

기능화된 탄소소재의 함량 변화에 따른 수분산 폴리우레탄 나노복합체의 물성

한지혜 · 홍영택* · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부, *한국화학연구원 분리막센터
(2018년 2월 2일 접수, 2018년 3월 12일 수정, 2018년 3월 12일 채택)

Properties of Waterborne Polyurethane Nanocomposites with Different Contents of Functionalized Carbon Materials

Ji-Hye Han, Young Taik Hong*, and Hyung-Joong Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan way, Cheonan 31080, Korea

*Center for Membrane, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

(Received February 2, 2018; Revised March 12, 2018; Accepted March 12, 2018)

초록: 그래파이트와 탄소나노튜브같은 탄소소재(carbon materials, CM)를 화학적으로 산화시킨 CM oxide(CMO)와 이를 벤질 디메틸 헥사데실 염화암모늄(BDHD)과 결합시켜 양이온으로 기능화된 CM(BdCMO)을 제조하였다. 또한 isophorone diisocyanate(IPDI)와 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)을 이용하고 음이온성과 양이온성의 이오노머인 dimethylol propionic acid(DMPA), methylene diethanol amine(MDEA)의 함량을 조절하여 이온성 작용기가 조절된 수분산 폴리우레탄(WPU)을 합성하였다. 이들 WPU에 다양한 비율의 BdCMO를 혼합하여 WPU/F-CM 나노복합체를 제조하여 WPU 내 이오노머의 조절, 혼합된 CM의 함량과 종류에 따른 기계적 성질과 열적 성질에 다양한 변화가 나타났다.

Abstract: CM oxide (CMO) was prepared by oxidizing carbon material (CM) (graphite, carbon nanotube) using the Hummers method and the CMO was coupled with benzyl dimethyl hexadecyl ammonium chloride (BDHD) to synthesize cationically functionalized CM (BdCMO). Also waterborne polyurethane (WPU) was prepared by using isophorone diisocyanate (IPDI), and poly(tetramethylene glycol) (PTMG) and controlling the contents of dimethylol propionic acid (DMPA), and methylene diethanol amine (MDEA). Then, waterborne polyurethane/functionalized carbon material (WPU/F-CM) nanocomposites were made by blending the ionically functionalized carbon fillers into waterborne polyurethanes in assigned ratios. Comparing with the pristine WPU the mechanical and thermal properties of the composites were varied with type of the carbon filler and ionic group as well as the ratio of filler contents.

Keywords: waterborne polyurethane, graphene oxide, carbon nanotube, nanocomposite.

서론

고분자 나노복합체(polymer nanocomposite)는 고분자에 주로 무기성 물질을 수% 미만 소량 첨가하고 나노미터 수준 이하에서 충분한 분산성을 가지도록 하여 기존의 고분자 복합체가 도달할 수 없는 수준에 이르도록 한 것이 큰 특징이다.¹⁻³ 초기의 고분자 나노복합체는 주로 층간 구조를 이루고 있는 몬모릴로나이트(MMT)와 같은 점토 물질을 충전제로 이용하여 연구되었으나⁴⁻⁶ 이 경우 기계적 성질의 향상은 이를 수 있으나 전기적 혹은 열적 성질의 향상은 이루지 못하는 제약이

있다. 이를 보완하기 위해 탄소를 기반으로 하는 소재, 특히 천연 흑연, 카본 블랙 그리고 금속 분말과 같은 전기 전도성 무기 충전제를 사용하는데⁷⁻¹⁰ 그 중 대표적인 탄소재료로써 흑연(graphite)은 탄소원자가 육각형 형태로 연속적으로 결합되어 있는 층이 3차원적으로 층층이 쌓인 구조의 탄소 동소체 중 하나이며 이런 구조에서 화학적 또는 물리적 힘을 가해 한 층을 떼어낸 탄소의 2차원적인 동소체를 그래핀이라고 하고 이 그래핀이 원기둥 형태로 말린 것을 탄소 나노튜브(CNT)라고 한다. 탄소의 나노동소체들은 다른 나노 충전제와 비교하여 기계적, 열적, 전기적 특성이 매우 우수하고 투명성이 또한 우수하다고 알려져 있다.¹¹⁻¹³ 그래핀을 제조하는 방법 중 화학적 박리법은 Hummers 방법으로 잘 알려져 있으며 강산을 이용한 산화에 의해 흑연 층간에 산소 관능기를 삽입하여 흑연의 층을 분리하는 방법이다.¹⁴ 이외의 그래핀을

[†]To whom correspondence should be addressed.
hyungjk@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-0474-5101
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

제조하는 방법은 점착테이프를 이용한 기계적 박리법,¹⁵ 탄소와의 흡착성이 우수한 전이금속을 촉매로 사용하여 합성하는 화학증착법,¹⁶ 그리고 실리콘 카바이드와 같이 탄소가 결정에 흡착되거나 포함되어 있는 재료를 고온 분위기에서 열처리하는 에피텍셀 합성법이 있다.^{17,18} Hummer 방법은 위의 방법과는 달리 공정상 대량 생산이 가능하여 산업적으로 사용될 수 있는 방법이며 화학적 개질을 할 수 있어 고분자 등 다른 소재와 나노복합체를 비교적 쉽게 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.^{19,20}

한편, 폴리우레탄(PU)은 주사슬에서 우레탄 결합을 반복적으로 갖는 고분자를 통칭하는 것이며 한 분자 내에 비교적 부드러운 성질의 연질 세그먼트와 단단한 성질의 경질 세그먼트가 블록으로 이루어져 있고 세그먼트를 구성하는 단량체의 종류와 함량을 변화시키거나 제 3성분의 도입을 통해서 탄성체에서 엔지니어링 플라스틱까지의 성질을 가지도록 제조할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.²¹⁻²³ 최근 유기용제의 사용은 환경과 건강에 유해하므로 많은 규제를 받고 있어²⁴ 물을 사용하는 친환경적인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethanes, WPU)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.^{7,25-27} 고분자량의 폴리우레탄을 수성화하는 기술 중 가장 보편적으로 사용되는 방법은 프리폴리머 혼합공정법으로 저분자량의 이소시아네이트 작용기(NCO-)를 가진 프리폴리머를 만든 후 산성 혹은 염기성의 이온성 작용기를 가지는 이오노머를 도입하고 이후 이를 각각 염기와 산으로 중화한 다음 물에 분산시키고 동시에 사슬연장하여 제조한다.^{21,28} 수분산 폴리우레탄은 기본적으로 기존의 폴리우레탄과 같은 수준의 기계적 강도와 탄성을 나타내지만 분자 내 이온성 작용기를 포함하고 있어 친수성에 의해 내수성 또는 내산성이 낮아지는 단점을 가지고 있다.²⁹⁻³³

탄소소재(CM)인 그래핀과 CNT를 WPU에 분산하는데 있어 CM은 소수성이며 WPU는 친수성이기에 서로 잘 분산되지 않은 점을 보완하고자 본 연구에서는 CM을 화학적으로 산화시켜 산화된 탄소소재(CMO)를 제조하였고 한편으로는 CMO에 양이온 계면활성제를 이용하여 양이온으로 기능화된 탄소소재를 제조하였다. 음이온성과 양이온성의 이오노머인 dimethylol propionic acid(DMPA)와 methylene diethanol amine(MDEA)을 이용하여 각각 음이온성과 양이온성의 WPU를 합성하였고 여기에 반대되는 이온성 관능기를 가지는 CM을 여러 비율로 혼합하여 복합화하였고 이 이온성 작용기를 가진 CM이 복합화된 WPU 내에서 이루는 이온성 결합의 균형 효과에 따라 기계적 강도, 열적 특성과 분산 특성이 어떻게 달라지는지에 대해 알아보았다.

