

에스터계 TPU의 가수분해 열화에 미치는 안료 상용성 영향 및 구조-물성 상관성 분석

김형민[†] · 이기석 · 이상윤 · 조성륜* · 박현호*

현대자동차 재료분석팀, *현대자동차 차시고분자재료개발팀

(2025년 5월 29일 접수, 2025년 8월 27일 수정, 2025년 8월 27일 채택)

Effect of Pigment Compatibility on Hydrolytic Degradation and Structure–Property Relationships in Ester-Based Thermoplastic Polyurethane

Hyeong Min Kim[†], Kisuk Lee, Sang Yun Lee, Sung Ryun Jo*, and Hyunho Park*

Materials Analysis Team, Hyundai Motor Company, Hwaseong-Si 18280, Korea

*Chassis Polymer Materials Development Team, Hyundai Motor Company, Hwaseong-Si 18280, Korea

(Received May 29, 2025; Revised August 27, 2025; Accepted August 27, 2025)

초록: 본 연구는 에스터 기반 열가소성 폴리우레탄(TPU) 소재에 첨가되는 안료의 상용성의 차이가 가수분해 열화 거동 및 물성 변화에 미치는 영향을 분석하였다. 안료 미첨가 시편은 경도에 따른 하드/소프트 세그먼트 비율 및 가교밀도 간 상관성을 분석하였다. TPU 기반 적합 안료와 polypropylene(PP) 기반 부적합 안료를 각각 첨가한 시편은 Steam Autoclave Aging 120 °C 조건 하에서 0~48시간 가수분해 처리 후 구조 및 물성의 변화를 비교하였다. 시간 영역 핵자기공명(TD-NMR), 양성자 핵자기공명(¹H NMR), 시차 주사 열량계(DSC), 젤 투과 크로마토그래피(GPC), 기계적 물성 시험 등 다양한 분석 기법을 적용하였다. 그 결과, 적합 안료 시편은 완만한 구조 열화와 점진적 물성 저하를 나타낸 반면, 부적합 안료 시편은 급격히 가교 구조가 붕괴되고 물성이 현저히 저하되었다. 이러한 차이는 안료와 TPU 간 상용성의 차이에서 비롯되며, 고분자 내부 구조 안정성에 중대한 영향을 미친다. 본 연구는 TPU 기반 부품의 내가수분해성 및 내구성 확보를 위한 적절한 안료 선택 기준을 제시하는 데 기여할 수 있다.

Abstract: This study investigates the effect of pigment compatibility on hydrolytic degradation and associated property changes in ester-based thermoplastic polyurethane (TPU) materials. For pigment-free TPU specimens, correlations between hardness, hard/soft segment ratio, and crosslink density were examined. Specimens containing either a TPU-compatible or polypropylene (PP)-based incompatible pigment were subjected to hydrolysis under steam autoclave aging conditions at 120 °C for up to 48 hours. Structural and mechanical changes were evaluated using time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR), proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR), differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), and tensile testing. Specimens with compatible pigments exhibited gradual structural degradation and moderate loss of mechanical performance. In contrast, those with incompatible pigments showed a rapid breakdown of the crosslinked network and a significant decline in mechanical properties. These differences are attributed to the disparity in pigment-polymer compatibility, which significantly influences the internal structural stability of TPU. The findings offer practical guidelines for selecting appropriate pigments to improve the hydrolytic stability and long-term durability of TPU-based components.

Keywords: thermoplastic polyurethane, hydrolysis, nuclear magnetic resonance, crosslink density.

서 론

열가소성 폴리우레탄(TPU)은 우수한 기계적 물성과 가공성을 바탕으로 다양한 산업 분야에서 널리 활용되고 있다. 특

히 에스터 기반 TPU는 하드 세그먼트(hard segment)와 소프트 세그먼트(soft segment)의 조절을 통해 다양한 경도와 탄성을 구현할 수 있으며, 내열성과 내화학성이 뛰어나 구조 설계의 유연성을 제공하는 고기능성 소재로 주목받고 있다. 그러나 에스터 결합 특성상 수분과 열에 장시간 노출될 경우 가수분해(hydrolysis)에 의해 분자량 저하, 기계적 물성 저하, 구조적 불안정성이 유발된다!

이러한 열화 문제를 예방하고 소재의 내구성을 확보하기

[†]To whom correspondence should be addressed.
HMKim97@hyundai.com, ORCID[®] 0000-0003-0644-3331
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

위해서는 TPU 원소재의 조성 및 구조에 대한 정확한 이해와 더불어, 가수분해 전후의 구조적-물성적 변화를 종합적으로 분석할 필요가 있다. 특히 TPU 제품은 최종 외관 및 기능 구현을 위해 다양한 종류의 안료를 포함하는 경우가 많으며, 이때 안료의 화학적 특성이 TPU와의 상호작용에 직접적인 영향을 줄 수 있다.² TPU는 극성 고분자이기 때문에, 우레탄기와 친화력이 높은 ‘적합 안료’는 소재와 안정적으로 결합되지만, 비극성 계열의 ‘비적합 안료’는 극성 소재인 TPU와 낮은 상용성으로 구조적 불균일성을 초래하고, 결과적으로 가수분해에 대한 민감도를 증가시킬 수 있다. 이와 같은 배경하에 본 연구는 서로 다른 조성을 가진 두 종류의 TPU 소재를 대상으로, 안료의 적합성과 가수분해 거동 간의 연관성을 분석하고자 하였다.

첫 번째 시편은 안료가 포함되지 않은 상태에서의 원소재 관리 관점에서 하드/소프트 세그먼트 비율 및 가교 밀도와와의 상관성을 중심으로 분석하였다.

이를 위해 시편의 경도 차이에 따른 proton nuclear magnetic resonance(¹H NMR) 분석, 습식 가교밀도 측정, 그리고 time domain nuclear magnetic resonance(TD-NMR)의 solid echo method를 활용한 하드 세그먼트 정량 분석을 통해 구조와 조성의 상관관계를 평가하였다.

두 번째 시편은 적합 안료와 비적합 안료가 각각 첨가된 TPU 소재로 구성하였으며, 동일한 조건에서 가수분해 처리를 진행한 후 구조 및 물성의 변화를 비교 분석하였다. 이를 위해 인장강도 측정, 유리전이온도(DSC), 분자량 분석(GPC), ¹H NMR 및 TD-NMR 등의 다양한 분석 기법을 적용하였다. 특히 본 연구에서 사용한 비적합 안료는 TPU 부품성형 시 TPU와의 상용성이 없는 polypropylene(PP) 또는 polyethylene(PE) 기반 플라스틱 사출성형용 안료가 제조 공정 중 비의도적으로 혼입될 수 있는 상황을 가정하여 구성하였다.

