

Poly (vinyl alcohol) (PVA) / Poly(acrylic acid) (PAA)-銅(II) Chelate 形成과 이 化合物을 利用한 Vinyl Monomer의 重合反應

曹鍾守 · 金秀耕 · 林漢珍 · 蔡奎皓 · 金在汶

全南大學校 化學工科大学 化工科

(1980년 8월 5일 접수)

Formation of PVA/PAA Mixture-Cu(II) Chelate and Vinyl Polymerization by using Such Chelates

Chong-Su Cho, Soo-Kyung Kim, Han-Jin Lim, Kyu-Ho Chae
and Jai-Moon Kim

*Dept. of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Chonnam University,
Kwangju, Korea*

(Received August 5, 1980)

要約: PVA, PAA 및 PVA/PAA 各混合液과 Cu^{++} 와의 錯物을 利用한 重合開始能을 檢討하였다. PVA- Cu^{++} 系에서는 pH가 7.5부근에서부터 錯物을 形成하기 시작하여 pH가 8부근에서부터 pH가 13부근까지 UV, vis. 의 영역에서 최대흡수과장, 그과장에서 흡광계수, 점도값이 같은 경향으로 나오고있는 것으로 보아 形成된 錯物의 구조가 같다고 생각되어진다. PAA- Cu^{++} 系에서는 pH에 따라서 λ_{max} 와 흡광계수가 다른데 이것은 形成된 錯物의 구조와 形成量의 차이라고 생각된다. PVA/PAA- Cu^{++} 系에서는 vis. 및 IR spectra 결과에서 pH 9以下에서는 PAA- Cu^{++} 와 11以上에서는 PVA- Cu^{++} 와 같은 경향이 얻어지고 있어 pH에 따라서 선택적으로 Cu^{++} 와 PVA/PAA系가 錯物을 形成하고 있다고 추측된다. 各各의 錯物을 利用한 vinyl monomer의 重合反應을 검토한 결과 CCl_4 存在下의 PAA- Cu^{++} 系에서는 거의 효과가 없으나 CCl_4 存在下의 PVA- Cu^{++} 系는 錯物을 形成하는 pH영역에서 스티렌의 重合開始能을 보였다. CCl_4 存在下의 PVA/PAA- Cu^{++} 系의 重合에서는 錯物形成時의 pH에 따른 선택적인 錯物形成경향과 같이 重合開始能을 나타내었다.

Abstract: The chelate formations of PVA, PAA and PVA/PAA with Cu^{++} , and activities of these chelates for the initiation of vinyl monomers were studied. In PVA- Cu^{++} system, the formation of chelate begins at pH 7.5. The wavelength at maximum absorption (λ_{max}) at visible and UV regions, absorption coefficient at λ_{max} , and viscosity were leveled off above pH 8. Therefore, the structure of PVA- Cu^{++} chelate appears to be same above pH 8. The formation of chelate in PAA- Cu^{++} system caused blue shift of λ_{max} . Values of λ_{max} and absorption coefficient varied with pH, generally decreased with pH above pH 5. For PVA/PAA mixture- Cu^{++} chelate system, however, peak position in the absorption spectra and IR spectra indicate that Cu^{++} formed the chelate with PAA below pH 9 and

with PVA above pH 11. These chelates were examined for the initiation capability of styrene monomer in presence of CCl_4 . The PVA- Cu^{++} system could initiate the polymerization of styrene. In the mixture system, however, the initiation activity was directly dependent on their ability to form the chelates, which was greatly affected by pH.

1. 序 論

金屬酵素에서 金屬의 役割을 究明하기 위하여 合成高分子配位자와 金屬과의 相互作用에 關한 研究와 이러한 高分子錯物의 機能性에 關한 검토가 활발히 進行되고 있다¹⁻⁵. 本研究에서는 $-\text{COOH}$ 基와 $-\text{OH}$ 基를 한 分子內에 같이 갖고 있는 algin 酸의 金屬錯化合物이 重合開始能力을 갖는다는 點⁶에 착안하여 殘基에 $-\text{COOH}$ 基를 갖는 poly(acrylic acid) (PAA)와 $-\text{OH}$ 基를 갖는 poly(vinyl alcohol) (PVA)의 混合物內에 Cu^{++} 이온이 존재할 때에 특히 pH에 對한 錯物의 形成과 이 錯物을 利用한 vinyl 重合開始能力을 檢討하였다. 아울러 PVA/PAA 混合物과 比較하기 위하여 PVA, PAA 各各과 Cu^{++} 와의 關係도 검토하였다.

