

α -SAN 공중합체의 열적 특성

권재범 · 문병수 · 김남석 · 이내우 · 설수덕*

부경대학교 안전공학과 · *동아대학교 화학공학과

1. 서 론

공중합체의 성질은 원료의 종류, 중합 방법, 중합 기구에 의하여 결정되며 일반적으로 단일 중합체보다 성질이 우수하여 공업적 재료로 많이 이용되고 있다. 하지만 합성된 공중합체의 열적 특성으로 인해 화학공장의 안전성이 문제가 되고 있는 실정이다. 이러한 열적 안정성을 판별하기 위하여 열분해(thermal decomposition)에 관한 연구가 필요하다. 열분해는 보통 합성과정에서는 잔존 촉매 또는 중합 첨가제에 의해, 가공 과정에서는 높은 온도와 기계적인 스트레스 등에 의해 일어난다. 각종 전자기 부품, 자동차 부품, 일용품 등에 널리 사용되고 있는 SAN(Poly(styrene-co-acrylonitrile))수지는 인장강도, 내충격성, 내유성, 성형성, 내마모성 등이 우수한 열가소성 수지이다. 그러나 Acrylonitrile(이하 AN)의 열변성으로 인한 열악한 열안정성을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 열적 특성 보완하기 위하여 styrene 대신에 α -methylstyrene(이하 AMS)으로 Poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile)인 α -SAN 공중합체를 중합하여 열분해기구와 kinetics를 해석, 그 열적 안정성을 검토하기 위함이 목적이다¹⁻⁴⁾.

2. 이 론

열분해⁵⁾가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표시한다.

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \quad (1)$$

분해속도정수의 온도 의존성은 Arrhenius 표현으로 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

식 (1)과 (2)로부터 식 (3)이 얻어지며, 식 (3)과 열분해곡선으로부터 구한 전환율로부터 분해반응의 특성치를 구한다.

$$\frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-c)^n \quad (3)$$

양변에 대수를 취하면

$$\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln A + \ln(1-c)^n - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

식(4)에서 $(1-c)^n$ 을 함수 $f(1-c)$ 라 두고 양변에 빈도계수를 곱한 다음 대수를 취하면,

$$\ln[A \cdot f(1-c)] = \ln A + n \ln(1-c) \quad (5)$$

주어진 전환율에서 가열속도($\beta=dT/dt$)를 매개변수로 하여 식(4)의 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계에서 기울기로부터 활성화에너지 E 를 구하고, 식(5)의 $\ln[A \cdot f(1-c)]$ 와 $\ln(1-c)$ 의 관계에서 기울기로부터 반응차수 n 과 절편으로부터 빈도계수 A 를 구하였다.

3. 실험

3.1. 시약

공중합에 사용한 단량체 AMS, AN은 모두 일본 Junsei Chemical 제인 특급시약으로 5% NaOH 수용액으로 중합억제제를 제거시킨 후 $MgSO_4$ 로 건조시켜서 0.005% p-tert-butylcatechol의 존재하에서 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 Benzoylperoxide(이하 BPO)은 일본 Hayashi Chemical제의 1급 시약을 실온에서 $CHCl_3$ 에 용해시킨 후 동량의 메틸알콜로 침전, 재결정시켜 사용하였고, 용매인 톨루엔과 비용매인 메탄올은 일본 Junsei Chemical제로 1급 시약을 그대로 사용하였다.

3.2. 실험장치 방법 및 분석

중합장치실험에 사용된 연속식 반응장치는 Fig.1과 같다. 이때 체류시간은 3시간으로 하고 정상상태를 유지하기 위하여 중합시간을 6배로 연장하여 공중합을 행하였다. 시료는 일정시간 간격으로 채취하여 비용매인 냉 메탄올로 교반 침전시키고 glass filter(1G3)로 여과하여 진공건조기에서 수일간 감압 건조시켜 얻었다. 얻어진 시료의 열분해 거동과 잔류물의 함량 등을 얻기 위하여 Du Pont Instrument의 model 951 열중량 분석기를 이용하였고, 유리전이온도는 910 시차주사열량계를 이용하였다. 그리고 열화된 시료의 구조분석을 위하여 클로로포름에 용해시킨 시료를 KBr plate에 도포한 후 용제를 건조시키고 Nicolet 사의 model 719 FT-IR적외선 분광 분석기를 이용하여 분해온도 및 단량체 조성변화에 따른 분광곡선을 얻어 시료의 구조변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 AMS와 AN의 공중합에서 얻어진 공중합체를 가열속도 $12^\circ C/min$ 로 열분해시켰을 때 공중합체의 조성변화에 따른 열중량곡선이다. 그림에서 AMS의 함량이 증가할수록 공중합체의 분해온도도 증가함을 알 수 있었다. Fig.3은 AMS/AN 계 공중합체

