

N-Acetyl α -aminoacrylic Acid의 자유라디칼 중합 및 혼성중합

朴一鉉 · 李鍾光* · 崔毅鎭** · 陳政一***

성균관대학교 이과대학 화학과

*한국에너지연구소

**인하대학교 이과대학 화학과

***고려대학교 이과대학 화학과

(1982. 3. 13 접수)

Free-Radical Polymerization and Copolymerization of N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid

Il Hyun Park, Chong Kwang Lee*, Jae Ho Choi** and Jung-Il Jin***

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Su-Won 170, Korea

*Korea Advanced Energy Research Institute, Seoul 130-02, Korea

**Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

***Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received March 13, 1982)

요 약. 본 연구에서는 자유라디칼 메카니즘에 의한 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 단독중합 반응속도와 혼성중합 반응성을 연구하였으며, DMF 용매를 사용하여 60°C에서 단독중합 시켰을 때의 중합속도 (R_p)는 단위체 농도 $[M]$ 와 개시제 농도 $[I]$ 에 대하여 $R_p = k_p[M]^{0.97}[I]^{0.59}$ 의 관계를 나타내었다. 또한 이 단위체의 단독중합 총괄 활성화 에너지는 25.2 kcal/mole 이었다. N-acetyl α -aminoacrylic acid를 아크릴산 및 스티렌 단위체와 혼성중합 시켰을 때의 단위체 반응성비는 아래와 같았다. r_1 (N-acetyl α -aminoacrylic acid) = 0.49, r_2 (acrylic acid) = 1.41; r_1 (N-acetyl α -aminoacrylic acid) = 0.44, r_2 (styrene) = 0.91. Alfrey-Price 식을 이용하여 계산한 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 Q와 e값은 두 경우 모두 Q = 0.51, e = 0.16 이었다. 단독중합체 및 혼성중합체들의 열적성질을 DTA 및 TGA법으로 분석하여 비교하여 보았다.

ABSTRACT. The free radical polymerization and copolymerization of N-acetyl α -aminoacrylic acid were investigated. From the result of kinetic investigation of N-acetyl α -aminoacrylic acid in DMF at 60°C, a rate equation of $R_p = k_p[M]^{0.97}[I]^{0.59}$ was obtained. The overall activation energy for the polymerization was found to be 25.2 kcal/mole. Copolymerization of N-acetyl α -aminoacrylic acid with acrylic acid and styrene was carried out for the determination of monomer reactivity ratios. The monomer reactivity ratios for the monomer pairs determined at 70.0 \pm 0.1°C using benzoyl peroxide as an initiator are; r_1 (N-acetyl α -aminoacrylic acid) = 0.49,

$r_2(\text{acrylic acid}) = 1.41$, $r_1(\text{N-acetyl } \alpha\text{-aminoacrylic acid}) = 0.44$, $r_2(\text{styrene}) = 0.91$. The values of Alfrey-Price's Q and e parameters for N-acetyl α -aminoacrylic acid were calculated to be 0.51 and 0.16 for the both systems. Differential thermal analysis and thermogravimetry showed that acrylic acid copolymers have poorer thermal stability as compared with the homopolymer of N-acetyl α -aminoacrylic acid.

1. 서 론

비닐 단위체 중에서 구조가 간단한 아크릴산 또는 메타크릴산 및 이들 에스테르의 단독중합과 혼성중합에 관한 연구가 많이 발표된 바 있다. Herman¹은 아크릴산 에스테르의 일종인 methyl methacrylate의 단독중합 속도가 단위체 농도에 비례하고 개시제 농도의 평방근에 비례하며, 단독중합 속도의 Trommsdorff effect²는 20% 변화율에서 시작되고 이 단계에서 중합속도와 분자량이 급속히 증가한다고 하였다. Chikanishi와 Tsuruta³의 연구에 의하면 methyl α -acrylate, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_3$, 에서 R가 H 또는 CH_3 와 같이 작을 때는 라디칼 단독중합이 쉽게 일어나 고분자량의 중합체를 형성하나, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 와 같은 비교적 큰치환기를 갖고 있는 단위체들은 단독중합 반응이 서서히 진행되어 저분자량의 중합체를 형성한다. 그러나 입체적으로 더 큰 구조인 $iso\text{-C}_3\text{H}_7$, $iso\text{-C}_4\text{H}_9$, $sec\text{-C}_4\text{H}_9$, $cyclo\text{-C}_6\text{H}_{11}$ 등을 α 위치에 치환기로 갖고 있는 단위체들은 단독중합 반응이 진행하지 않는다고 보고하였다. Unruh⁴은 ethyl acrylate의 α 위치에 아세톡시기를 갖고 있는 ethyl α -acetoxycrylate를 BPO 촉매하에서 스티렌 또는 methyl methacrylate 등과 혼성중합시켜 반응성비와 Q - e 값을 검토하였는데, 스티렌의 혼성중합에서는 $Q=0.54$, $e=0.67$ 를 얻었으며 methyl methacrylate와의 혼성중합에서는 $Q=0.53$, $e=0.66$ 을 얻었다. 이 단위체는 본 연구에서 다루고 있는 단위체와 유사하며 아세틸 아미노기 대신 아세틸옥시기가 결합되어 있다. Yamada⁵은 치환기가 반응성에 미치는 영향을 살피기 위하여 ethyl α -chloroacrylate, ethyl α -bromoacrylate, methoxyacrylonitrile 및 α -chloroacrylonitrile 등을 스티렌과 혼성중합시

켜 얻은 혼성중합 파라미터들을 분석해 본 결과, α 치환체의 입체효과는 극성효과에 비교할때 혼성중합 반응성에 큰 영향을 주지 않음을 알았다. 본 연구에서는 지금까지 보고 되지 않은 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 자유라디칼 단독중합성 및 혼성중합성을 밝힘을 주목적으로 하고 있으며, 혼성중합 연구에서는 α 위치에 아세틸 아미노기가 존재할 때의 아크릴산의 혼성중합성이 어떻게 달라지는가를 규명하기 위하여 비닐기에 전자 주는기를 가지고 있는 스티렌과 전자 받는기가 있는 아크릴산을 comonomer로 하여 단위체 반응성비를 구하고 그 값으로부터 Q 와 e 값을 계산하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

