

무기입자를 충전한 폴리우레탄 나노복합체의 합성 및 물성

손복기 · 황택성[†]

충남대학교 생명화학공학과

(2007년 1월 30일 접수, 2007년 5월 16일 채택)

Synthesis of Polyurethane Nanocomposite Filled Inorganic Particles and Their Properties

Bokgi Son and Taek-Sung Hwang[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received January 30, 2007; Accepted May 16, 2007)

초록 : 본 연구는 열안정성을 향상시킨 무기나노 분말충전 나노복합재료를 우레탄 중합방법으로 제조하였다. 나노복합재료의 구조와 표면 특성은 XRD와 FT-IR을 통하여 알아보았고, 열안정성은 TGA와 DSC를 통하여 알아보았으며, SEM을 이용하여 복합재료의 모폴로지를 관찰하였다. 복합재료의 기계적 물성은 UTM을 사용하여 측정하였다. 실험 결과, MMT를 충전한 나노복합재료의 층간거리가 7.5 Å 증가하였고, Silica 내 Si-O기에 의해 1038 cm⁻¹에서 새로운 피크가 나타났다. 또한 열안정성과 기계적 물성도 폴리우레탄 매트릭스보다 향상된 것을 확인할 수 있었다.

Abstract : The nanocomposites with inorganic nano powder, improved thermal stability, were prepared by urethane polymerization. The structure and surface properties of the nanocomposites were determined by X-ray diffraction and FT-IR, respectively. The thermal stabilities were studied using TGA and DSC. Their morphologies and mechanical properties were observed by SEM and UTM. As a result, the nanocomposites with MMT led to the increase of the silicate layers. The distance between layers of the nanocomposites with MMT was increased by 7.5 Å and the new peaks at 1038 cm⁻¹ were shown in the presence of the Si-O groups on the silica. The thermal stabilities of the nanocomposites were higher than those of pore polyurethane matrix. The nanocomposites had higher in mechanical properties than the pure polyurethane matrix.

Keywords : nanocomposite, polyurethane, nano inorganic filler.

서 론

최근 산업이 발전함에 따라 산업 및 건축용 소재의 품질향상에 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 이들 소재 중 폴리우레탄은 뛰어난 기계적·물리적 특성을 가지고 있기 때문에 건축용 재료,^{1,2} 표면 피복제, 인조피혁용 재료,^{3,4} 자동차 내장재⁵ 및 의료용 재료⁶ 등과 같이 광범위한 분야에 다양하게 사용되고 있다. 하지만, 이러한 폴리우레탄의 다양한 응용성에도 불구하고 열적 안정성이 낮은 단점이 있어 최근 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구로서 불소화 폴리우레탄의 합성, 폴리우레탄의 표면처리 또는 열안정성이 우수한 충전제를 충전하는 방법 등이 알려져 있다. 이 중에서 폴리우레탄의 고기능화를 위해서

무기입인 나노 크기의 충전제를 충전한 폴리우레탄이 사용되는데, 나노복합재료는 매트릭스에 유리 섬유나 수십 내지 수백 마이크로미터 크기의 무기충전제를 혼합하여 사용되며, 극소량의 물질을 이용하여 비교적 낮은 기계적 물성과 내열성 등의 한계를 갖는 플라스틱을 대신하여 범용 소재 및 산업 소재로 널리 사용되고 있다. 특히, 나노복합재료는 물성 및 성능을 획기적으로 향상시키고 수명을 연장하여 폐기물의 양을 줄이고, 환경 오염을 방지하는 등의 이점이 많아 그 응용범위가 넓어지고 있다. 이러한 나노복합재료의 이용 분야는 매트릭스와 충전제의 재료에 따라 그 쓰임새가 다양하여 반도체 산업뿐만 아니라 식품, 의학, 통신 그리고 군사 분야에 이르기까지 다양하다고 알려져 있다.⁷ 일반적으로 고분자/나노복합재료는 실리케이트 층상구조를 유지하면서 실리케이트 층간에 고분자가 삽입되는 삽입형(intercalated)과 실리케이트 층간 규칙성이 완전히 상실되어 실리케이트 단일 층이 고분자 매트릭스 내에

