

CS₂/KOH 촉매작용에 의한 2-Pyrrolidone 음이온중합

류지강, 정 발*, 최삼권

한국 과학원 화학과 · 대전기계창

(1980년 3월 31일 접수)

Anionic Polymerization of 2-Pyrrolidone by CS₂/KOH Catalysis

J. K. Yoo, B. Jung*, and S. K. Choi

Department of Chemistry Korea Advanced Institute of Science

*Daejeon Machine Depot

(Received March 31, 1980)

요약 : CS₂/KOH 촉매작용을 사용하여 여러가지 조건하에서 pyrrolidone 을 음이온 중합시켰다. KOH 농도, CS₂/KOH 몰비, 중합온도 및 시간의 영향을 조사하였다. 중합수율을 측정하고 중합 속도식을 유도하여 중합속도상수를 구하였다. 점도는 96% 진한황산을 용매로 사용하여 측정하였다.

중합수율은 CS₂/KOH 몰비가 증가함에 따라 증가하다가 CS₂/KOH 몰비가 0.4를 넘으면 오히려 감소한다. 중합속도 상수는 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나 중합수율은 30°C의 경우가 50°C의 경우보다 높았다. 개시제의 농도가 낮을수록 점도는 증가하는 현상을 나타내었다.

ABSTRACT The anionic polymerization of 2-pyrrolidone was carried out by using CS₂/KOH as an initiator-catalyst under various conditions.

The effects of KOH concentration, CS₂/KOH mole ratio, temperature and time were examined. The yield of polymerization was determined and the polymerization was derived and inherent viscosity was obtained by using 96% conc. sulfuric acid as a solvent.

It was observed that the percent conversion increased as increasing CS₂/KOH mole ratio, but decreased when CS₂/KOH mole ratio was higher than 0.4. The rate of polymerization at 30°C is similar to that at 50°C, but equilibrium percent conversion is higher at 30°C than that at 50°C. As the concentration of initiator decreased, inherent viscosity of the resulting polymer increased.

1. 서 론

Pyrrolidone의 음이온중합은 1953년¹ 이래 많은 연구가 시도되고 있다. 음이온중합을 위한 촉매로는 NaOH, KHCO₃, K₂CO₃, KOH 등이 사용될 수 있으나 KOH를 사용하였을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있다². 그러나 촉매만을 사용하였을 때는 중합속도가 느리며 중합수율도

저조하다. 이러한 단점을 제거하기 위하여 촉매와 함께 개시제를 사용하는데 개시제의 종류로는 N-acyl 형태(구형태)^{4~11}와 염형태(신형태)^{12~14}로 나눌 수 있다. 전자의 개시제를 사용하였을 경우는 중합속도가 빠르나 분자량이 낮은 중합체가 얻어지며 후자의 개시제를 사용하였을 경우는 중합속도는 느리나 분자량이 높은 중합체가 얻어진다. 이러한 단점을 제거하기 위하여

여러 연구가 시도되고 있으며, 본연구에서도 CS₂/KOH 촉매작용을 사용하여 이상의 문제점을 극소화시키는 방법에 중점을 두었다.

본 연구에서는 여러가지 중합조건을 변화시키면서 CS₂/KOH 촉매작용을 사용하여 pyrrolidone을 중합시키고 중합반응기구를 고찰하며 중합속도식을 유도하고 수율 및 점도를 측정하여 그 촉매작용의 효과를 조사하는 것에 목적을 두었다.

2. 실험

2-1. 실험재료

단량체, 촉매, 용매는 전보와 같은 방법으로 정제하였으며 개시제로는 CS₂(일본 와코순약, 시약 1급, 함량 98%이상)을 질소 대기하에서 분별증류하여 즉시 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 중 합

Pyrrolidone에 일정량의 KOH를 가한 후 2-3

mmHg의 감압하에서 서서히 가열하여 약 90°C에 이른 후 2시간정도 온도를 유지하여 생성되는 물을 제거하면 pyrrolidone의 칼륨염 용액이 합성된다.

반응계를 서서히 상온까지 냉각한후 질소 대기하에서 일정량의 CS₂를 담아놓은 시험관에 계산량의 촉매용액을 옮겨담고 시험관내의 공기를 질소로 치환시키고 고무마개로 막아 30, 50°C의 항온조에서 일정시간 중합시켰다.

