

Nylon 6-g-Poly(ethylene glycol) 그래프트 공중합체의 합성, 특성 및 물성

윤 남 균 · 하 창 식* · 조 원 제**

대전 기계창, 대전우체국 사서함 35호 · *부산대학교 공과대학 고분자 공학과
(1988년 5월 20일 접수)

Syntheses, Characterization and Properties on Nylon 6-g-Poly(ethylene glycol) Copolymers

Nam Gyun Yun, Chang Sik Ha*, and Won Jei Cho**

Daejeon Machine Depot, P. O. Box 35, Daejeon 300-200, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering,*

College of Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

***To whom all correspondences should be made.*

(Received May 20, 1988)

요 약 : Nylon 6-g-poly(ethylene glycol) 그래프트 공중합체를 합성하고 특성을 결정하였다. 얻어진 공중합체의 고유점도는 30℃에서 85% 포름산으로 0.4-0.7 dl/g이었으며, 공중합체의 분자량 분포도는 2.5-3.0의 범위를 나타내었다. DSC, X-선 회절 분석으로 nylon-g-PEG 그래프트 공중합체의 열적 성질과 결정구조를 분석하고 이에 대한 PEG 분자량의 영향, nylon 6/PEG의 몰비 영향 및 그래프팅 반응시간의 영향등을 조사하였다. PEG의 분자량, 그래프팅 반응시간 및 nylon 6/PEG의 몰비가 증가함에 따라 nylon 6의 용점은 감소하고 PEG의 용점은 증가하였다. PEG의 분자량이나 nylon 6/PEG의 몰비변화에 관계없이 PEG의 그래프팅은 nylon 6의 결정구조에 상당한 영향을 끼쳤는데 그래프팅된 PEG가 nylon 6의 α 형 결정형성을 억제하는 것으로 나타났다.

Abstract : Nylon 6-g-poly(ethylene glycol)s were synthesized and characterized in this study. The inherent viscosities of the graft copolymers were ranged from 0.4 to 0.7dl/g in 85% formic acid at 30℃, and the polydispersities of the graft copolymers were ranged 2.5 to 3.0 The effects of the molecular weight and mole ratios of nylon 6/PEG and reaction time of grafting on the thermal properties and crystal structure of nylon 6-g-PEG copolymers were investigated using differential scanning calorimetry(DSC) and X-ray diffractometer. The melting temperature(T_m) of nylon 6 decreased whereas the T_m of PEG increased with increasing molecular weight of PEG, reaction time of grafting and mole ratio of nylon 6/PEG. It was found that the grafting of PEG onto nylon 6 changes the crystal structure of nylon 6, and grafted PEG plays defective roles to the α -crystal of nylon 6 for all the graft copolymers regardless of the mol. wt. of PEG or mole ratio of nylon 6/PEG.

서 론

Nylon 6는 repeating unit내에 있는 amide group 간의 수소결합에 의하여 그 강도가 매우 우수한 결정성 고분자로써 toughness 및 인장강도가 크고 마찰계수가 적으며 내마모성 및 내약품성등이 우수한 엔지니어링 플라스틱이다. 그러나 이러한 많은 우수한 물성에도 불구하고 nylon 6는 몇가지 단점을 가지고 있는데 그 예로써 첫째 흡습도가 크다. 생성초기에는 우수한 기계적 및 전기적 특성을 가지나 수분 흡수율이 높기 때문에 소재로서 장기간 사용함에 있어서 물성저하가 매우 크므로 오랜 기간동안 사용되는 부품이나 장치에 적용되기가 어렵게 된다. 둘째 수소결합이 너무 강력하여 다른 고분자와의 상용성(compatibility)이 매우 낮기 때문에 산업적으로 급격히 수요가 증대되고 있는 polymer blend에 있어서 nylon 6의 활용을 어렵게 하고 있다.^{1,2}

따라서 nylon 6의 이러한 단점을 보완해 주기 위해서 nylon 6와의 block, graft 또는 statistical copolymer와 같은 새로운 polyamide계 copolymer를 합성하거나 nylon 6에 carboxyl group이나 hydroxy group를 도입하므로써 다른 고분자와의 interaction을 유도하여 상용성의 향상을 꾀하려는 연구가 많은 주목을 끌어 왔다.^{2~4}

Sakurada등은 nylon에 AIBN을 촉매로 사용하여 styrene, vinyl acetate, acrylonitrile을 grafting시켰으며, ammonium persulfate, potassium persulfate, benzoyl peroxide, hydrogen peroxide를 개시제로 사용하여 nylon에 styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, methyl acrylate, vinyl acetate를 grafting시켰다.⁵ El-Rafie등은 AIBN을 촉매로 사용하여 nylon에 vinyl monomer를 grafting시켰는데 이 반응에 영향을 미치는 인자로서는 반응시간, 온도, 용매, 모노머 농도등 이었다. 이때 모노머 농도와 온도가 증가할수록 grafting yield가 증가하였고 용매는 물/알코올 비가 75/25일 때 가장 효율적이라고 보고하였다.⁶ Abdel-Fattah

등은 개시제로서 manganese(IV)를 사용하여 nylon 6에 methyl methacrylate, acrylonitrile, acrylic acid를 redox system을 이용하여 grafting시켰다. 이때 grafting yield는 모노머 농도, 반응시간, 온도를 증가시키므로써 크게 향상되었으나 methyl methacrylate 모노머를 grafting 할때 개시제 농도를 증가시켜줄 경우 homopolymer가 많이 형성됨을 보고하였다.^{7,8}

위에서 기술한 공중합 이외에도 irradiation에 의하여 nylon 6에 grafting한 기술도 보고되고 있다.^{9,11} 이상과 같이 많은 연구자들이 nylon 6의 modification에 대해 연구를 행하였으며 앞으로도 새로운 nylon 6공중합체를 만들어 새 용도의 polyamide계 고분자 신 소재를 만들면 더욱 광범위한 영역에서 nylon 6가 사용되어질 것으로 예상된다.¹²

