



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월10일

(11) 등록번호 10-1527579

(24) 등록일자 2015년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 69/14 (2006.01) C08G 69/20 (2006.01)

C08G 69/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0029928

(22) 출원일자 2013년03월20일

심사청구일자 2013년03월20일

(65) 공개번호 10-2014-0115171

(43) 공개일자 2014년09월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130015154 A*

Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry
Edition, Vol. 20, 2353-2370 (1982)*

KR1019870001410 B1

JP2001081189 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

김혜영

대전 유성구 관동2길 72-8, 201호 (관평동)

제갈종건

대전 유성구 엑스포로 448, 106동 1601호 (전민동, 엑스포아파트)

송봉근

대전 유성구 가정로 43, 103동 1203호 (신성동, 삼성한올아파트)

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

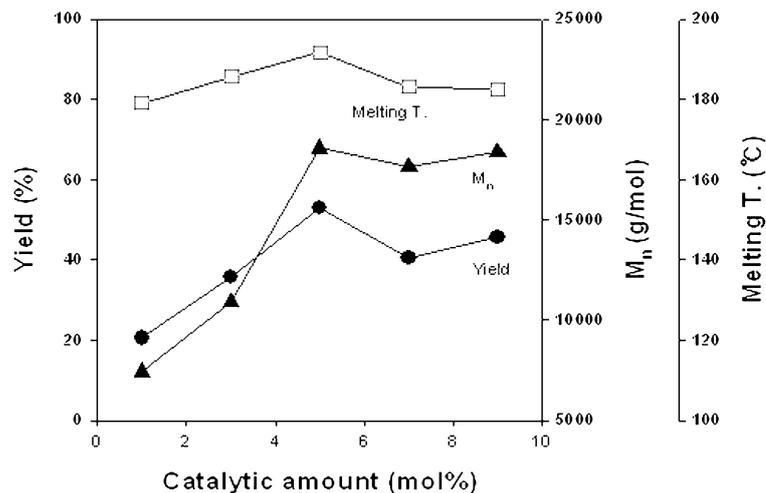
심사관 : 이해인

(54) 발명의 명칭 바이오매스 기반의 나일론 6,5 랜덤 공중합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

단량체로서 ε-카프로락탐과 2-피페리돈을 공중합 반응시키는 단계를 포함하여 제조되는 나일론 6,5 랜덤 공중합체는, 열적 특성 및 분자량 특성이 향상되어 가공성 및 기계적 특성이 우수하므로, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1307
 부처명 기획예산처
 연구관리전문기관 산업기술연구회
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 산업바이오 화학기술 기반구축 사업
 기여율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003338620111310030001164510033276201113
 부처명 지식경제부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 지식경제기술혁신사업
 연구과제명 바이오매스 기반 단량체를 이용한 나일론 4 중합/생산기술
 기여율 1/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

단량체로서 ϵ -카프로락탐 및 2-피페리돈을 이용하고, 촉매로서 포타슘 t-부톡사이드(PtB)를 원료 단량체 총 100 몰부를 기준으로 1 내지 10 몰부의 양으로 사용하며, 개시제로서 아세틸-2-피롤리돈 및 이산화탄소의 조합을 원료 단량체 총 100 몰부를 기준으로 0.1 내지 10 몰부의 양으로 사용하여, 공중합 반응시키는 단계를 포함하는, 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 ϵ -카프로락탐 및 2-피페리돈이 9:1 내지 1:1의 공중합 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는, 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 ϵ -카프로락탐 및 2-피페리돈이 바이오매스(biomass)로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는, 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

ϵ -카프로락탐 및 2-피페리돈이 9:1 내지 1:1의 몰비로 공중합되고, 점도 분자량이 10,000 내지 80,000 g/mol인, 나일론 6,5 랜덤 공중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 나일론 6,5 랜덤 공중합체가, 용융온도가 220 내지 245 °C인 것을 특징으로 하는, 나일론 6,5 랜덤 공중합체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 나일론 6,5 랜덤 공중합체가, 분해온도가 용융온도보다 높고, 그 차이가 15 내지 45℃인 것을 특징으로 하는, 나일론 6,5 랜덤 공중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오매스 기반의 나일론 6,5 랜덤 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 나일론 4는, 단량체인 2-피롤리돈이 알칼리금속계 화합물 촉매와 반응하여 피롤리돈 금속염을 형성하고, 이것이 개시제와 반응한 뒤, 다시 단량체인 2-피롤리돈과 중합 반응하여 나일론 4를 형성하게 된다. 하지만, 이와 같이 생성된 나일론 4는 용융온도(약 260℃)와 분해온도(약 265℃) 간의 온도 차이가 크지 않아 가공이 어려운 단점이 있다.

[0003] 한편, 나일론 5는 2-피페리돈을 단량체로 하여 개환 중합하여 제조할 수 있으나 그 중합은 거의 연구된 바 없다. 또한, 나일론 6 역시 ε-카프로락탐을 단량체로 개환 중합하여 제조할 수 있으며, 이들의 중합 조건은 나일론 4와 유사하게 실시할 수 있고, 나일론 6는 용융온도 210℃, 비중 1.14 및 열변형온도 151-160℃를 갖는다.

