

UV 경화형 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노 복합체의 열 안정성에 대한 혼합형 희석제의 조성 효과

김호겸[†]

경북대학교 고분자공학과

(2015년 6월 9일 접수, 2015년 7월 31일 수정, 2015년 10월 9일 채택)

Effect of Composition of Mixed Reactive Diluent on Thermal Stability of UV Cured Urethane Acrylate/MMT Nanocomposite

Ho-Gyum Kim[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 41566, Korea

(Received June 9, 2015; Revised July 31, 2015; Accepted October 9, 2015)

초록: UV조사에 의한 우레탄 아크릴레이트/montmorillonite(MMT) 나노 복합체를 제조하고 이 때 열 안정성을 높이기 위해 강직한 페닐기를 포함한 2-phenoxy ethyl acrylate(PEA)와 기존의 1,6-hexandiol diacrylate(HDDA)를 서로 다른 함량으로 혼합한 혼합형 희석제를 사용하였을 때 복합체의 기계적 물성과 특히 열 안정성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. MMT에 의한 인장 특성 및 탄성률의 강화 효과는 낮은 PEA농도에서 관찰되었으며 이것은 PEA 분자의 낮은 유리전이온도에 기인하는 것으로 판단되었다. 반면, PEA농도가 증가할수록 나노 복합체의 열 안정성은 향상되는 것으로 나타났으며 이것은 고분자 매트릭스 내 열적으로 안정한 방향족 구조의 도입에 기인하는 것으로 추측된다.

Abstract: The incorporation of montmorillonite (MMT) into urethane acrylate resin were prepared by mixing two reactive diluent based on different composition, 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) and 2-phenoxy ethyl acrylate (PEA) with rigid phenyl group in order to improve the thermal stability. The effect of MMT concentration and reactive diluent composition on mechanical properties and thermal stability of nanocomposite were investigated. The tensile strength and storage modulus were increased in nanocomposite with low PEA concentration, which may be attributed to the lower glass transition temperature of PEA molecule. The thermal stability of nanocomposite was improved with increasing PEA content due to the thermally stable aromatic structure introduced to the polymer matrix.

Keywords: UV radiation, nanocomposite, urethane acrylate, reactive diluent, thermal stability.

서 론

UV 경화형 코팅(UV radiation cured coating)은 빠른 경화 속도와 낮은 에너지 소비 그리고 환경 친화적인 공정으로 지난 30년 동안 눈에 띄게 성장한 산업 분야이다.¹⁻³ 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate) 올리고머는 특히 UV 경화형 코팅의 구성성분으로서 가장 널리 사용되는 물질 가운데 하나로, 다른 올리고머들에 비해 높은 범용성과 우수한 내구성 및 외견 그리고 내후성 등을 갖는 것으로 알려져 있다.^{4,5} 우레탄 아크릴레이트는 폴리올과 디이소시아네이트와의 반응으

로 이소시아네이트 처리된 올리고머를 합성한 다음 hydroxyethyl acrylate 등과 반응시켜 제조하는 것이 일반적이다. 따라서 출발 물질인 이소시아네이트 화합물의 독성이 단점으로 지적되고 있다.⁶

한편, 항공산업, 전기 및 센서용 소재 등 많은 잠재적인 활용분야로 인해 무기 충전제로 점토인 montmorillonite(MMT)를 고분자에 도입하는 사례가 늘고 있다. 고분자/MMT 나노 복합체는 나노미터 스케일로 분산된 MMT 각 층의 높은 표면적에 기인하여 탄성률과 열 안정성이 강화되고 기체투과성이나 인화성은 감소하는 등 많은 성질의 향상을 기대할 수 있다. 이러한 나노 복합체의 물리적 성질과 가공성을 향상시키기 위해서는 특히 유기 고분자 매트릭스에 MMT가 효과적으로 분산되는 것이 중요하다.^{4,7}

UV 경화에 의한 우레탄 아크릴레이트 코팅물은 주성분인

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: relayer@chol.com

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

올리고머, 반응형 희석제(reactive diluent) 그리고 광 개시제의 3가지 성분으로 구성된다. 올리고머는 필름 형성에 관여하는 반응기를 갖고 있으며 코팅의 점탄성 성질을 결정한다. 반응형 희석제는 올리고머의 점도를 낮추고 올리고머와의 직접적인 화학 반응을 통해 가교된 필름을 형성한다. 라디칼 개시에 기초하는 UV 경화 시스템에서는 반응형 희석제로 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체가 주로 사용되며, 그 관능기의 수와 화학적 구조가 경화 속도, 전환율 및 가교 밀도 등을 결정하는 것으로 알려져 있다. 따라서 반응형 희석제의 종류와 농도를 조절하는 것은 원하는 물성의 UV 경화형 코팅재료를 얻는 데 필수적이라 할 수 있다.^{8,9}

지난 몇 년간 우레탄 아크릴레이트 코팅에 대한 연구는 고분자 매트릭스에 MMT나 실리카와 같은 무기 성분을 도입하거나 새로운 관능성 화합물을 반응시켜 각종 물성의 향상을 도모하는 쪽으로 활발히 진행되고 있다.^{4,10} Kim 등은¹¹ 유기화 처리된 MMT를 UV 조사형 우레탄 아크릴레이트에 도입하는 방법으로 2단계 용액법을 실시하여 MMT 농도에 따른 열 장벽 특성(thermal barrier property)을 조사한 바 있다. Han 등은¹² 말레이미드로 말단 처리한 폴리이미드와 아크릴레이트로 말단 처리한 폴리우레탄을 반응시킨 가교형 폴리(우레탄-이미드)를 제조하여 이미드 관능기의 존재와 함량에 따라 열 안정성이 향상되는 것을 확인하였다. 특히 유기 고분자에 무기 충전제를 첨가하여 열 안정성과 기계적 강도, 투습성 그리고 광학 및 전기적 성질을 강화하는 나노 복합체에 대한 연구는 특히 기체 및 수분에 취약하고 열 안정성이 요구되는 우레탄 아크릴레이트 코팅재료의 제조에 있어서 주목할 필요가 있다.

