

수용성폴리(메타크릴산-아크릴아미드)의 Cu(II) 착물 생성

안 순 택 · 김 공 수

충북대학교 화학공학과

(1985년 4월 25일 접수)

Complexation of Water Soluble Poly(methacrylic acid-acrylamide) with Cu(II)

S. T. Ahn and K. S. Kim

*Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea*

(Received April 25, 1985)

Abstract: As the basic research on complexation of water soluble polymers, the complex formation of poly(methacrylic acid-acrylamide) with Cu(II) was carried out. The complex formations of Cu(II) on the poly(methacrylic acid-acrylamide) have been investigated by viscometry, pH titration, and spectroscopy. The formation constants and stability constants of poly(methacrylic acid-acrylamide)-Cu(II) were calculated from Bjerrum method. The maximum absorption of the complex system was observed at 230 nm and 300 nm in the various pH range. Thermal properties of poly(methacrylic acid-acrylamide) and its Cu(II) complex were evaluated by differential thermal analysis and thermogravimetry.

1. 서 론

수용성 고분자는 오래전부터 동식물에서 얻어져 식품첨가제, 접착제 등으로 이용되어 왔으며 각종 수용성 고분자물의 합성으로 분산제, 응집제 등을 제조하는데 이용할 수 있기 때문에

지금까지 여러 종류의 특성있는 수용성 고분자가 많이 합성되었다.

특히 이들 수용성 고분자의 분자 내의 금속이온과 배위결합할 수 있는 배위자를 포함하고 있는 단백질^{1,2}, 폴리아미노산^{3,4}, 폴리비닐알코올⁵, 폴리아크릴아미드^{6,7} 및 폴리메타크릴산⁸

등의 수용성 고분자의 금속착물에 관한 연구가 많이 보고된 바 있으며, Hojo, Shirai와 Hayashi 등은 polyvinyl alcohol-Cu(II) 착물의 생성⁹, 생성상수^{10,11}, 적외선 흡수스펙트럼¹², 결정성과 열적성질¹³ 등에 관한 체계적인 연구를 수행하였으며, Kotliar, Morawetz 등은 평형 투석법을 사용하여 폴리메타크릴산의 Cu(II) 이온과의 친화도에 관한 연구^{14,15}를 수행하였고, Gregor, Luttinger와 Loebel 등은 Bjerrum 법^{16~18}에 의하여 착물생성의 배위수를 확인하였으며, Mandel과 Leyte, Korawle 등은 전기 전도법, 전위차 적정법 및 분광광도법에 의한 연구^{19~22}에서 polymethacrylic-acid-Cu(II) 착물은 두개의 카르복실기에 1개의 Cu(II)이 결합하여 금속착물을 형성한다고 보고한 바 있다.

또한, Higashi, Cho, Kakinoki 등²³은 polyacrylamide-Cu(II) 착물용액의 pH변화에 따르는 결합구조적인 변화와 전기전도 특성에 관한 연구를 보고하였다.

본 실험에서는 poly(methacrylic acid-acrylamide) (이하 P(MA-AM)이라 한다)를 합성하여 Cu(II) 이온과 수용액 중에서의 착물생성에 대한 pH 적정곡선, 점도특성, 자외선 및 적외선 흡수스펙트럼을 시험하고, poly(methacrylic acid-acrylamide)-Cu(II) (이하P(MA-AM)-Cu(II)이라 한다) 착물의 생성상수 및 안정도상수 등을 구하였다. 또한, 합성한 Cu(II)

착물의 결합구조를 예측하였으며, 열분석을 통하여 착물의 열분해성에 관하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 시약중, acrylamide 일본 Hayashi제 일급시약을 사용하였고, methacrylic acid는 일본 Kisida제 일급시약을 질소 기류하에서 감압증류하여 사용하였다. $K_2S_2O_8$ 와 KNO_3 , $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 등은 일본 Kanto제 일급시약을 그대로 사용하였고, 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH의 표준용액은 Belgium Rots Chem. N. V.제와 일본 Jusei Chem.제 일급시약을 사용하였다. 그외 모든 시약은 일급시약을 사용하였다.

또한, 본 실험에 이용된 측정기기는 Digital pH meter (YEW, pH 51), U. V-Vis.-Spectrophotometer (Shimadzu, U. V-240), I. R-Spectrophotometer (Perkin-Elmer, X-98), Thermal Analysis System (Rigaku-Denki, 800) 등 이다.

2-2. Poly(methacrylic-acrylamide)의 합성

환류냉각기, 교반기 및 3구 플라스크에 주입관을 연결하고, 17.06g (0.24mole) acrylamide와 2.32g (0.0267mole) methacrylic acid를 취하고, 개시제인 $K_2S_2O_8$ 0.065g (2.4×10^{-4} mole)을 녹인 수용액 150ml를 가한다음, 질소기류 중에서 65°C로 유지시켜 3시간 중합반응 시켰다.