한편 PEG의 hydroxy group은 반응성이 큰 functional group이기 때문에 화학과 생물학에 많은 공헌을 하여 왔으며 특히 peptide synthesis, pharmaceutical modification, protein and cell purifications, polymerbound reagents, binding assay 등에 많이 사용된다.^{13~15} Mitsubishi등은 filler가 충전된 oriented polypropylene matrix에 PEG를 첨가하여 filler와 matrix사이의 계면 void를 관찰하였는데 이 결과 PEG가 첨가됨에 따라 계면 void가 PEG를 넣지 않았을 때 보다 현격히 줄어들었으며 PEG의 분자량이 일정수준까지 증가할수록 void가 계속적으로 감소함으로써 PEG가 filler와 고분자 matrix와의 상용성을 개선하여 주고, 가소화 효과를 나타내는 것으로 보고하였다.¹⁶

Candau등에 따르면 PEG의 분자량은 중합조건을 적당히 조절하여 주면 중합도를 조절할 수 있는 장점이 있기 때문에 graft 공중합시에 있어서의 copolymer 분자량 조절이 가능하다고 보고하였다. 그들은 polystyrene에 PEG를 grafting할 때 polydispersity를 매우 낮게 조절함으로써 얻어진 graft copolymer가 균일한 최종 물성을 가질 것으로 예상하기도 했다.¹⁷ PEG는 취급이 매우 용이하며 양 말단의 hydroxy group을 쉽게

치환할 수 있기 때문에 광범위한 영역에서 응용할 수 있는 다용도의 polymer로서 각광을 받고 있다.¹⁸⁻²⁰

따라서 본 연구에서는 nylon 6에 poly(ethylene glycol)을 grafting시킨 새로운 graft copolymer를 합성하고 그 물성을 조사하는 것을 목적으로 한다. 이 연구는 nylon 6의 더욱 넓은 응용과 아울러 다른 고분자 재료와의 blend를 개발하는데 있어서의 상용화제(compatabilizer)로서의 응용 가능성을 고찰하는데 매우 유익하다.²¹ 이 연구에서는 nylon 6-g-poly(ethylene glycol) copolymer의 특성 및 물성에 미치는 PEG 분자량, nylon 6와 PEG의 몰비 및 grafting시의 반응시간의 영향을 고찰하였다.

실 험

실험재료

본 실험에서 사용한 고분자의 종류와 그 분자 특성을 Table 1에 정리하였다. 반응에 사용한 poly(ethylene glycol) (PEG)은 시약용을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 nylon 6의 경우 60℃에서 70mmHg로 감압하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 시약으로서 carbon tetrachloride, pyridine, thionyl chloride(SOCl₂), o-chlorophenol, tin chloride(SnCl₄) 및 diethyl ether는 특급시약을 정제후 사용하였다.

합 성

Graft copolymer를 만들기 위해서 다음의 두 단계 반응을 행하였다.

PEG Chlorination²²⁻²⁴

교반기, 환류냉각기, 온도계가 부착된 250ml 삼구플라스크에 CCl₄에 PEG를 녹인 용액을 넣고 70℃를 유지시키면서 1.2배의 당량비로 pyridine을 첨가시킨 뒤 충분히 혼화한 후 PEG의 1.4배의 당량비로 thionyl chloride를 적가하고 일정시간 반응을 시켰다. filter paper로서 생성염인 pyridine salt를 여과제거하고 여액에 K₂CO₃ 일정량을 넣고 격렬히 흔들어 준 다음 다시 여과하였다. 용매를 rotary evaporator로서 충분히 제거한 후 일정량의 methylene chloride로서 녹인 다음 10-15배의 ether에 2회 반복 침전시켜 product를 얻었다. 이것을 10시간 정도 상온에서 진공 건조하였다. 이때 chlorine content는 5% K₂CrO₄를 indicator로서 사용하여 0.003F AgNO₃에 의해 Mohr method로써 측정하였다.²⁵

Syntheses of Nylon 6-g-PEG

위에서 언급한 PEG chlorination장치에 o-chlorophenol에 nylon 6를 녹인 용액을 넣고 90℃를 유지시키면서 nylon 6의 amide repeating unit 몰에 해당하는 triethylamine을 넣은 후 o-chlorophenol에 PEG-Cl을 녹인 용액을 dropping funnel에 넣어 적가하고 tin chloride를 넣은 다음 90℃에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응물의 용매를 제거하기 위해 70mmHg에서 감압 증류시키고 적당량의 formic acid에 녹였다. 이를 ether에 2회 반

Table 1. Polymer Materials.

Sample notation	Sample	Mol.wt. ^a	Specific gravity	T _m ^b (℃)	Physical state	Source
P1	PEG	1×10 ³	1.145	39.5	wax	Hayashi
P2	PEG	2×10 ³	1.150	50.5	-	-
P4	PEG	4×10 ³	1.204	54.7	powder	-
P6	PEG	6×10 ³	-	55.5	-	-
N	Nylon 6	1.7×10 ⁴	1.140	231.0	chip	KOLON

^a measured by GPC. ^b measured by DSC

복 침전하여 graft copolymer를 얻었다. 미반응 PEG-Cl을 제거하기 위해 100ml methanol에 생성물 1g 정도를 넣고 실온에서 2시간 가량 격렬하게 stirring시킨 후 진공건조하여 최종 생성물을 얻었다. 생성물내 PEG의 wt. %는 10% 염산 수용액에서 24시간 가수분해를 행한 후 무게 감소로부터 계산하였다.

