

염소화 Isotactic Polypropylene에 관한연구(II); 구조해석 및 열적성질

박 인 환 · 정 진 철

한국화학연구소 고분자 2 실
(1985년 10월 17일 접수)

Studies on Chlorinated Isotactic Polypropylene (II); Structure Analysis and Thermal Properties

In Hwan Park and Jin Chul Jung

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Changdong, Chung-ku,
Daejeon, Chung Nam, 300-32, Korea*

(Received October 17, 1985)

Abstract: C^{13} -NMR spectroscopic method could be very successfully applied to study the microstructure of the chlorinated IPP and to compare the relative reactivity of the three kinds of protons toward chlorination. The change in thermal properties of the chlorinated IPP's as a function of degree of chlorination was also investigated by DSC. In the chlorination of IPP the relative reactivity of the three different kinds of protons contained in the structure unit of IPP, namely methyl, methylene and methine protons, could be quantitatively determined, decreasing in the order, methylene > methine > methyl. The chlorine atoms were found to be quite uniformly distributed along the polymer chain. The glass transition temperature (T_g) of the chlorinated IPP's increased gradually with increase of chlorine content, but with increase of the chlorine content the melting point (T_m) was lowered rapidly and crystallinity was no longer observed when the chlorine contents reached 25%.

1. 서 론

polypropylene(PP)은 구조단위(structure unit)내에 methyl, methylene 및 methine의 세 가지 group을 갖고 있기 때문에 염소화 반응시에는 여러가지 복잡한 구조가 생겨날 수 있는데 PP의 염소화 반응성에 관한 연구를 살펴보면 町田등¹은 용액상 염소화 반응으로 얻은 염소화 atactic polypropylene(APP)을 infrared (IR) spectroscopy에 의한 C-Cl band들의 해

석을 통하여 상대적인 염소화 반응성이 CH_3 , CH_2 , CH 의 순서임을 보고하였고 Strokan등²은 현탁상 염소화 반응으로 얻은 염소화 isotactic polypropylene(IPP)의 IR spectroscopy에 의한 C-Cl band 해석을 통하여 상대적인 염소화 반응성이 CH_3 , CH , CH_2 순서임을 주장하였다. 또 Mitani등³은 용액상에서 염소화하여 얻은 염소화 IPP에 대한 proton NMR spectroscopy를 통하여 구조를 해석하고 상대적 염소화 반응성비는 CH_3 , CH , CH_2 순서라고 발표하였다. 여기서 상대적인 염소화 반응성이라 함

은 CH_3 는 proton이 3개, CH_2 는 2개, CH 는 1개이므로 이 proton수의 차이를 고려한 반응성 비를 말하는 것이다.

이상의 연구에서 町田 및 Strokan 등의 연구는 IR이나 H^1 -NMR을 사용한 것이며 염소화 PP의 IR spectrum이나 proton NMR spectrum의 resolution이 매우 나쁘기 때문에 정량적인 결과를 도출할 수가 없었다. 최근에 Keller 등⁴⁻⁶이 염소화 APP에 대한 C^{13} -NMR 구조해석을 통하여 염소화 반응성의 상대적인 비가 CH , CH_2 , CH_3 순서임을 보고하였다. 그러나 아직까지 염소화 IPP에 대한 정량적인 상대반응성은 밝혀진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 전보⁷의 방법으로 제조한 염소화 IPP의 미세구조를 C^{13} -NMR spectroscopy법으로 연구하여 CH_3 , CH_2 , CH proton들의 상대적인 반응성 비에 대한 정량적인 검토를 하였다. 나아가 염소화 IPP에 생기는 이상구조의 생성을 확인하였으며 고분자 사슬에 염소원자가 어떻게 분포하고 있는가를 밝혔다. 더우기 염소화 IPP의 구조와 밀접한 연관을 가지고 있는 열적 성질이 염소화도에 따라 어떻게 변화하는가를 DSC를 통하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 재 료

2-1-1. 염소화 IPP

전보⁷의 방법에 따라 chlorobenzene (CB) 을 용제로 쓰고 ditertiary butyl-peroxide (DTBP) 를 활성화제로 하여 상압에서 염소를 연속적으로 도입시키면서 IPP를 용액상에서 염소화한 것을 시료로 하였다.

2-2. 분석방법

2-2-1. C^{13} -NMR spectroscopy

Varian FT-80A NMR spectrometer를 사용하여 측정하였다. spectrum은 100% CDCl_3 로 internal locking하여 spin rate 25 rps, pulse delay time을 1.5 sec, spectrum 폭은 2,700 Hz,

Table 1. Number of Scans in C^{13} -NMR Spectroscopy of Chlorinated IPP in CDCl_3 .

Polymer	Number of scan	Polymer	Number of scan
B	12,653	E	45,248
C	27,278	F	69,121
D	37,192		

HMDS (1, 1, 1, 3, 3, 3 - hexamethyldisiloxane) 0 ppm, 시료주위온도를 64°C 로 유지하여 Table 1에서 보는 바와 같은 scans 수만큼 fourier transform하여 측정하였다.

2-2-2. 열분석

염소화 IPP에 대한 DSC (differential scanning calorimetry) 열분석은 Dupont 910 instruments를 사용하여 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 가열속도와 30ml/min의 질소기류에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. C^{13} -NMR에 의한 염소화 IPP의 구조 해석

fourier transform (FT) C^{13} -NMR은 spectrum width가 H^1 -NMR보다 약 20배 넓고 peak의 resolution이 극히 우수하므로 매우 sharp한 peak들을 얻을 수가 있으며 또한 이미 알려진 몇가지 계산법을 적용하여 비교적 정확한 chemical shift를 계산할 수 있다는 등의 장점때문에 H^1 -NMR이나 IR분광법으로 결정할 수 없는 복잡한 고분자구조들의 정량적 해석에 매우 유용한 방법이 되었다. 본 연구에서도 이 C^{13} -NMR 방법을 염소화 IPP의 구조 해석에 적용하였다.

PP는 구조단위 (structure unit) 내에 methyl, methylene 및 methine의 세가지 종류의 proton이 있으므로 PP를 염소화 하면 methylene구조만으로 되어있는 polyethylene (PE)의 염소화 반응보다 훨씬 복잡한 여러가지의 구조가 생성된다. 따라서 염소화 IPP의 미세구조를 규명하려면 먼저 이 세가지 proton에 염소가 어떻게 치환되어 있는지를 밝혀야 하고 더 나아가

IPP 사슬에 염소가 어떻게 분포되어 있는지를 알아야 한다.

primary, secondary, 및 tertiary proton들이 염소와 반응할 때 어느 proton이 반응성이 큰가를 결정하는데에는 다음과 같은 인자들이 고려되어야 한다.

- 1) proton의 수에 따른 probability
 - 2) 중간체로 생성되는 $\cdot\text{CH}_n$ 의 안정성
 - 3) proton에 염소가 접근할때의 입체장애
 - 4) 일단 어느 proton이 염소로 치환되면 이 염소원자의 allyl 위치에 $\cdot\text{CH}_n$ 라디칼의 생성을 용이하게 하는 allyl resonance 효과
- 원래 3급수소는 라디칼 안정성은 다른 것에 비하여 크지만 수가 적고 steric hindrance를 받게 된다. 1급수소는 라디칼 안정성이 작은 대신 steric hindrance가 적고 그 수가 많다. 2급수소는 여러면에서 1급과 3급의 중간이 된다. 또 염소원자가 치환된 위치로부터 allyl 위치에 치환될 가능성이 있다.

지금까지 연구자들^{1,3,8}은 이들 반응이 복잡하여 아직까지 염소화 IPP의 반응성에 대한 양적인 관계는 잘 정립하지 못하고 있는 실정이며 또 염소화 방법과 반응조건등에서 생기는 반응성의 영향등을 받을것은 고려하지 않고 적외선 분광분석^{1,8}, proton NMR 분석³등을 하여 나름대로의 반응성의 정의를 내렸으나 필자는 새로운 용액상 염소화 방법으로 IPP를 염소화할 때 종류가 다른 proton들의 염소에 대한 반응성을 조사하는데 있어 C^{13} -NMR을 사용하여 양적인 관계를 조사하고 반응성의 순서를 검토하였다.