UV 경화형 우레탄 아크릴레이트에 MMT를 혼합한 나노 복합체의 제조에 있어서 MMT 함량에 따라 인장강도와 내흡수성이 향상되었다는 선행 연구는⁴ 이루어 졌으나 반응형 희석제의 농도와 그 화학적 구조가 복합체의 기계적 물성과 열 안정성에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구는 미흡한 상태이다. 또한 기존 UV 경화형 우레탄 아크릴레이트에 관한 연구들은 폴리올과 디이소시아네이트 화합물의 종류에 따른 우레탄 아크릴레이트의 기계적 물성이나 반응형 희석제의 농도에 따른 동역학적 특성에 관한 것들이 대부분이다.

본 연구에서는 고분자의 열 안정성을 높이기 위해 강력한 폐닐기를 포함한 아크릴계 단량체인 2-phenoxyethyl acrylate (PEA)와 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 반응형 희석제로 주로 사용되는 1,6-hexandiol diacrylate(HDDA)를 다양한 함량 비로 혼합한 혼합형 희석제를 사용하고 여기에 소량의 MMT를 나노 충전제로 도입한 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노 복합체를 제조하였다. 이 때 혼합형 희석제의 조성비와 MMT의 농도 및 분산 정도가 복합체의 최종 물성, 특히 열 안정성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

실 험

재료. 주성분인 우레탄 디아크릴레이트 올리고머는 Ebecryl 280(EB280, SK UCB, Seoul, Korea)을 사용했으며 반응형 희석제로는 1,6-hexandiol diacrylate(HDDA)와 2-phenoxyethyl acrylate(PEA)를 사용했으며 모두 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)사로부터 구입하였다. MMT로는 dimethyl dehydrogenated tallow 4차 암모늄 이온으로 처리된 Cloisite 15A(CEC=125 meq/100 g, Southern Clay Products, Gonzales, TX)를 사용하였다. 광 개시제는 2,2-dimethylphenyl acetophenone (Irgacure[®]651)과 bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide(Irgacure[®]819)를 각각 동일 농도로 혼합해서 사용하였으며, BASF(Floham Park, NJ)로부터 구입하였다. 광 개시제는 모두 별도의 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용된 반응형 희석제의 화학적 구조를 Figure 1에 나타내었다.

나노 복합체 제조. 선행 연구 결과를 토대로 Irgacure[®]651과 Irgacure[®]819 두 광 개시제를 각각 0.05 wt% 씩 계량한 혼합 광 개시제와 우레탄 아크릴레이트 올리고머 및 서로 다른 함량비로 혼합한 반응형 희석제를 200 mL 비이커에 넣고 60 °C에서 20분간 기계식 교반기를 이용하여 혼합하였다.⁴ 이 때 올리고머와 희석제의 함량비는 60:40(wt%)으로 하였고 희석제인 HDDA와 PEA의 함량비는 40:0, 30:10, 20:20 그리고 10:30으로 하였다.⁴

혼합이 완료된 후 MMT를 각각의 혼합물에 대해 0.5, 1 그리고 3 wt% 함량비로 첨가한 다음 Branson 8510 초음파 분산기(Branson ultrasonic Co., Danbury, CT)를 이용하여 60 °C에서 1시간 동안 초음파를 가하여 분산시켰다. 이후 혼합물을 1.2 mm 두께로 실리콘 금형에 주입한 다음 질소 분위기 하에서 중압 수은 램프(UVA spot 400/T, Dr. Hönle, Gräfelfing, Germany)를 이용하여 10분간 상온에서 UV 조사를 실시하여 시편을 제조하였다. UV 램프의 강도는 15 mW/

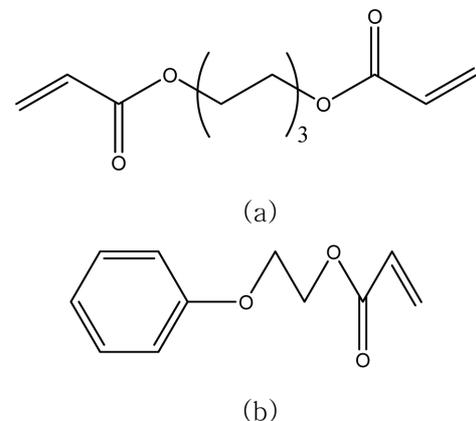


Figure 1. Chemical structures of reactive diluents: (a) HDDA; (b) PEA.

cm²이며 방출 파장대는 280~400 nm이다. 또한 최대 스펙트럼 출력은 365 nm에서 관찰되었다.

측정. UV 조사 시간에 따른 고분자의 전환율(%)을 측정하기 위해 ATR PRO450-S 감쇠 전반사 흡수 분광기(attenuated reflectance spectroscopy, ATR-IR, Jasco international Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 조사 시간에 따른 아크릴레이트 분자 내 특성 피크 변화를 분석하였다. MMT의 고분자 매트릭스 내 분산 정도는 D/max-2500 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 조사하였다. 상온에서 2θ 스캔은 2~10°로 하였고 40 kV 가속 전압에 25 mA 전류 조건 하에서 CuKα(λ=1.54 Å)을 광원으로 사용하였다. MMT의 층간 간격(*d*)은 Bragg의 식 (1)에 각 데이터를 입력하여 계산하였다.

