

실록산 세그먼트를 가진 폴리우레탄/점토 나노복합체의 제조 및 물성에 관한 연구

이정은 · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2004년 12월 11일 접수, 2005년 3월 9일 채택)

Synthesis and Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposites Containing Siloxane Segment

Jung Eun Lee and Hyung Joong Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kongju National University,

182 Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received December 11, 2004; accepted March 9, 2005)

초록 : 4,4'-디페닐 메탄 디이소시아네이트(MDI)와 폴리에스테르 타입 폴리올인 Nippollan4010[®]($\overline{M}_n$ 2000)을 반응시킨 후, 실록산 디아민으로 유기화된 MMT를 반응시킨 다음 1,4-부탄디올을 사슬연장하여 디메틸아세트아미드(DMAC) 내에서 고형분 25 wt%로 조정된 후 폴리우레탄/MMT 나노복합체를 합성하였다. 이러한 나노복합체는 점토의 실리케이트 층간에 실록산 주사슬들이 효과적으로 삽입된 형태를 가짐으로써 단순히 혼합되어 분산된 경우보다 박리 효과가 우수할 것으로 예상할 수 있다. 실험 중 반응 정도는 FT-IR로 확인하였으며, 분산 및 박리 정도는 X-선 회절(XRD)과 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였으며, 인장강도는 UTM을 이용하여 측정하였다. 열적 성질은 열무게 분석(TGA)을 이용하였으며, 그 외 접촉각을 측정하여 표면에너지의 변화를 확인하여 보았다. XRD와 TEM 분석 결과 폴리우레탄/친유성 MMT 나노복합체에 분산된 MMT는 층간 간격이 어느 정도 증가된 삽입된 구조로 되어 있는 것으로 밝혀졌다. 폴리우레탄/친유성 MMT 나노복합체의 인장강도와 탄성률은 폴리우레탄/Na⁺-MMT 나노복합체의 그것보다 월등히 증가하였다.

Abstract: Montmorillonite (MMT) modified with siloxane diamine was reacted with a reactant obtained from 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) and polyester type polyol, Nippollan 4010 ($\overline{M}_n$ 2000). Finally, polyurethane (PU)/MMT composites were prepared by using 1,4-butane diol as a chain extender in 25 wt% solution of *N,N*-dimethyl acetamide (DMAC). It was expected that these nanocomposites had superior exfoliation property to that of MMT dispersed polyurethanes produced by simple mixing due to insertion of siloxane main chain to the silicate interlayer of MMT. Extent of reaction and formation of final products were analysed by using FT-IR spectroscopy. Dispersion into the PU and intercalation of MMT were identified by applying X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Tensile data were acquired by universal test machine (UTM). Thermal stability and variation of surface energy were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA) method and measurement of contact angle on the synthesized composites, respectively. As the results the organo-MMT modified with siloxane diamine in the PU composites has an intercalated structure relatively well-expanded rather than a completely exfoliated structure. The tensile strengths and the moduli for the PU/organo-MMT composites were drastically enhanced in comparison to those of PU/Na⁺-MMT composites.

Keywords: polyurethanes, siloxane segment, clay, MMT, nanocomposites.

1. 서론

지난 10년 동안 솔-젤 방법, 고분자 매트릭스 내에서 가수분해와 축합방법을 통하여 무기화합물을 *in situ*로 생성시키는 방법, 나노크기의 무기 cluster를 유기 고분자에 도입하는 방법 등을 이용하는 무기-유기 고분자 hybrid 제조에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 방법 중에서 최근에는 무기 층상 광물을 고분자 매트릭스에 분산·박리시키는 나노복합재료에 특히 관심이 집중되고 있으며, 무

기층상 물질로 hectorite와 montmorillonite(MMT)와 같은 점토를 나노복합재료의 충전제로 널리 사용되고 있다.^{1,3}

점토는 자연에 풍부하게 존재하기 때문에 경제적, 환경적인 측면에서 매우 유용한 물질이며, 우수한 기계적 성질, 내화학성 등으로 인해 다양한 용도로 응용되고 있다. 그러나 이러한 점토를 유기 고분자에 혼합할 경우, 무기물인 점토와 유기물인 고분자 사이의 극성차이에 의한 친화성의 부족으로 분산이 용이하지 않다. 따라서 친수성을 지니는 점토 표면을 소수성으로 개질하여 매트릭스와 친화성을 갖도록 하는 것이 필수적이다.⁴ 이렇게 소수성으로 개질되어 유기화된 소량의 점토를 고분자 수지에 박리, 분산시켜 제조한 나

