

에틸-N-비닐카르바메이트와 초산비닐의 공중합

김우식 · 권오량* · 강인규 · 조을룡

경북대학교 공과대학 공업화학과

*부산수산대학 교양과정부

(1983년 4월 6일 접수, 1983년 5월 18일 심사완료)

요약 : 에틸-N-비닐카르바메이트(EVC)와 초산비닐(VAc)의 라디칼공중합을 75°C에서 에탄올과 디옥산 중에서 행하였다. 그 공중합체의 극한점도는 0.15~0.20 범위였으며, 두 단량체의 공급조성에 있어서 EVC의 몰분율이 감소함에 따라 감소하였다. EVC-VAc 공중합의 단량체반응성비와 EVC의 Q와 e값은 다음과 같았다.

EVC(1)-VAc(2)

$r_1=1.65$, $r_2=0.39$ (75°C, 에탄올), $Q_1=0.15$, $e_1=-0.97$ (75°C, 에탄올)

$r_1=2.09$, $r_2=0.39$ (75°C, 디옥산), $Q_1=0.14$, $e_1=-0.75$ (75°C, 디옥산)

EVC-VAc계의 공중합 파라미터는 약한 용매효과를 나타내었고 이 결과는 EVC가 약한 토오토펬현상을 가지는 것으로 해석될 수 있다.

1. 서 론

에틸-N-비닐카르바메이트(EVC)에 관한 연구는 몇가지 보고가 있을 정도이다. Hart¹는 처음으로 이 화합물을 합성하고 단독중합을 행하였으며, 실험적인 근거없이 이 단량체는 토오토펬현상을 가질 것이라 하였다. Manecke 등²은 폴리비닐카르바메이트를 가수분해시켜 폴리비닐아민을 제조하였고 그 중합체는 중금속제거능을 가진다고 하였다. 또 그들은 폴리비닐아민으로부터 중금속을 제거할 수 있는 가교아미노카르복시산수지도 제조하였다³.

EVC는 합성 중간체로 이용할 수 있는 폴리비닐아민의 출발물질이 된다. 그러나 아직까지 EVC의 기초적인 중합성은 거의 검토되어 있지 않고 토오토펬현상의 유무에 대한 실험적인 검토도

없다. 한편 토오토펬현상을 가지는 비닐단량체는 라디칼공중합에 있어서 강한 용매효과를 나타낸다는 보고^{4,5}가 있다.

그러므로 본 연구에서는 몇가지 용매 중에서 EVC와 초산비닐(VAc)의 공중합을 행하여 이계의 공중합의 단량체반응성비(r), EVC의 공명효과(Q) 및 극성효과(e)를 구하고 이들 결과를 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

사용한 모든 시약은 전 연구^{6,7}에서와 같이 하여 정제하였으며 전 연구에서 사용하지 않았던 메타-디니트로벤젠은 정제하지 않고 사용하였다.

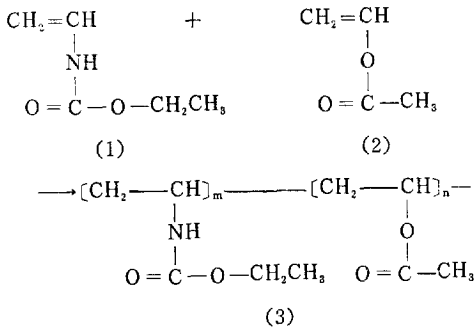
2-2. EVC의 합성

EVC를 합성하기 위해서는 여러 단계를 거치는

테 비닐이소시아네이트의 제조까지는 전 연구^{6,7}에서와 마찬가지로 하였고 EVC의 합성은 Hart 방법¹에 따라 다음과 같이 하였다. 건조한 질소로 치환된 삼구플라스크에 에탄올 11g을 넣고 교반하면서 16g의 비닐이소시아네이트를 떨어뜨렸다. 반응온도는 25~30°C로 유지하였고 교반은 1시간 동안 하였다. 반응된 혼합물에 메타-디니트로벤젠을 소량 첨가하고 5mmHg, 65°C에서 유출하는 유분을 모았으며 수율은 81%였다(끓는점 63°C/3mmHg, 수율 87%)¹¹

2-3. 공중합

EVC(1)와 VAc(2)의 라디칼공중합은 다음과 같이 하여 (3)의 공중합체를 얻었다. 개시제 아조비스이소부틸로니트릴 28.2mg을 용매 에탄올 또는 디옥산 20ml에 녹힌 용액 8ml와 EVC와 VAc의 물 비를 변화시키면서 두 단량체를 합친 3g을 용매에 따라 별도로 중합관에 넣고 탈기하여 용봉한 후 75°C에서 중합율 10% 이하로 중합하였다. 중합된 내용물을 석유에테르 350ml에 침전시켜 분리하고 45°C 이하에서 감압건조하였다.