C^{13} -NMR spectrum을 측정하기 위하여 염소화 IPP를 용매에 녹여야 하는데 본 실험에서는 solubility parameter가 9.3이고 염소화 IPP에 대한 용해성이 좋은 CDCl_3 용매를 사용하였으며 용해도와 resolution을 높이기 위해 시료를 64°C 로 유지하면서 측정하였다. internal reference로 HMDS를 사용하여 C^{13} -NMR spectrum을 얻고 이 spectrum의 정량적인 해석을 통해 염소화 IPP chain의 microstructure와 염소화 반응성을 검토하였다.

3-1-1. C^{13} -NMR spectrum의 chemical shift

먼저 염소화 IPP에 대한 C^{13} -NMR spectrum을 해석하기 위해 염소함량이 14.8%인 시료 C를 model compound로 하여 chemical shift 위치에 따라 관찰된 각 peak의 group을 Fig. 1에서 나타낸 바와같이 대략 다음과 같이 assign하였다.

즉 chemical shift가 15~20ppm은 CH_3 , 23~37ppm은 CH , 38~45ppm은 CH_2 이었다.

염소화도가 높아짐에 따라 C^{13} -NMR 흡수가 변화되는 것을 관찰하기 위하여 여러가지 염소화 IPP의 C^{13} -NMR spectrum을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 염소화 IPP 시료의 염소화도는 0% (시료A) ~ 34.8% (시료F) 까지 변화시켰다. Fig. 1에서 assignment한 chemical shift 결과를 참고로 하여 각기 관찰된 group의 main peak intensity를 염소화 반응정도가 커짐에 따라서 즉 시료 A에서 시료 F로 가면서 조사해 보면 전반적으로 CH_2 의 경우는 염소화 IPP의 염소화도가 증가함에 따라 빠른 속도로 감소하며 CH 는 거의 변화가 없다가 시료 F에 가서 줄어드는 것이 보였고 CH_3 는 시료 C까지는 줄어들다가 시료 D부터 그 정도가

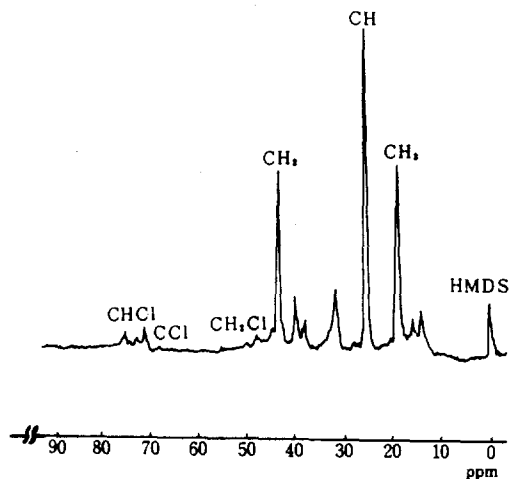


Fig. 1. C^{13} -NMR spectrum of chlorinated IPP. (sample C)

적어짐을 보였다. 그리고 염소화 반응 group의 peak intensity는 $\text{CHCl} > \text{CH}_2\text{Cl} > \text{CCl}$ 순으로 peak가 커짐을 관찰할 수 있었다. 또한 이들 C^{13} -NMR spectrum에는 $-\text{CHCl}_2$ 나 $-\text{CCl}_2-$ group의 chemical shift가 나타나지 않았는데 이는 IPP의 염소화도가 35% 미만에서는 primary나 secondary의 동일탄소원자 위치에 두

개의 염소원자가 치환되지 않음을 의미한다. 더 우기 CCl_2 group은 전혀 고려할 필요가 없었다.

이제 IPP 및 염소화 IPP중에 포함되어 있는 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ group 즉 염소와 치환되지 않은 group의 chemical shift를 결정하기 위하여 먼저 IPP의 C^{13} -NMR chemical shift 자료와 IPP의 C^{13} -NMR spectrum을 trans-decalin용매를 사용하여 150°C 에서 측정한 Inoue 등⁹의 chemical shift자료를 참고로 하여 염소화 IPP 시료 A에서 F까지의 C^{13} -NMR spectrum에서 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ 의 흡수 band를 assign할 수가 있었다. 이들 group의 chemical shift는 염소화도에 따라 조금씩 달라지기 때문에 이들의 평균값을 구하여 Table 2와 같이 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 및 $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ carbon의 chemical-shift를 확정하였다.

C^{13} -NMR spectrum에서는 Keller 등^{4~6}의 염소화 atactic polypropylene (APP)에서 관찰된 group의 chemical shift와 IPP에서 관찰된 group의 chemical shift차이는 많아야 1ppm도 안되어 염소화 반응에 따른 tacticity변화를 C^{13} -NMR spectrum으로 해석하는 것은 불가능한 것으로 생각되었다. 염소화 IPP의 부분구조를 밝혀려면 염소화 반응이 일어나지 않은 탄소 외에 염소로 치환되어 있는 탄소들의 흡수 peak를 해석할 필요가 있다.

Komoroski 등¹⁰은 염소화 poly(vinyl chloride)

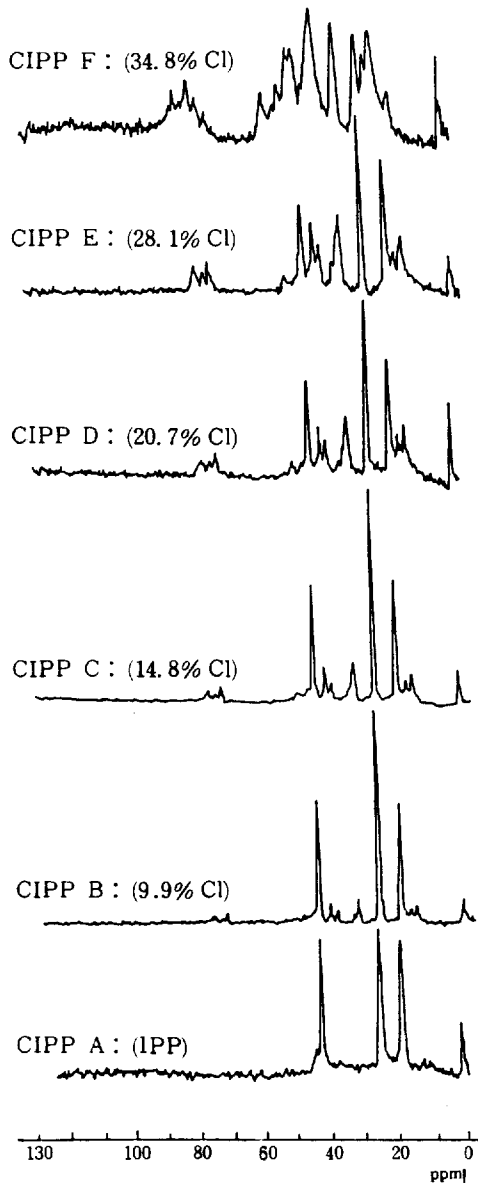


Fig. 2. C^{13} -NMR spectra of chlorinated IPP's.

Table 2. The Chemical Shifts of Observed Group in C^{13} -NMR Spectrum of IPP

Observed group	Chemical shift in ppm relative to HMDS		Original increment
	$\delta (^{13}\text{C})$ exp	$\delta (^{13}\text{C})$ exp	
$-\text{CH}_3$	18.92	19.0	$\text{So}^{\text{IPP}}(\text{CH}_3)$
$-\dot{\text{C}}\text{H}-$	19.02		
	25.10	25.2	$\text{So}^{\text{IPP}}(\text{CH})$
	25.31		
$-\text{CH}_2-$	42.94	43.0	$\text{So}^{\text{IPP}}(\text{CH}_2)$
	43.09		

의 C^{13} -NMR 연구를 위하여 model compounds로서 2,3-dichlorobutane, 1,2,3,4-tetrachlorobutane과 같은 염소 유도체를 선정하고 이 model compounds의 C^{13} -NMR로부터 아래의 Table 3과 같은 chemical shifts를 제시하였다.