[0004] 이와 같은 나일론 6 및 나일론 5의 물성을 상호 보완하여 나일론 6,5 공중합체를 제조한다면 보다 유용한 플라스틱 소재로 활용될 수 있을 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 가공성을 갖는 나일론 6,5 랜덤 공중합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적에 따라, 본 발명은 단량체로서 ε-카프로락탐 및 2-피페리돈을 이용하고, 촉매로서 알칼리금속계 화합물을 사용하여, 공중합 반응시키는 단계를 포함하는, 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 ε-카프로락탐 및 2-피페리돈이 5:1 내지 1:1의 몰비로 공중합된 점도 분자량 10,000 내지 80,000 g/mol인, 나일론 6,5 랜덤 공중합체를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체는 분자량 특성 및 열적 특성이 나일론 4보다 향상되어 기계적 특성 및 가공성이 우수하므로, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 기존 석유기반 플라스틱을 대체하여 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009]

도 1은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 1 내지 5)의 수율(%), 점도 분자량(M_n) 및 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 6 내지 10)의 수율(%), 점도 분자량(M_n) 및 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 12 내지 16)의 수율(%), 점도 분자량(M_n) 및 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 17 내지 21)의 수율(%), 점도 분자량(M_n) 및 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 1 내지 5)의 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 DSC 결과이다.

도 6은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 6 내지 10)의 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 DSC 결과이다.

도 7은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 12 내지 16)의 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 DSC 결과이다.

도 8은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 17 내지 21)의 용융온도($^{\circ}C$)를 보여주는 DSC 결과이다.

도 9는 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 1 내지 10)에 존재하는 작용기에 대한 정보를 보여주는 IR 스펙트럼 결과이다.

도 10은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 12 내지 21)에 존재하는 작용기에 대한 정보를 보여주는 IR 스펙트럼 결과이다.

도 11은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 1 내지 5)의 모폴로지 패턴(morphology pattern)을 보여주는 XRD 결과이다.

도 12는 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 6 내지 10)의 모폴로지 패턴을 보여주는 XRD 결과이다.

도 13은 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 12 내지 16)의 모폴로지 패턴을 보여주는 XRD 결과이다.

도 14는 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체(실시에 17 내지 21)의 모폴로지 패턴을 보여주는 XRD 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010]

이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0011]

나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조방법

[0012]

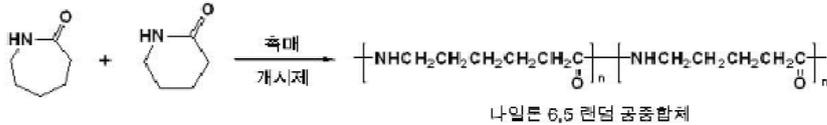
본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조방법을 설명하면, 먼저 단량체인 ϵ -카프로락탐과 2-피페리돈을 적당한 몰비로 혼합하고, 여기에 촉매를 첨가한 뒤 반응시키고, 상기 반응물을 증류시켜 용매인 물을 제거하고, 개시제를 첨가한 뒤, 공중합 반응을 실시한다. 이후 중합물을 세척 및 여과를 통해 정제하고 건조하여, 나일론 6,5 랜덤 공중합체를 제조한다.

[0013]

본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 중합 메커니즘은 다음과 같다.

[0014]

반응식 1



[0015]

[0016]

이와 같이 본 발명에 따른 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조 방법은, 단량체로서 ε-카프로락탐과 2-피페리돈을 공중합 반응시키는 단계를 포함한다.

[0017]

상기 공중합 반응의 단량체 중 하나인 ε-카프로락탐은 시판되는 물질을 사용하거나, 당업계에 알려진 다양한 합성 방법을 통해 얻어질 수 있다. 예를 들어, ε-카프로락탐은 라이신(lysine)으로부터 제조될 수 있다.

[0018]

바람직하게는, ε-카프로락탐은 석유화학 원료가 아닌 셀룰로오스, 전분, 글루코스 등과 같은 바이오매스(biomass)로부터 제조될 수 있다. 최근, 네덜란드, 독일, 미국에서는 바이오매스에서 유래한 당(sugar)을 원료로 발효기술을 이용하여 라이신을 제조하고, 이로부터 생물학적 효소를 이용하여 ε-카프로락탐을 제조하는 기술이 연구되고 있다. 이와 같은 바이오매스를 이용한 공정은 식물 유래의 원료를 사용하므로, 석유화학 원료를 사용하는 공정에서와 같이 추가적인 이산화탄소의 발생이 없어서, 대기 중의 이산화탄소의 총량을 증가시키지 않는 탄소 중립(carbon neutralization)을 실현할 수 있다.

[0019]

또한, 상기 공중합 반응의 단량체 중 다른 하나인 2-피페리돈은 탄소수 5 이상의 환상 구조를 갖는 환상 알킬아마이드로서, 상기 2-피페리돈도 바이오매스로부터 제조될 수 있다.

[0020]

상기 ε-카프로락탐과 2-피페리돈의 공중합 몰비는 9:1 내지 1:1, 5:1 내지 1:1, 4:1 내지 2:1, 3:1 내지 2:1 또는 2:1일 수 있다. 공중합 몰비가 상기 범위 내일 때, 수득된 공중합체의 열 가공성 또는 물리적 성질이 더욱 우수해질 수 있다.

