

바이오 기반 ϵ -Caprolactam과 Morpholinone을 사용하여 종합한 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 제조와 특성평가

김혜영*** · 류미희* · 김대수** · 송봉근* · 제갈종건*†

*한국화학연구원 융합연구본부 바이오화학연구센터, **충북대학교 공과대학 화학공학과
(2014년 2월 24일 접수, 2014년 5월 22일 수정, 2014년 6월 13일 채택)

Preparation and Characterization of Nylon 6-Morpholinone Random Copolymers Based on ϵ -Caprolactam and Morpholinone

Hye Young Kim***, Mi Hee Ryu*, Dae Su Kim**, Bong-Keun Song*, and Jonggeon Jegal*†

*Research Center for Chemical Biotechnology, Division of Convergence Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, 141 Gajeong-ro, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
52 Naesudongro, Heungdukgu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received February 24, 2014; Revised May 22, 2014; Accepted June 13, 2014)

초록: 라이신과 글루코오스에서부터 제조된 카프로락탐과 모폴리논을 음이온 개환중합법을 이용하여 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 합성함으로써 바이오매스 기반의 새로운 나일론을 제조할 수 있었으며 또한 친수성이 향상된 나일론 6을 제조할 수 있었다. 중합 조건을 적절하게 조절함으로써, 점도평균분자량 30000 g/mol과 수율 80%의 공중합체를 제조할 수 있었다. 모폴리논을 공중합 단량체로 사용함으로써 나일론 6의 친수성을 높게 향상시킬 수 있었다. 제조된 나일론 6-모폴리논 랜덤공중합체를 시차주사 열량계(DSC), 열중량 분석기(TGA), X-선 회절분석기(XRD), 점도계, 접촉각 측정기와 같은 분석방법으로 그 특성을 분석하였다.

Abstract: Bio-based nylon 6-morpholinone random copolymers were prepared by the anionic ring opening polymerization of ϵ -caprolactam and morpholinone, both of which were prepared from lysine and glucose, respectively. From this work, a new biomass based nylon 6 with improved hydrophilicity was prepared. Optimizing the polymerization condition, copolymer with a viscosity-average molecular weight of 30000 g/mol was prepared, with a yield of 80%. It was possible to improve the hydrophilicity of nylon 6 by its copolymerization with morpholinone. The prepared nylon 6-morpholinone random copolymers were then characterized using several analytical methods such as DSC, TGA, XRD, viscosity measurement with U-shaped glass capillary viscometer and contact angle measurement.

Keywords: ϵ -caprolactam, morpholinone, nylon 6 copolymer, anionic ring opening polymerization.

서 론

지구온난화로 인해 바이오매스로부터 유래된 바이오플라스틱이 이산화탄소 저감 고분자 소재로서 관심을 끌고 있다. 현재 적지 않은 종류의 바이오플라스틱이 상용화 되었으며,¹ 여기에는 polylactic acid(PLA), polyhydroxyalkanoate(PHA), polybutylene succinate(PBS) 등과 같은 고분자들이 있다.²

그러나 현재 상용화된 바이오플라스틱은 그 수와 양에 있어서 매우 제한적이다. 우수한 기계적, 화학적 특성을 지닌 바이오플라스틱의 수는 더욱 적다. 따라서 이러한 특성의 바

이오플라스틱을 하루 빨리 개발하는 것이 소재산업의 육성에 매우 필요하다. 이러한 목적의 바이오플라스틱으로 적합한 것에는 바이오매스 기반 나일론이 있다. 바이오매스 기반 나일론(바이오 나일론)은 바이오매스로부터 제조된 단량체를 이용하여 중합함으로써 제조할 수 있다. 바이오 나일론 제조에 사용 가능한 단량체 중에는 2-pyrrolidone, ϵ -caprolactam, pentane di-amine, dodecane dicarboxylic acid 등이 있다. 특히, 나일론 4의 단량체인 2-pyrrolidone은 γ -aminobutyric acid로부터 제조 가능하고, 나일론 6의 단량체인 ϵ -caprolactam은 glucose 발효공정으로부터 생성되는 아미노산 중 하나인 lysine으로부터 제조될 수 있다.³ 나일론 6는 나일론 6,6과 함께 나일론 시장의 대부분을 차지하는 중요한 나일론 소재이므로 이를 바이오매스로부터 제조하는 것은 환경적으로 뿐만 아니

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jggegal@kriict.re.kr

라 산업적으로도 큰 의미가 있다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 시장점유율이 매우 큰 나일론 6를 바이오매스로부터 제조하는 방법을 연구하였으며 이를 위하여 lysine으로부터 ϵ -caprolactam을 제조하여 단량체로 사용하였다. 또한 제조되는 나일론 6에 친수성을 향상할 목적으로 glucose로부터 제조된 morpholinone을 공단량체로 함께 사용하여 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 중합하였다. 이 공중합체는 기존의 나일론 6보다 우수한 친수성을 지니고 있으므로 새로운 기능성 나일론 섬유를 제조하는데 유용할 것으로 예상된다.