2. 實 驗

2-1. 試料

PVA: 市販하는 一級試藥(日本和光製, 重合度 2,000, 검화도 99.5~98.5%)을 그대로 眞空乾燥하여 사용하였다.

PAA: 市販하는 25% poly(acrylic acid) 水溶液(日本和光製, 8,000~12,000cps)을 그대로 사용하였다.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 市販하는 特級試藥(Merck製)을 그대로 사용하였다.

스티렌 및 methyl methacrylate: vinyl 單量體는 一級試藥(日本和光製)을 常法에 依하여 眞空減壓蒸溜하여 사용하였다.

2-2. 實驗方法

錯物水溶液의 調製: 各各의 polymer 水溶液(PVA, PAA, PVA/PAA) 0.04 unit mole/l에 polymer 의 unit mole 對[Cu^{++}]의 mole 比가 8

對1이 되도록 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液을 加하고 HCl, NaOH 水溶液으로 pH를 調整하여 全體容量이 25cc가 되도록 純水를 채운 後, $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 1時間동안 교반하고 室溫에서 24時間 放置한 後 以下의 測定에 使用하였다. Polymer의 最終濃度는 1.6×10^{-2} unit mole 이었고 이때, 이온強度는 錯物水溶液의 沈澱生成으로 인하여 고려하지 않았다.

pH測定: 錯物水溶液의 pH는 Fisher Model 230 pH meter 로 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 測定하였다.

可視紫外吸收 spectrum의 測定: 上記의 錯物水溶液을 Varian製 Super Scan-3型分光光度計를 사용하여 200nm에서 900nm까지의 波長範圍에서 吸收 spectrum을 測定하였다.

赤外線吸收 spectrum의 測定: 上記의 水溶液을 室溫에서 濃縮乾燥시켜 KBr disc 方法에 의하여 Shimadzu, IR-430型 赤外分光光度計를 사용하여 測定하였다.

粘度測定: Cannon-Fenske型 粘度計를 사용하여 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 錯物水溶液의 相對粘度 및 還元粘度를 測定하였다.

Vinyl monomer의 重合: Kimura等⁷의 方法에 따라서 錯物水溶液 5cc, vinyl monomer 2cc, CCl_4 1cc를 窒素로 置換시킨 反應器에 넣고 밀폐한 後 反應기를 흔들면서 5시간동안 80°C 로 가열하였다. 反應후 生成된 polymer는 과량의 methanol로 침전분리한 後, 24시간 眞空乾燥하여 重量을 測定하였으며 重合收率은 (生成된 polymer의 重量/monomer의 重量) $\times 100(\%)$ 의 式에 依하여 算出하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. PVA-Cu系

3-1-1. pH變化에 따른 PVA- Cu^{++} 錯物水溶液의 吸收 Spectra

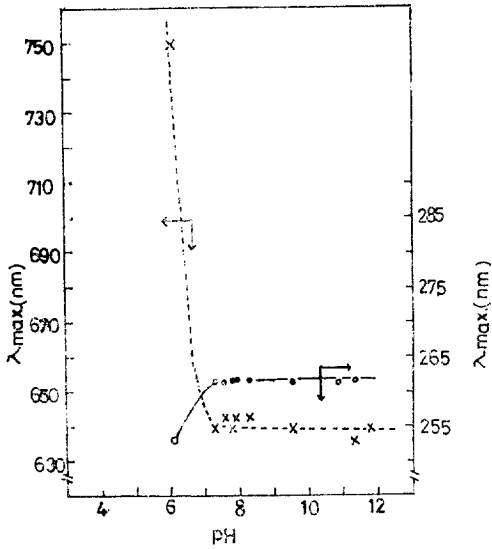


Figure 1. Plots of maximum absorption band against pH for UV (x) and visible (●) in aqueous PVA-Cu⁺⁺ solutions.

