

사슬연장제를 함유한 나일론 6/폴리케톤 블렌드의 배향 특성 연구

장타오 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2022년 5월 26일 접수, 2022년 6월 19일 수정, 2022년 6월 21일 채택)

Orientation Characteristics of Nylon 6/Polyketone Blends with Chain Extender

Tao Zhang and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro,
Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received May 26, 2022; Revised June 19, 2022; Accepted June 21, 2022)

초록: 나일론 6/폴리케톤(PA 6/PK) 블렌드에 사슬연장제 첨가가 블렌드 이방성과 사슬 배향특성에 미치는 영향을 살펴보았다. FTIR 흡수 피크 변화로써 PA 6/PK 블렌드에 PK의 C=O기와 PA 6의 NH기 상호 간 수소결합을 확인할 수 있었다. 사슬연장제 첨가에 의하여 발현된 PA 6 사슬 가지화는 PK와의 수소 결합을 촉진시킴을 알 수 있었다. PA 6와 PK의 수소결합은 PA 6/PK 블렌드 결정화를 방해함과 동시에 PA 6 사슬 이방성을 증가시킨다. 그 결과, 복굴절을 증가시켜 교차 편광판에서 광학적 빛 샘 현상으로 빛 간섭이 발생하였다. PA 6에 비하여 상대적으로 우수한 PK 사슬 배향성으로 PA 6/PK 블렌드 배향 특성이 향상되며 사슬 연장제에 의한 PK와의 수소 결합 증가로 배향 특성이 더 개선됨을 확인하였다.

Abstract: The effects of chain extender on the anisotropy and chain orientation behaviors of nylon 6/polyketone (PA 6/PK) blends were studied. FTIR absorption results show that the hydrogen bonding between C=O in PK and NH in PA 6 was developed in PA 6/PK blends. It was found that the hydrogen bonding was promoted by adding the chain extender causing the chain branch to PA 6 chain. The hydrogen bonding in the PA 6/PK blends prevented the crystallization and, at the same time, increased the anisotropic character in the PA 6 chain. As a result, the optical light leakage was observed with the crossed polarized plats and the interference pattern was found. Orientation behaviors of PA 6/PK blends were improved by blending with PK having relatively better orientation characteristic compare with PA 6 and the further improvement was made by hydrogen bonding which occurred between PA 6 and PK by using the chain extender.

Keywords: nylon 6, polyketone, anisotropy, chain extender, birefringence, orientation.

서 론

폴리케톤(PK)은 에틸렌 혹은 프로필렌과 같은 α 올레핀과 일산화탄소를 공중합한 결정성 고분자로 대표적인 엔지니어링 플라스틱인 나일론 6(PA 6)와 비슷한 기계적 물성 및 화학 안정성을 보이며 동시에 환경오염 물질인 일산화탄소를 합성에서 사용한다는 관점에서 친환경 고분자로 알려져 있다.¹⁻³ 에틸렌과 일산화탄소로 만들어진 공중합체는 용융온도가 270 °C 이상으로 매우 높고 사용된 잔유 촉매 하에 고온에서 PK에 포함되어 있는 카보닐기(C=O) 상호 간의 반응에^{4,5} 의하여 가교 반응이 일어나 용융가공에 문제점을 야기

시킨다. 이를 해결하는 방안으로 잔유 촉매를 제거하거나⁶ PK에 용융온도와 결정화도를 낮추기 위하여 또 다른 α 올레핀 단량체인 프로필렌을 이용하여 삼중 공중합체를 제조하여 카보닐기의 반응성을 최소화할 수 있다.^{7,8} 카보닐기는 용융가공의 문제점으로 인식되나 한편으로는 이러한 반응성을 이용하여 다양한 고분자와의 블렌딩하여 상용성 증가시키는 방법으로도 사용된다.

PK의 카보닐기를 이용한 PK 고분자 블렌드에 관한 연구로 PK와 폴리프로필렌 블렌드^{9,10} 연구에서는 상용화제로 maleic anhydride grafted PP(MAPP)와 polyoxypropylenediamin(PPDA)을 첨가제로 사용하여 PPDA에 존재하는 아민이 MAPP의 maleic anhydride와 PK의 카보닐기와 결합하여 상용성이 증가됨을 보였다. 아민기(NH)와 카보닐기의 수소 결합에 의한 상용성 개선 연구로는 다양한 PK와 나일론 블렌드 연구가^{11,12} 있다. PK와 maleic anhydride grafted ethylene-

[†]To whom correspondence should be addressed.
hjkang@dankook.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-8411-3667
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

octene rubber 블렌드 연구에서¹³ PA 6를 상용화제로 사용하여 rubber의 maleic anhydride기와 PA 6의 아민기의 반응과 PA 6 아민기와 PK 카보닐기의 상호작용에 의하여 상용성이 증가된다고 확인하였다. 이러한 카보닐기와 아민기의 수소결합을 확인하는 방법으로 블렌드의 FTIR 스펙트럼에서 카보닐기와 아민기 피크 이동을 확인하였다.¹⁴ 이를 바탕으로 블렌드의 열적 특성 및 결정화 특성과 같은 물성 변화로 이들 블렌드의 상용성이 수소결합에 의한 것으로 설명하였다. 이와 함께 PK의 카보닐기와 PA 6의 아민기 간의 화학반응에^{15,16} 대한 연구도 함께 진행된 바 있다. PK와 PA 6의 수소결합에 의한 물성 변화 연구에서^{17,18} PA 6의 용융가공에서 발생하는 열안정성 저하와 점도 감소와 같은 물성변화를 최소화하기 위하여 사슬 연장에 의한 가지화 반응이 가능한 anhydride 기능을 갖는 styrene maleic anhydride copolymer(ADR)을 사용하였다.¹⁹⁻²¹ PA 6의 가지화를 유도하고 가지화된 PA 6의 아민기가 PK의 카보닐기와 수소 결합하여 부분 가교를 함에 따라 이들 블렌드의 용융점도가 현저히 증가하여 이에 따른 가공 특성이 개선된다는 보고를²² 한 바 있다. 사슬연장제에 의한 PA 6 가지화와 PK와의 수소결합은 PA 6 사슬의 유연성을 변화시키고 그 결과, PA 6/PK 블렌드 섬유 혹은 필름 가공 시 결정화 변화와 가해지는 응력에 의한 배향특성 변화를 보일 것으로 예측된다.

