Polymer(Korea), Vol. 30, No. 2, pp 152-157, 2006

# 수산기말단 폴리부타디엔/폴리(프로필렌 글리콜) 혼합물을 이용한 수분산 폴리우레탄의 제조와 물성

이선숙 · 이시호 · 이대수†
전북대학교 공과대학 환경화학공학부
(2005년 12월 26일 접수, 2006년 3월 6일 채택)

# Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Mixtures of Hydroxy-Terminated Polybutadiene and Poly(propylene glycol)

**Seon-Suk Lee, Si-Ho Lee, and Dai-Soo Lee†**
*Division of Environmental and Chemical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*
*(Received December 26, 2005;accepted March 6, 2006)*

**초록 :** 수산기말단 폴리부타디엔(hydroxy-terminated polybutadiene: HTPB) 폴리올을 이용한 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane: WPU)의 제조에서 HTPB와 poly(propylene gylcol)(PPG)을 혼합 사용한 음이온계 WPU와 쯔비터이온계 WPU를 제조하고 이들의 특성을 조사하였다. WPU 제조 시 HTPB 함량이 증가하면 입자 크기는 커지는 경향을 보이고, 폴리우레탄의 연질부와 경질부의 상분리는 증가하였다. 음이온계 WPU에 비하여 쯔비터이온계 WPU는 건조 필름의 분자간 수소 결합이 강해지는 경향을 나타내었다. 음이온계 및 쯔비터이온계 WPU는 공통적으로 건조 필름이 HTPB 함량이 폴리올 중 25 wt%일때 실험 범위에서는 신율과 인장 강도가 최대값을 보였으며, 이러한 특성은 폴리우레탄의 연질부와 경질부 사이의 미세 상분리를 반영한 것으로 판단되었다.

**Abstract :** Anionic or Zwitter-ionic waterborne polyurethanes (WPU) based on mixtures of hydroxy terminated polybutadiene and poly(propylene glycol) were prepared and their physical properties were characterized. Particle size of WPU increased with increasing the content of HTPB. It was observed that the microphase separation of soft segments and hard segments increased with increasing the content of HTPB in the WPUs. Zwitter-ionic WPU showed stronger hydrogen bonds between molecules than anionic WPU after drying. Polyurethane films obtained after drying of WPUs exhibit best mechanical properties when the HTPB content among polyols for WPUs were 25 wt%. It is postulated that such mechanical properties resulted from different microphase separation of soft segments and hard segments of polyurethane films obtained after drying of WPUs.

**Keywords :** hydroxy-terminated butadiene, anionic waterborne polyurethane, Zwitter-ionic waterborne polyurethanes, poly(propylene glycol), microphase separation.

## 서 론

폴리우레탄은 우레탄 그룹을 반복적으로 가지는 고분자로, 작용기 수가 2 이상인 이소시아네이트와 폴리올 등 활성수소 화합물과의 반응으로 형성되는 분절 블록 공중합체(segmented block copolymer)이다. 폴리우레탄은 원료물질들의 수많은 조합으로 연질부 분절과 경질부 분절의 함량 및 미세 상분리 정도가 다르기 때문에 광범위한 물성의 조절이 가능하다.[1] 폴리우레탄은 접착성, 기계적 물성 등이 우수하여 접착제, 코팅제 등으로 부터 다양한 폼, 탄성체 등에 이르기까지 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 1980년대 이후 환경보호와 작업자의 안전성을 위하여 휘발성 유기화합물 규제가 시행되기 시작하여 많은 응용 분야에서 용제형 폴리우레탄은 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane: WPU)으로의 대체가 이루어지고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: daisoolee@chonbuk.ac.kr

일반적으로 WPU는 이온기를 폴리우레탄 사슬 내에 도입함으로써 제조되는데, 그 이온기의 종류에 따라 음이온계, 양이온계, 쯔비터이온계 WPU로 구분된다. 일반적으로 자주 사용되는 것은 카복실 그룹을 가지는 음이온계 WPU이다. WPU 제조에는 디이소시아네이트는 isophorone diisocyanate(IPDI)가 널리 쓰이고 있으며, 폴리올은 에스테르계와 에테르계가 주로 사용되고 있다. 폴리올 가운데 특수한 것으로 불포화탄화수소계 폴리올인 hydroxy-terminated polybutadiene(HTPB)을 들 수 있다. HTPB를 이용한 폴리우레탄은 접착제, 코팅제, 기체 분리막, 바인더 등으로 이용되고 있다. HTPB는 다른 폴리올에 비하여 소수성이 큰 특징을 보이며, 접착력, 산 및 염기 가수분해에 대한 저항력 등이 우수하다.[2-4] 최근 Coutinho 등은 용매로 methyl ethyl ketone을 일부 사용하거나 분자량이 작은 poly(propylene gylcol)(PPG)와 HTPB를 혼합 사용하고, 이온기 함량을 1~5 wt%까지 변화시켜 음이온계 WPU을 제조하고 건조 필름의 물성 등을 관찰하였다.[5,6] HTPB를 이용한 폴리우레탄이 많은 장점을 지님에도 불구하고, HTPB를 WPU 제조에 사용하는 것에 대한 연구는 드

