(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월17일
(11) 등록번호 10-1441328
(24) 등록일자 2014년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/24 (2006.01) *C08G 69/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0133664
(22) 출원일자 2012년11월23일
심사청구일자 2012년11월23일
(65) 공개번호 10-2014-0066436
(43) 공개일자 2014년06월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1019870001410 B1*
[논문] JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: POLYMER SYMPOSIUM
[논문] JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: POLYMER CHEMISTRY EDITION
[논문] POLYMER BULLETIN
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김혜영
대전 유성구 관들2길 72-8, 201호 (관평동)
제갈종건
대전 유성구 엑스포로 448, 106동 1601호 (전민동, 엑스포아파트)
송봉근
대전 유성구 가정로 43, 103동 1203호 (신성동, 삼성한울아파트)
(74) 대리인
제일특허법인

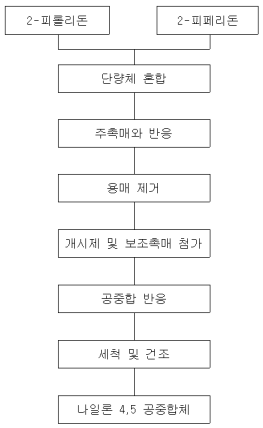
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 **바이오매스 기반의 나일론 4,5 공중합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

단량체로서 2-피롤리돈과 2-피페리돈을 공중합 반응시키는 단계를 포함하여 제조되는 나일론 4,5 공중합체는, 열적 특성 및 분자량 특성이 향상되어 가공성 및 기계적 특성이 우수하므로, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 SI-1209
부처명 기획예산처
연구사업명 정부출연 일반사업
연구과제명 산업바이오 화학기술 기반구축 사업
기 여 율 1/2
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1003338620111310030001164510033276201113
부처명 지식경제부
연구사업명 지식경제기술혁신사업
연구과제명 바이오매스 기반 단량체를 이용한 나일론 4 중합/생산기술
기 여 율 1/2
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

단량체로서 2-피롤리돈 및 2-피페리돈을 이용하고, 주촉매로서 알칼리금속계 화합물 및 보조촉매로서 테트라알킬암모늄계 화합물을 사용하여, 공중합 반응시키는 단계를 포함하되, 상기 2-피롤리돈 및 2-피페리돈이 3.5:1 내지 2.5:1의 몰비로 공중합되는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 보조촉매인 테트라알킬암모늄계 화합물이, 테트라알킬암모늄 할로겐화물, 테트라알킬암모늄 아세테이트 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 테트라알킬암모늄계 화합물이, 테트라C_{1-3}알킬암모늄 클로라이드인 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 공중합 반응이, 개시제로서 아세틸-2-피롤리돈, 이산화탄소, 이소시아네이트계 화합물 또는 이들의 조합을 사용하는 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 개시제가 이산화탄소인 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 보조촉매의 첨가량이 상기 단량체 총 100몰부 기준으로 4 내지 10 몰부인 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 2-피롤리돈이 바이오매스(biomass)로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

2-피롤리돈 및 2-피페리돈이 3.5:1 내지 2.5:1 의 몰비로 공중합된 점도 분자량 10,000 내지 80,000 g/mol인, 나일론 4,5 공중합체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 나일론 4,5 공중합체가, 용융온도가 220 내지 245 ℃인 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 나일론 4,5 공중합체가, 분해온도가 용융온도보다 높고, 그 차이가 15 내지 45 ℃인 것을 특징으로 하는, 나일론 4,5 공중합체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이오매스 기반의 나일론 4,5 공중합체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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.

[0003] 하지만, 이와 같이 생성된 나일론 4는 용융온도(약 260℃)와 분해온도(약 265℃) 간의 온도 차이가 크지 않아 가공이 어려운 단점이 있다.

[0004] 한편, 나일론 5는 2-피페리돈을 단량체로 하여 개환 중합하여 제조할 수 있으며, 중합 조건은 나일론 4와 유사하게 실시할 수 있다.

[0005] 이와 같은 나일론 4 및 나일론 5의 물성을 상호 보완하여 나일론 4,5 공중합체를 제조한다면 보다 유용한 플라스틱 소재로 활용될 수 있을 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2009-128767호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 물성의 나일론 4,5 공중합체, 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적에 따라, 본 발명은 단량체로서 2-피롤리돈 및 2-피페리돈을 이용하고, 주촉매로서 알칼리금속계 화합물 및 보조촉매로서 테트라알킬암모늄계 화합물을 사용하여, 공중합 반응시키는 단계를 포함하는, 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 2-피롤리돈 및 2-피페리돈이 5:1 내지 1:1 의 몰비로 공중합된 점도 분자량 10,000 내지 80,000 g/mol인, 나일론 4,5 공중합체를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 나일론 4,5 공중합체는 분자량 특성 및 열적 특성이 나일론 4보다 향상되어 기계적 특성 및 가공성이 우수하므로, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0010]

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 나일론 4,5 공중합체의 제조방법의 일례를 나타낸 도식이다.

도 2 내지 9는 실시예에서 합성한 나일론 4,5 공중합체들의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10 내지 17은 실시예에서 합성한 나일론 4,5 공중합체들의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 18 내지 29는 실시예에서 합성한 나일론 4,5 공중합체들의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 30 내지 43은 실시예에서 합성한 나일론 4,5 공중합체들의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

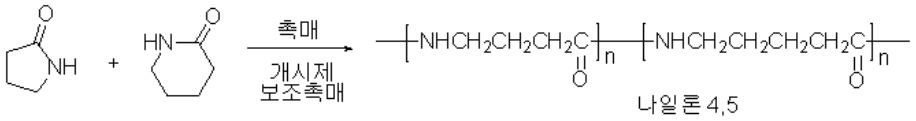
[0012] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0013] **나일론 4,5 공중합체의 제조방법**

[0014] 본 발명에 따른 나일론 4,5 공중합체의 제조방법의 일례를 도 1을 참조하여 설명하면, 먼저 단량체인 2-피롤리돈과 2-피페리돈을 적당한 몰비로 혼합하고, 여기에 주촉매 화합물을 첨가한 뒤 반응시키고, 반응물을 증류를 통해 용매를 제거시키고, 개시제와 보조촉매를 첨가한 뒤, 공중합 반응을 실시한다. 이후 중합물을 세척 및 여과를 통해 정제하고 건조하여, 나일론 4,5 공중합체를 제조한다.

[0015] 본 발명에 따른 나일론 4,5 공중합체의 중합 메커니즘은 다음과 같다.

[0016] 반응식 1

[0017] 

[0018]

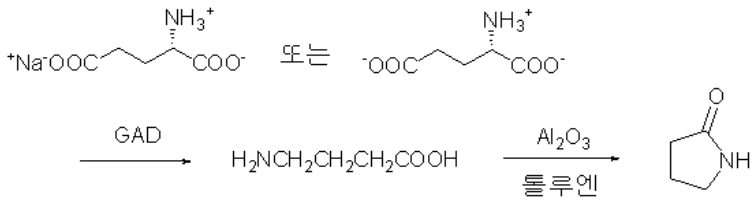
[0019] 이와 같이 본 발명에 따른 나일론 4,5 공중합체의 제조 방법은, 단량체로서 2-피롤리돈과 2-피페리돈을 공중합 반응시키는 단계를 포함한다.

[0020] 상기 공중합 반응의 단량체 중 하나인 2-피롤리돈은 시판되는 물질을 사용하거나, 당업계에 알려진 다양한 합성 방법을 통해 얻어질 수 있다. 예를 들어, 2-피롤리돈은 석유화학의 C4 유분을 이용한 1,4-부탄디올로부터 제조되거나, 4-아미노부틸산 또는 감마-부틸로락톤으로부터 제조될 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 석유화학 원료가 아닌 셀룰로오스, 전분, 글루코스 등과 같은 바이오매스(biomass)로부터 제조될 수 있다. 바이오매스로부터 본 발명의 출발물질인 2-피롤리돈을 제조하는 방법은, 예를 들어 대한민국 공개특허공보 제2009-128767호를 참조할 수 있다. 구체적으로 상기 특허에는 하기 반응식 2에서 보는 바와 같이, 미생물 발효에 의해 생산된 글루탐산 또는 글루탐산나트륨을 출발물질로 하고 글루탐산 디카복실라제(GAD)를 촉매

로 이용하여 4-아미노부틸산을 제조한 뒤 이로부터 촉매 또는 탈수제를 이용하여 2-피롤리돈을 얻는 것을 개시하고 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.

[0022] 반응식 2

[0023] 

[0024] 또한, 상기 공중합 반응의 단량체 중 다른 하나인 2-피페리돈은 탄소수 5 이상의 환상 구조를 갖는 환상 알킬 아마이드이다.

[0025] 상기 2-피롤리돈과 2-피페리돈의 공중합 몰비는 9:1 내지 1:1일 수 있고, 더욱 구체적으로는 5:1 내지 1:1일 수 있으며, 보다 한정한다면 4:1 내지 2:1 일 수 있고, 특히 3.5:1 내지 2.5:1 일 수 있다. 공중합 몰비가 상기 범위 내일 때, 수득된 공중합체의 열 가공성이 더욱 우수해질 수 있고, 물리적 성질 또는 분자량이 더욱 우수해질 수 있다.

[0026] 상기 공중합 반응의 주촉매로는, 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.

[0027] 주촉매의 첨가량은 상기 단량체 총 100몰부를 기준으로 1 내지 10 몰부일 수 있고, 더욱 한정한다면 4 내지 10 몰부일 수 있다. 주촉매의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 공중합체의 분자량, 수율 및 열가공성 면에서 보다 우수해질 수 있다.

[0028] 상기 공중합 반응의 보조촉매로는, 테트라알킬암모늄계 화합물을 사용하며, 예를 들어 테트라알킬암모늄 할로겐화물, 테트라알킬암모늄 아세테이트, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 테트라C_{1-3}알킬암모늄 할로겐화물, 테트라C_{1-3}알킬암모늄 아세테이트 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 더욱 구체적인 예시로는 테트라메틸암모늄 아세테이트(TMAA), 테트라메틸암모늄 브로마이드(TMAB), 테트라메틸암모늄 클로라이드(TMAC), 테트라에틸암모늄 클로라이드(TEAC), 테트라프로필암모늄 클로라이드(TPAC), 및 이들의 조합을 사용할 수 있다. 특히 이들 중에서 테트라C_{1-3}알킬암모늄 클로라이드, 그 중에서도 테트라메틸암모늄 클로라이드(TMAC)를 사용할 수 있다.

[0029] 보조촉매의 첨가량은 상기 단량체 총 100몰부를 기준으로 1 내지 10 몰부일 수 있고, 더욱 한정한다면 4 내지 10 몰부일 수 있다. 보조촉매의 첨가량이 상기 범위일 때, 수득된 공중합체의 분자량, 수율 및 열가공성 면에서 보다 우수해질 수 있다.

[0030] 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 C_{1-3}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.

[0031] 개시제의 첨가량은 상기 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.

[0032] 본 발명에 따른 공중합 반응시의 반응 온도는 40 내지 60 ℃일 수 있고, 더욱 한정한다면 40 내지 50 ℃일 수 있다. 반응 온도가 상기 범위 내일 때, 최종 공중합체의 열가공성, 내열성, 분자량이 보다 우수해질 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 공중합 반응시의 반응 시간은 24 내지 120 시간일 수 있다. 반응 시간이 상기 범위 내일 때, 최종 공중합체의 분자량이 보다 우수해지고 생성된 공중합체의 수득이 더욱 용이해질 수 있다.

