DAEHAN HWAHAK HWOE JEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 16, Number 2, 1972
Printed in Republic of Korea

稀薄溶液에서의 Polymer의 熱分解. Hydroquinone의 영향

元永武* · 福富兀 · 加倉井敏夫 · 野口達彌
東京工業大學 高分子硏究室

(1971. 10. 26 접수)

Thermal Degradation of Polymers in Dilute Solutions. The Influence of the Hydroquinone

Yeongmoo Won,* Takashi Fukutomi, Toshio Kakurai and **Tatsuya Noguchi**
Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

(Received Oct. 26, 1971)

Abstract The thermal degradation of poly (α- methyl styrene) in several mixed solvents (toluene-*n*-butylalcohol, toluene-*sec*-butylalcohol, toluene-kerosene, toluene-methyl ethyl ketone,) without hydroquinone, and in with the addition of the hydroquinone, was studied at temps. of 165°～205°C.

The velocity constant of degradation (k), and the activation energy (E) were calculated for each solvent.

As results, k decreased with the increae of the volume-fraction of poor solvent in both systems, whereas E either showed no perceptible change or it increased with the volume-fraction of poor solvents. these results were discussed.

서 론

용액중에서 polymer의 熱分解反應에 關한 많은 硏究가 되여왔으며 특히 速度論的硏究에는 Jellinek[1], Madorsky[2]等에 의하여 硏究되여 왔다.

本硏究는 polymer鎖가 孤立鎖라고 生覺되는 희박한 농도의 범위내에서 混合溶媒의 種類에 따른 영향과 遲延劑의 첨가가 polymer의 切斷에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 前報[3]의 機械的 切斷이 溶媒에 미치는 영향의 결과와도 비교 검토 하였다.

實 驗

試料 및 溶媒 이반응에 사용한 시료는 *n*-BuLi을 개시제로 한 anion 重合으로부터 얻은 粘度平均分子量 4.6×10^6 (重合度 4.33×10^4)의 poly-α-methyl styrene을 사용하였다. 용매는 良溶媒로 toluene을, 貧(非)溶媒로서 *n*-butyl alcohol, *sec*-butylalalcohol, M.E.K., Kerosene을 使用하였으며 Kerosene을 除外하고는 모두 一級試藥을, Kerosene은 180°～210°C(760 mmHg)의 溜分을 使用하였다.

반응장치 및 실험방법 一定한 溫度를 유지할수 있는 silicon oil bath中 165～205°C의 溫度範圍內에서 一定溫度下에서 반응을 시켰다. 즉 Brass로 만든 시료용기(內容≒30 cm^3)에 시료용액을 넣어서 밀폐한것과 또 하나는 시료용액에 지연제를 첨가하여 밀폐한 용기 數個를 同時에 넣어서 一定時間반응한 후 各各 한개씩 꺼내여 냉각한후 점도를 측정하였다. 반응용액의 농도는

* 仁荷工科大學

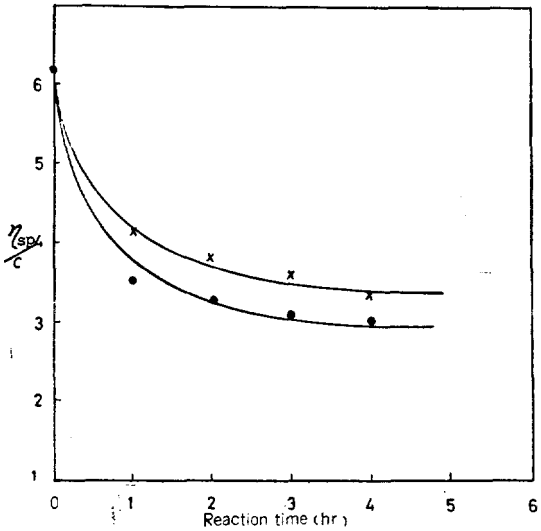


Fig. 1 The variation of Intrinsic viscoity with reaction time.
M. W. $=4.6\times10^6$, Temp. $=165°C$,
polymer concentration 0.03g/100cc,
(●; polymer solution, ×; polymer solution +H. Q.)

