

환경친화적 수분산성 폴리우레탄 / Clay 나노복합체의 제조 및 물성에 관한 연구

단철호, 김정호†

수원대학교 화학공학과

(접수일자 : 2006. 1. 6 / 채택일자 : 2006. 1. 31)

Synthesis and Properties of Environmentally-friendly Aqueous Polyurethane Dispersion/Clay nanocomposites

Cheol Ho Dan, Jeong Ho Kim†

Department of Chemical Engineering, University of Suwon, Kyunggi-do, Korea

요 약

poly[hexamethylene carbonate]glycol(PHMCG)과 isophorone diisocyanate (IPDI), dimethylol propionic acid(DMPA)를 이용하여 수분산성 폴리우레탄을 합성하였다. 또한 여기에 나노 clay(PM) 및 이를 각기 다른 유기화제로 개질시킨 C15A와 C30B를 첨가하여 폴리우레탄/clay 나노복합체료를 제조하였다. 제조된 나노복합체료에서의 clay의 분산정도를 XRD를 이용하여 조사하였으며 clay가 첨가된 경우의 기계적 물성 및 열적성질을 UTM 과 TGA를 통하여 분석한 결과, C15A가 첨가된 경우 나노clay가 폴리우레탄에 가장 잘 분산된 것으로 관찰되었으며, 기계적 물성과 열적 물성이 C30B 또는 PM을 첨가한 경우보다 높게 측정되었다. 이로부터 clay에서 개질유기화제의 종류 및 함량이 나노복합체료의 최종물성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT : In this study, aqueous polyurethane dispersion(PUD) was synthesized using polyhexamethylene carbonate glycol (PHMCG) as soft segment, isophorone diisocyanate (IPDI) and dimethylol propionic acid (DMPA) as hard segment. Also, polyurethane/clay nanocomposites were prepared by adding pristine montmorillonite (PM) and organically modified clays, C15A and C30B into PUD. The degree of clay dispersion in the nanocomposites was investigated using XRD and the physical and thermal properties were examined through UTM and TGA. These results showed that nanocomposites with C15A gave higher physical and thermal properties than those with C30B or PM. As a result, the properties of nanocomposites were observed to vary depending on the types of clay modifiers and clay contents.

† Corresponding author : jhkim@suwon.ac.kr

1. 서 론

폴리우레탄(PU)은 폴리올(polyol)을 주성분으로 하는 연질 세그먼트와 디이소시아네이트(diisocyanate), 저분자량의 디올(diol) 또는 디아민(diamine)계의 사슬연장제의 반응으로 생성되는 경질 세그먼트로 이루어진 세그먼트형 고분자이다. 폴리우레탄의 물성은 원료의 종류와 합성 방법에 따라 고무상 물질에서부터 섬유, 항공기 구조재료에 이르기 까지 다양하게 변화시킬 수 있다. [1,2]

폴리우레탄은 원료의 소수성에 기인하여 전통적으로 용액 중합법에 의해 제조되어 왔다. 그러나 유기 용매를 사용하여 제조된 폴리우레탄은 제조 및 적용과정에서 유해한 용매의 방출로 인한 대기, 수질오염 등 환경적인 문제가 발생하게 된다. 1967년 Bayer AG사에 의해 처음으로 수분산성 폴리우레탄(Polyurethane dispersion, PUD)이 상품화된 후 각 나라의 환경 규제가 더욱 강화됨에 따라 1970년대에 환경에 무해한 수분산성 폴리우레탄은 상업적으로 중요한 상품이 되었다. 수분산성 폴리우레탄은 잔여 이소시아네이트나 포름알데하이드 등의 독성이 없고, 발화성이 없으므로, 대기 중에 오염원의 방출이 적어 섬유, 가죽, 고무 및 종이 등의 코팅제와 접착제로 많이 응용되고 있으며, 특히 기존의 유성 폴리우레탄이 사용되었던 많은 분야에서 수분산성 폴리우레탄의 응용범위가 확대되고 있는 실정이다. 최근 환경문제에 대한 인식이 보편화됨에 따라 산업계 전반에서도 환경 친화적인 물질에 대한 관심이 한층 고조되어 있으며 이에 상응하는 연구 개발도 지속적으로 이루어지고 있다. [3,4]

