

폴리우레탄/유기화 점토 나노복합체의 모폴로지와 기계적 물성

박 규 남·윤 관 한·방 대 석[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2007년 10월 11일 접수, 2007년 11월 9일 수정 및 채택)

Morphology and Mechanical Properties of Polyurethane/Organoclay Nanocomposites

Kyu-Nam Park, Kwan Han Yoon, and Dae-Suk Bang[†]
Department of Polymer Science & Engineering, Kumoh National Institute of
Technology, Gyeongbuk, Gumi 730-701, Korea

(Received October 11, 2007, Revised & Accepted November 9, 2007)

요 약 : 분자량이 다른 polytetramethylene glycol (PTMG, 분자량: 250, 1000 g/mol)의 조성에 따라 polyurethane(PU)를 제조하였고 PTMG 250/1000의 비율이 60/40인 조성의 기계적 성질이 가장 우수하였다. 최적 조성의 PU에 다양한 종류의 organoclay를 첨가하여 PU/organoclay 나노복합체를 제조하였다. PU/organoclay 나노복합체의 인장강도와 신장율을 고려할 때 organoclay 93A가 가장 우수하였다. 초음파를 사용하여 organoclay를 분산시킨 나노복합체의 경우 초음파를 사용하지 않은 경우보다 인장강도 및 탄성율은 1.2배 증가하였고 경도는 90에서 95로 증가하였으며 신장율은 600% 이상 얻어졌다. 나노복합체의 열 안정성은 PU와 큰 차이를 보이지 않았다. X선 회절 (XRD, X-ray diffraction)을 통하여 나노복합체내에 있는 organoclay의 층간 판상거리가 2.5 nm에서 3.3 nm로 증가함을 관찰하였다. 이는 organoclay가 PU 내에서 완전 박리가 안되고 삽입된 것을 의미하며 TEM (transmission electron micrograph)에 의해 확인 되었다.

ABSTRACT : Polyurethane (PU) was prepared with the compositions of polytetramethylene glycol (PTMG) having two different molecular weight (250, 1000 g/mol). The optimum composition of PTMG 250/1000 was 60/40 based on the mechanical properties. PU/organoclay nanocomposites were prepared with several kinds of organoclay. The mechanical properties of nanocomposite prepared with 93A were considerable. The improvement in tensile strength and modulus for PU/organoclay nanocomposite with the application of ultrasound compared to the PU/organoclay nanocomposite without the application of ultrasound was factors of 1.2, and hardness (shore A type) increased from 90 to 95. The difference in thermal degradation was not observed. The results of transmission electron micrographs and X-ray measurements suggest that the intercalated organoclay in PU matrix was observed.

Keywords : polyurethane, organoclay, nanocomposites, ultrasonication, mechanical properties

[†] 대표저자(e-mail : dsbang@kumoh.ac.kr)

I. 서 론

반도체와 태양전지의 제조공정에서 가공된 단결정봉(ingot)을 웨이퍼 형태로 만들기 위해 일정한 두께로 절단 하게 되는데 이때 와이어(wire)가 사용 된다.^{1,2} 와이어의 회전 에 의해 원활하게 단결정봉을 절단하기 위해서는 와이어의 회전을 지지하는 축의 롤러가 필요한데 이 지지축 롤러의 재질이 폴리우레탄으로 되어있다.³ 반도체 산업의 기억소자 비중이 클 뿐만 아니라, 소자의 집적도가 급진적으로 증가하고 있는 추세에 따라 고집적도용 대구경 실리콘 웨이퍼의 개발은 국내반도체 산업 발전에 근간이 되고 웨이퍼의 대형화는 급속히 진행되고 있는 실정이다. 따라서 웨이퍼의 대형화에 따라 slicing용 와이어를 지지하는 롤러인 폴리우레탄의 성질 또한 기존의 제품보다 내마모성이 우수하고 높은 신장율과 인장강도를 필요로 하게 되었다.

