

폴리비닐아민유도체의 합성과 그들의 구리(II)이온과의 착물형성

김우식 · 강인규 · 서호정 · 심상철

경북대학교 공과대학 공업화학과

(1984년 10월 27일 접수, 1984년 12월 5일 심사완료)

Synthesis of Polyvinylamine Derivatives and Their Complex Formations with Cupric Ion

Woo-Sik Kim, Inn-Kyu Kang, Ho-Jung Suh, and Sang-Chul Shim

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

(Received October 27, 1984 ; Accepted December 5, 1984)

Abstract: Partially N-methylated polyvinylamines were synthesized by the reaction of polyvinylamine with formaldehyde in the presence of potassium tetracarbonylhydridoferrate. The degrees of methylation were determined from the NMR spectra. The values of the derivatives which were prepared in the ratios of 0.5 and 1 mole of formaldehyde to 1 mole of polyvinylamine were about 45 and 62 percent respectively. The chelations of the derivatives-cupric ion and the polyvinylamine-cupric ion were investigated with a pH variation. The chelations of the derivative systems occurred at higher values of pH than the chelation of the amine system. Also, the absorbances of the derivative complexes were smaller and the maximum absorption wavelengths of the derivative complexes were shifted to longer wavelength regions. These results can be attributable to an unstable complex formation due to the steric hindrance of methyl group.

1. 서 론

폴리비닐아민(PVAM)과 금속과의 착물형성 및 이 착물의 이용에 관한 연구는 몇편의 보고가 있다. Teyssie등¹은 구리를 포함하는 중금속과 폴리비닐아민과의 착물형성을 검토하였고 Manecke등²⁻³은 가교폴리비닐아민을 제조하여 고분자의 중금속이온제거능을 검토하였다. Takemoto등^{4,5}은 폴리비닐아민과 구리(II)이온과의 착물형성과 비닐중합촉매로서의 중합활성

과의 관계를 검토하였다.

그러나 아직까지 N-알킬화폴리비닐아민과 금속과의 착물의 형성 및 이용에 관해서는 검토되어 있지 않다. 한편 최근 Takegami등^{6,7}은 포타시움테트라카르보닐히드라이드페레이트를 사용하여 선택적으로 높은 수율로 아민을 알킬화시킬 수 있다고 하였다.

본 연구에서는 포타시움테트라카르보닐페레이트를 사용하여 부분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민(N-MPVAM)를 합성하고 이 고분자와 구

리(II)이온과의 착물형성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

아세트알데히드, 아세트아미드, 수산화칼륨, 탄산칼슘, 염화제이구리, 황산, 브롬산, 염산, 이소프로필알코올 및 아세톤은 1급시약을 정제하지 않고 사용하였으며 아조비스이소부티로니트릴은 1급시약을 메틸알코올로 2회 재결정하여 사용하였다. 펜타카르보닐철, 포르말린, Celite 521 및 에틸알코올은 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

2-2. 폴리비닐아민유도체의 합성

폴리비닐아민유도체를 합성하기 위해 다음과 같은 반응과정을 사용하였다.

