

ε-카프로락탐의 음이온 중합에서 촉매, 개시제의 함량이 중합반응에 미치는 영향

정대원[†] · 오영택 · 박영태

수원대학교 고분자공학과

(2000년 5월 8일 접수)

Effect of the Amount of Catalyst and Chain-Initiator on the Anionic Polymerization of ε-Caprolactam

Dae-Won Chung[†], Young-Taek Oh, and Young-Tae Park

Department of Polymer Engineering, Suwon University, Suwon P.O. BOX 77, Suwon 440-600, Korea

[†]e-mail : dwchung@mail.suwon.ac.kr

(Received May 8, 2000)

요약: ε-카프로락탐을 단량체로 하여 촉매/개시제 비율을 변화시켜가며 단량체 캐스팅 기법에 의한 음이온 중합으로 나일론6를 제조하였다. 개시제 함량을 0.2~0.6 mol%로, 촉매의 함량을 0.1~1.0 mol%로 변화시켜가며 중합시간, 중합체의 분자량, 반응전환율을 측정하였다. 본 중합반응에서는 촉매/개시제 비율이 높을수록 중합속도는 증가하였다. 촉매/개시제 비율 0.8에서 최대 분자량을 나타냈으며, 비율이 그 이상이 되면 분자량은 점차적으로 낮아졌다. 반면에, 촉매/개시제 비율 0.8이하에서는 저분자 사슬의 생성이 증가하여 생성물의 분자량 및 반응전환율이 급격하게 감소하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT: Monomer casting nylons were synthesized by casting anionic polymerization of ε-caprolactam. Polymerization rates, molecular weights of the products and the conversions were determined while varying the content of catalysts in the range of 0.2~0.6 mol% and 0.1~1.0 mol% for initiator. The polymerization rates were enhanced as the ratio of catalysts to initiator increased. The maximum molecular weight was observed when the ratio of catalysts to initiator was 0.8, and as the ratio increased the molecular weight decreased. On the other hand, when the ratio of catalysts to initiator was below 0.8, the conversions and the molecular weights were abruptly diminished due to the termination of growing chains.

Keywords: anionic polymerization, ε-caprolactam, nylon6, monomer casting.

서 론

나일론6의 중합방법은 다양하나, ε-카프로락탐(이하 CL로 약함)을 음이온 중합시키는 방법은 중합속도가 빠르고, 또한 생성물이 높은 분자량을 나타낸다는 점에서 주목을 받은 이후로,¹ 중합반응의 촉매 및 성장 메커니즘에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다.^{2,3} CL의 음이온 중합은 sodium을 첨가하여 생성

되는 sodium-ε-caprolactamate가 촉매로 작용하는데 sodium만으로 중합을 진행할 경우 유도기간을 가지는 중합상의 특징 때문에 중합이 원활하게 이루어지지 않는다. 이러한 유도기간을 제거하여 반응을 빠르게 진행시키기 위하여, CL과 반응하여 N-acyl caprolactam을 생성할 수 있는 활성화제가 첨가된다. 활성화제는 중합반응이 시작되는 장소가 되므로 편의상 개시제라고도 불리우며, 일반적으로 아이소시

아네이트 화합물이 사용되어지나 에스터 화합물⁴ 등도 가능한 것으로 알려져 있다.

이와 같은 CL의 음이온 중합반응 중에서도, 용융상태의 CL을 성형틀 안에 캐스팅하여 나일론6를 제조하는 방법이 주목을 받고 있다. 이와 같은 방법으로 제조되는 나일론6는 상업적으로는 단량체 캐스팅 나일론이라 불린다. 단량체 캐스팅 나일론은 일반적인 성형용 나일론과 비교하였을 때 분자량 및 결정화도가 매우 높으며 인장강도, 내마모성 등이 우수하여 기어, 베어링, 롤, 부상 등의 다양한 기계요소의 절삭 가공용 플라스틱 소재로 각광을 받고 있으나, 단량체 캐스팅 기법상, 첨가제를 단량체와 함께 첨가하여 음이온 중합반응을 수행하여야 된다는 문제점 때문에 응용분야에 한계가 있었다. 그러나 최근에 윗철제를 함침한 나일론을 합성함으로써 마찰특성을 현저하게 향상시킨 나일론⁶⁻⁷ 및 그래파이트를 첨가제로 사용하여 제전기능을 갖는 나일론6를⁸ 단량체 캐스팅 기법에 의해 합성하는데 성공함으로써 그 응용분야의 확장이 크게 기대되고 있다. 이와 같은 산업적 측면에서의 발전에도 불구하고 단량체 캐스팅 기법에 의한 중합반응의 거동에 관하여서는 체계적으로 정리되어 있지 않다.

