

Acrolein 과 Vinyl Compounds 의 共重合에 關한 研究

서울대학교 工科大学 化學工學科
沈 貞 燮·全 榮 升*
(1969. 12. 8 接受)

Studies on Copolymerization of Acrolein with Styrene, Methyl methacrylate and Vinyl acetate

by

Jyong Sup Shim and Young-Sung Jun*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul, Korea

(Received December 8, 1969)

ABSTRACT

In order to determine the monomer reactivity ratio in copolymerization of acrolein, the copolymerization of acrolein with styrene, methyl methacrylate and vinyl acetate respectively was studied. The Q and e value of acrolein in each copolymerization were also calculated from those of monomer reactivity ratios, but the calculated values were slightly different from each other. The Q and e of acrolein for the system of acrolein-styrene copolymerization were $Q=0.64$ and $e=0.62$ respectively.

Relations among the Q and e value, the composition and structure of copolymers and the mean sequence length in copolymerization were also discussed for acrolein copolymers.

1. 緒 論

acrolein 과 acrylonitrile⁽¹⁾, acrylamide⁽²⁾, vinyl pyridine⁽³⁾ 등의 共重合에 關하여는 이미 그 單量體 反應性比 r_1 , r_2 가 計算되어 있는데 acrolein 과 methyl methacrylate(以下 MMA로 略함), vinyl acetate(以下 VAC로 略함) 및 styrene의 均一系 溶液重合에 있어서는 그 單量體 反應性比가 아직 研究되어 있지 않다. r_1 , r_2 값은 現狀重合, 溶液重合, 乳化重合 등 重合법에 따라 多少 차이가 있으며 같은 溶液重合법에 있어서는 均一系 溶液이나 또는 不均一系 溶液이나에 따라 차이가 있다.

acrolein은 分子內에 不飽和 二重結合과 aldehyde 基를 가지고 있으므로 反應性이 크며 더우기 이것과

vinyl compounds의 共重合體는 多様な 用途를 가질 것이 豫見되므로 著者들은 acrolein 과 styrene, MMA 및 VAC의 共重合體의 工業的 應用 開發을 目的으로 于先 이들의 反應性比를 求하였으며, 또한 그 값들로 부터 Q 값(共鳴 安定性에 關한 값, 反應性을 表示함)과 e 값(極性을 表示하는 값)을 얻었다. 한편 共重合體 組成曲線을 그려 이것과 Q 및 e 값의 關係를 考察하였으며, 아울러 $r_1 \cdot r_2$ 의 값에 따른 共重合體의 構造와 sequence length를 考察하여 새로운 知見을 얻었기에 다음에 報告한다.

2. 實驗 및 結果

2.1 試藥

acrolein: 日本 岸田社製 試藥(一級)에 또한 NaCl 水 溶液을 加해 inhibitor를 除去한 後 蒸餾하여 60mmHg 下, 27~28°C의 溜分을 取하여 使用하였다.

* 韓國科學技術研究所 高分子研究室

* Polymer Laboratory, the Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

styrene: 日本 岸田社製 試藥(一級)에 10% NaOH 水溶液을 加해 inhibitor를 除去한 後 20 mmHg 下, 45~46°C의 溜分을 取하여 使用하였다.

MMA: 日本 岸田社製 試藥(一級)을 NaHSO₃ 포화 水溶液과 5% NaOH 水溶液으로 各各 洗滌한 다음 蒸溜하여 90 mmHg 下, 43°C의 溜分을 取하여 使用하였다.

VAC: 日本 岸田社製 試藥(一級)에 10% NaCOOCH₃ 水溶液을 加하여 inhibitor를 除去한 後 蒸溜하여 常壓 下, 72~73°C의 溜分을 取하여 使用하였다.

2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile(以下 ABIN로 略함): Merck社製 試藥(一級)을 ethanol로 再結晶시킨 다음 35°C에서 12시간 vacuum drying하여 白色 粉末을 얻어 使用하였다.

