

## 매우 높은 분자량을 갖는 Nylon 4 및 Nylon 4/6 공중합체의 합성 및 그 특성 분석

김남철 · 김지흥 · 남성우 · 전봉수 · 유영태\* · 김영준<sup>†</sup>

성균관대학교 화학공학부, \*건국대학교 공과대학 신소재공학과  
(2012년 11월 8일 접수, 2012년 12월 6일 수정, 2012년 12월 10일 채택)

### Synthesis and Characterization of Very High Molecular Weight Nylon 4 and Nylon 4/6 Copolymers

Nam Cheol Kim, Ji-Heung Kim, Sung Woo Nam, Boong Soo Jeon, Young-Tai Yoo\*, and Young Jun Kim<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

\*Department of Materials Chemistry and Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

(Received November 8, 2012; Revised December 6, 2012; Accepted December 10, 2012)

**초록:** Potassium *tert*-butoxide(*t*-BuOK)와 CO<sub>2</sub> 및 혹은 benzoyl chloride(BzC)를 각각 nylon 4 및 nylon 4/6 공중합체의 중합 개시제 시스템으로, 18-crown-6 ether(crown ether) 또는 tetramethyl ammonium chloride(TMAC)를 촉매로 사용하여 2-pyrrolidone(C4) 및  $\epsilon$ -caprolactam(C6)의 음이온 개환반응을 통하여 분자량이 매우 높은 polypyrrolidone(이하 nylon 4) 및 nylon 4 공중합체를 합성하였다. 개시제 시스템, crown ether 또는 TMAC가 중합반응에 미치는 영향을 분자량 및 수율 면에서 평가하였다. Crown ether나 TMAC를 사용하면 중합수율이 향상되었고 nylon 4의 경우 고유점도가 6.35 dL/g인 중합체를 합성할 수 있었다. 이 때 TMAC보다는 crown ether가 중합체의 분자량 상승에 더 효과적임을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 중합체에 대해 TGA 및 DSC 열분석을 실시하였으며 분자량이 nylon 4 또는 nylon 4 공중합체의 열적 특성에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

**Abstract:** Potassium *tert*-butoxide (*t*-BuOK) with CO<sub>2</sub> or benzoyl chloride (BzC) as a polymerization initiator system was used with crown ether or TMAC as catalyst to synthesize very high molecular weight nylon 4 homo- and copolymers by anionic ring opening polymerization. Effect of different amounts of catalyst, crown ether and TMAC on the polymerization was studied in terms of intrinsic viscosity, yield and thermal properties. By adding crown ether or TMAC, polymers with very higher intrinsic viscosity values were obtained in a high yield. It was possible to synthesize nylon 4 homopolymer with such a high intrinsic viscosity value of 6.36 dL/g. Crown ether was found to be more efficient in terms of intrinsic viscosity and polymer yields than TMAC. Thermal analysis confirmed that molecular weight effect on the thermal properties of both nylon 4 and nylon 4 copolymer was marginal.

**Keywords:** nylon 4, nylon 4/6, 2-pyrrolidone, crown ether, tetramethylammonium chloride, very high molecular weight.

## 서 론

Nylon 4(polypyrrolidone) 수지는 구조에 있어 반복단위당 친수성 탄소수가 적어 흡수성이 탁월하고 강성이 우수하여 cotton을 대체할 수 있는 합성 섬유로 등장하였다. 하지만, 높은 용융점(265 °C)과 용융점보다 낮은 열분해온도(260 °C)로 방사 가공 내열성이 극도로 열악하기 때문에 현재까지 상업화가 되지 않은 합성섬유 소재이다.<sup>1</sup> Nylon 4의 단량체인 2-pyrrolidone(C4)는 화학합성이 아닌 바이오매스로부터 제조될 수 있어 nylon 4는 바이오매스 유래 고분자로서 최근의 국제

적인 저탄소 친환경 흐름에 힘입어 이에 대한 연구가 다시 관심을 받게 되었다.

Nylon 4는 단량체인 C4를 Li, K, Na와 같은 알칼리 금속 촉매와 acid halide, 아이소시아네이트, 이산화탄소와 같은 개시제를 이용한 음이온 개환 중합법으로 합성할 수 있다.<sup>1-11</sup> 이 때 개시제를 사용하지 않으면 단시간에 고분자가 형성되지 않기 때문에 개시제의 사용이 필수적이며 개시제를 사용함으로써 비교적 짧은 시간에 고분자를 얻을 수 있다.<sup>3</sup> 그러나 nylon 6의 중합시간과 비교하면 여전히 긴 시간을 필요로 한다.<sup>12-15</sup> 그 뿐만 아니라, 중합 스케일이 증가하거나 다른 반응성이 낮은 단량체와 공중합체 합성 시 고분자를 얻기 위해서는 장시간의 중합시간이 필요하다. 중합시간을 단축시키는 방법으로 중합속도를 증가시키기 위해 18-crown-6(crown

