

薄層-FID 크로마토그래피에 의한 Styrene-Acrylonitrile 共重合體의 組成分布決定

閔 泰 益

亞洲工科大学 化學工學科

(1978년 3월 4일 접수)

Determination of Compositional Heterogeneity of Styrene-Acrylonitrile Copolymers by Thin Layer-FID Chromatography

Tae Ik Min

*Department of Chemical Engineering, Ajou Institute of
Technology, Suwon 170, Korea*

(Received March 4, 1978)

要約: 薄層-FID(flame ionization detector) 크로마토그래피에 의한 共重合體의 組成分布決定의 可能性을 證明하였다. 試料은 同一한 反應條件下에서 重合反應時間을 調節하여, 重合率을 다르게 製造하여 얻어진 styrene(ST)-acrylonitrile(AN) 共重合體가 使用되었다. 展開溶媒로서 tetrachloroethane(TCE)-tetrahydrofuran(THF)系를 使用하여 溶媒濃度變化展開法에 依해 展開하여 分離가 잘 이루어졌다. 이와같은 過程을 通하여 ST-AN 共重合體의 組成分布曲線을 決定했으며, 그 結果는 重合率은 組成의 不均一性에 影響을 준다는 期待와 잘 一致하였다.

Abstract: The feasibility of determining the compositional heterogeneity of copolymers by thin layer-FID chromatography has been demonstrated. Styrene (ST)-acrylonitrile(AN) statistical copolymer products, which were prepared at different conversion of monomer to polymer, were employed as test samples.

Good separation was achieved by developing in a concentration gradient, using the system of tetrachloroethane-tetrahydrofuran. By this procedure, the composition distribution curves of ST-AN copolymer products were determined. The result agreed well with what one can expect from the influence of conversion upon the compositional heterogeneity.

1. 緒 論

合成高分子物質은 一般의으로 重合度, 化學組成, 立體規則性, 其他 微細構造等으로 幅이 넓은 不均一性을 갖고 있기때문에 合成高分子의

性質은 統計的인 값으로 表示되고 있는데, 이와 같은 現象은 高分子物質의 一次構造를 充分히 알지 못하는 事實 때문이다.

今日, 高分子物質을 characterization 하기위한 測定器機는 많은 進歩를 하고 있다. 그 例로서

gel permeation chromatography(GPC)는 高分子物質을 分子의 크기에 따라 分離, 分楮하는데 便利한 方法으로 잘 利用되고 있다. 그러나 共重合體의 組成分布를 研究하는 데는 그다지 效果의이 못된다. 왜냐하면 共重合體試料의 組成에 다른 分別이 分子量分布의 영향을 받는 熱力學的의 必然性 때문에 單一結果를 얻을 수 없는 實情이다.

以上과 같은 狀況下에 共重合體의 組成分布를 決定하는 方法으로서 薄層크로마토그래피(TLC)를 導入하여 吸着分離機構를 適用하므로써 分子量과는 거의 關係없이 化學組成의 差異만으로 分離가 可能하다는 것이 報告되었다^{1,2,3}.

本 研究에서는 共重合體의 組成分布를 決定하는데 FID 法을 利用하여 TLC의 크로마토그램의 定量化를 試圖했다. 重合率이 다른 ST-AN 共重合體를 試料로 使用하여 얻어진 結果로부터 free-radical 共重合에서 豫測되는 重合率과 組成分布의 關係를 檢討하였다.

2. 實 驗

2.1. 試料 및 試藥

試料로 使用된 ST-AN random copolymers (WD-series)는 한 會社의 製品으로서 重合率을

Table I. Characteristics of Polymer Sample Employed

Sample ^{a)} code	Conv. of monomer to polymer(%)	Comp. ^{b)} ST mole %	M×10 ⁻⁴
PS 16		100	16.0
AS 50	2.6	49.4	22.0
AS 55	6.9	56.0	29.0
AS 60	8.3	61.0	24.0
AS 70	6.9	68.0	22.3
AS 80	3.4	80.4	18.5
WD 23-10	10	68.0	19.3
WD 28-10	12	56.0	38.3
WD 17-2	27	64.0	10.0
WD 29-10	50	64.0	78.0
WD 30-10	94	64.0	70.5

a) Data for AS-series are due to Wälchli et al.³, and those for WD-series were supplied by the experimental station of a company.

b) Styrene mole % determined by elementary analysis.

다르게 製造한 것이며, 이들 試料의 特性化值를 標準試料(AS-series)³의 特性化值和 함께 Table I에 나타내었다. 實驗에 使用된 試藥은 모두 特級品이며, 精製를 하지 않고 그대로 使用했다.

2.2. TLC 分離實驗

두가지 方法의 TLC 法에 依해 分離實驗을 하였다. 그 첫째는 크로마토그램의 定量化를 위한 典型的 TLC 法이다. 卽, gypsum binder를 含有하지 않은 silica gel; kieselgel H (E Merk AG, Darmstadt, FGR)를 吸着劑로 使用하여 silica gel 1(10g)에 對해서 물 2(20ml)를 添加하여 slurry를 만들고, 유리板위에 塗裝하여 薄層板을 만들었다. 이때 市販되고 있는 器具를 使用하여 두께를 0.25mm로 調整했다. Gel 相은 使用하기 前에 120°C에서 1時間以上 加熱하여 活性化 하였다. Microsyringe를 利用하여 polymer를 約 20μg 含有하는 stock solution을 薄層板의 밑면으로 부터 2 cm 위에 滴下하였다. Stock solution은 試料 polymer를 THF 溶媒에 0.5g/dl의 濃度로 만들었다. 薄層板을 數分 乾燥한後 展開溶媒가 들어있는 展開槽內에 設置하였다. 展開溶媒는 毛細管作用에 依해 gel層을 通하여 上昇한다. 溶媒의 先端이 밑면으로 부터 12cm의 거리에 올라갔을때 薄層板을 展開槽로부터 除去하여 室溫에서 乾燥하였다. 그다음에 틸알콜-물(容積比 1:1)의 thymol blue 포화용액을 薄層板에 噴霧하고, 계속해서 10 N-H₂SO₄ 水溶液을 噴霧하였다. Violet 色으로 發色된 部分은 polymer가 存在하고 있다는것을 直觀할 수 있다. 合成高分子物質에 TLC 法의 適用에 關한 詳細한 說明은 總說에 나와 있다^{4,5}.