Table 1. Synthesis of Poly(methacrylic acid-acryl amide)

Exp. No.	Monomer		Polymer			
	MA (mole/l)	AM (mole/l)	Mole % of MA/AM (%)	Mole % ^{a)} of MA/AM (%)	η_{sp}/c ^{b)} (dl/g)	Solubility in H ₂ O
I	1.27×10^{-2}	24.0×10^{-2}	5.29	6.50	4.02	+
II	2.70×10^{-2}	24.0×10^{-2}	11.25	14.30	4.72	+
III	4.28×10^{-2}	24.0×10^{-2}	17.80	—	—	±
IV	6.07×10^{-2}	24.0×10^{-2}	25.30	—	—	—

a) determined from the equivalent of carboxylic acid by titration.

b) measured in aqueous solution of 0.5g/100ml at 30°C.

+ : Soluble, ± : Swelling or Partially soluble, - : Insoluble

Table 2. Composition of Poly (methacrylic acid-acrylamide)-Cu(II) Complex Formation

2.15×10 ⁻² mole/1 P (MA-AM) (ml)	2×10 ⁻² mole/1 Cu(NO ₃) ₂ (ml)	5×10 ⁻² mole/1 KOH (ml)	2 mole/1 KNO ₃ (ml)	H ₂ O (ml)
10	1.25	0.0	1.25	12.5
10	1.25	0.5	1.25	12.0
10	1.25	1.0	1.25	11.5
10	1.25	1.5	1.25	11.0
10	1.25	2.0	1.25	10.5
10	1.25	2.5	1.25	10.0
10	1.25	3.0	1.25	9.5

반응이 끝난후 생성된 점착성의 공중합체를 과량의 메탄올로 침전시킨 후, 작은 조각으로 자르고 굳어진 생성물을 모액으로부터 분리하여 60~70°C에서 3시간 동안 감압건조하였다. 일정량의 acrylamide에 methacrylic acid의 물비를 변화시키면서 공중합시킨 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

2-3. Poly(methacrylic acid-acrylamide) - Cu(II) 착물의 생성

합성한 P(MA-AM) 중에 포함하는 MA/AM의 물%를 고려한 반복구조 단위를 기준으로 하여 2.15×10⁻² mole/l(3.143g/l)의 P(MA-AM) 수용액 10ml에 2×10⁻² mole/l(4.832g/l)의 Cu(NO₃)₂ 용액 1.25ml를 25ml 메스플라스크에 취하였다. 여기에 용액의 이온강도가 0.1이 되도록 2 mole/l의 KNO₃ 용액을 1.25ml가 하고, 0~3.0ml 범위의 5×10⁻²M 농도의 KOH 용액을 가한 후, 증류수를 가하여 25ml가 되도록 하였다.

또한, Cu(NO₃)₂ 용액을 가하지 않고 다른 성분조성은 모두 같은 P(MA-AM) 용액을 조절 한 후, 밀폐된 25ml 메스플라스크에 넣어 25°C의 항온조에서 24시간 동안 평형에 도달할 때까지 방치한 후, Table 2와 같은 조성의 비율로 실험을 실행하였다.

그리고, pH 미터로 각 시료용액의 pH를 측정하여 P(MA-AM) 및 P(MA-AM)-Cu(II) 용액의 적정곡선을 작성하였다.

2-4. 점도측정

합성한 수용성 P(MA-AM)의 점도측정은 수용액 중에서 가수분해에 의한 이온이 점도에 미치는 영향을 감소시키기 위하여 1N-NaNO₃ 용액에 농도가 0.125~1g/100ml가 되도록 P(MA-AM)을 녹여 시료용액을 만들었다.

일정한 농도의 시료용액을 30°C 항온조에 장치한 Ubbelohde 점도계에 일정량을 취한 다음, 10분간 방치시켜 점도를 측정 한 후, 환원점도를 구하여 분자량을 추정하였다.

2-5. 흡수스펙트럼

앞에서와 같이 5×10⁻² mole/l의 KOH 용액을 이용하여 pH를 변화시키면서 조절 한 각각의 시료용액을 U.V-Vis.-Spectrophotometer를 사용하여 190~700nm 파장 범위에서 흡수스펙트럼을 조사하였고, 또한 P(MA-AM)과 Cu(II) 이온과의 몰농도 비율이 1/8.60~1/53.75인 범위에서 제조한 시료용액과 시간의 변화에 따른 P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 생성 속도를 알아보기 위하여 몰농도 비율 1/8.60인 시료용액의 pH를 7로 조절하여 230nm, 300nm에서 각각의 흡광도를 측정하였다.

한편, 0.2 mole/l(31.43g/l)의 Cu(NO₃)₂·3H₂O 용액 2.5ml를 가한 용액의 부피를 50ml로 할 때에 이온강도가 0.1이 되도록 2 mole/l KNO₃ 중성염을 가하였다. 여기에 5×10⁻² mole/l KOH 용액을 가하여 pH를 7로 조절하고 충분히 평행에 도달하도록 25°C 항온조 속에 방

치하여 조제한 시료용액을 셀로판관에 넣고 증류수에 의해 중성염이 없어질 때까지 투석시켰다. 그다음 유리판 위에 폴리에틸렌 필름을 깔고, 5ml의 일정한 시료용액을 면적이 일정하게 하여 실온에서 충분히 건조시켰다. 다시 필름의 수분을 완전히 제거하기 위하여 건조제가 들어있는 진공데시케이터 속에서 수일동안 진공건조시켜 7~8mm 두께의 필름을 만들고, I.R-Spectrophotometer를 사용하여 흡수스펙트럼을 조사하였다.

