

Lactams 의 중합 제 7 보
Pyrrolidone 의 Oligomer 를 개시제로 한
2-Pyrrolidone 의 음이온 중합

김 형 백 · 서 길 수 · 최 삼 권*

한국 과학원 화학과

(1979년 8월 13일 접수)

Polymerization of Lactams VII.
The Anionic Polymerization of Pyrrolidone Using an
Oligomer of Pyrrolidone as an Initiator

H. B. Kim, G. S. Sur, and S. K. Choi

Department of Chemistry
Korea Advanced Institute of Science

(Received August 13, 1979)

요약 : 2-pyrrolidone 의 oligomer 를 합성하고 이것을 개시제로 하여 음이온 중합을 시도하여 oligomer 의 개시제로서의 효과와 중합체의 물리적 성질을 조사하였다.

2-pyrrolidone K-salt의 농도를 거의 9 mole%로 일정하게 하고 CO₂/K mole ratio를 변화시켜 중합시킨 결과 CO₂/K mole ratio가 0.41일때 가장 좋은 conversion과 고유 점도(3.5 dl/g)을 얻었다.

중합 반응시간이 길어도 percent conversion과 고유 점도는 CO₂/K mole ratio에 무관하여 거의 일정하였다.

ABSTRACT: An oligomer of 2-pyrrolidone was synthesized by the reaction of potassium pyrrolidonate with carbone dioxide in benzene 35°C.

The anionic polymerization of 2-pyrrolidone with oligomer of 2-pyrrolidone as an initiator and potassium hydroxide as a catalyst was attempted in order to study their catalytic effect and physical properties of the resulting polymer.

When the concentration of pyrrolidone postassium salt was 9 mole percent and CO₂/K mole ratio was changed, high conversion and high inherent viscosity (3.5dl/g) were obtained.

I. 서 론

2-pyrrolidone은 five membered lactam으로서 열역학적으로 안정하기 때문에 thermal ring opening에 의한 중합은 일어나지 않는다고 알려져 왔으나, 1951년 Ney와 그의 공동 연구자들의 Polyvinyl pyrrolidone 연구중에 발견되어¹ Nylon 4는 많은 학자들에 의해 연구되어 왔다.

2-pyrrolidone의 중합이 ϵ -caprolactam과는 달리 hydrolytic polymerization으로는 중합반응이 일어나지 않는다고^{2,3,4} 하였으나 그후 2-pyrrolidone이 염기성 촉매에 의해 음이온 중합이 가능하다는 것이 밝혀졌고^{5,6,7}, Sekiguchi^{8,9,10}와 Hall¹¹ 등에 의해 알칼리 촉매와 N-acyllactam과 같은 개시제를 사용한 중합에 관한 연구^{12~15}가 이루어졌다. Tani, Konomi 등은 알칼리 금속이나 알칼리 금속 수산화물 대신에 $KAlEt_4$, $NaAlEt_4$ 등을 촉매로 사용하고 diphenyl ketene, ester, 및 lactone 등을 개시제로 사용하여 중합을 시도하였다^{16,17}.

ϵ -caprolactam과 2-pyrrolidone의 음이온 중합에 관해서는 공통적인 반응 mechanism이 제시되었고 ϵ -caprolactam에서 사용되던 개시제를 2-pyrrolidone이나 piperidone에도 사용되었다¹⁸. 또한 동일한 개시제를 사용하여 ϵ -caprolactam과 2-pyrrolidone의 공중합에 관해서도 연구되었다^{19,20}.

2-pyrrolidone의 음이온 중합에 있어서 다른 알칼리 금속이나 그들의 수산화염보다 KOH와 NaOH가 반응성이 가장 크다고 보고²¹ 되어 있으며 중합의 최적 온도는 50°C로 보고되어 있다²².

Carl Barnes는 alkali;metalspyrrolidonate를 촉매로 사용하고 개시제로서 carbon dioxide를 가하면 고분자의 Nylon 4 합성에 촉진작용이 있다는 것을 지적하였다²³.

일반적으로 N-carbonyl lactam과 같은 작용기를 가진 분자는 lactam의 음이온 중합에 좋은 개시제로 알려져 있는데¹¹ 말단기가 N-carbonate salt로 되어 있을 경우는 N-acyl type와 달리 trans-initiation을 방지할 수 있어 분자량이 비

교적 고르고 큰 새로운 고분자를 얻을 수 있다고 한다^{24,25}.