비닐 단위체인 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 합성시약으로 사용한 pyruvic acid와 아세트아미드 그리고 벤젠등은 독일 Merck 제 1급 시약으로 정제하지 않고 사용하였다. 개시제로 이용한 benzoyl peroxide는 Merck 제 1급 시약으로 클로로포름에 녹인 후 과량의 메탄올을 가하여 침전시켜 정제하였다. comonomer로 사용한 스티렌과 아크릴산은 Merck 제품으로서, 스티렌은 10% NaOH 용액으로 3~4회 격렬히 흔들어 씻어 냄으로서 p-tertiary buthyl catechol 중합억제제를 제거한 다음, 잔유 알칼리 용액을 증류수로 여러번 씻어 내고 무수 CaCl_2 로 탈수시킨 후 질소 분위기에서 진공 증류하였다⁶. 또한 아크릴산도 진공증류하여 사용하였다⁷. 기타 단위체 합성, 단독중합 및 혼성중합등에 사용한 초산에틸, 에탄올, 석유에테르, dimethyl sulfoxide (DMSO), N,N-dimethyl formamide (DMF), 벤질, 히드로퀴논 및 n -부탄올등은 Merck 제 1급 시약이 었다. 본 실험에 사용한 기기는 Perkin-

Elmer 735 IR Spectrophotometer, Perkin-Elmer TGS-1 Thermobalance, Microanalyseur Thermique Differential (Model M5), Varian EM 360A NMR Spectrophotometer, Knauer Vapor Pressure Osmometer 등 이었다.

2.2 비닐 단위체 합성

본 연구에 사용한 N-acetyl α -aminoacrylic acid는 pyruvic acid와 아세트아미드의 축합 반응물로서 Herbst⁸와 Bergman⁹ 등의 방법을 이용하였다. 아세트아미드 11.8 g (0.2 M)과 pyruvic acid 63g (0.72 M)을 벤젠 150 ml과 함께 공비 증류플라스크에 가하고, 잘 섞이도록 저어주면서 9시간 동안 85°C에서 반응시켰다. 반응 완료 후에 아세트산에틸 150 ml를 가하고 Büchner 깔대기로 감압하여 옅은 노란색의 침전물을 분리하였다. 아세트산에틸을 사용하여 침전물을 2차 세척한 다음 차거운 에탄올로 다시 세척하였다. 침전물을 에탄올로 재결정하여 흰색의 최종 생성물을 얻었다. 이 생성물을 30°C, 10⁻⁴ mmHg하에서 2일 동안 건조시킨 후 무게를 잰 다음 갈색병에 넣고 질소 캐스로 치환시켜 건조기에 보관하였다. 여기서 얻은 흰색 결정의 N-acetyl α -aminoacrylic acid는 8.7g(수득율: 66%)이었고 녹는 온도는 196~198°C(문헌치¹⁰: 198°C)였다.

2.3 단독중합

2.3.1 N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid의 라디칼 중합.

단독중합 반응속도에 대한 단위체 및 개시제 농도의 영향을 알아보기 위하여 일정한 온도에서 단독중합 시켰을 때의 그 변화율(conversion)은 모두 5% 이하로 조절하였다. 일정량의 N-acetyl α -aminoacrylic acid와 개시제인 benzoyl peroxide를 DMF에 녹인 후 Pyrex 중합관(10ml)에 넣고 진공선 장치에 연결하였다. 액체공기를 이용하여 중합반응 용액을 얼린 다음 진공 펌프로 공기를 뽑아내고 중합관의 내용물을 녹였다. 이와같은 freeze-thaw cycle을 3번 반복한 뒤 질소 캐스를 충전시켰다. 질소로 충전된 중합관을 60.0°C±0.1°C의 항온조에 넣고 실험조건에 따라 0.5~36분 사이에서 중합을 중지시켰다.

이때 중합관 내에서의 중합반응은 모두 균일상으로 진행되었다. 중합을 완료한 후 중합관을 액체공기로 얼리고 실온으로 가온한 다음 중합 억제제인 히드로 퀴논(0.009 mole/l)을 소량(2 ml)가하고 잘 흔들어 중합반응을 중지시켰다. 중합관 내의 내용물을 비이커에 붓고 단독중합체의 침전제인 클로로포름과 메탄올(체적비, 1:3)을 충분히 넣어 침전시켰다. 미반응된 단위체와 히드로퀴논을 완전히 제거하기 위하여 침전된 중합체를 원심분리(RPM, 3000)로 분리한 다음 DMF에 녹인 후 재차 클로로포름과 메탄올을 가하여 침전시키는 과정을 반복하였다. 이와같이 정제된 단독중합체를 진공 건조기(30°C, 10⁻⁴ mmHg)에서 일정한 무게가 될 때까지 건조시킨 다음 microbalance에서 잰 단독중합체의 무게로 부터 변화율을 계산하였다.

2.3.2 단독중합체의 성질조사.

Poly(N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid)의 본성 점성도와 수평균 분자량. 단독중합체의 본성 점성도는 중합체 농도를 변화시켜 가면서 용액의 상대 점성도를 측정하여 구하였다. 단독중합체 0.05~0.2 g를 25 ml 메스플라스크에 넣고 DMSO 용매로 용해시킨 후 25.0±0.1°C의 항온조에서 Cannon-Fenske type viscosimeter로 상대점도(η_{rel})를 구하고 그로부터 $[\eta]$ 를 구하였다¹¹. 단독중합체의 수평균 분자량¹²은 독일 Herber Knauer Co의 electronic universal temp. measuring instrument와 영국의 Griffin & George Ltd.의 X-Y Recorder (Model 27000)로 장치된 Vapor Pressure Osmometer를 사용하여 85.0±0.1°C에서 측정하였으며 기준 물질은 벤질을 사용하였고 용매는 DMSO였다.

Poly(N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid)의 열적성질. 단독중합체의 열안정성은 불란서 Setaram Co.의 differential thermal analyzer를 사용하여 승온속도를 12°C/min로, 25°C에서 400°C까지 단독중합체의 열적성질을 검토하였다. 또한 Perkin-Elmer TGS-1으로 질소 중에서 승온속도를 20°C/min로 하여 온도 상승에 따른 시료의 감량을 조사하였다.

2.4 혼성중합

2.4.1 N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid와 아크릴산의 혼성중합

혼성중합체 조성식에 의한 단위체 반응성비를 구하기 위하여 전체 농도를 1.96 mole/l로 고정시켜 놓고 두 단위체의 몰비를 변화시켜 가면서, 두 단위체와 두 단위체의 0.38 mole %에 해당하는 BPO를 DMF 용매로 녹인 후 중합관에 넣고 진공선 장치에 연결하였다.

처리방법은 단독중합에서의와 같은 방법으로 하였으며, 실험조건에 따라 70.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C에서 6~50분 사이에 중합을 중지시켰다. 이때 사용한 혼성중합체의 침전제는 석유에테르 이었다.