문 편이다. 이는 상업적으로 생산되는 HTPB의 작용기 수가 평균 2.5이고 점도가 높아 WPU 제조 시 어려움이 따르기 때문이다.

저자들은 예비 실험을 통하여 PPG와 HTPB를 무게비로 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100으로 혼합하여 WPU 제조를 검토한 결과 HTPB를 폴리올 혼합물의 75 wt% 이하로 포함한 경우 안정한 WPU를 제조할 수 있었다. 이온 그룹으로는 음이온화되는 카복실기를 도입하기 위하여 dimethylol butyric acid(DMBA)를 사용하였다. HTPB의 작용기수가 평균 2.5인 점을 유의하여 프리폴리머를 물에 분산시키고 사슬연장이 이루어지는 과정에서 선형의 폴리우레탄이 얻어지도록 하였다. 특히 HTPB의 분자당 수산기 2.5개중 2개만이 IPDI와 반응하도록 하여 선형의 음이온계 WPU가 얻어지도록 하고, HTPB의 수산기 2.5개가 모두 IPDI와 반응하도록 설계한 경우 사슬연장 과정에서 프리폴리머 한 분자당 두 개의 이소시아네이트만이 사슬연장제와 반응하도록 계산된 양의 사슬연장제를 첨가함으로써 나머지 이소시아네이트는 물과 반응하여 아민이 형성되어 쯔비터이온계 WPU가 얻어지도록 하였다. 본 논문에서는 WPU를 제조할 때 HTPB를 사용한 경우 특성을 음이온계 WPU 및 쯔비터이온계 WPU를 비교하여 연구한 결과를 고찰하였다.

## 실 험

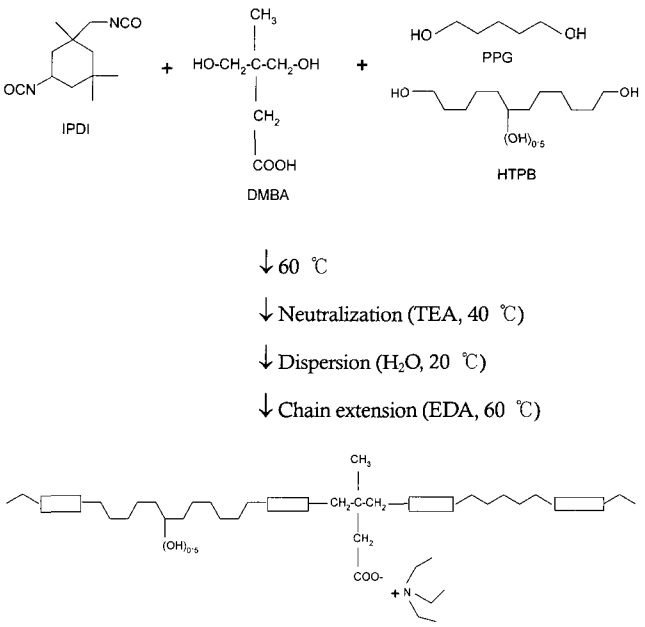
**실험재료.** WPU를 합성하기 위하여 폴리올은 수평균 분자량이 1000인 금호석유화학의 PPG diol, HTPB는 분자량이 2900이고 분자당 평균 수산기 수가 2.5인 삼영화학에서 제공한 것을 사용하였다. 이온기를 도입하기 위하여 DMBA를 첨가하였으며, 첨가량은 폴리우레탄 중 함량이 6 wt%가 되도록 하였다. PPG와 HTPB, DMBA는 70 ℃에서 2일 이상, 2 mmHg의 감압상태로 수분을 제거하였고, 1,4-butane diol (1,4-BD)은 4 Å 분자체에 3일 이상 담구어 탈수한 후 사용하였다. DMBA와 IPDI, 그리고 중화제로써 triethylene amine(TEA), 사슬연장제로써 ethylene diamine(EDA)은 Aldrich사의 제 1급 시약을 추가 정제없이 사용하였다.