실 험

시약 및 재료. ϵ -Caprolactam(CL)은 아래에 나타난 방법으로 본 실험실에서 제조하였으며, morpholinone(MP)은 한국 화학연구원 바이오 리파이너리 그룹에서 제공받아 단량체로 사용하였다. Potassium *tert*-butoxide(PtB) (Sigma-Aldrich, 99%)를 촉매로 사용하였고, 개시제로는 이산화탄소(CO₂)와 *N*-acetyl-2-caprolactam(acetyl-CL), hexamethylene diisocyanate (HDI), ethyl isocyanate(EI), phenyl isocyanate(PhI)를 세진 시아이에서 구입하여 사용하였고, benzoyl chloride(BzC)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. Formic acid, tetrahydrofuran (THF) 등의 용매는 Aldrich로부터 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

ϵ -Caprolactam의 제조. Lysine으로부터 ϵ -caprolactam을 다음과 같이하여 제조하였다: 먼저, L-lysine hydrochloride(30 mmol)를 NaOH(30 mmol)로 중화시키고 Al₂O₃(270 mmol)을 첨가한 후, 1-butanol(120 mL)을 첨가하였다. 상기 혼합액을 117 °C로 가열하고 6시간 동안 환류시켰다. 이렇게 하여 제조된 α -amino- ϵ -caprolactam(수율 96%) (19.2 g, 0.15 mol)을 물(271.6 g)에 다시 녹이고 이 용액에 총 68.0 g(0.60 mol)의 hydroxy-amine-O-sulfonic acid를 5.5시간 이내에 15분마다 3 g씩 나누어 첨가하였다. 마지막 첨가 후 30분간 교반하여 최종 결과물인 ϵ -caprolactam을 제조하였다. 이 때 얻어진 ϵ -caprolactam의 수율은 87%로 본 저자의 이전 논문인 '카프로락탐과 피페리돈을 사용한 나일론 6,5 공중합체 제조 및 특성평가'에 보고된 바와 같다.⁴

나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 중합. ϵ -Caprolactam과 morpholinone을 이용하여 벌크중합 방법으로 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 중합하였다. 진공장치가 설치되어 있는 2구 둥근 플라스크에 ϵ -caprolactam(22.10 g, 0.195 mol), morpholinone(1.97 g, 0.019 mol)과 촉매로 PtB(1.68 g, 0.015 mol) 그리고 마그네틱바를 넣고, 108 °C의 oil bath에서 이 혼합물이 다 녹을 때까지 충분히 교반하였다. 혼합물이 다 녹으면 ϵ -caprolactam과 PtB 또는 morpholinone과 PtB의 반응으로 생성되는 butanol과 수분을 진공 하에서 2시간 동안 교

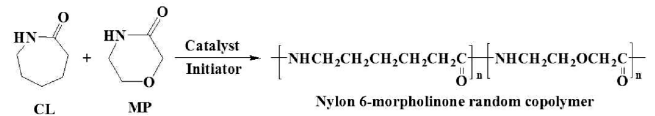


Figure 1. Schematic of the synthesis of nylon 6-morpholinone random copolymers.

반하며 제거하였다. 2시간 후 진공을 파기하고 따로 준비해 둔 80 °C의 oil bath로 옮겨 온도를 낮춘 후에 개시제인 acetyl-CL(0.33 g, 2.14×10⁻³ mol)을 첨가하여 24시간 동안 반응을 하였다. 24시간 반응 후 미반응된 단량체를 걸러내기 위하여 formic acid를 넣어 반응물을 녹이고, THF에 침전시켰다. 충분한 양의 THF로 세척한 후 얻어진 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 60 °C의 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켜 흰색의 실험태의 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 얻었다.^{5,6} 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 화학적 구조는 Figure 1과 같다.

