DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 16, Number 1, 1972
Printed in Republic of Korea

稀薄溶液에서의 Polymer의 機械的切斷. 混合溶媒의 영향 II.

원 영 무

인하공과대학 섬유공학과

(1971. 12. 27 접수)

Mechanical Degradation of Polymers in Dilute Solution. The Influence of the Mixed Solvents II.

Yeongmoo Won

In-Ha Institute of Technology, Inchon, Korea.

(Received Dec. 27, 1971)

Abstract The mechanical degradation of poly(α-methyl styrene) in several mixed solvents (chlorobenzene-*n*-butyl alcohol, chlorobenzene-*sec*-butyl alcohol, chlorobenzene-Kerosene, chlorobenzene-methylketone.) 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 $[\eta]$, which is considered as the parameter of molecular dimension of polymers in solution. As results, (K) did not change much, even if the species and the volume fraction of poor(non-) solvents changed, while the value of (g) changed according to the species of poor (non-) solvents and the value of $[\eta]$. these results were discussed.

서 론

前報[1]에서 毛管流動法을 이용하여 polymer의 농도가 大端히 희박하여 polymer 分子相互間의 인력이 미치지 못하는 孤立鎖라고 生覺되는 濃度範圍에서는 溶媒(混合溶媒)中에서의 機械的切斷이 溶媒와 polymer 鎖間의 相互作用(例를 들면 마찰력)에 기인한다는 결론을 얻었으며 其機構를 蒸發潛熱値로서 定性的으로나마 잘 설명할수 있었다.

本 硏究는 그 結果를 再確認하기 위하여 이때 使用한 toluene보다 dipole moment가 더 큰 chlorobenzene을 good solvent로 택하였을때의 결과를 검토한 것이다.

實 驗

試料 및 溶媒 試料는 分子量分布幅이 작은것을 얻기 위하여 *n*-BuLi을 開始劑로 使用하여 −78° C에서 anion 重合하여 얻은 粘度平均分子量 5.2×10^6(重合度4.4×10^4)의 poly-α-methyl styrene을 使用하였다.

溶媒로서는 良溶媒(good-solvent)로 chlorobenzene을, 非(貧)溶媒(poor-solvent)로는 *n*-butanol, *sec*-butanol, kerosene, M. E. K를 使用하였다. Kerosene을 除外하고는 一級試藥을, kerosene은 180~210°C(760mmHg)의 留分을 사용하였다.

解重合反應 解重合反應에 使用한 장치의 略圖를 *Fig.* 1에 나타내었다. 窒素가스의 導入管은 高壓用 호오스로 Bombe에 連結하였다. 또

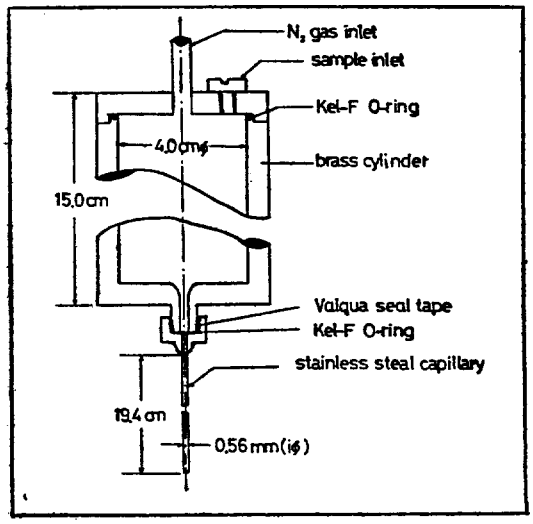

Fig. 1 A cross-sectional view of the degradation apparatus.

세척 및 다른目的으로 장치의 各部分을 分解할 수 있도록 하였으며, 試料注入口는 나사로 막을 수 있게 하였다.

