

지방족 폴리케톤/폴리아마이드 6 블렌드에서 성분 고분자 간 반응과 젤화가 블렌드의 물성에 미치는 영향

권흥구 · 황태규* · 김동학* · 손영곤†

공주대학교 신소재공학부, *순천향대학교 나노화학공학과
(2021년 4월 28일 접수, 2021년 6월 8일 수정, 2021년 6월 30일 채택)

Study on the Effect of Chemical Reaction Between Component Polymers and Gelation on the Physical Properties of Aliphatic Polyketone/polyamide 6 Blends

Hong Goo Kwon, Taegu Hwang*, Dong Hak Kim*, and Younggon Son†

Advanced Materials Science and Engineering, College of Engineering, Kongju National University,
Cheonan, Chungnam 31080, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Soochunhyang University, 22, Soochunhyang-ro, Asan, Chungnam 31538, Korea

(Received April 28, 2021; Revised June 8, 2021; Accepted June 30, 2021)

초록: 지방족 폴리케톤(aliphatic polyketone, PK)/폴리아마이드 6(polyamide, PA) 블렌드의 상용성 및 물성에 관하여 연구하였다. PK/PA 블렌드는 상 분리된 구조를 보이면서 계면접착력과 충격강도가 높았는데 두 고분자 간에 화학 반응으로 형성된 PK-PA 공중합체가 반응상용화제와 같은 역할을 하기 때문인 것으로 밝혀졌다. PK와 PA의 혼련 토크 값이 두 성분 고분자에 비해 매우 높았고 FTIR 분석으로 형성된 공중합체의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 PA는 PK의 가교 반응을 촉진시키는 것으로 관찰되었다. 다양한 가공 조건에서 제조된 블렌드를 분석한 결과 가교 고분자의 양이 증가함에 따라 블렌드의 충격강도가 급격히 증가함을 관찰하였다. 이상의 결과로부터 PK/PA 블렌드의 물성이 상용화제 없이도 높은 이유는 PK와 PA 사이에 발생하는 화학반응과 PA가 PK의 가교화를 촉진시키는 두 가지 원인에 의한 것임을 알 수 있었다.

Abstract: Compatibility and physical properties of aliphatic polyketone (PK)/polyamide 6 (polyamide, PA) blend were studied. The PK/PA blend showed high interfacial adhesion and impact strength despite the phase-separated morphology. It was observed that PK-PA copolymer formed by the chemical reaction between the two polymers acts as a reactive compatibilizer. The mixing torque for the blends was very high, and the presence of the copolymer was confirmed by FTIR analysis. PA accelerated the crosslinking reaction of PK. The PK/PA blends were prepared under various processing conditions and their impact strength and amount of cross-linked polymer were measured. The impact strength of the blend increased with the amount of the cross-linked polymer. From these results, it was concluded that the reason for the high physical properties of the PK/PA blend is due to the chemical reaction between PK and PA, and the cross-linking reaction of PK promoted by the presence of PA.

Keywords: aliphatic polyketone, polyamide 6, chemical reaction, reactive compatibilization, polymer blend.

서 론

지방족 폴리케톤(aliphatic polyketone, PK)은 1990년대 중반에 Shell사에서 Carilon이라는 상품명으로 처음 상업화되었으나 판매 부진으로 인해 2000년에 생산이 중단되었다. 2013년 (주)효성에서 10년간의 연구 개발 끝에 소규모의 PK

사업을 시작했고 2015년에는 연간 5만 톤 규모의 상업 생산을 시작했다.¹ PK는 나일론 6와 비슷한 정도의 기계적 물성 및 화학적 안정성을 나타내고 원료의 가격이 낮고 친환경적이라는 장점이 있어서 초기에 많은 관심을 끌었으나 치명적인 단점으로 Shell사는 사업을 중단했고 (주)효성도 제품 판매가 거의 이루어지고 있지 않은 실정이다. 2019년 (주)효성의 PK 판매량은 8천 톤에 그쳤다. 이는 공장 설립 당시 판매 목표의 16%에 해당하는 양이다.

PK는 α -올레핀과 일산화탄소(CO)가 고대로 중합된 준결정성 고분자이다. 여러 α -올레핀 중 에틸렌(E, ethylene)과 프로

†To whom correspondence should be addressed.
sonyg@kongju.ac.kr, ORCID[®]0000-0003-1601-7280
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

필렌(P, propylene)만이 상업적으로 사용되는 단량체이다. E와 CO의 교대 공중합체(alternative ECO copolymer, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})_n-$)의 용융온도(melting temperature, T_m)는 $\sim 260^\circ\text{C}$ 정도이며 가공 온도는 최소 270°C 이상은 되어야 한다.^{2,4} PK가 이 정도의 고온에 노출되면 가교 반응이 진행되어 열경화성 고분자와 유사한 상태가 된다.^{5,6} 예를 들어 PK로 압출 실험을 하다가 스크류 회전을 한 두시간 정도 멈췄다가 다시 작동을 하면 압출기 배럴 안에 있던 PK가 경화되어 압출기 스크류를 회전시킬 수 없게 된다. 연속 생산인 경우 대부분의 수지가 짧은 시간 동안 고온에 체류하고 압출기를 빠져나가서 압출기 회전이 불가능한 상태까지는 도달하지 않지만 아주 적은 양은 장시간 고온에 노출되어 생산이 진행될수록 젤화와 같은 여러 불량을 일으킬 가능성을 높인다. 사출성형과 같은 반 회분식(semi-batch) 프로세스에서는 종종 생산을 잠깐씩 중단하는 경우가 빈번하게 발생하는데 PK는 이런 상황에서 심각한 문제를 일으킨다.

1970년대에 합성된 PK는 낮은 촉매 효율로 인해 많은 양의 촉매 잔류물을 함유하였으며 잔류 촉매의 작용으로 가교 반응이 진행되어 갈색 부스러기 또는 “연필깎이 부스러기(pencil sharpener shavings)”와 유사한 형태의 물질을 생성하였다.⁷

Hart 등은 PK에서 Pd 촉매 잔류물을 제거하면 이 현상이 완화되는 것을 관찰하였다. 오늘날, 가공 시 PK의 가교 반응은 잔류 촉매에 의해 가속된 카보닐 간의 알돌 축합(aldehyde condensation) 반응에 의한 것으로 받아들여지고 있다.⁸ 이 심각한 문제는 PK의 T_m 을 낮춤으로써 완화될 수 있다. PK의 주쇄에 프로필렌(P) 공단량체를 도입하면 T_m 과 결정화도가 낮아지기 때문에 현재 생산되는 대부분의 PK는 E와 CO 및 소량의 P로 구성된 삼중 공중합체이다(EPCO terpolymer, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})_m-$).

