

## Nylon 4와 Nylon 4/6 공중합체의 열적특성 및 생분해성 연구

박완우 · 이종윤 · 김봉연 · 김영준\* · 유영태<sup>†</sup>

건국대학교 공과대학 융합신소재공학과, \*성균관대학교 화학공학부  
(2016년 12월 20일 접수, 2017년 1월 25일 수정, 2017년 1월 31일 채택)

### Thermal and Biodegradation Behavior of Nylon 4 and Nylon 4/6 Copolymers

Wan-Woo Park, Jong-Yoon Lee, Bong-Yeon Kim, Young Jun Kim\*, and Young Tai Yoo<sup>†</sup>

Department of Materials Chemistry and Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Korea

\*School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 16419, Korea

(Received December 20, 2016; Revised January 25, 2017; Accepted January 31, 2017)

**초록:** Nylon 4(poly(2-pyrrolidone))는 단량체인 2-pyrrolidone(C4)이 바이오매스를 통해 생산 가능하다는 점, 우수한 기계적 강도 및 면에 상응하는 수분 흡수율 등 여러 장점이 있지만, 열분해온도가 용점보다 낮아 가공이 어렵다는 단점이 있다. 본 연구에서는 nylon 4 단일중합체의 열안정성을 높이기 위하여  $\epsilon$ -caprolactam(C6) 단량체와 공중합체를 합성하였고, 이의 열적특성 및 생분해성에 대하여 연구하였다. 본 연구의 nylon 4/6 공중합체는 nylon 6의 함량이 40% 이상일 때, 300 °C까지 열안정성이 급격히 향상하는 특성을 나타냈다. 또한 nylon 4 단일중합체 중합 시 nitro기가 포함된 개시제를 사용함으로써 약 210 °C까지 열 안정성을 향상시킬 수 있었다. 활성 슬러지를 이용한 생분해 실험 결과, 공중합체의 생분해성이 오히려 향상된 것으로 나타났다. 이는 DSC실험에서 측정된 용해열로부터 알아낸 바와 같이 nylon 4 단일중합체에 비해 급격히 낮아진 결정화도에 기인하는 것으로 판단된다.

**Abstract:** Nylon 4(poly(2-pyrrolidone)) has excellent mechanical strength and high moisture content and its monomer, 2-pyrrolidone (C4), can be produced from biomass. However, the practical application of this polymer cannot be produced due to a thermal degradation temperature, which is lower than its melting temperature. To overcome this problem, the copolymers of 2-pyrrolidone and  $\epsilon$ -caprolactam (C6) were prepared by an anionic process and were tested for thermal stability. The nylon 4/6 copolymers display rapid increase of a thermal stability up to 300 °C when they contain more than 40% of nylon 6. Employing an initiator substituted with aromatic nitro functional group improved the thermal stability of nylon 4 up to 210 °C. It was found that nylon 4 copolymers demonstrated even faster biodegradation rates compared with nylon 4 homo-polymer in activated sludge due to the lower crystallinity as measured in DSC thermogram.

**Keywords:** biodegradable polymer, nylon 4, nylon 4 copolymers, nylon 4/6, thermal stability.

## 서 론

바이오매스 고분자 및 생분해성 고분자를 이용한 친환경 소재를 개발하고자 하는 노력이 시도되고 있다. 바이오매스 고분자는 자연환경에서 얻어지는 식물자원 등에서 얻은 재료로 중합한 고분자로 기존의 합성 고분자를 대체할 수 있다. 생분해성 고분자는 특정 환경조건에서 미생물에 의해 분해가 가능한 소재이다. 이러한 바이오매스 고분자, 생분해성 고분자는 현재 많은 연구가 되고 있지만 일부를 제외하고는 아직 상업화가 본격적으로 이루어지지 않고 있는 실정이다.<sup>1-3</sup>

현재 생분해성 고분자는 포장재, 농업용 필름 등으로 사용되고 있고 앞으로 더 많은 분야에서 바이오매스 고분자, 생분해성 고분자의 수요가 증가할 것으로 예상되고 있다. 그러나 지방족 폴리에스터계열의 생분해성 소재는 대체로 기계적 물성과 용점이 낮고 가수분해가 빨라 응용 범위가 제한적이다.

일반적으로 nylon이라고 불리는 polyamide는 1930년대 Dupont사의 Carothers가 처음으로 합성한 이후로 가장 범용화된 고분자이다. Nylon은 아마이드기가 존재하여 생체적합성을 가지고, 아마이드기의 반복단위가 짧을수록 생분해가 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>4,6</sup> 또한 nylon은 부분적으로 공액구조화되어 대체로 polyester 류 고분자들보다 생분해 및 가수분해가 느리게 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>7,8</sup>

Nylon 중에서도 nylon 4는 2-pyrrolidone을 단량체로 하여

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ytyoo@konkuk.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