2.4.2 N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid와 스티렌의 혼성중합

스티렌과의 혼성중합에서도 DMF 용매를 사용하였으며 개시제인 BPO는 두 단위체의 0.38 mole %에 해당하는 양을 첨가하였다. 두 단위체의 몰비를 바꾸어 가면서 용매에 녹인 후 중합관에 넣고 진공선 장치에 연결하였다. 처리방법은 아크릴산과의 혼성중합에서의와 같았으며, 실험조건에 따라 70.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C에서 20~50분 사이에 중합을 중지시켰다. 이때 사용한 혼성중합체의 침전제는 *n*-부탄올과 *n*-헥산(체적비, 1:1)의 혼합물이었다.

2.4.3 높은 변화율에서의 중합체 합성

단독중합체와 혼성중합체의 열적성질 및 IR 스펙트럼등을 검토하기 위하여 개시제의 농도(0.76 mole %)를 높이고 반응시간(9시간)을 연장하여 중합시켰다. 중합과정 및 중합체 분리, 정제방법은 낮은 변화율의 혼성중합과 동일하였다.

2.4.4 혼성중합체의 조성분석

혼성중합체의 조성은 산-염기 적정방법을 사용하여 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 함량을 산출함으로써 결정하였다. 즉 100~200 mg의 혼성중합체를 0.1N-NaOH 표준용액에 용해시킨 후 표준 0.1N-HCl 용액으로 역적정 함으로써 혼성중합체 내에 들어 있는 N-acetyl α -aminoacrylic acid 단위의 몰수를 구하였다.

2.4.5 혼성중합체의 성질조사

혼성중합체의 본성 점성도, 수평균 분자량, 열적성질등은 단독중합체의 경우와 같은 방법을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid의 단독중합

단위체와 개시제의 농도가 단독 중합 속도에 미치는 영향. N-acetyl α -aminoacrylic acid의 농도를 0.387 mole/l에서 0.0475 mole/l까지 바꾸어 가면서 DMF 용액속에서 단독중합시켰다. 이때 중합온도는 60.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C이었고 BPO의 농도는 4.128 $\times 10^{-3}$ mole/l로서, 5% 이하의 낮은 변화율을 얻기 위하여 반응시간(0.5~36분)을 조절하였다. 반응시간에 대한 중합 변화율의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 결과를 보면 중합시간에 대한 변화율은 직선관계를 나타내었다.

Fig. 1의 결과로부터 중합속도 (R_p)를 구하고, $\log R_p$ 와 $\log [M]$ 를 도시하여 Fig. 2를 얻었다. Fig. 2에 나타난 직선의 기울기로 부터 중합반응 속도가 단위체 농도의 0.97승에 비례함을 알 수 있으며, 따라서 중합반응 속도와 단위체 농도간의 관계를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R_p \propto [M]^{0.97} \quad (1)$$

개시제의 농도에 대한 중합속도의 영향을 관

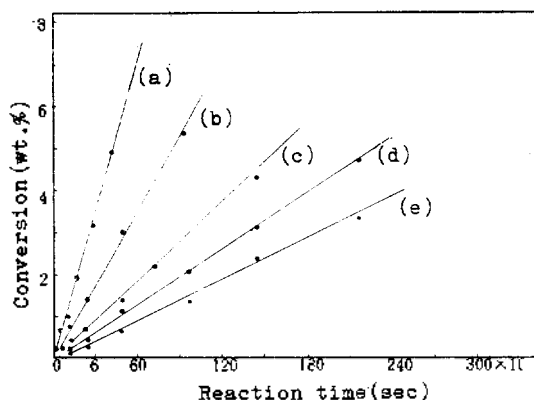


Fig. 1. Dependence of homopolymerization rate on monomer concentration. (a) $[M]$: 0.387mole/l; (b) $[M]$: 0.193mole/l; (c) $[M]$: 0.095mole/l; (d) $[M]$: 0.0715mole/l; (e) $[M]$: 0.0475mole/l.

찰하기 위하여 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 농도를 0.095 mole/l로 고정시키고 BPO의 농도를 1.375×10^{-3} mole/l에서 3.714×10^{-2} mole/l까지 바꾸어 가면서 DMF 용액 속에서 중합시켰다 (Fig. 3).

이때 중합 온도는 $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 이었고 5% 이하의 낮은 변화율을 얻기 위하여 반응시간을 0.5~24분 사이에서 조절하였다.

Fig. 3의 결과로부터 R_p 를 구하고 다시 $\log R_p$ 와 $\log [I]$ 를 도시하여 Fig. 4를 얻었다.

Fig. 4의 결과를 보면 중합속도 (R_p)와 개시제 농도 $[I]$ 사이에 다음과 같은 관계가 있음을 알 수 있다.

$$R_p \propto [I]^{0.59} \quad (2)$$

이와같이 중합 속도가 $[I]$ 의 0.5승 보다 큰 값을 갖게 되는 이유는 중합체 라디칼이 단분자 종결반응 또는 연쇄이동에 의한 종결반응이 일부 생기기 때문으로 생각된다. 높은 변화율(40.7%)에서 중합을 중지시켰을 때 얻은 단독중합체의 $[\eta]$ 가 0.102이었고 수평균 분자량이 3600밖에 되지 않는 점등이, 정확한 메카니즘은 더 밝혀야 하겠으나 위의 말을 뒷받침 하고 있다.

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 중합속도에 대한 개시제와 단위체 농도의 영향은 (1)식과 (2)식으로 부터 다음과 같음을 알 수 있다.

$$R_p = k_p [M]^{0.97} [I]^{0.59} \quad (3)$$

즉 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 단독중합 속도는 본 실험조건 하에서 DMF 용매를 사용할 때 단위체 농도에 직접 비례하고 개시제 농도의 0.59승에 비례하며, 일반적인 자유라디칼 중합 메카니즘에 따라 중합됨을 알 수 있다.

단독중합 활성화 에너지. 단독중합에 대한 총괄 활성화 에너지를 구하기 위하여 중합온도에 따른 중합속도의 변화를 검토하였다. N-Acetyl α -aminoacrylic acid와 BPO의 농도를 각각 1.93×10^{-1} mole/l와 8.256×10^{-3} mole/l로 하고 DMF용액에서 50.0 ± 0.1 , 60.0 ± 0.1 , 70.0 ± 0.1 및 $80.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 온도에서 중합시켰다. 이때 중합은 5% 이하의 낮은 변화율에서 중지시

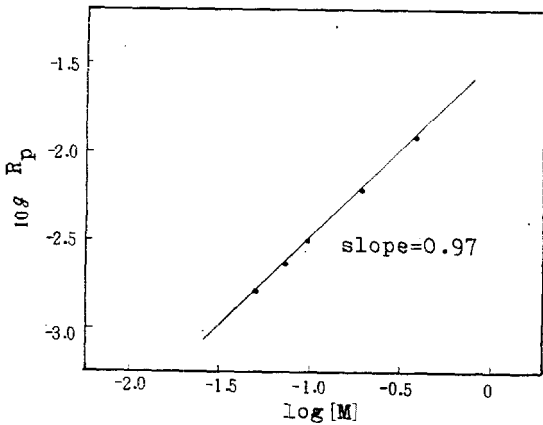


Fig. 2. Relationship between homopolymerization rate and monomer concentration. Correlation coefficient (r) = 0.99.