PK와 혼화성(miscibility)이 있는 고분자를 혼합하면 블렌드의 T_m 이 저하되어 가공 온도를 낮출 수 있다. Lee 등은 96/4의 E/P 비율을 갖는 EPCO terpolymer와 poly(styrene-*r*-acrylonitrile)(SAN)과의 혼화성에 관하여 연구하였다.⁹ 그들은 40 및 48 mol.%의 아크릴로 니트릴(AN)을 갖는 두 종류의 SAN을 사용하였다. 앞으로 나오게 될 기호에서 SAN40 및 SAN48라는 표기의 숫자는 SAN에서 AN의 mol.%를 나타낸다. PK/SAN 블렌드는 상 분리된 구조를 나타냈으며 PK/SAN48이 PK/SAN40보다 더 미세한 상의 크기를 보였다. 블렌드에서 SAN의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 변하지 않았다. 반면에 PK 상의 T_g 는 PK/SAN48 블렌드의 경우 약 2°C 정도 상승하였으나 PK/SAN40 블렌드에서는 전혀 변하지 않았다. FTIR 분석결과 블렌드에서 PK의 카보닐 피크는 순수한 PK에 비해 이동하는 것으로 관찰되었는데 피크 이동은 PK/SAN40 블렌드에서 보다 PK/SAN48에서 더 컸다. 이 결과들은 SAN에서 AN 함량이 증가함에 따

라 PK와 SAN 간의 혼화성이 증가함을 나타낸다.

Xu 등은 PCO 공중합체($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})_n-$)와 poly-methylmethacrylate(PMMA) 간의 혼화성에 관하여 연구하였다. PCO 공중합체와 PMMA가 전 조성에서 하나의 T_g 를 나타냄을 관찰하여 두 고분자가 전 조성에서 완전한 혼화성을 보임을 발표하였다.¹⁰ de Vos는 SAN, polystyrene(PS) 및 poly(styrene-co-maleic anhydride)(SMA)와 PCO 공중합체의 혼화성을 연구하였다.¹¹ 그들의 연구에서 사용된 SAN은 AN 함량이 31.5, 39.5 및 51.4 mol.%인 세 종류였다. 사용된 SMA는 18.5 mol.%의 maleic anhydride를 포함한다. PCO 공중합체는 세 종류의 SAN과 혼화성을 보였다. PCO/SAN 블렌드는 용융 상에서 모두 투명했고 하나의 T_g 를 나타냈다. PS 및 SMA는 PCO 공중합체와 혼화성을 나타내지 않았다.

Marklund 등은 PK/polypropylene(PP)/maleicanhydride grafted PP(MAPP) 및 polyoxypropylenediamine(PPDA)의 상용화에 관하여 연구하였다.¹² PP/PK/MAPP 블렌드는 매우 큰 상(phase)과 낮은 계면 접촉력을 보였으나 여기에 소량의 PPDA를 투입하면 상의 크기가 작아지고 계면 접촉력 및 충격강도가 현저히 증가하는 것을 관찰하였다. 그들은 PPDA에 존재하는 하나의 아민이 MAPP의 maleic anhydride와 결합되고 또 다른 아민이 공유 결합을 통해 PK와 결합하여 상용화 효과를 보인다고 설명하였다. Kim 등은 PK/maleicanhydride grafted ethylene-octene rubber(mEOR) 블렌드에 1,10-diaminodecane(DA)의 반응 상용화에 관하여 연구하였다.¹³ DA의 첨가에 따라 충격강도와 계면 접촉력이 증가하였고 상의 크기가 작아졌는데 이는 DA의 반응 상용화 효과 때문이었다.

PCO 공중합체는 SAN 및 PMMA와의 혼화성을 보였지만 PCO 공중합체의 상업적 생산이 이루어지지 않기 때문에 산업적인 측면에서 가치가 높지 않다. 반면에 PK/polyamide(PA) 블렌드는 높은 상용성을 나타내는 것으로 보고되었다. Sémeril 등은 ECO 공중합체/PA 블렌드의 상용성에 관하여 연구하였다.¹⁴ 그들은 블렌드의 T_m 및 결정화 피크 온도(T_c)가 순수한 성분의 것과 비교하여 높은 것을 관찰하였다. ECO/PA6의 FTIR 스펙트럼에서 C=O 및 NH 밴드의 이동을 확인하였고 T_m 과 T_c 의 증가는 PA의 아마이드와 PK의 카보닐기 사이의 수소결합을 통한 상용성 증가에 기인한 것이라고 설명하였다. ECO/PA12 블렌드 또한 T_m 및 T_c 의 증가를 보였지만 PA12의 NH 그룹의 양이 PA6의 절반이고 수소결합 비율이 더 적기 때문에 ECO/PA6에 비해 증가 폭은 적었다. Asano 등은 PK/PA6 블렌드의 Sharpy 충격강도가 조성 평균 값보다 더 높다는 것을 관찰했다.¹⁵ 습식 조건에서 30 wt% 이상의 PA6를 포함하는 PK/PA6 블렌드에서 충격 값이 특히 높았는데 수분이 흡수된 비정질(amorphous)의 PA가 높은 충격강도에 중요한 역할을 한다고 보고했다. 모폴로지 및 열 분석을 통해 그들은 PK/PA6 블렌드가 부분적인 혼화성(partial

miscibility)을 보인다고 주장했다.

Kim 등은 mEOR을 사용한 PK의 고무 강화에 대하여 연구하였다.¹⁶ 그들은 PA6를 PK/mEOR 블렌드의 상용화제로 사용하였다. mEOR의 maleic anhydride와 PA6의 아민 말단기 사이의 반응과 PA6와 PK 사이의 높은 상호작용(interaction)에 의해 상용화가 달성된다고 추정하였다. PK/mEOR의 큰 상의 크기와 약한 계면 접착력은 PA6를 첨가에 의해 현저하게 개선되었습니다. 결과적으로 PK/mEOR의 인성은 PA6에 의해 현저하게 증가하였다. Lim 등은 PK/graphene oxide(GO) 나노 복합체에 관한 연구하였다.¹⁷ PK 매트릭스에서 GO의 분산을 향상시키기 위해 그들은 PA6 grafted GO를 합성하였다. 0.01 wt%의 PA6-g-GO를 PK에 첨가하여 기계적 특성을 크게 향상시켰다. 그들은 GO의 향상된 분산은 PK의 카보닐과 PA6의 아마이드 사이의 수소결합과 PK의 카보닐과 GO의 산소 함유 작용기 간의 강한 상호작용에 때문이라 주장하였다. Li 등은 PK/PA12 블렌드에 관하여 연구하였다.¹⁸ 그들은 PK/PA12 블렌드의 높은 상용성을 관찰하였다. PK/PA12 블렌드의 상 크기는 70-170 nm 정도로 다른 비혼화성(immiscible) 고분자 블렌드(1-10 mm)에 비해 매우 작았다. 블렌드에서는 두 개의 T_g 가 관찰되었고 블렌드에서 두 T_g 는 순수한 성분의 T_g 에 비해 서로 더 가깝게 이동하였다. PK/PA12 블렌드의 충격강도는 조성 평균에 비해 현저히 높았다. 가장 최근에는 Zhou 등이 PK/PA6 블렌드의 모폴로지, 혼화성 및 기계적 물성을 연구하였다.¹⁹ 그들은 블렌드의 상의 크기가 마이크론(micron) 이하로 매우 작다는 것과 상이 합체(coalescence)에 대해 매우 안정적이라는 것을 관찰하였다. PK/PA6 블렌드는 순수 성분에 비해 높은 충격강도를 나타냈다. PK가 연속상을 형성하는 블렌드에서 매우 높은 충격강도를 보였고 PA6가 연속상을 이루는 조성에서는 약간 높은 정도를 보였다. 그들은 PK와 PA6 사이의 상용성을 PK와 PA6 사이의 수소결합으로 설명하였다. 수소결합에 대한 증거로서 앞선 여러 연구자들과 같이 블렌드에서 PK에서의 카보닐 피크의 이동을 제시하였다.

