

초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계공중합물의 분자량결정

윤 광 혁

생산공정이 더욱 정보화, 자동화되고 최신과학기술에 기초하여 모든 부문이 비약적으로 발전하고있는 오늘의 현실은 효능높은 접착재료들을 다양하게 연구개발할것을 절실히 요구하고있다. 아크릴계공중합물들은 그것이 가지고있는 여러가지 우수한 특성으로 하여 많은 분야들에서 리용되고있으며 여기서 공중합물의 분자량은 그 응용특성을 결정하는 매우 중요한 지표의 하나로 되고있다.[1-3]

우리는 가구용접착제로서 리용되는 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계공중합물의 분자량을 엽힘점도법으로 결정하였다.

실 험 방 법

고형분함량이 44.2질량%인 3성분계공중합물의 건조피막재료를 *n*-부타놀용매에 용해시키고 선행연구[4]의 방법대로 30℃의 온도에서 우벨로드형점도계를 리용하여 각이한 농도에 따르는 환산점도를 얻고 고유점도와 림계농도를 결정하여 공중합물의 분자량을 계산하였다.

실험결과 및 해석

3성분계공중합물용액에서의 고유점도결정 고분자사슬은 용매에 따라 그 퍼짐특성이 달라지므로 용액의 점도에 영향을 미치게 된다. 그러므로 고분자사슬의 구조와 용매와의 호상작용특성에 의하여 용매속에서의 사슬의 모양이 달라지며 이것은 점도변화로서 나타나게 된다.

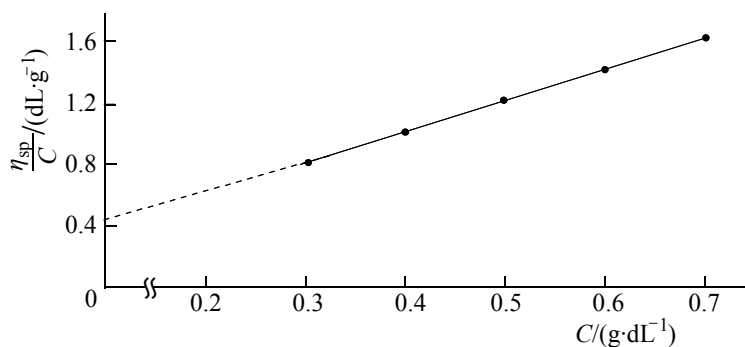


그림 1. 3성분계 공중합물용액의 농도에 따르는 환산점도변화

3성분계공중합물용액(n -부타놀용매에 푼것)의 농도에 따르는 환산점도변화를 보면 그림 1과 같다. 여기서 η_{sp} 는 비점도이다.

그림 1에서 보는바와 같이 3성분계공중합물용액의 농도가 증가하는데 따라 환산점도는 직선적으로 증가한다. η_{sp}/C 와 C 사이의 관계그래프에서 농도를 령으로 외삽하여 고유점도를 결정한데 의하면(30°C 에서) 0.472dL/g 이었다.

엷힘점도법에 의한 3성분계공중합물의 분자량결정 고유점도법칙에 의하면 고유점도와 분자량사이에는 $[\eta]=KM^{\alpha}$ 관계가 있다. 여기서 $[\eta]$ 는 고유점도, M 은 분자량, K 와 α 는 고분자와 용매의 류형과 온도에 의존하는 상수이다. 이때 $\lg K$ 와 α 사이에는 다음의 선형관계가 성립한다.

$$\lg K = \lg K_{\theta} - B(\alpha - 0.5) \quad (1)$$

여기서 K_{θ} 는 θ 상태에서의 물고유점도상수이고 B 는 상수로서 유연사슬의 경우에는 3.5 ± 0.3 , 중정도유연사슬의 경우에는 3.8 ± 0.25 , 강직사슬의 경우에는 4.0 ± 0.2 이다.

초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산의 3성분계공중합물사슬은 중정도유연사슬이라고 가정하고 계산하였다. 한편 엷힘점도법칙에 의하면 주어진 중합물림계농도 C^* 과 고유점도 $[\eta]$ 와의 적 $[\eta] \cdot C^*$ 은 주어진 중합체-용매계에 대하여 일정한 상수로서 α 와 다음의 관계에 있다.

$$[\eta] \times C^* = 1.517\alpha^{-1.25} \quad (2)$$

여기로부터 3성분계공중합물용액의 림계농도를 결정하여 공중합물의 분자량을 구하였다. $\lg \eta_{sp} - \lg C$ 사이의 관계곡선은 그림 2와 같다.

