

Mastication 에 의한 Polystyrene 의 機械的分裂

鄭 基 現 · 成 佐 慶
仁荷大學校 工科大學 高分子工學科

(1973. 3. 28 접수)

Mechanical Degradation of Polystyrene by Mastication

Ki-Hyun Chung and Chwa-Kyung Sung

Department of Polymer Science, Inha University, Incheon, Korea

(Received March, 28, 1973)

要約. Roll을 사용한 mastication에 의한 polystyrene(단독시와 rubber와의 blend시)의 기계적 분열에 대하여 검토한 결과는 다음과 같다.

1) Polystyrene 단독시의 기계적 분열속도는 Goto가 밝힌 중합도($P_t - P_\infty$)에 관하여 2차인 다음식에 적합함을 알았다.

$$-\frac{dP_t}{dt} = k_s(P_t - P_\infty)^2$$

2) Polystyrene-rubber (SBR, BR) blend계에서 polystyrene 성분의 분열은 단독시와 비슷하게 일어났다.

3) 본 실험 조건하에서 polystyrene-rubber (SBR, BR) blend계에서, polystyrene 성분의 분열속도도 단독시와 같이 상기한 2차식에 근사적으로 적합됨을 알았다.

Abstract. Following results were obtained for the mechanical degradation of polystyrene (for polystyrene itself and when blended with rubber) by roll mastication.

1) The rate of mechanical degradation for polystyrene itself can be represented by the second-order rate equation proposed by Goto.

$$-\frac{dP_t}{dt} = k_s(P_t - P_\infty)^2$$

Where P_t is the degree of polymerization of the degraded polymer at t minutes and P_∞ is the final degree of polymerization.

2) The mechanical degradation of polystyrene component in the polystyrene-rubber (SBR, BR) blend system occurred similarly as that of polystyrene itself.

3) Under the experimental conditions the mechanical degradation rate of the polystyrene component of the polystyrene-rubber, (SBR, BR) blend system followed approximately the same second-order equation as that for polystyrene itself.

1. 序 論

고무나 기타 polymer는 roll을 사용한 masti-

cation에 의해서 polymer chain의 mechanical degradation이 일어난다는 것은 이미 주지의 사실이다.

이 경우 C-C chain의 분열은 polymer가 roll 간격을 통과할 때의 소성변형(塑性變形)으로 인하여 분자간에 생기는 shear force에 따라 보다 짧은 2개의 연쇄로 절단되기 때문이며, polymer간에 작용하는 friction force f 가 C-C결합력 F 보다도 크게 작용할 때 분열이 일어난다. F 는 중합도나 기타 조건으로 변하지 않으나 f 는 polymer의 종류, 중합도, 온도, 절단속도(剪斷速度) 등으로 영향을 받는다.^{1,2}

Mastication에 의한 polymer 단독 혹은 이종(異種) polymer 사이의 mechanical degradation에 대해서는 많은 연구가 발표되고 있으나, 그 분열속도에 대해서는 몇개의 보고가 있을 뿐이다.^{3,4,5}

저자는 roll을 사용한 mastication에 의한 polystyrene(이하 PS로 약함)(PS 단독시 및 rubber와의 blend물에서 분리한 PS)의 분열속도에 대하여 검토한 결과 몇가지 지견을 얻은바 있으므로 이에 보고한다.

2. 實 驗

2.1. 試料. 본 실험에 사용한 PS 수지와 고무는 다음 Table 1, 2에 표시한 바와 같다.

2.2. Mastication. Mastication은 6"×10"의 2 open roll로 하였고 소요시간 마다 시료의 10~15g을 절취하여 이후의 실험에 사용하였다. roll 간격은 0.5 mm, 회전비는 1:1.4, roll의 표면온도는 150±3°C로 일정하게 유지하였다.

PS-rubber계의 blend는 우선 rubber를 mastication하여 충분히 가소화 시킨후, PS 수지를 소량 가하여 분산시키고 그후 남은 수지를 가하여 전량을 150g으로 하였다. 이 사이의 소요시간은 약 5분이다. Blend time은 PS 수지를 전

량 가한 직후를 기준으로 하였다.