Carbon dioxide를 개시제로 사용하여 새로운 Nylon 4의 합성에 대한 연구는 본 연구실에서 활발히 진행되어 왔고²⁴, 2-pyrrolidone의 oligomer를 개시제로 한 중합연구는 아직까지 보고된 바 없으므로 본 연구는 2-pyrrolidone의 potassium salt를 포함하는 2-pyrrolidone에 벤젠을 용매로 하여 carbon dioxide를 가하여 2-pyrrolidone의 oligomer를 합성하고 이것을 개시제로 하여 50°C에서 음이온 중합을 시도하였다. 먼저 개시제인 oligomer의 생성을 확인하고 개시제와 촉매의 농도를 변화시켜 중합체의 percent conversion 중합속도, 고유점도와 최적조건을 알아 보았다.

II. 시료 및 실험 방법

II-1. 시료 및 실험 장치

시료 및 실험장치는 전보²⁴와 같다.

II-2. 실험

II-2-1. 개시제의 합성

10g의 potassium hydroxide를 110g의 2-pyrrolidone(일본 와코순약, 시약특급)에 가하고 물을 완전히 제거하기 위해 감압하에서 90°C로 가열하였다. Pyrrolidone K-salt 혼합물을 35°C로 식히고 dry 벤젠 250ml를 가하고 약 1.6l의 CO₂를 bubbling하면서 20분간 반응계에 정량적으로 주입하였다(Table 1. 참조).

이 반응의 벤젠-단량체용액은 걸러서 제거하고 벤젠에 녹지않고 침전된 pyrrolidone의 oligomer인 개시제를 dry 벤젠으로 3-4번 씻고 100ml dry 헥산으로 3번 정도 세척하였다.

생성물을 soxhlet extractor에 옮기고 단량체를 완전히 제거하기 위하여 n-헥산으로 10시간 정도 추출하였다.

생성된 개시제를 vacuum oven에서 온도를 20°C 정도로 유지하여 용매를 제거하여 약 12g의 흰 분말의 개시제를 얻었다.

II-2. 중합 및 분석

2-Pyrrolidone K-salt 용액을 정량의 개시제가

Table I. Effect of CO₂/K Ratio on Polymerization

Catalyst		Initiator			Polymerize		Reaction time	Conversion	Inherent Viscosity
Pyrrolidone, (mmole)	KOH (mmole)	Total, CO ₂ (g)	k (mmole)	k (mmole)	Total k (mmole)	CO ₂ /k	hr.	%	dI/g
78	5.6	0.25	1.5	1.5	7.1(9.1%)	0.21	6	11	0.9
							12	20	2.9
							24	38	3.8
							48	42	3.7
							72	43	3.4
78	5.1	0.37	2.2	2.2	7.3(9.4%)	0.30	6	10	0.7
							12	17	2.8
							24	30	3.7
							48	42	3.7
							72	44	3.6
78	4.3	0.5	3.0	3.0	7.3(9.4%)	0.41	6	10	0.6
							12	13	2.5
							24	31	3.5
							48	45	3.5
							72	47	3.8
78	2.7	0.75	4.5	4.5	7.4(9.5%)	0.58	6	4	0.5
							12	8	2.0
							24	17	3.3
							48	33	3.4
							72	38	3.6

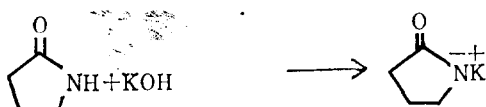
들어 있는 test tube에 가하여 질소를 통과시킨 후 봉하여 50°C oven에서 중합(전보²⁴ 참조)시켰다. 분석방법은 전보²⁵에 자세히 밝혔다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 개시제의 확인

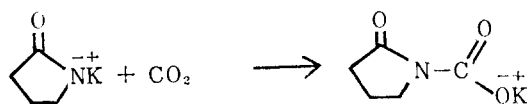
III-1-1. 개시제의 합성

2-Pyrrolidone에 KOH를 가하여 감압하에서 90°C로 가열하면 2-pyrrolidone K-salt가 생성된다.