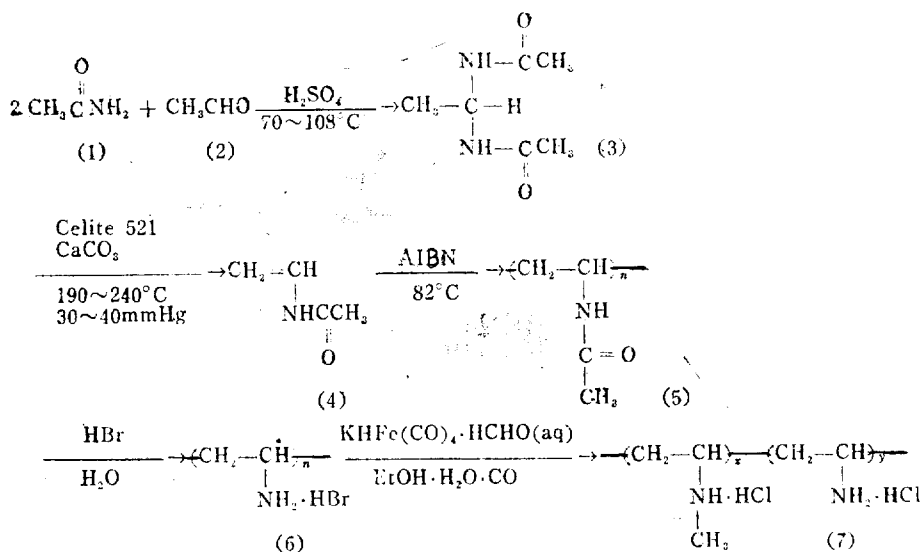
2-2-1. 폴리비닐아민브롬산염(6)⁸

교반기와 냉각기를 장비한 1,000ml의 삼구플라스크에 아세트아미드(1) 300g과 6M-황산 100ml를 넣고 교반하면서 적하분별깔대기로 아세트알데히드(2) 120ml를 서서히 적하시킨 후 가열하여 내부온도가 50°C에 도달하였을때 반응혼합물은 균일한 상태로 용해되었다. 내용물이 70°C가 될 때까지 가열한 후 냉각기를 제거하고 탄산칼슘 34g과 Celite 521 17g을 넣고 감압증류하였다. 즉 30mmHg, 210°C에서 N-비닐아세트아미드(4)와 아세트아미드가 섞인 채로 유출하여 검

붉은색의 고체가 얻어졌다. 이 고체 250g에 이소프로필알코올 120ml를 넣고 밀봉하여 냉장고에 하룻밤 방치하였다. N-비닐아세트아미드는 용액상태로 되었고 아세트아미드는 결정상태였다. 분리한 여액을 다음과 같이 중합하였다. 이 여액에 이소프로필알코올 200ml를 넣고 질소로 1시간정도 공기를 치환한 후 아세톤 13ml에 아조비스이소부티로니트릴 4.8g을 용해시킨 것을 첨가하고 82°C에서 8시간 가열하였다. 중합된 혼합물을 아세톤에 떨어뜨려 침전물을 분리하였다. 침전물을 50°C이하에서 감압건조하여 약 50g의 폴리비닐아세트아미드(5)를 얻었다. 폴리비닐아세트아미드 50g을 물 130ml에 녹이고 이 용액에 8.7N-브롬산 86ml를 넣고 질소기류하에 교반하면서 120°C에서 8시간 환류시킨 후 농축하였다. 이 농축된 용액을 이소프로필알코올에 떨어뜨려 침전시켰다. 이 침전물을 분리한 후 100°C이하에서 감압건조하여 62g의 폴리비닐아민브롬산염(6)을 얻었다.

2-2-2. 폴리비닐아민유도체(7)

일산화탄소로 치환된 300ml의 삼구플라스크에 3.7g의 수산화칼륨을 녹인 에틸알코올용액 100ml, 및 펜타카르보닐철 3ml를 각각 주사기로 주입한 후 교반하면서 1.5시간 실온에서 반응시켜 연한 노란색의 포타시움테트라카르보닐히드라이드페레이트를 제조하였다^{6,7}. Takegami방법^{6,7}