본 연구는 종합적인 분석을 통해 안료의 종류가 TPU 소재의 구조 안정성과 내가수분해성에 미치는 영향을 다양한 방법으로 정량적으로 평가하고자 하였다. 이를 통해 제품의 크기나 형태 등으로 인해 기존 재료 분석에 한계가 있는 상황에서도 효과적인 품질 관리를 위한 통합 평가 방법을 모색하고, 향후 TPU 기반 제품의 내구성 향상 및 적절한 소재 설계 기준 수립을 위한 기초 자료를 제공하는 것을 최종 목표로 설정하였다.

실 험

안료 미첨가 시편. 안료와 착색제를 넣지 않은 TPU 시편은 동성케미컬社(Korea)의 Adipate계 Polyester Polyol과 Sigma-Aldrich社(Korea)에서 구매한 4,4'-MDI 및 1,4-Butanediol(BDO)을 사용하여 용융중합공정을 통해 제조하였다. NCO:OH 몰비는 1.05~1.15로 조절하였고, MDI 및 BDO의 비율을 변화시켜 경도(Shore A)가 80, 90, 95인 시편을 제작하였다. 반응은

80~100 °C에서 진행되었으며, 반응 혼합물은 200~230 °C 조건에서 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 실온에서 안정화 후 분석에 사용하였다.

안료 포함 시편. 안료 포함 시편은 경도 90A의 안료 미첨가 시편과 동일한 원료 조성 및 중합 및 사출 조건을 바탕으로 제조하였으며, 안료 종류만을 변수로 설정하고 나머지 조건은 동일하게 유지하였다. 혼합 단계에서 각각 적합안료 및 비적합안료를 10 wt% 첨가하였다. 적합안료는 TPU와의 상용성이 우수한 TPU 기반 흑색 마스터배치를 사용하였고, 비적합 안료는 TPU와 상용성이 낮은 polypropylene(PP) 기반 마스터배치를 사용하였다. 두 안료는 코오롱社(Korea)로부터 연구 목적에 한해 제공된 연구용 시료로, 카본블랙과 고분자 매트릭스(PP 또는 TPU)의 중량비는 6:4로 동일하였다. 본 실험은 TPU와의 상용성 차이가 뚜렷한 안료 조건을 설정함으로써, 상용성 차이에 따른 구조 안정성 및 열화 민감도 차이를 정량적으로 비교하고자 하였다.

습식 가교 밀도 분석. 일반적으로 TPU 소재는 화학적 가교가 존재하지 않는 물리적 가교 구조를 가진다. 이를 팽윤법을 이용하여 분석을 진행하였다.

시험편은 0.5 × 0.5 cm 크기로 잘라 사용하였다. 건조 시험편을 팽윤 용매인 acetone(Sigma Aldrich, Korea)에 2일간 팽윤시킨 후 무게를 측정하였다. 팽윤비(Q)는 식 (1)로 계산하였다.³

$$Q = (W_s - W_u) / W_u \quad (1)$$

여기서 W_s 는 팽윤 시편의 무게, W_u 는 팽윤 전 건조 시편의 무게이다. 실험은 3회 이상 측정하여 평균으로 구하였고, 가교 밀도(X_c)는 Flory-Rehner 식 (2)을 이용하여 계산하였다.⁴

$$X_c = -[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2] / [V_1(v_2^{1/3} - v_2/2)] \quad (2)$$

여기서 v_2 는 팽윤된 TPU의 부피분율, χ 는 TPU-용매 상호작용계수, V_1 는 용매의 몰 부피이다. TPU와 아세톤 간의 χ 값은 다음식에서 구한 0.361이다.⁵

$$\chi = 0.35 + \frac{V_1}{RT}(\delta_p - \delta_s)^2 \quad (3)$$

여기서, δ_p 와 δ_s 는 TPU 고분자와 용매의 Hildebrand 용해도 상수로 각각 20.5 MPa^{1/2}와 19.9 MPa^{1/2}이다.^{6,7} v_2 는 다음 식 (4)에서 구한다.

$$v_2 = (m_2/\rho_2) / [(m_2/\rho_2) + (m_1/\rho_1)] \quad (4)$$

여기서 m_1 는 TPU의 무게, m_2 는 팽윤 용매의 무게, ρ_1 는 TPU의 밀도, ρ_2 는 팽윤 용매의 밀도이다.

팽윤 측정은 시료 내 편차를 고려해 각 시편에서 5개 부위를 절단하여 반복 수행하였으며, 얻어진 밀도는 평균값으로 처리되었고, 오차율은 5% 이내였다.

TD-NMR 분석. TD-NMR을 이용하여 하드/소프트 세그먼트 비율을 측정하였다. TD-NMR은 Bruker社(USA) Minispec MQ20(20 MHz) 장비를 사용하였고, solid echo 방법을 적용하였다. 시험 온도는 40 °C로 설정하였다. Echo 간격은 5 ms로 설정하였고 총 15548개 포인트를 측정하였다. 측정된 감쇠 곡선은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.⁸

$$A(t) = A_1 e^{-t/T_{2,1}} + A_2 e^{-t/T_{2,2}} \quad (5)$$

하드/소프트 세그먼트의 상대 비율은 계수 A_1 과 A_2 의 비로부터 $A_1/(A_1 + A_2)$ 값을 통해서 하드 세그먼트 비율을 산출하였다.

Solution-NMR 분석. 시료를 DMSO- d_6 의 탈수된 용매에 10mg/mL 농도로 용해시켜 Bruker社(USA) Avance III 400 MHz NMR 분광기를 사용해 ^1H NMR 스펙트럼을 획득하였으며, NMR 데이터의 해석은 MestReNova 소프트웨어를 이용하여 수행하였다.

유리전이온도 측정. 가수분해 평가 시편의 유리전이온도는 TA instruments社(USA) DSC250 장비를 적용하여 유리전이

온도를 측정하였다. 질소분위기에서 분당 10 °C로 -90 °C에서 250 °C까지 승온하였다.

분자량 측정. 가수분해 평가 시편의 분자량은 Malvern社(UK)의 Viscotex GPC max VE2001 시스템과 302 TDA(Triple Detection Array) 검출기를 이용하여 측정하였다. 시료는 테트라하이드로퓨란(THF, Sigma Aldrich, Korea)에 용해 후 0.45 μm 필터로 여과한 후, THF를 이동상으로 사용하여 상온에서 분석하였다. GPC 분석을 통해 수평균 분자량(M_n), 중량평균 분자량(M_w)을 측정하였으며, Styrene 표준시료를 이용한 검량선을 기반으로 분자량을 보정하였다.

가수분해 시험. Steam Autoclave Aging 법을 이용하여 ISO 2440에 규정한 방법으로 120 °C에서 0시간, 24시간, 48시간의 경과 시간에 따라 시편을 꺼내고 물성 측정 및 분석을 진행하였다.⁹ 모든 시편은 경과 시간 이후 실온에서 48시간 동안 건조시킨 후 시험에 사용하였다.

물성 측정. TPU 소재의 물성은 Zwick/Roell社 인장시험기(Germany)를 이용하여 측정하였다. 아령형 7호의 시험편을 사용하였고, M100(kg/cm²)과 신율(%)을 총 4회 측정하여 평균값을 산출하였다.