反應操作은 glassfilter로 여과한 poly-α-methyl styrene의 용액을 시료 注入口로 부터 넣고 뚜껑을 막은 다음 소정의 압력(10~15kg/cm²)을 窒素로 加하여 溶液을 毛細管中에 통과시켰다. 이 操作을 數回反復하였다. 반응시간 및 剪斷應力의 算出은 前報[2]와 同一하게

$$t=LST/V \qquad (1)$$

$$\tau=(\Delta P/3L)R \qquad (2)$$

로 부터 計算하였다(단 여기서 L: 毛細管의 길이(19.4cm), S: 毛細管의 斷面積(2.46×10^{-3}cm²) R: 管의 半徑, ΔP: 管內의 壓力損失(이 實驗에서는 加한 壓力임). τ: 平均剪斷應力

分子量測定 및 Polymer의 Molecular Dimension의 算出 반응에 따른 분자량감소는 반응한 용액 그대로의 粘度를 測定하여 一點測定으로 $\eta sp/c\fallingdotseq[\eta]$로하여 各混合溶媒에 對한 $[\eta]=KM^{\alpha}$ 式에 따라 M를 算出하였으며, 各混合比를 갖는 混合溶媒의 K와 α의 값은 分子量을 알고 있는 poly-α-methyl styrene 4種類의 $[\eta]$(25°±0.1°C)를 測定하여 logM~log$[\eta]$의 直線으로 부터 K(勾配) 및 α(切片)를 求했다. 여러가지 混合比의 混合溶媒에 對한 K, α의 값은 *Table* 1에 나타내였다.

Table 1. The Value of α and K in each mixed solvent(parameter to transform $[\eta]$ to M_w)

Solvent	Volume fraction of poor solvent	α	$K\times10^4$
chlorobenzene-*n*-Butanol	0.000	0.692	1.51
	0.013	0.647	2.30
	0.230	0.594	3.96
	0.310	0.572	4.29
chlorobenzene-*sec*-Butanol	0.013	0 665	1.17
	0.230	0.640	2.14
	0.310	0.615	2.25
chlorobenzene-*Kerosene*	0.333	0.622	3.07
	0.500	0.619	2.85
	0.600	0.582	2.58
chlorobenzene-M. E. K.	0.333	0.637	2.75
	0.666	0.572	5.90
	0.714	0.524	8.25

反應溶液의 濃度決定 서론에서 기술한것처럼 polymer 分子相互間의 作用이 미치는 濃度範圍에서는 孤立鎖의 性質이 나타나지 않으며, 더욱이 生成한 Radical이 다른鎖로 移動 或은 再 結合等을 生覺할 수 있다. 따라서 本 硏究는 이點을 考慮하여 充分히 稀薄한 溶媒에서 反應을 행하였으며 이와같은 濃度決定은 다음과 같이 하였다. 즉 使用한 시료인 poly-α-methyl styrene의 여러가지 농도의 chlorobenzene 용액을 만들어 同一한 壓力으로, 毛管을 한번 통과시킨다. 이때 分子量의 低下(η_{sp}/c)를 濃度의 逆數로 plot한다. 이 결과를 *Fig.* 2에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있는 것처럼 分子量의 低下値는 濃度 0.025%부근 이하에서 一定하게 되어있다. 이 결과로부터 濃度 0.02%를 粘度測定의 誤差가 적으며 또한 위에서 기술한 조건에 適合한것으로 생각되어 이후의 모든 解重合實驗은 0.02%의 농도에서 실험하였다.

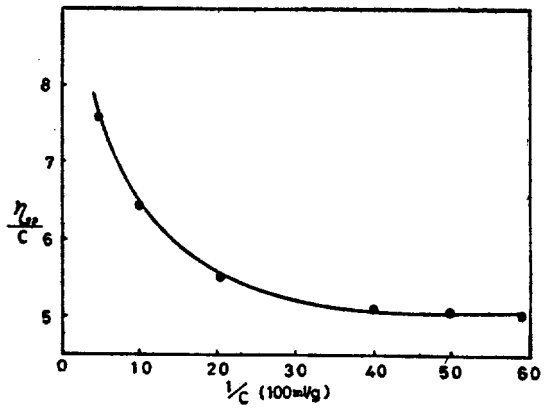

Fig. 2 Falling off the molecular weight with the same reaction time at various concentrations of polymer.

