

Pyrrolidone-N-sulfonyl Chloride의 합성 및 Pyrrolidone-N-sulfonyl Chloride/KOH 촉매작용에 의한 Pyrrolidone의 음이온 중합

鄭元朝 · 崔三權

한국과학원 화학과

(1979. 8. 3 접수)

The Synthesis of Pyrrolidone-N-sulfonyl Chloride and Its Catalytic Effect in Anionic Polymerization of Pyrrolidone

W. J. Chung and S. K. Choi

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science,
P. O. Box 150 Chongyangni, Seoul, Korea

(Received Aug. 3, 1979)

요 약. Pyrrolidone의 음이온중합의 새로운 개시제로서 pyrrolidone-N-sulfonyl chloride를 합성하고, 이 개시제에 의한 중합반응기구를 제안하였으며, 중합결과를 분석 고찰하여 다른 개시제의 경우와 비교하였다.

Pyrrolidone-N-sulfonyl chloride의 농도를 작게 할 수록 합성되는 고분자의 점도가 증가함을 관찰하였으며, 개시제의 KOH에 대한 비율이 0.25일때 중합속도 및 중합수율이 가장 큰 결과를 얻었다.

PNSC/KOH 촉매작용에 의한 pyrrolidone의 음이온 중합은, CO₂/KOH 촉매작용의 경우에 비하여 일반적으로 중합속도가 빠르고, 중합수율도 높았다.

ABSTRACT. The synthesis of pyrrolidone-N-sulfonyl chloride has been carried out by the reaction of pyrrolidone with sulfonyl chloride in benzene.

It was attempted to study the catalytic effect of pyrrolidone-N-sulfonyl chloride as an initiator for anionic polymerization of pyrrolidone. It was found that as a concentration of initiator decreased, inherent viscosity of the resulting polymer increased up to 1.8 dl/g.

The highest rate of polymerization and equilibrium conversion was observed when mole ratio of PNSC to KOH was 0.25.

In general, the observed value of polymerization and equilibrium conversion in circumstances using PNSC/KOH catalysis system were higher than using CO₂/KOH catalysis system.

1. 서 론

Pyrrolidone의 음이온 중합은 1953년 Ney, Nummy, Barnes¹에 의하여 처음 시작되었으며, 그후 여러나라에서 활발한 연구가 이루어지고

있다.

Pyrrolidone의 음이온 중합은 anionic species가 촉매로 요구된다. 그러나 촉매만으로는 중합속도가 매우느리고 중합수율도 매우 저조하다. 반응속도를 촉진시키고, 중합수율을 증가시키고

중합수율을 증가시키기 위해서는 촉매와 함께 개시제를 사용하여야 하는데, 개시제는 중합반응의 활성제로 작용한다.

중합 개시제로서는 여러가지 종류가 보고되어 있으나, Peters, Gervasi 등²은 이를 크게 두 종류로 분류하였다. 중합속도는 빠르나, 분자량이 비교적 작은 고분자(old nylon 4)가 얻어지는 N-acyl type의 개시제와, 중합속도는 비교적 느리지만, 분자량이 큰 고분자(new nylon 4)가 얻어지는 Lewis acid type의 개시제이다.

전자의 예로 acetyl pyrrolidone³, adipoyl dipyrrolidone 등⁴의 acyl pyrrolidones, anhydrides 및 alkyl esters⁵, γ -butyrolactone과 같은 lactones⁵, 그리고 organic acid halides⁶, dimethyl formamide⁷, N,N-disubstituted urea⁷, amides⁸ 등이 알려져 있다.

그 외에 Lewis acid type의 metallic halides⁹, RONO와 같은 organic nitrite¹⁰, phosphoric anhydride¹¹ 등도 전자의 부류에 속한다.

후자에속하는 개시제로서는 CO₂^{12,13}와 SO₂ 등¹⁴을 들 수 있다. N-acyl type의 개시제를 사용한 poly(pyrrolidone)의 분자량이 작은 이유는, 중합이 이루어지고 있는 동안에 transinitiation이 동시에 일어나 새로운 개시제가 형성되며 거기서 다시 중합이 개시되어 저분자의 polymer가 많이 생성되기 때문이다.

본 연구는 transinitiation이 일어나지 않을 것으로 기대되는 새로운 개시제인 pyrrolidone-N-sulfonyl chloride를 합성하고, 여러가지 중합조건을 변화시키면서 pyrrolidone을 음이온 중합시켜, 그 개시제로서의 효과를 조사하여 그 결과를 N-acyl type의 개시제 및 CO₂ 등을 사용한 경우와 비교 고찰하는 것이 그 목적이다.

2. 실험

2.1 시 료

단량체. 2-Pyrrolidone(일본 와코순약, 시약특급, 용점 25°C)에 2w%의 KOH와 P₂O₅를 넣고 감압증류하여 pyrrolidone을 정제하고, 한번 더 단순 감압 증류하여 사용하였다.

촉매 및 개시제. KOH(일본 와코순약, 시약특

급, 함량 85.5%)를, 촉매인 potassium pyrrolidionate의 제조에 사용하였으며, 개시제인 pyrrolidone-N-sulfonyl chloride를 합성하기 위하여 sulfuryl chloride(일본 칸토화학주식회사, 시약특급)를 사용하였다.

