

무기계 나노분말 충전 폴리우레탄 나노복합재료의 제조 및 물성

양윤규 · 황택성[†] · 황의환*

충남대학교 공과대학 신소재공학부, *공주대학교 공과대학 화학공학부

(2005년 11월 25일 접수, 2006년 3월 9일 채택)

Preparation of Urethane Nanocomposites with Inorganic Nano Fillers and Their Physical Properties

Yun-Kyu Yang, Taek-Sung Hwang[†], and Eui-Hwan Hwang*

School of Advanced Material Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Kongju National University, Cheonan 314-712, Korea

(Received November 25, 2005; accepted March 9, 2006)

초록 : Na⁺-Montmorillonite(MMT), 실리카, 탄산칼슘 및 MMT를 표면 개질한 무기 나노입자를 이용한 나노복합재료를 제조하고 이들의 열적 특성을 고찰하였다. 나노복합재료의 연속상 폴리우레탄의 분자량은 20000~28000이고 충전비에 큰 영향이 없었으며, 이들의 분자량 분포는 1.5~2.0로 비교적 일정하였다. 나노복합재료의 층간거리(*d*-spacing)는 순수한 충전제의 층간거리보다 모두 증가되었다. 한편 초기 열분해 온도는 폴리우레탄 매트릭스보다 모두 높게 나타났으며, 나노복합재료의 초기 열분해 온도는 250~280 °C이었다. 또한 열중량 감소 폭도 나노복합재료의 경우가 낮았으며, 완전 열분해 온도는 약 50 °C 높게 나타났다. 인장강도는 탄산칼슘 충전 복합재료가 가장 높았으며, 신율은 MMT 충전 나노복합재료가 247%로 가장 크게 나타났다. 또한 충전제의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으며 실리카 충전 복합재료의 인장강도가 가장 낮게 나타났고, 탄산칼슘 충전 복합재료의 인장강도가 가장 높게 나타났다.

Abstract : Nanocomposites of polyurethane were prepared from inorganic nano particles, Na⁺-montmorillonite (MMT), silica, CaCO₃ and surface modified MMT and their properties were investigated. It was shown that the molecular weight and polydispersity of nanocomposites of polyurethane were 20000 to 28000 and 1.0 to 2.0, respectively. *d*-Spacing for nanocomposites of MMT were increased than that of pure MMT. Initial degradation temperature of nanocomposites were 250 to 280 °C. And also, the range of weight loss for nanocomposites were decreased and the end of thermal degradation was observed at higher temperatures about 50 °C. The elongation at break for CaCO₃ filled nanocomposites were the highest among the nanocomposites used in this study. It was found that the tensile strength increased with increasing the filler contents while the silica nanocomposite exhibited the lowest increase and the CaCO₃ nanocomposite the highest.

Keywords : inorganic nano filler, nanocomposite, polyurethane, flame retardant, tensile strength.

서 론

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. 이중에서 폴리우레탄의 고기능화를 위해서 무기물인 나노 크기의 충전제를 충전한 폴리우레탄이 사용되는데, 나노복합재료는 매트릭스에 유리 섬유나 수십 내지 수백 마이크로미터 크기

의 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 모폴로지적으로 실리케이트의 층간 간격이 고분자에 의해 넓혀지는 삽입형(intercalation)과 실리케이트 층간 규칙성이 완전히 상실되어 실리케이트 각 층이 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 박리형(exfoliated) 형태로 구분할 수 있다. 같은 양의 실리케이트를 매트릭스 내에 도입하는 경우, 박리된 형태는 실리케이트와 고분자가 접촉할 확률이 높아 삽입형보다 우수한 기계적 강도, 내열성, 치수 안정성 그리고 물

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

질 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 향상시키고 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 층상 구조를 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, 탄산칼슘 등 나노입자를 표면처리와 개질하여 매트릭스에 대해 일정한 wt%로 충전하여 나노복합재료를 제조하였다. 또한, 제조한 나노복합재료는 충전제의 종류와 함량(wt%)에 따라 열적, 기계적 성질, 모폴로지 및 열적 특성을 분석하여 이를 토대로 난연화 폴리우레탄 나노복합재료의 최적 제조 조건을 규명하였다.

