

2-Benzamidoacrylic Acid의 자유라디칼 중합 및 공중합에 관한 연구

정 판 석 · 이 종 광*

한국산업안전공단 산업안전 보건연구원 화학연구실 · *경상대학교 화학과
(1991년 7월 30일 접수)

A Study on Free-Radical Homopolymerization and Copolymerization of 2-Benzamidoacrylic Acid

Pan Suck Chung and Chong Kwang Lee*

Chemistry Laboratory, Industrial Safety and Health Research Institute, Korea Industrial Safety Corporation,
Inchon-Si, 403-120, Korea

*Dep. of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 660-710, Korea

(Received July 30, 1991)

요 약 : 본 연구에서는 자유라디칼 메카니즘에 의한 2-benzamidoacrylic acid의 단독중합 반응속도와 공중합 반응성을 연구하였으며, DMF 용매를 사용하여 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 단독중합시켰을 때의 중합 속도(R_p)는 단량체농도 $[M]$ 와 개시제농도 $[I]$ 에 대하여 $R_p = k_p[M]^{1.05}[I]^{0.52}$ 의 관계를 나타내었다. 이 단량체의 단독중합 총활성화 에너지는 20.9 Kcal/mol 이었으며, 또한 poly(2-benzamidoacrylic acid)의 열분석도에 의하면 200°C 에서 일차분해에 의한 흡열피이크가 나타났고 370°C 에서 이차분해에 의한 발열피이크가 나타났다. 2-benzamidoacrylic acid를 스티렌 및 아크릴산 단량체와 공중합시켰을 때의 단량체 반응성비는 다음과 같다. $r_1(2\text{-benzamidoacrylic acid})=0.78$, $r_2(\text{스티렌})=0.13$; $r_1(2\text{-benzamidoacrylic acid})=2.08$, $r_2(\text{아크릴산})=0.48$. Alfrey-Price 식을 이용하여 계산한 2-benzamidoacrylic acid의 Q와 e 값은 두 경우 모두 $Q=2.30$, $e=0.72$ 이었다.

Abstract : The free radical polymerization and copolymerization of 2-benzamidoacrylic acid were investigated. From the result of kinetic investigation of 2-benzamidoacrylic acid in DMF at $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, a rate equation of $R_p = k_p[M]^{1.05}[I]^{0.52}$ was obtained. The overall activation energy for the polymerization was found to be 20.9 Kcal/mol within the temperature range $50 \sim 70^\circ\text{C}$. The DTA thermogram of poly(2-benzamidoacrylic acid) showed an endothermic peak for the first degradation at about 200°C and an exothermic peak for the second degradation at about 370°C . Copolymerization of 2-benzamidoacrylic acid with styrene and acrylic acid was carried out for the determination of monomer reactivity ratios. The monomer reactivity ratios for the monomer pairs determined at $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ using AIBN as an initiator are $r_1(2\text{-benzamidoacrylic acid})=0.78$, $r_2(\text{styrene})=0.13$; $r_1(2\text{-benzamidoacrylic acid})=2.08$, $r_2(\text{acrylic acid})=0.48$. The values of Alfrey-Price Q and e parameters for the 2-benzamidoacrylic acid were calculated to be 2.30 and 0.72 for the both systems.

서 론

1-치환체와 1,1-이치환체 비닐화합물의 α -탄소원자에 여러가지 치환기를 갖는 단량체들의 중합반응성과 치환기들의 입체효과 및 이들 중합체의 구조와 성질등에 관한 연구결과^{1~3}가 많이 보고되어 있다.

O'Brien 등⁴은 2-butylacrylate와 2-butylmethacrylate의 단독중합 속도는 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) 개시제 하에서 단량체 농도의 1승에 비례하고 개시제 농도의 제곱근에 비례한다고 보고하였다. 또한 Tsuruta 등⁵은 아크릴산의 α -탄소원자에 여러가지 치환기를 갖는 단량체들의 중합반응성과 이 치환기들의 입체효과에 대한 체계적인 연구를 하였다. 그들은 methyl α -acrylate, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_3$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9, \text{sec-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{cyclohexyl}$)에서 H와 CH_3 와 같이 치환기가 작은 단량체들은 라디칼 단독중합 반응이 쉽게 일어나 고분자량의 중합체를 형성하고 $\text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 와 같이 메틸기보다 큰 치환기를 갖고 있는 단량체들은 단독중합 반응이 서서히 진행되어 저분자량의 중합체를 형성하나, 입체적으로 더 큰 구조를 갖는 $\text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_4\text{H}_9, \text{sec-C}_4\text{H}_9, \text{cyclohexyl}$ 등의 경우는 중합 반응이 일어나지 않는다고 보고하였다.

methyl α -alkylacrylates와 ethyl α -benzylacrylates의 치환체 효과에서 1,1-이치환체 ethylenic 단량체의 α -치환체들의 입체효과⁶는 극성 및 공명효과에 비하여 아주 작고, $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 의 X치환기에 따른 단량체의 e 값이 Hammett σ 값과 직선관계가 있다고 Furukawa 등⁷이 제의하였다.

또한 conjugate 카르보닐기 혹은 니트릴기를 갖는 극성 acrylic 단량체는 complexing agent인 ZnCl_2 를 첨가하면 중합반응성에 영향을 준다는 실험결과를 최근에 발표되었다.^{8~10}

본 연구에서는 지금까지 보고되어 있지않은 1,1-이치환체 비닐화합물로서 아크릴산에 입체적으로 큰 benzamido기가 치환된 2-benzamidoacrylic acid의 단독중합 및 공중합성을 밝힘을 주목적으로 하고 있

으며, 비닐에 전자를 주는기를 갖고 있는 styrene (St)과 전자를 당기는 기를 갖는 acrylic acid(AA)를 comonomer로 사용하여 단량체 반응성비를 구하고 그 값으로 계산된 Q와 e 값으로부터 입체효과와 극성효과를 검토하였다. 또한 2-benzamidoacrylic acid 단독중합체의 열적성질과 complexing agent 첨가효과등도 살펴보았다.