그러나 수분산성 폴리우레탄은 제조 공정상 물과의 접촉이 필수적이므로 사용원료의 제한이 있으며, 폴리우레탄 구조내에 도입되는 친수기의 존재로 건조속도가 느리고 가수분해에 민감한 단점이 있다. 이에 수분산 폴리우레탄의 고기능화를 위해서 최근 가장 주목 받고 있는 기술 중에 하나인 나노 복합화기술을 도입하여 그의 물성향상을 도모하고 있다. [5,6]

일반적으로 나노복합재료 연구에서 사용되는 층상화합물은 smectite계 광물인 montmorillonite(MMT)이다. Montmorillonite는 물속에서 자발적으로 층상 간격이 넓어지는 특성을 가지고 있고, 자연계에서 풍부하게 얻

을 수 있으므로 경제적인 측면에서 많은 연구가 수행되고 있다. 고분자/clay 나노복합재료 제조시 천연 상태의 MMT는 고유의 친수성으로 인해 소수성인 고분자 사슬이 침투하기가 매우 어려우므로 MMT내의 Na^+ 를 알킬암모늄과 같은 양이온 유기화제를 이용하여 친유성으로 개질하여 고분자 사슬의 MMT층간 삽입을 유도함으로써 고분자/clay 나노복합재료를 제조할 수 있다. 고분자/clay 나노복합화 기술에 사용되는 MMT는 입자 크기가 매우 작아서 기존에 사용한 다른 충전제에 비하여 비표면적인 훨씬 크고, 독특한 판상 구조화 높은 중량비로 인하여 고분자 매트릭스에 나노스케일로 고르게 분산시켰을 경우 적은 양으로도 범용성 고분자에 비해 인장강도, 탄성율, 내마모성 등의 기계적 물성과, 열변형온도, 내열안정성, 난연성등의 열적 물성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. [7-10]

고분자/clay 나노복합재료 제조 방법으로는 유기화 clay를 유기용매로 희석된 고분자용액에 첨가한 후 건조시킴으로써 고분자사슬의 층간침투를 일으키는 용액법, 유기화 clay의 존재하에서 단량체를 clay 층간에 삽입시킨 후 in-situ 중합시켜 실리케이트층의 박리를 유도하는 층간중합법과 고분자를 용융시킨 상태에서 기계적으로 혼합하여 강한 전단력에 의해 clay층 사이로 고분자를 삽입시키는 컴파운딩 방법 등이 보고되고 있다. 제조된 고분자/clay 나노복합재료는 분산된 형태에 따라 각 실리케이트층이 완전히 박리되어 고분자 매트릭스에 분산된 박리형 나노복합재료(exfoliated nanocomposite)와 clay층사이에 고분자사슬이 삽입되어 있는 삽입형 나노복합재료(intercalated nanocomposite)로 구분될 수 있으며, clay를 효과적으로 고분자 매트릭스에 효과적으로 분산시키기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다. [11]

본 연구에서는 유기화 정도가 다른 clay를 수분산 폴리우레탄에 일정한 wt%로 폴리올에 첨가한 후 층간중합법으로 폴리우레탄/clay 나노복합재료를 제조하였고, 제조된 나노복합재료는 XRD, UTM 및 TGA를 이용하여 폴리우레탄 매트릭스내의 clay의 분산 정도, 기계적 성질 및 열적 성질을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 폴리올로는 카보네이트형인 poly [hexamethylene carbonate]glycol (중량평균분자량 =2000 g/mol, 공업용, 일본 Nippon polyurethane) (PHMCG)을 1 mmHg, 70 °C에서 5 h 동안 탈수한 후 사용하였다. 디이소시아네이트로 사용된 isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich Co.)와 이온기 도입을 위해 사용된 dimethylol propionic acid (DMPA, Aldrich. Co.)와 촉매인 dibutyltin dilaurate (DBTDL, 공업용)는 추가 정제 없이 사용하였다. 중화제로 사용된 triethyl amine (TEA, Junsei Chemical Co.)과 쇠연장제로 사용된 ethylene diamine (EDA, Junsei Chemical Co.), 용매로 사용된 n-methylpyrrolidone (NMP, Junsei Chemical Co.)는 4 Å 분자체에 1주일간 담구어 탈수한 후 사용하였다. 음이온화된 프리폴리머 분산시 사용된 물은 distilled deionized water (DDI water)를 사용하였다. Clay는 Southern Clay사의 pristine monmorillonite (PM), Cloisite 15A(C15A), Cloisite 30B(C30B)를 사용하였으며, 80°C에서 24시간 진공건조하여 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 clay의 기본특성을 나타내었다.

