

비닐메틸에테르-말레인산무수물공중합물의 열력학적호상작용파라미터결정

윤 광 혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《경제적으로 자립하고 경제를 안전하고 전망성있게 발전시키자면 반드시 자체의 원료, 연료기지에 의거하여야 하며 원료, 연료에 대한 수요를 기본적으로 자체로 충족시켜야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제9권 469페이지)

지난 시기 비닐에테르와 말레인산무수물의 공중합물에 대한 연구[1-3]는 적지 않게 진행되었지만 용액중합에서의 공중합물형성과정을 고찰한 내용은 밝혀진것이 거의나 없다.

우리는 치약용이동제거성분 및 살균제의 지속방출조절제로 쓰이는 비닐메틸에테르-말레인산무수물공중합물의 열력학적호상작용파라미터를 결정하여 초산에틸용매속에서의 용액안정성을 평가하였다.

1. 중합체-용매계의 열력학적호상작용파라미터에 대한 이론적고찰

성분들의 화학포텐셜차($\mu_1 - \mu_1^0$), 2차비리알결수(A_2), 열력학적호상작용파라미터(χ)들이 중합체에 대한 용매의 열력학적친화력을 평가하는데 리용되고있다.[4] 플로리의 준살창리론에 의하면 중합체-용매계의 열력학적호상작용파라미터는 온도와 조성에 따라 다음과 같이 정의된다.

$$\chi = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RTv_2^2 - \frac{\ln(1-v_2) + (1-1/x)v_2}{v_2}} \quad (1)$$

여기서 μ_1 , μ_1^0 은 용액에서의 용매와 순용매의 화학포텐셜, R 는 기체상수, T 는 절대온도, v_2 는 중합체의 체적분률, x 는 용매분자의 크기와 맞먹는 거대분자사슬세그먼트의 수(열력학적세그먼트의 수)이다.

여러가지 실험적방법으로 중합체-용매계의 열력학적호상작용파라미터를 결정할수 있다. 묽은 중합체용액의 삼투압은 다음과 같다.

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\bar{M}_n} \left(1 + A_2 \frac{\bar{M}_n C}{2} \right)^2 \quad (2)$$

여기서 π 는 수평균분자량(\bar{M}_n)을 가지는 중합체용액의 삼투압이며 C 는 중합체용액의 농도이다.

빛산란법칙에 의하면 용액의 흐림도와 분자량사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{\bar{M}_w} (1 + A_2 \bar{M}_w C)^2 \quad (3)$$

여기서 H 는 광학상수, τ 는 흐림도, \bar{M}_w 는 질량평균분자량이다.

식 (2)와 (3)에서 두번째 항에 있는 2차비리알결수는 다음과 같이 결정할수 있다.

$$A_2 = \frac{16\pi N_0 [\eta]}{M(9.3 \cdot 10^{24} + 4\pi N_0 C_x ([\eta] - [\eta]_\theta))} \left(1 - \frac{[\eta]_\theta}{[\eta]} \right) \quad (4)$$

여기서 N_0 은 아보가드로수, M 은 중합체의 평균분자량, $[\eta]_\theta$, $[\eta]$ 는 각각 θ 상태와 비 θ 상태에서 중합체용액의 고유점도이다.

C_x 는 다음과 같이 결정되는 중합체용액의 농도(g/dL)이다.

$$C_x = \frac{9.3 \cdot 10^{24}}{4\pi N_0 [\eta]_\theta} \quad (5)$$

2차비리알결수와 열력학적호상작용파라미터사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$A_2 = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\rho_2^2 \tilde{V}_1} \quad (6)$$

여기서 ρ_2 는 중합체의 밀도(g/cm³), \tilde{V}_1 은 용매의 몰체적(cm³/mol)이다.

이와 같이 고유점도법에서는 식 (4)를 리용하여 θ 상태에서의 고유점도와 각이한 온도, 용매조건에서의 고유점도를 결정하여 2차비리알결수를 쉽게 구할수 있으며 이로부터 열력학적호상작용파라미터 χ 를 결정하여 용액의 열력학적안정성을 평가할수 있다.

2. 고유점도법에 의한 열력학적호상작용파라미터결정

1) θ 상태에서의 고유점도결정

비용매첨가법에 의한 θ 상태의 결정 실험에서는 공중합물용액에 비용매인 석유에테르를 첨가하면서 중합체가 앙금있는 림계상태를 결정하여 θ 상태용매조건을 확정하였다.

