

CO₂/KOH Catalysis 에 의한 2-Pyrrolidone 과 ε-Caprolactam 의 음이온 중합(제 1 보)

鄭 渤 · 崔三權 · 徐吉守

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1976. 1. 15 접수)

Anionic Polymerization of 2-Pyrrolidone and ε-Caprolactam via CO₂-KOH Catalysis(I)

Bal Jung, Sam-Kwon Choi and Gil Soo Seo

Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received Jan. 15, 1976)

요 약, CO₂/KOH catalysis 에 의해 2-pyrrolidone 과 ε-caprolactam 의 음이온 중합을 시도하였으며 이 polymer 의 물리적 성질을 조사하였다. 2-Pyrrolidone 중합의 경우는, KOH 의 농도가 8 mole % 이상이고 CO₂/KOH mole ratio 가 0.45 일 때 percent conversion 이 가장 높았으며 50 °C 가 최적의 온도임을 알았다. ε-Caprolactam 의 중합에 있어서는 80~95 °C 에서 percent conversion 이 낮았고, 150~180 °C 의 온도에서는 CO₂/KOH mole ratio 에 크게 관계없이 높은 percent conversion 을 얻을 수 있었다. 이들 polymer 의 고유점도는 대략 2.0~5.0 dl/g 의 높은 값이었다.

ABSTRACT. Anionic polymerization of 2-pyrrolidone and ε-caprolactam via CO₂/KOH catalysis was attempted in order to find reaction condition and physical properties of polymers. In case of polymerization of 2-pyrrolidone, the yield of conversion was increased when the concentration of potassium hydroxide was reached above 8 mole percent. The optimum of CO₂/KOH mole ratio was 0.45. It was also found that the polymerization was taking place at moderate temperature which was around 50 °C.

With regard to polymerization of ε-caprolactam, the yield of conversion was relatively low at 80 °C to 95 °C and higher yield of conversion was obtained at higher temperature between 150 °C to 180 °C regardless of CO₂/KOH mole ratio. The inherent viscosity of nylon 4 and nylon 6 which was made via CO₂/KOH catalysis was measured. The observed inherent viscosity was between 2.0 to 5.0.

1. 서 론

Lactam 의 중합은 hydrolytic polymerization¹ 과 알카리 촉매에 의한 음이온 중합^{2~4} 으로 나눌

수 있다. 2-Pyrrolidone 은 ring 의 stability 때문 에 hydrolytic polymerization 으로는 중합반응 이 일어나지 않는다고 하며^{5~7}, ε-caprolactam 의 경우는 쉽게 중합이 일어나 linear polymer를

일 수 있으나 수득율이 좋지 않다고 한다.⁸ ϵ -Caprolactam의 alkaline catalyzed anionic polymerization은 1939년에 처음으로 발표되었으며,⁹ 2-pyrrolidone의 alkaline catalyzed anionic polymerization에 의해 합성된 Nylon 4는 1953년에 Ney, Nummy 그리고 Barnes¹⁰에 의해 처음 보고되었다. Lactam의 음이온 중합은 알칼리 금속이나 그들의 수산화물 내지 탄산염의 존재 하에 반응을 촉진시키는 개시제 (initiator)를 가함으로써 용이하게 이루어진다.^{11~13} 개시제로서 *N*-acyl type lactam을 사용한 중합연구는 많이 보고되어 있으나^{14~19} carbon dioxide를 개시제로 중합한 예는 거의 알려져 있지 않다. 그 이유는 carbon dioxide가 중합에 있어서 해가 된다고 알려져 있기 때문이다. 최근에는 Carl Barnes에 의해 2-pyrrolidone의 potassium salt를 포함하는 2-pyrrolidone에 carbon dioxide를 가함으로써 중합에 촉진작용이 있다는 것이 지적되었다²⁰. 그러나 carbon dioxide를 개시제로 사용한 ϵ -caprolactam의 bulk polymerization에 관한 연구는 아직까지 보고된 바가 없다. 그러므로 본 연구에서는 ϵ -caprolactam의 potassium salt를 포함하는 ϵ -caprolactam에 carbon dioxide