**음이온계 WPU의 제조.** Table 1의 조성비로 1 L 용량의 4구 반응기에 일정량의 PPG와 DMBA, IPDI를 투입하고 균일하게 교반하였다. 이때, HTPB를 혼합하여 사용한 경우 비교 기준 시스템인 PPG-100의 경질부 함량(51.28%)과 동일하도록 소량의 1,4-BD를 사용하였다. 50 ℃에서 30분 반응시킨 후 반응물이 투명해지면 HTPB를 투입하여 60 ℃에서 반응시켰다. *N*-Butyl amine 역정적법으로 % NCO 값을 확인하여 선형의 프리폴리머에서 양 말단이 이소시아네이트로 된 조건의 이

**Table 1. Sample Codes and Recipes of Waterborne Polyurethanes Investigated**

| Sample code | Recipe(molar ratios) [-OH][a] | [-NCO] | [-$NH_2$] | Remarks |
|---|---|---|---|---|
| PPG-100 | 1 | 2 | 1 | Polyol : PPG-1000 |
| A-25 | 1.011 | 2 | 1 | PPG/HTPB=75/25(by wt) |
| A-50 | 1.024 | 2 | 1 | PPG/HTPB=50/50(by wt) |
| A-75 | 1.036 | 2 | 1 | PPG/HTPB=25/75(by wt) |
| Z-25 | 1 | 2 | 0.9882 | PPG/HTPB=75/25(by wt) |
| Z-50 | 1 | 2 | 0.9761 | PPG/HTPB=50/50(by wt) |
| Z-75 | 1 | 2 | 0.9638 | PPG/HTPB=25/75(by wt) |

[a] [OH] denotes mixtures of PPG, HTPB, DMBA, and 1,4-BD the DMBA content of which was adjusted to be 6 wt% of polyurethane and 1,4-BD content was varied to have the hard segment content of the polyurethane 51.3 wt%.

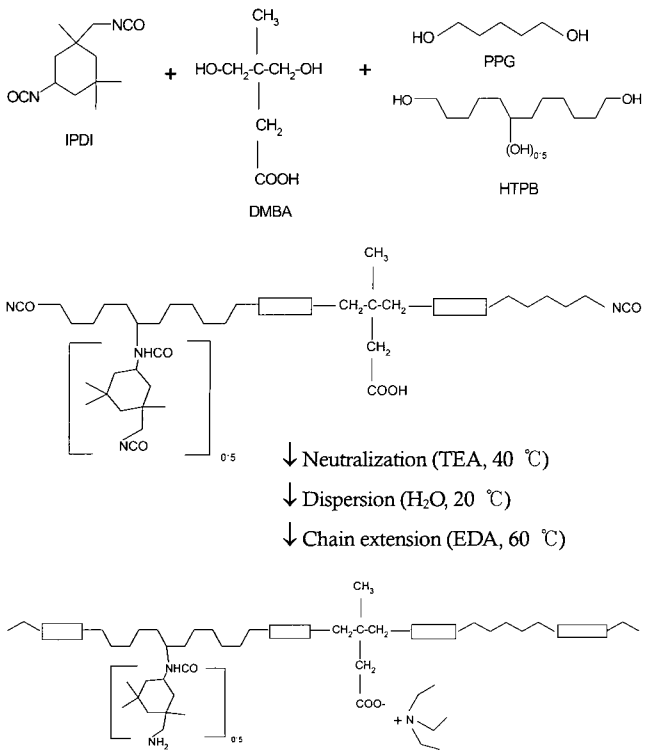



**Scheme 1.** Preparation of anionic waterborne polyurethane.

론값에 도달하면 반응을 종료하고 계의 온도를 상온까지 냉각시켰다. TEA를 사용하여 40 ℃에서 30분간 카복실기를 중화하고 상온까지 냉각하여 물을 첨가하여 분산시킨 후, 20 ℃에서 사슬연장제로 EDA를 첨가하였다. 이어서 교반하면서 온도를 서서히 60 ℃까지 올리고, 2시간 동안 분산을 유지하였다. 이상의 과정을 Scheme 1에 도식적으로 나타내었다. 이때 고형분 함량은 30 wt%로 고정하였다.

**쯔비터이온계 WPU의 제조.** 폴리우레탄 프리폴리머를 만드는 과정은 위의 음이온계 WPU와 동일하다. 다만 IPDI 첨가량을 폴리올의 모든 수산기가 NCO-말단기로 capping되도록 하였다. TEA를 이용하여 DMBA의 카복실기들을 중화시킨 후 물에 분산시키고, 사슬연장을 위한 EDA를 첨가할 때 첨가량을 선형의 폴리우레탄이 되도록 함으로써 사슬연장에 참여하지 못한 이소시아네이트 그룹은 수분산 과정에서 물과의 반응을 통하여 아민이 형성되도록 하였다. 이상의 과정을 Scheme 2에 도식적으로 나타내었으며, 여기서도 고형분 함량은 30 wt%로 고정하였다.

