

경질 폴리 우레탄의 기계적물성에 미치는 첨가제의 영향

나석은* · 최환오* · 이진규* · 김시영** · 주창식*[†]

*부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
**부경대학교 기계시스템공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2012년 4월 2일 접수, 2012년 5월 6일 채택)

The Effect of Additives on the Mechanical Properties of Rigid Polyurethane

Seok-En Na*, Hwan-Oh Choi*, Jeon-Kyu Lee*, Si-Young Kim** and Chang-Sik Ju*[†]

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

**Department of Mechanical System Engineering, Pukyong National University,
San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 2 April 2012; accepted 6 May 2012)

요 약

스턴튜브베어링(Stern tube bearing)은 축계장치에서 축 회전 시 마찰을 줄이고 축의 무게를 지지하는 주요한 역할을 하는 부품임에도 불구하고 국산화가 이루어지지 않아 전량 수입에 의존하고 있어 국산화 개발이 요구되고 있다. 이에 국산화를 위한 스텐튜브 베어링용 폴리우레탄 수지를 개발할 목적으로 경도, 인장강도, 신장률에 미치는 첨가제의 영향을 조사하였다. 기본적으로 경화제 종류에 따라 MOCA Type과 Non-MOCA Type으로 구분하여 각각 폴리우레탄을 합성하고, 기본적 물성을 확인한 결과, Non MOCA Type은 경도 23 D, 인장강도 4.3 Mpa로 본 연구의 목표치에 훨씬 미치지 못하는 것으로 나타났으며, 반면에 MOCA Type의 폴리우레탄 수지는 기계적 강도가 높은 것으로 나타나 전반적으로 MOCA Type의 폴리우레탄수지를 기본 수지로 사용하여 연구를 진행하였다. 기본적인 폴리우레탄 수지의 합성은 폴리올에 MOCA를 23.0 wt%로 첨가하고, 1차 경화는 110 °C에서 1시간 경화하고, 110 °C에서 15시간 2차 경화를 하여 수지를 제조하였다. 첨가제로는 그래파이트, 칼슘카보네이트, 카본블랙, 실리카를 각각 사용하여, 이들 첨가제의 종류와 첨가량에 따라 경도, 인장강도, 신장률에 미치는 효과에 대한 실험을 수행하여 실리카를 첨가한 폴리우레탄 수지는 경도, 인장강도가 비교적 우수하면서도 신장률도 다소 증가하는 폴리우레탄 수지를 제조할 수 있었다.

Abstract – Stern tube bearing is a shaft device playing important roles to reduce the friction of axial rotation and to support the weight of shaft. However, because there is no domestic producer of stern tube bearing, imported stern tube bearings have many practical problems including prices, delivery and after services. This is why stern tube bearing should be localization. For the purpose of development of polyurethane resin for stern tube bearings, the effect of additives on the hardness, tensile strength and elongation of the polyurethane resin were systematically investigated. For the preliminary researches, depending on the type of curing agent, MOCA type and non-MOCA type polyurethanes were synthesized. Preliminary researches concluded that MOCA type polyurethane resin has more excellent mechanical properties than non-MOCA type for stern tube bearings that Tensile strength and Hardness of non-MOCA type investigated 23 D, 4.3 Mpa. Therefore, MOCA type polyurethane was adapted as base resin of this research. Silica, calcium carbonate and graphite were selected as additives for the enhancement of mechanical properties of polyurethane resin. Effect of the type and the dosage of these additives on the hardness, tensile strength, elongation of the polyurethane resin were experimentally examined. However, addition of calcium carbonate and graphite showed only minor effect on the hardness of the resin. Polyurethane resin with silica showed relatively excellent hardness, tensile strength and improved elongation.

Key words: Polyurethane, Tensile Strength, Hardness, Elongation, Graphite, Calcium Carbonate, Carbon Black, Silica

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

1. 서 론

국민소득이 증가함에 따라 여가시간이 늘어나고 레저 활동의 다양성이 증가되고 있다. 특히 삼면이 바다인 우리나라 여건상 해양 레저 산업에 대한 국민적 관심이 점점 증대되고 있는 실정이다. 이러한 국가 정책의 변화에 따라 요트, 레저용 소형 선박 등에 대한 수요가 증가하고 있다. 따라서 우리나라 조선 산업과 레저 및 중소형 선박에서 요구되는 스티튜브 소재의 개발이 필요하다고 보여진다. 특히, 해양환경에서 사용되는 것에 대한 기술적 특징인 내부식성, 내구성, 안정성, 신뢰성에 대한 검증될 수 있는 소재가 반드시 필요하다고 보여진다. 따라서 우리나라 조선 산업과 레저 및 중소형 선박에서 요구되는 스티튜브 소재의 개발이 필요하다고 보여진다. 스티튜브베어링 제조에 적용할 수 있는 기계적 물성은 경도 70 D 이상, 인장강도 35 Mpa 이상, 신장률 70~80% 일 때 가장 적합하며 이를 통해 폴리우레탄 소재를 개발하기 위한 실험적 조사를 수행하였다.