을 참조하여 다음과 같이 폴리비닐아민유도체를 합성하였다. 분리하지 않은채로의 포타시움테리카르보닐히드라이드페레이트의 용액에 1.6g의 폴리비닐아민브롬산염을 50ml의 증류수에 용해시킨 것을 주입하였다. 다음에 폴리비닐아민브롬산염의 반복단위에 대하여 0.5몰비 혹은 1몰비에 해당하는 포르말린(35%) 양 0.8ml 혹은 1.6ml를 주입하여 일산화탄소기류하에 실온에서 20시간 반응시켰다. 반응시킨 혼합물에 염산과 증류수를 소량 넣고 이 용액을 다량의 아세톤에 떨어뜨려 생성물을 침전시켜서 분리하였다. 생성물에 포함된 무기물질을 분리하기 위해 침전물을 수용액으로 하여 분자량 1,000이하의 화합물을 통과시킬 수 있는 한외여과막으로 무기물질을 제거하였다. 농축된 폴리비닐아민유도체의 수용액에 염산염이 될 수 있는 양보다 과량의 염산을 가한 후 이 용액을 다량의 아세톤에 침전시켰다. 이 조작을 3회 반복한 후 분리한 부분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민염산염(7)을 동결건조하였다. 그 수량은 몰비 1:0.5의 경우는 1.1g 이었고 몰비 1:1의 경우는 1.3g 이었다.

2-3. NMR스펙트럼의 측정

두 종류의 부분적으로 폴리비닐아민브롬산염 및 N-메틸화된 폴리비닐아민염산염의 NMR스펙트럼은 중수를 용매로 하여 Varian T-60A NMR spectrometer로 측정하였다.

2-4. 점도의 측정

두 종류의 부분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민유도체 각각과 염화제이구리와의 제 및 폴리비닐아민과 염화제이구리와의 제의 pH에 따른 점도는 물을 용매로 하여 30°C에서 Ubbelode 점도계로 측정하였다. pH는 0.1N-수산화나트륨으로 조절하였다.

2-5. 착물의 스펙트럼측정

두 종류의 부분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민 각각과 구리(II)이온과의 착물 및 폴리비닐아민과 구리(II)이온과의 착물의 스펙트럼은 수용액의 pH를 0.1N 수산화나트륨으로 조절하여 Varian Model 219 spectrophotometer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 N-비닐아세트아미드중합체를 가수분해시켜 얻은 폴리비닐아민브롬산염의 NMR스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig.1의 δ 1.9 근처의 피이크는 폴리비닐아민의 메틸렌기의 수소에 해당하고 δ 3.6 근처의 피이크는 폴리비닐아민의 메틸렌기의 수소에 해당한다. δ 1 근처의 피이크는 미

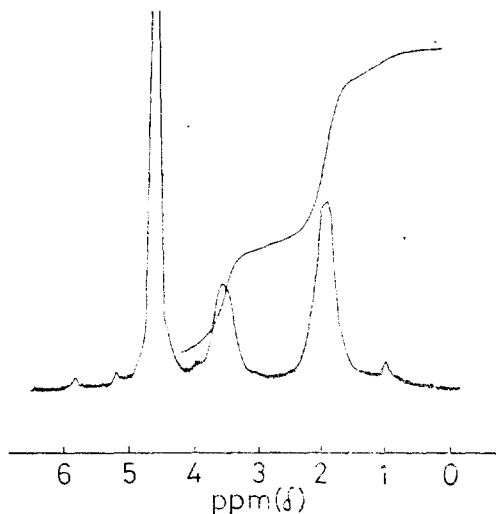


Fig. 1. NMR spectrum of PVAM in D₂O.

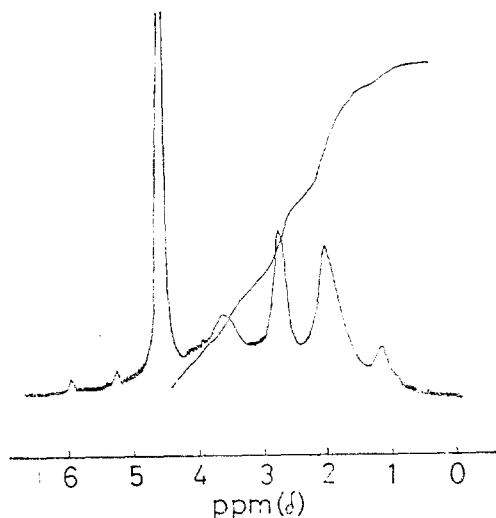


Fig. 2. NMR spectrum of N-MPVAM-I in D₂O.