關係를 plot 한 結果이다. Fig.에서 나타내는 바와같이 錯物을 形成하지않는 pH 6 부근에서는 Cu⁺⁺이온이 나타내는 約 750nm에서 λ_{max} 가 存在하나, pH가 7.5 부근에서부터는 λ_{max} 가 크게 blue-shift되어 pH가 12부근까지 640nm에서 나타났다. 紫外領域에서도 可視領域과 같은 傾向으로 λ_{max} 가 260nm로 red-shift되었다. 위와같은 λ_{max} 의 shift의 原因은 -OH group에서의 -O-Cu結合에 依해서 일어난 것으로 생각된다⁸⁻⁹. Fig.2는 640nm와 260nm에서의 吸光度係數를 pH에 對하여 plot 한 結果로서 Fig.1과 같은 傾向을 보였다. 이러한 結果로 보아서 pH가 8 부근부터 12부근까지 形成된 PVA-Cu⁺⁺錯物의 conformation과 錯物의 形成量에 차이가 없기 때문이라고 생각되어진다.

3-1-2. 粘度測定

Fig. 3은 pH와 還元粘度(η_{sp}/c)와의 關係를 나

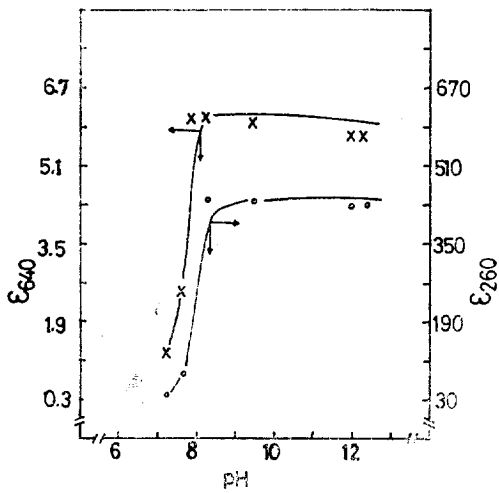


Figure 2. Absorption coefficients at selected wavelengths of 640nm (x) and 260nm (●) against pH in aqueous PVA-Cu⁺⁺ solutions.

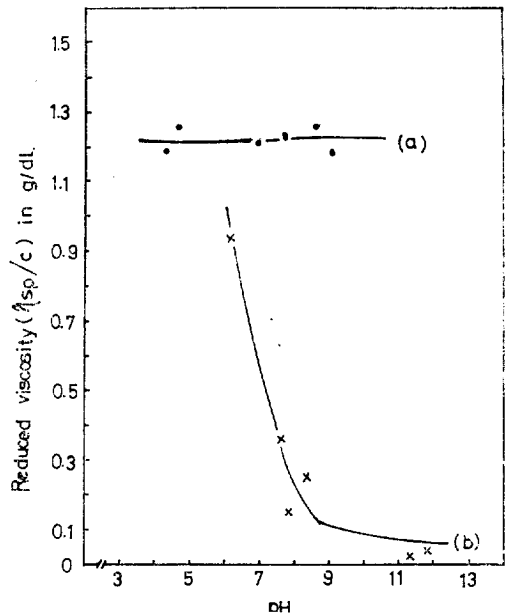


Figure 3. Reduced viscosity of the PVA (●) and PVA-Cu⁺⁺ (x) aqueous solutions against pH. Temperature: 25°C, [PVA]: 1.6×10^{-2} mol/l in H₂O, [Cu Cl₂]: 2×10^{-3} mol/l in H₂O.

Fig.1은 PVA-Cu⁺⁺錯物水溶液의 可視紫外 spectra에서의 最大吸收波長(λ_{max})과 pH와의

타낸 것으로 Fig. 에서 보는 바와 같이 PVA 單獨의 경우는 pH에 對해서 粘度變化가 거의 없는 反面, PVA-Cu⁺⁺錯物水溶液은 pH가 6에서 7.5부근까지 粘度가 急激히 떨어지는 것을 알 수 있었다. pH가 8 以上에서는 Fig. 1과 Fig. 2와 같은 傾向으로 앞에서 논술한 것과 關係가 있으리라고 생각된다. 一般的으로 高分子錯物을 形成함으로 인하여 分子形態가 실모양의 形態에서 compact한 形態로 변하기 때문에 粘度가 강하하는 것과 같은 이유라 생각된다.

