

共重合 反應性比 測定法

(Methods of Estimating Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization)

鄭 鎭 喆*

1. 緒 言

共重合 이론은 高分子化學 基礎理論의 重要한 部分을 占有하고 있을 뿐만 아니라 高分子工業에 미치는 影響은 실로 莫大하다. 우리나라에도 이미 大單位로 企業化돼 있는 ABS, PEP, MBS 또는 SBR 등의 汎用高分子로부터 수많은 種類의 接着劑, 塗料, 印刷잉크 등에 利用되는 特殊高分子에 이르기까지 共重合 基礎理論의 適用없이는 生産이 不可能한 共重合樹脂의 例는 수없이 많다. 이와같이 共重合樹脂가 單一重合體보다 種類面에서 훨씬 多樣한 理由는 여러가지 單位體를 섞어서 重合함으로써 單一重合體가 가지는 缺點을 補完하고 나아가 새로운 性質을 나타내는 高分子材料를 製造할 수 있는 基本的인 方法이기 때문이다.

共重合樹脂의 基本物性を 左右하는 要素에는 여러가지가 있으나 共重合體의 組成과 單位體構造의 分布 및 分子量은 그중에서도 가장 重要한 要素이다. 이 세가지 중에서 分子量에 關聯된 事項을 除外한 나머지 두가지 要素는 共重合反應에 參與하는 單位體들의 相對的인 反應性에 依해 決定된다. 따라서 單位體들의 共重合 反應性比를 正確히 測定하는 것은 共重合體의 物性調整과 合成에 가장 重要한 일이 된다.

共重合反應에 關한 simple kinetic은 이미 1940年代에 完成돼서, 1944년에는 Alfrey-Goldfinger¹와 Mayo-Lewis²에 依해 同時에 共重合 關係式이 誘導되었다. 그후로 이 微分方程式을 活用해서

反應性比를 測定할 수 있는 簡單한 方法들이 出現되었으며^{3,4}, 이런 方法들은 教科書에 이르기까지 널리 잘 알려져 있다. 그후로 이런 方法들에 對한 여러가지 根本的인 批判들이 加해졌으며 보다더 正確히 測定할 수 있는 方法들이 새로이 考案되었고 또 이들을 紹介하는 總說도 發表되었다^{4~8}. 그러나 이런 總說들은 너무 오래전에 씩어져서 淚落된 方法들이 있거나^{4~6}, 또는 새로운 方法을 發表하기 爲한 便誼에서^{7,8} 씩어진 短點이 없지 않다. 특히 디비닐 化合物과 모노비닐 單位體와의 共重合反應에 關해서는 전혀 取扱된 바가 없다.

여기에서는 먼저 共重合關係式에 對하여 간단한 討議를 加하고 지금까지 公表된 反應性比 測定法을 Tidwell-Mortimer⁵의 分類方法에 따라

- 1) 概略法 (Approximation Method)
- 2) 直線交叉法 (Intersection Method)
- 3) 直線法 (Linearization Method)
- 4) 曲線適正化法 (Curve-Fitting Method)

의 넷으로 나누어 各各의 利用法과 長短點을 比較檢討해 보려고 한다.

위에 分類된 네가지 方法중에서 概略法은 制限條件이 너무 많아 얻어진 값을 正確한 kinetic 研究에 活用하기는 어려우며 또 曲線適正化法은 數學的인 處理도 그리 單簡치 않으며 또한 電算機의 活用없이는 計算이 不可能하기 때문에, 여기서는 直線交叉法과 直線法에 重點을 두어 紹介와 討議를 하려고 한다.

2. 共重合 關係式

一般的으로 共重合이라 함은 두개 이상의 單位體를 混合하여 重合시키는 것을 말한다. 그리

* 韓國化學研究所 203 研究室 (Jin Chul Jung, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon.)

나 共重合 反應性比는 두개의 單位體만을 取扱하는 二元共重合의 경우에만 適用된다. 그 理由는 多元共重合 kinetic 이라고 할지라도 parameter 의 수효는 많아지나 根本的으로는 二元共重合 反應性比 만으로 모든 parameter 가 構成되어 있기 때문이다.

두개의 모노비닐 單位體를 混合시켜 重合시키는 二元共重合反應의 경우 重合體組成과 單位體 組成과의 關係는 다음과 같은 微分方程式인 共重合 關係式으로 表示된다^{1,2}.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (1)$$

여기서 M_1 과 M_2 는 各 單位體의 瞬間濃度이며, r_1 과 r_2 는 單位體 反應性比이다.