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

분산되어 있는 박리형(exfoliated) 형태로 구분할 수 있다. 같은 양의 실리카이트를 매트릭스 내에 도입하는 경우, 박리된 형태는 실리카이트와 고분자가 접촉할 확률이 높아 삽입형보다 우수한 기계적 강도, 내열성, 치수 안정성 그리고 물질 투과 차단 특성이 우수해지는 것으로 보고되고 있다.⁸⁻¹⁰ 또한, 기존의 마이크로 크기의 충전제에 비하여 비표면적이 훨씬 넓으므로 적은 양으로도 기계적 물성과 열적 물성 등을 향상시킴과 동시에 입자 크기가 가시광선 영역의 파장(400~800 nm)에 비해 작기 때문에 복합재료의 투명도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보고 있다.^{11,12}

이와 같은 범용 소재인 폴리우레탄에 층상구조를 갖는 여러 종류의 충전제를 나노 수준으로 분산시켜 강도, 내열성, 방염성, 내용제성 등의 물성을 향상시킬 수 있다면, 산업적 응용에 있어 매우 바람직할 것이다.

따라서, 본 연구에서는 폴리우레탄의 기계적 물성과 난연성을 향상시키기 위하여 점토, 실리카, Al(OH)₃, Bi₂O₃ 등 나노입자를 표면처리, 개질하여 매트릭스에 대해 일정한 wt%로 충전하여 나노복합재료를 제조하였다. 또한, 제조한 나노복합재료는 충전제의 종류에 따라 열적, 기계적 성질, 모폴로지 및 열적 특성을 분석하여 이를 토대로 폴리우레탄 나노복합재료의 최적 제조 조건을 규명하였다.

실 험

시료 및 시약. 본 연구에서 사용한 Na⁺-montmorillonite (MMT)는 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEO)이 93 meq/100 g 인 Southern Clay사의 Cloisite® 15A를 100 °C에서 진공 건조하여 사용하였다. 이외의 충전제로 실리카는 한국 Rhodia Silica에서 생산한 ZEOSIL(amorphous precipitated silica, size; 30 nm)를 사용하였으며, 친수성의 실리카를 소수성으로 개질시키기 위해 질소 분위기하에서 300 °C로 1시간 처리하여 사용하였다. Al(OH)₃, Bi₂O₃는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 폴리올은 Aldrich사의 중량 평균 분자량이 2000인 polyether glycol (PEG)을 추가 정제 없이 사용하였다. 이소시아네이트는 isoprene diisocyanate(IPDI)를 사용하였고, 우레탄 반응의 촉매는 triphenyl bismuth(TBP)을, 가교제로써 poly(caprolactone)(T0301)을 사용하였다. 산화반응을 억제시켜 주기 위해 항산화제(AO)로 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol)을 사용하였다.

우레탄 매트릭스의 합성 및 나노복합재료의 제조. 무기 나노분말이 첨가된 폴리우레탄 나노복합재료를 제조하기 위하여 전단계

인 매트릭스는 온도 조절기, 시료 주입부, 교반기 및 진공펌프가 연결된 500 mL 4구 pyrex 반응기를 이용하여, Figure 1과 같은 반응 메커니즘을 통해 합성하였다. 반응후 무기 나노분말의 매트릭스내 균일한 분산을 위하여 turbine type의 교반기를 사용하였다.

폴리우레탄 나노복합재료를 합성하기 위하여 지방족 isocyanate와 polyol을 사용하여 Table 1과 같은 조건으로 합성하였다.¹³ 우레탄 반응은 Table 1과 같은 조건하에서 PEG, T0301, AO와 TBP를 넣은 후 70 °C에서 10분간 교반하여 완전히 용해시킨 다음, 수분 제거를 위해 20분간 진공펌프를 이용하여 수분을 제거하였다. 수분을 완전히 제거후, Na⁺-MMT, 실리카 및 Al(OH)₃ 및 Bi₂O₃ 무기 나노분말을 PEG 기준 1~5 wt% 첨가하고 5000 rpm에서 10분 동안 교반하고, 다시 진공상태에서 30분간 교반하였다. 교반 후, 50 °C에서 혼합 용액에 IPDI를 -OH/-NCO index가 1.05가 되도록 조절하여 첨가한 후, 3분간 고속 교반하고, 다시 진공상태에서 12분간 교반하여 폴리우레탄의 프리폴리머를 합성하였다. 반응생성물을 테프론으로 코팅된 샤프렛에 부은 후, 진공오븐에서 감압한 후 60 °C에서 1시간 동안 탈기하고 48시간 동안 우레탄 반응 및 재경화시켜 폴리우레탄 나노복합재료를 제조하였다. 이들의 물성 시험을 위해 두께가 약 0.3 mm의 필름형태의 시편을 제조하였고, 이때 반응도와 중량점을 DBA 역적정법으로 측정하였으며¹⁴ FT-IR 스펙트럼 분석으로 반응의 진행정도를 확인하였다.

