

아지드화 폴리에피클로로히드린 고무/스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 블렌드로부터 에너지함유 열가소성탄성체 제조

최명찬* · 장영욱[†].*** · 노시태** · 권정욱** · 김동국*** · 권순길****

*한양대학교 바이오나노학과, **한양대학교 화학공학과, ***한양대학교 응용화학과, ****국방과학연구소
(2009년 1월 30일 접수, 2009년 5월 6일 채택)

Energetic Thermoplastic Elastomers from Azidated Polyepichlorohydrin Rubber (Az-PECH)/ Styrene Acrylonitrile Copolymer (SAN) Blends

Myung Chan Choi*, Young-Wook Chang[†].***, Si-Tae Noh**, Jung Ok Kwon**, Dong-Kook Kim***, and Soon Kil Kwon****

*Department of Bio-Nano Technology, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

***Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

****Agency for Defense Development, Daejeon 305-152, Korea

(Received January 30, 2009; accepted May 6, 2009)

폴리에피클로로히드린 고무(PECH)의 염소기를 높은 분해열을 갖는 아지드기(-N₃)로 치환시켜 아지드화 PECH (Az-PECH)를 제조한 후 이를 열가소성수지인 스티렌-아크릴로니트릴(SAN)과 고무/플라스틱 비율이 무게비로 80/20, 70/30, 60/40이 되도록 블렌딩하고, 제조된 블렌드 필름의 상용성, 기계적물성 및 탄성복원력을 평가하였다. Az-PECH의 N₃기 치환도가 50% 이하인 블렌드의 경우 단일 유리전이온도를 나타내어 상용성 블렌드임을 알 수 있었으며, 고무함량이 클수록 블렌드의 우수한 유연성과 탄성복원력을 나타내었다. N₃ 치환도가 75%인 블렌드에서는 상분리가 일어나며 유연성과 탄성복원력이 상용성 블렌드에 비해 저하되었다. 상용성을 갖는 블렌드들은 모두 고무특성과 함께 반복적인 가열성형이 가능한 전형적인 열가소성탄성체임을 확인하였다. 또한, PECH의 N₃ 치환도가 크고, N₃기를 갖는 고무함량이 큰 블렌드일수록 연소시 더 큰 불꽃을 발생시키는 것을 관찰할 수 있었다.

Polyepichlorohydrin rubber was treated with sodium azide (NaN₃) to replace its chlorine by azide (N₃). Then, the azidated polyepichlorohydrin rubber (Az-PECH) was blended with thermoplastic styrene-acrylonitrile copolymer with the rubber/plastic ratio of 80/20, 70/30 and 60/40 (wt/wt). The miscibility, mechanical and dynamic mechanical properties as well as elastic recovery properties of the blends were evaluated by DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) and tensile tests. When azidation level in azidated PECH was upto 50%, the blends exhibited excellent miscibility, manifested by a single T_g, and fairly good elastic recovery. When azidation level was 75%, the blends showed phase separation. The miscible Az-PECH/SAN blends exhibited typical thermoplastic elastomer like properties, i.e. melt processibility and high extensibility as well as good elastic recovery rate. It was also observed from combustion test that higher energy is released with the increase in the azidation level of the Az-PECH in the blends.

Keywords: energetic TPE, azidated PECH, SAN, blend

1. 서 론

복합화약은 1,3,5-triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane (RDX), 1,3,5,7-tetraza-1,3,5,7-tetranitrocyclooctane (HMX) 등과 같은 고밀도 결정성 에너지 물질을 소량의 고분자결합체에 분산시킨 고충전고분자복합체 형태로 사용되어지고 있다. 이때 사용되는 고분자결합체는 강인한 고무탄성체와 같은 가교된 고분자로서, 외부 충격을 흡수, 분산시켜 외부 자극에 대한 복합화약의 안정성을 향상시키며 치수 안정성과 성형

성을 부여하는 역할을 한다. 복합화약의 결합제로는 주로 비활성의 고분자 물질인 HTPB (hydroxy-terminated polybutadiene), CTPB (carboxyl-terminated polybutadiene), PEG (polyethylene glycol) 등을 기반으로 하는 polybutadiene, polyester, polyurethane이 널리 사용되어 왔다[1]. 이러한 비활성결합체는 뛰어난 물리, 화학적 특성으로 인해 외부 자극에 대한 복합 화약의 안정성을 크게 향상시키지만, 복합 화약의 에너지를 감소시키는 단점을 피할 수 없다.

이를 극복하기 위하여 높은 분해열을 갖는 유기관능기인 azide (N₃)기, nitrate (ONO₂)기 등을 반복단위에 도입시킨 glycidyl azide polymer (GAP), allyl azide polymer (AAP), poly bisazidomethyl oxetane

[†] 교신저자 (e-mail: ywchang@hanyang.ac.kr)

(PolyBAMO), poly azidomethyl methyl oxetane (PolyAMMO), poly 3-nitratomethyl-3-methyloxetaene (PolyNIMMO), poly glycidyl nitrate (PolyGLYN) 등의 고분자가 결합체로써 개발되어지고 있다[2-6]. 이들 에너지함유 고분자결합체들은 화약입자들을 단순히 결합시키는 역할 외에 동일 양을 사용했을 때 종래의 비활성결합체에 비해 더 우수한 성능을 갖는 복합화약의 제조가 가능하며, 또한, 비활성결합체를 적용한 복합화약에 비해 더 적은 양의 화약입자를 사용해도 되므로 더욱 우수한 안정성을 갖는 복합화약의 제조가 가능하게 된다. 이러한 에너지함유 고분자결합체는 분자량이 수천 정도인 telechelic prepolymer들로써 다관능성가교제와 혼합한 후 가열하여 화학적으로 가교시켜 고무와 같은 유연성과 탄성을 발휘할 수 있도록 설계되어 사용되어져 왔다[7,8].