1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기 화합물과 이소시아네이트와의 반응을 발표하면서 폴리우레탄이 세상에 알려지게 되었고, 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다[1,2]. 초기에는 주원료가 디이소시아네이트와 폴리에스터 폴리올로 한정되었지만 가공성, 비용, 폼(Foam) 물성 등의 문제로 대체 가능한 다른 하이드록실 화합물로 눈을 돌리게 되었으며, 1957년이 되어야 아주 다양한 용도의 폴리에스터 폴리올이 생산되었다[3,4].

최근 산업이 발전함에 따라 산업 및 건축용 소재의 품질향상에 많은 연구가 이루어지고 있다. 여러 가지 소재 중에서도 폴리우레탄은 뛰어난 기계적, 물리적 특성을 가지고 있기 때문에 건축용 재료[5,6], 표면 피복재, 인조피혁용 재료[7,8], 자동차 내장재[9] 및 의료용 재료[10] 등과 같이 매우 광범위한 분야에 다양하게 사용되고 있다. 또한 이러한 폴리우레탄의 다양한 응용성에 따라 보다 향상된 기계적 물성을 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구의 하나로써 폴리우레탄에 첨가제나 나노 복합재료를 첨가하는 방법이 널리 알려져 있다. 이 때 폴리우레탄의 고기능화를 위해서 무기물인 나노 크기의 첨가제를 첨가한 폴리우레탄이 사용되는데, 나노 복합재료는 매트릭스에 유리섬유나 수십 내지 수백 마이크로미터 크기의 무기첨가제를 혼합하여 사용되며, 극소량의 물질을 사용하여도 비교적 낮은 기계적 물성과 신장률 등의 한계를 갖는 플라스틱을 대신하여 범용 소재로 널리 사용되고 있다. 특히, 복합재료는 물성 및 성능을 획기적으로 향상시키고 수명을 연장하여 폐기물의 양을 줄이고, 환경오염을 방지하는 등의 이점이 많아 그 응용 범위가 넓어지고 있다. 이런 분야는 쓰임새가 다양하여 반도체 산업 뿐만 아니라 식품, 의학, 통신, 군사 분야에도 다양하다고 알려져 있다[11].

폴리우레탄은 화학적으로 활성 수소가(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1,000 g/mol 단위이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다. 폴리우레탄은 segmented block copolymer로서 일반적으로 연질부분(soft segmented)과 경질부분(hard segmented)으로 구분되며, 연질부분에 속하는 폴리올은 400~3,000 g/mol의 분자량을 갖는 폴리에스테르 혹은 폴리에테르계 폴리올로 구성된다. 폴리에스테르계 폴리올은

에스테르결합의 강한 상호작용 때문에 폴리우레탄 물성에 있어서 인장강도, 열적안정성, 내약품성의 우수한 특성을 가지고 있으며 [12,13], 저온에서도 좋은 탄성을 나타냄으로 합성피혁이나 인조피혁에 사용되며 섬유 코팅제로서 사용가능하다[14,15]. 또한 경질부분에 속하는 디이소시아네이트는 크게 방향족과 지방족으로 나뉘며 폴리올과의 반응에 있어 방향족이 지방족보다 훨씬 빠른 반응성을 가지고 있다. 하지만, 황변성을 가지고 있기 때문에 미관상 지방족 이소시아네이트를 사용하기도 하며 내용매성과 빛 안정성의 장점을 가지고 있다. 또한 지방족 이소시아네이트가 방향족보다 유연성에서도 앞서기 때문에 좋은 탄성을 나타낸다[14,15].

본 연구에서는 우수한 기계적 물성을 가지는 폴리우레탄 수지를 개발하기 위하여 MOCA Type의 폴리우레탄수지를 합성하고, 그래파이트, 칼슘카보네이트, 카본블랙, 실리카 등 몇 가지 첨가제의 종류와 첨가량 등 첨가 조건이 경도, 인장강도, 신장률 등에 미치는 효과를 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 폴리우레탄 수지의 합성조건

본 연구에서 사용한 폴리우레탄 폴리올 원액은 기본 물성으로서 q상 점도가 600~1,300, NCO 당량이 500~530, NCO함량 7.92~8.40, NH₂/NCO 비는 0.9인 Neorox PT-70D 폴리올을 사용하였다. 이 원액은 사용 온도가 60~80 °C인 것으로서 60 °C 이하에서는 불투명한 백색을 띠는 것으로서, 폴리올을 60~80 °C의 온도로 유지하면 불투명 액상에서 투명한 액상으로 상변화가 일어난다. 경화제로는 MOCA(4,4'-methylene bis(o-chloroaniline))를 사용하였다. 첨가제로는 그래파이트, 칼슘카보네이트, 카본블랙 그리고 실리카의 4가지로 선정하였고, 첨가제의 첨가비율은 첨가제에 따라 0.1~5.0 wt%의 비율로 첨가하며 실험하여 물성의 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

