

## Poly(styrene-co-divinylbenzene) Macrogel의 초음파 분해

정승영·김공수\*·김영준\*\*·박명환\*\*\*·정기현\*\*\*\*

충북대학교 공과대학 화학공학과 · \*충북대학교 공과대학 공업화학과 · \*\*해전전문대학 식품영양학과

\*\*\*동성화학(주) · \*\*\*\*인하대학교 공과대학 고분자공학과

(1991년 7월 1일 접수)

## Ultrasonic Degradation of Poly(styrene-co-divinylbenzene) Macrogel

Seung-Young Jeong, Kong Soo Kim\*, Young-June Kim\*\*,  
Myung-Hwan Park\*\*\*, and Ki-Hyun Chung\*\*\*\*

*Dept. of Chem. Eng., Chungbuk National Univ., Cheongju Chungbuk 360-763, Korea*

*\*Dept. of Ind. & Eng. Chemistry, Chungbuk National Univ., Cheongju Chungbuk 360-763, Korea*

*\*\*Dept. of Food Nutrition, Hye Jeon Junior College, Hong Sung, Chung-Nam 350-800, Korea*

*\*\*\*Dong Sung Chemical Ind. Co., Ltd. Yuksan-Dong Kangnam-Ku, Seoul, Korea*

*\*\*\*\*Dept. of Polymer Science and Technology, College of Engineering, Inha Univ., Incheon 402-024, Korea*

(Received July 1, 1991)

**요약** : Styrene과 divinylbenzene의 몰비와 용매의 체적비를 변화시키면서 poly(styrene-co-divinylbenzene) macrogel을 합성하여 합성한 macrogel의 중량 팽윤도, 가교점간 분자량등을 측정하였다. 또한, macrogel을 9~84 시간 동안 초음파 분해하였다. 초음파 분해하여 얻어진 macrogel의 특성을 gel permeation chromatography 및 점도측정을 통하여 고찰하였다. 초음파 분해시간이 증가할 수록 고 가교밀도를 갖는 작은 크기의 입자에 비해 저 가교밀도를 갖는 큰 크기의 입자들이 우선적으로 절단되었고, GPC profile이 저 분자량 쪽으로 이동하였으며, 본 실험조건의 절단 한계치인 elution count 19.43( $\bar{M}_w = 1.60 \times 10^5$ )에 수렴하였다.

**Abstract** : Poly(styrene-co-divinylbenzene) macrogels were synthesized by varying the volume fractions of solvents and mole ratios of monomers. Weight swelling degree and molecular weight per crosslinked unit of the macrogels were determined. The macrogels were degraded by ultrasonic degradation for 9~84 hours, and the obtained macrogels were characterized by gel permeation chromatography and viscometry.

As ultrasonic degradation time increased, large size particles with low crosslinked density were degraded preferentially, compared with small size particles having high crosslinked density. GPC profiles of the obtained macrogels were shifted to low molecular weight region and approached elution count 19.43( $\bar{M}_w = 1.60 \times 10^5$ ) with degradation time.

## 서 론

고분자 용액에 초음파를 조사 할 경우, 큰 크기의 고분자들이 작은 크기의 고분자에 비해 쉽게 절단되며, 장시간의 초음파 절단반응에 의해 limiting size에 도달하게 된다는 등의 선상고분자물의 초음파 절단에 관한 많은 연구결과가 보고되어 왔다. 선상고분자물의 절단에 원인이 되는 cavitation 및 cavitation bubble의 붕괴는 초음파 조사에 의해 형성되며, 초음파 분해반응의 가장 중요한 인자인 ultrasonic intensity, ultrasonic frequency, static pressure 그리고 용액특성 등에 많은 영향을 받는다.

