

1- 및 2-Vinylnaphthalene과 α -Methylstyrene의 양이온 공중합에 관한 연구

오 상 택 · 이 홍 · 조 원 제

부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1986년 5월 19일 접수)

Cationic Copolymerization of 1- and 2-Vinylnaphthalenes with α -Methylstyrene

Sang Taek Oh, Hong Lee, and Won Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University

(Received May 19, 1986)

Abstract: The cationic copolymerizations of 1- and 2-vinylnaphthalenes with α -methylstyrene were carried out with titanium tetrachloride as an initiator in dichloromethane at various temperatures. The monomer reactivity ratios, r_1 and r_2 , and the values of activation enthalpy and entropy differences have been determined. In the relationship between $\ln r$ and $1/T$, the $\ln r_1$ was proportional to $1/T$ but $\ln r_2$ was markedly decreased above -60°C for 1-vinylnaphthalene and α -methylstyrene system. For 2-vinylnaphthalene and α -methylstyrene system, the $\ln r_1$ and $\ln r_2$ were proportional to $1/T$. It were found that the reactivity of α -methylstyrene to 1- and 2-vinylnaphthalene cations was greater than that of styrene and the reactivity of 2-vinylnaphthalene to α -methylstyryl cation was greater than that of 1-vinylnaphthalene at -75 and -60°C . The steric effect of methyl group in α -methylstyrene appears to be less important than the inductive effect and the peri-hydrogen effect in 1-vinylnaphthalene appears to be more important than the effect of π -conjugation of 1-naphthyl group. From the values of activation enthalpy ($\Delta H^\ddagger$) and entropy ($\Delta S^\ddagger$) differences, we can deduce that the copolymerizations of 1- and 2-vinylnaphthalene to α -methylstyryl cation are enthalpic controlled reaction at -75 and -60°C and entropic controlled reaction above -50°C .

서 론

양이온 공중합에서 단량체의 반응성은 단량체의 구조, 개시제의 종류, 용매 및 반응온도 등에 의존한다. 이들 중합조건에 따른 단량체의 반응성과 중합체의 물성은 isobutene 유도체들^{1~7}, indene 유도체들^{8~12}, styrene 유도체들^{13~18}, vinyl ether 유도체들¹⁹, 그리고 1-vinylnaphthalene 및 2-vinylnaphthalene과 styrene의 양이온 공중합²⁰, 4-fluoro-1-vinylnaphthalene, 4-chloro-1-vinyl-

naphthalene, 4-bromo-1-vinylnaphthalene의 합성 및 이들과 styrene과의 양이온 공중합^{20~22}에 관한 연구보고만 있을 뿐이다.

본 연구는 α -methylstyryl 양이온에 대한 naphthalene 핵의 위치이성질체인 1-vinylnaphthalene과 2-vinylnaphthalene의 반응성을 비교하기 위하여 1-vinylnaphthalene 및 2-vinylnaphthalene과 α -methylstyrene을 -75°C , -60°C 및 -50°C 에서 TiCl_4 를 개시제로 dichloromethane 중에서 공중합하였다. 이들 공중합 반응에 대한

단량체 반응성 비, r_1 및 r_2 값에 대한 온도의 영향과 ΔH^* 및 ΔS^* 를 구하여 상대반응성을 논의하였다.

실 험

시 약

1) α -Methylstyrene (α -MeSt)²³: Tokyo Kasei제 특급시약을 10% NaOH 수용액, 증류수의 순서로 씻은 다음 무수 K_2CO_3 로 탈수하여 두 번 감압증류한 중간유분 (b.p. 52°C/10mmHg)을 사용하였다.

2) 2-(1-Naphthyl) ethanol (1-NE): Aldrich제 시약용을 사용하였다.

3) 2-Vinylnaphthalene (2-VN): Aldrich제 시약을 정제하여 사용하였다.

4) Dichloromethane: Hayashi제 일급시약을 문헌²⁰와 같은 방법으로 증류수, 10% $KHSO_4$ 수용액, 증류수의 순서로 씻은 다음 P_2O_5 로 탈수하고 P_2O_5 존재하에 두 번 증류한 중간유분 (b.p. 39.5~40°C)을 사용하였다.

5) Chloroform: Hayashi제 특급시약을 진한 황산, 증류수, 10% NaOH 수용액 그리고 증류수의 순서로 씻고 P_2O_5 로 탈수한 후 P_2O_5 존재하에 두 번 증류한 중간유분 (b.p. 60~61°C)을 사용하였다.

6) Titanium tetrachloride: Wako제 특급시약에 소량의 동분말을 가하여 4시간동안 환류시킨 후 증류정제한 것을 사용하였다.

7) Benzene: Wako제 특급시약을 사용하였다.

8) Nitrogen gas: 시판기체를 pyrogallol의 알칼리용액, 황산 그리고 실리카겔의 순서로 통과시켜 정제한 건조기체를 사용하였다.