2-2. 수지의 경화방법

폴리올과 경화제를 혼합하여 시편을 제작할 때 먼저 시편 속에 발생하는 기포의 생성을 억제하기 위하여 진공펌프를 이용하여 1시간 동안 폴리올을 가열하면서 감압교반을 시행하였다. 탈기를 하지 않을 경우 실험 시간이 단축되는 장점이 있는 반면 이를 시행하지 않은 경우는 시편 속에 기포가 대량 발생하여 시료의 인장강도 및 신장률에 큰 영향을 많이 끼치게 된다. 이 때 폴리올의 사용 온도가 60~80 °C 이므로 1시간 감압교반하면서 가열하여 폴리올의 사용온도인 60~80 °C로 온도를 유지하였다. 특히 1시간 동안 감압, 교반된 폴리올과 주경화제를 혼합하여 교반할 때 25 rpm 이상으로 교반할 경우 혼합과정에서 폴리올의 기화와 공기의 유입 등에 의한 기포발생으로 제작된 시편에 기포가 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 25 rpm 이하로 하였을 경우 경화시간이 빠르는데 비해 폴리올과 경화제가 완전 혼합되지 않고, 일부의 MOCA가 응집되어 반응이 완결되지 않는 시편이 제작되었다. 따라서 1시간 동안 탈기된 폴리올과 경화제를 혼합할 경우에는 교반 속도를 25 rpm으로 유지하는 것이 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 기포제거와 사용온도에 맞게 폴리올을 가열 및 감압 교반을 하기 위한 실험 장치를 Fig. 1과 같이 구성하였다. 시험편이 전체적으로 가열될 수 있도록 하기 위해 1차 및 2차로 분리하여 경

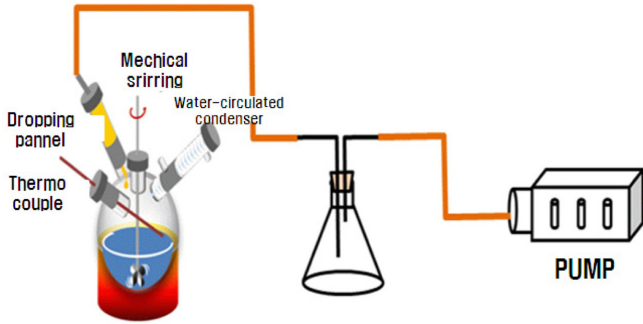


Fig. 1. Heating and degassing equipment for maintaining the temperature of polyol at 60 °C.

화를 실시하였다. 먼저 110 °C의 일정 온도를 유지하는 오븐에서 1 시간 동안 1차 경화를 시킨 후 방냉하여 상온에서 꺼내어 성형틀과 분리시켜 2차 경화를 실시하였다. 2차 경화는 90, 110 및 130 °C의 세가지 온도에서 각각 15시간 동안 경화를 진행하였고, 2차 경화가 끝난 후 상온에서 24시간 동안 정치하였다.

2-3. 수지의 기계적 물성 측정

폴리우레탄 수지 시편을 제작하여 경도, 인장강도, 신장률 시험 등 기계적 물성을 측정하기 위하여, 측정 물성항목에 따라 수지 성형용 성형틀을 제작하였다. 경도 시험은 시험에 적합한 시험편 규격 KS M ISO 868의 치수를 참고하여 가로×세로, 100 mm×100 mm, 두께 3 mm이고, 시편의 두께를 일정하게 하기 위해 덮개를 한 스틸 재질의 성형틀을 먼저 제작한 다음 이를 이용하여 수지의 시편을 성형, 제조하였다. 그리고 인장강도 및 신장률 측정은 하나의 시편으로 시험이 가능하여 KS M 3006 시험편 치수를 참고하여 시편을 제작하였다. 인장강도 및 신장률 시편틀은 마찰계수가 높아 시편 수지와 성형틀이 쉽게 이형되는 테프론 재질을 이용하여 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 경화제 첨가량과 2차 경화온도의 영향

