

## 비닐벤조-크라운 에테르 유도체들의 중합반응과 특성에 관한 연구

이 중 광<sup>†</sup>·전 영 식·김 중 향\*·조 병 욱\*\*

경상대학교 화학과<sup>†</sup>, 경남 보건연구원\*, 조선대학교 화학공학과\*\*

(1994년 5월 30일 접수)

### A Study on the Polymerization and Characteristics of Vinylbenzo-crown Ether Derivatives

Chong-Kwang Lee<sup>†</sup>, Young-Sik Jeon, Jong-Hyang Kim\*, and Byung-Wook Jo\*\*

Dept. of Chemistry, Gyeongsang National Univ., Chinju, 660-701, Korea

\*Chemistry Laboratory, Kyungnam Health Research Institute, Changwon, 641-241, Korea

\*\*Dept. of Chemical Engineering, Chosun Univ., Kwangju, 501-759, Korea

(Received May 30, 1994)

**요 약 :** Acryloylmethylbenzo-15-crown-5 단량체는 4'-hydroxymethylbenzo-15-crown-5와 acryloyl chloride를 반응시켜 합성하였다. Acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 단독중합체와 acrylamide 또는 N-vinyl pyrrolidone과의 공중합체는 AIBN을 개시제로 하여 벤젠용매 하에서 합성하였다. 자유라디칼 반응메카니즘에 의한 acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 단독중합 반응속도는, 벤젠을 용매로 사용하여  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 단독중합시켰을때의 중합속도( $R_p$ )는 단량체 농도  $[M]$ 과 개시제 농도  $[I]$ 에 대하여  $R_p = k_p[M]^{0.89}[I]^{0.47}$ 의 관계를 나타내었다. 이 단량체의 단독중합 총활화에너지는 24.6Kcal/mol이었다. 또한 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)의 열분석도에 의하면,  $420^\circ\text{C}$ 에서 ligand인 pendant benzo-15-crown-5의 분해에 의한 발열피크가 나타났고  $435^\circ\text{C}$  부근에서 단독중합체의 주사슬이 분해됨을 나타냈다. 또한 acryloylmethylbenzo-15-crown-5 단량체, poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)단독중합체 그리고 acrylamide 또는 N-vinyl pyrrolidone과의 공중합체들에 대한 양이온 결합특성을 용매추출법으로 측정 한 결과, 단량체에 비하여 pendant N-group을 포함하고 있는 공중합체들의 추출효과가 훨씬 뛰었다.

**Abstract :** Acryloylmethylbenzo-15-crown-5 monomer was synthesized by reacting 4'-hydroxymethylbenzo-15-crown-5 with acryloyl chloride. The homopolymer of acryloylmethylbenzo-15-crown-5 and its copolymers with acrylamide or N-vinyl pyrrolidone were prepared in benzene by using AIBN as an initiator. From the result of kinetic investigation of the free radical polymerization of acryloyl methylbenzo-15-crown-5 in benzene at  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , a rate equation of  $R_p = k_p[M]^{0.89}[I]^{0.47}$  was obtained. The overall activation energy for the polymerization was found to be 24.6Kcal/mol within the temperature range  $50 \sim 70^\circ\text{C}$ . The DSC and TGA thermograms of poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) showed an exothermic peak for the first degradation of pendant benzo-15-crown-5 as a ligand at about  $420^\circ\text{C}$  and also showed the degradation of main chains of homopolymer at about  $435^\circ\text{C}$ . The cation binding efficiencies of acryloylmethylbenzo-15-crown-5, poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) and copolymers of acrylamide or N-vinyl pyrrolidone were evaluated by the extraction method. The results showed that the copolymers containing pendant N-group were more effective in the extraction of the cation than the corresponding monomer.

**Keywords :** kinetics, vinylbenzo-crown ether.

## 서 론

비닐 화합물들의  $\alpha$ -탄소원자에 선형 또는 고리형의 여러가지 치환기를 갖고 있는 단량체들의 중합반응성과 치환기들의 입체효과 및 그들 중합체의 구조와 특성에 관한 연구<sup>1-3</sup>가 보고되어 있다. Gornick등<sup>4</sup>은 2-butyl acrylate와 2-butyl methacrylate의 단독중합 속도는 AIBN 개시제 하에서 단량체 농도의 1승에 비례하고 개시제 농도의 제곱근에 비례한다고 하였다. 또한 Tsuruta등<sup>5</sup>은 아크릴 산의  $\alpha$ -탄소원자에 여러가지 치환기를 갖는 단량체들의 중합성과 이 치환기들의 입체효과에 대한 체계적인 연구결과를 발표하였고, methyl  $\alpha$ -alkylacrylate와 ethyl  $\alpha$ -benzacrylate의 치환체 효과에서  $\alpha$ -치환체들의 입체효과<sup>6</sup>는 극성 및 공명 효과에 비하여 아주 작다고 하였다. 특히 비닐기에 거대고리 크라운 에테르를 갖고 있는 화합물은 양이온과 선택적으로 착물<sup>7,8</sup>을 형성하므로써 유기용매에 잘 녹지 않는 무기염의 용해도를 증가시켜 반응속도를 크게하거나, 상이동 촉매<sup>9</sup>로 이용되며 또한 생체막에서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  이온들의 운반 원리에 대한 연구<sup>10</sup> 그리고 환경오염에서 야기되는 산업폐수나 중금속등의 분리복합에 대한 연구등<sup>11</sup>에 이용되고 있다. Kopolow등<sup>12</sup>은 비닐기를 갖고 있는 benzo-15-crown-5와 이들의 단독 중합체인 poly(vinyl benzo-15-crown-5)로 picric acid 금속염의 유기용매 추출시, 이온반경이 큰  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  뿐만아니라 이온반경이 작은  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 에 대해서도 크라운 중합체가 단량체보다 추출능력이 크다고 보고하였다. 또한 Smid등<sup>13</sup>은 styrene과 vinyl benzo-15-crown-5의 공중합체를 합성하여 potassium tetraborate염의 존재하에서 아세톤에 용해시켰을 때 공중합체가 단독중합체 보다도 양이온 결합특성이 더 크다고 보고하였다.