를 가함으로써 중합에 미치는 영향을 potassium hydroxide, carbon dioxide 양, 중합온도, 중합시간을 변화시키면서 조사하였고 2-pyrrolidone의 경우도 반응의 최적조건을 조사하였으며 이들 중합체에 대한 물리적 성질도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

Commercial material인 2-pyrrolidone (일본 미쯔비화학공업주식회사, 융점 25°C) 및 ϵ -caprolactam (서독 BASF 회사, 융점 69°C)을 monomer로 사용하였으며 미국의 Matheson Carbon Dioxide CIF(순도 99.99%)와 potassium hydroxide (일본 기마화학주식회사, 시약특급, 함량 85%)을 개시제 및 촉매로 사용하였다.

2.2. 중합

2-Pyrrolidone 및 ϵ -caprolactam 0.55 mole에 대해 5, 8, 11 mole %의 KOH를 각각 가한 후 2~4 mmHg의 감압하에서 물이 완전히 제거될 때까지 30~40분간 가열하였다. Monomer의 융점보다 약간 높은 온도까지 냉각한 후 CO₂를 gas inlet tube를 통해 bubbling시키면서 가하였다. 소요되는 CO₂를 모두 가한후에 반응 물질을 유

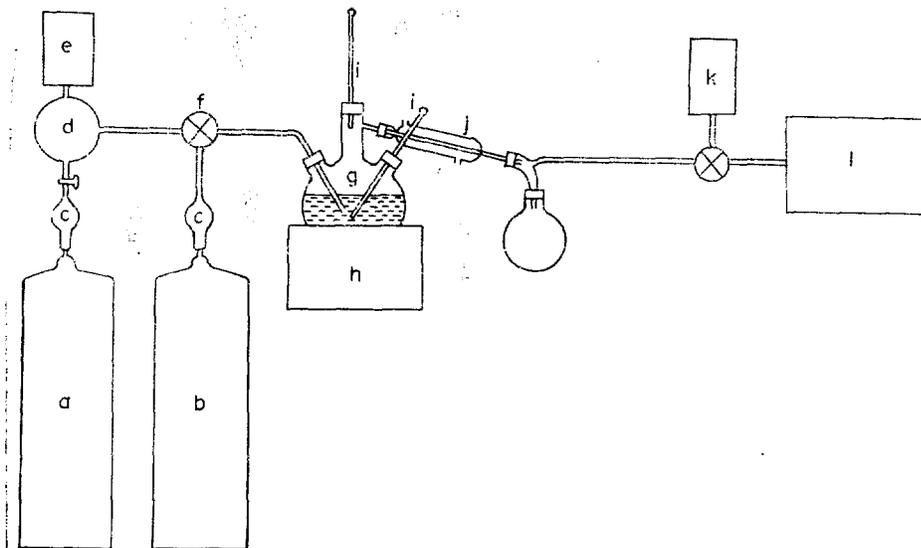


Fig. 1. Experimental assembly of polymerization.

- (a) CO₂ cylinder, (b) nitrogen cylinder, (c) desiccant, (d) gas flask, (e) 90cm-manometer, (f) 3-way cork, (g) 3-neck flask, (h) heating system, (i) thermometer, (j) condenser, (k) U-manometer, (l) vacuum pump.

리관에 옮겼다. 이때 공기와의 접촉을 피하기 위하여 질소를 통과시킨 후 고무마개로 막아서 oven 에서 중합을 시켰다.

2.3. 실험장치

과량의 lactam 에 potassium hydroxide 를 가지고 이 반응에서 생성된물을 감압하에서 제거한 후 개시제인 carbon dioxide 를 정량적으로 도입시키는 실험장치를 Fig. 1 에 표시하였다.

