

저에너지 UV 경화형 무용제 소재 개발

김광인 · 이주현 · 이현주 · 한학수[†]

연세대학교 대학원

Solventless UV Curable Material for Low Cost System

KWANGIN KIM, JUHEON LEE, HYUNJU LEE, HAKSOO HAN[†]

Grad. School of Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

[†]Corresponding author :
hshan@yonsei.ac.kr

Received 13 December, 2016
Revised 24 February, 2017
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> In this study, Poly-urethane acrylate (PUA) was synthesized by the reaction between Polycaprolactonetriol (PCLT) and Isophorone diisocyanate (IPDI) and hybridized with inorganic materials. Tetraethylortho silicate (TEOS) and nano clay (Closite 20A) were used as inorganic particles. For the hybridization of TEOS with PUA, sol-gel method is used, in which TEOS is made into spherical particle in the firsthand. In the case of Nano clay, hybridization is carried out through the dispersion as Nano clay has a layered structure. The solution of PUA hybrid was made into a film after UV curing and its thermo and electrical properties were measured. The experimental analysis and result demonstrate that the PUA hybrid shows an improved thermal properties and lower dielectric constant than that of the non-hybrid PUA. The trend of improved properties was different depending on structure of inorganic materials.

Key words : UV curable(자외선 경화형), Sol-gel method(솔-젤법), Poly urethane acrylate(폴리우레탄아크릴레이트), Thermal properties(열특성), Dielectric constant(유전상수)

1. 서론

열경화 코팅은 휘발성 용매를 대기로 흘러 보내기 때문에 대기 오염 등의 문제를 야기시킨다. 이로 인해 기존의 열경화 방식을 대체하는 자외선 코팅 방식이 주목을 받게 되었다. 자외선 경화 방식은 열경화 방식보다 적은 에너지를 사용하며 경화 온도가 낮고 경화 시간이 짧다는 장점이 있다¹⁾. 이러한 적은 에너지 소모, 짧은 경화 시간 및 휘발성 용매가

발생하지 않는다는 장점으로 인하여 코팅, 필름 등 다양한 분야의 산업에서 적용되고 있다^{2,3)}. 자외선 경화 방식에서는 낮은 점도와 높은 경화속도가 중요한 요소들이며 이를 잘 만족시키는 아크릴레이트계 고분자가 가장 많이 사용된다⁴⁾. 그 중에서 폴리우레탄 아크릴레이트는 우수한 물리적 화학적 물성으로 인하여 다양하게 사용되어 왔다^{5,6)}. 또한 무공해, 무독성, 난가연성 등의 특성이 각광받고 있다^{7,8)}. 본 연구에서는 TEOS와 nano clay를 사용하였으며 각각

의 구조 차이가 PUA 필름의 열적, 전기적 특성에 어떠한 영향을 주는지 비교하여 보았다.

TEOS를 사용한 실험에서는 솔-젤법을 사용하여 PUA와 구형입자 형태의 실리카를 하이브리드 시켰다⁹⁾. 나노 실리카 입자는 과거에서부터 열저항, 방사저항 등을 향상시키기 위하여 사용되어 왔다^{10,11)}. 이 과정에서 사용되는 솔-젤법은 무기물을 유기 고분자에 첨가하는데 큰 도움을 주기 때문에 여타 고분자 중합에 많이 응용되고 있다^{12,13)}. 나노클레이를 사용한 실험에서는 층상구조를 지니는 무기물을 분산시켜서 각각의 클레이 판 사이로 PUA 고분자 사슬이 신장되도록 하였다. 나노클레이 역시 실리카 입자와 비슷하게 고분자의 물리적 특성, 피로 수명, 열적 특성 및 화학적 내성 등의 개선에 사용된다^{14,15)}.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

Polycaprolactone triol (PCLT), 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA), methylmetha acrylate (MMA) tetraethylorthosilicate (TEOS)를 Aldrich Chemical에서 구입하였고 isophorone diisocyanate (IPDI)를 TCI에서 구입하였다. 광개시경화제 Chivacure 284는 Double Bond Chemical에서 구매하였고 nano clay는 Southern Clay Products에서 구매하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 PUA 용액 합성

PCLT 3 mmol 및 IPDI 6.6 mmol을 80°C에서 질소분위기 하에 반응시키고 2-HEA 10 mmol을 첨가하여 추가로 반응시킨다. 이 후, 합성된 용액 3.00~2.70 g을 MMA 1.50~1.35 g에 희석하여 폴리우레탄 아크릴레이트(PUA) 용액을 합성한다.