둘째는 크로마토그램의 直接的인 定量化를 위해서 "thin layer-FID" 法을 高分子物質의 分離에 適用하였다⁶. 이 分離操作은 길이 148mm, 直徑 0.90mm의 石英棒의 表面에 75μm의 두께로 silica gel이 塗裝된 棒上에서 하였다(Figure 1 參照). Microsyringe를 使用하여 polymer 2μg을 含有하는 stock solution을 石英棒의 끝에서 3 cm 떨어진 곳에 滴下한 다음에 溶媒가 들어있는 展開槽內에 棒을 設置하였다. 展開完了後

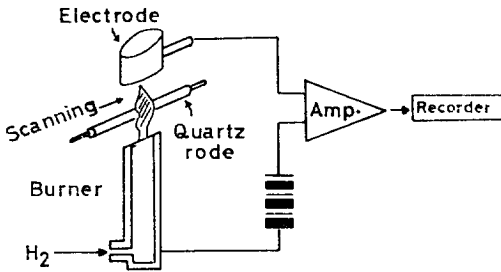


Figure 1. Block diagram of an FID apparatus (Iatron Thinchromograph model TFG-10).

크로마토板과 마찬가지로 展開溶媒를 揮發시킨 後 石英棒을 FID가 裝置된 器機(Iatron Thinchromograph model TFG-10, Iatron Co., Ltd., Tokyo, Japan)에서 scanning 하였다.

一般的으로 polymer의 成分이 다르면 FID-response는 다른 값을 나타낸다. 그래서 本 研究에서는 두 種類의 homopolymer 卽, PAN와 PST에 對해 FID-response의 差異를 試驗하였다. 結果를 Figure 2에 나타내었다. Figure에서 보는바와 같이 두 成分 polymer의 量과 response 사이의 關係는 모두 같은 結果를 가져 왔다. 이 結果로부터 FID-response는 本 研究에 使用된 共重合體試料에 對해서 組成의 差異에는 無關係하다는 것을 證明하여 준다.

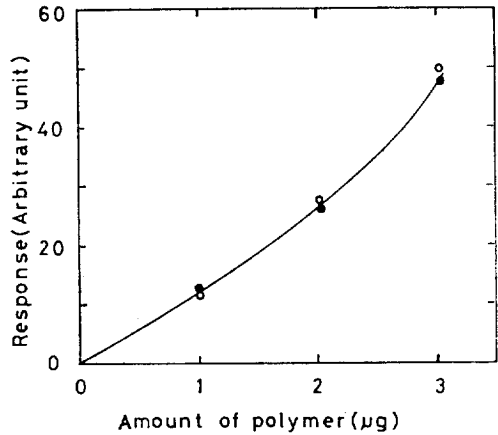


Figure 2. The relation between the FID-response and sample amount obtained for conventional homopolystyrene (●) and homopolyacrylonitrile (○).

3. 結果 및 考察

3.1. 展開溶媒의 選定

TLC 分離實驗에 適合한 展開溶媒를 選定하기 위해서 分子量은 거의 같으면서 化學組成이 다른 3種의 polymer, 卽 AS-50, AS-80, PS-16 (Table I 參照)에 對해 單一溶媒를 가지고 典型的 TLC法을 適用하였다.

分離結果를 Table II에 整理하였다. Table에

Table II. Results of TLC Developments with Single Solvents

Developer	ϵ^0 a)	Dielectric constant	Solubility parameter	R_f		
				AS 50	AS 80	PS 16
Benzene	0.32	2.3	9.2	0 ⁿ b)	0 ^u c)	1
Chloroform	0.40	4.8	9.3	0 ⁿ	0.7	1
TCE	?	8.2	9.7	0	0.2	1
THF	0.45	7.4	9.1	1	1	1
Dioxane	0.56	2.2	10.0	1	1	1
Ethyl acetate	0.58	18.5	9.3	1	1	1
Amyl chloride	0.61	6.6	8.3	0 ⁿ	0	0 ^u
MeOH	0.95	32.6	14.3	0 ⁿ	0 ⁿ	0 ⁿ

a) Solvent strength parameter ϵ^0 values for alumina are relative to solvent pentane, for which ϵ^0 is defined equal to zero (see Ref. 9).

b) "0ⁿ" means that $R_f=0$ because the sample is insoluble in this solvent.

c) "0^u" means tailing upward from the starting point.

서 볼수 있는 바와같이 TCE 용매에 의해 PS-16 및 AS-80은 각각 $R_f=1$, $R_f=0.2$ 로出發點으로부터移動되었으나 AS-50만은出發點에서移動되지 않고停止되었다. 反面에, ethyl acetate, THF, dioxane 용매系에서는 3種의 polymer가 모두 용매先端까지移動하였다. 이들 용매中에서 THF 용매의 경우가 tailing 효과가 가장 적게 나타났다. 그래서 용매濃度變化에 의한 TLC 展開法에 있어 TCE+THF 兩용매系가 ST-AN 共重合體의 組成別 分離目的에 適合할 것으로 判斷하였다.

3.2. FID 法에 의한 크로마토그램의 定量結果

前項(3.1)에서 說明한 용매의 選定으로부터 展開條件를 檢討한 結果 TCE에 對해서 THF의 比를 2:1(容積比)로 하고, THF를 二次용매로 하여 展開途中 연속적으로 添加하는 展開용매濃度變化法을 適用하여 共重合體의 組成의 差에 의한 分離가 達成되었다. 組成이 다른 標準試料(AS-series)에 對한 R_f 를 FID-response의 頂點으로부터 評價하여 R_f 와 組成의 關係 即 檢量線을 作成하였다. 한 例를 Figure 3에 나타냈다.