2.4. Percent Conversion 및 점도 측정

Percent conversion 을 구하기 위하여 polymer sample 을 전기 mill 에서 분말을 만들어 무게를 달았다. 이 polymer sample 을 80~90 °C 의 더운 물에서 4 시간 정도 가열하여 미반응의 monomer 와 oligomer 를 추출하여 filter paper 로 filtering 하여 건조시킨 후 polymer 의 무게를 달았다.

$$\frac{\text{더운 물로 추출한 후 건조된 polymer 의 무게}}{\text{polymer sample 의 무게}} \times 100$$

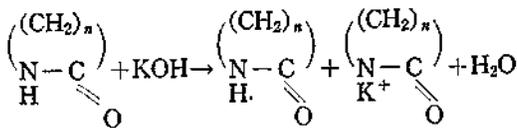
을 percent conversion 으로 택했다.

점도 측정은 95 % conc. H₂SO₄ 10 ml 에 0.05 g of polymer (0.5 g/dl) 을 녹인 후 항온조에서 25 °C 로 유지하면서 Ostwald 점도계를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응메카니즘

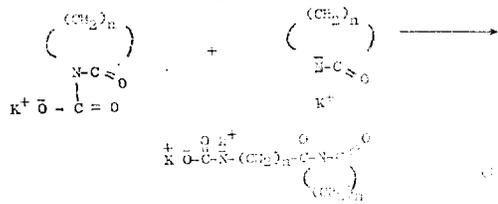
과량의 monomer 에 적은 양의 KOH 를 가했을 때 반응계 내에는 monomer 와 K-salt (potassium lactamate salt) 가 형성된다.



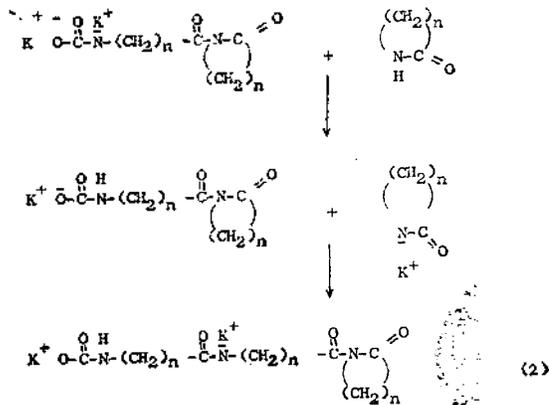
음이온 중합에 있어서 물과 같은 protic solvent 가 있을 경우 성장(propagation)이 중지되므로 물을 완전히 제거한 후 중합을 시켜야 한다. 이 반응계에 CO₂ 를 KOH 의 양보다 과량으로 가하면 대부분의 lactamate anion 은 potassium carboxylate 를 생성하는데 소비되어 버리기 때문에 중합이 이루어지지 않았다. 따라서 KOH 보다

적은 양의 CO₂ 를 가하면 carbonate 된 carboxylate 와 상당량의 potassium salt 가 반응계에 존재하게 된다.

따라서 반응의 개시 (initiation) 는,



이며, 성장(propagation) 반응은,



이다.

위 반응식에서 보는 바와 같이 반응의 성장은 사슬의 carbonyl carbon 에 대한 lactamate anion 의 nucleophilic reaction 에 의하여 이루어진다고 생각된다.

Bulk polymerization 이기 때문에 intermediate 를 실험적으로 규정하기가 곤란하였다. 그러나 lactam 에 KOH 를 가하면 물이 생성되어 물을 제거하지 않으면 중합이 이루어지지 않는 것으로 반응계 내에는 monomer 와 K-salt 및 H₂O 가 형성된다고 볼 수 있다. 그리고 이 반응계에 CO₂ 를 KOH 의 mole 수 보다 과량으로 가하면 중합이 일어나지 않았으며 KOH 의 mole 수 보다 적은 양의 CO₂ 를 가했을 경우에만 중합이 일어나는 것으로 보아 CO₂ 를 가하게 되면 lactamate anion 은 potassium carboxylate 로 되고 CO₂ /KOH mole ratio 가 1 을 초과할 경우는 lacta-

lactamate anion이 반응계 내에 존재하지 않아 중합이 이루어 지지 않는다고 볼 수 있다. 따라서 KOH 보다 적은양의 CO_2 를 가하면 carbonate된 carboxylate와 상당량의 potassium salt가 반응계에 존재하게 되어 initiation 및 propagation이 일어난다고 볼 수 있다.