실험

시약 및 기기

Pyruvic acid는 Merck제 1급시약을 감압증류($65^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$)¹¹하여 정제하였으며, AIBN은 Merck제 특급시약을 chloroform에서 재결정하여 사용하였다. Comonomer로 사용한 styrene 및 acrylic acid는 Merck제 특급시약으로 질소 기류하에서 감압증류^{12, 13}하여 사용하였다. ZnCl_2 는 건조기에서 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 로 48시간 건조시킨다음 사용하였으며, 기타 단량체 합성, 단독중합체 및 공중합체의 정제등에 사용한 모든 시약들은 정제하지 않고 사용하였다.

적외선 분광기는 Hitachi 270-50 IR Spectrophotometer를, 핵자기 공명분광기는 Bruker사 H^1 -NMR Spectrophotometer를, 원소분석은 Leco사 Micro carbon hydrogen nitrogen determinator (CHN-800)를, Differential thermal analysis (DTA)와 Thermogravimetric analysis(TGA)는 Rigaku사 TG-DTA(PTC-10A)를, 그리고 고유점성도는 Presion Scientific사의 Viscosity bath(P-2865)와 Cannon-Fenske type viscometer를 사용하여 측정하였다.

2-benzamidoacrylic Acid의 합성

2-benzamidoacrylic acid는 Wielend 등¹⁴과 Kolar 등¹⁵의 방법을 응용한 축합반응물로서, pyruvic acid 26.4 g(0.3 mole)과 benzamide 12.1 g(0.1 mole)을 증류플라스크에 넣고 benzene 300 ml를 첨가하여 녹인 다음, 반응온도를 82°C 로 유지시키면서 7시간 동안 반응시켰다. 반응생성물을 Büchner 깔대기로 감압분리하고 ethanol- H_2O (체적비, 5 : 1)로 2회

재결정시킨 후 진공건조기(25°C/10⁻³ mmHg)로 2일간 건조시켜 보관하였다. 여기서 얻은 2-benzamidoacrylic acid는 7.1 g(수득율, 37.1%)이었다.

mp : 160-162°C (문헌치¹⁵ : 161-163°C) ; H¹-NMR(CF₃COOH) : δ 8.8(N-H), 7.7(-C₆H₅), 6.6~6.9(m, =CH₂) ; IR(KBr) : 3400(N-H), 3150(arom. C-H), 3050(alkene C-H), 1725(carbo. C=O), 1652(amide C=O), 1605 cm⁻¹(C=C) ; CHN분석 : C₁₀H₉NO₃(191.19) Calcd. : C, 62.82 ; H, 4.74 ; N, 7.33. Found : C, 62.78 ; H, 4.79 ; N, 7.30.

2-benzamidoacrylic Acid의 라디칼중합

일정량의 2-benzamidoacrylic acid와 개시제인 AIBN을 DMF에 녹여 10 ml pyrex 중합관에 넣고 degassing하여 N₂ 가스로 치환시킨 다음 중합관을 60.0 ± 0.1°C의 항온조에 넣고 실험조건에 따라 중합반응시켰다. 중합관을 얼음물(2°C)로 냉각시키고 hydroquinone용액(0.01M)을 2 ml가 하여 중합을 중지시켰다. 생성된 중합물은 ethanol에 침전시켜 원심분리한 후 DMF에 다시 녹여 재침전시킨 후 원심분리하고 진공건조기(30°C/10⁻³ mmHg)로 24시간 건조하여 microbalance에서 쟀 무게로부터 중합 변환율을 구하였다. 중합 반응속도에 대한 단량체 및 개시제 농도의 영향을 검토하기 위하여 일정한 온도 하에서 중합시켰을 때의 그 중합 변환율은 대략 5%이었다.

ZnCl₂의 첨가효과

2-benzamidoacrylic acid의 단독중합체에서 complexing agent인 ZnCl₂가 중합반응에 미치는 영향을 검토하기 위하여 단량체 농도에 대해 ZnCl₂를 0.044 mole에서 0.531 mole비로 첨가하여 중합반응시켰다. 중합방법, 분리 및 정제과정은 2-benzamidoacrylic acid의 단독중합에서 사용한 동일한 방법으로 하였다.

2-benzamidoacrylic Acid(2-BAA)와 Styrene (St) 및 Acrylic Acid(AA)의 공중합

단량체 반응성비를 구하기 위하여 두 단량체의 전체 농도를 1.575 M로 고정시켜 놓고 두 단량체의

농도비 즉 2-BAA와 St의 경우, (2-BAA : 0.7191-1.9738 g, St : 0.5656-1.2491 g) 그리고 2-BAA와 AA의 경우, (2-BAA : 0.6467-1.7943 g, AA : 0.4591-0.8916 g)와 같이 농도비를 변화시켜가면서 두 단량체의 0.20 mole%에 해당하는 AIBN을 DMF 용매로 녹인 후 중합관(10 ml)에 넣고 degassing하여 질소가스로 충전하였다. 질소가스가 충전된 중합관을 60.0 ± 0.1°C의 항온조에 넣고 낮은 변환율(5% 정도)을 갖는 중합체를 얻기 위하여 St과의 공중합의 경우에는 대략 25분-40분, AA와의 공중합의 경우에는 30분-45분 사이에 중합을 중지시켰다. 중합조건에 따라 중합을 완료한 후 중합관을 얼음물(2°C)로 냉각시키고 hydroquinone 용액(0.01 M)을 2 ml 가하여 중합을 중지시켰다. St 공중합체의 침전제로는 n-butanol과 n-hexane(체적비, 1 : 1), AA 공중합체의 침전제로는 petroleum ether와 n-hexane(체적비, 1 : 1)으로서, 이들을 충분히 가하여 중합관내의 공중합체를 침전시켰다. 또한 미반응된 단량체와 hydroquinone을 제거하기 위하여 침전된 중합체를 원심분리(RPM : 3500)한 다음 DMF에 다시 녹여 재침전시키고 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이 때 정제된 중합체를 진공건조기(30°C/10⁻³ mmHg)로 일정한 무게가 될 때까지 24시간 이상 건조하여 microbalance에서 쟀 무게로부터 중합변환율을 구하였다.

