

나노사이즈 무기분말이 폴리우레탄복합체의 중합 및 열분해반응에 미치는 영향

이준만¹, 안원술^{1*}

¹계명대학교 화학공학과

Effects of Nano-Sized Inorganic Fillers on Polymerization and Thermal Degradation of Polyurethane Composites

Joon-Man Lee¹ and WonSool Ahn^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요약 상온경화 주형용으로 사용되는 상업적 폴리우레탄 수지에 평균 입자크기가 μm 및 nm 크기의 서로 다른 무기물 파우더를 충전하여 만든 폴리우레탄 복합수지의 중합반응 및 분해반응 특성을 살펴보고 기계적물성의 변화를 연구하였다. 중합반응의 경우, 평균입자크기가 약 $0.5\mu\text{m}$ 로서 상대적으로 입경이 큰 Ce500 무기분말을 사용한 충전하는 경우에는 충전량이 많아질수록 최고 반응 속도점의 반응온도는 상대적으로 낮아지는 것으로 나타나는 반면, 나노두께크기의 MMT 충전제를 사용하는 경우에는 충전 함량에는 큰 차이가 없이 최고반응온도가 높아지면서 반응속도도 빨라지는 거동을 보였다. 또한 TGA 열중량 시험결과에 대하여 Kissinger method를 이용하여 분석한 결과로서 Ce500-복합체의 경우에는 분해반응의 활성화 에너지가 139.34 kJ/mol 이었고 MMT-복합체의 경우에는 91.12 kJ/mol 로 나타났으며 이로부터 MMT 분말의 분해촉매 효과를 확인할 수 있었다. 한편, 인장강도는 5phr 정도의 소량 충전함량에서는 별 변화를 보이지 않으나 그 이상의 함량에서는 MMT가 충전된 샘플의 강도 증가 현상이 뚜렷이 나타났다.

Abstract Effects of inorganic nano-powders on the polymerization and thermal degradation kinetics as well as the mechanical properties of polyurethane nano-composites were studied by both the measurement of polymerization temperature as a function of time and non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) as well as the Instron test. As the results from polymerization studies, the reaction rates of MMT-filled PU composites were faster than those of Ce500-filled ones, and moreover, the activation energies using Kissinger method for the thermal degradation of composites were calculated as 139.34 kJ/mol for the Ce500-filled PU composites and 91.12 kJ/mol for MMT-filled one, respectively, exhibiting that MMT nano-powder seemed to be acting as the catalyst for both polymerization and degradation of PU composites. UTM result, however, showed that tensile strength at break of MMT-filled composites was much higher than that of Ce500-filled ones above the concentrations range of 5 phr in the composites.

Key Words : PU composite, Nano-Powder, TGA, Catalyst

1. 서론

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 고탄성 모듈러스, 내마모성, 넓은 범위의 경도조절성, 내인열강도 등 기계적 특성이 특히 우수하여 건축용 재료, 표면 피복제, 인조피

혁용 재료, 자동차 내장재 및 의료용 재료 등과 같이 광범위한 분야의 산업에 다양하게 사용되고 있다[1,2]. 그러나 이러한 폴리우레탄의 다양한 응용성에도 불구하고 아직까지도 내열특성이나 열적안정성이 부족한 단점이 지적되고 있으며 이를 개선하기 위한 연구가 최근 활발히

본 연구는 지식경제부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원임.

*교신저자 : 안원술(wahn@kmu.ac.kr)

