

Ce(IV)-Oxalic Acid 산화환원계에 의한 Methyl Methacrylate의 수용액 중합

이 종 광 · 정 판 석 · 왕 삼 수

경상대학교 자연과학대학 화학과

(1988년 2월 4일 접수)

Aqueous Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Ce(IV)-Oxalic Acid Redox System

Chong-Kwang Lee, Pan-Suk Chung, and Sam-Soo Wang

Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Gyeongsang Univ., Jinju 660-701, Korea

(Received February 4, 1988)

요 약 : Ce(IV)-oxalic acid 산화 환원계에 의한 MMA의 수용성 중합을 질소하에 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 실시하였을 때 중합속도는 단량체 농도, $[M]$ 와 Ceric 이온 농도, $[Ce^{4+}]$ 에 좌우되나 옥살산 농도 $[oxalic\ acid]$ 에는 큰 영향을 받지 않았다. 유기용매, 무기염 그리고 양이온 계면활성제 등을 첨가했을 때 중합율과 중합속도는 감소되고, 촉매농도를 증가시킬 경우 중합체 분자량은 감소되나 중합체내의 cerium량은 증가되었다. PMMA와 Ce-PMMA에 대한 DTA와 TGA 열 분석에 의하면 분해 반응과 종결반응 등의 복잡한 과정으로 서로 다른 피크를 나타내었다.

Abstract : The aqueous polymerization of MMA initiated with Ce(IV)-oxalic acid redox system was studied at $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ under a nitrogen atmosphere. From the result of kinetic investigation, the rate of polymerization was found to be dependent on $[M]$ and $[Ce^{4+}]$ but independent on $[oxalic\ acid]$. The yield and rate of polymerization were found to decrease in the presence of organic solvent, salts and cationic detergent. As the catalyst concentration increases, the molecular weight of the polymer decreases, but the total content of cerium in polymer increases. The DTA and TGA thermograms of PMMA and Ce-PMMA showed the different peaks by complex degradation process consisting of depropagation and termination reactions.

서 론

수용액 중합에서 촉매인 금속이온에 환원제를 첨가시킬 때 생성되는 complex의 불균등화 반응 단계가 산화환원 반응의 속도결정단계이며, 낮은 온도에서도 중합반응이 가능하다는 사실이 알려

져 있다.^{1,2}

일반적으로 산화환원계에 의한 자유라디칼 중합의 수용성 개시제로서 oxalic acid, L-serine, glycine, lactic acid등과 같은 유기산들이^{3~5} 환원제로 사용되고 있다. 이러한 산화환원계를 이용하여 methacrylic acid,⁶ acrylic acid,⁷ methyl methacrylate⁸

등의 중합에 관한 연구결과가 보고되어 있다.

Pinacol-ceric ion의 산화환원계에 의한 acrylamide의 중합에서, 중합을 개시 시키는 primary radicals에는 cerium 원자가 포함되어 있지 않으며 중합체 분자사슬마다 한개의 cerium 원자가 포함되어 있고, 중합체 분자사슬 끝에 있는 라디칼과 Ce(IV) ion 사이에 착물이 형성되어 종결반응 된다고 Narita 등⁹이 보고하였다.

그러나 Mino¹⁰ 등은 Ce(IV) nitrate-3-chloro-1-propanol에 의한 acrylamide의 중합에서, Ce(IV) ion이 Ce(III) ion으로 환원되면서 중합이 정지됨에 따라 중합체내에 cerium이 함유되어 있지 않다는 상반된 결과를 보고하였다.

그러므로 본 연구에서는 oxalic acid-Ce(IV) ion 산화환원계에 의한 methyl methacrylate(MMA)의 수용액 중합에 관한 반응속도, 활성화에너지, 첨가제들에 의한 중합속도의 영향등을 검토하고 또한 polarogram, NMR 스펙트럼, ICP에 의한 cerium 정량분석 및 중합체 분자량 측정등으로 중합체의 라디칼과 Ce(IV) ion 사이에 착물이 형성되는 종결반응 형태와 Ce-complex 형성등을 확인하며 이들의 열적성질등을 고찰하는 것이 본 연구의 목적이다.

실 험

본 실험에 사용한 oxalic acid, ammonium cerium(IV) nitrate, chloroform, sodium hydroxide, calcium chloride, lithium chloride, cupric chloride, ferric chloride, methanol, ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol, sulfuric acid 등은 Junsei사 제1급 시약 이었으며, tetraethyl ammonium perchlorate(TEAP), hydroquinone, sodium lauryl sulfate, span 60 등은 Merck사 제1급 시약으로 정제하지 않고 사용하였다. 단위체인 MMA는 Junsei 제1급 시약으로 감압증류¹¹하여 사용하였다.

