

Lactam의 중합 (제 9 보). Phenylphosphonyl-
N, N'-bis- ϵ -caprolactam/KOH 촉매작용에
의한 2-Pyrrolidone의 음이온 중합

朴正學 · 鄭 潏* · 崔三權

한국과학원 화학과

(1979. 10. 11 접수)

Polymerization of Lactams (IX). Anionic Polymerization
of 2-Pyrrolidone via Phenylphosphonyl-
N, N'-bis- ϵ -caprolactam/KOH Catalysis

Jung Hag Park, Bal Jung* and Sam K. Choi

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science,
Seoul 131, Korea

(Received Oct. 11, 1979)

요 약. PPBC/KOH 촉매작용에 의한 2-pyrrolidone의 음이온중합에 있어서 PPBC/KOH 몰비, KOH의 농도 및 온도가 중합에 미치는 영향을 조사하였다.

PPBC/KOH 몰비가 0.5일때 중합속도가 가장 빠르고 전환율도 가장 높았으며, 또 KOH의 농도는 2몰%일때 가장 높은 전환율과 점도가 얻어졌다. 50°C에서의 중합은 30°C에서의 중합보다 초기반응속도는 빠르나 시간이 경과할 수록 전환율과 점도가 오히려 낮아지는 경향이 관찰되었다.

최소자승법으로 계산하여 구한 중합속도상수(k_p)의 값은 30°C일때 22.4 l/mole·hr였고 50°C일때 191.9 l/mole·hr였다.

ABSTRACT. Anionic polymerization of 2-pyrrolidone was carried out via PPBC/KOH catalysis.

The effects of PPBC/KOH mole ratio, KOH concentration and temperature on polymerization have been investigated. It was observed that the highest rate of polymerization and maximum-conversion were obtained when PPBC/KOH mole ratio was around 0.5.

The maximum conversion and the highest viscosity were obtained when the concentration of KOH was 2 mole percent.

It was also found that while the rate of polymerization at 50°C was higher than at 30°C in the initial stage of polymerization, the conversion and viscosity were decreased as polymerization time was extended. The rate constant (k_p) of polymerization was determined by least square method; the values of k_p obtained were 22.4 l/mole·hr at 30°C and 191.9 l/mole·hr at 50°C, respectively.

*Daejeon Machine Development, Daejeon 300, Korea

1. 서 론

2-Pyrrolidone의 음이온중합은 1953년 Ney, Nummy, Barnes¹에 의해 처음 시도된 후 여러 나라에서 활발한 연구가 이루어져 왔다.

2-Pyrrolidone의 음이온 중합은 촉매로 음이온 종이 요구되나 촉매만으로는 중합속도가 매우 느리고 중합수율도 낮다. 반응속도와 중합수율을 증가시키기 위해서는 촉매와 함께 개시제를 사용해야 하는데, 이때 개시제는 중합반응의 활성제로 작용한다.

지금까지 보고된 개시제로는 acetyl pyrrolidone², adipoyl dipyrrolidone³, anhydride 및 alkyl ester², γ -butyrolactone⁴, organic acid chloride⁵ 등 여러가지가 알려져 있으며, 최근 본 연구실에서도 CO₂/KOH⁶, N, N'-adipyl-bis- ϵ -caprolactam⁷, SO₂/KOH⁸, CS₂/KOH^{9,10}, pyrrolidone-N-sulfonyl chloride¹¹, 3-N-carboxylpyrrolidone-propanoic acid와 3-(N-carboxylpyrrolidone)-propenoic acid의 칼륨염¹², pyrrolidone oligomer¹³ 등을 개시제로 사용하여 중합반응의 연구를 한 바 있다.

본 연구에서는 2-pyrrolidone의 칼륨염을 포함하는 2-pyrrolidone에 개시제인 phenylphosphonyl-N, N'-bis- ϵ -caprolactam (PPBC)을 가함으로써 전환율 및 점도에 미치는 영향을 개시제와 수산화칼륨의 양, 중합온도, 중합시간을 변화시키면서 조사하고 중합속도상수(k_p)를 구하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

단량체. 2-Pyrrolidone(일본 와코순약, 시약특급, 용점 25°C)을 전보와^{10~13} 마찬가지로 정제하여 사용하였다. 2-Pyrrolidone에 그 무게%의 KOH와 P₂O₅를 넣고 감압증류하여 즉시 사용하였다.