접수일 10년 02월 02일

수정일 10년 03월 16일

게재확정일 10년 03월 18일

진행되고 있다. 그 중 한 가지로서 성형성을 그대로 유지하면서도 난연특성이나 내열성 향상 등의 고기능화를 위하여 나노 사이즈의 무기물 파우더를 충전한 폴리우레탄 복합체에 대한 연구가 많이 진전되었는데, PU 매트릭스에 유리섬유나 CNT(Carbon Nanotube) 또는 수십 내지 수백 나노미터 크기의 무기파우더를 소량 충전하여 만든 복합재료의 형태로 만들어 사용하게 되며, 낮은 기계적 물성과 내열성 등에서 한계를 갖는 범용플라스틱을 대신할 수 있는 고성능의 범용 및 산업 소재로 각광 받고 있다. 특히, 여러 가지의 고분자 매트릭스에 Montmorillonite (MMT) 등의 층상구조를 가진 점토광물(clay)을 나노스케일의 판상으로 분산시킨 고분자/클레이 나노복합재료는 분산상의 크기가 수 mm 또는 수 μ m에 달하는 종래의 복합재료에 비해 소량의 첨가만으로도 물성 및 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있고, 제품 수명을 연장하여 폐기물의 양을 줄이며 환경오염을 방지하는 등의 이점이 많기 때문에 그 응용범위가 점점 더 넓어지고 있다. 이러한 나노복합재료의 이용 분야는 매트릭스와 충전제의 종류에 따라 그 쓰임새가 다양하여 반도체 산업 뿐 만 아니라 식품, 의학, 통신, 그리고 군사 분야에 이르기까지 다양하다고 알려져 있다[3-6]. 대표적 예로써 1987년 일본 Toyota 연구진들에 의하여 개발된 나일론/클레이 나노복합재료의 경우, 클레이의 함량이 5wt% 정도만 되어도 충격강도의 저하 없이 전반적인 물성이 비약적으로 향상될 수 있음이 보고되었다[7-9]. 한편 최근에 많이 사용되는 나노사이즈의 충전제로서 층상결정구조를 가진 무기물 계 광물인 MMT가 있다. MMT는 층상구조광물로서 물속에서 자발적으로 층상 간격이 넓어지는 특성을 가지고 있으며 자연계에서 풍부하게 얻을 수 있으므로 경제적인 측면에서 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 천연 상태의 MMT는 고유의 친수성으로 인해 소수성인 고분자 사슬이 층간으로 침투하기가 매우 어려우므로 나노복합체의 제조 시에는 MMT 내의 Na^+ 를 알킬암모늄과 같은 양이온 유기화제를 이용하여 친유성으로 개질함으로써 고분자 사슬의 MMT층간 삽입을 용이하도록 만든 유기화 MMT를 사용하고 있다. 따라서 고분자/MMT 복합재료에서 충전제로 사용된 MMT는 기존에 사용되던 다른 무기물 충전제에 비하여 비표면적이 훨씬 크며 또한 독특한 판상 구조 및 높은 중형비로 인하여 고분자 매트릭스에 고르게 분산되어 있는 경우에는 매우 적은 양으로도 다른 범용성 고분자에 비해 인장강도, 탄성률, 내마모성 등의 기계적 물성과, 열변형온도, 내열안정성, 난연성 등의 열적 물성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다[10-12].

본 연구에서는 상온경화성의 주형용 폴리우레탄 매트릭스 수지를 사용하여 여기에 평균 입경이 40μ m 정도이

면서 판상의 층간 두께가 1.17nm 정도의 나노 사이즈 두께를 가지는 MMT 및 입경이 평균 0.4μ m이지만 등근 타원구형의 형상을 가지는 세륨분말(Ce500)을 충전제로 사용한 고분자복합체를 제조하였다. 특히 MMT와 Ce500의 충전량에 따른 PU 매트릭스의 중합반응 거동과 만들어진 복합재료의 TGA를 이용한 열분해 거동에서 충전제 입경에 따른 거동, 및 이로부터 나타나는 기계적 성질의 변화를 집중적으로 연구하였다. 또한 샘플의 열적 분해특성은 Kissinger의 비등온 해석방법을 이용하여 반응활성화 에너지를 계산함으로써 입경에 따른 촉매 역할과 이로부터 크기 및 함량이 서로 다른 PU/무기분말 나노복합체에서의 충전제 분말이 생성반응과 분해반응에서 열적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 샘플제조

실험에 사용된 베이스 수지용의 이소시아네이트와 폴리올은 상온 주형용의 폴리우레탄 재료인 Industrial Polymer사의 HP6510A(이소시아네이트)와 HP6510B(폴리올)를 사용하였다. 또한 베이스 수지혼합물의 반응속도 및 물성조절을 위하여 PPG (polypropylene glycol)계의 올리고머형 디올인 BASF사의 Lupranol D4000E를 사용하였다. 표 1에 실험에 사용된 폴리올과 이소시아네이트의 점도 및 -OH값과 -NCO값을 나타내었다. 충전제로서 Mitsui사의 CeO_2 성분인 타원구형의 Cerium 파우더 (Ce500)와 Southernclay사의 층 사이의 두께가 약 1.20nm 되는 판상형의 Cloisite Na^+ 를 사용하였고 그 특성은 표 2에 나타내었다.

