DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 17, No. 6, 1973
Printed in Republic of Korea

고체상태에서 Poly-ε-caproamide의 후중합 및 해중합에 관한 연구

文 征 枝·李 東 鎬·安 泰 玩

서울대학교 공과대학 응용화학과

(1973. 9. 4 접수)

Afterpolymerization and Depolymerization of Poly-ε-caproamide in Solid State

Jung-ji Moon, Dong-ho Lee and **Tae-oan Ahn**

Department of Applied Chemistry, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received Sept. 4, 1973)

요 약. 고체상태에서 poly-ε-caproamide의 후중합과 해중합을 질소흐름 및 밀봉의 두 조건하에서 행하였다.

중합도는 반응시간과 온도에 따라 증가하여 결국 평형에 도달하며, 산소의 존재하에서는 산화에 의해 해중합되어 중합도가 감소하게 된다.

중합도가 서로 다른 poly-ε-caproamide를 반응시키면 평행에 도달했을 때의 중합도는 동일하게 된다.

Abstract. The afterpolymerization and depolymerization of poly-ε-caproamide in solid state have been studied under two different reaction conditions, nitrogen flow and sealed state.

The degree of polymerization ($\overline{P}$) of nylon 6 increased with the increase in reaction time and temperature, and then reached finally an equilibrium. In the presence of oxygen, $\overline{P}$ decreased by increasing the reaction time due to the oxidation reaction.

Under certain reaction condition, the change of $\overline{P}$ for different initial degree of polymerization ($\overline{P}_o$) tendered toward unity in equilibrium.

1. 서 론

합성섬유인 nylon 6는 ε-caprolactam의 중합에 의해 생성되며, ε-caprolactam의 중합에서는 poly-ε-caproamide와 가용성 oligomer 사이에 평행이 이루어지므로 ε-caprolactam은 완전히 중합되지 않고 일부는 가용성 oligomer로써 poly-ε-caproamide 중에 남아 있다.

Poly-ε-caproamide는 amide group을 가지고 있어서 열에 의하여 다음과 같은 반응이 일어날 수 있다. 첫째, 질소원자와 carbonyl carbon 사이의 결합은 산소원자의 분극효과에 의하여 쉽게 극성화된다. 그래서 hydrolysis, acidolysis, aminolysis 등에 의한 해중합이 일어나게 된다[1,2]. 둘째, 말단기로써 amine 및 carboxyl group이 존

재하므로 이 두 group이 축합반응을 일으키게 되며, 따라서 poly-ε-caproamide의 중합도가 증가하는 후중합을 일으키게 된다.

이 후중합에 대해서는 별 연구보고가 없고 최근에 용융상태에서 poly-ε-caproamide의 후중합 및 해중합에 대한 연구가 보고 되어 있으므로[3,4], 여기에서는 고체상태에서 즉 융점보다 낮은 온도에서 poly-ε-caproamide를 처리할 때에 일어나는 후중합과 해중합에 대하여 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시 약

ε-caprolactam(Ube Industrial Co., Japan)은 cyclohexane으로 재결정하여 정제한 후 실온에서 3일간 진공하에서 건조하였다. (m.p. 68~69°C)[5]. 황산(96%, Mallinckrodt Chemical Works, U.S.A.)은 시약 그대로 사용하였으며 methanol은 증류하여 사용하였다. (b.p. 64~65°C)

2.2. ε-Caprolactam의 중합

ε-caprolactam은 물을 사용하여 전번과 같은 방법[3]으로 중합하였으며, 가용성 oligomer는 methanol로 추출하여 제거한 후 건조시켰다.

2.3. Poly-ε-caproamide의 후중합 및 해중합

2.3.1. 시료의 제조

밀봉상태. 시료관의 공기를 뺀 후 질소로 치환시키는 과정을 서너번 반복하여 시료관의 공기를 완전히 질소로 바꾼 다음 밀봉하였다.

질소흐름. Pyrogallol 용액으로 산소를 제거하고 가성소다로 건조시킨 질소를 미리 가열된 관을 통하여 시험관의 하반부로 주입시켜 흘러 주었다. 시험관의 공기를 제거하기 위하여 5분정도 질소를 통과시킨 다음 반응시켰다.