이 Table 3에 제시된 chemical shift 자료를 활용하면 염소화 IPP 구조중에 염소로 치환된 탄소의 chemical shift를 알아 낼 수가 있다. C^{13} -NMR의 chemical shift는 일반적으로 치환체의 inductive effect에 의하여 일정한 ppm 만큼 down-field로 또는 up-field로 이동하기 때문에 $-CH_3$, $-CH_2-$ 또는 $-\dot{C}H-$ 수소 원자가 염소로 치환되면 염소원자의 electronegative inductive effect를 받아 down-field shift를 일으키게 된다. 따라서 Table 3에서 보는 바와 같이 $-CH_2Cl$, $-CH_2-$ 의 chemical shift의 값을 빼면 $-CH_3$ 및 $-CH_2-$ 가 염소로 치환되었을 때의 down-field로의 chemical shift increment를 알 수 있게 된다. 또 CCl 의 chemical shift 값은 vinyl chloride-1,2 dichloroethylene copolymer¹⁰에서 얻은 $-\dot{C}-Cl$ 의 chemical shift 값 58~60 또는 66~70ppm의 평균값에서 이 copolymer의 $-\dot{C}H-$ 의 chemical shift값을 빼면 $-\dot{C}H-$ 의 수소가 염소로 치환될 경우의 chemical shift increment를 알 수 있게 된다. 이와같은 세 가지의 chemical shift increment 값과 또 염소로 치환되지 않은 IPP 중의 $-CH_3$, $-CH_2-$ 및 $-\dot{C}H-$ 의 chemical shift 값을 알면 염소화 IPP

Table 3. C^{13} -NMR Chemical Shifts of Model Compounds for 1,2-Structures in Chlorinated Polyvinyl Chloride

Compound		Chemical shift, ppm		
		$CHCl$	CH_2Cl	CH_3
2,3-dichlorobutane	m ¹⁾	61.6		22.1
	r ²⁾	60.5		20.8
1,2,3,4-tetrachlorobutane	m	60.3	46.9	
	r	59.2	44.3	

1) meso

2) racemic

중에 들어있는 $-CH_2Cl$, $-\dot{C}H-$, $-\dot{C}-Cl$ 의 개략

적인 chemical shift를 알 수 있게 된다. 따라서 염소화 IPP 중의 $-CH_2Cl$, $-\dot{C}HCl$ 및 $-\dot{C}-Cl$ 의 peak를 assign할 수 있게 된다. 이렇게 assign된 $-CH_2Cl$, $-\dot{C}HCl$ 및 $-\dot{C}-Cl$ 의 정확한 chemical shift를 염소화 IPP의 C^{13} -NMR spectrum에서 읽어내고 이 값들에서 원료 IPP의 C^{13} -NMR spectrum에서 얻어진 $-CH_3$, $-CH_2-$, $-\dot{C}H$ 값을 빼면 IPP 중의 methyl, methylene 및 methine기의 수소원자가 1 개씩만 염소로 치환되어 염소화 IPP가 됐을 때의 $-CH_2Cl$, $-\dot{C}HCl$ 및 $-\dot{C}-Cl$ (single chlorine substitution)에 대한 chemical shift increment를 구할 수가 있다.

또한 염소화 IPP의 부분구조에서 α , β , γ 위치의 탄소가 염소를 포함하고 있으면 소폭이나마 chemical shift에 영향을 주게 된다. 그러므로 염소화 IPP 사슬 구조에서 염소원자가 치환된 carbon 중심원자로부터 α , β , γ 위치의 탄소에 염소가 1 개 치환 (vicinal substitution) 될 때 생기는 chemical shift increment와 동일 탄소에 염소가 2 개 치환 (double chlorine sub-

Table 4. Substitution Increment for the Arrangement of Chlorine Substitution to a Central C-Atom

Polymer system	Observed group	Increment in ppm			
		$S\alpha^{(1)}$	$S\alpha^{(2)}$	$S\beta$	$S\gamma$
CPP ¹⁾	$-CH_3$	28.4	56.0	9.5	-4.5
	$-CH_2-$	28.6	56.5	7.0	-4.4 ²⁾
	$-\dot{C}H-$	41.2	-	6.8 ³⁾	-2.8
				10.0 ⁴⁾	
CPE					
CPVC	$-CH_2-$ ⁵⁾	33.5	65.7	8.4	-2.7

$S\alpha^{(1)}$: single chlorine substitution

$S\alpha^{(2)}$: double chlorine substitution

1) solvent: $CDCl_3$

2) average value obtained from the effect of $-\dot{C}HCl$ and $-CH_2Cl$

3) value obtained from $-\dot{C}HCl$

4) value obtained from $-CH_2Cl$

5) average value

Table 5. C^{13} -NMR Chemical Shifts of Partial Chain Structures of Chlorinated IPP

Observed group	Part structure	$\delta (^{13}C)$ Inkr ¹⁾	$\delta (^{13}C)$ exp ²⁾	Observed group	Part structure	$\delta (^{13}C)$ Inkr ¹⁾	$\delta (^{13}C)$ exp ²⁾
-CH ₂	0 0 1	10.0		-CCl ₂ -	1 1 1		
	0 0 1	13.5	14.3		10 2 00	87.8	
	0 0 1	19.5	18.4 / 19.0		1 1 0	92.2	
	0 1 1	23.5			11 2 00	92.2	
	0 1 0	28.5			0 0 0	96.6	
-CH ₂ Cl	1 1 1	38.5		-CH-	11 2 00	96.6	
	1 1 1	40.9			0 0 0	101.0	
	0 0 1	42.9			11 2 10	96.6	
	0 1 1	45.4			0 0 0	101.0	
	0 0 0	47.4	47.4		0 1 2 10	101.0	
-CHCl ₂	0 1 0	49.9	50.0	-CH-	10 0 01	19.6	
	1 0 1	66.0			10 0 00	22.4	25.4 / 25.8
	1 1 1	68.5			11 0 01	26.6	
	0 0 1	70.5			10 0 01	30.4	
	0 1 1	73.0			11 0 00	32.4	
-CH ₂ -	0 0 0	75.0		-CH-	10 0 00	29.2	
	0 1 0	77.5			0 1 0 00	32.0	32.2
	10 0 01	27.0			00 0 00	36.4	
	10 0 00	31.4			11 0 11	34.4	
	10 0 00	35.8			10 0 11	37.6	
-CHCl-	10 0 00	40.2	39.8 / 43.0	-CH-	11 0 10	37.2	
	11 0 00	38.4			10 0 10	40.4	
	11 0 00	42.8			0 1 0 10	40.0	
	11 0 00	47.2			00 0 10	43.2	
	11 0 00	51.6	54.9		11 0 10	47.2	
-CHCl-	11 0 10	49.8		-CH-	0 1 0 10	47.2	
	11 0 10	54.2			10 1 01	60.8	
	0 1 0 10	58.6			11 1 01	60.6	
	10 1 00	62.0			10 1 01	63.8	
	10 1 00	65.2			10 1 00	63.6	
-CHCl-	11 1 00	64.8		-CH-	11 1 00	63.4	
	10 1 00	67.8			10 1 00	66.6	
	11 1 00	69.2			00 1 00	66.4	66.4
	00 1 00	71.6	71.6		01 1 00	66.2	
	11 1 10	71.2			00 1 00	69.4	67.6
-CHCl-	0 1 1 00	77.6	74.5	-CH-	11 1 10	65.6	
	0 1 1 10	75.6			10 1 10	68.8	
	0 1 1 10				0 1 1 10	68.0	
	0 1 1 10				00 1 10	71.2	
	0 1 1 10				0 1 1 10	75.0	

1) value calculated for the chlorinated APP and IPP by increment method.

2) value observed in chlorinated IPP.

