

ϵ -Caprolactam과 2-Piperidone으로부터 나일론 6,5 공중합체 제조 및 특성평가

김혜영*** · 고진선* · 류미희* · 김대수** · 송봉근* · 이승환* · 박시재*** · 제갈종건*†

*한국화학연구원 융합연구본부 바이오화학연구센터,
충북대학교 공과대학 화학공학과, *명지대학교 에너지 환경공학과
(2013년 7월 19일 접수, 2013년 8월 19일 수정, 2013년 9월 25일 채택)

Preparation and Characterization of Nylon 6,5 Copolymers from ϵ -Caprolactam and 2-Piperidone

Hye Young Kim***, Jin-Seon Goh*, Mi Hee Ryu*, Dae Su Kim**, Bong-Keun Song*,
Seung Hwan Lee*, Si-Jae Park***, and Jonggeon Jegal*†

*Research Center for Biobased Chemistry, 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

***Department of Environmental Engineering and Energy, Myongji University, San 38-2, Nam-dong, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-728, Korea

(Received July 19, 2013; Revised August 19, 2013; Accepted September 25, 2013)

초록: 본 연구에서는 바이오매스 기반 나일론 6,5 공중합체를 제조하기 위하여 단량체인 ϵ -caprolactam과 2-piperidone을 glucose로부터 발효공정으로 제조된 lysine과 5-aminovaleic acid로부터 각각 제조하였다. 이들을 potassium *tert*-butoxide를 촉매로 하고 acetyl-2-caprolactam과 이산화탄소를 개시제로 사용하여 40 °C에서 음이온 개환 중합 방법을 이용하여 나일론 6,5 공중합체를 제조하였다. 제조된 바이오 나일론 6,5 공중합체의 특성을 여러 가지 기기분석 방법으로 분석하였다. 이때 얻어진 고분자의 점도분자량(M_n)은 최대 30000 g/mol 정도였으며, 중합 수율은 50% 이상이었다. 이들은 모두 semi-crystalline 고분자로 밝혀졌다. 열 특성 분석 결과 용융온도는 약 165 °C 정도로 분해온도 250 °C와 큰 차이를 나타내었다. 이들 고분자들은 우수한 가공성과 응용성을 지닐 것으로 예상된다.

Abstract: To prepare biomass based nylon 6,5 copolymers, ϵ -caprolactam and 2-piperidone, the monomers of nylon 6,5 copolymers, were synthesized respectively from lysine and 5-aminovaleic acid which were produced from glucose by the fermentation process. The copolymers were then polymerized by the anionic ring opening polymerization of them at 40 °C, using potassium *tert*-butoxide as a catalyst and acetyl-2-caprolactam and carbon dioxide as initiators. The prepared copolymers were characterized with various analytical methods: their viscosity molecular weight (M_n) was as high as 30000 g/mol and polymerization yield was over 50%, and it was found that they were semi-crystalline polymers having melting point at 165 °C which was much lower than its thermal degradation point, 250 °C. These polymers were expected to have good thermal processability and application fields.

Keywords: biomass-based polymer, bioplastic, nylon 6,5 copolymer, ring-opening polymerization.

서 론

지구온난화는 전세계적인 이슈로 등장했으며 이산화탄소는 지구온난화의 주범으로는 인식되고 있다. 따라서 이산화탄소의 발생을 줄이고자 하는 노력이 전세계적으로 일어나고 있

다. 고분자 소재 시장도 예외는 아니어서 이산화탄소를 저감할 수 있는 소재의 개발이 전세계적으로 붐으로 일어나고 있으며, 현재 적지 않은 종류의 바이오플라스틱이 연구개발 및 상용화되고 있다. 바이오매스로부터 제조되는 모든 고분자를 일컬어 바이오플라스틱이라고 칭하며 이들은 바이오매스로부터 만들어지므로 탄소중립형 소재로 인식되어 이산화탄소 저감형 소재로 각광을 받고 있다. 현재 상용화된 바이오플라스틱 중에는 폴리유산(PLA), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트

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

(PTT) 등의 폴리에스테르계와 폴리아미드 11, 폴리아미드 6,10 등의 폴리아미드계 바이오플라스틱 등이 있다.^{2,4} 하지만, 아직까지 생산되는 바이오플라스틱은 종류와 양에 있어서 현저히 부족한 상태이며 앞으로도 많은 연구와 개발이 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서도 기존의 나일론 중에서 바이오매스 기반으로 제조할 수 있는 물질을 제조해보고자 하였다.

