

TGA를 이용한 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)의 열분해 특성 연구

김상국, 최현규, 엄유진, 김주식*

한국에너지기술연구원 화석에너지환경연구부

*서울시립대학교 환경공학부

A Study on Thermal Degradation of Poly (methyl methacrylate) (PMMA) using TGA

Sang-Guk Kim[†], Hyun-Gyu Choi, Yujin Eom, Joo-Sik Kim*

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-343, Korea

*The University of Seoul, 90 Jeonnon-g-Dong, Dongdaemun-Gu, Seoul 130-743, Korea**

[†]*Corresponding author Tel: 042-860-3632, E-mail: sgkim@kier.re.kr*

요 약

PMMA는 우수한 물성으로 인하여 각종 소재 및 건축자재로 널리 활용되고있다. PMMA는 열분해시 모노머 단위가 일정하게 이탈하는 unzip reaction을 나타내어 모노머로의 회수가 용이한 특징을 가지고있다. PMMA를 열분해하여 MMA를 회수하기 위한 기초연구로써 본 연구에서 TGA를 이용한 열분해특성을 조사하였다.

주제어 : PMMA, 열중량분석, MMA

Abstract

PMMA has been used extensively worldwide as industrial and construction materials due to its excellent material properties. When PMMA is subject to thermal degradation, unit of monomers are detached from polymer chain and this phenomena is called unzip reaction. Therefore, PMMA thermally degrades into its monomer. Characteristics of thermal degradation of PMMA has been investigated using TGA in this research as a basic study for recovery of MMA.

Key words : PMMA, TGA, MMA

1. 서론

PMMA (PolyMethylMethAcrylate)는 MMA(MethylMethAcrylate)를 기본 모노머로 하는 아크릴 수지로서 현재 국내에서는 MMA에 MA(Methyl Acrylate) 또는 EA(Ethyl Acrylate)를 함께 사용한 공중합체로 주로 만들어진다. 이렇게 생산된 PMMA는 투명성, 내후성, 착색성 등이 우수하여 자동차, 전기, 전자의 부품 소재 및 건축 자재로 널리 이용되고 있다. 예를들면 자동차의 후미등, 자동차 계기판, TV 및 VTR display window, 전화기 버튼, LCD 도광판, 식품용기, 선글라스, 조명커버 및 PMMA수지를 주성분으로 하여 무기충전제인 수산화알루미늄 및 각종 첨가제로 구성되어 있는 건축 폐기물의 일종인 인조대리석 (씽크대 또는 욕조 재료로 이용) 등을 들 수 있다. PMMA의 경우 엔지니어링 플라스틱으로서 그 용도가 특화되어 있어 폐기물로 배출시 수집이 용이하다는 장점이 있다. 또한 발생량이 사용량에 비례하여 점차 증가할 뿐만 아니라 플라스틱의 분리선별 기술이 점차 발달함에 따라 혼합 플라스틱으로부터 분리 또한 용이하게 되고 있다. 분리되어 수집된 폐 PMMA는 다른 폴리머와는 달리 아주 특이한 열분해 현상을 보인다. PMMA의 열분해는 radical 반응으로서 Fig. 1과 같이 고분자 구조체에서 모노머 단위가 일정하게 이탈하는 unzip reaction을 나타낸다. 이러한 unzip reaction의 결과 주된 생성물질은 PMMA의 모노머인 MMA가 되고 순수 PMMA를 열분해 했을 시 전체 생성물 중 최대 99 wt%에 이르는 MMA가 회수된다. 특히 최근에 고유가에 의한 MMA가격이 상승함에 따라 PMMA의 열분해를 통한 재활용은 환경 및 경제적인 측면에서 당위성을 가지고 있다. PMMA를 열분해하여 MMA를 회수하기 위한 기초연구로써 본 연구에서 TGA를 이용한 열분해특성을 조사하였다. PMMA를 대상으로 한 동역학연구는 Ferriol등이 분자량이 상이한 PMMA에 대하여¹⁾ Gao등은 PMMA가 1차반응으로 열분해되며 이는 모노머로 분해된다는 점을 밝혔으며²⁾ Xi등은 sulfate를 첨가한 결과가 열분해에 미치는 영향등을 조사한바있다³⁾. 또한 국내 연구자에 의하여 폴리머에 대한 동역학적 연구가 수행되어왔다⁴⁻⁶⁾. PMMA의 열분해특성을 TGA 및 DTG를 이용하여 열분해가 일어나는 구간을 조사하고 이를 통해 최적반응온도를 설정하는 자료로 활용하고자 본 연구를 수행하였다.

