

스티렌-아크릴산계 공중합체의 금속착물 형성에 관한 연구

김 공 수 · 김 수 종* · 조 석 형* · 전 용 철*

충북대학교 공과대학 공업화학과

*충북대학교 공과대학 화학공학과

(1991년 3월 21일 접수)

Studies on Metal Complex Formation of Poly (styrene-co-Acrylic acid)

Kong-Soo Kim, Soo-Jong Kim*, Suk-Hyeong Cho* and Yong-Chul Chun*

Department of Industrial and Engineering Chemistry,
Chungbuk National University, Cheong Ju 360-763, Korea

*Department of Chemical Engineering,
Chungbuk National University, Cheong Ju 360-763, Korea

(Received March 21, 1991)

요 약

수용성 poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)를 합성하여 Cu(II)이온과의 착물형성에 관한 연구를 수행하였다. poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II)착물의 생성반응에 있어서 pH 변화에 따른 UV-Vis. 흡수 스펙트라 및 점도 특성을 시험하여 착물형성조건을 검토하였다. 또한, poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II) 착물의 생성상수와 안정도상수를 Bjerrum 방법으로 구하였고 Ringbom 방법으로 착물생성 엔탈피, 자유에너지 및 엔트로피 변화 등 열역학적 특성값을 구하였다.

Abstract : Water soluble poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid) was polymerized with sulfonated styrene and acrylic acid in the presence of silver sulfate at 99 °C for 4 hrs. The complex formation of poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid) with Cu(II) was carried out. The maximum absorption wavelength of the poly(sulfonated styrene-co-acrylic)-Cu(II) system at different pH values was observed at 274 nm and 295 nm. The reduced viscosity of the poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II) complex were measured in the various pH ranges.

The formation constants and stability constants of poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II) complex were calculated from Bjerrum method. The changes of enthalpy, free energy and entropy in the above reaction were determined by Ringbom method.

1. 서 론

수용성 고분자는 오래 전 부터 동식물에서 얻어져 식품첨가제, 접착제 등으로 이용되어 왔으며 안료의

분산제, 폐수처리용 응집제, 화장품의 원료, 의약품을 제조하는데 이용할 수 있기 때문에 지금까지 특성있는 수용성 고분자가 많이 합성되었다.

대표적인 수용성 고분자로서는 전분, 아교, 젤라

탄, 아라비아고무, 알킬산소다, 펙틴 등의 천연고분자, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 등의 반합성 고분자, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산, 폴리에틸렌옥사이드 등의 합성고분자가 있다.

고분자 물질에 배위결합할 수 있는 기를 갖는 고분자 리간드와 금속이온의 착물에 관한 연구는 단백질[1, 2], 폴리아미노산[3, 4], 폴리비닐알코올[5], 폴리아크릴아미드[6, 7], 폴리메타크릴산[8] 등의 수용성 고분자 물질에 대하여 보고된 바 있으며, Hojo, Shirai 와 Hayashi 등은 폴리비닐알코올-Cu(II) 착물의 생성[9], 생성상수[10, 11], 적외선 흡수스펙트럼[12], 결정성과 열적성질[13] 등에 관한 체계적인 연구를 수행하였다.

또한, Kotliar, Morawetz 등[14, 15]은 평형투석법을 사용하여 폴리메타크릴산의 Cu(II) 이온과의 친화도에 관한 연구를 수행하였고, Gregor, Luttinger, Loebel 등[16~18]은 Bjerrum 법에 의해 착물생성의 배위수를 확인하였으며, Mandel 과 Leyte, Korawole 등[19~22]은 전기전도도법, 진위차적정법 및 분광광도법에 의한 연구에서 폴리메타크릴산의 Cu(II) 착물은 두개의 카르복시기에 한개의 Cu(II) 이온이 결합하여 금속착물을 형성한다고 보고한 바 있다.

최근, 고분자 합성 기술의 발달로 외국에서는 수용성 고분자 물질을 합성하여 중합개시제, 유기반응의 촉매, 유기반도체 및 산업폐수 처리용으로 활용하기 위한 연구[23, 24]가 진행되고 있다.