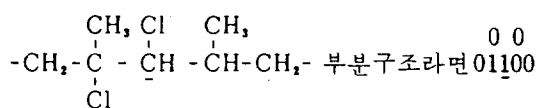
stitution) 될때의 increment값을 알게되면 이미 언급한 중심탄소가 염소로 치환될 경우의 increment값을 알고 있으므로 염소화 IPP의 사슬구조를 파악할 수 있게된다. 이 α , β , γ 위치의 탄소가 염소를 포함하고 있을 경우의 chemical shift increments는 Keller등⁴이 염소화 PE에 대하여 구해놓은 바가 있었는데 이 자료를 검토해본 결과 염소화 IPP에도 적용할 수 있었다.

지금까지 설명한 염소의 치환효과로부터 얻어진 chemical shift increment값을 이용하면 염소화 IPP 사슬에 들어있는 여러가지 부분구조의 chemical shift를 계산해 낼 수 있다. Table 4에는 이러한 chemical shift계산결과를 종합하였으며 동시에 염소화 IPP의 C^{13} -NMR에서 실제로 관찰된 chemical shift값을 비교하여 제시하였다.

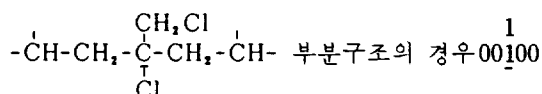
Table 3과 4에 나와있는 chemical shift 값들을 활용하면 염소가 1개 치환되어 있는 중심탄소원자 주위가 어떠한 구조를 가지고 있는지를 알 수가 있게된다. 이를 위해서 먼저 Table 5에서 보는 바와같은 기호를 써서 부분구조를 표시하는 것이 좋다.

Table 5에서 사용한 기호를 설명하면 다음과 같다. 즉 염소가 치환이 안된 carbon은 0으로 표시하고 염소가 1개 또는 2개 치환된 carbon을 각각 1, 2로 나타내었으며 chemical shift를 측정할 치환중심 carbon에 밑줄을 그어 표시하였다.

예를들어 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \text{Cl} \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ 부분구조의 경우 이러한 기호들로 표시하면 $\begin{array}{c} 0 \\ 101 \end{array}$ 이 된다. 여기서 중심탄소는 primary탄소인데 이 1급탄소는 이웃하는 3개의 탄소의 구조에 영향을 받게되며 이것은 비단 $-\text{CH}_3$, 뿐 아니라 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 또는 $-\text{CCl}_2$ 도 마찬가지이다. 그러나 chemical shift를 측정할 carbon이 $-\text{CH}_2-$, $-\dot{\text{C}}\text{HCl}$, $-\text{CCl}_2-$ 등과 같이 secondary carbon이면 이웃하는 6개 carbon의 영향을 받게되고 primary carbon의 경우와 같이 기호를 써서 표시하면



이 된다. 또 $-\dot{\text{C}}\text{H}-$, $-\dot{\text{C}}\text{Cl}-$ 등의 tertiary carbon이면 이웃하는 5개의 carbon에 의해서 영향을 받게 되는데 상기와 같이 기호들로 표시하면



이 된다.

이러한 방법으로 primary, secondary, tertiary carbon의 가능한 부분구조를 나타낼 수 있고 치환중심 carbon (α 위치) 으로부터 β , γ 위치의 carbon의 chemical shift값을 Table 4의 increment값을 증감하여 구하게 된다. pri-

mary carbon의 부분구조 기호 $\begin{array}{c} 0 \\ 101 \end{array}$ 을 치환중심 carbon으로 부터 보면 α , β 위치는 없으며 γ 위치는 2개로 1개가 -4.5 의 값을 가지므로 밑줄친 부분의 chemical shift값은 $19 + 2 \times (-4.5) = 10(\text{ppm})$ 이 된다. 또 secondary carbon

의 부분구조 기호 $\begin{array}{c} 0 \quad 0 \\ 11010 \end{array}$ 를 치환중심 carbon (α 위치) 으로부터 보면 α 위치가 없으며 β 위치는 2개로 1개가 $+7.0$ 의 값을 가지고 γ 위치가 1개로 -4.4 의 값을 가지므로 밑줄친 부분의 chemical shift는 $43.0 + 2 \times 7.0 + 1 \times (-4.4) = 52.6(\text{ppm})$ 이다. 그리고 tertiary carbon의

부분구조 기호 $\begin{array}{c} 1 \\ 00100 \end{array}$ 는 치환중심 carbon (α 위치) 으로부터 α , β 위치가 각각 1개이며 γ 위치는 없으므로 밑줄친 부분의 chemical shift값은 $25.2 + 41.2 + 6.8 = 73.2(\text{ppm})$ 이었다.

또 이러한 increment계산으로 오차가 심하게 나타날 경우에는 Keller등이 염소화 polyethylene과 염소화 polyvinyl chloride에서 구한 염소화 APP의 chemical shift값과 실험에서 관찰된 group의 chemical shift값을 참고하여 수정한 값을 얻었고 그 결과는 Table 5와 같았다.

Table 5에서 보는바와 같이 increment 방법

으로 구한 chemical shift값을 실험결과의 chemical shift값과 비교하여 염소화 IPP사슬의 부분구조를 유추하여 볼 수 있었다.

3-1-2. C^{13} -NMR spectrum의 정량적 해석

지금까지 염소화 IPP의 C^{13} -NMR spectrum의 chemical shift값을 활용하여 염소화 IPP사슬의 부분구조가 어떻게 되어 있는지를 알아내었다. 이제 assign된 부분구조가 염소화 IPP내에 얼마나 많이 포함되어 있는가를 정량적으로 규명해 보기로 한다.

C^{13} -NMR은 H^1 -NMR과는 달리 흡수 peak들의 spin-spin relaxation time이 다르고 spin-spin relaxation time T_1 과 nuclear overhauser effect (NOE)가 다르기 때문에 peak의 면적이 농도에 직접 비례하지는 않는다. 따라서 peak의 면적과 농도와의 관계를 알아내려면 이러한 관계를 미리 조사해서 각 group의 intensity correction factor를 구해야 한다. Komoroski 등¹⁰은 염소화 polyvinyl chloride의 C^{13} -NMR연구에서 CH_2 와 $CHCl$ group의 T_1 과 NOE 값을 거의 비슷하다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 이 두 group의 intensity correction factor는 1.0으로 정하였다.

IPP 자체에서 관찰되는 각 group의 정량은 Inoue와 Bunn등⁹의 IPP의 C^{13} -NMR 연구에서 얻은 spectrum의 peak area를 확대 복사하여 peak부분을 절단하고 무게를 측정하여 intensity

correction factor를 구하였다. 또 CH_2Cl , $CHCl_2$, CCl_2 등의 intensity correction factor는 Keller등⁶이 polyvinyl chloride와 ethylene-vinylidene chloride copolymer로부터 얻은 값을 그대로 사용하였으며 $-CCl-$ 은 염소화 IPP의 C^{13} -NMR 연구를 통해 본 실험 조건에서는 double chlorine substitution이 없었다는 것에 근거를 두고 IPP carbon 전체의 mol%에서 관찰된 group의 carbon mol%를 빼서 실험결과와 비교하여 intensity correction factor를 구했는데 그 값은 1.0이었다. 이상과 같이 구해진 염소화 IPP의 C^{13} -NMR에서 관찰될 모든 peak에 대한 intensity correction factor를 Table 6에 종합하였다.

