DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 18, No. 6, 1974
Printed in Republic of Korea

의사분자 착물의 응용(제 1 보). 열중합 개시기구 제안

朴 柄 珏

경북대학교 공과대학 공업교육과

(1974. 9. 3 접수)

The Application of the Pseudo Molecular Complex to Thermal Polymerization (I). Proposal of A New Initiation Mechanism

Byung Kack Park

College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea.

(Reaceived Sept. 3, 1974)

요 약. 多數의 熱共重合 反應組들에 對하여 pseudo molecular complex 形成이 可能한가를 理論的으로 調査하였던바 例外없이 pseudo molecular complex 形成이 可能하였다. 即, pseudo molecular complex 形成이 共重合反應組들의 共通性임을 발견하였다. 그래서 熱共重合反應은 pseudo molecular complex 를 경유하여 反應이 進行하는 하나의 可能한 開始機構를 提案하였다.

Abstract. A mechanistic possibility for the initiation of the thermal polymerization reactions are envisaged theoretically.

As result of the considerations, it is assumed that the thermal polymerization reactions take place *via* the pseudo molecular complex which has been supposed to be an intermediate in the transition state of Diels-Alder reactions.

1. 緖 論

光 放射線 또 어떤 開始劑에 依한 重合反應의 開始機構는 部分的으로 많이 解明되고 있다[1]. 그러나 熱重合의 開始機構는 高分子化學에서 아직 未解決의 重要한 問題로 남아 있다. 熱重合의 開始機構는 主로 스티렌 單獨重合에 對해서만 여러學者들에 依해서 論議되어 있었다. Flory는 두 monomer 사이의 두 分子가 反應하고 이것이 radical을 生成하여 兩端에서 生長을 可能하게 한다고 하였다[2]. Mayo는 150 °C에서 스티렌의 순수한 熱開始에 關한 綿密한 動力學的 硏究로부터 스티렌의 單獨重合反應은 monomer의 2.5 次임을 確認하고 反應式(1)과 같이 3分子反應에 依해서 두개의 다른 monoradical이 生成한다는 開始機構를 提案하였다.[3]

$$3CH_2{=}CH\cdot ph \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}Hph + CH_3CH\cdot ph{=}CH\dot{C}Hph \qquad (1)$$

Burnett 等은 먼저 두 分子에서 diradical이 生成하고 水素原子는 스티렌의 第三分子에 移動해서 두개의 monoradical이 生成된다는 기구를 제

안하였다[4]. 反應式은 (2)式과 같다.

$$2CH_2=CH\cdot ph \longrightarrow \begin{matrix} CH-\dot{C}Hph \\ | \\ CH_2-\dot{C}Hph \end{matrix} \xrightarrow{CH_2=CHph} \begin{matrix} CH=CHph \\ | \\ CH_2-\dot{C}Hph \end{matrix} + CH_3-\dot{C}Hph \qquad (2)$$

Mayo가 제안한 세분자 충돌의 可能性은 極히 희박하며 또한 Burnett가 제안한 두 분자가 먼저 反應해서 (2)式에서와 같이 diradical이 生成한다면 그 自體가 環形成의 우려가 있다. 그래서 最近에는 두 分子의 monomer가 먼저 反應하여 어떤 錯體를 形成하고 이 錯體에 또 한 分子의 다른 monomer가 충돌하여 開始反應이 일어난다고 생각하게 되었다[5].

만약 이렇게 生覺한다면 熱重合 開始機構 解明의 관건은 두 分子의 monomer가 形成하는 錯體의 正確한 正體가 果然 무엇이냐?에 歸着될 것이다. 그리하여 本論文에서는 熱共重合을 일으킬 수 있는 십수종의 化合物을 任意로 選定하여 實驗的으로 共重合하는 여러 反應組에 對하여 pseudo molecular complex 形成의 可能性如否를 理論的으로 調査하고 pseudo molecular complex에 立却한 熱重合 開始機構의 한 可能性에 對하여 論議하고저 한다.