도요타 연구진^{4,5}에 의해 nylon6/clay 나노복합체의 개발 이후 고분자의 성질을 증가시키기 위해 layered silicate를 이용한 유·무기 나노복합체에 대한 연구가 활발하게 진행되어 polyimide,⁶ polycaprolactone,⁷ polypropylene (PP),⁸ polyaniline,⁹ polyurethane (PU)¹⁰ 등, layered silicate는 고분자 나노복합체에 응용되지 않는 곳이 없을 정도로 꾸준히 개발되어왔다. 고분자/clay 나노복합체의 관심이 커진 이유는 가볍고, 유연하고, 가공성이 뛰어난 유기물질의 장점과 강도가 높고, 열 안정성이 좋고, 내 화학성을 가지는 무기 물질의 장점, 이 두 가지를 한번에 가질 수 있는 새로운 물질을 탄생시키기 때문이다. 특히 아주 작은 양의 clay를 가지고도 강직도, 강도, 그리고 가스 투과 억제 등을 증대시킬 수 있다. Clay층은 보강재로서 훌륭한 aspect 비를 갖지만 층들간 Van der Waals 인력으로 결합되어 있고 clay 층들이 가지는 고유한 친수성으로 인해 친 유기성인 고분자와의 섞임을 방해하기 때문에 고분자 내에 clay를 분산시키기가 용이하지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 montmorillonite(MMT)의 층간 사이에 있는 Na⁺, Ca²⁺ 및 Li⁺ 등의 양이온을 이온 교환반응에 의해 유기 양

이온으로 치환하여 organoclay를 제조하여 나노복합체에 사용되고 있다.

최근에 Wang¹¹ 등은 MOCA로 치환된 clay를 이용하여 PU/MO-MMT를 제조하였는데 45 °C에서 순수한 PU에 비해 저장 탄성률과 손실 탄성률이 각각 300%와 600% 증가하였다고 보고하였다. Rehab¹² 등은 organoclay를 먼저 다이올에 팽윤시킨 후 diisocyanate와의 반응을 통해 필름을 제조하였는데 organoclay의 균일한 분산이 얻어졌고 인장강도는 clay 함량 20%에서 182% 증가한 반면 신장율은 감소하였다고 보고하였다. Kim¹³ 등은 초음파를 이용하여 organoclay를 PU에 잘 분산시켰고 그 결과 clay 함량 3%에서 최대의 인장강도가 얻어졌다고 보고하였다.

본 연구에서는 PU의 인장강도와 신장율을 동시에 증가시키기 위하여 다양한 종류의 organoclay를 사용하여 in-situ 중합법에 의해 PU/organoclay 나노복합체를 제조하였고, 열적 성질, 형태학 및 기계적 성질 등을 조사하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에 사용된 toluenediisocyanate (TDI) 100, polytetramethyleneglycol (PTMG) (M_w = 250, 1000 g/mol) 및 경화제로 쓰이는 MOCA를 강남화성에서 공급받아 사용하였고 organoclay는 Cloisite® series를 Southern Clay 사로부터 구입하여 사용하였다. 사용된 organoclay중 대표적인 clay 93A의 구조를 Figure 1에 나타내었다.

2. PU/organoclay 나노복합체 제조

먼저 순수한 PU 프리폴리머를 제조하기 위하여 반응기에 TDI 100과 PTMG (M_w = 250, 1000g/mol)을 몰 비율에 따라 넣고 70 °C에서 1시간 30분 동안 반응을 시킨다. 이때 중간에 2~3차례 진공 (0.1torr)을 가해 air와 반응에 의해 발생하는 기체를 빼내어 준다. PU/organoclay 프리폴리머를 제조하기 위해서는 TDI 100을 넣기 전에 PTMG에 organoclay (0.5, 1, 2 wt%, PU 전체 무게 기준)를 넣

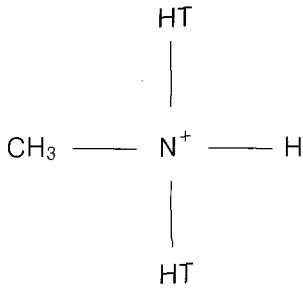


Figure 1. Chemical structure of clay 93A used in this work (HT is hydrogenated tallow; 65%C18, 30%C16 and 5%C14).

Table 1. Molar Compositions of Polyurethanes

Samples	Compositions (mol)		
	TDI	PTMG (250:1000)	MOCA
PU1	1.1	0.5 (60:40)	0.5
PU2	1.1	0.5 (40:60)	0.5
PU3	1.1	0.5 (30:70)	0.5
PU4	1.1	0.5 (20:80)	0.5

NCO/OH ratio was 1.1 and OH consists of PTMG and MOCA.