이상의 문헌조사에서 알 수 있듯이 지방족 PK와 PA는 그 자체로 상용성이 높다. 대부분의 연구에서 두 고분자가 수소결합으로 인해 부분적인 혼화성을 보인다고 주장하였다. 반면 Kim 등은 PK의 카보닐기와 PA의 아민기(-NH₂) 간의 화학 반응 가능성을 제시하였다.¹³ 본 연구에서는 PK/PA6 블렌드의 상용성에 관하여 연구하였다. SEM 관찰을 통하여 블렌드는 상 분리된 구조를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 또한 FTIR 분석결과 아마이드와 카보닐 사이의 수소결합에 대한 명확한 증거를 찾지 못하였다. 그럼에도 불구하고 PK/PA6 블렌드는 두 성분의 조성 평균보다 훨씬 높은 높은 충격강도를 보여주었다. 다양한 조사를 통해 PK와 PA6 사이에 화학 반응이 일어나고 반응을 통해 생성된 PK-PA6 공중합체가 반응상용화제 같은 역할을 한다는 것을 발견하였다. 또한 PA6의

존재가 PK의 가교화 반응을 촉진시켜 기계적 물성을 증가시킨다는 것을 관찰하여 이에 관한 증거를 제시하고 토론을 하였다.

실 험

재료. 실험에 사용된 고분자는 지방족 폴리케톤(aliphatic polyketone, PK), 폴리아마이드 6(polyamide 6, PA6)와 poly(styrene-r-acrylonitrile) (SAN)이다. PK는 (주)효성(대한민국)에서 입수한 그레이드 명 M330A로 E/P의 비는 몰 비로 96/4이다. PA6는 (주)효성(대한민국)에서 입수한 그레이드 명 1011BRT이다. 이 연구에서는 PA6와 PK사이에 화학 반응이 일어나는 것으로 관찰되었는데 PA6의 말단기 중 하나인 primary amine(-NH₂)기를 카복실 산으로 치환한 end-capped PA를 사용하여 반응이 일어나는 관능기(functional group)를 추정하였다. End-capped PA는 PA6 합성의 마지막 공정에서 아디프산(adipic acid, HOOC(CH₂)₄COOH)을 투입하여 한쪽 말단의 -NH₂를 -COOH로 바꾼 것이다. End-capped PA는 (주)효성(대한민국)에서 입수하였다.

PK/PA 블렌드 및 시편제조: 80 °C에서 24시간 이상 건조한 PK와 PA를 함량 별로 dry-blend 후 배치 믹서(batch mixer)에서 10분간 용융 혼련하였다. 사용된 배치 믹서는 Haake(미국)사에서 제조된 모델명 PolyLab QC-3000으로 내부 부피는 310 cm³였다. 혼련 온도는 240 °C, 로터 회전 속도는 50 rpm이었다. 혼련된 시료는 냉각 후 분쇄한 다음 lab. press (Qmesys QM900L)를 이용하여 인장 시편 및 충격 시편으로 제조하였다. 240 °C에서 1분간 pre-heating 후 10 MPa의 압축 하중으로 시편을 제조하였다.

PK와 PA 사이의 반응 여부를 판단하기 위하여 260 °C, 50 rpm으로 혼련하여 40-60분간 혼련 토크(mixing torque)를 측정하였다. 토크 측정 실험은 260 °C에서 진행하였는데 이는 시료 제조 온도인 240 °C보다 다소 높은 온도이다. 반응을 촉진시키기 위한 목적으로 시료 혼련 온도보다 다소 높은 온도에서 토크 측정을 하였다.

특성분석: PK/PA 블렌드의 인장 시험은 만능재료시험기(QM100T, Qmesys, 대한민국)로 수행하였다. ASTM D638 규격을 따라 150 mm×12.5 mm×3 mm의 dog-bone 형태의 시편을 사용하였다. 20 kN 로드셀을 사용하였으며 crosshead speed는 10 mm/min, gage length는 100 mm로 설정하였다. Izod 충격강도는 Qmesys(대한민국)사의 QM700A pendulum impact tester를 이용하여 측정하였다(ASTM D256).

충격 시편을 액체 질소에서 파단하였고 파단면을 백금 코팅하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Tescan Mira3, Czech Republic)에서 블렌드의 모폴로지를 관찰하였다. 시차 주사 열량 분석기(differential scanning calorimetry, DSC, TA Instruments Q20, 미국)를 사용하여 블

렌드의 열적 특성을 관찰하였다. 8-10 mg의 시료를 질소 기류 하에서 250 °C까지 온도를 올리고 5분간 유지하여 열 이력을 제거한 후 20 °C/분의 속도로 -50 °C까지 냉각시키면서 냉각 곡선을 얻었다. -50 °C에서 5분간 유지시킨 후 다시 20 °C/분의 속도로 250 °C까지 승온시키면서 승온곡선을 얻었다. 화학 구조 분석을 위하여 적외선분광기(PerkinElmer FTIR Spectrum Two, 미국)를 이용하여 400-4000 cm^{-1} 파수 범위에서 스캔 수 16으로 분석하였다.

PK 및 PK/PA 블렌드 0.1 g을 formic acid 10 cm^3 에 용해시켰다. Figure 7에 나타난 바와 같이 일부 녹지 않는 성분이 있었는데 우리는 이 물질을 PK가 가교화된 젤이라고 추정한다. 용액을 filter paper(Whatman, pore size: 25 mm, 미국)를 통과시킨 후 걸러진 물질의 무게를 측정하여 젤 함량을 측정하였다.

결과 및 토론

PK와 PA의 혼화성을 평가하기 위해서 PK/PA 블렌드의 모폴로지를 관찰하였다. Figure 1에 파단 면 SEM 사진을 나타냈다. 일반적으로 비혼화성 고분자 블렌드는 파단면의 SEM