점도 측정. 95% formic acid에 일정량의 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 녹인 후 항온조에서 30 °C로 유지하면서 U자형 유리 모세관 점도계로 점도를 측정하였다. 사용된 점도분자량 계산식은 다음과 같으며 점도분자량은 식 (1)로 정의된다.⁷

$$[\eta] = \left(\frac{3}{c}\right) \left(\eta_{rel}^{\frac{1}{3}} - 1\right), \quad [\eta] = 3.98 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.77} \quad (1)$$

공중합체의 특성 분석. 제조된 고분자의 열적 특성, 모폴로지 특성, 그리고 화학적 구조 등을 알아보기 위하여 TA Q1000 시차주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC)와 TA Q500 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA), X선 회절분석기(X-ray Diffractometry, XRD), 그리고 FTIR을 각각 이용하여 분석하였다.

DSC: 2-5 mg의 시료를 알루미늄 팬에 취하여 DSC에 장착한 후 시료의 열 이력을 제거하기 위해서 질소 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 -20 °C에서 250 °C(1st heating) 까지 승온시킨 후 다시 -20 °C까지 감온하였다. 이후 다시 300 °C(2nd heating)까지 같은 속도로 승온하여 2차 DSC heating curve를 얻어 유리전이온도(*T_g*)와 용융온도(*T_m*)를 측정하였다.

TGA: 실온에서 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 질소 분위기 하에서 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게감소와 분해 온도를 측정하였다.

XRD: 제조된 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 모폴로지 변화를 알아보기 위하여 Cu tube 및 graphite-Monochromator가 부착된 Rigaku D/MAX-2200V Diffractometer로 40 KV, 40 mA에서 data collection하고, JADE program을 사용하였다.

FTIR: 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 구조 확인을 위

하여 푸리에 변환 적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)을 고체상태의 시료를 그대로 사용하는 ATR 기법으로 Bruker ALPHA-P FTIR spectrometer를 사용하였으며, 스캔범위는 400 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지 분석하였다.

$^1\text{H NMR}$: 제조된 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 화학구조를 확인하기 위하여 $^1\text{H NMR}$ (^1H nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 실온에서 500 MHz의 Bruker Avance-500 FT-NMR spectrometer를 이용하여 측정하였으며, NMR 용매는 chloroform-d 또는 formic acid-d₂를 사용하였다.

결과 및 토론

나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 중합. 실험 편에서 설명한 바와 같이 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 PtB를 촉매로, acetyl-CL 또는 CO₂를 개시제로 하여 ϵ -caprolactam과 morpholinone으로부터 음이온 개환중합 방법으로 중합하였다. 단량체 조성비를 10/1(CL/MP)로 하여 제조된 공중합체의 FTIR 스펙트럼과 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼은 각각 Figures 2와 3에 나타난 바와 같다. FTIR 스펙트럼으로부터 전형적인 폴리아미드의 특성피크인 N-H stretch, C=O, N-H bending 피크들이 3300 , 1630 , 1450 cm^{-1} 에서 각각 나타난 것을 확인할 수 있었다. Figure 2에 함께 나타난 나일론 6의 FTIR 스펙트럼과 비교할 때 나일론 6-모폴리논 공중합체의 피크들이 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, 이는 사용된 morpholinone의 양이 충분치 않아 C-O-C 피크가 충분히 크지 않기 때문인 것으로 생각되나, 단량체 조성비 2/1(CL/MP)인 (c) 스펙트럼을 보면 C-O-C ether 피크가 1100 cm^{-1} 에서 강하게 나타남을 확인할 수 있었다.⁸

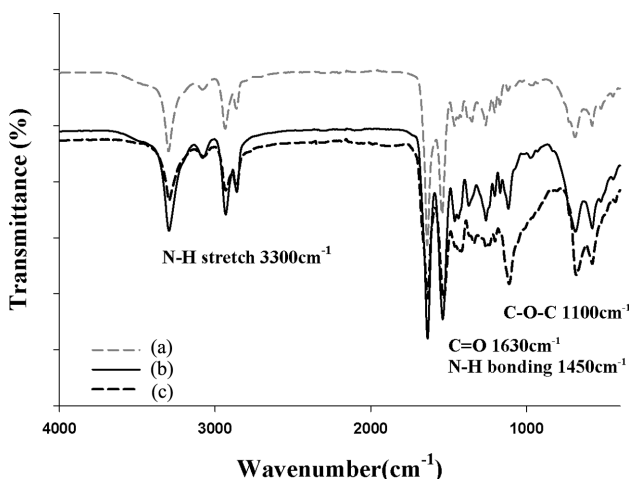


Figure 2. FTIR spectra of nylon 6 (a); nylon 6-morpholinone random copolymer prepared from monomer composition of 10/1 (b); 2/1 (c) (ϵ -caprolactam/morpholinone, mole ratio). The polymerization condition as a follow: PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h.

