

In-situ 중합 PA12/MMT 나노복합체로 제조된 Poly(ether-*b*-amide)/MMT 복합체의 물성

오초록 · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부 고분자공학전공
(2016년 2월 25일 접수, 2016년 3월 28일 수정, 2016년 4월 3일 채택)

Properties of Poly(ether-*b*-amide)/MMT Composites Prepared with *in-situ* Polymerized PA12/MMT Nanocomposites

Cho Rok Oh and Hyung Joong Kim[†]

Major in Polymer Engineering, Dept. of Adv. Material Eng.,
Kongju National University, 275, Budae-dong, Cheonan 31080, Korea
(Received February 25, 2016; Revised March 28, 2016; Accepted April 3, 2016)

초록: Polyamide12(PA12) 올리고머가 층간에 삽입된 PA12/montmorillonite(MMT) 나노복합체(M-PA)를 4,4'-methylene bis(cyclohexyl amine)과 12-aminododecanoic acid를 이용하여 *in-situ* 중합으로 합성하였다. 이를 poly(tetramethylene glycol) (PTMG)의 양 말단에 hexamethylene diisocyanate(HDI)로 isocyanate 작용기를 가지도록 합성한 prepolymer와 반응시켜 M-PA 부분과 PTMG 부분이 각각 결정성의 hard segment와 soft segment를 형성하는 poly(ether-*b*-amide)s (PEBA)/MMT 복합체(C-PEBA)를 제조하였다. 결과로서 MMT의 함량이 증가함에 따라 hard segment의 결정용융 엔탈피가 5 wt%까지 증가하다 이후 감소하였고, MMT가 단순 혼합된 같은 구조의 PEBA(B-PEBA)보다 최대신율과 강도가 증가하였으며 3 wt%일 때 최대값을 나타냈다. 영구 변형률은 MMT의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 특히 5 wt% 이상에서는 상업화된 PEBA인 Pebax[®]나 열가소성 폴리우레탄(TPU)보다 낮거나 비슷한 우수한 탄성성질을 가졌다.

Abstract: PA12/montmorillonite (MMT) nanocomposites (M-PA), polyamide12 (PA12) oligomers intercalated into the crystalline layers of MMT, were synthesized by *in-situ* polymerization with 4,4'-methylene bis(cyclohexyl amine), 12-aminododecanoic acid, and MMT. Poly(ether-*b*-amide) (PEBA)/MMT nanocomposites (C-PEBA) consisting of crystalline hard segment and amorphous soft segment from M-PA block and PTMG block respectively were prepared with M-PA and isocyanate terminated poly(tetramethylene glycol) prepolymer by hexamethylene diisocyanate (HDI). As a result, the crystalline melting enthalpy increased up to 5 wt% and then decreased with increasing the MMT content. The maximum strain and strength of the C-PEBA were shown at 3 wt% of MMT content and the values were larger than those of the control PEBA (B-PEBA), simply MMT blended one. However, the permanent setting of C-PEBA decreased with increasing the MMT content, especially at more than 5 wt%, similar to or less than those of Pebax[®] commercialized PEBA and a typical polyurethane thermoplastic elastomer (TPU).

Keywords: polyamide12, thermoplastic elastomer, montmorillonite, nanocomposite, *in-situ*, poly(ether-*b*-amide).

서 론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)는 열경화성의 고무와 같이 탄성을 갖고 있으며 동시에 열가소성 수지의 우수한 용융가공성도 갖고 있는 플라스틱 소재로서 통상의

열경화성 고무와 비교하여 비중이 낮으며 가공공정이 필요 없어 경량화 및 리사이클이 용이한 소재이다. 이들의 분자구조를 보면 특정 온도영역에서 탄성을 가지도록 상대적으로 단단한 성질의 분자사슬인 hard segment와 유연한 성질의 soft segment로 구성된 블록 중합체 또는 이성분계로 이루어진 복합체들이고 모폴로지를 보면 단단한 성질의 독립상인 domain과 연속상의 부드러운 매트릭스로 형성된 미세 상분리 구조를 가진다고 알려져 있다. 특히 블록 공중합체형의 TPE의 경

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr
©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

우 hard segment를 구성하는 분자사슬의 분자간력에 의한 domain을 형성하고 이들의 물리적 가교와 같은 거동으로 인해 열에 의한 용융이 가능하여 통상적인 각종 가열 성형가공이 가능한 소재이다. 현재 블록 공중합체형 TPE로서는 styrene계 블록 공중합체, segmented thermoplastic polyurethanes (TPU), copolyester TPE, polyamide TPE가 알려져 있으며 그 중 polyamid(PA)계 TPE는 hard segment가 PA 올리고머이고 soft segment는 polyether 혹은 지방족의 polyester로 되어 있는 (AB)_n type의 블록 공중합체 구조라서 poly(ether-*b*-amide) copolymer(PEBA)라고 부른다. PEBA는 hard segment가 강한 수소결합력으로 결정성을 나타내고 비교적 높은 용융온도를 갖고 있는 PA로 되어 있어 다른 TPE 보다 내열온도가 높은 편이고 최대강도와 탄성 복원력이 좋고 내유성도 우수하여 엔지니어링 TPE로서 우수한 물리적 특성이 요구되는 분야의 고무 소재로 널리 사용되고 있다.¹

