



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월14일
(11) 등록번호 10-1536110
(24) 등록일자 2015년07월07일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/14 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0089514</p> <p>(22) 출원일자 2013년07월29일
심사청구일자 2013년07월29일</p> <p>(65) 공개번호 10-2015-0014178</p> <p>(43) 공개일자 2015년02월06일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
US5349045 A*
한국과학원, 석사학위 논문, Anionic polymerization of 2-pyrrolidone and ε-caproactam via CO₂/KOH catalysis", (1975. 08. 31.)*
KR10201110109338 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)</p> <p>(72) 발명자
김혜영
대전 유성구 관들2길 72-8, 201호 (관평동)
제갈종건
대전 유성구 엑스포로 448, 106동 1601호 (전민동, 엑스포아파트)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 8 항

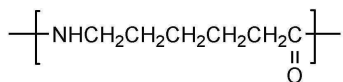
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **바이오매스 기반의 나일론 6-모폴리온 공중합체 및 이의 제조방법**

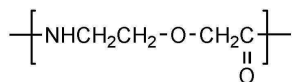
(57) 요약

하기 화학식 1 및 2의 반복단위를 갖는 나일론 6-모폴리온 공중합체는, 흡습성, 성형성 및 기계적 물성이 우수할 뿐 아니라, 바이오매스를 원료로 할 수 있는 환경 친화적인 고분자로서, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

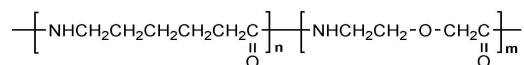
[화학식 1]



[화학식 2]



대표도 - 도1



(72) 발명자

송봉근

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

이정호

대전 유성구 어은로 57, 117동 402호 (어은동, 한빛아파트)

신현관

대전 유성구 어은로 57, 128동 1001호 (어은동, 한빛아파트)

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

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

명세서

청구범위

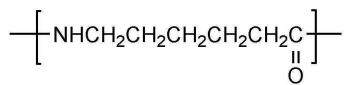
청구항 1

주쇄가 하기 화학식 1 및 2의 반복단위로 이루어지고,

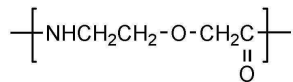
ϵ -카프로락탐 및 모폴리논이 10:1 내지 3:1의 몰비로 공중합 되고,

20° 내지 50° 의 물에 대한 접촉각을 나타내고, 분해온도와 용융온도의 차이가 5℃ 이상인, 나일론 6-모폴리논 공중합체:

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 나일론 6-모폴리논 공중합체가 랜덤 공중합체인 것을 특징으로 하는, 나일론 6-모폴리논 공중합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 나일론 6-모폴리논 공중합체가, 100℃ 내지 250℃의 용융온도를 갖고, 200℃ 내지 600℃의 분해온도를 가지며, 이때 분해온도가 용융온도보다 높은 것을 특징으로 하는, 나일론 6-모폴리논 공중합체.

청구항 5

원료 단량체로서 ϵ -카프로락탐 및 모폴리논을 10:1 내지 3:1의 몰비로 공중합 반응시키는 단계를 포함하는, 제 1 항의 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 공중합 반응이, 촉매로서 알칼리금속계 화합물을 사용하고, 개시제로서 다이아이소시아네이트(diisocyanate)계 화합물, 아이소시아네이트(isocyanate)계 화합물, 벤조일 클로라이드, *N*-아세틸-2-카프로락탐, 이산화탄소, 또는 이들의 조합을 사용하는 것을 특징으로 하는, 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 개시제가 다이아이소시아네이트계 화합물인 것을 특징으로 하는, 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 ϵ -카프로락탐이 바이오매스(biomass)로부터 얻어진 것임을 특징으로 하는, 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 공중합 반응이 음이온 개환 반응을 통한 랜덤 공중합 반응이고, 60℃ 내지 100℃의 온도에서 12 내지 144 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오매스 기반의 나일론 6-모폴리논 공중합체, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나일론은 그 종류가 수 천 가지에 이르나, 합성섬유로 응용되는 것은 주로 두 종류이다. 하나는 나일론 66으로 주로 뒤풍사가 발매하고 있는데, 제조법은 벤젠을 출발물질로 하는 합성법이 대부분을 차지한다. 한편, 미국 이외의 많은 나라에서 공업화된 것은 나일론 6으로, 먼저 ϵ -카프로락탐을 합성하고 이를 개환중합시켜 제조한다. 탄소 6개로 이루어진 ϵ -카프로락탐이 그대로 중합하여 고분자를 이루므로 나일론 6이라 부르게 되었다. 이와 같은 나일론 6 및 나일론 66은, 최근 들어 공단량체를 이용한 공중합체로 개질함으로써 여러 물성의 변화가 시도되고 있다(대한민국 특허 제10-0038448호 참조).

[0003] 한편, 최근 바이오매스(biomass)를 원료로 사용하여 제조하는 바이오매스 플라스틱이 개발되고 있는데, 이러한 바이오매스 플라스틱은 폐기된 후 일정시간이 경과되면 미생물이 배출하는 분해효소에 의해 자연 분해될 수 있고, 석유와 상관없이 식물 등에서 추출이 가능하기 때문에 변동이 큰 원유가격에 영향을 받지 않는 장점이 있다. 또한, 연소 시에 유독가스가 적고, 모양에 매립할 경우 수 십 내지 수 백년 동안 처리되지 않는 플라스틱과는 다르게 1~2년 내에 물/이산화탄소 또는 물/메탄가스 등으로 분해되어 친환경적이다. 이에 따라, 바이오매스 플라스틱으로 기존의 나일론과 같은 석유화학 제품을 대체하려는 시도가 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 제10-0038448호 (몬산토 캄파니, 아놀드 하베이 콜) 1990.07.05.

