

SO₂/KOH 촉매에 의한 2-Pyrrolidone의 음이온 중합에 관한 연구

허 동 섭 · 이 정 근*
 國立工業試驗院 高分子化學科長
 (1979年 3月 24日 受理)

Anionic Polymerization of 2-Pyrrolidone by SO₂/KOH Catalyst

Huh, Dong Sub and Lee, Jung-Keun*

(Received Mar. 24, 1979)

Abstract

Polymerization of 2-pyrrolidone was carried out through anionic mechanism using SO₂/KOH as catalyst.

The effects of KOH concentration, SO₂/KOH mole ratio and temperature on polymerization were investigated. The conversion and viscosity of polymers were measured at various polymerization conditions.

It was observed that as the concentration of KOH was increased, equilibrium conversion was also increased. It was, however, found that after the concentration of KOH was reached above 8 mole percent, the equilibrium conversion was decreased. The highest rate of polymerization and maximum conversion were obtained when SO₂/KOH mole ratio was around 0.5. It was also found that the rate of polymerization and the equilibrium conversion were higher at 50°C. than at 30°C. but the viscosity of polymer solution at 50°C. was not so high as expected.

The rate constant, K_p of polymerization, was determined by least square method: the value of K_p was observed as 16 liter/mole·hour at 50°C. and 2.6 liter/mole·hour at 30°C., respectively.

The mechanism of polymerization was also discussed.

서 론

1970년 이산화탄소를 개시제로 사용하여 합성된 poly-pyrrolidone¹⁾이 처음으로 보고되었으며 중래의 개시제로서는 얻을 수 없었던 좋은 물성을 보여 2-pyrrolidone의 음이온 중합에

* Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Kon-Kuk University, Seoul, Korea.

혁신을 일으켰다.

즉 CO_2/KOH 계 촉매에 의하여 생성된 poly-pyrrolidone은 종래의 N-acyl 형의 개시제를 사용했을 경우의 중합체 보다 분자량이 월등히 높고 용융방사의 가능성이 엇보이기 때문에 전자를 new Nylon-4, 후자를 old Nylon-4로 각각 구분하여 부르고 있다.

Old Nylon-4의 개시제는 Ney, Nummy, Barnes²⁾ 이래 많은 연구가 거듭되어 음이온 촉매만으로는 중합이 매우 저조하여 낮은 conversion을 나타내던 단점을 극복하였다. 즉 음이온 촉매인 수산화칼륨과 보조촉매 또는 활성제라고도 부르는 개시제를 함께 사용하여 반응 속도가 빨라지고 conversion도 증가시킬 수가 있었으며, 보고된 개시제들로는 N-acyl pyrrolidones, acyclic anhydrides, lactones, mono 혹은 di-carboxylic acid의 alkyl esters, polyhydric alcohol esters, organic peroxides³⁾, adipoyldipyrrolidone⁴⁾, *r*-butyrolactone, *r*-valerolactone, organic acid의 anhydride 및 염화물⁵⁾, N-benzoyl pyrrolidone⁶⁾, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, *r*-hydroxy butyramide⁷⁾, N,N-disubstituted urea⁸⁾등 많은 화합물들이 개시제로 사용되어 왔다.

위의 개시제들은 주로 N-acyl 형이며 이와 유사한 개시제로 보고되어 있는 것으로는 이황화탄소⁹⁾, 인, 황, 규소, 알루미늄, 안티몬 및 주석의 할로겐 유도체¹⁰⁾, NO_2 및 RONO ¹¹⁾, phosphoric anhydride¹²⁾, 인 및 황의 염화물 또는 oxyhalide¹³⁾, BBr_3 ¹⁴⁾, CO_2 ^{15), 16)} 등이 알려져 있다.

한편 촉매로서 수산화칼륨을 사용하는 방법외에도 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알카리 금속과 그 수소화물 또는 수산화나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산칼슘 등을 이용하는 방법이 보고되어 있지만 수산화칼륨을 사용하는 것이 가장 좋은 결과를 보여 준다고 보고되어 있다.

그러나 이와 같은 N-acyl 형의 개시제와 촉매를 사용하여 중합한 poly-pyrrolidone¹⁷⁾은 중합 도중 trans-initiation에 의하여 해중합이 일어나기 때문에 저분자량의 중합체 밖에 얻을 수 없었다. 따라서 trans-initiation을 방지시킬 수 있는 촉매계를 개발함으로써 각종 물성이 우수하고 특히 흡수성이 천연섬유인 면(綿)에 버금가는 중합체를 얻는 방법에 대한 연구가 진행되어 오고 있다.

본 연구는 이산화황을 개시제로 사용한 SO_2/KOH 계 촉매에 의한 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서 수산화칼륨의 농도, SO_2/KOH 의 몰비 및 온도를 변화시키면서 그에 따른 중합 수율, 점도의 변화를 관찰 논의하고 시간에 따른 conversion을 조사함으로써 중합속도 상수 K_p 를 구하고 중합 메카니즘에 대한 고찰을 행하여 새로운 poly-pyrrolidone을 얻을 수 있는 기초연구를 시도하는데 그 목적을 두었다.

I. 실험방법 및 재료

1. 실험재료

1) 단위체

2-Pyrrolidone(시약특급, 용점 25°C.)에 2 wt. %의 수산화칼륨 및 무수인산을 함께 넣어 감압 증류하고 증류된 2-pyrrolidone을 다시 두번 감압 증류하여 정제하여 사용하였다.

2) 개시제 및 촉매

이산화황은 미국 Matheson Co.의 순도 99.99%의 압축가스를 사용하였으며 수산화칼륨은 시판 시약특급, 함량 85.5%의 것을 사용하였다.

3) 용 매

점도 측정시의 용매는 황산(시약특급, 96%)과 *m*-cresol(시약특급, 99%)을 사용하였다. 적외선 스펙트럼을 찍기 위한 poly-pyrrolidone 필름을 만드는 용매로는 포름산(시약특급, 85%)을 사용하였다.

2. 실험장치

과량의 2-pyrrolidone에 수산화칼륨을 녹이고 이 반응에서 생성된 물을 감압(2~4 mmHg)하에 90°C.에서 제거한 후 개시제인 이산화황을 정량적으로 도입시키는 실험장치는 Fig. 1과 같다.

실험 순서는 다음과 같이 하였다.

1) Potassium pyrrolidonate의 생성

2-Pyrrolidone과 일정량의 수산화칼륨을 K에 넣고 마개로 막은 후 꼭 G를 조절하여 F와 J만 서로 통하게 한 후 꼭 E를 막는다.

꼭 T를 사용하여 U, V, S가 모두 통하도록 한 후 진공펌프 V를 가동시켜 생성된 물을 완전히 제거하여 potassium pyrrolidonate를 만든다.

2) 이산화황의 충전

꼭 G를 완전히 막고, 꼭 E를 연다음 조절기 B를 열면 F가 진공상태이므로 A의 이산화황이 F로 들어간다. 이때 플라스크 F에 들어간 이산화황의 양은 90 cm. 수은주 압력계 D의 눈금으로 F의 압력을 알 수 있고 한편 F의 부피를 알고 있기 때문에 계산에 의하여 알 수 있다(이산화황은 이상기체로 가정하였다).

3) 이산화황의 도입

꼭 T를 사용하여 U와 J, K, P, Q, R, S 만을 통하게 조절한 후, 진공펌프 V를 끄고 꼭 G를 조절하여 F와 J를 통하게 하면, 플라스크 K는 진공상태이므로 압력차에 의하여 F의 이산화황을 J를 통하여 potassium pyrrolidonate가 용해되어 있는 2-pyrrolidone 용액 속에 도입하여 흡수시킨다.