Peaks	a	b	c	d	e	f	g	h
Chemical shift (ppm)	3.35	1.64	1.44	1.70	2.46	3.35	3.67	4.21

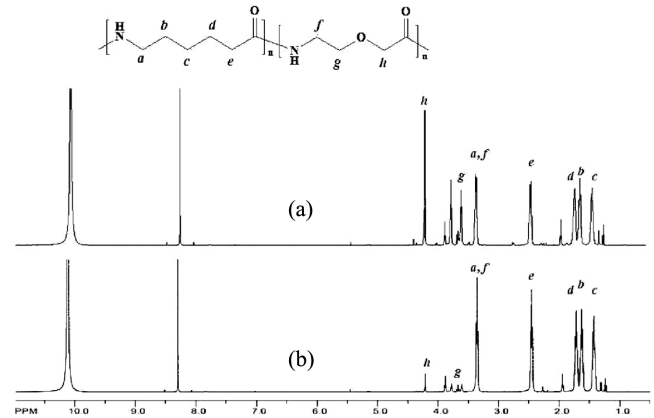


Figure 3. $^1\text{H NMR}$ spectrum of nylon 6-morpholinone random copolymer prepared from monomer composition of 2/1 (a); 10/1 (b) (ϵ -caprolactam/morpholinone, mole ratio). The polymerization condition as a follow: PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h.

한편, Figure 3에서 나타난 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼에서는 morpholinone의 특정 피크들이 분명히 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체가 잘 중합되었음을 알 수 있었다. 제조된 공중합체의 공중합체 조성을 또한 Figure 3에 나타난 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼(b)로부터 계산하였으며 이 때 얻어진 결과는 ϵ -caprolactam이 91.8%, morpholinone이 8.1%이었으며, 이로부터 단량체 조성비의 morpholinone 보다 적은 양의 morpholinone이 공중합에 사용되었음을 알 수 있었으나 이들의 차이는 그다지 크지 않음을 알 수 있었다.

중합에 영향을 미치는 요인. 단량체 조성이 중합에 미치는 영향: 단량체의 조성비를 달리하여 서로 다른 조성을 가진 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 중합하였다. Table 1에 나타난 바와 같이, 6가지의 서로 다른 단량체 조성이 이 실험에서 사용되었다. 중합조건은 다음과 같았다: 7 mol%의 PtB, 1 mol%의 acetyl-CL을 각각 촉매와 개시제로 사용하였으며 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 중합하였다. Figure 4는 제조된 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 점도평균 분자량과 수율을 나타내고 있으며 이로부터 단량체 혼합물에서 ϵ -caprolactam의 몰 비율이 증가할수록 공중합체의 수율과 점도평균 분자량이 모두 증가하는 것을 알 수 있었다.

10/1(CL/MP)의 단량체 혼합 비의 경우, 약 22000 g/mol 의 점도평균 분자량을 지닌 공중합체의 수율은 85%로 얻을 수 있었다. 이렇게 서로 다른 단량체 비에서 제조된 각 공중합체의 조성을 Figure 3에서 설명한 바와 같은 방법으로 계산

Table 1. Compositions of the Copolymers Prepared from Different Monomer Compositions and ^1H NMR Data Used for the Calculation of Copolymer Compositions

Polymer	Monomer compositions (mol%)		Copolymer compositions (mol%)	
	M_{CL}	M_{MP}	C_{CL}	C_{MP}
1	100	0	100	0
2	90.9	9.1	91.8	8.2
3	87.5	12.5	84.9	15.1
4	83.3	16.7	83.5	16.5
5	80.0	20.0	77.0	23.0
6	75.0	25.0	66.5	33.5
7	66.7	33.3	58.2	41.8

*Copolymer compositions (mol%) were calculated by using the following equation:

$$C_{\text{CL}}(\text{mol}\%) = \frac{\text{Intensity of peak c}}{\text{Intensity of peak (c+h)}} \times 100,$$

$$C_{\text{MP}}(\text{mol}\%) = \frac{\text{Intensity of peak h}}{\text{Intensity of peak (c+h)}} \times 100$$