3-2. PAA-Cu系

3-2-1. pH變化에 따른 PAA-Cu⁺⁺錯物水溶液의 吸收 spectra

Fig. 4는 pH變化에 따른 吸收 spectra에서의 λ_{max} 를 plot한 結果로서 Fig. 에서 보는 바와같이 可視領域에서는 pH가 4.3부근에서부터 blue-shift가 일어나고 pH 12부근에서는 λ_{max} 가 680 nm에 이르렀다. 紫外領域에서는 pH에 對해서 複雜한 양상으로 225nm까지 短波長으로 shift되었다. 이러한 可視領域에서의 blue-shift의 原因은 PAA의 carboxyl ligand와 Cu⁺⁺이온이 錯物을 形成함으로 인한 d-d transition 때문이며 10, 11, 12, 紫外領域에서의 shift는 charge-transfer band^{11, 12} 때문이라고 생각된다.

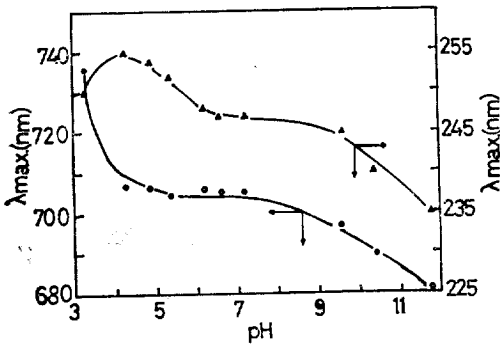


Figure 4. Plots of maximum absorption band against pH for UV (\blacktriangle) and visible (\bullet) in aqueous PAA-Cu⁺⁺ solutions.

Fig. 5는 pH變化에 따른 710nm 및 250nm에서의 吸光度係數를 plot한 것으로서 양쪽 모두 폴리머 제 권 제 호 년 월

pH 4.2 부근에서 吸光度係數가 最大가 되었고, pH가 상승함에 따라 吸光度係數가 작아지는 傾向

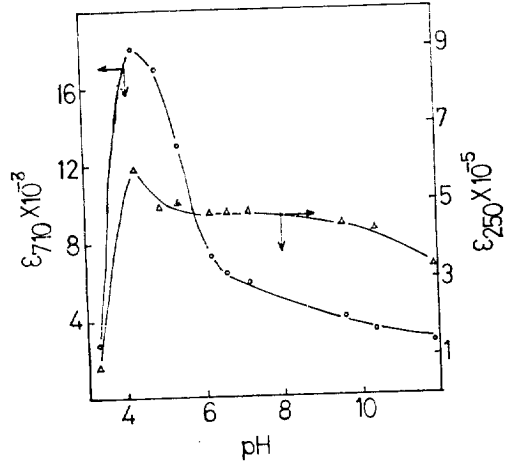


Figure 5. Absorption coefficients at selected wavelengths of 710nm (\bullet) and 250nm (\blacktriangle) against pH in aqueous PAA-Cu⁺⁺ solutions.

향을 보였다. 이러한 Fig. 4, 5와 같은 結果는 앞서 論한 PVA-Cu⁺⁺錯物水溶液과는 다른 傾向으로서, λ_{max} 와 吸光度係數의 差異는 pH에 따라서 PAA와 Cu⁺⁺이온의 結合양상이 달라져 錯物의 conformation이 다른 때문이라고 생각된다¹³.

3-2-2. 粘度變化

Fig. 6은 pH變化에 따른 PAA와 PAA-Cu⁺⁺錯物水溶液의 相對粘度比($\eta_{PAA-Cu^{++}}/\eta_{PAA}$)를 나타낸 것으로서 PAA-Cu⁺⁺水溶液이 PAA水溶液보다 相對粘度가 작았는데 이는 錯物形成으로 인한 conformation의 變化때문으로 생각된다. 특히 pH 7 부근에서 가장 작은 값이 얻어졌는데 이것은 아마도 錯物의 形成量과 有關한 것으로 생각된다.

