

N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid의 자유라디칼 중합에 관한 연구

이 종 광
경상대학교 화학과
(1986년 7월 2일 접수)

A Study on Free-Radical Polymerization of N-Acetyl α -Aminoacrylic Acid

Chong Kwang Lee

Department of Chemistry, Gyeongsang National University., Jinju 620, Korea

(Received July 2, 1986)

Abstract : The free-radical polymerization of N-acetyl α -aminoacrylic acid and the thermal properties of poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid) were investigated. From the results 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/mol. The number-average molecular weight of poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid) in DMSO at $85.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ was 3600. The DTA and TGA thermograms showed an endothermic peak for the first degradation of poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid) at about 170°C and weight loss(35.0%) by decarboxylation at about 200°C.

서 론

아크릴산의 α -탄소 원자에 여러가지 치환기를 갖고 있는 단위체의 중합성과 이 치환기들의 입체효과에 대한 체계적인 연구가 Chikanishi와 Tsuruta¹에 의해서 이루어졌다. 그들은 methyl α -acrylate, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_3$, 에서 R가 H, CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{iso-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{sec-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 그리고 cyclo- C_6H_{11} 인 단위체들의 라디칼 중합성을 검토해 본 결과, H 또는 CH_3 와 같은 작은 치환기를 갖고 있는 단위체들의 라디칼 중합반응은 쉽게 진행되어 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 긴 치환기를 갖고 있는 단위체들의 중합반응은 서서히 진행되어 저분자량의 중합체를 형성한다고 하였다. 그러나 입체적으로 더 큰 구조를 갖고 있는 $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, iso-C_4

H_9 , $\text{sec-C}_4\text{H}_9$, cyclo- C_6H_{11} 등의 경우에는 중합반응이 진행되지 않는다고 보고하였다. 또한 α -탄소 위치에 cyano기를 갖고 있는 methyl α -cyanoacrylate와 vinylidene cyanide의 중합성을 입체적으로 검토하여 Kinsinger등²이 보고하였다.

Acrylic acid³ 또는 methacrylic acid⁴와 같은 비교적 작은 치환기를 갖고 있는 단위체의 활성화 에너지는 대략 16~17 kcal/mol 이므로, 본 연

구에서는 α -탄소 원자에 $\text{-NHC}(=\text{O})\text{H}_3$ 와 같은 비교적 큰 치환기를 갖고 있는 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 활성화 에너지를 측정하여 비교 검토하였다.

또한 아크릴산 에스테르인 MMA⁵와 2-butyl methacrylate⁶의 중합속도는 단위체 농도에 비례하고 개시제 농도의 평방근에 비례한다고 알려져

있다. 그러므로 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 중합 반응속도론을 규명하고 생성된 중합체의 분자량 및 열적성질을 검토하는 것이 본 연구의 목적이다.

실 험

시 약 : 비닐 단위체인 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 중합반응에 사용한 pyruvic acid, acetamide, benzene, ethyl acetate, ethanol, chloroform, methanol, benzil, hydroquinone등은 Merck사 제1급 시약으로 정제 하지않고 사용하였으며, benzoyl peroxide는 Merck사 제1급 시약으로 chloroform에 녹인 후 과량의 methanol을 가하여 침전시킨 다음 건조하여 사용하였다.

기 기 : IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer사 IR Spectrophotometer (735 B)를 이용하여 시료를 KBr 정으로 만들어 측정하였으며, NMR 스펙트럼은 Varian사 NMR spectrophotometer(EM-3 60 A, 60 MHz)를 이용하여 DMF 용매에 녹여 측정하였으며 내부 기준물질로서는 TMS를 사용하였다.

열중량분석은 Perkin-Elmer사 TGS-1 thermobalance를 사용하였으며 질소기류에서 시료의 감량을 조사하였다. 시차열분석은 Setaram사 DTA(Model 5)를 이용하였으며 200~400℃ 사이에서 흡열과 발열 피크를 측정하였다.

원소분석은 Leco사 Micro Carbonhydrogen-nitrogen determinator(CHN-800)를 이용하였으며 열분해된 물질의 조성을 측정하였다.