본 실험에서는 poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)를 합성하여 Cu(II) 이온과 수용액 중에서의 착물생성에 의한 여러가지 성질의 변화와 착물생성에 대한 pH 적정 곡선, 점도특성, 자외선 흡수스펙트럼 등을 시험하여 Poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II) 착물의 안정도, 생성상수 및 열역학적 특성값 등을 검토하였으며, 분광광도법으로 착물의 결합구조를 추정하였다.

2. 실 험

2. 1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 시약중 styrene 은 Hayashi 제 1 급 시약을 정제하여 사용하였고, acrylic acid 는 Hayashi 제를 질소기류 하에서 감압증류 정제하여 사용

하였다. $K_2S_2O_8$ 는 일본 Kanto 제 1 급 시약을 그대로 사용하였고, $(NH_4)_2SO_4$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 및 KNO_3 는 Junsei 제 1 급 시약을 사용하였다. 또한, Digital pH meter(Suntex, SP-7), UV-Vis. spectrophotometer(Beckman, DU-70), I.R. Spectrophotometer (Shimadzu, FTIR-4000) 등을 이용하였다.

2. 2. Poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)의 합성

환류냉각기, 교반기 및 질소주입관을 연결한 삼구 플라스크에 styrene 20.8 g (0.2 mole) 과 acrylic acid 28.8 g (0.4 mole) 을 취하고, 개시제인 $K_2S_2O_8$ 0.27 g (1.0×10^{-4} mole) 을 가한 다음 질소기류 중에서 $80^\circ C$ 로 유지시켜 20 분 동안 중합반응시켰다. 반응 종료 후 생성된 점착성의 공중합체를 과량의 아세톤에 녹인 후 침전시켜 얻은 침전물을 benzene 과 ethanol 로 homopolymer 를 추출 제거하고 다시 물로 침전시켰다. 침전물을 여과하여 $50^\circ C$ 에서 48 시간 동안 진공 건조하여 poly(styrene-co-acrylic acid)[이하 P(ST-AA)라 칭한다]를 얻었다.

그리고, 50 ml 의 진한 황산과 silver sulfate 10 mg (4.0×10^{-4} mole) 을 500 ml 의 삼구 플라스크에 넣고 $98-99^\circ C$ 에서 일정한 수위에 유지시킨 후, 5 g 의 P(ST-AA)를 15 분마다 0.5 g 씩 가하였다.

이 반응을 4 시간 동안 진행시킨 다음 생성물을 소량의 물과 섞어서 glass filter 로 여과한 후, 셀로판 dialysis sack 에 넣고 증류수에서 충분히 투석시켜 불순물을 제거하였다.

투석 후 수용액 상태의 중합체를 냉동 건조하여 다시 vacuum oven 에서 48 시간 건조하여 poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)[이하 P(SS-AA)라 칭한다]를 얻었다.

2. 3. Poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II) 제조

합성한 P(SS-AA) 중에 포함하는 SS/AA 의 물분율을 고려한 반복구조단위를 기본분자로 하여 2.15×10^{-2} mole/l 의 P(SS-AA) 수용액 10 ml 에 2×10^{-2} mole/l 의 $Cu(NO_3)_2$ 용액 1.25 ml 를 25 ml 메스플라스크에 취하고, 이 용액의 이온강도가 0.1 이 되도록 2 mole/l 의 KNO_3 용액을 1.25 ml 가한 다음, 여기에 0~3.0 ml 범위의 5×10^{-2} mole 농도의 KOH 용액을 가하여

전체의 부피가 25 ml 가 되도록 증류수를 표선까지 채웠다.

또한, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 가하지 않고 다른 성분 조성은 Table 1 에서와 같은 조성 비율로 시료용액을 조제한 후, 밀폐된 25ml 매스플라스크에 넣고 25 °C 의 항온조 내에서 24 시간 동안 평형에 도달할 때까지 방치하여 Digital pH meter(Suntex, SP-7) 로 각 시료용액의 pH 를 측정하여 적정곡선을 작성하였다.