2.2 Acrolein과 Styrene의 溶液 共重合

직경 2 cm, 길이 20 cm의 pyrex 重合管에 N, N'-dimethylformamide(以下 DMF로 略함) 15 ml를 넣고, acrolein과 styrene의 混合比를 變化시키면서 두 單量體의 合이 約 8 ml가 되도록 取하여 그들의 무게를 精秤하여 넣었다. 다음 initiator로 ABIN을 1.5 × 10⁻² mol/l의 濃度로 첨가하고 50°C의 恒溫槽에서 1시간 反應시켰다. 反應生成物을 正確히 2분하고 未反應物과 溶劑를 各各 除去한 다음 한 部는 ether 中에 沈澱시켜 건조 후 精秤하였고(Table 1), 나머지 한 部는 實驗 2.5와 같이 共重合體에 있어서의 acrolein分을 定量하였다.

2.3 Acrolein과 MMA의 溶液 共重合

實驗 2.2와 같은 方法으로 重合시켰으며 initiator로 ABIN 3.0 × 10⁻² mol/l를 첨가하였다.(Table 2)

2.4 Acrolein과 VAC의 溶液 共重合

實驗 2.2와 같은 方法으로 重合시켰으며 initiator로 ABIN 6.0 × 10⁻² mol/l를 첨가하였다.(Table 3)

2.5 共重合體에 있어서의 Acrolein 分의 定量

實驗 2.2, 2.3 및 2.4에서 얻은 各種 共重合體 約 2 ml씩을 各各 DMF 10 ml에 완전히 녹인 다음, 0.5N hydroxylamine hydrochloride 溶液 40 ml를 加하여 40°C에서 1시간 反應시켰다. 이 反應生成物에 pyridine bromophenol indicator 100 ml를 加한 後, 0.5N alcoholic NaOH 溶液으로 滴定하였다. 黃色에서 紫色으로 變할 때를 end point로 하였으며 blank test를 하여 補正하였다.

TABLE 1. Solution Copolymerization of Acrolein with Styrene in DMF at 50°C

Run No.	Monomer		Monomer mole fraction	Copolymer mole fraction
	Acrolein M ₁ (g)	Styrene M ₂ (g)	$\frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
1	0.533	6.922	0.125	0.031
2	1.165	6.181	0.256	0.042
3	1.921	5.110	0.412	0.129
4	2.859	4.141	0.562	0.216
5	4.143	2.975	0.721	0.370
6	4.811	2.081	0.811	0.502
7	5.642	1.112	0.905	0.841

TABLE 2. Solution Copolymerization of Acrolein with MMA in DMF at 50°C

Run No.	Monomer		Monomer mole fraction	Copolymer mole fraction
	Acrolein M ₁ (g)	MMA M ₂ (g)	$\frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
8	0.495	6.891	0.112	0.091
9	1.081	6.442	0.233	0.193
10	1.982	5.630	0.386	0.334
11	2.923	4.791	0.521	0.465
12	4.132	2.983	0.712	0.660
13	5.413	1.681	0.852	0.831

TABLE 3. Solution Copolymerization of Acrolein with VAC in DMF at 50°C

Run No.	Monomer		Monomer mole fraction	Copolymer mole fraction
	Acrolein M ₁ (g)	VAC M ₂ (g)	$\frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
14	0.524	7.089	0.102	0.631
15	1.301	6.441	0.237	0.810
16	1.747	5.922	0.312	0.860
17	2.255	5.281	0.396	0.901
18	2.658	4.892	0.454	0.927
19	3.082	4.495	0.513	0.945

3. 考 察

3.1 Acrolein 分의 定量

acrolein의 單重合이나 共重合에 있어서 aldehyde 基는 水分과 反應하면 pyrane 環을 形成하므로 溶液共重合을 시켜, 共重合體中의 aldehyde 基를 aldehyde 定量法으로 定量하여 共重合體에 있어서의 acrolein 分을 다음 式으로 算出하였다.

즉 x 를 滴定에 所要된 1/2N alcoholic NaOH 溶液의 容積, B 를 補正量이라 하면 sample 中의 acrolein 의 무게 = $56 \left(0.02 - \frac{x-B}{2000} \right)$ 이다.

Table 1, 2, 3 에 있어서의 acrolein(M_1)의 무게는 모두 이렇게 하여 얻은 값이며 生成 共重合體系에서 未反應物 및 溶劑는 完全히 除去되어 있음으로 生成 共重合體 무게에서 M_1 을 뺀 값을 다른 單量體分의 무게 (M_2)로 보아도 좋을 것이다.