최근에는 고무탄성과 용융가공성을 함께 갖는 열가소성탄성체 (thermoplastic elastomer, TPE)계 결합체가 열경화에 의해 제조되는 고무결합체에 비해 화약입자들과의 혼합공정이 단순하고 연속적인 용융가공에 의해 제품성형이 가능하며 재활용할 수 있다는 장점이 있어 활발히 연구되어지고 있다. 이러한 에너지함유 TPE (energetic TPE: ETPE)로써는 GAP diol, polyNIMMO diol, polyBAMMO diol, polyGLYN diol 등을 MDI와 같은 디이소시아네이트 및 secondary alcohol기를 갖는쇄연장제와 반응시켜 제조되는 segmented polyurethane계를 비롯하여 polyBAMO와 무정형의 polyAMMO 또는 GAP의 양말단으로부터 옥세탄의 개환중합을 유도하여 블록공중합체 형태 등으로 제조되어질 수 있다[9-13].

한편, 열가소성탄성체는 고무와 열가소성수지의 블렌딩에 의해서도 제조가 가능하며, 이러한 블렌드계 TPE로써는 PVC/NBR 블렌드, PP/EPDM 블렌드 등을 들 수 있다[14,15]. 블렌드로부터 고무탄성과 용융가공성을 함께 나타내는 TPE를 제조하기 위해서는 충분한 양의 고무가 상대적으로 적은 양의 열가소성수지에 미세하게 분산될 수 있도록 고무와 플라스틱이 충분한 상용성을 가져야 한다. 이러한 블렌드계 TPE는 공중합체계 TPE에 비해 이미 상업화되어 있는 고무와 플라스틱들을 적절히 조합하여 제조될 수 있으므로 보다 경제적이며 기계적물성과 용융가공온도를 원하는 수준으로 제어하기가 비교적 용이하하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 상업화되어 사용되고 있는 고분자량의 polyepichlorohydrin (PECH)고무를 NaN_3 와의 치환반응에 의해 azidation시키고, 얻어진 azidated PECH (Az-PECH)를 상용성을 갖는 열가소성수지와 블렌딩함으로써 ETPE를 제조하고자 하였다.

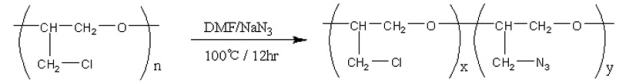
2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 연구에 사용된 polyepichlorohydrin (PECH)는 분자량(M_w)이 700,000인 것으로서 Aldrich에서 구입하였으며, styrene-acrylonitrile copolymer (SAN)은 AN함량 26%인 것을 금호석유화학에서 제공받았다. Sodium azide (NaN_3 , 99.99%)와 silver nitrate (AgNO_3 , 99%)는 알드리치에서 구입하여 사용하였으며, 용제인 methylene chloride (MC, Junsei, 99.5%), N,N-Dimethylformamide (DMF, Junsei, 99.5%), tetrahydrofuran (THF, Junsei, 99.5%)은 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. PECH의 azidation

PECH의 염소기를 azide(N_3)기로 치환시키기 위하여 PECH를 DMF에 용해시킨 후, 이 용액에 NaN_3 를 PECH의 염소기와 몰비가 각각 1:0.5, 1:0.75, 1:1.0이 되도록 소량씩 첨가하면서 100 °C에서 12 h 동



Scheme 1. Azidation of PECH.

안 반응시켰다(Scheme 1). 반응이 끝난 후에 얻어진 용액은 투명한 노란색이었다. 이 용액 내에 존재하는 NaCl 및 미반응 NaN_3 를 제거하기 위하여 여과한 후 용액을 물에 침전시켜 고형분의 생성물을 얻었다. 이렇게 얻어진 물질을 다시 THF에 용해시킨 후 methanol에 재침전시켜 정제하고, 진공 건조기에서 24 h 건조하여 최종적으로 염소기를 아지드기로 치환시킨 azidated PECH (Az-PECH)를 얻었다.

Azidation 반응을 통해 PECH의 염소기가 아지드기로 치환된 실제량을 알아보기 위하여, azidation 반응 후 용액을 여과하여 얻은 NaCl과 미반응한 NaN_3 를 건조하여 DI water에 용해시킨 후, 0.1 M 농도의 AgNO_3 수용액을 천천히 떨어뜨려 불용성 AgCl을 생성시켜 이를 여과하여 건조시켜 질량을 측정하였다. 얻어진 AgCl의 몰수는 아지드기에 의해 치환되어진 염소기의 몰수와 동일하므로 PECH의 azidation level을 구할 수 있었으며, 실제 얻어진 PECH의 azidation level은 각각 48.3%, 73.8%, 98.3%로써 당초 의도한 azidation level과 거의 동일하였다.

