

플리아릴레이트-나일론 6 블록공중합체 : 합성 및 플리아릴레이트 혹은 나일론 6 단일중합체와의 상용성

안 태 완 · 이 석 민 · 정 한 모* · 이 상 원**

서울대학교 공업화학과

*울산대학교 화학과

**충실대학교 화학공학과

(1993년 2월 2일 접수, 1993년 3월 15일 채택)

Polyarylate-Nylon 6 Block Copolymers : Synthesis and Its Miscibility in Binary Blends with Polyarylate or Nylon 6 Homopolymer

Tae-Oan Ahn, Suk-Min Lee, Han-Mo Jeong,* and Sang-Won Lee**

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

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

**Dept. of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea

(Received February 2, 1993, Accepted March 15, 1993)

요 약 : Hydroxy-difunctional polyarylate(PAR) 올리고머와 toluene diisocyanate를 반응시켜 합성한 고분자 활성체를 사용하여 ϵ -caprolactam을 음이온 중합하여 다양한 블록길이의 PAR-nylon 6 블록공중합체들을 합성 하였다. 합성한 블록공중합체들의 열적성질을 differential scanning calorimeter(d.s.c.)로 측정한 결과, 블록공중합체를 구성하는 PAR 블록과 nylon 6 블록은 부분적 상용성을 가졌으며, 그 정도는 블록의 길이가 짧을수록 컸다. PAR-nylon 6 블록공중합체와 PAR 혹은 nylon 6 homopolymer와의 이원블렌드에서 PAR homopolymer와 PAR 블록, nylon 6 homopolymer와 nylon 6 블록 사이의 분자수준의 섞임을 시사하는 거동을 d.s.c.로 관찰할 수 있었다.

Abstract: Polyarylate(PAR)-nylon 6 block copolymers of various block lengths were prepared by the anionic polymerization of ϵ -caprolactam using the polymeric activator from hydroxy-difunctional PAR and toluene diisocyanate. Phase separated morphology of PAR-nylon 6 block copolymer was suggested from the thermal properties measured by differential scanning calorimetry(d.s.c.). Partial miscibility between PAR block and nylon 6 block of the block copolymers was more evident at shorter length of constituent blocks. In binary blends of PAR-nylon 6 block copolymer with PAR or nylon 6 homopolymer, molecular-level mixing of homopolymers with corresponding blocks of block copolymer was supposed from the thermal properties measured by d.s.c..