[표 1] 폴리올 및 이소시아네이트의 물성

	Polyol	Isocyanate	Diol
	HP-6510B	HP-6510A	D-4000E
OH Value [mgKOH/g]	359.3	-	28.0
NCO content [wt%]	-	26.9	-
Viscosity [cps@25℃]	2000.0	200.0	820.0
Composition [g]	93.7	100.0	80.0

[표 2] 실험에 사용된 충전재의 특성

Maker	Grade	Name	d _p [μ m]	Chemical Component
Mitsui	MIREK E05	Ce500	0.5	CeO ₂
Southern clay	Cloisite Na ⁺	MMT	40	Na ⁺ Mont morillonite

2.2 Formulation

직경 110mm되는 원형 반응장치에 먼저 폴리올인 HP6510B와 Lupranol D4000E를 표 1의 composition과 같이 당량비로 넣어 혼합하고 여기에 무기물 충전재파우더를 전체 수지혼합물의 량에 대하여 5, 10, 15, 20 phr이 되도록 정량하여 넣은 뒤에 이 혼합물을 소형 고속임펠러를 사용하여 3,000rpm의 회전속도로 5분간 예비혼합을 한 뒤에 폴리이소시아네이트(HP6510A)를 투입하여 다시 1분간 교반하였다.

2.3 중합반응온도 측정 및 강도시험

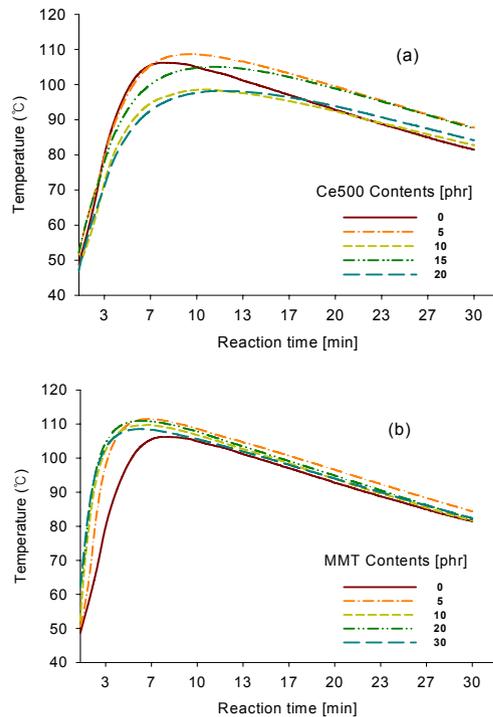
제조된 샘플은 HP6510A가 혼합되는 순간부터 중합반응을 시작하게 되므로 Delta OHM사의 HD2108.2 디지털 온도계의 thermocouple을 반응조의 중앙부위에 직접 설치하여 시간에 따른 혼합물의 반응온도를 혼합 시부터 측정할 수 있도록 하였다. thermocouple의 위치는 항상 반응조 내부의 일정한 위치에 놓이도록 하여 각 샘플 lot마다 중합물의 위치에 따른 반응온도의 편차를 최대한 줄이도록 하였다. 한편, 충전제 함량에 따른 반응이 끝난 샘플의 기계적 성질을 측정하기 위하여 각각의 샘플들을 ASTM D638의 규정에 따라 텀벨형의 시편으로 제작하여 경성시험기(주)의 KST-05S UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 10mm/min의 변위증가속도 조건으로 각각의 샘플에 대하여 인장강도를 측정하였다.

2.4 TGA 열분석

중합된 각 샘플의 내열성을 살펴보기 위한 열분해 패턴과 이론적 분석에 의한 분해 활성화 에너지 값을 계산하기 위하여 Shimadzu사의 TGA-50 열중량 분석기를 사용하였다. 실험은 공기분위기에서 온도 범위를 30~70 0℃로 하고 승온속도를 각각 5, 10, 20, 30 및 40℃/min으로 변화시키면서 각 샘플에 대하여 승온속도에 따른 열분해곡선을 얻었다. 또한 얻어진 각각의 열분해곡선으로부터 Kissinger method를 사용하여 활성화 에너지 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

PU 중합반응은 발열반응이므로 반응이 진행됨에 따라 샘플혼합물의 초기 온도는 급격히 증가하게 되지만, 반응기 외부로의 열전달 속도에 따른 열손실에 의하여 일정한 시간이 경과하게 되면 최고 반응 속도점을 지나게 되며 그 후에는 샘플 내의 반응물 농도가 감소함에 따라 반응열도 감소하게 되므로 샘플의 온도는 서서히 실온으로 접근하게 된다. 따라서 반응시간 동안의 온도변화를 실시간으로 측정하면 샘플혼합물의 반응속도 변화 역시 정성적으로 알 수 있게 된다. 그림 1에 Ce500 및 MMT를 충전재로 사용한 경우에, 각각 서로 다른 함량에서의 샘플혼합물의 반응시간에 따른 반응온도의 변화를 나타내었다.