2-2-2. 중합수율 및 점도측정

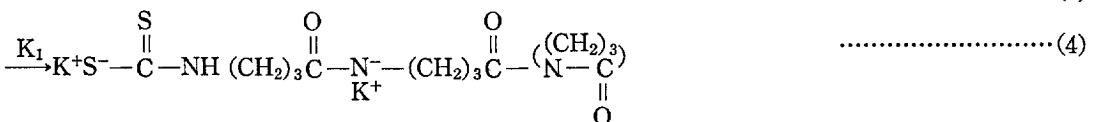
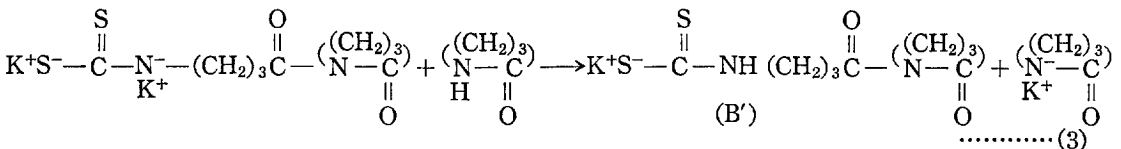
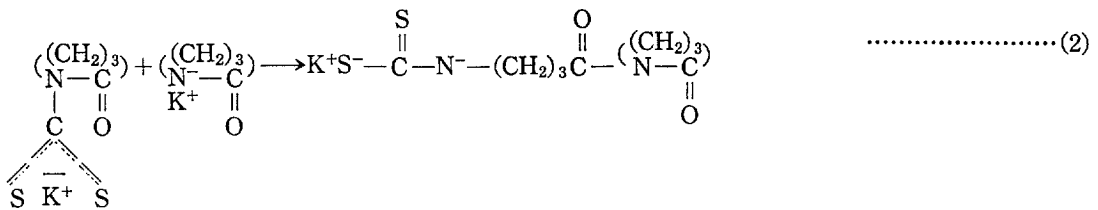
전보¹²와 같은 방법으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 중합반응 기구

CS₂/KOH 촉매작용에 의한 중합반응기구는 scheme 1과 같이 추정할 수 있다.

Pyrrolidone의 칼륨염용액에 개시제로 CS₂를 가하면 potassium thiocarboxylate가 형성된다(1).



Scheme 1. Reaction mechanism of 2-Pyrrolidone.

만일 CS_2/KOH 몰비가 1 보다 크면 중합계 내의 촉매인 칼륨염이 완전히 소비되므로 중합반응이 일어나지 않는다. Potassium thiocarboxylate는 황원자의 d 궤도효과에 의하여 negative charge가 양 황원자에 비국지화되어 있으므로 카르보닐기 탄소가 활성화되어 pyrrolidone의 칼륨염에 의한 친핵성공격에 의하여 개환된다¹⁵(2). 생성된 열린사슬내의 음이온은 pyrrolidone과의 양성자교환반응에 의하여 중화되며 촉매는 재생된다(3). 재생된 촉매는 다시 중합체 말단의 고리카르보닐기의 탄소를 공격하여 개환시키며 촉매가 중합체 말단에 고리형태로 결합한다(4). 이상의 친핵성공격과 양성자 교환반응이 되풀이되어서 전파반응이 진행된다. 종말반응은 물이나 알콜올과 같은 양성자성용매를 가함으로써 일어난다.

3-2. 중합속도식

중합계내에 개시제를 가하지 않고 중합을 시킬 때 유발기간이 있다고 알려져 있으며 개시제의 종류에 따라 유발기간이 변화한다고 보고되고 있다^{16~20}.

그러나 CS_2/KOH 촉매작용을 사용한 경우 중합유발기간은 관측할 수 없었으며 따라서 개시속도는 중합속도에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 또한 전파단계의 친핵성 공격반응과 양성자 교환반응의 속도를 비교하여 볼 때 양성자 교환반응이 더 빠르므로²¹ 율속단계 반응단계 반응은 친핵성 공격반응이라 할 수 있다. 따라서 중합 속도식은 (4)식으로부터 유도될 수 있다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_1 [A][B'] \quad (5)$$

$$K_1 \approx K_p, [B'] = [B] = [\text{CS}_2]$$

$$\begin{aligned} [A] &= [\text{Pyrrolidone의 칼륨염 농도}] \\ &= [\text{중합계에 투입한 KOH의 농도}] \\ &\quad - [\text{그후 도입한 CS}_2\text{의 농도}] \\ &= [\text{KOH}] - [\text{CS}_2] \end{aligned}$$