3.2. Percent Conversion

CO_2/KOH Mole Ratio의 영향. 개시반응은 개시제와 lactamate anion의 농도에 관계되고 lactamate anion의 nucleophilic attack에 의해 반응이 성장되므로 CO_2/KOH mole ratio가 너무 적거나 클 경우는 중합이 잘 이루어지지 않는다. 2-Pyrrolidone의 중합에 있어서는, CO_2/KOH mole ratio가 conversion에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. CO_2/KOH mole ratio가 0.15, 0.45, 0.75 세 경우 중 0.45인 경우가 가장 높은 percent conversion을 얻었다 (Fig. 2).

CO_2/KOH mole ratio가 적을 경우 K-salt의 농도가 많아져서 반응의 초기에 높은 conversion을 얻을 수 있으나 시간이 경과됨에 따라 monomer의 diffusibility가 나쁘던지 혹은 생성된 polymer의 해중합이 일어날 확률이 높기 때문에 conversion이 낮아진다고 말할 수 있다. (Fig. 3). 그러나 반응온도를 올렸을 경우는 Fig. 4, 5에 표시한 바와 같이 CO_2/KOH mole ratio에 크게 관계없이 높은 conversion을 나타낼 수 있었다.

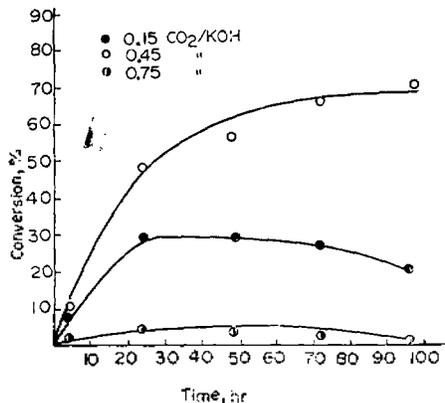


Fig. 2. Conversion of 2-pyrrolidone to nylon 4. Concentration of KOH: 11 mole%, reaction temperature: 50 °C.

Potassium Hydroxide의 농도. 반응의 개시나 성장과정에서 K-salt의 농도가 커다란 영향을 미치고 있으므로 KOH의 농도가 percent con-

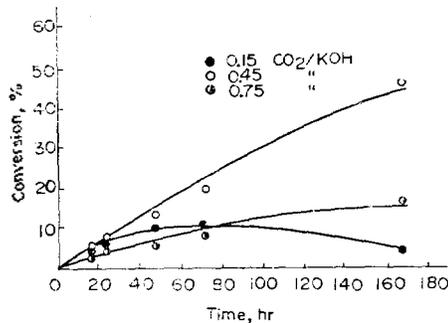


Fig. 3. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 95 °C (KOH: 11 mole%).

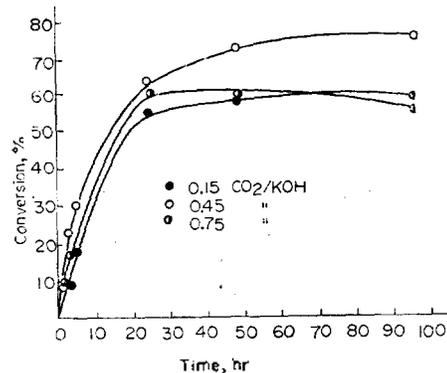


Fig. 4. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 120 °C (KOH: 8 mole%).