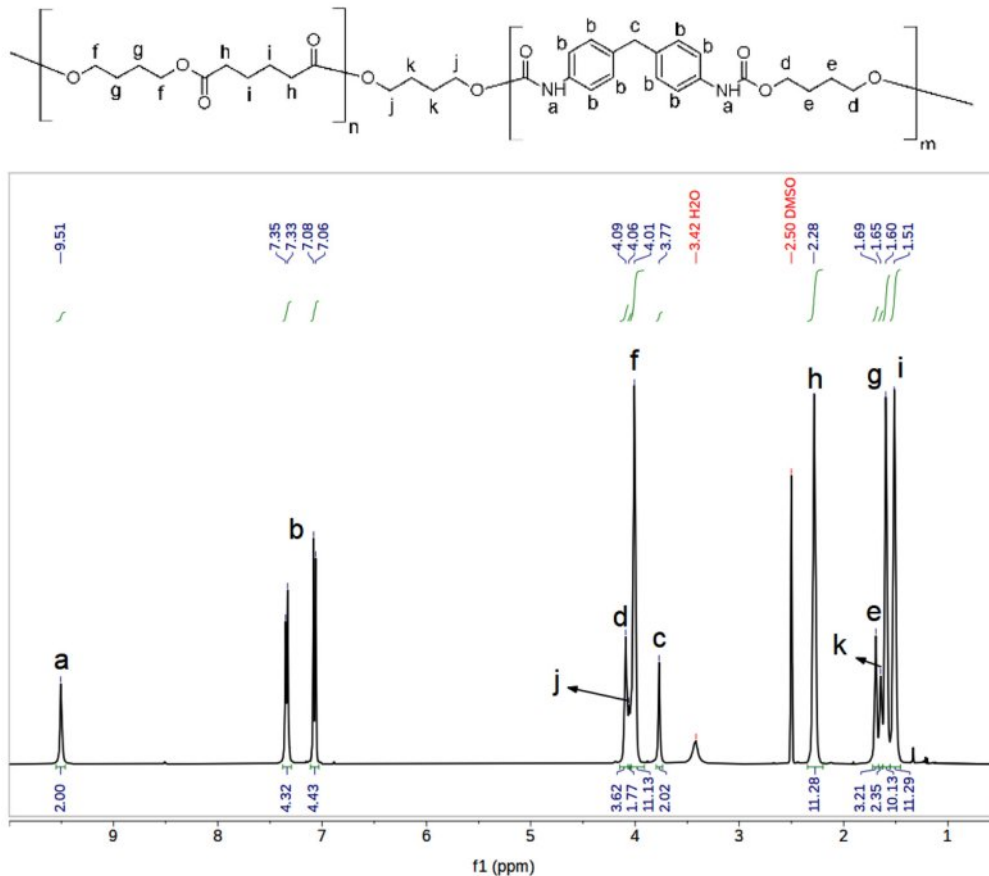


Figure 1. ^1H NMR spectrum and chemical structure of TPU raw material.

Table 1. Analysis Results of Pigment-Free Specimens

| Property | T80 | T90 | T95 | |
|---|--------------------------|--------------------|--------------------|------|
| Hardness (Shore A) | 80 | 90 | 95 | |
| Crosslink Density ($\times 10^{-5}$ mol/cm ³) | 105.7 \pm 4.8 | 212.4 \pm 5.7 | 335.4 \pm 8.9 | |
| Hard segment | ¹ H NMR (wt%) | 36.5 | 45.0 | 52.3 |
| | TD-NMR (%) | 52.1 | 62.0 | 68.7 |

결과 및 토론

Figure 1은 시편 제작에 사용된 TPU 소재의 ¹H NMR 스펙트럼과 이를 통해 확인된 화학 구조를 나타낸다. 9.5 ppm 부근에 위치한 MDI의 우레탄 구조 내 질소에 결합된 수소의 피크 적분 값을 기준으로 TPU 내 수소들의 상대적 개수를 정규화 하였다. 이를 바탕으로, 가수분해가 진행됨에 따라 변화하는 하드 세그먼트의 비율을 산출하였다.

안료 미첨가 시편 분석 결과. 세 가지 안료 미첨가 TPU 시편(T80, T90, T95)에 대해 경도, Flory-Rehner 방법을 적용한 습식 가교밀도, ¹H NMR, TD-NMR 분석을 통한 하드 세그먼트 함량을 정량적으로 분석하였으며, 그 결과는 Table 1 및 Figure 2에 제시하였다.

습식 팽윤법을 통해 측정된 가교밀도는 각각 105.7×10^{-5} mol/cm³, 212.4×10^{-5} mol/cm³, 335.4×10^{-5} mol/cm³ 였으며, ¹H NMR 분석을 통해 확인된 화학 구조 기반 하드 세그먼트 함량은 각각 36.5, 45.0, 52.3 wt%로 나타났다. TD-NMR 분석 결과에서는 물리적 운동성을 반영한 하드 세그먼트 함량이 각각 52.1, 62.0, 68.7 wt%로 확인되었다. Figure 2는 시편의 경도(Shore A 기준)가 증가함에 따라 가교밀도 및 하드 세그먼트 함량(¹H NMR, TD-NMR) 모두 정(+)의 상관관계를 보

임을 나타냈다.

특히, TD-NMR은 고정된 분절 영역의 제한된 분자 운동성을 민감하게 반영함으로써, ¹H NMR보다 상대적으로 더 높은 하드 세그먼트 비율을 나타내는 특징이 확인되었다. 이는 두 분석법이 하드 세그먼트를 정의하는 방식의 차이에 기인한 것으로 판단된다.

¹H NMR 분석은 MDI와 BDO 단량체로 구성된 우레탄 구조를 하드 세그먼트로 간주하여, 화학적 조성 비율에 기반한 정량을 수행한다.¹⁰

반면, TD-NMR은 분자 운동성이 낮은 고정 영역(rigid domain)을 하드 세그먼트로 간주하여, 빠르게 감소하는 하드 세그먼트의 T_2 relaxation time과 느리게 감소하는 소프트 세그먼트의 T_2 relaxation time의 신호 성분 분리를 기반으로 정량이 이루어진다.^{11,12} 이 과정에서 결정화되거나 응집된 일부 소프트 세그먼트는 낮은 분자 운동성으로 인해 하드 세그먼트로 감지되어 실제보다 높게 평가될 수 있다.

하지만 두 분석법 간 수치 차이는 분석 원리와 기준의 차이에서 비롯된 것으로, 단일 수치 비교보다는 각 기법의 특성을 고려한 해석이 필요하다. TD-NMR은 가교 구조 또는 결정화된 하드 세그먼트를 효과적으로 감지할 수 있는 유효한 분석 도구로 활용될 수 있으며, ¹H NMR은 화학적 조성에 기반한 정량 분석이 가능하다는 점에서 본질적으로 중요한 구조 분석 도구이다. 습식 팽윤 기반 가교밀도 분석법 또한, 다른 분석법과 함께 활용할 경우 고분자의 미세구조와 물성 간 상관관계를 보다 정밀하게 해석하는 데 기여할 수 있다.