2-6. 열 분석

합성한 P(MA-AM)과 앞에서와 같은 방법으로 조제한 P(MA-AM)-Cu(II) 착물용액을 아세톤으로 침전시켜 65~70°C에서 진공 건조한 후, 각각 10mg씩 달아서 20°C/min.의 가열속도로 질소기류 하에서 중량열분석(TGA)과 시차열분석(DTA)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Poly(methacrylic acid-acrylamide)의 합성

일정량의 acrylamide에 methacrylic acid의 물비를 변화시키면서 공중합 반응시켜 얻은 P(MA-AM)을 합성한 결과는 Table 1에서와 같다. Table 1에서와 같이 반응물의 물비를 변화시키면서 합성한 고분자물 0.1g을 증류수 25ml에 녹인 용액에 0.01 N-NaOH 용액 10ml를 가하고 0.01N-HCl 표준용액으로 역적정하여 methacrylic acid와 acrylamide의 몰%를 구하였다. 합성한 고분자물 0.5g 씩을 일정량의 증류수에 용해시킨 결과 MA/AM의 몰%가 14.3% 이하인 것은 비교적 잘 녹았다.

methacrylic acid의 카르복시기가 Cu(II)이온과 배위결합¹⁹하여 P(MA-AM)-Cu(II) 착물이 형성할 것으로 보고, 가능한 한 카르복시기의 함량이 크고 물에 잘 녹는 MA/AM의 몰%가 14.3%인 P(MA-AM)을 본 실험의 고분자시료로 사용하였다.

Fig. 1에 나타낸 P(MA-AM) 수용액 및

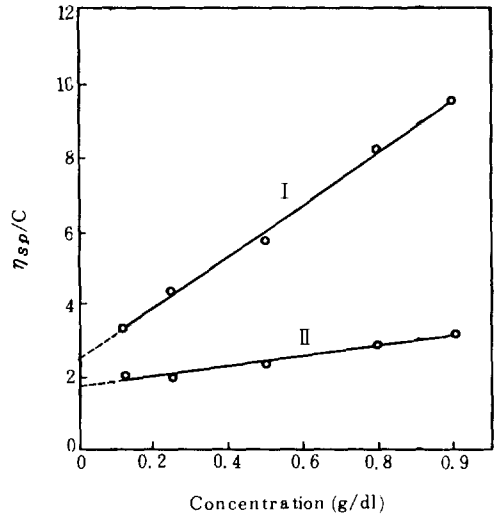


Fig. 1. Relation between reduced viscosity and concentration of P(MA-AM).

I : Aqueous solution of P(MA-AM)

II : 1 N-NaNO₃ solution of P(MA-AM)

1N-NaNO₃ 용액에 녹인 P(MA-AM)용액의 농도와 환원점도와의 관계에서 구한 극한점도는 각각 2.30 및 1.70이었다. 측정된 극한점도 값을 $[\eta] = KM^a$ 에 적용한 $2.30 = 6.80 \times 10^{-4} M^{0.66}$ 과 $1.70 = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.68}$ 식²⁴으로 부터 대략적인 분자량을 계산한 결과 $2.2 \times 10^5 - 2.4 \times 10^5$ 범위의 값을 나타내었다.

3-2. Poly(methacrylic acid-acrylamide) - Cu(II) 착물의 생성

MA/AM의 몰%가 14.3%인 2.15×10^{-2} mole/l의 P(MA/AM) 수용액 10ml에 2×10^{-2} mole/l의 Cu(NO₃)₂ 수용액을 가하고, Table 2에서와 같은 조성의 비율로 착물화 반응을 시켜 P(MA-AM)-Cu(II) 착물을 제조하였으며, Fig. 2에 P(MA-AM)과 P(MA-AM)-Cu(II)의 pH 적정곡선을 나타냈다. Cu(II) 이온을 첨가한 계는 P(MA-AM) 단독의 경우보다 낮은 pH 4 부근에서부터 수소이온을 방출하기 시작하여 P(MA-AM)에 Cu(II) 이온의 배위에 의해 일어나는 수소이온의 방출은 pH6.5~7.0