개환중합으로 얻을 수 있다. 이는 1950년대 초에 개발되어 천연 면과 비슷한 수준의 흡습성을 가지고 기타 물리적인 성질은 nylon 6와 비등하기 때문에 이상적인 섬유로 각광받았지만, 용융온도가 약 265 °C인 반면 분해온도가 260 °C이기 때문에 방사 가공 내열성이 좋지 않아 상용화에 실패하고 연구가 중단되었다.<sup>9</sup> 하지만, 최근 2-pyrrolidone이 바이오매스로 생산이 가능해짐에 따라 다시 nylon 4에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Nylon 4의 안정적인 중합과 분자량 향상에 관한 연구의 일환으로 Kim 등은 potassium *tert*-butoxide (*t*-BuOK)와 CO<sub>2</sub> 또는 benzoyl chloride(BzC)를 각각 nylon 4 및 nylon 4/6 공중합체의 중합 개시제로 도입하였고, 18-crown-6 ether(crown ether) 또는 tetramethyl ammonium chloride (TMAC)를 촉매로 사용하여 2-pyrrolidone 및  $\epsilon$ -caprolactam (CL)의 음이온 개환반응을 통하여 매우 높은 분자량을 갖는 nylon 4 및 nylon 4 공중합체 합성에 관한 연구를 진행하였다.<sup>10</sup> Nylon 4와 nylon 6의 결정구조 및 형태학에 관한 연구의 일환으로 Kim 등은 여러 온도의 용액상태 하에서 nylon 4와 6를 결정화시킨 후 그들의 형태학적 거동과 결정구조를 광각, 소각 X-선 회절 그리고 투과 전자현미경을 통해 해석하였다. 라멜라의 두께는 진공 하에서 용매를 완전히 제거시킨 후 소각 X-선 회절에 의해 측정되었으며 결정온도에 따라 변화하는 양상을 보였다. 결정온도에 따른 라멜라의 두께는 약 130 °C 이하의 결정온도에서는 일정한 값을 유지하였으나 그 이상의 온도에서는 단조 증가함을 보고하였다.<sup>11</sup> Nylon 4의 열 안정성 향상 연구의 일환으로 Tachibana 등은 acyllactam을 도입한 nylon 4를 합성하고, 말단기를 carboxy group, amino group, *n*-butyl group으로 전환하였다. 말단기에 carboxy group이 도입된 nylon 4의 경우 acyllactam이 도입된 nylon 4와 차이가 없었지만, amino group이나 *n*-butyl group이 도입된 nylon 4의 경우 열 안정성이 향상됨을 확인하였다.<sup>12</sup> Kobayashi 등은 nylon 4 단량체인 2-pyrrolidone와 CL을 공중합하는 방법으로 nylon 4/6 공중합체를 합성하여 보고하였으나 체계적인 생분해성 연구결과는 발표된 바 없다.<sup>13</sup> Nylon 4의 생분해성을 파악하기 위해 Hashimoto 등은 nylon 4와 nylon 4, nylon 6의 블렌드 중합물의 생분해성을 연구하였다. 활성슬러지 내에서 nylon 6는 생분해성이 거의 없는 반면 nylon 4의 경우 30일 생분해 시 약 50% 가까이 분해가 됨을 확인하였다.<sup>14,15</sup> Yamano 등은 *Pseudomonas* sp.을 사용하여 nylon 4의 분해거동을 연구하였으며 nylon 4를 포함한 블록 공중합체를 중합한 후 그것의 생분해성을 연구하였다.<sup>16</sup>

본 연구에서는 가공성과 생분해성을 동시에 만족시키는 nylon 4를 주성분으로 하는 나일론 소재를 합성하기 위한 목적을 가지고 nylon 4 및 nylon 4/6 공중합체를 합성하여 열적 특성과 안정성을 조사하였다. 또한 nylon 4 단일중합체에 말단 방향족 니트로기를 도입하여 열안정성의 변화를 살펴보았다. 끝으로 공중합체의 생체기능성 및 환경 친화적 고분자

로서의 활용성을 확인하기 위해 활성슬러지를 이용한 생분해 실험을 수행하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** Nylon 4 및 nylon 4/6 공중합체를 중합하기 위한 단량체로 2-pyrrolidone(C4) 99% 제품을 사용하였고,  $\epsilon$ -caprolactam(C6)을 사용하였다. 촉매는 Sigma Aldrich에서 sodium  $\geq 99.9\%$ , potassium-*tert*-butoxide(*t*-BuOK)  $\geq 97.0\%$ 를 구입하여 사용하였다. 개시제로는 Sigma Aldrich에서 benzoyl chloride(BzC)  $\geq 99\%$ , 3-nitrobenzoyl chloride(3-NBzC)  $\geq 98\%$ , 4-nitrobenzoyl chloride(4-NBzC)  $\geq 98\%$  제품을 구입하여 사용하였다. 그 이외에 부가적으로 사용한 시약인 methanol, acetone, formic acid는 Samchun Chemical에서 구입하여 사용하였다. 생분해 연구에 사용된 활성슬러지는 중량 물 재생센터에서 공급받아 사용하였다.

**분석기기 및 분석방법.** 고유점도( $[\eta]$ )는 Ubbelohde viscometer(size 2)를 사용하여 측정하였으며 합성된 고분자를 *m*-cresol에 녹인 후 30 °C 조건에서 측정하였다. 합성된 고분자의 열적 성질은 Netzsch사의 DSC 200 F3, TG 209 F3를 이용하여 분석하였다. DSC와 TGA 분석에 사용된 시료의 양은 약 8 mg이었으며, 승온 속도는 10 °C/min으로 하며, 온도 범위는 각각 70~280 °C(second run), 30~500 °C까지 측정하였다. 특정 온도에서의 열분해거동을 분석하기 위한 isothermal TGA는 210~270 °C의 온도에서 10분간 실시하였다. <sup>1</sup>H NMR (Bruker, Avance-500 MHz) 스펙트럼은 0.015 g의 시료를 1.2 mL의 2,2,2-trifluoroethanol(TFE)와 chloroform-d(CDCl<sub>3</sub>)의 혼합용매에 녹여 측정하였다.

**Na 촉매를 이용한 Nylon 4 중합.** 2구 등근 플라스크 (100 mL)에 2-pyrrolidone(0.20 mole, 17.02 g)을 넣고 진공 상태에서 수분을 제거한다. 이 후 촉매로 Na(0.006 mole, 0.14 g)을 넣고 90 °C oil bath에서 교반을 하며 다시 한 번 진공 상태에서 수분을 제거한다. 진공 파기 후 oil bath 온도를 50 °C로 낮춘 후에 개시제를 주입하였다. 24시간 동안 반응을 진행한 후 반응을 중단하였다. 반응이 진행됨에 따라 반응물이 고화되며 분자량이 증가한다. 반응 종료 후 formic acid로 중합물을 녹인 후 4 °C 이하의 아세톤에 침전시켰다. 충분한 세

**Table 1. Conditions of Polymerization for Nylon 4 Homopolymer**

C4 g(mole)	Na (mole%)	Initiator (mole%)	Initiator
17.02 (0.20)	3	1.5	BzC
			4-BzC
			3-BzC

Reaction time: 24 h, reaction temperature: 50 °C.

척 후 진공여과를 통해 얻어진 중합물을 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 nylon 4 단일중합체를 얻었다(Table 1).

**Potassium-*tert*-butoxide 촉매를 이용한 Nylon 4 중합.** 2 구 둥근 플라스크(100 mL)에 2-pyrrolidone(0.20 mole, 15.34 mL, C4)을 넣고 진공 상태에서 수분을 제거한다. 이후 촉매로 *t*-BuOK(0.02 mole, 2.49 mL)를 넣고 90 °C oil bath에서 교반을 하며 다시 한 번 진공상태에서 수분을 제거한다. 진공 파기 후 oil bath 온도를 50 °C로 낮춘 후 개시제인 BzC(0.002 mole, 0.23 mL)를 주입하였다. 72시간 동안 반응을 진행하였다. 이후의 과정은 nylon 4 단일중합체 중합법과 동일하며, Figure 1에서 모식적으로 나타내었다.