實際로 이 (1)式을 利用하여 수많은 共重合 反應性比가 測定되었다^{9,10}. 가장 一般的으로 쓰여졌던 測定法을 보면, 單位體 組성이 다른 몇 개의 單位體 混合物를 매우 낮은 收率까지 共重合시킨 뒤 重合體를 分離하고 또 精製, 乾燥시켜 重合體 組성을 一定한 方法으로 (大部分은 元素分析) 分析하고 重合開始前的 單位體 組成과 얻어진 重合體 組성을 (1)式의 變型인 Fineman-Ross式³이나 또는 Mayo-Lewis 方式으로² 處理하여 r 값을 求한다. 이와 같은 測定法으로 얻어진 結果들을 보면 同一한 共重合系에 對해서도 상당히 差異나는 경우가 많다. 이러한 原因은 共重合 메카니즘이 (1)式과 다르기 때문에 (1)式의 適用이 困難할 경우도 있고 實驗上의 誤差, 특히 共重合體 組成分析上의 誤差에 起因할 수도 있으며 資料處理時에 相互差異가 있을 수도 있기 때문이다.

一般的으로 (1)式은 가장 簡單한 共重合 메카니즘을 前提로^{1,2} 하기 때문에 反應메카니즘이 달라질 수도 있는 要素가 介在되면 (1)式의 適用은 不可能해진다. 그러한 例로서 penultimate 效果, 두 單位體間의 어떤 相互作用, 한 單位體의 他單位體에 對한 重合抑止作用 또는 두 비닐기의 相異한 反應性(한 單位體가 디비닐 化合物인 경우) 등을 들 수가 있다. 특히 두 單位體의 重合反應性이 크게 差異날 경우에는 (1)式의 誘導過程에서 前提되는 終지기 停止狀態의 原則이

適用되지 않으므로¹¹ 注意할 必要가 있다.

또 (1)式은 微分式이므로 重合收率이 매우 낮아야 된다. 특히 두 單位體의 混合物를 組成할 때, 한 單位體의 濃渡가 훨씬 큰 경우, 萬一 두 單位體 反應性比 값에 큰 差異가 난다면 더욱 重合率이 낮아야 된다. 重合率이 아주 낮은 경우에는 또 얻어지는 共重合體량이 적기 때문에 重合反應時나 重合體精製時에 小量의 不純物이 混入되면 큰 誤差를 招來할 수가 있다. 重合反應時에 微量의 酸素가 存在하면 이는 共重合體에 結合되므로 重合體 元素分析時 誤差의 原因이 되며, 共重合體 再沈澱에 依한 精製時는 올리고머가 消失될 憂慮가 있고 또 溶媒나 水分이 殘存할 수도 있는데, 이들도 誤差의 原因이 된다.

이와같은 微分式 適用의 難點을 避하기 爲해서는 積分式의 利用이 바람직하다²:

$$\log \frac{M_2}{M_2^0} = -\frac{r_2}{1-r_2} \log \left(\frac{M_2^0}{M_1^0} \cdot \frac{M_1}{M_2} \right) - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_2)(1-r_1)} \log \frac{(r_1-1) \frac{M_1}{M_2^0} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{M_1^0}{M_2^0} - r_2 + 1} \quad (2)$$

여기서 M_i^0 는 單位體의 初期濃度を 表示한다.

두 單位體 중에서 하나가 디비닐 化合物인 경우에는 (1)式이나 (2)式의 活用은 不可能하다. 디비닐 化合物은 그 共重合性에서 보아 다음과 같은 몇가지 形態로 나뉘어진다¹²:

- (가) 고리를 이루면서 重合하는 것(例: acrylic anhydride)
- (나) 두 비닐기가 같은 反應性을 가지지만 一段 한개가 反應되면 殘餘 비닐기의 反應性이 달라지는 것(例: 4-divinyl benzene).
- (다) 對稱性的 것으로서 비닐기 한개만 反應하여 생기는 pendant vinyl group까지도 원래의 디비닐 單位體의 비닐기 한개와 같은 反應性을¹⁵ 가지는 것(例: ethyleneglycol dimethacrylate)
- (라) 처음부터 두 비닐기의 反應性이 다른 것(例: propyleneglycol dimethacrylate).

上記 分類 (가)에 屬하는 디비닐 單位體들은 모노비닐 化合物과의 共重合時 거의 架橋를 일으키지 않으므로 모노비닐 單位體의 경우와 마

참가자로取扱할 수 있다. (라)의 경우는二元共重合 kinetic으로는處理할 수가 없고三元共重合理論에該當된다. (나) 및 (다)의 경우는重合率을 아주 낮게維持하여 디비닐單位體에 있던 두비닐基중 하나만反應해서高分子鎖를 이루고 다른 하나는 전혀反應에參與치 않고高分子鎖에 메달려 있는 pendant vinyl group으로殘存한다고假定하면 다음과 같은共重合關係式에 따라反應性比를測定할 수가 있다.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{2M_1}{M_2} \cdot \frac{2r_1M_1 + M_2}{r_2M_2 + 2M_1} \quad (3)$$

여기서 M_1 은 디비닐單位體의濃度이고 M_2 는 모노비닐化合物의濃度이다.

