



Sulfuric acid를 도입한 열가소성 폴리우레탄 탄성체의 슬립특성 및 기계적 물성에 관한 연구

목동엽^{*,***} · 신현등^{**} · 김동호^{**} · 김구니^{**} · 김인수^{***,†}

^{*}자이로, ^{**}한국신발·피혁연구원, ^{***}한국해양대학교
접수일 (2013년 8월 19일), 수정일 (2013년 9월 23일), 게재확정일 (2013년 10월 18일)

Studies on Slip and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomer Containing Sulfuric Acid

Dong Youb Mok^{*,***}, Hyun Deung Shin^{**}, Dong Ho Kim^{**}, Gu Ni Kim^{**} and In-soo Kim^{***,†}

^{*}Gyro, 556-6, Noksan-dong, Gangseo-gu, Busan, Korea

^{**}Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

^{***}Korea Maritime University, 727, Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan, Korea

(Received August 19, 2013, Revised September 23, 2013, Accepted October 18, 2013)

요약 : Sulfuric acid group을 도입하여 열가소성 폴리우레탄을 제조하였으며, sulfuric acid의 함량을 변경하여 acid 함량에 따른 특성 변화를 연구하였다. 그리고 carboxylic acid를 도입한 폴리우레탄을 제조하여 비교 분석했다. 연구 결과 acid group을 도입함으로써 인장강도, 마모 등 기계적 물성 및 그립 특성이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, Acid 함량별로 물성을 측정된 결과, 일정한 함량까지 기계적 물성은 증가하며 일정 함량 이상에서는 기계적 물성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Wet slip의 경우 또한 acid group 도입에 의해 친수성이 증가함으로 acid 함량이 증가할수록 wet slip은 증가 하는 것을 확인할 수 있었다. Carboxylic acid를 도입한 폴리우레탄과 비교 결과, 수소결합력이 약해 기계적 물성은 낮게 나타났으나 rebounding 특성은 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : We synthesized thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) with different contents of sulfuric acid group, and characterized their physical properties such as mechanical, thermal and grip properties. And the results were compared with carboxylic acid-introduced TPU. Wet slip, tensile strength and abrasion properties were increased by the introduction of acid group. Mechanical properties increased with increasing the acid content up to 0.3 wt%. However, wet slip was continually increased as the acid content increased due to increase of hydrophilicity of TPU.

Keywords : thermoplastic polyurethane, elastomer, sulfuric acid

I. 서론

폴리우레탄은 수산기(-OH) 또는 아민기와 이소시아네이트 (-N=C=O)의 반응에 의해 형성 되는 우레탄 결합으로 이루어진 고분자 화합물을 총칭하는 용어이며, 1930년대 말에 Otto Bayer에 의해 합성된 이후 원료 물질의 반응성이 풍부하고 다양한 구조의 물질들이 개발되어 넓은 분야에 응용되고 있다.^{1,2}

폴리우레탄 탄성체(polyurethane elastomer)는 유리전이 온도(T_g)가 상온보다 낮은 소프트 세그먼트(soft segment)와 상온보다 높은 하드 세그먼트(hard segment)가 연속적으로 연결되어 있는 공중합체이다. 이 두 블록은 서로 녹지 않기 때문에 상분리가 미시적으로 일어나 도메인을 형성하게 되며, 상온에

서 하드 세그먼트는 소프트 세그먼트의 유동성을 억제하는 가교 역할을 하여 고무로서의 거동을 보인다.^{3,4} 폴리우레탄 탄성체 내의 소프트 세그먼트는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 등의 선형 고분자 사슬이고, 하드 세그먼트는 우레탄기, 우레아기 등의 견고한 화합물에 의해서 구성된다. 최근에는 두 블록의 상호영향 및 상분리 현상 등에 의한 안정성 등에도 관심이 높아지고 있는 실정이다.⁵

폴리우레탄은 일반적으로 쿠션재, 절연재, 내구성 타이어, 접착제, 합성섬유 등 매우 폭넓은 산업 분야에 이용되고 있는 재료이며, 폴리우레탄이 지니고 있는 여러 물성 즉, 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 등으로 인해 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다.^{6,7}