본 논문에서는 단량체 캐스팅 기법에 의한 CL의 음이온 중합반응의 촉매와 개시제의 첨가비를 변화시켜 가면서 단량체 캐스팅 기법에 의하여 CL의 음이온 중합반응을 수행하였다. 이와 같은 반응에 있어서의 중합시간 및 중합체의 분자량과 반응전환율을 측정하여, 촉매/개시제 첨가비와의 상관관계를 고찰하였다.

실 험

시약 및 기기. CL은 BASF사의 AP급을 P₂O₅하에서 진공건조하여 사용하였으며, sodium, toluene diisocyanate (TDI), 및 97% 황산 등은 시약급을 정제 없이 사용하였다. 생성된 중합체에 포함된 저분자 물질의 추출은 Soxhlet 추출장치를 사용하였고, 고유점도의 측정은 Canon Fensck 점도계를 사용하였으며, 이 값으로부터 분자량을 결정하였다.

단량체 캐스팅 기법에 의한 나일론6의 합성. 건조질소 기류하에서, 삼각플라스크에 CL 300 g과 TDI (CL대비 0.2, 0.4, 0.6 mol%)을 혼합한 후, 120 °C

에서 약 40분간 교반하여 준다. 또 다른 플라스크에 CL 300 g과 sodium을 건조질소 기류하에서 혼합한 후, 수소기체의 발생이 끝나면 CL과 sodium의 반응이 종결되었다고 판단하고 상기 용액을 혼합하여 30 초간 교반한 후, 155 °C로 유지된 기름 중탕에 미리 설치해 놓은 길이 10 cm 시험관(직경, 2.6 cm)에 혼합용액을 캐스트한다. 기름 중탕의 온도를 155 °C로 유지하며 1시간 중합반응을 진행하였다. 반응의 정화시간은 용융상태인 반응물의 표면이 굳어질 때까지의 시간으로 결정하였다.⁹

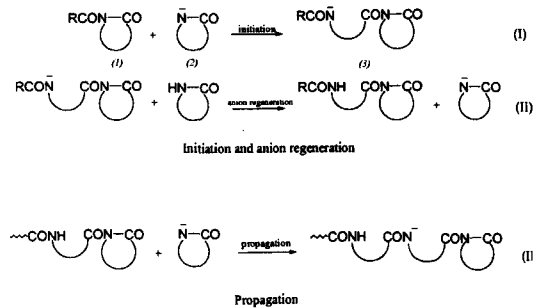
나일론6의 올리고머 함량 및 점도 측정. 두께 1 mm이하로 가공한 나일론6의 시편을 4시간 동안 메탄올로 Soxhlet 추출한 후, 남아있는 시편을 60 °C에서 건조하여 무게를 측정하므로써 추출된 올리고머 함량을 측정하였다.

나일론6 시편을 0.25, 0.10, 0.05 g/dL의 농도가 되도록 97% 황산에 녹여 25 °C에서 비점도 η_{sp} 를 측정하고, 여기서부터 고유점도 $[\eta]$ 를 구하였다. 나일론6에 관하여 알려져 있는 Mark-Houwink식의 계수를 활용하여 측정된 $[\eta]$ 값에서부터 다음과 같이 공중합체의 분자량을 계산하였다.¹⁰

$$M_w = 2.81 \times 10^4 \times [\eta]^{1.35}$$

결과 및 고찰

나일론6의 중합기구. CL의 음이온 중합반응은 다음의 Scheme 1과 같은 메커니즘에 의해 진행된다.



Scheme 1. Reaction mechanism of anionic polymerization of lactam in the presence of chain-initiator (assisted polymerization).

