

CS₂/KOH Catalysis 에 의한 ϵ -Caprolactam 의 음이온 중합 (제 3 보)

具明緒·崔三權

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1977. 2. 1 접수)

Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam via CS₂/KOH Catalysis (III)

Myeong-Seo Koo and Sam Kwon Choi

Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received Feb. 1, 1977)

요 약. CS₂/KOH catalysis 를 이용해서 ϵ -caprolactam 의 음이온중합을 시키고 percent conversion 과 점도를 측정하였다.

80°C, 105°C 의 비교적 낮은 온도에서는 CS₂/KOH mole ratio 가 0.5 일때 percent conversion 이 가장 높았으며 또 KOH 의 당량에 비례하여 percent conversion 도 증가하였다.

그러나 130°C, 155°C 로 중합온도를 상승함에 따라 CS₂/KOH mole ratio 와 KOH 양에는 크게 관계없이 높은 percent conversion 을 얻을 수 있었다.

그리고 30 분 정도의 짧은 중합시간으로도 80 % 이상의 높은 percent conversion 을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT. The anionic polymerization of ϵ -caprolactam via CS₂/KOH catalysis was carried out under various conditions.

The inherent viscosity of the polymers and percent conversion of the polymers were determined.

It was observed that the percent conversion was increased as an increasing concentration of catalyst and initiator.

The percent conversion was relatively low at low temperature and the highest percent conversion was obtained at temperature between 130°C to 155°C with any CS₂/KOH mole ratio.

1. 서 론

ϵ -Caprolactam 의 중합은 hydrolytic polymerization 과 음이온중합으로^{1,2} 나눌 수 있다.

이중 음이온중합은 1939 년³ 이래 많은 사람들에 의해^{4~11} 연구되어 왔는데 NaOH, NaCNO, NaSO₃, HCOONa, KOH, K₂CO₃ 등 여러 촉매

는 촉매 및 중합개시 역할까지 하며 중합온도를 낮출 수 있다.

촉매와 개시제물 동시에 사용하면¹² 100~200°C 의 온도에서 중합이 진행되며 부반응을 막고 중합유발기간을 단축시킬 수 있다. 개시제로는 N-acyl type^{1,5,13~15} 를 사용한 연구는 많이 있으나 CS₂ 와 같은 electrophile 을 개시제로 사용한

연구는 아직 이루어져 있지 않다.

본 연구에서는 ε-caprolactam의 potassium lactamate를 포함하는 ε-caprolactam에 개시제인 CS₂를 가함으로써 conversion 및 점도에 미치는 영향을 KOH와 CS₂의 양, 중합온도, 중합시간을 변화시키면서 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

Monomer, 촉매, 용매는 1, 2보와 같으며 개시제로는 CS₂ (Wako Pure Chemical Industries, LTD. 시약 1급, 함량 98% 이상)을 증류하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

(1) ε-Caprolactam의 중합. 500 ml 3-neck flask에 온도계, Y-tube 냉각기를 장치한다. ε-caprolactam 0.5 mole에 대해 KOH(함량 85%) 5, 10, 15 mole%를 각각 가한 후 2~3 mmHg 감압하에서 95~97°C로 50~60분간 가열하여 물을 완전히 제거한 후 ε-caprolactam의 potassium 염을 만들었다.

반응계를 Nitrogen atmosphere로 한후 70~75°C (monomer의 용점)까지 냉각시키고 이것을 질소기체를 통과시키면서 반응관 (지름, 1.5 cm 길이 8 cm)에 옮겼다.

여기에 각각 CS₂를 KOH에 대해 0.25, 0.5, 0.75 mole ratio로 가하고 균일하게 혼합시킨후 다시 질소기체로 반응관내의 공기를 치환시켜 각각 80, 105, 130, 155°C에서 일정시간 중합시켰다.

(2) Percent Conversion 및 점도측정. 1, 2보와 같은 방법으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Percent Conversion

(1) CS₂/KOH mole ratio의 영향. 개시반응은 개시제와 lactamate anion의 농도에 관계하고 lactamate anion의 polymer chain에 대한 nucleophilic attack에 의하여 성장반응이 이루어지므로 CS₂/KOH mole ratio가 너무 크거나 적으면 중합반응이 이루어지지 않는다.

ε-Caprolactam의 중합에 있어서 중합온도가 80, 105°C인 비교적 저온일 때는 Fig. 1, 2에서 보는바와 같이 mole ratio가 percent conversion에 현저한 영향을 미치고 있다. 그러나 130, 155°C로 중합온도를 증가시켰을 때는 Table 1, 2에서 알 수 있는 바와 같이 mole ratio에 별 관계없이 percent conversion이 증가하였다.