Mostafa와 Jellinek등<sup>1~3</sup>은 ultrasonic intensity가 cavitation 형성을 위한 한계값 보다 클 경우 고분자물의 분해속도 상수는 초음파 세기의 증가에 대해 직선적으로 증가 한다는 연구결과를 보고하였고, 500Kc/sec 이하의 ultrasonic frequency에서는 고분자물의 분해속도가 일정하다는 연구결과를, 그리고 megacycle 범위의 ultrasonic frequency에서 ultrasonic intensity가 충분히 크고 고분자물에 공명효과가 발생한다면 즉시 분해가 일어나며 분해속도는 ultrasonic frequency에 의존한다는 연구결과를 보고하였다. 또한, Brett등<sup>4</sup>은 static pressure가 증가함에 따라 초음파 분해가 증가하고 일정압력 이상에서는 감소한다는 연구결과를 보고 한 바 있다.

그리고 Schmid와 Beuttenmüller등<sup>5</sup>은 용매의 밀도가 초음파 분해에 영향을 주지 않는다는 연구결과를 보고하였고, Schmid와 Beuttenmüller,<sup>5</sup> Basedow와 Ebert,<sup>6</sup> Alexander와 Fox<sup>7</sup> 등은 poly(methacrylic acid)의 초음파 분해 실험을 통하여 용액내 분자의 배열형태가 더욱 비대칭 상태일 때 분해속도가 증가한다는 사실을 밝힌 바 있으며 용매들과 aqueous media 내에서의 dextran의 초음파 분해를 통해 용액내에 비용매가 존재하는 경우 비용매에 의해 분해속도가 감소된다는 연구결과를 보고하였다. Jellinek과 Okuyama등<sup>8,9</sup>은 점도 및 표면장력에 대하여 연구한 바 있다.

그러나 이상과 같은 고분자 물질의 초음파 분해에

관한 연구는 거의 모두 선상 고분자 물질에 대하여 이루어지고 있고, 좀더 복잡한 구조를 갖는 망상구조의 고분자 gel체의 초음파 분해에 관한 연구는 매우 미진한 상태이다.

본 연구에서는 망상구조를 갖는 고분자 gel체의 초음파 절단에 관한 기초적인 연구로서, 고분자 gel체의 절단 양상과 더 나아가 microgel의 합성 가능성을 검토하였다. 고분자 gel체로서 poly(styrene-co-divinylbenzene)[P(St-co-DVB)] macrogel을 합성하여 사용하였고, 이를 용매중에 팽윤시킨 뒤 초음파 조사를 행하여 gel의 절단양상과 초음파 조사에 따른 gel size의 변화 등의 관계를 고찰하였다.

## 실 험

### 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 Styrene(St) 모노머는 1급시약(미국 Tedia사 제)을 5% NaOH용액으로 씻어 중합금지제를 제거하고, 2~3회 증류수로 세척하여 무수염화칼슘으로 탈수시킨 후 질소기류 하에 30°C/10 mmHg에서 감압증류하여 사용하였고, Divinylbenzene(DVB) 모노머는 1급시약(일본 Fluka제)을 70°C/10mmHg에서 감압증류하여 사용하였다.

개시제  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile(AIBN)은 무수에탄올 중에서 재결정하여 사용하였으며, 중합금지제 p-benzoquinone은 1급시약을 그대로 사용하였다. benzene, methanol, toluene, dioxane등의 유기용매는 건조 후 증류하여 사용하였다.

또한, gel permeation chromatograph(Waters 510, GPC)와 제작한 probe형 ultrasonic vibrator(120Watt, 20Kc) 등의 기기를 사용하였다.

### P(St-co-DVB) Macrogel의 합성

DVB와 St의 몰비 및 모노머와 benzene용매의 조성을 변화시키면서,  $1 \times 10^{-3}$  mol/l AIBN을 가지고, 60°C에서 84시간 동안 질소 기류하에서 가열하여 P(St-co-DVB) macrogel을 합성하고 benzene으로 미가교된 고분자물을 제거한 다음 60°C에서 48시간 동안 진공건조하였다.

