

바이오매스 유래 이소소르비드를 이용한 폴리우레탄-우레아의 제조 및 특성 비교

Preparation and Comparison the Physical Properties of Polyurethane-Urea Using Biomass Derived Isosorbide

*Corresponding author

Suk-Hun Sur
(shsur@kiflt.re.kr)

박지현, 박종승, 최필준¹, 고재왕¹, 이재년¹, 서석훈^{1*}
부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹한국신발피혁연구원

Ji-Hyeon Park, Jong-Seung Park, Pil-Jun Choi¹, Jae-Wang Ko¹, Jae-Yeon Lee¹ and Suk-Hun Sur^{1*}

*Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea
¹Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea*

Received_August 22, 2019
Revised_September 09, 2019
Accepted_September 18, 2019

Abstract Polyurethane-ureas(PUUs) were prepared from 4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate) and various diols including isosorbide. Isosorbide is starch-derived monomer that exhibit a wide range of glass transition temperature and are therefore able to be used in many applications. PUU was synthesized by a pre-polymer polymerization using a catalyst. Successful synthesis of the PUU was characterized by fourier transform-infrared spectroscopy. Thermal properties were determined by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and dynamic mechanical analysis. It was found that by tuning isosorbide content in the resin, their glass transition temperature(Tg) slightly decreased. Physical properties were also determined by tensile strength and X-ray diffraction. There is no significant differences between petroleum-derived diol and isosorbide in XRD analysis. Moreover, their physical and optical properties were determined. The result showed that the poly(tetramethylene ether glycol)/isosorbide-based PUU exhibited enhanced tensile strength, transmittance, transparency and biodegradability compared to the existing diols. After 11 weeks composting, the biodegradability of blends increased in ISB-PUU. The morphology of the fractured surface of blend films were investigated by scanning electron microscopy.

Keywords isosorbide, polyurethane, biopolymer, biodegradability, coating

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-3/2019-09/165-176
©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

최근 국제유가불안과 가격변동 등에 따라 대체자원의 한 분야로 바이오매스(biomass)가 새롭게 부각되고 있다. 특히 최근 유럽연합(EU)이 2030년까지 모든 포장지를 재사용 또는 재활용 소재로 바꾸겠다는 계획을 밝히면서 프랑스에서는 2020년 일회용품 사용이 전면 금지가 시행되는 등 전세계적으로 친환경 플라스틱에 관한 연구개발이 진행되고 있다¹⁾. 플라스틱 줄이기

대안으로 가장 먼저 대두되는 것이 바이오 플라스틱(bioplastic)이다. 바이오 고분자는 원료가 되는 바이오매스로 시작하여 생산, 그리고 마지막의 생분해까지 탄소 중립(carbon neutral)을 달성할 수 있는 제품수명주기(product life cycle)를 가지기 때문에 대체자원 문제의 친환경 해결책으로 떠오르고 있다²⁾.

현재 많이 연구되고 상업화되는 바이오 원료들은 녹말(starch), 피마자유(castor oil), 천연고무(natural rubber), 셀룰로오스(cellulose) 등과 같은 hydroxyl

group을 함유한 식물성 원료를 이용하여 제조된다³⁾. 특히, 수산화작용에 의한 포도당(glucose)의 중성화도 많이 연구되고 있는데 화학, 촉매 및 생물 공학 전환을 위한 주요 바이오매스 기반 플랫폼 화합물질 중 하나이다. β -포도당의 축합중합으로 만들어지는 셀룰로오스는 식물성 원료를 이용한 연구의 35~50%를 차지하는 주 성분이다. 재생 가능한 원료 물질로 식량생산 경쟁을 피할 수 있기 때문에 많이 연구되고 있다⁴⁾. 또 다른 이성질체 포도당인 α -포도당이 여러 개 결합되면 옥수수, 감자, 밀 등에 많이 포함되어 있는 녹말을 형성하게 된다⁵⁾. 옥수수로부터 유래된 녹말의 D-glucose를 촉매 하에 수소화시키면 sorbitol의 중간 생성물을 거쳐 탈수 반응을 통해 isosorbide가 합성된다⁶⁾.

Isosorbide는 바이오 모노머로서 바이오 플라스틱의 원료가 되기 때문에 다양한 적용 가능성을 가지고 있다. 특히, 두 개의 hydroxyl group을 가지는 다이올의 구조로 인해 다양한 유도체의 제조가 가능하다는 장점을 가진다. 사슬연장제로 사용되기도 하고, 개환 반응을 통해 isosorbide의 epoxy group이 개환 반응을 하게 되면 폴리올로도 제조할 수 있는 장점을 가진 원료이다.

Isosorbide를 원료로 연구되고 있는 바이오 플라스틱은 Polycarbonate(PC), Polyethylene isosorbide Terephthalate(PEIT), Polyurethane(PU), Epoxy 수지 등이다⁷⁻¹⁰⁾. 단단한 분자구조, 카이랄성, 무독성과 같은 특징으로 축중합체에 많이 쓰인다. 이러한 특성 때문에 유리전이온도가 높은 광학적 특성을 나타내는 폴리머가 된다¹¹⁾. UV 투과율이 향상되고, 내열성, 내화성을 증가시키는 등 물성을 개선하는 특징이 있어 그 활용 가치는 매우 크다.

본 연구에서는 바이오매스를 기반으로 제조된 isosorbide를 이용하여 PUU 수지를 합성하고 그 특성을 조사하였다. 폴리올로서 poly(tetramethylene ether glycol)(PTMG)를 사용하였고, isosorbide와 함께 ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexandiol의 총 5가지 다이올이 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료 및 시약

Polyurethane-urea(PUU)의 합성을 위하여 폴리

올로 ether계 poly(tetra-methylene ether glycol)(PTMG, M.W 2,000, Terathane, Sigma-Aldrich, USA)을 65mmHg, 100°C에서 3h 동안 탈수하여 사용하였다. 폴리올과 함께 one-shot 방법으로 진행한 다이올로써 isosorbide(Samyang, Korea)과 ethylene glycol(Samchun, Korea), diethylene glycol(Sigma Aldrich, USA), 1,4-butanediol(Sigma Aldrich, USA), 1,6-hexanediol(Sigma Aldrich, USA)을 80°C의 진공오븐에서 8h 이상 정제하여 사용하였다. 또한 이소시아네이트로 4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate)(H₁₂MDI, LupranateMS, BASF, Germany), 사슬연장제로 ethylene diamine(EDA, Sigma-Aldrich, USA), dibutyltin dilaurate(DBTDL, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하고, 용제로 methyl ethyl ketone(MEK, Junsei Chemical, Japan), N,N-Dimethylformamide(DMF, Samchun, Korea)를 사용하였다.