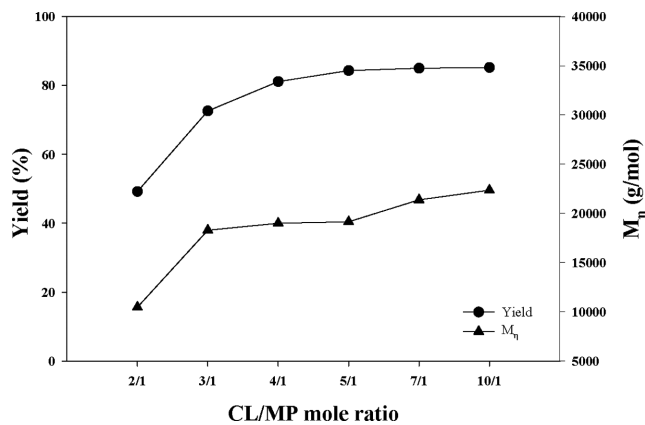


Figure 4. Effect of monomer compositions on the yield and viscosity average molecular weight of the copolymers prepared under the conditions as follows: PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, at 80 °C for 24 h.

하였을 때 Table 1과 같은 결과를 얻을 수 있었으며, 이로부터 어느 정도의 차이는 있으나 대부분 단량체 비와 공중합체의 조성비가 비슷한 것을 알 수 있었다.

중합시간이 중합에 미치는 영향: Figure 5에는 CO_2 를 개시제로 사용하여 중합한 공중합체의 중합시간에 따른 수율과 점도평균 분자량의 변화가 나타나 있다. 이로부터 중합시간이 증가할수록 수율과 점도평균 분자량이 동시에 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 음이온 중합의 특징이라고 볼 수 있다. 중합시간이 120시간일 때 제조된 공중합체의 분자량은 37000 g/mol, 수율은 약 38% 정도였다.

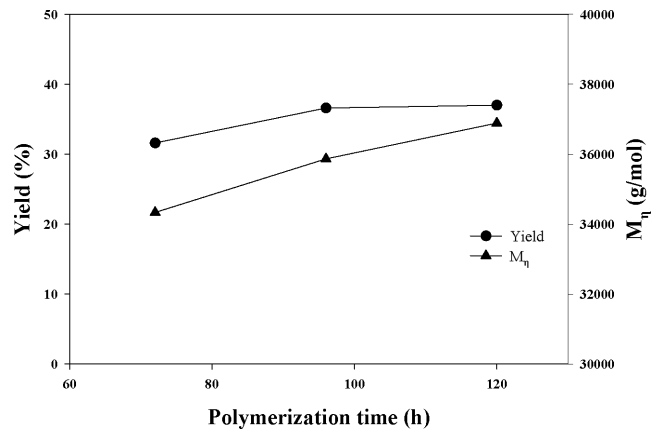


Figure 5. Variation of yields and viscosity average molecular weights of the nylon 6-morpholinone random copolymers according to the polymerization time under the polymerization condition as follows: CL/MP=10/1, PtB 7 mol%, CO_2 3 mol%, at 80 °C.

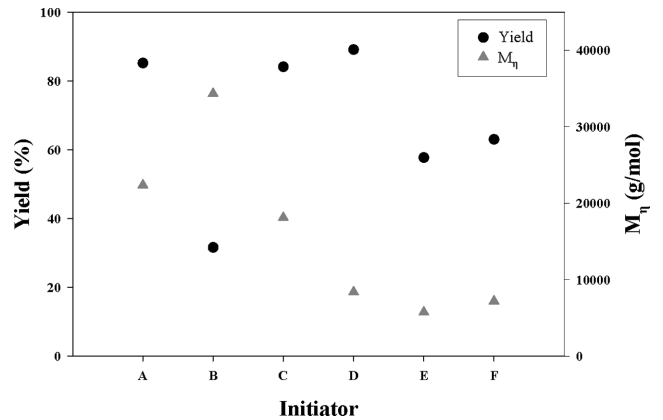


Figure 6. Yields and viscosity average molecular weight of the nylon 6-morpholinone random copolymers prepared by using different initiators: A: acetyl-CL, B: CO_2 , C:HDI, D:BzC, E:EI, F:PhI. The monomer composition was 10/1 (CL/MP), reaction temperature 80 °C, polymerization time: 24 h (except for CO_2 for 72 h), concentration of catalyst PtB 7 mol%. The concentration of initiator was as follows: acetyl-CL 1 mol%, CO_2 3 mol%, HDI 3 mol%, BzC 3 mol%, EI 3 mol%, PhI 3 mol%.