9) 기타 시약은 시판되고 있는 일급시약을 사용하였다.

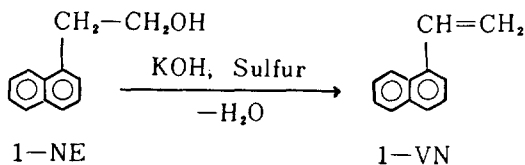
기 기

1) NMR spectrophotometer: Varian A60을 사용하였다.

2) UV spectrophotometer: Shimadzu 200A를 사용하였다.

3) IR spectrophotometer: Perkin-Elmer 710B를 사용하였다.

1-Vinylnaphthalene (1-VN)의 합성²⁰



50ml 플라스크에 25g의 2-(1-naphthyl) ethanol, 1g의 KOH 그리고 0.3g의 sulfur를 넣고 가열하면서 생긴 생성물을 81°C/0.4mmHg에서 감압증류하여 1-VN을 얻었다.

1-VN의 IR spectrum에서 출발물질인 1-NE의 -OH기에 기인된 $3,300\text{cm}^{-1}$ 의 넓고 강한 신축진동 흡수대가 완전히 없어졌으며 $3,080\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic C—H 신축진동, $1,625\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic과 공액된 vinyl C=C 의 신축진동 흡수대가 나타남을 확인하였다. Fig.1의 1-VN의 NMR spectrum에서 5ppm과 6ppm사이에서 vinyl group의 proton에 기인하는 peak와 7.2ppm과 8.2ppm 사이에서 naphthalene ring에 있는 proton peak를 확인하였다.

양이온 공중합

1-VN과 α -MeSt의 0.1M dichloromethane 용액을 0.33에서 3까지 상이한 농도비로 역삼각사구 플라스크에 넣고 건조된 질소기류하에서 TiCl_4 를 9.1×10^{-4} M이 되도록 가하여 -75, -60, -50 및 -40°C에서 conversion이 10% 이내가 되도록 적당시간 공중합하였다. 얻어진 공중합물

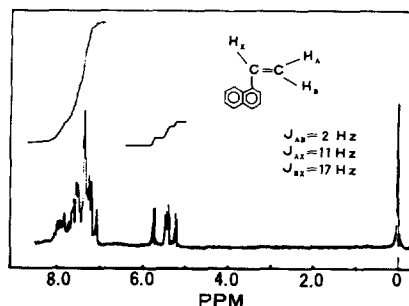


Fig.1. NMR spectrum of 1-vinylnaphthalene (CCl_4).

Table 1. Conversion of the Copolymerizations of 1- and 2-Vinylnaphthalenes (M_1) with α -Methylstyrene (M_2) in Dichloromethane at -75 , -60 and -50°C
 $[M]=0.1\text{M}$ $[\text{TiCl}_4]=9.1\times 10^{-4}\text{M}$

Exp. No.	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Monomer weight (g)		1-VN- α -MeSt		2-VN- α -MeSt	
		M_1	M_2	Copolymer weight (g)	Conversion (%)	Copolymer weight (g)	Conversion (%)
1-1	-75	0.0774	0.1732	0.0310	12.1	0.0320	12.5
1-2		0.1163	0.1484	0.0139	5.3	0.0249	9.4
1-3		0.1550	0.1188	0.0263	9.6	0.0270	9.9
1-4		0.1937	0.0891	0.0184	6.3	0.0255	9.0
1-5		0.2325	0.0594	0.0079	2.7	0.0220	7.5
2-1	-60	0.0774	0.1782	0.0171	6.7	0.0244	9.6
2-2		0.1163	0.1484	0.0139	5.3	0.0072	2.7
2-3		0.1550	0.1188	0.0152	5.6	0.0101	3.7
2-4		0.1937	0.0891	0.0085	3.0	0.0123	4.4
2-5		0.2325	0.0594	0.0104	3.6	0.0156	5.3
3-1	-50	0.0774	0.1782	0.0256	10.0	0.0119	4.7
3-2		0.1163	0.1484	0.0222	8.4	0.0103	3.9
3-3		0.1550	0.1188	0.0255	9.3	0.0074	2.7
3-4		0.1937	0.0891	0.0218	7.7	0.0062	2.2
3-5		0.2325	0.0594	0.0248	8.5	0.0047	1.6

용액에 중합금지제 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 1$) 를 가하고 약 10배의 methanol에 적가하여 공중합체를 침전시키고 glass filter 1-G3로 여과하여 양량이 될 때까지 상온에서 진공 건조하였다. 공중합체의 conversion %를 구하여 Table 1에 나타내었다.

2-VN과 α -MeSt의 공중합은 위의 1-VN과 α -MeSt의 공중합과 동일한 방법으로 행하였다.