이산화황의 유속을 느리게 하면, SO_2/KOH 물비가 1보다 적을 경우에는 흡수되지 않고 나오는 것은 거의 없었으며(압력계 U의 눈금변화가 없는 것을 보고 확인할 수 있었다) 도입시킨 이산화황의 양은 촉매로 가해진 수산화칼륨의 양을 기준으로 하여 SO_2/KOH 의 물비가 0.25, 0.5 및 0.75가 되도록 변화시키면서 흡수시켰다.

4) 질소 가스의 주입

이산화황의 흡수가 끝나면 꼭 G를 H와 J만 통하도록 조절한 후, H를 열어 K, P, Q, R, S의 공간에 질소가스를 충전시킨다.

5) 중합관으로 분취

K의 마개를 열고 질소가스를 계속 통과시켜 주면서 미리 질소가스가 충전된 시험관(지름 2cm. 길이 8cm.)에 플라스크 K속의 반응물을 분취하고 고무마개로 막아서 항온조 속에서 중합시켰다.

3. 실험방법

1) Potassium pyrrolidionate의 생성

2-Pyrrolidone에 일정량의 수산화칼륨(2, 4, 6, 8 및 12 mole %)을 넣고, 2~4mmHg 감압하에서 서서히 가열하여 약 2 시간 후에 90°C . 정도가 되도록 하여 물을 완전히 제거시켜 potassium pyrrolidionate 용액을 얻는다.

2) 중 합

2-Pyrrolidone에 대하여 수산화칼륨의 농도를 2, 4, 6, 8 및 12 mole percent로 변화시키면서 각 수산화칼륨의 양에 대하여 SO_2/KOH 의 물비를 0.25, 0.5 및 0.75로 변화시키면서 중합하였다. 이 때 중합온도는 30°C . 및 50°C .로 하였다¹⁸⁾.

3) Conversion 측정

Percent conversion을 구하기 위하여 crude polymer를 전기분쇄기에서 20mesh 정도의 분말로 만들어 무게를 달고 $80\sim 90^\circ\text{C}$.의 더운물 속에서 하루 동안 방치하여 미반응의 단위체와 oligomer를 추출하고 거름종이로 걸러서 항온건조기에서 4~5시간 건조시킨 후 중합체의 무게를 달아 다음 식으로 구하였다.

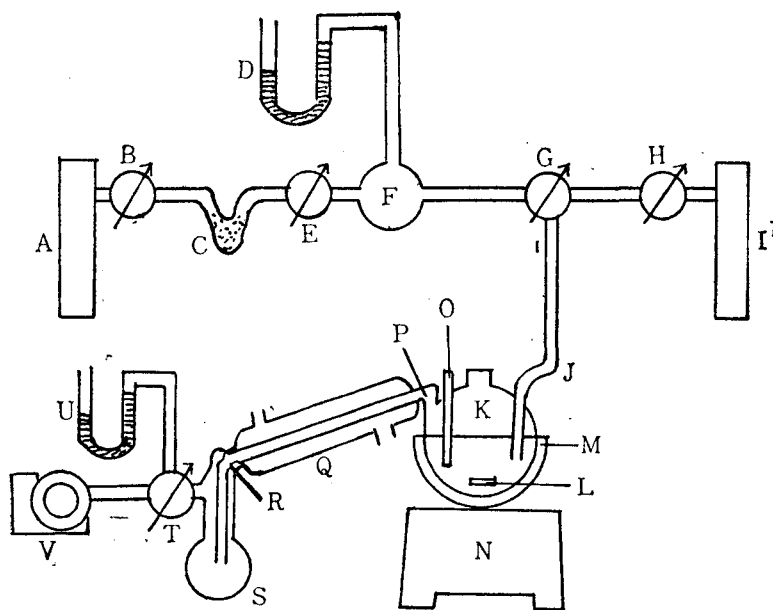
$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\text{더운 물로 추출한 후 건조된 중합체의 무게}}{\text{crude polymer의 무게}} \times 100$$

4) 점도 측정

황산 10ml.에 0.05g.의 중합체를 용해시킨 후 $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$.의 항온조에서 Ostwald 점도계로 측정하였다. 한편 중합체의 중량평균분자량 \bar{M}_w 를 알기 위하여 m-cresol 10ml.에 중합체 0.05g.을 용해시킨 후 같은 방법으로 측정하였다. 용매에 중합체를 용해시키는 방법으로는 용매 속에 중합체를 넣고 50°C .의 항온조에서 12시간 두어 녹인 다음, 진탕기로 1시간쯤 진탕하여 균질용액을 만들었다.

5) 필름의 제조

중합체 5g.을 포름산 30ml.에 녹여 유리판(20×20cm.) 위에 부어서 필름을 만들고 이것을 상온에서 하루, 물속에서 하루, 다시 70°~80°C.의 더운물 속에서 하루 이상을 방치하여 포름산을 완전히 추출하고, 필름을 잘 떼어내어 50°C. 감압건조기 속에서 4~5시간 건조한 후 적외선 스펙트럼을 찍었다.



- | | |
|------------------------------|---------------------|
| A : SO ₂ cylinder | L : Magnetic bar |
| B : Regulator | M : Heating mantle |
| C : Dryer | N : Stirrer |
| D : Manometer | O : Thermometer |
| E : 3-way cock | P : 2-way connector |
| F : Gas flask | Q : Condenser |
| G : 3-way cock | R : 3-way connector |
| H : Regulator | S : 1-neck flask |
| I : N ₂ cylinder | T : 3-way cock |
| J : Gas inlet | U : Manometer |
| K : 4-neck flask | V : Vacuum pump |

Fig. 1. Apparatus of polymerization.

II. 결과 및 고찰

2-Pyrrolidone에 대하여 수산화칼륨의 농도를 2, 4, 6, 8 및 12 mole percent로 정하고 각각의 경우에 대하여 이산화황의 양을 조절하여 SO₂/KOH 몰비(R)를 0.25, 0.5 및 0.75로 변화시켰을

때 중합온도와 시간에 따른 percent conversion의 값을 Table 1, 2, 3 및 4에 각각 수록하였다.

수산화칼륨의 농도 변화에 따른 percent conversion을 Fig. 2, 3, 4 및 6에 표시하였으며 수산화칼륨의 농도변화 및 SO₂/KOH 몰비의 변화에 따른 inherent viscosity의 변화를 Fig. 5 및 Fig. 7에 각각 표시하였다.

Table 1. Conversion of 2-pyrrolidone to polymer with variation of KOH mole percent, SO₂/KOH mole ratio, reaction temperature, reaction time and inherent viscosity

KOH (mole%)	R	50°C.			30°C.		
		time (hr.)	conversion (%)	$\eta_{inh.}$ (dl./g.)	time (hr.)	conversion (%)	$\eta_{inh.}$ (dl./g.)
2	0.5	Phase separation; conversion after one week is less than 10 percent.			Phase separation; conversion after one week is less than 10 percent.		
4	0.25	24	11.4	2.18	24	3.0	2.26
		48	18.8	2.55	48	5.2	2.81
		76	28.2	2.84	76	8.0	3.02
		96	34.2	2.83	96	10.8	3.32
		120	39.1	2.78	120	13.3	3.15
		168	44.3	3.03	168	18.7	3.40
	0.5	12	7.0	—	24	4.8	1.04
		24	14.4	0.83	48	7.6	1.40
		36	20.3	—	72	10.5	1.27
		48	24.2	1.03	96	12.2	1.96
		72	31.2	1.00	120	15.1	2.82
		96	37.9	1.23	144	18.0	3.02
		120	45.4	1.49	168	21.5	3.31
		144	50.5	1.73			
	168	56.1	1.70				
	0.75	Phase separation; conversion after one week is less than 10 percent.			Phase separation; conversion after one week is less than 10 percent.		

