

염화코발트(II)에 의한 비닐단위체의 중합*

李 東 鎬·安 泰 玩

서울대학교 공과대학 응용화학과

(1974. 11. 12 접수)

Polymerization of Vinyl Monomers Initiated by Cobalt(II) Chloride*

Dong-ho Lee and Tae-oan Ahn

Department of Applied Chemistry, Engineering College,

Seoul National University, Seoul, Korea

(Received Nov. 12, 1974)

요 약 CoCl_2 -THF-MMA 계에 대한 중합반응을 조사한 결과 다음과 같은 사실을 알았다. 즉 중합시간에 따른 중합변화율이 6~7% 미만의 초기에는 직선적인 관계가 있으나 차차 중합속도가 감소했다가 그 후에는 라디칼중합의 경우와 같이 자동가속화현상을 볼 수 있었다. 개시물인 염화 코발트(II)의 농도가 증가하면 중합속도가 증가했다가 약 3.4×10^{-4} mole/l 이상이 되면 반대로 중합속도는 감소하였다. 그리고 단위체인 MMA의 농도에 따라 중합속도는 1.38의 반응차수를 가지고 증가하였다. 라디칼중합에 대한 억제물인 DPPH를 첨가하면 억제시간이 생기고 이 억제시간은 DPPH의 농도에 따라 증가하였다. 이 중합계에 대한 겔보기 총 활성화에너지는 13.2 kcal/mole임을 알았다. MMA(M_1)과 styrene(M_2)의 공중합체에 대한 단위체 반응성비는 $r_1=2.35$, $r_2=0.78$ 이었다. 그리고 이러한 실험결과에서 이 계에 의한 중합개시 메커니즘을 논의하여 디라디칼에 의한 중합이 우세하게 일어난다고 생각되었다.

Abstract. The polymerization of methyl methacrylate initiated by cobalt(II) chloride in tetrahydrofuran has been studied.

The conversion was increased linearly with polymerization time at initial stage of 6~7% conversion and then the rate of polymerization was slightly reduced, and after that the autoacceleration was observed.

The rate of polymerization was increased with the concentration of cobalt(II) chloride, but at the concentration of cobalt(II) chloride higher than 3.4×10^{-4} mole/l the rate of polymerization was decreased. The rate of polymerization was dependent on the 1.38 power of the concentration of methyl methacrylate.

The effect of the radical inhibitor DPPH was observed and the inhibition time was increased with the concentration of DPPH.

The apparent overall activation energy was calculated to be 13.2 kcal/mole.

In the copolymerization of methyl methacrylate (M_1) and styrene (M_2), the monomer reactivity

*Taken from the dissertation submitted by D. Lee to the Faculty of Seoul National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Engineering, 1975.

ratio was found to be $r_1=2.35$, $r_2=0.78$.

From the above results, the initiation mechanism of polymerization was discussed and it was considered that the polymerization proceeds mainly via diradical mechanism.

1. 서 론

금속이나 금속화합물이 이온중합의 개시물로서 사용되는 것은 잘 알려진 사실이다.

그러나 금속이 라디칼메카니즘에 의한 개시반응에 참여하는 것으로는 금속이온과 과산화물의 두 성분이 개시물로서 사용되는 산화환원계를 들 수 있으며¹, 또 금속착물이 분자내 산화환원반응에 의해 라디칼을 생성하여 중합을 개시하는 경우도 알려져 있다². 즉, 이러한 금속착물의 보기로서는 ferric acetylacetonate 등이 있으며³, 개시 라디칼은 금속과 산소의 결합이 분해되면서 생성되는데, 이때 리간드에서 금속으로 한개의 전자가 이동하여 산화환원반응이 일어나게 된다고 하였다.

Bamford³는 Ni, Co, Mn, Cr, Mo, W 등의 가르보닐화합물과 유기할로젠화물이 착물을 만든 후 여기에서 생성된 라디칼이 중합을 개시하는 경우를 연구하였고, Otsu⁴는 Raney 금속과 유기할로젠화물에 의한 라디칼중합의 개시반응 메카니즘을 설명하는 데에 있어서 금속에서 할로젠화물로 전자이동이 일어나서 라디칼이 생성된다고 보고 하였다.

최근에는 금속이온과 단위체간에 배위결합으로 착물을 만들어 여기서 생성되는 라디칼에 의해 중합개시가 일어나며, 단위체의 종류에 대하여 선택성이 있는 경우도 있다고 알려져 있으나 상세한 개시메카니즘은 밝혀져 있지 않다. 그 보기로는 세륨⁵, 구리(II)⁶, 철(III)⁷과 은⁸의 염이 있으며, 이외에도 많은 경우가 있다⁹.

전이금속인 코발트는 다른 화합물과 착물을 쉽게 만들고 또 그러한 코발트착물의 구조 및 성질등은 잘 연구되어 있으나, 이들 코발트착물이 중합반응에 미치는 영향에 대해서는 과거에 연구된 바가 별로 없고 다만 최근에 코발트착물에 의한 methyl methacrylate의 중합에 대한 연구^{10, 11}가 몇개 보고되어 있을 뿐이며, 코발트착물이 아닌 코발트염에 대한 연구는 아직까지 보고된 바가 없다.

그러므로 본 연구에서는 코발트염의 대표적인 화합물인 염화코발트(II)와 착물형성이 가능한 tetrahydrofuran을 사용하여 비닐단위체의 중합에 있어서의 반응속도론적 연구, 첨가물이 중합속도에 미치는 영향, 절보기 총 활성화에너지, methyl methacrylate와 styrene의 공중합등을 조사하여 그 중합개시 메카니즘을 설명하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

methyl methacrylate(이하 MMA로 표기) (끓는 점 43°C, 90 mm Hg)와 styrene (끓는 점 62°C, 50 mm Hg) 등 모든 단위체는 보통 방법으로 정제하였다¹². 염화코발트($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)는 물로써 재결정한 후 진공하에서 건조하여 사용하였다(녹는 점 86°C). tetrahydrofuran(이하 THF로 표기)는 나트륨 금속을 넣어 장시간 환류한 후 사용직전에 질소기류하에서 증류하였다(끓는 점 65.4°C)¹³. 1,4-dioxane도 THF와 같은 방법으로 정제하였으며, 다른 용매는 보통 방법으로 정제하였다¹². 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl(이하 DPPH로 표기)은 98% 정도의 순도를 가진 시약을 클로로포름에서 재결정하여 사용하였다(녹는 점 132~133°C).