고 30분 가량 초음파를 가한 후 70 °C를 유지한다. 이때 air를 빼낸 다음 TDI 100을 첨가하고 50분 동안 혼합을 한다. 이와 같이 제조된 PU 프리폴리머 및 PU/organoclay 프리폴리머에 경화제인 MOCA를 넣어 100 °C로 유지되는 오븐에 있는 금형에 부어 1시간 30분간 1차 경화를 시킨다. 1차 경화 후 탈형을 한 다음 100 °C 오븐에서 15시간 2차 경화를 시킨 다음 상온에서 일주일 동안 방치한 후 물성을 측정하였다. Table 1에 PU 제조 시에 사용된 TDI, PTMG 및 MOCA의 조성을 나타내었다.

3. 시편제작

PU와 PU/organoclay 나노복합체의 인장강도, 탄성률 및 신장율 등 기계적인 성질을 측정하기 위해서 2 mm 두께의 시트를 만들고 틀칼 (KS M6518)을 이용해서 덩벨 형태의 모양으로 6개 이상 시편을 제작하였다. 경도를 측정하기 위한 시편은 10 x 10 cm 크기의 2 mm 두께 시트를 제작하였다. Clay

의 판상 사이의 거리를 측정하기 위한 XRD (X-ray diffraction) 시편은 clay는 powder를 그대로 이용하였고 PU/organoclay시편은 1 mm 두께의 시트를 만들어 1.5 x 1.5 cm 크기로 잘라서 이용하였다.

4. 분석

PU/organoclay 나노복합체에 분산되어 있는 organoclay의 판상거리를 XRD (Rigaku, D/Max-IIIb)를 사용하여 측정하였고 Cu K α radiation을 X-ray source로 사용하였다.

PU/organoclay 나노복합체에서 organoclay의 존재 및 형태의 차이를 알아보기 위하여 주사전자현미경 (SEM, scanning electron microscope, JEOL)과 TEM (transmittance electron microscope, JEOL)을 이용하여 복합체의 모폴로지를 측정 및 관찰하였다.

PU 및 PU/organoclay 나노복합체의 기계적인 성질은 Instron(Model 3367)을 이용하여 측정하였고 적어도 7개의 시편을 평균하여 값을 나타내었다. 나노복합체의 경도는 shore A type의 경도기를 이용하여 측정하였다.

PU 및 PU/organoclay 나노복합체의 열 안정성은 TGA (thermogravimetric analyzer, TA Instruments Q600)를 사용하여 30 °C부터 800 °C까지 20 °C/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 기계적 성질

현재 와이어의 지지 축으로 사용되는 PU의 구성 성분인 PTMG는 분자량이 1000 g/mol 인 것을 주로 사용하고 있다. 본 연구의 주 목적이 PU의 기계적 성질을 향상시키는 것이므로 PTMG의 분자량이 적은 것을 공중합하여 하드세그먼트의 역할을 높이고자 하였다. Figure 2는 분자량이 250과 1000 g/mol인 PTMG의 다양한 몰 비에 따라 PU의 기계적 성질을 측정한 결과를 보이고 있다. PTMG 1000을 사용하여 제조된 PU의 인장강도, 탄성률 및 신장율은 각각 48.02 MPa, 41.16 MPa, 980%를 나타내고 있다. 하드세그먼트에 영향을 줄 수 있는 PTMG 250이 증가할수록 탄성률은 증가하는 경향

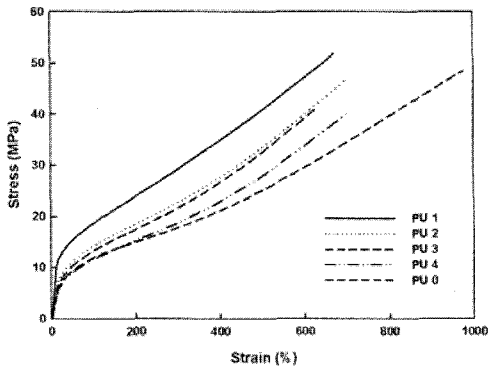


Figure 2. Typical stress-strain curves of polyurethanes with the mole ratio of PTMG 250 and 1000.