실 험

시료 및 재료. WPU 합성시 사용된 기본재료로 diisocyanate

는 Covestro사의 isophorne diisocyanate(IPDI)를 NCO 적정법을 이용하여 NCO%를 정량 확인한 후 사용하였다. 폴리올은 Aldrich사에서 구매한 수평균분자량이 1000인 poly(tetramethylene glycol)(PTMG1000)을 반응 전에 60 °C에서 3 시간 동안 감압상태에서 degassing하여 수분 등을 충분히 제거한 후 사용하였다. 우레탄 결합을 위한 반응 촉매로서 dibutyl tin dilaurate(DBTDL)와 용매로서 dimethyl acetamide(DMAC)는 각각 Aldrich사와 Junsei사에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 음이온성 이오노머는 Aldrich사의 dimethylol propionic acid(DMPA)를 구입하여 12시간 동안 60 °C 오븐에서 건조시켜 사용하였고 양이온성 이오노머는 Aldrich사의 methylene diethanol amine(MEDA)을 구입하여 60 °C에서 1시간 동안 감압상태에서 용해되어 있는 수분을 제거한 후 사용하였다. 산성과 염기성의 이오노머를 중화시키기 위한 중화제로 각각 Junsei사의 triethyl amide(TEA)와 Samchun사의 hydrochloric acid(HCl)을 사용하였고 사슬 연장제로는 Kanto Chem.사의 1,4-buthanediol(BD)을 사용하였다. 또한 CM으로 흑연과 CNT는 각각 동신화공과 KISCO사에서 제공받았으며 이들 CM을 산화시키기 위해 Junsei사의 sulfuric acid, Aldrich사의 potassium permanganate (KMnO₄, 순도>99.0%), 그리고 Samchun사의 함량 35% 과산화수소수(H₂O₂)를 사용하였다. 산화 처리된 CM을 양이온으로 기능화 시켜주기 위한 양이온 계면활성제로는 benzyl dimethyl hexadecyl ammonium chloride(BDHd)는 Aldrich사에서, dichloromethane(순도 99.5%)은 Samchun사에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다.

수분산 폴리우레탄 제조. WPU는 2단계로 중합하였다. 1 단계에서는 양말단에 NCO기를 가지는 NCO-terminated prepolymer를 제조한 뒤 2단계에서 이온성 작용기를 사용하여 이온성을 부여하고 수분산과 동시에 diol계의 사슬연장제로 사슬을 연장하여 필요로 하는 WPU를 제조하였다.

구체적으로 Figure 1과 같은 합성 경로로 Table 1과 같이 정해진 반응조성에 따라 WPU를 합성하였고 각각에 500 mL 4-neck resin kettle에 mechanical stirrer와 온도계를 장착하고 oil bath와 hot plate를 이용하여 가열하였으며 건조한 질소 가스를 퍼징하여 반응기 내부를 불활성상태로 유지한 다음 실험을 진행하였다. 이 때 교반속도는 약 60 rpm 정도로 설정하였고 IPDI와 PTMG1000을 투입하고 반응기 내부 온도를 60도로 올린 후 촉매인 DBTDL을 0.3 wt% 미만으로 투입하여 우레탄 반응을 진행하였다. 1시간 동안 교반하여 FTIR을 통해 OH- 작용기의 흡수피크가 사라지면서 NH- 작용기의 흡수피크가 생성됨을 확인하여 반응의 진행 정도를 가늠하였다. 동시에 반응물의 NCO 정량을 통하여 이론상의 NCO%에 도달하는 것을 확인함으로써 최종적으로 원하는 NCO-terminated prepolymer를 합성하였다. 이온성을 부여하기 위한 음이온성 이오노머로는 DMPA를, 양이온성 이오노머로는

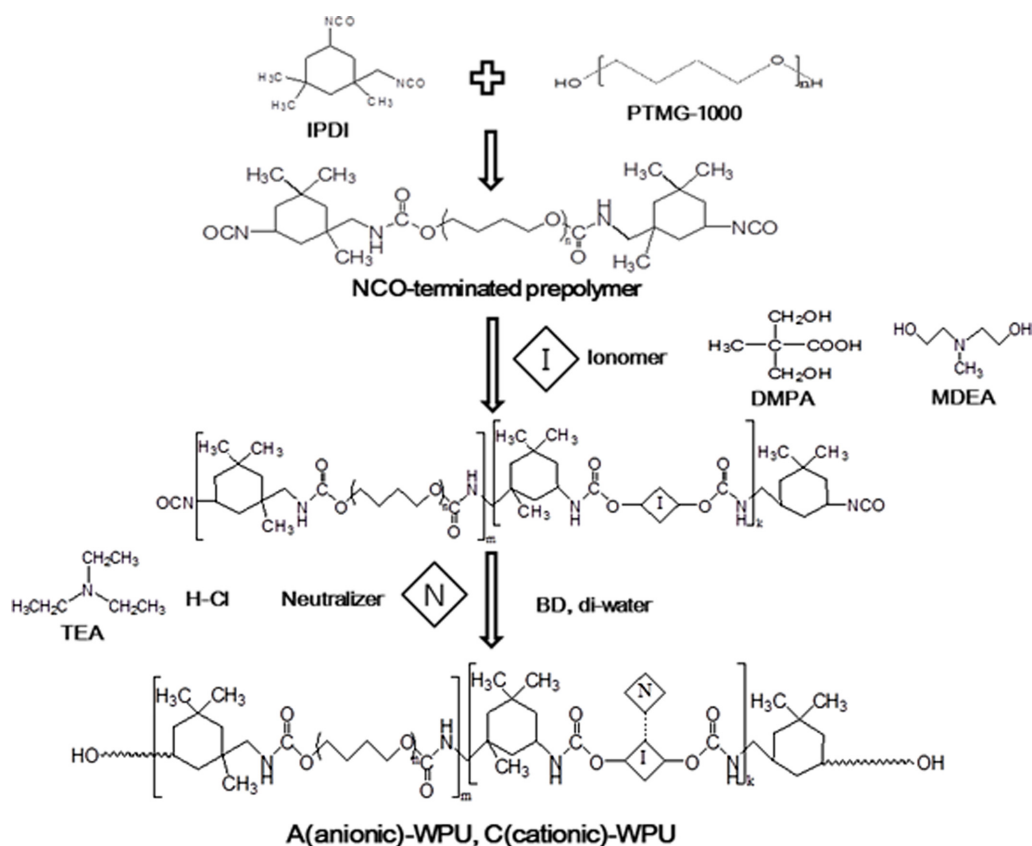


Figure 1. Reaction procedure of the prepared WPU.

Table 1. Reaction Composition of WPU and WPU/F-CM Nanocomposite

Sample	Equivalence (mmol)					F-CM contents (wt%)(F-GO:G, F-CNTO:C)							
	IPDI	PTMG	DMPA	MDEA	BD	0.01	0.05	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5
A-P10D10	60	25	25	25	10				C	C	C	C	
									G	G	G	G	G
A-P11D9	60	27.5	22.5	22.5	10			G	G	G	G	G	
A-P12D8	60	30	20	20	10		G	G	G	G	G		
C-P10M10	60	25	25	25	10		C	C	C	C			
								G	G	G	G	G	
C-P11M9	60	27.5	22.5	22.5	10			G	G	G	G		
C-P12M8	60	30	20	20	10	G	G	G	G	G			

*G: Graphene, C: CNT.

MDEA를 용매인 DMAc에 녹여 투입하였고 한 번 더 NCO 정량을 하여 이론상의 NCO%에 도달한 후 중화제를 투입하여 중화하였다. 중화제로 음이온성 이오노머를 중화시켜 줄 염기로는 TEA를, 양이온성 이오노머를 중화시켜 줄 산으로는 HCl를 각각 사용하였다. 그 후 사슬연장제인 BD를 물에 혼합하고 dropping funnel으로 천천히 적하하여 PU를 수분산시켰다. 반응물의 FTIR 스펙트럼을 통해 NCO 흡수피크가

완전히 사라짐을 확인하여 최종의 A-WPU와 C-WPU를 얻었다.

기능화된 탄소소재 제조. 기본적으로 CMO는 CM을 Hummer의 방법에²⁶ 따라 제조하였고 BdCMO는 CMO에 양이온 계면활성제인 BDHd를 처리하여 제조하였다.

구체적으로 Figure 2의 반응경로에 따라 1 L 3구 플라스크에 기계식 교반기를 장착하고 ice bath를 이용하여 반응기 내

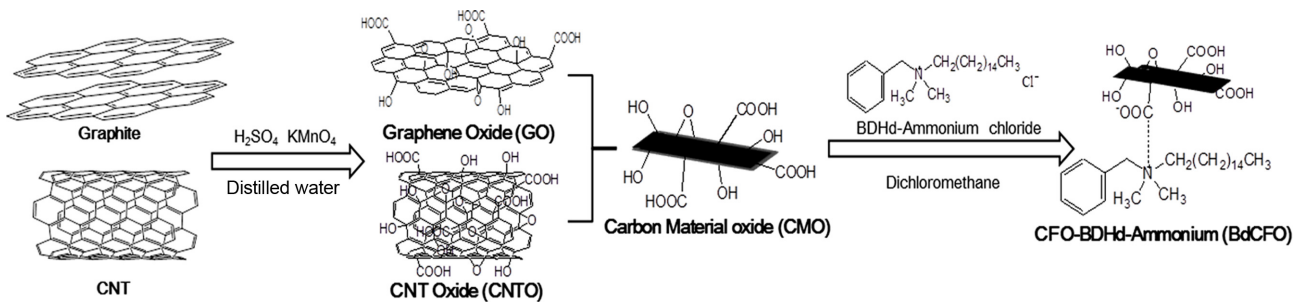


Figure 2. Reaction procedure on preparation of F-CM.