실험에 사용한 다이올의 특성은 Table 1에 요약 정리하였다.

2.2 PUU수지 합성 및 필름제조

PUU를 합성하는 방법에는 크게 두 가지 방식이 많이 사용된다. 2단계를 거쳐서 합성하는 방식과 비교적 더 간단한 방법인 one-shot 방식이 있다¹²⁾. Ether계 폴리올과 다양한 다이올을 사용한 PUU의 합성은 프리폴리머 방법으로 제조하였다.

Scheme 1에 본 연구에서 사용한 합성과정을 나타내었다. N₂분위기하에서 PUU를 교반기, 냉각기, 온도계, 질소 유입구, 적하 깔대기가 장착된 1L 용량의 4구 합성용 반응기에서 합성하였다. 폴리올과 사슬연장제로서 5종의 다이올을 각각 정량하여 투입하고 N₂를 통과시키면서 90°C에서 1h 동안 균일하게 혼합하였다. 반응기의 혼합물이 균일하게 혼합되어 투명해지면 반응 온도를 낮춰준다. 촉매인 DBTDL을 고형분 대비 0.03wt%를 투입한 다음 80°C에서 이소시아네이트인 H₁₂MDI를 5h 동안 5회 나누어 투입하였다. 점도가 상승할 경우 계산된 양의 용제를 혼합하여 투입하고 PUU-prepolymer를 합성을 완성한다. 제조된 PUU-prepolymer에 사슬연장제로서 EDA를 투입하고 PUU의 반응을 종결하였다. 이 때의 고형분의 함량은 30wt%로 하였다. PUU의 시료명과 조성비를

Table 1. Diols used in this study


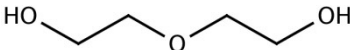
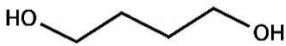
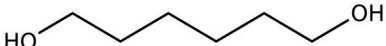
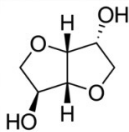
Sample designation	Characteristics (Polyol/Diol)	Structure of diol molecules	Mw (g/mol)
EG-PUU	PTMG/ethylene glycol		62.07
DEG-PUU	PTMG/diethylene glycol		106.12
BDO-PUU	PTMG/1,4-butylene glycol		90.12
HDO-PUU	PTMG/1,6-hexamethylene glycol		118.17
ISB-PUU	PTMG/1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol		146.14

Table 2에 나타내었다.

합성된 PUU의 기계적 물성 분석을 위해서 건식 코팅법으로 필름을 제조하였다. Release paper(RP film)에 합성한 수지를 각각 일정량 도포하여 캐스팅했다. 용매를 모두 휘발시키기 위하여 dry oven에서 80℃, 12h 건조시켜 기계적 물성 분석을 위한 필름을 제조 하였다.

2.3 측정 및 분석

2.3.1 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

합성된 PUU의 분자구조는 적외선분광광도계 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR 3D analysis system, MB 104, Bomem, USA)

를 사용하여 확인하였다. FTIR spectra는 Attenuated total reflectance(ATR, ZnSe crystal) 기구를 사용하여 파수(wave number) 4000~400cm⁻¹ 범위에서 32scan, resolution 16으로 측정하였다.

