

지방족 폴리케톤/폴리아크릴로니트릴-메타아크릴레이드 공중합체 블렌드의 상용성에 관한 연구

박정연 · 손영곤^{*,†}

한국자동차연구원, *공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2025년 6월 20일 접수, 2025년 8월 21일 수정, 2025년 8월 26일 채택)

Study on Compatibility of Aliphatic Polyketone/poly(acrylonitrile-*r*-methyl methacrylate) Blend

Jungyeon Park and Younggon Son^{*,†}

Korea Automotive Technology Institute, 303 Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu,
Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

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

(Received June 20, 2025; Revised August 21, 2025; Accepted August 26, 2025)

초록: 이 연구는 열안정성이 낮아 활용에 제약이 있는 지방족 폴리케톤(PK)의 물성을 개선하기 위해 poly(acrylonitrile-*r*-methyl methacrylate) (p(AN-*r*-MMA))와 블렌드를 제조하고, 이들의 상용성과 물리적 특성을 평가하였다. 실험에서는 서로 다른 propylene 함량을 가진 두 종류의 PK와 다양한 AN 함량을 가진 p(AN-*r*-MMA)를 합성하여 용융 블렌드한 후, 형태학, 열분석, 충격강도 시험, FTIR 분석 등을 통해 상분리 여부, 열적 특성 변화, 기계적 물성 향상 및 가교화 가능성을 조사하였다. 그 결과, p(AN-*r*-MMA) 내 AN 함량이 증가할수록 PK와의 상용성이 증가하며, 충격강도 또한 상승하는 경향을 보였다. 특히 AN 함량이 높은 조성에서는 PK와 화학적 반응을 통해 가교화된 고분자가 형성되어 충격강도 증가에 기여한 것으로 나타났다.

Abstract: To improve the properties of aliphatic polyketone (PK), which has limited applicability due to its low thermal stability, we prepared blends of PK and poly(acrylonitrile-*r*-methyl methacrylate) (p(AN-*r*-MMA)) to evaluate their compatibility and physical properties. Two types of PK with different propylene contents and p(AN-*r*-MMA) copolymers with varying acrylonitrile (AN) contents were synthesized and melt-blended. The morphology, thermal behavior, and mechanical properties of the blends were analyzed, and the possibility of crosslinking reactions involving PK was investigated using FTIR spectroscopy. The results showed that increasing the AN content in p(AN-*r*-MMA) enhanced its compatibility with PK and generally improved the impact strength. In particular, at high AN content, chemical reactions between PK and p(AN-*r*-MMA) led to the formation of crosslinked polymers, which contributed significantly to the enhanced impact strength.

Keywords: aliphatic polyketone, poly(acrylonitrile-*r*-methyl methacrylate), miscibility, crosslinking reactions.

서 론

지방족 폴리케톤(aliphatic polyketone, PK)은 α -올레핀과 일산화탄소로부터 생산되는 엔지니어링 플라스틱으로 비교적 최근에 상업화된 고분자이다. PK의 우수한 기체 차단 특성, 내마모성, 저소음 성능 및 온실 가스 배출 저감에 도움이 되는

점 등이 많은 관심을 끌고 있다.¹

PK의 여러 장점에도 불구하고 고온에서의 열안정성 문제가 용도 확대의 큰 걸림돌이 되고 있다. 예를 들어 PK를 internal batch mixer에서 용융 가공하면 시간에 따라서 점도가 계속 상승하고 시료의 색도 점점 진한 갈색으로 바뀌어 최종적으로는 탄화된 분말이나 부스러기 또는 고무 같은 물질로 바뀐다.^{2,3} 잔류 촉매가 PK의 가교화 반응을 촉진시킨 것이 열안정 문제의 주 원인으로 지목되고 있다.⁴ PK를 최초로 생산한 Shell(셸) 사는 잔류 촉매의 양을 최소로 줄여 상업생산을 시작했지만 근본적인 문제는 해결하지 못하였고 결국 2000년

[†]To whom correspondence should be addressed.
sonyg@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-1601-7280
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

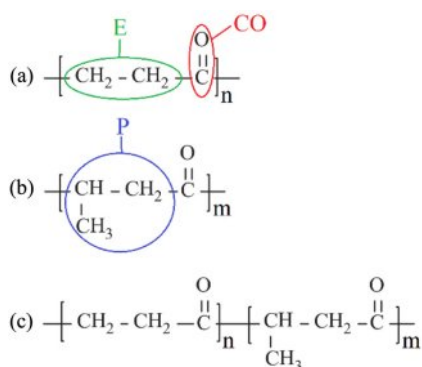


Figure 1. Chemical structure of most common aliphatic polyketone: (a) PK copolymer with ECO structure; (b) PK copolymer with PCO structure; (c) PK terpolymer with ECOPCO structure.

대 초반에 생산을 중단하였다. 2015년부터 PK의 상업생산을 시작한 (주)효성화학은 이 문제를 해결하기 위하여 많은 노력을 기울이고 있지만 근본적인 문제는 여전히 남아있다.

PK의 가장 간단한 형태는 Figure 1에 나타낸 바와 같이 에틸렌(ethylene, E)과 카보닐(carbonyl, CO)이 교대로 배열된 ECO 구조로 약 260 °C의 용점(T_m)을 가진다. ECO 구조의 PK를 가공하기 위해서는 최소 270 °C 이상의 가공 온도가 필요한데 이는 열안정성 측면에서 너무 가혹한 조건이다.^{5,6} 따라서 프로필렌(propylene, P)이 소량 포함된 ECOPCO 구조의 삼중 공중합체(terpolymer)가 선호된다. 효성 화학은 ECO/PCO 몰비가 96.8/3.4~86.8/13.2, T_m =195~220 °C의 제품을 상업 생산하고 있다. 상업 생산되는 PK를 사용한 문헌의 연구들은 모두 ECOPCO 구조의 PK를 사용했고 많은 문헌에서 이를 PK terpolymer 또는 EPCO로 칭하고 있다.⁷⁻¹⁰

PK의 열안정성을 개선하기 위한 또 다른 방법으로는 혼화성(miscibility)이 있는 다른 고분자와 혼합하여 용융온도를 낮추는 방법이다.¹¹ 그간 많은 PK 함유 고분자 블렌드가 연구되었는데 이중 PCO copolymer/PMMA와 PCO copolymer/poly(styrene-*r*-acrylonitrile) (SAN) 블렌드가 혼화성이 있는 것으로 보고 되었다.¹² Polystyrene은 PCO copolymer와 상분리되고 SAN과 혼화성이 있는 poly(styrene-*r*-maleic anhydride)도 PCO copolymer와 상분리되는 것으로 보고되어 있다.¹³ 상업적으로 생산되는 PK terpolymer와 혼화성이 있는 고분자는 아직까지 보고된 바가 없다.

