



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

폴리케톤/폴리아마이드 6 블렌드의
비등온 결정화 거동

Non-isothermal crystallization behavior of
polyketone/polyamide 6 blends

2013년 2월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
정 호 근

요 약

극성 케톤기를 주사슬로 가지고 있는 PK는 우수한 기계적 물성과 용매에 대한 내투과성으로 다양한 분야에 적용될 수 있는 엔지니어링플라스틱이다. 이러한 엔지니어링 플라스틱을 좀 더 다양한 분야에 적용하고자 손쉽게 적용할 수 있는 다른 고분자나 무기물과의 블렌드를 이용한다. 이러한 경우 결과물의 물성은 여러가지 조건에 영향을 받지만 그 중에서도 결정화 거동이 중요한 인자로 작용한다.

결정화 거동에 대한 연구는 이상적인 경우인 등온 결정화 조건에서 많은 연구가 이루어져 왔다. 하지만 실제 공정에서는 외부 조건이 계속해서 변화하고 이러한 조건이 결정화에 즉각적인 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 비등온 조건에서 PK에 PA6의 함량과 냉각속도를 달리하여 결정화 거동을 modified Avrami 식에 적용해서 해석하였다. 이와 더불어 POM을 통해 결정 형태의 변화를 관찰하고, 두 고분자간의 상용성이 비등온 결정화 거동에 미치는 영향을 DMA와 FTIR분석과 연관지어 확인하였다.

매우 적은 함량이 첨가되었을 경우에는 고체화된 PA6가 기핵작용을 하여 PK의 결정화 속도가 증가한 것을 확인 하였다. 반면 일정함량 이상에서는 결정화 속도가 감소하였다. 이는 두 고분자간의 상용성으로 인해서 PK의 주사슬의 유동성에 제한을 주어 결정화 속도를 방해 한 것으로 보인다. 또한, 기핵제 작용을 했던 PA6의 핵이 점점 증가함에 따라 결정 성장에 있어서 서로 간섭작용으로 인한 결과로 판단된다.

주요어 : PK, PA6, 비등온 결정화, modified Avrami 식, 결정화 속도, 상용성

학번 : 2011-21074

LIST OF TABLES

- Table 1.1. K, n values in Avrami equation
- Table 2.1. Formulation of PK/PA6 blends
- Table 3.1. Values of ΔH , T_0 , T_p and X_c at constant cooling rate for PK/PA6 blends
- Table 3.2. Values of n, Z_c , and $t_{1/2}$ at constant cooling rates for PK/PA6 blends
- Table 3.3. Values of ΔH , T_0 , T_p and X_c at various cooling rate for neat PK, K97A3, and K90A10
- Table 3.4. Values of n, Z_c , and $t_{1/2}$ at various cooling rates for neat PK, K97A3, and K90A10
- Table 3.5. Glass transition Temperature (T_g) of PK/PA6 blends

LIST OF FIGURES

- Figure 2.1. Chemical structure of (a)PK and (b)PA6
- Figure 2.2. DSC cooling curve for non-isothermally crystallized PK
- Figure 2.3. Plots of relative crystallinity as a function of time for PK
- Figure 2.4. Plot of $\log(-\ln(1-X_t))$ as a function of $\log t$ for PK
- Figure 3.1. DSC cooling curves for non-isothermally crystallized PK/PA6 blends at 10 °C/min
- Figure 3.2. Plots of relative crystallinity as a function of (a)time and (b)temperature for PK/PA6 blends
- Figure 3.3. Plots of $\log(-\ln(1-X_t))$ as a function of $\log t$ for PK/PA6 blends
- Figure 3.4. DSC cooling curves for non-isothermally crystallized neat PK, K97A3, and K90A10 at various cooling rate
- Figure 3.5. Plots of relative crystallinity as a function of temperature for (a) neat PK, (b) K97A3, and (c) K90A10 at various cooling rate
- Figure 3.6. Plots of relative crystallinity as a function of time for (a) neat PK, (b) K97A3, and (c) K90A10 at various cooling rate
- Figure 3.7. POM observations of PK non-isothermally crystallized at 5 °C/min
- Figure 3.8. Growth rate of spherulites for neat PK, PK/PA6 blends
- Figure 3.9. Spherulite morphologies for PK/PA6 blends after non-isothermal crystallization at 5 °C/min

Figure 3.10. Temperature dependency of $\tan \delta$ at 1 Hz for neat PK, PA6, and PK/PA6 blends

Figure 3.11. FTIR spectra of PK/PA6 blends

Figure 3.12. FTIR spectra in the 1500 – 1900 cm^{-1} of PK/PA6 blends

Figure 3.13. WAXD patterns for PK/PA6 blends

ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES

PK	polyketone
PA6	polyamide6
X_t	relative crystallinity
Z_t	crystallization rate constant
n	avrami constant
DSC	differential scanning calorimetry
POM	polarized optical microscopy
DMA	dynamic mechanical analysis
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy
WAXD	wide angle X-ray scattering
T_0	initial crystallization temperature
T_p	peak temperature
ΔH_c	crystallization heat enthalpy
X_c	crystallinity
$t_{1/2}$	crystallization half time
φ	cooling rate

차 례

요 약	i
LIST OF TABLE	ii
LIST OF FIGURES	iii
ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES	v
차 례	vi
제 1 장. 서론	1
1.1. 연구배경	1
1.2. 결정화 동력학	1
1.2.1. 등온 결정화	1
1.2.2. 비등온 결정화	5
1.3. 연구목적	6
제 2 장. 실험	8
2.1. 재료	8
2.2. PK/PA6 blends 제조	10
2.3. 결정화 동력학	10
2.3.1. DSC	10
2.3.2. POM	16
2.4. 상용성	16
2.4.1. DMA	16
2.4.2. FTIR	17
2.5. 결정구조	17

2.5.1. WAXD	17
제 3 장. 결과 및 고찰	18
3.1. 비등온 결정화 거동	18
3.1.1. 비등온 결정화 동력학	18
3.1.2. 결정성장 동력학	32
3.1.3. 구정의 형태	35
3.2. 상용성이 비등온 결정화 거동에 미치는 영향	37
3.2.1. DMA	37
3.2.2. FTIR	40
3.3. 결정구조	43
3.3.1. WAXD	43
제 4 장. 결론	46
참고문헌	49
ABSTRACT	52

제 1 장. 서론

1.1. 연구배경

최근 산업경쟁력의 패러다임이 완제품·부품 위주의 downstream 분야에서 소재 중심의 upstream 분야로 이동하고 있어, 소재의 경쟁력이 완제품·부품의 성능과 부가가치를 좌우하는 핵심요소로 부각됨에 따라 핵심소재 개발의 필요성이 강조되고 있다. 특히, 오늘날 우리생활에 있어서 매우 많은 부분을 차지하고 다양한 적용분야를 가지고 있는 유용한 소재인 고분자 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 고분자 물질을 개발하고 물성을 개선하는데 있어서 가장 손쉽게 이용할 수 있는 방법이 블렌드이다. 블렌드를 이용하여 만들어진 고분자의 결정구조는 최종 물성에 큰 영향을 미친다. 고분자의 전반적인 물성에 대해 이해하기 위해서 블렌드 조성, 결정화 조건 등이 결정화 메커니즘과 동력학에 미치는 영향을 아는 것이 요구된다.

1.2. 결정화 동력학

1.2.1. 등온 결정화

무질서한 고분자 사슬들이 규칙적인 구조를 지니는 결정을 이루는 과정을 결정화라고 한다. 이런 결정화는 용융상태 혹은 묽은 용액으로부터 일어날 수 있다. 이런 과정에 의해서 형성된 결정구조는 고분자의 기계적, 열적 성질 등에 밀접한 연관을 가지고 있다. 또한, 결정 구조는 안정한 구조를 가지려고 하는 열역학적 영향뿐만 아니라 속도론적 측면인 결정화 동력학에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 결정화를 통해 최종적

으로 형성된 결정구조를 이해하기 위해서는 열역학적 측면뿐만 아니라 동역학 이론의 여러 인자들의 변화를 고찰하여야 한다.

고분자의 결정화 동력학을 연구하는데 있어서 가장 간단하고 널리 사용되는 식은 일차 결정화의 선형 결정성장 속도를 해석한 Avrami식이다. Avrami식은 일반적으로 등온 결정화 거동의 동력학적 해석을 위해서 사용된다. 식 (1.1)에 Avrami식을 나타내었다. [Avrami, 1939]

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = \log Z_t + n \log t \quad (1.1)$$

여기서 X_t 는 상대결정화도, n 은 Avrami 상수, Z_t 는 시간에 따른 결정화 속도상수를 의미한다. 결정이 성장하는 기하학적 구조와 결정핵 생성 유형에 따라 달라지는 Z_t 와 n 값이 나타내는 의미를 Table 1.1에 나타내었다. [Gedde, 1995] Table 1.1에서 G 는 구정의 일정한 성장 속도, I 는 thermal nucleation rate로써 단위 시간과 면적에 대한 핵의 개수, N 은 athermal nucleation density로써 단위 면적에 대한 핵의 개수를 의미한다.

Avrami 상수 n 값은 식 (1.2)와 같이 두가지 의미로 나뉘어 해석될 수 있다. [Lorenzo et al., 2007]

$$n = n_d + n_n \quad (1.2)$$

위의 식에서 결정이 성장하는 차원을 나타내는 n_d 는 1차원성, 2차원성, 3차원성을 가짐에 따라 1, 2, 3의 값을 나타낸다. 이때 고분자의 경우는 axialite와 spherulite에 의해 오직 2와 3의 값만을 가진다. 다른 변수인 n_n 은 결정핵 생성의 시간 의존도에 따라 0과 1로 표현된다. 0의 값을 가질 경우 결정핵은 즉각적으로 생성되고, 1의 값을 가질 경우 간헐적으로 생성된다. 하지만, 실제 고분자 결정화 거동에 있어서 많은 경우 결정핵 생성은 두 경우의 중간정도로 나타나기에 몇몇 이들은 구정의

성장이 시간에 따라 선형성을 가지지 않고 일어날 경우, 확산에 의해 정해지고, 이때 n_n 값은 0.5를 가진다고 설명하였다. [Fatou, 1993; Shultz 2001]

Table 1.1. K, n values in Avrami equation

Growth Geometry	Nucleation Type	Z_t	n
Plate-like (2 - dim)	Athermal	$\pi N G^2$	2
	Thermal	$\pi I^* G^2/3$	3
Spherical (3 - dim)	Athermal	$4 \pi N G^3/3$	3
	Thermal	$\pi I^* G^3/3$	4

1.2.2. 비등온 결정화

실제 산업에서의 공정과 가장 비슷한 조건에서 고분자의 결정화 거동을 해석 하기 위해 고분자의 비등온 결정화 거동에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 고분자의 비등온 결정화 거동을 해석하기 위해 선행 되었던 연구들에서 많은 결정화 모델이 제시되어왔다. 가장 손쉽게 적용할 수 있는 모델은 Avrami식으로부터 유도된다. [Avrami, 1940]

Jeziorny는 비등온 상태를 고려해주기 위해서 식 (1.3)과 같이 냉각속도 ϕ 를 도입하여 결정화 속도 상수를 보정해주었다. [Jeziorny, 1978]

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\phi} \quad (1.3)$$

식 (1.3)을 식 (1.1)의 Avrami식에 대입하여 비등온 결정화 거동에 대한 해석이 가능하다.

Ozawa는 일정 냉각속도 조건에서 Avrami식을 수정하여 비등온 결정화 거동에 대해 해석하였다. 상대 결정화도를 일정한 냉각속도에 대한 함수로 표현하였다. Ozawa식을 식 (1.4)에 나타내었다. [Ozawa, 1971]

$$\log[-\ln(1 - C(T))] = \log K(T) - m \log \phi \quad (1.4)$$

여기서 $C(T)$ 는 상대 결정화도, m 은 Avrami 상수와 같은 개념의 Ozawa 상수, ϕ 는 일정한 냉각 속도, $K(T)$ 는 임의의 온도에서의 동역학 변수를 의미한다. Ozawa식을 이용하여 $\log[-\ln(1 - C(T))]$ 을 $\log \phi$ 에 대한 그래프를 통해서 y절편 $\log K(T)$ 와 기울기 m 을 얻을 수 있다.

