DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 24, No. 1, 1980
Printed in the Republic of Korea

관능성 단량체 및 중합체 (제 1 보). Lactam 고리를 함유하고 있는 Acryloyl형 단량체의 중합

盧錫均 · 徐吉守 · 崔三權

한국과학원 화학과

(1979. 8. 31 접수)

Functional Monomers and Polymers (I). Polymerization of Acryloyl-Type Monomer Containing Lactam Ring

S. K. Noh, G. S. Sur and **Sam K. Choi***

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, seoul 131, *Korea*

(Received Aug. 31, 1979)

요 약. 새로운 acrylimide로서 N-acrylylpyrrolidone을 합성하였다. N-Acrylylpyrrolidone은 N-methacrylyl-lactam과는 다르게 homopolymerization을 열적으로도 함을 관찰하였다. Styrene과 N-acrylylpyrrolidone의 공중합시 각 monomer의 reactivity ratio를 구하였다. 그 결과 생성되는 copolymer는 pyrrolidone의 음이온 중합에 적절한 acyl-lactam function을 가지고 있음을 알았다.

ABSTRACT. The synthesis of N-acrylylpyrrolidone has been carried out by the reaction of pyrrolidone and acrylyl chloride. The study on the copolymer of N-acrylylpyrrolidone and styrene is attempted. The copolymerization of N-acrylylpyrrolidone and styrene is carried out in benzene. Monomer reactivity ratio of N-acrylylpyrrolidone and styrene was calculated by Fineman and Ross equation. It is observed that the copolymer of N-acrylylpyrrolidone and styrene has random distributed acyl-lactam function on the vinyl polymer backbone.

서 론

새로운 관능성 단량체 및 중합체의 합성 및 특성 연구는 많은 고분자 연구원들 사이의 관심을 집중시키고 있다.[1~7] 본 연구실에서는 여러 가지 화학적 변형을 할수 있게끔 exocyclic group을 갖는 acryloyl형의 단량체의 합성을 시도하고 있다. 이 연구의 일환으로, 최근 N-acryloyl lactam들을 합성하였다. 이 화합물들은 비닐 group이 lactam 고리에 연결되어 있기 때문에 두가지 중합의 가능성을 갖고 있다. 즉 비닐 group을 갖고 있기 때문에 부가 중합이 가능하고 아울러 lactam 고리를 갖기 때문에 lactam의 개환 중합이 가능하다. 본 연구에서는, 중합의 자리(site)로 vinyl group을 택하여 radical 부가 중합을 시도하였다. 본 연구에서의 관심의 촛점은 radical 부가중합도중 lactam 고리가 어떤 영향을 끼치며 합성된 중합체의 특성에 lactam

고리의 영향을 조사하는데 있었다.

실험방법

1. 실험재료

Monomer. Acrylic acid(일본 KANTO, 시약특급), benzoyl chloride(일본 KANTO, 시약특급), pyrrolidone(일본 미쯔비시 화성, 융점 25°C, 시약특급), styrene(일본 KANTO, 시약특급).

개시제 및 촉매. N-Acrylylpyrrolidone의 중합시에는 AIBN(일본 KANTO 시약특급)을 개시제로 사용하였으며, N-acrylylpyrrolidone과 styrene을 공중합 시킬 경우에는 개시제로서 AIBN과 BPO(일본 기따화학주식회사, 시약특급)를 사용하였으며, pyrrolidone의 음이온 중합에는 KOH(일본 기따화학주식회사, 시약특급, 함량85%)를 촉매로 사용하였다.

용 매. N-Acrylylpyrrolidone의 중합에는 DMF(일본 KANTO, 시약특급)를 용매로 사용하였으며, styrene과 N-acrylylpyrrolidone의 공중합에는 benzene(일본와꼬순약, 시약특급)을 용매로 사용하였다. N-Acrylylpyrrolidone과 styrene의 copolymer는 $CDCl_3$(일본 KANTO, 시약특급)를 용매로 사용하여 NMR을 측정하였으며, film을 만들 때에는 benzene을 용매로 사용하였다.

