

Acrylonitrile과 Diethyl Carboethoxyvinylphosphonate의 공중합 및 공중합체의 열적성질

김 우 식 · 이 석 기 · 이 천 수* · 이 재 근**

경북대학교 고분자공학과 · *계명대학교 공업화학과 · **경북대학교 화학과
(1989년 2월 13일 접수)

Copolymerization of Acrylonitrile and Diethyl Carboethoxy- vinylphosphonate and Its Thermal Properties

Woo Sik Kim, Suck Kee Lee, Chun Soo Lee,* and Jae Keun Lee**

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

**Dept. of Industrial Chemistry, Keimyung Univ., Taegu 704-701, Korea*

***Dept. of Chemistry, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea*

(Received February 13, 1989)

요 약 : Diethyl carboethoxyvinylphosphonate (DECVP)를 Wadsworth의 합성법을 이용하여 이전의 연구보다 높은 수율로 합성하였다. 이 단량체와 acrylonitrile(AN)를 80℃의 디메틸포름아미드 용액에서 라디칼 공중합하였다. DECVP-AN 공중합의 단량체 반응성비와 Alfrey-Price의 식을 이용하여 DECVP의 Q 및 e 값을 결정하였다. 그 결과는 $\gamma_{DECVP}=0.16, \gamma_{AN}=5.59, Q_{DECVP}=0.16, e_{DECVP}=1.53$ 의 값을 얻었다. Poly(AN-co-DECVP)의 열적성질을 열중량분석으로 살펴본 결과 공중합체는 poly(acrylonitrile)보다 약간 낮은 초기분해온도를 나타내었지만 높은 잔사량을 나타내었다.

Abstract : Diethyl carboethoxyvinylphosphonate(DECVP) was synthesized in higher yield by Wadsworth's method than previous method. This monomer was copolymerized with acrylonitrile(AN) in *N,N'*-dimethyl formamide at 80℃ using benzoyl peroxide as an initiator. From the nitrogen contents of the copolymers, the monomer reactivity ratios of DECVP-AN copolymerization and Alfrey-Price's Q and e values for the DECVP were determined. The results obtained was $\gamma_{DECVP}=0.16, \gamma_{AN}=5.59, Q_{DECVP}=0.16$ and $e_{DECVP}=1.53$. Thermal properties of the poly(DECVP-co-AN) were measured by thermogravimetric analysis. As the results, slightly lower initial decomposition temperature and much higher char yield were observed in the copolymers when compared to poly(acrylonitrile).

서 론

인을 가지는 고분자는 난연성을 나타내므로 인을 포함하는 단량체로부터 많은 고분자가 합성되고 있다.^{1~11} Diethyl carboethoxyvinylphosphonate 단량체의 합성보고¹²는 되어 있지만 합성수율이 낮은 때문인지 아직까지 고분자화되어 있지 않다. 한편 아크릴로니트릴(AN) 단량체를 함유하는 수지나 섬유는 연소시에 여러가지 유독한 기체를 발생하기 때문에 이들 고분자를 난연화시키므로써 연소를 지연시키거나 불연화하여야 할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 종래의 dialkyl α -carboalkoxyvinylphosphonate의 합성방법^{13,14}과는 달리 dialkyl cyanovinylphosphonate를 합성하는 방법을¹⁵ 참조하여 diethyl carboethoxyvinylphosphonate (DECVP)를 높은 수율로 합성하였다. 합성된 단량체와 AN 단량체를 라디칼 공중합하여 단량체의 반응성비, DECVP의 공명안정화정도 및 극성정도를 나타내는 Q와 e값을 구하고 이 공중합체의 열적성질을 조사, 검토하였다.