2. 理論 및 計算

Radical 重合의 反應性에 關한 分子軌道法的 取扱은 Evans가 *Fig.* 1과 같이 radical과 monomer의 遷移狀態模型을 假定하여 反應熱의 變化를 通하여 活性化 에너지를 計算하여 反應性을 論議하였다.

米澤等은 Evans의 模型에 입각한 攝動理論을 導入하여 遷移狀態의 安定化 에너지를 구하여 radical 重合의 反應性을 論議하였다[7]. 그러나 熱

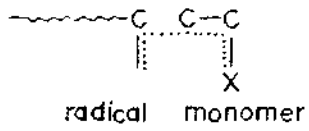


Fig. 1. Evans model for transition state in radical polymerzation.

重合反應에 對하여 分子軌道論的으로 取扱한 例는 아직 문헌에 발견되지 않고 있다. 前報[8]에서 著者는 Diels-Alder反應의 機構를 考察하기 위하여 遷移狀態를 ion性과 radical性(共有性)을 지닌 一種의 混成體라고 生覺한 새로운 pseudo molecular complex를 假定하였다. 이 錯物을 假想함으로써 任意의 反應組가 diene合成이 可能한지 不可能한지를 豫言할 수 있었으며 새로운 Diels-Alder反應의 機構에 對하여 考察한 바 있다. 이 pseudo molecular complex의 波動函數 $\Psi_{complex}$는 다음 式과 같이 表示된다.

$$\Psi_{complex}=\phi(R,S)+\rho\phi(R^+,\ S^-)$$

$\phi(R,S)$는 radical성 파동함수이며 $\phi(R^+,\ S^-)$는 이온성 파동함수이다. R, S는 diene과 dienophile을 意味한다. ρ는 pseudo molecular complex의 이온성 程度를 나타내며 diene과 dienophile의 反應中心原子들의 自由原子價의 差에 關係된다. 即 ρ는

$$\rho\cong\Delta F=(Fr+Fr')-(Fs+Fs')$$

이다.

Fr, *Fr'* 와 *Fs Fs'*는 Diels-Alder反應에서 反應中心原子인 diene(R)의 *r*, *r'* 原子와 dienophile(*s*)의 *s*, *s'* 原子의 自由原子價이다. ΔF의 값이 正値이거나 零이면 pseudo molecular complex의 形成이 可能하고 Diels-Alder反應이 일어날 수 있으며 ΔF가 負値이면 pseudo molecular complex 形成이 不可能하며 Diels-Alder反應이 普通實驗條件下에서는 일어날 수 없다는 것을 指摘하였다.

ΔF의 正値가 크면 클수록 pseudo molecular complex의 ion性이 증대함을 意味하며 ion性이 커질수록 pseudo molecular complex의 安定化가 일어나서 反應性이 增大한다. 前報에서 $\triangle F$는 遷移狀態의 安定化 에너지 뿐만 아니고 Brown의 Paralocalization energy와도 直線性이 成立함을 알았다. 따라서 ΔF는 反應의 活性化에너지에도 關係되는 量임를 알수 있다. ΔF는 單純 Hückel法으로 計算하였으며 쿠롱적분과 공명적분의 매개변수는 文獻[9]에 것을 使用하였다.

Table. 1 ΔF values for pseudo molecular complex formation.

	Diene	Dienophile	ΔF
A group	Styrene	Styrene	0.028
		o-Chloro-styrene	0.030
		m-Chloro-styrene	0.032
		P-Chloro-styrene	0.026
		2.5-Dichloro-styrene	0.028
		p-Fluoro-styrene	0.027
		p-methyl-styrene	0.157
		2-Vinyl-pyrrole	0.026
B group	*o*-Chloro-styrene	Styrene	0.031
	m-Chloro-styrene	Styrene	0.032
	p-Chloro-styrene	Styrene	0.028
	2,5-Dichloro-styrene	Styrene	0.048
	P-Fluoro-styrene	Styrene	0.027
	P-Methyl-styrene	Styrene	0.027
	2-Vinyl-pyrrol	Styrene	0.042
C group	Styrene	Maleic anhydride	0.320
		Vinyl chloride	0.000
		Acrolein	0.023
		Acrylonitrille	0.027
		Methyl vinyl ether	0.229
		Vinylidene chloride	0.196
	Butadiene	Methyl metacrylate	0.225
		Styrene	0.446
		Acrylonitrille	0.436

3. 結果 및 考察

單純 Hückel 法에 依하여 計算한 free valence 를 *Fig.* 2에 圖示하였다.