Table 2. Conversion of 2-pyrrolidone to polymer with variation of KOH mole percent, SO₂/KOH mole ratio, reaction temperature, reaction time and inherent viscosity

KOH (mole%)	R	50°C.			30°C.		
		time (hr.)	conversion (%)	$\eta_{inh.}$ (dl./g.)	time (hr.)	conversion (%)	$\eta_{inh.}$ (dl./g.)
6	0.5	4	4.5	1.48	12	4.1	1.86

	6.2	7.9	1.58	24	7.1	2.72
	8	11.0	1.59	48	14.0	2.98
	10	13.1	1.69	72	20.5	2.94
	12	14.7	1.73	120	32.5	2.61
	14.25	16.9	1.73	168	48.4	2.88
	24	28.8	1.92			
	72	55.3	1.69			
	120	65.8	1.78			
	168	62.4	1.69			

Table 3. Conversion of 2-pyrrolidone to polymer with variation of KOH mole percent, SO₂/KOH mole ratio, reaction temperature, reaction time and inherent viscosity

KOH (mole%)	R	50°C.			30°C.		
		time (hr.)	conversion (%)	η_{inh} . (dl./g.)	time (hr.)	conversion (%)	η_{inh} . (dl./g.)
8	0.25	5	5.8		24	3.0	1.94
		6	2.0		48	7.0	2.19
		10	2.9		72	9.3	2.53
		11	3.5		120	12.1	2.55
		12	4.0		168	18.3	2.77
		24	10.0	1.82			
		48	23.0	2.19			
		72	34.2	2.29			
		120	37.9	2.36			
		168	44.4	2.50			
	0.5	2	2.3		4	2.3	
		3	5.6		8.5	3.9	
		4	8.3		12	5.5	
		6	13.6		16	7.3	
		8	18.3		20	8.9	
		24	44.5	1.19	24	11.0	1.03
		48	64.8	1.36	48	22.9	1.60
		72	68.5	1.51	72	35.6	1.99
		96	70.0	1.48	96	44.3	1.86
		120	65.4	1.45	120	53.5	1.75

		144	67.1	1.40	144	59.5	2.47
		168	67.4	1.41	168	64.5	2.30
	0.75	4	1.8				
		6	2.3				
		8.5	2.7				
		10	4.0				
		12	6.6				
		24	19.8	0.83			
		72	32.5	0.86			
		120	38.9	0.89			
		168	43.0	0.88			

Table 4. Conversion of 2-pyrrolidone to polymer with variation of KOH mole percent, SO₂/KOH mole ratio, reaction temperature, reaction time and inherent viscosity

KOH (mole %)	R	50°C.			30°C.		
		time (hr.)	conversion (%)	η_{inh} . (dl./g.)	time (hr.)	conversion (%)	η_{inh} . (dl./g.)
12	0.5	2	5.6		7.25	6.9	
		4	10.4		8	7.2	
		7.25	17.4		10	9.2	
		8	20.9		24	20.8	
		10	26.6		48	38.4	
		24	55.1	1.15	72	52.5	
		48	58.5	1.16	120	58.9	
		72	60.9	1.14			
		96	64.0	1.08			
		120	62.5	1.16			

1. 중합에 미치는 수산화칼륨의 농도, SO₂/KOH의 몰비(R) 및 온도의 영향

Table 1, 2, 3 및 4는 수산화칼륨의 농도, R, 온도의 변화와 시간에 따른 중합결과를 수록하였다.

단위체와 potassium pyrrolidonate 혼합물에 가해지는 이산화황의 양은 potassium pyrrolidonate가 이산화황과 반응하여 개시제를 형성한다고 생각되기 때문에 반응계에 남아있는 potassium pyrrolidonate의 농도와 개시제의 농도를 결정한다고 볼 수 있다. 따라서

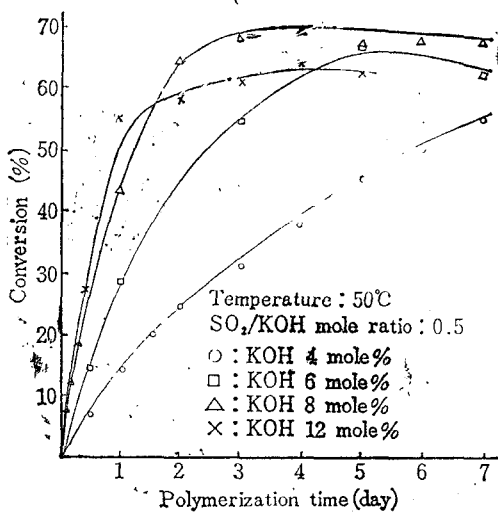


Fig. 2. Effect of KOH concentration on rate of polymerization.

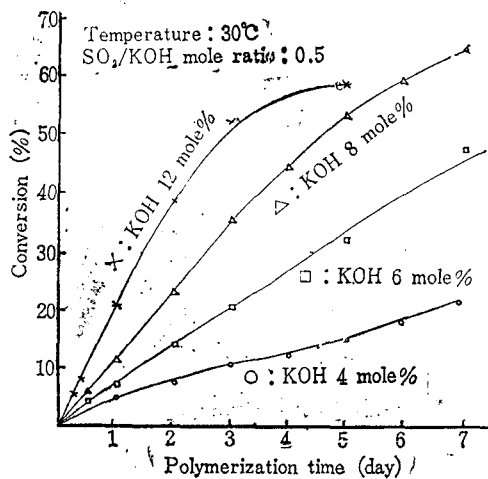


Fig. 3. Effect of KOH concentration on rate of polymerization.

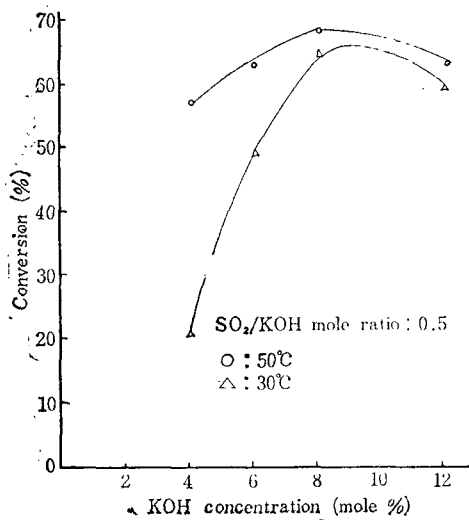


Fig. 4. Effect of KOH concentration on conversion at equilibrium.

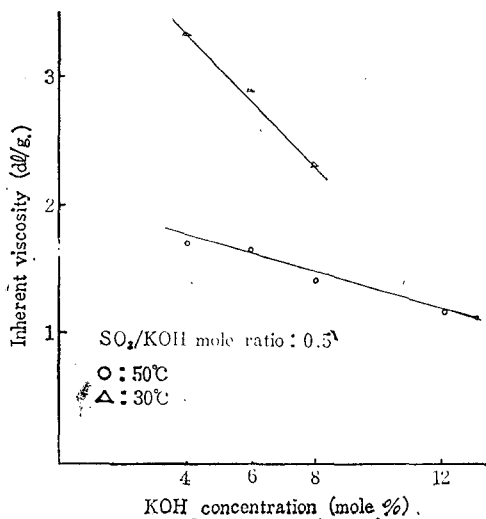


Fig. 5. Effect of KOH concentration on viscosity of polymer at equilibrium.

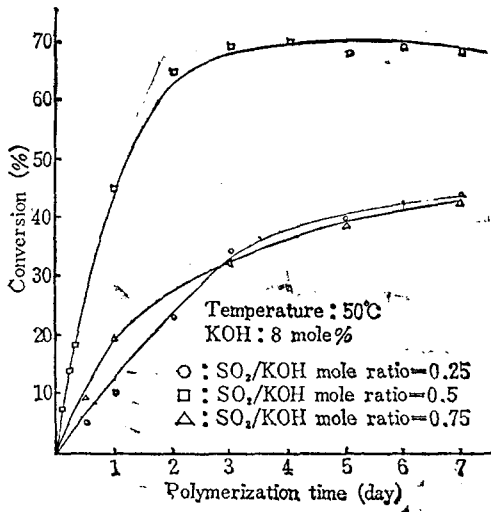


Fig. 6. Effect of SO_2/KOH mole ratio on polymerization.