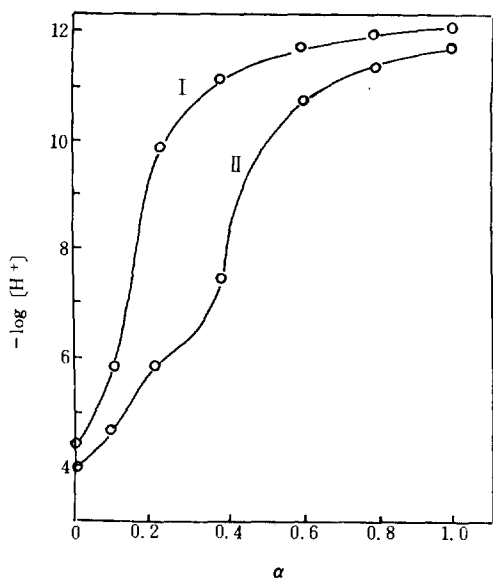


Fig. 2. pH titration curves. I : P(MA-AM), II : P(MA-AM)-Cu(II)

부근에서 완료되는 것이 분명하다. 또한, Fig. 2의 pH 적정곡선에서 pH 및 α 값을 변형 Henderson-Hasselbalch 식²⁵,

$$\text{pH} = \text{pK}_a - n \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

에 적용하여 P(MA-AM)의 해리상수, K_a 를 구하고, 여기에서 $-\log[H^+]$ 와 $\log \frac{1 - \alpha}{\alpha}$ 관계

를 도시하면 Fig. 3에서와 같이 곡선을 그린다. 직선의 기울기로부터 구한 n 값은 4.54이고, 절편으로부터 구한 pK_a 값은 11.75이었다. 이와같이, P(MA-AM)은 분자내에 카르복시기 및 아미드기를 포함하기 때문에 대단히 약한 전해질이라는 사실을 잘 나타내주고 있다.

P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 생성상수는 Gregor과 Bjerrum의 방법¹⁸에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다.

P(MA-AM)의 기본분자 2개를 HL로 나타내면, Cu(II) 이온과 착물생성 반응은 다음과 같다.

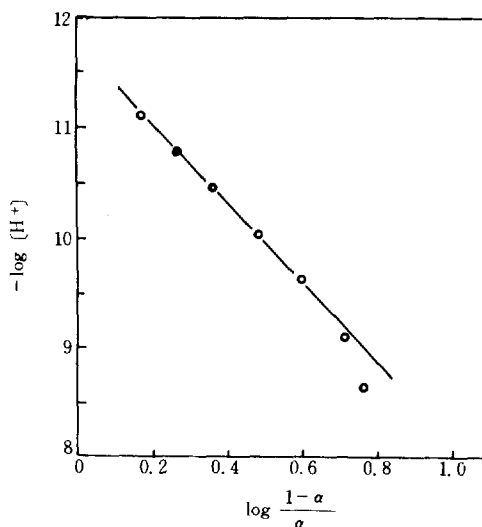
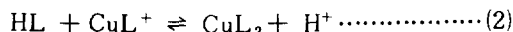


Fig. 3. Henderson-Hasselbalch plot of P(MA-AM).



각각의 평형상수를 b_1 , b_2 라하고 착물 생성 반응을 질량작용의 법칙에 적용하면,

$$b_1 = \frac{[\text{CuL}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{++}][\text{HL}]} \dots \dots \dots (3)$$

$$b_2 = \frac{[\text{CuL}_2][\text{H}^+]}{[\text{CuL}^+][\text{HL}]} \dots \dots \dots (4)$$

식 (3)과 (4)에서 전체의 평형상수를 B라고 하면,



$$B = b_1 \times b_2 = \frac{[\text{CuL}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}][\text{HL}]^2} \dots \dots \dots (6)$$

과 같이 표현된다.

따라서, Bjerrum의 생성함수식에 대입하면 생성상수 \bar{n} 는,

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

이 된다.

여기에서 $[H^+]$, $[HL]$ 은 측정된 pH값을 질량작용의 법칙에 적용하여 계산하면 적정곡선상의

각 점에 있어서 \bar{n} 를 결정할 수 있다. 이와같이 해서, 적정곡선으로 계산하여 구한 \bar{n} 값과 $-\log([HL]/[H^+])$ 의 관계를 도시하여 Bjerrum의 생성곡선을 얻었다.

$\bar{n}=0.5$ 에 해당하는 $p([HL]/[H^+])$ 값이 $\log b_1$, $\bar{n}=1$ 에 있어서의 $p([HL]/[H^+])$ 가 $\log B/2$ 의 값과 비슷하다는 사실이 Bjerrum에 의해 밝혀진 바 있다¹⁸. Fig. 4는 P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 생성곡선을 나타낸 것으로서 \bar{n} 는 평균 배위수 즉, 금속이온 1 원자당 평균 몇 개의 배위수가 배위할 것인가를 나타내며, 여기에서 \bar{n} 의 값이 거의 2에 수렴하는 것은 Cu(II) 이온이 P(MA-AM)의 카르복시기 또는 아미드기가 각각 2 개씩 결합하고 있음을 시사해 주고 있다. 또한, P(MA-AM)의 해리 상수 및 P(MA-AM)-Cu(II)의 생성상수 및

안정도 상수 등을 적용하여 구한 결과는 Table 3에 나타내었다.

$$B = K K_a^2 \quad \log K = 2 pK_a - \log B$$

$$b_1 = K_1 K_a \quad \log K_1 = \log b_1 - \log K_a$$

$$b_2 = K_2 K_a \quad \log K_2 = \log b_2 - \log K_a$$

Table 3에서 보면,

P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 평균생성상수, $\log B_{av.} = -2.4$ 이었고 안정도 상수, $\log K = 18.53$ 이었다.

