

폴리비닐아민유도체-구리(II)錯物에 의한 비닐重合

김우식 · 서관호 · 김형동

경북대학교 공과대학 공업화학과

(1984년 10월 29일 접수, 1984년 11월 12일 심사완료)

요약 ; 四鹽化炭素存在下에 폴리비닐아민유도체-구리(II)錯物에 의해 開始되는 메틸메타크릴레이트 및 아크릴로니트릴의 重合을 檢討하였다. 폴리비닐아민유도체는 메틸化度 45%(I) 및 62%(II)정도가 되는 部分的으로 N-메틸화된 폴리비닐아민을 使用하였고 또한 폴리비닐아민도 比較를 위해 使用하였다. 두 종류의 單量體의 重合에 對한 폴리비닐아민유도체錯物의 活性는 폴리비닐아민錯物의 活性보다 컸다. 또한 메틸메타크릴레이트 重合의 活性化에너지는 폴리비닐아민錯物보다 폴리비닐아민유도체錯物이 컸다. 이들 結果는 메틸基의 입체장애로 인해 폴리비닐아민유도체錯物과 폴리비닐아민錯物사이에 不安定性的 差異에 起因될 수 있다. 메틸메타크릴레이트의 重合에 對한 폴리비닐아민유도체(II)錯物의 活性는 폴리비닐아민유도체(I)錯物의 活性보다 작았다. 이것은 폴리비닐아민유도체의 아미노基의 수소에 關係될지 모른다.

1. 緒 論

아민과 구리(II)를 포함하는 系에 依한 비닐 單量體의 重合에 關한 研究는 주로 Takemoto等에 依해 行하여졌다. Takemoto等은 올리고에틸렌이민-구리(II)系가 그 물比 1:1의 경우에는 아크릴로니트릴을 重合시키지 않지만 아민을 과량으로 하였을 때는 아크릴로니트릴을 重合시킨다고 報告하였고^{1,2}, 四鹽化炭素存在下에 폴리비닐아민-구리(II)系는 1,3-디아미노프로판-구리(II)系보다 메틸메타크릴레이트 및 아크릴로니트릴의 重合에 그 活性이 크다고 하였다³. 또한 그들은 아크릴로니트릴의 重合에 있어서 디아민-구리(II)系의 重合活性의 差異는 디아민의 알릴렌基의 크기에 따른 그 錯物의 安定度差異에 起因될 것이라 하였다⁴.

그러나 아민-구리(II)錯物의 安定도와 重合活性의 關係는 구체적으로 檢討되어 있지 않다. 따라서 著者들은 아민-구리(II)錯物의 不安定性和 重合活性과의 關係 및 아민의 아미노基의 수소와 重合活性과의 關係를 檢討할 수 있는 부

분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민을 合成한 바 있다⁵.

그러므로 부분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민-구리(II)錯物에 依한 비닐重合을 行하고 그 結果를 토의하였다.

2. 實 驗

2-1. 폴리비닐아민유도체의 合成

폴리비닐아민유도체의 合成의 研究⁵에서와 同一한 條件下에서 두 종류의 부분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민을 製造하였다. 그 構造를 일부 N-모노메틸폴리비닐아민으로 가정하여 NMR 스펙트럼으로 求한 各各의 메틸化度는 45% 및 62% 정도였다.

2-2. 錯物의 가시광스펙트라측정

폴리비닐아민-염화제이구리系 및 폴리비닐아민유도체-염화제이구리系의 錯物形成의 스펙트럼은 pH에 따라 Varian Model 219 Spectrophotometer로 測定하였다. 이들 系의 pH는 0.1N 수산화나트륨으로 調整하였다.

2-3. 重合

重合은 다음과 같이 하였다. 30ml의 증합관에 증류하여 정제한 單量體 2ml, 0.1N수산화나트륨으로 pH를 조절한 폴리비닐아민유도체-염화제이구리수용액 또는 폴리비닐아민-염화제이구리수용액 5ml 및 四鹽化炭素 1 ml를 넣고 30分間 질소를 치환한 後 攪拌하여 흔들면서 몇가지 온도에서 가열하였다. 메틸메타크릴레이트의 경우重合된 混合物를 소량의 아세톤에 용해시킨 後 多量の 메틸알코올에 침전시켜 重合體를 분리하였고 아크릴로니트릴의 경우는重合된 미세한 침전물을 메틸알코올에 떨어트린 後 重合體를 분리하였다. 분리한 重合體를 50°C 以下에서 감압 건조하였다.

