

稀薄溶液에서의 polymer 의 機械的切斷,
切斷에 미치는 온도의 영향

仁荷工科大学 원 영 무

東京工業大學 福富 元·加倉井 敏夫·野口 達彌

(1970. 12. 29 接受)

Mechanical Degradation of Polymers in Dilute Solutions.
The Influence of the Temperature on the Scission.

Yeongmoo Won,* Takashi Fukutomi,** Toshio Kakurai,** and Tatsuya Noguchi**

*In-Ha Institute of Technology, Yonghendong, Incheon, Korea.

**Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

(Received Dec. 29, 1970)

Abstract The mechanical degradation of poly (α -methyl styrene) in several mixed solvents (toluene-n-butyl alcohol, toluene-sec-butyl alcohol, toluene-kerosene, toluene-methyl ethyl ketone), from 1°C to 45°C, was studied using the capillary flow method.

The velocity constant of scission reaction (k) and the limited degree of polymerization (g) were compared at the same value of $[\eta]$ at each temperatures.

As results, mechanical degradation of polymer in dilute mixed solutions is affected by composition of solvents around the polymer chains.

서 론

Polymer 의 용액을 기계적으로 해중합하는 데 관해서는 많은 연구가 행하여 지고 있으며 해중합에 관한 용매의 효과에 대해서도 검토가 가하여지고 있다.^{1,2}

일면 전보³에서의 모세관유동법에 따라 polymer 를 절단할때 polymer 의 농도가 대단히 희박하여 고립쇄(孤立鎖)로 생각할 수 있는 농도범위에서 절단을 하였을 때 절단의 반응속도 정수 k 는 희박용액의 경우 비(빈)용매(poor-solvent)의 점가량 및 그 종류에 따라서는 크게 영향을

받지 않으나 이에 반하여 극한중합도 g 는 첨가한 poor solvent 의 양 및 종류에 따라 또 polymer 의 molecular dimension 에 따라 달라진다는 결론을 얻었다.

본 연구에서는 polymer 가 거의 고립쇄로 생각되는 농도범위의 혼합용매중에서 온도를 바꿈으로서 절단에 필요한 energy 가 용매의 종류에 따라, 또 polymer 의 molecular dimension 에 따라 어떻게 변화하는가를 검토하는 데 목적을 두었다.

실 험

시료 및 용매 시료는 전보⁵와 동일하게 n-BuLi을 개시제로 하여 -78°C에서 anion중합으로 얻은 점도평균 분자량 4.3×10⁶(중합도 3.6×10⁴)의 poly-α-methyl styrene을 사용하였다.

용매는 양용매(good-solvent)로서는 toluene, poor solvent로서는 n-butyl alcohol, sec-butyl-alcohol, kerosene, methyl ethyl ketone,을 사용했다. kerosene을 제외하고는 모두 급시약을, kerosene은 180~210°C(at 760mmHg)의 유분을 사용했다.

해중합반응 해중합의 장치는 전보에서 사용한 장치의 외부에 "jacket"를 달고 항온조로 부터 일정한 온도의 물을 순환할 수 있도록 하였다.

실험방법도 전보와 동일한 조작을 하였으나, 온도를 항온으로 유지하기 위하여 시료를 주입하고 온도계를 시료주입구에 삽입하여 일정온도에 도달할 때 전보와 동일한 방법으로 1°C, 25°C, 35°C, 45°C에서 반응을 하였으며 1°C때를 제외하고는 항온조의 물을 순환시켜 유지하였으며 1°C 때는 "jacket" 속에 어를 충진하여 온도를 유지하였다.

Polymer의 농도는 전보와 같이 0.014%에서 반응을 행하였다.

반응시간 선단응력(Shear Stress)의 산출

해중합의 반응시간으로서 毛管中에 polymer 용액이 머무르는 시간을 생각한다. 용액 V(ml)가 통과하는 시간을 T(sec)라 하면 毛管을 한번 통과할 경우 용액이 毛管中을 머무르는 시간 즉 반응시간 t (sec)는 다음식으로 주워진다.

t=LST/V(1)

단, L: 모관의 길이(19.4cm)

S: 모관의 단 면적(2.46×10⁻³cm²)인

(1)식에서 V와 T는 비례하므로 일정량의 V에 대하여 T를 측정하여 놓으면 해중합의 도중에

용액의 일부분을 취할수가 있다. 즉 V가 변하여도 t는 변화하지 않으므로 모관을 통과한 횟수를 n라하고 그 시점에서 용액의 일부분을 취하면 그 용액의 반응시간은 t×n로 된다. 해중합은 이런 조작으로 임의의 횟수를 모관에 통과시켜 그때 그때의 반응 시간을 계산하는 방법을 취하였다.