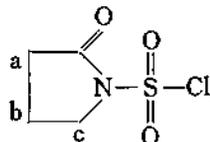
용 매. 개시제 합성을 위하여 용매로서 벤젠(일본 칸토화학주식회사, 시약특급)을, 그리고 점도 측정을 위하여 96% 황산(일본 미쯔비시화학, 시약특급)과 *m*-cresol(일본 와코순약, 시약특급, 순도 99%)을 각각 용매로 사용하였다. Infrared spectrum을 측정하기 위한 poly-pyrrolidone film의 제조용매로는 포름산(일본 와코순약, 시약특급, 함량 85%)을 사용하였다.

2.2 Pyrrolidone-N-Sulfonyl Chloride의

합성 500 ml의 3-neck flask에 200 ml의 벤젠과 27ml(0.33 mole)의 sulfuryl chloride를 넣고, 50ml의 pyrrolidone(0.66 mole)을 적하깔대기를 통해 서서히 떨어뜨린다. 얼음-물의 혼합중탕으로 온도를 0°C로 유지시키면서 약 24시간 반응시킨 후 침전물을 분리한다. 거른 여액을 분리깔대기 속에서 물로 격렬하게 흔들어 씻어 미반응의 pyrrolidone 및 sulfuryl chloride를 제거한다.

Rotary evaporator에서 벤젠을 제거하여 연한 황색의 crude pyrrolidone-N-sulfonyl chloride 17.5g(yield 30%)을 얻었다. 이것을 chlorform에 녹이고 CCl₄를 가한후 2~3일 방치하여, pyrrolidone-N-sulfonyl chloride를 재결정시켜 순수한 결정성 생성물(m. p 49~51°C) 12.1g을 얻었다. 반응의 수율이 저조한 것은, 부생되는 HCl이 pyrrolidone에 부가하여 pyrrolidone hydrochloride salt가 형성되며 이 salt가 cationic polymerization에 의하여 water-soluble oligomer를 생성하기 때문이라고 생각된다¹⁵.

생성물의 확인 :



¹H NMR (CDCl₃)

2.4 (*m*, 2H, methylene proton of b)

2.7 (m, 2H, methylene proton of c)

4.1 (t, J=2Hz, 2H, methylene proton of a)

IR (neat)

3535 cm^{-1} (overtone of C=O stretch)

3010, 2960, 2925, 2910 cm^{-1} (C-H stretch)

1785 cm^{-1} (C=O stretch)

1485, 1455 cm^{-1}

1407 cm^{-1} (SO_2 stretch, antisymmetric)

1350, 1290, 1246, 1213, 1193 cm^{-1}

1140 cm^{-1} (SO_2 stretch, symmetric)

1107, 1084, 1020, 975, 936, 891, 835, 711 cm^{-1}

600 cm^{-1} (S-Cl stretch)

Pyrrolidone-N-sulfonyl chloride의 원소분석 결과는 Table. 1에 수록하였으며, 실험지와 계산치가 비교적 잘 일치한다. Fig. 1은 chloroform 6 mole에 pyrrolidone-N-sulfonyl chloride 1

Table 1. Elemental analysis of PNSC (unit : %).

Element	C	H	N	S	Cl
Found	26.1	3.42	7.40	18.3	17.0
Calcd.	26.1	3.3	7.6	17.4	19.3

mole의 비율로 녹여적은 NMR spectrum으로, chloroform과 PNSC (pyrrolidone-N-sulfonyl chloride)의 proton을 적분하여 비교하니 1:1로 잘 일치하는 것을 확인하였다.

2.3 중 합

Pyrrolidone에 일정량의 potassium hydroxide를 넣고 2~3 mmHg 감압하에서 온도를 약 90 °C로 유지하면서 약 2시간 정도 가열하여 물을 제거하고, potassium pyrrolidonate의 pyrrolidone solution을 제조한다.

다음에 내용물을 상온으로 유지한후 질소 기류속에서 정량의 개시제가 담긴 test tube로 정확한 양의 potassium pyrrolidonate solution을 분취하였다.

다시 질소로 치환시킨후 고무마개로 막아 oven 내에서 중합시켰다. 중합의 온도는 30, 50, 80 °C로 정하고 시간을 달리하여 중합시켰다.

2.4 Percent Conversion의 측정

중합반응은 물이나 알코올과 같은 protic solvent를 가하여 중지시키고, 전기mill로 분쇄하여 80~90 °C의 온수에서 미반응의 monmer와 oligomer를 추출하여 polymer를 분리하고, 80~