PK terpolymer(ECOPCO)계 고분자 블렌드 중 ECOPCO/polyamide 6(PA6)가 가장 높은 물성과 혼화성을 나타내어 많은 연구가 수행되었다.¹⁴⁻²⁰ PA6는 ECOPCO와 부분적 혼화성을 나타낸다고 보고되어 있다.^{16,18} SAN도 ECOPCO와 어느 정도의 상용성(compatibility)을 나타내는 것으로 알려져 있다. Lee 등은 ECOPCO/SAN 블렌드에 관하여 연구하였다.²¹ 그들은 acrylonitrile(AN)과 styrene 조성비가 다른 두 SAN과 ECOPCO와의 상용성을 조사하였는데 AN 함량이 높은 SAN이

ECOPCO와 상용성이 높았다. 문헌에서 사용한 ECOPCO는 대부분 T_m ~220 °C로 이 경우 PCO/ECO=1/12 mole/mole (~propylene 함량 3.85 mole%) 이다.

문헌에 보고된 결과에 의하면 PK terpolymer(PCO/ECO=1/12)는 SAN과 상분리되지만 PCO copolymer는 SAN 및 poly(methyl methacrylate) (PMMA)과 혼화성이 있다. 따라서 ECOPCO의 propylene 함량이 높을수록 ECOPCO와 SAN의 상용성이 높아질 거라 예상할 수 있다. 또한 PMMA와 PCO copolymer가 혼화성을 보이기 때문에 propylene의 함량이 일 반적인 E/P=12/1 보다 높은 PK terpolymer와 poly(acrylonitrile-*r*-methyl methacrylate) (p(AN-*r*-MMA))의 상용성에 관하여 연구하였다. 다양한 공단량체 조성을 가지는 p(AN-*r*-MMA)를 합성하고 ECOPCO/p(AN-*r*-MMA) 블렌의 상용성을 평가하였다. propylene 함량이 다른 두 PK를 사용하여 propylene 함량의 영향을 연구하였다. 본 연구의 주 목적은 상용화 메커니즘 규명이기 때문에 상용성에 가장 민감하게 반응하는 블렌드의 충격강도를 주로 관찰하였다. 인장강도 및 열 중량 분석 등의 기타 물성은 후속 연구에서 다루고자 한다.

실 험

재료. 실험에 사용된 고분자는 지방족 폴리케톤(aliphatic polyketone, PK)과 poly(acrylonitrile-*r*-methyl methacrylate) (p(AN-*r*-MMA))이다. 사용된 PK는 Figure 1(c)에 나타낸 ECOPCO 구조의 PK terpolymer로 (주) 효성에서 입수하였다. 공단량체의 조성이 다른 두 그레이드(grade) 710F와 330F를 사용하였다. 710F(T_m =222 °C)는 ethylene/propylene/carbonyl(-C=O) 몰비가 44/6/50 이었고 PK6으로 표기하였다. 330F(T_m =197 °C)는 ethylene/propylene/carbonyl 몰비가 46.1/3.9/50로 PK4로 표기하였다.

p(AN-*r*-MMA)는 과상 중합(bulk polymerization)으로 합성하여 사용하였다. 유리 시험관(10 mL, 내경 10.9 mm, 길이 120 mm)에 정해진 비율로 acrylonitrile(AN), methyl methacrylate (MMA) 및 라디칼 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 투입한 후 시험관의 열린 입구 끝을 부탄 가스 토치로 유리가 말랑말랑해질 때까지 가열한 후 핀셋으로 입구를 비틀면서 막았다. AN/MMA 혼합물의 중량은 5 g이었고 개시제의 양은 10 mg이었다. AN/MMA 혼합물이 든 밀봉된 유리 시험관을 오일 배스(oil bath)에 완전히 잠기게 하여 중합을 진행하였다. 중합온도는 60 °C, 반응 시간은 1시간이었다. 중합된 고분자를 dimethylformamide(DMF)에 용해시킨 후 과량의 메탄올로 침전시켜 분말 형태의 시료로 만들었다. 그 후 속슬렛 장치로 미 반응된 단량체를 충분히 제거하였다.

AN, MMA, AIBN 및 DMF는 삼전순약(대한민국)에서 구입하였다. 단량체에 존재하는 중합금지제를 제거하기 위하여 activated alumina(삼전순약)가 충전된 칼럼에 AN과 MMA를

흘러 중합금지제를 제거하였다. AIBN은 정제 없이 사용하였다.

PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드 및 시편 제조. 80 °C에서 24시간 이상 건조한 PK와 p(AN-*r*-MMA)를 함량 별로 dry-blend 후 배치 믹서(batch mixer)에서 5분간 용융 혼련하였다. 사용된 배치 믹서는 extensional batch mixer로 본 연구실에서 고안 제조된 장비이다. 작동 원리 및 사양은 참고문헌에서 찾을 수 있다.²² PK는 가공온도가 높을수록 가교반응이 많이 진행되기 때문에 가능한 낮은 온도에서 가공할 필요가 있다. PK6의 T_m 이 222 °C이기 때문에 가공 가능한 가장 낮은 온도인 240 °C에서 혼련하였다. 혼련된 시료는 혼련기에 부착된 금형에 바로 사출 성형되어 물성 측정용 시편으로 제조하였다. 블렌드 code에 있는 숫자는 시료의 조성을 나타낸다. 예를 들어 PK/p(AN-*r*-MMA)(90/10)은 PK와 p(AN-*r*-MMA)가 무게비 90/10로 혼합된 블렌드를 나타낸다.

특성분석. PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 충격 강도는 Qmesys사의 QM700A(Korea) pendulum impact tester를 이용하여 측정하였다(ASTM D256).