나노복합재료의 물성 분석. Na⁺-MMT의 구조적 특성과 복합재료내 분산된 clay의 층간거리의 변화를 측정하기 위해 Cu Kα radiation과 cured graphite crystal monochromator가 부착된

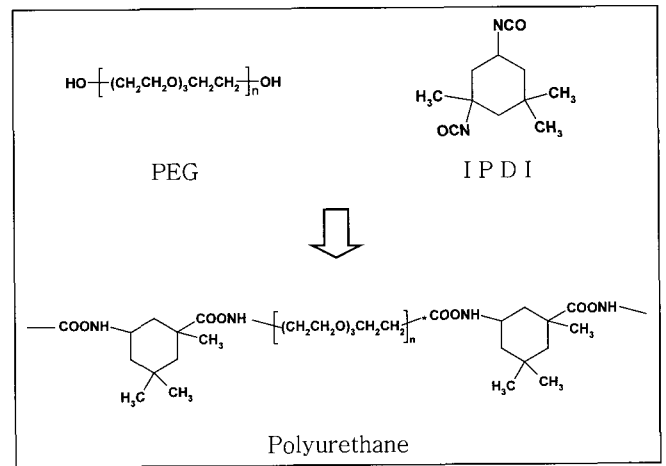


Figure 1. Reaction mechanism of polyurethane.

Table 1. Preparation Conditions for Polyurethane Nanocomposite

PEG ^a (mole)	IPDI ^b (-NCO/-OH)	T0301 ^c (wt%)	TPB ^d (wt%)	AO ^e (wt%)	Fillers (wt%)							
					MMT ^f	Silica	Al(OH) ₃	Bi ₂ O ₃				
0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01	M-0	0	S-0	0	Al-0	0	Bi-0	0
0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01	M-1	1	S-1	1	Al-1	1	Bi-1	1
0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01	M-2	2	S-2	2	Al-2	2	Bi-2	2
0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01	M-5	5	S-5	5	Al-5	5	Bi-5	5

^aPEG : Polytetramethylene glycol. ^bIPDI : Isoprene diisocyanate. ^cT0301 : Poly(caprolactone). ^dTPB : Triphenylbismuth. ^eAO : 2,2'-methylene bis(4-methyl-6-*t*-butylphenol). ^fMMT : Na⁺-montmorillonite.

XRD (Model #D/MAX-2500, Japan)를 이용하여 회절패턴을 측정하였다. 이때 최대전압을 40 kV, tube current 40 mA로 하여 $\theta=1\sim 15^\circ$ 범위에서 회절 분석하였으며, 나노복합재료의 표면 구조를 FT-IR spectrometer로 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 scan 수 32회, resolution 4 cm^{-1} 로 하여 스펙트럼을 분석하였다. 또한 복합재료의 열중량 분석은 TA Instruments사의 SDT-2960 TGA 분석기를 이용하여 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온시키며 질소분위기하에서 열분석하였다. 또한 DSC 분석은 TA Instruments사의 DSC-2010 열분석기를 이용하여 온도 범위 $-100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 승온 속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 유리 전이 온도(T_g)를 측정하였다. 한편, 나노복합재료의 모폴로지를 SEM (Model LEO 1455VP, Germany)으로 관찰을 하였다.

한편, 나노복합재료의 인장강도는 ASTM D 412 방법에 따라 시편을 제조한 후 UTM(universal testing machine, Instron Series IX)를 이용하여 측정하였다. 인장강도를 측정하기 위한 측정조건은 sample rate 10 pts/secs, crosshead speed 50 mm/min 및 full scale load range 500 kg로 고정하고 각 시편에 대해 5회 측정하였으며, 얻어진 값 중에서 최소값과 최대값을 제외한 나머지의 평균값을 구하여 복합재료의 인장강도를 측정하였다.