현재 기존의 나일론 중에서 가장 널리 사용되는 것 중의 하나로 나일론 6을 들 수 있다. 나일론 6은 물성이 우수하여 나일론 6,6과 함께 나일론 시장의 대부분을 차지하고 있는 매우 우수한 폴리아미드이다. 이러한 나일론 6 역시 바이오매스로부터 합성이 가능하다. 나일론 6의 단량체인 카프로락탐(ϵ -caprolactam, CL)은 바이오매스로부터 발효공정을 통하여 제조되는 라이신(*lysine*)을 화학적으로 전환하여 제조할 수 있다. 따라서 100% 바이오매스 기반으로 나일론 6 제조가 가능하다.

본 연구에서는 라이신으로부터 카프로락탐을 제조하고, 카프로락탐과 공중합이 가능한 단량체인 2-piperidone(PP)을 바이오매스 기반 물질인 5-aminovaleic acid로부터 직접 제조하여 새롭게 100% 바이오매스 기반 나일론 6,5 공중합체 제조를 검토하였다.

실 험

시약 및 재료. ϵ -Caprolactam(CL)과 2-piperidone(PP)을 아래에 나타난 방법으로 본 실험실에서 제조하여 단량체로 사용하였다. 촉매로는 potassium *tert*-butoxide(PtB) (Sigma-Aldrich, 99%)를 개시제로는 이산화탄소(CO₂)와 acetyl-2-caprolactam(Acetyl-CL)을 TCI로부터 구입하여 사용하였다. Formic acid, tetrahydrofuran(THF) 등의 용매는 Aldrich로부터 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

ϵ -Caprolactam(CL) 제조: 라이신으로부터 CL을 다음과 같이 제조하였다. 먼저, 30 mmol의 *L*-lysine hydrochloride를 NaOH 30 mmol로 중화시키고 270 mmol의 Al₂O₃을 첨가한 후, 120 mL의 1-butanol을 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 g에 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 CL을 제조하였다. 이 때 얻어진 CL의 수율은 87%였다.^{5,6}

2-Piperidone 제조: 라이신으로부터 발효대사과정을 거쳐 제조된 5-aminovaleic acid를 이용하여 PP를 제조하였다: 100 mg의 5-aminovaleic acid를 100 mg의 *Candida antarctica* lipase B(CALB) (상품명: N435)와 함께 5 mL의 toluene에 녹

인 후 90 °C 질소 하에서 72-120시간 반응시켜 PP를 제조하였다. PP의 수율은 60%였다.^{7,8}

나일론 6,5 공중합체의 중합. 단량체 비율에 맞게 계산된 CL과 PP에 적절한 양의 PtB를 가한 후 물이 완전히 제거될 때까지 3시간 이상 증류하였다. 단량체의 용점보다 약간 높은 온도까지 냉각한 후 개시제 acetyl-CL을 첨가하여 40 °C의 oil bath에서 24시간 동안 중합하였다. 중합이 끝난 후 미반응된 단량체 등을 걸러내기 위해서 침전방법(공중합체를 formic acid에 녹인 후 THF에 침전하는 방법)으로 씻어내고 걸러서 50 °C 진공 오븐에서 12시간 정도 건조하였다.^{13,14}

점도 측정. 95% formic acid에 일정량의 나일론 6,5 공중합체를 녹인 후 항온조에서 30 °C로 유지하면서 Ostwald 점도계로 측정하였다. 사용된 점도분자량 계산식은 다음과 같으며 점도분자량은 아래 식으로 정의된다.⁹

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

공중합체의 특성 분석. 제조된 고분자의 열적 특성, 모폴로지 특성, 그리고 화학적 구조를 알아보기 위하여 TA Q1000 시차주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC)와 TA Q500 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA), X-선 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 -20에서 250 °C(1st heating) 까지 승온시킨 후 다시 -20 °C까지 강온하였다. 이후 다시 300 °C(2nd heating)까지 같은 속도로 승온하여 2차 DSC heating curve를 얻어 유리전이온도(T_g), 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 6,5 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 6,5 공중합체의 구조 확인을 위하여 푸리에 변환 적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)을 고체상태의 시료를 그대로 사용하는 ATR 기법으로 Bruker ALPHA-P FTIR spectrometer를 사용하였으며, 스캔 범위는 400에서 4000 cm⁻¹까지 분석하였다.

¹H NMR: 제조된 나일론 6,5 공중합체의 화학구조를 확인하기 위하여 ¹H NMR(¹H nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 측정하였으며, 8 mg의 시료를 0.8 mL의 formic acid-d₂에 녹여 실온에서 500 MHz의 Bruker Avance-500 FT-NMR spectrometer를 이용하였다.

