

in situ 음이온중합을 통하여 제조된 나일론 6/PEG 블렌드 및 공중합중합체의 상분리거동과 내충격성

김갑진, 홍대성, 조홍준, A.R.Tripathy, 김영희

경희대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

N-아실 카프로락탐(N-acyl caprolactam)이나 카르바모일 카프로락탐(carbamoyl caprolactam)계 화합물을 중합활성제로 하고, sodium caprolactam(NaCL)을 중합촉매로 하는 카프로락탐(CL)의 음이온개환중합기구^{1,3}에 근거하여 제조된 나일론 RIM은 내충격성이 나쁘기 때문에 이의 향상을 위하여 고무상 성분으로 butadiene이나 butadiene/acrylonitrile계 고무, PTMG, PPG, PEG 또는 이들의 유도체를 CL에 적량 혼입하여 나일론 6 매트릭스내에 고무상이 미세 상분리되어 분산되어 있는 나일론 6/고무상 블렌드물이나 나일론 6/고무상 블록공중합체를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{2, 4, 6} 말단이 -NH₂나 -OH로 끝나는 고무상인 경우에는 활성제로 카르바모일 디카프로락탐계 화합물을 사용함으로써 별도의 고무상의 macroactivator를 제조하는 공정이 필요없이 *in situ* 음이온중합으로 나일론 6/고무상 공중합체를 높은 수율로 제조가능하다.⁷ 하지만 이렇게 제조되는 나일론 6 성형물의 물성은 나일론 6 매트릭스내에 존재하는 고무상의 상태에 따라 매우 달라지지만 이에 대한 체계적인 연구가 미비하다. 따라서 본 연구에서는 여러가지의 카르바모일 카프로락탐계 화합물을 활성제로 사용하고 고무상 성분으로 PEG, PEG-monomethyl ether, PEG-diamine 등을 사용하여 CL을 *in situ* 음이온중합을 시킬때 제조되는 다양한 나일론 6/PEG 블록공중합체(diblock과 triblock)와 블렌드의 기계적인 물성에 시료내에 존재하는 PEG의 분산 및 모폴로지에 어떤 영향을 주는 지를 조사하였다.

2. 실험

2.1 *in situ* 중합에 의한 나일론 6/PEG 블록 공중합체 및 블렌드의 성형물 제조

중합조를 100 °C까지 예비 가열한 후 질소 기류하에서 CL, 분자량이 2000인 PEG-diamine(또는 PEG)과 활성제를 넣고 aminolysis(또는 alcoholysis)반응을 통한 macroactivator의 생성을 위해 그 온도에서 1시간 동안 방치한 후 미리 칭량하여 오븐내에서 용융시킨 sodium caprolactamate (NaCL)과 CL의 혼합물을 첨가후 교반하여 균일제로 만든 후에 중합조 하단의 cock를 열어 혼합액을 미리 100 °C로 가열된 진공상태의 mold(내충격시험용규격:ASTM D256, 인장시험용규격:ASTM D638)내에 넣은 후 mold를 160 °C의 실리콘 오일 bath에 넣어 30분간 그 온도를 유지하여 mold내에서 중합이 완결되게 하였다. 이때 PEG 유도체의 첨가량은 총무게의 5, 10, 15, 20 wt%가 되도록 조절하였으며, hexamethylene dicarbamoyl dicaprolactam(HDC)와 tolylene dicarbamoyl dicaprolactam(TDC)활성제인 경우에는 PEG-diamine(또는 PEG)의 가입 몰수의 2배를 사용하였고 carbamoyl caprolactam(CCC)활성제인 경우에는 PEG-diamine(또는 PEG)의 가입 몰수의 4배를 사용하였다. 이는 PEG-diamine와 활성제간의 aminolysis 반응(또는 alcoholysis 반응)이 완전히 이루어질 수 있다고 가정할 때, 계내에 존재하는 carbamoyl 잔기의 함량을 사용한 활성제의 종류에 관계없이 동일 PEG 함량에 대해서는 동일하게 하도록 하기 위해서였다. 모든 경우에 NaCL의 첨가량은 CL량의 1 mole%로 고정하였다. 이 경우의 시료 code는 MXJzz 또는 MXPzz로 하였다. 예를 들어 MTJ10은 활성제를 TDC를 사용하고, PEG-diamine을 10wt% 가입한 경우이고, MTP10은 PEG-diamine 대신에 PEG를 가입한 것이다. 고무상으로 CL-blocked MPEG-TDI(단 MPEG:PEG monomethyl ether, 분자량 2000)를 사용하는 경우에는 그 자체가 macroactivator이므로 따로 활성제를 첨가하지는 않았다. 이렇게 제조된 시료의 code는 MMPzz로 하였

다. 예를 들어 MMP10 은 MPEG 함량이 10%가 되도록 CL-blocked MPEG-TDI 활성제를 가입하여 얻은 성형물이다.