결과 및 토론

결정구조의 확인. 본 연구에서는 무기 나노 충전물의 종류와 양을 달리하여 제조한 나노복합재료의 충전물에 따른 결정구조의

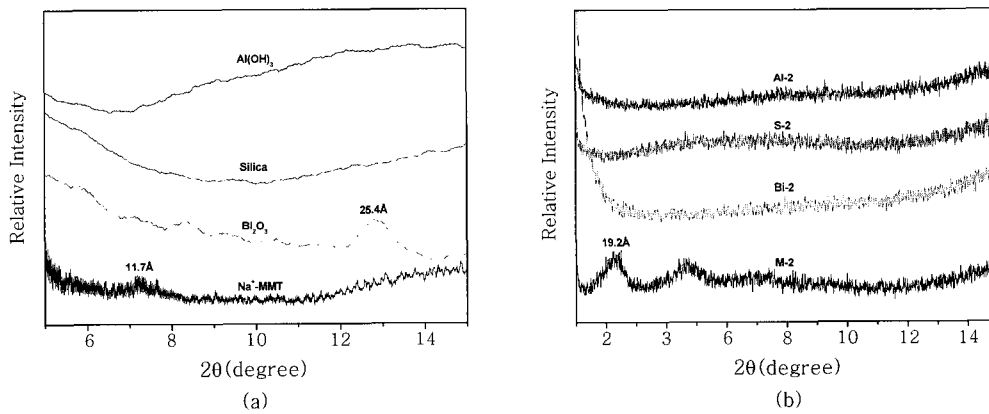


Figure 2. XRD patterns for inorganic fillers and nanocomposites. (a) fillers and (b) nanocomposites.

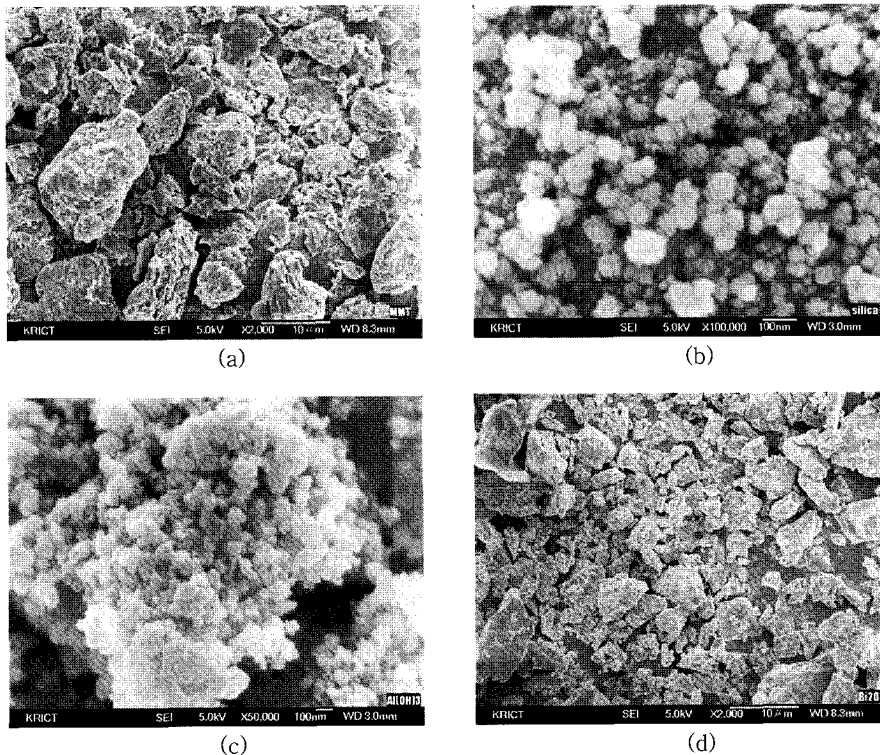


Figure 3. SEM photographs for inorganic fillers. (a) MMT, (b) silica, (c) $\text{Al}(\text{OH})_3$, and (d) Bi_2O_3 .

