

## NaBH<sub>4</sub>-전이금속 할로겐화합물에 의한 MMA의 중합

백경수 · 서길수 · 최삼권

한국 과학원 화학과

(1980년 3월 31일 접수)

## Polymerization of MMA by the Reagent NaBH<sub>4</sub>-Transition Metal Halide

K. S. Paik, G. S. Sur and S. K. Choi

*Department of Chemistry  
Korea Advanced Institute of Science*

(Received May 31, 1980)

**요약 :** NaBH<sub>4</sub>와 NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> 혼합물을 개시제로 하여 diglyme 용매중에서 methyl methacrylate를 중합하고 중합시간과 중합온도 및 개시제의 농도에 따른 중합변환율과 분자량변화, 중합속도식, 겔보기 총활성화 에너지 및 최대수율을 제공하는 임계농도비 [CoCl<sub>2</sub>]/[NaBH<sub>4</sub>]를 측정하였다. 혼합촉매를 이용하여 styrene 과의 공중합을 실시하고 또한 단일 중합체의 tacticity를 조사하였으며 끝으로 얻어진 결과들을 종합하여 단일중합반응 기구에 대해 고찰하였다.

**Abstract:** Using NaBH<sub>4</sub>-diglyme and NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub>-diglyme systems methyl methacrylate (MMA) was polymerized alone and copolymerized with styrene.

The overall activation energy of the homopolymerization reaction was found to be 11.25 kcal/mol. The change of percent conversion and the number average molecular weight was studied in various conditions with time, temperature and concentration.

The comonomer reactivity ratio of MMA (M<sub>1</sub>) and styrene (M<sub>2</sub>) was found as  $r_1=0.49$ ,  $r_2=0.76$  respectively by Fineman-Ross equation.

The tacticity of PMMA was heterotactic in NaBH<sub>4</sub>-diglyme system and syndiotactic in NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub>-diglyme system.

From above results, the mechanism of polymerization was discussed and concluded that in NaBH<sub>4</sub> system the polymerization was proceeded through the interaction between monomer and catalyst and in NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> system that was initiated through radical mechanism.

### 1. 서 론

올레핀계 단량체의 중합반응에서 발생하는 입체이성질체에 관한 연구는 1932년 Staudinger<sup>1</sup>

에 의하여 시작되었다. 1950년대에 Ziegler<sup>2</sup> 와 Natta<sup>3,4</sup>가 입체 규칙적인 고분자의 합성방법을 발표한 이래로 올레핀계 고분자의 입체특이성에 관하여 많은 연구가 있었다. 그러나 극성 단량

체에 관한 연구는 단량체 작용기들의 복합적인 작용에 의한 촉매의 활성자리를 규명하기가 용이하지 않아 많은 문제를 안고 있다<sup>5</sup>. 그 예로서 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 극성 단량체를 중합시킬 경우에는 촉매가 단량체나 중합체 사이에 부반응을 일으키므로 다른 착화제 (complexing agent)로써 에테르나 삼차 아민<sup>6</sup>을 사용해야 한다.

MMA는 라디칼 개시제에 의하여 60°C에서 중합되었을 경우 syndiotactic 구조의 분율이 0.76이며<sup>7</sup>, LiAlH<sub>4</sub>를 개시제로 사용하였을 경우에는 isotactic 구조가 0.80으로 발표되었다<sup>8</sup>.

본 연구에서는 NaBH<sub>4</sub>와 NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub>의 두가지를 촉매제로 사용하여 MMA를 중합시키고 촉매의 영향을 조사하여 보았다.

## 2. 실험재료 및 실험방법

### 2-1. 실험재료

단량체인 MMA (일본 와코순약, 시약특급)와 styrene (일본칸토, 시약특급)에 포함되어 있는 중합금지제는 완전히 제거하여<sup>9</sup> 냉장고에 보관하여 사용하였다. 개시제인 NaBH<sub>4</sub>는 재결정<sup>10</sup>하였고, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O는 재결정한 후 진공상태에서 무수상태로 건조시킨 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 중합시 용매로는 diglyme (Eastman, 시약특급)의 물을 완전히 제거한 후 사용하였고, 용매추출시 용매와 비용매로 벤젠과 메탄올을 사용하였다. 벤젠 (일본칸토, 시약특급)을 점도 측정시 용매로 사용하였고, CDCl<sub>3</sub> (일본칸토, 시약특급)을 핵자기공명스펙트럼 측정시 용매로 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

MMA의 단일중합은 단량체 4ml를 넣은 앰플에 일정량의 촉매를 녹인 diglyme 용액 4ml를 넣은 후, 액체 질소 속에서 진공펌프로 degas시켜 바로 밀봉하여 항온조 속에 넣어 반응시켰다. 일정시간동안 반응시킨후 중량법으로 중합변환율을 측정하였다.

MMA와 styrene의 공중합도 단일중합과 같은 방법으로 실험하였으며 단량체의 주입량을 조절

하였다.