본 연구에서는 pendant crown moieties를 포함하고 있는 benzo-15-crown-5의 유도체인 acryloylmethylbenzo-15-crown-5를 합성하였으며, 이들을 단독 중합시킨 poly(acryloylmethylbenzo-

15-crown-5) 중합체와 acrylamide 또는 N-vinyl pyrrolidone를 acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 공중합시킨 공중합체를 합성하였다. 또한 거대고리 치환체를 포함하고 있는 acryloylmethylbenzo-15-crown-5 단량체의 중합속도론을 자유라디칼 메커니즘에 의해 검토하였으며, 단독 중합체인 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) 그리고 acrylamide 또는 N-vinyl pyrrolidone을 단량체와 공중합시킨 공중합체들의 cation-binding 특성을 용매추출법으로 측정하였다. 또한 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) 중합체에 대한 열특성을 열분석기로 분석하여 열적성질이 우수하고 금속이온을 선택적으로 추출할 수 있는 크라운 비닐화합물에 대하여 고찰하였다.

## 실 험

**시 약.** Acryloyl chloride, tetraethylene glycol, 3,4-dihydroxybenzaldehyde는 Aldrich제를 사용하였고, AIBN은 Merck제 특급시약으로 chloroform에서 재결정하였다. Comonomer로 사용한 N-vinyl pyrrolidone은 Merck제 특급시약으로 질소기류하에서 감압증류<sup>14,15</sup> 하였고, acrylamide는 chloroform-benzene(2:1 by vol.) 혼합용액으로 정제하여 사용하였다.  $\text{NaClO}_4$ 와  $\text{KClO}_4$ 는 Merck제로서 재결정한 후 120°C에서 3시간 이상 진공건조하여 사용하였다. Methanol, chloroform 등의 특급시약은 분자체(molecular sieve)를 넣어 보관 사용하였으며, thionyl chloride, dichloromethane, 기타 단량체 합성, 단독중합체 및 공중합체의 합성과 정제등에 사용한 모든 시약들은 정제하지 않고 사용하였다. 증류수는 Toyo Aquarius GS100 자동 탈 이온수 제조기에서 정제된 것을 사용하였다. 관 크로마토그래피용 aluminum oxide(activated neutral)는 Aldrich사 150 mesh(58Å)를 사용하였다.

**기 기.** 핵자기 공명분광기는 Bruker사  $^1\text{H}$ -NMR Spectrophotometer를, 적외선 분광기는 Hitachi

270-50 IR Spectrophotometer를, DSC 및 TGA는 Mettler TA300 System을, 분자량 측정은 Waters GPC-150C를, 용액의 이온 농도는 Perkin-Elmer Model 2380의 Atomic Absorption Spectrophotometer를 사용하였다.

### Vinyl Benzo-Crown Ether Derivatives의 합성.

**4'-Formylbenzo-15-crown-5의 합성<sup>16</sup>**: 3,4-dihydroxybenzaldehyde(6.9g, 0.05mole)를 n-butanol(250ml)에 30분간 질소가스를 통과시키면서 녹인 후, 수산화나트륨(4.1g, 0.1mole)과 물(6.1ml)의 혼합용액을 가하였다. 반응온도를 102~105℃로 유지시키면서 1,11-dichloro-3,6,9-trioxundecane(11.5g, 0.05mole)을 15분 동안 적가한 다음, 24시간 동안 환류시켰다. 반응온도를 실온까지 내리고, 진한 염산용액으로 산성화시킨 후 여과하여, 그 여과액을 회전식 감압증발기로 농축시키고 메탄올로 농축액을 씻어준 다음 다시 여과하였다. 여과액을 회전 감압증발기로 농축시킨 후 클로로포름으로 씻고 여과시킨 다음 여과액의 용매를 제거하였다. 생성된 오일상의 생성물을 뜨거운 헵탄으로 추출하고 에틸에테르로 재결정하여 흰색의 결정체인 4'-formylbenzo-15-crown-5를 얻었다. 이 때 수득율은 25%이었으며, 녹는점은 77~78℃ (문헌치 78~79℃)<sup>16</sup>였다.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3150~3050(Arom., C-H), 2930~2850(Aliph., C-H), 2900~2700(Alde., C-H), 1690( $\text{C}=\text{O}$ ), 1140(C-O).  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.6~4.4(m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.95~7.5(m, 3H,  $-\text{CH}-$ ), 10(s, 1,  $-\text{CHO}$ ).