M_0 는 비등온 결정화 거동을 해석하기 위해서 Avrami식과 Ozawa식을 결합하였다. [Liu et al., 1993] 이는 비등온 결정화 거동을 X_t 와 t 의 관계로 표현한 Avrami식과, $C(T)$ 와 ϕ 의 관계로 표현한 Ozawa식이 t 와

T의 상관관계를 이용한 식 (1.5)를 통해서 하나의 식으로 표현될 수 있다는 점에 기인한 것이다. [Li et al., 2006]

$$t = (T_0 - T)/\varphi \quad (1.5)$$

T는 임의의 시간 t에서의 온도, T₀는 결정화가 시작되는 시간 t=0에서의 온도를 의미한다. 식 (1.6)에 Mo식을 나타내었다.

$$\log \varphi = \log G(T) - a \log t \quad (1.6)$$

$$G(T) = \left[\frac{K(T)}{Z_t} \right]^{1/m}, \quad a = \frac{n}{m}$$

여기서 G(T)는 단위 결정화 시간에 대해서 특정 결정화도에 도달하기 위해 필요한 냉각속도를 의미한다.

1.3. 연구 목적

고분자 물질의 경쟁적인 추세와 수요자의 요구로 인해서 내구성, 강성, 인성, 화학적 저항성 등의 물성을 가지는 새로운 물질의 개발이 필요로 하다. 1970년도 Shell사에서 최초로 개발된 지방족 PK가 이러한 물성을 만족시키는 열가소성 플라스틱으로서 오랜 기간 동안 연구되어왔다. PK는 일산화탄소와 올레핀 계열의 단량체를 팔라듐 촉매하에 합성된다. [Shell, 1995] PK는 내충격성이 탁월하며 내마모성, 내화학적, 기계투과에 대한 저항성 등이 우수하여 기존의 엔지니어링 플라스틱을 대체할 수 있는 고분자로 주목 받고 있다. PK를 상용화하여 다방면으로 적용하기에 앞서 결정화에 대한 이해가 부족하다. 또한, PK의 경우 빠른 결정화 속도로 인해서 유리섬유나 활석을 첨가하는 강인화 과정에서 분산이 어렵다는 측면에서 문제점을 갖고 있다. 이를 해결하기 위해서 PK

의 결정화 속도를 늦출 필요성이 있다.

기존의 연구에 의하면 결정화 속도를 느리게 하는 원인으로 크게 두 가지 요인을 제시하고 있다. 첫째, 높은 용융온도와 낮은 용융온도를 갖는 semicrystal/semicrystal blends의 경우이다. 이 같은 경우 높은 용융온도를 갖는 semicrystal이 결정화 될 때, 낮은 용융 온도를 갖는 semicrystal의 diluting effect로 인해서 높은 용융온도의 고분자의 결정화가 지연되게 된다. [Chen et al., 2000; Lorenzo et al., 2001; Penning et al., 1996; Yang et al., 2010] 두번째는 두 고분자간의 상용성이 결정화 속도를 감소 시키는 방법이다. 이는 상용성을 부여하는 두 고분자간 상호작용이 고분자의 주 사슬의 유동성에 제한을 주어 결정 형성을 억제하기 때문이다. [Castro et al., 2003; Kuo et al., 2003; Li et al., 2008; Yang et al., 2010; Ying et al., 2008]

본 연구에서는 극성 아마이드기를 함유하고 있어서 PK와의 blend에서 상용성을 부여할 수 있는 PA6를 첨가해서 PK의 빠른 결정화 거동을 해결함과 동시에 PK/PA6 blends의 결정화 거동을 알아보려고 하였다.

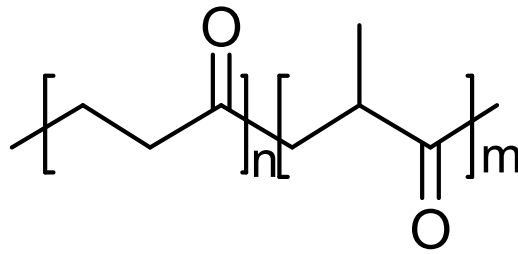
제 2 장. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 PK와 PA6는 효성기술원에서 생산되고 있는 것을 사용하였다. PK는 용융지수가 60 g/10 min (at 220 °C)인 상호명 M330A grade를 사용하였다. 또한, 밀도가 1.24 g/mL인 6 mol%의 propylene 작용기를 가지는 terpolymer이며, 약 22 °C의 유리전이온도와 220 °C의 용융온도의 열적 물성을 보인다. PK의 화학 구조를 Figure 2.1에 나타내었다.

PA6는 용융지수가 1.6 g/10 min (at 220 °C)인 상호명 1011 BRT를 사용하였다. 이 PA6는 1.14 g/mL의 밀도를 가지고 있으며, 사슬 말단에 0.04 eq/kg의 아민기와 0.042 eq/kg의 카르복실기를 가지고 있다. 또한, 약 66 °C의 유리전이온도와 220 °C의 용융온도를 가진다. PA6의 화학 구조를 Figure 2.1에 나타내었다.

(a)



(b)

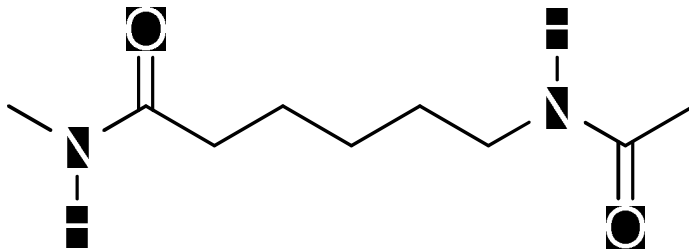


Figure 2.1. Chemical structure of (a)PK and (b)PA6

2.2. PK/PA6 blends 제조

이축 회전 압출기를 이용하여 두 고분자를 pellet 형태로 얻었다. Hopper에서 die까지의 온도 조건을 220, 230, 230, 240 °C로 하여 제작하였다. 제작된 샘플을 PK와 PA6에 대해서 정용매로 알려져있는 HFIP 용매 (대연화학)를 사용하여 solution blending방법으로 제조하였다. [Costa et al., 1982; Wakker, 1991] Blend 조성은 PK에 PA6 1, 3, 5, 10, 15 wt%을 첨가하여 HFIP 용매에 고분자 농도를 7 wt%로 하여 제조하였다. 제작한 샘플의 조성을 Table 2.1에 요약하였다. 샘플 이름은 PK는 K로, PA6는 A로 하여 질량 비율로 나타내었다. 예를 들어 K90A10은 PK가 90 wt%이고, PA6가 10wt%임을 나타낸다.

고분자를 용매에 충분히 녹여주기 위해 초음파 분쇄기를 사용하여 40 °C에서 12시간 동안 용해 시켜주었다. 제조된 blend의 분말을 얻기 위해서 두 고분자에 대한 부용매인 메탄올을 이용하여 침전 시킨 후 여과 장치를 이용하였다. 얻어진 분말에 남아 있는 용매는 진공 오븐을 사용하여 60 °C에서 24시간 동안 건조시켰다.

2.3. 결정화 동력학

2.3.1. DSC

PK/PA6 blends의 비등온 결정화 거동을 살펴보기 위해 TA instruments사의 US/DSC2920을 사용하였다. 실험에 앞서 indium standard를 사용하여 보정을 해주었다. Aluminum pan에 측정할 고분자의 무게를 7 ± 0.5 mg정도로 하여 샘플을 제작하였다. 제작된 샘플은 다음과 같은 순서를 이용하여 비등온 결정화를 진행시켰다.

10 °C/min의 승온 속도로 상온에서 240 °C까지 승온 시킨 후 열이

력을 제거하기 위해 5분 동안 등온상태로 유지 시켰다. 그리고 나서 냉각속도에 따른 결정화속도의 차이를 알아보기 위해 25 °C까지 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min, 40 °C/min의 각각의 일정한 속도로 냉각하였다. 비등온 결정화 거동에 대한 동력학적 분석을 위해 기록된 thermogram을 이용하여 modified Avrami식에 적용하였다.

Figure 2.2를 예로 하여 이러한 동력학적 모델의 적용을 보였다.

우선 동그라미 부분 즉, 결정화가 일어나는 exothermic peak에 대해서 식 (2.1)를 이용하여 결정화가 진행되는 과정에서 임의의 시간에서의 결정으로 전환된 분율을 의미하는 상대 결정화도를 구하였다.

$$X_t = \frac{\int_{T_i}^{T_c} (dH/dT)dT}{\int_{T_i}^{T_\infty} (dH/dT)dT} \quad (2.1)$$

여기서 dH/dT 는 DSC에서 측정되는 온도 T 에서의 heat flow, T_i 는 결정화가 시작되는 온도, T_c 는 시간 t 에서의 온도, T_∞ 는 결정화가 끝나는 온도를 의미한다. 다음으로 Figure 2.3에서와 같이 구해진 상대결정화도를 시간에 대해 plot한 그래프를 얻을 수 있다. 이 그래프에서 1차 결정화가 일어나는 선형부분에 대해서 modified Avrami식에 적용하면 최종적으로 Figure 2.4을 얻을 수 있다. 이 그래프를 선형회귀분석법을 통해 얻어진 기울기는 Avrami 상수, y 절편의 값을 냉각속도로 나눠준 후 자연지수를 취해준 값이 결정화 속도 상수가 된다.

Table 2.1. Formulation of PK/PA6 blends

Blend	PK (wt%)	PA6 (wt%)
PK	100	0
K99A1	99	1
K97A3	97	3
K95A5	95	5
K90A10	90	10
K85A15	85	15
PA6	0	100

