

상이동촉매에 의한 Acrylonitrile과 Methylacrylate의 라디칼 공중합

박 상 옥[†] · 문 진 복 · 송 인 태 · 양 삼 석* · 허 남 환**

부산대학교 공과대학 화학공학과, *한일합섬 기술연구소, **Posco 기술연구소

(1996년 2월 1일 접수)

Radical Copolymerization of Acrylonitrile and Methylacrylate with Phase Transfer Catalysts

Sang-Wook Park[†], Jin-Bok Moon, In-Tae Song, Sam-Seoug Yang*, and Nam-Hwan Heo**

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

*Hanil Synthetic Fiber Co., **Technical Research Lab., Posco

(Received February 1, 1996)

요 약: 수용액상과 유기상의 불균일상에서 상이동촉매를 사용하여 acrylonitrile과 methylacrylate를 라디칼 공중합하였다. 상이동촉매는 분자량이 클수록 전화율이 증가하였고, 유기용매는 극성이 클수록 전화율이 감소하였다. $K_2S_2O_8$ -HTAB 개시제에서의 활성화 에너지는 9.6 Kcal/mol로서 상이동촉매(HTAB)를 사용하지 않았을 경우의 42.0 Kcal/mol 보다 32.4 Kcal/mol 낮았다. 또한 이때의 acrylonitrile과 methylacrylate에 대한 반응성비는 각각 1.304와 0.614이었다.

ABSTRACT: Radical copolymerization of acrylonitrile and methylacrylate with phase transfer catalysts in aqueous-organic two phase system was studied. Conversion increased with increasing the molecular weight of phase transfer catalysts, decreased with increasing dielectric constant of organic solvents. The overall activation energy of copolymerization using HTAB was 9.6 Kcal/mol and 32.4 Kcal/mol smaller than those without the catalyst. The monomer reactivity ratios were 1.304 for acrylonitrile and 0.614 for methylacrylate.

Keywords: phase transfer catalyst, radical copolymerization, reactivity ratio, acrylonitrile, methylacrylate.

서 론

불균일계의 접촉계면을 통하여 일어나는 화학반응에서 반응수율의 증가, 반응조건의 완화를 위하여 사용되는 상이동촉매(phase transfer catalyst, PTC)는 음이온 치환반응, 알킬화 반응, 산화·환원반응, 가수분해반응 등에 적용되며, 상이동촉매에 의한 유기 및 무기화합물 물질을 합성하는 연구가 1970년대 이후부터 시작되어 산업적인 견지에서 많은 관심을 모으고 있으며 이에 관한 연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있는 실정이다.^{1~4}

또한, 상이동촉매는 고분자 중합반응이나 반응성 고분자의 화학반응 등에도 적용하여 재래적으로 사용되어온 중합반응 조건을 개선하였다. 즉, 축합반응,^{5~9} 음이온 중합반응^{10,11} 뿐만 아니라 수용액상과 유기상간의 불균일상에서 친유성 비닐 단량체의 라디칼 중합반응에 상이동촉매를 사용하거나,^{12~16} 광중합 반응,^{17~19} 반응성 고분자 물질의 합성^{20~24} 등에 적용 범위가 매우 넓어졌다 하겠다.

이상과 같이 유기 및 무기화합물의 합성에 상이동촉매를 광범위하게 사용하고 있으나, 고분자 중합에 상이동촉매를 적용한 경우는 단일중합에,^{25,26} 극히

일부이며, 공중합에 적용된 연구는 아직 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 공중합에 상이동촉매의 적용 가능성을 확인하기 위하여 과황산염(persulfate)과 4급 암모늄염 종류의 상이동촉매를 이용하여 acrylonitrile (이하 AN이라고 한다)과 methylacrylate (이하 MA이라고 한다)를 유기상과 수용액상의 불균일상에서 공중합하여 상이동촉매의 촉매활성과 반응성비(monomer reactivity ratio)를 제시하였다.