Shear stress는 관내의 용액의 흐름이 층류(laminated flow)라 가정하여 구하였다. 관의 중심으로 부터의 거리 r,에 있어서의 shear stress τ,는

τ,=(ΔP/2L)r,(2)

로 나타낼 수 있다. 단, 관내의 평균 shear stress는

τ=(ΔP/3L)R(3)

단, L: 관의 길이,

R: 관의 반지름

ΔP: 관내의 압력손실 (이실험에서는 가한 압력)

분자량측정 및 polymer의 molecular dimension의 산출 반응에 사용한 시료의 분자량 감소는 용한 용액 그대로 점도를 측정 한점 측정으로서 η_{sp/c}=[η]로 가정하여 각 혼합용매에 대하여서 [η]=KM^a의 식에 따라 M를 산출하였으며 각 혼합용매에 있어서의 poly-α-methyl-styrene의 [η]=KM^a식은 전보⁵에서 구한것을 그대로 사용하였다.

절단수, 절단속도정수, 극한중합도, 한계중합도의 산출 Polymer 분자 한계가 반응시간 t일 때 절단된 수를 ν라 하면 t=0일때 중합도 P_∞의 polymer 한분자가 t시간 후에 중합도 j (j=1~P_∞)의 polymer n개로 절단 되었다면 다음 관계가 성립한다.

∑_{j=1}^{P_∞} n_j=(ν+1)(4)

$$\frac{P_{\infty}}{(\nu+1)} = P_{\infty} \quad (P_{\infty}: \text{시간 } t \text{에서의 수평균중합도}) \dots \dots \dots (5)$$

이 해중합이 절단에 한계가 있는 random 형의 것이라면 다음식이 성립한다^{3,4}.

$$\sum_{i=1}^{\nu} \frac{dn_i}{dt} = k \sum_{j=1}^{\nu} (j-1-2(g-1))n_j \dots \dots \dots (6)$$

단, g 는 극한 중합도(생성하는 polymer 중 최소의 중합도)를 나타냄, 식의 왼쪽의 $\{ \}$ 속은 절단가능한 결합수(j 양체에 대하여)를 나타낸다. (6)식을 변형하면 다음식과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{d\nu}{dt} &= k \left\{ \sum_{j=1}^{\nu} j n_j - (2g-1) \sum_{j=1}^{\nu} n_j - \sum_{j=1}^{\nu-1} j n_j + (2g-1) \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j \right\} \\ &= k [P_{\infty} - (2g-1)(\nu+1) - \{P_{\infty} - (2g-1) \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j\}] \\ &= k [P_{\infty} - 2g(\nu+1) - \{P_{\infty} - 2g \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j\}] \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

단, P_{∞} 는 $t \rightarrow \infty$ 에서의 polymer의 중합도이다. P_{∞} 는 거의 $\frac{3}{2}g$ 인 것이 알려져 있음으로³ (7)식에서 $\{P_{\infty} - 2g \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j\}$ 는 $-\frac{1}{2}g \sum_{j=1}^{\nu-1} n_j$ 로 되며 이 값은 P_{∞} 가 g 에 비하여 충분히 큰 경우는 무시된다. (즉 P_{∞} 와 g 사에서 $P_{\infty} = 2g \sim 3g-1$ 의 경우는 $\frac{1}{2}g(\nu+1)$, $P_{\infty} = 3g \sim 4g-1$ 의 경우는 $\frac{1}{4}g(\nu+1)$, $P_{\infty} = 4g \sim 5g-1$ 의 경우는 $\frac{1}{6}g(\nu+1)$ 로.....따라서 P_{∞} 가 g 에 비하여 큰 경우는 무시된다. 따라서 (7)식은 근사적으로 다음과 같이 나타낸다.

