DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 21, No. 2, 1977
Printed in Republic of Korea

SO_2/KOH Catalysis에 의한 ϵ-Caprolactam의 음이온 중합 (제 2 보)

徐 吉 守·崔 三 權

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1976. 12. 18 접수)

Anionic Polymerization of ϵ-Caprolactam via SO_2/KOH Catalysis(II)

Gil-Soo Suh and **Sam-Kwon Choi**

Department of Chemical Science, Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received Dec. 18, 1976)

요 약. SO_2/KOH 촉매에 의한 ϵ-caprolactam의 음이온 중합을 시도하였으며 얻어진 중합체의 percent conversion 및 중합에 미치는 여러 요인을 조사하였고 중합체의 물리적 성질 및 반응속도에 대하여 고찰하였다.

SO_2/KOH 촉매에 의하여 얻은 중합체는 hydrolytic polymerization에 의하여 제조된 nylon 6보다 저온에서 중합이 가능하며 고유점도 및 융점이 더 높은 것으로 보아 중합도도 높으며 중합체의 분자 배열이 더 규칙적으로 배열되어 있다는 것을 추리할 수 있었다.

ABSTRACT. Anionic polymerization of ϵ-caprolactam via SO_2/KOH catalysis was attempted in order to find an optimal reaction condition and physical properties of the polymers.

The yield of conversion was relatively low at low temperature and high at high temperature between 150 °C to 180 °C regardless of SO_2/KOH mole ratio in polymerization of ϵ-caprolactam.

The inherent viscosity of nylon 6 obtained via SO_2/KOH catalysis was 1.2~2.7.

The kinetic equation for the SO_2/KOH catalyzed polymerization has been derived and experimentally verified.

1. 서 론

1939년[1] 이래 수많은 사람들에 의해 ϵ-caprolactam의 음이온 중합에 대한 연구가 진행되어 왔다. Hanford와 Joyce[2], Goldstein[3], Griehl[4] 등은 주로 중합에 사용되는 촉매의 활성을 증가시켜 중합반응의 유발기간의 단축 및 중합온도를 낮추는 연구를 하여왔다.

1960년 개시제의 발견으로[5] ϵ-caprolactam의 음이온 중합에 획기적인 발전을 하게 되었다. 그 이유는 개시제와 촉매는 사용하는 중합을 촉매만을 사용한 중합보다 중합온도가 100 °C 정도 낮은 즉 중합체의 융점(225 °C) 이하에서 중합이 진행된다는 점과 중합 유발기간의 단축에 그 잇점이 있기 대문이다. 지금까지 알려진 개시제로서는 *N*-acyllactams[6,~8], acyl compound[9], lactones[7,9,10], amide[11], ϵ-thiolactones[12] 등이 있고 최근 본 연구실에서는 CO_2/KOH[13], *N, N'*-adipyl-*bis*-ϵ-caprolactam[14]을 개시제로 사용하여 중합반응의 연구를 한 바 있다.

본 논문에서는 ϵ-caprolactam의 potassium salt를 포함하는 ϵ-caprolactam에 이산화황을 개시

제로 가함으로써 중합에 미치는 영향 및 수산화칼륨, 이산화황의 양, 중합온도, 중합시간을 변화시키면서 조사하여 CO_2/KOH system과 비교하였으며 또 반응속도식을 유도하여 중합반응기구를 검토하였다.

2. 반응 속도식의 유도

반응속도식을 유도하기 위하여 두 가지 가정 및 한가지의 실험적 수치를 대입하였다. 첫째 가정은 반응의 개시와 아울러 해중합이 일어나지만 반응초기의 해중합속도가 중합속도 보다 매우 느리기 때문에 해중합의 속도를 무시한다는 것이다. 이것은 Fiala, Kralicek[15]의 실험에 근거를 두고 있다. 둘째 가정은 율속단계(rate-determining step)를 반응식 (4)와 (5)의 단계로 정했다. 이것은 Wichterle, Tomka, Sebenda[16]의 제안에 근거를 두고 있다. 세번째, 반응초기의 중합속도는 촉매농도에 대해서는 1/2차, 개시제와 단량체의 농도에는 각각 1차 함수였다. I가 개시제, M이 단량체, C가 촉매를 각각 의미한다고 하면 중합속도 R_p는

$$R_p = k_p[\mathrm{I}][\mathrm{M}][\mathrm{C}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore -\frac{d[\mathrm{M}]}{dt} = k_p\,[\mathrm{I}][\mathrm{M}][\mathrm{C}]^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