실 험

재 료. 단량체 AN (Junsei Chem. Co., Japan)과 MA (Junsei Chem. Co., Japan)는 진공증류하여 사용하였으며, 상이동촉매로 사용한 trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336, Junsei Chem. Co., Japan), hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB, Junsei Chem. Co., Japan), tributylammonium bromide (TBAB, Junsei Chem. Co., Japan), tributylammonium chloride (TBAC, Junsei Chem. Co., Japan), tetramethylammonium chloride (TMAC, Junsei Chem. Co., Japan), tetraethylammonium bromide (TEAB, Fluka, U.S. A.)와 methanol (Junsei Chem. Co., Japan), toluene (Junsei Chem. Co., Japan), ethyl acetate (Yakuri pure Chem. Co., Japan), chloroform (Junsei Chem. Co., Japan), 1-hexanol (Junsei Chem. Co., Japan), ammonium persulfate (Shinyo pure Chem., Japan), potassium persulfate (Hayaishi pure chemical industries, Japan), sodium persulfate (Junsei Chem. Co., Japan)는 시약 그대로 사용하였다. 물은 증류수를 사용하였다.

실험방법. 중합반응 실험은 등근 플라스크를 사용하여 먼저 과황산염, 물을 주입하여 충분히 교반시킨 후 상이동촉매, 유기용매와 단량체를 주입하고 N_2 gas를 5분간 주입하고 일정한 온도를 유지하면서 행하였다.

일정시간 동안 반응한 후 내용물을 메탄올 수용액에서 침전시키고, 물로써 수회 반복하여 씻은 후 유리여과기(Iwaki Co., Japan, 17G-4, pore size $5-10 \times 10^{-6}$ m)로 고형물을 얻어 50°C 에서 진공 건조

하였다.

공중합체의 전화율은 중량 분석 (gravimetric technique)으로 행하였다. 진공건조한 고형분의 성분은 유기원소 분석기 (Carlo Erba Instruments, U.S. A., EA 1108)로 확인하였으며, 유황은 측정되지 않아 과황산염과 상이동촉매는 침전과정에서 제거된 것으로 생각되며, 적외선 분광 광도계에 의한 고형분의 IR 스펙트럼은 AN의 $C \equiv N$ 기가 2242 cm^{-1} 에서 MA의 $C=O$ 기가 1735 cm^{-1} 에서 동시에 나타나는 것으로 보아 고형분은 AN-MA의 공중합체인 것으로 간주할 수 있었다.

결과 및 고찰

공중합 메카니즘. $K_2S_2O_8$ -HTAB의 개시제를 사용하여 수용액상과 유기상의 액-액 불균일계에서 AN과 MA의 라디칼 공중합을 55°C 에서 행하여 물, HTAB 및 $K_2S_2O_8$ 의 영향을 반응시간 1시간 후 형성된 공중합체의 전화율을 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서와 같이 상이동촉매가 없는 경우 전화율이 22.4%인 것은 상이동촉매 없어도 라디칼이 형성될 수 있음을 알 수 있었다. 그러나, 물 또는 $K_2S_2O_8$ 이 없는 경우의 전화율이 0이 되었다. $K_2S_2O_8$ 이 없는 경우 전화율이 0인 것은 $S_2O_8^{2-}$ 이온이 라디칼 형성에 필요한 역할을 하는 것으로 생각되고, 물이 없을 경우는 상이동촉매 및 $K_2S_2O_8$ 이 이온으로 분해되지 않기 때문으로 생각된다. 이는 Park 등이²⁷⁻³² Aliquat 336 및 HTAB를 사용한 AN과 MMA의 단일중합 및 AN-MMA의

Table 1. Copolymerization of AN and MA Using HTAB- $K_2S_2O_8$ in Aqueous-organic Two Phase System (Organic Solvent=Toluene; Temperature = 55°C ; Time=1hr)

H ₂ O (mL)	HTAB (mmol)	K ₂ S ₂ O ₈ (mmol)	Conversion (%)
0	1	15	0
100	0	15	22.4
100	1	0	0
100	1	15	50.0

$[AN] + [MA] = 0.594\text{ mol/l}$, $V_o/V_a = 0.4$, where subscript o : organic phase, subscript a : aqueous phase.