점도측정법에 의하여 분자량을 측정하였으며<sup>11</sup>, 분자량  $\bar{M}_n$ 은 다음식으로부터 구하였다<sup>12</sup>.

$$[\eta] = 5.5 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.76}$$

적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer 267을 사용하여 측정하였으며 핵자기공명스펙트럼은 60 MHz Varian T-60A를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. NaBH<sub>4</sub>와 CoCl<sub>2</sub>가 중합변환율에 미치는 전반적인 경향

Fig. 1에서 보면 CoCl<sub>2</sub>가 조촉매로 사용되었을 경우에 중합변환율의 증가가 급격하므로 중합개시제로서의 역할이 훨씬 향상됨을 알수 있었다.

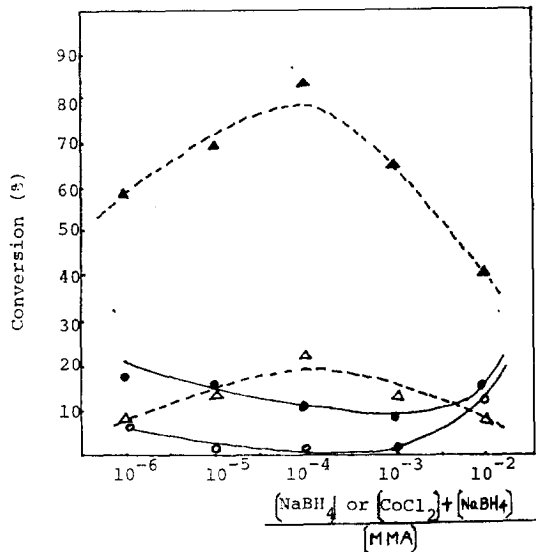


Figure 1. Relationship between conversion (%) and concentration of initiators for the polymerization of MMA in diglyme at 50°C.

| notation | initiator                              | polymerization time |
|----------|----------------------------------------|---------------------|
| ○        | NaBH <sub>4</sub>                      | 5 hours             |
| ●        | NaBH <sub>4</sub>                      | 17                  |
| △        | NaBH <sub>4</sub> -CoCl <sub>2</sub> * | 5                   |
| ▲        | NaBH <sub>4</sub> -CoCl <sub>2</sub> * | 17                  |

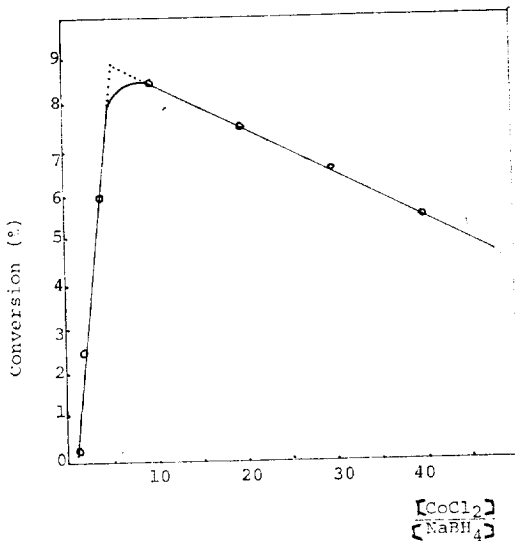
\*[NaBH<sub>4</sub>] = [CoCl<sub>2</sub>]

\*[MMA] = 4.7 mol/l

일반적으로 개시제의 농도가 증가하면 중합속도가 증가하게 된다.  $\text{NaBH}_4$ 만을 사용하였을 경우  $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 의 농도비에서는  $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 보다 오히려 낮은 중합변환율이 나타난 반면에  $10^{-2}$ 의 높은 농도에서는 다시 중합 변환율이 높아졌다. 이는 전자의 경우에는 개시제에 의한 단량체의 환원이 시작되기 때문이고, 후자의 경우에는 환원반응보다 중합반응이 우세하여 낮은 분자량의 중합체가 많이 생기기 때문이다.  $\text{NaBH}_4$ - $\text{CoCl}_2$ -diglyme 계에서는  $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 의 범위에서 중합 변환율이 증가한 반면에  $10^{-4}$  이상에서는 반대로 크게 떨어짐을 보여준다. 이는  $\text{CoCl}_2$ 가 반응 메커니즘에 크게 작용하여 농도 변화에 따라 개시단계와 종결단계에 각각 영향을 줄 수 있기 때문이다.

### 3-2. 임계농도비의 결정

가장 좋은 중합변환율을 나타내는 임계농도를 구하기 위하여  $[\text{CoCl}_2]/[\text{MMA}]$ 을  $5.0 \times 10^{-4}$ 으로 고정 한 후  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4]$ 를 변화시켜  $50^\circ\text{C}$ 에서 1.5시간 동안 반응시킨 후 중합변환율을 얻어



**Figure 2.** Relationship between conversion (%) and the molar ratio of  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4]$  for the polymerization of MMA in diglyme at  $50^\circ\text{C}$ . Polymerization time : 1.5 hours  $[\text{CoCl}_2]/[\text{MMA}] = 5.0 \times 10^{-4}$