발명의 내용

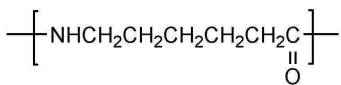
해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 바이오매스로부터 제조가능한 우수한 물성의 나일론 6-모폴리논 공중합체, 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

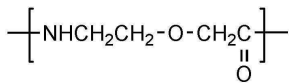
[0006] 상기 목적에 따라, 본 발명은 주쇄가 하기 화학식 1 및 2의 반복단위로 이루어진, 나일론 6-모폴리논 공중합체를 제공한다:

[0007] [화학식 1]



[0008]

[0009] [화학식 2]



[0010]

[0011] 상기 다른 목적에 따라, 본 발명은 원료 단량체로서 ε-카프로락탐 및 모폴리논을 공중합 반응시키는 단계를 포함하는, 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 나일론 6-모폴리논 공중합체는 흡습성, 성형성 및 기계적 물성이 우수할 뿐 아니라, 바이오매스를 원료로 할 수 있는 환경 친화적인 고분자로서, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축 부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체의 반복 단위의 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법의 일례를 나타낸 도식이다.

도 3은 바이오매스로부터 ε-카프로락탐을 제조하는 방법의 일례를 나타낸 것이다.

도 4 내지 6은 실시예 1의 나일론 6-모폴리논 공중합체의 FT-IR 스펙트럼, XRD, 및 ¹H-NMR 분석 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 2의 나일론 6-모폴리논 공중합체 제조시의 단량체 몰비에 따른 수율, 점도분자량 및 용융온도 변화를 나타낸 것이다.

도 8 및 9는 실시예 2의 나일론 6-모폴리논 공중합체 제조시의 단량체 몰비에 따른 DSC 및 TGA 분석 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 3의 나일론 6-모폴리논 공중합체 제조시의 개시제 종류에 따른 중합수율의 변화를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 3의 나일론 6-모폴리논 공중합체 제조시의 개시제 종류에 따른 중합수율, 용융온도 및 점도분자량의 변화를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 4의 나일론 6-모폴리논 공중합체 제조시의 중합시간에 따른 중합수율, 용융온도 및 점도분자량

의 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0015] 나일론 6-모폴리논 공중합체

[0016] 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는, 도 1에서 나타낸 바와 같이 상기 화학식 1 및 2의 반복단위를 포함한다.

[0017] 바람직하게는 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 ϵ -카프로락탐과 모폴리논이 공중합된 것일 수 있다. 상기 ϵ -카프로락탐과 모폴리논의 공중합 몰비는 10:1 내지 1:1일 수 있고, 더욱 구체적으로는 10:1 내지 2:1일 수 있으며, 보다 한정한다면 10:1 내지 3:1 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 점도분자량이 높아서 기계적 특성이 우수하며, 예를 들어 점도분자량이 5,000 내지 100,000 g/mol의 범위일 수 있고, 보다 한정한다면 5,000 내지 50,000 g/mol의 범위일 수 있으며, 더욱 한정한다면 10,000 내지 40,000 g/mol의 범위일 수 있다.

[0019] 바람직하게는 상기 나일론 6-모폴리논 공중합체는 상기 화학식 1의 반복단위와 상기 화학식 2의 반복단위가 불규칙적으로 배열된 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0020] 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 용융온도가 100℃ 내지 250℃일 수 있고, 예를 들어 150℃ 내지 230℃일 수 있으며, 더욱 한정한다면 150℃ 내지 220℃일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 분해온도가 200℃ 내지 600℃일 수 있고, 예를 들어 200℃ 내지 500℃일 수 있으며, 더욱 한정한다면 220℃ 내지 500℃일 수 있으며, 보다 더욱 한정한다면 220℃ 내지 400℃일 수 있다.

[0022] 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 바람직하게는 분해온도가 용융온도보다 높아서 우수한 성형성을 발휘할 수 있으며, 예를 들어 분해온도와 용융온도의 차이값(분해온도-용융온도)이 5℃ 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 차이값이 5 내지 50 ℃일 수 있으며, 더욱 한정한다면 차이값이 10 내지 30 ℃의 범위일 수 있고, 보다 더욱 한정한다면 차이값이 10 내지 20 ℃의 범위일 수 있다.

[0023] 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 물에 대한 접촉각이 10° 내지 50° 일 수 있고, 예를 들어 20° 내지 50° 일 수 있으며, 더욱 한정한다면 25° 내지 45° 일 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 표면에너지 γ_s 가 40 내지 55 mJ/m일 수 있고, 더욱 한정한다면 44 내지 51 mJ/m일 수 있다.

[0025] 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는, 반복단위 중에 포함된 산소원자에 의해 친수성(hydrophilicity)이 커서 흡습성이 우수하고, 용융온도가 분해온도보다 낮아 우수한 성형성과 가공성을 나타내며, 점도분자량이 커서 기계적 물성 등이 우수할 뿐 아니라, 바이오매스를 원료로 할 수 있는 환경 친화적인 고분자이다.

[0026] 이에 따라 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다. 특히, 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 섬유, 플라스틱, 카펫, 전기전자, 자동차부품 등 다양한 소재로 사용되는 나일론 6 및 나일론 66 을 대체할 수 있다.

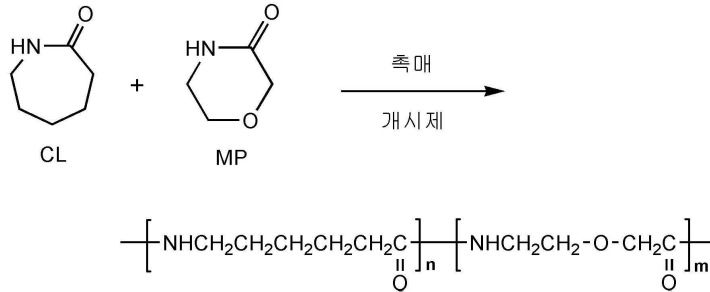
[0027] 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법

[0028] 본 발명에 따른 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법의 일례를 도 2를 참조하여 설명하면, 먼저 단량체인 ϵ -카프로락탐과 모폴리논을 적당한 몰비로 혼합하고, 여기에 촉매 화합물을 첨가한 뒤 반응시킨다. 이후, 반응

물로부터 증류를 통해 용매를 제거하고 개시제를 첨가한 뒤, 공중합 반응을 실시한다. 이후 중합물을 세척 및 여과를 통해 정제하고 건조하여, 나일론 6-모폴리논 공중합체를 제조한다.