Table 1. Typical properties of clays

Type	Organic modifier	Modifier concentration	Weight loss on Ignition (%)
PM	None	None	7%
C30B	Methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium	90 meq/100g clay	30%
C15A	Dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium	125 meq/100g clay	43%

2.2. 수분산성 폴리우레탄 나노복합재료 제조

교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구, 분액 깔때기가 장착된 2,000 ml 4구 반응기에 폴리올(PHMCG)과 clay를 칭량하여 투입하고 80°C, sonication하에서 4시간동안 교반하여 폴리올을 clay에 삽입시켰다. 여기에 NMP에 녹인 DMPA를 투입하여 질소를 통과시키면서 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 균일하게 혼합되면 온도를 낮추고 IPDI와 촉매인 DBTDL을 투입한 다음 반응시켜 clay에 폴리올이 층간 삽입된 카르복실산기를 가진

NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 반응기의 온도를 낮추고 TEA를 NMP에 녹여 투입하고 중화반응을 시켜 이온화된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 여기에 반응 온도를 50 °C로 하고 교반을 하면서 DDI water를 일정한 속도로 투입하여 수분산된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 또한, 계산된 양의 EDA를 잔여량의 물에 녹여 반응기에 투입하고 3 h 동안 반응시켜 고형분의 함량이 30 wt%인 폴리우레탄/clay 수분산체를 합성하였다. 이 수분산체를 상온에서 1 주일간 건조하고 다시 30 °C의 진공건조기에서 3 일간 건조함으로써 필름형태로 시편을 제조하여 물성 측정 및 분석에 이용하였다.

2.3. 측정 및 분석

제조된 수분산성 폴리우레탄(PUD)/clay 나노복합재료의 clay의 층간거리 변화는 X선 회절분석기(X-ray Diffractor, D-8 Advance)를 사용하여 40 kV, 35 mA로 분석하였고, 열적성질은 열중량 분석기(TGA, NETZSCH)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이 때 시료는 질소분위기하에서 상온에서부터 600 °C까지 10 °C/min로 측정하였다. 기계적 물성은 만능시험기(UTM, LLOYD Instrument)를 이용하였으며, gauge length는 20 mm, cross-head는 500 mm/min으로 하고, 시료의 두께는 0.3 mm±0.03 mm이고, 너비는 6 mm로 하여 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1 PUD/clay 나노복합재료에서의 clay의 분산

Fig. 1에 PM이 함량(1 wt%~9 wt%) 별로 첨가된 나노복합재료의 XRD 패턴을 PM의 XRD 패턴과 비교하여 나타내었으며, Bragg's law($\lambda = 2d \sin \theta$)로부터 계산된 d-spacing 값을 함께 표시하였다. PM의 경우 $2\theta = 7.5^\circ$ ($d = 1.16 \text{ nm}$)에서 PM의 peak가 관찰되었다. 반면, PM이 첨가된 PUD의 경우 peak가 $2\theta = 6^\circ$ ($d \sim 1.35 \text{ nm}$) 부근에서 관찰되어 층간 거리가 증가하였음을 알 수 있는데, 이는 PUD의 PM층간으로의 삽입에 의한 증가라기 보다는 타 논문에서도 보고되었듯이 smectite계 광물인 montmorillonite는 물 속에서 자발적으로 층상간격이 넓어지는 특성을 가지고 있으므로 주 용매인 물에 의한

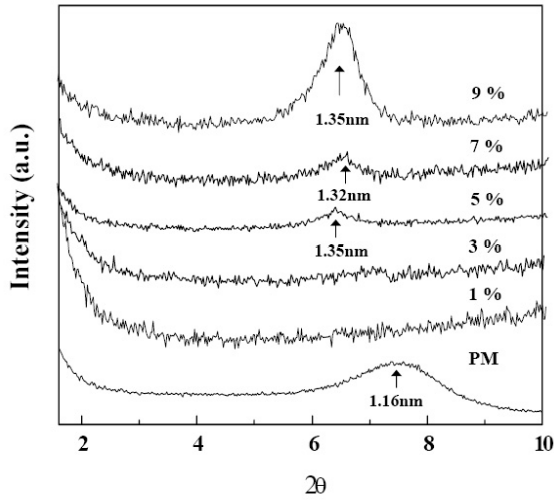


Fig. 1. XRD patterns of PM and PUD/PM nanocomposites.

