

N-비닐尿素와 醋酸비닐의 混成重合(第1報).  
 N-비닐尿素-비닐알코올混成重合體의 合成

金祐植 · 李學沂

慶北大學校 工科大學 高分子工學科

(1979. 9. 7 接受)

Copolymerization of N-Vinylurea and Vinyl Acetate (I).  
 Synthesis of N-Vinylurea-Vinylalcohol Copolymer

Woo Sik Kim and Hak-ki Lee

Department of Polymer Science, Kyungpook National University,  
 Taegu 635, Korea

(Received Sept. 7, 1979)

요 약. 비닐尿素(VU)와 醋酸비닐(VAc)를 라디칼混成重合하고 VU-VAc 混成重合體를 methanolysis 하여 尿素基와 히드록시基를 가지는 水溶性高分子인 VU-비닐알코올(VA)混成重合體를 合成하였다.

VU는 비닐重合性を 나타내며 이 結果는 Nozakura 등의 報告와 一致한다. 水溶液中에서 30몰% 정도 以上 VU의 組成을 가지는 VU-VA 混成重合體의 Huggins 定數는 대단히 큰 값으로 觀測되었다.

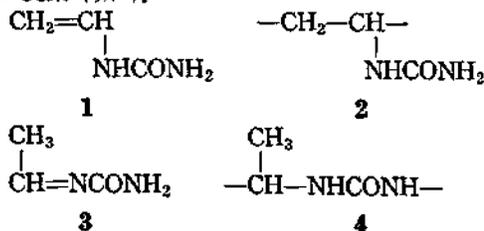
ABSTRACT. N-Vinylurea(VU) was radically copolymerized with vinyl acetate (VAc). VU-vinyl alcohol (VA) copolymer, which is a water-soluble polymer with pendent urea and hydroxyl groups, was synthesized by the methanolysis of the VU-VAc copolymer.

VU shows vinyl polymerization, and this result is in agreement with that of Nozakura, *et al.* Huggins constant for the aqueous solution of the VU-VA copolymer containing more than about 30 mole percent of VU was observed to be a high value.

1. 緒 論

비닐尿素(VU)의 重合性에 關한 研究는 Hart의 報告<sup>1</sup>와 Overberger 등의 報告<sup>2</sup>가 있으나 이들 報告는 重合機構 및 重合體構造에 있어서 相異하다. Hart<sup>1</sup>는 처음으로 VU(1)를 合成하고 이 單位體를 라디칼重合하여 重合體의 構造를 確認하지 않고 비닐重合에 依해 生成되는 비닐重合體(2)로 假定하였다. Overberger 등<sup>2</sup>은 VU를 라디칼重合, 熱重合 및 陽이온 重合시켜 얻

어지는 重合體를 VU의 tautomer(3)를 통하여 水素移動重合으로 生成되는 水素移動重合體(4)로 提案하였다.



Nozakura 등은 이 重合體를 Sephadex 로 分離하

여 비닐중합체로 報告하였으며 폴리비닐尿素 (PVU)에 副産物이 存在함을 觀測하였다.<sup>3</sup>

低分子尿素는 물의 構造를 破壞하는 性質과 他 化合物을 包接하는 性質을 가진다는 點에서 尿素基를 가지는 重合體는 興味있는 高分子라 할 수 있다.

本 研究에서는 새로운 機能性高分子를 合成하기 위하여 VU와 醋酸비닐(VAc)의 混成重合體를 만들고 이를 methanolysis 하여 VU-비닐알코올(VA)混成重合體를 合成, 그 特性을 調査하여 그 結果를 考察하였다.