2. 실험방법과 확인

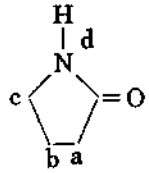
Acrylyl Chloride의 합성. 온도계와 Y자관 냉각기를 설치한 1000 m*l* 3-neck flask에 benzoyl chloride 2~3 mole에 대하여 acrylic acid 1 mole을 가하여, 상압하에서 얼음물을 냉각수로 하여 반응시켜, dry ice-acetone bath에서 product를 받았다. 이것을 다시 재증류하여 75°C에서 순수한 acrylyl chloride 63 g(수율 : 70 %)을 얻었다.

N-Acrylylpyrrolidone의 합성. 500 m*l* 3-neck flask에 helix condenser를 연결하고, benzene 용액에서 pyrrolidone 2 mole에 대하여 acrylyl chloride 1 mole을 서서히 가한다. 이때의 반응온도는 4 °C로 유지하고, 약 10시간 정도 반응시킨다. 이때 pyrrolidone HCl salt가 형성되므로 이를 여과하고, 여액의 benzene을 증발시켜 제거한 후 감압하에서 2~3번 증류하여 순수한 N-acrylylpyrrolidone을 얻었다.

이때 증류시에 monomer의 중합을 방지하기 위하여 hydroquinone을 소량 가하여, 1.0 mmHg 100~105 °C에서 N-acrylylpyrrolidone 41 g(수율 : 30 %)을 얻었다. 이렇게 합성된 monomer를 IR과 NMR 그리고 원소분석에 의하여 확인하였다.

〈IDENTIFICATION〉

(1) Pyrrolidone



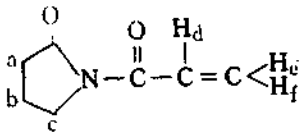
NMR(neat) *Fig.* 1 (unit: δ)

a. 2.2 ⎫
b. 2.2 ⎭ multiplet
c. 3.4 triplet
d. 7.7 singlet

IR(Solution, KBr) *Fig.* 2 (unit: cm^{-1})

3300: N—H stretching
1680: C=O stretching

(2) N-Acrylylpyrrolidone



NMR(neat) *Fig.* 3 (unit: δ)

a 2.2 multiplet
b 1.5 multiplet
c 3.6 triplet
d ⎫
e ⎬ ABC system
f ⎭

IR(Solution: NaCl cell) *Fig.* 4(unit: cm^{-1})

1730: vinyl 옆의 C=O stretching
1680: pyrrolidone ring의 C=O stretching
1640: vinyl stretching

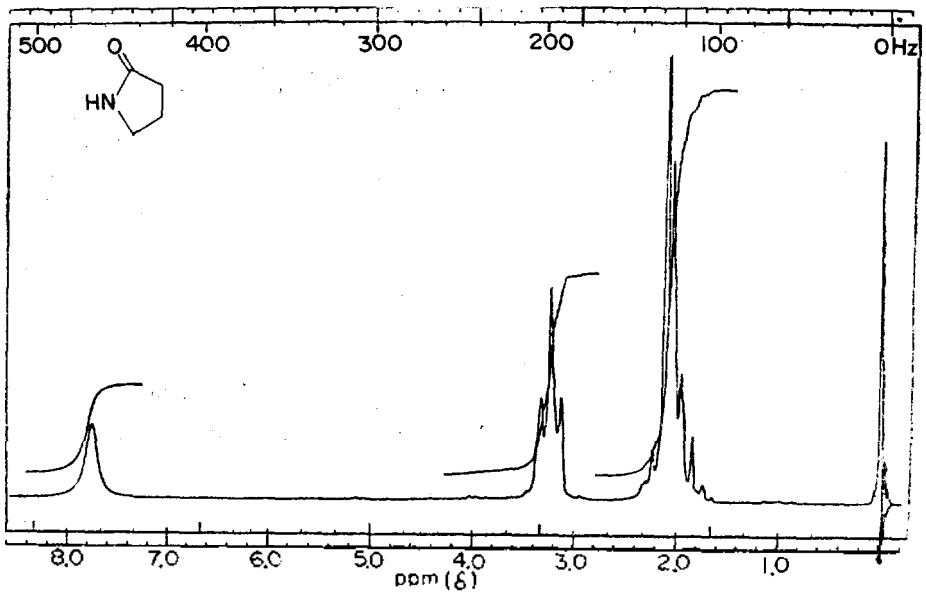


Fig. 1. NMR spectrum of pyrrolidone.