0.03% 이고 사용한 지연제는 hydroquinone이며 그양은 사용하는 용매에 포화시켰다. 반응시간에 대한 점도감소의 결과를 toluene 용매를 사용한 경우를 *Fig.* 1에 나타내였다.

切斷數의 計算 切斷數는 鎖狀高分子의 分裂에 關한 統計的方法으로 求한式과 polymer의 切斷으로 因한 粘度減少와의 關係로 부터 求하였다.[1,4] 즉 粘度와 分子量의 關係式 $[\eta]=KM^{\alpha}$에서 α의 범위는 0.5~1이며 統計的方法으로 求한式은 α가 整數인 경우만 구해진다.

$$\alpha=1:\frac{1}{m}=\frac{1}{S^2}\left(2S-2+\frac{2}{e^S}\right)\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

$$\alpha=2:\frac{1}{m}=\frac{1}{S^3}\left(6S-12+\frac{12-6S}{e^S}\right)\cdots(2)$$

$$\alpha=0:\frac{1}{m}=1\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

여기서 $m=\frac{[\eta]_t}{[\eta]_o}$(반응전의극한점도 $[\eta]_o$와 반응시간 t일때 극한점도 $[\eta]_t$와의비), S=切斷數이다. 따라서 $\alpha=0.5\sim1$ 범위에서의 切斷數를 求하기 위하여 다음과 같이 하여 求한다. 우선 $\alpha=0$, 1, 2, 일때 임의의 切斷數 S에 對한 m의 값을 求하여 α와 m에 對한 關係曲線을 만들고 이 曲線에서 各溶媒의 粘度式에서 나타내는 α에 해당하는 수치를 이 曲線의 α軸에서 찾아 그 點에서 m軸에 平行하게 수선을 그어 切斷數와 만나는 點을 갖이고 $m\sim s$의 關係曲線을 求한다 이 關係가 使用하는 溶媒에서 polymer 용액의

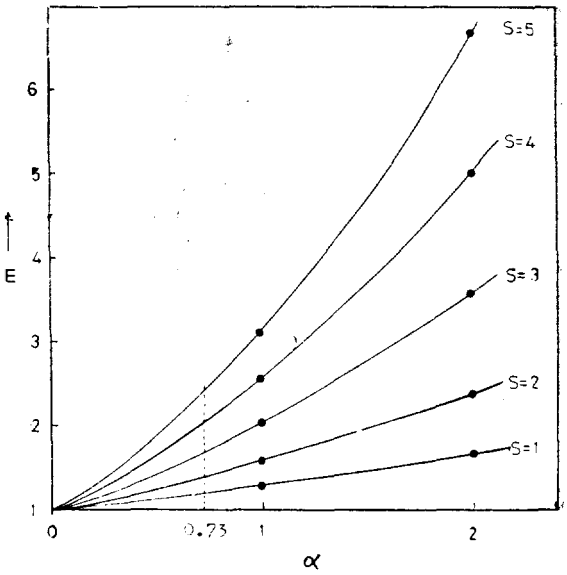


Fig. 2 Relationship between the ratio of $\frac{[\eta]_t}{[\eta]_o}=m$ and Viscosity exponential constant α.

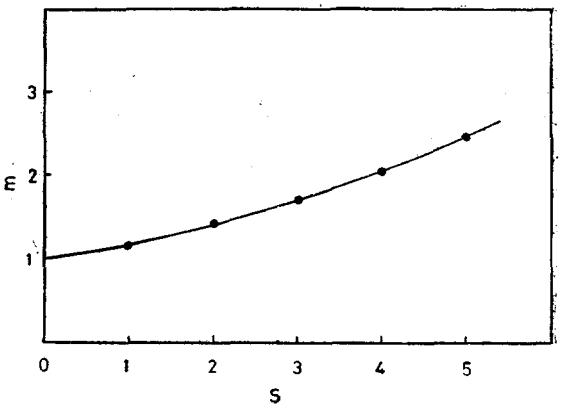


Fig. 3 Relationship the ratio of m and the average number S at the toluene solution.