Table 1. Composition of Poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II) Complex Formation

2.15×10^{-2} mole/l P(SS-AA)(ml)	2.0×10^{-2} mole/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (ml)	5×10^{-2} mole/l KOH(ml)	2mole/l KNO_3 (ml)	2mole/l (ml) H_2O
10.0	1.5	0.0	1.25	12.5
10.0	1.5	0.5	1.25	12.0
10.0	1.5	1.0	1.25	11.5
10.0	1.5	1.5	1.25	11.0
10.0	1.5	2.0	1.25	10.5
10.0	1.5	2.5	1.25	10.0
10.0	1.5	3.0	1.25	9.5

2. 4. 흡수 스펙트럼

앞에서와 같이, 5×10^{-2} mole/l 의 KOH 용액을 일정량씩 첨가하여 pH 를 변화시키면서 조제한 각각의 시료용액을 UV-Vis. spectrophotometer 를 사용하여 190-600 nm 파장범위에서 흡수스펙트럼을 조사하였다.

또한, 2.15×10^{-2} mole/l 의 P(SS-AA) 수용액 20 ml 에 2×10^{-2} mole/l 의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 수용액 1 ml 를 가하여 100 ml 의 비이커 중에서 교반하면서 pH 가 6 이 될 때까지 5×10^{-1} mole/l 의 KOH 수용액을 첨가하여 착물을 생성시켰다. 그 다음, 전량을 50 ml 로 했을 때의 이온강도가 0.1 로 되도록 KNO_3 수용액을 가하여 30 °C 의 항온조 내에서 24 시간 동안 평형에 도달할 때까지 방치하여 조제한 시료용액을 셀로판 dialysis sack 에 넣고 증류수에 의해 중성염이 없어질 때까지 투석하였다.

투석한 용액을 냉동 건조하고 수 일 동안 진공건조시킨 다음 KBr pellet 을 제조하여 IR spectrophotometer 를 사용하여 결합구조를 확인하였다.

2. 5. 점성도 측정

Table 1 과 같은 방법으로 조제한 시료용액을 30 °C 항온조에 장치한 Ubbelohde 점도계에 일정량을 취한 다음, 10 분간 방치시켜 P(SS-AA)와 P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 pH 변화에 따른 점도를 측정된 후 환원점도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)의 합성

P(SS-AA) 는 styrene 과 acrylic acid 를 공중합한 다음, A. R. Mukherjee 의 방법[25]으로 sulfonation 시켜 합성하였다. styrene 과 acrylic acid 의 몰 분율을 변화시키면서 중합반응시켜 합성한 P(ST-AA) 를 합성한 결과를 Table 2 에 나타냈다.

Table 2. Copolymerization of Styrene and Acrylic Acid

Exp. No.	Mole Ratio of Reactant(ST:AA)	Mole Ratio of product(ST:AA)	Mole fraction(%)	η_{inh}^a (dl/g)
A	4 : 1	1 : 0.06	94.0/6.0	0.70
B	2 : 1	1 : 0.23	81.3/18.7	0.36
C	1 : 1	1 : 0.61	62.2/37.8	0.33
D ^b	1 : 2	1 : 1.05	48.7/51.3	0.25

a) Acetone solution(0.5g/dl, 30 °C)

b) Mn was estimated about 261,700 by GPC

Acrylic acid 의 카르복시기가 Cu(II) 이온과 배위결합하여 P(SS-AA)-Cu(II) 착물을 형성할 것으로 보고 가능한 카르복시기의 함량이 큰 생성물비가 약 1 : 1 인 P(ST-AA)를 취하여 sulfonation 시켜 P(SS-AA) 를 합성한 다음 본 실험의 시료로 사용하였다.

3. 2. Poly(sulfonated styrene-co-acrylic acid)-Cu(II) 착물의 제조 및 특성

Fig. 1 에 나타낸 P(SS-AA) 와 P(SS-AA)-Cu(II) 의 pH 적정곡선에서 보는 바와 같이, P(SS-AA)-Cu(II) 착물은 P(SS-AA) 단독의 경우보다 낮은 pH 4 부근에서부터 수소이온을 방출하기 시작하였으며 pH 7 부근에서 P(SS-AA) 에 Cu(II) 이온의 배위에 의해 일어나는 수소이온의 방출이 완료됨을 알 수 있다.

