

## Toluene Diisocyanate/KOH 촉매작용에 의한 2-Pyrrolidone의 음이온 중합

鄭 潏 · 權奇星 · 崔三權\* · 柳文三\*

충남대학교 이과대학 화학과

\*한국과학기술원 화학과

(1982. 5. 25 접수)

## Anionic Polymerization of 2-Pyrrolidone by Toluene Diisocyanate/KOH Catalysis

Bal Jung, Ki Sung Kwon, Sam Kwon Choi\* and Mun Sam Ryoo\*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daeduk 300-31, Korea

\*Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of

Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received May 25, 1982)

**요 약.** TDI (Toluene Diisocyanate)/KOH 촉매작용에 의한 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서 TDI/KOH 몰비율, KOH의 농도, 온도 및 시간이 중합에 미치는 영향을 조사하였다. TDI/KOH 몰비율이 0.25일 때 중합속도가 가장 빠르고 전환율도 가장 높았으며, 또 KOH의 농도가 5몰퍼센트일 때 가장 높은 전환율과 점도가 얻어졌다. 중합온도는 30°C인 경우가 50°C에 비해 전환율이 높았으며 점도도 높았다. 최소자승법으로 계산하여 구한 중합속도상수( $k_p$ )의 값은 30°C일 때 57.53 l/mole·min였고, 50°C일 때 52.36 l/mole·min였다.

**ABSTRACT.** Anionic polymerization of 2-pyrrolidone was carried out by TDI (Toluene Diisocyanate)/KOH catalysis. The effects of TDI/KOH mole ratio, KOH concentration, temperature and time on polymerization were investigated. It was observed that the highest rate of polymerization and maximum conversion were obtained when TDI/KOH mole ratio was about 0.25. The maximum conversion and the highest viscosity were obtained when the concentration of KOH was 5 mole percent. It was also found that the rate of polymerization and inherent viscosity at 30°C were higher than those at 50°C. The rate constant ( $k_p$ ) of polymerization was determined by least square method; the values of  $k_p$  obtained were 57.53 l/mole·min at 30°C and 52.36 l/mole·min at 50°C, respectively.

### 1. 서 론

2-Pyrrolidone의 음이온 중합은 1953년 Ney, Nummy, Barnes<sup>1</sup>에 의해 처음 시도된 이래 많은 연구가 진행되고 있다. 음이온 중합을 위한 촉매로는 NaOH, KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH 등이

사용될 수 있으나 KOH를 사용하였을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있다<sup>2</sup>. 그러나 촉매만을 사용하였을 때는 중합속도가 느리며 중합수율도 저조하다. 이러한 단점을 제거하기 위하여 촉매와 함께 개시제를 사용하는 때 개시제의 종류로는 N-acyl 형태<sup>3-11</sup>와 염형태<sup>12,13</sup>로 나눌 수 있다.

전자의 개시제를 사용하였을 경우는 중합속도가 빠르나 분자량이 낮은 중합체가 얻어지며 후자의 개시제를 사용하였을 경우는 중합속도는 느리나 분자량이 높은 중합체가 얻어진다. 본 연구에서는 2-pyrrolidone의 칼륨염을 포함하는 2-pyrrolidone에 개시제인 TDI(Toluene Diisocyanate)를 가함으로써 중합전환율 및 점도에 미치는 영향을 개시제와 수산화칼륨의 양, 중합 온도, 중합시간을 변화시키면서 조사하고 중합 속도상수( $k_p$ )를 구하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

단량체 : 2-Pyrrolidone(일본 와코순약, 시약특급, 용점 25°C)을 2무계퍼센트의 KOH와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 넣고 감압증류하여 사용하였다.

촉매 및 개시제 : KOH(일본 와코순약, 시약특급, 함량 85.5%)를 potassium pyrrolidonate의 제조에 사용하였으며, 개시제인 TDI(Aldrich시약 일급)는 감압증류하여 사용하였다(102°C/4mmHg, isocyanate index=11.45 meq/gr)

용매 : 점도측정을 위하여 m-cresol(일본 와코순약, 시약 특급), 추출용 용매로서 formic acid(일본 와코순약, 시약특급, 함량 85%)을 사용하였다.