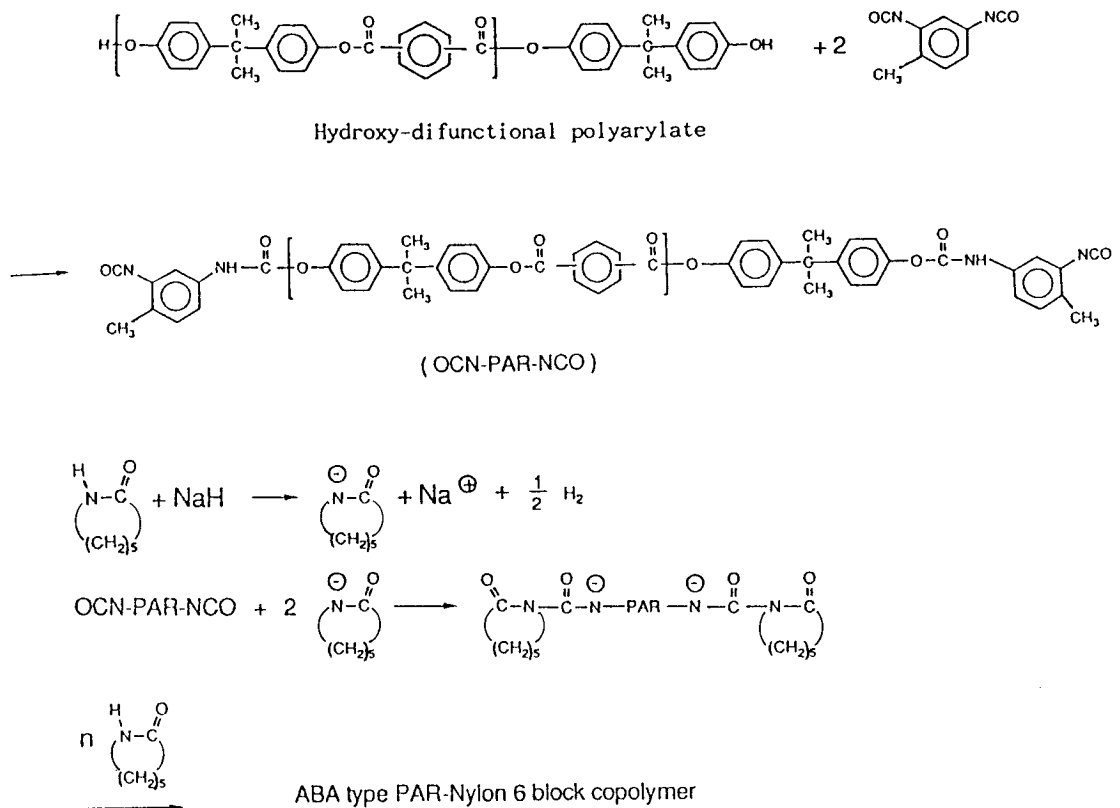
1. 서 론

고분자를 블렌드하면 구성 고분자의 조합방법에 따라 다양한 물성의 고분자 재료를 얻을 수 있다. 그러나 구성 고분자들 사이의 상용성이 좋지 못한 경우는 원하는 물성을 얻을 수 없으므로 이를 개선하기 위하여 상용화제를 사용한다[1-2]. 상용화제로 구성 고분자와 동일한 화학적 구조를 갖는 블록으로 구성된 공중합체가 많이 이용되며, 이는 구성 고분자의 계면에 위치하여 계면에너지를 낮추며, 계면의 접촉상태를 향상 시킨다.

Bisphenol-A와 terephthalic acid/isophthalic acid의 1/1 혼합물을 반응시켜 합성한 polyarylate (PAR)는 내충격성, 내열성 등이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱의 하나로 다른 고분자와의 상용거동에 관한 많은 연구 보고가 있다[3-5]. PAR 혹은 PAR과 비슷한 구조와 물성을 가진 polycarbonate(PC)는 nylon 6와 상용성이 좋지 못하여 블렌드물의 물성이

좋지 못함이 보고된 바 있다[7-9]. PAR/nylon 6 블렌드계에 PAR-nylon 6 블록공중합체를 상용화제로 사용하면 물성이 향상된 고분자 블렌드계를 얻을 수 있을 것으로 예측되며, 본 연구에서는 이를 위한 전단계로 PAR-nylon 6 블록공중합체를 합성하고, 이의 PAR 혹은 nylon 6 homopolymer와의 상용거동을 조사하였다.

Nylon 6 블록을 포함하는 블록공중합체는 크게 두 가지 방법으로 합성할 수 있다. 그 하나는 반응성 말단기를 가진 prepolymer들을 결합시키는 방법이고, 다른 하나는 prepolymer 말단에 존재하는 활성점을 이용하여 ϵ -caprolactam을 중합하는 방법이다[10-14]. 본 연구에서는 후자의 방법으로 PAR-nylon 6 블록공중합체를 합성하였다. 즉, 말단에 히드록시기를 갖는 PAR 올리고머를 toluene diisocyanate와 반응시켜 얻은 사슬의 말단 활성점에 ϵ -caprolactam을 음이온 메카니즘으로 중합시켜 PAR-nylon 6 블록공중합체를 합성하였다(Scheme 1).



Scheme 1.

2. 실험

2.1. 시약

Bisphenol-A(Junsei)는 톨루엔에 녹여 재결정하여 사용하였고, terephthaloyl chloride(Fluka)와 isophthaloyl chloride(Fluka)는 그대로 사용하였다. ϵ -caprolactam(BASF)은 n-hexane에 가열하여 녹인 후 재결정 하고 25°C 진공에서 24시간 건조하여 사용하였다. Toluene diisocyanate는 증류하여 사용하였으며, chloroform은 증류수로 5회 세척하고 P₂O₅로 수분을 제거한 뒤, 감압증류하고 분자채(4Å)를 담구어 보관하면서 사용하였다. Triethylamine, OsO₄(Merck), mineral oil에 50% 농도로 분산되어 있는 NaH(Aldrich)는 그대로 사용하였다. 용매, 비용매로 사용한 95% 황산, m-cresol, 아세톤은 시약급을 그대로 사용하였다.

PAR은 Unitika의 상품명 U-100($\bar{M}_n=21,200$, $\bar{M}_w=51,400$)을 사용하였고, nylon 6($\bar{M}_n=25,000$, $\bar{M}_w=42,000$)는 동양나일론 제품을 사용하였다.

2.2. Hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 합성

다양한 분자량의 hydroxy-difunctional PAR 올리고머는 bisphenol-A와 terephthaloyl chloride/isophthaloyl chloride의 1/1 혼합물을 triethyl amine을 acid acceptor로 사용하여 중합하였다. 반응은 건조 질소기류 하에서 행하였으며 acid chloride보다 과량의 bisphenol-A를 사용하여 분자량을 조절하였다(Table 1)[15]. Bisphenol-A를 chloroform과 triethyl amine 혼합물에 녹인 뒤(약 12%(w/v)), 별도로 chloroform에 분산시킨 terephthaloyl chloride/isophthaloyl chloride의 1/1 혼합물을 한방울씩 투입하였다. 투입시 반응조는 얼음물에 담구어 반응열이

분산될 수 있도록 하였으며, 투입이 끝난 후 15°C에서 3시간 더 반응시켰다. Triethyl amine은 acid chloride보다 10mol% 과량 사용하였다. 반응물은 10배의 메탄올에 부어 hydroxy-difunctional PAR을 침전으로 얻었으며, 침전에 포함된 반응중에 생성된 triethyl amine-HCl염을 메탄올로 세 차례 환류시켜 제거하고, 80°C 진공에서 72시간 건조하였다.