결과 및 토론

바이오 나일론 6,5 공중합체의 중합. 바이오 나일론 6,5 랜덤 공중합체를 바이오매스로부터 발효공정으로 제조된 라이신과 5-aminovaleric acid로부터 각각 제조된 카프로락탐(CL)과 2-피페리돈(PP)을 Figure 1과 같이 음이온 개환 중합법으로 중합하여 제조하였다. Figure 2는 두 가지 서로 다른 단량체 혼합비(3/1과 2/1 = CL/PP(몰비))에서 촉매량을 달리 하면서 제조된 바이오 나일론 6,5의 FTIR 스펙트럼들이다. 여기서 보면 폴리아미드의 특성 피크들이 잘 나타나 있음을 알 수 있으며, 먼저 일차 아미드 피크인 N-H stretch peak가 3300 cm⁻¹에서, C=O 피크가 1640 cm⁻¹에서 나타남을 알 수 있고, 이차 아미드 피크인 N-H bending peak가 1540 cm⁻¹에서 나타났음을 알 수 있다. 이로써 본 연구에서 사용된 중합조건에서 바이오 나일론 6,5 공중합체가 잘 만들어졌음을 확인할 수 있었다.²³

또한 제조된 나일론 6,5 랜덤 공중합체의 조성을 알아보기 위하여 ¹H NMR을 이용하여 다음과 같이 분석하였다. Figure

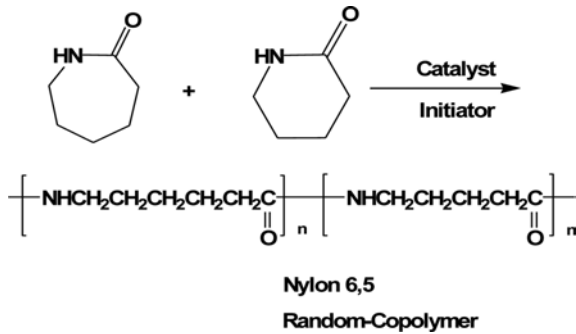


Figure 1. Polymerization and chemical structures.

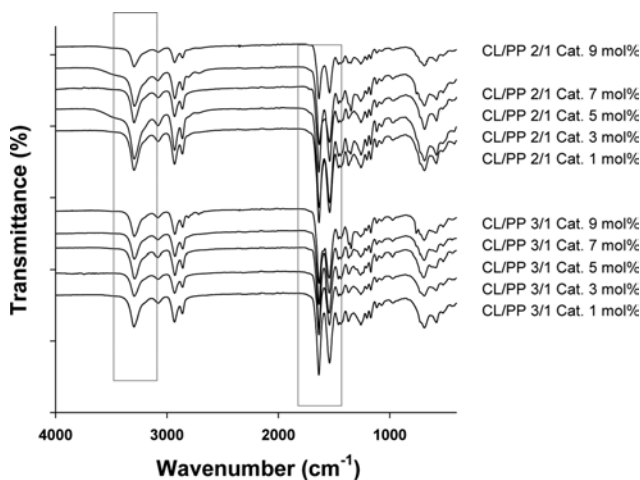


Figure 2. FTIR spectra of bio-nylon 6,5 random copolymers prepared from different monomer compositions using different concentration of catalyst (PtB).

3은 나일론 6의 ¹H NMR 스펙트럼, Figure 4는 단량체 혼합비 3/1(CL/PP)에서 제조된 나일론 6,5 공중합체의 ¹H NMR 스펙트럼, 그리고 Figure 5는 단량체 혼합비 2/1(CL/PP)에서 제조된 나일론 6,5 공중합체의 ¹H NMR 스펙트럼이다. 이들과 스펙트럼에 나타난 피크들을 고분자 구조에 맞게 동정하여 표시하여 두었다. 나일론 6의 경우는 a, b, c, d, e로 표시된 5개의 피크가 나타나지만 나일론 5의 경우에는 f, g, h, i로 표시된 4개의 피크만 나타나며, 공중합체에서는 a와 f, b와 g, d와 h, e와 i는 같은 위치에서 나타났다. 나일론 6에서만 나타나는 피크인 c는 나일론 5에는 없는 피크로써 공중합체에서 CL의 함량을 결정하는데 사용될 수 있는 유일한 피크이다. 따라서 단량체 조성에 따라 제조된 공중합체들의 각 ¹H NMR 피크들의 적분값을 피크 c의 적분값과 비교함으로써 공중합체의 조성을 결정할 수 있었다. Table 1은 서로 다른 단량체 조성으로부터 제조된 나일론 6,5 공중합체의 ¹H