Temp. =25°C, M=5.2×10⁶, shear stress 4.81g/cm²
Falling off of molecular weight(η_{sp}/c)

절단수(ν), 절단속도정수(k), 극한중합도(g)의 산출 前報[2]에서 유도한 式을 使用하여 求하였다.

$$\nu=\frac{M_{(0)}-M_{(t)}}{M_{(t)}}=\frac{P_{(0)}-P_{(t)}}{P_{(t)}} \qquad (3)$$

$$\frac{d\nu}{dt}\fallingdotseq k\{P_{(0)}-2g(\nu+1)\} \qquad (4)$$

(t=0 近傍)

즉 반응시간에 對한 分子量減少로 부터 切斷數 ν를 (3)式에서 求하고 $\nu\sim t$의 關係曲線을 그린다. 이 曲線의 各點에서 接線 $\frac{d\nu}{dt}$를 求하여 $\frac{d\nu}{dt}\sim\nu$의 關係를 그리면 直線을 얻는다. 이 直線의 기울기로 부터 k의 값을, $\frac{d\nu}{dt}\fallingdotseq 0$일때 切斷數 ν를 (4)式에 대입하여 극한중합도 g를 求하였다.

結果 및 考察

각기 다른 poor-solvent를 使用한 혼합용매계에서 구한 k 및 g를 비교검토하기 위하여 各混合溶媒의 體積分率과 polymer分子의 molecular dimension의 parameter(η)와의 關係를 *Fig.* 3에 나타내였다. Shear Stress 4.81g/cm² 및 7.23g/cm²에서 解重合한 實驗結果의 한 例로서 chlorobenzene-*n*-Butanal계의 混合溶媒中에서의 결과

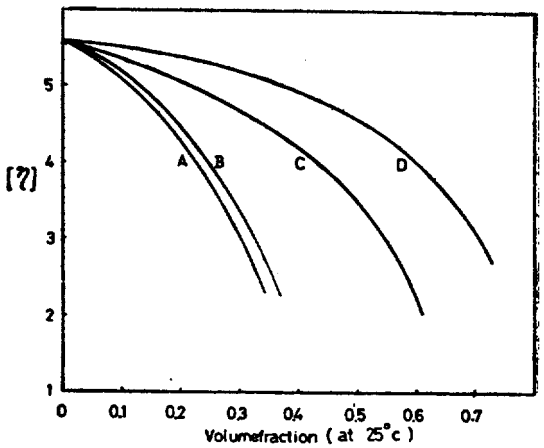

Fig. 3 Intrinsic viscosity for various mixed solution.
A: Chlorobenzene-*n*-butanol solution
B: Chlorobene-*sec*-butanol solution
C: Chlorobenzene-kerosene solution
D: Chlorobenzene-methylethylketone solution

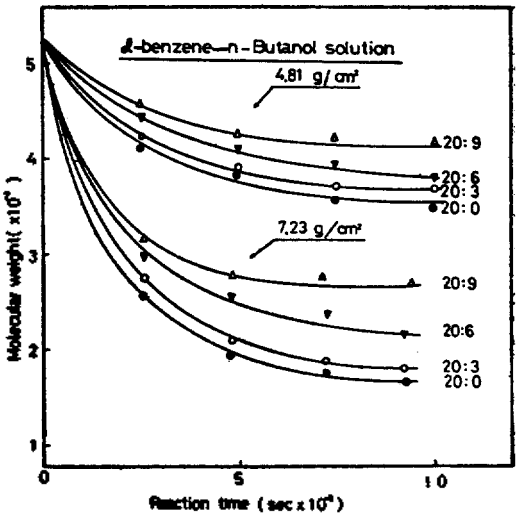

Fig. 4 The variation of molecular weight with reaction time. sample M. W. =5.2×10⁶,
Temp. 25°C, polymer concentration=0.02g/100cc