촉매 및 개시제. KOH(일본 와코순약, 시약특급, 함량 85.5%)를 촉매인 potassium pyrrolidonate의 제조에 사용하였으며, 개시제인 phenylphosphonyl-N, N'-bis- ϵ -caprolactam은 Shalaby와 Reimschuessel¹⁴의 방법으로 합성, 정제하여 사용하였다(m.p 137~139°C)

원소분석, 이론치(C₁₆H₂₅N₂O₃P), %C 62.06, %H 7.18, %N 8.04, %P 8.90; 실측치 %C 62.12, %H 7.37, %N 7.81, %P 8.3

NMR spectrum, -CH₂CH₂CH₂- (δ 1.75, 12H, multiplet), -CH₂-CO (δ 2.50, 4H, unresolved), -CH₂-N (δ 4.0, 4H, unresolved) 및 C₆H₅ (δ 7.3~8.2, 5H, two multiplets)

IR spectrum(KBr), C=O (1650, 1670 cm⁻¹), P-N(720cm⁻¹) 및 no-N-H absorption]

용 매. 점도 측정을 위하여 96% 황산(일본 미쯔비시화성, 시약특급)과 *m*-cresol(일본 와코순약, 시약특급, 순도 99%)을, 적외선스펙트럼을 측정하기 위한 poly-pyrrolidone막의 제조용 매로 포름산(일본 와코순약, 시약특급, 함량 85%)을 사용하였다.

2.2 실험방법

중 합. 250 ml 3-neck flask에 온도계, Y자 연결관 및 냉각기를 장치하고 2-pyrrolidone을 가한 다음, 이에 대해 여러 가지 농도(몰%)로 KOH를 가한후 2~3 mmHg 감압하에서 90°C로 2시간 가열, 물을 완전히 제거하여 potassium pyrrolidonate를 제조하였다. 반응계를 질소대기로 한 후 25°C 이상을 유지하면서, 개시제가 들어있는 반응관(지름 1.5 cm 길이 8 cm)에 옮겼다.

다시 질소기체로 반응관내의 공기를 치환시키고 고무마개로 막고 잘 흔들어 균일하게 혼합시킨 후 각각 30°C와 50°C의 항온조에서 시간을 달리하여 중합시켰다.

퍼센트 전환율 및 점도측정. 퍼센트 전환율을 구하기 위해 중합체를 전기 mill로 20 mesh 정도의 가루로 만들어 무게를 단후 90°C의 물에서 4시간 정도 가열하여 미반응의 단량체와 가용성 oligomer를 추출하여 여과한 후 진공건조기에서 완전히 건조시켜 중합체의 무게를 측정하였다.

퍼센트 전환율의 계산은 전보와^{10~13} 같은 식으로 행하였다. 점도측정은 96% 황산 10 ml에 0.05 g의 중합체를 녹인후 항온조에서 25°C를 유지하여 Ostwald 점도계로 측정하였다. 또 분자량을 구하기 위해 중합체를 *m*-cresol에 녹여 마

참가지 방법으로 측정하였다.

$$\text{전환율} = \frac{\text{물로 추출하여 건조시킨 중합체의 무게}}{\text{Crude 중합체의 무게}} \times 100(\%)$$

적외선스펙트럼. 85% 포름산에 중합체를 녹인 후 막을 만들어 적외선스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PPBC/KOH 몰비가 중합에 미치는 영향

중합시간을 5일로 했을 때 PPBC/KOH 몰비의 변화에 따른 전환율의 변화를 Fig. 1, 2에, 고유점도의 변화를 Fig. 3, 4에 각각 표시하였다.

Fig. 1과 2에서 보면, PPBC/KOH 몰비가 0.5일 때 전환율이 가장 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 KOH의 농도가 일정한 조건에서는 PPBC/KOH 몰비가 0.5일 때 중합속도가 가장 빠르며 전환율이 가장 클 것이라는 반응기구의 예측과 일치하여 식 (7)에 의해서도 실증이 된다.