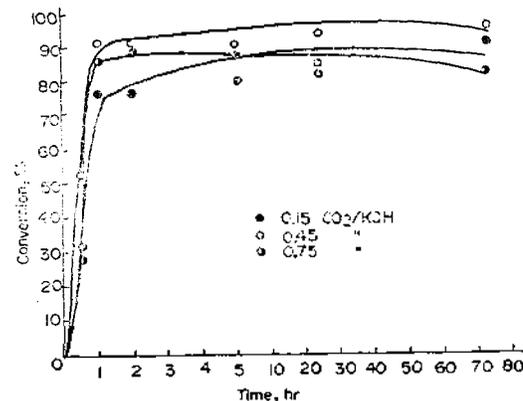


Fig. 5. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 150 °C (KOH: 8 mole%).

version 에 중요한 역할을 한다고 생각된다. 2-Pyrrolidone 의 중합에 있어서는, CO₂/KOH mole ratio 를 일정하게 하였을 때 (CO₂/KOH mole ratio; 0.45) KOH 의 농도를 변화시켰을 경우

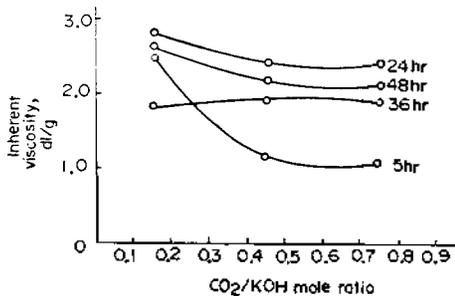


Fig. 6. Effect of concentration of KOH on polymerization of 2-pyrrolidone. CO₂/KOH mole ratio: 0.45, reaction temperature: 50 °C.

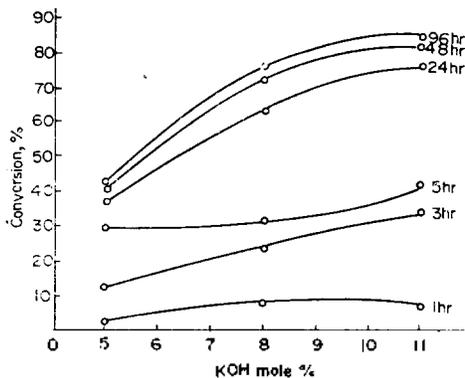


Fig. 7. Effect of concentration of KOH on polymerization of ϵ -caprolactam. CO₂/KOH mole ratio: 0.45, reaction temperature: 120 °C.

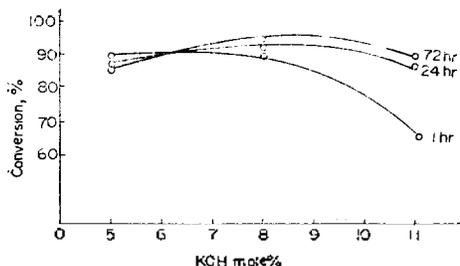


Fig. 8. Effect of concentration of KOH on polymerization of ϵ -caprolactam. CO₂/KOH mole ratio: 0.45, reaction temperature: 150 °C.

percent conversion 은 Fig. 6 과 같이 표시된다.

ϵ -Caprolactam 중합의 경우는, 반응온도가 낮을 때는 KOH 의 농도가 증가할 수록 percent conversion 이 높아졌으나 반응온도가 높을 경우는 KOH 의 양에 관계없이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 반응온도가 120 °C, 150 °C 일 경우, CO₂/KOH mole ratio 가 0.45 일 때 KOH 의 농도의 변화에 대한 percent conversion 은 Fig. 7, 8 과 같이 표시된다. 반응온도가 높을 수록 중합속도가 증가하기 때문에 적은 양의 KOH 로서도 높은 conversion 을 얻을 수 있다고 생각된다.