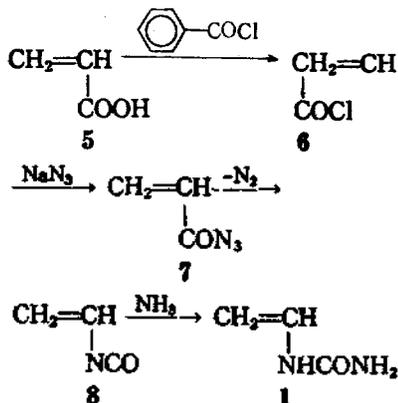
## 2. 實 驗

### 2.1 試 藥

合成하는데 使用된 모든 化合物은 一級試藥을 다음과 같이 精製하였다. 아크릴酸은 重合禁止劑로 스페아르酸구리를 少量 넣어서 蒸溜하였고 鹽化벤조일도 減壓蒸溜하였다. 아니솔은 나트륨을 넣고 還流한 後 減壓蒸溜하였으며, 에테르는 나트륨을 넣고 還流한 後 蒸溜하였다. 아지드화나트륨은 히드라진-1 水化合物을 添加하고 0°C에서 하루동안 活性化한 後 少量의 물에 溶解시켜 濾過하였으며 이 〇液을 多量의 아세톤에 加하여 沈澱시키고 濾過하여 室溫에서 減壓乾燥하였다.<sup>5</sup> 메탄올과 VAc는 widmer column을 使用하여 2回 蒸溜하였다. 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)은 메탄올을 使用하여 2回 再結晶하였다.

### 2.2 Vinylurea의 合成<sup>1</sup>

VU는 다음의 反應經路에 따라 合成하였다.



鹽化아크로릴<sup>6</sup> (6). 아크릴酸 (5) 76 g (1.06 mole), 鹽化벤조일 298 g (2.12 mole) 및 히드로키는 約 0.2 g을 500 ml의 플라스크에 넣고 反應混合物을 150~200°C의 기름중탕중에서 加熱하여 生成物을 溜出시켰다. 生成物을 再蒸溜하여 b. p 73~74°C의 溜分을 얻었으며 收率은 69%였다. (b. p 72~74°C, 收率 68~72%<sup>6</sup>).

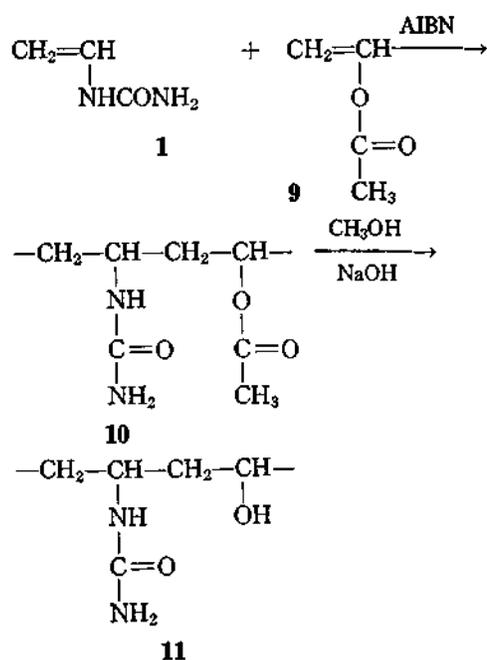
아지드화아크로릴<sup>7</sup> (7) 및 비닐아소시아네이트<sup>7</sup> (8). 鹽化칼슘을 連結한 滴下分別갈대기, 溫度計 및 攪拌器를 裝備한 500 ml의三口플라스크에 150 ml의 아니솔과 50 g의 아지드화나트륨을 넣고 內容物을 攪拌하면서 5~10°C로 冷却하였다. 39 g의 鹽化아크로릴을 滴下分別갈대기를 통해 冷却된 內容物에 1.5時間 滴下한 後 48時間 5~15°C에서 攪拌을 계속하였다. 反應된 混合物중에서 生成한 鹽화나트륨과 未反應의 아지드화나트륨의 沈澱을 濾過除去하고 生成된 아지드화아크로릴은 아니솔을 除去함이 없이 다음 反應에 使用하였다. Curtius 轉位反應은 反應容器內의 空氣를 乾燥한 窒素로서 置換한 後 70~80°C의 물중탕중에서 다음과 같이 行하였다. 플라스크內에 50 ml의 아니솔을 넣어두고 이것을 攪拌하면서 아지드화아크로릴의 아니솔溶液을 4時間 滴下하였다. 滴下하는 동안에 550~440 mmHg로 減壓하여 溜出하는 비닐아소시아네이트를 드라이아이스-메탄올溫度에서 모았으며 그 收率은 約 20 ml였다.