2-4. 공중합체의 분석

EVC-VAc 공중합체의 NMR spectrum은 아세톤-d₆를 용매로 하여 Varian T-60A NMR spectrometer로 측정하였다. EVC-VAc 공중합체의 질소함량은 C.H.N Corder Yanaco M.P-2로 분석하였다.

2-5. 공중합체의 점도측정

극한점도는 아세톤을 용매로 하여 20°C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

EVC를 45몰% 함유하는 EVC-VAc체를 공중합 폴리머 제 7 권 제 4 호 1983년 8월

합하여 얻은 EVC-VAc 공중합체의 NMR spectrum을 Fig. 1에 나타내었다. 이 Spectrum은 VAc 중합체의 NMR spectrum 등을 참조하여 다음과 같이 해석되었다. δ5.8 근처에 폭이 넓은 피이크는 EVC의 NH기의 수소이고 δ4.9 근처에 나타나 있는 것은 VAc 단량체의 메틸기 수소피이크이다. δ4.0 근처에 나타나 있는 것은 EVC의 측쇄에 있는 메틸렌기의 수소피이크이고 δ3.55 부근에 나타나 있는 것은 EVC의 메틸기의 수소피이크이며 δ2.55에 나타나 있는 것은 아세톤의 미치환수소피이크이다. δ2 부근의 피이크는 VAc의 측쇄에 있는 메틸기의 수소피이크이며, 약간 쪼개지는 것은 아세톤 중에 포함되어 있는 불순물의 피이크가 거기에 함께 나타나기 때문이다. δ1.8의 broad한 피이크는 공중합체의 주쇄의 메틸렌기에 해당하고 δ1.2 근처의 triplet는 EVC의 측쇄에 있는 메틸기의 피이크이다.

Fig. 2는 4종류의 EVC-VAc 공중합체의 비점성도(η_{sp})를 농도(C)로 나눈 것을 농도에 대하여 플로트한 것이다. 이 공중합체의 극한점도는 0.15~0.2 정도로 크지 못하였다. 이것은 EVC와 VAc의 연쇄이동 때문인 것으로 생각된다. EVC와 VAc의 연쇄이동을 비교하기 위하여 Fig. 2의 절편에서 구해지는 공중합체의 극한점도,

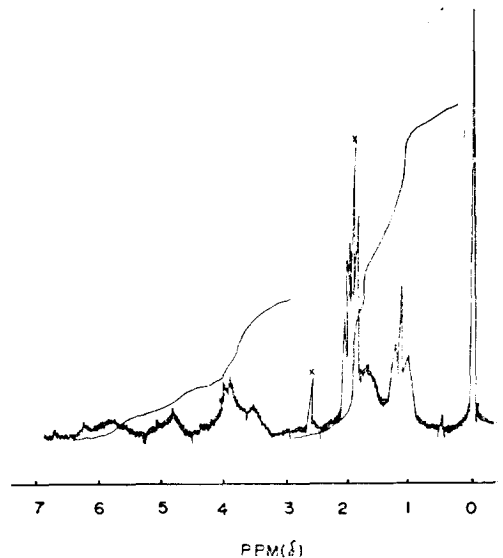


Fig. 1. NMR spectrum of EVC-VAc copolymer.

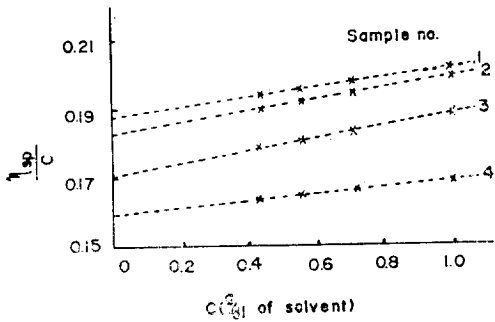


Fig. 2. Relation between reduced viscosity and concentration.

Table 1. Intrinsic Viscosities of EVC(1)-VAc(2) Copolymers

Sample no.	Monomer feed		Yield %	[η] dl/g
	[M ₁] mole %	[M ₂] mole %		
1 ^a	0.30	0.70	8.0	0.188
2 ^b	0.45	0.55	26.7	0.183
3 ^a	0.15	0.85	13.8	0.171
4 ^a	0.15	0.85	25.5	0.160

a : Polymerized in ethanol at 75°C.

b : Polymerized in dioxane at 75°C.