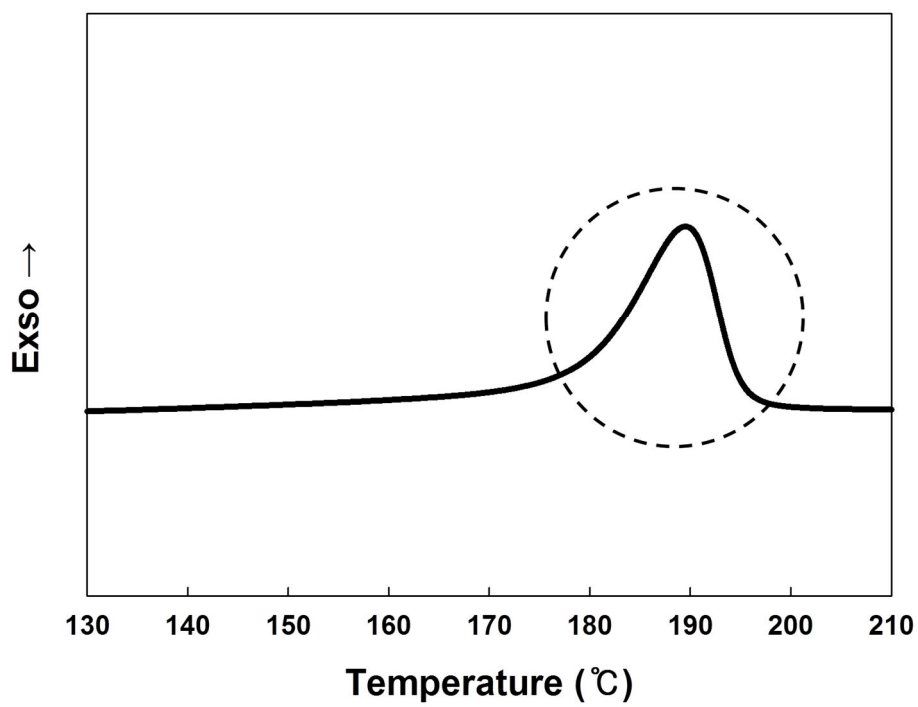


Figure 2.2. DSC cooling curve for non-isothermally crystallized PK

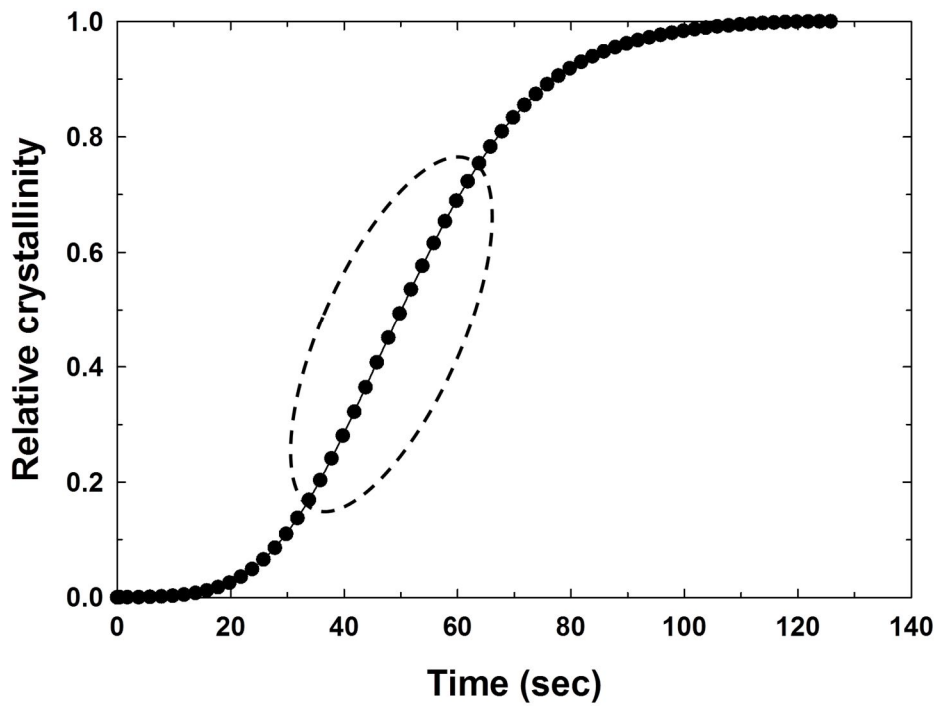


Figure 2.3. Plots of relative crystallinity as a function of time for PK

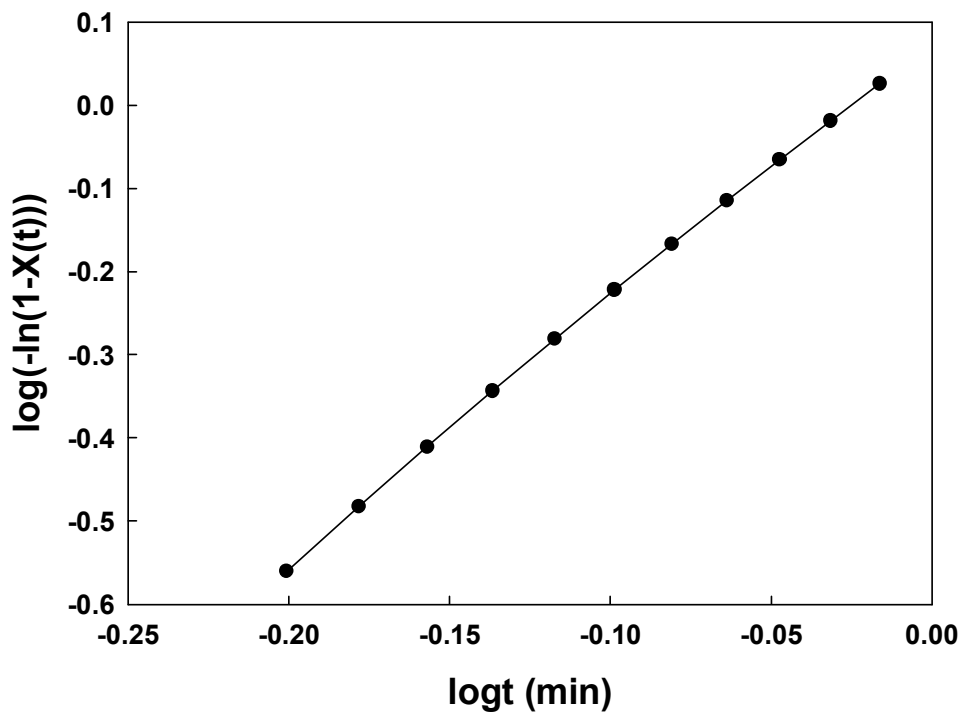


Figure 2.4. Plot of $\log(-\ln(1-X_t))$ as a function of $\log t$ for PK

2.3.2. POM

PK/PA6 blends의 PA6함량 변화에 따른 결정 형태의 변화를 0 ~ 300 °C 범위의 온도조절을 할 수 있도록 hot stage가 부착되어 있는 POM (Polarized Optical Microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 측정기는 LEITZ사의 Labolux 12 POL S를 사용하였다. HFIP를 이용하여 solution blending한 sample을 실리콘 wafer 위에 3000 rpm으로 1 min 동안 spin coating 시켜 800 nm정도의 얇은 필름을 제조하였다. 만들어진 film을 240 °C에서 5분 동안 등온 시켜 열이력을 제거한 후 5 °C/min의 속도로 160 °C까지 냉각시켜 형성된 결정의 형태를 관찰하였다. 각 비등온 결정화 거동에서 임의의 5개의 구정에 대해서 시간에 따른 구정의 지름변화를 관찰하였고, 이를 평균하여 선형 결정성장 속도로 정하였다.

2.4. 상용성

2.4.1. DMA

일반적으로 두 고분자간의 상용성이 있을 경우 blend시 유리전이온도의 변화를 관찰할 수 있다. PK/PA6 blends의 조성에 따른 유리전이온도의 변화를 관찰하기 위해 DMA (Dynamic Mechanical Analyzer)를 사용하여 Tan delta값을 비교하였다. 사용한 기기는 TA instruments사의 DMA 2980을 사용하였다. 유리전이온도 측정을 위해 길이 35 mm, 폭 5 mm, 두께 2 mm의 치수를 갖는 샘플을 사출성형으로 제작하였다. 온도 구간은 이미 알려진 PK와 PA6의 유리전이온도를 고려하여 -50 ~100 °C 구간에서 2 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 이때, 진동수는 1 Hz로 일정하게 유지하여 측정하였다.

2.4.2. FTIR

PK/PA6 blends에서 두 고분자 사이의 상용성에 원인이 되는 specific interaction을 확인하기 위해서 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)를 통한 구조분석을 실시하였다. Perkin Elmer사의 Nir frontier spectrum 400을 사용하였다. 측정 조건은 resolution 1 cm^{-1} , 스캔 수 64로 설정 하였다. 측정에 사용될 샘플은 KBr과 pelletizer를 사용하여 제작하였다.

2.5. 결정 구조

2.5.1. WAXD

PK에 PA6가 첨가 됨에 따라 결정구조의 변화를 조사하고자 WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction)분석을 실시하였다. 사용한 기기는 Bruker사의 New D8 Advance를 사용하였으며, 40 kV, 40 mA에서 발생하는 1.5405 \AA 의 파장을 갖는 $\text{Cu K}\alpha$ radiation을 조사하여 5° 에서 30° 까지 $2^\circ/\text{min}$ 의 속도로 산란곡선을 구하였다. 샘플은 비등온 결정화 과정에 따른 결정의 형태를 살펴보고자 측정된 DSC aluminum pan 내부의 고분자를 회수하여 사용하였다.

제 3 장. 결과 및 고찰

3.1. 결정화 동역학

3.1.1. 비등온 결정화 동역학

PK, PA6, PK/PA6 blends에 대해 10 °C/min 의 일정한 냉각속도로 비등온 결정화 실험을 행한 후, DSC 결정화 곡선을 Figure 3.1에 나타내었다. Figure 3.1의 DSC thermogram으로부터 결정화 초기 온도 (T_0), peak temperature (T_p), 결정화 엔탈피 (ΔH)를 Table 3.1에 요약하였다. 또한, 냉각시 나타나는 발열 peak으로부터 결정화가 일어나는 동안 생성된 결정의 결정화도는 아래 식 3.1에 의해 계산되어 Table 3.1에 나타내었다. [Guo et al., 2009]

$$X_c (\%) = \phi \times \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{m,pk}^0} + (1 - \phi) \times \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{m,pa6}^0} \quad (3.1)$$

여기서 ϕ 는 PK의 질량분율, ΔH_c 는 결정화 엔탈피, ΔH_m^0 는 100% 결정이 용융될 때 필요한 엔탈피 값이다. PK와 PA6의 ΔH_m^0 는 기존의 연구에서 알려진 값인 227 J/g, 230 J/g을 각각 사용하였다. [Zuiderduin et al., 2003; Tol et al., 2005] Table 3.1로 부터 PA6 존재 여부와 상관없이 모든 조성의 blends에서 결정화도가 거의 일정한 값을 가지는 것을 알 수 있었고, 결정화가 시작되는 온도인 T_0 가 PK와 PA6의 blend를 통해서 증가한 것을 확인 하였다. 이는 PK matrix에서 첨가된 PA6가 고형화되어 기핵제 역할을 했으리라 예상된다.

PK/PA6 blend에 대해 비등온 결정화를 행하는 동안 발생하는 exotherm에 대해서 곡선의 면적을 통해 계산된 상대 결정화도를 시간

과 온도의 함수로서 Figure 3.2에 도시하였다. Neat PK와 PA6를 포함한 모든 blend에서 결정화는 175~203 °C 범위 안에서 3분 안에 완결되었다. 이때, K99A1과 K97A3은 neat PK에 비해서 상대결정화도가 1이 되기까지 소폭 증가된 기울기를 가지고 짧은 시간 안에 도달하였지만 K95A5, K90A10, K85A15는 더 오랜 시간이 걸렸다. 또한, 상대결정화도가 0.5가 되는 지점인 crystallization half time ($t_{1/2}$)을 도시하여 비교한 결과 이와 동일한 경향을 확인 하였다. 이로부터 PA6가 PK matrix에 첨가되었을 경우 함량에 따른 상반되는 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

PK/PA6 blend의 비등온 결정화 거동에 있어서 조성에 따른 좀 더 정확한 비교를 하고자 Figure 3.2에서 일차 결정화가 일어나는 선형 부분을 택하여 동력학적 모델에 적용해 보았다. 이차 결정화가 일어나는 부분은 일차 결정화에서 결정화 되지 못한 고분자 사슬들이 crystal thickening, crystal perfection 등에 의해서 구정들 사이에 충돌 현상이 발생하여 modified Avrami식을 적용하기엔 적합 하지 않다. [McFerran et al., 2008] Figure 3.3에 동력학적 모델을 적용한 결과에 대해서 $\log t$ 와 $\log(-\ln(1-X_t))$ 를 각각 x,y 축으로 하여 도시한 그래프를 나타내었다. 동력학적 모델의 변수들을 수치적으로 해석하기 위해 선형회귀분석을 실시하였다. 기울기와 y절편 값을 통해 얻어진 Avrami상수(n)와 결정화 속도 상수(Z_c)를 Table 3.2에 요약하였다. PK/PA6 blends에 대한 Avrami상수는 3.0-3.5 사이의 값을 가졌다. 이는 PK/PA6 blends에서 핵 형성과 결정성장이 복잡한 메카니즘을 가지고 삼차원적으로 결정이 성장 한다는 것을 뜻한다. [Guo et al., 2009] 결정화 속도 상수의 경우, PA6가 1-3 wt% 첨가되었을 경우 neat PK 보다 소폭 증가하였지만, 그 이상의 함량에서는 다시 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 상대결정화도를 시간에 따라 도시한 그래프상에서 확인한 것과 같은 결과이다.