[그림 1] 서로 다른 충전제 함량에서의 샘플혼합물의 반응 시간에 따른 중합반응온도의 변화: (a) Ce500, (b) MMT

그림에서 보아 알 수 있듯이 샘플혼합물의 최고온도는 약 110oC 부근에까지 상승하게 되며 이 후에는 서서히 감소하는 경향을 보인다. 그러나 입자사이즈가 상대적으로 더 큰 Ce500이 충전된 샘플의 경우 전반적으로 최고 반응온도가 MMT가 충전된 샘플들에 비해 다소 낮다. 반면에 최고 온도점을 지난 후의 열전달 손실로 인한 온도

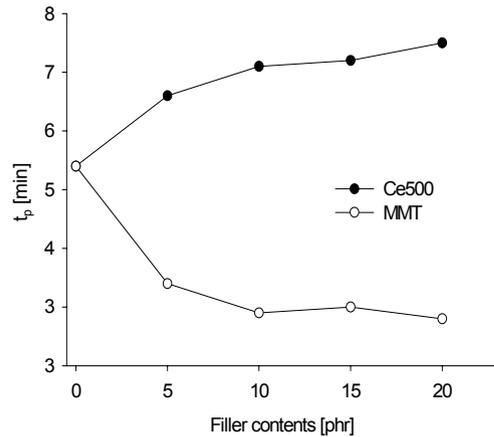
감소율은 충전재의 종류에 무관하게 거의 같은 정도의 감소율을 보이고 있다. 그러나 편 Ce500이 충전된 샘플은 PU만 중합할 때에 비해서 최고점에 이르는 시간이 더 지연되고 그 시간이 충전량이 많아질수록 더 길어지는 반면, MMT가 충전된 샘플의 경우는 오히려 짧아지며 그 시간도 충전량에는 거의 무관한 것을 관찰할 수 있다. 이러한 사실은 나중에 활성화에너지 계산으로부터도 설명하겠지만 입경이 단순히 타원구형으로서 비표면적인 적은 Ce500과 같은 충전재는 샘플혼합물에서 단순히 열흡수체로만 역할을 하고 있는데 비해 나노사이즈의 두께를 가진 넓은 비표면적과 이온화된 표면의 화학적인 특성으로 인하여 MMT 충전재는 샘플 혼합물의 반응에서 반응촉매제의 역할을 하고 있는 것으로 생각되어진다.

한편 그림 1의 반응시간-온도 곡선에서의 최고온도점에서는 혼합물의 반응속도가 최대가 되며, 이 최고반응속도가 일어나는 온도(T_p)와 그 때까지 걸리는 시간(t_p)은 반응시간-온도 곡선에서의 피크(peak) 점에서 형성된다. 그림 2에는 그림 1의 반응시간-온도곡선으로부터 각각의 충전재 종류에 대하여 충전재 함량에 따른 최고 반응속도에 이르는 시간 t_p 를 나타내었다. 그림에서 보아 분명하게 알 수 있듯이 Ce500이 충전된 복합체는 함량에 따라 matrix 만의 중합 때보다 최대반응시간이 소폭 증가하지만, MMT가 충전된 경우에는 반대로 t_p 가 감소하는 경향을 보인다. 또한 초기 5phr 정도의 소량 충전에서 이미 t_p 는 충분히 감소하게 되며 이후의 더 많은 충전량에 대해서는 큰 변화를 보이지 않음도 알 수 있다. 이러한 사실은 MMT의 반응촉매 효과는 매우 적은 양의 첨가에도 포화되며 이 후의 첨가량에 대해서는 큰 효과가 없음을 나타낸다고 할 수 있다. 이러한 사실은 MMT가 Ce500에 비하여 입자의 비표면적이 상대적으로 훨씬 더 크고, 층상의 결정구조와 Na^+ 로 대전된 화학적인 구조의 복합적인 영향으로부터 기인하는 것으로 생각되어진다.

한편 본 실험에서와 같은 반응혼합물에서 일정한 시간에 이르기까지의 반응에 따른 생성반응엔탈피(ΔH)는 반응혼합물의 중량(m), 비열(C_p) 및 온도변화(ΔT)에 의해 다음의 식(1)에서와 같이 결정될 수 있다.

$$\Delta H = \int_{T_0}^T m C_p dT = \int_0^t m C_p \left(\frac{dT}{dt}\right) dt \quad (1)$$

여기서 반응물 샘플의 중량이 일정하고 비열 변화가 거의 없는 것으로 가정할 경우, 생성반응엔탈피는 다음의 식(2)과 같이 온도상승율 (dT/dt) 만의 함수로 표시될 수



