

## POSS 기반 유-무기 하이브리드 충전제와 폴리아미드계 TPE로 이루어진 나노복합체의 제조 및 특성

한재희 · 김형중<sup>†</sup>

공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공

(2012년 7월 24일 접수, 2012년 10월 5일 수정, 2012년 10월 8일 채택)

### Preparation and Property of POSS-Based Organic-Inorganic Hybrid Filler and Polyamide Thermoplastic Elastomer (PA-TPE)/POSS Nanocomposite

Jae Hee Han and Hyung Joong Kim<sup>†</sup>

Department of Advanced Polymer Material Engineering, Major in Polymer Engineering,  
Kong-ju National University, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

(Received July 24, 2012; Revised October 5, 2012; Accepted October 8, 2012)

**초록:** 아민 작용기를 가진 POSS에 toluene diisocyanate(TDI)와 caprolactam(CL)의 반응물을 반응시켜 POSS 기반의 하이브리드 충전제(POSS-(TDI+CL))를 합성하였고 이를 상업용 폴리아미드계 열가소성 탄성체인 PA-TPE에 블렌딩하여 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체를 제조하였다. POSS계 충전제의 화학구조는 FTIR과 <sup>1</sup>H NMR을 사용하여 확인하였다. PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체는 충전제를 PA-TPE에 7 wt%까지 첨가하여 제조하였고 이들은 순수 PA-TPE와 변성되지 되지 않은 PA-TPE/octaphenyl POSS의 복합체보다 낮은 tension set 값을 보여 탄성회복력이 향상되었다. 또한 하이브리드 충전제의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 모듈러스가 증가하였다. 결론적으로 하이브리드 충전제인 POSS-(TDI+CL)는 원래 PA-TPE의 탄성에 나쁜 영향을 미치지 않고도 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 적절한 충전제라 볼 수 있다.

**Abstract:** Commercially available polyamide thermoplastic elastomer (PA-TPE) was blended with hybrid filler which was prepared by means of the reaction between polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) containing amine group and toluene diisocyanate (TDI)-caprolactam (CL) to explore the effect of blending the hybrid filler with the TPE. The chemical structure of the filler was identified by using FTIR and <sup>1</sup>H NMR. The composites, PA-TPE/POSS-(TDI+CL), which were the blends of TDI+CL modified POSS filler and PA-TPE up to 7 wt%, showed better elastic recovery delivered from lower tension setting compared to the PA-TPE and the PA-TPE/octaphenyl POSS blend. In addition the tensile strength and the initial modulus increased with increasing the hybrid filled content. Consequently it was assumed that the POSS-(TDI+CL) filler was a suitable material for enhancing strength and modulus without loss of elastic properties for the original PA-TPE.

**Keywords:** POSS, hybrid filler, polyamide, thermoplastic elastomer, nanocomposite.

## 서 론

고분자 나노복합체를 개발하기 위해서 다양한 충전제들이 이용되는데 주로 인공합성 clay계와<sup>1</sup> silica 다공성 입자들이<sup>2</sup> 무기 나노충전제로 사용되고 있지만 제한된 분산성으로 인하여 최종물성의 개선에는 어느 정도의 한계를 극복하기 어려운 점이 있었다. 최근 많은 연구에서는 유기화합물인 고분자와 무기화합물인 세라믹의 성질을 동시에 지니는 하이브

리드 소재를 충전제로 이용하는 연구가 활발히 진행 중이다. 이 중에 유기물의 장점과 무기물의 특성인 내열성을 동시에 가지는 나노충전제로 cage구조의 polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)이 있다.<sup>3,4</sup> POSS는 1~3 nm 크기의 직경을 가지고 3차원 구조형태로 이루어져 있다. 가장 작은 실리콘 입자부분인 안쪽은 siloxane(Si-O) 결합으로 이루어진 무기 frame network를 가지며 바깥쪽은 반응성 또는 비반응성 유기화합물로 구성되어 있다. POSS는 바깥쪽에 붙어있는 유기관능기로 인해 다양한 유기용매에 잘 녹거나 화학적 반응이 가능하다는 장점이 있다. 이러한 POSS를 이용한 복합재료는 가연성과 점성이 낮아지며 산화억제, 기계적 물성을 향

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

상시키는 결과를 가지게 된다.<sup>5</sup>

Poly(ether-block-amide)(PEBA, PEBAX<sup>®</sup>)는 프랑스의 Arkema사에서 개발된 폴리아미드계 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)로서 결정성의 폴리아미드가 hard segment를 이루고 flexible한 폴리에테르가 soft segment를 이루는 (AB)<sub>n</sub> type의 블록 공중합체이다.<sup>6,7</sup> PEBAX<sup>®</sup>는 일상생활용품에서부터 자동차 및 전기전자제품의 부품, 의료용품, 스포츠용품, 건축도목용품에 이르기까지 모든 산업에서 사용되는 주요 소재로 각광받고 있다.<sup>8</sup>