중합온도. 2-Pyrrolidone 은 적당량의 CO₂ 와 KOH 가 가해졌을 경우 monomer 의 용점 (25 °C) 보다 약간 높은 온도에서도 중합이 일어남을 볼 수 있었다. 반응온도가 50 와 80 °C 사이에서 중합을 시도하였으나 50 °C 이상에서는 percent conversion 이 낮았으며 80 °C 이상에서는 거의 중합이 일어나지 않았다. 그것은 five-membered ring 이 열역학적으로 매우 안정하여 온도가 올라가면 decarboxylation 이 일어나기 때문이라고 생각된다.

ϵ -Caprolactam 은 중합온도가 올라가면 반응속도가 빨라져 높은 percent conversion 을 얻을 수 있는데 이것은 seven-membered ring 의 internal strain 에 의하여 nucleophile 의 공격이 용이하고 따라서 개환이 용이하기 때문이다. 따라서 180 °C 까지는 온도가 상승할 수록 중합체의 수득률도 증가한다.

3. 3. CO₂/KOH Mole Ratio 가 점도에 미치는 영향

CO₂/KOH mole ratio 를 변화시켰을 때 중합 시간에 대한 고유점도의 값을 Fig. 9, 10 에 표시하였다. 반응초기에는 CO₂/KOH mole ratio 와 고유점도 사이에는 반비례 관계가 성립됨을 알 수 있었다. 그러나 CO₂/KOH mole ratio 가 0.15 인 경우 중합시간이 경과함에 따라 고유점도는 떨어지는 데, 이것은 K-salt 가 중합말기에는 lactam ring carbonyl carbon 에 공격할 확률이 적기 때문에 고분자 사슬의 amide function 에 공격하므로써 depolymerization 이 일어나는 현상이라고 생각할 수 있겠다.

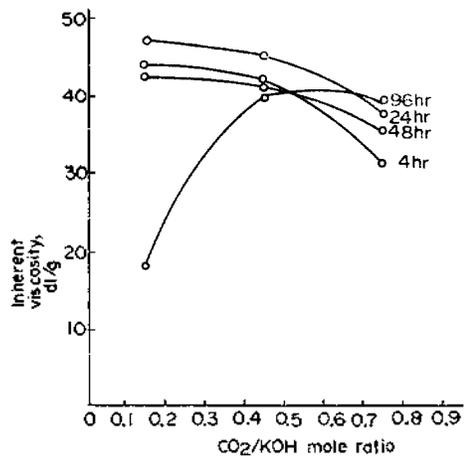


Fig. 9. Effect of reaction time and CO_2/KOH mole ratio on inherent viscosity of nylon 4. Concentration of KOH : 8 mole %, reaction temperature: 50°C .

3.4. Differential Thermal Analysis

Hydrolytic polymerization에 의한 nylon 6 및 CO_2/KOH catalysis로 합성한 nylon 6와 nylon

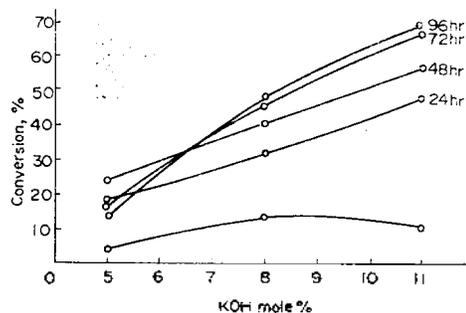


Fig. 10. Effect of reaction time and CO_2/KOH mole ratio on inherent viscosity of nylon 6. Concentration of KOH : 8 mole %, reaction temperature: 120°C .