이렇게 얻어진 고분자량의 azidation시킨 PECH (Az-PECH)는 아지드기로 치환된 정도에 따라 50%Az-PECH, 75%Az-PECH 및 100%Az-PECH라 각각 명명하였다.

2.3. 블렌드 제조

Pure PECH 및 Az-PECH와 SAN의 블렌드는 methylene chloride (MC, 99%)를 용매로 사용하여 용액 중 고분자 고형분의 농도를 5 wt%가 되도록 용해시킨 후 48 h 동안 교반시켜 제조하였다. 이때, 블렌드의 조성은 고무와 플라스틱상의 비율이 무게비로 각각 80/20, 70/30, 60/40로 되도록 제조하였다. 제조된 블렌드 용액은 페트리디쉬 위에 casting하여 두께가 0.4 mm인 필름을 얻었으며, 이를 이후의 물질 분석에 사용하였다.

2.4. 분석

제조된 Az-PECH는 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR, Varian, Varian 800)을 사용하여 화학적 구조를 확인하였고, differential scanning calorimetry (DSC, TA instrument, DSC2010)를 사용하여 10 °C/min의 승온 속도로 질소 기류 하에서 스캔하여 유리전이온도를 구하였다.

블렌드의 동적기계적물성은 DMA (Dynamic Mechanical Analyzer, TA instrument, DMA 2980)를 이용하여 tension mode에서 측정하였다. 이 때, 측정에 사용된 시편의 크기는 15 × 5 × 0.4 mm였으며, 시편의 변형 크기(strain amplitude)는 10%였고, 진동수는 1 Hz로 하였으며, 승온 속도는 2 °C/min로 하여 -50 ~ 120 °C까지의 구간에서 저장탄성률 및 $\tan \delta$ 의 변화를 측정하였다.

인장물성은 만능시험기(UTM, United Co., Model STM-10E)를 사용하여 상온에서 crosshead speed 10 mm/min의 속도로 5회 실험을 실시한 후 평균값을 취하였다.

블렌드의 tension set는 시료의 초기길이(L_0)를 측정한 후, 외력을 가하여 초기 길이의 200%까지 변형시켜 10 min 간 고정 후, 외력을 제거한 후 시료의 변화된 길이(L_t)를 측정하고, $((L_t - L_0)/L_0 \times 100)$ 에 의해 계산하여 구하였다.

연소실험은 제조된 블렌드 시료 0.1 g을 연소시키면서 시료가 연소되는 과정을 디지털 카메라를 이용하여 실시간으로 촬영하였다.

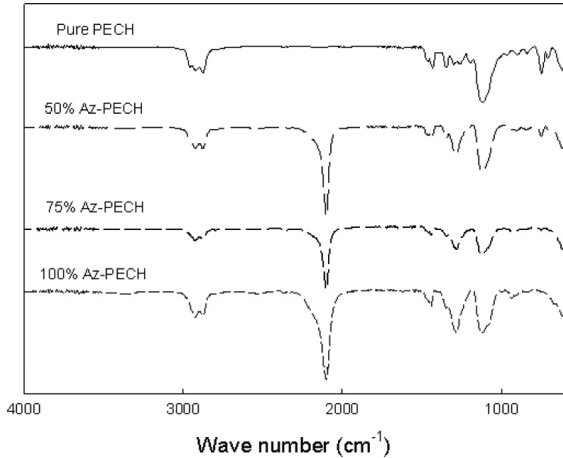


Figure 1. FT-IR spectrums of Pure PECH, 50%Az-PECH, 75%Az-PECH, and 100%Az-PECH.

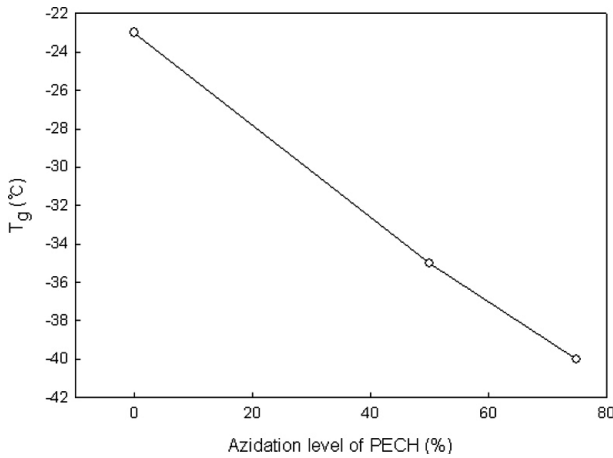


Figure 2. Variation of T_g of Az-PECH as a function of azidation level.

