

질산섬유소사슬의 배좌특성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

박현래, 김정희

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 인민경제를 과학화하는데서 나서는 과학기술적문제를 풀기 위한 과학연구사업을 심화시켜 모든 부문의 생산과 경영활동을 새로운 과학적로대우에 올려세워야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 416페이지)

질산섬유소용액은 여러가지 분리막이나 전자요소생산에서 정밀막재료로 중요하게 리용되고있다. 질산섬유소용액을 리용하여 여러가지 기능막을 만들려면 용액속에서 질산섬유소사슬의 배좌특성을 밝혀야 한다. 그러나 지금까지 질산섬유소(NC)용액의 용해특성에 대한 열역학적연구[5, 6]는 많이 진행되었지만 질소함량이 각이한 질산섬유소분자사슬의 배좌특성을 연구한 결과는 발표되지 않았다.

우리는 질소함량이 각이한 NC용액에서 사슬의 배좌특성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 연구하였다.

실험 방법

질소함량이 각이한 NC를 초산부틸에스테르에 풀어 증발건조법으로 농도를 재결정한 다음 우벨로드형점도계로 고유점도를 측정하여 마크-하윅크방정식으로 분자량을 결정하였다.

NC의 초산부틸용액에 n -부타놀(99.9%)을 첨가하면서 흐림도적정법으로 θ -상태를 조성시키고 이 상태에서의 고유점도를 측정하였다.

고유점도로부터 체적팽창결수 α 와 제2비리알결수 A_2 를 계산하였다.

체적팽창결수 α 와 고유점도사이에는 다음과 같은 관계가 있다.[2-4]

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \quad (1)$$

제2비리알결수 A_2 와 고유점도사이에는 다음의 관계가 성립한다.[1]

$$[\eta] - [\eta]_{\theta} = 5.0 \cdot 10^{-3} A_2 M \quad (2)$$

또한 사슬의 두 끝사이의 2제곱평균거리 $\langle h^2 \rangle_0$ 과 분자량 M 및 θ -상태에서의 고유점도 $[\eta]_{\theta}$ 사이관계는 다음과 같다.

$$[\eta]_{\theta} = \phi_0 \frac{\langle h^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \quad (3)$$

여기서 ϕ_0 은 보정결수이다.

실험결과 및 해석

질소함량이 각이한 NC의 고유점도와 점도평균분자량은 표 1과 같다.

질소함량이 각이한 NC의 θ -상태를 형성시키는데 필요한 비용매(n -부타놀)의 체적 몫($(V)_{\theta}$)과 θ -상태에서 고유점도는 표 2와 같다.

표 1. 질소함량이 각이한 NC의
고유점도와 점도평균분자량

질소함량/질량%	$[\eta]/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$M_v/10^4$
11.4	113.4	5.4
12.0	115.9	4.7
12.5	121.9	5.1
12.8	122.4	4.9

표 2. 질소함량이 각이한 NC에서
(V) $_{\theta}$ 와 $[\eta]_{\theta}$

질소함량/질량%	(V) $_{\theta}$	$[\eta]_{\theta}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
11.4	0.457	44.1
12.0	0.433	44.6
12.5	0.407	44.9
12.8	0.401	44.5

표 2에서 보는바와 같이 NC의 질소함량이 많아짐에 따라 θ -상태를 형성시키는데 필요한 비용매의 양이 감소한다. 그것은 질소함량이 많아질수록 NC속에서 $-\text{OH}$ 기의 함량이 감소하면서 비용매의 작용효과가 커지기때문이다. θ -상태에서의 사슬크기를 반영하는 양인 $[\eta]_{\theta}$ 는 분자량에 의존하지만 질소함량에는 관계되지 않는다.

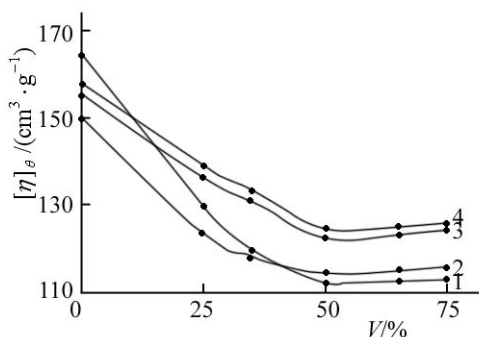


그림. n -부타놀의 첨가량에 따르는
NC의 고유점도변화

1-4는 질소함량이 각각 11.4, 12.0, 12.5,
12.8%인 경우

를 취하게 된다.