영향임을 알 수 있다. [12,13] 또한, 이는 다음에 설명하게 될 TGA 분석에서의 열적 안정성과도 관련이 있다. XRD 패턴에서 PM의 함량이 5 wt%부터 9 wt%까지는 함량증가에 따라 peak의 intensity가 증가함을 관찰할 수 있는데, 이는 PM의 함량이 증가함에 따라 일부는 PUD에 분산되지만 나머지는 PUD에 분산되지 못하고 뭉쳐서 생긴 peak라고 할 수 있다.

Fig. 2는 PM을 유기화제인 MT2EtOH(methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium)로 개질 시킨 C30B를 PUD에 분산시켰을 경우에 C30B와 C30B가 함량(wt%)에 따라 첨가된 PUD/C30B 나노복합재료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

C30B의 고유 피크가 $2\theta = 4.8^\circ$ ($d = 1.83\text{nm}$)에서 관찰되었고, PUD/C30B의 경우는 $2\theta = 6^\circ$ ($d = 1.36 \sim 1.38\text{nm}$) 근처에서 peak가 관찰되어 오히려 층간거리가 감소했음을 알 수 있는데, 이는 소수성인 유기화제와 물과의 상호 반발력에 의한 영향으로 보여진다. 또 다른 가능성으로는 sonication시 일부 유기화제가 분리되고 그 자리에 물이 들어가서 층간거리가 감소하였을 경우도 생각할 수 있다. Fig. 1과 마찬가지로 5 wt% 이상에서는 peak의 intensity가 증가함을 알 수 있는데, 이는 우레탄과 결합하지 않은 잔여 clay가 응집되어 나타난 결과라고 볼 수 있다.

Fig. 3은 PM을 유기화제인 2M2HT(dimethyl,

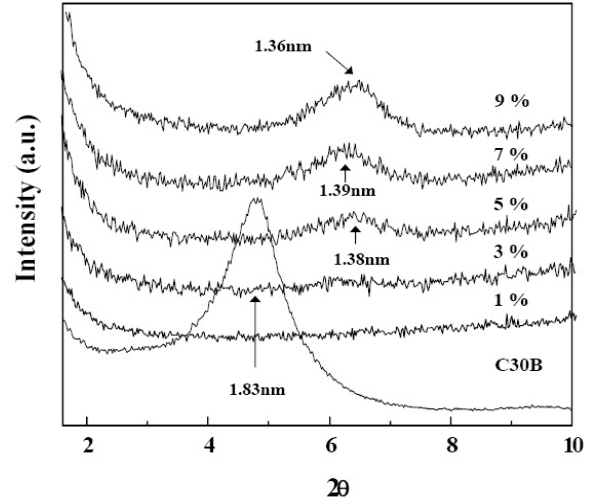


Fig. 2. XRD patterns of C30B and PUD/C30B nanocomposites.

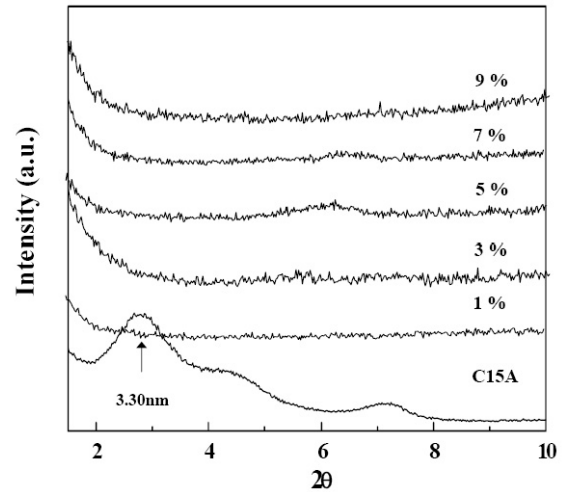


Fig. 3. XRD patterns of C15A and PUD/C15A nanocomposites.

dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium)로 개질시킨 C15A를 PUD에 분산시켰을 경우, C15A와 C15A의 함량(wt%)변화에 따른 PUD/C15A 나노복합재료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. PUD/C15A의 XRD 패턴에서는 clay의 함량이 1 wt%부터 9 wt%까지 모두 뚜렷한 peak를 관찰 할 수 없었는데, 이는 친유성으로 개질된 C15A의 층간으로 polyol의 삽입이 용이하여, 층간 중합에 의해 효과적으로 C15A의 층간 박리가 일어났다고 보여진다. 따라서 PM, C30B, C15A 중 C15A가 가

장 polyol에 의해 박리가 잘 일어나서 분산이 잘 된 것으로 관찰되었다.