자석교반기가 설치된 비커에 5mL의 중합체용액을 첨가한 다음 마이크로피페트로 석유에테르를 첨가하면서 흐림도계(《T-3》)로 흐림도를 측정하여 비용매첨가량을 결정하였다. 결정된 비용매첨가량은 0.23g/dL의 공중합물용액 5mL에 대하여 석유에테르 3.6mL였다.

θ 상태의 고유점도결정 θ 상태용매조건을 찾는데 기초하여 고유점도를 결정하였다. 이때 θ 상태용매로 용액을 점차 희석하여 용액의 농도를 변화시킨다. θ 상태에서 비닐메틸에테르-말레인산무수물공중합물용액의 $\eta_{sp}/C-C$ 관계는 그림 1과 같다.

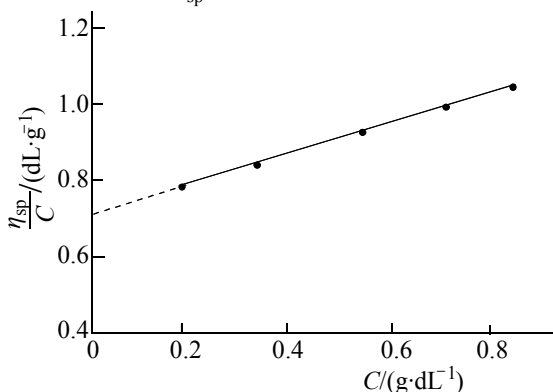


그림 1. 비닐메틸에테르-말레인산무수물공중합물용액의 $\eta_{sp}/C-C$ 관계

그림 1의 $\eta_{sp}/C-C$ 관계 그래프로부터 얻은 θ 상태의 고유점도는 0.672dL/g이다.

2) 열력학적호상작용파라미터결정

중합체의 밀도를 부력법으로 결정한데 의하면 ρ_2 는 1.135g/cm^3 이다.

식 (4)로부터 계산한 A_2 값과 식 (6)으로부터 계산한 초산에틸용매에 대한 공중합물의 열력학적호상작용파라미터는 표 1과 같다.

표 1. 공중합물의 열력학적호상작용파라미터(고유점도법)

| $[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$ | $\bar{M}\cdot 10^{-5}$ | $\tilde{V}/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$ | χ | $A_2\cdot 10^5/(\text{dL}\cdot\text{mol}\cdot\text{g}^{-2})$ |
|--|------------------------|---|--------|--|
| 0.658 | 2.29 | 97.8 | 0.503 | -2.02 |

표 1로부터 초산에틸용매속에서 비닐메틸에테르-말레인산무수물공중합물의 열력학적호상작용파라미터(χ)는 0.5이상이라는것을 알수 있다.

3. 힐데브란드리론에 의한 열력학적호상작용파라미터결정

힐데브란드리론에 의하면 중합체-용매계에서 χ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\chi = \chi_h + \chi_s \quad (7)$$

$$\chi_h = \frac{\tilde{V}_1(\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (8)$$

여기서 χ_h , χ_s 는 각각 열력학적호상작용파라미터에 대한 엔탈피기여 및 엔트로피기여값이고 δ_1 , δ_2 는 초산에틸용매와 비닐메틸에테르-말레인산무수물공중합물의 용해도파라미터들이다. χ_s 는 대체로 0.34의 값을 가진다. 공중합물의 용해도파라미터를 원자단기여법으로 계산하고 실험적으로 결정하여 대비고찰하였으며 그로부터 열력학적호상작용파라미터를 구하였다.

구성성분의 용해도파라미터와 반 데르 왈스체적몹(ϕ_1^*)으로부터 중합체-용매계의 용해도파라미터(δ)는 다음과 같이 계산할수 있다.

$$\delta = \sqrt{\delta_1^2 \phi_1^* + (1 - \phi_1^*) \delta_2^2} \quad (9)$$

$$\phi_1^* = \frac{x_1 \left(\sum_i \tilde{V}_i \right)_1}{x_1 \left(\sum_i \tilde{V}_i \right)_1 + (1 - x_1) \left(\sum_i \tilde{V}_i \right)_2} \quad (10)$$

여기서 \tilde{V}_i 는 구조단위의 몰체적, x_1 은 공중합물에서 단량체 1의 조성을 나타낸다.

