

나일론 6-SBR-나일론 6 블록 공중합체의 합성

趙 義 煥 · 李 慶 雨

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1976. 5. 27 접수)

Synthesis of Nylon ϵ -SBR-Nylon 6 Block Copolymers

Iwhan Cho and Kyung-Woo Lee

Department of Chemical Science, Korea Advanced Institute of Science,
Seoul, Korea

(Received May 27, 1976)

요 약 · 이소시아네이트기를 말단기로 가진 SBR 프리폴리머를 금속 나트륨을 촉매로 사용하여 ϵ -카프로락탐과 함께 음이온 중합시켜 나일론 6-SBR-나일론 6 블록공중합체를 합성하였다. 촉매 농도의 변화는 반응에 큰 영향을 주지 않았으나 개시제인 SBR 프리폴리머의 농도는 0.5 몰%일 때 가장 좋은 결과를 얻었다. 반응온도는 150°C일 때에 비하여 185°C일 때가 수득률과 분자량의 증가를 보였다. 합성된 중합체의 적외선 스펙트럼에서 1,730 cm^{-1} 의 우레탄 카르보닐 흡수띠로부터 블록 공중합체임을 확인하였고 프리폴리머와 나일론의 특성 흡수띠에서의 흡광도비로부터 공중합체의 조성을 추정하였다.

ABSTRACT. Isocyanate-terminated SBR-prepolymers were prepared from SBR-diol and excess toluene diisocyanate. These prepolymers were then used as initiators for the sodium-catalyzed polymerization of ϵ -caprolactam. The resulting block copolymers, presumably the structure of nylon 6-SBR-nylon 6, were confirmed from their IR spectra. The viscosities of these polymers were measured in phenol/tetrachloroethane and the molecular weights were estimated. The polymerization reaction was not affected by the change in concentration of catalyst, but significantly faster at 185°C than at 150°C. And the initiator concentration of 0.5 mole% gave good results.

1. 서 론

블록 공중합은 Bolland¹ 등에 의해 처음 발견된 후 여러 가지의 합성방법²⁻³이 알려졌으며 Szwarc 등에 의한 음이온 중합법⁴⁻⁶이 가장 많이 연구되었다. 최근 프리폴리머(prepolymer)를 이용한 블록 공중합법이 연구⁷⁻⁹되기 시작하였으며 그 가능성을 생각할 때 현재 상태는 아직 초기 단계에 머물고 있는 실정이다. 본 연구에서는

이 점에 착안하여 프리폴리머와 나일론-6의 블록 공중합을 ϵ -카프로락탐의 음이온 중합법을 이용하여 시도하였다.

개시제-촉매의 ϵ -카프로락탐의 음이온 중합방법은 다방면에 걸쳐 연구되었으나 이소시아네이트나 그 유도체를 개시제로 이용한 것은 특히¹⁰ 및 보고^{11,12} 등으로 극히 미미한 실정이다. 본 연구에서는 이소시아네이트와 ϵ -카프로락탐의 음이온 중합을 이용하여 나일론 6-SBR-나일론

6의 블록 공중합체를 합성하였다. 실험방법은 SBR-diol을 과잉량의 톨루엔 디이소시아네이트 (toluene diisocyanate; TDI)와 반응시켜 말단기가 이소시아네이트로 된 프리폴리마를 만든 다음 이것을 개시제로 이용하여 ϵ -카프로락탐의 음이온 중합을 진행시키므로써 위에서 말한 블록 공중합체를 합성하였다.

2. 실험

2.1. 시약

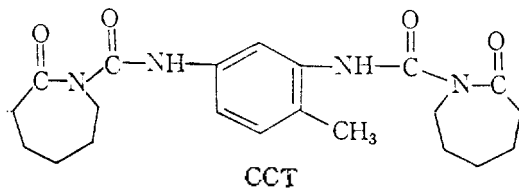
SBR-diol은 ARCO Chemical Co. 제품으로 CS-15를 사용하였다. 이것은 부타디엔/스티렌이 3, 분자량이 3,850 g/mole, 작용기수 2.5의 프리폴리마이다. 이것을 감압(약 1 mmHg)하에서 100°C 정도로 가열하여 수분 등 저분자 물질을 제거하여 사용하였다.