개시제의 종류가 중합에 미치는 영향: Figure 6은 다양한 종류의 개시제를 사용하였을 때 제조된 공중합체의 점도와 수율의 분포를 나타내고 있다. 아이소시아네이트 화합물, 아세틸, 아실화합물, 에스터 등은 음이온 개환반응에 주로 사용되어온 개시제들이다.

Figure 5에서 보는 바와 같이, 공중합체의 수율과 점도평균 분자량은 사용된 개시제에 따라 크게 달라지는 것이 있다. 개시제들 중 acetyl-CL, HDI, BzC를 사용했을 때에는 매우 우수한 수율 약 90%를 얻을 수 있었으나, 점도평균 분자량은 20000 g/mol 이하로 낮은 편이었다. 또한 다른 종류의 아이

소시아네이트류 EI와 PhI의 경우는 수율과 점도평균 분자량이 모두 낮은 것을 볼 수 있었다. 그러나 CO₂를 사용한 경우, 수율은 낮지만, 점도평균 분자량은 큰 고분자를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

이 결과로부터 높은 수율을 얻기 위해서는 acetyl-CL를 사용하는 것이 좋고, 높은 분자량을 얻기 위해서는 CO₂를 사용하는 것이 가장 좋은 것을 알 수 있었다. CO₂를 개시제로 사용하는 경우, 중합의 특성상 낮은 개시제 농도와 긴 중합시간이 필요한데, 그 이유는 중합속도가 상대적으로 느리기 때문인 것으로 판단된다.

그러나 높은 분자량을 얻을 수 있는 이유는 CO₂가 중합반응에서 불순물의 소거역할을 하여 종결반응이 생기지 않도록 도와주기 때문인 것으로 생각된다.

또한 아이소시아네이트류 개시제의 경우 HDI를 사용하였을 때 특히 높은 수율과 점도평균 분자량을 얻을 수 있는데 이는 HDI가 다른 이소시아네이트계 개시제 EI나 PhI와 달리 두 개의 반응 사이트를 지니고 있기 때문으로 판단된다.^{9,10}

나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 특성분석. DSC: 서로 다른 단량체 조성비(CL/MP=10/0, 7/1, 4/1, 2/1)에서 제조된 공중합체의 DSC 2nd 열곡선이 Figure 7에 잘 나타나 있다. 이를 볼 때, morpholinone의 함량이 증가할수록 공중합체의 T_g 와 T_m 이 점차 감소하는 것을 알 수 있으며 이는 고분자 주사슬의 불균질성이 증가하기 때문이다(Table 2 참조). Morpholinone 함량이 증가할수록 T_m 은 214 °C에서 184 °C로 감소하고, 결국 단량체 조성비가 2/1일 때는 T_m 이 나타나지 않았다. 이는 단량체 조성비가 2/1일 경우 제조된 공중합체의 결정성이 낮아서 1st cooling과정에서 결정이 만들어지지 않아 2nd heating에서는 T_m 이 나타나지 않은 것으로 이해할 수 있다. 그리고 Table 2에서 morpholinone의 함량이 증가할

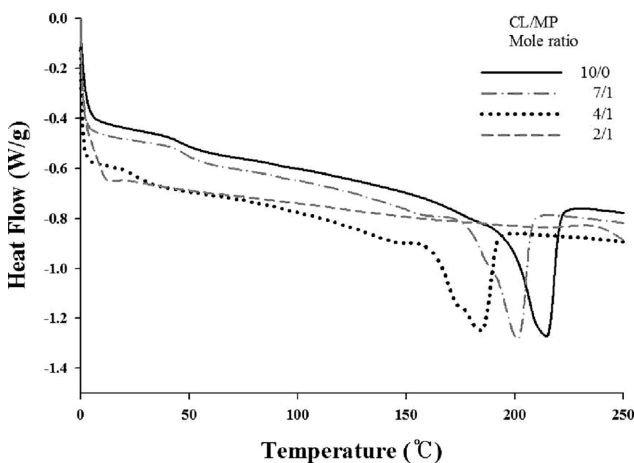


Figure 7. DSC 2nd heating curves of the nylon 6-morpholinone random copolymers prepared from different monomer compositions. The polymerization condition as follows: PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, at 80 °C for 24 h.