**4'-Hydroxymethylbenzo-15-crown-5의 합성<sup>17</sup>**: 4'-formylbenzo-15-crown-5(10g, 0.03mole), 에탄올(250ml),  $\text{NaBH}_4$ (1.5g, 0.04mole)를 혼합하여 실온에서 24시간 반응시킨 후, 25% acetic acid로 중화시키고 그 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물에 무수 황산나트륨을 첨가 해서 수분을 제거시키고 클로로포름 용매를 회전식 감압증발기로 날려 보낸 후, 생성된 잔류 오일상을 에

틸에테르로 재결정하여 4'-hydroxymethylbenzo-15-crown-5를 얻었다. 이 때 수득율은 50% 이었다.

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3300~3500( $-\text{OH}$ ), 2930~2850(Aliph., C-H), 1140(C-O).  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.6~4.4(m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7.2~6.9(m, 3H,  $-\text{CH}-$ ), 4.9(q, 1,  $-\text{CO}-\text{CH}_2$ ), 2.64 (s, 1,  $-\text{OH}$ ).

### Acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 합성:

4'-hydroxymethylbenzo-15-crown-5(2g, 0.006 mole), dry THF(25ml), triethylamine(1g, 0.01 mole)을 혼합한 용액에 THF(25ml)로 희석시킨 acryloyl chloride(1g, 0.01mole)를 한방울씩 30분간 떨어뜨린 후, 실온에서 2시간 반응시킨 다음 35~40℃에서 1시간 반응시켰다. 온도를 실온으로 내린 후 여과하여 염을 제거하고 여액을 회전식 감압증발기를 이용하여 용매를 제거하면 오일상의 잔류물이 남는다. 이것을 클로로포름에 녹인 후 미량의 잔류 염을 제거하기 위하여 물로 씻었다. 클로로포름 층에 포함된 수분을 무수 황산나트륨으로 제거하고 용액을 회전식 감압증발기로 증발시킨 후, 생성된 오일상의 생성물을 에틸에테르-에틸알코올(95:5, V/V) 용리액을 사용하여 알루미늄옥사이드 칼럼으로 분리하여 백색 결정의 acryloylmethylbenzo-15-crown-5(AMB 15-Crown-5)를 얻었다. 수득율은 15% 이었으며, 녹는점은 58~60℃ 였다.

IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3150~3050(Arom., C-H), 3000~2850(Aliph., C-H), 1730( $\text{C}=\text{O}$ ), 1640( $\text{C}=\text{C}$  of vinyl), 1140(C-O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 6.90~7.50(m, 3H,  $-\text{CH}-$ ), 6.40~5.60(m, 3H of vinyl), 5.00(q, 1,  $-\text{CO}-\text{CH}_2$ ), 3.60~4.40(m, 16H,  $-\text{CH}_2$ ).

**중 합.** Acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 자유라디칼 중합. 일정량의 acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 개시제인 AIBN을 벤젠 용매에 녹여 10ml Pyrex 중합관에 넣고 degassing하여  $\text{N}_2$  가스로 치환시킨 다음 중합관을  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 항온조에 넣어 실험조건에 따라 중합반응시켰다. 중합

관을 얼음물로 냉각시키고 hydroquinone용액(0.01M)을 2ml 가하여 중합을 중지시켰다. 반응 용액에 단독중합체의 침전제인 n-hexane을 충분히 가고 원심분리기(RPM : 3000)로 분리한 후, 그 침전물을 벤젠에 다시 녹이고 재침전시켜 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이와같이 처리하여 얻은 단독중합체를 진공건조기(50°C,  $10^{-2}$  mmHg)로 24시간 이상 건조하여 Microbalance에서 잰 무게로 부터 중합변환율을 구하였다. 중합 반응속도에 대한 단량체 및 개시제 농도의 영향을 검토하기 위하여 일정한 온도에서 중합시켰을 때의 그 중합변환율은 대략 5% 이었다.

IR (KBr  $\text{Cm}^{-1}$ ): 3150~3050(Arom., C-H), 3000~2850(Alip., C-H), 1730(C=O), 1600~1460(C=C), 1140(C-O).  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)^*)$  : 7.20~6.70(m, 3H, Ar), 5.20~4.80(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.40~3.20(brm, 16H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-).

<sup>\*)</sup> Proton numbers with respect to monomer unit.

#### 공중합.

**Acryloylmethylbenzo-15-Crown-5와 Acrylamide의 공중합**: 일정량의 acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 정제된 acrylamide를 methanol에 녹이고 단량체의 0.02mole%에 해당하는 AIBN을 가하여 60±0.1°C에서 36시간 공중합시켰다. 공중합 반응을 정지시키기 위하여 얼음물로 냉각시키고 hydroquinone용액(0.01 M)을 가한 다음, 공중합체의 침전제인 petroleum ether와 n-hexane(1:1, V/V)을 충분히 가하여 중합관내의 공중합체를 침전시켰다. 또 미반응된 단량체들을 제거하기 위하여 침전된 중합체를 원심분리(RPM : 3000)하고 methanol에 다시 녹여 재침전시키고 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이 때 정제된 공중합체를 진공건조기(50°C,  $10^{-2}$  mmHg)로 일정한 무게가 될 때까지 24시간 이상 건조하여 Microbalance에서 잰 무게로 부터 중합변환율을 구하였다.

