

## N-Methylolacrylamide와 Styrene의 공중합에 미치는 용매 효과

정 기 현 · 김 만 호 · 백 태 무\*

인하대학교 공과대학 고분자공학과 · \*신아화학 기술연구소

(1988년 8월 17일 접수)

### Solvent Effect on the Copolymerization of N-Methylolacrylamide and Styrene

Ki-Hyun Chung, Man-Ho Kim, and Tae-Moo Baek\*

*Dept. of Polymer Science and Technology, College of Engineering, Inha University, Incheon 402-024, Korea*

*\*Institute of Research & Development, Shin-A Chemical Mfg. Co., Anyang 430-082, Korea*

(Received August 17, 1988)

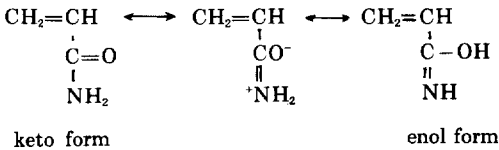
요 약 : N-methylolacrylamide ( $M_1$ )와 styrene ( $M_2$ )을  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile을 initiator로 하여 3종류의 용매(dimethyl sulfoxide, ethanol 및 dioxane)중에서 70°C에서 라디칼 공중합시켰다. Kelen-Tüdös 법으로 구한 단량체 반응성비는 다음과 같았다. Dimethyl sulfoxide,  $r_1=0.12$ ,  $r_2=2.59$ ; Ethanol,  $r_1=0.29$ ,  $r_2=1.28$ ; Dioxane,  $r_1=1.30$ ,  $r_2=1.35$ . 단량체 반응성비에 현저한 용매의 영향이 관찰되었으며, N-methylolacrylamide에 대한 용매의 영향은 amide C=O기와 amide N-H기의 적외선 스펙트럼의 peak의 이동으로부터 확인하였다. 낮은 wavenumber ( $\bar{\nu}$ ) 쪽으로 C=O기의 peak 이동이 클수록 생성된 공중합체중의 N-methylolacrylamide의 함량은 저하되었다. 이상의 결과는 용매의 성질(극성도, 유전상수등)에 의존하는 수소 결합력, 쌍극자-쌍극자 상호작용이 N-methylolacrylamide의 2중 결합의 극성과 반응성에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

**Abstract:** The free radical copolymerization of N-methylolacrylamide ( $M_1$ ) with styrene ( $M_2$ ) was studied in three different kinds of solvents (ie., dimethyl sulfoxide, ethanol, and dioxane) at 70°C using  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile as an initiator. The monomer reactivity ratios by Kelen-Tüdös method were calculated as follows: Dimethyl sulfoxide,  $r_1=0.12$ ,  $r_2=2.59$ ; Ethanol,  $r_1=0.29$ ,  $r_2=1.28$ ; Dioxane,  $r_1=1.30$ ,  $r_2=1.35$ . A strong influence of solvent on the monomer reactivity ratios was observed, and the effect of solvent upon the N-methylolacrylamide was confirmed by the shift of the peaks corresponding to the amide carbonyl and amide N-H group in the infrared spectra of the solution. The greater is the shift in the C=O absorption peak towards lower wavenumber ( $\bar{\nu}$ ), the smaller is the amount of the N-methylolacrylamide in the prepared copolymers. It can be concluded with these results that the hydrogen bonding and dipole-dipole interaction depending on the nature of solvents (polarity, dielectric constant etc.) could affect the polarity and reactivity of the double bond in the N-methylolacrylamide.

서 론

일반적으로 radical 공중합에서의 단량체 반응성비(monomer reactivity ratios)는 용매의 영향을 받지 않는다고 알려져 왔다.<sup>1,2</sup> 그러나 Ito와 Otsu<sup>3</sup>는 styrene(ST) / methyl methacrylate radical 공중합시 매우 작으나 용매의 영향이 존재함을 보고하였다. 또한 특별한 경우로서 산성 및 염기성 단량체의 radical 공중합은 용매의 영향을 받는 것으로 보고되어 있으며,<sup>4-6</sup> 이온성 단량체(sodium styrene sulfonate, acrylic 및 methacrylic acid)와 불균일계 공중합에서도 용매의 효과가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>7-13</sup>

Saini 등<sup>14-17</sup>은 dioxane과 ethanol중에서 비이온성 단량체인 acrylamide와 vinyl monomer를 공중합시킨 결과, acrylamide 반응성에 현저한 용매효과가 나타남을 발견하고, 이는 다음과 같은 keto-enol 평형과 수소결합에 관여할 수 있는 amide proton의 존재에 기인하는 것으로 추정하였으며, N,N'-dimethylacrylamide에서 용매효과가 나타나지 않은 것을 보고함으로써 위의 가정을 뒷받침하였다.



