

폴리페닐렌숙시네이트의 비섭동 크기

육지호 · 류동일^{†*} · 조원호 · 하완식

서울대학교 섬유고분자공학과, *전남대학교 섬유공학과
(1999년 1월 7일 접수)

Unperturbed Dimension of Poly(*p*-phenylene succinate)

Ji Ho Youk, Dong Il Yoo^{†*}, Won Ho Jo, and Wan Shik Ha

Department of Fiber and Polymer Science, College of Engineering,

Seoul National University Seoul 151-742, Korea

**Department of Textile Engineering, College of Engineering,*

Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

[†]*e-mail : diyoo@chonnam.chonnam.ac.kr*

(Received January 7, 1999)

요약: Poly(ethylene terephthalate) (PET)와 에스테르기의 결합방향이 반대 형태인 poly(*p*-phenylene succinate) (PPSc)의 θ 조건과 비섭동 크기를 다양한 용매와 온도에서의 고유점성도의 측정을 통하여 결정하였다. PPSc의 용해성은 PET보다 좋지 않았는데 phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) (6/4 w/w)와 phenol/TCE (4/6 w/w)은 PPSc의 양용매이었다. Dichloroacetic acid, *m*-cresol/TCE (5/5 w/w), phenol/1,2-dichloroethane (7/3 w/w), 그리고 phenol/*m*-cresol (5/5 w/w)에서 결정된 PPSc의 θ 온도는 8.7~60 °C의 범위에 있었으며 이들 θ 온도에서 결정된 PPSc의 K_θ 값은 $29 \sim 33.5 \times 10^{-4}$ (dL/g)이었고 계산된 제곱평균 크기비 ($\langle r_o^2 \rangle / M_w$)는 1.10~1.22이었다. PET의 K_θ 값이 $22 \sim 25 \times 10^{-4}$ (dL/g)임을 고려할 때 PPSc가 PET보다 더 강직한쇄임을 알았다.

ABSTRACT: θ condition and unperturbed dimension of poly(*p*-phenylene succinate) (PPSc) having the inversed ester group with respect to poly(ethylene terephthalate) (PET) were evaluated from the intrinsic viscosity measurement. PPSc had a lower solubility than PET and phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) (6/4 w/w) and phenol/TCE (4/6 w/w) were good solvents for PPSc. θ temperatures determined from polymer solutions in dichloroacetic acid, *m*-cresol/TCE (5/5 w/w), phenol/ 1,2-dichloroethane (7/3 w/w), and phenol/*m*-cresol (5/5 w/w) were in the range of 9~60 °C. The K_θ values of PPSc were in the range of $29 \sim 34 \times 10^{-4}$ (dL/g) and calculated mean-square dimension ratios ($\langle r_o^2 \rangle / M_w$) were in the range of 1.10~1.22 under θ condition. Considering that the K_θ values of PET reported are in the range of $22 \sim 25 \times 10^{-4}$ (dL/g), PPSc has a more rigid chain conformation than PET.

Keywords: poly(*p*-phenylene succinate), solubility, theta temperature, unperturbed dimension.

서 론

열방성 액정 폴리에스테르의 경우 에스테르의 결합 방향에 따라 액정 고분자의 물리적 특성이 다르게 나타나고 있는데 액정 고분자의 메소젠기와 유연격자의

결합이 (M-CO-O-S) (M : 메소젠기, S : 유연격자) 순으로 결합하고 있는지 혹은 (M-O-CO-S) 순으로 결합하고 있는지에 따라서 액정성의 발현에 차이가 생기며 액정성을 갖더라도 액정온도 구간과 액정상의 차이가 나타난다.¹⁻³ 이에 대한 원인으로 (M-O-CO-)

실 험

결합의 경우는 M에서 C=O로의 공명이 가능하여 (M-O-)와 (-O-CO) 결합이 높은 회전 장벽을 가지게 되고 결국 쇠의 강직성이 증가하여 (M-O-CO-) 부분이 메소겐기로 작용하는데 반하여, (M-CO-O-) 결합의 경우는 공명이 가능한 (M-CO-) 부분만이 메소겐기에 속하게 되어 용점과 등방성 온도에 차이를 보인다고 설명하고 있으나 아직까지 이에 대한 명확한 해답을 얻지 못하고 있다.

한편 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 에스테르기의 결합방향이 반대 형태인 poly(*p*-phenylene succinate) (PPSc)는 지방족 디올과 방향족 디카르복시산으로 구성되는 PET와는 달리 방향족 디올과 지방족 디카르복시산으로 구성되는 폴리에스테르이다. 에스테르기의 결합방향과 관련하여 PET와 PPSc의 비교연구는 흥미로운 연구 대상이나 아직까지 PPSc에 대한 연구는 많이 진행되어 있지 않다. 주쇄 내의 에스테르의 결합 방향이 바뀌면서 PPSc는 PET와는 다른 특성을 가질 것으로 예상할 수 있다. 방향족 부분에 의한 영향으로 (-O-CO-)기의 C₆H₄O-축으로의 회전이 오르토 수소 원자의 입체 장애로 제한을 받아^{4,5} PET의 용점보다 높은 310 °C의 용점을 갖는 것으로 알려져 있으며,⁶ PET에 비하여 월등히 빠른 결정화 속도와 높은 결정화도를 갖는 것으로 보고되어 있다.^{7,8} 또한 PET의 경우는 θ 조건과 비섭동 크기에 관한 많은 연구가 보고되어 있는데 반면 PPSc의 경우는 아직 연구가 진행되어 있지 않다. 에스테르의 결합 방향이 바뀌면서 PPSc의 비섭동 크기 (unperturbed dimension)도 PET와는 다를 것으로 예상되는데 PPSc의 지방족 단위의 입체배열이 PET의 것과는 달라서 각 결합의 트랜스-고쉬 선호성의 차이에 의한 것이 주원인으로 예상된다.