고분자 물성에 큰 영향을 미치는 morphology는 결정화 되는 냉각

속도에 영향을 받는다. PK/PA6 blends의 냉각속도에 따른 비등온 결정화 거동을 알아보기 위해서 neat PK를 기준으로 하여 PA6가 첨가되었을 시 빨라진 K97A3과 느려진 K90A10에 대해서 각각 5, 10, 20, 40 °C/min의 냉각속도로 비등온 결정화 거동을 살펴보았다. 이로부터 얻어진 thermogram을 Figure 3.4에 도시하였고, Table 3.3에는 결정화 초기 온도 (T_0), peak temperature (T_p), 결정화 엔탈피 (ΔH_c)를 요약하였다. Neat PK와 PK/PA6 blends의 ΔH_c 가 냉각 속도가 증가함에 따라서 감소하는 것을 확인 하였다. 이는 급냉 시켰을 경우 chain이 folding되어 결정이 생성될 시간을 충분히 제공하지 않기 때문에 높은 결정화 속도에서는 낮은 결정화 속도에서보다 결정이 충분히 성장하지 못하여 나타난 결과이다. [Cho et al., 1999] 또한, Neat PK를 기준으로 상대적으로 빠른 결정화를 보여줬었던 K97A3, 상대적으로 느린 결정화를 보여줬었던 K90A10이 동일 냉각 속도에 대해서 모든 경우에 같은 경향성을 보인다는 것을 T_0 와 T_p 값 비교를 통해서 확인 하였다. 이와 같은 결과를 통해서 PK/PA6 blends의 비등온 결정화 거동에 있어서 PA6가 함량에 따라 두가지의 역할을 한다는 것을 확인 하였다. 즉, 첨가되는 함량에 따라서 3 wt%까지는 PA6가 결정화 속도를 증가시키는 기핵제 작용을, 그 보다 많은 함량에서는 PK의 결정화 속도를 감소시키는 지연 작용을 한다.

냉각 속도에 따른 비등온 결정화 거동을 modified Avrami식에 적용하여 동역학적 관점에서 보다 정확히 알아보았다. 앞선 방법과 마찬가지로 우선 상대결정화도를 온도와 시간에 따라 도시하여 Figure 3.5와 Figure 3.6에 각각 나타내었다. 온도에 따라 도시한 Figure 3.5을 통해 앞서 thermogram에서 언급한 상대적인 결정화 속도 차이를 한 눈에 확인할 수 있었다. 또한, 결정화 속도가 증가함에 따라 결정이 생성되는 온도는 감소하지만, 소요되는 시간이 감소하는 것을 Figure 3.6를 통해 확인 하였고, 일차 결정화가 일어나는 선형 부분을 택하여 동력학적 모델에 적용한 후 선형 회귀 분석을 통해 식의 변수 값들을 구하였다.

Figure 3.6에서 얻어진 $t_{1/2}$ 값을 포함하여, n , Z_c 값들을 Table 3.4에 요약하였다. 동일한 냉각 속도에서 K97A3은 Neat PK에 비해서 높은 결정화 속도 상수와 감소한 $t_{1/2}$ 를 나타낸 반면, K90A10은 낮은 결정화 속도 상수와 증가한 $t_{1/2}$ 를 보여주었다. 이는 적은 함량의 PA6가 첨가되었을 경우 제한된 PK matrix내에 nuclei가 서로간의 큰 간섭을 하지 않아서 기핵제 작용이 우세하지만, 일정 함량 이상에서는 nuclei가 포화상태가 되면서 결정 성장에 있어서의 간섭으로 결정화 속도가 느려진 것으로 판단된다. [Yang et al., 2010]

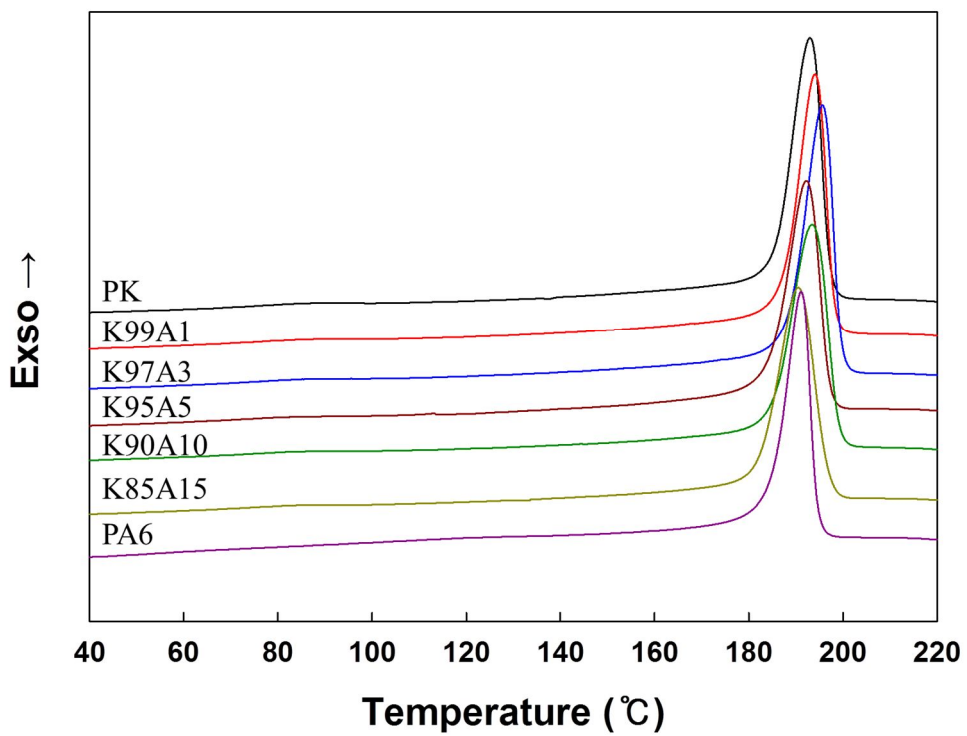
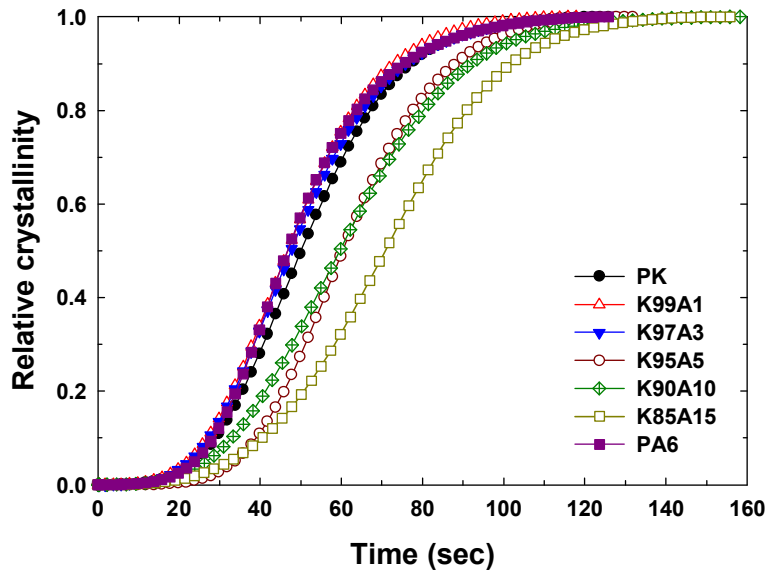


Figure 3.1. DSC cooling curves for non-isothermally crystallized PK/PA6 blends at 10 °C/min

Table 3.1. Values of ΔH , T_0 , T_p and X_c at constant cooling rate for PK/PA6 blends

Sample	φ (°C/min)	ΔH_c (J/g)	T_0 (°C)	T_p (°C)	X_c (%)
PK	10	76.2	199.8	193.0	33.5
K99A1	10	70.9	200.5	194.1	31.2
K97A3	10	76.4	202.0	195.6	33.6
K95A5	10	70.6	200.7	191.7	31.1
K90A10	10	77.5	200.5	191.6	34.1
K85A15	10	77.8	200.6	190.5	34.2
PA6	10	63.4	197.4	191.2	27.5

(a)



(b)

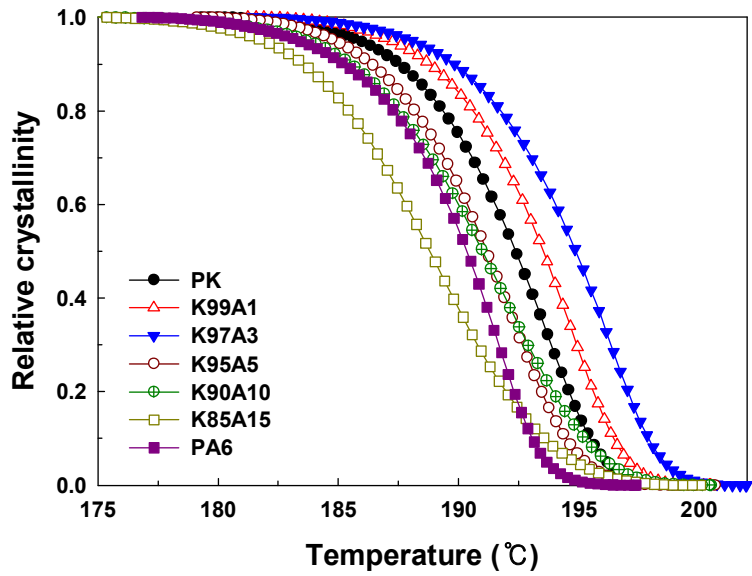


Figure 3.2. Plots of relative crystallinity as a function of (a)time and (b)temperature for PK/PA6 blends

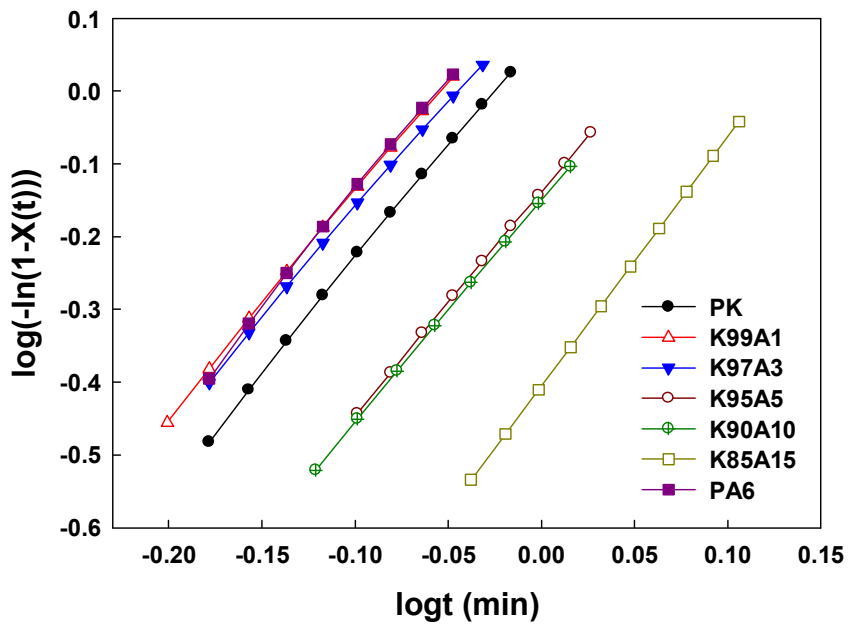


Figure 3.3. Plots of $\log(-\ln(1-X_t))$ as a function of $\log t$ for PK/PA6 blends

Table 3.2. Values of n , Z_c , and $t_{1/2}$ at constant cooling rates for PK/PA6 blends

Sample	n	Z_c	R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$t_{1/2}$ (sec)
PK	3.1	1.01	10	49
K99A1	3.1	1.04	10	47
K97A3	3.0	1.03	10	47
K95A5	3.1	0.96	10	59
K90A10	3.0	0.96	10	60
K85A15	3.4	0.91	10	69
PA6	3.2	1.04	10	46