EVC와 VAc의 단량체공급조성 및 공중합수율을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 공중합할 때의 VAc의 단량체조성이 커짐에 따라 공중합체의 극한점도가 작아진다. 이것은 VAc가 EVC보다 연쇄이동을 많이 일으키는 것을 의미한다. 또한 공중합의 수율이 증가함에 따라 EVC-VAc 공중합체의 극한점도가 감소하였다. 여기에서도 VAc가 EVC보다 연쇄이동을 많이 일으키는 것을 짐작할 수 있다. 뒤에 나오는 Fig. 3의 공중합 조성곡선에서 알 수 있는 바와 같이 VAc는 EVC보다 공중합의 반응성이 작고, 따라서 수율이 증가함에 따라 미반응 VAc의 단량체조성의 몰%가 증가하게 되며 VAc가 EVC보다 연쇄이동을 많이 하여 수율의 증가에 따라 극한점도가 작게 되기 때문이다.

에탄올과 디옥산중에서 각각 라디칼공중합하여 얻은 EVC-VAc 공중합체를 질소분석하여 구한 공중합체중의 단량체조성을 Table 2와 Table 3에 나타내었다. Fig. 3은 Table 2와 Table 3에 나타

Table 2. Radical Copolymerization of EVC(1) with VAc(2) in Ethanol at 75°C

Monomer feed		N % in copolymer	Copolymer	
[M ₁] mole %	[M ₂] mole %		[m ₁] mole %	[m ₂] mole %
15	85	4.29	28.9	71.1
30	70	6.52	46.3	53.7
45	55	8.18	60.5	39.5
60	40	9.69	74.5	25.5
75	25	10.65	83.9	16.1

Table 3. Radical Copolymerization of EVC(1) with VAc(2) in Dioxane at 75°C

Monomer feed		N % in copolymer	Copolymer	
[M ₁] mole %	[M ₂] mole %		[m ₁] mole %	[m ₂] mole %
15	85	3.87	25.8	74.2
30	70	6.63	47.2	52.8
45	55	9.12	69.1	30.9
60	40	9.97	77.2	22.8
75	25	10.89	86.4	13.6

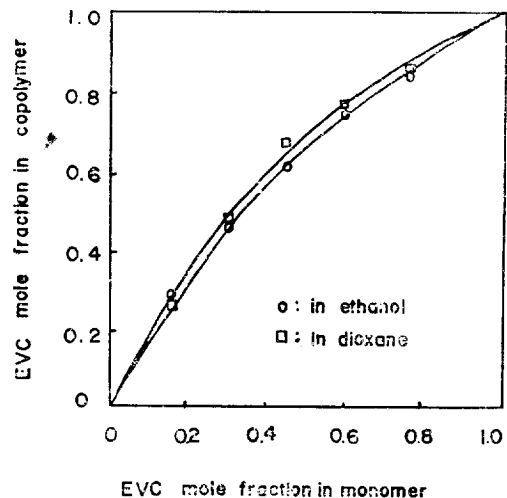


Fig. 3. Copolymer composition curves for the system of EVC-VAc.

나 있는 공중합체중의 단량체조성을 공중합시킬 때의 단량체조성으로 플로트한 것이다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 EVC-VAc계는 라디칼공중합에서 대단히 작은 용매효과를 나타내었다.

r_1 과 r_2 는 단량체 M_1 과 M_2 의 단량체 반응성비이고 F 는 M_1 과 M_2 의 공급조성의 몰분율의 비

즉 $[M_1]/[M_2]$ 이고, f 는 공중합체중의 단량체 M_1 과 M_2 의 몰분율의 비 즉 $[m_1]/[m_2]$ 이다. Fineman-Ross 방법⁸으로 r_1 과 r_2 를 구하기 위해 Table 2와 Table 3의 데이터를 사용하여 F/f ($f-1$)를 F^2/f 에 대해 플로트한 것이 Fig. 4이다. Fig. 4의 기울기와 절편에 해당하는 단량체 반응성비를 최소자승법으로 계산하였고 그 값은 다음과 같다.

EVC(1)-VAc(2)

$r_1=1.65, r_2=0.39$ (에탄올)

$r_1=2.09, r_2=0.39$ (디옥산)

VAc의 단량체 반응성비는 두 용매에 따라 변화를 나타내지 않았다. EVC의 단량체 반응성비는 두 용매에 따라 변화를 나타낸다. 그러나 토오토메리현상을 가지는 공중합체^{4,5,7,9}가 나타내는 용매 효과에 비해 대단히 작은 효과를 나타내었다. 그 변화하는 경향은 같은 >NCO-기를 가지며 토오토메리현상을 나타내는 비닐요소 및 비닐에틸요소의 반응성비가 이들 용매에 대해 변화하는 경향과 일치하였다^{7,9}. 그러므로 EVC-VAc제에 나타나는 용매 효과는 EVC가 상당히 약한 토오토메리현상을 나타내는 것으로 해석될 수 있다.