단독중합체의 고유점성도 및 열적성질

단독중합체의 고유점성도는 중합체 농도를 변화시켜 가면서 용액의 상대점성도를 측정하여 구하였다. 중합체 0.25 g-1.0 g을 25 ml 메스플라스크에 넣고 DMF 용매로 용해시킨 후, 10 ml를 Cannon-Fenske type viscometer에 넣어 25.0 ± 0.1°C viscosity bath에서 상대점성도(η_{rel})를 측정하였으며, 다시 $\eta_{rel}-1/C$ 값을 농도(C)에 대하여 plot한 후 C → 0인 점으로 외삽하여 고유점성도(η)를 구하였다.¹⁶ 또한 단독중합체의 열적성질을 고찰하기 위하여, DTA와 TGA의 승온속도를 5°C/min, 차트속도 5 mm/min로 하고 27°C에서 500°C 사이에서 측정한 열분석도로 부터 이들 중합체의 열적성질을 검토하였다.

결과 및 고찰

단량체와 개시제의 농도가 중합속도에 미치는 영향

2-benzamidoacrylic acid의 단독중합에서, 단량체 농도에 대한 중합속도의 영향을 알아보기 위해서 개시제인 AIBN의 농도를 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 유지시키고 2-benzamidoacrylic acid의 농도를 $1.414 \times 10^{-1} \text{ M}$ 에서 1.13 M 범위로 변화시키면서 반응시켰을 때 반응시간에 대한 중합변환율을 Fig. 1에 나타내었다. 최소자승법으로 얻은 직선의 기울기로 부터 중합개시속도 R_p 를 구한 다음 그 대수값과 단량체 농도의 대수값을 plot하였을 때 단량체농도 $[M]$ 에 대한 중합반응 차수는 1.05이었다. 다음은 개시제의 농도가 중합속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 단량체의 농도를 $2.824 \times 10^{-1} \text{ M}$ 로 고정시키고 AIBN의 농도를 $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 $4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 의 범위로 변화시키면서 반응시켰을 때의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 최소자승법으로 얻은 직선의 기울기로 부터 중합개시속도 R_p 를 구하고, 그 대수값과 개시제농도의 대수값을 plot했을 때 그 직선의 기울기는 0.52이었다. 따라서 2-benzamidoacrylic acid의 중합속도는

개시제와 단량체 농도에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = k_p [M]^{1.05} [I]^{0.52}$$

본 실험조건에서 2-benzamidoacrylic acid의 중합속도는 DMF를 용매로 사용할 때 단량체 농도의 1.05승에 비례하며 개시제 농도의 0.52승에 비례한다. 이 때 분해된 개시제의 라디칼들은 모두 중합반응에 기여한다는 가정^{17,18} ($f=1$)하에서 $k_p = K_p (f k_d/k_t)^{1/2}$ 와 같은 근사값을 취하여 반응속도론을 논의하였다.

단독중합 활성화에너지

중합반응에 대한 총괄 활성화에너지를 구하기 위하여 중합온도에 따른 중합속도의 변환율을 측정하였다. 단량체와 AIBN의 농도를 2.824×10^{-1} 과 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 로 하고 DMF를 용매로 $50.5 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 와 $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 사이의 온도범위에서 중합시켰을 때 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이들 직선의 기울기로 부터 중합속도 R_p 를 최소자승법으로 구하고, 그 대수값을 $1/T$ 에 대하여 plot하였을 때의 직선의 기울기는 4.567×10^3 으로 Arrhenius식에 의하여 계산한 총괄 활성화에너지는 20.9 Kcal/mol 이었다.

Tsuruta등⁵과 Sugiyama등¹⁹은 아크릴산 유도체인

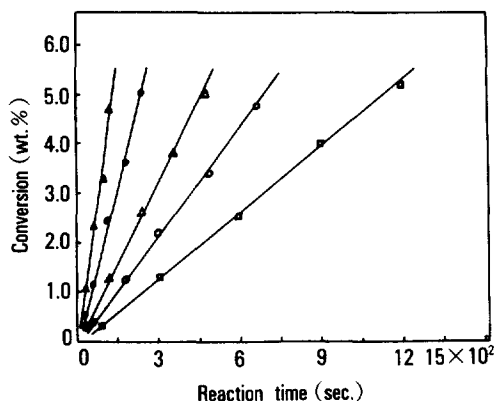


Fig. 1. Rate dependence of the polymerization at different concentration of monomer with fixed concentration of AIBN ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$): ($\square$) $1.412 \times 10^{-1} \text{ M}$, ($\circ$) $2.118 \times 10^{-1} \text{ M}$, ($\triangle$) $2.824 \times 10^{-1} \text{ M}$, ($\bullet$) $5.648 \times 10^{-1} \text{ M}$, ($\blacktriangle$) 1.130 M .