[0034] 반응이 완료되어 생성된 공중합체는 세척 및 건조 단계를 거칠 수 있다.

[0035] 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.

[0036] 또한, 상기 건조는 세척된 중합체에 대해서 40 내지 50 ℃의 오븐에서 12 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다.

[0037] **나일론 4,5 공중합체**

[0038] 또한 본 발명은 2-피롤리돈과 2-피페리돈이 공중합된 나일론 4,5 공중합체를 제공한다.

[0039] 본 발명의 나일론 4,5 공중합체에서 단량체인 2-피롤리돈과 2-피페리돈의 공중합 몰비는 9:1 내지 1:1일 수 있고, 더욱 구체적으로는 5:1 내지 1:1일 수 있으며, 보다 한정한다면 4:1 내지 2:1 일 수 있고, 특히 3.5:1 내지 2.5:1 일 수 있다.

[0040] 본 발명의 나일론 4,5 공중합체는 점도 분자량이 높아서 기계적 특성이 우수하며, 예를 들어 점도 분자량이 2,000 내지 100,000 g/mol의 범위일 수 있고, 보다 한정한다면 10,000 내지 80,000 g/mol의 범위일 수 있으며, 더욱 한정한다면 15,000 내지 60,000 g/mol의 범위일 수 있다.

[0041] 본 발명의 나일론 4,5 공중합체는 용융온도가 분해온도보다 낮아 우수한 성형성을 발휘할 수 있으며, 예를 들어 분해온도와 용융온도의 차이값(분해온도-용융온도)이 5℃ 초과일 수 있고, 보다 구체적으로는 차이값이 10 내지 50 ℃일 수 있으며, 더욱 한정한다면 차이값이 15 내지 45 ℃의 범위일 수 있다.

[0042] 본 발명의 나일론 4,5 공중합체는 용융온도가 나일론 4 의 용융온도보다 낮으며, 예를 들어 용융온도가 260℃ 미만일 수 있고, 보다 구체적으로는 200 내지 250 ℃일 수 있으며, 더욱 한정한다면 220 내지 245 ℃의 범위일 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 나일론 4,5 공중합체는 분해온도가 240℃ 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 250 내지 270 ℃일 수 있으며, 더욱 한정한다면 260 내지 265 ℃의 범위일 수 있다.

[0044] 이와 같은 나일론 4,5 공중합체는 상기 전술한 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0045] 본 발명의 나일론 4,5 공중합체는, 가공성이 우수하고 기계적 물성 등이 우수하며, 바이오매스를 원료로 할 수 있는 환경 친화적인 고분자이다.

[0046] 본 발명의 나일론 4,5 공중합체는, 자동차산업, 전기전자산업, 포장재산업, 의류/섬유산업, 건축부품산업 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0047] **나일론 4,5 공중합체의 제조 실시예 및 물성 평가**

[0048] 이하에서는 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 설명한다. 단 본 발명의 범위가 이들 실시예만으로 한정되지는 않는다.

[0049] **실시예에서 사용된 시약 및 재료**

[0050] (1) 단량체: 2-피롤리돈(m.p.25℃, Sigma-Aldrich사), 2-피페리돈(m.p.35~40℃, Sigma-Aldrich사)

[0051] (2) 개시제: 이산화탄소(CO_2 가스), 아세틸-2-피롤리돈(Ac-2-PD, TCI사), 벤조일 클로라이드(BzC, Sigma-Aldrich사), 에틸 이소시아네이트(EI, Sigma-Aldrich사), 프로필 이소시아네이트(PI, Sigma-Aldrich사), 4-클로로페닐 이소시아네이트(CPhI, Sigma-Aldrich사)

[0052] (3) 보조촉매: 테트라메틸암모늄 클로라이드(TMAC, TCI사), 테트라메틸암모늄 아세테이트(TMAA, TCI사), 테트라메틸암모늄 브로마이드(TMAB, TCI사), 테트라에틸암모늄 클로라이드(TEAC, TCI사), 테트라프로필암모늄 클로라이드(TPAC, TCI사)

[0053] (4) 포름산, 테트라하이드로퓨란(THF) 등은 별도의 정제없이 그대로 사용하였다.

[0054] **나일론 4,5 공중합체의 중합 방법**

[0055] 단량체로서 2-피롤리돈 및 2-피페리돈을 적절한 몰비로 용매인 물에 첨가하고, 여기에 주촉매를 첨가 반응시켰다. 반응 완료 후, 물이 완전히 제거되도록 2~3시간 증류시켰다. 이후 단량체의 융점보다 약간 높은 온도까지 냉각한 후, 개시제를 첨가하고, 보조촉매를 첨가한 뒤, 40℃의 오일 배쓰에서 24시간 동안 공중합 반응시켰다. 공중합이 끝난 후 미반응 단량체 등을 제거하기 위하여 포름산에 녹인 후 테트라하이드로퓨란(THF)에 침전시켜 세척 및 여과하고, 50℃ 진공 오븐에서 12시간 정도 건조하였다.

[0056] **나일론 4,5 공중합체의 물성 측정 방법**

[0057] (1) 점도 분자량

[0058] 실시예에서 제조된 나일론 4,5 공중합체 0.03g을 95% 포름산 6mL에 녹인 후 수조에서 30℃로 유지하면서 오스트발트(Ostwald) 점도계(SCHOTT사)로 측정하였다. 점도 분자량 계산식은 다음과 같다:

[0059] $$[\eta] = \left(\frac{3}{c}\right)(\eta_{rel}^{\frac{1}{3}} - 1), \quad [\eta] = 3.98 \times 10^{-4}\,\overline{M}_{\eta}^{0.77}$$

[0060] 상기 식에서, η은 중합체 용액의 점도이고, c는 농도이고, η_{rel}은 상대 점도이고, M_{η}은 점도 분자량이다.

[0061] (2) DSC 분석

[0062] DSC 분석은 시차주사열량계(DSC, TA Q1000, TA instrument사)를 사용하여 수행하였다. 실시예에서 제조된 나일론 4,5 공중합체 2~5mg을 알루미늄 팬에 취하여 질소하에서 열 이력을 제거하기 위해 10℃/min의 승온 속도로 -20~250℃(1차 가열)까지 승온시킨 다음 강온시키고 다시 -20~300℃(2차 가열) 까지 승온하여 유리전이온도(Tg) 및 용융점(Tm) 을 측정하였으며, 그 결과를 도 2 내지 9에 나타내었다.

[0063] (3) TGA 분석

[0064] TGA 분석은 열중량 분석기(themogravimetric analyzer, TA Q500, TA instrument사)를 사용하여 수행하였다. 실시예에서 제조된 나일론 4,5 공중합체를 실온에서 800℃까지 10℃/min의 속도로 승온하면서 온도에 따른 무게 감소와 분해온도를 측정하였으며, 그 결과를 도 10 내지 17에 나타내었다.

[0065] (4) XRD 분석

[0066] 실시예에서 제조된 나일론 4,5 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 데이터를 얻었다.

[0067] 그 결과를 도 18 내지 29에 나타내었으며, 이들 결과를 볼 때 2Θ 값이 20° 와 23° 부근에서 결정회절 패턴이 나타남을 알 수 있으며, 고유의 2Θ 값이 꾸준히 나타나고 있으므로, 함량, 개시제 등에 따라 피크의 강도는 달라지지만 결정 구조는 변하지 않음을 알 수 있다.

[0068] (5) FT-IR 측정

[0069] 나일론 4,5 공중합체의 구조확인을 위하여 푸리에 변환 적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)으로 측정하였다. FT-IR은 400cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지 스캔하였다.

[0070] 그 결과를 도 30 내지 43에 나타내었으며, 이들 결과를 볼 때 일차 아마이드 피크(N-H stretch peak 3300 cm^{-1}), C=O 피크(1640 cm^{-1}), 및 이차 아마이드 피크(bending peak 1540cm^{-1})가 공중합 아마이드의 전형적인 피크를 나타내므로, 나일론 4,5 공중합체의 중합이 잘 되었음을 알 수 있다.

[0071] **단량체 몰비 및 개시제 변화에 따른 실시예**

[0072] 단량체 비율과 개시제 종류를 변화시켜가며 나일론 4,5 공중합체를 제조한 뒤, 이들의 물성을 평가하여, 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0073]

실시예 번호			120828	120717	120827
단량체	2-피롤리돈/2-피페리돈	몰비율	3:1	2:1	3:1
개시제	아세틸-2-피롤리돈	몰부	0.5	0.5	-
	이산화탄소	몰부	-	-	0.5
주촉매	포타슘 t-부톡사이드	몰부	5	5	5
보조촉매	TMAC	몰부	5	5	5
중합반응	온도/시간	℃/h	40/24	40/24	40/24
결과 중합체	수율	%	31.6	29.1	22.2
	용융온도	℃	241.91	226.80	226.07
	분해온도	℃	259.45	244.15	265.57
* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함					

[0074] 상기 표 1에서 보듯이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 4,5 공중합체들은 나일론 4 보다 용융온도가 낮았다. 이 때, 단량체 비율을 달리한 공중합체를 비교할 때 2-피롤리돈:2-피페리돈의 비율이 3:1인 경우가 2:1인 경우보다 수율 면에서 더 높았고, 2-피페리돈이 더 많이 들어간 2:1의 비율인 경우에는 용융온도가 더 낮아졌음을 알 수 있다. 또한 개시제를 아세틸-2-피롤리돈을 사용하였을 때보다 CO_2를 사용하였을 때 용융온도가 낮아졌다. 하지만 CO_2를 사용하였을 때에는 반응속도가 느려 수율은 더 낮아졌음을 알 수 있다.

[0075] **촉매 첨가량 변화에 따른 실시예**

[0076] 주촉매 및 보조촉매의 첨가량을 변화시켜가며 나일론 4,5 공중합체를 제조한 뒤, 이들의 물성을 평가하여, 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

실시예 번호			120905	120827	120910	121016
단량체	2-피롤리돈/2-피페리돈	몰비율	3:1	3:1	3:1	3:1
개시제	이산화탄소	몰부	0.5	0.5	0.5	0.5
주촉매	포타슘 t-부톡사이드	몰부	3	5	7	9
보조촉매	TMAC	몰부	3	5	7	9
중합반응	온도/시간	℃/h	40/24	40/24	40/24	40/24
결과 중합체	점도분자량	g/mol	17,116	58,774	52,277	44,822
* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함						

[0077]

[0078] 상기 표 2 에서 보듯이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 4,5 공중합체들은 점도분자량 면에서 우수한 물성을 나타내었다. 이 때 촉매량의 변화에 따른 공중합체의 점도분자량은 촉매의 첨가량이 단량체 100 몰부에 대해 5 몰부일 때 가장 높았다.

[0079] **보조촉매 종류 변화에 따른 실시예**

[0080] 보조촉매의 종류를 변화시켜가며 나일론 4,5 공중합체를 제조한 뒤, 이들의 물성을 평가하여, 하기 표 3에 정리하였다.

표 3

실시예 번호			120827	120813	121004	120924	120925
단량체	2-피롤리돈/2-피페리돈	몰비율	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
개시제	이산화탄소	몰부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
주촉매	포타슘 t-부톡사이드	몰부	5	5	5	5	5
보조촉매	종류		TMAC	TMAA	TMAB	TEAC	TPAC
	첨가량	몰부	5	5	5	5	5
중합반응	온도/시간	℃/h	40/24	40/24	40/24	40/24	40/24
결과 중합체	점도분자량	g/mol	58,774	10,345	미측정	16,129	34,974
	용융온도	℃	226.07	231.89	미측정	230.07	235.32
	분해온도	℃	265.57	미측정	미측정	249.09	264.04
* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함.							