실 험

시 약

AN은 일급시약(Junsei Chemical Co.)을 물은 황산, 탄산나트륨 수용액 및 증류수로 차례로 세척하고 염화칼슘을 사용하여 건조시킨 후 증류하였다. Triethylphosphonoacetate(Aldrich)는 감압증류하여 사용하였고, para formaldehyde는 일급시약을 물에 세척한 후 오산화인 존재하에 감압건조하여 사용하였다. 과산화벤조일(BPO)는 메탄올을 용매로 사용하여 재결정하였다. 그외 시약으로서 메탄올, 벤젠, 디메틸포름아미드(DMF), 피페리딘 및 초산 등은 일급시약을 증류하여 사용하였다.

DECVP의 합성

Diethyl cyanovinylphosphonate 합성법¹⁵을 참

조하여 DECVP를 다음과 같이 합성하였다. 파라포름알데히드 2.4g(0.08mole), 무수메탄올 15ml, 피페리딘 30방울을 환류냉각기를 장치한 100ml 이구플라스크에 넣고 이 혼합물이 투명한 용액이 될때까지 110℃로 가열하였다. 투명한 용액이 되었을때 초산 50방울을 넣고 triethylphosphonoacetate 7.3g(0.03mole)을 메탄올 15ml에 희석시켜 떨어뜨린 뒤 같은 온도에서 22시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물 중의 메탄올을 증발시킨 뒤에 건조한 벤젠 50ml를 넣고 공비증류하여 반응시 생성된 물을 제거하였다. 물을 제거한 용액을 감압증류하여 83~84℃(0.5mmHg)에서 연노랑액체 4.8g를 얻었다. 수율은 68%였다.

공중합체의 합성

개시제로 BPO를 사용하여 디메틸포름아미드 용매중에서 DECVP와 AN 단량체의 물비를 각각 변화시키면서 30wt./vol.% 농도의 단량체 용액을 만들고, 일정량을 중합관에 넣어 질소로 30분간 기류시킨 후, 80℃에서 공중합을 행하였다. 이때 개시제의 농도는 단량체에 대해 0.5wt.%를 사용하였으며, 공중합전환율이 5% 이내가 되도록 중합시간을 조절하였다.

중합된 혼합물을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 분리한 침전물을 DMF에 용해시킨 후, 이 용액을 메탄올에 재침전시켜 생성된 공중합체를 분리하였다. 분리한 공중합체를 실온에서 감압건조하여 분석시료로 사용하였다.

DECVP 및 공중합체의 분석

DECVP와 공중합체의 생성물을 확인하기 위해 이들의 ¹H-, ¹³C-, 및 ³¹P-NMR 스펙트럼은 Varian Model FT-80 NMR Spectrometer로 측정하였고, IR 스펙트럼은 Bio-Rad FTS-20/80 IR Spectrophotometer로 측정하였다. 공중합체의 원소분석은 Perkin Elmer사의 Elemental analyzer 240으로 측정하였다. 공중합체의 inherent viscosity는 용매로 DMF를 사용하여 25℃에서 농도 0.5 g/dL로 하여 Ubbelohde 점성도계로 측정하였다.

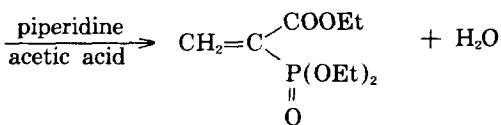
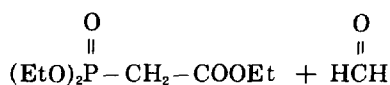
공중합체의 열적 성질 조사

공중합체의 시차열분석은 Perkin Elmer사의 DSC- II Model을 사용하여 시료 5mg 정도를 질소기류하에서 10℃ / min의 속도로 승온시키면서 측정하였다. 공중합체의 열중량분석은 Perkin Elmer사의 TGS- II Thermogravimetric Analyzer를 이용하여 시료 5mg를 10℃ / min의 속도로 승온시키면서 측정하였다.

결과 및 고찰

DECVP의 합성

Abramov등¹²은 열분해방법을 사용하여 44%의 수율로 DECVP를 합성하였다. 본 연구에서는 이 방법과는 달리 특허로 보고된 diethyl cyanovinyl phosphonate의 제조법¹⁵을 적용하여 다음 반응식과 같이 DECVP를 합성하였다.