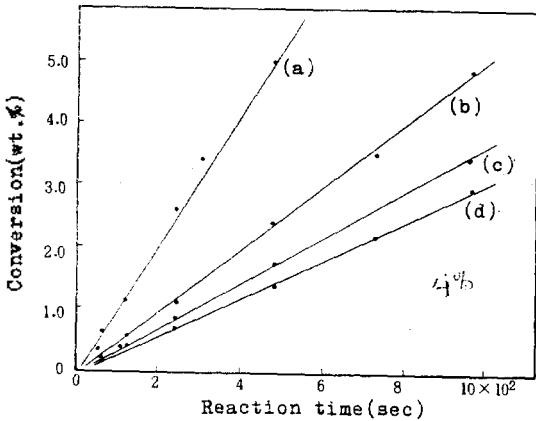


Fig. 3. Dependence of homopolymerization rate on the concentration of initiator. (a) $[I] : 3.715 \times 10^{-2}$ mole/l; (b) $[I] : 1.238 \times 10^{-2}$ mole/l; (c) $[I] : 8.256 \times 10^{-3}$ mole/l; (d) $[I] : 4.128 \times 10^{-3}$ mole/l

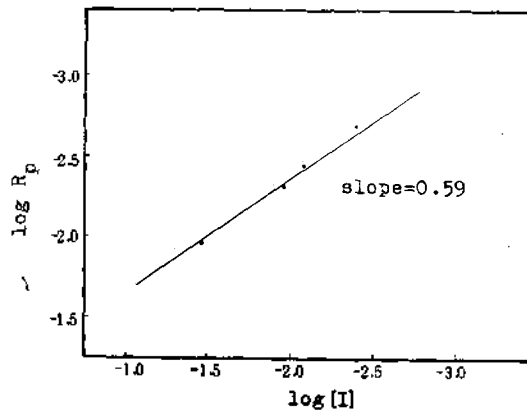


Fig. 4. Relationship between homopolymerization rate and initiator concentration. Correlation coefficient (r) = 0.98.

켰으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 결과를 보면 반응온도가 높아질수록 반응속도가 빨라짐을 볼 수 있다. 이들 직선으로 부터 중합속도 (R_p)를 구한 다음 $\log R_p$ 를 $\frac{1}{T}$ 에 대해 도식하면 Fig. 6과 같다. Fig. 6으로부터 얻은 활성화 에너지는 25.2 kcal/mole이었다. Ishida¹³와 Sugiyama¹⁴은 아크릴산의 유도체인 MMA를 AIBN 개시제를 사용하여 라디칼 단독중합 시켰을 때 활성화 에너지는 19.8 kcal/mole 이라고 보고 하였는데, 이같은 본 연구에서 다루고 있는 아크릴산의 유도체인 N-ace-

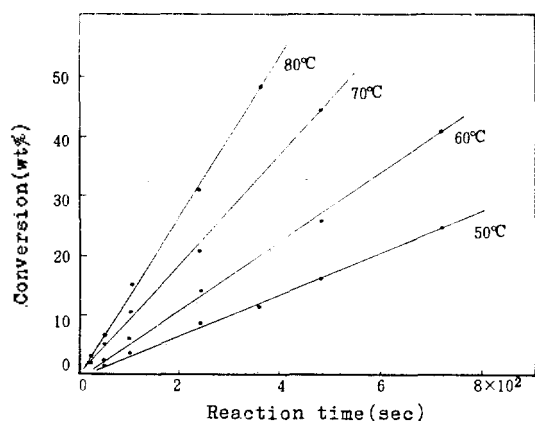


Fig. 5. Relationship of homopolymerization time and conversion at various temperatures. Monomer concn. : 0.193 mole/l; BPO concn. : 8.256×10^{-3} mole/l; Reaction condition : under N_2 gas.

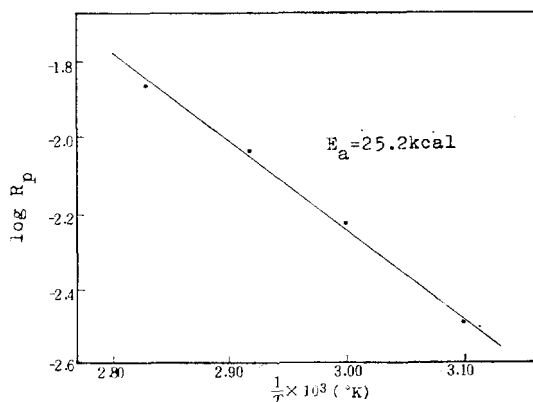


Fig. 6. Determination of E_a for the homopolymerization of N-acetyl α -aminoacrylic acid. Correlation coefficient (r) = 0.98.

tyl α -aminoacrylic acid의 값보다 꽤 낮음을 알 수 있다. 일반적으로 총괄 활성화 에너지 E_a 는 개시반응 활성화 에너지 E_i , 전과반응 활성화 에너지 E_p , 그리고 종결반응 활성화 에너지 E_t 와 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$E_a = \frac{E_i}{2} + \left(E_p - \frac{E_t}{2}\right) \quad (4)$$

여기서 E_i 는 개시제에 따라 의존하는 에너지로서 본 실험에 사용한 BPO의 E_i 를 29 kcal/mole¹⁵로 가정하고 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 E_a 와 BPO의 E_i 값을 (4)식에 대입하면 다음과 같다.

$$25.2 \text{ kcal/mole} = \frac{29}{2} \text{ kcal/mole} + \left(E_p - \frac{E_t}{2}\right) \quad (5)$$

(5)식을 정리하면 $E_p - \frac{E_t}{2} = 10.7 \text{ kcal/mole}$ 이다.