Fig. 3과 4를 보면 PPBC/KOH 몰비가 증가

할 수록 고유점도가 감소하는 경향이 관찰된다. 이는 PPBC/KOH 몰비가 커질 수록, 가해지는 개시제의 양이 많으므로 개시제당부가 될 수 있

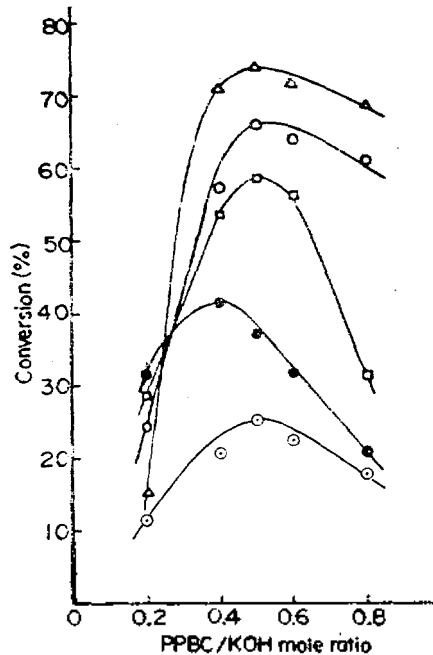


Fig. 2. Conversion vs. PPBC/KOH mole ratio at 50 °C for variant concentration of KOH; 1(○), 2(△), 4(○), 6(□) and 10 mole% (●); polymerization time, 5 days.

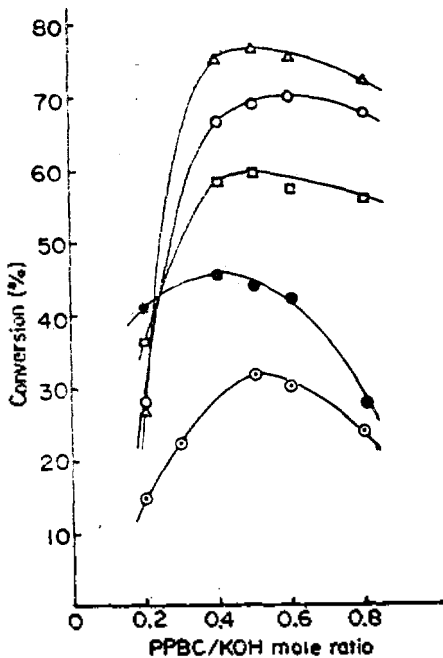


Fig. 1. Conversion vs. PPBC/KOH mole ratio at 30 °C for variant concentrations of KOH; 1(○), 2(△), 4(○), 6(□) and 10 mole% (●); polymerization time, 5 days.

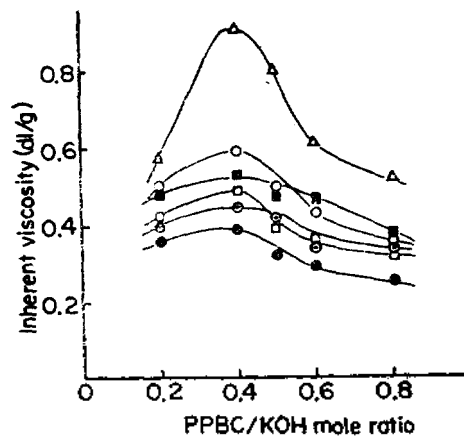


Fig. 3. Inherent viscosity vs. PPBC/KOH mole ratio at 30 °C for variant concentration of KOH; 1(■), 2(△), 4(○), 6(□), 8(○), and 10 mole% (●); polymerization time, 5 days.

