

분산중합에 의한 폴리아미드 12 올리고머의 제조와 그를 이용한 Poly(ether-*block*-amide)의 특성

김두현 · 이지훈 · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부 고분자공학전공
(2012년 1월 13일 접수, 2012년 2월 25일 수정, 2012년 3월 2일 채택)

Characterization of Poly(ether-*block*-amide)s Prepared from Oligomeric Polyamide 12 via Dispersion Polymerization

Doo Hyeon Kim, Ji Hun Lee, and Hyung Joong Kim[†]

Major in Polymer Engineering, Dept. of Adv. Material Eng., Kongju National University,
275 Budae-dong, Cheonan 330-717, Korea

(Received January 13, 2012; Revised February 25, 2012; Accepted March 2, 2012)

초록: 열적으로 안정한 탄화수소계 액상 파라핀인 YK-D130을 분산매로 사용하여 ω -amino carboxylic acid와 adipic acid로부터 폴리아미드 12(PA12) 올리고머(oPA1)를 제조하였으며 이들을 통상의 벌크중합으로 제조되는 비슷한 분자량의 폴리아미드 올리고머(oPA2)로 합성하여 분자량과 기타 특성을 비교하였다. 색도 분석 결과 oPA1이 더 밝은 백색을 나타냈고, GPC 결과로부터 oPA1이 더 좁은 분자량 분포를 보였다. 나아가 oPA1과 oPA2를 hard segment로 하고 poly(tetramethylene glycol)(PTMG)을 soft segment로 하는 탄성의 poly(ether-*block*-amide)(PEBA)를 합성하였다. 합성된 PEBA의 분자량과 기계적 성질 등을 비교 분석하였다.

Abstract: Polyamide 12 (PA12) oligomers (oPA1) were prepared by dispersion polymerization of ω -amino carboxylic acid and dibasic acid in a dispersion medium, thermally stable hydrocarbon liquid paraffin, YK-D130 (a step polymerization). The molecular weight and various properties of other oligomeric PAs (oPA2) obtained by bulk polymerization without the medium were compared with those of oPA1s. The oPA1s showed lighter white color and narrower molecular weight distribution than oPA2s at the same molecular weight. Moreover elastomeric poly(ether-*block*-amide) (PEBA)s were synthesized with oPA1 and oPA2 as hard segments and poly(tetramethylene glycol) (PTMG) as a soft segment. The molecular weight distribution, and mechanical property of the PEBA originated from the both oligomeric PAs were characterized.

Keywords: oligomer, polyamide 12, dispersion medium, ω -amino carboxylic acid, PEBA.

서 론

Polyamide(PA)계 thermoplastic elastomer(TPE)는 결정성의 PA가 hard segment를 이루고 polyether polyol로 soft segment를 구성하는 블록공중합체로 domain-matrix의 미세 상 분리 구조를 가지고 있으며 여기서 PA 하드 세그먼트가 TPE의 열적, 기계적 성질에 중요한 영향을 준다.¹⁻⁵

이들 PA 하드 세그먼트의 일반적인 분자량 범위는 약 800~5000 정도로 만약 더 부드러운 성질의 TPE를 위해서는 약 500~2000 사이에 있어야 한다. 따라서 TPE로 사용되기

위해 합성되는 PA는 중분자량 정도의 올리고머로 조절되어야 하며 분자량 분포도 또한 되도록 작은 상태로 만들어져야 하기 때문에 적절한 올리고머 합성기술의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 PA12(Nylon12) 올리고머를 기본 하드 세그먼트로 하는 PA계 TPE를⁶⁻⁸ 위한 PA 올리고머를 통상의 벌크 상태의 용융공정에 의한 단계중합과 분산매(dispersion medium)를 이용하는 분산중합 방식의 단계중합 방법으로 여러 조건에서 중합하였고 각 방법으로 제조된 PA12 올리고머들의 평균분자량과 용융점(T_m), 분자량 분포도와 색도 등을 측정하여 각각을 서로 비교함으로써 PA계 TPE를 위한 PA 올리고머의 효과적인 제조법을 찾아보고자 하였다. 한편, 이렇게 제조된 PA12 올리고머들을 각각 하드 세그먼트로 하고 polytetramethylene glycol(PTMG)를 소프트 세그먼트로 하는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

poly(ether-*block*-amide)(PEBA) TPE를 합성하여 분자량 분포, 열적·기계적 성질 등을 비교 분석하여 올리고머의 합성 방법에 따른 효과를 검토하여 보았다.