이式(3)은 Wiley-Sale¹³에依해 처음으로提示되었고 Gibbs¹⁴가理論的인誘導過程을公表하였으며, 그후 여러사람들에依하여確認되고 또利用되었다¹⁶⁻¹⁸. (3)式에 2라는因數가 들어 있는 것은 디비닐化合物이 (나) 및 (다)의分類에屬하므로 두개의等反應性 비닐基를 지니고 있기 때문이다.

反應性比 값을決定하기爲하여 디비닐化合物과 모노비닐化合物을高收率로重合할 경우에는 pendant vinyl group이重合에參與해서架橋를 일으키므로 (2)式과類似한形態를 가지게 될 (3)式的積分式은 아무意味를 가지지 못한다. 우선 디비닐單位體가 (나)의分類에屬하는 경우라면 pendant vinyl group의反應性이原來의 비닐基의反應性和 달라지므로, 이런 디비닐單位體를 모노비닐化合物과高收率로重合할 경우의微分方程式은完全한積分解를求할 수 없게 된다¹².

디비닐化合物이 (다)의範疇에屬하는 경우에는 pendant vinyl group의反應性亦是原來의 것과同一하다고假定할 수 있으므로¹⁵, 이때는共重合系의組成變化를 다음과 같은完全積分解를表現할 수가 있다¹⁹:

$$\left(\frac{M_1^0}{M_1}\right)^{r_2(1-r_1)} = \left(\frac{M_2^0}{M_2}\right)^{2r_1(r_2-1)} \cdot \left\{ \frac{2(1-r_1)M_1^0 - (1-r_2)M_2^0}{2(1-r_1)\sqrt{M_1M_1^0} - (1-r_2)M_2} \right\}^{2(1-r_1r_2)} \quad (4)$$

여기서各記號는 (3)式과 같으며, 이式은筆

者¹⁹가誘導한 것이다. (4)式에는 pendant vinyl group項이 들어있지 않지만, 이것의反應參與도考慮된 것이다. (4)式을利用하면架橋가 일어난程度의高收率로共重合시켰을 경우에도 r 값을求할 수가 있다.

디비닐化合物과 모노비닐單位體間의共重合反應性比를決定하려면 (3)式과 (4)式을適切히變型할必要가 있는데, (3)式은 (2)式과類似하므로 Fineman-Ross 式³으로 쉽게變型시킬 수 있으며 (4)式은 Mayo-Lewis 方式²으로變型이可能하다. 이러한變型을 통해서直線法이나 또는直線交叉法을適用하여 r 값을求할 수가 있다.

3. 反應性比測定法

共重合關係式에關한討議에서言及한바와 같이, 共重合反應性比 값을測定하려면單位體의種類와共重合反應의 메카니즘에 따라測定方法이 달라져야 된다. 특히 디비닐單位體의 경우는形態에 따라共重合關係式이 크게 달라지지만, 여기서는 simple mechanism이 적용되는 두 모노비닐單位體間의共重合反應性比測定法에對하여仔細히紹介코자 한다. 이미보인 바와 같이, 디비닐單位體의 경우는 (다)形態의 것에限하여微,積分式이 두 모노비닐單位體間의共重合反應의 것들과類似하기 때문에 비슷한變型式을通하여同一한方式으로測定이可能하고其他의 경우는原則적으로三元共重合反應 kinetic에 따라야 되기 때문이다.

3-1 概略法

이 방법은 $M_1^0 \gg M_2^0$ 이면共重合體組成은主로 r_1 에左右되며, 거꾸로 $M_2^0 \gg M_1^0$ 이면 r_2 에左右된다는原理에依存하고 있다. 이 방법은 Wall²⁰이 처음으로提示하였고, Walling-Briggs²¹에依해發表된 것이며嚴密하게는 $r_1 \cdot r_2 = 1$ 일때만 적용된다.

(1)式을變型하면:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{M_1}{M_2} \cdot r_1 + 1}{\frac{M_2}{M_1} \cdot r_2 + 1} \quad (5)$$

$M_1 \gg M_2$ 라면, $M_2/M_1 \approx 0$ 이므로 $1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \approx \frac{M_1}{M_2} r_1$.