[0081]

[0082] 상기 표 3에서 보듯이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 4,5 공중합체들은 나일론 4 보다 용융온도가 낮고 점도분자량도 대체로 우수하였다. 특히, 다른 보조촉매와 비교했을 때 TMAC를 보조촉매로 사용한 나일론 4,5

공중합체의 용융온도가 낮고 분자량이 높았다.

[0083] **개시제 종류 변화에 따른 실시예**

[0084] 개시제의 종류를 변화시켜가며 나일론 4,5 공중합체를 제조한 뒤, 이들의 물성을 평가하여, 하기 표 4에 정리하였다.

표 4

실시예 번호			120827	120828	120913	121008	121009	121010
단량체	2-피롤리돈 /2-피페리돈	몰비율	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
개시제	종류		CO_2	Ac-2-PD	BzC	EI	PI	CPhI
	첨가량	몰부	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
주촉매	PtB	몰부	5	5	5	5	5	5
보조촉매	TMAC	몰부	5	5	5	5	5	5
중합반응	온도/시간	℃/h	40/24	40/24	40/24	40/24	40/24	40/24
결과 중합체	수율	%	22.2	31.6	39.4	51	52.7	39.3
	용융온도	℃	226.07	241.91	221.07	243.21	231.58	미측정
	분해온도	℃	265.57	259.45	250.38	250.55	260.14	미측정
* 함량 단위 "몰부"는 총 원료 단량체 100 몰부를 기준으로 함.								

[0085]

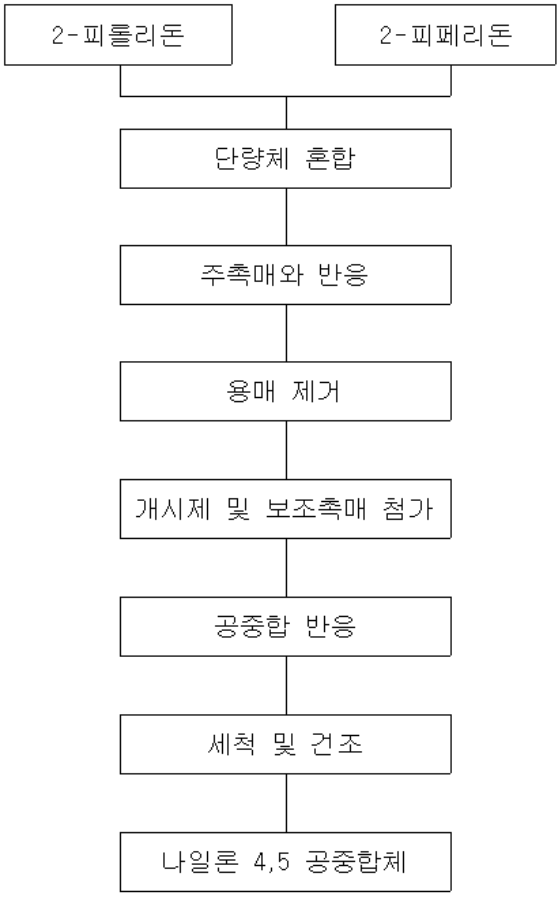
[0086] 상기 표 4에서 보듯이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 나일론 4,5 공중합체들은 나일론 4 보다 용융온도가 낮았다. 특히, 개시제를 CO_2로 사용하였을 경우에 분해온도와 용융온도와의 차이가 가장 크게 나타났다.

[0087]

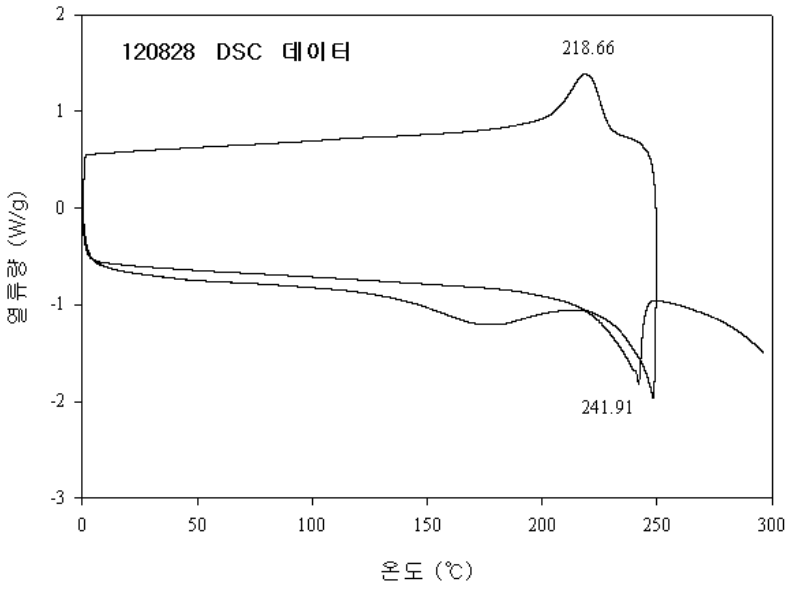
[0088] 이들 결과를 종합해 볼 때, 본 발명의 나일론 4,5 공중합체는 종래의 나일론 4보다 용융온도를 낮추어 용융점과 분해점간의 차이를 크게 함으로써 우수한 가공성을 가질 수 있다. 또한, 그 외 분자량 등의 물성 면에서도 부족하지 않음을 알 수 있다.