본 연구에서는 이러한 PA-TPE(PEBAX<sup>®</sup> 4033) 소재의 응용 한계를 높일 목적으로 동등한 탄성 특성을 유지함과 동시에 열적 특성과 기계적 물성이 향상된 나노복합체에 대한 연구를 시도하여 보았다. 여기서, (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제는 아민기를 가진 POSS에 toluene diisocyanate(TDI)과 caprolactam(CL)의 반응물을 반응시켜 제조하였고 이를 시판되고 있는 PA-TPE와 블렌딩을 통해 나노복합체를 제조한 다음 열적, 기계적 특성의 변화를 확인하였다. 또한 octaphenyl POSS를 변성하지 않고 PA-TPE에 단순 블렌드하였을 경우와 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 하이브리드 충전제를 이용할 경우의 효과를 서로 비교하였다.

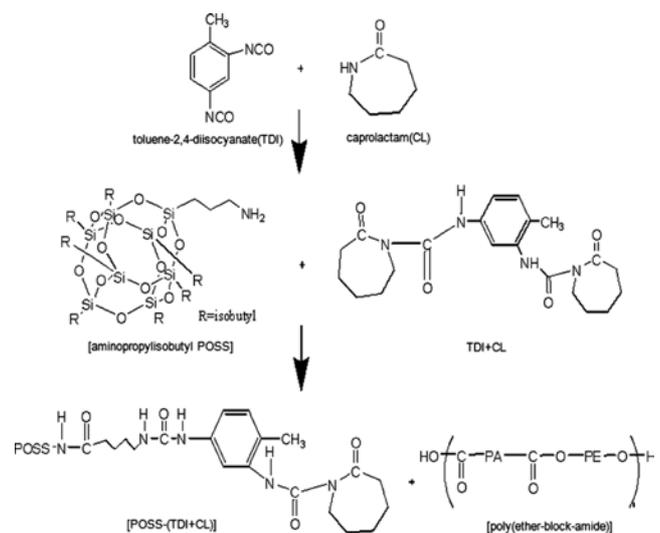
## 실 험

**시약 및 재료.** Arkema사에서 제조되어 판매되는 PA-TPE는 폴리아미드 블록의 종류와 폴리에테르 블록과의 비율에 따라 여러 종류가 시판되고 있으나 본 연구에서는 수평균분자량( $M_n$ )이 64630 g/mol 정도인 PA-TPE(PEBAX<sup>®</sup> 4033)를 사용하였다. (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제를 제조하기 위해 사용한  $\epsilon$ -caprolactam(CL, 순도 99%)과 toluene 2,4-diisocyanate(TDI, 순도 98%)는 각각 ACROS와 TCI에서 구입하여 정제한 후 사용하였다. 용매인 carbon tetrachloride( $CCl_4$ )는 대정화학의 것을 정제 없이 사용하였다. 하나의 amine작용기를 가진 aminopropylisobutyl POSS와 하이브리드화되지 않은 충전제로 사용한 octaphenyl POSS는 Hybrid Plastics사로부터 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.<sup>9</sup>

**유무기 하이브리드 충전제와 이를 이용한 나노복합체의 제조.** 3구 플라스크에 condenser를 장착하고 oil bath를 이용하여 가열하였으며 가스주입구를 통해 플라스크 내부로 질소를 충분히 통과시켜 공기와 수분의 유입을 차단하였다. 반응기 내부에 용매인  $CCl_4$ 와 2 mol의  $\epsilon$ -caprolactam을 투입하여 50 °C에서 용해시킨 후 1 mol의 TDI를 피펫을 이용하여 30분에 걸쳐 서서히 투입하였다. 이때 FTIR을 통해 NCO기 흡수피크가 사라졌을 때 반응을 종료하였다. 미반응물을 제거하기 위해 에탄올을 사용하여 수 회 세척하고 필터한 후 진공 오븐에서 12시간 건조하여 하얀색의 반응물 TDI

dicaprolactamate(TDI+CL)를 얻었다. 1 mol의 aminopropyl isobutyl POSS와 1 mol의 TDI+CL을 180~190 °C에서 질소분위기 하에서 3시간 동안 반응시킨 후 종료하였다. 미반응된 aminopropyl isobutyl POSS를 제거하기 위해 hexane으로 수 회 세척한 후 비용매인 ethyl ether에 침전하여 여과하고 진공 오븐에서 12시간 건조하여 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제인 POSS-(TDI+CL)을 제조하였다.<sup>10,11</sup> 이들이 혼합된 복합체는 POSS-(TDI+CL)의 함량을 PA-TPE의 3, 5, 7 wt%로 변화시켜 isopropyl alcohol을 용매로, mechanical stirrer을 이용하여 150 °C에서 용액상태로 혼합한 뒤 충분히 용매를 제거하여 제조하였다. 또한 변성되지 않은 octaphenyl POSS와 PA-TPE의 블렌드된 복합체도 동일한 방법으로 제조하였다. Figure 1은 위 과정을 반응식으로 정리한 것이다.