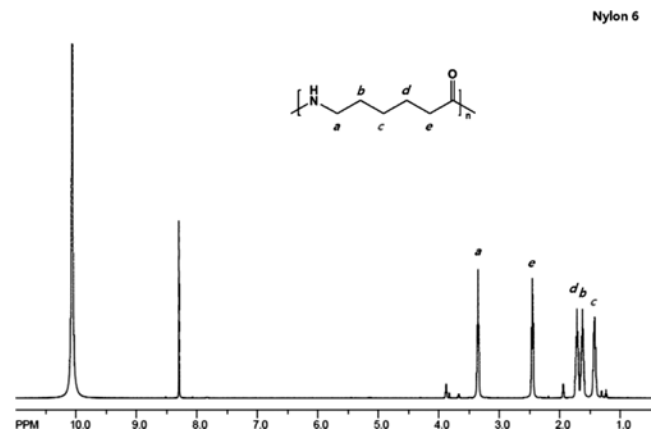


Figure 3. ¹H NMR spectrum of nylon 6 (polymerization condition: PtB 5 mol%, acetyl-CL 1 mol%, 24 h, 40 °C).

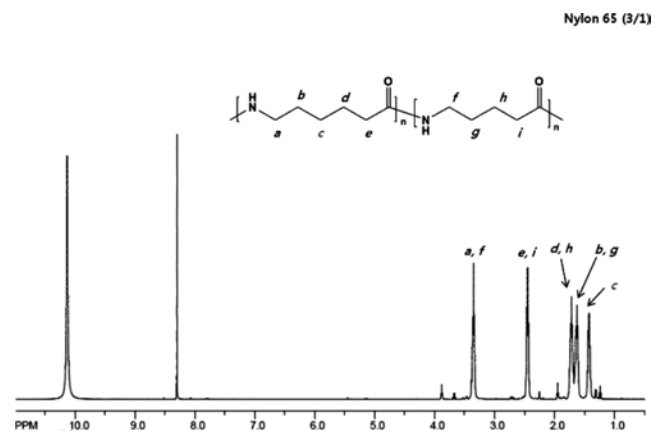


Figure 4. ¹H NMR spectrum of nylon 6,5 random copolymer prepared from monomer mixture composition of 3/1 (CL/PP) (polymerization condition: PtB 5 mol%, acetyl-CL 1 mol%, 24 h, 40 °C).

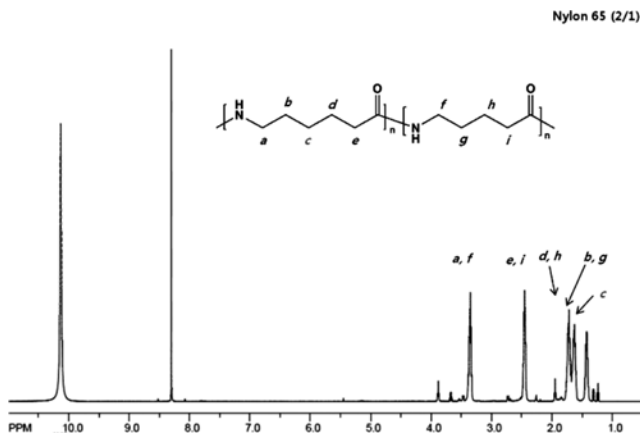


Figure 5. ^1H NMR spectrum of nylon 6,5 random copolymer prepared from monomer mixture composition of 2/1 (CL/PP) (polymerization condition: PtB 5 mol%, acetyl-CL 1 mol%, 24 h, 40 °C).

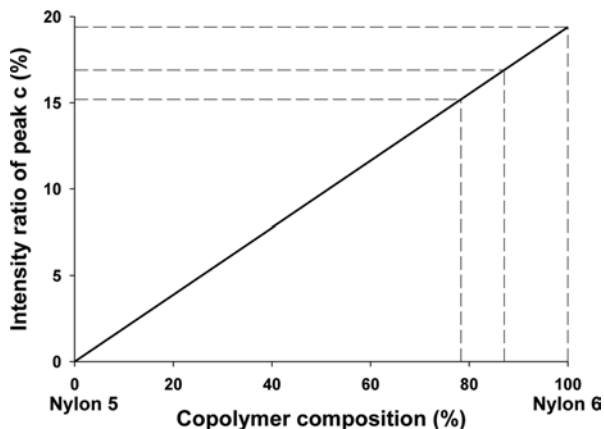


Figure 6. Standard curve for determination of copolymer composition of nylon 6,5.

NMR 각 피크의 적분값을 나타내고 있으며, 이들 값으로부터 전체 피크의 적분값에 대한 피크 c의 적분값비를 계산하였다. 그리고 Figure 6과 같이 검정선을 작성하여 제조된 공중합체의 조성을 결정하였으며 이 값들은 Table 1에 잘 나타나 있다.