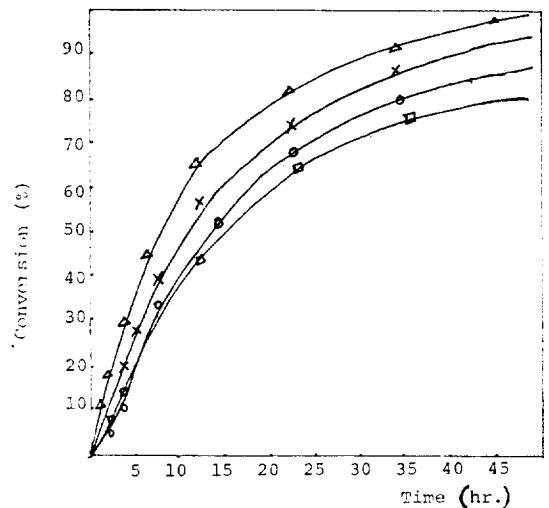
Fig. 2에 표시하였다.  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4]$ 가 4~6인 경우가 임계농도로 나타났으며, 이 보다 낮거나 높은 비의 범위에서는 적은 중합 변환율을 보였다.

### 3-3. 시간, 온도 및 농도에 따른 중합속도의 변화

$[\text{MMA}] = 4.7 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{CoCl}_2]/[\text{MMA}] = 5.0 \times 10^{-4}$ 으로 고정시키고  $50^\circ\text{C}$ 와  $70^\circ\text{C}$ 에서  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4]$ 의 값을 바꿔가면서 시간과 중합변환율의 관계를 얻어 Fig. 3 과 Fig. 4에 표시하였다.

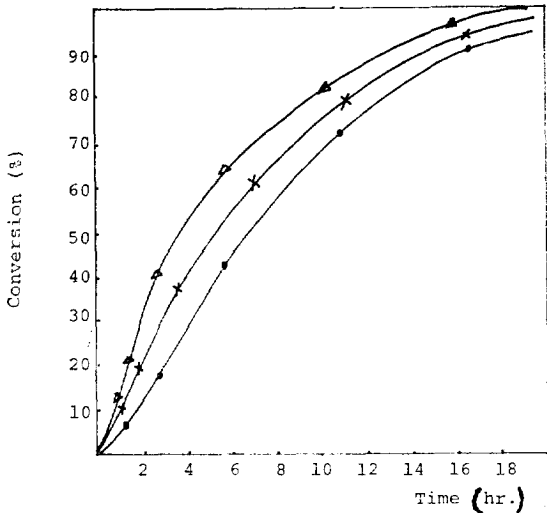
일반적인 라디칼 중합에서 나타나는 자동가속화 현상<sup>13</sup>은 없었다.

Fig. 3에서  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4] = 4$ 인 경우가 40이나 2인 경우보다 높은 중합변환율을 보였으며,  $\text{CoCl}_2$ 로서만 중합시킨 경우가 가장 낮게 나타났다. Fig. 4에서도 같은 현상이 나타났으며 이는 앞에서 언급한 임계농도현상과 일치한다.



**Figure 3.** Time-conversion relations for the polymerization of MMA initiated by various concentrations of initiators in diglyme at  $50^\circ\text{C}$ .  $[\text{CoCl}_2]/[\text{MMA}] = 5.0 \times 10^{-4}$

- :  $[\text{NaBH}_4] = 0$
- × :  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4] = 40$
- △ :  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4] = 4$
- :  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4] = 2$



**Figure 4.** Time-conversion relations for the polymerization of MMA initiated by various concentrations of initiators in diglyme at 70°C.  
 $[\text{CoCl}_2]/[\text{MMA}] = 0.5 \times 10^{-4}$   
 $\times$  :  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4] = 40$   
 $\triangle$  :  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4] = 4$   
 $\bullet$  :  $[\text{CoCl}_2]/[\text{NaBH}_4] = 1$

### 3-4. 중합속도식의 결정

반응계내의 각 성분이 반응속도에 미치는 영향을 구하기 위하여 반응속도식을

$$R_p = k[\text{MMA}]^a[\text{NaBH}_4]^b[\text{CoCl}_2]^c$$

로 간단히 놓을 수 있다. 양변에 log를 취하면  $\log R_p = a \cdot \log [\text{MMA}] + b \cdot \log [\text{NaBH}_4] + c \cdot \log [\text{CoCl}_2] + \log k$ 가 된다. 따라서 원하는 성분만을 변화시켜 가면서 그에 따른  $R_p$  값을 구하여 log-log plot을 하면 그 성분이 반응속도식에 미치는 차수를 알 수 있다.

실험결과 반응속도식은

$$[\text{CoCl}_2]/[\text{MMA}] < 5 \times 10^{-4} \text{ mol 일 경우}$$

$$R_p = k_p[\text{MMA}]^{1.0}[\text{NaBH}_4]^{-0.3}[\text{CoCl}_2]^{0.3}$$

$$([\text{NaBH}_4]/[\text{MMA}] > 1.2 \times 10^{-2})$$

$$R_p = k_p[\text{MMA}]^{1.0}[\text{NaBH}_4]^{1.7}[\text{CoCl}_2]^{0.3}$$

$$([\text{NaBH}_4]/[\text{MMA}] < 1.2 \times 10^{-2})$$

로 주어졌다.