즉, 활성화제로 첨가하는 아이소시아네이트가 단량체인 CL과 결합하여 N-acyl caprolactm (1)을 형성한다. 한편, sodium과 CL이 반응하여 생성되는 sodium- ϵ -caprolactamate (2)가 촉매로서 작용하여 (1)을 공격하므로써 (3)이 생성된다 (I). (3)은 미반응 CL과 전자교환을 거쳐 (II), 사슬이 성장하게 된다 (III). 이와 같은 메카니즘이 반복되므로써 나일론6가 생성된다. 결국, 최종 반응물의 말단에는 활성화제로 첨가한 아이소시아네이트 화합물이 남아있게 되므로, 활성화제로 첨가한 아이소시아네이트 화합물을 사슬 개시제라고 부르기도 한다.² 본 논문에서는 첨가한 아이소시아네이트 화합물 (TDI)을 개시제로 표기한다.

중합속도에 관한 고찰. 개시제 함량이 각각 0.2, 0.4, 0.6 mol% 일때 촉매의 농도변화에 따라 관찰되는 경화속도의 변화를 Figure 1에 나타내었다. 촉매/개시제 비율이 증가할수록 즉, 촉매 농도가 증가함에 따라 경화시간은 점차로 단축되는 것으로 확인되었고, 개시제 함량의 증가 또한 경화시간을 단축시키는 것으로 확인되었다. 단량체 캐스팅 기법에 의한 CL의 음이온 중합은 피상중합의 일종으로 반응중의 중합속도를 측정하는 것은 불가능하므로, 경화시간만을 측정하여 2개 이상의 반응의 중합속도를 상대적으로 비교하는데는 매우 유용하게 활용되고 있다.⁹ Figure 1에서는 촉매/개시제 비율에 따른 경화시간의 감소 경향을 세 구역으로 나누어 그 특징을 살펴보았다. 촉매/개시제 비율이 0.5이하를 구역 I, 촉매/개시제 비율이 0.5에서 1.5사이를 구역 II, 그리고 촉매/

개시제 비율 1.5이상인 경우를 구역 III으로 구분하였다.

구역 I은 촉매 함량이 낮은 구역으로 개시제와 촉매의 낮은 접촉빈도로 인한 개시제 효율의 저하로 중합속도가 느려지고 그로 인해 경화시간이 길어지는 것으로 판단된다. 또한 낮은 촉매 함량으로 인해 모든 개시제 또는 성장중인 사슬이 동시에 촉매의 공격을 받을 수가 없으므로 촉매의 공격을 받지 못하는 사슬은 일시적으로 성장이 정지되는 순간들이 발생하게 된다. 이러한 순간동안 반응계에 존재하는 물에 의해 사슬의 성장이 종결될 수 있다.⁹ 종결된 사슬은 더 이상 성장이 진행되지 못하기 때문에 단량체 소모 장소로서의 기능을 상실하게 되고, 단량체의 소모장소가 줄어들기 때문에 중합속도는 더욱 늦어지게 된다. 따라서 구역 I에서처럼 촉매 농도가 낮은 경우에는 경화시간이 급격하게 증가하는 것으로 사료된다.

구역 II는 촉매/개시제 비율의 증가와 더불어 경화시간이 점차로 단축되는 구역이다. Scheme 1에서처럼 나일론6의 음이온 중합의 특징상 중합의 개시와 성장은 개시제로부터 시작되며 촉매의 공격에 의해서 활성화된다. 따라서 촉매 함량이 증가하면 촉매의 공격빈도가 증가하므로 개시 또는 성장하는 사슬의 숫자가 증가(개시제 효율의 증가)하여 중합반응이 활발하게 진행되기 때문에 단량체 소비가 증가하여 중합시간은 단축된다. 따라서 구역 II에서 보여지는 촉매/개시제 비율의 증가에 따른 경화시간의 감소는 촉매 농도의 증가로 인하여 개시제의 효율이 증가하기 때문이며, 이러한 경화시간의 감소는 촉매/개시제 비율이 1.5에 이르면 더 이상 나타나지 않았다.

구역 III은 개시제 함량에 1.5배 이상의 촉매가 투입되므로 촉매활동이 활발하여 반응계에 존재하는 대부분의 개시제가 개시되어 고분자로 성장하게 된다. 즉 개시제 효율이 거의 포화상태에 이르게 된다. 따라서 더 이상 촉매의 함량이 증가한다 하더라도 개시제의 효율이 증가하지 않으므로 경화속도에 변화가 없는 것으로 사료된다.