石英棒上에서 展開結果 出發點으로부터 tailing 現象이 나타남을 發見하였다. Tailing 現象은 二次용매를 展開進行中 연속적으로 添加하면서 展開하므로 피할수 없는 일이나 市販되고 있는 石英棒의 길이가 約 150mm로 실제 展開가 可能

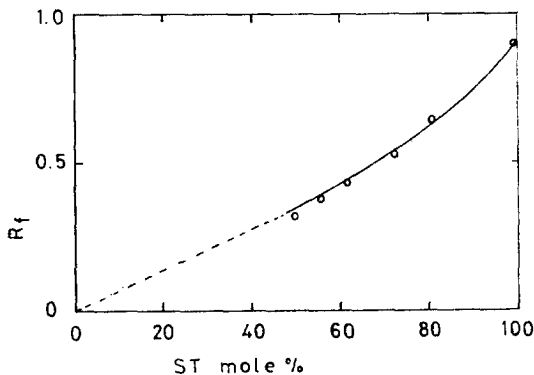


Figure 3. An example for the composition dependence of R_f found for ST-AN copolymer samples.

한 범위는 100mm를 넘지 못하므로 이 點이 改良되어야 할 것임을 指摘해 둔다.

3.3. 組成分布曲線

前項(3.2)에서 說明한 바와같이 thin layer-FID 크로마토그래피에 있어 tailing 問題가 있으나 TLC 結果로부터 WD-series의 組成分布曲線을 求해 보았다. 組成分布曲線의 決定은 Inagaki 등¹에 依해 提案된 方法 即 各未知試料에 對해서 R_f 와 定해진 組成사이의 檢量線(Figure 3 參照)을 利用하여 決定했다. 結果를 Figure 4a~4e에 나타냈다.

各組成分布曲線은 雙節을 나타내고 있다. 雙節中에서 styrene 成分이 零인 부근에 있는 peak는 AN 成分을 大部分 含有하는 共重合體 또는 homo polyacrylonitrile 成分에 해당할런지 모른다. 이와같은 結果는 Teramachi 등⁷과 Wälchli 등³에 依해서도 實驗的으로 指摘되었다. 이러한 實驗結果는 styrene과 acrylonitrile의 反應性比(即 $r_1(ST)=0.3\sim0.4$, $r_2(AN)=0.02\sim0.04$)의 差가 심하기 때문이라고 推定할 수 있다.

다음은 TLC 法에 依해 求한 組成分布의 結果를 檢討하기 위해서, 共重合體試料의 元素分析 結果와 함께 Table III에 比較하였다. Table에

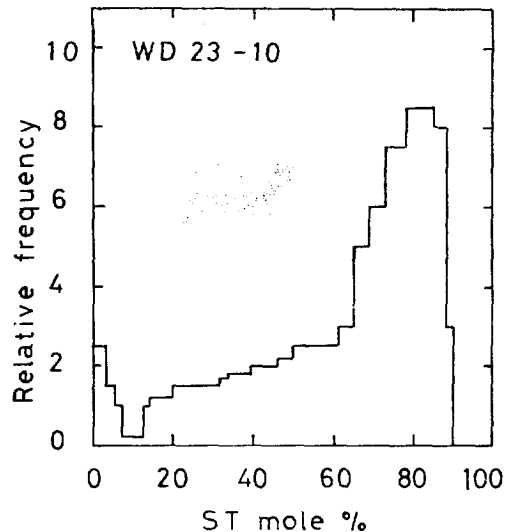


Figure 4-a. Compositional distribution curves(histograms) obtained by thin layer-FID chromatography: for WD 23-10.

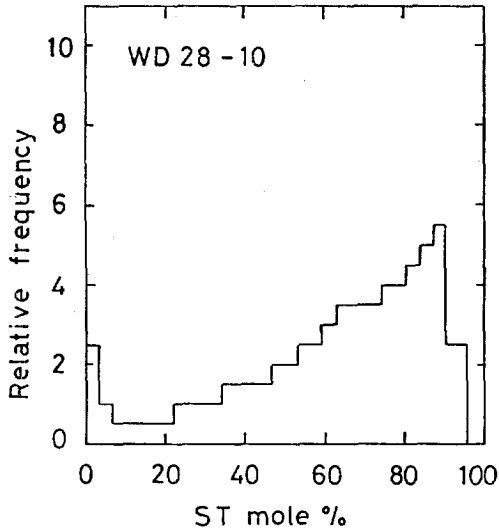


Figure 4-b. Compositional distribution curves (histograms) obtained by thin layer-FID chromatography: for WD 28-10.

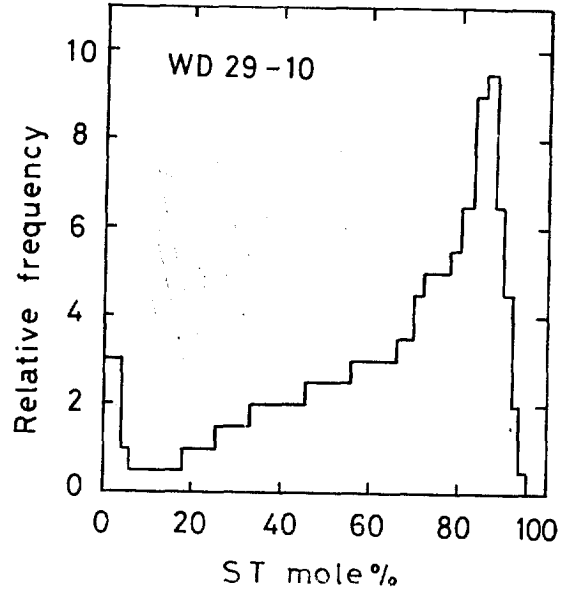


Figure 4-d. Compositional distribution curves (histograms) obtained by thin layer-FID chromatography: for 29-10.

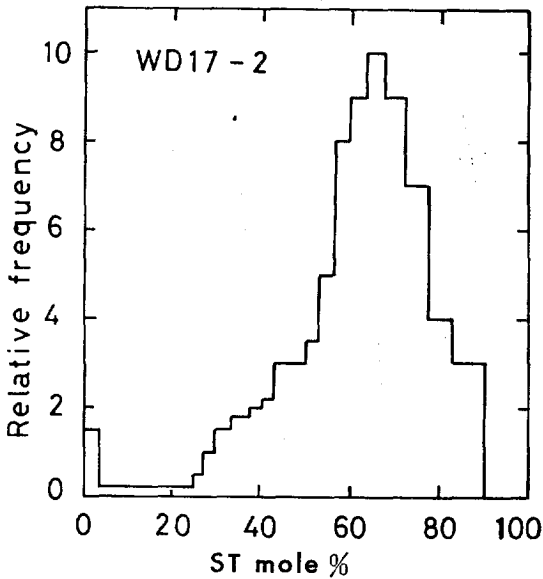


Figure 4-c. Compositional distribution curves (histograms) obtained by thin layer-FID chromatography: for WD 17-2.