Polarogram은 Par Model 174 A Polarographic Analyzer와 Model 1747 Drop Timer를 이용하여

측정하였으며 지지전해질로는 tetraethyl ammonium perchlorate(TEAP)를 사용하였다. NMR 스펙트럼은 Bruker사 NMR Spectrophotometer(CW-80)를 이용하여 시료를 CDCl₃ 용매에 녹여 측정하였으며 내부 기준물질로는 TMS를 사용하였다. 열중량분석과 시차열분석은 Rigaku사 TG-DTA(PTC-10A)를 이용하였으며 공기중에서 시료를 27°~600℃로 처리하였을 때의 시료감량과 산화와 분해에 의한 피크를 측정하였다. 중합체 중에 포함된 cerium의 정량분석은 Jobin Yvon사 Inductively Coupled Plasma(ICP) JY 38 PLUS로 하였으며 알곤가스를 운반가스로 이용하였다.

Oxalic Acid-Ceric Ion에 의한 MMA의 라디칼 중합 25.0±0.2℃로 유지된 pyrex 중합관(50ml)에 질소 존재하에서 일정농도의 oxalic acid 용액을 넣은 다음 MMA를 넣고 촉매인 ammonium cerium(IV) nitrate 용액을 가하여 반응시켰다. 일정시간 후에 hydroquinone 용액(1.0%) 5ml를 가하여 중합을 정지시킨 다음 생성된 중합물을 원심분리하고 세척하였으며 진공건조기(30℃, 10⁻³ torr)에서 건조시켜 microbalance에서 쟀 무게로 부터 중합 변환율을 구하였다.

중합체 분자량

Oswald 점도계로 CHCl₃를 용매로 하여 25.0±0.1℃에서 본성 점성도를 구한 다음 Mark-Houwink-Sakurada 식¹²($K=4.8 \times 10^{-3}$; $a=0.8$)을 이용하여 분자량을 구하였다.

중합체의 열적성질

중합체의 열안정성을 측정하기 위하여 Rigaku사 TG-DTA(PTC-10A)를 이용하였다. 이 때 승온속도는 5℃/min 이었고, 27~600℃ 사이에서의 열분석도로 부터 중합체의 열적성질을 검토하였다.

결과 및 고찰

환원제의 농도에 대한 중합속도의 영향

단위체와 ammonium cerium(IV) nitrate의 농

도를 일정하게 유지시키고 환원제인 oxalic acid의 농도를 $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 $6.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 범위로 변화시키면서 반응시켰을 때 반응시간에 대한 중합 변환율을 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 결과를 보면, oxalic acid의 농도 범위가 $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 $4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 일 경우에는 변환율의 차이가 크게 나타나지 않으나 oxalic acid의 농도가 $6.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 이상으로 증가되면 오히려 변환율이 감소되는 현상을 보였다. 이와 유사한 결과를 Palit,¹³ Shukla¹⁴ 그리고 Misra¹⁵ 등은 여러 다른 산화환원계에서도 일어난다고 보고하였다.

Table 1. Polymerization of Methyl Methacrylate in Aqueous Solution with Varying Concentrations of Oxalic Acid $25.0 \pm 0.2^\circ \text{C}$ $[\text{Ce}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$: $[\text{MMA}] = 1.8 \times 10^{-1} \text{ M}$.

Expt. No.	Oxalic acid concn., M	Conversion, % / min				
		5 min	10 min	20 min	40 min	60 min
1	1.2×10^{-3}	12	18	27	36	41
2	2.5×10^{-3}	16	22	31	42	48
3	6.0×10^{-4}	16	23	33	43	50
4	2.0×10^{-2}	17	24	35	46	54
5	4.0×10^{-2}	18	25	36	44	49
6	6.0×10^{-2}	14	21	29	39	44

이와 같이 oxalic acid의 농도를 $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 $4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 증가시킬 때의 중합속도가 환원제의 농도증가에 비해 큰 차이를 나타내지 않은 이유는, 중합을 개시 시키는 "active" oxalic ion 라디칼($\text{COO}^\cdot$)이 고정된 촉매의 농도에서는 거의 일정량 생성되므로, 즉 고정된 촉매 농도에서 oxalic acid의 농도를 증가시켜 주어도 oxalic ion 라디칼($\text{COO}^\cdot$)의 생성이 크게 증가되지 않기 때문이라고 본다.

그러나 oxalic acid의 높은 농도에서는 오히려 중합속도가 감소되는 데, 그것은 낮은 pH($\text{pH}=1.6$)로 인하여 콜로이드 상태의 중합물이 coagulation 되는 현상 때문이라고 생각된다.

촉매의 농도에 대한 중합속도의 영향

일정한 oxalic acid의 농도에서 촉매인 ammonium cerium(IV) nitrate의 농도를 $6.25 \times 10^{-5} \text{ M}$ 에서 $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 범위로 변화시키면서 반응시켰을 때 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타난 중합속도에 대한 결과를 보면, 중합속도는 촉매농도에 비례함을 알 수 있다. 또한 촉매농도에 대한 반응차수를 구하기 위하여 중합 변환율을 대략 10% 이하가 되도록 농도에 따라 2~13분 후에 중합을 중지시켜 개시속도(Rinit)를 구한 다음 그 대수값과 촉매농도의 대수값을

Table 2. Polymerization of Methyl Methacrylate in Aqueous Solution with Varying Concentrations of Catalyst at $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$ $[\text{oxalic acid}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$: $[\text{MMA}] = 1.8 \times 10^{-1} \text{ M}$.