공중합 반응에서의 결과와 일치하였다.

이상의 결과로부터 상이동촉매 (QX)의 존재하에 유기상 용액과 수용액상의 액-액 불균일계 접촉계면을 통하여 AN과 MA 단량체의 라디칼 공중합 반응이 일어날 경우 공중합 반응과정이 Fig. 1에 나타난 경로에 따라 진행하여 공중합체가 형성된다고 가정할 수 있다.

상이동촉매의 영향. AN 36 mL, MA 4 mL, toluene 유기상과 수용액상의 부피비율 0.4, 상이동촉매 1.0 mmol, $K_2S_2O_8$ 15 mmol의 조성으로 4급 암모늄염 상이동촉매의 종류를 Aliquat 336, HTAB, TBAC, TBAB, TEAB 및 TMAC 6종류에 대하여 반응 1시간 후의 공중합체 전화율을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 상이동

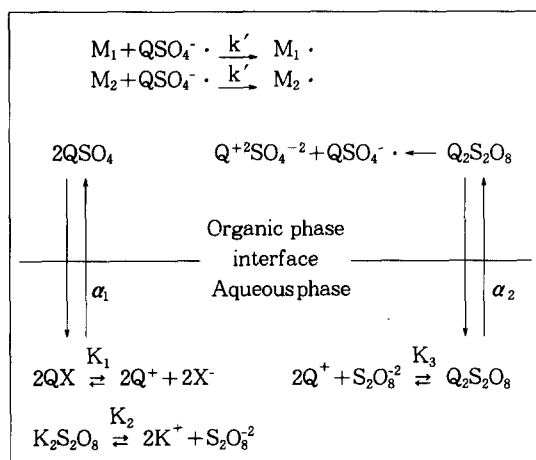


Figure 1. Model of AN and MA copolymerization with phase transfer catalyst- $K_2S_2O_8$ in an aqueous-organic two-phase system.

Table 2. Effects of Phase Transfer Catalysts on the Copolymerization of AN and MA Using $K_2S_2O_8$ in Aqueous-organic Two Phase System (Organic Solvent=Toluene; Temperature=55°C; Time=1hr)

PTC	Aliquat 336	HTAB	TMAC	TEAB	TBAB	TBAC
Conversion (%)	79.6	50.0	33.4	13.6	16.2	10.0

$[AN] + [MA] = 0.594$ mol/L, PTC = 1×10^{-3} mol, $K_2S_2O_8 = 15 \times 10^{-3}$ mol, $V_o/V_a = 0.4$.

촉매의 4급 암모늄 양이온의 분자량이 클수록 전화율이 증가하였다. 이는 Herriott와 Picker의³³ 실험결과와 일치하였으며, 같은 4급 암모늄 양이온의 경우 bromide가 chloride보다 더 효과적이었다. 이러한 것은 상이동촉매 양이온의 분자량과 상이동촉매의 분자구조 대칭성이 클수록 수용액상에서 Q^+ 이온의 형성이 용이하기 때문이라고 생각되며, 이는 $K_2S_2O_8$ 상이동촉매를 이용한 단일중합의 경우와 동일하다.³⁴

온도와 시간의 영향. AN 36 mL, MA 4 mL, toluene 유기상과 수용액상의 부피비율 0.4, HTAB 1.0 mmol, $K_2S_2O_8$ 15 mmol의 조성으로 AN과 MA의 공중합에서 온도와 시간에 따른 전화율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 고분자 중합반응은 일반화합반응에 비해서 반응기구가 복잡하여 반응 활성화에너지는 일반적으로 중합속도를 측정하여 구한다.