이 값은 MMA의 $E_p - \frac{E_t}{2} = 5 \text{ kcal/mole}$ ¹⁶보다 큼을 알 수 있다. 일반적으로 E_i 는 아주 낮아서 MMA 에스테르의 E_i 는 대략 1.0 kcal/mole¹⁷이므로 근사값을 취할 때 MMA의 $E_p \approx 4.5 \text{ kcal/mole}$ 이고 N-acetyl α -aminoacrylic acid 경우도 같은 E_i 값을 가정하면 $E_p \approx 10 \text{ kcal/mole}$ 이다. 따라서 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 전과 활성화 에너지가 MMA의 전과 활성화 에너지보다 크며, 이는 비교적 큰 아세틸 아미노기와 카복시산기가 α -탄소 원자에 결합하고 있어 전과 단계에 입체장애를 일으키기 때문이라고 생각된다.

3.2 혼성중합

N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid와 아크릴산의 혼성중합. N-Acetyl α -aminoacrylic Acid의 혼성중합성을 알기 위하여 비닐기에서 전자를 끌

어내는 치환기($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$)를 가지고 있는 아크릴산을 comonomer로 하여 혼성중합 시켰을 때의 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타난 바와 같이 혼성중합의 변화율은 5% 이하이었다. 단위체 반응성비를 구하기 위하여 Fineman-Ross법¹⁸을 이용하였을 때의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림으로부터 단위체 반응

Table 1. Copolymerization of N-acetyl α -aminoacrylic acid (M_1) and acrylic acid (M_2).^a

Experiment No.	1	2	3	4	5	6
M_1 (g)	1.1535	1.1535	1.2087	1.2087	1.2642	1.3729
M_2 (g)	0.7703	0.7703	0.7395	0.7395	0.7085	0.6477
M_1/M_2 (mole ratio) ^b	0.8364	0.8364	0.9130	0.9130	0.9967	1.1840
Conversion (wt. %)	2.02	3.42	4.28	2.99	1.95	2.16
m_1/m_2 (mole ratio) ^b	0.4951	0.4858	0.5219	0.5109	0.6103	0.7309

^a Copolymerized at $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ using 0.38 mole% benzoyl peroxide as initiator. ^b M_1/M_2 designates the mole of M_1 and M_2 in feed, and m_1/m_2 mole ratio of M_1 and M_2 units in copolymers formed.

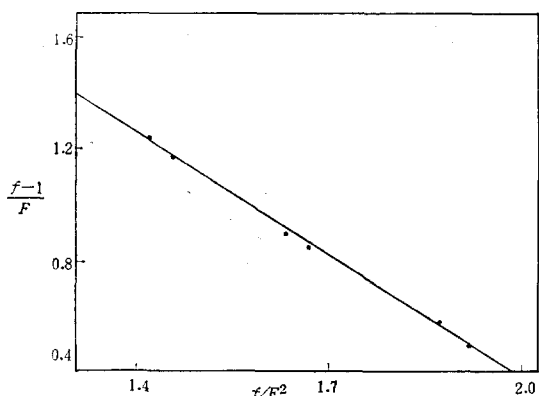


Fig. 7. Fineman-Ross plot for copolymerization of N-acetyl- α -aminoacrylic acid ($r_1=0.48$) and acrylic acid ($r_2=1.41$) at $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ($f=m_2/m_1$ and $F=(M_2)/(M_1)$).

성비 r_1 (N-acetyl α -aminoacrylic acid)=0.48, r_2 (아크릴산)=1.41을 얻었다. 단위체 반응성비 정의로부터 $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0.48$ 이므로, N-acetyl α -aminoacrylic acid 단위체로 끝나는 라디칼이 자신의 단위체를 공격하여 N-acetyl α -aminoacrylic acid 단위로 끝나는 라디칼이 되는 반응속도가 아크릴산 단위체를 공격하여 아크릴산 단위로 끝나는 라디칼이 되는 반응속도 보다 2배 정도 낮다는 것을 알 수 있다. 또한 $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1.41$ 이므로, 아크릴산 단위로 끝나는 라디칼이 자신의 단위체를 공격하여 아크릴산 단위로 되는 반응속도가 N-acetyl α -aminoacrylic acid 단위체를 공격하여 N-acetyl α -aminoacrylic acid 단위로 끝나는 라디칼이 되는 반응속도 보다 대략 1.4배 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 두 단위체 단위로 끝나는 라디칼에 대하여 아미드와 카

르복실기를 갖고 있는 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 반응성이 카르복실기 만을 포함하고 있는 아크릴산의 반응성 보다 훨씬 작음을 알 수 있다. 이와같은 이유는 두 단위체가 다같이 전자

를 끄는 치환기($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$)를 가지고 있으나 N-acetyl α -aminoacrylic acid는 아미드기를 더 포함하고 있으므로 이 치환기에 의한 극성효과^{19,20} 및 입체효과^{21,22}에 의해서 반응성이 적은 것이라고 본다. 아크릴산의 Q와 e값을 1.15와 0.77로 하고 Alfrey-Price의 Q-e식^{23,24}을 사용하여 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 Q와 e값을 계산하면 $Q=0.51$, $e=0.16$ 이었다. 일반적으로 비닐기의 위치에 치환기가 존재할 경우에는 치환기가 없는 경우보다 Q값이 크며 e값은 치환기에 따라 증가 혹은 감소한다. 예로 아크릴산의 $Q=1.15$ ($e=0.77$)이고 메타크릴산의 $Q=2.34$ ($e=0.65$)이다. 이와 반대로 스티렌의 $Q=1.0$ 이고 α -메틸 스티렌의 $Q=0.98$ 로서 치환기가 존재할 때 오히려 감소할 경우도 있으며 특히 치환기가 입체 장애의 원인이 될 때 이러한 현상이 일어난다. 이러한 경향은 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 $Q=0.51$ 이고 아크릴산의 $Q=1.15$ 인 본 연구의 결과와 상응된다. 또한 e값의 감소는

$-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 의 유발효과로 설명할 수 있다. Furukawa와 Tsuruta²⁵는 Hammett의 σ 값과 e값 사이에 선형관계가 있음을 밝혔으며, Yamada와 Otsu⁶는 α 치환 아크릴산 에스테르의 e값은 두 치환기의 유발효과와 함으로 나타낼 수 있음을 주장하였다.

더욱이 Furukawa와 Tsuruta의 통계적 분석에

Table 2. Copolymerization of N-acetyl- α -aminoacrylic acid (M_1) and styrene (M_2).^a

Experiment No.	1	2	3	4	5	6
M_1 (g)	1.1535	1.1535	1.2087	1.2087	1.2642	1.3729
M_2 (g)	1.1130	1.1130	1.0687	1.0687	1.0239	0.9316
M_1/M_2 (mole ratio) ^b	0.8364	0.8364	0.9130	0.9130	0.9967	1.1840
Conversion (wt. %)	2.95	4.92	1.27	4.05	2.58	3.24
m_1/m_2 (mole ratio) ^b	0.6287	0.6295	0.6496	0.5902	0.7482	0.7585

^a Copolymerized at $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ using 0.38 mole % benzoyl peroxide as initiator. ^b M_1/M_2 designates the mole of M_1 and M_2 in feed and m_1/m_2 mole ratio of M_1 and M_2 units in copolymers formed.