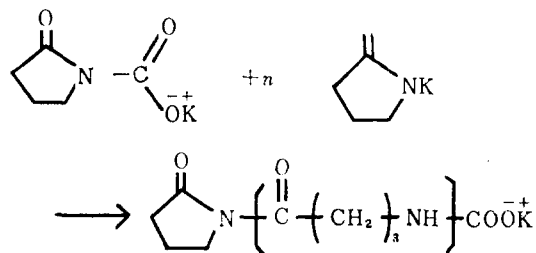


2-Pyrrolidone의 K-salt를 벤젠을 용매로 하고 CO₂를 약 20분간 35°C에서 통과시키면 개시제

인 pyrrolidone N-carboxylate가 생성된다.

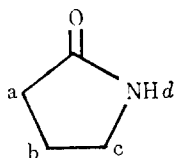


이 Pyrrolidone N-carboxylate에 몇분자의 pyrrolidone anion의 친핵성 공격에 의하여 벤젠 용액에서 침전되는 oligomer를 분리하여 개시제로 사용하였다.



III-1-2. 2-Pyrrolidone과 개시제의 NMR Spectrum

2-pyrrolidone과 생성된 개시제의 NMR spectrum을 비교한 것이 Fig. 1.와 Fig. 2.에 각각 있다.



- a. b (2.2 multiplet, 4H)
c (3.4 triplet, 2H)
d (7.7 singlet, 1H)

생성된 개시제를 2-pyrrolidone monomer와 spectrum과 비교하면 3.0 ppm 부근에 ring이 개환되어 생기는 proton의 chemical shift가 multiplet로서 더 나타나며 2-pyrrolidone monomer의 2.2 ppm과 3.4 ppm에서 나타나는 proton의 chemical shift가 개시제의 경우는 0.4 ppm 정도 down field로 shift함을 보아 2-pyrrolidone의

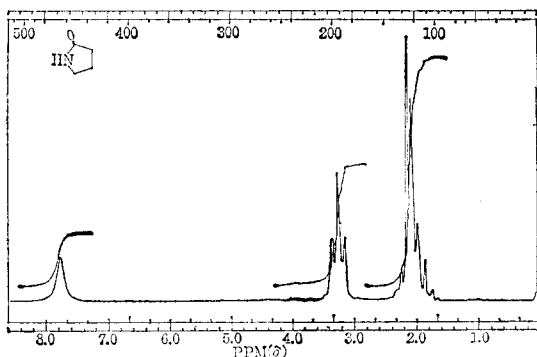


Figure 1. NMR spectrum of 2-pyrrolidone.

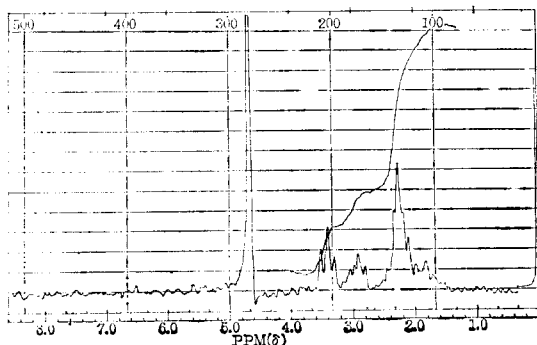


Figure 2. NMR spectrum of 2-pyrrolidone oligomer (solvent D₂O).

질소 원자에 carbonyl group이 치환되어 있음을 알 수 있다.

III-1-3. 2-pyrrolidone과 개시제의 IR Spectrum

Fig. 3은 2-pyrrolidone의 IR spectrum이고 Fig. 4는 개시제의 IR spectrum이다.

Figure. 3 : 2-pyrrolidone (neat)

3300cm⁻¹ (N-H stretching)

2900cm⁻¹ (C-H stretching)

1680cm⁻¹ (Amide $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{matrix}$ stretching)

950-1000cm⁻¹ (5 membered ring vibration)

Figure. 4 : 개시제 (KBr)

2900cm⁻¹ (C-H stretching)

1660cm⁻¹ (Amide $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{matrix}$ stretching)

1570-1410cm⁻¹ (carboxylate anion stretching)

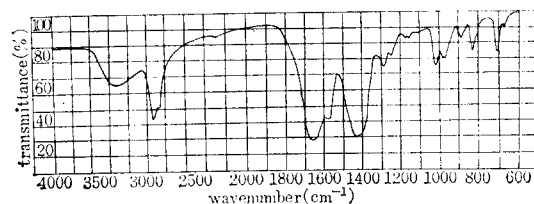


Figure 3. IR spectrum of 2-pyrrolidone.