P(MA-AM)-Cu(II) 착물은 PVA-Cu(II) 착물($\log B_{av.} = -2.7$)¹⁹보다는 생성상수가 크고, PMA-Cu(II) 착물($\log B_{av.} = 1.8$)¹⁹보다는 오히려 작은 값을 나타내었다.

P(MA-AM)과 P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 변화에 따른 환원점도를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 여기에서 P(MA-AM)의 경우에는 pH 9 부근에서 다소 저하되었는데, 이것은 알칼리성 용액 중에서 P(MA-AM) 분자내에 있는 아미드 결합이

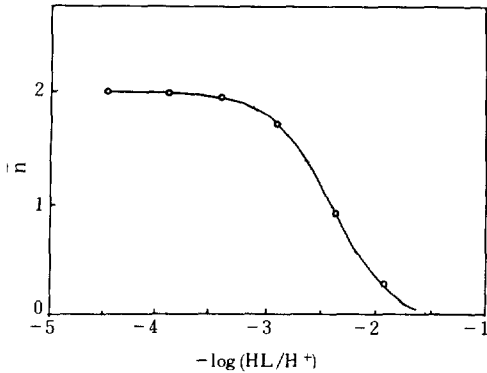


Fig. 4. Formation curve of P(MA-AM)-Cu(II) complex. P(MA-AM) : 8.6×10^{-3} mole/l; $Cu(NO_3)_2$: 1.0×10^{-3} mole/l

Table 3. Formation Constant and Stability Constant of P(MA-AM)-Cu(II) Complex.

Complexes	$\log B$	pKa	$\log K$	$\log B_{av.}$
P(MA-AM)-Cu(II)	-4.87	11.75	18.53	-2.435
PVA-Cu(II) ^a	-5.40	10.67	15.93	-2.700

$T_{Cu^{++}}/T_{HL} = 0.116, 25^\circ C$

a : Data of N. Hojo and H. Shirai¹⁰⁾

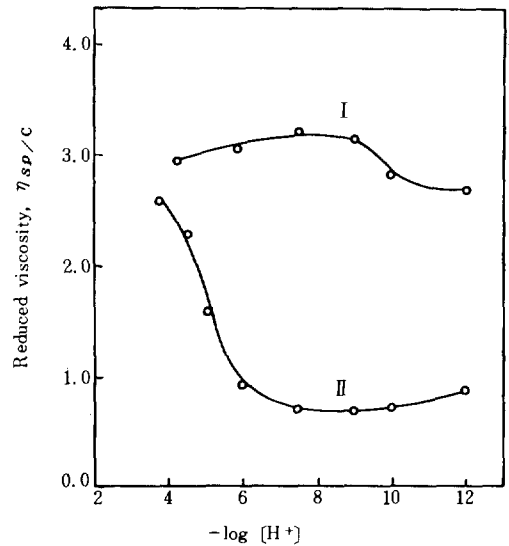
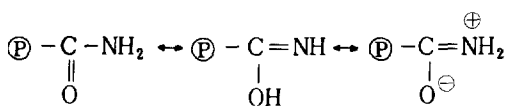


Fig. 5. Reduced viscosity of P(MA-AM) and P(MA-AM)-Cu(II) complex in the various pH range. I : P(MA-AM); II : P(MA-AM)-Cu(II).



와 같은 구조적 변화²³와 카르복시기의 이온화에 의한 분자의 수축현상 때문이라고 생각된다. 반면에, P(MA-AM)-Cu(II) 착물은 pH 7 부근까지 점도가 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 착물생성으로 인한 고분자 사슬의 입체적 공간배열의 변화에 의한 것으로 해석되며, pH 7 부근에서 착물용액의 점도가 가장 떨어지는 것은 이 점에서 착물이 가장 잘 형성된다는 사실을 보여주고 있다. 이는 Hojo, Shirai 등의 polyvinylalcohol-Cu(II) 착물생성에 관한 연구⁵ 결과와 비슷한 현상이었다.

P(MA-AM)과 P(MA-AM)-Cu(II)를 pH 변화에 따른 자외선-가시선 스펙트럼을 조사한 결과는 각각 Fig. 6과 Fig. 7에서와 같다.