Table 1. The value of α and k in each mixed solvent (parameter to transform $[\eta]$ to M_w[5])

solvent	Volume fraction	α	$k\times10^5$
	0.000	0.73	7.81
	0.048	0.73	7.93
n-Butanol	0.130	0.72	9.13
	0.200	0.71	10.70
	0.259	0.64	31.60
	0.130	0.73	7.42
sec-Butanol	0.200	0.71	9.55
	0.259	0.69	16.60
	0.313	0.56	33.90
	0.200	0.72	8.13
Kerosene	0.333	0.71	7.60
	0.428	0.69	7.95
	0.500	0.67	9.05
	0.091	0.67	55.00
MEK	0.200	0.66	20.00
	0.333	0.66	11.22
	0.600	0.67	10.00

반응으로 粘度減少에 따르는 切斷數를 나타내게 된다. 즉 反應時間에 對한 粘度減少로 부터 $m=\frac{[\eta]_t}{[\eta]_o}$를 求하여 이 m로부터 반응시간 t일 때의 切斷數 S를求한다. *Fig.* 2에 $m\sim\alpha$ 關係曲線을 나타내였고 이 曲線을 기준으로 하여 toluene 溶媒系에 있어서의 $m\sim S$ 曲線을 *Fig.* 3 나타내였다. 各混合溶媒의 $[\eta]=KM^{\alpha}$에서 α의 값을 *Table*[5] 1에 나타내였다

反應速度數(k)의 計算 Polymer 시료가 單一基本分子라고 보고 monomer-monomer 間의 結合 energy가 位置에 關係없이 同一하다고 가정하면 切斷反應은 random으로 일어난다고 생각된다. 따라서 切斷速度는 切斷의 可能한 結合數에 比例할것이다. 즉

$$\frac{ds}{dt}=k(N-S)\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

로 나타낼수있다.(여기서 N는 polymer 시료의 monomer의 結合數이다) 그런데 粘度的으로 分裂反應을 취급할때는 $N\gg S$가 성립함으로 (4) 式은 $\frac{ds}{dt}\fallingdotseq k(N)$로 되고 積分하면

$$S=kNt\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

가 얻어진다. 따라서 반응속도정수 k는 $\frac{S}{N}\sim t$ 關係로부터 구할 수 있다.

結果 및 考察

實驗에 使用한 各混合溶媒에 對하여 各反應時間에 對한 切斷數를 求하여 $\frac{S}{N}\sim t$에 對한 關係를 그렸다. 그 한例로서 toluene 溶媒系에 對하여 지연제가 들어있지 않은경우를 *Fig.* 4에, 지연제가 포함된系는 *Fig.* 5에 나타내였다. 이들 *Fig.* 에서 알수있는것 처럼 지연제가 들은 系에 對하여는 直線關係를 나타내나 *Fig.* 4는 曲線을 나타내고 있다. 따라서 *Fig.* 4에서는 初期條件의 接線으로 부터, *Fig.* 5에서는 이 直線으로 부터 各己 反應速度定數 k를 求하였다. 또한 이 k를 기준으로 Arrhenius의 식에 의하여 活性化

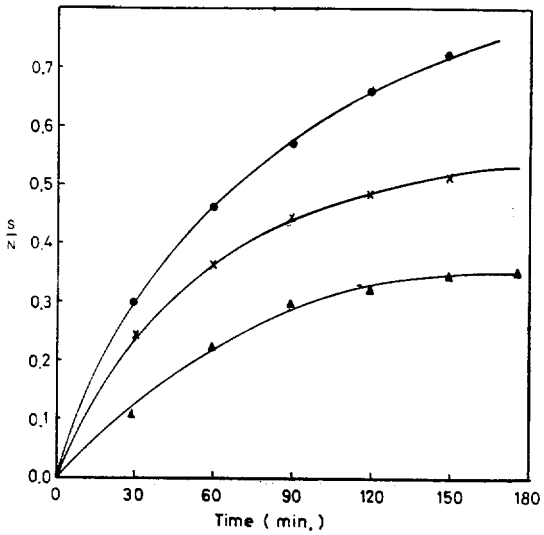


Fig. 4. Relationship between the scission number and reaction time for the toluene solution.
▲; 165°C, ×; 185°C, ●; 205°C,