이 반응에서 piperidine과 초산은 촉매로 작용하였으며, 반응계에 수분이 가능한 한 포함되지 않도록 주의하였다. 이 방법에 의해 합성한 DECVP의 수율은 실험 부분에서 서술한 바와 같이 68%로 상당히 높았다.

합성한 DECVP의 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 6.5ppm과 7.1ppm(6.8ppm과 7.3ppm의 평균치)의 quartet peak는 cis(*J*_{PC=CH}, 5.0Hz)의 수소(c)와 trans(*J*_{PC=CH}, 26.0Hz)의 수소(d)로 각각 유추되었다.¹⁶ 4.2ppm의 multiplet은 DECVP의 메틸렌기수소(b)로 확인되었고 1.3ppm 부근의 triplet은 메틸기수소(a)로 확인되었다. Fig. 2는 DECVP의 ¹³C-NMR 스펙트럼을

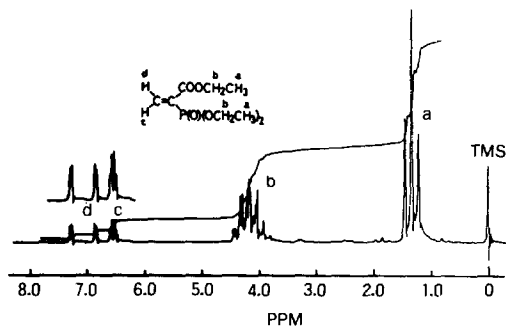


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of diethyl carboethoxy vinylphosphonate.

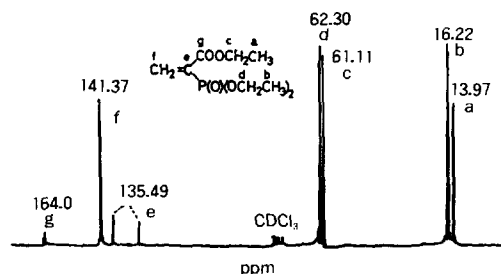


Fig. 2. ¹³C-NMR spectrum of diethyl carboethoxy vinylphosphonate.

나타낸 것이다. Fig. 2에서 164.0ppm의 doublet은 carbonyl기의 탄소(g)로 추론되었고, 141.37ppm(f)과 135.49ppm(e)의 doublet은 비닐기의 탄소로 유추되었다.¹⁶ 또한 13.97ppm(a)과 61.11ppm(c)의 doublet은 에스테르 에틸의 두 탄소로 확인 되었을 뿐만 아니라 16.22ppm(b)과 62.30ppm(d)의 doublet은 에틸기의 두 탄소로 확인되었다. 그리고 DECVP의 인은 ³¹P-NMR 스펙트럼의 +10.79ppm(singlet)에서 확인되었다.¹⁷

Fig. 3은 DECVP의 IR 스펙트럼이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 DECVP의 특성 띠로 C=O가 1720cm⁻¹에, P=O가 1260cm⁻¹에 나타났으며, P-O-(C)가 1160~960cm⁻¹ 부근에서, C=C는 1600, 1350 및 900cm⁻¹에서 나타났다.

공중합

AN과 DECVP의 공중합은 Table 1에서 보는

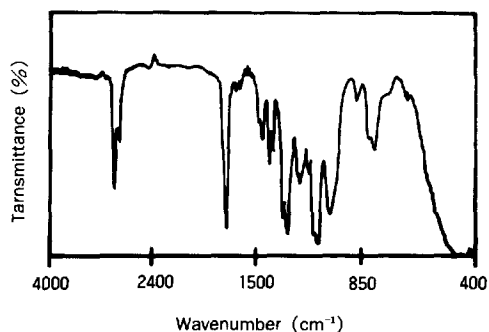


Fig. 3. IR spectrum of diethyl carboethoxyvinyl phosphonate.