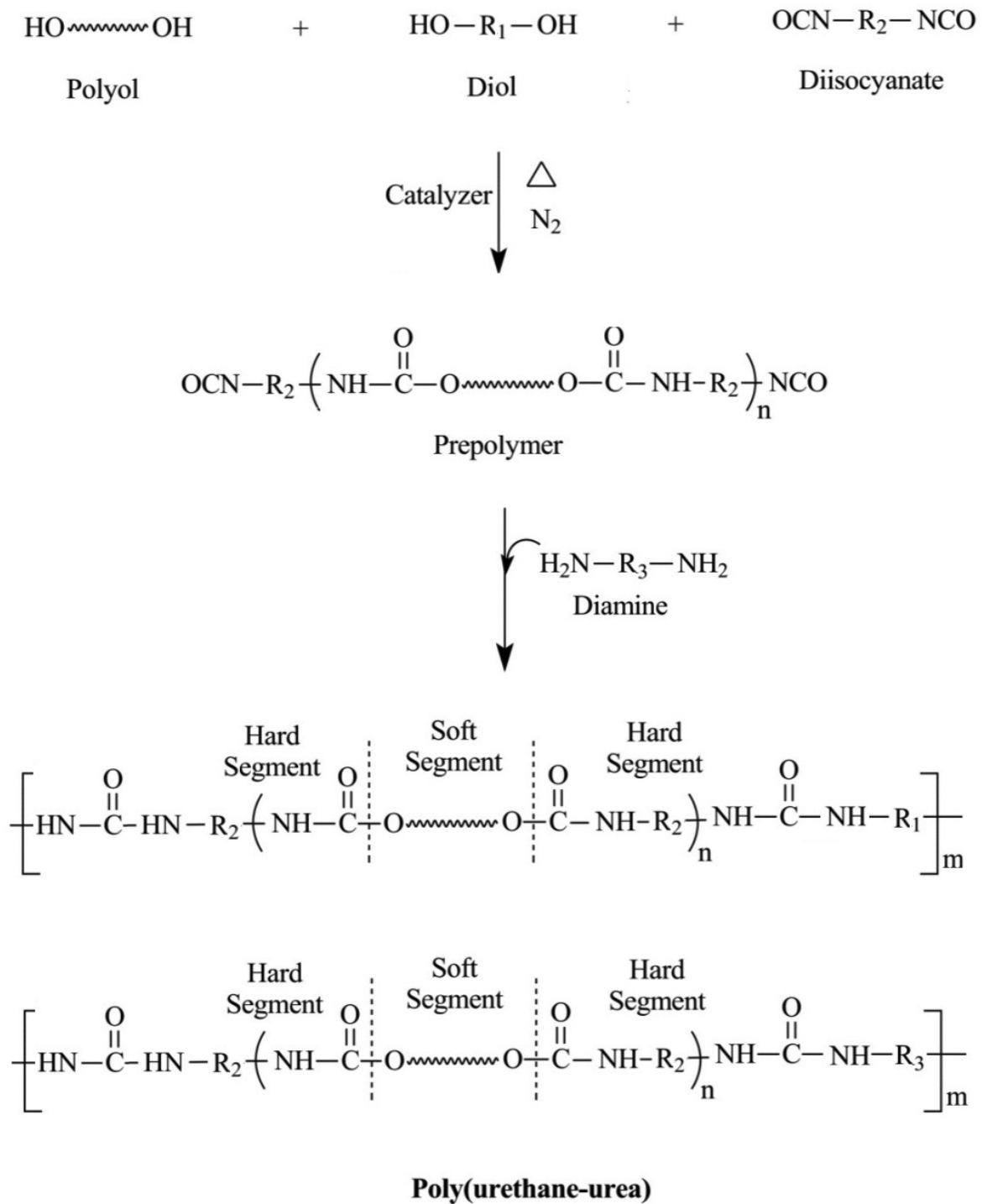
2.3.2 Thermal analysis

열적 특성 분석을 위하여 시차주사 열량계(DSC, differential scanning calorimeter, Model Q-25, TA Instruments, USA)를 사용하였으며, 시료를 10.0±1.5mg을 알루미늄 팬에 넣고 90℃까지 급격하게 냉각시킨 후 -80에서 200℃까지 10℃/min로 질소 분위기하에서 승온시키면서 열량 변화를 측정하였다.

열중량 분석기(TGA, thermogravimetric analysis, Model Q-500, TA Instruments, USA)를 이용

Table 2. Sample designation and composition of PUUs

Sample designation	Composition(molar ratio)			
	Isocyanate (H ₁₂ MDI)	Polyol (PTMG)	Diol	Chain extender (EDA)
EG-PUU	0.20	0.04	0.13	0.03
DEG-PUU	0.20	0.04	0.13	0.03
BDO-PUU	0.20	0.04	0.13	0.03
HDO-PUU	0.20	0.04	0.13	0.03
ISB-PUU	0.20	0.04	0.13	0.03



Scheme 1. Preparation process of PUUs.

하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이 때 시료는 N₂분위기하에서 0℃에서 800℃까지 10℃/min로 중량 변화를 측정하였다.

동적 기계적 특성을 알아보기 위하여 동적 기계적 특성분석기(DMA, dynamic mechanical analyzer,

Model Q-800, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 진폭은 20μm, 진동수는 1Hz, 인장 클램프모드로, -100℃에서 200℃까지 5℃/min의 승온 속도로 측정하였다.

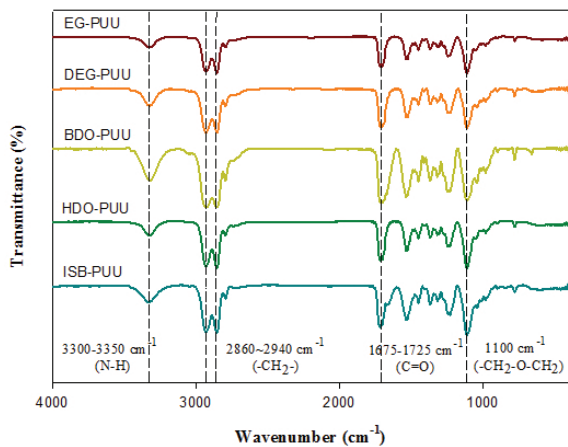


Figure 1. FT-IR spectra of synthesized PUU films.

2.3.3 X-Ray Diffraction

XRD는 X-선 회절분석기(XRD, X-Ray Diffractometer, XPERT-3, UK)을 사용하여 회절패턴을 측정하였다. 이 때, 최대전압(generator voltage)을 40 kV, 최대전류(tube current) 30mA로 하여 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 범위에서 진행되었으며, scan step size 0.02° , time per step 7° 의 조건으로 회절패턴을 분석하였다.

2.3.4 Mechanical properties

인장강도는 만능재료시험기(UTM, universal testing machine, M-130, Instron, USA)을 사용하였다. 인장강도는 ASTM D 412: 2016 규격에 준하여 100mm/min의 시험 속도로 인장 실험을 하였다. 시편은 길이 20mm, 폭 5mm의 크기이며, 한 조건 당 3개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다. 응력-변형률 곡선(S-S curve)을 이용하여 파단 인장 응력과 파단 신장률을 측정하였다.

2.3.5 Transmittance

UV, 가시광선 및 적외선에 대한 광 투과도는 Mecasys사의 single beam UV/VIS spectrometer(Optizen 2120UV)를 이용하여 200~1200nm 범위에서 측정하였다. 또한 투명도를 테스트하기 위해 합성한 수지를 캐스팅하여 만든 필름을 이용하였다. 5종의 PUU 필름을 육안으로 비교해보았다.

2.3.6 Degradation test

만들어진 시편의 미생물에 의한 생분해도를 알아보

기 위해 ASTM D 5338-92 분석법을 응용한 조건에서 실험하였다. 한 조건 당 11개의 시험편으로 필름의 크기는 5cm×5cm 크기의 정사각형으로 제조하였다. 분해용기 조건은 25℃, 습도 10%로 부속유기질비료는 태성유기산업사의 견계분(유기물 30%이상, 유기물 대 질소의 비 40 이하)을 사용하였다. 항온 조건에서 수분 손실을 최소화하고 CO₂방출은 용이하게 한 원통형의 base에 비료와 함께 필름을 적층시켜 11주간 분해도 시험을 진행하였다. 필름 표면의 형상은 전자주사현미경(S-4200, Hitach, Japan)으로 Scanning Electron Microscope(SEM) 이미지를 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조 분석

합성된 PUU의 구조를 FT-IR을 사용하여 분석한 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 양 말단에 이소시아네이트기를 가지는 -N=C=O 과량의 PUU-pre-polymer를 합성하였고, 이후 아민을 첨가하여 PUU 반응을 종결하였다. 일반적으로 PUU는 폴리올과 이소시아네이트 및 사슬연장제로 구성되어 있으며, soft segment로 작용하는 폴리올의 함량이 다른 구성성분보다 상대적으로 많기 때문에 분광학적 분석 시 폴리올의 특성이 매우 크게 나타나게 된다. 또한, 폴리올과 이소시아네이트가 완전히 반응하게 되면 이소시아네이트 특성 피크는 사라지고 우레탄 및 우레아의 특성피크가 나타날 것으로 예측할 수 있다¹³⁾.