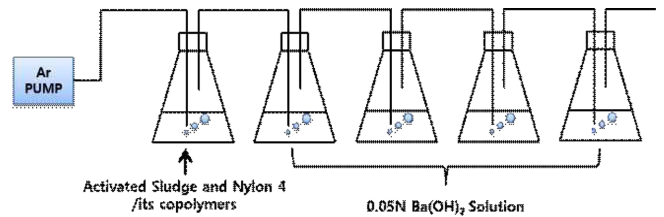
**Nylon 4/6 공중합체 중합.** 2 구 둥근 플라스크(100 mL)에 2-pyrrolidone과  $\epsilon$ -caprolactam을 정해진 몰비로 넣고 진공 상태에서 수분을 제거한다. 이후 *t*-BuOK(0.02 mole, 2.49 mL)을 넣고 90 °C oil bath에서 교반을 하며 다시 한 번 진공상태에서 수분을 제거한다. 진공 파기 후 oil bath 온도를 80 °C로 낮춘 후에 개시제인 BzC(0.002 mole, 0.23 mL)를 주입하고 72시간 동안 반응하였다. 반응이 진행됨에 따라 반응물이 고화되었다. 반응 종료 후 formic acid로 중합물을 녹인 후 4 °C 이하의 아세톤에 침전시켰다. 충분한 세척 후 진공여과를 통해 얻어진 중합물을 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 nylon 4/6 공중합체를 얻었다. Table 2에 중합조건을 정리하였다.

**생분해 특성분석.** Figure 2와 같이 nylon 4 단일중합체와 nylon 4/6 공중합체의 생분해 거동을 파악하기 위해 장치를 설치하였다. 캐리어 가스로 공기를 사용하지 않고 고순도 아르곤 가스(Ar)를 사용하였기 때문에 별도의 CO<sub>2</sub> 제거장치는 설치하지 않았다. Nylon 4 단일중합체 및 nylon 4/6 공중합체(각 0.33 g)를 중량 물 재생센터에서 공급받은 활성슬러지(200 mL)와 함께 500 mL 삼각플라스크에 넣은 후 0.05 N

**Table 2. Conditions of Polymerization for Nylon 4 and Nylon 4/6 Copolymers**

Molar ratio		C4 g (mole)	C6 g (mole)	<i>t</i> -BuOK (mole%)	BzC (mole%)
C4	C6				
100	0	17.02 (0.20)	-	10	1
80	20	13.62 (0.16)	4.53	10	1
60	40	10.21 (0.12)	9.05	10	1

Reaction time: 72 h, reaction temperature: 50 °C, 80 °C, 80 °C.



**Figure 2.** Biodegradation apparatus for nylon 4 and nylon 4/6 copolymers.

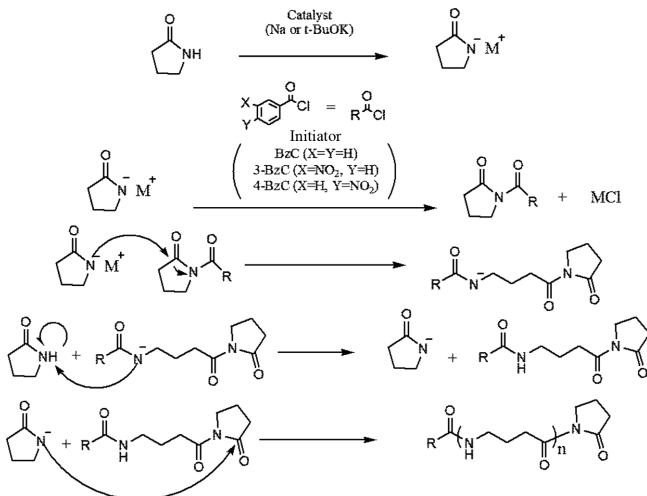
Ba(OH)<sub>2</sub> 용액이 든 500 mL 삼각플라스크 5개에 연결하였다. 여기에 고순도 아르곤을 75 mL/min으로 통과시켰다. Nylon 4 단일중합체 및 nylon 4/6 공중합체가 생분해되며 발생하는 CO<sub>2</sub>가 아르곤(Ar)을 따라 Ba(OH)<sub>2</sub> 용액으로 옮겨감에 따라 barium carbonate(Ba(CO)<sub>3</sub>)를 형성하며 침전하게 된다. 남아 있는 Ba(OH)<sub>2</sub>는 페놀프탈레인 존재 하에 0.05 N의 표준 HCl 용액으로 적정한다. CO<sub>2</sub>의 질량은 식 (1)에 의해 구할 수 있다.<sup>16</sup>

$$m_{\text{CO}_2} = (C_{\text{Ba(OH)}_2} \times V_{\text{Ba(OH)}_2} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) \times 44 \quad (1)$$

## 결과 및 토론

**Nylon 4 및 Nylon 4/6 공중합체의 <sup>1</sup>H NMR 분석.** 중합체 구조분석을 위해 <sup>1</sup>H NMR 분석을 실시하였다. Nylon 4, nylon 4:nylon 6=80:20(이하 nylon 4/6(8:2)) 및 nylon 4:nylon 6=60:40(이하 nylon 4/6(6:4))의 <sup>1</sup>H NMR을 Figure 3에 나타내었다. 각 methylene기와 상응하는 피크를 알파벳 a~h로 표시하였다. Nylon 4의 경우 methylene 피크는 3.19, 2.19 및 1.76 ppm에서 나타났다. Nylon 4/6(8:2)와 nylon 4/6(6:4)의 경우 3.17, 2.18, 1.75, 1.58, 1.49 및 1.30 ppm에서 나타났다. Aliphatic C-H 피크 중 nylon 4 피크인 b 피크와 nylon 6 피크인 f 피크 적분값을 비교해 본 결과 각 공중합체의 실제 조성비는 nylon 4/6(8:2)의 경우 78:22, nylon 4/6(6:4)의 경우 59:41의 비율로 분석되었다.