따라서 본 연구는 다양한 분석 방법의 조합이 TPU 및 유사 고분자 소재의 구조적 안정성과 품질 관리에 기여할 수 있음을 시사한다.

안료 포함 시편 분석 결과. TPU 제품의 최종 색상 구현에는 다양한 안료의 첨가가 수반되며, 이들 안료의 화학적 성질은

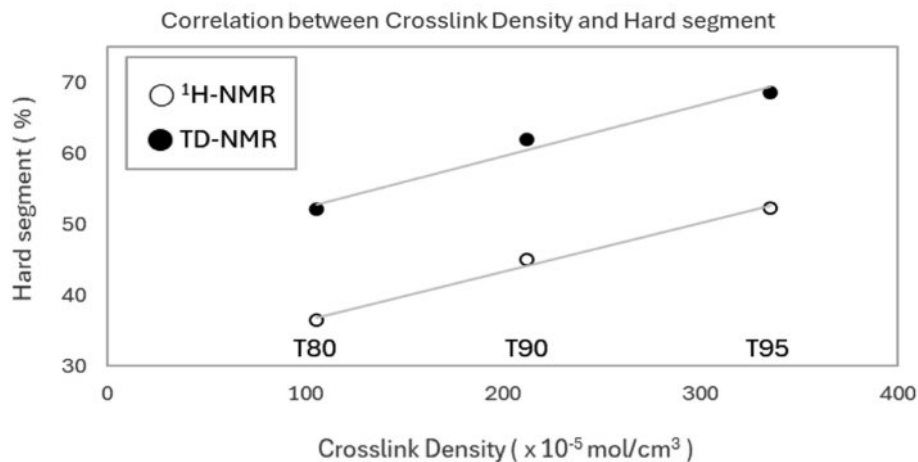
**Figure 2.** Correlation between crosslink density and hard segment content in pigment-free specimens.

Table 2. Analytical Results of Specimens with Compatible Pigment

| Property | 0 h | 5 h | 24 h | 48 h | |
|--|--------------------------|------------------|------------------|-------------------|------|
| Hardness (Shore A) | 89 | 85 | 84 | 83 | |
| Crosslink Density ($\times 10^{-5}$ mol/cm ³) | 182.4 \pm 2.6 | 152.6 \pm 3.2 | 138.7 \pm 3.6 | 127.4 \pm 4.1 | |
| Hard segment | ¹ H NMR (wt%) | 41.5 | 41.9 | 41.6 | 41.8 |
| | TD-NMR (%) | 54.7 | 58.2 | 59.1 | 56.2 |
| T_g (°C) | -42.8 | -43.9 | -45.8 | -47.7 | |
| Elongation (%) | 436.6 \pm 16.1 | 539.7 \pm 33.3 | 717.6 \pm 45.3 | 515.7 \pm 143.0 | |
| M100 (kg/cm ²) | 88.9 \pm 0.7 | 67.2 \pm 2.3 | 62.6 \pm 1.0 | 60.5 \pm 0.7 | |
| M_n (g/mol) | 260,321 | 162,042 | 107,808 | 71,890 | |
| M_w (g/mol) | 777,428 | 368,864 | 217,101 | 133,414 | |
| PDI (M_w/M_n) | 2.99 | 2.28 | 2.01 | 1.86 | |

고분자 구조와 물성 변화에 직·간접적인 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 TPU 소재와의 상용성이 차이가 뚜렷한 두 종류의 안료, 즉 극성 기반의 흑색 마스터배치(적합안료)와 비극성기반의 polypropylene 마스터배치(비적합안료)를 각각 첨가한 시편을 제조하고, 이들의 구조적 및 물성적 변화 양상을 비교하였다.

각 시편은 0시간, 5시간, 24시간, 48시간 동안 Steam Autoclave Aging 조건(120 °C)에서 가수분해 처리하였으며, 이후 Flory-Rehner 방법을 적용한 습식 가교밀도 분석, ¹H NMR, TD-NMR, DSC 유리전이온도 측정을 통해 하드 세그먼트의 구조적 및 물리적 특성을 다각적으로 평가하였다. 실험 결과는 Table 2 및 Table 3에 정리하였으며, 이하 각 절에서는 안료의 상용성에 따른 가수분해 민감도, 구조 안정성, 기계적 성능 변화 등을 세부적으로 분석하였다.

Table 3. Analytical Results of Specimens with Incompatible Pigment

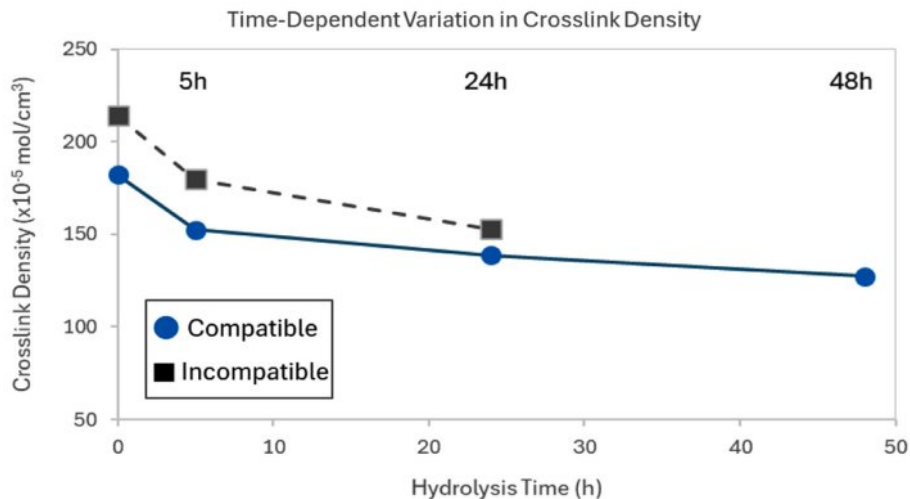
| Property | 0 h | 5 h | 24 h | 48 h | |
|--|--------------------------|------------------|------------------|--------|------|
| Hardness (Shore A) | 94 | 90 | 89 | 93 | |
| Crosslink Density ($\times 10^{-5}$ mol/cm ³) | 214.3 \pm 6.3 | 180.0 \pm 8.4 | 152.9 \pm 3.0 | N/A | |
| Hard segment | ¹ H NMR (wt%) | 40.9 | 41.1 | 41.8 | 43.4 |
| | TD-NMR (%) | 57.9 | 67.8 | 63.7 | N/A |
| T_g (°C) | -43.2 | -46.4 | -49 | -53.6 | |
| Elongation (%) | 480.4 \pm 38.4 | 451.8 \pm 51.3 | 318.6 \pm 67.5 | N/A | |
| M100 (kg/cm ²) | 102.1 \pm 1.9 | 87.8 \pm 4.1 | 74.8 \pm 4.4 | N/A | |
| M_n (g/mol) | 148,441 | 123,394 | 44,762 | 11,420 | |
| M_w (g/mol) | 290,569 | 221,158 | 71,042 | 18,917 | |
| PDI (M_w/M_n) | 1.96 | 1.79 | 1.59 | 1.66 | |

‘적합 안료 포함 시편’절에서는 TPU와의 상용성이 높은 적합 안료를 첨가한 시편의 분석 결과를 제시하고, ‘비적합 안료 포함 시편’절에서는 비적합 안료가 첨가된 시편의 열화 민감성과 구조 불안정성을 중심으로 고찰하였다.