2.3. PAR-nylon 6 블록공중합체의 합성

건조 질소 기류하의 50°C 반응조에서 hydroxy-difunctional PAR과 2.05배 당량의 totuene diisocyanate를 chloroform 중에서 5시간 동안 교반 하면서 반응시켜 isocyanate-difunctional PAR을 합성 하였다[15]. 이어서 약 5torr의 진공으로 chloroform을 제거하고, ϵ -caprolactam을 투입한 후 160°C로 가열 교반하면 isocyanate-difunctional PAR은 용융 ϵ -caprolactam에 녹는다. NaH를 투입하고 한 시간 정도가 지나면 점도가 증가하여 교반이 불가능 해지나, 105°C에서 교반없이 12시간 더 반응시켰다. 생성물은 잘게 자른 후 chloroform으로 PAR homopolymer를 추출하였다. 남아 있는 nylon 6 올리고머는 0.5wt% 포름산 수용액과 메탄올에 5wt%의 LiCl을 녹인 용액으로 순차적으로 추출하였다. NaH/NCO기의 공급비는 2/1로 하였으며, nylon 6 블록의 분자량은 ϵ -caprolactam의 공급량으로 조절하였다(Table 2).

2.4. 블렌딩

PAR-nylon 6 블록공중합체와 PAR 혹은 nylon 6 homopolymer와의 이원블렌드물은 해당 고분자들을 m-cresol에 2%(w/v) 농도로 녹인 후 10배의 아세톤에 부어 침전시켜 얻었다. 블렌드물을 여과하고

Table 1. Characteristics of Hydroxy-Difunctional PAR Oligomers

Designation	Feed mole ratio (OH/COCl)	M _n from end group titration	\bar{M}_n from g.p.c. ¹	\bar{M}_w from g.p.c. ¹	P. I. ²	\bar{M}_v ³	[η] (dl/g)	T _g (°C)
PAR 1	1.08/1	1800	2100	3200	1.52	2900	0.115	150
PAR 2	1.06/1	3300	4300	6600	1.54	6200	0.179	162
PAR 3	1.04/1	4800	5600	9600	1.58	8100	0.209	170

1 calibrated via universal calibration method using Mark-Houwink equation with $k=6.17 \times 10^{-3}$ and $\alpha=0.625$ for PAR⁵ and $k=2.1 \times 10^{-2}$ and $\alpha=0.660$ for PS¹⁸ in THF at 25°C

2 polydispersity index

3 calibrated from Mark-Houwink equation⁵ with $k=1.17 \times 10^{-3}$ and $\alpha=0.576$

Table 2. Characteristics of PAR-Nylon 6 Block Copolymers

Designation	Feed mole ratio (CL/PAR)	Nylon block			Extracted amount(wt%)			
		\bar{M}_n from of PAR block	\bar{M}_n^2	$[\eta]$	η_{inh}^3 of block copolymer	By PAR selective	By nylon selective	PAR ⁴ Content(wt%)
ARMY1-1	63	1500	3000	0.286	0.627	<1	13	24.3
ARMY1-2	72	1500	3700	0.337	0.627	"	10	20.1
ARMY1-3	81	1500	4200	0.369	0.815	"	8	18.0
ARMY1-4	90	1500	5000	0.422	0.830	"	4	15.5
ARMY2-2	81	2900	3800	0.343	0.734	"	14	20.5
ARMY3-1	81	3600	3200	0.300	0.685	"	20	38.2

1 calculated from elemental analysis of block copolymer

2 calculated from D.P(degree of polymerization)¹⁸=136.7 $[\eta]$ ^{1.309}

3 measured at the concentration of 0.6wt%

4 measured from elemental analysis

아세톤으로 세척한 후 80°C 진공에서 72시간 건조하였다.

2.5. 분석

Hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 수평균 분자량은 potentiometer(Metron, E536)와 micropipet(Mettler, Dosimat 645)으로 정량하여 구하였다. 즉, hydroxy-difunctional PAR을 tetrahydrofuran에 녹인 후, 0.2N tetrabutyl ammonium hydroxide의 메탄올 용액으로 적정하였다[15].

점도는 PAR 올리고머의 경우는 1,2-dichloroethane에 블록공중합체와 nylon 6의 경우는 m-cresol에 녹인 후 25±0.2°C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다.

