



Adipic Acid와 Diethylene Glycol의 에스테르 반응을 통한 나노점토의 박리와 폴리에스테르형 디올의 합성

김 병 주 · 이 상 호[†]

동아대학교 화학공학과

(2009년 10월 6일 접수, 2009년 10월 21일 수정 및 채택)

Synthesis of Polyester-diol and Exfoliation of Nanoclay through Esterification between Adipic Acid and Diethylene Glycol

Byung-Ju Kim and Sang-Ho Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University,

Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received October 6, 2009, Revised & Accepted October 21, 2009)

요약 : Cloisite 30B가 박리, 분산된 폴리에스테르형 디올을 제조하였다. 먼저, Cloisite 30B에 치환된 2-hydroxy-ethyl기를 가진 4급 암모늄염을 과량의 adipic acid와 혼합하여 130 °C에서 반응시켜, 에스테르기로 연결하고 양말단에 카르복실기를 가지는 ethyl-ester adipic acid 암모늄염으로 만들었다. 이 과정에서 Cloisite 30B의 실리케이트 층간 간격이 18.4 Å ($2\theta = 4.9^\circ$)에서 58.3 Å ($2\theta = 1.5^\circ$)보다 넓게 확장되었다. 층간 간격의 확장은 분자크기가 작은 adipic acid ($d \approx 3.0$ Å, $L \approx 9.3$ Å)가 Cloisite 30B의 층간에서 Cloisite 30B의 2-hydroxyethyl기와 반응하여 분자크기가 커졌기 때문이다. Cloisite 30B가 박리/분산된 adipic acid를 과량의 diethylene glycol ([COOH]/[OH] ≈ 0.6)와 혼합하여 140 °C에서 반응시킴으로써 diol을 합성하였다. Acid value로 측정된 전환율은 94%였다. 합성한 diol은 수평균분자량이 830 g/mol, PDI가 1.2로, 평균중합도가 약 7.8인 polyester-diol 형태이다.

ABSTRACT : We synthesized polyester-diol containing Cloisite 30B which is exfoliated during the synthesis. First, esterification was conducted with excess adipic acids and two 2-hydroxyethyl groups of the tertiary ammonium tethered to Cloisite 30B silicate layer. Due to the small molecular size of adipic acid ($d \approx 3.0$ Å, $L \approx 9.3$ Å), it penetrated into the interlayer of Cloisite 30B, reacted with the 2-hydroxyethyl groups, and produced the tertiary ammonium that has the two ethyl-ester adipic acid groups, one methyl group, and one hydrogenated alkyl group. Through the esterification, the molecular size of the tertiary ammonium increased and as the result, the basal space of Cloisite 30B increased from 18.4 Å to more than 58.3 Å. The produced ethyl-ester adipic acid and unreacted adipic acid reacted with excess diethylene glycol ([COOH]/[OH] ≈ 0.6) to be polyester-diol. The COOH conversion calculated from the acid value of the reactant mixture was 94%. The number average molecular weight and PDI of the produced polyester-diol were 830 g/mol and 1.2, respectively.

Keywords : esterification, adipic acid, polyester-diol, Cloisite 30B, exfoliation

I. 서 론

고분자의 물성을 개선시키는 방법으로, 고분자에 나노크기의 충전제를 분산 또는 혼합시키면 충전제의 양을 적게 첨가하여도 인장강도, 탄성률, 신율 등이 향상되는 것으로 알려져 있다.¹ 코팅, 접착, 인조가죽, 경질 및 연질 폼, 열가소성 탄성체 등의 다양한 용도로 사용되는 폴리우레탄에도^{2,3,4} 나노물질들을 도입하여 물성을 개선시키려는 시도가 이어져왔으며, 그 대표적인 예로 폴리우레탄/나노점토 복합소재가 있다.

일반적으로 폴리우레탄/나노점토 복합소재의 제조에는 나노

점토의 실리케이트층 사이에 있는 금속 이온을 유기암모늄염으로 치환시킨 유기나노점토가 사용된다. 치환된 암모늄염의 유기물은 나노점토의 실리케이트 층간 간격을 넓히고, 나노점토와 폴리우레탄 사이의 친화력을 향상시켜 나노점토가 연속상인 고분자에 균일하게 분산되도록 한다. 2000년대 초반부터, 유기물로 처리한 나노점토와 폴리우레탄 복합소재를 합성하여 그 구조와 기계적, 열적 물성, 차단특성에 대한 연구가 다양하게 보고되고 있다.⁵⁻⁸

고분자/나노점토 복합소재의 제조방법으로 용융복합 (melt compounding), 용액복합 (solution intercalation), 동시중합 (in situ polymerization) 등이 널리 알려져 있다. 동시중합은 1990년대에 polyamide-clay 복합소재 합성에 사용된⁹ 이후로 고분