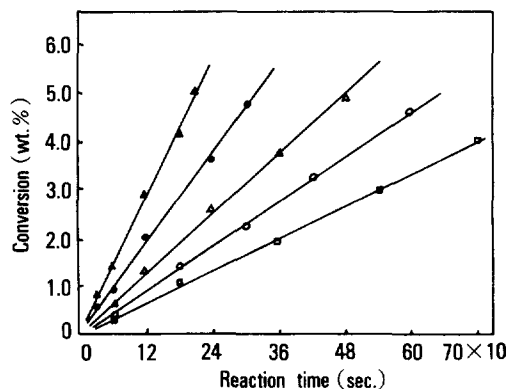


Fig. 2. Rate dependence of the polymerization at different concentration of initiator with fixed concentration of monomer ($2.824 \times 10^{-1} \text{ M}$): ($\square$) $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, ($\circ$) $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, ($\triangle$) $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, ($\bullet$) $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, ($\blacktriangle$) $4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

methyl methacrylate(MMA)를 AIBN 촉매하에서 라디칼 단독중합시켰을 때의 총괄 활성화에너지는 19.8 Kcal/mol로 보고하였는데, 이 값은 2-benzamidoacrylic acid의 값보다 낮음을 알 수 있다. 일반적으로 총괄 활성화에너지 E_a 는 개시제 분해반응 활성화에너지 E_i , 전파반응 활성화에너지 E_p , 그리고 종결반응 활성화에너지 E_t 와 다음과 같은 관계가 있다.

$$E_a = E_i/2 + (E_p - E_t/2)$$

여기서 AIBN의 E_i 는 30.1 Kcal/mol²⁰이므로, 2-benzamidoacrylic acid의 E_a 와 AIBN의 E_i 로부터 계산한 $E_p - E_t/2$ 값은 5.85 Kcal/mol이다. 이 값은

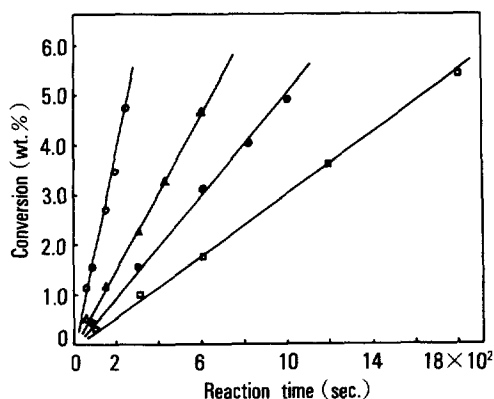


Fig. 3. Effect of temperature on the rate of polymerization at fixed concentration of monomer(2.824×10^{-1} M) and AIBN (5.0×10^{-3} M): (□) 50°C, (●) 55°C, (△) 60°C, (○) 70°C.

MMA의 $E_p - E_t/2$ 값인 4.91 Kcal/mol²¹ 보다 큼을 알 수 있다. 일반적으로 E_i 값은 아주 낮아서 MMA의 E_i 는 1.0 Kcal/mol²⁰이므로 근사값을 취할 때 MMA의 E_p 는 5.41 Kcal/mol이고 2-benzamidoacrylic acid의 E_p 는 6.35 Kcal/mol이 된다. 따라서 두 단량체의 전파 활성화에너지를 비교하면 2-benzamidoacrylic acid의 E_p 가 더 큰데, 이는 benzamido기의 입체장애에 기인한다고 본다.

Complexing Agent인 $ZnCl_2$ 의 첨가효과

Complexing agent인 $ZnCl_2$ 첨가에 대한 중합속도의 영향을 알아보기 위하여 단량체와 AIBN의 농도를 각각 2.824×10^{-1} M과 5.0×10^{-3} M로 고정하고, $ZnCl_2$ 를 1.25×10^{-2} M에서 1.5×10^{-1} M 농도로 증가시켜 첨가하였을 때의 결과를 Table 1에 나타내었다. 그 결과에 의하면 단량체 농도에 대하여 $ZnCl_2$ 의 농도가 증가함에 따라 중합속도가 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Madruga등²²이 보고한, MMA의 중합반응에 $ZnCl_2$ 를 첨가했을 때의 결과와 유사하였다.

본 연구에서는 $ZnCl_2$ 와 단량체인 2-benzamidoacrylic acid의 complex 형성을 고찰하기 위하여, 단량체와 $ZnCl_2$ 의 몰비를 1:0, 1:1로 혼합한 용액의 IR 및 H^1 -NMR 스펙트라를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4의 IR 스펙트라에서, 아미드의 C=O 피이크는 $ZnCl_2$ 가 첨가되지 않은 경우에는 1676 cm^{-1} 에서 나타났으나, $ZnCl_2$ 가 1:0.5와 1:1로 첨가된 경우에는 각각 1668 cm^{-1} 와 1658 cm^{-1} 에서 나타났다. 또한 카르복시 C=O의 피이크는 $ZnCl_2$ 가

Table 1. Polymerization of 2-Benzamidoacrylic Acid in the Presence of Zinc Chloride at $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}^{*1}$

Expt. No.	[$ZnCl_2$]/[Monomer] ^{*2}	Extent of Conversion with Reaction Time(min.), %				$R_p \times 10^5$ M · sec ⁻¹
		5	10	15	20	
1	0	2.16	4.63	7.02	9.16	2.179
2	0.044	2.50	5.00	7.52	10.01	2.353
3	0.086	2.58	5.31	8.03	10.83	2.495
4	0.177	2.67	5.62	8.54	11.25	2.636
5	0.354	3.08	6.34	9.25	12.58	2.965
6	0.531	3.58	7.31	10.95	14.54	3.450