적외선 분광분석(i.r.)은 시료를 KBr과 섞어 펠렛상으로 만든 후, Bruker사의 IFS-88 FT-i.r.로 하였다.

핵자기공명분석(n.m.r.)은 시료를 trifluoroacetic acid에 녹인 후 tetramethyl silane을 표준물질로 하여, Bruker사의 AC 80 FT-n.m.r.로 하였다.

원소분석은 Yanaco사의 MT-2 CHN Corder로 하였다.

겔투과크로마토그래피(g.p.c.)는 tetrahydrofuran을 용매로, 폴리스티렌을 표준물질로 사용하여 Waters사의 LG-240 g.p.c.로 측정하였다.

Differential scanning calorimetry(d.s.c.)는 Perkin-Elmer사의 DSC-4로 약 13mg의 시료를 사용하여 질소 기류하에서 측정하였다. 시료는 240°C에서 5분간 녹인 후 -20°C로 급냉하고, 이어서 240°C까지 20

°C/min로 승온하면서 nylon 6-rich 상의 유리전이온도($T_{g, nylon}$), PAR-rich 상의 유리전이온도($T_{g, PAR}$), nylon 6의 녹는점(T_m), T_m 에서의 녹음열(ΔH_f)을 측정 하였다. 240°C로부터 다시 20°C/min로 강온하면서, 결정화온도(T_c), T_c 에서의 결정화열(ΔH_c)을 측정하였다.

2.6. PAR-nylon 6 블록공중합체의 가수분해

블록공중합체 중 nylon 6 블록의 분자량은 PAR 블록을 진한 황산으로 선택적으로 가수분해 한 후 측정 하였다. 즉, 블록공중합체를 95% 진한 황산에 15g/L 농도로 녹인 후, 1시간 동안 상온에서 교반한 후 10배의 아세톤에 부어 nylon 6 블록을 분리하였다. 아세톤과 뜨거운 메탄올로 세척한 후 60°C에서 건조한 후 분자량 측정에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 합성

Hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 구조분석은 FT-i.r.과 ¹H-n.m.r.로 하였다. Fig. 1에 PAR 올리고머의 대표적인 i.r. 스펙트럼을 나타내었는데, 2915cm⁻¹에 aliphatic methyl기의 stretching band, 1739cm⁻¹에 수소결합하지 않은 에스테르 카르보닐기의 stretching band, 1504cm⁻¹, 723cm⁻¹에 방향족환의 특성 band를 관찰할 수 있다. 또, 3450cm⁻¹에서는 말단 OH기의 stretching band가 미세하게 나타남을 볼 수 있으며, 1720cm⁻¹에는 수소결합한 카르보닐기의 stretching band가 shoulder 형태로 나타남

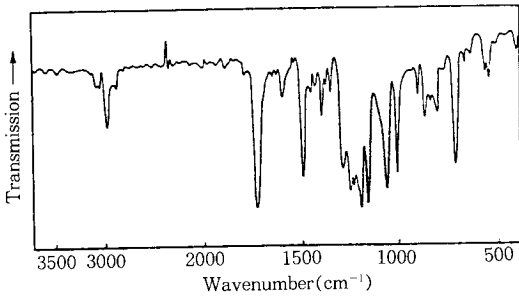


Fig. 1. I. R. spectrum of hydroxy-difunctional polyarylate(PAR 1).

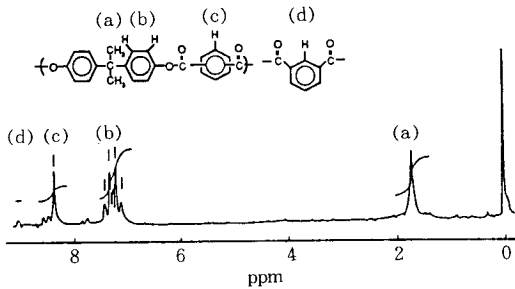


Fig. 2. N.m.r. spectrum of hydroxy-difunctional polyarylate(PAR 1).

을 볼 수 있다.

Table. 1에는 hydroxy-difunctional PAR 분자량 등 특성들을 나타 내었다. 말단기 적정과 g.p.c.로 구한 수평균분자량이 약간의 차이를 보이는데 이는 분자량이 작아 random coil 형태를 갖지 못하여 Mark-Howink 식이 정확히 적용될 수 없기 때문에 생각된다[17].