를 *Fig.* 4, *Fig.* 5, *Fig.* 6에 나타내였다. 반응시간과 分子量의 關係(*Fig.* 4)로 부터 切斷數 ν와 반응시간 t와의 關係가 얻어지고(*Fig.* 5) 이 *Fig.* 5의 曲線上의 各點에서의 접선$\left(\frac{d\nu}{dt}\right)$의 값과 ν와의 關係를 나타낸 것이 *Fig.* 6 (7.23/cm² 인 경우만 나타냈음)이다. *Fig.* 6과 (4)로 부터 合混合比에 의한 혼합용매중에서의 切斷速度定數k, 極限重合度 g가 얻어진다. Chlorobenzene-sec-butanol, chlorbenzene-kerosene, 의 混合溶媒系에 對해서도 같은 방법으로 平均切斷速度定數 k, 및 極限重合度 g를 求하였다. 그 結果를 *Table* 2에 일괄하였다. Polymer分子의 molecular dimension이 同一한 조건에서 k및 g를 比較하기 위하여 *Table* 2의 各溶媒의 體積分率을 *Fig.* 3에 따라 $[\eta]$로 환산하여 그 $[\eta]$에 對한 k및 g를 plot한 것이 *Fig.* 7이다.

結 果 *Fig.* 7에서 알 수 있는바와 같이 k의 값은 첨가하는 poor-solvent의 종류를 바꾸워도 또 용액중의 molecular dimension을 바꾸워도 (첨가하는 poor-solvent의 量을 바꾸워도) 그렇

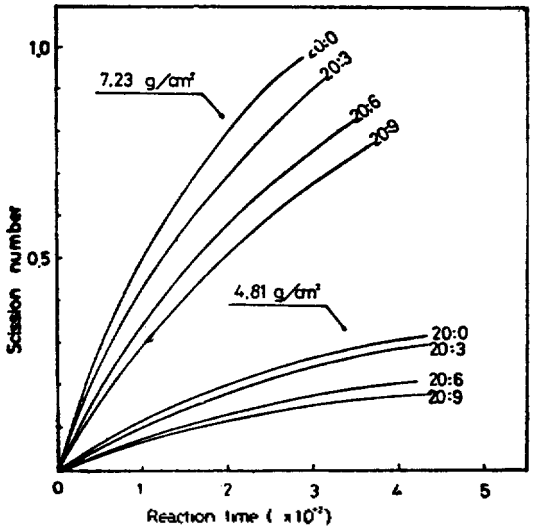

Fig. 5 Scission number plotted against reaction time (calculated from *fig.* 4)

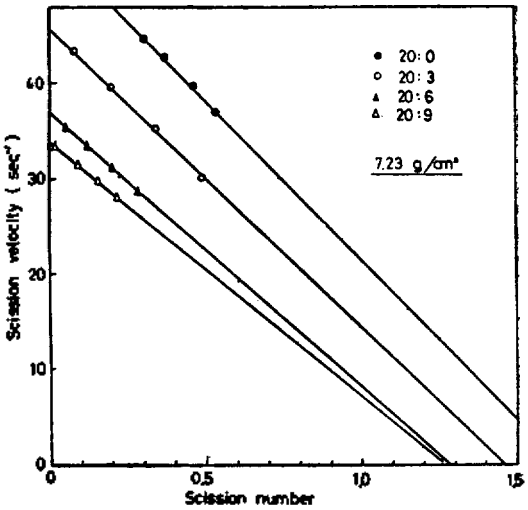

Fig. 6 Scission number vs. scission velocity (calculated from *fig.* 5)

Table 2. Velocity constant of scission reaction K. and limited degree of polymerization g.

Solvent	Volume fraction	$k\times10^3$ τ=4.81 (g/cm²)	5.14	7.23	$g\times10^{-4}$ 4.81	5.14	7.23
Chlorobenzene-*sec*-Butanol	0.000	14.3	15.5	33.2	1.16	1.17	0.84
	0.013	13.25	14.2	32.0	1.2	1.23	0.93
	0.23	12.4	14.2	31.3	1.39	1.43	1.01
	0.31	12.4	12.1	29.4	1.48	1.45	1.05
Chlorobenzene-*n*-Butanol	0.013	13.7	15.6	31.2	1.29	1.22	0.84
	0.230	13.2	14.8	29.1	1.43	1.24	0.97
	0.310	12.2	13.5	26.9	1.43	1.34	0.99
Chlorobene-Kerosene	0.333	12.4	15.3	30.2	1.56	1.36	1.31
	0.500	11.3	14.7	28.2	1.69	1.44	1.40
	0.600	10.9	12.6	26.9	1.82	1.59	1.45