**물성 조사.** 제조한 WPU의 입자크기를 측정하기 위하여 희석법을 이용한 광산란 장치(Microtrac-UPA150)를 이용하였다. WPU의 구조 확인을 위해서 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR JASCO FT/IR-300E)를 사용하였다. 분해능은 4 $cm^{-1}$, 스캔수는 24로 하였고, 건조 시료의 두께를 조절하여 최대 흡광도가 1보다 작게 하였다. 열적 성질은 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter: DSC, TA DSC2910)를 이용하여 조사하였다. WPU를 건조하여 얻어진 필름 약 10 mg을 채취하여 질소 기체 분위기하에서 -100 ℃부터 240 ℃까지 10 ℃/min로 승온시키면서 측정하였다. WPU를 건조하여 얻어진 필름의 동역학적 성질은 동역학적 시험기(dynamic mechanical analyzer : DMA, TA DMA-983)를 이용하여 온도변화에 따른 저장탄성률(storage modulus ; $E'$)과 손실탄성률(loss modulus; $E''$)을 측정하여 조사하였다. DMA를 이용한 동역학적 성질의 조사는 진폭 0.3 mm, 주파수 1 Hz로 -100~170 ℃까지 5 ℃/min의 승온속도로 측정하였다. WPU를 캐스팅한 후 얻어진 필름을 ASTM D638의 규격에




**Scheme 2.** Preparation of Zwitter ionic waterborne polyurethane.

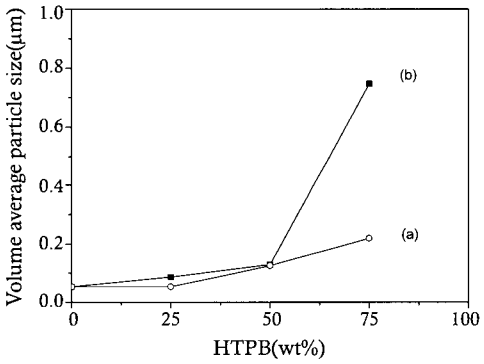



**Figure 1.** Volume average particle size of waterborne polyurethane based on mixture of HTPB and PPG: (a) anionic waterborne polyurethane and (b) Zwitter-ionic waterborne polyurethane.

따라 아령형으로 만든 시편을 만능시험기(Universal Testing Machine ; UTM, LLOYD AMETEK)를 이용하여 인장특성을 조사하였다. 인장속도는 500 mm/min로 상온 25 ℃에서 측정하였으며, 시편 5개를 측정하여 평균을 취하였다.

## 결과 및 토론

음이온계 및 쯔비터이온계 WPU의 제조에 사용한 폴리올 중 HTPB 함량을 변화시킴에 따른 부피 평균 입자 크기 변화를 Figure 1에 나타내었다. HTPB 함량이 증가할수록 음이온계와 쯔비터이온계 WPU 입자크기는 공통적으로 커지는 경향을 보였다. Taylor에 의하면, 일반적으로 WPU와 같은 뉴톤성 액체의 분산을 통한 에멀션의 입자크기는 분산상과 연속상의 점도비가 1에 가깝고, 계면장력이 낮으며, 분산시 가해진 전단력이 클수록 작아진다.[7,8] 본 연구에서 WPU 제조시 폴리올만을 변화시켰으므로 입자 크기의 증가는 HTPB 함량의 증가에 따른 소수성의 증가로 계면장력이 증가한 요인과 HTPB의 점도가 PPG에 비하여 점도가 높은 것에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 그리고 쯔비터이온계 WPU의 입자가 음이온계 WPU의 입자보다 큰 것은 쯔비터이온계 WPU 제조시 프리폴리머의 점도가 높기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 2에는 음이온계 및 쯔비터이온계 WPU를 건조하여 얻은 필름의 적외선 스펙트럼을 나타내고 Table 2에 각각의 피크 위치를 나타내었다. WPU들은 2000~2500 $cm^{-1}$에서 나타나는 NCO 그룹의 특성 피크가 관찰되지 않아 사슬연장 반응이 제대로 진행된 것으로 볼 수 있었다. 또한, 공통적으로 >NH 특성피크가 3300 $cm^{-1}$, 우레탄의 >C=O 특성피크가 1714 $cm^{-1}$, 우레아의 >C=O 특성피크가 1650 $cm^{-1}$ 근처에서 관찰되었다. 쯔비터이온계와 음이온계 WPU의 구조적 차이를 비교하기 위하여, 식 (1)에 정의한 바와 같이, 탄화수소에 의한 흡수 피크인 2930 $cm^{-1}$의 흡광도값($A_1$)과 우레탄, 우레아, 아민의 >NH에 의한 흡수 피크인 3300 $cm^{-1}$의 흡광도 값($A_2$)의 비($R$)를 조사하였다.[9,10]