점도 및 분자량

점도는 85% formic acid에 graft copolymer 일정량을 평량하여 녹인 다음 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조에서 Cannon-Fenske 점도계 #75를 사용하여 5회 측정된 평균값을 취하였다. 분자량은 Waters Associates사의 RI detector가 부착된 GPC를 사용하여 상온에서 측정하였다. Column은 μ -styragel (10^5 , 10^4 , $10^3 \text{ \AA}$) 3 column을 연결하여 사용하였고 flow rate는 1.0 ml/min로 하였으며 calibration은 N/S 5종으로 보정하였다.

I. R. Spectrum

Perkin-Elmer Model 1330 IR spectrophotometer를 사용하여 생성물의 구조를 확인하였다. Sample

의 수분 흡수를 줄이기 위해 tablet 제조시 진공 Minipress (Model 186-0300)를 사용하였다.

Morphology

Graft copolymer의 phase를 관찰하기 위해서 주사전자 현미경(SEM) 사진을 고찰하였다. SEM은 International Sci. Inst.사, Model SX-30을 사용하였으며 sample을 SEM chamber에 넣기전에 감압하에서 gold coating을 행하였다.

물 성

Perkin-Elmer사의 DSC-II Model를 사용하여 결정용융온도(T_m)와 용융열(ΔH_f)을 측정하였으며 ΔH_f 와 100% nylon 6 crystal의 용융열(ΔH_c : 188 J/g^{26})로부터 식(1)에 의하여 결정화도(%)를 구하였다. Sample 무게는 5-6mg정도로 하였으며 승온 속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_c} \times 100 \quad (1)$$

결정구조는 Rigaku Denki사의 Model D/max-IIA X-ray diffractometer를 사용하여 관찰하였

Table 2. Characterization of the Nylon 6-g-PEG Copolymers.

Samples ^a	η_{inh}^b	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	wt% of PEG
Nylon 6	0.381	0.3452	0.1732	2.00	0
N-g-P1	0.615	0.8472	0.3362	2.52	38.70
N-g-P2	0.629	0.8971	0.3632	2.47	43.32
N-g-P4	0.715	0.8342	0.3184	2.62	36.85
N-g-P6	0.615	0.8527	0.3267	2.61	36.60
N-g-P2(0.5)	0.430	0.5173	0.1815	2.85	5.41
N-g-P2(1)	0.478	0.8296	0.2851	2.91	18.51
N-g-P2(2)	0.509	0.7844	0.2960	2.65	20.19
N-g-P2(5)	0.629	0.8971	0.3632	2.47	43.32
N-g-P2(8)	0.486	0.9242	0.3851	2.40	48.12
N-g-P2(10)	0.431	0.8777	0.3901	2.25	50.75
N-g-P2(1 / 5)	0.553	0.8125	0.3250	2.50	29.88
N-g-P2(1 / 10)	0.629	0.8971	0.3632	2.47	43.32
N-g-P2(1 / 15)	0.481	0.8714	0.3740	2.33	49.12
N-g-P2(1 / 20)	0.418	0.9084	0.3951	2.29	52.35

^a N-g-P1 : Nylon 6-g-PEG1000

N-g-P2(0.5) : PEG mol. wt.-2000, grafting reaction time-0.5 hr

N-g-P2(1 / 5), PEG mol. wt.-2000, mole ratio of Nylon 6 / PEG 2000=1 / 5.

^b η_{inh} : dl / g in 85% formic acid at 30°C

다. 이때 CuK_α 를 Ni로 여과시킨 X-ray를 사용하였다(30kv, 20mA).

결과 및 고찰

분자량

Nylon-6에 분자량이 1000(P1), 2000(P2), 4000(P4) 및 6000(P6)의 PEG를 염소화시킨 PEG-Cl을 반응시켜 합성한 nylon 6-g-PEG의 고유점도(inherent viscosity), 평균 분자량, polydispersity, copolymer내의 PEG중량분율등을 Table 2에 나타내었다.

Nylon6에 PEG-Cl이 grafting된 공중합체의 수평균 분자량 혹은 고유점도는 거의 두배로 증가하나 graft에 사용한 PEG-Cl의 분자량 크기에는 무관하였다. Table 2에서 N-g-P4 및 N-g-P6의 경우 N-g-P2에 비해 분자량이 약간 작은 값을 보이는 것은 PEG의 분자량에 따른 염소화 반응효율의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 Table 3에서 PEG 4000 및 6000의 경우 PEG 2000에 비해 염소치환도가 낮음을 알수 있고 따라서 nylon6에 그래프팅되는 상대적인 함량도 감소하여 분자량이 작게 나타난 것으로 생각된다. 한편 nylon 6와 분자량 2000의 PEG와의 반응에서 반응시간과 PEG-Cl의 물비가 증가할수록 분자량은 서서히 증가함을 나타내었다.

점도는 분자의 수력학적 체적(hydrodynamic volume)에 의해 분자량과는 비례적인 상관관계를 가지고 있다는 것은 이미 Mark-Houwink식에서 잘 알려져 있다. 본 실험에서도 nylon 6에 PEG-Cl이 grafting됨에 따라 graft copolymer의 분자량은 증가하였으나 반응시간이 8시간, 10시간으로 갈수록 그리고 PEG-Cl의 물 비가 증가할수록 점도는 감소 하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 초기에 PEG-Cl의 함량이 적을때에는 공중합체의 생성반응이 우세하나 PEG함량이 약 40%를 넘어 서면 평형상태에 도달하여 그 이상 생성반응이 진행되지 않기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3. Characterization of the PEG Chlorinations.