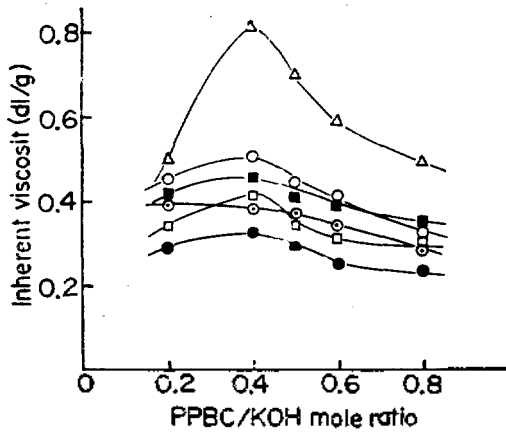


Fig. 4. Inherent viscosity vs. PPBC/KOH mole ratio at 50 °C for variant concentration of KOH: 1 (■), 2 (△), 4 (○), 6 (□), 8 (⊙) and 10 mole% (●): polymerization time, 5 days.

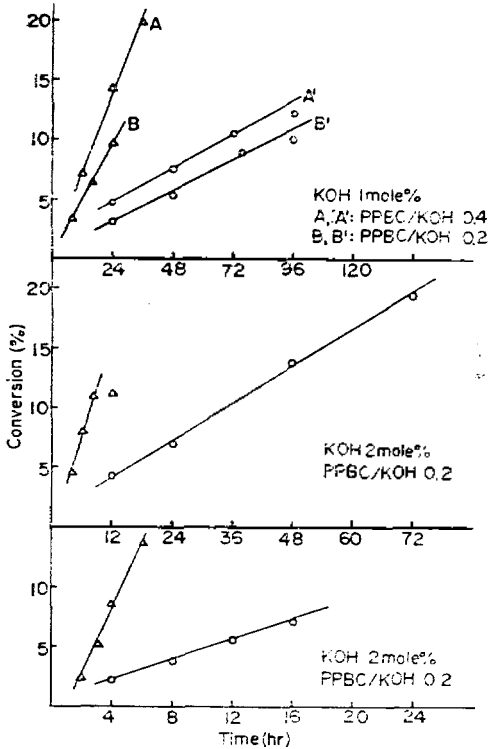


Fig. 5. Conversion vs. time at different temperatures; 30 °C(○) and 50 °C(△).

는 단량체의 수가 감소하게 되어 분자량이 적은 중합체가 얻어져 점도가 감소하게 된다고 설명할 수 있다.

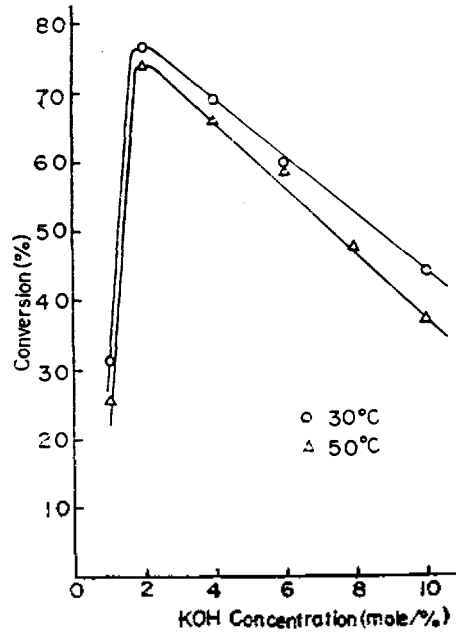


Fig. 6. Conversion vs. KOH concentration at different temperatures: PPBC/KOH mole ratio, 0.5; polymerization time, 5 days.

3.2 KOH의 농도가 중합에 미치는 영향

KOH의 농도는 중합체내에 존재하는 pyrrolidone 음이온의 농도와 직접 관계되고 중합속도는 pyrrolidone 음이온의 농도에 비례할 것이므로, KOH의 농도가 증가하면 중합속도도 증가할 것이다.

Fig. 5에서 보듯이 PPBC/KOH 몰비를 일정하게 하고 KOH의 농도를 달리했을 때의 전환율의 변화를 살펴보면 KOH의 농도가 커질 수록 중합속도가 빠름을 알 수 있다.

그런데, PPBC/KOH 몰비를 0.5로 하고 중합시간을 5일로 했을때 KOH 농도의 변화에 따른 전환율의 변화를 나타낸 Fig. 6을 보면 KOH의 농도가 2몰% 이상인 경우 오히려 전환율이 감소한다.