실 험

시료 및 시약. 본 연구에서 사용한 Na⁺-montmorillonite(MMT)는 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC)이 93 meq/100 g인 Southern Clay사의 Cloisite® Na⁺를 100 °C에서 진공 건조하여 사용하였다. 또한, MMT의 유기개질을 위한 hexadecyl amine은 Aldrich의 1급 시약을 정제 없이 사용하였고, 이외의 충전제로 실리카와 탄산칼슘은 각각 한국 Rhodia Silica에서 생산한 ZEOSIL(amorphous precipitated silica, size; 30 nm)와 Aldrich사의 탄산칼슘을 사용하였다. 폴리올은 Aldrich사의 중량 평균 분자량이 2000인 polytetra-methylene glycol(PTMG)을 추가 정제 없이 사용하였다. 이소시아네이트는 toluene 2,4-diisocyanate(TDI)를 사용하였고, 우레탄 반응의 촉매는 dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich)을, 사슬연장제와 용매는 각각 1, 4-butanediol과 acetone을 활성분자제(4Å)로 수분을 제거하여 사용하였다.

유기화-MMT의 합성^{13,14} 및 실리카의 열처리. 1 mL의 HCl을 50 mL의 탈이온수에 넣고 잘 저은 후, 이 용액에 hexadecyl amine(C₁₆) 0.8 g을 넣고 잘 섞으면서 용액을 80 °C로 유지한다. 한편 Na⁺-MMT는 325 mesh의 체로 걸러 일정한 크기의 입자로 만든다. 얻어진 MMT 2 g을 130 mL의 탈이온수에 넣고, 80 °C로 유지하면서 1시간 동안 격렬하게 저어준 후, 이미 준비된 hexadecyl amine 용액을 섞어 1시간 더 반응을 시킨다. 이렇게 합성된 유기화 점토(hexadecyl ammoniummontmorillonite; C₁₆-MMT)를 거른 후에 물, 에탄올을 그리고 다시 물의 순서로 여러번 씻는다. 미반응한 Cl⁻ 이온이 있는지 0.1 M AgNO₃ 용액으로 확인 후, 침전물을 걸러서 실온에서 약 24시간 동안 말린다. 또한, 친수성의 실리카를 소수성으로 개질시키기 위해 질소 분위기하에서 300 °C로 한 시간 처리하였다.

나노복합재료의 합성. 본 연구에서 사용한 폴리우레탄 합성은 Figure 1과 같이 질소 분위기 하에서 온도 조절이 가능한 온도 조절기, 시료 주입부, 교반기 및 환류 냉각기가 부착된 500 mL 4구 반응기를 이용하였으며, Figure 2와 같은 과정으로 합성하였다. 합성시 충전물의 균일한 분산을 위하여 anchor type의 교반기를 사용하였다.

또한, 방향족 이소시아네이트를 이용하여 폴리우레탄 나노복합재료를 합성하기 위하여 Table 1과 같은 합성조건 하에서 2단계 반응으

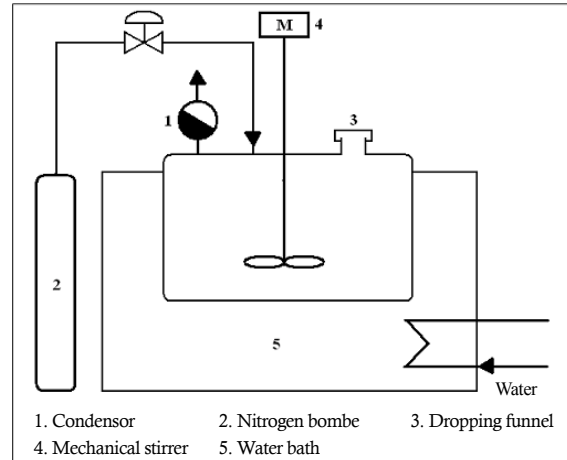


Figure 1. Scheme of apparatus for synthesis of polyurethane nanocomposites.

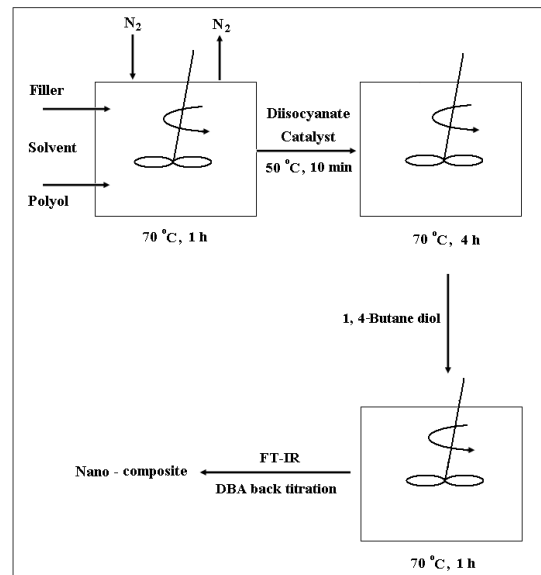


Figure 2. Synthetic routes of nanocomposite based on polyurethane.