**구조 확인 및 분석.** POSS-(TDI+CL)의 합성 여부와 구조 확인은 FTIR(Prekin Elmer사 Spectrum 1000)과 <sup>1</sup>H NMR(AVANCE III 400 MHz)를 이용하여 확인하였다. POSS-(TDI+CL)의 함량 변화에 따른 복합체의 열적 특성은 DSC(TA instrument사 Q20)를 사용하여 온도 범위는 -80~200 °C, 승온 속도는 10 °C/min, 질소 분위기 하에 측정하였다. 복합체의 열분해 안정성은 TGA(TA instrument사 SDTQ 600)를 사용하여 질소 분위기 하에 상온부터 800 °C까지 10 °C/min 속도로 승온하면서 온도에 따른 무게 감소로 확인하였다. 복합체의 기계적 물성으로 UTM(Hounsfield사, H10KS)을 이용하여 인장강도를 측정하였다. 인장시편은 길이 100 mm, 너비 10 mm, 두께 0.06 mm인 필름형태로 제작하였으며 인장속도는 10 mm/min로 시편은 각각 10번씩 측정하였다. 또한 탄성 복원 성능은 tension set 값을 측정하여 결정하였다. Tension

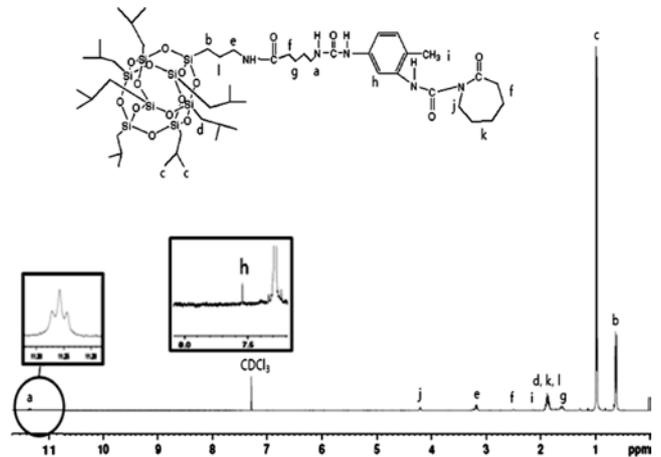


**Figure 1.** Reaction process of POSS-(TDI+CL) and PA-TPE/POSS-(TDI+CL) composite.

set 값은 상온에서 인장시험에 외력을 가하여 초기 길이의 100%까지 변형시키고 10분간 고정된 후 외력을 제거한 다음 길이 변화가 없을 때까지 기다렸다가 최종 시험의 길이( $L_t$ )와 초기길이( $L_0$ )를 측정하여  $((L_t - L_0)/L_0 \times 100)$ 으로 구하였다. 유변학적인 특성은 동적 유변측정기(Anton Paar사, Physica MCR 301)를 이용하여 strain 2%, 주파수 0.01~100 Hz, gap size 1.0 mm의 조건으로 180 °C에서 직경 40 mm의 parallel plate로 측정하였다. 시험은 180 °C 가열프레스를 이용하여 제작하였고 사용 전에 PA-TPE는 110 °C 진공오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하였다.

**결과 및 토론**

**POSS-(TDI+CL)의 합성 및 구조.** TDI+CL의 합성에서 반응의 종결은 FTIR spectrum상에서 이소시아네이트기(-N=C=O) 작용기의 흡수피크 소멸로 확인할 수 있다. Figure 2는 aminopropyl isobutyl POSS, 합성된 TDI+CL과 유기 하이브리드 충전제인 POSS-(TDI+CL)의 FTIR spectrum들이다. TDI의 이소시아네이트기가 CL과 반응하면서 2263  $cm^{-1}$  부근의 -NCO 흡수피크가 사라지는데 이것으로 보아 TDI+CL이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 POSS-(TDI+CL)는 3352  $cm^{-1}$  부근의 N-H 흡수피크와 1642  $cm^{-1}$  부근의 amide의 C=O 흡수피크, POSS의 특성피크인 1116  $cm^{-1}$  부근의 Si-O-Si 흡수피크가 나타나는 것으로 확인할 수 있었다.<sup>12,13</sup> 이는 TDI+CL과 aminopropyl isobutyl POSS 사이에서 반응으로 Figure 1에서 보는 바와 같은 구조의 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제인 POSS-(TDI+CL)이 형성된 것으로 볼 수 있다. 한편, Figure 3은 POSS-(TDI+CL)의 <sup>1</sup>H NMR spectrum이다. 상대적으로 aminopropyl POSS의 isobutyl기가 많은 것을 감안하여 분석하였다. TDI와 CL의