반응 초기의 단량체의 농도를 1 mole로 두고 식 (1)을 적분하면

$$\int_0^t dt = -\int_1^{\mathrm{M}} \frac{d[\mathrm{M}]}{k_p[\mathrm{I}][\mathrm{M}][\mathrm{C}]^{\frac{1}{2}}}$$

$$\therefore t = \frac{1}{k_p[\mathrm{I}][\mathrm{C}]^{\frac{1}{2}}}\,\mathrm{ln}\frac{1}{[\mathrm{M}]} \qquad (2)$$

ln 1/[M] 대 t의 그림표에서 기울기를 구하면

$$\mathrm{slope} = k_p[\mathrm{I}][\mathrm{C}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore\ [\mathrm{I}] = \mathrm{slope}/k_p[\mathrm{C}]^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

[I]대 slope/$[\mathrm{C}]^{\frac{1}{2}}$의 그림표에서 k_p를 구할 수 있다.

3. 실 험

3.1. 시 료. (1) ε-Caprolactam(99.5 % 이상, BASF. 독일 융점 69~70° C)은 사용하기 직전에 감압하에서 완전히 물을 제거하였다.

(2) 이산화황: (Matheson Sulfur Dioxide CIG 순도 99.99 %)은 사용시 흡수제($CaSO_4$ 및 $CaCl_2$의 혼합물을 통과시켜 사용하였다.

(3) 수산화칼륨(함량 85 %), 황산(함량 95 %), 포름산(함량 85 %)은 시판 특급 시약이며 정제하지 않고 사용하였다.

3.2. 중합. 중합방법 및 장치는 제 1 보[13]와 같다. SO_2를 gas-inlet tube를 통해 bubbling 시키면서 가할 때 flow rate를 느리게 하면 SO_2/KOH mole ratio가 1보다 적을 경우에 흡수량은 85 %였기 때문에 흡수되지 않은 양만큼은 보정해서 SO_2를 흡수시켰다.

촉매로 가해진 KOH 양을 기준으로 SO_2/KOH mole ratio를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8로 변화시키면서 중합을 시켰다.

3.3. Percent Conversion 및 점도의 측정. Percent conversion을 구하기 위해 polymer sample을 전기mill로 20 mesh 정도의 분말로 만들어 무게를 단후 이 polymer sample을 90 °C의 물에서 4시간 정도 가열하여 미반응의 단량체와 가용성 oligomer를 추출하여 여과한 후 진공 oven에서 완전 건조시킨 후 중합체의 무게를 측정하였다. Percent conversion의 산출은 다음 식을 택했다.

$$\text{Percent conversion} = \frac{\text{물로 추출한 후 건조된 중합체의 무게}}{\text{Crude 중합체의 무게}} \times 100$$

점도 측정은 95 % H_2SO_4 10 ml에 0.05 g의 중합체(0.5 g/dl)을 녹인 후 항온조에서 25 °C로 유지하면서 Ostwald 점도계로 측정하였다.

3.4. 적외선스펙트럼. 85 % 포름산에 중합체를 녹인 후 막을 만들어 적외선 스펙트럼을 찍었다.