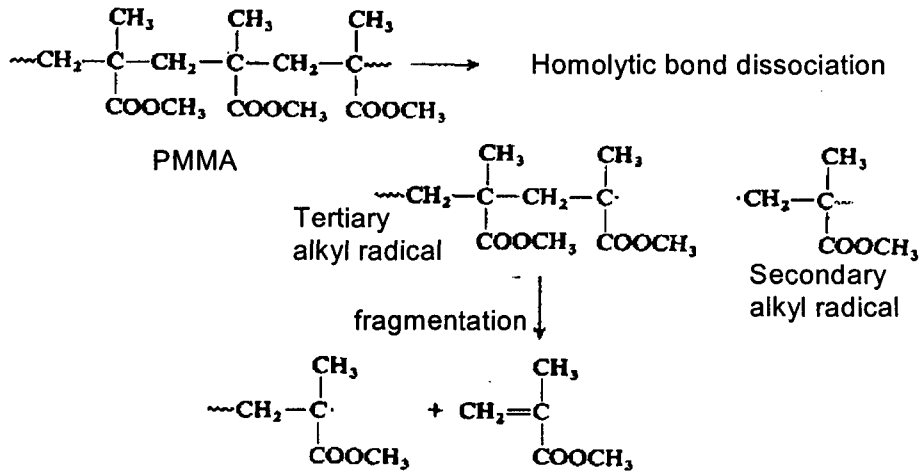


Fig. 1 Unzip reaction typical to PMMA thermal pyrolysis

2. 실험

동역학 실험을 위하여 사용한 열중량분석기는 Thermal Analysis System DSC 2010, TGA 2050이며 5, 10, 15, 20[°C/min]의 승온속도로 상온에서 600°C까지 승온하여 실험하였다. 시료는 국내 L사 제품 PMMA 14-21mg정도 사용하였고, 운반기체로 질소유량을 100[ml/min]유지하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 비등온 열분해 반응

TGA실험결과와 Fig. 2와 같으며 이로부터 구한 DTG곡선은 Fig. 3과 같다. 승온속도가 증가함에 따라 열중량감소가 일어나는 온도구간은 고온방향으로 이동하였다. 열분해가 주로 일어나는 온도구간은 300°C에서 400°C이었지만 승온속도가 증가함에 따라 열분해가 종료되는 온도가 높아져 400°C이상이었다. TGA결과에서 보는바와 같이 PMMA의 거의 대부분이 열분해되었으며 이는 PMMA가 열분해 가능물질로 구성되어 있음을 알수있다. DTG 커브는 single peak를 나타내었다. 특히 승온속도가 느릴때 peak에 이르기 전의 구간에서 데이터값의 분산도가 약간 크게 나타났으며 이는 실험상 오차에 기인한다. Peak값은 승온속도가 5°C일때 366.7°C, 승온속도가 10°C일때