2.2 기타 물성측정

GPC 를 통한 분자량 분포측정, NMR 을 통한 PEG 함량측정, DMTA 를 통한 온도별 동력학적인 기계적 물성측정, 인장시험과 내충격 시험 등은 모두 전보⁷와 동일하게 하였으며 DSC 측정 결과는 결과의 고찰에서 자세히 다룬다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합체의 확인 및 분자량

활성제를 HDC 나 TDC 를 사용하고 고무상을 PEG 나 PEG-diamine 을 사용하는 경우에는 나일론 6-PEG-나일론 6 형태의 triblock 공중합체의 형성이 예상된다. Fig.1 은 나일론 6 호모 중합체와 MHJ20 시료의 정제 전후의 NMR 스펙트럼을 보인 것이다. 정제시료에 PEG 단위의 $-CH_2-$ 특성피크가 3.3ppm 에 나타난 것으로 보아 나일론 6/PEG 블록공중합체의 생성을 확인할 수 있다. 그런데 정제전의 3.3ppm 피크의 면적에 비하여 정제후에 그 면적이 절반정도 감소하는 것으로 보아 상당량의 PEG 가 공중합되어있지 않고 단순 블렌드로 존재할 수 있음을 보이고 있다. Fig.2 는 정제전후의 MTJ20 시료의 NMR 스펙트럼을 보인 것으로 역시 공중합체의 확인이 가능하다. 그런데 정제후의 3.3ppm 의 피크면적의 감소가 MHJ20 에 비하여 상당히 작은 것으로 보아서 공중합 효율은 활성제로 TDC 를 사용하는 것이 훨씬 좋은 것으로 볼 수 있다.

반면에 CCC 를 활성제로 하는 경우에는 CCC 의 활성반응기가 하나 뿐이므로 PEG 나 PEG-diamine 과의 반응물은 활성기를 갖지 못하기 때문에 중합후에는 나일론/PEG 블렌드만 형성가능하다. Fig.3 은 정제전후의 MCJ20 시료의 NMR 스펙트럼을 보인 것으로 정제후에 3.3ppm 의 PEG 의 $-CH_2-$ 특성피크가 매우 작게 나타나는 것으로 보아 CCC 를 활성제로 사용하는 경우에는 나일론 6/PEG 블렌드의 형성이 주를 이룬다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 macroactivator 로 CL-blocked MPEG-TDI 를 사용하는 경우에는 나일론-PEG diblock 공중합체의 형성된다. 정제 MMP20 시료인 경우에는 정제 MHJ20 시료의 NMR 과 비슷하게 나타났다. 이것으로 보아 MMP20 시료에서도 첨가한 MPEG 의 절반이상은 나일론 6 과 diblock 공중합체를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

대체적으로 NMR 스펙트럼을 사용하여 계산된 PEG 의 공중합 수율은 활성제를 TDC 를 사용한 경우에 가장 높은 85%이상의 PEG 공중합률을 보이고, HDC 를 활성제로 사용하는 경우에는 약간 떨어졌고, CCC 를 사용하는 경우에 가장 낮은 PEG 공중합률을 보인다. PEG-diamine 을 사용한 경우가 PEG 를 사용한 경우에 비하여 높은 공중합효율을 보였는데 이는 PEG-diamine 이 carbamoyl caprolactam 과의 aminolysis 반응이 PEG 와 carbamoyl caprolactam 과의 alcoholysis 반응보다 월등히 쉽게 일어나서 보다 많은 PEG macroactivator 를 생성시킬 수 있는데 기인된다고 보여진다. 그리고 활성제를 HDC 를 사용하는 경우가 TDC 를 사용하는 경우에 비하여 대체적으로 낮은 공중합효율을 보이는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. HDC 는 fast activator 이므로 ³ *in situ* 중합중에 미반응의 PEG 나 PEG-diamine 의 HDC 와의 alcoholysis 나 aminolysis 반응을 통한 PEG macroactivator 생성반응보다 HDC 의 CL 의 중합개시반응이 훨씬 빨리 일어날 수 있는 반면에, TDC 는 slow activator 이므로 HDC 에서 보다는 중합중에 PEG macroactivator 생성량이 보다 많아질 수 있기 때문이다. 따라서 PEG carbamoyl caprolactam 을 제조하는 공정이 별도로 필요없이 PEG-diamine 의 존재하에서 CL 을 *in situ* 음이온공중합을 시키더라도 활성제를 TDC 로 사용하는 경우에는 대단히 높은 PEG 공중합 함량을 갖게하는 좋은 방법이라고 볼 수 있다. 하지만 TDC 를 쓰는 경우에는 중합속도가 HDC 의 경우보다 상당히 느리다는 점을 감수하여야 한다.