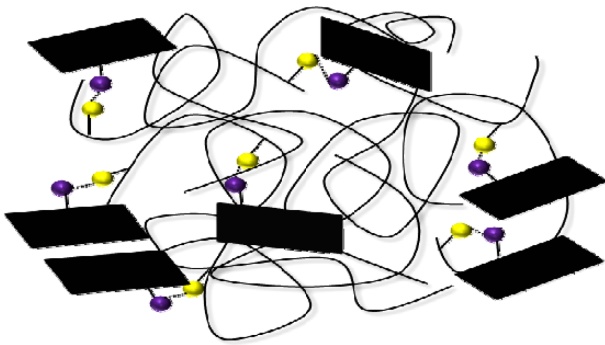


Figure 3. Schematic diagram of WPU/F-CM nanocomposite.

부 온도를 0 °C까지 낮추고 같은 온도로 계속 유지하였다. CM과 H₂SO₄를 투입하여 20분 동안 90 rpm으로 교반한 후 150rpm으로 속도를 높여 15분 동안 더 교반하였다. 그 후 KMnO₄를 30분간 여러 번에 걸쳐 서서히 투입하고 이후 상온에서 12시간 동안 더 교반하였다. 이 후 증류수를 투입하고 15분 동안 교반한 후 반응의 종결을 위해 2 L 비이커에 옮겨 담은 뒤 증류수/H₂O₂ 혼합물을 투입하여 미반응된 물질을 제거하여 CMO 용액을 제조하였다. 이후 에탄올로 pH가 6~7이 될 때까지 수회 세척하였고 12시간 동안 감압 건조시켜 CMO를 얻었다. 또한 같은 방법으로 처리하여 얻은 CMO 용액을 48시간 동안 침강 층분리시킨 후 아래층의 반응물만 취한 다음 충분한 양의 양이온 계면활성제인 BDMHD를 넣고 1시간 동안 교반하여 완전히 분산시켰다. 여기에 최종적으로 CH₂Cl₂를 투입하여 미반응된 양이온 계면활성제와 결합하여 제거하기 쉽게 처리하였다. 그 후 분별 깔대기를 이용하여 물과 메탄올로 pH 6~7이 될 때까지 수회 세척하고 여과한 다음 12시간 동안 감압 건조시켜 BdCMO를 합성하였다.

WPU/F-CM 나노복합체 제조. 합성한 WPU에 이온성 작용기를 가진 기능화된 CM(F-CM)을 혼합 분산시켜 WPU/F-CM 나노복합체를 제조하였다. Figure 3은 이들 나노복합체에서 WPU의 이온성 작용기와 F-CM과의 상호작용에 대한 관계를 보여주는 모식도이다. Table 1에 WPU를 제조에 사용된 반응물의 조합비와 나노복합체를 제조하기 위한 F-CM와

나노복합체의 배합비를 나타내었다. 시료명에서 A-와 C-의 의미는 각각 음이온과 양이온을 가진 WPU를 의미하고 P 다음의 숫자와 D 혹은 M 다음의 숫자는 각각 PTMG와 DMPA 혹은 MDEA의 물비를 의미한다. 따라서 분자구조상 P10D10 보다 P12D8에 더 많은 이온성 작용기가 존재하는 구조의 WPU가 된다.

NCO% 측정. WPU의 제조 시 반응이 진행함에 따라 isocyanate(NCO-) 작용기의 함량을 정확히 알기 위해 ASTM D2572-97 방법에 따라 NCO기를 역적정하여 확인하였다. 구체적인 적정방법은 다음과 같다. 삼각플라스크에 시료를 약 0.2 g 채취하여 홀피펫으로 toluene 25 mL를 넣은 후 시료가 녹을 때까지 교반한다. 이후로 0.1 N di-*n*-butyl amine을 홀피펫으로 25 mL를 취해 넣어준 후 15분간 교반한다. 15분 후 2-propanol 100 mL를 넣고 0.1% bromo phenol blue를 0.15 g 떨어뜨리면 용액은 청색으로 변한다. 여기에 0.1 N HCl을 용액의 색이 녹색으로 변할 때까지 적정한다. 시료의 NCO기의 양은 식 (1)을 통해 얻어진다.

$$\text{이론치} = \frac{\text{NCO} \times (\text{NCO}/\text{OH})}{(\text{Polyo분자량}) + \{(\text{diisocyanate분자량}) \times (\text{NCO}/\text{OH})\}} \times 100$$

$$\text{실제측정치} = \frac{(B - V) \times N \times 0.042}{W} \times 100 \quad (1)$$

여기서, B는 공시험에서의 HCl 소모량, V는 실제 샘플에서의 HCl 소모량, N은 HCl 몰농도 그리고 W는 샘플 무게이다.

합성 및 구조 확인. WPU의 합성 여부와 구조의 확인은 Perkin Elmer사의 FTIR spectrum 1000을 이용하였다. 반응 중간 생성물 혹은 최종적으로 얻어진 WPU를 KRS-5 disc 위에 얇게 바른 다음 충분히 건조시킨 다음 스펙트럼을 얻었다. F-CM의 합성 및 구조를 확인하기 위해서 스펙트럼을 얻었다. 모든 스펙트럼들은 resolution 2 cm⁻¹로 4000-400 cm⁻¹의 영역에서 12회 또는 24회로 scan하여 얻었다.

열적 특성 분석. WPU와 나노복합체들의 유리전이온도(*T_g*)는 유리판 위에서 용액을 부어 필름을 캐스팅하고 60 °C 감

압오븐에서 12시간 동안 충분히 건조시켜 얻은 시편으로 dynamic mechanical analysis(DMA)를 이용하여 필름의 변형이 0.2% 미만이 되도록 설정한 후 측정하였다. DMA는 TA Instrument사의 Q800를 사용하였다. DMA 측정 온도범위는 $-60 \sim 80^\circ\text{C}$ 에서 승온 속도 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 그리고 진동수는 1 Hz로 측정하였다.

기계적 강도 측정. Hounsfield사의 만능시험기(UTM) 모델 H10KS를 이용하여 인장강도를 측정하였다. 측정에 사용한 시편은 유리판 위에서 필름 형태로 캐스팅하고 12시간 동안 약 60°C 감압오븐에서 충분히 건조한 후 시험에 사용하였다. 시편은 아령 형태로 길이 80 mm(목길이 40 mm), 폭 10 mm 그리고 두께 0.2 mm로 절단하여 시험하였으며 인장속도는

100 mm/min로 측정하였다.

흡습도 측정. 유리판에 WPU 혹은 나노복합체 용액을 약 1g 정도를 약 0.2 mm 두께로 유리판 위에서 캐스팅하고 60°C 감압오븐에서 충분히 건조한 후 무게를 측정한 다음 물이 든 수조의 중간 위치에 24시간 동안 뚜껑을 닫고 방치한 후 일정 무게에 도달함을 확인한 다음 무게의 증가 비율을 흡습도로 정하였다.

결과 및 토론

WPU의 구조 확인. 양 말단에 NCO가 결합된 prepolymer와 WPU의 구조 분석을 위해 얻은 FTIR spectra를 Figure 4(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Figure 4(a)의 spectra는 prepolymer의 합성 확인을 위한 것으로 진동수 3500cm^{-1} 부근에서 나타나는 PTMG1000의 $-\text{OH}$ 흡수 피크가 사라짐과 더불어 3300cm^{-1} 부근과 1750 , 1100cm^{-1} 에서 우레탄 결합의 $-\text{NH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 흡수 피크가 각각 나타났으며 동시에 2270cm^{-1} 에서 나타나는 IPDI의 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 작용기의 흡수 피크가 줄어드는 것으로 보아 NCO-terminated prepolymer의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 2270cm^{-1} 에서 나타나는 prepolymer의 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 작용기의 흡수 피크가 반응이 진행됨에 따라 최종적으로 사라짐으로써 prepolymer의 isocyanate 작용기가 모두 WPU로 사슬연장 반응되었음을 확인하였다.