상이동촉매, HTAB, TBAB, TBAC에 대하여 중합온도를 변화시키면서 측정한 전화율로부터 중합속도를 아래 식에³⁵ 의해 구하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

$$R_p \text{ (mol/L} \cdot \text{sec)} = \frac{W}{V \times t \times M} \times 1000 \quad (1)$$

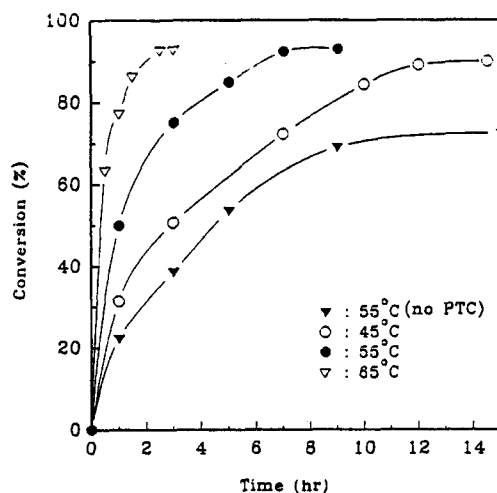


Figure 2. Conversion of AN-MA copolymerization with phase transfer catalyst $[AN] + [MA] = 0.594$ mol/L, $V_o/V_a = 0.4$, $K_2S_2O_8 = 15$ mmol, HTAB = 1 mmol.

Table 3. Effects of Temperature on the Copolymerization of AN and MA in Aqueous-organic Two Phase System(Organic Solvent=Toluene; Temperature=55 °C ; Time=1hr)

Temp.(°C)	HTAB		TBAB		TBAC		no PTC	
	Conversion (%)	$R_p \times 10^3$	Conversion (%)	$R_p \times 10^3$	Conversion (%)	$R_p \times 10^3$	Conversion (%)	$R_p \times 10^3$
45	31.5	0.486	3.0	0.046	1.1	0.017	1.6	0.025
55	50.0	0.772	16.2	0.250	9.98	0.154	22.4	나타0.346
65	77.3	1.193	82.4	1.272	79.2	1.222	81.4	1.250

[AN]+[MA]=0.594 mol/l, PTC=1×10⁻³ mol, K₂S₂O₈=15×10⁻³ mol, V_o/V_a=0.4.

여기서 W : 중합체의 무게(g), V : 반응 혼합물의 체적(mL), t : 중합반응 시간(sec), M : 단량체의 평균 분자량(g/g-mol)을 나타낸다.

Table 3의 결과를 Arrhenius plot하여 Fig. 3에 도시하였으며, 이 기울기로부터 활성화에너지를 구하였다. 상이동촉매가 HTAB인 경우는 9.60 Kcal/mol, TBAB에서는 35.39 Kcal/mol, TBAC에서는 45.66 Kcal/mol이었다. 이는 사용한 상이동촉매의 분자량이 클수록 활성화에너지가 감소함을 알 수 있으며, 분자량 증가에 의한 전화를 증가 경향과 같은 경향을 나타내었다. 상이동촉매를 사용하지 않았을 경우의 활성화에너지는 42.03 Kcal/mol로서 AN-MA 공중합 반응에서 활성화 에너지는, HTAB를 상이동촉매로 사용하였을 경우에는 상이동촉매를 사용하지 않았을 경우보다 32 Kcal/mol 낮음을 알 수 있었다.

유기용매의 영향. AN 36 mL, MA 4 mL, toluene 유기상과 수용액상의 부피비율 0.4, HTAB 1.0 mmol, K₂S₂O₈ 15 mmol의 조성으로 액-액 불균일계에서 유기용매가 공중합 반응에 미치는 영향을 검토하기 위하여 유기용매를 변화시키면서 공중합 전화율을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 동일한 개시제 양에 대해서 유기용매의 극성이 클수록 전화율이 감소하였다. 이는 단일중합에서 유기용매의 극성이 클수록 전화율이 증가하는 현상과¹⁶ 반대의 경향이다. 일반적으로 라디칼중합에서는 유기용매만의 균일용액에서 진행되어 극성이 클수록 개시 라디칼을 많이 생성시켜 중합반응이 일어나지만 본 연구에서는 유기용매의 극성이 클수록 수용액에서 이온반응에 의해 형성된 Q₂S₂O₈이 유기용매와 물의 접촉계면을 통한 Q₂S₂O₈의 분배계수가 감소하여 유기용매로 이동된 Q₂S₂O₈의 양이 감소하고 이로부터 형성되는 QSO₄⁻·이 감