$$pH = pK_a - \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

또한, Fig. 1의 적정곡선에서 pH 및 α 값을 변형 Henderson-Hasselbach 식[20]에 적용하여 $-\log[H^+]$ 와 $\log(1-\alpha/\alpha)$ 의 관계를 도시하면 Fig. 2와 같은 직선이 얻어진다. 이 직선의 기울기로 부터 구한 n 값은 2.94 이고, 절편으로 부터 구한 pKa 값은 10.40 이었다. 이와같이 P(SS-AA)는 분자내에 카르복시기 및 술폰기기를 포함하기 때문에 P(MA-AM)에 비해 더 강한 전해질이라는 사실을 잘 나타내주고 있다.[26]

합성한 P(SS-AA) 및 P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 IR 스펙트럼을 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. P(SS-AA)와 P(SS-AA)-Cu(II)의 스펙트럼에서 $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타난 강한 흡수대는 O-H 결합의 신축진동에 의한 것이며, 1250 cm^{-1} 에 나타났던 SO_3 결합의 흡수는 착물생성반응이 진행됨에 따라 1400 cm^{-1} 부근으로 이동하고 있다. 이것은 Cu(II) 이온이 P(SS-AA)의 카르복시기에 배위함에 따라 상대적으로 자유롭게 된 술폰산기의 입체적 효과에 의한 것으로 볼 수 있다.

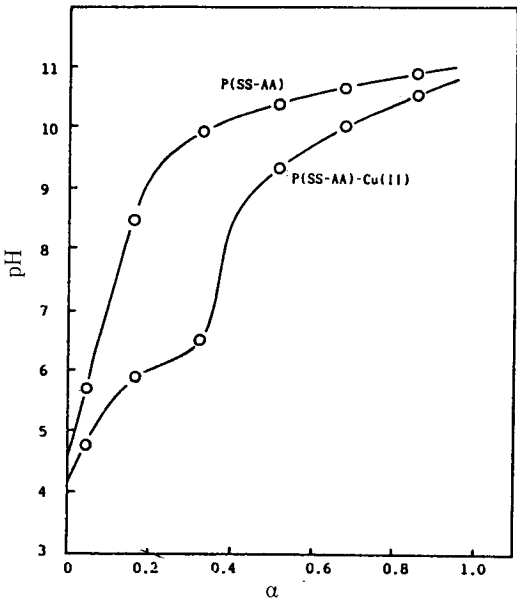


Fig. 1. pH titration curves.

$$\text{중화도 } \alpha = \frac{\text{가해준 알칼리의 몰농도} \times b}{\text{P(SS-AA)의 몰농도} \times a(\text{ml})}$$

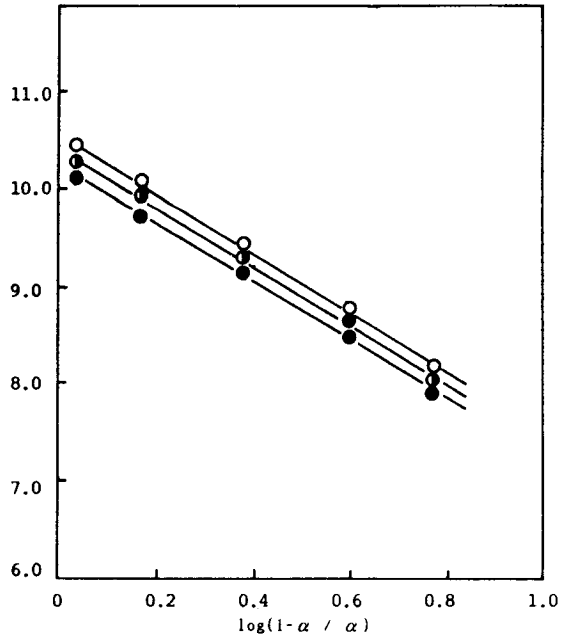


Fig. 2. Henderson-Hasselbach plot of P(SS-AA) in various ionic strengths at 25 °C.