Minsk 등<sup>18,19</sup>도 acrylamide와 ST의 공중합에서 용매효과가 나타나는 것을 확인하고, 12종류의 용매중에서 acrylamide의 IR spectra로부터 쌍극자-쌍극자 친화력과 amide C=O기 및 amide N-H기와의 수소결합을 추정하여 공중합체 조성과의 관계를 고찰한 결과, amide N-H기와의 수소결합 형성이 증대하면 공중합체 중의 acrylamide 함량이 저하한다고 보고하였다.

이상의 보고들을 근거로 할 때, radical 공중합에서의 용매효과는 한 쪽 단량체 혹은 그 radical과 용매사이의 van der Waals, 쌍극자-쌍극자 및

수소결합, 그리고 전하이동등의 상호작용이 관찰될 때 나타나는 경우가 많다. 이와같은 상호작용은 용매는 물론 단량체의 구조에도 크게 관계되며, 또한 단량체간과 용매-단량체간의 상호작용의 크기에 따라서도 용매효과가 서로 다른 형태로 나타나게 된다.

본 연구에서는 acrylamide 유도체인 N-methylolacrylamide(N-MAM) 단량체의 용매효과를 연구하고자 한다. N-MAM는 중합성의 이중결합을 이용해서 다른 단량체와 공중합체를 형성할 수 있으며, 공중합체중에 도입된 methylol기를 가열 혹은 산의 작용으로 축합시켜 가교시킬 수 있다. 또한 부가, 치환, 가교반응등을 할 수 있는 기능성 단량체로서의 연구가 진행되고 있으며, 합성수지 페인트, 접착제, 종이 가공제를 구성하는 자기가교 중합체 및 중합체의 개질과 기능성 고분자 재료면에서의 사용이 기대되고 있다.<sup>20,21</sup>

이처럼 기능성 단량체로서의 응용이 기대되는 N-MAM를 dimethyl sulfoxide(DMSO), ethanol(EtOH), 그리고 dioxane(DO) 용매내에서 ST과 각각 공중합시켜 단량체 반응성비를 결정하고, 이들 인자에 미치는 용매효과를 고찰하였다.

실 험

시료 및 시약

N-MAM는 Tokyo Kasei사의 특급시약을 ethyl acetate / ethylene dichloride(1:2 vol.) 혼합용매로 60℃에서 녹인후 재결정하여 사용하였다(m.p. 74℃). ST는 Hayashi사의 일급시약중의 중합금지제를 제거하기 위하여 10% NaOH 수용액으로 3회 세척한 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고, 무수염화칼슘으로 탈수시킨 다음, 질소기류하에서 감압증류하여 중간유분(50℃ / 25~27 mmHg.)을 사용하였다. 용매로서 DMSO, EtOH, DO는 Merk사의 특급시약을 그대로 사용하였으며, 개시제로서 α, α'-azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Tokyo Kasei사의 일급시약을 ethyl ether

로 2회 재결정시킨 후 감압건조하여 사용하였다.

#### Radical 공중합

공중합은 상기와 같이 정제된 단량체, 용매, 개시제를 용량 약 100ml 중합관에 넣고 70°C에서 공중합시켰다. 전체 단량체농도는 0.8mol/l, 개시제 양은  $3.05 \times 10^{-2}$  mol/l가 되도록 단량체와 개시제를 각각 정평하고, 일정량의 용매에 녹여 이 용매를 소량 중합관에 넣고, dry ice-acetone bath속에서 동결, 용해를 반복하여 탈기한 후 감압하에서 봉관했다. 반응이 끝난 후에는 냉각된 과량의 비용매중에서 중합체를 다음과 같이 침전시켰다.

DMSO용매에서 반응이 종결된 경우에는 단량체중 N-MAM의 몰분율( $F_1$ )이 0.1~0.5까지는 methanol, 0.6~0.8까지는 ethyl ether, 0.9는 acetone 비용매에서 중합체를 침전시켰으며, EtOH용매에서 반응시킨 중합체는  $F_1$ 이 0.1~0.3까지는 methanol에서, 0.4~0.8까지는 ethyl ether에서, 0.9인 경우는 acetone에서 침전시켰다. 그리고 DO용매에서의 반응 생성물은  $F_1$ 이 0.1~0.3까지는 methanol에서, 0.4~0.8까지는 ethyl ether에서, 그리고 0.9인 경우는 acetone에서 침전시켰다. 침전된 공중합체를 여과한 후 조성별로 N,N'-dimethylformamide, methanol등의 용매로 녹인후 재침전 정제하여 함량이 될 때까지 감압건조 하였다. 한편 DMSO용액으로 부터 공중합체의 분리는 비용매에 소량의 전해질을 첨가해 중합체를 침전시켰다.