활성제로 CCC 를 사용하는 경우에는 이론적으로 PEG 함량이, 없어야 하나 정제시료에 PEG 가 잔존하는 것은 정제의 불충분내지는 PEG-diamine 에 의한 CL 의 개환중합의 개시로 기인되는 공중합체의 형성에 기인하는 것으로 보인다. CL-blocked MPEG-TDI 활성제를 사용한 경우에는 MPEG 의 공중합효율이 PEG-diamine 을 사용한 경우에 비하여 상당히 낮게 나타났다. CL-blocked MPEG-TDI 활성제 합성과정에서 MPEG-TDI-MPEG 의 생성량도 상당히 있을 수 있으므로 미반응의 TDI 가 자연적으로 존재하게 되어, 이것이 CL 과 반응하여 TDC 를 생성시킬 수 있다. 그러므로 TDC 에 의한 나일론 6 호모중합체의 생성도 많아지고 활성제의 역할을 할 수 없는 MPEG-TDI-MPEG 가 시료내에 상당량 존재하기 때문에 MPEG 계 활성제를 사용한 경우에 예상보다 낮은 공중합수율을 보인 것으로 본다. 활성제와 PEG 의 종류 및 첨가량에 관계없이 CL 의 중합수율은 94-97%정도로 높은 값을 나타냈다.

시료의 분자량 결과를 Table 1 에 나타냈다. PEG 유도체의 첨가량이 증가할수록 분자량은 저하한다. 이는 상대적으로 활성제의 첨가량의 증가를 의미하므로 즉, 반응을 개시한 carbamoyl caprolactam 의 농도함에 기인 한 것이다. 동일한 PEG 함량에서 CCC 활성제의 경우가 가장 낮은 분자량을 보인 것은 CCC 인 경우에는 functionality 가 1 이므로 HDC 와 TDC 의 경우보다 분자량이 이론적으로 절반 밖에 되지 않는데 기인한 것이다. PEG 첨가인 경우가 PEG-diamine 첨가의 경우보다 분자량이 낮게 나타난 것은 활성제와 PEG-diamine 의 aminolysis 반응에 의한 PEG-dicarbamoyl dicaprolactam 의 생성이 PEG 의 alcoholysis 에 의한 PEG-dicarbamoyl dicaprolactam 의 생성보다 많아져서 PEG-diamine 첨가쪽이 계내에 존재하는 말단의 carbamoyl caprolactam 의 농도가 낮기 때문이다.

활성제로 CCC 를 이용한 경우에는 분자량 분포가 매우 좁게 나타난 반면에 HDC 와 TDC 를 활성제로 사용한 경우는 매우 넓은 분자량 분포를 보이고 있다. 이는 HDC 와 TDC 를 사용하는 경우가 중합과정에서 보다 많은 Claisen type 축합반응³⁾을 하며 분지반응 내지는 일부 가교 반응이 부반응으로 일어났기 때문으로 생각된다. TDC 를 사용하는 경우에는 Claisen type 축합반응 이외에도 반응온도가 150 °C 이상에서는 TDC 는 TDI 와 CL 로 열해리 될 수 있어⁸⁾ 일부는 중합중에 해리된 TDI 와 PEG 나 PEG-diamine 과 polyurethane 이나 polyurea 를 형성할 수 있고 이 반응이 진행된다면 일부 가교 형성도 가능하게 되어 더욱더 복잡한 부반응을 수반하게 되어 분자량 분포는 더욱더 넓어질 수 있다.

3.2 내충격성

Fig.4 는 시료의 내충격성의 변화를 탄성체의 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 탄성체로 PEG 와 PEG-diamine 을 사용하면 앞에서 고찰하였던 바와 같이 nylon 6-PEG-nylon 6 형태의 triblock 공중합체를 이루는데 이 경우에는 모두 탄성체의 함량의 증가와 더불어 충격강도도 증가하는 것으로 나타났으며 PEG-diamine 의 경우가 PEG 경우 보다 우수한 결과를 보였다. 그리고 활성제를 HDC 를 사용한 경우보다 TDC 를 사용한 경우가 보다 우수한 결과를 나타냈다. 이와 같은 결과는 탄성체로 PEG-diamine 을 사용하고 활성제로 TDC 를 사용하는 경우에 탄성체의 공중합 수율이 가장 높게 나타난 결과와 관련지을 수 있다. 반면에 나일론 6 과 diblock 을 형성하는 MMP series 시료에서는 MPEG 함량의 증가에 따른 충격강도의 증가는 거의 없고 MPEG 의 첨가량이 10%부터는 오히려 감소함을 보인다. 그리고 활성제로 CCC 를 사용하여 PEG 와 나일론 6 이 블록을 형성할 수 없는 경우가 내충격성이 가장 낮게 나타났다. HDC 와 TDC 를 활성제로 사용한 경우에는 탄성체의 첨가량이 증가할수록 분자량은 저하하나, 탄성체의 첨가량이 증가함에 따라서 나일론 상을 통하여 거의 연속적으로 고무상이 network 를 형성할 수 있어 탄성체의 비율이 증가할수록 충격강도는 증가하게 되지만 CCC 활성제인 경우에는 탄성체의 대부분이 공중합이 되지 못하고 나일론과 상이 완전히 분리된 상태로 존재하여 나일론상 내에서 연속적인 고무상의 network 를 형성하지 못할 뿐만 아니라 고무상의 증가에 따른 분자량 감소 및 HDC 와 TDC 경우에 비해서 매우 낮은