(2) Potassium Hydroxide의 농도. 개시반응이나 성장반응에서 K-salt의 농도가 반응속도에 커다란 영향을 주고 있으므로 KOH의 농도 즉 lactamate anion이 생겼을 때의 nucleophile의 농도도 percent conversion에 큰 영향을 주고 있다고 생각된다.

ε-Caprolactam 중합에 있어서 중합온도가 비교적 낮을 때는 KOH의 농도가 크면 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 percent conversion이 증가한다.

그러나 중합온도가 증가하면 KOH의 양에 관계없이 percent conversion이 증가한다는 것을 Table 1~4에서 알 수 있었다.

(3) 중합온도. ε-Caprolactam의 seven membered ring의 ring strain으로 인하여 carbonyl carbon이 activate되기 때문에 온도가 증가함에 따라 개환반응이 용이하게 되며 중합온도를 증가시키면 반응속도가 증가하고 높은 percent con-

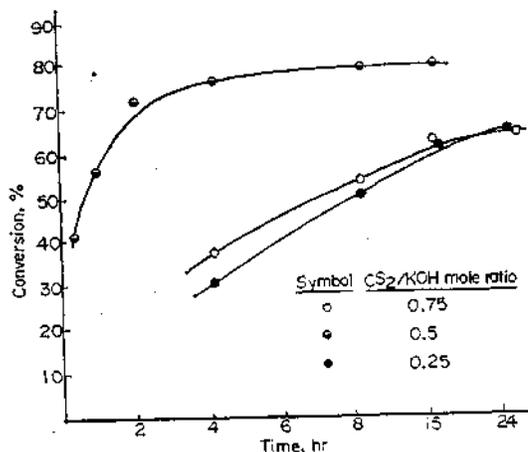


Fig. 1. Conversion of ε-caprolactam to nylon-6 at 80°C (KOH: 10 mole%).

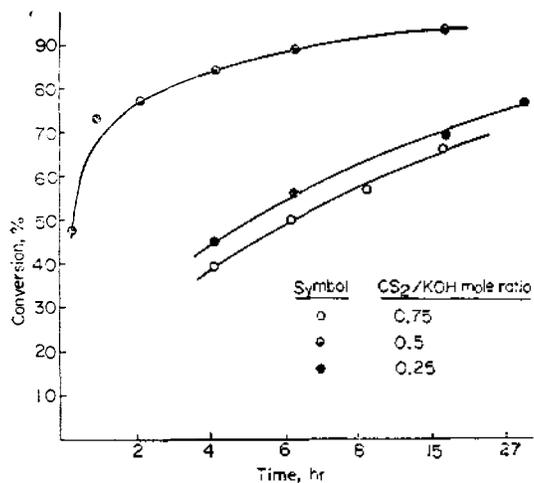


Fig. 2. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 105°C (KOH: 10mole%)

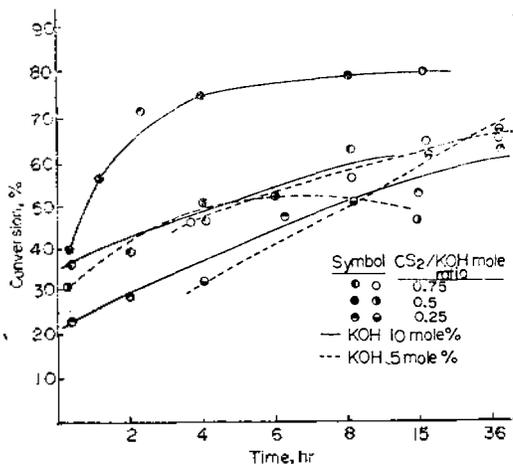


Fig. 3. Effect of concentration of KOH on polymerization of ϵ -caprolactam (reaction temperature: 80°C)

Table 1. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 130°C (KOH: 10 mole%)

CS ₂ /KOH ratio	Time (hr)					
	0.5	1	2	4	6	15
0.75	78	82	83	86	89	89
0.5	81	88	86	87	78	88
0.25	40	78	88	90		

version 을 얻을 수 있다 (Fig. 4).