식(5)는 다음과 같이 바뀌 쓸 수 있다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = K_p ([\text{KOH}] - [\text{CS}_2]) [\text{CS}_2]$$

$$= K_p [\text{KOH}] (1-R) [\text{CS}_2]$$

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

$$\text{단 } R = [\text{CS}_2] / [\text{KOH}]$$

위의 식으로부터 $-d[M]/dt$ 와 $[\text{KOH}]^2(1-R)$ R을 좌표축으로 잡아 기울기로부터 구한 중합속도상수는 30°C 와 50°C 의 경우 $23\text{l}/\text{mole}\cdot\text{min}$ 로 거의 비슷한 값을 얻었다.

3-3. 중합에 영향을 미치는 인자

3-3-1. KOH의 농도

중합반응기구나 중합속도식을 고찰하면 KOH의 농도가 중합에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

KOH의 농도가 증가하면 촉매, 즉 활성화 단량체의 농도도 증가한다. 따라서 propagating species와의 충돌회수가 증가하여 중합수율이

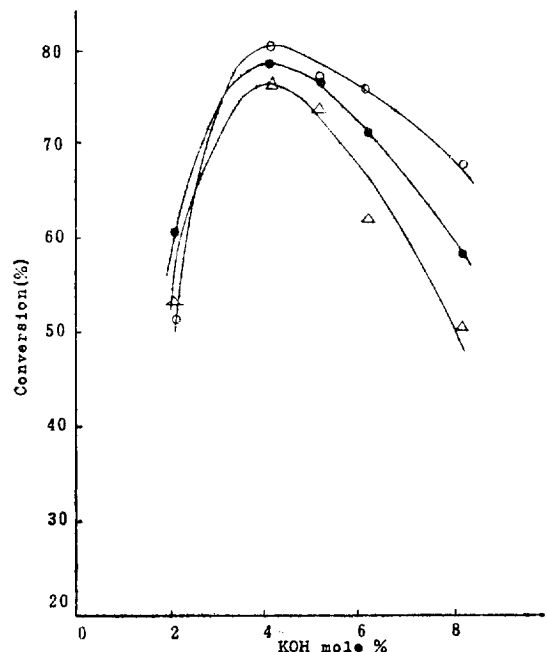


Figure 1. Effect of KOH concentration on conversion. polymerization time: 5 days. Temp.: 30°C
 CS_2/KOH (○ : 0.2, ● : 0.4, △ : 0.6)

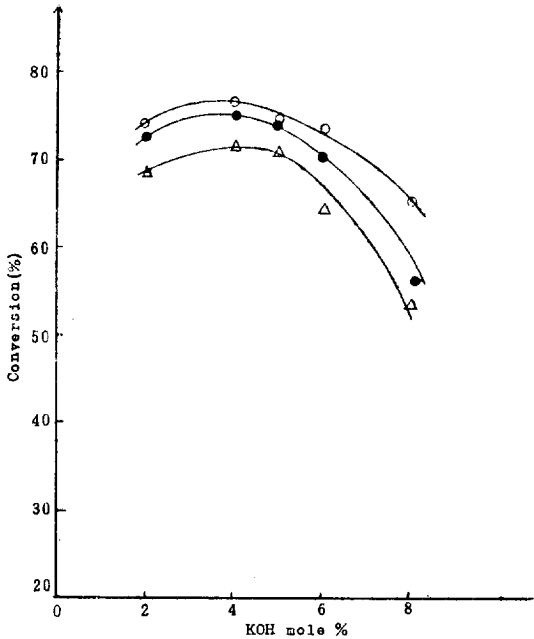


Figure 2. Effect of KOH concentration on conversion.
Polymerization time : 5days, Temp. : 50°C
CS₂/KOH (○ : 0.2, ● : 0.4, △ : 0.5)

증가한다. 그러나 단량체의 농도가 희박하여진 중합말기에는 중합체 열린 사슬내의 음이온과 pyrrolidone 간의 양성자 교환반응이 어려우므로 열린 사슬내의 음이온이 다른 열린 사슬내의 카르보닐기 탄소를 공격하여 해중합이 일어나게 된다. 또한 pyrrolidonate 음이온이 열린 사슬내의 카르보닐기 탄소를 공격하여 해중합이 일어나기도 한다. 이러한 현상은 KOH의 농도가 클수록 더 잘 일어나게 된다. 따라서 중합수율이 감소된다.