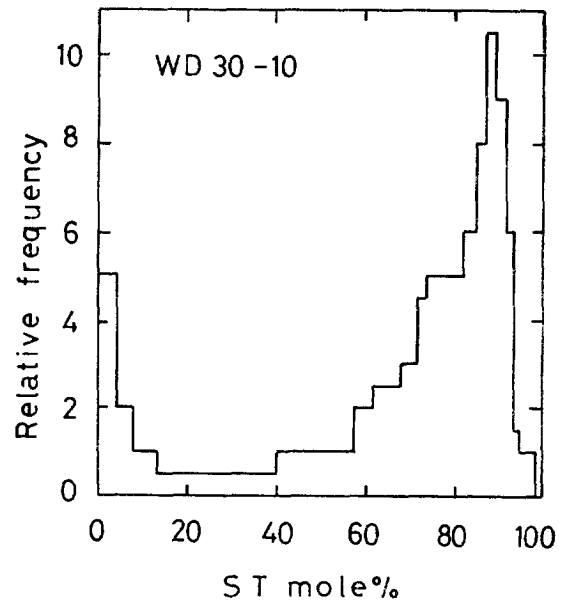


Figure 4-e. Compositional distribution curves (histograms) obtained by thin layer-FID chromatography: for 30-10.

서 볼 수 있는 바와 같이 꼭 一致하지는 않으나 共重合體의 不均一性의 決定이 매우 복잡하다는 點을 考慮할 때 큰 差異는 없다고 생각할 수 있다.

다음으로 關心을 가진 것은 組成의 不均一성과 試料을 製造할 때 重合率과의 사이에 어떠한 關係가 成立하는가를 檢討하였다. 이 目的을 위해

Table III. Average Composition Determined by TLC and Elementary Analysis

Sample code	Conv. Wt %	ST content (mole %)		U _{ST} ^{a)} (inmole %)	V _{ST} ^{b)}
		TLC	Elementary anal.		
WD 23-10	10	61	68	-8.7	0.64
WD 28-10	12	62	56	-7.1	0.70
WD 17- 2	27	62	64	-4.9	0.68
WD 29-10	50	65	64	-9.3	0.64
WD 30-10	94	65	64	-17.4	0.50

a) Measure for the compositional heterogeneity.
 b) Measure for the symmetry nature of distribution curve.

서 組成의 不均一性을 Cantow 와 Fuchs⁸가 提案한 式에 依해 解釋을 하였다. 卽

$$U_{ST} = A + B \quad (1)$$

$$A = \frac{\sum_i \Delta x_i^{(-)} f_i}{\sum_i f_i}$$

$$B = \frac{\sum_j \Delta x_j^{(+)} f_j}{\sum_j f_j}$$

그리고

$$V_{ST} = A/B \quad (2)$$

이다. 위의 式중에서 $\Delta x_i^{(-)} = x_i - \bar{x} (x_i < \bar{x})$, \bar{x} 와 x_i 는 各各 ST의 平均組成 및 i 成分의 ST 含有量이다. 또한 $\Delta x_j^{(+)} = x_j - \bar{x} (x_j > \bar{x})$ 이다. \sum_i 와 \sum_j 는 各各 \bar{x} 로부터 $x=0$ 까지 그리고 \bar{x} 로부터 $x=1$ 까지를 合計한 것이다. 그러므로 주어진 系가 均一系라면 (1)式에서 U_{ST}는 零에 接近할 것이며, (2)式은 分布曲線의 對稱性을 나타내는 式으로서 分布曲線이 對稱일때 V_{ST}는 1이 된다.

WD-series 試料에 對해 算出된 U_{ST} 및 V_{ST}의 값을 Table III의 우측에 整理하였다. 重合率이 10~50 Wt %인 試料에 對한 U_{ST}의 값은 거의 同一하게 平均하여 約 -8을 나타내지만 重合率이 94 Wt %인 試料 WD 30-10은 -17.4로서 -8보다 훨씬 큰 값을 나타낸다. 또한 試料 WD

30-10의 경우 V_{ST}는 U_{ST}와 對照的으로 다른 試料에 比하여 매우 작은 값을 나타내므로 이와 같은 結果는 結局 重合率이 높을때 組成分布曲線이 非對稱性이라는 것을 示唆해 준다.

이 結果는 radical 共重合反應에 있어서 重合率은 組成不均一性에 영향을 미칠 것으로 期待되는 點과 잘 一致하였다.

끝으로 本研究를 遂行함에 있어 여러가지로 協력을 하여주시고 논의에 응해주신 일본 京都大學 稻垣 博 教授와 宮本 武明 助教授께 深甚한 謝意를 表하는 바입니다.

인 용 문 헌

- 1) H. Inagaki, F. Kamiyama, and H. Matshuda, *Macromolecules*, **1**, 520 (1968).
- 2) B.G. Belenkii and E.S. Gankina, *J. Chromatog.*, **53**, 3 (1970).
- 3) J. Wälchli, T. Miyamoto, and H. Inagaki, to be published in *Polymer J.*
- 4) H. Inagaki, *Advances in Polymer Science*, **24**, 189 (1977).
- 5) H. Inagaki, "Thin Layer Chromatography" in *Fractionation of Synthetic Polymers*, L. H. Tung, Ed., Marcel Dekker, New York (1977).
- 6) T.I. Min, T. Miyamoto, and H. Inagaki, *Rubber Chemistry and Technology*, **50**, 63 (1977).
- 7) S. Teramachi and T. Fukao, *Polymer J.*, **6**, 532 (1974); S. Teramachi and H. Esaki, *Polymer J.*, **7**, 593 (1975).
- 8) H.J. Cantow and O. Fuchs, *Makromol. Chem.*, **83**, 244 (1965).
- 9) L.R. Snyder, "Principles of Adsorption Chemistry", Marcel Dekker, New York (1968).