#### 공중합체의 분석

공중합체를 확인하기 위해서 KBr정제법에 의한 적외선 분광분석을 하였으며, 사용한 기기는 Perkin-Elmer 1430 Radio Recording Infrared Spectrophotometer였다. 생성된 공중합체중에 단독중합체의 존재유무를 확인하기 위해서 Du Pont series 99 thermal analyzer, 990 DSC를 사용하여  $T_g$ 를 측정하였다. 약 10mg의 시료를 취하여 상온에서 부터 10°C/min의 승온속도로 scanning 하였으며, 시료의  $T_g$ 는 DSC thermogram에서 변곡점의 온도로 결정하였다. 공중합체의 조성을

결정하기 위해서 공중합체의 질소함량을 분석하였으며, Yanaco사제의 CHN corder MT-3형을 이용하였다.

#### 용해성 시험

공중합체의 용해성 시험은 EtOH에서 제조된 각 시료 30~50mg을 취하여 여러유기용매 및 증류수가 10ml 들어있는 시험관에 투입하고 상온에서 용해 및 팽윤의 현상을 2일간에 걸쳐서 육안으로 관찰하였다.

#### 수소결합력 측정

N-MAM와 각 용매(DMSO, EtOH, DO)와의 수소결합 정도를 정성적으로 측정하기 위하여 double-beam spectrophotometer인 Perkin Elmer 1430 Radio Recording Infrared Spectrophotometer를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### 단량체 조성과 공중합체 조성

모든 공중합에 있어서 전환율에 따른 단량체 및 공중합체의 조성변화를 최소화하기 위하여 전환율을 10%미만으로 조절하였다. 중합조건 및 공중합체의 조성분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 실험결과로부터  $F_1$ 과 공중합체중의 N-MAM의 몰분율( $f_1$ )의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1은 모든 공중합에 있어서  $F_1$ 이 증가함에 따라  $f_1$ 이 증가함과 동시에, 특히 동일  $F_1$ 에서 생성된 공중합체중의 N-MAM의 함량은  $DMSO < EtOH < DO$ 의 순으로 증가함을 보여주고 있다.

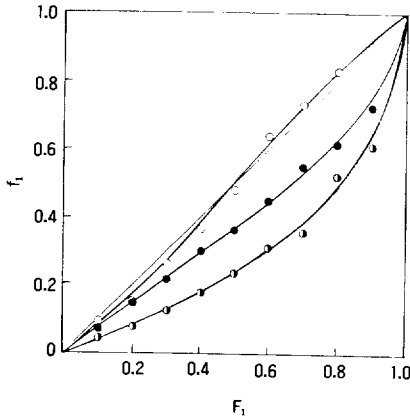
Fig. 2는  $F_1$ 이 0.3, 0.5 및 0.8인 경우에 각 용매로 부터 얻어진 공중합체의 IR spectra이다. Fig. 2를 살펴보면  $F_1$ 이 증가함에 따라, 서로 다른 세 용매 중에서 생성된 공중합체의 N-MAM에 대응하는 흡수띠( $1670\text{cm}^{-1}$ : C=O stretching peak)의 intensity가 증가하고 있으며, 이와는 반대로 ST흡수띠( $1500, 1455\text{cm}^{-1}$ : aromatic C=C stretching,  $750, 700\text{cm}^{-1}$ : aromatic=C-H out-of-plane bending)의 intensity는 감소하는 경향을

**Table 1.** Copolymer Composition as a Function of Monomer Composition for the System N-MAM( $M_1$ )-ST ( $M_2$ ) Polymerized at 70°C in DMSO, EtOH, and DO. AIBN :  $3.05 \times 10^{-2}$  mol / l. Monomer Concentration : 0.8mol / l. Total Volume : 50ml

Monomer Composition ( $F_1$ )	DMSO			EtOH			DO			Copolymer Composition ( $f_1$ )		
	Reaction Time (min)	Conversion (%)	N% in Copolymer	Reaction Time (min)	Conversion (%)	N% in Copolymer	Reaction Time (min)	Conversion (%)	N% in Copolymer	DMSO	EtOH	DO
										DMSO	EtOH	DO
0.10	125	9.79	0.65	100	5.15	1.00	60	3.16	1.20	0.048	0.074	0.089
0.20	120	10.14	0.97	90	4.67	1.95	50	2.22	2.09	0.072	0.144	0.155
0.30	110	—	1.67	70	1.90	2.86	45	3.36	3.56	0.124	0.211	0.262
0.40	100	10.22	2.39	70	5.16	4.08	40	5.34	4.97	0.177	0.301	0.366
0.50	95	—	3.23	65	6.05	4.98	30	4.79	6.55	0.239	0.367	0.480
0.60	90	7.0	4.24	65	6.05	6.17	20	5.10	8.79	0.313	0.453	0.642
0.70	90	7.88	4.85	65	7.62	7.54	15	6.81	10.13	0.357	0.552	0.737
0.80	85	7.19	7.19	60	10.81	8.45	10	12.84	11.50	0.527	0.617	0.835
0.90	90	8.02	8.36	60	9.92	9.92	8	3.04	12.54	0.611	0.722	0.908