로 진행하였다.^{15,16} 우레탄 프리폴리머를 합성하기 위하여 1단계 반응은 Table 1과 같은 조건으로 PTMG를 아세톤과 함께 70 °C에서 10분간 교반하여 완전히 용해시킨 다음, Na⁺-MMT, 실리카 및 탄산칼슘을 PTMG에 대하여 0~30 wt%가 되도록 첨가한 후, 5000 rpm에서 1시간 동안 교반하여 분산시켰다. 교반 후, 혼합 용액에 이소시아네이트인 TDI를 PTMG/이소시아네이트 몰비가 1/1.6이 되도록 하여 첨가한 후, 50 °C에서 30분 동안 교반하였다. 촉매인 DBTDL을 전체량을 기준으로 0.1 wt%로 첨가하고, 온도를 70 °C로 승온하고 약 4시간 동안 반응시켜 우레탄 프리폴리머를 합성하였다. 이때, 반응의 진행 정도와 종말점은 DBA 역적정법을 사용하였으며,¹⁷ 반응물을 일정 시간 간격으로 분취하여 FTIR 스펙트럼 분석을 통해 반응의 진행정도를 확인하였다.

한편, 우레탄 프리폴리머의 분자량 증가를 위하여 반응 온도를 상온으로 한 다음 사슬연장제인 1, 4-butanediol을 폴리올과 동일 몰수로 첨가하여 1시간 동안 2단계 반응을 진행하였다. 준비된 혼합용액을

Table 1. Compositions of Polyurethane Nanocomposites

PTMG ^a (mole)	TDI ^b (mole)	BD ^c (mole)	DBTDL ^d (wt%)	Fillers(wt%)							
				MMT ^e	OLS ^f	Silica	CaCO ₃				
0.05	0.08	0.05	0.01	M-1	0	O-1	0	S-1	0	C-1	0
0.05	0.08	0.05	0.01	M-2	5	O-2	5	S-2	5	C-2	5
0.05	0.08	0.05	0.01	M-3	10	O-3	10	S-3	10	C-3	10
0.05	0.08	0.05	0.01	M-4	30	O-4	30	S-4	30	C-4	30

^aPTMG : Polytetramethylene glycol. ^bTDI : 2, 4-Toluene diisocyanate. ^cBD : 1, 4-Butane diol. ^dDBTDL : Dibutyltin dilaurate. ^eMMT : Na⁺-Montmorillonite. ^fOLS : Organic modified layered silica.

테프론으로 코팅된 샤렛에 부은 후, 10분간 감압하여 bubble과 용매를 제거하고 90 °C에서 5시간 동안 후경화시켜 물성 시험을 위해 두께가 약 0.5 mm의 필름형태의 나노복합재료를 합성하였다. 제조된 필름은 다시 70 °C에서 48시간 동안 진공 감압하여 잔여 용매를 제거하였다.

나노복합재료의 물성 분석. 합성한 예비 중합체와 충전제를 첨가하지 않고 사슬연장된 폴리우레탄의 분자량을 확인하기 위하여 Waters사의 gel permeation chromatography(GPC : Model LC-240)를 이용하여 측정하였다. Standard sample은 polystyrene, 이동상은 tetrahydrofuran (THF), 유량은 1.0 mL/min, 칼럼의 온도는 35 °C, 검출기는 refractive index를 사용하였다. 또한, Na⁺-MMT의 구조적 특성과 복합재료 제조 후 점토의 층간거리의 변화는 Cu K α radiation과 cured graphite crystal monochromator가 부착된 X-선 회절 패턴(#D/MAX-2500, Japan)을 이용하여 tube voltage는 40 kV, tube current 40 mA 조건에서 1~15° 범위를 측정하였으며, 표면 특성은 fourier-transform infrared spectrometer(FTIR, Perkin-Elmer)를 사용하여 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 스캔은 32회, 분석은 4 cm⁻¹로 하여 스펙트럼을 분석하였다. 열적 안정성은 TGA는 TA Instruments사의 SDT-2960을 이용하여 약 5 mg의 시료를 취하여 상온에서 700 °C 범위 내에서 10 °C/min의 승온 속도로 공기 분위기에서 분석하였으며, TA Instruments사의 DSC-2010을 사용하여 온도 범위 -100~150 °C에서 승온 속도 10 °C/min으로 하여 시료의 유리 전이 온도(T_g)를 측정하였다. 한편, 폴리우레탄 매트릭스 내 충전제의 분산 정도와 단면의 크랙 성장성을 관찰하기 위해 표면과 파단면을 각각 SEM(LEO 1455VP, Germany)을 이용하여 30 mA, 150초의 조건으로 금코팅 처리한 후 관찰하였다.