현재에는 용도에 따라 높은 기계적물성이나 내마모성, 내슬립성이 요구되는 경우가 많으며, 산업분야에 사용되고 있는

[†]Corresponding Author. E-mail: iskim@hhu.ac.kr

폴리우레탄의 내마모성과 내슬립성을 개선시키기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 이러한 연구로는 폴리올, 이소시아네이트, 경화제의 종류 및 함량 조절, 폴리우레탄과 고무의 복합체 제조 등이 있으며, 실록산 화합물을 사용하여 폴리우레탄의 유연성과 내마모성을 향상시킨 연구결과가 많이 발표되었다. 그러나 실록산 화합물을 사용한 폴리우레탄의 경우 기계적 물성을 크게 저하시키고, 접착이 잘 되지 않는 문제점이 발생된다.⁸ 이에 맞물려 열가역성 탄성체의 경우 2차 결합력을 이용하여 고분자 수지내에 수소결합이나 이온결합이 가능한 화합물을 도입함으로써 기계적 물성을 향상시키는 연구결과가 발표되었다.⁹⁻¹⁴ 또한 네덜란드의 DSM사에서 수소결합과 이온결합을 통해 물성을 나타내는 탄성체를 연구하였으며, 수소결합 단독보다는 이온결합 또는 수소결합과 이온결합의 병용에 물성을 개선한 연구결과를 발표하였다.^{15,16}

본 연구에서는 이전에 발표한 acid group을 도입한 casting PU 연구 결과¹⁷를 바탕으로 하여 기존 열가소성 폴리우레탄에 sulfuric acid group을 도입한 열가소성 폴리우레탄을 제조 실험을 진행하였으며, 또한 acid 함량을 변경하여 acid 함량에 따른 폴리우레탄의 특성변화를 연구하였다. 그리고 carboxylic acid를 도입한 열가소성 폴리우레탄을 제조하여 sulfuric acid를 도입한 폴리우레탄과 기계적 물성, 점탄성 특성 등을 비교 평가하였다.

II. 실험

1. 재료

Prepolymer와 resin premix를 제조하기 위해 사용된 polyester polyol은 DT-3541(AA/EG, BD, MW:3,500, 대원포리머)을 사용하였으며, 수분을 제거하기 위해 진공펌프로 60-70°C에서 3시간 동안 탈포해서 사용하였으며, 4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate) (MDI, Bayer material science)은 isocyanate 함량이 33.6%인 것을 확인한 후 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. Acid group을 도입하기 위하여 sulfuric acid인 BES(N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid, MW:213.25, Sigma Aldrich)와 carboxylic acid인 DMBA(2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid, MW:148.16, Sigma Aldrich)를 사용하였다. Chain extender는 1,4-butanediol(MW:90.12, 삼전화학)을 사용하였다.

2. 실험방법

교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, N₂ 주입장치가 장착된 kettle에 먼저 DT-3541과 acid group을 포함한 화합물의 혼합을 적절하게 해주기 위해 DT-3541, BES, 1,4-butanediol를 weighing하고, 150°C로 승온하여 30분간 교반을 시켰다. 이때, 공기 중의 수분 및 산소와 반응물이 반응하지 않도록 질소를

Table 1. Compositions of Thermoplastic Polyurethanes by Acid Contents (unit : g)

Materials	TPU-1	TPU-2	TPU-3	TPU-4	TPU-5
DT-3541	935	935	935	935	935
BES	-	4	7	10.5	14
1,4-BD	66.1	64.4	63.1	61.6	60.1
MDI	263	263	263	263	263
Acid content (wt%)	-	0.1	0.2	0.3	0.4
Hard segment (%)	20.7	21.1	21.3	21.5	21.7

Table 2. Compositions of Thermoplastic Polyurethanes by Acid Types (unit : g)

Materials	TPU-6	TPU-7
DT-3541	935	935
DMBA	11.8	-
BES	-	10.5
1,4-BD	58.9	61.6
MDI	263	263
Acid content (wt%)	0.3	0.3
Hard segment (%)	21.7	21.5

주입시켰다. MDI(methylene bis(p-phenyl isocyanate))를 혼합하여 열가소성 폴리우레탄을 제조하였다. 혼합은 1000 rpm으로, 2분간 교반하였으며 교반 시 승온 온도는 90°C까지 상승하였다. 교반 후 90°C oven에서 12 hr동안 경화시켰다. 경화된 수지를 분쇄 및 사출을 통해 열가소성 폴리우레탄을 제조하였다. 사출 온도는 nozzle에서 die까지 150/160/170/180°C로 사출하였다. BES 도입 및 함량별 열가소성 폴리우레탄 제조의 조성은 Table 1에 나타내었으며, BES와 DMBA를 도입한 열가소성 폴리우레탄 제조의 조성은 Table 2에 나타내었다. 제조된 acid group을 도입한 열가소성 폴리우레탄의 구조는 soft segment와 hard segment 사이에 우레탄 내에 acid group이 도입되게 된다.