TDI는 공업용(2,4-/2,6-TDI=8/2)을 감압 증류(53°C/0.5 mmHg)하여 사용하였다. 그리고 ϵ -카프로락탐은 Allied Chemical Co. 제품을(순도 99.5% 이상) 중합 직전에 감압하에서(30~50°C/0.5 mmHg, 3시간) 수분 등을 증류 제거하였다. 기타의 유기 용매들은 Wako 1급 시약을 용도에 맞게 정제하여 사용하였다.

2.2. 개시제의 합성

디카르바미일 카프로락탐 톨루엔[2,4-(dicarbamyl caprolactam toluene; CCT)]. Wiley¹³의 이소시아네이트와 아민을 부가시키는 방법에 따라 TDI와 ϵ -카프로락탐의 부가물을 합성하여 알코올에서 두번 재결정시켰다.

IR과 NMR에 의하여 확인된 구조는 아래와 같으며 녹는점은 155.5~158.5°C이었다.



프리폴리마 개시제(IPP). 250 ml의 톨루엔에 30 g의 SBR-diol을 녹인 다음 3.6 g의 TDI를 가하여 110°C로 가열 환류시키면서 8시간 반응시켰다. 미반응의 TDI와 톨루엔은 감압증류 법으

로 제거하였다. 이렇게 하여 얻은 이소시아네이트 말단기를 갖는 SBR 프리폴리마를 이하 IPP라고 부른다.

2.3. 중합 반응

나일론-6의 합성 ϵ -카프로락탐(11.3 g)을 교반기 및 질소 통과 장치가 부착된 중합 플라스크에서 100°C 정도로 가열, 용융시킨 다음 1 mole% 정도의 금속 나트륨을 가하여 반응을 시작했다. 얻어진 ϵ -카프로락탐의 나트륨염 용액에 필요한 양의 CCT를 첨가하고 감압 처리한 후 밀봉하고 기름 증탕으로 150°C로 가열하여 중합시켰다. 이때의 반응 시간은 대부분이 3시간이었다.

증류수를 가하여 반응을 중단시키고 다시 증류수와 함께 끓여서 미반응 ϵ -카프로락탐을 일차로 제거하였다. 다음에 이 중합체를 80~120°C/1 mmHg 정도로 유지되는 진공건조기에서 8시간 가열하여 건조시켜서 미량의 ϵ -카프로락탐도 제거하였다.

나일론 6-SBR-나일론 6의 합성. ϵ -카프로락탐 나트륨염 용액에 톨루엔에 녹인 개시제 프리폴리마(IPP)를 가하여 균일 용액을 만들고 나서 반응온도까지 가열시켜 톨루엔을 증발시키면서 중합을 진행시켰다. 얻어진 중합체는 나일론-6에서와 같이 처리하였다.

2.4. 점성도 측정

나일론-6은 개미산에 그리고 블록 공중합체는 페놀과 테트라클로로에탄이 50:50(부피 비)로 섞인 용매에 가열하여 0.5 g/dl의 농도로 용해시켜 Cannon-Fenske Ostwald형 점도계로 25±0.1°C의 항온조에서 상대 점성도를 측정하였다. 이 값으로부터 고유점성도(inherent viscosity)를 계산하였고, 나일론-6의 경우에는 분자량을 추정하였다. 후자의 경우 고유점조도가 극한점성도(limiting viscosity)와 같다고 가정하고 Mark-Houwink식에 의하여 분자량을 계산하였다.

2.5. 적외선 분광분석

중합체를 1% 농도로 용매에 녹여 판유리 위에 부어 용매를 증발시켜 필름을 만들었다. 이 필름으로부터 적외선 스펙트럼을 얻어서 프리폴리마(960 cm⁻¹)와 나일론-6(3,300 cm⁻¹)의 특

성 흡수띠의 흡광도비로부터 불록 공중합체의 조성을 추정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ϵ -카프로락탐의 음이온 중합

두가지 개시제 (CCT와 *N*-아세틸카프로락탐)를 사용하여 ϵ -카프로락탐을 음이온 중합시키고 그 결과를 검토하였다.