염소화 IPP의 C^{13} -NMR peak의 면적은 4배로 확대된 spectrum의 각 peak를 잘라내고 무게를 측정하였다. 이렇게 측정된 peak 면적에 intensity correction factor를 적용하면 염소화 IPP중에 포함된, 염소로 치환되었거나 또는 치환되지 않은 group들의 상대적인 농도를 결정할 수가 있게 된다. 그 결과는 Table 7에 나와 있다. Table 7의 결과를 보면 염소에 대한 1급, 2급, 3급 수소의 반응성의 절대량 비율은 CH_2 , CH_3 , CH 의 순서였다. 그러나 1급 수소는 $-CH_3$ group내에 3개, 2급 수소는 $-CH_2-$ 로서 2개, 3급 수소는 $-CH-$ group내

Table 6. Intensity Correction Factors for C^{13} -NMR Spectrum in Chlorinated Isotactic Polypropylene

Group	Chemical shift (ppm)	Intensity (Area) A(CH_nCl_m)	Intensity correction factor, N(CH_nCl_m)	Mol fraction of groups	Sum of each group
-CH-	25.4/25.8/32.2	A(CH)	N(CH)=1.07	X(CH)	S(CH)
-CCl-	66.4/67.6	A(CCl)	N(CCl)=1.0	Y(CCl)	
-CH ₂ -	39.8/43.0/54.9	A(CH ₂)	N(CH ₂)=1.0	Y(CH ₂)	S(CH ₂)
-CHCl-	71.6/74.5	A(CHCl)	N(CHCl)=1.0	Y(CHCl)	
-CCl ₂ -	-	A(CCl ₂)	N(CCl ₂)=0.67	Z(CCl ₂)	
-CH ₃	14.3/18.4/19.0	A(CH ₃)	N(CH ₃)=1.0	X(CH ₃)	S(CH ₃)
-CH ₂ Cl	47.4/50.0	A(CH ₂ Cl)	N(CH ₂ Cl)=0.85	Y(CH ₂ Cl)	
-CHCl ₂	-	A(CHCl ₂)	N(CHCl ₂)=0.85	Z(CHCl ₂)	
-CCl ₃	-	A(CCl ₃)	N(CCl ₃)no	W(CCl ₃)	

Table 7. Mol Fraction of Observed Group in Chlorination of IPP

Exp. no.	Chlorine content (wt %)	Observed group					
		CH ₂	CH ₃	CH	CHCl	CH ₂ Cl	CCl
A	0	33.3	33.3	33.3	0	0	0
B	9.9	27.8	31.8	32.8	4.54 (6.78) *	1.45 (2.10)	0.67 (1.0)
C	14.4	21.2	30.5	32.2	11.32 (10.35)	3.02 (2.76)	1.09 (1.0)
D	20.7	16.6	29.2	31.5	16.00 (9.47)	3.40 (2.01)	1.69 (1.0)
E	28.1	13.0	27.5	30.0	22.01 (7.85)	5.00 (1.79)	2.81 (1.0)
F	34.8	11.3	24.5	29.3	22.24 (4.35)	7.41 (1.45)	5.14 (1.0)

* () : productive ratio of chlorine containing observed group in the chlorinated IPP molecule.

Table 8. The Relative Reactivity of C-H Bond in Chlorination of IPP

Exp. no.	Chlorine content (wt %)	R(CH ₂)	R(CH)	R(CH ₃)
B	9.9	4.84	1.43	1.0
C	14.8	5.63	1.09	1.0
D	20.7	7.07	1.49	1.0
E	28.1	6.57	1.68	1.0
F	34.8	4.50	2.07	1.0

에 1개가 포함되어 있으므로 이들의 상대적인 반응성은 반응성의 절대량 비율을 각각 3, 2 및 1로 나누어야 되고 그 값이 Table 8에 나와 있다. 그 결과를 보면 상대적인 반응성비는 -CH₂-, -CH-, -CH₃의 순서임을 알 수가 있었다.

Table 8로부터 염소화도에 따른 상대 반응성비를 plot하면 Fig. 3과 같았다. Fig. 3에서 보는 바와같이 CH₂의 상대 반응성을 1.0으로 생각했을때 -CH₂-는 약 23%까지 반응속도가 증가하다가 그 이후는 감소하는 경향을 보였으며 -CH-는 10%정도부터 계속 반응성이 증가하고 있음을 보였다.

이제 염소화 반응이 진행됨에 따라 CH₂, CH₃, CH group의 농도가 어떻게 변화하는가를 살펴 보기로 한다.

Table 7에서 보는 바와같이 1 급, 2 급, 3 급 수소의 염소화 반응성의 절대량적인 비는 CH₂, CH₃, CH group의 순서였는데 염소화도

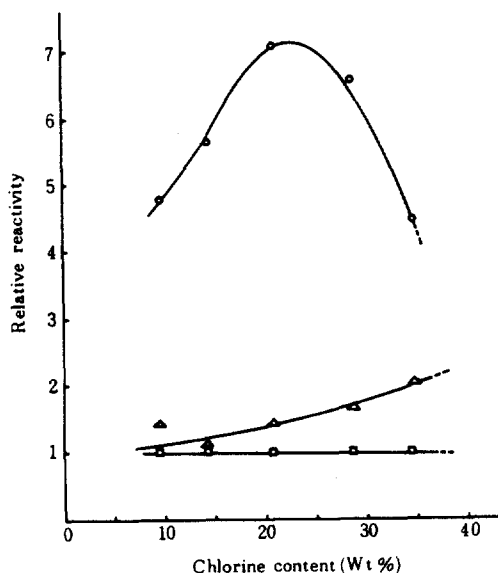


Fig. 3. The relative reactivity of each group according to chlorination of IPP.

- : -CH₂- group
- △ : -CH- group
- : -CH₃ group

가 낮을 때에는 CH₂와 CH₃의 감소속도가 증가하다가 염소화도가 높아지면 감소속도가 멀어졌다. 이는 반응속도 실험에서 염소화도가 대략 20~25%까지는 거의 직선적으로 반응하다가 그 다음부터는 속도가 감소되는 현상으로 나타났다. 즉 반응성이 큰 CH₂, CH₃ 등이 반응성이 떨어져 전반적인 반응속도가 떨어지기 때문인 것으로 생각되었다. 또 Table 7에서 보

는 바와같이 IPP의 염소화 반응에서 관찰된 group 즉 CH_3 , CH_2 , CH 의 mole fraction이 감소되는 값을 염소화도에 따라 plot해서 Fig. 4를 얻었다.

Fig. 4에서 보는 바와같이 CH_3 는 급속히 감소되다가 염소함량 25%를 넘으면 완만하게 감소함을 보이고 있으며 CH_2 와 CH 는 CH_3 에 비하여 적은 비율로 감소하는데 이들은 염소함량이 약 25%를 넘으면 감소속도가 서서히 늘어남을 볼 수 있었다.

용액 염소화 반응에서 염소원자가 고분자쇄에 반응이 될 때 IPP unit에는 1급, 2급, 3급의 세가지 종류의 수소 즉 $-\text{CH}_3$ (primary), $-\text{CH}_2-$ (secondary), $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ (tertiary)의 수소에 반응을 하게된다. 이들 염소원자가 어느쪽에 먼저 반응하느냐 하는 반응성 문제를 결정하는 데는 다음과 같은 여러가지 인자들이 고려되어야

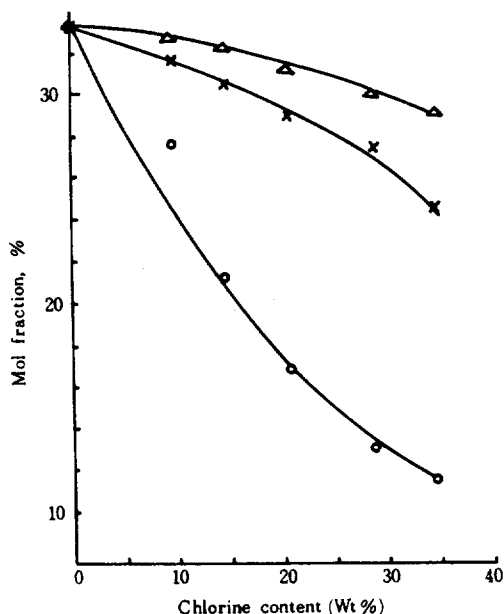
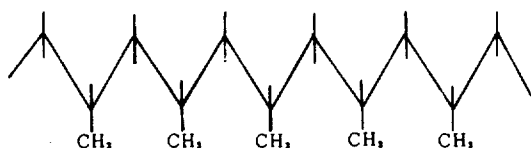


Fig. 4. The relation of mole fraction loss and chlorine content in chlorination of IPP.