본 연구에서는 PK와 PA 6의 수소결합과 사슬연장제에 의하여 가지화된 PA 6와 PK의 수소결합을 비교하여 보았다. 수소결합에 의한 PA 6 미시구조 변화가 이들 블렌드 이방성에 미치는 영향을 복굴절로 확인하고 이에 따른 사슬 배향과 결정화 와 같은 거시구조 변화를 중점적으로 살펴보았다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 Taekwang사(Korea)의 용융 온도 221 °C, 비중 1.12 g/cm³인 PA 6를 사용하였으며 PA 6와 수소결합을 유도하기 위하여 카보닐기를 갖고 있는 PK를 Hyosung사(Korea)로부터 받아 사용하였다. 사용한 PK는 일산화탄소, 에틸렌, 프로필렌의 삼원 공중합체인 M630A로 용융온도 218 °C, MI 6 g/10 min, 프로필렌 함량 5.64 wt%, 비중이 1.24 g/cm³였다. PA 6의 가지화를 위하여 다기능 스티렌-아크릴 올리고머(Joncryl, ADR 4370, Germany)를 BASF에서 구입하여 사슬연장제로 사용하였다. 용융 가공에서 지나친 열분해를 최소화하기 위하여 산화방지제인 ZIKA-1010을 ZIKO사(Korea)로부터 구입하여 함께 사용하였다.

샘플 준비. 용융 혼합 전에 PA 6는 수분에 의한 열분해를 최소화하기 위하여 80 °C에서 24시간 동안 진공 오븐에서 건조하여 사용하였다. 건조된 PA 6, PK, ADR 그리고 산화방지제 ZIKA-1010를 서로 다른 비율로 혼합하기 위하여 internal mixer(Haake, Rheomix 600p, Germany)를 사용하였다. 산화

방지제는 0.2%로 고정하여 사용하였으며 ADR은 1, 3, 5 phr로 PK는 1-90 wt%를 각각 혹은 복합화하여 PA 6 40 g에 각각의 조성비에 따라 첨가하여 260 °C에서 회전 속도는 30 rpm으로 15분 동안 혼합하였다. 얻어진 시료는 compression molding machine(QMESYS, QM900A, Korea)에 의하여 20 mm×20 mm 크기 필름으로 220 °C에서 최대한 응력이 시료에 가해지지 않도록 천천히 8분동안 용융 압축하여 4 °C로 급랭하여 두께가 다른 시편을 제작하였다. 필름의 두께는 편광현미경용 0.1 mm, FTIR 측정과 연신 필름용으로 0.35 mm로 제조하였다. 인장시험기(LLOYD, LR30K, UK)을 이용하여 25 °C에서 연신하여 100-200% 연신된 필름을 제조하였다.

분석. 얻어진 각각의 필름과 연신된 필름의 수소결합에 의한 굴절을 변화를 확인하기 위하여 breck compensator(Olympus U-CTB, Japan)가 장착된 편광현미경(Olympus BX51, Japan)를 사용하였다. 시료를 교차 편광판(crossed polarizer)에 45°로 장착한 후 이들의 편광 사진을 확인하고 retardation(λ)를 측정하여 아래식에 의하여 복굴절(birefringence; $\Delta n = n_1 - n_2$)를 계산하였다.

$$\Delta n = \lambda / d \tag{1}$$

여기서 d 는 필름의 두께를 나타낸다. n_1 은 machine 방향과 n_2 는 transverse 방향의 굴절률을 각각 나타낸다.

시료의 결정화도를 확인하기 위하여 시차주사열분석기(DSC, TA, Q20, USA)를 이용하였으며 온도범위는 -50 °C부터 260 °C, 가열 속도는 10 °C/min로 측정하였다. DSC로 얻어진 thermogram으로 용융 엔탈피(J/g)을 얻어 이를 상대 결정화도로 사용하였다.

PA 6, PK와 얻어진 PA 6/PK 블렌드 시편의 적외선 스펙트럼은 FTIR(Thermo Scientific, Nicolet iS10, USA)을 사용하여 ATR mode로 측정하였다. 각 스펙트럼 측정범위는 500-4000 cm⁻¹, 해상도는 4 cm⁻¹로 16번의 스캔으로 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 PA 6/PK 블렌드와 사슬연장제인 ARD을 5phr 첨가한 이들 블렌드의 편광현미경 사진이다. 사슬연장제가 사용되지 않은 Figure 1(a)의 PA 6/PK 블렌드의 경우, 50/50 조성비에서만 analyzer 편광판을 통과한 빛이 시료를 지난 후, 교차(crossed)로 배치된 polarizer를 통과하면 빛 샘 현상이 현저이 증가되는 반면, Figure 1(b)의 사슬연장제가 첨가된 시료의 경우, 50/50 이하의 블렌드 전 조성에서 빛 샘 현상이 관찰됨을 알 수 있다. 일반적으로 등방성(isotropic) 시료의 경우, 광학 축(optical axis)방향에 따른 굴절률의 차 즉, 복굴절(birefringence)의 변화가 없어 cross polarized 된 편광판에 시료를 45° 각도로 놓으면 빛 샘 현상이 없이 dark phase를 유지한다.

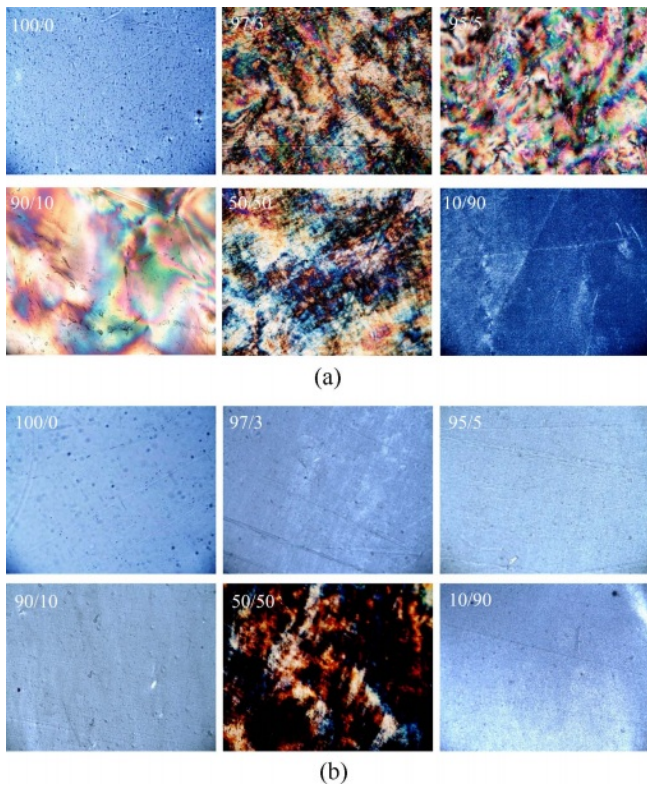


Figure 1. Polarized optical micrographs for PA 6/PK blends: (a) without ADR; (b) with ADR (5phr).

