계적 성질 및 모폴로지, 기체 투과도 등을 측정 후 그 값을 각각 비교하였다.

열적, 기계적 성질은 C₁₆-MMT가 3 wt% 분산되었을 경우에 가장 증가하였으며, 그 이상 (4 wt%) 분

산되었을 때에는 오히려 그 성질이 감소하였다. 이런 경향은 전자 현미경을 이용한 모폴로지를 통해 확인할 수 있었다. 기체 투과도에서, 산소의 경우에는 C₁₆-MMT를 4 wt% 분산하였을 경우에는 거의 50% 이상 투과도가 감소하였으나, 수증기의 경우에는 분산된 유기화 점토의 양에 무관하게 별 효과가 없었다. 결국 소량의 유기화 점토의 분산만으로도 PU의 열적, 기계적 성질 및 기체 투과 방지를 향상시키는데 매우 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 2001년도 산업자원부가 지원한 산업기술 개발사업의 과제로 연구되었음 (중기거점/차세대 신기술 개발사업 세부과제).

참 고 문 헌

1. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", chapter 1, UK, Wiley, 1990.
2. M. J. Comstock, "Urethane Chemistry and Applications", ACS Symposium Series, vol. 172, chapter 1, 1981.
3. H. J. Fabris, "Advances in Urethane Science and Technology", Technomic Publishing Co., New York, 1976.
4. M. Zuo and T. Takeichi, *Polymer*, **40**, 5153 (1999).
5. B. Masiulianis and R. J. Zielinski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2731 (1985).
6. D. C. Liao and K. H. Heieh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1665 (1994).
7. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
8. Y. I. Tien and K. H. Wei, *Polymer*, **42**, 3213 (2001).
9. C. Zilg, R. Thomann, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Adv. Mater.*, **11**, 49 (1999).
10. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
11. Y. Yang, Z. Zhu, J. Yin, X. Wang, and Z. Qi, *Polymer*, **40**, 4407 (1999).
12. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 2289 (1997).
13. S. H. Hsiao, G.-S. Liou, and L.-M. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067 (2001).
14. C. Zilg, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661 (1999).

15. Y. Ke, J. Lu, X. Yi, J. Zhao, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 808 (2000).
16. J. Wen and G. L. Wikes, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
17. H. R. Fischer, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, *Acta Polym.*, **50**, 122 (1999).
18. K. A. Carrado and L. Xu, *Chem. Mater.*, **10**, 1440 (1998).
19. X. S. Petrovic, L. Javni, A. Waddong, and G. J. Banhegyi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
20. Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X. Wang, Y. Ke, and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 2063 (1999).
21. J.-H. Chang, D.-K. Park, and K. L. Ihn, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **39**, 471, (2001).
22. J.-H. Chang, D.-K. Park, D. Cho, H. S. Yang, and K. J. Ihn, *Polym. Eng. & Sci.*, **41(9)**, 1514 (2001).
23. R. A. Zoppi, S. D. Neves, and S. P. Nunes, *Polymer*, **41**, 5461 (2000).