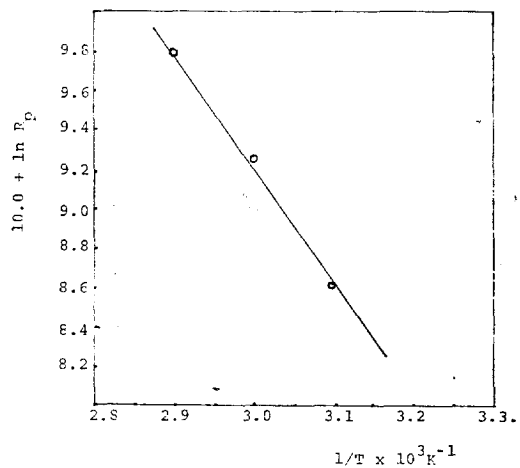
일반적인 라디칼중합에서 단량체의 차수는 1이며<sup>14</sup>, MMA의 경우도 1임이 밝혀졌다<sup>15</sup>. NaBH<sub>4</sub>의 농도가 진할 때에는 개시제가 작용기 (C=O 또는 C=C)를 환원시키므로 차수가 음으로 나타났으며, CoCl<sub>2</sub>의 농도가 진할 때에 실험하면 C<O인 값도 얻을 수 있을 것이다.

### 3-5. 겔보기 총 활성화 에너지 결정

중합속도나 중합도에 대한 온도의 영향은 중합반응의 형태를 결정하는데 매우 중요하다.

Fig. 5에서  $[\text{MMA}] = 4.70 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{CoCl}_2] = 2.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 5.80 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 의 조건하에 중합온도를 50°C, 60°C 및 70°C로 변화시키면서 시간에 따른 중합변환율과 Arrhenius 도식을 하였다.

겔보기 총활성화에너지는 11.25kcal/mol를 얻었으며, 일반적인 산화환원계의 값보다는 크고 라디칼계 보다는 작다. THF에서 CoCl<sub>2</sub>를 촉매로 MMA를 중합시켰을 경우에 라디칼 메커니즘으로 개시되며  $E_R$ 은 13.2kcal/mol<sup>16</sup> 이고, 코발트(II) 화합물에 의한 MMA 중합시에는  $E_R$  = 13.5kcal/mol로 알려졌다<sup>17</sup>.



**Figure 5.** Temperature dependence of  $R_p$  for the polymerization of MMA initiated by NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> in diglyme.

### 3-6. 시간, 온도 및 농도에 따른 분자량의 변화

Fig. 6을 보면 중합시간에 따라 분자량이 증가하나 자동가속화 현상이 나타나지 않는다. 중합온도가 50°C 일 때가 70°C 일때보다 큰 분자량이 얻어졌고, 이는 중합온도가 증가하면 개시단계가 빠른 반면에 chain transfer 등의 부반응이 심하여 종말단계가 빨라지기 때문이다<sup>14</sup>.

Fig. 6에는 개시제 NaBH<sub>4</sub>의 농도변화에 따른 분자량의 변화도 함께 도시하였다. NaBH<sub>4</sub>의 농도가 증가할수록 분자량의 감소현상이 나타났는데 이는 NaBH<sub>4</sub>에 의한 MMA의 환원반응이 일어나기 때문이다.

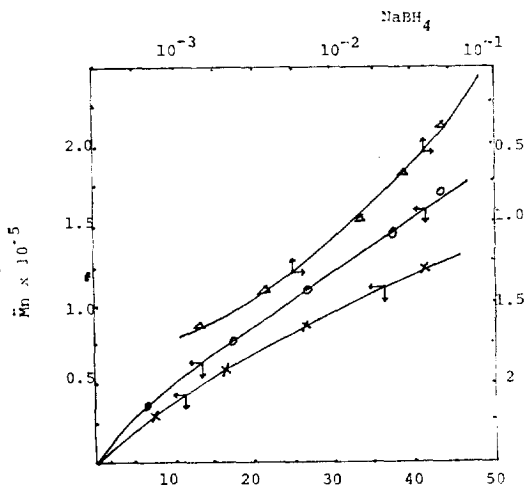


Figure 6. Molecular weight dependence on time, temperature and concentration of initiators.

- △ : [MMA] = 4.70 mol/l  
[CoCl<sub>2</sub>] = 2.35 × 10<sup>-3</sup> mole/l  
polymerization temperature : 50°C  
polymerization time : 35 hrs.
- : [MMA] = 4.70 mole/l  
[NaBH<sub>4</sub>] = [CoCl<sub>2</sub>] = 2.35 × 10<sup>-3</sup> mole/l  
polymerization temperature : 50°C
- × : [MMA] = 4.70 mole/l  
[NaBH<sub>4</sub>] = [CoCl<sub>2</sub>] = 2.35 × 10<sup>-3</sup> mole/l  
polymerization temperature : 70°C

### 3-7. MMA와 Styrene의 공중합

중합의 개시단계가 라디칼, 양이온 및 음이온

이냐에 따라서 공중합체내의 성분비 곡선 모양이 매우 다르다<sup>14</sup>. 그러므로 MMA (M<sub>1</sub>)과 styrene (M<sub>2</sub>)을 공중합시켜 성분비 곡선과 r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>를 구해보면 중합메카니즘 규명에 도움을 주게된다.