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: youngkim@skku.edu

ether) 및 tetramethyl ammonium chloride(TMAC)를 각각 첨가하여 nylon 4를 중합하는 연구가 보고되었다.<sup>10,16</sup> 이들을 사용하지 않으면 중합속도가 향상되기 때문에 동일한 반응조건에서 높은 수율 및 분자량을 얻을 수 있다. 또한 CO<sub>2</sub>를 개시제로 사용하면 높은 수율과 분자량을 얻을 수 있으며 열분해를 지연시키므로 내열성이 향상된 nylon 4를 얻을 수 있다고 보고되었다.<sup>1,17</sup>

본 연구에서는 CO<sub>2</sub>를 개시제로 사용하여 nylon 4를 합성하였으며, CO<sub>2</sub>를 사용하는 조건에서 crown ether 및 TMAC를 중합에 첨가하였다. 동일한 반응조건에서 nylon 4를 중합하여 crown ether나 TMAC가 분자량과 수율에 미치는 영향을 조사하였으며, nylon 4 공중합체 합성에도 적용하여 nylon 4 공중합체를 합성하였다. 얻어진 nylon 4 및 nylon 4 공중합체의 시료를 intrinsic viscosity(I.V.) 측정 및 열분석을 통하여 그 효과를 알아보았다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 단량체로 2-pyrrolidone(C4)는 Sigma Aldrich사의 99% 제품을 CaH<sub>2</sub>에 감압정제하여 사용하였다. 중합 촉매로 사용된 potassium *tert*-butoxide(*t*-BuOK)는 Sigma Aldrich사의 ≥97.0%의 시약을 사용하였으며, 첨가제로 사용된 18-crown-6(crown ether) 및 tetramethyl ammonium chloride(TMAC)는 Sigma Aldrich사의 각각 99% 및 97%인 시약을 정제 없이 사용하였다. 개시제로 사용된 benzoyl chloride(BzC)는 Sigma Aldrich사에서 ≥99%의 시약을 사용하였다. CO<sub>2</sub>는 고순도(99.9999%)를 사용하였다.

공단량체로 쓰인  $\epsilon$ -caprolactam(C6)은 국내 K사에서 제공하였으며 정제 없이 사용하였다.

**분석기기 및 분석방법.** Intrinsic viscosity(고유점도,  $[\eta]$ )는 ubbelohde viscometer(size 2)를 사용하여 측정하였으며 시료를 *m*-cresol에 녹인 후 30 °C에서 측정하였다. <sup>1</sup>H NMR(<sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance) 스펙트럼은 0.01 g의 시료를 0.8 mL의 2,2,2-trifluoroethanol(TFE)와 chloroform-*d*<sub>3</sub>(CDCl<sub>3</sub>) 혼합용매에 녹여 Varian Unity Inova 500 MHz NMR spectrometer를 이용하여 측정하였다. 합성된 시료의 열적 성질을 Perkin Elmer TGA-7과 DSC-7 시스템을 사용하여 분석하였다. 이때 사용된 시료의 양은 약 10 mg이었으며 질소분위기에서 TGA는 25~600 °C, DSC는 25~280 °C 범위의 온도에서 승온속도는 10 °C/min로 측정하였다. 시료의  $T_d$  90%(열분해가 시작된 후 10% 무게 감소가 일어났을 때의 온도)와 용융점(melting point,  $T_m$ )을 측정하였으며  $T_m$ 은 최대 피크가 생기는 지점으로부터 결정하였다.

**Nylon 4 음이온중합.** (i) Nylon 4의 대표적인 중합방법은 다음과 같다. 진공장치가 설치되어 있는 3구 둥근 플라스크에 마그네틱바, C4(0.1304 mole, 10 mL) 및 *t*-BuOK(0.0065

mole, 0.7317 g)을 넣고 70 °C인 oil bath에서 *t*-BuOK가 다 녹을 때까지 충분히 교반하였다. *t*-BuOK가 다 녹으면 C4와 *t*-BuOK의 반응으로 인해 생기는 부탄올과 C4에 함유되어 있던 수분을 30분 동안 교반하며 진공하에서 제거하였다. 30분 후에 진공을 파기하고 oil bath 온도를 50 °C로 낮춘 후에 개시제인 CO<sub>2</sub>를 13분 동안 100 cc/min의 속도로 주입하였다. 개시제를 주입하는 순간부터 하루 동안 반응을 하였으며 반응물은 시간이 지날수록 고화되었다. 반응이 끝나면 formic acid를 넣어 고화된 반응물을 녹이고 아세톤에 침전시켜 미반응 단량체를 제거하였다. 충분한 양의 아세톤으로 세척한 후 얻어진 nylon 4를 수거하여 50 °C에서 진공오븐에서 12시간 이상 건조시켜 실타래 모양의 흰색의 nylon 4를 얻었다. Figure 1은 CO<sub>2</sub>를 사용하였을 때 nylon 4의 중합 메커니즘을 나타내고 있으며 Table 1에는 다양한 촉매의 양을 사용한 중합반응 결과를 나타내었고 이때 CO<sub>2</sub>는 단량체의 1 mole%로 고정하였다.