$F_1$  : mole fraction of the N-MAM in the comonomers

$f_1$  : mole fraction of the N-MAM in copolymers



**Fig. 1.** Monomer-polymer composition curves in the copolymerization of N-MAM with ST at 70°C. (○), DO; (●), EtOH; (◐), DMSO. The solid curves represent the Mayo-Lewis equation (eq. 1 with the values of  $r_1$  summarized in table 3).

보여주고 있다. 또한 동일한 공급 단량체 조성으로 부터 생성된 각 공중합체의 특성 peak는 DMSO 용매 (Fig. 2a)에서 보다는 EtOH 용매 (Fig. 2b)에서, EtOH 용매에서 보다는 DO 용매 (Fig. 2c)에서 중합한 공중합체의 N-MAM의 특성 peak가 큰 intensity로 나타나며, 반면 ST의 특성 peak는

작게 나타남을 알 수 있다.

이와같은 사실은  $F_1$ 이 증가할수록  $f_1$ 이 증가하며, 동일한  $F_1$ 에서 얻은 각 공중합체의 N-MAM의 함량이 DMSO < EtOH < DO의 순서로 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이는 Table. 1의 결과와 일치되고 있음을 나타내주고 있다.

정제된 공중합체중에 단독중합체의 존재 여부를 확인하기 위하여, 각 용매에서  $F_1$ 이 0.5인 조성으로 부터 생성된 공중합체와 서로 비상용성인 poly(N-MAM)와 polystyrene 1:1 혼합물의  $T_g$ 를 측정하였다. 단독중합체 혼합물의  $T_g$ 는 각각 단독중합체의  $T_g$ , 즉 polystyrene의  $T_g$ 는 100°C, poly(N-MAM)의  $T_g$ 는 53°C로 각각 분리되어 나타났으나, DMSO, EtOH, DO에서 생성된 공중합체의  $T_g$ 는 각각 82, 72, 62°C로서 2개의 단독중합체  $T_g$ 의 사이값을 갖는 단일  $T_g$ 가 나타났다. 이 사실로 부터 제조된 공중합체 중에는 단독중합체가 포함되어 있지 않음을 알 수 있다. 또한 DO에서 제조된 공중합체의  $T_g$ 가 다른 두 용매로 부터 얻은  $T_g$ 보다 더 낮은  $T_g$ 를 나타내는 것은 DO에서 생성된 공중합체가 더 많은 N-MAM를 함유하고 있기 때문이다.