따라서

$$\frac{dM_1}{dM_2} \approx \frac{M_1}{M_2} r_1 \quad (6)$$

그러므로 單位體 混合物를 製造할 때 하나의 濃度を 大過量으로 維持시키고 重合率을 아주 낮게 한다면 $M_1/M_2 \approx M_1^0/M_2^0$ 이므로, 共重合體 組成을 分析한다면 쉽게 r_1 값을 求할 수가 있다. r_2 를 求할 때는 $M_2 \gg M_1$ 인 混合物를 重合시키면 된다. 이 方法은 단지 두번의 重合實驗을 통하여 쉽게 r 값을 求할수 있는 것이 長點이지만 한 單位體의 濃도가 大過量으로 存在하므로, 특히 r 값이 작을 경우에는, 共重合體에 포함된 한 單位體構造를 正確히 分析하기가 困難하여 誤차가 커질수 있는 要素를 안고 있다.

이것이 비록 概略法이기는 하지만 한 單位體 混合物에 對하여 重合率을 順次的으로 增加시키면서 重合시키고 一連의 共重合體 組成을 求한 다음 重合率=0에 對해서 外挿시키면 매우 正確한 값을 求할 수가 있다. 이것은 다음 關係式이 成立하기 때문이다.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{dM_1}{dM_2} = \left(\frac{dM_1}{dM_2} \right)^0 = \frac{M_1^0}{M_2^0} \cdot r_1 \quad (7)$$

여기서 c 는 重合率을 나타낸다. 그러나 이 方式도 至極히 正確한 分析法이 아닌한 重合率의 變化에 따른 共重合體 組成의 작은 變化를 求하기가 매우 어려운 短點이 있다.

Jaacks^{22, 23}는 이 方法을 改良하여 重合率을 크게 하여도 適用할 수 있는 方法을 發表하였다.

(6)式을 積分하면:

$$\log \frac{M_1^t}{M_1^0} = r_1 \log \frac{M_2^t}{M_2^0} \quad (8)$$

여기서 M_i^t 는 一定한 重合率에서의 單位體 濃도를 말한다. (8)式을 보면, 高重合率을 重合反應을 繼續한 뒤 殘餘 單位體의 濃度を 測定하면 쉽게 r_1 을 求할 수가 있다. 그러나 이 (8)式을 活用하는 長短點도 (6)式的 경우와 마찬가지이다.

3-2 直線交叉法

이것은 흔히 利用되는 Mayo-Lewis² 方法으로

서 r_1-r_2 그림표에서 여러 直線들이 만나는 점들의 r 값을 읽어 平均值를 求하는 方法이다. 이것은 微分式²⁴과 積分式^{2, 4} 共に 利用할 수 있다.

우선 微分式을 利用하려면 (1)式을 다음과 같이 變型하는 것이 좋다:

$$r_1 = r_2 \frac{dM_1 \cdot M_2^2}{dM_2 \cdot M_1^2} + \frac{M_2}{M_1} \left(\frac{dM_1}{dM_2} - 1 \right) \quad (9)$$

여러개의 實驗에 對하여 任意的 r_2 값을 代入하면서 r_1 값을 計算하면 기울기가 $\frac{dM_1}{dM_2} \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2$ 이고 截片이 $\frac{M_2}{M_1} \left(\frac{dM_1}{dM_2} - 1 \right)$ 인 直線이 여러개 얻어진다. 實驗이 至極히 正確했다면 모든 直線은 한 점에서 만나지만, 그렇지 않다면 交點의 分布가 생긴다.

이 方法은 實驗의 正確與否와 適用 메카니즘의 正確性이 눈에 보이고 또 誤差範圍를 쉽게 計算할 수 있다는 長點이 있는 反面, 平均值를 낼 때에 모든 交叉點을 같은 比重으로 取扱하기 어려워서 取捨하거나 또는 差等比重을 두어야 되는데 이때 사람에 따라 誤差가 달라진다는 短點이 있다.

積分式인 (2)式을 活用하기 爲해서는 다음과 같이 變型하는 것이 좋다:

$$r_2 = \frac{\log(M_2^0/M_2) - \frac{1}{p} \log A}{\log(M_1^0/M_1) + \log A} \quad (10)$$

$$p = \frac{1-r_1}{1-r_2} \quad (11)$$

$$A = \log \frac{1-p(M_1/M_2)}{1-p(M_1^0/M_2^0)} \quad (12)$$

積分式的 活用方式이나 長短點은 微分式的 경우와 마찬가지로, 단지 計算이 상당히 繁雜스럽고 또 p 값을 任意推定하기가 어렵다는 難點이追加된다. 그 대신에²⁵ 2. 項에서 說明한 微, 積分式的 長短點 때문에 實驗하기가 쉽고 r 값이 더 正確하다는 利點이 있음은 勿論이다. 積分式을 活用할 때 計算이 繁雜한 點을 打開하기 爲하여 Montgomery-Harwood^{25, 29}는 電算 프로그램을 開發하였다.