3.2 單量體 反應性比, Q 와 e 값 및 Sequence Length

$[M_1]$, $[M_2]$ 를 單量體 混合物에 있어서의 單量體 M_1 및 M_2 의 mole 濃度, m_1 , m_2 를 共重合體에 있어서의 各 單量體 成分의 mole 濃度, 그리고 r_1 및 r_2 를 M_1 및 M_2 의 單量體 反應性比라고 할 때, Mayo⁽⁴⁾는 다음 關係를 얻고 있다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right] \dots\dots(1)$$

(1)식에서 $f = \frac{m_1}{m_2}$, $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ 라고 두고 Fineman 과 Ross⁽⁵⁾는 다음 式을 유도하였다.

$$\frac{F}{f} (f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \dots\dots(2)$$

$$\text{또는 } \frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \dots\dots(3)$$

(2)식에서 기울기와 절편이 r_1 , r_2 ((3)식에서는 기울기와 절편이 r_2 , r_1)가 되는 것이다.

Table 1, 2, 3 으로부터 f 와 F 값을 求하고 이것을 plot 하여 얻은 acrolein-styrene, acrolein-MMA 및 acrolein-VAC 共重合에 있어서의 여러 單量體들의 r_1 , r_2 값은 다음 Table 4 와 같다.

TABLE 4. Monomer Reactivity Ratios for Several Monomer Pairs

Monomer pair	r_1	r_2
Acrolein(M_1)-Styrene(M_2)	0.26	4.86
Acrolein(M_1)-MMA(M_2)	0.76	1.25
Acrolein(M_1)-VAC(M_2)	14.60	0.05

한편 Q 및 e 값과 單量體 反應性比의 關係에 대하여는 Alfrey⁽⁶⁾ 등이 다음 式을 유도했다. 즉 單量體 M_1 및 M_2 의 反應性 및 極性을 表示하는 恒數를 各各 Q_1 , Q_2 및 e_1 , e_2 라고 하면,

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \dots\dots(4)$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \dots\dots(5)$$

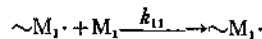
$$r_1 \cdot r_2 = \exp\{-(e_1 - e_2)^2\} \dots\dots(6)$$

이다.

Table 4 의 r_1 , r_2 의 값과 styrene 의 $Q_2=1.0$, $e_2=-0.8$ ⁽⁷⁾ 를 (4), (5), (6) 식에 代入하면 acrolein-styrene 溶液共重合에 있어서의 acrolein 의 Q_1 및 e_1 의 값을 求할 수가 있는데 그 값은 $Q_1=0.64$, $e_1=0.62$ 였다. 이 값은 다른 文獻⁽⁸⁾에서 $Q=0.69$, $e=0.67$ 의 값과 比較하여 볼 때 실험오차 범위 내에서 거의 一致하고 있음을 알았다.

acrolein-MMA 및 acrolein-VAC 溶液共重合에 있어서의 acrolein 의 Q_1 및 e_1 의 값도 前記와 같은 방식으로 求하여 그 값이 $Q_1=0.61 \sim 0.69$, $e_1=0.60 \sim 0.64$ 일 을 알았다.

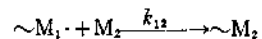
共重合體는 그 分子量, 組成 單量體의 mole 比, configuration, conformation 및 sequence length 등에 따라 化學的, 物理的 性質에 差異가 큰데, sequence length⁽⁹⁾ 와 sequence length distribution⁽⁹⁾ 은 單量體 反應性比와 單量體의 mole 濃度를 알므로써 求할 수 있다. 單量體 反應性比를 r_1, r_2 , M_1 및 M_2 는 單量體 M_1 및 M_2 의 radical, k 를 反應速度 恒數, () 를 濃度로 表示하고



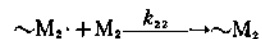
이 되는 確率을 P_{11} 으로 表示하면, Wall⁽¹⁰⁾ 은 다음 關係를 유도했다.

$$P_{11} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \dots\dots(7)$$

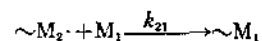
같은 方式으로



이 되는 確率을 P_{12} ,



이 되는 確率을 P_{22} ,



이 되는 確率을 P_{21} 로 表示하면,

$$P_{12} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]} \dots\dots(8)$$

$$P_{22} = \frac{r_2[M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \dots\dots(9)$$

$$P_{21} = \frac{[M_1]}{[M_1] + r_2[M_2]} \dots\dots(10)$$

이 된다.