패턴을 관찰하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2(a)는 MMT, silica, Al(OH)₃, Bi₂O₃가 각각 2wt% 첨가된 나노복합재료의 XRD 패턴을 Bragg angle로부터 d-spacing 값을 계산하여 나타낸 것으로 Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 나노복합재료의 층간거리는 무기필러가 무기필러에 폴리우레탄 고분자 사슬이 침투됨에 따라 증가하였는데 이는 충전제가 복합재료 제조 시 매트릭스 고분자 사슬 사이로 충전제가 충전되어 층간거리가 넓어지는 것으로 판단되었다. 한편, Table 2는 충전제 첨가 후 2θ 값과 d-spacing 값을 계산하여 나타낸 값으로 d-spacing 값의 변화는 MMT의 경우 11.7 Å(2θ=7.24°)에서 19.2 Å(2θ=2.25°)으로 7.5 Å 정도 층간이 증가되었음을 알 수 있는데, 이로 부터 실리케이트 층간에 양이온 교환 반응을 통해 성공적으로 삽입되었음을 확인할 수 있었다. Bi₂O₃의 경우에는 충전 전에는 25.2 Å(2θ=12.78°)에서 XRD 패턴을 확인할 수 있었으나, 필러로 충전하여 합성 후에는 피크가 나타나지 않았다. 이 결과부터 폴리우레탄 매트릭스가 Bi₂O₃ 충전되면서 피크가 사라졌으며, 층간이 박리된 것으로 판단되어 진다. 반면에, silica와 Al(OH)₃의 경우, 1~15° 사이에서 특정한 피크가 나타나지 않았다. Figure 3은 각각의 충전제의 SEM 사진으로 Figure 3(a), (d)는 MMT와 Bi₂O₃가 결정질이며, Figure 3(b), (c)는 silica와 Al(OH)₃가 비정질임을 확인할 수 있었다.

FT-IR 스펙트럼. 나노입자를 충전한 복합재료의 구조 확인을 위하여 FT-IR 스펙트럼을 분석하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 4(a), (b)는 매트릭스인 프리폴리머와 폴리우레탄의 FT-

Table 2. The Values of XRD Pattern for Fillers and Polyurethane Nanocomposites

Type	2θ(degree)	Distance between layers(Å)
MMT	7.23	11.7
M-2 ^a	2.25	19.2
Bi ₂ O ₃	12.78	25.4
Bi-2 ^b	-	-

^aM-2 : MMT-2 wt%, ^bBi-2 : Bi₂O₃-2 wt%.

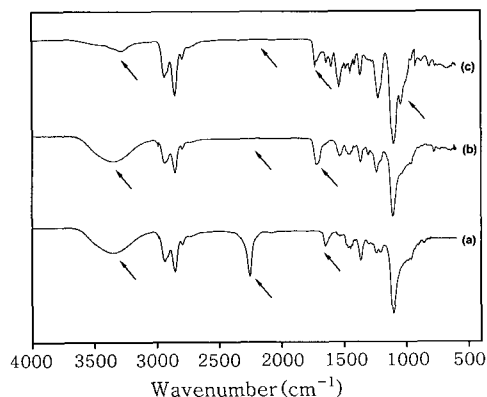


Figure 4. FT-IR spectra of polyurethane and polyurethane nanocomposites. (a) prepolymer, (b) polyurethane, and (c) silica/PU nanocomposite.

IR 스펙트럼으로 Figure 4(a)는 우레탄 프리폴리머 스펙트럼으로 2880~2890 cm⁻¹에서 PEG의 C-H 신축진동 피크와 2270 cm⁻¹에서 -NCO 피크 및 3450 cm⁻¹ 부근에서 N-H 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 우레탄 프리폴리머가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 한편 Figure 4(b)는 폴리우레탄의 FT-IR 스펙트럼으로 3500 cm⁻¹ 부근의 N-H 신축진동 피크 intensity가 증가하였고, 프리폴리머에서 나타나던 2270 cm⁻¹ 부근의 -NCO 피크가 사라지고, 1700 cm⁻¹ 부근의 CO 피크 intensity가 증가하는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 4(c)는 폴리우레탄 매트릭스에 실리카 나노입자를 충전하여 제조한 복합재료의 FT-IR 스펙트럼으로 Si-O 신축진동 특성 피크가 1038 cm⁻¹ 부근에서 Figure 4(c)에서는 보는 바와 같이 Si-O 신축진동 특성 피크가 관찰되는 것으로 보아 실리카 충전 나노복합재료의 구조를 확인할 수 있었다.