의 분해활성화에너지를 구하기 위하여 식(4)의 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 과의 관계를 나타낸 것으로 주어진 각각의 전환율에서 기울기로부터 활성화에너지를 구하였으며 Fig. 4는 AMS/AN 계 공중합체의 분해반응차수를 구하기 위하여 식(5)의 $\ln[A \cdot f(1-c)]$ 와 $\ln(1-c)$ 와의 관계를 나타낸 것으로 기울기로부터 반응차수를 구하였다. 공중합체의 열화된 시료의 구조를 확인하기 위하여 AMS/AN 의 조성비가 53/47인 공중합체를 질소 기류하에서 분해온도 200°C와 250°C에서 각각 30분간씩 열분해시켰을 때 적외선 분광 분석의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이들 그림에서 보는바와 같이 특성흡수파장인 방향족 C-H 신축진동흡수(3050cm^{-1}), 지방족 C-H 신축진동흡수(2960cm^{-1}), 지방족 C-H 굽힘진동흡수(700cm^{-1}) 및 $\text{C}\equiv\text{N}$ 의 신축진동흡수(2235cm^{-1})가 나타났다. 특히 분해온도의 증가에 대해 $\text{C}\equiv\text{N}$ 기의 분해가 심하게 일어났다. 이는 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 기가 온도 증가에 따라 $=\text{C}=\text{N} \cdot$ 으로 변화되기 때문이다. 따라서 주쇄의 절단뿐만 아니라 측쇄의 절단도 심하게 일어나는 측쇄분해반응인 것으로 확인되었다.

5. 결론

AMS와 AN의 공중합체를 연속식반응기에서 중합하여 이들의 열분해 특성을 고찰하였다. 열중량곡선에서 AMS의 함량이 증가할수록 공중합체의 분해온도도 증가함을 알 수 있었다. 공중합체의 조성 중 AMS 함량이 증가할수록 분해활성화에너지도 증가하고 있다. 열화된 시료의 구조분석으로 AMS/AN계는 불규칙적인 측쇄분해반응을 하고 있음을 나타내고 있다.

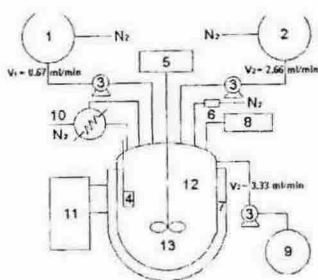


Fig. 1. Schematic apparatus of experiments.

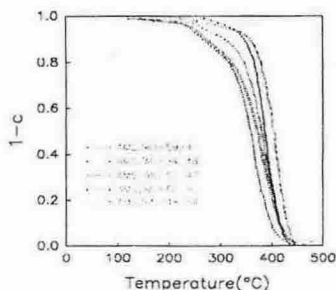


Fig. 2 Variation of TG curves of poly(AMS/AN) with different copolymer compositions (mol ratio) degraded in the stream of nitrogen gas at the heating rate of 12°C/min.

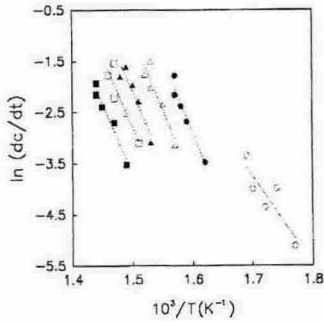


Fig. 3. Friedman plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition of copolymer(AMS/AN=53/47).
 (○:0.1, ●:0.3, △:0.5, ▲:0.7, □:0.8, ■:0.9)

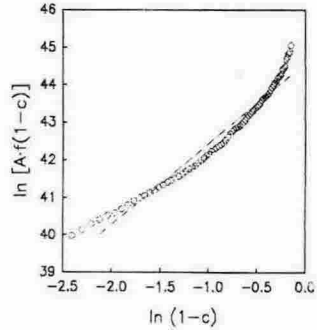


Fig. 4. Plot of the determination of A and kinetic order of copolymer(AMS/AN=53/47) at main stage.

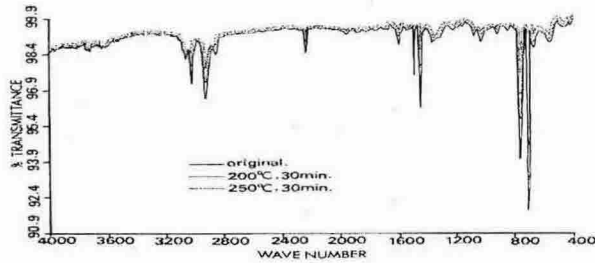


Fig. 5. FT-IR spectra of thermally decomposed poly(AMS-co-AN) at various temperatures.

참고문헌

- 1) Hawfeins, W. L., Polymer Stabilization, John Wiley & Sons, 1972.
- 2) Schnabel, W., Polymer Degradation, Hanser, 1981.
- 3) Grassier, N. and Scott, G., Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press, 1985.
- 4) 이내우 외 2인 “ A study on the kinetics and n-Butyl Methacrylate”, 부경대학교 논문집, Vol. 17, No. 1, pp.275~281, 2002.
- 5) 주영배 외 4인, “메틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성”, 산업안전학회지, Vol. 16, No. pp.3 68~75, 2001.