3. 2. CS₂/KOH Catalysis 와 CO₂/KOH 및¹⁶

Table 2. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 155°C (KOH: 10 mole%)

CS ₂ /KOH ratio	Time (hr)					
	0.5	1	2	4	6	15
0.75	81	86	90	88	90	90
0.5	81	88	91	89		
0.25	80	89	94	87	90	92

Table 3. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 130°C (KOH: 5 mole%)

CS ₂ /KOH ratio	Time					
	0.5	1	2	4	6	15
0.75	49	81	86	94	93	93
0.5	50	82	83	77	90	95
0.25	50	58	83	91	90	94

Table 4. Conversion of ϵ -caprolactam to nylon 6 at 155°C (KOH: 5 mole%)

CS ₂ /KOH ratio	Time					
	0.5	1	2	4	6	15
0.75	85	92	92	94	93	94
0.5	80	86	96	86	87	90
0.25	83	92	96	94	93	92

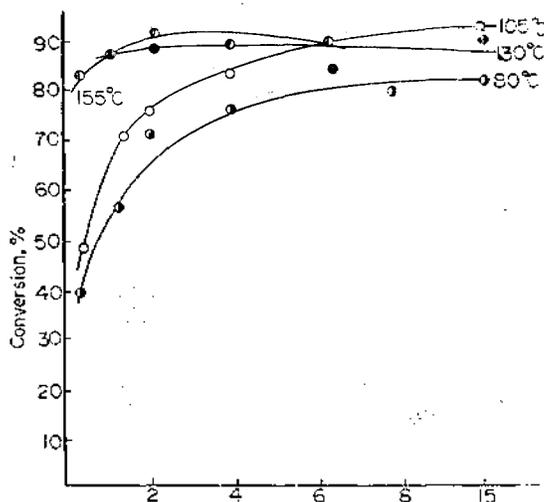
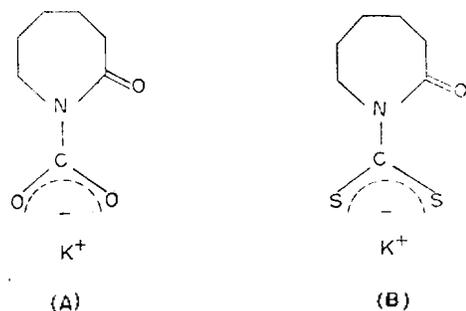


Fig. 4. Effect of temperature on polymerization of ϵ -caprolactam (KOH: 10 mole% CS₂/KOH=0.5)

SO₂/KOH Catalysis 의¹⁷ 비교, SO₂/KOH catalysis 는 CO₂/KOH catalysis 와 개시제로서의 효과가 유사하므로 CS₂/KOH 와 CO₂/KOH catalysis 만을 Fig. 5 에 비교하였다.

CS₂/KOH catalysis 가 CO₂/KOH catalysis 의 경우보다 중합속도가 훨씬 빠르며 percent conversion 도 훨씬 높으며 그 이유는 개시반응에 있어서 activating complex 의 안정성에 의한다고 생각된다.

즉 caprolactamate anion 에 CO₂ 와 CS₂ 를 개시제로 가했을때 형성되는 활성화물의 구조는 다음과 같다고 생각된다.



여기서 구조 (B)가 sulfur atom 의 d-orbital effect 에 의하여 (A)의 구조보다 negative charge 의 분포가 더 안정하게 양 sulfur atom 에 비국지화되어 있기 때문에 carbonyl carbon 이 더 activate 되며, 구조 (A)에 있어서 negative charge 는 electronegative 한 두 산소 사이에 비국지화 되어 있어 구조 (B) 보다는 불안정하며 따라서 carbonyl carbon 이 less activate 되기 때

문이라고 추리된다(Fig. 5).

3.3. CS₂/KOH Mole Ratio 가 점도에 미치는 영향

고분자의 점도는 분자량의 증가에 따라 커지기 때문에 반응시간이 증가함에 따라 점도도 증가하며 CS₂/KOH mole ratio 가 커지면 분자량은 작아지고 따라서 점도도 감소될 것으로 생각된다.

또한 KOH 의 당량이 비교적 크면 적은 량에 비해서 induction period 가 짧고 분자량이 낮을 것으로 생각된다. 실제적으로 반응 초기에 있어서는 현저하지 않지만 시간이 경과함에 따라 CS₂/KOH mole ratio 가 점도에 미치는 영향이 현저하다(Table 5, 6).

