

N-비닐尿素와 醋酸비닐의 混成重合 (第 2 報).

라디칼混成重合에서의 溶媒效果

金祐堉 · 李學沂

慶北大學校 工科學 高分子工學科

(1979. 9. 7 接受)

Copolymerization of N-Vinylurea and Vinyl Acetate (II).

Solvent Effects in Radical Copolymerization

Woo Sik Kim and Hak-ki Lee

Department of Polymer Science, Kyungpook National University,

Taegu 635, Korea

(Received Sept. 7, 1979)

요 약. N-비닐尿素(VU)와 醋酸비닐(VAc)의 라디칼混成重合을 60°C에서 三種類의 溶媒중에서 행하였다. VU-VAc 混成重合體를 methanolysis 하여 VU-비닐알코올(VA) 混成重合體를 製造하고 이 VU-VA 混成重合體의 窒素를 分析함으로써 VU-VAc 混成重合의 單位體反應性比와 VU의 Q와 e값을 구하였다.

重合溶媒로서 메탄올과 메탄올-디옥산을 사용한 경우에 얻어진 VU의 Q 및 e 값은 二重結合에 >NCO-基를 가지는 다른 單位體의 Q 및 e 값과 比較된다. e 값은 VU의 尿素基가 電子를 밀어주는 基라는 것을 示唆한다. VU-VAc 系의 混成重合 파라미터에 VU는 큰 溶媒效果를 나타내며 이 結果는 重合溫度에서 VU가 tautomer와 平衡을 이루고 있는 것으로 하여 解釋될 수 있다.

ABSTRACT. The free radical copolymerization of N-vinylurea(VU) with vinyl acetate(VAc) was carried out at 60°C in three solvents. VU-vinyl alcohol(VA) copolymers were prepared by the methanolysis of the VU-VAc copolymers. From the nitrogen content measurements of the VU-VA copolymers, the monomer reactivity ratios for the VU-VAc copolymerization and the values of Alfrey-Price's Q and e for VU were determined.

These Q and e values obtained in the cases of using methanol and methanol-dioxane as the polymerization solvents are comparable with those found for other monomers which have >NCO-pendent groups. The e value indicates that the urea group of VU is an electron-donating group. The copolymerization parameter of VU shows a strong effect of the solvents. These results are interpreted to be that VU is in equilibrium with its tautomer at the polymerization temperature.

1. 緒 論

Hart¹는 N-비닐요소(VU)를 라디칼重合하고 重合體를 確認함이 없이 비닐重合體라 하였다. Overberger 등²은 VU의 tautomerism을 提案하고 VU를 라디칼重合, 陽이온重合 및 熱重合하고 이들 重合體는 VU의 tautomer를 통해 生成되는 水素移動重合體라 提案하였다. Nozakura 등³은 VU를 라디칼重合하고 重合體를 Sephadex로 分別하여 NMR에 의해 그 構造가 비닐重合體임을 報告하였다. 著者들은 前報⁴에서 VU가 비닐重合하는 것을 確認하였고 VU-醋酸비닐(VAc) 混成重合體를 methanolysis 함으로써 混成重合體에 포함되어 있는 副産物을 分離할 수 있음을 報告하였다.

一般的으로 라디칼混成重合에 있어서 單位體反應性비가 溶媒의 影響을 받는 경우는 거의 알려져 있지 않았다. 그러나 特別한 경우로써 酸性 및 鹽基性單位體는 라디칼混成重合에 溶媒 효과가 있는 것으로 報告⁵⁻¹⁰되어 있고 또 不均一系混成重合에서 溶媒 효과가 있는 것으로 報告¹¹⁻¹⁵되어 있다. 最近에 Saini 등¹⁶⁻¹⁸은 非이온性單位體인 아크릴아미드 또는 그 誘導體를 라디칼混成重合할때 큰 溶媒 효과가 있음을 發見하고 그 溶媒 효과는 아크릴아미드가 tautomerism을 하기 때문일 것이라고 提案하였다.

本 研究에서는 VU의 混成重合성과 VU의 tautomerism說을 檢討하기 위해 VU와 VAc의 混成重合에 있어서 溶媒에 따라 單位體反應성비 및 VU의 Q 및 e 값을 調査하여 그 結果를 考察하였다.