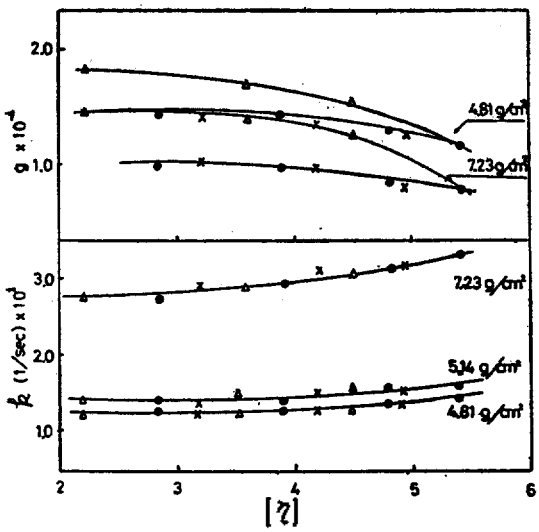

Fig. 7 Relationship between limited degree of polymerization(g) *vs.* parameter for dimension of polymer molecules in solution and velocity constant

Temp. 25°C

● : Chlorobenzene-*n*-butanol solution

× : Chlorobenzene—*sec*-butanol solution

△ : Chlorobenzene—kerosene solution

게 큰 변화를 가져오지 않는다. 이에 對하여 g의 값은 첨가하는 poor-solvent의 종류에 따라서 그 변화경향([η]의 변동에 대한)은 대단히 다르다(*Fig.* 7). 즉 외부에서 가한 일정한 Shear-Stress 下에서는 Kerosene을 사용한 혼합계인 경우는 [η]의 감소와 더불어 g의값은 큰 값을 나타내고 있으며 또한 M.E.K의 혼합계에서는 切斷이 안 일어난다는 점이다. 이 결과는 polymer의 농도가 큰 경우 混合溶媒系에서 poor-solvent가 증가할수록 degradation이 잘 일어난다는 사실과 반대의 현상을 나타내고 있다. 결국 polymer의 機械的切斷은 polymer-solvent間 및 polymer polymer分子間의 相互作用이 크게 영향을 주는 것으로 생각된다.

考 察 이상 polymer分子의 용액중에서 molecular-dimension이 同一하다 하더라도 첨가하는 poor-solvent의 種類에 따라 g의 값은 크게 差異를 나타내고 있다. 따라서 이 g의 값을 中心으로 考察하고저 한다.

切斷이 Shear Stress와 용액중의 polymer分子의 molecular dimension에만 따른다면 [η]가 동일할때는 용매의 종류에는 關係없이 同一하여야 하나 實際는 이와 다르다. 따라서 polymer鎖와 溶媒分子사이의 마찰력의 크기가 polymer chain 주변의 溶媒의 種類및 組成에 따르는 영향을 검토할 필요가 있다. [η] 즉 polymer分子의 용액중에서의 molecular dimension이 同一하다는 것은 最終的으로는 $\chi\left(=\frac{1}{Z}\left(1-\frac{1}{n}\right)+\frac{Z\varepsilon}{kT}\right)$가 같은 값을 갖는다고 生覺된다[3]. 여기서 Z는 polymer의 構成單位 한개當 最隣接溶媒分子의 數이고 n는 polymer 1個當의 segment의 數, ε는 溶媒 polymer의 隣接對 1個가 생김으로서 인한 energy의 增分이다. 混合溶媒에 對한 $Z\varepsilon$는 $Z_1\varepsilon_1+Z_2\varepsilon_2$의 형으로 쓸수 있을 것이다. 여기서 Z_1과 Z_2는 polymer의 構成單位一個에 隣接하고 있는 溶媒 1, 2, 의 分子數를 各己 나타낸다. 또 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$는 각기 용매와 polymer의 隣接對 1個形成에 의한 Energy의 增分이다. 여기 純溶媒의 分子間 Energy는 蒸發潛熱로서 評價하고 Hildebrand의 취급법이 成立한다고[4] 보고 ε_1, ε_2를 推定했다[5]. 그 結果를 *Table* 3에 나타내었다. 다만 混合에 의한 발열하는 系($\varepsilon<0$)의 경우의 결대치는 신빙성이 적으나 그傾向은 이 값으로 充