적합 안료 포함 시편. 구조적 특성 변화 분석: 가수분해 시간에 따른 적합 안료 포함 TPU 시편 4종에 대해 가교밀도, 경도, 하드 세그먼트 함량, 유리전이온도를 정량적으로 분석한 결과, 전반적으로 완만한 구조 열화 경향이 나타났다.

습식 팽윤법으로 측정된 가교밀도변화를 Figure 3에 나타내었다. 초기 182.4×10^{-5} mol/cm³인 가교밀도는 노화가 진행됨에 따라 점차 감소하여, 48시간 후에는 127.4×10^{-5} mol/cm³까지 감소하였다.

경도(Shore A 기준) 역시 각각 89, 85, 84, 83으로 순차적으로 감소하여 고분자 사슬 절단과 네트워크 구조의 이완이

**Figure 3.** Time-dependent variation in crosslink density.

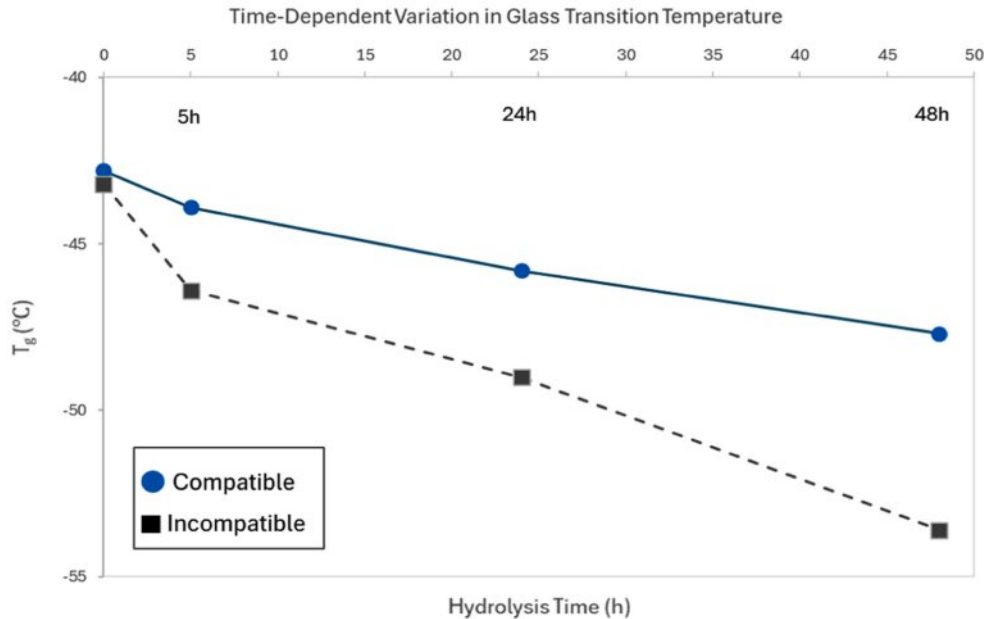


Figure 4. Time-dependent variation in glass transition temperature.

함께 진행되었음을 시사한다.

Figure 4에 나타난 것처럼, DSC 분석을 통해 측정된 유리 전이온도(T_g)는 $-42.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-47.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 점진적으로 하강하였으며, 이는 분자량 감소 및 사슬 유연성 증가에 따른 변화로 볼 수 있으며, 가수분해에 따른 내부 자유도 상승을 반영하는 결과로 해석된다.¹³

하드 세그먼트 함량 분석에서 ^1H NMR과 TD-NMR 결과는 시간경과에 따른 변화가 미미하였다. ^1H NMR 기반 화학 구조 분석에서는 하드 세그먼트 비율이 $41.5\sim 41.9\text{ wt}\%$ 로 거의 일정하게 유지되어, 가수분해가 고분자의 화학적 조성에는 큰 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. TD-NMR 분석결과도 하드 세그먼트 함량이 54.7, 58.2, 59.1, 56.2%로 나타나 시간 경과에 따른 일부 변화가 관찰되었으나, 변화 폭이 크지 않고 일관된 경향으로 해석되기 어렵고 전체적으로 안정적인 유지 경향을 보였다.

이는 적합 안료가 첨가된 시편에서는 화학적 조성의 안정성뿐만 아니라, 하드 도메인의 물리적 운동 성까지 가수분해 환경에서 잘 유지되었음을 시사하며, 내부 구조 안정성 유지에 효과적으로 기여했음을 보여주는 정성적 지표로 해석될 수 있다.

분자량 및 기계적 물성 변화 분석: GPC 분석 결과, 적합 안료가 포함된 TPU 시편의 분자량은 가수분해가 진행됨에 따라 점진적으로 감소하였다(Figure 5). 수평균 분자량(M_n)은 초기 $260,321\text{ g/mol}$ 에서 48시간 후 $71,890\text{ g/mol}$ 로 감소하였고, 중량평균 분자량(M_w)도 $777,428\text{ g/mol}$ 에서 $133,414\text{ g/mol}$ 까지 저하되었다. 분자량 분포지수($\text{PDI} = M_w/M_n$)는 초기

2.99에서 1.86으로 낮아졌으며, 이는 사슬 절단이 비교적 균일하게 진행되었고, 그 결과 분자량 분포 폭이 점차 좁아졌음을 의미한다.

이러한 분자량 감소는 시편의 기계적 물성에도 영향을 미쳤다. 100% 신율 시 응력($M100$)은 초기 88.9 kg/cm^2 에서 48시간 후에는 60.5 kg/cm^2 로 점차 감소하여 응력 저항력이 지속적으로 약화되었음을 보여준다. 반면, 최대 신율은 초기 436.6%에서 24시간 경과 시점에서 717.6%로 증가하였다가, 48시간에는 515.7%로 감소하였다. 이는 가수분해 과정에서의 수분 유입 및 고분자 사슬 절단으로 인한 유연성 증가로 인해 분자 간 상호작용이 약화되어 연신 특성이 일시적으로 향상된 것으로 판단된다.¹⁴ 또한 절단된 사슬들이 재배열되며 물성변화에 영향을 주었을 가능성도 제기된다.¹⁵ 최종 시점에서는 표준편차가 143.0%으로 증가해 시편 간 물성 편차가 확대되었으며, 이는 구조적 균일성의 일부가 손상되었음을 의미한다.

결과적으로, 적합 안료가 포함된 TPU 시편은 가수분해 환경에서도 분자량과 물성이 점진적으로 열화 되었으나, 급격한 변화 없이 고분자 네트워크의 구조적 안정성이 상당 부분 유지되었다고 판단된다.