[0029] 상기 나일론 6-모폴리논 공중합체의 중합 메커니즘은 다음과 같다.

[0030] 반응식 1



[0031]

[0032] 이와 같이 본 발명에 따른 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조방법은, 단량체로서 ϵ -카프로락탐 및 모폴리논을 공중합 반응시키는 단계를 포함한다.

[0033] 상기 공중합 반응의 단량체 중 하나인 ϵ -카프로락탐은 상업적으로 입수하거나, 당업계에 알려진 다양한 합성 방법을 통해 얻어질 수 있다.

[0034] 예를 들어, ϵ -카프로락탐은 석유화학 물질인 사이클로헥산 및 페놀로부터 출발하여 직접 산화법, PNC법, SNIA 법 등 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0035] 또는, ϵ -카프로락탐은 석유화학 원료가 아닌 셀룰로오스, 전분, 글루코스 등과 같은 바이오매스(biomass)로부터 제조될 수 있다. 구체적으로, 도 3에서 보는 바와 같이, 옥수수 등의 바이오매스로부터 발효 등에 의해 생산된 라이신(lysine)을 출발물질로 하여 촉매를 이용하여 α -아미노- ϵ -카프로락탐을 제조한 뒤, 이로부터 촉매 또는 탈수제를 이용하여 바이오매스 기반의 ϵ -카프로락탐을 얻을 수 있다 (Blade-Font, *Tetrahedron Letters*, Vol.21, Issue 25, 1980, pp.2443-2446; 및 PCT 공개특허공보 WO 2005/123669 A1호 참조). 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.

[0036] 또한, 상기 공중합 반응의 단량체 중 다른 하나인 모폴리논은, 예를 들어 문헌[*Synthesis* 2012, 44, pp.3551-3578]에 개시된 방법으로 제조될 수 있으며, 또는 바이오매스로부터 제조될 수도 있다.

[0037] 상기 ϵ -카프로락탐과 모폴리논의 공중합 몰비는 10:1 내지 1:1일 수 있고, 더욱 구체적으로는 10:1 내지 2:1일 수 있으며, 보다 한정한다면 10:1 내지 3:1일 수 있다.

[0038] 공중합 몰비가 상기 범위 내일 때, 수득된 공중합체의 가공성 및 내열성이 적절하게 우수해질 수 있고, 기계적 성질 및 분자량이 더욱 우수해질 수 있다.

[0039] 특히, 상기 모폴리논의 비율이 커질수록 나일론 6-모폴리논 공중합체의 용융온도가 낮아지는 경향이 있으므로, 공중합 몰비를 조절함으로써 원하는 가공성 또는 내열성을 달성할 수 있다. 이에 따라 원하는 물성에 따라 ϵ -카프로락탐과 모폴리논의 공중합 몰비를 2:1 내지 3:1의 비율로 조절하거나, 또는 4:1 내지 10:1의 비율로 조절할 수 있다.

[0040] 단량체 중 모폴리논의 비율이 많을수록 전반적으로 수율 및 분자량이 감소할 수 있는데, 이는 단량체 모폴리논의 고리구조에 산소원자가 포함되어 있어 중합되어도 주사슬에 산소를 가지고 있어서 친수성 특성을 나타내므로 반응계 내의 물에 의해 반응의 성장이 진행되지 못하며 저분자 상태로 사슬의 성장이 종결될 수 있기 때문이다.

[0041] 상기 공중합 반응의 촉매는 알칼리금속계 화합물일 수 있고, 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.

[0042] 촉매의 첨가량은 원료 단량체 총 100몰부를 기준으로 1 내지 10 몰부일 수 있고, 더욱 한정한다면 4 내지 10 몰부일 수 있다. 촉매의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 공중합체의 분자량, 수율 및 열가공성이 보다 우수해질 수 있다.

[0043] 상기 공중합 반응의 개시제로는 다이아이소시아네이트(diisocyanate)계 화합물, 아이소시아네이트(isocyanate)계 화합물, 벤조일 클로라이드, *N*-아세틸-2-카프로락탐, 이산화탄소, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 이들 중 다이아이소시아네이트계 화합물은 아이소시아네이트기가 두 개로서 반응이 일어날 수 있는 접촉빈도가 더 높아 반응성이 우수해져서 점도분자량과 수율을 향상시킬 수 있다. 상기 다이아이소시아네이트계 화합물은 예를 들어 C₃₋₈알킬렌 다이아이소시아네이트일 수 있고, 보다 구체적으로는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트일 수 있다. 또한, 상기 아이소시아네이트계 화합물은 C₁₋₆알킬 아이소시아네이트 또는 페닐 아이소시아네이트일 수 있으며, 보다 구체적으로는 에틸 아이소시아네이트, 페닐 아이소시아네이트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 개시제로서 이산화탄소를 사용할 경우 열가공성이 우수해질 뿐만 아니라 친환경적인 제조 공정을 실현할 수 있다.

[0044] 개시제의 첨가량은 원료 단량체 100몰부 기준으로 0.1 내지 10 몰부일 수 있으며, 더욱 한정한다면 0.5 내지 5 몰부일 수 있다. 개시제의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 공중합체의 분자량 등의 물성이 보다 우수해질 수 있다.

[0045] 상기 공중합 반응은 랜덤 공중합 반응일 수 있다. 또한, 상기 공중합 반응은 음이온 개환 반응을 이용한 공중합 반응일 수 있다.