Table 3. Parameters of interaction energy between molecules of poor (non-) solvents and good solvent, and between polymer unit and solvent molecules.

	chlorobenzene-poor solvents ΔH[a)]	Iso-propylbenzene-solvents[b)] ΔH
M. E. K.	(−)0. 0261	(−)0. 2704
Kerosene	(+)0. 0412	(−)0. 0161
sec-Butanol	(+)0. 2601	(+)0. 0324
n-Butanol	(+)0. 1378	(+)0. 0160
chlorobenzene		(−)0. 1890

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

where; H_{11} and H_{22} are heats of vaporization of each pure solvents at 25°C

b) Considered as the unit of polymer molecule.

分히 議論할 수 있는 것으로 생각된다. 또 여기 *iso*-propyl benzene은 α-methylstyrene의 構造單位의 model로서 선택하였다.

Fig. 7과 *Table* 3으로부터 一般으로 poalymer 및 chlorobenzene과의 相溶性이 그렇게 나쁘지 않는 貧溶媒의 混合系에서는 [η]가 작을수록 *g*는 커지며 반대로 첨가하는 poor-solvent가 polymer와 chloro-benzene과의 相溶性이 나쁜 경우는 [η]가 작을수록 *g*는 적으나마 감소할려는 경향을 나타내고 있다.

이상의 考察로부터 chlorobenzene-chlorobenzene의 隣接對 및 polymer-chlorbenzene間의 隣接對가 많이 減少하는 系에서는 *g*가 커지고 그 隣接對가 그렇게 감소하지 않는 系는 g의 변화가 그렇게 크지않다고 볼 수 있다. solvent-polymer間의 運動이 마찰로서 polymer의 主鎖가 切斷되는 解重合이라면 polymer分子주변의 溶媒分子의 種類 및 配列이 크게 영향을 받는다고 생각된다. 즉 polymer chain의 切斷에 必要한 Energy는 外部에서 加한 Energy가 polymer鎖 주변의 Solvent를 媒介體로하여 전달됨으로 polymer-solvent의 相互作用이 큰 *n*-BuOH, *sec*-BuOH 系에서는 切斷反應이 잘 일어날것이고 그렇지 않을 경우(Kerosene, M.E.K.系)는 이 相互作用을 크게하는데 Energy의 소모가 일어날 것이다.

結 論

1) 一定한 Shear Stress 下에서 稀薄한 混合溶媒中에서의 mechanical degradation은 polymer의 molecular dimension [η]이 같다면 切斷反應速度定數 *k*는 混合溶媒의 種類에는 關係없이 거의 一定한 값을 갖는다.

2) 극한중합도 *g*는 [η]가 같다 하더라도 polymer-solvent間의 相互作用이 클수록 작아지는 경향을 나타내며 사용한 solvent의 dipole moment의 영향은 받지않거나 극히 적다.

3) polymer 相互作用이 미치지 않는 농도범위에서의 機械的切斷에서 polymer-solvent의 相互作用의 크기는 증발잠열로서 評價할 수 있다.

이 研究는 仁荷產業科學技術研究所研究조성비로 이루워졌기에 이에 감사한다. 또한 이 研究에 지도 및 협조하여 주신 日本 東京工業大學의 加倉井 敏夫教授와 福富 兀 博士에 감사한다.

인 용 문 헌

1) 元永武, 福富 兀 加倉井敏夫 野口達彌 : 高化 27 594(1970).
2) 〃 〃 〃 〃 대한화학회지 15 109(1971).
3) 齊藤信彥, "高分子物理學"裳華房(1967).
4) 篠田耕三, "溶液上○解度"丸善(1967).
5) "Organic Solvent" (Tehcnique of organic chem VII) Interscience Publishers, Inc, New York(1955).