$$R = \frac{A_2}{A_1} = \frac{C_{NH}\varepsilon_{NH}}{C_{CH}\varepsilon_{CH}} \quad (1)$$

위 식에서 $C$는 농도이고, $\varepsilon$은 몰흡광계수인데 일반적으로 $\varepsilon_{NH}/\varepsilon_{CH}$는 1로 가정할 수 있으므로 흡광도 값의 비는 농도비에 비례한다. 같

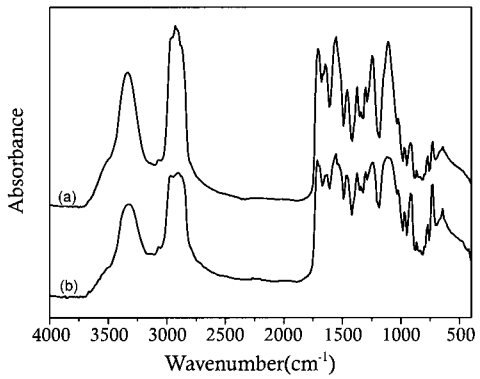



**Figure 2.** FTIR spectra of various waterborne polyurethanes after drying: (a) A-25 and (b) Z-25.

**Table 2. Characteristic FTIR Absorbance Peaks and Absorbance Ratios of Various Waterborne Polyurethanes**

| Sample code | N-H ($cm^{-1}$) | C=O ($cm^{-1}$) | C=O ($cm^{-1}$) | C-O ($cm^{-1}$) | $R^a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A-25 | 3333 | 1714 | 1646 | 1110 | 0.6640 |
| A-50 | 3329 | 1714 | 1643 | 1110 | 0.8529 |
| A-75 | 3330 | 1714 | 1650 | 1110 | 0.6136 |
| Z-25 | 3327 | 1714 | 1640 | 1120 | 0.8018 |
| Z-50 | 3327 | 1714 | 1651 | 1110 | 0.8790 |
| Z-75 | 3326 | 1714 | 1650 | 1110 | 0.7426 |

[a] $R$ defined by eq. (1) was obtained by normalizing the absorbance of NH with the absorbance of CH around 2900 $cm^{-1}$.

은 HTPB 함량으로 제조한 음이온성과 쯔비터이온성 WPU의 경우, 쯔비터이온계일 때 추가된 IPDI와 물의 반응으로 생성되는 아민그룹으로 인하여 $A_2/A_1$의 비가 증가할 것으로 예상할 수 있다. 예상한 바와 같이 Table 2에서 HTPB 함량이 폴리올 중 25, 50, 75 wt%인 경우 모두 Z-25, 50, 75의 $R$ 값이 A-25, 50, 75보다 크게 나타났다. 따라서 Z-series WPU가 쯔비터이온계인 것을 뒷받침하는 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 >NH와 >C=O 또는 -C-O-간의 수소결합이 존재하는 경우, 피크가 관찰되는 파장수는 감소한다. 예를 들면 수소결합을 하고 있는 >NH는 3300 $cm^{-1}$, >C=O는 1710 $cm^{-1}$ 근방에서 피크가 나타나지만 수소결합을 하지 않고 있는 >NH는 3440 $cm^{-1}$, >C=O는 1740 $cm^{-1}$에서 관찰된다고 알려져 있다.[9,11] Table 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 제조된 모든 WPU의 건조 필름에는 상당히 강한 수소결합이 존재하고 있음을 알 수 있다. 특히, >NH 피크 위치를 비교해 보면 쯔비터이온계 WPU 필름이 음이온성 WPU 필름보다 낮은 파장수에서 피크가 나타나는 바, 쯔비터이온계 WPU 필름이 음이온계 WPU보다 >NH 들의 수소결합력의 세기가 더 강하다는 것을 의미한다.