또한, 순수한 C15A 경우 $2\theta = 7^\circ$ 근처에서 약한 peak를 볼 수 있는데 이는 유기화제로 개질된 C15A내에 유기화 되지 않은 PM이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 PUD/clay 나노복합재료의 열적 특성

Fig. 4는 PHMCG 전량에 프리폴리머의 NCO/OH 비를 1.5, DMPA 함량을 6 wt%로 고정시키고 PM, C30B, C15A를 5 wt% 첨가한 PUD/clay 나노복합재료 필름의 열분해 거동을 TGA로 관찰한 결과이다. Fig. 4에서 PM을 PUD에 분산시켰을 경우 열분해 온도가 10°C 이상 감소됨을 알 수 있었는데, 이로부터 XRD결과에서 설명했듯이 PM의 층간 d-spacing 값의 증가가 polyol의 층간 삽입에 의한 것이 아니라 PM의 강한 친수성에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 용매에 분산되어있던 PM이 건조 시 필름 표면에 분산되어 오히려 폴리우레탄 수분산체의 필름 형성을 방해하여 열적성질이 감소된 것으로 생각된다.

C30B의 경우는 순수한 PUD와 거의 비슷한 열분해 온도를 나타내었다. 반면에 C15A를 PUD에 분산시켰을 경우 열분해 온도가 약 10°C 정도 증가됨을 관찰할 수 있었는데, 이는 PUD의 입자크기가 100 nm 이하이고, 유

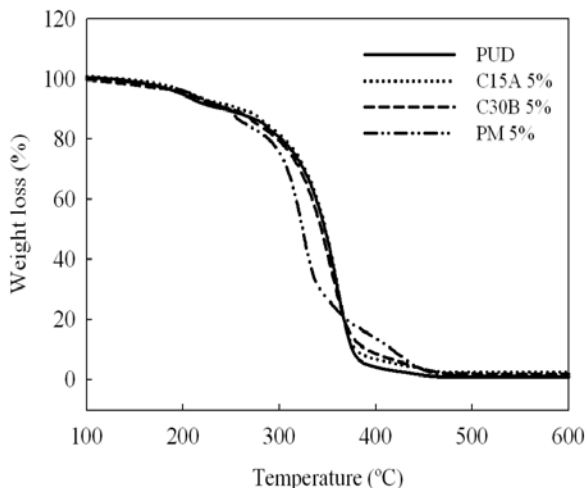


Fig. 4. TGA thermograms of unfilled PUD and PUD/clay nanocomposites prepared from PM, C30B and C15A.

기화된 clay가 박리됨으로써 필름 형성에 영향을 주지 않고, 불연성의 clay가 PUD의 열분해를 억제하여 온도가 상승되었다고 생각된다. 이로부터 clay의 고분자 매트릭스에의 효율적인 분산이 열적 안정성을 증가시키는 중요 요인 중 하나임을 확인 할 수 있다.

전반적으로 clay에 PUD가 삽입되었을 경우 600°C까지 가열 후의 타르의 잔류량은 첨가된 clay의 유기화제의 농도에 반비례하여 증가됨을 확인할 수 있었다.

3.3 PUD/clay 나노복합재료의 기계적 특성

Fig. 5, 6은 PHMCG 전량에 프리폴리머의 NCO/OH 비를 1.5, DMPA 함량을 6 wt%로 고정시키고 PM의 함량을 1, 3, 5, 7, 9 wt%로 변화시켜가면서 합성한 PUD/clay 나노복합재료 필름의 인장 강도와 신율 및 stress-strain curve를 나타낸 것이다. 인장강도의 경우 7 wt%까지는 증가를 보이다가 9wt%에서는 저하되는데 이는 임계치 이상의 함량에서는 첨가된 clay가 분산되지 못하고 뭉쳐서 오히려 필름형성에 방해할 일으켰기 때문인 것으로 보여진다.