양이온 단독중합

Poly(α -methylstyrene) [Poly(α -MeSt)]: α -MeSt의 0.1M dichloromethane용액을 역삼각사구 플라스크에 넣고 건조된 질소기류하에 TiCl_4 를 $9.1\times 10^{-4}\text{M}$ 이 되도록 가하고 -75°C , -60°C , -50°C 에서 적당시간 동안 중합하여 중합체를 얻었다. -30°C 에서 중합을 실시하였으나 중합이 일어나지 않았다.

Poly(1-vinylnaphthalene) : 1-VN의 0.1M dichloromethane 용액을 poly(α -MeSt)와 같은 방법으로 중합하여 중합체를 얻었다.

Poly(2-vinylnaphthalene) : 2-VN의 0.1M

dichloromethane 용액을 poly(α -MeSt)와 같은 방법으로 중합하여 중합체를 얻었다.

공중합체의 분석

공중합체에 대한 일반적인 분석법은 문헌^{24, 25}에 많이 알려져 있다. 1-VN과 α -MeSt 공중합체내의 1-VN 단위를 정량하기 위하여 chloroform에 녹인 poly(1-VN) (10mg/liter)과 poly(α -MeSt) (10mg/liter)의 혼합액에 대한 흡광도를 288 nm에서 측정하였다. 고유흡광계수와 poly(1-VN) 함량을 나타낸 Fig.2의 점량선으로부터 식 (1)을 얻었다.

$$\epsilon = 38.5X_1 \quad (1)$$

여기서 ϵ 는 주어진 파장에서 중합체의 고유흡광계수이고 X_1 은 공중합체내의 1-VN단위의 무게분율이다.

동일한 방법으로 2-VN- α -MeSt 공중합체내 2-VN의 정량은 278.1nm에서 측정한 중합체의 고유흡광계수(ϵ)와 2-VN 단위의 무게분율(X_2)과의 관계식 (2)를 얻었다.

$$\epsilon = 32.9X_2 + (1-X_2)1.5 \quad (2)$$

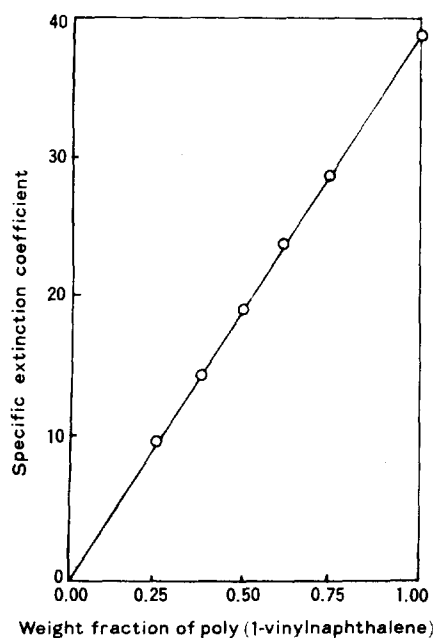


Fig. 2. Specific extinction coefficient of 1-vinylnaphthalene and α -methylstyrene mixtures at 288nm.

Table 2. Compositions of the Copolymers of 1-and 2-Vinylnaphthalenes(M_1) with α -Methylstyrene(M_2) in Dichloromethane

Temp. (°C)	1-VN- α -MeSt		2-VN- α -MeSt	
	$[M_1]/[M_2]$	m_1/m_2	$[M_1]/[M_2]$	m_1/m_2
-75	0.33	0.09	0.33	0.17
	0.60	0.15	0.60	0.23
	1.00	0.30	1.00	0.42
	1.67	0.51	1.67	0.73
	3.00	-	3.00	0.85
-60	0.33	0.12	0.33	0.15
	0.60	0.26	0.60	-
	1.00	0.49	1.00	0.46
	1.67	0.84	1.67	0.69
	3.00	-	3.00	1.14
-50	0.33	-	0.33	0.10
	0.60	1.27	0.60	0.20
	1.00	2.06	1.00	0.35
	1.67	3.35	1.67	0.61
	3.00	5.94	3.00	1.21

$[M_1]/[M_2]$: mole ratio in comonomer feed

m_1/m_2 : mole ratio in copolymer

Table 3. Determination of Monomer Reactivity Ratios for the Copolymerization of 1-Vinylnaphthalene(M_1) and α -Methylstyrene(M_2) at -60°C

$[M]=0.1\text{M}$

$[\text{TiCl}_4]=9.1 \times 10^{-4}\text{M}$

$\alpha=1.75$

Exp. No.	$X=\frac{M_1}{M_2}$	$Y=\frac{m_1}{m_2}$	X^2	$Y-1$	$F=\frac{X^2}{Y}$	$G=\frac{X(Y-1)}{Y}$	$\alpha+F$	$\eta=\frac{G}{\alpha+F}$	$\xi=\frac{F}{\alpha+F}$
1-1	0.33	0.12	0.11	-0.88	0.92	-2.42	2.67	-0.91	0.34
1-2	0.60	0.26	0.36	-0.74	1.38	-1.71	3.13	-0.55	0.44
1-3	1.00	0.49	1.00	-0.51	2.04	-1.04	3.79	-0.27	0.54
1-4	1.67	0.84	2.79	-0.16	3.32	-0.32	5.07	-0.06	0.65