Figure 3과 Figure 4에 제조한 WPU 건조 필름들의 DSC thermogram을 나타내었고, 그 특성 값을 Table 3에 정리하여 나타내었다. WPU 제조 시 폴리올 중 HTPB의 함량이 25% 일때는 건조 후 폴리우레탄 연질부의 유리 전이 온도가 2개로 관찰되었으나 나머지 경우

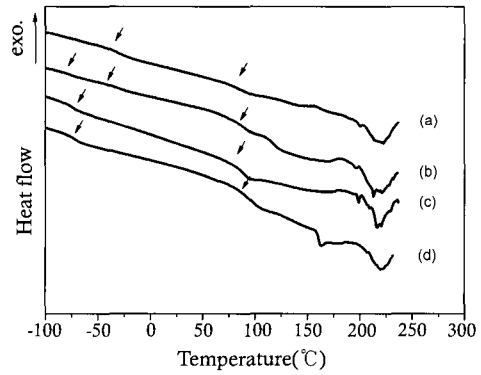



**Figure 3.** DSC thermograms of anionic waterborne polyurethanes based on polyol mixtures after drying: (a) PPG-100, (b) A-25, (c) A-50, (d) A-75.

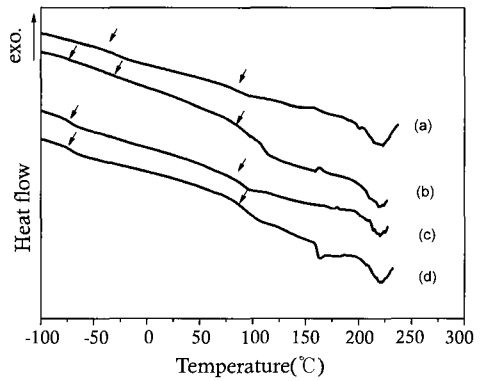



**Figure 4.** DSC thermograms of Zwitter-ionic waterborne polyurethanes based on polyol mixtures after drying: (a) PPG-100, (b) Z-25, (c) Z-50, and (d) Z-75.

**Table 3. Summary of DSC Data for Waterborne Polyurethanes Investigated**

| Sample code | $T_{gs}$ (℃) | $T_{gh}$ (℃) | $T_{mh}$ (℃) | $\Delta H_{mh}$ (cal/g) |
|---|---|---|---|---|
| PPG-100 | -40.11 | 74.6 | 229.6 | 3.65 |
| A-25 | -79.5, -39.7 | 72.8 | 213.1 | 3.45 |
| A-50 | -79.5 | 77.7 | 216.4 | 3.31 |
| A-75 | -80.4 | 82.3 | 217.6 | 3.08 |
| Z-25 | -81.7, -38.9 | 80.8 | 218.6 | 0.99 |
| Z-50 | -80.3 | 83.0 | 219.8 | 0.86 |
| Z-75 | -79.5 | 83.6 | 219.6 | 2.46 |

는 저온에서 하나의 연질부 유리 전이 온도만이 관찰되었다. 이는 HTPB의 함량이 25%일때 PPG와 HTPB간의 상용성이 낮아 연질부가 상분리가 일어났음을 나타내는 것이다.[8,12] 또한 HTPB의 함량이 증가할수록 70~85 ℃ 사이의 경질부 유리 전이 온도($T_{gh}$)가 증가하였고, 경질부의 결정 용융 온도($T_{mh}$)도 증가함을 보였다. HTPB의 함량이 증가할수록 PPG와 HTPB의 상용성이 높아져 연질부를 구성하는 폴리올들 사이의 상분리는 감소하고, 전체적인 경질부와 연질부의 상분리는 증가하는 것으로 판단된다. 특징적인 것은 쯔비터이온계 WPU 필름이 음이온계 WPU 필름의 경우에 비하여 경질부의 결정 용융 엔탈피($\Delta H_{mh}$) 값이 작은 것이다. 이러한 특성은 쯔비터이온계 WPU의 아민기가 경질부와 상호작용으로 경질부의 결정화를 방해하기 때문으로 추측된다. 그리고 쯔비터이온계 WPU의 폴리우레탄 경질부 유리전이 온도와 결정 용융 온도가 음이온계보다 높은 것은 연질부와 경질부간의 상분리가 증가했음을 나타내며, 이러한 경향은 적외선 분광기를 이용한 분석과도 일치하는 결과이다.