3. 結果 및 考察

폴리비닐아민-구리(II)系의 錯物形成과 폴리비닐아민유도체-구리(II)系의 錯物形成을 比較檢討하기 爲해 pH에 따른 폴리비닐아민(PVAM), 메틸화도 45%인 폴리비닐아민유도체(N-MPVAM-I) 및 메틸화도 62%인 폴리비닐아민유도체(N-MPVAM-II) 각각과 구리(II)이온과의 錯物形成의 스펙트라를 Fig.1, Fig.2 및 Fig.3에 나타내었다. Fig.1, Fig.2 및 Fig.3에서 알

수 있는 바와 같이 PVAM, N-MPVAM-I 및 N-MPVAM-II는 구리(II)이온과 pH2.5, 4.5 및 5.3 근처에서 錯物을 形成하여 pH10.9 및 9 부근까지는 pH증가에 따라 錯物形成이 증가하였으나 그 이상의 pH에서는 pH증가에 따라 錯物形成이 감소하였다. 또한 N-MPVAM-I-구리(II)錯物은 PVAM-구리(II)錯物보다, N-MPVAM-II-구리(II)錯物은 N-MPVAM-I-구리(II)錯物보다 흡광도가 작았고 최대흡수파장은 장파장쪽으로 移動하였다. 이들 結果는 메틸화도의 증가에 따라 메틸基의 입체장애로 인해 PVAM, N-MPVAM-I, N-MPVAM-II 순서로

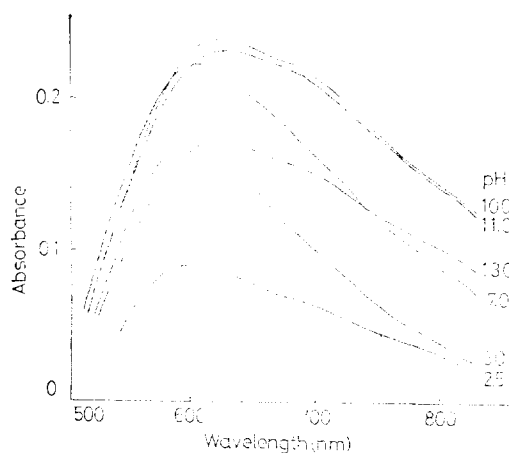


Fig. 1. Dependence of the chelation of copper (II) PVAM solution on the variation of pH: $[Cu(II)]$, 1.6×10^{-3} mole/l; $[PVAM]$, 1.6×10^{-2} mole/l.

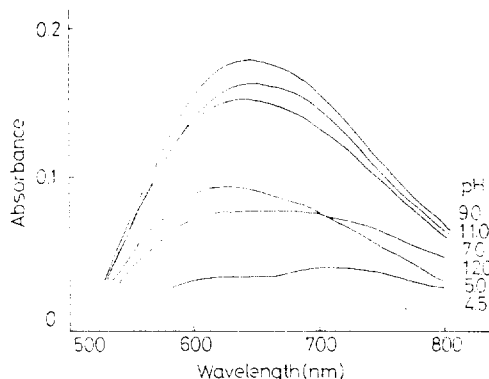


Fig. 2. Dependence of the chelation of copper (II) N-MPVAM-I solution on the variation of pH: $[Cu(II)]$, 1.6×10^{-3} mole/l; $[N-MPVAM-I]$, 1.6×10^{-2} mole/l.

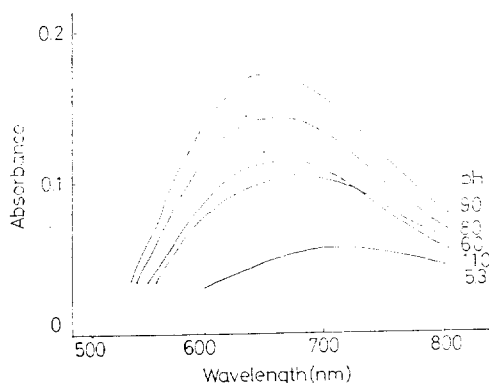


Fig. 3. Dependence of the chelation of copper (II) N-MPVAM-II solution on the variation of pH: $[Cu(II)]$, 1.6×10^{-3} mole/l; $[N-MPVAM-II]$, 1.6×10^{-2} mole/l.

