

폴리아크릴아닐리드 - 구리 (II) 이온 - 사염화 탄소계에 의한 메틸메타크릴레이트의 중합

김 우 식 · 서 관 호 · 이 천 수* · 이 재 근**

경북대학교 공과대학 고분자공학과

*계명대학교 공과대학 화학공학과

**경북대학교 자연대학 화학과

(1985년 9월 27일 접수)

Polymerization of Methylmethacrylate by Polyacrylanilide-Copper(II) Ion-Carbon Tetrachloride System

Woo-Sik Kim, Kwan-Ho Seo, Chun-Soo Lee*, and Jae-Keun Lee**

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu, Korea*

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

(Received September 27, 1985)

Abstract: The polymerization of methylmethacrylate (MMA) was carried out by using acrylanilide (AA)-copper (II) ion-carbon tetrachloride (AA system) and polyacrylanilide (PAA)-copper (II) ion-carbon tetrachloride (PAA system) in distilled water at 85°C. The copolymerization of MMA with styrene (ST) was also carried out at the optimum concentration of each component of the PAA system for the polymerization of MMA. The yields of polymerization of MMA were changed with the variation of the concentration of the components of the AA system and the PAA system, and were considerably high. This result seems to indicate that these systems reveal a catalysis for the polymerization of MMA. The reactivity ratios for the copolymerization of MMA-ST by the PAA system were similar to those for the typical radical copolymerization of MMA-ST. This result suggests that the polymerization of MMA by the PAA system proceeds with radical mechanism.

1. 서 론

유기화합물과 금속을 포함하는 다성분계 촉매에 관한 연구¹⁻⁴는 합성화학에의 응용뿐만 아니라 생화학반응의 검토에도 이용될 수 있기 때문에 이 분야의 연구는 흥미있는 과제라 할 수 있다.

최근에는 고분자를 포함하는 다성분촉매계에 의한 비닐중합에 관해서도 검토되고 있다. Imoto⁵ 등은 나일론-수계에 의한 메틸메타크릴레이트 (MMA)의 중합이 나일론 중에 미량 포함된 금속에 의해 개시될 것이라고 보고하였다. 한편 분자내에 아미드기를 가진 α -amylase를 이용한 MMA의 중합에 관한 보고도 있으며⁶, 아민과 유기금속화합물과의 착물이 비닐단량체의 중

합을 개시할때 그 개시능은 1 차아민 < 2 차아민 < 3 차아민의 순으로 커진다는 보고도 있다⁷. 특히 아미노기에 페닐기가 치환되면 그 개시능이 대단히 커질 것이라는 제안도 있다⁸.

따라서, 본 연구에서는 MMA 중합에 있어서 새로운 촉매제를 탐색하기 위해 나일론 및 α -amylase와 같이 분자내에 아마이드기를 가지고 있고 그 아마이드기에 페닐기가 치환되어 있는 아크릴아닐리드(AA)와 이것의 중합체 폴리아크릴아닐리드(PAA)를 이용하여 AA-구리(II)이온-사염화탄소계 및 PAA-구리(II)이온-사염화탄소계에 의한 MMA 중합을 행하고 그 결과를 검토하였으며 또한 이들 계에 의한 MMA 중합기구를 조사하기 위해 스티렌(ST)과의 공중합을 행하고 그 결과도 검토하였다.

2. 실험

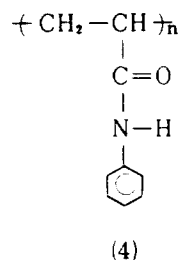
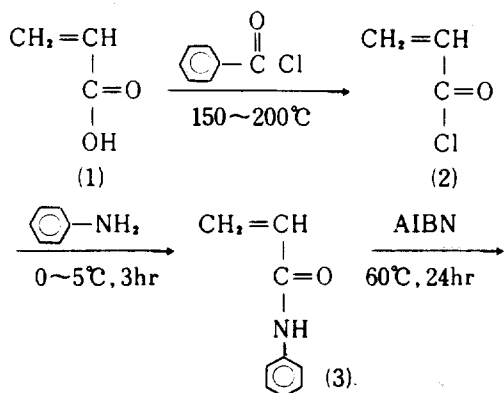
2-1. 시 약