실 험

재료. 분산중합으로 제조된 PA12 올리고머(oPA1)와 단순 melt process 방법으로 제조된 PA12 올리고머(oPA2)에서 사용된 기본 단량체로는 12-aminododecanoic acid(12-ADA)를 사용하였으며 TCI사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 분자량 조절을 위해 사용된 adipic acid(AA)는 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 감압 하에 건조한 후 사용하였다. 또한 분산중합을 위한 분산매로는 SK-Chemical사의 고비점 liquid paraffin인 YK-D130을 감압 하에서 처리하여 휘발성 불순물을 제거하고 사용하였다. PEBA 합성 시 soft segment로 사용한 PTMG는 BASF사에서 제공한 평균분자량이 1000 정도인 PTMG1000을 하루 이상 감압 건조한 후에 사용하였다. 또한 촉매로는 titanium butoxide(Ti(BuO)₄)를 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

분산중합에 의한 PA12 올리고머(oPA1) 합성. 4-Neck resin kettle에 thermometer, mechanical stirrer를 장착하고 oil bath를 이용하여 가열하였으며, 수분의 유입과 반응 시 생성되는 부산물(물)을 제거하기 위해 kettle 내부에 질소를 넣을 수 있도록 실험 장치를 구성하였다. 반응기 안에 분산매인 YK-D130을 투입한 후 단량체인 12-aminododecanoic acid와 분자량 조절제로 사용된 adipic acid의 몰 비를 조절하여 원하고자 하는 분자량에 맞추어 투입하였다. 반응물을 분산매에 용해한 후 반응온도를 230~240 °C로 유지하여 2시간 동안 혼합·교반하여 반응을 종료하였다. 또한 미반응된 adipic acid 제거를 위해 생성물을 formic acid에 용해한 후 비용매인 ethanol/water(5:5, v/v)에 침전하여 필터한 다음 오븐에 충분히 건조하여 양 말단이 carboxylic acid(-COOH) 작용기를 가지는 PA12 올리고머를 합성하였다.

단순 용융공정에 의한 PA12 올리고머(oPA2) 합성. oPA1에서 사용된 분산매인 YK-D130을 제외한 모든 실험과정을 동일하게 하여 PA12 올리고머를 합성하였다. 이와 같이 단계중합으로 합성된 PA12 올리고머들의 반응식은 Figure 1과 같다.

PA12 올리고머(oPA1, oPA2)를 하드 세그먼트로 하는 PEBA의 합성. 4-Neck resin kettle에 온도계, mechanical stirrer를 장착하고 위의 두 가지 방법으로 제조된 PA12 올리고머를 소프트 세그먼트가 되는 PTMG1000과 몰 비를 같게 하여 투입한 다음 oil bath를 이용하여 가열하였다. 구체적인 합성과정은 다음과 같다. PA12 올리고머와 PTMG1000을 투입한 후 반응온도를 서서히 200 °C까지 증가시킨 후 촉매인 Ti(BuO)₄를 반응물의 0.1 wt%로 투입하여 150~170 rpm으로

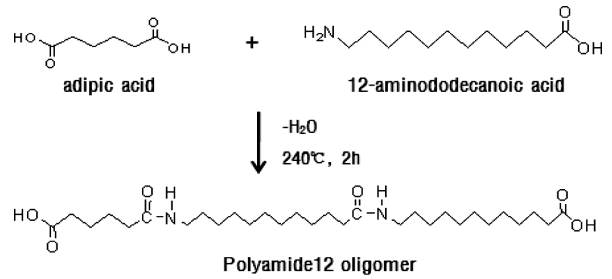


Figure 1. Reaction scheme of step polymerization for oPA1 and oPA2.

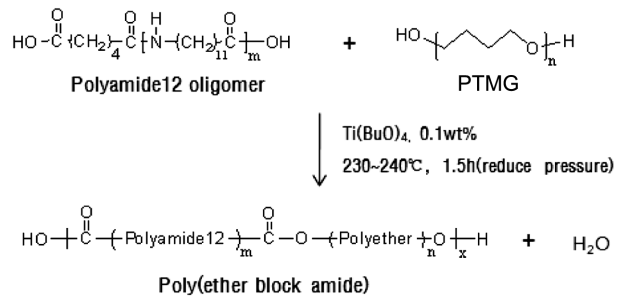


Figure 2. Reaction scheme of step polymerization for PEBA.