2.3. Polystyrene의 分離 Blend물 부터 PS의 분리는 예비실험을 통하여 확인 한후, 다음과 같은 침전법⁶을 이용하여 분리하였다. 즉 blend물 약 2g을 benzene 20~50 ml에 완전히 용해 시킨후 glass filter로 불순물을 여별한후 *n*-hexane을 침전제로 사용하여 PS 수지를 침전시켜 방치하여, 세척한 다음 glass filter로 여별, 감압 건조 시켰다.

다음 이 PS를 다시 toluene에 녹여 methanol에 재침전, 정제하여 점도 측정용 시료로 하였다.

2.4. 粘度測定 및 重合度算出. 점도 측정은 toluene을 용매로 하여 Ubbelohde형 점도계를 사용 30±0.02°C에서 측정하였고 분자량은 다음식⁷으로 부터 산출하였다.

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M^{0.725}$$

3. 結果 및 考察

Polymer의 mechanical degradation의 최대의 특징은 기계적 조건에 따라 일정한 분열 한계가 존재한다는 것이다. 즉 최종중합도(P_{∞})보다도 낮은 값을 가지는 polymer에서는 그 조건하에서 기계적으로 처리하여도 중합도의 저하는 전혀 관찰되지 않는다.^{8,9} 이것은 열이나 광, 산화와 같은 분열반응과 틀리는 점이다.

Table 1. Polystyrene

Trade name	Producer	Degree of polymerization
Lustrex Hi-Flow 77	Monsanto Co.	2413
—	Miwon Co.	1863

Table 2. Rubber

Trade name	Mooney viscosity	cis content(%)	Stab.	Bound styrene(%)	Monomer bonding system
SBR(GG 1502)	52	12	—	23.5	Random
BR(Diene 35 NFA)	35	36	NST	—	—
SBR(Tufdene 2000R)	45	36	—	25	Random

PS에서는 roll 을 사용한 mastication 에서 가열에 의한 중합도의 저하에 대한 보고가 없어, 저자는 oven 중에서 150 °C 로 가열 했을때의 PS 의 중합도의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

즉 $P=2413$ 인 시료는 60 분 후에 3.6%, 100 분 후에 9%의 중합도가 저하됨을 관찰하였고, $P=1863$ 인 시료는 60 분 후에 1.3%, 100 분 후에 9.7%의 중합도가 감소됨을 알았다. 따라서 다음에 구한 mechanical degradation velocity는 일부 열분해를 포함한 overall mechanical degradation velocity 이다.

3.1. Polystyrene 單獨時의 分裂速度. PS의 기계적 분열속도에 대해서는 Staudinger의 ball milling에 의한 검토와 Berlin¹⁰의 초음파에 의한 연구등이 있다. Goto는 polymer의 기계적 분열반응의 속도에 대하여 실험식을 제출하고 여러가지 방법 또는 조건하에서 행하여진 각종 polymer의 기계적 분열에 대한 실험 data에 대하여 그 적합성을 검토한 결과 Staudinger의 ball milling에 의한 분열시를 제외하고는 다른 mechanical degradation은 중합도($P_t - P_\infty$)에 관하여 2차인 다음에 표시한 (3)식에 잘 적합하다고 보고한 바 있다.

Mastication에 의한 polymer의 mechanical

degradation은 polymer 사이에 생기는 friction이 chain을 형성하는 C-C간의 결합력보다 클 경우에 이 결합이 절단되어 분열된다. 그러므로 polymer chain의 이와같은 분열에서는 roll의 간격이 좁을때, 회전비가 클때, 온도가 낮을 때, 중합도가 클때 보다 심하게 분열된다.

본 실험에서는 2종의 PS를 선택하여 동일한 온도에서 mastication을 하여 그 중합도의 저하 즉 분열속도가 다음에 표시하는 1차식과 2차식중 어느것에 적합한가를 검토하였다.

1차식

$$-\frac{dP_t}{dt} = k(P_t - P_\infty) \quad (1)$$

적분형

$$\ln(P_t - P_\infty) = \ln(P_0 - P_\infty) - kt \quad (2)$$

2차식

$$-\frac{dP_t}{dt} = ks(P_t - P_\infty)^2 \quad (3)$$

적분형

$$\frac{1}{P_t - P_\infty} = \frac{1}{P_0 - P_\infty} + k_2 t \quad (4)$$

단 P_t 는 분열 t 시간 후의 중합도, P_∞ 는 분열 최종 중합도이다.

Table 3에 $P=2413$ 인 PS시료의 mastication에 의한 중합도의 감소를 둘째줄에 표시하였다.