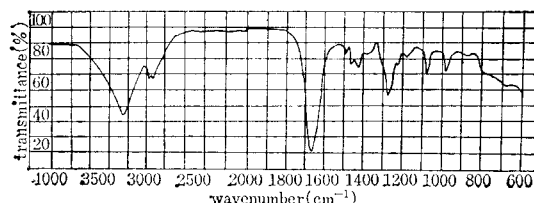


Figure 4. IR spectrum of 2-pyrrolidone oligomer (KBr).

개시제의 IR spectrum을 보면 2-pyrrolidone에서는 볼 수 없었던 carboxylate anion의 symmetric과 unsymmetric stretching band가 나타나므로 말단기가 carboxylate기로 되어있음을 알 수 있었다.

이상과 같이 NMR과 IR spectrum으로서 개시제를 확인하였고 이 개시제가 알코올에도 녹을 정도로 분자량이 적은 oligomer임을 알 수 있었다.

II-2. 2-pyrrolidone의 용이온 중합

(2-pyrrolidone oligomer를 개시제로 사용한)

2-pyrrolidone에 대한 K^+ 이온의 농도를 9~9.5mole%로 거의 일정하게 하고 CO_2/K^+ mole ratio를 0.21, 0.30, 0.41, 0.58로 정하여 시간에 따른 percent conversion과 점도를 측정하였다(Table. I).

여기서 CO_2 는 개시제의 말단기에만 결합되어 있으므로 CO_2 의 몰수는 2-pyrrolidone oligomer의 몰수와 같으며 K^+ 는 촉매인 2-pyrrolidone K-salt와 pyrrolidone oligomer의 말단기에 있는 K-salt 몰수와의 합이다.

III-2-1. 중합 속도에 미치는 CO_2/K mole ratio의 영향

72시간 동안 관찰된 중합속도를 Fig. 5에 도시하였다. 2-Pyrrolidone K-salt의 농도가 증가할수록 (낮은 CO_2/K) percent conversion이 증가함을 관찰할 수 있었다. 그러나 이러한 conversion의 maximum 속도가 중합반응 전체를 통해 일정하게 유지되지 않고 감소하여 72시간에 도달하면 거의 변하지 않음을 볼 수 있는데 이것은 중합반응이 일어나는 동안에 반응물과 촉매가 소모되는 반응의 특성으로서 2-pyrrolidone 중합의 경우 potassium ion(K^+)이 고분자사슬의

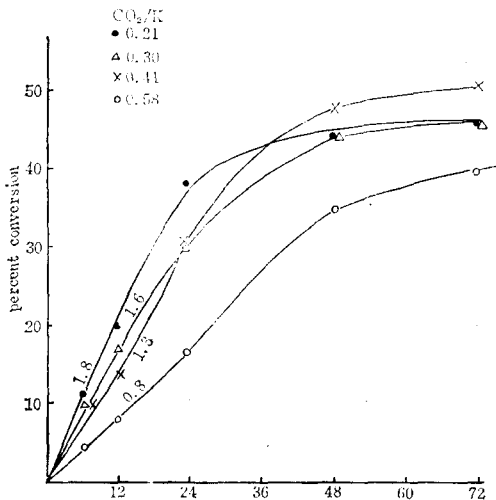


Figure 5. Effect of CO_2/K mole ratio on polymerization rate.