3. 결과 및 토론

3.1. Az-PECH의 구조 및 유리전이온도 변화

Azide로 치환시킨 PECH (Az-PECH)의 FT-IR스펙트럼을 본래의 PECH의 스펙트럼과 함께 Figure 1에 나타내었다. 순수 PECH의 FT-IR 스펙트럼을 보면 에테르기(-C-O-C-)의 신축 비대칭 흡수피크가 1100 cm⁻¹에서 나타났으며 -C-Cl 결합의 신축 진동에 해당하는 흡수

피크는 746 cm⁻¹에서 관찰되었다. 한편, azidation시킨 후에 얻어진 FT-IR 스펙트럼에서는 746 cm⁻¹에서의 -C-Cl의 신축 대칭 피크의 크기가 작아졌으며, -N₃기에 의한 2100 cm⁻¹에서의 강한 피크가 새로 생겨나고, 염소를 모두 치환시킨 100% Az-PECH의 FT-IR 스펙트럼에서는 -N₃에 의한 피크만 보이고, -C-Cl 결합으로 인한 피크는 완전히 사라지는 것을 알 수 있었다. 이로부터 NaN₃와의 반응에 의해 PECH의 염소기를 N₃기로 치환시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 azidation level에 따른 Az-PECH의 유리전이온도의 변화를 나타내었다. 순수한 PECH의 유리전이온도는 -23 °C인데, azidation level이 50%인 경우 -36 °C, azidation level이 75%가 되면 -40 °C로, 염소기가 아지드기로 치환되는 양이 많아질수록 유리전이온도는 연속적으로 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 연구에서 사용한 PECH는 높은 분자량으로 인한 사슬얽힘 때문에 매우 질기고 우수한 고무탄성을 나타내는 데 반해 azidation level이 증가함에 따라 고무탄성 및 강도가 저하되는 것이 관찰되었다. 이와 같은 Az-PECH에서의 유리전이온도와 고무탄성의 감소는 PECH에 존재하는 염소기가 아지드기로 치환되면서 자유부피가 증가되고, 물리적 가교점역할을 하는 사슬얽힘 정도가 약화되기 때문이라고 추측되었다.

3.2. 블렌드의 상용성

아지드 함량이 서로 다른 PECH와 SAN 블렌드의 상용성을 DMA의 tan δ 피크로부터 얻어진 유리전이온도의 변화로 평가하였다. Figure 3(a)-(c)에는 Pure PECH, 50%Az-PECH 및 75%Az-PECH를 열가소성수지인 SAN과 80/20, 70/30, 60/40로 블렌드한 시료의 tan δ의 변화를 각각 나타내었다. Pure PECH/SAN 블렌드와 50%Az-PECH/SAN 블렌드의 경우에는 단일 피크가 나타났으며, 75%Az-PECH/SAN 블렌드는 두 개의 tan δ 피크가 관찰되었다. 단일 tan δ 피크가 나타나는 블렌드 조성에 따른 유리전이온도의 변화를 도시하여 Figure 4에 나타내었다. 이들 블렌드의 유리전이온도는 고무상의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이로부터 Pure PECH/SAN 블렌드는 열역학적 상용성을 갖는 블렌드임을 알 수 있었으며, 이는 대표적 상용성 블렌드인 PVC/NBR 블렌드에서와 마찬가지로 PECH에 존재하는 -C-Cl기와 SAN에 존재하는 -CN기 간의 쌍극자 상호작용에 기인한 것으로 판단되었다. Azidation level이 50%인 50%Az-PECH/SAN 블렌드에서도 동일한 경향이 관찰되었으며, 이 때, 이들 블렌드의 유리전이온도는 같은 조성의 Pure PECH/SAN 블렌드의 유리전이온도보다 낮은 온도에서 나타났다. 이는 Az-PECH의 유리전이온도가 Pure PECH보다 낮은 값을 갖는 것을 반영한 결과라고 볼 수 있다.

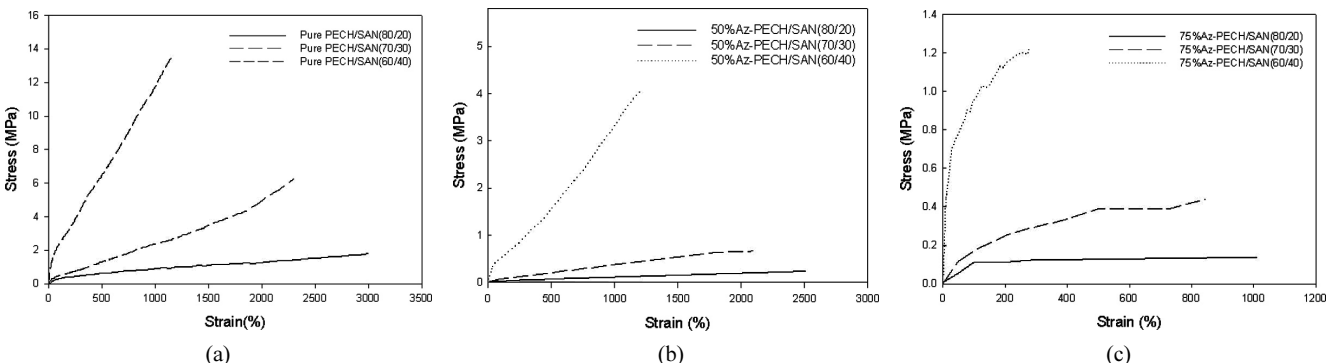


Figure 3. Tan δ of (a) Pure PECH/SAN blends, (b) 50%Az-PECH/SAN blends, and (c) 75%Az-PECH/SAN blends.