반응전환율에 관한 고찰. 촉매/개시제 비율의 변화에 따른 반응전환율의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 촉매/개시제 비율이 1이상에서는 비교적 충분한 촉매가 공급되기 때문에 중합반응이 원활하게 진행되어 98% 정도의 높은 반응전환율이 나타났다. 그러나

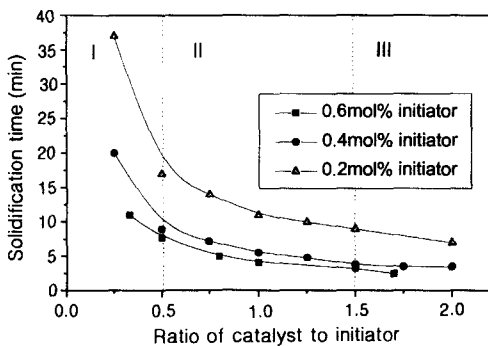


Figure 1. Dependence of solidification time on the ratio of catalyst to chain-initiator.

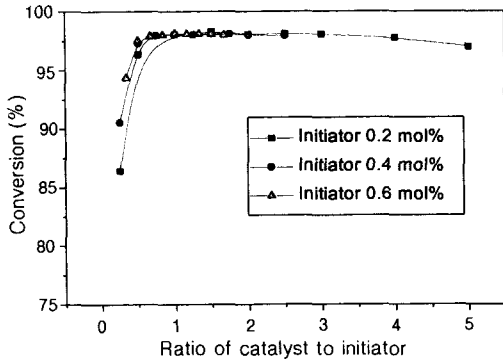


Figure 2. Dependence of conversion on the ratio of catalyst to chain-initiator.

촉매/개시제 비율이 1 이하에서는 반응전환율이 급격히 감소했다. 이는 개시제에 비해 낮은 촉매 농도로 인한 중합속도의 저하 때문에 반응계 내에 100 ppm 이하로 소량 존재하는 물로 인해 사슬성장이 종결될 가능성이 높다. 물에 의한 사슬성장의 종결이 발생되면 사슬이 성장할 수 있는 장소가 줄어들기 때문에 중합반응이 활발하게 진행되지 못하고, 중합이 진행됨에 따라 반응계의 점성이 증가하므로 촉매와 성장 중인 사슬 등 중합에 관련된 화합물의 유동성이 감소하여 촉매와 성장 중인 사슬의 접촉빈도가 더욱 감소하게 된다. 따라서 낮은 촉매 농도에서는 중합반응이 원활하게 진행되지 못하므로 촉매/개시제 비율 1 이하에서는 상당량의 단량체가 미반응 상태에서 중합이 정지되어 반응전환율은 급격하게 감소되는 것으로 판단된다.

분자량에 관한 고찰. 촉매/개시제 비율의 변화에 따른 분자량의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 촉매/개시제 비율에 따른 분자량의 변화양상은 개시제 함량에 무관하게 동일하였지만 개시제 함량이 증가할수록 분자량은 최대점을 지나면서 점차 감소하였다. 일반적으로 나일론의 분자량은 18000에서 50000 g/mol인데 반해,¹¹ 본 실험 방법에 의해서는 개시제 함량에 따라 0.2 mol%인 경우 분자량은 최고 600000 g/mol정도까지 나타났고 0.6 mol%의 개시제가 투입된 경우 최고 350000 g/mol정도로 나타났다. 이는 개시제 함량이 증가할수록 생성되는 고분자 사슬의 숫자가 증가하기 때문에 분자량은 낮아지는 것으로 판단된다. 촉매/개시제 비율에 따른 분자량의

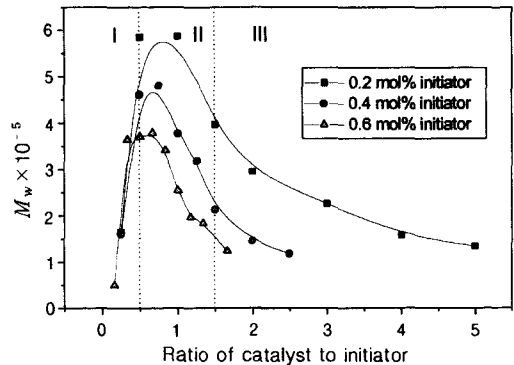


Figure 3. Dependence of molecular weight on the ratio of catalyst to chain-initiator.

변화양상을 보면 촉매/개시제 비율이 대략 0.8정도에서 최고분자량을 가지는 봉우리를 기준으로 하여 촉매/개시제 비율이 증가함에 따라 분자량은 점차로 감소하고, 촉매/개시제 비율 0.5이하에서는 분자량이 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 촉매/개시제 비율과 분자량의 관계는 촉매/개시제 비율에 따라 세 부분으로 나누어 그 특징을 관찰할 수가 있다.