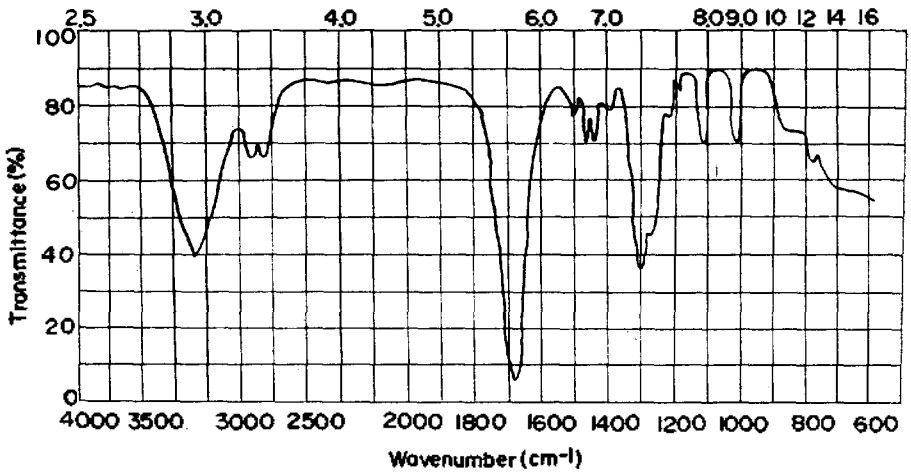


Fig. 2. IR spectrum of pyrrolidone.

원소분석

	C	H	N
Calc.	60.43	6.47	10.08
Exp.	61.01	6.35	9.86

이상 pyrrolidone과 합성된 N-acrylylpyrrolidone의 data로부터 다음과 같이 설명할 수 있다. (이하 N-acrylylpyrrolidone은 NAP로 표시한다) NAP의 NMR에서 c위치의 methylene proton과 a위치의 methylene proton이 대응하는 pyrrolidone의 methylene proton에 비하여 down field로 shift되어 있다. 이것은 electron withdrawing group인 C=O가 N--H의 H와 치환되어 a와 c위치의 methylene의 electron density를 줄여줌으로 나타나는 현상이다. 각 proton들의 적분비는 예상과 일치한다. IR

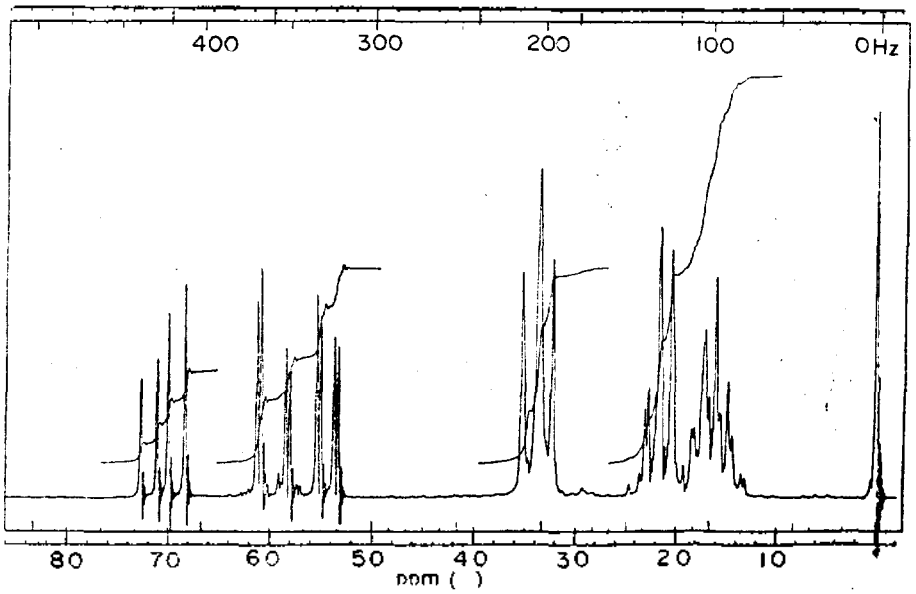


Fig. 3. NMR spectrum of N-acrylylpyerslidone.