[0021]

상기 공중합 반응의 촉매로는, 알칼리금속계 화합물을 사용하며, 예를 들어, 포타슘 t-부톡사이드(PtB), 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 나트륨(Na) 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 특히 이들 중에서 포타슘 t-부톡사이드(PtB)를 사용할 수 있다. 상기 촉매의 첨가량은 원료 단량체 총 100 몰부를 기준으로 1 내지 10 몰부, 4 내지 10 몰부, 7 내지 10 몰부 또는 5 몰부일 수 있다. 촉매의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 공중합체의 분자량, 수율 및 열가공성 면에서 보다 우수해질 수 있다.

[0022]

상기 공중합 반응의 개시제로는, 이산화탄소, 아세틸-2-피롤리돈, 이소시아네이트계 화합물, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 이 때, 상기 이소시아네이트계 화합물은 하나 이상의 할로겐으로 치환되거나 비치환된 C₁₋₃ 알킬 이소시아네이트 또는 페닐 이소시아네이트일 수 있고, 보다 구체적으로는 메틸 이소시아네이트, 에틸 이소시아네이트, 프로필 이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트, 클로로메틸 이소시아네이트, 클로로페닐 이소시아네이트, 및 이들의 조합 중에서 선택될 수 있다. 특히, 개시제로서 이산화탄소를 사용할 경우 열가공성이 우수해질 뿐만 아니라 친환경적인 제조 공정을 실현할 수 있다.

[0023]

개시제의 첨가량은 원료 단량체 100 몰부 기준으로 0.1 내지 10 몰부, 0.5 내지 5 몰부, 또는 0.1 내지 1 몰부일 수 있다. 개시제의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 공중합체의 분자량 등의 물성이 보다 우수해질 수 있다.

[0024]

본 발명에 따른 공중합 반응시의 반응 온도는 40 내지 60℃ 또는 40 내지 50℃일 수 있다. 반응 온도가 상기 범위 내일 때, 최종 공중합체의 열가공성, 내열성, 분자량이 보다 우수해질 수 있다.

[0025]

본 발명에 따른 공중합 반응시의 반응 시간은 24 내지 120 시간 또는 72 내지 96시간일 수 있다. 반응 시간이 상기 범위 내일 때, 최종 공중합체의 분자량이 보다 우수해지고 생성된 공중합체의 수득이 더욱 용이해질 수 있다.

- [0026] 반응이 완료되어 생성된 공중합체는 세척 및 건조 단계를 거칠 수 있다.
- [0027] 상기 세척은 i) 아세톤에서 3~4시간 동안 교반 후 여과하는 방법; ii) 아세톤 용액(아세톤 및 10% 증류수를 혼합한 후 아세트산으로 pH 4.5를 맞춘 용액)에서 3~4시간 동안 교반 후 여과하는 방법; 및 iii) 포름산에 녹여 테트라하이드로퓨란(THF)을 가하여 침전시키는 방법 중 어느 하나를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 건조는 세척된 중합체에 대해서 40 내지 50 °C의 오븐에서 12 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다.

[0029] **나일론 6,5 랜덤 공중합체**

- [0030] 또한 본 발명은 ϵ -카프로락탐과 2-피페리돈이 공중합된 나일론 6,5 랜덤 공중합체를 제공한다.
- [0031] 랜덤 공중합체는 2가지 이상의 단량체의 배열에 규칙성이 없는 공중합체를 의미하는 것으로서, 화학구조가 다른 2가지 이상의 중합체 사슬이 선상의 다른 중합체의 사슬에 결합한 공중합체인 블록 공중합체와 대비된다. 블록 공중합체는 유리전이온도(Tg) 측정시 단량체 수 만큼 다른 Tg가 측정되고, 랜덤 공중합체보다 균일하지 않는 반면, 랜덤 공중합체는 하나의 Tg를 가지며 제조과정도 더 간편하다.
- [0032] 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체에서 원료 단량체인 ϵ -카프로락탐과 2-피페리돈의 공중합 몰비는 9:1 내지 1:1, 5:1 내지 1:1, 4:1 내지 2:1, 3:1 내지 2:1 또는 2:1일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체는 점도 분자량이 높아서 기계적 특성이 우수하며, 예를 들어 점도 분자량이 2,000 내지 100,000 g/mol, 10,000 내지 80,000 g/mol, 15,000 내지 60,000 g/mol의 범위일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체는 용융온도가 분해온도보다 낮아 우수한 성형성을 발휘할 수 있으며, 예를 들어 분해온도와 용융온도의 차이값(분해온도-용융온도)이 5°C를 초과할 수 있고, 보다 구체적으로는 차이값이 10 내지 50°C, 15 내지 45°C의 범위일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체는 용융온도가 나일론 4의 용융온도보다 낮으며, 예를 들어 용융온도가 260°C 미만일 수 있고, 보다 구체적으로는 200 내지 250°C, 220 내지 245°C의 범위일 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체는 분해온도가 240°C 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 250 내지 270°C, 260 내지 265°C의 범위일 수 있다.
- [0037] 이와 같은 나일론 6,5 랜덤 공중합체는 상기 기술한 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체는, 가공성이 우수하고 기계적 물성 등이 우수하며, 바이오매스를 원료로 할 수 있는 환경 친화적인 고분자이다.
- [0039] 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체는, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0040] 이하에서는 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 설명한다. 단 본 발명의 범위가 이들 실시예만으로 한정되지는 않는다.