4. 결 과

4.1. SO_2/KOH Mole Ratio가 중합 속도에 미치는 영향. Potassium lactamate salt(이하 K-salt)와 SO_2가 반응하여 개시제를 형성한다고 고려

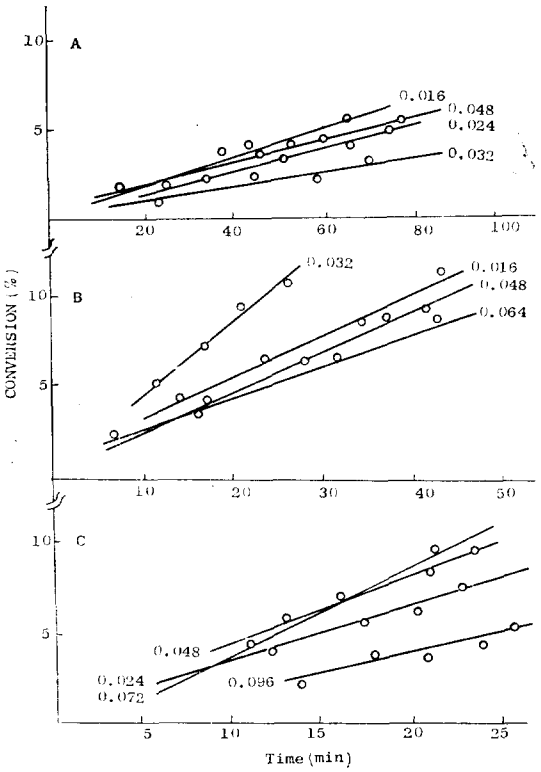


Fig. 1. Percent conversion of ϵ-caprolactam and moles of catalyst.
Moles of KOH: (A) 0.04, (B) 0.08, (C) 0.12; reaction temperature: 120 °C.

Table 1. Slopes from anionic polymerization of ϵ-caprolactam via SO_2/KOH catalysis at 120 °C.

Catalyst (mol)	Initator (mol)	Slope (hr^{-1})
0.032	0.008	0.0254
0.024	0.016	0.0427
0.016	0.024	0.0538
0.008	0.032	0.0487
0.016	0.064	0.140
0.032	0.048	0.150
0.048	0.032	0.121
0.064	0.016	0.068
0.024	0.096	0.264
0.048	0.072	0.275
0.072	0.048	0.204
0.096	0.024	0.134

되기 때문에 가한 SO_2의 양에 따라 개시제와 K-salt의 농도가 결정된다.

낮은 percent conversion(10% 내외) 범위에서는 선형의 관계가 성립함을 *Fig.* 1에서 알 수 있기 때문에 각 조건에 따른 기울기를 *Table* 1에 표시하였다.

기울기의 각 값들은 최소 승자법에 의해 구한 값들이다. 그러나 점차 percent conversion이 높아질 수록 선형관계는 성립되지 않았다. 그 이유는 해중합 때문으로 고려된다.

4.2. 온도가 중합 속도에 미치는 영향. 80 °C에서는 중합 속도가 느렸지만 120, 150, 180 °C

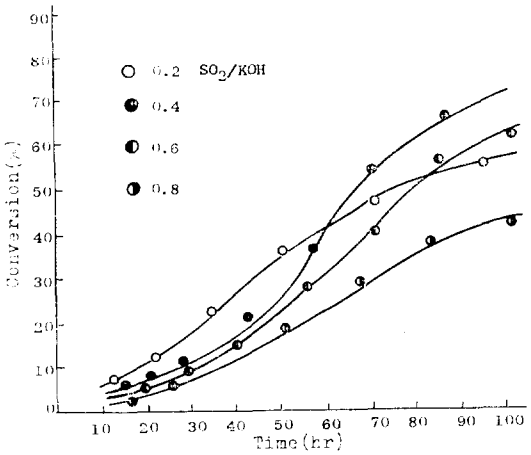


Fig. 2. Conversion of ϵ-caprolactam to nylon 6 at 120 °C (KOH: 8 mole %).