본 연구에서는 PPSc의 비섭동 크기를 결정하기 위하여 먼저 PPSc의 용해성을 평가해 적당한 용매를 선정하였다. 이어 분자량 분별을 통하여 다양한 분자량의 PPSc 시료를 준비한 후 다양한 용매와 여러 온도에서 이들의 고유점성도를 측정하여 Mark-Houwink (MH) 식의 상수와 지수 값을 결정하였으며 Stockmayer-Fixman (SF) 플롯을 통해서 PPSc의 θ 조건과 PPSc의 비섭동 크기를 결정하였다.

시료 및 시약. PPSc의 중합을 위한 단량체로 hydroquinone (HQ)은 아세톤에 재결정하여 정제하였으며, succinyl chloride (SC)는 130 °C에서 감압 증류하여 정제하였다. 분자량 분별을 위한 핵산, 말단기 정량에 쓰인 chloroform, benzyl alcohol은 일급시약을 그대로 사용하였다. 용해성 평가와 점성도 측정에 쓰인 phenol, 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE), *m*-cresol, 1,2-dichloroethane (DCE), dichloroacetic acid (DCA), trifluoroacetic acid (TFA), 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol 등의 용매도 일급 시약을 그대로 사용하였다.

PPSc의 중합. PPSc는 HQ와 SC를 반응하여 중합하였다. 500 mL 삼구 플라스크에 중합 용매로 200 mL TCE와 11.011 g (0.100 mole)의 HQ, 그리고 15.419 g (0.99 mole)의 SC를 넣고 수분이 제거된 질소를 공급하면서 서서히 온도를 120 °C까지 올려 2시간 동안 반응을 시켰다. 100 °C 이상에서 반응이 일어나기 시작하여 점점 PPSc의 분자량이 증가하면서 용해성이 떨어져 TCE에서 침전되었다. 반응 후 반응 혼합물을 서서히 냉각한 후 여과하여 중합된 PPSc를 회수하였다. 용매의 제거를 위해서 아세톤으로 24시간 속실헏 추출하고 증류수에서 24시간 세척한 후 진공 건조기에서 140 °C를 유지하면서 3일간 건조시켰다. 중합된 PPSc의 수평균 분자량 (\bar{M}_n)은 9100이었다.

PPSc의 분자량 분별. 다양한 분자량의 단분산 PPSc를 얻기 위하여 PPSc를 용해시킨 후 용매와 상용성이 있는 비용매를 첨가하여 고분자를 침전시키는 침전법으로 분자량에 분별을 실시하였다.⁹ 용매로는 phenol/TCE (6/4 w/w)를 사용하였고 비용매로는 핵산을 이용하였다. 1000 mL의 플라스크에 20 g의 PPSc를 800 mL의 phenol/TCE (6/4 w/w)에 120 °C에서 용해시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 이후 핵산을 230 mL 넣어 고분자량의 PPSc를 침전시켜 분자량이 다른 두 개의 PPSc 시료를 얻었다. 침전된 PPSc는 여과한 후 아세톤으로 세척 정제하였고, 여과된 용액에 다시 핵산을 부어서 차례로 세 개의 침전 PPSc 시료를 얻었다. 일차로 분별된 PPSc를 다시 처음과 같이 조건으로 녹인 후 핵산을 첨가하여

역시 세 개의 침전 PPSc 시료를 얻었다. 결과적으로 분자량이 다른 여섯 개의 PPSc 시료를 얻었다.

PPSc의 고유점성도의 측정. PPSc의 고유 점성도의 측정을 위해서 PPSc의 용해가 가능한 단독과 혼합 용매로 phenol/TCE (6/4 w/w), phenol/TCE (4/6 w/w), DCA, *m*-cresol/TCE (5/5 w/w), phenol/DCE (7/3 w/w), 그리고 phenol/*m*-cresol (5/5 w/w)의 여섯 가지를 선정하였다 (Table 1). PPSc의 고유점성도는 이 여섯 가지 용매를 사용하여 온도가 일정하게 유지되는 항온조 속에서 연속 희석법으로 PPSc의 농도를 낮추어가면서 일련의 상대 점도를 측정하여 결정하였다. 점성도의 측정은 Ubbelohde 점도계를 사용하였으며 각 농도에서 3회 측정된 결과의 평균치를 취했다.