F-CM 구조 확인. Figure 5는 실험에 사용된 CM과 앞에서 설명한 바와 같이 이를 처리하여 얻은 F-CM의 FTIR spectra이다. 흑연과 CNT를 산화 처리한 GO와 CNTO의 경우 기존에 보이지 않았던 3500cm^{-1} 부근의 $-\text{OH}$ 흡수 피크와 1750 , 1100cm^{-1} 부근에서 $\text{C}=\text{O}$ 와 $\text{C}-\text{O}$ 흡수 피크가, 1625cm^{-1} 부근에서 방향족 $\text{C}=\text{C}$ 흡수 피크가 각각 나타나 산화된 형태의 CM(CMO)이 생성되었음을 확인하였다. 한편, CMO를 양이

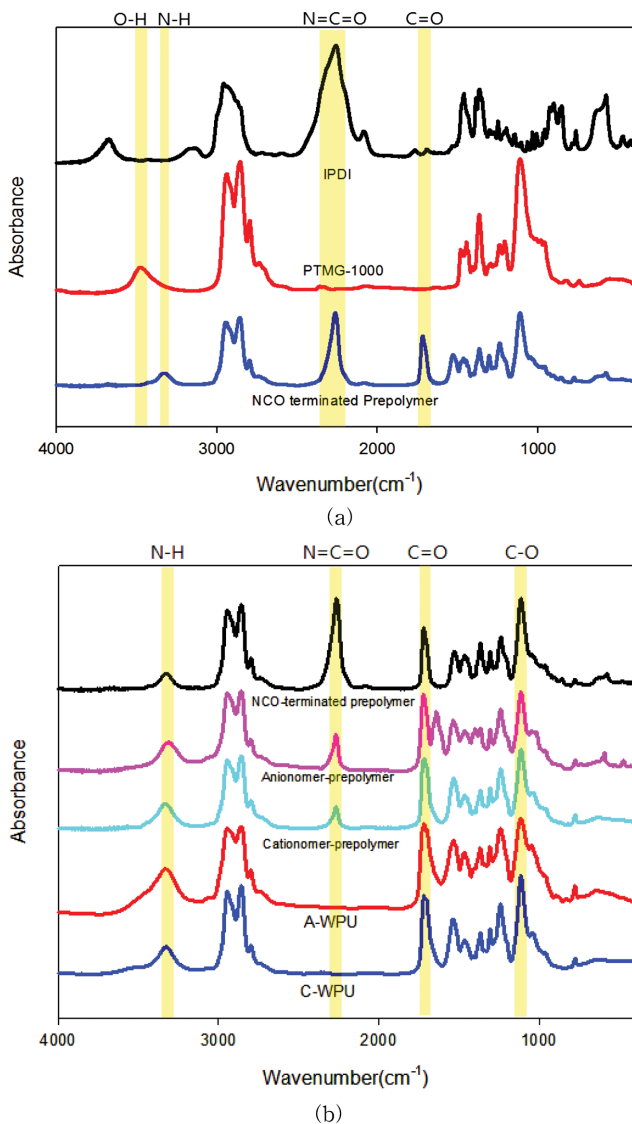


Figure 4. FTIR spectra of (a) polyol, IPDI and NCO-terminated prepolymer; (b) prepolymers, A-WPU and C-WPU.

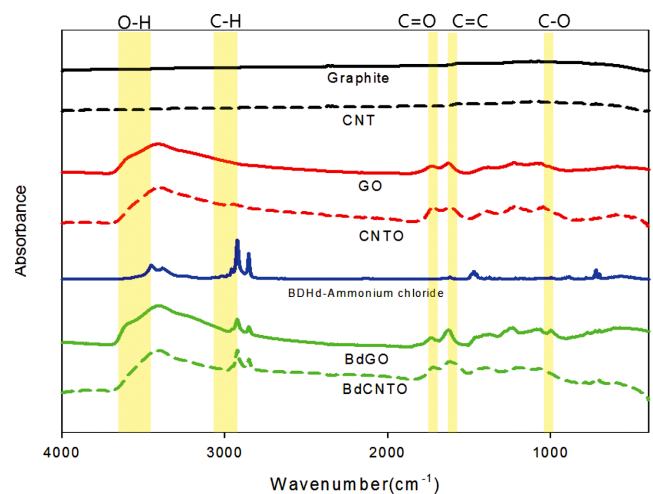


Figure 5. FTIR spectra of graphite, GO, CNTO, BDHd and F-CM.

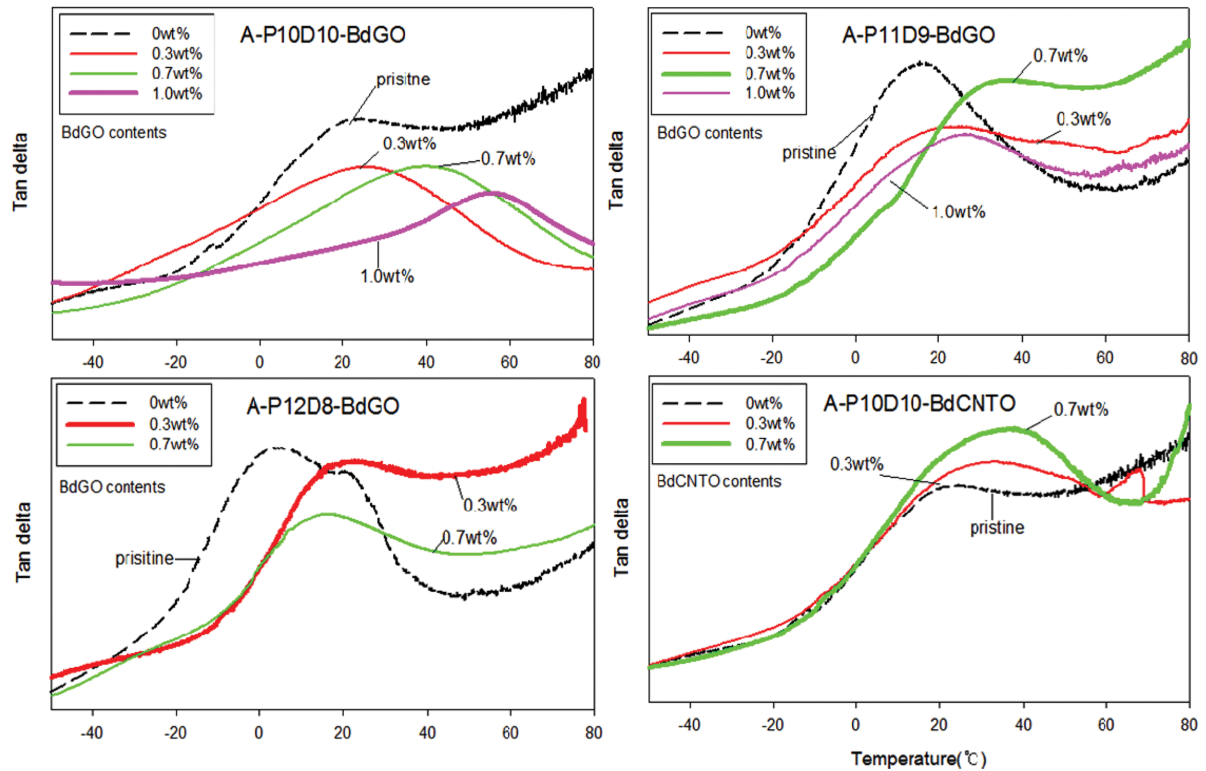


Figure 6. Tan delta vs temperature of A-WPU/F-CM nanocomposites.