비단량체인 MMA와 ST는 일급시약을 감압정제하여 사용하였다. 아크릴산은 중합금속제로 스테아린산銅을 소량 넣어서 감압증류하였으며, 염화벤조일 및 아닐린도 감압증류하여 사용하였다. 아조이소부티로니트릴(AIBN)은 일급시약을 에탄올로 재결정화한 후 사용하였으며

CDCl_3 와 $\text{CD}_3\text{C}(=\text{O})\text{CD}_3$ 는 시약특급을 사용하였다. 그외 모든 시약은 일급시약을 그대로 사용하였다.

2-2. AA⁹ 및 PAA의 합성

합성반응의 전 과정은 다음과 같았다. 염화아



크릴로일(2)은 다음과 같이 합성하였다¹⁰. 아크릴산(1) 88gr과 염화벤조일 280gr을 3구플라스크에 넣고 油浴에서 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 증류한 후, 증류액을 재증류하여 b.p $71\sim 73^\circ\text{C}$ 의 염화아크릴로일(2)을 얻었으며 수율은 66%였다. AA의 합성⁹과 AA의 중합은 다음과 같이 하였다. 염화아크릴로일(2) 45gr을 3구플라스크에 넣고 교반하면서 내부온도를 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 로 냉각하였다. 그 후 아닐린 60gr을 滴下分別 攪대기를 통해 천천히 떨어뜨리면서 3시간동안 교반시킨 뒤 침전물을 여과하고 체적비 1:1의 물과 에탄올 혼합용매로 재결정하여 AA(3) 57.9gr을 얻었다⁹(수율: 79%, m.p: 105°C). 이 AA 20gr을 200ml의 아세톤에 녹인 후 0.02gr의 AIBN을 사용하여 60°C 에서 24시간 중합시킨 뒤 메탄올에 떨어뜨려 침전시켰다. 침전물을 분리한 뒤 실온에서 감압건조하여 16.4gr의 PAA(4)를 얻었다.

2-3. 중 합

30ml의 ampoule에 단량체 5ml와 증류수 5ml를 넣고 AA 또는 PAA, 구리(II)이온 및 사염화탄소의 양을 변화시키면서 넣어준 후 질소기류하에서 1시간동안 치환시킨 뒤 ampoule을 봉하고 85°C 에서 5시간 동안 중합하였다. 중합 혼합물을 클로로포름에 용해시킨 후 메탄올에 침전시켜 중합체를 분리한 뒤 실온에서 감압건조하였다. 수율은 단량체의 무게에 대한 중합체의 무게비로 하였다. MMA와 ST의 공중합은 두 단량체를 합한 5ml와 증류수 5ml를 30ml의 ampoule에 넣고 거기에 MMA 중합에서의 최적조건의 PAA, 사염화탄소, 구리(II)이온을 넣고 질소기류하에서 1시간동안 치환시킨

뒤 85°C에서 수율을 10%이하로 행하였다. 중합 혼합물은 클로로포름에 용해시킨 후 메탄올에 침전시켜 분리하고 감압건조한 다음 벤젠에 용해시켜 동결건조하였다.

2-4. 점도측정

점도는 벤젠을 용매로 사용하여 Ubbelohde 점도계로 25°C에서 측정하였다.