Alfrey-Price식¹⁰으로 EVC의 Q 및 e 값을 구하기 위하여 앞에서 구한 단량체 반응성비와 초산비닐의 Q 및 e 값($Q=0.047, e=-0.3$)¹¹을 사용하여 EVC의 Q 및 e 값을 계산하였고 그 값은 다음과 같다. 구한 EVC의 Q 값은 두 용매에 따라 거

$Q_1=0.15, e_1=-0.97$ (에탄올)

$Q_1=0.14, e_1=-0.75$ (디옥산)

의 변화가 없으나 e 값은 약간 변화를 보인다. EVC의 Q 및 e 값은 전체적인 치환기로서는 다르지만 >NCO-기를 마찬가지로 가지는 비닐요소, 비닐에틸요소 및 비닐피로리돈의 Q 및 e 값과 비교될 수 있다. 비닐요소는 중합용매로 메탄올을 사용하였을 때 Q 값이 0.152이고 e 값이 -0.45이며⁷, 비닐에틸요소는 중합용매로 에탄올을 사용하였을 때 Q 값이 0.16이고 e 값이 -1.07이며⁹ 비닐피로리돈은 Q 값이 0.14이고 e 값이 -1.14¹²이기 때문이다.

결론적으로 EVC-VAc제의 단량체 반응성비 및 EVC의 Q 와 e 값을 결정하였다. 또 EVC의 단량체 반응성비가 나타내는 작은 용매 효과로부터 EVC에 약한 토오토메리현상이 존재할 것으로 추측하였다.

본 연구는 1981년도 한국과학재단 학술연구비로 수행되었으며 이에 감사한 사의를 표하는 바이다.

References

1. R. Hart, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **66**, 229 (1957).
2. W. Storck and G. Manecke, *Makromol. Chem.*, **110**, 207 (1967).
3. W. Storck and G. Manecke, *ibid.*, **121**, 129 (1969).
4. G. Saini, A. Leoni and S. Franco, *ibid.*, **144**, 235 (1971).
5. G. Saini, A. Lecni and S. Franco, *ibid.*, **147**, 213 (1971).
6. W.S. Kim and H.K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 73 (1980).
7. W.S. Kim and H.K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 80 (1980).
8. M. Finemann and S.D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 529 (1950).
9. W.S. Kim, D.H. Oh, O.R. Kwon, I.K. Kang and K.H. Seo, *Polymer (Korea)*, **6**, 113 (1982).

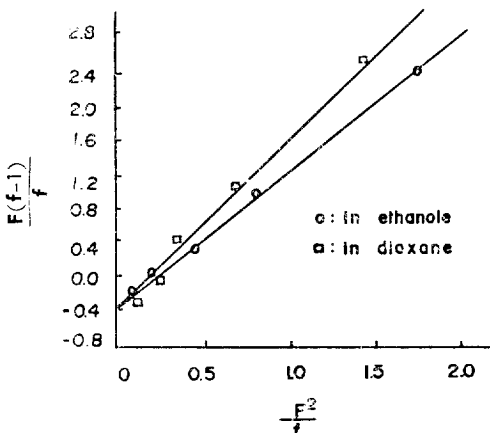


Fig. 4. Fineman-Ross plots for copolymerization of EVC-VAc.

10. T. Alfrey, Jr. and C.C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
11. C.C. Price, *J. Polym. Sci.*, **3**, 772 (1948).
12. G.E. Ham, "Copolymerization", p. 863, Interscience, New York, 1964.

Copolymerization of Ethyl-N-Vinylcarbamate and Vinyl Acetate

Woo-Sik Kim, Oh-Ryang Kwon, Inn-Kyu Kang and Ur-Ryong Cho

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu, Korea.

(Received April 6, 1983; Accepted May 18, 1983)

Abstract : Radical copolymerization of ethyl-N-vinylcarbamate (EVC) with vinyl acetate (VAc) was carried out at 75°C in solvents. The intrinsic viscosities of the copolymers were about 0.15–0.20 and decreased with the decrease of EVC in feed composition. The monomer reactivity ratios of EVC-VAc copolymerization and Alfrey-Price's Q and e values for EVC were determined. The results obtained were as follows:

EVC(1)-VAc(2)

$r_1=1.65$, $r_2=0.39$ (75°C, ethanol)

$Q_1=0.15$, $e_1=-0.97$ (")

$r_1=2.09$, $r_2=0.39$ (75°C, dioxane)

$Q_1=0.14$, $e_1=-0.75$ (")

The copolymerization parameter of EVC-VAc system showed a very weak solvent effect. These results are interpreted to be that EVC exhibits a weak tautomerism.