Ionic strength(μ)=○ : 0.01, ◐ : 0.1, ● : 1.0

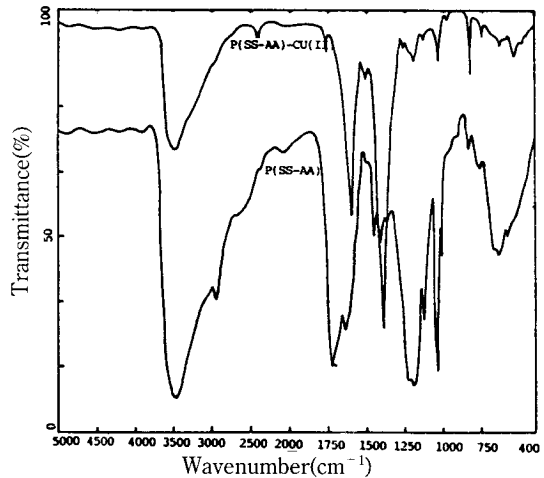


Fig. 3. IR spectra of P(SS-AA) and P(SS-AA)-Cu(II) complex.

또한, P(SS-AA)의 경우 1750 cm^{-1} 에서 나타났던 카보닐기의 강한 흡수대가 P(SS-AA)-Cu(II)의 경우에는 현저히 줄어든 것으로 보아 Cu(II) 이온은 P(SS-

AA)의 카보닐기와 착물을 형성하고 있음을 알 수 있었다.

P(SS-AA)와 p(SS-AA)-Cu(II)의 pH 변화에 따른 UV-Vis. 스펙트럼을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. P(SS-AA)의 카르복시기의 수소원자 대신에 다른 치환기가 도입될 경우 흡수파장에 따른 흡수강도가 달라지는데, 만일 P(SS-AA)-Cu(II) 착물이 형성되지 않고 P(SS-AA) 사이에 회합이 일어난다면 흡수파장 274 nm 부근에서 최대의 흡수가 일어나게 된다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 P(SS-AA)의 특성피크는 pH가 감소됨에 따라 낮은 파장쪽으로 이동하고 있으며, 295 nm 부근에서 새로운 흡수대를 형성하고 있다.

이것은 P(SS-AA) 분자내 회합이 아닌 P(SS-AA)-Cu(II) 착물에 의한 것이라 여겨진다. 특히 pH 6~7 범위에서 295 nm 부근에서 생긴 흡수대의 흡광도가 크게 증대되는 것으로 보아, 이러한 pH 범위에서 P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 생성이 가장 잘 되는 것을 알 수 있다.

P(SS-AA)와 P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 pH 변화에 따른 환원점도를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 여기에서 P(SS-AA)의 경우에는 pH가 증가할수록 다소 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 알카리성 용액 중에서 분자내의 카르복시기와 술폰산기의 이온화에 의한 수축현상 때문이라고 생각된다.

반면에, P(SS-AA)-Cu(II) 착물은 pH 7 부근까지 점도가 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이

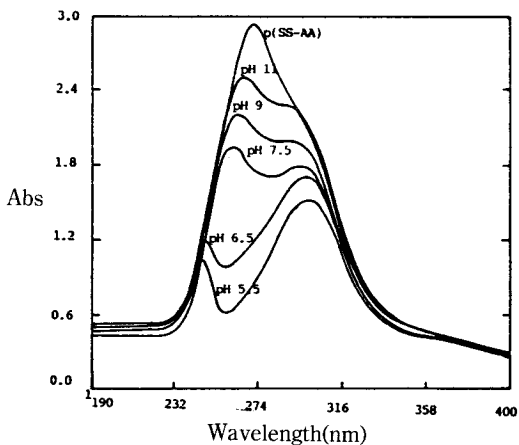


Fig. 4. UV spectra of P(SS-AA) and P(SS-AA)-Cu(II) complex.