Table 1의 값을 보면 CCT를 개시제로 사용했을 때 그 농도가 0.5mole%에서 가장 좋은 수득률과 점도를 얻었으며 CCT의 양이 증가하여도 더 이상의 효과는 얻을 수 없었다. 이것은 중합

이 평형 반응인 때문으로 생각된다.

CCT는 한 분자에 두개의 개시 반응기가 있으므로 *N*-아세틸카프로락탐에 비하여 2배에 가까운 개시 효과를 가질 것으로 생각하고 후자가 1 mole%에서 가장 좋은 결과를 줄 것으로 가정하여 실험을 진행하였으나 그 결과는 CCT에 비해 훨씬 나았다.

CCT를 개시제로 한 나일론-6은 개미산, *m*-크레졸 등에 용해시킬 경우 극소량이 팽윤함을 발견하였다. Svatoslav¹¹는 한 분자당 3개 이상의 개시 반응기를 가진 개시제를 사용한 경우에 발견된다고 하였고 Korshak 등¹²에 의하면 2개

Table 1. CCT-initiated anionic polymerization of ϵ -caprolactam.

Initiator concentration ($\times 10^3$ mole)	Sodium concentration ($\times 10^3$ mole)	Initiator/Sodium	Yield (%)	Inherent viscosity (dl/g) ^a
0.129	1.10	0.117	~0	—
0.256	1.02	0.251	4.5	0.65
0.365	1.02	0.358	24.8	1.84
0.440	1.14	0.386	37.3	2.14
0.502	1.04	0.483	95.6	2.60
1.01	1.18	0.856	88.3	2.46
1.00 ^b	1.09 ^b	0.917 ^b	51.6 ^b	0.93 ^b

The common reaction conditions: temperature $150 \pm 5^\circ \text{C}$, time 3 hours, ϵ -caprolactam 11.3g.

^a Solvent: formic acid, concentration 0.5 g/dl, temperature $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$

^b In this reaction *N*-acetyl caprolactam was used instead of CCT.

Table 2. Effect of the change in concentration of prepolymer initiator on the syntheses of block copolymers.

Experiment Number	IPP Concentration ($\times 10^4$ mole)	IPP/ ϵ -Caprolactam (wt. ratio)	Sodium ($\times 10^3$ mole)	IPP/Sodium (mole ratio)	Yield (%)	Inherent viscosity (dl/g) ^a
BC-1	2.76	$\frac{1}{11.3}$	1.02	0.271	18.1	0.29
BC-2	5.52	$\frac{2}{11.3}$	1.04	0.531	91.0	0.57
BC-3	9.27	$\frac{3}{11.3}$	1.05	0.883	81.2	0.50
BC-4	10.4	1/3	1.15	0.904	63.0	0.30
BC-5	15.6	1/2	0.97	1.608	86.6	0.30
BC-6	21.7	7.87/11.3	1.01	2.154	84.4	0.27
BC-7	31.2	1	1.03	3.025	76.6	0.27

The common reaction conditions: ϵ -caprolactam 11.3g, temperature $150 \pm 5^\circ \text{C}$, time 3 hours.

^a phenol Solvent/tetrachloroethane (50/50 Vol. %), concentration; 0.5 g/dl, temperature; $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$.

* \bar{M}_n : SBR-diol of 3,850 g/mole showed $\eta_{inh} = 0.16$
 \bar{M}_n : Nylon-6 of 89,000g/mole showed $\eta_{inh} = 1.4$ } in the same solvent.

의 개시 반응기를 가진 개시제로 중합한 경우에도 관찰되었다.

본 실험 결과는 Korshak 등¹²의 결과와 같이 이미 중합된 나일론-6의 아미드 결합이 중합이 진행되는 다른 분자와 결합을 하게 됨으로써 가교결합이 이루어지기 때문이다.