Fig. 2에 表示된 自由原子價 指數値로부터 實際로 共重合을 일으키는 反應組들에 對하여 ΔF 값을 계산하여 *Table* 1에 표시하였다.

Table 1에 표시된 모든 共重合反應組들은 反應式(3)과 같은 型의 pseudo molecular complex 의 中間體를 形成하여 後述하는 反應式 (5), (6) 과 같이 개시반응이 일어난다고 생각한다.

Table 1의 *A* 群은 diene으로써 스티렌이 作用하고 dienophile로써 스티렌誘導體가 作用하는 反應組들이며 *B* 群은 *A* 群의 diene과 dienophile을 서로 바꾼 反應組들이다. *C* 群은 共重合을 일으키는 일반 vinyl 化合物들의 反應組들이다.

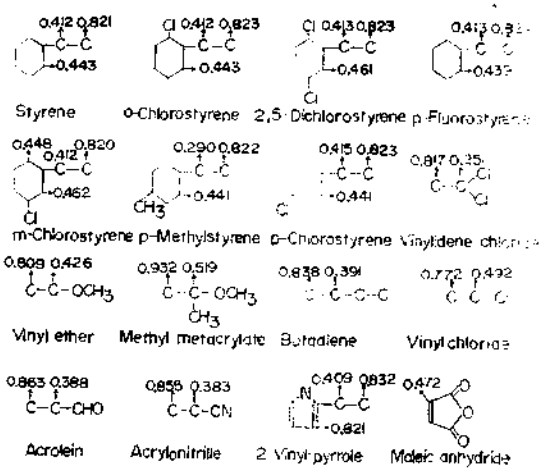
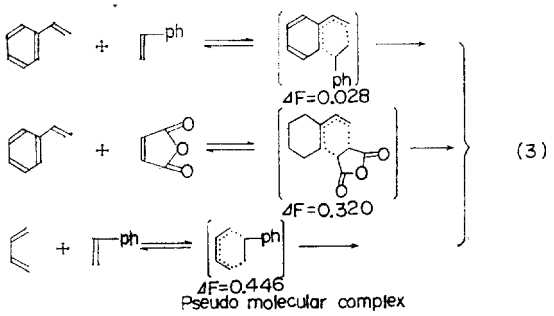


Fig. 2. Free valence indices for several monomers.



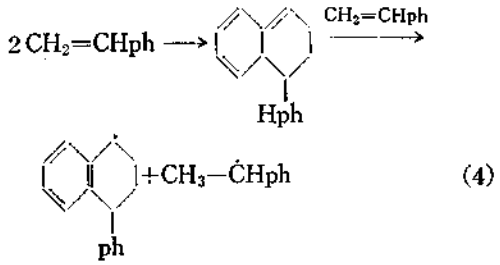
(3)

A, B, C 群의 모든 反應組들은 例外없이 $\Delta F \geq 0$ 이므로 pseudo molecular complex 形成이 可能하다. 即, 共重合의 共通性이 pseudo molecular complex를 形成할 수 있다는 것이다.

지금부터 熱重合 開始機構에 對하여 主로 硏究되어온 스티렌單獨重合의 開始機構에 對하여 살펴보고 其他 一般熱共重合의 開始機構를 推理하고져 한다. 緖論에서 言及한 바와같이 스티렌 單獨重合은 먼저 두 分子가 反應하여 어떤 錯體를 形成하고 또 한 분자의 第三分子와 충돌하여 反應이 일어난다고 생각하였다[5].

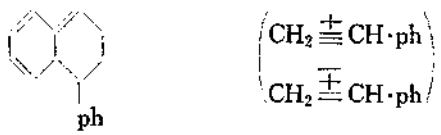
먼저 두 分子가 反應하여 形成한 錯體를 *Fig.* 3의 두種으로 假定하고 있다.

