

음이온 중합에 의한 나일론 6 블록공중합체의 합성과 기계적 성질에 대한 연구

전병철 · 정대원[†]
수원대학교 고분자공학과
(1998년 9월 23일 접수)

Synthesis and Mechanical Properties of Nylon 6 Block Copolymer via Anionic Polymerization

Byoung Chul Chun and Dae-Won Chung[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Hwasung 445-743, Korea

[†]e-mail : dwchung@mail.suwon.ac.kr

(Received September 23, 1998)

요약: Poly(tetramethylene oxide)(PTMO)의 양말단을 이소시아네이트로 치환한 프리폴리머를 사슬개시제로 사용하여 캐스팅 기법에 의하여 ϵ -caprolactam (CL)을 음이온 중합시키므로써, 나일론 6-PTMO-나일론 6 형태의 블록 공중합체를 합성하였다. PTMO와 가소제의 함량 변화에 따른 공중합체의 기계적 물성과 모폴로지의 변화를 관찰한 결과, 최대 응력과 탄성률은 PTMO 및 가소제 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고, 파단신율은 PTMO 및 가소제 함량이 6 wt%까지는 거의 변화가 없다가 PTMO 함량이 그 이상으로 늘어나면 사슬 내에 유연성과 확장성을 증가시켜 신율의 급격한 증가를 나타내었다. 충격 실험 결과, 저온(-30 °C)에서는 PTMO 및 가소제 모두 함량 변화에 따라서 거의 변화가 없었고, 23 °C에서는 PTMO 및 가소제 함량이 증가할수록 충격강도가 증가하는 경향을 나타내었다. 23 °C에서 충격 실험에 의한 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과, PTMO 함량이 증가할수록 매트릭스에 피브릴 구조와 유사한 변형이 커지는 것을 관찰할 수 있었고, 가소제 함량 변화에 따른 파단면은 순수 나일론 6의 파단 모폴로지와 차이가 없었다.

ABSTRACT: ABA type block copolymers composed of nylon 6 (A) and poly(tetramethylene oxide) (PTMO) (B) were synthesized by anionic polymerization of ϵ -caprolactam (CL) using prepolymer (α, ω -diisocyanated PTMO) as chain initiator. The mechanical properties and morphologies of nylon 6/PTMO block copolymer and nylon 6/plasticizer system were investigated. Maximum stress and modulus of elasticity decreased linearly with increasing PTMO and plasticizer content. Strain at break showed little change up to 6 wt% of PTMO and plasticizer, and increased dramatically when the PTMO content is more than 6 wt%. Low temperature (-30 °C) impact test results showed little change, however, room temperature test showed an increase in notched Izod impact strength with increasing PTMO and plasticizer content. SEM observation of the room temperature impact fractured surface showed an increased fibrillar structure with increasing PTMO content.

Keywords: nylon 6, anionic polymerization, block copolymer, impact strength, fracture morphology.

서 론

Carothers에 의해 최초의 고기능성 고분자인 나일론 66가 발명된¹ 이후로 나일론에 관하여서는 학문적 뿐만 아니라 산업적 측면에서도 눈부신 발전을 이룩하여 왔다. 특히, ϵ -caprolactam (CL)을 단량체로 하여 음이온 중합에 의해서 얻어지는 나일론 6는 중합속도가 빠르며, 또한 생성물이 높은 분자량을 나타낸다는 점에서 주목을 받은 이후로,² 중합반응의 촉매 및 성장 메커니즘에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다.^{3,4} 초기에는 C에 sodium을 첨가하여 생성되는 sodium- ϵ -caprolactamate를 촉매로 사용하여 왔으나, Grignard 시약을 촉매로 할 경우 더욱 높은 반응성을 나타내며,⁵ 단량체인 CL중의 수분함량에 따라 중합속도 및 생성물의 분자량이 크게 영향을 받는 사실들이 알려지고 있다.⁶ 이와 같은 CL의 음이온 중합에 있어서, 촉매로 작용하는 sodium- ϵ -caprolactamate 만으로는 중합이 원활하게 이루어지지 않으며, 이소시아네이트 화합물을 첨가하므로써 생성되는 N-acyl caprolactam에서부터 중합반응을 개시하는 것이 일반적이다. 이와 같이 첨가되는 이소시아네이트 화합물을 활성화제 또는 사슬개시제라고 부르며,³ 에스테르 화합물도 동일한 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.⁷

이와 같은 CL의 음이온 중합반응 중에서도, sodium 금속과 같은 염기성 촉매의 존재 하에서 이소시아네이트를 사슬개시제로 하여 용융상태의 CL을 성형 몰드에 캐스팅하여 150 °C 이상으로 온도를 유지하므로써 중합과 동시에 1차 성형이 가능한 나일론 6의 제조방법이 주목을 받고 있다. 이와 같은 방법으로 제조되는 나일론 6는 상업적으로 monomer casting (MC) 나일론이라 불리운다. MC 나일론은 일반적인 성형용 나일론과 비교하였을 때 분자량 및 결정화도가 매우 높으며 인장강도, 내마모성 등이 우수하여 다양한 기계요소의 절삭 가공용 플라스틱 소재로 사용되어지고 있으나, 충격강도가 요구특성을 만족하지 못하는 경우가 많아서 아직까지 그의 응용범위가 극히 한정되어 있다. 따라서 가소제를 첨가하면 내충격성을 향상시킬 수 있으나,⁸ 용매에 접촉하였을 때 가소제가 용출되거나 고온에서 가소제가 석출되는 치명적인 결점이 있으며, 최근에는 이와 같이 용출되는

가소제의 환경호르몬과 관련한 위해성이 사회적 문제로 부각되고 있다.