IR (KBr  $\text{Cm}^{-1}$ ): 3150~3050 (Arom., C-H), 3000~2850(Alip., C-H), 1725(C=O), 1670(C

=O), 1140(C-O).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)^*)$ : 7.70~7.40(m, 2H, -CONH<sub>2</sub>), 6.90~6.60(m, 3H, Ar), 5.20~4.80(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 4.30~2.80(brm, 16H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-).

<sup>\*)</sup> Proton numbers with respect to monomer unit.

**Acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 N-Vinyl Pyrrolidone의 공중합**. 일정량의 acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 감압 증류된 n-vinyl pyrrolidone을 벤젠 용매에 녹이고 단량체의 0.02mole%에 해당하는 AIBN을 가하여 60±0.1°C에서 36시간 공중합시켰다. 공중합 반응을 정지시키기 위하여 얼음물로 냉각시키고 hydroquinone용액(0.01 M)을 가한 다음, 공중합체의 침전제인 petroleum ether를 충분히 가하여 중합관내의 공중합체를 침전시켰다. 또한 미반응된 단량체들을 제거하기 위하여 침전된 중합체를 원심분리(RPM:3000)하고 벤젠에 다시 녹여 재침전시키고 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이렇게하여 얻은 공중합체를 진공건조기로 일정한 무게가 될 때까지 24시간 이상 건조하여 Microbalance에서 잰 무게로 부터 중합변환율을 구하였다

IR (KBr  $\text{Cm}^{-1}$ ): 3150~3050(Arom., C-H), 3000~2850(Alip., C-H), 1725(C=O), 1670(C=O), 1140(C-O).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)^*)$ : 7.20~6.70(m, 3H, Ar), 5.20~4.80(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.60~3.30(brm, 16H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1.80~1.20(brm, 6H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO-).

<sup>\*)</sup> Proton numbers with respect to monomer unit.

**Poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)의 열적성질**. acryloylmethylbenzo-15-crown-5 단독중합체의 열적성질을 고찰하기 위하여 DSC, 및 TGA/DTG를 이용하여, -30°C로부터 800°C 사이에서 측정한 열분석도로 중합체의 열적성질을 검토하였다.

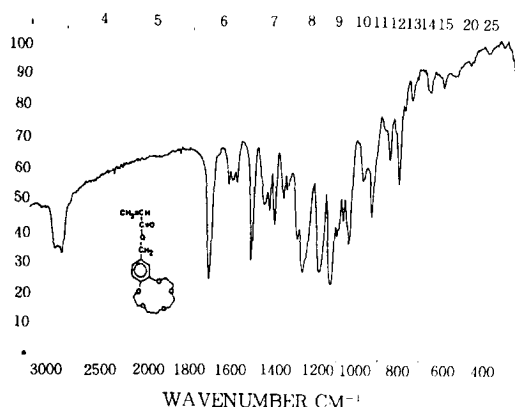
**추출(Extraction).** 크라운 에테르( $5 \times 10^{-4}$  M)를 포함한 dichloromethane의 유기층과 알칼리 금속 과염소산염을 포함한 수용액층 사이에서 과염소산염을 추출하기 위하여, 두 상(phase)에서 같은 양(10ml)을 취하여  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 일정하게 흔들어 주고, 상을 분리하기 위하여 30분간 원심분리 한 후 수용액층의 이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )의 농도를 원자 흡수분광기로 측정하였다. 수용액층에서 분리해낸 이온의 농도 수율, f는 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$f = \frac{[\text{Co}] - [\text{C}]}{[\text{C}_0]} \times 100$$

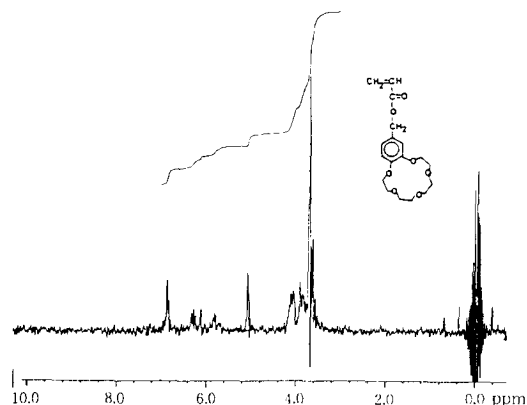
$[\text{C}_0]$ ,  $[\text{C}]$ 는 수용액층에서 추출전, 후의 과염소산염의 농도이다.

## 결과 및 고찰

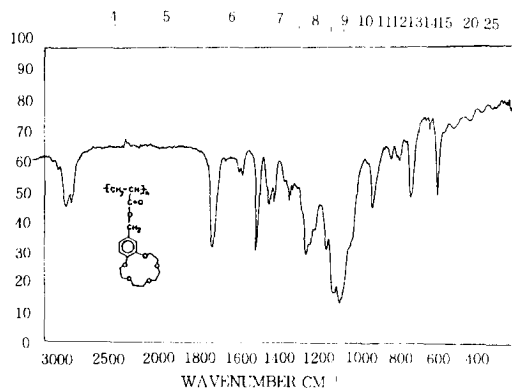
**Acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 합성.** 4'-hydroxymethylbenzo-15-crown-5와 acryloyl chloride를 THF 용매하에서 축합반응시켜 흰색 결정의 생성물을 얻었다. 이 때 수득율은 15% 이었으며 녹는점은  $58 \sim 60^\circ\text{C}$ 였다. 생성물의 구조를 적외선 및  $^1\text{H}$ -핵자기공명 분광기로 확인하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 적외선 스펙트럼에서는 1640