2-5. NMR스펙트럼측정 및 원소분석

AA 및 PAA의 NMR은 CDCl_3 및 CD_3CCD_3 를 용매로 하여 Varian T-60A NMR Spectrometer로 측정하였다. 원소분석은 Perkin Elmer Model 240으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 염화아크릴로일과 아닐린을 반응시켜 얻은 AA의 NMR스펙트럼이다. 아크릴아미드의 NMR스펙트럼과 비교로 부터 AA의 -NH의 수소피이크는 $\delta 8.8$ 부근에, 케닐기의 수소 피이크는 $\delta 7 \sim \delta 7.8$ 사이에서 나타났음을 알 수 있었다. 또한 $\delta 6.5$ 근처의 피이크는 메틸렌기의 수소이며 $\delta 5.8$ 근처의 피이크는 메틴기의 수소임을 알 수 있었다. Fig. 1의 피이크의 수 및 적분치는 AA의 구조와 일치하였다. Fig. 2는 AA를 중합시켜 얻은 PAA의 NMR스펙트럼을 나타낸 것이다. 피이크의 적분치 및 폴리 아크릴아미드의 NMR스펙트럼과 비교로 부터 δ

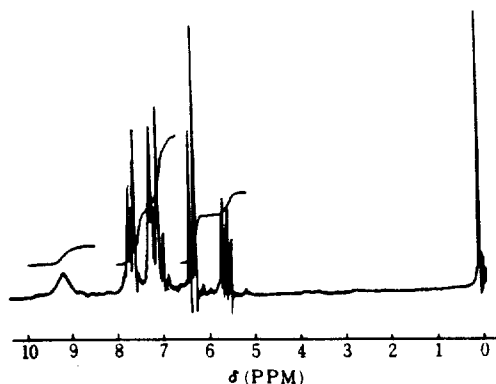


Fig. 1. NMR spectrum of AA in CDCl_3 .

9 근처의 피이크는 -NH 기의 수소피이크이며 $\delta 7$ 근처의 broad한 피이크는 케닐기의 수소피이크임을 알 수 있었다. 또한 $\delta 3.2$ 근처의 피이크는 메틴기의 수소피이크이며 $\delta 2$ 근처의 피이크는 메틸렌기의 수소피이크임을 알 수 있었다. Fig. 3은 구리(II) 이온, 사염화탄소의 양을 일정하게 두고 AA 및 PAA의 양의 변화에 따른 MMA 중합수율의 변화를 플롯한 것이다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 AA 및 PAA 양이 각각 1.6×10^{-2} mole/l 및 1.2×10^{-2} mole/l까지는 이들 양의 증가에 따라 중합수율이 증가하는 것으로 보아 AA 및 PAA를 포함하는 이들

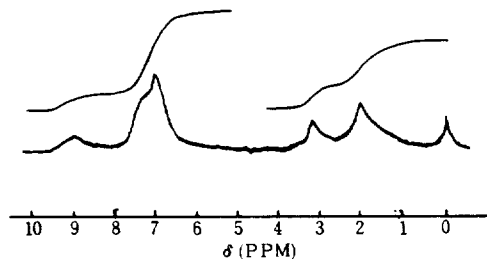


Fig. 2. NMR spectrum of PAA in d-6 acetone.

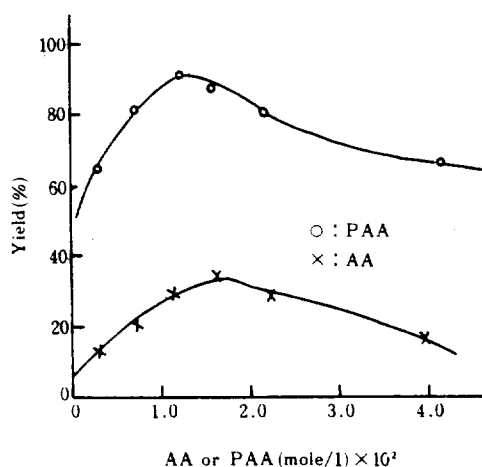


Fig. 3. Polymerization of MMA by the AA and PAA systems at various AA and PAA concentrations (85°C for 5hr., $[\text{MMA}] = 9.4 \text{ mole/l}$, $[\text{Cu}^{+2}] = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$, CCl_4 0.5ml, H_2O 5ml).