*1 [Monomer] = 2.824×10^{-1} M, [AIBN] = 5.0×10^{-3} M

*2 Initial mole ratio

첨가되지 않은 경우에는 1720 cm^{-1} 에서 나타났으나, ZnCl_2 가 1 : 0.5와 1 : 1로 첨가된 경우에는 각각 17

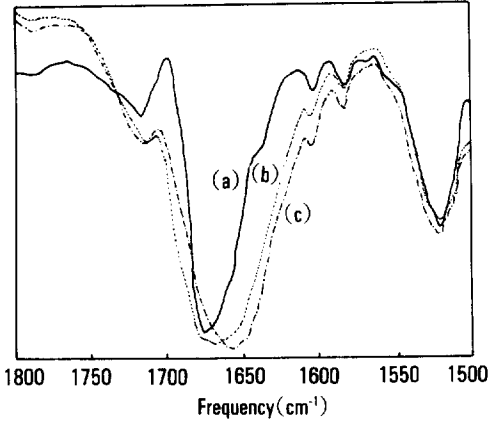


Fig. 4. IR spectra of 2-benzamidoacrylic acid and 2-benzamidoacrylic acid- ZnCl_2 complex in DMF : (a) 2-benzamidoacrylic acid, (b) 2-benzamidoacrylic acid- ZnCl_2 complex(1 : 0.5), (c) 2-benzamidoacrylic acid- ZnCl_2 complex(1 : 1).

15 cm^{-1} 와 1710 cm^{-1} 에서 나타남으로 ZnCl_2 와의 complex 형성 정도에 따라 피이크가 이동됨을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 다른 acrylic 단량체계에서도 보고된 바 있다.²³

또한 Fig. 5의 ^1H -NMR 스펙트라에 의하면, 순수한 단량체와 ZnCl_2 가 1 : 1로 혼합된 단량체의 -NH 피이크는 0.01 ppm, $-\text{C}_6\text{H}_5$ 피이크는 0.05 ppm 그리고 $-\text{CH}_2$ 의 H^b 피이크는 0.03 ppm 정도 낮은 쪽으로 이동되었음을 알 수 있다. 그러므로 ZnCl_2 가 단량체의 아마이드 $\text{C}=\text{O}$ 와 카르복시 $\text{C}=\text{O}$ 에 배위되어 complex를 형성한다고 할 수 있다. 이와 같은 결과는 Liaw 등²³에 의한, cyclohexyl acrylate와 ZnCl_2 사이에 complex가 형성되어 화학적 이동이 일어난다고 보고한 내용과 유사하였다.

단독중합체의 고유점성도 및 열적성질

DMF를 용매로하여 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 측정된 poly(2-benzamidoacrylic acid)의 고유점성도 $[\eta]$ 는 $20.9\text{ cm}^3/\text{g}$ 이었다.

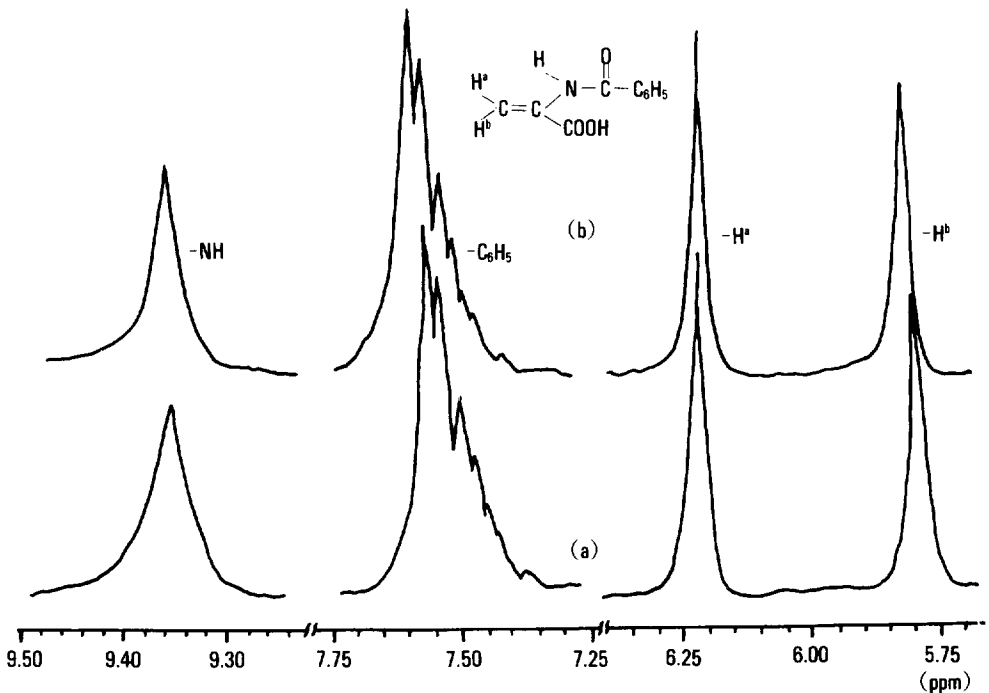


Fig. 5. ^1H -NMR spectra of 2-benzamidoacrylic acid and 2-benzamidoacrylic acid- ZnCl_2 complex in DMSO : (a) 2-benzamidoacrylic acid, (b) 2-benzamidoacrylic acid- ZnCl_2 complex(1 : 1).

또한 poly(2-benzamidoacrylic acid)의 열적성질을 DTA와 TGA를 사용하여 검토하였으며, 그 열분석도를 Fig. 6와 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에 나타난 DTA의 결과를 보면 2-benzamidoacrylic acid의 중합체는 200°C 부근에서 작용기의 일차분해에 기인되는 흡열피크가 나타났으며, 370°C 부근에서는 주사슬의 이차분해에 기인되는 발열피크가 나타났다. 또한 Fig. 7의 온도상승에 따른 무게감소, 즉 열중량분석의 결과를 보면 140°C 부근에서부터 서서히 무게 감소현상이 일어나기 시작하였고, 350°C 부근에서 이차 무게감소현상이 생기는 분해과정이 일어났다.