3. 2. PAR-nylon 6 블록공중합체의 합성

PAR-nylon 6 블록공중합체의 합성은 용융 ε-caprolactam에 isocyanate-difunctional PAR 올리고머를 고농도(약 40%)로 녹인 160°C의 균일계에서 행하였다. 앞의 실험 항에서 기술한 방법으로 PAR homopolymer와 nylon 6 올리고머를 선택적으로 제거하여 정제한 PAR-nylon 6 블록공중합체의 대표적인 i.r. 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Nylon 6 블록의 1640cm⁻¹의 amide I band, 3300cm⁻¹의 amide II band를 관찰할 수 있고, 1739cm⁻¹에서는 PAR 블록의 카르보닐 stretching

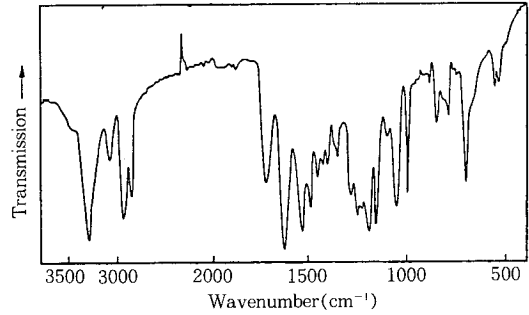


Fig. 3. I. R. spectrum of PAR-nylon 6 block copolymer(ARNY 3-1).

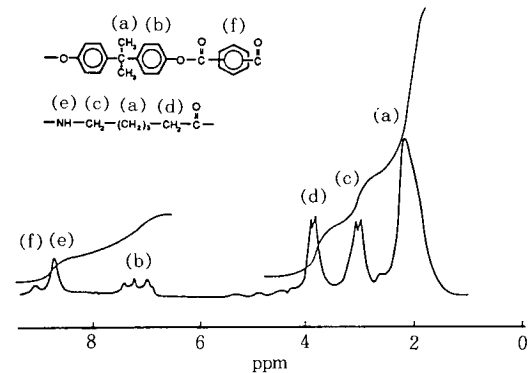


Fig. 4. N.m.r. spectrum of PAR-nylon 6 block copolymer(ARNY 1-4).

band를 관찰할 수 있다.

Fig. 4에는 PAR-nylon 6 블록공중합체의 대표적인 n.m.r. 스펙트럼을 화학식에서 각 proton의 위치와 함께 나타내었다. 각 블록의 특성 피크를 모두 관찰할 수 있는데, 이는 PAR-nylon 6 블록공중합체가 효과적으로 합성되었음을 시사한다.

합성한 PAR-nylon 6 블록공중합체의 특성들을 Table 2에 나타내었다. Designation code의 ARNY 다음에 표기된 첫 숫자는 합성에 사용한 hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 designation code 중의 숫자(Table 1참조)를 나타낸다. 블록공중합체 중의 nylon 6 블록의 수평균분자량은 진한 황산 속에서 PAR 블록을 가수분해한 후 남은 nylon 6 블록의 점도를 측정하여 구하였다. 이 가수분해 조건은 nylon 6의 점도측정을 위해 사용되는 조건으로 nylon 6 블록에는 거의 손상을 주지 않을 것으로 예측된다[19].

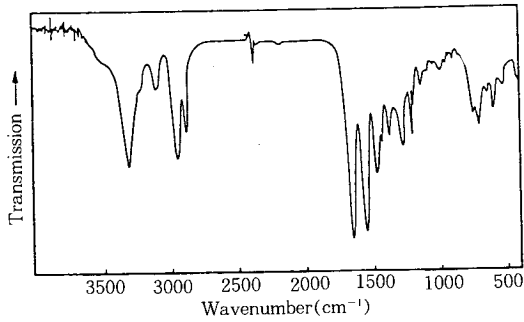


Fig. 5. I.R. spectrum of PAR-nylon 6 block copolymer (ARNY 3-1) after selective hydrolysis of PAR block.

PAR 블록을 가수분해한 후 얻어진 nylon 6 블록의 i.r. 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었는데, nylon 6 homopolymer의 i.r. 스펙트럼과 동일함을 볼 수 있다. 이는 PAR 블록이 완전히 가수분해 되었음을 보여준다. 블록공중합체 중 PAR 블록의 분자량은 합성한 PAR-nylon 6 블록공중합체가 triblock 구조임을 가정하여 다음 식(1)로부터 계산하였다.

$$\text{PAR 블록의 분자량} = \text{nylon 6 블록의 분자량} \times 2 \times \frac{\text{블록공중합체 중 PAR 블록의 함량}}{\text{블록공중합체 중 nylon 6 블록의 함량}} \quad (1)$$

사용한 hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 분자량이 공중합체 중에서 거의 그대로 유지되며, 그 정도는 hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 분자량이 작은 경우 더 뚜렷함을 볼 수 있다. 선택적 용매로 추출한 뒤의 PAR-nylon 6 블록공중합체의 수율은 비교적 큰 값을 가지나 사용한 hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 분자량이 큰 경우는 감소함을 볼 수 있다. 이는 분자량이 큰 경우 hydroxy-difunctional PAR 올리고머의 용용 ϵ -caprolactam에 대한 용해도가 감소하고, 활성 단량체 음이온이 PAR 블록 중의 에스테르기를 공격하여 절단할 가능성이 커지기 때문으로 생각된다[12].