**Fig. 1.** IR spectrum of acryloylmethylbenzo-15-crown-5.



**Fig. 2.** NMR spectrum of acryloylmethylbenzo-15-crown-5.



**Fig. 3.** IR spectrum of poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)(neat).

$\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{C}=\text{C}$  비닐기,  $3150\text{cm}^{-1}$ 에서 벤젠고리,  $1140\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{C}-\text{O}-$  피아크를 확인할 수 있었으며,  $^1\text{H}$ -핵자기공명 스펙트럼에서는  $\delta 3.6 \sim 4.4$  사이에서  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 메틸렌 양성자 피이크,  $\delta 6.8 \sim 7.0$  사이에서 벤젠고리의 양성자 피이크,  $\delta 5.6 \sim 6.4$  사이에서  $\text{C}=\text{C}$  비닐기의 양성자 피이크가 발견됨으로서 생성물을 확인할 수 있었다.

**Acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 중합.** Acryloylmethylbenzo-15-crown-5를 AIBN 개시제로 벤젠 용매하에서 자유라디칼 중합시켜 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)를 얻었다. 이 때 얻은 단독중합체의 구조를 적외선 분광기로 확인하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 적

외선 스펙트럼에서는  $1630\text{cm}^{-1}$  부근에서 비닐기의 흡수피이크가 사라지고 없음을 볼 수 있었다.

**Acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 Acrylamide 및 N-Vinyl Pyrrolidone의 공중합.** Acryloyl methylbenzo-15-crown-5와 N-group을 포함하고 있는 acrylamide 그리고 N-vinyl pyrrolidone을 AIBN 개시제로 자유라디칼 공중합시켜 공중합체를 얻었다. 이들 공중합체의 구조를 적외선 분광기로 확인하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 acrylamide 공중합체의 적외선 스펙트럼에서는  $3400\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H 피이크,  $1670\text{cm}^{-1}$ 에서 amide group에 의한  $\text{C}=\text{O}$  피이크와

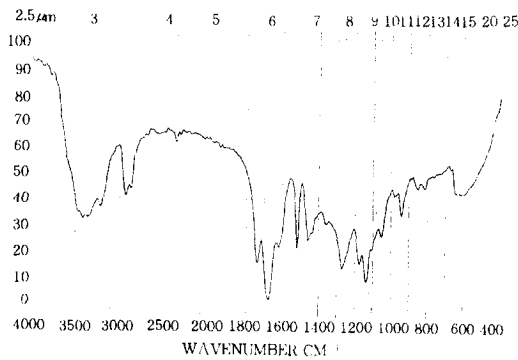


Fig. 4. IR spectrum of copolymer(acrylamide/acryloylmethylbenzo-15-crown-5).

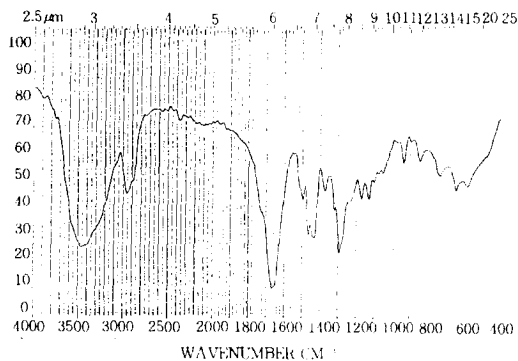


Fig. 5. IR spectrum of copolymer(N-vinyl pyrrolidone/acryloylmethylbenzo-15-crown-5).

$1725\text{cm}^{-1}$ 에서 carboxylic group에 의한  $\text{C}=\text{O}$  피이크,  $1600\sim 1460\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic group에 의한  $\text{C}=\text{C}$  흡수 피이크를 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 5에 나타난 acryloylmethylbenzo-15-crown-5와 N-vinyl pyrrolidone 공중합체의 적외선 스펙트럼에서는 amide와 carboxylic group에 의한  $\text{C}=\text{O}$  흡수 피이크가  $1670$ 과  $1725\text{cm}^{-1}$ 에서 중복되어 나타났고,  $1600\sim 1460\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic group에 의한 흡수 피이크를 확인할 수 있었다.

**단량체와 개시제의 농도가 중합속도에 미치는 영향.** 벤젠용액 중에서 acryloylmethylbenzo-15-crown-5를 자유라디칼 단독중합시킬 때, 단량체 농도에 대한 중합속도의 영향을 알아보기 위해서 개시제인 AIBN의 농도를  $8.44 \times 10^{-3}\text{ M}$ 로 유지시키고 acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 농도를  $4.16 \times 10^{-2}$ 에서  $3.3 \times 10^{-1}\text{ M}$  범위로 변화시키면서  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 반응시켰을 때 5% 정도의 낮은 중합변환율을 얻기 위하여 반응시간을 조절하였다. 반응시간에 대한 중합변환율을 최소사승법으로 처리하여 얻은 직선의 기울기로 부터 중합 개시속도  $R_p$ 를 구한 다음 그 대수값과 단량체 농도의 대수값을 plot하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 때 얻은 반응차수는 0.89이었다. 또한 개시제의 농도가 중합속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 단량체의 농도를  $4.16 \times 10^{-2}\text{ M}$ 로 고정시키고 AIBN의 농도를  $2.11 \times 10^{-3}\text{ M}$ 에서  $1.68 \times 10^{-2}\text{ M}$ 의 범위로 변