고분자 시료의 빛 색 현상의 원인으로 다음 세가지의 경우로 생각할 수 있다. 첫째, *intrinsic*하게 굴절률의 방향성을 가지는 고분자 재료, 둘째 외부에서 가해지는 응력에 의하여 사

슬 혹은 결정이 방향성을 갖는 재료, 그리고 마지막으로 결정의 구조적 변화 혹은 가지화, 가교화 같은 미시적 사슬 구조 변화를 들 수 있다. 이러한 요인들 의하여 시료가 이방성 (anisotropic) 상태로 변하게 되면 빛이 시료를 통과하면서 ordinary light와 extra ordinary light의 위상차 변화에 의한 retardation이 생기고 이는 빛 색 현상과 동시에 다양한 형태의 interference fringe pattern으로 나타나게 된다.

본 연구에서 사용한 PA 6와 PK은 빛 색 현상이 나타날 정도의 *intrinsic*한 이방성을 가지고 있지 않다. 아울러 용융상태에서 같은 조건으로 서서히 압축에 의하여 machine 방향과 transverse 방향에 가해지는 응력이 같도록 compression molding으로 만들어진 시료는 응력에 의한 복굴절 차이가 동일할 것으로 예측된다. 따라서 Figure 1에서의 빛 색 현상과 interference fringe pattern의 발현 즉, 특정 조성비와 사슬연장제가 첨가됨에 따라 빛 색 현상이 달라진다는 것은 블렌딩과 사슬연장제 첨가에 의하여 PA 6 사슬 구조 및 결정 형성에 변화가 있음을 의미한다.

PA 6/PK 시료의 편광판 사이에서의 빛 색 현상은 PA 6와 PK는 사슬에 각각 NH, C=O와 같은 극성기의 상호작용 때문으로 생각된다. PA 6/PK 블렌드 연구 결과에²² 의하면 이들 두 극성기의 상호작용 즉, 공유결합, 수소 결합에 의하여 상용성이 증가되는 것으로 알려져 있다. PK의 함량이 적은 PA 6/PK 블렌드는 상용성이 있어도 domain인 PA 6와 co-domain PK로 PA 6/PK 블렌드 형태학적 구조가 존재하며 동시에 극성기 간의 수소결합이 일어날 수 있음을 생각할 수 있다.²³ 이에 대한 개략도를 Figure 2에 나타내었다. 용융상태에서 PK와 PA 6는 각각의 사슬들이 entangle된 random coil

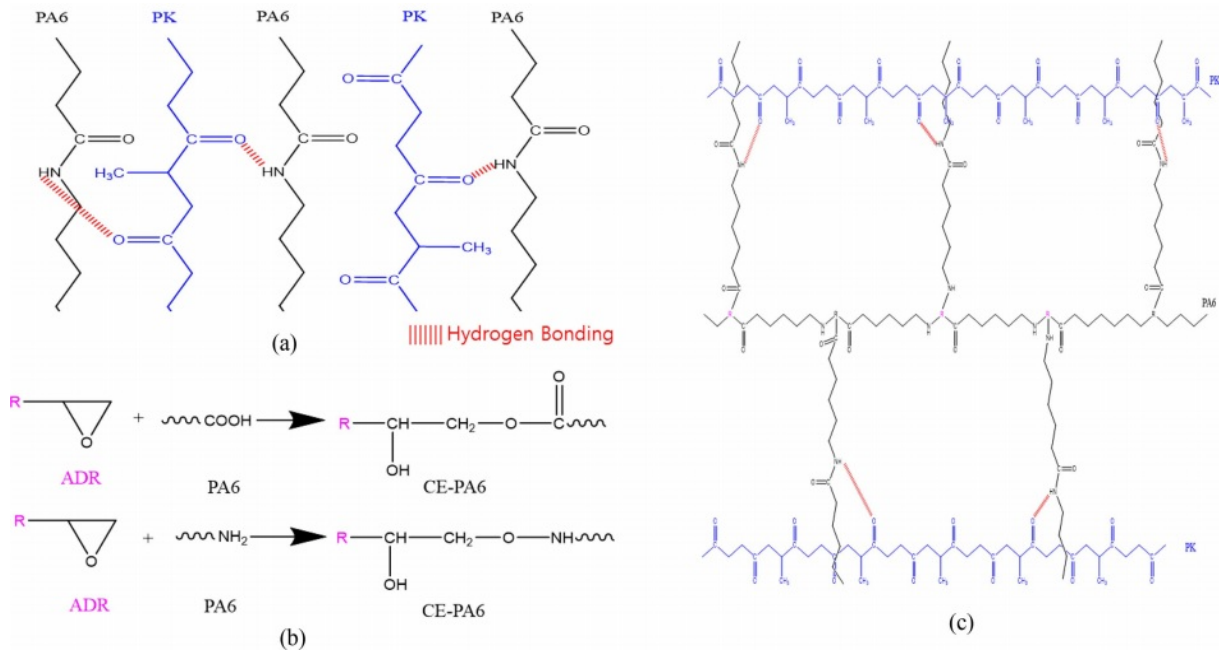


Figure 2. Schematics of chain extension: (a) PA 6/PK blends; (b) PA 6 with ADR; (c) PA 6/PK blends with ADR.²²

로 존재하며 따라서 각각의 NH와 C=O 기능기가 수소 결합을 하기 위해서는 각기 random coil의 표면에 존재해야 한다. 즉, NH와 C=O 상호 근접거리에 존재해야 수소결합이 가능하게 된다(Figure 2(a)). 이 경우 PK와 PA 6가 동량비로 domain과 co-domain으로 존재하는 50/50 조성비에 가장 수소결합이 잘 일어날 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 결과가 Figure 1(a) 50/50 PA 6/PK 블렌드에서 빛 샘 현상이 최대가 되어 interference fringe pattern을 보인 이유이다.