PPSc의 말단기 정량. PPSc의 절대 분자량을 결정하기 위하여 말단기 정량을 실시하였다. 먼저 말단 카르복실기의 함량을 Phol의¹⁰ 방법에 의하여 측정하였다. 남은 수산 말단기는 nitrobenzene을 용매로 이용하여 succinyl anhydride와 5%의 피리딘을 촉매로 가하여 150 ℃에서 아세틸화시켰다.¹¹ 반응이 끝난 후 침전물은 아세톤과 메탄올로 2회씩 씻은 후 진공건조기 안에서 완전히 건조시켰다. 최종의 카르복실기의 함량도 Phol의 방법에 의하여 측정하였다. PPSc의 수평균 분자량은 말단 수산기와 카르복실기의 농도 ($\mu\text{eq./g}$)에 의하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\bar{M}_n = 2 \times 10^6 / ([\text{OH}] + [\text{COOH}]) \quad (1)$$

결과 및 고찰

용해성의 평가. 일반적으로 PET는 화학적 안정성이 뛰어나 용해가 가능한 용매가 많지 않은 것으로 알려져 있다. PPSc의 용해성을 조사한 결과, PET를 용해시키는 TFA에는 불용이었으며, *m*-cresol에는 고온에서 용해되나 온도를 낮추면 침전되었으며 페놀과 DCA에는 고온에서 용해하였다. Table 2에는 이러한 용해성 실험 결과를 종합하여 나타내었다. 또한 공용매인 TCE/*m*-cresol로 용해성 실험을 한 결과 PET는 TCE에만 녹지 않고 *m*-cresol이 포함된 공용매계에서는 용해 후 장시간 실온에서 방치하여도 침전이 일어나지 않아서 전영역에서 용해성이

Table 1. Solvents for the Intrinsic Viscosity Measurement of PPSc

solvents	code
phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (6/4 w/w)	P/TCE(6/4)
phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane (4/6 w/w)	P/TCE(4/6)
dichloroacetic acid	DCA
<i>m</i> -cresol/1,1,2,2-tetrachloroethane (5/5 w/w)	C/TCE(5/5)
phenol/dichloroethane (7/3 w/w)	P/DCE(7/3)
phenol/ <i>m</i> -cresol (5/5 w/w)	P/C(5/5)

Table 2. Solubility Test of PPSc

solvent	solubility ^a	
1,1,2,2-tetrachloroethane	-	(+)
nitrobenzene	(+)(p)	(+)(g)
dichloroacetic acid	(+)	(+)
<i>m</i> -cresol	(+)(p)	(+)
benzyl alcohol	(+)(p)	(+)(g)
dimethylformamide	(+)(p)	(+)(p)
phenol	(+)	(+)
1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol	+	+
trifluoroacetic acid	-	+

^a + : soluble, - : insoluble, (+) : soluble at high temperature, (+)(g) : gelation at 25 ℃ after dissolution at high temperature, (+)(p) : precipitation at 25 ℃ after dissolution at high temperature.

좋았으나, PPSc의 경우는 TCE/*m*-cresol의 부피비가 4/6~6/4인 영역 바깥에서는 용해하지 않거나 용해하더라도 24시간 후에는 침전이 발생하였다. 따라서 전체적으로 여러 용매에 대한 용해성이 PET보다 떨어지는 것으로 나타나 PPSc를 용해시키는 용매계는 PET보다 적었다.

고유점성도와 분자량의 관계. Table 3은 P/TCE (6/4), P/TCE (4/6), DCA, C/TCE (5/5), P/DCE (7/3) 그리고 P/C (5/5)의 여섯 가지 용매를 이용 25, 30, 35, 그리고 40 ℃에서 여섯 가지 분자량의 PPSc에 대하여 측정된 고유점성도의 결과이다. C/TCE (5/5) 그리고 P/C (5/5)의 경우 25 ℃에서는 용해성이 떨어져 약간의 침전이 생김으로써 점성도 측정이 불가능하였다. 고유점성도의 대수치와 수평균 분자량의 대수치와의 관계는 직선관계가 잘 성립하였는데 대표적으로 Fig. 1에 여섯 가지 용매로 30 ℃에서 측정된 결과를 도시하였다. Fig. 1에도 직선관계가 잘 성립하고 있는데 이 관계에서 아래 MH식의 상수 *K*와 지수 *a*값을 구하였다.