2250~2270cm⁻¹에서의 이소시아네이트의 stretching vibration이 나타나지 않는 것으로 프리폴리머의 이소시아네이트가 사슬연장제와 완전히 반응한 것을 확인할 수 있었다. PTMG에서 비롯되었다고 볼 수 있는 -C-H group들이 2860~2940cm⁻¹에서 나타나고 있다. 우레탄 결합을 포함하는 카바메이트의 -CN group은 1520~1540cm⁻¹에서 확인하였다. 우레탄 결합을 확인할 수 있는 -N-H stretching peak와 carbonyl -C=O의 stretching peak는 3300~3350cm⁻¹, 1675~1725cm⁻¹에서 확인하였다. 또 다른 free -N-H stretching peak인 3450cm⁻¹에서 나타나는 peak는 대부분의 -N-H group에 의해 hydrogen bond를 형성한 것을 알 수 있다. 3450cm⁻¹와 3300~3350cm⁻¹주변에서 나타난 -N-H group는 우

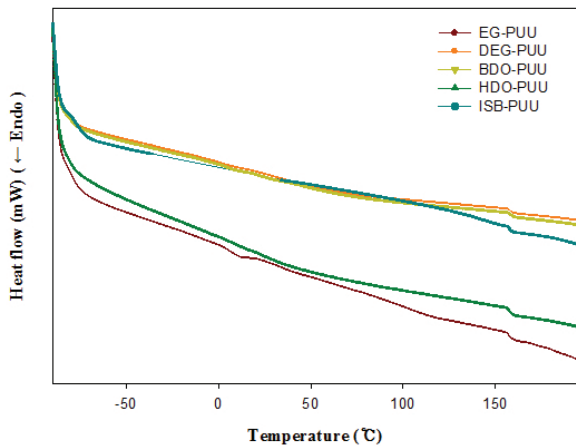


Figure 2. DSC thermo grams of synthesized PUU films.

레탄기의 carbonyl oxygen과 ether group의 oxygen에 각각 hydrogen bond을 형성한다. $-N-H$ absorbance peak 구간에서 isosorbide를 포함한 PUU의 wavenumber가 약간 더 높은 영역에서 나타난 것을 확인할 수 있다. 이것은 ISB-PUU의 hydrogen bond의 영향이라고 할 수 있는데, 다른 다이올 보다 더 강한 hard segment의 결합을 가지기 때문이라고 해석된다¹⁴⁾.

3.2 열적·동역학적 특성

Figure 2에 PUU 필름의 열적특성을 알아보기 위해 DSC curves를 나타내었다. 초기 $-70 \sim -80^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 PUU의 Heat Flow의 변화가 나타났다. 이러한 변화는 ether계 폴리올을 이용하여 합성하였기 때문에 PTMG의 soft segment 유리전이온도(T_g , SS) 값을 확인할 수 있었다. $155 \sim 160^\circ\text{C}$ 구간에서 hard segment 유리전이온도(T_g , HS)로 인한 엔탈피 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Rigid한 hard segment에 화학적 가교 결합이 생성되면 hard segment의 부피가 커지므로 packing이 어려워진다. 가교 결합한 hard segment 양이 많아질수록 공간적 제약이 생겨 packing density를 감소하게 만든다¹⁵⁾. 합성된 PUU 모두 Heat Flow의 변화에서 큰 차이는 나타나지 않았다.

Figure 3에 PUU 필름의 열 안정성을 알아보기 위하여 TGA thermogram을 나타내었다. 열분해되는 형태는 다이올의 종류에 관계없이 분해속도와 열안정성이 비슷한 경향을 나타내고 있다. 다이올의 종류에 따른 열분해가 시작되는 온도는 약 250°C 부근임을 알 수 있다. 250°C 에서부터 약 350°C 까지 1차 weight 감

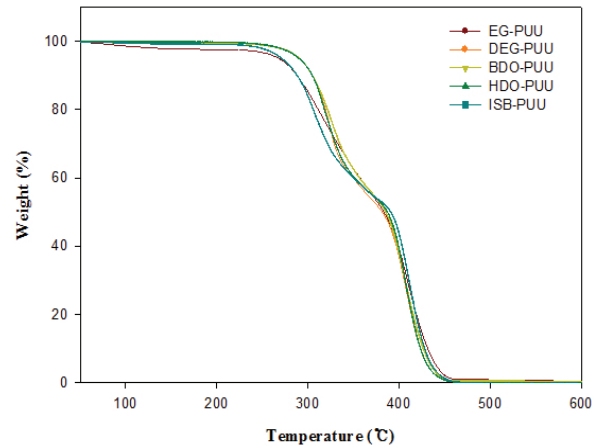


Figure 3. TGA curves of PUU films.

소 단계를 나타내고, 이후 바로 2차 weight 감소 단계를 보였다. Isosorbide가 포함되어 있는 PUU가 약간 낮은 온도에서 1차 열분해가 시작되었고, 2차 열분해는 다른 수지에 비해 약간 높은 온도에서 시작되는 경향을 보였다.

Figure 4, Figure 5 그리고 Figure 6에 DMA 분석에 의한 저장 탄성률(storage modulus, G'), 손실 탄성률(loss modulus, G'') 및 $\text{Tan } \delta$ 를 나타내었다.

온도에 따른 점탄성 거동은 저장 탄성률과 손실 탄성률로 설명할 수 있다¹⁶⁾. 다이올 종류에 따른 PUU 필름의 저장 탄성률은 isosorbide를 사용한 경우 다른 수지와 비슷한 크기의 저장 탄성률을 나타내고, 전이온도 또한 비슷한 구간에 위치함을 확인할 수 있다. 일반적으로 손실 탄성률은 저장 탄성률이 먼저 감소하고 난 후 감소하는 곡선을 보이는 위상 차이를 나타낸다.