Table 3. Degree of polymerization of polystyrene ($P=2413$) before and after degradation in mastication.

Time (min.)	Degree of polymerization				
	Experimental values	Extra polation method (A)		Two parameter fitting method (B)	
		Cal. values by expression (2) $k=4.04 \times 10^{-2}$	Cal. values by expression (4) $k_2=6.43 \times 10^{-5}$	Cal. values by expression (5) $k_I=3.57 \times 10^{-2}$	Cal. values by expression (6) $k_{II}=5.13 \times 10^{-5}$
0	2413	2413	2413	2413	2413
10	1781	1910	1681	1989	1723
20	1379	1574	1418	1692	1460
30	1315	1350	1288	1484	1318
40	1250	1201	1210	1339	1231
50	1207	1101	1158	1237	1173
60	1118	1034	1121	1170	1126
80	1068	960	1072	1081	1072
∞		900	900	1000	861

이 Table 3의 (A)에서는 $\frac{dP}{dt}$ 와 P_t 를 plot 하

여 외삽하여 P_∞ 를 구하고, (이는 최소자승법으로 구한 값과 일치 하였음) k 와 k_s 의 평균치를 사용하여 (2) 식과 (4) 식에 의한 계산치를 표시한 것이다.

Table 3의 (B)는 다음 (5)식과 (6)식 부터

$$-\frac{dP_t}{dt} = k_1(P_t - P_\infty) \quad (5)$$

$$-\frac{dP_t}{dt} = k_{II}(P_t - P_\infty)^2 \quad (6)$$

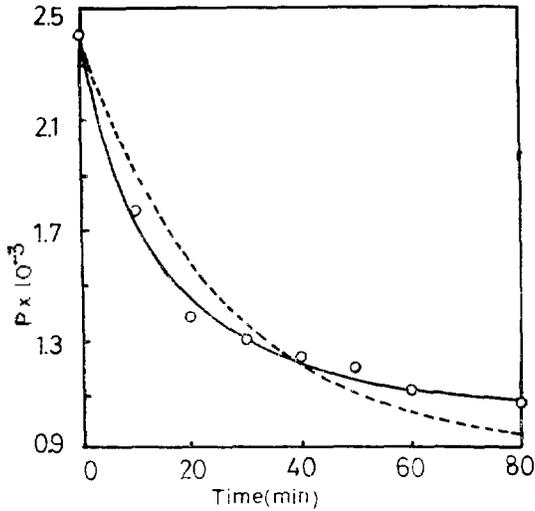


Fig. 1. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene ($P=2413$) by mastication at 150°C . (Extra polation method)

○: experimental points, —: expression (4),
 ...: expression (2).

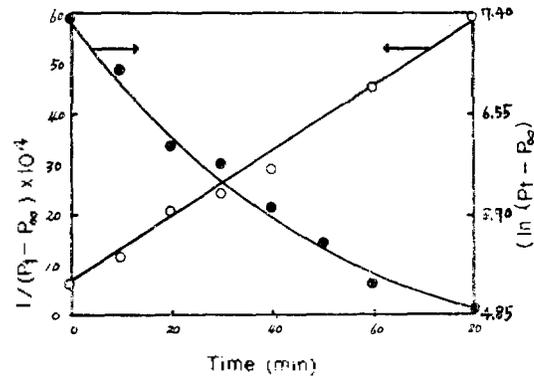


Fig. 3. Relationship of $1/(P_t - P_\infty)$ or $\ln(P_t - P_\infty)$ vs. mastication time. ($P=2413$ polystyrene)

○: $1/(P_t - P_\infty)$ vs. t , ●: $\ln(P_t - P_\infty)$ vs. t

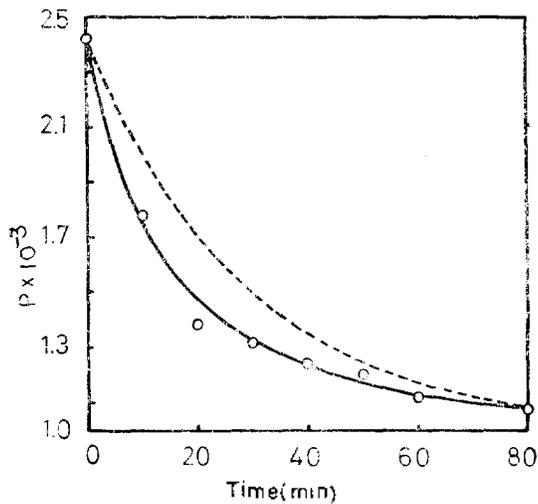


Fig. 2. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene ($P=2413$) by mastication at 150°C . (Two parameter fitting method)

○: experimental points, —: expression (6),
 ...: expression (5).