PEG mol. wt.	Reaction time(hr)	Chlorine ^{a)} content(%)	Yield(%)
1000	1	2.75	85.1
	2	3.11	79.7
	3	4.62	78.0
	4*	5.13	74.0
	5	6.22	82.0
2000	1	5.59	84.0
	2	6.97	84.5
	3	7.21	90.5
	4*	8.83	89.1
	5	8.57	88.0
4000	2	4.27	92.0
	3	5.27	95.0
	4	5.79	83.0
	5	5.54	95.0
	6*	7.88	89.0
6000	3	3.69	77.0
	4	4.24	75.0
	5	6.13	79.7
	6*	7.77	78.3
	7	7.94	71.7

^{a)} determined by Mohr method.

* The chlorinated PEG used for further grafting to Nylon 6.

Nylon6의 polydispersity는 약 2.0 정도였으나 PEG-Cl이 grafting된 공중합체의 polydispersity는 2.3~3.0 범위로, 본 실험에서 얻은 모든 graft copolymer는 PEG의 분자량이나 물 비, 반응시간 등에 관계없이 상당히 좁은 분자량 분포를 가짐을 알 수 있다. 이러한 좁은 분자량 분포는 비교적 균일한 물성의 최종 제품을 얻는데 유리한 요인이 됨은 잘 알려진 사실이다. Kennedy에 의하면 일반적으로 monomer를 grafting할 경우 얻어진 공중합체의 polydispersity는 3.5~4.0 이상의 범위인 것으로 보고되고 있다.²⁷

I. R. Spectrum

염소화된 PEG 2000의 I. R. spectrum을 Fig.1-(B)에 미반응 PEG 2000의 I. R. spectrum을 Fig. 1-(A)에 나타내었다. Fig.1-(A)에서는 먼저 미반응 PEG는 양 말단에 두 개의 hydroxy group을 가지고 있기 때문에 $3300\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 에서 강력한 band가 나타나나 이 hydroxy group이 염소로 치

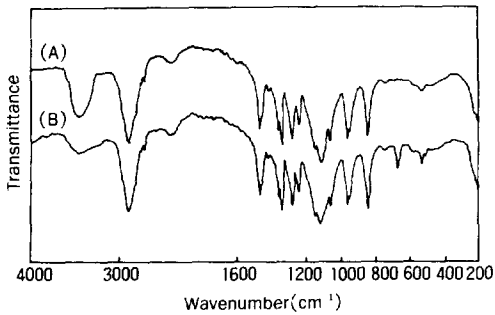


Fig. 1. Infrared spectra of (A) poly(ethylene glycol) 2000, (B) chlorinated poly(ethylene glycol) 2000.

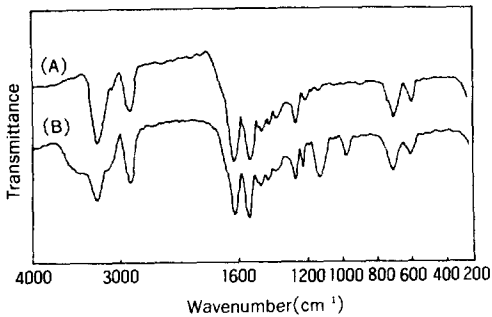


Fig. 2. Infrared spectra of (A) nylon 6 homopolymer (B) nylon 6-g-PEG.

환되었을 경우 이 band가 거의 반이상 큰 폭으로 줄어 들었음을 알 수 있고(B)에서는 $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 C-Cl 결합 band가 강력하게 나타남으로서 PEG가 염소화된 것을 확인하였다.

Table 3에서는 PEG의 염소화 반응에서 반응시간에 따른 염소함량과 수율을 나타내었다. 여기서 여러가지 PEG 분자량에 대해서 반응시간이 증가할수록 염소 함량이 증가하였으나 가장 효과적인 반응조건을 구하기 위해서 분자량 1000의 경우 4시간 반응을, 분자량 2000의 경우 4시간 반응을, 분자량 4000의 경우 6시간 반응을, 분자량 6000의 경우 6시간 반응을 시켜 PEG-Cl을 얻었다. 여러 종류의 PEG-Cl을 nylon 6에의 grafting에 사용하였다. 그리고 이 반응의 수율은 약 75%이상으로 매우 높은 편이었다. PEG가 graft된 공중합체의 IR spectrum은 Fig.2-(B)에 나타내었다.

Nylon 6의 spectrum인 Fig.2-(A)와 비교하면 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 에서 PEG의 hydroxy group band, 1200 cm^{-1} 에서 tertiary amine의 약한 band, 1113 cm^{-1} 에서 PEG의 C-O-C stretching band, 및 947 cm^{-1} 에서 PEG의 methylene의 rocking band가 강