Figure 4에서 손실 탄성률은 ISB-PUU에서 가장

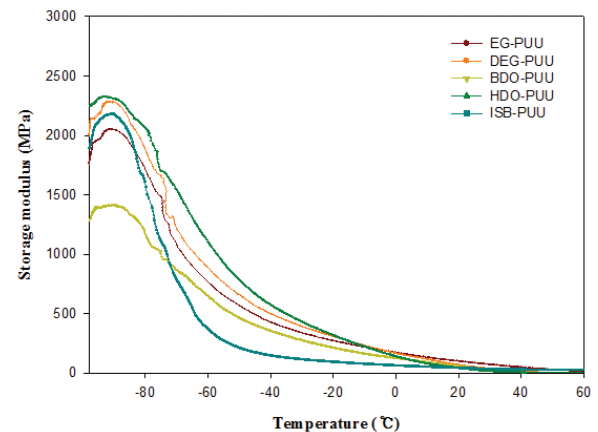


Figure 4. Storage modulus of PUU films.

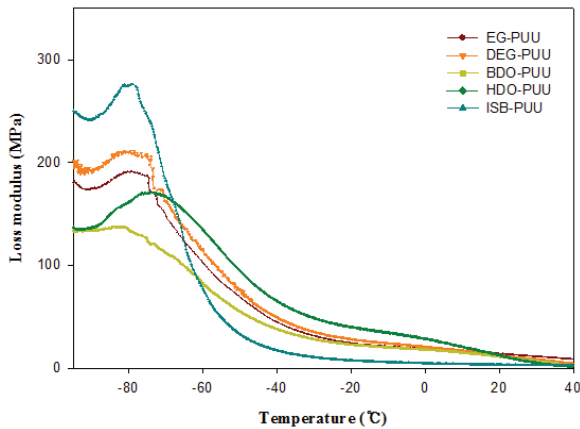


Figure 5. Loss modulus of PUU films.

큰 값을 나타내었다. 이는 온도가 증가함에 따른 합성된 PUU 필름의 탄성이 감소하고 유연성(점성)이 증가함을 의미한다.

Figure 6에 나타낸 다이올 종류에 따른 PUU의 Tan δ 를 나타내었는데, 비결정영역에서의 동적 점탄성 거동을 확인할 수 있는 고분자 세그먼트의 운동이 일어나는 전이 온도를 확인할 수 있다. HDO 다이올을 사용할 경우 약간 더 높은 온도영역에 피크가 위치하였고, isosorbide를 사용한 경우 다른 수지에 비해 다소 낮은 온도영역에 피크가 위치함을 확인할 수 있었다¹⁷⁾. 이것은 DSC 결과와 상응하는 부분으로 Rigid한 분자의 화학적 가교 결합으로 packing density의 감소로 설명할 수 있다.

Table 3에 합성한 PUU 필름의 Tan δ 에 의한 유리 전이온도(Tg)를 나타내었다.

3.3 X선 회절분석법

PUU 필름에서 다이올의 종류에 따른 결정 구조의

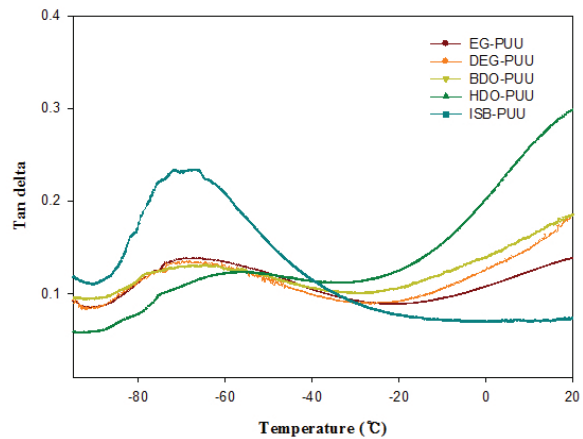


Figure 6. Tan delta of PUU films.

변화를 알아보기 위해 X-선 회절 분석을 진행했다. 일반적으로 폴리우레탄은 $2\theta = 19.5^\circ$ 에서 회절 피크가 나타나는데, Figure 7을 보면 모든 시료에서 동일한 구간인 $2\theta = 19.5^\circ$ 에서 고유의 회절 피크가 나타난 것을 확인하였다^{18,19)}.

이 구간에서 나타내는 피크는 hydrogen bond 상호작용과 관련이 있다고 알려져 있다²⁰⁾. ISB-PUU의 경우 회절 피크 강도가 다소 증가되어 나타났는데, isosorbide의 성분이 첨가됨에 따라 결정성이 증가되었음을 의미한다²¹⁾. 이것은 isosorbide의 hard segment의 amino group과 etheroxy group 사이의 hydrogen bond로 인해 사슬의 packing이 증가하여 결정성 또한 증가한 것으로 판단이 된다.

3.4 기계적 물성

Figure 8에 합성된 PUU 필름의 응력-변형 곡선 (Stress-Strain curve)을 나타내었으며, 이 그래프의 Young's modulus, 인장강도 및 신장률을 Table

Table 3. Thermal properties of PUUs

Sample designation	DSC result		DMA result
	Tg(SS, °C)	Tg(HS, °C)	Tg(SS, °C)
EG-PUU	-89	158	-67
DEG-PUU	-89	158	-67
BDO-PUU	-89	158	-65
HDO-PUU	-89	157	-56
ISB-PUU	-88	157	-70

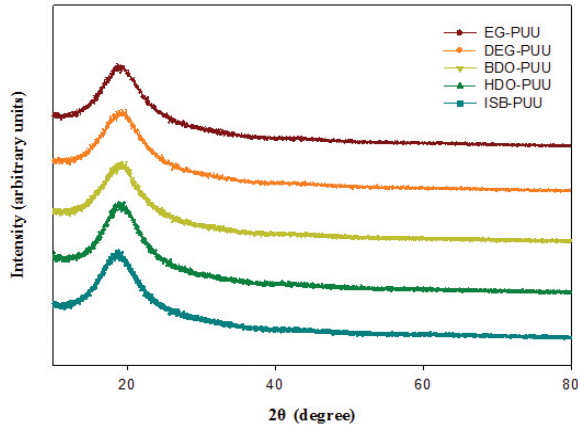


Figure 7. XRD curves of PUU films.