분자량에 기인하여 고무상의 첨가량이 클수록 도리어 충격강도는 감소함을 보인 것으로 생각된다. 나일론 6 과 diblock 을 형성하는 MMP series 시료에서도 탄성체의 첨가에 따른 내충격성의 향상이 없는 것은 nylon 6-PEG-nylon 6 형태의 triblock 공중합체에서와 같이 나일론 6 매트릭스내에 PEG 가 연속상을 이루지 못하고 상당히 큰 도메인으로 상분리가 일어났기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과는 탄성체로 functionality 를 달리하는 PPG 를 사용하여 CL 을 음이온 중합하여 나일론 6-PPG 블록중합체의 합성과 물성에 관한 논문⁹ 과 상당히 일치하였다.

3.3 동적점탄성

Fig.5a 와 b 에는 나일론 6 호모중합체와 MTJ series 시료의 온도에 따른 동적 탄성계수와 $\tan \delta$ 의 변화를 각각 보인 것이다. PEG-diamine 의 함량이 증가함에 따라 저장탄성계수가 급격히 감소하는 온도가 저온으로 이동하고, 손실탄성계수가 급격히 증가하는 온도도 저온으로 이동하고 있다. 그리고 동일한 온도에서 PEG-diamine 의 함량이 증가함에 따라 낮은 저장탄성계수를 보이고 있다. 온도에 따른 $\tan \delta$ 의 변화로 시료의 열전이 가동을 보다 명확히 볼 수 있는데 나일론 호모중합체는 -70°C 에서 주쇄의 crank-shaft 운동이나 microbrown 운동에 기인하는 약한 transition 이 관찰되고 있고 30°C 부근에는 나일론 6 의 유리전이거동에 해당하는 주전이(main transition)가 강하게 관찰되고 있다.¹⁰ PEG-diamine 이 블록공중합이 됨에 따라 나일론 6 의 주전이점보다 낮은 온도에서 새로운 전이거동이 생겨났으며 PEG-diamine 의 함량이 증가함에 따라 나일론 6 의 주전이점이 약간 저온쪽으로 이동하는 반면에 PEG 에 기인되는 새로운 전이점은 보다 많이 저온쪽으로 이동하면서 크기도 매우 증가하는 것으로 나타났다. 이 새로운 전이거동은 나일론 6 에 블록공중합되어 있는 PEG 쇠의 주전이에 기인하는 것으로 보인다. 나일론 6 의 주전리와 PEG 쇠의 주전리가 뚜렷이 분리되어 나타난 것은 나일론과 PEG 가 비록 공중합되어 있을지라도 이 둘은 미세상분리되어 있음을 의미한다. 나일론에 블록공중합되어 있는 PEG 쇠는 결정상이나 비결정상으로 존재할 수 있는데 PEG 첨가량에 비하여 PEG 의 $\tan \delta$ 가 나일론의 $\tan \delta$ 보다도 상당히 크게 나타나는 것으로 보아 블록공중합되어 있는 PEG 쇠는 주로 비결정상으로 존재하여 고무상의 특성을 갖는 것으로 보인다.