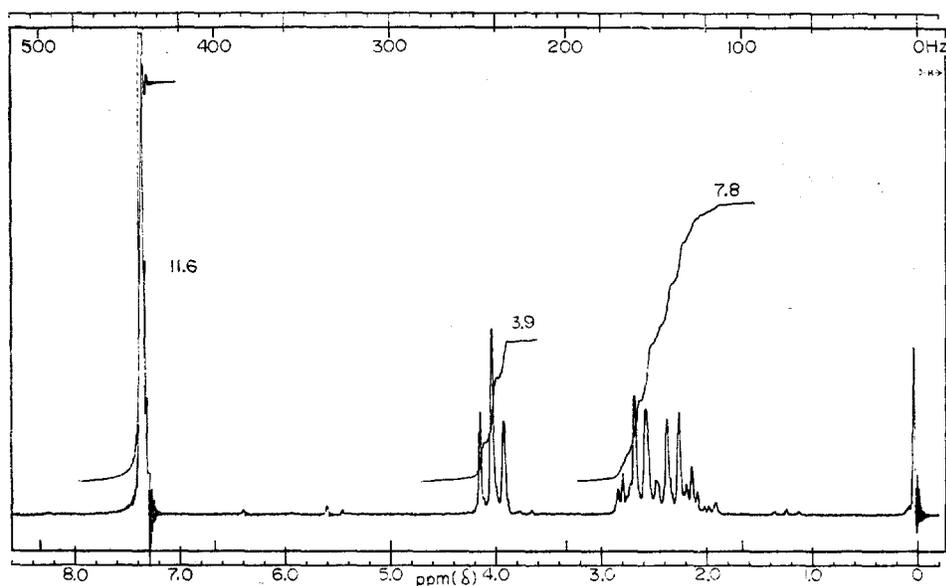


Fig. 1. NMR spectrum of pyrrolidone-N-sulfonyl chloride in chloroform PNSC : CHCl_3 = 1 : 6 (mole ratio).

90 °C oven에서 하루 정도 건조시킨 다음 무게를 달았다.

Conversion =

$$\frac{\text{monomer, oligomer를 제거한 polymer 무게}}{\text{crude polymer의 무게}}$$

× 100

으로 정했다.

2.5 점도의 측정

96 %의 황산 10 ml에 약 0.05 g의 polymer sample을 가하여, shaker로 완전히 녹인 다음, 25 °C의 황온조에서 Ostwald viscometer로 점도를 측정하였다.

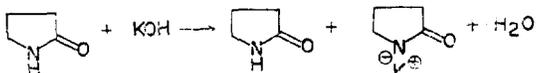
또 중량평균분자량을 구하기 위하여 sample을 *m*-cresol에 용해시켜 고분자용액을 만들었다.

3. 결과 및 고찰

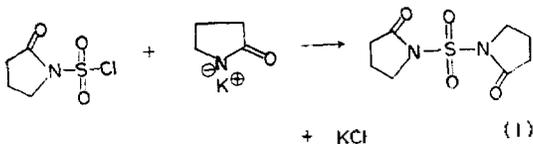
3.1 중합 Mechanism

3.2절의 실험결과를 근거로 하고, CO₂^{12,13} 및 N-acyl type의 개시제 16~20를 사용한 경우에 보고되어 있는 중합 mechanism을 참고로하여, PNSC/KOH catalysis의 중합 mechanism을 다음과 같이 제안할 수 있다.

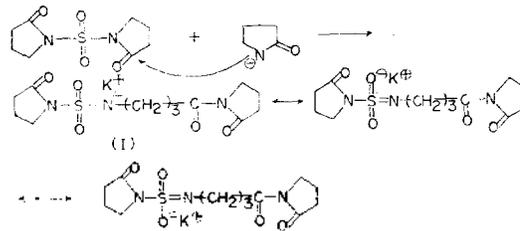
과량의 monomer에 일정량의 KOH를 가하여 간압하에서 가열하면 물이 제거되어 pyrrolidoneate potassium-salt가 형성된다.



이 반응 혼합물에 개시제로 PNSC를 가하면 다음과 같은 activating species가 형성되어 중합이 개시된다고 생각된다.

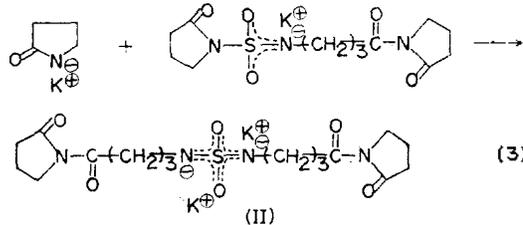


이 bis-dipyrrolidonyl sulfone(BDPS)의 양말단 ring의 carbonyl carbon에 pyrrolidoneate anion이 친핵성공격(nucleophilic attack)을 하여 ring이 개환되어 성장반응이 일어난다.

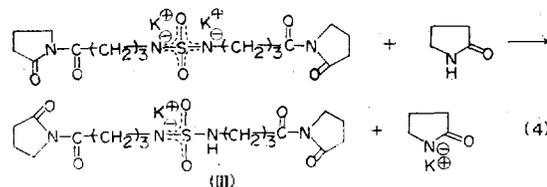


생성된 sulfonamide anion (I)은 SO₂ group의 resonance effect에 의하여 안정화된다.

BDPS의 다른 말단의 ring도 pyrrolidoneate anion의 친핵성공격에 의하여 개환된다.

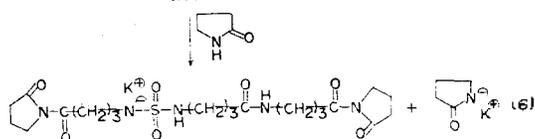
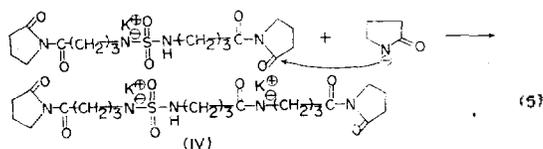


이상 반응에서 고찰하면, PNSC 한분자가 도입됨으로 인하여 pyrrolidoneate anion 세분자가 소모됨을 알 수 있다. Pyrrolidoneate anion은 촉매로 작용하기 때문에 중합계내에 필수적으로 존재해야 하며 PNSC/KOH mole ratio를 0.33보다 크게하면 중합계내에 pyrrolidoneate anion이 모두 소모되어 중합이 일어나지 않을 것으로 생각된다. 그러나 PNSC/KOH mole ratio가 0.5까지는 중합이 일어나는 것으로 보아 두 분자의 pyrrolidoneate anion이 BDPS 말단을 공격하면 반드시 한 분자의 pyrrolidoneate anion 다음과 같이 재생된다는 것을 알 수 있었다.