2.2.2 실리카 구조를 첨가한 PUA 용액 합성

상기 합성된 PUA 용액에 TEOS, HCl을 wt% 별로 첨가하고 상온에서 교반하여 실리카 입자를 합성

Table 1. The composition of PUA-Si samples

	PU (g)	MMA (g)	TEOS (g)	HCl (g)
PUA-Si 0	3.00	1.50	-	-
PUA-Si 1	2.97	1.49	0.03	0.001
PUA-Si 3	2.91	1.46	0.09	0.003
PUA-Si 5	2.85	1.43	0.15	0.005
PUA-Si 10	2.70	1.35	0.30	0.010

Table 2. The composition of PUA-Clay samples

	PU (g)	MMA (g)	Closite 20A (g)
PUA-Clay 0	3.00	1.50	-
PUA-Clay 1	2.97	1.49	0.03
PUA-Clay 3	2.91	1.46	0.09
PUA-Clay 5	2.85	1.43	0.15
PUA-Clay 10	2.70	1.35	0.30

한다. 합성 비율은 Table 1에 표시하였다. 상기 용액에 광개시 경화제를 첨가하고 1분간 UV 조사하여 필름을 경화시켰다.

2.2.3 나노클레이를 첨가한 PUA 용액 합성

상기 합성된 PUA 용액에 나노클레이인 Closite 20A를 wt% 별로 첨가하고 분산시켜 용액을 합성한다. 합성 비율은 Table 2에 표시하였다. 상기 용액에 광개시 경화제를 첨가하고 1분간 UV 조사하여 필름을 경화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PUA 고분자 합성 여부

무기물을 첨가하지 않은 PUA, 구형 실리카 입자를 첨가한 PUA-Si 샘플, 나노클레이를 첨가한 PUA-Clay 샘플들에 대하여 FT-IR을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2에서 PUA의 대표적인 피크들인 N-H 결합을 나타내는 3600 cm⁻¹, C=O 결합을 나타내는 1750 cm⁻¹, C-N 결합을 나타내는 1500 cm⁻¹, C-O-C 결합을 나타내는 1050 cm⁻¹ 구간이 관측되었다^{16,17)}. 반면에 아크릴레이트가 첨가 되기 이전 PU에 존재하는 N=C=O 결

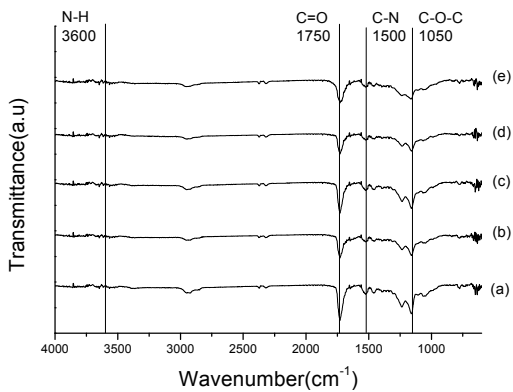


Fig. 1. FT-IR spectra of PUA-Si hybrids (a) PUA-Si 0 wt%, (b) PUA-Si 1 wt%, (c) PUA-Si 3 wt%, (d) PUA-Si 5 wt%, (e) PUA-Si 10 wt%

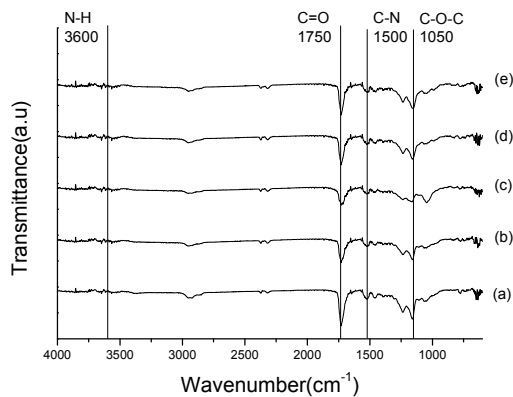


Fig. 2. FT-IR spectra of PUA-Clay hybrids (a) PUA-Clay 0 wt%, (b) PUA-Clay 1 wt%, (c) PUA-Clay 3 wt%, (d) PUA-Clay 5 wt%, (e) PUA-Clay 10 wt%

합의 피크가 2265 cm^{-1} 구간에서 사라졌다¹⁸⁾. 또한 Fig. 1에서 실리카 입자의 Si-O-Si 비대칭 진동이 1200 cm^{-1} 구간에서 관측되었으며 이로부터 실리카 입자와 PUA가 하이브리드 되었음을 확인하였다¹⁹⁾. 마찬가지로 나노클레이의 무기층 silanol 피크가 $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 구간에서 관측되었다^{20,21)}.