NaBH<sub>4</sub>의 농도가 6.0 × 10<sup>-4</sup> mol/l, CoCl<sub>2</sub>의 농도 1.8 × 10<sup>-3</sup>가 되게하고 M<sub>1</sub>과 M<sub>2</sub>의 주일량을 변화시키면서 50°C에서 공중합시켜 얻은 결과를 Table I에 표시하였다. 공중합체의 NMR 스펙트럼에서 MMA unit의 메톡시기피크 (3.6 ppm)와 styrene unit의 페닐기 피크 (7.1 ppm)의 면적비로부터 구하였다.

한편, 생성된 중합체가 MMA와 styrene의 공중합체라는 것은 용해도 시험<sup>18</sup>으로 확인하였다. 아세톤과 메탄올의 2 : 1 혼합용매를 용매 1, 아세톤 니트릴을 용매 2, 시크로헥산과 벤젠의 4 : 1 혼합용매를 용매 3이라 할때, 용매 1과 2에는 PMMA 만 녹고 polystyrene은 녹지 않으며, 용매 3에는 PMMA가 녹지 않으며, polystyrene만 녹는다. 본 실험에서 얻은 중합체는 어느 용매에도 녹지 않았으므로 MMA와 styrene의 공중합체임을 확인할 수 있다.

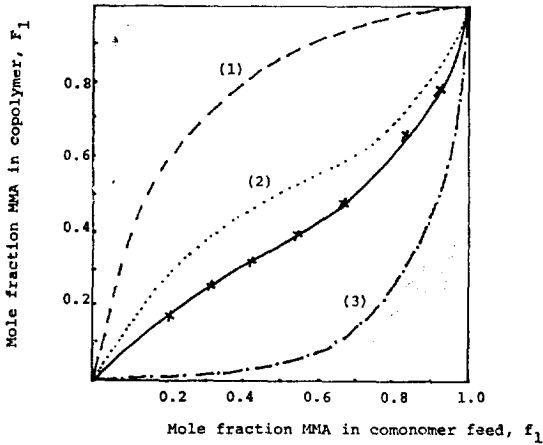
Table I. Copolymerization of MMA (M<sub>1</sub>) and Styrene (M<sub>2</sub>) in Diglyme at 50°C.  
[CoCl<sub>2</sub>] = 1.8 × 10<sup>-3</sup> mol/l  
[NaBH<sub>4</sub>] = 6.0 × 10<sup>-4</sup> mol/l

| Monomer composition in mole fraction |         | Conversion (%) | Copolymer composition* in mole fraction |         |
|--------------------------------------|---------|----------------|-----------------------------------------|---------|
| MMA                                  | Styrene |                | MMA                                     | Styrene |
| 0.21                                 | 0.79    | 0.6            | 0.173                                   | 0.827   |
| 0.21                                 | 0.79    | 1.4            | 0.116                                   | 0.884   |
| 0.32                                 | 0.68    | 0.9            | 0.189                                   | 0.811   |
| 0.42                                 | 0.58    | 1.6            | 0.323                                   | 0.677   |
| 0.42                                 | 0.58    | 0.6            | 0.258                                   | 0.742   |
| 0.52                                 | 0.48    | 1.3            | 0.353                                   | 0.647   |
| 0.52                                 | 0.48    | 0.4            | 0.333                                   | 0.667   |
| 0.62                                 | 0.38    | 0.6            | 0.458                                   | 0.542   |
| 0.62                                 | 0.38    | 1.5            | 0.450                                   | 0.550   |
| 0.72                                 | 0.28    | 1.8            | 0.547                                   | 0.453   |
| 0.81                                 | 0.19    | 2.1            | 0.657                                   | 0.343   |
| 0.81                                 | 0.19    | 1.0            | 0.583                                   | 0.417   |

\*Measured by NMR spectroscopy (solvent : CDCl<sub>3</sub>)

### NaBH<sub>4</sub>-천이금속 할로겐화합물에 의한 MMA 의 중합

MMA의 공단량체 내의 물분율에 대하여 공중



**Figure. 7.** Dependence of the instantaneous copolymer composition  $F_1$  on the comonomer feed composition  $f_1$  for MMA-styrene.

- (1) anionic copolymerization initiated by Na/liquid  $\text{NH}_3$  (20)
- (2) radical copolymerization initiated by benzoyl peroxide (20)
- (3) cationic copolymerization initiated by  $\text{SnCl}_4$  (20).