나일론 6는 반복단위내에 있는 아미드간의 수소결합에 의하여 기계적 성질이 우수한 결정성 고분자로서 인장강도가 크고 마찰계수가 적으며 내마모성 및 내약품성 등이 우수하여 섬유뿐만 아니라 엔지니어링 플라스틱으로도 널리 이용되고 있다. 그런데 이러한 엔지니어링 플라스틱으로 사용하는 경우 용융가공성과 같은 열적 성질이 좋아야 하고 내충격성이 우수해야 한다. 나일론 6는 용융점이 비교적 높으며 신장성이 크고 파단되는데 에너지가 많이 필요하기 때문에 다른 고분자보다 강인한 플라스틱이라고 할 수 있으나 크랙의 전파에 대한 저항성이 작기 때문에 때로는 쉽게 깨지거나 급격하게 파단되는 경우가 있다. 나일론 6의 유리전이온도(T_g)는 40~50 °C 정도이므로 상온 이하에서 충격강도가 낮은 단점을 가지고 있어 장기간 사용하면 기계적 성질의 저하가 크므로 오랜 기간 동안 사용되는 부품이나 장치에 사용하기 위해서는 이러한 단점을 개선할 필요가 있다. 나일론 6의 이러한 단점을 보완해 주기 위해서 여러 가지 보강재가 이용된다.⁹ 그러나 이러한 방법은 나일론 6 매트릭스 자체의 내충격성이 그다지 크지 않기 때문에 내충격성 향상에는 한계가 있다. 따라서 내충격성을 증가시키기 위하여 충전제 이외에 적당한 탄성체를 나일론 6 안에 분산시켜 주는 방법들도 많이 연구되어 왔는데¹⁰⁻¹³ 주로 탄성체를 나일론 6와 용융 혼합시켜 함께 압출하는 방법들이다. 그러나 이러한 방법들도 일단 나일론 6를 다른 방법에 의해서 중합한 후에 탄성체와 혼합하는 2단계 방법이기 때문에 공정이 복잡하고 나일론 6 매트릭스 내의 탄성체가 분산이 잘 되지 않는다는 문제점들이 있다. 그 결과, 만약에 어떤 방법에 의해 나일론 6 분자쇄 안에 내충격성과 같은 원하는 성질을 갖는 고분자 단위를 넣을 수 있다면 보다 개선된 성질을 갖는 나일론 6를 제조할 수 있을 것이고, 이들을 엔지니어링 플라스틱의 매트릭스로 사용하면서 다른 충전제를 함께 사용하면 일반 나일론 6를 사용하는 경우보다 내충격성이 개선된 제품을 만들 수 있을 것이다. 또한 나일론 6의 단점을 보완해 주기 위해서 나일론 6와의 블록, 그라프트 또는 통계적 공중합체와 같은 새로운 폴리이미드계 공중합체를 합성하거나 나일론 6에 카르복시

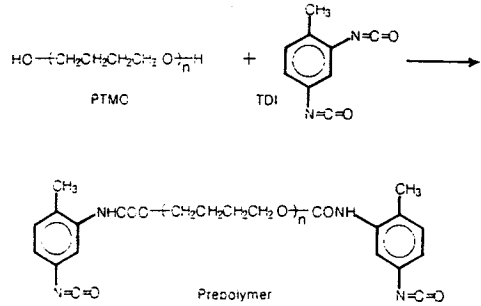
롭이나 히드록시그룹을 도입하므로써 다른 고분자와의 상호작용을 유도하여 상용성의 향상을 꾀하려는 연구가 많은 주목을 끌었다.¹⁴⁻¹⁶

따라서, 이러한 방법의 하나로 본 연구에서는 MC 나일론의 충격강도를 향상시키기 위해서, 소프트 세그먼트로 poly(tetramethylene oxide) (PTMO)를 포함하는 나일론 6-b-PTMO-b-나일론 6 형태의 나일론 6/PTMO 블록 공중합체를 합성하였다. 이들 블록 공중합체들은 분자 사슬 가운데에 소프트 세그먼트인 PTMO 단위를 함유하고 있으므로 PTMO의 유연성과 비결정성 때문에 T_g 가 감소할 것으로 기대되고 따라서 상온에서의 내충격성 등을 향상시킬 것으로 기대된다. 본 연구에서는, 양 말단에 이소시아네이트기를 도입한 PTMO (프리폴리머)를 사슬개시제로 사용한 CL의 음이온 중합반응을 단량체 캐스팅 방법에 의하여 수행하므로써 합성된 공중합체에 있어서의 중합속도, 올리고머 함량, 분자량과 같은 화학적 변화 및 인장강도, Izod 충격강도 등의 기계적 성질 변화와 모폴로지를 관찰하여 나일론 6/PTMO 블록 공중합체, 나일론 6 단일고분자 및 가소제를 첨가한 나일론 6와 비교하였다.