4에 나타내었다. S-S curve의 최초의 선형 기울기는 재료의 단단한 정도를 나타내며 탄성률 또는 영률 (Young's modulus)이라고 한다. 다이올로서 isosorbide를 사용한 PUU 필름의 경우 100 % 탄성률과 인장강도가 가장 높게 나타났고, 반대로 신장률은 가장 낮은 특징을 보였다. 물리적 특성은 주로 분자량, hard segment로 해석할 수 있는데, 필름의 강직도는 hard segment와 밀접한 관련이 있다²²⁾. ISB-PUU의 경우 사슬 형태로 이루어져 있는 petroleum계 다이올과 달리 고리구조로 인해 강한 강직도를 가지게 된다. 또한, rigid한 특성으로 인해 분자의 packing이 저하되기 때문에 유연성이 다소 낮게 나온 것으로 판단된다.

3.5 광학적 특성

Figure 9에는 합성한 PUU 필름의 투과도를 나타내었다. 초기의 200~380nm의 자외선 영역에서의 투과도는 ISB-PUU의 투과도가 높은 것을 알 수 있다. 이는 isosorbide가 가지는 구조적인 특성에서 기인하는 것으로서 petroleum계 다이올의 구조 보다 입체적인

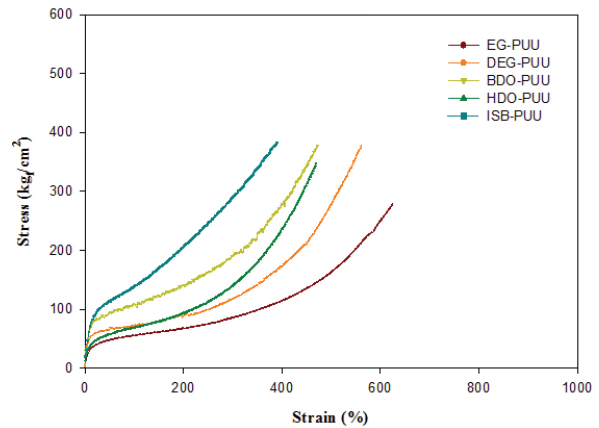


Figure 8. Stress-strain curves of PUU films.

구조를 가지므로 PUU의 비결정 영역을 증가시키기 때문인 것으로 판단이 된다²³⁾.

본 연구에서 합성한 PUU 필름의 경우 약 85% 이상의 우수한 광 투과도를 나타내었으며, isosorbide를 다이올을 사용한 경우 약 90% 이상의 광 투과도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

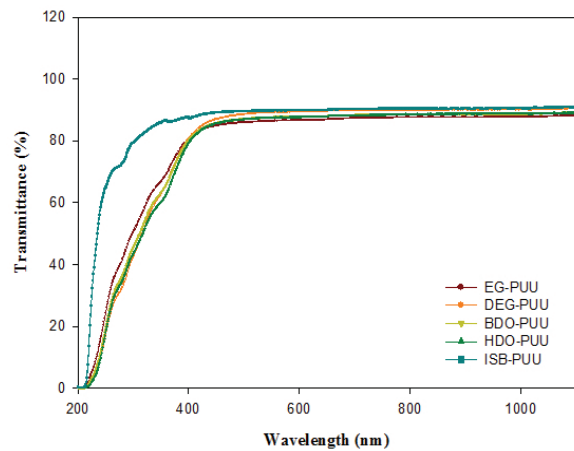


Figure 9. Transmittance curves of PUU films.

Table 4. Physical properties of PUUs

Sample designation	Young's modulus (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation at break (%)
EG-PUU	6.96	277.82	625.94
DEG-PUU	12.76	376.05	561.72
BDO-PUU	24.66	377.89	472.81
HDO-PUU	6.97	347.30	469.29
ISB-PUU	13.53	382.58	390.44

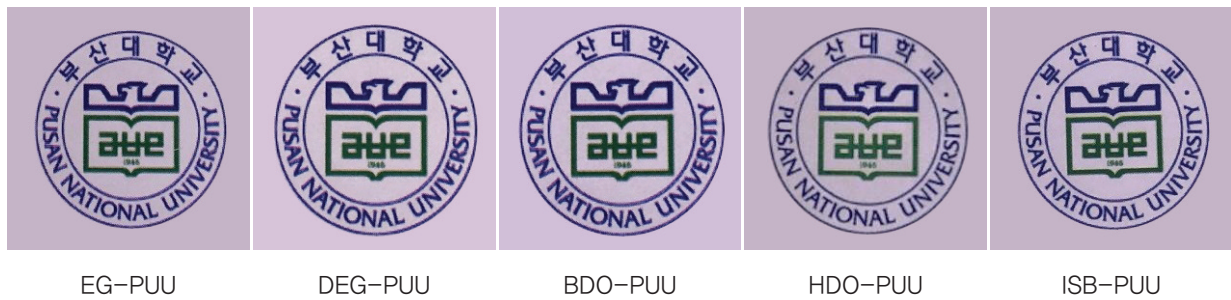


Figure 10. Transparency of PUU films.

Figure 10에는 필름의 투명도를 나타내었다. 필름은 모두 균일하게 0.1mm의 두께로 만들어 시험을 진행하였다. 시각적으로 확인하기 위해 프린트된 로고 위에 필름을 부착하였다. 관찰한 합성된 필름의 투명도는 종류에 관계없이 선명한 로고를 관찰할 수 있을 정도로 투명도가 우수하였다.

3.6 생분해 실험

합성한 PUU 필름의 생분해 특성을 알아보기 위하여 ASTM D 5338-92 법을 응용한 조건으로 부속유기질 비료와 필름을 함께 유리되 용기에 담아 시간의 경과에 따른 필름의 무게 변화를 관찰하였다.

일정기간의 간격으로 시편을 꺼내어 아세톤으로 표면을 가볍게 세척한 후 증류수에 담궈 불순물을 제거하고, 건조오븐에서 잔류 수분을 제거하였다. 생분해 시험 전후의 감량률 변화(wt %)를 Figure 11에 나타내었다. 초기 2주까지 약간의 무게 감소가 일어났고, 2주 이후에는 정체기를 나타내는 곡선을 확인할 수 있었다.