Table 3. Intrinsic Viscosities of Fractionated PPSc at Various Temperatures

solvent	\bar{M}_n	temperature (°C)			
		25	30	35	40
P/TCE(6/4)	21000	0.517	0.498	0.488	0.459
	14800	0.422	0.412	0.407	0.377
	12800	0.391	0.381	0.372	0.340
	9100	0.321	0.309	0.308	0.297
	8400	0.299	0.275	0.265	0.249
	7400	0.286	0.274	0.276	0.248
P/TCE(4/6)	21000	0.562	0.553	0.535	0.500
	14800	0.460	0.442	0.424	0.410
	12800	0.421	0.415	0.393	0.381
	9100	0.338	0.334	0.321	0.304
	8400	0.322	0.314	0.302	0.283
	7400	0.310	0.294	0.281	0.270
DCA	21000	0.391	0.381	0.367	0.354
	14800	0.305	0.293	0.280	0.273
	12800	0.276	0.267	0.255	0.248
	9100	0.231	0.226	0.212	0.204
	8400	0.218	0.210	0.193	0.184
	7400	0.209	0.201	0.189	0.173
C/TCE(5/5)	21000		0.593	0.518	0.498
	14800		0.446	0.437	0.420
	12800		0.418	0.400	0.385
	9100		0.354	0.345	0.333
	8400		0.333	0.320	0.300
	7400		0.302	0.295	0.287
P/DCE(7/3)	21000	0.498	0.435	0.415	
	14800	0.443	0.390	0.365	
	12800	0.385	0.331	0.323	
	9100	0.330	0.300	0.281	
	8400	0.320	0.270	0.261	
	7400	0.313	0.258	0.244	
P/C(5/5)	21000		0.346	0.381	0.403
	14800		0.299	0.325	0.341
	12800		0.254	0.275	0.295
	9100		0.175	0.212	0.227
	8400		0.164	0.180	0.206
	7400		0.146	0.170	0.207

$$[\eta] = K M^a \quad (2)$$

여기서 상수 K 와 지수 a 값은 주어진 고분자의 종류, 측정 온도, 그리고 용매에 의존하는 값으로 유연

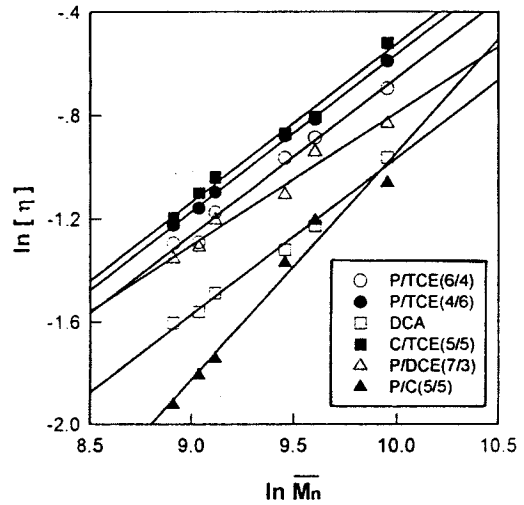


Figure 1. Intrinsic viscosity-molecular weight relationship of PPSc in various solvents at 30 °C.

Table 4. Mark-Houwink Constants of PPSc in Several Solvents

solvent	temperature (°C)							
	25		30		35		40	
	$K \times 10^3$	a	$K \times 10^3$	a	$K \times 10^3$	a	$K \times 10^3$	a
P/TCE(6/4)	1.66	0.58	1.24	0.60	1.34	0.59	1.18	0.60
P/TCE(4/6)	1.16	0.62	1.31	0.61	1.19	0.61	1.20	0.61
DCA	0.96	0.60	0.88	0.61	0.60	0.64	0.39	0.68
C/TCE(5/5)			2.62	0.54	2.70	0.53	2.53	0.52
P/DCE(7/3)	4.63	0.47	3.10	0.50	2.68	0.51		
P/C(5/5)			0.06	0.88	0.12	0.82	0.28	0.73

쇄의 경우 지수 a 값은 0.5~0.8의 값을 가지며 강직쇄의 경우 이보다 큰 값을 갖게 된다. 본 연구에서는 절대 분자량을 말단기 정량을 통하여 결정하였으므로 모든 분자량은 수평균 분자량의 의미를 지닌다. Table 4에는 여섯 가지 용매와 네 온도에 대해서 결정된 MH식의 상수 K 와 지수 a 값을 종합해서 나타내었는데, C/TCE(5/5)와 P/DCE(7/3)의 경우는 a 값이 0.5에 근접하는 것으로 보아 PPSc가 이들 용액 중에서 θ 상태에 가까운 입체배열을 취하고 있는 것으로 보인다. Table 5에는 비교를 위하여 문헌에서 조사한 PET의 MH식의 상수 K 와 지수 a 값을 나타내었다.^{12,13} Table 4, 5의 결과를 이용하여 같은 온도와 용매계에서 PET와 PPSc의 고유점성도가 같

Table 5. Mark-Houwink Constants for PET in Several Solvents

solvent	temperature (°C)					
	25		35		40	
	$K \times 10^3$ (dL/g)	a	$K \times 10^3$ (dL/g)	a	$K \times 10^3$ (dL/g)	a
P/TCE(6/4)	0.37	0.73				
P/TCE(4/6)	1.40	0.64	1.25	0.65		
DCA					4.0	0.5

을 때 각각의 \bar{M}_n 을 계산해 보면 PET의 분자량이 PPSc의 분자량에 비하여 상당히 작게 얻어진다. 이 사실에서 실제의 PET의 비점동 크기가 PPSc의 것보다 커서 큰 수력학적 부피 (hydrodynamic volume)를 갖는 경우와, 용매와 PET 사이의 상호작용이 용매와 PPSc와의 상호작용보다 우세하여 더 큰 수력학적 부피를 갖게 되는 경우를 고려할 수 있다. 이를 밝히기 위해서는 PPSc의 비점동 크기를 실험적으로 결정하여야 하며 분자내 상호작용 에너지를 계산할 필요가 있다.