[0041] **나일론 6,5 랜덤 공중합체의 제조 실시예 및 물성 평가**

[0042] 실시예에서 사용된 시약 및 재료

- [0043] (1) 단량체: ε-카프로락탐(m.p. 25℃; Sigma-Aldrich), 2-피페리돈(m.p. 35-40℃; Sigma-Aldrich)
- [0044] (2) 개시제: 이산화탄소(CO₂ 가스), 아세틸-2-피롤리돈(Ac-2-PD, TCI사)
- [0045] (3) 촉매: 포타슘 t-부톡사이드(PtB; Sigma-Aldrich)
- [0046] (4) 포름산, 테트라하이드로퓨란(THF) 등은 별도의 정제없이 그대로 사용하였다.

[0047] 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 물성 측정 방법

[0048] (1) 점도 분자량

[0049] 나일론 6,5 랜덤 공중합체 0.03g을 95% 포름산 6mL에 녹인 후 수조에서 30℃로 유지하면서 오스트발트(Ostwald) 점도계(SCHOTT사)로 측정하였다. 점도 분자량 계산식은 다음과 같다:

[0050]
$$[\eta] = \left(\frac{c}{c_0}\right) (\eta_{rel}^{\frac{1}{3}} - 1), \quad [\eta] = 3.98 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.77}$$

[0051] 상기 식에서, η 은 중합체 용액의 점도이고, c 는 농도이고, η_{rel} 은 상대 점도이고, \overline{M}_n 은 점도 분자량이다.

[0052] (2) DSC 분석

[0053] DSC 분석은 시차주사열량계(DSC, TA Q1000, TA instrument사)를 사용하여 수행하였다. 실시예에서 제조된 나일론 6,5 랜덤 공중합체 2~5mg을 알루미늄 팬에 취하여 질소하에서 열 이력을 제거하기 위해 10℃/min의 승온 속도로 -20~250℃(1차 가열)까지 승온시킨 다음 강운시키고 다시 -20~300℃(2차 가열)까지 승온하여 용융점(Tm)을 측정하였다.

[0054] (3) TGA 분석

[0055] TGA 분석은 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TA Q500, TA instrument사)를 사용하여 수행하였다. 실시예에서 제조된 나일론 6,5 랜덤 공중합체를 실온에서 800℃까지 10℃/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 무게 감소와 분해온도를 측정하였다.

[0056] (4) XRD 분석

[0057] 실시예에서 제조된 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 모폴로지 변화를 비교하기 위해, X-선 회절분석을 실시하였다. 분말 X-선 회절 분석은 회절분석기(Cu tube 및 graphite-monochromator 부착, D/MAX-2200V diffractometer, Rigaku사)를 이용하여 40kV 및 40mA 조건에서 분석을 실시하였고, JADE™ 프로그램을 사용하여 데이터를 얻었다.

[0058] (5) FT-IR 측정

[0059] 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 구조확인을 위하여 푸리에 변환 적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)으로 측정하였다. FT-IR은 400cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹까지 스캔하였다.

[0060] 실시예 1 내지 11: 단량체 몰비 및 촉매 함량에 따른 나일론 6.5 랜덤 공중합체의 제조

[0061] 단량체 비율과 촉매 함량을 변화시켜 가며 나일론 6.5 랜덤 공중합체를 제조한 뒤, 이들의 물성을 평가하여, 하기 표 1 및 2에 정리하였다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
단량체	ϵ -카프로락탐:2-피페리돈	몰비	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
촉매	포타슘 t-부톡사이드	몰부	1	3	5	7	9
개시제	아세틸-2-피롤리돈	몰부	1	1	1	1	1
	이산화탄소	몰부	-	-	-	-	-
중합반응	온도/시간	°C/h	40/24	40/24	40/24	40/24	40/24
결과	수율	%	20.6	35.8	53	40.6	45.5
	점도 분자량(M_n)	g/몰	7424	10919	18558	17626	18381
	용융온도	°C	179.00	185.64	191.74	183.01	182.57
	분해온도	°C	250.56	241.32	250.64	225.26	259.68

* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함

표 2

			실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
단량체	ϵ -카프로락탐:2-피페리돈	몰비율	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
촉매	포타슘 t-부톡사이드	몰부	1	3	5	7	9	5
개시제	아세틸-2-피롤리돈	몰부	1	1	1	1	1	1
	이산화탄소	몰부	-	-	-	-	-	-
중합반응	온도/시간	°C/h	40/24	40/24	40/24	40/24	40/24	40/120
결과	수율	%	29.8	30.7	32.6	57.4	47.7	28.7
	점도 분자량(M_n)	g/몰	6913	14653	19321	18381	18381	17497
	용융온도	°C	163.79	163.43	162.28	158.28	171.52	161.92
	분해온도	°C	259.68	250.09	252.85	250.50	271.92	265.03

* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함

[0064] 상기 표 1 및 2에서 보듯이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 6.5 랜덤 공중합체들은 나일론 4보다 용융온도가 낮았다.