交叉點에 分布가 생길 때 좀더 正確하고 사람에 따라 달라질 수 없는 값을 求하기 爲하여 Joshi et al.^{26~27}은 交叉角을 利用하는 方法을 考

案하였다. 즉 交叉角이 큰 交叉點에 對해서는 그만큼 큰 比重을 適用하고, 적은 點은 적은 比重을 두는 方法이다. 두 直線이 만나는 點의 交叉角 θ 는 다음 式으로 表現된다:

$$\tan \theta = \frac{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \frac{dM_2}{dM_1} - \left(\frac{M_1'}{M_2'}\right)^2 \frac{dM_2'}{dM_1'}}{1 + \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \left(\frac{dM_2}{dM_1}\right) \left(\frac{M_1'}{M_2'}\right) \left(\frac{dM_2'}{dM_1'}\right)} \quad (13)$$

r 값의 平均值는 따라서 다음 式을 利用하여 쉽게 計算할 수 있다:

$$\begin{aligned} \bar{r}_1 &= \frac{\sum r_1 \tan \theta}{\sum \tan \theta} \\ \bar{r}_2 &= \frac{\sum r_2 \tan \theta}{\sum \tan \theta} \end{aligned} \quad (14)$$

또 交叉點들의 取舍選擇을 爲해서 Tosi²⁸는 交叉角의 크기에 따라 버려야 할 交叉點을 가려내는 方法을 發表하였다.

r 값을 求하기 爲하여 여러개의 單位體混合物을 만들어 重合하는 代身에 한개의 混合物을 製造하여 重合시키면서 連續的으로 試料를 採取하여 特히 캐스크로를 利用, 殘餘 單位體 濃度를 連續的으로 定量하는 方法이 導入되고 있다^{30~32}.

이 方法은 勿論 積分式 만이 利用可能하다. 이것은 實驗이 簡便하고 또 資料處理도 電算機에 依存하므로 迅速하게 r 값을 求할수가 있으나 測定原理에는 變化가 없다.

3-3 直線法

이것은 文獻에서 가장 많이 利用되고 있었으며 Fineman-Ross³ 方法이 가장 代表的이다. F/R 方法에 對해서는 Kelen-Tüdös³³가 仔細히 討議한 바 있다.

이 方法은 微分式을 活用하는 方法으로서 (1) 式을 다음과 같이 r_1, r_2 에 對하여 直線式으로 變型시킨 것이다.

$$G = r_1 F - r_2 \quad (15)$$

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1 \quad (16)$$

$$\text{但 } G = \frac{x(y-1)}{y}$$

$$F = \frac{x^2}{y}$$

$$x = M_1/M_2$$

$$y = dM_1/dM_2$$

여러개의 單位體 混合物을 매우 낮은 收率까지 重合시키고 共重合體를 分離, 分析하여 얻은 資料를 處理, F 를 G 에 對해 그림표로 그리면 기울기가 r_1 이고 截片이 $-r_2$ 인 直線이 얻어짐을 (15)式으로부터 알 수 있고 (16)式도 마찬가지이다. 實驗値가 分散됐을 경우에는 가장 適合한 直線을 그리는 기울기와 截片을 求하기 爲하여 最小自乘法은 適用할 수가 있다.

이 方法은 資料의 圖表化가 쉽고 또 간편하며 또한 直線關係가 成立하는지의 與否로부터 simple mechanism의 適用性이 눈에 보이기 때문에 實際로 文獻에서 가장 많이 利用되었다. 그러나 이 方法은 몇가지 短點을 안고 있다. 먼저 平均值를 낼 때 單位體 濃度比가 아주 크거나 작은 重合實驗分의 값이 가장 큰 影響을 주게 되고 심지어는 最小自乘法을 適用했을 때 陰値가 얻어질 수도 있다는 點이다. 또 (15), (16)式을 適用할 때 M_1 과 M_2 를 交換하면 r 값이 差異가 난다는 點을 들수가 있다. 뿐만아니라 (1)式을 線型化하기 爲하여 (15) 또는 (16)式처럼 變型함으로써 組成分析分에 생긴 작은 誤差가 커질수도 있게 된다^{28,38}. 이점은 特히 重要的 것으로 보인다.