**P(St-co-DVB) Macrogel의 가교점간 분자량 산출**

합성한 P(St-co-DVB) macrogel을 dioxane용매를 사용하여 30°C에서 48시간 팽윤시킨 후, 팽윤에 참가하지 않은 여분의 용액을 제거하고 팽윤된 macrogel의 무게  $W_s$ 를 측정하여 (1)식으로 부터 중량팽윤도( $Q_w$ )를 구하였다.

$$Q_w = (W_s - W_o) / W_o \quad (1)$$

$W_o$  : The original weight of macrogel

$W_s$  : The swollen weight of macrogel

또한, 합성된 macrogel의 중량팽윤도로 부터 volume fraction을 구한 후, (2)식을 사용하여 가교점간 분자량<sup>10</sup>  $M_x$ 를 산출하였다.

$$-\ln(1-C) + C + \chi_1 C^2 = V_1 \rho_p / M_x (C^{1/3} - C/2) \quad (2)$$

\* $\chi_1$  : Polymer-solvent interaction parameter

\* $\rho_p$  : The density of macrogel

$V_1$  : The molar volume of solvent

$C$  : Volume fraction of macrogel

( $C = 1/V_s \times W_o / \rho_p$ ,  $V_s = W_o / \rho_p + (W_s - W_o) / \rho_s$ )

$V_s$  : The volume of swollen macrogel

$\rho_s$  : The density of solvent

$W_o$  : The original weight of macrogel

$W_s$  : The swollen weight of macrogel

\*  $M_x$  산출식에서  $\rho_p$  및  $\chi_1$ 은 각각 polystyrene의 값 1.04와 0.4745를 적용하였다.<sup>11</sup>

**P(St-co-DVB) Macrogel의 초음파분해**

합성된 macrogel중의 B series와 A-2, B-2, C-2 시료를 일정량 취하여 각각 1 wt% toluene용액으로 만들어 중합금지제 p-benzoquinone  $10^{-2}$  mole/l을 첨가한 다음, 봉상 ultrasonic vibrator를 사용하여 25°C에서 9~84시간 동안 초음파 분해하였다.

초음파 분해시간에 따라 시료를 채취하여 GPC 분석 및 Ostwald Viscometer를 사용하여 고유점도를 측정하였다.

**결과 및 고찰**

P(St-co-DVB) macrogel을 합성한 결과는 Table 1에서 보는 바와 같다.

중합조건중 DVB의 양이 증가할 수록, 모노머의 volume fraction이 증가할 수록 수율이 증대되었는데 이는 DVB가 St에 비하여 중합 반응성이 크고, 반응계중의 모노머 농도의 증가에 의한 중합 반응 속도의 증가에 기인 하기 때문이다.

합성된 macrogel의 dioxane용매에 대한 중량팽윤도 및 이로부터 (2)식에 의해 산출한 가교점간 분자량을 Table 2에 나타내었다.

여기에서 보는 바와 같이, DVB/St의 몰비가 클 수록 그리고 용매에 대한 모노머의 volume fraction이 클 수록 합성된 macrogel의 중량팽윤도는 감소하고 있으며, 또한 가교점간 분자량은  $8.6 \times 10^3 \sim 1.64 \times 10^5$  범위에서 감소하는 경향을 나타내었다.

합성한 macrogel 중 B series와 A-2 및 C-2 시료를 선택하여 1 wt% toluene 용액을 만들어, 중합금지제를 첨가하고 12시간 동안 팽윤시킨 뒤 초음파

**Table 1.** Polymerization Conditions and Yields of P(St-co-DVB) Macrorels

Exp. No.	DVB/ST(%) (Mole Ratio)	Monomer/Solvent (Volume Fraction)	Yields(%)
A-1	2	40	52
A-2	2	30	49
A-3	2	25	39
A-4	2	20	22
B-1	6	40	74
B-2	6	30	63
B-3	6	25	53
B-4	6	20	44
C-1	8	40	81
C-2	8	30	69
C-3	8	25	58
C-4	8	20	50