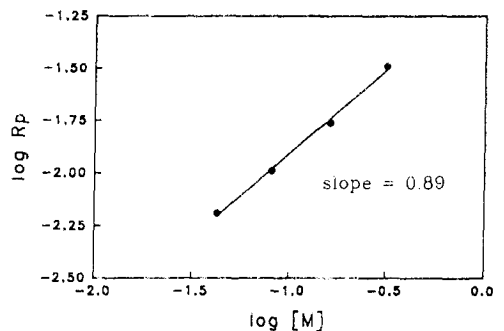


Fig. 6. Relationship between homopolymerization rate and monomer concentration.

화시키면서 반응시켰다. 반응시간에 대한 중합변환율을 최소자승법으로 처리하여 얻은 직선의 기울기로 부터 중합 개시속도  $R_p$ 를 구하고, 그 대수값과 개시제 농도의 대수값을 plot하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 때 얻은 직선의 기울기는 0.47 이었다. 따라서 acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 자유라디칼 중합속도는 단량체의 농도  $[M]$ 과 개시제의 농도  $[I]$ 에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = K_p[M]^{0.89} [I]^{0.47}$$

본 실험 조건에서 acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 자유라디칼 중합속도는 벤젠을 용매로 사용할 때 단량체 농도의 0.89승에 비례하고 개시제 농도의 0.46승에 비례한다. 이 때 분해된 개시제의 라디칼들은 모두 중합반응에 기여한다는 가정<sup>18,19</sup> ( $f=1$ )하에서  $k_p=K_p(fk_d/k_t)^{1/2}$ 와 같은 근사값을 취하여 반응속도론을 논의하였다. Ordian<sup>20</sup>과 Schulz<sup>21</sup>에 의하면 중합속도가  $[I]$ 의 0.5승보다 더 큰 값을 갖게되는 이유는, 중합율이 증가함과 동시에 반응계의 점도가 증가되는 Trommsdorff effect가 생기기 때문이라고 하였다. 그러나 acryloylmethylbenzo-15-crown-5는 crown ether와 같은 거대고리 치환기를 갖고 있으므로, 이 단량체의 라디칼들이 단분자 종결 또는 연쇄이동에 의해 종결반응되기 용이하므로 중합속도가  $[I]$ 의 0.5승보다 낮은 값을 갖는다고 볼 수 있다.

**단독중합 활성화에너지.** 자유라디칼 중합반응에 대한 총괄활성화 에너지를 구하기 위하여 중합온도에 따른 중합속도의 변환율을 측정하였다. 단량체와 AIBN의 농도를  $8.32 \times 10^{-2}$  M과  $4.2 \times 10^{-3}$  M로 하고 벤젠을 용매로  $50.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 와  $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  사이의 온도범위에서 중합반응시켰다. 반응시간에 대한 변환율을 최소자승법으로 처리하여 얻은 직선의 기울기로 부터 중합속도  $R_p$ 를 구하고, 그 대수값을  $1/T$ 에 대해 plot하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 때 직선의 기울기는  $5.37 \times 10^3$ 으로 Arrhenius 식으로 계산한 총괄 활성화에너지는 24.6 Kcal/mol이었다. Tsuruta등<sup>5</sup>과 Sugiyama등<sup>22</sup>은

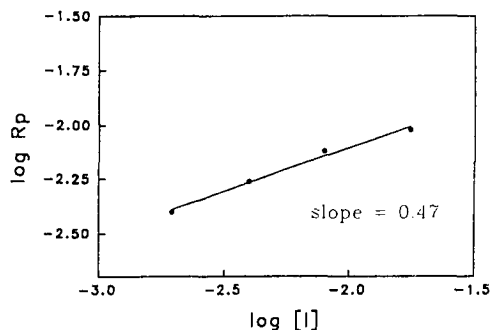


Fig. 7. Relationship between homopolymerization rate and initiator concentration.

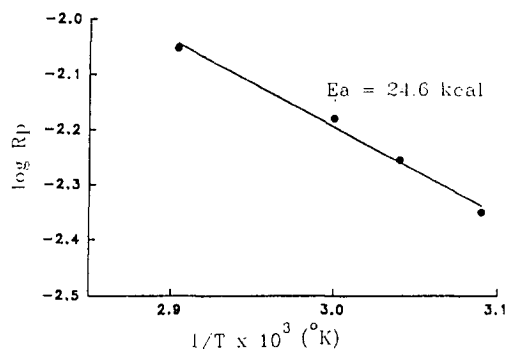


Fig. 8. Determination of  $E_a$  for the homopolymerization of acryloylmethylbenzo-15-crown-5.

아크릴산 유도체인 methyl methacrylate를 AIBN 촉매하에서 라디칼 단독중합시켰을 때 총괄 활성화에너지는 19.8Kcal/mol로 보고하였는데, 본 연구에서 사용한 acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 총괄 활성화에너지는 24.6Kcal/mol로 그 결과보다 훨씬 높은 값을 나타내었다. 그 이유는 pendant group인 거대고리 crown ether의 입체장애에 기인한다고 본다.

**Poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) 단독중합체의 열적성질과 평균분자량.** THF를 용매로 하여 1ml/min의 유속하에서 GPC로 측정된 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)의 수평균분자량은  $1.0 \times 10^4$ 이었다. 또한 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)의 열적성질을 DSC

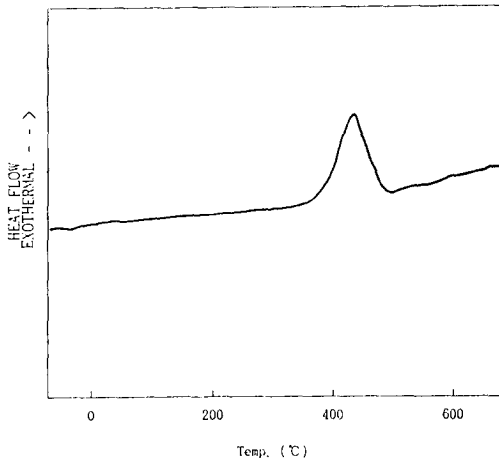


Fig. 9. DSC thermogram of poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5).

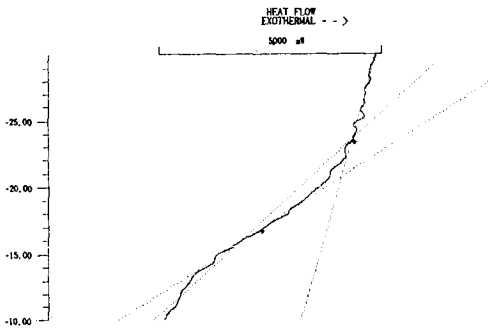
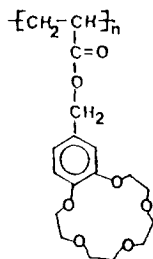


Fig. 10. Thermogram for glass transition of poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5).

(Mettler TA-3000) 와 TGA로 측정하였을 때의 DSC,  $T_g$  및 TGA/DTG의 열분석도를 Fig. 9, Fig. 10 그리고 Fig. 11에 나타내었다. 구조는 아래 Scheme 1과 같다.



Scheme 1.

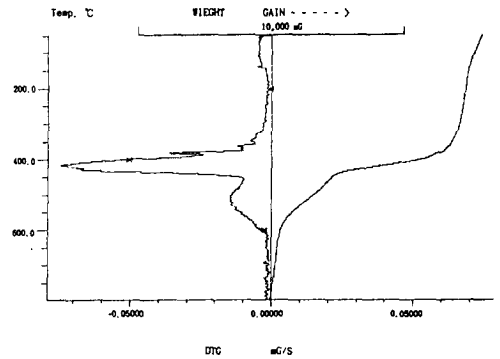
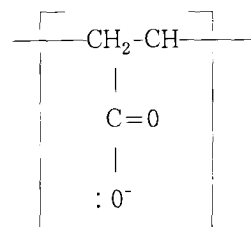


Fig. 11. TGA and DTG thermogram of poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5).

Fig. 9 및 Fig. 10에 나타낸 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)의 열분석도를 보면, 10 K/min의 승온속도로 측정된 단독중합체의 유리전이온도( $T_g$ )는  $-22^\circ\text{C}$ 로 나타났고(Fig. 10), 또한  $420^\circ\text{C}$  부근에서 일차분해에 의한 발열피크(Fig. 9)가 나타났다. 그리고 TGA 및 DTG의 결과(Fig. 11)에서, 온도상승에 따른 무게감소 즉 열중량분석 결과와 초당감량속도(mg/s)를 나타내는 DTG의 열분석 결과를 보면,  $420^\circ\text{C}$  부근에서의 무게 감소가 대략 78%로서 무게 감량을 고려해 볼 때 pendant benzo-15-crown-5(단량체에 대한 무게 비:79%)가 가장 빠른 속도로 분해되었음을 알 수 있다.  $435^\circ\text{C}$ 에서 또다른 감량속도를 나타내는데 이는 pendant 일부와 주사슬의 분해로 생각되며  $620^\circ\text{C}$ 에서 최종적으로 char만이 남게된다. 따라서 Fig. 11의 TGA와 DTG의 열분석도를 분석해 볼 때, 단독중합체 내의 두 단량체 사이에서 methylbenzo-15-crown-5 (단량체에 대한 무게의 비:79%)가 분해되면서 생긴



**Table 1.** Extraction of Alkali Metal Perchlorate by Monomer, Homopolymer, Copolymer(1)\* and Copolymer(2)\* into the Methylene Chloride Phase

| Crown<br>Metal ion | Extraction yield(%) |                  |                    |                    |
|--------------------|---------------------|------------------|--------------------|--------------------|
|                    | Mono-<br>mer        | Homo-<br>polymer | Copoly-<br>mer(1)* | Copoly-<br>mer(2)* |
| Na <sup>+</sup>    | 8.5                 | 40.0             | 74.9               | 91.2               |
| K <sup>+</sup>     | 20.5                | 80.2             | 80.2               | 98.6               |

Copolymer(1)\* : Acryloyl methyl benzo-15-crown-5와 acrylamide의 공중합체.