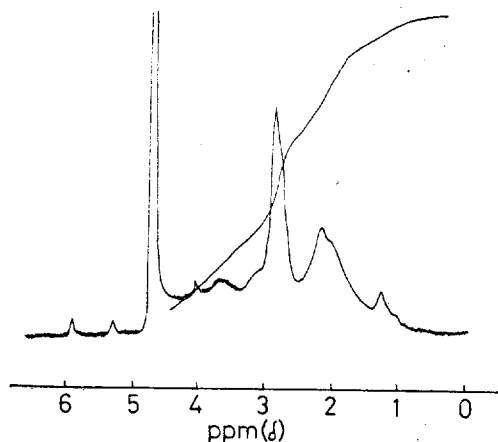


Fig. 3. NMR spectrum of N-MPVAM-II in D_2O .

반응된 아세틸기의 수소피이크이다. δ 4.6 근처의 피이크는 용매로 사용한 D_2O 중의 H_2O 의 피이크이다. 피이크의 적분치로부터 폴리비닐아민은 95% 정도 아미노기를 가지는 것을 알 수 있었다. Fig.2와 Fig.3은 폴리비닐아민브롬산염의 반복단위와 포름알데히드의 몰비 1:0.5 및 1:1로 하여 각각 메틸화한 폴리비닐아민유도체(N-MPVA-I) 및 폴리비닐아민유도체(N-MPVA-II)의 NMR스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig.2와 Fig.3에서의 폴리비닐아민유도체의 메틸렌기, 메틴기 및 미반응된 아세틸기의 피이크는 Fig.1의 폴리비닐아민브롬산염의 그들의 피이크와 거의 같은 위치에서 나타났고 반응된 메틸기의 피이크는 δ 2.8에서 나타났다. 이 메틸기의 피이크는 상당히 sharp하다. 이 결과를 보아 포타시움 테트라카르보닐히드라이드페레이트에 의한 메틸화는 모노메틸화가 선택적으로 일어나는 것으로 생각해 볼 수 있다. 참고로 요오드메탄으로 메틸화된 폴리비닐아민의 NMR스펙트럼의 메틸기의 피이크는 broad하였다. 폴리비닐아민유도체의 구조를 부분적으로 N-모노메틸화된 폴리비닐아민으로 가정하여 Fig.2 및 Fig.3의 NMR피이크의 적분치로부터 구한 폴리비닐아민유도체의 메틸화도 $\left(\frac{x}{x+y}\right)$ 를 Table 1에 나타내었다. x 는 폴리비닐아민유도체(7)의 메틸화된 아미노기를 가지는 반복단위의 수에 해당하고 y 는 폴리비닐아

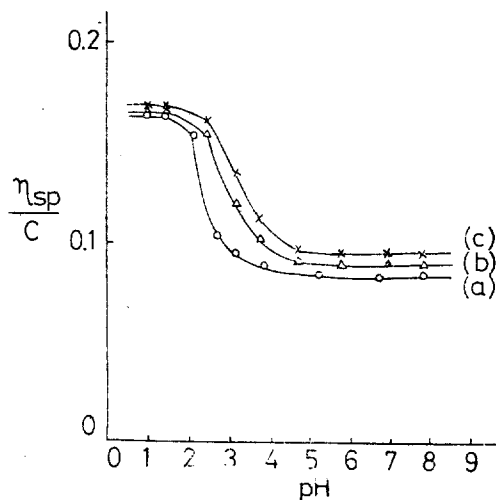


Fig. 4. Dependences of the viscosities of copper(II)-PVAM solution (a), copper(II)-N-MPVAM-I solution (b), and copper(II)-N-MPVAM-II solution (c) on the variation of pH: $[Cu(II)]$, 1.85×10^{-2} mole/l; $[ligand]$, 8.33×10^{-2} mole/l.