한편, 유기-무기 나노복합체라고 부르는 것은 주로 고분자와 같은 유기재료의 성능을 개선하고 최적화하기 위해 일반적으로 무기성분을 복합화 함에 있어 나노미터 길이의 무기성분을 유기 매트릭스에 효과적으로 분산시킨 것들을 의미한다.² 유기-무기 복합체의 대표적인 고분자-점토(clay) 나노복합체가 있으며 대부분 점토들의 구조가 결정면의 층이 겹겹이 쌓여 있고 이들 층들이 분자결합력으로 유지되는 형태이기 때문에 복합화되는 형상에 따라 크게 삽입형(intercalated)과 박리형(exfoliated) 구조로 나누어진다. 삽입형 구조는 고분자 사슬이 점토 층간 공간으로 삽입되어 층간 간격이 증가한 구조이고, 박리형 구조는 약 10 nm 두께의 점토층이 고분자 매트릭스 내에서 층간 규칙성을 잃어버리고 각층으로 분리되어 존재하는 것이다. 따라서 전자는 층간 간격 규칙성으로 나타나는 X-ray 회절 패턴에서 층간 간격의 벌어짐이 복합체의 회절패턴에서 확인되나 후자는 점토 고유의 회절패턴이 사라져 나타나지 않는 구조를 나타낸다.^{3,9} 이렇게 고분자-점토 나노복합체는 무기성분인 점토를 나노미터 수준으로 고분자 매트릭스에 어떠한 방법으로 균질하게 분산시키느냐에 따라 본래 고분자 수지의 기계적 성질이 대폭 향상되거나 기존에 가지지 못하였던 새로운 성질을 나타낼 수 있다.¹⁰ 특히 높은 전단응력의 혼합기를 사용하는 용융가공 공정으로 계면활성제가 층간 삽입된 점토를 PA계, polyester계, polyether imide 수지 그리고 TPU와 같은 TPE 등에 분산시키는 방법은 고분자-점토 나노복합체를 제조하는 효율적인 방법으로 간주되고 있는데 그 복합화의 효과는 매트릭스 수지의 극성 성질에 많은 영향을 받는다. 실제로 고성능의 TPE로 각광받고 있는 PEBA 구조의 Pebax[®]에 유기화된 점토를 용융 혼합한 복합체의 경우 고분자-점토 나노복합체가 나타내는 기계적 성질, 열안정성, 기체 투과 차단성의 향상이 뚜렷하다고 보고하고 있다.¹¹

본 연구에서는 PEBA에 점토를 복합화함에 있어 amine 작

용기를 가진 PA 올리고머를 합성하는 과정에 일정 비율의 점토를 혼합하여 올리고머가 층간에 삽입되도록 유도한 후 이를 polyether와 단계중합 함으로써 궁극적으로 단단한 domain에 점토가 집중적으로 분산된 PEBA/점토 나노복합체를 제조하였고 이들의 기계적, 열적성질의 변화를 같은 구조의 PEBA 그리고 여기에 같은 비율의 점토를 단순 용융 혼합한 나노복합체(B-PEBA)와 비교하여 복합화 방법에 따른 효과를 알아보고자 하였다. 구체적으로 층상 구조를 가지는 점토인 montmorillonite(MMT)의 존재 하에서 4,4'-methylene bis(cyclohexyl amine)과 12-aminododecanoic acid의 *in-situ* 축합중합으로 MMT에 PA12가 삽입된 PA12/MMT 복합체(M-PA)를 제조하고 여기에 양 말단이 isocyanate(-NCO)기를 가지는 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)를 부가 중합하여 분자량이 조절된 PA12/MMT 블록과 polyether 블록이 각각 hard segment와 soft segment를 구성하는 PEBA/MMT 나노복합체(C-PEBA)를 합성하였다. 이렇게 합성된 C-PEBA 탄성체의 열적, 기계적 성질과 탄성성질의 변화를 통해 기존 상업화된 PEBA TPE들과 비교함으로써 그 효과와 응용 가능성을 알아보았다.

실 험

재료. PA12 올리고머를 제조하기 위한 단량체로 TCI사의 12-aminododecanoic acid(ADA)를 사용하였고, 분자량 조절을 위해 분자량 조절제로 TCI사의 4,4-methylene bis(cyclohexyl amine)(MC)을 정제 없이 감압하고 건조하여 사용하였으며 sodium montmorillonite(Na⁺-MMT)는 충분히 감압 건조하여 사용하였다. Soft segment를 구성하는 polyol로는 Aldrich사에서 구입한 분자량이 2900 g/mol인 polyether형 polyol인 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)을 하루 이상 감압상태에서 충분히 수분을 제거하여 사용하였고 hexamethylene diisocyanate(HDI)는 TCI사에서 구매하여 정제 없이 바로 사용하였다. Isocyanate terminated PTMG를 제조하기 위해 촉매로는 Aldrich사의 dibutyl tin dilaurate(DBTDL)을 정제 없이 사용하였고 PEBA 합성을 위한 용매로는 Samchun 화학사의 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 정제 없이 사용하였다.

PA12 올리고머/MMT 복합체(M-PA) 합성. MMT가 복합화된 PA12 올리고머, 즉 PA12 올리고머가 MMT의 층간에 삽입된 복합체의 합성을 위해 4-neck resin kettle에 온도계, 기계식 교반기와 수분의 유입과 반응 시 생성되는 부산물(물)을 제거하기 위하여 kettle 내부에 건조된 질소를 넣을 수 있도록 가스 주입관을 장착하고 oil bath를 이용하여 가열하도록 장치를 구성하였다. 합성되는 올리고머의 수평균 분자량이 약 1000 g/mol 정도가 되도록 반응물의 양을 계산하여 결정하고 이와 더불어 MMT의 함량을 반응 단량체인 ADA와 MC 양의 각각 0.5, 1, 3, 5, 10 wt%로 정하여 반응 시작 전

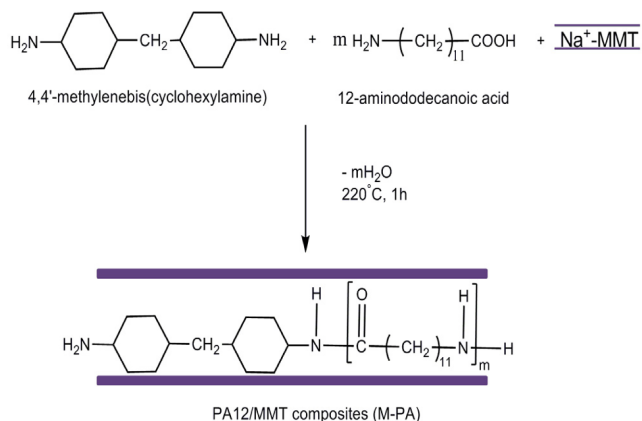


Figure 1. Synthesis of PA12 oligomer/MMT composites.