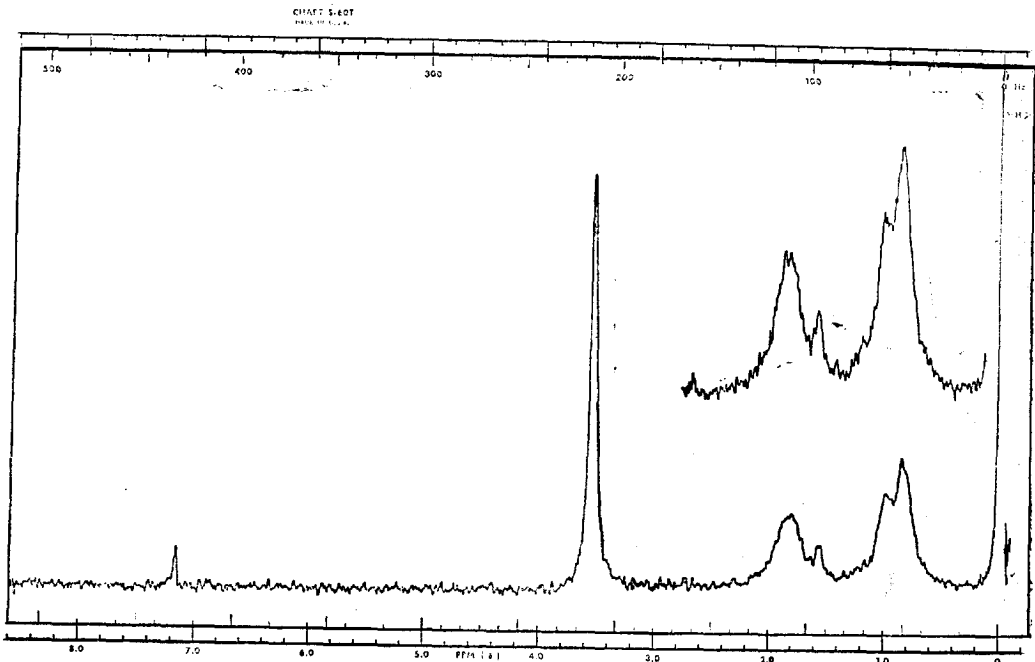
합체 내의 물분율을 Fig. 7에 도시하였다. 따라서 NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub>에 의한 본 실험은 라디칼계임을 알 수 있다.

공단량체의 반응성비를 구하기 위하여 Fineman과 Ross<sup>19</sup>의 식에 Table I의 값들을 대입하였다. Intersection method<sup>20</sup>에 의해  $r_1=0.44-0.56$ ,  $r_2=0.67-0.85$ 이며, 평균치는  $r_1=0.49$ ,  $r_2=0.76$ 이다. 즉 styrene의 반응성이 MMA보다 크며 앞에서 보았듯이 이 공중합체의 반응 메카니즘은 거의 라디칼반응임을 알 수 있다.

### 3-8. PMMA의 Tacticity 변화

이온 중합이나 Ziegler-Natta 촉매에 의하여 생성된 촉매의 특성에 따라 결정성인 isotactic이나 syndiotactic 구조를 갖는 반면에 라디칼 반응에서는 atactic 구조의 중합체가 생성된다.

그러나, MMA의 경우에는 전개단계의 활성화 에너지가 6.3kcal/mol 인 반면 탄소 결합의 회전 에너지 장벽이 20kcal/mol이나 되며 100°C에서 라디칼 중합을 시켜도 syndiotactic 구조의 0.73이나 된다<sup>7</sup>.