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

노복합체는 기존의 무기 충전제를 비교적 다량 함유하는 고분자 복합체에 비해 난연성의 증가, 기계적 물성 증가, 가스차단(gas barrier) 특성 증가, 치수 안정성 증가, 투명성 증가, 열변형 온도 증가, 밀도 감소 등 다양한 물성이 향상된다는 사실이 보고되고 있다.⁶

한편, 유기 실록산 고분자는 1940년대에 상업적으로 소개된 이후에 가장 중요한 무기 주사슬 고분자로서 관심의 대상이 되어 왔다. 화학결합의 강도로 Si-O 결합의 결합에너지를 살펴보면 Si와 O의 전기음성도의 차가 크기 때문에 Si-O 결합은 이온결합에 가깝게 되어 있어서 에너지적으로 안정화되어 있고, 이는 결합이 C-C 혹은 C-O 결합에 비해 열에 대해 강한 이유이다.⁵

본 연구에서는 분자량이 1000미만의 실록산 디아민(siloxane diamine)을 이용하여 MMT를 유기화시키고 디이소시아네이트와 반응할 수 있는 구조를 갖도록 제조하였다. 이렇게 실록산 디아민으로 유기화된 MMT의 층간에 존재하는 디아민기와 매트릭스 내에 존재하는 디이소시아네이트기가 *in-situ*로 반응하여 우레아결합을 형성함에 따라 더욱 우수한 박리 효과를 기대할 수 있음에 착안하였다. 따라서 본 연구에서는 MMT의 함량과 유기화 여부의 변화에 따라 폴리우레탄(polyurethane, PU)/MMT 나노복합체의 기계적 물성, 열적 안정성 및 표면에너지 등의 물성변화에 대하여 조사하였고, 그 결과를 본 논문에서 수록하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

사용된 점토는 스멕타이트계 층상 실리케이트인 MMT로서, Southern Clay Product사(USA)의 Cloisite Na(Na⁺-MMT)를 사용하였으며, ICP-MS를 이용하여 측정된 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC)은 187 meq/100g이었다. Na⁺-MMT의 유기화를 위해서 다미 폴리캡사의 실록산 디아민($\bar{M}_n$ 1000)을 사용하였고, Daejung Chemicals & Metals사 제품의 HCl(35% 수용액)을 사용하였다. 그 외 1차 증류수와 Daejung Chemicals & Metals사의 에탄올을 사용하였다.

폴리우레탄 반응에서 디이소시아네이트는 BASF사 제품의 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)($\bar{M}_n$ 250.26)를 사용하였고, 폴리올은 Nippon Polyurethane Industry사의 폴리에스테르 타입 폴리올인 Nippollan4010®($\bar{M}_n$ 2000)을 사용하였다. 사슬연장제로 Daejung Chemicals & Metals사의 1,4-부탄디올(1,4BD)을 사용하였고 용제는 Aldrich Chemical사의 디메틸아세트아미드(DMAC)를 정제 없이 사용하였다.

2.2 친유성 MMT의 제조

교반기, 온도계를 부착한 2000 mL의 플라스크에 에탄올 500 mL, 증류수 500 mL, HCl 0.0374 mol, 실록산 디아민 0.0187 mol, 증류수에 12시간 동안 분산시켜 놓은 Na⁺-MMT 10 g을 투입하여 10시간 동안 격렬하게 교반하였다. 이때 플라스크의 온도는 40 °C로 유지하였다. 교반 후 미반응 실록산 디아민과 NaCl을 제거하기 위하여 반응물을 증류수, 에탄올, 증류수 순으로 원심분리를 이용하여 여러 차례 세척하였다. 그 다음 50 °C 건조기에서 24시간 건조하였다. 건조 후, 미분쇄하여 친유성 층상 실리케이트를 제조하였다.

2.3 PU/MMT 나노복합체 합성

PU는 용액중합방법으로 합성하였으며, 최종 고형분은 25 wt%가 되도록 하였다. 디이소시아네이트와 폴리올과 사슬연장제의 비율은 2.5 : 1 : 1.5로 하였다. 친유성 MMT의 함량에 따른 PU/MMT 나

노복합체의 구조 및 물성을 조사하기 위하여 친유성 MMT의 함량을 전체 반응물의 0, 1, 3, 5 wt%로 조정하였으며, MMT의 친유성 여부에 따른 PU/MMT 나노복합체의 구조 및 물성을 비교하기 위하여 유기화되지 않은 Na⁺-MMT의 함량이 전체 반응물의 3, 5 wt%인 복합체도 합성하였다.