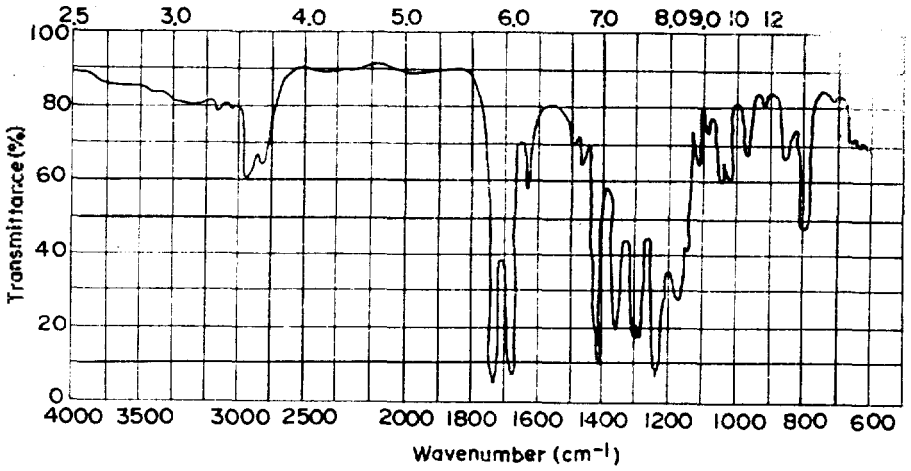


Fig. 4. IR spectrum of N-acrylylpyrrolidone.

spectra 에서 2개의 C=O stretching band 와 vlnyl stretching band 가 나타났다.

이것은 acrylimide 의 합성시 가장 뚜렷이 볼 수 있는 증거로[2] 알려져 있으며, pyrrolidone 에서 볼 수 있는 strong N—H stretching band 가 없으므로, 순수한 NAP 라는 것을 알 수 있다.

원소분석결과는 이론치와 비교적 잘 일치된다. 따라서, NAP 의 구조는 확인할 수 있었다.

N-Acrylylpyrrolidone 의 중합. 개시제 없이 80, 50 °C 에서 열중합을 시도하였으며, AIBN 을 개시제로 사용할 경우 개시제의 농도는 50°C 에서 monomer 의 0.1, 0.3 mole% 였으며, 80°C 에서는 0.1, 0.5 mole% 로 정하여 10 m*l* DMF 용액에서 중합시켰다. 중합시 공기의 완전제거를 위하여 시험관에 sample 을 넣고, vacum pump 로 20~30분 정도 뽑으면서 봉하였다. 중

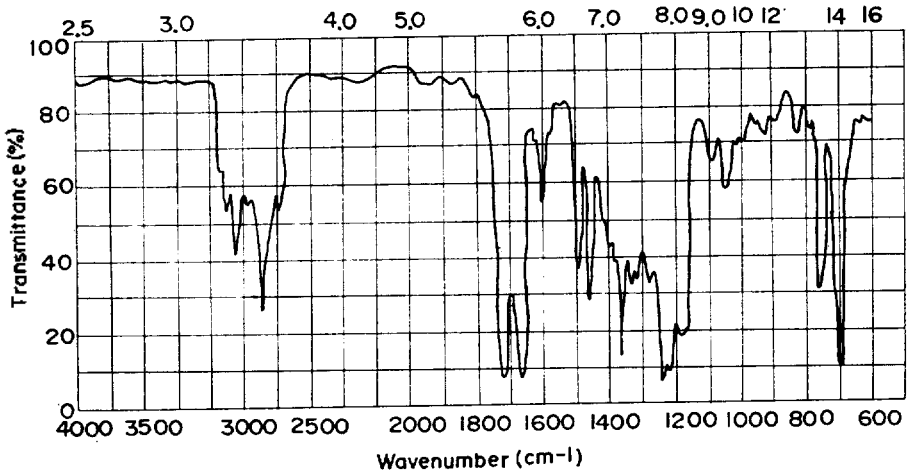


Fig. 5. IR spectrum of copolymer of styrene and N-acrylylpyrrolidone.