Kirchner[10]는 *Fig.* 3(*A*)에 表示한 Diels-Alder dimer complex의 ortho 位置의 水素를 重水素로 置換하면 重水素効果로 熱重合速度가 低下한다는 事實로 부터 Diels-Alder dimer complex에 또 한 분자의 스티렌이 反應하여, 이 位置의 水素를 빼내어 monoradical이 生成한다는 개시기구를 다음 (4)式과 같이 說明하고 있다.



(4)

Mayo는 (4)式의 개시기구를 뒷 받침할 수있는 報文을 最近 發表하였다[11]. 즉 150°C, I_2 存在下에서 스티렌의 熱重合 過程에서 生成하는 dimer로써 11種 存在한다는 것을 發見하였으며 그의 主生成物로는 Diels-Alder dimer인 1-phenyl-tetralin이 70%, 1,2-diphenyl cyclobutane ($CH_2—CHph$ / $CH_2—CHph$)이 15% 등임을 確認하였다. 그렇다면 *Fig.* 3이 假定한 두 錯體中에 Diels-Alder dimer가 charge transfer copmlex보다 훨씬 많이 生成됨을 알 수 있다. 이 Diels-Alder dimer가 바로 pseudo molecular complex의 configuration에 該當하는 것이므로 前述한 바와같이 $\Delta F \geq 0$이면 pseudo molecular complex 形成이 可能하다. 스티렌의 dimer인 pseudo molecular complex의 ΔF값은 +0.02로써 正値이다. 스티렌은 pseudo molecular complex를 경유하여 (4)式과 같은 개시반응을 생각할 수 있을 것이다. *Table* 1에 있는 모든 共重合 反應組들의 ΔF값은 正値이므로 pseudo molecular complex 形成이 可能하다. 그러므로 이들 모든 反應組들도 pseudo molecular complex를 경유하여 開始反應이 일어날 수 있으리라 推理할 수 있다. *Table* 1에 있는 任意의 共重合反應組의 可能한 開始機構를 몇개 例示하면 다음과 같다.

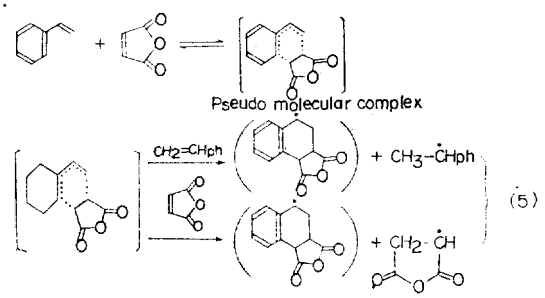


Diels-Alder dimer (*A*) Charge transfer complex (*B*)

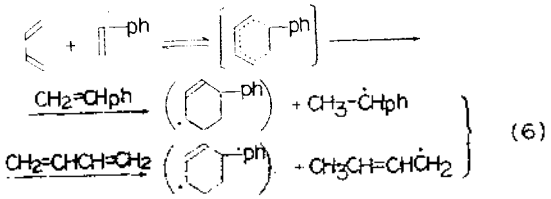
Fig. 3. The assumed complexes formed by two monomers in styrene autopolymerization.

첫째로 스티렌과 maleic anhydride의 가능한 共重合 開始機構의 例는 (5)式과 같다.

둘째로 부타디엔과 스티렌系는 (6)式과 같다.



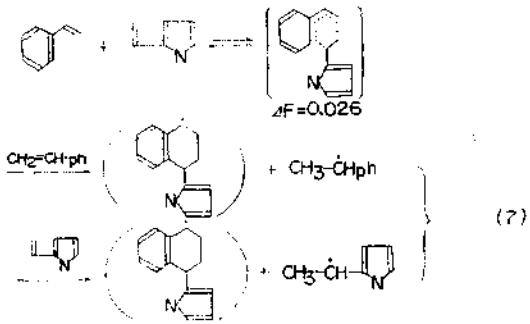
(5)



(6)