PA 6/PK 블렌드의 PA 6와 PK 수소 결합을 증가시키기 위해서는 entangle된 PA 6 random coil 표면으로 NH가 많이 존재할 필요가 있다. PA 6에 사슬연장제 ADR을 첨가하여 ADR의 예폭시 그룹과 PA 6의 -COOH와 -NH₂ 말단기의 사슬연장(Figure 2(b))에 의하여 PA 6에 가지화가 형성될 수 있다. 그 결과, Figure 2(c)에서와 같이 소량의 PK를 첨가하여도 PK의 C=O기가 가지화된 PA 6의 NH와 근접거리에 존재하여 수소 결합이 증가되며 가지화된 PA 6 사슬과 PK사슬의 상호 당김 현상에 의하여 물리적인 가교(physical crosslinking)가 일어난다(Figure 2(c)). 이러한 구조적 변화에 의한 anisotropic한 특성에 의하여 Figure 1(b)와 같은 빛 샘 현상과 다양한 interference fringe pattern이 만들어지게 된다.

Figure 3에 PA 6와 PA 6/PK(90/10)블렌드에 사슬연장제 첨가 전후의 각 bonding의 FTIR 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 이로부터 Figure 4에 각 bonding의 변화를 사슬연장제 ADR 첨가량에 따라 다시 나타내었다. Figure 4(a)와 4(b)는 PA 6의 아민 특징기를 나타내는 3294 cm⁻¹의 N-H stretching과 1540 cm⁻¹의 N-H bending 진동에 따른 FTIR 흡수량 변화를 Figure 4(c)에 PA 6와 PA 6/PK 블렌딩에 의한 1630 cm⁻¹의 NHC=O 결합의 FTIR 흡수량 변화 그리고 Figure 4(d)에 1699 cm⁻¹에서 PK의 C=O 진동에 따른 FTIR 흡수량 변화를 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 PK의 함량이 증가함에 따라 PA 6에 기인되는 NH, NHC=O의 흡수 피크는 감소되며 PK에 기인되는 C=O기의 흡수 피크는 증가함을 알 수 있다. 사슬연장제 ADR이 첨가되면 PA 6의 NH bonding과 PA 6와 PK의 수소결합에 의한 NHC=O bonding의 FTIR 흡수량이 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 PA 6에 PK의 블렌딩에 의하여 수소결합에 의한 NHC=O bonding이 형성되며 조성비가 50/50에서 변화가 감소 폭이 큰 것으로 보아 수소 결합이 가장 많이 일어남을 알 수 있다. 하지만 Figure 4(d)에서 확인된 바와 같이 PK의 C=O기는 사슬연장제 첨가에 의하여 전

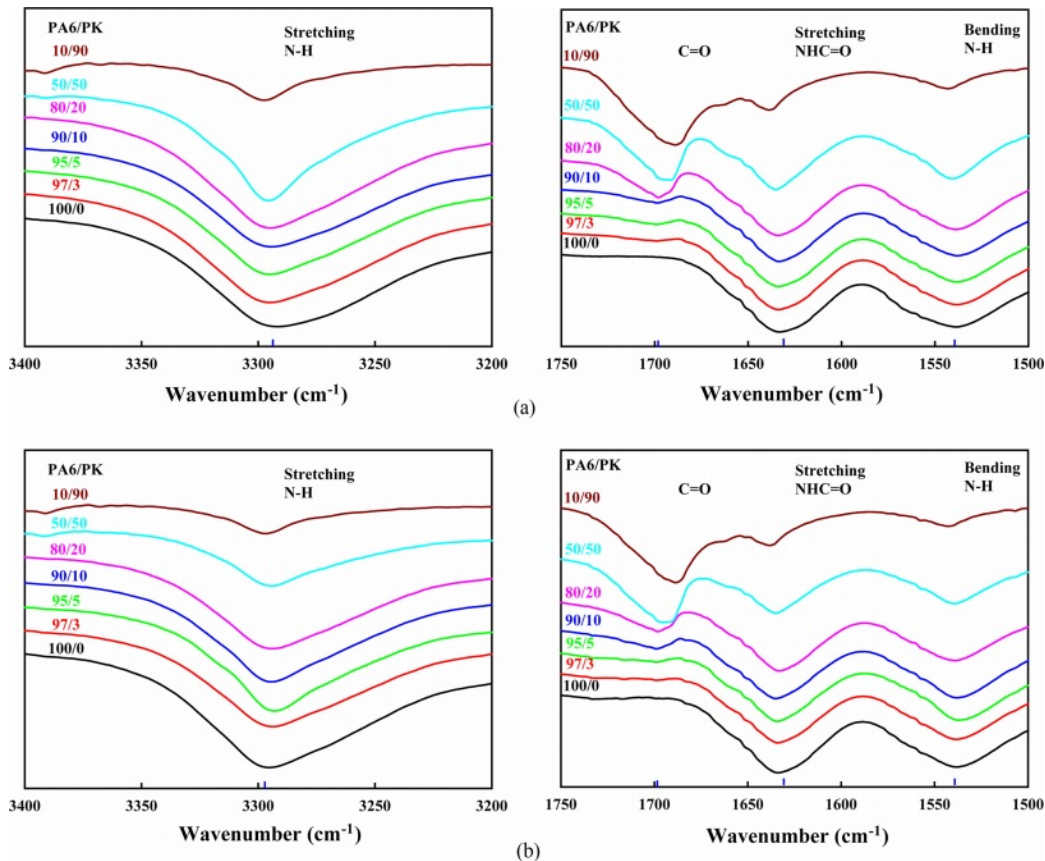


Figure 3. FTIR spectra of PA 6 and PA 6/PK blends: (a) without ADR; (b) with ADR (N-H stretching (3294 cm⁻¹), C=O (1699 cm⁻¹), NHC=O stretching (1630 cm⁻¹), N-H bending (1540 cm⁻¹)).