고유점성도의 온도 의존성. 온도가 증가하면서 $\langle r_o^2 \rangle / M$ 값이 감소하는 것은 온도가 올라가면서 사슬이 덜 펼쳐지는 방향으로 분자내의 회전장애가 극복된다는 것을 의미한다. 온도에 의한 팽창인자 α^3 에 대한 영향은 아래의 식에서 보는 바와 같이 $\langle r_o^2 \rangle / M$ 과 $(1/2 - \chi)$ 에 의존한다.¹⁴

$$\alpha^5 - \alpha^3 = [27\bar{V}^2 / (2\pi)^{3/2} V_1 N_A] \times (\langle r_o^2 \rangle / M)^{-3/2} (1/2 - \chi) M^{1/2} \quad (3)$$

여기서 \bar{V} 는 고분자의 비체적이고, V_1 은 용매의 몰 부피이며, N_A 는 Avogadro수이고, χ 는 온도 T 에서의 고분자-용매 상호작용계수이다. α^3 에 미치는 온도의 영향은 $\langle r_o^2 \rangle / M$ 과 $(1/2 - \chi)$ 에 의한 것으로, 일반적 경우 $\langle r_o^2 \rangle / M$ 은 온도가 증가하면서 서서히 감소한다. PET의 고유점성도의 온도 의존성은 강적하며 극성을 지니는 셀룰로오스 유도체와 비슷하며 다른 유연하고 극성이 있는 비슷한 분자량의 다른 고분자보다는 상당히 크게 나온다.^{15,16} Fig. 2는 여섯 가지 용매에서 측정된 PPSc 고유점성도의 대수치와 온도와의 관계를 보여주고 있는데 직선관계가

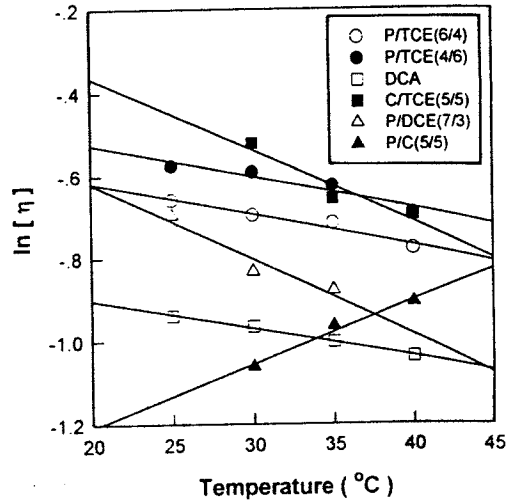


Figure 2. Temperature dependence of intrinsic viscosity of PPSc in various solvents.

잘 성립하고 있다. 이 직선의 기울기에서 PPSc (\bar{M}_n ; 21000)의 고유점성도의 온도 의존성 ($d \ln[\eta] / dT$)을 구하였다 (Table 6). P/C (5/5)를 제외한 나머지 용매에서는 음의 온도 의존성을 보여주고 있는데, 이것은 P/C (5/5)만이 PPSc의 빈용매임을 의미한다. 비교를 위하여 Table 7에 문헌에서 조사한 PET의 고유점성도의 온도 의존성을 나타내었다.¹⁵ Table 6과 7의 결과를 비교해 보면 PPSc의 고유점성도는 PET보다 온도 의존성이 큰 것으로 나타났다. 이는 용매와 고분자의 작용력이 두 고분자에 대하여 비슷하다면 PPSc가 PET보다 더 강한 사슬임을 의미한다.

Stockmayer-Fixman 플롯. 점성도 측정을 한 후 외삽에 의하여 간접적으로 분자의 비점동 크기를 구하는 것은 분자가 작거나 사슬이 짧아지면 배체 부피 효과를 무시할 수 있게 된다는 생각에 기초하고 있다. 즉, 양용매나 비용매에서 여러 분자량에 대한 고유점성도를 측정된 후 분자량을 0으로 외삽하면 비점동 크기를 계산할 수 있게 된다. 이러한 방법에 관련된 식으로 여러 가지가 제안되었는데 아래와 같은 SF 식이 주로 이용되고 있다.¹⁷

$$[\eta] / M^{1/2} = K_0 + 0.51 \Phi_0 B M^{1/2} \quad (4)$$

Table 6. Temperature Coefficients of Intrinsic Viscosity of PPSc ($\bar{M}_n=21000$) in Several Solvents

solvent	$-(d \ln[\eta]/dT) \times 10^2 \text{ (deg}^{-1}\text{)}$
P/TCE(6/4)	0.752
P/TCE(4/6)	0.757
DCA	0.672
C/TCE(5/5)	0.786
P/DCE(7/3)	0.182
P/C(5/5)	-0.154

Table 7. Temperature Coefficients of Intrinsic Viscosity of PET in Several Solvents

solvent	\bar{M}_n	$-(d \ln[\eta]/dT) \times 10^2 \text{ (deg}^{-1}\text{)}$
P/TCE(4/6)	38000	0.297
	26000	0.297
	15000	0.467
DCA	38000	0.296
	26000	0.154
	15000	0.607

$$K_\theta = \Phi_0 (\langle r_o^2 \rangle / M)^{3/2} \quad (5)$$

여기서 M 은 분자량, B 는 용매와 고분자의 상호작용 관계를 나타내는 값이며, Φ_0 는 일반적으로 모든계에 적용되는 Flory 상수이다. K_θ 값은 비점동 크기의 값을 나타내는 값으로 식 (5)를 이용하면 고분자 사슬의 제곱평균 말단 거리 ($\langle r_o^2 \rangle$)를 계산할 수 있게 된다.