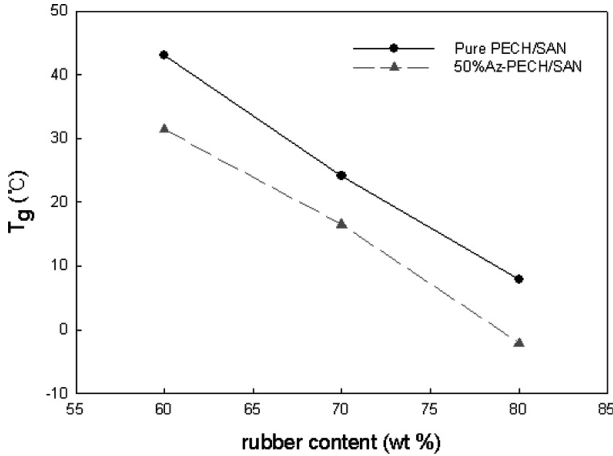


Figure 4. Variation of T_g in Pure PECH/SAN and 50%Az-PECH/SAN blends as a function of rubber content.

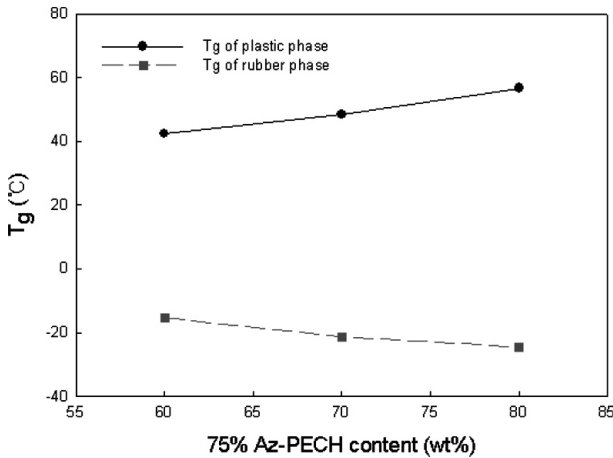


Figure 5. Variation of two T_g 's in 75%Az-PECH/SAN blends as a function of rubber content.

한편, 75%Az-PECH/SAN 블렌드의 경우에는 모든 블렌드 조성에서 두 개의 $\tan \delta$ 피크가 관찰되었다. 즉, 고무/플라스틱 조성이 80/20인 경우 -24.5°C 와 56.7°C 에서, 고무/플라스틱 조성이 70/30 조성에서는 -21.3°C 과 48.4°C 에서, 고무/플라스틱 조성이 60/40 조성에서는 -15.4°C 와 42.4°C 에서 각각 고무상과 플라스틱상의 유리전이온도가 나타났다. 플라스틱상인 SAN의 유리전이온도는 100°C 근처의 값을 가지며, DSC로 관찰된 75%Az-PECH의 유리전이온도가 -40°C 근처의 값

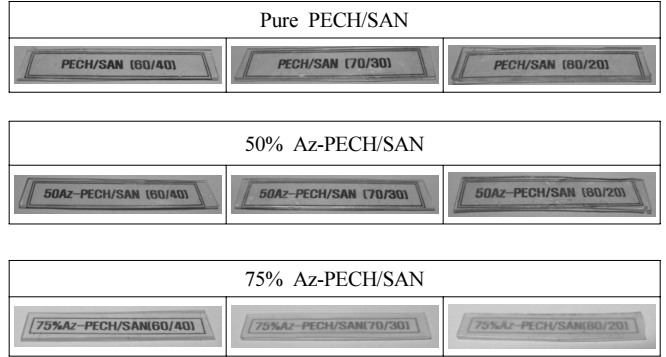


Figure 6. Transparency of Pure PECH/SAN blends (a, b, c), 50%Az-PECH/SAN blends (d, e, f) and 75%Az-PECH/SAN blends (g, h, i).

을 갖는 것과 비교해보면 블렌드에서의 두 상의 유리전이온도가 서로 간에 더 가까운 쪽에서 나타나는 것으로 보아 75%Az-PECH/SAN 블렌드는 부분적인 상용성을 갖는 블렌드인 것으로 판단되었다. Figure 5에는 75%Az-PECH/SAN 블렌드에 대해 고무상과 플라스틱 상의 유리전이온도를 블렌드 조성에 따라 도시하여 보았다. 블렌드 조성이 SAN 함량이 증가함에 따라 이들 두 개의 유리전이온도가 더 가까워지는 경향을 나타내어 75%Az-PECH/SAN 블렌드의 상용성은 블렌드 조성에 의해 영향을 받음을 알 수 있었다.