SO₂ group의 resonance effect에 의하여 sulfonamide anion (III)이 안정화되어 있기 때문에 pyrrolidoneate anion의 nucleophilic attack에 의하여 중합의 성장반응이 매우 원만하게 이루어진다고 생각된다.

중합의 성장반응은 개시반응이 일어난 species (III)의 양말단에 존재하는 ring의 carbonyl carbon에 대한 pyrrolidone anion의 친핵성공격에 의하여 일어난다.



식(5)에 의하여 형성된 amide anion (IV)은, pyrrolidone 으로부터 proton을 abstract하여 amide가 되고, 촉매인 pyrrolidone anion이 다시 생성된다. 이와 같이 식(5, 6)의 반응이 반복됨으로써 poly-pyrrolidone이 얻어진다.

Pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서, 개시된 species의 말단에 존재하는 ring의 carbonyl carbon에 대한 pyrrolidone anion의 친핵성공격 [식(5)]은 slow step이고, proton abstract step (식(6))이 fast step이기 때문에²¹, rate determining step은 식(5)라고 가정하여 중합속도식을 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [\text{pyrrolidone anion}] [\text{III}]$$

III의 농도는 개시제인 PNSC의 농도이고, PNSC 1분자당 2분자의 pyrrolidone anion이 소모되므로, pyrrolidone anion의 농도는 KOH의 농도(개시제를 가하기 전에 반응제내에 존재하는 pyrrolidone anion의 농도)에서, PNSC의 농도의 2배를 뺀 값과 같다. 따라서 중합속도식은 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} -\frac{d[M]}{dt} &= k_p \{[\text{KOH}] - 2[\text{PNSC}]\} [\text{PNSC}] \\ &= k_p [\text{KOH}] \left\{1 - 2 \frac{[\text{PNSC}]}{[\text{KOH}]}\right\} [\text{PNSC}] \\ &= k_p [\text{KOH}]^2 \left\{1 - 2 \frac{[\text{PNSC}]}{[\text{KOH}]}\right\} \frac{[\text{PNSC}]}{[\text{KOH}]} \end{aligned}$$

PNSC/KOH mole ratio를 R 이라고 하면,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [\text{KOH}]^2 (1 - 2R) R$$

가 된다. 그러므로 KOH의 농도를 일정하게 하면, 중합속도 ($-d[M]/dt$)가 가장 빠른 R 값은 0.25이다. 일반적으로 KOH의 농도를 일정하게 하였을 때, 중합속도가 가장 빠른 R 값을 가질 때 conversion도 가장 큰 경향을 보인다^{13,20}.

따라서 PNSC/KOH catalysis에 의한 pyrrolidone의 중합에서는 R 의 값이 0.25일 때 가장 큰 conversion이 얻어질 것으로 예상된다.

이러한 가정과 같이 실험적으로는 R 값이 0.2 ~ 0.3일 때 maximum conversion이 얻어졌으며, 중합속도식이 실험결과와 잘 일치하였으며, 전기한 중합 mechanism도 합리성이 있다고 생각된다.

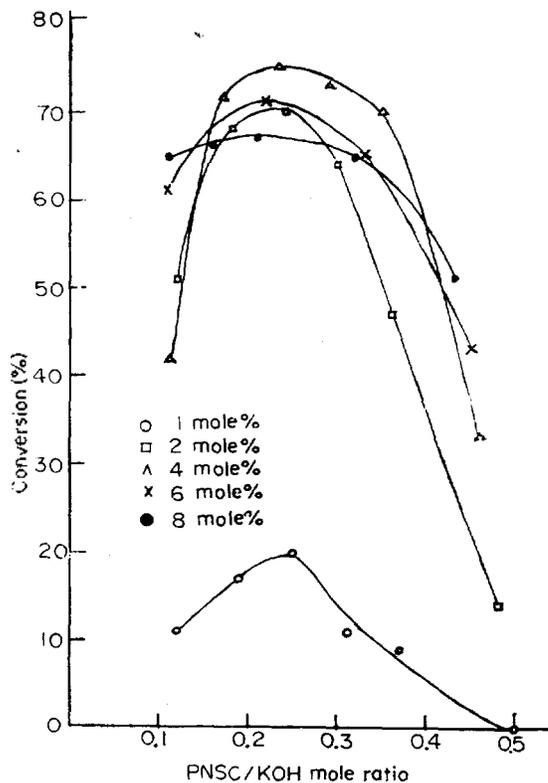
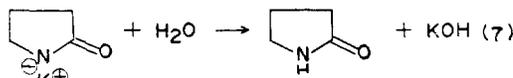


Fig. 2. Conversion vs. PNSC/KOH mole ratio at 50°C for variant concentrations of KOH: polymerization time, 5 days.