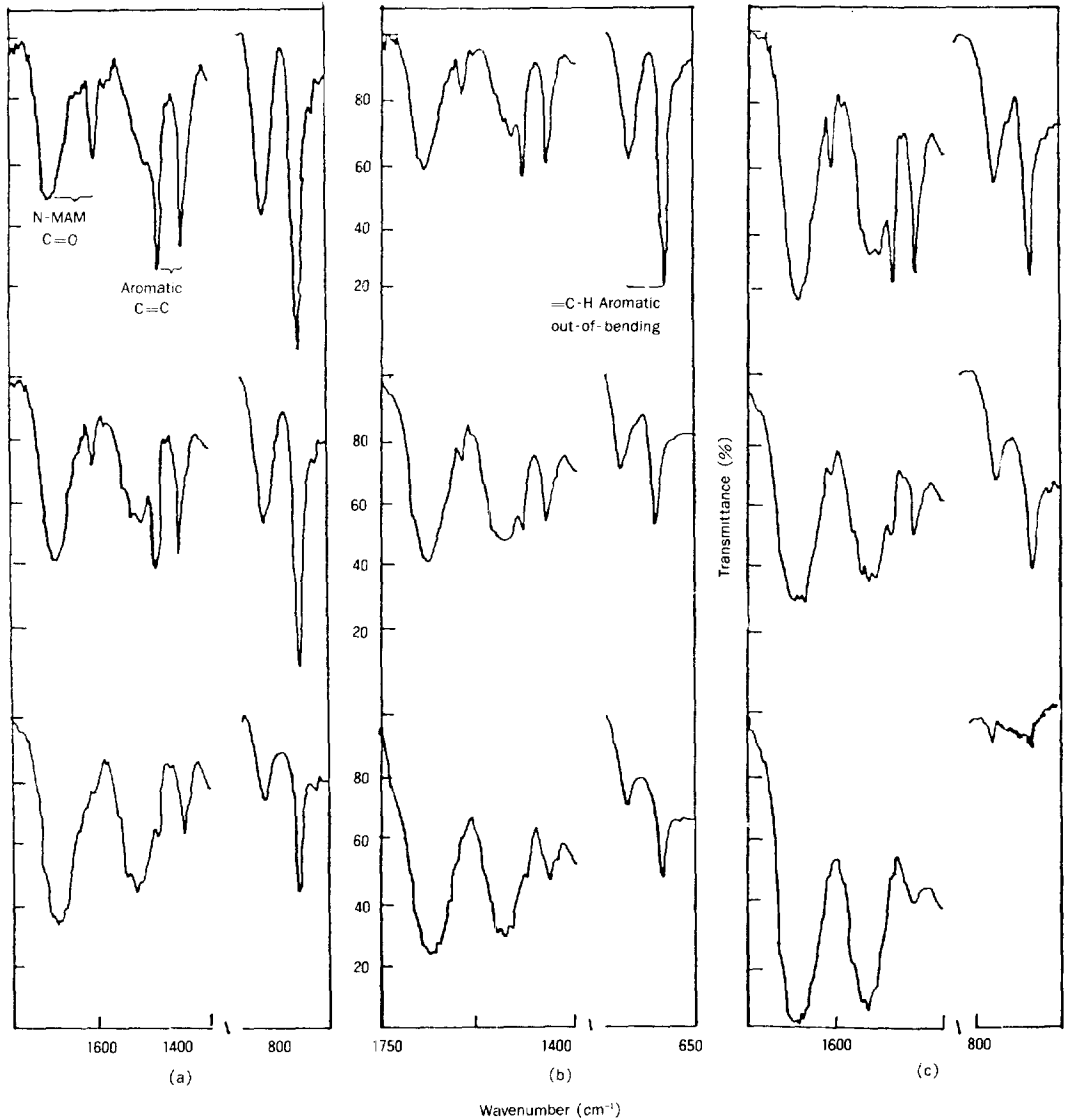


Fig. 2. IR spectra(KBr) for the copolymers of N-MAM and ST. From above monomer feed ratios of N-MAM/ST are  $F_1=0.3, 0.5,$  and  $0.8,$  respectively. (a) in DMSO : (b) in EtOH : (c) in DO.

공중합체의 용해성

Table 1에 표시한 조성별 공중합체들의 용해성을 알아보기 위해서 EtOH로 부터 얻은 공중합체에 대하여 여러 유기용매 및 증류수에 있어서 공중합체의 용해성을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 표시하였다.

공중합체중의 N-MAM의 몰분율( $f_1$ )이 0.074,

0.144인 경우에는 거의 polystyrene과 유사한 용해성을 나타내며,  $f_1$ 이 0.617, 0.722인 경우에는 유전상수( $\epsilon$ )가 큰 methanol, DMSO, 증류수에서는 용해하였으나 그 밖의 유기용매에서는 불용이었다.

특히, EtOH, DO용매에서 공중합시 용매에 대한 공중합체의 용해도 차이로 인해서 입계조성을

Table 2. Solubility of N-MAM / ST Copolymers<sup>a)</sup> in Various Solvents

Solvent	Solubility <sup>b)</sup> Parameter (cal / cm)	Dielectric <sup>c)</sup> Constant( $\epsilon$ ) (at 25°C)	$f_1$										
			0	0.074	0.144	0.211	0.301	0.367	0.453	0.552	0.617	0.722	1 <sup>d)</sup>
DO	9.90	2.21	s	s	s	s	s	s	s	i	i	i	i
CCl <sub>4</sub>	8.60	2.25	s	s	s	i	i	i	i	i	i	i	i
Benzene	9.15	2.28*	s	s	s	s	SW	i	i	i	i	i	i
Toluene	8.90	2.38	s	s	s	SW	i	i	i	i	i	i	i
CS <sub>2</sub>	10.00	2.64*	s	s	s	s	i	i	i	i	i	i	i
THF <sup>e)</sup>	9.10	2.95	s	s	s	s	s	s	s	i	i	i	i
Ethyl Ether	7.40	4.34*	SW	SW	SW	i	i	i	i	i	i	i	i
Chlorobenzene	9.50	5.62	s	s	s	s	SW	i	i	i	i	i	i
Ethylacetate	9.10	6.02	s	s	s	s	SW	i	i	i	i	i	i
2-Butanone	9.30	18.50*	s	s	s	s	s	SW	i	i	i	i	i
Acetone	9.90	20.70	s	s	s	s	s	s	SW	SW	SW	i	i
EtOH	12.70	24.30	i	i	i	i	i	i	SW	SW	SW	s	s
Methanol	14.50	32.63	i	i	i	SW	s	s	s	s	s	s	s
DMF <sup>f)</sup>	12.10	37.65	s	s	s	s	s	s	s	s	i	i	i
DMSO	12.00	46.60	i	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s
H <sub>2</sub> O	23.40	78.54	i	i	i	i	i	i	i	i	i	s	s

<sup>a)</sup> Copolymers obtained in ethanol

<sup>b)</sup> ref. 24)

<sup>c)</sup> ref. 25), 26)

<sup>d)</sup> Poly(N-MAM) polymerized in 20% N-MAM concentration.