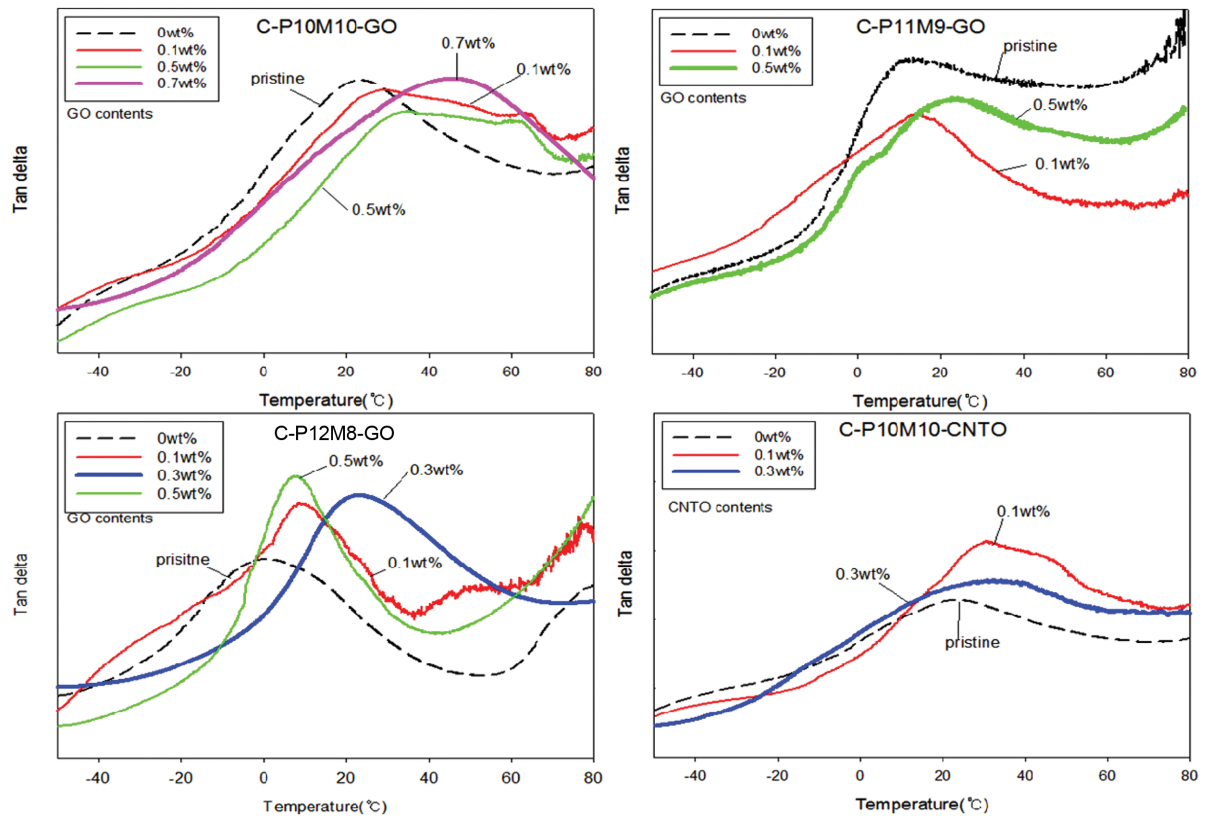


Figure 7. Tan delta vs temperature of C-WPU/F-CM nanocomposites.

온을 가지도록 기능화 시켜주기 위해 양이온 계면활성제로 처리한 BDCMO의 경우 2900와 2850 cm^{-1} 에서 계면활성제 BDHd의 C-H 흡수 피크가 관찰됨으로써 기능화된 CMO가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.

WPU/F-CM 나노복합체의 열적 특성. Figure 6, Figure 7은 각각 DMPA와 MDEA를 이오노머로 하여 F-CM의 함량을 변화시켜 합성한 WPU에 F-CM의 혼합량을 조절하여 제조한 WPU/F-CM 나노복합체들의 온도에 따른 $\tan \delta$ 변화를 측정한 DMA 결과이다. 그리고 얻어진 정확한 T_g 값은 Table 2에 정리하였다. C-WPU/F-CM 나노복합체들을 이오노머의 함량이 증가할수록, 즉 DMPA, MDEA 함량이 많은 A-P10D10과 C-P10M10 같은 WPU들은 분자 중 hard segment의 일부분을 형성하는 이오노머 함량이 증가하는 반면, soft segment 부분인 polyol 부분이 감소하여 WPU의 hard segment의 비율은 높아지므로 분자가 단단해져 낮은 이오노머 함량의 WPU보다 유리전이온도(T_g)가 높게 나타났다. 또한 순수한 WPU보다 F-CM을 분산시킨 WPU/F-CM 나노복합체에서 T_g 가 높게 나타났으며 그중 A-P10D10-BdGO 1.0 wt%와 C-P10M10-GO 0.7 wt%가 각각 56.0 °C와 46.7 °C로 가장 높은 T_g 를 보였는데 이는 WPU의 이온과 반대되는 성질의 이온을 가지는 F-CM의 이온이 적절한 이온성 상호결합의 균형을 이루는 함량에서 최고의 T_g 를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 또한 WPU의 hard domain내 이오노머의 이온들과 F-CM 관능기의 이온성 결합이 증가하면 단단한 성질을 가진 F-CM의 결합에 따른 분자의 강인성 증가로 인해 점차 T_g 가 상승하는 것으로 생각된다. 그러나 F-CM을 어느 정도 이상의 함량으로 첨가하면 일부의 경우 T_g 가 저하되었는데 이는 적정량 이상의 F-CM이 WPU 분자의 운동성에 영향을 주는 불순물로 작용하여 T_g 가 오히려 낮아졌을 것이라

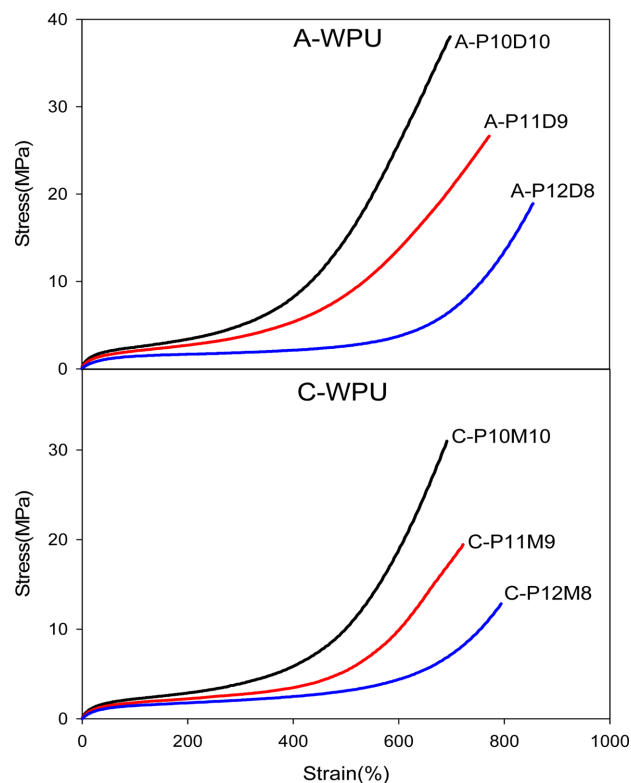


Figure 8. Stress-strain curves of pristine WPU with different ionomer contents.

고 여겨진다.

WPU/F-CM 나노복합체의 기계적 특성. Figure 8은 각각 DMPA와 MDEA 함량을 조절하여 합성한 A-WPU와 C-WPU의 인장시험 결과이며 Figure 9는 여러 종류의 F-CM을 각각

Table 2. Glass Transition Temperature of WPU/F-CM Nanocomposites

(unit: °C)

F-CM contents(%)	A-P10D10-BdGO T_g	A-P11D9-BdGO T_g	A-P12D8-BdGO T_g	A-P10D10-BdCNTO T_g
0	21.6	15.7	4.0	21.6
0.3	26.7	19.9		33.5
0.5		33.5	18.7	
0.7	41.5	25.6		37.4
1.0	56.0		15.4	
F-CM contents(%)	C-P10M10-GO T_g	C-P11M9-GO T_g	C-P12M8-GO T_g	C-P10M10-CNTO T_g
0	23.0	1.04	-0.4	23.0
0.1	25.5	14.8	9.4	30.1
0.3			21.8	33.5
0.5	30.8	23.0	7.1	
0.7	46.7			

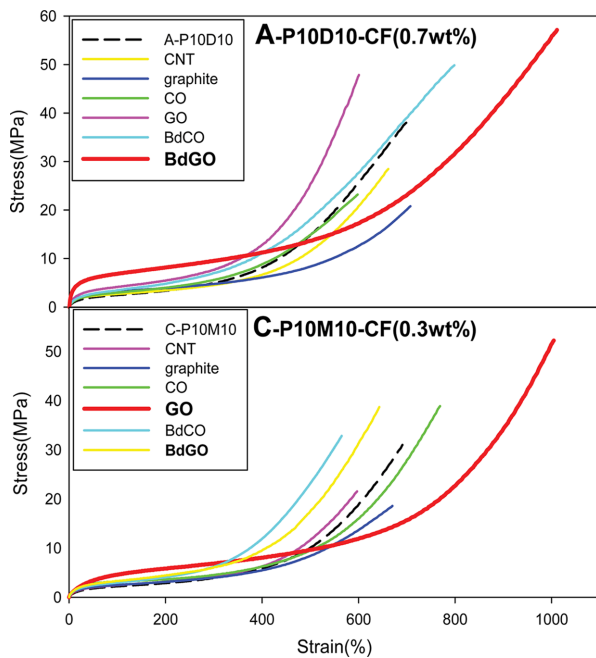


Figure 9. Stress-strain curves of WPU/F-CM with different CM.