Figure 6에는 제조된 블렌드 필름의 투명성을 관찰한 결과를 나타내었다. Pure PECH/SAN 블렌드, 50%Az-PECH/SAN 블렌드의 경우, 모든 조성에서 투명함을 관찰할 수 있었으며, 이에 반해 75%Az-PECH/SAN 블렌드의 경우에는 투명성이 저하된 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞서 관찰한 DMA로부터 얻어진 유리전이온도 변화에 근거한 상용성 결과와 일치하는 것이다. 즉, 유리전이온도가 두 구성 성분 각각의 유리전이온도의 사이에 단일 값으로 나타나며, 고무상의 양이 증가됨에 따라 선형적으로 감소됨으로써 상용성이 있다고 판단되는 블렌드들은 모두 광학적으로도 투명성을 나타내는데 반해, 유리전이온도가 단일값으로 나타나지 않는 블렌드의 경우에는 상분리에 의한 빛의 산란 때문에 투명성이 저하되었다.

3.3. 블렌드의 기계적 물성 및 탄성복원력

Figure 7(a)~(c)에는 Pure PECH/SAN, 50%Az-PECH/SAN, 75%Az-PECH/SAN 블렌드의 온도에 따른 저장탄성률의 변화를 블렌드 조성에 따라 각각 도시하였다. Pure PECH/SAN 블렌드의 경우 모든 조성에서 유리전이온도 이상의 온도에서 저장탄성률이 일정한 값을 나타내는 고무탄성영역이 나타남을 관찰할 수 있었다. 이러한 고무탄성영역

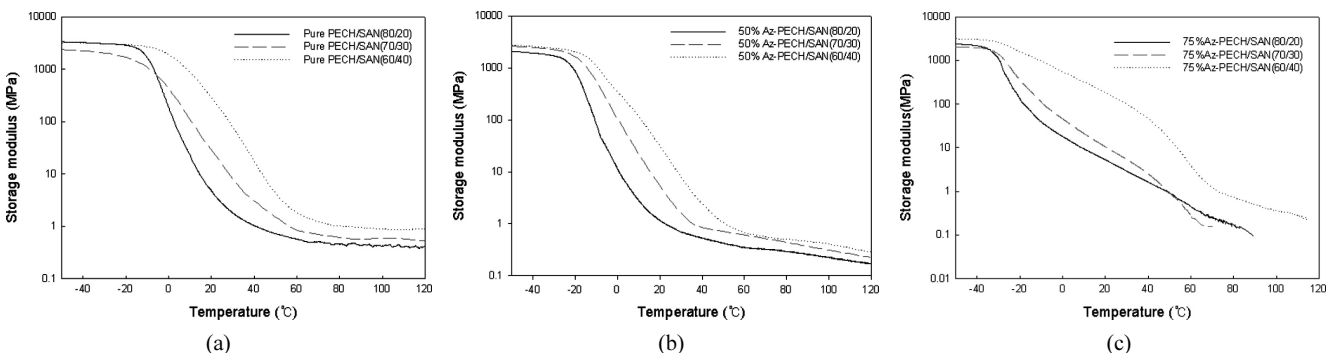


Figure 7. Storage modulus of (a) Pure PECH/SAN blends, (b) 50%Az-PECH/SAN blends, and (c) 75%Az-PECH/SAN blends.

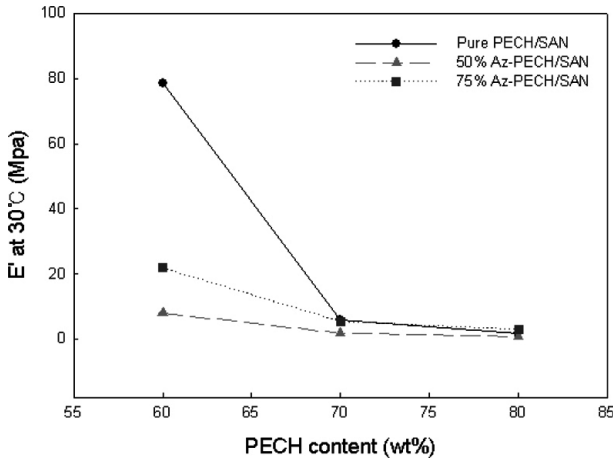


Figure 8. Variation of storage modulus at 30 °C with rubber content and with azidation level in PECH.

역이 나타나는 것은 블렌드에서도 고무분량의 고무상 PECH의 사슬 얽힘이 유지되어 물리적으로 작용하기 때문이라고 생각되었다. 50% Az-PECH/SAN 블렌드에서도 동일한 경향이 나타나는 것을 알 수 있었다. 하지만, 이 경우 Pure PECH/SAN 블렌드에서와는 달리 고무탄성영역에서의 저장탄성율이 온도에 따라 완만히 감소됨을 관찰할 수 있었다. 이는 앞서 고찰한 바와 같이 azidated PECH는 그 자체로 고무탄성이 순수한 PECH에 비해 저하된 특성이 반영된 결과라고 판단되었다. 75% Az-PECH/SAN 블렌드의 경우에도 고무함량이 70% 이상인 블렌드에서는 탄성영역이 관찰되었으나, 고무/플라스틱 조성이 60/40인 경우에는 고무탄성영역이 관찰되지 않았다. 각 블렌드의 상온에서의 저장탄성율을 조성에 따라 비교하여 Figure 8에 나타내었다. 이들 블렌드에서 상온에서의 저장탄성율은 일반적으로 고무상의 함량이 증가될수록 그리고 azidation level이 높은 PECH를 사용할수록 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 고무분량의 PECH와 SAN 블렌드의 우수한 고무탄성은 고무분량의 PECH에 존재하는 사슬얽힘으로 인한 물리적 결합에 기인하며, 용융가공성은 가공성이 우수한 SAN의 특성이 반영된 것으로 보여졌다.