열중량 분석. Figure 5는 폴리우레탄 매트릭스에 서로 다른 나노입자를 충전하여 제조한 복합재료의 TGA 분석 결과로 복합재료의 초기 열분해 온도는 폴리우레탄 매트릭스보다 모두 높게 나타났으며, 중량감소율이 낮아지는 것으로 보아 열안정성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이렇게 열분해 속도가 낮아지는 이유는 매트릭스 내에 분산된 무기 충전제가 매트릭스 사슬내에서 열을 흡수하여 사슬의 분해속도를 저하시키기 때문으로 사료되었다. 또한 폴리우레탄 매트릭스의 열분해는 440 °C 부근에서 일어났으며 나노복합재료의 열분해는 474 °C로 나노분말을 충전함에 따라 열분해 속도가 늦어지는 것을 확인하였고, MMT 나노입자를 충전한 복합재료의 중량 감소율이 가장 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 MMT 첨가 나노복합재료의 열안정성이 향상되는 이유는 나노입자가 폴리우레탄 매트릭스내에 고루 분산되어 충전제와 매트릭스간의 표면기의 결합이 이루어지고 매트릭스와 충전제간의 인력이 증가되어 계면결합력이 증가하기 때문으로 기존의 연구결과와 경향이 비슷한 것을 확인하였다.¹⁵

복합재료의 T_g 관찰. 제조한 나노복합재료의 충전제 양에 따른 T_g 변화를 관찰하기 위하여 DSC 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6은 충전제의 함량을 변화시켜 제조한 나노복합재료의 충전 함량과 T_g의 변화관계를 나타낸 것으로 나노복합재료의 T_g는 충전 함량이 증가할수록 증가하였으며, 열중량 분석 결과와 마찬가지로 MMT 입자 충전 복합재료의 T_g

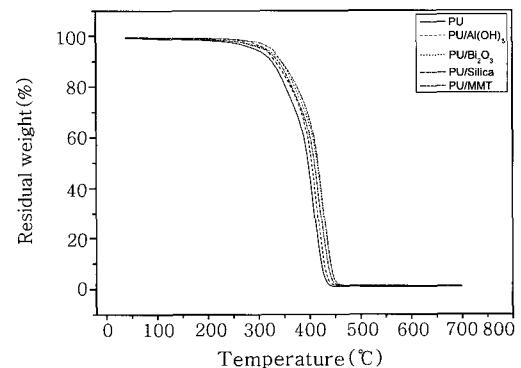


Figure 5. TGA curves for polyurethane and nanocomposites.

가 가장 높게 변화하는 경향을 보였다. 이와 같이 충전제의 종류에 관계없이 복합재료의 T_g 가 상승하는 것은 고분자 사슬이 실리케이트 층간으로 삽입됨으로써 사슬의 유동성이 제한되었기 때문이라고 판단된다.

나노복합재료의 모폴로지 관찰. 나노입자 충전 복합재료의 충전제 양에 따른 모폴로지를 확인하기 위하여 SEM 관찰하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다.

Figure 7은 폴리우레탄 매트릭스와 복합재료의 표면의 SEM 사진으로 순수한 폴리우레탄 매트릭스의 표면은 매끄러운 반면 Figure 7(b), (c), (d), (e)와 같이 나노입자가 충전된 복합재료의 경우 충전 입자가 매트릭스 내에 충전제가 고루 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 7(c)에서 보는 바와 같이 나노 실리카

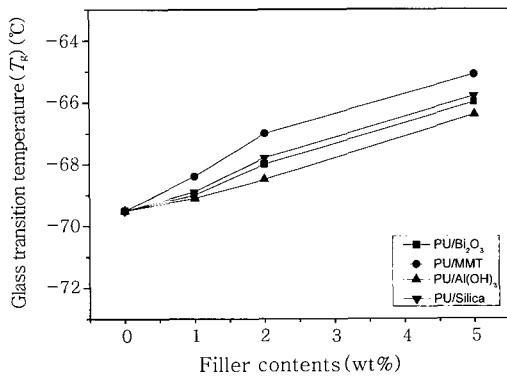


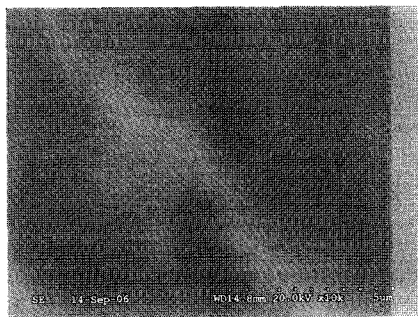
Figure 6. Effect of filler on the glass transition temperature (T_g).