2.2 실험방법

중합 : 250 ml 3-neck flask에 온도계, Y자 연결관 및 냉각기를 장치하고 2-pyrrolidone을 가한 다음, 이에 대해 여러가지 농도로 KOH를 가한 후 2-3mmHg 감압하에서 90°C로 2시간 정도 온도를 유지하여 생성되는 물을 제거하면 2-pyrrolidone의 칼륨염 용액이 합성된다. 반응계를 서서히 상온까지 냉각한 후 질소 대기하에서 일정량의 TDI가 들어있는 시험관에 계산량의 2-pyrrolidone의 칼륨염 용액을 옮겨담고 시험관내의 공기를 질소로 치환시키고 고무마개로 막고 잘 흔들어 균일하게 혼합시킨 후 각각 30°C와 50°C의 항온조에서 시간을 달리하여 중합시켰다.

중합전환율 및 점도측정 : 중합전환율을 구하기 위하여 2~3 gr의 중합체를 50 cc의 formic acid

에 녹여서 과량의 acetone에 부어 넣어서 acetone에 용해되는 미반응의 단량체와 가용성 oligomer를 추출하여 여과한 후 진공건조기에서 완전히 건조시켜 중합체의 무게를 측정하였다. 중합전환율의 계산은 다음 식으로 행하였다.

$$\text{중합전환율} = \frac{\text{acetone에 불용인 중합체의 무게}}{\text{crude 중합체의 무게}} \times 100(\%)$$

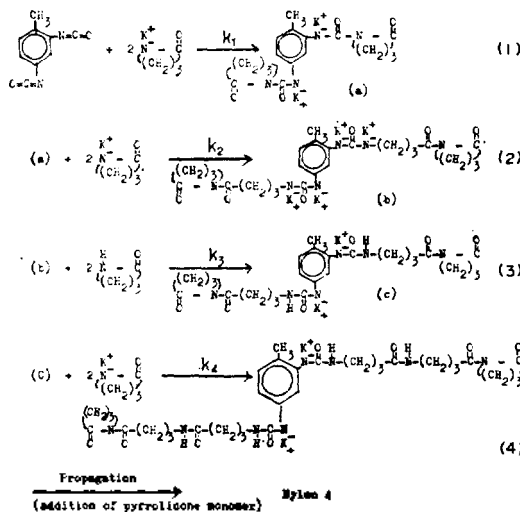
점도측정은 m-cresol 10 ml에 중합체 0.05 gr을 녹인 후, 25°C의 항온조에서 Cannon-Fenske 점도계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중합반응 기구

Potassium pyrrolidonate용액에 TDI를 가하면 N-acyl lactam의 작용기를 가지게 되기 때문에 중합반응기구는 Scheme 1과 같이 추정할 수 있다.

이상의 반응에서 보면 TDI 1분자가 도입되어 pyrrolidonate음이온 2분자가 소모됨을 알 수 있다. pyrrolidonate음이온이 전파중인 중합체사슬에 첨가되기 때문에 pyrrolidonate 중합체내에 반드시 존재해야 하는데, TDI/KOH 몰비율을 0.5보다 크게 하면 중합체내의 pyrrolidonate음이온



Scheme 1. Reaction mechanism of 2-pyrrolidone by TDI/KOH catalyst.

이 모두 소모되므로 중합반응이 일어나지 않았다. 중합의 성장반응은, 개시반응이 일어난 음이온의 양 말단에 존재하는 고리의 carbonyl 탄소에 대한 pyrrolidone음이온의 친핵성 반응에 의해 일어난다. 이와같이 식 (3), (4)의 반응이 반복되어 성장이 이루어진다. 이 성장반응은 양 말단에서 일어나게 되므로 중합성장 속도가 매우 빨랐다. 이상의 친핵성 공격과 양성자 교환반응이 되풀이 되어서 반응이 진행되며, 종말반응은 물이나 알코올 같은 양성자 용매를 가함으로서 일어난다.