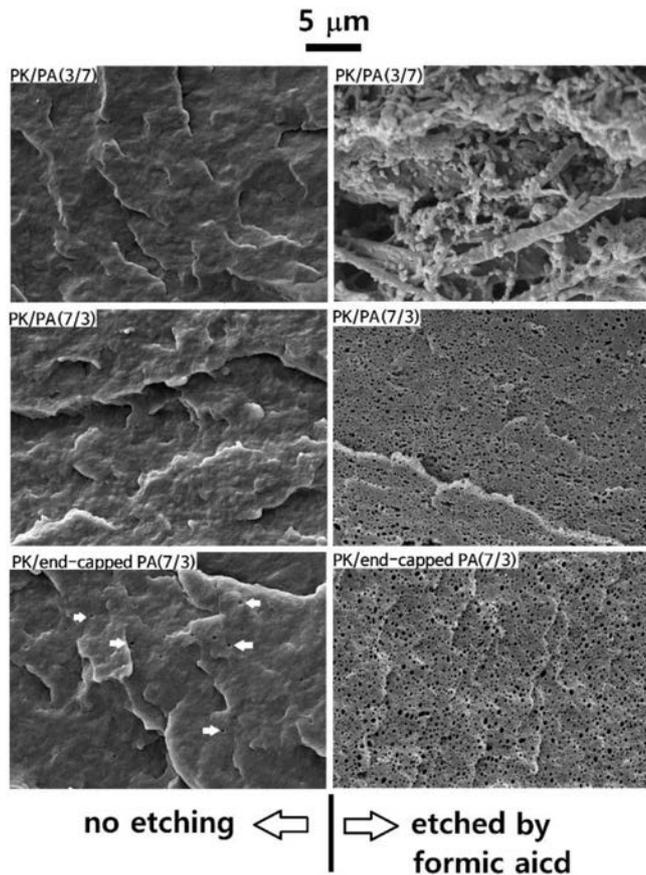
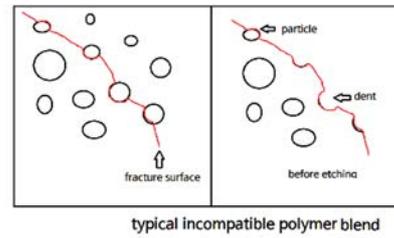
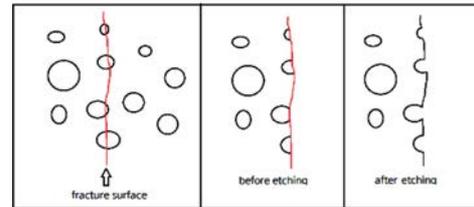


Figure 1. SEM micrograph of PK/PA6 and PK/end-capped PA6 blends.



typical incompatible polymer blend



highly compatible polymer blend

Figure 2. Schematics explaining effect of the phase-adhesion strength on the location of fracture surface in polymer blends.

사진에서 두 상이 명확하게 구분된 모폴로지를 보인다. 한 성분의 양이 적은 경우 해도(sea-island) 구조를 보이며 입자들이나 입자들이 떨어져 나간 분화구 같은 형태들이 많이 보인다. Figure 2에 이를 설명하기 위한 schematic을 나타냈다. 하나의 상을 선택적으로 제거하지 않은 경우(non-etched) PK/PA와 PK/end-capped PA 블렌드 모두 파단면 사진은 두 고분자가 혼화성이 있는 것 같이 보인다. 비혼화성 고분자 블렌드에서 전형적으로 볼 수 있는 입자나 분화구 같은 구조를 거의 관찰할 수 없다. 반면 formic acid로 PA를 선택적으로 제거한 시료에서는 PA가 제거된 자국들이 선명하게 보인다. 두 고분자는 상 분리된 구조를 나타내지만 두 상의 계면을 따라 파단이 일어난 게 아니라 두 상들을 통과하여 파단이 일어나서 이런 결과를 얻은 것이다. 파단이 두 상들을 통과하여 일어났다는 것은 PK와 PA의 계면 접착력이 높다는 것을 의미한다. non-etched PK/end-capped PA 블렌드의 경우 몇몇 큰 입자가 떨어져 나가 분화구 같은 형태들이 보인다(Figure 1에 화살표로 표시함). 그러나 대부분의 작은 크기의 입자들은 파단이 입자를 통과하여 진행되어 에칭하기 전에는 end-capped PA상이 보이지 않는다. 이로부터 알 수 있는 사실은 PK와 PA보다는 낮기는 하지만 PK와 end-capped PA 사이의 계면 접착력도 매우 높다는 것이다.

에칭에 의하며 PA가 제거된 시료에서 관찰된 상의 크기는 미크론 이하로 일반적인 비상용성 블렌드에서 관찰되는 수 미크론 크기에 비하여 현저히 작은 크기이다. 따라서 이 연구의 대상이 된 PK/PA 블렌드는 상용화제의 투입 없이도 상용성이 꽤 높다는 것을 알 수 있다. 상용화제의 투입 없이 상의 크기가 미크론 이하인 연구 결과는 매우 드물다.

Figure 3에 PK/PA 및 PK/end-capped PA 블렌드의 아이조드 충격강도를 나타냈다. 블렌드의 충격강도는 각 성분의 조

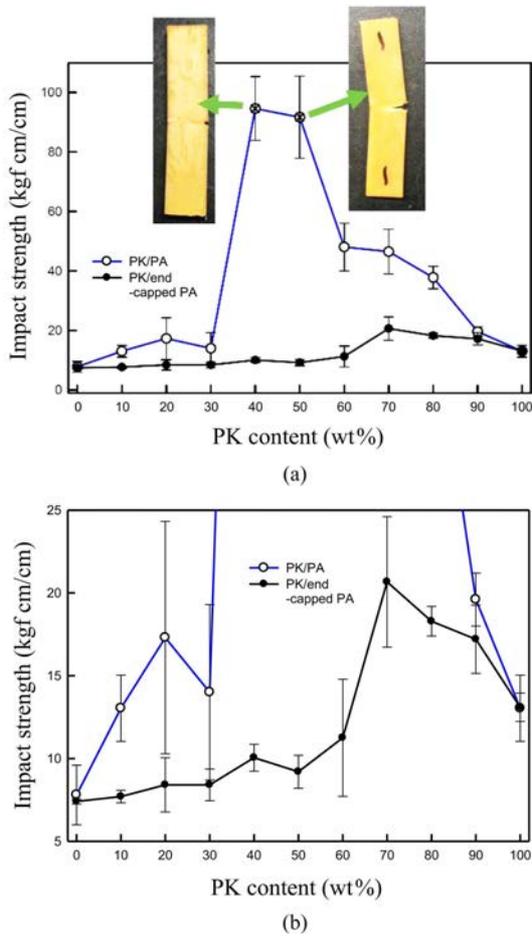


Figure 3. Izod impact strength of PK/PA blends as a function of PK content in the blends. Graph (a) and (b) are plotted with the same data but (b) is enlarged version of (a) (Scale of Y-axis is different.).

성 평균 값보다 높은 positive deviation을 나타냈다. PK의 함량이 40 및 50 wt%인 PK/PA(4/6) 및 PK/PA(5/5)는 그래프에 삽입한 사진에 나타냈 듯이 충격 시험에서 시편이 완벽하게 부러지지 않을 정도로 충격강도가 높았다. 이 두 조성은 시료의 혼련 시간이 증가함에 따라 충격강도 값이 증가하였다(이 부분은 뒷부분에 자세히 토의한다.). PK/PA 블렌드 보다는 낮지만 PK/end-capped PA 블렌드의 충격강도 또한 positive deviation을 나타냈고 일반적인 비상용성 고분자 블렌드의 충격강도보다는 높았다.