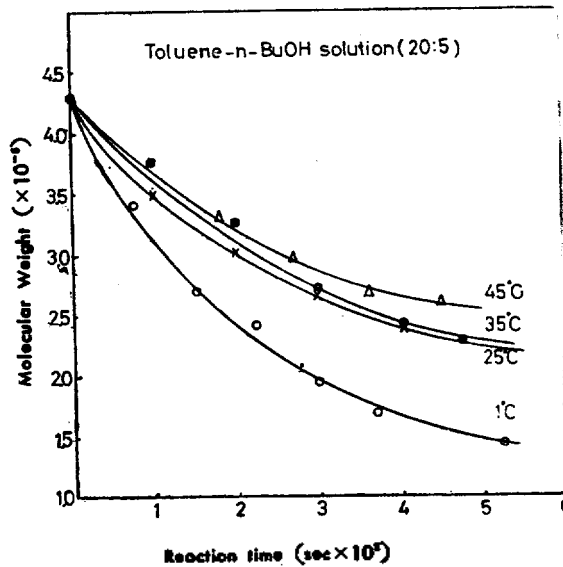
$$\frac{d\nu}{dt} = k [P_{\infty} - 2g(\nu+1)] \quad (t=0 \text{ 근처}) \dots \dots \dots (8)$$

(4)식 및 (8)식부터 $\frac{d\nu}{dt}$ 를 ν 에 대하여 plot 하면 k 및 g 가 구하여진다. 이렇게 해서 구한 g 가 P_{∞} 에 비해 충분히 작지않는 경우는 전에 기술

한 점을 보정하여야 한다.

결과 및 고찰

각기 다른 poor-solvent를 사용한 혼합용매계에서 결과를 비교하기 위하여 각 온도에 따라 혼합용매속의 polymer 분자의 molecular dimension의 parameter (η)에 대하여 k 및 g 를 비교 검토하였다. 그 한 예로서 shear stress 4.81g/cm^2 일 때 toluene-n-butanol 계의 혼합용매(체적비 = 20:5) 계에 대하여 온도 1°C , 25°C , 35°C , 45°C 일때의 결과를 fig. 1, fig. 2, fig. 3에 나타내었다.



M. W. = 4.3×10^4 polymer concentration 0.014g/100cc $\tau = 4.81\text{g/cm}^2$

Fig. 1 The variation of molecular weight with reaction time at each temperature.

반응시간과 분자량감소의 관계(fig. 1)로부터 얻은 절단수 $\nu \left(\frac{M_{\infty} - M_{(t)}}{M_{\infty}} \right)$ 와 반응시간의 관계(fig. 2)가 얻어지며 이 fig. 2의 곡선상의 각점에 있어서의 절단속도 $\left(\frac{d\nu}{dt} \right)$ 와 절단수의 관계를 나타낸 것이 fig. 3이다. fig. 3으로부터 여러가지 혼합용매에 따르는 각 온도에서 평균절단속도 정수 k 및 극한중합도 g 를 구했다.

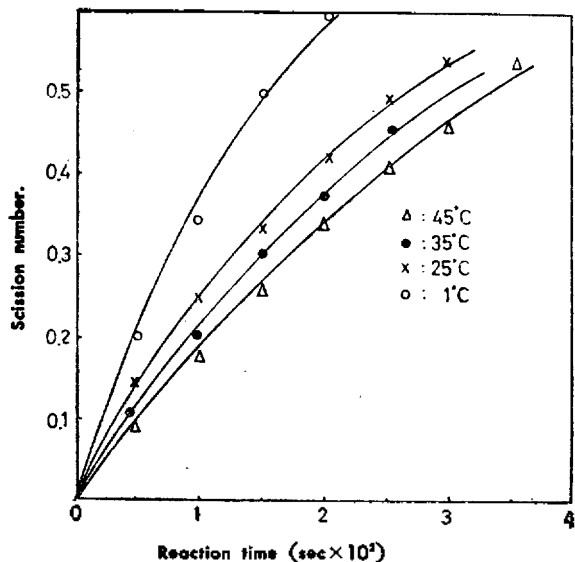


Fig. 2. Scission number plotted against reaction time (calculated from Fig. 1)