에 같이 투입한 다음 반응온도를 220~230 °C로 유지하면서 1시간 정도 교반 혼합하여 반응시킨 후 중합을 종결하였다. 미반응물의 제거를 위해 반응생성물을 ethanol로 세척한 다음 진공오븐에서 충분히 건조하여 양 말단이 amine(-NH₂) 작용기를 가지고 있고 수평균 분자량이 약 1000 g/mol인 PA12가 MMT의 층간 삽입된 PA12 올리고머/MMT 복합체를 합성하였다. Figure 1은 복합체의 합성 반응식이다.

Isocyanate Terminated PTMG의 합성. 500 mL의 둥근 바닥 플라스크에 수분이 충분히 제거된 PTMG와 HDI를 각각 1:2의 몰비로 투입하고 반응물을 교반하면서 온도를 60~70 °C까지 상승시킨다. 그 후 촉매인 DBTDL을 0.03 wt%

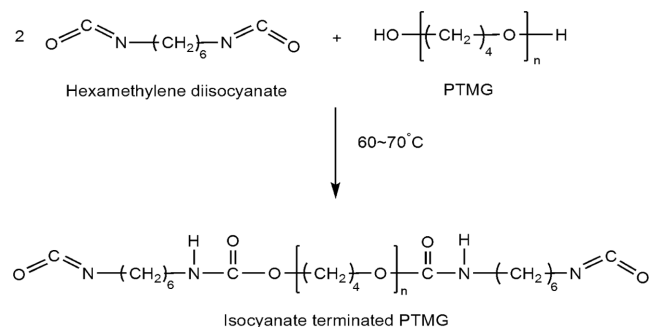


Figure 2. Preparation of isocyanate terminated PTMG.

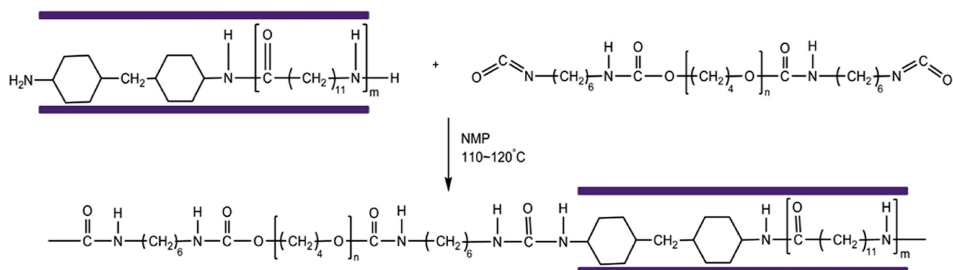


Figure 3. Preparation of PA12/MMT PEBA.

정도 넣고 일정 시간마다 isocyanate(-NCO) 작용기를 정량하였고 동시에 FTIR spectrum에서 NCO 작용기의 흡수피크 변화를 통하여 반응의 진행정도를 확인하였다. 그리고 NCO 정량으로 반응물이 양말단에 PTMG에 NCO가 완전히 결합된 이론치의 %에 도달하였을 때 반응을 종결하였다. Figure 2는 NCO 작용기가 양말단에 결합된 PTMG의 합성에 대한 반응식이다.

PEBA/MMT 나노복합체(C-PEBA)의 합성. M-PA와 isocyanate terminated PTMG를 이용하여 M-PA 부분이 hard segment가 되고 PTMG 부분이 soft segment가 되는 PEBA/MMT 나노복합체를 제조하였다. Figure 3은 그 합성반응식을 나타낸 것이다. 합성방법은 온도계와 내부에 질소 분위기를 만들 수 있도록 장치한 3-neck flask에 앞에서 제조된 M-PA를 용매인 NMP에 110~120 °C에서 용해시킨 다음 같은 몰비의 isocyanate terminated PTMG를 투입하여 1시간 30분 동안 반응시킨 생성물을 충분한 양의 증류수에 부어 침전시킨 후 아세톤으로 세척하여 C-PEBA를 얻었다. 비교를 위해 같은 양의 MMT를 같은 구조의 PEBA를 용융하여 블렌드한 PEBA/MMT 복합체(B-PEBA)를 MMT 없이 같은 분자량을 갖도록 합성된 PA12 올리고머와 isocyanate terminated PTMG를 이용하여 만든 PEBA에 정해진 양의 MMT를 혼합하는 방법으로 얻었다.

구조 확인. Perkin Elmer사의 FTIR Spectrum 1000을 사용하여 합성 과정 중에 채취한 시료로부터 spectrum을 얻어 합성 여부와 구조를 확인하였다. 시편은 필름 제작이 가능한 것은 필름 제작을 하거나 KRS-5 disc에 얇게 casting하여 분석하였고 필름 형성이 어려운 것은 KBr pellet을 만들어 spectrum을 얻었다. 모든 spectrum은 resolution 2 cm⁻¹로 4000-400 cm⁻¹의 영역에서 24회 스캔하여 얻었다.

평균 분자량 측정. 합성된 PA12 올리고머의 수평균 분자량(\bar{M}_n)은 말단기 분석법으로 amine 작용기의 함량을 측정하여 계산하였다. 구체적인 측정방법은 다음과 같다. Elrenmeyer flask에 시료를 0.2 g 채취하고 hole pipette으로 benzyl alcohol 25 mL 넣은 후 온도를 올려 15분간 교반하였다. 완전히 시료가 용해된 후 온도를 상온으로 낮추어 지시약인 bromophenol blue 용액을 2~3방울 넣고 0.1 N HCl 용액을 적정하여 초록

색이 나타날 때를 종말점으로 하였다. 적정결과에 따라 아래와 같은 식으로 최종 합성된 올리고머의 수평균 분자량을 계산하여 구하였다.