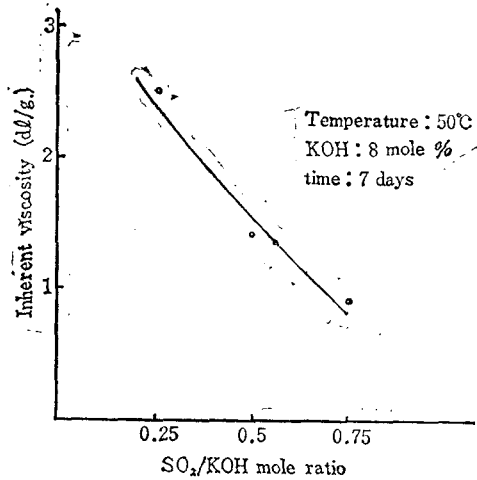


Fig. 7. Effect of SO_2/KOH mole ratio on inherent viscosity.

SO_2/KOH 몰비가 적을수록 개시제의 농도는 감소할 것이며, 몰비가 클수록 개시제의 농도는 증가하게 될 것이다. 그러나 이산화황의 양이 가해진 수산화칼륨의 양보다 많을 경우는 potassium pyrrolidonate의 농도가 거의 zero이기 때문에 성장반응이 일어나지 않음을 볼 수 있었다. 2-pyrrolidone에 대하여 수산화칼륨의 양을 2, 4, 6, 8 및 12 mole percent로 정하고, SO_2/KOH 몰비를 1로 정했을 경우, 50°C .로 유지하면서 168시간 중합시켰으나 중합체는 전혀 얻지 못했다.

개시반응은 이산화황을 가하자마자 일어나기 때문에 성장속도에 비하여 아주 빠르며 induction period도 거의 관찰할 수가 없었다.

1) 수산화칼륨의 농도

중합체는 중합이 진행됨에 따라 점차 끈끈해지다가 고체가 된다. 즉 중합이 진행될수록 단위체의 diffusion은 점점 어렵게 된다. 수산화칼륨의 농도를 크게할 때 단위체가 멀리서 diffusion하지 않고도 성장하는 중합체의 활성중심에 접근할 수 있다는 관점에서 중합속도와 conversion을 증가시키는 요인이 된다(Fig. 2 및 3). 그러나 중합말기에는 단위체의 농도가 극히 감소되어 diffusion이 매우 느리기 때문에 중합체의 open chain의 amide anion이 proton을 흡수할 단위체(2-pyrrolidone)와 반응할 확률이 적어 인접한 다른 polymer의 open chain의 carbonyl carbon을 공격하여 해중합 혹은 branching을 형성하는 등 복잡한 부반응을 일으킨다. 이와같은 현상은 amide anion이 많을수록 즉 수산화칼륨의 농도를 증가시킬수록 더욱 현저하게 일어날 것이다. Table 2, 3, 4 및 Fig. 2에서 수산화칼륨의 농도가 6, 8 및 12 mole percent이고 R 값이 0.5이고 온도가 50°C .일 때, conversion이 최대에 도달된 후, 시간이 더욱 경과함에 따라 conversion이 약간 감소되는 경향을 관찰할 수 있었는데 이것은 위와 같은 이유 때문인 것으

로 추측된다. Fig. 4에서 수산화칼륨의 농도가 어느 한계(8 mole percent)에 도달할 때까지는 수산화칼륨의 농도가 증가함에 따라 중합이 평형에 도달했을 때의 conversion도 증가하지만, 그 한계를 넘어서면 오히려 감소하게 된다.

SO₂/KOH의 몰비가 일정할 때 수산화칼륨의 농도가 증가하면 이산화황의 농도가 증가하므로 중합계 내에서 중합체의 숫자가 증가하는 효과를 갖고 상대적으로 분자량은 감소하기 때문에 inherent viscosity는 감소한다(Fig. 5).

2) SO₂/KOH 몰비

일정한 수산화칼륨의 농도하에서는 SO₂/KOH 몰비가 0.5일 때 초기 중합속도가 제일 클 것으로 기대되며 이것은 Fig. 6으로 부터 알 수 있고 식(8)에 의하여 실증된다.

SO₂/KOH의 몰비가 0.5일 때는 중합속도 뿐만 아니라 평형에서의 conversion도 가장 높음을 알 수 있다.

Fig. 7은 수산화칼륨의 농도가 일정할 때 SO₂/KOH 몰비가 점도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. SO₂/KOH 몰비가 클수록 개시반응을 일으키는 활성화된 분자수가 많기 때문에 중합체의 분자량은 감소하게 되고 따라서 점도도 감소하게 된다.

Table 1 및 3에서는 전반적으로 이산화황의 농도가 감소함에 따라 점도가 증가함을 알 수 있었다.

3) 중합온도

Table 1, 2, 3 및 4와 Fig. 4에서 알 수 있는 바와같이 50°C.일 때가 30°C.일 때보다 중합속도가 빠르고 최대 conversion도 훨씬 높다는 사실을 관찰할 수 있었다. 50°C.와 30°C. 즉 20°의 온도차이에서 중합속도와 최대 conversion의 현저한 차이는 단위체의 diffusion rate가 중합에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 즉 중합온도가 30°C.일 때에는 50°C.일 때보다 단위체의 diffusion rate가 낮기 때문이다.

한편 Fig. 4에서 수산화칼륨의 mole percent가 증가할수록 50°C. 때와 30°C. 때에 있어서의 conversion 차이의 감소는 수산화칼륨 및 이산화황의 농도가 증가할수록 2-pyrrolidone의 diffusion이 용이하고 이에 따라 온도 변화에 따르는 diffusion의 효과는 conversion에 별로 영향을 주지 못하기 때문이라고 생각된다.

그러나 반응온도가 30°C.일 때가 50°C.일 때보다 항상 높은 inherent viscosity를 관찰할 수 있었으며 이 결과는 Fig. 5에 도시하였다. 즉 수산화칼륨 및 이산화황의 농도를 같게 하고 반응온도만 달리하였는데도 분자량의 척도인 점도가 상당히 차이가 난다는 사실은 반응 메카니즘 외에 다른 부반응이 일어난다는 사실을 추정할 수 있고 이것에 대하여서는 「6. 중합 메카니즘에 대한 고찰」에서 언급하겠다.

2. 점 도

중합체의 점도는 분자량과 직접 관계되므로 해중합이 일어나지 않는 한 반응시간에 비례하

고 SO_2/KOH 의 몰비에 반비례하여 증가할 것이라고 생각된다.

중합체의 분자량은 Mark-Houwink식을 이용하여 측정하였다.

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

K 및 α 는 용매의 종류, 성질, 온도에 의존하며 중합체의 종류에 따라 항상 일정하다. 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서 보고된 K 및 α 값은 다음과 같다. 즉 25°C.에서 *m*-cresol을 용매로 하였을 때 $K=3.98 \times 10^{-4}$ dl./g., $\alpha=0.77$ 이다¹⁹⁾. *m*-cresol 10ml.에 중합체 0.05g.을 녹여 점도를 측정하고 η_{inh} .를 구하였다.

이처럼 낮은 농도에서는 η_{inh} .가 $[\eta]$ 와 거의 같은 값을 가지므로 이 값을 이용하여 몇 가지 중합체의 중량평균분자량 \bar{M}_w 를 계산하였고 그 결과를 Table 5에 요약하였다.

m-cresol을 용매로 사용하여 얻은 점도는 Table 1, 2, 3 및 4에서 황산을 용매로 사용했을 경우의 점도와 비교할 때 큰 차이는 없었다.