을 보이지만 인장강도는 PTMG 250과 1000의 물비가 60 대 40을 제외하고는 PTMG 1000의 경우보다 더 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한 신장율은 하드세그먼트 역할을 하는 PTMG 250에 의해 감소하는 것을 알 수 있다. 경도는 PTMG의 조성에 무관하게 90을 나타내고 있다. 위의 결과로부터 PTMG 250과 1000의 물 비가 60 대 40의 비율인 PU의 기계적인 성질이 우수하였다. 따라서 이 후에 설명하는 PU의 모든 조성은 PTMG 250과 1000의 비율을 60 대 40으로 고정하였다.

현재 와이어의 지지 축으로 사용되는 PU의 인장강도와 신장율은 54 MPa 와 600% 이상, 경도 (Shore A) 95 이상을 요구하고 있고 웨이퍼의 대구경화에 따라 신장율은 600% 이상 유지하면서 인장강도는 60 MPa 이상을 필요로 하게 되었다. 따라서 기존의 PU 단독으로는 이러한 물성 값을 만족하지 못함에 따라 organoclay를 이용하여 물성 값을 높이고자 하였다. Figure 3은 organoclay의 종류에 따른 PU/organoclay 나노복합체의 기계적 성질을 나타내고 있다. 사용된 organoclay 함량은 2 wt%로 고정하였다. 탄성률과 경도를 보면 organoclay 25A와 30B가 가장 높은 값을 나타냈지만 인장강도와 신장율을 고려하면 organoclay 93A와 25A가 다른 organoclay에 비해 월등히 우수한 것을 알 수 있다. 이는 organoclay가 가지는 tallow에 의한 이온교환의 방해효과와 polyol과 isocyanate 반응으로 생기는 urea 혹은 urethane기와 organoclay와의 이온

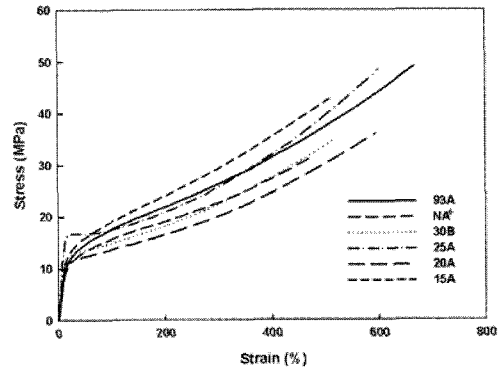


Figure 3. Typical stress-strain curves of the PU/organoclay nanocomposites with the kinds of organoclay without ultrasonication. (Organoclay content: 2 wt%)

반응의 정도에 따르는 결과라고 판단된다. 그러나 93A와 25A 모두 연신율은 600% 이상을 보여주고 있지만 인장강도는 오히려 Figure 1에서 나타냈던 PU1 보다도 더 떨어지는 결과가 얻어졌다. 이와 같은 결과는 organoclay가 PU 매트릭스내에 분산되지 못하고 응집이 되어 물성 값이 떨어졌다고 사료된다.

Figure 4는 organoclay의 분산 시 초음파의 사용 유·무에 따른 기계적 성질을 나타내고 있다. Organoclay의 분산에 초음파의 효과¹³는 보고된 바 있다. PTMG에 organoclay를 넣고 초음파로 미리 충분히 분산을 시킨 후 나노복합체를 제조하면 초음파를 사용하지 않은 경우보다 탄성률과 인장강

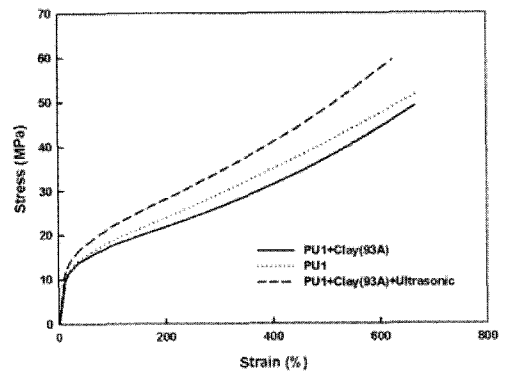


Figure 4. Typical stress-strain curves of the PU/organoclay nanocomposites with ultrasonication. (Organoclay content: 1 wt%)

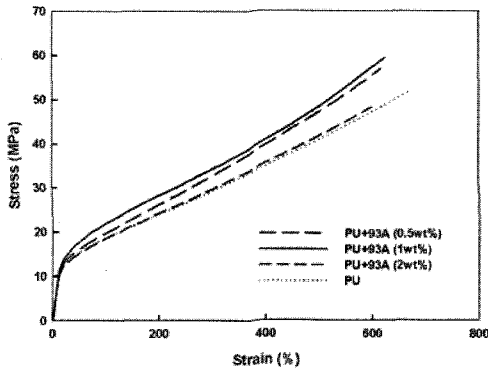


Figure 5. Typical stress-strain curves of the PU/organoclay nanocomposites with the organoclay contents.