실험결과 KOH의 농도가 4mole% 일 때 최대 수율을 얻었다(Fig. 1, 2).

CS₂/KOH 몰비를 고정시키고 KOH의 농도를 증가시키면 촉매와 개시제의 농도가 증가된다. 따라서 중합체의 분자수가 증가하게되므로 중합도가 감소하여 점도는 감소하는 경향을 나타낸다(Fig. 3, 4).

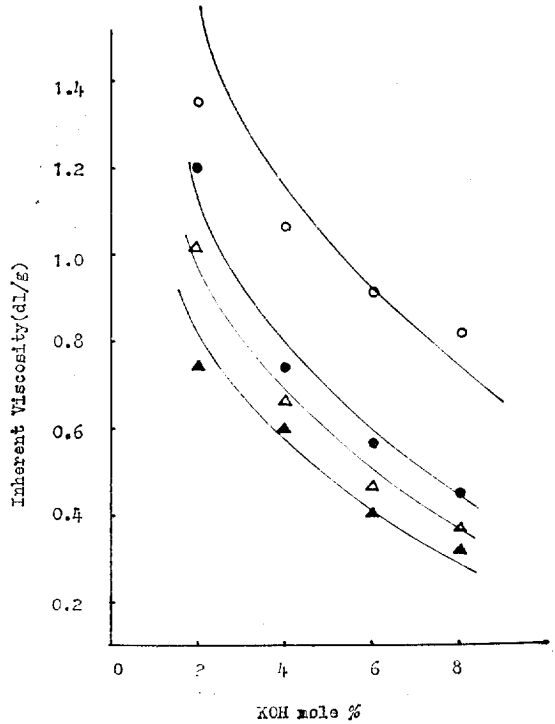


Figure 3. Effect of KOH concentration on inherent viscosity.
Temp : 30°C, Polymerization Time : 5days
CS₂/KOH (○ 0.2, ● 0.4, △ 0.5, ▲ 0.6)

3-3-2. CS₂/KOH 몰비

KOH의 농도가 낮은 2mole%에서는 CS₂/KOH 몰비가 0.3인 경우 최대수율을 얻었으나 KOH의 농도가 커질수록 수율이 최대가 되는 CS₂/KOH 몰비가 작아진다(Fig. 5). 이유는 대략 2가지로 추측할 수 있다. 첫째, 개시반응 및 전파반응이 발열적으로 일어나 활성화종이 일부 파괴되었을 가능성이 있으며, 둘째, KOH의 농도가 높으면 중합말기에 해중합이 일어날 가능성이 커지기 때문이다.

KOH의 농도가 일정할 때 CS₂/KOH 몰비가 0.5인 경우 중합속도가 가장 빨라야 한다는 것을 중합속도식으로부터 알 수 있다. 실험결과

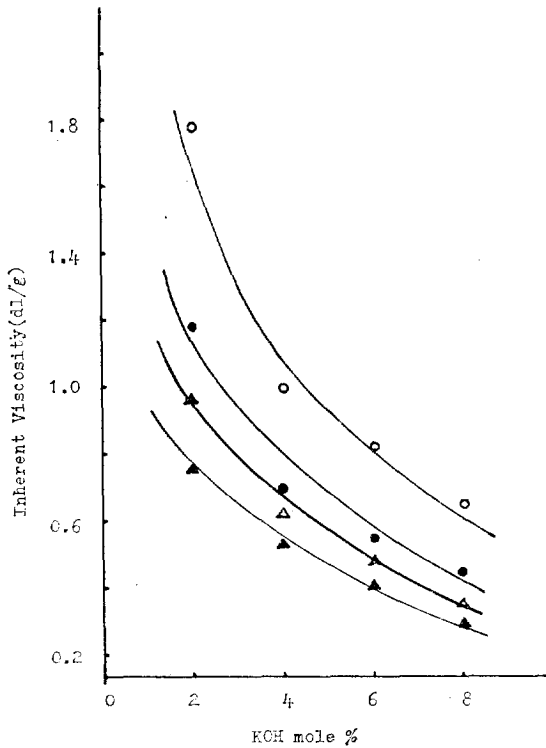


Figure 4. Effect of KOH concentration on inherent viscosity.