**Figure. 8.** N.M.R. spectrum of PMMA initiated by NaBH<sub>4</sub>.

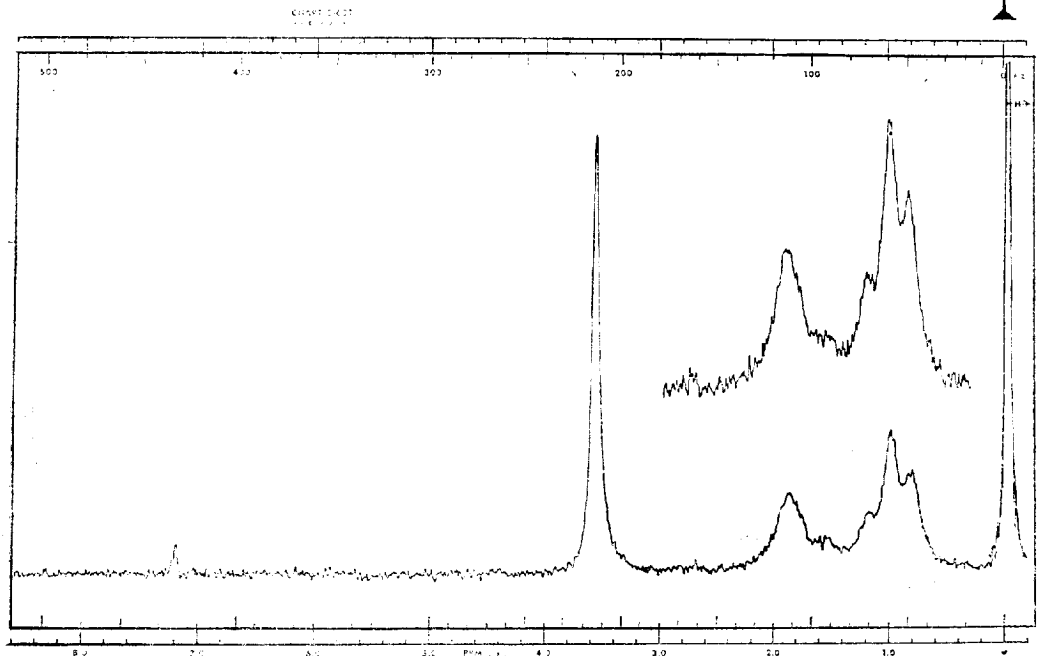


Figure. 9. N. M. R. spectrum of PMMA initiated by  $\text{NaBH}_4\text{-CoCl}_2$ .

Bovey와 Tiess<sup>21</sup>는 PMMA의 NMR 스펙트럼에서 methyl기 피크가 중합체의 구조가 atactic이면 1.02ppm, syndiotactic 이면 0.87ppm, isotactic이면 1.22ppm에서 나타난다고 하였다. Fig. 8은  $\text{NaBH}_4$ 를 개시제로 하여 얻은 PMMA의 NMR 스펙트럼이다. 1.00ppm에서 최대 피크가 나타났으며 1.20ppm, 0.84ppm에서도 피크가 나타나 세가지 구조가 공존함을 보여준다. Fig. 9는  $\text{NaBH}_4\text{-CoCl}_2$ 를 개시제로 하여 얻은 PMMA의 NMR 스펙트럼이다. 0.88ppm에서 최대 피크가 나타났으며 1.04ppm에서 atactic 피크도 보인다. 이 스펙트럼에서 피크의 면적비를 구해 얻은 중합체의 %tacticity (triads)를 다른 결과와 비교하면 Table II와 같다. 즉 개시제가  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4\text{-CoCl}_2$ 인 경우가  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4\text{-CoCl}_2$ 인 경우보다 덜 선택적이지만 n-BuLi 보다는 선택성이 크다는 것을 알 수있다.

Table II. Structural Characterization of PMMA Polymerized by Various Catalysts.

| Catalyst                           | Tacticity (triads) % |    |    |
|------------------------------------|----------------------|----|----|
|                                    | S                    | H  | I  |
| $\text{LiAlH}_4(14)$               | 8                    | 12 | 80 |
| $\text{LiAlH}_4\text{-CoCl}_2(14)$ | 80                   | 10 | 10 |
| $\text{NaBH}_4$                    | 36                   | 50 | 14 |
| $\text{NaBH}_4\text{-CoCl}_2$      | 66                   | 30 | 4  |
| n-BuLi(14)                         | 52                   | 35 | 13 |

### 3-9. 중합반응의 메카니즘

MMA에  $\text{LiAlH}_4$ 가 포화된 THF 용액을 가해 적외선 스펙트럼을 얻어보면 carbonyl stretching band가 MMA 만을 측정할 것보다  $20\text{cm}^{-1}$  정도 높은 frequency인  $1732\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다<sup>8</sup>. 이는  $\text{Li}^+$ 와 carbonyl기 사이의 강한 상호작용 때문이다. 그러나  $\text{NaBH}_4$ 의 경우에는 적외선 스펙

트럼, 핵자기 공명스펙트럼, 자외선 스펙트럼 모두에서 주목할 만한 변화를 볼 수 없었는데 이는 Na<sup>+</sup>의 좀더 낮은 착체형성능력에 기인한다고 볼 수 있다. 그러므로, NaBH<sub>4</sub>를 촉매로 사용하였을 경우 Table II에서 보는 바와 같이 % tacticity가 syndiotactic 36, heterotactic 50, isotactic 14로 LiAlH<sub>4</sub> 보다 선택성이 훨씬 떨어짐을 알 수 있다. 그러나 NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> 계에서는 syndiotactic 66, heterotactic 30, isotactic 14로 나타났다. 이는 Na<sup>+</sup>의 착체형성능력이 CoCl<sub>2</sub>의 착체형성능력 때문에 감소하기 때문이며 동시에 CoCl<sub>2</sub>에 의한 라디칼 개시가 일어나기 때문이다<sup>22</sup>. 적외선, 자외선 및 핵자기공명을 이용해 NaBH<sub>4</sub>-MMA-diglyme계, NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub>-MMA-diglyme계, 그리고 MMA-diglyme 계들을 비교한 결과 오차범위를 벗어나는 결과를 얻지 못하였다. 착체형성능력이 강한 4-vinyl pyridine의 경우에도 CoCl<sub>2</sub>와의 작용에 의한 피크의 이동이 없었던<sup>23</sup> 것으로 보아 일반적으로 CoCl<sub>2</sub>와 MMA의 작용 역시 아주 미약하다고 생각된다.