바와 같이 충분한 반응시간에도 불구하고 전환율은 5% 이하로 낮았다. 뿐만 아니라 DECVP의 공급조성이 증가할 수록 전환율이 낮았고 inherent viscosity도 감소하였다. 이 결과는 DECVP의 중합성이 작은 것을 의미한다.

AN이 96mol%, DECVP가 4mol% 함유된 공중합체의 IR 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었는 바 AN의 특성 흡수띠로 $C\equiv N$ 이 2245.1cm^{-1} 에, DECVP의 특성 흡수띠로서 $C=O$ 가 1728.2cm^{-1} 및 $P=O$ 가 1250.0cm^{-1} 에서 각각 나타났다. 이것은 두 단량체가 공중합 하였음을 의미한다.

공중합의 반응성비 및 DECVP의 Q-e값

AN과 DECVP의 공중합시 단량체 반응성비를 구하기 위해 중합전환율을 5%이하로 조절하여 공중합시켰고, 제조한 중합체를 원소분석하여 질소함량에 의해 공중합체중의 단량체 조성을 계산

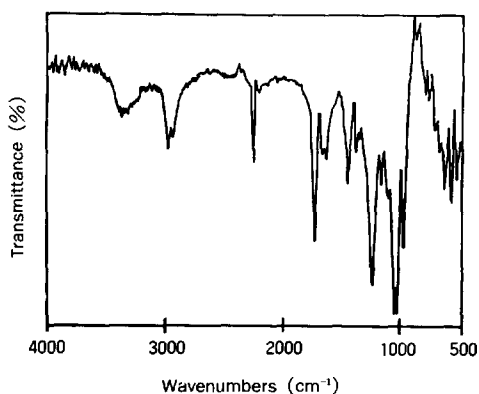


Fig. 4. IR spectrum of poly(AN-co-DECVP) (copolymer composition : [AN]: [DECVP]=94. 0: 6.0).

하였다. 이 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 공중합체 조성을 단량체 공급조성에 따라 도시한 Fig. 5에서 보는 것처럼 DECVP의 공급조성이 0.45몰분율 이상인 경우에는 공중합이 일어나지 않았다. 또 이 그림에서 공중합 조성곡선이 대각선 윗쪽에 위치해 있는 현상은 AN보다 DECVP의 반응성이 작다는 것을 의미한다. Vinylphosphate와 vinylphosphonate의 낮은 중합성에 관한 토의와^{4,8} 같이, DECVP의 공중합성이 작은 것은 치환기로 달려있는 인 group의 bulky성으로 인한 입체장애 효과 및 인 group과 비닐기 사이의 전자적인 효과에 기인할 것이다.

Table 1의 결과를 이용하여 공중합의 단량체 반응성비를 구하기 위해 Kelen-Tüdös plot¹⁸를

Table 1. Copolymerization^{a)} of Acrylonitrile(M_1) and Diethyl Carboethoxyvinylphosphonate(M_2)

Exp. No.	Monomer Feed		Rx. Time (hr)	Conversion (wt. %)	Copolymer			
	[M_1]	[M_2]			N Content	[m_1]	[m_2]	$\eta_{inh}^{b)}$
	mole %	mole %			(wt. %)	mole %	mole %	
1	55.0	45.0	70	1.7	14.6	85.0	15.0	0.11
2	60.0	40.0	64	2.8	16.0	89.0	11.0	0.14
3	70.0	30.0	38	3.2	20.4	94.0	6.0	0.21
4	80.0	20.0	16	4.3	21.8	96.0	4.0	0.29
5	90.0	10.0	7	5.0	24.2	98.0	2.0	0.44

^{a)} The total concentration of two comonomers, 3.5mole/l; [BPO], 0.5wt. %; temperature, 80°C.

^{b)} Inherent viscosity (0.5l/dl in DMF at 25°C).