구체적인 합성과정을 친유성 MMT가 3 wt% 첨가된 PU/MMT 나노복합체를 예를 들어 설명하면, 온도계, 질소, 교반기가 부착된 250 mL 플라스크를 중탕이 되게 설치하였다. 건조된 질소를 통과시켜 flask 내부를 질소 분위기로 만들고, 내부 온도는 55 °C로 유지시킨 다음 정해진 양의 DMAC와 MDI 15.641 g을 투입하여 MDI를 완전히 용해하였다. MDI가 완전히 용해되면 Nippollan4010® 50 g과 친유성 MMT 2.071 g을 투입하여 2시간 동안 반응시킨 후 1,4BD 3.380 g을 넣어서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 미반응물과 용제를 제거하기 위하여 증류수, 에탄올, 증류수 순으로 여러 차례 세척하였다. 세척한 생성물은 60 °C 건조기에서 12시간 동안 건조시켰다.

2.4 PU 생성 확인

FT-IR을 통해 Na⁺-MMT의 sodium 이온의 양이온 교환 반응 여부와 PU의 반응 정도와 MMT의 함유를 확인하였다. FT-IR은 Perkin Elmer사의 FT-IR Spectrum 1000을 사용하였다. 측정범위는 4000~400 cm⁻¹로 하였으며 4 cm⁻¹의 해상도로 6회 주사하였다.

2.5 X-선 회절(XRD)

유기화된 실리케이트와 합성된 PU/MMT 나노복합체에서 MMT의 층간거리를 X-ray 회절 패턴을 이용하여 구하였고 이로부터 박리정도를 확인하였다. XRD는 일본 RIGAKU CORPORATION사의 #D/M AX-2500 모델을 사용하였다. CuK α 의 파장(λ)은 0.15406 nm였으며 tube voltage는 40 KV, tube current 40 mA, scanning range는 1~15°, scanning speed는 MMT는 2 °/min, PU/MMT 나노복합체는 0.4 °/min로 측정하였다.

2.6 TEM

PU/MMT 나노복합체에서 MMT의 분산정도를 직접 관찰하기 위하여 100 nm 두께로 시편을 절단하여 TEM image를 얻었다. 사용된 TEM은 Philips CM-20 transmission electron microscope 모델을 사용하였다.

2.7 인장강도 측정

합성한 PU/MMT 나노복합체를 DMAC에 20% 용액상태로 유리판 위에 부어 일정두께로 만든 다음 50 °C 건조기에서 15시간 동안 건조한 후, 80 °C 진공 건조기에서 다시 5시간 이상 건조하여 용매를 완전히 제거한 필름을 제조하였다. 제조된 필름으로부터 길이 50 mm, 폭 10 mm, 두께 0.2±0.03 mm의 5~7개 시편을 만들었다. 인장 속도는 50 mm/min로 하여 측정하였으며 얻어진 데이터 값 중에서 최소값과 최대값을 제외한 나머지의 평균값을 결과치로 하였다. 인장강도는 Hounsfield사의 H25KS model의 만능 시험기(UTM)를 이용하여 측정하였다.

2.8 열분해 온도 측정

PU/MMT 나노복합체의 열적 안정성을 측정하기 위해서 열 무게 분석(TGA)을 이용하였다. 온도범위는 상온에서 800 °C까지 하였으며, 승온속도는 20 °C/min으로 질소 분위기에서 수행하였다. TGA는 TA Instrument사의 SDTQ600 모델을 사용하였다.

2.9 접촉각 측정

친유성 MMT 및 Na⁺-MMT의 함량에 따른 PU/MMT 나노복합체

의 표면에너지의 변화를 알아보기 위해 접촉각을 측정하였고 측정치로부터 표면에너지 값을 얻었다. 정제된 PU/MMT 나노복합체를 DMAc에 20 wt%로 용해시킨 다음, 슬라이드 글라스에 얇게 도포한 다음, 용제를 완전히 제거하기 위하여 80 °C 건조기와 진공 건조기에서 12시간 동안 충분히 건조시킨 후 측정하였다. 접촉각은 SEO사의 CTA400 모델을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 친유성 MMT 구조 확인

Figure 1은 MMT와 친유성 MMT의 FT-IR spectra이다. 친유성 실리케이트에서 Na^+ -MMT에서 나타나지 않는 1270~1250 cm^{-1} 영역에서 실록산의 symmetrical CH_3 bending peak와 874~740 cm^{-1} 영역에서 실록산의 CH_3 rocking peak를 볼 수 있다. 이 피크는 실록산 디아민의 고유한 성질을 나타내는 것으로, Na^+ -MMT의 sodium 이온과 실록산 디아민의 양이온 교환 반응이 일어나 친유성 MMT가 제조되었음을 확인하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 Na^+ -MMT는 $2\theta = 7.6^\circ$ 에서 (001)에 대한 회절 피크를 보여주고 있다. 식 (1)의 Bragg's law를 이용하면 Na^+ -MMT의 층간거리를 계산할 수 있다.