식 (1)과 (2)로부터 공중합체내의 1-VN 및 2-VN 단위의 양을 구하여 Table 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

단량체 반응성비에 대한 온도의 영향

온도변화에 대한 반응성을 검토하기 위하여 1-VN 및 2-VN과 α -MeSt을 -75 , -60 그리고 -50°C 에서 공중합시켰다. 각각의 온도에서 구한 공중합 conversion을 Table 1에 나타내었다. 단량체 반응성비의 결정은 10% 이내의 conversion

에서 만족스럽게 성립하므로 공중합시간을 경험적으로 조절하였다. 단량체 반응성비는 Kelen-Tudos식²⁶에 의하여 구하였다. 그 대표적인 예를 Table 3 및 Fig.3에 나타내었다. Fig.3에서 $r_1=0.94 \pm 0.08$ $r_2=3.16 \pm 0.1$ 이었다. 동일한 방법으로 각각의 온도에서 구한 r_1 과 r_2 값을 Table 4에 종합하였다.

Table 4에서 알 수 있는 것처럼 1-VN- α -MeSt계에는 온도가 증가함에 따라 r_1 은 증가하였으나 r_2 는 감소하였다. Fig.4에서 $\ln r_1$ 은 $1/T$ 에대

하여 직선관계가 성립함을 알 수 있다. 이러한 관계는 styrene과 m- 및 p-fluorostyrene의 공중합²⁷ 및 1-chlorostyrene과의 공중합²⁸ 그리고 대부분의 양이온 공중합에서 관측되고 있다. 그러나 $\ln r_2$ 는 $1/T$ 에 대하여 직선관계가 성립되지 않았으며 -60°C 에서 r_2 값이 약간 감소하였고 -50°C

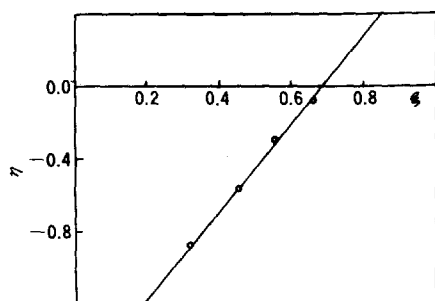


Fig. 3. Kelen-Tüdös plot for the cationic copolymerization of 1-vinylnaphthalene ($r_1=0.94 \pm 0.08$) and α -methylstyrene ($r_2=3.16 \pm 0.1$) at -60°C .

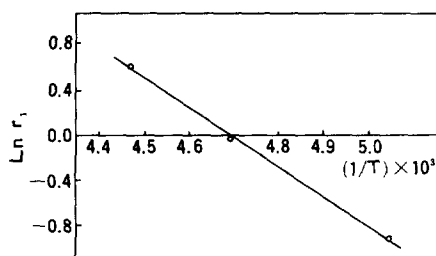


Fig. 4. Plot of $\ln r_1$ vs. $1/T$ for the cationic copolymerization of 1-vinylnaphthalene and α -methylstyrene. ($\Delta H_{11}^* - \Delta H_{12}^* = 5.2 \text{ Kcal/mole}$, $\Delta S_{11}^* - \Delta S_{12}^* = 24.5 \text{ e.u.}$).

에서는 많이 감소하여 직선에서 벗어남을 알 수 있다. 이러한 현상은 성장사슬 말단의 α -MeSt 양이온의 정지반응속도의 증가에 주로 기인되는 것으로 생각되며 1-VN의 반응성 크기에 영향받는 것으로 생각된다. -50°C 이상에서 정지반응 속도에 대한 정보를 얻기 위하여 -40°C 에서 1-VN과 α -MeSt을 양이온 공중합시켰다. 중합물을 methanol에 떨어뜨린 결과 묶은 우유색을 띤 생성물을 확인하였으나 glass filter 1-G3로 걸렸을 때 여과되어 생성물을 얻을 수 없을 정도로 분자량이 작은 물질이 생성된다는 사실로부터 정지반응 속도가 증가됨을 추정할 수 있었다. 그리고 Im-anishi²⁹는 α -MeSt를 dichloromethane을 용매로 사용한 양이온 중합에서 단량체에 대한 연쇄이동 상수와 성장반응 속도 상수의 비(k_{tm}/k_p) 및 일부 자 정지반응 속도 상수 및 계내 불순물과의 반응에 대한 속도상수의 합에 대한 성장속도 상수의 비(k_t/k_p) 값에 대한 온도의 영향을 -20°C 에서 k_{tm}/k_p 는 2.6×10^{-2} , k_t/k_p 는 1.94×10^{-2} , -50°C 에서 k_{tm}/k_p 는 2.59×10^{-3} , k_t/k_p 는 3.55×10^{-3} , -70°C 에서 k_{tm}/k_p 는 2.41×10^{-4} , k_t/k_p 는 3.06×10^{-4} 으로 보고하였다. -20°C 에서 k_{tm}/k_p 값은 -70°C 에서의 k_{tm}/k_p 값에 비하여 약 108배, k_t/k_p 값은 약 63배 크다는 것으로 부터 -50°C 에서 1-VN- α -MeSt의 r_2 값이 감소된다는 것을 설명할 수 있다. 또한 1-VN(M_1)과 styrene(M_2)과의 양이온 공중합²²에서 $\ln r_1$ 과 $1/T$ 과의 도식에서 -75°C 및 -50°C 에서는 직선관계가 성립하지만 -25°C 에서는 약간 감소하였으며 -10°C 에서는 많이 감소하는 것으로 보고되어 있다. $r_1 \times r_2$ 값을 온도