첨가제 그래파이트, 칼슘카보네이트, 카본블랙, 실리카의 첨가가 폴리우레탄 수지의 인장강도, 경도, 신장률에 미치는 영향을 조사하기 위한 예비 실험으로 먼저 경화제의 첨가량이 이들 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 경화제의 첨가량을 20.0, 23.0 및 25.0 wt%가 되도록 조절한 후 시편을 제조하고, 각 시편의 인장강도, 경도, 신장률을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2를 보면 경화제의 첨가량이 20.0~25.0 wt%까지 변화하더라도 생성 폴리우레탄 수지의 경도는 69.0~71.0 D의 범위로 일정한 경향을 보였다. 그러나 인장강도는 경화제 함량을 20.0 wt%로 했을 때 40.4 MPa, 23.0 wt%일 때는 59.2 MPa 그리고 25.0 wt%의 경우에는 56.6 MPa로 나타나, 경화제 함량이 23.0 wt%인 경우가 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 신장률은 경화제 함량을 20.0 wt%로 했을 때 46.4%, 23 wt%일 때는 70.4% 그리고 25 wt%의 함량에서는 58.7%로서 경화제 함량이 23.0 wt%인 경우가 가장 높은 수치를 나타내었다. 즉 경화제의 함량이 23 wt%일 때 인장강도와 신장률이 가장 높게 나타났다.

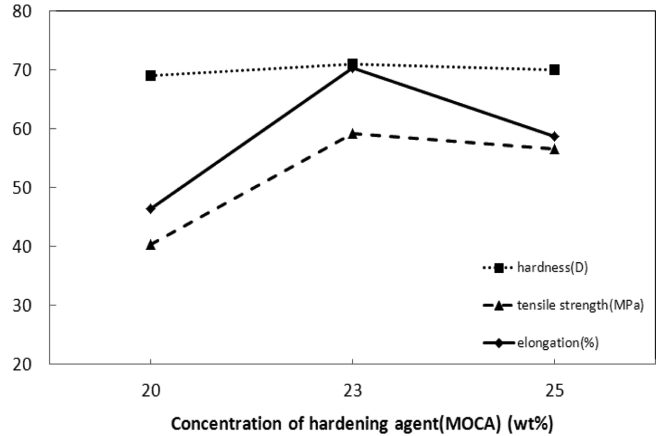


Fig. 2. The effect of hardening agent (MOCA) concentration on the tensile strength, hardness, elongation of polyurethane resin.

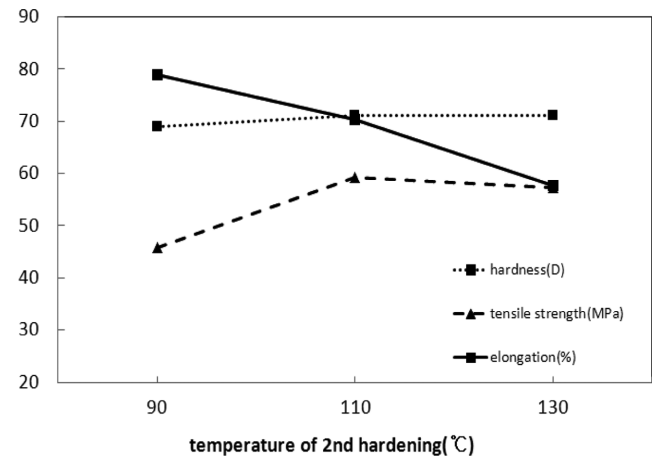


Fig. 3. The effect of temperature of 2nd hardening on the tensile strength, hardness, elongation of polyurethane resin.

이러한 실험 결과와 폴리우레탄 수지를 경화시키는 통상적인 공정에서는 경화제 MOCA를 20.0~25.0 wt%를 혼합하여 성형시키고 있는 점을 감안하여, 이후 실험에서는 경도, 인장강도 및 신장률의 수치가 가장 높은 경화제 함량인 23.0 wt%로 일정하게 유지하고 이 조건에서의 첨가제 혼합 효과를 측정하였다.

2차 경화는 90, 110 및 130 °C에서 각각 15시간 동안 경화를 진행하였고, 2차 경화가 끝난 후 상온에서 24시간 동안 놓아둔 후 경도 시험과 인장강도, 신장률 시험을 진행하여 그 결과를 Fig. 3에 각각 나타내었다.

2차 경화 온도에 따른 물성 변화의 영향을 Fig. 3에 나타내었는데, 2차 경화 온도가 90 °C로서 1차 경화온도인 110 °C보다 낮은 경우에는 신장률은 증가하였으나 경도와 인장강도는 1차 경화한 수지의 기본물성과 그다지 큰 차이가 없었고, 2차 경화 온도가 130 °C로서 1차 경화 온도인 110 °C보다 높은 경우에는 신장률이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 110 °C의 온도에서 2차 경화한 경우에는 측정 항목 모두 1차 경화한 수지의 기본 물성 이상의 값을 가졌으므로, 본 연구에서는 2차 경화는 110 °C에서 15시간 경화하였고, 여기에 첨가제를 혼합하여 실험하였다.