3.2. 블록 공중합

개시프리플리마(IPP) 농도변화의 영향. Table 2에 나타난 바와 같이 블록 공중합도 개시제의 농도가 0.5 mole%일 때 가장 좋은 결과를 주었다. 그러나 점성도는 CCT를 사용하여 합성한 나일론-6 호모중합체와 비교하여 작은 값을 주었는데 이것은 IPP가 CCT보다 분자량이 훨씬 크므로 얻어진 중합체의 분자량에 한계가 있고 개시 반응기의 효과가 후자보다 떨어지기 때문이라고 생각된다. 또한 점성도 측정에 사용한 용매(페놀/테트라클로로에탄 혼합 용액)는 나일론에 대하여 나쁜 용매(poor solvent)인데 개미산에서 점성도 2.6 dl/g의 시료가 이 혼합 용액에서는 1.4 dl/g으로 감소하고 있는 것이다. 따라서 0.5 dl/g 정도의 시료는 실제 고분자로서의 성질을 갖출 수 있는 정도의 분자량은 될 것이라고 생각된다.

블록 공중합체는 그 용매에 용해시킬 경우 150°C로 가열하여야 하는데 IPP의 양이 증가할수록 용해되지 않는 부분이 늘어난다. BC-6과 7의 실험에서 얻은 시료는 상당량의 부분이 팽윤될 뿐 완전히 용해되지 않았다. 이는 이소시아네이트기의 농도가 증가함에 따라 아미드기와 반응에 의한 가교 결합의 형성 때문이라고 생각된다. 이러한 경우에 점성도 측정은 용해된 부분만 채워하여 측정하였다.

촉매의 종류와 농도의 영향. Table 3에 나타난 결과를 보면 나트륨 촉매의 경우, 농도가 일정 농도(0.5 mole%) 이상에서는 농도의 변화가 반응에 거의 영향을 미치지 않는다. 그러나 촉매의 염기성도를 변화시켰을 때 염기성도가 낮아짐에 따라 반응 속도가 느려지는 것을 확인할 수 있었다. 특히 $Al(OC_2H_5)_3$ 와 $Ti(OC_4H_9)_4$ 는 반응 용액의 투명도가 변하는 것으로부터 중합이 개시된 것은 확인할 수 있었으나 중합을 측

Table 3. Effect of the change in concentration of catalyst sodium on the anionic polymerization of ϵ -caprolactam.

Experimental Number	Sodium concentration ($\times 10^4$ mole)	Yield (%)	Inherent ^b viscosity (dl/g)
BC-8	3.17	~0	—
BC-9	5.78	65.2	0.34
BC-10	7.34	45.3	0.30
BC-4	11.52	63.0	0.30
BC-11	19.96	57.2	0.28
BC-12 ^a	30.30	74.1	0.65

The common reaction conditions: IPP/ ϵ -caprolactam = 1/3, temperature $150 \pm 5^\circ C$, time 3 hours.

^a The reaction time was 2 hrs.

^b Solvent; phenol/tetrachloroethane (50/50 by volume), concentration; 0.5g/dl, temperature; $25 \pm 1^\circ C$.

정할 수 있는 정도의 수득물은 없었다. 이 결과는 Table 4에 보였다.

반응온도와 용매의 영향. 반응온도가 높아짐에 따라 중합 반응이 빨라지는데 Table 5를 보면 알 수 있다. 하지만 온도가 상승함으로써 이소시아네이트기의 이량화 반응(dimerization)과 같은 부반응의 위험성이 많으며 Sebenda 등¹⁴이 보고한 바와 같이 카프로락탐의 음이온 중합을 고온에서 진행시킬 때 개시제를 거치지 않고 중합되는 양이 증가하여 호모 중합체의 생성량이 증가되는 단점이 있는 것이다.

실제 중합시 IPP와 ϵ -카프로락탐은 서로 섞이지 않기 때문에 용매를 사용하였다. 용매 중에서는 중합반응이 느려지므로⁸ 반응이 어느 정도 진행된 후 그 용매를 서서히 제거하는 것이 필요하였다.

사염화탄소를 용매로 사용했을 때는 끓는점이 낮아서 제거가 빨리 되나 얻어진 중합체는 검게 산화되어 그 효용 가치가 없었다. 끓는점이 높은 크실렌을 사용하였을 경우 반응이 오히려 느려졌고 150°C의 반응 온도는 용매의 제거가 어려웠다.

3.3. 블록 공중합체의 조성

블록 공중합체는 각 블록의 구성 비율에 따라 중합체의 유연성 용해도 등의 성질이 변하므로

Table 4. Preparation of block copolymers with various different base catalysts.