[†] 대표저자 E-mail: Sangho@dau.ac.kr

자/나노점토 복합소재의 제조방법으로 사용되었으며, 폴리우레탄/나노점토 복합소재도 동시중합법으로 합성하고 그렇게 제조된 폴리우레탄/나노점토 복합소재의 구조와 물성 및 합성에 대한 연구가 다양하게 이루어졌다.¹⁰⁻¹² 근래에는 폴리우레탄/나노점토 복합소재의 동시중합 과정에서 나노점토의 분산을 향상시키기 위하여 반응성 유기물로 치환된 나노점토를 폴리올과 함께 이소시아네이트와 반응시키는 시도가 이루어졌다. Tien and Wei^{13,14} 디메틸포름아마이드(DMF) 용매에서 하이드록실기를 갖도록 처리한 유기나노점토와 Poly(tetramethylene glycol)을 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 -NCO기와 반응시켜 폴리우레탄/나노점토 복합소재를 만들었다. 이들은 이 폴리우레탄/나노점토 복합소재에서 나노점토가 가진 하이드록실기의 수가 많아질수록 점토층의 박리가 잘 이루어지며 인장강도와 차단특성이 향상되는 것을 보고하였다. Rhoney와 그 동료들은¹⁵ Cloisite 30B와 poly(propylene glycol) 혼합물을 초음파 조사 (sonication) 처리한 후에 MDI와 피상중합시켜서 폴리우레탄/나노점토 복합소재를 만들고 그 특성을 연구하였다. 이들은 XRD 분석을 통하여 Cloisite 30B의 에탄올기가 MDI와 반응하여 나노점토를 박리시키는 효과가 있다고 보고하였다. Asim Pattanayak와 Sadhan C. Jana는¹⁶ polyetherpolyol, MDI, Cloisite 30B로부터 나노점토가 완전 박리된 폴리우레탄 복합소재를 동시중합으로 합성하고 XRD 분석과 투명도 측정을 통하여 Cloisite 30B의 함량이 5 wt% 이상에서 박리가 일어나는 것을 확인하였다. 이들은 Cloisite 30B의 박리가 일어나려면 Cloisite 30B가 가진 에탄올기와 MDI의 이소시아나이트기 사이에서 화학적으로 결합이 일어나는 것과 함께, 동시중합 과정에서 생성된 폴리우레탄과 Cloisite 30B와의 혼합과정에서 이 혼합물에 적절한 전단력이 작용되어야 한다고 보고하였다.

본 논문은 폴리우레탄의 난연성을 개선하기 위하여 폴리우레탄/무기 복합소재를 제조하기 위한 첫 단계로 유기나노점토가 결합된 디올의 제조와 물성, 구조를 연구한 내용이다. 본 연구에서 합성한 디올은 Cloisite 30B의 하이드록실기가 디카르복실산, 디올과 차례로 에스테르기로 연결된 구조를 가지고 있다. 첫 번째 반응은 Cloisite 30B의 4급 암모늄염에 붙은 2개의 말단 hydroxyl기와 과량의 adipic acid와의 에스테르 반응이

다. 이 과정에서 Cloisite 30B는 intercalation 과정을 거쳐 완전히 박리된다. 두 번째 반응에서는 첫 에스테르 반응에서 합성된 디카르복실산-암모늄 생성물과 미반응된 adipic acid를 디에틸렌글리콜(DEG)과 반응시켜 양 끝에 하이드록실기를 가지는 디올을 합성하여 최종적으로 Cloisite 30B가 완전히 박리되어 있는 폴리에스테르 디올을 제조하였다. 두 차례의 에스테르반응 과정에서 전환율, 최종 디올의 구조와 중합도를 분석하고 Cloisite 30B의 분산/박리 정도를 측정하였다.

II. 실험

1. 재 료

유기나노점토는 몬트모릴로나이트를 100 g당 0.09 당량의 4급 암모늄염으로 치환시킨 Southern Clay 사의 Cloisite 30B를 사용하였다. 4급 암모늄염은 $N^+(CH_2CH_2OH)_2 (CH_3) T$ 의 구조를 가지고 있다.¹⁷ 암모늄염의 T는 $C_{18}H_{37}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{14}H_{29}$ 가 각각 65, 30, 5%로 이루어진 탈로우(Tallow)이다. Cloisite 30B를 진공오븐을 사용하여 60 °C에서 48시간 건조시켰다. SEM 사진으로부터 측정된 Cloisite 30B의 수평균 입자직경은 6.2 μm 였다. Adipic acid (순도 99%+), Diethylene glycol (순도 99%+) (DEG), Dimethyl formamide (순도 99%+) (DMF)는 Junsei 사로부터 구입하였으며, 활성화된 제올라이트 4A(4-8 mesh, Sigma Aldrich)를 사용하여 DEG와 DMF 내의 수분을 탈수시켰다. 에스테르반응의 촉매로 황산(99%, Junsei)을 사용하였다. Table 1에 실험에 사용한 원료들의 화학구조와 물성을 정리하였다.