의 WPU와 분산한 나노복합체의 인장시험 결과이다. 이때 F-CM의 함량을 A-P10D10에는 0.7 wt%로, C-P10M10에는 0.3 wt%로 고정하였다. 그리고 Figure 10, 11은 각각 A-WPU와 C-WPU에 F-CM의 함량을 조절하여 WPU에 분산한 나노복합체의 인장시험 결과이고 Figure 12, 13은 각각 A-WPU/F-CM과 C-WPU/F-CM의 나노복합체의 F-CM의 함량에 따른 tensile strength, strain at break, 그리고 initial modulus의 변화를 각각 그래프로 나타냈다.

이오노머로서 hard segment의 일부분으로 결합된 DMPA와 MDEA의 함량이 증가하고 반면에, PTMG1000의 함량이 감소한 WPU일 경우 hard segment 비율이 증가하여 modulus 중 initial modulus가 증가한다. 또한 soft segment의 비율이 감소함에 따라 hard segment의 비율이 증가하여 물리적 가교점으로 작용하는 hard domain의 증가에 따라 initial modulus가 증가하고 stress가 급격하게 상승하는 현상이 낮은 strain에서 일찍 시작된다. 그리고 최종 tensile strength는 증가하지만 strain at break는 감소하는 결과를 보였는데 이는 전형적인 탄성체의 거동이다.

또한 여러 가지 종류의 F-CM을 반대되는 이온성의 WPU

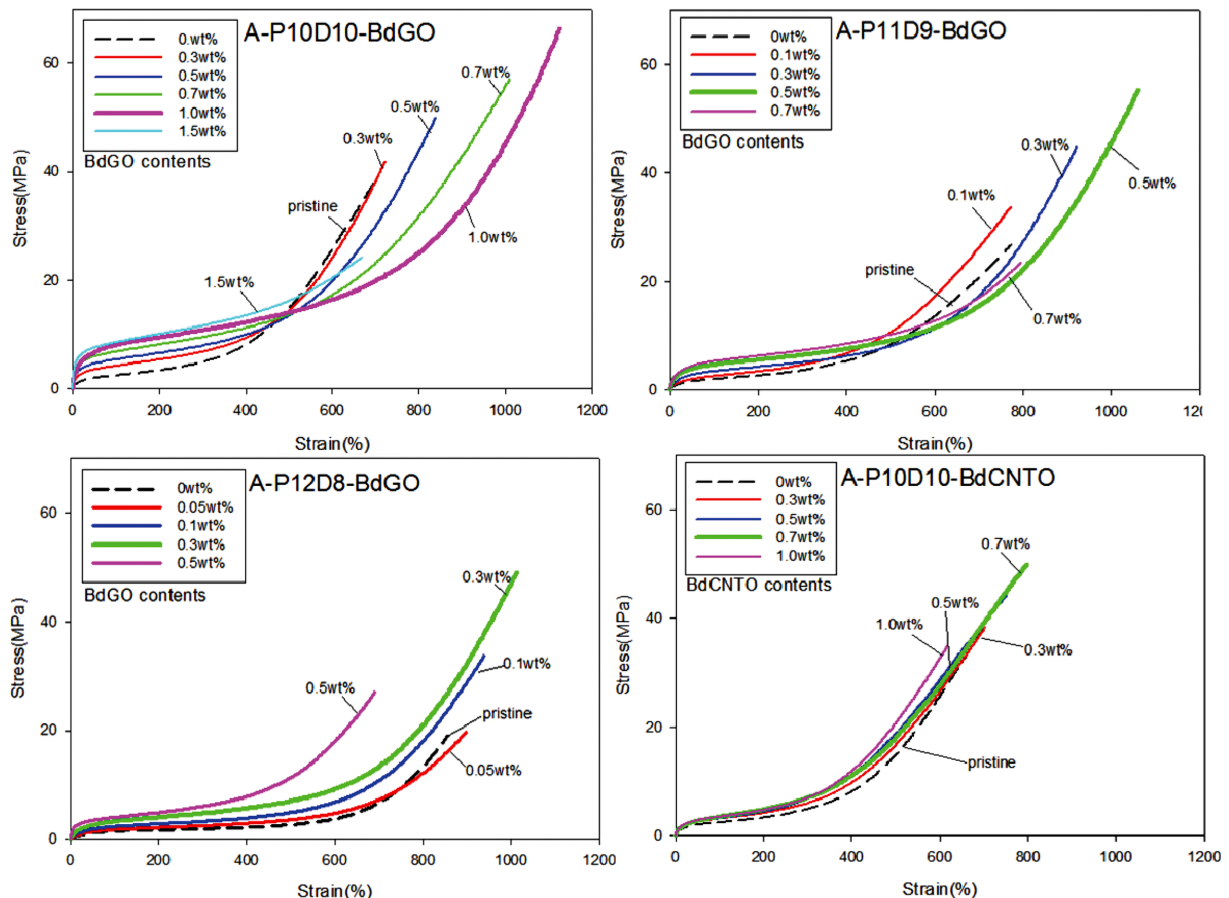


Figure 10. Stress-strain curves of A-WPU/F-CM nanocomposite with different F-CM contents.

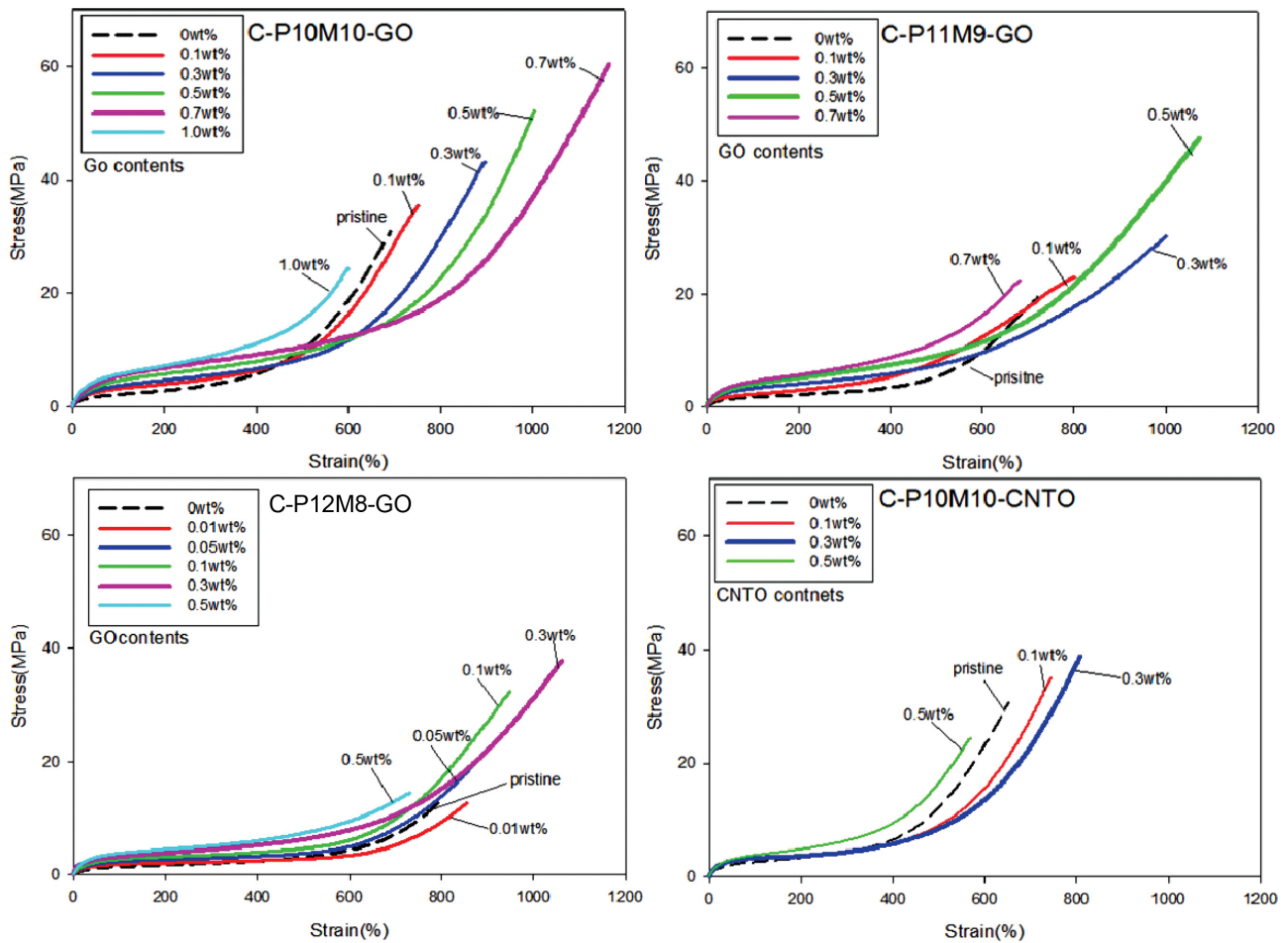


Figure 11. Stress-strain curves of C-WPU/F-CM nanocomposite with different F-CM contents.