\* Reaction conditions

Initiator :  $1 \times 10^{-3}$  mole/l (AIBN)

Solvent : Benzene, Time : 84hrs., Temp. : 60°C

**Table 2.** Weight Swelling Degree and The Molecular Weight per Crosslinked Unit of Macro gels for Dioxane

Values.	Experimental No.											
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4	C-1	C-2	C-3	C-4
Q <sub>w</sub>	6.43	9.03	11.90	14.38	5.08	5.53	5.81	9.04	3.43	4.29	5.02	6.40
C	0.1335	0.0987	0.0768	0.0644	0.1629	0.1519	0.1455	0.0987	0.2143	0.1876	0.1647	0.1339
M <sub>x</sub>	25,600	61,800	110,800	164,600	17,800	21,300	23,800	61,800	8,600	12,300	17,300	29,400

\* Experimental conditions :  $\rho_p = 1.04$ ,  $\chi_1 = 0.4745$ ,  $V_1 = 85.6$  (for dioxane)

$Q_w = W_s - W_0 / W_0$ .  $W_s$  : The swollen weight of macro gels.  
 $W_0$  : The original weight of macro gels.  
 (Temp. : 30°C, Time : 48hrs.)

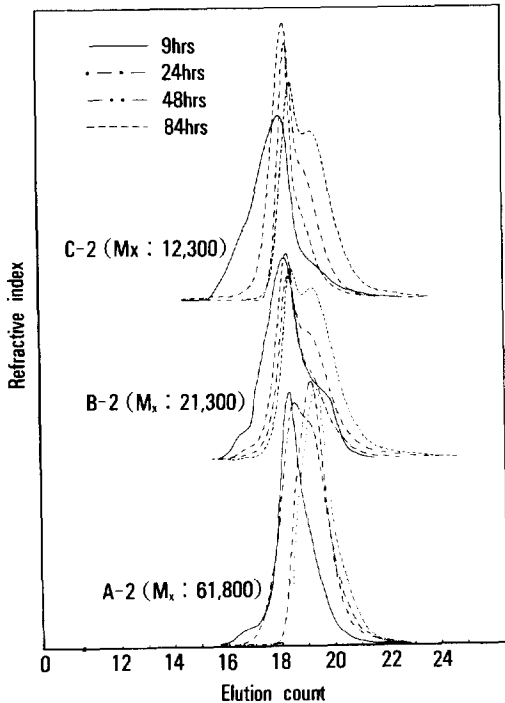
분해하였다. 초음파 분해시간 20 hrs. 전 후 까지는 용액내에 미세한 입자들이 현탁되었으나, 24 hrs. 이상의 경우에는 투명 용액상이었다. A-2와 B-2, C-2 시료에 대하여 초음파 분해시간 별로 시료를 채취하여 GPC분석을 한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 어느 경우나 초음파

분해시간이 증가함에 따라 GPC peak가 저 분자량 쪽으로 이동하고 있으며, 고 분자량 쪽 peak의 사면이 급해지는 것을 알 수 있다. 이로 부터 초음파 분해시간에 따라 mechanical degradation에 의해 gel 입자가 작아지는 것을 알 수 있고, 고 분자량 쪽 peak의 사면이 급해지는 것으로 보아 큰 크기의 gel 입자들이 우선적으로 절단된다는 것을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 선상고분자의 경우에서와 같이, 큰 분자량의 것이 작은 분자량의 고분자에 비하여 초음파에 의한 mechanical force를 많이 받고, 절단이 우선적으로 진행된다는 Schmid<sup>12-14</sup>의 연구 보고와 일치한다.

초음파 분해가 진행됨에 따라 저 분자량 쪽에 새롭게 peak가 형성되고 이의 면적이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 본 실험의 초음파 분해조건하에서 절단 불가능한 극한 크기의 입자, 즉 limiting size<sup>15</sup>의 입자 생성에 기인한 것이며, 절단이 진행될 수록 이의 양이 증가되기 때문이라고 판단된다. 또한, 초음파 분해시간을 더욱 증가시키면 점차 저 분자량 쪽의 1개 peak으로 수렴될 것이 예상된다.