Table 1, 2, 3 및 4에서 볼 수 있듯이 SO_2/KOH 계 촉매로 2-pyrrolidone을 중합시켰을 때 분자량이 상당히 높아 용융방사의 가능성이 엿보인다. 또 SO_2/KOH 계 촉매로 2-pyrrolidone을 중합시킨 Nylon-4는 new Nylon-4로 볼 수 있다.

Table 5. Molecular weight of some polymer samples

sample	η_{inh} . (dl./g.)	\bar{M}_w
KOH : 8 mole % Temp. : 50°C. R : 0.5 Time : 7 days	1.51	4.4×10^4
KOH : 8 mole % Temp. : 30°C. R : 0.5 Time : 7 days	2.80	9.9×10^4
KOH : 4 mole % Temp. : 50°C. R : 0.5 Time : 7 days	1.97	6.3×10^4
KOH : 4 mole % Temp. : 30°C. R : 0.5 Time : 7 days	3.42	12.9×10^4

3. IR spectrum 및 DSC picture

Fig. 8은 SO_2/KOH 계 촉매로 중합한 중합체의 IR spectrum이다. Fig. 8에서 3290cm^{-1} 는 N-H stretching band이며 1640cm^{-1} 에서 $>\text{C}=\text{O}$ stretching band (amide I band)가 나타나며 1535cm^{-1} 는 amide II band이다. 2950cm^{-1} 에서 H-C-H asymmetric stretching band가 나타

나며 2865cm⁻¹에서 H-C-H symmetric stretching band가 나타난다. 3060cm⁻¹는 amide II band의 overtone band이며 -CH₂ deformation band가 1475, 1450 및 1420cm⁻¹에서 나타나고 1210cm⁻¹에서 CH₂ twisting band가 나타난다.

Fig. 9는 중합체의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) picture이다. Fig. 9에서 두 개의 peak 중 큰 것이 중합체에 의한 것이며 중합체의 용점은 큰 peak의 아래 쪽과 윗 쪽에서 그은 두 선의 교차점으로서 263°C이다.

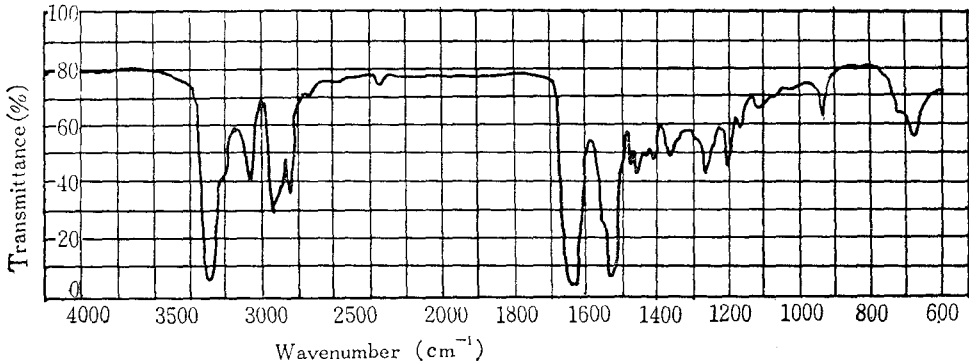


Fig. 8. Infrared spectrum of poly-pyrrolidone.

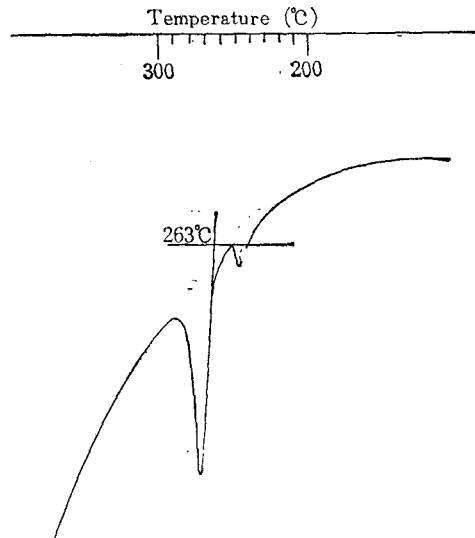


Fig. 9. DSC picture of poly-pyrrolidone.

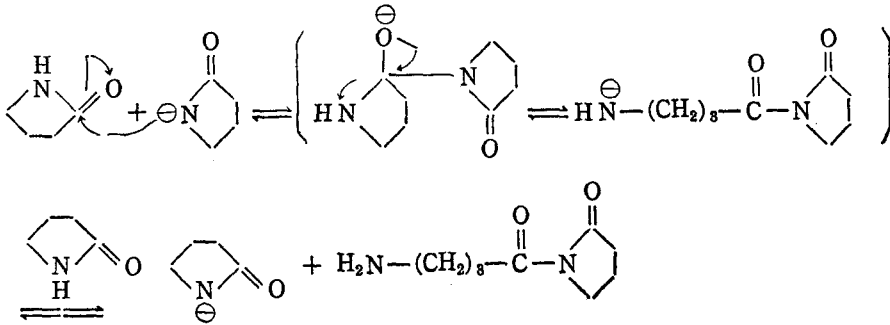
4. 반응 메카니즘 및 반응 속도식

1) 반응 메카니즘

SO₂/KOH계 촉매에 의한 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 대한 연구는 아직 보고되어 있지 않기 때문에 반응 메카니즘도 알려져 있지 않다. 그러나 개시제를 사용하지 않았을 경우의

반응 메카니즘은 Fig. 10과 같으므로 SO_2/KOH 계 촉매에 의한 가능한 메카니즘은 다음과 같이 생각된다.

Initiation:



Propagation:

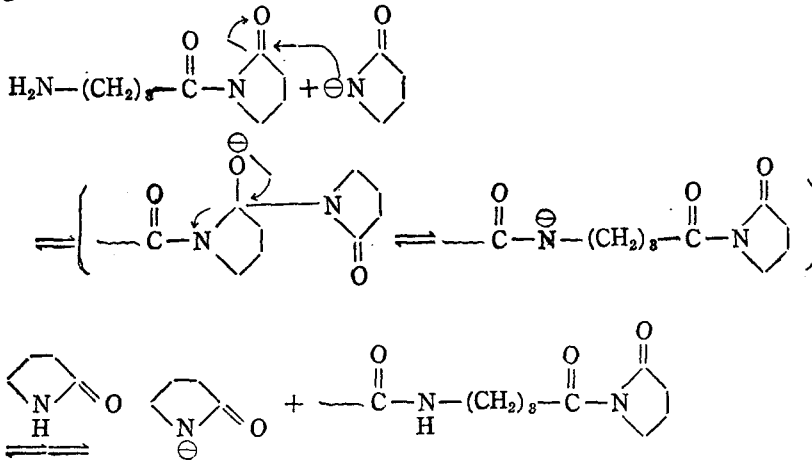
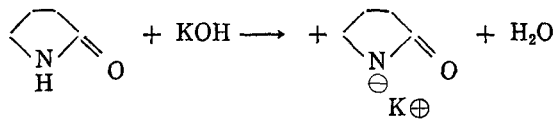
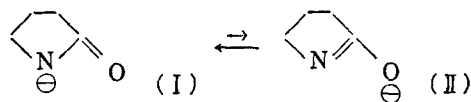


Fig. 10. Mechanism of anionic polymerization of 2-pyrrolidone in the absence of an initiator^{20), 24-28)}.

과량의 2-pyrrolidone에 적은 양의 수산화칼륨을 가했을 때 반응계 내에는 단위체와 potassium pyrrolidonate가 생성될 것으로 생각된다.