Vinylurea<sup>1</sup> (1). 에테르 100 ml를 300 ml三口플라스크에 넣고 드라이아이스-메탄올중탕으로 冷却한 後 가성카리관을 통해 암모니아氣體를 에테르에 導入하고 液化하여 全量 約 150 ml로 하였다. 한편 轉位反應으로 合成한 約 20 ml의 비닐아소시아네이트를 드라이아이스溫度로 冷却한 60 ml의 에테르에 混合하고 이 溶液을 암모니아-에테르溶液에 20分間 滴下하였다. 滴下하는 동안 攪拌하였으며 滴下終了後에도 10分間 攪拌을 계속하였다. 反應시키는 동안 溫度는 드라이아이스-메탄올중탕의 溫度로 維持하였고 反應混合物에 水分이 들어가지 않도록 注意하였다. 反應된 混合物을 室溫으로 올리고 蒸發시켜 에테르와 未反應의 암모니아를 除去하고 白色의

粉末을 얻었다. 그粉末을 에테르 1.2l에 녹히고  
濾過하여 不溶分을 除去하고 濾過液을 다시 蒸  
發시켰으며 얻어진 粉末을 클로로포름으로 再結  
晶하고 室溫에서 減壓乾燥하였다. 收量은 11.1g  
였고 m. p는 85~87°C였다. (m. p 80~81°C<sup>1</sup>).

### 2.3 VU-VA 혼성중합체의 합성

VU-VA 혼성중합체는 다음 反應에 依해 合成  
하였다.



VU-VAc 혼성중합체(10). 開始劑로서 AIBN  
5.76mg을 메탄올 8ml에 녹힌 溶液과 VU  
와 VAc(9)의 濃比를 變化시키면서 두 單位體를  
합친 3g을 重合管에 넣고 液體窒素로 冷却하

면서 脫氣를 5회한 後 60°C의 恒溫槽에서 重  
合시켰다. 重合된 內容物을 에테르 350ml에 沈  
澱시켜 分離하고 室溫에서 減壓乾燥하였다.

VU-VA 혼성중합체(11). 메탄올 100ml에 위  
에서 製造한 4種類의 VU-VAc 혼성중합체 各  
各을 1g의 比率로 녹히고 不溶分을 除去한 後  
不溶分을 除去하기 前의 VU-VAc 혼성중합체  
1g에 대해 1ml比率의 0.5N NaOH 水溶液을  
添加하여 하루동안 室溫에서 放置하여 反應시켰  
다<sup>8</sup>. 反應混合物로 부터 沈澱한 VU-VA 혼성중  
합체를 기울려 따르기에 依해 分離하고 沈澱物  
을 메탄올로 3회 洗滌한 後 室溫에서 減壓乾燥  
하였다.

### 2.4 혼성중합체의 分析

VU-VAc 혼성중합체 및 VU-VA 혼성중합체의  
NMR spectrum은 重水와 微量의 DCl을 溶媒로  
使用하여 Varian T-60A spectrometer로 測定하  
였으며, VU-VA 혼성중합체와 VU-VAc 혼성중  
합체의 IR spectrum은 Beckman spectrophoto  
meter IR 4250으로 測定하였다. VU-VA 혼성  
중합체의 窒素含量은 Yanagimoto C.H.N. Coder  
MT-1으로 分析하였다.

### 2.5 VU-VA 혼성중합체의 粘度測定

VU-VA 혼성중합체의 極限粘度는 물을 溶媒  
로 하여 30°C에서 Ubbelohde 粘度計로 測定하  
였다.

## 3. 結果 및 考察

VU와 VAc의 혼성중합과 製造한 VU-VAc  
혼성중합체를 methanolysis한 結果를 Table 1에

Table 1. Polymerization of VU-VAc system and methanolysis of VU-VAc copolymer.

Exp. No.	Polymerization <sup>a</sup>				Methanolysis <sup>b</sup>		
	VU mole %	VAc mole %	Time min	Yield %	VU-VAc Copolymer g	Time	Yield %
1	10	90	75	8.25	0.240	Over night	81.0
2	15	85	80	8.10	0.215	Over night	74.2
3	20	80	90	8.30	0.216	Over night	70.0
4	30	70	100	8.88	0.252	Over night	25.7

<sup>a</sup> VU+VAc=3g; methanol=8ml; AIBN=5.76mg; temperature=60°C.

<sup>b</sup> Methanol=100ml/g of copolymer; 0.5N NaOH<sub>aq</sub>=1ml/g of copolymer; temperature=room temp.