2.2. 단중합 및 공중합 방법

MMA의 단중합은 다음과 같은 방법으로 중합시켰다. 즉 THF에 개시물인 염화코발트(II)를 녹여 일정한 농도의 용액을 만든 후, 단위체 5 ml를 넣은 시험관에 이미 만든 CoCl_2 -THF 용액 5 ml를 넣었다. 그리고 시험관내의 공기를 제거하기 위하여 진공펌프로 감압시킨 후 질소를 넣고 다시 감압하였다. 이러한 과정을 4~5번 반복하여 완전히 공기를 질소로 치환시킨 후 밀봉하여 40°C를 유지하는 항온조에 넣어 일정한 시간동안 반응시켰다. 중합된 반응물을 약10배의 비용매인 메탄올이 들어있는 바이커에 조금씩 떨어뜨려 중합체를 침전시켰다. 석출된 중합체를 유리거르개로 걸러 50°C에서 감압건조

한 후 무게를 측정하여 중합변화율을 구하였다.

MMA와 styrene의 공중합도 단중합과 같은 방법으로 실험하였으며, 이때에는 공단위체의 총부피가 5 ml가 되도록 공단위체의 공급비를 조절하였다.

2.3. 분석법

(1) 분자량 측정 생성된 중합체의 분자량은 점도 측정법에 의하여 구하였다. 점도는 벤젠용액을 만들어 30°C에서 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였고, 분자량(\bar{M}_n)은 아래식을 사용하여 계산하였다¹⁴.

$$\log(\eta) = -4.20 + 0.76 \log \bar{M}_n$$

(2) 공중합체의 원소분석 공중합체는 한국 과학기술연구소에 의뢰하여 원소분석법에 의하여 탄소의 무게를 구하였다.

(3) 분광 분석 CoCl_2 -THF계 및 CoCl_2 -THF-MMA계에 대한 가시스펙트럼은 Unicam SP 500 Series 2를 사용하여 상온에서 측정하였으며, MMA 및 CoCl_2 -MMA의 자외선스펙트럼은 THF를 용매로 하여 Beckmann IR 12를 사용하여 브롬화칼륨 용기로써 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매 및 단위체 종류에 따른 중합가능성 금속화합물을 개시물로 사용한 중합반응은 사

용된 용매의 종류에 따라 중합속도가 크게 변한다¹⁵. 또 일정한 용매와 개시물에 대해서는 사용된 단위체의 종류에 대하여 선택성이 있다고 보고되어 있다¹⁶. 그러므로 중합실험에 사용될 적당한 용매와 단위체를 찾기 위하여 개시물인 염화코발트(II)를 사용하여 여러가지 용매와 단위체에 대한 중합가부를 조사하여 그 결과를 Table 1에 표시하였다.

여러가지 용매에 대한 중합가능성은 MMA를 단위체로 택하여 염화코발트(II)의 농도가 2.00×10^{-4} mole/l, MMA의 농도가 4.70 mole/l일때 40°C에서 4시간동안 중합시켜 조사하였다. 그 결과 중합반응이 가능한 용매는 THF와 1,4-dioxane과 같은 고리모양 에테르에 국한되어 있고 아세토니트릴, 아세톤, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드등에 있어서는 중합반응이 일어나지 않는다. Table 1에 주어진 용매 이외에 벤젠, 톨루엔, 사염화탄소, 크로로포름, 사슬모양 에테르인 디에틸에테르등은 염화코발트(II)가 녹지 않아서 실험대상에서 제외하였다. 그래서 본실험에서는 가장 중합이 용이한 THF를 용매로서 선택하였다.

단위체 종류에 대한 중합여부를 알기 위하여 CoCl_2 -THF계에서 염화코발트(II)의 농도가 2.00×10^{-4} mole/l, THF의 농도가 6.11 mole/l인 조건에서 여러가지 단위체를 40°C에서 4시간동

Table 1. Polymerizability of monomers with cobalt(II) chloride in solvents at 40°C for 4 hrs. $[\text{CoCl}_2] = 2.00 \times 10^{-4}$ mole/l
Monomer : 5 ml
Solvent : 5 ml

Monomer: Methyl methacrylate		Solvent: Tetrahydrofuran	
Solvent		Monomer	
Tetrahydrofuran	○	Methyl methacrylate	○
1,4-Dioxane	○	Styrene	×
Acetonitrile	×	Acrylonitrile	○
Acetone	×	Ethyl acrylate	○
Dimethylformamide	×	Butyl acrylate	○
Dimethyl sulfoxide	×	Vinyl acetate	×
Methanol	×	t-Butyl vinyl ether	×

○ : Monomer was polymerized to high polymer conversions.
× : No polymerization was occurred or trace of polymer was obtained.

안 중합시켜 보았다(Table 1). 이때 사용된 여러가지 단위체도 중합반응에 뚜렷한 선택성을 가지고 있어서 MMA, acrylonitrile, acrylate 등과 같은 단위체의 중합은 용이하였지만, styrene, vinyl acetate, *t*-butyl vinyl ether 등과 같은 단위체는 주어진 조건에서 중합이 어렵거나 혹은 거의 반응이 일어나지 않았다. acrylonitrile에 있어서는 중합반응이 잘 일어나나 생성된 polyacrylonitrile이 침전으로 석출되어 중합계가 균일하게 되지 못하기 때문에 선택하지 않았다. 이와같이 염화코발트(II)에 의한 중합반응은 용매 및 단위체에 대하여 뚜렷한 선택성을 가진다는 것을 알았다.

그러므로 염화코발트(II)에 의한 중합이 용이한 용매로 THF를, 또 단위체로서는 MMA를 선택하여 반응속도를 조사하였다.

개시물인 염화코발트(II)는 결정수가 있는 상태로 사용하였다. 그 이유는 염화코발트(II)가 6개의 물분자를 가지고 있으나, 이와같이 금속염에 붙어 있는 결정수가 중합에 미치는 결과는 거의 무시할 수 있기 때문이다¹⁷.

3.2. 중합속도에 대한 개시물 농도의 영향

THF 용매중에서 염화코발트(II)를 개시물로 사용한 MMA의 중합반응을 조사하기 위하여 먼저 중합시간과 중합변화율과의 관계를 구하였다. 이때 중합조건은 염화코발트(II)의 농도가 2.00×10^{-4} mole/l, MMA의 농도는 4.70 mole/l, THF의 농도는 6.11 mole/l 이었고 중합온도는

40°C 이었다. CoCl_2 -THF 계의 중합반응은 위의 조건에서 약 6~7%까지 중합시간과 중합변화율이 직선적인 관계를 가지나, 그후 약 40%까지는 중합시간에 따라 중합되는 정도가 감소한다. 또 중합변화율이 40%를 초과하면 중합변화율이 급격히 증가하는데, 이러한 현상을 자동가속화라고 하며 benzoyl peroxide에 의한 MMA의 중합에서 찾아볼 수 있다.