Fig.6 에는 MMP series 시료의 DMTA 결과를 나타낸 것이다. 이 경우에는 MTJ 시료에서와는 달리 PEG 쇠의 열전이거동에 관계되는 피크를 보이지 않고 있고, 나일론의 주전이온도가 MTJ 시료에서보다 $30-40^{\circ}\text{C}$ 정도 고온으로 나타났는데 이는 시료의 DMTA 측정이 같은 날 이루어진 것이 아니고 측정전의 시료의 공기중 방치상태가 달라 시료내의 수분율의 차이에 기인된 것으로 보인다. 나일론 시료내에 존재하는 수분의 양이 나일론의 주전이거동에 많은 영향을 준다는 것은 잘 알려져 있다. 그런데 MTJ 시료에서와 동일한 PEG 함량을 갖는데도 불구하고 PEG 의 전이거동이 나타나지 않는 것은 MMP 시료내에 존재하는 PEG 는 비결정상으로 존재하기 보다는 대부분이 결정상으로 존재하기 때문에 비결정상 PEG 의 주전이거동이 관찰되지 않는 것으로 보인다. 이에 대한 근거로는 다음과 같은 DSC 결과를 들 수 있다. MMP 와 MTJ 계열의 시료를 모두 -20°C 에서 70°C 로 승온하면서 구한 PEG 의 용융곡선을 관찰하면 MTJ 계열의 시료는 PEG-diamine 의 함량에 관계없이 PEG-diamine 의 용융피크는 관찰되지 않는 반면에 MMP 시료는 MPEG 함량이 증가함에 따라 MPEG 의 용융열량이 비례적으로 증가함을 보이고 있고 용융열량으로 계산된 MPEG 는 약 60%정도가 결정상으로 존재하고 있음이 밝혀졌다. 따라서 MTJ 시료에서는 PEG 가 나일론과 triblock 을 이루면서 고무상 성질을 갖는 비결정상으로 존재하지만 MMP 시료에서는 PEG 가 나일론 6 과 diblock 을 이룬 것이 첨가 PEG 의 40%이하이고 미반응 MPEG 의 대부분은 나일론 6 과의 연결성이 없이 거대상분리되어 있으면서 결정상으로 존재한다고 볼 수 있다. 따라서 MTJ 와 MMP 시료간의 DMTA 결과는 대단히 큰 차이를 보일 뿐만 아니라 내충격성과 인장성질에도 큰 차이를 가져온 것으로 볼 수 있다.

3.4 PEG 의 morphology

앞에서 PEG 가 triblock 형태로 존재하는 MTJxx 계열의 시료가 PEG 함량의 증가와 더불어 내충격성이 극도로 증가하는 것으로 나타났지만, 나일론-PEG 형 diblock 공중합체를 이룰 수 있는 MMP 계열시료와 나일론 6 과 PEG 가 단순 블렌드되어 있는 MCJxx 나 MCPxx 계열 시료는 그러하지 못하였다. 이와 같은 결과는 시료내에 존재하는 PEG 의 분산상이나 결정화 여부와 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다.

Fig.7a 에는 성형물내에 존재하는 상온에서의 PEG 의 morphology 를 보기 위하여 시료를 먼저 -50°C 로 냉각한 후에 승온함에 따른 PEG 부분의 용융거동곡선을 보인 것이다. 모든 열곡선은 시료 1g 에 대한 것으로 정규화하였다. triblock 형태로 되어있는 MTJ20 시료에서는 PEG 의 용융이 10°C 근처에서 매우 작은 broad 한 피크만을 보이고 있다. 반면에 diblock 형태인 MMP20 시료는 45°C 에서 뚜렷한 용융거동을 보이며, MCP20 시료에는 37°C 부근에서 약하고 broad 한 용융거동을 보이고 있다. 이것으로 부터 *in situ* 중합시에 triblock 형태로 가담한 PEG 의 거의 대부분은 비결정상으로 존재하며, diblock 형태로 결합한 PEG 는 slow activator 인 TDC 를 사용하였기 때문에 중합도중에 상분리되어 PEG 가 큰 도메인을 형성할 수 있어 PEG 의 대부분이 결정상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. *in situ* 중합을 통한 나일론/PEG 블렌드상 성형물인 경우에는 용융열량이 예상과는 달리 diblock 공중합체에서 보다 작게 나타났다. 이와 같은 결과는 MCP20 시료중합시에 사용된 활성제는 fast activator 인 CCC 를 사용하였기 때문에 PEG 가 중합과정중에서 상분리에 필요한 충분한 시간을 갖지 못한채로 중합이 급속도로 완결되었기 때문에 PEG 가 미세상분리되어 있는 상태로 존재하여 결정화를 잘 이룰 수 없는데 기인한 것이다.

Fig.7b 에는 시료를 나일론의 용융점이상의 온도인 230°C 에서 충분히 용융하여 분당 10°C 로 냉각하면서 얻은 PEG 부분의 비등온 결정화 곡선이다. triblock 형태의 MTJ20 시료는 대단히 broad 하고 작은 결정화곡선이 나타난 것으로 보아서, PEG 가 충분히 상분리되도록 유도하였음에도 불구하고 PEG 블록이 큰 도메인을 형성할 수 없음을 의미한다. MMP20 시료에서는 MPEG 의 결정화 온도와 유사한 온도에서 뚜렷한 2 중 결정화 거동을 보이는 것으로 보아 triblock 형태의 PEG 에서보다는 PEG 가 보다 용이하게 상분리되어 큰 도메인을 형성하기 때문인 것으로 볼 수 있다. MCP20 에서는 Fig.7a 의 용융에서와는 달리 대단히 예민하고 많은 양의 결정화열이 발생한 것으로 보아 *in situ* 중합에서와는 달리 용융결정화에서는 PEG 가 상분리되기에 충분한 시간을 가질 수 있기 때문에 냉각중에 PEG 가 상분리된 대단히 큰 도메인을 형성한 것으로 볼 수 있다. Fig.7c 는 Fig.7b 에 나타난 용융결정화 시료의 용융거동을 보인 DSC 열곡선이다. 이와 같은 용융거동은 Fig.7b 에서 고찰하였던 PEG 의 존재상태를 잘 반영하고 있음을 알 수 있다.