합후 생성된 polymer는 methyl alcohol로 2~3번 추출하였다.

N-Acrylylpyrrolidone과 Styrene과의 공중합. NAP와 styrene을 일정한 비율로 혼합하여 10 m*l* benzene 용액에서 AIBN을 개시제로 사용하여 65 °C에서 공중합시켜다.

Low conversion의 polymer를 methyl alcohol로 2번 추출한 후 $CDCl_3$에 녹여 NMR을 측정하여, 적분비를 조사하여 copolymer내의 각 monomer의 mole fraction을 구하였다. 이것을 Mayo와 Lewis가 develop[8]한 식에 대입시켜 각 monomer의 reactivity ratio를 구하였다. 중합시 공기의 제거를 위하여 위와 같은 방법을 이용하였다. 중합도중 부생될 가능성이 있는 각 monomer의 homopolymer의 유무를 관찰하기 위하여 공중합체를 H_2SO_4에 녹여 보았다. Polystyrene은 H_2SO_4에 녹지 않으나, copolymer는 완전히 녹으므로 polystyrene의 유무를 알 수 있었다. Solubility test에 의해 polystyrene은 없는 것이 확인됐으며, 또한 NAP의 homopolymer는 benzene에 녹지 않으므로, benzene에 잘 녹는 copolymer와 구별할 수 있었다. 그리고 실험결과 각 monomer의 homopolymer는 거의 발견할 수 없었다.

Percent Conversion. NAP의 homopolymer와 NAP와 styrene의 copolymer의 percent conversion은 중합후 추출한 polymer를 완전히 건조시키고 50 mesh로 분쇄하여 무게를 달았다. 그리하여

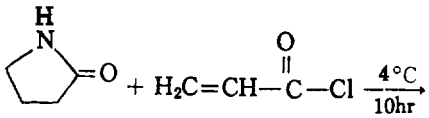
$$\frac{\text{추출한후 건조시킨 중합체의 무게}}{\text{분쇄한 중합체의 무게}} \times 100$$

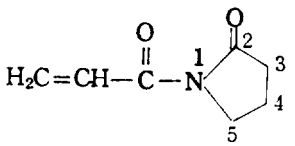
을 percent conversion으로 하였다.

결과 및 고찰

1. N-Acrylylpyrrolidone의 합성

NAP는 pyrrolidone과 acrylyl chloride를 반응시켜 합성하였다.





반응후 미반응의 acrylyl chloride는 휘발성이 크므로 fractional distillation에 의하여 회수하였다. Pyrrolidone은 b. p가 NAP와 유사하므로, 또한 monomer 자신이 열중합이 진행되므로 분리가 용이하지 않다. 그런데, 반응물중의 미반응의 pyrrolidone은 NMR에 의하여 식별할 수

있다. 그것은 NAP의 pyrrolidone ring의 5 position의 methylene proton의 chemical shift가 election-withdrawing group인 acrlyl group의 영향을 받아 pyrrolidone monomer의 대응하는 methylene proton의 chemical shift보다 down field로 shift되어 나타나기 때문에 2종류의 뚜렷한 triplet의 적분비를 비교하여 볼 수 있기 때문이다. 따라서, NAP의 purity는 NMR에 의해 알 수 있었고 또 원소분석결과도 이론치와 실측치가 잘 일치되므로, 합성한 NAP는 거의 순수함을 알 수 있었다. 본 실험결과 NAP는 알려진 N-methacrylylpyrrolidone과는 대조적으로 대단히 reactive하여 고온에서는 물론 상온에서도 3～4일 동안 방치하면 중합이 진행된다. 그러므로, product를 분리할 때는 반드시 소량의 hydroquinone과 같은 중합금지제를 사용하여 증류하여야 하며, product도 ice-bath에서 받아야 한다.

product는 보통 −4～−10 °C 사이의 온도에서 보관하여야 한다. Fractional 증류는 불가능하며, 냉각수로 빙수를 사용하여 여러번의 simple distillation에 의하여 증류하여야 한다.

2. N-Acrylylpyrrolidone의 중합

열중합. NAP는 열중합이 이루어지므로 반응온도 50 °C와 80 °C에서 중합시켰다.