[0046] 상기 공중합 반응시의 반응 온도는 60℃ 내지 100℃일 수 있고, 더욱 한정한다면 70℃ 내지 90℃일 수 있다. 반응 온도가 상기 범위 내일 때, 최종 공중합체의 열가공성, 내열성, 및 분자량이 보다 우수해질 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 공중합 반응시의 반응 시간은 12 내지 144 시간일 수 있고, 더욱 한정한다면 72 내지 120 시간일 수 있다. 반응 시간이 상기 범위 내일 때, 최종 공중합체의 분자량 및 수율이 더욱 증가할 수 있다.

[0048] 반응이 완료되어 생성된 공중합체는 세척 및 건조 단계를 거칠 수 있다.

[0049] 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.

[0050] 또한, 상기 건조는 세척된 중합체에 대해서 40℃ 내지 80℃의 오븐에서 12 내지 36 시간 동안 수행될 수 있다.

[0051] 이하에서는 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 설명한다. 단 본 발명의 범위가 이들 실시예만으로 한정되지는 않는다.

[0052] **시험예 1: 물성 측정 방법**

[0053] (1) 점도분자량

[0054] 나일론 6-모폴리논 공중합체 0.03g을 95% 포름산 6mL에 녹인 후 수조에서 30℃로 유지하면서 오스트발트(Ostwald) 점도계(SCHOTT사)로 측정하였다. 점도분자량 계산식은 다음과 같다:

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

상기 식에서, η 는 중합체 용액의 점도이고, c 는 농도이고, η_{rel} 은 상대 점도이고, \overline{M}_n 은 점도분자량이다.

(2) DSC 분석

DSC 분석은 시차주사열량계(DSC, TA Q1000, TA instrument사)를 사용하여 수행하였다. 나일론 6-모폴리논 공중합체 2~5mg을 알루미늄 팬에 취하여 질소하에서 열 이력을 제거하기 위해 10°C/min의 승온 속도로 -20°C에서 250°C까지 승온(1차 가열)시킨 다음 강은시키고 다시 -20°C에서 300°C까지 승온(2차 가열)하여 유리전이온도(Tg) 및 용융온도(Tm)를 측정하였다.

(3) TGA 분석

TGA 분석은 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TA Q500, TA instrument사)를 사용하여 수행하였다. 실시예에서 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체를 실온에서 800°C까지 10°C/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 무게 감소와 분해온도를 측정하였다.

(4) XRD 분석

실시예에서 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체의 모폴로지 변화를 비교하기 위해, 분말 타입과 압출 시편인 펠렛 타입으로 제조한 뒤, 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 2θ:20~25 범위의 데이터를 얻었다.

(5) FT-IR 측정

나일론 6-모폴리논 공중합체의 구조확인을 위하여 푸리에변환 적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 이용해 ATR(attenuated total reflectance) 방식으로 400~4000cm⁻¹ 범위에서 스캔하였다.

(6) 접촉각 측정

ASTM D5946 규격(Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements)에 따라, 접촉각 측정기(GS, Surfactech사)를 이용하여 탈이온수(D.I.water)에 대한 접촉각을 0~180°의 범위(정확도 0.1°)로 측정하였다.

참고예 1: 사용된 시약 및 재료

- 단량체 A: ε-카프로락탐(CL, Bio-Caprolactam, PCT 공개공보 WO 2005/123669 A1호에 개시된 방법에 따라 바이오매스로부터 제조됨)

- 단량체 B: 모폴리논(MP, 한국화학연구원의 바이오리파이너리그룹 제조)

- 촉매: 포타슘 t-부톡사이드(PtB, 99%, Sigma-Aldrich사)

- 개시제: 이산화탄소(CO₂) 가스, N-아세틸-2-카프로락탐(Acetyl-CL, TCI사), 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HDI, TCI사), 벤조일 클로라이드(BzC, 99%, Sigma-Aldrich사), 에틸 아이소시아네이트(EI, TCI사), 및 페닐

아이소시아네이트(PhI, 99%, Sigma-Aldrich사)

[0072] - 용매: 포름산 및 테트라하이드로퓨란(THF)

[0073] **실시에 1: 나일론 6-모폴리논 공중합체의 제조 및 특성 확인**

[0074] 단량체인 ε-카프로락탐(CL) 및 모폴리논(MP)을 10:1의 몰비로 2구 플라스크에 넣고, 상기 원료 단량체 총 100 몰부를 기준으로 촉매로서 PtB를 7몰부 첨가한 뒤, 물이 완전히 제거될 때까지 약 3시간 동안 진공하에서 증류하였다. 이를 진공된 바이알에 취하여 단량체의 용점보다 약 40℃정도 높은 온도까지 냉각한 후 개시제로서 Acetyl-CL을 1몰부 첨가하여 24시간 동안 80℃의 오일 수조에서 랜덤 공중합 반응시켰다. 공중합이 끝난 후 미반응 단량체 등을 제거하기 위하여 공중합 생성물을 포름산에 녹인 후 테트라하이드로퓨란(THF)에 침전시켜 세척 및 여과하고, 60℃ 진공 오븐에서 12시간 정도 건조하여, 나일론 6-모폴리논 공중합체를 얻었다.

[0075] 상기에서 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체에 대해 FT-IR 분석을 실시하여 도 4에 나타내었다. 아울러, 도 4에는 비교를 위해 나일론 6-모폴리논 공중합체의 FT-IR 분석 결과도 함께 나타내었다. 도 4에서 보듯이, 1차 아마이드(N-H stretch) 피크가 3300cm⁻¹에서, 카보닐(C=O) 피크가 1630cm⁻¹에서, 2차 아마이드(N-H bonding) 피크가 1450cm⁻¹에서 흡수 피크로서 나타났다. 이로부터 나일론 6-모폴리논 공중합체의 중합이 잘 되었음을 알 수 있다.