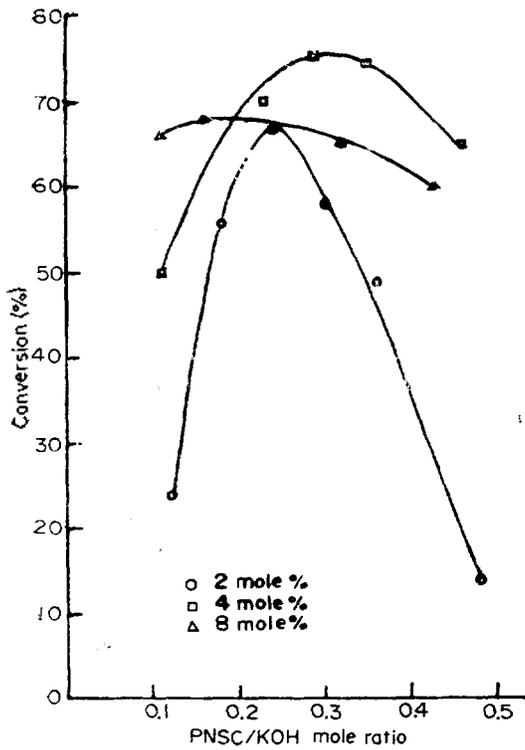


Fig. 3. Conversion vs. PNSC/KOH mole ratio at 30°C for variant concentrations of KOH: polymerization time, 5 days.

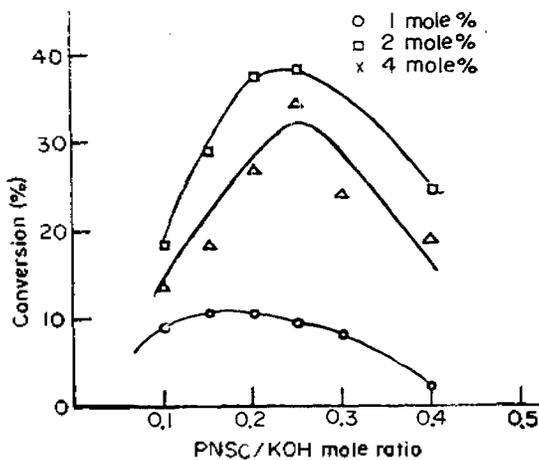


Fig. 4. Conversion vs. PNSC/KOH mole ratio at 80°C for variant concentrations of KOH: polymerization time, 5 days.

중합의 정지 반응은 물과 같은 protic solvent를 가하여 pyrrolidone anion을 중화시킴으로써 이루어진다.

3.2 PNSC/KOH catalysis에 의한 pyrrolidone의 음이온중합

2-Pyrrolidone에 대한 KOH의 농도를 1, 2, 4, 6과 8 mole%로 변화시키고, 그 각 농도에 대하여 PNSC/KOH mole ratio를 0~0.5 사이의 값으로 변화시켰을 때 중합시간 5일후의 conversion과 inherent viscosity를 중합온도 30, 50, 80°C에 대해 각각 측정하여 그 결과를 Figs. 2~6에 도시하였다. 시간을 달리하여 중합이 진행된 결과는 Fig. 7, 8에 도시하였다. 중합반응에 영향을 미치는 factor로서는 (1) PNSC/KOH mole ratio, (2) KOH의 농도, (3) 온도의 순으로 고찰하였다.

PNSC/KOH Mole Ratio. 중합시간을 5일로 했을 때 PNSC/KOH mole ratio에 대한 conversion의 변화를 Figs. 2~4에 도시하였으며, PNSC/KOH mole ratio가 0.2~0.3일 때 conversion이 가장 큰 것을 알 수 있었다. 이것은 KOH의 농도가 일정한 조건에서는, PNSC/KOH mole ratio가 0.25일 때 중합속도가 가장 빠르며, conversion이 가장 클 것이라는 예측과 일치되는

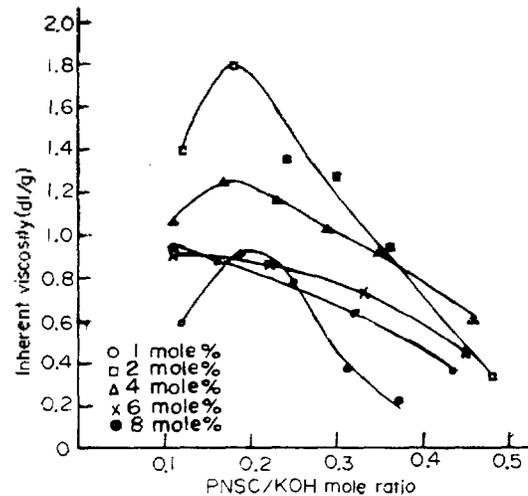


Fig. 5. Inherent viscosity vs. PNSC/KOH mole ratio at 50°C for variant concentrations of KOH: polymerization time, 5 days.

결과이다. PNSC/KOH mole ratio가 적을 수록 가해지는 개시제의 양이 적으므로, 개시제 한 분자당 부가될 수 있는 monomer의 수는 증가하기 때문에, 분자량이 큰 고분자가 얻어지고 inherent viscosity가 증가한다.

KOH의 농도를 6 mole%, 8 mole%로 한 경우, Figs. 2, 3에서 보는 바와 같이, PNSC/KOH mole ratio의 변화에 대한 conversion의 변화가 비교적 적고, Figs. 5, 6에서 보는 바와 같이 PNSC/KOH mole ratio의 증가에 따라 inherent viscosity가 감소하는 경향을 보여주고 있다.