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

위 식에서 λ 와 θ 는 각각 광원의 파장과 회절각을 나타낸다. MMT 첨가 및 반응형 희석제의 종류에 따른 나노 복합체의 젤 함량(gel content)(%)은 tetrahydrofuran(THF)용매 하에서 soxhlet 추출 장치를 이용하여 용매 추출 전 후의 시편의 질량을 측정 후 식 (2)에 대입하여 계산하였다.

$$\text{Gel content}(\%) = \frac{W_a}{W_b} \times 100 \quad (2)$$

위 식에서 W_a 와 W_b 는 각각 추출 후와 추출 전의 시편 질량을 의미한다. 나노 복합체의 인장 특성은 상온에서 model 4465 만능 시험기(universal testing machine, UTM, Instron Co., Norwood, MA)를 사용하여 인장 강도(tensile strength)와 파괴점 신장률(elongation at break)을 측정하였다. 모든 테스트는 ASTM D882-97 규격에 따라 각각 5회 측정 값의 평균치를 결과로 취했으며, 시편의 치수는 120×12×1.2 mm이고 크로스헤드 속도는 200 mm/min로 하였다. 나노 복합체의 열 분해 거동은 Labsys evo 열중량분석기(thermogravimetry analyzer, TGA, Setaram Inc., Hillsborough, NJ)를 이용하여 질소 분위기 하에서 상온에서 1000 °C까지 10 °C/min 승온 속도로 가열하였을 때의 열분해 곡선을 관찰하였다. 점탄성 거동은 Perkin Elmer(Waltham, MA)사의 N53-0001 동적 기계적 특성 분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA)를 이용하여 -50~150 °C 온도 범위 내 저장 탄성률(storage modulus)과 tanδ값을 측정하였다. 승온 속도는 2 °C/min이고 주파수는 1 Hz로 고정하였다.

결과 및 토론

전환율. ATR-IR을 이용하여 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노 복합체의 UV 조사 시간에 따른 전환율을 측정 한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 결과에서 우레탄 아크릴레이트 올리

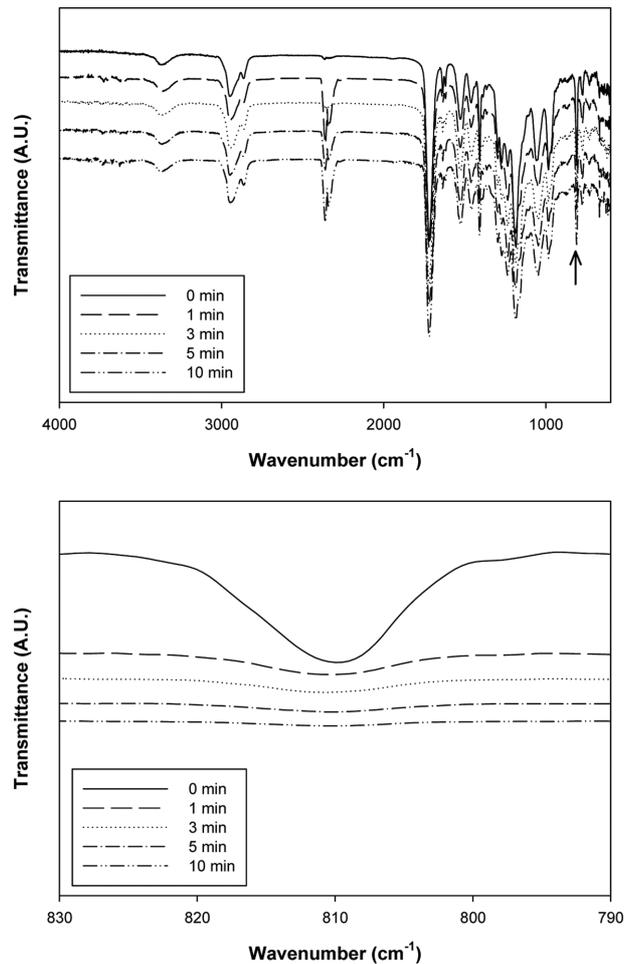
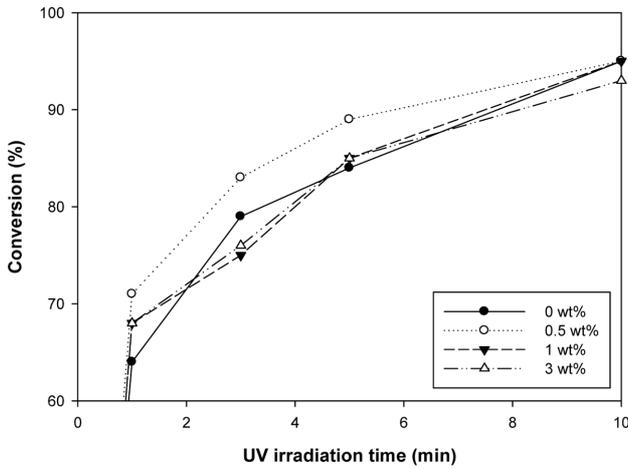


Figure 2. ATR-IR spectra of urethane acrylate/MMT nanocomposite (HDDA:PEA=20:20).