2. 實 驗

2.1 試 藥

使用한 試藥의 種類와 精製는 前報⁴에서와 같이 하였으며 다만 前報에서 사용하지 아니한 더욱산은 가성칼리를 넣고 還流한 後 蒸溜하였으며 蒸溜한 더욱산에 나트륨을 넣고 還流한 後 다시 蒸溜하였다¹⁹.

2.2 VU 및 VU-VA 混成重合體의 合成

VU의 合成은 前報⁴에 따라 하였으며 VU-VA

混成重合體의 製造도 前報에서와 마찬가지로 하였으나 VU와 VAc를 混成重合할때 溶媒를 메탄올, 더욱산-메탄올(v/v, 1/1) 및 더욱산을 各 各 使用하였다. VU-VAc 混成重合體를 methanolysis 할때 前報⁴에서와 마찬가지로 觸媒로서 0.5 N NaOH 水溶液을 使用한 경우도 있었으나 5 N NaOH 水溶液을 0.5 N NaOH 水溶液과 同量 使用한 경우도 있었다. Methanolysis 하여 分離한 VU-VA 混成重合體를 메탄올로 3回 洗滌하여 室溫에서 減壓乾燥한 後 물을 溶媒로하여 凍結乾燥하였다.

2.3 試料의 分析

VU-VA 混成重合體의 窒素分析은 Yanagimoto C. H. N. Coder MT-1로 하였고 VU의 赤外線 spectra는 Beckman Spectrophotometer IR 4250으로 메탄올과 더욱산중에서 各 各 測定하였다.

3. 結果 및 考察

VU와 VAc를 混成重合시켜 얻어진 VU-VAc 混成重合體에 副産物이 포함되어나 이 混成重合體를 methanolysis 하면 製造된 VU-VA 混成重合體에는 副産物이 포함되어지 않는다⁴. 그래서 메탄올, 메탄올- 더욱산 및 더욱산을 溶媒로 各 各 使用하여 重合率 10% 以下로 重合한 VU-VAc 混成重合體를 methanolysis 하여 VU-VA 混成重合體를 만들고 이 VU-VA 混成重合體를 窒素分析하여 구한 VU-VAc 混成重合體의 組成을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 메탄올과 메탄올- 더욱산의 重合溶媒에 대해서는 25몰%까지의 VU를, 더욱산의 重合溶媒에 대해서는 10몰%까지의 VU를 包含하는 混成重合系로 부터 製造한 混成重合體에 대해서만 그 組成을 나타낸 것은 그 以上の VU를 包含하는 混成重合系로 부터 重合된 VU-VAc 混成重合體는 메탄올에 大部分 溶解하지 않아 methanolysis 할 수 없었기 때문이다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 메탄올- 더욱산溶媒에서 重合한 VU-VAc 混成重合體는 메탄올溶媒중에서 重合한 VU-VAc 混成重合體보다 VU를 많이 含有하고 있다. 더욱산을 重合溶媒를 使用하여 製造한 VU-VAc 溶媒重合體는 메탄올과 메탄올- 더욱산을 重合溶

媒로 사용하여 同一한 몰%에서 各各 製造한 VU-VAc 混成重合體보다 VU를 훨씬 많이 포함하고 있다. Fig. 1은 混成重合體중의 單位體組成을 混成重合시킬 때의 單位體組成으로 플로트한 것이다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 混成重合體의 組成曲線은 重合溶媒에 따라 크게

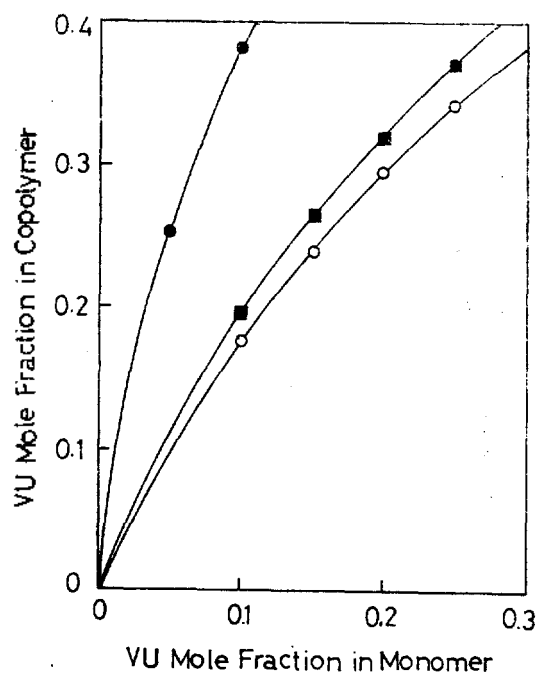


Fig. 1. Copolymer composition curves for the system VU-VAc at 60°C: ○, in methanol; ■, in methanol-dioxane(1/1 in volume); ●, in dioxane.