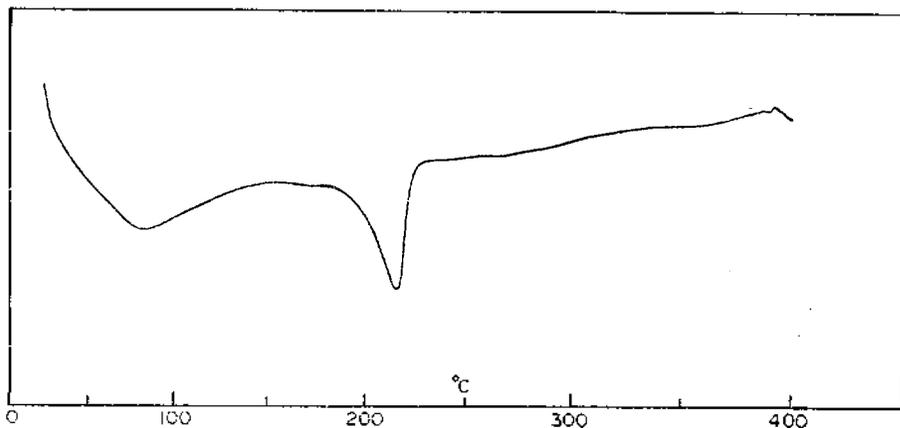


Fig. 11. DTA curve of nylon 6 by hydrolytic polymerization.

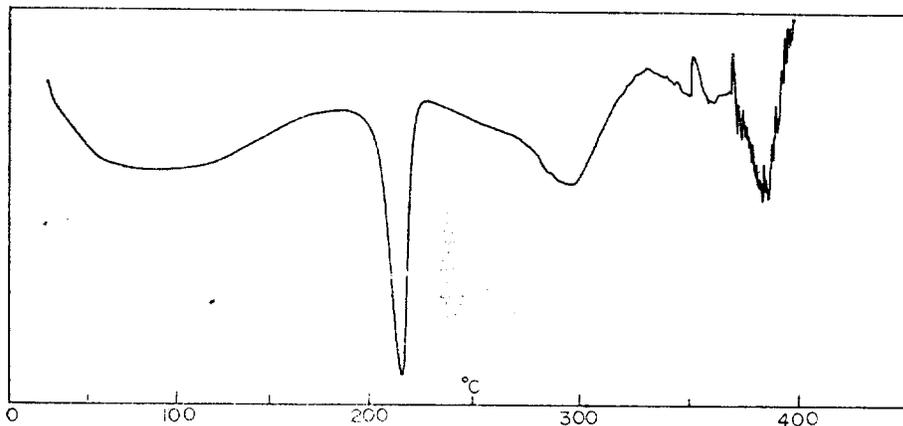


Fig. 12. DTA curve of nylon 6* by CO_2/KOH catalysis.

*Concentration of KOH : 8mole %, CO_2/KOH mole ratio: 0.45, reaction temperature: 150°C , reaction time: 5hr.

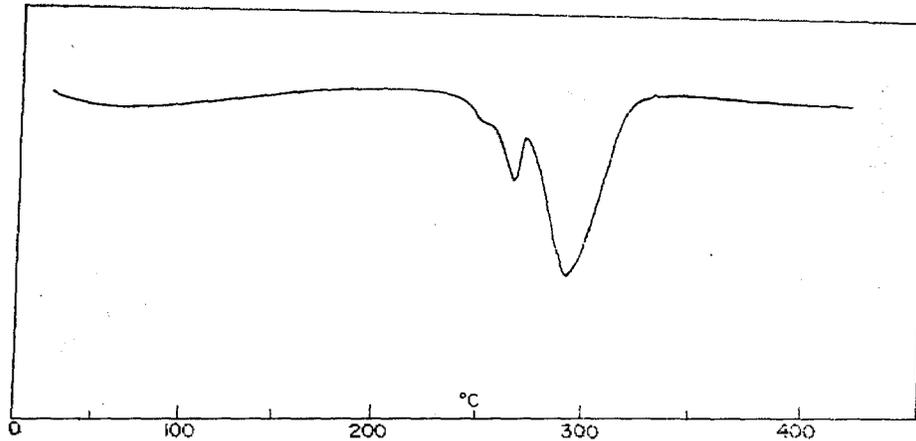


Fig. 13. DTA curve of nylon 4 by CO₂/KOH catalysis. *Concentration of KOH: 8 mole %, CO₂/KOH mole ratio: 0.45, reaction temperature: 50 °C, reaction time: 96 hr.