개시물의 농도에 따른 중합변화율을 조사하기 위하여 MMA의 농도가 4.70 mole/l, THF의 농도가 6.11 mole/l인 조건하에서 염화코발트(II)의 농도를 1.25×10^{-5} mole/l에서 1.600×10^{-3} mole/l까지 변화시키면서 40°C에서 중합하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 표시하였다.

Fig. 1에서 보면 염화코발트(II)의 농도가 낮은 경우에 유발시간이 생기는 것을 알 수 있는데, 이것은 개시물의 농도가 중합의 개시반응에 필요한 것 만큼 되는데 필요한 시간이라고 생각된다. 그리고 염화코발트(II)의 농도가 큰 경우와 일정한 염화코발트(II)의 농도에서 중합시간이 긴 경우에 중합속도가 감소하는 경향을 볼 수 있는데, 이러한 현상이 나타나는 이유는 3.8에서 논하였다.

개시물의 농도에 따라 중합속도(R_p)가 변하는 것을 보기 위하여 중합속도와 염화코발트(II)의 농도와의 관계를 log-log 그림으로 Fig. 2에 주었다. 이때 중합속도는 Fig. 1의 직선부분의 기울기에서 구하였다.

Fig. 2에서 개시물인 염화코발트(II)의 농도가 증가함에 따라 중합속도도 증가하여 이 중합조건하에서는 개시물의 농도가 약 3.4×10^{-4} mole/l일때 최고가 되나, 이 농도보다 더 커지면 반대로 중합속도가 감소함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 염화구리(I)에 의한 MMA의 수용액중합¹⁶, dimethylaniline과 질산구리(II)에 의한 MMA의 중합¹⁸ 및 염화코발트(II)를 사용한 4-vinylpyri-

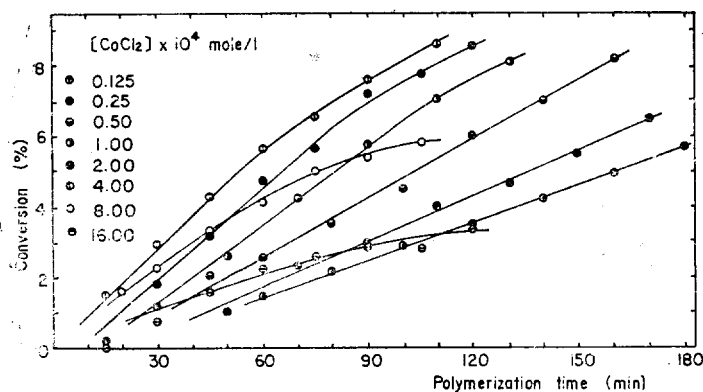


Fig. 1. Time-conversion relations for polymerization of MMA initiated by various concentrations of CoCl_2 in THF at 40°C
(MMA)=4.70 mole/l (THF)=6.11mole/l

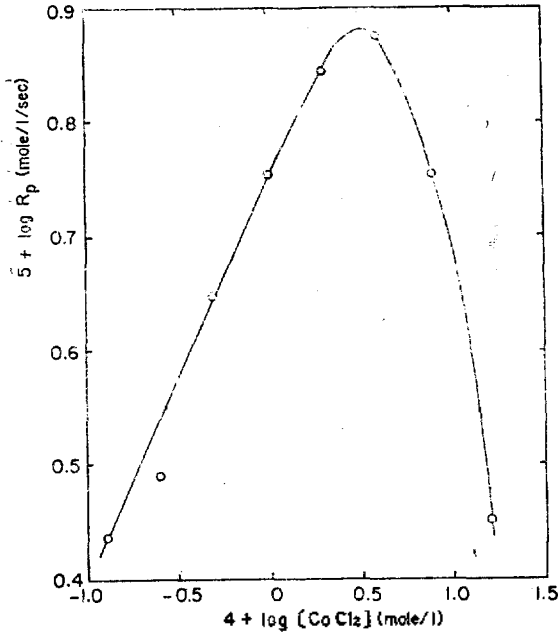


Fig. 2. Relationship between R_p and $[CoCl_2]$ for polymerization of MMA initiated by $CoCl_2$ in THF at $40^\circ C$
 $[MMA]=4.70$ mole/l
 $[THF]=6.11$ mole/l

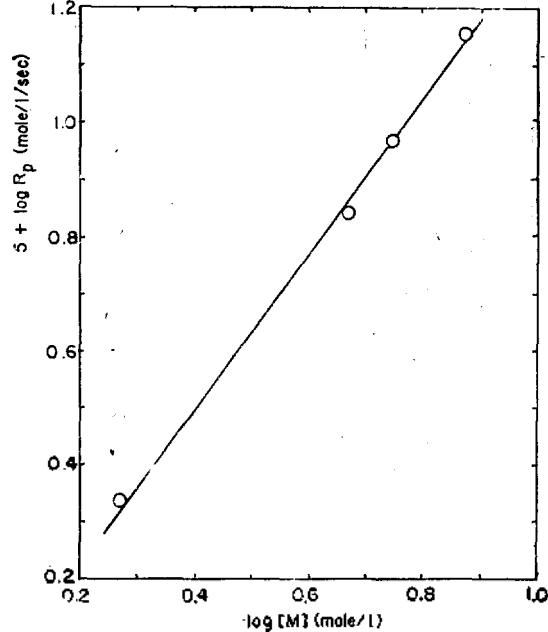


Fig. 3. Relationship between R_p and $[MMA]$ for polymerization of MMA initiated by $CoCl_2$ in THF at $40^\circ C$.
 $[CoCl_2]=2.00 \times 10^{-4}$ mole/l

dine의 중합¹⁷에서도 볼 수 있다.

중합속도에 대한 염화코발트(II) 농도의 반응차수를 Fig. 2의 증가하는 부분의 기울기에서 구하면 0.37이 된다. 이와 비슷한 결과는 염화구리(II)를 개시물로 사용한 MMA의 중합시 중합속도에 대한 염화구리(I) 농도의 반응차수가 0.38인 경우가 있으며¹⁶, dimethylaniline과 질산구리(II)에 의한 MMA의 중합에서 중합속도가 질산구리(II)의 농도에 따라 증가하는 부분에서 구한 중합속도에 대한 질산구리(II) 농도의 반응차수는 0.5이다¹³. 일반적인 라디칼중합에서 중합속도에 대한 개시물 농도의 반응차수는 0.5인 것이 보통이다¹.