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \times n(\text{한분자당 적정할 말단기 개수}) \times \text{sample 무게(g)}}{\text{적정용 } M\text{농도(mL/N)} \times \text{적정용액부피(mL)}}$$

결정 구조분석. 합성된 M-PA의 결정성과 층간 거리를 확인하기 위하여 X선 회절 분석기를 이용하였다. XRD 기기로 Rigaku사의 MiniFlex 600을 사용하였으며 X-ray generator는 600 W(40 kV-15 mA)이며 scanning range는 3~30°, scanning speed는 2 °C/min으로 측정하였다.

열적 특성 분석. TA Instrument사의 Q20(DSC)을 사용하여 결정영역의 용융온도(T_m)와 결정 용융 엔탈피(ΔH)를 측정하였다. 시료는 감압 오븐에서 충분히 감압 건조하여 측정하였고 온도범위는 0~250 °C, 승온 속도는 10 °C/min로 질소 분위기 하에 측정하였다.

열 안정성 측정. TA Instrument사의 SDTQ600(TGA)을 이용하여 M-PA 내의 MMT 함량을 확인하고 그에 따른 열분해 안정성을 측정하였다. 측정 조건은 질소 분위기 하에 온도 범위는 상온에서 800 °C, 승온 속도는 10 °C/min로 측정하였다.

기계적 물성 측정. 기계적 물성의 측정을 위해 Hounsfield사의 H10KS 만능시험기(universal testing machine, UTM)를 사용하여 인장강도를 측정하였다. 인장강도 및 신장률은 인장속도 10 mm/min로 하여 측정하였으며 시편은 두께가 2.5 mm, 폭 5.8 mm, 길이 35 mm의 dog-bone 형태의 시편을 제작하여 측정하였다. 또한 영구 인장 변형률(permanent tension set)은 ASTM D-412 방법에 준하였고 덤벨형 시편에 외력을 가하여 초기 길이의 100%까지 인장 변형시켜 10분간 고정 후 외력을 제거한 다음 길이의 변화가 없을 때까지 기다렸다가 최종 시편의 길이와 초기 길이 차이의 비율로 계산하였다.

결과 및 토론

M-PA의 구조 확인. Figure 4는 PA12 올리고머와 MMT가 복합화된 것들(M-PA) 그리고 사용된 MMT의 구조분석을 위해 얻은 FTIR spectrum들이다. PA12의 amide 특성 피크인 3314 cm^{-1} (N-H stretching), 1645 cm^{-1} (C=O amide stretching), 1562 cm^{-1} (N-H bending and C-N amide stretching)가 나타났고 이로서 PA12 올리고머인 M-PA의 생성을 확인되었다. 또한 M-PA내 MMT의 함량이 증가함에 따라 MMT 특성 피크인 1100 cm^{-1} (Si-O stretching)의 흡수도가 증가함도 확인되었다.

Isocyanate Terminated PTMG와 C-PEBA의 구조 확인. Figure 5는 각각 HDI와 PTMG 혼합물과 반응 후에 얻어진

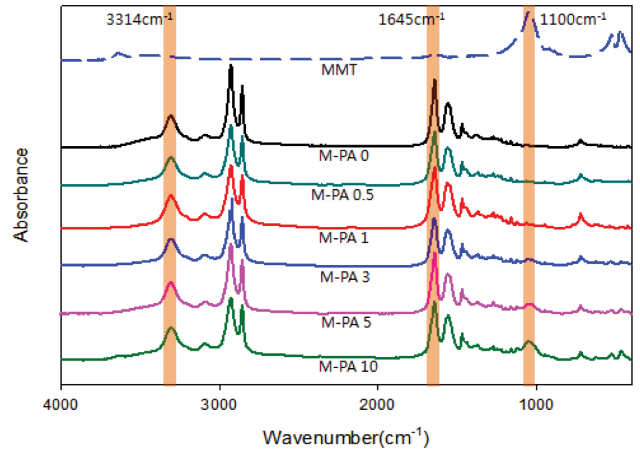


Figure 4. FTIR spectra of MMT and M-PAs.

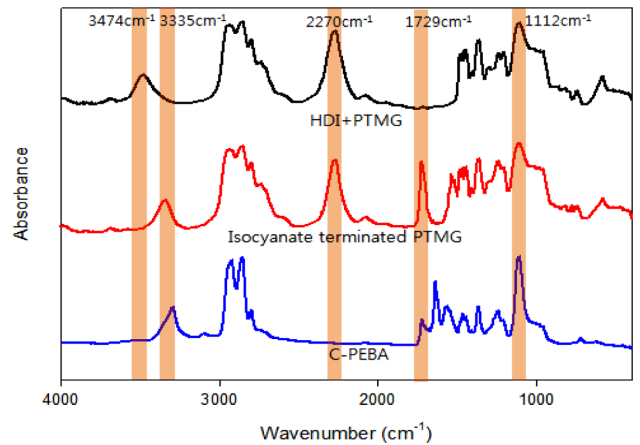


Figure 5. FTIR spectra of isocyanate terminated PTMG and C-PEBA.

isocyanate terminated PTMG, 그리고 그로부터 최종적으로 얻어진 C-PEBA의 FTIR spectrum들이다. PTMG과 diisocyanate인 HDI의 반응이 완성됨에 따라 polyol인 PTMG의 특성 작용기 3474 cm^{-1} (O-H stretching)의 흡수 피크가 사라지고 대신 urethane 작용기로부터 유래하는 3335 cm^{-1} (N-H stretching), 2270 cm^{-1} (N=C=O stretching), 1729 cm^{-1} (C=O ester bending) 흡수피크가 존재하는 것으로 보아 합성이 성공적으로 이루어졌음을 판단하였다. 또 합성된 isocyanate terminated PTMG가 M-PA와 반응됨에 따라 -NCO 작용기가 나타내는 2270 cm^{-1} 의 흡수피크가 완전히 사라지고 대신 hard segment를 구성하는 PA12의 amide 작용기로부터 특성 흡수피크인 3307 cm^{-1} (N-H stretching)와 1653 cm^{-1} (C=O stretching)가 나타나고 soft segment를 이루는 polyether의 특성 흡수피크인 1119 cm^{-1} (C-O ether bending)가 존재하는 것으로 보아 PEBA의 합성이 성공적으로 이루어졌음이 확인되었다.