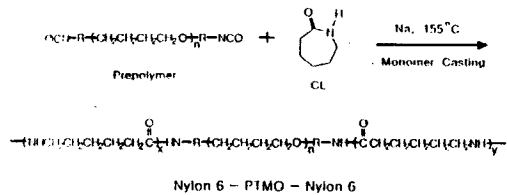
실 험

시약 및 기기. CL은 BASF사의 AP grade를 P_2O_5 하에서 진공 건조하여 사용하였으며, sodium, 2,4-toluene diisocyanate (TDI), 96% 황산 및 PTMO (평균분자량 2000) 등은 시약용을 정제없이 사용하였다. 가소제로는, 현재 MC 나일론의 생산공정에서 가소제로 사용하고 있는 1-methyl-2-pyrrolidinone을 사용하였다. 캐스팅용 성형 몰드는 용융상태의 CL이 캐스팅되는 내부를 테프론으로 코팅하고 그 외부를 알루미늄 가열 블록으로 둘러싸고, 이 부분이 제어 판넬로 연결되어 온도를 $\pm 1^\circ C$ 이내로 일정하게 유지할 수 있도록 제작하였다 (한국폴리페코).

프리폴리머의 합성 (Scheme 1). 기존의 방법에⁸ 따라서 질소기류하에서 진행하였다. 환류냉각기, 교반기 및 질소 도입관이 장치된 3구 플라스크에 양 말단이 -OH인 PTMO와 TDI의 당량비가 1:2.1이 되도록 첨가하고, 적당량의 톨루엔에 용해시켜 질소기류하에서 6시간 반응시켜 프리폴리머를 합성한 후, 톨



Scheme 1. Synthetic route for the preparation of prepolymer.



Scheme 2. Synthetic route for nylon 6/PTMO block copolymer by monomer casting method.

루엔과 여분의 TDI를 진공하에서 제거하였다.

MC 나일론의 합성 (Scheme 2). 건조 질소 기류하에서, 삼각플라스크에 CL 300 g과 TDI 2.4 g을 혼합한 후, $110^\circ C$ 에서 약 40분간 교반하여 준다. 그리고 다른 플라스크에 CL 300 g과 sodium 0.4 g을 건조질소 기류하에서 혼합한 후, 5분간 $105^\circ C$ 로 유지하여 준다. 상기 두 용액을 혼합하여 1분간 교반한 후, 성형 몰드안에 캐스팅한다. 성형 몰드의 온도를 $155^\circ C$ 로 유지하며 1시간 동안 중합반응을 진행하였다. 반응의 경화시간은 용융상태인 반응물의 표면이 굳어질 때까지의 시간으로 결정하였다.⁶

상기와 동일한 방법에 의해서 TDI 대신에 프리폴리머를 사용하여 MC 나일론을 합성하였다. 단, 프리폴리머의 경우에는 중합반응 전에 약 $100^\circ C$ 전후로 예열한 후 사용하였다. 가소제를 사용한 경우에는 반응 혼합물에 일정량의 가소제를 첨가한 후 캐스팅하였다.

MC 나일론의 올리고머 함량 및 점도 측정. 두께 1 mm 이하로 가공한 MC 나일론의 시편을 물 속에 넣고 5시간 동안 끓인 후, 남아있는 시편을 $50^\circ C$ 에서 진공 건조하여 무게를 측정함으로써 추출된 올리고

고머 함량을 측정하였다.

MC 나일론 시편을 0.25, 0.10, 0.05 g/dL의 농도가 되도록 96% 황산에 녹여 25 °C에서 비점도 η_{sp} 를 측정하고, 여기서부터 고유점도, $[\eta]$ 를 구하였다. MC 나일론에 관하여 알려져 있는 Mark-Houwink 식의 계수를⁶ 활용하여 측정된 $[\eta]$ 값에서부터 다음과 같이 공중합체의 분자량을 계산하였다.

$$\overline{M}_w = 2.81 \times 10^4 \times [\eta]^{1.35}$$

MC 나일론의 IR 및 DSC 측정. 유압식 가열 프레스(신성정밀, JS-701)를 사용하여 225 °C에서 20 분간 가압하므로써 MC 나일론 필름을 제작하여, FT-IR (Bomen B-100)을 측정하였다. 시차주사열 분석기(DSC) 실험은 질소 분위기하에서 TA Instrument DSC 2010을 사용하여 -20 °C에서부터 20 °C/min의 속도로 240 °C까지 주사후, -20 °C까지 급냉한 후 동일한 승온속도로 재차 주사하였다. 유리전이온도(T_g)는 2차 주사로부터 구하였다.