3.3. 중합속도에 대한 단위체 농도의 영향

일반적인 라디칼중합에 있어서 중합속도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = k(I)^{1/2}(M)^\alpha$$

여기에서 (I) 는 개시물의 농도이며 (M) 은 단위

체의 농도를 나타낸다. 그리고 단위체의 농도에 대한 반응차수 α 는 중합에 사용된 단위체의 종류에 따라 변하지만 대략 1부근의 값을 가지며, 라디칼에 의한 MMA의 중합에 있어서는 α 가 1이 된다는 것이 알려져 있다¹⁹.

본 실험에서는 염화코발트(II)를 사용하였을 경우, 단위체인 MMA의 농도가 중합속도에 미치는 영향을 조사하였다. 이 경우 염화코발트(II)의 농도는 2.00×10^{-4} mole/l로 하였으며, 이 농도는 앞 실험에서 중합속도가 개시물 농도에 따라 증가하는 부분에 속한다. 단위체의 농도를 1.88 mole/l에서 7.52 mole/l까지 변화시켜 $40^\circ C$ 에서 중합하였다. Fig. 3에 단위체 농도와 이에 따른 중합속도의 변화를 log-log 그림표로 표시하였으며, 이때의 중합속도는 중합시간과 중합변화율에 대한 그림표의 기울기에서 구하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 직선관계가 얻어졌으며, 이 직선의 기울기에서 구한 반응차수는 1.38이 된다.

이와같이 단위체 농도에 대한 반응차수가 1

보다 큰 사실은 단위체가 개시단계에 관여한다고 생각하면 설명할 수가 있다⁷. 즉 MMA의 라디칼중합에서 중합속도에 대한 단위체 농도의 반응차수가 1 이고¹⁰, 또 개시물인 염화코발트(II) 농도의 반응차수는 앞 실험에서 0.37이었으므로 단위체가 염화코발트(II)와 착물을 형성하여 개시반응에 참여한다면 단위체의 농도에 대한 차수에서도 개시물의 농도에 대한 반응차수인 0.37 만큼 개시반응에 참여할 것이며, 따라서 단위체 농도에 대한 반응차수는 1.37이 되어 실험치인 1.38에 아주 가까운 값이 된다. 이와같이 단위체인 MMA와 개시물인 염화코발트(II)가 반응하여 여기에서 어떤 개시종이 생성되어 중합이 개시된다고 생각할 수 있다. 단위체가 금속개시물과 착물을 형성하여 개시반응에 참여하는 경우는 염화아연에 의한 MMA의 중합¹¹ 외에도 많이 보고되어 있다^{7,9}.

3.4. 중합속도에 대한 첨가물의 영향

(1) 옥살산의 영향 MMA가 염화코발트(II)와 착물을 형성하여 개시반응에 관여하는 지를 확인하기 위하여 염화코발트(II)의 농도가 2.00×10^{-4} mole/l, THF의 농도는 6.11 mole/l, MMA의 농도는 4.70 mole/l인 중합조건하에서 옥살산을 첨가하여 40°C에서 중합시켜 그 결과를 Fig. 4에 실었다.

이 그림에서 볼 수 있듯이 옥살산이 존재하게 되면 억제기간이 생기는 것을 알 수 있다. 옥살

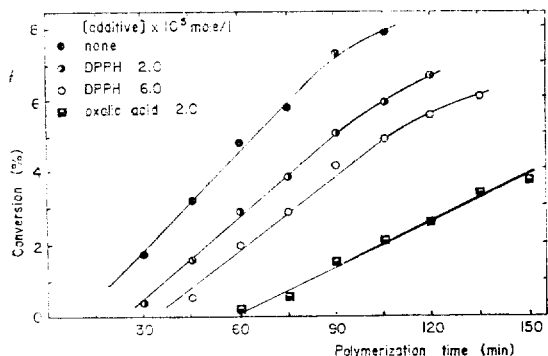


Fig. 4. Effect of additives for polymerization of MMA initiated by CoCl_2 in THF at 40°C
 $[\text{CoCl}_2] = 2.00 \times 10^{-4}$ mole/l
 $[\text{THF}] = 6.11$ mole/l
 $[\text{MMA}] = 4.70$ mole/l

산은 강력한 착물형성물이며, 옥살산이 금속착물과 배위결합하여 생성된 착물은 아주 큰 안정도를 가지고 있다. 그러므로 옥살산이 존재하면 옥살산과 염화코발트(II)가 쉽게 배위결합을 하여 아주 안정한 착물을 먼저 만들어 염화코발트(II)와 MMA의 배위 결합에 의한 착물의 형성을 지연시키기 때문에 중합이 억제된다고 설명할 수 있다.

또 억제기간이 지난후 중합이 시작되지만 그 중합속도가 옥살산이 없는 경우보다 늦은 이유는 염화코발트(II)가 옥살산과 착물을 형성하여 개시물로서의 염화코발트(II) 농도가 감소하였기 때문이라고 생각된다. 이와같이 옥살산이 존재하면 억제기간이 생기고 억제기간 후의 중합속도가 감소하는 현상은 sodium hexanitrocobaltate(III)에 의해 아세톤과 물의 혼합용액에서 일어나는 MMA의 중합에서도 볼 수 있다¹¹.

그러므로 단위체인 MMA와 개시물인 염화코발트(II)가 착물을 형성하며 여기에서 개시종이 생성되어 중합이 개시된다고 생각된다.

(2) DPPH의 영향 일반적으로 이온중합은 물에 의하여 지연현상을 보이나, 산소나 특히 라디칼 중합에 대해 훌륭한 억제현상을 나타낸다고 알려진 DPPH에 의해서는 일반적으로 뚜렷한 현상을 나타내지 않는다.

그러므로 CoCl_2 -THF계에 의한 중합이 이온중합인지 라디칼중합인지를 알기 위하여 라디칼중합 억제제인 DPPH의 영향을 조사하여 보았다. 이때 염화코발트(II)의 농도는 2.00×10^{-4} mole/l, THF의 농도는 6.11 mole/l, MMA의 농도는 4.70 mole/l이었으며 40°C에서 실험하여 그 결과를 Fig. 4에 주었다.

Fig. 4에서 보면 DPPH가 중합계에 부가되면 억제기간이 존재하게 되고 DPPH의 농도가 증가하면 억제기간도 증가함을 알 수 있다.

그러므로 CoCl_2 -THF계에 의한 MMA의 중합은 라디칼 메커니즘에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

3.5 중합속도에 대한 온도의 영향

중합반응의 메커니즘이 라디칼이냐 이온이냐에 따라 중합온도가 중합속도에 미치는 영향은

크다. 즉 아조화합물이나 과산화물과 같은 개시물의 열분해에 의한 라디칼중합의 걸보기 총 활성화에너지는 20~25 kcal/mole이고, 산화환원계에 있어서는 10~15 kcal/mole로써 모두 양의 값을 가지므로 중합온도가 증가함에 따라 중합속도도 증가한다. 그러나 이온메카니즘의 중합인 경우에는 걸보기 총 활성화에너지가 일반적으로 아주 작거나 혹은 음의 값을 가지므로 중합온도가 증가해도 중합속도는 거의 변화가 없거나 또는 반대로 감소한다.