Table 1을 보면 단량체 혼합물에서 PP의 함량이 늘어날수록 공중합체에서의 PP 함량 또한 늘어나기는 하지만 단량체 혼합물에서의 PP 함량에 비하여 상대적으로 적은 것을 알 수 있다. 단량체 조성에서 PP가 25 mol%일 때 공중합체 조성에서는 13 mol%이고, 단량체 조성에서 PP가 33.3 mol%일 때 공중합체 조성에서는 22 mol%임을 알 수 있다. 이로써 이들 나일론 6,5 공중합에서 PP가 CL에 비해서 상대적으로 반응성이 낮음을 알 수 있었다. 하지만, 이를 통하여 단량체의 조성을 변화함으로써 서로 다른 조성을 지닌 나일론 6,5 공중합체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

촉매량이 중합에 미치는 영향. 촉매 PtB의 양이 중합에 미치는 영향을 알아보기 위해서 촉매의 양을 1.0에서 9.0 mol% 까지 변화시키며 중합을 진행하였다. 이때 사용된 개시제 acetyl-CL의 농도는 1 mol%였다. 단량체(CL/PP) 몰비율을 3/1과 2/1로 하여 제조된 공중합의 결과가 Table 2에 잘 나타나 있다. 수율과 분자량을 보면 두 단량체 몰 비율의 경우 모두 최적의 촉매량이 있는 것을 알 수 있다. 단량체 비율이 3/1인 경우는 촉매량이 5 mol%일 때 가장 높은 수율과 점도분자량을 나타내었고, 단량체 몰 비율이 2/1일 경우에는 촉매량이 7 mol%일 때 장 높은 수율과 분자량을 나타내었다.²¹

사용된 두 단량체 몰비의 경우 모두, 분자량과 수율이 최적의 농도 전까지는 촉매량이 증가할수록 증가하였고 이를 넘어서면 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 중합도중에 중합반응물이 고체화되는 중합 특성과 음이온 개환반응의 특징으로 설명될 수 있다. 음이온 개환반응의 특성상 수율과 분자량은 중합 시간에 따라 증가하지만 본 중합은 액체상인 단량체가 중합이 진행이 되어 분자량이 늘어나게 되면 고체상으로 변하는 특징을 지니고 있다. 따라서 반응이 어느 정도 진행되어 제조된 고분자의 분자량이 커지면 반응 혼합물이 고체상으로 바뀌게 되어 단량체가 고분자의 반응 사이트로 이동되는 것을 어렵게 만든다. 따라서 일정시간 이상으로 중합이 진행되면 더 이상 분자량과 수율이 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 촉매량이 지나치게 많으면 초기 반응속도가 너무 빨라서 오히려 분자량 및 수율의 증가를 방해하게 되는 것을 알 수 있었다.

이러한 현상 때문에 본 연구에서 사용된 두 단량체 몰 비

Table 1. Intensity Ratios of the ^1H NMR Peaks of Nylon 6,5 Copolymers and Determination of Copolymer Compositions

Monomer composition (CL/PP) (mol%)	Integration values of ^1H NMR peaks					Intensity ratio of peak c (%) [*]	Copolymer composition (CL/PP) (%)
	a, f	b, g	c	d, h	e, i		
10/0 (100/0)	0.122	0.113	0.114	0.112	0.125	19.4	100/0
3/1 (75/25)	0.143	0.146	0.117	0.146	0.139	16.9	87/13
2/1 (66.7/33.3)	0.132	0.131	0.095	0.139	0.130	15.2	78/22

^{*}Intensity ratio of peak c was calculated by the following equation: Intensity ratio of peak c (%) = $\frac{\text{Intensity of peak c}}{\text{Intensity of all peaks}} \times 100$.

Table 2. Effect of Concentration of Catalyst on Yields and Viscosity-average Molecular Weights (M_n) of Nylon 6,5 Copolymers Prepared by Polymerization for 24 hrs at 40 °C

Copolymer composition (CL/PP) (mol%)	Concentration of catalyst (PtB) (mol%)	Nylon 6,5 copolymer	
		Yield (%)	M_n (g/mol)
87/13	1	20.6	7424
	3	35.8	10919
	5	53.0	18558
	7	40.6	17626
	9	40.5	17381
78/22	1	29.8	6913
	3	30.7	14653
	5	32.6	18321
	7	57.4	19381
	9	47.7	18381

에서 최적의 촉매량 조건이 존재하게 된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 단량체 몰비에 따라 최적의 촉매량이 달라지는 것은 사용된 단량체의 반응성과 상관이 있는 것으로 생각된다. 반응성이 상대적으로 높은 7각형의 CL이 많은 경우는 상대적으로 적은 양의 촉매 조건에서 최적의 조건을 보였다.