### 3.2 중합속도식

중합제내에 개시제를 가하지 않고 중합을 시킬 때 유발기간이 나타난다고 알려져 있으며 개시제의 종류에 따라 유발기간은 변화한다고 보고되어 있다<sup>14,15</sup>. TDI/KOH계를 사용한 경우 중합유발기간은 관찰되지 않았으며, 따라서 개시속도는 중합속도에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 또한 성장단계의 친핵성 공격반응과 양성자 교환반응의 속도를 비교하여 볼 때 양성자 교환반응이 더 빠르므로 속도 결정단계는 pyrrolidone음이온의 고리 carbonyl 탄소에 대한 친핵성 공격반응이라 할 수 있다.

따라서 중합속도식은 (4)식으로 부터

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_4[A][I] \quad (5)$$

$$k_4 \approx k_p, \quad k[I] = [TDI]_0$$

[A] = pyrrolidone anion의 농도  
= 중합제에 투입한 KOH의 농도 - 초기 TDI의 농도 × 2 (단, 투입한 KOH 몰/2-pyrrolidone 단량체 몰 < 1, 투입한 KOH × 2 / TDI 몰 > 1)

[I] = (c)의 농도; [TDI]<sub>0</sub> = 초기 TDI 농도  
식 (5)는 다음과 같이 바꿔 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} -\frac{d[M]}{dt} &= k_p([KOH]_0 - 2[TDI]_0)[TDI]_0 \\ &= k_p([KOH]_0 \cdot [TDI]_0 - 2[TDI]_0^2) \\ &= k_p [KOH]_0^2 \cdot R \cdot (1-2R) \end{aligned}$$

단,  $R = [TDI]_0/[KOH]_0$

따라서  $-d[M]/dt$ 를  $[KOH]_0^2 \cdot (1-2R) \cdot R$ 에 대

Table 1. Values of  $[KOH]_0^2 \cdot (1-2R) \cdot R$  and  $-d[M]/dt$  (Calculated by least square method)

| KOH (mole/l)       | TDI/KOH mole ratio | $[KOH]_0^2 \cdot (1-2R) \cdot R$ | $-d[M]/dt$ (mole/min)  |                        |
|--------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|
|                    |                    |                                  | 30°C                   | 50°C                   |
| $1 \times 10^{-2}$ | 0.125              | $0.98 \times 10^{-5}$            | $10.13 \times 10^{-4}$ | $11.48 \times 10^{-4}$ |
| $1 \times 10^{-2}$ | 0.250              | $1.25 \times 10^{-5}$            | $10.50 \times 10^{-4}$ | $8.15 \times 10^{-4}$  |
| $2 \times 10^{-2}$ | 0.125              | $3.75 \times 10^{-5}$            | $25.38 \times 10^{-4}$ | $20.80 \times 10^{-4}$ |
| $4 \times 10^{-2}$ | 0.100              | $12.80 \times 10^{-5}$           | $77.54 \times 10^{-4}$ | $70.74 \times 10^{-4}$ |

하여 도시하면 그 기울기로부터 중합속도상수  $k_p$ 를 구할 수 있다.

KOH의 농도 및  $[TDI]_0/[KOH]_0$  비율에 따른  $-d[M]/dt$  값을 구하여 Table 1에 요약하고 Fig. 1에 도시하였다. 최소 자승법으로 기울기를 계산하여  $k_p$  값을 구하면 30°C에서  $57.53 \text{ l/mole} \cdot \text{min}$ 이고, 50°C에서는  $52.36 \text{ l/mole} \cdot \text{min}$ 이었다.