PA12 올리고머의 평균 분자량. Table 1은 PA12 올리고머

Table 1. Number Average Molecular Weights of PA12/MMT Composites

Sample	Molar ratio		$M_{n,theo}^a$ (g/mol)	$M_{n,obs}^b$ (g/mol)
	MC/ADA	Na ⁺ -MMT (mol%)		
M-PA 0	1/4	0	999.7	1140.5
M-PA 0.5	1/4	0.5(9)		1105.9
M-PA 1	1/4	1(16)		1102.6
M-PA 3	1/4	3(42)		1109.3
M-PA 5	1/4	5(50)		1109.1
M-PA 10	1/4	10(67)		1105.1

^aTheoretical molecular weight. ^bObtained by titration.

합성 시 각각 단량체의 몰 비와 평균 분자량을 정리한 것이다. 몰 비에 맞추어 PA12 올리고머를 합성했을 때, 이론적으로 계산한 분자량과 적정하여 구한 분자량이 크게 벗어나지 않음이 확인되었고 합성이 성공적으로 이루어졌다고 판단된다.

M-PA의 결정구조. Figure 6은 MMT의 함량을 다르게 하여 합성한 PA12 올리고머의 결정과 층간거리 분석을 위한 XRD pattern이다. PA12의 특성 회절 피크의 α -crystal form과 γ -crystal form이 각각 $2\theta=5.8^\circ$ ($d=1.58$ nm)와 $2\theta=21.3^\circ$ ($d=0.41$ nm)에서 나타나 그 존재를 확인하였다. 그리고 MMT의 결정면 회절피크는 $2\theta=7.24^\circ$ ($d=1.22$ nm)에서 나타났다. M-PA들의 회절 패턴을 살펴보면 M-PA 내 MMT의 함량이 증가함에 따라 MMT의 결정면 회절피크의 2θ 값이 낮은 쪽으로 점진적으로 이동하였고 특히 5와 10 wt%일 때인 M-PA5와 M-PA10은 적은 함량의 것에 비해 각각 2θ 값이 4.60° ($d=1.91$ nm)와 4.52° ($d=1.95$ nm)에서 피크가 더 뚜렷하였으나 더 이상의 많은 회절각의 감소가 나타나지 않는 것을 확인하였다.

또한 이미 합성된 PA12 올리고머에 같은 MMT를 10 wt%를 비율로 단순 블렌드하여 얻은 시료인 B-PA10은 회절각이 $2\theta=7.0^\circ$ ($d=1.26$ nm)로 피크 이동이 약 0.24° 정도로 M-PA10

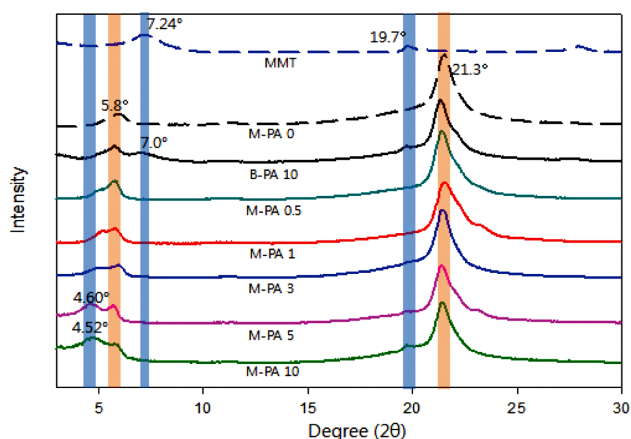


Figure 6. XRD patterns of M-PAs.

보다도 적고 뚜렷하게 드러나지 않았다. 이는 MMT와 함께 in-situ 중합으로 PA12 올리고머를 합성하였을 경우 MMT 층간에 PA12의 삽입 효과가 단순 MMT 블렌드에 의한 효과보다도 더 크고 intercalation이 효율적으로 일어났다고 볼 수 있다.

열적 특성. Figure 7은 MMT가 in-situ 중합방법으로 복합화된 PA12 올리고머들의 DSC thermogram이고 Table 2에 각 시료로부터 얻은 T_m 과 ΔH 의 결과를 정리하여 놓았다. MMT의 함량이 증가함에 따라 T_m 은 3~4 °C 정도 상승하였으나 ΔH 는 MMT가 3 wt% 정도 복합화될 때를 정점으로 증가하다 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 MMT가 PA12 올리고머에 도입되면서 삽입에 의한 복합화로 분자사슬의 움직임이 제한되어 더 단단해진 효과로 T_m 은 증가하고 동시에 이들 MMT가 무기 결정성 filler로 일종의 핵제로서 작용하여 PA12 올리고머의 결정성이 증가해 ΔH 가 증가하였으나 일정한 양 이상 첨가되면 오히려 불순물로 작용하여 결정성이 떨어져 ΔH 가 감소하는 것으로 판단된다.