Fig. 6은 80 °C에서 NAP를 중합시켜 얻은 결과의 percent coversion을 표시한 것이다. 4시간 정도 반응시켰을때 0.5 %의 conversion을 보였으며, 50 °C에서는 같은 시간 동안 중합을 시켜도 거의 polymer를 얻을 수 없었다.

AIBN을 개시제로 한 중합. AIBN을 개시제로 하여 NAP를 50 °C와 80 °C에서 중합시켜 percent conversion을 조사하였다. 개시제의 농도는 50 °C에서 0.1 mole%와 0.3 mole% 80 °C에서는 0.1 mole%와 0.5 mole%로 사용하였다. *Fig.* 7은 이 결과를 표시한 것이다.

중합속도는 개시제의 농도가 올라갈에 비례하므로, 온도가 상승하면 중합속도가 증가한다. 일반적으로 중합속도는 개시제의 농도에 비례하므로 $\left(\frac{1}{2}\text{계곱}\right)$, 개시제의 농도가 증가하면 중합속도가 증가한다. 생성된 polymer는 백색 고체

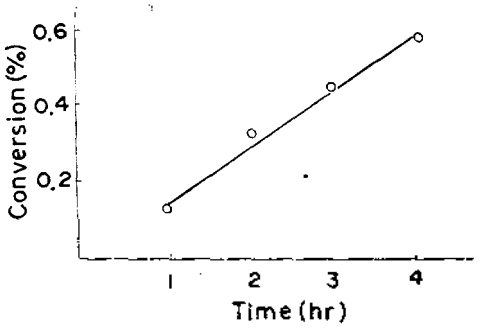


Fig. 6. Percent conversion of polymer of NAP at 80 °C.

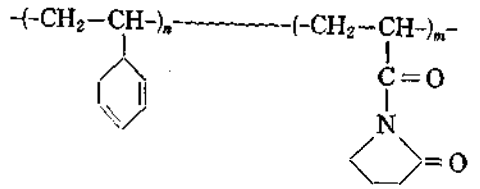
이며, DMF와 pyrrolidone과 같은 극성용매에는 용해하나, benzene과 같은 비극성용매에는 녹지 않는다. 일반적으로 중합속도는 styrene보다 크게 관찰되었으며, 중합이 진행되지 않는 N-methacylyl-lactam과는 대조적이다.

NAP가 일단 개시제의 작용에 의하여 radical이 생성되면, 반응성이 매우 크므로 중합이 빠르게 진행된다.

3. N-Acylylpyrrolidone과 Styrene의 공중합

Monomer Reactiviy Ratio. NAP와 styrene을 일정한 낮은 conversion 범위내에서 공중합시킨 결과를 *Table* 1에 수록하였으며 이를 $CDCl_3$에 녹여 NMR을 측정하였다 (*Fig.* 8).

Copolymer의 구조는 다음과 같으므로, NMR의 적분비를 비교하여 copolymer중에서의 각 monomer의 mole fraction을 구할 수 있다.



위 구조로 부터 styrene monomer의 aromatic proton들과 aliphatic proton들의 chemical shift가 다를 것으로 예상된다. Down field의 chemical shift는 aromatic proton 5개에 대한 것이며, high field의 chemical shift는 NAP의 9개의 proton과 styrene중의 3개의 proton에 의한