### 3.3 중합에 영향을 미치는 인자

KOH의 농도, KOH의 농도는 중합제 내에 존재하는 pyrrolidone음이온의 농도와 직접 관계되고 중합속도는 pyrrolidone음이온의 농도에 비례할 것이므로 KOH의 농도가 중합에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. KOH의 농도가 증가하면 촉매, 즉 활성화된 단량체의 농

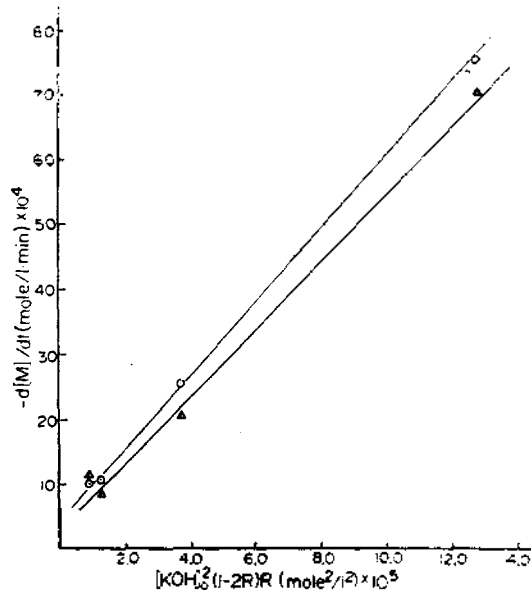


Fig. 1  $-d[M]/dt$  vs.  $[KOH]_0^2 \cdot (1-2R) \cdot R$   
○: 30°C, △: 50°C

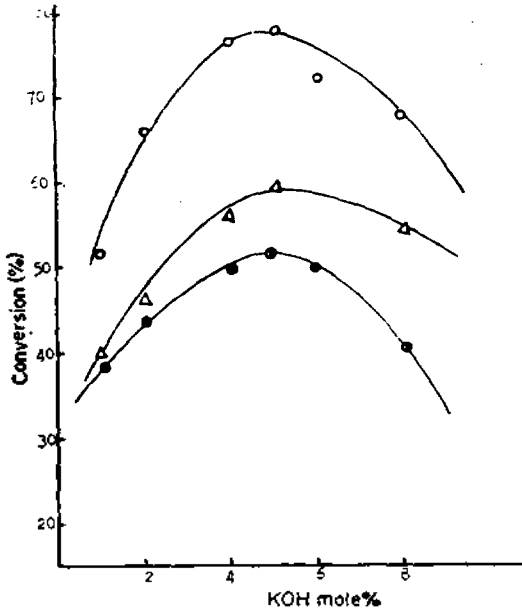


Fig. 2. Effect of KOH concentration on conversion. Polymerization time; 3 days. Temperature; 30°C. TDI/KOH mole ratio.  $\Delta$ ; 0.125  $\circ$ ; 0.250  $\bullet$ ; 0.400

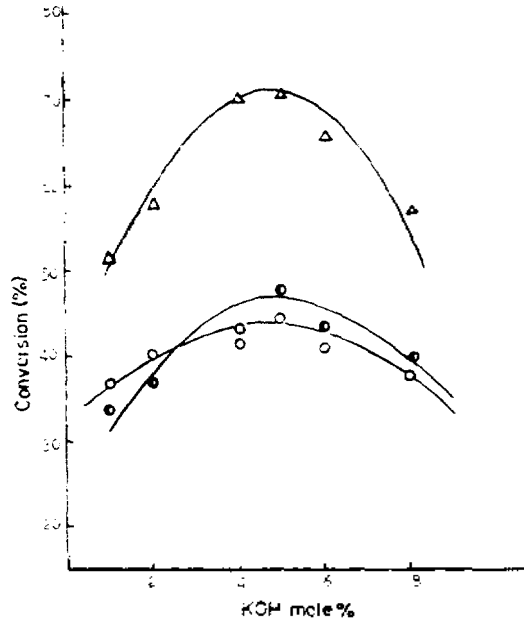


Fig. 3. Effect of KOH concentration on conversion. Polymerization time; 3 days. Temperature; 50°C. TDI/KOH mole ratio.  $\circ$ ; 0.125  $\Delta$ ; 0.250  $\bullet$ ; 0.400