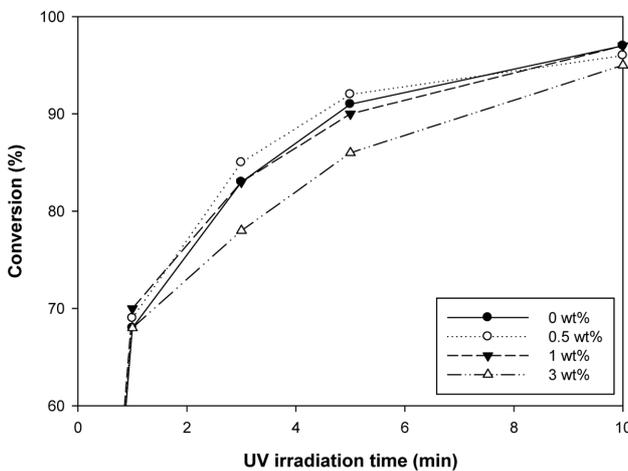
고머 내 에스터 결합의 C=O 결합에 기인하는 1735 cm⁻¹ 특성피크를 기준으로 =C-H out-of-plane 밴드에 해당되는 810 cm⁻¹에서의 특성 피크가 조사 시간 3분에서 완전히 사라지는 것을 알 수 있다. 이것은 대부분의 올리고머들이 UV조사에 의해 중합이 진행되었다는 것을 의미한다.

UV 조사 시간대 별 피크 면적치를 통해 MMT 함량에 따른 나노 복합체의 전환율을 계산한 값을 Figure 3에 나타내었다. MMT 농도가 증가할수록 고분자의 전환율이 약간 감소하는 경향이 나타났으며 반응형 희석제의 농도 비에 따른 전환율의 차이는 미미한 것을 알 수 있다. 이것은 높은 MMT 함량에서 박리되지 못한 MMT 덩어리들이 UV 흡수 또는 차단 작용을 일으킨 것으로 판단되며 반응형 희석제와 MMT 간의 상호 인력은 크지 않은 것으로 추측된다.¹⁻¹⁰

XRD 패턴. Figure 4는 반응형 희석제의 농도비가 20:20인 우레탄 아크릴레이트 나노 복합체의 MMT 함량에 따른 XRD 패턴을 관찰한 결과로, 순수한 Cloisite 15A의 경우 2θ=2.6°



(a)



(b)

Figure 3. Conversion of urethane acrylate/MMT nanocomposite with a different reactive diluent composition: (a) HDDA:PEA=40:0; (b) HDDA:PEA=10:30.

과 7.1°에서 각각 (001) 및 (002)면에 해당되는 피크가 관찰된다. 0.5 및 1 wt%의 경우 피크가 관찰되지 않거나 매우 약한 피크가 관찰되었고 3 wt%의 MMT가 첨가된 시편은 2.3° 부근에서 피크가 관찰되며 이것은 MMT 각 층이 대부분 분리된 박리형(exfoliated)이 아닌 층 간 삽입만 진행된 삽입형(intercalated) 모폴로지를 의미한다.⁴⁻¹⁰ 한편, 서로 다른 농도의 반응형 희석제가 도입된 고분자에 3 wt%의 MMT가 첨가된 나노 복합체의 XRD 패턴을 나타낸 Figure 5의 경우 반응형 희석제의 조성과의 관계없이 2θ=2.3° 부근에서 유사한 형태의 피크가 관찰되는 것을 알 수 있다.

젤 함량. Figure 6은 MMT 농도에 따른 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노 복합체의 젤 함량을 측정된 것으로 MMT 함량이 증가할수록 젤 함량이 약간 감소하는 경향을 보였으며 3 wt% MMT 농도에서의 젤 함량과 MMT가 첨가되지 않

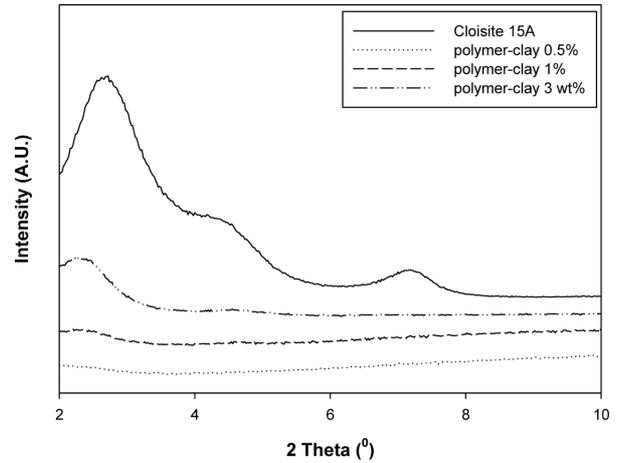


Figure 4. XRD patterns of urethane acrylate/MMT nanocomposite (HDDA:PEA=20:20).

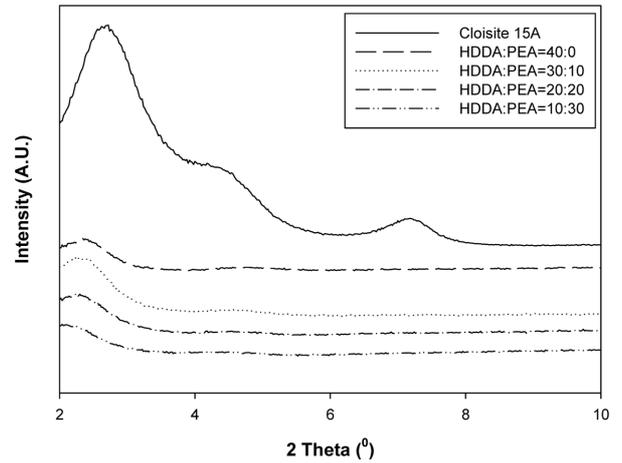


Figure 5. XRD patterns of urethane acrylate/MMT (3 wt%) nanocomposite.