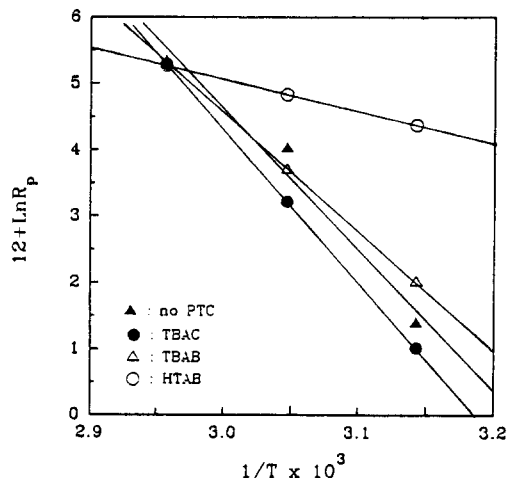


Figure 3. Arrhenius plot. [AN]+[MA]=0.594 mol/L, V_o/V_a=0.4, K₂S₂O₈=15 mmol, PTC=1 mmol, time = 1 hr, temp.=45, 55, and 65 °C.

Table 4. Effects of Organic Solvent on the Copolymerization of AN and MA Using K₂S₂O₈-HTAB in Aqueous-organic Two Phase System (PTC=HTAB; Temperature=55 °C ; Time=1hr)

Organic solvent	Toluene	Chloroform	Ethyl acetate	1-hexanol	Cyclohexanone
Dielectric constant	2.38	4.81	6.02	13.30	18.3
Conversion (%)	50.0	44.1	22.7	31.6	25.1

[AN]+[MA]=0.594 mol/L, K₂S₂O₈=15×10⁻³ mol, V_o/V_a=0.4, PTC=1.0×10⁻³ mol.

소하여 전화율이 감소한 것으로 추측되나 지속적인 연구를 통하여 수용액상과 유기상의 분배계수, α₂를 측정하여 유기용매의 극성과 분배계수 및 전화율의 정량적인 관계를 제시하고자 한다.

Table 5. Effects of Persulfate on the Copolymerization of AN and MA Using HTAB in Aqueousorganic Two Phase System (PTC=HTAB; Temperature=55 °C; Time=1hr)

Persulfate	Na ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Conversion (%)	33.8	50.0	23.7

[AN]+[MA]=0.594 mol/L, V_o/V_a=0.4, PTC=1.0×10⁻³ mol.

과황산염의 영향. 라디칼 중합에 사용하는 과황산염과 상이동촉매의 성질은 Fig. 1에서와 같이 S₂O₈⁻² 이온과 상이동촉매의 Q⁺이온과의 결합력에 좌우되는데 이러한 성질을 과황산염의 종류별로 AN 36 mL, MA 4 mL, toluene 유기상과 수용액상의 부피비율 0.4, HTAB 1.0 mmol의 조성으로 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다. Simionescu 등은³⁶ butylmethacrylate의 단일중합에서 trimethylcetyl ammonium chloride와 pyridylcetyl ammonium bromide의 상이동촉매를 사용할 경우 (NH₄)₂S₂O₈, K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈의 순으로 전화율이 증가한다고 보고하였으나, HTAB 상이동촉매를 사용한 본 실험에서는 (NH₄)₂S₂O₈, Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈의 순으로 전화율이 증가하였다. 이는 과황산염들의 수용액상에서의 분배계수 및 수용액상에서의 S₂O₈⁻² 이온과 상이동촉매의 Q⁺ 이온과의 결합력의 차이 때문이라고 생각된다.

이상과 같이 상이동촉매, 과황산염 및 유기용매의 종류에 따라 공중합체의 전화율이 달라지는 현상에 대한 정량적 해석은 각 유기용매에서 상이동촉매의 분배계수와 수용액상에서의 상이동촉매 및 과황산염의 해리상수를 측정함으로써 가능할 것으로 생각된다.