한편, Figure 8은 M-PA와 isocyanate terminated PTMG로 합성한 C-PEBA들(C-0~C-10)과 PEBA에 MMT를 단순 블렌드한 B-PEBA(B-1, B3)의 DSC thermogram이고 Table 3에 각 시료로부터 얻은 T_m 과 ΔH 의 결과를 정리하여 놓았다. M-

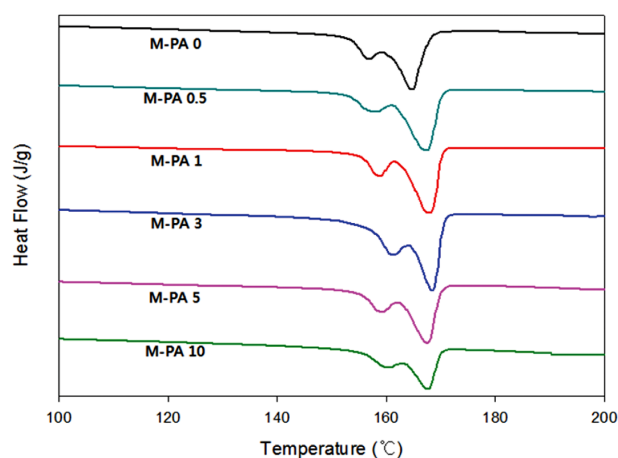


Figure 7. DSC thermograms of M-PAs.

Table 2. Crystalline Melting Temperature (T_m) and Fusion Enthalpy (ΔH) of M-PA

Sample	T_m (°C)	ΔH (J/g)
M-PA 0	164.5	51.7
M-PA 0.5	167.2	72.4
M-PA 1	167.9	76.5
M-PA 3	168.5	81.6
M-PA 5	167.5	65.1
M-PA 10	167.7	41.1

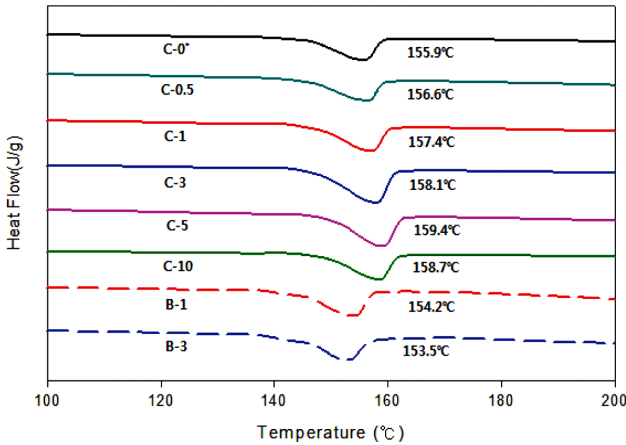


Figure 8. DSC thermograms of composites and MMT blends.

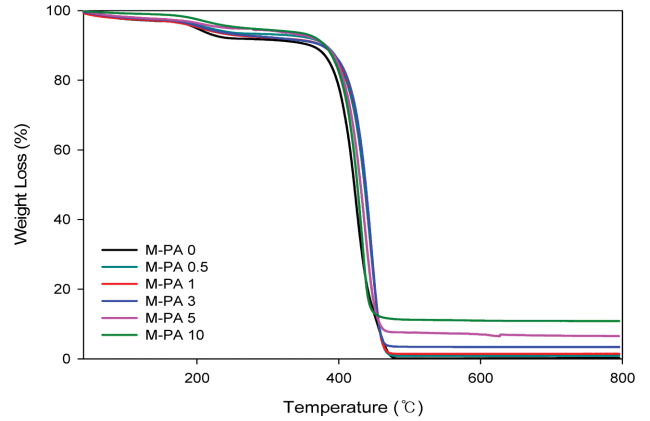
Table 3. Melting Temperature (T_m) and Enthalpy of Fusion (ΔH) of C-PEBA (C-#) and B-PEBA (B-#)

Sample	T_m (°C)	ΔH (J/g)
C-0*(0)	155.9	7.3
C-0.5(0.12)	156.6	8.6
C-1(0.26)	157.4	10.8
C-3(0.73)	158.1	13.1
C-5(1.04)	159.4	13.9
C-10(2.49)	158.7	12.7
B-1(0.25)	154.2	8.2
B-3(0.76)	153.5	11.8

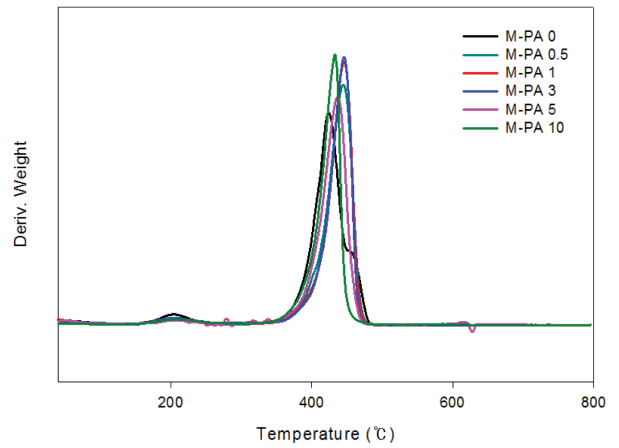
*(): wt% of MMT in total PEBA copolymer.

PA의 경우와 비슷한 경향을 나타내는데 이는 C-PEBA의 경우 T_m 과 ΔH 는 soft 블록인 polyether 보다 hard 블록인 PA12의 성질의 변화로 나타난 것으로 MMT의 영향은 주로 PA12에 영향을 미치고 그 결과에 따른 것으로 보인다. 1 wt%와 3 wt%가 복합화된 C-PEBA(C-1, C-3)는 같은 함량의 MMT가 PEBA에 단순 블렌드된 것(B-1, B-3)과 비교하였을 때 더 큰 값의 T_m 과 ΔH 를 나타냈는데 이는 단순 블렌드에 의한 복합화보다 *in-situ* 중합방법으로 복합화한 후 PEBA를 합성한 경우가 우수한 열적 성질에 갖는데 있어서 더 효과적임을 시사한다.