MC 나일론의 인장 및 충격 실험. 캐스팅 기법에 의해서 합성한 공중합체의 상층부(공기와 접촉한 부분)를 제거한 후, 한국 폴리덴코(주)에서 ASTM 규격에 맞추어 밀링기로 절삭가공하여 시편을 제작하였다. 인장강도는 만능시험기(Lloyd instruments, LR 50K)를 사용하여 실험하였다. 실험은 ASTM D-638에 의거하여 덤벨 형태의 시편을 사용하였으며, 각 시편의 폭은 12.9 mm, 두께는 3.25 mm, 크로스헤드 속도는 50 mm/min, gauge length는 100 mm, 실험온도는 23 °C에서 실험하였다. 실험은 최소 10회 이상 반복한 후 최대값과 최소값을 제외한 평균값으로 최대응력, 파단신율, 탄성률을 도식화하였다.

충격강도는 ASTM D-256에 의거하여 notched Izod 방법으로 실험하였다. 충격실험기기는 TMI Co. (Model: 43-02, pendulum: 75 kg·cm)를 이용하였고 시편의 두께는 6.35 mm, 실험온도는 -30, 23 °C에서 실험하였으며, 저온 실험은 충격실험기에 부착되어 있는 environmental chamber를 이용하였다. 실험은 최소 10회 이상 반복한 후 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 도식화하였다.

MC 나일론의 파단 모폴로지 관찰. MC 나일론의

프리폴리머 및 가소제 함량 변화에 따라서 충격강도 실험에서 얻은 시편의 파단면을 금으로 진공중착 후 JEOL사의 주사전자현미경(SEM, JSM-5200)을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

프리폴리머의 함량에 따른 반응성의 차이. 캐스팅 기법에 의한 중합반응의 경화시간 및 생성된 공중합체의 올리고머 함량과 점도 측정에 의해 결정된 분자량을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 프리폴리머의 첨가량이 많아질수록 경화시간도 늘어나는 것을 알 수 있다. 일반적으로 경화시간만으로 반응속도를 예측할 수는 없으나, 2개 이상의 반응속도를 개략적으로 비교하는 데는 매우 유용하게 활용되고 있으며,⁶ 사슬 개시제가 존재하지 않는 경우, 즉 중합이 일어나지 않는 경우에는 반응물은 계속 역상으로 존재하게 된다. 따라서, TDI 대신에 프리폴리머를 사슬개시제로 사용하여도 중합반응은 원활히 진행되나 중합반응속도에는 영향을 주는 것으로 판단된다. 일반적으로 캐스팅 기법에 의해서 제조된 나일론 6는 분자량과 결정화도가 매우 높아서 가용인 용매가 극히 제한적이므로, NMR 등을 통하여 생성물의 구조를 명확하게 분석하는 것이 불가능하다. 그러나, 반응기구의 특성상 사슬개시제의 존재없이 중합반응이 진행되지 않으며, 또한 올리고머 함량을 측정하기 위한 추출 실험에서 얻어진 추출물 중에 미반응 프리폴리머가 존재하지 않는 점을 고려하였을 때, 본 논문에서 얻어진 중합물은 프리폴리머 양 말단의 이소시아네이트에서 사슬이 성장하여 얻어진 것으로 판단된다. 실제적으로 프리폴리머를 첨가하지 않은 나일론 단일고분자 (a)와 8 wt%가 포함된 공중합체 (b)의 FT-IR 스펙트럼(Fig. 1)을 비교하여 보면, 나일론의 아미드결합 특유의 1650 cm^{-1} 및 1546 cm^{-1} 의 피크 이외에도 PTMO의 에테르결합에 의한 1110 cm^{-1} 의 피크가 공중합체에서는 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다.

공중합체 중의 올리고머 함량은 프리폴리머의 양이 늘어남에 따라서 미량 증가하는 것으로 확인되었다. 일반적으로 캐스팅 기법에 의해서 나일론 6를 합성할 경우에는, 올리고머 함량은 중합반응속도에 크게

Table 1. Solidification Time, Oligomeric Content, Molecular Weight and T_g of Block Copolymers Synthesized in This Investigation

prepolymer content (wt%)	solidification time (min)	oligomeric content (wt%)	molecular weight ^a (g/mol)	T_g (°C)
0	5	2.2	250000	52
2	10	2.1	268000	48
4	10	2.5	245000	41
6	15	3.9	223000	37
8	20	3.6	198000	38
10	25	4.4	110000	16

^a Determined by intrinsic viscosity measurement.