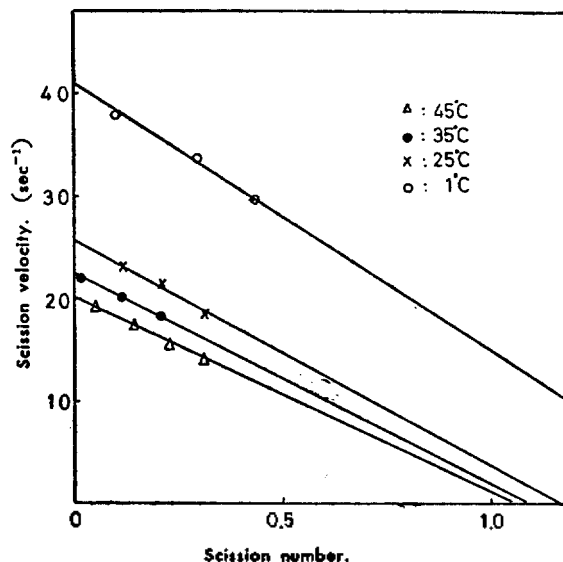


Fig. 3. Scission number vs. scission velocity (calculated from Fig. 2)

Table 1. The Scission Velocity Constant (k) and Limited Degree of Polymerization (g).

Solvent	Volume fraction	$k \times 10^3 \text{sec}^{-1}$				$g \times 10^{-4}$			
		1°C	Temperature 25°C	35°C	45°C	1°C	Temperature 25°C	35°C	45°C
Toluene-n-BuOH	0.05	1.56	0.94	1.10	1.21	0.86	0.97	1.06	0.76
	0.13	1.78	1.20	1.11	1.21	0.76	0.82	1.02	0.76
	0.20	1.78	1.25	1.10	1.08	0.70	0.87	1.02	0.89
	0.26	1.78	1.23	0.96	0.85	0.69	1.01	1.28	1.22
Toluene-sec-BuOH	0.13	1.57	1.10	1.08	1.07	0.74	0.89	0.93	0.90
	0.20	1.65	1.20	1.44	0.96	0.68	0.87	0.75	0.99
	0.26	1.88	1.30	1.46	1.18	0.68	0.82	0.74	0.90
Toluene-Kerosene	0.31	2.19	1.30	1.46	1.29	0.68	0.87	0.74	0.74
	0.20	1.54	1.12	1.41	1.10	0.69	0.90	0.75	0.84
	0.33	1.44	1.23	1.28	1.10	0.74	1.12	0.84	0.84
Toluene-M. E. K.	0.43	1.59	1.25	1.14	0.97	0.66	1.15	0.96	1.09
	0.50	1.43	1.25	1.11	1.02	0.88	0.71	1.24	1.47
	0.09	1.72	0.96	1.34	1.38	0.75	0.96	0.69	0.72
	0.20	1.57	1.10	1.34	1.33	0.73	1.06	0.78	0.75
	0.33	1.72	1.13	1.31	1.08	0.66	1.30	0.85	0.92
	0.60	1.68	1.18	1.03	0.89	0.66	1.70	1.46	1.78

그외의 혼합용매에 대하여도 동일한 방법으로 평균 절단속도정수 k 및 극한 중합도 g 를 구하여 그 결과를 table. 1에 일괄하였다.

Polymer의 molecular dimension이 동일한 조

전에서 k 및 g 를 비교하기 위하여 각 용매의 체적분율을 (η)로 환산하였다. 이 (η)가 동일한값에 대하여서 k 및 g 를 plot하여 비교하였다.

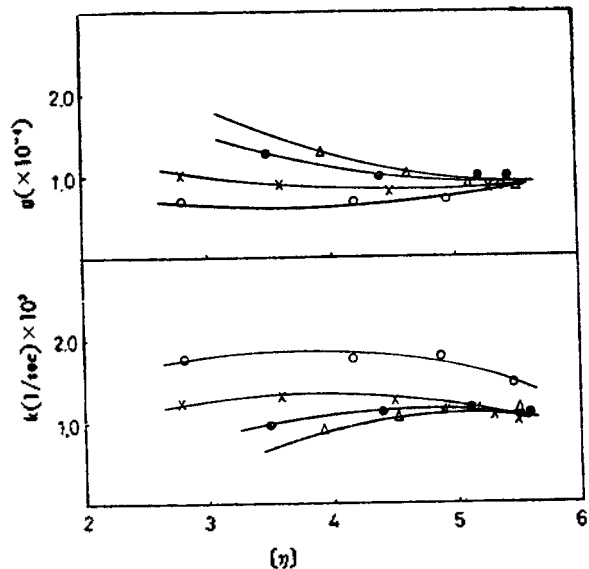


Fig. 4. Relationship between limited degree of polymerization (g) vs. parameter for dimension of polymer molecules in solution (η) and velocity constant k vs. (η) for toluene- n -BuOH solution, ($\circ=1^\circ\text{C}$, $\times=25^\circ\text{C}$, $\bullet=25^\circ\text{C}$, $\triangle=45^\circ\text{C}$.)