PPSc의 K_θ 값을 구하기 위해서 여섯 가지 용매에서 측정된 고유점성도를 이용 SF 플롯을 하였다. SF 식에서 $M^{1/2}$ 이 0일 때의 $[\eta]/M^{1/2}$ 값은 K_θ (dL/g)가 된다. 고분자 사슬의 제곱평균 말단 거리는 식 (5)에 나타난 것처럼 Flory 상수 (Φ_0)에 따라서 다르게 계산되어질 수 있는데 이 연구에서는 각 분자량 분별된 시료들의 분자량 분산도가 결정되지 않았던 관계로 일반적 분자량 분별의 경우에 적용되는 Yamakawa가 적정 값으로 제한한 2.5×10^{21} 을 이용하였다.^{18,19} Fig. 3은 이 연구에서 얻어진 대표적인 SF 플롯으로 30 °C에서 여섯 가지 용매중에서 측정된 고유점성도를 이용하여 그린 것이다. 전 용매에 대하여 직선 관계가 잘 성립하고 있으며 용매에 따라서 다른 K_θ 값이 얻어졌다. 이론적으로 고분자의 비

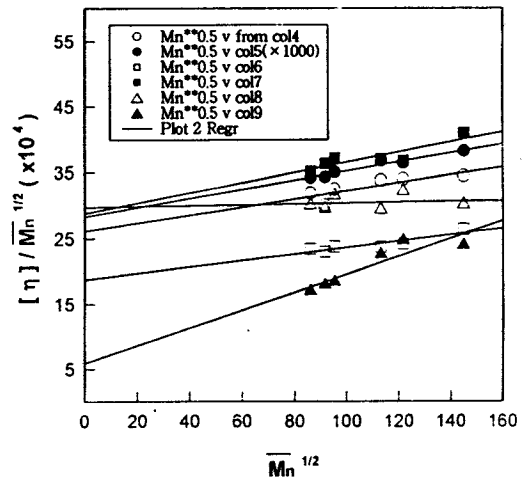


Figure 3. Stockmayer-Fixman plots for PPSc in various solvents at 30 °C.

점동 크기는 용매의 종류에 독립적이어야 하는데 실질적인 실험결과에서는 용매의 용해성에 따라서 다르게 나타나는 게 일반적이다.^{18,20}

θ 온도 및 K_θ 값의 결정. PPSc의 K_θ 값을 결정하기 위해서는 θ 상태의 결정이 선행되어야 한다. θ 온도를 결정하기 위하여 다음 두 가지 방법을 이용하였다. 먼저 여러 온도에 대한 SF 플롯의 기울기에서 구해진 B 값들의 온도 의존성을 구하고 이를 이용해서 B 가 0으로 외삽했을 때의 온도를 θ 온도로 정하였다. 아래의 식에서 보는 바와 같이 θ 상태란 χ 가 1/2이 되어 고분자와 용매 그리고 고분자와 고분자간의 상호작용력이 같아지는 이상적인 상태로 정의된다.²¹

$$B = 2\bar{V}^2 (1/2 - \chi) / N_A V_1 \quad (6)$$

여기서 V_1 은 용매의 몰 부피이다. Fig. 4에는 각 용매에 따른 B 의 온도 의존성을 보여주고 있다. B 를 0으로 외삽하였을 때, P/TCE (6/4)와 P/TCE (4/6)의 경우는 받아들일만한 온도 영역으로 외삽이 불가능하였다. 이것은 이 두 용매가 양용매임을 의미하며 나머지 용매의 경우는 θ 온도를 결정할 수 있었는데 Table 8에 이 결과를 나타내었다. θ 온도를 결정하는 다른 방법으로 MH식의 a값에 대한 온도 의존성을 조사하여 a가 0.5일 때의 온도를 θ 온도로 결정하였다.²² Fig. 5는 각 용매에 대한 MH식의 지수

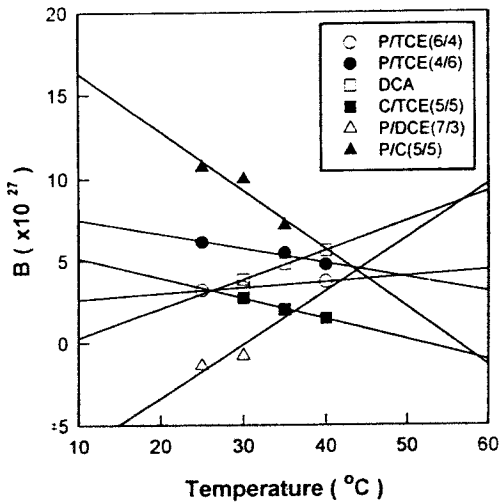


Figure 4. Polymer-solvent interaction parameters (B) of PPSc as a function of temperature in various solvents.

