

Nylon 6-Polyethersulfone-Nylon 6 블록 공중합체의 합성과 성질

안태완[†] · 홍성철 · 정한모* · 김정호**

서울대학교 공업화학과, *울산대학교 화학과, **동양나이론 중앙연구소
(1994년 4월 6일 접수)

Synthesis and Characterization of Nylon 6-Polyethersulfone-Nylon 6 Block Copolymers

Tae Oan Ahn[†], Sung Chul Hong, Han Mo Jeong*, Jung Ho Kim**

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

**Central R & D, Tongyang Nylon Co., Anyang 430-080, Korea

(Received April 6, 1994)

요 약 : Polyethersulfone(PES)과 Nylon 6 블록으로 구성된 블록 공중합체를 합성하고 그 구조와 성질을 조사하였다. 4,4'-sulfonyldiphenol과 과량의 bis-(p-chlorophenyl)sulfone을 용액 중증합하여 말단이 Cl인 PES oligomer를 합성하고 이를 활성제로 사용하여 ϵ -caprolactam을 음이온 개환 중합시켜 Nylon 6-PES-Nylon 6 블록 공중합체를 합성하였다. 합성된 블록 공중합체는 IR, NMR 등을 이용하여 구조를 확인하고 조성을 분석하였다. 투과 전자현미경을 사용하여 블록 공중합체의 morphology를 관찰하였고, 열중량 분석으로 열안정성을 조사하였다. DSC로 열적 성질을 조사하고 이로부터 블록 간의 상용거동을 조사하였다.

Abstract : Nylon 6-Polyethersulfone(PES)-Nylon 6 block copolymers were synthesized and their structure and properties were examined. PES oligomers of various molecular weights with chlorine end group were prepared by the solution polycondensation reaction of 4,4'-sulfonyldiphenol and excess amount of bis-(p-chlorophenyl)sulfone to guarantee terminal chlorine. These polymeric activators, i.e., PES oligomers with terminal chlorine, were used as activators to prepare Nylon 6-PES-Nylon 6 block copolymers by anionic ring opening polymerization of ϵ -caprolactam. The structure and properties of these block copolymers were examined by IR, NMR, transmission electron microscopy, and thermogravimetric analysis. Miscibility between PES block and Nylon 6 block was analyzed from the thermal properties measured by differential scanning calorimetry.

Keywords : polyethersulfone, Nylon 6, block copolymer.

서 론

1972년 ICI사에 의하여 처음 선보인 polyethersulfone(PES, Victrex[®])은 230°C 이상의 높은 유리 전이 온도(T_g)를 가진 비결정성 슈퍼 엔지니어

링 플라스틱으로 높은 열안정성을 가지며, 충격강도, 내가수분해성 등이 우수하다.

그러나, 다른 비결정성 고분자들처럼 stress 하에서 crack이 일어나기 쉽고 notch가 존재하는 경우 내충격강도가 좋지 못한 단점들을 가지고 있으

므로,¹ 결정성 고분자와 블렌딩하여 물성을 개선할 필요가 있다.² 한편 범용 엔지니어링 플라스틱인 Nylon 6는 결정성 고분자로 강인성, 내마모성, 내유성, 내약품성 등이 좋으나, 건조한 상태 또는 T_g 이하에서 내충격강도가 좋지 못하며 T_g 가 낮아 내열성이 좋지 못한 단점이 있다.

PES와 Nylon 6를 블렌드할 경우 서로의 단점을 보완할 수 있을 것으로 예상되나 두 물질이 상용성이 없기 때문에 단순한 블렌드물에서는 유용한 물성을 얻을 수 없을 것으로 생각되며 상용화제를 사용할 필요가 있다. PES와 Nylon 6로 구성된 블록 공중합체는 PES/Nylon 6 블렌드 계에서 유용한 상용화제로 이용될 수 있을 것으로 예측되나 이의 합성 또는 이용에 관한 연구는 본 연구자의 조사 범위에서는 아직 보고된 바 없으며, 비슷한 예로 polysulfone과 Nylon 6로 구성된 블록 공중합체의 합성과 블렌드에서의 이용에 관한 연구 보고는 있다.²⁻⁵ 따라서 본 연구에서는 우선 PES/Nylon 6 블렌드 계에서 상용화제로 사용위한 Nylon 6-PES-Nylon 6 블록 공중합체를 합성하고, 합성한 블록 공중합체의 구조, 구성 블록간의 상용성, 열적 성질 등을 조사하였다.

실 험

시 약. PES합성을 위한 단량체인 4,4'-sulfonyldiphenol(bisphenol S)과 bis-(p-chlorophenyl)sulfone (DCDPS), 그리고 potassium carbonate (K_2CO_3)는 Aldrich제 시약을 그대로 사용하였다. Nylon 6의 단량체인 ϵ -caprolactam(CL, BASF)

은 acetone에서 재결정한 후, 약 70℃, 2 torr에서 1주일 이상 건조하여 사용하였다. Sodium hydride(NaH, 55-60% dispersion in oil, Fluka)는 그대로 사용하였으며, 투과전자현미경(TEM) 관찰을 위한 시료 염색제인 osmium tetr-oxide (OsO_4 , Aldrich)는 증류수/포르말린(50/50 v/v) 혼합액에 1wt% 용액으로 묽혀 사용하였다.