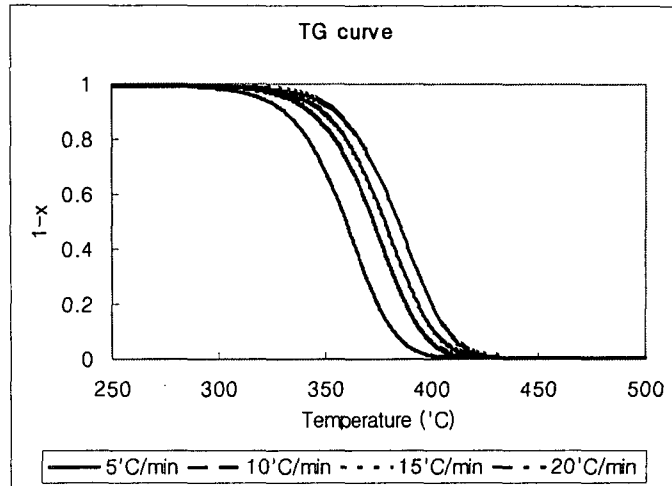


Fig. 2 TGA curve of PMMA thermal decomposition

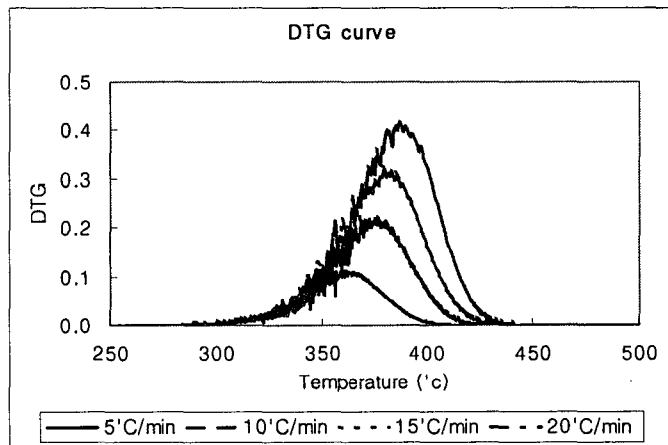


Fig. 3 DTG curves of PMMA thermal decomposition

376.7°C, 승온속도가 15°C일때 380.0°C 승온속도가 20°C일때 387.3°C이었다.

3-2 동역학 분석

동역학 실험결과를 해석하기 위한 모델로써 미분법인 Chatterjee-Conrad(CC)방법과 차분법인 Freeman-Carroll(FC)방법을 사용하였다. 전환율 $x = (m_0 - m) / (m_0 - m_\infty)$ 라고 정의한다. m_0 는 초기질량이며 m_∞ 는 반응종료후 질량이고 m 은 시간 t 일때 질량이다. 식(1)은 일반적으로 표현되는 반응속도식이다.

$$\frac{dx}{dt} = A e^{-E/RT} f(x) \quad (1)$$

A 는 전지수인자(pre-exponential factor), E 는 활성화에너지, R 는 기체상수, T 는 온도이다. β 를 승온속도라 하면 $dT = \beta dt$ 이다. CC방법을 적용시 전환율 함수를 power law함수로 가정하고 반응차수를 1로 가정하면 : $f(x) = (1-x)$ 이다. 식(1)에 자연로그를 취하여 정리하면 식(2)와 같다 :

$$\ln \left[\frac{\beta dx/dT}{(1-x)} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

좌변항을 $1/T$ 의 함수로 그리면 기울기로부터 활성화에너지 그리고 절편으로부터 전지수인자를 구할수있다. 차분법인 FC방법은 TGA/DTG결과로부터 3 동력학변수인 E,A,n을 구할수있는 방법이다. 전환율함수를 power law함수로 가정하면 : $f(x) = (1-x)^n$ 이며 n은 반응차수이다. 이를 식(1)에 대입하고 자연로그를 취하면 식(3)을 얻을수있다.

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln A - \frac{E}{RT} + n \ln(1-x) \quad (3)$$

식(3)을 차분하여 정리하면 식(4)가 된다.

$$\frac{\Delta \ln \frac{dx}{dt}}{\Delta \frac{1}{T}} = n \frac{\Delta \ln(1-x)}{\Delta \frac{1}{T}} - \frac{E}{R} \quad (4)$$

식(4)의 좌변을 $\Delta \ln(1-x)/\Delta(1/T)$ 의 함수로 그래프를 그리면 기울기로부터 반응차수 n, 절편으로부터 활성화에너지를 구할수있다. 전지수인자는 식(3)을 다음과 같이 정리한 식(5)를 이용하여 그래프를 그림으로 구할수있다.

$$\ln \frac{dx}{dt} - n \ln(1-x) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

좌변항을 $1/T$ 의 함수로 도시하여 절편으로부터 전지수인자 그리고 기울기로부터 활성화에너지를 구한다. 활성화에너지는 각각 식(4)와 식(5)로부터 구할수있으나 동일한 식을 사용하였으므로 계산값은 매우 근사하며 일반적으로 식(5)로부터의 계산값을 사용한다. TGA실험결과를 적용하여 구한 동력학변수는 Table. 1과 같다.