계가 MMA 중합에 촉매작용을 나타내는 것으로 생각된다. 즉, AA 및 PAA가 MMA 중합을 개시할 수 있는 활성종의 생성에 관계될 것으로 추측된다. 또한 MMA 중합에 있어서 AA 및 PAA의 최적농도의 범위가 거의 같은 것으로 미루어 이들이 MMA 중합에 관계하여 활성종을 생성하는 기구가 서로 같을 것으로 생각된다. 또, AA를 포함하는 촉매계 보다 PAA를 포함하는 촉매계가 훨씬 높은 중합수율을 나타내고 있는데 이는 고분자효과를 나타내는 흥미있는 촉매계라 할 수 있고, 이 고분자효과는 PAA의 pendant기의 협동효과라 할 수 있다. 한편 AA 및 PAA의 농도가 각각 1.6×10^{-2} mole/l 및 1.2×10^{-2} mole/l 이상이 되면 중합수율이 감소하는데 이것은 구리(II)이온과 사염화탄소의 양을 일정하게 하였기 때문에 이것들과 상호작용할 수 있는 AA 및 PAA의 농도는 제한되는 것이 그 이유일 수도 있을 것이며 또한 이들이 연쇄이동 반응을 일으켜서 중합수율이 감소하는 것으로도 생각할 수 있다^{10, 11}. Inaki 등¹⁰이 트리에틸아민과 구리(II)이온 착물을 이용하여 아크릴로니트릴을 중합하였을 때 트리에틸아민의 농도변화에 따른 중합수율의 변화도 트리에틸아민의 어떤농도 이상에서는 감소하였다. 또, Koji 등¹¹도 L-페닐알라닌메틸에스테르와 구리(II)이온을 이용하여 아크릴로니트릴을 중합하였을 때 L-페닐알라닌메틸에스테르의 농도변화에 따른 중합수율의 변화도 역시 그 에스테르의 어떤농도 이상에서는 감소하였다. Fig. 4 및 Fig. 5는 구리(II)이온의 양의 변화 및 사염화탄소의 양의 변화에 따른 중합수율을 플롯한 것이다. Fig. 4 및 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 구리(II)이온의 농도가 1.8×10^{-2} mole/l까지는 구리(II)이온의 농도증가에 따라 중합수율이 증가하였다. 또한, 사염화탄소도 0.5 ml까지는 사염화탄소의 농도증가에 따라 중합수율이 증가하였다. 이 결과로 보아 구리(II)이온 및 사염화탄소도 MMA 중합의 개시종의 생성에 관계가 있는 것으로 생각할 수 있다. 구리

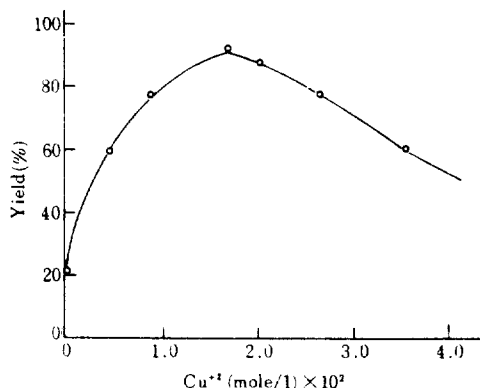


Fig. 4. Polymerization of MMA by the PAA system at various cupric ion concentrations (85°C for 5hr., [MMA]=9.4mole/l, [PAA]= 1.2×10^{-2} mole/l, CCl_4 0.5ml, H_2O 5ml.).