Nylon 6-PES-Nylon 6 블록 공중합체의 합성.

Cl 말단인 PES oligomer의 합성 : 3구 반응조에 물비를 맞춘 bisphenol S와 DCDPS를 칭량하여 넣은 후 bisphenol S 몰수의 1.2~1.5배에 해당하는 K_2CO_3 를 투입하였다. 총 고분자의 농도가 25wt/v%가 되도록 용매인 sulfolane을 넣으면서 서서히 교반하고 이어서 용매 양의 절반 정도인 toluene을 첨가하였다. 온도를 120℃까지 승온시키고 toluene과 물이 공비되어 제거될 때까지 4시간 이상 유지시킨 후, 반응조의 온도를 225℃까지 승온시키고 5시간 이상 반응시켜 Cl 말단인 PES oligomer를 합성하고, 이를 약 10배의 메탄올에 교반하면서 침전시켰다. 이 침전물을 메탄올/물(50/50) 용액에서 환류시키면서 이틀 이상 세척한 후 다시 메탄올로 하루 이상 세척하고, 100℃에서 72시간 이상 진공 건조하였다. 여러 종류의 Cl 말단인 PES oligomer를 합성한 처방을 Table 1에 나타내었다.

블록 공중합체의 합성 : 분리형 반응조에 Cl 말단인 PES oligomer를 칭량하여 넣은 후 건조시킨 CL을 처방에 맞도록 칭량하여 넣고 질소 분위기를 유지시키면서 온도를 175℃까지 상승시켰다. PES oligomer가 용융된 CL에 균일하게 녹을 때까지

Table 1. Recipe for the Synthesis of Chlorine-Terminated Polyethersulfone Oligomer

Designation	Feed					Monomer Feed Ratio ^{a)}	Yield (%)
	Bisphenol S (g)	DCDPS (g)	K_2CO_3 (g)	Sulfolane (mL)	Toluene (mL)		
PES 2	10.49	14.51	6.95	100	50	0.824	85.9
PES 5	11.06	13.93	7.28	100	50	0.917	91.6
PES 7	11.28	13.72	7.48	100	50	0.937	84.8

a) monomer feed mole ratio : bisphenol S/DCDPS

Table 2. Recipe for the Synthesis of Nylon 6-PES-Nylon 6 Block Copolymers

Designation	PES Oligomer			CL		NaH		Yield (%)
	Name	g	mol($\times 10^3$)	g	mol	g	mol($\times 10^2$)	
SN-2-85	PES 2	6.0	2.22	34.0	0.30	0.50	2.08	80
SN-5-75	PES 5	10.0	1.97	30.0	0.27	0.24	1.00	63
SN-7-95	PES 7	2.0	0.28	38.0	0.34	0.04	0.17	93
SN-7-75	PES 7	10.0	1.40	30.0	0.24	0.27	1.12	43

서서히 교반하고 교반 속도를 증가시키면서 NaH를 투입하고 이후 반응이 진행되어 반응물의 점도가 상승, 교반이 불가능해지면 교반을 멈춘 후 온도를 105℃로 낮추고 3시간 이상 유지시켰다. 반응기를 상온까지 식힌 후 합성된 블록 공중합체를 0.5% formic acid 수용액, 60℃ 메탄올, DMF에서 각각 24시간 이상 교반시키며 세척하여 미반응 CL, Nylon 6 oligomer, PES homopolymer 등을 제거한 후 다시 메탄올로 세척하고 약 100℃에서 3일 이상 진공 건조하였다.

여러가지 종류의 블록 공중합체를 합성한 처방을 Table 2에 나타내었다.

분 석.

PES oligomer와 블록 공중합체의 구조와 조성분석
: Perkin Elmer사의 FT-IR spectrometer 725X로 IR 분석을 하였다. 핵자기공명 분석의 경우, PES oligomer는 DMSO-d₆에 녹이고, 블록 공중합체는 trifluoroacetic acid에 녹여 Bruker사의 AM 300 FT-NMR로 분석하였다. 블록 공중합체의 조성 분석을 위한 원소 분석은 시료를 충분히 진공 건조시킨 후 Yanaco사의 MT-2 CHN corder를 사용하여 분석하였다. 또한 PES oligomer 중의 Cl 함량을 정량하기 위해 X-선 형광 분석(XRF)을 하였다. 시료는 pellet 상으로 만들어 측정하였으며, 기기는 Rigaku사의 3270S를 사용하였다.

블록 공중합체의 morphology 관찰 : 투과 전자현미경(TEM)으로 블록 공중합체의 morphology를 관찰하였다. 시료는 증류수/포르말린(50/50 v/v) 혼합액에 OsO₄를 1wt%로 녹인 용액에서 72시간 처리한 다음 microtome으로 얇게 자른 후 Jeol

사의 TEM(100CX II)을 이용하여 배울 50000배로 관찰하였다.