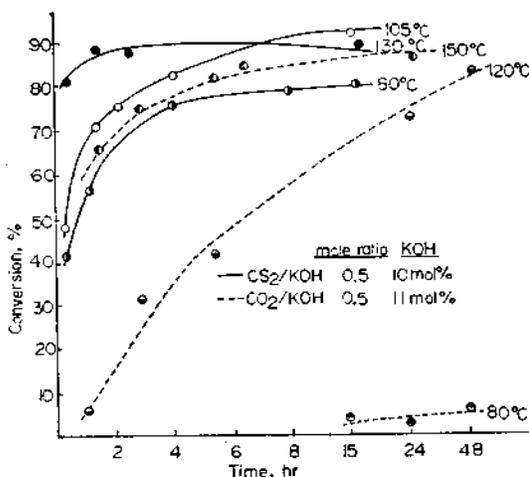


Fig. 5. CS₂/KOH, CO₂/KOH catalysis 의 비교

Table 5. The inherent viscosity of nylon 6 made via CS₂/KOH catalysis (polymerization temperature: 130°C)

CS ₂ /KOH ratio KOH		time (hr)					
		0.5	1	2	4	6	15
KOH 10 mole %	0.75	1.05	0.91	0.78	1.19	1.05	0.79
	0.5	0.90	1.0	1.20		0.90	
	0.25	0.77	0.93	0.99	1.25		
KOH 5 mole %	0.75	0.80	1.09	1.42	1.69		
	0.5	0.78	1.19	1.50	1.25		
	0.25	0.78	1.19	1.59	1.57		

Table 6. The inherent viscosity of nylon 6 made via CO₂/KOH catalysis (polymerization temperature:120°C)

CO ₂ /KOH ratio KOH		Time (hr)			
		5	24	48	95
KOH 8 mole %	0.75	1.14	2.41	2.10	1.93
	0.45	1.15	2.40	2.16	1.90
	0.15	2.45	2.76	2.57	1.82

4. 결 론

CS₂/KOH catalysis 를 개시제로하여 ϵ -caprolactam 을 중합시켰을 때 중합온도가 80, 105°C 와 같이 비교적 낮은 경우에는 percent conversion 이 낮았으나 130, 155°C 로 중합온도를 상승시켰을 경우 30 분 정도의 비교적 단시간에서도 80 % 이상의 높은 percent conversion 을 얻을 수 있었다.

Hydrolytic polymerization 에 의한 nylon 6 의 중합반응조건 (275°C, 15기압, 8 시간) 보다 훨씬 낮은 온도에서 높은점도, 높은 수득률의 polymer 를 비교적 단시간에 얻을 수 있다.

그리고 CS₂/KOH mole ratio 는 0.5 일때 percent conversion 이 가장 높았으며 비교적 낮은 온도에서는 KOH 의 첨가량이 많으면 중합속도는 빨랐으나 반면에 분자량이 감소하였다.

인용문헌

1. J. Saunder, *J. Polymer Sci.*, **30**, 479 (1958).
2. J. Sebenda, *J. Polymer Sci.*, **30**, 493 (1958).
3. V. V. Korshak and T. M. Frunze, "Synthetic hetero-chain polyamide", P. 185~193, The Israel program for scientific translations, 1964.
4. R. N. Joyce and D. M. Ritter, *U. S. Pat.* **2,251,519** (1941).
5. W. E. Hanford and R. M. Joyce, *J. Polymer Sci.*, **3**, 167~172 (1948).
6. K. Goldstein, *Angew. Chem.*, **54**, 540 (1941).
7. H. Yumato and N. Ogata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **31**, 913~917 (1958).
8. H. Yumato and N. Ogata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **31**, 907~913 (1958).
9. T. Konomi and H. Teni, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **4**, 301~318, Japan (1966).
10. S. Schaaf, *Faserforsch. Textiltech.*, **10**, 224~231 (1959); *C. A.*, **54**, 5435f (1939).
11. H. Tani and T. Konomi, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **7**, 2255~2267 (1969).
12. O. Wichterle, *Makromol. Chem.*, **35**, 174 (1965).
13. N. Yoda and A. Miyake, *J. Polymer Sci.*, **43**, 117 (1960).
14. Hisaya Tani, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **4**, 301 (1966).
15. S. Barzakay, M. Levy and D. Vofsi, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **4**, 2211 (1966).
16. B. Jung, S.K. Choi and G.S. Suh, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 525 (1976).
17. S.K. Choi and H.K. Suh, *ibid.*, **20**, 158 (1976).
18. G.S. Suh and S.K. Choi, *ibid.*, **21**, 132 (1977).