Copolymer(2)\* : Acryloyl methyl benzo-15-crown-5와 N-vinyl pyrrolidone의 공중합체.

와 같은 음이온이 이웃 단량체의 carbonyl기를 공격할 경우, anhydride와 ether compound가 형성될 것이 예상된다. 이와같은 열분해에 의한 무수물 형성에 관한 연구결과를 Ueda<sup>23</sup>와 Diab<sup>24</sup>등이 보고한 바 있다.

**금속이온 추출효과:** 크라운 에테르( $5 \times 10^{-4}$  M)를 포함하고 있는 메틸렌 클로라이드의 유기층과 알칼리금속 과염소산염을 포함하고 있는 수용액층 사이에서 추출해낸 금속이온의 농도 수율에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 결과를 보면 모든 경우에서 중합체가 단량체보다 추출효과가 큼을 볼 수 있다. 이러한 결과는 리간드-리간드 간의 상호작용에 의해 양이온을 감싸므로서 중합체가 단량체보다 추출효과가 뛰어난 것으로 생각된다. 특히 pendant N-group을 포함하고 있는 acrylamide와의 공중합체(1)와 N-vinyl pyrrolidone과의 공중합체(2)의 추출효과가 단량체 보다 더욱 뛰어난 것을 볼 수 있다. 결과적으로 금속이온의 추출효과는 단량체 보다는 단독중합체가 우수하고, 더욱이 공중합체의 추출효과가 아주 뛰어나 있음을 알 수 있었다.

## 결 론

본 연구에서는 pendant crown ether moieties를

포함하고 있는 새로운 acryloylmethylbenzo-15-crown-5 단량체를 합성하였고 또한 이의 단독중합체와 acrylamide 또는 N-vinyl pyrrolidone과의 공중합체를 AIBN을 개시제로 하여 benzene용매 하에서 합성하였다. 그리고 자유라디칼 메커니즘에 의한 acryloylmethylbenzo-15-crown-5의 단독중합 반응속도와 단독중합체 및 공중합체들의 특성에 관하여 연구하였다.

acryloylmethylbenzo-15-crown-5를 benzene 용매 하에서 자유라디칼 중합반응시킬 때의 단독중합속도( $R_p$ )는 단량체 농도[M]과 개시제 농도[I]에 대하여  $R_p = K_p [M]^{0.89} [I]^{0.47}$ 의 관계를 나타내었다. 또한 이 단독중합 반응에 대한 총괄활성화 에너지는 24.6Kcal/mol로서  $\alpha$ -탄소원자에 비교적 작은 치환기를 갖고 있는 아크릴산들의 활성화에너지 보다 높은 값을 나타내었다.

acryloylmethylbenzo-15-crown-5 단량체와 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) 단독중합체 및 acrylamide 또는 N-vinyl pyrrolidone과의 공중합체들의 양이온( $Na^+$ ,  $K^+$ ) 추출효과를 비교하여 볼 때, 단량체 보다는 중합체들의 금속이온 추출효과가 4~5배 정도 컸다. 또한 단독중합체와 공중합체들의 금속이온 추출효과를 비교하면, pendant N-group의 리간드를 포함하고 있는 공중합체들의 추출효과가 우수함을 알 수 있었다.

poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) 단독중합체는 주로 비결정질체로서 열안정성이 일반적인 유기고분자보다 매우 커서, 420℃ 부근에서 pendant benzo-15-crown-5의 일차분해 반응이 일어났고 435℃에서 pendant 일부와 주사슬의 분해반응이 일어났다. 이와같은 결과를 볼 때, pendant benzo-15-crown-5를 포함하고 있는 중합체들은 열안정성이 우수하며 금속이온을 선택적으로 추출할 수 있는 중합체라고 볼 수 있다.

**감사의 글 :** 이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 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. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
8. R. M. Izatt and J. J. Christensen, "Synthetic Multidentate Macro-cyclic Comp.", Acad., Press. New York, N. Y. 1979.
9. D. J. San and H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024 (1972).
10. J. D. Lamb, J. J. Christensen, and R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6820 (1980).
11. D. J. Cram and nJ. M. Cram, *Science*, **183**, 803 (1972).
12. S. Kopolow, T. E. Hogen, and J. Smid, *Macromol.*, **6**, 133 (1973).
13. S. C. Shah and J. Smid, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2023 (1976).
14. E. R. Blout and W. P. Hohenstein, "Monomer", p. 35-45, Interscience Pub., N. Y., 1949.
15. S. Ponratnam and S. L. Kapur, *Makromol. Chem.*, **178**, 1029 (1977).
16. J. Smid, B. El Haj, and R. Sinta, *Org. Prep. Proc., Int.*, **8**, 193 (1976).
17. A. J. Varma and J. Smid, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1573 (1979).
18. T. Otsu and H. Tanaka, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2605 (1975).
19. K. J. Parth and N. Philippovich, *Macromol. Sci.-Chem.*, **A11**, 1319 (1977).
20. G. Ordian, "Principles of Polymerization", p. 179, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1970.
21. G. V. Schulz and G. Haborth, *Makromol. Chem.*, **1**, 106 (1948).
22. K. Sugiyama and S. W. Lee, *Makromol. Chem.*, **178**, 421 (1977).
23. M. Ueda and C. U. Pittuman, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3177 (1986).
24. M. A. Diab, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3249 (1983).