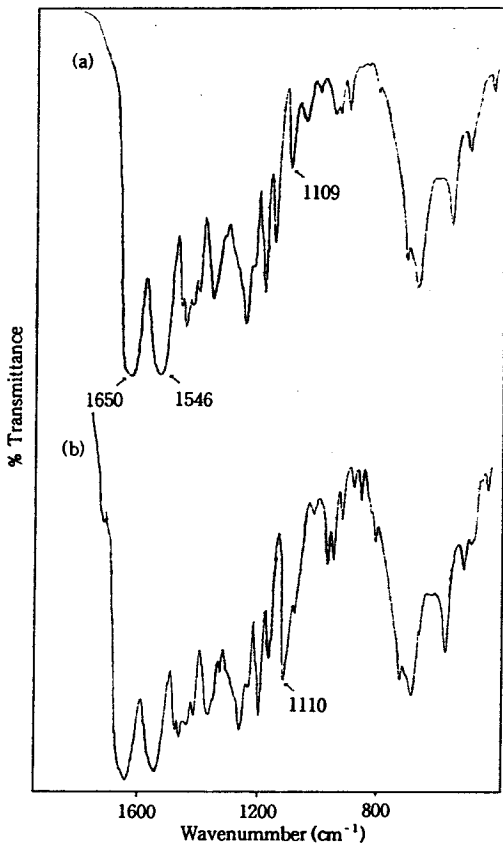


Figure 1. FT-IR spectra of nylon homopolymer (a) and block copolymer with 8 wt% PTMO content (b).

의존하는 것으로 알려져 있다. 또한, 점도 측정에 의해서 결정된 분자량은 프리폴리머의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적인 음이온

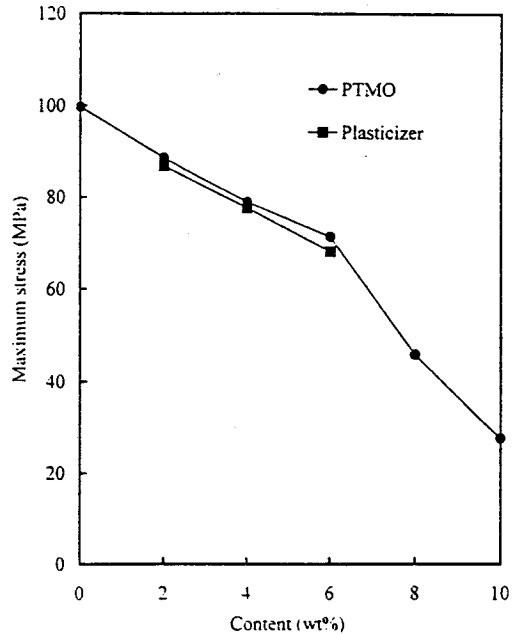


Figure 2. Effect of PTMO and plasticizer content on the maximum stress of nylon 6/PTMO block copolymer and nylon 6/plasticizer system.

중합에 있어서의 생성물의 분자량은 반응속도와 무관하며, 사슬개시제의 양에 좌우된다. 그러나 이소시아네이트 화합물을 사슬개시제로 사용하는 경우에는 성장말단의 음이온이 다른 연쇄의 카르바메이트기를 공격하는 전과성장에 의해 생성물의 분자량이 단량체와 사슬개시제의 몰비에 반드시 비례하지는 않는다.¹⁸ 또한 캐스팅 기법에 의해 중합반응을 진행하는 경우에는 상층부의 반응물이 공기와 접촉하여 중합반응이 종결되거나 미반응 CL이 석출되는 현상이 발생하게 되어 일반적인 음이온 중합의 특성과는 매우 다른 거동을 보이게 되므로, 생성물의 분자량은 경화시간, 즉 중합속도에도 큰 영향을 받게 된다. 따라서, 상기와 같은 복합적인 이유로 생성물의 분자량이 프리폴리머의 함량에 정비례하지는 않는 것으로 판단된다.

나일론 6/PTMO 블록 공중합체와 나일론 6/가소제의 인장거동. Fig. 2는 PTMO 및 가소제의 함량 변화에 따른 파단시의 용력을 나타낸 것이다. PTMO 및 가소제의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이는 PTMO 및 가소제가 첨가될수록 고분자 사슬의 유연성과 확장성

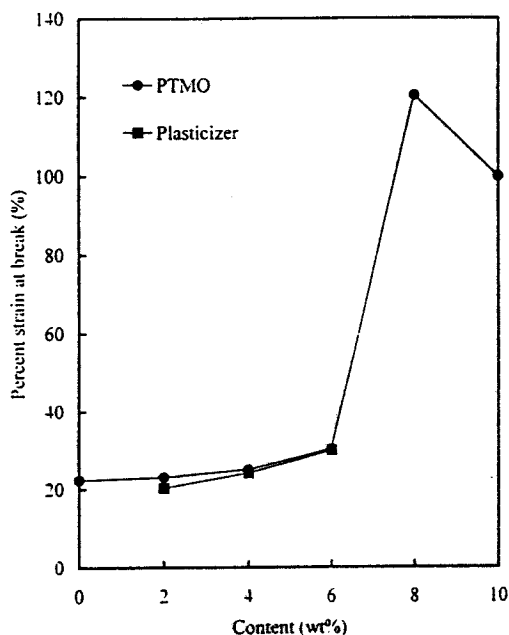


Figure 3. Effect of PTMO and plasticizer content on the strain at break of nylon 6/PTMO block copolymer and nylon 6/plasticizer system.