3.3. 블록공중합체의 열적 성질

Table 3에 PAR-nylon 6 블록공중합체의 열적 성질 들을 나타내었다. PAR 블록의 유리전이온도 ($T_{g, PAR}$)가 PAR 블록의 분자량이 작은 경우는 d.s.c.

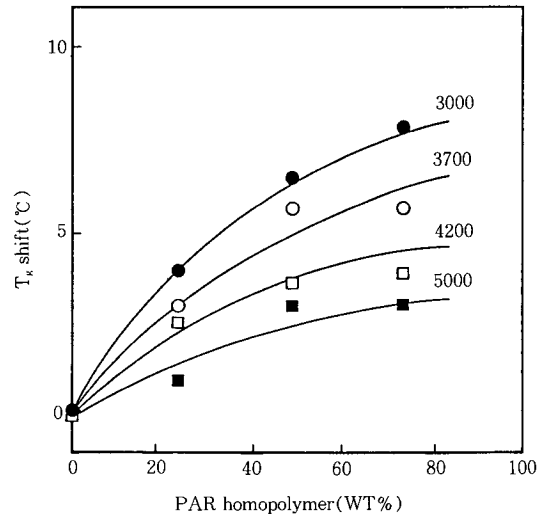


Fig. 6. T_g shift of nylon phase in PAR homopolymer/ PAR-nylon 6 block copolymer blend with various \bar{M}_n of nylon block (designated on the curves) at fixed \bar{M}_n of PAR block (1500); (●) ARNY 1-1, (○) ARNY 1-2, (□) ARNY 1-3, (■) ARNY 1-4.

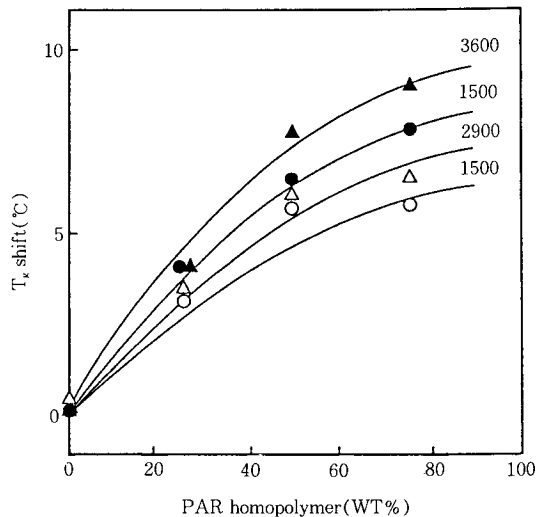


Fig. 7. T_g shift of nylon phase in PAR homopolymer /PAR-nylon 6 block copolymer blend with various \bar{M}_n of nylon block (designated on the curves) at fixed \bar{M}_n of PAR block (3000~3200 for ● and ▲, 3700~3800 for ○ and △); (●) ARNY 1-1 (▲) ARNY 3-1, (○) ARNY 1-2, (△) ARNY 2-2.

Table 3. Thermal Properties(°C) of PAR-Nylon 6 Block Copolymers

Designation	T _{g, nylon}	T _{g, PAR}	T _m	T _c	T _m -T _c	ΔH _f (J/g) ¹	ΔH _c (J/g) ¹
ARNY 1-1	61	—	200	125	75	17	25
ARNY 1-2	59	—	205	132	73	19	28
ARNY 1-3	56	—	210	145	65	23	33
ARNY 1-4	52	—	214	152	62	30	40
ARNY 2-2	54	155	212	150	62	25	35
ARNY 3-1	48	160	209	142	67	21	31
nylon 6	—	—	223	177	46	48	60

¹ heat per unit weight of nylon 6 segment

로 뚜렷이 관찰되지 않았는데, 이는 PAR 블록의 유리전이온도에서의 열용량변화값(ΔC_p)이 작고, 블록의 분자량이 작은 경우 PAR 블록과 nylon 6 블록간의 부분적 상용정도가 증가하기 때문으로 생각된다 [9, 20-22].

Nylon 6 블록의 유리전이온도(T_{g, nylon})가 nylon 6 homopolymer의 유리전이온도보다 높게 나타나고, 그 정도가 PAR 블록의 분자량이 1500으로 고정된 경우 nylon 6 블록의 분자량이 작을수록 증가함을 볼 수 있다(Table 3의 ARNY 1-1~ARNY1-4). 이는 구성 블록의 분자량이 작을수록 두 블록간의 부분적 사용정도가 증가하여, nylon 6-rich 상에 녹아 있는 PAR 성분의 함량이 증가한 원인과 nylon 6 블록의 분자량이 작을수록 rigid한 PAR 블록에 의한 nylon 6 블록의 유연성의 감소효과가 크게 나타나는 원인 등에 기인하는 것으로 생각된다.