분자량 측정은 Herbert Knauer 사 electronic universal temp. measuring instrument 와 Griffin & George사의 X-Y recorder(Model 27000)로 장치된 vapor pressure osmometer를 사용하였으며 benzil 을 기준물질로, DMSO 용매중에서 측정하였다.

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 합성 : 본 연구에 사용한 N-acetyl α -aminoacrylic acid는 pyruvic acid와 acetamide의 축합반응물로서 Herbst⁷ 와 폴리머 제11권 제1호 1987년 2월

Bergman등⁸의 방법을 이용하였다. 이때 얻은 흰색 결정의 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 녹는 점은 196~198℃(문헌⁹: 198℃)였다. 일반적인 합성방법으로 만들어진 단위체를 확인하기 위하여 IR과 NMR 분광기를 이용하였다.

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 라디칼 연쇄중합:

중합 반응속도에 대한 단위체 및 개시제 농도의 영향을 알아보기 위하여 일정한 온도하에서 중합시켰을 때의 그 전환율(conversion)은 모두 5% 이하에서 중지시켰다. 일정량의 N-acetyl α -aminoacrylic acid와 개시제인 benzoyl peroxide를 DMF에 녹인 후 pyrex중합관(10ml)에 넣고 진공선 장치에 연결하여 degasing으로 공기를 완전히 제거하였다. 그다음 질소가스로 치환된 중합관을 60.0±0.1℃의 항온조에 넣고 실험조건에 따라 중합을 완료한 후 중합관을 액체질소로 얼리고 실온으로 가온한 다음 중합 억제제인 hydroquinone (0.009 mol/l)을 소량(2ml) 가하고 잘 흔들어 중합반응을 중지시켰다.

중합관 내의 내용물을 DMF에 용해시킨 다음 chloroform과 methanol로 침전시켜 정제하였으며, 이와같은 정제를 2회 반복한 다음 진공건조(30℃/10⁻⁴mmHg)시켜 microbalance로 무게를 측정하여 전환율을 구하였다.

Poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid)의 열적성질

중합체의 열안정성을 측정하기 위해 Setaram사 differential thermal analysis(model 5)를 사용하였다. 이 때 승온속도는 12℃/min이었고, 25~400℃ 사이에서의 열분석도로 부터 중합체의 열적성질을 검토하였다. 또한 Perkin-Elmer사 TGS-1 thermobalance를 사용하여 질소중에서 승온속도를 20℃/min로 하였을 때 온도 상승에 따른 시료의 감량을 조사하였다.

결과 및 고찰

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 합성

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 축합반응⁷은 α -keto acid 인 pyruvic acid의 카르보닐기에 ac-

etamide 가 친핵성 공격을 하므로 α -hydroxyl α -acetamide propionic acid의 중간 생성물이 형성되고 다시 탈수반응에 의해서 진행된다. 이와 같은 일반적인 합성방법으로 만들어진 단위체를 IR과 NMR분광기로 확인하였으며 그 스펙트럼을 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다.

IR스펙트럼에서는 N-H결합의 흡수띠가 3400cm^{-1} 에서, C=C결합의 흡수띠가 1615cm^{-1} 에서 나타났다. 또한 NMR스펙트럼에서는 NH가 8.9ppm에서, $=\text{CH}_2$ 가 5.7~5.8ppm과 6.4ppm에서, $-\text{CH}_3$ 가 2.1ppm에서 나타났다.

그러므로 합성된 단위체가 N-acetyl α -aminoacrylic acid임을 IR과 NMR스펙트럼 그리고 녹는점으로 부터 확인할 수 있었다.

단위체와 개시제 농도가 중합속도에 미치는 영향

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 농도를 0.387 mol/l로부터 0.0475 mol/l까지 바꾸어가면서 DMF용액 중에서 중합시켰다. 이 때 중합온도는 $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 이었고 BPO의 농도는 $4.128 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 로서 5% 이하의 낮은 전환율을 얻기 위하여 반응시간 (0.5~36분)을 조절하였다.

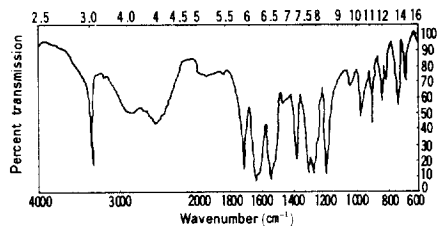


Fig. 1. IR spectrum of N-acetyl α -aminoacrylic acid.