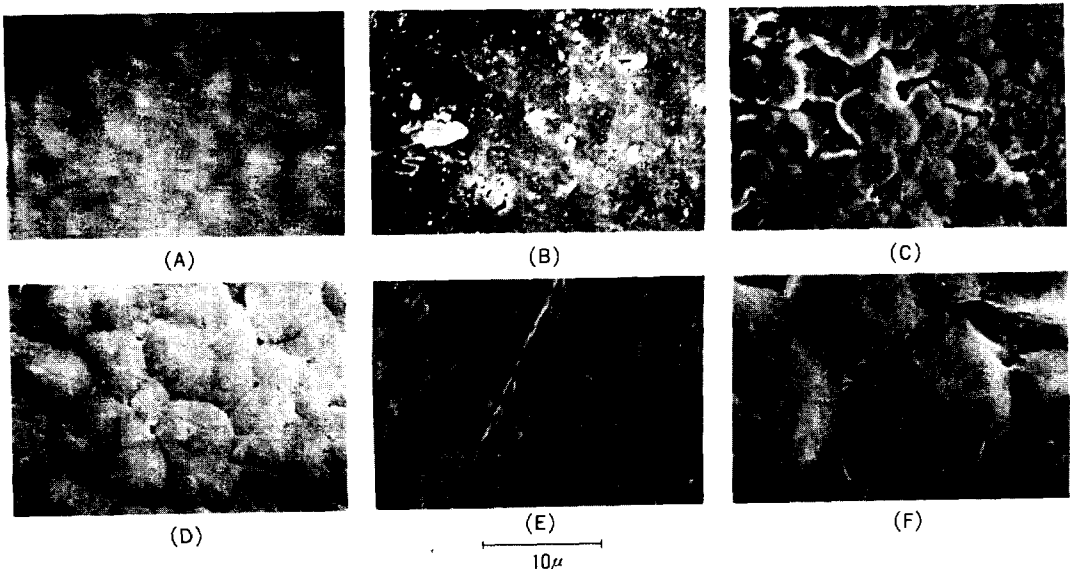


Fig. 3. SEM micrographs of (A) nylon 6 homopolymer, (B) 50 nylon 6 / 50 PEG blend, (C) N-g-PI copolymer, (D) N-g-P2 copolymer, (E) N-g-P4 copolymer, and (F) N-g-P6 copolymer.

하게 나타남을 확인함으로써 PEG가 nylon 6의 secondary amine에 grafting됨을 알 수가 있었다.

Morphology

Fig.3에서는 graft copolymer의 SEM 사진을 보여주고 있다. 이 그림에서는 (A)와 (B)는 비교를 위해서 nylon 6와 50 nylon 6/50 PEG 단순 블랜드의 사진을 각각 나타내었다. 순수 nylon 6의 경우 완전한 homogeneous 한 phase를 나타내고 있으나 단순블랜드의 경우 PEG와 nylon 6와의 비상용성으로 인해 완전히 분리된 2개의 phase로 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 PEG가 grafting된 graft copolymer의 상은 완전히 homogeneous한 single phase로서 나타나며 그 속에서 PEG가 nylon 6를 둘러 싸서 새로운 domain을 형성하는 것을 알 수 있다. 또한 이 SEM 사진으로서 graft copolymer는 단순 블랜드와는 완전히 다른 morphology를 보임으로서 다시 한번 PEG가 grafting되어 공중합체를 형성하였다는 것을 증명하여 주고 있다. 또한 PEG 분자량이 증가할수록 PEG가 큰 domain으로 둘러싸임을 볼 수 있다. 그러나 반응시간의 증가와 nylon 6/PEG 몰 비의 증가에 따라서는 분자량의 영향만큼 주목할만한 큰 변화를 나타내지 않았다.

물 성

Thermal Properties

Fig.4는 DSC에서 얻은 nylon 6와 PEG의 T_m 을 도시하였다. 이때 graft copolymer의 thermogram에서 nylon 6와 PEG의 T_m 이 각각 다 나타나는 것은 graft copolymer의 고유특성인 microseparation에 기인한 것이다.²⁸

Fig.4는 PEG 분자량의 영향을 고찰한 것인데 PEG의 분자량이 증가할수록 copolymer내의 PEG의 T_m 은 증가하고 nylon 6의 T_m 은 nylon 6 homopolymer의 T_m 보다 20°C이상 낮아져서 점차 감소를 한다. 이러한 현상은 PEG의 분자량이 증가할수록 graft copolymer내에 PEG의 domain이 점차 커져서 PEG의 T_m 은 증가하고 nylon 6의 domain은 PEG의 domain에 의해서 점차 작아져 T_m 이 감소하는 것

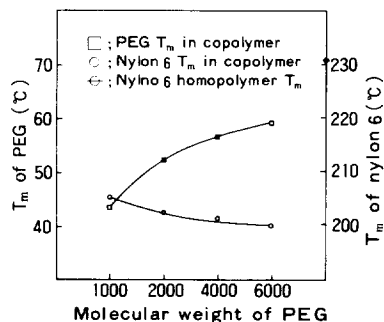


Fig. 4. Melting temperature of nylon 6 and PEG in nylon 6-g-PEG copolymers : The effect of the molecular weight of PEG.

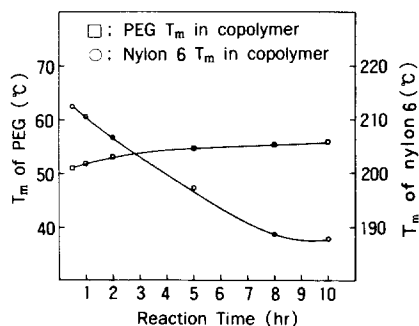


Fig. 5. Melting temperature of Nylon 6 and PEG in nylon 6-g-PEG copolymers : The effect of the grafting reaction time.

으로 생각된다.

Grafting 반응시간에 따른 T_m 의 영향을 Fig.5에 나타내었다. 반응시간이 증가할수록 copolymer내 PEG의 T_m 은 증가하고 nylon 6의 T_m 은 감소를 한다. 이것은 반응시간이 증가할수록 PEG 함량이 증가하게 되고 copolymer내에 PEG domain이 점점 커지게 되어 PEG의 T_m 은 상승하며 역으로 PEG의 domain이 커질수록 nylon 6의 domain이 커질수록 nylon 6의 domain이 감소하게 되어 nylon 6의 T_m 은 감소하게 된다. nylon 6의 몰에 대한 PEG몰 비의 T_m 에 대한 영향을 Fig.6에 나타내었다. 이 영향도 마찬가지로 앞의 그림과 같은 경향을 나타내는데 몰 비가 증가할수록 PEG

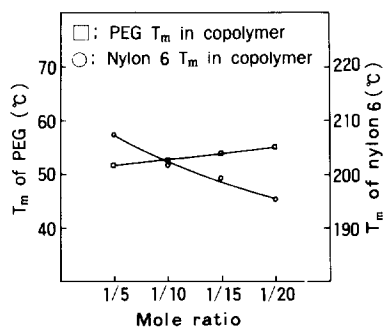


Fig. 6. Melting temperature of nylon 6 and PEG in nylon 6-g-PEG copolymer ; The effect of the mole ratio of nylon 6 and PEG in grafting reaction.