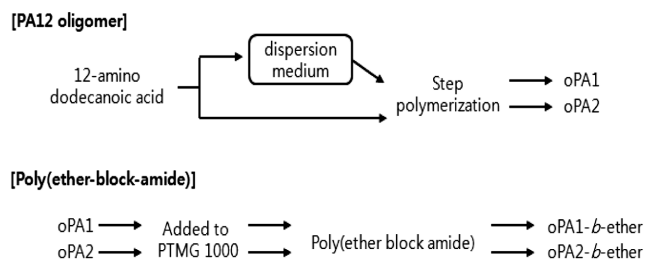


Figure 3. Reaction flow of PA12 oligomers and PEBA.

교반하였다. 반응물의 점도가 서서히 증가할 때 온도를 230~240 °C으로 상승시켜 유지한 후 감압모터를 이용하여 0.1 torr로 1.5시간 동안 감압을 하여 반응을 종료하였다. 합성된 PEBA의 반응식은 대략적으로 Figure 2와 같다. 그리고 이해를 돕기 위해 위의 반응을 통해 얻어진 oPA1, oPA2 그리고 그로부터 제조된 PEBA의 중합과정을 Figure 3에 나타내었다.

합성 및 구조 확인. Perkin Elmer사의 FTIR spectrum 1000을 사용하여 합성 여부와 구조를 확인하였다. 시편은 필름 형성이 가능한 것은 KRS-5 disc 위에 얇게 casting 하여 측정하였고 필름 형성이 어려운 것은 KBr로 얇은 판을 만들어 측정하였다. 모든 스펙트럼은 resolution 2 cm⁻¹로 4000-400 cm⁻¹의 영역에서 24회 스캔하여 얻었다.

열적 특성 분석. TA instrument사의 Q20(DSC)을 사용하여 결정영역의 용융온도(T_m)를 측정하였다. 각 시료들은 실온의 감압 오븐에서 충분히 건조한 후 측정하였으며, 온도 범위

는 -80~200 °C, 승온 속도는 10 °C/min, 질소 분위기 하에 측정하였다.

기계적 물성 측정. Hounsfield사의 H10KS 만능시험기 (universal testing machine, UTM)를 이용하여 인장강도를 측정하였다. 측정시편은 길이 35 mm, 폭 5.6 mm, 두께 2.3 mm인 필름으로 제작하였으며 인장 속도는 1 mm/min으로 측정하였다.

분자량 분포 측정. 젤 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 분자량과 분자량 분포에 대한 정보를 얻었다. 사용한 GPC는 Viscotek사의 Data manage DM400이었으며 사용한 용매는 Polysis Pure product사에서 구입한 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP, 순도 99.0+%)과 Aldrich사의 sodium trifluoroacetic acid 25 mM을 혼합하여 사용하였다. 또한 PMMA standard를 이용하여 사용 GPC를 calibration한 후 측정하였다.

평균분자량 측정. 말단기 분석법을 사용하여 carboxylic acid 작용기의 함량을 측정하여 합성된 PA12 올리고머들의 수평균분자량(\bar{M}_n)을 계산하였다. 구체적인 측정방법은 삼각 플라스크에 시료를 0.2 g 채취하고 hole pipette으로 benzyl alcohol 25 mL을 넣은 후 온도를 올려 15분간 교반시킨다. 완전히 시료가 용해된 후 온도를 상온으로 낮추어 지시약인 페놀프탈레인 용액을 2~3방울 떨어뜨려 0.1 N KOH로 붉은 색이 나타나는 종말점까지 적정하였다. 적정결과에 따라 아래의 식으로 계산하여 최종 수평균 분자량을 결정하였다.

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

색도 분석. 중합물의 색상을 분석하기 위해 Nippon Denshoku사의 색차계 NR-3000A를 사용하여 분석하였다. KS A 0063 색차 표시방법인 $L^*a^*b^*$ 표시계의 색차로 표시하였다. 측정의 오차를 줄이기 위해 샘플의 3곳을 측정하여 분석하였다.