도도 증가한다. 따라서 propagating species와의 충돌 횟수가 증가하여 중합수율이 증가한다. 그러나 단량체의 농도가 희박하여진 중합말기에는 중합체의 열린 사슬내의 음이온과 pyrrolidone 간의 양성자 교환반응이 일어나기 어려우므로 열린 사슬내의 음이온이 다른 열린 사슬내의 카르보닐기 탄소를 공격하여 해중합이 일어나게 된다. 또한 pyrrolidone 음이온이 열린 사슬내의 카르보닐기 탄소를 공격하여 해중합이 일어나기도 한다. 이러한 현상은 KOH의 농도가 클수록 더 잘 일어나게 된다. 실험결과 KOH의 농도가 5몰 퍼센트일 때 최대의 수율을 얻었으나 그 이상에서는 오히려 감소하였다 (Fig. 2, 3).

TDI/KOH 몰비율을 일정하게 하고 KOH의 농도를 증가시키면 TDI의 농도도 따라서 증가하므로 중합체내의 중합체 분자수가 증가하게 되고 상대적으로 분자량은 감소하게 되어 점도는

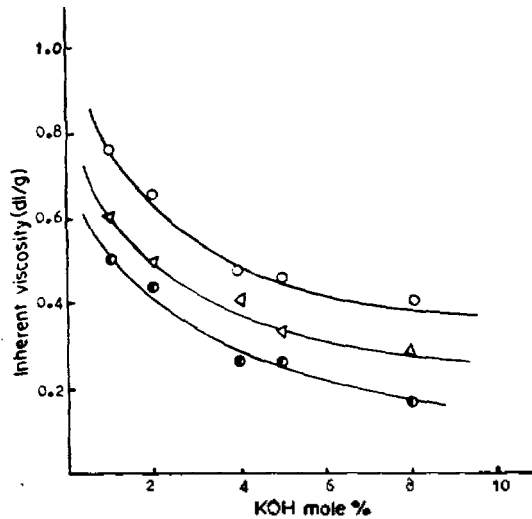


Fig. 4. Effect of KOH concentration on inherent viscosity. Polymerization time; 3 days. Temperature; 30°C. TDI/KOH mole ratio.  $\Delta$ ; 0.125  $\circ$ ; 0.250  $\bullet$ ; 0.400

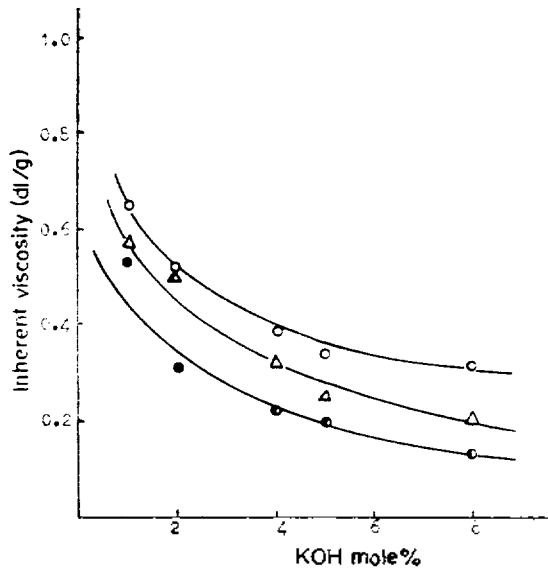


Fig. 5. Effect of KOH concentration on inherent viscosity. Polymerization time; 3 days. Temperature; 50°C. TDI/KOH mole ratio.  $\Delta$ ; 0.125  $\circ$ ; 0.250  $\bullet$ ; 0.400