나타내었다. Table 1에 나타나 있는 바와 같이 VU의 몰%가 30%까지만 VU-VAc系를 混成重合한 理由는 그 以上の 몰%에서 合成한 混成重合體는 메탄올에 溶解하지 不溶하므로 VU-VAc 混成重合體를 methanolysis 할 수 없었기 때문이다. 重合收率は VU와 VAc의 合成 量에 대한 VU-VAc 混成重合體의 量의 比로 나타내었다. 重合收률이 10% 以下인 初期混成重合體만을 合成한 것은 VU와 VAc의 混成重合성을 檢討하는데 必要한 重合收률 10% 以下가 되는 重合時間을 調査하기 위해서 었다. 또한 VU-VAc 混成重合體의 溶液의 性質을 檢討하는데는 混成重合體에 두 單位體의 組成이 單位體의 混成重合性에 依해 決定되는 初期混成重合體가 必要하기

때문이다. Methanolysis에 있어서 VU-VAc 混成重合體의 “收率”이라는 것은 VU-VAc 混成重合體의 收量과 Table 2의 混成重合體의 組成으로부터 VU-VAc 混成重合體로 換算한 量을 메탄올에 溶解하지 않는 重合體를 包含하는 VU-VAc 混成重合體의 量으로 나눈 값이다. VU의 몰%가 增加함에 따라 methanolysis에 依한 VU-VAc 混成重合體의 收률이 減少하는 原因은 VU를 많이 含有하는 混成重合體는 메탄올에 溶解도가 減少하여 分子量이 큰 高分子가 많이 除去되었기 때문이다.

Fig. 1에 VU-VAc 混成重合體의 NMR-spectrum을 나타내었다.  $\delta$  1.6에 混成重合體의 主鎖의 메틸렌基水素의 broad한 peak가 나타나 있고  $\delta$  3.5에 主鎖의 메틴基水素의 broad한 peak가 나타나 있다.  $\delta$  2에 存在하는 銳利한 peak는 混成重合體중에 VAc 單位體의 메틸基水素 peak이다.  $\delta$  1.2의 doublet peak는 메틸基, 또  $\delta$  5.1 前後의 극히 작은 peak는 메틴基로서 VU로부터 生成되는 副産物의 peak이다<sup>3</sup>. 이 副産物은 Nozakura 등에 依해 VU의 tautomer (3)이 물과 結合하여 安定化된 것으로 推測되었다<sup>3</sup>. 한편 Overberger 등<sup>2</sup>이 提案한 水素移動重合體 (4)는 이 副産物에 해당할 것으로 推測된다. 따라서 이 副産物은 VU의 tautomer가 安定化된 것인지, VU의 低分子量의 水素移動重合體인지

Table 2. Characterization of VU-VAc copolymer<sup>a</sup>.

Sample No.	Composition <sup>b</sup>		[ $\eta$ ]	$k'$
	VU mole %	VA mole %		
1	17.7	82.3	0.46	0.73
2	24.1	75.9	0.44	0.78
3	29.5	70.5	0.34	2.45
4	38.4	61.6	0.25	3.45

<sup>a</sup> Prepared by methanolysis of VU-VAc copolymers in Table 1.

<sup>b</sup> Calculated from the nitrogen content of VU-VAc copolymer.

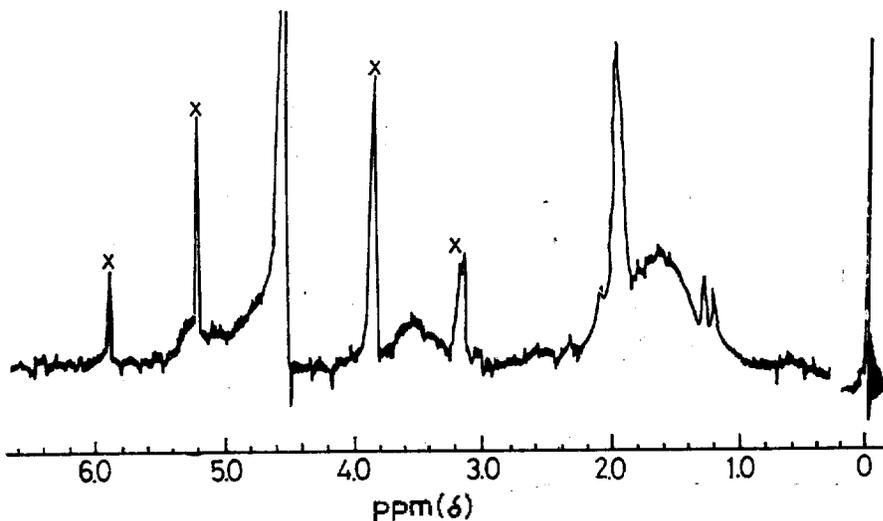


Fig. 1. NMR spectrum of VU-VAc copolymer (Exp. No. 4).