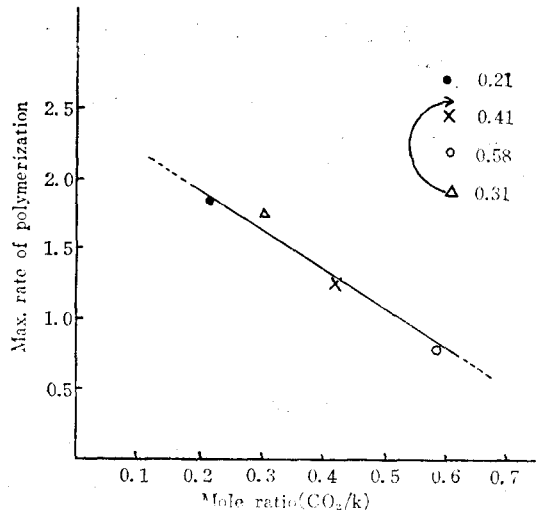


Figure 6. Effect of CO_2/K mole ratio on maximum rate of polymerization.

비 평형 상태로 인해 움직일수 없거나 중합체가 성장함에 따라 diffusion의 방해를 받는다는 것을 의미한다.

또한 단량체의 농도는 중합반응이 진행됨에 따라 감소하므로 반응할 수 있는 2-pyrrolidone K-salt의 재생이 더욱 어려워질 것으로 생각된다. Fig. 6은 초기 maximum 속도와 CO_2/K mole ratio의 관계를 도시한 것인데 2-pyrrolidone K-salt의 농도가 클수록 중합속도가 빠름을 알 수 있다.

III-2-2. CO_2/K mole ratio가 percent conversion에 미치는 영향

CO_2/K mole ratio에 따른 percent conversion을 Fig. 7에 도시하였다. 중합 반응시간이 길면 CO_2/K mole ratio에 따라 percent conversion은 거의 비례함을 볼 수 있다.

따라서 중합시간이 충분히 길어지면 CO_2/K mole ratio에 관계없이 percent conversion은 거의 일정하다는 것을 알 수 있다.

III-2-3. 점도에 미치는 $CO_2/mole$ ratio의 영향

고유점도, 중합시간, CO_2/K mole ratio 사이의 관계를 Fig. 8에 도시하였다.

고유점도와 CO_2/K mole ratio간에 거의 linear한 역비례 관계가 있음을 보여준다. 24, 48, 72 시간 동안 중합시켰을 때, 낮은 CO_2/K mole

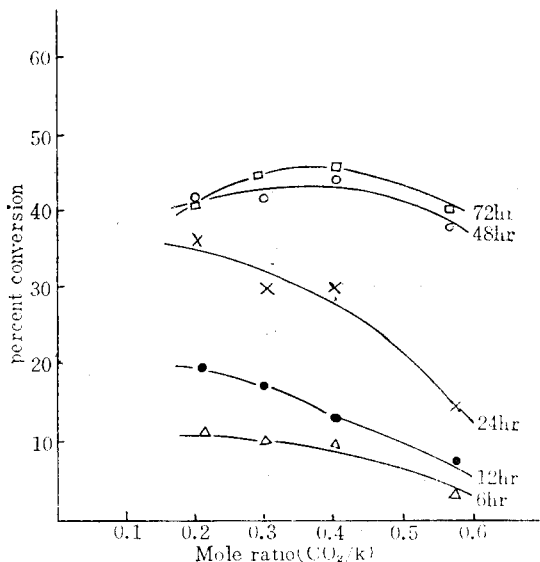


Figure 7. Effect of CO_2/K mole ratio on percent conversion.

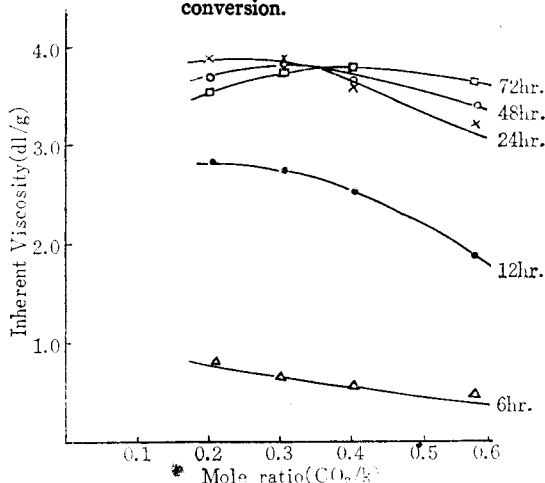


Figure 8. Effect of polymerization time and CO_2/K mole ratio on inherent viscosity.

