



## Carboxylic acid와 nano zinc oxide를 도입한 열가소성 폴리우레탄 탄성체의 슬립특성 및 기계적 물성에 관한 연구

신현등 · 김동호 · 김구니<sup>†</sup>

한국신발피혁연구원

접수일(2014년 5월 27일), 수정일(2014년 6월 9일), 게재확정일(2014년 6월 13일)

### Studies on Slip and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomer with Carboxylic acid and Nano zinc oxide

Hyun Deung Shin, Dong Ho Kim, and Gu Ni Kim<sup>†</sup>

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received May 27, 2014, Revised June 9, 2014, Accepted June 13, 2014)

**요약** : 산성기를 도입한 폴리우레탄에 나노산화아연을 첨가하여 열가소성 폴리우레탄 탄성체를 합성하였으며, 합성된 폴리우레탄 탄성체의 기계적물성, 열적특성, 접촉각, 그립특성을 평가하였다. 그리고 산화아연의 함량과 입자 크기가 폴리우레탄 탄성체에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 나노산화아연을 도입한 경우 이온결합이 형성되어 산성기에 의한 수소결합과 동시에 작용하기 때문에 인장강도, 마모 등 기계적 물성 및 그립특성이 향상되는 것이 확인되었다. 폴리우레탄내의 산화아연 함량에 따른 물성평가 결과 나노산화아연 함량이 증가할수록 이온결합 도입에 의한 친수성이 커져서 wet slip이 지속적으로 상승되었으며, 기계적 물성은 산화아연에 의한 이온화율 50%까지 향상되다가 그 이후에는 감소되는 현상을 나타내었다.

**ABSTRACT** : We synthesized thermoplastic polyurethane elastomer(TPU) with acid group and nano zinc oxide, and characterized their mechanical properties, thermal properties, contact angle and grip property. The effects of the zinc oxide content and size on the physical property of TPU were investigated. When the nano zinc oxide was introduced in TPU with acid group, it had excellent mechanical properties and grip by formation of hydrogen and ionic bonding. The wet slip of TPU with zinc oxide was increased continuously as ionization rate increased due to increase of hydrophilicity and ionic interaction, and mechanical properties were increased with increasing ionization rate up to 50%.

**Keywords** : thermoplastic polyurethane elastomer, nano zinc oxide, secondary bonding

## I. 서론

폴리우레탄은 1930년대 말에 Otto Bayer에 의해 합성된 이후 다양한 구조의 원료 물질들이 개발되어 넓은 분야에 응용되고 있다. 폴리우레탄은 화학적으로 우레탄 결합을 일정량 함유하고 있는 고분자 화합물로서 활성 수산기(-OH)를 갖고 있는 polyol과 isocyanate group (-N=C=O)을 갖고 있는 isocyanate가 반응하여 합성 된다.<sup>1</sup> 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 공중합체(copolymer)이다. 이 두 블록은 서로 녹지 않기 때문에 상분리가 미시적으로 일어나 도메인을 형성하게 되며, 상온에서 하드 세그먼트는 소프트 세

그먼트의 유동성을 억제하는 가교의 역할을 하여 고무와 같은 거동을 보이게 된다.<sup>2,3</sup> 폴리우레탄 탄성체 내의 소프트 세그먼트는 폴리에스테르나 폴리에테르 등의 선형 고분자 사슬로 구성되어있으며 하드 세그먼트는 우레탄기, 우레아기 등의 견고한 화학구조로 이루어져있다. 최근에는 두 블록의 상호영향 및 상분리 현상 등에 의한 안정성 등에도 관심이 높아지고 있다.<sup>4</sup>

폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 콘크리트, 금속 재료 등의 코팅제나 접착제, 충전제 등과 같은 다양한 용도로 사용되고 있으며 폴리우레탄이 지니고 있는 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 등의 장점으로 인해 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다.<sup>5,6</sup> 고분자 나노복합재료는 최근 전세계에 걸쳐 폭넓은 연구가 진행되고 있다. 기존의 마이크로 사이즈의 필러에 비해 나노 사이즈의 필러를 사용한 경우 고분자 복합체의 물성이 더 향상되는 것으로 보고

<sup>†</sup> Corresponding Author. E-mail: gnkim@kiftt.re.kr

되고 있으며, 공중합체에 나노필러를 적용한 경우 상분리 및 공중합체의 bulk morphology에 미치는 영향에 대한 연구 등이 많이 진행 되어왔다. 또한 나노 필러가 기계적 물성에 어떠한 영향을 주는지에 대한 연구가 계속적으로 진행되고 있다.<sup>7-11</sup>