社團 韓國高分子學會 理事會報告
法人

第 2 回

日 時：1977年 11月 2日(水)16:00~17:00

場 所：社團 韓國高分子學會 會議室
法人

參席者：成佐慶, 沈貞燮, 盧益三, 崔奎碩,
趙義煥, 崔浦錫, 洪性一, 張成俸,
金源澤, 金啓用

討議 및 決議事項

1. 慶北地部에서 選出한 支部長 李學沂 教授를 慶北地部 支部長으로 滿場一致로 承認함.
2. 新入會員 會費의 $\frac{1}{2}$ 을 支部經費로 充當하도록 滿場一致로 決議함.

第 3 回

日 時：1978年 1月 26日(水)15:00~17:00

參席者：成在慶, 沈貞燮, 金源澤, 鄭基現,
盧益三, 崔奎碩, 趙義煥, 洪性一,
張成俸, 金啓用

場 所：社團 韓國高分子學會 會議室
法人

I. 案件審議

1. 1977年度 社團法人 韓國高分子學會 事業 決算報告書를 本學會 事務理事 盧益三博士로부터 說明後 質議
2. 學會誌 發行回數變更件
3. 事務員 給料 引上件

4. 春季定期總會 開催件

II. 議決事項

1. 1977年度 社團法人 韓國高分子學會事業 決算報告書와 1978年度 事業計劃 및 豫算 改定案을 參席理事 全員 一致로 承認함
2. 學會誌 發行回數는 月刊에서 不定期(6~8卷/年)로 하되 年號와 番號外에 通卷으로 하기로 함
3. 事務員 給料를 昨年給料의 20~25% 引上하기로 함
4. 春季定期總會 및 學術研究發表會를 4月 末頃に 開催키로 함

第 4 回

日 時：1978年 4月 7日(金)14:00~16:00

參席者：成在慶, 沈貞燮, 盧益三, 金源澤,
鄭基現, 崔奎碩, 洪性一, 張成俸,
金啓用

場 所：社團 韓國高分子學會 會議室
法人

I. 案件審議

1. 學會事業擴大로 因한 人員不足으로 追加

理事選出件

2. 定期總會에서 特別講演者 講演料件

II. 議決事項

1. 金殷泳博士와 陳政一博士를 理事로 選出키로 參席理事 全員一致로 承認함
2. 講演料는 壹萬원으로 함

社團 韓國高分子學會 1978年度 春季定期總會 會議錄
法人

日 時：1978年 4月 20日(木)11:30~12:00

場 所：國立工業試驗院 연우회관

參席者：120餘名

定期總會

1. 開會
2. 國民儀禮

3. 開會辭：成在慶會長
4. 會務報告 및 決算報告
1977年度 社團法人 韓國高分子學會 事業
決算報告와 1978年度 事業計劃 및 豫算改
定案을 盧益三 專務理事가報告한 後 成
在慶會長 司會로 質疑
5. 1977年度 本學會 會計決算을 承認함
6. 1978年度 事業計劃 및 豫算案通過

- 1978年度 事業計劃 및 豫算案을 參席會員
萬場一致로 承認함
7. 理事選出
本學會追加理事로 金殷泳博士와 陳政一博
士를 參席會員一致로 認準함
8. 其他討議
9. 閉會

會 員 動 靜

第2卷 3號誌부터는 會員여러분의 消息을
전하여 드리겠습니다. 會員여러분 주위의 消息
과 變更된 事項이 있으면 學會事務室로 連絡하
여 주시면 감사하겠습니다.

성좌경 회장과 노익삼 전무이사께서 5월23일
부터 5월30일까지 일본 고분자학회 연구발표차
참석하고 귀국.

화학연구소가 서울에서 충남 대덕군 탄동면 장
동리 100(우·번 : 300-32)으로 이전.

한만정 송원산업에서 아주공대 화학공학과장으
로 전임

남상빈 럭키주식회사 상무에서 동사 전무로 승

진
임승순 일본 동경공업대학에서 학위를 받고 귀
국하여 4월부터 화학연구소에 취임
김은영 (한국과기연) 4월 28일부터 5월28일까
지 이태리 베니스에서 석조문화제보존
세미나에 참석하고 귀국
이덕원 원자력연구소에서 한국과학기술연구소
합성수지연구실로 전임.
김성철 한국과학기술연구소 합성수지연구실에
서 동연구소 고분자 재료 연구실장으로
승진

會 員 에 게 알 립

Chemical Abstracts에 폴리머 명칭

고분자학회(폴리머)에 실린 총설 및 보문의 초록이 Chemical Abstracts에 실리고 있습니다. Che-
mical Abstracts에 “폴리머”지의 명칭이 “Pollimo”로 나오고 있음을 알려드립니다.

1978年度 春季
定期總會 및 學術
研究論文發表會

.....本學會의 第三回定期總會 및 學術研究論.....
.....文 發表會가 서울의 國立工業試驗院.....
.....에서 150여명의 會員이 參席한.....
.....가운데 4月 20日 10時~17.....
.....時까지 特別講演 2編.....
.....과 學術論文 9編.....
.....이 發表되었.....
.....다. 第三回 定期.....
.....總會의 場所제공과 많.....
.....은 協調를 하여 주신 國立.....
.....工業試驗院에게 심심한 感謝드.....
.....리며 總會끝까지 論文發表와 討論.....
.....에 參席하신 會員들에게 感謝드린다.