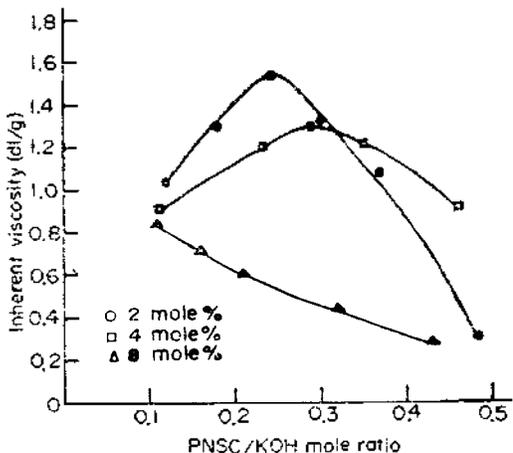


Fig. 6. Inherent viscosity vs. PNSC/KOH mole ratio at 30°C for variant concentrations of KOH: polymerization time, 5 days.

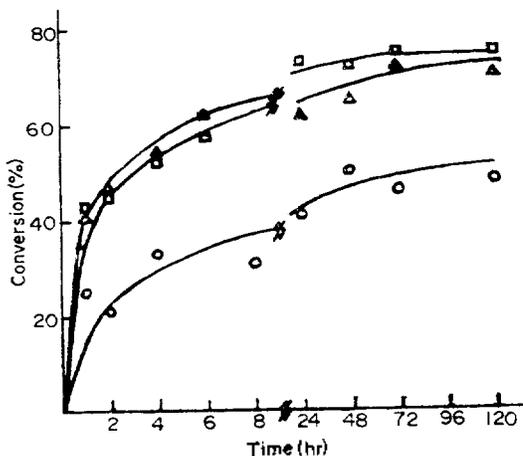


Fig. 7. Conversion vs. Time at 50°C: KOH concentration 4 mole% for variant PNSC/KOH mole ratios: 0.11 (O), 0.23 (□) and 0.35 (Δ).

KOH의 농도. KOH의 농도는 중합계 내에 존재하는 pyrrolidone anion의 농도와 직접관계가 있으며, 중합속도는 pyrrolidone anion의 농도에 비례하므로, KOH의 농도가 증가하면 따라서 중합속도도 빨라진다.

Fig. 8은 개시제의 농도를 0.48 mole%로 일정하게 하고, KOH의 농도를 2 mole%와 8 mole%로 변화시켜 시간에 대한 conversion의 변화를 관찰한 결과이며, KOH의 농도가 8 mole%일때 중합속도가 훨씬 빠름을 알 수 있다.

Pyrrolidone의 음이온 중합은, heterogeneous bulk polymerization이기 때문에, KOH의 농도가 증가하면, monomer의 diffusion이 상대적으로 용이하게 되므로, 중합이 평형에 도달했을 때의 conversion도 증가한다.

그러나 KOH의 농도가 어느 값 이상이 되면, conversion은 오히려 감소한다. 이것은 중합이 종말에 도달함에 따라 monomer의 농도가 감소되어 diffusion이 어려워지므로 pyrrolidone anion이 가까이 있는 polymer chain내의 amide bond를 공격하여 해중합을 일으킬 가능성이 있고, 그 정도는 KOH의 농도를 크게 할수록 커지기 때문이라고 추려진다.

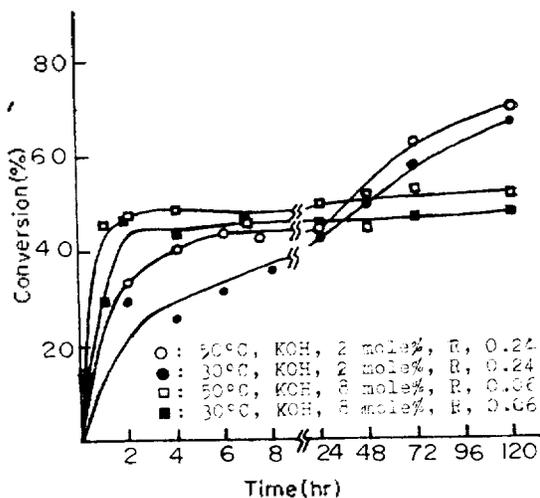


Fig. 8. Conversion vs. time for variant polymerization conditions. Concentration of initiator: 0.48 mole%.

Maximum conversion이 얻어지는 KOH의 농도는 30, 50 °C에서 4 mole%, 80 °C에서 2 mole%이었다 (Figs. 2~4). 한편 maximum viscosity가 얻어진 것은 KOH의 농도가 2 mole% 인 경우이었다 (Figs. 5, 6).

온도, 중합초기에 개시 및 중합반응이 발열적으로 일어나기 때문에, 온도 변화에 따르는 결과의 큰 차이를 볼 수 없었다. Fig. 7에서도 발열의 영향을 관찰할 수 있다.

즉 PNSC/KOH mole ratio가 0.25 부근일때 중합속도가 가장 빠르지 않고, 오히려 개시제를 많이 넣을 수록 초기중합속도가 빠른 경향이 보인다. 이는 발열에 의한 중합속도의 촉진때문인 것으로 생각된다.