달라진다. 따라서 VU-VAc系의 混成重合은 溶媒의 影響을 크게 받는다. Table 1의 結果중에서 메탄올과 메탄올-디옥산을 重合溶媒로 사용한 경우의 데이터를 Fineman-Ross 方法²⁰에 의해 플로트한 것이 Fig. 2이다. Fig. 2의 直線이 플로트를 잘 타고 있는 것은 VU-VA 混成重合體의 分離 및 精製가 잘 되었음을 뜻한다. 메탄올-디옥산을 重合溶媒로 사용할 경우의 4點의 플로트중 單位體 feed의 VU가 15몰%에 해당하는 플로트는 methanolysis 觸媒로서 5N NaOH 水溶液을 사용한 것이다. 이 플로트가 0.5N NaOH 水溶液을 사용한 경우의 3點과 함께 直線을 타고 있는 것은 0.5~5N의 NaOH 濃度에서 methanolysis가 同一하게 進行되는 것을 意味한다. 또 混成重合體의 尿素基는 그 濃度의 NaOH에 대해 安定性이 同一함을 나타낸다. 또한 前報⁴의 VU-VA 混成重合體의 IR spectrum에서 폴리비닐尿素와 폴리비닐알코올의 IR peak가 모두 나타나 있는 것은 VU-VA 混成重合體의 尿素基와 히드록시基가 그대로 存在하는 것을 意味할 수 있다.

Fig. 2의 기울기와 절편으로부터 單位

VU-VAc(methanol)

$$r_1(\text{VU})=0.61, r_2(\text{VAc})=0.44$$

VU-VAc(methanol-dioxane)

$$r_1(\text{VU})=0.94, r_2(\text{VAc})=0.41$$

體反應性比를 決定하였다. 디옥산을 重合溶媒로

Table 1. Radical copolymerizations of VU with VAc in methanol (a), methanol-dioxane(b) and dioxane(c) at 60°C

Monomer feed		N % in copolymer ^a			Copolymer ^b					
VU mole % (M ₁)	VAc mole % (M ₂)	(a)	(b)	(c)	(a)		(b)		(c)	
					VU mole % (m ₁)	VAc mole % (m ₂)	VU mole % (m ₁)	VAc mole % (m ₂)	VU mole % (m ₁)	VAc mole % (m ₂)
5	95	—	—	13.0	—	—	—	—	25.4	74.6
10	90	9.68	10.3	17.9	17.8	82.2	19.1	80.9	38.5	61.5
15	85	12.4	13.4	—	23.9	76.1	26.4	73.6	—	—
20	80	14.6	15.5	—	29.4	70.6	31.7	68.3	—	—
25	75	16.4	17.5	—	34.2	65.8	37.3	62.7	—	—

^a Nitrogen % of VU-VA copolymer; ^b calculated from the nitrogen % of VU-VA copolymer.

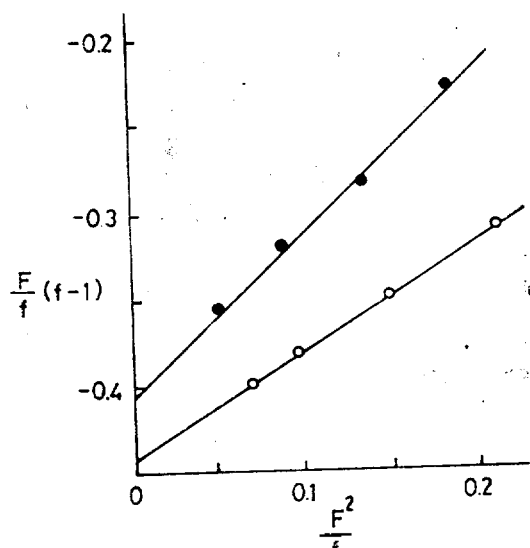


Fig. 2. Fineman-Ross plots for copolymerization of VU-VAc at 60°C ($F=M_1/M_2$ and $f=m_1/m_2$): O, in methanol; ●, in methanol-dioxane(1/1 in volume).