1. 總會順序

1. 開會
2. 國民儀禮
3. 開會辭
4. 會務報告
5. 1977年 決算報告
6. 任員選出
7. 其他討議
8. 閉會

2. 懇親會

日 時：1978年 4月20日(木) 午後 6時
場 所：國立工業試驗院休憩室
參席者數：50여名
後 援：國立工業試驗院



成佐慶 會長의 開會辭

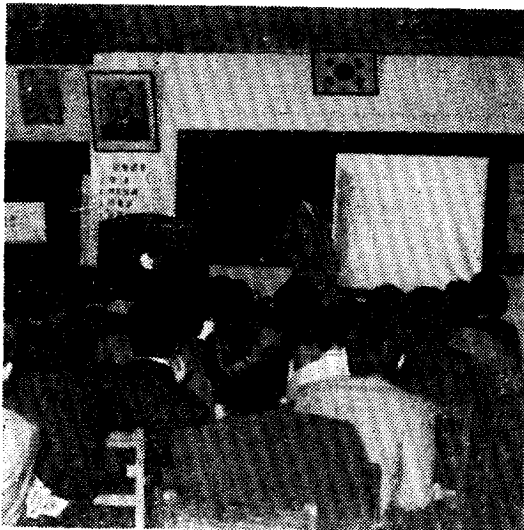
總會, 學術論文發表光景



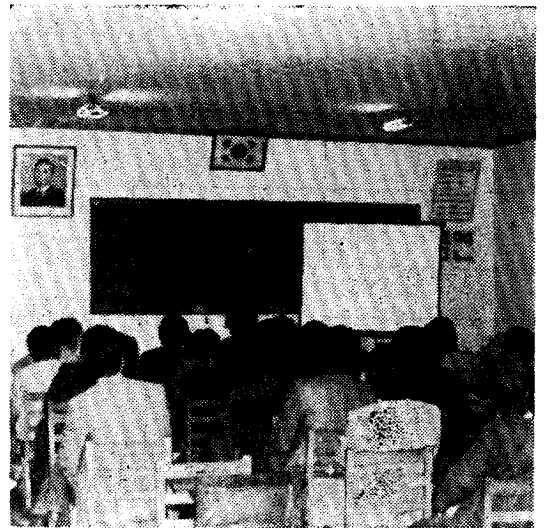
盧益三專務理事의 會務報告 및 1977年度 決算報告



學術研究論文發表會를 傾聽하는 會員들



金祐植會員의 特別講演



學術論文을 發表하는 安光德會員

春季定期總會日程 및 研究發表論文抄錄

日 程 表

時 間	行 事	
9:30~10:00	登 錄	
10:00~10:40	特別講演	(특1) 폴리비닐알코올의 branch 定量 慶北大 金 祐 植
10:40~11:20	特別講演	(특2) Membrane 의 工業적응용 KIST 金 殷 泳
11:30~12:00	總 會	
12:00~14:00	點 心	
14:00~17:00	學 術 研 究 論 文 發 表	
18:00~	懇 親 會	

學 術 研 究 論 文 發 表 時 間 表

○發 表 者

時 間	學 術 研 究 論 文 題 目	座 長
14:00~14:20	(연 1) Some New Aspects of Graft Copolymerization (1)	김진이 우홍수 식기민 아주 공대 ○민 태 익 Kyoto University H. Inagaki
14:20~14:40	(연 2) Anionic Polymerization of 1,1-Disubstituted 2-Vinylcyclopropanes	한국과학원 조의환 ○안 광 덕
14:40~15:00	(연 3) Thiol-Terminated Polyethylene Glycol: Synthesis of Polyethylene Glycol/Polyacrylonitrile Block Copolymers	한국과학원 조의환 ○장 석 규
15:00~15:20	(연 4) Polymerization of Vinyl Monomers on the Clay Surface (II)	○정 광 춘
15:20~15:40	(연 5) 유기용매중의 Mercaptan의 흡착제거에 관한 연구	부산대 공대 ○김서 부 길 은 덕
15:40~16:00	(연 6) Hydrophilic Polymer Membranes Containing Carboxylic Groups	한국과기연 김 은 영
16:00~16:20	(연 7) 高分子複合材料의 接着強度에 關한 研究 (V)	한양대 공대 김원택 ○김 상 욱
16:20~16:40	(연 8) Phosphorylation of Atactic Polypropylene	송전대 ○이수민 고려대 진 정 일
16:40~17:00	(연 9) Corona 放電에 의한 Graft 重合에 關한 研究	인하대 노윤익 ○윤 치 삼

特別講演抄錄

폴리비닐알코올의 branch 定量

慶北大 工大 金 祐 植

高分子物質의 branch는 高分子物質의 物性에 큰 影響을 주며, branch量의 確認은 物性의 解釋에 도움을 준다. 특히 branch가 重要한 高分子物質 中の 하나는 폴리초산비닐이다.

폴리초산비닐의 加水分解되지 않는 長鎖 branch에 해당하는 폴리비닐 알코올의 長鎖 branch는 폴리초산비닐의 加水分解되는 長鎖 branch에 비해 훨씬 적은것으로 알려져 있었으나, 最近 branch量을 graft率로 測定한 速度論的 研究의 報告에 依하면 적지 않은 것으로 나타났다.

폴리비닐알코올의 長鎖 branch 量에 對한 速度論的 研究의 結果와 比較를 위해 再아세틸화된 폴리초산비닐의 極限粘度和 gelpermeation chromatogram을 測定해서 倉田의 方法에 依해 폴리비닐알코올의 長鎖 branch를 定量하였다. 單位分子量에 對한 平均 branch 數(λ_3)는 60°C에서 重合된 폴리초산비닐에서 얻어지는 폴리비닐알코올에 對해 10^{-6} ~ 10^{-5} 로 觀測되었다. 重合率의 增加에 따른 λ_3 의 傾向은 速度論的 研究에서 提案된 速度式에서 豫測되는 λ_3 의 傾向과 一致하였다.

最近 短鎖 branch를 가지는 model 폴리비닐알코올을 合成하고 model 化合物의 NMR에 依한 폴리비닐알코올의 短鎖 branch를 定量한 報告에 依하면, 短鎖 branch가 單量體 單位 相當 0.1~0.2몰%인 것으로 알려졌다.