Expt. No.	Ceric ion, mole / l	Conversion % / 60 min	Molecular weight (M_v)	Cerium Content ^a (mg / g)
1	6.25×10^{-5}	12.4	155,900	0.95
2	9.38×10^{-5}	17.2	130,200	1.42
3	1.25×10^{-4}	20.9	118,600	2.16
4	1.56×10^{-4}	25.4	108,500	2.95
5	1.87×10^{-4}	30.2	106,800	3.15
6	2.50×10^{-4}	37.4	85,800	4.20
7	5.00×10^{-4}	46.9	82,800	4.96
8	1.00×10^{-3}	56.0	34,900	17.45
9	2.00×10^{-3}	61.2	21,400	25.50

^a Cerium contents were measured by ICP JOBIN YVON.

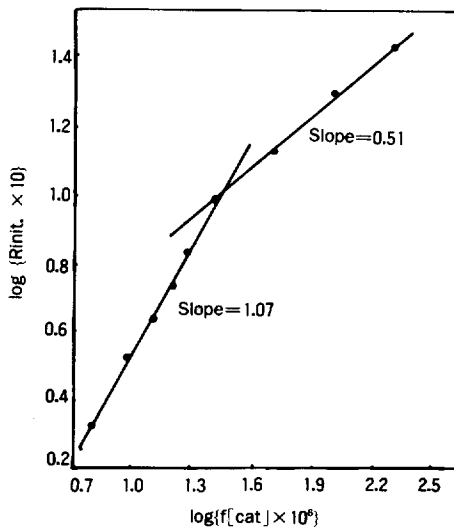


Fig. 1. Double logarithmic plot of initial rates of polymerization(Rinit.) (in percentage polymerized per min.) vs. concentration of catalyst.

plot하여 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 결과를 보면 촉매농도가 낮을 경우, 즉 $6.25 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 1.87 \times 10^{-4} \text{ M}$ 범위에서는 직선의 기울기가 1.07로서 대략 중합 반응차수가 1차이고, 농도가 높을 경우, $2.5 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 범위에서는 직선의 기울기가 0.51로서 대략 0.5차 반응으로 진행됨을 알 수 있다.

촉매농도에 대한 이와같은 반응차수의 전이는 종결반응에 의해서 야기된다고 생각할 수 있다. 즉 촉매농도가 낮을 경우에는 반응차수가 1차인데, 이것은 종결반응이 "degradative chain transfer"에 의해서 일어나거나 또는 중합체 라디칼 끝 부분에 있는 산소가 금속이온과 배위결합¹⁶되어 complex를 형성함으로써 반응이 정지되기 때문이라고 생각된다.

Arya¹⁷ 등은 glycolic acid- Ce^{4+} ion 산화환원제에 의해 acrylamide를 중합시킬 때 중합속도는 Ce^{4+} ion 농도의 0.57 승에 비례하며, Ce^{4+} ion 농도의 소멸속도는 첨가된 Ce^{4+} ion 농도에 비례한다고 하였는데 이 결과는 본 실험결과와 거의 일치하였다.

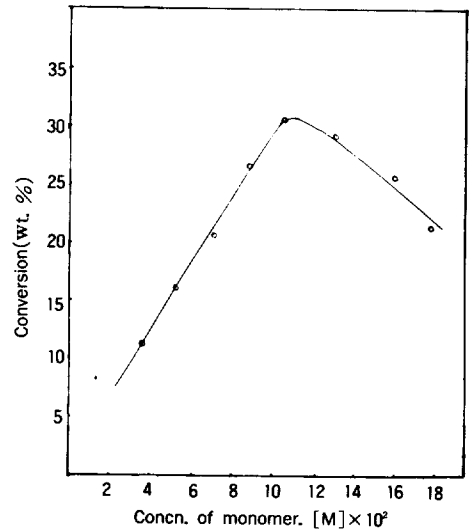


Fig. 2. Variation of the rate with monomer concentrations at fixed concentrations of the activator ($5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) and the catalyst ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$).

반면에 촉매농도가 높을 경우에는 반응차수가 대략 0.5차인데, 이것은 일반적인 정지반응 메커니즘에서와 같이 주로 두 사슬 라디칼사이에서 두 분자 충돌¹⁸에 의해 정지반응이 일어나기 때문이라고 볼 수 있다.

그러나 Table 2에 나타난 바와 같이 촉매농도가 증가될 수록 중합체의 분자량은 점점 감소되는 반면 cerium 함유량은 점점 증가되는 것으로 보아 촉매농도가 높을 경우에도 금속이온에 의해서 일부종결반응이 일어난다고 볼 수 있다.