결과 및 토론

PA12 올리고머와 PEBA의 구조 확인. 분산중합과 단순 용융공정 중합방법에 의해 각각 합성된 올리고머인 oPA1과 oPA2 모두 polyamide의 특성 피크인 3300 cm^{-1} (N-H stretching), 1640.1 cm^{-1} (C=O amide stretching), 1544.6 cm^{-1} (N-H bending and C-N amide stretching)가⁹ Figure 4(a)에서 존재하는 것으로 확인되었으며, 또한 1710 cm^{-1} (carboxylic acid group)의 흡수 피크가 뚜렷하게 확인됨에 따라 양 말단이 carboxylic acid로 되어있다는 것을 확인하였다. 그리고 Figure 4(b)에서 합성된 후 PEBA의 구조에서 예측되는 특성 피크인 3306 cm^{-1} (N-H/hard segment), 1737 cm^{-1} (ester/hard segment - soft segment), 1115 cm^{-1} (C-O-C/soft segment)가 나타남에

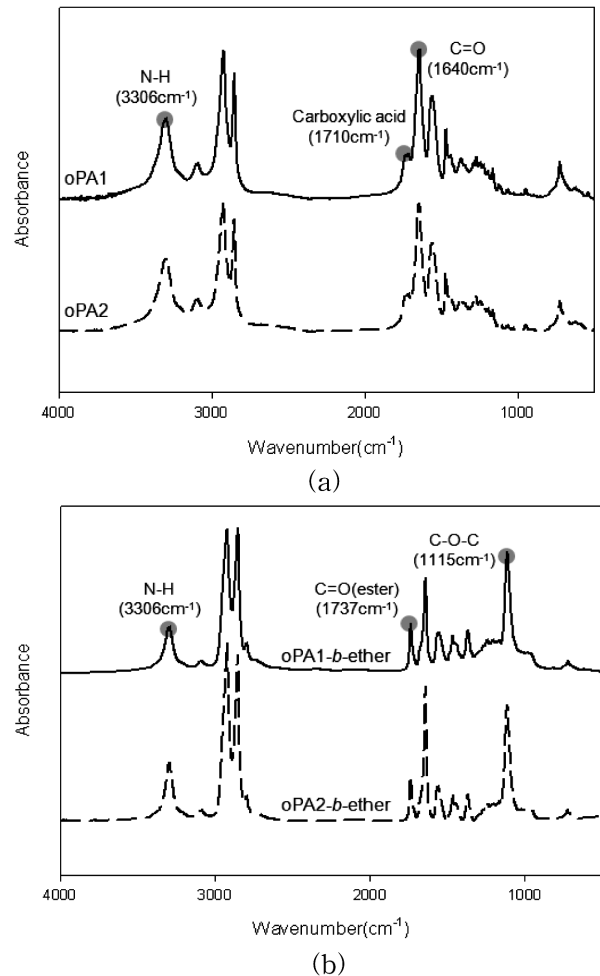


Figure 4. FTIR spectra of (a) oPA1 and oPA2; (b) poly(ether-b-oPA1) and poly(ether-b-oPA2).

따라 PEBA가 잘 합성됨을 확인할 수 있었다.

PA12 올리고머의 분자량 및 분자량 분포. Table 1은 분자량 조절과 분자량 분포 정도를 비교하기 위해 같은 조성의 몰비로 반응시킨 결과물, 즉 분산매를 이용하여 중합한 oPA1들과 단순 용융공정 방법으로 중합한 oPA2들의 말단기 정량법으로 적정하여 얻은 수평균 분자량과 GPC 분석으로 얻은 polydispersity index(PDI, \bar{M}_w/\bar{M}_n) 값을 정리한 것이다. oPA1 계열이 설계된 이론 분자량 값에 oPA2 계열보다 좀 더 근접함을 알 수 있다. 이는 oPA1의 경우 분산매인 YK-D130이 단량체들의 반응에 영향을 미치지 않으면서 단량체와 분자량 조절제인 adipic acid를 균일하게 혼합 가열하는 역할을 하기 때문으로 여겨진다. 또한 단계중합 시 요구되는 200 °C 이상의 비교적 가혹한 온도 조건에서 분자량 조절 역할을 하는 adipic acid의 분해 또는 승화가 방지되어 oPA2에 비해 좀 더 균일한 조건에서 중합되기 때문에 분자량 조절이 쉽고 분자량 분포도가 좁은 결과를 나타낸 것으로 생각된다.