Table 4. Variations of r_1 and r_2 for the Copolymerizations of 1- and 2-Vinylnaphthalenes(M_1) with α -Methylstyrene(M_2) in Dichloromethane at Various Temperatures
[M]=0.1 M [TiCl₄]= 9.1×10^{-4} M,

Temp. ($^\circ\text{C}$)	$\frac{1}{T} (1 \times 10^3)$ ($^\circ\text{K}^{-1}$)	1-VN- α -MeSt			2-VN- α -MeSt		
		r_1	r_2	$r_1 \times r_2$	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
-75	5.05	0.42 ± 0.08	3.98 ± 0.13	1.67	0.17 ± 0.01	1.83 ± 0.02	0.31
-60	4.69	0.94 ± 0.08	3.16 ± 0.1	2.97	0.32 ± 0.01	2.04 ± 0.06	0.65
-50	4.48	1.92 ± 0.05	0.41 ± 0.02	0.79	0.56 ± 0.05	3.52 ± 0.14	1.97

에 따라 비교해 보면 -75 및 -60°C 에서 얻은 공중합체는 block형에 가까운 구조라고 할 수 있으며 -50°C 에서는 이상계에 가까운 형의 구조를 가진 공중합체가 형성됨을 알 수 있다.

2-VN- α -MeSt계에 대한 r_1 과 r_2 는 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 $\ln r_1$ 및 $\ln r_2$ 는 $1/T$ 에 대하여 직선관계가 성립하였다. 즉 -70°C , -60°C 및 -50°C 에서 $r_2=k_{22}/k_{21}$ 값이 온도에 따라 비례관계가 성립한다고 할 수 있다. 이러한 현상은 1-VN과 2-VN의 안정화에너지, $(\Delta E)_{r,s}$ 값의 크기에 주로 기인하는 것으로 생각된다. Cho²⁰와 Blin³⁰은 1-VN의 $(\Delta E)_{r,s}=0.847$, 2-VN의 $(\Delta E)_{r,s}=0.817$ 로 보고하였다. 양이온 공중합에서 단량체의 $(\Delta E)_{r,s}$ 의 값이 크면 할수록 반응성이 크게 된다. -50°C 에서 α -methyl styryl 양이온에 대한 1-VN의 공격은 2-VN보다 용이하게 되며 결과적으로 1-VN- α -MeSt계는 $r_2=k_{22}/k_{21}$ 에서 k_{21} 이 증가하게 되고 따라서 r_2 는 감소하게 되나 2-VN- α -MeSt의 경우는 2-VN의 반응성이 적기 때문에 $r_2=k_{22}/k_{21}$ 에서 k_{21} 의 증가가 크지 못하여 r_2 값이 감소할 요인이 없기 때문에 감소하지 않은 것으로 생각된다. $r_1 \times r_2$ 값을 온도에 따라 비교해 보면 1-VN- α -MeSt계에서와는 반대로 -75 및 -60°C 에서 이상계에 가까운 형의 구조를 가진 공

중합체가 얻어지며 -50°C 에서는 block형 공중합체가 생성됨을 알 수 있다.

단량체의 상대반응성

Styrene과 α -MeSt의 양이온공중합⁷에서 중합 온도, 용매 및 개시제의 종류에 관계없이 α -MeSt의 반응성은 styrene의 반응성보다 크다고 보고되어 있다. 약 -70°C 에서 styrene과 1-VN 및 2-VN의 양이온 공중합¹⁹, 그리고 본 실험에서 구한 α -MeSt과 1-VN 및 2-VN의 양이온 공중합에 대한 α -MeSt의 반응성은 styrene의 반응성보다 크다. 이러한 현상은 α -MeSt내 methyl기의 전자주개 효과가 입체효과보다 더 크게 기여한다고 할 수 있다.