3. 열가소성 폴리우레탄 평가

3.1 폴리우레탄의 기계적 물성 평가

경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의 지점을 열 번 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 열가소성 폴리우레탄 탄성체의 인장강도와 신장률은 ASTM D412에 따라 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick-1435)를 이용하여 측정하였으며, 시험속도는 500mm/min, 시료의 너비는 5mm로 하여 5회 측정값을 평균값으로 하였다. 인열강도는 KS M6518에 준하여 만능인장시험기를 이용하여 측정하였으며, 5회 측정값을 평균값으로 하였다. 마모평가는 NBS 마모시험기를 이용하여 예비마모 100회를 실시한 후, 150회 마모 값을 측정하였다. 마모 시편은 6회 측정값을 평균값으로 하였다. Rebounding 측정은 반발 탄성 시험 장치를 이용하여 600 mm의 높이에서

강구를 자유낙하시켜 반발하여 튀어오르는 높이를 5회 측정하여 평균값을 나타내었다.

3.2 폴리우레탄의 wet slip 평가

폴리우레탄의 wet slip을 평가하였다. Wet slip 측정은 ASTM D1894에 준하여, 만능인장시험기를 이용하여 측정하였다. 시편은 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 정사각형 형태로 측정하였다. 측정은 고정된 유리판 위에 물을 분취하여 시편을 올린 뒤 일정 무게의 추로 시편을 끌어 당겨 시편에서 발생하는 하중 값을 측정하였다. 측정된 결과는 동마찰계수(kinetic coefficient of friction)의 값을 표시하였으며, 5회 측정의 평균값을 나타내었다.

3.3 Dynamic mechanical thermal analysis

온도에 따른 탄성체의 점탄성을 평가하기 위해서 dynamic mechanical thermal analyzer (DMA-RSA3, TA Instruments)를 사용하였다. 측정 시 single cantilever bending mode를 사용하였으며 frequency는 3 Hz, amplitude는 $30 \mu\text{m}$ 이다. 측정온도 범위는 $-100 \sim 120^\circ\text{C}$, heating rate는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다.

III. 결과 및 고찰

1. Dynamic Mechanical analysis (DMA) 분석

1.1 BES도입 및 BES 함량에 따른 점탄성 평가

DMA는 일반적으로 폴리우레탄 등 고분자 물질의 점탄성 특성 및 에너지 손실을 측정하는데 사용한다.¹⁸ 온도에 따른 점탄성 특성을 측정하여 열가소성 폴리우레탄의 storage modulus를 분석하였으며 Figure 1에 결과를 나타내었다. $-50 \sim 40^\circ\text{C}$ 의 범위에서 storage modulus가 감소하였으며, 이는 폴리우레탄 내에 soft segment의 일반적인 T_g 때문인 것으로 판단된다. BES를 도입한 경우 acid group을 도입하지 않은 폴리우레탄

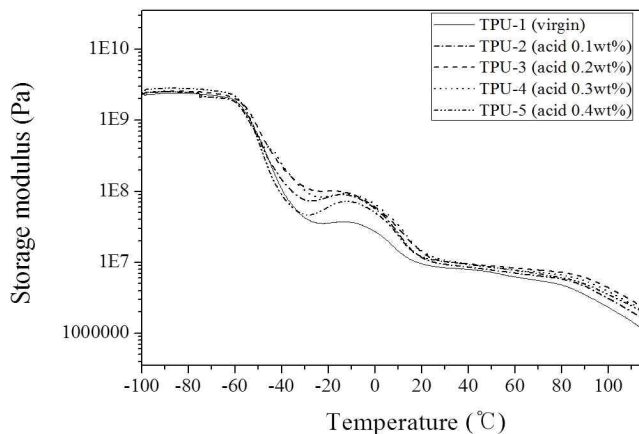


Figure 1. Storage modulus of thermoplastic polyurethanes by BES contents.