Fig. 2. NMR spectrum of N-acetyl α -aminoacrylic acid (solvent : DMF).

반응시간에 대한 중합 변화율의 결과를 Fig.3에 나타내었다. 그 결과를 보면 중합시간에 대한 전환율은 직선관계를 나타내었고 초기 단위체 농도가 낮을수록 유도기간이 약간씩 길어졌다.

최소자승법으로 얻은 이 직선들의 기울기로 부터 중합 반응속도 R_p 를 구한 다음 $\log R_p$ 를 $\log M$ 에 대해 plot하여 Fig.4에 나타내었다. 이 직선의 기울기로 부터 단위체 농도에 대한 중합반응 차수 0.97을 얻었으며, 따라서 중합 반응속도와 단위체 농도간의 관계를 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

다음은 개시제 농도에 대한 중합속도의 영향을 관찰하기 위하여 단위체의 농도를 0.095 mol/l로 고정시키고 BPO의 농도를 $1.375 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 에서

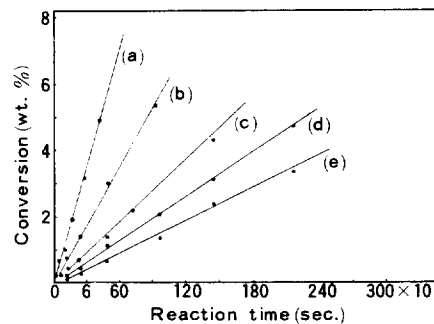


Fig. 3. Dependence of polymerization rate on the monomer concentration.

- (a) $[M] : 0.387 \text{ mole/l}$ (b) $[M] : 0.193 \text{ mole/l}$
 (c) $[M] : 0.095 \text{ mole/l}$ (d) $[M] : 0.0715 \text{ mole/l}$
 (e) $[M] : 0.0475 \text{ mole/l}$

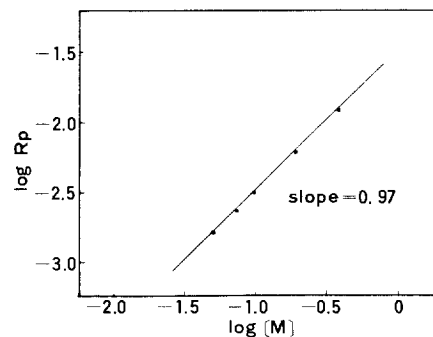


Fig. 4. Relationship between the polymerization rate and the monomer concentration.

3.714×10^{-2} mol/l까지 바꾸어 가면서 DMF용액 중에서 중합시켜 그 결과를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5의 결과를 이용하여 R_p 를 구하고 다시 $\log R_p$ 와 $\log[I]$ 를 plot하여 Fig.6에 나타내었다. 그 결과를 보면 중합속도 R_p 는 개시제 농도 $[I]$ 와 다음과 같은 관계를 나타내었다.

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

중합속도에 대한 개시제와 단위체 농도의 영향은 (1)식과 (2)식으로 부터 다음과 같음을 알 수 있다.

$$R_p = K_p [M]^{0.97} [I]^{0.59}$$

본 실험조건에서 중합속도는 단위체 농도의 0.97승

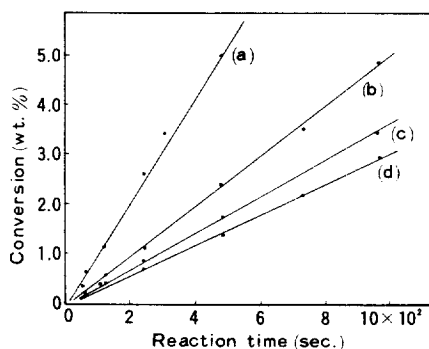


Fig. 5. Dependence of polymerization rate on the concentration of initiator.