Membrane의 工業적 응용

한국과학기술원 김 은 영

Membrane은 그 화학구조에 따라 일반적으로 이온교환막과 비이온계 막으로 구분된다. 이온교환막은 다시 음양 및 강산성, 약산성등으로 구분되나 보통 술폰기나 제 4급 암모늄염이 있는 막이 많이 쓰이고 있다. 비이온계 막으로는 cellulose acetate, regenerated cellulose, aromatic polyamide 등이 널리 이용되고 있으며 그 이외에 sulfonated PPO, PBI 등도 많이 검토되고 있다. 이온교환막은 주로 일본에서 많이 개발되었다. Electrodialysis process로서 오늘날 바닷물을 농축하여 소금을 얻는데 직접 이용될뿐 아니라 cheese whey의 처리, 펄프공장에서 pulping liquor의 처리등에 이용되기도 한다. 비이온계 막은 압력이 driving force가 되는 reverse osmosis나 ultrafiltration process에 이용된다. 이 process에서 발전된 응용분야를 보면 해수의 담수화, 우유가공, 식품가공, 제지공장의 용수처리, 공장 폐기물 처리등이 있다. 앞으로도 이 process의 응용분야는 더욱 많아질 것으로 사료된다. 비이온계 막의 또 다른 용도는 특히 인공신장분야로서 여기에는 주로 재생 셀룰로오스가 쓰이고 있다. 우수한 성능을 가진 새로운 막이 제조된다면 인공신장기의 성능도 훨씬 개량될 것이다.

學術研究論文抄錄

Some New Aspects of Graft Copolymerization (1)

아주공대 ○関 泰 益
Kyoto Univ. H. Inagaki

The effects of various experimental conditions on cellulose-styrene graft copolymerization made by mutual irradiation technique with γ -rays will be discussed pla-

cing particular emphasis on the true percent grafting determined by thin layer chromatography (TLC) technique. On the other hand, the molecular weights of

truly grafted side chains will be described. To this end, the hydrolysis-residues of the cellulose-styrene graft products, which were prepared by varying the components of liquid additives, were separated into each component by the preparative scale TLC techniques so as to evaluate their molecular weight.

Anionic Polymerization of

1, 1-Disubstituted 2-Vinylcyclopropanes

한국과학원 趙義煥
○安光德

1, 1-Dicyano-2-vinylcyclopropane (VCP-DCN) and ethyl-1-cyano-2-vinylcyclopropane-1-carboxylate (VCP-CEN) gave high molecular weight polymers in good conversion by sodium cyanide in N, N-dimethylformamide. VCP-DCN was polymerized anionically at 0°C and VCP-CEN at somewhat higher temperature, around 15°C. Poly(VCP-DCN) is soluble only in 95% concentrated sulfuric acid, and the measured inherent viscosity was up to 1 at the concentration of 0.1g/dl in 95% H₂SO₄ at 25°C. The chemical structure of these polymers were different from those of the polymers prepared radically. It appears that polymerization proceeded only by cyclopropane ring-opening without incorporation of vinyl substituent.

Thiol-Terminated Polyethylene Glycol : Synthesis of Polyethylene Glycol/Polyacrylonitrile Block Copolymers.

한국과학원 趙義煥
○張錫圭

Thiol-terminated polyethylene glycol was prepared and applied to the synthesis of polyethylene glycol/polyacrylonitrile block copolymers.

Polymerization of acrylonitrile in aqueous medium was carried out with potassium persulfate as an oxidizing agent and thiol-terminated polyethylene glycol as a macromeric reducing agent under various polymerization condition. The polymerization proceeded well even at 10°C.

Viscosity measurements indicated that the molecular weights of block copolymers were in the range of

30,000 and 50,000, and this copolymer showed more increased moisture regain than polyacrylonitrile homopolymer.

Polymerization of Vinyl Monomers on the Clay Surface (II)

한국과학원 조의환
○정광춘

점토에 개시제와 모노머를 흡착시켜 라디칼 중합하였다. 점토는 고령토, 벤토나이트, 활석, 규조토등을 사용하였으며, 라디칼 중합에 사용된 개시제로는 AIBN을 사용하거나 N, N-dimethylaniline 또는 N, N-dimethyltoluidine을 개시촉진제로 사용하고 BPO를 개시제로 사용했으며, 모노머는 methyl methacrylate, vinyl chloride, acrylonitrile(AN)을 사용하였다.

고령토 표면에서의 AN의 중합은 AN이 고령토 표면의 Lewis 산성에 다른 모노머보다도 더 큰 중합금지 작용을 받아 중합수율이 매우 적었다.

활석은 고령토보다 중합이 잘 일어났으며 규조토는 가장 중합이 잘 일어났으나 폴리머와의 결합력이 작아 용매에 대부분 추출되었다. 이와같은 점토들간의 비교 실험결과에 의하면 점토표면에서 비닐모노머를 중합시킬때 Lewis 산성도가 커지는데 비례해서 중합속도가 느려지거나 억제되었다.

유기용매중의 Mercaptan의 흡착 제거에 관한 연구

부산대 공대 ○김부웅
서길덕

본 연구는 석유제품류 속에 미량 불순물로서 존재하여 장치 부식 및 공기 오염등의 원인이 되는 mercaptan류의 흡착제에 의한 분리 제거에 관한 연구의 일환으로, n-propyl mercaptan의 benzene 용액에 macroreticular resin인 Amberlyst-15의 Cu⁺⁺형을 흡착제로 사용한 고정층 흡착실험을 행하여 breakthrough curve를 얻고 이를 해석하여 율속단계를 결정하였으며 아울러 계산된 mass transfer data를 근거로하여 유동 조건에 따른 overall resistance 및 여러 mass transfer 인자와의 상관관계를 조사하였다.

Hydrophilic Polymer Membranes Containing Carboxylic Groups

한국과학기술원 김은영

아크릴산, 메틸메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트와 하이드록시에틸 아크릴레이트 혹은 비닐피롤리돈으로 구성된 공중합체로부터 가교된 친수성 고분자막을 제조하였다. 막의 팽윤도는 모노머 혼합물중에 있는 친수성 모노머 함량에 따라 급격히 변하였다. 막의 water flux는 50 psi에서 측정하였을 때에 $0.9 \times 10^{-5} \sim 35.0 \times 10^{-8} \text{g/cm}^2 \text{sec}$ 범위로 공중합체 조성이나 제조과정에 따라 변하였다. 이 막으로부터 소금과 분자량 600까지 이르는 여러가지 에틸렌 글리콜 유도체를 사용하여 dialysis 시험을 하였다. 에틸렌 글리콜 유도체의 경우 막의 투과율(permeability coefficients)은 시판되고 있는 셀룰로오스계 막의 투과율과 대등하였다. 투과율은 permeant의 분자량이 증가할수록 급격히 감소하였다. 그러나 이 막은 특히 소금과 같은 이온화물질에 대하여는 시판되고 있는 셀룰로오스계 막보다 낮은 투과율을 나타내었다. 이는 일반적으로 이온교환막에서 논의되는 ionic exclusion mechanism에 기인한다고 사료된다.