(ii) 매우 높은 분자량을 얻는 nylon 4를 합성하기 위하여 대표적으로 TMAC를 사용한 실험 방법은 다음과 같다. C4 (0.1304 mole, 10 mL), *t*-BuOK(0.013 mole, 1.4634 g) 및

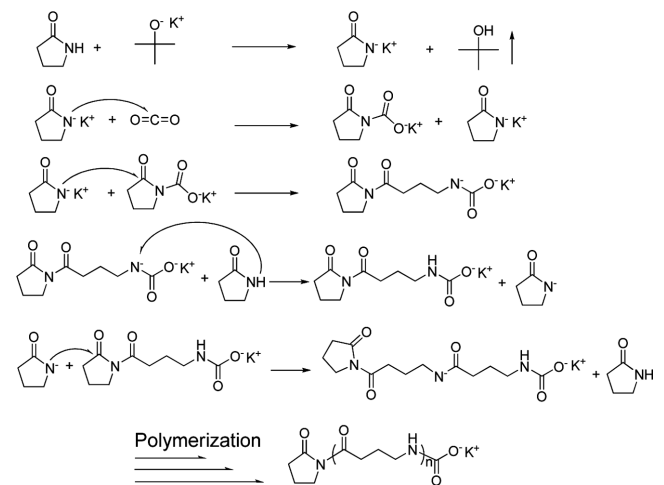


Figure 1. Overall reaction scheme for nylon 4 synthesis.

Table 1. Effect of *t*-BuOK/CO<sub>2</sub> Mole Ratio on the Polymerization

C4 (mL)	<i>t</i> -BuOK	CO <sub>2</sub>	$[\eta]^a$	Yield <sup>b</sup> (%)
	mole% of monomer			
10	5		-	-
	10	1	4.76	33
	15		4.25	11
	10	1 <sup>c</sup>	0.66	63

Reaction condition: reaction time = 24 hr, reaction temperature = 50 °C. <sup>a</sup>Measured in *m*-cresol at 30 °C. <sup>b</sup>Isolated yield. <sup>c</sup>BzC was used as initiator instead of CO<sub>2</sub>.

**Table 2. Effect of TMAC on the Polymerization**

C4 (ml)	<i>t</i> -BuOK    TMAC		CO <sub>2</sub>	[η]	Yield (%)
	mole% of monomer				
	5	5		Trace	Trace
	10	0		4.76 <sup>a</sup>	63 <sup>a</sup>
10	10	5	1	4.81	68
	10	10		6.35	63
	15	15		6.29	36

Reaction condition: reaction time = 24 hr, reaction temperature = 50 °C.  
<sup>a</sup>Data from Table 1.

**Table 3. Effect of Crown Ether on the Polymerization**

C4 (mL)	<i>t</i> -BuOK    Crown ether		CO <sub>2</sub>	[η]	Yield (%)
	mole% of monomer				
	5	5	1	2.81	64
		0		4.76 <sup>a</sup>	63 <sup>a</sup>
10	10	0.5		2.78	32
		1	1	3.13	49
		2		4.88	68

Reaction condition: reaction time = 24 hr, reaction temperature = 50 °C.  
<sup>a</sup>Data from Table 1.

TMAC(0.013 mole, 1.4294 g)를 반응기에 넣고 oil bath 온도 90 °C에서 *t*-BuOK가 모두 녹을 때까지 충분히 교반하였다. *t*-BuOK가 모두 녹으면 C4와 *t*-BuOK의 반응으로 인해 생기는 부탄올과 C4에 함유되어 있던 수분을 30분 동안 진공하에서 교반하며 제거하였다. 30분 후에 진공을 파기하고 oil bath 온도가 50 °C인 oil bath로 플라스크를 옮긴 후에 CO<sub>2</sub>를 13분 동안 100 cc/min의 속도로 주입하였다. 이후의 과정은 nylon 4 음이온중합 (i) 방법과 동일한 방법을 따랐다. TMAC 및 crown ether를 사용한 다양한 중합반응 조건과 결과를 Table 2와 3에 나타내었다.

**Nylon 4/6 공중합체 음이온중합.** Crown ether(단량체의 2 mole%)를 사용한 nylon 4/6 공중합체(C4/C6의 조성비: 80/20)의 대표적인 중합방법은 다음과 같다. 진공장치가 설치되어 있는 3구 둥근 플라스크에 마그네틱바, C4(0.1043 mole, 8 mL), C6(0.0261 mole, 2.9517 g), *t*-BuOK(0.013 mole, 1.4634 g) 및 crown ether(0.0026 mole, 0.6889 g)를 넣고 70 °C인 oil bath에서 *t*-BuOK가 다 녹을 때까지 충분히 교반하였다. *t*-BuOK가 다 녹으면 C4와 *t*-BuOK의 반응으로 인해 생기는 부탄올과 C4에 함유되어 있던 수분을 진공하에서 30분 동안 교반하며 제거하였다. 30분 후에 진공을 파기하고 oil bath 온도를 60 °C로 낮춘 후에 개시제인 BzC(0.0013 mole, 0.15 mL)를 넣었다. 나머지 과정은 nylon 4 음이온중합 (ii) 방법과 동일한 방법을 따랐다. TMAC 및 crown ether를 사용한 다양

**Table 4. Effect of Amount of Crown Ether on the Nylon 4 Copolymerization**

C4 g (mole)	C6 g (mole)	Crown ether		Yield (%)
		mole% of comonomer	[η]	
		0	0.49 <sup>a</sup>	41 <sup>a</sup>
8.88 (0.1043)	2.95 (0.0261)	2	0.51	52
		4	0.77	55

Reaction condition: C4/C6 mole ratio = 80/20, reaction time = 72 hr, reaction temperature = 60 °C, 5 mole% *t*-BuOK with respect to comonomer, 1 mole% BzC with respect to comonomer.  
<sup>a</sup>Reaction time = 96 hr.