(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

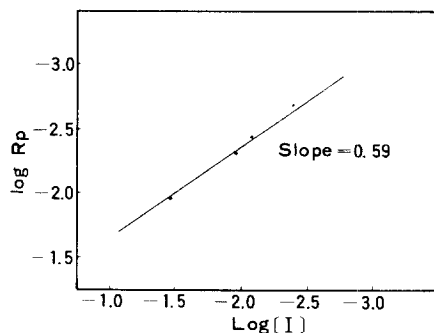


Fig. 6. Relationship between polymerization rate and the initiator concentration.

에 비례하고 개시제 농도의 0.59승에 비례한다. 본 실험에서는, 분해된 개시제의 라디칼들은 모두 중합반응에 기여한다는 가정^{2,10,11}($f=1$)하에

$$k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} = k_p$$

와 같은 근사값을 취하여 반응속도론을 논의하였다.

중합 활성화 에너지

중합반응에 대한 총괄 활성화 에너지를 구하기 위하여 중합온도에 따른 중합속도의 변화를 검토하였다.

단위체와 BPO의 농도를 각각 1.93×10^{-1} mol/l와 8.256×10^{-3} mol/l로 하고 DMF용액에서 $50.0 \pm 0.1^\circ\text{C} \sim 80.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 중합시켰을 때의 결과를 Fig.7에 나타내었다. 그 결과를 보면 반응온도가 높아질수록 반응속도가 빨라짐을 볼 수 있다. 이들 직선으로부터 중합속도 R_p 를 최소 자승법을 이용하여 구한 다음 $\log R_p$ 를 $1/T$ 에 대하여 plot하면 Fig.8과 같다. 그 직선의 기울기로 부터 Arrhenius식을 이용하여 얻은 활성화 에너지는 25.2 kcal/mol 이었다.

Ishida¹²와 Sugiyama¹³은 MMA를 AIBN촉매 하에서 라디칼 중합시켰을 때의 활성화 에너지는 19.8 kcal/mol로 보고하였는데, 그 값은 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 값보다 낮음을 알 수 있다. 일반적으로 총괄 활성화에너지 E_a 는 3단계의

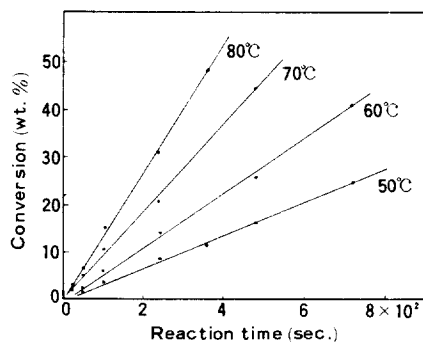


Fig. 7. Relationship between the polymerization time and the conversion at various temperatures.
monomer concn. : 0.193 mole/l
BPO concn. : 8.256×10^{-3} mole/l

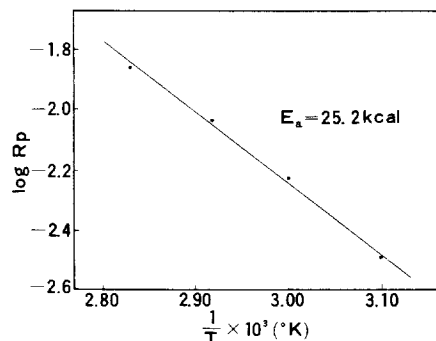


Fig. 8. Determination of E_a for the polymerization of N-acetyl α -aminoacrylic acid.

활성화에너지 E_i , E_p 그리고 E_t 와 다음과 같은 관계를 나타낸다.

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

본 실험에 사용한 BPO의 E_i 는 29 kcal/mol¹⁴이므로, N-acetyl α -aminoacrylic acid의 E_a 와 BPO의 E_i 로부터 계산한 $(E_p - E_t/2)$ 값은 10.7 kcal/mol이다.

이 값은 MMA의 $E_p - E_t/2 = 5$ kcal/mol¹⁵ 보다 큼을 알 수 있다. 일반적으로 E_t 는 아주 낮아서 MMA의 E_t ¹⁶는 1.0 kcal/mol 정도 이므로, 근사 값을 취할 때 MMA의 $E_p = 5.5$ kcal/mol이 되고 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 $E_p = 11.2$ kcal/mol이 된다. 따라서 두 단위체의 전과 활성화 에너지(E_p)를 비교하면 N-acetyl α -aminoacrylic acid의 E_p 가 크다. 이는 아세틸 아미노기의 입체 장애에 기인한다고 생각된다. 그러므로 α -탄소 원자에 큰 치환기를 가진 단위체의 E_a 가 큼을 알 수 있다.