3.2 무기물의 분산 여부 확인

3.2.1 실리카 입자의 분산 여부 확인

Fig. 3에서 보이는 것처럼 10만 배의 배율에서 TEOS를 1 wt% 첨가한 경우 실리카 입자의 직경은

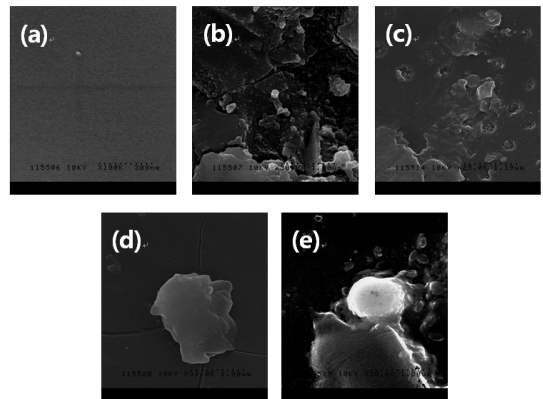


Fig. 3. SEM images of (a) PUA-Si 0 wt%, (b) PUA-Si 1 wt%, (c) PUA-Si 3 wt%, (d) PUA-Si 5 wt%, (e) PUA-Si 10 wt%

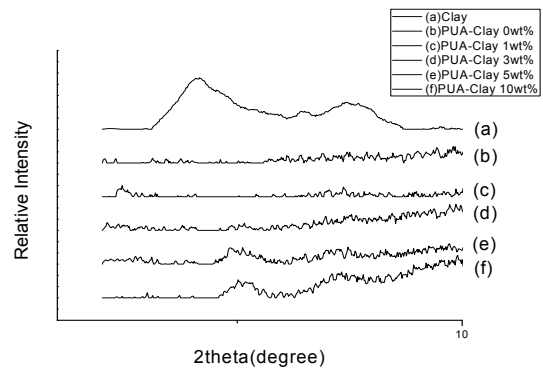


Fig. 4. XRD patterns of PUA-Clay hybrids

약 100 nm이고 입자의 수가 많았다. 3 wt%가 첨가된 경우 그 직경이 약 200 nm로 증가하였으며 5 wt% 이상 첨가될 때부터는 직경 1000 nm 이상의 입자가 나타나기 시작하였다. 이로부터 TEOS의 첨가량이 증가함에 따라 실리카 입자의 크기가 커지며 일정 wt% 이상을 첨가할 경우 용액 내에서 실리카 입자 사이의 충돌 및 응집 확률이 증가함을 알 수 있었다. 이는 다른 연구와도 같은 결과임을 확인하였다^{22,23)}.

3.2.2 나노클레이의 분산 여부 확인

Fig. 4를 보면 순수한 나노클레이의 측정 결과, $2\theta = 4.16^\circ$ 에서 피크(Intensity)가 가장 높음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 나노클레이의 경우, $2\theta = 10^\circ$ 이상에서도 다른 피크들이 관찰되지만 나노클

레이의 무기물 층간의 거리를 의미하는 d001 피크는 $2\theta=2^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 에서 관측^{24,25)}되며 상기의 $2\theta=4.16^{\circ}$ 값을 브래그 식(Bragg's equation)에 대입할 경우, 본 연구에서 사용된 나노클레이 무기물 층간의 거리가 21.22 Å임을 알 수 있다. PUA-Clay 하이브리드 필름 중에서 나노클레이를 5 wt% 미만으로 첨가한 경우, $2\theta=4.16^{\circ}$ 부근에서 관측되던 나노클레이의 d001 피크가 사라졌기 때문에 유무기 하이브리드 필름의 내부에 나노클레이가 충분히 분산이 되어 있다고 볼 수 있다^{26,27)}. 하지만, 나노클레이를 5 wt% 이상 첨가한 경우에는 $2\theta=4.16^{\circ}$ 에서 관측되던 피크가 $2\theta=6.04^{\circ}$ 로 이동되었다. 이는 나노클레이가 여전히 PUA-Clay 하이브리드 필름 내부에 층상구조를 유지하면서 일정량이 남아 있음을 의미한다. 이로부터 실리카 입자의 응집현상과 마찬가지로 나노클레이 역시 첨가량에 따른 물성의 변화가 경향성 있게 나타날 것이라 예측할 수 있다.