비교적 발열을 억제하기 위하여 initiator의 양을 0.5 mole% 이하로 가한 경우에는 30 °C보다 50°C에서 conversion이 약간 큰 경향을 관찰할 수 있었다 (Fig. 8). 80 °C에서는 거의 중합이 이루어지지 않았으며 (Fig. 4), 이것은 아다 반응초기에 형성되는 activating species가 파괴되기 때문이라고 추려된다.

중량평균분자량의 계산. 중량평균 분자량 M_w 는 Mark-Houwink equation으로부터 계산하였다.

$$[\eta] = KM^a$$

Tuzar 등은²² *m*-cresol을 용매로 하여 25°C에서 K 와 a 값을 측정하여 각각 $K=3.98 \times 10^{-4}$, $a=0.77$ 을 얻었다. Table 2에 PNSC/KOH catalysis에 의하여 합성한 poly-pyrrolidone의 분자량을 측정하여 요약하였다. 묽은 poly-pyrrolidone 용액 (0.5 g/dl)을 사용하여 점도를 측정하였으므로 $[\eta]=\eta_{inh}$ 로 두고 계산하였다.

3.3 CO₂ 및 N-Acyl Type의 개시제와 PNSC의 비교

Fig. 9는 PNSC/KOH catalysis와 CO₂/KOH catalysis에 의한 pyrrolidone의 음이온 중합을 비교한 것이며, PNSC를 개시제로 사용한 경우에 중합속도가 훨씬 빠르고 conversion도 더 큰 것을 관찰할 수 있다.

PNSC를 개시제로 사용한 경우에 중합계에 생성되는 activating species (V)와 CO₂를 사용

한 경우에 형성되는 activating species (VI)의 reactivity를 비교하면, VI의 경우는 한쪽 방향으로만 성장반응이 일어나는데, V의 경우는 양 말단에서 성장반응이 일어날 수 있을 것이다.

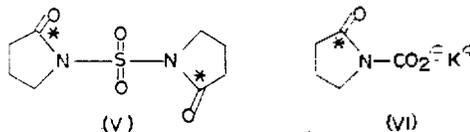


Table 2. Weight average molecular weight of poly-pyrrolidone on various polymerization condition: polymerization time, 5 days.

Polymerization condition			η_{inh} (dl/g)	M_w
Temp. (°C)	KOH (mole%)	R		
50	2	0.18	1.85	5.8×10^4
50	2	0.30	1.00	2.6×10^4
50	4	0.17	1.43	4.1×10^4
30	2	0.24	1.52	4.5×10^4
30	4	0.29	1.38	4.0×10^4

R: PNSC/KOH mole ratio

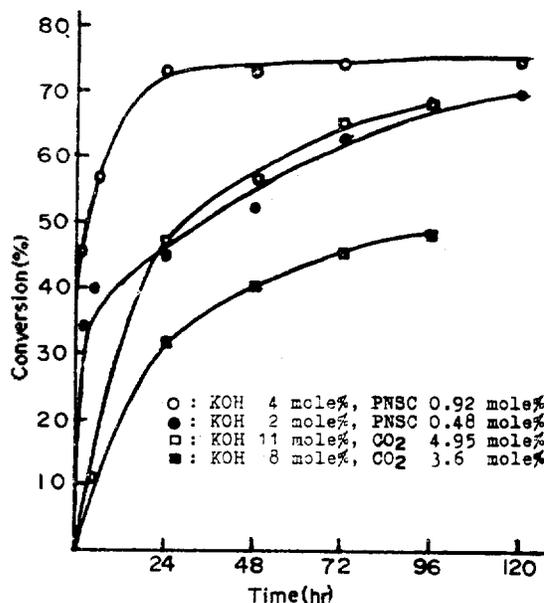
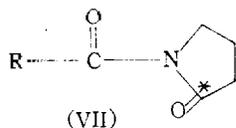


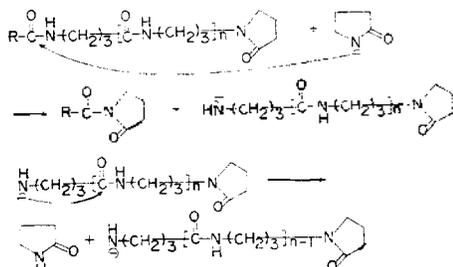
Fig. 9. Comparison of time dependant conversion of PNSC/KOH catalysis (○, ●) with CO₂/KOH Catalysis¹³ (□, ■) at 50°C.

그리고 VI는 말단이 carboxylate salt로 되어있기 때문에 ring의 carbonyl carbon의 electron density가 증가하여 reactivity가 약간 감소할 것이다. 따라서 PNSC를 개시제로 사용하였을 때, 중합초기의 성장반응이 활발히 일어나며 중합수율도 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

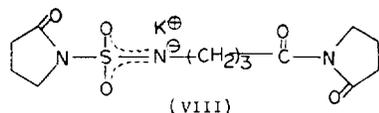
N-acyl type의 개시제(VII)를 사용한 경우에는 대체도 2시간 정도면 중합이 거의 종말에 도달할 정도로 중합속도가 빠르다고 보고되어 있다^{6, 8, 16, 23, 24}.



그러나 중합수율은 50~70% 정도로서 PNSC/KOH catalysis에 의한 중합수율보다 약간 낮은 경향을 보이며, 이것은 transinitiation에 의한 해중합 때문이라고 생각할 수 있다.