동일한 초음파 분해시간에서 가교밀도가 높은 C-2, B-2 시료의 경우는 가교밀도가 낮은 A-2 시료에 비하여 절단이 어렵다는 것을 알 수 있는데, 이는 가교밀도의 증가에 따라 macrogel내에 단위체적당 절단될 분자사슬의 수가 증가하기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 측정된 모든 GPC profile의  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  값은 1.2~1.5 정도의 좁은 크기 분포를 나타내었다.



**Fig. 1.** Changes of GPC profiles with ultrasonic degradation time. Condition : 25°C, Toluene.  
 M<sub>x</sub> : Molecular weight per crosslinked unit.

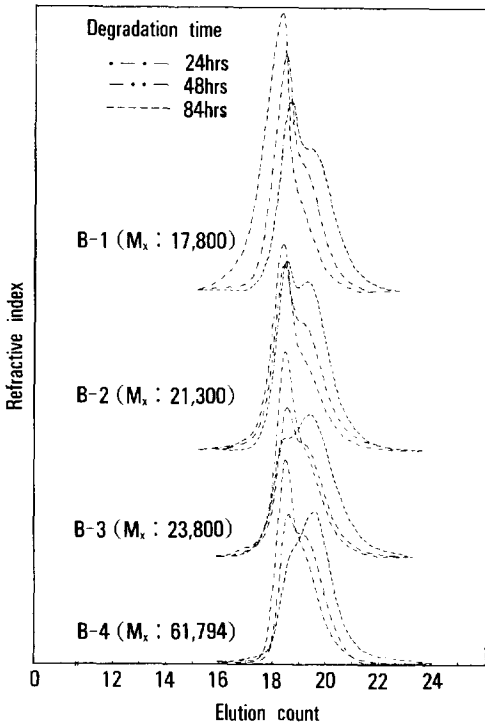


Fig. 2. Changes of GPC profiles with ultrasonic degradation time. Condition : 25°C, Toluene.  $M_x$  : Molecular weight per crosslinked unit.

또한, 용매량의 변화에 따른 B-1, B-2, B-3, B-4 시료에 대한 초음파 분해시간별 절단 양상을 Fig. 2에 나타내었다.

여기에서도 전체적으로 Fig. 1의 경우와 같이, 가교밀도에 따라 동일한 절단양상을 나타내었으며, 조사시간의 증가에 따라 저 분자량쪽의 peak로 이동하고 있는 것을 알 수 있다.

가교밀도에 따른 절단 양상을 좀더 구체적으로 고찰하기 위해 초음파 분해시간 84시간에서의 A-2, B-2, C-2시료의 GPC profile을 대비시켜 Fig. 3에 나타내었다.

고 가교밀도 시료인 C-2가 저 가교밀도 시료인 A-2 보다 절단되기 어려운것을 알 수 있고, 어느 경우나 elution count 19.43 부근의 새롭게 나타나는 peak에 수렴하고 있다.

이로 부터 본 실험조건에서의 limiting size는 elu-

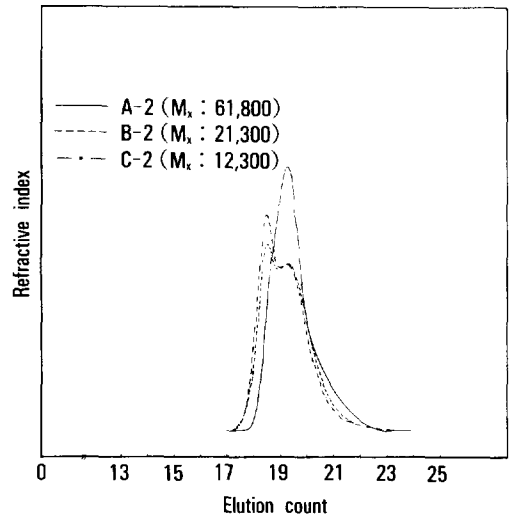


Fig. 3. Changes of GPC profiles for A-2, B-2, C-2. Condition : 25°C, Toluene. Ultrasonic degradation time : 84 hrs.  $M_x$  : Molecular weight per crosslinked unit.