그리고 최근에는 고분자 수지내에 hydrogen bonding이나 ionic bonding 등의 이차결합이 가능한 화합물을 도입함으로써 재사용이 가능하고 기계적 물성이 우수한 탄성체 개발에 관한 연구결과가 발표되고 있다.<sup>12-17</sup> 네덜란드의 DSM사에서 수소결합과 이온결합을 통해 물성을 나타내는 탄성체를 연구하였으며, 수소결합 단독보다는 이온결합 또는 수소결합과 이온결합의 병용으로 물성을 개선한 연구결과를 발표하였다.<sup>18,19</sup>

본 연구에서는 acid group을 도입한 열가소성 폴리우레탄에 nano zinc oxide를 첨가하여 폴리우레탄 탄성체의 기계적 물성, 열적특성, 접촉각, 그림특성을 평가하고 zinc oxide의 입자 크기에 따른 TPU 특성차이를 확인하였으며, nano zinc oxide를 변량하여 함량에 따른 폴리우레탄의 특성변화를 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 재료

열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위해 polyol로는 DT-3550 (AA/NPG, MW:3,500, 대원폴리머)을 사용하였으며, 합성 전에 진공펌프로 60~70℃에서 3시간 동안 탈포해서 수분을 제거하였다. 4,4'-Methylene bis(phenyl isocyanate)(MDI, Bayer material science)은 isocyanate 함량이 33.6%인 것을 확인한 후 추가적인 정제과정 없이 사용하였으며, chain extender는 1,4-butanediol(MW:90.12, Sigma Aldrich)을 사용하였다. Acid group을 도입하기 위해 carboxylic acid를 포함하는 DMBA(2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid, MW:148.16, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 이온결합을 도입하기 위해 zinc oxide로 acid group을 중화하였으며, 중화에 사용한 재료로는 nano zinc oxide(20~30nm, yakuri chemical)와 일반 zinc oxide(0.4~0.5μm, songwon chemical)를 사용하였다.

### 2. 실험방법

교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, N<sub>2</sub> 주입장치가 장착된 kettle에 DT-3550, DMBA, 1,4-butanediol를 평량하고, 110℃로 승온시켜 30분간 교반하여 잘 혼합하였다. 그 다음 제조된 수지 혼합물에 MDI를 당량비로 혼합하여 열가소성 폴리우레탄을 제조하였다. 폴리우레탄 중합 시 1000 rpm의 속도로 2분간 교반하였으며 반응물의 내부 온도는 90℃까지 상승하였다. 교반이 끝난 후 몰드에 붓고 90℃ oven에서 12시간 동안 경화시켰다. 제조된 acid group이 포함된 폴리우레탄에 이온결합을 도입하기 위해 zinc oxide를 사용하였으며, zinc oxide 투

**Table 1. Compositions of Thermoplastic Polyurethanes by Filler Types** (unit : g)

Materials	TPU-0	TPU-1	TPU-2	TPU-3	TPU-4
DT-3550	130	130	147	130	130
DMBA	-	1.78	1.92	1.78	1.78
Nano ZnO	-	-	-	0.5	-
General ZnO	-	-	-	-	0.5
1,4-BD	14.1	13.2	13.07	13.2	13.2
MDI	52.55	52.55	52.55	52.55	52.55
Acid content (wt%)	-	0.3	0.3	0.3	0.3

**Table 2. Compositions of Thermoplastic Polyurethanes with Various Zinc Oxide Content** (unit : g)

Materials	TPU-5	TPU-6	TPU-7	TPU-8
DT-3550	130	130	130	130
DMBA	1.78	1.78	1.78	1.78
Nano ZnO	0.25	0.5	0.75	1
1,4-BD	13.2	13.2	13.2	13.2
MDI	52.55	52.55	52.55	52.55
Ionization rate (%)	25	50	75	100

입 후 haake rheocord를 사용해서 160℃에서 10분 동안 혼합하였다. 이 후 사출 공정을 통해 물성평가를 위한 폴리우레탄 시편을 제조하였으며, 사출 온도는 nozzle에서 die까지 150/160/170/180℃로 사출하였다. Acid group 및 zinc oxide를 도입한 열가소성 폴리우레탄의 조성은 Table 1에 나타내었으며, nano zinc oxide 함량별 열가소성 폴리우레탄의 조성은 Table 2에 나타내었다. Table 1과 2에서 TPU-3과 TPU-6은 동일 시험편이며, 도입된 ZnO의 종류에 따른 결과와 nano ZnO 함량에 의한 영향을 각각 명확하게 비교 평가하기 위해서 동일한 조성의 TPU이지만 TPU-3과 TPU-6으로 나누어 기재하였다. Table 1에서 acid content(wt%)는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$Acidcontent(wt\%) =$$

$$\frac{TPU\text{에포함된}DMBA\text{구조내의}carboxylicacid\text{무게}}{TPU\text{전체무게}} \times 100$$

Table 2에서 ionization rate (%)는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{Ionizationrate}(\%) = \frac{\text{zincoxide의몰수}}{\text{DMBA의몰수}} \times 100$$

Acid group을 도입한 열가소성 폴리우레탄은 soft segment와 hard segment로 이루어진 우레탄 구조내에 carboxylic acid group이 존재하게 되며, zinc oxide를 도입할 경우 분자구조내의 acid group과 이온결합을 형성한다.