모폴로지 관찰과 충격강도 측정으로 알 수 있는 사실은 PK와 PA가 매우 높은 계면 접착력을 가지며 상용화제의 사용 없이도 반응 상용화제를 투입한 고분자 블렌드와 유사한 상의 크기 및 높은 충격강도 값을 나타낸다는 것이다. 두 고분자의 높은 상용성의 원인을 파악하기 위해서 두가지 가설을 세웠다. 첫번째는 PK의 카보닐기와 PA의 아마이드 기 사이의 수소결합에 의한 상호작용이다. PK/PA 블렌드에 관한 많은 연구에서 수소결합을 보고하였고 FTIR결과를 그 증거로

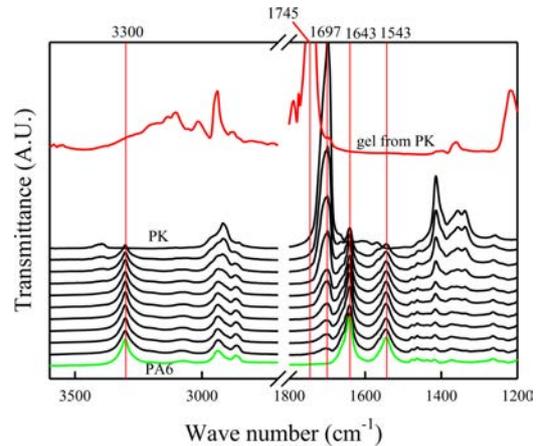


Figure 4. FTIR spectrum of PK (top), PA (bottom) and their blends. Spectra just below that of PK (top) is for PK/PA(9/1). The next one is for PK/PA(8/2) and so on.

제시하였다. 두번째는 PK와 PA 간의 화학 반응 여부이다.

수소결합의 유무를 판단하기 위하여 블렌드의 FTIR 스펙트럼을 구하였고 그 결과를 Figure 4에 나타냈다. 수소결합은 아마이드의 수소와 PK의 카보닐의 산소 간의 상호 작용이기 때문에 해당 수소결합이 생성될 때 두 관능기에 해당되는 피크들의 이동(shift)할 것이다. 3300 cm^{-1} 의 피크는 PA 상의 수소결합이 있는 N-H의 stretching 피크이고 1543 cm^{-1} 의 피크는 수소결합이 있는 N-H의 bending 피크이다.²⁰ 1643 cm^{-1} 의 피크는 수소결합이 있는 C=O의 stretching 피크이다. PA의 수소결합이 PA 분자 간의 수소결합에서 PA와 PK 간의 수소결합으로 바뀌면 언급한 세 피크의 이동이 발생할 것으로 생각되지만 이 연구에서는 어떤 피크도 이동하지 않았다. 또한 PK의 카보닐에서 기인한 피크들은 PA가 혼합되면 수소결합이 없는(순수한 PK만 존재하는 경우) 상태에서 수소결합이 있는(PA가 블렌드된 상태) 상태로 바뀌면서 피크의 이동이 있을 것으로 예측된다. 1697 cm^{-1} 의 피크가 PK의 C=O stretching 피크인데 모든 조성의 블렌드에서 어떠한 피크의 이동도 관찰되지 않았다. PK/PA 블렌드에 관한 몇몇 연구에서 PK의 C=O stretching 피크, PA의 C=O stretching 피크 및 PA의 N-H bending 피크가 이동하는 것을 보고하였다.

Figure 4의 FTIR spectrum에서 빨간색으로 나타낸 curve는 PK를 PK/PA 블렌드의 제조와 똑같은 가공 과정을 거친 후 얻어진 생성물에서 젤을 분리하여 구한 스펙트럼이다. 젤은 카보닐 간의 알돌 축합 반응에 의해 생성된 것이기 때문에 카보닐에 의한 1697 cm^{-1} 의 피크가 젤에서는 거의 남아있지 않고 더 높은 파수(wave number)로 이동한 것을 볼 수 있다. 다른 여러 연구에서 PK/PA6 블렌드에서 C=O stretching 피크의 이동은 수소결합에 의한 것이기 보다는 PA에 의하여 촉진된 PK의 가교 반응 때문으로 추정된다. 즉 가교 반응으로 생성된 젤에 의하여 더 높은 파수로 피크가 이동한 것 같이

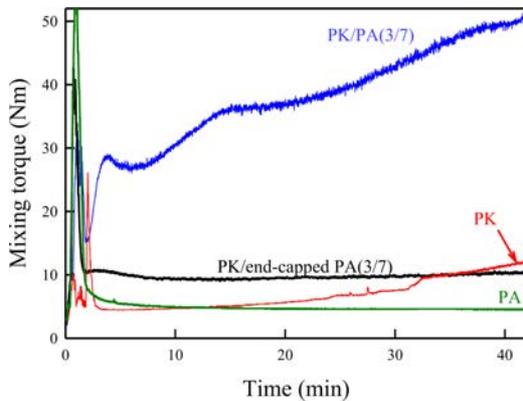


Figure 5. Mixing torque as a function of time during compounding of PK/PA and PK/end-capped PA blends in Haake batch mixer at 260 °C and 50 rpm.

보이는 것이다.

PK/PA 블렌드의 충격강도가 매우 높은 이유를 찾기 위해서 수소결합의 유무를 확인하려고 FTIR 스펙트럼을 관찰하였으나 어떠한 피크의 이동도 확인하지 못하였다. 두번째 가능성은 PK와 PA 간의 화학 반응에 의한 PK-PA 공중합체의 생성 및 생성된 공중합체가 *in-situ* 반응 상용화제로 역할을 하는 것이다. 반응의 여부를 관찰하기 위해서 블렌드 제조 시 혼련 토크를 Figure 5에 나타냈다. PA와 end-capped PA를 단독으로 배치 믹서에서 가공하는 경우 시간에 따른 토크 증가가 거의 없었다. End-capped PA의 토크는 PA의 토크와 거의 같아서 Figure 5에는 나타내지 않았다. PK 토크는 시간에 따라 꾸준히 증가하는데 이는 전술한 바와 같이 고온에서 가교 반응이 진행되기 때문으로 추정된다. 첫번째로 흥미로운 점은 PK/PA 블렌드의 토크가 각 성분의 토크에 비해서 월등히 높다는 점이다. 이 결과는 PK와 PA에 화학반응이 일어났을 가능성이 매우 높다는 것을 의미한다. 반면 PK/end-capped PA 블렌드의 혼련 토크는 PK/PA의 것보다 훨씬 낮은 값을 보였다. End-capped PA는 PA6 합성의 마지막 공정에서 아디프산(adipic acid, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)을 투입하여 환족 말단의 $-\text{NH}_2$ 를 $-\text{COOH}$ 로 바꾼 것이다. 따라서 PK와 PA 사이에 반응이 일어난다면 PA 말단의 아민기와 PK의 카보닐기 사이에서 반응이 일어날 것이다. PK의 카보닐기와 $-\text{NH}_2$ 가 반응하는 Paal-Knor 반응에 의하여 PK를 기능화(functionalization) 다수의 연구가 있었다.²¹⁻²³ 또 한가지 흥미로운 사실은 PK/end-capped PA 블렌드의 혼합 토크가 PK 및 end-capped PA의 토크보다 상당히 높다는 사실이다. PK와 end-capped PA 사이에 화학 반응은 없지만 상당한 상호작용(interaction)이 있는 것으로 보인다. 이는 SEM을 통한 모폴로지 관찰 결과와 충격강도 측정 결과에서도 짐작할 수 있는 사실이다.