기계적 성질을 관찰하기 위하여 측정한 인장강도 시험은 ASTM D-412에 따라 제작하였으며, 만능시험기(universal testing machine, Instron Series IX)를 이용하여 값을 측정하였다. 이때 측정조건은 sample rate 10.0 pts/secs, crosshead speed 50.0 mm/min 및 full scale load range 500.0 kg로 고정하여 측정하였으며, 얻어진 값 중에서 최소값과 최대값을 제외한 나머지의 평균값을 결과치로 하였다.

결과 및 토론

분자량 측정. 합성한 폴리우레탄 나노복합재료의 수평균 분자량($\bar{M}_n$), 중량평균 분자량($\bar{M}_w$), 분산도(D)를 GPC를 통해 분석하였는데, 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 제조한 폴리우레탄 나노복합재료의 $\bar{M}_n$ 은 대략 20000~28000 사이의 값을 나타내었다. 또한, 일정 조성비의 충전제를 보강하여 제조한 나노복합재료의 분자량은 그들의 함량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났는데, 이는 함량보다는 충전제의 투입 시기에 의한 프

Table 2. Molecular Weights of Polyurethane and Nanocomposites

Sample code	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	Polydispersity
PU	26000	38000	1.46
M-2	28000	43000	1.53
O-2	24000	41000	1.70
S-2	22000	39000	1.77
C-2	27000	41000	1.51
M-4	20000	37000	1.85
O-4	23000	48000	2.08
S-4	19000	35000	1.84
C-4	21000	42000	2.00

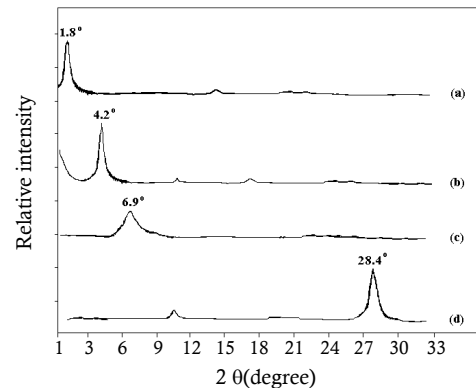


Figure 3. XRD patterns for fillers. (a) Silica, (b) OLS, (c) MMT, and (d) CaCO₃.

리폴리머와 사슬연장제간의 반응진행 여부에 의존하는 것으로 판단된다. 또한 분산도는 모두 1.5~2.0의 값을 나타내었다.

층간구조 확인. 층상 화합물의 층간거리 (d)는 식 (1)의 Bragg's law를 이용하여 구하였다.

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

여기서, λ 는 파장, d 는 결정면의 층간 거리, θ 는 투과빔과 회절빔 사이각의 1/2을 나타낸다.

Figure 3은 우레탄 나노복합재료를 제조하는데 있어 복합재료의 계면결합에 영향을 미치는 충전제의 층간거리의 변화를 관찰하기 위한 XRD 분석결과이다. 실리케이트 나노입자의 경우 Figure 3(c)에서 보는 바와 같이 MMT의 층간거리는 12.7 Å($2\theta=6.9^\circ$)이었고, hexadecyl amine으로 개질한 Figure 3(b)의 oranic modified layered silica (OLS)는 22.4 Å($2\theta=4.2^\circ$)로 약 10 Å 정도 층간거리가 확대되는 경향을 보였으며 Figure 3(a)의 실리케이트 나노입자의 층간거리보다 모두 작게 나타났다. 이렇게 표면 개질에 따라 층간거리가 변화하는 이유는 실리케이트 층간에 있는 Na⁺ 등의 양이온이 소수성 알킬 그룹이 있는 알킬 암모늄 이온과 이온교환반응에 의해 치환되면서 층간거리가 증가하기 때문으로 사료되었다. 또한 비교를 위해 사용한 Figure 3(d)의 탄산칼슘 경우 $2\theta=28.4^\circ$ 에서 나타나는 것으로 보아 calcite 결정형태의 천연물질을 확인하였다.