Temp : 50°C, Polymerization time : 5days
CS₂/KOH (○0.2 ●0.4 △0.5 ▲0.6)

CS₂/KOH 몰비가 0.5인 경우가 0.2인 경우보다 약 1.7배 빠르며 이 값은 이론값인 1.6배와 거의 부합된다(Fig. 6).

KOH의 농도가 일정할 때 CS₂/KOH 몰비에 대한 점도의 변화를 고찰하면 CS₂/KOH 몰비가 증가될 때 개시제의 농도는 증가되며 촉매의 농도는 감소된다. 그러므로 중합체가 중합도가 감소하여 점도가 감소한다.

3-3-3. 온 도

Fig. 7은 30°C와 50°C에서 시간에 따른 수율의 변화를 도시하였다. 중합이 2시간 경과할 때까지는 30°C의 경우가 수율이 높으나 그 이후는 50°C의 경우가 수율이 더 높다. 그러나 1일 이상이 경과하면 다시 30°C의 경우가 수율

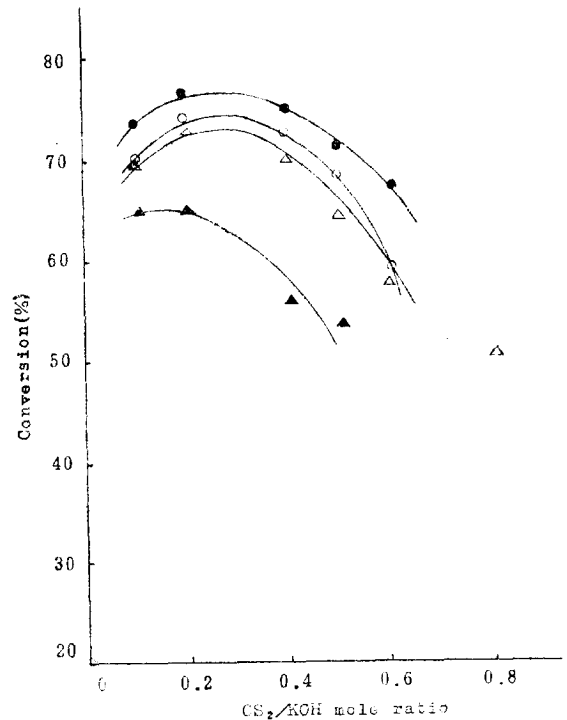


Figure 5. Effect of CS₂/KOH mole ratio on conversion.

○ : 2KOH%, ● : 4KOH%, △ : 6KOH%
▲ : 8KOH%
Polymerization time : 5days, Temp : 50°C

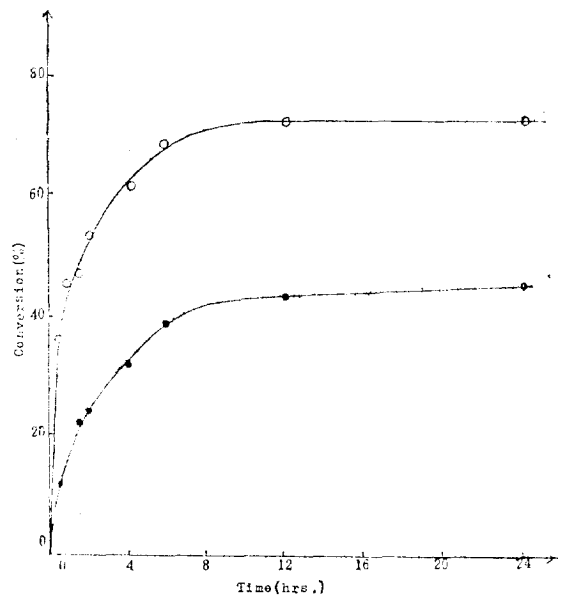


Figure 6. Comparison of CS₂/KOH 0.5 with 0.2
○ : CS₂/KOH 0.5, ● : CS₂/KOH 0.2
KOH : 4mole%, Temp : 50°C

이 더 높은 결과를 얻었다.