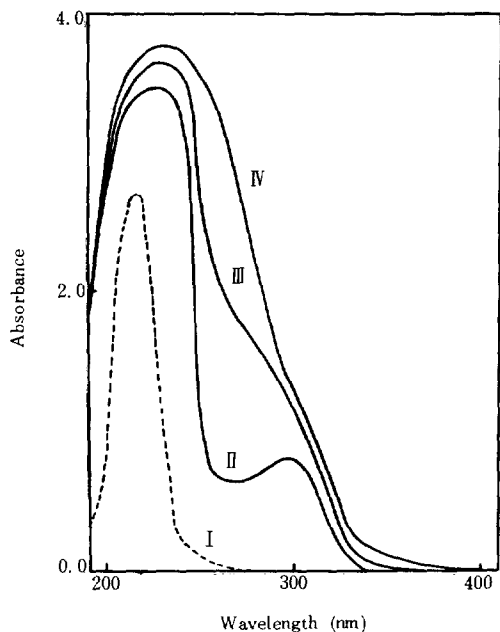


Fig. 6. U.V and VIS. spectra of P(MA-AM) and P(MA-AM)-Cu(II) complex.
 I : P(MA-AM) P(MA-AM)-Cu(II),
 II : pH 4.0, III : pH 5.0, IV : pH 7.0

P(MA-AM)의 카르복시기의 수소원자 대신에 다른 치환기가 도입될 경우 흡수파장에 따른 흡수강도가 달라지는데, 만일 P(MA-AM)-Cu(II) 착물이 형성되지 않고 P(MA-AM) 사이에 회합이 일어난다면 흡수파장 220nm 부근에서 최대의 흡수가 일어나게 된다. 그러나, Fig. 6 및 Fig. 7에서 보는 바와같이 최대 흡수가 230nm 부근으로 이동되고, 300nm 부근에서 새로운 흡수대를 형성하고 있다.

이는 P(MA-AM) 분자내 회합이 아닌 P(MA-AM)-Cu(II) 착물생성에 의한 것이라 여겨진다. pH 5~7 범위에서는 300 nm 부근에서의 흡광도가 크게 증대되어 shoulder를 형성하였으며 pH 5 이하에서는 다시 흡광도가 떨어지고 있는 것은 P(MA-AM) 분자 사슬중에 Cu(II)

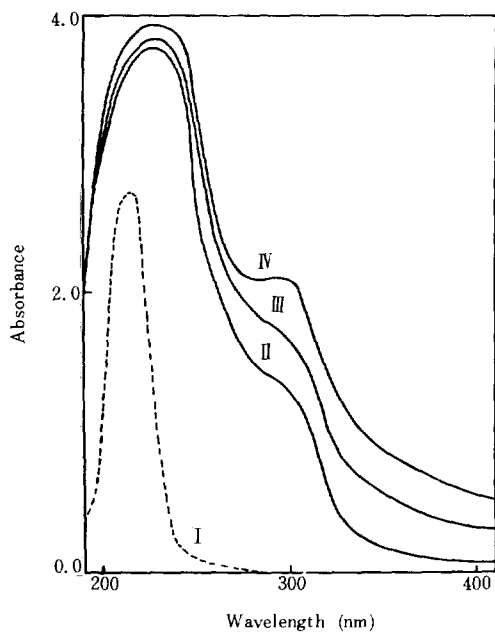


Fig. 7. U.V and VIS. spectra of P(MA-AM) and P(MA-AM)-Cu(II) complex.
 I : P(MA-AM); P(MA-AM)-Cu;
 (II) : II : pH 8.5, III : pH 10.0 ;
 IV : pH 11.5

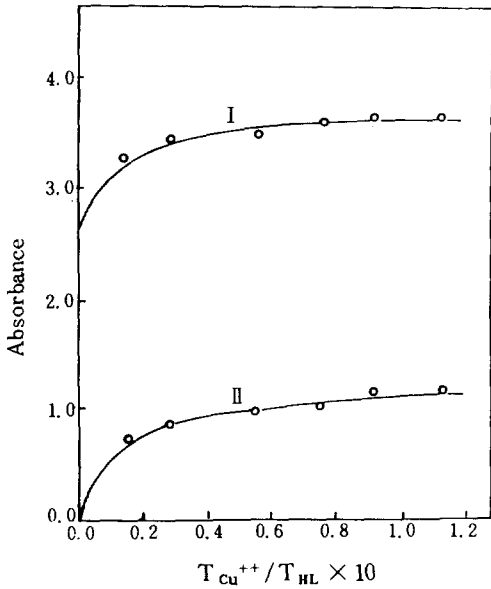


Fig. 8. Effect of $T_{Cu^{++}}/T_{HL}$ on the complex formation at pH 7.
I : A_{230} , II : A_{300}

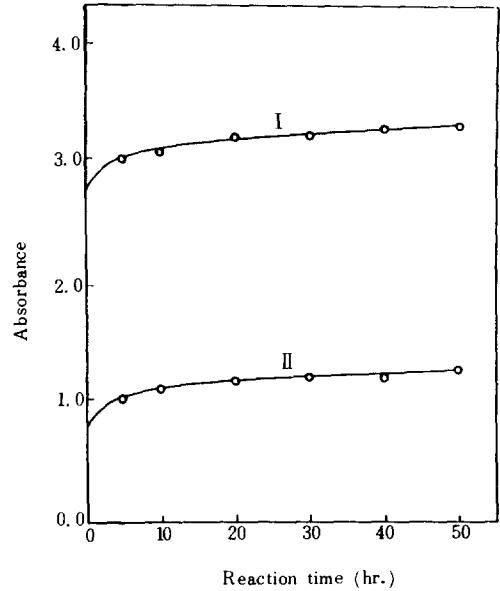


Fig. 9. Effect of the reaction time on the complex formation.
 $T_{Cu^{++}}/T_{HL} : 1/8.60$, pH : 7
I : A_{230} , II : A_{300}