2.3.2. Poly-ε-caproamide의 반응후 무게감소량의 측정[3]

Poly-ε-caproamide를 주어진 온도에서 반응시킨 후 methanol에 넣어 끓여서 가용성 성분을 완전히 추출한 다음, 진공건조기에 넣어 일정한 무게가 될 때까지 건조하였다. 무게감소량은 반응전과 후의 무게 차이로 구하였다.

2.4. 점도측정과 중합도계산

Poly-ε-caproamide의 점도는 황산용액으로 25°C에서 이미 보고한 방법[3]으로 측정하여 고유점도 $[\eta]$를 구하고, 중합도는 아래 식을 사용하여[6] 분자량을 구한 후 계산하였다.

$$[\eta] = 4.2 \times 10^{-4} M^{0.79}$$

3. 실험결과 및 고찰

고체상태에서 poly-ε-caproamide의 후중합 및 해중합을 조사하기 위하여 밀봉상태, 질소흐름 및 산소존재하에서 각각 반응 온도와 반응시간의 변화에 따른 poly-ε-caproamide의 중합도 및 반응후 무게감소량을 측정하였다.

3.1. 반응조건에 대한 영향

밀봉상태. 밀봉상태에서 반응온도와 반응시간

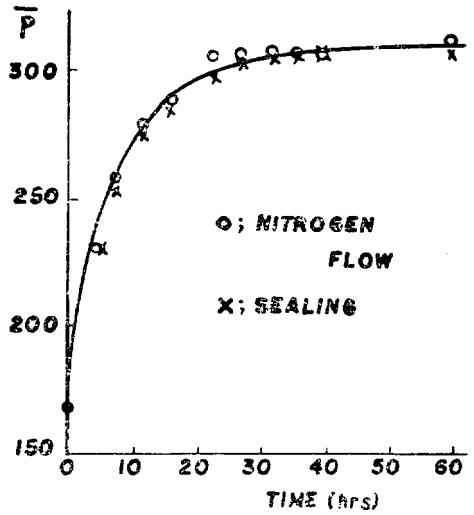

Fig. 1. Change of $\bar{P}$ with reaction time at 180° C in different reaction condition

Table 1. The reduced weight of poly-ε-caproamide at 180° C

Exp. No.	Reaction time (hrs)	Reduced weight (wt.%)
S—1	5	0.48
S—2	8	0.77
S—3	12	0.78
S—4	16	0.81
S—5	20	0.86
S—6	35	0.87
S—7	48	0.87

의 변화에 따라 poly-ε-caproamide의 중합도와 무게 감소량이 어떻게 변하는가를 알기 위하여 시료관의 공기를 질소로 완전히 치환시킨 후 밀봉하고 이것을 180°C로 유지되는 oil bath 상에서 반응시켰다. 이때 반응시간에 따른 중합도의 변화를 *Fig.* 1에, 무게감소량의 변화를 *Table* 1에 각각 주었다.

아래 *Fig.*에서 보면, 60시간 반응시킬 때 20시간까지의 중합도는 급격히 증가하고 20시간부터 25시간 사이에서는 서서히 증가하나 그 후에는 거의 증가하지 않고 평행에 도달하였다. 이에 대하여 poly-ε-caproamide의 무게는 반응시간에 따라 서서히 감소하고 있음을 *Table* 1에서 알 수 있다.

반응시간에 따라 중합도가 증가하는 이유는 용융상태에서와 같이 반응기구에 의한 후중합으로 설명할 수 있고[3], 어느 일정한 시간후에 평행에 도달하는 사실은 ε-caprolactam의 중합시 생성된 poly-ε-caproamide와 미반응의 oligomer가 평행을 이루는 것과[7] 같은 방법으로 해석할 수 있다.

그러나, 고체상태에서의 이 평행은 계전체의 평행이 아니고, 중합체 분자의 유동성을 고려하여 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 말단기인 $-NH_2$, $-COOH$가 인접된 분자에서만 먼저 반응하여 후중합및 해중합반응을 일으킨 후, 떨어져 있는 미반응의 말단기끼리 다시 반응하기 위하여 접근하려면 고체상태에서는 분자의 유동성이 적으므로 상당한 시간이 걸리게 되어 반응이 아주 느리게 일어날 것이다. 그래서 평행에 도달한 것과 같은 실험결과를 나타나게 된다.