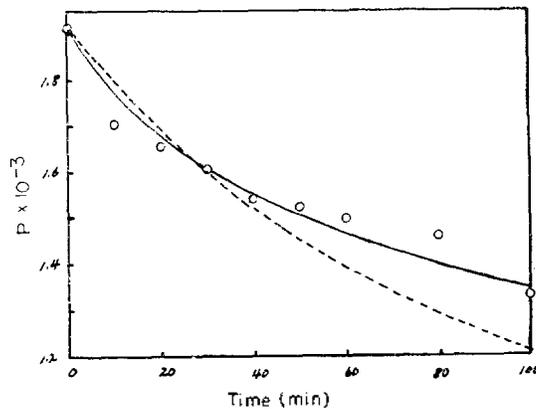


Fig. 4. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene ($P=1863$) by mastication at 150°C . (Extra polation method)

○: experimental points, —: expression (4),
 ...: expression (2)

Table 4 Degree of polymerization of polystyrene ($P=1863$) before and after degradation in mastication.

Time (min.)	Degree of polymerization				
	Experimental values	Extra polation method (A)		Two parameter fitting method (B)	
		Cal. values by expression (2) $k=1.43 \times 10^{-4}$	Cal. values by expression (4) $k_I=1.75 \times 10^{-5}$	Cal. values by expression (5) $k_I=2.32 \times 10^{-2}$	Cal. values by expression (6) $k_{II}=2.59 \times 10^{-5}$
0	1863	1863	1863	1863	1863
10	1647	1741	1737	1736	1724
20	1591	1636	1641	1635	1625
30	1553	1545	1566	1556	1552
40	1488	1465	1506	1492	1496
50	1474	1397	1457	1442	1451
60	1450	1337	1415	1402	1414
80	1417	1241	1350	1346	1358
100	1282	1169	1301	1310	1317
∞		950	950	1250	1057

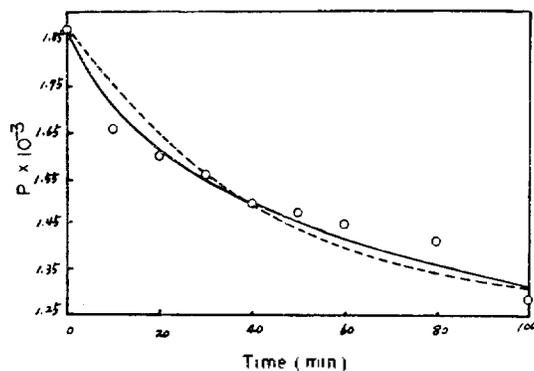


Fig. 5. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene ($P=1863$) by mastication at 150°C . (Two parameter fitting method)

○: experimental points, —: expression(6),
---: expression(5)

k 와 P_∞ 를 각 식에서 최소자승법을 써서 Two parameter fitting method로 구하여 산출한 계산치를 표시한 것이다.

Fig. 1과 Fig. 2는 Table 3의 실험치와 (A)와 (B)에 표시한 계산에 의한 분열곡선을 표시한 것이다. (A)와 (B)법에서 실선으로 표시한 (4)식 부서의 계산치는 각 plot의 실험치와 좋은 일치를 보이고 있다. 그리고 Table 3의 실험

치를 사용하여 (2)식과 (4)식에 대응하여 정리한 결과를 Fig. 3에 표시하였다. 이 Fig. 에서 명백한 바와 같이 (2)식에 의한 $\ln(P_t - P_\infty)$ vs. t 의 plot는 곡선성을 나타내어 k 의 정수성은 보이지 않으나 (4)식에 의한 $1/(P_t - P_\infty)$ vs. t 의 plot는 직선성을 표시하여 (2)식보다 2차식인 (4)식에 보다 적합함을 표시하였다.

동일한 방법으로 $P=1863$ 인 PS 시료의 mastication에 대한 결과를 Table 4와 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6에 표시하였다.