### 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 500 mm/min, 시료의 너비는 5 mm로 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.

#### 3.2 폴리우레탄의 접촉각 평가

폴리우레탄의 접촉각을 평가하였다. 접촉각 시험은 contact angle analyzer (Phoenix 300, S.E.O. Co.)를 이용하여 측정하였으며, 폴리우레탄 탄성체 표면위에 증류수를 1방울을 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였다. 측정은 5회 이상 접촉각을 측정하여 평균값을 나타내었다.

#### 3.3 폴리우레탄의 wet slip 평가

폴리우레탄의 wet slip을 평가하였다. Wet slip 측정은 ASTM D1894에 준하여, 만능인장시험기를 이용하여 측정하였다. 시편은 3×3cm의 정사각형 형태로 측정하였다. 측정은 고정된 유리판 위에 물을 분무한 다음 시편을 올린 뒤 일정 무게의 추로 시편을 끌어 당겨 시편에서 발생하는 저항력 값을 측정하였다. 측정된 결과는 동마찰계수(kinetic coefficient of friction)의 값으로 표시하였으며, 5회 측정의 평균값을 나타내었다.

#### 3.4 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 -100~120 $^{\circ}\text{C}$ , heating rate는 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  이다.

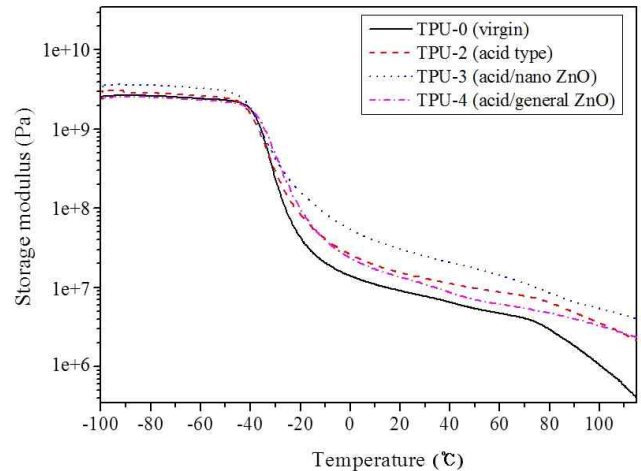


Figure 1. Storage modulus of thermoplastic polyurethane elastomers.

## III. 결과 및 고찰

### 1. Dynamic Mechanical analysis (DMA) 분석

#### 1.1. 도입된 ZnO의 size에 따른 영향

DMA는 일반적으로 폴리우레탄 등 고분자 물질의 점탄성 특성 및 에너지 손실을 측정하는데 사용한다.<sup>20</sup> 온도에 따른 점탄성 특성을 측정하여 열가소성 폴리우레탄의 storage modulus를 분석하였으며, Figure 1에 결과를 나타내었다. 전체적으로 -40~20 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 storage modulus가 크게 감소하였으며, 이는 폴리우레탄 구조 내 soft segment의 유동이 발생하였기 때문이고 일반적으로 soft segment의 유리전이 온도를 나타낸다. Acid group을 도입했을 때와 추가적으로 Nano ZnO 또는 일반 ZnO를 도입한 열가소성 폴리우레탄의 DMA 분석결과를 비교하였다. 우선 acid group을 도입한 경우 acid group을 도입하지 않은 폴리우레탄 보다 -30 $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도 범위에서 storage modulus가 높게 나타났으며, 이와 같은 결과는 폴리우레탄내에 도입된 acid group에 의한 수소결합으로 인해 storage modulus가 증가된 것으로 판단된다.<sup>21-25</sup> Nano ZnO를 도입한 경우 전체 온도 범위에서 acid group을 도입한 폴리우레탄 보다 storage modulus가 더 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 현상은 nano zinc oxide를 도입한 경우 이온결합이 형성되어 acid group에 의한 수소결합과 동시에 작용하기 때문에 storage modulus가 높아진 것으로 판단되며, 이러한 결과는 수소결합보다 결합력이 더 강한 이온결합에 의한 영향으로 추정되었다.<sup>26,27</sup> 일반 zinc oxide를 사용한 경우 nano zinc oxide 사용한 결과와 다르게 -30 $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서는 acid group을 도입한 폴리우레탄 보다 storage modulus가 낮게 나타났다. 이러한 결과는 크기가 큰 일반 zinc oxide의 경우 nano zinc oxide에 비해 분산성 및 이온화특성이 낮기 때문으로 판단된다.<sup>28,29</sup>