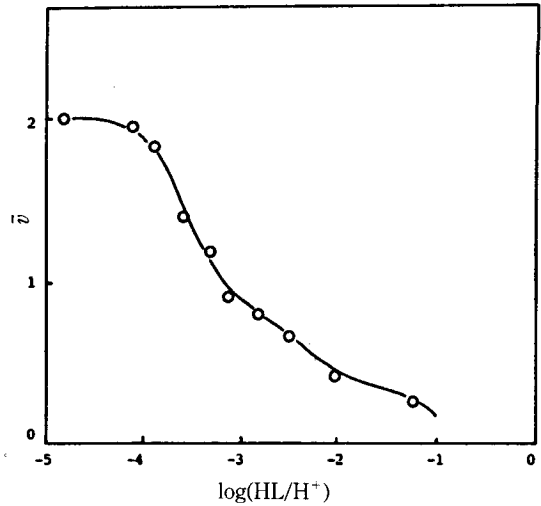
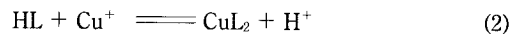
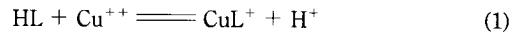


Fig. 5. Formation curve of P(SS-AA)-Cu(II) complex.

것은 착물생성으로 인한 고분자 사슬의 입체적 공간 배열의 변화에 의한 것으로 해석되며, pH 7 부근에서 착물용액의 점도가 가장 떨어지는 것은 이점에서 착물이 가장 잘 형성된다는 사실을 보여주고 있다.

P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 생성상수는 Gregor와 Bjerrum의 방법[14~17]에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다. P(SS-AA)의 기본분자 두개를 HL로 나타내면 Cu(II)와의 착물생성반응은 다음과 같다.

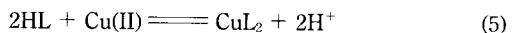


각각의 평형상수를 b_1, b_2 라 하고 착물생성 반응을 질량작용의 법칙에 적용하면,

$$b_1 = \frac{[CuL^+][E^+]}{[Cu^{++}][HL]} \tag{3}$$

$$b_2 = \frac{[CuL_2][H^+]}{[CuL^+][HL]} \tag{4}$$

식 (3)과 (4)에서 전체의 평형상수를 B라고 하면,



$$B = b_1 \times b_2 = \frac{[CuL_2][H^+]^2}{[Cu^{++}][HL]^2} \tag{6}$$

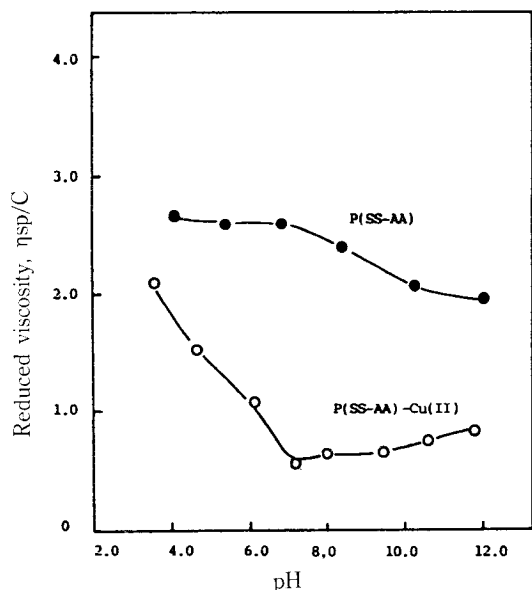


Fig. 6. Reduced viscosity of P(SS-AA) and P(SS-AA)-Cu(II) complex in the various pH ranges.

과 같이 표현된다. 따라서 Bjerrum의 생성함수식에 대입하면 Bjerrum의 생성상수 n는

$$n = \frac{b_1 \left(\frac{[HL]}{[H^+]} \right) + 2B \left(\frac{[HL]}{[H^+]} \right)^2}{1 + b_1 \left(\frac{[HL]}{[H^+]} \right) + B \left(\frac{[HL]}{[H^+]} \right)^2} \quad (7)$$

이 된다.

여기에서 $[H^+]$, $[HL]$ 은 측정된 pH 값을 질량작용의 법칙에 적용하여 계산하면 적정곡선상의 각 점에 있어서 n를 결정할 수 있다. 이와같이 해서, 적정곡선으로 계산하여 구한 n 값과 $-\log[HL]/[H^+]$ 의 관계를 도시하여 Bjerrum의 생성곡선을 얻었다.