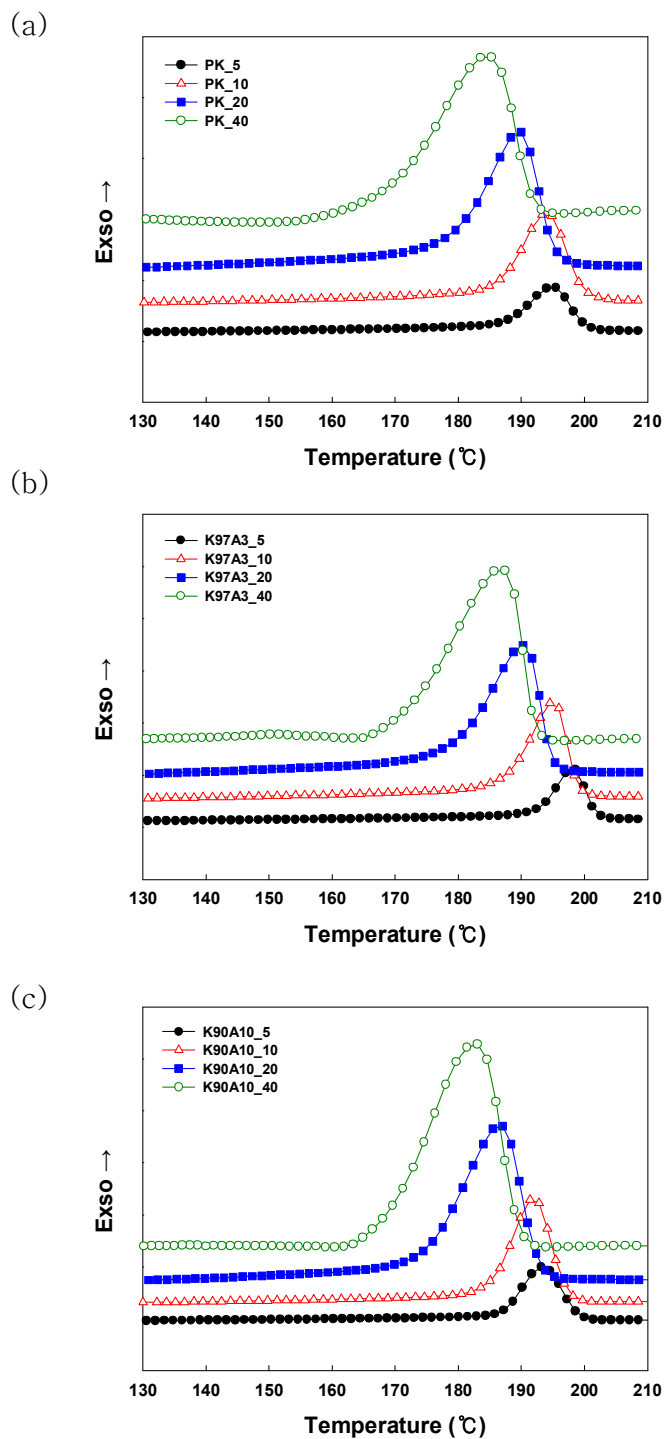


Figure 3.4. DSC cooling curves for non-isothermally crystallized neat PK, K97A3, and K90A10 at various cooling rate

Table 3.3. Values of ΔH , T_0 , T_p and X_c at various cooling rate for neat PK, K97A3, and K90A10

	φ (°C/min)	ΔH (J/g)	T_0 (°C)	T_p (°C)
Neat PK	5	79.4	205.0	194.8
	10	76.2	199.8	193.0
	20	65.1	199.2	189.5
	40	62.1	195.5	184.5
K97A3	5	81.1	207.0	198.1
	10	76.4	202.0	195.6
	20	71.3	199.6	190.2
	40	69.9	195.7	186.6
K90A10	5	86.9	203.5	193.4
	10	77.5	200.5	191.6
	20	81.5	196.1	186.4
	40	77.9	192.7	182.4

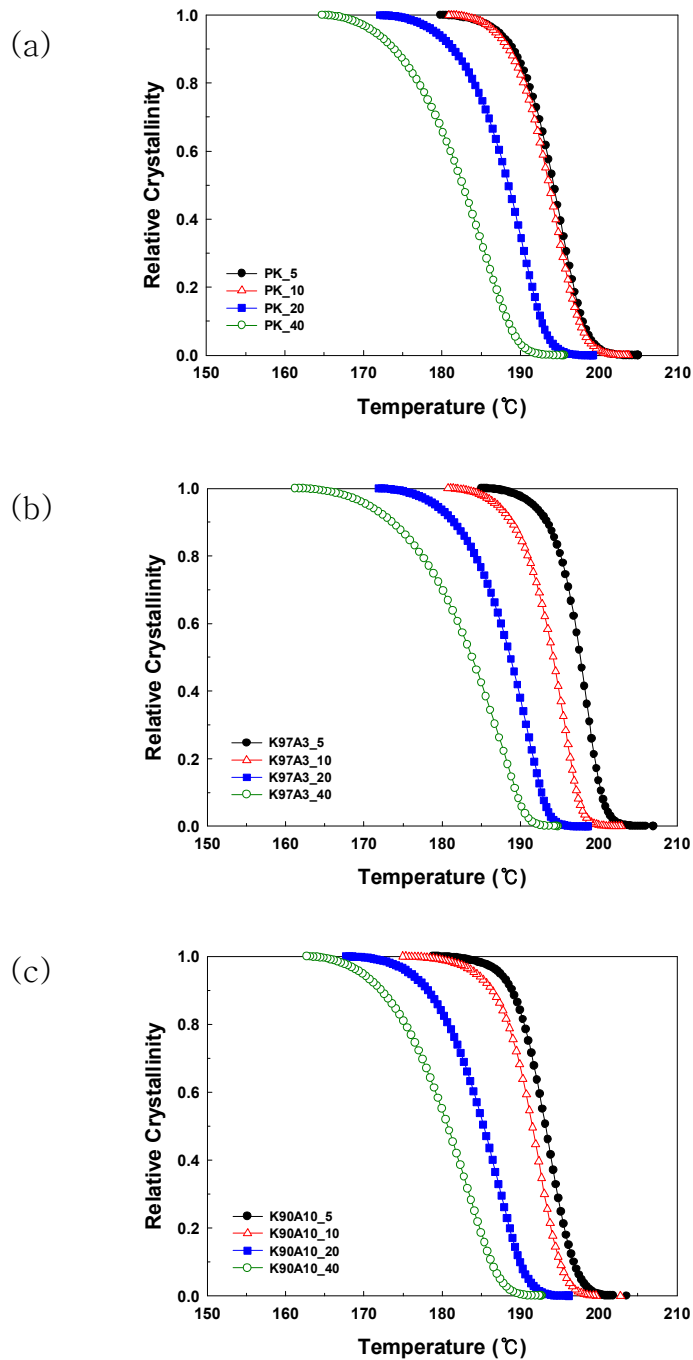


Figure 3.5. Plots of relative crystallinity as a function of temperature for (a) neat PK, (b) K97A3, and (c) K90A10 at various cooling rate

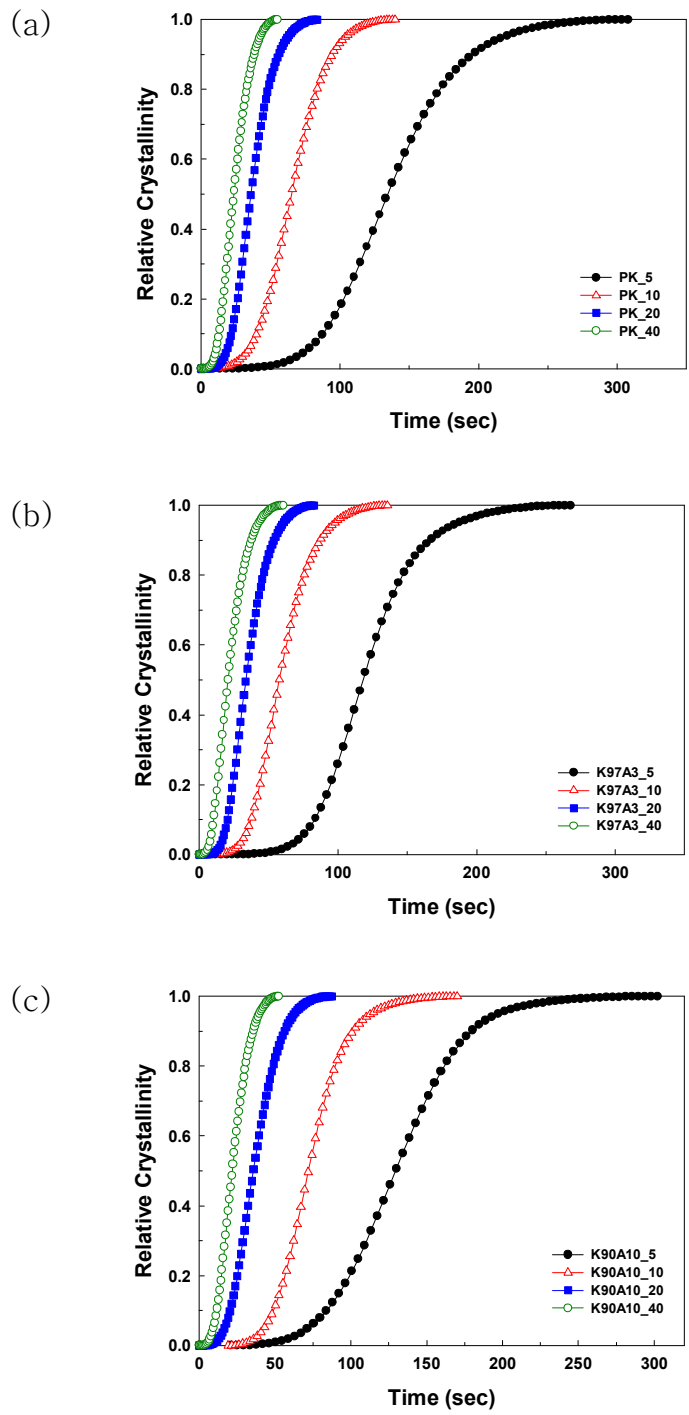


Figure 3.6. Plots of relative crystallinity as a function of time for (a) neat PK, (b) K97A3, and (c) K90A10 at various cooling rate

Table 3.4. Values of n , Z_c , and $t_{1/2}$ at various cooling rates for neat PK, K97A3, and K90A10

	φ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	n	Z_c	$t_{1/2}$ (sec)
Neat PK	5	4.1	0.47	134
	10	3.1	1.01	49
	20	3.2	1.06	36
	40	2.8	1.05	23
K97A3	5	4.9	0.47	118
	10	3.0	1.03	47
	20	3.5	1.09	33
	40	2.7	1.06	20
K90A10	5	4.0	0.46	139
	10	3.0	0.96	59
	20	3.1	1.05	36
	40	2.8	1.05	25

3.1.2. 결정성장 동력학

Neat PK에 대해 5 °C/min의 냉각속도로 비등온 결정화 거동을 hot stage가 달려있는 POM으로 관찰하여, 시간에 따른 구정의 성장 모습을 Figure 3.7에 나타내었다. Neat PK와 PK/PA6 blends에서 maltese coss형태의 구정이 성장하는 것을 관찰할 수 있었다. 5개의 독립적인 구정에 대하여 시간에 따른 구정의 지름 변화를 Image Pro Plus 프로그램을 사용하여 계산하였다. 이 값들의 평균으로부터 선형 결정성장속도 G 를 결정하여 Figure 3.8에 나타내었다. 1 -3 wt%의 PA6 첨가 시 구정의 성장 속도가 neat PK에 비해서 증가하는 것을 확인 할 수 있었고, 10 wt% 첨가 시 더 느려지는 것을 확인 하였다. 이는 일정 냉각속도에서 비등온 결정화를 통해 얻어진 thermogram과 동력학적 모델링을 통해서 확인한 것과 일치하는 결과이다. 이를 통해 일정 함량 이상에서 PA6가 PK의 결정 성장에 있어서 방해 작용을 한다는 것을 확인하였다.