3.3 고분자의 구조적 특성 확인

PUA와 무기물 하이브리드 필름들의 구조적 특성들이 어떻게 변하는지를 알아보기 위하여 $2\theta=2^{\circ}$ 부터 $2\theta=50^{\circ}$ 까지 XRD를 측정된 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

PUA와 PUA-Si 하이브리드들의 고분자 사슬 사이의 거리에는 큰 차이가 없었으며 전체적으로 결정성이 적은 브로드한 피크를 보여주었기 때문에 이들이 구조적으로 amorphous 함을 알 수 있었다²⁸⁾. 다만, TEOS의 첨가량이 증가함에 따라서 피크의 intensity가 점점 감소하였으며 이로부터 PUA-Si 하이브리드 필름의 결정성이 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이는 실리카 입자가 필름의 일부분에서 응집되어 고분자 필름 내부에 잘 분산되지 못 하게 되었고 결과적으로 결정성을 감소시킨 것이다. PUA-Clay 하이브리드의 경우, 나노클레이의 첨가량이 증가함에 따라 분산되지 못하고 남은 나노클레이가 존재함을 Fig. 4로부터 확인하였지만 PUA-Si 하이브리드와 마찬가지로 고분자 사슬 사이의 거리에 큰 차이가 없었고 결정성이 적은 브로드한 피크를 보여주었

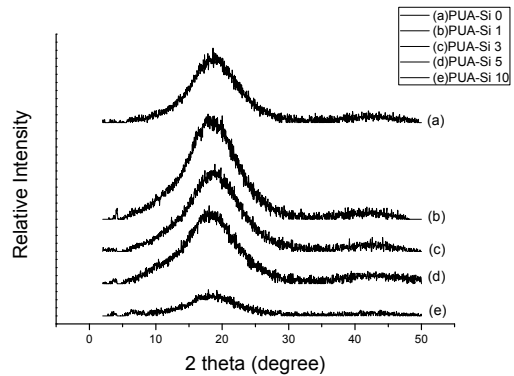


Fig. 5. XRD patterns of PUA-Si hybrids (a) PUA-Si 0 wt%, (b) PUA-Si 1 wt%, (c) PUA-Si 3 wt%, (d) PUA-Si 5 wt%, (e) PUA-Si 10 wt%

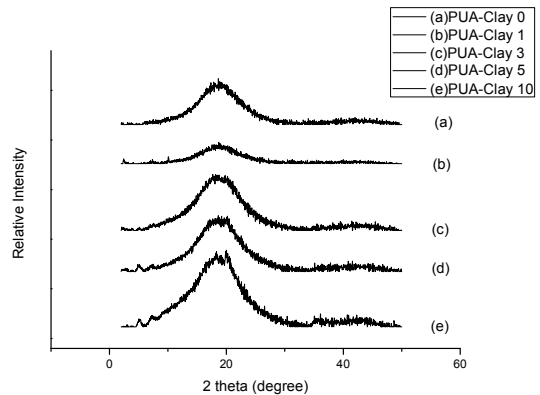


Fig. 6. XRD patterns of PUA-Clay hybrids (a) PUA-Clay 0 wt%, (b) PUA-Clay 1 wt%, (c) PUA-Clay 3 wt%, (d) PUA-Clay 5 wt%, (e) PUA-Clay 10 wt%

다. 하지만, PUA-Si 하이브리드가 TEOS의 첨가량이 증가함에 따라 결정성이 감소하는 것과는 달리 PUA-Clay는 나노클레이의 첨가량이 증가함에 따라 결정성이 증가하는 결과가 관측되었다²⁹⁾.

3.4 PUA 샘플의 열적 특성 확인

PUA와 무기물 하이브리드 필름의 합성 과정에서 무기물의 형태에 따라서 결정성이 달라짐을 확인할 수 있었다. 이에 열적 특성은 어떻게 변하는지를 알아보기 위하여 TGA와 DSC를 사용하였으며 그 결과를 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, 그리고 Fig. 10에 나타내었다.

