

Anionic Polymerization Kinetics of ϵ -Caprolactam in the Presence of Various Carbamoyl Activators

김 윤 영, 윤 병 속, 김 갑 진

경희대학교 섬유공학과

현재의 공업화되어 있는 나일론의 제조공정은 고온, 고압에서 장시간 동안 중합을 해야 하지만 개시제를 금속이온으로 하는 ϵ -caprolactam의 음이온중합은 전자흡인성이 강한 N-acyl기가 도입된 락탐유도체를 중합활성제로 사용함에 따라 중합유도기간이 없이 단시간 내에 중합이 종결되는 장점이 있어 기존 제조공정의 단점을 보완하고 RIM에도 적합한 방법으로 대두됨으로써^{1,2} 체코의 Sebenda, 이태리의 Russo 등의 연구자들에 의해 ϵ -caprolactam의 음이온중합반응기구에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 각 연구자들의 중합속도 모델들은 regular and linear reversible reaction mechanism을 이용하고 자동측매형의 속도식 개념을 도입하여 모델링 하였다. 본 연구에서는 공업적 대량생산에 필요한 기초자료를 얻고 기존의 속도식을 고찰하기 위하여 3종류의 활성제를 선정하고 개시제로 sodium caprolactam(NaCl)을 이용하는 반응계를 조성하여 기존 속도식의 타당성을 살펴볼 목적으로 이 연구를 시작하였다. 중합활성제는 hexamethylene diisocyanate(HDI), cyclohexyl isocyanate, phenyl isocyanate를 caprolactam과 반응시켜 얻은 3종류의 활성제(hexamethylene dicarbamoyl dicaprolactam(HDC), cyclohexyl carbamoyl caprolactam(CCC), phenyl carbamoyl caprolactam(PCC))를 사용하였고, 이상의 활성제와 개시제로 NaCl을 이용하여 ϵ -caprolactam을 단일 중합조 내에서 음이온 중합을 행하고 반응조 내에 위치한 K-type 온도계로 중합열에 의한 온도상승을 감지하여 중합 시간에 따른 온도변화를 recorder에 기록하였다. 이 온도변화로 중합시간에 따른 중합률을 산출할 수 있다. 그러나 실제 중합중의 온도변화는 중합열에 의해서 뿐만 아니라, 결정화열, 열손실에도 의존하기 때문에 정확한 중합률의 산출이 어려웠다. 따라서 기존의 자동측매효과를 나타내는 음이온 중합속도식에 이상의 문제점을 보완한 속도식을 이용하여 curve fitting 하고 중합 parameter를 계산하였다.

중합속도는 CCC활성제, HDC활성제, PCC활성제 순으로 빠르게 나타났는데 이는 락탐환의

카르보닐의 탄소의 전자결핍으로 설명할 수 있다. 즉, PPC활성제를 쓴 경우의 중합은 phenyl기가 지방족 탄화수소에 비해 전자를 보다 많이 주는 그룹이므로 HDC나 CCC에서 보다 락탐환의 카르보닐의 탄소에 전자결핍이 덜하기 때문이며 CCC를 쓴 경우가 HDC를 쓴 경우보다 중합속도가 빠른 것은 CCC의 경우 2차의 methine기를 가짐으로써 1차 methylene기를 가지는 HDC 구조보다 전자를 주는 경향이 작아서 락탐환의 카르보닐 탄소의 전자결핍이 HDC 보다 더욱 크므로 초기 개시반응이 빠르게 나타난 것으로 설명할 수 있다. 상기와 같이 중합조건을 동일하게 하고 활성제 종류만을 달리 하였을때 Macosko², Thomas³ 등의 기존속도식에 의하면 반응 활성제에 의한 초기 개시반응이 전체 중합속도에 미치는 영향이 매우 작아 중합속도식 유도과정에서 초기 개시반응 속도식을 무시하였으므로 활성제의 종류에 관계없이 중합속도는 일정하여야 하나 본 실험 결과 활성제의 종류별로 각종 속도 파라미터가 달리 나타나는 것으로 관찰 되었다. 그러므로 이 파라미터는 전체 중합반응속도식에 포함되어야만 하고 중합도중에 결정화와 열손실도 일어나므로 반응 시간에 따른 온도 변화는 이 모든 것을 고려하여 fitting 하여야 한다. 그러나 본 연구에서 전체 중합반응속도식에 활성제의 초기 개시반응식의 도입이 수학적 풀이에 어려운 점이 많아 Macosko가 제안한 중합속도식에 단지 결정화, 열손실 등을 포함시켜 실험 데이터를 fitting 하여 각종 속도파라미터를 구하였다. 앞으로의 연구방향은 활성제의 종류에 따라 중합속도가 달라지므로 중합속도식에 가장 주요인자인 활성제의 초기개시반응을 도입한 속도식으로 개선하는 방향으로 나아가야 한다.

참고문헌

- 1) C.W. Macosko, *Plastics Engineering*, **39**(4), 21(1983).
- 2) P.W. Siabl, R.E. Camargo and C.W. Macosko, *Polym. Process Eng.*, **1**, 147(1984).
- 3) D.J. Lin, J.M. Ottino and E.L. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 18(1985).