Table 1. Degree of Methylation for Polyvinylamine Derivative

Polyvinylamine Derivative	Mole ratio of methylation		Degree of methylation (%)	Conversion (%)
	Polyvinylamine hydrobromide	Formaldehyde		
I	1	0.5	45	90
II	1	1	62	62

민유도체(7)의 메틸화되지 않은 아미노기를 가지는 반복단위의 수에 해당한다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 폴리비닐아민의 반복단위와 포름알데히드의 몰비 1:0.5 및 1:1로 부터 제조한 폴리비닐아민유도체의 메틸화도는 45%와 62% 정도였다. 메틸화의 전환율은 1:0.5 몰비의 경우는 90%였으나 이것에 대해 1:1 몰비의 경우는 그 전환율이 62%였다. 이것은 메틸화가 진행됨에 따라 메틸화된 폴리비닐아민은 에틸알코올-물(2:1, v/v) 혼합용매에 그 용해도가 감소되어 침전되는 것이 큰 원인일 것이다.

Fig.4는 N-MPVAM-I-구리(II)계, N-MPV-

AM-Ⅱ-구리(Ⅱ)계 및 PVAM-구리(Ⅱ)계의 pH에 따른 환산점도(η_{sp}/c)를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 PVAM-구리(Ⅱ)계의 점도는 pH 2~3범위에서 급격하게 작아졌고 N-MPVAM-Ⅰ-구리(Ⅱ)계 및 N-MPVAM-Ⅱ-구리(Ⅱ)계의 점도는 pH 2.5~4.5범위에서 급격하게 작아졌다. 이것은 이들 고분자가 구리(Ⅱ)이온과 그 pH범위에 착물을 형성하여 고분자연쇄가 수축하기 때문이라 할 수 있다. 또한 그 급격한 점도의 변화는 N-MPVAM-Ⅰ의 경우는 PVAM의 경우보다 N-MPVAM-Ⅱ의 경우는 N-MPVAM-Ⅰ의 경우보다 높은 pH영역에서 나타났다. 이 결과는 메틸화도가 큰 폴리비닐아민은 메틸화도가 작은 폴리비닐아민보다 메틸기의 입체장애때문에 구리(Ⅱ)이온과 아미노기에 +하전이 적게되는 높은 pH에서 착물을 형성하기 때문일 것이다. PVAM-구리(Ⅱ)계, N-MPVAM-Ⅰ-구리(Ⅱ)계 및 N-MPVAM-Ⅱ-구리(Ⅱ)계의 pH에 따른 착물의 가시광선스펙트럼에 의하면 PVAM-구리(Ⅱ)계는 pH 2.5부근에서 착물을 형성하여 pH 10부근에서 착물형성이 최대가 되었고 N-MPVAM-Ⅰ-구리(Ⅱ)계 및 N-MPVAM-Ⅱ-구리(Ⅱ)계는 pH 4.5 및 5.3부근에서 착물을 형

성하여 pH 9부근에서 착물형성이 최대가 되었다. 따라서 PVAM-구리(Ⅱ)계는 점도에 의한 착물을 형성하는 pH영역과 가시광선스펙트럼에 의한 착물을 형성하는 pH영역이 잘 일치하였다. 그러나 N-MPVAM-Ⅰ-구리(Ⅱ)계 및 N-MPVAM-Ⅱ-구리(Ⅱ)계는 점도에 의한 착물을 형성하는 pH영역은 가시광선스펙트럼에 의한 착물을 형성하는 pH영역보다 약간 낮은 pH영역이었다. PVAM-구리(Ⅱ)계가 착물을 최대로 형성하는 영역이라 할 수 있는 pH 10에서 측정한 PVAM-구리(Ⅱ)착물, N-MPVAM-Ⅰ-구리(Ⅱ)착물 및 N-MPVAM-Ⅱ-구리(Ⅱ)착물의 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 N-MPVAM-Ⅰ-구리(Ⅱ)계는 PVAM-구리(Ⅱ)계보다, N-MPVAM-Ⅱ-구리(Ⅱ)계는 N-MPVAM-Ⅰ-구리(Ⅱ)계보다 흡광도가 작고 최대흡수파장이 장파장영역으로 이동하였다. 이 결과는 폴리비닐아민의 아미노기에 도입된 메틸기의 입체장애때문에 폴리비닐아민유도체가 구리(Ⅱ)이온과 불안정한 착물을 형성하는 것으로 설명될 수 있다. 이것은 폴리비닐아민유도체-구리(Ⅱ)착물이 폴리비닐아민-구리(Ⅱ)착물보다 불안정하여 안정한 폴리비닐아민착물보다 착물생성을 적게 하여 흡광도가 작게 될 것으로 생각할 수 있고 또한 폴리비닐아민유도체착물은 불안정하여 안정한 폴리비닐아민착물보다 에너지가 적은 장파장에 최대흡수파장이 나타날 것으로 생각할 수 있기 때문이다.