PK와 PA 사이의 반응 여부를 확실하게 증명하기 위하여 PK/PA 블렌드에서 PA를 용매로 제거한 후 잔류물의 FTIR 스펙

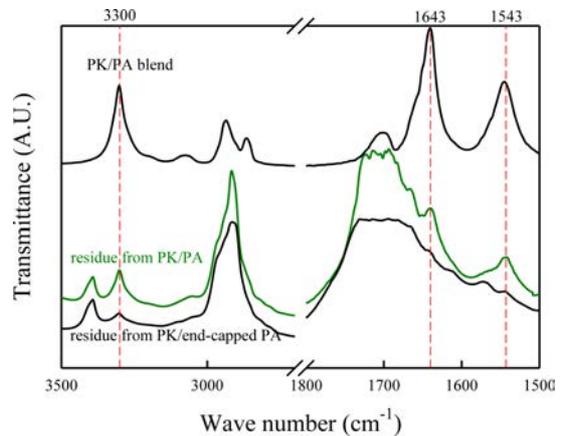


Figure 6. FTIR spectrum of residues from PK/PA(30/70) (top) and PK/end-capped PA(30/70) (bottom).

트럼을 관찰하였다. PK와 PA가 반응하여 공중합체가 생성되면 생성된 공중합체는 PA만을 용해시키는 용매로 제거가 되지 않을 것이고 잔류물의 FTIR 스펙트럼에 PA의 특성 피크가 나타날 것이다. 그 결과를 Figure 6에 나타냈다. PA에서 기인한 세 피크($3300, 1643, 1543 \text{ cm}^{-1}$)가 PK/PA(30/70)와 PK/end-capped PA(30/70) 잔류물 모두에서 나타났다. 반응이 없는 PK/end-capped PA 사이에서도 PA 사슬이 PK 사슬에 물리적으로 흡착(adsorption)되어 있어서 완벽하게 제거되지 않은 것으로 보인다. 그러나 피크의 세기(intensity)는 PK/PA(30/70) 경우가 PK/end-capped PA보다 훨씬 강하고 이 결과는 PK와 PA 사이에 화학 반응이 일어난다는 결정적인 증거이다.

Figure 3에 나타낸 바와 같이 PK content가 높은 조성에서 블렌드의 충격강도는 높았지만 PK content가 낮은 영역에서는 충격강도가 매우 낮았다. PK와 PA의 반응에 의한 상용화 효과가 크다면 PK content가 낮은 곳에서 충격강도가 급격히 낮아지는 현상은 설명하기가 어렵다. 전술한 바와 같이 PK는 케톤의 알돌 축합 반응에 의하여 가교 고분자를 형성한다. 소량의 PK/PA 블렌드를 formic acid에 넣으면 두 성분 모

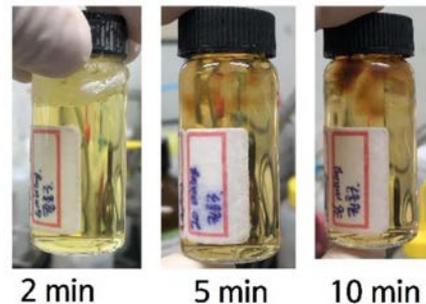


Figure 7. Solution of PK/PA(30/70) and formic acid. 100 mg of PK/PA(30/70) blend prepared at various mixing time was dissolved in 20 cc of formic acid.

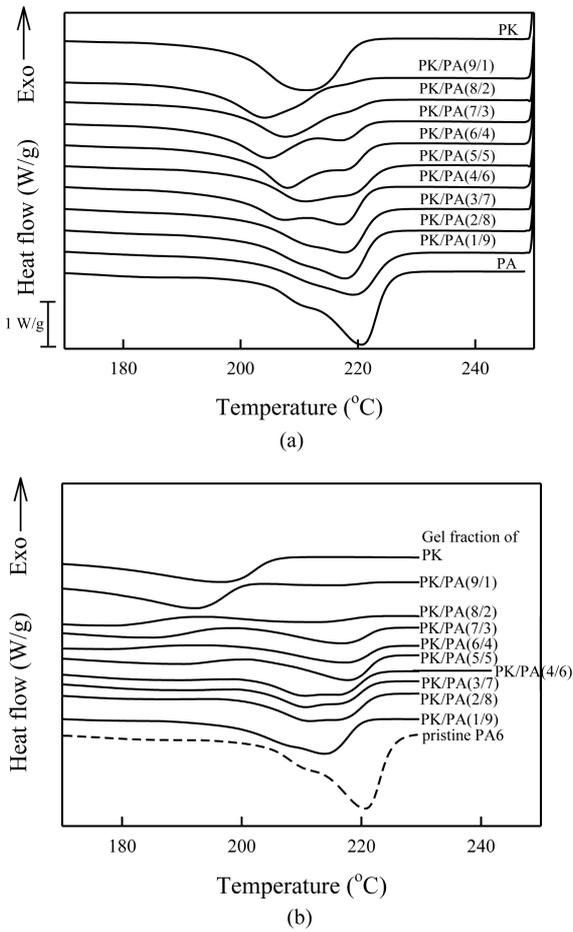


Figure 8. DSC heating thermographs of PK, PA, their blends and gels. (a) PK, PA and their blends; (b) pristine PA (dotted line) and gel fraction separated from PK and PK/PA blends.

두 용해하는데 Figure 7에 나타난 것과 같이 젤과 같은 형태의 물질이 위 부분에 부유하는 경우가 있었다. Figure 7에 나타난 바와 같이 혼련 시간이 증가할수록 이 부유물의 양이 증가하고 Figure 8에 나타난 바와 같이 부유물만 걸러서 용융 엔탈피(ΔH_m)와 T_m 를 측정하면 그 값이 현저히 감소하는 것을 관찰하였다. 이러한 이유로 이 부유물은 가교된 PK와 가교되지 않은 PK 및 나일론이 얽힘에 의하여 같이 존재하는 것이라 생각된다.

PK/PA 블렌드에서 분리한 젤 성분의 무게를 측정하여 젤 함량(gel content)을 계산하였고 그 결과를 Figure 9에 나타냈다. PK만 단독으로 존재할 때는 젤 함량이 30 wt% 정도였는데 PK에 PA를 혼합한 블렌드에서는 젤 함량이 증가하였다. PA와 end-capped PA 모두 PK의 가교화를 촉진시키는 것으로 보이는데 특히 PA가 end-capped PA에 비하여 더욱 가교를 촉진시키는 것으로 관찰되었다. Figure 9에 나타난 젤 함량은 실제 젤만의 함량이 아니라 젤과 젤의 사슬에 얽혀있는 가교되지 않은 PK 및 PA도 같은 포함되어 있는 것으로 추정

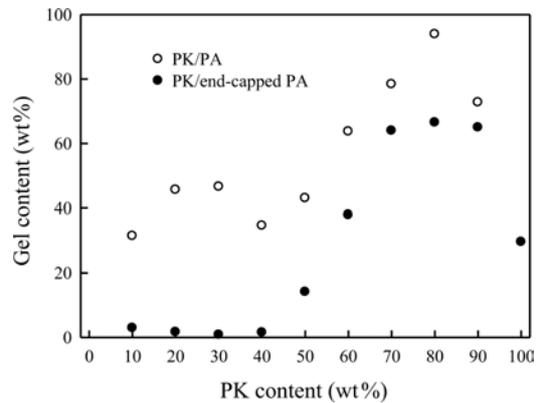


Figure 9. Gel content in the PK phase for the PK/PA and PK/end-capped PA blend.