이 중합체가 분해할 때 그 분해 생성물을 확인하기 위하여 원소분석을 한 결과, 중합체($C_{10}H_9NO_3$)_n에 대한 조성치는 C : 62.82%, H : 4.74%, N : 7.33%인데 실제로 중합반응에 의해 생성된 중합체의 원소분석 결과는 C : 62.54%, H : 4.80%, N : 7.62%였다. 또한 중합체를 320°C로 가열한 후의 잔유물의 원소분석 결과는 C : 52.38%, H : 4.21%, N : 23.01%로서, 이 결과에 의하면 가열후의 잔유물 조성은(C_3H_3NO)_n이었다.

일차분해로 인하여 인접한 두 단량체사이에서 탈수화반응이 일어나 γ -lactam구조가 형성되거나 또는 anhydride구조가 형성될 경우 무게감소가 대략 10%로 예상되는데 Fig. 7의 결과에 의하면 180°C 부근에서 대략 10% 정도의 무게 감량이 일어났음을 알

수 있다. 그러므로 DTA와 TGA의 열분석 결과가 어느정도 일치함을 알 수 있었으며, 이와 같은 열분해에 의한 무수물 형성에 관한 연구결과를 Ueda²⁴ 및 Diab²⁵ 등이 보고 한 바 있다.

2-benzamidoacrylic acid와 Styrene(St)의 공중합

비닐기에 전자를 주는 치환기($-C_6H_5$)를 갖는 St를 comonomer로 하여 공중합시켰을 때의 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과에 의하면 2-benzamidoacrylic acid의 몰비가 증가할수록 N% 함량이 증가되었으며, 이 N%로 부터 공중합체에 함유된 각 단량체의 조성비를 계산하였다. Table 2의 결과로부터 단량체의 반응성비를 구하기 위하여 Fineman-Ross법²⁶을 이용하였을 때의 결과를 Table 3과 Fig. 8에 각각 나타내었다. 이들 값으로 부터 최소자승법으로 구한 직선의 기울기와 절편으로 부터 계산한 단량체 반응성비는 r_1 (2-benzamidoacrylic acid)=0.78이었고, r_2 (St)=0.13이었다. 2-benzamidoacrylic acid의 공중합에서 얻은 단량체 반응성비는 단량체 반응성비의 정의로 부터 $r_1=k_{11}/k_{12}=0.78$ 이므로 2-benzamidoacrylic acid 단위로 끝나는 라디칼이 자신의 단량체를 공격하여 2-benzamidoacrylic acid 단량체로 끝나는 라디칼이 되는 반응속도가 St단량체를 공격하여 St 단량체로 끝나는 라디칼이 되는 반응속도보다 1.3배 정도느리다는 것을 나타낸다.

또한 $r_2=k_{22}/k_{21}=0.13$ 이므로 St단위로 끝나는 라

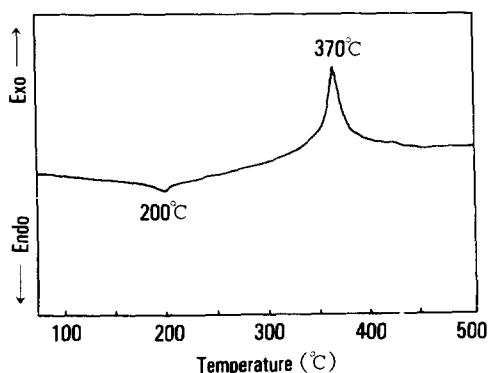


Fig. 6. DTA thermogram of poly (2-benzamidoacrylic acid).

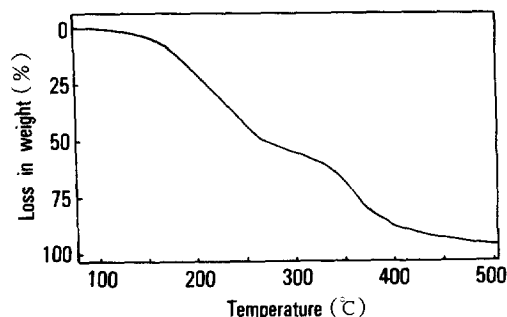


Fig. 7. TGA thermogram of poly (2-benzamidoacrylic acid).

Table 2. Copolymerization of 2-benzamidoacrylic Acid(M_1) and Styrene(M_2)*¹

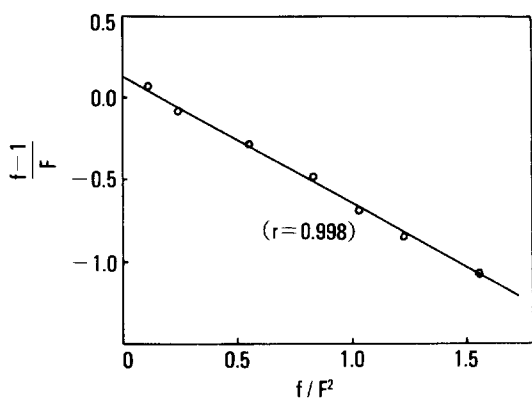
	Expt. No.						
	1	2	3	4	5	6	7
M_1 (g)	0.7191	1.0584	1.4246	1.6315	1.7727	1.8575	1.9738
M_2 (g)	1.2491	1.0643	0.8648	0.7521	0.6752	0.6290	0.5656
M_1/M_2 (mole ratio)* ²	0.3136	0.5417	0.8973	1.1816	1.4302	1.6085	1.9008
Conversion(wt. %)	3.40	3.57	3.89	3.37	4.34	4.51	4.88
N Content(wt. %)	4.49	5.00	5.35	5.54	5.75	5.83	5.93
m_1/m_2 (mole ratio)* ²	0.8624	1.1708	1.4791	1.6895	1.9873	2.1327	2.3137

*¹ Copolymerized at $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ using 0.20 mole% 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN) as initiator in DMF.