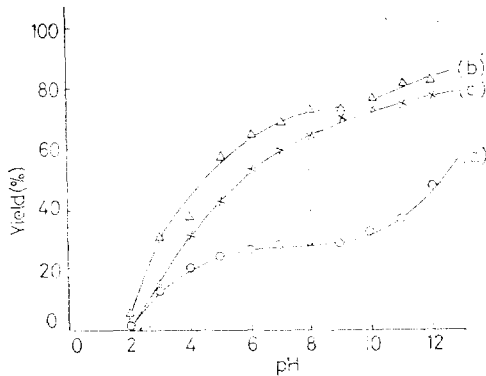


Fig. 4. Polymerizations of methylmethacrylate with copper(II)-PVAM (a), copper(II)-N-MPVAM-I (b), and copper(II)-N-MPVAM-II (c) at different pH values (70°C; 5hr): $[Cu(II)]$, 8×10^{-3} mole/l; [ligand], 8×10^{-2} mole/l.

구리(II)이온과 불안정한錯物을形成하기 때문이라 할 수 있다. 이 폴리비닐아민유도체-구리(II)계의 불안정한錯物形成과 비닐중합의 활성과의 관계를檢討하기 위해 Takemoto 등의實驗條件을 참조³하여 四鹽化炭素存在下에 PVAM-구리(II)계, N-MPVAM-I-구리(II)계 및 N-MPVAM-II-구리(II)계를使用하여 pH에 따라 메틸메타크릴레이트를 중합하여 求한 重合收率을 pH에 따라 플롯한 것이 Fig.4이다. Fig.4의 pH에 따른 PVAM-구리(II)계에 의한 메틸메타크릴레이트의 重合收率의 傾向은 Takemoto 등의 結果와 잘 一致하였다³. pH에 따른 N-MPVAM-I-구리(II)계 및 N-MPVAM-II-구리(II)계에 의한 메틸메타크릴레이트의 重合收率의 증가하는 傾向은 pH에 따른 PVAM-구리(II)계에 의한 그 單量體의 重合收率의 증가하는 傾向과 유사하였다. Fig.1, Fig.2 및 Fig.3에서 보는 바와 같이 PVAM-구리(II)계, N-MPVAM-I-구리(II)계 및 N-MPVAM-II-구리(II)계는 pH 9-10부근까지錯物形成이 증가하기 때문에 그 pH까지 重合收率의 증가는錯物의 形成과 關係가 있다고 할 수 있다. 즉 重合開始種의 生成이錯物과 關係가 있다고 할 수 있다. pH 9-10부근 이상에서는錯物形成이 감소함에도 불구하고 重合收率が 크게 증가하는 것은錯

物 이외의 다른 영향도 作用하는 것을 짐작할 수 있다. 그 以上の pH에서는 수산基의 농도증가에 따라 이가 구리(II)가 일가 구리(I)로 환원되어 라디칼生成이 촉진되기 때문일 것이다³. 또한 Fig.4에서 알 수 있는 바와 같이 폴리비닐아민유도체-구리(II)계에 의한 메틸메타크릴레이트의 重合收率は 폴리비닐아민-구리(II)계에 의한 그 單量體의 重合收率보다 훨씬 높았다. 이 結果는 메틸基의 입체장애로 인해 폴리비닐아민유도체-구리(II)錯物이 폴리비닐아민-구리(II)錯物보다 不安定하여 不安정한錯物이 重合開始種을 쉽게 生成하는 것을 意味할 것이다. 그러나 메틸화도가 큰 N-MPVAM-II-구리(II)계에 의한 메틸메타크릴레이트의 重合收率は 메틸화도가 작은 N-MPVAM-I-구리(II)계에 의한 그 單量體의 重合收率보다 낮았다. 이것은 興味있는 結果라 할 수 있다. 왜냐하면 메틸메타크릴레이트의 重合收率は 폴리비닐아민-구리(II)계를使用하였을 때보다 不安정한錯物을 形成하는 폴리비닐아민유도체-구리(II)계를使用하였을 때가 높았으나 N-MPVAM-I-구리(II)계보다 불안정한錯物을 形成하는 N-MPVAM-II-구리(II)계를使用하였을 때가 그 重合收率が 낮았기 때문이다. 이것은 메틸화도가 큰 N-MPVAM-II는 메틸화도가 작은 N-MPVAM-I보다 아미노基에 수소를 적게 가지므로 아미노基의 수소와 關係가 있을 지도 모른다. 이와 같은 생각은 아미노基의 수소가 重合을 開始하는 活性種이 된다면 아미노基에 수소가 적은 N-MPVAM-II-구리(II)계는 아미노基에 수소수가 많은 N-MPVAM-I-구리(II)보다 메틸메타크릴레이트의 重合收률을 낮게 하기 때문이다. 올리고아미드-구리(II)계는 아민-구리(II)계와는 다르지만 그 계를 메틸메타크릴레이트의 重合開始劑로使用하였을 때 말단의 아미노基가 아미드로 된 환상의 올리고아미드의 경우의 重合活性는 직쇄상의 올리고아미드의 경우의 重合活性보다 작다는 報告⁶가 있다. Fig.5는 PVAM-구리(II)계, N-MPVAM-I-구리(II)계 및 N-MPVAM-II-구리(II)계를使用하여 重合體 반복단위의 아미노基의 농도에 對한 구리(II)이온농도의 變化에