3-3. PVA/PAA-Cu⁺⁺系

3-3-1. pH變化에 따른 PVA/PAA-Cu⁺⁺錯物水溶液의 吸收 Spectra

Fig. 7은 PVA와 PAA의 unit mole比가 1:1일때의 PVA/PAA混合水溶液에 Cu⁺⁺이온이 添加되었을 때의 可視 spectra에서의 λ_{max} 와 pH와의 關係를 plot한 結果이다. Fig. 에서 나타내는

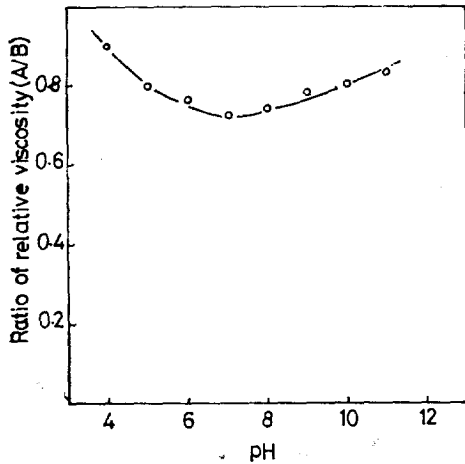


Figure 6. Ratio of relative viscosity of PAA-Cu⁺⁺ aqueous solutions to PAA aqueous solutions against pH.

Temperature: 25°C

[PAA] : 1.6 × 10⁻² mol/l in H₂O

[CuCl₂] : 2 × 10⁻³ mol/l in H₂O

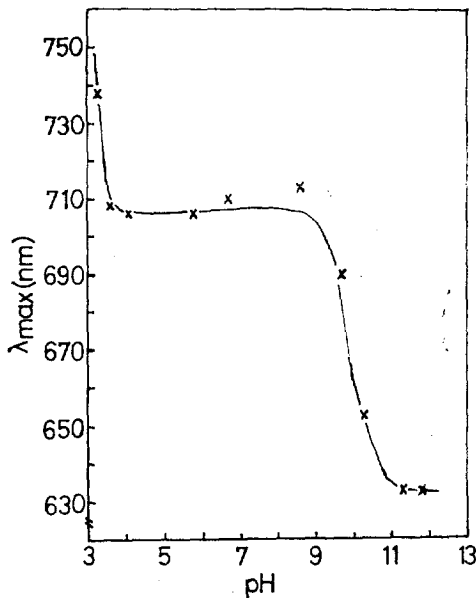


Figure 7. Plots of maximum absorption band against pH for visible in aqueous PVA/PAA mixture-Cu⁺⁺ solutions.

바와같이 pH가 9 부근까지는 PAA-Cu⁺⁺錯物水溶液과 같은 경향의 λ_{max}를 나타내고 pH가 약

11 이상에서는 PVA-Cu⁺⁺ 錯物水溶液과 같은 경향의 λ_{max}를 보여주었다. 錯物形成에 있어서 위에서 說明한 것처럼 pH에 따라서 選擇的으로 結合하는가를 좀더 確實히 하기 위하여 pH가 9 이상에서는 [PVA]/[PAA]=4, 및 pH가 11 이상에서는 [PAA]/[PVA]=4의 조건에서의 吸收 spectra의 λ_{max}를 나타낸 것이 table 1이다.

Table I. Maximum Absorption Band of PVA-PAA-Cu⁺⁺ Aqueous Solutions Against pH Values of Concentration Ratio of PAA to PVA.