보다 $-40 \sim 30^\circ\text{C}$ 의 범위에서 storage modulus가 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 열가소성 폴리우레탄내에 도입된 acid group에 의한 것이며, acid group 도입으로 인해 수소결합이 증가되어 storage modulus가 증가한다고 추정되었다¹⁹. BES를 사용하여 acid 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 storage modulus를 분석하였으며, acid 함량은 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 wt%를 적용하여 평가를 진행하였다. 측정 결과 acid 함량이 0.3 wt%까지 $-40 \sim 30^\circ\text{C}$ 의 범위에서 storage modulus가 증가하였다. 이러한 결과는 앞서의 결과와 같이 수소결합에 의한 결합력 증가로 인한 것이며, acid 함량이 높아짐에 따라 수소결합이 증가하기 때문에 이러한 결과가 나타나는 것으로 판단된다. 하지만 0.4 wt%에서는 storage modulus가 감소하였다. 이러한 결과는 acid 함량이 어느 함량 이상에서는 acid group에 의해 반응성이 떨어져 열가소성 폴리우레탄의 분자량이 감소되기 때문으로 추정된다.

1.2 BES와 DMBA 비교 평가

Carboxylic acid인 DMBA를 도입하여 sulfuric acid인 BES를 사용한 열가소성 폴리우레탄을 비교한 결과를 Figure 2에 나타내었으며, 측정 결과 DMBA를 도입한 폴리우레탄의 $-40 \sim 30^\circ\text{C}$ 의 범위에서 storage modulus가 더 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 DMBA 구조내에 포함되어 있는 carboxylic acid의 수소결합력이 BES내에 sulfuric acid의 수소결합력 보다 더 높기 때문으로 추정된다.²⁰ 또한 soft segment의 storage modulus가 급격히 감소하는, 즉 유리전이 온도 -60°C 부근에서 storage modulus 분석 결과 DMBA를 도입한 경우 acid group을 도입하지 않은 경우와 비교하여 유리전이온도가 -59°C 에서 -55°C 로 상승하였다. 이는 DMBA를 도입한 경우 soft segment의 유리전이 온도가 상승하며, 이와 같은 결과는 수소결합에 의한 결과로 볼 수 있다. 하지만 BES를 도입한 경우에는 acid

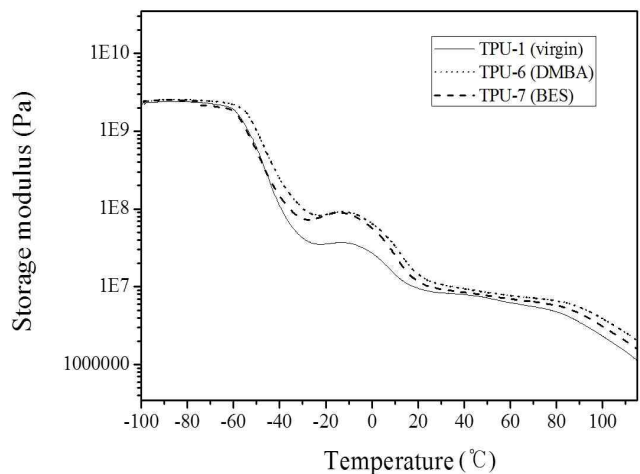


Figure 2. Storage modulus of thermoplastic polyurethanes by acid type.

group을 도입하지 않은 경우와 비교하여 soft segment의 유리 전이 온도는 유사하였다. 이와 같은 결과는 BES를 도입한 경우 DMBA에 비해 수소결합력이 약하기 때문에 soft segment와 hard segment의 상분리가 잘 이루어진 것으로 판단된다.²¹⁻²⁵

2. 기계적 물성 분석

2.1 BES도입 및 BES 함량에 따른 물성 비교

열가소성 폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 열가소성 폴리우레탄내에 acid group 도입이 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 acid 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 acid 함량이 물성에 미치는 영향을 검토하였으며, 전체적인 기계적 물성 값은 Table 3에 나타내었다. Figure 3은 만능인장시험기를 통하여 acid group을 도입한 열가소성 폴리우레탄의 인장강도 및 신장률을 나타내었다. Acid group이 도입된 열가소성 폴리우레탄의 경우 acid group이 도입되지 않은 폴리우레탄 보다 인장강도가 더 우수하였다. 이러한 결과는 수소결합에 의한 영향으로 볼 수 있으며, 앞의 DMA 측정 결과에서 acid group을 도입한 경우 storage modulus가 더 높은 것도 이러한 결과를 뒷받침해줄 수 있다. Acid 함량

에 따른 열가소성 폴리우레탄의 인장강도 및 신장률을 측정된 결과 acid 함량이 0.3 wt%까지 인장강도 값이 증가하였으며, 평균적으로 10 kgf/cm²정도의 증가 값을 나타내었다. 하지만 0.4 wt%에서는 인장강도 값이 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 앞에서의 DMA 측정 결과와 같이 수소결합에 의한 modulus의 증가로 판단된다. 신장률은 acid 함량이 0.3 wt%까지 감소하였으며, 0.4 wt%에서는 다시 증가하였다. 이러한 결과는 수소결합에 의해서 modulus는 증가되지만 엘라스토퍼가 딱딱해져서 신장률은 감소되는 것으로 보여진다.