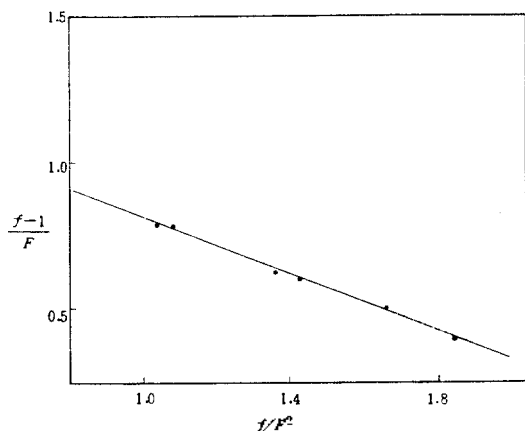


Fig. 8 Fineman-Ross plot for copolymerization of N-acetyl- α -aminoacrylic acid ($r_1=0.44$) and styrene ($r_2=0.91$) at $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ($f=m_2/m_1$ and $F=(M_2/[M_1])$).

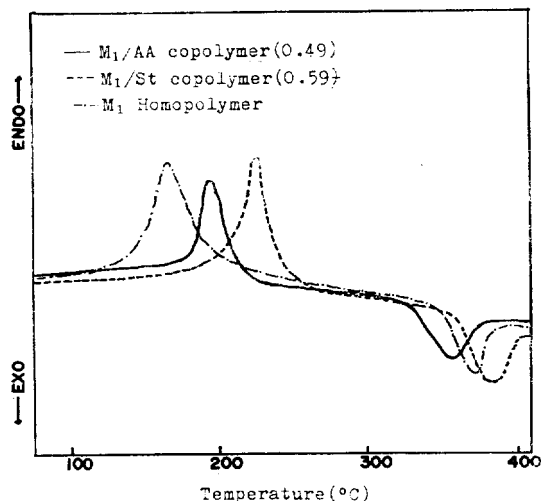


Fig. 9. Thermograms of polymers obtained by DTA (SETARAM, Model M5). Chart speed : 2.5mm/min ; Sensitivity : $1000\mu\text{v}$; Heating rate : $12^\circ\text{C}/\text{min}$; () : mole ratio of two monomer units in copolymers.

의하면, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ($\sigma_p=0$)²⁶단위 에틸렌에 치환되어 있다면 $e \approx -0.47$ 이 예측되며, 따라서 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 e 값은, $e=0.77 - 0.47=0.3$ 이 예측된다. 즉 본 실험에서 구한 값 ($e=0.16$)과 그리 멀지 않음을 알 수 있다.

N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid와 스티렌의

혼성 중합. 아크릴산의 치환기 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$)와 달리 비닐기에 전자를 주는 치환기 ($-\phi$)를 가지고 있는 스티렌을 혼성중합 시켰을 때의 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 혼성중합의 경우에서도 변화율은 5%이하로 조절하였다. Fineman-Ross법으로 구한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이들 방법으로 구한 단위체 반응성비 r_1 (N-acetyl α -aminoacrylic acid) = 0.44, r_2 (스티렌) = 0.91 이었다. 이 혼성중합에서 단위체 반응성비 $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0.44$ 이므로, N-acetyl α -aminoacrylic acid 라디칼이 자신의 단위체를 공격하여 N-acetyl α -aminoacrylic acid 단위로 끝나는 라디칼이 형성되는 반응속도가 스티렌 단위체를 공격하여 스티렌 단위로 끝나는 라디칼을 형성하는 반응속도 보다 2.2배 정도 낮다는 것을 의미한다. 또한 $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.91$ 이므로, 이 경우에는 스티렌 단위로 끝나는 라디칼이 자신의 단위체를 공격하여 스티렌 단위로 끝나는 라디칼이 형성되는 반응속도와 N-acetyl α -aminoacrylic acid 단위로 끝나는 라디칼이 형성되는 반응속도가 거의 비슷함을 알 수 있다.

스티렌의 Q 와 e 값²⁷을 각각 1.0과 -0.8 로 하고 Alfrey-Price식을 이용하면 N-acetyl α -ami

Table 3. Intrinsic viscosities and molecular weights of copolymers of N-acetyl α -aminoacrylic acid (M_1) and vinyl monomers (M_2).

Copolymer	M_1 /Styrene		M_1 /Acrylic acid		
	M_1/M_2 (mole ratio)	0.5124	0.9967	0.5124	0.9967
Conversion(wt. %)	54.25	50.89	52.18	66.25	40.71
m_1/m_2 (mole ratio)	0.349	0.476	0.421	0.497	—
Intrinsic viscosity*	0.202 ^a	0.152 ^a	0.230 ^a	0.172 ^a	0.102 ^b
Molecular wt. (No. Av.)**	7,400	6,900	6,200	4,800	3,600

*Determined using DMF (a) or DMSO (b) as a solvent. **Determined by vapor pressure osmometer.

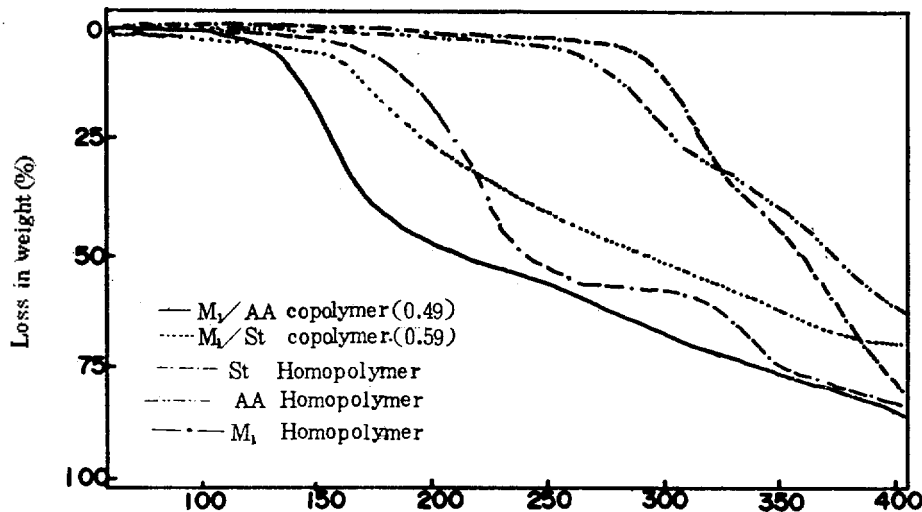


Fig. 10. TGA thermograms of polymers obtained by Perkin Elmer TGS 1 (scan speed 8°C/min, () mole ratio of two monomer units in copolymers).

noacrylic acid의 Q 와 e 값은 0.51과 0.16이었다. 이 값들은 아크릴산과의 혼성중합에서 얻은값과 일치한다.