[0065] 특히, 단량체 비율에 있어서, 2-피페리돈의 함량이 높을수록, 즉 ϵ -카프로락탐:2-피페리돈의 몰비가 3:1보다 2:1인 경우 용융온도가 더 낮아 유리한 것으로 판단되었다. 또한, 촉매 함량에 있어서, 포타슘 t-부톡사이드의 함량이 높아질수록 점도 분자량과 수율이 우수한 것으로 나타났으며, 촉매를 원료 단량체 100몰부를 기준으로 5 몰부로 사용하는 것이 가장 바람직하였다. 중합의 개시나 성장에 칼슘 염의 농도가 큰 영향을 미치기 때문에 포타슘 t-부톡사이드의 농도가 높아질수록 수율이 향상되는 것으로 보인다. 즉, 촉매의 양을 개시제의 양보다 과량으로 가하면 탄화(carbonation)된 카복실레이트(carboxylate)와 상당량의 칼슘 염이 반응계에 존재하게 되어 중합 개시 및 성장을 촉진하는 것으로 보인다.

[0066] 실시예 12 내지 21: 단량체 몰비, 개시제 및 반응시간에 따른 나일론 6.5 랜덤 공중합체의 제조

[0067] 단량체 몰비, 개시제 및 반응시간을 변화시켜 가며 나일론 6.5 랜덤 공중합체를 제조한 뒤, 이들의 물성을 평가하여, 하기 표 3, 4 및 도 1에 정리하였다.

표 3

[0068]

			실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
단량체	ϵ -카프로락탐:2-피페리돈	몰비	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
촉매	포타슘 t-부톡사이드	몰부	5	5	5	5	5
개시제	아세틸-2-피롤리돈	몰부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	이산화탄소	몰부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
중합반응	온도/시간	℃/h	40/24	40/48	40/72	40/96	40/120
결과	수율	%	42.3	47.2	45.3	42.6	40.2
	점도 분자량(M_n)	g/몰	18558	23248	31013	21054	24819
	용융온도	℃	181.17	182.79	170.04	178.81	182.44
	분해온도	℃	233.28	267.86	260.03	256.39	259.45
* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함							

표 4

[0069]

			실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21
단량체	ϵ -카프로락탐:2-피페리돈	몰비	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
촉매	포타슘 t-부톡사이드	몰부	5	5	5	5	5
개시제	아세틸-2-피롤리돈	몰부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	이산화탄소	몰부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
중합반응	온도/시간	℃/h	40/24	40/48	40/72	40/96	40/120
결과	수율	%	44.6	31.2	38.7	50.9	38.3
	점도 분자량(M_n)	g/몰	43527	14850	15772	26264	17316
	용융온도	℃	154.32	152.62	147.92	165.21	147.88
	분해온도	℃	254.27	257.38	257.44	278.15	255.15
* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함							

[0070]

상기 표 3 및 4에서 보듯이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 6,5 랜덤 공중합체들은 점도분자량 면에서 우수한 물성을 나타내었다.

[0071]

특히, 단량체 비율에 있어서, 2-피페리돈의 함량이 높을수록, 즉 ϵ -카프로락탐:2-피페리돈의 몰비가 3:1보다 2:1인 경우 용융온도가 더 낮아 유리한 것으로 판단되었다.

[0072]

또한, 개시제 종류에 있어서, 상기 결과를 표 1 및 2의 결과와 비교할 때, 아세틸-2-피롤리돈만 사용한 경우에 비해 아세틸-2-피롤리돈과 이산화탄소를 함께 사용한 경우가 대체적으로 점도 분자량이 커 우수한 것으로 나타났다.

[0073]

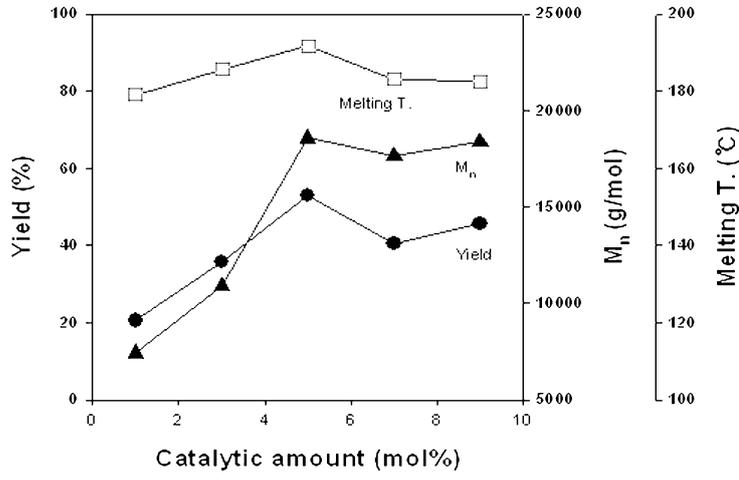
나아가, 반응시간에 있어서, 약 72시간 내지 96시간까지는 반응시간이 증가할수록 점도 분자량 및 수율이 증가하였으나, 그 이후부터는 다시 감소하여, 72시간 내지 96시간이 바람직한 것으로 나타났다. 반응시간이 길어질수록 칼륨 염이 오랜시간 동안 반응계에 존재하게 되어 중합 개시 및 성장에 도움을 주는 것으로 판단된다.