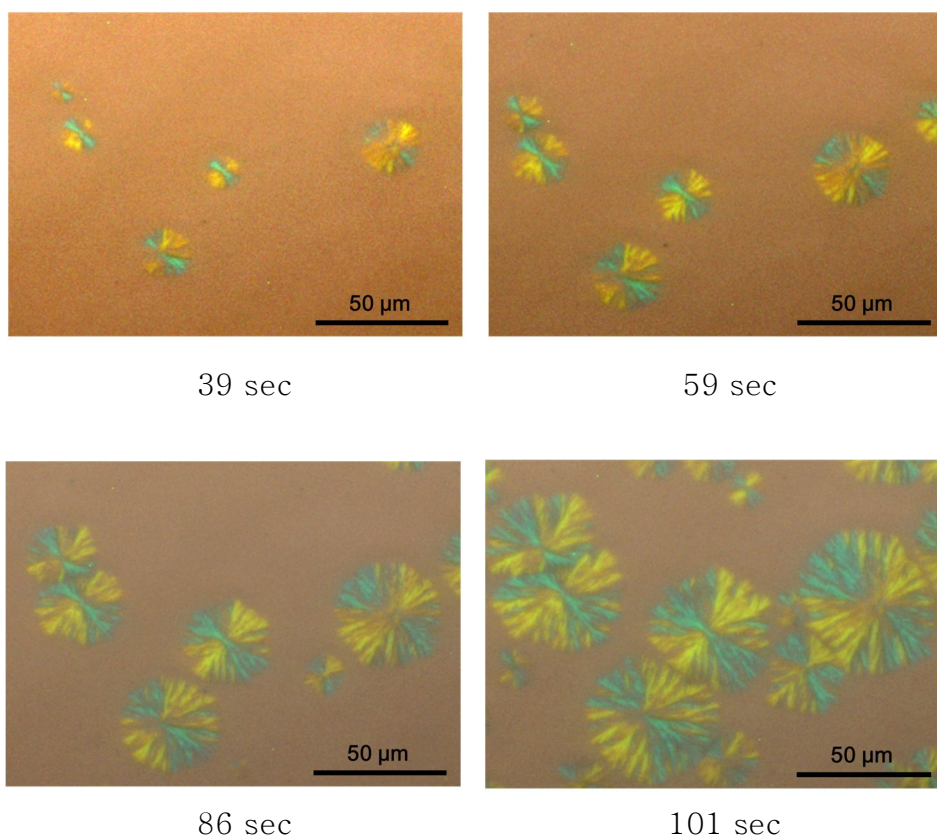


Figure 3.7. POM observations of PK non-isothermally crystallized at 5 °C/min

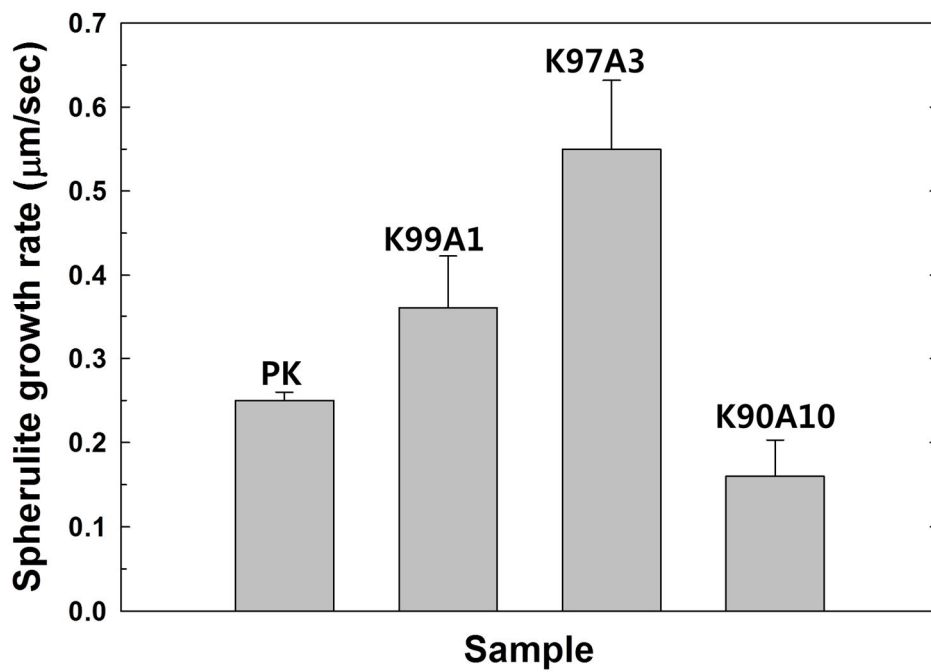


Figure 3.8. Growth rate of spherulites for neat PK, PK/PA6 blends

3.1.3. 구정의 형태

PK/PA6 blends에서 비등온 결정화시 PA6의 함량에 따른 구정의 형태 변화를 조사하고자 hot stage를 이용하여 240 °C에서 용융시킨 다음 160 °C까지 5 °C/min의 냉각속도로 비등온 결정화 시킨 이후 관찰하였다. Figure 3.9은 결정화가 끝난 후 구정의 형태를 TDI DMC III를 이용하여 촬영한 결과이다. Neat PK의 경우 지름이 약 30-70 μm 인 구정으로 성장하는 것을 확인 하였다. 반면, PK/PA6 blends는 20 μm 이하의 지름을 갖는 구정이 형성되었다. 즉, PA6가 PK matrix에 첨가됨에 따라 구정의 크기가 작아지고 그 개수 또한 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 morphology는 기핵작용이 있을 경우 보여진다는 연구가 많이 보고되어왔다. John J. Freeman은 나일론6,6를 정용매에 녹인 후 부용매에 재침전 시켰을 경우 결정화 속도가 빨라지고 그때 구정의 morphology가 나일론6,6에 기핵제를 넣었을 경우와 동일하다는 것을 밝힌바 있다. [Muellerleile, 1994]

즉, 본 연구에 사용된 PA6 또한 PK matrix에 첨가되어 기핵제로 작용하여 PK 구정의 크기를 줄이고, 개수를 증가시켰다. 이는 앞서 thermogram과 동력학적 모델링을 통해서 확인한 것과 일치하는 결과를 보여준다.

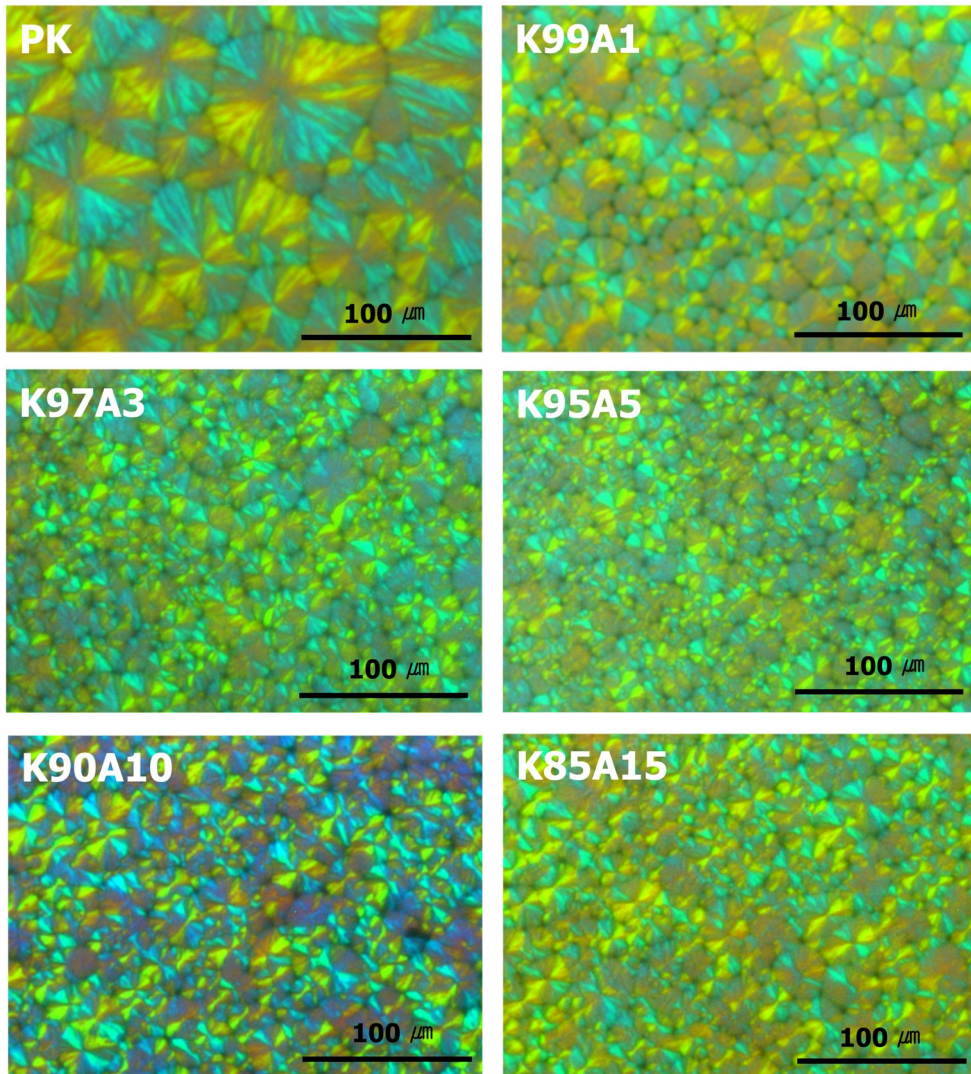


Figure 3.9. Spherulite morphologies for PK/PA6 blends after non-isothermal crystallization at 5 °C/min

3.2. 상용성이 비등온 결정화 거동에 미치는 영향

3.2.1. DMA

Figure 3.10에 neat PK, PA6, PK/PA6 blends의 $\tan \delta$ 값을 도시하고 Table 3.5에 요약하였다. $\tan \delta$ 값은 loss modulus/storage modulus의 값으로 주사슬의 relaxation과 관련된 유리전이온도를 뜻하며, neat PK와 PA6는 각각 22.2, 66.8 °C의 값을 보여주었다. PK의 경우 기존의 보고되었던 연구들에서 알려진 값과 거의 유사한 값을 나타내었고, PA6의 경우 그보다 조금 높은 값을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. [Stadlbauer et al., 2001; Jafari et al., 2002]

PK/PA6 blends의 모든 조성에서 22.2 °C와 66.8 °C 사이에서 하나의 유리전이온도를 보여준다. 또한, PA6의 함량이 증가할수록 높은 온도의 PA6 유리전이온도 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PK/PA6 blends가 비결정질 부분에서 miscibility를 가진다는 것을 의미한다. 이와 같이 semicrystalline/semicrystalline blends에서 하나의 유리전이온도를 가질 경우 상용성을 가진다는 결과는 이전의 많은 연구에서 보고된 바 있다. [McNally et al., 2002]

Semicrystalline/semicrystalline blends의 상용성이 결정화에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해서 Yang은 PVDF/PBA blends에서 상용성이 PBA가 결정화하는데 있어서 과량의 PVDF가 공간적 제한을 주어 결정화 속도를 느리게 한다고 보고하였다. [Yang et al., 2010] 또한, Li Cui는 PA6/PVA blends에서 PA6와 PVA사이의 상호작용이 PA6의 결정화에 있어서 사슬의 유동성에 제한을 주어 PA6의 결정화 속도가 감소시킨다는 것을 확인하였다. [Li et al., 2008] 이를 미루어 보아 본 연구에서는 PK와 PA6의 상용성으로 PK의 사슬유동성 제한을 야기하여 결정화 속도가 감소되었다고 판단된다.