혼합용매인 경우 용해도파라미터와 몰체적은 다음과 같이 결정할수 있다.

$$\tilde{V}_m = \tilde{V}_1 \cdot \tilde{V}_2 / (\Phi_1 \tilde{V}_2 + \Phi_2 \tilde{V}_1) \quad (11)$$

$$\delta_m = \Phi_1 \delta'_1 + \Phi_2 \delta'_2 \quad (12)$$

여기서 \tilde{V}_m , δ_m 은 혼합용매의 몰체적과 용해도파라미터, \tilde{V}_1 , \tilde{V}_2 , Φ_1 , Φ_2 , δ'_1 , δ'_2 는 용매 1과 용매 2의 몰체적, 체적분률, 용해도파라미터들이다.

실험적으로 공중합물의 용해도파라미터를 결정하기 위하여 아세톤-증류수혼합용매속에서 용매의 δ_1 에 따르는(40°C에서) 고유점도변화를 고찰하였다.(그림 2)

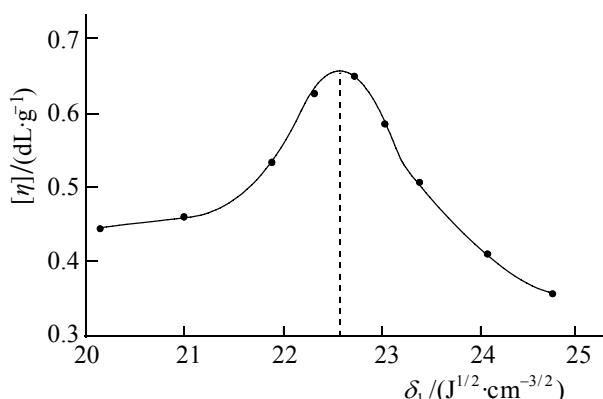


그림 2. 용매의 δ_1 에 따르는 고유점도변화

그림 2에서 극대점으로부터 얻은 비닐메틸에테르—말레인산무수물공중합물의 용해도 파라미터는 $22.6 (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$ 이었다. 이로부터 식 (7)에 의하여 공중합물의 열력학적호상 작용파라미터를 결정하면 표 2와 같다.

표 2. 공중합물의 열력학적호상작용파라미터(힐데브란드리온)

| $\delta_2 / (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$ | | $\delta_1 / (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$ | χ |
|--|------|--|--------|
| 계산값 | 실험값 | | |
| 23.7 | 22.6 | 18.6 | 0.941 |

표 2에서 보는바와 같이 공중합물의 용해도파라미터값은 실험값과 계산값의 차이가 그리 크지 않으며 초산에틸용매속에서 비닐메틸에테르—말레인산무수물공중합물의 열력학적호상작용파라미터는 0.5보다 큰 값을 나타냈다.

표 1과 2를 종합하여보면 초산에틸용매속에서 비닐메틸에테르—말레인산무수물공중합물의 열력학적호상작용파라미터들은 모두 0.5이상으로서 용액안정성이 나쁘며 따라서 공중합반응과정에 생성물이 알갱이상태로 얻어진다는것을 알수 있다.

맺는 말

비닐메틸에테르—말레인산무수물공중합물의 열력학적호상작용파라미터를 결정하여 초산에틸용매속에서의 열력학적안정성을 평가하였다. 비닐메틸에테르—말레인산무수물공중합물의 θ 상태에서의 고유점도는 $0.672 dL/g$, 용해도파라미터는 $22.6 (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$ 이며 열력학적호상작용파라미터는 0.5이상으로서 공중합반응과정에 알갱이상태로 얻어질 가능성이 크다는것을 확증하였다.

참고 문헌

- [1] Yong Chen et al.; *Macromolecules*, **48**, 346, 2015.
- [2] William Michael; *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **124**, 484, 2016.
- [3] J. Pionteck et al.; *Journal of Macromolecular Science B*, **51**, 1, 1, 2012.
- [4] A. Striolo et al.; *Polymer*, **42**, 10, 4773, 2001.

Determination of Thermodynamical Interaction Parameter of Vinyl Methyl Ether–Maleic Anhydride Copolymer

Yun Kwang Hyok

We determined the thermodynamical interaction parameter of vinyl methyl ether–maleic anhydride copolymer in the solvent of ethyl acetate. The value of the thermodynamical interaction parameter is more than 0.5, the stability of solution is bad, and consequently the product is obtained as the grain state during the process of copolymerization.

Keywords: copolymer, thermodynamics, interaction parameter