Δ : CH mol fraction
 $\times$: CH_2 mol fraction
 $\circ$: CH_3 mol fraction

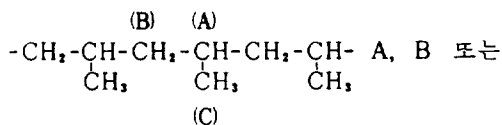
만 한다.

- (1) 일반적으로 저분자 유기화합물의 경우 proton 수 즉 probability만을 고려하면 상대반응성은 $\text{primary} > \text{secondary} > \text{tertiary}$ 순서가 된다.
- (2) carbon 라디칼 주위의 α 탄소의 수소 수(數)를 고려하여 hyperconjugation에 의한 라디칼 stability를 생각하면 상대반응성은 $\text{tertiary} > \text{secondary} > \text{primary}$ 순서가 된다.
- (3) IPP의 chain이 용액상태에서 풀려서 Zig-Zag 구조 되었다면 고분자쇄에 염소원자가 반응을 할 때 steric hindrance가 생긴다. 이때 isotactic PP의 경우 상대 반응성은 IPP



용액 염소화 반응에서 single chlorine substitution만을 얻었다는 것을 생각하고 steric hindrance를 고려해서 상기 그림을 관찰해 보면 primary와 secondary는 입체장애가 비슷하며 tertiary는 steric hindrance를 가장 크게 받게 될 것이다. 그러므로 이들의 상대적인 입체장애는 $\text{tertiary} > \text{primary} \approx \text{secondary}$ 순서가 된다.

- (4) 염소원자가 치환된 위치에서 allyl 위치에는 allyl type hyperconjugation 효과가 생겨서 allyl substitution이 일어나는 확률이 커지는데 이때의 상대 반응성을 예측하기 위해 IPP trimer를 예로 들어 본다.



C 위치에 염소 원자가 각각 1개만 치환이 되었을 때 이 염소로 치환된 탄소원자로 부터 allyl 위치에 놓여있는 수소원자의 수를 고려해 보면 CH , CH_2 , CH_3 에 대해 각각 2개, 10개, 4개로 된다. 각 group의 수소수

1, 2 및 3으로 allyl proton수를 각각 나누어 상대 반응성의 비를 계산해 보면 CH_2 , CH_3 는 각각 2 : 5 : 1.33이 되어 상대반응성은 secondary > primary > tertiary 순서가 되지만 primary와 tertiary의 차이는 크지않다.

지금까지의 이론적인 고찰을 실제 실험결과와 비교해 보는데 편리하도록 상대적인 반응성에 영향을 미치는 요소들을 Table 9에 종합하였다.

Table 9에서 보는 바와같이 이론적으로만 고찰한 상대 반응성의 크기도 실험결과와 일치함을 알 수 있었다. 실험결과로 보아 $-\text{CH}_2-$ 가 반응성이 제일 큰 것은 염소화 반응이 제일먼저 무질서한 부분에서 부분에서 진행되며 용액속에서 덜 stretch된 IPP가 일련의 얇은 판으로 굴곡을 가지고 쌓여서 염소화 반응시 IPP는 모두 점성있는 용액상태로 되어 용해되며 무정형이 되는데 이 무정형의 고분자 즉 methylene 군의 수소원자가 가장 반응하기에 적합했던 것으로 생각된다. CH 가 CH_2 에 비해 반응속도가 빠른것은 steric hindrance가 라디칼 stability 나 allyl effect에 비하여 적은 영향을 미친다는 것을 의미하는데 이러한 결과는 지금까지 IR 이나 proton NMR을 통해 반응성을 연구하였던 Strokan, 町田誠之, Mitani등의 결과와 같은 영향을 보였다.

Table 9. Consideration Factors in Determining the Relative Reactivity of Proton toward Chlorination

Consideration factor	Contribution to relative reactivity of proton		
	CH_2	CH_3	CH
probability	L	M	S
radical stability	S	M	L
steric hindrance	L	L	S
allyl effect	S	L	M

*L : Large
M : Medium
S : Small

3-1-3. 염소화 IPP chain의 microstructure

IPP를 용액 염소화 반응을 하여 생성된 염소화 IPP의 C^{13} -NMR spectrum을 조사해 보면 상대 반응성 조사결과 CH_2 와 CH 의 상대 반응성은 CH_2 에 비하여 훨씬 떨어짐을 알 수 있었고 IPP염소화도 35%까지는 CH_2 의 염소 치환체 CCl_2 는 chemical shift가 88~101ppm 으로 spectrum에 나타나지 않아 double chlorine substitution이 없었으며 CH_2 의 이중 염소치환체 CHCl_2 는 chemical shift가 66~78ppm 으로 다른 peak와 중첩 될 수도 있겠지만, 염소화도 35%까지는 미반응 수소농도가 크며 CH_2 의 반응성이 적다는 것을 감안하면 역시 double chlorine substitution은 없을 것이라고 예상할 수 있다. 따라서 염소화 IPP unit의 한개 carbon에는 한개의 염소가 치환되어 있다고 말할 수 있다. proton 1개만 염소화된 group들의 chemical shift를 보면 Table 6에서 보는 바와같이 $-\dot{\text{C}}\text{HCl}$ 이 71.6과 74.5ppm에서 보이며 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 은 47.4와 50ppm에서 나타나며 $-\dot{\text{C}}\text{Cl}-$ 은 66.4와 67.6ppm에서 나타난다. 이것들은 Table 5의 부분구조 관점에서 자세히 살펴보면 염소화된 group을 치환중심 carbon으로 할 때 $-\dot{\text{C}}\text{HCl}$

의 71.6ppm의 구조기호는 $\overset{0}{0}\overset{0}{1}\overset{0}{0}$ 이 되며 74.5

ppm의 구조기호 $\overset{0}{0}\overset{0}{1}\overset{0}{0}$ 이 되므로 이들의 compact한 구조는 $\overset{0}{0}\overset{0}{0}\overset{0}{0}\overset{0}{1}$ 이 된다. 또 $-\text{CH}_2\text{Cl}$

의 47.4, 50ppm의 구조기호는 $\overset{1}{0}\overset{0}\overset{0}{0}$, $\overset{1}{0}\overset{1}{0}\overset{0}{0}$ 인데 이

러한 unit의 compact한 구조는 $\overset{1}{0}\overset{1}{0}\overset{0}{0}$ 이 되었다.

한편 $-\dot{\text{C}}\text{Cl}-$ 의 67.4ppm의 구조기호는 $\overset{0}{0}\overset{0}{1}\overset{0}{0}$ 이

되며 67.6ppm의 구조기호는 $\overset{1}{0}\overset{0}{1}\overset{0}{0}$ 이 되므로 이

들의 compact한 구조기호는 $\overset{0}{0}\overset{0}{1}\overset{0}{0}\overset{0}{1}$ 이 되었다.