2. 에스테르 반응을 통한 Cloisite 30B 박리

50.0 g의 DMF에 5.55 g의 Cloisite 30B를 투입하고 호모게나이저(IKA® T25 digital ULTRA-TURAX homogenizer)를 사용하여 6,000 rpm에서 30분간 교반하여 Cloisite 30B를 균일하게 분산시켰다. Cloisite 30B와 DMF로 이루어진 분산액이 담긴 반응기에 adipic acid 73.0 g을 첨가하고 130 °C에서 프로펠러형 교반기로 교반하며 반응시켰다. 반응기 위에 응축기를 연

Table 1. Chemical Structures and Physical Properties of the Raw Materials

Substance	Molecular Structure	Molar Mass (g/mol)	M.P. (°C)	B.P. (°C)	Density (g/cm ³)	Appearance
Adipic acid	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	146.14	153	337	1.36	White, Crystalline powder
Diethylene glycol	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	106.12	-10.5	244	1.12	Transparent liquid
Dimethyl formamide	(CH ₃) ₂ NCOH	73.09	-61	153	0.94	Transparent liquid

결하여 반응 중에 DMF의 제거가 급격하게 일어나지 않도록 조절하였다. 촉매로 황산을 1.5 wt% 첨가하였다. Cloisite 30B 실리케이트 층간의 치환된 암모늄염의 2-hydroxyethyl의 히드록실기와 adipic acid의 카르복실기 사이의 에스테르화 반응을 정반응으로 유도하기 위해 부생성물인 물을 진공을 걸어서 제거하였으며 이 과정에서 DMF도 투입량의 80% 이상이 제거되었다. 반응종료 후에 생성물을 진공오븐에서 48 시간 건조하였다.

3. 폴리에스테르 디올 합성

Diethylene glycol이 담겨 있는 반응기에 위의 과정에서 만든 Cloisite 30B가 박리된 adipic acid 혼합물을 투입하고 140 °C에서 에스테르 반응을 진행시켰다. 1 mole의 adipic acid 당 2 mole의 diethylene glycol을 투입하여 adipic acid 양말단의 히드록실기가 각각 diethylene glycol과 에스테르기로 연결된 diol이 생성되도록 유도하였다. 촉매로 황산을 1.5 wt% 사용하였다. Adipic acid와 diethylene glycol의 에스테르화 반응을 정반응으로 유도하기 위해 진공을 이용하여 부생성물인 물을 제거하였다. 반응시간에 따라 반응기내의 반응-생성 혼합물의 acid value를 측정하여 반응진행 정도를 판단하고 acid value의 변화가 없는 시점에서 반응을 종료하였다.

4. 분석

Adipic acid와 폴리올에 분산된 Cloisite 30B의 층간 간격을 X-ray Diffractometer(PHILIPS X'Pert Pro MPD, 가속전압 40 kV, 30 mA, angel 변화 0.02)를 사용하여 측정하였다. Adipic acid와 diethylene glycol 사이의 반응결과로 생성된 에스테르기를 FT-IR(Nicolet 380)을 사용하여 확인하였으며, 에스테르 반응이 진행되는 정도를 반응-생성물에 있는 COOH의 acid value로 구하였다. 반응물의 점도는 Brookfield 점도계(LVDV-I)를 이용하여 측정하였다. 합성한 폴리올의 분자량은 GPC(Viscotek TDA 302)를 이용하여 측정하였으며 이 값을 이론 분자량 값과 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Adipic acid에 의한 Cloisite 30B의 박리

Cloisite 30B이 완전히 박리되어 균일하게 분산된 폴리에스테르 디올 혼합물을 만들기 위한 첫 단계로, DMF와 Cloisite 30B 혼합물에 adipic acid를 투입하고 130 °C에서 반응시켰다. (DMF + Cloisite 30B) 혼합물에서 Cloisite 30B의 무게분율은 10 wt%이며 adipic acid 투입 후에는 Cloisite 30B의 무게분율이 4.3 wt%로 낮아진다. Cloisite 30B의 bulk density가 0.228 g/cm³

로 낮기 때문에 반응기내에 투입할 수 있는 양이 제한적이므로 Cloisite 30B의 OH수에 비하여 adipic acid의 COOH 수가 과량으로 존재한다. 본 실험에서는 adipic acid와 Cloisite 30B로 이루어진 반응물의 초기 [-COOH]/[-OH] 비를 100으로 유지하였다. Cloisite 30B에 치환된 암모늄염의 2개의 2-hydroxyethyl기가 각각 adipic acid와 반응하여 에스테르기로 연결되어 양말단에 카르복실기를 가지는 ethyl ester adipic acid 암모늄염이 생성되며, 반응 종료 후에도 혼합물 중에 과량의 COOH기가 미반응 상태로 존재한다.