을 증가시키는 데서 그 이유를 찾을 수 있다.

Fig. 3은 파단신율을 나타낸 것이다. 파단신율은 PTMO와 가소제 함량이 증가할수록 대체로 증가했으나 PTMO와 가소제가 동일 함량에서 큰 차이는 관찰되지 않았다. 특히, PTMO의 함량 6 wt%까지는 약간 증가하였지만 8 wt%의 함량에서는 파단신율이 순수 나일론 6에 비해서 약 5배가량 큰 폭으로 증가하다가 10 wt%에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 PTMO의 양이 일정 함량까지는 고분자 사슬 내에서 소프트 세그먼트 역할을 해서 사슬을 유연하게 한 결과 파단신율이 증가하지만, 일정 함량 이상 첨가하게 되면 오히려 물성이 떨어지는 dilution effect 때문이라 사료된다.¹⁷

Fig. 4는 프리폴리머 및 가소제의 함량변화에 따른 탄성률의 변화를 나타낸 것이다. 탄성률은 PTMO와 가소제의 함량이 증가할수록 대체로 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 PTMO 함량 6 wt%까지는 그다지 큰 감소 폭을 보이지 않았으나 그 이상의 함량으로 갈수록 순수 나일론 6와 비교했을 때 2~3배 이상 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PTMO 함

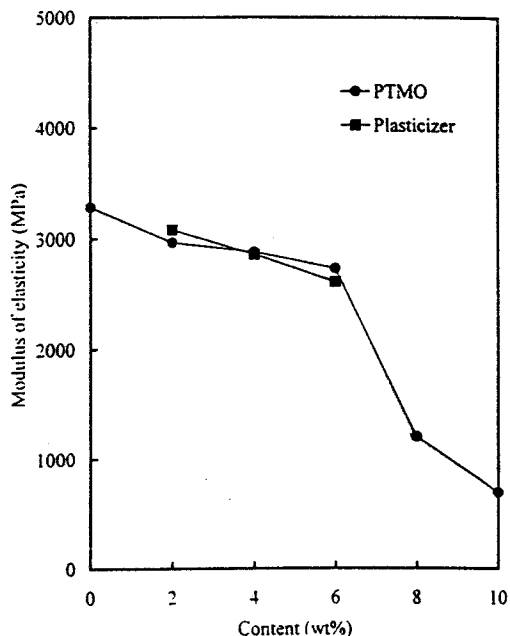


Figure 4. Effect of PTMO and plasticizer content on the modulus of elasticity of nylon 6/PTMO block copolymer and nylon 6/plasticizer system.

량이 6 wt% 이하일 때까지 시료의 T_g 가 실험온도 이상이거나 실험온도와 비슷하여 사슬의 이동성이 낮은 강직한 상태이기 때문에 순수 나일론 6의 T_g 와 큰 차이가 없다가 PTMO 함량이 10 wt% 정도가 되면 시료의 T_g 가 실험온도보다 낮아지기 때문에 그 결과 고무상으로 존재하게 되고 따라서 사슬의 유연성이 증가하여 순수 나일론 6와 차이가 나는 것으로 사료된다.

나일론 6/PTMO 블록 공중합체와 나일론 6/가소제 시스템의 충격거동. Fig. 5는 -30, 23 °C에서의 notched Izod 충격강도의 변화를 나타낸 것이다. 저온(-30 °C) 충격 실험 결과, PTMO 및 가소제의 함량변화에 따라 충격강도 값이 약간 증가했지만 순수 나일론 6와 비교해서 그다지 큰 변화는 관찰되지 않았다. 또한 23 °C의 실험 결과 역시 PTMO 6 wt%까지는 순수 나일론 6와 비슷했고, 그 이상의 함량에서는 순수 나일론 6보다 높은 충격강도 값을 보였다. 이는 PTMO 함량이 6 wt% 이하일 때까지 시료의 T_g 가 실험온도 이상이거나 실험온도와 비슷하여 사슬의 이동성이 낮은 강직한 상태이기 때문에 충격에