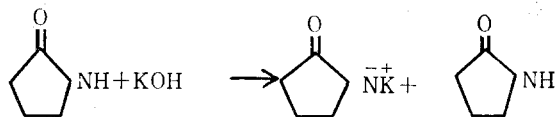
ratio에서는 중합시간이 길수록 중합체의 점도가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 2-pyrrolidone K-salt가 촉매로서 낮은 CO_2/K mole ratio에서 크브로 중합 말기에는 pyrrolidone ring의 carbonyl 탄소에 공격할 확률이 적고 고분자 사슬의 carbonyl 탄소를 공격하여 해중합이 일어나는 때문이라고 생각된다.

또한 72시간에서처럼 중합 반응 시간이 길면 고유 점도는 CO_2/K mole ratio에 무관하여 거의

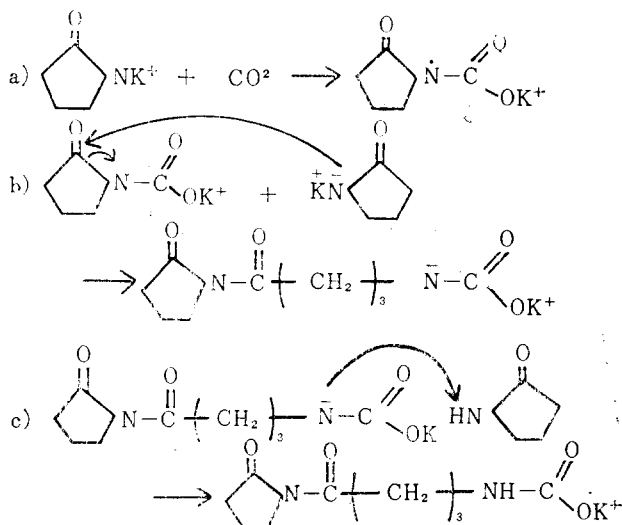
일정함을 볼 수 있다.

III-3. 중합 반응 Mechanism

2-pyrrolidone의 금속염은 다음과 같이 KOH와 처리하여 생성된 2-pyrrolidone K-salt가 촉매로서 친핵 반응을 한다.



개시제인 2-pyrrolidone oligomer는 2-pyrrolidone K-salt 용액에 용매로서 벤젠을 가하고 CO_2 를 가하면 생성된다.

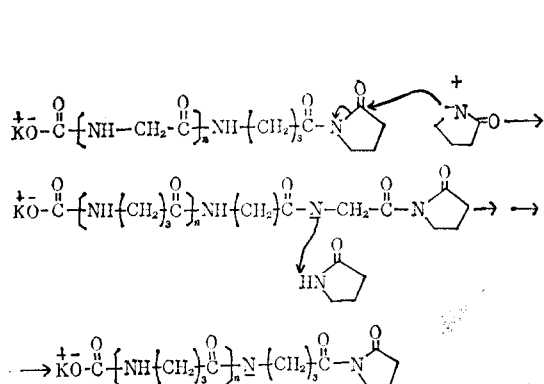


다시 b와 c 과정을 몇번 되풀이 하여 2-pyrrolidone oligomer가 benzene 용액에 침전된다.

III-3-2. 성장반응

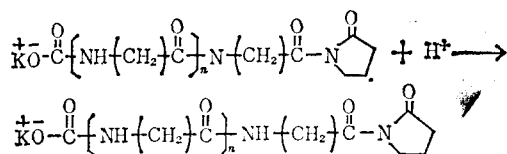
개시 반응에 의하여 재생된 촉매는 다시 imide of the right carbonyl carbon을 공격하여 개환중합을 계속한다.

촉매인 pyrrolidoneate anion이 계속 재생되므로 이같은 반응이 계속되어 poly-pyrrolidone 이 합성된다.



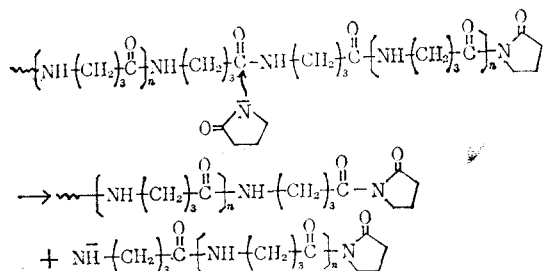
III-3.3. 중합의 정지

정지 반응은 protic solvent(물, alcohol, 약산)을 가하여 이루어지는데 이것은 다음과 같이 pyrrolidone anion이나 imino anion이 proton을 abstract하여 중화되기 때문이다.