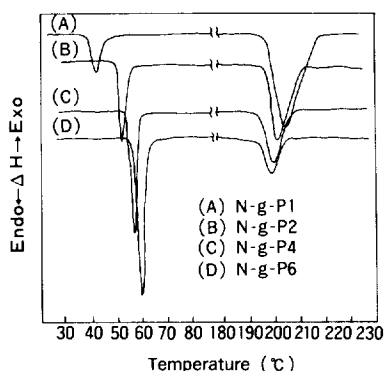


Fig. 7. DSC scans of the nylon 6-g-PEG copolymers ; The effect of the molecular weight of PEG.

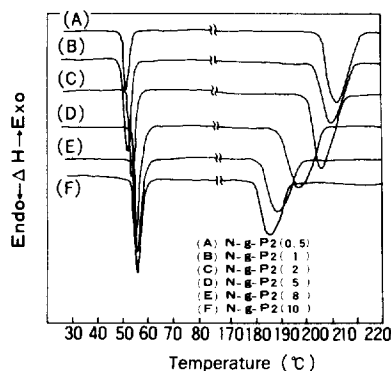


Fig. 8. DSC scans of the nylon 6-g-PEG copolymer ; The effect of the grafting reaction time.

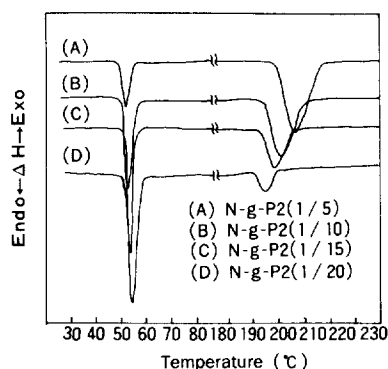


Fig. 9. DSC scans of the nylon 6-g-PEG copolymer ; The effect of the mole ratio of nylon 6 and PEG in the grafting reaction.

의 domain에 의한 PEG T_m 의 증가를 볼 수 있다.

Fig.7-9는 graft copolymer의 실제 DSC thermogram을 나타내었다. 이 그림에서 T_m peak의 면적을 상대적인 결정도로 가정 할때 PEG의 grafting에 대한 PEG의 결정도와 nylon 6의 결정도 변화를 고찰할 수가 있다. Fig.7은 grafting된 PEG의 분자량이 결정도에 미치는 영향을 보인 것이다. PEG의 분자량이 증가할수록 PEG의 결정도는 점차 증가하나 상대적으로 nylon 6의 결정도는 급격히 감소하는 것을 볼 수가 있다. 이것은 PEG의 분자량이 커질수록 PEG 사슬의 길이가 길어져서 PEG의 결정도는 증가를 하게 되며 반면에 긴 PEG

사슬이 nylon 6의 분자결합에 구조적인 영향을 미쳐 nylon 6의 결정도를 떨어뜨리게 되는 것으로 생각된다.

분자량 2000의 PEG가 grafting 될때 결정도에 대한 반응시간의 영향을 Fig.8에 나타내었다.

반응시간이 증가할수록 PEG의 결정도는 매우 작은 폭으로 증가를 하였고 nylon 6의 결정도 또한 매우 작은 폭으로 감소를 하였다. 이것으로 미루어 볼때 반응시간은 PEG나 nylon 6의 결정에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 9는 분자량 2000의 PEG가 grafting 될 때 nylon 6의 몰 비에 대한 PEG 2000의 몰 비가 결

Table 4. DSC Data of Nylon6-g-PEG Copolymer.

Samples	PEG T _m	ΔH _p	Ny6 T _m	ΔH _N	ΔH _T	ΔH _N / ΔH _T	ΔH _p / ΔH _T	ΔH _p / ΔH _N	% Crystallinity, N
N-g-P1	40.35	2.15	205.08	13.14	15.29	0.86	0.14	0.16	0.29
N-g-P2	52.43	5.72	202.60	11.07	16.79	0.66	0.34	0.52	0.25
N-g-P4	56.50	8.42	201.74	9.64	18.06	0.53	0.47	0.87	0.21
N-g-P6	59.13	13.37	200.27	8.66	22.03	0.39	0.61	1.54	0.19
N-g-P2(0.5)	50.99	4.20	212.52	12.25	16.45	0.74	0.26	0.34	0.27
N-g-P2(1)	51.79	4.77	210.70	11.27	16.04	0.70	0.30	0.42	0.25
N-g-P2(2)	53.01	3.13	206.57	13.47	16.60	0.81	0.19	0.23	0.30
N-g-P2(5)	54.43	5.27	197.30	11.07	16.79	0.66	0.34	0.52	0.25
N-g-P2(8)	55.17	4.31	188.73	11.87	16.18	0.73	0.27	0.36	0.26
N-g-P2(10)	55.42	2.62	188.00	13.14	15.76	0.83	0.17	0.20	0.29
N-G-P2(1 / 5)	51.89	2.66	207.38	13.07	15.73	0.83	0.17	0.20	0.29
N-G-P2(1 / 10)	52.43	5.72	201.52	11.07	16.79	0.66	0.34	0.52	0.25
N-G-P2(1 / 15)	53.74	11.17	199.25	7.64	18.81	0.41	0.59	1.46	0.17
N-G-P2(1.20)	54.88	23.10	195.21	5.21	28.31	0.18	0.82	4.43	0.11

* ΔH = cal / g

* T_m = °C

* % Crystallinity, N = $\frac{\Delta H_N}{\Delta H \text{ of } 100\% \text{ Nylon } 6 \text{ Crystalline } (188 \text{ J / g})}$