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (1)$$

여기서 d 는 층간거리이고 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ 이므로, Na^+ -MMT의 층

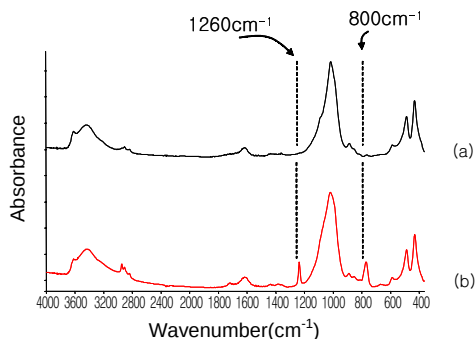


Figure 1. FT-IR spectra of Na^+ -MMT and organo-MMT. (a) Na^+ -MMT and (b) organo-MMT.

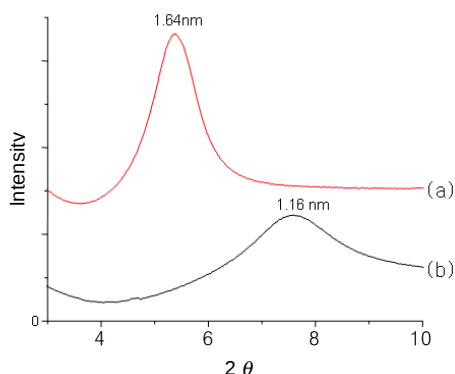


Figure 2. X-ray diffraction patterns of organo-MMT and Na^+ -MMT. (a) organo-MMT and (b) Na^+ -MMT.

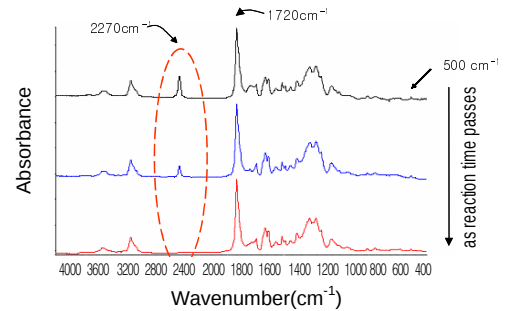


Figure 3. FT-IR spectra of synthesized PU/MMT nanocomposites with different reaction time.

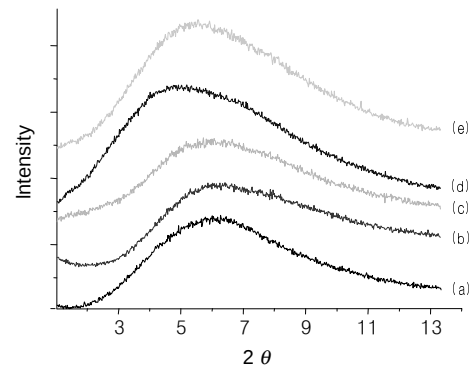


Figure 4. XRD patterns of PU/MMT nanocomposites. (a) Na^+ -MMT 3 wt%, (b) Na^+ -MMT 5 wt%, (c) organo MMT 1 wt%, (d) organo MMT 3 wt%, and (e) organo MMT 5 wt%.

간거리는 1.16 nm이다. 마찬가지로 계산하면 친유성 MMT의 층간거리도 1.64 nm가 된다.