tion count 19.43에 접근되었으며, 가교밀도가 큰 B-2, C-2의 경우도 더욱 장기간 초음파 조사를 행하면 elution count 19.43 부근에 수렴되는 1개 peak의 GPC profile을 나타낼 것이 예상된다.

희박 고분자 용액의 고유점도가 유체역학적 체적에 비례한다는 사실로부터 (3)식<sup>16~20</sup>과 같이 표현할 수 있다.

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle S^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \quad (3)$$

여기에서,  $\Phi$ 는 viscosity function  $\langle S^2 \rangle_0^{3/2}$ 은 관성반경을 나타낸다. 희박용액 중에서의  $\langle S^2 \rangle_0^{3/2}$  값은 동일분자량의 고분자라도 형태에 따라 차이를 보이고, 특히 branched polymer의 경우 현저히 감소되며, 이로 부터 shrinking parameters  $g'$ 은 (4)식으로 정의 된다.<sup>21</sup>

$$g' = [\eta]_b / [\eta]_{lin} \quad (4)$$

여기에서 'b'는 branched, 'lin'은 linear polymer를 나타낸다.

위의 관계식을 이용하여 초음파 절단에 의해 생성

**Table 3.** Intrinsic Viscosity of Macro gels with Ultrasonic Degradation Time

Exp. No.	Degradation time (hrs.)	Range of GPC profile (elution count)	$[\eta]$ (dl/g)
A-2	24	17.30~21.30	0.610
	48	17.93~21.93	0.585
	84	18.17~22.55	0.490
B-2	24	17.91~20.91	0.255
	48	18.17~21.67	0.084
	84	18.17~22.19	0.054

\* Experimental conditions

Solvent : Toluene, Temp. : 25°C.

된 고분자 용액의 특성을 고찰하기 위하여 저 가교 밀도 시료인 A-2와 고 가교밀도 시료인 B-2에 대한 GPC profile 및 고유점도를 측정 한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Elution count 19.43 부근에 1개 peak을 나타내는 A-2를 toluene에 녹여 그 용액의 고유점도를 측정하고, universal calibration curve<sup>22</sup>로 부터 분자량을 산출한 결과, 초음파 분해시간이 48시간인 경우는  $1.71 \times 10^5$ , 84시간인 경우는  $1.60 \times 10^5$ 이었고  $g'$ 값은 0.84, 0.74이었다.

절단시간의 증가에 따라 고유점도가 감소하고 있는 것은 초음파 분해에 의해 고분자 입자크기가 작아지는데 기인된다고 생각되고, A-2의 초음파 조사 시간 48, 84시간 이외의 시료에 대해서는 분자량 분포가 single peak를 이루고 있지 않고 넓은 범위에 걸친 2 peak을 나타내는 점으로 인하여 분자량 및  $g'$ 의 산출은 행하지 않았다.

동일한 초음파 분해시간에서 저 가교밀도의 A-2 및 고 가교밀도의 B-2의 GPC profile의 범위와 고유점도를 비교해 보면, 가교점간 분자량이 작은 B-2의 경우가 가교점간 분자량이 큰 A-2에 비하여 작은 retention 부피영역에서 넓은 면적의 GPC peak을 보여 주는데도 불구하고 작은 고유점도를 나타내는 것을 알 수 있다. 이로 부터 B-2의 절단된 입자의 구조가 A-2에 비하여 compact한 구조를 이루고 있다는 것을 예측할 수 있다.