블록 공중합체의 열적 성질조사 : 시차 주사 열분석(DSC)은 Perkin Elmer사의 DSC-4를 사용하여 행하였다. 시료를 280℃에서 5분간 annealing 시키고 액체 질소에 담구어 급냉시킨 후, 0℃에서 260℃까지 20℃/min로 승온시키면서 T_g, 저온결정화온도(T_{cc}), 녹는점(T_m) 등을 측정하였고, 이어서 10℃/min의 속도로 강온시키면서 강온결정화온도(T_{mc})를 측정하였다. 열중량 분석(TGA)은 시료 10mg을 사용하여 Shimadzu사의 thermogravimeter(TG-30)로 질소기류 하에서 20℃/min의 속도로 승온시키면서 행하였다.

결과 및 고찰

Cl 말단인 PES oligomer의 합성. PES를 합성하는 방법에는 크게 약염기 또는 강염기에 의한 polyetherification 방법과 polysulfonation 방법이 있다.⁶⁻¹² 본 실험에서는 비교적 간단하여 부반응이 적은 약염기에 의한 polyetherification 방법으로 합성하였다. Cl 말단인 PES oligomer는 분자량이 약 2000, 5000, 7000인 3가지 종류를 합성하였고, Cl 말단을 확보하기 위하여 bisphenol S에 비해 과량의 DCDPS를 사용하였으며, 두 단량체의 공급비로 분자량을 조절하였다. 화학 반응식은 Fig. 1과 같다.

합성한 PES oligomer의 화학적 구조와 분자량을 조사하기 위하여 IR, NMR, XRF분석 등을 실시하였으며 측정된 PES oligomer의 분자량과 T_g를 Table 3에 나타내었다.

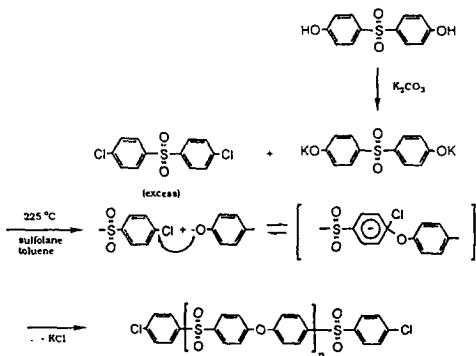


Fig. 1. Mechanistic Scheme of polyethersulfone synthesis.

Table 3. Characterization of Chlorine-Terminated PES Oligomer

Designation	Number Average Molecular Weight				T_g (°C)
	NMR	IR	XRF	Calculated ^{a)}	
PES 2	2700	2000	2300	2400	189
PES 5	5100	3700	3900	5300	205
PES 7	7100	7300	6600	7200	219

a) calculated by degree of polymerization = $(1+r)/(1-r)$, r = monomer feed ratio

한편 IR과 NMR에서 -OH 피크가 관찰되지 않은 것은 말단이 -Cl임을 보여주며, 분자량은 양 말단 모두가 Cl임을 전제로 하여 구하였다. IR에 의한 Cl 말단인 PES oligomer의 분자량 결정은 DCDPS와 bisphenol S의 혼합물을 표준시료로 하여 760 cm^{-1} 의 C-Cl band와 1150 cm^{-1} 의 SO_2 band의 면적비로부터 표준시료 중의 Cl 함량에 대한 검량곡선을 작성한 뒤, PES oligomer 중 말단 Cl 함량을 정량하여 분자량을 계산하였으며 이를 Table 3에 나타내었다.^{13,14} XRF도 마찬가지로 방법으로 표준시료를 만든 후 PES oligomer 중의 Cl 함량을 정량하여 분자량을 계산하였다. 또한, NMR의 경우 다음 화학 구조식에서 보이는 바와 같이 Cl 말단인 PES oligomer의 말단 수소(g)의 피크가 7.7ppm에서 나타나 내부 수소(b와 c)의 피크(8.0ppm과 7.3ppm)와 분리되므로, 이들 면적으로부터 PES oligomer의 분자량을 계산할 수 있으며 이 결과를

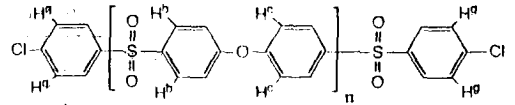


Table 3에 나타내었다.^{15,16}

분석 결과가 계산치와 비교적 일치하는 것은 말단이 Cl로 확보되어 있음을 간접적으로 보여준다 (Table 3).

블록 공중합체의 합성. 활성제로 CL을 음이온 개환 중합시킬 경우 Nylon 6 사슬에 활성제가 함유되므로 이를 이용하면 원하는 구조의 블록 공중합체를 합성할 수 있다. DCDPS가 CL의 음이온 중합에서 활성제로 알려져 있으므로 본 실험에서는 Cl 말단의 PES oligomer를 활성제로 사용하여 Nylon 6-PES-Nylon 6 triblock 공중합체를 합성하였다.²⁻⁵ 이 반응의 메카니즘은 Fig.2와 같다.^{17,18}

Table 2에는 다양한 길이와 조성의 블록 공중합체를 합성하기 위한 처방을 나타내었다. 블록 공중합체의 수율은 PES oligomer의 분자량이 증가함에 따라, PES oligomer/CL의 공급비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이는 PES의 분자량이 증가할 수록, 또 PES oligomer/CL의 공급비가 증가할 수록 CL 용융체에 대한 PES oligomer의 용해 정도가 감소하여 반응물의 불균일 정도가 커

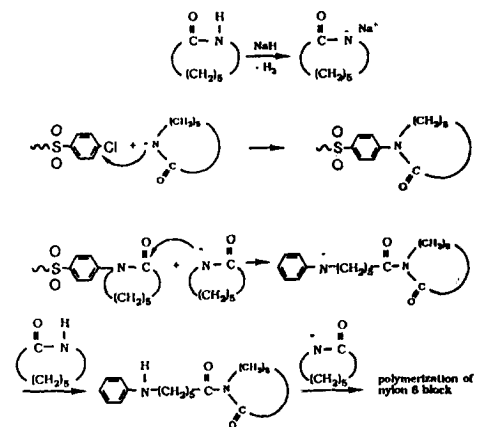


Fig. 2. Mechanistic scheme of block copolymer synthesis.