(1)式을 線型化하는데에는 (15) 또는 (16)式 외에도 다음 式들이 可能하다:

$$\frac{1}{F} = -\frac{1}{r_2} \cdot \frac{G}{F} + \frac{r_1}{r_2} \quad (17)$$

$$F = \frac{1}{r_1} G + \frac{r_2}{r_1} \quad (18)$$

$$\frac{F}{G} = \frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{1}{G} + \frac{1}{r_1} \quad (19)$$

$$\frac{1}{G} = \frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{F}{G} - \frac{1}{r_2} \quad (20)$$

同一한 實驗結果에 對해서 (15)~(20)까지의 式들을 利用하여 r 값을 求해보면 利用한 式에 따라 結果値가 상당히 다른데 그 理由는 誤差構造가 式에 따라 달라지기 때문이다. (15), (16)式과 마찬가지로 (17)~(20)式로 直線 圖表를 그릴 수 있으나, M_1 과 M_2 를 交換하면 求해지는 r 값이 달라진다.

誤差構造가 달라지는 點을 補完해서 式變型에 따르는 誤差를 줄이기 爲해서 Yezrielev 等³⁴은 다음과 같은 變型式을 利用하였다.

$$\frac{G}{\sqrt{F}} = r_1 \sqrt{F} - r_2 \frac{1}{\sqrt{F}} \quad (21)$$

이 式은 (15)~(20)式과는 달리 線型式인데도 不拘하고 線形 그림표로는 表示할 수 없으므로 그 그래프를 利用할 수는 없으나, 最小自乘法으로는 쉽게 r 값을 求할 수가 있다. 그러나 이 方法은 M_1 과 M_2 를 交換했을 때에 생기는 結果의 差異는 막을 수가 있다. 또 誤差構造의 變化도 그다지 큰 差異를 주지 못한다. (21)과 비슷한 方式으로 (1)式을 變型할 수 있는 方法은 (21)式 외에도 다음과 같은 式들이 可能하다.

$$\frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} \cdot \frac{G}{\sqrt{F}} = \sqrt{\frac{r_1}{r_1}} \cdot \sqrt{F} - \sqrt{\frac{r_2}{r_1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{F}} \quad (22)$$

$$r_1 \frac{F}{G} - r_2 \frac{1}{G} = 1 \quad (23)$$

$$\sqrt{\frac{r_1}{r_2}} \cdot \frac{F}{G} - \sqrt{\frac{r_2}{r_1}} \cdot \frac{1}{G} = \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} \quad (24)$$

$$\frac{G}{F} + G = r_1(1+F) - r_2 \left(1 + \frac{1}{F}\right) \quad (25)$$

$$\frac{G}{F} - G = r_1(1-F) + r_2 \left(1 - \frac{1}{F}\right) \quad (26)$$

이 式들도 모두 Yezrielev 式과 같은 性質을 지니고 있다. 따라서 같은 實驗結果에 對해서도 適用하는 式에 따라 r 값에 差異가 나지만, M_1 과 M_2 의 交換에서 오는 값의 變化는 생기지 않는다.

誤差構造의 變化를 減少시키기 爲해서 Kelen-Tüdös³³는 直線上에 實驗値들이 보다 均一한 間격을 두고 分布를 이루도록 다음과 같은 變換式을 提案하였다:

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (27)$$

$$\text{但 } \alpha = \sqrt{F_m F_M}$$

여기서 F_m 은 F 의 最少値이며 F_M 은 最大値이다.

이 式에 따르면 그래프로 圖示했을 때 기울기가 $(r_1 + r_2/\alpha)$ 이고 截片이 $-\frac{r_2}{\alpha}$ 가 됨은 勿論이다. 同一한 實驗結果에 對하여 計算해 본 結果,

各 點들은 Fineman-Ross 直線보다 分明히 더 均一한 間격으로 分布를 이루고 있기는 하나, (27)式을 適用하여 얻은 r 값들이 單位體 初期 몰分率을 共重合體 몰分率에 對해 그린 Copolymn. Diagram에 滿足스럽게 一致시키지 못하는 경우도 있었다³⁶. 그러나 一般的으로 微分式을 利用하는 直線法중에서는 가장 優秀한 方法으로 評價되고 있다.

微分式을 活用하여 r 値를 求하는 方法의 短點은 무엇보다도 重合率을 아주 낮도록 해야 한다는 것인데, 微分式을 利用하면서도 이러한 重合率의 短點을 補完하는 方法이 提案되었다³⁶. 이는 다음 式으로 表示된다.

$$\frac{z(y-1)}{\alpha z^2 + y} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \frac{y}{\alpha z^2 + y} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (28)$$

$$\text{여기서: } z = \frac{\log(1-c_1)}{\log(1-c_2)}$$

$$\alpha = \sqrt{(y/z^2)_m (y/z^2)_M}$$

c_i : 單位體의 部分重合率

(28)式을 利用하면 重合率을 50% 程度까지 重合시켜도 1% 以內의 誤差를 가지는 r 값을 求할 수 있으며 더구나 直線式으로 便利한 점이 많다. (28) 式을 보면 (27)式과 類似한 形態의 것임을 알 수가 있다.