Table 2. Thermal Properties of the Nylon 6-Morpholinone Random Copolymers Prepared from Different Monomer Compositions

Monomer compositions (CL/MP)	M_n (g/mol)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
10/0	22359	47.42	214.76	62.03
10/1	20064	42.70	212.16	72.06
7/1	21371	47.51	201.65	47.10
5/1	19149	31.25	192.99	45.04
4/1	18995	27.03	184.88	41.96
3/1	18290	25.30	156.91	38.95
2/1	10462	24.22	-	-

수록 ΔH_m 이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이로 보아 morpholinone 함량이 증가할수록 결정화도가 감소하는 것을 알 수 있다.

일반적으로 고분자사슬이 유연성을 가질수록 T_g 는 감소하고 주사슬의 균일성이 낮아질수록 T_m 은 감소하는데 이러한 경향이 본 공중합체의 경우에도 그대로 나타난 것을 알 수 있었다.¹¹

TGA: 제조된 공중합체의 열적 안정성을 알아보기 위하여 TGA를 이용하여 이들의 열적 특성을 알아보았다. Figure 8에서 보면 제조된 모든 공중합체들의 열분해 온도 시작점이 240~300 °C 범위임을 알 수 있으며, 이들은 단량체 조성비에 의존함을 알 수 있다. 특히 본 공중합체들은 열분해 온도가 결정 용융온도보다 높아 용융가공성이 우수한 것으로 판단된다. 하지만, 공중합체의 열분해 시작 온도는 나일론 6에 비하여 낮은 것을 알 수 있으며, 이는 고분자 주사슬이 보다 유

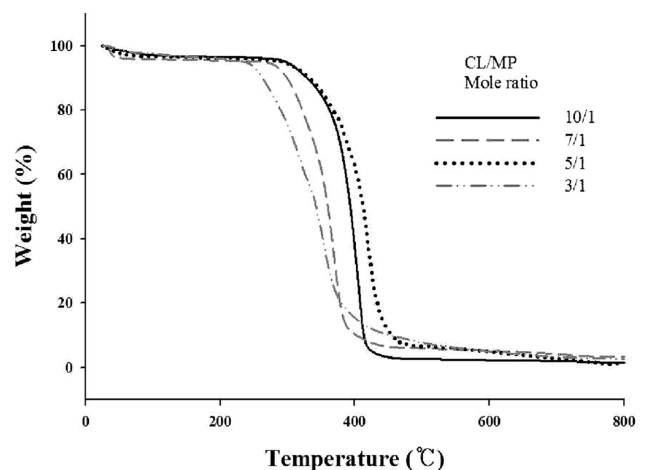


Figure 8. TGA curves of the nylon 6-morpholinone random copolymers prepared from different monomer compositions. The polymerization condition as follows: PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, at 80 °C for 24 h.

연해져서 상대적으로 낮은 온도에서 고분자 주사슬의 움직임이 활발하기 때문에 이해할 수 있다.

XRD: Figure 9에는 제조된 공중합체의 XRD 패턴이 나타나 있다. 대부분의 polyamide의 경우와 마찬가지로 본 공중합체도 semi-crystalline 고분자임을 알 수 있으며, Figure 9의 결과는 Figure 7의 이들 공중합체의 열적 특성값과도 잘 일치함을 알 수 있다.

Figure 9에서 보면 대부분의 공중합체가 유사한 XRD 패턴을 나타내고 있어 중합체 조성이 이들 공중합체의 microcrystalline 특성에 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 제조된 공중합체의 2 θ 값 약 21~25° 범위에 있으며, 따라서 결정 내 분자간 간격(d)은 Bragg equation($n=2d\sin\theta$)에 의해서 4.12 Å으로 계산되었다.

접촉각 측정: 제조된 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체의 친수성을 조사하기 위하여 공중합체의 접촉각을 측정하였다.