지고, 활성제 말단의 유동성이 작아지며, 반응물의 유동 가능 시간이 감소하여, 단량체가 성장 반응기에 접근하기가 어려워지기 때문에 생각된다.

합성한 블록 공중합체를 IR 및 NMR로 분석하여 구조를 조사하였다. Fig. 3에 합성한 블록 공중합체의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 3300cm^{-1} 의 N-H 신축 피크, 2900cm^{-1} 의 지방족성 C-H 피크, 1640cm^{-1} 와 1540cm^{-1} 의 amide 띠, 1100cm^{-1} 와 1150cm^{-1} 의 SO_2 신축 피크, 1075cm^{-1} 의 C-O-C 피크 등 Nylon 6와 PES의 특징 피크들은 공중합체가 효율적으로 합성되었음을 보여 준다.¹⁹⁻²¹ IR에 의한 블록 공중합체 중 PES와 Nylon 6의 조성 분석은 PES homopolymer와 Nylon 6 homopolymer의 블렌드 물을 표준시료로 하여 1150cm^{-1} 의 PES SO_2 band와 2900cm^{-1} 의 Nylon 6의 C-H band로부터 검량 곡선을 작성하여 행하였다.

Fig.4에는 블록 공중합체의 NMR 스펙트럼을 나타내었다. 8.1ppm과 7.2ppm의 방향족성 수소 피크, 1~3ppm의 Nylon 6의 CH_2 피크 등 PES와 Nylon 6의 해당 피크들이 모두 나타나 있음을 볼 수 있다. NMR에 의한 블록 공중합체의 조성

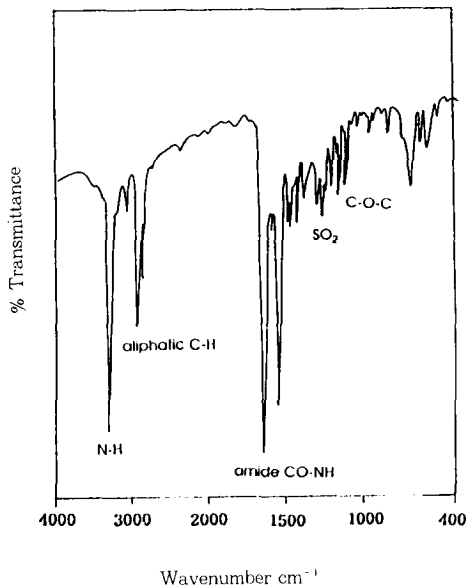


Fig. 3. IR spectrum of block copolymer (SN-5-75).

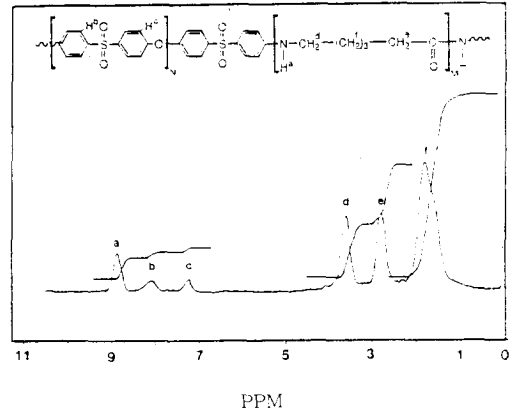


Fig. 4. NMR spectrum of block copolymer (SN-7-75).

분석은 PES의 방향족 수소 피크와 Nylon 6의 지방족 수소 피크의 면적으로부터 계산하였다.

Table 4에서 블록 공중합체 중 Nylon 6 블록의 조성은 CL의 조성과 거의 일치하나 대개 투여한 CL의 조성보다 Nylon 6 블록의 함량이 많은데, 이는 활성제가 반응 개시에 전부 참여하지 못했거나, Nylon 6 블록의 함량이 적은 일부 공중합체가 추출시 제거되었기 때문으로 생각된다.²² Nylon 6 블록의 분자량은 블록 공중합체가 Nylon 6-PES-Nylon 6의 triblock구조이며, 블록 공중합체 합성시 PES 블록의 절단이 일어나지 않고 애초 PES 블록의 분자량이 유지되는 것으로 가정하고, NMR로 측정된 CL 말단인 PES oligomer의 분자량 (Table 3)과 원소 분석으로 측정된 블록 공중합체 중 구성 블록의 조성 (Table 4)를 사용하여 계산하였다.