Table 1. Theoretical and Analysed Average Molecular Weights of oPA1 and oPA2

Sample	Molar ratio of 12-ADA/AA	$M_{n,theo}^a$ (g/mol)	$M_{n,obs}^b$ (g/mol)	PDI ^c
oPA1-#1	5/1	1132.8	1337.1	2.2
oPA2-#1	5/1	1132.8	1367.2	2.4
oPA1-#2	10/1	1922.1	2190.2	2.2
oPA2-#2	10/1	1922.1	2202.3	2.4
oPA1-#3	15/1	2908.8	3148.2	2.3
oPA2-#3	15/1	2908.8	3273.3	2.5

^aTheoretical molecular weight. ^bObtained by titration. ^cDetermined by GPC with PMMA standards.

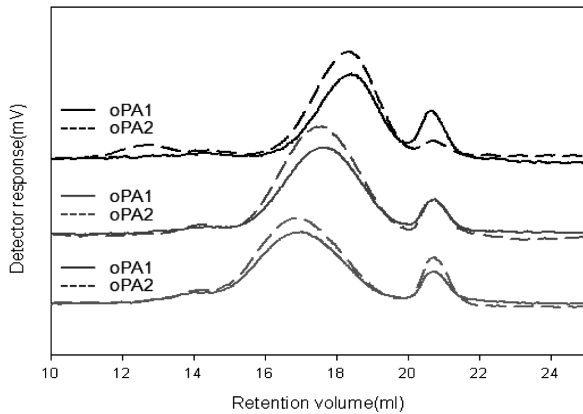
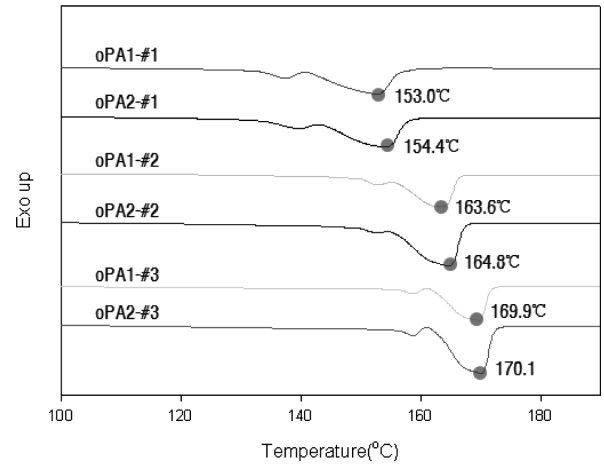
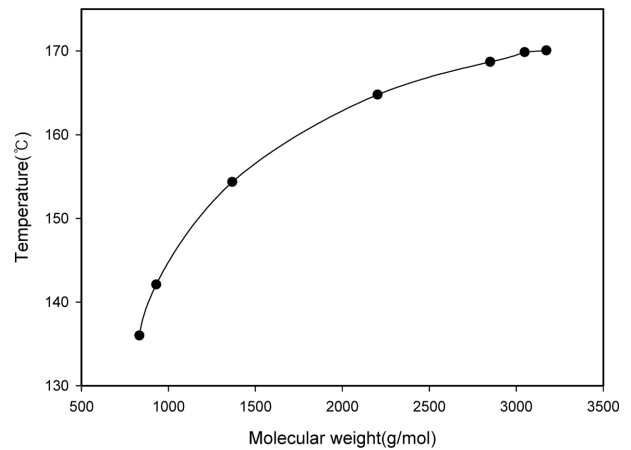
**Figure 5. GPC chromatograms of oPA1 and oPA2.**

Figure 5는 같은 이론치의 분자량을 가지도록 몰 비를 조정하고 반응 방법을 달리하여 얻은 세가지 다른 분자량의 PA12 올리고머인 oPA1들과 oPA2들의 실제 GPC chromatogram이다. 모든 시료들이 두 개의 피크들을 보였는데 뒤의 것들은 용매에 의한 것이다. 비슷한 분자량을 가진 각각의 oPA1와 oPA2의 chromatogram을 비교하여 보면 분산매에서 중합된 oPA1이 좀 더 좁은 분포를 보이고 있고 실제 PDI 값을 비교하여 보아도 oPA1 계열이 oPA2보다 작은 값을 나타내고 있어 역시 분산매를 이용하는 방법이 분자량분포 면에서 더 좋은 합성 방법임을 확인할 수 있었다.