Fig. 5는 P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 생성곡선을 나타낸 것으로서 n는 평균배위수 즉, 금속이온 1 원자당 평균 몇 개의 배위수가 배위할 것인가를 나타내며, 여기에서 n의 값이 거의 2에 수렴하는 것은 Cu(II) 이온에 P(SS-AA)의 카르복시기이 결합하고 있음을 시사해 주고 있다.

일반적으로 단계적 안정도상수 $\log k_1, \log k_2$ 와 전체 안정도상수 $\log K$ 와는 아래식과 같은 관계가 성립하는 것이 알려져 있다.

$$\begin{aligned} B &= K Ka^2 & \log K &= 2 \text{ pKa} - \log B \\ b_1 &= k_1 Ka & \log k_1 &= \log b_1 - \log Ka \\ b_2 &= k_2 Ka & \log k_2 &= \log b_2 - \log Ka \end{aligned}$$

이상과 같이 하여 P(SS-AA)의 해리상수, 생성상수 및 안정도상수를 구한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Formation Constants and Stability Constants of P(SS-AA)-Cu(II) Complex

complex	pKa	log B	log K	log B _{ave}
P(SS-AA)-Cu(II)	10.40	-4.10	14.60	-2.05
P(MA-AM)-Cu(II) ^{a)}	11.75	-4.87	18.53	-2.44

$T_{Cu^{++}}/T_{HL} = 0.1, \mu = 0.1, 25^\circ C$

a) : Data from Polymer(Korea) Vol. 9, No. 5, October 1985.

Table 3에서 보면 P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 평균생성상수, $\log B_{ave} = -2.05$ 였으며 P(MA-AM)-Cu(II) 착물에 비해 더 큰 생성상수값을 나타냈다.

P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 열역학적 특성값은 Ringbom의 방법[26]에 의해 결정했다. 즉 여러종류의 이온강도($\mu = 0.05 \sim 1.0$), 온도($20 \sim 35^\circ C$)에서 k_1, k_2, K 를 결정하고, 이것을 이온강도 0에 외삽한 값에서 열역학적 생성상수 $k_1^\circ, k_2^\circ, K^\circ$ 를 구하고, 여기에 열역학적 일반식을 이용하여, Cu(II) 착물생성의 표준 자유에너지 변화($\Delta G_1^\circ, \Delta G_2^\circ, \Delta G^\circ$), 표준 생성엔탈피 변화($\Delta H_1^\circ, \Delta H_2^\circ, \Delta H^\circ$) 및 표준 생성엔트로피 변화($\Delta S_1^\circ, \Delta S_2^\circ, \Delta S^\circ$)를 구한 결과는 Table 4에서와 같다.

Table 4. The Thermodynamic Constants of P(SS-AA)-Cu(II) Complex

$\log k_1^\circ = 8.78$	$\log k_2^\circ = 8.57$	$\log K^\circ = 15.17$
$-\Delta H_1^\circ = 1.54$	$-\Delta H_2^\circ = 0.86$	$-\Delta H^\circ = 1.96$
(1) $\left[\begin{array}{l} \text{(Kcal/mole)} \\ -\Delta G_1^\circ = 11.98 \\ \text{(Kcal/mole)} \end{array} \right.$	(2) $\left[\begin{array}{l} \text{(Kcal/mole)} \\ -\Delta G_2^\circ = 11.69 \\ \text{(Kcal/mole)} \end{array} \right.$	(3) $\left[\begin{array}{l} \text{(Kcal/mole)} \\ -\Delta G^\circ = 20.69 \\ \text{(Kcal/mole)} \end{array} \right.$
$\Delta S_1^\circ = 45.30$	$\Delta S_2^\circ = 32.22$	$\Delta S^\circ = 62.75$
(e. u)	(e. u)	(e. u)

a) $T_{Cu^{++}}/H_{HL} = 0.1, 25^\circ C, \mu = 0$

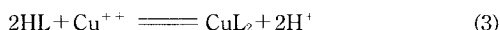
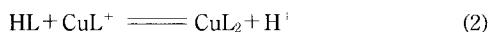
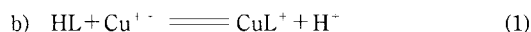


Table 4 에서 보는 바와 같이 P(SS-AA)-Cu(II) 착물의 열역학적 특성값으로부터 생성반응은 자발적인 발열반응임을 알 수 있었다.