Figure 1A ~ 1F는 (DMF + Cloisite 30B) 혼합물에 adipic acid를 99 eq. 과량으로 투입하고 130 °C에서 교반하며 시간에 따라 Cloisite 30B의 실리케이트 층간 간격이 넓어지는 정도를 XRD로 측정한 결과이다. Figure 1A는 Cloisite 30B를 DMF에서 호모제나이저로 30 분간 분산시키고 건조한 후에 측정한 Cloisite 30B의 XRD 스펙트럼으로, Cloisite 30B 고유의 basal spacing 값¹⁷과 같은 $2\theta = 4.9^\circ$ (basal spacing=18.4 Å)에서 피크가 측정되었다. 22 °C에서 Brookfield 점도계로 측정한 (DMF + Cloisite 30B) 혼합물의 점도는 15,000 cps로 혼합과정에서 전단력이 작용되었음에도 불구하고 Cloisite 30B의 실리케이트 층간 간격에 변화가 없었다. 이로부터 Cloisite 30B를 물리적 처리법을 통하여 박리시키기 위하여는 많은 기계적 에너지가 필요할 것으로 추정된다. Figure 1B는 (DMF + Cloisite 30B) 혼합물과 과량의 adipic acid(Cloisite 30B의 -OH 당량의 99 배)를 30 분간 반응시킨 시료의 XRD 자료이다. 2θ 가 1.6°과 6.1°에서 피크가 보여진다. $2\theta = 1.6^\circ$ 에 해당되는 d-spacing은 55.1 Å로 18.4 Å이었던 Cloisite 30B의 실리케이트 층간 간격이 크게 넓어졌다. 반응온도 130 °C에서 (Cloisite 30B + adipic acid) 혼합물의 점도가 (DMF + Cloisite 30B) 혼합물의 점도인 15,000 cps(@22 °C)보다 낮은 것을 감안하면, d-spacing의 확장은 Cloisite 30B에 작용된 전단력보다는 adipic acid가 Cloisite 30B의 실리케이트 층 사이로 들어가 Cloisite 30B의 -CH₂CH₂OH기와 반응하며 층간 간격을 넓힌 결과라 추정된다. $2\theta = 1.6^\circ$ 에서의 피크 강도는 시간에 따라 점차 증가하였다. 특히 3 시간 경과 시에 층간 간격이 58.3 Å로 (2θ 가 1.5°) 약간 더 넓어지며(Figure 1E) 피크강도도 급격히 증가하였다. 4 시간이 경과한 시료의 XDR 스펙트럼(Figure 1F)은 Cloisite 30B의 실리케이트 층간 간격이 58.3 Å보다 더 넓어져서 완전 박리상태임을 보여준다.

Figure 2는 adipic acid의 분자크기와 adipic acid가 Cloisite 30B의 실리케이트 층간에 침투하여 층간 간격을 넓히고 박리시키는 모식도이다. Hartree-Fock 분자계도 모델을¹⁸ 사용하여 계산한 adipic acid의 분자직경과 길이는 각각 3.0 Å와 9.3 Å로 basal spacing이 58.3 Å($2\theta = 1.5^\circ$)로 넓어지면 adipic acid가 Cloisite 30B의 실리케이트 층간을 채우며 결정형 형성할 수 있다. Adipic acid 분자들의 결정구조는 monoclinic 구조로 알려져 있으며 카르복실기 사이에서 일어나는 수소결합에 의하