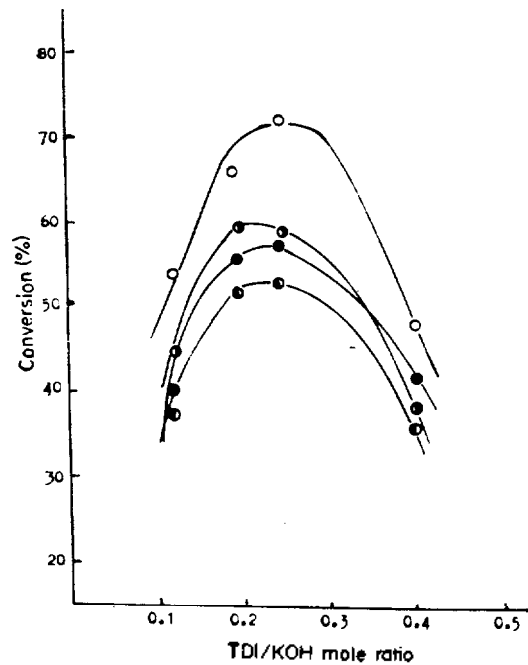


Fig. 7. Effect of TDI/KOH mole ratio on conversion. Polymerization time; 3 days. Temperature; 50°C. KOH mole %.  $\bullet$ ; 1 mole %  $\bullet$ ; 2 mole %  $\circ$ ; 4 mole %  $\bullet$ ; 8 mole %.

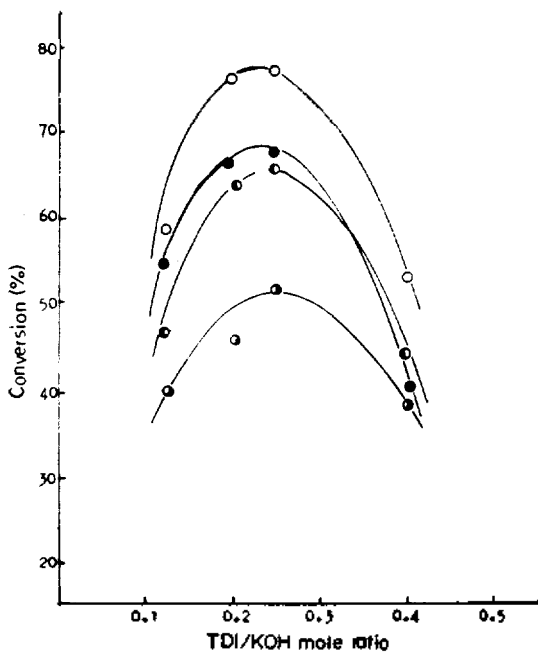


Fig. 6. Effect of TDI/KOH mole ratio on conversion. Polymerization time; 3 days. Temperature; 30°C. KOH mole %.  $\circ$ ; 1 mole %  $\bullet$ ; 2 mole %  $\circ$ ; 4 mole %  $\bullet$ ; 8 mole %

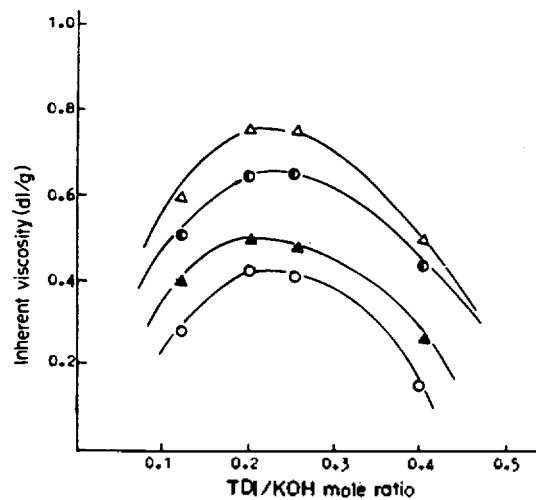


Fig. 8. Effect of TDI/KOH mole ratio on inherent viscosity. Polymerization time; 3 days. Temperature; 30°C.  $\Delta$ ; 1 mole %  $\bullet$ ; 2 mole %  $\blacktriangle$ ; 4 mole %  $\circ$ ; 8 mole %.