그리고 Table 3의 sample 이름 괄호에 적어 놓은 숫자는 전체 PEBA에 들어있는 실제 MMT의 함량(wt%)을 의미하는데 불과 1 wt% 정도인 C-5에서 최고의 T_m 과 ΔH 값을 보였으며 이는 시판 PEBA인 Pebax®2533에 유기화된 MMT를 단순 용융 혼합하여 복합화한 연구에서¹¹ 5~7 wt% 이상 혼합되어 복합화된 것보다도 더 큰 변화를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 *in-situ* 중합에 의한 복합체로 제조한 M-PA의 복합화 효과가 최종단계에서 단순 혼합한 것보다 훨



(a)



(b)

Figure 9. (a) TGA thermograms; (b) derivative weight curves of M-PAs.

Table 4. TGA Results of M-PAs

Sample	N ₂ environment		
	T_{onset} (°C) ^a	$T_{max,d}$ (°C) ^b	Char (%)
M-PA 0	392.3	423.9	0.24
M-PA 0.5	405.3	444.7	0.79
M-PA 1	410.3	446	1.42
M-PA 3	410.6	446	3.37
M-PA 5	398	436.8	6.02
M-PA 10	395.4	432.9	10.98

^aOnset temperature of thermal decomposition. ^bDecomposition temperature of maximum weight loss rate measured by TGA.

씬 크다는 것을 알 수 있다.

열분해 안정성. Figure 9(a)는 MMT가 복합화된 PA12 올리고머의 정량분석을 위한 TGA thermogram이고 (b)는 정확한 분해온도를 확인하기 위한 TGA thermogram의 derivative weight curve들이다. 그리고 Table 4는 분해 시작온도(T_{onset}),

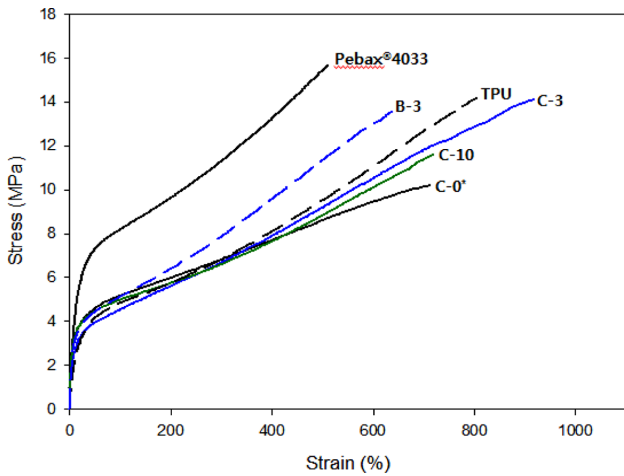


Figure 10. Stress-strain curves of C-PEBA, B-PEBA, Pebax®4033 and TPU.

최대 중량감소 분해온도($T_{max,d}$) 그리고 800 °C 이후 남아 있는 잔류물의 무게%를 정리한 것이다. 모든 M-PA에서 최종 잔류물이 MMT뿐이라고 가정할 때 잔류물의 무게는 이론적인 MMT 함량보다 약간씩 큰 값을 나타냈는데 모두 오차범위 내에서 허용되는 수준이었다. DSC thermogram의 경우와 유사하게 MMT가 첨가되었을 때 3 wt% 정도에서 최대값을 나타냈고 전체적으로 초기 분해온도는 약 3~18 °C 정도 증가하였으며 최고 분해온도 또한 약 9~23 °C 정도 증가하였는데 이는 일반적으로 볼 수 있는 MMT 첨가에 의한 복합화 효과로 열안정성이 향상됨을 보여준다.

기계적 물성. Figure 10은 MMT의 함량이 다른 올리고머로부터 합성된 C-PEBA의 응력-변형 곡선이고 Figure 11은 C-PEBA와 B-PEBA, 그리고 시판 TPU의 영구 변형률을 측정된 결과이다. 합성된 C-PEBA의 인장시험에서의 거동은 전형적인 탄성체에서 나타나는 형태를 보였으며 Pebax®4033 보다는 초기탄성률과 최대강도는 떨어지지만 파단신율은 우수하게 나타났다. 이는 본 연구에서 합성된 PEBA가 hard segment 부분인 PA12 블록의 수평균 분자량이 1000 근처로 Pebax®4033 보다 작아 분자 전체적으로 hard domain이 차지하는 부분이 작기 때문에 나타난 결과이다. 전반적으로 초기 모듈러스에서는 비슷한 값을 나타냈고 최대 신율은 700% 이상으로 Pebax나 B-PEBA 보다 C-PEBA가 크게 나타났다. 특히 MMT가 3 wt%인 올리고머로 합성된 C-PEBA(C-3)의 경우 최대 신율이 900% 이상이었으며 같은 MMT 함량으로 단순하게 PEBA에 혼합하였을 때(B-3)는 650% 정도로 확연히 큰 차이를 보였다.

한편, Figure 11과 Table 5에 정리하여 놓은 영구 변형률의 결과를 보면 MMT의 함량이 증가할수록 영구 변형률 값이 급격하게 감소하였다. 특히 MMT 10 wt% 함량의 올리고머로 합성된 C-PEBA의 경우 시판되고 있는 TPU보다도 영구

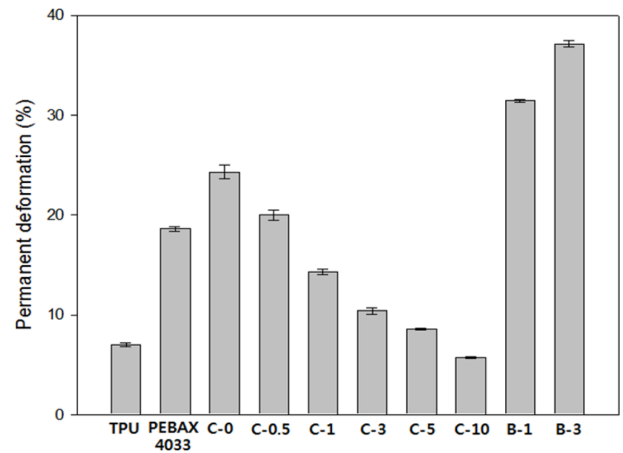


Figure 11. Permanent tension set of C-PEBA, B-PEBA, Pebax®4033 and TPU.