반응시간이 중합에 미치는 영향. 반응시간이 중합에 미치는 영향을 알아보기 위하여 중합 시간을 24시간에서 120시간까지 변화하면서 중합을 하였다. 이 때 사용된 중합 조건은 다음과 같다. 단량체(CL/PP) 몰비는 3/1과 2/1, 개시제로는 acetyl-CL과 CO₂를 각각 0.5 mol%씩 함께 사용, PtB 촉매량은 7 mol%를 사용하였다.

Table 3. Yields and Viscosity-average Molecular Weights (M_n) of Nylon 6,5 Copolymers According to Polymerization Time with Different Molar Ratios of Monomer

Copolymer composition (CL/PP) (mol%)	Reaction time (hr)	Nylon 6,5 copolymer	
		Yield (%)	M_n (g/mol)
87/13	24	42.3	18558
	48	47.2	23248
	72	45.3	31013
	96	45.6	31.305
	120	46.2	31.756
78/22	24	24.6	13527
	48	31.2	14850
	72	38.7	15772
	96	50.9	26264
	120	51.3	26302

Table 3에 나타난 바와 같이 두 단량체 몰비의 경우 모두 반응시간이 증가함에 따라 수율과 분자량이 증가함을 알 수 있었으며 이는 본 중합이 음이온 개환 반응을 잘 나타내고 있다. 반응시간이 증가함에 따라 단량체 몰비율이 3/1일 때는 수율과 분자량이 48시간까지는 꾸준히 증가하다가 이후에는 증가하는 폭이 매우 작아짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 촉매량의 효과에서 설명한 바와 같이 중합이 진행되면서 중합반응물이 고체화되는 현상 때문인 것으로 생각된다.

단량체 몰비율이 2/1일 경우에도 거의 동일한 경향을 나타내었으나 분자량과 수율이 증가하는 시간이 단량체 몰 비율 3/1의 경우보다는 다소 늘어난 것을 알 수 있었으며 이는 PP의 반응성이 CL에 비하여 다소 낮기 때문인 것으로 판단된다.

나일론 6,5 공중합체의 열특성 분석(DSC, TGA). 제조된 바이오 나일론 6,5 공중합체의 열적 특성을 알아보기 위하여 DSC와 TGA를 이용하여 이들의 용융점(T_m), 유리전이온도(T_g), 그리고 열분해온도(T_d)를 측정해 보았다. Figure 7은 단량체 혼합비(CL/PP)가 3/1일 때(M_n : 18558 g/mol)와 2/1일 때(M_n : 13527 g/mol) 제조된 고분자로부터 얻어진 DSC 열곡선이다. 이들은 모두 2nd heating에서 얻어진 curve 들이다. Figure 7에 나타난 바와 같이 이들 고분자는 전형적인 semi-crystalline 고분자로서 T_g 와 T_m 을 분명히 나타내고 있음을 알 수 있다. T_g 는 약 39 °C 부근이며 T_m 은 160에서 180 °C 사이임을 알 수 있으며 T_g 의 경우는 사용된 단량체 비에 그다지 영향을 받지 않는 것으로 보이나 T_m 은 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 단량체 비에서 PP의 함량이 높아질수록 T_m 은 감소하는 것으로 나타났으며 이는 제조된 고분자 사슬 구조에서 무질서도가 증가했음을 나타내고 있으며 이러한 현상은 일반적인 현상으로 이해할 수 있다.

한편, Figure 8은 제조된 바이오 나일론 6,5 공중합체의

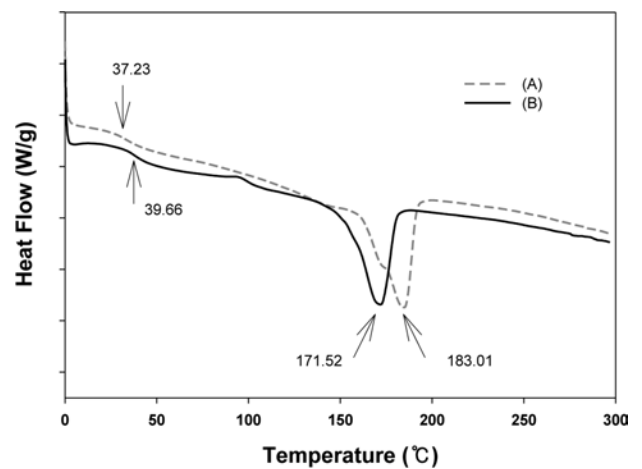


Figure 7. DSC curves of bio-nylon 6,5 random copolymers prepared by polymerization of two monomer mixtures for 5 days (CL/PP): (A) 3/1; (B) 2/1.