Pyrrolidonate anion은 두 가지의 tautomer로 존재할 수 있으나 (I)이 더욱 active form



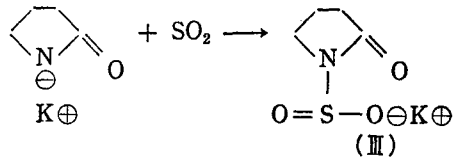
으로 알려져 있다^{21), 22)}.

음이온 중합에 있어서 불과 같은 protic solvent가 반응계에 존재할 경우는 성장이 중지되

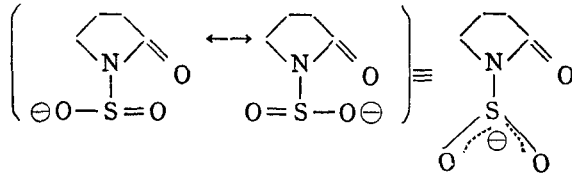
므로 물을 완전히 제거한 후에 중합시켜야 한다.

이 반응계에 이산화황을 수산화칼륨의 양보다 과량으로 가하면 대부분의 pyrrolidonate anion은 소비되어 버리기 때문에 중합이 이루어지지 않았다. 그러므로 pyrrolidonate anion은 중합이 종결될 때까지 계속 공급되어야 한다고 생각된다.

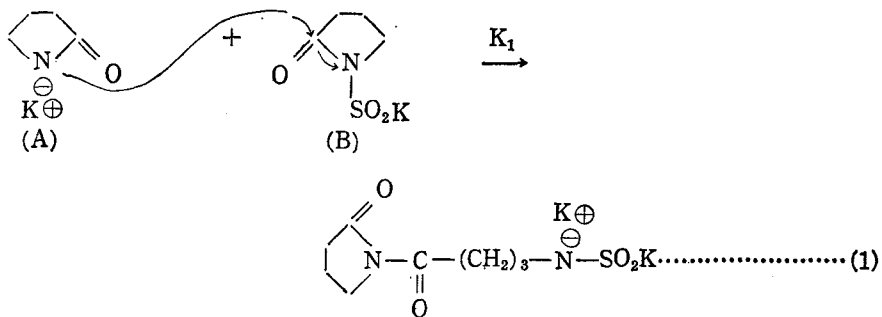
따라서 개시반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



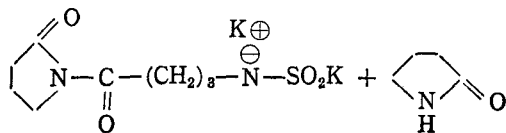
(III)은 다음과 같은 공명혼성체를 형성하므로 안정화될 수 있다.

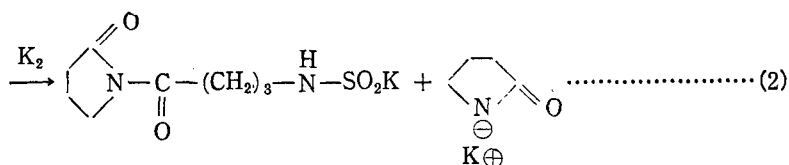


따라서 개시반응은 불안정한 pyrrolidonate anion이 이산화황의 도입으로 안정화되므로 거의 대부분이 진행되어진다고 생각된다. 이렇게 하여 생긴 species (B)에 pyrrolidonate anion (A)이 공격하여 반응이 진행되며 이 때의 반응속도 상수를 K₁으로 표시하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

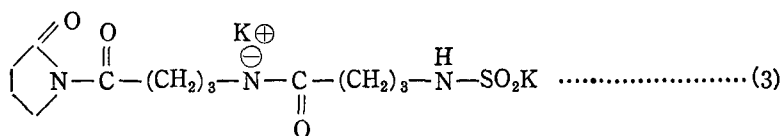
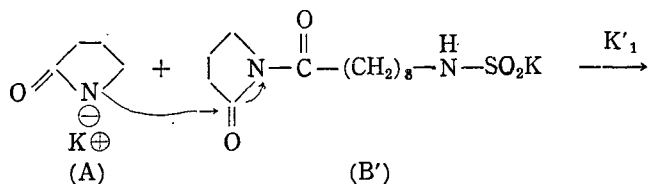


이렇게 하여 생성된 open chain의 anion은 2-pyrrolidone으로부터 proton을 흡수하여 pyrrolidonate anion을 재생시킨다. 이 때의 반응속도 상수를 K₂로 표시하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

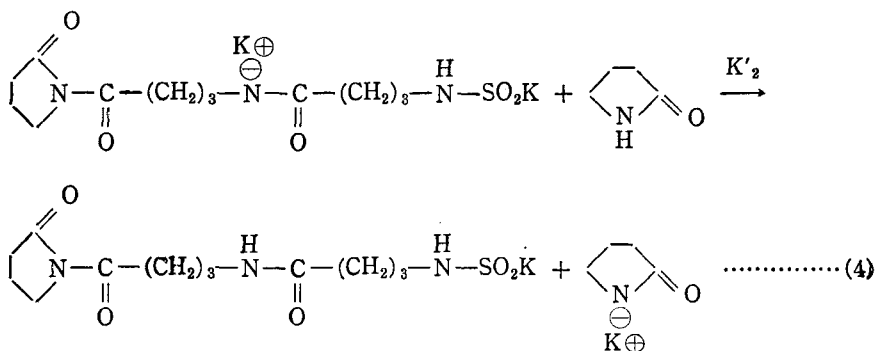




성장반응은 개시반응이 일어난 species의 한 쪽 말단에 있는 고리의 carbonyl carbon을 pyrrolidionate anion이 공격하여 진행되며 이 때의 반응속도 상수를 K'_1 로 표시하고 각각의 species를 A, B'로 표시하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

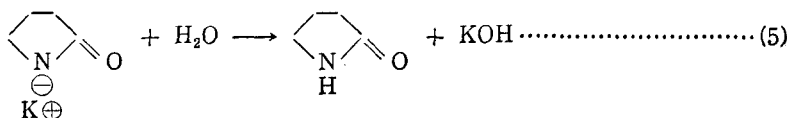


반응 (3)에서 생성된 open chain중의 anion은 다시 2-pyrrolidone으로 부터 proton을 흡수하여 pyrrolidionate anion을 재생시킨다. 이 때의 반응속도 상수를 K'_2 로 표시하면 반응식은 다음과 같다.

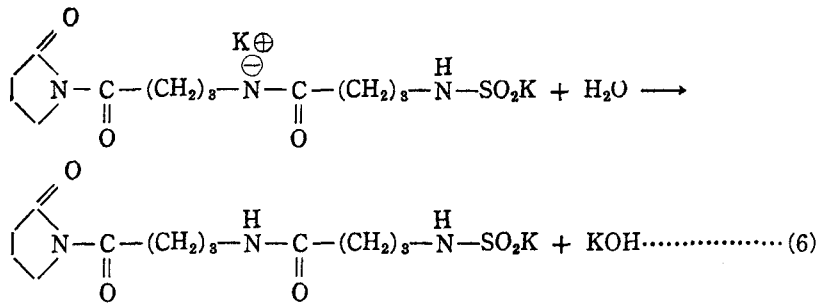


반응 (3) 및 (4)가 되풀이 되면서 성장반응이 이루어진다.

중결반응은 물, 산 등과 같은 protic solvent를 가하면 pyrrolidionate anion 및 polymer chain중의 anion은 불활성화되어 중결된다²³⁾.



혹은



위의 반응은 bulk polymerization이기 때문에 한 분자의 pyrrolidone anion이 polymer chain의 말단에 있는 2-pyrrolidone 고리의 carbonyl carbon을 공격하여 소비되면 반드시 한 분자의 pyrrolidone anion이 재생된다. 그리고 다른 말단기는 sulfenyl salt이므로 N-acyl 형의 개시제를 사용한 polymerization과는 달리 trans-initiation이 일어나지 않기 때문에 N-acyl 형의 개시제를 사용하였을 때보다 중합체의 분자량이 더 크다.