Table 8. θ Conditions of PPSc Obtained from the Stockmayer-Fixman Plot and Interpolation for $a=1/2$

method	solvent	θ temperature (°C)	$K_0 \times 10^4$ (dL/g)	$(\langle r^2 \rangle_0 / M)_0$
Stockmayer-Fixman plot	DCA	9.0	29.0	1.104
	C/TCE(5/5)	52.0	31.4	1.164
	P/DCE(7/3)	29.5	32.0	1.179
	P/C(5/5)	59.6	33.5	1.215
Interpolation for $a=1/2$	DCA	8.65	29.0	1.104
	C/TCE(5/5)	55.6	31.7	1.158
	P/DCE(7/3)	32.0	29.0	1.104
	P/C(5/5)	56.4	31.7	1.172

a 의 온도 의존성을 보여주고 있는데 직선관계가 잘 성립하고 있다. 비교를 위하여 이 방법으로 결정된 θ 온도도 Table 8에 나타내었다. 두 가지 방법에 의해서 네 용매에 대하여 결정된 θ 온도는 거의 비슷한 값을 보여주고 있다. 따라서 이제 PPSc의 K_0 값을 결정할 수 있게 되었는데 Fig. 6에 네 가지 용매에 대하여 직선적인 K_0 값의 온도 의존성을 나타내고 있다. PPSc의 K_0 값은 앞에서 구한 θ 온도에서의 K_0 값으로 결정하였다. 이 값을 식 (5)에 대입하면 PPSc의 제곱평균 크기비 (mean-square dimension ratio) $[(\langle r_0^2 \rangle / M)_0]$ 도 계산할 수 있다 (Table 8).

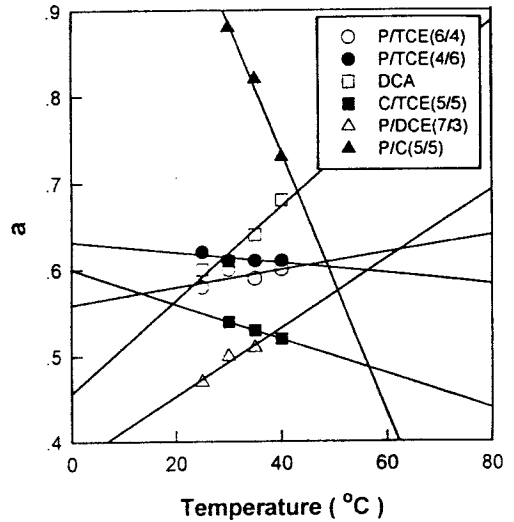


Figure 5. The exponent a values of the Mark-Houwink equation as a function of temperature in various solvents.

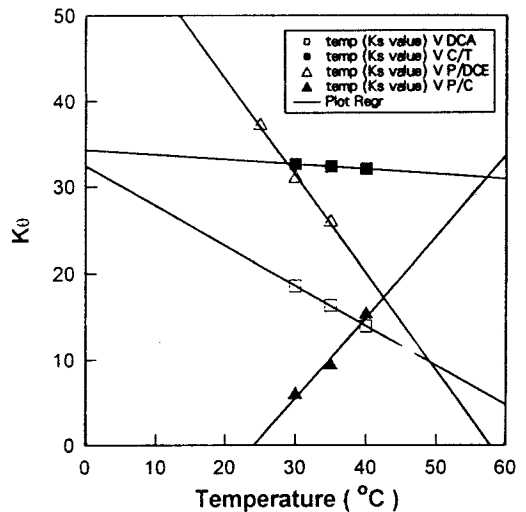


Figure 6. Unperturbed dimensions of PPSc as a function of temperature in various solvents.

결정된 PPSc의 K_0 값은 $29 \sim 34 \times 10^{-4}$ (dL/g)의 범위에 있으며 제곱평균 크기비로는 1.10~1.22의 범위에 있었다. Table 9에는 선행 연구자들이 결정해 놓은 PET의 K_0 값과 $\Phi_0 = 2.5 \times 10^{21}$ 으로 두어 계산한 제곱평균 크기비를 비교를 위하여 조사하여 나타내었다.²³⁻²⁸ Flory는 PET의 K_0 값을 $28 \sim 30 \times 10^{-4}$ (dL/g) 정도의 범위로 두는 것이 타당하다고 보고

Table 9. Data of Unperturbed Dimension of PET

solvent	temperature (°C)	$K_0 \times 10^4$ (dL/g)	$\langle r^2 \rangle_0 / M_0$
P/TCE (1/1 v/v)	25	16.0	0.743
<i>o</i> -chlorophenol	25	21.0	0.890
trifluoroacetic acid	30	24.2	0.979
DCA/cyclohexane (6/4 v/v)	25	22.0	0.918
P/TCE (4/6 w/w)	25	22.0	0.918

이를 바탕으로 PET의 입체형태의 통계적 계산을 하였는데, 이후의 반응매를 이용한 실험으로부터 이보다 낮은 $22 \sim 25 \times 10^{-4}$ (dL/g) 정도 범위의 K_0 값이 보고되었다. 이는 처음 정한 PET의 K_0 값보다 상당히 작은 값이다. PET와 PPSc의 비섭동 크기를 비교할 때, PPSc가 PET보다 더 큰 K_0 값을 갖고 있는데 이는 같은 분자량의 경우 PPSc의 사슬간 말단거리가 PET의 사슬간 말단거리보다 더 멀다는 것을 의미한다. K_0 값이 결정되면 아래와 같은 관계식에서²⁹ 입체 분자량 (M_{cr})도 계산할 수 있는데 PPSc의 M_{cr} 은 2000~1500 범위인 것으로 계산되었다.