충격 시편을 액체 질소에서 파단 하였고 파단면을 백금 코팅하여 주사전자현미경 SEM(Tescan Mira3, Brno, Czech Republic)에서 블렌드의 형태학(morphology)을 관찰하였다. 시차 주사 열량 분석기(differential scanning calorimetry, DSC, TA instrument, Q20, New Castle, DE, USA)를 사용하여 블렌드의 열적 특성을 관찰하였다. 8~10 mg의 시료를 질소 기류 하에서 250 °C까지 온도를 올리고 5 분간 유지하여 열 이력을 제거한 후 20 °C/분의 속도로 -50 °C 까지 냉각시키면서 냉각 곡선을 얻었다. -50 °C에서 5분간 유지시킨 후 다시 20 °C/분의 속도로 250 °C까지 승온시키면서 승온곡선을 얻었다. 화학 구조 분석을 위하여 적외선 분광기(FTIR, spectrum 2, PerkinElmer Shelton, CT, USA)를 이용하여 400~4000 cm^{-1} 파수 범위에서 스캔 수 16으로 분석하였다. PK의 가교화 및 이에 미치는 p(AN-*r*-MMA)의 영향을 관찰하기 위해 PK 및 PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드 0.03 g을 포름산(formic acid, FA, 삼전순약) 10 cm^3 에 용해시켰다. 용액에 일부 녹지 않는 성분이 있었는데 우리는 이 물질을 PK가 가교화된 젤이라고 추정한다. 용액에 포함되어 있는 불용 성분을 정성 여과지(filter paper, 현대 HD53-110, 대한민국)로 분리하였고 불용 성분의 양을 측정하였다.

결과 및 토론

Poly(acrylonitrile-*r*-methyl methacrylate) 중합. Figure 2에 합성된 p(AN-*r*-MMA)의 FTIR spectrum을 나타냈다. MMA에서 유래된 카보닐 피크($\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$)와 AN에서 유래된 $\text{-C}\equiv\text{N}$ ($\sim 2239 \text{ cm}^{-1}$)피크를 볼 수 있다.

다양한 농도의 PMMA/PAN(polyacrylonitrile) 혼합물을 DMF로 용액 블렌딩하고 필름을 제조한 후 FTIR spectrum을

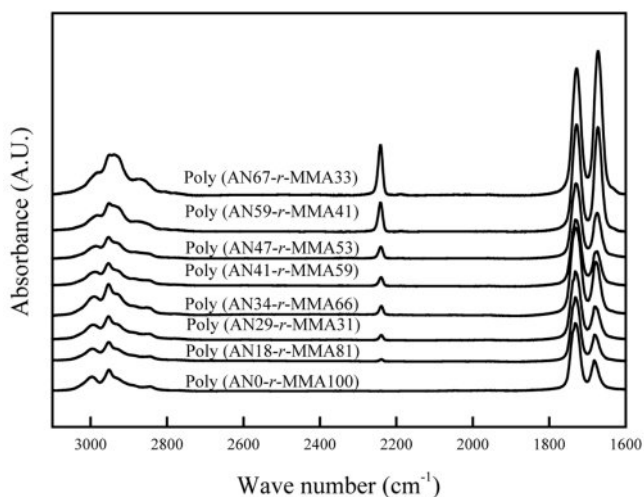


Figure 2. FTIR spectra of p(AN-*r*-MMA)s with various comonomer compositions.

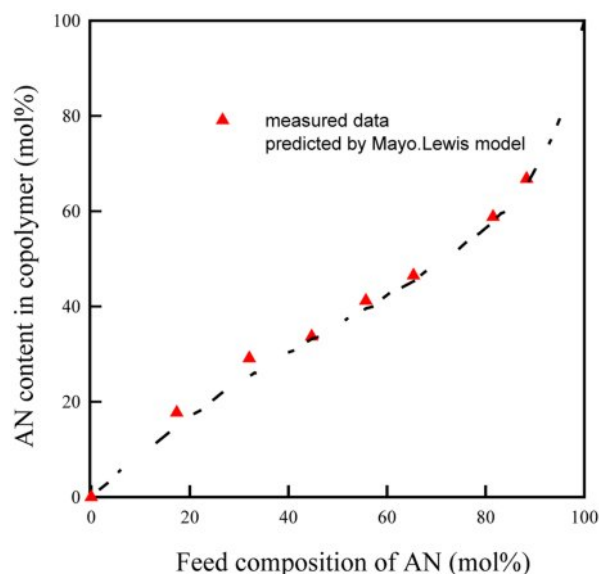


Figure 3. Measured AN content in p(AN-*r*-MMA)s as a function of the feed composition of AN.

얻었다. 조성을 아는 PMMA/PAN 혼합물의 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 피크 면적/ -C=O 피크 면적 비와 합성된 p(AN-*r*-MMA)의 피크 높이를 비교하여 AN 함량을 측정하였다. Figure 3과 Table S1에 합성된 p(AN-*r*-MMA) 공중합체의 AN 함량을 투입 원료의 AN 함량의 함수로 나타냈다. 측정된 AN content는 Mayo-Lewis model로²³ 예측된 값과 잘 일치하는 것을 볼 수 있는데 이로서 공중합체의 합성이 잘 되었고 제시된 공단량체의 조성 측정 방법이 잘 적용된다는 것을 알 수 있었다.

PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 형태학. 다양한 공단량체 조성을 가지는 p(AN-*r*-MMA)와 PK를 용융 블렌딩하였고 형

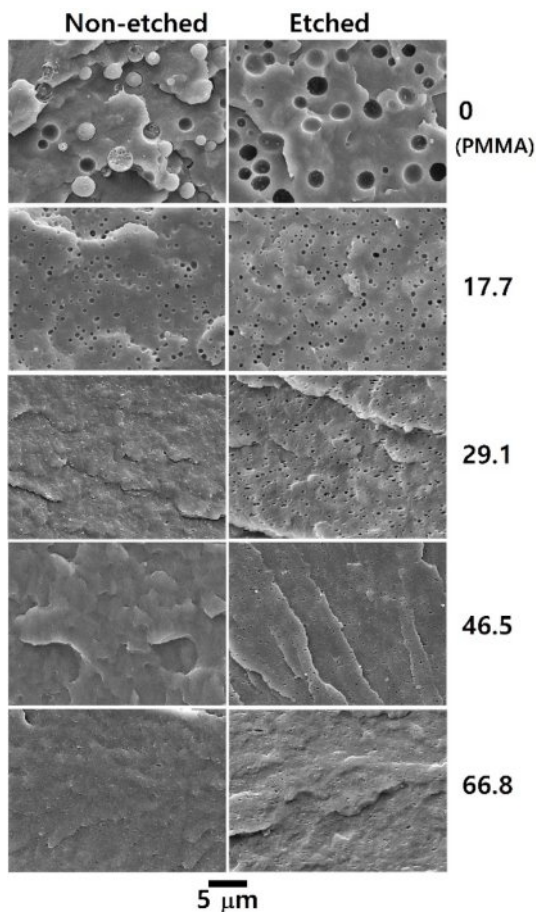


Figure 4. SEM micrographs of PK6/p(AN-*r*-MMA) (90/10) blends. Numbers on the right of the SEM photos are AN mole % in each p(AN-*r*-MMA).

태학을 SEM으로 관찰하였다. 그 중 p(AN-*r*-MMA)의 함량이 10 wt% 인 블렌드의 SEM 사진을 Figure 4에 나타냈다. PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드는 모든 조성에서 상분리된 구조를 나타냈다. 그러나 p(AN-*r*-MMA)의 함량이 적고 p(AN-*r*-MMA)에서 AN의 함량이 높을수록 상의 구분이 불명확 해졌다. 에칭을 하지 않은(Figure 4의 왼쪽 사진들) PK6/p(AN29-*r*-MMA71) (9/1), PK6/p(AN47-*r*-MMA53)(9/1) 및 PK6/p(AN67-*r*-MMA33) (9/1) 블렌드의 사진에서는 분산상인 p(AN-*r*-MMA)를 명확히 볼 수 없다. 마치 PK6과 p(AN-*r*-MMA)가 혼화성이 있는 것 같이 두 상이 구별되지 않았다. 그러나 분산상(minor phase)인 p(AN-*r*-MMA)를 제거하면 상분리 된 구조를 명확하게 볼 수 있었다.

우리는 이전 연구의 PK/SAN와 PK/PA6 블렌드에서도 동일한 관찰을 하였다.^{19,21} 이 블렌드들에서도 분산상을 제거하지 않으면 두 상을 명확하게 구분할 수 없었다. 이는 형태학 관찰을 위하여 시편을 파단시켰을 때 두 상의 계면을 따라 파단이 진행한 것이 아니라 분산상을 관통하여 파단이 진행

하였기 때문이다.¹⁷ 일반적으로 비상용 블렌드는 계면 접착 강도가 낮기 때문에 파단이 주로 계면에서 발생하지만 PK/SAN, PK/PA6 및 PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드 들은 계면의 접착 강도가 높아서 파단이 계면을 따라 진행되지 않고 minor phase를 관통한 것으로 생각된다.

p(AN-*r*-MMA) 상을 에칭으로 제거한 시료(Figure 4의 오른쪽 사진들)들을 보면 AN 함량이 높아질수록 상의 크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 분산상인 p(AN-*r*-MMA)의 점도는 AN 함량에 따라 증가하는 것으로 측정됐기 때문에 (supplementary Figure S1) p(AN-*r*-MMA) 분산상의 크기가 작아지는 것은 점도의 영향은 아니다. p(AN-*r*-MMA) 공중합체의 AN 함량이 높아질수록 PK와 p(AN-*r*-MMA)의 상용성이 높아지기 때문인 것으로 생각된다.

PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 기계적 성질. Figure 5에 PK6/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 충격강도를 나타냈다. 대표적으로 PK6/p(AN18-*r*-MMA82)와 PK6/p(AN29-*r*-MMA71) 두 블렌드에 대한 결과를 나타냈다. 모든 PK6/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 결과는 Figure S2에 나타냈다. PK6/PMMA와 PK6/p(AN18-*r*-MMA82) 블렌드에서는 전 조성에서 negative deviation을 보였다. 비 혼화성 고분자 블렌드의 물성은 일반적으로 두 성분 고분자의 조성 평균 보다 낮은 negative deviation을 보인다. 이보다 더 높은 AN 함량의 p(AN-*r*-MMA)를 포함한 PK6/p(AN-*r*-MMA) 블렌드에서는 p(AN-*r*-MMA)의 함량이 낮을 때는 조성 평균보다 충격 강도가 높았으나 p(AN-*r*-MMA) 함량이 높아질수록 충격 강도가 조성 평균보다 낮은 negative deviation을 보였다(Figure S2참조). p(AN-*r*-MMA)가 PK6와 혼화성(miscibility)을 보이지는 않았지만 AN 함량이 높은 p(AN-*r*-MMA)를 소량 포함하는 블렌드의 충격강도가 높고 블렌드의 충격강도가 강한 negative deviation을 보이지 않는 것으로 보아 p(AN-*r*-MMA)와 PK는 어느 정도 상용성(compatibility)

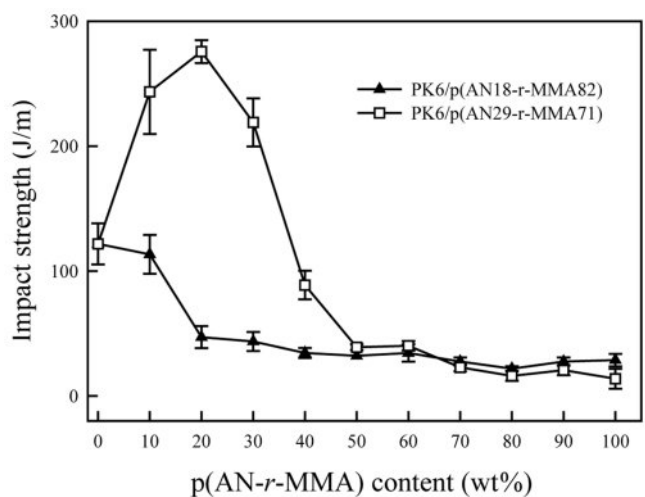


Figure 5. Izod impact strength of PK6/p(AN-*r*-MMA) blends.