[0074]

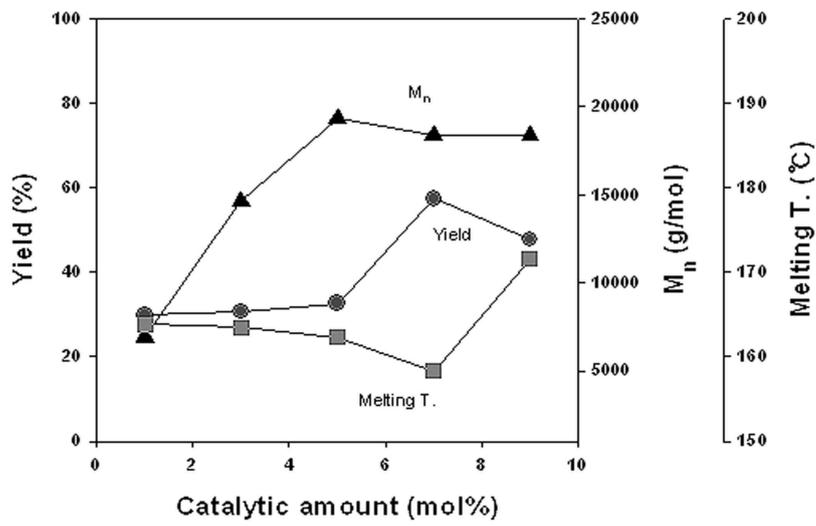
이들 결과를 종합해 볼 때, 본 발명의 나일론 6,5 랜덤 공중합체는 종래의 나일론 4보다 용융온도를 낮추어 용융점과 분해점간의 차이를 크게 함으로써 우수한 가공성을 가질 수 있다. 또한, 그 외 분자량 등의 물성 면에서도 뒤처지지 않음을 알 수 있다.