$$K_0 M_{cr}^{1/2} \cong 13 \quad (7)$$

위와 같이 PPSc의 K_0 값이 결정됨으로써 고유점성도가 같은 경우 PPSc의 분자량이 PET의 분자량보다 크게 나오는 이유를 설명할 수 있게 되었다. 즉, 구해진 PPSc의 비섭동 크기는 PET에 비하여 크지만, 여러 용매에 대한 점성도 측정 결과 고유점성도가 작게 나오는 것은 PPSc의 분자간 상호작용력이 PET 분자간 상호작용력보다 크기 때문으로 보이며 용해도 평가에서도 이와 일치하는 결과를 얻었다. 저자 등의 선행 연구에서⁷ 구한 PPSc의 용해열 (ΔH_f)이 PET의 용해열에 비하여 약간 크게 나왔는데 위 사실과 더불어 PPSc의 높은 용점의 이유를 설명하는 결과로 해석된다.

결론

여섯 가지 용매를 이용 네 가지 다른 온도에서 분자량 분별된 PPSc의 고유점성도를 측정하여 MH식의 상수 K 와 지수 a 값을 구하였다. PPSc의 고유점

성도는 PET보다 온도 의존성이 큰 것으로 나타났으며 P/TCE (6/4)와 P/TCE (4/6)은 PPSc의 양용매임을 알았다. DCA, C/TCE (5/5), P/DCE (7/3), 그리고 P/C (5/5)에서 결정된 PPSc의 θ 온도는 9~60 °C의 범위에 있었다. θ 온도에서 결정된 PPSc의 K_0 값은 $29 \sim 34 \times 10^{-4}$ (dL/g)의 범위에 있으며 계산된 체적평균 크기비로는 1.10~1.22의 범위이었다. 따라서 PPSc가 $22 \sim 25 \times 10^{-4}$ (dL/g) 정도 범위의 K_0 값을 갖는 PET보다 더 큰 K_0 값을 갖고 있어 PPSc가 PET보다 더 강직한쇄임을 알았다. 이의 결과와 용해도 평가에서 PPSc의 분자간 상호작용력이 PET 분자간 상호작용력보다 큰 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. J. J. Jin, "Liquid Crystalline Polymers", p. 237, A Series of Daewoo Scientific Books, Seoul, 1986.
2. J. J. Lee and S. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **9**, 454 (1985).
3. J. J. Jin, H.-S. Choi, and E.-J. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 531 (1990).
4. P. Coulter and A. H. Windle, *Macromolecules*, **22**, 1129 (1989).
5. R. Loffier and P. Navard, *Macromolecules*, **25**, 7172 (1992).
6. I. Goodman, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 12, p. 9, John Wiley & Sons, New York, 1989.
7. J. H. Youk, J. R. Park, W. H. Jo, and W. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1575 (1997).
8. J. H. Youk, W. S. Ha, S. W. Lee, and W. H. Jo, *J. Appl. Polym. Sci.*, (in press).
9. W. L. Hergenrother and C. J. Nelson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2905 (1974).
10. H.A. Phol, *Anal. Chem.*, **26**, 1614 (1954).
11. W. F. H. Borman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2119 (1978).
12. W. L. Hergenrother and C. J. Nelson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2905 (1984).
13. J. Brandrup and E.H. Immergut, Eds., "Polymer Handbook", 2nd Ed., IV-25, Wiley Interscience, New York, 1975.
14. P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1953.
15. W. R. Moore and D. Sanderson, *Polymer*, **9**, 153 (1968).
16. P. J. Flory, O. K. Spurr, and D. K. Carpenter, *J. Polym.*

- Sci.*, **27**, 231 (1958).
17. W. H. Stockmayer and M. Fixman, *J. Polym. Sci., C*, **1**, 137 (1963).
18. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper and Row, New York, 1971.
19. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", p. 30, John Wiley, New York, 1969.
20. S. I. Jeon and M. S. Jhon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3555 (1984).
21. S. L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials", p. 81, John Wiley & Sons, New York, 1982.
22. D. Lath and M. Bohdanecky, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 555 (1977).
23. G. Meyerhoff and S. Shimotsuma, *Makromol. Chem.*, **135**, 195 (1970).
24. M. L. Wallach, *Makromol. Chem.*, **103**, 19 (1967).
25. Z. Tuzar, V. Volsicky, and M. Bohdanecky, *Makromol. Chem.*, **180**, 1399 (1979).
26. S. M. Aharoni, *Makromol. Chem.*, **179**, 1867 (1978).
27. K. Kamide, Y. Miyazaki, and H. Kobayashi, *Polymer J.*, **9**, 317 (1977).
28. W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci.*, **38**, 213 (1958).
29. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymer", p. 259, Elsevier, New York, 1990.