열가소성 폴리우레탄의 경도를 측정된 결과 acid 함량이 0.3 wt%까지 증가할수록 경도가 증가하였으며, 마모 측정 결과 또한 acid 함량이 0에서 0.3 wt%까지 증가할 경우, 160에서 210%로 40% 증가하였으며, 내마모 값이 일정한 비율로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 acid 함량 0.4 wt%에서는 마모 값이 202%로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 수소결합력 증가에 의해 경도가 증가되고 마모 또한 향상된 것으로 판단되며, acid 함량 0.4 wt%에서는 acid group에 의한 반응성의 저하로 부반응이 발생하여 분자량이 감소하여 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다. 경도 및 NBS 마모 결과는 Figure 4에 나타내었다. Rebounding 측정 결과 BES를 도입한 경우 acid를 도입하지 않은 TPU보다 높은 결과 값을 나타내었으며, 이는 soft segment와 hard segment의 상분리가 잘 이루어져 soft segment부분에 의해 영향을 받게 되는 탄성력이 상승한 것으로 판단되며 앞에서의 DMA의 결과도 이를 뒷받침해줄 수 있다. Acid 함량에 따른 측정 결과 acid함량이 증가하여도 rebounding은 유사한 결과 값을 나타내었으며, 그 결과는 Figure 5에 나타내었다.

따라서 acid 함량이 증가하면 수소결합이 증가하기 때문에 수소결합력에 의한 modulus가 증가하여 기계적 물성이 전체적으로 증가하였다. 하지만 일정 함량 이상에서는 기계적 물성이 전체적으로 감소하였다. 본 연구에서 acid 최적 함량은 0.3 wt%로 평가되었다.

Table 3. Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethanes with Various Acid Contents

Sample	Content of acid (wt%)	Mechanical properties					
		Hardness (shore A)	NBS abrasion (%)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Rebounding (%)
TPU-1	0	73	160	197	764	76	53
TPU-2	0.1	74	176	205	749	76	54
TPU-3	0.2	75	190	214	729	78	55
TPU-4	0.3	75	210	237	691	83	55
TPU-5	0.4	74	202	204	724	79	54

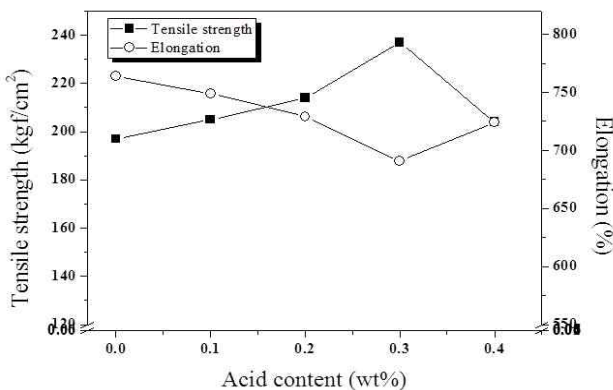


Figure 3. Tensile strength and elongation of thermoplastic polyurethanes by BES contents.

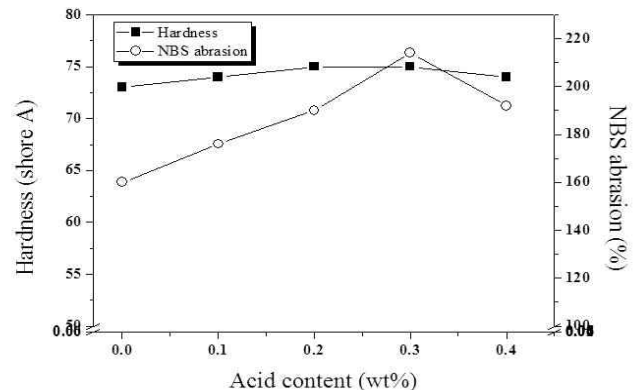


Figure 4. Hardness and NBS abrasion of thermoplastic polyurethanes by BES contents.