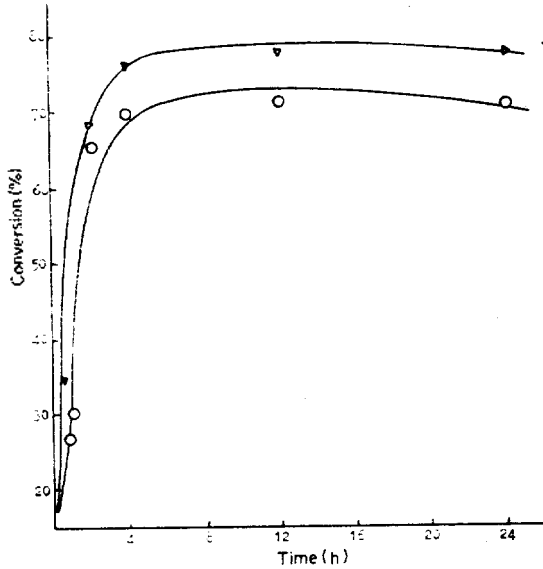


Fig. 9. Conversion vs. time at 30°C and 50°C. KOH; 4 mole %, TDI/KOH mole ratio; 0.250. Δ; 30°C. ○; 50°C.

감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 4, 5).

**TDI/KOH 몰비율.** 중합시간을 72시간으로 했

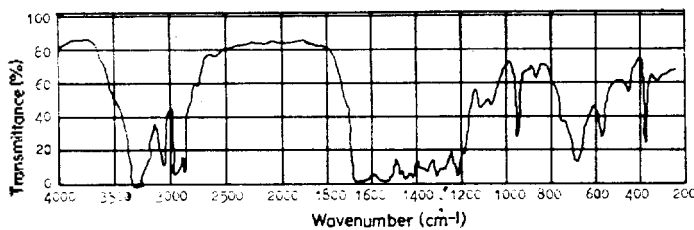


Fig. 10. Infrared spectrum of nylon 4 homopolymer (TDI/KOH catalysis)

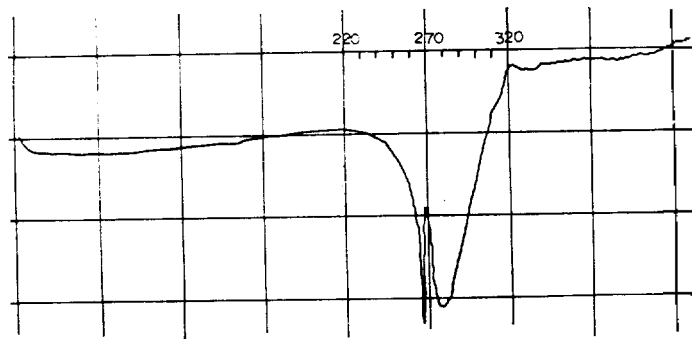


Fig. 11. DSC curve of nylon 4 homopolymer (TDI/KOH catalysis)

을 때 TDI/KOH 몰비율의 변화에 따른 전환율의 변화는 Fig. 6, 7에, 고유점도의 변화를 Fig. 8에 각각 표시하였다. Fig. 6과 7에서 보는 바와 같이 TDI/KOH 몰비율이 0.25(-NCO/KOH: 0.5)일 때 전환율이 가장 크게 나타났다. 이것은 KOH의 농도가 일정한 조건에서는 TDI/KOH 몰비율이 0.25일 때 중합속도가 가장 빠르며 전환율이 가장 클 것이라는 중합반응 기구의 예상과 일치하였다. Fig. 8을 보던 TDI/KOH 몰비율이 0.25까지는 고유점도가 증가하다가 그 이후부터는 몰비율을 증가할수록 고유점도가 감소하는 경향이 관찰되었다. 이는 TDI/KOH 몰비율이 커질수록 가해지는 개시제의 양이 많아지므로 개시제당 부가될 수 있는 단량체의 수가 감소하게 되어 분자량이 적은 중합체가 얻어지게 되므로 점도가 감소되리라 생각된다.