4. 결 론

Styrene 과 acrylic acid 공중합체를 sulfonation 시켜 합성한 수용성 P(SS-AA) 에 Cu(II) 이온을 반응시켜 P(SS-AA)-Cu(II) 착물을 제조하고 IR 스펙트라, UV-Vis. 스펙트라, 점성도, 생성상수 및 열역학적 특성값 등을 구하여 착물생성 반응에 대하여 연구검토한 결과는 다음과 같다.

1. 합성한 P(ST-AA) 는 styrene 의 물분율이 감소할수록 고유점도가 감소하였으며, ST 와 AA 의 생성물비가 약 1 : 1인 것의 고유점도는 $\eta_{inh} = 0.25 \text{ dl/g}$ (acetic acid, 30 °C) 이었고, 수평균 분자량 $\bar{M}_n = 261, 700$ 이었다.
2. P(SS-AA) 의 점도는 pH 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 보이고 있으나 P(SS-AA)-Cu(II) 착물은 pH 0.7 부근 까지는 점도가 급격히 감소하였다.
3. P(SS-AA)-Cu(II) 착물은 pH 6~7 부근에서 가장 안정하였으며 착물생성 반응의 formation constant $\log B_{ave} = -2.05$ 이었다.
4. P(SS-AA) 와 Cu(II) 이온과의 착물생성반응은 열역학적 특성값($\log K^\circ = 15.17$, $-\Delta H^\circ = 1.96$, $-\Delta G^\circ = 20.69$, $-\Delta S^\circ = 62.75$)으로 부터 자발적인 발열반응임을 알 수 있었다.

감사의 말

본 연구는 1989년도 문교부 자유공모과제 학술연구조성비 지원과 관련한 연구로 이에 감사를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. 北條, 白井, 工化, **72**, 470(1969).
2. 北條, 白井, 大和, 織學誌, **25**, 368, (1969).
3. 北條, 深津, 早川, 日化, **90**, 823, (1969).
4. 北條, 深津, 近藤, 日化, **90**, 827, (1969).
5. 北條, 白井, 森, 工化, **74**, 273(1971).
6. H. Kakinoki, O. Sumita, C. S. Cho, and F. Higashi, *J. Polym. Sci.*, **14**, 407(1976).
7. F. Higashi et al, *J. Polym. Sci.*, **15**, 2303(1977).
8. 金東恒, 宋海永, 柳海日, 대한화학회지, **7**, 91 (1982).
9. 北條, 白井, 阪由, 福田, 工化, **73**, 1862(1970).
10. 北條, 白井, 日化, **7**, 1316(1972).
11. 北條, 白井, 日化, **10**, 1954(1972).
12. 北條, 白井, 日化, **11**, 2223(1972).
13. 白井, 日化, **2**, 384(1973).
14. 北條, 白井, 龜山, 長崎, 市川, 工化, **74**, 269 (1971).
15. 白井, 北條, 信吉, 工化, **74**, 1209(1971).
16. H. P. Gregor, L. B. Luttinger and E. M. Loebel, *J. Phys. Chem.*, **59**, 34(1955).
17. G. K. Hoeschele, J. B. Andelman, H. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1502(1968).
18. B. J. Bjerrum, "Metal-Ammine Formation in Aqueous Solution", Hasse and Copenhagen, (1957) p. 140.
19. M. Mandle and J. C. Leyte, *J. Polym. Sci., A*, **2**, 2883(1964).
20. M. Mandle and J. C. Leyte, *J. Polym. Sci., A*, **2**, 3771(1964).
21. J. C. Leyte, L. H. Zwiderweg and H. Van Reijn, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1127(1968).
22. E. G. Korawole and S. M. Mathieson, *J. Polym. Sci.*, **15**, 2291(1977).
23. Inaki et al, *J. Macromol Sci. Chem. A*, **14**, 823 (1980).
24. S. O. Travinetal, *J. Macromol Sci. Chem. A*, **13**, 815(1978).
25. J. A. Moore, "Macromolecular Syntheses" John Wiley and Sons, New York, (1974) p. 355.
26. A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", Inter Science Pub. Inc., New York(1963) p. 24.