3-4 曲線適正化法

이 方法은 原來 Alfrey-Bohrer-Mark²⁴에 依해 처음으로 導入되었던 것이다. 卽 任意的 r 값을 利用하여 試行錯誤 方式으로 單位體 몰分率과 共重合體 몰分率을 그림으로 나타낸 copolymn. Diagram에 가장 滿足스럽게 fitting 될 때까지 計算을 返復해서 r 値를 求하는 方法이다. 이 方法은 비록 實驗이 若干 잘못 됐더라도 r 値의 概略値를 求할 수 있으며 실험이 얼마나 正確했는가를 눈으로 볼 수 있다는 長點이 있는 反面에, 計算이 많이 必要하고 또 正確한 값을 얻기 어려우며 適正化度를 決定함에 있어 사람에 따라 誤差가 發生할 수 있다는 短點을 지니고 있다. 電算機가 없었던 時代에는 많은 計算分量 때문에 이 方法은 實驗로 거의 採擇되지 못하였다. 그러나 電算機의 導入과 더불어 이 方法에는 많

은 進步가 있었고, 캐스크로를 利用한 連續的인 殘餘 單位體濃度の 迅速한 定量法과의 組合으로 因하여 實際로는 가장 正確한 反應性比 값을 求할 수 있는 方法으로 判定되었다. 이 方法에는 微分式을 利用하는 方法과 積分式을 利用하는 方法의 두가지가 있다.

微分式을 活用하는 方法으로서 Tidwell-Mortimer³⁷의 方法이 있다. 이것은 Gauss-Newton의 非線型最小自乘法을 利用한 iteration method로서, 먼저 任意로 選定한 r 값을 Skeist³⁹의 共重合 組成式에 代入하여 實驗의으로 測定된 共重合體 組成과 計算된 共重合體 組成과의 差異가 最少로 될 때까지 返復計算하여 r 값을 求하는 方法이다. 이것은 Alfrey-Bohrer-Mark²⁴ 方法에다 非線型 最小自乘法을 適用한 方法에 不過하나 實驗上으로 起因되는 誤差와 微分式을 活用하는에서 오는 誤差外에는 誤差가 없는 것이다. 이 方法은 電算機를 利用하여 r 값을 求한 最初의 方法이기도 하다.

Tidwell-Mortimer³⁷ 方法은 상당히 많은 分量의 返復計算을 해야되는 缺點이 있는데 이를 改善하기 爲하여 亦是 微分式을 活用하는 方法으로서 Braun-Brendlein-Mott⁴⁰ 方法이 있다. 이것은 最初의 r_1 값을 推定할 때 copolymn. diagram에서 原點으로부터 첫번째 測定點까지를 直線으로 連結하고 이 直線의 기울기로부터 $(r_1)_1$ 값을 定한다. 이 $(r_1)_1$ 값을 두번째 測定點을 利用하여 교정, $(r_1)_2$ 를 求하고 또다시 세번째 測定點을 써서 교정하는 返復計算 過程이다. r_2 를 決定하기 爲해서는 重合體 物分率單位體 物分率 曲線에서 M_2 의 物分率이 가장 작은 點과 M_2 의 物分率이 0인 點과는 直線으로 連結하여 기울기를 利用하고 順次的인 교정은 마찬가지이다. 이 方法은 iteration 計算을 爲한 最初의 推定值를 決定할 때 概略法의 原理를 適用하고 있는 點이 특징이다.

共重合 關係式의 積分解인 (2)式은 高收率로 重合反應이 進行됨에 따라 未反應 單位體의 濃도가 어떻게 減少해 가는지를 表示한다. 따라서 連續的으로 殘餘 單位體 濃度を 定量하고 그 結果를 順次的으로 (2)式에 代入하면 分析 結果가

두개 以上일 경우 r 값을 쉽게 決定할 수 있음은 自明한 일이다. 이런 原理에 따라 많은 未反應單位體 濃度の 캐스크로 分析結果를 (2)式에 代入하고 非線形 最少自乘法을 써서 曲線의 適正化를 實施함으로써 매우 正確한 r 값을 求한 例도 있다⁴¹. 또 計算 및 實驗法은 同一하나 實驗에서 올 수 있는 誤差를 考慮하여 이를 German-Heikens⁴¹ 計算方式에 添入하여 보다 더 正確한 反應性比值를 求할 수도 있다⁴².

微分式을 利用하건 積分式을 쓰건, 曲線適正化法은 많은 計算分量 때문에 電算機의 利用이 없이는 資料處理가 不可能하며 또 메카니즘의 適用性을 判定할 수는 있으나 直線法이나 直線交叉治에서 처럼 可視化하기가 어려운 難點이 있다.