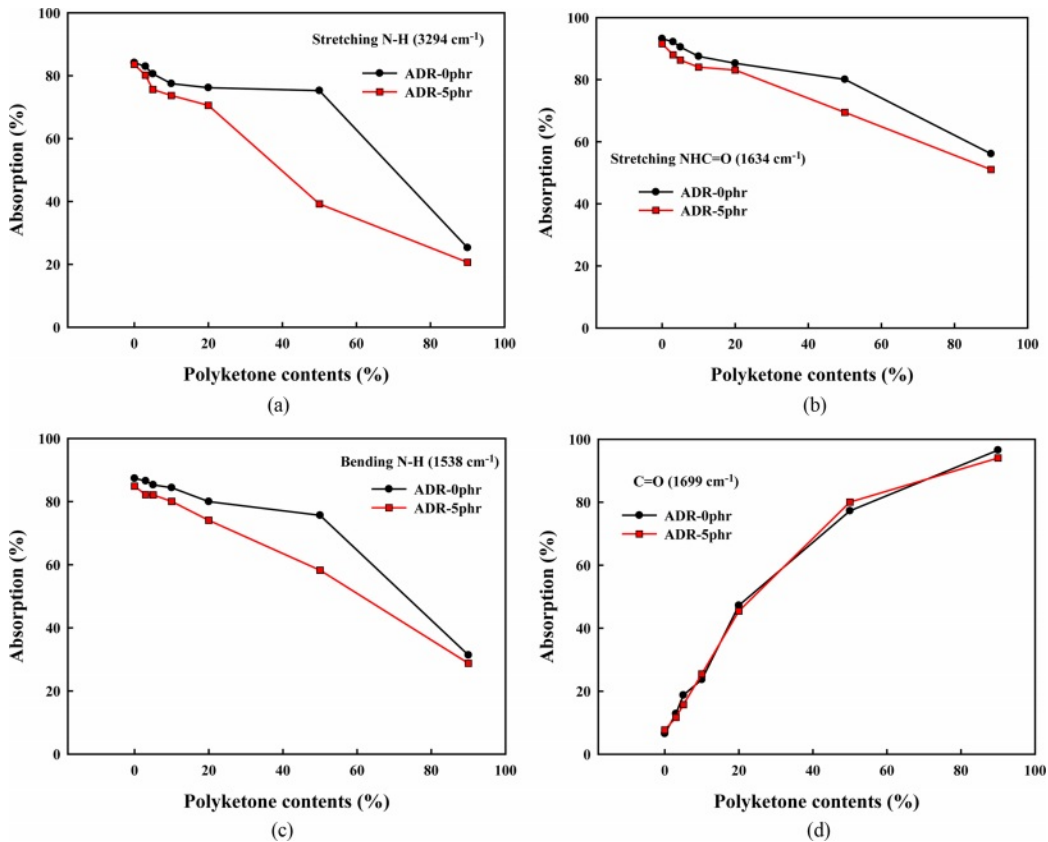


Figure 4. Amino and carboxyl end group of PA 6 and PA 6/PK blends with and without ADR: (a) N-H stretching (3294 cm⁻¹); (b) N-H bending (1538 cm⁻¹); (c) NHC=O stretching (1634 cm⁻¹); (d) C=O (1699 cm⁻¹).

혀 영향을 받지 못하고 있음을 보아 수소 결합은 PA 6의 NH bonding에 영향을 주며 이는 PA 6 사슬에 구조 변화에 기인할 것으로 판단할 수 있다. 즉, 사슬연장제는 PA 6의 가지화를 유발하는 동시에 가지화된 PA 6에 존재하는 NH기는 PK의 C=O 극성기와의 수소 결합을 더 촉진하여 PA 6의 NH 사슬에 수소 결합에 의한 NHC=O에 의하여 PA 6 사슬 구조의 변화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 하지만, Figure 4(d)에서 보는 바와 같이 ADR의 첨가에 의하여 PK의 C=O bonding에는 변화가 없는 것으로 보아 사슬연장제가 PK의 사슬 구조에는 변화가 없음을 알 수 있다.

Figure 5는 PA 6와 PA 6/PK 블렌드(97/3-80/20)의 상대 결정화도이다. PA 6에 PK를 블렌딩하면 상용성이 우수한 것으로 알려져 있다.²⁴ 상용성 정도에 따라 형태학적 크기의 차이는 있지만 PA 6와 PK는 domain과 co-domain으로 각각 존재한다. PK를 10 wt%까지 첨가하면 PA 6의 결정화도가 감소하는 것으로 보아 블렌드에 co-domain으로 존재하는 PK에 의하여 PA 6 결정화가 방해받을 수 있다. 이러한 결정화도의 감소는 블렌드에 사슬연장제를 첨가함에 따라 감소폭이 커져 사슬연장제의 함량 증가에 따라 더 낮은 결정화도를 가짐을 알 수 있다. 이와 함께 사슬연장제의 첨가는 Figure

2의 메커니즘에 의하여 PA 6 가지의 사슬화를 촉진하여 이에 따른 PA 6의 결정화도 감소를 보인다. 가지화가 일어난 PA 6에 PK를 첨가하면 가지화 사슬의 NH기와 PK의 C=O의 수소 결합에 의하여 블렌드의 상용성이 증가되며 따라서 PA 6의 결정 형성을 더 어렵게 한다. PK의 함량이 10 wt% 이상 되면 사슬연장제의 함량에 관계없이 추가적인 결정화도의

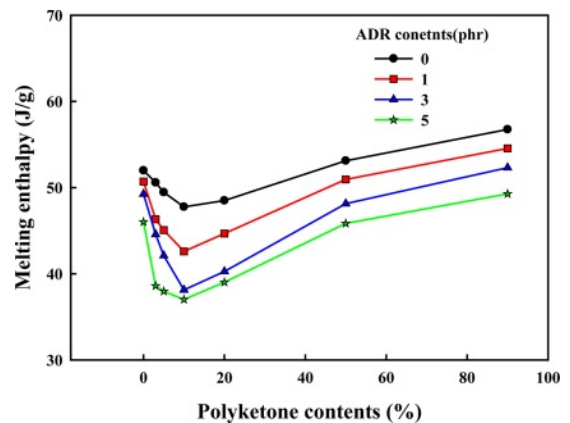


Figure 5. Relative crystallinity of PA 6/PK blends with and without chain extender.