얻어 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 ζ 값이 0과 1이 되는 두 절편의 η 값으로 부터 단량체 반응성비 γ_{AN} 과 γ_{DECVP} 를 구하였다. AN의 반응성비인 $\gamma_{AN}=5.59$, DECVP의 반응성비 $\gamma_{DECVP}=0.16$ 의 값을 얻었으며 이들 단량체 반응성비를 사

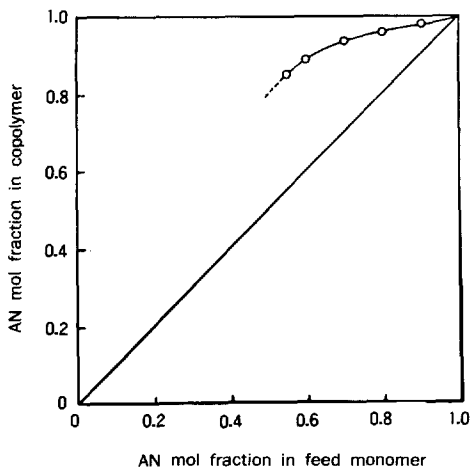


Fig. 5. Copolymer composition curve for the system AN-DECVP.

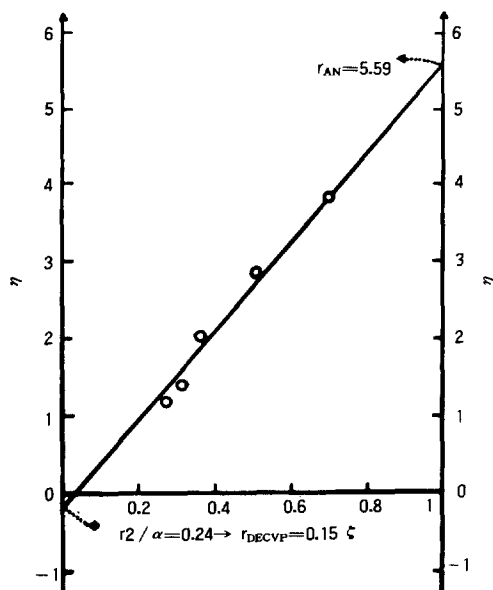


Fig. 6. Kelen-Tüdös plot for copolymerization of An-DECVP ($\alpha=0.66$).

용하여 DECVP의 Q 및 e 값을 Altrey-Price식¹⁹으로 계산하였다. 계산된 DECVP의 Q 값은 0.16였고 e 값은 1.53이었다. 이 계산을 위하여 AN의 Q 값 0.6, e 값 1.2를 이용하였다.²⁰

구해진 DECVP의 e 값은 상당히 큰 값이었다. 이것은 DECVP가 전자를 당기는 carboethoxy 및 diethoxyphosphinyl기^{4,22}를 가지기 때문인 것으로 판단된다. 참고로 carboethoxy기를 포함하는 ethylacrylate의 e 값은 0.22로 보고되어 있다.²¹ 한편 구한 DECVP의 Q 값은 상당히 작은 값으로 나타났다. 이것 또한 DECVP의 bulky한 치환기인 carboethoxy 및 diethoxyphosphinyl기의 입체장해효과로 인해 반응성이 저하되기 때문일 것이다.

공중합체의 적외선 분광분석

AN-DECVP 공중합체의 특성 흡수띠인 cyano기 2245.1cm^{-1} 의 락도와 carbonyl기 1728.2cm^{-1} 의 락도를 흡광도의 비로서 환산하고 이 비를 공중합체중의 DECVP와 AN의 몰 분율비에 대해서 도시한 것이 Fig. 7이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 공중합체의 단량체 몰 분율비와 흡광

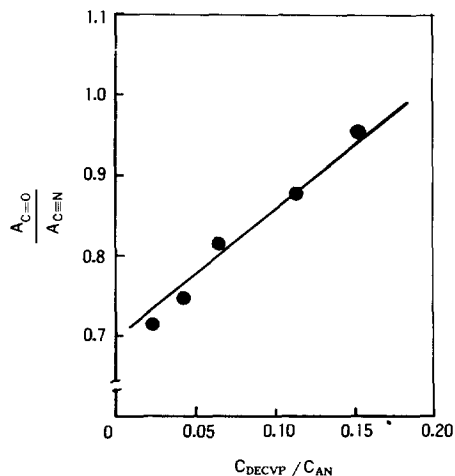


Fig. 7. Relationship between the ratio of DECVP composition in poly (AN-co-DECVP) and the ratio of infrared absorbances at 2245.1 (C=N) and $1728.2\text{ (C=O) cm}^{-1}$.