Experimental number	catalyst	Catalyst concentration ($\times 10^3$ mole)	Yield (%)	Inherent viscosity (dl/g) ^b
BC-13	Na (metallic)	1.15	99.2	0.55
BC-15	NaOCH ₃	1.06	82.5	0.41
BC-19	Al(OC ₂ H ₅) ₃	0.34	~0	—
BC-17	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0.25	~0	—
BC-18 ^a	Na (metallic)	7.99	69.2	0.67

The common reaction conditions: IPP/ ϵ -caprolactam=1/3, temperature $150 \pm 5^\circ\text{C}$, time 3 hours.

^a In this case the reaction was scaled up by 8 times and mechanical stirrer was used.

^b Solvent; phenol/tetrachloroethane (50/50 by volume), concentration: 0.5g/dl, temperature: $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Table 5. Temperature effect on the block copolymerization.

IPP/ ϵ -Caprolactam (wt. ratio)		Reaction temperature	
		$150 \pm 5^\circ\text{C}$	$185 \pm 5^\circ\text{C}$
1/3	Yield (%)	63.0	99.2
	Inherent viscosity (dl/g)	0.30	0.56
1/2	Yield (%)	86.6	93.8
	Inherent viscosity (dl/g)	0.30	0.55

The reaction conditions were as follows: Sodium: 1 mole % for ϵ -caprolactam, Time: 3 hours at 150°C and 2 hours at 185°C .

구성비를 아는 것은 중요한 일이다. 본 연구에서는 적외선 스펙트럼을 이용하여 그 구성비의 정성적인 값과 분자량 등을 추정하였다.

나일론-6은 그 특성 흡수띠를 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 로 SBR 프리폴리머는 960 cm^{-1} 로 잡고 두 파장에서의 흡광도를 측정하여 이 흡광도를 기준 물질의 혼합물로부터 얻은 농도-흡광도의 기준 관계 곡선으로부터 공중합체의 조성을 정하였다.

블록 공중합체 내에서 SBR의 양은 BC-2를 제외한 모든 것에서 반응시 넣어준 이론치

$\left(\frac{\text{IPP}}{\epsilon\text{-카프로락탐} + \text{IPP}}\right)$ 가 SBR 프리폴리머의 무게 %보다 작으며 BC-2의 경우에는 실험 오차로 생각할 수 있다. 그리고 수득률이 증가될수록 이론치와 실험 결과를 접근하게 된다. 이것은 대부분의 프리폴리머가 반응에 참여하나 ϵ -

카프로락탐은 미반응으로 남아 있기 때문이다. 그리고 BC-16은 균일화 용매를 사용치 않고 중합시킨 것으로 얻어진 중합체는 두 부분으로 나뉘었고 그 구성비도 두 부분이 서로 달라서 균일화 용매의 중요성을 알 수 있다.

Table 6에 주어진 분자량은 전체 블록 공중합체의 SBR의 무게 %와 SBR의 분자량을 가지고 추정된 것으로 Table 2~4의 점도치와 비교하여 볼 때 유사하게 변하고 있음을 알 수 있다.

적외선 스펙트럼으로 생성된 중합체가 블록 공중합체임을 확인하려 노력하였다. 이것은 용매에 대한 불용성, 중합체의 유연성 차이 등으로도 간접적으로 나타나며, Fig. 1을 보면 나일론-6이나 SBR-diol에서는 $1,730\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크가 없는데 반하여 블록공중합체에서는 나타나고 있다.

톨루엔으로 수일동안 프리폴리머 추출 실험을 하고난 뒤에도 여전히 이 피이크가 나타나는 것으로 보아, 이 피이크는 IPP의 우레탄 카르보닐기의 흡수띠로서 전체 중합체의 양에 비하여 그 양이 극히 작으므로 약하게 나타나는 것이다. 그 피이크의 강약은 물론 블록 공중합체의 구성비에 따라 조금씩 변화하였다.

4. 결 론

연구 결과를 종합해 보면 프리폴리머를 사용하여 블록 공중합체를 합성할 수 있었고 이소시아네이트로 ϵ -카프로락탐을 중합시킬 수 있었으며 촉매는 그 농도는 중요치 않으나 염기성은 높은 것이 좋은 결과를 얻을 수 있었으며 적외

Table 6. Composition and molecular weight of block copolymers.