使用한 경우는 데이터가 부족하지만 比較를 위해 單位體反應性比를 計算하였다. VU의 單位體反應性比는 메탄올에서 보다 디옥산중에서 대

VU-VAc(dioxane)

$$r_1(\text{VU})=3.11, r_2(\text{VAc})=0.13$$

단히 크게 되었으나 VAc의 單位體反應性比는 작게 變化하였다. 이 事實은 VU와 VAc의 혼성중합에서 VU가 溶媒의 影響을 크게 받는 것을 意味하고 또한 VU는 極性溶媒인 메탄올중에서 보다 非極性溶媒인 디옥산중에서 重合性이 크게 되는 것을 意味한다. 두 單位體反應性比의 積 r_1, r_2 는 메탄올을 使用했을 때 보다 디옥산을 使用했을 때가 크게 된다. 이 傾向은 아크릴아미드 및 메타아크릴아미드의 혼성중합의 溶媒效果에 나타난 結果와 一致한다^{16,18}. r_1, r_2 를 보아 VU-VAc 혼성중합體는 두 單位體의 交互性이 상당히 크고 디옥산을 使用했을 때 보다 메탄올을 使用했을 때가 交互性이 크다.

메탄올과 디옥산溶媒중에서 各各 얻은 VU의 IR spectra의 特性피크를 Table 2에 나타내었다. VU의 C=O基, C=C, 및 NH基의 피

Table 2. IR spectra of the VU in two solvents.

Characteristic absorption	Methanol cm^{-1}	Dioxane cm^{-1}
C=O	1676	1706
C=C	1643	1638
NH ₂	1606	1606
NH	1535	1520

크는 溶媒에 따라 移動하였다. 메탄올중에서 VU의 C=C의 피크는 디옥산중에 비해 blue shift 하였다. 이것은 VU의 C=C의 電子密度가 디옥산중에서 보다 메탄올중에서 큰 것을 意味한다. 이 事實과 함께 VU가 VAc와의 혼성중합에서 메탄올, 메탄올-디옥산 및 디옥산을 重合溶媒로 各各 使用했을 때 溶媒效果를 나타내는 事實은 複合된 基인 -NHCONH₂를 가지는 VU의 Q 및 e 값을 決定하는데 도움을 주었다. 왜냐하면 Q 및 e 값중에서 e 값을 Alfrey-Price 式²¹에 의해 計算할 때 두개의 값이 나오고 두 값중에서 選擇되는 e 값은 비닐單位體의 置換基가 電子를 당겨주느냐 또는 밀어주느냐에 따라 決定되기 때문이다. 앞에서 求해진 單位體反應性比와 VAc의 Q 및 e 값²²($Q=0.047, e=-0.3$)으로 부터 Alfrey-Price 式에 의해 決定된 VU의

VU(methanol)

$$Q=0.152, e=-1.45$$

VU(methanol-dioxane)

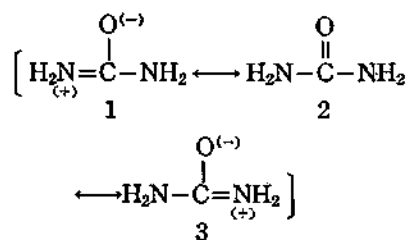
$$Q=0.155, e=-1.28$$

VU(dioxane)

$$Q=0.479, e=-1.25$$

Q 및 e 값은 다음과 같다. 求해진 Q 및 e 값으로부터 알 수 있는 바와 같이 VU의 Q 값은 메탄올과 메탄올-디옥산을 重合溶媒로 使用한 경우는 이들 溶媒에 따라 거의 變化하지 않으나 디옥산의 경우는 크게 달라지며 그 값이 크게 된다. e 값은 重合溶媒에 따라 變化하며 메탄올, 메탄올-디옥산, 디옥산의 順序로 크게 된다. Hart²³ 등은 VU의 혼성중합에 關係 研究하지 않고 그 대신 VU의 誘導體인 N-vinyl-N'-ethylurea와 VAc를 메탄올중에서 혼성중합시켜 N-vinyl-N'-ethylurea의 Q 값을 0.14, e 값을 -1.6