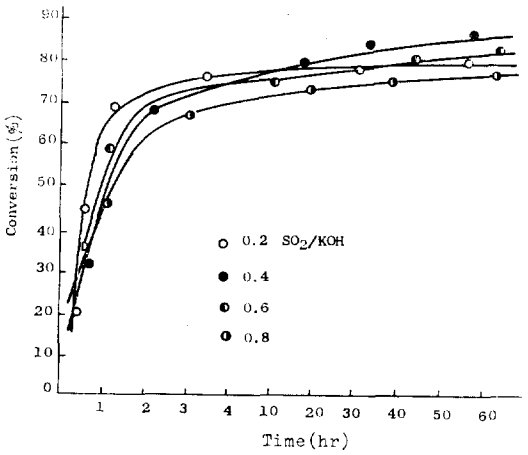


Fig. 3. Conversion of ϵ-caprolactam to nylon 6 at 150 °C (KOH: 8 mole %).

로 온도가 상승함에 따라 중합속도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 중합 온도가 120, 150 °C의 경우 KOH의 농도와 SO_2/KOH mole ratio에 따른 percent conversion의 변화를 *Figs.* 2, 3에 표시하였다.

한편 반응의 개시나 성장과정에서 K-salt의 농도가 커다란 영향을 미치고 있으므로 KOH 농도가 percent conversion에 중요한 역할을 한다고 생각된다. ϵ-Caprolactam의 중합의 경우, 반응온도가 낮을(120 °C 부근) 때에는 KOH가 증가할 수록 percent conversion이 높아졌으나, 반응 온도가 높을 경우는 KOH 농도에 큰 관계없이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 반응온도가 120, 150 °C일 경우 SO_2/KOH mole ratio가 0.4일때 KOH 농도의 변화에 따른 percent conversion을 *Figs.* 4, 5에 표시하였다.

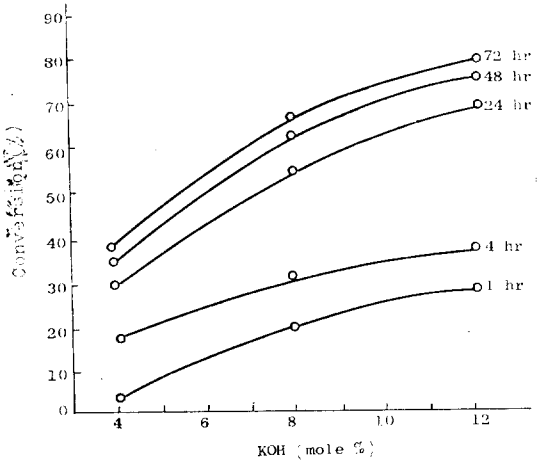


Fig. 4. Effect of concentration of KOH on polymerization of ϵ-caprolactam.
SO_2/KOH mole ratio: 0.4, reaction temperature: 120 °C

4.3. SO_2/KOH Mole Ratio가 점도에 미치는 영향. 고분자의 점도는 분자량과 정비례의 관계가 일반반적으로 성립하기 때문에 반응 시간과 SO_2/KOH mole ratio에 좌우된다. 해중합이 일어나지 않는 한 SO_2/KOH mole ratio가 낮아져야 분자량은 높아져 점도는 높아질 것이다. SO_2/KOH mole ratio의 변화에 따른 점도를 *Fig.* 6에 표시하였다.

4.4. 적외선스펙트럼의 비교. Hydrolytic polymerization과 CO_2/KOH catalysis에 의한 중합체와 SO_2/KOH catalysis에 의한 중합체 사이의 적외선 스펙트럼의 차이는 별로 발견하지 못했다.