Table 1에 있는 모든 反應組의 共重合의 開始機構는 위에 例示한 (5, 6)反應式에 準한다. (5, 6)式의 pseudo molecular complex의 *o*-位置의 水素가 活性化되어 第三分子에 hydrogen transfer하여 開始劑인 monoradical이 生成되는 過程을 生覺한다. *Table* 1의 *A* 群과 *B* 群은 diene과 dienophile을 서로 바꾼 反應型이라는 것을 前述하였다. *p*-methyl-styrene을 除外하고는 *B*群의 ΔF값이 *A*群보다 대체로 약간 큼을 알수 있다. ΔF값이 클수록 착물이 安定化되며 活性化에너지가 감소함으로 反應物質은 同一할지라도 ΔF값이 큰 *B*群의 diene과 dienophile로 作用하는 反應型에 따라서 反應이 일어날것이다. 即, *A*群과 *B*群의 ΔF差가 큰 스티렌과 2-vinyl-pyrrole의 反應組에 對해서 생각해 보기로 한다.

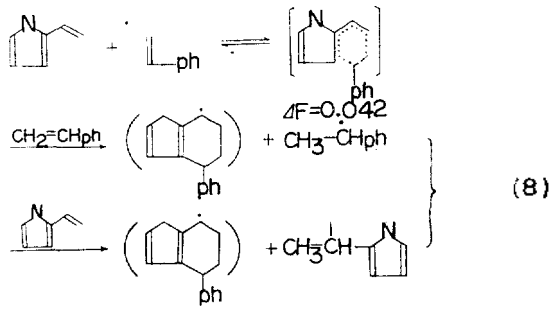
(1) 스티렌이 diene으로써 2-vinyl-pyrrole이 dienophile로써 作用하는 *A*群의 反應型에 따른 開始機構;



(7)

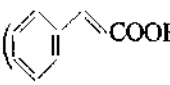
(2) 스티렌이 dienophile로써 2-vinyl-pyrrole로써 作用하는 *B*群의 反應型에 따른 開始機構는 (8)式과 같다.

反應型 (7)과 (8)式에서 보는 바와 같이 錯物을 形成함에 있어서 *A*群型은 ΔF=0.026이고 *B*群型은 ΔF=0.042로써 *B*群이 더 크다. 따라서



(8)

스티렌과 2-vinyl-pyrrole이 共重合을 일으킬때 反應式(8)의 開始機構를 따라 共重合反應이 일어날 것이라 생각한다. *Table* 1의 *C*群에서 보면 diene化合物 즉 butadiene과 共重合을 일으키는 反應組의 ΔF값이 월등하게 큰 것이 특징으로 나타나 있다. 이상과 같이 *Table* 1에 있는 수많은 共重合 反應組들의 共通性은 ΔF가 正値로써 Diels-Alder反應이 일어날 수 있다는 것이다. 따라서 pseudo molecular complex 形成이 可能하며 스티렌單獨重合의 개시기구로 부터 推理하여 一般熱共重合이 일어날 수 있는 개시기구의 한 가능성을 暗示하였다. 만약 pseudo molecular complex를 거쳐서 熱共重合이 일어난다는 것이 事實이라면 더욱 發展시켜 普通實驗條件下에서 Diels-Alder反應을 일으켜서 Diels-Alder dimer까지 進行되는 反應이라 할지라도 격렬한 조건 즉 촉매, 개시제 및 放射線등을 加하여 重合을 일으킬 수 있는 조건을 發見하여 그 조건을 부여하면 連鎖的 生長 重合反應이 일어날 것이라 推想할 수 있다. 實際로 그런例를 찾아 볼 수 있다.

첫째로 桂皮酸에스테르()는 普通 條件下에서는 重合性이 全然 없다. 그러나 10,000氣壓의 條件下에서는 polymer가 形成된다는 것이 알려져 있다[12].

둘째로 부타디엔은 普通 實驗條件下에서 Diels-Alder dimer를 生成한다. 그러나 butadiene에 不均一系 촉매인 $TiCl_4$와 $Al(C_2H_5)_3$를 加하면 *cis*-1, 4-polybutadiene을 얻을 수 있으며 촉매 VCl_3와 $Al(C_2H_5)_3$를 使用하면 *trans*-1, 4-polybutadiene을 얻을 수 있음이 알려져 있다[13].