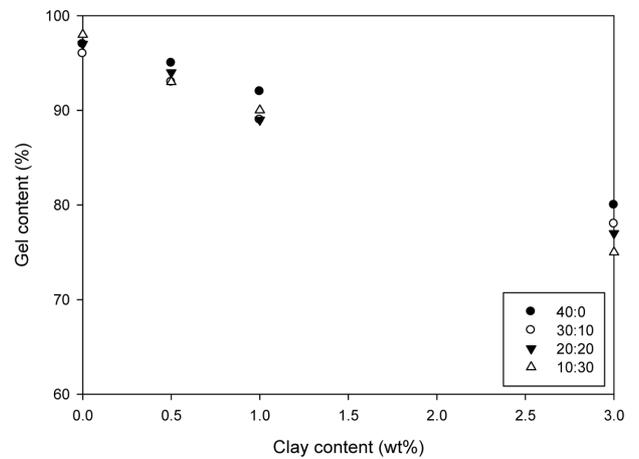


Figure 6. Gel content of urethane acrylate/MMT nanocomposite with a different reactive diluent composition (HDDA:PEA).

은 시편의 차이는 약 20% 정도로 나타났다. 젤 함량은 고분자의 가교도 또는 가교 밀도와 비례관계에 있으며 결과를 통해 MMT 농도가 3 wt%일 때는 XRD 패턴에서 확인된 바와 같이 미분산된 MMT 덩어리(tactoid)의 UV차폐에 의해 고분자의 가교 반응이 저해되는 것으로 판단된다.^{4,8,13}

기계적 성질. 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노 복합체의 반응형 희석제 조성별 인장 강도 및 파괴점 신장률을 Figure 7에 나타내었다. 희석제 조성과 관계없이 MMT 함량이 0.5 및 1 wt%일 때는 인장 강도가 증가하였으나 3 wt%에서는 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 파괴점 신장률의 경우 인장 강도와 마찬가지로 MMT 함량에 따라 증가 후 감소하는 경향을 보였으나 그 차이는 미미한 것을 알 수 있다. 이것은 상대적으로 MMT의 분산 정도가 양호한 0.5 및 1 wt% MMT 농도에서는 박리된 MMT 층에 의한 강화효과에 의해 인장 강도가 증가하는 것으로 판단되며, 3 wt%의 MMT 함량

에서는 앞서 XRD 및 젤 함량 결과를 통해 유추해 볼 때 상대적으로 높은 양의 미분산된 MMT 덩어리들이 고분자사슬의 coiling과 가교반응을 저해하여 인장 강도의 강화효과가 나타나지 않은 것으로 추측된다.^{14,16}

한편, 혼합형 희석제의 조성에 따른 나노 복합체의 인장강도는 희석제의 조성 비와 뚜렷한 상관관계를 갖지 않는 것으로 보이나 PEA 농도가 30 wt%에서는 상대적으로 MMT에 의한 강화효과가 낮은 것을 알 수 있다. 또한 파괴점 신장률의 경우 PEA의 농도가 30 wt% 미만일 때는 MMT 농도에 따른 변화가 크지 않은 반면 30 wt%의 PEA가 도입된 복합체의 신장률은 0.5 및 1 wt% MMT 함량에서 동일 함량의 다른 계에 비해 2~3배 가까이 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 고분자의 기계적 성질은 사슬 유연성과 가교밀도, 그리고 결정화도 등에 크게 의존한다.¹⁷ 본 연구와 같이 HDDA에 비해 유리전이온도가 낮은 PEA($T_g=5^\circ\text{C}$)의 농도가 증가할 경우 경화 후에도 우레탄 아크릴레이트 분자의 사슬 유연성이 상승하여 높은 젤 함량에서도 연성(ductility)이 높은 고분자가 되며, MMT가 도입되면서 높은 표면적의 MMT 입자와 고분자간 상호작용에 따른 분자 유동성의 억제로 인해 연성이 줄어들고 파괴점 신장률도 감소하는 것으로 판단된다.^{14,16}

점탄성 거동. Figure 8은 각각 서로 다른 농도의 MMT가 첨가된 우레탄 아크릴레이트 나노 복합체의 온도 증가에 따른 저장탄성률(E')과 $\tan\delta$ 값의 변화를 측정된 결과이다. 고분자의 유리전이온도는 저장탄성률의 큰 감소 또는 $\tan\delta$ 피크의 최대 지점에서의 온도를 통해 유추할 수 있다.¹⁷ 결과에서 유리전이온도의 고온으로의 전이와 고무상 평탄 영역(rubbery plateau region)에서의 저장탄성률의 증가는 고분자 매트릭스와 박리된 MMT 입자간 강한 계면 결합으로 높은 온도에서도 MMT층이 고분자 사슬의 분절운동(segmental motion)을 효과적으로 억제하였음을 의미한다. 또한 유리전이 과정에 기인하는 완화 과정(relaxation process)이 한 차례만 진행된 단일 $\tan\delta$ 피크를 통해 희석제의 조성에 따라 상분리가 진행되지 않았다는 것을 유추할 수 있다.¹⁷ 한편, MMT 농도에 따른 고무상 평탄 영역에서의 저장탄성률과 유리전이온도는 3 wt% 함량일 때와 1 wt%일 때의 결과가 유사하거나 오히려 3 wt% 함량에서의 탄성률 및 유리전이온도가 1 wt% 함량에서 보다 낮은 것을 알 수 있으며, 이것은 미분산된 MMT 덩어리에 의한 경화 저해에 기인한 낮은 가교밀도로 MMT 함량 증가에 따른 탄성률 및 유리전이온도의 상승이 수반되지 않는 것으로 생각된다.