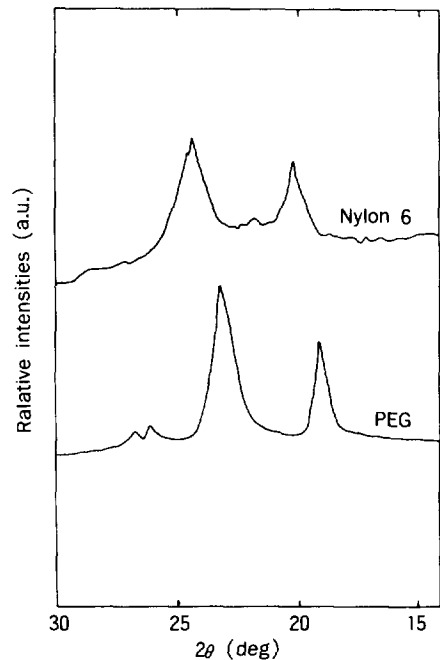
정도에 미치는 영향을 나타내었다. 여기서는 물비가 증가할수록 PEG의 결정도는 크게 증가하여 nylon 6의 결정도는 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 PEG가 일정수준 이상의 함량이 될 때는 nylon 6의 결정 domain에 방해원인으로 작용하여 nylon 6의 결정도를 떨어뜨리는 것으로 생각된다. 앞에서 기술한 graft copolymer의 T_m 변화와 상대적인 결정도를 Table 4에 정리하였다.

X-Ray Diffraction

나일론 6와 PEG의 X-선 회절 pattern을 Fig. 10에 나타내었다.

PEG는 2θ=19.1°, 23.2° 및 26.5°에서 세개의 peak를 보이고 있다. nylon 6의 결정구조에 대해서는 많은 연구가 수행되어 왔는데 α형과 γ형의 두가지 상이한 결정구조가 존재하는 것이 밝혀져 있으며 이들 결정은 열처리 및 연신조건등에 따라 상이하게 형성되는 것으로 보고되어 있다.^{29,30}

α형 결정은 2θ=20.5° 부근에서 (200)면을 그리고 2θ=23.8° 부근에서 (020)면을 나타내는 두개의 뚜렷한 회절 peak로서 확인되며 γ결정형태는 2θ=


Fig. 10. X-ray diffraction of nylon 6 and PEG homopolymer.

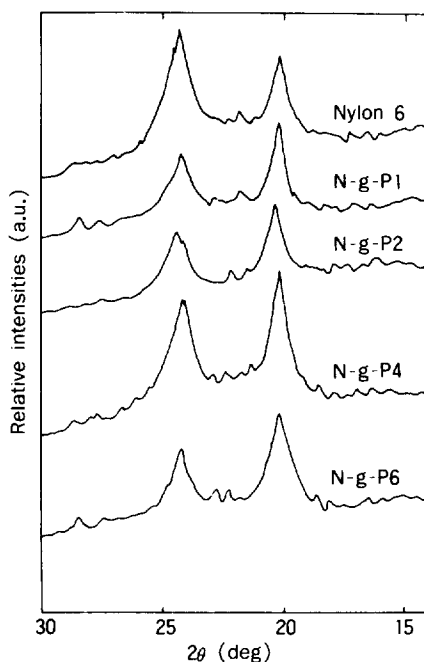


Fig. 11. X-ray diffraction of the nylon 6-g-PEG copolymer : The effect of the molecular weights of PEG.

21.6° 부근에서 (200)면을 보이는 것으로 구분된다. Fig.10은 본 연구에서 사용된 nylon 6의 결정 형태가 α 형 결정임을 보여주고 있다.

Fig.11은 PEG가 nylon 6에 grafting될 때의 PEG 분자량의 영향을 나타낸 것이다. 전체 분자량에 대해서 공통적으로 nylon 6의 결정구조가 주종을 이루며 PEG의 결정구조는 nylon 6에 비해 상대적으로 작기 때문에 거의 나타나지 않았다. 그리고 PEG가 grafting되면서 $2\theta=23.8^\circ$ 에서의 peak intensity가 현저히 감소하고 아울러 $2\theta=22.7^\circ$ 부근으로 peak의 이동이 관찰됨을 볼 수 있다.

또한 $2\theta=20.5^\circ$ 부근의 peak intensity는 거의 변하지 않는 대신 $2\theta=21.6^\circ$ 쪽으로 이동된 것을 볼 수 있다. 이러한 사실은 PEG의 grafting에 의해 nylon 6의 결정구조가 α 형에서 γ 형으로 전이되거나 혹은 PEG가 grafting되면서 α 형 결정의 형성을 저해하여 α 형에 대한 nylon 6내에 소량 존재해 있던 γ 형 결정의 혼재 비율을 증가시키는 효

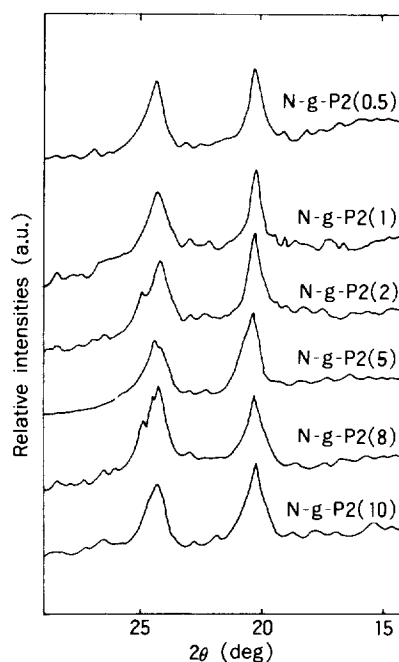


Fig. 12. X-ray diffraction of the nylon 6-g-PEG copolymers : The effect of the reaction time.