Table 5. Initial Modulus, Tensile Strength, Strain at Break and Permanent Tension Set of C-PEBA, B-PEBA, Pebax®4033, and TPU

Sample	Initial modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)	Tension set (%)
C-0(0*)	0.18	10.2	710.9	24.3
C-0.5(0.12)	0.21	11.6	811.4	20
C-1(0.26)	0.17	13.6	892.5	14.3
C-3(0.73)	0.14	14.1	916.6	10.4
C-5(1.04)	0.19	13.6	874.3	8.6
C-10(2.49)	0.21	11.5	718.9	5.7
B-1(0.25)	0.24	12.8	605.7	31.4
B-3(0.76)	0.25	13.7	645.7	37.1
Pebax®4033	0.39	15.7	510.9	18.6
TPU	0.16	14.2	803.4	7

*(): wt% of MMT in total PEBA copolymer.

변형률이 낮았으며 단순 혼합된 B-PEBA들과 비교하였을 때도 훨씬 작은 값을 나타내 우수한 영구 변형률의 성질을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 MMT에 PA12 올리고머의 층간 삽입이 일어남으로써 hard segment들로 형성된 결정 부분들, 즉 물리적 가교점 역할을 하는 hard domain이 더 단단해지고 부드러운 soft matrix와의 상분리가 좀 더 효과적으로 일어나게 되어 나타난 결과라고 판단된다.

결론

In-situ 중합으로 양 말단에 amine 작용기를 가지면서 분자량이 조절되고 MMT가 복합화된 PA12 올리고머를 제조한 다음 이를 diisocyanate인 HDI와 polyether계 polyol인 PTMG

로 합성된 isocyanate terminated PTMG와 부가중합하여 PA12/MMT 복합체와 polyol이 각각 hard segment와 soft segment를 이루는 PEBA/MMT 나노복합체를 제조하였다. 그리고 이들이 열가소성 탄성체로서 나타내는 열적 특성과 기계적 특성 등을 같은 구조의 PEBA와 거기에 MMT를 혼합한 PEBA 복합체들과 비교해 보았다.

결과적으로 측정된 PA12 올리고머의 분자량이 이론적 분자량과 근접하였고 MMT에 PA12 올리고머가 성공적으로 삽입되어 복합화 되었음을 XRD로 확인되었다. 또 MMT의 함량이 증가할수록 MMT에 PA12 올리고머가 더 효과적으로 층간삽입이 일어난 것으로 나타났다. 열적성질에서 올리고머 내의 MMT 함량이 증가함에 따라 T_m 은 약간 증가하였으나 ΔH 와 열 분해온도는 증가하다 감소하는 경향을 보였다.

열적 특성에서와 마찬가지로 기계적 성질에서도 MMT가 복합화된 PA12 올리고머로부터 합성된 C-PEBA에서 MMT 함량이 증가하면 최대 신율과 강도 또한 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈고 영구 변형률은 MMT의 함량이 증가할수록 감소하였다. 이 결과를 PEBA에 MMT를 단순 혼합하여 복합화한 것들과 비교하였을 때 *in-situ* 중합으로 얻은 올리고머를 이용하여 합성된 탄성체가 더 뛰어난 기계적 성질을 보였다. 특히 MMT의 함량 2.5 wt%으로도 시판되는 PEBA와 TPU 보다 작은 영구 변형률을 나타내어 우수한 고 성능 열가소성 탄성체로서 요구되는 낮은 영구 변형률을 실현할 수 있었다. 이는 *in-situ* 중합으로 MMT 내에 hard segment 역할을 하는 PA12 올리고머가 효과적으로 삽입되어 일정 양까지는 결정의 형성을 돕는 핵제로 작용하고 또한 matrix와 명확하게 상분리된 hard domain을 형성하게 함으로써 보다 우수한 탄성 효과를 나타내는 물리적 가교점 역할을 하는 효과로 설명할 수 있다.

결론적으로 PA12 올리고머를 MMT에 삽입형으로 복합화

한 나노복합체 블록과 PTMG 블록을 가진 PEBA계 열가소성 탄성체를 성공적으로 제조하였고 이들은 기존 PEBA계 탄성체들과 MMT를 단순 혼합하여 복합화한 복합체들보다 우수한 기계적 성능과 열적 특성을 나타내 *in-situ* 중합에 의한 복합화 방법이 열가소성 탄성체의 특성 증진에 있어 유용하게 쓰일 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2015년도 공주대학교 학술연구지원 사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. Y. S. Lee, J. C. Jeong, and J. M. Park, *Elast. Compos.*, **45**, 245 (2010).
2. T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
3. C. Kato, K. Kuroda, and M. Misawa, *Clays Clay Minerals*, **27**, 129 (1979).
4. Y. Suguhara, T. Sugitama, T. Nagayama, K. Kuroda, and C. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 413 (1992).
5. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
6. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
7. Y. Fukushima and S. Inagaki, *Inclusion Phenom.*, **5**, 473 (1987).
8. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988).
9. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
10. S. S. Lee, M. Park, S. H. Lim, J. K. Kim, and J. T. Hwang, *Polym. Sci. Technol.*, **18**, 8 (2007).
11. M. C. Choi, J. Y. Jung, H. S. Yeom, and Y. W. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 982 (2013).