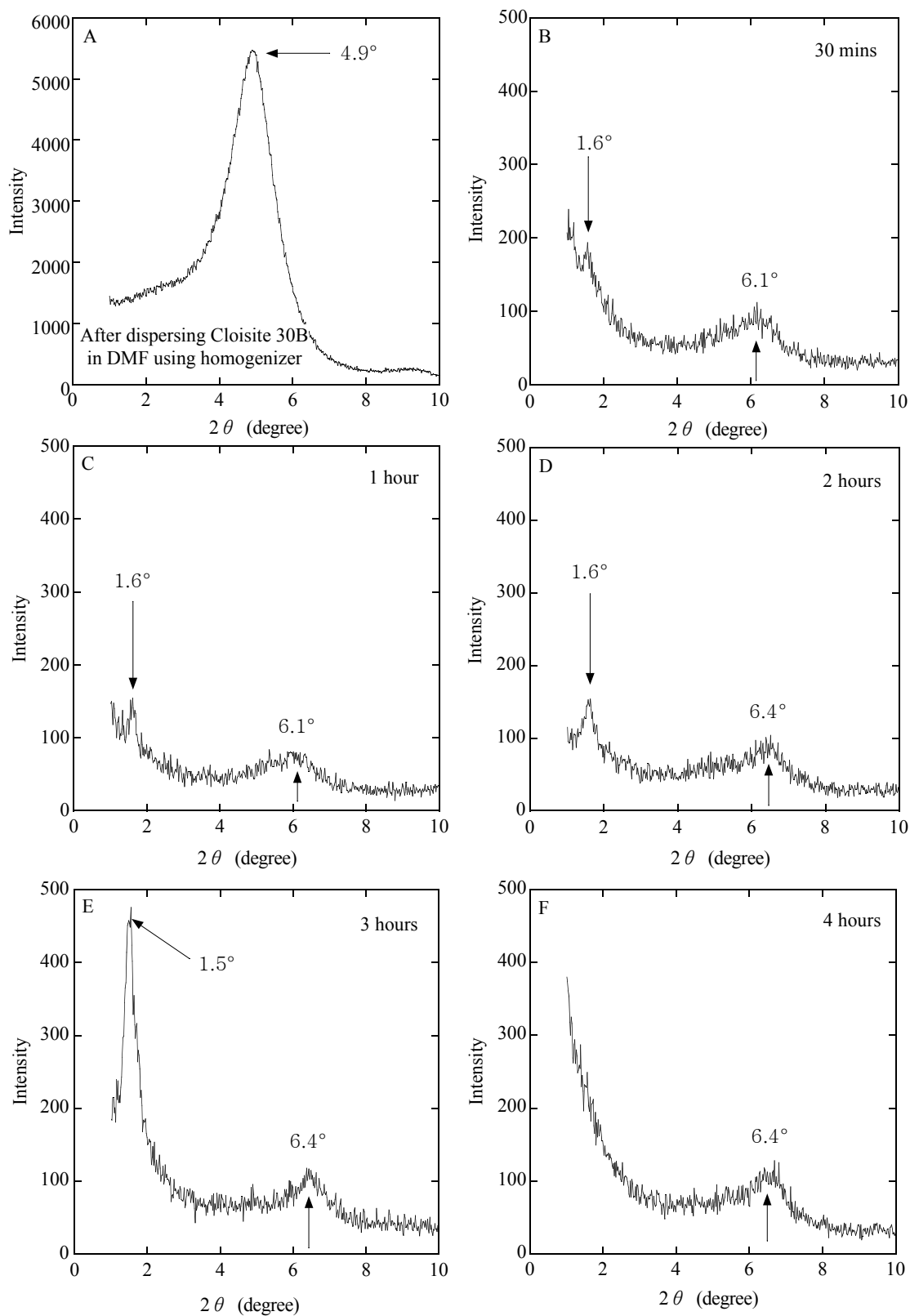


Figure 1. XRD spectra of Cloisite 30B treated with DMF (A) and Cloisite 30B treated with adipic acid for 30 mins (B), 1 hr (C), 2 hrs (D), 3 hrs (E), and 4 hrs (F).