PA12 올리고머와 PEBA의 열적 특성. Figure 6은 다른 분자량을 가지도록 조절된 PA12 올리고머 반응 결과물인 oPA1과 oPA2들의 DSC thermogram이다. 각 시료들의 결정 용융 곡선 중에 크고 높은 온도 영역과 그보다 낮은 온도에서 작게 두 개가 나타나는데 이것은 PA 결정의 conformational 구조가 다른 것으로 각각 γ -form과 α -form의 결정 용융 곡선이다. oPA1과 oPA2 사이에서 T_m 의 차이는 거의 없으나 oPA2가 약간 높은 이유는 Table 1에서 보듯이 실제 측정된 평균분자량이 큰 분자량 효과로 볼 수 있다. 이런 분자량 효

**Figure 6. DSC thermograms of oPA1 and oPA2.****Figure 7. Relationship between melting temperature and molecular weight on PA12 oligomer.**

과는 Figure 7과 같이 합성된 oPA의 측정된 분자량에 따른 T_m 의 변화를 그려보면 분자량이 1000 미만에서 3000 가까이 증가됨에 따라 T_m 이 꾸준히 증가됨을 보여주는 결과로서 확인된다. 이는 중합방법에 영향을 받지 않고 모두 분자량이 증가함에 따라 T_m 이 증가하였는데 이는 분자사슬의 길이가 길어지면 분자간의 인력이 증가하여 T_m 이 증가하는 효과가 이 분자량 영역에서 크게 나타난 결과로 생각된다.

또한 Figure 8은 oPA1과 oPA2들을 PTMG1000과 1:1 축합 반응하여 얻은 PEBA의 DSC thermogram이다. 각 PEBA의 T_m 은 각각을 제조하기 위해 사용된 Figure 6에서 보는 PA12 올리고머의 T_m 보다는 낮았지만 상당히 유사하게 나타났다. 이를 통해 하드 세그먼트로서 단성체의 물리적 가교점으로 작용하는 PA12 올리고머에 의해 합성된 최종 PEBA의 T_m 이 결정됨을 확인하였다. 또한 oPA2를 하드 세그먼트로 하는 PEBA들이 oPA1계 PEBA에 비해 보다 높은 T_m 을 나타냈

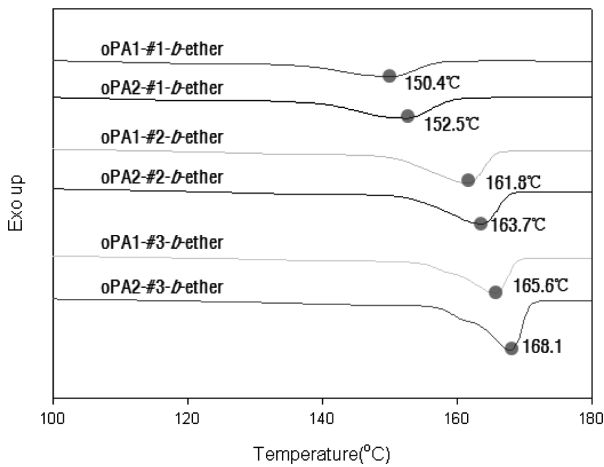


Figure 8. DSC thermograms of PEBA's originated from oPA1 and oPA2.

고 그 차이가 올리고머일 경우보다 더 크게 나타났지만 올리고머 경우와 비교할 때 전체적으로 미미한 정도이며 역시 구성 PA12 올리고머의 분자량 효과에 따른 것으로 해석할 수 있겠다.