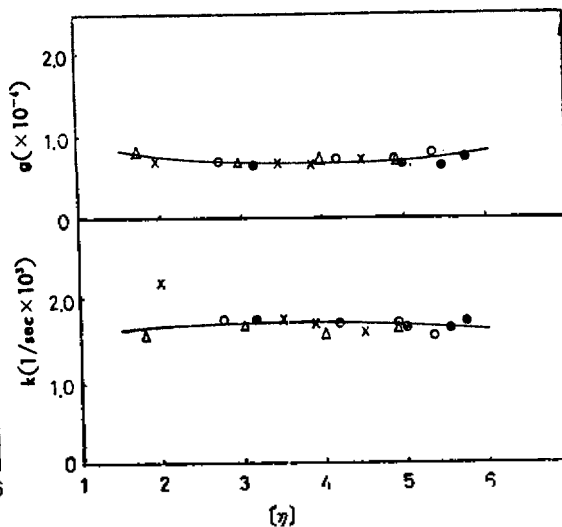


Fig. 6. Relationship between g vs. (η) and k vs. (η) at 1°C .

- \circ ; Toluene- n -BuOH solution.
- \times ; Toluene- sec -BuOH solution.
- \triangle ; Toluene-Kerosene solution.
- \bullet ; Toluene-M. E. K. solution.

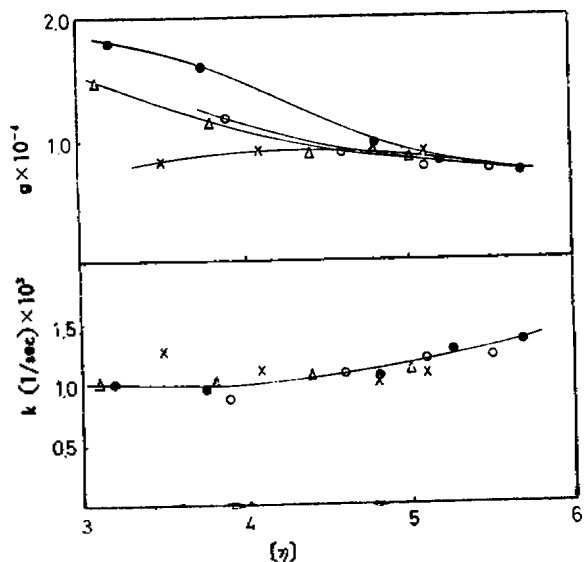


Fig. 5. Relationship between g vs. (η) and k vs. (η) at 45°C .

- \circ ; Toluene- n -BuOH solution.
- \times ; Toluene- sec -BuOH solution.
- \triangle ; Toluene-Kerosene solution.
- \bullet ; Toluene-M. E. K. solution.

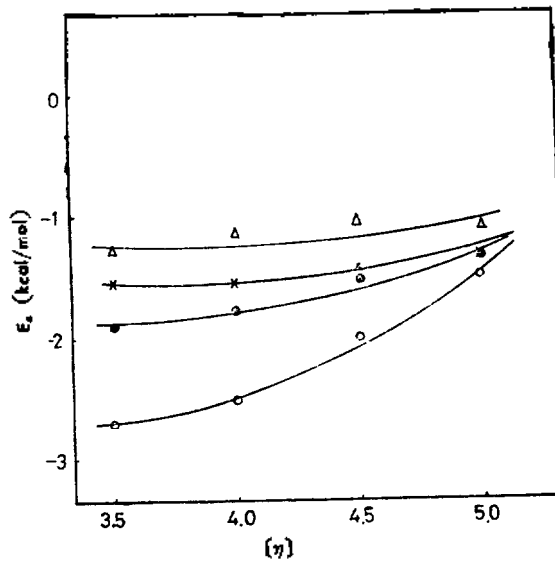


Fig. 7. Relationship between activation energy and parameter for dimension of polymer solution.

- \circ ; Toluene- n -BuOH solution.
- \times ; Toluene- sec -BuOH solution.
- \bullet ; Toluene-Kerosene solution.
- \triangle ; Toluene-M. E. K. solution.