그러므로 CoCl₂-THF계의 걸보기 총 활성화에너지를 구하기 위하여 염화코발트(II)의 농도가 2.00×10⁻⁴ mole/l, THF의 농도는 6.11 mole/l, MMA의 농도가 4.70 mole/l인 조건하에서 중합온도를 40°C, 50°C 그리고 60°C로 변화시키면서 중합하였다.

중합시간과 중합변화율의 관계를 나타낸 그림 1의 기울기에서 구한 중합속도로써 Arrhenius 도식을 하였으며 여기에서 얻은 직선의 기울기에서 구한 걸보기 총 활성화에너지는 13.2 kcal/mole이었다.

이 계에 대한 걸보기 총 활성화에너지의 값은 산화환원계에서 볼 수 있는 것과 비슷한 것이며, 이와 유사한 수치는 코발트(III)화합물에 의한 MMA의 중합으로 이때의 걸보기 총 활성화에너지는 13.5 kcal/mole이다¹¹.

3.6. MMA와 Styrene의 공중합

중합속도에 대한 개시물 농도와 단위체 농도의 반응차수, 첨가물의 효과, 걸보기 총 활성화

에너지의 값등이 라디칼 메카니즘의 경우와 유사하였으므로, 이 CoCl₂-THF계의 중합이 라디칼 메카니즘에 의한 것인지를 알기 위하여 MMA와 styrene의 공중합을 조사하였다. 왜냐하면 중합의 개시종이 라디칼, 양이온 혹은 음이온이나에 따라 공중합체 성분비곡선의 모양이 아주 다르기 때문이다.

염화코발트(II)의 농도가 2.00×10⁻⁴ mole/l, THF의 농도는 6.11 mole/l인 조건하에서 MMA와 styrene의 부피비가 1:1이 되도록 하여 40°C에서 공중합시켜 중합시간과 중합변화율과의 관계를 조사하여 보았더니, 공중합에 있어서는 MMA의 단중합때와 마찬가지로 어느 정도 중합시간이 지나던 중합속도가 감소했다가 다시 갑자기 증가하는 자동가속화 현상을 볼 수 있었다.

이때 생성된 중합체가 MMA와 styrene의 공중합체라는 것을 확인하기 위하여 용해도 시험²²을 하였다. 즉 아세톤과 메탄올의 2:1 혼합물(용매 1), 아세토니트릴(용매 2) 및 시크로헥산과 벤젠의 4:1 혼합물(용매 3)에 대하여 용해도 시험을 하였다. 용매 1과 용매 2에는 poly(MMA)만 녹고 polystyrene은 녹지 않는 반면에, 용매 3에는 polystyrene만 녹고 poly(MMA)는 녹지 않는다. 물론 MMA와 styrene의 공중합체는 위 3가지 용매중 어느 것에도 녹지 않는다. 그런데 CoCl₂-THF계에서 생성된 중합체는 위의 용매 1, 2, 3중 어느 것에도 녹지 않으므로 이 중합체는 MMA와 styrene의 공중합체임이 확인되었다.

Table 2. Copolymerization of MMA(M₁) and styrene (M₂) at 40°C.

[CoCl₂]=2.00×10⁻⁴ mole/l

[THF]=6.11 mole/l

Exp. No.	Comonomer composition (mole fraction)		C % in copolymer ^(a)	Copolymer composition (mole fraction)	
	M ₁	M ₂		m ₁	m ₂
1	0.81	0.19	63.30	0.90	0.10
2	0.62	0.38	67.80	0.77	0.23
3	0.52	0.48	71.65	0.65	0.35
4	0.42	0.58	74.41	0.56	0.44
5	0.33	0.67	78.83	0.43	0.57

^(a): C % in copolymer was obtained by elemental analysis.

공중합체의 성분비 및 단위체 반응성비를 알기 위하여 공단위체의 몰비를 변화시키면서 공중합 실험을 하여 그 결과를 Table 2에 주었으며, 이때의 중합변화율은 5%미만으로 하였다. 공중합 성분비는 원소분석에서 구한 탄소의 무게%에서 계산하였다¹².

그리고 공급된 공단위체중의 styrene의 몰분율에 대하여 공중합체내에 존재하는 styrene의 몰분율을 도시하여 Fig. 5에 표시하였다.

이 그림에서 점선은 benzoyl peroxide를 개시물로 사용하였을 때의 경우를 그린 것이다²³. Fig. 5에서 알 수 있듯이 CoCl_2 -THF계에 의해 생성된 공중합체의 성분비는 benzoyl peroxide에 의한 경우와 유사하였다.

생성된 공중합체 중에는 MMA의 성분이 styrene의 성분보다 더 많이 포함되어 있다는 것도 알 수 있는데 이와같은 현상이 나타나는 이유는 3.8항에서 논하였다.

CoCl_2 -THF계에 의한 공중합에 있어서 MMA (M_1)와 styrene(M_2)의 단위체 반응성비는 Fine-

man-Ross법에 의하여 구하였으며 r_1 과 r_2 의 값은 각각 2.35와 0.78이었다. benzoyl peroxide에 의한 MMA와 styrene의 공중합에서 $r_1=0.46$, $r_2=0.52$ 인 것은 잘 알려져 있다²³. 이처럼 r_1 , r_2 의 값이 변하는 경우는 염화아연의 존재하에서 MMA(M_1)와 vinylidene chloride(M_2)를 공중합할 때에 볼 수 있다. 이때 염화아연이 없는 경우에는 $r_1=12.0$, $r_2=0.08$ 이며, 염화아연이 존재하면 $r_1=2.50$, $r_2=0.50$ 으로 그 값이 변한다고 보고되어 있다²⁰.