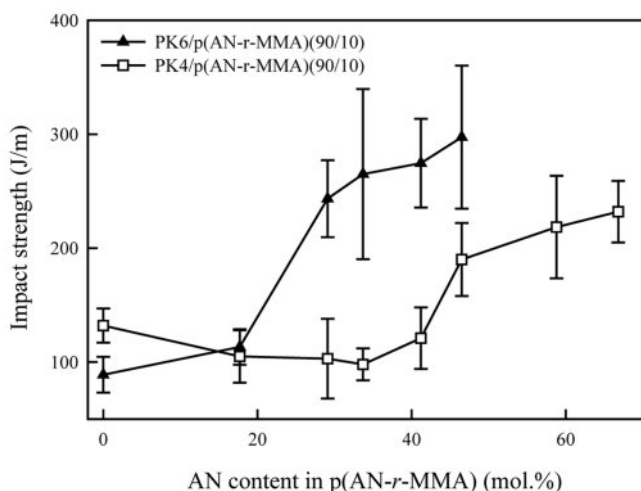


Figure 6. Izod impact strength of PK/p(AN-r-MMA) (90/10) blends as a function of AN content in p(AN-r-MMA).

이 있는 것으로 생각된다.¹¹

Figure 6에 PK/p(AN-r-MMA)(90/10) 블렌드의 충격강도를 p(AN-r-MMA)에서 차지하는 AN 함량의 함수로 나타냈다. AN 함량에 따라 PK/p(AN-r-MMA)(90/10) 블렌드의 충격강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. SEM에 의한 형태학 관찰 결과에 의하면 AN 함량이 증가함에 따라 PK와 p(AN-r-MMA)의 상용성이 높아지는 것으로 추정되었는데 이와 일치하는 결과이다. PK4/p(AN-r-MMA)(90/10) 보다 PK6/p(AN-r-MMA)(90/10)가 더 높은 충격강도를 나타내는 것으로 보아 PK에 존재하는 propylene 단량체의 함량이 높을수록 p(AN-r-MMA)와 친화성이 높아지는 것으로 생각된다. 우리는 예비 연구에서 프로필렌의 함량이 높은 ECOPCO를 얻기 위해서 PK 중합을 수차례 시도하였다. 프로필렌의 함량을 높일수록 반응 속도가 감소하고 수율이 낮아졌으며 합성된 PK terpolymer의 분자량이 낮아졌다. 에틸렌없이 프로필렌만으로 PCO를 합성해보면 올리고머 수준의 생성물을 얻을 수 있었다. 문헌에

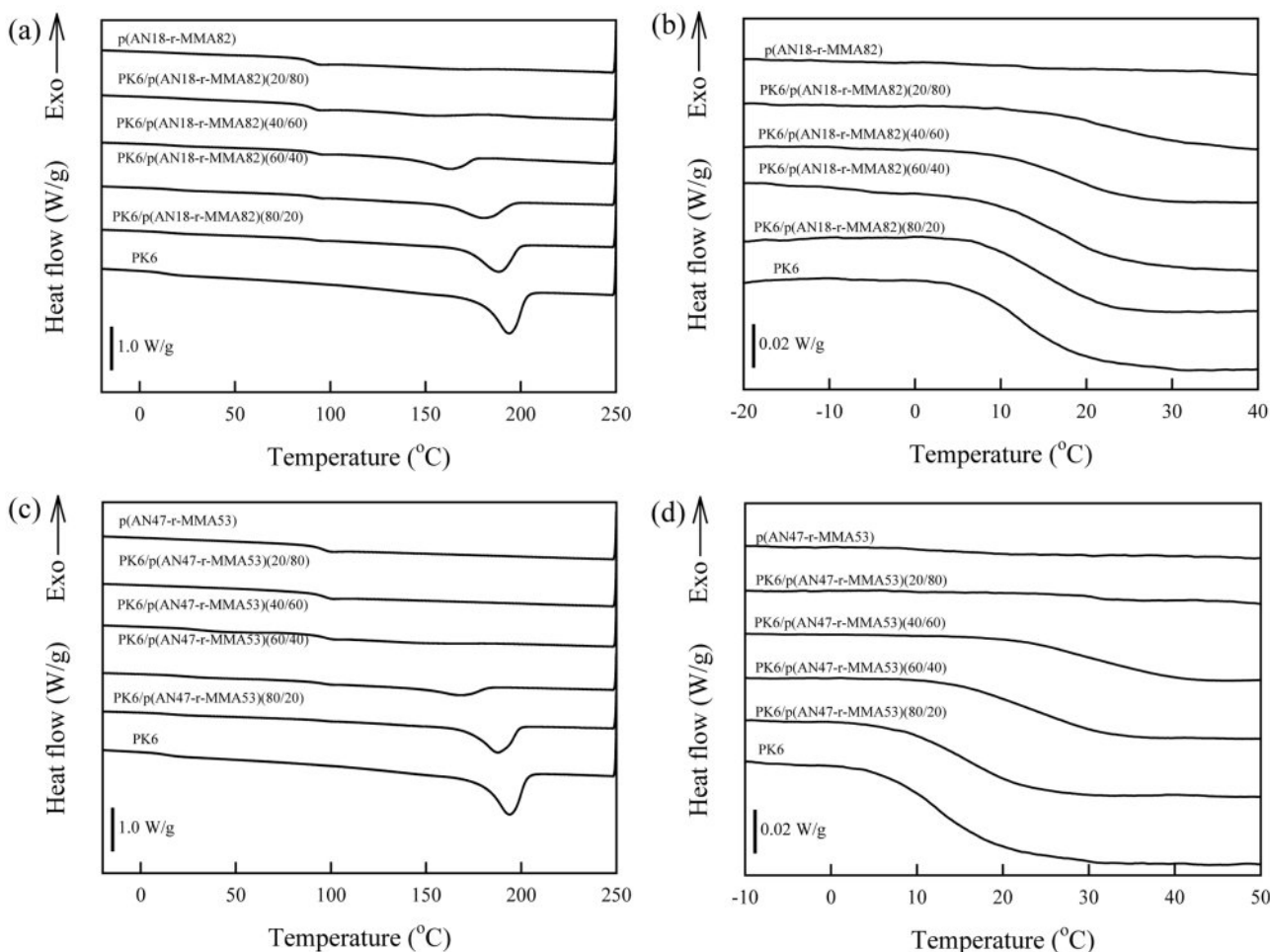


Figure 7. DSC heating thermograms for two selective PK6/p(AN-r-MMA) blends: (a) PK6/AN18-r-MMA82; (b) enlarged thermogram to show the T_g of PK6 phase for PK6/AN18-r-MMA82; (c) PK6/AN47-r-MMA53; (d) enlarged thermogram to show the T_g of PK6 phase for PK6/AN47-r-MMA53.