가 충전된 복합재료에서는 다른 경우와는 달리 상호 분침현상을 관찰할 수 있었다. 이는 실리카 표면의 실란올기(Si-OH)에 의한 극성으로 매트릭스와 충전제가 상호작용하는 것보다 상호 뭉치는 성질이 강하여 나타나는 결과이다.^{16,17}

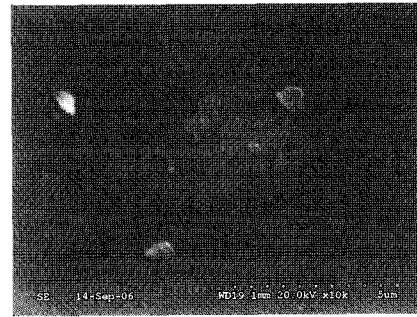
복합재료의 기계적 물성. 충전제의 종류를 달리하여 제조한 나노복합재료의 인장강도를 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8은 복합재료 내에 충전제를 2 wt% 충전하여 제조한 복합재료의 인장강도와 신율을 측정된 결과이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 충전제를 충전하여 제조한 복합재료의 인장강도는 폴리우레탄 매트릭스의 인장강도보다 모두 증가하였으며, $Al(OH)_3$ 충전 복합재료가 가장 크게 나타났다. 이렇게 인장강도가 증가하는 이유는 매트릭스에 충전제가 분산됨에 따라 분산입자의 표면 관능기와 매트릭스간의 분자간력 및 화학결합력이 증가되어 인장강도가 증가하는 것으로 사료되었다. 또한 복합재료의 신율은 실리카 충전 나노복합재료가 1020%로 가장 크게 나타났으며, $Al(OH)_3$ 충전 복합재료와 Bi_2O_3 충전 복합재료의 경우 폴리우레탄 매트릭스보다 낮은 신율을 보였다.

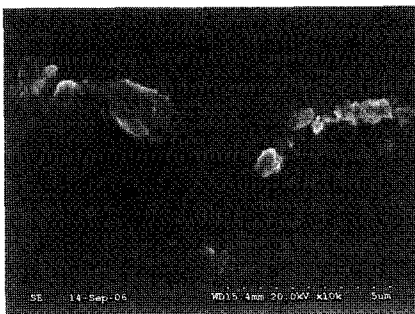
한편, Figure 9는 충전제의 함량에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 결과로 충전제의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 보였다. 또한, Bi_2O_3 충전 복합재료의 인장강도가 가장 낮게 나타났고, $Al(OH)_3$ 충전 복합재료의 인장강도가 가장 높게 나타나는 경향을 보였는데 이는 silica를 200 °C 이상에서의 열처리에 의해 표면의 수분이 제거되고, 또한 Si-OH간의 축합으로 인해 Si-O-Si 결합이 증가되어, 실리카의 표면 자유에너지의 극성 요소는 감소하고 비극성 요소는 증가하여, 복합재료의 계면 결합력에 큰 영향을 끼친 것으로 사료된다.¹⁸



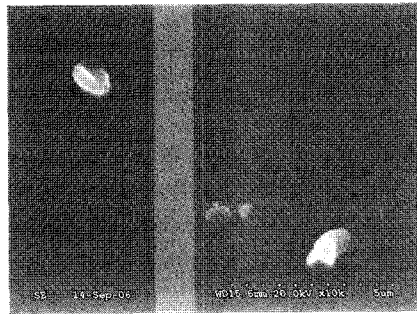
(a) Polyurethane



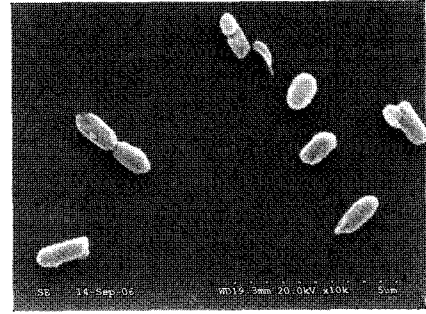
(b) MMT/PU



(c) Silica/PU



(d) $Al(OH)_3/PU$



(e) Bi_2O_3

Figure 7. SEM photographs for nanocomposites.