한편, Figure 4는 나노입자 충전제를 각각 5 wt% 충전하여 제조한 우레탄 나노복합재료의 XRD 패턴 관찰 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 나노 복합재료의 격자간격은 MMT, OLS, CaCO₃ 나노입자

의 경우 각각 16.3, 25.7, 12.8 Å로 Figure 3의 나노입자의 그것보다 모두 증가하는 경향을 보였는데, 이는 복합재료 제조시 충전된 나노입자가 폴리우레탄 매트릭스 사슬에 삽입 분산되어 사슬이 확장됨에 따라 격자간 거리가 증가되는 것으로 사료되었다. 그러나 실리카의 경우 복합재료에서도 큰 변화가 없는 것을 확인하였다.

FTIR 스펙트럼 분석. 나노입자를 충전한 복합재료의 구조 확인을 위하여 FTIR 스펙트럼 분석하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다.

Figure 5 (a), (b)는 충전제를 첨가하지 않고 합성한 폴리우레탄 프리폴리머와 폴리우레탄의 FTIR 스펙트럼으로 Figure 5(a)의 우레탄 프리폴리머 스펙트럼에서 보는 바와 같이 2880~2890 cm^{-1} 에서 PTMG의 C-H 신축진동 피크와 2270 cm^{-1} 에서 NCO에 의한 피크 및 3450 cm^{-1} 부근에서 N-H 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 우레탄 프리폴리머가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 한편 Figure 5(b)는 우레탄 프리폴리머로부터 합성한 폴리우레탄의 FTIR 스펙트럼으로 Figure 5(b)에서 보는바와 같이 3500 cm^{-1} 부근의 N-H 신축진동 피크 intensity가 프리폴리머보다 증가하였고, 2270 cm^{-1} 의 NCO 피크가 나타나지 않고, 반면에 1700 cm^{-1} 부근의 카보닐 피크가 증가하는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 5(c)는 폴리우레탄 매트릭스에 MMT 나노입자를 충전하여 제조한 복합재료의 FTIR 스펙트럼이다. Figure 5(c)에서는 보는 바와 같이 1038 cm^{-1} 에서 Si-O 신

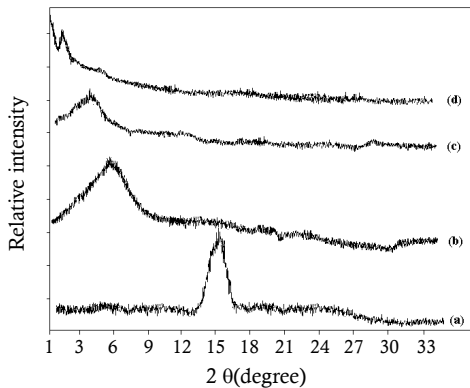


Figure 4. XRD patterns for polyurethane nanocomposites. (a) C-2, (b) M-2, (c) O-2, and (d) S-2.

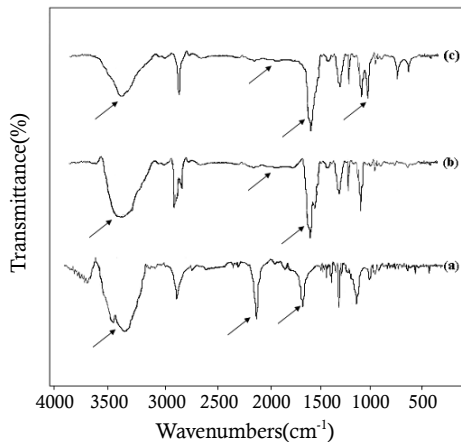


Figure 5. FT-IR spectra of polyurethane and nanocomposites. (a) Prepolymer, (b) polyurethane, and (c) nanocomposite.