보고된 miscible PCO/PMMA 및 PCO/SAN 블렌드는 높은 프로필렌 함량 때문에 나타난 결과인지 낮은 분자량으로 인한 결과인지 불확실하다.

p(AN-*r*-MMA)의 AN 함량이 증가할수록 블렌드의 충격 강도가 증가하지만 증가하는 형태는 특정 AN 함량에서 급격히 증가하고 그 이상의 함량에서는 블렌드의 충격강도가 다소 완만하게 증가함을 볼 수 있다. 뒷 부분에 상세히 설명했듯이 AN 함량이 높을 수록 PK의 가교 반응이 많아지므로 상업적인 측면에서는 최적의 AN 함량 범위를 생각할 수 있다. PK6와 블렌드할 때는 AN 함량 29~34 mol.%의 p(AN-*r*-MMA)가 PK4와 블렌드할 때에는 AN 함량 47~50 mol.%의 p(AN-*r*-MMA)가 최적이다.

PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 열적 성질. PK6/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 DSC heating thermogram을 Figure 7에 나타냈다. 합성한 모든 조성의 PK/p(AN-*r*-MMA)는 PK terpolymer와 상분리된 구조를 보임을 SEM으로 관찰하였는데 DSC heating thermogram에서도 전 조성에서 두 개의 T_g 를 나타냈다. p(AN-*r*-MMA) 상의 T_g 는 블렌드 조성에 따라 변하지 않았고 PK6의 T_g 는 블렌드에서 차지하는 p(AN-*r*-MMA)의 양이 많을수록 증가하였다. 고정된 PK6/p(AN-*r*-MMA) 조성(예를 들어 PK6/p(AN-*r*-MMA) (90/10))에서는 p(AN-*r*-MMA)에서 차지하는 AN 함량이 높을수록 PK6의 T_g 는 증가했다(Table S2 참조), p(AN-*r*-MMA)에서 차지하는 AN의 함량이 높을수록(즉 AN 함량이 높은 p(AN-*r*-MMA)를 PK에 혼합할수록) PK6 상의 T_m 과 ΔH_m 는 감소하였다. PK6와 p(AN-*r*-MMA)의 혼화성이 증가하거나 PK6에 가교반응이 많이 일어날 수록 PK6의 T_m 과 ΔH_m 는 감소하고 T_g 는 증가한다. 두가지 중에 가교화 반응이 더 가능성이 높다고 생각하는데 그 이유는 PK6/p(AN-*r*-MMA) 블렌드에서 p(AN-*r*-MMA)의 T_g 는 변화가 없기 때문이다.

SEM 관찰 결과에 의하면 PK terpolymer와 p(AN-*r*-MMA)는 상 분리된 구조를 보였으나 p(AN-*r*-MMA)의 T_g 는 변하지 않고 PK terpolymer의 T_g 만 변하는 것은 매우 특이한 결과이다. 두 고분자가 partial miscibility가 있다면 두 고분자 모두의 T_g 가 변하는것이 일반적이다.¹¹

PK의 가교 반응. PK6/p(AN-*r*-MMA) (90/10) 블렌드의 시편과 시료를 FA에 녹인 용액 사진을 Figure 8에 나타냈다. 시편의 색은 AN 함량이 증가함에 따라 점차 진한 색으로 바뀌어 AN 함량이 46.5 mole%인 시료부터는 거의 검은색에 가까워졌다. 혼련시 블렌드의 mixing torque가 시간에 따라 점점 증가하는 것으로 관찰되었는데 특정시간에서의 mixing torque는 AN 함량에 따라 증가하였다.¹⁹ AN 함량이 58.8과 66.8 mole%인 PK6/p(AN59-*r*-MMA41) (9/1)과 PK6/p(AN67-*r*-MMA33) (9/1) 블렌드는 혼련시 시출성형이 불가능할 정도로 블렌드의 점도가 너무 높아져서 Figure 6에 이 두 블렌드의 데이터는 나타낼 수 없었다. 블렌드 시료를 FA에 용해시키면 젤과 같은

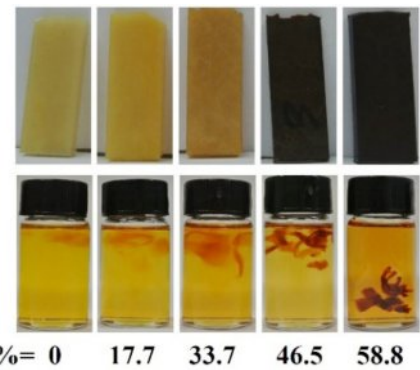


Figure 8. Photos of PK6/p(AN-*r*-MMA)(90/10) specimens and their solution in FA.

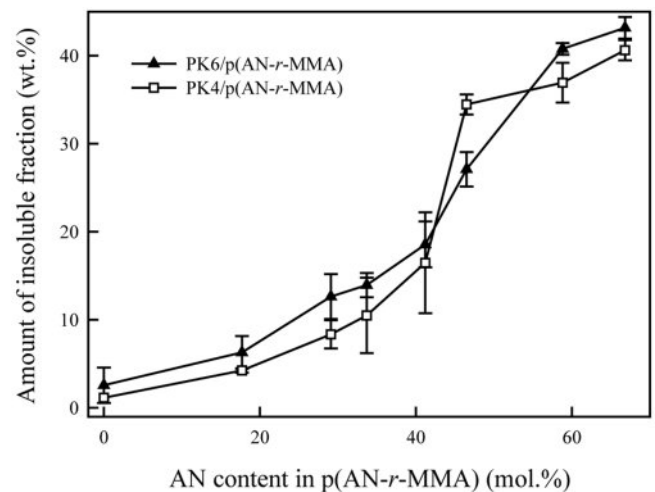


Figure 9. Amount of insoluble fraction of PK/p(AN-*r*-MMA)(90/10) blends as a function of AN content in p(AN-*r*-MMA) PK4 PK6.