중합체의 고유 점성도와 수평균 분자량

일반적인 점도 측정방법으로 중합체에 대한 상대점성도(η_{rel})를 DMSO용매하에 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 측정하였고, 이 때 얻은 poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid)의 고유 점성도 $[\eta]$ 는 0.102 이었다.

또한 중합체의 수평균 분자량¹⁷은 VPO법으로 benzil을 기준 물질로 하여 DMSO용매하에 $85.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 이때 얻은 poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid)의 수평균 분자량은 3600이

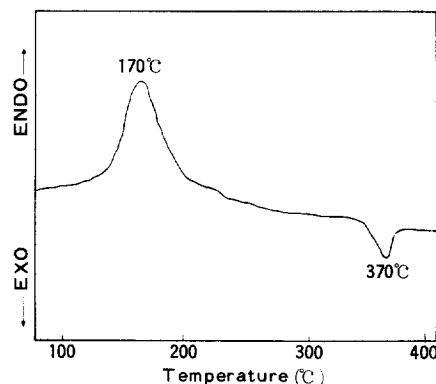


Fig. 9. DTA thermogram of poly (N-acetyl α -aminoacrylic acid).

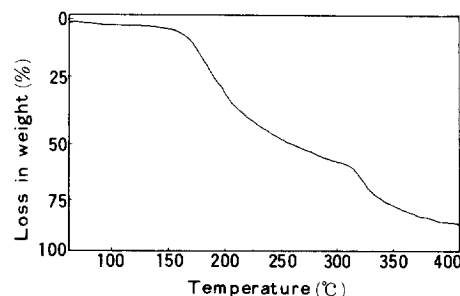


Fig. 10. TGA thermogram of poly (N-acetyl α -aminoacrylic acid).

었다. 이것은 α -탄소 위치에 비교적 큰 치환기를 갖고 있기 때문에 작은 값의 분자량을 나타낸 것이라고 본다.

중합체의 열적성질

중합체의 열적성질을 DTA와 TGA 및 원소분석 방법으로 검토해 보았으며 그들의 열분석 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. N-acetyl α -aminoacrylic acid의 중합체는 170°C 부근에서 작용기의 일차 분해에 기인되는 흡열 피크가 나타났고 370°C 에서는 주사슬의 이차 분해에 기인되는 발열 피크가 나타났다. 또한 온도상승에 따른 무게 감소 즉, 열중량분석의 결과를 보면, 150°C 에서 부터 일차 무게감소가 일어나기 시작하였고 310°C 부근에서 재차 휘발성 성분이 생기는 분해 과정이 일어났다.

이 때의 열분해 생성물을 확인하기 위하여 원

소분석을 해본 결과, 중합체 $(C_5H_7NO_3)_n$ 에 대한 조성(%) 계산치는 C, 46.51; H, 5.46; N, 10.85인데 실제로 중합반응에 의해 생성된 중합체의 원소분석 결과는 C, 46.12; H, 5.73; N, 11.02였다. 또한 중합체를 185℃로 가열한 후의 원소분석 결과는 C, 57.32; H, 6.11; N, 16.91이었다. 이 결과에 의하면 185℃로 가열시킨 후의 잔유물 조성은 $(C_4H_5NO)_n$ 이므로 분해되어 휘발된 성분의 조성은 $(CH_2O_2)_n$ 으로 HCOOH가 분해된다고 생각할 수 있다. 또한 일차분해로 formic acid가 휘발하였다면 무게가 35.6% 감소할 것이 예상되는 데, Fig. 10의 결과에 의하면 200℃ 부근에서 35.6%의 무게 감량이 일어났음을 알 수 있다.

그러므로 DTA와 TGA의 열분석 결과가 어느정도 일치함을 알 수 있었으며, 이와 같은 열분해에 의한 decarboxylation의 연구 결과를 Burnett 등¹⁸이 보고한 바 있다.