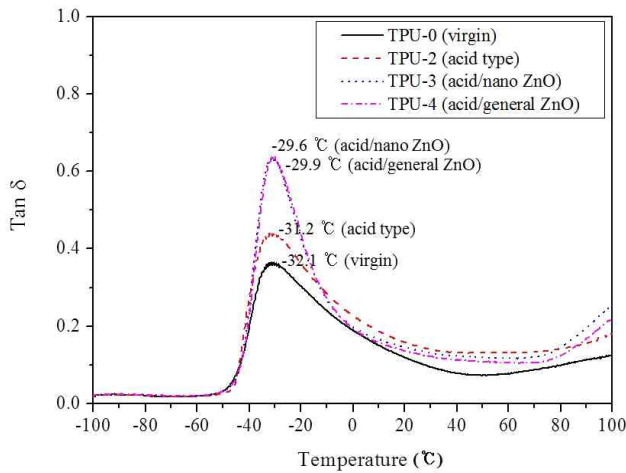


Figure 2. Tan delta of thermoplastic polyurethane elastomers.

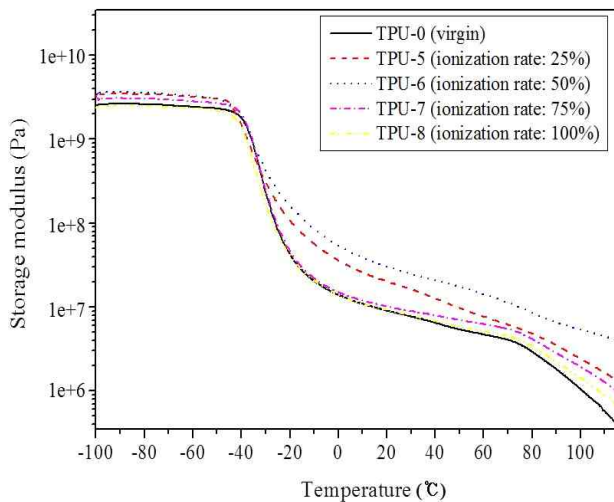


Figure 3. Storage modulus of thermoplastic polyurethane elastomers with various ionization rate using nano zinc oxide.

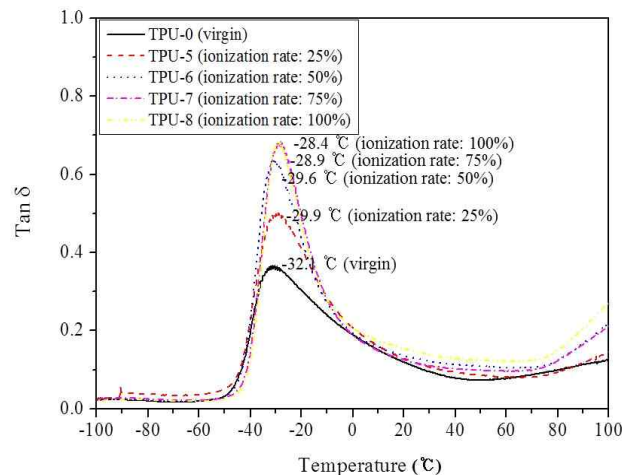


Figure 4. Tan delta of thermoplastic polyurethane elastomers with various ionization rate using nano zinc oxide.

Figure 2에서는 온도에 따른  $\tan \delta$  측정을 통한 폴리우레탄의  $T_g$  값을 나타내었다. 측정 결과 acid group을 도입한 경우 도입하지 않은 폴리우레탄과 비교하여  $-32.1^\circ\text{C}$ 에서  $-31.2^\circ\text{C}$ 로 유리전이온도가 상승하였으며, 이는 앞의 결과와 같이 acid group에 의한 수소결합의 영향으로 판단된다. Nano zinc oxide를 도입한 경우 acid group을 도입한 경우와 비교하여 유리전이온도가  $1.6^\circ\text{C}$  상승되었으며, 이와 같은 결과는 nano zinc oxide에 의한 이온결합의 영향으로 판단된다. 일반 zinc oxide를 도입한 경우에도 acid group만 존재하는 경우와 비교하여 더 높은 유리전이온도를 나타내었다. 일반 zinc oxide를 사용했을 때에는 낮은 분산특성으로 인해 storage modulus가 약간 저하되었지만 zinc oxide에 의한 이온결합의 형성으로 인해 cross-link 형태를 가지게 되며 이는 결국 폴리우레탄의 유리전이온도를 상승시키는 결과를 나타내었던 것으로 판단된다.<sup>30</sup>