Table 2. Mechanical Properties of PU and PU/organoclay Nanocomposites

Samples	Initial Modulus (kg/mm ²)	Failure Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Hardness (Shore A)
PU1	7.6(±0.2)	5.3(±0.3)	670(±20)	90(±2)
PU2	6.0(±0.2)	4.8(±0.3)	700(±20)	90(±2)
PU3	5.3(±0.1)	4.2(±0.2)	630(±30)	90(±2)
PU4	4.5(±0.2)	4.1(±0.5)	710(±50)	90(±2)
PU0	4.2(±0.2)	4.9(±0.3)	980(±30)	90(±2)
PU1+93A	9.9(±0.2)	5.0(±0.5)	660(±60)	90(±2)
PU1+Na ⁺	11.8(±0.2)	3.2(±0.1)	480(±50)	90(±2)
PU1+30B	12.1(±0.1)	3.6(±0.1)	520(±40)	95(±2)
PU1+25A	12.2(±0.3)	4.9(±0.4)	600(±30)	93(±2)
PU1+20A	7.3(±0.1)	3.7(±0.4)	600(±40)	93(±2)
PU1+15A	8.1(±0.2)	4.5(±0.3)	510(±20)	90(±2)
PU1+93A	9.9(±0.2)	5.0(±0.5)	660(±60)	90(±2)
PU1	7.6(±0.2)	5.3(±0.3)	670(±20)	90(±2)
PU1+93A+U	8.5(±0.2)	6.1(±0.5)	630(±50)	95(±2)
PU1+93A+U				
0.5wt%	8.2(±0.2)	5.8(±0.4)	620(±30)	95(±2)
1.0wt%	8.5(±0.2)	6.1(±0.5)	630(±50)	95(±2)
2.0wt%	7.6(±0.2)	5.3(±0.3)	670(±30)	95(±2)

도가 1.2배 증가하는 결과를 나타내었고 경도는 95의 값이 얻어졌으며 신장을 또한 600% 이상의 결과가 얻어져 웨이퍼의 대구경화에 따라 요구되는

높은 물성 값에 부합된다고 판단된다.

Figure 5는 93A 함량에 따른 기계적 성질을 나타내고 있다. 93A 함량에 따라 탄성율과 경도에서는 큰 차이를 보이지 않고 있지만 인장강도와 신장율에서는 1 wt%에서 가장 높은 값을 나타내고 있다. 이는 1 wt% 이상의 함량에서는 organoclay들의 응집이 일어나 물성의 저하를 가져온다고 사료된다. 이상에서 언급한 물성 값들을 Table 2에 나타내었다. 이후의 결과들은 초음파로 먼저 organoclay를 PTMG에 분산시킨 후 제조된 나노복합체의 성질을 설명하고 있다.

2. XRD

Organoclay 판상 사이의 거리를 알아보기 위해 organoclay (93A)와 organoclay 함량에 따른 PU1/organoclay 복합체의 XRD pattern을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. Organoclay의 2θ 값은 3.73에서 나타나고 PU1/organoclay (2 wt%) 나노복합체에서의 organoclay의 2θ 값은 2.64에서 나타나고 있다. Organoclay의 함량이 적은 0.5와 1.0 wt%에서는 2θ 값의 관찰이 어려운데 이는 organoclay가 나노복합체 내에서 완전 박리가 일어났다고 보다는 organoclay의 함량이 적어 측정이 안 되는 것으로 판단된다. 2θ 값의 감소로부터 organoclay의 판상거리는 2.5 nm에서 3.3 nm로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 나노복합체를 제조하는 동안 PU가