**Table 5. Reaction Condition for Nylon 4/6 Copolymerization**

Mole ratio		C4 g (mole)	C6 g (mole)	<i>t</i> -BuOK mole% of comonomer	BzC
C4	C6				
80	20	8.88 (0.1043)	2.9517 (0.0261)		
60	40	6.66 (0.0783)	5.9033 (0.0522)	5	1
50	50	5.55 (0.0652)	7.3791 (0.0652)		

Reaction condition: reaction time = 72 hr, reaction temperature = 60 °C, 4 mole% crown ether or TMAC with respect to total monomer.

**Table 6. Results for Nylon 4 Copolymerization**

C4/C6 Mole ratio		80/20	60/40	50/50
Crown ether	[η]	0.77	0.53	0.61
	Yield (%)	55	50	48
TMAC	[η]	0.42	0.50	0.53
	Yield (%)	49	51	47
Absence <sup>a</sup>	[η]	0.49	0.50	0.55
	Yield (%)	41	52	42

Reaction condition: reaction time = 72 hr, reaction temperature = 60 °C, 4 mole% crown ether or TMAC with respect to total monomer.

<sup>a</sup>Neither crown ether nor TMAC was added, reaction time = 96 hr.

한 중합반응 조건과 중합반응 결과를 Table 4, 5 및 6에 나타내었다.

### 결과 및 토론

**Nylon 4 음이온중합.** 개시제로서 CO<sub>2</sub>를 사용하였고 촉매의 양을 각각 5, 10 및 15 mole% 사용하였을 때 중합반응 결과를 Table 1에 나타내었다. 촉매가 10 mole%일 때 가장 높은 수율이 얻어졌고(33%) 고유점도 값도 가장 높게 나타났다(4.76). 촉매의 양이 적으면 반응이 일어나지 않았으며 또

한 촉매의 양이 많으면 수율과 고유점도 값이 감소되는 경향을 나타내었다. 주로 이용되는 개시제인 BzC와 비교하기 위하여 촉매가 10 mole%인 조건에서 동일한 양의 BzC를 넣고 중합을 실시하였다. 그 결과 수율은 CO<sub>2</sub>를 사용하였을 때 보다 2배 가량 높았지만 고유점도 값은 약 7배 낮게 얻어졌다. 낮은 수율에도 불구하고 높은 고유점도 값을 얻었는데 이는 CO<sub>2</sub>를 사용하게 되면 반응물의 termination 반응이 없기 때문인 것으로 사료되며<sup>18</sup> Figure 1에 CO<sub>2</sub>를 개시제로 사용한 경우의 반응메카니즘을 제시하였다.

촉매의 양을 10 mole%로, CO<sub>2</sub>의 양을 1 mole%로 고정시키고 crown ether 및 TMAC를 첨가하여 실험을 진행하였다. Crown ether 및 TMAC를 첨가한 경우에 중합온도가 50~80 °C 일 때 탈수와정 중 고화현상이 나타났는데 이는 nylon 4 중합 시 일반적으로 나타나는 현상으로 반응이 진행되어 고분자가 합성된 것으로 볼 수 있다. 그러나 CO<sub>2</sub>를 넣기도 전에 중합이 일어나서 CO<sub>2</sub>의 효과를 볼 수 없었다. 그리고 중합온도가 90 °C에서는 고화현상이 나타나지 않았다. 일반적으로, C4는 고온에서 중합이 일어나지 않는다고 알려져 있는데 이는 C4가 80 °C 정도의 낮은 천정온도를 갖고 있기 때문이다.<sup>19</sup> 따라서 단량체, 촉매 및 첨가제의 반응온도를 90 °C로 하고 다양한 양의 TMAC와 crown ether를 첨가하여 실험하였으며 이런 첨가제가 중합반응에 미치는 효과를 Table 2 및 3에서 각각 나타내었다.

Table 2 및 3에서 나타나듯이 crown ether나 TMAC를 사용하게 되면 향상된 수율 및 고유점도 값을 얻을 수 있다. 하지만, TMAC는 촉매의 양이 5 mole%일 때 중합이 되지 않았지만 crown ether 사용시에 동일한 촉매의 양을 사용하더라도 중합이 일어났었고 이런 사실로부터 crown ether가 TMAC보다 더욱 더 효과적임을 알 수 있다.