단량체 반응성비의 측정. 일반적으로 두 종류의 단량체 M₁과 M₂가 공중합을 일으킬 때 단량체 M₁과 M₂가 감소하는 속도는 각각 다음 식으로 나타내어진다.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (2)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] \quad (3)$$

정상상태 (Steady state)에서 단량체 M₁과 M₂의 감소속도는 같다.

$$k_{12}[M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (4)$$

식 (2), (3) 및 (4)로부터 공중합 반응식 (5)가 된다.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (5)$$

여기서 r₁, r₂를 단량체 반응성비라 하고, r₁=k₁₁/k₁₂, r₂=k₂₂/k₂₁로 정의한다.

Finemann-Ross는³⁷ 식 (5)로부터 f=[M₁]/[M₂], F=m₁/m₂로 정의하여 식 (6)과 같이 나타내었다.

$$\frac{F-1}{f} = r_1 - r_2 \frac{F}{f^2} \quad (6)$$

식 (6)에서 (F-1)/f와 F/f²의 직선의 기울기와 절편으로부터 단량체 반응성비, r₂와 r₁을 구하였으며, Kelen-Tüdös는³⁸ 식 (7)에서의 직선의 기울기와 절편으로부터 단량체 반응성비를 구하였다.

$$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha})\xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (7)$$

여기서,

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F}, \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}, \quad \alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$$

$$F = \frac{X^2}{Y}, \quad G = \frac{X(Y-1)}{Y}, \quad X = \frac{M_1}{M_2}, \quad Y = \frac{m_1}{m_2}$$

M_i는 단량체의 농도이고 m_i는 공중합체내의 단량체의 농도이다.

공중합체의 조성을 원소분석기로 분석하여 그 결과를 Table 6에 나타내었고, 단량체 반응성비를 Finemann-Ross법과 Kelen-Tüdös법으로 구하여 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. Table 6의

Table 6. Monomer Reactivity Ratio on the Copolymerization of AN(r_1) and MA(r_2) Using $K_2S_2O_8$ -HTAB in Aqueous-organic Two Phase System (PTC=HTAB; Temperature=55 °C)

[AN] (mol/L)	[MA] (mol/L)	[AN]/ [MA]	Content of nitrogen in copolymer(%)	$d[AN]$	$d[MA]$	$d[AN]/$ $d[MA]$	Conversion (%)
0.5590	0.0354	94.0/ 6.0	24.17	94.7	5.3	17.70	5.6
0.5165	0.0665	88.6/11.4	22.17	89.5	10.5	8.545	8.3
0.3038	0.2215	57.8/42.2	15.04	68.3	31.7	2.152	4.1
0.1519	0.3323	31.4/68.6	8.263	42.5	57.5	0.740	7.8
0.0486	0.4076	10.7/89.3	2.726	15.8	84.3	0.187	5.2
Method			r_1	r_2			
Fineman-Ross			1.304	0.614			
Kelen-Tüdös			1.113	0.505			
Literature data ³⁹			1.310	0.850			

HTAB=1.0×10⁻³ mol, K₂S₂O₈=15×10⁻³ mol, V_o/V_a=0.4.

분석결과로부터 식(6)을 이용하여 Finemann-Ross 법에서는 $(F-f)/f$ 를 F/f^2 에 대하여, Kelen-Tüdös 법에서는 η 를 ξ 에 대하여 플롯트하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5에서 플롯트는 직선을 잘 만족하였으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 반응성비 r_1 과 r_2 를 구할 수 있었으며, 그 값은 각각 1.304와 0.614(Finemann-Ross법) 및 1.113과 0.505 (Kelen-Tüdös법)이었다. r_1 은 1보다 크고 r_2 는 1보다 작은 것으로 보아 AN 라디칼이 MA 단

량체와 반응하는 것보다 AN 단량체와 반응하는 것이 더 쉽고, 또한, AN 라디칼이 MA 라디칼보다 안정하다는 것을 알 수 있다.