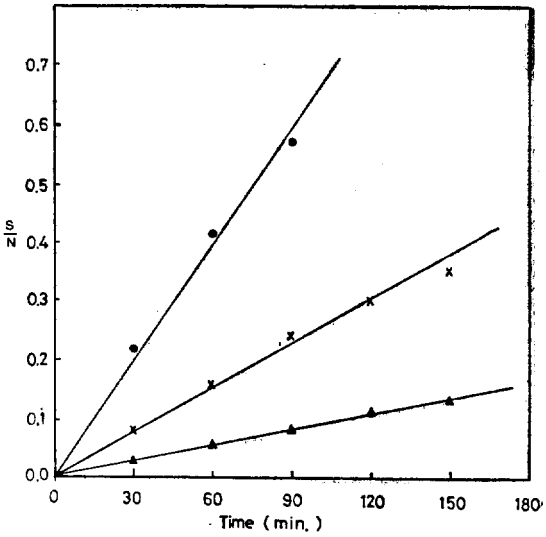


Fig. 5. Reationship between the scission number and reaction time for the toluene solution with Hydroquinone.
▲; 165°C, ×; 185°C, ●; 205°C,

Table 2. The value of velocity constant of degradation(K) and activation energy (E) in each mixed solvent.

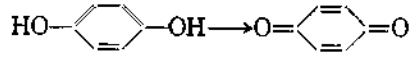
solvent	volume fraction	Temp. (°C)	$K\times10^4$ A	$K\times10^4$ B	E (kcal/mol) A	E (kcal/mol) B
toluene	—	165	0.666	0.162	22.	22.4
		185	1.390	0.464		
		205	1.780	1.086		
n-Buanol	0.13	165	0.166	0.069	26.8	22.8
		185	1.110	0.119		
		205	1.185	0.185		
	0.26	175	0.334	0.035	27.7	30.8
		185	0.944	0.083		
		200	1.330	0.208		
sec-Butanol	0.13	185	0.389	0.056	29.1	27.4
		195	0.723	0.123		
		205	1.610	0.228		
	0.26	185	0.333	0.056	29.7	31.6
		195	0.445	0.084		
		205	1.000	0.194		
Kerosene	0.20	185	0.666	0.248	29.3	36.0
		195	1.610	0.557		
		205	4.720	1.850		
	0.43	185	0.666	0.177	29.3	42.7
		195	1.011	0.455		
		205	2.100	1.200		
MEK	0.20	185	1.440	0.056	28.9	34.3
		195	3.100	0.139		
		205	4.380	0.556		
	0.33	185	0.666	0.046	30.8	43.0
		195	1.000	0.117		
		205	1.185	0.382		

** A; polymer+solvent
B; polymer+solvent+hydroquinone

energy를 求하였다. 이들 각混合系에 對한 反應速度定數 k와 活性化 energy E를 一括하여 *Table* 2에 나타내였다.

(5)式과 *Fig.* 4, *Fig.* 5를 比較할때 *Fig.* 5는 比較的 (5)式이 나타내는것 처럼 $\frac{S}{N}\sim t$가 直線을 나타내여 지연제가 들어간경우는 random으로 切斷된다고 생각된다. 그러나 *Fig.* 4는 이 (5)式에 初期를 除하고는 맞지않는다. 즉 반응이 진행함에 따라 반응속도는 감소함을 나타낸다. 이반응기구는 大端히 복잡함을 나타내며 극단적으로는 (i) polymer chain이 처음에 random으로 2個의 polymer로 切斷된 즉시 活性인 末端으로부터 Monomer를 生成하는 解重合反應, (ii) 反應初期에는 random 반응이 支配的이고 반응이 진행함에 따라 解重合反應이 支配的으로 일어나는 경우, (iii) 처음에는 random 반응이 급격히 일어나고 반응의 진행에 따라 이 반응이 시료의 分子量減少로 因하여 점점 늦게 일어나는 경우를 생각할수있다. 만약 (i)의 반응이 支配的이라면 반응초기에는 分子量의 減少가 현저하게 일어나는 반면에 解重合이 일어나게 되면 分子量의 減少가 極히적어 반응시간에 대한 變化는 거의 없을것으로 생각된다. 또한 (iii)이 支配的이라면 *Fig.* 5와 같이 $\frac{S}{N}\sim t$ 관계가 直線을 나타내여야 한다. 따라서 이 반응은 *Fig.* 4와 *Fig.* 5를 감안할때 반응초기는 random 반응으로 부터시작하여 반응시간이 경과함에 따라 random 반응으로부터 벗어나는 경향을 나타내는것으로 보아 hydroquinone이 들어있지않는 경우는 (ii)가 거의 支配的이라 推定된다. 또한 hydroquinoe이 들어 있는계는 *Fig.* 5와 같이되는 random이라면 hydroquinone의 역할을 다음과 같이 생각할수 있다.