**Table 4.** Ultrasonic Degradation Behaviour of Macro gels with Different Crosslinking Density and Size

초음파 분해전	초음파 분해후	비 고
		큰 size의 gel이 우선적으로 절단
		가교밀도가 낮은 gel이 우선적으로 절단
		임계 size gel

이상과 같은 망상구조를 갖는 고분자 gel체의 초음파 절단에 관한 실험결과를 정리하면 Table 4와 같다.

### 결 론

P(St-co-DVB) macrogel을 합성하고, 초음파 분해하여 macrogel의 절단양상을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. P(St-co-DVB) macrogel의 중량팽윤도와 가교점간 분자량은 DVB/St의 몰비가 증가할 수록 감소하였고, 초음파 분해시간의 증가에 따라 가교밀도가 클 수록 분해되기 어려웠으며, 큰 size의 macrogel이 우선적으로 절단되었다.

2. P(St-co-DVB) macrogel은 초음파 조사에 따라 사슬이 절단되어 84시간 이상 조사한 경우에는 더 이상의 size감소가 일어나지 않았고, 이 때 limiting size는 elution count 19.43 ( $\bar{M}_w = 1.60 \times 10^5$ )에 수렴하였다.

3. 초음파 절단에 의해 생성된 용액의 점도측정 결과, 고유점도의 범위는 저 가교밀도의 A-2시료의

경우 0.610~0.490 dl/g이었고, 고 가교밀도의 B-2 시료의 경우는 0.255~0.054 dl/g이었다.

앞으로 3차원 가교중합체 내에서 monovinyl 모노머와 divinyl 모노머를 가교중합하여 macrogel을 합성하여, 초음파 분해 방법에 의한 고분자 microgel을 합성하고, 그의 특성과 응용에 관한 연구를 수행할 것이다.

### 참 고 문 헌

1. M. A. Mostafa, *J. Polym. Sci.*, **28**, 519 (1958).
2. H. H. Jellinek, *J. Polym. Sci.*, **37**, 485 (1959).
3. M. A. Mostafa, *J. Polym. Sci.*, **33**, 311 (1958).
4. H. H. Jellinek and H. W. Brett, *J. Polym. Sci.*, **21**, 535 (1956).
5. G. Schmid and E. Beuttenmuller, *Z. Elektrochem.*, **49(4-5)**, 325 (1943).
6. A. M. Basedow and K. H. Ebert, *Makromol. Chem.*, **176**, 745 (1975).
7. P. Alexander and M. Fox, *J. Polym. Sci.*, **12**, 533 (1954).
8. H. H. Jellinek, *J. Polym. Sci.*, **22**, 149 (1956).
9. M. Okuyama, *Z. Elektrochem.*, **59(16)**, 565 (1955).
10. E. A. Collins, J. Bares, and F. W. Billmeyer, "Experiments in Polymer Science", P. 306, John Willy & Sons Inc., Canada, 1973.
11. R. H. Boundy and R. F. Boyer, eds. "Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives", Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.
12. G. Schmid and O. Rommel, *Z. Physick. Chem.*, **A 185**, 97 (1939).
13. G. Schmid, G. Paret, and H. Pfleiderer, *Kolloid Z.*, **124**, 150 (1951).
14. G. Schmid and E. Beuttenmuller, *Z. Elektrochem.*, **50(9-10)**, 209 (1944).
15. H. W. Melville and A. J. R. Murray, *Trans. Far. Soc.*, **46**, 996 (1950).
16. M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **42**, 911 (1938).
17. M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **43**, 439 (1939).
18. J. G. Kirkwood and J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
19. P. L. Auer and C. S. Gardner, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1546 (1955).
20. A. Einstein, *Ann. Phys.(Leipzig)*, **19**, 289(1906) ; **34**, 591 (1911).
21. W. H. Stockmayer and M. Fixman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **57**, 334 (1953).
22. Z. Grubisic, P. Rempp, and H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, **B, 5**, 753 (1967).