불용 성분(insoluble fraction)을 볼 수 있었는데 불용 성분의 양은 AN content에 따라 증가하였다(Figure 9). 이 불용 성분은 가교된 PK로 추정되는데 AN 함량에 따라 불용 성분이 증가하는 것으로 보아 p(AN-*r*-MMA)에서 질소 성분이 PK의 가교를 촉진시키는 것으로 보인다.

Figure 10에 혼련 시간에 따른 충격강도와 불용 성분의 양을 나타냈다. 혼련 시간이 증가함에 따라 충격 강도가 증가하고 불용 성분이 증가하는 결과로부터 충격 강도 증가의 상당 부분이 PK의 가교화에 따른 결과임을 알 수 있다. 가교화 때문에 블렌드에서 PK의 T_g 만 변하고 p(AN-*r*-MMA)의 T_g 는 변하지 않은 것으로 보인다.

Figure 11에 불용 성분의 FTIR을 나타냈다. 불용 성분 -C≡N에서 유래한 피크가 존재함을 볼 수 있는데 이는 가교화된 성분은 PK로만 이루어진 것이 아니라 PK와 p(AN-*r*-MMA)이 반응에 의하여 결합된 것을 의미한다. 단순히 물리

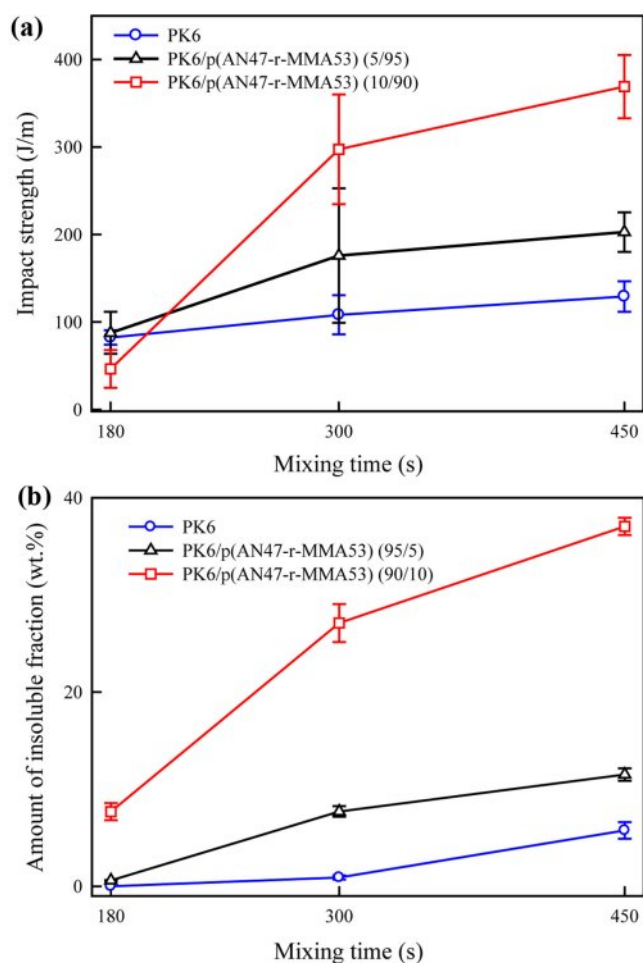


Figure 10. (a) Izod impact strength; (b) amount of insoluble fraction of PK6/p(AN-*r*-MMA) (90/10) blends as a function of AN content in p(AN-*r*-MMA).

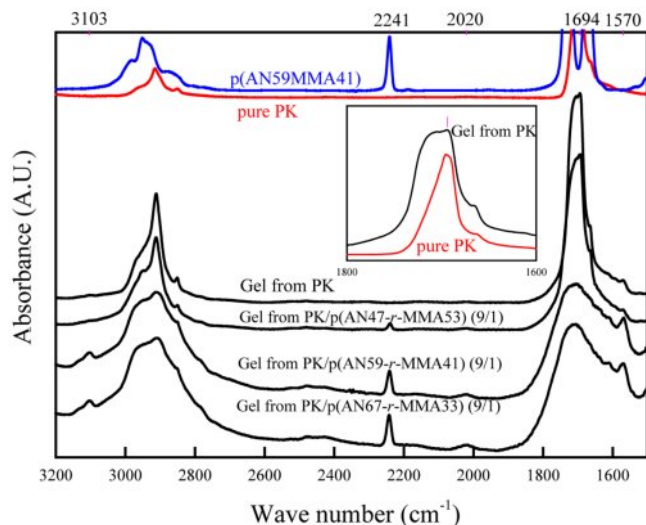


Figure 11. FTIR spectra of PK, p(AN-*r*-MMA) and insoluble fraction of PK/p(AN-*r*-MMA) blends in FA.

적인 혼합에 의한 p(AN-*r*-MMA)의 존재 가능성을 없애기 위하여 속슬렛 장치로 불용 성분에서 반응되지 않은 p(AN-*r*-MMA)을 충분히 추출하였다. PK만으로 이루어진 젤과 PK/p(AN-*r*-MMA)에서 생성된 젤은 1694 cm⁻¹ 부근의 카보닐 피크에서 차이를 보였다.

PK의 카보닐 피크에 비해 PK에서 생성된 젤의 카보닐 피크가 더 폭이 넓었고 PK/p(AN-*r*-MMA)에서 생성된 젤은 카보닐 피크의 폭은 그보다도 훨씬 넓었다. 이는 PK의 카보닐이 가교 결합의 중심에 있다는 것을 나타낸다. PK로부터 생성된 젤에서는 볼 수 없는 3103, 2020과 1570 cm⁻¹의 피크들이 PK/p(AN-*r*-MMA)에서 생성된 젤에서 관찰되는 것으로 보아 PK의 가교화에 의한 젤 생성 시 p(AN-*r*-MMA)가 가교 결합에 참여한 것으로 생각된다. 이렇게 가교된 고분자는 PK를 구성하는 단량체와 p(AN-*r*-MMA)를 이루는 단량체가 모두 존재하기 때문에 두 고분자와 모두 친화성이 높고 블렌드의 계면에 위치하여 분산상의 크기를 줄여주고 물성증가에 기여를 하였고 PK의 가교화도 물성 증가에 기여하여 상대적으로 높은 충격 강도를 나타낸 것으로 생각된다.