Fig. 7, 8은 C30B의 함량을 1, 3, 5, 7, 9 wt%로 변화시켜가면서 합성한 PUD/clay 나노복합재료 필름의 인장 강도와 신율 및 stress-strain curve를 나타낸 것이다. PUD에 C30B를 1 wt% 첨가한 경우 순수PUD보다는 인장강도가 증가했으나 3 wt%에서는 순수PUD보다 물성이 저하되었고 5 wt%이후로는 PM을 첨가한 경우보다 인장강도가 감소했음을 알 수 있는데 이는 C30B 내의 hydroxyl group이 이소시아네트기와 반응하여 오히려 polyol의 우레탄 형성에 방해할 일으켰기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 9, 10은 C15A의 함량을 1, 3, 5, 7, 9 wt%로 변화시켜가면서 합성한 PUD/clay 나노복합재료 필름의 인장 강도와 신율 및 stress-strain curve를 나타낸 것이다. C15A를 첨가한 경우, 7 wt% 까지는 인장강도에서 향상을 보이다가 9 wt%에서는 저하를 보이는데 이는 PM을 첨가한 경우와 같은 이유로 해석된다.

또한 파단신율은 인장강도와 모듈러스와 대조적으로 clay함량에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보이는데 이러한 파단신율의 감소는 clay 고유의 강인함으로 인해 모듈러스가 증가하였기 때문인 것으로 보여진다.

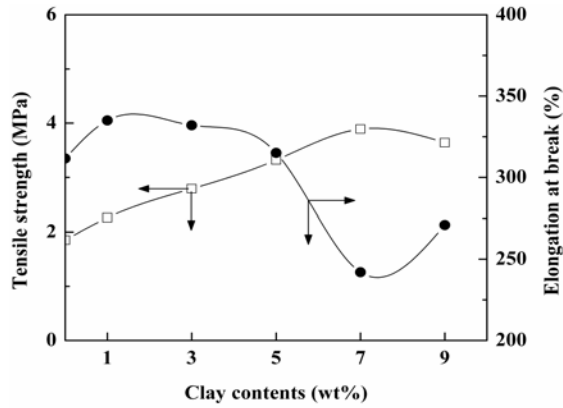


Fig. 5. Effect of clay contents on tensile strength and elongation at break for PUD and nanocomposites from PM.

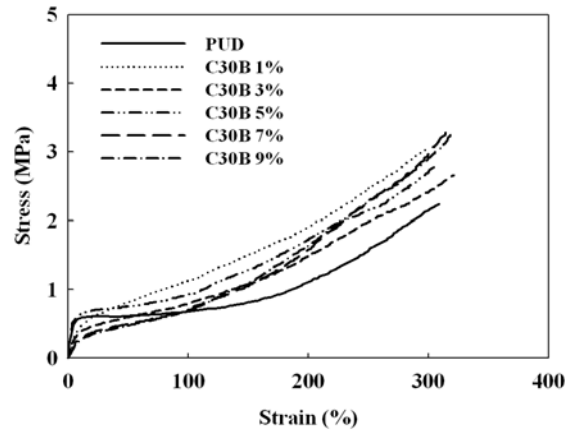


Fig. 8. Stress-strain curves for unfilled PUD and PUD/C30B nanocomposite as a function of clay contents.

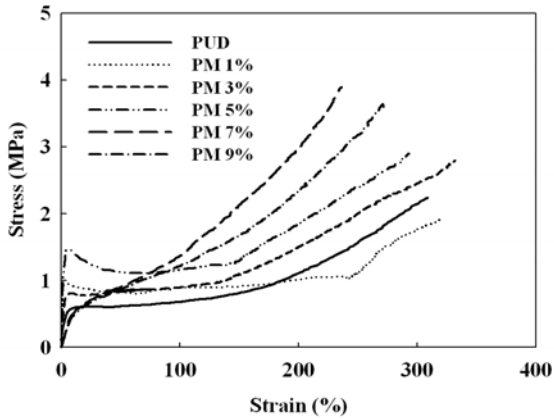


Fig. 6. Stress-strain curves for unfilled PUD and PUD/PM nanocomposite as a function of clay contents.

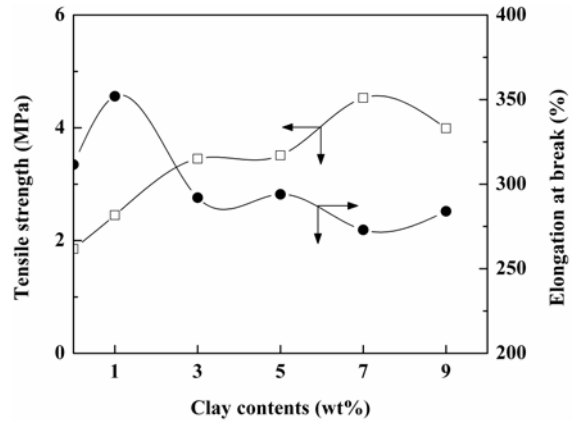


Fig. 9. Effect of clay contents on tensile strength and elongation at break for PUD and nanocomposites from C15A.