$$P_N \longrightarrow P_n\cdot + \cdot P_{N-n} \qquad (6)$$



$$P_n\cdot \text{or } P\cdot_{(N-n)} + O=\langle\!\!\!\bigcirc\!\!\!\rangle=O$$

$$\longrightarrow P_n-O-\langle\!\!\!\bigcirc\!\!\!\rangle=O\cdot \qquad (8)$$

$$P_n-O-\langle\!\!\!\bigcirc\!\!\!\rangle=O\cdot + \cdot P_{(N-n)}$$

$$\longrightarrow P_n-O-\langle\!\!\!\bigcirc\!\!\!\rangle-O-P_{N-n} \qquad (9)$$

그런데 本實驗은 polymer의 농도가 孤立鎖라 生覺되는 희박한 농도범위임으로 (9)의 반응은 거의 일어나지 않을것으로 生覺한다면 이 hydroquinone은 이 경우에는 inhibitor의 역할을 함으로서 이 용액계에서는 random으로 반응이 진행된다고 본다.

일면 우리가 求한 活性化 energy를 보면 지연제가 들어있지않는 경우는 混合溶媒의 種類에 關係없이 30 *k*cal/mol 전후의 값을 나타내는 반면 지연제가 포함된 경우는 混合溶媒의 種類 및 組成에 따라 20~43 *k*cal/mol의 범위값을 나타내고 있다. 이 결과로 보아 그 반응이 random으로 切斷된다면 使用하는 溶媒의 種類 및 組成에 영향을 받는다. 즉 同一混合系에서는 그溶媒가 貧溶媒의 組成이 될수록, 또 良溶媒인 toluene.과 polymer에 相溶性이 좋을수록 活性化 energy는 큰 경향을 나타낸다. 이 경향은 毛細管을 利用한 機械的切斷方法에 의하여 얻은結果[5]와 定性的으로는 거의 一致함을 알았다. 그러나 우리가 求한 活性化 energy는 지연제가 들어있지않은 경우의 30 *k*cal/mol의 전후의 값은 文獻値 (45~65*k*cal/mol)[1,2,6,7]에 比하여 작음을 나타내고 있다.

그 원인으로 생각되는것은 실험방법(Bulk, Vacuo, solution에서, 사용하는 시료의 분자량의 크기, 사용한 시료의 농도 등에 따라 좌우될것으로 推定되나 그 支配的인 因子는 어느것이 더큰지는 현단계로서는 결론지을수 없으나 random degradation인 경우는 사용하는 용매의 種類에 支配된다는 것은 機械的切斷인 경우와 같음을 알았다.

결 론

희박용액중에서 polymer의 열분해를 할때는 random 반응과 해중합반응을 결하여 일어나며 사용하는 용매의 종류에는 큰 영향은 없는것같

다 일면 지연제가 첨가됨으로서 random 반응이 支配的이란 事實을 確認하였으며 이혼합계에서는 사용하는 良溶媒와 polymer와의 相溶性이 좋은 貧용매일수록, 또 同一한 混合溶媒系에서는 貧溶媒의 組成이 클수록 活性化 energy는 크다.

引 用 文 獻

1) H. H. G. Jellinek, *J. Polymer Sci.*, **4**, 1, 13 (1949).

2) S. L. Madorsky, *J. Polymer Sci.*, **9**, 133 (1952).

3) 원영무, 福富, 加倉井, 野口, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 3 (1971).

4) 櫻田, 岡村, 日本工化, **45**, 1101 (1942).

5) 元永武, 福富, 加倉井, 野口, 日本高化, **27**, 305, 594 (1970).

6) H. H. G. Jellinek, H. Kachi, *J. Polymer Sci.*, **23**, 97 (1968).

7) D. H. Richard, D. A. Salter, *Polymer*, **8**, 127 (1967).