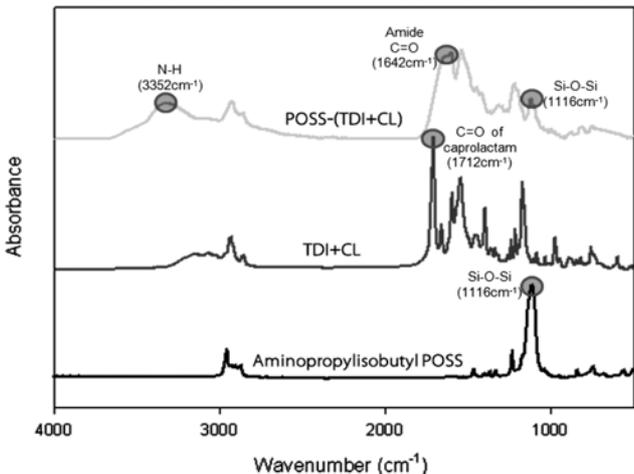


**Figure 3.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of POSS-(TDI+CL).

반응으로부터 생기는 acyl urea 결합피크는<sup>14</sup>  $\delta = 11.25$  ppm (-NH-, a), POSS의 피크는  $\delta = 0.6$  ppm(-Si-CH<sub>2</sub>, b),  $\delta = 0.98$ , 1.63 ppm(-Si-isobutyl, b, d) CL의 피크는  $\delta = 1.77$ -2.1 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, c), POSS와 결합되면서 개환이 된 CL의 피크는  $\delta = 1.1$ -0.99 ppm(-NHCO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, f, g)에서 확인되었다.  $\delta = 3.44$  ppm(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-, l, e)의 피크가 확인되는 것으로 보아 POSS와 (TDI+CL)의 반응이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

**PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 열적 특성.** POSS-(TDI+CL)의 함량변화에 따른 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 나노복합체와 변성되지 않은 octaphenyl POSS와 PA-TPE의 블렌드를 통해 얻어진 복합체의 열적특성 값을 Table 1에 정리하였고 충전제 함량변화에 따른 PA-TPE 복합체들의 열적 거동을<sup>15,16</sup> 나타낸 DSC thermogram 결과를 Figure 4에 나타내었다. 복합체의 경우 POSS-(TDI+CL)의 함량이 증가할수록 각각 161, 160.9, 161.5 °C에서 용융점( $T_m$ )이 나타나 함량변화에 따른 뚜렷한 차이는 보이지 않았다. 용융점이 엔탈피는 측정된 용융엔탈피에 100% 결정성 PA-TPE값을 나눠 결정화도 값을 계산할 수 있다.<sup>17-19</sup> PA-TPE/POSS-(TDI+CL)의 결정화도는 POSS-(TDI+CL)의 함량이 증가함에 따라 순수 PA-TPE보다 약 37-49%정도 감소하는 결과를 보였다. 이는 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제의 무기성분을 가지는 나노입자인 POSS가 고분자의 사슬유동을 억제하는 역할을 하여<sup>20,21</sup> 충전제의 함량이 증가함에 따라 결정화도가 감소된 것으로 판단된다.

POSS-(TDI+CL) 함량변화에 따른 PA-TPE 복합체의 열분해 안정성의 변화를 알아보기 위해 TGA를 이용하였고 Figure 5는 그 결과이다. 무기성분을 가지는 POSS를 고분자 내에도 입하면 열분해 온도가 높아져 그에 따른 내열성의 증가로 사용온도의 높아지는 효과를 가질 수 있다. TGA 곡선을 보면 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 경우 모두 250 °C 부근에