1-VN, 2-VN 및 acenaphthylene(AN)의 반응성을 검토하기 위하여 Table 5에 문헌²⁹에서 구한 $1/r$ 값과 본 실험에서 구한 1-VN 및 2-VN에 대한 $1/r$ 의 값을 나타내었다. Table 5에서 알 수 있는 바와같이 반응성 ($1/r_2$) 값의 크기순서는 2-VN > 1-VN > AN이다. α -MeSt 성장양이온에 대한 1-VN 및 2-VN의 반응성은 -75 및 -60°C 에서 2-VN이 1-VN보다 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 1-VN의 peri-hydrogen효과 즉, α -MeSt 양이온이 1-VN과 반응할때 1-VN의 naphthalene핵의 8위치에 있는 양성인 수소의 방해효

Table 5. Values of Activation Enthalpy and Entropy Differences, $\ln r$ and $\frac{1}{r}$ for the Cationic Copolymerizations of 1- and 2-Vinylnaphthalenes and Acenaphthylene²⁹ with α -Methylstyrene

System	Temp. $\frac{1}{T} (1 \times 10^3) (^{\circ}\text{K}^{-1})$	$\frac{1}{r_1}$	$\ln r_1$	$\Delta H_{11}^* - \Delta H_{12}^*$ (Kcal/mole)	$\Delta S_{11}^* - \Delta S_{12}^*$ (e.u)	$\frac{1}{r_2}$	$\ln r_2$	$\Delta H_{22}^* - \Delta H_{12}^*$ (Kcal/mole)	$\Delta S_{22}^* - \Delta S_{12}^*$ (e.u)
1-VN- α -MeSt	5.05	2.38	-0.87			0.25	1.38		
	4.69	1.06	-0.06	5.2	24.5	0.32	1.15	-1.3*	-3.7*
	4.48	0.52	0.65			2.44	-0.89		
2-VN- α -MeSt	5.05	5.88	-1.77			0.55	0.60		
	4.69	3.13	-1.14	4.1	17.0	0.49	0.71	2.1	11.7
	4.48	1.79	-0.58			0.28	1.26		
AN- α -MeSt ²⁹	4.93	13.3	-2.59			0.12	2.12		
	4.48	5.88	-1.77	4.1	14.9	0.27	1.29	-6.3	-26
	4.12	1.72	-0.54			1.30	-0.26		

* Calculated from the values of r_2 at -75 and -60°C

과와 α -MeSt 양이온과 1-VN과의 반응에서 생성되는 1-VN 양이온과 naphthalene핵의 8 위치에 있는 양성인 수소와의 repulsion 효과 때문에 1-VN 양이온이 불안정하게 되어 1-VN 양이온의 생성이 용이하지 못함에 기인한다고 할 수 있다. 그리고 약 -70°C 근처에서 1-VN의 반응성은 AN보다 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 AN의 구조에서 이중결합에 1, 2 치환된 평면 5 원환 구조의 rigid한 naphthalene ring에 의한 심한 입체장애에 기인되는 것으로 생각할 수 있다.

Table 5의 $1/r_1$ 값의 크기 순서는 $\text{AN} > 2\text{-VN} > 1\text{-VN}$ 이다. 이러한 사실은 1-VN 양이온에 α -MeSt이 부가되는 것 보다 AN 양이온에 α -MeSt의 부가가 더 용이하고 1-VN 양이온에 α -MeSt이 부가되는 것 보다 2-VN 양이온에 α -MeSt의 부가가 더 용이하다고 할 수 있다. 또한 2-VN 양이온에 α -MeSt이 부가되는 것 보다 AN 양이온에 α -MeSt의 부가가 더 용이하다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 성장 양이온의 안정도 순서 $1\text{-VN}^+ > 2\text{-VN}^+ > \text{AN}^+$ 와 관련된 것으로 생각할 수 있다. 즉 1-VN 양이온은 2-VN 양이온 보다 resonance에 의한 안정도가 더 크므로 1-VN 양이온이 2-VN 양이온 보다 안정하며 AN 양이온은 pentagonal ring strain 때문에 이들중 가장 불안정하다고 할 수 있다. 따라서 반응은 안정도 크기의 역순으로 잘 일어난다고 할 수 있다.

Table 5의 온도 변화에 대한 $1/r_2$ 의 값으로부터 성장 α -MeSt 양이온에 대한 1-VN, 2-VN 및 AN의 반응성은 1-VN- α -MeSt 및 AN- α -MeSt계는 증가하며 2-VN- α -MeSt계는 감소함을 알 수 있다. 이러한 사실은 1-VN- α -MeSt 및 AN- α -MeSt계에서 1-VN의 peri-hydrogen 효과와 AN의 입체장애 효과보다 온도의 증가에 의한 1-VN 및 AN이 성장 α -MeSt 양이온과의 충돌확률이 증가하는데 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 2-VN- α -MeSt계에 대한 온도 영향은 2-VN 및 α -MeSt의 β -carbon에 대한 입체장애가 없으므로 성장 α -MeSt 양이온에 대한 α -MeSt의 충돌확률의 증가는 α -MeSt보다 분자 크기가 큰 2-VN의 충돌확

률의 증가율보다 작은 것에 기인된다고 할 수 있다.