TGA 측정 결과, TEOS를 첨가한 모든 PUA-Si 하

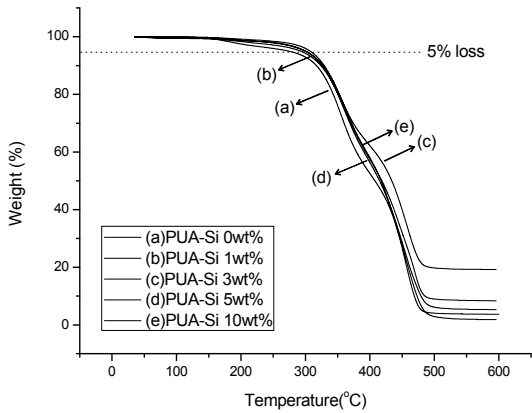


Fig. 7. TGA curves of PUA-Si hybrids

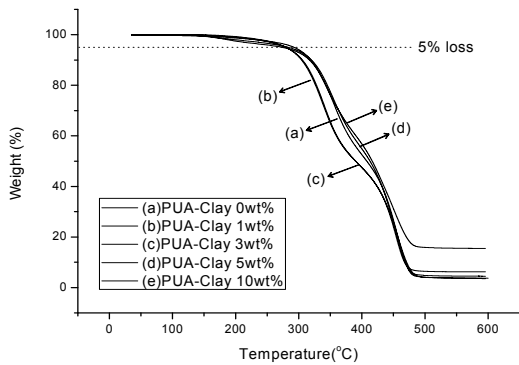


Fig. 8. TGA curves of PUA-Clay hybrids

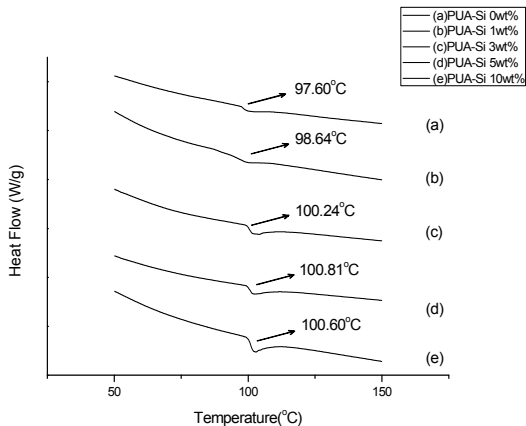


Fig. 9. DSC curves of PUA-Si hybrids

이브리드 필름의 5 wt% 분해개시 온도가 약 20~30°C 정도 개선되었다. TEOS가 첨가되어 고분자 내부에

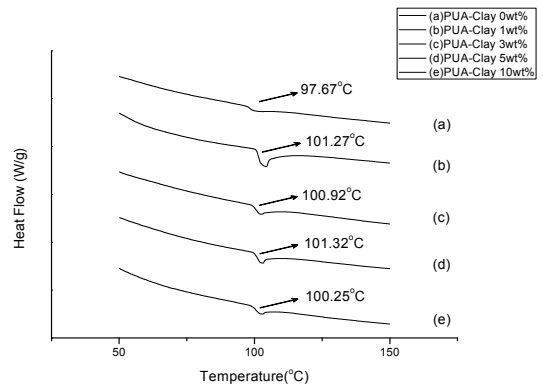


Fig. 10. 10 DSC curves of PUA-Clay hybrids

Si-O-Si 결합이 증가하게 되고 이로 인하여 열확산 속도에 차이가 생겨서 순수한 유기물보다 열분해가 늦게 발생하기 때문이다³⁰⁾. 하지만 TEOS의 첨가량이 증가하여 응집현상이 발생하는 wt%에서부터는 다시 5 wt% 분해개시 온도가 감소하였다. 그 결과, 5 wt% 분해개시 온도는 PUA-Si 3 wt% > PUA-Si 5 wt% > PUA-Si 10 wt% > PUA-Si 1 wt% > PUA-Si 0 wt% 순서로 높았다. PUA-Si 5 wt%와 PUA-Si 10 wt%의 분해개시 온도가 PUA-Si %보다 높은 사실로부터 유-무기 하이브리드 고분자의 열적 특성이 나노필러의 첨가량과 분산상태에 크게 영향을 받는다는 결과^{31,32)}를 재차 확인할 수 있었다.