[그림 2] 충전재 함량에 따른 샘플혼합물의 최고반응속도에 이르는 시간(t_p)의 변화

있다. 즉,

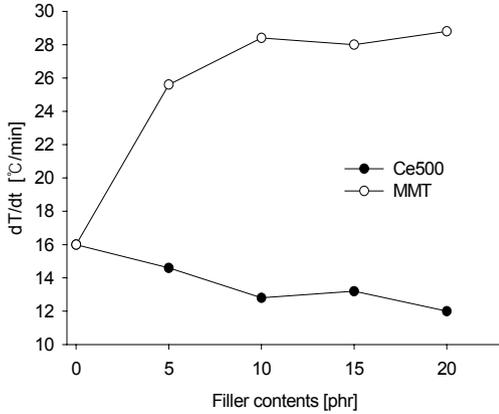
$$\Delta H = m C_p \int_0^t \frac{dT}{dt} dt \quad (2)$$

이 되므로 반응시간에 따른 온도상승율을 알게 되면 ΔH 계산이 가능함을 알 수 있다. 한편 반응에 따른 전환율(α)은 총생성반응엔탈피(ΔH_0)에 대한 일정 시간에서의 ΔH 의 비($\Delta H/\Delta H_0$)로 나타낼 수 있으므로, 샘플 내에서의 반응속도는 식(1) 및 식(2)와 연관하여 다음의 식(3)에서와 같이 dT/dt 의 함수로 표시할 수 있음을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \alpha &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_0} \right) \\ &= \frac{d}{dt} \left[\frac{(m C_p \int_0^t \frac{dT}{dt} dt)}{\Delta H_0} \right] \\ &= \left(\frac{m C_p}{\Delta H_0} \right) \frac{d}{dt} \left(\int_0^t \frac{dT}{dt} dt \right) \quad (3) \end{aligned}$$

따라서 샘플 내에서의 반응속도는 반응시간에 따른 샘플혼합물의 온도상승율에 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 즉, dT/dt 값이 크면 클수록 초기의 반응속도가 빠르다는 것을 의미하며 이것은 열전달에 의한 외부로의 열손실을 보다는 반응에 의한 샘플의 내부 열축적율이 상대적으로 더 높아진다는 것을 의미한다. 이와 같은 생각에 의하여 그림 1의 반응시간-온도곡선으로부터 반응온도가 시간에 따라 직선적으로 상승하는 구간에서의 온도

상승속도를 구하여 이를 dT/dt 로 나타내었으며 그림 3에 충전재 함량에 따른 변화 형태를 나타내었다.