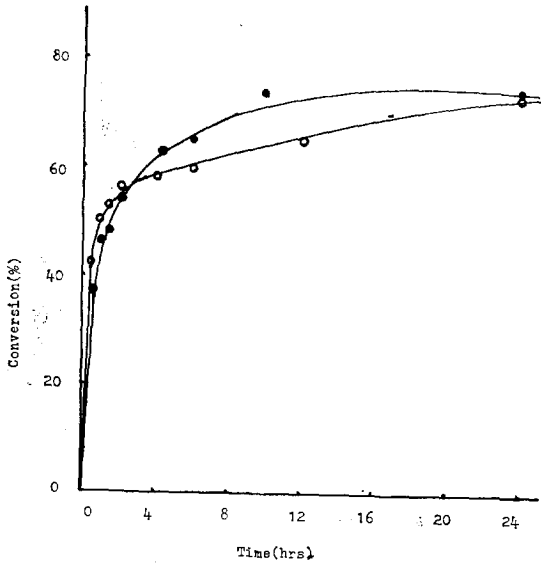


Figure 7. Conversion vs. time at 30°C and 50°C
KOH 4mole% CS₂/KOH mole ratio : 0.5
○ : 30°C ● : 50°C

개시반응이 일어날 때 -CS₂가 pyrrolidone의 칼륨염과 반응할 때 많은 열이 발생하므로 중합 평형상 온도가 낮을 수록 반응이 잘 일어나며 수율도 높다. 그러나 시간이 경과함에 따라 중합체내의 온도가 항온조의 온도와 평형을 이루고 그 이후부터는 온도가 높을수록 단량체의 분산이 용이하게 되므로 50°C의 경우가 수율이 높다. 그러나 중합말기가 되면 온도가 높을수록 해중합속도 가증가하므로 30°C의 경우가 수율이 높다.

개시제와 촉매의 농도가 낮은 경우에는 초기 발생열이 크지 않으므로 단량체의 분산이 용이한 50°C의 경우가 수율이 높으며, 열린 사슬내의 음이온농도 및 pyrrolidonate 음이온 농도가 낮아서 해중합이 일어나지 않으므로 50°C의 경우가 수율이 높다(Fig. 8).

3-4. CS₂/KOH 촉매작용에 의한 Pyrrolidone 중합의 특성

신형태 촉매작용의 전형적인 예로는 CO₂/KOH 촉매작용이 있으며 중합반응기구는 CS₂/KOH

폴리머 제 4권 제 3호 1980년 5월

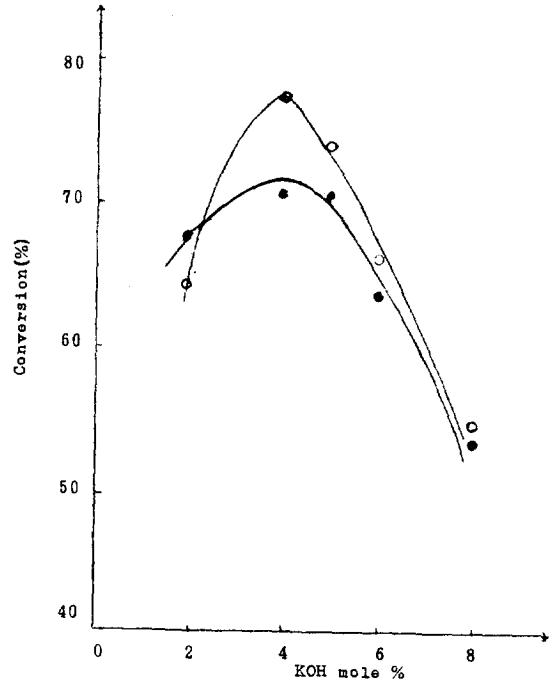


Figure 8. Temperature effect on equilibrium conversion.
[CS₂]/[KOH] : 0.5, Polymerization time: 5days
○ : 30°C ● : 50°C

촉매작용의 경우와 유사하다. 두 촉매작용을 비교하여 볼때 CS₂/KOH 촉매작용의 경우가 중합속도가 빠르며 수율도 높다. 그 이유는 개시반응에서 생성되는 활성화물의 안정도에 있어서 CS₂/KOH 촉매작용의 경우가 황원자의 d-궤도 효과에 의하여 더 안정하기 때문이다.

CS₂/KOH 촉매작용에 의하여 얻어지는 중합체의 고유점도는 1-1.7 dl/g으로 신형태의 3~5 dl/g에 비하여지는 낮지만 구형태의 0.5~1.2 dl/g보다는 높은 결과를 얻었다.

3-5. Polypyrrolidone의 적외선 분광 스펙트럼 및 DSC 곡선

합성한 중합체의 적외선분광스펙트럼은 1보와 같으며 DSC곡선은 Fig. 9에 도시하였다. 녹는점은 264°C였다.