도면

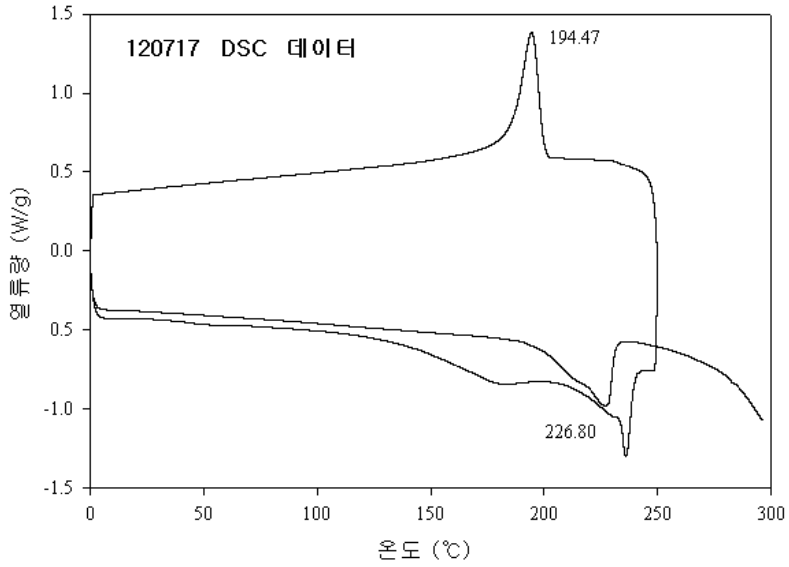
도면1


2-피롤리돈
2-피페리돈
단량체 혼합
주촉매와 반응
용매 제거
개시제 및 보조촉매 첨가
공중합 반응
세척 및 건조
나일론 4,5 공중합체

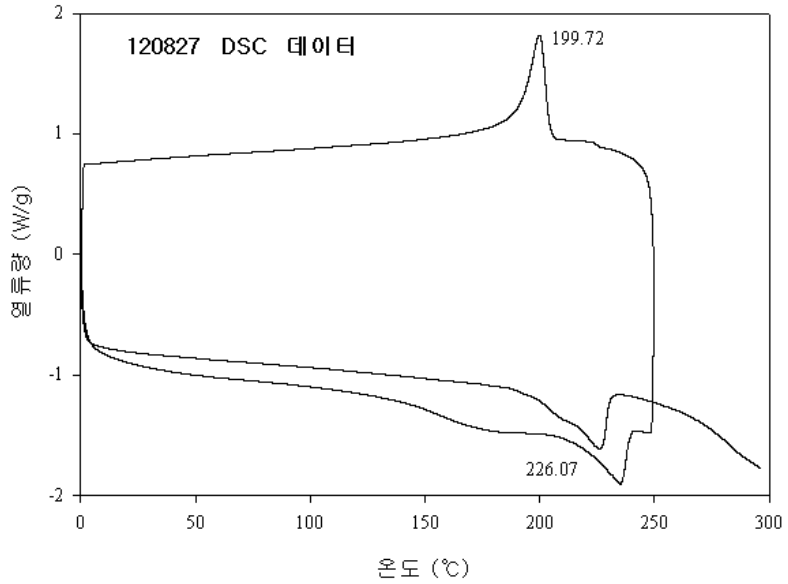
도면2


120828 DSC 데이터
218.66
241.91
열류량 (W/g)
온도 (℃)
2
1
0
-1
-2
-3
0
50
100
150
200
250
300

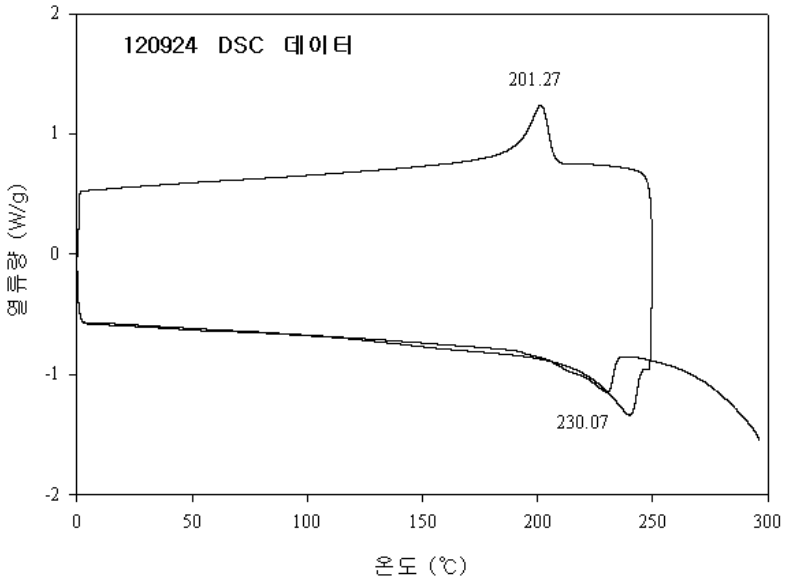
도면3


120717 DSC 데이터
194.47
226.80
열류량 (W/g)
온도 (℃)
1.5
1.0
0.5
0.0
0.5
-1.0
-1.5
0
50
100
150
200
250
300

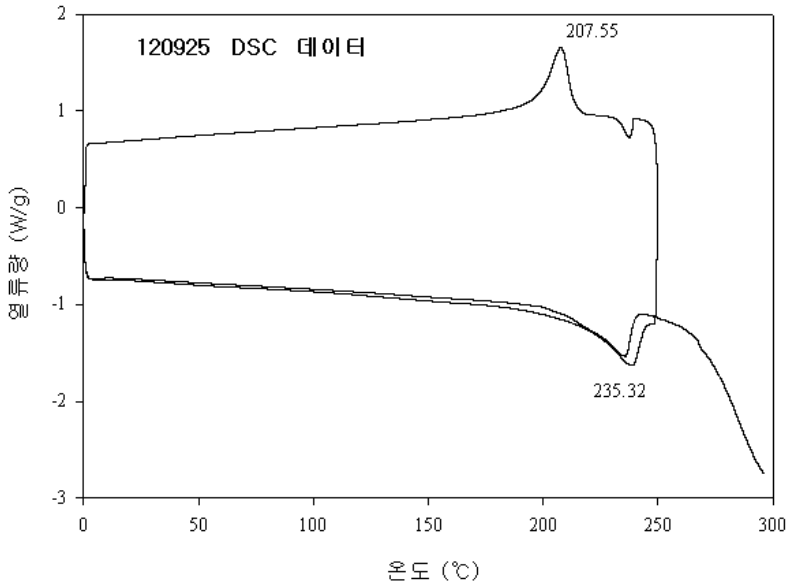
도면4


120827 DSC 데이터
199.72
226.07
열류량 (W/g)
온도 (℃)
2
1
0
-1
-2
0
50
100
150
200
250
300

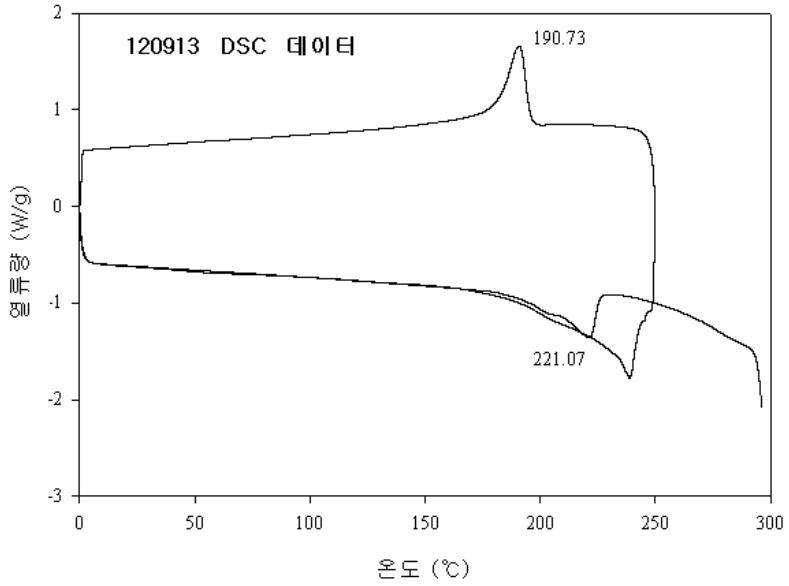
도면5


120924 DSC 데이터
201.27
230.07
열류량 (W/g)
온도 (℃)
2
1
0
-1
-2
0
50
100
150
200
250
300

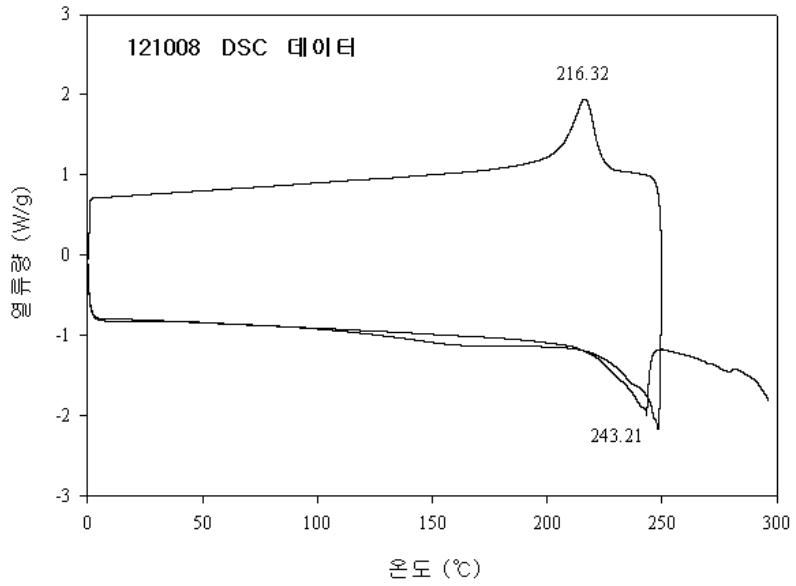
도면6


120925 DSC 데이터
207.55
235.32
열류량 (W/g)
온도 (℃)
2
1
0
-1
-2
-3
0
50
100
150
200
250
300

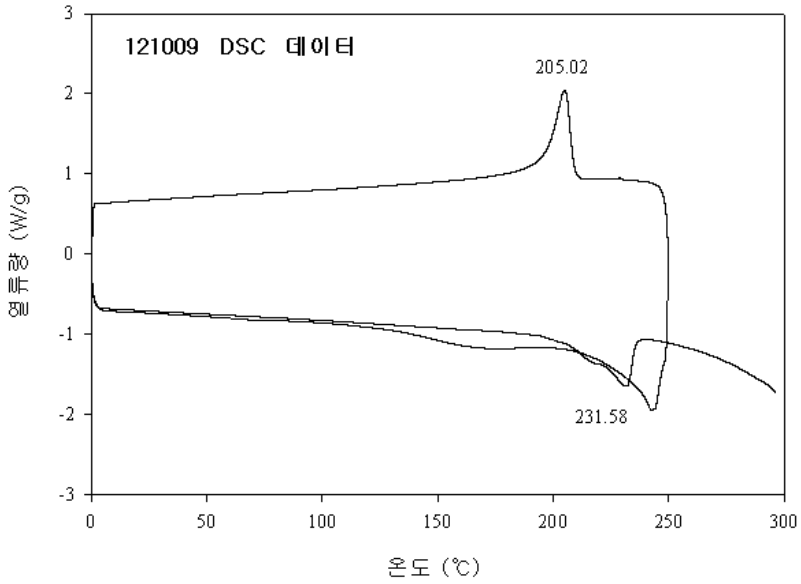
도면7


120913 DSC 데이터
190.73
221.07
열류량 (W/g)
온도 (℃)
2
1
0
-1
-2
-3
0
50
100
150
200
250
300

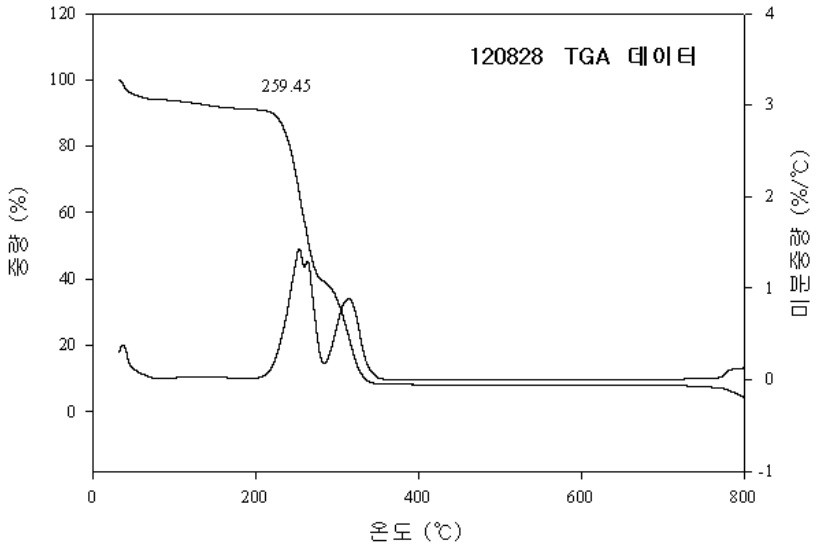
도면8


121008 DSC 데이터
216.32
243.21
열류량 (W/g)
온도 (℃)
3
2
1
0
-1
-2
-3
0
50
100
150
200
250
300

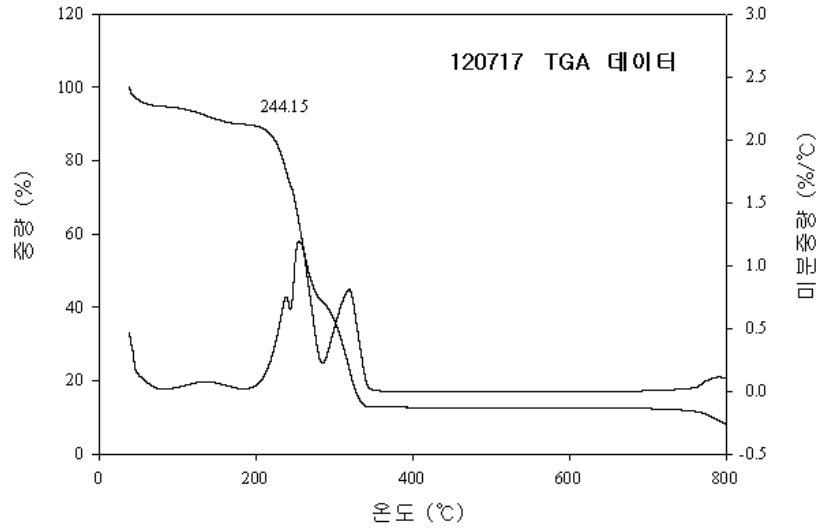
도면9


121009 DSC 데이터
205.02
231.58