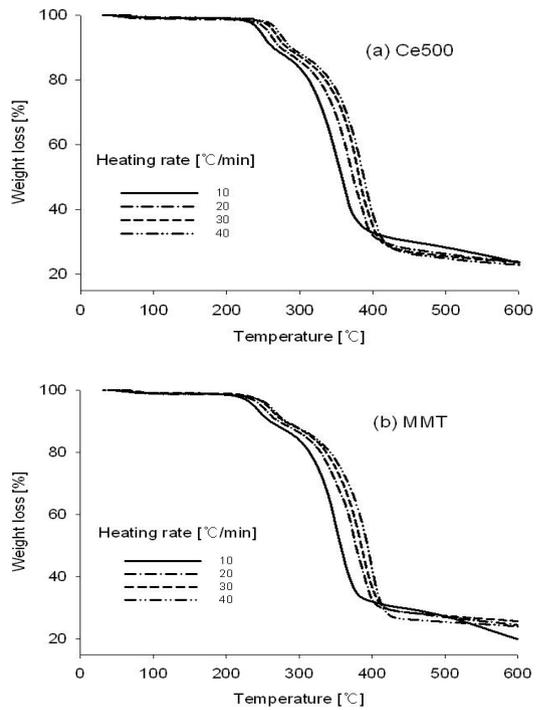


[그림 3] 충전재 함량에 따른 초기 혼합물의 온도상승율의 변화

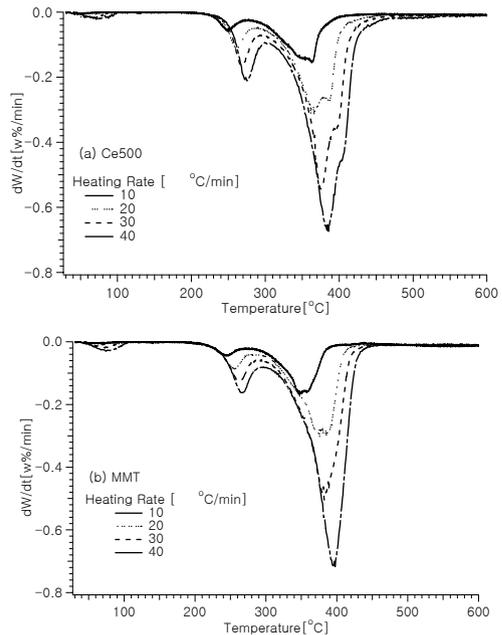
그래프에서 나타나 보이듯이 MMT가 충전된 경우에는 초기 온도의 상승률이 급격히 증가하여 서서히 일정한 값으로 접근하는 데 반하여 Ce500이 충전된 경우에는 거의 직선적으로 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서서도 기술한 바와 같이 Ce500과 같이 상대적으로 입경이 크고 표면형상이 단순한 무기분말은 복합체 생성반응에서 단순히 열흡수체로서의 역할 밖에 하지 못하는 반면 MMT와 같은 비표면적이 큰 나노 파우더는 생성반응에서 촉매역할을 한다는 것을 확인시켜주는 사실임을 알 수 있다.

한편 중합이 완결된 복합체는 충전재의 성질에 따라 열분해 시에도 서로 상이한 열적 특성을 보일 것으로 생각된다. 그림 4 및 그림 5에는 각각의 충전재가 10phr 함유된 샘플복합체에 대한 TGA 열분석 곡선과 이를 온도에 대해 미분한 DTG곡선을 나타낸다. 이론적인 분석을 위하여 열분해 반응의 승온속도를 각각 10, 20, 30, 40 °C/min으로 바꾸어가며 실험하였다.

분해반응 속도로부터 분해반응 활성화에너지(E_a)를 구하기 위하여서는 Kissinger method가 많이 사용된다. Kissinger method는 “샘플에서 일어나는 반응의 반응속도가 최대인 점의 온도는 열분석곡선에서의 최대변곡온도, 즉 피크점에서의 온도(T_p)와 같다”라는 가정을 바탕으로 하여 서로 다른 승온속도(q)에서의 분해 피크점온도 T_p 와의 관계식으로부터 활성화에너지와 빈도인자를 구하는 방법으로서 상대적으로 매우 신빙성이 높다는 것이 잘 알려져 있다[13]. Kissinger에 의하면 반응이 일어나는



[그림 4] 각각의 충전재가 10phr 함유된 복합샘플의 승온속도에 따른 TGA 열분석 곡선



[그림 5] 각각의 충전재가 10phr 함유된 복합샘플의 승온속도에 따른 DTG 열분석 곡선

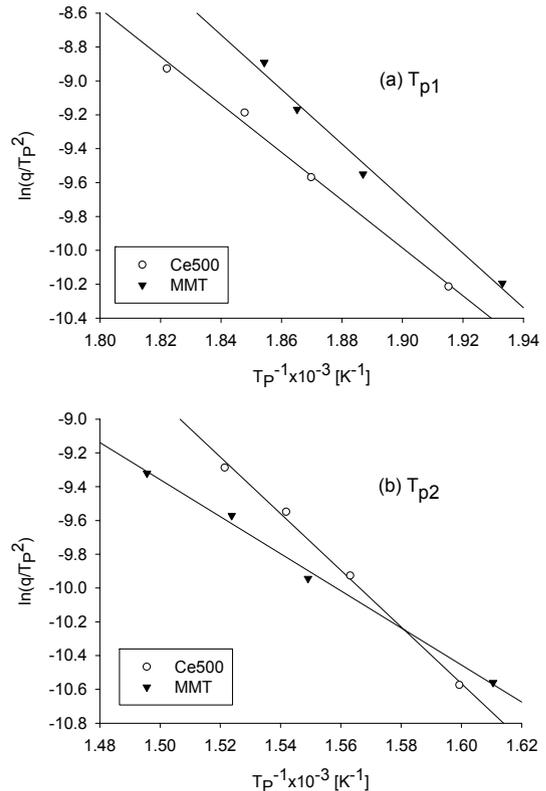
나는 시스템의 열분석 실험에서 다른 실험조건을 모두 고정하고 승온속도 q 만을 변화시켜 가면서 열분석 곡선을 얻게 되면, 이로부터 반응에 필요한 활성화에너지를 간단하게 얻을 수 있다. 즉, 반응속도가 최대인 온도 T_p 에서는 여러 단계의 수학적 과정을 거쳐 식 (4)에 보이는 바와 같이 유도된 Kissinger 식을 이용하여 활성화에너지를 구할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{R}{E_a}A\right) \quad (4)$$

여기서 $q = dT/dt$ 로서 승온속도를 나타낸다. 따라서 열분석 곡선으로부터 피크점의 온도(T_p)를 얻으면, $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ vs. $\frac{1}{T_p}$ 플롯의 기울기로부터 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있다.