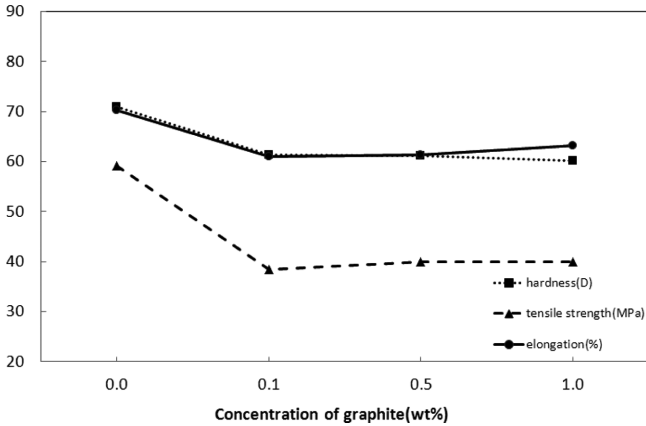


Fig. 4. The effect of graphite concentration on the tensile strength, hardness, elongation of polyurethane resin.

3-2. 첨가제의 영향

3-2-1. 그래파이트 첨가량의 영향

그래파이트는 낮은 전단계수를 갖는 매우 연한 재료로서, 강한 공유결합을 하는 면과 약한 반데르발스 결합을 하는 면들을 동시에 가지기 때문에 우수한 고체 윤활제로 사용되며 마찰 시 상대재료 사이에서 응착현상을 방지하고 소재에 손상을 입히지 않는 특성을 가지고 있다[16-18].

먼저 폴리올 300g에 0.1, 0.5 및 1.0 wt%의 비율로 그래파이트를 첨가하고 가열 및 교반하여 반응시킨 후 제조한 시편의 그래파이트 함량에 따른 경도, 인장강도 및 신장률에 대한 측정결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그래파이트를 첨가하지 않은 기존의 폴리우레탄은 경도가 71.0 D, 인장강도가 59.2 MPa, 신장률이 70.4 %였으나 그래파이트를 첨가한 결과 경도는 60.2~61.4 D, 인장강도는 38.4~40.0 MPa 그리고 신장률은 61.0~63.2%로 나타났다.

폴리올 PT-70D 원재료의 기본물성보다 경도, 인장강도 및 신장률 모두 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 그래파이트가 연질의 성질을 가지고 있어서 폴리올과 반응하여 강도와 경도를 다소 떨어뜨리는 것으로 사료된다.

3-2-2. 칼슘카보네이트 첨가량의 영향

두 번째 물성 보강용 첨가제로는 칼슘카보네이트를 선택하였다. 칼슘카보네이트는 토건재료의 기본인 시멘트의 주원료로 매우 중요한 자원이며 철강, 농업, 화학원료로도 널리 사용된다. 또한 값이 싸고, 비중도 크지 않아 공업 분야에서 널리 사용된다.

폴리올 300g에 각각 0.5, 1.0, 3.0 및 5.0 w%의 비율로 칼슘카보네이트를 첨가하고, 칼슘카보네이트 함량에 따른 경도, 인장강도 및 신장률에 대한 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

칼슘카보네이트를 0.5~5.0 wt%로 첨가했을 때 경도가 64.0~66.0 D, 인장강도는 31.4~34.22 MPa 그리고 신장률은 59.5~61.8%의 범위로 나타났다. 이 결과는 칼슘카보네이트가 첨가된 시편에서는 PT-70D의 기본물성보다 경도를 제외한 인장강도와 신장률이 다소 감소하는 것을 나타낸다. 즉 칼슘카보네이트 함량이 증가할수록 인장강도와 신장률은 감소하였으나 경도는 함량이 적은 경우에 감소하였고 5.0 wt%를 첨가할 경우 다소 증가하는 것으로 보아 적정 첨가량이 존재할 것으로 판단된다. 일반적으로 폴리우레탄에 첨가제를

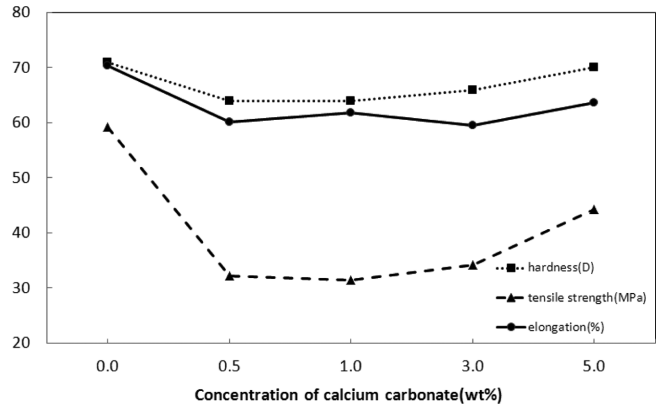


Fig. 5. The effect of Calcium carbonate concentration on the tensile strength, hardness, elongation of polyurethane resin.