Crown ether를 사용하면 촉매 알칼리 금속 K이 단량체 C4 락탐과 반응하여 생성된 K<sup>+</sup> 이온이 crown ether 속으로 들어가 단량체 음이온이 벌거벗은(naked) 음이온이 되어 활성화된 단량체 음이온의 반응성이 증가하게 되고, TMAC를 사용한 경우에는 알칼리 금속 양이온은 4차 암모늄 할로겐화물의 할로겐 음이온과 반응하면서, 치환반응이 일어나는데 이때 활성화된 단량체 음이온의 반응성이 커지게 된다. 이런 이유로 crown ether 및 TMAC를 사용하면 고유점도 값과 수율이 높은 nylon 4를 얻을 수 있다. Crown ether 및 TMAC를 첨가하였을 때 반응을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 3에는 *t*-BuOK/BzC, *t*-BuOK/CO<sub>2</sub> 및 *t*-BuOK/TMAC/CO<sub>2</sub>를 사용하여 중합한 시료의 열분석 결과를 나타내었다. 우선 TGA 분석을 통해 내열성을 비교하였다. 사용된 시료는 약 10 mg이고 질소분위기, 25~600 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였으며 120 °C에서 10분간 정지하여 수분을 제거한 후 다시 승온하여 측정하였다. TGA 분석으로부터 T<sub>d 90%</sub>(열분해가 시작된 후 10% 무게 감소가 일

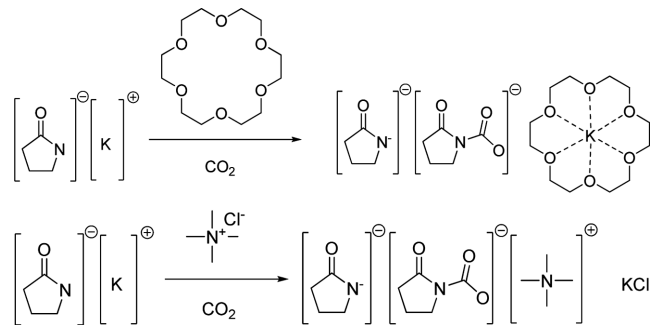


Figure 2. Formation of naked activated monomer.

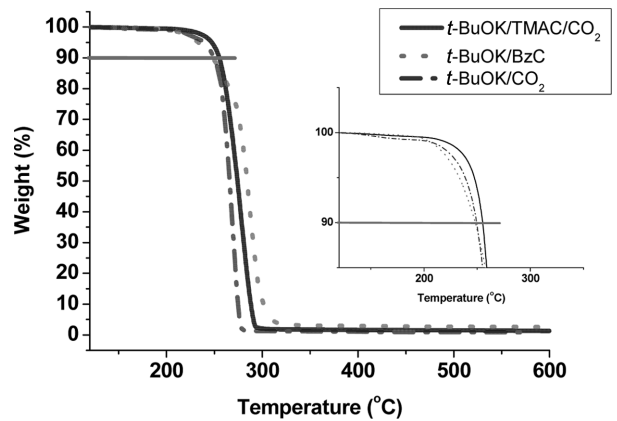


Figure 3. TGA traces of nylon 4.

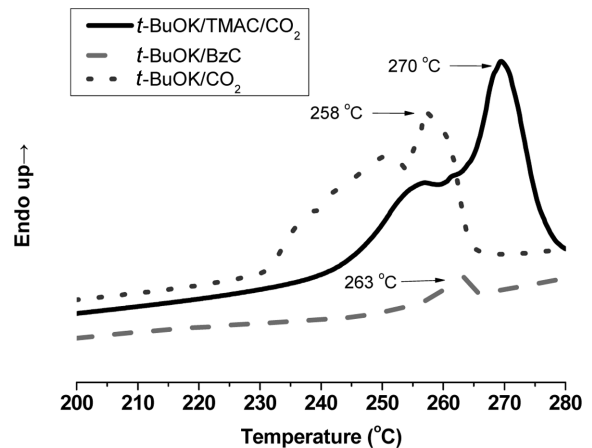


Figure 4. DSC thermograms of nylon 4.

어났을 때의 온도)는 *t*-BuOK/BzC를 사용하였을 때는 246 °C로 나타났으며, CO<sub>2</sub>만 사용하였을 때는 249 °C, *t*-BuOK/TMAC/CO<sub>2</sub>에서는 255 °C로 10 °C 가량 높은 내열성을 나타내었다.

Figure 4에서는 각각의 용융점(T<sub>m</sub>)을 보여주는 DSC thermograms을 나타내었다. 이때 사용된 시료는 TGA 측정시 사용된 시료와 동일하며 *t*-BuOK/BzC, CO<sub>2</sub> *t*-BuOK/TMAC/CO<sub>2</sub>

를 사용하였을 때는 각각 264, 258 및 272 °C로 일반적으로 알려진 nylon 4의  $T_m$ 인 265 °C 내외의 값과 비슷한 범위 내에서 관찰되었다.