것이다. 따라서,

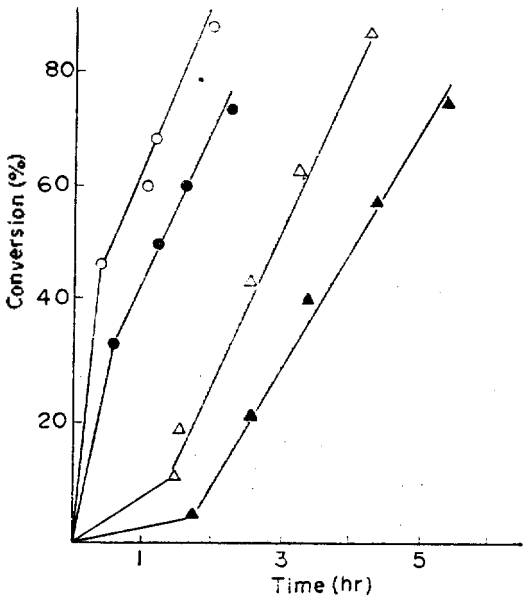


Fig. 7. Effect of initiator concentration. ([NAP]=1*M*).
○ : [AIBN]=$0.5\times10^{-2}M$, temp. =80 °C
● : [AIBN]=$0.1\times10^{-2}M$, temp. =80 °C
△ : [AIBN]=$0.3\times10^{-2}M$, temp. =50 °C
▲ : [AIBN]=$0.3\times10^{-2}M$, temp. =50 °C

$A\equiv$방향족 proton의 총 적분비
$B\equiv$나머지 12개의 proton의 총 적분비

이라 하면

$C=\frac{A}{5}$, $C\equiv$styrene monomer 중의 1개 proton의 적분비 그러므로, styrene monomer로 부터 나타난 총 적분비는 $A+3C\equiv D$이다. 또한, $B-3C\equiv E$는 NAP의 모든 9개의 proton의 적분비이다.

그런데 styrene 1 mole은 8개의 proton을 가지며, NAP 1 mole은 9개의 proton을 가지므로, 두 monomer의 적분비가 8/9이면, styrene과 NAP가 같은 mole로 copolymer에 포함됐다고 생각된다. 그러므로

$$x=\frac{D}{8},\qquad y=\frac{E}{9}$$

라 하면 copolymer 중의

$$\text{Styrene의 mole fraction}=\frac{x}{x+y}$$

이고

$$\text{NAP의 mole fraction}=\frac{y}{x+y}$$

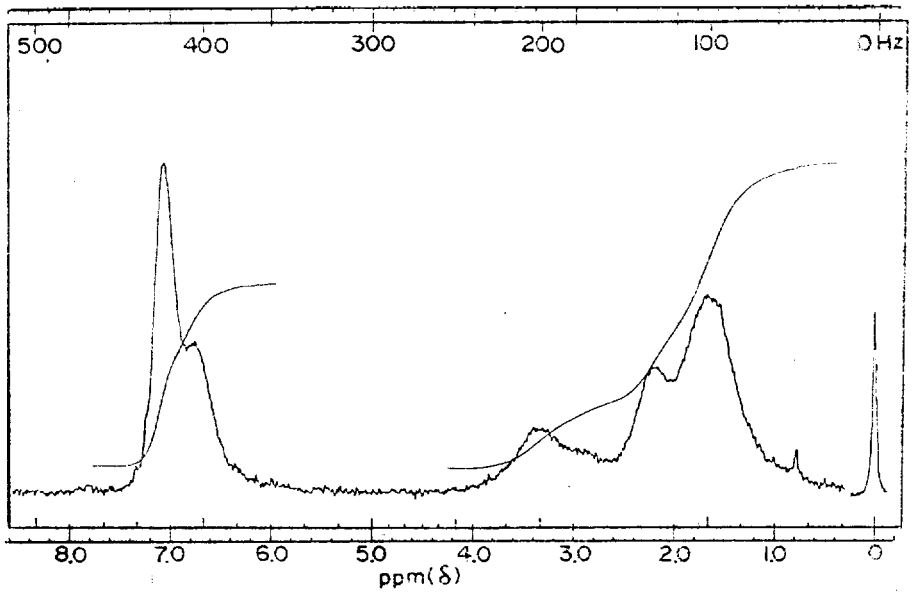


Fig. 8. NMR spectrum of copolymer of styrene and N-acryloylpyrrolidone.

Table 1. Analyses of NAP-styrene copolymers[a].

Monomer charge in mole fraction[b]		Reaction time (hr)	conversion	Copolymer composition in mole fraction	
NAP	Styrene			NAP	Styrene
0.2	0.8	0.5	0.8	0.447	0.553
0.2	0.8	1.5	4.5	0.364	0.636
0.3	0.7	1.5	4.2	0.476	0.524
0.4	0.6	1.0	2.3	0.562	0.438
0.7	0.3	2.0	5.8	0.802	0.198

[a] Reaction conditions; [AIBN] = 1×10^{-3} mole/l, 65°C. [b] [NAP] = 1×10^{-1} mole.