Figure 5에 음이온계 WPU와 쯔비터이온계 WPU 필름의 온도에 따른 $E'$와 $E''$를 나타내었다. $E''$는 피크 온도 변화를 비교하기 위해서 수직으로 이동시킨 것이다. WPU 제조시 사용한 폴리올 중 HTPB의 함량이 증가함에 따라 고무상 평탄 영역(rubbery plateau)이 고온까지 확대되는 현상을 보였다. 유리 전이 온도로 볼 수 있는 $E''$피크 온도는 HTPB의 함량이 증가할수록 감소하는 경향이 관찰되며, 특히 HTPB 함량이 25 wt%인 경우 두 개의 피크가 관찰되었다. 이러한 특징은 WPU 제조시 HTPB 사용량이 증가하면 연질부와 경질부의 상분리가 증가하여 연질부의 유리 전이 온도는 낮아지고, 경질부의 유리 전이 온도가 높아지며 경질부 용융 온도도 증가한 결과로 판단된다.

Figure 6과 7에 WPU의 건조 후 필름들의 인장 시험결과를 나타내었다. HTPB 함량이 폴리올 중 75% 이상인 경우 WPU의 건조필름이 brittle 해지고 인장 시험이 곤란하였다. Figure 6과 7에서 흥미있는 현상은 음이온계 및 쯔비터이온계 WPU는 공통적으로, HTPB 함량이 25%일 때 인장 강도와 신율이 가장 높게 관찰되었다. Hwang과 Noh 등의 보고에 의하면, 상용성이 적은 폴리올을 혼합하여 폴리우레탄 제조에 사용할 경우 각각의 폴리올이 연질부 도메인을 형성함에 따라 경질부와 연질부의 계면이 많아지고 신율과 인장 강도가 낮아진다.[13,14] 그러나 본 연구에서는 연질부 내의 상분리 정도가 뚜렷한 A-25와 Z-25가 가장 우수한 기계적 물성을 나타냈다. 동일한 경질부 함량의 WPU 제조에 사용한 폴리올 중 HTPB 함량이 증가하면 연질부와 경질부의 상분리가 증가하여 연질부 유리 전이 온도가 감소하고 연질부의 유연성이 증가하여 신율이 증가하는 요인으로 작용하는 한편, 경질부 유리 전이 온도와 결정 용융 온도가 증가하는 것은 건조 후 폴리우레탄을

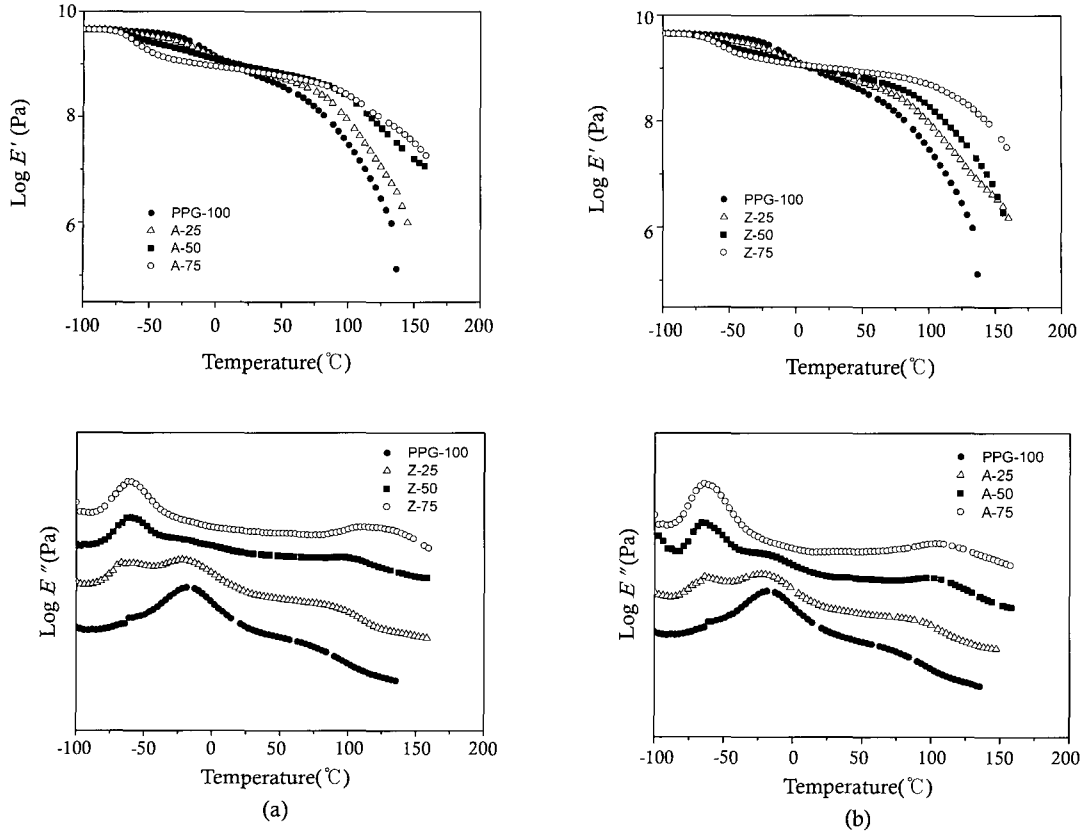



**Figure 5.** Storage modulus ($E'$) and loss modulus ($E''$) vs temperature of various waterborne polyurethanes after drying: (a)anionic water-borne polyurethane and (b) Zwitter-ionic waterborne polyurethane.