이상에서 살펴보았듯이 친유성 MMT의 층간거리가 Na^+ -MMT의 층간거리보다 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 Na^+ 보다 층간에 삽입된 실록산 디아민의 효과로 볼 수 있다. 따라서 FT-IR과 XRD 결과를 종합하여 보면 Na^+ -MMT의 sodium 이온과 실록산 디아민의 양이온 교환 반응이 일어나서 친유성의 MMT가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

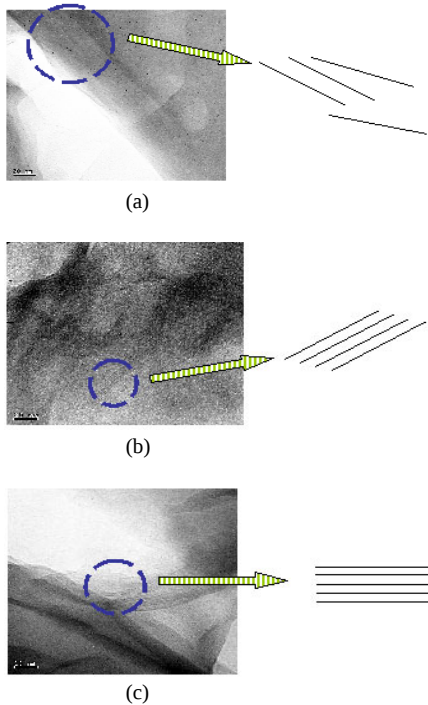
3.2 PU/MMT 나노복합체의 구조 확인

Figure 3은 PU/MMT 나노복합체의 합성에 있어서 반응시간에 따른 반응물의 FT-IR spectra이다. 반응 시간이 경과함에 따라 2270 cm^{-1} 부근의 NCO 피크가 완전히 사라지고 1720 cm^{-1} 부근의 우레탄 C=O 결합의 흡수 피크가 상대적으로 커진 것으로 보아 PU가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 또한 Figure 1에서 보는 바와 같은 400~500 cm^{-1} 부근의 MMT 특성 피크가 존재하는 것으로 보아 생성된 PU에 MMT가 분산되어 존재하고 있는 것을 알 수 있었고 이로써 PU/MMT 나노복합체가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

친유성 MMT의 구조 확인과 더불어 XRD를 이용하여 PU/MMT 나노복합체의 구조적 변화를 확인하였다. 고분자가 층상 실리케이트의 층간으로 삽입되었는지 여부는 층간거리의 변화로 알 수 있다. Figure 4의 (d), (e)는 Na^+ -MMT의 함량에 따른 X-선 회절 패턴이고, (a), (b), (c)는 친유성 MMT의 함량에 따른 X-선 회절 패턴이다. 이것은 Figure 2에서 나타낸 Na^+ -MMT와 친유성 MMT 자체보다 모든

Table 1. Gallery Spacings of PU/MMT Nanocomposites

	Content (wt%)	2θ (°)	Gallery spacing(nm)
Organo-MMT	1	5.44	1.62
	3	4.68	1.89
	5	5.30	1.67
Na ⁺ -MMT	3	6.02	1.47
	5	6.20	1.42

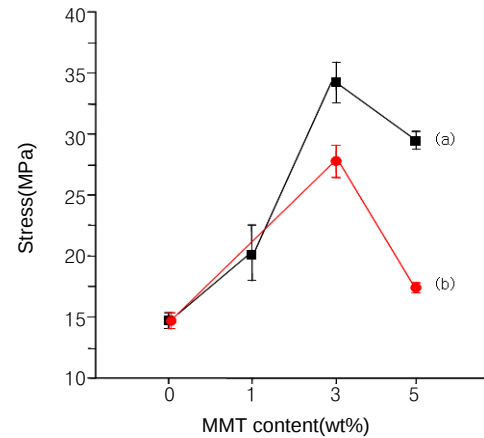
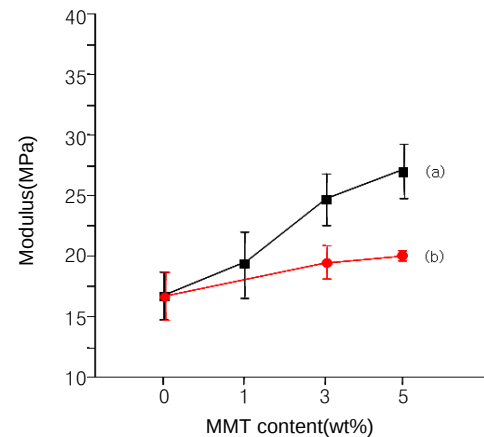
**Figure 5.** TEM images of synthesized polyurethanes with different MMT contents. (a) organo-MMT 3 wt%, (b) organo-MMT 5 wt%, and (c) Na⁺-MMT 3 wt%.

경우(001)에 피크가 낮은 각도로 이동하였음을 확인할 수 있다. 하지만 층간거리의 증가량이 크지 않은 점과 MMT(001)의 피크가 완전히 사라지지 않은 점을 미루어 보아 PU/MMT 나노복합체는 완전 박리형이라기 보다는 삽입형 나노복합체로 형성되었다고 추정된다. Table 1에 실리케이트 종류와 함량에 따른 PU/MMT 나노복합체의 층간거리를 열거하였다.