[0076] 또한, 상기 중합된 나일론 6-모폴리논 공중합체에 대해 XRD 분석을 실시하여 도 5에 나타내었다. 도 5에서 보듯이, 2θ 값 21.53° 부근에서 결정 피크를 나타내었으며, 결정 내 분자간 간격(d)은 브래그 회절식(Bragg Equation, nλ=2dsinθ)에 의해서 4.12Å으로 계산되었다. 또한 나일론 6-모폴리논 공중합체의 결정화도는 23.6%이었다.

[0077] 또한, 상기 중합된 나일론 6-모폴리논 공중합체의 ¹H-NMR 분석을 실시하여 도 6에 나타내었다. 도 6에서 보듯이, 나일론 6-모폴리논 공중합체 구조식에서 양성자 a는 3.35ppm에서, 양성자 b는 1.63ppm에서, 양성자 c는 1.42ppm에서, 양성자 d는 1.72ppm에서, 양성자 e는 2.45ppm에서, 양성자 f는 3.37ppm에서, 양성자 g는 3.88ppm에서, 양성자 h는 4.21ppm에서 공명 피크가 확인되었다. 나일론 6-모폴리논 공중합체에서의 나일론 6의 정량분석을 위해 공통된 CH₂의 적분 값으로 계산한 결과, 92.7% 로 분석되었다.

[0078] **실시에 2: 단량체 몰비를 변화시킨 공중합체의 제조 및 특성 확인**

[0079] 하기 표 1과 같이 단량체 몰비를 변화시키거나 실시예 1과 같은 방법으로 나일론 6-모폴리논 공중합체를 제조하였다.

표 1

[0080]

CL/MP	촉매		개시제		중합온도	중합시간
	성분	첨가량	성분	첨가량		
10/1	PtB	7몰	Acetyl-CL	1몰	80℃	1일
7/1						
5/1						
4/1						
3/1						
2/1						

* 촉매 및 개시제의 첨가량은 총 원료 단량체 100 몰에 대한 촉매 및 개시제의 첨가 몰 수를 나타낸다.

[0081]

[0082] 표 1과 같이 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체에 대해 DSC 및 TGA 분석을 실시하여 도 8 및 9에 각각 나타내었다. 도 8의 DSC 결과를 보면, 모폴리논의 비율이 커질수록 용융피크 온도가 점점 낮아지고 있는데, 특히 CL/MP 몰비가 4/1 에서 2/1 로 바뀔 때 급격한 변화를 보임을 알 수 있다. 또한, 도 9의 TGA 결과를 보면, 모폴리논의 함량이 많아질수록 더 낮은 온도에서 무게감소가 시작되어, 분해온도가 낮아짐을 알 수 있다. 상기 결과로부터 나일론 6-모폴리논 공중합체에서 단량체의 몰비를 조절하여 용융온도 및 분해온도를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

[0083] 또한, 표 1과 같이 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체에 대해 중합수율 및 점도분자량 및 용융온도를 측정하여 도 7에 나타내었다. 도 7을 보면, 모폴리논의 비율이 적을수록 중합수율 및 점도분자량이 대체로 증가함을 알 수 있다.

[0084] **실시예 3: 개시제를 변화시킨 공중합체의 제조 및 특성 확인**

[0085] 하기 표 2와 같이 개시제 종류를 변화시키며 실시예 1과 같은 방법으로 나일론 6-모폴리논 공중합체를 제조하였다.

표 2

[0086]

CL/MP	축매		개시제		중합온도	중합시간
	성분	첨가량	성분	첨가량		
10/1	PtB	7몰	HDI	3몰	80℃	1일
			BzC			
			EI			
			PhI			
7/1	PtB	7몰	HDI	3몰	80℃	1일
			BzC			
			EI			
			PhI			
3/1	PtB	7몰	HDI	3몰	80℃	1일
			BzC			
			EI			
			PhI			

* 축매 및 개시제의 첨가량은 총 원료 단량체 100 몰에 대한 축매 및 개시제의 첨가 몰 수를 나타낸다.

[0087]

[0088] 상기 표 2와 같이 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체의 중합수율을 도 10에 나타내었고, CL/MP=10/1인 경우에 대해 용융온도 및 점도분자량을 측정하여 도 11에 나타내었다.

[0089] 도 10 및 11을 볼 때, 전반적으로 중합수율 및 점도분자량이 우수하며, 특히 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 (HDI)를 개시제로 사용한 경우에 중합수율 및 점도분자량이 우수함을 알 수 있다.

[0090] **실시예 4: 중합 시간을 변화시킨 공중합체의 제조 및 특성 확인**

[0091] 표 3과 같이 중합시간을 실시예 1과 같은 방법으로 변화시키며 나일론 6-모폴리논 공중합체를 제조하였다.

표 3

[0092]

CL/MP	축매		개시제		중합온도	중합시간
	성분	첨가량	성분	첨가량		

10/1	PtB	7몰	CO ₂	3몰	80℃	3일
						4일
						5일
7/1	PtB	7몰	CO ₂	3몰	80℃	3일
						4일
						5일
5/1	PtB	7몰	CO ₂	3몰	80℃	3일
3/1	PtB	7몰	CO ₂	3몰	80℃	3일

* 촉매 및 개시제의 첨가량은 총 원료 단량체 100 몰에 대한 촉매 및 개시제의 첨가 몰 수를 나타낸다.

[0093]

[0094]

상기 표 3과 같이 제조된 나일론 6-모폴리논 공중합체 중 CL/MP=10/1인 경우에 대해 중합수율 및 점도분자량을 측정하여 도 12에 나타내었다. 도 12에서 보듯이, 중합시간이 증가할수록 중합수율 및 점도분자량이 대체적으로 증가함을 알 수 있다.

[0095]

실시예 5: 접촉각 및 표면에너지 분석

[0096]

본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체에 대해 접촉각 및 표면에너지를 측정하여, 그 결과를 하기 표 4에 정리하였다. 또한, 비교를 위하여, 잘 알려진 고분자들의 표면에너지와 접촉각을 하기 표 5에 정리하였다.