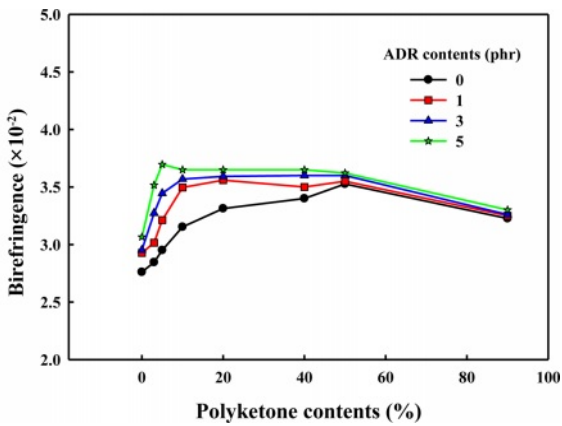


Figure 6. Birefringence change in PA 6/PK blends with and without chain extender.

감소를 보이지 않으며 증가되는 경향을 보인다. 이는 낮은 조성비에서 co-domain으로 존재하는 PK와 높은 조성비에서 domain으로 존재하는 PK의 결정화에 의한 결과로 해석할 수 있다.

Figure 6에 PA 6와 PK/PA 6 블렌드 필름의 복굴절 변화를 블렌드 조성비에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 필름에서 복굴절을 보임에 따라 Figure 1의 빛 샘 현상에 따른 interference fringe pattern이 없는 필름도 어느 정도의 anisotropic한 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 물질의 intrinsic 한 특성과 함께 필름 제조에 사용된 compression molding에서 최대한 가해지는 응력이 없도록 필름을 제조했으나 시편 가공 시 두 방향으로의 응력 차이가 어느 정도 있었음으로 해석할 수 있다.

시료의 이방성 정도를 나타내는 복굴절은 PA 6와 PK와 같은 semi-crystalline인 고분자에서는 결정영역 사슬과 비결정영역 사슬 모두 방향에 의한 편향성 정도를 복합적으로 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 PK의 첨가에 의하여 복굴절이 증가함을 보인다. 같은 용융 가공 조건에서 compression molding에 의하여 필름으로 제조된 PA 6는 PK에 비하여 복굴절이 낮음을 알 수 있다. 이는 동일 온도에서 PA 6의 점도가 낮아 compression molding에 의하여 가해지는 응력이 PK보다 낮아 시료 형성과정에서 상대적으로 anisotropic 상태로의 변화가 적기 때문이다. PK가 첨가됨에 따라 복굴절 증가가 선형적으로 변하지 않고 급격하게 변하여 50/50 조성비에서 최대가 됨을 알 수 있다. 이는 PK가 PA 6에 co-domain으로 존재하여 이에 따른 굴절을 변화로 인하여 낮은 조성비에서 급격하게 변화됨을 보인다. 아울러 C=O기와 NH기 상호간의 수소결합도 이러한 복굴절 변화에 원인이 됨을 알 수 있다.

PA 6/PK 블렌드에 사슬연장제를 첨가하는 경우, PA 6 가지화의 영향에 따라 PA 6의 복굴절이 PK에 비하여 현저히 증가함을 알 수 있으며 블렌드의 PK 조성비가 증가됨에 따라 이들 상호간의 수소 결합 증가되고 그 결과, 복굴절이 증가되어 90/10 조성비에서 복굴절이 최대가 되며 다시 감소함을 보인다. Figure 5에서 확인된 바와 같이 사슬 연장제와 PK가 첨가되면 PA 6의 결정이 현저히 감소함을 보인다. 따라서 Figure 6의 사슬연장제의 첨가와 PK 첨가에 따른 복굴절 증가는 PA 6의 결정영역 사슬의 편향성보다는 비결정영역 사슬 편향성에 더 기인하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 사슬연장제에 의한 PA 6의 가지화에 따른 수소결합이 조

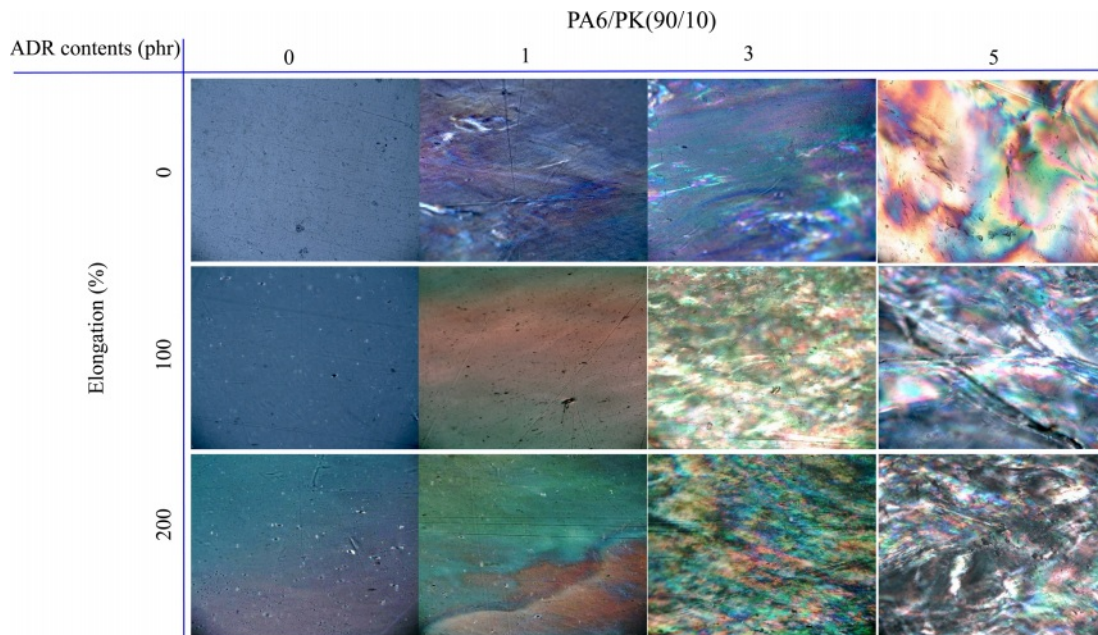


Figure 7. Effect of chain extender content on stretched PA 6/PK blend films.