단위체 농도에 대한 중합속도의 영향

단위체 농도를 $3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 에서 $17.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 변화시키면서 반응시켰을 때의 중합변환율을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 나타난 결과를 보면 단위체 농도가 $10.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 까지는 중합속도가 농도에 비례하여 직선적으로 증가되었는데, 이 농도 범위에서 구한 반응차수는 0.98로서 거의 1차임을 알 수 있었다. 그러나 $10.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 이상의 농도에서는 오히려 중합속도가 감소함을 나타내었다. 이와 같이 중합속도가 감소하는 현상은 과잉의 단위체가 성장

하는 중합체 사슬의 이동도(mobility)를 증가시켜 줄 수 있는 좋은 용매^{13,19}로서 작용하여 두 분자 충돌에 의한 중결반응이 증가되기 때문이라고 볼 수 있다.

온도변화에 대한 중합속도의 영향

온도변화에 따른 중합속도의 변화를 측정하여

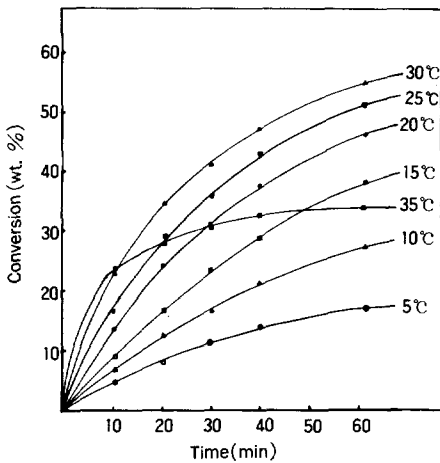


Fig. 3. Plot of initial curve of polymerization of methylmethacrylate at varying temperature at fixed methylmethacrylate (1.8×10^{-1} M) Ceric ion (1.0×10^{-3} M) and oxalic acid (5.0×10^{-3} M).

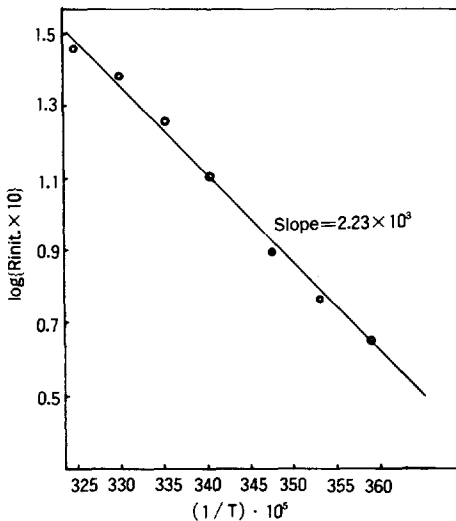


Fig. 4. Arrhenius plot of the initial rate of polymerization.

Fig. 3에 나타내었다.

반응온도를 5°C에서 35°C로 증가시켜본 결과, 초기속도는 온도가 상승함에 따라 증가하나 최대 변환율은 30°C까지는 온도에 비례하여 증가하지 만 35°C에서는 오히려 감소함을 알 수 있다.

이와 같은 온도변화에 의한 결과는 다른 산화 환원계에서^{14,19} 보고된 결과와 아주 유사하게 나타남을 알 수 있었다.

이 결과로 부터 총괄활성화 에너지를 구하기 위하여 중합 변화율을 대략 10% 이하가 되도록 온도에 따라 2~10분 후에 중합을 중지시켜 개시 속도를 구한 다음 그 대수값을 $1/T$ 에 대하여 plot 하면 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에 나타난 직선의 기울기는 2.23×10^3 으로 Arrhenius 식을 이용하여 얻은 총괄활성화 에너지는 10.2 Kcal/mol 이었다. 이 값은 수용성계에서 기존 연구자들^{20,21}에 의해서 보고된 값과 근사함을 알 수 있었다.

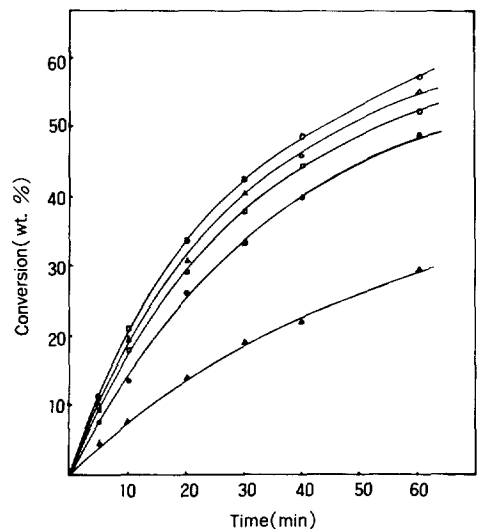


Fig. 5. Effect of alcohols on the rate of polymerization at fixed concentrations of methyl methacrylate (1.8×10^{-1} M), oxalic acid (5.0×10^{-3} M) and ceric ion (1.0×10^{-3} M).