Figure 5는 PU/MMT 나노복합체의 TEM 사진이다. Figure 5의 (a)와 (b)는 각각 친유성 MMT가 3, 5 wt% 첨가된 PU/MMT 나노복합체이며, (c)는 Na-MMT가 3 wt% 첨가된 PU/MMT 나노복합체의 사진이다. TEM 사진을 살펴보면 대체적으로 여전히 MMT의 규칙적인 층상구조를 볼 수 있는데 이는 제조된 나노복합체가 완전 박리형이 아닌 부분적인 삽입형의 나노복합체로 형성되었음을 의미한다.

3.3 인장강도

Figures 6, 7에 각각 MMT 함량 변화에 따른 PU/MMT 나노복합체의 인장강도, 탄성률을 나타내었다. Figure 6에 나타난 인장강도의 경우, 실록산 디아민으로 처리된 친유성 MMT의 함유량이 0에서 3 wt%로 증가함에 따라 14.58에서 34.25 MPa로 약 1.35배 증가하였다. 이 값은 5 wt%로 증가하면 29.47 MPa로 감소하였는데, Na⁺-MMT의

**Figure 6.** Variation of stress at break on PU/MMT nanocomposites with different MMT contents. (a) organo-MMT and (b) Na⁺-MMT.**Figure 7.** Variation of tensile moduli on PU/MMT nanocomposites with different MMT contents. (a) organo-MMT and (b) Na⁺-MMT.

경우에도 친유성의 MMT와 같은 경향을 보였다. 이런 현상은 이미 여러 논문으로 발표되었으며,⁷⁻¹² 이러한 결과는 과량의 MMT의 고른 분산이 어려워 서로 뭉쳐 있게 되고 이들이 강도 저하를 초래하는 defect로 작용하기 때문에 강도 저하가 나타나는 것으로 여겨진다. 또한 MMT의 함량은 3 wt%로 동일하고 유기화 여부에 따라 비교해 보면 친유성 MMT와 Na⁺-MMT의 인장강도는 각각 34.25와 28.64 MPa로 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 현상은 친유성 MMT가 Na⁺-MMT에 비해 실록산 디아민에 의한 유기화 처리에 의해 화학적 결합을 통한 PU 매트릭스의 일부를 구성함으로써 계면간의 결합력의 향상을 가져왔고 그에 따른 응력전달효과가 증대되어 인장강도가 증대된 것으로 생각된다.

Figure 7에 나타난 탄성률의 변화를 살펴보면, 친유성 MMT 0 wt% 첨가시 PU/MMT 나노복합체의 탄성률은 15.99 MPa에서 3 wt% 첨가시 24.32 MPa로 증가하였다. 이 값은 5 wt% 첨가 시에는 27.20 MPa로 계속 증가하는 현상을 보였다. 그러나 MMT의 증가율에 비해 탄성률의 증가율은 크게 변화하지 않는다. 즉, 탄성률의 증가율은 실리케이트의 부피 분율의 증가에 따라 감소한다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 무기물을 함유하는 고분자 복합체에서 흔히 볼 수 있는 현상으로 Burnside와¹³ Giannelis¹⁴ 의하면 MMT의 함량이 증가됨에 따라 구성하는 실리케이트의 부피 분율도 증

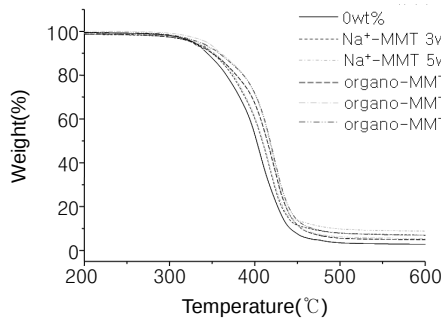


Figure 8. TGA thermograms for PU/MMT nanocomposites.

가되고 그에 따른 고분자 매트릭스와의 계면에서의 결합이 상대적으로 불완전하게 되는 특성에 기인한다고 한다.