2) 반응 속도식의 유도

Proton 흡수 반응이 carbonyl carbon에 대한 친핵성 반응보다 더 빠르다^{28~30)}는 것이 알려져 있으므로 반응메카니즘 (1), (2), (3) 및 (4)식에서 각 반응속도 상수의 관계를 $K_1 \sim K'_1 \ll K_2 \sim K'_2$ 로 가정한다. K_1 은 처음 개시반응에만 적용되므로 실제 중합속도는 K'_1 에 관여되고 $K'_1 = K_P$ 와 같이 둘 수 있다.

따라서 속도결정단계는 (1), (3)식이 되므로 반응속도식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = K'_1 [A] [B'] \dots \dots \dots (7)$$

단 $[B'] = [B] = [\text{SO}_2]$ = 이산화황의 농도

$[A]$ = pyrrolidone anion의 농도

= pyrrolidone anion을 만들기 위하여 처음에 가한 수산화칼륨의 농도 - 그후 도입된 이산화황의 농도

$$= [\text{KOH}] - [\text{SO}_2]$$

$[B']$ 와 $[A]$ 를 식 (7)에 대입하면

$$-\frac{d[M]}{dt} = K'_1 ([\text{KOH}] - [\text{SO}_2]) \cdot [\text{SO}_2]$$

$R = [\text{SO}_2] / [\text{KOH}]$ 라고 하면

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_P [\text{KOH}] (1 - R) \cdot [\text{SO}_2]$$

$$= K_P [\text{KOH}]^2 R (1 - R) \dots \dots \dots (8)$$

중합 system 내에는 pyrrolidone anion이 반드시 있어야하므로 $[\text{SO}_2]$ 가 $[\text{KOH}]$ 보다 커지면 중합반응이 일어나지 않는다. 따라서 R의 값은 $0 < R < 1$ 사이가 되어야 한다.

식 (8)에서 수산화칼륨의 농도와 R을 여러값으로 변화시키면서 그에 해당하는 $-d[M]/dt$ 를 측정해, $[\text{KOH}]^2 R (1 - R)$ 값을 횡축에 도시하여 기울기를 구해 K_P 값을 계산할 수 있다.

5. 종합속도 상수(K_P)의 계산

종합속도식은 $-\frac{d[M]}{dt} = K_P [KOH]^2 R(1-R) \dots\dots\dots (8)$ 이다.

수산화칼륨의 농도 및 SO₂/KOH 몰비의 변화에 따른 각 경우에 대한 $-\frac{d[M]}{dt}$ 를 구하여 그 결과를 Table 6에 요약하였다. 각 $-\frac{d[M]}{dt}$ 의 값들은 Table 1, 2, 3 및 4에서 얻은 결과로부터 최소자승법 (least square method)으로 계산한 것이며 계산 조건은 단위체의 농도를 mole/l.로, 시간의 단위는 hr.로 정하였다.

Table 6으로부터 Fig. 11 및 12를 도시하였고 Fig. 11 및 12에서 최소자승법으로 기울기를 계산하여 K_P의 값을 구하고 이것을 Table 7에 요약하였다.

Table 6. Value of [KOH]² R(1-R) and -d[M]/dt.

[KOH] (mole/l.)	R	[KOH] ² R(1-R) (mole ² /l. ²)	-d[M]/dt. (mole/l.·hr.)	
			50°C.	30°C.
4×10 ⁻²	0.25	3×10 ⁻⁴	3.19×10 ⁻³	1.07×10 ⁻³
4×10 ⁻²	0.5	4×10 ⁻⁴	5.54×10 ⁻³	1.12×10 ⁻³
6×10 ⁻²	0.5	9×10 ⁻⁴	11.8 ×10 ⁻³	2.59×10 ⁻³
8×10 ⁻²	0.5	16×10 ⁻⁴	26.4 ×10 ⁻³	4.41×10 ⁻³

Table 7. Value of K_P at different temperatures

Temp. (°C.)	K _P (l./mole·hr.)
50	16
30	2.6

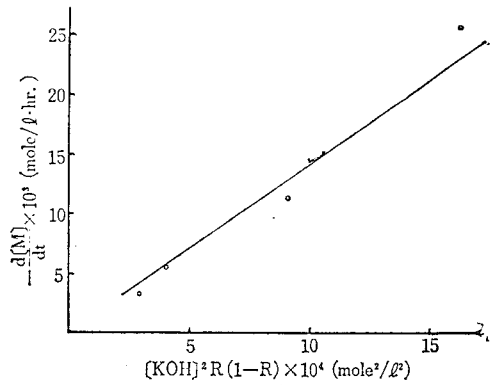
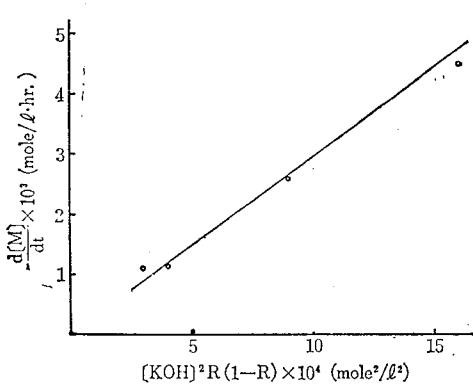


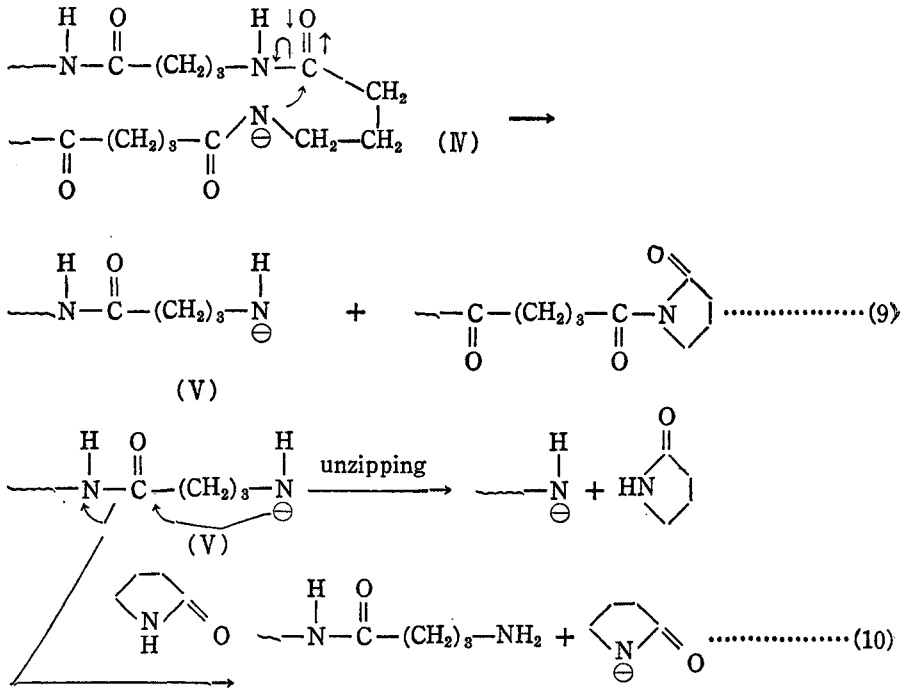
Fig. 11. $-\frac{d[M]}{dt}$ vs. [KOH]²R(1-R) at 30°C. Fig. 12. $-\frac{d[M]}{dt}$ vs. [KOH]²R(1-R) at 50°C.