셋째로 부타디엔의 置換體인 isoprene chloroprene도 合成고무 poly-isoprene, poly-chloroprene을 얻을 수 있음은 周知의 事實이다.

넷째로 부타디엔과 스티렌과의 反應, 그리고 부타디엔과 아크릴로니트릴 反應도 보통 조건하에서 Diels-Alder dimer를 形成할 수 있으나 촉매존재하에서 각각 合成고무인 SBR과 Buna-N을 얻는다[14]. 이상에서 보통 조건하에서 Diels-Alder 反應을 일으키는 反應組에 격렬한 조건을 주면 연쇄적 重合反應이 일어나는 例를 들었다. 이들 例로 부터 歸納推理하면 Diels-Alder反應을 일으킬 수 있는 反應은 격렬한 조건만 주면 연쇄적 중합반응이 일어날 수 있는 可能性이 常存한다고 一般化 할수 있을 것이다. 그러나 격렬한 조건하에서의 연쇄중합 반응기구와 보통 실험조건하에서의 熱重合의 개시기구와는 大體로 相異할 것이다. 연쇄중합이 일어난다고 해서 반드시 熱重合의 경우와 같이 pseudo molecular complex를 거친 개시기구로 반응이 진행한다고 할수 없기 때문이다. 換言하면 Diels-Alder反應을 일으키는 反應組들은 격렬한 조건을 주면 重合이 일어날 수 있다는 必要條件은 되지만 重合이 일어난다고 해서 반드시 pseudo molecular complex를 거치는 개시기구로 반응이 進行해야 한다는 充分條件은 되지 못한다는 것이다.

보통 실험조건하에서의 熱重合反應의 개시기구에 對해서는 위의 必要, 充分條件이 成立할 것이다.

4. 結 論

(1) 任意로 選定한 많은 共重合反應組에 pseudo molecular complex 形成이 可能한가를 調査하였던 바 例外없이 可能하였다. 그러므로 pseudo molecular complex를 경유하여 熱共重合反應의 開始機構의 한 可能性을 暗示하였다.

(2) 普通 實驗條件下에서 Diels-Alder反應이 일어나는 反應組에 對하여 격렬한 조건下에서는 重合이 일어나는 경우가 많음을 알았다. 따라서 文獻[15]에 나타난 數百種의 Diels-Alder 反應을 일으키는 反應組들은 重合을 일으킬 수 있는 조건만 發見하면 모두 高分子 物質을 얻을 수 있을 것이다.

끝으로 계산은 한국과학기술연구소에서 행하였으며 본 논문은 1973년도 문교부 연구조성비로 이루어졌기에, 이에 사의를 표한다.

References.

1. R. W. Lenz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers" Chapter 10, John Wiley & Sons, New York, 1967.
2. P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 241(1937).
3. F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6136(1953).
4. G. M. Burnett, *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 214(1955).
5. T. U. Otsu, "Chemistry of High Polymer Synthesis", P. 73, Printed in Japan, Kagakudojin, 1968.
6. M. G. Evans, *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **3**, 866 (1948).
7. *a)* T. Yonezawa *et al*, *J. Polymer Sci.*, **14**, 312(1954); *b) ibid.*, **20**, 0537(1956); *c) ibid.*, Part A, Vol, 1, 1405(1963).
8. B. K. Park, *This Journal*, **17**, 1(1973).
9. T. Yonezawa, *et al.*, "Quntum Chemistry" P. 56, Printed in Japan, Kagakudojin, 1968.
10. K. Kirchner, *Macromol. Chem.*, **96**, 179(1966).
11. F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1285(1968).
12. R. W. Lenz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymer" P. 331, John Wiley & Sons, New York, 1967.
13. R. B. Seymour, "Introduction to Polymer Chemistry", P. 183, International Student Edition, 1971.
14. *ibid.*, P. 185, 1971.
15. Roger Adams, *et al.*, "Organic Reaction", Vol. II, P. 136, (1949); John Wiley & Sons, Inc. Vol. IV, P. 1~173.