그러나 중합속도에 대한 개시제의 반응차수가 NaBH<sub>4</sub>의 경우에는 1.7이나 되고 겉보기 총활성화 에너지가 11.25kcal/mol의 낮은 값을 가지며 MMA와 styrene의 공중합에서 반응성비가  $r_1=0.49$ ,  $r_2=0.76$ 으로 나타난 점에서 CoCl<sub>2</sub>가 MMA의 중합을 개시한다고 설명할 수는 없다. NaBH<sub>4</sub>와 CoCl<sub>2</sub>는 높은 온도에서 새로운 복합체를 형성하여 검은 침전을 형성하는데 이곳에 활성자리가 환원반응에 참여할 수 있음이 보고된 바 있다<sup>24,25</sup>. 따라서 새로운 라디칼 개시제가 형성된다면 MMA와 styrene이 동시에 개시 반응에 참여할 수 있다.

#### 4. 결 론

Diglyme에서 MMA의 중합반응을 NaBH<sub>4</sub>와 NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> 계의 개시제를 사용하였을 때 CoCl<sub>2</sub>가 공촉매 역할을 함을 발견하였다. 촉매의 농도는 [CoCl<sub>2</sub>]/[NaBH<sub>4</sub>]가 4~6인 경우에 가장 좋은 중합 변환율을 제공한다.

NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> 계에서 겉보기 총활성화 에너지는 11.25kcal/mol 였고, 중합온도 50°C에서 중합

시간 45시간이 경과한 후에 90%의 수율을 보였으며, 70°C인 경우에는 18시간 경과 후에 98%의 수율을 보였다.

수평균 분자량은 중합시간이 30시간인 때에  $1.0 \times 10^5$  정도였으며 중합시간이 증가하면 분자량도 커졌다. NaBH<sub>4</sub>의 농도가 클수록 부반응에 의한 분자량 감소가 나타났다.

MMA(M<sub>1</sub>)와 styrene(M<sub>2</sub>)의 공중합에서  $r_1=0.49$ ,  $r_2=0.76$ 을 얻었으며 공중합 성분곡선이 라디칼 메카니즘의 형태를 갖는다.

PMMA의 tacticity는 NaBH<sub>4</sub>를 개시제로 사용할 경우 heterotactic이 우세하였고 NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub>인 경우에는 Co의 착체형성능력과 NaBH<sub>4</sub>-CoCl<sub>2</sub> 복합체의 활성으로 인한 라디칼 개시반응으로 syndiotactic 구조가 주로 생겼다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Staudinger, "Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen," Springer-Verlag, Berlin, 1932.
2. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil and H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 426, 541 (1955).
3. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti and G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
4. G. Natta, *Makromol. Chem.*, **16**, 213(1955) and *J. Polymer, Sci.*, **16**, 143, (1955), **35**, 94 (1960).
5. J. Boor, Jr., The Nature of the Active Site in the Ziegler-Type Catalyst, *Macromolecular Reviews*, pp. 117-268, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
6. E. J. Vandenbergm, *Ger. Pat.* 1030562 (1958).
7. T. G. Fox and H. W. Schnecko, *Polymer*, **3**, 575 (1962).
8. H. B. Kim, "Polymerization of MMA by the Reagent, LiAlH<sub>4</sub>-Transitn. Metal Halide," M. S. thesis, Korea Advanced Insti-

- tute of Science, 1978.
9. 大津隆行, 木下雅悦, 高分子の實驗法, 化學同人, 日本, **38**, 70~80(1972).
10. H. C. Brown et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6209 (1955).
11. F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science," 2nd. ed., p. 84-89, John Wiley & Sons, New York, 1971.
12. H. J. Cantow and G. V. Schulz, *Z. Physik. Chem.*, (Fraukfurt) **2**, 117 (1954).  
G. V. Schulz, G. Meyerhoff and H. J. Cantow, *J. Polymer Sci.*, **10**, 79 (1953).
13. G. V. Schulz and G. Haborth, *Makromol. Chem.*, **1**, 106 (1948).
14. G. Odian, "Principles of Polymerization," p. 170-175, McGraw-Hill, New York, 1970.
15. C. Walling and L. Heaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 38 (1965).
16. D. H. Lee, Ph. D. thesis. "Cobaltous Chloride," Seoul National University, 1974.
17. Z. Osawa, M. Sorimachi and H. Kanazawa, *J. Polymer Sci.*, A-1, **11**, 523 (1973).
18. D. Braun, H. Chedron and W. Kern, "Techniques of Polymer Synthesis and Characterization," p. 183, Wiley-Interscience, New York, 1972.
19. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
20. F. B. Mayo and C. Walling, *Chem. Revs.*, **46**, 191 (1950).
21. F. Bovey and G. V. D. Tiers, *J. Polym. Sci.*, **44**, 173 (1960).
22. C. E. H. Bawn and S. F. Mellish, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1216 (1951).
23. N. H. Agnew and L. F. Larkworthy, *J. Rhen. Soc.*, 4669 (1965).
24. C. A. Brown and V. K. Ahuja, *J. Org. Chem.*, **38**, 2226 (1973).
25. Sung-Kee Chung, *J. Org. Chem.*, **44**, 1014 (1979).