<sup>e)</sup> Tetrahydrofuran

<sup>f)</sup> N, N'-dimethylformamide

s : soluble, SW : swelling, i : insoluble

\*: at 20°C

기준으로 해서 상분리 현상이 관찰되었으며, DMSO는 전 단량체 조성에서 균일계를 유지하였다. 균일계와 불균일계의 반응매체가 반응성비에 미치는 영향을 전혀 배제할 수 없으나,<sup>9~13,25</sup> 본 연구에서의 결과는 Fig. 1의 단량체-공중합체 조성곡선에서 상분리가 일어나는 조성의 전후 실험치가 조성곡선과 잘 일치하기 때문에 이에 대한 영향을 무시하였다.

단량체 반응성비

성장반응기구가 Terminal model에 따른다고 가정할 경우, 조성곡선식은 Mayo-Lewis식<sup>26</sup>으로 불리우는 아래식으로 표현된다.

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{F_1(r_1F_1+F_2)}{F_2(F_1+r_2F_2)} \quad (1)$$

여기서  $r_1$ (N-MAM)과  $r_2$ (ST)는 단량체 반응성비를 나타낸다.  $r_1, r_2$ 는 (1)식을 변형한 Kelen-Tüdös방법<sup>27</sup>에 의해 구하였으며, 참고로 Fig. 3에 도시하였다. 또한 각 용액중합계에서 구한  $r_1, r_2$  값을 Table 3에 수록하였다. Fig. 1의 실선은 이들의 값과 식(1)로 부터 계산되는 이론곡선을 나타낸다. Fig. 1 및 Fig. 3의 결과로부터 각 용액중합계의 조성곡선에 관한 한 Terminal model로서 잘 기술된다고 할 수 있다.

Table 3에서 보면 N-MAM의 단량체 반응성비는 DMSO < EtOH < DO의 용매 순서로 증가하였으나, ST의 반응성비는 EtOH과 DO중에서는 거의 변화가 없으며 DMSO에서는 다소 변화하였음을 알 수 있다. 즉 N-MAM의 반응성이 용매에 따라 크게 변하는 것을 알 수 있는데, 이

에 대한 원인을 살펴 보기 위하여 본 연구에 사용된 용매들의 성질과 N-MAM와의 가능한 결합을 Table 4에 나타내었다.

Table 4의 유전상수와 쌍극자 moment로 부터 DMSO < EtOH < DO의 순서로 극성이 감소하며 DO은 비극성 용매임을 알 수 있다. 그리고 DMSO와 N-MAM와의 쌍극자 결합은 매우 강하며, N-

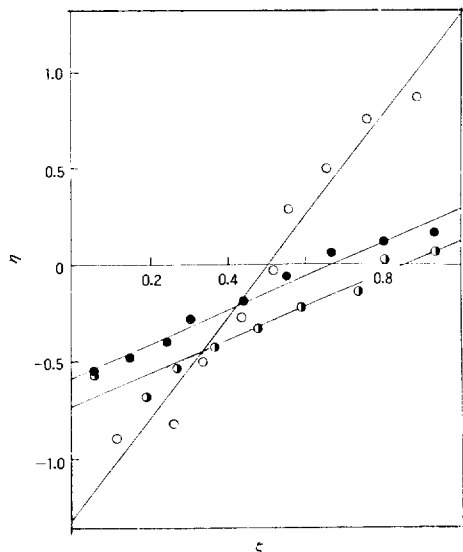


Fig. 3. Kelen-Tüdös plots for N-MAM / ST system in DO(○), EtOH(●), and DMSO(●)

Table 3. Copolymerization Parameters for N-MAM (M<sub>1</sub>) with ST(M<sub>2</sub>) System

Reactivity Ratio Solvent	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
DMSO	0.12	2.59
EtOH	0.29	1.28
DO	1.30	1.35

Table 4. Properties of the Solvents and Solvent Effects on N-MAM

Solvent	Dielectric Constant (at 25°C)	Dipole Moment of Significant Groups	Solvent Effect		
			Dipole-dipole Interaction	H-bonding to Amide	H-bonding to Carbonyl
DMSO	46.60	3.96	V	V	S or O
EtOH	24.30	1.69	M	V	V
DO	2.21	0	S	V	O