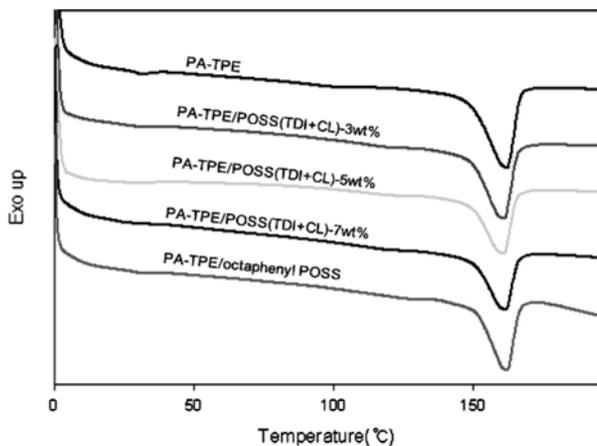


**Figure 2.** FTIR spectra of aminopropyl isobutyl POSS, TDI+CL, and POSS-(TDI+CL).

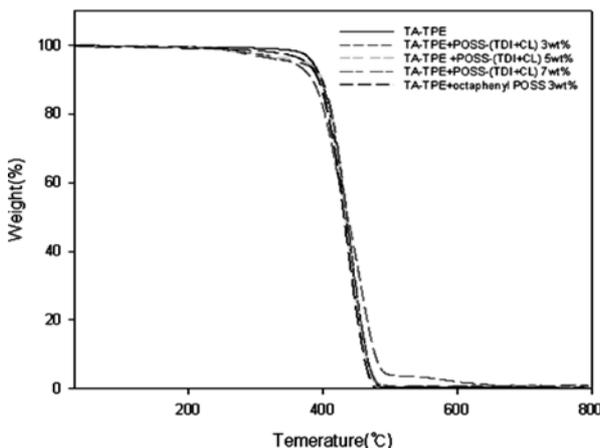
**Table 1. Thermal Properties and Crystallinity of PA-TPE/POSS-(TDI+CL) and PA-TPE/Octaphenyl POSS Composites**

Sample [filler content-wt%]	$T_m(^{\circ}\text{C})^a$	$X_c(\%)^b$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})^c$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})^d$
PA-TPE	162.1	11	377.6	466
PA-TPE/POSS-(TDI+CL)[3]	161	6.91	395	480.3
PA-TPE/POSS-(TDI+CL)[5]	160.9	6.24	405.2	471.3
PA-TPE/POSS-(TDI+CL)[7]	161.5	5.6	405.7	474.1
PA-TPE/octaphenyl POSS[3]	162.1	7.43	377	465.3

<sup>a</sup>The melting temperature measured by DSC. <sup>b</sup>The percent crystallinity,  $X_c$ , of composite thereof was calculated from enthalpy, where  $X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^c) * 100$ .<sup>23-25</sup> <sup>c</sup>The temperature of onset decomposition, <sup>d</sup>of the maximum weight loss rate temperature decomposition measured by TGA.



**Figure 4.** DSC thermograms of PA-TPE/POSS-(TDI+CL) composites with different POSS-(TDI+CL) contents and PA-TPE/octaphenyl POSS.



**Figure 5.** TGA thermograms of PA-TPE/POSS-(TDI+CL) composites with different POSS-(TDI+CL) contents and PA-TPE/octaphenyl POSS.

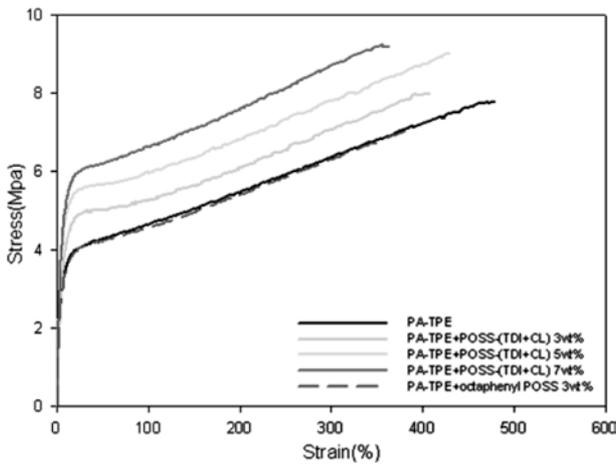
서 분해가 시작되는데 이는 PA-TPE 내에 POSS가 존재하여 매트릭스에 영향을 주기 때문이라고 생각된다.<sup>22</sup> TGA 곡선을 보면 POSS-(TDI+CL)의 함량이 증가함에 따라 초기 분해

개시온도가 약 17.4~28.1 °C 정도 상승하였고 최대 분해온도는 PA-TPE에 비해 약 5~14 °C 정도 증가하였다. 이는 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 하이브리드 POSS계 충전제인 POSS-(TDI+CL)이 PA-TPE 내에 도입되면서 향상된 열적 성질을 나타낸 결과로 여겨진다.<sup>23</sup>

**PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 기계적 물성.** POSS-(TDI+CL)의 함량변화에 따른 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 나노복합체와 변성되지 않은 octaphenyl POSS와 PA-TPE의 블렌드를 통해 얻어진 복합체의 인장강도, 그리고 tension set 값을 Table 2에 정리하였고 실제 응력-변형 곡선들을 Figure 6에 나타내었다. Octaphenyl POSS와 복합화한 경우 PA-TPE는 약간의 modulus는 증가하였으나 최대 stress와 strain 값은 오히려 감소하였고 전반적인 응력-변형 곡선이 거의 일치함을 확인하였는데 이는 기계적 성질의 향상을 가져오는 충전제로서의 역할이 충분하지 않음을 의미한다. 하지만, POSS-(TDI+CL)로 복합화한 경우 PA-TPE의 modulus와 최대 stress 값이 증가하는 것을 확인하였다. 특히 POSS-(TDI+CL)을 사용하여 PA-TPE와 복합화한 경우 충전제의 함량이 증가할수록 복합체의 modulus와 최대 stress 값이 증가하였는데 이는 POSS-(TDI+CL) 충전제가 PA-TPE의 modulus와 강도에 직접적인 연관이 있는 hard segment 부분에 영향을 주었기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 하지만, 최대 신율의 경우 3, 5 wt%일 때는 순수 PA-TPE와 비교하여 약간 감소하는 탄성을 나타냈다. 이는 POSS-(TDI+CL)이 함유되어 있는 복합체는 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제인 POSS-(TDI+CL)이 amide 결합과 lactam 작용기를 가지고 있어 PA-TPE의 hard segment에 수소결합과 같은 직접적인 영향을 주어 물리적 가교점 역할을 하는 hard domain을 더 단단하게 하였고 그로 인해 modulus와 강도는 증가하지만 soft segment인 폴리에테르에는 분자간 상호작용과 같은 직접적인 영향을 거의 주지 않기 때문에 최대신율과 관련있는 soft matrix에 큰 변화가 없었던 것으로 여겨진다. 그러나 7 wt%일 때는 최대신율이 100%정도 감소함을 보였다. 이는 충전제의 함량이 증가함에 따라 무기물인 POSS와 (TDI+CL)의 함량도 증가하여 PA-TPE내에 잘 분산되지 못한 것도 있

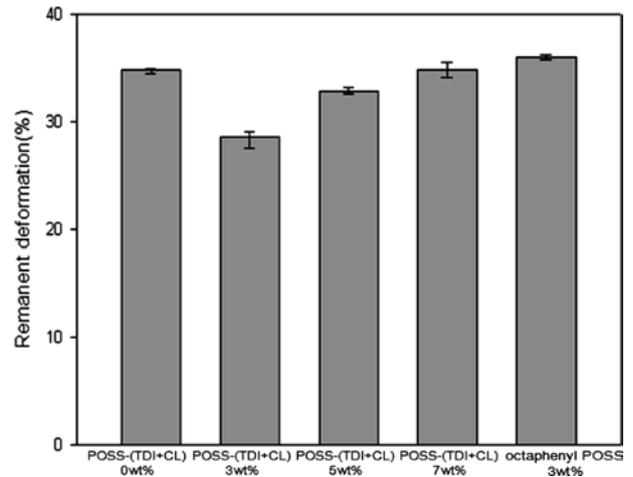
**Table 2. Mechanical Properties and Tension Set of PA-TPE/POSS-(TDI+CL) and PA-TPE/Octaphenyl POSS Composites**

Sample [filler content-wt%]	Modulus (MPa)	Max. stress (MPa)	Max. strain (%)	Tension set (%)
PA-TPE	0.29	7.78	479	35
PA-TPE/POSS-(TDI+CL)[3]	0.41	7.97	407.5	29
PA-TPE/POSS-(TDI+CL)[5]	0.46	9.029	429	33
PA-TPE/POSS-(TDI+CL)[7]	0.53	9.2683	363	35
PA-TPE/Octaphenyl POSS[3]	0.31	7.09	389	36

**Figure 6.** Stress-strain curves of PA-TPE/POSS-(TDI+CL) composites with different POSS-(TDI+CL) contents and PA-TPE/octaphenyl POSS.

어 soft matrix에 영향을 주어 최대신율의 감소를 야기한 것으로 생각된다. 위 결과를 토대로 상분리 구조를 갖는 TPE의 일종인 PA-TPE의 미세구조에 변화를 주지 않고도 기계적 강도의 향상을 위한 충전제 역할을 하였지만, 충전제의 함량이 3, 5 wt%일 경우 탄성 측면에서는 충전 전의 신율과 비교하였을 때 큰 차이를 나타내지 않는 바람직한 나노복합체의 특성을 나타내었다고 생각된다.