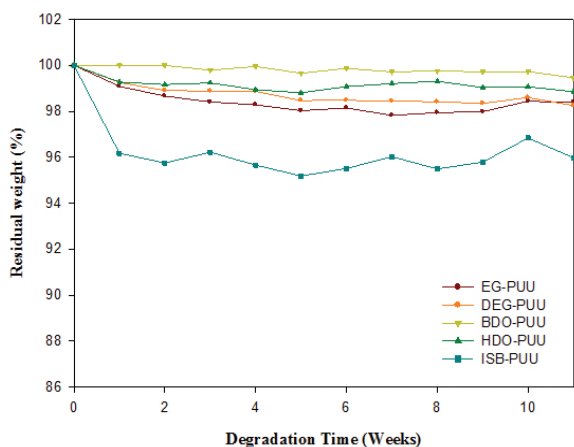


Figure 11. In vitro degradation of PUUs.

Petroleum계 다이올을 이용한 PUU 필름은 1~2%대에서 생분해 곡선을 형성하고 있다. Isosorbide를 사용한 PUU 필름의 경우 다른 필름에 비해 2% 더 높은 생분해도를 나타내었다. 이는 isosorbide가 가지는 친수성 때문에 기존 시편들 대비 가수분해가 빨리 일어난 것으로 예상된다.

Figure 12에 필름 시편의 표면 모폴로지를 SEM 분석을 통해 확인하였다. 약간의 주름진 부분을 발견할 수 있었으나 그 외의 표면에 큰 손상은 발견되지 않은 것을 확인할 수 있다. 생분해 실험 결과 isosorbide를 사용하더라도 물성에 영향을 미칠만한 분해 거동이 관찰되지 않았고, 기존의 petroleum계 다이올을 대체할 수 있는 기계적 특성을 발현함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 polyether-polyol(PTMG)와 Bio-polyol로서 starch로부터 발효에 의해 생산되는 isosorbide를 포함한 5종의 다이올을 이용하여 제조된 PUU 수지를 합성하였다. 합성된 PUU 수지를 이용하여 물리적 특성 및 생분해도 특성을 연구하였다. 공중합계 다이올로서 바이오유래 isosorbide를 포함한 PUU 수지의 경우 유리전이온도가 기존의 petroleum계 다이올을 사용한 PUU에 비해 큰 차이가 없음을 DMA의 Tan δ 로부터 확인했다. XRD 회절시험에서 hard segment로서 사용한 다이올의 종류에 따라서 결정화도는 근소하게 차이가 나는 것을 확인하였다. 합성된 PUU 필름의 기계적 물성은 isosorbide를 다이올로 사용한 경우 인장강도와 탄성률이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 투과도 및 투명도 분석을 통하여 isosorbide를 사용할 경우 광학적 특성이 향상되

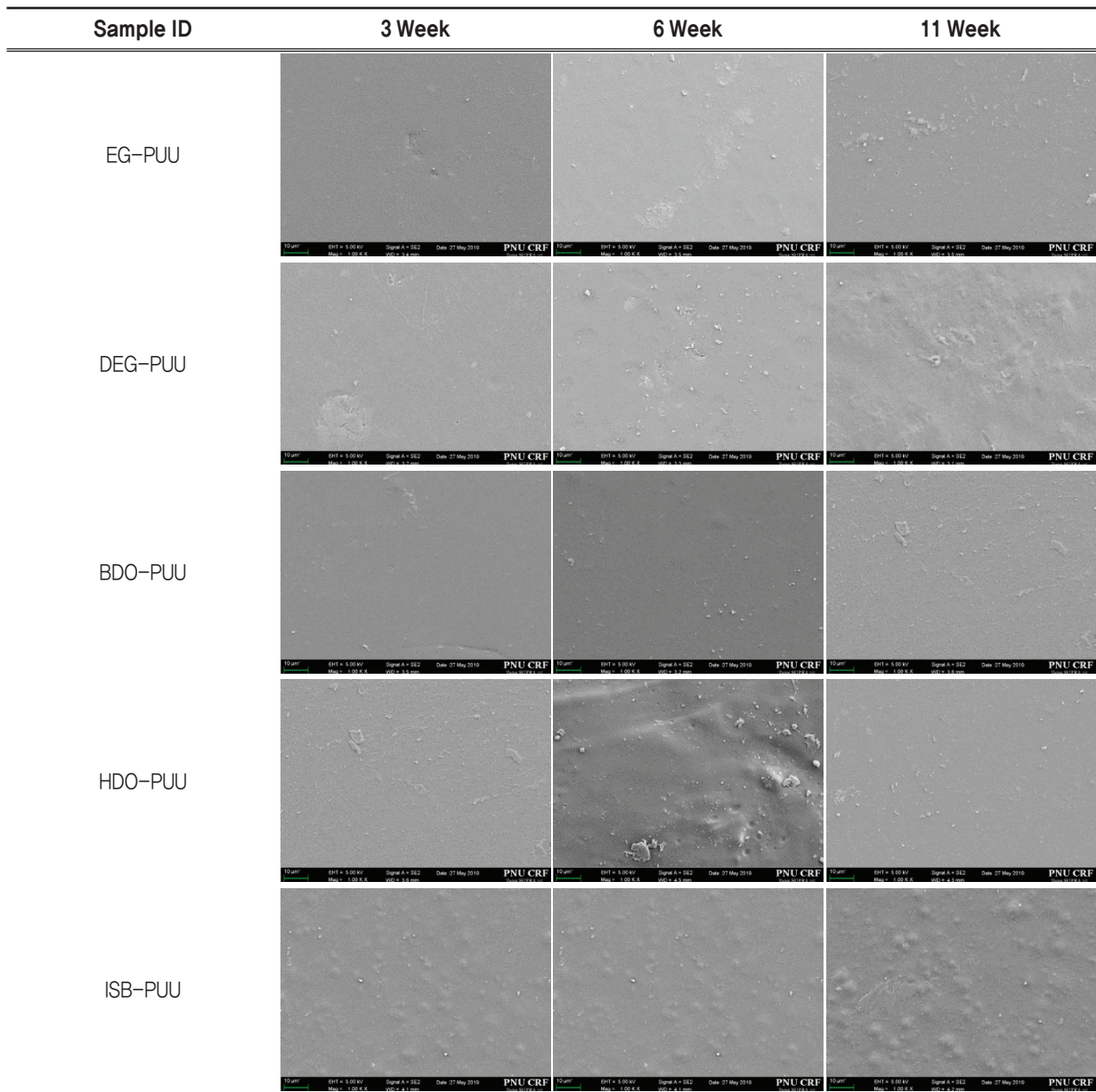


Figure 12. SEM micrographs of synthesized PUU films.