**Nylon 4 및 Nylon 4/6 공중합체의 중합.** 중합반응의 결과로 나타난 nylon 4 단일중합체와 nylon 4/6 공중합체의 물



**Figure 1.** Synthesis of nylon 4 homo-polymer by anionic polymerization.

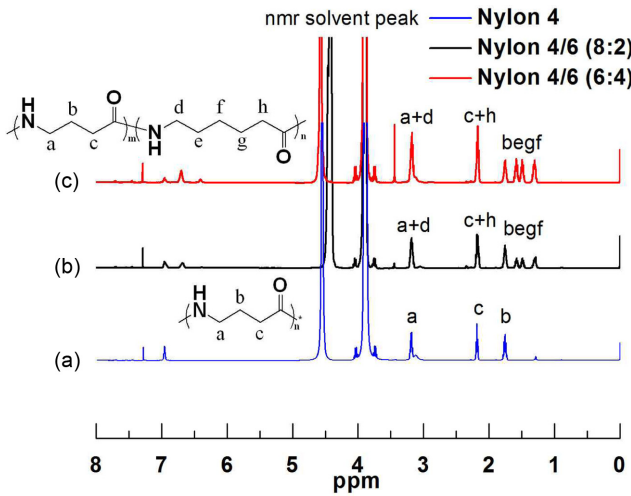


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) nylon 4; (b) nylon 4/6 (8:2); (c) nylon 4/6 (6:4).

Table 3. Results of Polymerization of Nylon 4 and Nylon 4/6 Copolymer

Molar ratio		Analyzed contents of N4 in copolymers (mole%)	[η]	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>d,onset</sub> (°C)	Yield (%)
C4	C6					
100	0	100	0.99	258.6	268.1	76.7
80	20	77	0.77	162.5	276.8	62.3
60	40	59	0.65	151.3	302.5	59.8

성은 Table 3에 정리하였다. Nylon 4 단일중합체가 nylon 4/6 공중합체에 비해 높은 수율로 얻어졌다. Nylon 4의 용융온도는 일반적으로 알려져 있는 nylon 4의 용융점과 유사한 258.6 °C를 나타내었다. 분해온도 T<sub>d,onset</sub>는 268.1 °C로 나타났으나 실제 분해는 훨씬 낮은 온도에서도 일어남을 isothermal TGA에서 확인하였다. 고유점도는 Ubbelohde viscometer를 이용하여 30 °C에서 측정된 결과 0.99 dL/g을 얻을 수 있었다.

Nylon 4/6의 용융온도는 공중합 시 추가한 단량체의 비율에 따라 nylon 4/6(8:2)의 경우 162.5 °C, nylon 4/6(6:4)의 경우 151.3 °C를 나타내었다. 이는 nylon 6의 비율이 증가함에 따라 용융온도가 감소한 것으로 판단된다(Figure 4). Figure 5에서 분해온도 T<sub>d,onset</sub>는 공중합 시 추가한 단량체의 비율에 따라 nylon 4/6(8:2)의 경우 276.8 °C, nylon 4/6(6:4)의 경우 302.5 °C를 나타내었다. Figure 6에서 보이는 nylon 4/6 공중합체의 isothermal TGA결과에서 볼 수 있듯이 nylon 4/6(6:4)는 250 °C에서 10분 동안 질량감소가 전혀 일어나지 않는다. 하지만, nylon 4/6(8:2)의 경우 250 °C에서 10분간 노출하였을 시 약 15%까지 무게감소가 일어남을 관찰할 수 있었다. 고유점도 측정된 결과 nylon 4/6(8:2)는 0.766 dL/g, nylon 4/6(6:4)는 0.654 dL/g을 얻을 수 있었다.

Figure 7은 250 °C, 1시간 동안의 isothermal TGA 이후

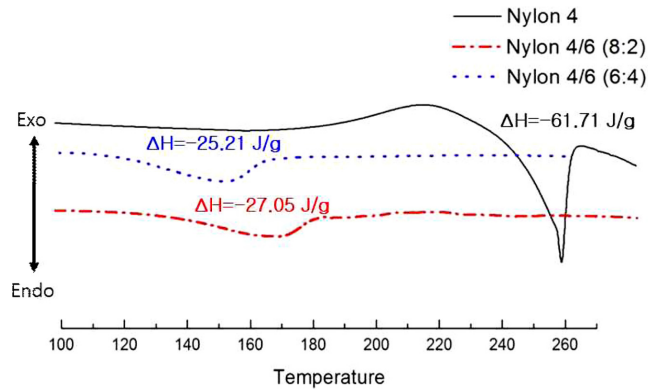


Figure 4. DSC thermograms of nylon 4 and nylon 4/6 copolymers.

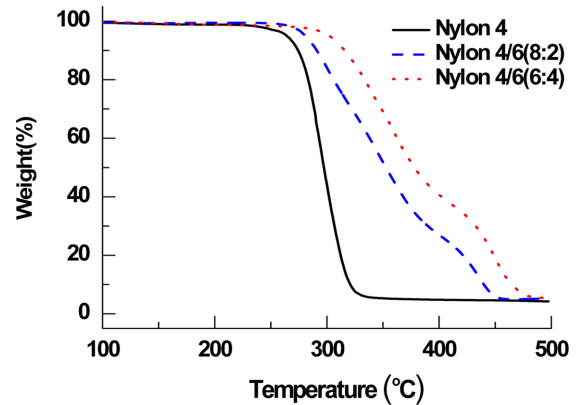


Figure 5. TGA curves of nylon 4 and nylon 4/6 copolymers.

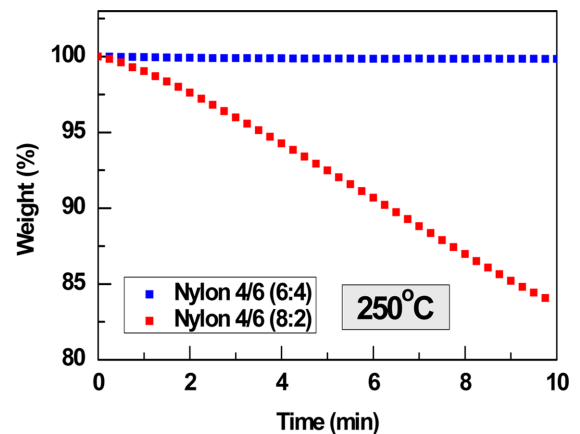


Figure 6. Isothermal TGA of nylon 4/6 copolymers.

nylon 4/6 공중합체의 <sup>1</sup>H NMR spectra이다. TGA 측정 전 후의 b, f 피크를 비교하여, 각 시편에서의 조성비 변화 및 무게 감소를 Table 4에 정리하였다. 250 °C, 1시간 동안의 isothermal TGA 결과 nylon 4/6(8:2)의 경우 열분해로 인해 61.3%의 큰 무게 변화를 나타내었다. 반면, nylon 4/6(6:4)는

25.7%로 상대적으로 적은 무게감소를 보여주었다. 이를 통해 nylon 4/6 공중합체에서 C6의 비율이 증가함에 따라 중합체의 열 안정성이 향상됨을 확인하였다.