單量體 M_1 의 sequence 가 \bar{n}_1 의 mean length 를 가질 確率은,

$$P(\bar{n}_1) = P_{11}^{\bar{n}_1-1} \cdot P_{12} \dots\dots(11)$$

이 되며,

單量體 M_2 의 sequence 가 \bar{n}_2 의 mean length 를 가질

確率은

$$P(\bar{n}_2) = P_{22}^{*n-1} P_{21} \dots\dots\dots(12)$$

이 된다. 그러므로 共重合體에서 單量體 M_1 의 平均 sequence length는

$$\bar{n}_1 = 1/P_{12} \dots\dots\dots(13)$$

이 되고, 單量體 M_2 의 平均 sequence length는,

$$\bar{n}_2 = 1/P_{21} \dots\dots\dots(14)$$

이 된다.

Table 1, 2, 3에서 얻은 M_1 및 M_2 와 Table 4에서의 r_1, r_2 값을 (13)식과 (14)식에 各各 代入하여 平均 sequence length를 求하면 다음 Table 5와 같다.

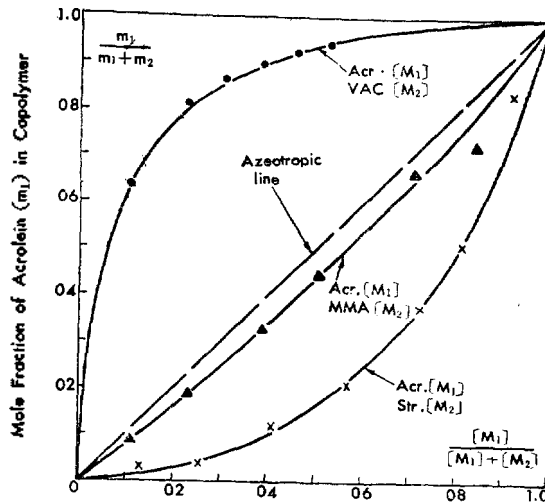
TABLE 5. Mean Sequence Lengths of Monomer Components in the Copolymers

Run No. in Table 1, 2, 3	Mean Sequence Length	
	Acrolein (\bar{n}_1)	Styrene (\bar{n}_2)
Table 1		
2	1.04	35.05
4	1.33	4.80
7	25.81	1.52
Table 2		
8	1.12	10.89
11	1.83	2.15
13	5.38	1.22
Table 3		
14	2.66	1.44
17	10.58	1.08
19	16.41	1.05

Table 5에서 單量體 成分의 mean sequence length를 考察하여 볼 때 Table 1의 Run No. 4와 Table 2의 Run No. 11과 같이 單量體 混合物中 acrolein이 styrene 및 MMA 보다 더 많이 混在되어 있어도, 共重合體中에 있어서의 styrene 및 MMA의 mean sequence length가 acrolein의 그것 보다 더 커져 있다(Table 5의 Run No. 4 및 11). 이것은 Table 4에서 보는 바와 같이 styrene이나 MMA의 單量體 反應性比가 acrolein의 그것 보다 더 크기 때문이라고 생각된다.

한편 Table 3의 Run No. 14, 17, 19와 같이 acrolein과 VAC를 共重合시켰을 때 acrolein의 mean sequence length (Table 5의 Run No. 14, 17, 19)가 單量體 混合物에 있어서의 acrolein의 量에 別 關係 없이 VAC의 그것 보다 큰 理由는 Table 4에서 보는 바와 같이 acrolein의 單量體 反應性比($r_1=14.60$)가 VAC의 單量體 反應性比($r_2=0.05$)보다 크기 때문인 것으로 생각

된다.



Mole Fraction of Acrolein (M_1) in Monomer Mixture
Fig. 1. Copolymerization Diagram of Acrolein Copolymers

3·3 共重合曲線

Fig. 1의 共重合曲線을 보면 實驗 2·3의 acrolein과 MMA의 共重合은 거의 理想的 共重合에 가까운 때, 또한 acrolein 및 MMA의 單量體 反應性比의 積 $r_1 \cdot r_2 = 0.95$ 이므로 이 경우는 單量體의 混合比率과 共重合體의 組成이 거의 같은 random copolymer가 얻어진 것이라고 생각된다.