이는 중합이 종말에 가까워짐에 따라 단위체의 농도가 극히 감소되어 단위체의 확산이 어려워지므로, pyrrolidone 음이온이 가까이 있는 중합체 사슬내의 amide 결합을 공격하여 해중합이 일어나게 되는데, 이와 같은 현상은 pyrroli-

donate 음이온의 수가 많을 수록, 즉 KOH의 농도가 증가 할수록 더욱 현저하게 일어나기 때문인 것으로 추리된다.

Fig. 7에서 보듯이 PPBC/KOH 몰비가 0.5이고 KOH의 농도가 4몰%일때, 전환율이 최대에 달한 후, 시간이 더욱 경과함에 따라 전환율이 감소하는 경향을 관찰할 수 있었는데 이것은 바로 위와 같은 이유때문인 것으로 생각할 수 있다.

또, PPBC/KOH 몰비가 일정할때 KOH의 농도가 증가하면, PPBC의 농도도 따라서 증가하므로 중합제 내에서 중합체분자의 수가 증가하게 되고, 상대적으로 분자량은 감소하게 되어, 고유점도는 감소한다 (Fig. 8).

3.3 중합온도가 중합에 미치는 영향

Fig. 5에서 보듯이 KOH의 농도가 비교적 낮고 PPBC/KOH 몰비가 작을 때, 50°C일때 30°C가일때 보다 중합속도가 빠르고 전환율도 높다.

한편 Fig. 7에서와 같이 KOH의 농도가 비교적 높고 PPBC/KOH 몰비가 크면, 중합 초기에는 50°C일때가 30°C일때 보다 전환율이 높으

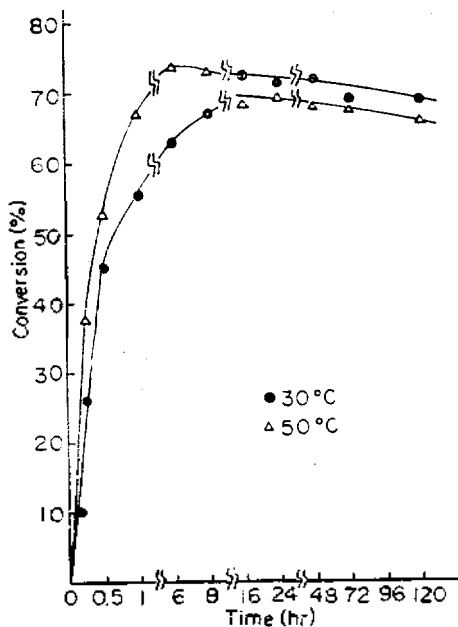


Fig. 7. Conversion vs. time at different temperatures: KOH concentration, 4 mole%; PPBC/KOH mole ratio, 0.5.

나 그 차이가 크지 않고, 시간이 경과할 수록 30°C일때 보다 전환율이 낮아지는 현상이 관찰되며, 5일간 중합시킨 때의 전환율을 나타낸 Fig. 1과 2를 보아도 30°C일때보다 전환율이 낮다. 이는 온도가 높아질 수록, 3.2항에서 설명한 바와 같은 해중합등의 부반응이 활발히 일어나기 때문인 것으로 추리된다.

3.4 분자량의 계산

중합체의 분자량은 Mark-Houwink 식을 이용하여 계산하였다.

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

Tuzar 등¹⁵은 *m*-cresol을 용매로 하여 25°C에서 *K*와 *a*값을 측정하여 각각 $K=3.98 \times 10^{-4}$, $a=0.77$ 을 얻었다.

Table 1에 PPBC/KOH 측매에 의하여 얻은 몇 가지 중합체의 분자량을 측정하여 표시하였다.