이와같은 결과들로 부터 PS 수지 단독시의 mastication에 의한 분열속도는 중합도($P_t - P_\infty$)에 관하여 2차인 (4)식으로 표시될 수 있음을

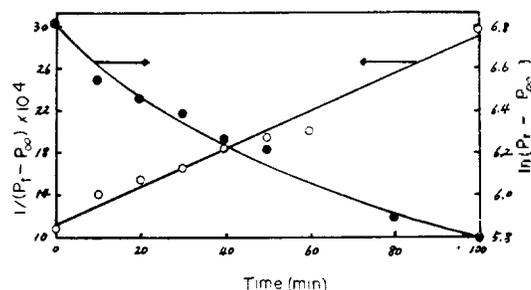


Fig. 6. Relationship of $1/(P_t - P_\infty)$ or $\ln(P_t - P_\infty)$ vs. mastication time. ($P=1863$ polystyrene)

○: $1/(P_t - P_\infty)$ vs. t , ●: $\ln(P_t - P_\infty)$ vs. t

알았다.

3.2. Polystyrene-Rubber Blend 系에서의 Polystyrene의 分裂. 일반적으로 polymer blend의 mechanical degradation에 있어서, 특히 roll에 의한 mastication에서는 polymer 단독시에는 충분히 절단되는 각 polymer가, blend함으로써 한쪽만이 선택적으로 절단되는 경우, 양 polymer가 절단은 되지만 단독인 경우보다 약간 억제 또는 촉진되는 경우와, 단독시와 거의 같은 정도로 양 polymer가 절단되는 경우가 있다.

PS와 천연고무와의 blend계에서 PS가 절단된다는 보고⁶는 있으나 PS 단독시와 비교 검토하지는 않았다.

저자는 $P=1863$ 인 PS 90부에 합성고무(SBR 또는 BR) 10부를 같은 온도와 roll 조건하에서 blend한 결과 다음 Fig. 7에 표시한 바와 같이 blend물에서 분리한 PS는 단독시와 비슷한 정도의 분열이 일어남을 알았다. 이것은 이 실험조건하에서 PS주쇄(主鎖)의 절단을 가능하게 하는 응력(應力)이 단독인 경우나, SBR이나 BR와의 blend시에도 거의 비슷하게 변함없이 작용한다는 것을 의미한다. 그리고 이와같은 PS-SBR계, PS-BR계에서는 2분자간에 충분히 접근할 수 있는 분자간의 인력이 작용하여 균일상으로 용해 분산하는 결과, 그 분열도 또한 균일하게 일어난다고 생각된다.

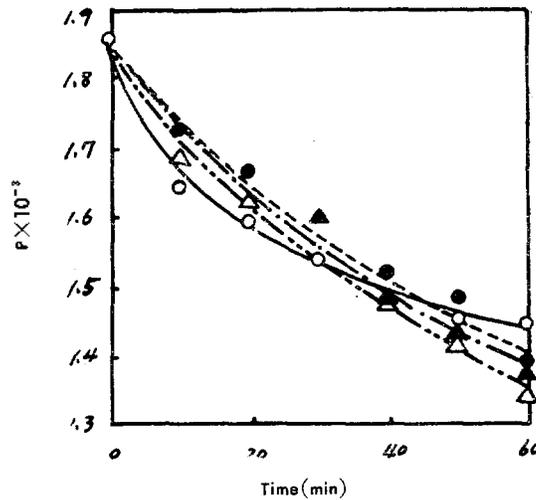


Fig. 7. Mechanical degradation of polystyrene component in PS-rubber blend system.

○: PS($P=1863$) itself, ●: PS component in PS-SBR(GG 1502) blend system, ▲: PS component in PS-SBR(Tufdene 2000R) blend system, △: PS component in PS-BR(Asadene 35 NFA) blend system.

3.3. Polystyrene-Rubber 系에서의 Polystyrene의 分裂速度. 다음 Table 5, 6는 PS-rubber계에서 분리한 PS의 중합도의 저하를 표시한 것이다. Table 중 (A), (B)는 Table 3, 4에서와 같은 방법으로 구한 계산치이다.