비적합 안료 포함 시편. 구조적 특성 변화 분석: 비극성 기반의 polypropylene 마스터배치를 첨가한 비적합 안료 시편은 가수분해에 민감하게 반응하며, 구조적 안정성 측면에서 급격한 열화 경향을 보였다. 최종 시점(48시간)에서는 시편이 손으로 쉽게 부스러질 정도로 연화되어 대부분의 물성 평가가 불가능하였다. 이에 따라 가교밀도, 경도, TD-NMR,

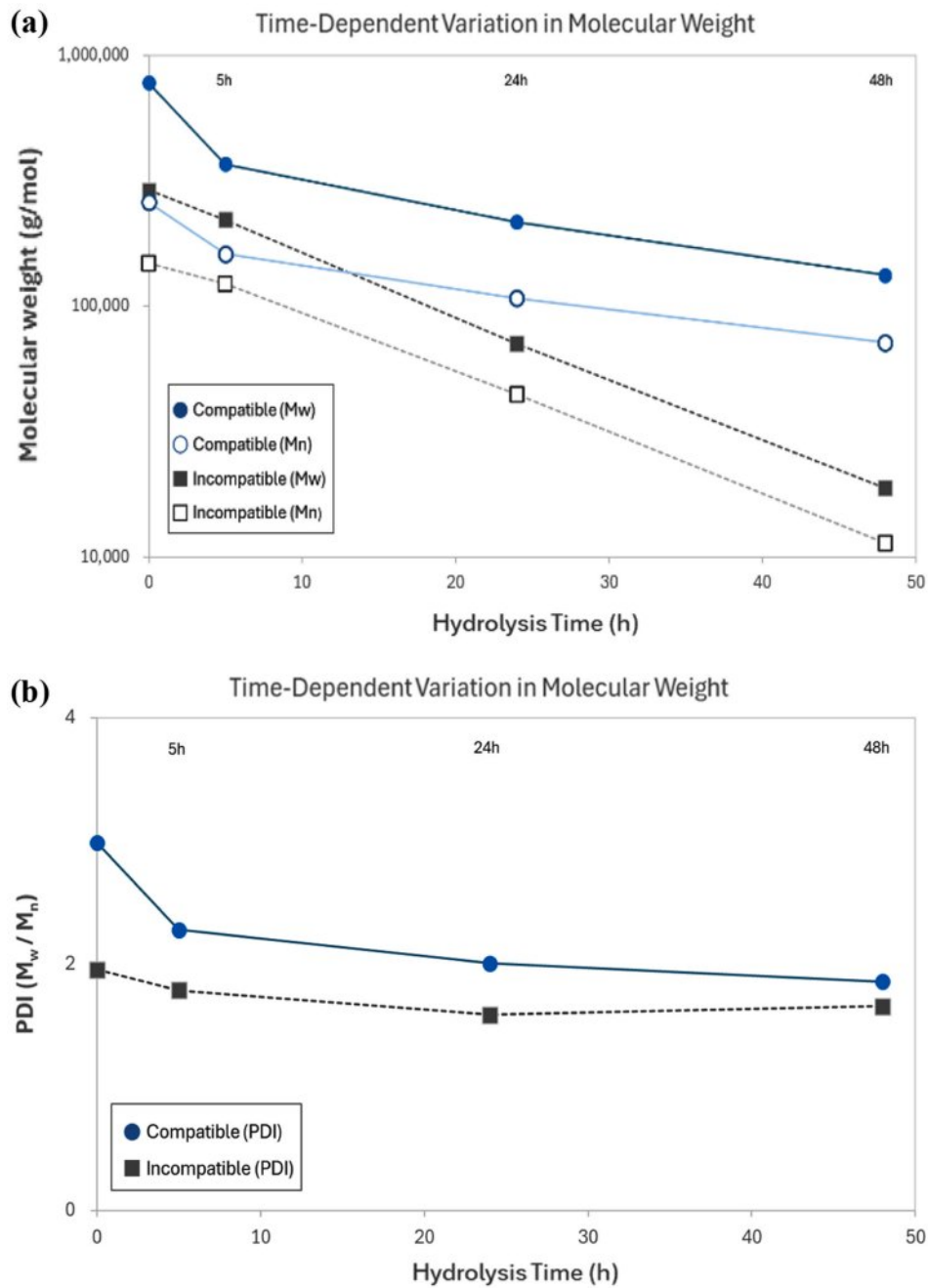


Figure 5. Time-dependent variation in molecular weight: (a) decrease in M_w and M_n values; (b) change in polydispersity index (PDI).

기계적 물성 등 주요 항목은 'N/A'로 처리되었고, 해석은 유효 측정이 가능한 0시간 ~ 24시간 범위에 한하여 진행하였다.

가수분해 시간(0시간, 5시간, 24시간)에 따른 물성 평가 결과, 습식 팽윤법 적용 가교밀도변화는 Figure 3에 나타내었다. 초기 $214.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 이었던 가교밀도는 24시간 후 $152.9 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 로 감소하였으며 48시간 후에는 측정할 수 없을 정도로 바스라졌다. 경도(Shore A)는 초기 94에서 5시간 후 90, 24시간 후 89로 낮아졌다.

Figure 4에 도시된 것처럼, DSC 분석을 통해 얻어진 유리전이온도(T_g)는 -43.2°C 에서 -49.0°C 까지 점차 하강하였고, 48시간 경과 시에는 -53.6°C 로 더 낮아졌다. 이러한 T_g 하락은 고분자 사슬 절단 및 소프트 세그먼트 분해에 따른 유연성 증가를 반영하며, 이는 앞서 적합 안료 포함 시편에서 관찰된 변화보다 더 큰 폭의 저하로, 전체 네트워크 안정성의 저하가 더 크게 진행되었음을 시사한다.