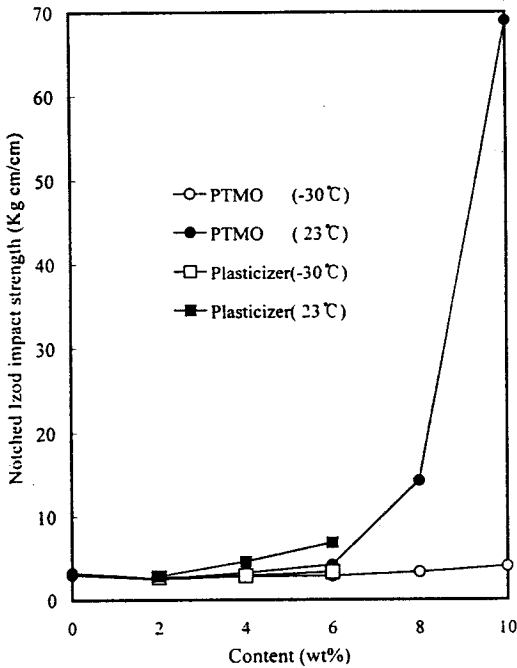
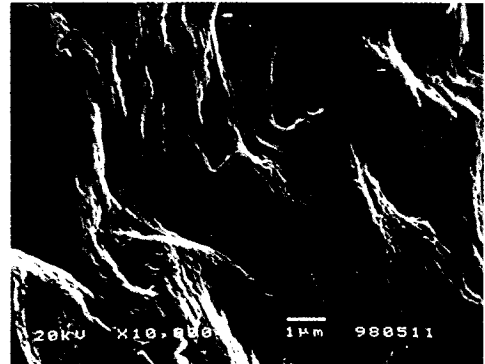


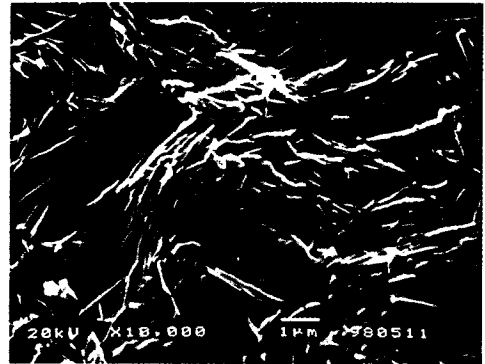
Figure 5. Effect of PTMO and plasticizer content on the notched Izod impact strength of nylon 6/PTMO block copolymer and nylon 6/plasticizer system at room temperature(23 °C) and low temperature (-30 °C) testing condition.

대한 저항성이 낮은 것으로 사료된다. 그러나 PTMO가 그 이상인 10 wt%일 때는 T_g 가 충격 실험 온도 이하가 되기 때문에 사슬의 유연성이 증가하여 충격에 대한 저항성이 큰 폭으로 증가하므로 파단이 일어나지 않는 우수한 충격저항성을 가진 것으로 사료된다.

나일론 6/PTMO 블록 공중합체와 나일론 6/가소제 시스템의 파단 모폴로지 관찰. Fig. 6은 각각 23 °C에서의 (a) 나일론 6 단일고분자, (b) PTMO 6 wt%, (c) PTMO 8 wt%의 충격 파단면을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내고 있다. 나일론 6 단일고분자인 (a)와 PTMO가 도입된 블록 공중합체인 (b), (c)는 균일상으로 존재하는 것을 볼 때 공중합이 되었다는 것을 증명할 수 있었고, PTMO 함량이 증가할수록 순수 나일론 6의 파단면과는 달리 매트릭스에서 피브릴 형태의 소성 변형이 증가하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. Passaglia 등은²⁰ poly(ϵ -caprolactam)



(a)



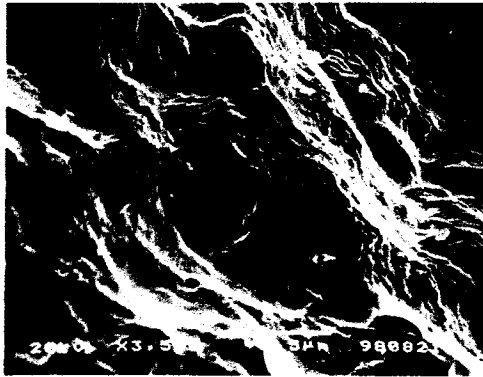
(b)



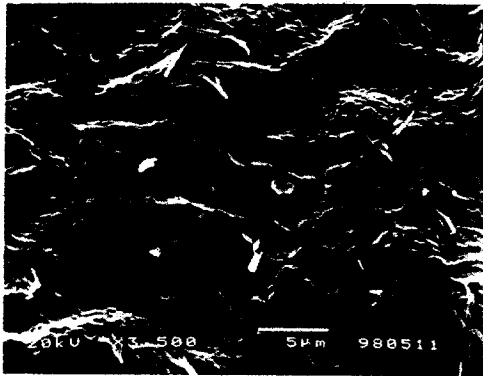
(c)

Figure 6. SEM photomicrographs of impact fractured surfaces of nylon 6/PTMO block copolymer tested at 23 °C. (a) homopolymer, (b) block copolymer with 6 wt% PTMO content, and (c) block copolymer with 8 wt% PTMO content.

(나일론 6)에 폴리올레핀 계열의 그래프트 공중합체의 형성과 상용성에 관한 연구에서 폴리올레핀이 그



(a)



(b)

Figure 7. SEM photomicrographs of impact fractured surfaces of nylon 6/PTMO system tested at 23 °C. (a) 4 wt% plasticizer content and (b) 6 wt% plasticizer content.

라프트된 공중합체의 상은 원래의 고분자의 상과 같은 균일한 단일상으로 나타나서 그 속에서 폴리올레핀이 나일론 6를 둘러싸서 새로운 영역을 형성하는 것을 보고하였다.