### 1.2 Nano ZnO 함량에 따른 평가

Nano zinc oxide의 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 storage modulus를 분석하였으며, 측정 결과는 Figure 3에 나타내었다. Nano zinc oxide 함량은 이온화율이 25, 50, 75, 100%가 되도록 변량하여 평가를 진행하였다. 본 연구에서는 nano zinc oxide가 모두 반응에 참여한다고 가정하였을 때의 이온화율을 나타내었으며, 이는 zinc oxide와 DMBA의 당량비와 같은 표현으로 볼 수 있다. 측정 결과 이온화율 50%까지는 storage modulus가 높아졌으며, 이러한 현상은 앞에서의 결과와 같이 nano zinc oxide에 도입에 따른 이온결합에 의한 결합력 증가로 인한 것이며, nano zinc oxide 함량이 높아짐에 따라 이온결합이 증가하기 때문에 이러한 결과가 나타나는 것으로 판단된다. 하지만 이온화율이 75% 이상일 때에는 TPU 자체와 유사한 정도로 storage modulus가 감소하였으며, 이러한 결과는 zinc oxide의 함량이 증가함에 따라 zinc oxide의 aggregation이 발생하여 이온결합을 오히려 방해하고 hard segment의 결합력을 감소시켜 modulus가 감소한 것으로 추정되었다.<sup>31</sup>

Nano zinc oxide 함량에 따른 유리전이온도를 Figure 4에 나타내었다. 측정 결과 nano zinc oxide 함량이 증가할수록 유리전이온도는 상승하였으며, 이러한 결과는 앞에서의 결과와 같이 nano zinc oxide 도입에 따른 결합력 향상으로 인한 것으로 판단된다.

## 2. 기계적 물성

### 2.1 Nano ZnO와 일반 ZnO 비교 평가

열가소성 폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 acid 포함 열가소성 폴리우레탄 내에 zinc oxide 도입이 물성에 미치는 영향을 검토하였다. Nano zinc oxide, 일반 zinc oxide, acid group을 도입한 폴리우레탄의 인장강도, 신장률, 인열강도, 경도 등을 측정하여 각각의 특성을 비교하였으며, 전체적인 기

**Table 3. Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethanes**

Sample	Type	Mechanical properties				
		Hardness (shore A)	NBS abrasion (%)	Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)
TPU-0	- (Virgin)	72	660	227	764	86
TPU-1	Acid type	75	950	327	687	102
TPU-2	Acid type	72	790	264	558	96
TPU-3	Acid + Nano ZnO	72	893	281	455	101
TPU-4	Acid + General ZnO	72	795	248	420	94

**Table 4. Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethanes with Various Ionization Rate using Nano Zinc Oxide**

Sample	Ionization rate (%)	Mechanical properties				
		Hardness (shore A)	NBS abrasion (%)	Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)
TPU-2	0	72	790	264	558	96
TPU-5	25	72	835	274	496	97
TPU-6	50	72	893	281	455	101
TPU-7	75	72	705	261	410	95
TPU-8	100	72	625	250	398	92

계적 물성 값은 Table 3에 나타내었다. Acid group을 도입한 경우(TPU-1) acid group이 도입되지 않은 폴리우레탄(TPU-0) 보다 경도가 72에서 76으로 상승하였으며, 인장강도 44%, 인열강도 22%, NBS 마모 44% 상승한 물성 값을 나타내었다. 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.

일반적으로 폴리우레탄의 경우 경도가 상승하게 되면, 인장강도 및 인열강도, NBS 마모 등의 기계적 물성이 상승하게 되므로 정확한 물성비교를 위해서 모든 폴리우레탄 탄성체 평가시편의 경도를 72 정도로 제조하여 평가를 진행하였다. Nano zinc oxide를 도입한 경우에는 유사 정도의 acid group 도입 폴리우레탄(TPU-2) 보다 인장강도가 6.4% 향상되었다. 이와 같은 결과는 이온결합에 의한 것으로 판단되며, 앞에서의 DMA 측정결과와도 일치된다. 일반 zinc oxide를 도입한 경우 nano zinc oxide에 비해 인장강도 및 신장률이 감소되었으며, 이와 같은 결과는 이전의 DMA 결과에서도 나타났던 것처럼 zinc oxide의 입자가 커서 분산 및 이온화 특성이 낮기 때문으로 추정되었다. 기계적 물성을 평가한 결과 폴리우레탄 탄성체의 물성은 앞에서의 storage modulus 평가결과와 일치

하는 것으로 나타났다.

열가소성 폴리우레탄의 NBS 마모와 인열강도를 측정한 결과 nano zinc oxide를 도입한 경우 acid group만을 도입한 결과와 비교하여 NBS 마모 13%, 인열강도 5% 향상된 물성 값을 나타내었다. 이러한 결과 또한 이온결합에 의한 영향으로 판단되며, 상대적으로 입자크기가 큰 일반 zinc oxide를 도입한 경우에는 NBS 마모는 유사하며 인열강도 값이 감소하였다.