표 4

[0097]

CL/MP	촉매	개시제	중합시간	접촉각	표면에너지 γ_s
10/1	PtB 7몰	CO ₂ 3몰	72h	43.85°	44.75mJ/m ²
10/1	PtB 7몰	Acetyl-CL 1몰	24h	35.19°	47.24mJ/m ²
7/1	PtB 7몰	Acetyl-CL 1몰	24h	42.60°	45.13mJ/m ²
3/1	PtB 7몰	Acetyl-CL 1몰	24h	33.61°	47.64mJ/m ²
10/1	PtB 7몰	HDI 3몰	24h	39.08°	46.18mJ/m ²
10/1	PtB 7몰	BzC 3몰	24h	34.16°	47.51mJ/m ²
10/1	PtB 7몰	EI 3몰	24h	20.44°	50.36mJ/m ²
10/1	PtB 7몰	PhI 3몰	24h	25.66°	49.33mJ/m ²

* 촉매 및 개시제의 첨가량은 총 원료 단량체 100 몰에 대한 촉매 및 개시제의 첨가 몰 수를 나타낸다.

표 5

[0098]

고분자명	접촉각	표면에너지 γ_s
폴리비닐알콜(PVOH)	51.0°	37.0mJ/m ²
폴리비닐아세테이트(PVA)	60.6°	35.3mJ/m ²
나일론 6(polycaprolactam)	62.6°	43.9mJ/m ²
나일론 6,6	68.3°	42.2mJ/m ²
나일론 7,7	70.0°	43.0mJ/m ²
폴리설피론(PSU)	70.5°	42.1mJ/m ²
폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)	70.9°	37.5mJ/m ²
나일론 12	72.4°	37.1mJ/m ²
폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)	72.5°	39.0mJ/m ²

[0099]

[0100]

상기 표 4 및 5에서 보듯이, 본 발명의 나일론 6-모폴리논 공중합체는 종래의 다른 나일론 등의 고분자보다 접

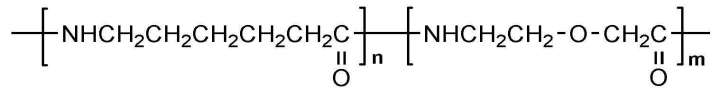
촉각이 낮고 표면에너지가 높으므로, 친수성이 우수함을 알 수 있다.

[0101]

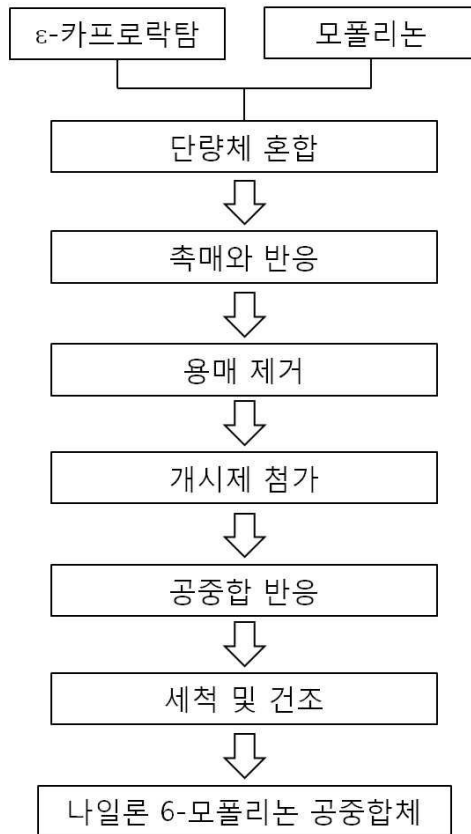
이상, 본 발명을 상기 실시예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 이하에 첨부한 청구범위 내에서 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