블록 공중합체의 상 거동. 블록 공중합체는 구성 블록의 수, 길이, 화학적 구조 등에 따라 다양한 상평형 거동, 혹은 상분리 거동을 보인다. Meier²³, Fedors,²⁴ Krause²⁵ 등의 이론에 의하면 블록 공중합체는 블록 간의 공유 결합에 의한 사슬 운동의 제약 때문에 상 분리에 필요한 분자량이 단일 중합체의 경우보다 약 2.5~5.0배 크며, 상 분리 정도는 구성 블록의 분자량이 클수록, 구성 블록 사이

Table 4. Characterization of Nylon 6-PES-Nylon 6 Block Copolymers

Designation	CL wt% in feed	Nylon 6 Content(wt%) in Block Copolymer			[η] ^{b)}	Nylon 6 Block	
		IR	NMR	Elemental Analysis ^{a)}		$\bar{M}_n$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
SN-2-85	85	88.5	84.9	87.9	-	9800	60
SN-5-75	75	84.9	81.3	83.0	0.846	12800	58
SN-7-75	75	79.6	84.8	73.3	0.717	9700	54
SN-7-95	95	95.7	-	95.7	2.293	79000	52

a) determined by C. H. N analysis

b) measured at 25°C in m-cresol

 T_g of PES block was not detected by DSC

의 interaction parameter 값이 클수록 크다.²⁶ Fedors에 따르면 Nylon 6-PES-Nylon 6 블록 공중합체의 경우 PES 블록의 분자량 약 5000 이상, Nylon 6 블록의 분자량 약 3000이상의 범위에서 상분리 될 것으로 예상된다.²⁴

Krause는 혼합 상태에서 상분리될 때의 엔탈피와 엔트로피의 변화를 고찰하였으며 이로부터 다음 식과 같은 critical interaction parameter를 계산할 수 있다. 블록 공중합체의 interaction parameter 값이 critical interaction parameter 값보다 크면(f 가 양이면) 상 분리가 일어난다고 예측할 수 있다.^{25,27}

$$(\chi_{ab})_{cr} = \frac{Z \times V_f}{(Z-2) \times V_{a,c} \times V_{b,c}} \times \frac{N_c}{V} \times \left[-V_{a,c} \ln V_{a,c} - V_{b,c} \ln V_{b,c} + 2(m-1) \frac{\Delta S_{dis}}{R} - \ln(m-1) \right]$$

$$f = \chi_{ab} - (\chi_{ab})_{cr}$$

여기서 Z 는 격자 배위수, N_c 블록 공중합체의 분자 수, V 는 계의 전체부피, V_f 은 단위 격자의 부피, $V_{a,c}$ 와 $V_{b,c}$ 는 a와 b 블록의 부피분율, m 은 블록 공중합체의 블록 수를 나타내며, Krause는 블록의 화학구조와 관계없이 S_{dis}/R 은 1, Z 는 8이라 가정하였다. Solubility parameter로부터 계산한 interaction parameter 값과 critical interaction parameter의 계산에 사용한 수치들을 Table 5에 나타내었다.

본 실험에서 합성한 블록 공중합체의 상 분리 여부를 알아 보기 위하여 TEM으로 morphology를 관찰하였다. 시료는 280°C에서 10분간 열 처리하여 결정을 용융시킨 후 압착하여 얇은 필름을 만들고 급냉시켜 구성 블록의 결정화를 최대한 억제하였으며, 이를 OsO_4 /formaline 수용액으로 car-bamide기를 선택적으로 염색하여, Nylon 6 블록

Table 5. Parameters for Thermodynamic Equation for Phase Separation

Designation	Volume of A block (cm ³ /mol)	Volume of B block (cm ³ /mol)	$V_{a,c}$	$V_{b,c}$	N_c/V (10 ⁻⁵)	$(\chi_{ab})_{cr}$	f
SN-2-85	1989.4	7975.8	0.1109	0.8891	5.574	0.2537	-0.1477
SN-5-75	3773.0	10177.1	0.1564	0.8436	4.145	0.1443	-0.0383
SN-7-75	5247.9	7893.0	0.2995	0.7505	4.754	0.1009	0.0051
SN-7-95	5247.9	64297.0	0.0392	0.9608	0.747	0.0846	0.0214

A=PES, B=Nylon

 $Z=8$, $\Delta S_{dis}/R=1$, $m=3$
 $\chi_{ab}=0.1060$ (from solubility parameter of PES and Nylon 6)

의 전자 밀도를 높여줌으로써 전자 현미경 상에서의 명암 차이를 극대화시켰다.²⁷

Fig. 5는 이들의 TEM 사진이다. SN-2-85, SN-5-75, SN-7-95의 경우 분리된 뚜렷한 상을 관찰하기 어려우나 SN-7-75의 경우 검게 착색된 Nylon 6 상 중에 상대적으로 흰 약 150 Å~200 Å 크기의 PES상이 분리되어 관찰됨을 볼 수 있다. 구성 블록의 분자량이 모두 5000을 크게 초과 하면서, 조성이 한쪽에 크게 치우치지 않은 SN-7-75에서만 뚜렷한 상분리를 관찰할 수 있음을 볼 수 있으며, 이는 Krause의 이론에 의하여 예측된 상분리 거동과 잘 일치하는 결과이다. 다만 SN-7-95의 경우 TEM 상으로는 분리된 상을 관찰하기 어려웠으며 이는 PES의 함량이 너무 작아서 Krause의 이론으로 예측할 수 있는 범위를 벗어나기 때문으로 생각된다.