**Nylon 4 공중합체 음이온중합.** 다양한 nylon 4 중합실험을 통하여 crown ether/CO<sub>2</sub>나 TMAC/CO<sub>2</sub>를 사용시 수율 및 분자량이 높게 얻어짐을 확인하였다. 그리하여 다양한 공단량체의 조성비로 nylon 4 공중합체 합성을 시도하였다. Crown ether 및 TMAC를 첨가하고 개시제로 CO<sub>2</sub>를 사용하여 공중합체 중합을 시도하였지만 중합이 일어나지 않아서 기존의 개시제인 BzC를 사용하여 중합을 실시하였다.

먼저, C4와 C6의 공단량체의 비를 8/2, 촉매를 5 mole%로 고정시키고 crown ether의 함량(0, 2 및 4 mole%)에 따른 nylon 4 공중합체 중합의 수율 및 고유점도 값에 미치는 영향을 고찰하였다. Crown ether의 함량이 0 mole%일 때는 4일간, 2 및 4 mole%일 때는 3일간 반응시켰다.

Table 4에 중합 조건과 결과를 나타내었으며, Figure 5에 crown ether의 양을 달리 했을 때 얻어진 중합체의 수율 및 고유점도 값의 관계 그래프를 도시하였다.

Crown ether의 양이 증가함에 따라 중합체의 수율 및 고유점도 값이 증가하는 경향을 볼 수 있었으며, crown ether의 양이 2 및 4 mole%인 경우에는 하루 적은 중합시간에도 불구하고 crown ether를 넣지 않았을 때보다 수율이 각각 11% 및 14%, 고유점도 값이 각각 0.02 및 0.28 증가하였다.

TMAC와 crown ether의 양을 4 mole%로 고정시키고 공단량체의 조성비를 80/20, 60/40 및 50/50으로 하여 중합을 실시하였다. 이때 사용한 중합조건 및 결과를 각각 Table 5 및 6에 나타내었으며 crown ether나 TMAC를 넣지 않고 중합한 자료와 비교하였다. 중합시간을 4일로 하고 crown ether나 TMAC를 넣지 않았을 때보다 crown ether 및 TMAC를 넣은 경우에 적은 중합시간에도 불구하고 수율 및 고유점도 값이 높게 나타났다.

Crown ether를 TMAC의 데이터를 비교하면 동일한 조건

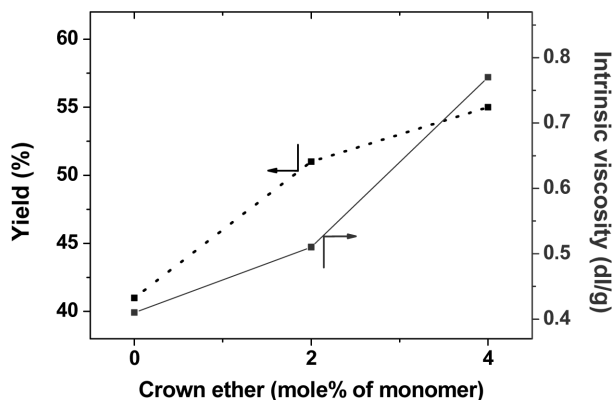


Figure 5. Effect of the amount of crown ether on the intrinsic viscosity and polymerization yield.

에서 crown ether 사용시 TMAC보다 더 높은 수율과 분자량을 나타내었으며 nylon 4에서 보였던 경향과 같이 crown ether가 더욱 더 효과적임을 알 수 있다.

TMAC 및 crown ether를 첨가하여 합성한 nylon 4 공중합체의 열적 특성을 TGA 및 DSC를 사용하여 실시하였다. TGA 결과를 Figure 6과 7에 나타내었으며 DSC의 결과를 Figure 8과 9에 나타내었다. TGA 측정결과 각각의  $T_{d 90\%}$ 가 crown ether를 첨가하여 중합한 경우에는 C4가 80, 60 및 50%일 때 각각 295, 322 및 327 °C로 측정되었으며 TMAC를 첨가하여 중합한 경우에는 C4가 80, 60 및 50%이었을 때 각각 294, 312 및 320 °C로 측정되었으며 비슷한 결과 값을 얻었다.

C6의 함량이 증가할수록  $T_{d 90\%}$  값이 증가하는 것으로 나타나 내열성이 증가하였고 C6의 함량이 50일 때와 60%일 때는 비슷한 값의  $T_{d 90\%}$ 이 얻어졌다. 앞에서 언급하였듯이 C4는 낮은 천정온도(~80 °C)를 갖고 있기 때문에 그 이하의 온도에서는 중합이 가능하지만 그 보다 높은 온도에서는 원칙적으로 중합이 불가능하다. 반면에, C6는 고온에서 중합속도

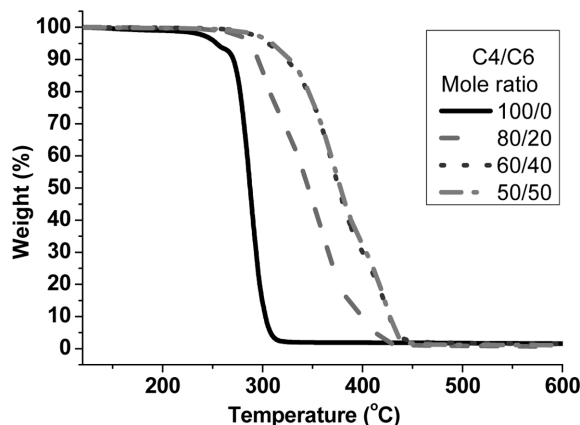


Figure 6. TGA traces of nylon 4/6 copolymer synthesized when crown ether was added.