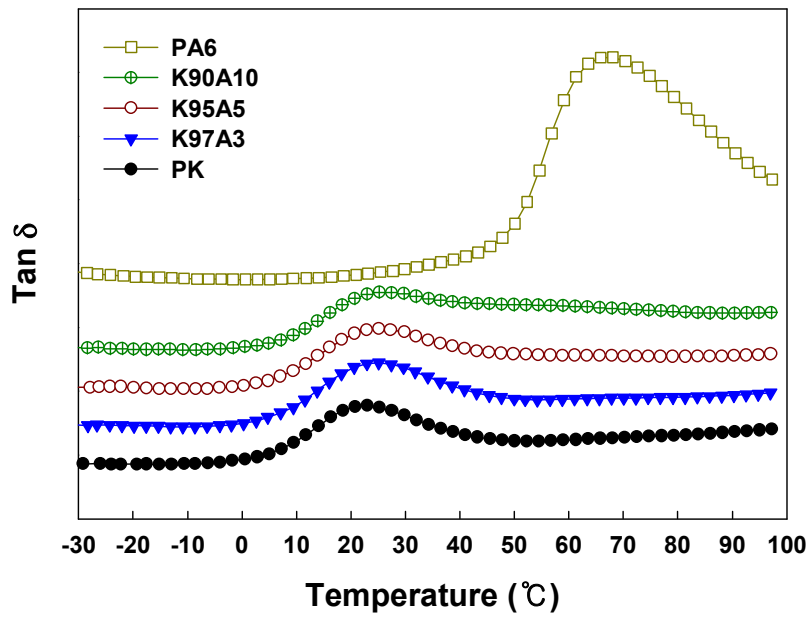


Figure 3.10. Temperature dependency of $\tan \delta$ at 1 Hz for neat PK, PA6, and PK/PA6 blends

Table 3.5. Glass transition Temperature (T_g) of PK/PA6 blends

Sample	PK	K97A3	K95A5	K90A10	PA6
T_g (°C)	22.2	24.9	25.5	26.1	66.8

3.2.2. FTIR

DMA분석을 통해 확인한 상용성에 근간하여 두 고분자 사이의 상호작용을 규명하고자 FTIR을 통해서 PK/PA6 blends의 구조분석을 실시하였다. PK/PA6 blends에서 PA6 조성에 따른 흡수띠의 변화를 Figure 3.11에 도시하였다. 일반적으로 케톤기에 의한 흡수 파수는 1715 cm^{-1} 에서 나타나는데, neat PK의 경우 C=O기에 의한 흡수 파수가 1691 cm^{-1} 으로 red shift되어서 나타나는 것을 확인 하였다. 이와 같은 결과는 PK의 카르보닐기 사이의 극성-극성 상호 작용 때문이다. 아마이드기의 C=O기에 의한 흡수 파수는 1660 cm^{-1} 에서 나타나는데, neat PA6의 경우 1635 cm^{-1} 으로 red shift 되어 나타난다. 이는 PA6의 C=O기와 N-H기 사이의 수소결합으로 인한 결과이다.

PK/PA6 blends에서 PA6의 함량이 증가함에 따라 neat PK와 PA6에서 반응에 참여하는 중요 작용기 흡수띠들의 변화를 Figure 3.12에 자세히 도시 하였다. Neat PK의 C=O기에 의해 흡수되어 나타나는 1691 cm^{-1} 의 흡수띠가 PA6 함량이 증가함에 따라서 1693 cm^{-1} 으로 blue shift되는 것을 확인 하였다. 또한, neat PA6의 N-H, C=O에 의한 흡수띠인 $1540, 1629\text{ cm}^{-1}$ 가 PK와의 blend를 통해서 각각 $1543, 1635\text{ cm}^{-1}$ 로 blue shift되었다. 이는 PK와 PA6가 blend되면서 각각의 상대적으로 강한 intra molecular간 상호작용이 일부 깨지고 상대적으로 약한 inter molecular간 수소결합으로 인한 결과이다. [Cui et al., 2008]

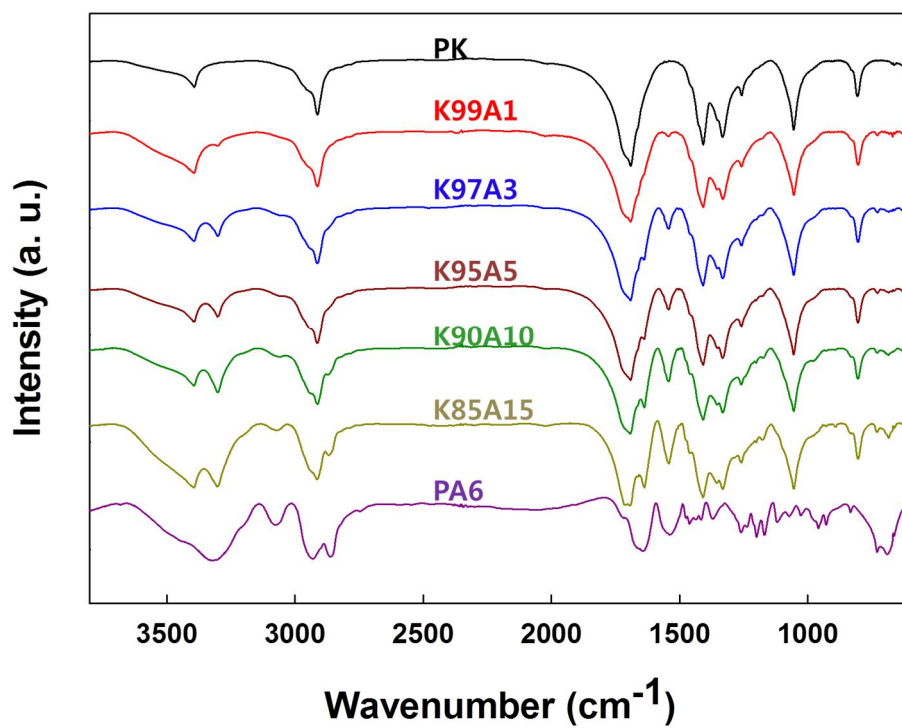


Figure 3.11. FTIR spectra of PK/PA6 blends

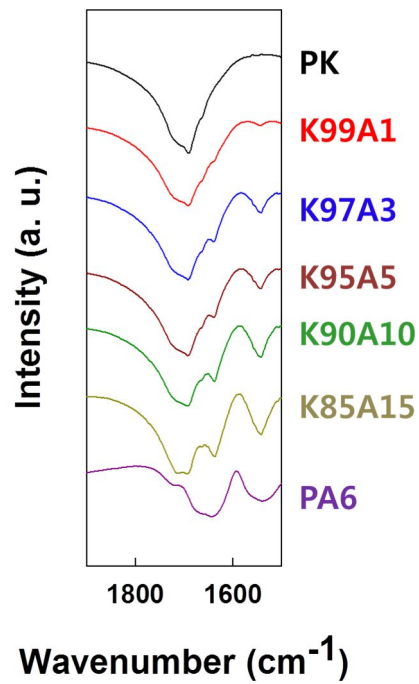


Figure 3.12. FTIR spectra in the 1500 – 1900 cm⁻¹ of PK/PA6 blends

3.3. 결정 구조

3.3.1. WAXD

이전의 연구에서 보고된 바에 의하면 지방족 PK의 경우 α -form과 β -form의 결정구조를 가지고 있다. Lommerts는 완전히 규칙적인 반복 단위를 가진 copolymer fiber에서 α -form의 결정구조를 발견하였다. [Lommerts et al., 1993] 이 결정구조는 $a = 0.691$ nm, $b = 0.512$ nm, $c = 0.760$ nm를 가진 orthorhombic구조를 가진다. β -form은 이보다 앞서 Chatani에 의해 발견되었으며, 그 결정구조는 $a = 0.797$ nm, $b = 0.476$ nm, $c = 0.757$ nm를 가진 orthorhombic구조이다. [Chatani et al., 1961] 1.382 g/cm³의 밀도를 가지고 있는 α -form은 1.297 g/cm³의 밀도를 갖는 β -form보다 더 조밀한 구조를 가지고 있다. Lommerts와 Klop은 완전한 반복 구조를 가지는 copolymer PK의 경우 α -form을, propylene-carbon monoxide를 공중합 시킨 terpolymer PK의 경우 β -form의 구조를 가진다는 것을 확인 하였다. 이는 terpolymer의 propylene 가지가 더 정렬된 α -form을 형성하는데 있어서 방해를 하여 덜 조밀한 β -form을 형성하기 때문이다. [Klop et al., 1995] 본 연구에 사용된 6 mol%의 propylene기가 첨가된 PK 또한 β -form의 결정구조를 가진다는 것을 WAXD분석을 통해 확인 하였다.

PA6는 열역학적 안정성에 따라 크게 α -form과 γ -form을 가진다고 1947년도 Bunn과 Garner에 의해 보고 되었다. [Bunn et al., 1947] α -form의 경우 상대적으로 열역학적 안정성이 높은 구조로 anti-parallel한 사슬 구조 사이에 수소결합을 이루고 있다. γ -form의 경우 열역학적으로 metastable한 구조로 parallel한 사슬 구조 사이에 수소결합을 이루고 있다. [Arimoto et al., 1965] γ -form의 경우

annealing에 의해 α -form으로 전환 될 수 있다. 본 연구에 사용된 PA6의 경우 α -form을 가지는 것을 확인 하였다. 이는 비등온 결정화 과정에서 상대적으로 열역학적으로 안정한 α -form이 형성 되었기 때문이다.

PK에 PA6가 첨가 됨에 따른 결정성의 변화를 Figure 3.13에 도시 하였다. 모든 조성의 PK/PA6 blends에서 PK β -form을 PA6는 α -form이 형성된 것을 확인 하였다. 이와 같은 결과는 PK의 경우 PA6와의 상호작용 으로 chain mobility가 더욱 감소하여 α -form 결정구조가 형성 되지 못하는 것을 말해준다. PA6는 비등온 결정화 과정 하에 불안정한 γ -form이 아닌 열역학적으로 안정한 α -form이 형성 되었을 것이라 예측된다. 결론적으로 서로간의 존재가 결정구조에는 큰 영향을 미치지 못하였음을 의미한다.

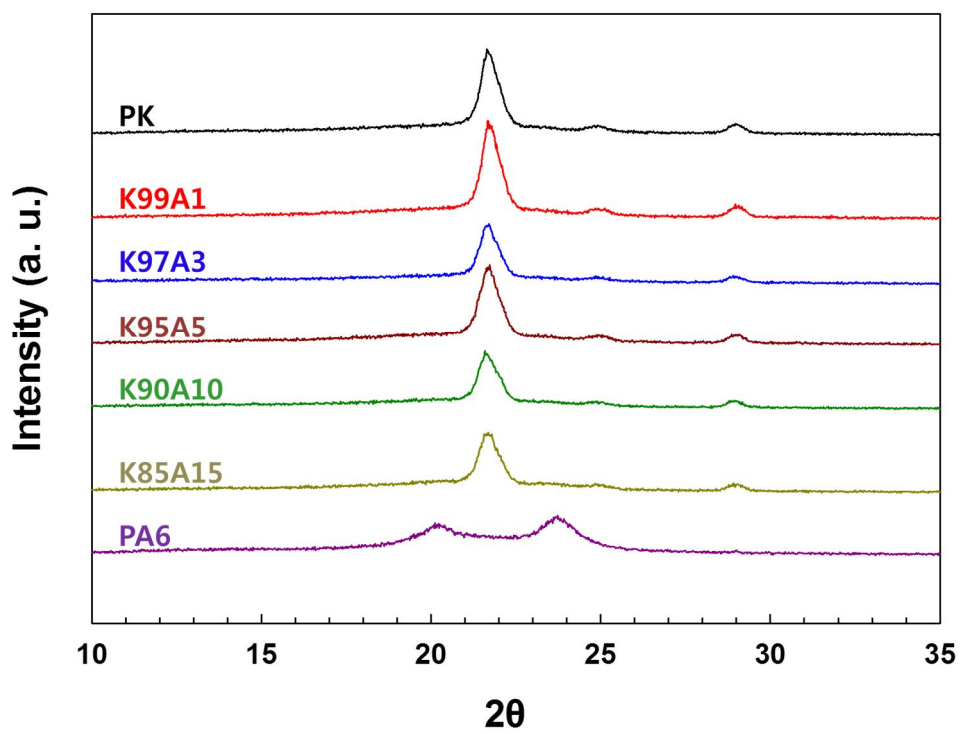


Figure 3.13. WAXD patterns for PK/PA6 blends

제 4 장. 결론

고분자의 활용에 있어서 그 고분자에 대한 물성을 정확히 이해하는 것이 필요로 하다. 특히 고분자의 물성은 결정구조에 큰 영향을 받는다. 본 연구에서는 우수한 물성을 기반으로 각광받고 있는 PK의 비등온 결정화 거동을 살펴봄으로써 PK에 대한 결정화 메커니즘의 이해를 돕고자 하였다. 또한, 다른 semicrystalline에 비해서 상대적으로 빠른 결정화 거동으로 인해 성형 가공에 제한이 있는 PK의 결정화 속도를 감소시키고자 다른 고분자와의 상용성을 가지고 많은 blend에서 사용된 PA6를 첨가하였다.