Figure 6은 $^1\text{H NMR}$ 분석에서 butanediol 유래 diester 결

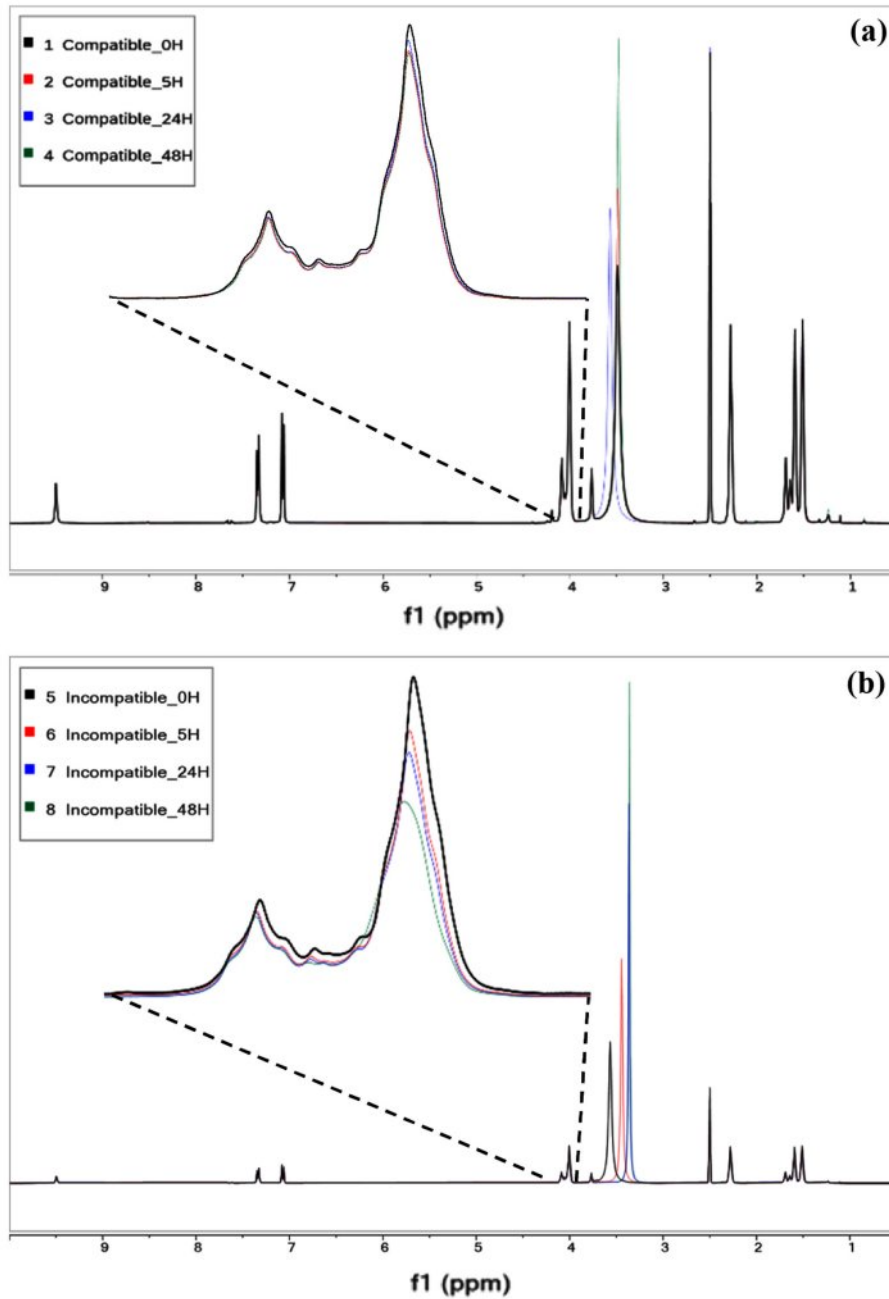


Figure 6. Time-dependent overlap of NMR spectra during hydrolysis: (a) specimens with compatible pigment; (b) specimens with incompatible pigment.

합에 해당하는 4.01 ppm 피크와 diurethane 결합에 해당하는 4.09 ppm 피크의 변화를 나타내었다.¹⁶ 적합 안료 시편에서는 두 피크 모두 가수분해 시작 이후 소폭 감소한 후 시간에 따른 뚜렷한 변화가 없었지만, 비적합 안료 시편에서는 4.01 ppm 피크 면적은 시간 경과에 따라 100%에서 96.2, 91.6, 80.1% 수준으로, 4.09 ppm 피크 면적은 100%에서 98.9, 90.3, 84.0% 수준으로 점차 감소하였다. 이는 ester 및 urethane 결합이 일부 분해되었음을 의미하며, 비적합 안료가 TPU 내부에서 국

소적인 결합 구조 약화를 유도하고 있음을 시사한다.

¹H NMR 분석에 의한 하드 세그먼트 함량 역시 적합 안료 시편에서는 거의 변화가 없었던 것에 비해, 비적합 안료 시편에서는 각각 40.9, 41.1, 41.8, 43.4 wt%로 소폭 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 소프트 세그먼트가 우선적으로 분해됨에 따라 상대적 하드 세그먼트 비율이 증가한 결과로 해석된다.

TD-NMR 분석 결과는 0시간부터 24시간까지 각각 57.9,

67.8, 63.7%의 하드 세그먼트 비율을 보였으며, 48시간 가수분해된 시편은 손으로도 쉽게 부스러지는 수준까지 연화되어 구조적 응집력이 사실상 붕괴된 상태로, TD-NMR분석이 불가능하였다.

이는 적합 안료 시편과 비교할 때, 비적합 안료 시편에서는 하드 세그먼트 비율 변화가 더 빠르고 변화 폭도 크게 나타났으며, 이는 안료의 낮은 상용성으로 인한 상분리 또는 구조적 불균일성이 가수분해 반응을 촉진시켰을 가능성을 시사한다.

분자량 및 기계적 물성 변화 분석: GPC 분석 결과, 비적합 안료 포함 시편은 Figure 5에서 볼 수 있듯이 적합 안료 포함 시편과 비교하여 더 낮은 초기 분자량을 나타냈다. 이는 안료의 고분자 매트릭스가 TPU와 상용성이 낮은 polypropylene (PP)소재이기 때문이다. 사출 성형중, 극성인 TPU와 비극성인 안료 사이의 계면에서 국부적인 응력 집중이 발생하여, 적합 안료포함 시편보다 초기 분자량 감소가 유발된 것으로 판단된다.

이러한 해석은 Kim *et al.*의 연구결과에 의해 뒷받침된다.¹⁷ 해당 연구에서도 극성인 PA6에 비상용성인 ABS를 첨가했을 때, ABS 함량이 증가함에 따라 블렌드의 분자량이 감소하는 경향을 GPC 분석 데이터로 보여주었다.

한편 Figure 5의 GPC 분석결과, 비적합 안료가 첨가된 TPU 시편은 적합 안료가 첨가된 TPU 시편보다 훨씬 급격한 분자량 감소를 보였다. 48시간 후, 수평균 분자량(M_w)과 중량 평균 분자량(M_z)은 각각 11,420 g/mol 과 18,917 g/mol로 급감하였다. 분자량 분포지수($PDI=M_w/M_n$)가 1.96에서 24시간까지 1.59로 감소하였고, 분해가 극심하게 진행되어 시편이 바스러진 48시간에서는 1.66으로 소폭 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 과도한 사슬 절단이 진행되면서 분자량 분포에 2차적인 변화가 발생했음을 시사한다.

기계적 물성에서도 분자량 변화와 유사한 저하 양상이 관찰되었다. M100(100% 신율 시 응력)은 초기 102.1 kg/cm²에서 5시간 후 87.8 kg/cm², 24시간 후 74.8 kg/cm²로 점차 감소하였으며, 최대 신율은 0시간 기준 480.4%에서 5시간 후 451.8%, 24시간 후 318.6%로 급격히 감소하였다.

이러한 결과는 비적합 안료의 낮은 상용성이 TPU 내부에서 국소적인 상분리 및 구조적 불균일성을 유발하여, 가수분해 반응의 속도와 강도를 모두 증가시켰음을 보여준다. 이는 TPU-안료 간 화학적 상용성이 구조 및 물성의 열화 저항성에 결정적인 영향을 미친다는 점을 시사한다.