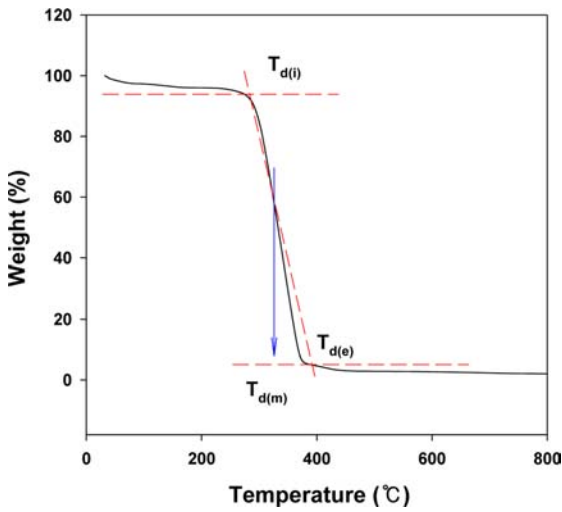


Figure 8. TGA thermogram of bio-nylon 6,5 copolymer prepared from CL/PP composition of 3/1 ($T_{d(i)}$: onset degradation point, $T_{d(m)}$: mid point of thermal degradation).

TGA 열곡선이다. 이들 공중합체의 T_g 는 약 350 °C 정도이고 분해시작 온도인 T_d 는 약 250 °C인 것으로 나타났다.

이상의 결과들로 볼 때 본 연구에서 제조된 바이오 나일론 6,5 공중합체는 T_m 과 T_d 의 간격이 넓어 우수한 열적 가공성을 지니고 있음을 알 수 있다.

Table 4는 서로 다른 단량체 혼합비에서 제조된 서로 다른 분자량을 갖는 바이오 나일론 6,5 공중합체들의 열적 특성을 나타내고 있다.

여기에서 보면 대부분의 고분자의 T_g 는 분자량과 단량체의 조성비에 그다지 영향을 받지 않음을 알 수 있으며 대부분이 34에서 37 °C 사이에 분포하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 T_d 의 경우도 유사하게 나타남을 알 수 있다. 대부분 제조된 고분자의 T_g 는 250에서 260°C 사이에 존재하는 것으로 나타났다. 한편, T_m 은 고분자의 분자량에는 별로 영향을 받지 않았으나 사용된 단량체 비에는 영향을 받는 것으로 나타

Table 4. Thermal Characteristics of Bio-nylon 6,5 Copolymers with Different Molecular Weights Prepared from Two Different Monomer Compositions

Copolymer composition (CL/PP) (mol%)	Molecular weight (g/mol)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
	31013	36.50	170.04	260.03
87/13	18558	35.73	181.17	253.28
	10919	34.50	185.64	250.32
78/22	26264	36.38	165.21	258.15
	19321	34.00	162.28	252.85
	14653	37.41	163.43	250.09

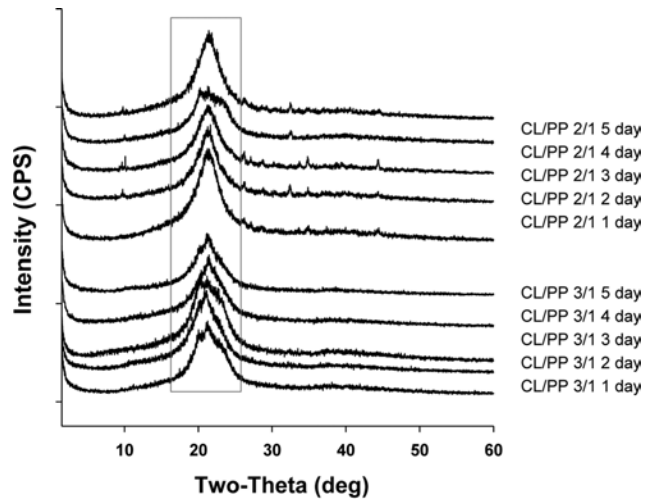


Figure 9. XRD patterns of bio-nylon 6,5 copolymers prepared from different monomer compositions at different polymerization times.

났으며, PP의 함량이 높은 경우에 낮은 T_m 을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이는 PP의 양이 증가할수록 제조된 공중합체의 무질서도가 증가하고 이에 따라서 형성되는 결정의 크기가 다소 작아져 이러한 현상이 발생된 것으로 이해된다.

모폴로지 분석. 제조된 바이오 나일론 6,5 공중합체의 모폴로지를 알아보기 위하여 이들을 XRD로 분석하였다. Figure 9는 본 연구의 다양한 조건에서 제조된 나일론 6,5 공중합체들의 XRD pattern을 나타내고 있다. 여기서 보면 제조된 모든 고분자는 semi-crystalline 고분자임을 잘 알 수 있으며 이는 열분석 결과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 서로 다른 단량체 혼합비에서 서로 다른 시간 동안 제조된 고분자에서도 거의 동일한 XRD pattern이 얻어진 것으로 볼 수 있으며, 이는 이들의 모폴로지가 분자량과 고분자 주사율 구조에 민감하지 않음을 알 수 있다. 제조된 고분자 대부분이 2θ 값 20.0~21.3 범위에서 crystal peak를 나타내었으며 결정 내 분자간 간격(d)는 Bragg equation($n\lambda = 2d \sin\theta$)에 의해서 4.14 Å으로 계산되었다.