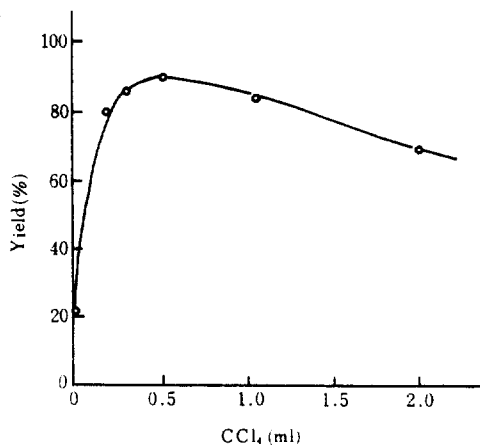


Fig. 5. Polymerization of MMA by the PAA system at various carbon tetrachloride concentrations (85°C for 5hr., MMA=9.4 mole/l, PAA= 1.2×10^{-2} mole/l, $[\text{Cu}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-2}$ mole/l, H_2O 5ml.).

(II)이온 및 사염화탄소의 농도가 각각 1.8×10^{-2} mol/l 및 0.5ml 이상이 되면 중합수율이 감소하였다. 구리(II)이온의 경우는 이미 보고¹²된 나일론-水-구리(II)이온계에 의한 비닐중합에서 구리(II)이온의 농도변화에 따른 중합수율의 변화와 같은 경향을 나타내고 있으며,

사염화탄소의 경우는 AA 및 PAA의 어떤농도 이상에서 중합수율이 감소하는 것과 같은 이유로 설명될 것이다.

AA 및 PAA를 포함하는 계의 최적조건에서 중합된 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 $[\eta]$ 값은 각각 2.07 및 2.03이었다. PMMA의 분자량은 Mark-Houwink식 ($[\eta] = KM^\alpha$)으로 구하였다. 25°C에서 벤젠을 용매로 하는 경우의 $K = 7.27 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.76^{13}$ 를 이용하여 구한 PMMA의 분자량은 AA를 포함하는 계의 경우는 7.4×10^5 이었고 PAA를 포함하는 계의 경우는 7.2×10^5 이었다.

Table 1은 MMA와 ST와의 공중합체의 원

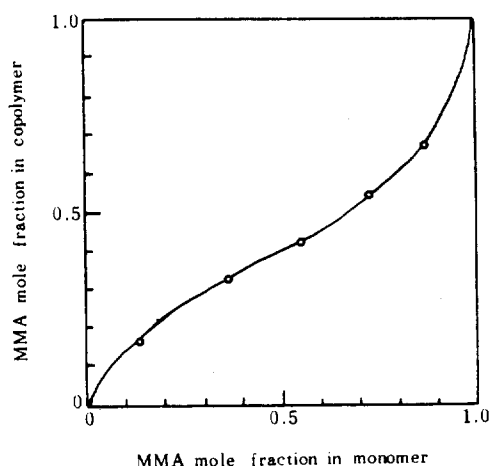


Fig. 6. Copolymer composition curve for the system MMA-ST.

Table 1. Copolymerization of MMA(M_1) and Styrene(M_2)

Run no.	Monomer feed		* 0 % in Copolymer	Copolymer	
	(M_1) mole%	(M_2) mole%		(m_1) mole%	(m_2) mole%
1	87	13	21	67	33
2	71	29	16	54	46
3	54	46	14	43	57
4	37	63	10	32	68
5	16	84	5	17	83

* The rest of the sum of carbon and hydrogen %.

소분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6은 Table 1의 결과로부터 공중합체조성 곡선을 나타낸 것이다. 또한 Fig. 7은 Table 1로부터 MMA의 단량체반응성비(r_1)와 ST의 단량체반응성비(r_2)를 구하기 위해 Fineman-Ross 플롯트한 것이다. Fig. 7에서 보는 것처럼 Fineman-Ross 플롯트는 좋은 직선을 나타내었고 r_1 에 해당하는 기울기와 r_2 에 해당하는 절편은 각각 0.23 및 0.80이었다. 여기에서 구한 r_1 및 r_2 의 값들과 다른 연구자들^{14~16}에 의해서 구해진 r_1 , r_2 의 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 바와같이 PAA계에 의해서 구한 r_1 , r_2 의 값들은 radical개시제인 AIBN에 의한 r_1 및 r_2 의 값들과 거의 같았다. Fig. 6의 공중합체조성곡선의 모양과 Table 2의 결과로