첨가하면 첨가제 입자간의 분자간 힘과 표면 관능기에 의한 친화력 등이 복합적으로 작용하여 기계적물성이 증가하는 것으로 알려져 있다[21]. 본 실험에서도 칼슘카보네이트의 함량이 소량일 경우 기계적물성이 다소 떨어졌으나 5.0 wt%에서는 인장강도와 신장률은 다소 떨어지는데 비해 경도는 다소 증가하여 우레탄 수지의 경도 향상에 도움이 되는 것을 알 수 있었다.

3-2-3. 카본블랙 첨가량의 영향

카본블랙은 고무 산업에서 빼놓을 수 없는 첨가제로서 매우 다양한 역할을 하고 있다. 카본블랙이 배합된 제품은 인장강도, 신장률, 내마모성의 등의 기계적 특성과 경도, 강도, 반발탄성 등이 높아진다. 그런데 카본블랙을 첨가하면 수지의 물리적 성질과 화학적 성질 등의 차이에 의해 그 특성이 달라지게 된다[19]. 우레탄 수지의 특성에 미치는 카본블랙의 영향은 다음과 같았다. 즉 폴리올 300g에 0.1, 0.5, 1.0 및 1.5 wt% 범위의 비율로 카본블랙을 첨가하여 카본블랙 첨가 함량에 따른 경도, 인장강도 및 신장률에 대한 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 카본블랙 함량이 증가할수록 경도는 71.0 D에서 54.0 D로, 인장강도는 59.2 MPa에서 27.7 MPa로 그리고 신장률은 70.4%에서 54.6%로 기계적 물성이 감소하였다. 또한 카본블랙이 첨가된 시편은 그래파이트나 칼슘카보네이트가 첨가된 시편보다 경도, 인장강도, 신장률이 더

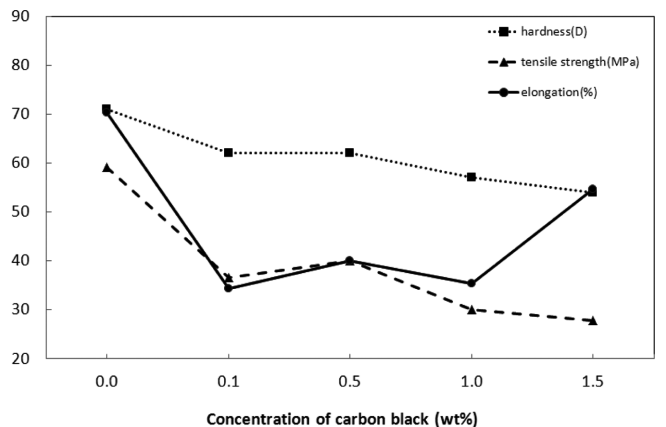


Fig. 6. The effect of carbon black concentration on the tensile strength, hardness, elongation of polyurethane resin.

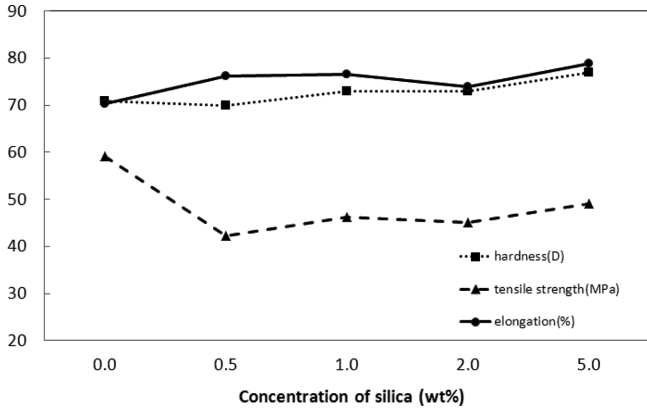


Fig. 7. The effect of silica concentration on the tensile strength, hardness, elongation of polyurethane resin.

크게 감소하는 것으로 나타났다.

일반적인 고분자 물질들은 밀도가 높아지면 강도는 감소한다. 그러나 본 실험에서는 카본블랙이 첨가된 복합 수지이므로 카본블랙 함량이 증가할수록 반대의 경향이 나타나고 있음을 알 수 있었다.

3-2-4. 실리카 첨가량의 영향

실리카는 석영, 유리질형, 무정형 등이 있고 일반적으로 첨가물로서는 무정형 실리카가 가장 좋은 물성을 나타내므로 본 실험에서도 무정형 실리카를 사용하여 폴리우레탄 복합소재를 제조하고 그 기계적 물성을 측정하였다.