6. 종합 메카니즘에 대한 고찰

「4. 반응 메카니즘」만으로는 모든 system을 설명할 수 없는 몇가지 사실이 있다. 즉 종합은

도 30°C.의 경우가, 50°C.의 경우 보다 conversion은 낮지만 분자량의 척도인 점도는 크다는 현상이다. 이 사실은 50°C.의 경우에는 중합속도가 빠르기 때문에 중합체의 분자수가 더 많이 생겼다는 것으로 밖에 볼 수 없다. 이 현상에 대한 설명으로는 아직 알지 못하는 복잡한 여러 가지 인자가 수반되었지만 해중합이나 branching을 고려해 줌으로서 어느 정도 설명이 가능하다. 해중합은 polymer chain 중에 생성된 amide anion이 2-pyrrolidone으로부터 proton을 흡수하지 못하고 chain 내의 carbonyl carbon을 공격하여 일어나므로 그 결과 중합체의 분자수를 증가시킨다고 생각하면 앞서 언급한 paradox를 어느 정도 설명할 수 있다.

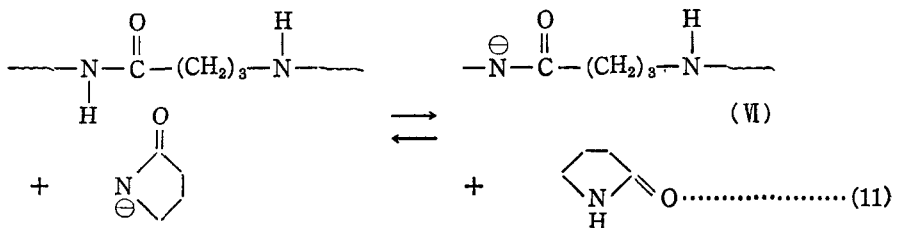
즉



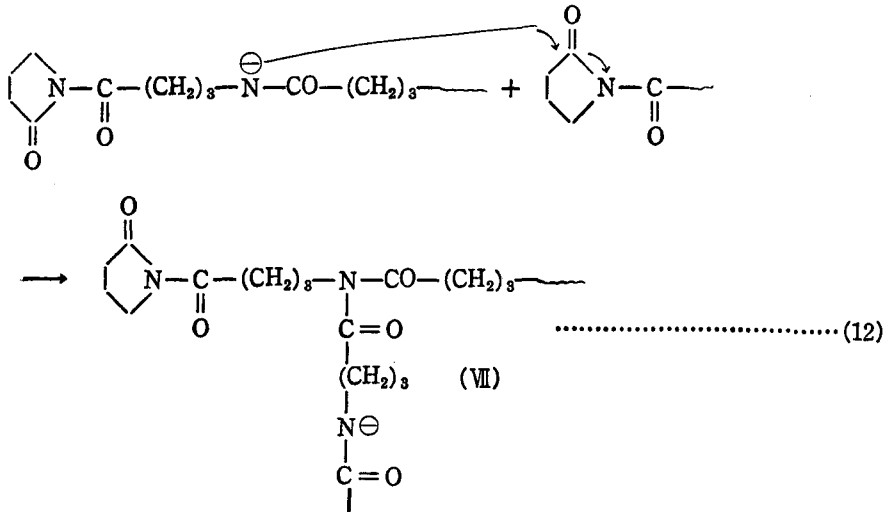
(V)는 반응 (10)과 같이 unzipping과 proton 흡수반응을 일으킬 수 있다.

앞서 설명한 반응 메카니즘 식 (1), (2), (3) 및 (4)에 의하면 polymer chain의 amide anion은 항상 말단 고리의 바로 옆에 생겨야 하겠지만 아래의 반응과 같은 경로를 거쳐 (VI)이 생길 수도 있다.

한편 polymer chain 내에 순간적으로 여러 곳에 amide anion이 존재할 수도 있다.



또 중합이 진행됨에 따라 polymer chain도 성장하게 되고 어느 정도 성장되면 중합체 끼리 반응하여 한개의 중합체 사슬 중의 amide anion이 다른 chain 중의 carbonyl carbon을 공격하여 branching이 일어날 수도 있다.



반응 (12)에 있어서 (VII)도 (9), (10)과 마찬가지로 unzipping과 proton 흡수반응을 일으킬 수도 있다.

III. 결 론

SO₂/KOH계 촉매에 의한 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서 수산화칼륨의 농도, SO₂/KOH 몰비 및 온도를 변화시키면서 실험하여 중합에 미치는 영향을 고찰하고 중합속도 상수 K_p를 구하였다.

중합속도 상수의 값은 50°C.일 때 16 l./mole·hr.이고 30°C.일 때는 2.6 l./mole·hr.를 각각 얻었다.

수산화칼륨의 농도는 8 mole percent까지는 농도가 증가할수록 평형에서의 conversion을 증가시키지만 그 이상일 경우에는 오히려 감소시키는 효과를 관찰하였다.

50°C.에서의 중합에 있어서는 30°C.때보다 conversion은 크게 나타나지만, 생성되는 중합체의 분자량은 오히려 적은 경향이 있다.

SO₂/KOH 몰비가 0.5일 때 중합속도도 빠르고 평형에서의 conversion도 가장 크다.

참 고 문 헌

1. *Ger. Offen.*, 1,911,834(1970) (*C. A.*, 74, 4556(1971))
2. *U. S. Patent*, 2,638,463(1953) (*C. A.*, 47, 9624(1953))
3. *U. S. Patent*, 2,739,959(1956) (*C. A.*, 50, 13504(1956))
4. *Brit. Patent*, 754,944(1956) (*C. A.*, 51, 7056(1957))
5. *U. S. Patent*, 2,809,958(1957) (*C. A.*, 52, 19252(1958))
6. H. Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim.*, 1827(1960)
7. *U. S. Patent*, 3,060,153(1962) (*C. A.*, 58, 1550(1963))
8. *U. S. Patent*, 3,148,174(1964) (*C. A.*, 61, 14803(1964))
9. *U. S. Patent*, 2,912,415 (1959) (*C. A.*, 54, 2810 (1960))
10. *Brit. Patent*, 908,772(1962) (*C. A.*, 58, 4697(1963))
11. *U. S. Patent*, 3,069,392(1962) (*C. A.*, 58, 8057(1963))
12. *U. S. Patent*, 3,135,719(1964) (*C. A.*, 60, 5808(1964))
13. *U. S. Patent*, 3,158,589(1964) (*C. A.*, 62, 1194(1965))
14. *Japan Patent*, 73 55,289 (*C. A.*, 80, 83949s(1974))
15. *U. S. Patent*, 3,681,293(1972) (*C. A.*, 77, 140759u (1972))
16. *Japan Patent*, 73 34,998 (*C. A.*, 79, 67086g (1973))
17. E.M. Peters and J. A. Gervasi, *Chemtech.*, 16(1972)
18. J. Budin and J. Kralicek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 41, 220(1976)
19. Z. Tuzar, J. Kleteckova and J. Kralicek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 39, 2206(1974)
20. G. Falkenstein and H. Döffel, *Makromol. Chem.*, 127, 34(1969)
21. S. Chrzconowicz, M. Wlodarczyk and B. Ostaszewshi, *Makromol. Chem.*, 38, 159 (1960)
22. J. Stehliceck, J. Sebenda and O. Wichterle, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 29, 1236(1964)
23. Fumio Kobayaski and Koichi Matsuya, *J. Polym. Sci.*, part A, 1, 111(1963)
24. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1363 (1964)
25. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 1299 (1967)

26. E. H. Mottus, R. M. Hedrick and J. M. Butler, *U. S. Patent*, 3, 017, 391 (Monsanto, 1962)
27. W. Griehl and S. Schaaf, *Makromol. Chem.*, **32**, 170(1959)
28. S. Barzakay, M. Levy and D. Vofsi, *J. Polym. Sci.*, **part B**, **3**, 601(1967)
29. S. Barzakay, M. Levy and D. Vofsi, *J. Polym. Sci.*, **part A-1**, **4**, 2211(1966)
30. S. Barzakay, M. Levy and D. Vofsi, *J. Polym. Sci.*, **part A-1**, **5**, 965(1967)