반응형 희석제의 조성에 따른 복합체의 고무상 평탄 영역에서의 저장 탄성률과 유리전이온도의 변화를 보면 PEA 농도가 20 wt% 이하에서 MMT의 도입에 따른 강화 효과가 뚜렷이 관찰되지만 30 wt% 농도에서는 MMT 함량과 관계없이 다른 계에 비해 저장 탄성률이 크게 낮고 유리전이온도 또한 10~20 °C 정도 낮은 것을 알 수 있다. 또한 PEA 농도가 증가

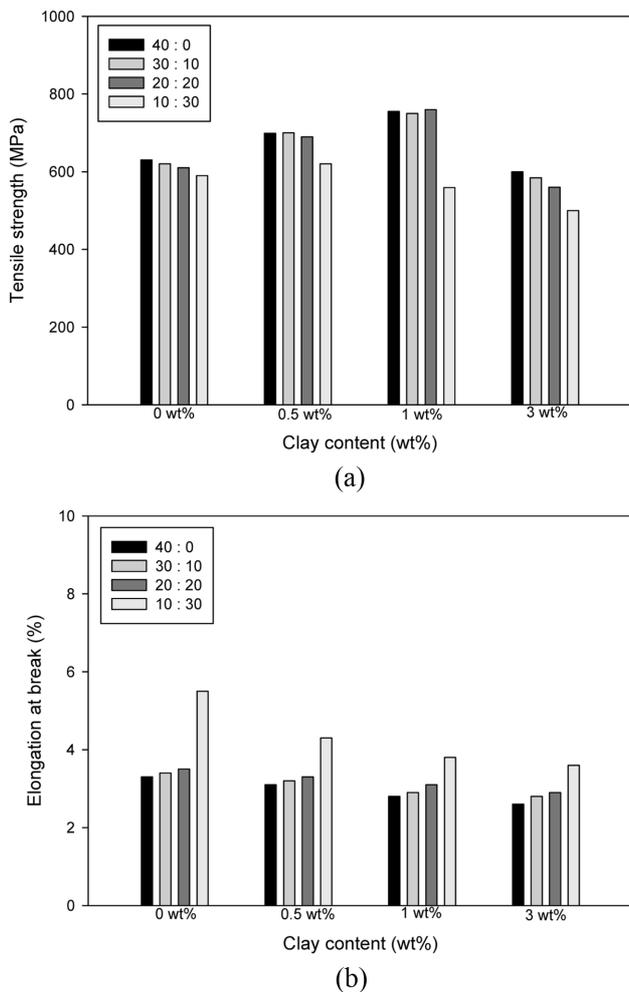


Figure 7. Tensile properties of urethane acrylate/MMT nanocomposite with different reactive diluent compositions (HDDA:PEA): (a) tensile strength; (b) elongation at break.