4. 結 論

지금까지 主로 資料處理結果를 직접 눈으로 보기에 便利한 直線法과 直線交叉法에 重點을 두어 二元共重合 反應性比를 測定할 수 있는 여러 가지 方法들을 紹介하고 長短點의 列舉를 통해 간단한 批評을 加하였다.

概略法은 얻어지는 結果가 너무 不正確하여 採擇이 어렵고, 直線法으로서는 Kelen-Tüdös³³ 方法이 좋은것 같고, 直線交叉法으로서는 積分式을 利用한 Mayo-Lewis² 方法이 아직도 充分히 適用할 수 있는 것으로 判斷된다. 曲線適正化法은 反應性比 값을 求하기 爲한 實驗方法에 따라 달라지지만, 未反應 單位體의 連續的인 定量結果를積分式에 따라 處理하고 여기에 實驗誤差까지 考慮한다면 가장 正確한 共重合 反應性比 값을 求할 수 있을 것으로 判斷된다.

引 用 文 獻

1. T. Alfrey, Jr., & G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944)
2. F. R. Mayo & F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
3. M. Fineman & S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
4. F. R. Mayo & C. Walling, *Chem. Rev.*,

- 46, 191 (1950).
5. P.W. Tidwell & G.A. Mortimer, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem*, **C 4**, 281 (1970).
6. R. M. Joshi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **7**, 1231 (1973).
7. T. Kelen & F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A9**, 1(1975).
8. R. van der Meer, H.N. Linssen & A. L. German, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2915 (1978).
9. G.E. Ham, "Copolymerization", Wiley-Intersci., New York, 1964.
10. J. Brandrup & E.H. Immergut, "Polymer Handbook," Wiley-Intersci., New York, 1971
11. F. Tüdös & T. Földes-Berezhnykh, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 523 (1966).
12. J.C. Jung, *Polymer (Korea)*, **1 (2)**, 79 (1977).
13. R.H. Wiley & E.E. Sale, *J. Polym. Sci.*, **42**, 491 (1960).
14. W.E. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 4809 (1964).
15. J.C. Jung, D. Braum & Brendlein, *Makromol. Chem.*, **178(9)**, 2515 (1977)
16. J. Malinsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 711 (1969).
17. D. Braun. & W. Brendlein. *Makromol. Chem.*, **167**, 203 (1973).
18. R.H. Wiley, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1097 (1968).
19. J.C. Jung, *Polymer (Korea)*, **1 (2)**, 85 (1977).
20. F.T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1862 (1941).
21. C. Walling & E. R. Briggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1774 (1945).
22. V. Jaacks, *Makromol. Chem.*, **105**, 289 (1967).
23. *ibid* , **161**, 161 (1972).
24. T. Alfrey, Jr., J.J. Bohrer & H. Mark, "Copolymn.", Intersci., New York, 1952, p8-23.
25. D.R. Montgomery & C.E. Fry, *J. Polym. Sci.*, **C25**, 59 (1968).
26. R. M. Joshi & S.L. Kapur, *J. Polym. Sci.*, **14**, 508(1954).
27. R.M. Joshi & S.G. Joshi, *J. Macromol. Sci, Chem.*, **A5**, 1329 (1971).
28. C. Tosi, *Europ. Polym. J.*, **9**, 357 (1973).
29. H. J. Harwood *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **C 25**, 23 (1968)
30. A. Rudin & R. G. Yule, *J. Polym. Sci.*, **A-1(9)**, 3009 (1971).
31. G.R. Brown & J. G. Byrne, *Polymer*, **10**, 333 (1969).
32. S. P. Rao, J.-I. Jin & K.S. Kim, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A4**, 1453 (1970).
33. T. Kelen & F. Tüdös, *J. Macromol Sci., Chem.*, **A9**, 1 (1975)
34. A. J. Yezrielev, E.L. Brokhina & Y.S. Roskin, *Vysokomol. Soedin.*, **A11**, 1670 (1969).
35. J.C. Jung & S.I. Woo, *Polymer (Korea)*, **2(3)**, 130(1978).
36. F. Tüdös *et al.*, *J. Macromol. Sci, Chem.*, **A10(8)**, 1513 (1976)
37. P.W. Tidwell & G.A. Mortimer, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 369(1965)
38. D.W. Behnken, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 645 (1964).
39. I. Skeist, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1781 (1946).
40. D. Braun, W. Brendlein & G. Mott, *Europ. Polym. J.*, **9**, 1007 (1973).
41. A.L. German & D. Heikens, *J. Polym. Sci*, **A1(9)**, 2225 (1971).
42. R. van der Meer, H.N. Linssen & A.L. German, *J. Polym. Sci., Chem.*, **16**, 2915 (1978).