도면

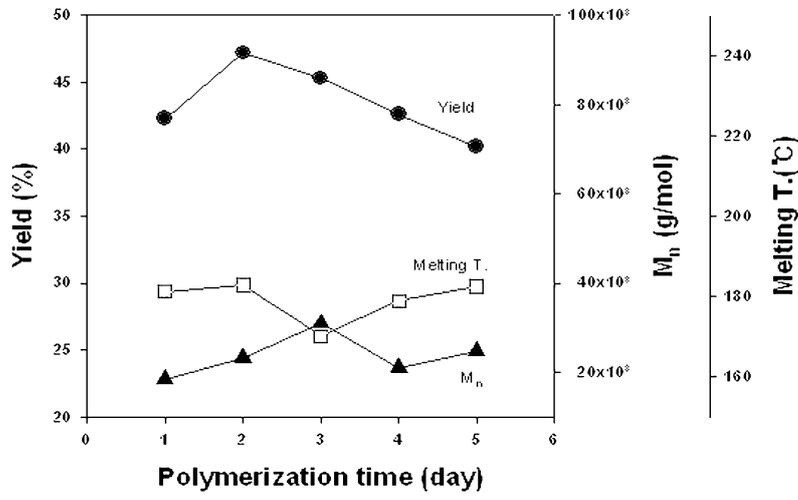
도면1



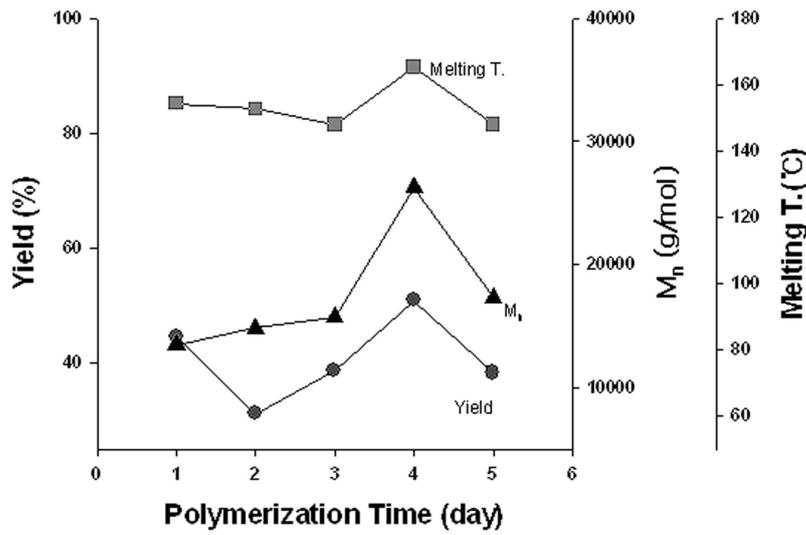
도면2



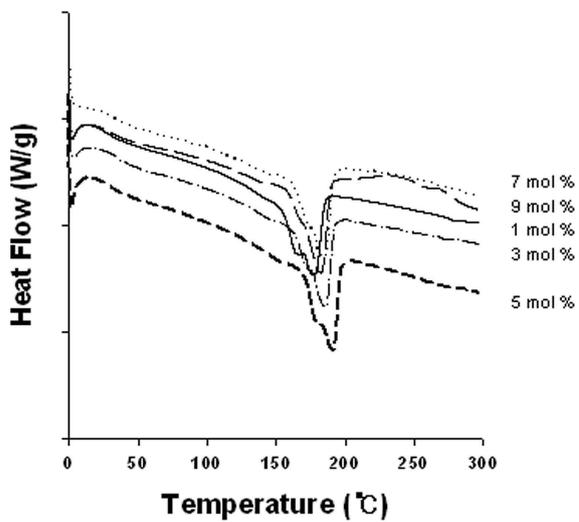
도면3



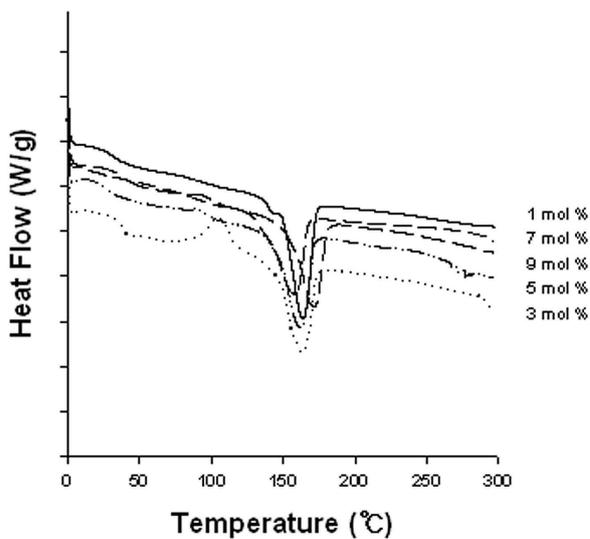
도면4



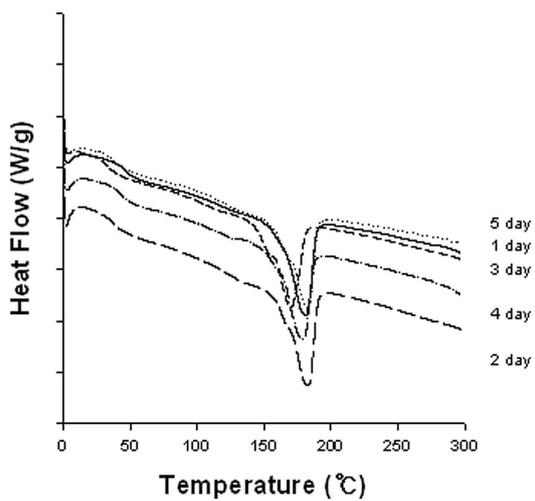
도면5



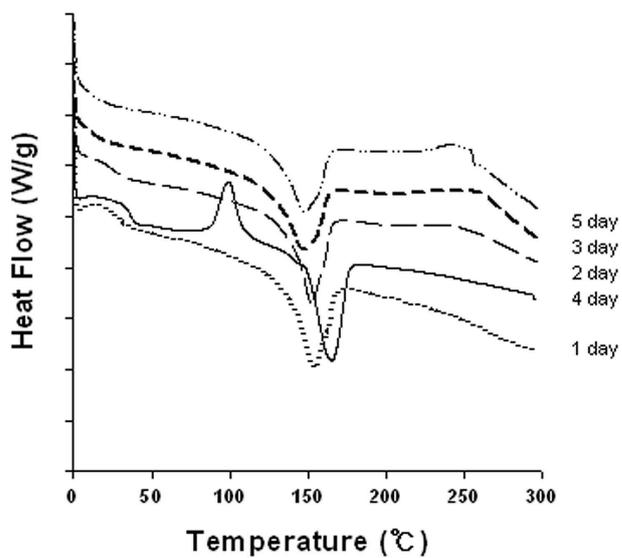