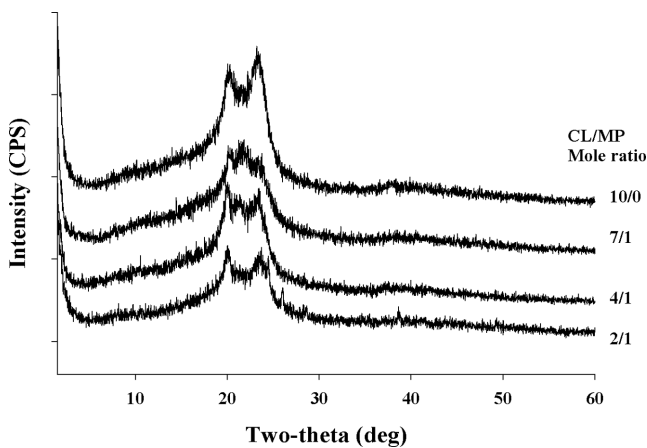


Figure 9. X-ray diffraction patterns of the nylon 6-morpholinone random copolymers prepared from different monomer compositions.

Table 3. Variation of Contact Angles of the Nylon 6-Morpholinone Random Copolymers with Different Morpholinone Contents

Monomer compositions (CL/MP)	Surface energy γ_s (mN/m)	Contact angles (degree)
10/0	43.90	62.60
10/1 ^a	45.13	42.60
7/1 ^b	47.24	35.19
3/1 ^c	47.64	33.61
Nylon 6,6	42.20	68.30
Nylon 7,7	43.00	70.00

*Polymerization condition: ^a(CL/MP=10/1, PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, 24 h). ^b(CL/MP=7/1, PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, 24 h). ^c(CL/MP=3/1, PtB 7 mol%, acetyl-CL 1 mol%, 24 h).

사용된 고분자의 샘플은 필름상태였으며, DI water의 작은 방울을 공중합체 필름 표면에 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. Table 3에 나타난 이들 공중합체들의 접촉각을 살펴보면 morpholinone의 함량이 증가할수록 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있으며, 이는 공중합체의 친수성이 morpholinone의 함량에 따라 향상되었음을 나타낸다. 본 연구에서 제조된 대부분의 공중합체들은 나일론 6,6이나 나일론 7,7에 비하여 높은 친수성을 띠고 있음을 알 수 있었다. 소량의 morpholinone 첨가로 나일론 6의 친수성을 상당히 높일 수 있음을 알 수 있으며 이러한 특성은 6각 고리형 구조 내에 ether가 연결되어있는 극성이 향상된 morpholinone의 구조적 특성 때문이다.

결론

바이오기반 ϵ -caprolactam과 morpholinone을 음이온 개환 중합함으로써 바이오 나일론 6-모폴리논 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다. PtB를 촉매로, acetyl-CL과 CO₂, 그리고 다양한 종류의 개시제를 사용함으로써 크고 작은 분자량의 공중합체를 제조할 수 있다. 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체의 점도평균 분자량은 30000 g/mol 이상이고, 수율은 약 80% 정도이다. T_g와 T_m같은 공중합체의 열적 특성은 공중합체 조성에 의존하며, morpholinone 함량이 증가할수록 T_m이 214 °C에서 184 °C로 감소한다. Morpholinone과의 공중합으로 나일론 6의 열분해 시작점은 약간 낮아진다.

참고 문헌

1. C. H. Hong, B. W. Nam, and D. S. Han, *Polymer Science and Technology*, **21**, 4 (2010).
2. M. S. Nikolic and J. Djonlagic, *Polym. Degrad. Stabil.*, **74**, 263 (2001).
3. S. J. Park, E. Y. Kim, W. Noh, Y. H. Oh, H. Y. Kim, B. K. Song, K. M. Cho, S. H. Hong, S. H. Lee, and J. G. Jegal, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **36**, 885 (2013).
4. H. Y. Kim, J. S. Goh, M. H. Ryu, D. S. Kim, B. K. Song, S. H. Lee, S. J. Park, and J. G. Jegal, *Polymer(Korea)*, **38**, 1 (2014).
5. B. Jung, S. K. Choi, and G. S. Seo, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 6 (1976).
6. J. H. Park, B. Jung, and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 2 (1980).
7. J. Roda, J. Králiček, and Z. Boušková, *Eur. Polym. J.*, **13**, 119 (1977).
8. Y. J. Kim, J.-H. Kim, N. C. Kim, and M. W. Kim, Korean Patent 10-2012-0113559 (2012).
9. T. Yutaka, P. C. Buenaventurada, U. U. Charles, and A. Seiichi, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3722 (2009).
10. R. Bacskai, *Polym. Bull.*, **14**, 527 (1985).
11. J. R. Fried, *Polymer Science & Technology*, Freecademy, Paju-si, Gyeonggi-do, 2006.