결론

바이오매스로부터 발효공정으로 제조되는 라이신과 5-aminovaleric acid를 화학적으로 전환하여 CL과 PP를 제조할 수 있다. 제조된 CL과 PP를 PtB를 촉매로 acetyl-CL을 개시제로 사용한 음이온 개환중합법으로 점도 분자량 30000 g/mol 이상의 바이오 나일론 6,5 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다. 제조된 바이오 나일론 6,5 공중합체는 T_m 은 약 170 °C, T_g 는 35 °C, 그리고 T_d 는 약 250 °C 이상인 semi-crystalline 고분자들이다. 촉매량은 사용된 단량체 혼합비에 따라 약간의 차이는 있으나 PtB의 경우 5~7 mol% 일 때 가장 우수한 고

분자 제조 조건으로 나타났다. 반응시간이 증가함에 따라 고분자 분자량 및 수율이 증가하나 96시간 이상에서는 증가 폭이 미미하다.

감사의 글: 본 연구는 산업부에서 지원하는 산업원천기술개발사업(과제명: 바이오매스기반 단량체를 이용한 나일론 4 중합/생산기술 개발, 과제번호: 10033386)의 지원으로 진행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. J. G. Jegal, *Korea Soc. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 21 (2012).
2. D. H. Lim, K. J. Bae, D. S. Hong, I. K. Kwon, and J. W. Lee, *Biomater. Res.*, **15**, 66 (2011).
3. J. G. Han, *The Monthly Packaging World*, **217**, 57 (2011).
4. C. H. Hong, D. S. Han, and B. U. Nam, *Polym. Sci. Technol.*, **21**, 321 (2010).
5. 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, *Bioproc. Biosyst. Eng.*, **36**, 885 (2013).
6. J. W. Frost, WO 2005123669 (2005).
7. R. Pellegata, M. Pinza, and G. Pifferi, *Commun. Synth.*, **8**, 614 (1978).
8. E. Stavila and K. Loos, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 370 (2013).
9. J. Roda, J. Krliek, and Z. Boukov, *Eur. Polym. J.*, **13**, 119 (1977).
10. T. Yutaka, P. C. Buenaventurada, U. Charles, and A. Seiichi, *J. Mol. Sci.*, **10**, 3722 (2009).
11. S. C. Kim, *Polymer Engineering I*, J. H. Kim, Editor, Hee Joong Dang, 1994.
12. W. Biao-bing, H. Guo-sheng, Z. Xin, and G. Feng-zhen, *J. Mater. Lett.*, **60**, 2715 (2006).
13. B. Jung, S. K. Choi, and G. W. Seo, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 525 (1976).
14. J. H. Park, B. Jung, and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 167 (1980).
15. R. J. Gaymans, J. Pieter, and V. Asperen, U. S. Patent 4,446,304 (1982).
16. B. E. Anshus, K. Katsumoto, and I. M. Serkes, U. S. Patent 4,187,370 (1980).
17. S. K. Choi, U. S. Patent 3,968,087 (1974).
18. P. A. Jarovitzky, U. S. Patent 3,683,046 (1970).
19. W. J. Chung and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 6 (1979).
20. B. Robert, Kensington and Calif, U. S. Patent, 4,107,154 (1977).
21. B. Robert and Calif, U. S. Patent 4,101,531 (1977).
22. C. S. Ha, M. G. Ko, and W. J. Cho, *J. Polym. Sci.*, **38**, 1243 (1997).
23. H. R. Kricheldorf, B. Coutin, and H. Sekiguchi, *J. Polym. Sci.*, **20**, 2353 (1982).
24. N. V. Lukasheva, A. V. Volokhina, and G. I. Kudryavtsev, *Vysokomol. Soyed.*, **3**, 475 (1974).
25. Y. J. Kim and J. H. Kim, Korea Patent 10-2012-0113559 (2011).
26. K. Norioki, N. Atsuyoshi, Y. Naoko, T. Sahori, K. Yoshikazu, Y. Noboru, and A. Sei-ichi, *J. Polym.*, **46**, 9987 (2005).
27. N. C. Kim, J. H. Kim, S. W. Nam, B. S. Jeon, Y. T. Yoo, and Y. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **37**, 211 (2013).