열흐름량 (W/g)
온도 (℃)
3
2
1
0
-1
-2
-3
0
50
100
150
200
250
300

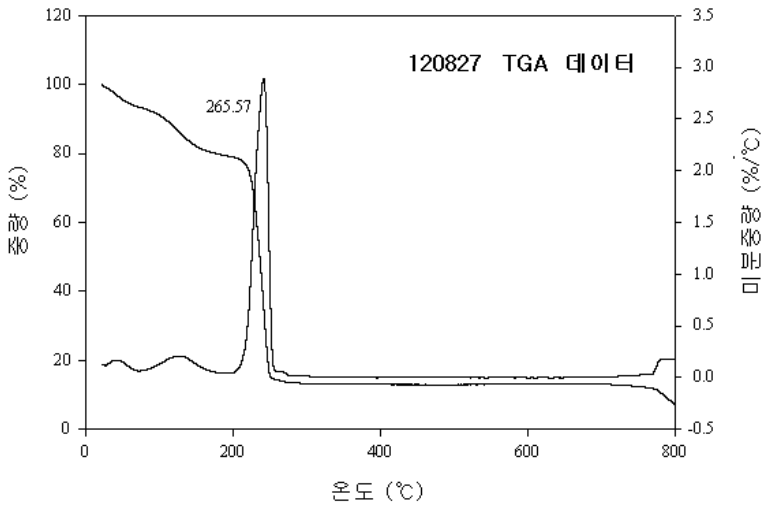
도면10


120828 TGA 데이터
259.45
중량 (%)
미분중량 (%/℃)
온도 (℃)
120
100
80
60
40
20
0
4
3
2
1
0
-1
0
200
400
600
800

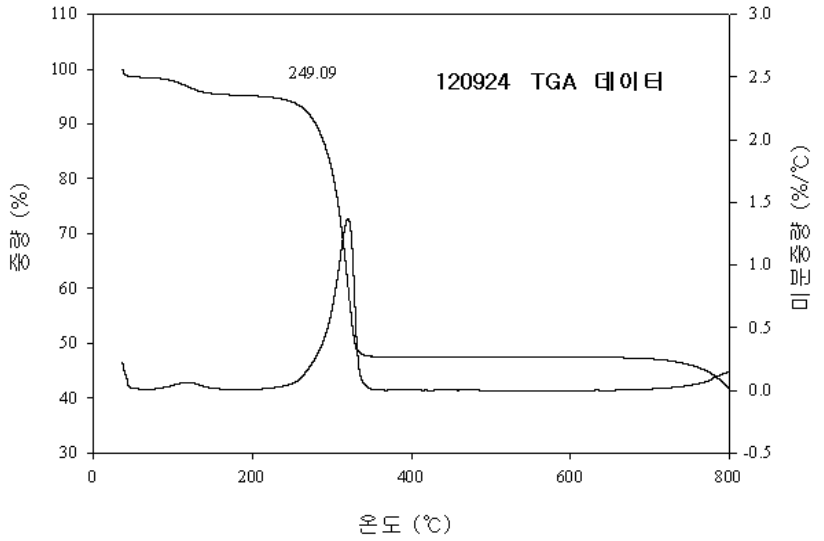
도면11



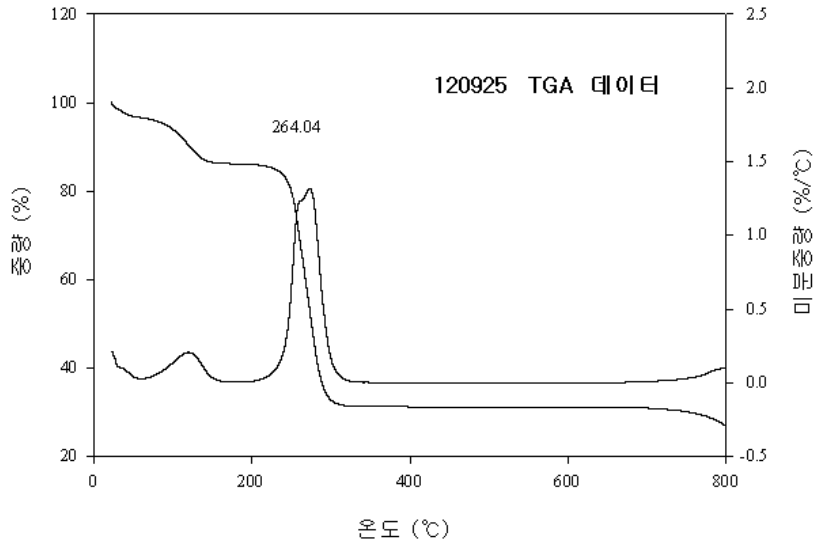
도면12



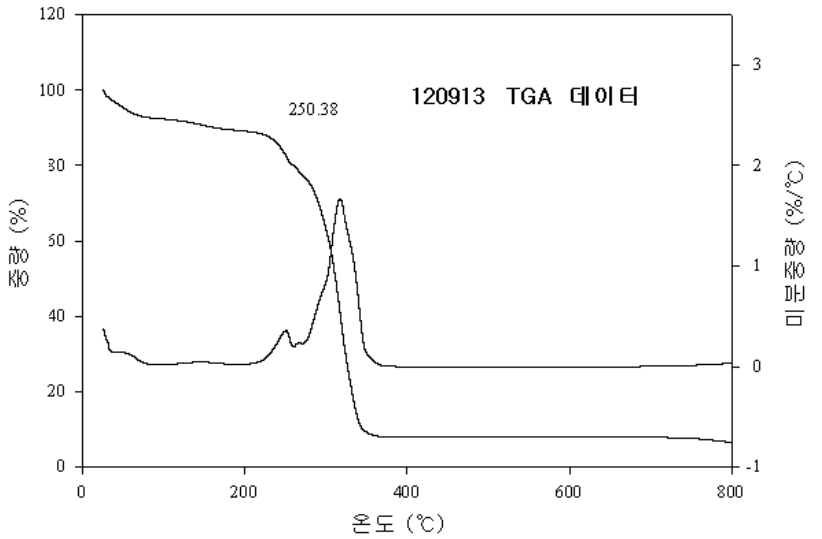
도면13



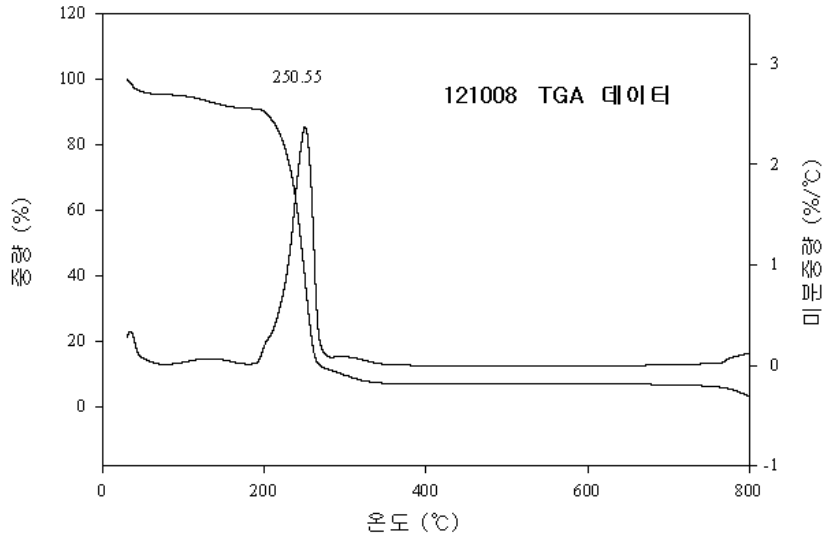
도면14


120925 TGA 데이터
264.04
중량 (%)
미분중량 (%/℃)
온도 (℃)
120
100
80
60
40
20
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
0
200
400
600
800

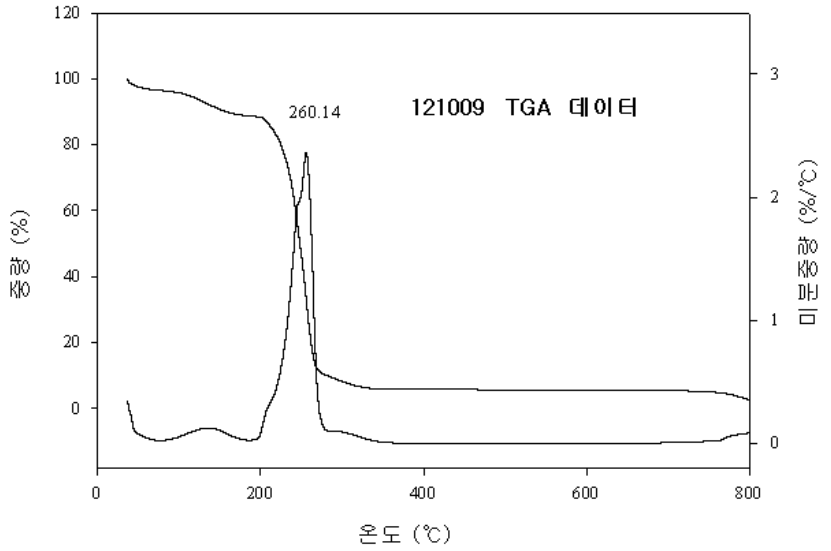
도면15


120913 TGA 데이터
250.38
중량 (%)
미분중량 (%/℃)
온도 (℃)
120
100
30
50
40
20
0
3
2
1
0
-1
0
200
400
600
800

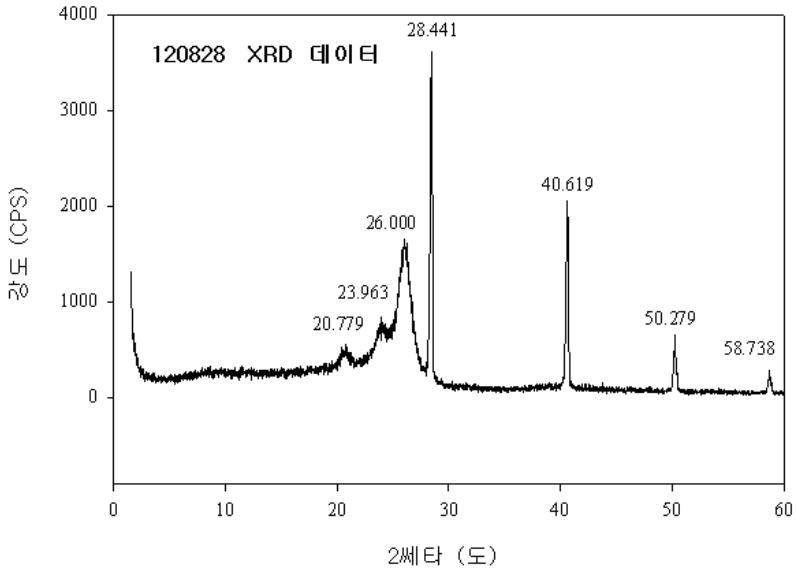
도면16


250.55
121008 TGA 데이터
중량 (%)
미분중량 (%/℃)
온도 (℃)
120
100
80
60
40
20
0
3
2
1
0
-1
0
200
400
600
800

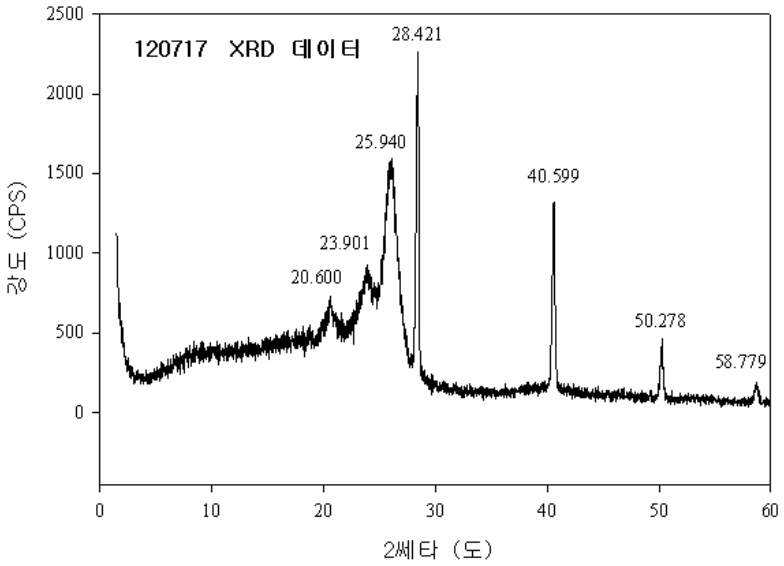
도면17


260.14
121009 TGA 데이터
중량 (%)
미분중량 (%/℃)
온도 (℃)
120
100
80
60
40
20
0
3
2
1
0
0
200
400
600
800

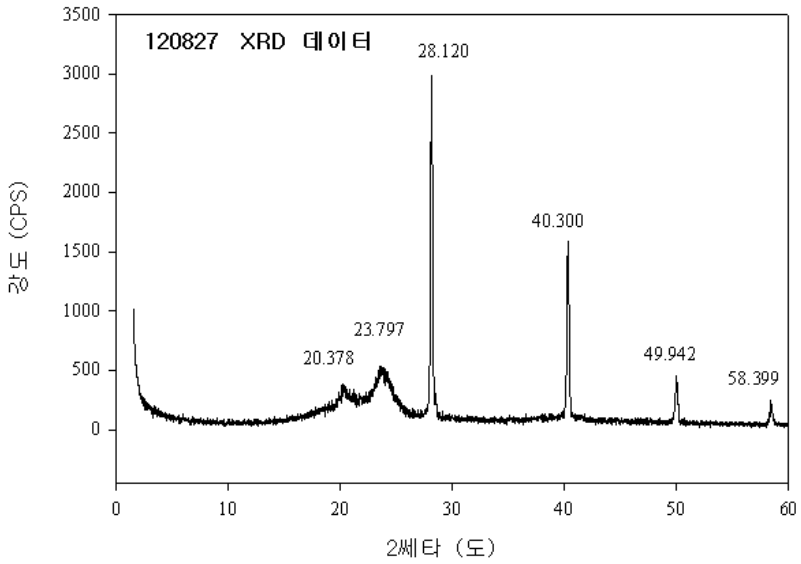
도면18


120828 XRD 데이터
28.441
40.619
26.000
23.963
20.779
50.279
58.738
강도 (CPS)
2세타 (도)
4000
3000
2000
1000
0
0
10
20
30
40
50
60