## 2.2 Nano ZnO 함량에 따른 평가

Nano zinc oxide 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 nano zinc oxide 함량이 기계적 물성에 미치는 영향을 검토하였으며 결과값을 Table 4에 나타내었다. Nano zinc oxide 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 인장강도 및 신장률을 측정한 결과 이온화율 50%까지 인장강도 값이 증가하였다. 이러한 결과는 앞에서의 DMA 측정 결과와 같이 이온결합과 수소결합에 의한 modulus의 증가로 판단된다. Zinc oxide 함량이 증가할수록 수소결합과 이온결합에 의해서 modulus는 증가되지만 신장률은 감소되는 것으로 확인되었다. NBS 마모 측정 결과 또한 이온화율이 0에서 50%까지 증가할 경우 790%에서 893%로 마모특성이 향상되었으며,

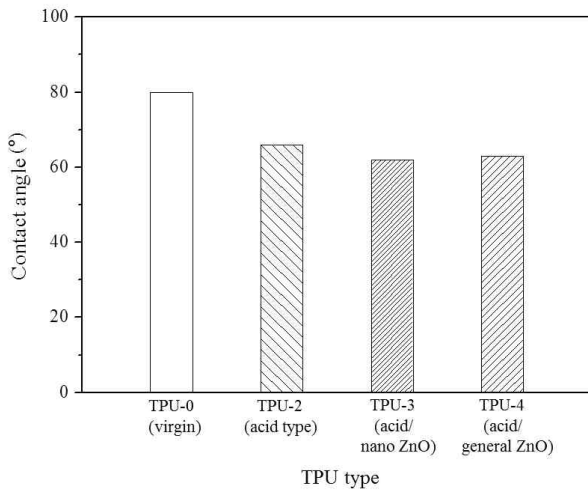


Figure 5. Contact angle of thermoplastic polyurethane elastomers.

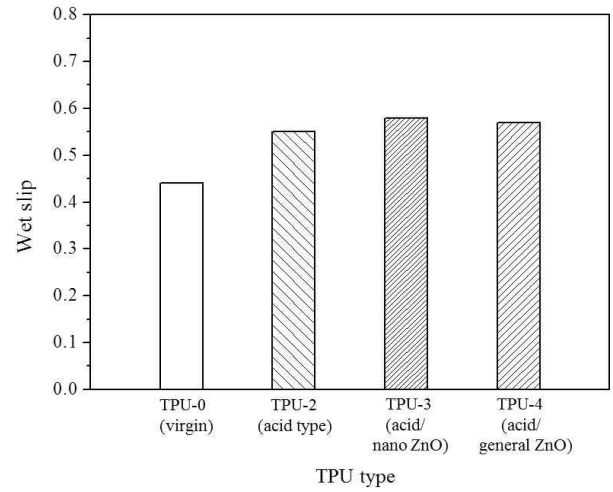


Figure 7. Wet slip of thermoplastic polyurethane elastomers.

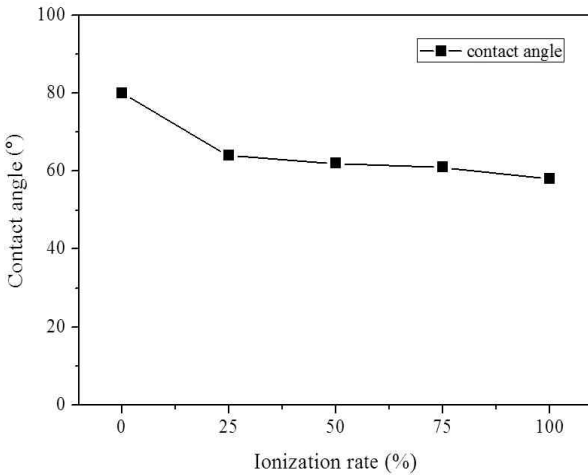


Figure 6. Contact angle of thermoplastic polyurethane elastomers with various ionization rate using nano zinc oxide.

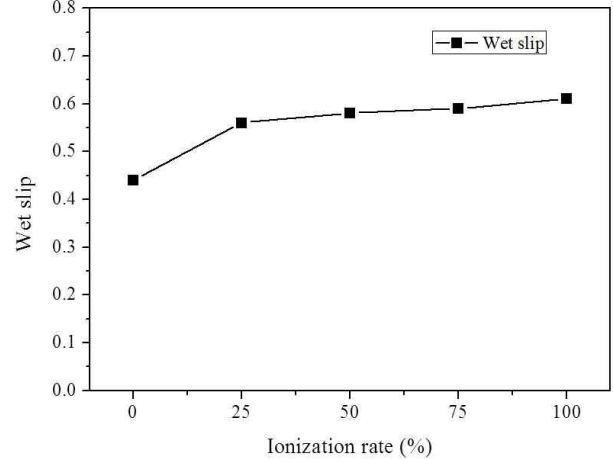


Figure 8. Wet slip of thermoplastic polyurethane elastomers with various ionization rate using nano zinc oxide.

NBS마모 값이 일정한 비율로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 이온 결합력 증가에 의해 마모 또한 향상된 것으로 판단되며, 이온화율 75% 이상에서는 zinc oxide의 aggregation으로 인해 수소결합에 영향을 끼쳐 인장강도, 마모 값이 하락한 것으로 판단되며 앞에서의 DMA의 결과도 이를 뒷받침해줄 수 있다.