Table 5. Degree of polymerization of polystyrene component before and after degradation in mastication. (PS-SBR blend system)

Time (min.)	Degree of polymerization				
	Experimental values	Extra polation method (A)		Two parameter fitting method (B)	
		Cal. values by expression (2) $k=1.23 \times 10^{-2}$	Cal. values by expression (4) $k_2=1.60 \times 10^{-5}$	Cal. values by expression (5) $k_I=1.06 \times 10^{-2}$	Cal. values by expression (6) $k_{II}=1.36 \times 10^{-5}$
0	1863	1863	1863	1863	1863
10	1720	1752	1738	1766	1740
20	1667	1653	1638	1679	1643
30	1539	1566	1559	1600	1566
40	1519	1489	1497	1529	1502
50	1487	1421	1443	1466	1449
60	1379	1361	1400	1409	1403
∞		900	900	895	850

Table 6. Degree of polymerization of polystyrene component before and after degradation in mastication. (PS-BR blend system)

Time (min.)	Degree of polymerization				
	Experimental values	Extra polation method (A)		Two parameter fitting method (B)	
		Cal. values by expression (2) $k=1.34 \times 10^{-2}$	Cal. values by expression (4) $k=1.79 \times 10^{-5}$	Cal. values by expression (5) $k_1=1.36 \times 10^{-2}$	Cal. values by expression (6) $k_1=0.95 \times 10^{-5}$
0	1863	1863	1863	1863	1863
10	1684	1740	1720	1751	1737
20	1630	1634	1614	1653	1635
30	1607	1540	1533	1567	1550
40	1503	1459	1468	1493	1479
50	1423	1388	1416	1427	1418
60	1341	1322	1373	1370	1365
∞		900	900	980	650

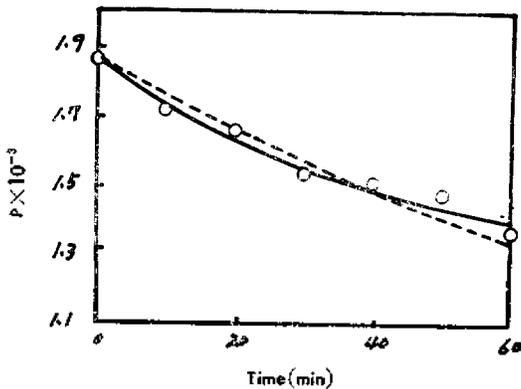


Fig. 8. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene component by mastication at 150 °C. (PS-GG1502 SBR blend system, extra polation method)

○: experimental points, —: expression (4),
---: expression (2)

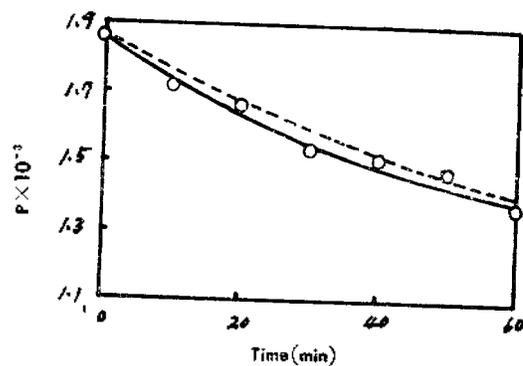


Fig. 9. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene component by mastication at 150 °C. (PS-GG 1502 SBR blend system, two parameter fitting method)

○: experimental points, —: expression (6),
---: expression (5)

3.1에서와 같은 방법으로 각 plot의 실험치와 계산에 의한 분열곡선을, 즉 PS-SBR 계를 Fig. 8과 9에 PS-BR 계를, Fig. 10과 11에 각각 나타 내었다.

이상 각 Fig.에서 부터 rubber와의 blend제에서 분리한 PS의 분열속도도 (2)식보다 (4)식에 근사적으로 적합됨을 알았다.

본 실험에 사용한 시료인 PS는 $P=2413$ 과 $P=1863$ 인 2종이며, 동일한 조건하에서의 기계적 분열이므로 여하한 경우에도 그 최종중합도

P_{∞} 의 값은 동일치로 될 것이 예상되는 바 Table 3과 Table 4의 (A)에 표시한 바와같이 P_{∞} 의 값은 900과 950으로서 925-25 범위에서 잘 일치하였다. 또한 blend제에서의 PS의 P_{∞} 값도 Table 5와 Table 6의 (A)에 표시된 바와 같이 900으로 일치하였다.