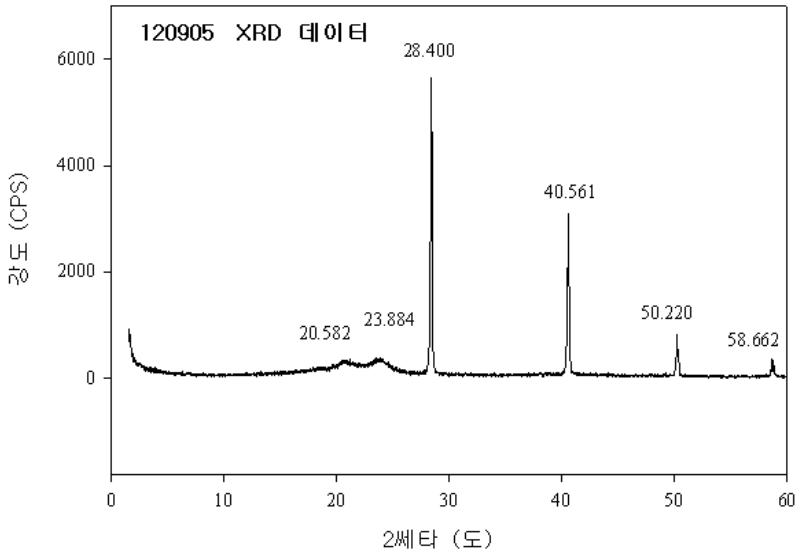
도면19


120717 XRD 데이터
28.421
25.940
40.599
23.901
20.600
50.278
58.779
강도 (CPS)
2세타 (도)
2500
2000
1500
1000
500
0
0
10
20
30
40
50
60