마찬가지로 Fig. 1의 共重合曲線에서 實驗 2·4의 acrolein과 VAC의 共重合에 있어서는 共重合體에 含有되어 있는 acrolein분은 單量體 混合物에 있어서의 VAC분보다 恒常 많은데, 이것은 acrolein의 單量體 反應性比가 VAC의 그것 보다 크다는 점으로 뒷받침이 되며 한편 $r_1 \cdot r_2 = 0.73$ 이므로 random 共重合體와 交互 共重合體의 中間 구조가 얻어진 것이라고 생각된다. 또 實驗 2·2의 acrolein과 styrene의 共重合에 있어서는 acrolein-VAC 共重合과 反對로 恒常 共重合體에 있어서 styrene분이 acrolein분보다 많은데 이것은 styrene의 單量體 反應性比가 acrolein의 그것 보다 크다는 점으로 뒷받침이 되며, $r_1 \cdot r_2 = 1.26$ 이므로 다소 block 또는 두 成分 重合體의 混合物이 形成된 것으로 짐작이 되며 이것은 Table 5의 Run No. 2 및 7과 같이 各 單量體의 mean sequence length가 매우 큰 共重合體가 얻어진 것으로도 뒷받침이 된다.

實驗 2·2 acrolein-styrene의 溶液 共重合에서 얻은 acrolein의 Q 및 e 값과 文獻(7)에 기재된 styrene,

MMA, VAC의 Q 및 e 값은 Table 6 과 같은데 Fig. 1 과 Table 6 을 연관지어 考察하여 볼 때,

TABLE 6. Q and e values of Monomers

Monomer	Q	e
Acrolein	0.64	0.62
Styrene	1.00	-0.80
MMA	0.74	2.40
VAC	0.026	-0.22

Q 값은 單量體의 反應性을 나타내는 것이기 때문에 이 값이 acrolein 보다 작으나 또는 크냐에 따라 初期 共重合體에 있어서의 acrolein 分의 含有 多小가 決定될 것이다. 卽 Table 6 에서 MMA 와 styrene 은 acrolein 보다 Q 값이 크므로 實驗 2·3 의 acrolein-MMA 와 實驗 2·2 acrolein-styrene 의 共重合體에 있어서는 그 初期 共重合體에 MMA 와 styrene 이 各各 acrolein 보다 많이 含有된 共重合體가, 그리고 實驗 2·4 acrolein-VAC 共重合體에 있어서는 acrolein 이 많이 含有된 共重合體가 各各 생길 것이 짐작되는데 이것은 Fig. 1 의 共重合曲線의 경향과 完全히 一致하고 있다.

4. 結 論

acrolein 과 styrene, methyl methacrylate 및 vinyl acetate 의 50°C DMF 溶液共重合에 있어서 이들의 單量體 反應性比를 求하여 다음과 같은 數値를 얻었다.

acrolein (r_1)=0.26, styrene (r_2)=4.86

acrolein (r_1)=0.76, MMA (r_2)=1.25

acrolein (r_1)=14.60, VAC (r_2)=0.05

styrene(Q=1.0, e=-0.8)을 基準으로 하여 acrolein 의 Q=0.64 와 e=0.62 의 값을 얻었다. Q 및 e 값,

r_1 및 r_2 와 copolymerization diagram 그리고 sequence length 의 相互關係를 考察하여 Q 값이 크면 r 과 mean sequence length 도 커짐을 확인하였다.

끝으로 本研究는 1968年度 科學技術處 調查研究 開發 事業計劃으로 이루어진 것으로 科學技術處 關係官 諸位 와 實驗과 結果 討議에 協力해 주신 서울工大 洪性一 教授께 깊은 感謝를 드립니다.

REFERENCES

- 1) H. C. Miller, H. S. Rothrock, *USP* 2657192 (1953) W. Kern, R. C. Schulz, H. Cherdron, *U SP* 3036978 (1962)
- 2) R. C. Schulz, E. Kaiser, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **58**, 160 (1962)
- 3) Shell, *Brit. P* 916614 (1963)
- 4) F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944)
- 5) M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polymer Sci.* **5**, 529 (1950)
- 6) T. Alfrey Jr., and C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947)
- 7) 村橋俊介, 高分子化學, 共立出版社, 東京(1966)
- 8) R. C. Schulz, E. Kaiser und W. Kern, *Makromol. Chem.*, **58**, 160 (1962)
- 9) M. L. Miller, *The Structure of Polymers*, Reinhold Publishing, Co., New York (1966)
- 10) F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 803(1940); **63**, 1862 (1941)