4의 DTA 결과를 Fig. 11, 12, 13에 표시하였다. Hydrolytic polymerization 및 CO₂/KOH catalysis에 의해 합성한 nylon 6는 용점이 215 °C였다. 그러나 nylon 4는 262와 290 °C 두곳에서 현저한 peak를 보이고 있는데, 262 °C는 nylon 4의 용점이고 290 °C는 nylon 4가 unzipping에 의하여 열분해가 일어나는 현상이라고 볼 수 있다.

4. 결 론

2-Pyrrolidone 중합의 경우는 50 °C가 최적 온도이며 80 °C 이상에서는 거의 중합이 일어나지 않음을 알 수 있었다. KOH의 농도가 적을 경우에는 percent conversion이 낮았고 monomer에 대해 8 mole % 이상에서 percent conversion이 증가하였다. CO₂/KOH의 mole ratio가 0.45일 때 percent conversion이 가장 높았으며 중합시간에 따르는 고유점도의 변화는 현저하지 않았다. CO₂/KOH mole ratio가 낮을 때는 반응초기에 polymer의 높은 고유점도를 얻었고 반응시간이 경과함에 따라 고유점도의 감소를 볼 수 있었다. 2-Pyrrolidone은 hydrolytic polymerization에 의해서는 ring stability 때문에 polymer를 얻을 수 없으므로 CO₂/KOH catalysis에 의한 음이온 중합에 의하여 저온에서 반응시켜 높은 고유점도를 갖는 polymer를 얻을 수 있는 잇점이 있었다.

ϵ -Caprolactam 중합의 경우 반응온도가 80, 95 °C에서는 낮은 percent conversion을 나타내었고 150 °C에서 180 °C 범위의 온도에서는 KOH의 농도나 CO₂/KOH mole ratio에 크게 관계없이 높은 percent conversion과 높은 고유점도를 얻었다.

Hydrolytic polymerization에 의한 nylon 6의 합성은 높은 온도와 고압(275 °C, 15기압)에서 장시간 반응을 시켜야 하는데 비해 CO₂/KOH catalysis에 의한 음이온 중합의 경우는 120~180 °C의 비교적 저온에서 짧은 반응시간으로도 높은 고유점도를 갖는 polymer를 얻을 수 있었고 percent conversion도 높았기 때문에 공업적 이용여부에 대한 검토도 할 가치가 있다고 본다.

REFERENCES

1. U.S. Patent, 2,241,321.
2. U.S. Patent, 2,638,463.
3. J. Saunders, *J. Polymer Science*, **30**, 479 (1958).
4. J. Sebenda, *J. Polymer Science*, **30**, 493 (1958).
5. W. H. Carothers and G. J. Berchet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 5289(1930).
6. P. A. Small, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1717 (1955).
7. F. S. Dainton and R. J. Ivin, *Quart. Revs.*, **12**, 82(1958).

8. H. K. Hall, *J. Amer. Soc.*, **80**, 6404 (1958).
9. *Swedish Patent*, 99,037.
10. *U. S. Patent*, 2,891,038.
11. W. E. Hanford and R. M. Joyce, *J. Polymer Sci.*, **3**, 617(1948).
12. *U. S. Patent*, 2,251,519.
13. *U. S. Patent*, 2,647,105.
14. W. E. Hanford and R. M. Joyce, *J. Polymer Sci.*, **3**, 967 (1948).
15. *Makromol. Chem.*, **35**, 174(1960).
16. O. Wichterle, *J. Polymer Sci.*, **30**, 479(1958).
17. Jo. Saunders and A. Miyake, *J. Polymer Sci.*, **43**, 117(1960).
18. N. Yoda, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, **4**, 301 (1966).
19. S. Barzakay, M. Levy and D. Vofsi, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, **4**, 2211 (1966).
20. *U. S. Patent*, 3,016,367.