어떤 특정한 공단위체 쌍에 대한 r_1 과 r_2 의 값이 공중합에 사용된 개시방식에 따라 아주 뚜렷하게 차이가 생긴다는 것²⁴은 잘 알려진 사실이다. 그래서 여러가지 개시방식에 대하여 MMA와 styrene을 1:1몰비로 공중합시켰을 때 공중합체내에 들어 있는 MMA의 몰%는 염화주석(IV)를 사용한 양이온 개시일 때 9몰%이고²¹, 암모니아 중에서 나트륨에 의한 음이온 개시일 때는 87몰%이며²¹, benzoyl peroxide를 사용한 라디칼 개

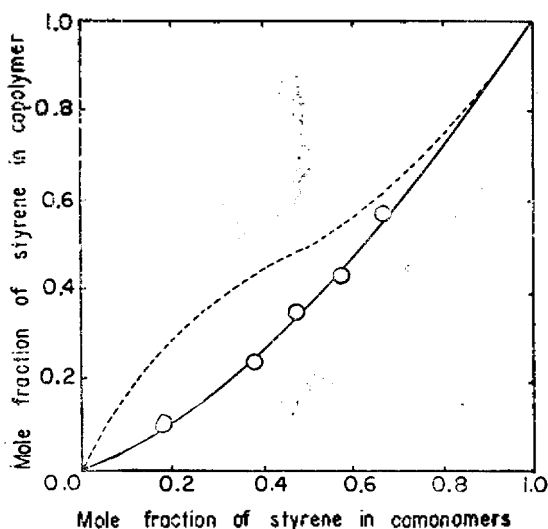


Fig. 5. Composition curve of copolymer of MMA and styrene initiated by CoCl_2 in THF at 40 °C

$[\text{CoCl}_2]=2.00 \times 10^{-4}$ mole/l

$[\text{THF}]=6.11$ mole/l

---copolymer composition initiated by benzoyl peroxide at 60 °C.²³

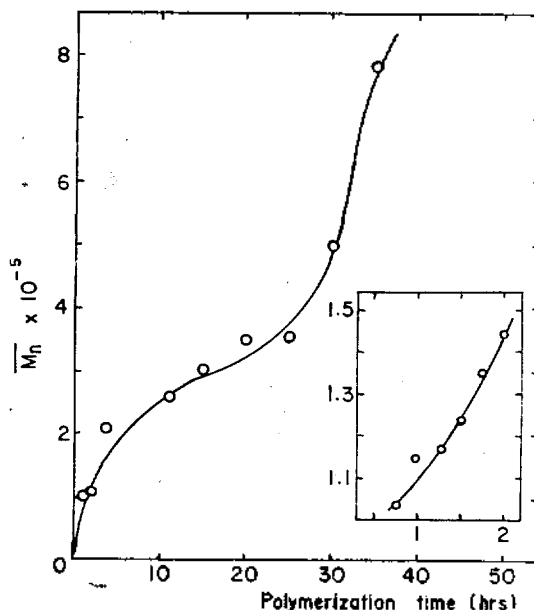


Fig. 6. Change of \bar{M}_n with polymerization time for polymerization of MMA initiated by CoCl_2 in THF at 40 °C.

$[\text{CoCl}_2]=2.00 \times 10^{-4}$ mole/l

$[\text{THF}]=6.11$ mole/l

$[\text{MMA}]=4.70$ mole/l

시일 때는 49 몰%이다²³.

CoCl₂-THF계에 의한 경우에는 65몰%의 MMA가 공중합체내에 포함되어 있어서 라디칼 개시인 경우가 비슷하나, 라디칼 개시때 보다 더 많은 MMA가 공중합체내에 포함되어 있다. 이와같이 MMA가 라디칼 개시인 경우보다 더 많이 공중합체내에 포함되어 있는 이유는 3.8에서 논하겠

3.7. 중합조건에 따른 분자량의 변화

중합조건에 따른 분자량의 변화를 알기 위하여 중합시간과 이에 따르는 분자량의 변화를 조사하였다. 염화코발트(II)의 농도가 2.00×10⁻⁴ mole/l, THF의 농도는 6.11 mole/l, 그리고 MMA의 농도가 4.70 mole/l인 중합조건에서 중합시간에 따라 생성된 poly(MMA)의 분자량을 점도측정법으로 구하여 Fig. 6에 표시하였다.

Fig. 6에서 보던 중합시간 즉 중합변화율이 증가하게 되면 분자량도 증가하다는 것을 알 수 있다.

이와같이 중합시간에 따라 분자량이 증가하는 이유는 3.8항에서 논하겠으며, 이와같은 경우는 cobalt(II) acetylacetonate-dioxane hydroperoxide²⁵ 및 cobalt(II) acetylacetonate-*t*-butyl hydroperoxide¹⁰에 의한 MMA의 중합에서 볼 수 있다.

3.8. 중합개시 반응메카니즘

본 실험에서 사용한 THF는 고리모양 에테르로서 산소가 비결합 전자쌍을 가지고 있으므로 전이금속 화합물인 염화코발트(II)와 배위결합을 형성 할 수 있다. 이러한 보기는 염화리튬과 에테르의 강한 배위결합에 의한 착물의 형성²⁶, CoCl₂-dimethyl sulfoxide계에 대한 착물의 형성²⁷ 등이 보고되어 있다. 실제로 염화코발트(II)를 THF에 녹이면 진한 청색의 용액을 얻을 수 있으므로 착물이 형성된다는 사실을 알 수 있었다.

그러므로 염화코발트(II)와 THF사이에 형성되는 착물의 조성 및 구조를 알기 위하여 CoCl₂-THF계에 대한 가시스펙트럼을 조사하여 Fig. 7에 실었다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 580 mμ, 680 mμ 근처에서 피크가 존재하고 640~650 mμ에서는 shoulder가 존재한다. 이 스펙트럼은 Katzin²⁸이 염화코발트(II)-아세톤계에서 얻은 것과 유사하

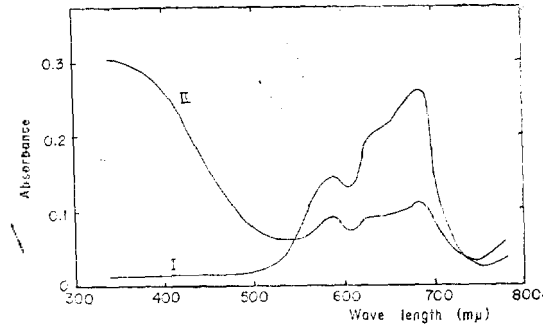


Fig. 7 Visible spectra for CoCl₂-THF system (I) and CoCl₂-THF-MMA system (II) [CoCl₂]=4.00×10⁻⁴ mole/l [THF]=6.11 mole/l [MMA]=0.94 mole/l

여 CoCl₂-THF계에서 형성된 착물도 Co(THF)₂-Cl₂나 Co(THF)Cl₃중의 어느 하나의 조성을 가질 것으로 생각된다. 그런데 만약 Co(THF)Cl₃와 같은 이온이 존재하게 되면 이 용액의 전기전도도가 커야만 되는데, CoCl₂-THF계의 전기전도도를 측정된 결과 염화코발트(II)의 농도가 2.00×10⁻³ mole/l인 용액의 비전도도가 대략 7.2×10⁻⁸ ohm⁻¹ cm⁻¹ 정도로 아주 작은 값을 가진다는 것을 알았다. 고로 CoCl₂-THF계에서 형성된 착물은 Co(THF)Cl₃인 조성보다는 Co(THF)₂Cl₂인 조성을 가진 것으로 판단함이 합당할 것으로 생각된다. 그리고 이러한 Co(THF)₂Cl₂의 입체구조를 생각하여 보면 리간드가 4개 존재하므로 정사면체 구조와 평면사각형 구조가 가능하다.