高分子複合材料의 接着強度에 關한 研究(V) Contact angle effect

漢陽大 工大 金源澤
○金商郁

Composites의 強度를 左右하는 여러要因 가운데 matrix와 reinforcements를 接着시킬때 surface layer의 behavior를 살펴보기 위해 우선 polyethylene, polypropylene 등의 matrix와 glass, 그리고 몇종류의 coupling agent를 가지고 aging time, depth of the measurement plane 등의 function으로써 contact angle을 測定하고 그 關係를 考察하였다.

또한 前報에서 밝힌 strength value와 比較檢討한 結果 glass로 強化시킨 matrix의 경우 그 composites의 強

度를 支配하는 coupling agent의 效果는 matrix보다는 다소 glass에 많이 依存하고 있음을 推定할 수 있었다.

Phosphorylation of Atactic Polypropylene

고려대 진정일
송진대 ○이수민

Phosphorylation of atactic polypropylene (APP) was conducted by bubbling oxygen through the APP solution in phosphorus trichloride at room temperature. As the concentration of APP in the solution increased, the degree of phosphorylation as well as the amount of insoluble, probably cross-linked, product increased. As much as 8.7 Wt% of phosphorus could be incorporated in the final product when 5g of APP dissolved in 100ml PCl_3 was phosphorylated for 7 hours with a stream of oxygen of 110l/min. and the initial product was hydrolyzed to the corresponding acid form.

Phosphorylated APP could be quantitatively transformed into esters by reacting alcohols in the presence of tertiary amines. Esterified products showed better solubility in organic solvents than the starting material. Identification of products was performed by elemental and spectroscopic analyses.

Corona放電에 의한 Graft 重合에 關한 研究

仁荷大 盧益三
○尹致薰

Polypropylene film에 對해 空氣中에서 Corona 放電處理를 한後 acrylonitrile 및 methyl methacrylate monomer를 graft 重合시켰다.

Polypropylene film에 Corona 放電處理를 할때 film 表面에 hydroperoxide가 生成됨을 알수 있었고 放電時間이 增加함에 따라 그 濃도가 增加하는데 hydroperoxide의 對數濃도와 Corona 放電時와는 직선적인 關係가 成立됨을 확인하였으며 따라서 放電時間이 增加함에 따라 graft 收率도 增加하였다.

1977년도 사업 실적

(ㄱ) 간행물 발간 배포

간행물명	기간	발행회수	발행부수	면수
폴리머	77년 1월부터 77년 12월까지	6회	매회 1500부	291면

(ㄴ) 행사

행사명	회수	일시	비고
총회 및 학술 발표회	2회	5월 6일— 5월 7일	특별강연 : 2건 초청강연 : 3건 학술논문발표 : 14건
		10월 21일—10월 22일	특별강연 : 3건 학술논문발표 : 18건
기술세미나	2회	7월 29일	열분석에 관하여
		11월 29일	G C에 관하여
학술강연회	4회	9월 12일	스웨덴 왕립공대 Rånby교수
		9월 15일	국제순수 및 응용 화학회장 Smets 교수
		9월 16일	노벨수상자 Flory교수
		12월 15일	영국 리버풀대학 Bamford교수

1977년도 대차대조표 (1977. 12. 31. 현재)

사단법인 한국 고분자학회

단위 : 원

(가) 자산

1. 유동자산

1) 현금

2) 보통예금

3) 유가증권

유동자산계

2. 고정자산

1) 비품

2) 전화가입권

고정자산계

자산총계

156, 243
1, 480, 000
12, 000

1, 648, 243

370, 870
250, 000

620, 870

2, 269, 113

(나) 부 채		<u>0</u>
(다) 자 본		
1. 자본금(종신회비 기금)		1,067,000
2. 잉여금		
1) 이월이익 잉여금	0	
2) 당기순이익	<u>1,202,113</u>	
잉여금계		<u>1,202,113</u>
자본총계		<u>2,269,113</u>
부채및 자본총계		<u>2,269,113</u>

1977년도 손익계산서 (1976. 10. 6—1977. 12. 31)

사단법인 한국 고분자학회

단위 : 원

1. 운영수입		
1) 회비수입	2,159,000	
2) 회지간행수입	<u>1,415,169</u>	
운영수입계		3,574,169
2. 운영비용		
1) 행사비	582,610	
2) 회지간행비	2,113,036	
3) 일반관리비	<u>2,342,563</u>	
운영비용계		<u>5,038,209</u>
3. 운영손실		1,464,040
4. 운영의 수입		
1) 찬조금수입	2,420,000	
2) 잡수입	71,410	
3) 수입이자	<u>174,743</u>	
운영의 수입계		<u>2,662,153</u>
5. 당기순이익		<u>1,202,113</u>

學術 及 編輯委員會

學術委員長	崔奎碩		
編輯理事	趙義煥		
學術委員	白南哲	孟琦錫	朴完彬
	金鎮佑	李東宙	
編輯委員	陳政一	金聖喆	晉洪起
	鄭鎮喆	馬錫一	

Published by The
Polymer Society of Korea

Korea Plastics Building (Room No. 506)
146-2, Ssangrim-dong, Choong-ku
Seoul 100, Korea
Tel. 269-3860

〈非賣品〉

1978年 6月 1日 印刷
1978年 6月 1日 發行
폴리머 第2卷 第3號 通卷9號
發 行 社 團 韓 國 高 分 子 學 會
100
서울特別市 中區 雙林洞 146-2
韓國 프라스틱會館 506호
電話 (269)3860
組版, 印刷 株式會社 寶 晉 齋