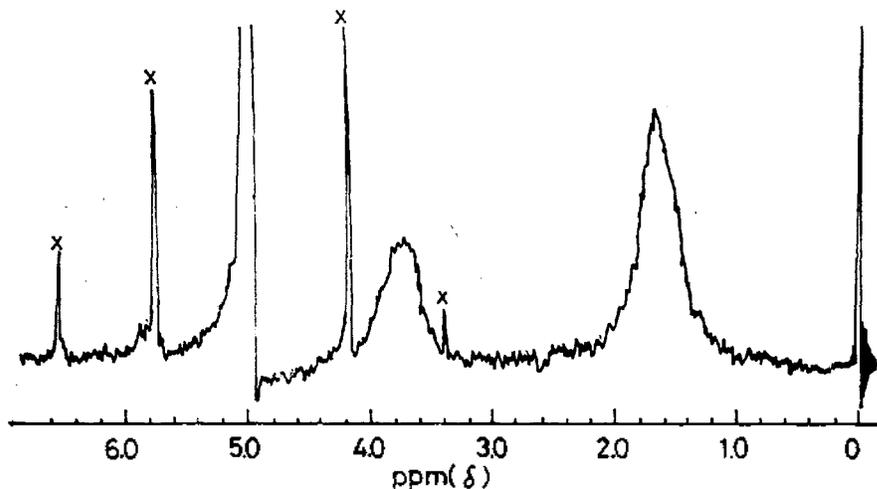


Fig. 2. NMR spectrum of VU-VA copolymer (Sample 4).

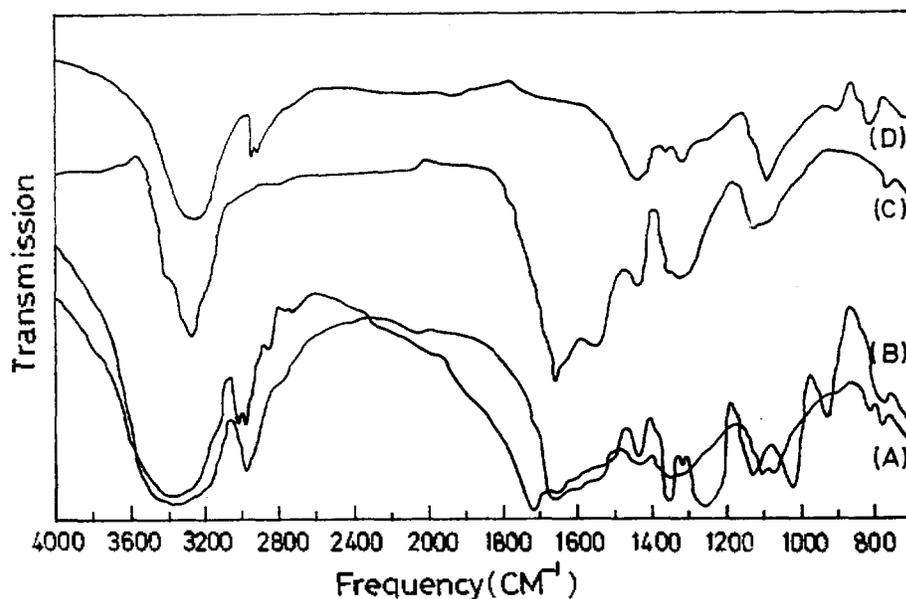


Fig. 3. IR spectra of VU-VA copolymer (A), VU-VAc copolymer (B), PVU (C), and poly(vinyl alcohol) (D).