PNSC/KOH catalysis의 경우에는, activating species에 한 분자의 pyrrolidone anion이 공격하면 VIII과 같은 sulfonamide anion이 형성되어 안정화되기 때문에, transinitiation은 일어나지 않을 것으로 생각된다.



그러나 PNSC/KOH catalysis에 의해 합성된 poly-pyrrolidone의 inherent viscosity는 1~1.8 dl/g 정도로서, N-acyl type의 개시제로부터 얻어지는 inherent viscosity^{6, 16, 23, 24}(0.5~1.2 dl/g)보다 상당히 높지만, CO₂/KOH catalysis^{12, 13}에

의하여 얻어지는 3~5 dl/g에 비하여 훨씬 낮은 경향을 보인다.

이것은 PNSC를 반응계에 가하면 개시 및 중합반응이 발열적으로 진행됨으로써 일부 activating species가 분해하여 고분자의 성장을 저해하기 때문이라고 추리된다.

4. 결 론

Pyrrolidone-N-sulfonyl chloride를 합성하고 이것을 pyrrolidone 음이온 중합의 새로운 개시제로 사용하여 그 개시제로서의 효과를 조사하였으며, 그 결과를 CO₂/KOH catalysis system 및 N-acyl type initiator/KOH catalysis system과 비교 고찰하였다.

PNSC/KOH mole ratio가 0.25 부근일때 가장 좋은 결과를 얻었다. Poly-pyrrolidone의 inherent viscosity는 PNSC의 농도를 적게 가할수록 증가하는 경향을 보였으며, Mark-Houwink equation으로부터 계산한 분자량은 20,000~60,000 정도이었다.

PNSC/KOH catalysis에 의하여 합성된 poly-pyrrolidone의 inherent viscosity는 1~1.8 dl/g이었으며, N-acyl type의 개시제로 합성한 poly-pyrrolidone과 비교하여 상당히 높은 값이었다. 이것은 아마 transinitiation이 거의 일어나지 않기 때문이라고 생각된다.

CO₂/KOH catalysis system과 비교하여 중합속도가 훨씬 빠른 것은, activating species의 양 말단에서 고분자 chain이 성장하며, electrophilic center인 ring의 carbonyl carbon이 activate되어 pyrrolidone anion의 친핵성 공격이 용이하기 때문이라고 생각된다. 반면에 inherent viscosity는 CO₂/KOH catalysis system에 비해 작은 경향을 보였는데 이것은 개시 및 중합반응이 발열적으로 일어나 activating species가 일부 파괴되기 때문이라 추측된다.

인 용 문 헌

1. Wm. O. Ney, Wm. R. Nummy and C.E. Barnes, *U.S. Pat.*, 2,638,463 [*C.A.*, Vol. 47,

- 9624 (1953)].
2. E. M. Peters and J. A. Gervasi, *Chemitech*, 1972(Jan), 16p.
3. Wm. O. Ney, Jr. and Miton Crowther, *U.S. Pat.*, 2,739,959 [C. A., Vol. 50, 13504 (1956)].
4. A. Hoffmann, *Brit. Pat.*, 754,944 [C. V., Vol. 51, 7056 (1957)].
5. C. E. Barnes, Wm. O. Ney, Jr. and Wm. R. Nummy, *U.S. Pat.*, 2,809,958 [C. A., Vol. 52, 19252 (1958)].
6. Hikaru Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim. France*, 1827p (1960).
7. S. A. Glickman and E. S. Miller, *U.S. Pat.*, 3,148,174 [C. A., Vol. 61, 14803 (1964)].
8. G. V. Goebel, P. Celein, J. Stehlicek, and J. Sebends, *J. Polym. Sci., Pt. A*, **10**, 1411 (1972).
9. Monsanto Chemical Co., *Brit. Pat.*, 908,772 [C. A., Vol. 58, 4697 (1963)].
- H.G. Clark and W. B. B. Black, *U.S. Pat.*, 3,069,392 [C. A., Vol. 58, 8057 (1963)].
11. D. Taber, *U.S. Pat.*, 3,135,719 [C. A., Vol. 61, 5808 (1964)].
12. Jarovitsky, Peter A, *U.S. Pat.*, 3,683,046 [C. A., Vol. 77, 127253 (1972)].
13. B. Jung and S.K. Choi, *J. Korean Chem.Soc.*, **20**, 525 (1976).
14. Jarovitzky Peter A, *U. S. Pat.*, 3,681,294 [C. A., Vol. 77, 115121 (1972)].
15. M. Rothe, *Angew. Chem.*, **80**, 245 (1968).
16. H. K. Hall, Jr. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6404 (1958).
17. G. Champetier and H. Sekiguchi, *J. Polym. Sci.*, **48**, 309 (1960).
18. J. Sebenda and J. Kralick, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **23**, 766 (1958).
19. R. Graf, G. Lohaus, K. Börner, E. Schmidt and H. Bestian, *Angew. Chem.*, **1**, 481 (1962).
20. G. Schirawaski, *Makromol. Chem.*, **161**, 57 (1972).
21. S. Barzakay, M. Levy, D. Vofsi, *J. Polym. Sci., Pt. B*, **3**, 601 (1965).
22. Z. Tuzar, J. Kleteckova and J. Kralicek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 2206 (1974).
23. H. K. Suh and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 158 (1976).
24. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1363 (1964).