PA12 올리고머의 색도. 합성된 PA12 올리고머들의 중합 후의 색도를 알아보았다. Figure 9는 같은 반응 조성비로 반응하여 얻은 최종 생성물인 oPA1과 oPA2의 실물 사진이며, Table 2는 이 oPA1과 oPA2의 색도를 측정된 것으로 $L^*a^*b^*$ 와 같이 3가지 값의 색의 3가지 특성인 명도, 채도, 색상을 표시한 것이다. 여기서 L값이 명도를 나타내며 0~100까지 표시 되고 a^* 값과 b^* 값은 -60~+60까지 표시되며, +a 쪽은 red, -a 쪽은 green을 나타내고 +b 쪽은 yellow, -b 쪽은 blue를 나타낸다. 또한 W값은 백색도로 백색에 가까울수록 값이 크게 나타난다. a^* 값의 평균은 0.21, b^* 값의 평균은 1.05 차이로 큰 차이를 보이지 않지만 L*의 평균값은 11.8 차이로 oPA1이 큰 것으로 확인되었다. 또한 W값이 평균적으로 13 정도 차이를 보이는 것으로 보아 이는 oPA1이 더 백색에 가깝다는 것을 나타낸다. 일반적인 PA12의 경우 중합 시 어느 정도의 황변이 일어나게 되는데 이때 황변현상을 방지하기 위해 산화방지제를 투입하기도 한다. 이러한 황변현상은 중합과정 중에 반응물이 산소 혹은 질소와 접촉하거나 자체 산 화합물에 의해 생성되는 불순물로부터 나타나는 현상이며 특히 반응물의 전체 온도가 균일하게 제어되지 않는 상태에서 부분적인 온도 상승에 따른 결과로 나타나기도 한다. 하지만 oPA1의 경우 분산매인 YK-D130이 산소와 질소 산화물을 차단하고 반응물이 분산매에 고루 분산된 상태로 반응이 지속 되기 때문에 산화방지제의 첨가 없이도 이러한 불순물의 생성이 없는 순수한 백색의 올리고머를 제조할 수 있었다고 할 수 있다. 따라서 분산매 중에서 단량체를 분산시킨 단계 중합으로 PA12 올리고머를 합성할 경우 일반적인 용융 공정보다

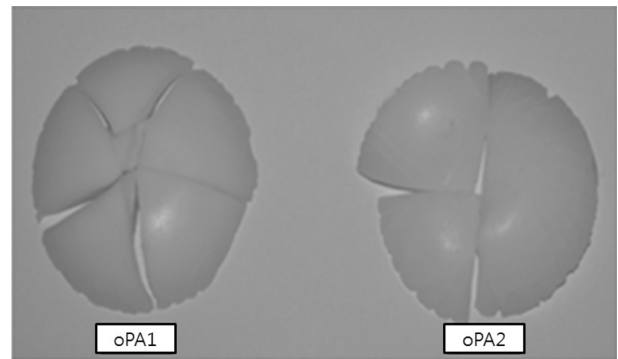


Figure 9. Color images of oPA1 and oPA2 after polymerization.

Table 2. Colorimetric Data Obtained from oPA1 and oPA2 after Polymerization

oPA1	①	②	③
L*	79.48	79.27	78.17
a*	-0.68	-0.92	-2.19
b*	3.38	3.31	3.39
W	74.48	74.25	72.89
oPA2	①	②	③
L*	67.34	67.28	66.88
a*	-1.24	-1.77	-1.40
b*	2.27	2.41	2.24
W	60.83	60.75	60.33

L*,a*,b*: brightness, chroma, hue.
W: White index.

불순물의 생성이 적고 아울러 분자량 조절에 더 정확하고 분자량 분포도 좁아서 올리고머 합성에 더 유리한 방법이라 할 수 있다.

PEBA의 기계적 특성. Figure 10은 분자량이 다른 oPA1과 oPA2를 하드 세그먼트로 하는 PEBA의 stress-strain curve이다. 그리고 초기 탄성률, 최대 인장강도 그리고 파단신율을 Table 3에 정리하였다. 각각의 중합방법 모두 구성 하드 세그먼트, 즉 PA 올리고머의 분자량이 클 경우 작은 분자량의 경우보다 초기 탄성률 및 강도가 더 크게 나타났다. 이런 결과는 일반적으로 알려진 하드 세그먼트의 양이 소프트 세그먼트의 양과 비교하여 비율이 상대적으로 클 때 나타나는 전형적인 열가소성 탄성체의 일반적인 현상이다. 하지만 비슷한 분자량의 하드 세그먼트를 가지는 PEBA인 oPA1-b-ether와 oPA2-b-ether를 비교할 때 분산매를 사용하여 얻은 올리고머로 합성한 oPA1-b-ether가 초기 탄성률, 최대 인장강도 및 파단신율 모두에서 엄청난 차이를 보이지는 않았지만 의미있는 차이를 나타낼 정도로 우수하였다. 이는 앞서 언급했듯이 분산매를 사용한 PA12 올리고머가 보다 균일한 분자량을 갖기