동일혼합계에 있어서 각 온도에 대한 비교를 fig. 4(여기서는 toluene—n-butanol 계)에, 각 혼합계에 대하여서는 1°C의 경우는 fig. 5, 45°C 인 경우는 fig. 6에 나타내었다. 이렇게 하여서 얻은 k 를 Arrhenius의 식에 대입하여 활성화 energy를 구하여서 서로 비교한것을 fig. 7에 나타내었다.

결 과 fig. 5, fig. 6에서 알수있는 바와 같이 k 의 값은 첨가하는 poor-solvent의 종류를 바꾸워도 또 용액중의 molecular-dimension을 바꾸워도(첨가하는 poor-solvent의 양을 바꿔도) 온도가 일정하면 용매의 종류에 관계없이 그렇게 큰 변화를 나타내지 않고 있다. 그러나 g 의 값은 고온인 경우일수록(여기서는 45°C인 경우를 예로 들었음) 첨가하는 poor-solvent의 종류에 따라서 또 (η) 의 변동에 따라서 달라짐을 보여주고 저온일수록 k 의 경우와 마찬가지로 첨가하는 poor-solvent의 종류에 관계없이 polymer의 molecular dimension이 동일하다면 거의 동일한 값을 나타내며 (η) 의 변화에도 큰 영향을 나타내지 않음을 보여주고 있다. 또한 동일혼합계에 있어서는 molecular dimension (η) 가 같은 조건하에서는 온도의 변화에 따라 k 및 g 의 값이 변화함을 fig. 4에서 볼수 있다. 즉 온도가 상승할수록 k 의 값은 감소하고 g 의 값은 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Arrhenius의 방정식에 의하여 각혼합용매 중에서 활성화 energy를 비교한 fig 7에서 알수 있는 것처럼 각 혼합용매중에서 polymer를 기계적으로 절단할때는 사용한 혼합 용매의 종류에 따라서 또 동일 혼합계에 있어서는 첨가하는 poor-solvent의 양에 따라서 활성화 energy는 서로 다른 값을 나타내고 있음을 보아 polymer chain의 절단이 선단응력에 의한 polymer와 solvent간의 마찰의 힘 이외에 용매효과가 가산된다고 생각된다. 특히 온도가 상승할수록 커짐을 fig. 5에서 알수있다. 이 용매효과는 다음과 같이 추정할수 있다. 즉 (η) 가 같은 경우는 polymer 분자가 용액중에서의 dimension은 같을것이며 최종적으로는 Flory-Huggins 식에 있어

서 $\chi(=\frac{1}{2}(1-\frac{1}{n})+\frac{Z\varepsilon}{kT})$ 가 같을 것으로 생각된다. 여기서 Z 는 polymer의 구성단위 한개당 인접용매분자의 수이며 n 는 polymer 한 분자당 segment의 수 ε 은 용매 polymer 사이의 인접대 한개가 생성함으로 인한 energy의 증가한 양이다. 여기서 $Z\varepsilon$ 의 값은 혼합용매계에 있어서 $Z_1\varepsilon_1+Z_2\varepsilon_2$ 의 형으로 생각할 수 있다. 여기서 Z_1, Z_2 는 polymer의 구성단위 한개와 인접하는 용매 1, 2,의 분자수를 나타내고 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 는 자기 용매와 polymer의 인접대 한개를 형성할때 energy의 증가분이다. 여기서 순수용매의 분자간의 energy는 증발잠열로 평가할수 있고, 서로다른 분자대의 energy는 Hilderbrand의 방법^{6,7}이 성립한다고 하고 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 를 추정하여 각용매에 대한 각온도에서의 값을 table 2에 나타내었다. 단 kerosene의 경우는 온도에 따라 정확한 증발잠열을 알수 없으므로 이 table에서 제외했다. 혼합에 의하여 발열하는 ($\varepsilon < 0$)의 경우는 절대값은 신뢰성이 적으나 경향성은 이 값으로 충분히 검토할수 있는것으로 생각되며 여기서 isopropylbenzene은 α -methylstyrene의 구조단위의 model로서 택하였다.

fig. 5와 table 2에서 부터 일반적으로 polymer와 toluene과 상용성이 그렇게 나쁘지않은 poor-solvent(여기서 polymer와 toluene과 상용성이 나쁘지 않는 순서는 n-butanol < sec-butanol < kerosene < M. E. K)의 혼합계에서는 (η) 가 적어짐에 따라 g 의 값은 커지는데 비하여 용해성이 나쁜 n-butanol, sec-butanol과 같은 극히 나쁜 용해성을 갖는계에서는 g 의 값의 변동은 (η) 의 변화에 대하여 그렇게 크지 않으며, 오히려 감소할려는 경향을 가지고 있으며 그 영향은 온도가 높을수록 더 큼을 알수 있다.