V=very strong, M=moderately strong, S=slightly, O=none

MAM의 amidic hydrogen에 대한 DMSO의 수소결합력은 강하나 carbonyl group에 대한 수소결합력은 약하거나 존재하지 않을 것으로 판단된다. 또한 EtOH과 N-MAM의 amidic hydrogen 및 carbonyl group과는 매우 강한 수소결합이 기대되며, 쌍극자-쌍극자 결합은 중간 정도의 세기를 나타낼 것으로 생각된다. 한편 비극성 용매인 DO과 N-MAM의 amidic hydrogen과는 강한 수소결합이 기대되나, 쌍극자 결합 및 carbonyl group과의 수소결합은 매우 약하거나 존재하지 않을 것으로 생각된다. 한편 methylol group에 대한 수소결합력은 세 용매 모두 클 것으로 생각된다. 특히 수소결합력에 대한 추측은 각 용매중의 N-MAM의 IR spectra로 부터 정성적으로 확인할 수 있다.

서로 다른 세 종류의 용매중에서 N-MAM의 특성 peak에 해당되는 wave number를 Table 5에 표시하였다. EtOH용매중에서 carbonyl stretching peak가 가장 bathochromic shift(red shift) 하였음을 알 수 있는데, 이는 EtOH과 C=O기가 강한 수소결합을 형성함으로써 C=O 이중결합이 sp<sup>3</sup> 단일결합의 성질을 갖게 되는데 기인한다. 즉 C=O기가 stretching vibration하는데 더 작은 wave number에서 peak가 나타나게 된다. 또한 N-H group의 bending peak도 용매의 영향을 받았다.

N-MAM 단량체와 성장하는 radical이 극성용매에 의해서 일련의 영향을 받는데 비하여 ST는 분자구조상 N-MAM보다 쌍극자 moment가 작으며, DMSO와 EtOH용매에서 수소결합을 형성

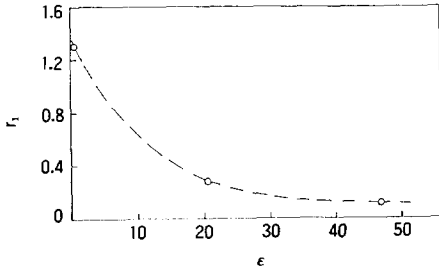


Fig. 4. The relationship between reactivity ratio of N-MAM and dielectric constant; DMSO (46.6), EtOH(24.3), DO(2.2).

Table 5. Infrared Absorption of Monomeric N-MAM in Different Solvents

Characteristic Absorption	DMSO (cm <sup>-1</sup> )	EtOH (cm <sup>-1</sup> )	DO (cm <sup>-1</sup> )
C = O	1679	1674	1686
N - H	1551	1553	1538

할 수 없으므로 ST단량체와 ST radical은 반응 medium에 큰 영향을 받지 않을 것으로 생각된다. 즉 DMSO와 EtOH에서 N-MAM는 섭동상태(perturbed state)를 ST는 비섭동상태(unperturbed state)를 이루고 있어서 이들 용매로부터 생성된 공중합체는 비섭동상태에 있는 ST이 섭동상태에 있는 N-MAM보다 더 풍부한 sequence로 도입되어 있으며(즉  $r_1 < 1, r_2 > 1$ ), 두 단량체의 반응성비적  $r_1 \cdot r_2$ 는 0.3정도의 값을 갖는다. 이는 공중합체가 ST sequence가 지배적인 가운데 N-MAM와 불규칙 공중합되어 있음을 나타낸다. 한편 N-MAM가 다소 섭동상태에 있는 DO 용매에서는  $r_1 > 1, r_2 > 1$ 이므로  $k_{11} \cdot k_{22} > k_{12} \cdot k_{21}$ 이라는 것을 의미하며, 두 단량체가 불규칙 block sequence로 공중합되어 있음을 나타낸다.

특히 DMSO용매에서 가장 작은  $r_1$ 값을 갖는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 EtOH, DO보다 DMSO용매에 더욱 강하게 섭동된 N-MAM의 단량체와 성장하는 radical은 DMSO용액내에서 분자운동이 크게 제한을 받게 되어 N-MAM 동종분자간 접근이 자유롭지 못하게 되는 반면, 상대적으로 비섭동된 ST은 분자운동이 자유로와

N-MAM radical에 접근이 용이하게 되어 이종분자간 반응속도상수  $k_{12}$ 는  $k_{11}$ 보다 훨씬 큰 값을 갖게 된다고 생각되며, 또한 DMSO용매에서  $k_{11}$ 이 EtOH, DO용매 경우의  $k_{11}$ 보다 더 작은 값을 갖기 때문인 것으로 사려된다. 한편 DMSO용매로부터 결정된 ST의 반응성비,  $r_2$ 도 영향을 받고 있는데, 이와같은 사실은 DMSO용액에서 N-MAM가 용매에 의해 크게 섭동되어 있기 때문에 비섭동된 ST radical과 반응하는데 장애를 받게 되므로 이종분자간 반응속도상수  $k_{21}$ 은 작아지게 되며, 상대적으로 ST radical과 단량체의 동종분자간 반응이 커지게 되어 동종분자간 반응속도상수  $k_{22}$ 는  $k_{21}$ 보다 큰 값을 갖게 되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 각 용매의 유전상수 변화에 따른 N-MAM의 반응성비를 나타낸 것으로, 용매의 유전상수가 증가함에 따라 N-MAM의 반응성비는 작아지고 있음을 보여주고 있다.