은 도 KOH 4몰퍼센트, TDI/KOH 몰비율을 0.25로 하였을 경우 30°C와 50°C에서 시간에 따른 전환율의 변화를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서와 같이 중합온도가 30°C일 때가 50°C일 때보다 전환율이 더 크다는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 개시반응이 일어날때, 즉 TDI가 potassium pyrrolidionate와 반응할 때 많은 열이 발생하므로 반응 초기에는 중합평형상 온도가 낮을수록 반응이 잘 일어나 전환율도 높았으며, 시간이 경과하게 되어 중합말기가 되면 온도가 높을수록 중합속도보다 해중합속도가 증가하므로 중합평형에 있어서 30°C의 경우가 전환율이 더 높다고 생각되어진다. 60°C~70°C의 중합온도에서는 전환율이 아주 낮았으며 80°C정도에서는 거의 중합이 일어나지 않았다.

**3.4 적외선 스펙트럼 및 DSC 곡선**

TDI/KOH 촉매에 의하여 얻은 중합체의 적외선 스펙트럼(Fig. 10)과 DSC곡선(Fig. 11)은 전보

의<sup>20,21</sup> 결과와 별 차이가 없었다.

#### 4. 결 론

TDI/KOH 촉매에 의한 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서 TDI/KOH몰비율, KOH의 농도 및 온도를 변화시켰을 때 이들이 중합에 미치는 영향을 조사하고 중합속도상수를 구하였다. KOH의 농도가 4~5몰퍼센트일 때 전환율이 높았으며, TDI/KOH몰비율은 0.25일 때 전환율이 높았다. 중합평형의 관점에서 50°C의 경우보다 30°C의 경우가 전환율이 높았다. 중합속도상수( $k_p$ )의 값은 30°C일 때 57.53 l/mole·min, 50°C일 때 52.36 l/mole·min이었다.

#### 인 용 문 헌

1. W. O. Ney, W. R. Nummy, and C. E. Barnes, *U. S. Pat.* 2,638, 463 [C. A., **47**, 9,624 (1953)]
2. H. Yumato and N. Ogata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **31**, 907-913 (1958)
3. E. M. Peters and J. A. Gervasi, *Chemtech*, p16 (1972)
4. W. O. Ney and M. Crowther, *U. S. Pat.* 2,739, 959 [C. A. **50**, 13, 504(1956)]
5. A. Hoffmann, *Brit. Pat.* 754,944 [C. A. **51**, 7,056 (1957)]
6. S. A. Glickman and E. S. Miller, *U. S. Pat.* 3,148,174 [C. A. **61**, 14, 803 (1964)]
7. H. Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim, France*, 1,827 (1960)
8. C. E. Barnes, W. O. Ney, and W. R. Nummy, *U. S. Pat.* 2,809,958 [C. A. **52**, 19, 252 (1958)]
9. Monsanto Chemical Co., *Brit. Pat.* 908, 772 [C. A. **58**, 4,697 (1963)]
10. H. G. Clark and W. B. Black, *U. S. Pat.* 3,069, 392 [C. A. **58**, 8,057 (1963)]
11. D. Taber, *U. S. Pat.* 3,135,719 [C. A. **61**, 5, 808 (1964)]
12. B. Jung and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 525 (1976)
13. P. A. Jarovitsky, *U. S. Pat.*, 3,681,294 [C. A. **77**, 115,121 (1952)]
14. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld, and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**,1, 363 (1964)
15. W. Griehl and S. Schaaf, *Makromol. Chem.*, **32**, 170 (1959)
16. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld, and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1,299 (1957)
17. S. Chrzczonowicz, M. Wlodarczyk, and B. Ostaszewshi, *Makromol. Chem.*, **38**, 159 (1960)
18. G. Falkenstein and H. Dorfel, *Makromol. Chem.*, **127**, 34 (1969)
19. S. Barzakay, M. Levy, and D. Vofsi, *J. Polym. Sci., Pat. B*, **3**, 601 (1967)
20. J. H. Park, B. Jung, and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 167 (1980)
21. J. K. Yoo, B. Jung, and S. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **4**, 242 (1980)