pH	[PAA]/[PVA]=1/4	[PAA]/[PVA]=4/1
7.1	710	
7.6	710	
7.9	713	
8.7	716	
8.9	710	
11.1		643
11.5		633
12.1		630
12.3		630

Table I에서 나타내는 바와 같이 pH가 9以下에서 PVA가 PAA보다 4배나 더 存在함에도 불구하고 λ_{max}가 PAA-Cu⁺⁺系에서와 같은 경향의 λ_{max}를 나타내고 있는 것으로 보아 Cu⁺⁺이온은 PAA만이 錯物을 形成하고 있는 것으로 믿어진다. 또한 pH가 11以上에서는 PAA가 PVA보다 4배나 더 존재함에도 PVA-Cu⁺⁺錯物水溶液의 λ_{max}의 값을 나타내었다. 위와 같은 결과로 보아 pH가 9以下에서는 PAA가, pH가 11以上에서는 PVA가 選擇的으로 Cu⁺⁺이온과 錯物을 形成하고 있는 결과는 아주 흥미있는 결과로 믿어진다. 여기에 대한 이유는 현재 검토중에 있다. pH가 9부터 11사이의 PVA/PAA混合系에서는 Cu⁺⁺이온이 PVA/PAA混合系에서 分子間의 高分子錯物을 形成하고 있는 지의 如何는 검토할 여지가 있으리라 믿는다.

3-3-2. PVA/PAA-Cu⁺⁺系의 IR Spectra

Fig. 8은 PVA/PAA系에서 pH=6.7(a), PVA/PAA-Cu⁺⁺系에서의 pH=4.1(b), pH=6.7(c), pH=10.3(d)의 1700cm⁻¹부터 1300cm⁻¹까지의 IR spectra이다. PAA의 carboxylate group과

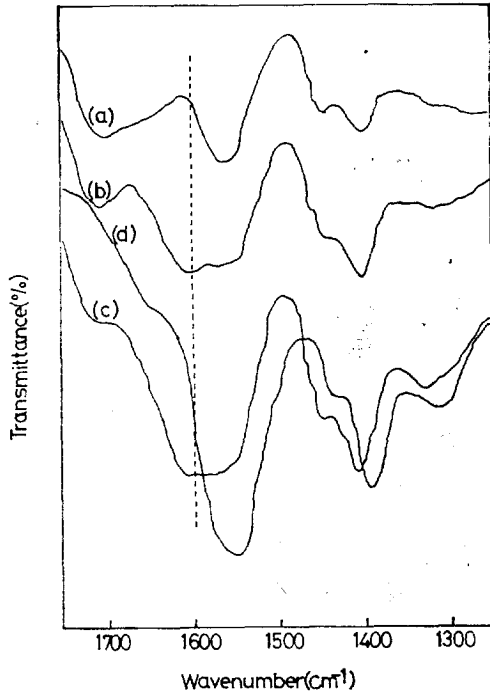


Figure 8. IR spectra of PVA/PAA mixture and PVA/PAA mixture-Cu²⁺ systems against pH. in case of PVA/PAA system, pH=6.7(a), in case of PVA/PAA-Cu²⁺ systems, pH=4.1(b), pH=6.7(c) and pH=10.3, respectively.

Cu²⁺와의 錯物形成으로 관측되는 (1600cm⁻¹)¹⁴의 흡수대를 비교해보면 pH 6.7의 PVA/PAA系에서는 흡수대가 없는 것이 PVA/PAA-Cu²⁺系에서의 pH 4.1 및 6.7에서는 관측이 되었고 pH 10.3에서는 관측이 되지 않았다. pH에 對해서 吸收帶를 조사하기 위하여 1600cm⁻¹의 吸收帶의 optical density(OD)를 錯物形成에 영향을 주지않는 -CH₂ group의 2945cm⁻¹의 吸收帶 OD에 對해서 base line method에 의하여 plot한 結果를 Fig. 9에 나타내었다. Fig.에서 나타내는 바와같이 pH 3.5 부근부터 pH 9까지는 관측이 되고 있다. 이와같은 結果에서 pH가 9까지에는 PVA/PAA-Cu²⁺系에서는 PAA-Cu²⁺만이 錯物을 形成하고 있는 3-3-1의 결과와도 같은 경향을 나타내고 있다. Fig.9에서 OD比가 最大値를 나타낸 것은 Fig.6의 PAA-Cu²⁺