공중합반응의 활성화 에너지

일반적으로 반응 속도 상수와 ΔH^* 및 ΔS^* 와의 관계는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = \left(\frac{\kappa T}{h} \right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right)$$

위의 식을 양이온 공중합에 대하여 적용하면 (3) 식이 얻어진다.

$$r_1 = \exp\left(\frac{\Delta S_{11}^* - \Delta S_{12}^*}{R}\right) \exp\left[\frac{-(\Delta H_{11}^* - \Delta H_{12}^*)}{RT}\right] \quad (3)$$

여기서 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, k_{1j} 는 성장 사슬 말단의 양이온 i와 단량체 j의 반응에 대한 속도 상수이다. ΔH^* 와 ΔS^* 를 구하기 위하여 $\ln r_1$ 과 $1/T$ 와의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 1-VN과 α -MeSt계에 대하여 구한 $(\Delta H_{11}^* - \Delta H_{12}^*)$ 는 5.2 Kcal/mole이었으며 $(\Delta S_{11}^* - \Delta S_{12}^*)$ 는 24.5 e.u.이었다. 동일한 방법으로 구한 값들을 Table 4에 종합하였다. Table 4의 1-VN과 α -MeSt계에 대한 -50°C 에서의 $\ln r_2$ 의 값은 $\ln r_2$ 와 $\frac{1}{T}$ 과의 관계에서 직선에서 벗어나므로 ΔH^* 와 ΔS^* 는 -75 및 -60°C 의 $\ln r_2$ 의 값으로부터 계산하였다.

실험에서 얻은 반응성 ($1/r_2$)의 크기와 열역학적 양과의 관계를 검토하기 위하여 (3) 식을 변형하여 (4)~(6) 식을 얻었다.

1-VN- α -MeSt system

$$1/r_2 = 6.34 \exp(-639/T) \quad (4)$$

2-VN- α -MeSt system

$$1/r_2 = 2.77 \times 10^{-3} \exp(1057/T) \quad (5)$$

AN- α -MeSt system

$$1/r_2 = 4.4 \times 10^5 \exp(-3100/T) \quad (6)$$

식 (4)~(6)과 $(1/r_2)$ 의 값으로부터 다음과 같이 분류할 수 있다.

$1/r_2$: 2-VN > 1-VN > AN

entropy향: AN > 1-VN > 2-VN

enthalpy향: 2-VN > 1-VN > AN

위에서 알 수 있는 바와 같이 반응성의 크기 ($1/r_2$) 순서와 enthalpy향의 순서가 일치하므로 -75 , -60°C 에서 α -MeSt 양이온에 대한 1-VN,

2-VN 및 AN의 공중합은 enthalpy control 반응이라고 할 수 있으며 (4)~(6) 식에 온도를 대입하여 검토한 결과 -50°C 이상에서 $(1/r_2)$ 의 크기 순서는 entropy항의 크기 순서와 일치하므로 -50°C 이상에서는 entropy control 공중합반응이라고 할 수 있다. 양이온 공중합에서 entropy control 반응인 경우가 많이 보고^{27,28}되어 있으며 enthalpy control 반응인 경우는 styrene- α -MeSt 및 AN- α -MeSt제에 대한 연구에서 보고³⁰되어 있다.

결 론

1) 1-vinylnaphthalene과 α -methylstyrene 공중합체의 chloroform 용액에 대한 고유흡광 계수(ϵ)와 1-VN단위 무게분율(X_1)과의 관계는 288 nm에서 $\epsilon=38.5X_1$ 이었다.

2-vinylnaphthalene과 α -methylstyrene의 공중합체의 chloroform 용액에 대한 고유흡광계수(ϵ)와 2-VN단위 무게분율(X_2)과의 관계는 278.1 nm에서 $\epsilon=32.9X_2+(1-X_2)1.5$ 이었다.

2) 1-vinylnaphthalene($r_{1(1-VN)}$)과 2-vinylnaphthalene($r_{1(2-VN)}$) 및 α -methylstyrene(r_2)에 대한 반응성비의 값은 다음과 같다.

$$-75^{\circ}\text{C}; r_{1(1-VN)}=0.42\pm0.08, r_2=3.98\pm0.13,$$

$$r_{1(2-VN)}=0.17\pm0.01, r_2=1.83\pm0.02$$

$$-60^{\circ}\text{C}; r_{1(1-VN)}=0.94\pm0.08, r_2=3.16\pm0.1,$$

$$r_{1(2-VN)}=0.32\pm0.01, r_2=2.04\pm0.06$$

$$-50^{\circ}\text{C}; r_{1(1-VN)}=1.92\pm0.05, r_2=0.41\pm0.02,$$

$$r_{1(2-VN)}=0.56\pm0.05, r_2=3.52\pm0.14$$

3) 1-vinylnaphthalene- α -methylstyrene제에 대한 $(\Delta H_{11}^*-\Delta H_{12}^*)=5.2\text{Kcal/mole}$, $(\Delta S_{11}^*-\Delta S_{12}^*)=24.5\text{e.u}$ ($\Delta H_{22}^*-\Delta H_{21}^*)=-1.3\text{Kcal/mole}$, $(\Delta S_{22}^*-\Delta S_{21}^*)=-3.7\text{e.u}$ 이었으며 α -methylstyrene(M_2)에 대한 $\ln r_2$ 대 $1/T$ 도식에서 직선이 성립하지 않았으며 -50°C 이상에서는 r_2 값이 크게 감소하였다.