TGA 측정 결과, 나노클레이를 첨가한 모든 PUA-Clay 하이브리드 필름의 5 wt% 분해개시 온도가 약 5~10°C 정도 개선되었다. 앞서 본 PUA-Si 하이브리드의 경우처럼 유-무기 하이브리드는 열확산등의 강한 상호작용으로 인하여 휘발성 물질의 분해를 늦추게 하여서 순수한 유기물보다 높은 열적 안정성을 지니게 하기 때문이다³³⁾. 하지만 PUA-Si 하이브리드와는 다른 방식으로 열적 특성의 개선이 이루어졌다. PUA-Si 하이브리드의 경우 응집이 발생하는 시점에서 분해개시 온도가 감소하였지만 PUA-Clay 하이브리드는 오히려 층상구조를 유지한 채로 분산된 샘플들이 더 높은 분해개시 온도를 보이는 것을 확인하였다.

DSC 측정 결과, PUA-Si 및 PUA-Clay 하이브리

Table 3. Dielectric constants of PUA-Si hybrids

Sample	Kapton	PUA-Si 0	PUA-Si 1
Dielectric constant	3.00	4.90	3.78
Sample	PUA-Si 3	PUA-Si 5	PUA-Si 10
Dielectric constant	3.97	4.06	4.40

Table 4. Dielectric constants of PUA-Clay hybrids

Sample	Kapton	PUA-Clay 0	PUA-Clay 1
Dielectric constant	3.00	4.90	4.82
Sample	PUA-Clay 3	PUA-Clay 5	PUA-Clay 10
Dielectric constant	4.67	4.58	4.50

드 필름 모두 순수한 PUA보다 1~3°C 높은 결과를 보였다. 이는 무기물이 고분자 내부에서 지지체로 작용하였기에 고온에서 사슬의 유동성이 억제하여 나타난 현상이다. 하지만, 무기물의 첨가량에 따라 일정한 경향성이 나타나지 않았으며 그 개선 정도가 높지 않다는 사실들로부터 지지체로서의 효과가 크게 나타나지 않았음을 알 수 있다. 그 이유는 실리카 입자의 응집 및 잉여 나노클레이의 존재 등으로 인하여 무기물이 부분적으로 뭉쳐있기 때문이라고 생각된다.

3.5 PUA 샘플의 전기적 특성

PUA와 무기물 하이브리드 필름의 합성 과정에서 무기물의 형태에 따라서 결정성이 달라짐을 확인할 수 있었다. 이에 전기적 특성은 어떻게 변하는지를 알아보기 위하여 유전상수를 측정하였으며 그 결과를 Table 3과 Table 4에 나타내었다.

PUA-Clay 하이브리드의 경우 역시 나노클레이의 무기물 층은 실리카로 이루어져 있기 때문에 고분자가 소수성이 된 것이 아니라 공극이 생겨서 유전상수가 감소한 것이라 볼 수 있다. 단, 주목할 점은 PUA-Si와는 달리 나노클레이의 첨가량이 증가함에 따라서 유전상수가 감소하게 된다는 점이다. 이는

잉여클레이가 생겨나는 만큼 그 층상구조 내에 공기층 또한 함께 증가하기 때문이다. 결과적으로 실리카 구형 입자와 층상구조의 나노클레이가 고분자 내부에 첨가되었을 때 유전상수가 감소하였으며 그 변화경향은 열적특성에서의 거동과 같았다.

4. 결론

본 연구에서는 구형입자의 실리카와 층상구조의 나노클레이가 PUA 고분자 내에서 서로 다른 영향을 준다는 사실을 알 수 있었으며 그 경향을 확인하였다. 솔-겔법에 의하여 만들어지는 실리카 구형 입자는 TEOS의 첨가량이 증가함에 따라서 응집현상이 발생하였으며 이로 인하여 고분자의 결정성이 감소하게 되었다. 결과적으로 분해개시 온도를 크게 개선시키고 유전상수가 크게 감소하였으나 층상구조의 나노클레이보다 지지체로서의 성능이 낮아서 유리전이 온도는 상대적으로 개선효과가 적었다.

반면 나노클레이의 경우, 첨가량이 증가할수록 잉여분과 함께 고분자의 결정성이 증가하게 되었다. 잉여 나노클레이가 존재하여 공기층이 포함되고 실리카 구형입자보다 지지체로서의 역할이 우수하여 첨가량에 비례하여 다양한 물성이 개선되었다.