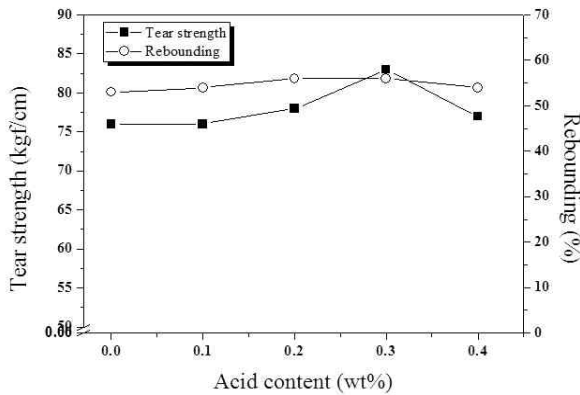


Figure 5. Tear strength and rebounding of thermoplastic polyurethanes by BES contents.

Table 4. Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethanes with Various Acid Types

Sample	Type of acid	Mechanical properties					
		Hardness (shore A)	NBS abrasion (%)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Rebounding (%)
TPU-1	(Virgin)	73	160	197	764	76	53
TPU-6	DMBA	75	232	260	687	85	50
TPU-7	BES	75	210	237	691	83	55

2.2 BES와 DMBA 비교 평가

Acid group을 도입하지 않은 TPU, BES를 도입한 TPU, DMBA를 도입한 TPU의 인장강도, 신장률, 인열강도, 경도 등을 측정하여 acid group 종류에 따른 특성을 비교하였으며, 결과를 Table 4에 나타내었다.

Acid 종류별 인장 강도 및 신장률 비교 평가 결과를 Figure 6에 나타내었으며, 측정 결과 carboxylic acid인 DMBA를 도입한 경우 BES를 도입한 경우 보다 인장강도가 더 높았으며, 신장률은 더 낮게 나타났다. 이러한 결과는 DMBA를 도입한 경우 수소결합력이 BES보다 높기 때문이며 앞에서의 DMA 측정 결과와 일치한다. 인열강도 측정 결과 또한 DMBA를 도입한 경우 더 높은 인열 강도 값을 나타내었다.

열가소성 폴리우레탄의 경도를 측정하였으며, 측정결과 DMBA를 도입한 경우 더 높은 경도 값을 나타내었고, 마모 측정 결과 또한 경도 상승에 의해 마모 값이 BES를 도입한 경우 보다 더 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과 또한 수소결합력의 세기에 의한 결과로 판단된다. Figure 7는 열가소성 폴리우레탄의 rebounding을 나타내었다. Rebounding 측정 결과 BES를 도입한 경우 acid group을 도입하지 않은 폴리우레탄 보다 rebounding이 증가하지만, DMBA를 도입한 경우 rebounding이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DMBA를 도입한 경우 수소결합력이 높기 때문에 soft segment와 hard segment의 상분리가 상대적으로 잘 이루어지지 않는 것으로 추정되며, 이러한 결과는 앞의 DMA 결과와도 일치한다.

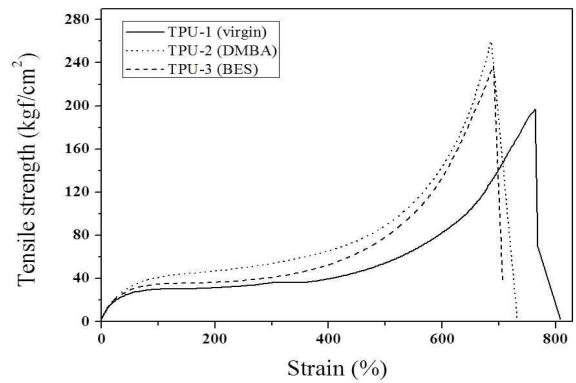


Figure 6. S-S curve of thermoplastic polyurethanes by acid type.

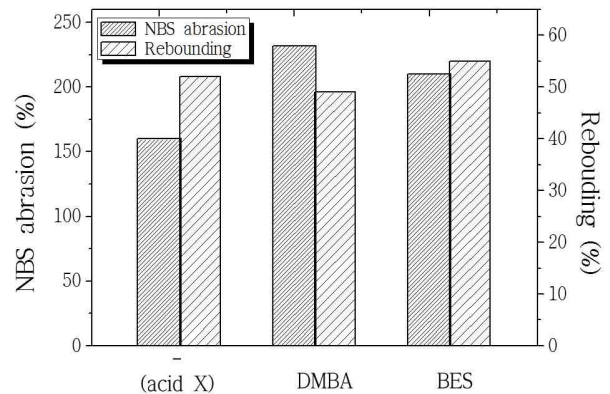


Figure 7. NBS abrasion and rebounding of thermoplastic polyurethanes by acid types.