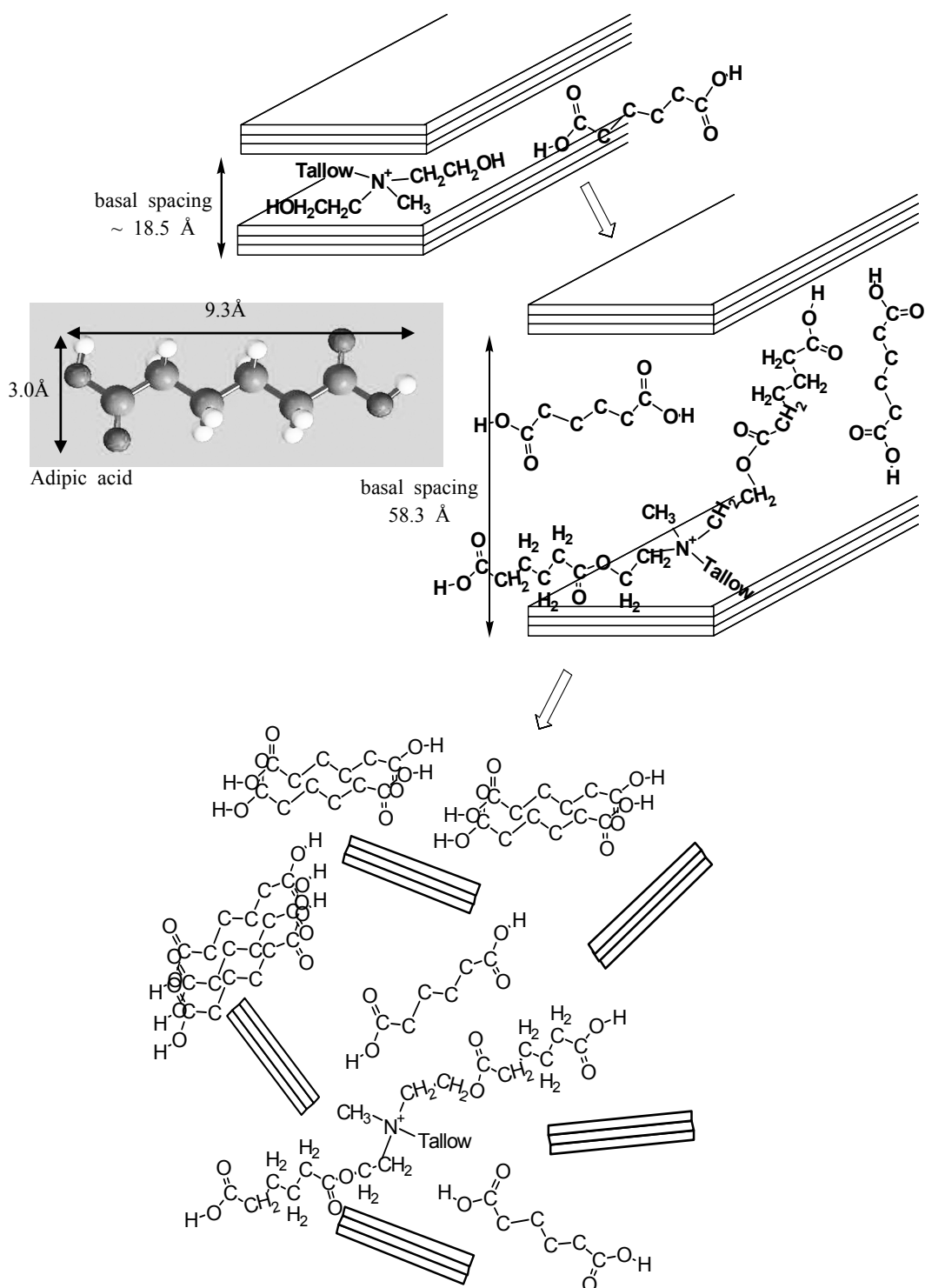


Figure 2. Schematic drawings of Cloisite 30B and the exfoliated Cloisite 30B by adipic acid. The molecular dimension of adipic acid was calculated using Hartree-Fock molecular orbit model.¹⁸ The hydrocarbon part of the tallow is composed of 65% $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 30% $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, and 5% $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$.

여 결정층 사이의 간격이 좁게 형성된다.¹⁹⁻²¹ Cloisite 30B의 파리핀기(C₁₈H₃₇, C₁₆H₃₃, C₁₄H₂₉)들도 결정을 형성한다. 이들 n-alkane 결정들의 XRD 측정값을 통하여 C₁₄H₃₀과 C₁₆H₃₄의 2θ 값이 각각 9.7°(d-spacing=9.1 Å)와 8.6°(d-spacing=10.2 Å)로 보고되었으며,²² C₁₈H₃₈의 2θ 값은 7.5°라 보고되었다.²³ (Cloisite 30B + adipic acid) 혼합물 중에서 Cloisite 30B의 함량은 7.1 wt%로 낮은 것을 감안하면, Figure 1B~1F의 2θ = 6.1°~6.4° 영역에서 관찰되는 약한 XRD 피크는 Cloisite 30B 암모늄염의 2-hydroxyethyl기들과 adipic acids 사이에서 만들어진 2개의 ethyl-ester adipic acid (-(CH₂)₂O(CO)(CH₂)₄COOH)와 Cloisite 30B의 암모늄염에 붙은 n-alkane(C₁₈H₃₇, C₁₆H₃₃, C₁₄H₂₉)들이 형성한 결정들의 특성피크라 추정된다. 이들이 결정을 형성할 때에 과량으로 존재하는 adipic acid의 영향을 받을 것이다.

2. Polyester 디올의 합성

Cloisite 30B이 완전히 박리/분산된 adipic acid에 DEG를 투입하고 황산촉매(1.5 wt%)를 사용하여 140 °C에서 2차 에스테르 반응을 시켰다. Adipic acid의 양끝에 있는 2개의 COOH가 DEG와 에스테르기로 결합된 diol이 생성되도록 유도하고, 중합도를 낮추기 위하여 반응물 중의 [COOH]/[OH]비를 0.5로 투입하였다. 그러나 정반응을 유도하기 위한 진공조건에서 부생성물인 H₂O과 함께 손실된 DEG의 양을 감안하면 반응종료 단계에서 계산된 [COOH]/[OH]비는 0.6이었다.

Figure 3은 반응-생성물의 acid value으로부터 계산한 (adipic acid + Cloisite 30B)와 DEG 사이의 에스테르 반응의 전환율을 보여준다. 평형전환율은 94%로 반응이 시작된 후 2 시간이 경과하여 93%의 전환율에 도달하였다. 반응속도가 느린 이유는 일반적인 에스테르 반응온도와 비교하여 낮은 140 °C에서 반응을 진행하였기 때문이다. GPC로 측정된 diol 생성물들의 \overline{M}_n 값은 ~860, PDI 값은 1.2이었다. Carothers equation으로 잘 알려진 식 (1)에 실험에서 측정된 [COOH]/[OH]=0.6과 $p=0.94$ 를 적용하여 계산한 diol 생성물의 수평균중합도(\overline{DP}_n)는 3.38이다. 이 \overline{DP}_n 값과 adipic acid와 DEG로부터 생성된 diol 생성

물의 평균단량체분자량($\overline{M}_0=108$)으로부터 구한 diol 생성물의 수평균분자량(\overline{M}_n)은 383이다.

$$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (1)$$

반면에 GPC로 측정된 diol 생성물들의 \overline{M}_n 값은 860, PDI 값은 1.2로, 식 (1)을 이용하여 계산한 값보다 상당히 크다. \overline{M}_n 측정값으로부터 계산된 수평균중합도(\overline{DP}_n)는 7.8로, 생성된 diol은 에스테르 반복기를 가지는 polyester-diol 형태임을 알 수 있다. Adipic acid와 DEG 사이의 반응으로 생성된 polyester-diol($\overline{DP}_n=7.8$)의 분자구조를 Scheme 1에 나타내었다. Carothers equation로부터 계산된 \overline{M}_n 값과 GPC에서 측정된 \overline{M}_n 값이 다른 이유는 반응 중에 에스테르 교환 반응이 일어나며 분자량이 크게 증가했기 때문으로 추정된다. Diacid와 diol 사이의 에스테르 반응구조와 전환율, diol 생성물과의 중합도에 대한 관계는 향후 규명해야 할 과제이다.