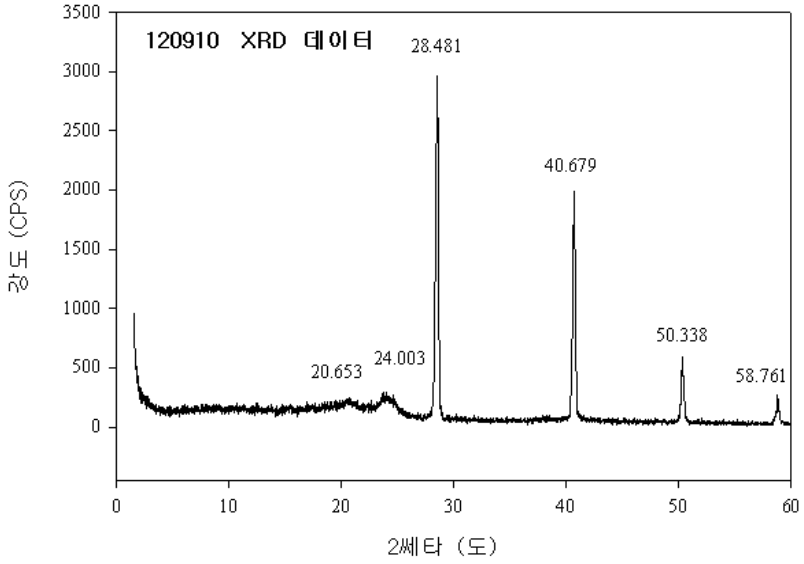
도면20


120827 XRD 데이터
28.120
40.300
23.797
20.378
49.942
58.399
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

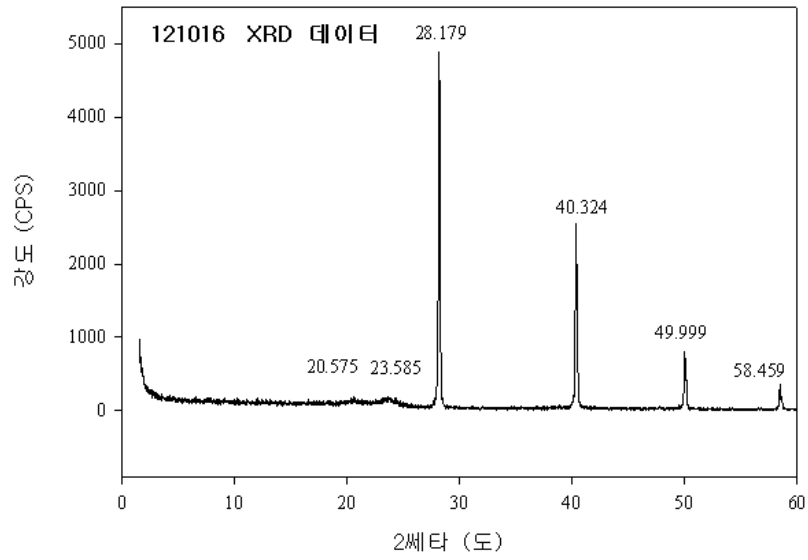
도면21


120905 XRD 데이터
28.400
40.561
20.582
23.884
50.220
58.662
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

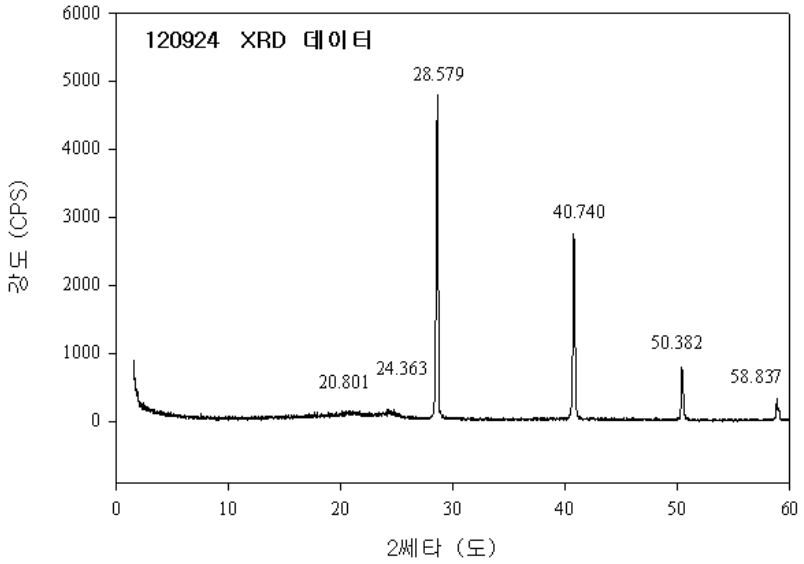
도면22


120910 XRD 데이터
28.481
40.679
50.338
58.761
20.653
24.003
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

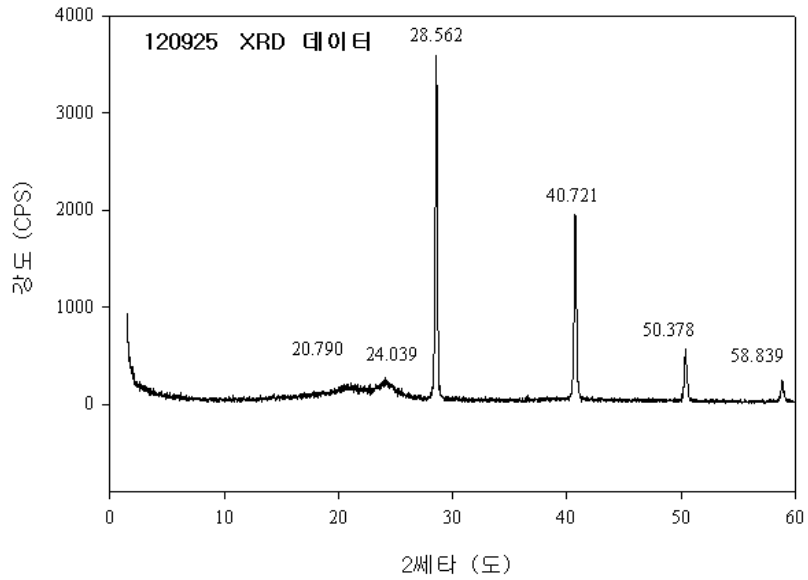
도면23


121016 XRD 데이터
28.179
40.324
49.999
58.459
20.575
23.585
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

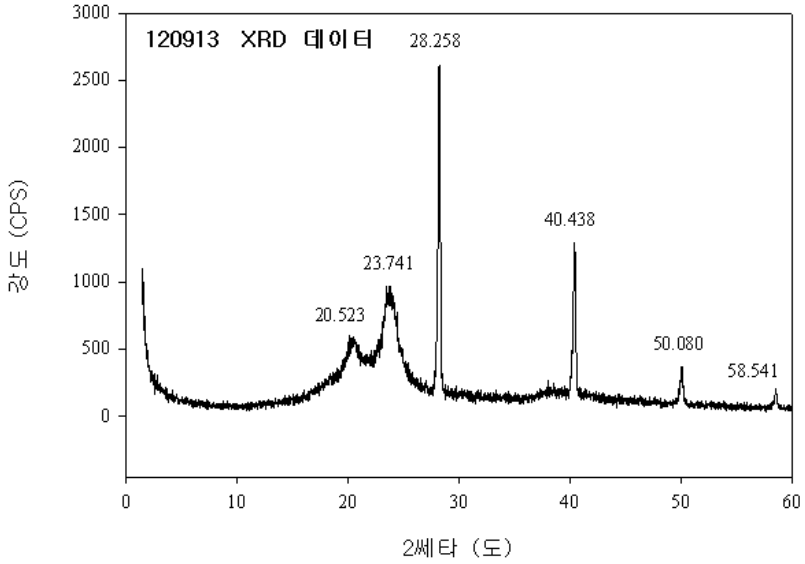
도면24


120924 XRD 데이터
28.579
40.740
50.382
58.837
20.801
24.363
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

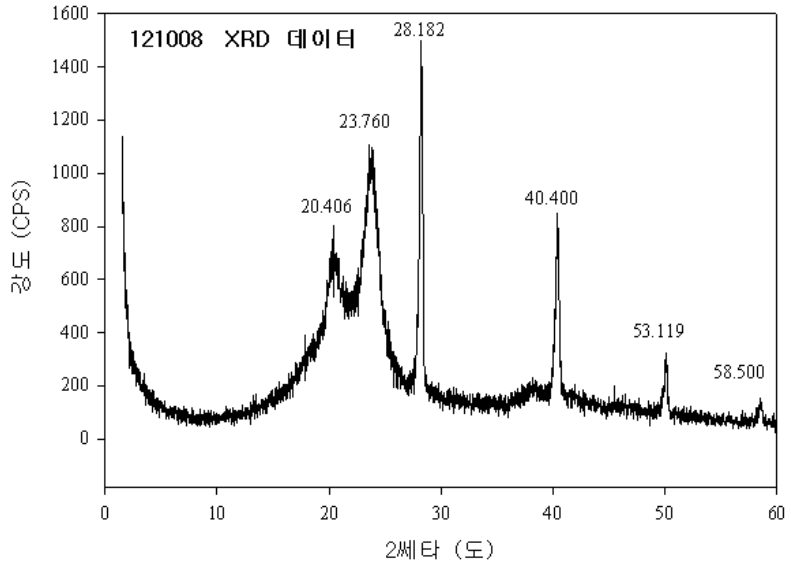
도면25


120925 XRD 데이터
28.562
40.721
50.378
58.839
20.790
24.039
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

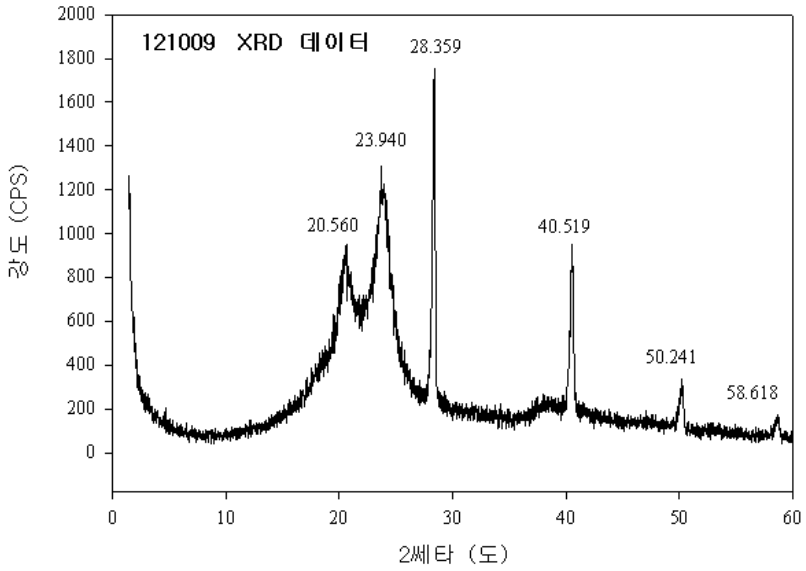
도면26


120913 XRD 데이터
28.258
40.438
23.741
20.523
50.080
58.541
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

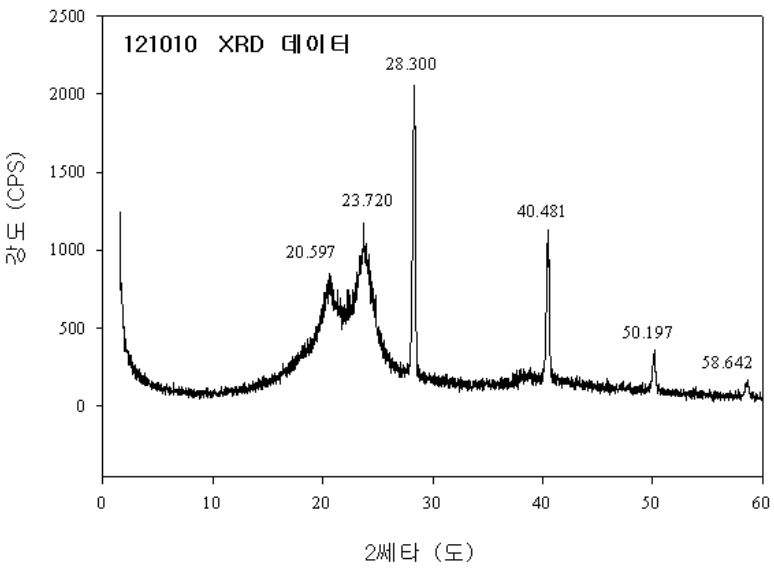
도면27


121008 XRD 데이터
28.182
23.760
20.406
40.400
53.119
58.500
강도 (CPS)
2쎄타 (도)

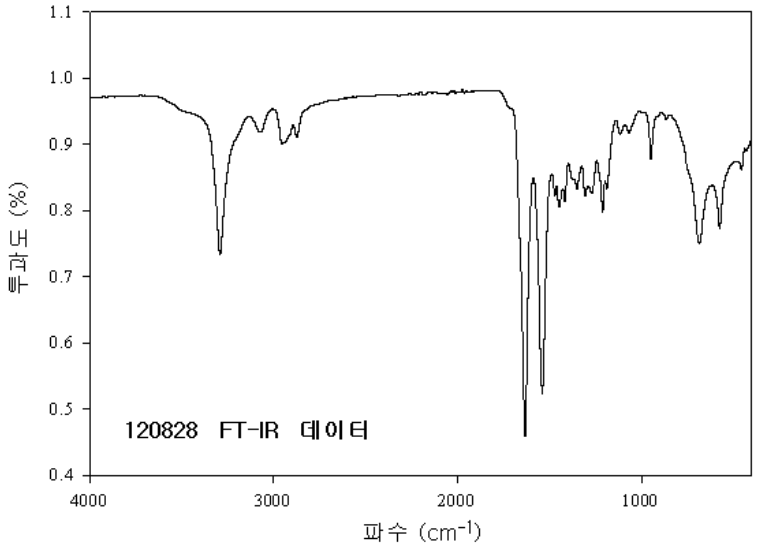
도면28


121009 XRD 데이터
28.359
23.940
20.560
40.519
50.241
58.618
강도 (CPS)
2세타 (도)

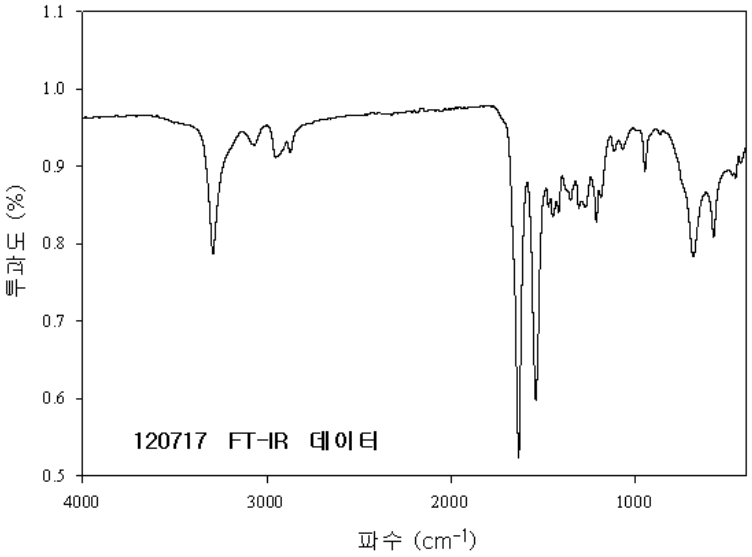
도면29


121010 XRD 데이터
28.300
23.720
20.597
40.481
50.197
58.642
강도 (CPS)
2세타 (도)

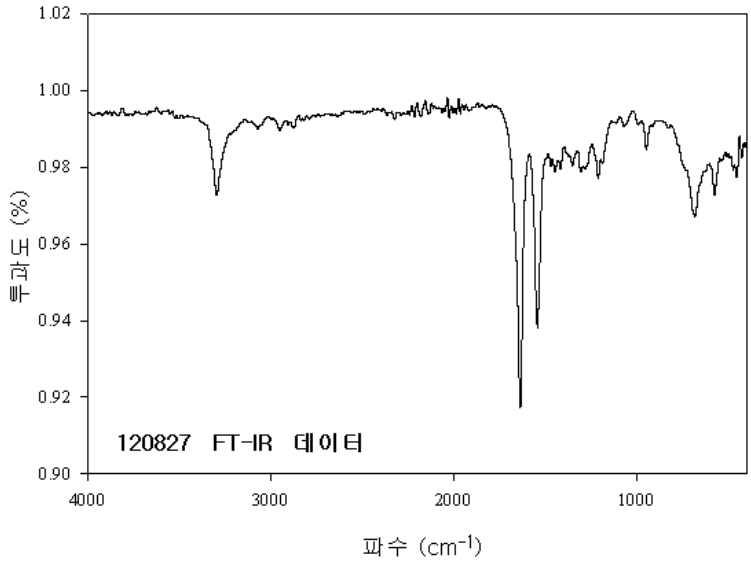
도면30


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
투과도 (%)
120828 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

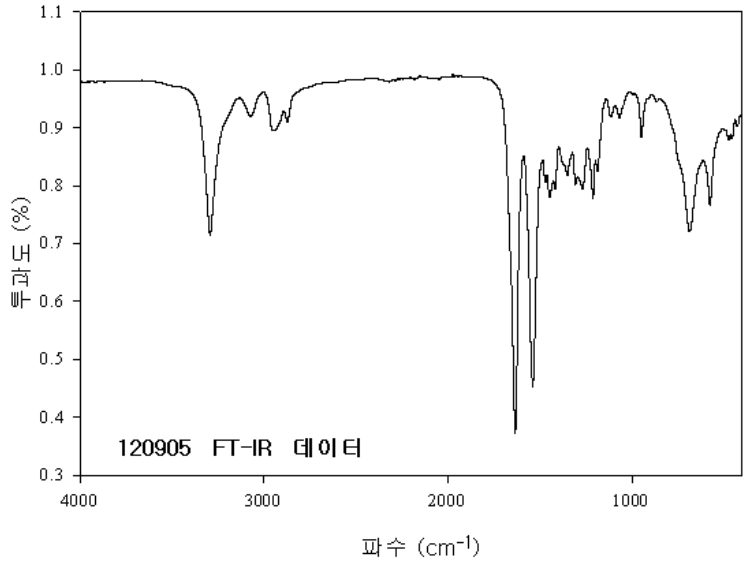
도면31


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
투과도 (%)
120717 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

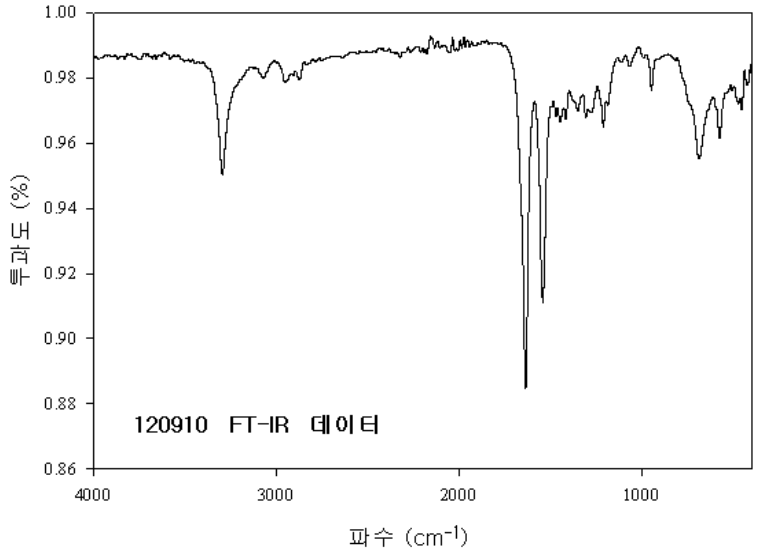
도면32


1.02
1.00
0.98
0.96
0.94
0.92
0.90
투과도 (%)
120827 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

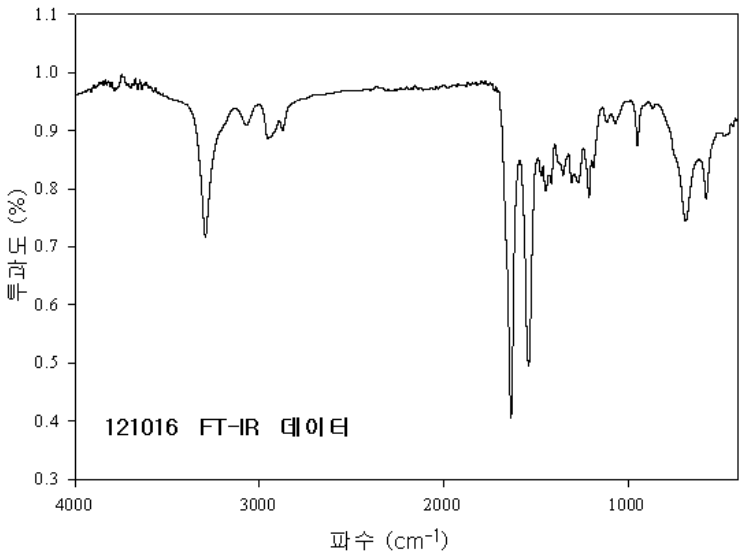
도면33


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
투과도 (%)
120905 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