또한, 혼합단량체중 AN의 몰분율을 f_1 으로 하고 생성공중합체중의 AN의 몰분율을 F 으로 하여 단량체 조성 그림을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 본 연구의 단량체 AN과 MA의 공중합은 r_1 은 1보다 크고 r_2 는 1보다 작은 단량체 조성 그림의 일 반적인 경향을 나타내고 있다.

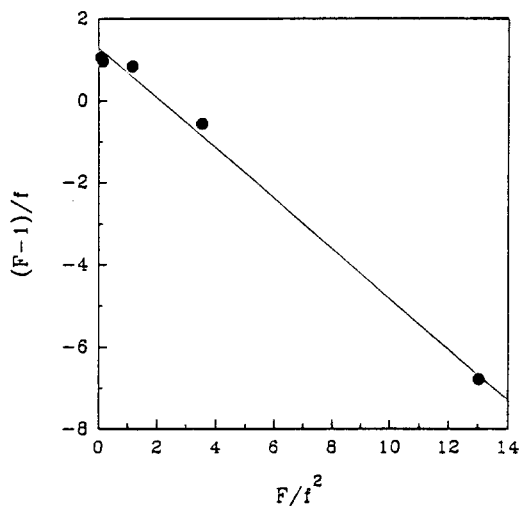


Figure 4. Finemann-Ross plot for copolymerization of AN($r_1=1.304$) and MA($r_2=0.614$). HTAB=1.0 mmol, V_o/V_a=0.4, K₂S₂O₈=15 mmol, temp.=55 °C.

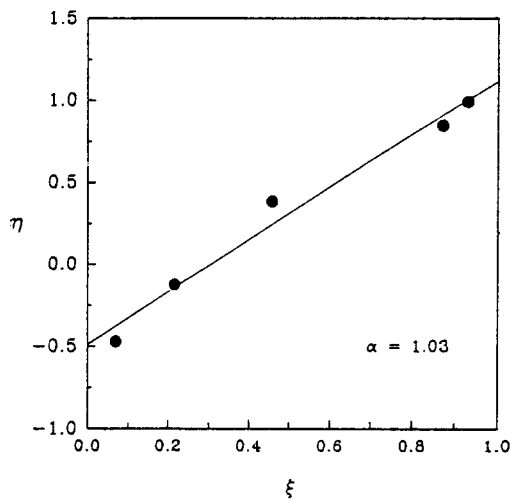


Figure 5. Kelen-Tüdös plot for copolymerization of AN($r_1=1.113$) and MA($r_2=0.505$). HTAB=1.0 mmol, V_o/V_a=0.4, K₂S₂O₈=15 mmol, temp.=55 °C.

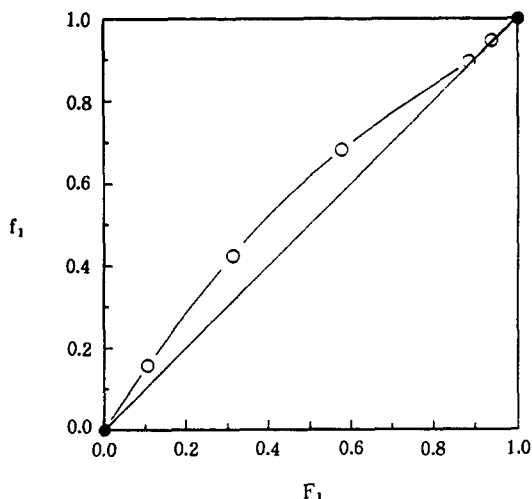


Figure 6. Composition diagram of AN and MA copolymerization in phase transfer catalyst. $[AN] + [MA] = 0.594 \text{ mol/L}$, $V_o/V_a = 0.4$, $K_2S_2O_8 = 15 \text{ mmol}$, HTAB = 1 mmol, temp. = 55 °C.