*² M_1/M_2 designates the mole ratio of M_1 and M_2 in the feed, and m_1/m_2 mole ratio of M_1 and M_2 units in copolymers formed.

Table 3. Values of $f-1/F$ and f/F^2 for Fineman-Ross Plot of M_1/M_2 Copolymer

	Expt. No						
	1	2	3	4	5	6	7
$f-1/F$	0.05	-0.08	-0.29	-0.48	-0.71	-0.85	-1.08
f/F^2	0.114	0.25	0.545	0.829	1.03	1.22	0.56

**Fig. 8.** Fineman-Ross plot for copolymerization of 2-benzamidoacrylic acid ($r_1=0.78$) and styrene ($r_2=0.13$) at $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ($f=m_2/m_1$ and $F=[M_2]/[M_1]$).

디칼이 자신의 단량체를 공격하여 St단위로 끝나는 라디칼이 되는 반응속도가 2-benzamidoacrylic acid 단량체로 끝나는 라디칼이 되는 반응속도 보다 7.7배 정도 느리다는 것을 나타낸다. 또한 이들 두 단량체의 반응성비의 곱은 $r_1 \times r_2 = 0.78 \times 0.13 = 0.101$ 이므로 두 단량체가 공중합을 형성할 때, 두 단량체의

변갈기성향(alternating tendency)이 상당히 크다는 것을 알 수 있다.

St의 Q 와 e 값²⁷을 각각 1.0과 -0.8로 하고 Alfrey-Price식²⁸을 이용하여 2-benzamidoacrylic acid의 Q 와 e 값을 계산하면 $Q=2.29$ 이고 $e=0.72$ 이었다. 일반적으로 비닐기의 위치에 1-치환기가 존재할 경우에는 치환기가 없는 경우보다 Q 값이 크며, e 값은 치환기의 종류에 따라 증가 혹은 감소한다.²⁷ 예로서 methacrylic acid의 Q 값²⁹은 2.34이고 acrylic acid의 Q 값은 1.15로서 비닐기 위치에 치환기가 존재할 경우가 더 크다. 이와 같이 치환기가 있는 단량체의 Q 값이 큰 이유는 공명안정화의 기여가 크게 작용하기 때문이라고 생각된다.

Tsuruta등⁵은 통계적 분석에 의하여 Hammett σ_p 값과 e 값 사이에 선형관계가 있음을 밝혔으며, Yamada와 Otsu⁶는 α -치환 아크릴산 에스테르의 e 값은 두 치환기의 유발효과의 합으로 나타낼 수 있다고 하였다. 따라서 이에 근거하여 보면 $-\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ 의 $\sigma_p=0.08$ ³⁰ 그리고 $-\text{COOH}$ 의 $\sigma_p=0.41$ ³⁰이므로 두 치환기의 $\sigma_p=0.08+0.41=0.49$ 이며, Tsuruta의 통계적 근거에 의하여 추정하면 $e=0.79$ 로서 실험에 의한 $e=0.72$ 와 거의 일치함을 알 수 있다.

2-benzamidoacrylic Acid와 Acrylic Acid(AA)의 공중합

2-benzamidoacrylic acid는 1-치환체 아크릴산이므로 benzamido기가 치환되어 있지 않은 AA와의

Table 4. Copolymerization of 2-benzamidoacrylic Acid(M_1) and Acrylic Acid(M_2)*¹

	Expt. No.						
	1	2	3	4	5	6	7
M_1 (g)	0.6467	0.8745	1.1259	1.3922	1.6276	1.7180	1.7943
M_2 (g)	0.8916	0.8058	0.7110	0.6106	0.5219	0.4878	0.4591
M_1/M_2 (mole ratio)* ²	0.2734	0.4090	0.5969	0.8593	1.1754	1.3275	1.4732
Conversion(wt. %)	3.98	4.01	5.72	4.95	5.90	5.84	4.67
N Content(wt. %)	4.43	5.05	5.60	6.05	6.36	6.44	6.52
m_1/m_2 (mole ratio)* ²	0.5775	0.8364	1.2259	1.7928	2.4722	2.7233	3.0488

*¹ Copolymerized at $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ using 0.20 mole % 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN) as initiator in DMF.

*² M_1/M_2 designates the mole ratio of M_1 and M_2 in the feed, and m_1/m_2 mole ratio of M_1 and M_2 units in copolymers formed.

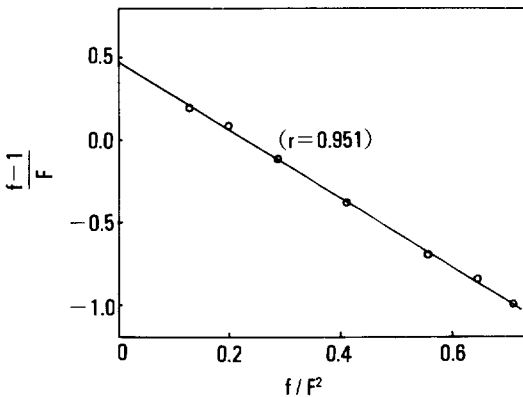


Fig. 9. Fineman-Ross plot for copolymerization of 2-benzamidoacrylic acid ($r_1=2.08$) and acrylic acid ($r_2=0.48$) at $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ($f=m_2/m_1$ and $F=[M_2]/[M_1]$).