5. 고 찰

5.1. SO_2/KOH System과 CO_2/KOH System의 비교. *Fig.* 7은 같은 mole ratio의 SO_2/KOH와 CO_2/KOH를 같은 온도에서 ϵ-caprolactam의 중합을 시켰을 경우의 percent conversion을 표

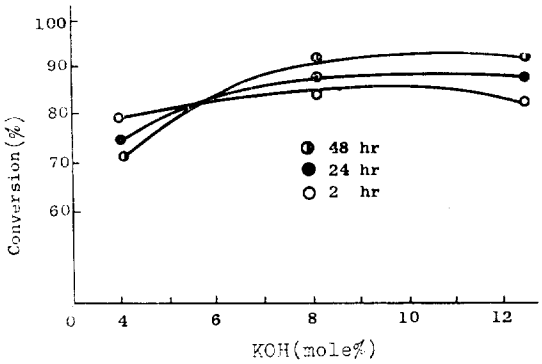


Fig. 5. Effect of concentration of KOH on polymerization of ϵ-caprolactam.
SO_2/KOH mole ratio: 0.4, reaction temperature: 150 °C.

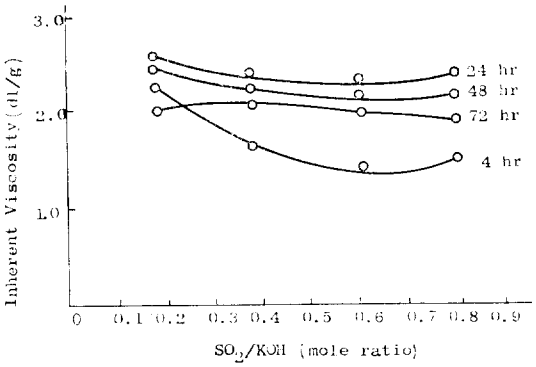
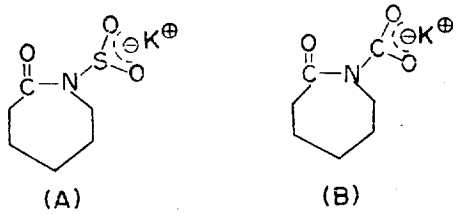


Fig. 6. Effect of reaction time and SO_2/KOH mole ratio on inherent viscosity of nylon 6.
Concentration of KOH: 8 mole %, reaction temperature: 120 °C.

시한 것으로 SO_2/KOH system이 CO_2/KOH system보다 약간 percent conversion이 떨어지는 경향을 보이고 있다. 두가지 개시제 (A), (B)를 비교해 보면



(A) (B)

(B)의 경우에는 음전하(negative charge)가 주로 두 산소 사이에 비국지화(delocalize) 되어있지만 (A)의 경우에는 황원소의 *d*-orbital 효과에 의하여 음전하가 보다 더 황원소에 국지화(localize) 되어 있기 때문에 carbonyl carbon의 친 전자성(electrophilicity)이 약간 감소하기 때문이다.

이 이유로 같은 시간에 대한 percent conversion은 CO_2/KOH system이 SO_2/KOH system 보다 약간 더 높다.

5.2. 단량체, 개시제, 촉매의 농도에 대한 반응차수의 결정 SO_2/KOH catalysis에 의한 ε-caprolactam 음이온 중합은 아직 연구되어 있지 않지만 CO_2/KOH system[13]의 mechanism과 유사할 것으로 생각된다. 즉