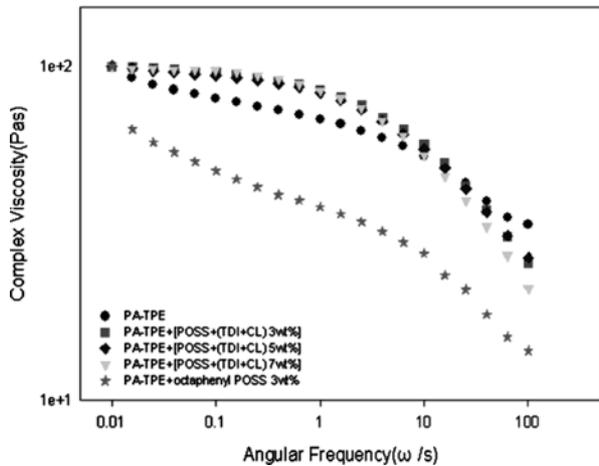
한편, 탄성체의 tension set 값이 작을수록 우수한 탄성복원력을 가지고 있다는 것을 의미하며 이는 탄성체에서 요구되는 바람직한 성질이다. Figure 7에 POSS-(TDI+CL)의 함량 변화에 따른 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 tension set 값을 나타내었다. 고성능 TPE로서 PA-TPE의 tension set 값은 35%인데 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체들과 비교하면 3, 5, 7 wt% 투입되었을 때 각각 29, 33, 35%로 낮아졌거나 같은 값을 나타냈다. 즉, POSS-(TDI+CL)로 복합화할 경우 기존의 PA-TPE보다 우수하거나 동일한 탄성 복원력을 나타냈는데 이러한 결과를 통해 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제인 POSS-(TDI+CL)이 PA-TPE의 탄성복원 성능에 부정적인 영향을 주지 않는 것을 확인하였다. 또한 octaphenyl POSS와 복합화한 PA-TPE

**Figure 7.** Tension set of PA-TPE/POSS-(TDI+CL) composites with different POSS-(TDI+CL) contents and PA-TPE/octaphenyl POSS.

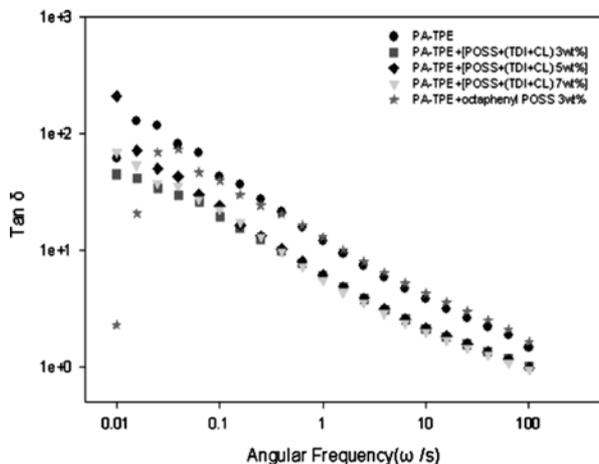
의 경우 tension set 값은 36%로 기존의 PA-TPE보다 낮은 탄성복원력을 나타냈다.

최종적으로 위와 같은 결과들은 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제로서 POSS-(TDI+CL)이 PA-TPE의 전반적인 기계적 물성을 향상시키는 것으로 결론지을 수 있다.

**PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 유변학적 특성.** POSS-(TDI+CL)의 함량변화에 따른 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 주파수(frequency)에 따른 복합점도(complex viscosity,  $\eta^*$ )의 변화와 손실계수( $\tan\delta$ )의 변화를 각각 Figure 8과 Figure 9에 나타냈다. 일반적으로 POSS를 복합화하여 얻어진 복합체들은 용융점도가 낮아져서 가공에 유리한 특성을 가지게 된다고 알려져 있다.<sup>24,25</sup> PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 복합점도는 PA-TPE보다 낮은 주파수(전단) 영역에서는 높게 나타났지만 높은 전단 영역에서는 용융점도가 낮아졌는데 이 현상은 shear thinning 때문이라고 생각된다. 이는 자유롭게 영겨져 있던 고분자들이 전단흐름에 의해 전단방향으로 정렬하면서 (TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드인 POSS-(TDI+CL)이 고분자들을 완화시켜 전단저항에 영향을 줌에 따라 shear thinning 현상이 두드러지게 나타났다고 여



**Figure 8.** Complex viscosity vs. angular frequency of PEBA4033/POSS-(TDI+CL) composites with different POSS-(TDI+CL) contents and PA-TPE/octaphenyl POSS.



**Figure 9.**  $\tan \delta$  vs. angular frequency of PA-TPE/POSS-(TDI+CL) composites with different POSS-(TDI+CL) contents and PA-TPE/octaphenyl POSS.

겨진다. 또한 shear thinning 효과가 클수록 높은 전단영역에서 점도가 낮아지기 때문에 가공성 향상에 도움을 주는데<sup>26</sup> PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체가 되면 shear thinning 효과가 커져서 PA-TPE보다 가공성 측면에서 우수할 것으로 판단된다.

한편, Figure 9에서 보면 주파수의 변화에 따라 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체가 PA-TPE보다 손실계수가 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 탄성률이 PA-TPE보다 우수하다는 것을 의미한다.