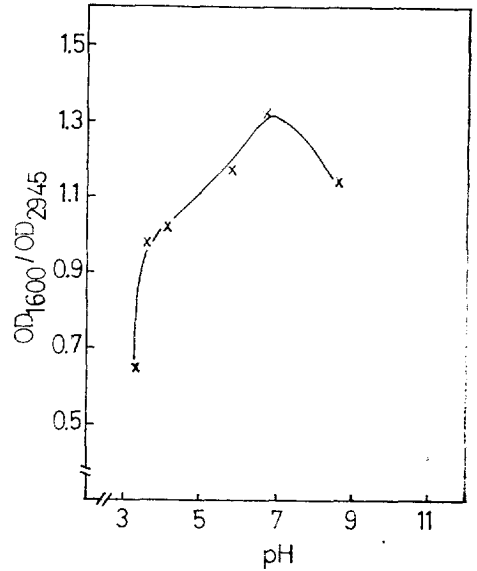


Figure 9. Plots of optical density (OD) ratio of 1600 cm⁻¹ to 2945cm⁻¹ for the PVA/PAA-Cu²⁺ systems against pH.

錯物水溶液의 相對粘度値가 pH 7에서 最小値를 나타낸 것과 같은 경향으로써, pH 7에서의 錯物形度量과 關係가 있다는 것을 생각할 수가 있으리라 믿는다.

3-4. 重合反應

Fig. 10은 CCl₄ 存在下에 2-2에서 PAA-Cu²⁺, PVA-Cu²⁺, PVA/PAA-Cu²⁺의 各各의 錯物을 形成했을 때와 같은 濃度의 錯物水溶液을 開始劑로 하여 스티렌을 重合한 후 pH에 對하여 plot한 結果이다. 이때 모든 重合體의 量은 同一한 反應조건에서 熱重合에 의하여 生成된 量을 除한 것으로 나타내었다. PAA-Cu²⁺錯物의 경우 錯物이 形成하는 영역에서도 미량의 重合率만을 얻었으나 Ouchi等¹⁵의 研究와 비교하던 side chain에 carboxyl group를 갖는 sodium poly(L-glutamate)와 Cu²⁺와의 錯物이 radical 機構에 의하여 methyl methacrylate (MMA)의 重合開始能을 갖고있는 것과 差異가 있는데 이것은 形成된 錯物의 構造의 差異로 생각 되어진 다.

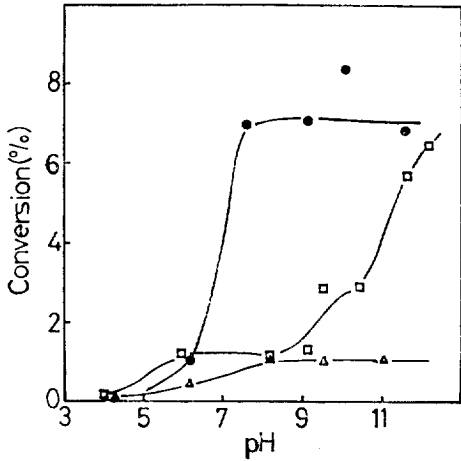


Figure 10. Polymerization of styrene by the PAA-Cu⁺⁺ chelate (△), PVA-Cu⁺⁺ chelate (●) and PVA/PAA-Cu⁺⁺ chelate (□), respectively in the presence of CCl₄ against pH.

PVA-Cu⁺⁺錯物の 경우에는 pH가 7.5부근에서부터 pH 11부근까지 중합의 開始能力을 나타내었는데 이것은 PVA와 Cu⁺⁺와의 錯物形成과 相關關係가 있는 것으로 錯物을 形成하지 않으면 개시能力이 없는 것으로 생각되어진다. Takemoto 등¹⁶도 同一한 system인 PVA-Cu⁺⁺錯物을 利用한 vinyl monomer인 MMA와 스티렌의 重合反應을 檢討한바 있는데 MMA인 경우에는 1~15%정도, 스티렌의 경우엔 1%미만의 중합율이 얻어졌는데 우리들의 실험결과와는 다른 결과로서 우리들의 實驗에서는 MMA의 中합에서는 1%미만이고 스티렌이 8%정도의 中합율을 나타내었다.