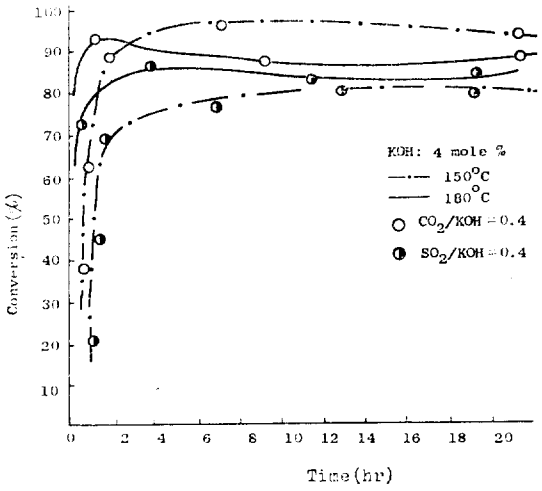
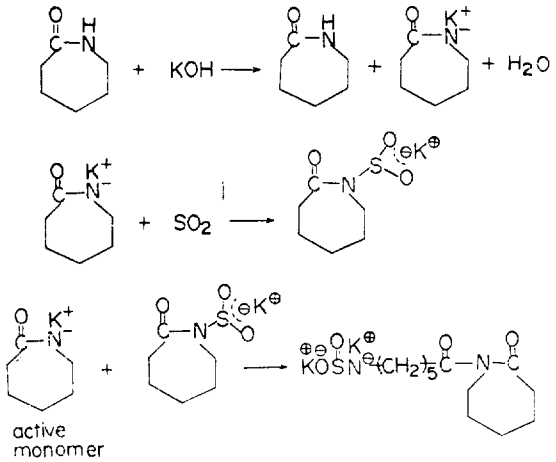
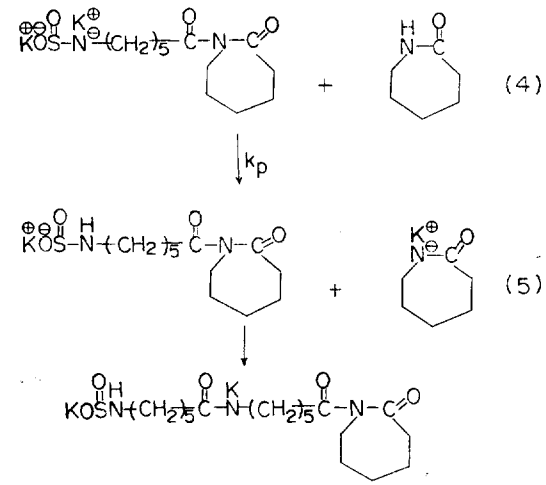


Fig. 7. Comparision SO_2/KOH system with CO_2/KOH system.

개시반응



성장반응



위 반응식에서 보는 바와 같이 반응의 성장은 사슬의 carbonyl carbon에 다시 lactamate anion의 친핵성 반응에 의해 이루어 진다고 생각된다. 이 mechanism에 근거를 두고 반응속도식을 유도하기 위하여 중합속도는 단량체, 촉매개시제에 각각 1차 함수(first-order function)로 볼 때 실험적 사실과 일치하지 못했다. 즉 단량체의 농도를 1 mole로 고정시키고 촉매의 농도를 개시제의 농도보다 두 배로 하였을 경우와 개시제의 농도를 촉매의 농도보다 두배로 하였을 경우를 비교해 보면 항상 약간의 percent conversion 차가 있음을 *Fig.* 1에서 알 수 있다. 이것은 중합 속도가 단량체, 촉매, 개시제 각각에 대하여

1차 함수가 아님을 의미하고 있다.

Fig. 1의 각각의 경우에 기울기를 구한 *Table* 1을 근거로 $[I]^m$ 대 slope/$[C]^n$의 그림표에서 선형의 그림표를 구하기 위해 trial and error 방법에 의해 m, n의 값을 결정하려고 시도한 결과 $m=1$, $n=1/2$일 때 비교적 선형에 가까운 그림표를 얻을 수 있게 되었다. *Fig.* 8은 120°C에서 [I] 대 slope/$[C]^{1/2}$의 그림표이다. 최소 승자법에 의해 기울기를 구하면 0.0598이므로 k_p의 값은 $16.7 l^{3/2}/mole^{3/2}\cdot hr$이다. 같은 방법으로 80, 150, 180°C에 대한 k의 값을 구한 결과는 *Table* 2에 나타나 있다.