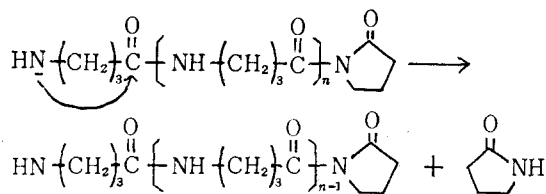


III-3.4. 중합에 따른 부반응

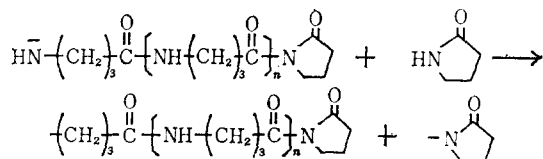
중합이 개시되어 성장 반응이 이루어짐에 따라 상대 점도가 떨어지는 현상도 보여주고 있는데 이것은 성장 단계에서 pyrrolidone anion의 diffusion이 어려워져 말단기를 공격하지 않고 인근의 성장 과정에 있는 중합체의 amide carbonyl carbon을 공격하여 일어난다고 생각된다.



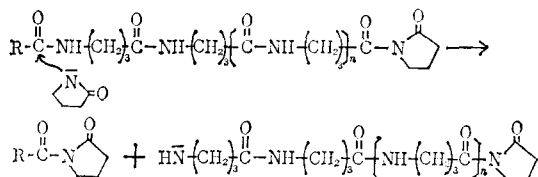
여기서 생긴 amine anion이 다음과 같이 unzipping이 일어나 단량체가 재생된다.



또는 2-pyrrolidone으로부터 수소를 abstract하여 amine이 형성된다.



따라서 중합의 부반응으로 인해 중합속도와 중합도가 떨어진다. 만일 N-acyl type의 개시제를 사용할 경우에는 trans initiation이 일어나 중합체의 분자량 분포가 넓어진다.



III-4. 중합체의 Infrared Spectrum과 Differential Scanning Calorimeter.

IR spectrum (Fig. 9)을 보면 3300cm⁻¹에서 N-H stretching band, 3060cm⁻¹와 2900cm⁻¹에서 C-H stretching band가 나타나며 1640cm⁻¹와 1540cm⁻¹에서 carbonyl stretching band가 보인다.

950~1000cm⁻¹에서 나타나는 band는 lactam의 ring size에 따른 특성 band로서 고분자의 말단에 2-pyrrolidone ring이 그대로 남아 있음을

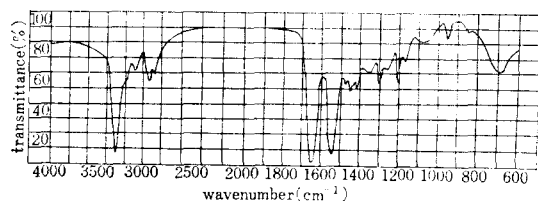


Figure 9. IR spectrum of nylon 4.

의미한다.

DSC curve (Fig. 10)를 보면 261°C에서 melting point가 나타나며 290°C 부근에서 degradation point가 보이고 있다.

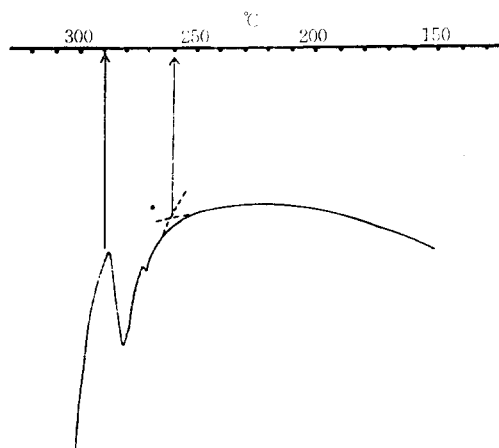


Figure 10. Differential scanning calorimeter of nylon 4.