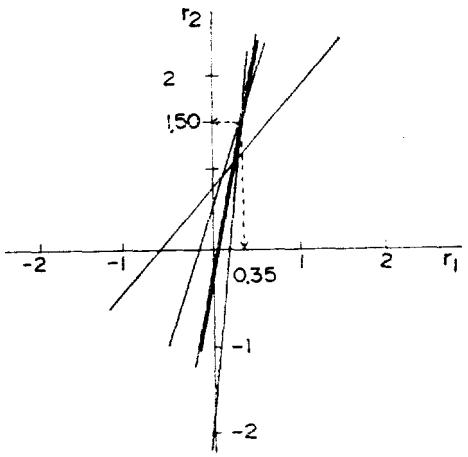


Fig. 9. Monomer reactivity ratio.

이다.

Table 1은 윗식을 이용하여 구한 각 monomer의 mole fraction이다.

이 값들을 Mayo와 Lewis가 유도한 식에 대입하면 다음과 같다.

Mayo & Lewis[8]

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)}=r_2+\frac{f_1^2(1-F_1)}{F_1(1-f_1)^2}r_1$$

f_1 : mole fraction of styrene in feed

f_2 : mole fraction of NAP in feed

F_1 : mole fraction of styrene in copolymer

F_2 : mole fraction of NAP in copolmer

r_1 : reactivity ratio of styrene

r_2 : reactivity ratio of NAP

$r_2=4.95r_1-0.214$

$r_2=9.15r_1-1.75$

$r_2=12.9r_1-0.77$

$r_2=2.89r_1+0.425$

$r_2=0.744r_1+1.31$

윗식을 intersection method[9]에 의해 plot하였으며, 이 결과가 *Fig.* 9이다. 각각의 해중 비교적 비슷한 값을 가진 것은 *Table* 2에 표시하였다. 이것을 보면 $r_2=1.32\sim1.62$, $r_1=0.3\sim0.42$로 나타났다. 이 값을 평균하여 보면, $r_2=1.50$, $r_1=0.35$이다.

Polymeric Initiator로서의 Copolymer. 위로부터 구한 두 monomer의 reactivity ratio로 볼 때 NAP는 styrene보다 자신을 공격하는 경향이 크고, 반면 styrene은 자신보다 NAP를 공격하는 경향이 크다.

따라서 반응초기에는 styrene보다 NAP의 소모가 크며, 반응말기에 NAP의 양이 줄어듬에 따라 styrene의 분포가 크리라고 생각된다. 이 copolymer의 전반적인 구조는 random copolymer

Table 2. Monomer reactivity ratio of styrene and NAP[a].

	1	2	3	4	5	6	7
r_1[b]	0.36	0.31	0.34	0.36	0.36	0.32	0.42
r_2[c]	1.55	1.32	1.41	1.58	1.58	1.44	1.62

[a] Reaction conditions are the same as in *Table* 1; [b] reactivity ratio of styrene; [c] Reactivity ratio of NAP.

일 것으로 생각된다. (r_1r_2=0.525)

개시제로 사용되는 vinyl polymer는 acyl-lactam function의 분포가 random해야만 좋다[1~3,6].

인용문헌

1. O. Wichterle and V. Gregor, *J. Polym. Sci.*, **34**, 309 (1959).
2. William B. Black, *U.S. Pat.*, 3,174,955 (1965).
3. Yoshiaki Nitadori, Paul Rempp and Emile Franta, *Makromol. Chem.*, **179**, 941~948 (1978).
4. P.J. Flory and J.R. Schaefgen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948), *U.S. Pat.*, 2,524,045 (1950).
5. P.J. Flory, *U.S.Pat.*, 2,524,045 (1950).
6. M. Matzner, D. L. Schober and J. E. McGrath, *Eur. Polym. J.*, **9**, 469 (1973).
7. C. B. Chapman and L. Valentine, *J. Polym. Sci.*, **34**, 319~335 (1959).
8. F. R. Mayo and F.M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
9. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *Chem. Revs.*, **46**, 191 (1950).