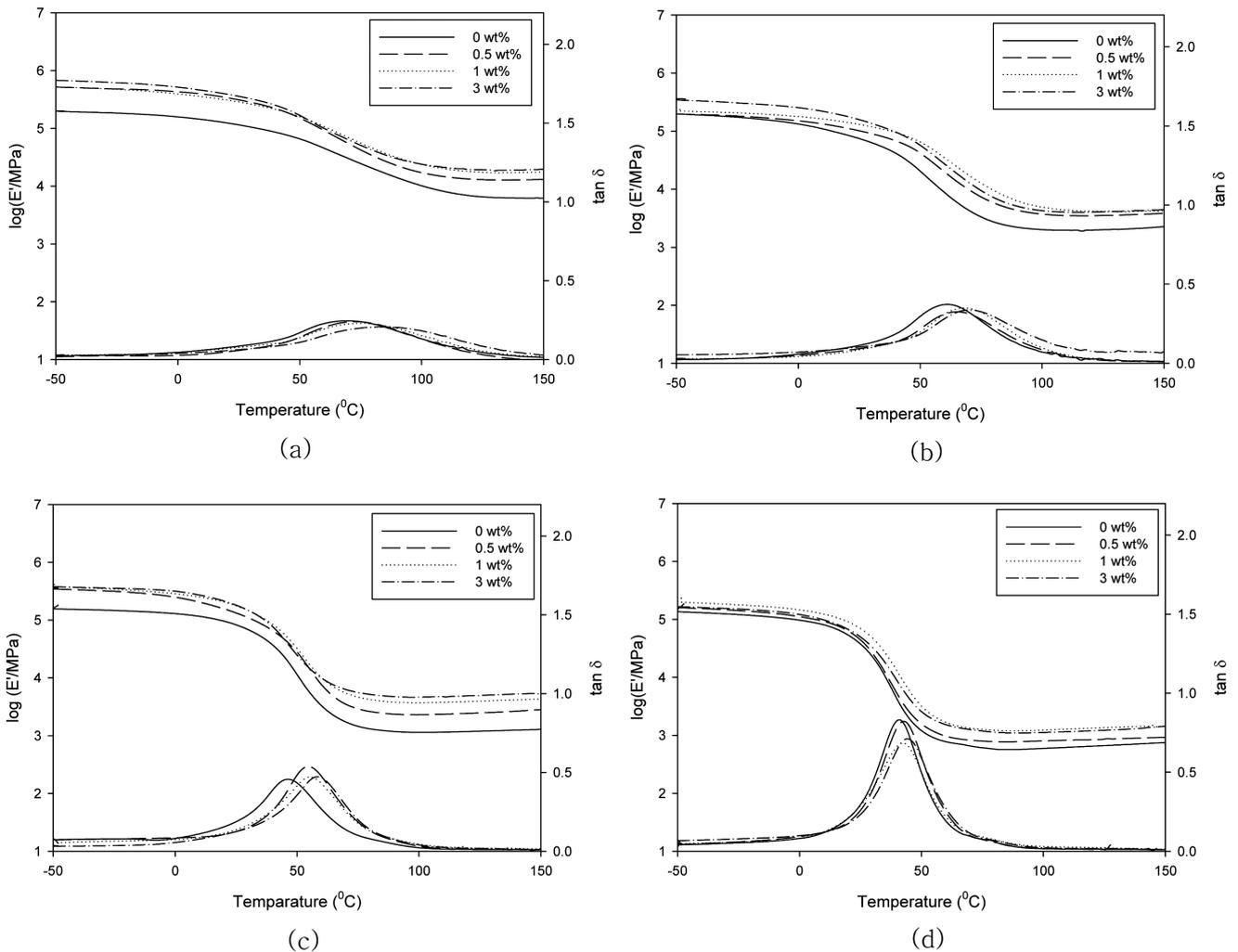


Figure 8. Storage modulus and $\tan\delta$ plots for urethane acrylate/MMT nanocomposites with different reactive diluent compositions: (a) 40:0; (b) 30:10; (c) 20:20; (d) 10:30.

하면서 $\tan\delta$ 피크가 점점 좁은 형태로 바뀌는 것이 관찰되었다. 이것은 앞서 인장특성의 결과와 마찬가지로 상대적으로 유리전이온도가 높은 HDDA($T_g=43^\circ\text{C}$)의 농도가 감소하고 반대로 낮은 유리전이온도의 PEA 농도가 증가하면서 경화 후에도 높은 분자 유동성을 유지하여 MMT 층간 삽입된 고분자 사슬 및 박리된 MMT 입자에 의한 사슬 움직임의 제한이 효과적으로 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.¹⁴⁻¹⁶

열 안정성. Figure 9와 Table 1은 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노 복합체의 TGA 분석 결과를 나타낸 것으로, MMT 함량을 1 wt%까지 도입할 경우 열 분해 속도가 지연되고 열 분해 후 잔존량도 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은 고분자 매트릭스 내 분산된 MMT와 매트릭스간 강한 인력과 물리적 제한(physical confinement)을 통해 열을 효과적으로 흡수하여 사슬 분해 속도를 저하시키고 박리된 MMT 층이 열 전

달에 대한 복잡한 경로(tortuous paths)를 제공하였기 때문으로 판단된다.¹⁴⁻¹⁶ 반면, 3 wt%의 MMT 농도에서는 상대적으로 박리된 MMT 층보다 층간 삽입된 MMT 덩어리의 양이 많아 상대적으로 열 안정성에 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

혼합형 희석제의 조성에 따른 나노 복합체의 열 안정성을 비교해 보면 희석제 조성 관계 없이 고분자의 주 열 분해(main thermal decomposition)는 360에서 500 °C 사이에서 진행되지만 PEA 함량이 증가할수록 고분자 주사슬의 열 분해에 기인하는 주 열 분해 온도와 분해 후 잔존량이 모두 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 PEA 농도 증가와 함께 분자 내 페닐기의 공명 구조에 기인하는 열 안정 효과가¹⁸ 복합체의 열 안정성 향상에 기여한 것으로 판단된다.