Experimental number	IPP		Absorbency ratio (A_R)	Weight ratio (W_R)	SBR-diol weight %	Estimated molecular weight (g/mole)
	ϵ -caprolactam	+IPP (wt. ratio)				
BC-1	0.082		0.222	0.660	39.8	9,700
BC-2	0.150		0.025	0.171	14.6	26,300
BC-3	0.209		0.075	0.296	22.8	16,900
BC-4	0.250		0.379	1.049	51.2	7,500
BC-5	0.333		0.415	1.132	52.2	7,200
BC-6	0.410		0.974	2.524	71.6	5,200
BC-9	0.250		0.335	0.940	48.4	8,000
BC-10	0.250		0.906	2.356	70.2	5,500
BC-11	0.250		0.574	1.487	59.8	6,300
BC-12	0.250		0.176	0.546	35.3	10,900
BC-13	0.250		0.120	0.407	28.9	13,300
BC-14	0.333		0.249	0.725	42.0	9,300
BC-15	0.250		0.154	0.490	32.9	11,700
BC-16 ^a	0.299		0.457	1.241	55.4	7,000
			0.043	0.214	17.6	21,900
BC-18	0.250		0.311	0.880	46.8	8,200

^a The homogenizing solvent was not used in this system, and the polymer obtained was separated into two phases.

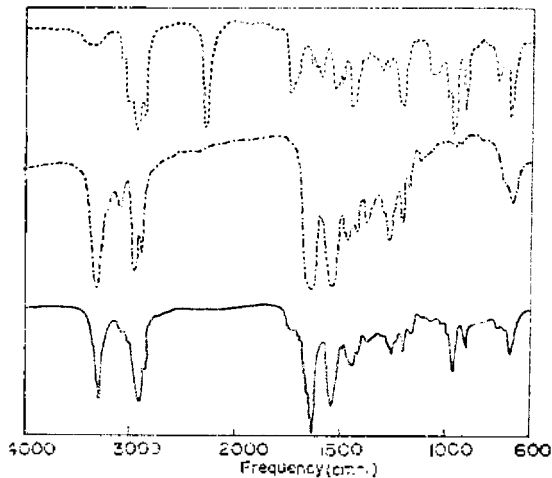


Fig. 1. Infrared spectra of SBR prepolymer (.....), nylon 6 (-----) and block copolymer. (—). The block copolymer (Experiment No. BC-4) contains 51.2% of SBR prepolymer.

선 스펙트럼을 이용한 공중합체의 분석이 가능하였다.

인용 문헌

1. J.L. Bolland and H.W. Melville, "Proceedings of First Rubber Tech. Conf. London" P. 239, 1938.
2. D.C. Allport, in "Block Copolymers", D.C. Allport and W.H. Janes, Eds., Chapter 1, Wiley, New York, U.S.A., 1973.
3. H. Mark *et al.*, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 2, P.485, Interscience, New York, U.S.A. 1965.
4. M. Szwarc, "Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Process", P.16, Wiley, New York, U.S.A., 1965.
5. R. Waack, A. Rembaum, J.D. Corbues and M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2026 (1957).
6. M. Szwarc and M. Litt, *J. Phys. Chem.*, 62, 568 (1958).
7. W.L. Hergenrother and R.J. Ambrose, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12, 2613(1974).
8. Y. Yamashita, H. Matsui and K. Ito, *J. Polym.*

- Sci. Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3477 (1972).
9. Y. Shimura and W. Lin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 1271(1970).
10. J.M. Bulter, R.M. Hedrick and E.H. Mottus,
i) *U.S. Pat.*, 3,028,369 (1962); ii) *Brit. Pat.*, 842,576 (1961).
11. Z. Svatoslav, *Chem. Prum.*, **22**, 566(1972).
12. M.A. Azmirli, V.V. Korshak, and V.A. Serge-
yev,
a) *Vysokomol. Soedin.*, **A9**(4), 944 (1967);
b) *ibid*, **A10**(3), 640(1968).
13. P.F. Wiley a) *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1310
(1949); b) *ibid*, **71**, 3746(1949).
14. J. Sebenda and K. Kouril *Eur. Polym. J.* **7**,
1637(1971).