축진동 특성 피크가 관찰되는 것으로 보아 폴리우레탄 매트릭스에 MMT가 분산된 복합재료가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

열중량 분석. Figure 6은 폴리우레탄 매트릭스에 각기 다른 나노입자 5 wt%를 충전하여 제조한 복합재료의 TGA 분석 결과이다. Figure 6에서 복합재료의 초기 열분해 온도는 폴리우레탄 매트릭스보다 모두 높게 나타났으며, 기울기가 완만해짐에 따라 열분해 속도가 저하되었음을 알 수 있었다. 또한 완전 열분해는 폴리우레탄 매트릭스의 경우 약 380 $^{\circ}\text{C}$ 에서 일어났으며 복합재료의 경우 약간의 차이는 있으나 450 $^{\circ}\text{C}$ 로 약 70 $^{\circ}\text{C}$ 증가되었다. 또한 열 중량감소는 완전 열분해 온도에서 폴리우레탄 매트릭스의 경우 거의 100% 분해되었으나 복합재료의 경우 약 85%로 열분해 후 char의 생성량으로 보아 나노복합재료의 난연성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 한편, 충전된 나노입자의 종류에 따른 열안정성은 곡선의 기울기 값으로 확인할 수 있었는데, 이들은 큰 차이는 없었으나 MMT 나노입자를 충전한 복합재료의 열안정성이 가장 좋은 것으로 관찰되었다.

나노복합재료의 열안정성이 향상되는 이유는 나노입자가 폴리우레탄 매트릭스내에 분산되어 충전제와 매트릭스간의 상호 표면기의 인력 및 결합에 의해 계면결합력이 향상되기 때문이며, 특히 유기 개질된 OLS의 열분해 후 잔여량이 가장 큰 이유는 다른 입자에 비해 분자간 인력이 크고, 앞서 XRD에서 확인하였듯이 유기 개질로 인해 층간 거리가 확대되면서 매트릭스내에 분산성이 증가하기 때문으로 사료되었다.¹⁸

유리 전이 온도(T_g). Figure 7은 충전제의 함량을 변화시켜 제조한

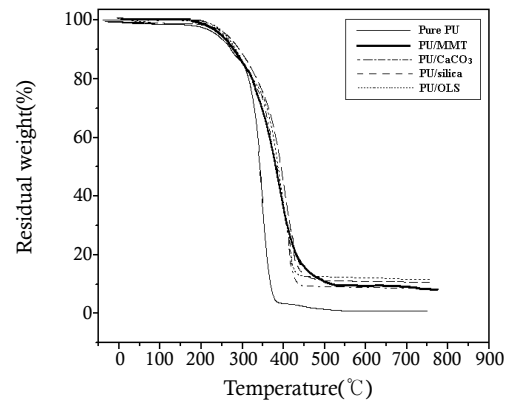


Figure 6. TGA curves for PU and nanocomposites with 5 wt% fillers.

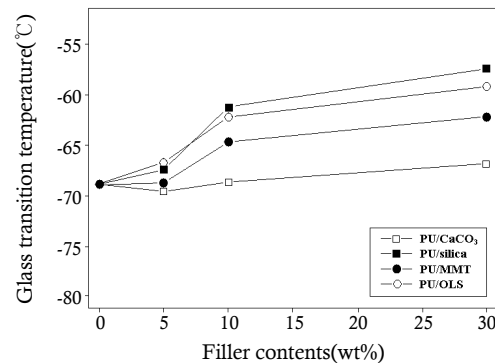


Figure 7. Effect of glass transition temperature (T_g) on the filler contents in the nanocomposite.

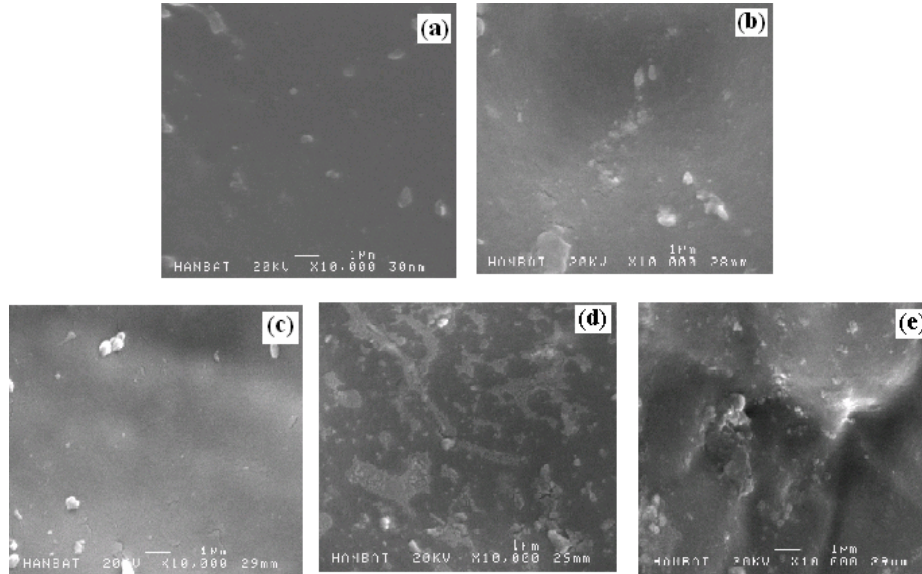


Figure 8. SEM photographs of PU nanocomposites with different type of filler. ($\times 10000$); (a) 0, (b) MMT, (c) OLS, (d) silica, and (e) CaCO_3 .