는 것을 확인할 수 있었으며, 생분해도 실험 결과 다이올의 종류에 따라서 물성에 영향을 줄만큼의 차이는 나타나지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 글로벌전문기술개발사업 (과제번호: 10076351, 과제명: 자동차 내장재용 BTX Free 및 TVOCs 배출량이 2ppm이하이면서 슬립음 (SQUEAK 0.4이하)을 저감시킬 수 있는 표면 처리제

개발, 2017)에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

1. H. Chbib, M. Faisal, A. E. Hussieny, I. S. Fahim, and N. M. Everitt, The Future of Biodegradable Plastics from an Environmental and Business Perspective, *Modern Approaches on Material Science*, 1(2), 43(2019).
2. J. S. Oh and S. B. Kwak, Biopolymers in Automotive Components : Bio-Polyurethane, *Rubber Technology*,

- 16(2), 75(2015).
3. J. V. Cauich-rodriguez, L. H. Chan-chan, F. Hernandez-sanchez, and J. M. Cervantes-uc, "Degradation of Polyurethanes for Cardiovascular Applications", Intech Open Access Publisher, London, pp.51-82, 2012.
 4. M. Rose and R. Palkovits, Isosorbide as a Renewable Platform Chemical for Versatile Applications-Quo Vadis?, *ChemSusChem*, **5**, 167(2012).
 5. T. S. Gaaz, A. B. Sulong, M. N. M. Ansari, A. A. H. Kadhum, A. A. A. Amiery, and M. H. Nassir, Effects of Starch Loading on the Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Polyurethane Composite, *Materials*, **10**, 777(2017).
 6. F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J. P. Pascault, Polymers from Renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols(isosorbide, isomannide and isoidide): A Review, *Progress in Polymer Science*, **35**, 578(2010).
 7. C. H. Lee, M. Kato, and A. Usuki, Preparation and Properties of Bio-based Polycarbonate/clay Nanocomposites, *Materials Chemistry*, **21**, 6844(2011).
 8. R. M. Gohil, Properties and Strain Hardening Character of Polyethylene Terephthalate Containing Isosorbide, *Polymer Engineering and Science*, **49**, 544(2009).
 9. V. Besse, R. Auvergne, S. Carlotti, G. Boutevin, B. Otazaghine, S. Caillol, J. P. Pascault, and B. Boutevin, Synthesis of Isosorbide Based Polyurethanes: An Isocyanate Free Method, *Reactive and Functional Polymers*, **73**, 588(2013).
 10. J. Lukaszczyk, B. Janicki, and M. Kaczmarek, Synthesis and Properties of Isosorbide based Epoxy Resin, *European Polymer Journal*, **47**, 1601(2011).
 11. F. Zhang, Q. Wang, L. Wang, and Y. Bai, Implementing Plant-derived Isosorbide and Isomannide as Comonomers for Polyester Synthesis: Effects of Crystallization Properties on Optical Properties, *Applied Polymer*, **134**, 45444(2017).
 12. J. H. Moon, S. B. Kwak, J. Y. Lee, and J. S. Oh, Recent Development in Polyurethanes for Automotives, *Elastomers and Composites*, **52**(4), 249(2017).
 13. J. W. Ock, P. G. Kim, H. S. Cho, O. K. Kwon, W. W. Jung, and J. S. Koh, Synthesis and Characterization of Eco-friendly Polyurethane Incorporating Soybean-oil-based Polyol, *Textile Science and Engineering*, **52**(5), 320(2015).
 14. H. N. Kim, D. W. Lee, H. Ryu, G. S. Song, and D. S. Lee, Preparation and Characterization of Isosorbide-Based Self-Healable Polyurethane Elastomers with Thermally Reversible Bonds, *Molecules*, **24**, 1061(2019).
 15. K. I. Ra, B. S. Seo, S. W. Seo, and H. S. Lee, Effects of Cross-Linking Agent on Mechanical Properties and Thermal Stability of Polyurethanes, *Textile Science and Engineering*, **38**(4), 155(2001).
 16. T. S. Kim and C. Y. Park, Morphological, Thermal and Dynamical Properties of Polyurethane Product with Various Contents of Acrylic Polyol, *Elastomers and Composites*, **48**(4), 276(2013).
 17. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology, 2nd ed.", Prentice Hall PTR, New Jersey, pp.180-182, 2003.
 18. R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, and J. Runt, Microstructural Organization of Three-phase Polydimethylsiloxane-based Segmented Polyurethanes, *Macromolecules*, **40**, 5441(2007).
 19. K. Kojio, K. Matsuo, S. Motokucho, K. Yoshinaga, Y. Shimodaira, and K. Kimura, Simultaneous Small-angle X-ray Scattering/wide-angle X-ray Diffraction Study of the Microdomain Structure of Polyurethane Elastomers during Mechanical Deformation, *Polymer Journal*, **43**, 692(2011).
 20. J. Hu, C. Tao, A. Yuan, J. Bao, Q. Cheng, G. Xu, and Y. Huang, Effects of Isosorbide on the Microphase Separation and Properties of Waterborne Polyurethane Coatings, *Polymer*, **43**(2), 169(2019).
 21. K. K. Choi, Preparation and Characterization of Castor Oil Based Biopolyurethane, M.S. Thesis, Hanyang University, 2015.
 22. S. Y. Oh, M. S. Kang, J. C. Knowles, and M. S. Gong, Synthesis of Bio-based Thermoplastic Polyurethane Elastomers containing Isosorbide and Polycarbonate Diol and their Biocompatible Properties, *Journal of Biomaterials Applications*, **30**(3), 327(2015).

Authors

- 박지현** 부산대학교 유기소재시스템공학과 석사과정 학생
(한국신발피혁연구원 학생연구원)
- 박종승** 부산대학교 유기소재시스템공학과 교수
- 최필준** 한국신발피혁연구원 선임연구원
- 고재왕** 한국신발피혁연구원 선임연구원
- 이재년** 한국신발피혁연구원 단장
- 서석훈** 한국신발피혁연구원 책임연구원