표 3에서 보는바와 같이 용액속에서 n -부타놀첨가량이 50%까지 증가할 때 α 값이 급격히 감소하지만 그 이상에서는 약간 증가한다. 이것은 n -부타놀이 단독으로는 NC를 용해시키지 못하지만 용매 조성을 잘 조절하면 필요한 사슬배좌구조를 얻을수 있다는것을 보여준다.

NC의 초산부틸용액에 n -부타놀을 첨가할 때 n -부타놀의 첨가량에 따르는 NC의 고유점도변화는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 n -부타놀의 첨가량이 50%까지 증가할 때 NC의 고유점도값이 급격히 감소하지만 그 이상에서는 약간 증가한다는것을 알수 있다.

식 (1)을 리용하여 계산한 n -부타놀의 첨가량에 따르는 체적팽창계수변화는 표 3과 같다.

α 는 용액에서 거대분자사슬의 퍼진 정도를 나타내는 값이다. 고분자와 용매의 열역학적호상작용이 강할수록 사슬은 용액에서 더 퍼진 배좌

표 3. n -부타놀첨가량에 따르는 체적팽창계수변화

질소함량 /질량%	$V_{\text{부}}/\%$				
	0	25	50	65	75
11.4	1.555	1.434	1.370	1.371	1.372
12.0	1.531	1.443	1.407	1.409	1.413
12.5	1.509	1.460	1.395	1.401	1.406
12.8	1.504	1.468	1.401	1.408	1.410

또한 비용매를 첨가하지 않았을 때에는 질소함량이 적은 NC일수록 사슬은 더 부풀 상태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

실험결과와 식 (3)을 리용하여 n -부타놀첨가량이 50%일 때 질소함량에 따르는 θ -상태에서의 두 끝사이의 2제곱평균거리 $\langle h^2 \rangle_0$ 를 계산한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 질소함량에 따르는 $\langle h^2 \rangle_0$ 변화

질소함량/질량%	$\langle h^2 \rangle_0 / (\cdot 10^{-16} \text{m}^2)$
11.4	4.49
12.0	3.94
12.5	4.38
12.8	4.24

맺는 말

NC-초산부틸계에서 사슬은 질소함량이 적을수록 더 퍼진 배좌를 취하게 된다. θ -상태에서의 사슬배좌상태를 반영하는 양인 $[\eta]_\theta$ 와 $\langle h^2 \rangle_0$ 은 NC의 분자량에는 의존하지만 질소함량에는 거의 관계되지 않는다.

참고 문헌

- [1] R. Michael; Polymer Physics, Oxford University Press, 137~138, 2007.
- [2] I. Teraoka; Polymer Solution; An Introduction to Physical Properties, Academic Press, 78, 2002.
- [3] P. C. Painter et al.; Fundamentals of Polymer Science 2, Lancaster, 71~72, 1997.
- [4] L. H. Sperling; Introduction of Physical Polymer Science 3, Wiley, 26, 2001.
- [5] R. Koningsveld et al.; Polymer Phase Diagrams, Oxford University Press, 28~29, 2001.
- [6] A. E. Golan; Cellulose: Types and Action, Mechanism and Uses, Nova Science Publishers, 249~290, 2011.

주체104(2015)년 6월 5일 원고접수

Influence of Some Factors on the Conformational Characteristics of the Nitrocellulose Chain

Pak Hyon Thae, Kim Jong Hui

We solved the different nitrogen-containing nitrocellulose in butyl acetate individually and formed θ -state adding n -butanol, and estimated their intrinsic viscosities and the root-mean-square distance between both ends.

$[\eta]_\theta$ and $\langle h^2 \rangle_0$ expressing the chain conformation state in the θ -state depend on the composition of solvent and molecular weight, but these aren't almost related to the nitrogen content.

Key words: nitrocellulose solution, conformational characteristics, intrinsic viscosity