그림 4의 TGA 곡선과 그림 5의 DTG 분석 결과로부터 얻은 샘플복합재료의 열분해는 약250oC 부근에서 일어나는 미가교된 고분자 또는 가교가 덜된 고분자 그물 영역 등이 열분해되는 저온 열분해와 이 후의 약 350oC 부근에서 일어나는 본격적인 고온 열분해 영역의 두 구간으로 구분된다. 따라서 그림 6에는 각각의 서로 다른 승온속도에 따른 TGA와 DTG의 열분석곡선에서의 저온 영역에서의 피크점 온도를 T_{p1} , 고온 영역에서 나타나는 피크점의 온도를 T_{p2} 로 구분하고, 이를 Kissinger method에 의해 플롯한 결과를 나타내었다. 먼저 두 영역의 그래프 모두 좋은 직선성을 보이는 것으로부터 Kissinger의 해석방법이 본 실험의 해석에도 그대로 적용될 수 있음을 보여준다. 또한 그래프의 기울기로부터 활성화에너지를 구하여 보면 저온영역에서의 열분해(T_{p1})에 대하여서는 Ce500 파우더가 혼합된 나노복합체의 경우에는 117.3kJ/mol이며 MMT가 혼합된 경우에는 133.8kJ/mol로서 좀 더 높은 값으로 나타났으나 상대적으로 유사한 값으로 보인다. 반면에 본격적으로 열분해가 일어나는 고온 영역에서의 열분(T_{p2})에 대해서는 각각 139.3kJ/mol 및 91.1kJ/mol 로서 MMT가 충전된 샘플혼합물의 분해활성화에너지가 Ce500이 충전된 샘플에 비해 훨씬 적은 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 생각할 수 있는 것은 저온영역에서 일어나는 미가교 또는 가교가 상대적으로 덜된 고분자 그물 영역 등이 열분해되는 경우에는 무기충전재의 역할이 뚜렷하지 않으나, 본격적인 chain scission에 의한 열분해가 일어나는 고온 영역의 열분해에서는 상대적으로 입자가 작고 비표면적이 큰 MMT 입자들이 분해 촉매의 역할을 하게 된다는 것이다. 이러한 사실은

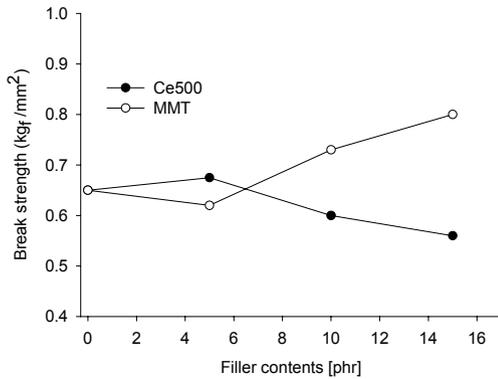
MMT가 충전된 복합체의 생성반응 시에는 MMT의 촉매 효과로 인해 반응이 상대적으로 쉽게 이루어지지만 열분해 시의 일정한 온도이상에서는 MMT가 마찬가지로 분해 촉매로도 작용하게 되는 것이므로 충전효과로 인한 내열성 개선에는 크게 기여하지 못한다는 것을 의미한다.



[그림 6] 충전재 종류에 따른 샘플복합재료의 TGA 및 DTG 열분해곡선으로부터의 Kissinger plot 결과. (a) T_{p1} : 저온영역 열분해 피크점온도, (b) T_{p2} : 고온영역 열분해 피크점온도

충전재의 종류 및 함량에 따른 복합체 샘플의 UTM 시험결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 파단점에서의 인장강도는 두 종류의 충전제 모두에 대하여 약 5 phr까지는 강도의 큰 변화가 없어 보이다가 그 이상의 경우 Ce500은 점차 낮아지며 반대로 MMT의 경우는 함량이 증가 할수록 강도가 증가하는 현상을 보인다. 실제로 MMT 충전 복합체의 경우에는 그림에서 보이는 바와 같이 10 phr 이상의 고농도로 충전하는 경우가 드물지만 본 연구에서는 Ce500의 경우에서와 비교하기 위한 참고 데이터로서 나타내었다. 결과적으로는 여러 문헌에서 보이는 바와 같이 타원구형 형상의 Ce500

에 비해 판상 형태의 MMT 충전제에 의한 파단강도의 증가 현상이 더 뛰어난 것처럼 보이지만 이는 나노 충전제의 충전량과 복합재의 물성 증가에 관련된 의미를 생각할 때에는 실질적으로 큰 의미가 없어 보인다.