으로 報告하였다. N-Vinylpyrrolidone의 Q 값은 0.14, e 값은 -1.14이다²⁴. VU는 N-vinyl-N'-ethylurea 및 N-vinylpyrrolidone과 全體的인 置換基로서는 다르나 同一한 $>NCO-$ 基를 가진다. 그래서 VU의 Q 및 e 값은 이들 單位體의 Q 및 e 값과 比較될 수 있다. VU의 尿素基는 NH_2 基, NH 基 및 CO 基로 複合된 基이나 e 값으로 보아 電子를 $C=C$ 쪽으로 強力하게 밀어주는 基의 性質을 가진다. 이것은 尿素의 共鳴²⁵처럼



VU도 共鳴을 하기 때문일 것이다. VU의 共鳴構造式을 다음과 같이 表示할 수 있다.

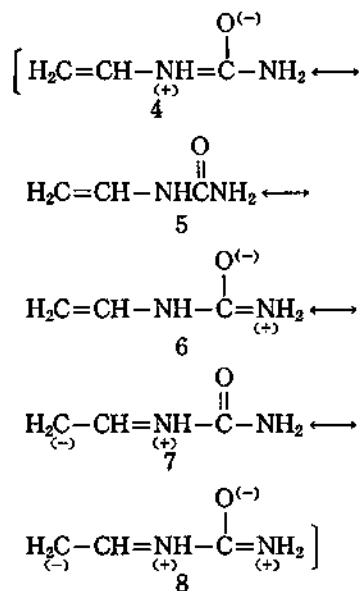
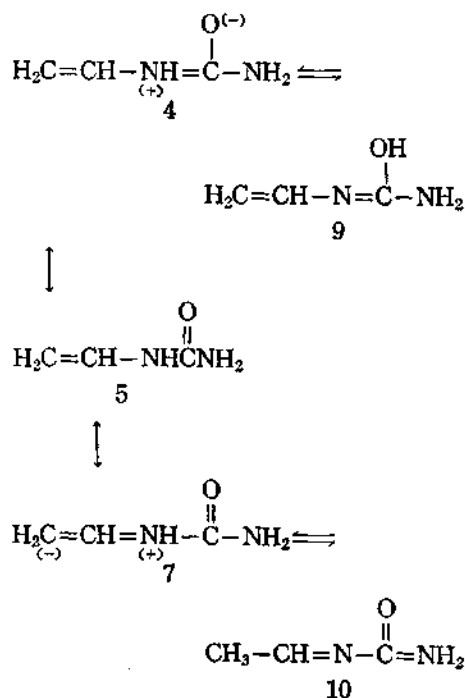


Table 2에서 VU의 特性피이크가 溶媒의 影響을 받는 것은 위에서 表示된 共鳴構造와 關聯이 있을 것으로 생각된다. 構造 7은 VU의 $C=C$ 및 NH 基의 IR 피이크가 溶媒의 影響을 받기 때문에 可能할 것이며 構造 7이 VU의 $C=C$ 에 電子密度를 크게 하는데 寄與해서 VU의 e 값을 작게 할 것이다. 그러나 構造 8은 構造上으로는

$C=C$ 에 電子密度를 크게 할 것이나 VU의 NH_2 의 IR 피이크가 溶媒에 따라 變化하지 않기 때문에 실제로 있어서 構造 8은 共鳴에 크게 寄與할지 疑問이다. 構造 6도 同一한 理由 때문에 構造 8과 같이 생각된다. VU의 $C=O$ 基 및 NH 基의 IR 피이크가 溶媒의 影響을 받기 때문에 構造 4는 共鳴에 寄與할 것이다.