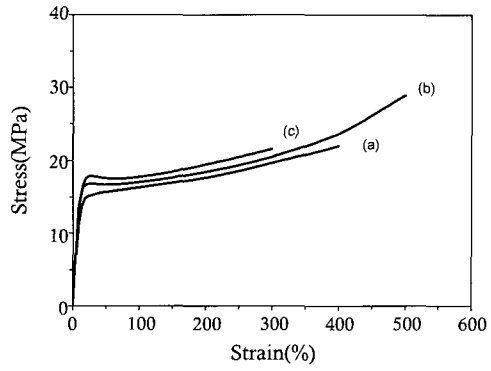



**Figure 6.** Stress-strain curves of various waterborne polyurethane after drying: (a) PPG-100, (b) A-25, and (c) A-50.

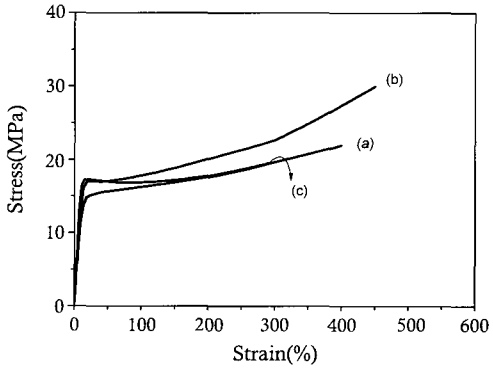



**Figure 7.** Stress-strain curves of various waterborne polyurethane after drying: (a) PPG-100, (b) Z-25, and (c) Z-50.

rigid하게 만드는 요인으로 작용하여[5] 25 wt%와 같은 일정한 혼합 조건에서 신율과 인장 강도가 최대값을 보이는 것으로 볼 수 있다.

## 결 론

HTPB/PPG 폴리올 혼합물의 비율을 달리하는 음이온계 WPU 및 쯔비터이온계 WPU를 제조하여 조성과 이온기들의 영향을 고찰하였다. WPU 제조시 HTPB 함량이 증가하면 입자 크기는 커지는 경향을 보이고, 폴리우레탄의 연질부와 경질부의 상분리는 증가하였다. 음이온계 WPU에 비하여 쯔비터이온계 WPU는 건조 필름의 경우 분자간 강한 수소 결합을 보이는 경향을 나타내었다. 음이온계 및 쯔비터이온계 WPU 공히 건조 필름은 HTPB 함량이 폴리올 중 25 wt% 일때 실험 범위에서는 신율과 인장 강도가 최대값을 보였으며, 이러한 특성은 폴리우레탄의 연질부와 경질부 사이의 미세 상분리를 반영한 것으로 판단되었다.

**감사의 글** : 본 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대 핵심환경기술 개발사업의 지원으로 이루어졌으며, 지원에 감사합니다.

## 참 고 문 헌


1. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, Elsevier, London, 1982.
2. S. L. Huang and J. Y. Lai, *J. Memb. Sci.*, **105**, 137 (1995).
3. T. Gupta, N. C. Pradhan, and B. Adhikari, *J. Memb. Sci.*, **217**, 43 (2003).
4. S. B. Haska, E. Bayramli, F. Pekel, and S. Özkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2347 (1997).
5. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, and L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
6. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, T. L. Alves, and A. A. Ferreira, *Polym. Degrad. Stabil.*, **81**, 19 (2003).
7. G. I. Taylor, *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **146**, 501 (1934).
8. H. Karam and J. C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 576 (1968).
9. S. L. Huang and J. Y. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1235 (1997).
10. H. C. Kuan, C. C. M. Ma, W. P. Chuang, and H. Y. Su, *J. Polym. Sci.; Part B.: Polym. Phys.*, **43**, 1, (2005).
11. M. M. Coleman, K. Ho Lee, D. J. Skrovanek, and P. C. Painter, *Macromolecules*, **19**, 2149 (1986).
12. S. S. Yoon and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1062 (2005).
13. J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Noh, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1997).
14. Y. K. Yang, N. S. Kwack, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **29**, 81 (2005).