5.3. Percent Conversion 의 변화. 일반적으로 개시 반응은 SO_2를 가하자 마자 일어나기 때문에 성장 속도에 비해 아주 빠르며 induction period도 거의 관찰할 수가 없을 정도이다. 그러나 반응 초기에서와 같은 빠른 중합 속도가 중합과정 전체를 통해 유지되지 않기 때문에

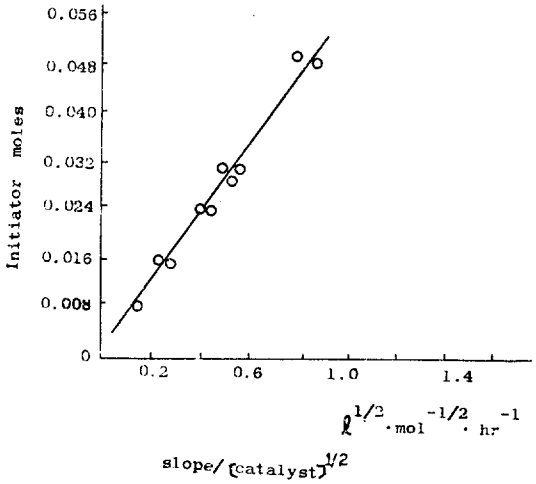


Fig. 8. k_p at 120°C for SO_2/KOH system.

Table 2. k_p at various temperature for SO_2/KOH system.

Temp. (°C)	$k_p (l^{3/2}\ mol^{-3/2}\ hr^{-1})$
80	4.2
120	16.7
150	65.4
180	263.4

상당한 시간이 경과함에도 불구하고 percent conversion이 약간 떨어지는 현상을 나타내고 있다.

이 현상은 중합체가 형성됨에 따라 단량체의 diffusibity가 나쁘던지 혹은 생성된 polymer가 일부 해중합이 일어날 거라고 추측이 된다.

또 반응온도가 높을 수록 중합 속도가 증가하기 때문에 낮은 KOH 농도로서도 높은 conversion을 얻을 수 있다. 그 이유는 친핵성 반응의 활성화 에너지가 증가하며 또 nucleophile이 ring strain에 의하여 선택적으로 ring carbonyl carbon을 공격하여 개환을 용의하게 해주기 때문이다.

6. 결 론

SO_2/KOH catalysis에 의한 중합체가 CO_2/KOH catalysis에 의한 중합체 보다 percent conversion이 약간 낮은 이유는 황의 empty *d* orbital 효과 때문에 음 전하가 황에 더 국지화되어 ring carbonyl carbon 음 덜 화성화 시키기 때문이라고 추정된다.

또 반응 속도식은 다른 부반응을 고려하지 않았기 때문에 모든 system을 설명할 수는 없었지만 초기 반응의 mechanism은 비교적 잘 설명할 수 있다고 본다.

인 용 문 헌

1. V. V. Korshak, T. M. Frunze, "Synthetic Hetero-Chain Polyamides", P. 185~193, 1964.
2. W. E. Hanford, R. M. Joyce, *J. Polym. Sci.*, **3**, 167 (1948).
3. K. Goldstein, *Angew. Chem.*, **54**, 540 (1941).
4. W. Griehl, *Faserforsch Textiltech.*, **7**, 207 (1956).
5. Wichterle, *Makromol. Chem.*, **35**, 174 (1960).
6. T. Konomi, H. Tani., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **7**, 2255 (1969).
7. H. Tani, T. Konomi, *ibid.*, Part A-1, **4**, 301 (1966).
8. H. Sekiguchi and B. Coutin, *ibid.*, **11**, 1601 (1973).
9. J. Stechlicek, J. Sebenda and O. Wichterle, *Collection Czrch. Chem. Comm.*, **29**, 1230 (1964).

10. N. R. Hurworth, *Brit. Pat.*, 1, 098, 093 (1968).
11. C. V. Goebel, P. Ce Felin, J. Stehlicek, and J. Sebenda, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **10**, 1411 (1972).
12. M. Mazner, J. E. Mcgrath, S. W. Chow, and J. V. Koliske, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 983 (1973).
13. B. Jung, S. K. Choi and G. S. Suh, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 525 (1976).
14. S. K. Choi and H. K. Suh., *ibid*, **20**, 158 (1976).
15. F. Fiala and J. Kralicek, *Collection Czech. Chem. Comm.*, **40**, 1155 (1975).
16. W. Griehl and S. Schaaf, *Makromol Chem.*, **32**, 170 (1959).