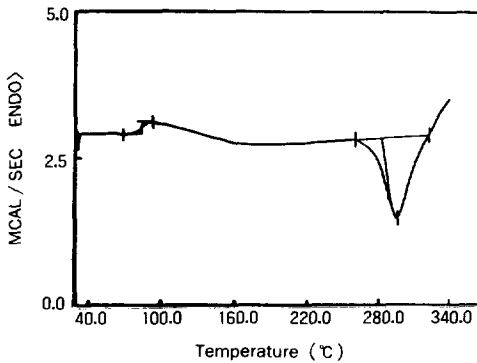


Fig. 8. DSC thermogram of poly(AN-co-DECVP) at scanning rate of 10°C / min in N₂ atmosphere.

도 비 사이에는 직선관계를 주었고 이 관계는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$A_{C=O} / A_{C \equiv N} = 1.50 \quad C_{DECVP} / C_{AN}$$

여기서 $A_{C \equiv N}$ 와 $A_{C=O}$ 는 cyano기와 carbonyl기의 흡광도이고, C_{AN} 와 C_{DECVP} 는 AN-DECVP 공중합체중의 AN과 DECVP의 몰분율이다. 이 관계식은 AN-DECVP 공중합체의 단량체 정량분석에 이용될 수 있다.

공중합체의 열적성질

공중합체의(실험 No.3)의 differential scanning calorimetry에 의한 thermogram을 나타낸 것이 Fig. 8이다. 이 그림에서 80°C 부근의 작은 peak는 공중합체의 T_g 에 기인된 것이고, 260°C에서 시작하여 정점 295°C 부근을 지나는 큰 흡열 peak는 이 공중합체의 분해와 용융에 관계되는 것으로 생각된다. Poly(acrylonitrile) (PAN)은 260°C 부근에서 분해가 시작되고 319°C의 용점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.^{23,24}

AN-DECVP 공중합체의 열안정성 및 난연성을 살펴보기 위해 공기기류하에서 열에 의한 중량감소를 나타낸 것이 Fig. 9이다. 그림에서 보는 바와 같이 AN-DECVP 공중합체는 PAN보다 초기분해가 약간 낮은 온도에서 일어나 공중합체

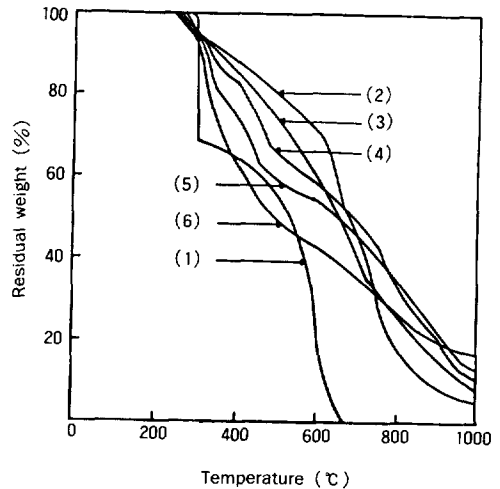


Fig. 9. TGA thermograms of PAN and poly(AN-co-DECVP) at heating rate of 10°C / min in air atmosphere : (1)PAN, (2)copolymer(98 mole % AN-2 mole % DECVP), (3)copolymer(96 mole % AN-4 mole % DECVP), (4)copolymer(94 mole % AN-6 mole % DECVP), (5)copolymer(89 mole % AN-11 mole % DECVP), (6)copolymer(85 mole % AN-15 mole % DECVP).