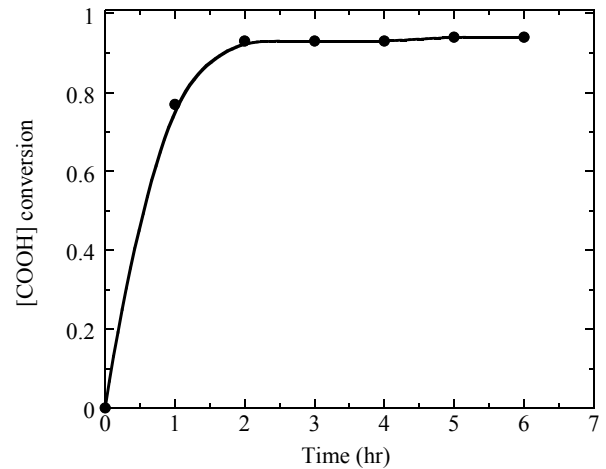
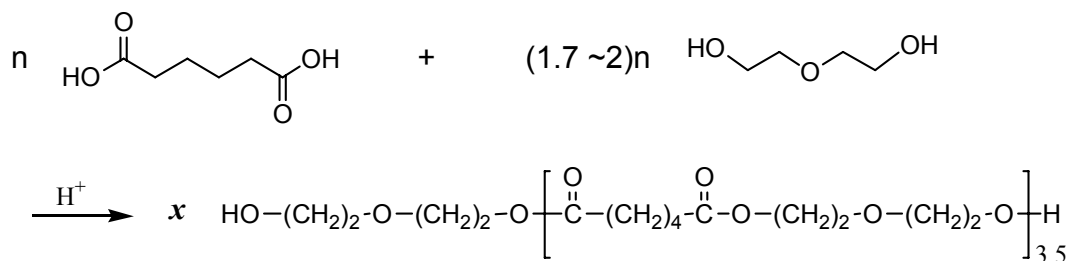


Figure 3. The variation of extent of the esterification between adipic acid and DEG with time. The [COOH] conversion was calculated with the acid value of the reactant-product mixture.



Scheme 1. Reaction between adipic acid and excess diethylene glycol, and the most expected structure of the produced polyester-diol.

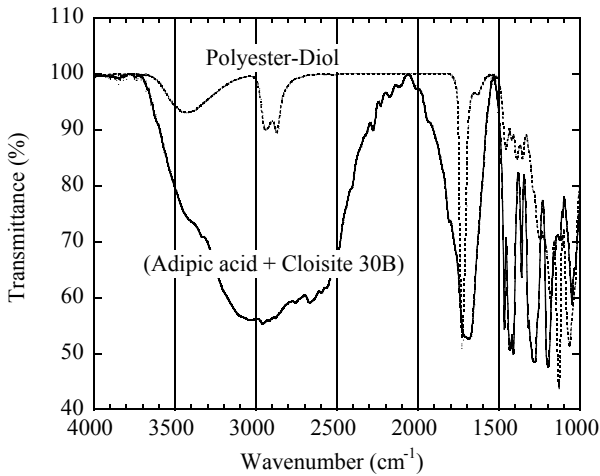


Figure 4. FT-IR spectra of (adipic acid + exfoliated Cloisite 30B) (—) and the polyester-diol (···).

Figure 4는 (Cloisite 30B + adipic acid) 혼합물과, 이 혼합물과 DEG와 반응시켜 만든 polyester-diol 생성물의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. (Cloisite 30B + adipic acid) 혼합물에서 adipic acid의 무게분율은 93%로 이 혼합물의 IR 피크들은 adipic acid의 특성을 보여준다. 카르복실기의 OH stretch에 의한 2400 ~ 3600 cm⁻¹ 피크, 카르보닐의 C=O stretch에 의한 강한 1700 cm⁻¹ 피크, 카르보닐 CO stretch에 의한 1400 cm⁻¹ 피크가 측정되었다. 반면에 polyester-diol 생성물의 IR 스펙트럼에는 알코올의 OH stretch에 의한 피크가 3300-3600 cm⁻¹ 영역에 그 세기가 작게 나타나며, 2940 cm⁻¹과 2860 cm⁻¹에 CH stretch에 의한 피크가 보인다. 또한 C=O stretch에 의한 피크의 파수가 1730 cm⁻¹로 전형적인 에스테르의 C=O stretch임을 보여준다. 1050 cm⁻¹에서 보여지는 피크는 1차 알코올의 CO stretch에 의한 것으로 말단에 -CH₂OH의 구조를 가지고 있음을 암시한다.