PK/PA6 blends의 비등온 결정화 거동을 DSC분석을 통해 관찰하였다. 얻어진 thermogram을 이용하여 modified Avrami식을 통해 동력학적 관점에서 살펴보았다. 그 결과 PA6가 1, 3wt%까지 첨가되었을 경우 결정화 속도가 neat PK에 비해서 빨라지는 것을 확인하였다. 반면, 그 이상의 함량에서는 neat PK보다 느린 결정화 속도를 보여주었다. 또한, 결정화가 빨라진 K97A3과 느려진 K90A10에 대해서 5, 10, 20, 40 °C/min으로 냉각속도를 달리하여 neat PK와 비교하였다. 그 결과, 동일한 냉각속도 조건에서 K97A3은 neat PK보다 모두 빨라진 결정화 속도를 보여주었고, K90A10은 모두 느려진 결정화 속도를 보여주었다. 이 같은 결과를 통해 PA6가 PK matrix에서 조성에 따라 결정화를 가속시키거나 지연 시키는 요인으로 작용한다는 것을 알았다.

Hot stage가 달려있는 POM을 통해서 구정의 성장 속도를 관찰 하였다. 그 결과 DSC 분석을 통한 동력학적 모델링 결과와 일치하는 경향성을 보여주었다. 또한, PA6가 매우 적은 함량이 첨가되었을 경우 빨라진 결정화 속도에 대해 해석하고자 비등온결정화가 완료되고 나서의 구정의 형태를 관찰 하였다. 그 결과, PK/PA6 blends의 경우 neat PK보다 크기가 작고, 개수가 증가한 구정의 형태를 보였다. 이는 PA6가 첨

가됨에 따라 고품화된 PA6가 heterogeneous한 계면을 형성하여 핵 형성을 보다 빠르게 하였고, neat PK보다 증가된 결정화 속도를 보여주었음을 의미한다. 즉, 증가한 결정화 속도의 경우 PA6의 기핵제 역할에 의한 결과라는 것을 확인 하였다.

PA6 일정함량 이상에서 결정화 속도가 느려진 원인으로 두 고분자 간의 miscibility를 확인하기 위해서 PK/PA6 blends의 유리전이온도를 확인하였다. DMA분석을 통해서 22.2, 66.8 °C에서 neat PK와 PA6의 각각의 유리전이온도를 확인 하였으며, PK/PA6 blends에서는 22.2 - 66.8 °C 사이에서 하나의 유리전이온도를 보였다. 또한, PA6 조성의 증가에 따라 높은 온도로 이동 하는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 PK와 PA6 사이에 상용성을 가진다는 것을 의미한다. 이러한 상용성의 원인을 규명하고자, FTIR분석을 통해 구조분석을 실시하였다. PK의 극성부분인 카르보닐기와 PA6의 극성부분인 아마이드기가 나타내는 흡수 띠가 조성에 따른 이동을 보였다. PK의 C=O기가 나타내는 흡수 파수가 1691 cm^{-1} 에서 1693 cm^{-1} 으로, PA6의 C=O, N-H기가 나타내는 흡수 파수가 각각 1540 cm^{-1} 에서 1543 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} 에서 1635 cm^{-1} 으로 blue shift된 것을 확인하였다. 이는 각각의 순수한 고분자내부의 상호작용이 일부 깨지고, 두 고분자 간의 약한 상호작용이 생겼음을 의미한다. 즉, 두 고분자간의 상용성은 고분자간의 수소결합으로 인한 결과이다. 이러한 두 고분자간의 상호작용이 PK의 사슬유동성을 제한시켜 결정화 속도를 감소 시켰다.

WAXD를 통해 PK/PA6 blends의 결정의 구조를 살펴보았다. Neat PK의 경우 기존의 연구에서 보고된 것과 같이 terpolymer에서 나타나는 β -form을 나타냈고, neat PA6는 열역학적 안정성이 상대적으로 우수한 α -form의 구조를 보였다. PK/PA6 blends에서는 특별한 polymorphism이 관찰되지는 않았다. 이는 PK의 β -form은 α -form에 비해서 상대적으로 덜 조밀한 구조를 나타낸다. 즉, PK/PA6 blends에서 두 고분자간의 상호작용으로 인한 상용성이 PK가 α -form을 형

성하는데 있어서 더욱 제한하는 역할을 하였다. 또한, 비등온 결정화 과정에서 PA6는 상대적으로 열역학적 안정성이 우수한 α -form이 형성되었다. 이를 미루어 보아 두 고분자의 blend에서 polymorphism이 일어나지 않았고, 결정화 동력학적인 측면에 영향을 미치지 않았다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 PK/PA6 blends의 PA6조성에 따른 비등온 결정화 메커니즘과 동력학적 측면에 대해서 알아보았다. PA6가 매우 적은 함량에서는 PA6의 기핵제 작용이 두 폴리머간 상호작용보다 우세하여 결정화 속도를 증가 시켰다. 반면, 일정 함량 이상에서는 PK와 PA6의 수소 결합으로 인해 PK의 사슬 유동성에 제한을 주어 PK의 chain folding이 어려워져 결정화 속도를 감소 시켰다. 실제 공정과 가장 유사한 조건인 비등온 상태에서의 PK의 결정화 연구를 통해 더 많은 응용분야에 적용이 기대된다.

참고문헌

- Arimoto, H.; Ishibashi, M.; Hirai, M.; Chatani, Y. *J. Polym. Sci. A.* **1965**, 3, 317
- Avrami, M. J. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103
- Avrami, M. J. *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212
- Bunn, C. W.; Garner, Proc. R. Soc. Lond. A. **1947**, 189, 39
- Castro, R. E. N.; Toledo, E. A.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. *J. Mater. Sci.* **2003**, 38, 699–703
- Chatani, Y.; Takizawa, T.; Murahashi, S.; Sakata, Y.; Nishimura, Y. *J. Polym. Sci.* **1961**, 55, 811
- Chen, H. L.; Wang, S. F.; *Polymer.* **2000**, 41, 5157–5164
- Cho, K.; Li, F.; Choi, J. *Polymer.* **1999**, 40, 1719–1729
- Costa, G.; Russo, S. *J. Macromolecular Science.* **1982**, 18, 299–312
- Wakker, A. *Polymer.* **1991**, 32, 279–283
- Cui, L.; Yeh, J. T., Wang, K.; Fu, Q. *J. Polym. Sci.* **2008**, 46, 1360–1368
- Fatou, J. G. "Mophology and Crystallization of Polyolefins", Dekker, M., New York, 1993
- Gedde, U. W. "Polymer Physics", Kluwer Academic Eds., London, 1995, Chapter 8
- Guo, B.; Zou, Q.; Lei, Y.; Du, M.; Liu, M.; Jia, D. *Thermochim. Acta.* **2009**, 484, 48–56
- Jafari, S. H.; Potschke, P.; Stephan, M.; Pompe, G.; Warth, H.; Alberts, H. *J. Poly. Sci.* **2002**, 84, 2753–2759
- Jeziorny, A. *Polymer.* **1978**, 19, 1142

Klop, E. A.; Lommerts, B.J.; Vertink, J.; Aerts, J.; Van Puigenbroek, R. R. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **1995**, 33, 315

Kuo, S. W.; Chan, S. C.; Chang, F. C. *Macromolecules.* **2003**, 36, 6653–6661

Li, J.; Fang, Z.; Tong, L.; Gu, A.; Liu, F. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 3230–3235

Li, C.; Yeh, J. T.; Wang, K.; Fu, Q. *J. Poly. Sci.* **2008**, 46, 1360–1368

Liu, J.; Mo, Z. *Acta. Polym. Sin.* **1993**, 1, 1

Lommerts, B. J.; Klop, E. A.; Aerts, J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1993**, 31, 1319

Lorenzo, A. T.; Arnal, M. L.; Albuerne, J.; Muller, A. J. *Polym. Testing.* **2007**, 26, 222–231

Lorenzo, M. L. D.; Cimmino, S.; Silvestre C., *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 358–367

McFerran, N. L. A.; Armstrong, C. G.; McNally, T.; *J. Poly. Sci.* **2008**, 110, 1043–1058

McNally, T.; McShane, P.; Nally, G. M.; Murphy, W.R.; Cook, M.; Miller, A. **Polymer.** **2002**, 43, 3785

Muellerleile, J. T.; Freeman, J. J. *J. Poly. Sci.* **1994**, 54, 135–152

Ozawa, T. *Polymer.* **1971**, 12, 150

Penning, J. P.; John Manley, R. St. *Macromolecules.* **1996**, 29, 84–90

Shultz, J. M. "Polymer Crystallization", Oxford University Press, Oxford, 2001

Shell development company. *J. Polymeric Mater.* **1995**, 30, 1–13

Stadlbauer, M.; Eder, G.; Janeschitz–Kriegl. *Polymer.* **2001**, 42, 3809–3816

Tol, R. T.; Mathot, V. B. F.; Reynaers, H., Goderis, B.; Groeninckx, G. *Polymer*. **2005**, 46, 2966–2977

Yang, J.; Pan, P.; Hua, L.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. *Macromolecules*. **2010**, 43, 8610–8618

Ying, J. R.; Liu, S. P.; Guo, F.; Zhou, X. P.; Xie, X. L. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 91, 723–731

Zuiderduin, W. C. J.; Homminga, D. S.; Hetink, H. J.; Gaymans, R. J. *Polymer*. **2003**, 44, 6361–6370

ABSTRACT

Non–isothermal crystallization behavior of polyketone/polyamide 6 blends

Hogun Jeong

Polymer Structures

Department of chemical and biological engineering

Seoul National University

Polyketone (PK) is an attractive engineering plastic with polar ketone groups in the polymer backbone. This polymer has excellent resistance to solvents and has good mechanical properties. It could be easily applied to a more diverse field by blending with other polymers or inorganic materials. In this case, the crystallization behavior among external conditions is an important factor, affecting properties of blended materials.

Previous studies of crystallization kinetics are often limited to idealized conditions, such as constant temperature. In reality, however, external conditions change continuously, making the crystallization kinetics dependent on instantaneous conditions. The non–isothermal crystallization kinetic of PK/polyamide 6 (PA6) was proposed by the modified Avrami equation at different cooling rates. The changes in the crystalline form were observed through the POM (polarized optical microscopy). The effect of miscibility between two polymers on non–isothermal crystallization was investigated by DMA (dynamic mechanical analysis) and FTIR spectroscopy.

Enhanced crystallization rate of PK was observed at very low concentration of PA6, which act as nucleation agent. However, the crystallization rate started to decrease over a specific content. It is thought to be due to the limited main chain mobility of polyketone based on the miscibility between the two polymers. In addition, increasing nuclei of PA6 impinges each other.

Key word : polyketone (PK), polyamide6 (PA6), non-isothermal crystallization, nucleation agent, miscibility

Student number : 2011-21074