도면

도면1



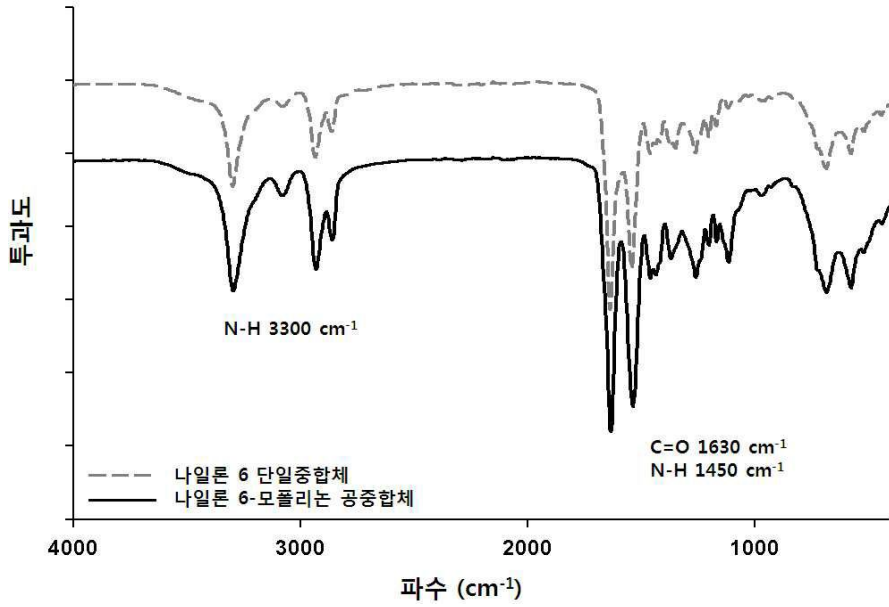
도면2



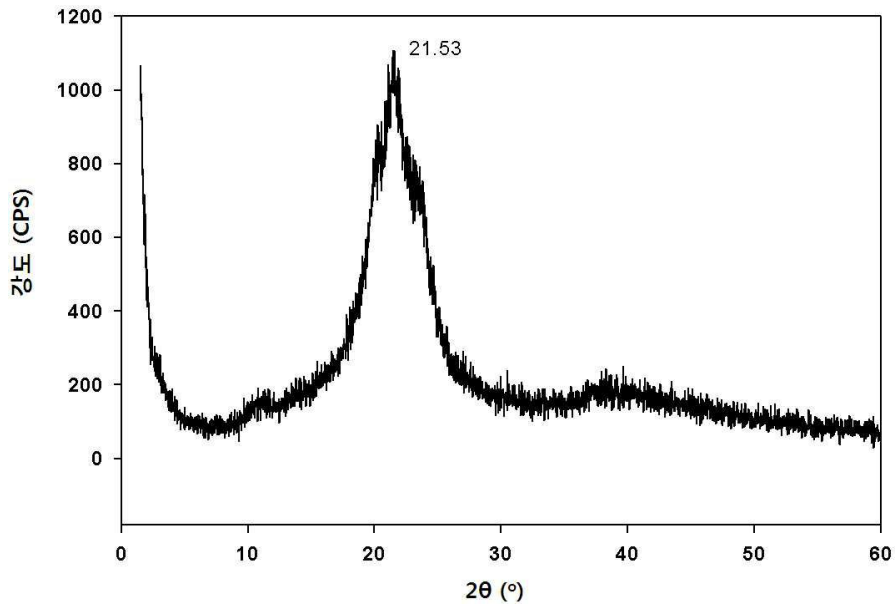
도면3



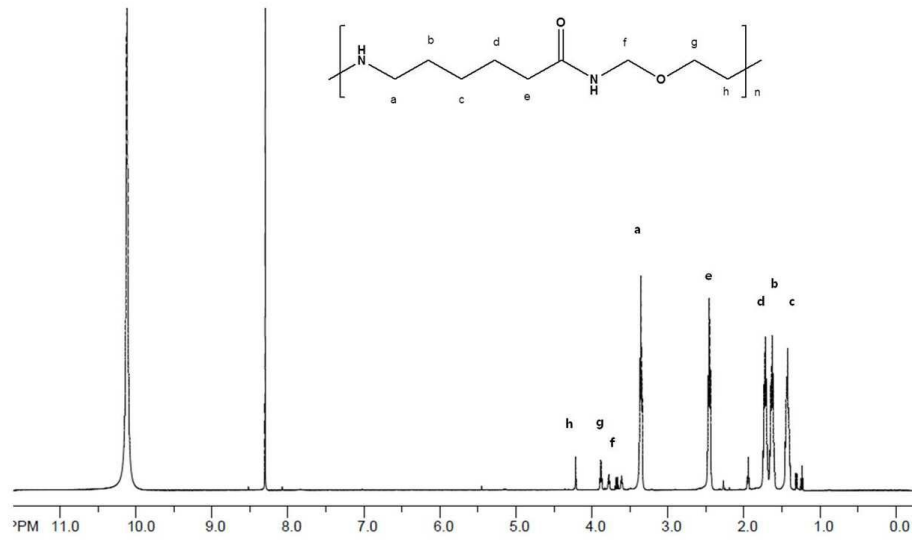
도면4



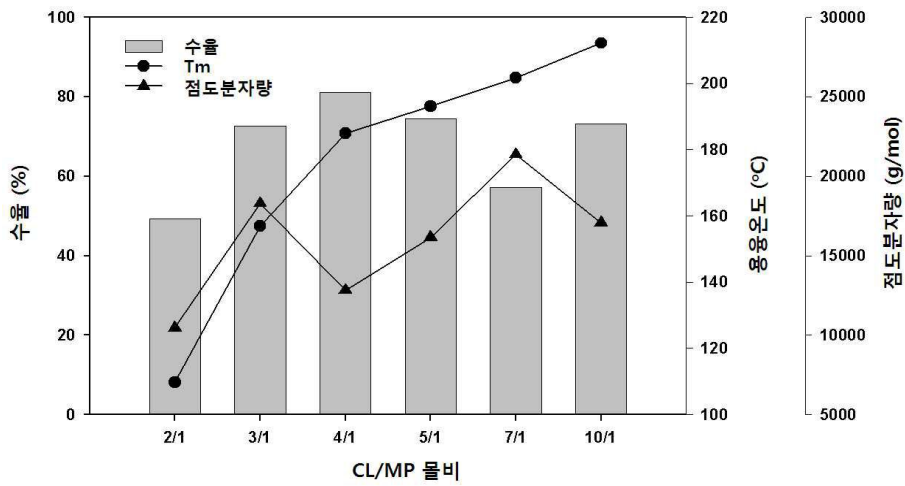
도면5