이 연구는 한국과학재단 연구비(KOSEF 941-1100-028-2) 지원하에서 이루어진 것임을 알립니다.

참고문헌

1. 村橋 俊介, 井本 捻, 谷 久也 編集, "合成高分子 V", PP.118-138, 朝倉書店, 1980.
2. R.M.Hedrick, J.D.Gabbert, and M.H.Whol, in "Reaction Injection Molding", J.E.Kresta, Ed., PP.135-162, American Chemical Soc., Washinton D.C., 1985.
3. K.J.Kim, Y.Y.Kim, B.S.Yoon, and K.J.Yoon, *J.Appl.Polym.Sci.*, **57**, 1347(1995).
4. D.Petit, R.Jerome, and P.Teyssie, *J.Polym.Sci.:Poym.Chem.Ed.*, **17**, 2903(1979).
5. K.Udipi, *J.Appl.Polym.Sci.*, **36**, 117(1988).
6. K.J.Park and K.J.Kim, *J.Korean Fiber Soc.*, **29**, 798(1992).
7. 김갑진, "카프로락탐의 *in situ* 음이온개환중합에 의한 나일론 6-PEG 블록공중합체와 나일론 6/PEG 블렌드의 제조와 물성에 관한 연구", 한국과학재단 연구보고서(941-1100-02802),

1996.

8. K.J.Kim , C.W.Oh, and B.S.Yoon, *J.Korean Soc.Text.Eng.Chem*, **21**, 390(1984).
9. J.L.M.Van Der Loos and A.A.Van Geenen, in "Reaction Injection Molding", J.E.Kresta, Ed., PP.181-191, American Chemical Soc., Washinton D.C., 1985.
10. T.Otsuki, M.-A.Kakimoto, and Y.Imai, *J.Appl.Polym.Sci.*, **40**, 1433(1990).

Table 1. Molecular weight data of nylon 6 and copolymers by GPC

Sample code	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Poly dispersity
MHH10	21,996	121,943	5.54
MHJ10	28,439	176,672	6.21
MHJ20	36,663	105,690	2.88
MCH10	21,104	35,477	1.68
MCJ10	11,153	20,084	1.80
MCJ20	7,346	11,132	1.51
MTH10	20,313	187,550	9.23
MTJ10	47,371	344,759	7.28
MTJ20	29,357	270,279	9.21
MMP05	48,157	148,735	3.09
MMP10	47,604	216,870	4.56
MMP15	37,152	195,316	5.26
MMP20	-----	-----	-----

* MMP20 was not soluble.

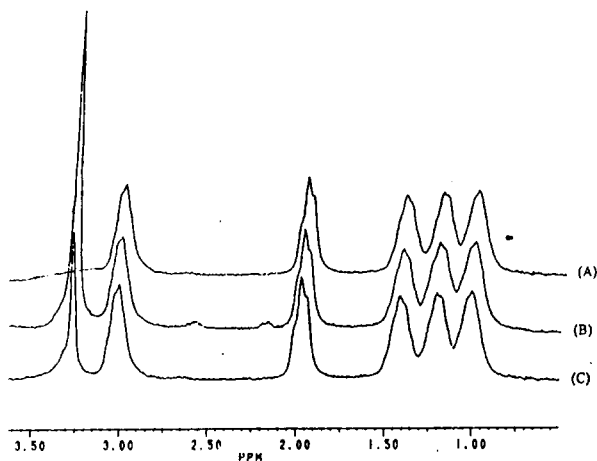


Fig.1. Proton NMR spectra of (A)nylon 6 and unpurified MHJ20 samples (B)before and (C)after purification.