Table. 1 Pyrolysis kinetic parameters of PMMA obtained by CC, FC method.

Method	Heating rate (°C/min)	Activation energy (J/mol)	ln A(min ⁻¹)	Reaction order, n
Chatterjee-Conrad	5	102461	18.11	1
	10	118494	21.34	1
	15	103822	18.91	1
	20	139502	25.36	1
Freeman-Caroll	5	331594	61.73	1.67
	10	206334	37.75	1.25
	15	263484	48.40	1.42
	20	256948	47.00	1.39

Table. 1의 동역학 변수값을 FC model에 적용하여 실험값과 계산값을 비교하여 보았다. Fig. 4는 승온속도가 5°C/min일때의 경우이며 전환률과 같이 TGA실험값의 분산도가 비교적 큰 편이었다. 실험값과 모델값은 비교적 잘 일치하였으나 좀더 개선할 필요가 있으며 온도는 절대온도를 사

용하였다.

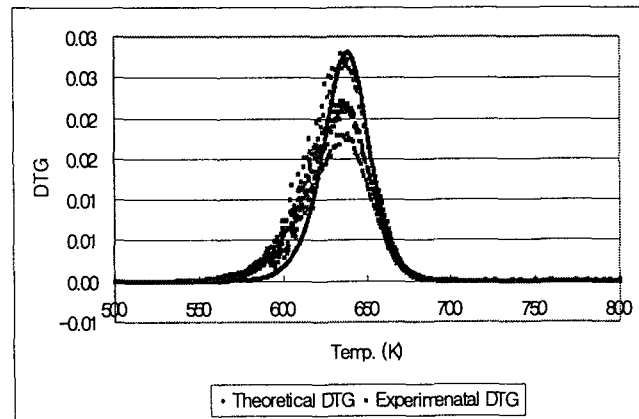


Fig. 4 Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 5°C/min with FC model prediction

Fig. 5는 승온속도가 10°C/min일때의 경우이며 비교적 실험값과 모델값이 잘 일치하였다. Fig. 6과 Fig. 7은 승온속도가 각각 15°C/min, 20°C/min일때의 실험값과 모델값을 비교한 결과를 비교한 결과를 나타내었다.

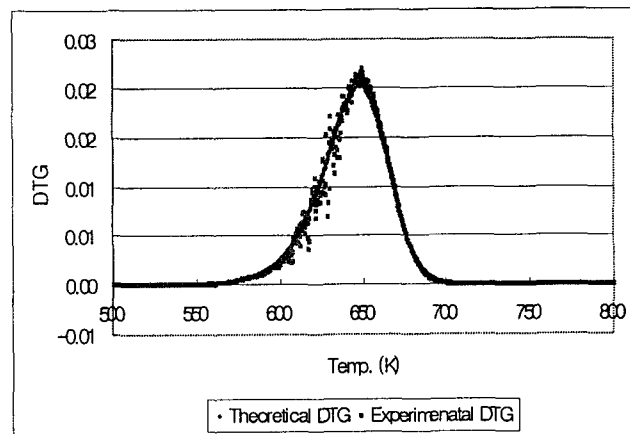


Fig. 5 Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 10°C/min with FC model prediction

Fig. 6과 Fig. 7에서 실험값과 계산값은 어느정도 일치하는 경향을 보였으나 peak점에서 모델 계산값이 다소 높게 나왔다.