결과적으로, 실리카 구형입자는 응집이라는 요소로 인하여 물성이 다시 감소할 수 있으나 5 wt% 이하가 하이브리드 될 경우 높은 개선 효과를 나타낸다. 층상구조의 나노클레이는 잉여 나노클레이가 존재하여도 물성이 감소하지는 않으나 높은 개선 효과를 나타내지 못한다. 이로부터 무기물의 종류와 형태에 따라서 물성의 변화가 다름을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학협력 기술개발사업(No.C0277607)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. E. Dzunuzovic, S. Tasic, B. Bozic, D. Babic and B. Dunjic, "UV-Curable Hyperbranched Urethane Acrylate Oligomers Containing Soybean Fatty Acids", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 52, 2005, p. 136.
2. J. Lange, E. Stenroos and E. Malmstrom, "Barrier Coatings for Flexible Packaging Based on Hyperbranched Resins", *Polymer*, Vol. 42, 2001, p. 7403.
3. X. Chen, Y. Hu, L. Song and C. Jiao, "Preparation and Thermal Properties of a Novel UV-CUred Star Polyurethane Acrylate Coating", *Polym. Adv. Technol.*, Vol. 19, 2008, p. 322.
4. J. Seo, E.-S. Jang, J.-H. Song, S. Choi, S. B. Khan and H. Han, "Preparation and Properties of Poly(urethane acrylate) Films for Ultraviolet-Curable Coatings", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 118, 2010, p. 2454.
5. V. Waterlot, D. Couturier and C. Waterlot, "Structure and Physical Properties in Crosslinked Polyurethanes", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 119, 2011, p. 1742.
6. S. Gogolewski, "Selected Topics in Biomedical Polyurethanes. A Review", *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 267, 1989, p. 757.
7. B. K. Kim and J. C. Lee, "Waterborne Polyurethane and Their Properties", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, Vol. 34, 1996, p. 1095.
8. H. L. Manock, "New Developments in Polyurethane and PU/acrylic Dispersions", *Pigment Resin Technol.*, Vol. 29, 2000, p. 143.
9. Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.-J. Chu and H. Osbome, "Inorganic/organic Hybrid Coatings for Aircraft Aluminum Alloy Substrates", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 41, 2001, p. 226.
10. G. Leder, T. Iadwig, V. Valter, S. Frahn and J. Meyer, "New Effects of Fumed Silica in Modern Coatings", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 45, 2002, p. 139.
11. J. L. Luna-Xavier, A. Guyot and E. Bourgeat-Lami, "Synthesis and Characterization of Silica/poly(methyl methacrylate) Nanocomposite Latex Particles through Emulsion Polymerization using a Cationic Azo Initiator", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 250, 2002, p. 82.
12. S. Frings, H. A. Meinema, C. F. Nostrum and R. Linde, "Organic-inorganic Hybrid Coatings for Coil Coating Application Based on Polyesters and Tetraethoxysilane", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 33, 1998, p. 126.
13. J. Zou, W. Shi and X. Hong, "Characterization and Properties of a Novel Organic-inorganic Hybrid Based on Hyperbranched Aliphatic Polyester Prepared via Sol-gel Process", *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 36, 2005, p. 631.
14. J. M. Yeh, S. J. Liou, C. Y. Lai, P. C. Wu and T. Y. Tsai, "Enhancement of Corrosion Protection Effect in Polyaniline via the Formation of Polyaniline-Clay Nanocomposite Materials", *Chem. Mater.*, Vol. 13, 2001, p. 1131.
15. Y. H. Yu, J. M. Yeh, S. J. Liou and Y. P. Chang, "Organo-Soluble Polyimide (TBAPP-OPDA)/Clay Nanocomposite Materials with Advanced Anticorrosive Properties Prepared from Solution Dispersion Technique", *Acta Materialia*, Vol. 52, 2004, p. 475.
16. J. Seo, E.-S. Jang, J.-H. Song, S. Choi, S. B. Khan and H. Han, "Preparation and Properties of Poly(urethane acrylate) Films for Ultraviolet-curable Coatings", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 118, 2010, p. 2454.
17. V. D. Athawale and M. A. Kulkarni, "Preparation and Properties of Urethane/acrylate Composite by Emulsion Polymerization Technique", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 65, 2009, p. 392.
18. J.-S. Choi, J. Seo, S. B. Khan, E. S. Jang and H. Han, "Effect of Acrylic Acid on the Physical Properties of UV-Cured Poly(urethane acrylate-co-acrylic acid) Films for Metal Coating", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 71, 2011, p. 110.
19. E. S. Jang, S. B. Khan, J. Seo, K. Akhtar, J. Choi, K. I. Kim and H. Han, "Synthesis and Characterization of Novel UV-Curable PU-Si Hybrids: Influence of Silica on Thermal, Mechanical, and Water Sorption Properties of Polyurethane Acrylates", *Macromolecular Research*, Vol. 19, 2011, p. 1006.
20. S. B. Khan, J. Seo, E. S. Jang, J. Choi, S. Choi and H. Han, "Influence of Organically Modified Layered Silicates on Thermal and Water Absorption Properties of PPC/organo-clay Nanohybrid", *Mem. J.*, Vol. 19, 2009, p. 341.
21. S. B. Khan, M. M. Rahman, E. S. Jang, K. Akhtar and H. Han, "Special Susceptive Aqueous Ammonia Chemi-sensor: Extended Applications of Novel UV-curable Polyurethane-clay Nanohybrid", *Talanta*, Vol. 84, 2011, p. 1005.
22. S. B. Khan, J. Seo, E. S. Jang, K. Akhtar, K. I. Kim and H. Han, "Synthesis and Characterization of Novel PPC-Silica Hybrid with Improved Thermal, Mechanical, and Water Sorption Properties", *Macromolecular Research*, Vol. 19, 2011, p. 876.
23. H. Zhou, Y. Chen, H. Fan, H. Shi, Z. Luo and B. Shi, "The Polyurethane/SiO₂ Nano-hybrid Membrane with Temperature Sensitivity for Water Vapor Permeation", *J. Memb. Sci.*, Vol. 318, 2008, p. 71.
24. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, "Synthesis and Properties of Polyimide-clay Hybrid", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, Vol. 31, 1993, p. 2493.
25. T. C. Huang, C. F. Hsieh, T. C. Yeh, C. L. Lai, M. H. Tsai and J. M. Yeh, "Comparative Studies on Corrosion Protection Properties of Polyimide-silica and Polyimide-clay Composite

- Materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 119, 2011, p. 548.
26. H. Liu, C. Han and L. Dong, "Study of the Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone)/clay Nanocomposite Foams", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 115, p. 3120.
 27. S. Chakraborty, R. Sengupta, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, S. Bandyopadhyay, M. Joshi and S. C. Ameta, "Synthesis and Characterization of in situ Sodium-activated and Organomodified Bentonite Clay/styrene-butadiene Rubber Nanocomposites by a Latex Blending Technique", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 113, 2009, p. 1316.
 28. G. Bonilla, M. Martinez, A. M. Mendoze and J.-M. Widmaier, "Ternary Interpenetrating Networks of Polyurethane-poly (methyl methacrylate)-silica: Preparation by the Sol-gel Process and Characterization of Films", *Eur. Polym. J.*, Vol. 42, 2006, p. 2977.
 29. E. S. Jang, S. B. Khan, J. Seo, Y. H. Nam, W. J. Choi, K. Akhtar and H. Han, "Synthesis and Characterization of Novel UV-Curable Polyurethane-clay Nanohybrid: Influence of Organically Modified Layered Silicates on the Properties of Polyurethane", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 71, 2011, p. 36.
 30. J. Xu, W. Pang and W. Shi, "Synthesis of UV-curable Organic-inorganic Hybrid Urethane Acrylates and Properties of Cured Films", *Thin Solid Films*, Vol. 514, 2006, p. 69.
 31. P. Liu and Z. Su, "Thermal Stabilities of Polystyrene/silica Hybrid Nanocomposites via Microwave-assisted in situ Polymerization", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 94, 2005, p. 412.
 32. R. S. Mishra, A. K. Mishra and K. V. S. N. Raju, "Synthesis and Property Study of UV-curable Hyperbranched Polyurethane acrylate/ZnO Hybrid Coatings", *Eur. Polym. J.*, Vol. 45, 2009, p. 960.
 33. D. W. Chae and B. C. Kim, "Characterization on Polystyrene/zinc oxide Nanocomposites Prepare from Solution Mixing", *Polym. Adv. Tech.*, Vol. 16, 2005, p. 846.