**개시제 변화에 따른 Nylon 4의 열분해 특성분석.** Tachibana 등은 질소가 포함된 아마노기나 *N*-butyl 말단기를 도입함으로써 열안정성을 향상시켰다고 보고하였다. 두 작용기 모두 질소를 포함하며 radical scavenger의 역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> 본 연구에서는 역시 radical scavenger로 알려진 방향족 니트로기를 사슬 말단에 도입하기 위하여 nylon 4 합성 시 Na 촉매와 함께 개시제로 BzC, 3-nitrobenzoyl chloride

(3-NBzC), 4-nitrobenzoyl chloride(4-NBzC)을 각각 사용하였다.

Table 5에서 개시제에 따른 nylon 4의 중합 결과를 정리하였다. 각각의 개시제에 따른 nylon의 분자량은 고유점도 값이 0.6에서 0.75 dL/g으로 대체로 유사하다고 보여 지나 분자량에 따른 용융거동의 미세한 차이를 보일 가능성은 있다. Figure 8에 보인 바와 같이 DSC분석 결과 BzC를 개시제로 사용한 경우 약 260~280 °C 부근에서 사슬의 급격한 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있다. Nitro기가 있는 3-NBzC, 4-NBzC의 경우에도 BzC를 개시제로 사용한 경우에 비해 큰 차이를 발견하지 못하였다. 그러나 Figure 9의 dynamic TGA 결과에서는 열안정성이 미세하게 증가되고 있음을 볼 수 있다. 약 150~250 °C 구간에서 승온되는 10분 동안 BzC 개시제를 사용한 nylon 4의 경우 약 5% 정도의 무게 감소가 일어났지만 3-NBzC 또는 4-NBzC 개시제를 사용한 nylon 4의 경우 무게감소가 상대적으로 줄어든 것을 볼 수 있다. 그러나 이 고분자의 용점이 260 °C 정도이므로 말단 니트로기를 이용한 열안정화는 효과가 제한적이다.

Figure 10은 210, 230, 250, 270에서 각각 10분간 측정된 isothermal TGA 결과를 보여준다. Figure 10(a) 210 °C에서 4-NBzC 개시제를 사용한 nylon 4가 가장 높은 열안정성을 나타내었고 무게 감소가 거의 나타나지 않았다. 따라서 4-nitrophenyl 기의 존재가 적어도 210 °C까지는 열안정성 향상에 기여하는 것을 확인할 수 있다.

공중합체를 합성하여 용점을 210 °C 이하로 저하시킬 경우 가공 시 열안정성을 확보할 수 있다는 점에서 의미가 있다. 그러나 250 °C 이상에서는 니트로기 효과는 거의 없었다.

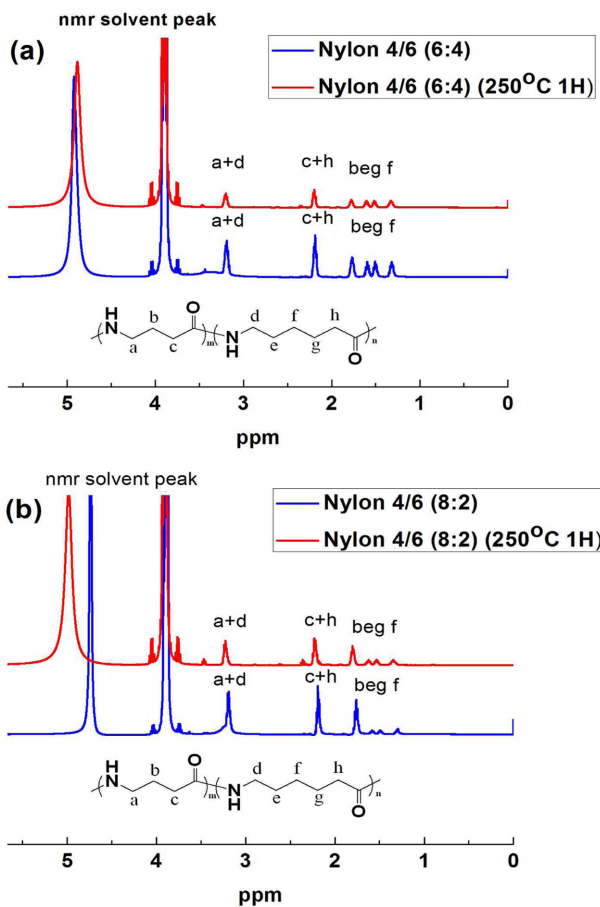


Figure 7. <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) nylon 4/6 (6:4); (b) nylon 4/6 (8:2) after isothermal degradation at 250 °C for 1 h.

Table 4. Composition of Nylon 4/6 Copolymers after 1 h Exposure at 250 °C

Copolymers	Ratio of N4/N6		Weight loss (%)
	Before degradation	After degradation	
Nylon 4/6(8:2)	77.6:22.4	73.1:26.9	61.3
Nylon 4/6(6:4)	58.9:41.1	51.3:48.7	25.7

Table 5. Result of Polymerization of Nylon 4

Initiator	[η]	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>d,onset</sub> (°C)	Yield (%)
BzC	0.6	256.2	263.9	40.1
4-BzC	0.77	258.1	270.1	38.5
3-BzC	0.66	256.9	271.4	30.6

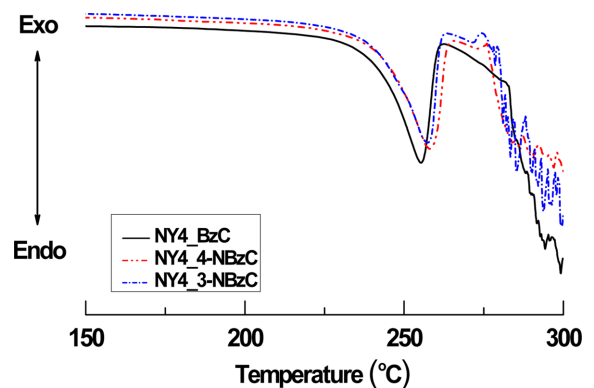


Figure 8. DSC thermograms of nylon 4 (initiator effect).