따라서 이들 부분구조들을 해석하려고 필

자는 염소화 IPP의 반응정도에 따라 염소함량

염소화 Isotactic Polypropylene에 관한 연구(II) : 구조해석 및 열적성질

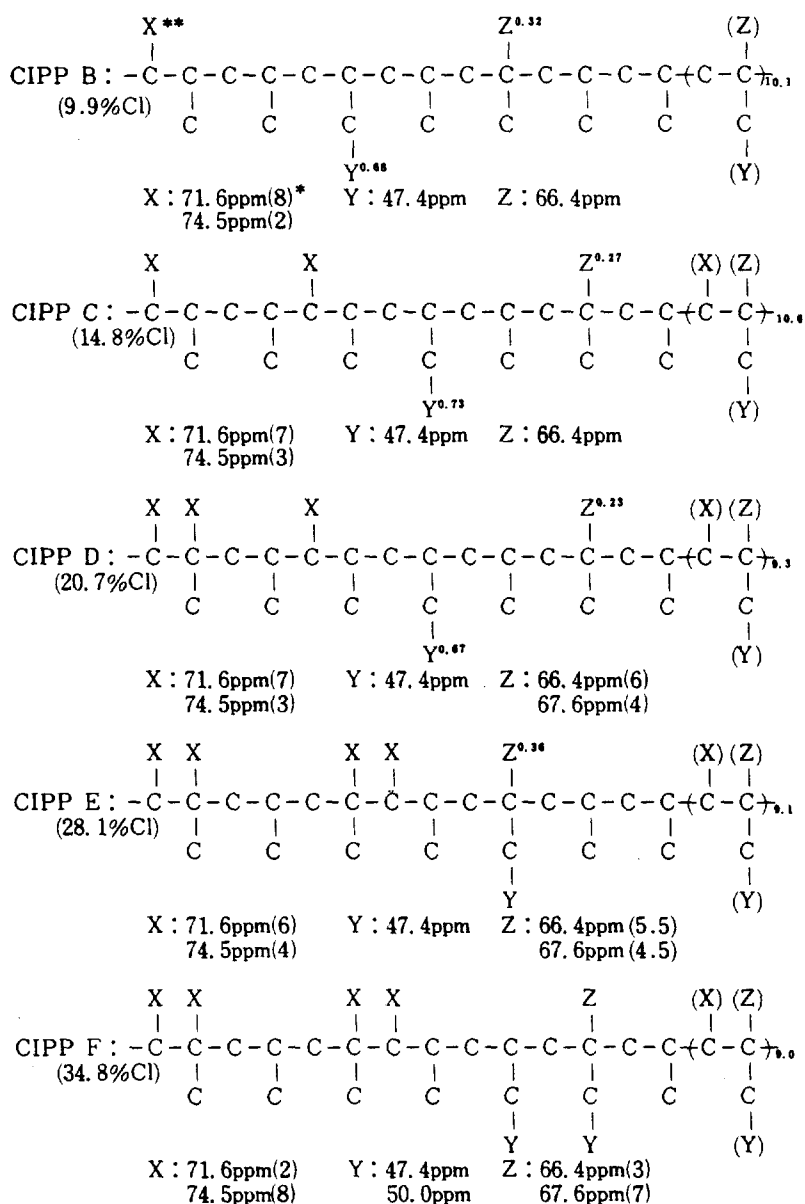


Fig. 5. Partial structure of CIPP chain according to the relative substitution probability.

* peak area ratio

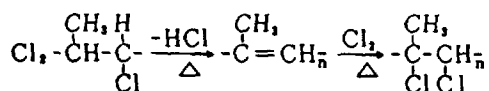
** possible substitution position

을 감안하여 염소 원자수가 정수가 되도록 IPP unit는 16~17개로 하여 치환 염소원자수를 구하고 고분자 사슬에 염소화된 group의 chemical shift값의 intensity를 고려하여 염소원자 치환 위치를 가능한 한 compact한 구조로 만들어 배

열하고 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 5에서 보는 바와같이 -CH-의 경우 시료 B(염소함량 9.9%)에서 시료 F(34.8%)로 갈수록 71.6ppm보다 74.5ppm이 많아져 양적으로 역이 되어있는데 이것은 염소가 치환된 바로

이웃에 치환되는 경향이 있다는 것을 의미한다. 즉 높은온도 반응용액에서 반응성이 큰 CH_3 에 염소가 먼저 치환되고 이들의 탈염화수소 반응이 일어나기도 하여 primary와 secondary에 이중결합을 이루고 여기에 Cl_2



가 첨가하여 double chlorination이 되며 74.5 ppm의 부분구조 01100이 생기는 것으로 믿어진다. 또 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 은 시료 B에서 시료 E까지 47.4ppm을 보여 자체가 최소의 구조로 이웃 염소원자의 치환을 볼 수 없었으나 시료 F에서는 50ppm에 chemical shift가 보여 이것도 010의 구조기호를 가지는데 역시 염소가 치환된 바로 이웃에 치환을 의미하고 있다.

한편 $-\dot{\text{C}}\text{Cl}-$ 의 시료 D에서 시료 F로 갈수록 66.4ppm보다 67.6ppm이 양적으로 커졌는데 상기 두 group에서나 마찬가지로 염소가 치환된 이웃에 다시 치환되려고 하는 경향이 있음을 보였다. 그러므로 IPP의 염소화도가 커지면 $-\dot{\text{C}}\text{HCl}$ 의 74.5ppm의 chemical shift와 같이 반응성이 큰 CH_3 에 먼저 염소화되고 탈염화수소 되어 이웃하는 위치에 double chlorine addition이 일어나는 것으로 생각할 수 있었다. 그리고 Fig. 5에서 보는 바와같이 염소화된 IPP구조들은 부분구조 해석을 통해 microstructure의 염소 치환구조는 알 수 있었지만 염소원자들이 compact하거나 이러한 구조를 사이에 두고 random하게 있을수도 있음을 보이기 때문에 sequence측정은 불가능하였다.

3-2. 염소화 IPP의 열적성질

IPP는 원래 isotacticity가 매우 높고 결정화도가 매우 크다. 이 IPP를 염소화하면 수소보다는 훨씬 큰 염소원자가 사슬중에 또는 결가지에 존재하게 된다. methylene수소나 methine수소가 염소로 치환되면 사슬중에, methyl수소

가 치환되면 결가지에 염소가 존재하게 된다. 이미 검토한 바와같이 methyl수소는 methylene수소나 methine수소보다 염소 치환성이 적으므로 염소화도가 대략 30%이하인 염소화 IPP에는 염소원자가 대부분 사슬중에 들어 있음을 알 수가 있다.

이와같이 상당히 큰 염소원자가 IPP사슬중에 존재하게 되면 IPP사슬의 규칙적이며 compact한 구조에 큰 변화를 가져올 것이 예상된다. 먼저 IPP사슬구조의 규칙성과 symmetry가 크게 파괴될 것이므로 IPP에 염소가 도입되면 IPP의 결정성이 떨어져서 결과적으로 IPP 사슬에 무정형 부분이 많아지게 되며 또한 무정형 부분에는 무거운 염소가 존재하므로 움직이기 어려워지게 될것이다. 따라서 염소 도입량이 많아지면 유리전이점(Tg)이 높아질 것이 예상된다. 그리고 용점(Tm)을 보면 결정성과 직접적으로 관련되므로 염소 도입량이 증가 할수록 Tm은 급속히 강하될 것으로 예상된다.

이상과 같은 점들을 규명하기 위하여 염소화도가 다른 여러가지 IPP시료들을 DSC로 열분석하였고 Tg와 Tm을 측정하였으며 그 결과는

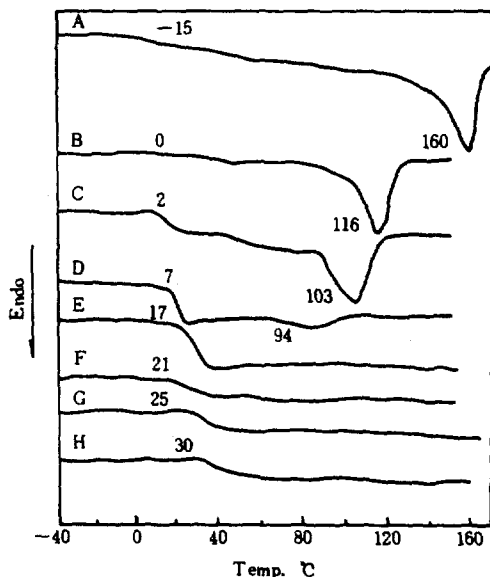


Fig. 6. DSC thermograms of chlorinated IPP.

Table 10. Glass Transition and Melting Temperature of Chlorinated IPP

Exp. no.	Chlorinated IPP	DSC data	
	chlorine content (wt %)	T_g (°C)	T_m (°C)
A	0	-15	160
B	9.8	0	116
C	14.8	2	103
D	19.8	7	94
E	24.6	17	-
F	29.7	21	-
G	34.8	25	-
H	39.8	30	-

Fig. 6 및 Table 10과 같다. 여기서 시료 A는 원래의 IPP이며 나머지 시료들은 염소화도가 다른 염소화 IPP시료들이다.