도면6



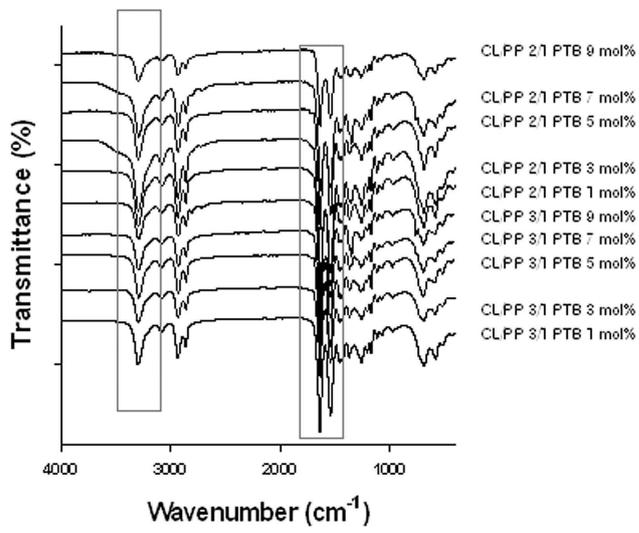
도면7



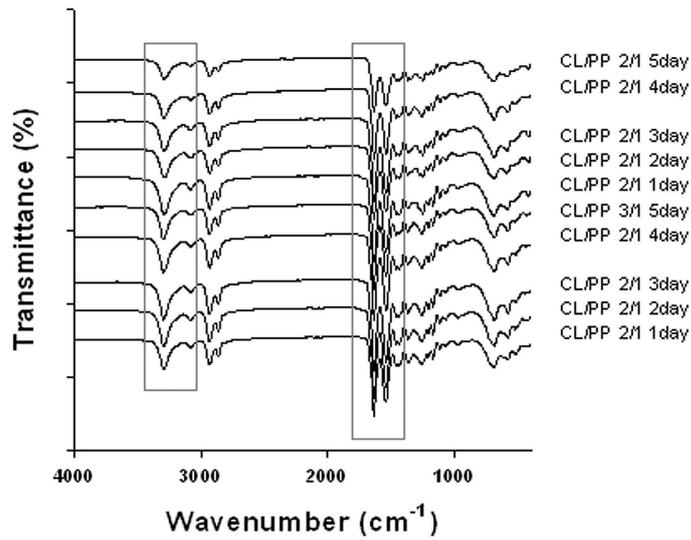
도면8



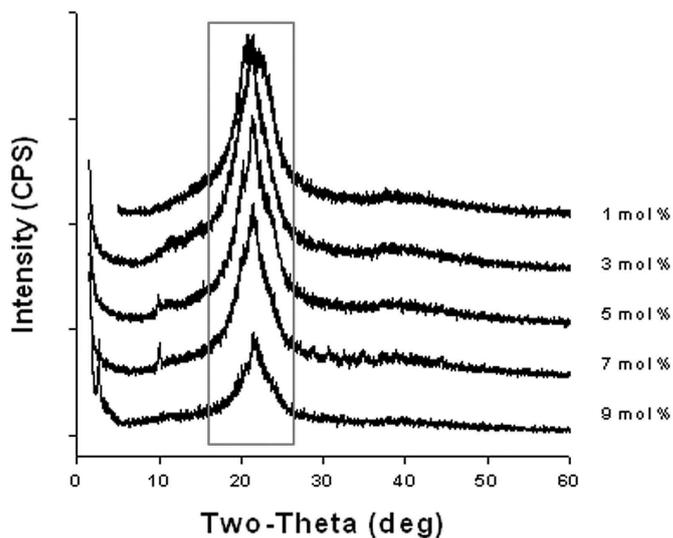
도면9



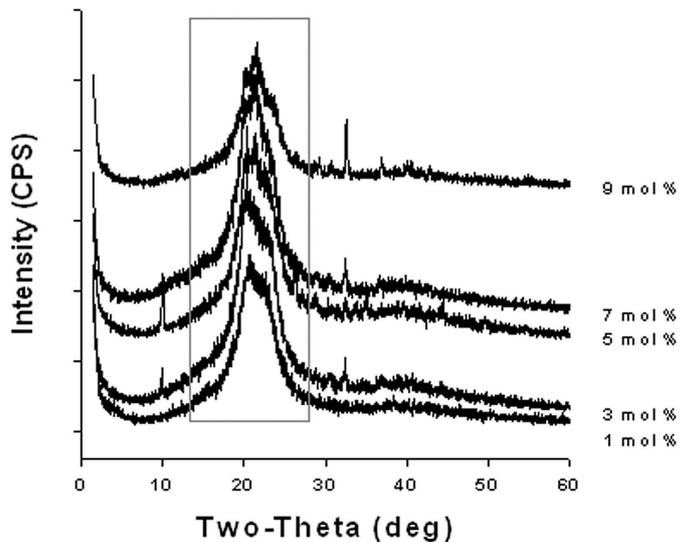
도면10



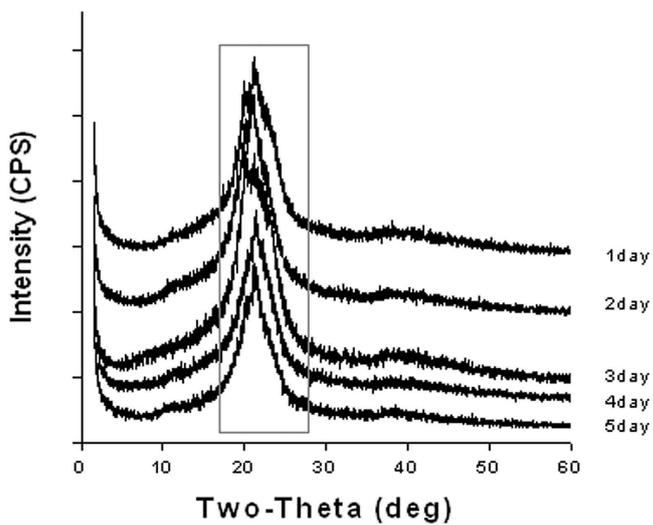
도면11



도면12



도면13



도면14