3.5 적외선스펙트럼 및 DSC 측정

PPBC/KOH 측매에 의하여 얻은 중합체의 적외선 스펙트럼과 DSC 측정 결과는 전보의^{10,11,13} 결과와 별 차이가 없었다. 적외선 스펙트럼에서 주요한 흡수띠는 3280 cm^{-1} 의 N-H 신축진동띠 1635 cm^{-1} 의 C=O 신축진동띠 및 1535 cm^{-1} 의 아미드 II 띠이며, poly-pyrrolidone의 특성띠는 945 cm^{-1} 의 ring-deformation band로서, 이것은 poly-pyrrolidone의 말단에 있는 5원고리에 의

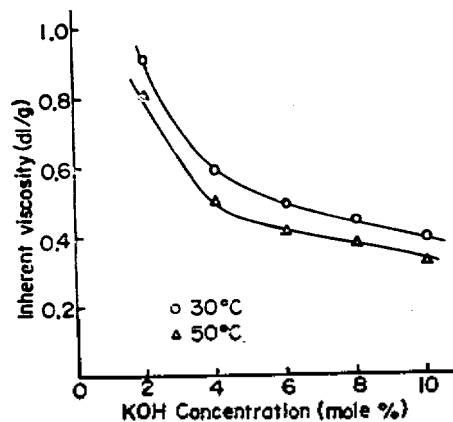


Fig. 8. Inherent viscosity vs. KOH concentration at different temperatures: PPBC/KOH mole ratio, 0.4; Polymerization time, 5 days.

Table 1. Molecular weight of some polymerspmals.

Polymerization condition ^a			[η]	\bar{M}_w^c
Temperature (°C)	KOH (mole %)	R ^b		
30	2	0.4	0.99	2.6×10^4
50	2	0.4	0.81	2.0×10^4
30	2	0.5	0.70	1.6×10^4

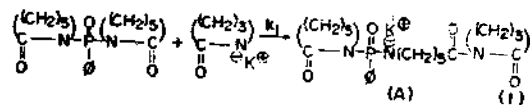
^aReaction time; 5days. ^bPPBC/KOH mole ratio.

^c \bar{M}_w was measured in *m*-cresol at 25 °C by applying the relation¹⁵, [η]= $3.98 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.77}$.

해서 생기는 띠이다. DSC 측정결과 녹는점이 260°C, 분해온도가 290°C로 나타났다.

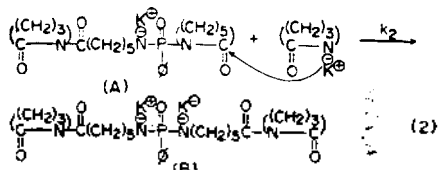
3.6 반응기구 및 반응속도식

반응기구. Potassium pyrrolidionate에 PPBC를 가하면 다음과 같이 개시반응이 일어난다.



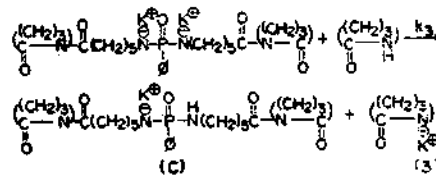
생성된 음이온(A)은 산소원자와 phenyl기 사이에 비편재화하여 안정화 된다.

PPBC의 다른 말단도 pyrrolidionate 음이온의 친핵성반응에 의해 개환된다.



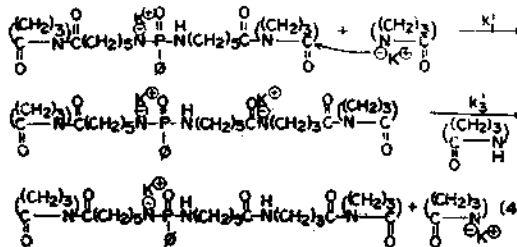
이상의 반응에서 보면 PPBC 1분자가 도입되어 pyrrolidionate 음이온 2분자가 소모됨을 알 수 있다.

Pyrrolidionate 음이온이 전과중인 중합체사슬에 첨가되기 때문에, pyrrolidionate 중합체내에 반드시 존재해야 하는데, PPBC/KOH 몰비를 0.5보다 크게하면 중합체내의 pyrrolidionate 음이온이 모두 소모되어 중합이 일어나지 않을 것으로 생각된다. 그러나 PPBC/KOH 몰비가 0.5 이상인때도 중합이 일어나는 것으로 보아, 두 분자의 pyrrolidionate 음이온이 PPBC의 양말단을 공격하면 반드시 한분자의 pyrrolidionate 음이온이 다음과 같이 재생됨을 알 수 있다.