블록 공중합체의 열적 성질. 합성한 블록 공중합

체의 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC 분석을 하였다. 승온과 강온시의 DSC thermogram을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었으며, 이를 Table. 6에 정리하였다.

Fig. 6, Fig. 7에서 보듯이 합성한 블록 공중합체는 전형적인 결정성 고분자의 열적 거동을 보이고 있다. 그러나 TEM으로 상 분리가 확인된 SN-7-75의 경우도 PES 블록의 T_g 가 뚜렷이 관찰되지

Table 6. Thermal Properties of Block Copolymers (°C)

Designation	T_g	T_{cc}	T_m	T_{mc}	$T_{cc}-T_g$	T_m-T_{mc}
SN-2-85	60	99	217	171	39	46
SN-5-75	57	93	223	185	36	38
SN-7-75	55	86	225	191	31	34
SN-7-95	54	80	225	188	26	37
Nylon 6	52	76	228	189	24	39

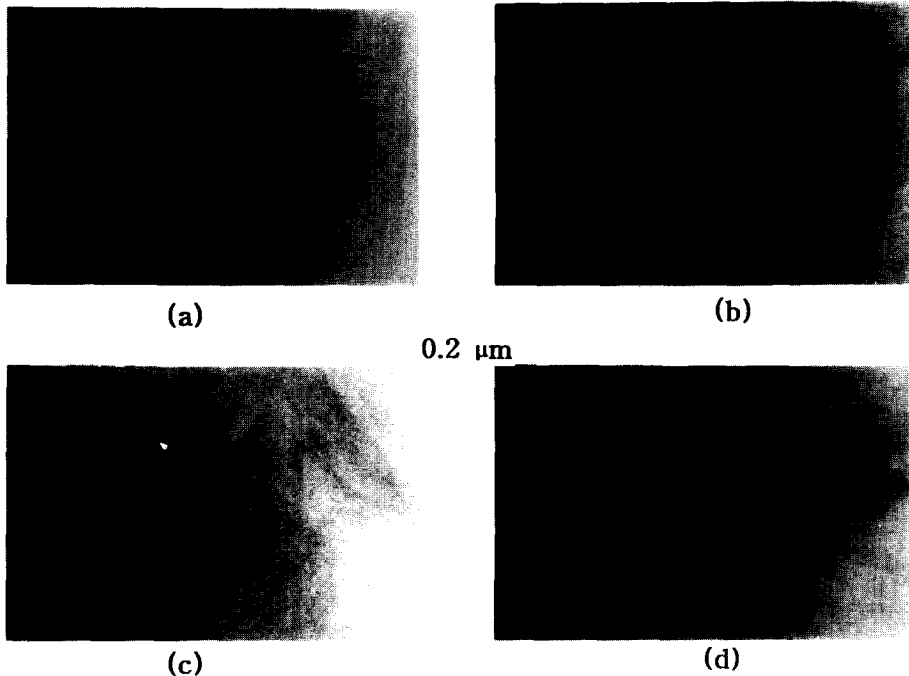


Fig. 5. Transmission electron micrographs of block copolymers ; (a) SN-2-85, (b) SN-5-75, (c) SN-7-95, (d) SN-7-75.

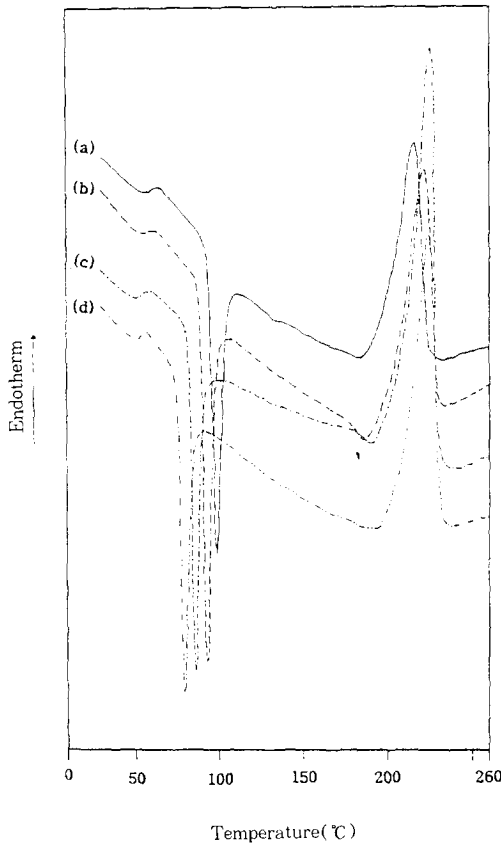


Fig. 6. DSC thermograms of block copolymers obtained on heating; (a) SN-2-85, (b) SN-5-75, (c) SN-7-75, (d) SN-7-95.