$Z\varepsilon=Z_1\varepsilon_1+Z_2\varepsilon_2$ 에서 만약 ε_2 가 (+)로 큰 값을 나타내는 경우 $Z\varepsilon$ 는 일정하게 하기위해서는 Z_2 가 적어져야 하며 Z_1 이 큰값을 가지지 않으면 안된다. 이상의 고찰로 부터 polymer의 molecular dimension이 같다하더라도 toluene-toluene 분자의 인접대 및 polymer-toluene 분자간의 인접대가 poor-solvent의 영향으로 많이 감소되는계

Table 2. Parameter of Interaction Energy between Molecules of Poor (non-) Solvents and Good Solvents, and between Polymer Unit and Solvent Molecules at each Temperatures.

	Toluene-poor solvents				Iso-propylbenzen solvents ^{b)}			
	ΔH^a				ΔH			
	1°C	25°C	35°C	45°C	1°C	25°C	35°C	45°C
M. E. K.	-0.46	-0.06	-0.19	-0.14	-0.52	-0.28	-0.43	-0.38
sec-BuOH	+0.36	+0.21	+0.48	+0.49	+0.28	+0.03	+0.24	+0.25
	+0.12	+0.10	+0.77	+0.41	+0.04	+0.01	+0.13	+0.17
Toluene	-	-	-	-	-0.08	-0.07	-0.24	-0.24

a) $H = \pm(\sqrt{H_{11}} - \sqrt{H_{22}})^2$ (Kcal/mol)

Where; H_{11} and H_{22} are heats of vaporization of each pure solvents at each temperatures.

b) Considered as the unit of polymer molecule.

에 대해서는 g의 값이 커지는 경향을, 그렇지 않는계에 대해서는 g 값이 그렇게 변화하지 않으며 오히려 감소하는 경향을 나타낸다. 용매중에서 polymer chain을 절단할 때는 외부에서 가한 energy가 직접 polymer에 전달되는 것이 아니라 polymer 주변의 solvent 분자와의 상호작용을 매개로 전달된다고 생각된다. 따라서 외부에서 일정한 energy로 선단응력을 가한다 하더라도 polymer-solvent의 상호작용이 클수록 반응이 잘 일어날것이고 그렇지 않는 경우는 상호작용을 크게 하는데 energy의 소모가 일어날 것이다. 즉 M. E. K 혼합계에 있어서는 toluene-polymer 계보다는 상호작용이 약함으로 M. E. K.가 증가할수록 g 값이 커지며, sec-butyl alcohol, n-butylalcohol 계는 toluene-polymer 계보다 더 크나 실제로 이 계에서는 첨가량이 M. E. K. 혼합계 보다 많지 않으므로 g의 값은 극히 적은 변화를 나타내고 있으며, sec-butylalcohol 계는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. polymer의 용액중에서의 절단은 polymer chain 주위의 용매의 조성과 배열에 크게 영향을 받을 수 있다. 용매의 종류에 따르는 영향을 검토하기 위하여 각 혼합 용매계에 대하여 활성화 energy를 비교한것을 fig. 7에 나타내었다. 이 figure에서 보는 바와 같이 활성화 energy는 일반적인 화학반응에서 볼수 있는 것과는 달리-(負) 값을 나타내고 있다. 즉 한개의 polymer chain을 절단하기 위하여서는 최소

한 C-C의 bond-energy 보다 큰 work를 외부에서 가하여 주워야 할 것이다. 따라서 여기서 Arrhenius식에 의하여 구한 활성화 energy E_a 는 다음과 같은 뜻을 갖는다. 즉 $E_a = (E_1 + E_2) - W$ 로 나타낼수 있다.