아직까지 明確하지 못하다.  $\delta 3.1$ 에 存在하는 peak는 doublet처럼 보이나 high field의 peak는 VU-VAc 重合體를 合成하는 過程에서 包含된 溶媒에 依한 peak로 생각된다<sup>3</sup>. 混成重合體 중에 VU의 尿素基의 水素는 溶媒인 重水에 依한 重水素交換으로 別途位置에 나타나지 않았다. Fig. 2에 VU-VA 混成重合體의 NMR spectrum을 나타내었다.  $\delta 1.6$ 의 peak는 VU-VA

混成重合體의 메틸렌基水素를,  $\delta 3.8$ 의 peak는 VU-VA 混成重合體의 메틴基水素를 各各 나타낸다. Fig. 1에 있던  $\delta 1.2$ 의 doublet와  $\delta 5.1$  前後의 작은 peak는 여기서는 나타나지 않았다. 이것은 VU-VAc 混成重合體를 VU-VA 混成重合體로 反應시키고 分離하는 중에 副産物이 除去되었기 때문이다<sup>3</sup>. 副産物이 分離되는 理由는 副産物이 VU-VAc 混成重合體와 함께 메탄올에

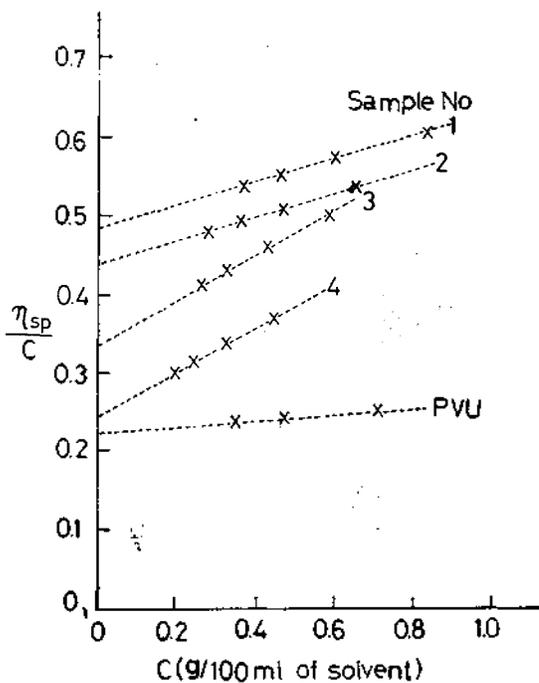


Fig. 4. Relation between reduced viscosity and concentration.

용해하여 VU-VAc 혼성중합체가 methanolysis 될 때 생성된 VU-VA 혼성중합체만沈澱하고副産物이 메탄올에 용해되어 있기 때문이다. Fig. 1의 VU-VAc 혼성중합체의 복잡한 spectrum에 대해 Fig. 2의 VU-VA 혼성중합체의 spectrum에는 메틸렌기수소 및 메틴기수소의 peak만 나타나 있는 사실은 VU가 비닐중합을 한다는 것을意味한다. 이것은 Nozakura 등의 연구와一致한다<sup>3</sup>. VU-VAc 혼성중합체를 methanolysis 함에 의해 제조된 VU-VA 혼성중합체의 尿素基가 분해를 받지 않았는가를 檢討하기 위해 本實驗에서 얻은 重合率 25.6%의 VU-VAc 혼성중합체, 이 重合체로부터 제조한 VU-VA 혼성중합체, 및 別途의 實驗에서 얻은 副産物이 除去된 PVU의 IR spectrum과 文獻<sup>9</sup>에 나와 있는 폴리비닐알코올의 IR spectrum을 각각 Fig. 3에 나타내었다. VU-VAc 혼성중합체와 VU-VA 혼성중합체의 IR spectrum에서  $1,650\text{ cm}^{-1}$ 에