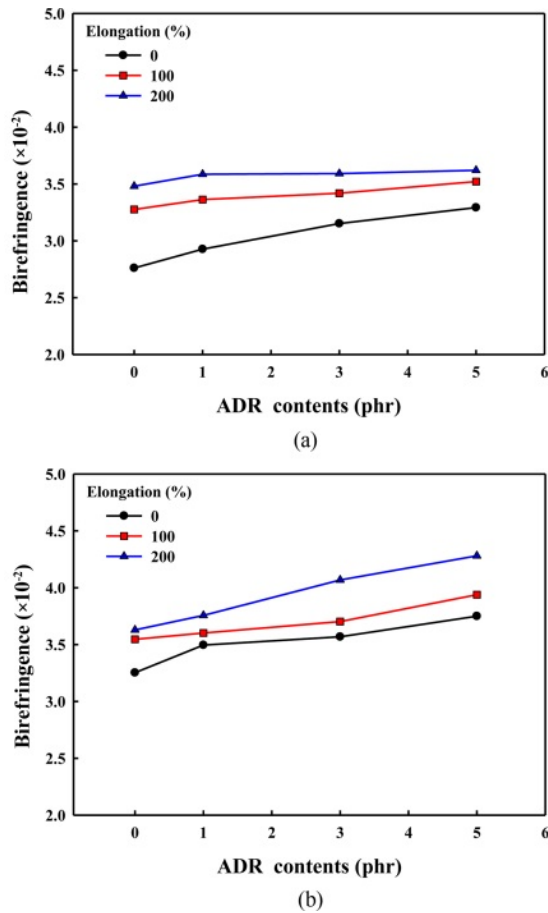


Figure 8. Effect of chain orientation on birefringence of PA 6/PK blends with and without chain extender: (a) PA 6/PK (100/0); (b) PA 6/PK (90/10).

성비 90/10에서 최대가 됨을 알 수 있었으며 따라서 이 조성 비에서 필름 연신에 따른 굴절률 변화를 확인하였다.

Figure 7에 사슬의 편향성을 나타내는 복굴절이 최대가 되는 PA 6/PK(90/10) 조성비 블렌드의 미연신 및 연신 필름에서 사슬연장제 첨가가 빛 샘 현상에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 사슬연장제의 함량이 증가될수록 빛 샘 현상이 증가됨을 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 사슬연장제가 첨가되지 않은 PA 6/PK 블렌드 필름은 25 °C에서 연신에 의하여 빛이 시료에 투과되는 정도가 증가하여 빛 강도가 증가됨을 보인다. 이는 PA 6의 결정 사슬과 비결정 사슬의 연신에 의하여 가해진 응력에 의하여 사슬 배향이 발생하며 그 결과, machine 방향(n_1)의 굴절률 증가에 따라 transverse 방향(n_2) 굴절률과 차이가 커짐에 따른 결과이다. 사슬연장제를 첨가하면 이러한 빛 강도 증가가 연신에 의하여 더 증가되면 빛들의 상호 간섭에 의하여 발생하는 interference fringe pattern도 현저하게 달라짐을 알 수 있다. 즉, 사슬연장제가 없는 경우에도 PA 6/PK 블렌드에서

PA 6의 NH 기와 PK의 C=O기의 수소결합이 일어남을 알 수 있으며 이러한 수소 결합은 사슬연장제 첨가에 의하여 증가된다. PK와 PA 6 사슬이 수소결합에 의하여 물리적으로 결합되어 있음에 따라 앞에서 복굴절로 확인된 상대적으로 우수한 PK의 사슬 배향이 PA 6 사슬 배향에 영향을 미쳐 빛 샘 현상이 증가된다.

Figure 7의 연신에 의한 빛 샘 현상을 정량적으로 나타내기 위하여 Figure 8에 연신된 PA 6 필름과 PK6/PK(90/10) 필름의 연신에 따른 굴절률 변화를 나타내었다. 응력에 의한 사슬 배향에 따른 machine방향의 굴절률 증가에 의하여 PA 6와 PA 6/PK(90/10) 필름 모두 복굴절 증가를 보인다. 즉, 연신에 의하여 시료의 anisotropic 특성 증가를 확인할 수 있다. PA 6 필름의 경우, Figure 8(a)에서 보는 바와 같이 미연신 필름은 사슬연장제의 함량이 증가됨에 따라 복굴절이 증가됨을 보이나 연신 필름의 경우 그 증가폭이 작아짐을 알 수 있다. 즉, 사슬연장제에 의하여 형성된 가지화된 사슬이 미연신의 경우, 사슬 편향성에 영향을 미치는 반면 연신필름의 경우, 응력 배향에 따른 사슬 편향성의 변화가 커서 사슬 가지화에 따른 변화는 상대적으로 그 영향이 작음을 알 수 있다. 이와는 달리 Figure 8(b)의 PA 6/PK 필름의 경우, PK 사슬의 우수한 연신 특성과 형성되어 있는 PK co-domain의 응력에 따른 비등방성의 변화에 의하여 PA 6 필름과 비교하여 복굴절이 상대적으로 높다. 연신 및 미연신 필름 모두 사슬연장제의 함량 증가에 따라 복굴절이 증가하는 것으로 보아 이들 사슬 간의 수소결합에 영향을 미치는 PA 6의 가지화된 사슬 정도가 배향 특성에 영향을 미침을 알 수 있다.