Takemoto 등¹⁶의 경우의 重合에서는 錯物形成時의 使用한 錯物水溶液으로 하지 않았으므로 實際로 重合에 使用한 水溶液이 錯物을 形成했는지 알 수 없으므로 우리들이 意圖한 것은 形成된 錯物の 구조와 重合開始能力과를 比較하기 위하여 實驗을 행하였던 것으로 Fig.에는 표시않했지만 MMA에서 작은 重合율이 얻어진 것은 polymer의 濃度差異¹⁶인지 아니면 물과 CCl₄과의 조성비의 差異¹⁷때문인지 아직 확인할 수가 없었으나 앞으로 검토의 여지가 있으리라 믿는다.

PVA와 Cu⁺⁺가 錯物을 形成했을때 開始能力이 생기는 것은 Imoto^{18,19} 등의 研究에 의하면 水溶性 polymer와 金屬과의 錯物을 開始劑로 하는 vinyl 重合은 radical 開始機構를 갖는다고 提案하였는데, 高分子-金屬錯物이 CCl₄에 의하여 연쇄이동반응이 일어나 radical을 形成하여 그 radical에 의하여 重合이 개시된다고 보고된 바 있다.

PVA/PAA-Cu⁺⁺系의 경우에는 pH가 9까지는 PAA-Cu⁺⁺系와 같은 경향의 重合率이 얻어졌고, pH가 11이상에서는 PVA-Cu⁺⁺系와 같은 경향의 重合率이 얻어지고 있어 이러한 結果들은 앞에서 說明한 바와 같이 pH에 따라서 選擇의으로 錯物을 形成하고 있기때문에 이 混合系를 利用한 重合反應에서도 錯物形成과 重合反應과는 밀접한 관계가 있다는 것을 다시 證明해주는 結果가 되었다. pH가 9~11영역에서는 PVA-Cu⁺⁺系와 PAA-Cu⁺⁺系의 中間정도의 重合率을 나타내고 있는데 3-3-1에서 Cu⁺⁺이온이 PVA/PAA 混合系에서 分子間的 錯物을 形成했는지의 확인은 할 수 없었다고 논술했지만 重合反應의 結果로서 間接적으로나마 이 pH영역에서는 Cu⁺⁺이온이 PVA 및 PAA 양쪽에 錯物을 形成하는데 參與하지 않았나 생각되어진다.

參 考 文 獻

1. H. P. Gregor, L. B. Luttinger and E. M. Loeb, *J. Phys. Chem.*, **59**, 990 (1955).
2. S. Kimura, T. Takitani and M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 2012 (1962).
3. K. Kimura, Y. Inaki and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **176**, 2225 (1975).
4. 北條, 白井, 阪田, 福田, *工化(日)*, **73**, 1862 (1970).
5. A. Fujie and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **176**, 629 (1975).
6. 竹本喜一外3人, 高分子觸媒, 講談社(日), 252 (1976).
7. K. Kimura, Y. Inaki and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **175**, 95 (1974).
8. S. Saito and Okuyama, *Kolloid. Z.*, **139**,

Poly (Vinyl alcohol) (PVA)/Poly(acrylic acid) (PAA)-銅(II) chelate 形成斗
이化合物을 利用한 vinyl monomer 의 重合反應

- 150 (1954).
9. H. P. Gregor, L. B. Luttinger and E. M. Loebel, *J. Phys. Chem.*, **59**, 34 (1955).
 10. J. C. Leyte, L. H. Zuiderweg and M. van Reisen, *J. Phys. Chem.* **72**, 1127 (1968).
 11. D. P. Graddon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 222 (1961).
 12. K. Yamaoka and T. Masujima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1286 (1979).
 13. K. Yamaoka and T. Masujima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1819 (1979).
 14. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds." John Wiley and Sons, Inc. New York, N. Y. 1963.
 15. T. Ouchi, K. Watanabe, T. Yoshikawa, E. Morita and M. Imoto, *Polymer Journal*, **11**, 971 (1979).
 16. K. Kimura, Y. Inaki and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **175**, 95 (1974).
 17. 西内, 勢川, 安岡, 日化, 1269 (1980).
 18. M. Imoto, Y. Iki, Y. Kawabata and M. Kinoshita, *Makromol. Chem.*, **140**, 281 (1970).
 19. M. Imoto, T. Ouchi and E. Morita, 日化, 1540 (1979).