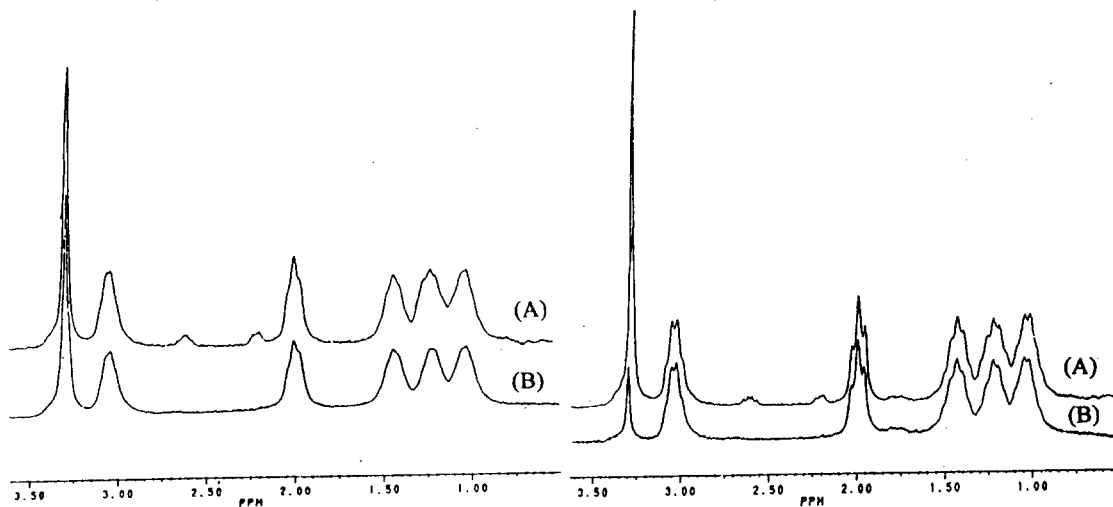


Fig.2. Proton NMR spectra of MTJ20 samples (A)before and (B)after purification.

Fig.3. Proton NMR spectra of MCJ20 samples (A)before and (B)after purification.

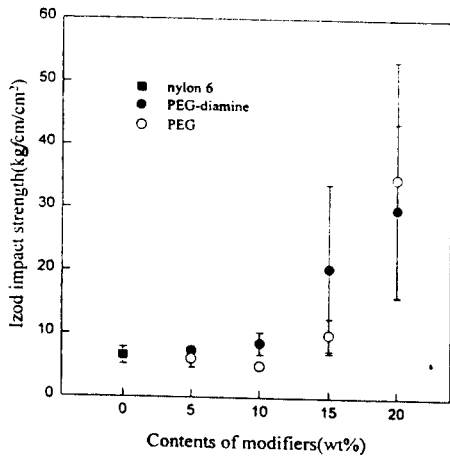


Fig.4a. Influence of modifier contents on the impact strength of nylon 6-PEG block copolymers prepared using HDC activator.

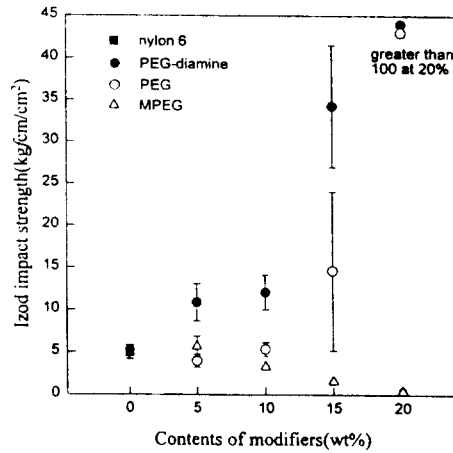


Fig.4b. Influence of modifier contents on the impact strength of nylon 6-PEG block copolymers prepared using TDC activator and CL-blocked MPEG-TDI activators.

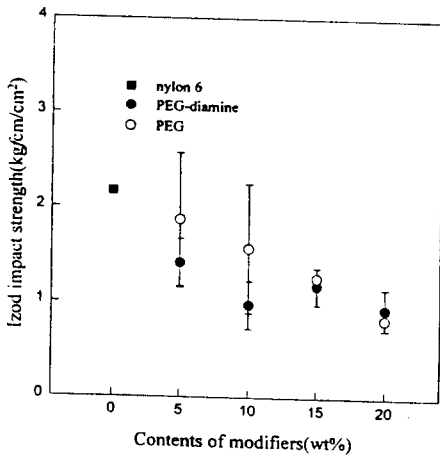


Fig.4c. Influence of modifier contents on the impact strength of nylon 6-PEG block copolymers prepared using CCC activator.

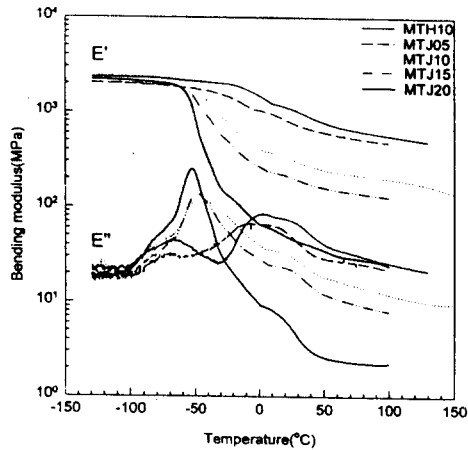


Fig.5a. Storage modulus and loss modulus of nylon 6(MTH10) and MTJ series samples as a function of temperature.