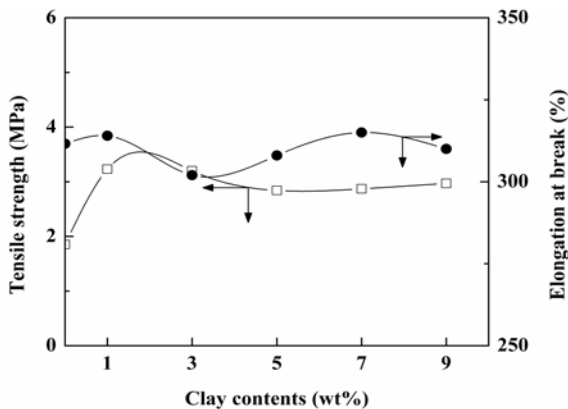


Fig. 7. Effect of clay contents on tensile strength and elongation at break for PUD and nanocomposites from C30B.

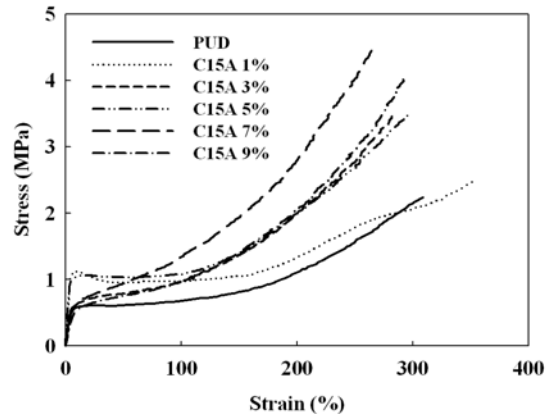


Fig. 10. Stress-strain curves for unfilled PUD and PUD/C15A nanocomposite as a function of clay contents.

4. 고찰

종래의 수분산성 폴리우레탄의 단점을 극복하고 이의 고기능화를 위해서 각기 유기화 정도가 다른 clay를 polyol에 나노 수준으로 분산시키고 층간 중합법에 의해 수분산성 PU/clay 나노복합재료를 제조하였다.

우선 고분자 매트릭스에의 clay의 분산 정도를 확인하기 위하여 XRD 분석을 한 결과 PM을 PUD에 첨가한 경우 층간거리가 $d=1.16\text{nm}$ 에서 $d\sim 1.35\text{nm}$ 으로 증가한 반면 C30B를 PUD에 첨가한 경우는 층간거리가 $d=1.83\text{nm}$ 에서 $d=1.36\sim 1.38\text{nm}$ 으로 감소하였다. 이는 PM의 경우 고분자의 층간삽입에 의해서라기 보다는 주 용매인 물에 의한 영향인 것으로 보여진다.

TGA를 이용한 열적 안정성 실험에서도 PM이 첨가된 경우 열분해 온도가 약 10°C 이상 감소됨을 나타내는데 이는 PM이 친수성인데 반해 소수성인 우레탄 사슬이 clay 층간으로 충분히 삽입되지 못하고 오히려 건조시 필름 형성을 억제하여 PU/clay 나노복합재료의 열적 안정성을 저하시켰기 때문이라고 보여진다.

C30B의 경우 층간거리의 감소는 유기화된 clay중에서도 그 정도가 제일 낮아서 폴리우레탄고분자 사슬의 삽입이 용이하지 않고, 또한 소수성인 유기화제와 물과의 반발력에 의한 것이라 생각된다. TGA 결과에서는 C30B가 첨가되었을 때 순수PUD와 비슷한 열분해 온도를 나타내었다. 기계적 물성에서는 5 wt% 이상에서 인장강도의 저하를 보였는데 이는 C30B내의 hydroxyl group이 이소시아네이트기와 반응으로 우레탄 형성에 장애를 일으켰기 때문이라고 생각된다. PM나노복합재료도 C30B와 비교하여 볼 때 어느 정도 기계적 물성의 증가를 나타내었는데 이는 PM이 물에 분산이 잘 되었기 때문인 것으로 보인다.