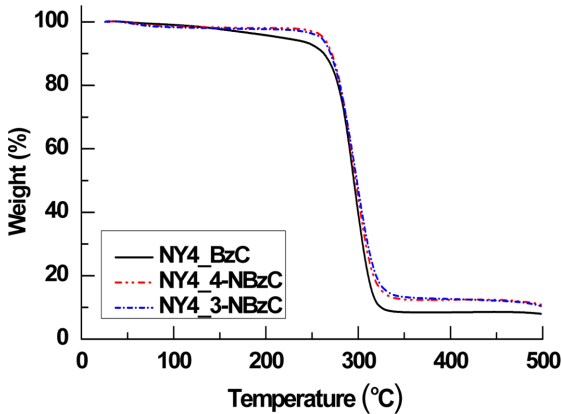


Figure 9. TGA curves of nylon 4 with various initiators.

Isothermal TGA를 이용하여 활성화 에너지를 구하기 위해 Flynn과 Wall의 분석방법을 이용하였다.<sup>18</sup> 각각의 isothermal TGA 결과 활성화 에너지는 BzC 개시제를 사용한 경우 134.1 kJ/mol, 4-NBzC 개시제를 사용한 경우 242.1 kJ/mol, 3-NBzC 개시제를 사용한 경우 209.6 kJ/mol로 계산되었다. 4-nitrophenyl 기의 존재가 활성화 에너지를 증가시켜 열 분해 속도를 감소시키는 데는 기여하는 것으로 판단된다.

**생분해 특성분석.** Nylon 4 단일중합체와 nylon 4/6 공중합체의 생분해 특성분석을 연구하였다. 각 고분자를 formic acid

를 이용하여 25wt% 고분자 용액을 만든 후 테플론 몰드에 캐스팅한 후 40 °C의 항온조에서 용매를 건조시켰다. 이와 같이 얻어진 필름은 활성슬러지 용액에서 20일간 생분해한 후 SEM을 통해 표면을 관찰하였다. Figure 11에서 보인 바와 같이 생분해되기 전 필름과 비교하여 보면 표면에서 생분해가 진행되어 거칠기가 증가하고 있음을 확인하게 볼 수 있었다. 또한 생분해 후 고분자 필름의 고유점도를 통해 생분해 정도를 확인하고자 하였다. 중합된 고분자와 분해된 고분자 필름의 고유점도를 Table 6에 나타내었다. 분해 후 각 고분자 필름의 고유점도는 nylon 4의 경우 0.56 dL/g, nylon 4/6(8:2)의 경우 0.45 dL/g, nylon 4/6(6:4)의 경우 0.21 dL/g으로 초기 값과 비교하여 크게 감소하여 사슬의 파단과 분자량의 저하가 일어난다는 것을 알 수 있다.

두 번째 생분해 실험은 고분자 파우더를 활성슬러지에서 생분해시켰다. 이 실험에서는 nylon 4 단일중합체 및 nylon 4/6 공중합체가 활성슬러지에 있는 미생물에 의해 생분해되며 발생하는 CO<sub>2</sub>가 캐리어 기체인 Ar에 의해 Ba(OH)<sub>2</sub> 용액으로 옮겨짐에 따라 barium carbonate(Ba(CO)<sub>3</sub>)를 형성하며 침전하게 된다.<sup>17</sup> 남아있는 Ba(OH)<sub>2</sub>는 페놀프탈레인 존재 하에서 0.05 N의 표준 HCl 용액으로 적정하였다. 한달 동안 지속된 이 실험은 생분해성 고분자가 완전히 분해되어 지구 생태계의 순환과정에 들어가는 탄소의 양을 측정하는 실험이며, 결과는 Figure 12에 나타내었다. Nylon 6의 결과는 동일

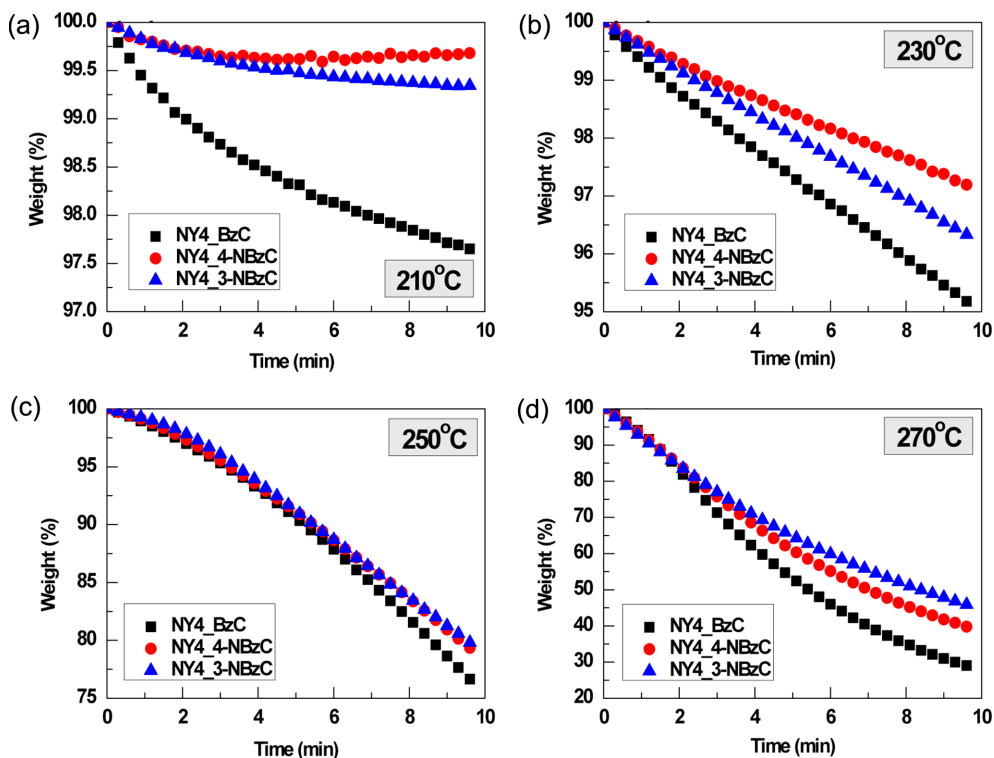


Figure 10. Isothermal TGA curves of nylon 4 at (a) 210 °C; (b) 230 °C; (c) 250 °C; (d) 270 °C.