않는데, 이는 PES의 함량이 적으며, PES의 T_g 에서의 열 용량 변화가 Nylon 6에 비하여 적고, Nylon 6의 용융 피크와 PES의 T_g 가 중복되기 때문으로 생각된다. 또한 분자량 약 3만의 Nylon 6 단일 중합체의 T_g 가 52°C 정도임을 고려하면 블록 공중합체 중 Nylon 6 블록의 T_g 가 상당히 높은 것을 알 수 있다. 그 이유는 강직한 사슬인 PES가 Nylon 6에 공유 결합으로 연결되어 Nylon 6 사슬의 유연성을 감소시키고 두 블록 간에 부분적인 상용성이 있어 Nylon 6 상에 PES가 일부 녹아 들어가기 때문으로 생각된다.²⁷ 이러한 사실은 Nylon 6 블록의 T_g 가 SN-7-95 < SN-7-75 < SN-5-75 < SN-2-85의 순서로 증가하는 것으로부터, 즉 블록

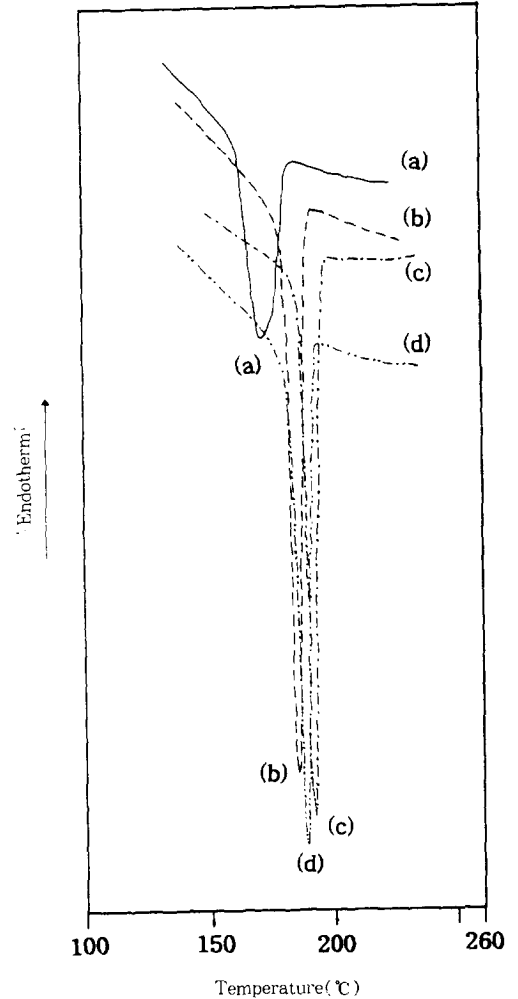


Fig. 7. DSC thermograms of block copolymers obtained on cooling; (a) SN-2-85, (b) SN-5-75, (c) SN-7-75, (d) SN-7-95.

공중합체 중 PES 블록의 분자량이 작아 PES 블록이 Nylon 6 상으로 녹아 들어갈 가능성이 클수록, PES 블록의 분자량이 동일한 경우는 Nylon 6 블록의 분자량이 작아 PES 블록에 의한 Nylon 6 블록의 유연성 감소 효과가 클수록 T_g 증가가 큰 사실로부터 유추할 수 있다. 또 결정화와 녹음 거동에서 SN-2-85, SN-5-75, SN-7-75, SN-7-95의 순서로 T_m 이 증가하고, 결정화에 필요한 과열 정도($T_{cc} - T_g$)가 감소함을 볼 수 있는데 이는 앞의

T_g 거동과 동일한 이유로 생각된다. 즉, PES 블록의 분자량이 클수록 PES 블록의 Nylon 6 상으로 녹아 들어가는 정도가 감소하고, PES 블록의 분자량이 동일한 경우는 Nylon 6 블록의 분자량이 클수록 PES 블록에 의한 Nylon 6 블록의 유연성 감소 효과가 작아 상용 정도의 척도인 T_m 감소가 작고(상용정도가 작고), 결정화 속도의 척도인 $T_{cc} - T_g$ 가 작게(결정화 속도가 증가)나타나는 것으로 생각된다.

한편, $T_m - T_{mc}$ 거동의 경우 SN-2-85, SN-5-75, SN-7-75로 갈수록 감소하다가 SN-7-75, SN-7-95, Nylon 6로 갈수록 다시 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 SN-2-85, SN-5-75와 같이 PES의 분자량이 작아서 블록간의 상용가능성이 큰 경우, 위에서 언급한 바와 같이 PES의 분자량이 클수록 PES 블록이 Nylon 6 상으로 녹아 들어가서 Nylon 6의 결정화를 방해하는 정도가 감소하여 결정화 속도의 척도인 과냉각 정도($T_m - T_{mc}$)가 감소하게 되는 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 TGA분석 결과를 나타내었다. 블록 공중합체는 PES homopolymer와 Nylon 6 homo-

polymer의 중간 영역에서 열 분해가 일어남을 관찰할 수 있으며 이는 PES와 Nylon 6 블렌드물의 분해 거동과는 다르다.^{20,28} 즉, homopolymer의 블렌드물인 경우는 각 고분자의 열 분해 거동이 분리되어 나타나나, 블록 공중합체의 경우는 단일한 열 분해 거동을 보인다. 이는 블록 공중합체가 homopolymer의 블렌드물과는 달리 공유 결합으로 연결되어 있고 미세 상분리를 하기 때문인 것으로 생각된다. SN-7-75 중의 Nylon 6 블록은 약 25%의 PES와 블록 공중합체를 형성함으로써 20°C 이상 향상된 열 안정성을 보이고 있다.