음이온(C)은 P(=O)ϕ기의 비편재화 효과에 의하여 안정화되어 있기 때문에 pyrrolidionate 음이온의 친핵성반응에 의해 중합의 성장반응이 이루어지게 된다.

중합의 성장반응은, 개시반응이 일어난 음이온(C)의 양말단에 존재하는 고리의 carbonyl 탄소에 대한 pyrrolidionate 음이온의 친핵성반응에 의해 일어난다.



이와 같이 식(4)의 반응이 반복되어 성장이 이루어진다. 이 성장반응은 양말단에서 일어나게 되므로 중합성장속도가 매우 빠를 것으로 기대 된다.

중합반응은 물, 알코올 같은 양성자성 용매를 가하면 pyrrolidionate 음이온 및 중합체 사슬중의 음이온이 불활성화되어 종결된다.

반응속도식의 유도 및 중합속도상수(k_p)의 계산. 양성자흡수반응이 carbonyl 탄소에 대한 친핵성공격반응보다 더 빠르다고^{16~18} 보고되어 있으므로 $k_1 \approx k_2 \approx k_1' \ll k_3 \approx k_3'$ 로 가정한다. k_1, k_2 는 처음 개시반응에만 관계되고, 실제 중합속도는 k_1' 에 따라 정해질 것이므로 $k_1' = k_p$ 로 들 수 있다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1'[K][C] \quad (5)$$

여기에서 [C]=PPBC의 농도, [K]=pyrrolidionate 음이온의 농도=처음 가한 KOH의 농도-PPBC의 농도=[KOH]-[PPBC]이므로, [C]와 [K]를 식(6)에 대입하면

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p([KOH] - [PPBC])$$

$R = [PPBC]/[KOH]$ 라 하면

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [KOH] (1-R) [PPBC] = k_p [KOH]^2 (1-R) \cdot R \quad (6)$$

식 (7)에서 KOH 농도와 R을 여러가지 값으로 변화시키면서 그에 해당하는 $-dM/dt$ 를 세로축에, $[KOH]^2(1-R) \cdot R$ 을 가로축에 도시하여 기울기를 구해 k_p 값을 알아낼 수 있다.

KOH의 농도 및 PPBC/KOH 몰비에 따른 값 $-dM/dt$ 을 구하여 Table 2에 요약하고 Fig. 9와 10에 도시하였다.

각 $-dM/dt$ 값은 Fig. 5에 나타낸 실험값으로부터 최소자승법으로 계산한 것이며, 단위체의 농도는 mole/l로 시간의 단위는 시간(hr)으로 하였다.

최소자승법으로 기울기를 계산하여 k_p 값을 구하고 이를 Table 3에 요약하였다.

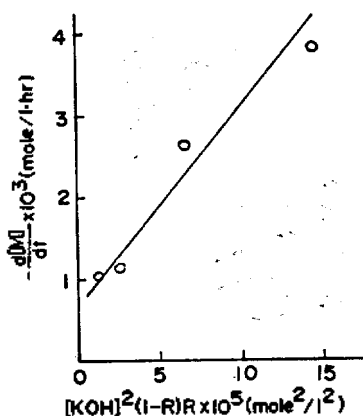


Fig. 9. $-d[M]/dt$ vs. $[KOH]^2 (1-R) R$ at 30°C.