○: control, △: methanol 8%(V/V), □: ethanol 8%(V/V), ●: n-propanol 8%(V/V), ▲: n-butanol 8%(V/V).

유기용매 첨가효과

중합속도에 미치는 유기용매의 영향을 검토하기 위하여 8%의 알코올을 반응용액에 첨가시켰을 때의 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 결과를 보면 알코올을 첨가했을 때 개시속도 및 최대 변환율이 낮아지는 데, 그 효과는 methanol, ethanol, *n*-propanol 그리고 *n*-butanol의 순으로 증가함을 알 수 있다.

이와 같은 중합 억제효과는 첫째, 유기용매의 첨가를 수용액 중에 강한 수화층의 면적이 감소되어 결국 성장하는 중합체 사슬의 라디칼 말단이 종결되기 때문이며 둘째, Ce(IV) ion이 이들 알코올과 complex¹⁷를 형성함으로써 결국 Ce(IV) ion이 환원되어 Ce(III) ion으로 되기 때문이라고 볼 수 있다.

이와 유사한 결과를 많은 연구자들^{14,15,22,23}이 보고한 바 있다.

무기염의 첨가효과

무기염을 첨가시켰을 때의 중합속도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 LiCl₂, NaCl, Na₂CO₃, CuCl₂ · 2H₂O 및 FeCl₃ · 6H₂O 를 첨가 했을 때의 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난 결과를 보면 LiCl₂, NaCl 그리고 Na₂CO₃ 등은 중합속도를 감소시키는데, 이것은 무기염의 첨가에 의해서 첫째, 콜로이드 상태의 중합물이 안정성을 잃고 coagulation 되어 그 속에 라디칼이 매장되기 때문이라고 볼 수 있으며 둘째, medium의 이온강도가 증가됨으로서 성장하는 중합체 사슬의 빠른 정지를 초래할 수 있기 때문이라고 생각된다.¹¹

Fig. 7에 나타난 결과는 FeCl₃ · 6H₂O와 CuCl₂ · 2H₂O의 첨가효과로서 이들 염이 중합속도에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 즉 FeCl₃ · 6H₂O의 경우, 중합속도가 저하되는 이유는 첫째, 수용

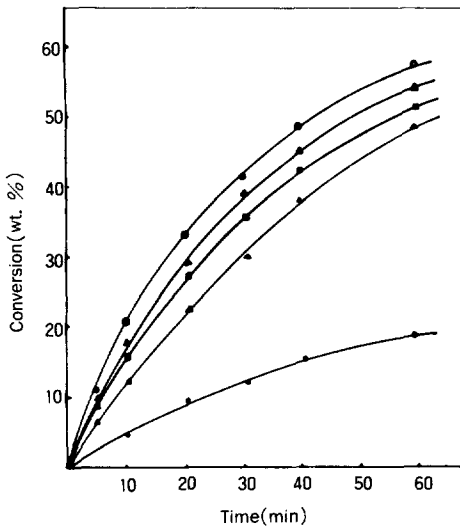


Fig. 6. Effect of salts on the rate of polymerization at fixed concentrations of methyl methacrylate (1.8×10^{-1} M), oxalic acid (5.0×10^{-3} M) and ceric ion (1.0×10^{-3} M).

○ : control, △ : $[\text{NaCl}] = 1.0 \times 10^{-2}$ M, □ : $[\text{LiCl}] = 1.0 \times 10^{-2}$ M, ● : $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 1.0 \times 10^{-2}$ M, ▲ : $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 7.5 \times 10^{-3}$ M.

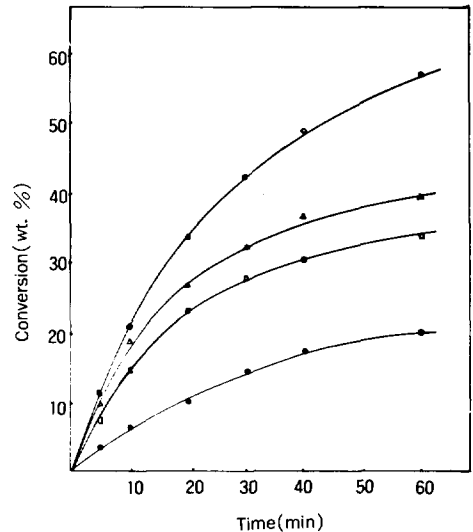


Fig. 7. Effect of ferric chloride, ferrous chloride and cupric chloride on the rate of polymerization at fixed concentrations of methyl methacrylate (1.8×10^{-1} M), oxalic acid (5.0×10^{-3} M) and ceric ion (1.0×10^{-3} M).

○ : control, △ : $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.0 \times 10^{-3}$ M, ● : $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2.0 \times 10^{-3}$ M, □ : $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 2.0 \times 10^{-3}$ M.