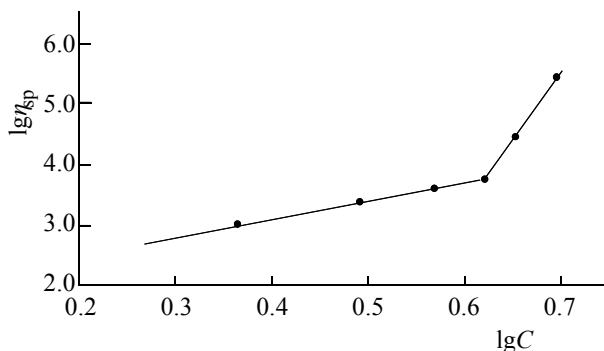


그림 2. $\lg \eta_{sp} - \lg C$ 사이의 관계곡선

그림 2에서 보는바와 같이 $\lg C$ 가 증가하는데 따라 $\lg \eta_{sp}$ 는 서서히 증가하다가 어떤 농도구간이상부터 급격히 증가하였다. 뭍은 용액과 짙은 용액사이에 존재하는 이 변곡점이 바로 고분자사슬들의 엷힘이 일어나는 구간이며 이때의 농도가 림계농도이다. 이 곡선으로부터 $\lg C^* = 0.629$ 라는것을 알수 있다.

θ 상태에서의 물고유점도상수는 물고유점도식을 리용하여 원자단기여법으로 계산하였다.

$$\tilde{K} = m_0 \sqrt{K_{\theta}} \quad (3)$$

$$\tilde{K} = \sum n_i \tilde{K}_i + 4.2z \quad (4)$$

여기서 m_0 은 구조단위분자량, \tilde{K} 는 물고유점도함수, \tilde{K}_i 는 원자단기여값, z 는 구조단위당 끌적원자의 수로서 비닐계에서는 2이고 디비닐계에서는 4이다.

초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계 공중합물구조단위에 있는 원자단들의 기여값들을 표 1에 주었다.

표 1. 원자단기여값

원자단	\tilde{K}_i	원자단	\tilde{K}_i
$-\text{CH}_2-$	2.35	$-\text{COO}$	9.0
$-\overset{ }{\text{CH}}-$	1.15	$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \end{array}$	0
$-\text{CH}_3$	3.55	$-\text{COOH}$	8.0

표 1에 기초하여 θ 상태의 물고유점도상수를 계산한데 의하면 $K_\theta = 7.61 \cdot 10^{-4} \text{ dL/g}$ 이다.

고유점도와 림계농도로부터 α 를 구하고 식 (2)로부터 K 를 결정하여 공중합물의 분자량을 계산하였다.(표 2)

표 2. 3성분계공중합물의 계산된 지표들과 분자량

$C^*/(\text{g} \cdot \text{dL}^{-1})$	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	K	α	\overline{M}_v
4.261	0.472	68.9	0.798	$6.405 \cdot 10^4$

표 2에서 보는바와 같이 3성분계 공중합물의 분자량은 $6.405 \cdot 10^4$ 정도이다.

맺는 말

고형분함량이 44.2질량%인 초산비닐-아크릴산메틸-메타크릴산 3성분계 공중합물의 분자량을 얽힘점도법으로 결정하였다. 결과 고유점도는 0.472 dL/g , 3성분계 공중합물의 분자량은 $6.405 \cdot 10^4$ 정도이다.

참고 문헌

- [1] M. S. Lord 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.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Determination of Molecular Weight of Vinyl Acetate-Methyl Acrylate-Methacrylic Acid Three Components Copolymer

Yun Kwang Hyok

We determined the molecular weight of vinyl acetate-methyl acrylate-methacrylic acid three components copolymer by entanglement viscosity method. As the result, the intrinsic viscosity of copolymer is 0.472 dL/g and the molecular weight is $6.405 \cdot 10^4$.

Key words: copolymer, molecular weight