4. 결 론

포타시움테트라카르보닐히드ريد오페레이트의 존재하에 폴리비닐아민 1몰에 대해 포름알데히드 0.5몰 및 1몰비로 두 화합물을 반응시켜 제조한 부분적으로 N-메틸화된 폴리비닐아민의 메틸화도는 45% 및 62% 정도였다. 메틸화도가 큰 폴리비닐아민은 메틸화도가 작은 폴리비닐아민보다 구리(Ⅱ)이온과 높은 pH에서 착물을 형성하였다. 또한 메틸화도의 증가에 따라 착물의 흡광도는 작았으며 최대흡수파장은 장파장영역으로 이동하였다. 이 결과는 메틸기의 입체장애로 인해 폴리비닐아민유도체-구리(Ⅱ)계가 폴리비

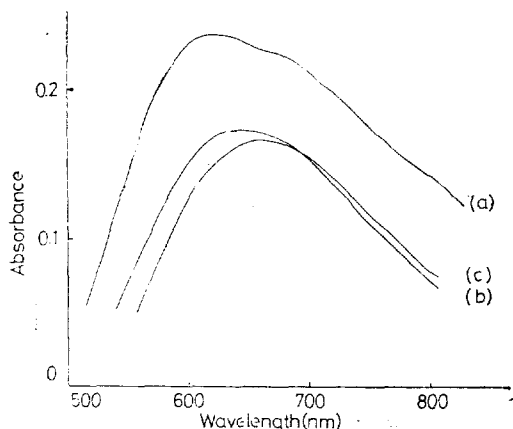


Fig. 5. Visible spectra of copper(Ⅱ)-PVAM complex (a), copper(Ⅱ)-N-MPVAM-Ⅰ complex (b), copper(Ⅱ)-N-MPVAM-Ⅱ complex (c) at pH 10: $[Cu(Ⅱ)], 1.6 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$; $[ligand], 1.6 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$.

닐아민—구리(Ⅱ)계보다 불안정한 착물을 형성하기 때문이라 할 수 있다.

Reference

1. Ph. Teyssie, C. Decoene and M. T. Teyssie, *Makromol. Chem.*, **84**, 51 (1965).
2. W. Storck and G. Manecke, *ibid.*, **110**, 207 (1967).
3. W. Storck and G. Manecke, *ibid.*, **121**, 129 (1969).
4. Y. Inaki, K. Kimura and K. Takemoto, *ibid.*, **171**, 19 (1973).
5. K. Kimura, Y. Inaki and K. Takemoto, *ibid.*, **175**, 83 (1974).
6. T. Mitsudo, Y. Watanabe, S. Atsuta, K. Yamamoto and Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1506 (1975).
7. Watanabe, S. C. Shim and Y. Takegami, *ibid.*, **49**, 1378 (1976).
8. D. J. Dawson, R. D. Gless and R. E. Wingard, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 19 (1976).
9. W. S. Kim, K. H. Seo and H. D. Kim, *Polymer (Korea)*, to be published.