4. 결 론

CS₂/KOH 촉매작용을 사용하여 pyrrolidone

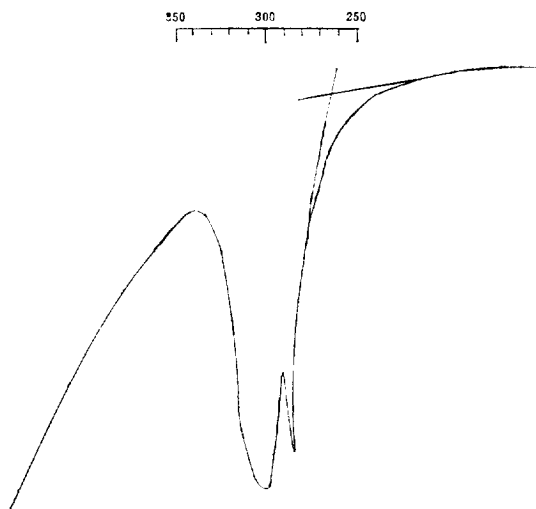


Figure 9. Differential scanning calorimetry curve of polypyrrolidone.

을 음이온 중합하였으며 여러 조건을 변화시켰을 때의 수율 및 점도의 변화를 고찰하였다.

KOH의 농도가 4mole%일 때 수율이 가장 높았으며 CS_2/KOH 몰비는 0.4정도일 때 수율이 좋았다. 중합평형의 관점에서 50°C 의 경우보다 30°C 의 경우가 수율이 높았다.

중합의 개시반응에서 많은 열이 발생하는 사실은 수율에 영향을 미치며 KOH의 농도가 커질수록 수율을 감소시키는 요인이 된다.

고유점도는 개시제의 농도가 작을수록 커지며 KOH의 농도 및 물비를 조절하면 1~1.7dl/g의 점도가 얻어진다.

신형태 Nylon4의 경우는 고유점도가 약 3~5 dl/g인 사실과 비교하면 CS_2/KOH catalysis에 의한 중합체는 중간 성질을 나타낸다.

5. References

1. Wm. O. Ney, Wm. R. Nummy and C. E. Barnes, U. D. Pat. 2, 638, 463(1953), C. A. Vol. 47, 9624(1953),
2. H. Yumato and N. Ogata, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **31**, 907-913(1958).
3. E. M. Peters and J. A. Gervasi, *Chemitech*,

1972(Jan), 16p.

4. Wm. O. Ney, Jr., and Milton Crowther, U. D. Pat. 2, 739, 959(1956), C. A. Vol 50, 13504(1956).
5. A. Hoffmann, *Brit. Pat.* 754, 944, C. A. Vol. 51, 7056(1957)).
6. S. A. Glickman and E. S. Miller, U. S. Pat. 3, 148, 174, C. A. Vol. 61, 14803(1964).
7. Hikaru Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim*, France, 1827(1960).
8. C. E. Barnes, Wm. O. Ney, Jr., and Wm. R. Nummy, U. S. Pat. 2, 809, 958, C. A. Vol. 52, 19252(1958).
9. Monsanto Chemical Co., *Brit. Pat.* 908, 772, C. A. Vol. 58, 4697(1963).
10. H. G. Clark and W. B. Black, U. S. Pat. 3, 069, 392, C. A. Vol. 58, 8057(1963).
11. D. Taber, U. S. Pat. 3, 135, 719, C. A. Vol. 61, 5808(1964).
12. B. Jung and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 525(1976).
13. Jarovitsky, Peter A, U. S. Pat. 3, 681, 294, C. A. Vol. 77, 115121(1972).
14. W. J. Jung and S. K. Choi, in press.
15. M. S. Koo and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **21**, 440(1977).
16. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld, and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1363(1964).
17. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld, and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1299(1967).
18. W. Griehl, and S. Schaaf, *Makromol. Chem.* **32**, 170(1959).
19. S. Chrzczonowicz, M. Włodarczyk, and B. Ostaszewshi, *Makromol. Chem.* **38**, 159(1960).
20. G. Falkenstein and H. Dorfel, *Makromol. Chem.* **127**, 34(1969).
21. S. Barzakay, M. Levy and D. Vofsi, *J. Polym. Sci.*, Pt. B, **3**, 601(1965).