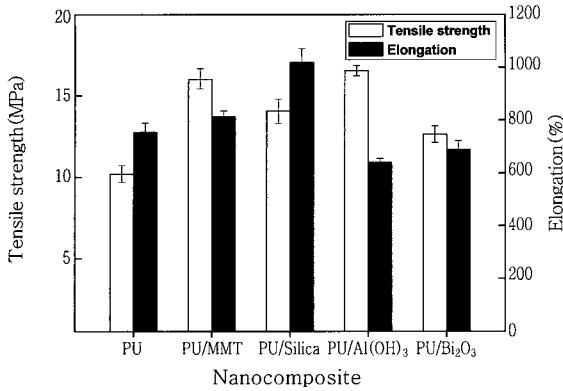


Figure 8. Effect of fillers on the tensile strength and elongation.

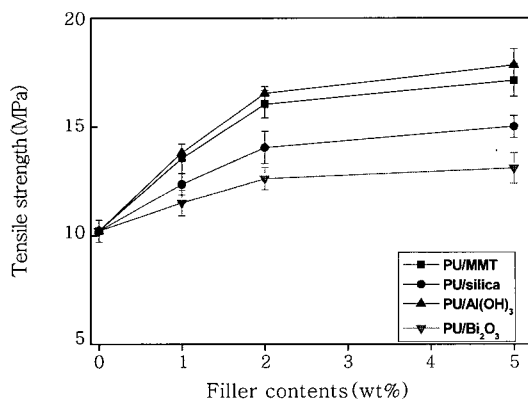


Figure 9. Effect of filler on the tensile strength.

결론

무기 나노입자 충전 나노복합재료를 제조하고 이들의 열적 특성 및 기계적 물성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 나노복합재료의 충전거리 값의 변화는 순수한 충전제의 충전거리보다 증가되었고, MMT 충전 복합재료의 충전거리는 11.7 Å에서 19.2 Å로 증가를 보였다.

2) 나노복합재료의 초기 열분해 온도는 250~280 °C로 폴리우레탄 매트릭스보다 모두 높게 나타났으며, 열중량 감소폭은 낮은 것으로 보아 열안정성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한 MMT 충전 복합재료의 열안정성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

3) 나노복합재료의 인장강도는 Al(OH)₃ 충전 복합재료가 가장 높았으며, 신율은 실리카 충전 나노복합재료가 1020%로 가장 크게 나타났고 Al(OH)₃ 및 Bi₂O₃ 충전 복합재료의 경우 폴리우레탄 매트릭스보다 신율이 낮았다. 또한 나노복합재료의 충전제의 함량이 증가할수록 인장강도는 5 wt%까지 계속해서 증가하였으며, 그 증가폭은 서서히 감소하였으며 Bi₂O₃ 충전 복합재료의 인장강도가 가장 낮게 나타났고, Al(OH)₃ 충전 복합재료의 인장강도가 가장 높게 나타났다.

참고 문헌

1. P. K. Saxena, K. G. Raut, S. R. Srinivasan, S. Sivaram, R. S. Rawat, and R. K. Jain, *Constr. Build. Mater.*, **5**, 208 (1991).
2. M. Y. L. Chew, X. Zhou, and Y. M. Tay, *Polym. Test.*, **20**, 87 (2001).
3. Y. W. Tang, J. P. Santerre, R. S. Labow, and D. G. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1133 (1996).
4. C. Tonelli, T. Trombetta, M. Scicchitano, and G. Castiglioni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031 (1995).
5. J. Boxhammer, *Polym. Test.*, **20**, 719 (2001).
6. M. W. Noh and D. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2811 (1999).
7. R. Krishnamoorti and R. A. Vaia, *Polymer Nanocomposites*, ACS symposium series 804, American Chemical Society, Washington, D C., p.7 (2002).
8. M. V. Pandya, D. D. Deshpande, and D. G. Hundiwale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4959 (1986).
9. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992).
10. P. Maiti, C. A. Batt, and E. P. Giannelis, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **88**, 58 (2003).
11. M. Alexandre and D. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
12. T. K. Chen and K. H. Wei, *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
13. S. L. Reegen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1247 (1966).
14. D. J. David and H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethane*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
15. G. Hernandez-Paron, R. M. Lima, R. Nava, M. V. Garcia-Garduno, and V. M. Castano, *Adv. Polym. Technol.*, **21**, 116 (2002).
16. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, and R. H. Harris, Jr., *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2002).
17. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park, and J. M. Park, *Polymer (Korea)*, **26**, 381 (2002).
18. S. J. Park, K. S. Cho, M. Zaborski, and L. Slusarski, *Elastomer*, **4**, 258 (2002).