一般的인 라디칼混成重合에 混媒의 影響은 溶媒에 따른 單位體의 溶媒和, 水素結合能力 및 成長하는 라디칼의 安定化等に 關係가 있겠으나 이들 因子들이 溶媒에 따라 單位體反應性比와 混成重合體組成曲線에 큰 變化를 주는 混成重合系는 알려지지 않았다. 한편 tautomerism을 나타내는 것으로 알려진 아크릴아미드^{26,27}는 混成重合을 할 때 큰 溶媒效果가 있고 이 溶媒效果는 아크릴아미드가 tautomerism을 하기 때문일 것으로 報告^{16,18}되어 있다. Overberger等²은 VU誘導體의 反應과 VU誘導體에 대해 $C=C$ 의 메틸렌基水素의 NMR 피이크가 一般的인 $C=C$ 의 메틸렌基水素 보다 高磁場에 나타나는 事實로 VU의 tautomerism을 提案하였다. 이 事實은 VU의 e 값이 상당히 작은 것과 一致한다. 또 Fig. 1의 混成重合體組成曲線이 溶媒에 따라 크게 變化하지만 VAc의 單位體反應性比는 溶媒의 影響을 작게 받고 VU의 單位體反應性比는 溶媒의 影響을 크게 받는다. 그 큰 原因중의 하나는 VU가 共鳴構造를 통해 重合溫度에서 tautomerism이 可能하여 tautomer의 平衡에 溶媒가 關係하기 때문일 것으로 推測된다. 폴리비닐 尿素에서 分離된 物質의 NMR spectrum³과 VU-VAc 混成重合體의 NMR spectrum⁴에서 銳利한 doublet의 메틸基가 나타나 있는데 이 메틸基의 피이크는 副產物의 피이크^{3,4}이며 그 副產物은 構造 7을 통해 形成된 tautomer 10이 물과 結合하여 安定한 狀態로 存在하거나³ 또는 VU가 tautomer 10을 통해 水素移動重合한 分子量이 작은 重合體가 아닌가 생각된다². 또 VU의 $C=C$ 에 電子密度가 큰 것도 tautomer 10의 形成을 容易하게 하는 原因이 될 것으로 생각된다. 그러나 VU의 $C=O$ 基의 IR 피이크가 溶媒의 影響을 크게 받으므로 構造 4를 통한 tautomer

9의 形成可能性도 排除할 수는 없다. VU가 tautomerism을 한다면 VU의 單位體反應性비가 디옥산에서 보다도 메탄올중에서 작게 됨으로 VU의 tautomer는 메탄올중에 더 많이 존재해야 할 것이다.



結論적으로 VU의 尿素基는 C=C쪽으로 電子를 強力하게 밀어주는 作用을 하는 基라는 것을 알았으며 또 VU는 VU-VAc 混成重合에서 큰 溶媒效果를 나타내었다. 이 結果는 VU에 tautomer가 存在하는 것으로 해서 說明될 수 있다.

REFERENCES

- R. Hart, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **66**, 229 (1957).
- C. G. Overberger, G. Montaudo and S. Ishida, *J. Polym. Sci. A-1*, **7**, 35 (1969).
- Y. Morishima, S. Suzuki, W.S. Kim and S. Nozakura, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **15**, 341 (1977).
- W. S. Kim and H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 50 (1980).
- E. C. Chapin, G. E. Ham and C. R. Mills, *J. Polymer Sci.*, **4**, 579 (1949).
- T. Alfrey, C. G. Overberger and S. H. Pinner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4221 (1953).
- S. Suzuki and H. Ito, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **58**, 627 (1955).
- M. Imoto and T. Otsu, *Kobunshi Kagaku*, **16**, 324 (1959).
- R. Kerber, *Makromol. Chem.*, **96**, 30 (1966).
- A. F. Nikolayev and V. M. Gal'perin, *Vysokomol. A-9*, 2469 (1967).
- R. G. Fordyce and E. C. Chapin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 581 (1947).
- W. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2177 (1948).
- R. G. Fordyce and G. E. Ham, *J. Polym. Sci.*, **3**, 891 (1948).
- R. G. Fordyce and G. E. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 695 (1947).
- J. Drougas and P. L. Guile, *J. Polym. Sci.*, **55**, 297 (1961).
- G. Saini, A. Leoni and S. Franco, *Makromol. Chem.*, **144**, 235 (1971).
- G. Saini, A. Leoni and S. Franco, *ibid.*, **146**, 165 (1971).
- G. Saini, A. Leoni and S. Franco, *ibid.*, **147**, 213 (1971).
- J. A. Riddick and W. B. Bunger, "Organic Solvents", 3rd Ed., P. 707, Interscience-Wiley, New York, 1970.
- M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
- T. Alfrey, Jr and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
- C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **3**, 772 (1948).
- R. Hart and D. Timmerman, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **67**, 123 (1958).
- G. E. Ham, "Copolymerization", P. 863, Interscience Publishers, New York, 1964.
- G. W. Wheland, "The Theory of Resonance", p. 181, John Wiley & Sons, New York, 1947.
- D. S. Breslow, G. E. Hulse and A. S. Matlack, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3760 (1957).
- N. Ogata, *Makromol. Chem.*, **40**, 55 (1960).