에 분산시킨 것들은 pristine WPU보다 tensile strength, strain at break 그리고 initial modulus가 모두 높게 나타났고 특히 F-CM으로 BdGO를 복합화한 경우 특징의 비율에서 initial modulus는 pristine에 비해 최대 600% 이상의 증가를 나타냈으나 CNT의 경우 상대적으로 증가가 10~20% 정도로 낮은 편이었다. 또한 tensile strength는 170~250%, strain at break는 140~170%의 증가를 보였고 역시 CNT는 10% 정도에 그쳤다. 이런 경향은 C-WPU/GO의 경우에도 비슷한 양상을 나타냈다. 그러나 기능화하지 않은 CM을 넣어 분산시켰을 경우 CM의 소수성으로 인해 WPU에 균일하게 분산되지 않아 tensile strength와 strain at break가 확연하게 낮게 나타남을 확인하였다. 그리고 WPU가 가지고 있는 이온과 같은 이온으로 기능화된 F-CM을 혼합할 경우 WPU와 F-CM이 반대되는 이온성 상호작용으로 인해 분산성이 떨어져 그에 따라 기계적 성질이 오히려 저하되었다. 여기서 WPU 내의 이온성 작용기와 반대되는 이온으로 기능화된 F-CM과 복합화할 경우 두 물질이 이온결합성 상호작용이 커져 initial modulus, tensile strength, strain at break 모두 증가하였으며 이는 WPU

의 이온과 F-CM의 기능화된 작용기들이 서로 이온성 결합을 할 수 있는 반대이온을 가질 때 분산성이 좋았고 F-CM이 나노충전제로서의 효과가 좋음을 알 수 있었다.

한편, 서로 반대되는 WPU F-CM을 복합화할 때 WPU의 이온성 작용기와 F-CM의 관능기가 적절한 농도에서 균형을 이룰 경우 이온성 상호작용의 효과가 최대로 나타나고 이 때 가장 높은 initial modulus, tensile strength, strain at break를 보였는데 실제로 흑연을 기능화하여 음이온성의 A-WPU에 양이온 작용기를 가진 BdGO를 0.7 wt% 혼합한 A-P10D10-BdGO와 양이온성 C-WPU에 음이온 작용기를 가진 GO를 0.3 wt% 분산 혼합한 C-P10M10-GO 나노복합체가 가장 높은 기계적 강도를 나타내었다. 하지만, 그 이상의 F-CM 함량을 첨가하여 분산시키게 되면 initial modulus는 증가하지만 tensile strength, strain at break 현저히 떨어지는 일반적인 충전제의 보강효과가 나타나는데 이는 최대 효과를 주는 양보다 더 많은 양의 F-CM은 WPU 내에서 단순히 일반 충전제나 불순물로 작용되어 오히려 물성에 나쁜 영향을 끼치게 되는 것으로 생각된다.

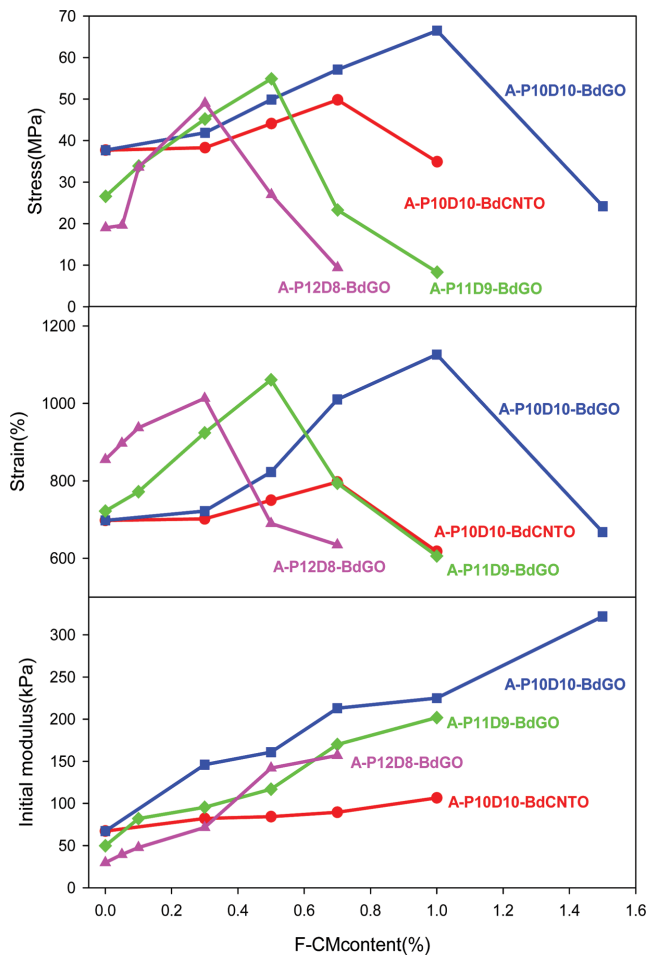


Figure 12. Mechanical property of A-WPU/F-CM nanocomposites.

기능화된 CNT로 복합화한 WPU의 경우 기능화된 그래핀으로 복합한 경우만큼 뚜렷한 기계적 성질의 상승효과가 나타나지 않았는데 이는 본 연구의 WPU 나노복합체에 사용된 CNT의 양과 크기가 충전제로서의 충분한 효과를 발휘하기에 부족한 것으로 추측된다.

WPU/F-CM 나노복합체의 흡습성. Figure 14는 WPU 내의 이오노머 함량이 다른 WPU들의 흡습도이고 Figure 15는 WPU/F-CM 나노복합체의 F-CM의 함량에 따른 흡습도의 변화이다. 이오노머의 함량이 증가할수록 흡습도도 증가하였는데 이는 이오노머가 공기 중에 있는 수분과 친한 성질을 가지고 있어 이오노머 함량이 증가할수록 흡습도가 증가된 것으로 보인다. 또한 순수한 WPU보다 F-CM을 가지는 WPU 나노복합체에서 더 높은 흡습도를 나타냈으며 F-CM의 함량이 증가할수록 대체적으로 흡습도가 증가되었음을 알 수 있었다. 이는 F-CM의 관능기는 $-OH$, $-C=O$, $C-O-C$ 결합이기 때문에 처리되지 않은 CM보다 상대적으로 친수성이 커서 F-CM의 함량이 증가할수록 친수성이 강해지고 그에 따라 흡습도가 증가되는 것으로 생각된다.

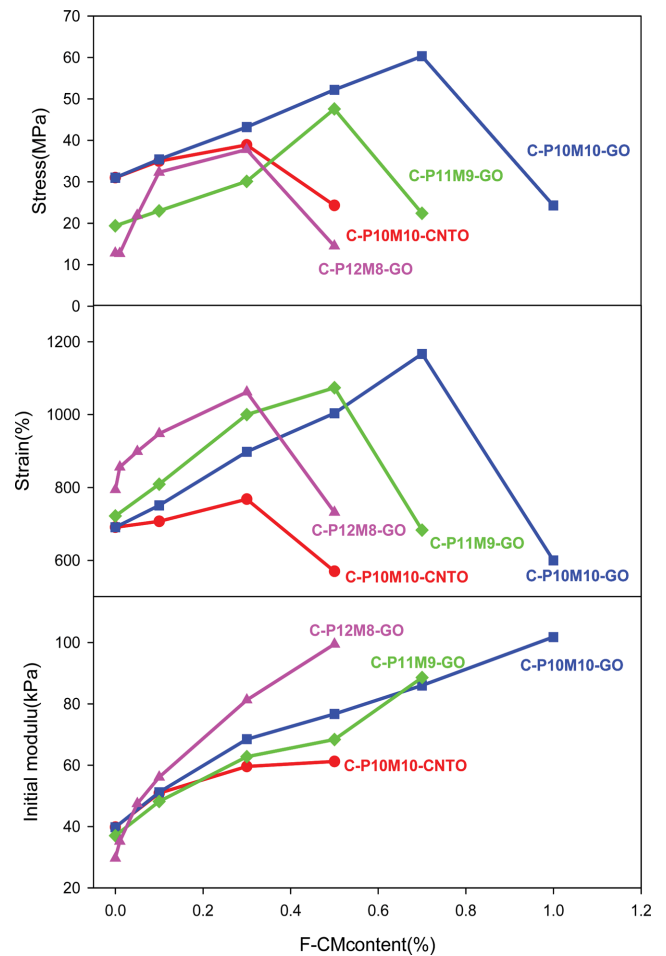


Figure 13. Mechanical property of C-WPU/F-CM nanocomposites.