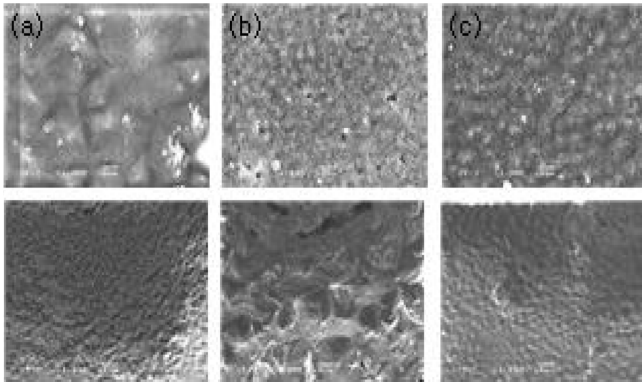


Figure 11. SEM images before (above) and after (below) biodegradation (a) nylon 4; (b) nylon 4/6 (8:2); (c) nylon 4/6 (6:4).

Table 6. Intrinsic Viscosity of Nylon 4 and Nylon 4/6 Copolymers before and after Biodegradation

Molar ratio		Before	After	$([\eta_1]-[\eta_2])/[\eta_1]$
N4	N6	biodegradation [ $\eta_1$ ]	biodegradation [ $\eta_2$ ]	
100	0	0.99	0.56	0.43
80	20	0.77	0.45	0.42
60	40	0.65	0.21	0.68

한 고분자합성 조건과, 생분해 실험 조건을 적용한 Hashimoto의 결과를 인용하였다.<sup>14</sup> Hashimoto는 보고에서 nylon 6는 분해성이 없다고 결론을 내렸다. 물론 분자량이 수 천 이하의 올리고머에서는 생분해가 일어날 가능성을 배제하지는 않으나 상업적으로 사용가능한 정도의 분자량을 갖는 nylon 6의 토양 매립실험에서 무게 감소가 500일 동안 일어나지 않았다고 밝히고 있다. 활성오니 생분해 실험에서 약간의 이산화탄소의 발생은 활성오니 수용액 자체에 포함된 유기물에서 발생하는 것으로 판단된다. 본 연구에서 수행한 생분해실험 결과 nylon 4/6(6:4), nylon 4/6(8:2), nylon 4 순서로 생분해가 빨리 일어났다. 특히 nylon 4/6의 경우에는 18일 만에 이론적인 이산화탄소량을 모두 생산하였다. Nylon 4와 nylon 6를 비교해보면 nylon 4의 생분해성이 nylon 6 생분해성보다 훨씬 높다. 하지만, 공중합체의 경우 nylon 6의 함량이 높아지면 생분해성이 오히려 증가하는 결과를 나타냈다.

고분자의 생분해속도는 여러 요인에 의해 결정되는데 표면적, 친수성, 화학구조, 분자량, 결정구조 등의 요인이 있다. 여러 요인 중 분자량과 결정구조는 생분해 속도에 큰 영향을 미친다. 분자량은 고분자의 물리적 성질을 좌우하는 중요한 요인이며, 분자량이 감소할수록 생분해가 빨리 일어나는 경향을 보인다. 생분해속도가 가장 빨랐던 nylon4/6(6:4)의 경우 고유점도 값이 가장 작아 결정화도 감소와 함께 분해속도를 높이는 데 다소 기여한 것으로 판단된다. 분자량이 높은 nylon 4와 nylon 4/6(8:2)의 경우 초기 4-5일간의 분해 속도

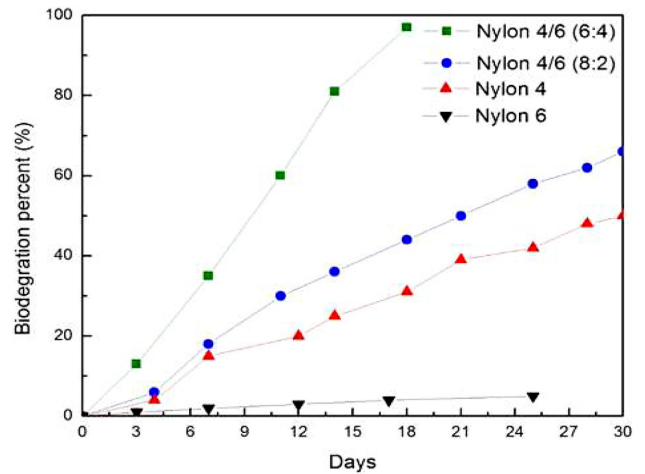


Figure 12. Biodegradation rate of nylon 4, nylon 6,<sup>13</sup> nylon 4/6 copolymers (nylon 6<sup>13</sup> data is from Hashimoto *et al.*<sup>13</sup>).

가 상대적으로 다소 완만한 것으로 나타나 이를 분자량효과로 해석할 수도 있다. 그러나 전체적으로 이산화탄소 발생량이 시간과 선형적인 관계를 보이는 것으로 나타나 분해거동이 unzipping 현상으로 진행되는 것으로 추정된다. 본 실험에서 사용한 시편의 경우 고유 점도가 0.65~0.99로 이와 근사한 고유점도를 갖는 nylon 4 및 4/6 공중합체의 무게 평균분자량이 2.7~3.7 g/mol로 보고되어 시료간의 분자량의 차이는 크지 않다고 볼 수 있다.<sup>21</sup> Nylon 4의 생분해성이 nylon 6보다 높아 nylon 4/6 공중합체의 생분해가 nylon 4보다 느리게 일어날 것으로 예상하였으나 결과는 공중합체의 분해성이 높게 나타났다. 이러한 현상의 가장 중요한 이유는 결정화도의 감소로 판단된다. 앞서 DSC 실험결과에서 보인 바와 같이 nylon 4/6 공중합체의 용해열과 용점이 단일 중합체에 비해 크게 감소한 점으로 미루어 공중합체의 결정성은 nylon 4 단일 중합체에 비하여 60% 이하로 감소되고 결정구조가 매우 느슨하게 형성되었다고 볼 수 있다. 분해속도의 상승은 이와 같은 결정구조의 변화와 낮은 결정화도에 상당부분 기인한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 선행 연구에서도 확인할 수 있는데, Sun은 2-pyrrolidone과 CL의 음이온 개환중합에서 두 단량체의 반응성 비를 온도에 따라 보고한 바 있다. 반응온도가 80°C일 때, 두 단량체의 반응성비가 거의 같은 불규칙 공중합체의 거동을 나타냄을 보고하였다( $\gamma_1=\gamma_2=0.68$ ).<sup>19</sup> 본 실험의 중합 조건과 nylon 4/6 공중합체의 피드단량체 조성(6:4, 8:2)을 대입해본 결과, 두 조성의 연속 수는 1~3으로 매우 작아 중합된 공중합체의 결정성이 매우 낮으리라 판단된다. 한편, Lee는 XRD를 이용한 nylon 6와 nylon 4/6 공중합체의 결정구조 변화 연구에서 nylon 6의 조성이 우위인 공중합체에서 nylon 4의 비율이 증가할수록, 결정성 감소에 의해 X-선 회절 분포 강도가 저하됨을 보고하였다.<sup>20</sup> 또한 Kim은 DSC에 의한 열적거동 분석에서 nylon 4/6 공중합체 중 두 성