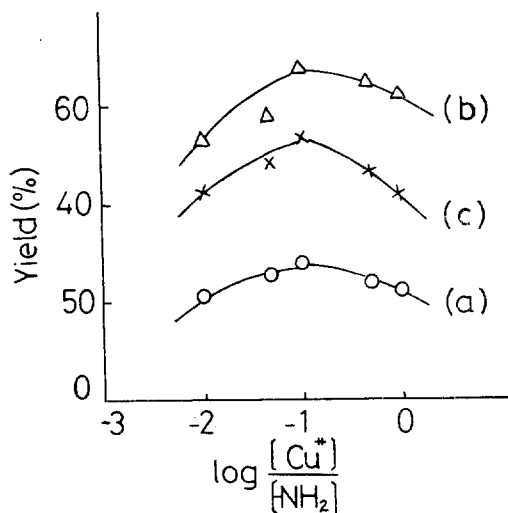


Fig. 5. Polymerizations of methylmethacrylate with copper(II)-PVAM (a), copper(II)-N-MPVAM-I (b), and copper(II)-N-MPVAM-II (c) at pH 8 (70°C; 4hr): $[Cu(II)], 8 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-2}$ mole/l; [ligand], 8×10^{-2} mole/l.

따라 중합한 메틸메타크릴레이트의 중합수율을 그 농도비로 플롯한 것이다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 중합수율은 Fig. 4에서와 마찬가지로 PVAM-구리(II)系, N-MPVAM-II-구리(II)系, N-MPVAM-I-구리(II)系 順序로 높았다. 또한 중합수율은 세 종류의 系가 다 같이 그 물비 1/10 以下에서는 물비의 증가에 따라 증가하고 그 이상의 물비에서는 물비의 증가에 따라 감소하였다. 구리(II)와 폴리비닐아민은 구리(II)와 아미노기가 1:4의 물비로 결합하여錯物을 形成한다고 報告⁷되어 있으므로 이 결과는 폴리비닐아민-구리(II)系 및 폴리비닐아민유도체-구리(II)系의 錯物構造單位와 배워되지 않는 아미노기가 중합開始種의 生成에 必要한 것을 意味할 수도 있다⁸. Fig. 6은 PVAM-구리(II)系, N-MPVAM-I-구리(II)系 및 N-MPVAM-II-구리(II)系에 의한 메틸메타크릴레이트 중합의 속도를 아레니우스플롯한 것이다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 메틸메타크릴레이트의 중합속도는 N-MPVAM-I-구리(II)系, N-MPVAM-II-구리(II)系, PVAM-구리(II)

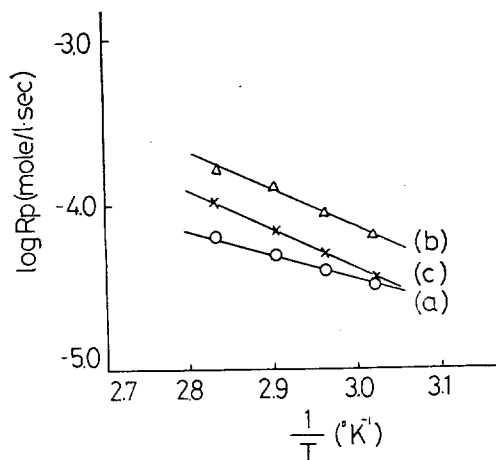


Fig. 6. Arrhenius plots for the polymerizations of methylmethacrylate with copper(II)-PVAM (a), copper(II)-N-MPVAM-I (b), and copper(II)-N-MPVAM-II (c) at pH 8: $[Cu(II)], 8 \times 10^{-3}$ mole/l; [ligand], 8×10^{-2} mole/l.