우선 촉매/개시제 비율이 0.5에서 1.5사이인 구역 II를 살펴보면 촉매/개시제 비율이 0.8정도일 때 분자량이 가장 높게 나타나고, 촉매/개시제 비율이 증가함에 따라 분자량은 점차로 감소하였다. 중합속도에 대한 관찰에서 언급한 것처럼 이 구역은 촉매/개시제 비율이 증가함에 따라 개시제의 효율이 증가하는 구역이다. 따라서 촉매/개시제 비율이 증가할수록 생성되는 고분자 사슬의 숫자가 증가하여 분자량은 감소하게 된다. 이러한 분자량의 감소는 구역 III 즉, 촉매/개시제 비율이 1.5이상에 이르면 구역 II에 비해 분자량의 감소경향이 완만해진다. 이 구역 III에서는 개시제보다 1.5배 이상 많은 양의 촉매가 첨가되기 때문에 개시제의 효율이 거의 포화상태로 촉매 농도가 증가하여도 새롭게 생성되는 고분자 사슬의 숫자는 매우 적으며, 따라서 이 구역에서는 분자량의 감소경향이 구역 II보다 완만하게 나타나는 것으로 판단된다.

구역 I에서는 급격한 분자량의 감소가 나타났다. 구역 I은 소량의 촉매가 첨가되기 때문에 개시제 효율이 낮아 생성되는 고분자 사슬의 숫자가 적으며, 따라서 분자량은 매우 높을 것으로 예상하였으나 반

대로 분자량이 매우 낮게 나타났다. 이는 촉매의 낮은 접촉빈도가 중합시간을 증가시키며 그로 인해 반응계 내의 물에 의해 사슬말단에 존재하는 acyllactam기가 개환된다. Acyllactam이 개환되면 이 사슬에서는 더 이상 성장이 진행되지 못하며 저분자상태로 사슬의 성장이 종결된다.⁹ 실제적으로 Figure 2에서 나타낸 바와 같이 구역 I에서는 반응전환율이 급격히 감소하고 올리고머의 함량이 증가하였으며, 결과적으로 분자량이 감소하게 되는 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 ϵ -카프로락탐의 음이온 중합에서 촉매/개시제 비율 변화에 따른 중합속도, 경화시간, 분자량, 반응전환율의 변화를 관찰하였다. 촉매/개시제 비율이 높을수록 중합속도와 반응전환율은 증가하였고, 촉매/개시제 비율 0.8을 기준으로 촉매/개시제 비율이 낮아질수록 반응내의 물에 의한 부반응으로 중합속도는 급격히 감소되며, 반응전환율은 급격히 낮아졌다. 분자량의 경우 촉매/개시제 비율 0.8을 최고치로 촉매/개시제 비율이 높을수록 점차적으로 분자량은 감소되었고, 촉매/개시제 비율 0.8이하에서는 급격한 분자량 감소가 나타났다.

참 고 문 헌

1. G. Champetire and H. Sekiguchi, *J. Polym. Sci.*, **48**, 309 (1960).
2. J. Sebenda, "Comprehensive Polymer Science", vol. 3, C. F. H. Tipper and C. H. Bamford, eds., Pergamon Press, Oxford, 1988.
3. R. Puffr, "Lactam-based Polyamide", vol. 1, R. Puffr and V. Kubanek, eds., CRC Press, Boca Raton, 1991.
4. D. Petit, R. Jerome, and P. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2903 (1979).
5. D.-W. Chung and S.-C. Kang, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **9**, 726 (1998).
6. S.-C. Kang and D.-W. Chung, *Trans. Korean Soc. Mecha. Eng. A*, **22**, 2011 (1988).
7. S.-C. Kang and D.-W. Chung, *Wear*, **239**, 244 (2000).
8. D.-W. Chung and Y.-T. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **11**, 239 (2000).
9. K. Ueda, K. Yamada, M. Nakai, T. Matsuda, M. Hosoda, and K. Tai, *Polym. J.*, **28**, 446 (1996).
10. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", p. 105, John Wiley & Sons, New York, 1992.
11. M. I. Kohan, "Nylon Plastics Handbook", p. 524, Hanser Publishers, New York, 1995.