3.4 열적 성질

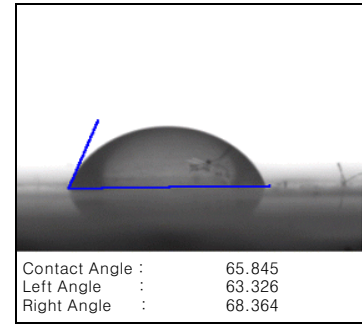
일반적으로 내열온도가 높은 무기물질을 유기 재료에 혼합하여 복합체를 형성하였을 때 무기물질의 높은 열 안정성으로 인해 복합된 재료의 내열 성질이 상승하는 것으로 알려져 있다.¹⁵ Figure 8의 TGA 분석 결과를 통해 PU/MMT 나노복합체의 열적 분해거동을 살펴보면, 300~330 °C 사이에서 분해가 시작되었으며 MMT를 첨가량이 증가할수록 분해온도가 조금씩 상승하고, 분해정도도 완만하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 MMT의 첨가에 의해 PU의 열적 안정성이 증가되었음을 나타낸다.

또한 유기화에 따른 효과를 비교해 보면 Na⁺-MMT보다 친유성 MMT를 첨가한 것의 분해온도가 높아 열적 안정성이 더 우수하게 나타났다. 이처럼 소량의 MMT만 섞어도 열 안정성이 증가하는 현상은 이미 여러 연구자의 결과에서도 많이 볼 수 있는데, 이는 MMT와 같은 점토 입자와 매트릭스 고분자 사이의 양호한 인력뿐 아니라 무기 물질인 점토 자신이 가지는 열 안정성 때문이기도 하다. 또한 친유성 MMT가 Na⁺-MMT보다 높은 열분해온도를 보이는 것은 실록산 디아민으로 처리된 친유성의 MMT가 PU 매트릭스와의 인력이 크고 매트릭스 내에 더 잘 분산되어 있으므로 열적 성질을 향상시킨 것으로 생각된다.

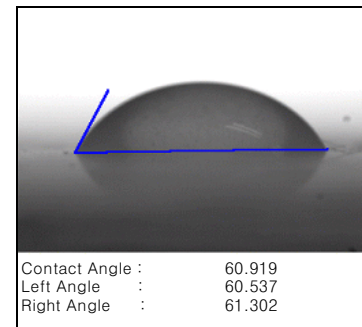
3.5 접촉각

합성된 PU/MMT 복합체의 필름의 물에 대한 접촉각을 Figure 9와 같은 이미지를 얻어 측정하였고 그로부터 각각의 표면 에너지 값을 계산하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다. 실록산 디아민으로 유기화된 MMT를 함유한 복합체에서 MMT의 함량이 많아질수록 Si-O의 결합이 많아지게 되므로 표면에너지가 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다.

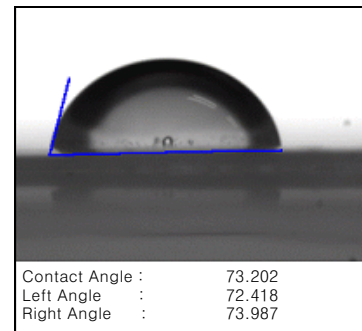
이는 C-C 결합은 공유결합으로써 결합각의 변화가 없으며, 이 각도를 약간 변화하려해도 큰 에너지를 필요로 하는데 반해 Si-O는 공유결합과 이온결합의 중간상태로 대표 결합각은 있으나 작은 에너지로도 이 각도가 변형될 수 있다. 따라서 단위가 비교적 큰 진폭으로 열전동하여 세력 범위가 크게 되어 인접한 분자를 끌어당기지 않는다. 이러한 성질 때문에 실리콘의 표면에너지가 낮아진다는 사실에 근거하여 잘 설명될 수 있다.⁵ 이에 반하여 친수성인 Na⁺-MMT를 함유한 복합체의 경우, 함량이 증가할수록 표면에너지가 높아졌다. 이는 친유성 MMT가 가지고 있는 소수성의 실록산 세그먼트 존재에 의한 결과로 보여진다. 매트릭스 수치보다 더 큰 친수성을 나타내는 Na⁺-MMT가 함유했을 경우 표면에너지의 증가 즉, 친수성



(a)



(b)



(c)

Figure 9. Contact angle images of synthesized PU/MMT nanocomposites. (a) MMT 0 wt%, (b) Na⁺-MMT 3 wt%, and (c) organo MMT 3 wt%.

Table 2. Contact Angle and Surface Energy of Polyurethane/ MMT Nanocomposites

	Content(wt%)	Contact angle(°)	Surface energy(nN/m)
Organo-MMT	0	65.8	36.1
	1	70.6	32.3
	3	73.2	30.2
	5	75.1	28.7
Na ⁺ -MMT	3	60.9	40.2
	5	54.8	45.2

의 증가가 당연한 결과이나 친유성-MMT의 첨가는 가지고 있는 실록산 세그먼트에 의해 오히려 표면에너지가 뚜렷하게 감소하는 소수성을 나타낸다고 볼 수 있다.