위의 두가지 구조중에서 수자울등을 고려한 모든 실험에서 보면 평면구조의 dsp²결합보다 정사면체 구조가 더 바람직하다는 결과가 보고된 바가 있다²⁹. 이러한 정사면체의 구조를 가진 Co(THF)₂Cl₂의 전자배치를 원자가결합 이론(VBT)를 인용하여 생각하여 보면 한개의 4s 궤도함수가 3개의 4p궤도함수가 혼성화하여 sp³ 혼성궤도함수를 4개 만들어 2개의 THF와 2개의 Cl⁻이 리간드로 결합하게 되어, 3개의 짝짓지 않은 전자가 3d궤도함수에 남아 있게 되어 정자기성을 가지게 된다.

이러한 CoCl₂-THF계에 MMA 단위체를 가하면 용액의 색깔이 짙은 청색에서 청녹색으로 차차

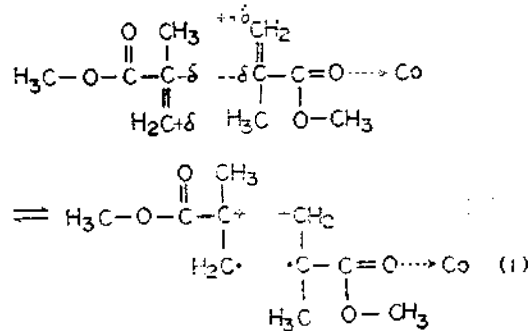
변하는데, 이것의 가시스펙트럼을 Fig. 7에 실었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 $\text{Co}(\text{THF})_2\text{Cl}_2$ 의 특징스펙트럼은 낮아지고 파장이 작은 쪽에서 피이크가 생기는 것을 알 수 있다. 즉 MMA 단위체가 더해지면 $\text{Co}(\text{THF})_2\text{Cl}_2$ 의 농도가 감소하고 $\text{Co}(\text{THF})_2\text{Cl}_2$ 착물에 MMA가 배위한 다른 착물이 새로 생긴다고 생각된다. 염화코발트(II)와 유사한 질산코발트(II)가 MMA와 착물을 형성한다는 보고도 있다³⁰.

이와같은 코발트(II)와 MMA간의 착물은 C=O기에 있는 산소의 비결합 전자쌍에 의한 것이라고 생각된다. 이러한 생각은 적외선스펙트럼에서 C=C결합과 C=O결합에 대한 피이크의 이동을 비교하면 C=O결합의 피이크 이동이 C=C결합에 비하여 훨씬 크다는 실험적 사실이 뒷받침하여 준다³¹. 그러나 이러한 피이크의 이동이 반드시 수반되는 것은 아니다. 즉 배위결합의 능력이 강한 4-vinylpyridine의 경우에도 C=C기의 이동을 볼 수 없으며³², 또 염화코발트(II)를 사용한 경우의 4-vinylpyridine에서도 피이크 이동을 찾아 볼 수 없다¹⁷. 이처럼 MMA가 염화코발트(II)와 배위결합을 한다면 C=C결합이나 C=O결합의 이동이 기대되므로, 이것을 확인하기 위하여 적외선스펙트럼을 조사하여 보았으나 피이크의 이동은 거의 찾아 볼 수 없었다. 이 사실에서 MMA와 염화코발트(II)사이의 작용이 아주 약하다는 것을 알 수 있다.

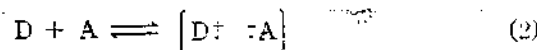
그리고 단위체에 비결합 전자쌍을 가지고 있지 않은 styrene의 경우에도 아주 작으나마 중합이 되었다(MMA경우의 약 1/10정도). 이 실험결과에서 미루어 보면 C=C결합도 코발트(II)와 착물을 형성한다고 생각할 수 있다. 즉 CoCl_2 -THF 착물에 존재하는 3개의 짝짓지 않은 전자가 있는 d궤도함수중에서 입체적으로 배향이 적당한 어느 하나의 d궤도함수가 C=C결합에 있는 π 궤도함수와 부분적으로 결합하여 뒷결합에 의한 π 착물을 만들 수 있다. 이와같이 형성된 π 착물에서 라디칼이 형성된 수도 있으나 이러한 배위는 그 정도가 아주 미약하다고 생각된다.

염화코발트(II)와 MMA가 C=O기에 의해 착물을 만들면 C=C결합의 전자가 비극대화되어 전자를 당기는 성질이 증가하게 된다. 착물을 형

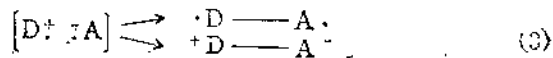
성하지 않은 단위체는 물론 전자받게이지만 착물화된 단위체에 비하여 전자주게로 행동하게 되고, 그렇게 하여 일전자이동에 의하여 반응성이 큰 중간체인 1:1 분자착물을 형성하게 된다³³. 즉, 다음에 있는 방정식과 같이 전하이동착물을 형성할 수 있다.



방정식(1)에 표시한 바와 같이 착물화하지 않은 MMA의 C=O결합은 에스테르기의 유도효과에 의해 분극화된다. 그러나 앞에서 얘기한 바와 같이, MMA가 염화코발트(II)와 착물을 형성하면 MMA의 C=O결합에 있는 산소의 전자가 코발트(II) 이온으로 끌려 가기 때문에 착물화하지 않은 경우보다 C=C결합의 분극효과는 더욱 커지게 된다. 그래서 전하이동이 일어나서 분자착물을 형성하게 된다. 이것을 간단히 표시하면 아래 방정식과 같다.



방정식(2)에서 D라고 표기된 것은 착물화하지 않은 단위체로서 전자주게로 행동한다는 것을 뜻하고, A라고 표기된 것은 착물화된 단위체를 가리키며 이것이 전자받게로 행동한다는 것을 말한다.



방정식(2)에 표시된 전하이동착물은 방정식(3)과 같이 이온중심의 분자내결합에 의하여 디라디칼이 되든지 혹은 라디칼중심의 결합에 의하여 쓰비터이온이 될 수 있다. 그러나 위의 두 가지 가능성중에서 앞에서 서술한 중합실험의 결과로 미루어 보면 디라디칼이 훨씬 많이 생겨

라디칼 개시반응을 일으킨다고 생각된다. 이러한 디라디칼 메카니즘은 Zutty²⁴에 의해 bicycloheptene과 sulfur dioxide의 공중합에 대하여 제안되었다.