반응시간에 따라 무게가 감소하는 현상은 amide group의 질소원자와 carbonyl carbon 사이의 결합이 산소원자의 분극효과에 의해 쉽게 깨어져 해중합이 일어나서[1] monomer, oligomer 및 여러가지의 가용성 화합물이 생성되기 때문이라고 해석할 수 있다. 이중 생성된 oligomer는 대부분 환상분자로써 ε-caprolactam과 그 dimer, trimer, tetramer, pentamer이고 이보다 더 큰 oligomer는 미량 존재한다[8].

질소흐름. 밀봉상태에서도 어느 일정한 시간후에 중합도가 평형에 도달하므로, 질소흐름 영향을 알기 위하여 같은 온도에서 실험을 하였다. 그 결과를 *Fig.* 1에 표시하였고, 여기서 알 수 있듯이 반응시간에 따른 중합도의 변화는 질소흐름의 경우가 밀봉상태의 것보다 아주 조금 커지만 거의 비슷하다는 것을 볼 수 있다. 이 사실은 생성된 monomer, oligomer 및 여러가지 화합물이 질소흐름 조건에서 180°C의 온도에서는 거의 제거되지 않는다고 해석할 수 있다.

산소존재. 산소가 존재하는 경우에 poly-ε-caproamide의 변화를 알기 위하여 공기존재하에서 밀봉하여 반응시켰다. 그 결과로 반응시간에 대한 중합도의 변화를 *Fig.* 2에 표시했다.

이 결과를 보면, 산소존재하에서 poly-ε-caproamide의 중합도는 반응시간이 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 이 현상은 질소존재하에서

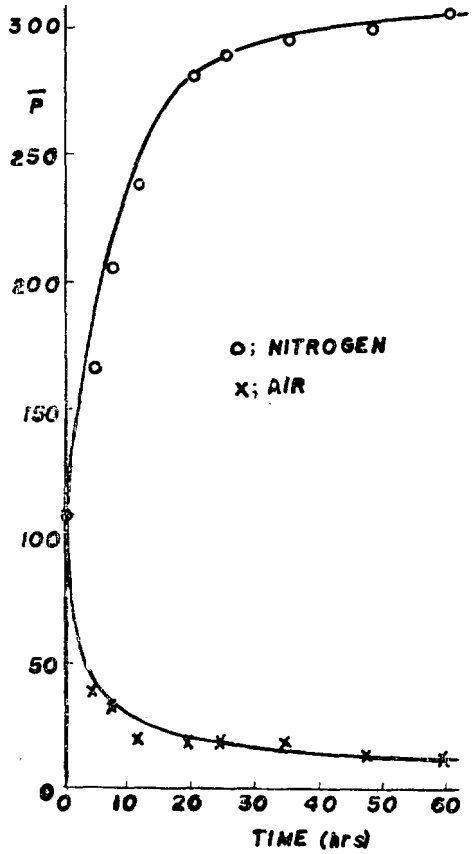

Fig. 2. Effect of oxygen on $\bar{P}$ with reaction time at 180°C

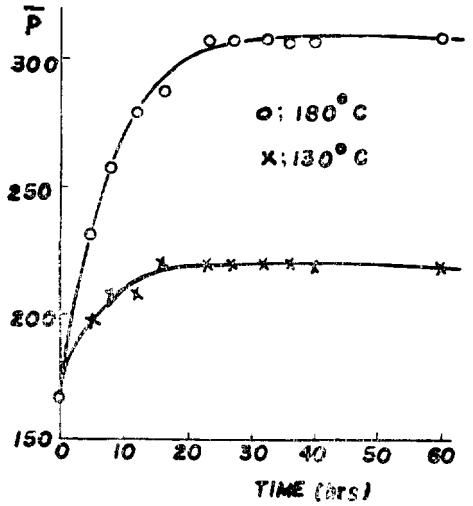

Fig. 3. Change of $\bar{P}$ for different reaction temperature

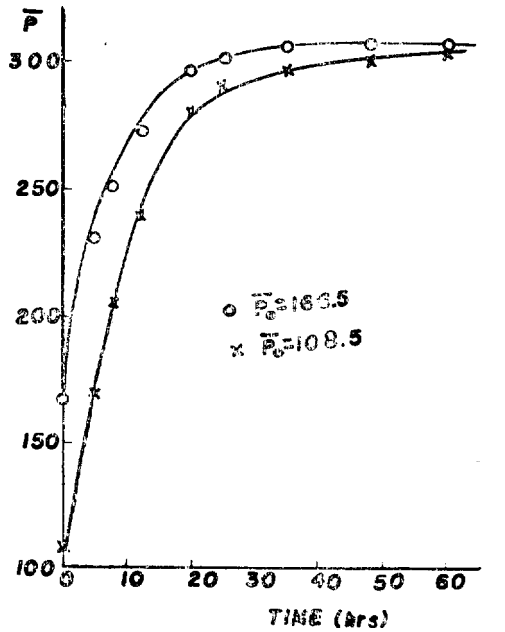

Fig. 4. Change of $\bar{P}$ for different initial degree of polymerization ($\bar{P}_0$) at 180°C