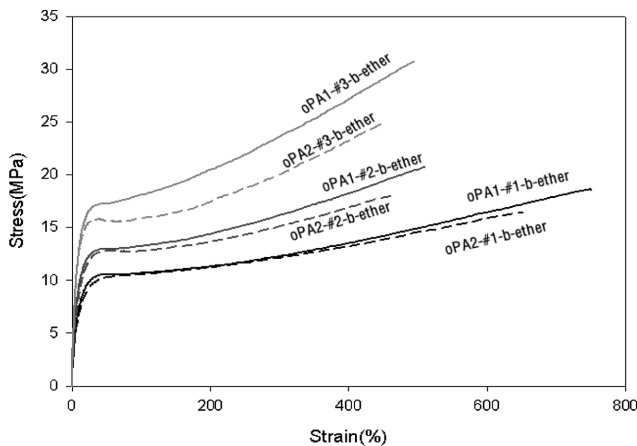


Figure 10. Stress-Strain curves of poly(oPA1-*b*-ether)s; (dotted lines) and poly(oPA2-*b*-ether)s; (solid lines).

Table 3. Initial Modulus, Tensile Strength and Strain at Break of PEBA's

Sample	Initial modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)	M_n^a
oPA1-#1- <i>b</i> -ether	0.56	18.0	702	49425
oPA2-#1- <i>b</i> -ether	0.52	16.4	652	54790
oPA1-#2- <i>b</i> -ether	0.90	20.0	478	42115
oPA2-#2- <i>b</i> -ether	0.78	18.0	465	31124
oPA1-#3- <i>b</i> -ether	1.23	30.1	488	42115
oPA2-#3- <i>b</i> -ether	1.21	24.8	448	38399

^aDetermined by GPC calibrated with PMMA standards.

때문에 그로부터 얻어진 블록공중합체가 좀 더 명확한 상분리 구조를 가질 가능성이 크며 최종 PEBA의 분자량 또한 크고 균일하기 때문에 최대 인장강도, 파단신율 모두 우수한 것으로 생각된다.

결론

탄화수소계 분산매를 이용한 분산 단계중합 방법과 단순 용융 단계중합 방법으로 PA12 올리고머를 제조하여 서로의 분자량과 분자량 분포 그리고 색도를 비교하여 보았다. 그리

고 얻어진 올리고머를 PTMG와 공중합하여 PA계 TPE인 PEBA를 제조하였고 각각의 특성을 비교해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

분산매를 이용하여 단계중합 방법으로 PA12 올리고머들을 중합할 경우 일반적인 용융 중합방법보다 우수한 분자량 조절 능력 및 좁은 분자량 분포를 보이는 것을 확인하였다. 또한 분산매가 여타 불순물의 생성을 줄여주고 균일한 열전달이 가능하게 하여 중합 시 발생하는 황변현상을 감소시키는 것으로 보아 일반적인 단순 용융 중합방법에 비해 항산화제의 첨가 없이도 백색의 보다 순수한 올리고머를 손쉽게 제조할 수 있는 유리한 방법으로 확인되었다.

합성한 PA12 올리고머들을 하드 세그먼트로 하는 PEBA를 합성해 본 결과 분산중합에 의해 얻어진 올리고머로 제조된 PEBA들이 분산매 없이 중합된 올리고머로부터 합성된 PEBA에 비해 초기 탄성률, 최대 인장강도, 파단신율 모두에서 우수한 결과를 나타냈는데 이는 좁은 분자량 분포를 가지는 하드 세그먼트와 더 큰 분자량에 의한 효과에 따른 것으로 여겨진다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 소재원천사업의 지원으로 이루어졌음.

참고 문헌

1. J. P. Sheth, J. Xu, and G. L. Wikes, *Polymer*, **44**, 743 (2003).
2. M. Peyravi, A. A. Babaluo, M. A. Ardestani, M. K. Razavi Aghjeh, S. R. Pishghadam, and P. Hadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 1211 (2010).
3. A. Boulares, M. Tessier, and E. Marechal, *Polymer*, **41**, 3561 (2000).
4. C. G. Markus and M. Ernst, *Plast Addit Compound*, **1**, 20 (1999).
5. G. Wang and B. Xue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2448 (2010).
6. G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quirk, and H. E. Schroedder, *Thermoplastic Elastomers*, 2nd Ed., Immergut & Glober, New York, 1996.
7. P. R. Foy, C. Jungblut, and G. E. Deleens, U.S. Patent 4,331,786 (1982).
8. H. J. Liedloff, U.S. Patent 5,331,061 (1994).
9. Y. Song, H. Yamamoto, and N. Etomo, *Macromolecules*, **37**, 6219 (2004).