4. 결론

상온경화 주형용으로 사용되는 상업적 폴리우레탄 수지에 입자크기가 서로 다른 두 종류의 나노사이즈 무기물 분말을 충전하여 만든 폴리우레탄복합체 혼합물의 중합반응과 열분해반응 특성을 연구하였다.

연구의 결과로서 상대적으로 입자형태가 타원구형이며 비표면적인 적은 Ce500 무기분말을 충전하는 경우에는 전반적으로 PU matrix만의 중합반응 때보다도 최고반응점의 온도가 다소 낮아지며 열전달에 의한 열손실로 인한 온도 감소는 느리게 나타났으며, 이로부터 Ce500 무기물 입자들은 샘플복합재료의 생성반응에서 열흡수체의 역할을 하는 것으로 생각되었다. 그러나 입자사이즈에 비하여 층상구조에 의한 비표면적이 매우 큰 MMT 충전제의 경우에는 함량 변화 큰 차이가 없이 최고반응점의 온도가 높아지면서 또한 반응속도도 매우 빨라지는 거동을 보였다. 이러한 결과로부터 비표면적이 매우 크고 표면형태가 복잡한 MMT 분말이 생성반응에서의 촉매 역할을 하는 것으로 생각되었다. 이러한 촉매효과는 TGA 열분해 실험의 결과를 Kissinger method를 이용하여 계산한 분해활성화에너지 값에서도 확인되었다. 350oC 부근에서 일어나는 chain scission에 의한 고온열분해 반응영역의 열분석에 관한 결과로서, Ce500이 충전된 샘플복합체의 경우에는 분해반응 활성화에너지가 139.3kJ/mol이었고 MMT가 충전된 복합체의 경우에는 91.1kJ/mol로서 촉매효과에 의한 활성화에너지의 감소가 뚜렷이 나타남을

알 수 있었다. 또한 이러한 층상 구조로 인한 파단강도 물성은 MMT의 함량이 증가할수록 비례적으로 더 커지는 경향을 보여주었다.

참고문헌

- [1] W. Ahn and S. Yoon, "A Study on Formation and Thermal Decomposition Kinetics of PU Elastomers by Dynamic DSC and TGA Analysis", *Elastomer*, 42(1), 47-54, 2007.
- [2] W. s. Ahn and H. S. Kim, "Reactions and Properties of a RT-Castable PU Elastomer Modified with Oligomeric Diol", *Elastomer*, 43(1), 18-24, 2008.
- [3] M. Y. L. Chew, X. Zhou, and Y. M. Tay, "Application of ATR in characterizing aging conditions of polyurethane sealants", *Polym Testing*, 20(1), 87-92, 2001.
- [4] Y. W. Tang, J. P. Santerre, R. S. Labow, and D. G. Castiglioni, "Synthesis of surface-modifying macromolecules for use in segmented polyurethanes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1133-1145, 1996.
- [5] J. Boxhammer, "Shorter test times for thermal- and radiation-induced ageing of polymer materials: 1: Acceleration by increased irradiance and temperature in artificial weathering tests", *Polym. Testing*, 20(7), 725-727, 2001.
- [6] M. W. Noh, and D. C. Lee, "Comparison of characteristics of SAN-MMT nanocomposites prepared by emulsion and solution polymerization", *J. Appl. polym. Sci.*, 74, 2803-2811, 1999.
- [7] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamingato, Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam," *J. Mater. Res.*, 8, 1174-1178, 1993.
- [8] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamingato, "Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid," *J. Mater. Res.*, 8, 1179- 1185, 1993.
- [9] M. W. Cho, and Y. W. Chang, "Synthesis and Physical Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposite", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 11(5), 517-521, 2000.
- [10] Oya, Y. Kurokawa, "Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites", *J. Mater. Sci.*, 35, 1045-1050, 2000.

- [11] T. Lan, P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, "On the Nature of Polyimide-Clay Hybrid Composites" *Chem. Mater.*, 6, 573-575, 1994.
- [12] P. B. Massersmith, E. P. Giannelis, "Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites" *Chem. Mater.*, 6, 1719-1725, 1994.
- [13] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-1706 1957.

안 원 술(WonSool Ahn)

[정회원]



- 1979년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1992년 8월 : KAIST 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등

이 준 만(JoonMan Lee)

[정회원]



- 2004년 8월 : 계명대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2007년 3월 : 나고야공대 화학공학과 (PostDoc)
- 2007년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 산업기술연구소 선임연구원

<관심분야>

분리공정, 고분자복합재료, 환경재료 등