또 이 blend제에서 PS 단독인 경우와 같이 (4)식이 잘 적용되며 또한 PS 단독인 경우의 P_{∞} 와 거의 같다는 것과 반응온도를 감안하여 검토하여 볼때 본 실험의 범위내에서는 PS와 이 실험

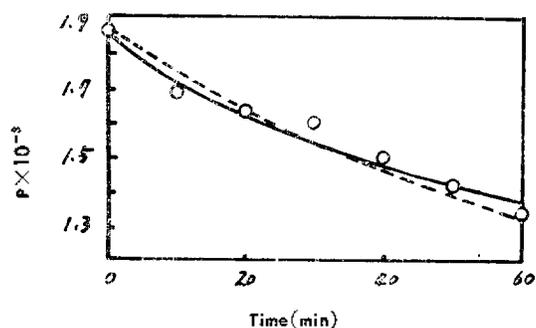


Fig. 10. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene component by mastication at 150°C. (PS-Asadene 35 NFA BR blend system, extra polation method)
○: experimental points, —: expression (4),
---: expression (2)

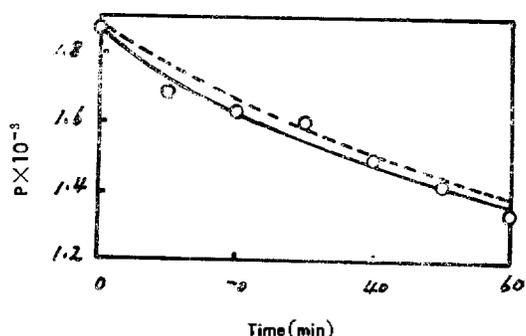


Fig. 11. Comparison of the experimental data with the calculated value: Mechanical degradation of polystyrene component by mastication at 150°C. (PS-Asadene 35 NFA BR blend system, two parameter fitting method)
○: experimental point, —: expression (6),
---: expression (5)

에서 사용한 rubber와의 blend계에서는 PS 단독시의 전단응력과 동일한 friction force가 PS 시료에 전달되기 때문에 이들의 분열은 거의 동일하게 일어난다고 추정된다.

그리고 이와같이 roll mastication에 의한 mechanical degradation의 속도가 피분열(被分裂) 분자에 관하여 2차식으로 표시된다는 것은 mechanical degradation이 피분열 분자 뿐만 아니라 인접하는 분자의 크기에 도 관계함을 의미한다. 결국 일정 변형시에서의 polymer chain의 mechanical degradation은 분자간 인력에 영향

을 주는 polymer의 종류, 화학구조, 중합도 및 분포등에 관한 분자적 여러 factor가 영향을 주는 것이라고 생각된다.⁵

4. 總 括

Roll을 사용한 mastication에 의한 PS(단독시와 rubber와의 blend시)의 기계적분열에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PS 단독시의 기계적 분열속도는 Goto가 밝힌 중합도($P_t - P_\infty$)에 관하여 2차인 다음식에 적합함을 알았다.

$$-\frac{dP_t}{dt} = k_2(P_t - P_\infty)^2$$

2. PS-rubber (SBR, BR) blend계에서 PS성분의 분열은 단독시와 비슷하게 일어남을 알았다.

3. 본 실험 조건하에서 PS-rubber(SBR, BR) blend계에서 PS성분의 분열속도도 단독시와 같이 상기한 2차식에 근사적으로 적합함을 나타내었다.

본 연구는 1972년도 文敎部研究助成費와 仁荷産業科學技術研究所에서 지급된 연구비로 이루어진 것으로 관계당국에 감사를 드린다.

引用 文 獻

1. 後藤, 藤井, 高化, 17, 381(1960).
2. K. Goto, H. Fujiwara, *Polymer Letter*, 1, 550 (1963).
3. H. H. G. Jellinek *J. Polymer Sci.*, 6, 745 (1951).
4. P. E. Allen, G. M. Burnett, et al., *J. Polymer Sci.* 33, 207 (1958).
5. 後藤, 藤原: 高化, 23, 827 (1966).
6. 藤井, 後藤: 高化, 17, 385 (1960).
7. T. Fujimoto, N. Ozaki and M. Nagasawa, *J. Polymer Sci.*, A 3, 2259 (1965).
8. 後藤, 高化, 10, 263 (1953).
9. E. W. Merrill, H. S. Milkley, *J. Polymer Sci.*, 62, S-109 (1962).
10. A. A. Berlin: *Vysokomol. Soyed.*, A-6, 199 (1964).