결론

PA 6와 PK 블렌드에 사슬연장제를 첨가하여 사슬연장제가 블렌드 등방성 변화에 미치는 영향과 블렌드 필름 연신이 등방성에 미치는 영향을 함께 살펴본 PA 6/PK 블렌드 사슬 배향 특성을 확인하였다. FTIR 실험 결과, PA 6의 NH와 PK의 C=O기 간의 수소결합이 확인되었으며 사슬연장제 첨가에 의한 PA 6 사슬의 가지화에 의하여 이들 상호간의 수소결합이 증가됨을 알 수 있었다. PA 6와 PK 블렌딩에 의한 수소결합은 사슬의 등방성에 영향을 미쳐 사슬의 anisotropic한 특성이 증가되었다. 또한 사슬연장제 첨가에 의한 수소결합 증가에 의하여 사슬의 anisotropic한 특성이 더 심화됨을 알 수 있었다. PK를 PA 6에 블렌딩하면 PK의 상대적으로 우수한 배향 특성에 의하여 PA 6의 사슬 배향이 증가되며 사슬연장제의 첨가에 의한 수소결합 증가에 의하여 PK가 PA 6 배향에 미치는 영향이 더 두드러짐을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 연구는 2021년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Nakano, K.; Kosaka, N. T.; Nozaki, K. Metal-catalyzed Synthesis of Stereoregular Polyketones, Polyesters, and Polycarbonates. *Dalton Trans.* **2003**, 6, 4039-4050.
- Mul, W. P.; Dirkzwager, H.; Broekhuis, A. A.; Heeres, H. J.; Linden, A. J.; Orpen, A. G. Highly Active, Recyclable Catalyst for the Manufacture of Viscous, Low Molecular Weight, CO-ethene-propene-based Polyketone, Base Component for a New Class of Resins. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, 327, 147-159.
- Wang, Y.; Hou, D. F.; Ke, K.; Huang, Y. H.; Yan, Y.; Yang, W.; Yin, B.; Yang, M. B. Chemical-resistant Polyamide 6/Polyketone Composites with Gradient Encapsulation Structure: An Insight into the Formation Mechanism. *Polymer* **2021**, 212, 123173-123182.
- You, J. W.; Lee, Y. M.; Choi, H. H.; Kim, T. A.; Lee, S. S.; Park, J. H. Thermally Stable and Highly Recyclable Carbon Fiber-reinforced Polyketonecomposites Based on Mechanochemical Bond Formation. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2021**, 142, 106251-106259.
- Lee, H. C.; Son, Y.; Lee, S. Study of Compatibility Between Aliphatic Polyketone Terpolymer and Poly(styrene-r-acrylonitrile). *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137, 48743-48754.
- Zhu, F. Y.; Zhong, J.; Shen, Q.; Jia, D. X.; Ma, S. J.; Du, J.; Wu, H.; Yang, Q.; Cao, M.; Liu, Z. Q.; Zheng, Y. G. Development of an Escherichia coli Whole Cell Catalyst Harboring Conjugated Polyketone Reductase from Candida Glabrata for Synthesis of d(-)-pantolactone. *Process Biochem.* **2022**, 112, 223-233.
- Vavasori, A.; Ronchin, L.; Toniolo, L. Terpolymerization of Propene and Ethene with Carbon Monoxide Catalyzed by [PdCl₂(dppf)] in HCOOH-H₂O as a Solvent [dppf=1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]. *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, 389, 108-113.
- Miller, H. A.; Moneti, S.; Vizza, F.; Passaglia, E.; Bianchini, C.; Bronco, S.; Silvia Ceriegi, S.; Sulcis, R.; Frediani, M.; Ciardelli, F.; Costa, G. Polyketone Nanocomposites by Palladium-Catalyzed Ethylene-Carbon Monoxide-(Propene) Co(Ter)polymerization Inside an Unmodified Layered Silicate. *E-Polym.* **2006**, 6, 3.
- Marklund, E.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S.; Wiberg, G. Properties of Polyketone/Polypropylene Blends. *Polymer* **2001**, 42, 3153-3160.
- Lu, X. H.; Lim, K. Y.; Lim, F. Y.; Liu, L. H.; Wong, S. C.; Zhao, J. H. Morphology and Structures of Polypropylene-aliphatic Polyketone Blends. *Plast. Rubber Compos.* **2002**, 31, 147-150.
- 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. *Macromol. Res.* **2015**, 23, 971-976.
- 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.
- Liu, Q. S.; Xu, Y.; Zhang, H. X.; Li, Y. H.; Deng, B. Y. Polypropylene/Polyamide Elastomer Blends: Morphology and Mechanical Property. *Polym. Korea* **2014**, 38, 613-619.
- Li, S. Y.; Yang, Y.; Zha, X. J.; Zhou, Y. C.; Yang, W.; Yang, M. B. Nanoscale Morphology, Interfacial Hydrogen Bonding, Confined Crystallization and Greatly Improved Toughness of Polyamide 12/Polyketone Blends. *Polymers* **2018**, 8, 932-947.
- He, Y. C.; Luo, R. Q.; Li, Z. L.; Lv, R. H.; Zhou, D. S.; Lim, S.; Ren, X. N.; Gao, H. X.; Hu, W. B. Comparing Crystallization Kinetics between Polyamide 6 and Polyketone via Chip-Calorimeter Measurement. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219, 1700385-1700390.
- Li, X. H.; He, Y. C.; Dong, X.; Ren, X. N.; Gao, H. X.; Hu, W. B. Effects of Hydrogen-bonding Density on Polyamide Crystallization Kinetics. *Polymer* **2020**, 189, 122165-122173.
- 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, T.; 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.
- Lin, F. L.; Liu, Y. J.; Song, L. J.; Hao, X. H.; Liu, X. C.; Fan, S. H.; Wu, Y. C.; Mao, L. Preparation of Biaxially Oriented Polyamide 6/Polyketone/Graphene Oxide Films with Enhanced Barrier and Mechanical Behaviors. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, 138, 5051-5059.
- Cai, J. N.; Liu, Z. P.; Cao, B.; Guan, X. X.; Liu, S. M.; Zhao, J. Q. Simultaneous Improvement of the Processability and Mechanical Properties of Polyamide-6 by Chain Extension in Extrusion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 14334-14343.
- Tuna, B.; Benkreira, H. Reactive Extrusion of Polyamide 6 Using a Novel Chain Extender. *Polym. Eng. Sci.* **2019**, 59, E25-E31.
- Xu, M. L.; Yan, H. C.; He, Q. J.; Wan, C.; Liu, T.; Zhao, L.; Park, C. B. Chain Extension of Polyamide 6 Using Multifunctional Chain Extenders and Reactive Extrusion for Melt Foaming. *Eur. Polym. J.* **2017**, 96, 210-220.
- Zhang, T.; Kang, H. J. Enhancement of the Processability and Properties of Nylon 6 by Blending with Polyketone. *Polymers* **2021**, 13, 3403-3417.
- Kato, A.; Nishioka, M.; Takahashi, Y.; Suda, T.; Sawabe, H.; Isoda, A.; Drozdova, O.; Hasegawa, T.; Izumi, T.; Nagata, K.; Hikasa, S.; Iwabuki, H.; Asano, A. Phase Separation and Mechanical Properties of Polyketone/Polyamide Polymer Alloys. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 3056-3069.
- Kwon, H. G.; Hwang, T.; Kim, D. H.; Son, Y. Study on the Effect of Chemical Reaction Between Component Polymers and Gelation on the Physical Properties of Aliphatic Polyketone/polyamide 6 Blends. *Polym. Korea* **2021**, 45, 748-756.

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