Polymer가 기계적으로 절단이 일어날 때는 다음의 3과정을 걸쳐 일어난다고 본다. (1) polymer chain이 선단응력을 받지않는 random coil 상태→(2) 선단응력을 받어서 직쇄상(直鎖狀)으로 퍼진상태→(3) 절단으로 구별할수 있으며 위 식에서 E_1 는 (1) 단계에서 (2) 단계로 옮길때의 energy이고 E_2 는 (2)→(3)로 옮길때 energy 즉 bond energy를, W는, 외부에서 가한 work이다. 이 figure에서 보는바와 같이 동일혼합계에 있어서는 polymer의 molecular dimension (η)의 변화에 따라 근소한 energy차를 나타내고 있어 E_1 의 값은 E_2 에 비하여 무시할수 있을 정도로 작으나 역시 절단과정 (1)에서 (2)로 옮길 때 energy가 필요함을 나타내고 있다. 또한 동일 dimension 하에서 외부로부터 동일한 work를 가하여도 혼합용매의 종류에 따라 활성화 energy의 차를 나타내고 있다. 즉 polymer chain이 절단할때 polymer chain의 주변에 있는 용매분자의 조성 및 배열이 크게 영향을 받는다는 것은 증발잠열로서 고찰한 결과와 일치한다.

외부에서 가한 work는 일정하게 가한다 하더라도 온도에 따라, 용매의 종류에 따라, 영향을 받는 것은 확실하다. 즉 온도가 상승함에 따라

용액의 점도감소로 polymer chain 이 받는 work 는 작아지는 것으로 생각되나 용매를 바꾼 경우에 대해서 E_s 에 미치는 영향이 W 가 더 큰 것인지 E_s 가 더 큰 것인지는 현 단계로서는 확실한 규명은 곤란하다. 이 연구의 결과로 부터 용매의 조성의 변화로 인한 polymer 와 solvent 간의 energy 를 고찰함으로써 polymer chain 의 절단의 용매에 미치는 영향을 정성적으로나마, 설명이 된다는 전보⁶에 대한 결론은 온도의 영향에서도 적용됨을 확인 하였다.

일면 용매의 종류에 따라 polymer chain 의 회전 potential 을 고찰하여 polymer chain 의 剛直性, 柔軟性等에 주목하여 고찰한 것이⁸ 있으며 이것은 n (segment 수)가 용매의 종류에 따른 변화에 주목한 것으로 생각된다.

Polymer chain 의 용매내에서의 절단은 polymer chain 의 세부적인 energy 상태, solvent-polymer 사이의 상호작용, solvent 종류에 따른 변화에 따라 영향을 받는 것으로 생각되며 더 나아가서는 polymer 의 형태뿐 아니라 용매에 따라서 polymer chain 의 절합 energy 가 달라지지 않는가 하는 문제가 남아있다. 즉 외부에서 가한 work 가 polymer chain 에 전달될 때 매개체로서 사용한 용매의 종류에 따라 영향을 받는 것인지 또는 절단을 받는 polymer chain 이 용매의 종류에 따라 polymer 자체의 bond energy 가 달라지는지의 여부는 현 단계로서는 확실치 못하다.

결 론

(1) 일정한 온도에서 혼합용매중에 있는 polymer chain 을 절단할 때, 절단속도 정수 k 는 polymer 분자의 dimension (η)가 같다면 혼합용매의 종류에 관계없이 거의 일정한 값을 나타낸다.

(2) 극한중합도 g 의 값은 동일혼합용매계에서는 (η)가 같은 조건이라면, 온도가 상승할 수록 큰 값을 지을수록 작은 값을 나타낸다. 또 서로 다른 혼합용매계에 있어서는 온도가 상승할 수록 용매의 종류에 따르는 용매 효과가 커짐을 나타낸다.

(3) 용액중에서의 polymer chain 의 기계적 절단은 polymer chain 주변에있는 용매의 종류 및 그 조성에 크게 영향을 받는다.

引用 文 獻

- 1) R. E. Harrington. and B. H. Zimm: *J. Phys. Chem.* 69, 1, 161 (1965).
- 2) 藤原秀樹, 後藤邦夫: *工化* 71, 9, 130 (1968).
- 3) R. Simha, *J. Appl Phys.* 12, 569 (1941).
- 4) N. Sata and M. Okuyama: *Z. Elektrochem* 58, 196 (1954).
- 5) 元永武, 福富元, 加倉敏夫, 野口達彌: *高化* 27, 587 (1970)
- 6) 篠田耕三: *溶液と溶解度*. 丸善 (1967).
- 7) "Organic Solvent (Technique of Organic chemistry V) Interscience Publishers, Inc., New York (1955).
- 8) 藤原秀樹, 後藤邦夫: *日本化學會第22年講演* (1969).