결론

DCDPS와 bisphenol S를 용액 축중합하여 여러 가지 분자량의 말단이 Cl인 PES oligomer를 합성하였으며, IR, NMR 등으로 이들의 구조와 분자량을 조사하였다. PES oligomer의 분자량은 단량체의 공급비를 변화시켜 조절하였으며 DCDPS를 과량으로 사용하여 Cl 말단을 확보하였다. Cl 말단의 PES를 활성제로 사용하여 CL을 음이온 개환 중합하여 Nylon 6-PES-Nylon 6 블록 공중합체를 합성하였으며, 이들의 구조와 조성을 IR, NMR 및 원소 분석으로 조사하였다. 구성 블록의 분자량이 모두 5000을 크게 초과하면서, 조성이 한쪽에 크게 치우치지 않는 경우 TEM으로 상 분리를 관찰할 수 있었으며, 블록 공중합체는 단일중합체들의 블렌드물과는 달리 단일한 열 분해 거동을 보였다. 녹음과 결정화 거동, T_g 거동으로 부터 PES 블록의 분자량이 작을수록 PES 블록이 Nylon 6 상으로 녹아 들어가는 정도가 크며, PES 블록의 분자량이 동일한 경우는 Nylon 6 블록의 분자량이 작을수록 PES 블록에 의한 Nylon 6 블록의 유연성 감소 정도가 큼을 관찰할 수 있었다.

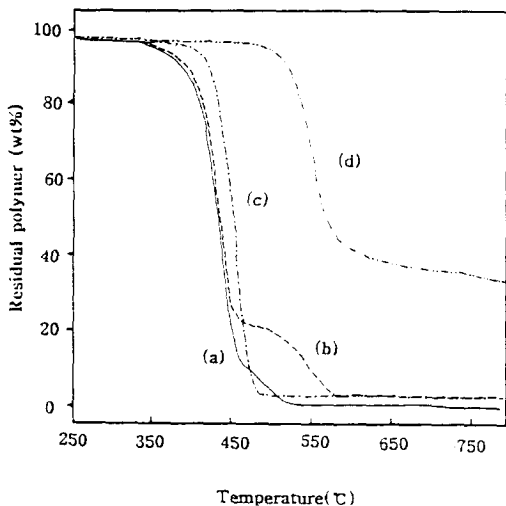


Fig. 8. Thermogravimetric curves; (a) Nylon 6, (b) PES/Nylon 6 (3/7) blends, (c) block copolymer (SN-7-75), (d) PES 7.

참고 문헌

1. T. E. Attwood, D. A. Barr, G. G. Faasey, V. J.

- Leslie, A. B. Newton, and J. B. Rose, *Polymer*, **18**, 354 (1977).
2. J. E. McGrath, L. M. Robeson, and M. Matzner, *Polym. Sci. Tech.* **4**, 195 (1974).
3. M. Matzner and J. E. McGrath, U.S. Patent 3, 657,385 (1972).
4. J. E. McGrath and M. Matzner, U. S. Patent 3, 655,822 (1972).
5. M. Matzner and J. E. McGrath, U.S. Patent 3, 770,849 (1973).
6. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, and C. N. Merriam, *J. Polym. Sci., Part. A-1*, **5**, 2375 (1967).
7. T. E. Attwood, A. B. Newton, and J. B. Rose, *Br. Polym. J.*, **4**, 391 (1972).
8. J. B. Rose, *Polymer*, **15**, 456 (1974).
9. T. E. Attwood, T. King, V. J. Leslie, and J. B. Rose, *Polymer*, **18**, 369 (1977).
10. T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, and D. A. Staniland, *Polymer*, **22**, 1096 (1982).
11. D. K. Mohanty, J. L. Hedrick, K. Gobetz, B. C. Johnson, I. Yilgor, E. Yilgor, R. Yang, and J. E. McGrath, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.*, **23**, 284 (1982).
12. R. Viswanathan, B. C. Johnson, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1827 (1984).
13. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", pp. 241-242, Wiley-Interscience Publication, New York, 1980.
14. J. L. Koenig, "Spectroscopy of Polymers", pp. 64-65, ACS, 1992.
15. J. M. Tingerthal, H. Nava, and V. Percec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2043 (1987).
16. V. Percec, D. Rinaldi, and B. C. Auman, *Polym. Bull.*, **10**, 215 (1983).
17. H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci., Macromolecular Reviews*, **12**, 65 (1977).
18. M. Matzner, D. L. Schober, and J. E. McGrath, *Eur. Polym. J.*, **9**, 469 (1973).
19. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", pp. 95-249, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.
20. M. Baer, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 417 (1964).
21. G. Rotter and H. Ishida, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 489 (1992).
22. J. Stehlicek, Z. Tuzer, K. Kazmierski, J. Sebe-nda, and J. Chojnowski, *Eur. Polym. J.*, **26**, 509 (1990).
23. D. J. Meier, *J. Polym. Sci., Part C.*, **26**, 81 (1969).
24. R. F. Fedors, *J. Polym. Sci., Part C.*, **26**, 189 (1969).
25. S. Krause, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 249 (1968).
26. L. Leibler, *Macromolecules.*, **13**, 1602 (1980).
27. 이 석민, 서울공대 공학 박사 논문, 1992.
28. J. M. Tingerthal, H. Nava, and V. Percec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2043 (1987).