반응성을 검토하고자 AA를 comonomer로 하여 공중합시켰을 때의 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4의 결과로부터 단량체 반응성비를 구하기 위해서 Fineman-Ross법²⁶을 이용했을 때의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과로부터 구한 단량체 반응성비는 r_1 (2-benzamidoacrylic acid)=2.08, r_2 (AA)=0.48이었다. 이 공중합에 있어서 단량체 반응성비 $r_1=k_{11}/k_{12}=2.08$ 이므로 2-benzamidoacrylic acid 라디칼이 자신의 단량체를 공격하여 2-benzamidoacrylic acid 라디칼로 끝나는 속도가 다른 단량체인 AA를 공격하여 AA라디칼로 되는 속도보다 2.08배 더 빠르다는 것을 나타내며, 또한 $r_2=k_{22}/k_{21}=0.48$ 이므로, 이 경우에는 AA라디칼이 자신의 단량체를 공

격하여 AA라디칼로 되는 속도가 다른 단량체를 공격하여 2-benzamidoacrylic acid 라디칼로 되는 속도보다 2배정도 느리다는 것을 알 수 있다. AA의 Q와 e 값³¹을 1.15와 0.77로 하고 Alfrey-Price식을 사용하여 2-benzamidoacrylic acid의 Q와 e 값을 계산하면 $Q=2.30$, $e=0.73$ 으로 다른 공중합에서 얻은 결과와 거의 일치한다.

결 론

2-benzamidoacrylic acid의 단독중합 반응속도는 단량체 농도 $[M]$ 와 개시제 농도 $[I]$ 에 대하여 $R_p=k_p[M]^{1.05}[I]^{0.52}$ 의 관계를 나타내었으며, 이 중합반응에 대한 총괄 활성화에너지는 20.9 Kcal/mol로서 α -탄소원자에 비교적 작은 치환기를 갖고 있는 아크릴산들의 활성화에너지보다 높았다. 또한 complexing agent인 ZnCl_2 를 첨가시켰을 때, ZnCl_2 가 단량체의 아미드 C=O 와 카르복시 C=O 에 배위되어 complex를 형성하므로 중합속도가 증가되었다.

2-benzamidoacrylic acid를 스티렌 및 아크릴산과 라디칼 공중합시켰을 때의 각 단량체 반응성비는 다음과 같다.

$$r_1(2\text{-benzamidoacrylic acid})=0.78,$$

$$r_2(\text{St})=0.13$$

$$r_1(2\text{-benzamidoacrylic acid})=2.08,$$

$$r_2(\text{AA})=0.48$$

Alfrey-Price식을 이용하여 계산한 2-benzamidoacrylic acid의 Q와 e값은, St 공중합에서는 $Q=2.29$, $e=0.72$ 이었고 AA의 공중합에서는 $Q=2.30$, $e=0.73$ 이었다. 2-benzamidoacrylic acid의 단독중합체는 흡열분해 및 발열분해를 보여주었는데, 전자는 탈수화 반응, 후자는 주사슬의 분절(fragmentation)에 기인하는 것으로 보인다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(1991년도)의 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Alfrey and C. P. Chares, *J. Polym. Sci.*, **21**, 101 (1947).
2. R. W. Lenz, K. Saunders, and J. Balakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 392 (1979).
3. A. Miller and J. Szafko, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1177 (1980).
4. J. L. O'Brien and F. Gornick, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4757 (1955).
5. T. Tsuruta and K. Chikanishi, *Makromol. Chem.*, **73**, 231 (1964).
6. B. Yamada and T. Otsu, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 2439 (1969).
7. J. Furukawa and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci.*, **36**, 275 (1959).
8. S. Masuda, et. al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2081 (1985).
9. E. L. Madruga and M. J. Rodriguez, *J. Polym. Chem. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2739 (1983).
10. B. L. Funt and G. Pawelchak, *J. Polym. Chem. Polym. Lett. Ed.*, **13**, 451 (1975).
11. D. D. Perrin and D. R. Perrin, Purification of laboratory chemicals. Pergamon Press Inc. N. Y., 87-406, 1980.
12. E. R. Blout and W. P. Hohenstein, Monomers, Interscience Pub. N. Y., 35-45, 1949.
13. S. Ponratnam and S. L. Kapur, *Makromol. Chem.*, **178**, 1029 (1977).
14. T. Wieland and W. Eiegler, *Berichte*, **90**, 194 (1956).
15. M. Kolar and P. M. Seaman, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **60**, 1777 (1977).
16. D. Braun and W. Kern, Techniques of polymer synthesis and characterization. John Wiley and Sons Inc., 64, 1972.
17. T. Otsu and H. Tanaka, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2605 (1975).
18. K. J. Parth and N. Philippovich, *Macromol. Sci. - Chem.*, **A11**, 1319 (1977).
19. K. Sugiyama and S. W. Lee, *Makromol. Chem.*, **178**, 421 (1977).
20. J. Brandup and E. H. Immergut, Polymer Handbook, Interscience Pub. N. Y., II, 1-67, 1966.
21. K. T. Tsuda and T. Ichida, *Makromol. Chem.*, **178**, 3221 (1977).
22. E. L. Madruga and J. S. Roman, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1101 (1981).
23. D. J. Liaw and K. C. Chung, *Makromol. Chem.*, **184**, 29 (1983).
24. M. Ueda and C. U. Pitt5man, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3177 (1986).
25. M. A. Diab, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3249 (1983).
26. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sic.*, **5**, 259 (1950).
27. C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **3**, 772 (1948).
28. T. Alfrey and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 10 (1947).
29. L. J. Young, *J. Polym. Sci.*, **54**, 411 (1961).
30. J. A. Dean, Lange's hand book of chemistry, McGraw-Hill Inc. N. Y., 3-136, 1979.
31. E. C. Chapin, et. al., *J. Polym. Sci.*, **4**, 597 (1949).