결론

프로필렌 함량이 다른 두 지방족 PK와 공단량체 조성이 다른 p(AN-*r*-MMA) 사이의 상용성을 조사하였다. PK와 p(AN-*r*-MMA)는 혼화성이 없이 상분리된 구조를 나타냈지만 두 고분자 사이의 어느 정도의 상용성은 존재하였다. PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드의 충격강도는 조성 평균 보다 약간 작은 약한 negative deviation을 보였고 submicron 크기의 분산상을 나타냈다. 프로필렌 함량이 6 mole%인 PK가 프로필렌 함량이 3.9 mole%인 PK에 비해 p(AN-*r*-MMA)와 더 높은 상용성을 갖는 것으로 나타났다. p(AN-*r*-MMA)에서 차지하는 AN의 함량이 높을수록 PK상의 T_g 는 높아졌고 결정화도는 감소하였다. 그러나 p(AN-*r*-MMA)의 T_g 는 변화하지 않았다. PK/p(AN-*r*-MMA) 블렌드를 용융 가공하면 시간에 따라 충격강도와 점도가 증가하고 포름산에 녹지 않는 비용해 성분이 증가하였다. 비용해 성분은 가교된 PK와 화학적으로 결합된 p(AN-*r*-MMA)로 이루어진 것으로 추정된다. 이렇게 형성된 고분자가 상용화제의 역할을 하고 가교된 고분자의 영향으로 높은 충격강도를 나타낸 것으로 나타났다.

감사의 글: 이 논문은 2025년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

Supporting Information: Figure 3에 관한 상세 데이터, PK6/p(AN-*r*-MMA)(9/1) 블렌드의 thermal property와 p(AN-*r*-MMA)

의 유동지수는 다음 사이트에서 얻을 수 있습니다(<http://journal.polymer-korea.or.kr>).

참고문헌

1. Yang, Y.; Li, S.-Y.; Bao, R.-Y.; Liu, Z.-Y.; Yang, M.-B.; Tan, C.-B.; Yang, W. Progress in Polyketone Materials: Blends and Composites. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 1478-1487.
2. Shkolnik, S.; Weil, E. D. Stabilization of Alternating Carbon Monoxide-ethylene Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1691-1704.
3. Chiantore, O.; Lazzari, M.; Ciardelli, F.; De Vito, S. Pyrolysis and Thermal Degradation of Ethylene-carbon Monoxide Alternating Copolymers. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2589-2597.
4. Ash, C. E. Alternating Olefin/Carbon Monoxide Polymers: A New Family of Thermoplastics. *Int. J. Polym. Mater.* **1995**, *30*, 1-13.
5. Waddon, A. J.; Karttunen, N. R.; Lesser, A. J. On the Crystalline Structure and Morphology of Aliphatic Ketone Terpolymer. *Macromolecules* **1999**, *32*, 423-428.
6. Sommazzi, A.; Garbassi, F. Olefin-carbon Monoxide Copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1547-1605.
7. Bae, J.; Kim, B. C. The Rheological Design of Aliphatic Polyketone Terpolymer Blends with Polyester Thermoplastic Elastomer. *Macromol. Res.* **2014**, *22*, 1165-1169.
8. Eom, Y.; Bae, J.; Kim, B. C. The Role of a Polyester-Based Thermoplastic Elastomer in the Crystallization of an Aliphatic Polyketone Terpolymer. *Polym. J.* **2015**, *47*, 493-497.
9. Lagaron, J. M.; Vickers, M. E.; Powell, A. K.; Davidson, N. S. Crystalline Structure in Aliphatic Polyketones. *Polymer* **2000**, *41*, 3011-3017.
10. Lagaron, J. M.; Powell, A. K.; Davidson, N. S. Characterization of the Structure and Crystalline Polymorphism Present in Aliphatic Polyketones by Raman Spectroscopy. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1030-1035.
11. Ajitha, A. R.; Thomas, S. *Compatibilization of Polymer Blends: A Theoretical and Experimental Approach*. Elsevier: Amsterdam, 2020.
12. 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.
13. de Vos, S. C.; Huhn, W.; Rieger, B.; Möller, M. Novel Blends of Alternating Propene-carbon Monoxide Copolymers and Styrenic Copolymers. *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 611-618.
14. 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.
15. 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.
16. Zhou, Y. C.; Li, S.-Y.; Yang, Y.; Bao, R.; Liu, Z.; Yang, M.; Yang, W. Morphologies, Interfacial Interaction and Mechanical Performance of Super-tough Nanostructured PK/PA6 blends. *Polym. Test.* **2020**, *91*, 106777.
17. 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.
18. Zhai, Y.; Luo, Y.; Wang, X.; Zhang, C.; Deng, P.; Chen, H.; Zhang, R.; Bao, R.; Zhou, Y.; Yang, M.; Yang, W. Understanding the Molecular Origin of the Superior Toughness of Polyamide-6/polyketone Blends by Solid-state NMR Spectroscopy. *Polymer* **2022**, *259*, 125324.
19. Kwon, H. G.; Park, J.; Kim, N.; Lee, S.; Shim, J.; Lee, M.; Son, Y. High Impact Strength of Aliphatic Polyketone/polyamide 6 Blends Induced by a Chemical Reaction. *J. Elastomers Plast.* **2023**, *55*, 123-134.
20. Son, Y.; Lee, S. Compatibility Between Aliphatic Polyketone Terpolymer and Nylon6 Polymer Blend. *J. Polym. Res.* **2023**, *30*, 33.
21. 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.
22. Son, Y. Development of a Novel Microcompounder for Polymer Blends and Nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 609-619.
23. Khesareh, R.; McManus, N. T.; Penlidis, A. High Temperature Bulk Copolymerization of Methyl Methacrylate and Acrylonitrile. I. Reactivity Ratio Estimation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 843-851.

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