2-vinylnaphthalene- α -methylstyrene제에 대한

$$(\Delta H_{11}^*-\Delta H_{12}^*)=4.1\text{Kcal/mole}, (\Delta S_{11}^*-\Delta S_{12}^*)=17.0\text{e.u}$$

$$(\Delta H_{22}^*-\Delta H_{21}^*)=2.1\text{Kcal/mole}, (\Delta S_{22}^*-\Delta S_{21}^*)=11.7\text{e.u}$$

이었으며 α -methylstyrene(M_2)에 대한 $\ln r_2$ 대 $1/T$ 도식에서 직선이 성립하였다.

4) 양이온중합에서 α -methylstyrene의 반응성은 styrene의 반응성 보다 컸다.

5) 1-vinylnaphthalene 양이온에 대한 α -methylstyrene의 부가보다는 2-vinylnaphthalene 양이온에 대한 α -methylstyrene의 부가가 더 용이하였다.

6) -75 및 -60°C 에서 α -MeSt 양이온에 대한 반응성은 $2-VN>1-VN>AN$ 순이었다. -75 및 -60°C 에서 이 공중합은 enthalpy control 반응이었으며 -50°C 이상에서는 entropy control 공중합 반응이었다.

참 고 문 헌

1. Brunovollmert, Polymer Chemistry (Springer-Verlag New York Inc, 1973), 44.
2. A. D. Jenkins and A. Ledwith, Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry (John Wiley & Sons LTD, 1974), 16.
3. F. S. Dainton and G.B.B.M. Sutherland, *J. Polym. Sci.*, **4**, 37 (1949).
4. J. P. Kennedy and R. M. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 331 (1963).
5. Y. Imanishi, H. Imamura, and T. Higashimura, *Kobunshi Kagaku*, **27**, 247 (1970).
6. Y. Imanishi, T. Higashimura, and S. Okamura, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 2455 (1965).
7. S. Okamura, T. Higashimura, Y. Imanishi, R. Yamamoto, and K. Kimura, *J. Polym. Sci.*, **C**, **16**, 2365 (1967).
8. E. Maréchal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **268C**, 1121 (1969).
9. C. Zaffran and E. Maréchal, *ibid*, **3521** (1971).
10. J. Tortai and E. Maréchal, *ibid*, **2673** (1971).
11. A. Anton and E. Maréchal, *ibid*, **3772** (1971).
12. J. Zweggers and E. Maréchal, *ibid*, **1157** (1972).
13. C. G. Overberger and V. G. Kamath, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 446 (1963).

14. C. G. Overberger, L. H. Arnold, and J. J. Taylor, *ibid*, **73**, 5541 (1951).
15. C. G. Overberger, R. J. Ehrling, and D. Tanner, *ibid*, **76**, 772 (1954).
16. A. Anton and E. Maréchal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **268 C**, 3753 (1971).
17. Y. Minomura and M. Mitch, *Macromol. Chem.*, **86**, 119 (1968).
18. E. Maréchal, C. Bit, and P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11**, 3487 (1966).
19. H. Yuki, K. Hadata, and M. Takeshita, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 667 (1969).
20. Won Jei Cho, Ph. D. Thesis, The University of Paris VI, (1978).
21. Won Jei Cho, *J. of Sci., Univ. of Pusan*, **29**, 47 (1980).
22. Won Jei Cho, C. B. Bunnell, and E. Maréchal, *J. Polym. Sci.*, **18**, 1995 (1980).
23. K. J. Ivin and R. H. Spensley, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-1**, 653 (1967).
24. C. C. Price, B. D. Halpern, and S. T. Voong, *J. Polym. Sci.*, **6**, 575 (1953).
25. E. J. Meehan, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 175 (1946).
26. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-9**, 1 (1975).
27. F. Laval and E. Maréchal, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 149 (1977).
28. P. Borg and E. Maréchal, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-11**(5), 897 (1977).
29. Y. Imanishi, Transfer Reactions in Cationic Polymerization (Kyoto University, 1964), 58.
30. P. Blin, Ph. D. Thesis, The University of Paris VI, (1976).
31. N. A. Hung and E. Maréchal, *Polymer*, **19**, 1303, (1978).