된다. 이는 Figure 8(b)의 DSC thermograph로 알 수 있다. 예를 들어 PK/PA(10/90)에서 분리한 젤의 heating thermograph를 보면 PA의 용융 피크가 여전히 보인다. 그러나 젤 분리 전 블렌드와 비교하여 ΔH_m 과 T_m 이 현저히 감소한 것으로 보아 가교된 PK가 PA의 결정화를 방해한 것으로 판단된다. 이

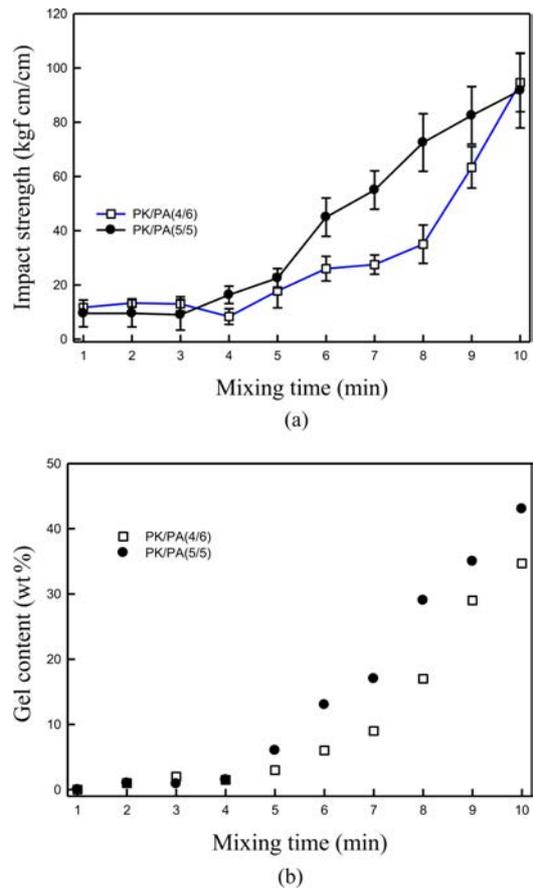


Figure 10. (a) Izod impact strength; (b) gel content of PK/PA(4/6) and PK/PA(5/5) as a function of mixing time.

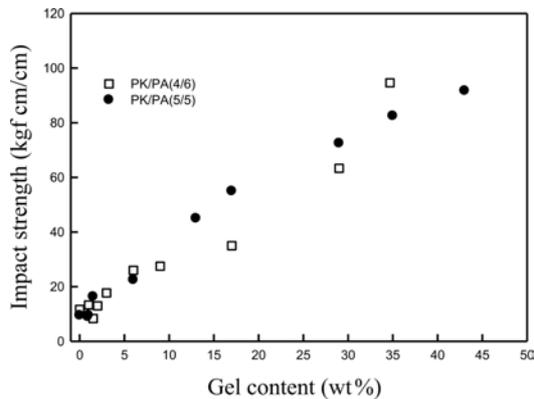


Figure 11. Izod impact strength of PK/PA(4/6) and PK/PA(5/5) as a function of gel content.

는 PK-PA 사이의 화학반응에 의하여 형성된 공중합 고분자가 PK의 가교반응에 참여해 혼화성을 높여준 결과라 생각된다.

가교된 PK가 블렌드의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PK/PA(4/6)과 PK(5/5) 블렌드의 혼련 시간에 따른 충격강도 및 젤 함량을 측정하여 Figure 10에 나타냈다. 블렌드의 충격강도는 혼련 시간에 따라 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있고 젤 함량 또한 같은 경향을 보인다. 시간에 따른 젤 함량을 보면(Figure 10(b)) 혼련 초기에는 젤이 거의 없다가 4분 이후부터 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 시간에 따른 충격강도 변화도 이와 유사한 경향을 볼 수 있다.

Figure 10에 나타낸 시간에 따른 젤 함량과 충격강도 데이터를 젤 함량을 x축에 충격강도를 y축에 그려 Figure 11에 나타냈다. 젤 함량과 충격강도는 상관관계가 높다는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 가교 반응이 진행될수록 블렌드의 충격강도가 증가한다는 것을 알 수 있었다. Figure 5에 나타낸 바와 같이 PK/PA 블렌드를 장시간 가공하면 가교 반응이 진행되어 가공이 불가능할 정도로 mixing torque가 증가한다. 이 상태에서 블렌드를 배치 믹서에서 꺼내어 만져보면 Ash⁷가 묘사한 연필깎이 부스러기처럼 부스러지는 상태가 아닌 고무와 같은 말랑 말랑한 상태였다. 가교도가 더욱 증가하면 충격강도가 감소할 지 모르지만 낮은 단계의 가교도에서는 가교도가 증가할수록 충격강도는 증가하는 것으로 관찰되었다. 3차원적인 사슬의 연결이 기계적 물성의 증가를 동반하는 것으로 보인다.

결 론

PK/PA 블렌드는 부분적 혼화성도 없는 완전한 상분리 구조를 나타냈다. 블렌드는 성분 고분자와 동일한 두 개의 T_g 를 나타내었다. 여러 조성을 가지는 PK/PA 블렌드를 제조하여 액체 질소에서 파단시킨 후 주사전자현미경으로 관찰한 결과 파단면에서는 상 분리된 구조를 관찰할 수 없었다. 파