중합도가 증가하는 것과는 반대결과이다. 이것은 poly-ε-caproamide가 공기중의 산소에 의해 산화되기 때문이라고 생각된다. 산화로 인하여 중합도가 감소하는 것은 poly-ε-caproamide가 빛과 산소에 의하여 radical을 형성하는 반응기구로 설명할 수 있다[9]. 이와 같은 산화현상은 산소중에서 반응하는 poly-ε-caproamide가 반응시간이 증가할수록 산화되어 백색에서 갈색, 흑갈색의 순서로 변화하는 것에서 볼 수 있다.

3.2. 반응온도에 따른 영향

반응온도에 따른 후중합의 변화를 알기 위하여 질소흐름에서 180 °C와 130 °C의 두 온도에 대해 실험한 결과를 *Fig.* 3에 두었다.

윗 *Fig.*에서 알 수 있듯이, 반응온도가 130 °C인 경우보다 180 °C인 경우의 중합도가 더 큰 것을 보아, 반응시간이 길수록 반응온도가 높을수록 중합도가 증가하나 어느 일정한 시간이 지나면 평행에 도달한다는 사실을 볼 수 있다. 즉 평행에 도달한 poly-ε-caproamide의 중합도는 반응온도가 낮아짐에 따라 감소하는데 이 현상은 ε-caprolactam의 중합에서 반응온도가 높아짐에 따라 생성된 poly-ε-caproamide의 중합도가 감소하는 결과[10]와는 반대의 현상이다.

이 사실은 높은 온도 즉 180 °C에서는 poly-ε-capromide 분자의 유동성이 낮은 온도인 130 °C의 경우보다 활발하여 더 많은 말단기가 반응하여 후중합반응이 일어나기 때문이라고 생각된다.

3.3. 반응전 Poly-ε-caproamide의 중합도에 대한 영향

온도에 따라 중합도가 일정한 시간후에 평행에 도달하게 되고 온도가 높으면 높은 중합도를 나타낸다는 사실을 위의 실험에서 볼 수 있었으므로, 여기에서는 반응전의 poly-ε-caproamide가 가지고 있는 중합도가 미치는 영향을 보기 위하여 중합도가 서로 다른 두 poly-ε-caproamide를 밀봉상태에서 반응시켰으며 그 결과를 *Fig.* 4에 주었다.

Fig. 4. 에서 보면 반응전의 poly-ε-caproamide가 가진 중합도에서는 관계없이 반응온도가 일정하면 평행에 이르는 중합도는 같음을 알 수 있다. 즉 반응전의 poly-ε-caproamide의 중합도에는 관계없이 일정한 온도에서 반응하여 평행에 도달한 poly-ε-caproamide는 모두 같은 중합도를 가진다는 사실을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. S.Smith, *J. Polymer Sci.*, **30**, 459(1958).
2. O.Wichterle, *Makromol Chem.*, **35**, 174(1960).
3. D.Lee, C.S.Kim and T.O.Ahn, *J. Koreau Chem. Soc.*, **17**, 40(1973)

4. 松田義朗. 丸澤廣. 中條澄. 榊原幸三. 高分子化學, **17**, 371, 413(1960).
5. D.Braun, H.Chedron and W.Kern, "Techniques of Polymer Syntheses and Characterization". P.174, Wiley-Interscience, West Germany, 1972.
6. J. Brandrup, E.H.Immergut, "Polymer Handbook", P. Ⅳ-37, Interscience. New York, 1966.
7. B.Kamerbeek, G.H.Droes and W. Grolle, Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers, London, 21~23, Sept., 1960.
8. M. Rothe, *Makrol. Chem.*, **35**, 813(1960).
9. W. H. Sharkey, W.E.Mochel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3000(1959).
10. A.V.Tobolsky and A. Eisenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 289 (1960).