블록공중합체 중 nylon 6 블록의 분자량은 비슷하고 PAR 블록의 분자량이 다른 경우(Table 3의 ARNY 1-1과 ARNY 3-1, 혹은 ARNY 1-2와 ARNY 2-2) nylon 6 블록의 유리전이온도가 PAR 블록의 길이가 짧을수록 높게 나타남을 볼 수 있는데, 이도 분자량이 작은 경우 두 블록간의 부분적 상용정도가 증가하여 nylon 6-rich 상에 녹아 있는 PAR 성분이 증가하기 때문으로 생각된다.

녹음 및 결정화 거동에서도 분자량의 영향을 관찰할 수 있었는데, 구성 블록의 분자량이 감소하는 경우, nylon 6 블록의 T_m과 결정화도(ΔH_f와 ΔH_c)가 감소하고, 결정화에 필요한 과냉각정도(T_m-T_c)가 증가함을 볼 수 있다. 이도 구성 블록간의 부분적 상용정도의 증가에 의한 nylon 6 블록의 결정화에 대한 PAR 블록의 방해효과에 기인하는 것으로 생

각된다.

3. 4. PAR-nylon 6 블록공중합체의 PAR 혹은 nylon 6 homopolymer와의 이원 블렌드

Table 4에 PAR-nylon 6 블록공중합체와 PAR homopolymer와의 이원블렌드의 d.s.c.로 관찰한 열적성질들을 나타내었다. 조성에 따라 단순하게 변화하는 PAR-rich 상의 유리전이온도(T_{g, PAR})는 공중합체 중의 PAR 블록과 PAR homopolymer 사이에 분자 수준의 섞임이 있음을 시사한다[23-24]. Table 4에서 이원블렌드 중 nylon 6-rich 상의 유리전이온도(T_{g, nylon})가 PAR homopolymer의 함량이 많을수록 증가하며, 이러한 경향은 PAR 블록의 길이가 일정한 경우는 nylon 6 블록의 길이가 짧을수록 뚜렷함을 볼 수 있다. 이러한 T_{g, nylon}의 증가는 유리전이온도가 높은 PAR 성분이 nylon 6-rich 상에 녹아 들어가기 때문이며, 이러한 경향은 블록공중합체 중 homopolymer와 화학적 구조가 다른 블록의 길이가 짧을수록 뚜렷함을 보여준다. 이러한 부분적 상용거동은 Table 4의 nylon 6의 녹음과 결정화 거동에서도 관찰할 수 있는데, nylon 6의 T_m 감소와 결정화에 필요한 과냉각정도(T_m-T_c)의 증가가 블록공중합체 중 nylon 6 블록의 길이가 짧을수록 뚜렷함을 볼 수 있다.

Table 5에는 PAR-nylon 6 블록공중합체와 nylon 6 homopolymer와의 이원블렌드의 열적 성질들을 나타내었다. nylon 6의 T_m과 T_c, T_{g, nylon} 등이 두 구성 고분자의 상대적 조성에 따라 단순하게 변화하는 경향을 보이는데, 이는 블록공중합체 중 nylon 6 블록과 nylon 6 homopolymer 사이에 분자수준의 섞임이 있음을 시사한다.

Table 4. Thermal Properties(°C) of PAR Homopolymer/PAR-Nylon 6 Block Copolymer Blends

PAR/Block Copolymer		0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
ARN 1-1	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	61/-	65/-	68/-	68/-	-/200
	T_m	200	196	196	195	
	T_c	125	115	115	108	
ARN 1-2	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	59/-	62/-	68/-	68/-	-/200
	T_m	205	203	202	201	
	T_c	132	123	118	116	
ARN 1-3	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	56/-	59/-	60/-	60/-	-/200
	T_m	210	208	208	207	
	T_c	145	136	132	131	
ARN 1-4	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	52/-	53/-	53/-	56/-	-/200
	T_m	214	213	212	213	
	T_c	152	152	144	142	
ARN 1-2	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	56/155	60/159	62/166	63/175	-/200
	T_m	212	206	208	207	
	T_c	150	139	135	134	
ARN 3-1	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	54/160	58/160	62/174	62/181	-/200
	T_m	209	209	204	203	
	T_c	142	129	121	119	

Table 5. Thermal Properties(°C) of Nylon 6 Homopolymer/PAR-Nylon 6 Block Copolymer Blends