앞에서 논의한 CoCl₂-THF계에 있어서의 중합 속도에 대한 개시물 농도의 반응차수가 1.37, 라디칼 억제물인 DPPH에 의한 억제기간의 형성, 13.2 kcal/mole인 결보기 총 활성화에너지 및 MMA와 styrene의 공중합에 대한 공중합 성분비 등이 일반적인 라디칼중합의 경우에 따르고 있으므로, 이러한 결과등을 종합하여 보면 CoCl₂-THF계에 의한 MMA의 중합은 라디칼 메카니즘이 우세하다는 것을 확신할 수 있다.

염화코발트(II)와 MMA가 착물을 형성하고 여기에서 디라디칼이 생성되어 중합반응을 일으킨다는 이론을 기초로 하여 앞 실험에서 관찰된 몇가지 현상을 설명하여 보자.

우선 MMA와 styrene의 공중합에 있어서 공중합체내에 포함된 두 공단위체중에서 MMA의 양이 일반적인 라디칼의 경우보다 많은 사실은 다음과 같이 설명할 수 있다, 즉 공중합 초기에 염화코발트(II)와 MMA는 C=O결합에 의해 쉽게 착물을 형성하므로 착물형성이 어려운 styrene보다 더 많이 중합반응을 일으켜서 보다 많이 공중합체내에 포함되고, 중합이 어느 정도 진행된 이후에는 MMA와 styrene은 일반적인 라디칼 개시에 의한 공중합과 똑 같이 중합하게 된다고 생각된다. 이와같이 공중합 초기의 중합가능성이 다르기 때문에 중합이 용이한 MMA가 공중합체내에 더 많이 포함되어 있다고 생각할 수 있다.

그리고 Fig. 1에서 볼 수 있는 개시물 농도와 중합시간에 따른 중합속도의 변화는 아래와 같이 설명할 수 있다. 즉 염화코발트(II)의 농도가 증가할수록 착물화된 MMA의 농도도 증가하게 되고, 따라서 전하이동착물의 농도도 증가하게 되어, 결국 디라디칼의 농도가 증가하게 될 것이다. 그래서 염화코발트(II)의 농도가 증가하면 초기에는 중합속도도 증가하게 된다. 그러나 중합이 진행됨에 따라 디라디칼끼리 라디칼간의 재결합이 가능하게 되고, 결국 중합체내에 존재하는 라디칼의 수효가 감소하게 되어 중합시간

이 길어짐에 따라 중합속도는 감소하게 되는 것이다. 그리고 개시물의 농도가 크면 디라디칼의 수도 많아지고, 따라서 디라디칼간의 재결합도 많아지므로 중합속도가 급격히 감소하게 된다고 생각할 수 있다. 이와같은 디라디칼의 재결합은 중합시간에 따라 분자량이 증가하는 실험적인 사실(Fig. 6)이 뒷받침해 준다.

본 실험중 착물형성 및 중합개시 메카니즘의 설명에 많은 도움을 주신 고려대학교 김시중 교수님께 심심한 감사를 드립니다.

Reference

1. G. Odian, "Principles of Polymerization", p.178-192, McGraw-Hill, New York, 1970.
2. C.H. Bamford, *Proc. Roy. Soc.*, **A302**, 145 (1962).
3. C.H. Bamford, *et al.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A268**, 553(1962).
4. T. Otsu and M. Yamaguchi, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 697(1967).
5. H. Narita, Y. Sakamoto and S. Machida, *Makromol. Chem.*, **143**, 279(1971).
6. S. Tazuke and S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **4**, 141(1966).
7. H. Narita, Y. Sakamoto and S. Machida, *Makromol. Chem.*, **152**, 143(1972).
8. J.P. Hermans and G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3175(1965).
9. S. Tazuke and S. Okamura, *ibid.*, **A-1**, **7**, 851 (1969).
10. Z. Osawa, T. Shimbamiya and T. Kawamata, *ibid.*, **A-1**, **8**, 2957(1970).
11. Z. Osawa, M. Sorimachi and H. Kanazawa, *ibid.*, **A-1**, **11**, 523(1973).
12. 大津隆行, 木下雅悦, "高分子の實驗法", p. 38, 70~80, 88~91, 160, 化學同人, 日本, 1972
13. J. Berger and M. Lazer, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **6**, 3109(1968).
14. T.G. Fox, J.B. Kinsinger, H.F. Mason & E. M. Schuele, *Polymer*, **3**, 71(1962).
15. T. Sato and T. Otsu, *Makromol. Chem.*, **125**, 1 (1969).
16. B.C. Mitra, P. Ghosh and S.R. Palit, *ibid.*,

- 98, 285(1966).
17. S. Tazuke, K. Shimada and S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, A-1, **7**, 879(1969).
18. T. Sato, M. Takada and T. Otsu, *Makromol. Chem.*, **148**, 239(1971).
19. C. Walling and L. Heaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 38(1965).
20. M. Imoto, T. Otsu and Y. Harada, *Makromol. Chem.*, **65**, 180(1963).
21. Y. Landler, *J. Polymer Sci.*, **8**, 63(1951).
22. D. Braun, H. Chedron and W. Kern, "Techniques of Polymer Synthesis and Characterization", p.183, Wiley-Interscience, New York, 1972.
23. F.M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E.R. Briggs and F.R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1519(1948).
24. D.C. Pepper, *Quart. Rev. (London)*, **8**, 88 (1954).
25. Z. Osawa, K. Kobayashi and Y. Ogiwara, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A6(8), 1665(1972).
26. F. Durant, Y. Gobillon, P. Priet and M. Van Merssche, *Bull. Soc. Chim., Belg.*, **75**, 72 (1966).
27. F.A. Cotton and R. Francis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2986(1960).
28. L. I. Katzin and E. Gebert, *ibid.*, **72**, 5464(1950).
29. C. Postmus, J.R. Ferraro, A. Quattrochi, K. Shobatake and K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **8**, 1851(1969).
30. F.D. Williams, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A2(3), 459(1968).
31. S. Okuzawa, H. Hirai and S. Makishima, *J. Polymer Sci.*, A-1, **7**, 1039(1969).
32. N.H. Agnew and L.F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.*, 4669(1965).
33. N.G. Gaylord and H. Antropiusova, *J. Polymer Sci.*, B7, 145(1969).
34. N.L. Zutty, C.W. Wilson, III, G.H. Potter, D.C. Priest and C.J. Whitworth, *ibid.*, A3, 2781 (1965).