이온과 결합되지 않은 카르복시기 상당수 존재하고 있음을 암시해 주며, pH 7의 경우에 300nm 파장에서의 shoulder는 P(MA-AM)-Cu(II) 용액이 갈색으로 변화되고 300nm 부근에서 흡광도가 증가하면서 다시 shoulder가 강화되는 현상은 강알칼리성 용액 중에서 P(MA-AM)의 분자내에 있는 카르복시기 및 아마이드결합의 구조적인 변화와 이들이 Cu(II) 이온과 형성한 배위결합에 의한 것으로 보인다. pH 7에서 $[Cu^{++}]$ 와 $[HL]$ 의 비율, 즉 $T_{Cu^{++}}/T_{HL}$ 을 1/53.75, 1/34.40, 1/17.20, 1/12.90, 1/10.75, 1/8.60으로 변화시켜 측정된 흡광도, A_{230} , A_{300} 를 Fig. 8에 나타내었다. 여기에서 Cu(II) 이온의 농도와 P(MA-AM)의 몰비가 1/50 정도가 될 때까지는 흡광도가 증가되었으나, 그 이상에서는 흡광도의 변화가 거의 없이 일정하였다.

또한, $T_{Cu^{++}}/T_{HL}$ 의 비가 1/5 이상에서는 침전을 생성하여 균일한 용액을 얻을 수 없었다.

Fig. 9는 $T_{Cu^{++}}/T_{HL}$ 이 1/8.60이고 pH가 7

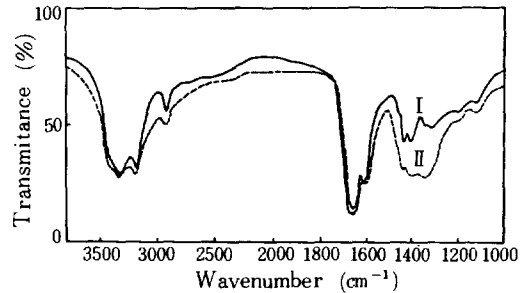


Fig. 10. I.R spectra of P(MA-AM) and P(MA-AM)-Cu(II) complex.

I : P(MA-AM)
II : P(MA-AM)-Cu(II)

인 P(MA-AM)-Cu(II) 착물용액의 230nm, 300nm에서 시간의 경과에 따른 흡광도의 변화를 나타낸 것이다. 시간에 따른 착물의 흡광도를 조사한 결과로부터 P(MA-AM)-Cu(II) 착

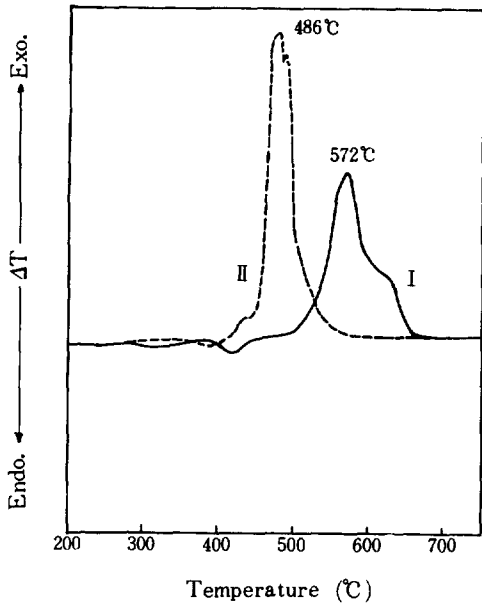


Fig. 11. DTA curves of P(MA-AM) and P(MA-AM)-Cu(II) complex.
 I : P(MA-AM)
 II : P(MA-AM)-Cu(II)

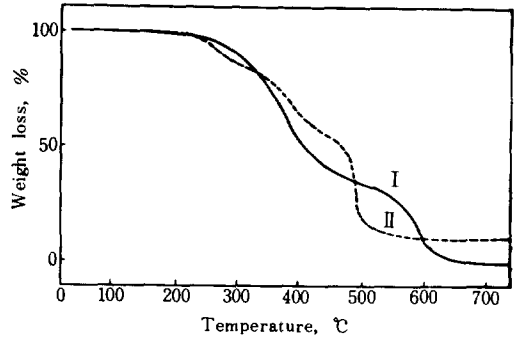


Fig. 12. TGA curves of P(MA-AM) and P(MA-AM)-Cu(II) complex.
 I : P(MA-AM)
 II : P(MA-AM)-Cu(II)

물은 혼합과 동시에 생성되어 평형에 도달하여 2 일 이상이 지나도록 흡광도의 변화가 일어나지 않았다.