Nylon 6/Block Copolymer		0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
ARN 1-1	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	61/-	59/-	56/-	52/-	48/-
	T_m	200	204	207	211	223
	T_c	125	154	162	166	117
ARN 1-2	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	59/-	57/-	53/-	51/-	48/-
	T_m	205	207	212	214	223
	T_c	132	157	164	167	117
ARN 1-3	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	56/-	54/-	52/-	50/-	48/-
	T_m	210	214	216	216	223
	T_c	145	167	169	172	117
ARN 1-4	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	52/-	50/-	49/-	49/-	48/-
	T_m	214	218	220	221	223
	T_c	152	172	173	175	177
ARN 2-2	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	56/155	53/-	51/-	49/-	48/-
	T_m	212	216	218	220	223
	T_c	150	169	171	173	117
ARN 3-1	$T_{g, nylon}/T_{g, PAR}$	54/160	52/-	50/-	49/-	48/-
	T_m	209	210	214	215	223
	T_c	142	161	165	170	177

4. 결 론

Hydroxy-difunctional PAR과 toluene diisocyanate를 반응시켜 합성한 고분자 활성체를 사용하

여 ϵ -caprolactam을 중합함으로써 PAR-nylon 6 블록중합체를 효과적으로 합성할 수 있었다.

블록중합체를 구성하는 PAR 블록과 nylon 6 블록 사이의 부분적 상용 정도는 구성 블록의 길이가

짧을수록 컸다.

PAR-nylon 6 블록공중합체와 PAR 혹은 nylon 6 homopolymer와의 이원블렌드에서 블록공중합체 중 각 블록은 해당 homopolymer와 분자수준의 상용거동을 보였다. PAR-nylon 6 블록공중합체와 PAR homopolymer와의 이원블렌드에서 nylon 6-rich 상에 PAR 성분이 녹아 들어가는 정도는 블록공중합체 중 nylon 6 블록의 길이가 짧을수록 뚜렷했다.

감 사

본 연구는 1990년도 교육부 신소재 분야 학술연구 조성비 지원에 의한 결과임.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul, in "Polymer Blends"(Ed. D. R. Paul and S. Newman), Academic Press, New York, Vol. 2, Ch. 12(1978).
2. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz, and J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **22**, 1449(1989).
3. T. O. Ahn, S. Lee, H. M. Jeong, and K. Cho. *Angew, Makromol, Chem.*, **192**, 133(1992).
4. T. O. Ahn, S. Lee, H. M. Jeong, *J. Macromol. Sci.*, **B29**, 91(1990).
5. J. I. Eguiazázar, and J. J. Irui, *Polym, Eng, Sci.*, **24**, 608(1984).
6. L. M. Robeson, *J. Appl. Polym, Sci.*, **30**, 4081 (1985).
7. E. Gattiglia, A. Turturro, and E. Pedemonte, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1807(1989).
8. E. Gattiglia, A. Turturro, E. Pedmeonte, and G. Dondero, *J. Appl. Polym Sci.*, **41**, 1411(1990).
9. J. I. Eguiazábal and J. J. Irui, *Poly, Bull.*, **24**, 641(1990).
10. H. B. Özgün, V. Kubánek, J. Králiček, and B. Veruovič, *Eur. Polym, J.*, **22**, 1990(1986).
11. J. Stehliček and J. Sebenda, *Eur, Poly. J., Appl. Polym Sci.*, **18**, 2903(1979).
12. D. Petit, R. Jerome, and Ph. Teyssié, *J. Appl, Polym, Sci.*, **17**, 2903(1979).
13. R. H. Wondraczek and J. P. Kennedy, *J. Polym, Sci., Polym, Chem, Edn.*, **20**, 173(1982).
14. W. L. Hergenrother and R. J. Ambroe, *J. Polym, Sci, Polym, Chem, Edn.*, **12**, 2613(1974).
15. P. J. A. Brandt, C. L. S. Elsbernd, N. Patel, G. York, and J. E. McGrath, *Polymer*, **31**, 180 (1990).
16. W. T. Allen and D. E. Eaves, *Angew, Makromo, chem.*, **58/59**, 321(1977).
17. J. Brandrup and D. E. Immergut, "Polymer Handbook", John-Wiley & Sons, 3rd Edn, VII-14(1989).
18. J. R. Schaefgen and P. J. Flory, *J. Am, Chem Soc.*, **70**, 1199(1948).
19. W. Sbrolii and C. Meneghini, *Ann, Chim, (Rome)*, **53**, 1199(1948).
20. A. R. Ramos and R. E. Cohen, *Polym, Eng, Sci.*, **17**, 639(1977).
21. T. O. Ahn, Y. J. Youn, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 221(1989).
22. T. O. Ahn, J. H. Kim, J. C. Lee, H. M. Jeong, and J. Y. Park, *J. Polym, Sci., Polym, Chem, Edn*, in press.
23. R.-J. Roe and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **17**, 189(1984).
24. J. Kressler, H.-W. Kammer, U. Morgenstern, B. Litauszki, W. Berger, and F. E. Karasz, *Makromol, Chem.*, **191**, 243(1990).