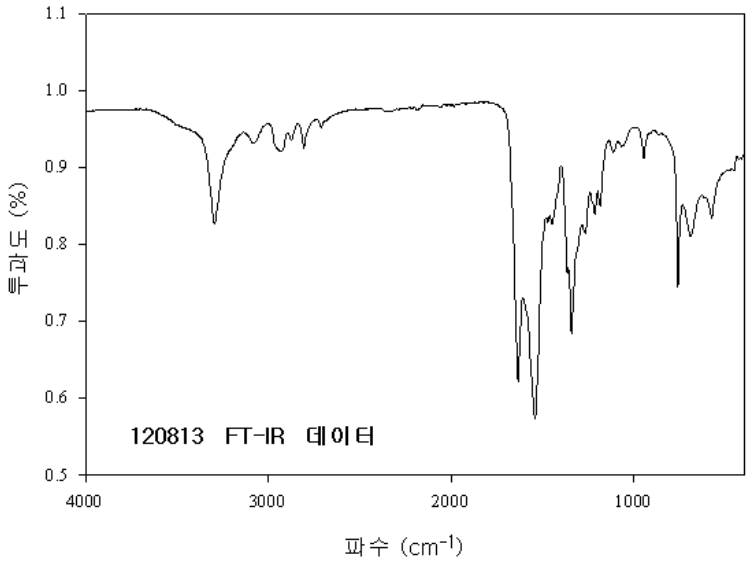
도면34


1.00
0.98
0.96
0.94
0.92
0.90
0.88
0.86
투과도 (%)
120910 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

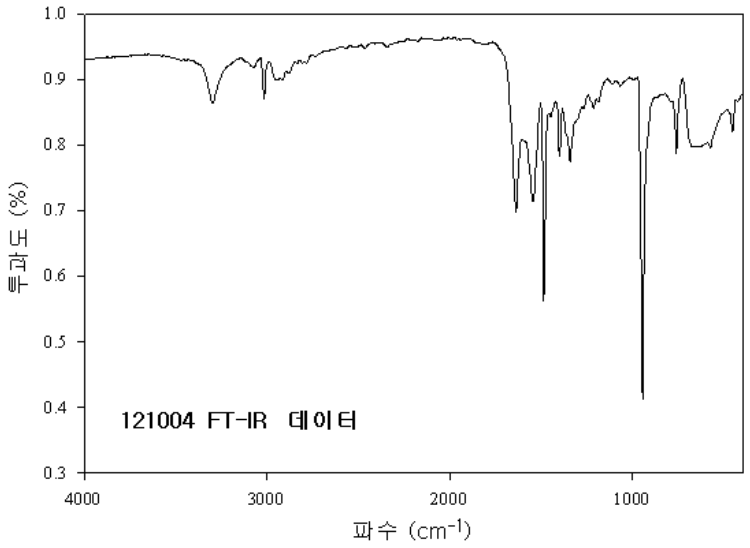
도면35


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
투과도 (%)
121016 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

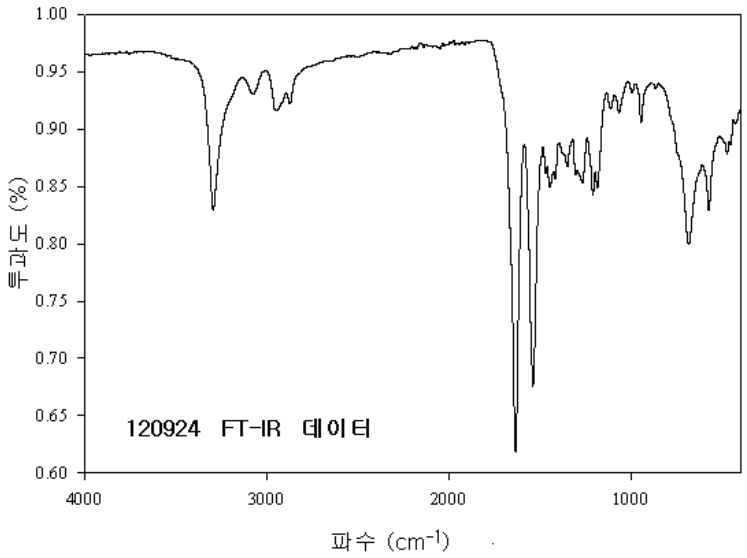
도면36


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
투과도 (%)
120813 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

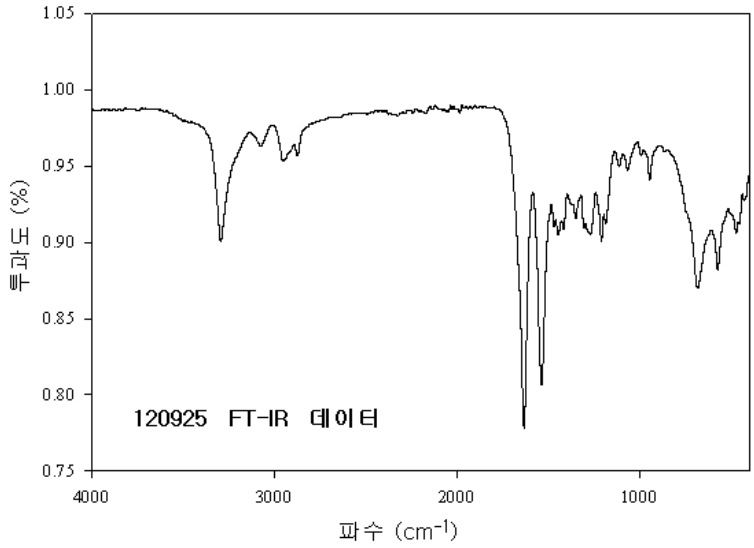
도면37


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
투과도 (%)
121004 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

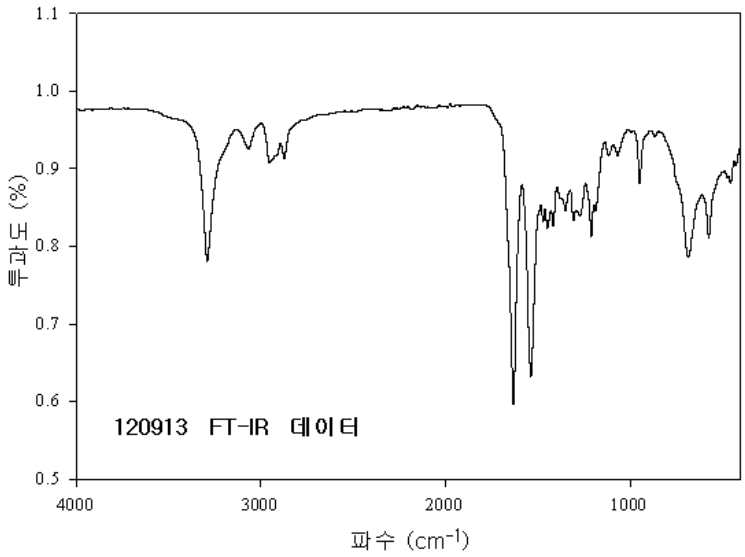
도면38


1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
투과도 (%)
120924 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

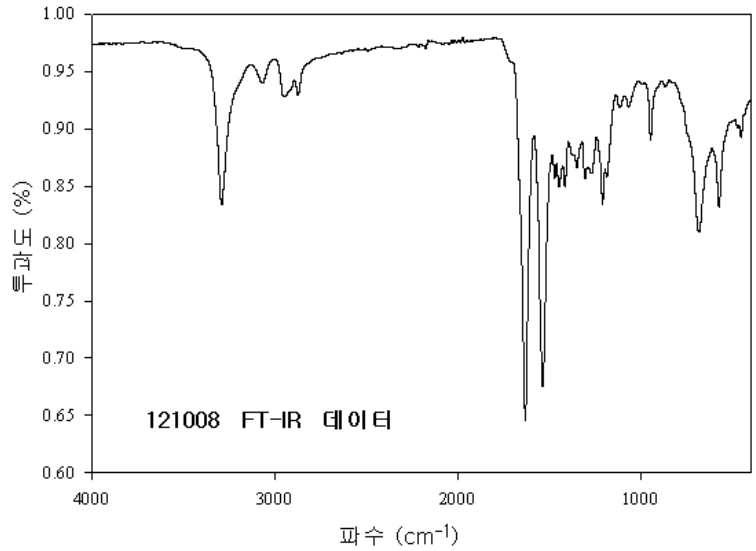
도면39


1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
투과도 (%)
120925 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

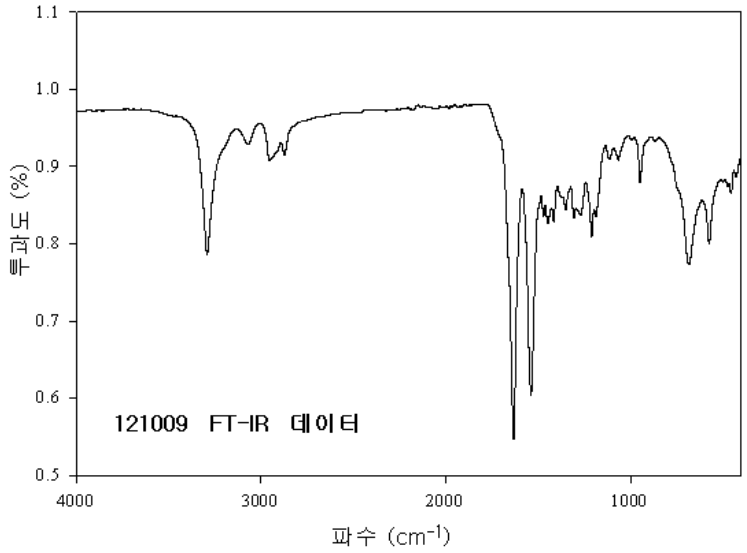
도면40


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
투과도 (%)
120913 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

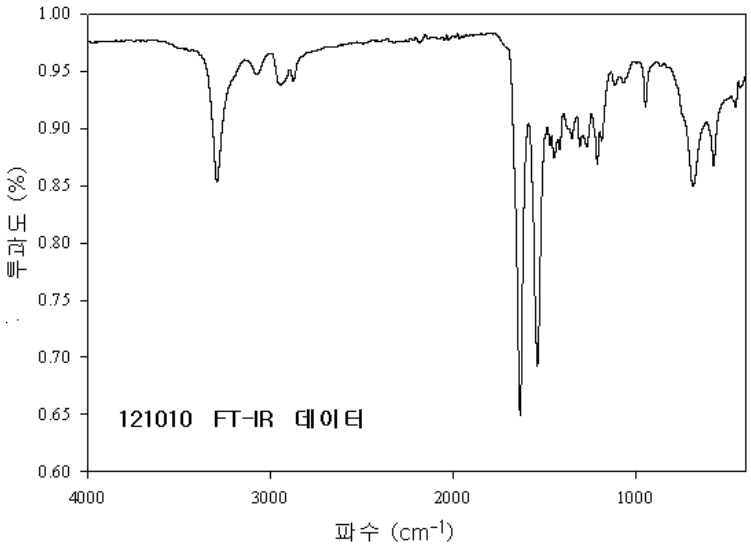
도면41


1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
투과도 (%)
121008 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

도면42


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
투과도 (%)
121009 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)

도면43


1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
투과도 (%)
121010 FT-IR 데이터
4000
3000
2000
1000
파수 (cm-1)