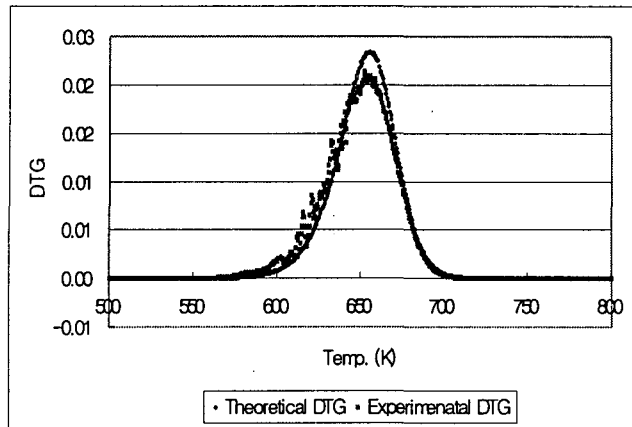


Fig. 6 Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 15°C/min with FC model prediction

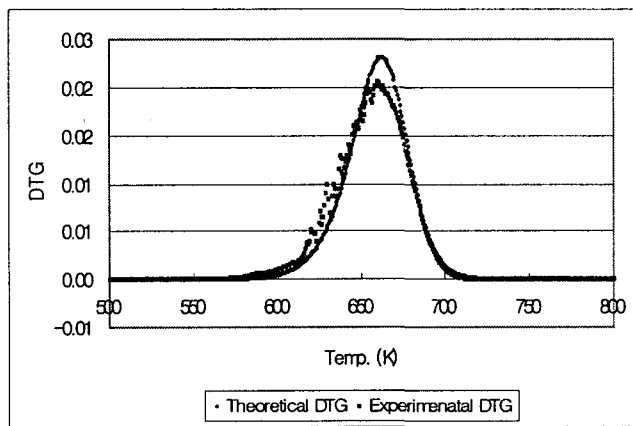


Fig. 7 Comparison of experimental DTG curve at a heating rate of 20°C/min with FC model prediction

4. 결론

PMMA는 투명성, 내후성, 착색성 등이 우수하여 부품 소재 및 건축 자재로 널리 이용되고 있다. PMMA의 열분해는 radical 반응으로서 고분자 구조체에서 모노머 단위가 일정하게 이탈하는 unzip reaction을 나타내므로 열분해에 의하여 모노머 회수율이 높은 것이 특징이다. 이와 관련된 기초연구로 TGA를 이용한 열분해특성을 조사하였다.

1. 시료로 취한 PMMA의 99.5%이상이 열분해되었으며 이는 PMMA가 열분해 가능물질로 구성되어 있음을 알수있다.
2. DTG 커브는 단일극점(single peak)을 나타내었으며 승온속도가 5°C일때 366.7°C 10°C일때

376.7°C 15°C일때 380.0°C 20°C일때 387.3°C이었다.

3. 차분법인 Freeman-Carroll(FC)방법을 사용하여 계산값과 실험값을 비교한 결과 DTG곡선이 비교적 잘 일치하였다.

5. 참고문헌

1. Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N., Mieloszynski J.L. 2003 : Thermal degradation of poly(methyl methacrylate)(PMMA): modelling of DTG and TG curves, *Polymer Degradation and Stability*, **79**, pp.271-281.
2. Gao Zhiming, Kaneko Tsuyoshi, Hou Dongyan, Nakada Masahiro, 2004 : Kinetics of thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied with the assistance of the fractional conversion at the maximum reaction rate, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, pp.399-403.
3. Xi G.X., Song S.L., Kiu Q., 2005 : Catalytic effects of sulfates on the thermal degradation of waste poly(methyl methacrylate), *Thermochimica Acta*, **433**, pp.63-66.
plastic waste to aromatics and gas, *Polymer Degradation and Stability*, **53**, pp.189-197.
4. 장은석, 김승도, 신대현, 이경환, 2004 : 미분열중량곡선의 극점 특성치를 이용한 HDPE열분해 동역학변수 결정에 대한 연구, *화학공학* **42**, pp.280-287.
5. 오세천, 김희택, 2001 : 동적방법을 이용한 SBR 열분해 속도론적 연구, *한양대학교 공학기술논문집*, **10**, pp.165-171.
6. 이승엽, 윤지현, 김종렬, 최정근, 박대원, 우희철, 2000 : TGA를 이용한 폴리스틸렌의 촉매분해에 관한 속도론적 연구, *응용화학*, **4**, pp.312-315.