기계적 물성 평가결과 nano zinc oxide 함량이 증가하면 이온결합이 증가하기 때문에 이온결합력에 의해 modulus가 증가하여 기계적 물성이 전체적으로 향상되는 것이 확인되었다. 하지만 일정 함량 이상에서는 nano zinc oxide의 aggregation으로 인해 기계적 물성이 감소하였다. 본 연구에서 nano zinc oxide를 사용한 폴리우레탄 경우 nano zinc oxide가 DMBA의 당량대비 50%일 때 가장 높은 기계적 물성을 나타내는 것으로 평가되었다.

### 3. 접촉각 평가

열가소성 폴리우레탄 탄성체의 종류 및 ZnO의 함량에 따른 접촉각 변화를 Figure 5, 6에 나타내었다. 측정결과 acid group을 도입한 경우 acid group을 도입하지 않은 폴리우레탄과 비교하여 물 접촉각이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 폴리우레탄에 도입된 DMBA 구조내의 카르복시산에 의해 친수성이 증가되어 물 접촉각이 낮아진 것으로 판단된다. Nano zinc oxide를 도입한 경우 acid group만이 존재하는 폴리우레탄 보다 물 접촉각이 더 낮아졌으며, 일반 zinc oxide를 도입한 경우에도 물 접촉각이 감소하였다. 이러한 결과는 zinc oxide 도입에 따라 수소결합에 이온결합이 추가적으로 작용하기 때문으로 추정되었다.

Nano zinc oxide 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 접촉각 특성을 조사한 결과 nano zinc oxide의 함량이 증가할수록 물

접촉각이 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 기계적 물성과는 달리 물 접촉각의 경우에는 nano zinc oxide 함량이 증가되면 이온결합 또한 계속적으로 증가되기 때문에 접촉각이 지속적으로 감소하는 것으로 판단된다.

#### 4. Wet slip

열가소성 폴리우레탄의 슬립 특성을 조사하였으며, 측정결과 Figure 7, 8에 나타내었다. 평가결과 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 hydroxyl기에 의해 친수성이 증가함에 따라 wet slip이 증가한 것으로 판단된다.

Nano zinc oxide를 도입한 경우 acid group을 도입한 폴리우레탄 보다 wet slip이 증가하였으며, 일반 zinc oxide를 도입한 경우에도 wet slip이 증가하였다. 이러한 결과는 zinc oxide 도입에 따른 이온결합의 영향으로 판단되며, 앞에서의 접촉각 결과도 이러한 현상을 뒷받침해 줄 수 있다.

Nano zinc oxide 함량에 따른 열가소성 폴리우레탄의 wet slip 특성을 평가한 결과 zinc oxide의 함량이 증가할수록 wet slip이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 기계적 물성과는 달리 wet slip은 zinc oxide 함량 증가함에 따라 이온결합도 비례해서 증가함으로 인해 슬립은 지속적으로 상승하였다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 acid group을 도입한 폴리우레탄에 nano zinc oxide를 첨가하여 열가소성 폴리우레탄 탄성체를 제조해서 기계적물성, 열적특성, 접촉각, 그립특성을 평가하였으며, zinc oxide의 함량과 입자 크기에 따른 영향에 대한 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Acid group이 도입된 폴리우레탄 탄성체의 경우 carboxylic acid에 의한 수소결합으로 인해 acid group을 도입하지 않은 폴리우레탄에 비해 modulus, 인장강도, 경도, 마모 값이 증가되었다.
- (2) Nano zinc oxide가 도입된 경우 acid group만을 포함하는 폴리우레탄과 비교하여 기계적 물성이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 nano zinc oxide를 도입에 의해 이온결합이 형성되어 acid group에 의한 수소결합과 동시에 작용하기 때문으로 판단되었다.
- (3) Zinc oxide가 도입된 경우 이온결합에 의해 친수성이 증가함으로 wet slip은 증가하고 접촉각은 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, zinc oxide의 함량이 증가할수록 지속적으로 wet slip은 상승되고 접촉각은 감소되었다.