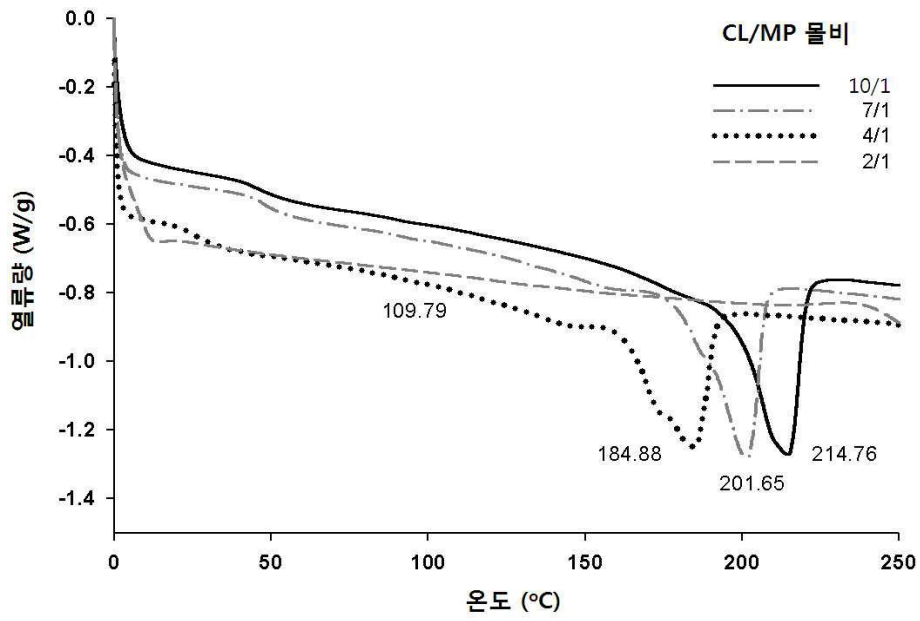
도면6



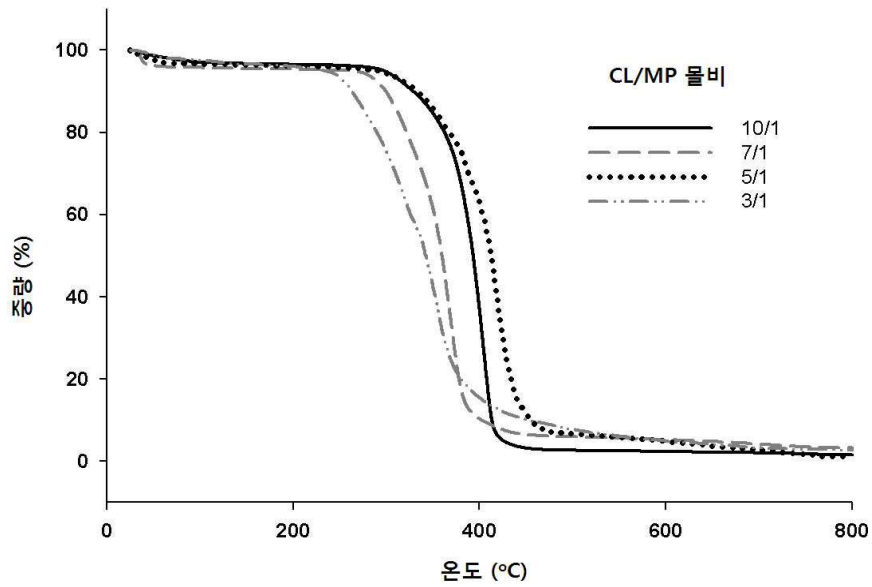
도면7



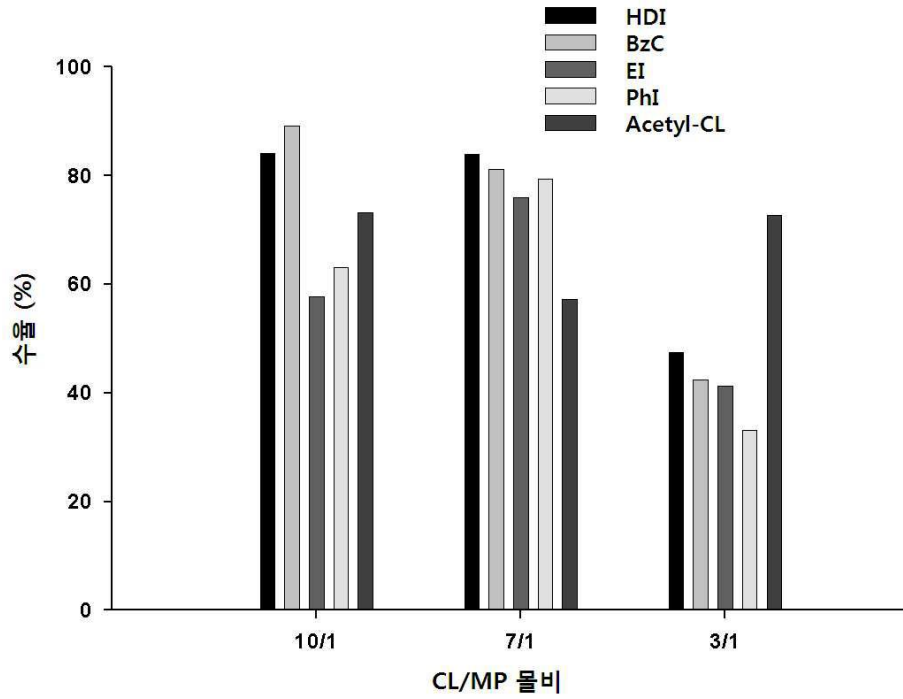
도면8



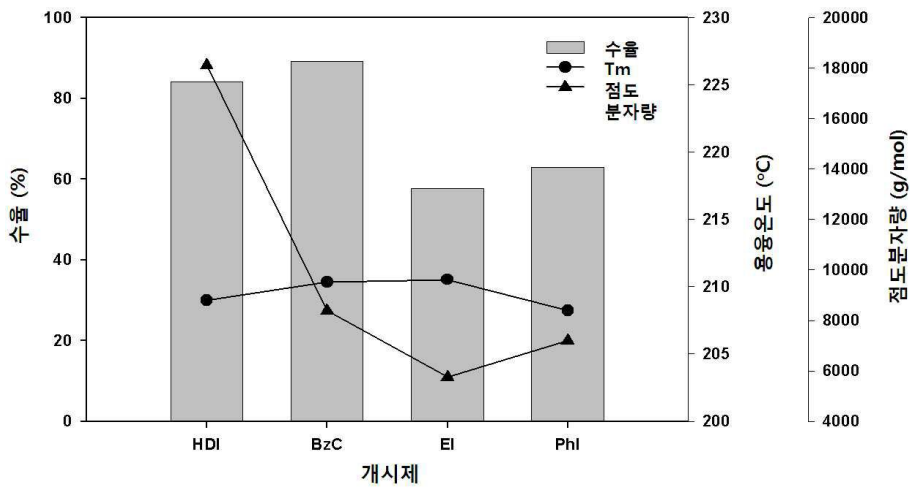
도면9



도면10



도면11



도면12