분의 조성이 비슷해질수록 결정성 감소에 의한  $T_m$ 과  $\Delta H$ 가 감소됨을 보고하였다.<sup>10,21</sup> 이러한 선행 연구들을 종합해 볼 때, 본 연구의 nylon 4/6 공중합체 DSC 실험의 결과와 일치하는 경향을 보인다. 본 연구에서 nylon 6의 함량이 20, 40 mol%로 증가함에 따라 nylon 4와 nylon 4/6 공중합체의  $T_m$ 이 258 °C에서 162, 151 °C로  $\Delta H$ 는 61 J/g에서 27, 25 J/g으로 크게 감소하는 경향을 나타내었고, 이는 결론적으로 nylon 4/6 공중합체 중 두 성분의 조성이 비슷해질수록 결정성이 저하됨을 보여준다. 또한 화학구조의 효과를 살펴보면 nylon 6는 반복구조 내에 탄소가 6개 존재하며 소수성이 매우 크다고 할 수 있다. 그러나 결정의 치밀도는 오히려 nylon 4보다도 낮아서 용점의 차이는 무려 50 °C가 넘는다. 또한 공중합체에서 nylon 4 함량이 증가할수록 (200) 면의 d-spacing 값이 감소한다.<sup>21</sup> 그럼에도 불구하고 nylon 6는 미생물 분해가 일어나지 않는다. 결론적으로 미생물의 바인딩과 분해가 기질의 친수성과 소수성에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

## 결 론

본 연구에서는 nylon 4 단일중합체와 nylon 4/6 공중합체를 합성하였다. 합성된 중합체들의 열분해 거동 및 생분해 거동을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Nylon 4/6 공중합체의 경우 단일중합체에 비해 높은 열 안정성을 확보할 수 있었으며 공중합체 내의 nylon 6의 비율이 높아질수록 열 안정성이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 용융온도는 단일중합체 대비 약 100 °C 정도 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. Nylon 4 단일중합체와 공중합체의 생분해 거동에서 nylon 4의 생분해가 가장 느리게 일어났으며 nylon 4/6 공중합체 내의 두 성분의 조성이 비슷할수록 생분해가 빠르게 일어났다.

Nylon 4 단일중합체 중합 시 개시제에 따른 물성의 변화 연구에서는 nitro기가 포함된 개시제를 사용하였을 경우 그렇지 않은 경우보다 열안정성이 높아진 것을 확인할 수 있었다. 열분해 거동의 경우 4-NBzC를 사용한 경우가 저온 영역(210~230 °C)에서 가장 높은 열 안정성을 보였다. 210~270 °C 영역에서 활성화 에너지를 살펴보면 BzC 개시제를 사용한 경우 활성화 에너지 134.1 kJ/mol, 4-NBzC를 사용한 경우 242.1 kJ/mol, 3-NBzC를 사용한 경우 209.6 kJ/mol로 방향족 nitro기가 포함된 개시제를 사용한 경우 활성화 에너지가 증가한 것을 확인할 수 있다.

**감사의 글:** 본 연구는 산업통상자원부 전략적핵심소재기술 개발 사업과, 건국대학교 2016년 연구년 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. T. Tanio, T. Fukui, Y. Shirakura, T. Saito, K. Tomita, T. Kaiho, and S. Masamune, *Eur. J. Biochem.*, **124**, 71 (1982).
2. K. Mukai, K. Yamada, and Y. Doi, *Int. J. Biol. Macromol.*, **14**, 235 (1992).
3. M. Vert, *Makromol. Chem. Kakromol. Symp.*, **6**, 109 (1986).
4. M. Tomida, T. Nakato, M. Kuramochi, M. Shibata, S. Matsunami, and T. Kakuchi, *Polymer*, **37**, 4435 (1996).
5. M. Tomida, T. Nakato, S. Matsunami, and T. Kakuchi, *Polymer*, **38**, 4733 (1997).
6. T. Hayashi and M. Iwatsuki, *Biopolymers*, **29**, 549 (1990).
7. R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **107**, 1 (1993).
8. J. Bou, A. Rodríguez-Galán, and S. Muñoz-Guerra, "Biodegradable Optically Active polyamides (Stereoregular polyamides from l-tartaric acid)", in *The Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, Editor, CRC Press, Boca Raton (FLA-USA), Vol 1, p 561 (1996).
9. C. E. Barnes, *Lenzinger Berichte*, **62**, 62 (1987).
10. N. C. Kim, J. H. Kim, S. W. Nam, B. S. Jeon, Y. T. Yoo, and Y. J. Kim, *Polym. Korea*, **37**, 2 (2013).
11. Y. C. Kim and S. K. Hong, *Polym. Korea*, **17**, 4 (1993).
12. K. Tachibana, K. Hashimoto, N. Tansho, and H. Okawa, *J. Polym. Sci.*, **49**, 2495 (2011).
13. F. Kobayashi and K. Matsuya, *J. Polym. Sci.*, **1**, 111 (1963).
14. K. Hashimoto, M. Sudo, K. Ohta, T. Sugimura, H. Yamada, and T. Aoki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2307 (2002).
15. K. Hashimoto, M. Sudo, T. Sugimura, and Y. Inagaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3492 (2004).
16. N. Yamano, A. Nakayama, N. Kawasaki, N. Yamamoto, and S. Aiba, *J. Polym. Environ.*, **16**, 141 (2008).
17. N. Prado, J. Ochoa, and A. Amrane, *Bioresour. Technol.*, **100**, 3769 (2009).
18. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**, 487 (1966).
19. G. M. Sun, Master thesis of Hanyang Univ., Seoul (2013).
20. M. H. Lee, Master thesis of Busan Univ., Busan (2013).
21. N. C. Kim, T. Kamal, S. Y. Park, C. G. Cho, J. H. Kim, Y. T. Yoo, S. W. Nam, B. S. Jeon, and Y. J. Kim, *Fibers and Polymers*, **15**, 899 (2014).