이상으로 부터 N-MAM가 용매와 수소결합이나 쌍극자 결합에 의해서 크게 섭동될 때 ST은 N-MAM와 공중합하려는 경향이 작으며, 이때 생성된 공중합체에는 ST의 조성이 풍부하다. 이에 비해서 N-MAM가 비섭동상태에 있는 DO에서는 생성된 공중합체중 N-MAM의 조성이 DMSO와 EtOH에서 얻은 공중합체 경우 보다 더 많게 된다. 한편 N-MAM반응성에 영향을 미치는 인자는 단량체와 용매간의 수소결합 형성 및 쌍극자-쌍극자 상호작용, 그리고 용매의 유전상수와 성장하는 radical의 안정성등인 것으로 생각된다.

### 결 론

N-MAM( $M_1$ )와 ST( $M_2$ )을  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile을 개시제로 하여, DMSO, EtOH 그리고 DO중에서 70°C에서 각각 공중합 시킨 결과로부터 다음 결론을 얻었다.

1. Kelen-Tüdös 방법으로 결정한 단량체 반응성비는 다음과 같다.



DMSO :  $r_1=0.12$ ,  $r_2=2.59$

EtOH :  $r_1=0.29$ ,  $r_2=1.28$

DO :  $r_1=1.30$ ,  $r_2=1.35$

2. 작은 유전상수를 갖는 DO( $\epsilon=2.2$ ) 중에서 중합한 공중합체에 N-MAM함량이 가장 높았다.

3. N-MAM의 단량체 반응성비,  $r_1$ , 에 대한 현저한 용매효과가 발견되었으며, 이와같은 용매효과는 수소결합력, 쌍극자-쌍극자 상호작용이 N-MAM의 반응성에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

1. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cumming, E. R. Briggs, and F. M. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1519(1948).
2. C. C. Price and J. G. Waish, *J. Polym. Sci.*, **6**, 239(1951).
3. T. Ito and T. Otsu, *J. Macromol. Sci.*, **A3**, 197(1969).
4. E. C. Chapin, G. E. Ham, and C. R. Mills, *J. Polym. Sci.*, **4**, 597(1949).
5. T. Alfrey, C. G. Overberger, and S. H. Pinner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4221(1953).
6. M. Imoto and T. Otsu, *High polymers, Japan. Kobunshi Kagaku*, **16**, 324(1959).
7. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, and H. Uchiyama, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2721(1965).
8. R. Kerver, *Makromol. Chem.*, **96**, 30(1966).
9. R. G. Fordyce and E. C. Chapin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 581(1947).
10. W. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2177(1948).
11. R. G. Fordyce and G. E. Ham, *J. Polym. Sci.*, **3**, 891(1948).
12. R. G. Fordyce and G. E. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 695(1947).
13. J. Drougas and P. L. Guile, *J. Polym. Sci.*, **55**, 297(1961).
14. G. Saini, A. Leoni, and S. Franco, *Macromol. Chem.*, **144**, 235(1971).
15. G. Saini, A. Leoni, and S. Franco, *ibid.*, **146**, 165(1971).
16. G. Saini, A. Leoni, and S. Franco, *ibid.*, **147**, 213(1971).
17. G. Saini, A. Leoni, and S. Franco, *ibid.*, **165**, 97(1973).
18. L. M. Minsk, C. Kotlarchik, and R. S. Darlark, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 353(1973).
19. L. M. Minsk, C. Kotlarchik, and R. S. Darlark, *ibid.*, **11**, 3037(1973).
20. H. Kamogawa, T. Sekiya, *J. Polym. Sci.*, **13**, 211(1961).
21. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1964.
22. "Polymer Handbook", J. Brandrup, E. H. Immergut, Ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1975.
23. "Handbook of Chemistry and Physics", Robert C. Weast, Ed., CRS press, Cleveland, Ohio, 1974.
24. Edward M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., N. Y. 1968.
25. J. P. Suggate, *Macromol. Chem.*, **179**, 1219(1978); **180**, 679(1979).
26. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1954(1944).
27. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9**, 1(1975).