나노복합재료의 충전 함량과 T_g 의 변화관계를 나타낸 결과이다. Figure 7에서 보는바와 같이 나노복합재료의 T_g 는 충전 함량이 증가할수록 10 wt%까지 증가하다 그 이상에서는 서서히 증가하였으며 나노 탄산칼슘 충전 복합재료의 경우 T_g 변화가 거의 없었으며 실리카 입자 충전 복합재료의 T_g 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. 반면 나노 탄산칼슘 충전 복합재료의 경우 T_g 변화가 1~2 $^{\circ}\text{C}$ 로 큰 차이가 없는 것은 복합재료 제조시 탄산칼슘이 나노복합재료 폴리우레탄과의 상호작용이 크지 않기 때문으로 기존의 연구 결과와¹⁹ 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

SEM 모폴로지 관찰. 일정량의 나노입자 충전제를 충전한 복합재료의 충전제의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM 관찰하였는데, 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다.

Figure 8은 sheet상 폴리우레탄 매트릭스와 복합재료의 표면의 SEM 사진으로 Figure 8(a)에서 보는바와 같이 순수한 폴리우레탄 매트릭스의 표면은 매끄러운 반면 Figure 8의 (b), (c), (d), (e)와 같이 나노입자가 충전된 복합재료의 경우 충전 입자가 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 8(b)는 MMT 충전 복합재료로 MMT 입자가 비교적 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 8(c)는 유기 개질된 MMT 즉, OLS 충전 나노복합재료의 SEM 사진으로 그림에서 보는바와 같이 OLS 충전 입자가 우레탄 매트릭스 내에 고루 분산되어 있는 것을 알 수 있었고, (d)는 실리카 충전 복합재료로 일부 불안정한 분산입자가 있으나 OLS와 마찬가지로 고루 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 한편 (e)의 탄산칼슘 충전 복합재료의 경우 입자가 매트릭스 내에서 고루 분산되지 않고 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었는데 이들 결과는 앞에서 논의한 열분석 결과와도 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.^{19,22}

인장강도 시험. 충전제의 종류를 달리하여 제조한 나노복합재료의 인장강도를 측정하였는데 그 결과가 Figure 9에 나타나 있다.

Figure 9는 복합재료 내에 충전제를 5 wt% 충전하여 제조한 복합재료의 인장강도와 신율을 측정한 결과이다. Figure 9에서 보는바와 같이

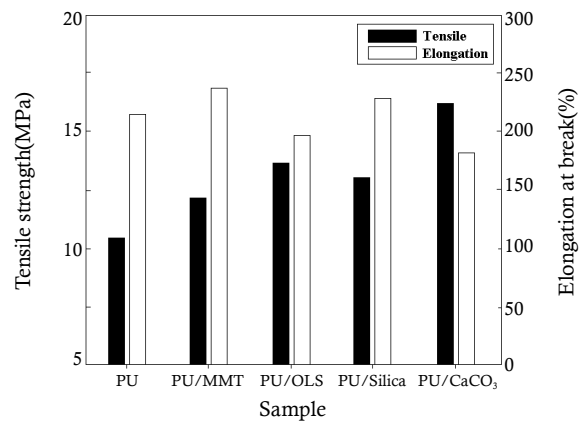


Figure 9. Effect of fillers on the tensile strength and elongation.

복합재료의 인장강도는 폴리우레탄 매트릭스의 그것보다 모두 증가하였으며, 탄산칼슘 충전 복합재료의 인장강도가 가장 크게 나타났다. 이는 분산성은 다른 충전제보다 낮으나 기계적 물성에 영향을 미치는 입자 분산성 외에 폴리우레탄과 입자간의 분자간력 및 표면관능기 등에 의한 친화력이 복합작용하여 기계적 물성이 크게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 신율은 MMT 충전 나노복합재료가 247%로 가장 크게 나타났으며, OLS 및 탄산칼슘 충전 복합재료의 경우 폴리우레탄 매트릭스보다 낮은 신율을 보였다.