## 결론

기존의 PA-TPE의 열적, 기계적 물성을 향상시키기 위해

POSS에 amide group과 TDI+CL 작용기를 가지도록 POSS계 하이브리드 충전제를 제조하였고 PA-TPE와 블렌딩하여 그에 따른 특성을 알아보았다.

(TDI+CL)의 작용기를 가지는 POSS계 하이브리드 충전제인 POSS-(TDI+CL)을 투입하여 제조한 PA-TPE/POSS-(TDI+CL) 복합체의 경우 PA-TPE보다 열적 성질이 향상된 것을 확인하였다. 또한 POSS-(TDI+CL)의 함량이 증가할수록 modulus와 max, stress값이 증가하였다. 특히 POSS-(TDI+CL)의 함량이 3, 5 wt%일 경우 신율이 기존의 PA-TPE와 비슷한데 이는 충전제인 POSS-(TDI+CL)이 PA-TPE의 상분리 구조에 영향을 주지 않기 때문이라고 생각된다. 또한 tension set 값은 POSS-(TDI+CL) 복합체들이 낮거나 같아 보다 우수한 탄성복원 성능을 갖는 것으로 확인되었다. 한편, POSS-(TDI+CL) 복합체의 복합점도는 PA-TPE보다 낮은 주파수의 전단영역에서는 높게 나타나고 높은 전단영역에서는 낮아졌는데 이는 실제 용융가공에 있어서 유리한 성질이라 볼 수 있다. 결론적으로 POSS-(TDI+CL)은 고성능의 PA계 TPE인 PA-TPE의 열적 안정성과 기계적 물성을 향상시키는 충전제임이 확인되었다.

**감사의 글:** 본 연구는 지식경제부의 소재원천사업의 지원으로 이루어졌음.

## 참고 문헌

1. J. S. Shelley, P. T. Mather, and K. L. DeVries, *Polymer*, **42**, 5849 (2001).
2. F. Yang, Y. Ou, and Z. Yu, *Polym. Sci.*, **69**, 355 (1998).
3. K. M. Kim, *Polymer Science and Technology*, **20**, 131 (2009).
4. Hybrid Plastics® Home page, <http://www.hybridplastics.com/> (November 9, 2011), Printable Documents, Products & Services.
5. K. B. Yoon and D. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **16**, 833 (2005).
6. H. J. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 460 (2011).
7. K. S. Lee, M. C. Choi, S. M. Kim, and Y. W. Chang, *Elastomers and Composites*, **45**, 156 (2010).
8. J. S. Kang and H. S. Seo, *Rubber Technology*, **5**, 16 (2004).
9. L. Zhang, D. Lu, K. Tao, and R. Bai, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1015 (2009).
10. L. Ricco, S. Russo, O. Monticelli, A. Bordo, and F. Bellucci, *Polymer*, **46**, 6810 (2005).
11. H. Guo, M. A. B. Meador, L. McCorkle, D. J. Quade, J. Guo, B. Hamilton, M. Cakmak, and G. Sprowl, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 546 (2011).
12. S. K. Yadav, S. S. Mahapatra, H. J. Yoo, and J. W. Cho, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 122 (2011).
13. A. Ullah, J. Alongi, and S. Russo, *Polym. Bull.*, **67**, 1169 (2010).
14. M. Bertoldo, C. Cappelli, S. Catanorchi, V. Liuzzo, and S. Bronco, *Macromolecules*, **38**, 1385 (2005).

15. R. Ukielski, *Polymer*, **41**, 1893 (2000).
16. H. Xu, S. W. Kuo, J. S. Lee, and F. C. Chang, *Macromolecules*, **35**, 8788 (2002).
17. R. A. Auras, B. Harte, S. Selke, and R. Hernandez, *Plastic Film and Sheeting*, **19**, 123 (2003).
18. P. Bernardo, J. C. Jansen, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izak, V. Jarmarova, M. Kacirkova, and G. Clarizia, *Sep. Purif. Technol.*, **97**, 73 (2012).
19. R. L. Miller, "Crystallographic Data and Melting Points for Various Polymers", in *Polymer Handbook*, 4<sup>th</sup> ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch, Editors, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, VI/1-92 (1999).
20. A. Lee and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **31**, 4970 (1998).
21. S. R. Jin, Master's Thesis, Kumoh National Institute of Technology (2011).
22. A. Fina, D. Tabuani, A. Frache, and G. Camino, *Polymer*, **46**, 7855 (2005).
23. H. Liu and S. Zheng, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 196 (2005).
24. I. K. Yang and P. H. TSAI, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2557 (2005).
25. S. H. Phillips, T. S. Haddad, and S. J. Tomczak, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **8**, 21 (2004).
26. S. J. Choi, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 356 (2011).