3.3 혼성중합체의 성질조사

높은 중합율로 얻은 중합체의 일반성질을 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 분자량이 높지 않았으며 혼성중합체의 경우 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 함량이 많을수록 분자량이 낮아졌고 단독중합체의 분자량이 가장 낮았다. 이로 부터 그 메카니즘은 아직 밝혀지지 않았으나 comonomer에 비하여 N-acetyl α -aminoacrylic acid가 분해 연쇄이동 (degradative chain transfer)을 더 많이 행함을 알 수 있다. 중합체의 열적성질을 비교하기 위하여 Differential

Thermal Analyzer와 Perkin Elmer TGS-1으로 검토한 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에 나타난 바와같이 단독중합체의 첫 endotherm이 170°C에서 나타났으나 아크릴산의 혼성중합체에서는 192°C에서, 스티렌의 혼성중합체에서는 221°C에서 나타났다.

그리고 이차분해에 의한 exothermic peak는 자기 370°C(단독중합체), 358°C(아크릴산 혼성중합체) 및 398°C(스티렌 혼성중합체)에서 나타났다.

이들의 열중량분석 결과 (Fig. 10)를 검토하여 보면 열시차 분석에서 관찰한 첫흡열 peak의 온도 영역에서 커다란 일차감량이 있었으며, 두 번째 발열 peak의 온도 영역에서는 또 한번의

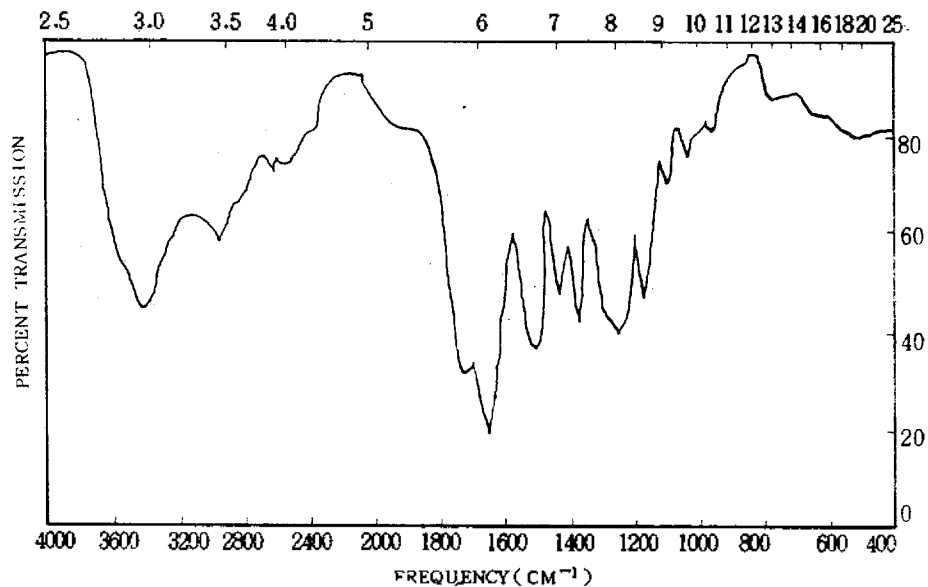


Fig. 11. IR spectrum of poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid).

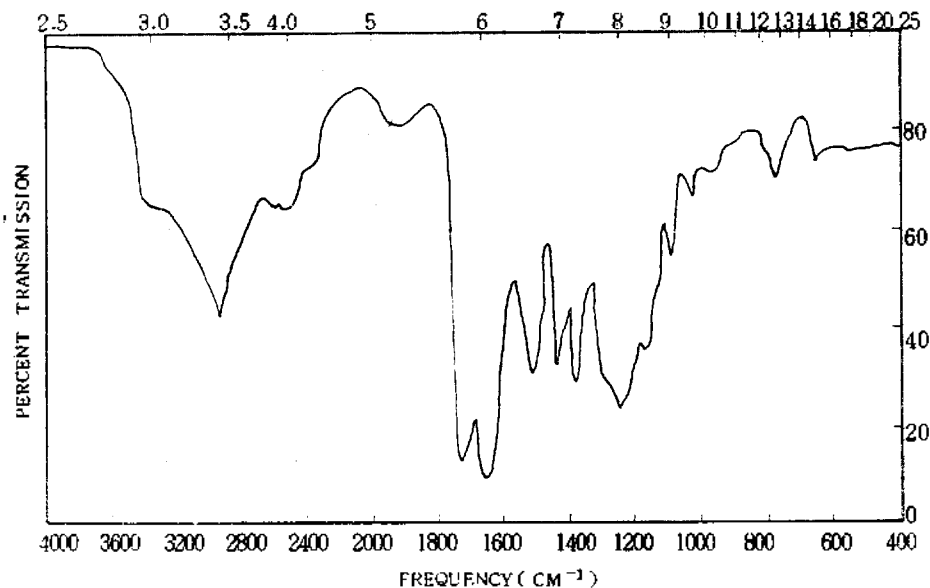


Fig. 12. IR spectrum of copolymer of acrylic acid and N-acetyl α -aminoacrylic acid (neat).

감량이 있음을 볼 수 있다. 단독중합체의 경우는 또 하나의 급격한 감량이 관찰되나 혼성중합체의 경우는 점진적인 감량을 보여준다. 단독중합체 및 혼성중합체의 열분해에서, 첫흡열 peak의 온도 영역에서 초산의 발생이 검지 되었다.