Figure 10은 충전제의 함량에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 결과로 Figure 10에서 보는바와 같이 충전제의 함량이 증가할수록 인장강도는 10 wt%까지 가파르게 상승하는 경향을 보였으며 그 이상의 충전 함량에 따른 복합재료의 인장강도는 큰 변화를 보이지 않았다. 또한, 실리카 충전 복합재료의 인장강도가 가장 낮게 나타났고, 탄산칼슘 충전 복합재료의 인장강도가 가장 높게 나타나는 경향을 보였는데 이는 앞서서도 언급한 바와 같이 복합재료 내에서 충전제와 매트릭스와의 분산성 및 분자간 상호 인력에 의한 계면 결합력에 영향이 있기 때문으로 판단되었다.

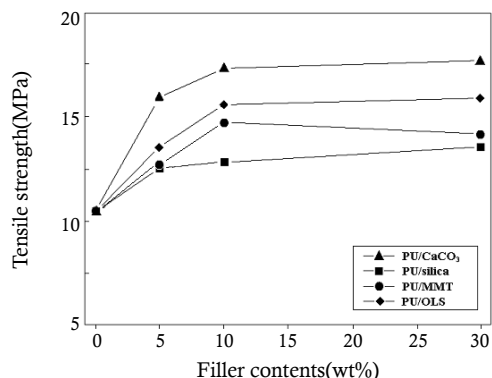


Figure 10. Effect of filler contents on the tensile strength.

결론

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

1) 합성한 폴리우레탄 나노복합재료의 분자량은 20000~28000 이었으며 충전 함량에도 큰 영향을 받지 않았다. 또한 이들 분자량의 polydispersity는 1.5~2.0로 비교적 균일하였다.

2) 나노복합재료의 층간거리 값의 변화는 순수한 충전제의 층간거리보다 모두 증가되었고, 표면처리 MMT 충전 복합재료의 층간거리는 22.4 Å로 순수 MMT계보다 9.7 Å 증가되었다.

3) 나노입자 충전 복합재료의 초기 열분해 온도는 폴리우레탄 매트릭스보다 모두 높게 나타났으며, 나노복합재료의 초기 열분해 온도는 250~280 °C 이었다. 또한 열중량 감소폭도 나노복합재료의 경우가 낮게 나타났으며 완전 열분해 온도도 약 50 °C 높게 나타났으며 실리카 충전 복합재료의 열안정성이 가장 좋은 것으로 나타났고, 이들 결과로부터 나노복합재료의 난연성이 폴리우레탄 매트릭스보다 향상되었음을 확인하였다.

4) 나노복합재료의 인장강도는 탄산칼슘 충전 복합재료가 가장 높았으며, 신율은 MMT 충전 나노복합재료가 247%로 가장 크게 나타났다. OLS 및 탄산칼슘 충전 복합재료의 경우 폴리우레탄 매트릭스보다 낮은 신율을 보였다. 한편, 충전제의 함량이 증가할수록 인장강도는 10 wt%까지 급격히 증가하였으며 그 이상에서는 거의 일정하였다. 또한 실리카 충전 복합재료의 인장강도가 가장 낮게 나타났고, 탄산칼슘 충전 복합재료의 인장강도가 가장 높게 나타났다.

참고문헌

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. Testing*, **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. Testing*, **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, *ACS Symp. Ser.*, **804**, 7 (2002).
8. M. V. Pandya, D. D. Deshpande, and D. G. Hundiware, *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. P. N. Lan, S. Corneillie, E. Schaacht, M. Davies, and A. Shard, *Biomaterials*, **17**, 2273 (1996).
14. H. V. Boening, C. B. Miller, and J. E. Shottafter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 523 (1965).
15. S. L. Reegen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1247 (1966).
16. H. M. Jeong, B. K. Kim, and Y. J. Choi, *Polymer*, **41**, 1849 (2000).
17. D. J. David and H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethane*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
18. G. Hernandez-Paron, R. M. Lima, R. Nava, M. V. Garcia-Garduno, and V. M. Castano, *Adv. Polym. Technol.*, **21**, 116 (2002).
19. H. M. Jeong, B. K. Kim, and Y. J. Choi, *Polymer*, **41**, 1849 (2000).
20. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park, and J. M. Park, *Polymer(Korea)*, **26**, 381 (2002).
21. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, and R. H. Harris, Jr., *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2002).
22. J. P. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **25**, 263 (2001).