Pure PECH/SAN, 50%Az-PECH/SAN, 75%Az-PECH/SAN 블렌드의 응력-변형 곡선을 Figure 9에 도시하였다. 모든 블렌드에서 고무함량이 증가할수록 강도는 작아지며 파단신율은 증가되는 것을 알 수 있었다. 200% 신장율에서의 강도(200% modulus)값을 고무함량에 따라 도시하여 Figure 10에 나타내었다. 저장탄성율 값의 변화경향과 마찬가지로 고무함량이 클수록 모듈러스가 감소되었으며, 또한, Pure

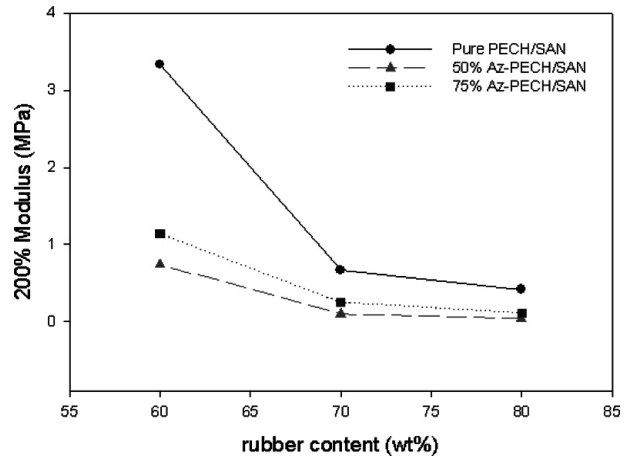


Figure 10. Variation of 200% modulus of Az-PECH/SAN blends as a function of rubber content and azidation level.

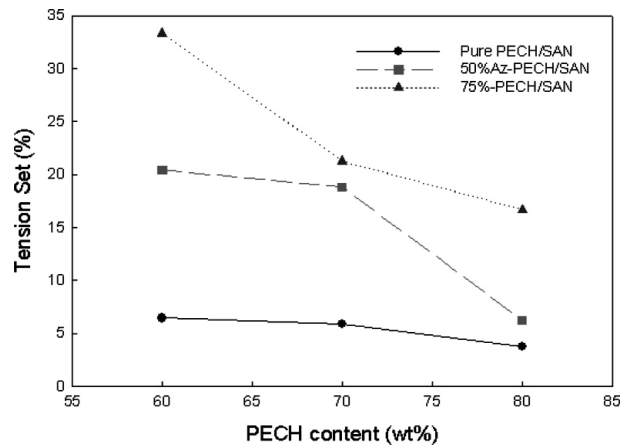


Figure 11. Tension set of various blends under 200% strain.

PECH를 이용한 블렌드가 azidation 시킨 Az-PECH기반 블렌드에 비해 높은 강도 값을 나타내었으며, 75%Az-PECH기반 블렌드가 50%Az-PECH기반 블렌드에 비해 약간 높은 값을 나타내었다. 이는 75%Az-PECH기반 블렌드의 경우 부분적 상용성을 나타내어 상대적으로 높은 모듈러스값을 갖는 SAN의 특성이 더 많이 발휘되기 때문으로 생각되었다.

제조된 블렌드의 고무탄성은 200% 신장을 가한 후의 tension set 값을 측정하여 평가하였으며, 이 결과를 Figure 11에 나타내었다. 이러한

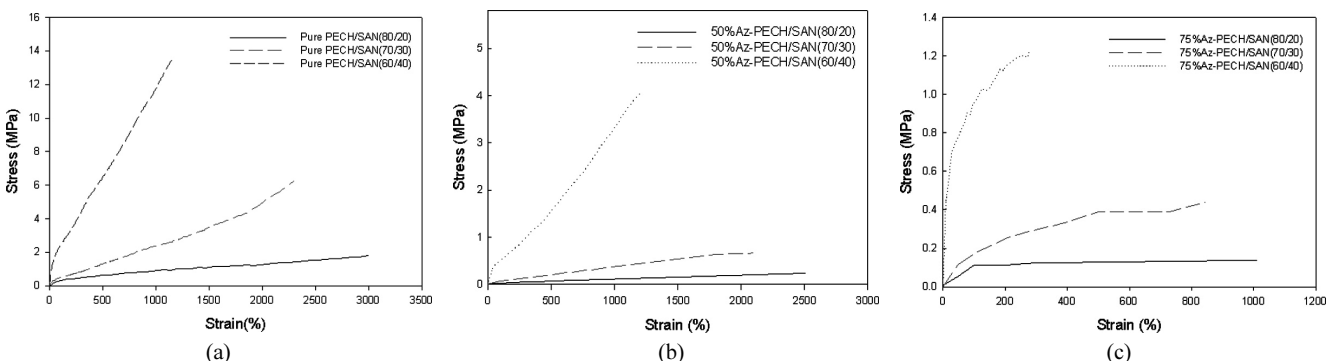


Figure 9. Stress-strain curves of (a) Pure PECH/SAN blends, (b) 50% Az-PECH/SAN blends, and (c) 75%Az-PECH/SAN blends.