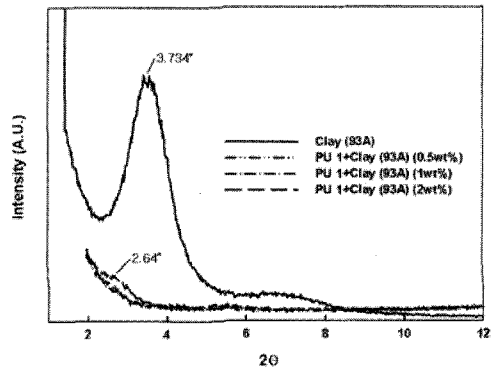


Figure 6. XRD patterns of organoclay (93A) and PU/organoclay nanocomposites with the organoclay contents.

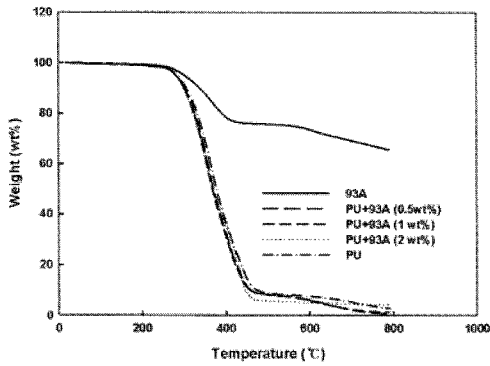


Figure 7. TGA thermograms of the PU/organoclay nanocomposites with the organoclay contents.

organoclay의 판상으로 삽입 된 결과를 나타내고 있다.

3. 열안정성

Figure 7는 organoclay 및 PU/organoclay 나노복합체의 열분해를 보여주고 있다. Organoclay의 판상구조로 인해 나노복합체로부터 나오는 가스의 확산경로가 증가함에 따라 열적 안정성을 기대 하였으나 Figure 7에서 보여주는 결과는 organoclay의 효과를 나타내지 못하고 있다. 이는 사용된 organoclay의 함량이 너무 적어 그 효과를 나타내지 못했다고 사료된다.

4. 모폴로지

Figure 8과 9는 본 실험에서 제조된 나노복합체 중 가장 기계적인 성질이 우수한 PU/organoclay (93A, 1 wt%)의 SEM과 TEM 결과를 보여주고 있다. 1 wt%의 경우 분산이 잘 되어 우수한 기계적인 성질을 나타냈지만 일부에서는 응집된 덩어리가 존재하는 것을 SEM을 통하여 확인하였다. Figure 9에서 보여주고 있는 TEM의 결과는 organoclay가 PU로 인해 완전박리가 일어난 것이 아니라 단지 일부의 PU가 organoclay의 판상 사이로 삽입 되었음을 알려주고 있다.

V. 결 론

본 연구에서는 나노복합체 제조에 앞서 순수한 PU의 조성을 변화시킴으로써 최적의 PU 조성을 기계적인 성질로부터 확인하였고 그 조성을 토대로 여러 종류의 organoclay를 첨가하여 PU/organoclay 나노복합체를 제조하였다. 나노복합체의 기계적 성질은 organoclay의 분산에 따라 큰 차이를 보이는데 PTMG에 organoclay를 분산시키는 경우 초음파의 사용이 분산에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. Organoclay의 함량에 따라 1 wt%에서 최적의 기계적 성질을 보였는데 0.5 wt%에서는 너무 적은양의 첨가로 인해 organoclay의 효과를 크게 볼 수가 없었고 2 wt%에서는 organoclay

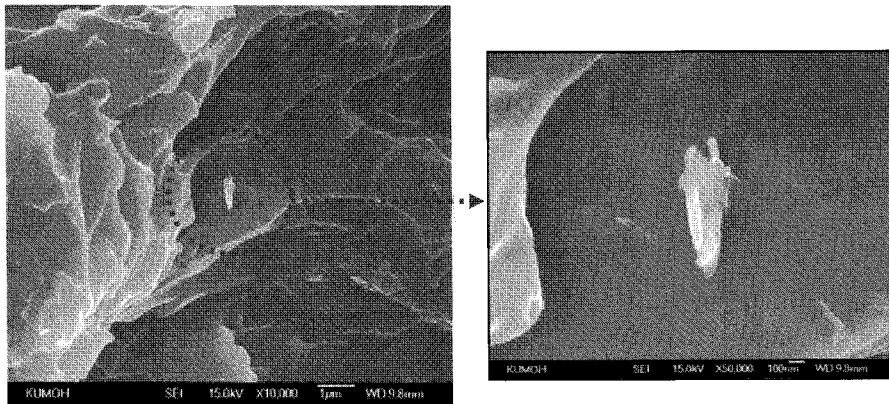


Figure 8. SEM images of the PU/organoclay nanocomposite containing 1 wt% of 93A.