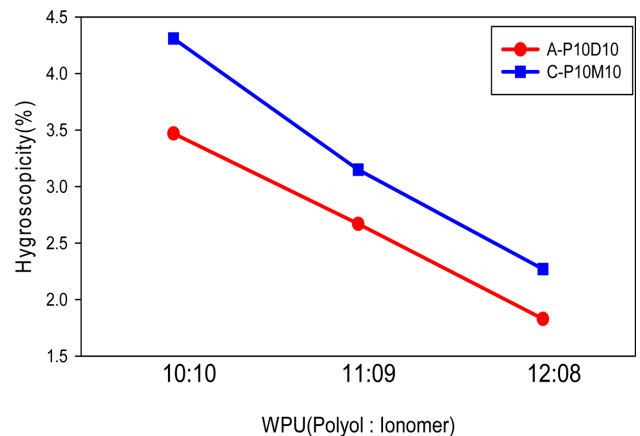


Figure 14. Hygroscopicity of WPU with different ionomer contents.

결론

IPDI와 PTMG 그리고 이온성기를 부여하는 이오노머로 음이온성인 DMPA 또는 양이온성인 MDEA를 이용하여 WPU

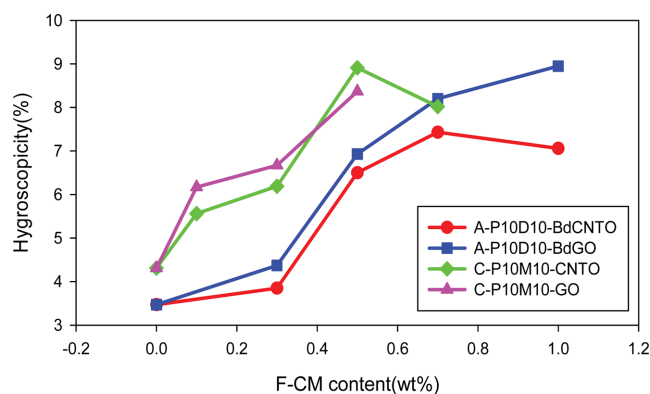


Figure 15. Hygroscopicity of WPU/F-CM nanocomposite with different F-CM contents.

를 합성하였다. 여기서 IPDI의 양을 고정하고 PTMG와 이오노머의 당량비를 10:10, 11:9, 12:8로 조정하여 최종 생성되는 WPU 분자 내 이온성 작용기의 양을 조절하였다. 한편, CM을 화학적으로 산화하여 얻은 음이온으로 기능화된 CM oxide (CMO), 그리고 양이온으로 기능화하기 위해 CMO를 양이온 계면활성제인 BDHD로 처리하여 BdCMO를 제조하였다. 앞서 합성된 WPU에 기능화된 CM(F-CM)을 0.01~1.5 wt%로 함량을 변화시켜 분산 혼합하여 나노복합체를 제조한 다음 이들의 열적, 기계적 성질의 변화를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

WPU 내의 이오노머 함량이 증가하고 polyol의 함량이 감소하는 경우 T_g 는 증가하고 tensile strength와 initial modulus는 증가하는 반면 strain at break는 감소하였다. 이는 hard segment를 담당하는 이오노머의 함량 증가로 WPU 분자의 강직성이 증가하여 나타난 결과이다. 또한 WPU가 분자 내의 이온성기와 반대되는 이온으로 기능화된 F-CM이 혼합된 경우 뚜렷한 T_g 값 상승이 나타났고 strength가 증가하였다. 그러나 기능화되지 않은 CM이나 WPU 내의 이온성 작용기와 같은 이온으로 기능화된 F-CM이 분산된 나노복합체에서는 열적 및 기계적 강도에서 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다. 이는 F-CM이 WPU의 이오노머와 반대의 성질을 가져 강한 이온결합성의 상호작용을 이룰 수 있음에 따른 우수한 분산성의 결과로 여겨진다. 이런 추론은 같은 이온성 작용기를 가지는 CM을 혼합할 경우 분산성이 낮아 pristine WPU 보다 나쁜 결과를 나타낸 것에도 부합된다. 그리고 WPU 내의 이온성기와 반대이온으로 복합화된 CM에서 이오노머의 양에 따라 F-CM의 이온 결합성 상호작용이 균형을 이루는 최적의 양으로 혼합될 때 최고의 상승효과를 나타냈다. 하지만, 최적치보다 높은 혼합비에서는 initial modulus는 증가하나 strain at break가 감소하였다. 이는 이온성 결합을 이루지 못한 F-CM들이 단순 충전제로서의 역할에 그친 결과로 볼 수 있다. 또한 그래핀과 CNT의 기능화 정도는 같은 과정을 거

쳐도 다르게 나타났는데 대체로 그래핀이 CNT보다 기능화 정도가 좋아 그에 따른 분산효과가 더 좋았으며 또한 기계적 성질에서도 더 나은 결과를 나타냈다고 판단된다.

감사의 글: 본 논문은 공주대학교 연구년 사업과 산업통상자원부 산업기술혁신사업의 지원으로 연구된 결과입니다.

참 고 문 헌

1. J. Y. Chae, *Technical Series_KOSEN Report*, 2011.
2. O. K. Park, S. H. Lee, B. C. Ku, and J. H. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **22**, 467 (2011).
3. Y. S. Choi and I. J. Ching, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 23 (2008).
4. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, and A. Okada, *Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
5. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
6. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, and A. Okada, *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 625 (1994).
7. J. Y. Kwon and H. D. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3973 (2005).
8. Y. F. Du, P. W. Shi, Q. Y. Si, Y. C. Li, and C. F. Wu, *Colloids Surf., A*, **454**, 1 (2014).
9. L. Lei, Z. Xia, L. Zhang, Y. Zhang, and L. Zhang, *Prog. Org. Coat.*, **97**, 19 (2016).
10. H. J. Kim, J. H. Han, and Y. G. Son, *Mater. Transac.*, **58**, 892 (2017).
11. H. W. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
12. J. T. Han, S. Y. Jeong, H. J. Jeong, and G. W. Lee, *KIC News*, **1**, 23 (2012).
13. D. R. Dreyer, S. J. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
14. W. S. Hummers Jr. and R. E. Offeman, *Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
15. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
16. J. T. Han, B. J. Kim, B. G. Kim, J. S. Kim, B. H. Jeong, S. Y. Jeong, H. J. Jeong, J. H. Cho, and G. W. Lee, *ACS Nano*, **5**, 8884 (2011).
17. A. Okamoto and K. Ohta, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1512 (1987).
18. K. Hirunma, T. Haga, and M. Miyazaki, *J. Cryst. Growth*, **102**, 717 (1990).
19. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
20. H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herreralouso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
21. M. Syzcher, *Szyzcher's Handbook of Polyurethane*, CRC Press, New York, 1999.

22. M. J. Han and Y. H. Kwon, *Polym. Korea*, **2**, 204 (1978).
23. S. Y. Choi and U. R. Cho, *Elastomer*, **40**, 249 (2005).
24. J. S. Yoo and H. J. Chung, *Polym. Sci. Technol.*, **10**, 583 (1999).
25. J. E. Lee and H. J. Kim, *Polym. Korea*, **29**, 172 (2005).
26. D. M. Kim, M. S. Bang, and H. J. Kim, *Adhes. Interf.*, **7**, 3 (2006).
27. L. Lei, L. Zhong, X. Lin, Y. Li, and Z. Xia, *Chem. Eng. J.*, **253**, 518 (2014).
28. B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599 (1996).
29. J. H. Lee, S. H. Hong, and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **37**, 167 (2012).
30. Y. K. Jhon, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *Colloids Surf., A*, **179**, 71 (2001).
31. J. Y. Jang, Y. K. Jhon, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *Colloids Surf., A*, **196**, 135 (2002).
32. A. Santamaria-Echart, A. Arbelaiz, A. Saralegi, B. Fernandez-d'Arlas, A. Eceiza, and M. A. Corcuera, *Colloids Surf., A*, **482**, 554 (2015).
33. C. Fang, X. Jhou, Q. Yu, S. Liu, P. Guo, and R. Yu, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 61 (2014).