액 중에서 FeCl_3 가 상당한 양으로 가수분해²⁴되어 하드로늄이온이 생성되므로 pH가 낮아지는 원인으로 보며 둘째, oxalic acid와 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 사이에 착물^{24,25}이 생성되므로 이로 인하여 자유 라디칼의 생성이 저하되어 중합속도가 낮아지고 셋째, 성장하는 중합체의 자유라디칼이 Fe^{3+} 이온을 Fe^{2+} 이온으로 환원²⁶시키는 등의 원인에 의해서 야기된다고 할 수 있겠다.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 경우도 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 마찬가지로 중합을 억제하는 작용이 있음을 알 수 있는데, Bengouh^{27,28} 등은 AIBN에 의해 개시된 여러 중합반응에서 유사한 결과를 보고한 바 있으며 Gupta²⁹는 이러한 억제효과를 다른 산화환원계에서 설명하였는데, 즉 성장하는 중합체 라디칼에 의해 CuCl_2 가 환원되기 때문이라고 제안한 바 있다.

계면활성제의 첨가효과

중합속도에 미치는 계면활성제의 영향을 Fig.

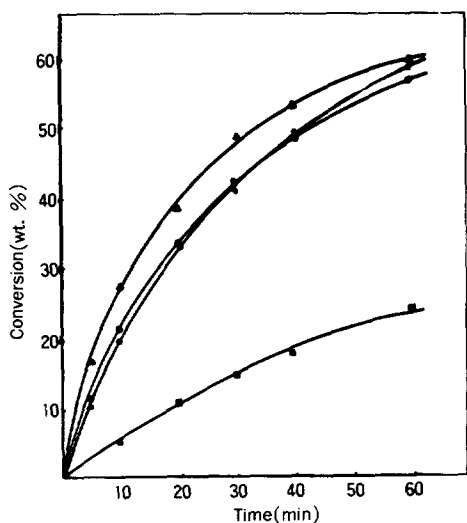


Fig. 8. Effect of detergents on the rate of polymerization at fixed concentrations of methyl methacrylate (1.8×10^{-1} M), oxalic acid (5.0×10^{-3} M) and ceric ion (1.0×10^{-3} M).
○ : control, □ : 0.05% CTAB, △ : 0.05% sodium lauryl sulfate, ● : 0.05% Span 60.

8에 나타내었다. 양이온 계면활성제인 CTAB (cethyltrimethyl ammonium bromide)를 첨가한 경우는 중합속도가 감소하였는데, 이것은 큰 음이온 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 와 큰 양이온 R_4N^+ 사이에 이온쌍결합(ion pair binding)이 형성되어 일차라디칼 생성속도가 감소되거나 중합을 개시하는 음이온 라디칼($\dot{\text{C}}\text{OO}^-$)과 R_4N^+ 사이에 상호작용 때문이라고 생각할 수 있겠다.

음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate를 첨가했을 때는 중합속도가 오히려 증가하는데, 이것은 생성된 음이온 미셀 RSO_4^- 와 일차라디칼($\dot{\text{C}}\text{OO}^-$)사이에 반발력이 작용하게 되므로서 이온라디칼($\dot{\text{C}}\text{OO}^-$)이 많은 미셀들의 접촉영역에서 중합을 개시하는 주요한 인자가 될 수 있기 때문이라고 생각된다.

그러나 비이온 계면활성제인 Span 60의 경우는 중합속도에 무관한데, 이것은 이온들을 흡착할 수 없기 때문이라고 볼 수 있다. 이와 유사한 현상은 KMnO_4 -oxalic acid, KMnO_4 -ascorbic acid 등과 같은 산화환원계에서도 일어난다고 보고한 바 있다.^{14,19}

Ce-Complex의 분석

Acrylamide와 Ce(IV) 염 사이에 complex가 생성된다는 것을 Takahashi¹⁶ 등이 보고한 바 있으며, Narita⁹ 등은 중합체 사슬 말단에 있는 라디칼이 Ce(IV) 이온과 정지반응을 하므로서 안정한 구조의 중합체를 형성한다고 보고하였으나 이 때 Ce(IV) 이온의 농도는 중합속도에 무관하다고 하였다.

그러나 Mino¹⁰ 등은 Ce(IV) 이온이 Ce(III) 이온으로 환원되면서 중합이 정지됨에 따라 중합체 내에 cerium이 함유되어 있지 않다는 결과를 보고 하였다.

이론적으로 배위자리를 갖고 있는 단위체는 Ce(IV) 이온과 complex를 형성할 수 있으므로 본 연구에서도 중합체 내에 함유되어 있는 cerium을 확인코자 polarogram, NMR 스펙트럼, ICP에 의한 cerium 정량분석을 실시하였다.

50% 아세톤-물 혼합용액에서 Ce(IV)와 Ce(IV)-PMMA의 미분펄스 폴라로그래프(differential pulse polarogram)을 -1.0~2.0Volts 대 S.C.E.의 가전압 범위에서 측정하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

이 때 폴라로그래프의 전극 구성은 3 전극방식을 이용하여 ohmic ir drop을 자동보상하였다.