IV. 결 론

(DMF + Cloisite 30B) 혼합물에 과량의 adipic acid를 투입하여 교반함으로써 Cloisite 30B의 실리케이트 층을 박리시켰다. 교반과정에서 작용된 전단력은 Cloisite 30B의 박리에 크게 영향을 미치지 않는다. Cloisite 30B의 박리는 분자직경이 약 3 Å인 adipic acid가 Cloisite 30B 실리케이트 층간에 확산, 이동하여 Cloisite 30B의 암모늄염에 있는 2-hydroxyethyl기와 반응하여 ethyl-ester adipic acid를 형성하는 과정에서 암모늄염의 크기가 커지며 Cloisite 30B 실리케이트 층간 간격을 크게 늘렸기 때문이다. (Adipic acid + Cloisite 30B) 혼합물의 XRD 결과에서 2θ = 6.4°에 보이는 약한 피크는 Cloisite 30B의 암모늄염에 붙은 2개의 ethyl-ester adipic acid(-(CH₂)₂O(CO)(CH₂)₄COOH)와 n-alkane(C₁₈H₃₇, C₁₆H₃₃, C₁₄H₂₉)들이 형성한 결정들의 특성피크라 추정된다.

[COOH]/[OH] 비가 0.5~0.6가 되도록, DEG를 과량으로 adipic acid에 Cloisite 30B가 박리된 혼합물에 투입하여 polyester diol을 합성한 결과, 최종전환율이 0.94, 생성된 polyester diol의 수평균분자량과 polydispersity index가 각각 860 g/mol, 1.2인 비교적 균일한 diol을 합성하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역 혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and K. Friedrich, "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", ed. by H. S. Nalwa, Vol.7, p. 125, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, USA, 2004.
2. G. Woods, "The ICI Polyurethanes Book", ed. By G. Woods, John Wiley & Sons Inc, New York, 1990.
3. N. M. K. Lamba, K. A. Woodhouse, and S. L. Cooper, "Polyurethanes in Biomedical Applications", CRC Press, Boca Raton, 1998.
4. H.J. Fabris, "Advances in Urethane Science and Technology", Technomic Publishing Co, New York, 1976.
5. R. Xu, E. Manias, A. J. Snyder, and J. Runt, "New Biomedical Poly(urethane urea)-Layered Silicate Nanocomposites", *Macromolecules*, **34**, 337 (2001).
6. M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, "Polyurethane Adhesive Nanocomposites as Gas Permeation Barrier", *Macromolecules*, **36**, 9851 (2003).
7. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, "Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay Nanocomposites", *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
8. Y. I. Tien and K. H. Wei, "Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios", *Polymer*, **42**, 3213 (2001).
9. A. Okada and A. Usuki, "The chemistry of polymer-clay hybrids", *Materials science & engineering. C, Biomimetic materials, sensors and systems*, **3**, 109 (1995).
10. J. Ma, S. Zhang, and Z. Qi, "Synthesis and Characterization of Elastomeric Polyurethane/Clay Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1444 (2001).
11. M. Song, D.J. Hourston, K.J. Yao, J. K. H. Tay, and M. A. Ansarifard, "High Performance Nanocomposites of Polyurethane Elastomer and Organically Modified Layered Silicate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3239 (2003).
12. X. Zhang, R. Xu, Z. Wu, and C. Zhou, "The synthesis and characterization of polyurethane/clay nanocomposites", *Polym. Int.*, **52**, 790 (2003).
13. Y. I. Tien and K. H. Wei, "High-Tensile-Property Layered

- Silicates/Polyurethane Nanocomposites by Using Reactive Silicates as Pseudo Chain Extenders”, *Macromolecules*, **34**, 9045 (2001).
14. Y. I. Tien and K. H. Wei, “The Effect of Nano-Sized Silicate Layers from Montmorillonite on Glass Transition, Dynamic Mechanical, and Thermal Degradation Properties of Segmented Polyurethane”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1741 (2002).
 15. I. Rhoney, S. Brown, N. E. Hudson, and R. A. Pethrik “Influence of Processing Method on the Exfoliation Process for Organically Modified Clay Systems. I. Polyurethanes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1335 (2004).
 16. A. Pattanayak and S. C. Jana, “Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods”, *Polymer*, **46**, 3275 (2005).
 17. Technical document for Cloisite 30B (Product Bulletin), Southern Clay Products, Inc, TX, USA.
 18. W. J. Hehre, “A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations”, Wavefunction, Inc, CA, U.S.A., 2003.
 19. A. S. Michaels and A. R. Colville Jr., “The Effect of Surface Active Agents on Crystal Growth Rate and Crystal Habit”, *J. Phys. Chem.*, **64**, 13 (1960).
 20. J. Housty et M. Hospital, “Localisation des atomes d'hydrogene dans l'acide adipique $\text{COOH}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$ ”, *Acta Cryst.*, **18**, 693 (1965).
 21. G. Clydesdale, G. B. Thomson, E. M. Walker, K. J. Roberts, P. Meenan, R. Docherty, “A Molecular Modeling Study of the Crystal Morphology of Adipic Acid and Its Habit Modification by Homologous Impurities”, *Crystal Growth & Design*, **5**, 2154 (2005).
 22. A. Riga, “Thermal analysis as an aid to forensics: Alkane melting and oxidative stability of wool”, *Thermochimica Acta*, **324**, 151 (1998).
 23. Y. Fang, S. Kuang, X. Gao, and Z. Zhang, “Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials”, *Energy Conversion and Management*, **49**, 3704 (2008).