일반적으로 나일론 6는 다른 고분자와의 블렌드시 비상용성으로 인해 완전히 분리된 2개의 상으로 존재하는 것으로 알려져 있지만, 본 연구에서 PTMO가 도입된 공중합체의 상은 균일한 단일상으로 나타나서 피브릴 구조와 유사한 경향을 나타내었고, PTMO의 함량이 증가할수록 피브릴의 영역이 가늘고 작게 형성되다가 점점 크게 되어서 최종에는 파단이 되지 않는 아주 우수한 충격강도를 나타내었다.

Fig. 7은 23 °C에서 가소제가 함유된 시편의 충격

파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 충격강도 값은 가소제의 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있지만, 파단면의 SEM 사진은 순수 단일고분자의 파단면과 유사한 모폴로지를 나타내고 있고, 따라서 가소제의 도입에 따른 파단 모폴로지의 큰 변화는 관찰되어지지 않았다.

결 론

1. PTMO의 양 말단을 이소시아네이트로 치환한 프리폴리머를 사슬개시제로 사용하여 캐스팅 기법에 의하여 CL의 음이온 중합을 수행하므로써, 나일론 6-PTMO-나일론 6 형태의 공중합체를 합성하였다. 생성된 공중합체중의 올리고머 함량은 프리폴리머의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 점도 측정에 의해서 결정된 분자량은 프리폴리머의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 나일론 6에 PTMO 및 가소제 함량에 따른 인장 성질을 분석한 결과 최대 용력과 탄성률은 PTMO와 가소제의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고, 파단신율은 PTMO와 가소제의 함량이 6 wt%까지는 거의 변화가 없었으나 PTMO 함량이 그 이상으로 들어가면서 급격한 증가를 보였다. 특히 2~6 wt%에서의 PTMO의 인장 성질은 기존의 가소제를 첨가했을 때보다 떨어지지 않는 결과를 나타내었다.

3. Notched Izod 충격 실험 결과 저온(-30 °C)에서는 PTMO 및 가소제의 함량 증가에 따라서 거의 변화가 없었으나, 23 °C의 실험 결과 PTMO 및 가소제의 함량이 증가할수록 충격강도가 증가하는 경향을 나타내었고 특히, PTMO가 10 wt%일 때는 파단이 일어나지 않는 아주 우수한 충격강도를 나타내었다.

4. 충격 실험에 의한 파단면을 SEM으로 관찰한 결과, PTMO 함량이 증가할수록 피브릴 구조와 유사한 소성변형이 매트릭스에서 일어나는 것을 관찰할 수 있었고, 가소제의 함량 변화에 따른 파단면은 순수 나일론 6의 모폴로지와 유사한 변형을 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 캐스팅용 성형 몰드 제작 및 중합체의

시편 제작에 큰 도움을 주신 한국 폴리켄코(주)의 김창훈 상무님과 본 연구의 중합과 기계적인 물성 실험에 도움을 준 오영택, 이보선 학생에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. H. Carothers and J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1579 (1932).
2. G. Champetire and H. Sekiguchi, *J. Polym. Sci.*, **48**, 309 (1960).
3. J. Sebenda, "Comprehensive Polymer Science", eds. by C. F. H. Tipper and C. H. Bamford, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1988.
4. R. Puffr, "Lactam-based Polyamide", eds. by R. Puffr and V. Kubanek, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, 1991.
5. J. Stehlicek and R. Puffr, *Macromol. Chem.*, **193**, 10, 2539 (1992).
6. K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polym. J.*, **28**(5), 446 (1996).
7. J. Stehlicek and J. Sebenda, *Eur. Polym. J.*, **23**, 237 (1987).
8. E. Eusebi and J. B. Nowell, U. S. Patent 3,763,077 (1971).
9. R. M. Hedlick, J. D. Gubbart, and M. H. Wohl, in "Reaction Injection Molding", ed. by J. E. Kresta, *ACS Symp. Ser.*, **270**, p. 135, ACS, Washington, D. C., 1985.
10. B. N. Epstein, U. S. Patent 4,174,358 (1979).
11. M. Baer, U. S. Patent 4,306,040 (1981).
12. R. Gadekar, A. Kulkarni, and J. P. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 161 (1998).
13. S. Cimmino, *Polymer*, **27**, 1874 (1986).
14. N. G. Gaylord, "Copolymers, Polyblends and Composites", ed. by N. A. J. Platzer, *Adv. Chem. Ser.*, **142**, 76, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1975.
15. D. R. Paul, C. E. Locke, and C. E. Vinson, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202 (1973).
16. C. E. Locke and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2597 (1973).
17. K. J. Kim, C. W. Oh, and B. S. Yun, *J. Korean Soc. Tex. Eng. Chem.*, **21**, 39 (1979).
18. D. Petit, R. Jerome, and P. Teyssie, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2903 (1979).
19. C. R. Davis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 13 (1996).
20. E. Passaglia, M. Aglietto, G. Ruggeri, and F. Picchioni, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 273 (1998).