그림에 나타난 G.O.는 Galvanic current가 zero 인 점을 나타낸다. Fig. 9에 나타난 결과를 보면 Ce(IV)의 반파전위(half potential)는 -1.50volt 이나 Ce(IV)-PMMA의 반파전위는 -1.71volt로

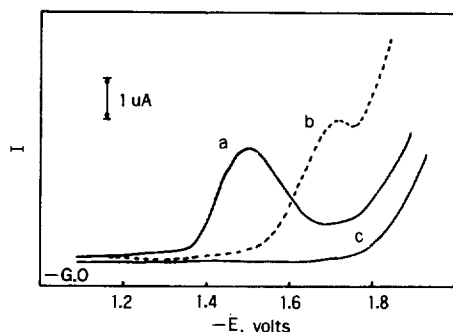


Fig. 9. Differential pulse polarograms of a solution containing 1.0×10^{-4} M Ce(IV) [a], Ce(IV)-PMMA polymer complex[b] and residual current [c] in 1.0×10^{-2} M TEAP-50% aqueous acetone solution at 25°C, drop time : 1sec.

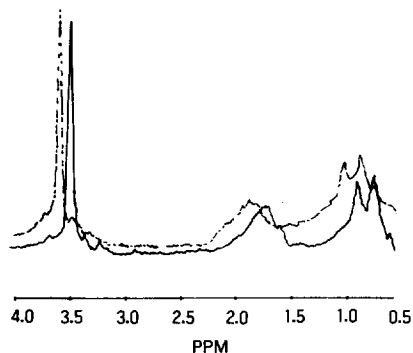


Fig. 10. NMR spectra of poly(methyl methacrylate).
— : PMMA for radical polymerization
--- : PMMA for oxalic acid- Ce^{+4} redox system.

전이 되었음을 알 수 있다.

또한 라디칼에 의한 중합된 PMMA와 산화환원계에 의해 중합된 Ce(IV)-PMMA의 NMR 스펙트럼을 Fig. 10에 나타내었다.

NMR 스펙트럼에 나타난 PMMA와 Ce(IV)-PMMA의 흡수피크를 비교하여 보면 Ce(IV)-PMMA의 흡수피크가 lower magnetic field 쪽으로 이동했음을 알 수 있다.

Ce complex 내에 포함되어 있는 cerium량을 측정하기 위하여, 시료를 진한 황산으로 용해시키고 H_2O_2 를 가한 후 증류수로 희석하여 일정용량을 만든 다음 413.765nm의 파장에서 알콘을 운반가스로 사용하여 ICP로 측정하였다(Table 2).

이와 같이 미분펄스 폴라로그래프, NMR 스펙트럼, ICP에 의한 cerium 정량등으로 중합체내에

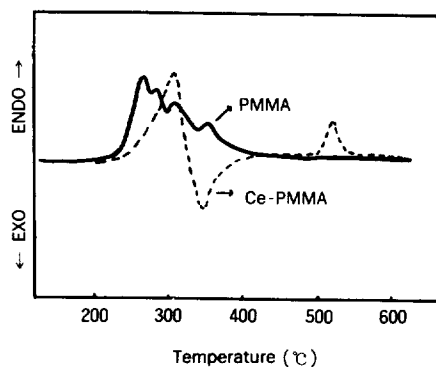


Fig. 11. DTA thermograms of PMMA and Ce-PMMA.

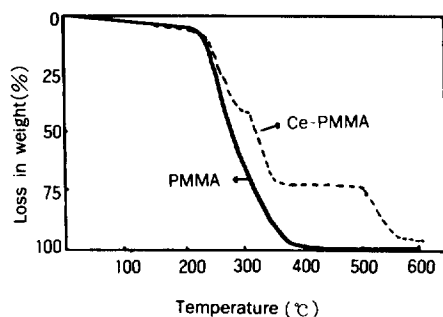


Fig. 12. TGA thermograms of PMMA and Ce-PMMA.

포함되어 있는 cerium을 확인할 수 있었다.

중합체의 열적성질

라디칼에 의해 생성된 PMMA와 산화환원계에 의해 생성된 Ce-PMMA의 열적성질을 DTA와 TGA로 검토하여 그 결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 11에 나타난 PMMA의 DTA 곡선을 보면, 대기중의 산소에 의한 탄화수소와 카르보닐기의 산화반응으로 260℃에서 350℃사이에서 4개의 연속적인 흡열피크를 관찰할 수 있는데, 이 결과는 Hirata³⁰ 등이 보고한 결과와 일치하였다. 그러나 Ce(IV)-PMMA의 DTA 곡선은 PMMA와는 달리 중합체 라디칼 끝 부분에 있는 산소가 배위자리로 작용하여 cerium과 착물³¹을 형성하는 것으로 추정되므로, 300°, 335°, 510℃ 부근에서 Ce complex의 분해에 기인되는 3개의 피크를 관찰할 수 있다.