Table 10에서 보는 바와같이 시료 A의 IPP는 T_g 가 -15°C 로 한계가 보였으며 염소화 IPP는 치환된 염소 원자가 많아질수록 높아졌다. 이것은 polyethylene (T_g , -120°C)과 같은 구조에 CH_3 의 bulky한 부분이 들어감으로서 PP의 T_g 가 올라가는 것과 같이 polarity가 크고 bulky한 염소원자가 더욱 치환되면 cohesive energy density가 커져 고분자 사슬이 stiff하게 될 뿐만 아니라 무정형 부분이 무거워지므로 움직이기 어렵게 된다. 따라서 Fig. 6에서 보는 바와같이 T_g 는 염소화도가 높아짐에 따라 증가하게 된다. 이러한 T_g 는 각시료마다 한개의 T_g 를 보였다.

Sakai 등¹¹는 현탁상에서 염소화하면 염소화된 부분과 안된 부분이 섞여있어 염소화 IPP에서 2개의 T_g 가 나타난다고 하였는데 이 보고와 비교해 보면 본 실험에서 사용한 용액상 염소화 방법으로는 IPP분자에 염소원자가 한개의 공중합체 처럼 상당히 균일하게 분포하게 됨을 알 수 있었다.

Table 10에서 T_m 은 염소화도가 증가할수록 시료 B, C, D 순으로 줄어들다가 이후부터는 T_m 이 보이지 않았는데 이는 염소원자의 치환에

의해 고분자 사슬의 결정성이 소멸되어 염소화 IPP가 무정형이 되는 것으로 생각되었다.

IPP는 현탁상에서 염소화 하게되면 염소 원자가 IPP입자표면에 집중적으로 반응하게 되므로 동일된 염소화도에서도 미반응 부분의 길이가 길어지게 되고 그러므로 잔존 결정성이 크며 따라서 용액상 염소화 방법으로 얻어지는 염소화 IPP보다 높은 T_m 을 가지게 된다.

Sakai 등의 현탁상 염소화 반응으로 얻은 염소화 IPP에 대한 연구결과와 본 연구결과를 비교해 보면 본 연구의 T_m 은 훨씬 낮은 염소화도 (약 25%)에서 벌써 DSC로 관찰할 수 없게 되는데 Sakai의 연구결과를 보면 염소화도가 40%에 이르러도 T_m 의 측정이 가능하였다. 이런 현상은 물론 염소화 IPP의 잔존 결정성과 관련 되는 것이다.

이와같이 염소화 방법에 따라 얻어지는 염소화 IPP는 구조가 크게 다르고 따라서 열적성질도 크게 다르다. 그러므로 용도도 크게 달라서 현탁상 염소화 반응으로 얻어지는 염소화 IPP는 공업적으로 plastic grade라고 부르며 용액상 염소화 반응으로 얻어지는 것은 elastomeric grade라고 불리우며 고무와 같은 용도로 사용된다.

4. 결 론

4-1. 염소화 IPP의 미세구조를 C^{13} -NMR 방법으로 연구한 결과 염소가 치환된 위치를 알수 있었으며 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 및 $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ group의 상대적인 반응성을 정량적으로 측정할 수가 있었다.

4-1-1. 상당히 복잡한 C^{13} -NMR spectrum을 해석하기 위하여 염소가 치환되면 얼마나 up-field 또는 down-field로 shift되는가를 예측할 수 있는 increment 값들을 확정시켰으며 이 increment 값들로 부터 염소를 포함하고 있는 각종 부분구조들의 peak를 assign함으로서 염소화 IPP의 C^{13} -NMR spectrum을 완전히 해석

할 수 있게 되었다.

4-1-2. 염소가 치환되어 있는 각종 부분구조들의 흡수 peak에 대하여 peak area-intensity 관계를 알아 낼 수 있는 correction factor를 적용하여 $-CH_3$, $-CH_2-$ 및 $-\dot{C}H-$ 의 염소에 대한 상대적인 반응성비를 정량적으로 측정한 결과 $-CH_2-$, $-\dot{C}H-$, $-CH_3$ 의 순서로 상대 반응성이 감소하였다.

4-1-3. 염소로 치환된 부분구조의 해석으로부터 염소화 IPP 사슬구조를 유추해 본 결과, 비록 용액상 염소화 반응에 의해 염소화 IPP를 제조하더라도 염소는 염소화 IPP 사슬에 완전히 통계적으로 분포되는 것이 아니고 염소가 이미 존재하고 있는 이웃에 다시 염소가 치환되기 쉽다는 사실을 인지 하였다. 이것은 아마도 allyl resonance 및 탈염화수소 직후에 일어나는 염소 부가반응이 원인일 것으로 판단되었다.

4-2. 염소화 IPP의 열적성질을 DSC 방법으로 측정하여 유리전이점(T_g)과 용점(T_m)이 염소화도에 따라 어떻게 변화되는가를 연구 하였다.

4-2-1. T_g 는 어느 시료이건 1개만이 관찰되었으며 염소화도가 높아질수록 점차 T_g 가 높아졌다. 이것은 염소가 염소화 IPP에 비교적 균일하게 분포되어 있음을 의미하였다.

4-2-2. 염소화 IPP의 염소함량이 높아지면 T_m 은 급속히 강하 되었으며 염소함량이 25%내외가 되면 더 이상 DSC에서 관찰할 수 없게 되었다. 염소화도가 25% 정도를 초과하면 결정성이 완전히 소멸되어 무정형으로 되기 때문이었다.

참 고 문 헌

1. 町田誠之, 田所愼一, 池田典子. "Chlorination of Atactic Polypropylene", 有機合成化學協會誌, 29(4), 416 (1971).
2. A.P. Strokan, "Structure of Chlorinated Isotactic Polypropylene", *Ukr. Khim. Zh.*, 44(8), 851 (1978).
3. K. Mitani, T. Ogata, and M. Iwasaki, "Chlorine Distribution and Structure Property Relationship of Chlorinated Polypropylene", *J. Polym. Sci.*, 12, 1653 (1974).
4. F. Keller, M. Hartmann, and P. Pincher, "High Resolution NMR Investigations of the Microstructure of Chlorine-containing Polymers III/1. Line Assignments of C^{13} -NMR Spectra of Chlorinated Polypropylene", *Acta Polymerica*, 31, 299 (1980).
5. F. Keller and M. Hartmann, "High Resolution NMR Investigations of the Microstructure of Chlorine-containing Polymers III/2. Evaluation Procedure of Chlorinated Atactic Polypropylene", *Acta Polymerica*, 31, 439 (1980).
6. F. Keller and M. Hartmann, "High Resolution NMR Investigations of the Microstructure of Chlorine-containing Polymers III/3. Result of Quantitative Evaluation of Chlorinated Atactic Polypropylene", *Acta Polymerica*, 32, 82 (1981).
7. I.H. Park, J.C. Jung, and K.S. Maeng, "Studies on Chlorinated Polypropylene (1)", *Polymer (Korea)*, 9(6), 607 (1985).
8. 神原周, 大鹿隆男 "Halogenation of Polypropylene," 工業化學雜誌, 63, 1256 (1960).
9. Y. Inoue, Nishioka, and R. Chūjō, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polypropylene", *Macromol. Chemie*, 152 15 (1972).
10. R.A. Komoroski, R.G. Parker, and M.H. Lehr, "50.3-MHz C^{13} -NMR Study on Chlorinated Poly (vinyl chloride) Microstructure and the Mechanism of Chlorination", *Macromolecules*, 844 (1982).
11. K. Sakai and H. Sobue, "Study of Structure and Thermal Properties of Polypropylene and Chlorinated Polypropylene by Infrared Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry," *J. Applied Polym. Sci.*, 16, 2657 (1972).