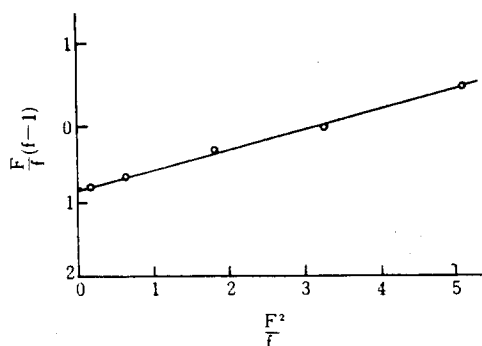


Fig. 7. Fineman-Ross plot for the copolymerization of MMA and ST at 85°C ($F = [M_1]/[M_2]$ and $f = [m_1]/[m_2]$).

Table 2. Reactivity Ratios of MMA(M_1) and ST(M_2)

Initiator	Temperature (°C)	r_1	r_2
AIBN (radical) ¹⁴	60	0.46	0.52
SnCl_4 (cation) ¹⁵	20	0.1 ± 0.5	10.5 ± 0.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (anion) ¹⁶	-30	14.0 ± 2	0.05 ± 0.02
this PAA system	85	0.23	0.80

14) Data of Lewis

15) Data of Landter

16) Data of Dawans

부터 PAA를 포함하는 이 계에 의한 MMA의 중합은 라디칼기구임을 알 수 있었다.

4. 결 론

AA-구리(II)이온-사염화탄소계 및 PAA-구리(II)이온-사염화탄소계는 어떤 농도까지는 각성분의 농도에 따라 중합수율이 증가하는 것으로 보아 MMA중합의 촉매가 된다고 할 수 있다. MMA중합에 대한 이들 계의 최적농도는 단량체 0.047mole에 대해 AA는 1.6×10^{-2} mole/l, PAA는 1.2×10^{-2} mole/l 이었고 구리(II)이온은 1.8×10^{-2} mole/l이었으며 사염화탄소는 0.5ml이었다.

MMA와 ST와의 공중합의 단량체반응성비는 PAA계에 의한 MMA의 중합이 라디칼 기구로 진행됨을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. S. Tazuke, *Progr. Polym. Sci. Japan.* **1**, 69 (1971).
2. T. Takata and K. Takemoto, *Angew. Makromol. Chem.*, **19**, 1 (1971).
3. K. Takemoto, T. Takata, and Y. Inaki, *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 1061 (1972).
4. K. Kimura, Y. Inaki, and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **175**, 83 (1974).
5. M. Yoshinaga, M. Kimoshita, and M. Imoto, *Angew. Makromol. Chem.*, **6**, 57 (1959).
6. M. Imoto, N. Sakata, and T. Ouchi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 499 (1977).
7. Y. Inaki, M. Ishiyama, and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **160**, 127 (1972).
8. Y. Inaki, K. Kimura, and T. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **171**, 19 (1973).
9. M. Moureu, *Bull. Soc. Chem. France.*, **3**, 421 (1983).
10. Y. Inaki, K. Ishiyama, and K. Takemoto, *Angew. Makromol. Chem.*, **27**, 175 (1972).
11. K. Azuma, Y. Inaki, and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **166**, 189 (1973).
12. 上野邦宏, 木下雅悦, 井本稔, 工化, **74**, 1921 (1971).
13. J. H. Baxendale, S. Bywater, and M. G. Evans, *J. Polym. Sci.*, **1**, 237 (1946).
14. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cumming, and E. R. May, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1519 (1948).
15. Y. Landler, *C. R. Acad. Sci.*, **230**, 539 (1950).
16. F. Dawans and G. Smets, *Makromol. Chem.*, **59**, 163 (1963).