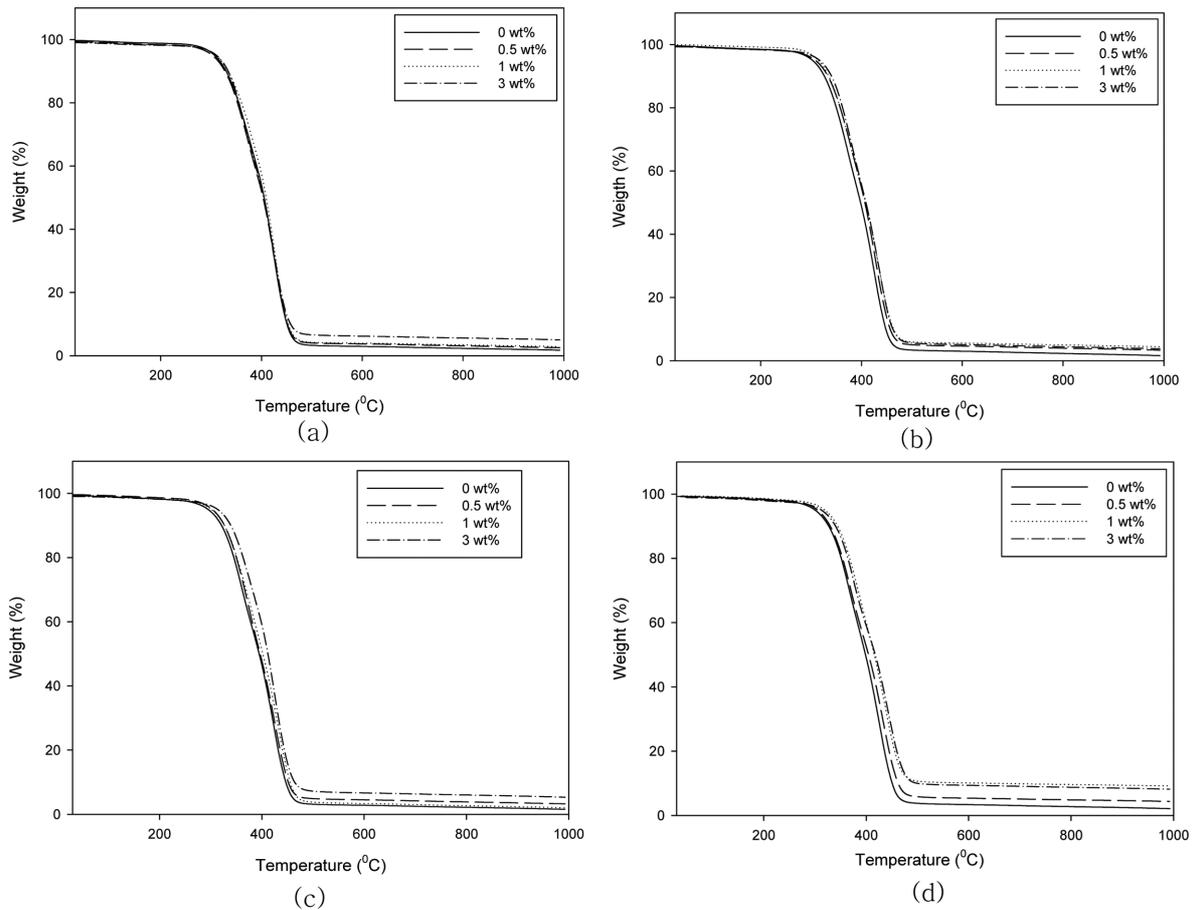


Figure 9. TGA curves of urethane acrylate/MMT nanocomposites with different reactive diluent compositions: (a) 40:0; (b) 30:10; (c) 20:20; (d) 10:30.

Table 1. Characteristic Thermal Decomposition Data of Urethane Acrylate/MMT Nanocomposites

PEA content (wt%)	MMT content (wt%)	$T_{50\%}^a$ (°C)	wt% at 600 °C
0	0	401	2.9
	0.5	403	3.7
	1	405	4.0
	3	408	6.2
10	0	405	3.0
	0.5	408	4.6
	1	412	5.1
20	0	410	3.3
	0.5	410	4.5
	1	415	5.3
30	0	412	3.4
	0.5	412	5.4
	1	417	10.1
	3	415	9.3

^a50 wt% weight loss temperature.

결론

UV 조사에 의한 우레탄 아크릴레이트/MMT 나노 복합체를 제조하고 이 때 반응형 희석제로 기존에 많이 사용되던 1,6-hexandiol diacrylate(HDDA) 외에 분자 내 페닐기를 가진 2-phenoxy ethyl acrylate(PEA)를 다양한 조성 비로 첨가한 혼합형 희석제를 도입하여 이들의 기계적 물성과 열 안정성에 대한 MMT 농도 및 희석제 조성의 영향에 대해 조사하였다. 첨가된 MMT 농도가 1 wt%일 때까지는 대체로 박리된 MMT의 양이 층간 삽입만 진행된 MMT에 비해 높은 모폴로지에 기인한 강화효과를 통해 인장 특성과 저장 탄성률이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 주사슬의 열 분해에 기인하는 주 열 분해 온도와 분해 후 잔존량을 분석한 결과 1 wt% 미만의 MMT의 도입으로 복합체의 열 안정성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 한편, 반응형 희석제의 조성에 따른 인장 특성과 저장 탄성률은 PEA 농도가 30 wt%로 증가할 경우 오히려 저하하는 것을 알 수 있었으며 이것은 PEA의 낮은 유리전이온도에 기인하여 MMT의 보강 효과가 뚜렷이 발현되지 못했기 때문으로 판단된다. 열 안정성의 경우 희석제 내

PEA 농도가 증가할수록 열 장벽(thermal barrier) 역할을 하는 MMT의 도입과 함께 복합체의 열 안정성이 향상되는 결과가 관찰되었으며 이것은 PEA 분자 내 열적으로 안정한 방향족 구조에 기인하는 것으로 추측된다.

참 고 문 헌

1. S. C. Park, H. G. Kim, and K. E. Min, *Polym. Korea*, **37**, 100 (2012).
2. M. Darroudi, M. Ahmad, K. Shameli, A. Abdullah, and N. Ibrahim, *Solid State Sci.*, **11**, 1621 (2009).
3. A. Tcerbi-Narteh, M. Hosur, E. Triggs, P. Owuor, and S. Jelaani, *Polym. Degrad. Stabil.*, **101**, 81 (2014).
4. H. G. Kim and K. E. Min, *Polym. Korea*, **39**, 256 (2015).
5. B. G. Son and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **31**, 379 (2007).
6. B. Nabeth, J. F. Gerard, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2113 (1996).
7. K. W. Choi, H. S. Lee, B. C. Kang, and H. C. Yang, *Polym. Korea*, **34**, 294 (2010).
8. J. H. Hong, *UV Cured Coating*, Chosun University Publishing, Gwangju, pp. 27-31 (2002).
9. X. J. Wang and M. D. Soucek, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1057 (2013).
10. H. Y. Choi, C. Y. Bae, and B. K. Kim, *Prog. Org. Coat.*, **68**, 356 (2010).
11. Y. W. Chang and S. W. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, **232**, 182 (2013).
12. M. H. Park, W. B. Jang, S. J. Yang, Y. G. Shul, and H. S. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 113 (2006).
13. J. S. Choi, J. C. Seo, S. B. Khan, E. S. Jang, and H. S. Han, *Prog. Org. Coat.*, **71**, 110 (2011).
14. D. W. Kim, M. J. Kim, I. S. Kim, J. C. Seo, and H. S. Han, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1045 (2014).
15. F. Najafi, E. Bakhshandeh, B. S. Hadavand, and M. R. Saeb, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1957 (2014).
16. D. Chen, Y. Xu, Y. Zang, and S. Su, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 1919 (2011).
17. L. H. Sperling, *Introduction To Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, NJ, pp. 230 (2005).
18. S. Thamizharasi and B. S. R. Reddy, *Eur. Polym. J.*, **36**, 993 (2000).