이들의 열분해에 관하여는 더 많은 연구가 필요 하겠으며, 첫 흡열 peak는 초산분자를 잃은 반응에, 마지막 발열분해는 어떤 반응에 기인되는 지 아직 분명치 않다. N-acetyl- α -aminoacrylic acid 단독중합체 및 아크릴산과 스티렌의 혼성중

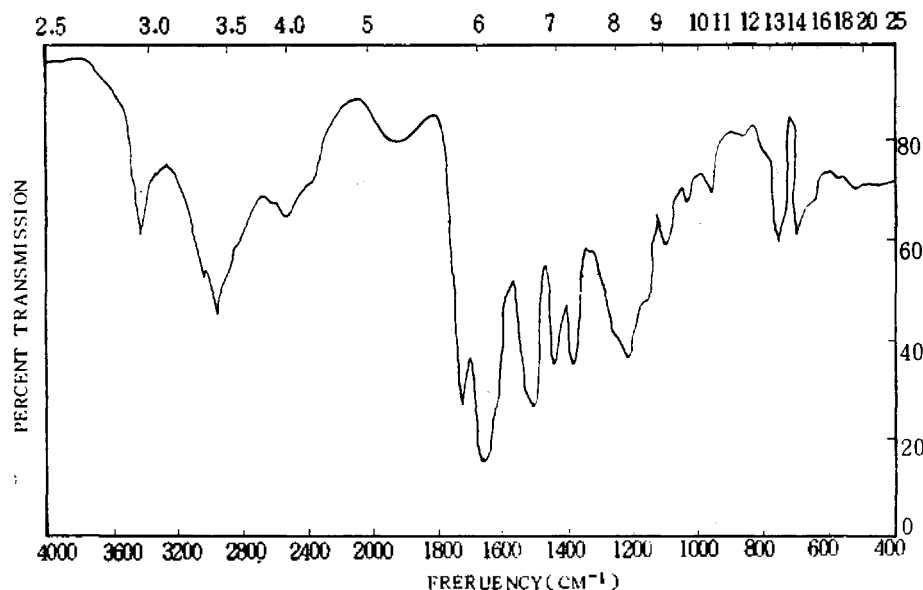


Fig. 13. IR spectrum of copolymer of styrene and N-acetyl α -aminoacrylic acid (neat).

합체들에 대한 IR 스펙트럼을 Fig. 11~13에 나타내었다.

단독중합체의 IR 스펙트럼 (Fig. 11)에서 카르복실 원자단의 히드록시기와 아세틸아미노 원자단의 아미노기의 흡수띠가 겹쳐져 3500 cm^{-1} 근처에서 넓게 나타나며, 카르복실기의 카르보닐 흡수띠는 1715 cm^{-1} , 아세틸 아미노기의 카르보닐 흡수띠는 1690 cm^{-1} 부근에서 나타남을 볼 수 있다. 아크릴산 혼성중합체의 IR 스펙트럼 (Fig. 12)은 N-acetyl α -aminoacrylic acid 단독중합체의 스펙트럼과 유사하며, 스티렌 혼성중합체의 IR 스펙트럼 (Fig. 13)에서는 1500 cm^{-1} 에서 방향족 C=C의 흡수띠를, 800 cm^{-1} 근처에서 방향족 C-H의 흡수띠를 볼 수 있다.

4. 결 론

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 단독중합 속도의 총괄 활성화 에너지는 25.2 kcal 로 비교적 높았으며, 단독중합 반응속도 (R_p)는 단위체 농도 $[M]$ 와 개시제 농도 $[I]$ 에 대하여 $R_p = k_p [M]^{0.97} [I]^{0.59}$ 의 관계를 나타내었다. N-acetyl α -aminoacrylic acid를 아크릴산 및 스티렌과 자

유라디칼 혼성중합 시켰을 때의 각 단위체 반응성비는 다음과 같았다.

$$r_1(\text{N-acetyl } \alpha\text{-aminoacrylic acid}) = 0.49$$

$$r_2(\text{아크릴산}) = 1.41,$$

$$r_1(\text{N-acetyl } \alpha\text{-aminoacrylic acid}) = 0.44$$

$$r_2(\text{스티렌}) = 0.91$$

Alfrey-Price식을 이용하여 계산한 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 Q와 e값은 두 경우에 모두 $Q=0.51$, $e=0.16$ 이었다.

N-Acetyl α -aminoacrylic acid의 단독중합체 및 아크릴산 혹은 스티렌 혼성중합체들은 모두 흡열분해 및 발열분해를 보여 주었으며 전자는 초산분자를 잃는 분해, 후자는 주사슬의 분절 (fragmentation)에 기인하는 것으로 보인다.

5. REFERENCES

1. J. P. Hermans and G. Smets, *J. Poly. Sci.*, **A3**, 3175 (1955).
2. E. Trommsdorff and P. Lagally, *Makromol. Chem.*, **1**, 169 (1948).
3. K. Chikanishi and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **73**, 231 (1964).
4. C. C. Unruh and T. M. Laakso, *J. Poly. Sci.*,

- 33, 87 (1958).
5. B. Yamada and T. Otsu, *J. Poly. Sci.*, Part A-1, 7, 2437(1969).
6. E. R. Blout and W. P. Hohenstein, "Monomers," p. 35, Interscience Pub. Inc., N.Y., 1949.
7. S. Ponratnam and S. L. Kapur, *Makromol. Chem.*, 178, 1029 (1977).
8. D. Shemin and R. M. Herbst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1954 (1938).
9. M. Bergman and K. Grafe, *Z. Physiol. Chem.*, 187, 187 (1930).
10. Wieland, Ohnacker and Ziegler, *Berichte*, 90, 194 (1957).
11. D. Braun and W. Kern, "Techniques of Polymer Synthesis and Characterization," P. 64, John Wiley & Sons, Inc., 1972.
12. Quoted in ref. 11, P. 62.
13. T. Ishida and K. Tsuda, *Makromol. Chem.*, 178, 3221(1977).
14. K. Sugiyama and S. W. Lee, *Makromol. Chem.*, 178, 421 (1977).
15. J. C. Bevington and J. Toole, *J. Poly. Sci.*, 28, 413 (1958).
16. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," p. 132, Cornell Univ. Press, N.Y., (1953).
17. J. Brandup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook," P. II 21, Interscience Pub., N.Y., 1966.
18. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Poly. Sci.*, 5 (2), 259 (1950).
19. T. C. Schwan and C. C. Price, *J. Poly. Sci.*, 11, 457 (1959).
20. P. K. Sen Gupta, *Ind. J. Chem.*, 13, 677 (1975).
21. R. Simha and L. A. Wall, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 41, 521 (1948).
22. C. D. Chow, *J. Poly. Sci., Polymer Chem. Edition*, 13, 309 (1975).
23. R. Roussel and J. C. Galin, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A10(8), 1485 (1976).
24. T. Alfrey and C. C. Price, *J. Poly. Sci.*, 2(1), 101 (1947).
25. J. Furugawa and T. Tsuruta, *J. Poly. Sci.*, 36, 275 (1959).
26. A. J. Gordon and R. A. Ford, "A Handbook of Practical Data, Techniques and References," p. 146, John Wiley & Sons, N.Y., 1972.
27. C. C. Price, *J. Poly. Sci.*, 3, 772 (1948).