폴리올 300 g에 각각 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 wt%의 비율로 실리카를 첨가하고, 실리카 함량에 따른 경도, 인장강도, 신장률에 대한 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

실리카를 5.0 wt%의 함량으로 첨가하였을 때 기존의 폴리올 PT-70D에 비해 경도는 71.0 D에서 77.0 D로, 인장강도는 59.2 MPa에서 49.1 MPa로 그리고 신장률은 70.4%에서 78.9%로 변화하는 것으로 나타났다. 즉 실리카가 첨가된 시편은 인장강도는 기본 수지의 물성보다 다소 감소하였으나 실리카 함량이 증가함에 따라 경도와 신장률은 증가하였다. 실리카를 첨가했을 경우 경도와 신장률이 증가하는 것은 다음과 같이 해석되었다.

실리카와 폴리우레탄의 결합은 다음 Fig. 8에서와 같이 매우 단단한 사슬을 형성한다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 실리카와 폴리올의 하이드록실기(-OH)가 먼저 결합하면 Si/Polyol 형태가 되며, 이소시아네이트를 첨가하여 경화하면 Si/Polyurethane 형태가 된다[22]. 폴리올과 이소시아네이트가 결합되기 이전에 실리카가 결합하여 그물형태의 구조를 나타낸다. 실리카를 첨가한 후 실리카가 그물구조의 일부로 결합하여 경도가 증가할 것으로 예상된다.

이 때 층상 화합물의 층간거리(d)는 다음 식 (1)의 Bragg's law를 이용하여 구할 수 있다.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

여기서, λ 는 파장, d 는 결정면의 층간거리, θ 는 투과빔과 회절빔 사이의 각의 1/2을 나타낸다. 본 실험에서 제조된 시편을 대상으로 XRD를 사용하여 θ 를 측정하고, 실리카 첨가량에 따른 복합체의 층간거

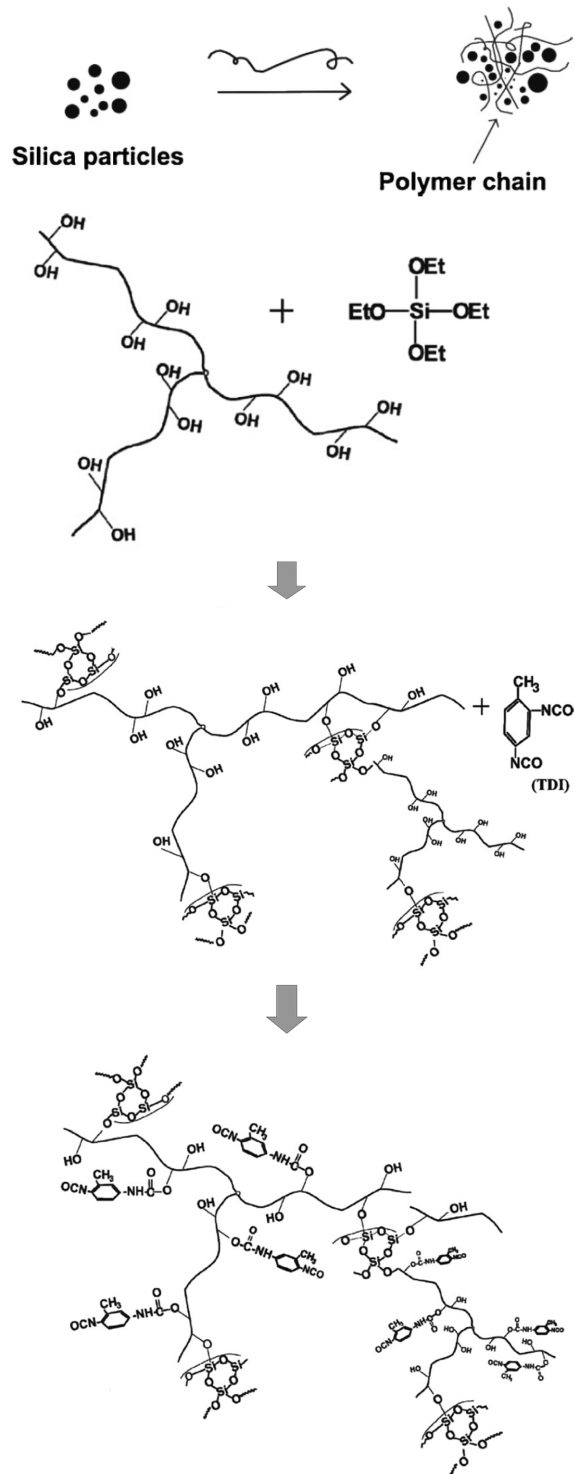


Fig. 8. The bonding of silica and polyurethane.