系 順序로 컷으나 直線의 기울기에 해당하는 중합의 活性化에너지는 폴리비닐아민유도체-구리(II)를 使用했을 때가 폴리비닐아민-구리(II)를 使用했을 때보다 컷다. PVAM-구리(II)系를 使用하였을 때의 메틸메타크릴레이트의 중합活性化에너지는 6.9 kcal/mole이었고 N-MPVAM-I-구리(II)系 및 N-MPVAM-II-구리(II)系를 使用하였을 때의 그 活性化에너지는 각각 11.6 kcal/mole 및 11.3 kcal/mole이었다. 따라서 폴리비닐아민유도체-구리(II)系에 의한 메틸메타크릴레이트의 중합은 폴리비닐아민-구리(II)系에 의한 그 單量體의 중합보다 아레니우스式의 지수앞자리인자에 관계된다고 할 수 있다. 이 사실은 중합開始種의 生性이 이들 錯物의 構造에 관계되는 것을 意味할 것이다. Fig. 7은 N-MPVAM-II-구리(II)系 및 PVAM-구리(II)系에 의해 아크릴로니트릴을 중합하여 求한 중합수율을 pH에 따라 플롯한 것이다. Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 이들 系에 의한 아크릴로니트릴의 중합은 Fig. 4의 메틸메타크릴레이트의 중합의 경우보다 높은 pH에서 중합이 일어났고 N-MPVAM-II-구리(II)系는 메틸메타크릴레이트의 重

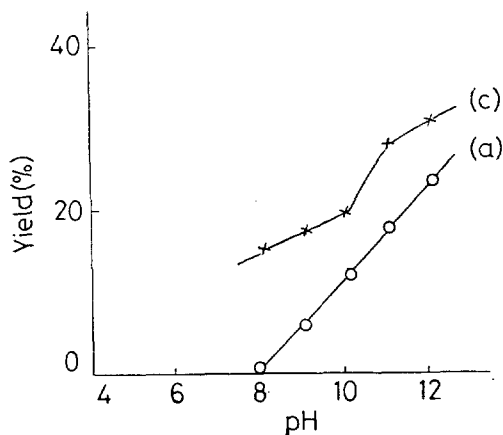


Fig. 7. Polymerizations of acrylonitrile with copper(II) PVAM (a) and copper(II)-N-MPVAM-II (b) at different pH values (70°C; 5hr): $[Cu(II)]$, 8×10^{-3} mole/l; [ligand], 8×10^{-2} mole/l.

합의 경우에서와 마찬가지로 PVAM-구리(II)系보다 아크릴로니트릴의 중합에 活性이 컸다.

結論으로 메틸基가 導入된 폴리비닐아민-구리(II)系는 폴리비닐아민-구리(II)系보다 비닐중합에 活性이 큰 것을 알 수 있었고 이 結果

는 폴리비닐아민유도체-구리(II)錯物의 不安定한 構造에 기인된 것으로 해석하였다.

本 研究는 1983年度 産學協同財團 研究費로 수행되었으며 이에 심심한 사의를 표하는 바이다.

Reference

1. Y. Inaki, M. Ishiyama and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **160**, 127 (1972).
2. Y. Inaki, M. Ishiyama and K. Takemoto, *Angew. Makromol. Chem.*, **27**, 175 (1972).
3. Y. Inaki, K. Kimura and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **171**, 19 (1973).
4. Y. Inaki, S. Nakagawa, K. Kimura, and K. Takemoto, *Angew. Makromol. Chem.*, **48**, 29 (1975).
5. W. S. Kim, I. K. Kang, H. J. Suh and S. C. Shim, *Polymer(Korea)*, to be published.
6. K. Takemoto, T. Takata and Y. Inaki, *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 1061 (1972).
7. Ph. Teyssie, C. Decoene and M. T. Teyssie, *Makromol. Chem.*, **84**, 51 (1965).

Vinyl Polymerization by Polyvinylamine Derivative-Copper(II) Complexes

Woo-Sik Kim, Kwan-Ho Seo and Hyoun-Dong Kim

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received October 29, 1984; Accepted November 12, 1984)

Abstract: The polymerization of methylmethacrylate and acrylonitrile initiated by copper(II) complexes was studied in the presence of carbon tetrachloride. The polyvinylamine derivative(I) and (II) which have about 45 and 62 percent degree of the N-methylation were used as ligands and also polyvinylamine itself was used for comparison. The activity of the substituted amine complexes for the polymerizations of the monomers was found to be higher than that of the amine complex. The apparent activation energy of the polymerization of methylmethacrylate initiated by the substituted amine complexes was higher than that of the polymerization of methylmethacrylate initiated by the amine complex. These results can be attributed to the difference in instability between the complexes formed with different amines due to the steric hindrance extended by methyl group. The activity of the methylated amine(II) complex for the polymerization of methylmethacrylate was rather lower than that of the methylated amine(I) complex. This result may be due to the presence of hydrogen of amino groups.