- (4) 결론적으로 nano zinc oxide를 도입할 경우, 폴리우레탄 탄성체의 기계적 물성과 wet slip을 동시에 향상시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

#### 감사의 글

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

#### References

1. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Elsevier, New York (1991).
2. K. C. Frirish and S. L. Reegen, "Advances in Urethane Science and Technology", vol. 1-8, Technomic USA (1978).
3. R. Bonart, "Synthetic analogues of polynucleotides. Part 15. The synthesis and properties of poly(5'-amino-3'-O-carboxymethyl-2', 5'-dideoxy-erythro-pentonucleo sides) containing 3'(O)→5'(C) acetamidate linkages", *Polymer*, **20**, 1389 (1979).
4. M. J. Han, K. B. Choi, S. H. Kim, and S. H. Lee, "폴리우레탄 탄성체의 분자구조와 물리적 성질과의 관계", *Polymer (Korea)*, **7**, 6 (1983).
5. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", ICI Polyurethanes (1987).
6. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, Munich (1985).
7. M. Alexander and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Mater Sci Eng Rev*, **28**, 1 (2000).
8. A. C. Balazs, "Interactions of nanoscopic particles with phase-separating polymeric mixtures", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 443 (2000).
9. E. P. Giannelis, "Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications.", *Appl Organomet Chem*, **12**, 675 (1998).
10. PP. Soo, B. Y. Huang, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway and A. M. Mayers, "Electrolytes for Solid-state Rechargeable Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 32 (1999).
11. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, O. Okada, Y. Fukushima and T. Kurachi, "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid", *J Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
12. R. P. Sijbesma and E. W. Meiger, "Quadruple hydrogen bonded systems", *Chem. Commun.*, **5** (2003).
13. M. Muller, R. Stadler, F. Kremer and G. Williams, "On the Motional Coupling between Chain and Junction Dynamics in Thermoreversible Networks", *Macromolecules*, **28**, 6942 (1995).

14. T. Loontjens, J. Put, B. Coussens, R. Lange, J. Palmen, T. Sleijen and B. Plum, "Novel Supramolecular Polymer Networks Based on Melamine and Imide containing Oligomers", *Macromol. symp.*, **174**, 357 (2001).
15. C. C. Peng and V. Abetz, "A simple pathway toward quantitative modification of polybutadiene: A new approach to thermoreversible cross-linking rubber comprising supramolecular hydrogen-bonding networks", *Macromolecules*, **38**, 5575 (2005).
16. K. Chino, M. Ashiura and J. Natori, "Thermoreversible Crosslinking Rubber using Supramolecular Hydrogen Bonding Networks", *Rubber chem. Technol.*, **75**, 713 (2002).
17. K. Chino and M. Ashiura, "Thermoreversible Cross-Linking Rubber Using Supramolecular Hydrogen-Bonding Networks", *Macromolecules*, **34**, 9201 (2001).
18. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee and J. H. Kim, "수분산성 폴리우레탄의 입자 크기 조절에 관한 연구", *Polymer(korea)*, **21**, 375 (1997).
19. 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).
20. P. C. Powell, "Engineering with polymers", New York: Chapman & Hall (1983).
21. A. Z. Okkema, S. A. Visser and S. L. Cooper, "Physical and bloodcontacting properties of polyurethanes based on a sulfonic acid-containing diol chain extender", *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 1371 (1991).
22. C. Fougnot, M. P. Dupillier and M. Jozefowicz, "Anticoagulant activity of amino acid modified polystyrene resins: influence of the carboxylic acid function", *Biomaterials*, **4**, 101 (1983).
23. C. Douzon, F. M. Kanmangne, H. Serne, D. Labarre and M. Jozefowicz, "Heparin-like activity of insoluble sulphonated polystyrene resins part III: Binding of dicarboxylic amino acids", *Biomaterials*, **8**, 190 (1987).
24. T. M. Ko, J. C. Lin and S. L. Cooper, "Surface Characterization and Platelet adhesion studies of Plasma-Carboxylated Polyethylene", *J. Colloid. Interf. Sci.*, **156**, 207 (1993).
25. J. H. Lee, G. Khang, J. W. Lee and H. B. Lee, "Platelet adhesion onto chargeable functional group gradient surfaces", *J. Biomed. Mater. Res.*, **40**, 180 (1998).
26. M. A. J. Van Der Mee, J. G. P. Gooeens and M. Van Duin, "Thermoreversible crosslinking of maleated ethylene/propylene rubber using ionic interactions, hydrogen bonding and a combination thereof", *Rubber Chemistry and Technology*, **81**, 96 (2008).
27. M. A. J. Van Der Mee, J. G. P. Gooeens and M. Van Duin, "Thermoreversible cross-linking of maleated ethylene/propylene copolymers with diamines and amino-alcohols", *Polymer*, **49**, 1239 (2008).
28. S. Datta, A. K. Bhattacharya and S. K. De, "Reinforcement of EPDM-based ionic thermoplastic elastomer by precipitated silica filler", *Polymer*, **37**, 2581 (1996).
29. S. Datta, S. K. De, E. G. Kontos and J. M. Wefer, "Ionic thermoplastic elastomer based on maleated epdm rubber. I. Effect of zinc stearate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 177 (1996).
30. J. Zheng, R. Ozisik and R. W. Siegel, "Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites", *Polymer*, **46**, 10873 (2005).
31. J. H. Chang and Y. U. An, "Nanocomposites of polyurethane with various organoclays: Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability", *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Physic.*, **40**, 670 (2002).