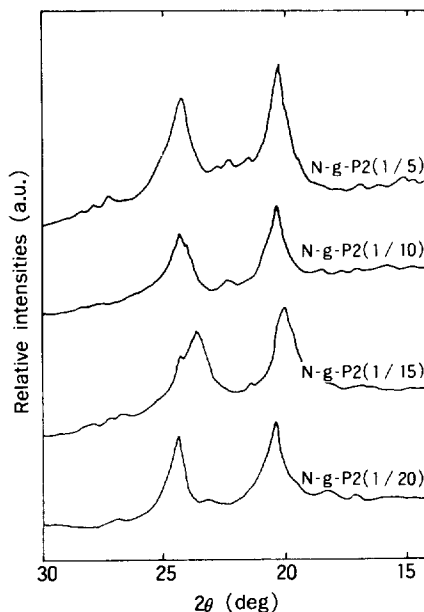


Fig. 13. X-ray diffraction of the nylon 6-g-PEG copolymer : The effect of the mole ratio on nylon 6 and PEG in the grafting reaction.

과를 갖는다는 것을 시사해 준다. 이러한 α 형 결정에 대한 우선적인 결정 형성 저해는 사용한 PEG의 모는 분자량에 대해서 공통적으로 나타남을 이 그림에서 알 수가 있다.

Fig.12는 분자량 2000의 PEG가 grafting될 때 반응시간의 영향을 결정구조로서 고찰한 것이다. 여기서도 앞의 그림과 동일하게 PEG가 grafting되면서 α 형의 결정 형성에 저해 요소로서 작용함을 알 수 있다. 다만 반응시간에 따라서는 결정구조의 변함이 없으므로 미루어 볼 때 결정구조 형성에 대한 반응시간의 영향은 없는 것으로 여겨진다.

분자량 2000의 PEG와 grafting될 때 결정구조에 미치는 nylon 6의 몰 비에 대한 PEG 2000몰비의 영향을 Fig.13에 나타내었다. 이 그림도 앞의 그림과 동일한 형태의 결정구조를 가지며 몰비에 대해서도 결정구조의 변화가 없는 것으로 보아 몰 비의 결정구조에 대한 영향이 없는 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 PEG를 nylon 6에 grafting하여 nylon 6-g-PEG를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서 제조한 graft copolymer는 비교적 좁은 분자량 분포(2.5~3.0)를 가졌다.
2. Graft copolymer내 nylon 6의 결정융용온도(T_m)와 결정도는 PEG의 도입에 따라 점차 감소하는 것으로 나타났다.
3. X-선 회절연구에 의해 graft copolymer의 결정도가 결정구조는 nylon 6의 결정구조를 그대로 유지하나 PEG가 grafting됨에 따라 PEG가 nylon 6의 α 형 결정형성을 억제하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. "Polyamide Fibers", "Polyamide Plastics" and

"Polyamides", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Wiley Intll., New York (1969).

2. N. G. Gaylord, "Copolymers, Polyblends and Composites" (N. A. J. Platzner ed.), *Adv. Chem. Ser.*, **142**, 76, Am. Chem. Soc., Washington D. C., (1975).
3. D. R. Paul, C. E. Locke, and C. E. Vinson, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202, (1973).
4. C. E. Locke and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2597, (1973).
5. I. Sakurada, S. Yasuyoshi and S. Yasui, *Polymer*, **78**, 37, (1964).
6. M. H. El-Rafie, M. I. Khalil and A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1677, (1975).
7. M. I. Khalil, S. H. Abdel-Fattah, and A. Kantouch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2699, (1975).
8. S. H. Abdel-Fattah, E. Allam, and M. A. Moharram, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1049, (1976).
9. T. O'Neill, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **10**, 569, (1972).
10. M. B. Huglin and B. L. Johnson, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 1379, (1969).
11. M. B. Huglin and B. L. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 921, (1972).
12. H. Y. Choi, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Preprints of Polymer Society of Korea*, April 15-16, Spring Meeting in Inha Univ., 136, (1988).
13. J. M. Harris, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, **C25**(3), (1985).
14. S. Zalipsky and G. Barany, *Polymer Preprints*, **27**, 1(1986).
15. F. E. Bailey and J. V. Koleske, "Poly(ethylene oxide)", Academic Press, New York (1976).
16. K. Mitusuishi, S. Kodama, and H. Kawasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4229(1986).
17. F. Candau, F. A. Taromi, and P. Rempp, *Polymer*,

- 18, 1253(1977).
18. E. Ciuffarin, M. Isola and P. Leoni, *J. Org. Chem.*, **46**, 3064(1981).
19. Y. Kimura, P. Kirszensztejn, and S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **46**, 3064(1981).
20. M. A. Twaik, M. Tahan, and A. Zilkha, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **7**, 2469(1969).
21. Y. S. Hur, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, **10**, 4, 293(1986).
22. J. M. Harris, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, **C25**, 325(1985).
23. S. Zalipsky, C. Gilson, and A. Zilkha, *Eur. Polym. Sci.*, **19**, 12, 1177(1986).
24. S. Zalipsky and G. Barany, *Polymer Preprint*, **27**, 1(1986).
25. D. A. Skoog and D. M. West, "Analytical Chemistry", Saunders College, Philadelphia (1979).
26. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 2nd ed., V-82(1975).
27. J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2213(1975).
28. V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.; Part C*(4), 1601 (1963).
29. J. P. Parker and P. H. Lindenmeyer, *J. Phys. Sci.*, **21**, 821(1977).
30. M. S. Park, S. W. Lee, and D. H. Chang, *J. Kor. Soc. Text. Eng. & Chem.*, **21**, 5, 17 (1984).