결론

본 연구에서는 에스터 기반 TPU 소재에 첨가되는 안료의 상용성 차이가 가수분해 시 구조 및 물성 변화에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다.

안료 미첨가 시편에서는 경도 증가에 따라 ¹H NMR 기반 하드 세그먼트 함량이 36.5 wt%에서 52.3 wt%로, TD-NMR 기준 비율은 52.1%에서 68.7%로 증가하였고, 가교밀도 또한 105.7×10⁻⁵ mol/cm³에서 335.4×10⁻⁵ mol/cm³까지 동반 상승하였다. 이는 경도, 하드 세그먼트 비율, 가교밀도 간에 정(+)의 상관관계가 존재함을 시사하며, 각 분석법이 TPU 구조를 물리적, 화학적, 네트워크 관점에서 상호 보완적으로 해석할 수 있음을 보여준다.

TD-NMR은 고정화된 분질의 운동성을 반영해 하드 세그먼트를 물리적으로 정의하고, ¹H NMR은 화학 조성비에 기반한 정량이 가능하며, 팽윤법 기반 가교밀도 분석은 네트워크 구조의 연속성을 평가하는 데 활용될 수 있다. 다만, TD-NMR 결과 해석 시, 결정화되거나 응집된 소프트 세그먼트가 분자 운동성이 낮은 영역으로 오인되어 하드 세그먼트로 간주될 수 있으므로, 이러한 한계점을 고려하여 해석할 필요가 있다.

이러한 다양한 분석 결과는 상호 정합성을 보이며, TPU의 구조적 특성을 다각적으로 해석하는 데 유효한 도구로 활용될 수 있음을 보여준다.

한편, 안료가 첨가된 시편의 경우, TPU 기반 적합 안료와 PP 기반 비적합 안료 간 상용성 차이에 따라 가수분해 열화 민감도에 뚜렷한 차이가 나타났다. 적합 안료 시편은 점진적인 분자량 감소 및 기계적 물성 저하에도 불구하고 구조적 응집력을 상당 부분 유지한 반면, 비적합 안료 시편은 24시간 이내에 급격한 분자량 손실과 물성 붕괴가 나타났고, 48시간 후에는 분석 자체가 어려울 정도로 연화되었다. 이러한 현상은 낮은 상용성이 TPU 내 미세한 상분리 및 구조적 불균일성을 유발하여, 국소적인 가수분해 반응 촉진 및 전반적인 구조 열화를 야기했기 때문으로 해석된다.

결과적으로 하드 세그먼트 비율 변화, 분자량 감소, 기계적 성능 저하 등이 동반되었으며, TD-NMR 분석은 내부 구조 변화의 민감한 징후를 포착함으로써, 열화 진단에 활용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 이와 같이, 본 연구는 안료의 상용성이 TPU의 내가수분해성과 구조 안정성에 미치는 영향을 실험적으로 규명하였으며, 다양한 분석 기법을 통합적으로 적용하여 하드 세그먼트 비율, 가교 구조, 분자 운동성 간의 관계를 정량적으로 해석할 수 있는 분석 틀을 제시하였다. 또한 본 연구 결과는 에스터 TPU 소재의 내가수분해성 향상을 위한 유용한 참고 기준을 제공한다. 10%의 적합 안료를 사용하였음에도 가수분해가 진행된 점은, 과량의 안료 첨가 자체가 장기 내구성에 영향을 줄 수 있음을 시사한다. 따라서 내가수분해성이 중요한 TPU 제품의 경우, 안료 함량을 가능한 2 wt% 이하로 최소화하고, 필요시 카보디이미드(carbodiimide)와 같은 내가수분해 첨가제를 함께 적용하는 방안을 고려하는 것이 내구성 확보에 효과적일 것으로 판단된다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고문헌

- Mishra, A.; Seethamraju, K.; Delaney, J.; Willoughby, P.; Faust, R. Long-term *In Vitro* Hydrolytic Stability of Thermoplastic Polyurethanes. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2015**, 103, 3798-3806.
- Ahad, N. A. A Recent Blend of Thermoplastic Polyurethane (TPU). *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, 957, 012045.
- Flory, P. J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 108-111.
- Son, C. E.; Choi, S. S. Analytical Techniques for Measurement of Crosslink Densities of Rubber Vulcanizates. *Elastomers Compos.* **2019**, 54, 209-219.
- Rodriguez, F. *Principles of Polymer Systems*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1982.
- Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., Eds. *Polymer Handbook*, 4th ed.; Wiley: New York, 1999.
- Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
- Räntzsch, V.; Haas, M.; Özen, M. B.; Rätzsch, K. F.; Riazi, K.; Kauffmann-Weiss, S.; Wilhelm, M. Polymer Crystallinity and Crystallization Kinetics via Benchtop ¹H NMR Relaxometry: Revisited Method, Data Analysis, and Experiments on Common Polymers. *Polymer* **2018**, 145, 162-173.
- International Organization for Standardization. ISO 2440:2019, *Flexible and Rigid Cellular Polymeric Materials—Accelerated Ageing Tests*; Geneva, Switzerland, 2019.
- Lem, K. W.; Haw, J. R.; Curran, S.; Sund, S. E.; Brunlik, C.; Song, G. S.; Lee, D. S. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes. *Spectroscopy* **2013**, 1, 11-18.
- Litvinov, V.; Men, Y. Time-domain NMR in Polyolefin Research. *Polymer* **2022**, 256, 125205.
- Besghini, D.; Mauri, M.; Simonutti, R. Time Domain NMR in Polymer Science: from the Laboratory to the Industry. *Appl. Sci.* **2019**, 9, 1801.
- Tian, Q.; Krakovský, I.; Yan, G.; Bai, L.; Liu, J.; Sun, G.; Almásy, L. Microstructure Changes in Polyester Polyurethane Upon Thermal and Humid Aging. *Polymers* **2016**, 8, 197.
- Lee, J. Y.; Kim, K. J. MEG Effects on Hydrolysis of Polyamide 66/glass Fiber Composites and Mechanical Property Changes. *Molecules* **2019**, 24, 755.
- Špírková, M.; Hodan, J.; Kobera, L.; Kredatusová, J.; Kubies, D.; Machová, L.; Kotek, J. The Influence of the Length of the Degradable Segment on the Functional Properties and Hydrolytic Stability of Multi-component Polyurethane Elastomeric Films. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, 137, 216-228.
- LeMaster, D. M.; Hernández, G. NMR Analysis of Polyester Urethane End Groups and Solid-phase Hydrolysis Kinetics. *Macromolecules* **2000**, 33, 3569-3576.
- Kim, Y.-T.; Kim, S. H.; Kim, O.-H.; Kim, T. W.; Kim, Y.-G.; Lee, B.-K.; Kim, D.-H. Rheological and Crystallization Properties of ABS/PA6-Compatibilized Blends via In Situ Reactive Extrusion. *ACS Omega* **2020**, 5, 12389-12396.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.