리 d 를 분석한 결과 폴리우레탄에 첨가제를 첨가하면 첨가제가 폴리우레탄에 분산되어 사슬이 확장됨에 따라 격자간 거리가 증가한다. 그러나 실리카를 첨가제로 사용한 경우에는 첨가량의 변화에도 $2\theta=1.8^\circ$ (약 30\AA)로 격자간의 거리가 큰 변화가 없는 것으로 보고되어 있다[20]. 본 연구에서도 위에서와 같이 d 값이 큰 차이를 나타내지 않았다.

그래파이트나 칼슘카보네이트 및 카본블랙 등 실리카 이외의 첨

가제를 첨가한 경우 사슬의 격자 간격이 증가하기 때문에 기계적 물성이 떨어지는 것으로 보여지나 반면에 실리카를 첨가한 경우에는 격자간 거리의 큰 변화가 없어 다른 첨가제와 달리 신장률과 경도가 다소 상승하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

우수한 기계적 강도를 가지는 폴리우레탄 수지를 개발하기 위하여 수행된 본 연구에서 얻어진 결론들은 다음과 같이 요약되었다.

(1) 폴리올과 경화제(MOCA)의 비율을 20.0~25.0 wt%로 혼합하여 측정된 결과 경화제 함량이 23.0 wt%인 경우가 가장 좋은 물성을 나타냈다.

(2) 폴리우레탄의 기계적 물성이 가장 좋은 2차 경화온도는 110 °C로 나타났다.

(3) 폴리우레탄의 기계적 물성이 칼슘카보네이트를 5 wt% 첨가하면 약간의 경도 상승의 효과를 가져왔고, 실리카를 첨가한 것은 경도와 신장률이 상승하였다.

(4) 첨가제로는 그래파이트, 칼슘카보네이트, 카본블랙, 실리카 중 실리카를 5.0 wt%로 첨가한 것의 물성이 스티렌튜브 베어링 소재에 가장 적합한 경도 70 D 이상, 인장강도 35 Mpa 이상, 신장률 70~80%를 모두 만족하는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 지식경제부 지역산업기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kwon, S. K., Kim, S. B., Lee, Y. B., Choi, S. H., Choe, K. H., and Kim, W. N., "Effect of Catalysts on Synthesis of Rigid Polyurethane Foam," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **8**(1), (2002).
2. Oertel, G., "Polyurethane Handbook," Hanser Publisher, New York, 2(1993).

3. Matejka, L., Dusek, K., Plestil, J., Kriz, J. and Lednický, F., *Polymer*, **40**, 171(1998).
4. Huang, Z. H. and Qiu, K. Y., *Polymer*, **38**, 521(1997).
5. Saxena, P. K., Raut, K. G., Srinivasan, S. R., Sivaram, S., Rawat, R. S. and Jain, R. K., *Constr. Build. Mater.*, **5**, 208(1991).
6. Chew, M. Y. L., Zhou, X. and Tay, Y. M., *Polym. Test.*, **20**, 87 (2001).
7. Tang, Y. W., Santerre, J. P., Labow, R. S. and Taylor, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031(1995).
8. Tonelli, C., Trombetta, T., Scicchitano, M. and Castiglioni, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031(1995).
9. Boxhammer, J., *Polym. Test.*, **20**, 719(2001).
10. Noh, M. W. and Lee, D. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2811 (1999).
11. Krishnamoorti, R. and Vaia, R. A., "Polymer Nanocomposites, ACS Symposium Series 804," *American Chemical Society*, Washington, DC., 7(2002).
12. Patel, P. and Suthar, B. P., *Macromol. Chem*, **29**, 156(1988).
13. Cowie, J. M. G. and Wu, H. H., *Polymer* **29**, 934(1988).
14. Tang, Y. W., Santerre, J. P., Labow, R. S. and Taylor, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1133(1996).
15. Tonelli, C., Trombetta, T., Scicchitano, M. and Castiglioni, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031(1995).
16. Pramila Bai, B. N., Dwarakadasa, E. S. and Biswas, S. K., *Wear* **76**, 211(1982).
17. Rohatgi, P. K., Murali, N., Shetty, H. R. and Chandrashekar, R., *Mater. Sci. Eng.*, **26**, 115(1976).
18. Majumdar, B. S., Egneshwaran, A. H. and Rohatgi, P. K., *Mater. Sci. Eng.*, **68**, 85(1984).
19. Stacy, C. J., Johnson, P. H. and Krays, G., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 538(1975).
20. Yang, Y. K., Hwang, T. S. and Hwang, E. H., "Preparation of Urethane Nanocomposites with Inorganic Nano Fillers and Their Physical Properties," *Polymer(Korea)*, **30**(2), 129-134(2006).
21. Lyu, S. G., Park, Y. H. and Sur, G. S., *Polymer(Korea)*, **21**(2), 296-301(1997).
22. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 434-439(2010).