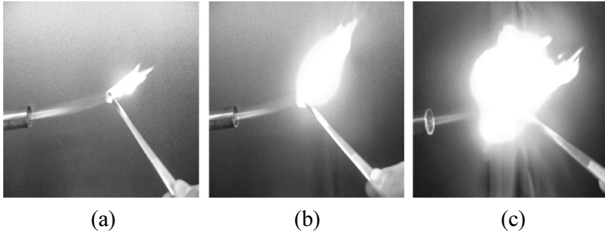


Figure 12. Ignition of various PECH/SAN (80/20) blends. (a) Pure PECH, (b) 50%Az-PECH, (c) 75%Az-PECH.

고무탄성은 각 블렌드에서 고무함량이 증가할수록 증가하며, PECH에서의 azidation level이 증가할수록 감소되는 것을 알 수 있었다. Pure PECH/SAN 블렌드의 경우 모든 조성에서 tension set 값이 5% 내외의 값을 나타내어 일반적인 가교고무수준의 우수한 탄성복원력을 나타내었으며, 50%Az-PECH/SAN 블렌드의 경우 고무함량이 80%일 때는 약 5%, 고무함량이 70% 이하가 되면 20% 수준으로 증가하였으나, 전체적으로 비교적 우수한 고무탄성을 나타내었다. 반면, azidation level이 가장 높은 75%Az-PECH/SAN 블렌드의 경우에는 고무함량이 70% 이상 일 때 20% 정도 수준의 tension set 값을 나타내지만, 고무함량이 60%이면 매우 높은 tension set 값을 나타내어 탄성을 갖지 않음을 알 수 있었다. 이로부터, 고무와 플라스틱이 적절한 상용성을 갖는 경우 두 고분자의 블렌딩으로부터 TPE 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

3.4. 연소특성

제조된 블렌드들의 연소특성을 알아보기 위해 아지드 함량이 서로 다른 Az-PECH의 함유량이 80 wt%인 블렌드를 직접 연소시켜 연소되는 과정을 관찰하여 보았으며, 각각의 블렌드 시료가 연소를 일으킨 직후에 나타나는 불꽃의 크기를 비교하여 그 결과를 Figure 12에 나타내었다. 아지드 함량이 높을수록 불꽃이 더 크고 강하게 나타남을 관찰할 수 있었으며, 이로 미루어 아지드 함량이 높은 고무를 사용한 블렌드가 연소시 더 큰 에너지를 발생시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자량의 PECH의 염소기를 아지드기로 치환시킨 고무(azidated PECH, Az-PECH)를 제조하고, 이를 용융가공성이 우수한 열가소성수지인 SAN과 블렌드함으로써 고무탄성과 용융가공성을 갖는 에너지함유 열가소성탄성체(ETPE)를 제조할 수 있음을 확인하였다. DMA 분석과 기계적물성 분석으로부터 이들 블렌드의 상용성

과 기계적물성, 고무탄성은 PECH의 azidation level 및 고무/플라스틱 조성비에 의존함을 알 수 있었다. Azidation level이 50%인 Az-PECH는 SAN과의 우수한 상용성을 나타내었고, Az-PECH 함량이 60% 이상인 경우에는 고무와 같은 큰 신율과 우수한 탄성복원력을 나타내었다. 한편, azidation level이 75% 이상이면, SAN과의 상용성이 저하되며 고무특성과 강도가 저하되었다. 향후 Az-PECH와 우수한 상용성을 가지며 100 °C 이하의 낮은 용융온도를 갖는 열가소성수지와 블렌드에 관한 연구 및 PECH를 아지드화함에 따라 고무특성이 저하되는 원인에 대한 체계적인 고찰이 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 대해 깊이 감사를 드립니다(계약번호 UD030000AD).

참고 문헌

1. W. H. Hsieh, A. Peretz, I.-T. Huang, and K. K. Kuo, *J. Propul.*, **7**, 497 (1991).
2. T. Miyazaki and N. Kubota, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **17**, 5 (1992).
3. M. H. H. Talukher and G. K. Lindsay, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2393 (1990).
4. M. S. Eroglu and O. Guven, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1361 (1996).
5. I. K. Varma, *Macromol. Symp.*, **210**, 121 (2004).
6. M. S. Eroglu and O. Guven, *Polymer*, **39**, 1173 (1998).
7. V. T. Bui, E. Ahad, D. Rheume, and M. P. Raymond, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 27 (1996).
8. G. E. Manser and R. W. Fletcher, *Energetic Thermoplastic Elastomers*, Summary Report, Office of Naval Research Contract N00014-87-C-0098 (1988).
9. E. Diaz, P. Brousseau, G. Ampleman, and R. E. Prudhomme, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **28**, 101 (2003).
10. S. Pisharath and H. G. Ang, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1365 (2007).
11. Y. Duo, H. Tan, and F. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2961 (2002).
12. B. M. Walker and C. P. Rader, *Handbook of thermoplastic elastomers*, 2ndEd. New York (1998).
13. S. K. De and A. K. Bhowmick, *Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends*, Ellis Horwood, New York (1990).