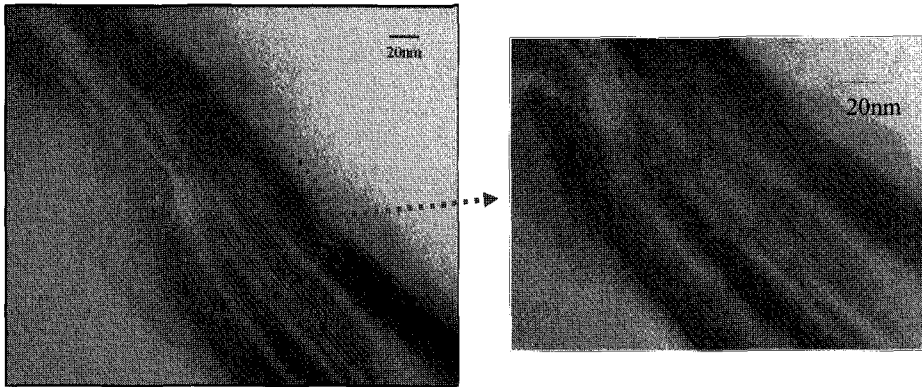


Figure 9. Transmission electron micrographs of the PU/organoclay nanocomposite containing 1 wt% of 93A.

의 응집 현상으로 인해 오히려 기계적 성질이 감소하는 결과가 얻어졌다. 나노복합체의 기계적 성질의 최적 증가는 첨가된 organoclay의 완전 박리를 통하여 실현될 수 있는데 본 연구에서의 결과를 보면 PU 매트릭스내에서 organoclay의 완전박리가 아닌 일부 PU가 organoclay의 층간 사이로 삽입된 결과를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. 권봉수, "대구경 Si Wafer 개발 연구", (주) 실트론 (1992).
2. 윤경훈, "일본, 미국, 유럽 태양광 연구개발, 태양 전지 생산, 시장활성화 정책", 태양전지연구센터 (2003).
3. L. Zhu and I. Kao, "Galerkin-based model analysis on the vibration of wire-slurry system in wafer slicing using a wiresaw", *J. Sound. Vibra.*, **283**, 589 (2005).
4. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam", *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
5. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, et al., "Synthesis of nylon 6-clay hybrid", *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
6. M. O. Abdalla, D. Dean, and S. Campbell, "Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polyimide-clay nanocomposites", *Polymer*, **43**, 5887 (2002).
7. F. Gardebien, A. Gaudel-Siri, J. L. Bredas, and R. Lazzaroni, "Molecular dynamics simulations of intercalated poly(ϵ -caprolactone)-montmorillonite clay nanocomposites", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10678 (2004).
8. A. Somwangthanaroj, E. C. Lee, and M. J. Solomon, "Early stage quiescent and flow-induced crystallization of intercalated polypropylene nanocomposites by time-resolved light scattering", *Macromolecules*, **36**, 2333 (2003).
9. W. J. Bao, K. H. Kim, W. H. Jo, and Y. H. Park, "Exfoliated nanocomposites from polyaniline graft copolymer/clay", *Macromolecules*, **36**, 9851 (2004).
10. M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, "Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier", *Macromolecules*, **36**, 9851 (2003).
11. J. Xiong, Z. Zheng, H. Jiang, S. Ye, and X. Wang, "Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite", *Composites*

- Part A*, **38**, 132 (2007).
12. A. Rehab, A. Akelah, T. Agag, and N. Shalaby, "Polyurethane-nanocomposite materials via in situ polymerization into organoclay interlayers", *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 463 (2007).
 13. W. J. Seo, Y. T. Sung, S. B. Kim, Y. B. Lee, K. H. Choe, S. H. Choe, J. Y. Sung, and W. N. Kim, "Effects of ultrasound on the synthesis and properties of polyurethane foam/clay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3764 (2006).