4. 결론

Na⁺-MMT를 유기화시켜 친유성의 MMT를 제조한 후, PU에 분산

시킴으로써 PU/MMT 나노복합체를 합성하였고, 합성된 나노복합체의 기계적 물성, 열적 안정성, 표면 특성에 대해 살펴보았다. Na^+ -MMT과 친유성 MMT의 X-ray 회절 패턴을 분석한 결과 실록산 디아민으로 처리한 친유성 MMT의 층간거리가 1.64 nm로 증가하였다. 이는 sodium 양이온과 실록산 디암모늄 양이온이 서로 성공적으로 교환되었음을 의미한다. 합성된 PU/MMT 나노복합체의 X-ray 회절 패턴과 TEM 사진을 관찰한 결과 PU/친유성 MMT 나노복합체는 삽입형 나노복합체로 형성되었음을 알 수 있었다. 합성된 나노복합체의 인장강도를 측정된 결과 MMT를 첨가한 것이 그렇지 않은 것에 비해 인장강도와 파단신도가 월등히 높았으며, 특히 3 wt% 첨가시 가장 높은 기계적 물성을 보였다. 이것은 소량의 MMT의 혼합으로도 기계적 강도의 높은 향상을 가져올 수 있으나 3 wt% 이상의 함량에서는 MMT가 고루 분산되지 않아 기계적 강도를 강하시키는 것으로 생각된다. 또한 Na^+ -MMT에 비해 친유성 MMT를 첨가한 것의 인장강도와 파단신도가 높게 나타났는데 이는 친유성 MMT가 Na^+ -MMT보다 합성된 PU에 대한 분산성이 높아서 나타난 결과로 여겨진다. PU/MMT 나노복합체의 열적 분해거동은 MMT 함유에 의해 PU의 열적 안정성이 증가되었으며 친유성 MMT가 PU 매트릭스 내에 더 잘 분산되어 있어, Na^+ -MMT 보다 유기화된 MMT를 첨가한 것이 더 우수하게 열적 안정성을 나타냈다. 제조된 PU/MMT 나노복합체의 표면에너지를 계산한 결과, 유기화된 MMT의 함량이 많아질수록 표면에너지가 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 즉, Na^+ -MMT를 첨가한 PU는 첨가하지 않은 것보다 더 작은 소수성을 나타내었고, 친유성 MMT를 첨가한 것은 첨가하지 않은 것보다 더 큰 소수성을 나타내었다.

참고문헌

1. J. H. Kang, S. G. You, and G. S. Seo, *Polymer(Korea)*, **24**, 571 (2000).
2. B. S. Kim, G. S. Sur, H. K. Choi, Y. H. Park, and S. G. Lyu, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
3. G. S. Sur, K. S. Bae, and S. G. Lyu, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 29 (2000).
4. M. B. Ko and J. K. Kim, *Polymer Science and Technology*, **10**, 451 (1999).
5. Dong Yang Silicone Co., *Silicones and Their Applications*, Chungmu Publication Co., p. 13 (1992).
6. Y. K. Kim, E. Kang, Y. S. Kwon, W. J. Cho, C. Cho, M. Chang, M. Ree, T. Chang, and C. S. Ha, *Syn. Metals*, **85**, 1399 (1997).
7. H. R. Fischer, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, *Acta. Polym.*, **50**, 122 (1999).
8. K. A. Carrado and L. Xu, *Chem. Mater.*, **10**, 1440, (1998).
9. A. Wadding, G. J. Banhegyi, L. Javni, and X. S. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
10. X. Wang, Y. Ke, Y. Yang, Z. K. and Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 2063 (1999).
11. D.-H. Park, J.-H. Chang, and K. L. Ihn, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **39**, 471 (2001).
12. D. Cho, D.-H. Park, H. S. Yang, J.-H. Chang, and K. J. Ihn, *Polym. Eng. & Sci.*, **41**, 1541 (2001).
13. S. D. Burnside, PhD thesis, *Synthesis and Characterization of Polymer Matrix Nonocomposites and Their Components*, Chapter 2, Cornell University, Ithaca, N.Y., 1996.
14. C. Y. Hui, D. Shia, E. P. Giannelis, and S. D. Burnside, *Polymer Composites*, **19**, 605 (1998).
15. G. L. Wikes and J. Wen, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).