가 PAN보다 열안정성이 약간 떨어진다는 것을 알 수 있었다. 그러나 고온으로 갈수록 공중합체의 중량감소는 PAN보다 현저히 지연되어 PAN이 완전히 열분해 되는 온도(650°C)에서도 공중합체의 char yield는 40~60% 정도로 상당히 높았다. 이 결과는 인을 포함하는 DECVP의 약한 C와 P의 결합이 열에 의해 쉽게 분해됨으로써 탄소화를 증진시키는 것으로 해석할 수 있다.^{8,9} 따라서 DECVP를 함유하는 AN-DECVP 공중합체는 난연효과를 나타낼 것으로 기대된다.

결 론

인을 함유하는 단량체 DECVP를 합성하고 이 단량체와 AN을 공중합하여 이 계의 단량체 반응성비와 DECVP의 Q-e값을 구하였으며, AN-DECVP 공중합체의 열분해 성질을 조사하였다. 이들 결과를 종합하면 다음과 같다.

1)인을 함유하는 비닐단량체 DECVP를 높은 수율로 합성하였다.

2)DMF 용매중에서 AN와 DECVP를 라디칼 공중합시켜 구한 단량체 반응성비와 DECVP의 Q-e값은 다음과 같았다.

$$\begin{aligned} \gamma_{AN} &= 5.59 & \gamma_{DECVP} &= 0.16 \\ Q_{DECVP} &= 0.16 & e_{DECVP} &= 1.53 \end{aligned}$$

3) PAN이 완전히 열분해하는 온도에서도 AN-DECVP 공중합체는 40~60% 정도의 char yield를 나타내었으므로 이 공중합체는 난연성을 가질 것으로 예상할 수 있다.

참 고 문 헌

1. K. I. Beynon, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 3343 (1963).
2. R. Rabinowitz, R. Marcus, and J. Pellon, *ibid.*, **2**, 1233(1964).
3. R. Rabinowitz, R. Marcus, and J. Pellon, *ibid.*, **2**, 1241(1964).
4. B. J. Muray, *J. Polym. Sci. Part C, No.* **16**, 1869(1967).
5. J. W. Lyons, *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, P. 45-66, Wiley-Interscience Pub., New York, 1970.
6. R. A. Weiss, R. W. Lenz, and W. J. Macknight, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1409(1977).
7. J. I. Jin, Y. M. Park, and H. S. Byun, *Polymer (Korea)*, **1**, 139(1977).
8. J. A. Mikroyannidis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 891(1984).
9. J. A. Mikroyannidis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 691(1984).
10. S. W. Lee, I. W. Park, and J. C. Jung, *Polymer (Korea)*, **11**, 572(1987).
11. J. A. Mikroyannidis and A. N. Melissaris, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1405 (1988).
12. V. S. Abramov and N. A. H'ina, *Zuhr. Obschei. Khim.*, **26**, 2014(1956).
13. J. B. Dickey and H. W. Coover, U. S. Pat., 2,559,854, *Chem. Abstr.*, **45**, 8810(1951).
14. A. Ya. Yakubovich, L. Z. Soborovskii, L. I. Muler, and V. S. Faermark, *J. Gen. Chem.*, **28**, 313(1958).
15. W. S. Wadsworth, Jr., U. S. Pat., 3,047,606, *Chem. abstr.*, **58**, 4599(1963).
16. K. Moedritzer and R. R. Irani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 297(1961).
17. F. H. Meppelder and H. C. Beck, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, **94**, 149(1975).
18. J. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A9(1)**, 1(1975).
19. T. Alfrey, Jr. and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101(1947).
20. J. Brandrup and E. H. Immergut (Ed.), *Polymer Handbook*, P. II -397, Wiley-Interscience Pub., 1975.
21. J. Brandrup and E. H. Immergut, *ibid.*, P. II -396.
22. L. D. Freedman and M. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 920(1955).
23. W. R. Krigbaum and N. Tokita, *J. Polym. Sci.*, **43**, 467(1960).
24. J. H. Hay, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 2127 (1968).