C15A는 XRD 패턴에서 뚜렷한 peak가 나타나지 않는 점으로 보아 친유성으로 개질된 clay층간으로 우레탄 사슬의 삽입이 용이하여 효과적인 층간중합이 이루어져 clay의 박리가 일어난 것임을 알 수 있다. 또한 이러한 사실은 TGA결과를 통해서도 알 수 있는데 clay가 폴리우레탄 매트릭스에 나노 수준으로 분산될 경우 clay 고유의 열 안정성으로 인해 분해온도가 상승한다는 점으로 미루어 확인할 수 있다.

기계적 성질에서도 C15A가 첨가된 경우 다른 clay가

첨가된 경우보다도 인장강도가 향상 되었음을 알 수 있는데, 이 역시 clay 고유의 강인함으로 인해 폴리우레탄 내에서 일종의 hard segment 작용을 한 것으로 생각된다.

위의 결과들을 종합적으로 볼 때, 유기화 정도가 가장 큰 C15A를 PUD에 분산시켰을 경우 기계적 물성과 열분해온도가 PM이나 C30B를 첨가했을 경우보다 우수한 점으로 미루어 폴리우레탄 사슬이 C15A에 가장 많이 삽입되었다고 보여지며, 고분자/clay 나노복합재료의 최종물성을 결정짓는 요인은 첨가되는 clay의 유기화 정도 및 함량에 따른 기계적 물성변화 결과에서도 보여지듯이 일정 임계 함량 이상에서는 오히려 물성의 저하가 발생하므로 clay의 종류 외에 최적 첨가량을 결정하는 것도 중요하다고 판단된다.

5. 결론

나노clay 및 이를 각기 다른 유기화제로 개질시킨 C15A와 C30B를 사용하여 수분산성 PU/clay 나노복합재료를 층간중합법에 의해 제조하였다. 유기화제의 농도가 가장 높은 C15A의 경우 모든 함량에 대해서 폴리우레탄에의 분산이 가장 좋았으며 기계적 물성 또한 PM과 C30B가 첨가된 경우보다 크게 향상되었다. 이는 소수성인 폴리올이 C15A의 층간으로의 삽입이 용이하여 실리콘 케이트층의 박리가 유도된 것으로 보여진다. 이러한 C15A의 분산으로 인하여 나노복합재료의 열적 물성 또한 향상된 것으로 관찰되었다. C30B가 첨가된 경우 clay 함량증가에 따른 나노복합재료의 기계적 물성 또는 열적 물성에서 큰 향상을 보이지 않았다. 이러한 결과는 유기화제에 존재하는 hydroxyl group이 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄의 분자량 형성을 억제하였기 때문인 것으로 생각된다. PM의 경우 폴리우레탄보다는 주 용매인 물에 분산이 잘 되어서 C30B와 비교하여 어느 정도 기계적 물성의 향상을 보였다. 결과적으로 C15A가 첨가되었을 때 나노복합재료의 기계적 물성과 열적물성에서 가장 높은 향상을 보였다.

감사

본 연구는 수원대학교 환경정기기술연구센터의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Hepburn, C. "Polyurethane Elastomers", Elsevier, New York (1992)
- [2] Ortel, G. "Polyurethane handbook", Carl Hanser, Munich (1985)
- [3] Lee, S. Y., Lee, J. S., Kim, B. K. : Polym. Int., 42, 67-76 (1997)
- [4] Chen, S. A., Hsu, J. S. : Polymer, 34, 2776-2782 (1993)
- [5] Kim, B. K., Tharanikkarasu, K., Lee, J. S. : Colloid Polym. Sci, 277, 285-290 (1999)
- [6] US Patent 5,594,065, "Two Component Waterborne Crosslinkable Polyurethane / Acrylate-Hybrid Systems" (1997)
- [7] Oya, Kurokawa, Y. : J. Mater. Sci., 35, 1045-1050 (2000)
- [8] Lan, T., Kaviratna, P. D., Pinnavaia, T. J. : Chem. Mater., 6, 573-575 (1994)
- [9] Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J., Giannelis, E. P. : Macromolecules, 28, 8080-8085 (1995)
- [10] Massersmith, P. B., Giannelis, E. P. : Chem. Mater., 6, 1719-1725 (1994)
- [11] Pinnavaia, T. J., Beall, G. W. : "Polymer-clay nanocomposites", John Wiley & sons Ltd., New York, 97-109 (2000)
- [12] Gardolinski, J. E., Carrera, L. C. M., Cantao, M. P., Wypych, F. : J. Mat.Sci., 35, 3113-3119 (2000)
- [13] Yoshihiko, K., Yoshuyuki, S., Kazuyuki, K. : Applied Clay Science, 15, 241-252 (1999)