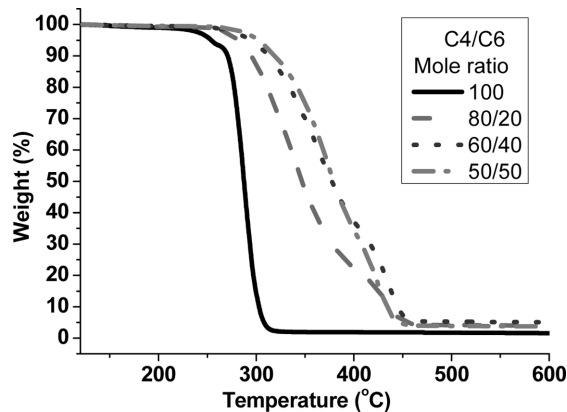


Figure 7. TGA traces of nylon 4/6 copolymer synthesized when TMAC was added.

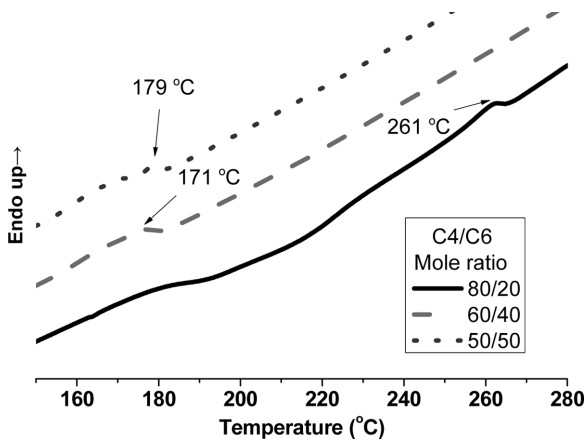


Figure 8. DSC thermograms of nylon 4/6 copolymer synthesized when crown ether was added.

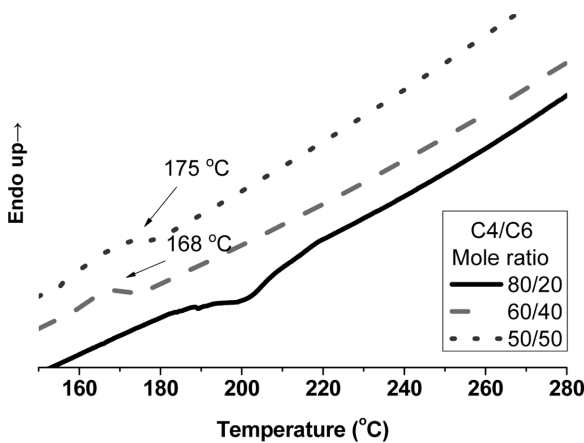


Figure 9. DSC thermograms of nylon 4/6 copolymer synthesized when TMAC was added.

가 빠르며 단량체의 용점이 70 °C 정도이므로 이 보다 낮은 온도에서는 중합이 일어나지 않는다. 높은 중합온도에서 C6의 함량을 증가시켜 중합을 하면 C6 반응성이 증가하여 공중합체 내의 C6 함량이 증가하고 이로 인해 공중합체의 내열성이 향상된다.<sup>20,21</sup> 이와 같이 C6의 함량이 많아질수록 내열성이 증가하며 낮은 중합온도(60 °C)에서는 C6의 반응이 억제되어 내열성이 향상되지 않았을 것으로 사료된다.

DSC를 이용하여 nylon 4/6 공중합체의 용점을 측정하고 공중합체에 C6의 조성이 증가할수록 용점은 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 얻어진 nylon 4/6 공중합체가 각각의 단일중합체의 블렌드가 아님을 의미하며 이와 유사한 결과가 타 연구자에 의해 보고된 바 있다.<sup>21</sup>

**중합체 구조분석.** 개시제로 BzC를 사용하여 제조된 nylon 4 및 4/6 공중합체(초기 C4/C6 함량: 60/40)의 <sup>1</sup>H NMR을 Figure 10에 나타내었다. Figure 10과 같이 methylene 피크는 nylon 4의 경우 3.17, 2.18 및 1.75 ppm에서, nylon 4/6 공중

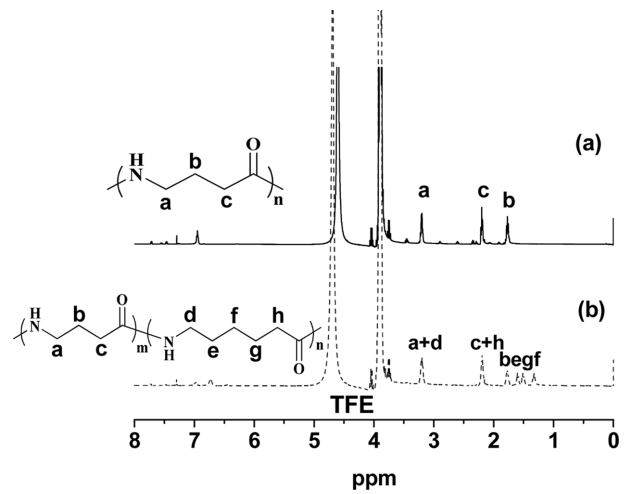


Figure 10. <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) nylon 4; (b) nylon 4/6 copolymer (C4: 54 mole%).