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ ,  $1,610\text{ cm}^{-1}$ 에  $-\text{NH}_2$ , 및  $1,540\text{ cm}^{-1}$ 에  $-\text{NH}-$ 가 각각 나타나 있으므로 尿素基가 存在함을 나타낸다. 또 PVU의 peak와 폴리비닐알코올의 peak가 VU-VA 혼성중합체의 spectrum에 모두 나타나므로 VU-VA 혼성중합체의 尿素基는 분해되지 않았는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 4種의 VU-VA 혼성중합체 및 別途의 實驗에서 얻은 PVU의 比粘度  $\eta_{sp}$ 를 濃度 C로 나누는 것을 濃度에 대하여 plot한 것이다. 切片에서 極限粘度  $[\eta]$  決定하였고 極限粘度和 기울기로 부터 Huggins 定數  $k'$ 를 구하였다<sup>10</sup>. VU-VA 혼성중합체의 窒素含量으로 부터 計算한 VU-VA 혼성중합체의 組成, 極限粘度 및 Huggins 定數를 Table 2에 나타내었다. Fig. 4와 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 VU-VA 혼성중합체는 VU를 많이 함유할 수록 極限粘度가 작아진다. 이것은 VU-VAc 혼성중합체를 methanolysis 할 때 分子量이 큰 分子가 메탄올에 용해하지 않고 除去되었기 때문이다. 또 PVU의 極限粘度가 작다는 事實과 VU를 많이 함유하는 VU-VAc 혼성중합체로부터 만들어진 VU-VA 혼성중합체의 極限粘度가 작은 것을 考慮할 때 成長하는 末端基가 VAc보다 VU일 때 連鎖移動이 많이 일어날 것이기 때문이다. 一般의인 高分子의  $k'$ 는 0.2~0.4 정도이고 Fig. 4로부터 구해진 PVU의  $k'$ 는 0.94이다. Huggins 定數는 溶質分子와 溶媒分子와의 相互作用 및 溶質分子間的 相互作用의 크기를 나타내는 것으로 報告되어 있다<sup>11-13</sup>. Table 2에서 25몰% 이하의 VU를 함유하는 혼성중합체인 Sample 1과 2의  $k'$ 는 一般의인 高分子보다 큰 값을 나타내나 PVU의  $k'$ 보다는 작다. 이 事實은 폴리비닐알코올과 PVU의 中間性質을 나타내기 때문이다. 30%몰 정도 이상의 VU를 함유하는 혼성중합체 3과 4의  $k'$ 는 25몰% 이하의 VU를 함유하는 Sample 1과 2의  $k'$ 보다 급격하게 크게 된다. 이 事實은 VU-VA 혼성중합체에 尿素基와 히드록시基의 比가 3:7 정도 이상 일 때 이 重合체는 급격하게 큰 相互作用을 나타내는 것을意味한다. 剛直한 高分子는 一般의인 高分子보다  $k'$ 값이 대

단히 큰 것으로 提案되어 있다<sup>13</sup>. 이 報告를 考慮할때 큰 Huggins 定數를 나타내는 原因중의 하나는 尿素基와 히드록시基의 比가 3:7이 될 때 이 高分子의 尿素基와 히드록시基가 물과 水素結合을 하기 보다 重合體間에 水素結合을 더욱 많이 形成하여 VU-VA 混成重合體가 剛直性을 나타내기 때문일 것이다.

結論적으로 尿素基와 히드록시基를 가지는 水溶性高分子인 VU-VA 混成重合體를 合成하였고 VU와 VA의 組成이 3:7정도인 VU-VA 混成重合體는 Huggins 定數가 대단히 큰 값을 나타내었다. VU-VA 混成重合體를 만들 수 있었으므로 VU-VAc 系의 混成重合의 Kinetics는 다음 2報에 報告하고자한다.

#### REFERENCES

1. R. Hart, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **66**, 229 (1957).
2. C. G. Overberger, G. Montaudo and S. Ishida, *J. Polym. Sci. A-1*, **7**, 35 (1969).
3. Y. Morishima, S. Suzuki, W. S. Kim and S. Nozakura, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **15**, 341 (1977).
4. J. A. Riddick and W. B. Bunger, "Organic Solvents", P.712, John Wiley & Sons, New York, 1970.
5. Y. Iwakura, M. Sato, T. Tamikado and T. Mizoguchi, *Kobunshi Kagaku*, **13**, 125 (1956).
6. G. H. Stempel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2299 (1950).
7. Y. Iwakura, M. Sato, T. Tamikado and T. Mizoguchi, *Kobunshi Kagaku*, **13**, 390 (1956).
8. S. Nozakura, Y. Morishima and S. Murahashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 2853 (1972).
9. 後藤邦夫, "プラスチックおよびゴム用添加剤實用便覧" P.1133, 化学工業社, 東京, 1977.
10. M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
11. S. G. Weissberg, R. Simha and S. Rothman, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **47**, 298 (1951).
12. T. Alfrey, Jr., A. I. Goldberg and J. A. Price, *J. Colloid Sci.*, **5**, 251 (1951).
13. C. E. H. Bawn, *Trans Faraday Soc.*, **47**, 97 (1951).