결론

과황산염과 상이동촉매를 개시제로 이용하여 수용액상과 유기상에서의 AN과 MA의 공중합반응으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 상이동촉매를 사용하여 비닐 단량체들의 라디칼 공중합체를 얻을 수 있었다. 과황산염은 $(NH_4)_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ 의 순으로 전화율이 증가하였고, 유기용매는 극성이 클수록 전화율이 감소하였다. 또한, 상이동촉매는 TBAC, TEAB, TBAB, TMAC, HTAB, Aliquat 336의 순으로 분자량이 클수록 전화율이 증가하였고, 같은 염의 경우 halogen이 chloride보다 bromide에서 전화율이 높았다. $K_2S_2O_8$ -HTAB 개시제의 경우는 상이동촉매를 사용하지 않았을 경우보다 활성화 에너지가 32 Kcal/mol 낮았으며, 이때의 단량체 반응성비는 acrylonitrile과 methylacrylate에 대해 각각 1.304와 0.614였다.

참고문헌

1. W. P. Weber and G. W. Gokel, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag,

- New York, 1977.
2. C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis-Principle and Techniques", Academic Press, New York, 1978.
3. E. V. Dehmlow and S. S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
4. C. M. Starks, "Phase-Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysis, and Applications", Am. Chem. Soc., Washington, DC., 1987.
5. Y. Imai, S. Abe, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3285 (1981).
6. W. Podkosielyny and A. Kultys, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1143 (1981).
7. N. Yamazaki and Y. Imai, *Polym. J.*, **15**, 603 (1983).
8. H. Tsai and Y. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1505 (1987).
9. R. Kellman, R. F. Williams, G. Dimotsis, D. J. Gerbi, and J. C. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 128 (1987).
10. B. Yamamda, Y. Yasuda, T. Matsudita, and T. Otsu, *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 277 (1976).
11. M. T. Reetz and R. Ostarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213 (1988).
12. J. K. Rasmussen and H. K. Jr. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 730 (1981).
13. A. Jayakrishnan and D. O. Shah, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3201 (1983).
14. A. Jayakrishnan and D. O. Shah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2937 (1984).
15. J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, and H. K. Smith II, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 116 (1987).
16. S. Shimada, Y. Obata, K. Nakahawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **23**, 305 (1991).
17. K. Tabuchi and N. Sakota, *Polym. J.*, **15**, 713 (1983).
18. S. Shimada, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **21**, 275 (1989).
19. S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **22**, 777 (1990).
20. N. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayasi, and Y. Masuda, *Macromolecules*, **16**, 722 (1983).
21. S. Konbo, H. Yasui, K. Ohta, and K. Tsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400 (1985).

22. P. P. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 155 (1987).
23. G. Martinez, C. Mijangos, P. Terroba, and J. Millan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1629 (1988).
24. S. Percec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 415 (1988).
25. V. Bulascovschi, C. Mihailescu, S. Ioan, and B. C. Simionescu, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A28**, 613 (1991).
26. S. Shimada, Y. Obata, K. Nakagawa, and K. Tabuchi, *Polym. J.*, **23**, 305 (1991).
27. S. W. Park, J. B. Moon, Y. S. Ha, and G. T. Lim, *Polymer*, **17**, 100 (1993).
28. S. W. Park, J. B. Moon, Y. S. Ha, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 300 (1993).
29. S. W. Park, K. F. Christiauwaty, and J. J. Beak, *Polymer*, **1**, 1(1995).
30. S. W. Park, K. F. Christiauwaty, J. J. Beak, and S. S. Yang, *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 79 (1994).
31. S. W. Park, D. W. Park, S. S. Lee, S. S. Yang, and J. J. Beak, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, to be submitted (1995).
32. S. W. Park, D. W. Park, S. S. Lee, S. S. Yang, and J. J. Beak, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, to be submitted (1995).
33. A. W. Herriott and D. Picker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2345 (1975).
34. C. Mihailesch, V. Bulacovschi, and C. Simionescu, *Revue Roumaine de Chimie*, **34**, 7, 1535 (1989).
35. C. M. Parta and B. C. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1549 (1994).
36. C. Simionescu, C. Mihailesch, and V. Bulacovschi, *Acta Polymerica*, **38**, 502 (1987).
37. N. Finemann and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
38. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9(1)**, 1 (1975).
39. T. Tamikado and Y. Iwakura, *J. Polym. Sci.*, **36**, 529 (1959).