합체의 경우 3.19, 2.18, 1.76, 1.6, 1.5 및 1.31 ppm에서 나타났으며 C4의 함량은 53 mole%로 분석되었다.

### 결론

개시제를 CO<sub>2</sub>를 사용하여 단량체 C4의 음이온 개환 중합을 통해 nylon 4의 중합연구를 수행하였다. 촉매의 양을 달리하여 개시제가 CO<sub>2</sub>일 때 촉매의 양이 미치는 영향을 확인하였으며 촉매의 양이 단량체의 10 mole%를 사용하였을 때 가장 높은 수율과 분자량을 얻었다. 촉매의 양을 10 mole%로 고정시키고 TMAC 또는 crown ether를 첨가하여 nylon 4를 합성하였다. 90 °C 이하의 온도에서 TMAC 및 crown ether를 첨가하여 탈수시키면 고화현상이 나타났고 그 이상의 온도에서는 고화현상이 나타나지 않았다. 이로써 매우 높은 분자량을 갖는 nylon 4를 합성할 수 있었다.

Nylon 4와 동일한 시스템으로 nylon 4 공중합체를 합성하려 하였으나 CO<sub>2</sub> 사용 시 중합이 일어나지 않아 BzC를 개시제로 사용하고 C4와 C6를 혼용하여 nylon 4 공중합체를 합성하였다. 동일한 조성비에서 crown ether의 양을 증가시킬수록 분자량과 수율이 증가함을 알 수 있었다. 또한 동일한 양의 TMAC와 crown ether를 사용하고 조성비를 달리하여 공중합체를 합성하였다. 그 결과로 이들 첨가제를 사용하지 않았을 때보다 사용하였을 때 고유점도 값 및 수율이 향상되었으며, TMAC의 사용보다는 crown ether 사용시에 보다 높은 고유점도 값 및 수율을 얻을 수 있었다. 추가적으로 열분석을 실시하여 분자량이 nylon 4 공중합체의 용점 및 열적 특성에는 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

**감사의 글:** 본 논문은 지식경제부 소재원천 기술개발사업(2011)으로 지원된 연구임.

## 참고 문헌

1. C. E. Barnes, *Lenzinger Berichte*, **62**, 62 (1987).
2. K. Hashimoto, M. Sudo, T. Sugimura, and Y. Inagaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3492 (2004).
3. K. Dachs and E. Schwartz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1**, 430 (1962).
4. K. Tachibana, K. Hashimoto, N. Tansho, and H. Okawa, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 2495 (2011).
5. B. Jung, K. S. Kwon, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **6**, 313 (1982).
6. H. N. Cho, K. G. Choi, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **23**, 623 (1985).
7. F. Chuchma, J. Roda, and J. Kralitek, *Makromol. Chem.*, **184**, 1781 (1983).
8. R. Y. M. Huang, U. Y. Kim, J. M. Dickson, D. R. Lloyd, and C. Y. Peng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1135 (1981).
9. G. Costa, M. Nencioni, and S. Russo, *Makromol. Chem.*, **182**, 1399 (1981).
10. R. Y. M. Huang and J. W. Rhim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 55 (1989).
11. T. Fries, J. Belohlavkova, J. Roda, and J. Kralicek, *Polym. Bull.*, **12**, 87 (1984).
12. O. Solomon and Cr. Opreescu, *Makromol. Chem.*, **126**, 197 (1969).
13. M. S. Koo and S. K. Choi, *J. Kor. Chem. Soc.*, **21**, 440 (1977).
14. G. B. Gechele and G. Stea, *Eur. Polym. J.*, **1**, 91 (1965).
15. V. V. Korshak, T. M. Frunze, S. P. Davtyan, V. V. Kurashev, T. V. Volkova, V. A. Kotelnikov, and R. B. Shleifman, *Polymer Science U.S.S.R.*, **21**, 2161 (1979).
16. R. Bacskai, *Polymer Science Technology(Plenum)*, **24**, 183 (1984).
17. C. E. Barnes, U.S. Patent 3,721,652 (1973).
18. R. Bacskai, *Polym. Bull.*, **14**, 527 (1985).
19. T. Fries, J. Belohlavkova, J. Roda, and J. Kralicek, *Polym. Bull.*, **12**, 87 (1984).
20. R. Bacskai, U.S. Patent 4,101,531 (1978).
21. F. Kobayashi and K. Matsuya, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1**, 111 (1963).