또한 Fig. 12에 나타난 열중량분석 결과 즉, 온도 상승에 따른 무게 감소를 보면 230℃ 부근에서 부터 급격한 무게 감소가 시작되어 400℃ 부근까지 계속되었는데, 이 과정은 단순한 단량체로 분해되는 단순 분해반응³²에 기인된다고 볼 수 있다.

한편 Ce(IV)-PMMA의 TGA 곡선은 PMMA와는 달리 Ce complex의 분해에 따른 무게 감량을 볼 수 있다.

이와 같이 라디칼에 의해 생성된 PMMA와 산화환원계에 의해 생성된 Ce(IV)-PMMA의 열분해과정이 다를 수 있다.

결 론

산화환원에 의한 MMA의 중합속도는 활성제인 oxalic acid의 농도에 거의 무관하였고 촉매인 ceric ion 농도와 단량체의 농도에 따라 좌우되었으며 단독중합 활성화에너지는 10.2kcal/mol이었다.

유기용매, 무기염, 양이온 계면활성제 등은 중

합속도를 억제하는 반면 음이온 계면 활성제는 오히려 중합속도를 증가시키는 효과를 가져왔다. 고로 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등은 중합 억제력이 아주 크므로 중합금지제로 사용 가능함을 알 수 있었다.

Polarogram, NMR 스펙트럼, ICP에 의한 cerium 정량등으로부터 중합체와 cerium 사이에 Ce complex가 형성된다고 추정할 수 있으며, 또한 중합체의 분자량이 작을 수록 더 많은 양의 cerium이 포함되어 있다는 사실로부터, cerium에 의한 정지 반응은 중합체 라디칼 끝 부분에 있는 산소가 cerium과 배위되어 착물을 형성함으로써 종결되어진다고 볼 수 있다.

Ce(IV)-PMMA의 DTA 곡선은 Ce complex의 분해에 기인되는 3개의 피크를 나타내었으며 이에 따른 무게 감량을 TGA 곡선에서 관찰할 수 있다.

참 고 문 헌

1. F. R. Duke and R. F. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5179(1951).
2. G. Mino and S. Kaizerman, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242(1958).
3. M. Husain and A. Gupta, *Makromol. Chem.*, **178**, 29(1977).
4. U. D. N. Bajpai and A. K. Bajpai, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **22**, 1803(1984).
5. U. D. N. Bajpai and A. K. Bajpai, *Macromol.*, **18**, 2113(1985).
6. G. S. Misra and U. D. N. Bajpai, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A13**, 1135(1979).
7. G. S. Misra and H. Narain, *Makromol. Chem.*, **114**, 234(1968).
8. R. S. Konar and S. R. Palit, *J. Polym. Sci.*, **58**, 85(1962).
9. H. Narita and S. Mashida, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **8**, 2725(1970).

10. G. Mino and E. Rasmussen, *J. Polym. Sci.*, **38**, 393(1959).
11. R. Y. M. Huang and B. Immergut, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1257(1963).
12. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2nd Ed. John Wiley Sons, P. IV 1-12(1975).
13. R. S. Konar and S. R. Palit, *J. Polym. Sci., Part II*, **58**, 85(1962).
14. J. S. Shula and D. C. Misra, *J. Polym. Sci.*, **11**, 751(1973).
15. G. S. Misra and H. Narain, *Makromol. Chem.*, **113**, 85(1968).
16. T. Takahashi and I. Sato, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 2091(1968).
17. B. D. Arya and G. S. Misra, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A19**, 2,253(1983).
18. G. S. Misra and H. Narain, *Makromol. Chem.*, **119**, 74(1968).
19. D. N. Bajpai and G. S. Misra, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**, 8,1135(1979).
20. A. Anha and U. D. N. Bajpai, *Rev. Roum. Chem.*, **29**, 606(1984).
21. G. Mino and E. Rasmussen, *J. Polym. Sci.*, **39**, 523(1959).
22. A. Gupta and S. Misra, *Makromol. Chem.*, **176**, 2861(1975).
23. B. Chakraborty and D. Pramanick, *Bull. Pure Appl. Sci.*, **2**, 1-2, 1(1983).
24. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed. Wiley, p.757 (1980).
25. M. Hasain and A. Gupta, *Macromol. Chem.*, **178**, 31(1977).
26. F. S. Dainton and R. S. Eason, *J. Polym. Sci.*, **34**, 209(1959).
27. W. I. Bengough and W. H. Fairservice, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 382(1967).
28. W. I. Bengough and T. O'Neill, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2415(1968).
29. A. Gupta and S. Misra, *Makromol. Chem.*, **178**, 29(1977).
30. T. Hirata and J. E. Brown, *Macromol.*, **18**, 1410(1985).
31. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed. p.981(1980).
32. S. W. Park and J. K. Lee, *Hwahak Konghak*, **23**, 2, 125(1985).