3. Wet slip

3.1 BES도입 및 BES 함량에 따른 비교

열가소성 폴리우레탄의 슬립 특성을 조사하였으며, 측정결과는 Figure 8에 나타내었다. 측정결과 acid group이 도입됨에 따라 wet slip이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. Acid group이 포함되지 않은 열가소성 폴리우레탄과 acid group을 포함한 열가소성 폴리우레탄의 wet slip 특성은 큰 차이를 나타내었으며, 이러한 결과는 acid group내에 OH기에 의해 친수성이 증가함에 따라 wet slip이 증가한 것으로 판단된다.

Acid 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 wet slip 특성을 조사하였다. Wet slip 측정 결과 acid함량이 증가할수록 wet slip이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 기계적 물성과는 달리 wet slip은 acid 함량이 계속적으로 증가하여도 sulfuric acid에 의한 OH기의 증가 즉, 친수성의 증가로 인해 슬립성은 지속적으로 상승하였다.

3.2 BES와 DMBA 비교 평가

DMBA와 BES를 도입한 폴리우레탄의 wet slip를 비교하였으며, 측정결과를 Figure 9에 나타내었다. DMBA를 도입한 경

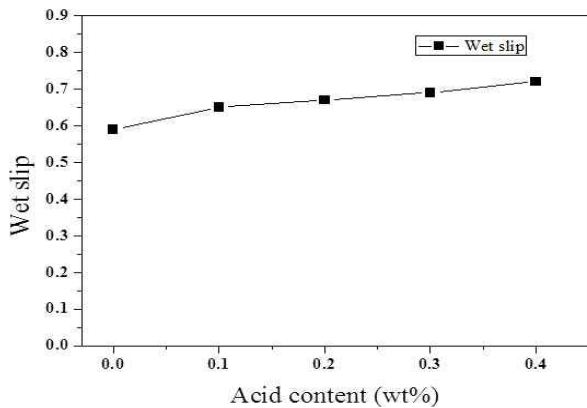


Figure 8. Wet slip of thermoplastic polyurethanes by BES contents.

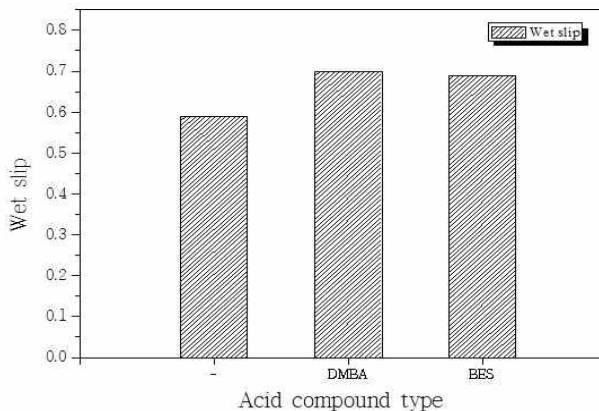


Figure 9. Wet slip of thermoplastic polyurethanes by acid types.

우에도 acid group를 도입하지 않은 경우 보다 높은 wet slip값을 나타내었으며, BES를 도입한 폴리우레탄과 비교한 결과 wet slip은 유사한 값을 나타내었다. 이는 앞에서의 기계적 물성과 결과와 달리 wet slip은 acid group 도입에 의한 친수성 증가에 따라 결과 값이 상승하는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 sulfuric acid group을 포함하는 BES를 도입하여 열가소성 폴리우레탄을 제조하였으며, acid 도입, 함량 및 종류에 따른 기계적 물성, 점탄성, 그립성에 대해서 고찰했으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Acid group이 도입된 경우 수소결합의 증가로 인해 모듈러스, 인장강도, 경도, 마모 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 또한 acid 함량이 증가할수록 기계적 물성이 향상되었다. 하지만 acid 함량 0.4 wt% 이상에서는 acid group에 의한 반응성 저하로 인해 기계적 물성 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 acid 최적 함량은 0.3 wt%로 평가되었다.