합성한 P(MA-AM) 및 P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 I.R 스펙트라를 조사한 결과는 Fig. 10과 같다. I의 P(MA-AM) 스펙트럼에서 3,400~3,100 cm⁻¹ 영역에서 나타난 강한 흡수대는 O-H 결합의 신축진동에 의한 흡수대와 아미드의 N-H 신축진동에 의한 흡수대가 겹쳐진 것이며, 2,900 cm⁻¹ 영역에서 C-H 결합의 신축진동에 의한 흡수대가 나타났다. 또한, C=O 결합에 의한 흡수대가 1,680 cm⁻¹에서 강하게 나타나고 있으며, δOH, δCH에 의한 흡수가 1,450~1,250 cm⁻¹의 범위에서 두개의 흡수대를 형성하고 있으나, II의 P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 경우에는 1,450~1,250 cm⁻¹ 영역에서 두개의 흡수대가 겹쳐진 흡수대가 넓게 나타나고 있는 것은 금속이온의 배위결합에 의한

착물의 형성에 의한 것으로 해석할 수 있다^{26,27}.

제조한 P(MA-AM)-Cu(II) 착물의 열에 대한 특성을 비교, 검토하기 위하여 열분석을 한 결과는 Fig. 11과 Fig. 12에 나타났다. Fig. 11의 DTA 곡선에서 보는 바와 같이, P(MA-AM)은 400°C 부근에서 용융에 의한 흡열곡선을 나타내고 있으며 572°C 부근에서 광범위하게 발열곡선을 나타내고 있다. 반면에, P(MA-AM)-Cu(II) 착물은 486°C 부근에서 분해반응에 의한 발열곡선을 나타내었다.

Fig. 12의 TGA 곡선에서 P(MA-AM)은 250°C 이하에서는 중량감소가 거의 일어나지 않았으나, 320~400°C 영역에서 1 단계 열분해가 일어나고 550~600°C 영역에서 2 단계 열분해에 의한 급격한 중량감소를 나타냈다. 반면에, P(MA-AM)-Cu(II) 착물은 250°C 부근에서부터 서서히 중량감소가 일어나다가 480°C 부근에서는 급격한 중량감소를 나타내었다.

REFERENCE

1. N. Hojo and H. Shirai, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **72**, 47(1969).
2. N. Hojo, H. Shirai et al., *J. Textile*

- Soc. Japan*, **25**, 368 (1969).
3. N. Hojo et al., *J. Chem. Soc. Japan*, **90**, 823 (1969).
 4. N. Hojo et al., *J. Chem. Soc. Japan*, **90**, 827 (1969).
 5. N. Hojo and H. Shirai, et al., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **74**, 273 (1971).
 6. H. Kakinoki, O. Sumita, C. S. Cho, and F. Higashi, *J. Polymer Sci.*, **14**, 407 (1976).
 7. F. Higashi, *J. Polymer Sci.*, **15**, 2303 (1977).
 8. D. W. Kim, H. Y. Song, and H. I. Yoo, *J. Kor. Chem. Soc.*, **7**, 91 (1982).
 9. N. Hojo, H. Shirai, K. Sakata, and M. Hukuda, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **73**, 1862 (1970).
 10. N. Hojo and H. Shirai, *J. Chem. Soc. Japan*, **7**, 1316 (1972).
 11. N. Hojo and H. Shirai, *J. Chem. Soc. Japan*, **10**, 1954 (1972).
 12. N. Hojo and H. Shirai, *J. Chem. Soc. Japan*, **11**, 2223 (1972).
 13. H. Shirai, *J. Chem. Soc. Japan*, **2**, 384 (1973).
 14. A. M. Kotliar and H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **17**, 3692 (1955).
 15. N. Hojo and H. Shirai, *J. Chem. Soc., Japan*, **74**, 269 (1971).
 16. H. Morawetz, *J. Polymer Sci.*, **17**, 442 (1955).
 17. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, and E. M. Loebel, *J. Phys. Chem.*, **59**, 34 (1955).
 18. B. J. Bijerrum, "Metal-Ammine Formation in Aqueous Solution", Hasse & Son Copenhagen, 1957, p. 140.
 19. M. Mandel and J. C. Leyte, *J. Polymer Sci., A*, **2**, 2883 (1964).
 20. M. Mandel and J. C. Leyte, *J. Polymer 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. Polymer Sci.*, **15**, 2291 (1977).
 23. F. Higashi, C. S. Cho, and H. Kakinoki, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **15**, 2303 (1977).
 24. N. Miyata, I. Sakata, and Senju, *J. Chem. Soc. Japan*, **(9)**, 1782 (1974).
 25. A. Katchalsky and P. Spitnik, *J. Polymer Sci.*, **2**, 432 (1974).
 26. S. Krim, C. Y. Liang, and G. B. B. M. Sutherland, *J. Polymer Sci.*, **12**, 227 (1956).
 27. H. Shirai and N. Hojo, *J. of Chem. Soc. Japan*, **(11)**, 2225 (1972).