IV. 결 론

2-Pyrrolidone oligomer인 개시제를 합성하여 음이온 중합을 시켰으며 oligomer의 개시제로서의 효과와 중합체의 물성과 percent conversion에 대하여 고찰하였다.

2-Pyrrolidone의 K-salt에 벤젠을 용매로 하고 CO₂를 35°C에서 20분간 통과시키면 2-pyrrolidone의 oligomer인 개시제가 생성된다. 이 oligomer를 pyrrolidone의 음이온 중합의 개시제로 사용하여 중합을 시도하여 본결과 개시제로서의 활성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

축매인 2-pyrrolidone K-salt의 농도를 9mole% 정도로 고정시키고 50°C에서 CO₂/K mole ratio를 0.21, 0.30, 0.41, 0.58로 변화시키면서 중합시킨 결과 0.41일때 가장 percent conversion이 높았으며 중합시간에 따른 고유점도는 3.5 dl/g)로서 거의 일정하였다. 이것은 다른 N-acyl type의 개시제보다 점도가 매우 큰 것인데 말단기의 carboxylate anion의 electronic effect에 의해 중합초기의 성장 반응이 잘 일어나고 trans-initiation이 방지되기 때문이라 생각된다.

CO₂/K mole ratio가 낮을 때는 반응 초기에 높은 고유 점도를 얻었으며, 시간이 경과함에 따라 감소함을 볼 수 있었다.

생성된 개시제는 공기와 접촉시키지 않으면 보존시간이 오래 경과하여도 개시제로서의 효능을 잃지 않고 거의 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Reference

1. W. O., Ney, Jr. W. R. Nummy and C. E. Barnes, *U.S. Patent* 2, 638, 463(1953).
2. W. H. Carothers and G. J. Berchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5289(1930).
3. P. A. Small, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1717(1955).
4. F. S. Dainton and R. J. Ivin, *Quart., Revs.*, **12**, 82(1958).
5. C. E. Barnes, W. O. Ney, and Jr. W. R. Nummy, *U.S. Patent* 2, 711, 398(1955).
6. M. Crowther, *U.S. Patent* 2, 734, 043(1956).
7. W. O. Ney, and M. Crowther, *U.S. Patent* 2, 739, 956(1956).
8. S. Murahashi, H. Yuki, and H. Sekiguchi, *Ken-Kya Sho Mempo*, **10**, 88(1957), *Symposium on Synthetic fibers*, (Gosei Sent Rombunshu, Japan) 1956, Osaka, *Ed. Chem. Soc. Japan*, p.11, 1956.
9. G. Champetier and H. Sekiguchi, *C.R. Acad. Sci (Paris)* **249**, 108(1959).
10. H. Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim France*, **1**, 835(1960).
11. H. K. Hall, Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6, 404(1958).
12. W. E. Handford and R. M. Joyce, *J. Polymer Sci.*, **3**, 967(1948).
13. O. Wichterle, *J. Polymer Sci.*, **30**, 479(1958).
14. N. Yoda, *J. Polymer Sci., part A-1*, **4**, 301(1966).
15. S. Barzakay, M. Levy and D. Vofsi,

- J. Polymer Sci., Part A-1*, **4**, 2211(1966).
16. Hisaya Tani, Tuyoshi Konomi, *J. Polymer Sci., A-1*, **6**, 2, 295(1968).
17. Tuyoshi Konomi, Hisaya Tani, *J. Polymer Sci., part A-1*, **7**, 2, 255(1969).
18. H. Seikiguchi, B. Coutin, *J. Polymer Sci.*, **11**, **1**, 601(1973).
19. Fumio Kobayashi, Koichimatsuya, *J. Polymer Sci.*, **1**, 111, (1963).
20. S. Barzakay, M. Levy, and D. Vofsi, *J. Polymer Sci.*, A-1, **5**, 965(1967).
21. H. Yumoto, N. Ogata, *Bull Chem. Soc., Japan*, **31**, 913(1958).
22. P. Wittner and H. Gerrens, *Makromol. Chem.*, **89**, 27(1965).
23. V.S. Patent 3, 016, 367.
24. B. Jung and S.K. Choi, *J. Korean. Chem. Soc.*, **20**, 525(1976).
25. Y.W. Park and S.K. Choi, *ibid in press*.