- (2) Sulfuric acid를 포함하는 BES는 carboxyl acid를 포함하는 DMBA보다 수소결합력이 낮아 기계적 물성은 낮게 나타났지만, soft segment와 hard segment의 상분리가 더 잘 이루어져 탄성력이 더 높은 것을 확인할 수 있었다.
- (3) Acid group이 도입된 경우, OH 기 증가에 의해 친수성이 증가함으로 wet slip은 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, acid 함량이 증가할수록 wet slip은 증가하였다.
- (4) 결론적으로 acid group을 도입할 경우 기계적 물성, 내마모성, 그립성을 동시에 증가시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 시행한 지식경제 기술혁신사업(산업융합기반구축사업, N001400002)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Elsevier, New York, 1991.
2. C. Prisacariu, "Polyurethane Elastomers : from morphology to mechanical aspects", Springer, 2011.
3. K. C. Frish and S. L. Reegen, "Advances in Urethane Science and Technology", vol. 1-8, Technomic USA, 1978.
4. R. Bonart, "Thermoplastic elastomers", *Polymer*, **20**, 1389, (1979).
5. M. J. Han, K. B. Choi, S. H. Kim, and S. H. Lee, "폴리우레탄 탄성체의 분자구조와 물리적 성질과의 관계", *Polymer (Korea)*, **7**, 6 (1983).
6. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethanes, 1987.
7. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, Munich, 1985.
8. Koichi ayama and Kumamoto, U.S. patent 5952444 (1999)
9. R. P. Sijbesma, E. W. Meiger, "Quadruple hydrogen bonded systems", *Chem. Commun.*, **5** (2003).
10. M. Muller, R. Stadler, F. Kremer, G. Williams, "On the Motional Coupling between Chain and Junction Dynamics in Thermoreversible Networks", *Macromolecules*, **28**, 6942 (1995).
11. T. Loontjens, J. Put, B. Coussens, R. Lange, J. Palmen, T. Sleijen, B. Plum, "Novel Supramolecular Polymer Networks Based on Melamine and Imide containing Oligomers", *Macromol. Symp.*, **174**, 357 (2001).
12. C. C. Peng, V. Abetz, "A Simple path way toward Quantitative Modification of Polybutadiene: A New Approach to Thermoreversible Cross-Linking Rubber Comprising Supramolecular

- Hydrogen-Bonding Networks“, *Macromolecules*, **38**, 5575 (2005).
13. K. Chino, M. Ashiura, “Thermoreversible Crosslinking Rubber using Supramolecular Hydrogen Bonding Networks“, *J. Natori, Rubber Chem. Technol.*, **75**, 713 (2002).
 14. K. Chino, M. Ashiura, “Thermoreversible Cross-Linking Rubber Using Supramolecular Hydrogen-Bonding Networks“, *Macromolecules*, **34**, 9201 (2001).
 15. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee and J. H. Kim, “수분산성 폴리우레탄의 입자 크기 조절에 관한 연구 : Carboxyl group 과 Dielectric constant의 효과”, *Polymer(korea)*, **21**, 375 (1997).
 16. D. G. Hundiwale, U. R. Kapadi and M. V. Pandya, “Effect of Macroglycol Structure and Its Molecular Weight on Physicomechanical Properties of Polyurethanes” *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1329 (1995).
 17. D. Y. Mok, H. D. Shin, D. H. Kim and G. N. Kim, “Acid Group 이 도입된 Casting 폴리우레탄 탄성체의 접착 및 기계적 물성에 관한 연구”, *J. Adhesion and Interface.*, **14**, 68 (2013).
 18. Powell PC, “Engineering with polymers”, New York: Chapman & Hall 1983.
 19. Wang, T. L, Yang, C. H, Shieh, Y. T. Yeh, A. C, “Synthesis and properties of conducting organic/inorganic polyurethane hybrids”, *Eur. Polym. J.*, **45**, 387 (2009).
 20. K. Y. Chen, J. F. Kuo, C. Y. Chen, “Synthesis, characterization and platelet adhesion studies of novel ion-containing aliphatic polyurethanes”, *Biomaterials*, **21**, 161 (2000).
 21. Okkema AZ, Visser SA, Cooper SL, “Physical and blood-contacting properties of polyurethanes based on a sulfonic acid-containing diol chain extender”, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 1371 (1991).
 22. Fougnot C, Dupillier MP, Jozefowicz M, “Anticoagulant activity of amino acid modified polystyrene resins: influence of the carboxylic acid function”, *Biomaterials*, **4**, 101 (1983).
 23. Douzon C, Kanmangne FM, Serne H, Labarre D, Jozefowicz M, “Heparin-like activity of insoluble sulphonated polystyrene resins part III: Binding of dicarboxylic amino acids”, *Biomaterials*, **8**, 190 (1987).
 24. Ko TM, Lin JC, Cooper SL, “Surface Characterization and Platelet adhesion studies of Plasma-Carboxylated Polyethylene”, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **156**, 207 (1993).
 25. Lee JH, Khang G, Lee JW, Lee HB, “Platelet adhesion onto chargeable functional group gradient surfaces”, *J. Biomed. Mater. Res.*, **40**, 180 (1998).