단 면에서 PA를 선택적으로 에칭시킨 후 단면을 관찰하면 PA 6가 제거된 자국을 관찰할 수 있었는데 이로부터 파단이 두 상의 계면을 따라 발생하지 않고 두상을 통과해서 발생했다는 사실을 알 수 있다. 이는 PK와 PA의 계면 접착력이 매우 높다는 사실을 말한다. 상의 크기는 일반적인 비상용성 고분자 블렌드의 크기보다 매우 작은 submicron 크기였다. 블렌드의 충격강도는 상용화제의 투입 없이도 두 성분의 평균보다 매우 높은 positive deviation을 보였다. PK와 PA가 상 분리된 구조를 보임에도 불구하고 계면접착력이 높고 블렌드의 충격강도가 높은 이유는 두 고분자 간에 화학반응으로 형성된 PK-PA 공중합체가 반응상용화제와 같은 역할을 하기 때문인 것으로 밝혀졌다. PK와 PA를 internal batch mixer에서 혼합하면서 토크를 관찰한 결과 토크 값이 두 성분 고분자의 토크에 비해 매우 높게 상승했고 FTIR 분석으로 형성된 공중합체의 존재를 확인할 수 있었다. PA의 한쪽 말단기 $-NH_2$ 를 acid로 치환시킨 end-capped PA와 PK를 혼련했을 때는 토크의 증가가 없었고 공중합체를 발견할 수 없는 것으로 보아 두 고분자 간의 반응은 PK의 카보닐기와 PA의 아민기 사이에서 일어남을 알 수 있었다. PK는 고온에서 가공할 때 가교 반응에 의해 가교 고분자를 형성시키는데 PA의 투입은 PK의 가교 반응을 촉진시키는 것으로 관찰되었다. 생성된 가교 고분자의 양은 혼련 시간에 따라 증가하였다. 가교 고분자의 양이 증가함에 따라 블렌드의 충격강도가 급격히 증가함을 관찰하였다. 이상의 결과로부터 PK/PA 블렌드의 물성이 상용화제 없이도 높은 이유는 PK와 PA 사이에 발생하는 화학반응과 PA가 PK의 가교화를 촉진시키는 두 가지 원인에 의한 것임을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2019년 공주대학교 학술연구 지원사업의 연구 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- Markarin, J. Unique Properties Drive the Polyketone Revival. *Compounding World* [Online], **2016**, March, 15-22. <http://www.compoundingworld.com> (accessed August 10, 2021).
- Waddon, A. J.; Karttunen, N. R.; Lesser, A. J. On the Crystalline Structure and Morphology of Aliphatic Ketone Terpolymer. *Macromolecules* **1999**, *32*, 423-428.
- Lagaron, J. M.; Vickers, M. E.; Powell, A. K.; Bonner, J. G. On the Effect of the Nature of the Side Chain over the Crystalline Structure in Aliphatic Polyketones. *Polymer* **2002**, *43*, 1877.
- Sommazzi, A.; Garbassi, F. Olefin-carbon Monoxide Copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1547-1605.
- Shkolnik, S.; Weil, E. D. Stabilization of Alternating Carbon Monoxide-ethylene Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1691-1704.
- Chiantore, O.; Lazzari, M.; Ciardelli, F.; Vito, S. D. Pyrolysis and

- Thermal Degradation of Ethylene-Carbon Monoxide Alternating Copolymers. *Macromolecules* **1997**, 30, 2589-2597.
7. Ash, C. E. Alternating Olefin/Carbon Monoxide Polymers: A New Family of Thermoplastics. *Int. J. Polym. Mater.* **1995**, 30, 1-13.
 8. Lommerts, B. J. The Influence of Catalyst Remnants on Thermal Degradation During Melt Processing of High Melting Ethylene-carbon Monoxide Copolymers. *Polymer* **2001**, 42, 6283-6287.
 9. Lee, H. C.; Son, Y.; Lee, S. Study of Compatibility between Aliphatic Polyketone Terpolymer and Poly(styrene-*r*-acrylonitrile). *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 137, 48743.
 10. Xu, F. Y.; Chien, J. C. W. New Miscible Polymer Blends of Propylene-Carbon Monoxide Alternating Copolymer with Poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* **1994**, 27, 6589-6593.
 11. de Vos, S. C.; Huhn, W.; Rieger, B.; Moller, M. Novel Blends of Alternating Propene-carbon Monoxide Copolymers and Styrenic Copolymers. *Polym. Bull.* **1999**, 42, 611-618.
 12. Marklund, E.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S.; Wiberg, G. Properties of Polyketone/polypropylene Blends. *Polymer* **2001**, 42, 3153-3160.
 13. Kim, Y.; Lee, C. S.; Kim, S.; Jung, H.; Jho, J. Y. Reactive Compatibilization of Polyketone/ethylene-octene Rubber Blends by Diaminodecane. *Macrom. Res.* **2015**, 23, 965-970.
 14. Sémeril, D.; Passaglia, E.; Bianchini, C.; Davies, M.; Miller, H.; Ciardelli, F. Reactive Blending of Polyamides with Different Carbonyl Containing Olefin Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 475-483.
 15. Asano, A.; Nishioka, M.; Takahashi, Y.; Kato, A.; Hikasa, S.; Iwabuki, H.; Nagata, K.; Sato, H.; Hasegawa, T.; Sawabe, H.; Arao, M.; Suda, T.; Isoda, A.; Mukai, M.; Ishikawa, D.; Izumi, T. High Impact Properties of Polyketone/Polyamide-6 Alloys Induced by Characteristic Morphology and Water Absorption. *Macromolecules* **2009**, 42, 9506-9514.
 16. Kim, Y.; Bae, J. W.; Lee, C. S.; Kim, S.; Jung, H.; Jho, J. Y. Morphology and Mechanical Properties of Polyketone Blended with Polyamide and Ethylene-Octene Rubber. *Macrom. Res.* **2015**, 23, 971-976.
 17. Lim, M. Y.; Kim, H. J.; Baek, S. J.; Kim, K. Y.; Lee, S. S.; Lee, J. C. Improved Strength and Toughness of Polyketone Composites using Extremely Small Amount of Polyamide 6 Grafted Graphene Oxides. *Carbon* **2014**, 77, 366-378.
 18. Li, S.; Yang, Y.; Zha, X.; Zhou, Y.; Yang, W.; Yang, M. Nanoscale Morphology, Interfacial Hydrogen Bonding, Confined Crystallization and Greatly Improved Toughness of Polyamide 12/Polyketone Blends. *Nanomaterials* **2018**, 8, 932.
 19. Zhou, Y. C.; Li, S. Y.; Yang, Y.; Bao, R. Y.; Liu, Z. Y.; Yang, M. B.; Yang, W. Morphologies, Interfacial Interaction and Mechanical Performance of Super-tough Nanostructured PK/PA6 Blends. *Polym. Test.* **2020**, 91, 106777.
 20. Ma, Y.; Zhou, T.; Su, G.; Li, Y.; Zhang, A. Understanding the Crystallization Behavior of Polyamide 6/Polyamide 66 Alloys from the Perspective of Hydrogen Bonds: Projection Moving Window 2D Correlation FTIR Spectroscopy and the Enthalpy. *RSC Adv.* **2016**, 6, 87405.
 21. Samples, E. M.; Schuck, J. M.; Joshi, P. B.; Willets, K. A.; Dobereiner, G. E. Synthesis and Properties of N-Arylpyrrole-Functionalized Poly(1-hexene-*alt*-CO). *Macromolecules* **2018**, 51, 9323-9332.
 22. Cortes, P. G.; Araya-Hermosilla, R.; Araya-Hermosilla, E.; Acuña, D.; Mautner, A.; Caballero, L.; Melo, F.; Villoslada, I. M.; Picchioni, F.; Rolleri, A.; Quero, F. Mechanical Properties and Electrical Surface Charges of Microfibrillated Cellulose/imidazole-modified Polyketone Composite Membranes. *Polym. Test.* **2020**, 89, 106710.
 23. Zhou, Y. C.; Zhou, L.; Feng, C. P.; Wu, X. T.; Bao, R. Y.; Liu, Z. Y.; Yang, M. B.; Yang, W. Direct Modification of Polyketone Resin for Anion Exchange Membrane of Alkaline Fuel Cells. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 556, 420-431.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.