4. 결 론

PPBC/KOH 축매에 의한 2-pyrrolidone의 음이온중합에 있어서 PPBC/KOH 몰비, KOH의 농도 및 온도를 변화시킬 때, 이들이 중합에 미치는 영향을 조사하고 중합속도 상수(k_p)를 구

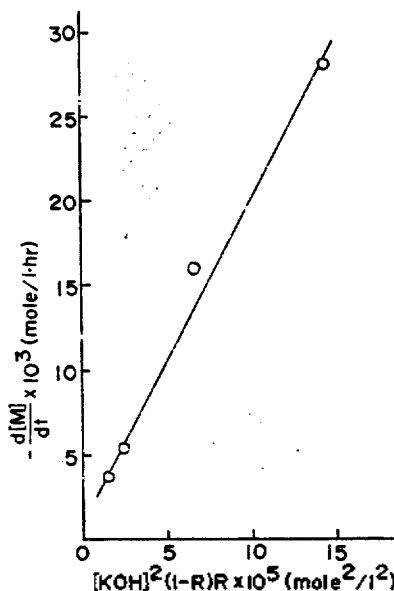


Fig. 10. $-d[M]/dt$ vs. $[KOH]^2(1-R)R$ at 50°C.

Table 3. Values of k_p at different temperatures.*

Temperature(°C)	k_p (l/mole·hr)
50	191.9
30	22.4

*Calculated by least square method.

Table 2. Values of $[KOH]^2 (1-R)R$ and $-dM/dt$

KOH (mole/l)	R	$[KOH]^2 (1-R)R$ (mole ² /l ²)	$-dM/dt$ (mole/l·hr)*	
			50 °C	30 °C
1×10^{-2}	0.2	1.6×10^{-5}	3.75×10^{-3}	1.05×10^{-3}
1×10^{-2}	0.4	2.4×10^{-5}	5.25×10^{-3}	1.17×10^{-3}
2×10^{-2}	0.2	6.4×10^{-5}	16.00×10^{-3}	2.64×10^{-3}
3×10^{-2}	0.2	14.4×10^{-5}	28.23×10^{-3}	3.88×10^{-3}

*Calculated by least square method.

하였다. PPBC/KOH 풀비가 0.5일때 중합속도도 빠르고 평형에서의 전환율도 가장 컸다.

KOH의 농도는 2몰%의 경우 전환율이 가장 높았으며 점도도 가장 높았다. 50°C에서의 중합은 30°C때의 중합보다 초기 반응속도는 빠르나 시간이 경과할 수록 전환율과 점도가 오히려 낮아지는 경향이 관찰되었다.

중합속도 상수(k_p)의 값은 50°C일때 191.9 l/mole·hr 30°C일때 22.4 l/mole·hr를 각각 얻었다.

REFERENCES

1. W. O. Ney, Jr., W. R. Nummy and C. E. Barnes, *U.S. Pat.*, 2638463 (C.A., 4, 9624 (1953)).
2. W. O. Ney, Jr. and M. Crowther, *U.S. Pat.*, 2739959 (C.A., 50, 8504 (1957)).
3. A. Hoffmann, *Brit. Pat.*, 754944 (C.A., 51, 7056 (1957)).
4. C. E. Barnes, W. O. Ney, Jr. and W. R. Nummy, *U.S. Pat.*, 2809958 (C.A., 52, 19252 (1958)).
5. H. Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim. France*, 1827 (1960).
6. B. Jung, S. K. Choi and G. S. Seo, *J. Korean Chem. Soc.*, 20, 525 (1976).
7. H. K. Shu and S. K. Choi, *ibid.*, 20, 158 (1976).
8. G. S. Suh and S. K. Choi, *ibid.*, 21, 132 (1977).
9. M. S. Koo and S. K. Choi, *ibid.*, 21, 440 (1977).
10. J. K. Yoo and S. K. Choi, Submitted to *Polymer (Korea)* (1979).
11. W. J. Jung and S. K. Choi, Submitted to *J. Korean Chem. Soc.* (1979).
12. Y. W. Park and S. K. Choi, Submitted to *J. Korean Chem. Soc.* (1979).
13. H. B. Kim and S. K. Choi, Submitted to *Polymer (Korea)* (1979).
14. S. W. Shalaby and H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 1349 (1977).
15. Z. Tuzar, J. Kleteckova and J. Kralicek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 39, 2206 (1974).
16. S. Barzakay, M. Levy and D. Vefsi, *J. Polym. Sci., Pat B*, 3, 601 (1967).
17. *idem.*, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 4, 2211 (1966).
18. *idem.*, *ibid.*, 5, 965 (1967).