중합체의 IR 스펙트럼

Fig. 11에 나타난 중합체의 IR 스펙트럼을 관찰하여 보면 $1615cm^{-1}$ 에서 나타났던 olefin double bond의 흡수띠가 없어짐으로서 중합반응이 일어났음을 확인할 수 있었다.

카르복실산의 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 흡수띠는, 수소결합에 의한 이합체반응(dimerization)으로 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 의 신축력 상수를 약화시켜 $1715cm^{-1}$ 에서 나타나며 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -NH-C-CH_3 \end{array}$

중의 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 흡수띠는, 이종원자(heteroatom)의 비전자쌍이 카르보닐 group과의 컨주게이션으로 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 에 의한 흡수 진동수를 낮게하고 또한 질소원자의 비전자쌍이 공명현상을 일으키므로 $1690cm^{-1}$ 부근에서 나타난다.

결론

N-acetyl α -aminoacrylic acid의 중합 반응속도는 단위체 농도[M]와 개시제 농도[I]에 대하여 $R_p = K_p[M]^{0.97} [I]^{0.59}$ 의 관계를 나타내었다.

이 단위체의 중합반응 총괄 활성화 에너지는 25.2kcal/mol로서, α -탄소 원자에 비교적 적은 치환기를 갖고 있는 아크릴산들의 활성화 에너지보다 높았다. DMSO 용매중에서 측정한 poly(N-acetyl α -aminoacrylic acid)의 고유 점성도는 $25.0 \pm 0.1^\circ C$ 에서 0.102 이었으며, 또한 $85.0 \pm 0.1^\circ C$, DMSO 용매중에서 VPO로 측정한 수평균 분자량은 3600 으로서 비교적 작은 값을 나타내었다. poly (N-acetyl α -aminoacrylic acid)는 $170^\circ C$ 부근에서 작용기의 일차 분해에 의한 흡열 피크가 나타났고, $370^\circ C$ 부근에서 주사슬의 이차 분해에 의한 발열 피크가 나타났다. 또한 $200^\circ C$ 부근에서는 decarboxylation에 의한 일차 분해로 35.6%의 무게 감량이 관측되었다.

참고 문헌

1. K. Chikanishi and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **73**, 231(1964).
2. J. B. Kinsinger and R. K. Graham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 11, 231(1960).
3. S. Suzuki and S. Shimizu, *Koggo Kagaku Zasshi*, **57**, 658(1954).
4. Y. Kikuchi and K. Yamaoka, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A21*, 143(1957).
5. J. P. Hermans and G. Smets, *J. Polym. Sci.*,

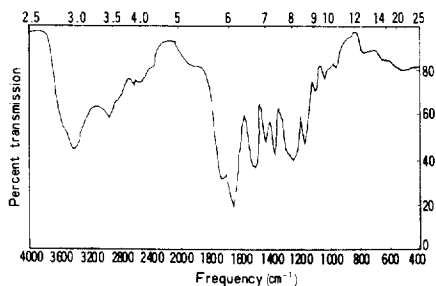


Fig. 11. IR spectrum of poly (N-acetyl α -aminoacrylic acid).

- A3, 3175(1965).
6. J. L. O'Brien and F. Gornick, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4757(1955).
7. D. Shemin and R. M. Herbst, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1954(1938).
8. M. Bergman and K. Grafe, *Z. Physiol. Chem.*, **187**, 187(1930).
9. Wieland, Ohnacker and Ziegler, *Berichte*, **90**, 194(1957).
10. T. Ôtsu and H. Tanaka, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2605(1975).
11. K. J. Parth and N. Philippovich, *Macromol. Sci. -Chem.*, **A11**, 7, 1319(1977).
12. T. Ichida and K. Tsuda, *Makromol. Chem.*, **178**, 3221(1977).
13. K. Sugiyama and S. W. Lee, *Makromol. Chem.*, **178**, 421(1977).
14. J. C. Bevington and J. Toole, *J. Polym. Sci.*, **28**, 413(1958).
15. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, N.Y., 1953, p.132
16. J. Brandup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience Pub., N.Y., 1966, p.11, 21
17. D. Braun and W. Kern, "Technique of Polymer Synthesis and Characterization", John Wiley & Sons, Inc., 1972, p.62
18. G. M. Burnett, *Makromol. Chem.*, **58**, 169 (1962).