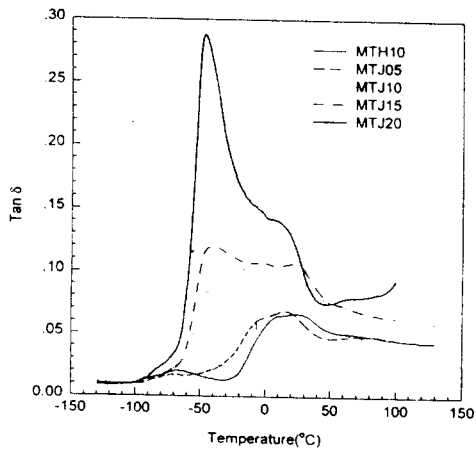


Fig.5b. Tan δ of nylon 6(MTH10) and MTJ series samples as a function of temperature.

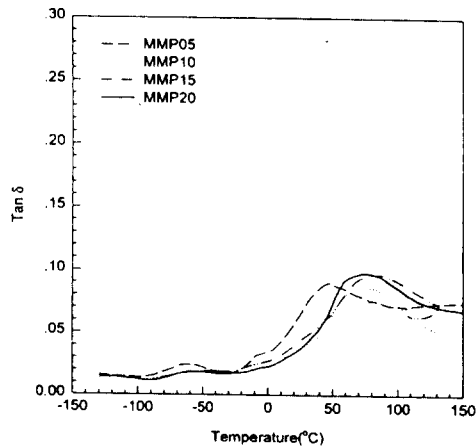


Fig.6. Tan δ of MMP series samples as a function of temperature.

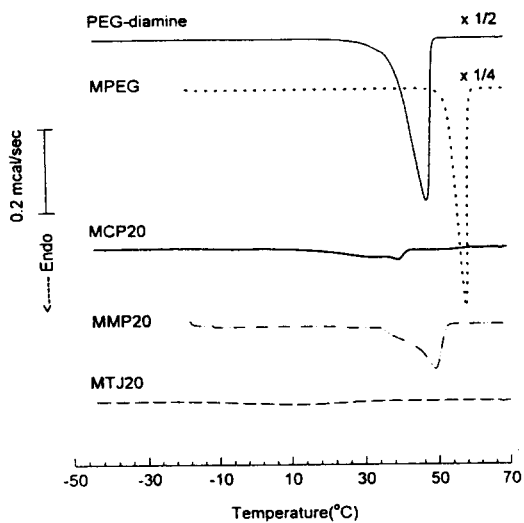


Fig.7a. Melting thermograms of PEG part for PEG-diamine, MPEG, and as-polymerized samples.

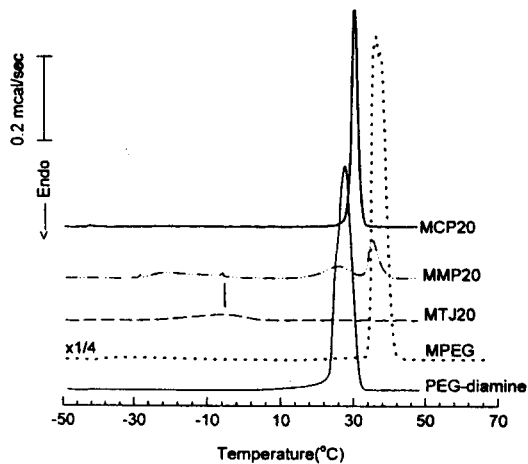


Fig.7b. Non-isothermal crystallization thermograms of PEG part for for PEG-diamine, MPEG, and nylon copolymer samples when they are cooled from 230°C at a rate of 10 °C /min.

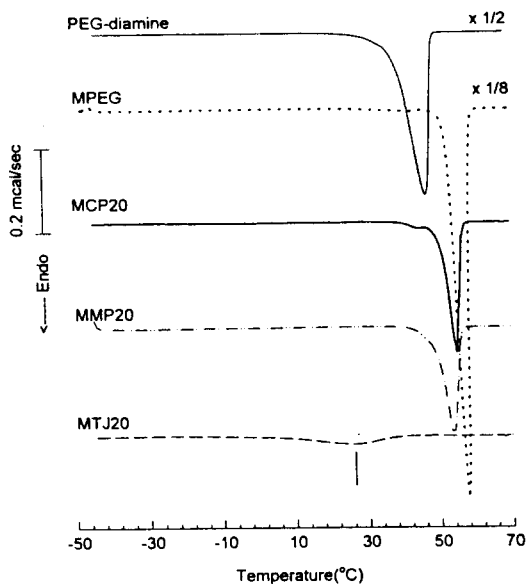


Fig.7c. Melting thermograms of PEG part for all the samples crystallized non-isothermally as in Fig.7b.