

스티렌과 그 공중합체의 열분해 속도론에 관한 연구

강윤진 · 이내우 · 설수덕*

부경대학교 안전공학과 · 동아대학교 화학공학과*

I. 서론

고분자물질의 블랜드(blend)란 두가지이상의 단일 또는 공중합체의 혼합물이며, 이것은 저렴한 고분자나 재순환을 위한 폐플라스틱을 혼합시켜 공업적으로 필요한 물성을 가지는 재료를 개발하는데 있다. 블랜드에 의해 변화될 수 있는 물성은 내충격성, 가공성, 인장강도와 같은 기계적인 요소나 내열 또는 난연성과 같은 열안정성의 향상 등에 있다.

열화란 합성과정에서 혼입된 첨가제가 잔유하거나, 오염물질이 잠입하면 가공 중에 열, 빛, 충격 등에 의하여 고분자재료의 표면파괴나 특성을 나쁘게 하는 현상이다. 그리고 고분자의 열분해 메카니즘에는 세가지 즉, 역생장반응, 축쇄절단반응, 불규칙사슬절단반응 등이 있으며 이에 대한 연구¹⁻⁴⁾가 많이 진행되고 있다.

고분자물질의 열화는 열열화(thermal degradation), 광열화(light degradation), 기계적 열화(mechanical degradation), 화학적 열화(chemical degradation) 등이 있다. 열열화메카니즘의 연구는 고분자물질의 열안정성결정에 중요한 역할을 한다. 메카니즘은 일반적으로 고분자물질의 열적특성을 승온하에서 시간함수로 측정하는 동적열분석법과 등온하에서 시간함수로 측정하는 등온열분석법이 있으며, 열분석법에는 열중량법(TG), 시차열분석법(DTA), 시차주사열량법(DSC) 등이 있다. 또한 열분해-기체크로마토그래피법(pyrolysis-gaschromatography), 기체크로마토그래피-질량분석법(GC-MS)으로 분해전후의 발생기체를 측정하여 유해물, 독성물질 등을 조사함과 동시에 분해과정을 확인할 수 있고, 또한 발생기체를 제외한 잔유고체시료를 퓨리어 적외선 분광기(FT-IR)로 분석하여 정확한 분해 메카니즘을 구할 수 있다.

스티렌은 단량체이외에 단량체와의 2원공중합체인 poly(α -methylstyrene-acrylonitrile)(SAN) 또는 3원공중합체인 poly(styrene-butadiene-acrylonitrile)(ABS)를 합성하여 스티렌수지(polystyrene)보다 내열 및 난연성을 향상시키거나 또는 중합반응시의 반응열로 인하여 발생하는 스티렌의 2량체(dimer), 3량체(trimer) 등의 환경호르몬발생 가능성을 없애거나 감소시킬수 있다. α -메틸스티렌 아크릴로니트릴 공중합체(SAN)은 일반 스티렌수지보다 인장강도, 굽힘강도, 내충격성이 높은 열가소성수지이다. 내마모성, 열변형온도도 개선되고 있으며 옥외 폭로에도 강하다. 3성분으로 된 ABS는 조성, 제법 등에 따라 광범위한 물성을 가진 제품이 가능하다.

이러한 고분자물질의 열분해는 시료를 시차주사열량계에 넣고 가열속도를 변화시켜 열분해에 의한 열분해반응의 활성화에너지를 Kissinger법^{13,14)}과 DSC법¹⁵⁾으로 구하여 열분해반응속도를 해석하였다. 이러한 열분해자료를 스티렌과 그 공

중합체의 재활용 및 처리에 필요한 최적의 반응속도를 설정하고 환경출몰물질의 온도조절로 가능한 억제시키면서 산업화를 위한 기초자료의 제공을 하고자함이 연구의 목적이다.

II. 이론

고분자물질의 고체-기체 불균일계 열분해반응의 반응속도식을 식(1)과 같다.

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

Arrhenius식($k=A\exp(-E/RT)$)에 의하여 식(2)로 된다.

$$\frac{dc}{dt} = A\exp(-E/RT)(1-c)^n \quad (2)$$

1. Kissinger법에 의한 해석

식(2)에 가열속도($\beta = \frac{dT}{dt}$)를 대입하고 시간에 대하여 미분하면 식(3)이 된다.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dc}{dt}\right) = \frac{dc}{dt} \left\{ \frac{E}{RT^2} \beta - nA(1-c)^{n-1} \exp(-E/RT) \right\} \quad (3)$$

식(3)이 0이 되는 온도인 T_m 에서 최대미분값이 되므로 식(4)로 된다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-c)_m^{n-1} \exp(-E/RT_m) \quad (4)$$

여기서 $n(1-c)$ 는 가열속도에 무관하고 거의 1차반응인 경우로 가정하면 식(5)로 된다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A\exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (5)$$

식(5)의 양변에 대수를 취하여 미분하면 식(6)이 된다.

$$\frac{d\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (6)$$

식(6)에서 $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ 와 $\frac{1}{T_m}$ 을 도해하여 기울기로 부터 활성화에너지를 구할수 있다.

2. DSC법에 의한 해석

식(2)에서 반응열의 항을 열량의 항($C=H$)으로 전환하면 식(7)이 된다.

$$\frac{dH}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-H)^n \quad (7)$$

반응차수가 1차라 가정하면 식(7)가 된다

$$\frac{dH}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-H) \quad (8)$$

식(8)의 양변에 대수를 취하면 식(9)가 된다.

$$\ln \frac{dH/dt}{(1-H)} = \ln A - E/RT \quad (9)$$

식(9)에서 $\ln \frac{dH/dt}{(1-H)}$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 기울기에서 활성화에너지, 절편에서 빈도계수를 구할수 있다.

III. 실험

1. 시료

실험에 사용한 고분자물질은 PS ($M_w = 4.2 \times 10^5$), SAN ($M_w = 3.7 \times 10^5$), ABS ($M_w = 5.0 \times 10^5$)는 미국 General Science Corporation에서 제조된 특급품이며, 이중 SAN은 아크릴로니트릴의 함량은 27%이고 ABS는 아크릴로니트릴의 함량 20%, 부타디엔 함량은 20%이다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 장치

열분석에 사용한 장치는 일본 Shimadzu사제 model-50 열분석기(Fig.2)이다. 그리고 열분해에 따른 구조변화는 미국 Du Pont사제 model 910의 Fourier-Transform Infrared spectrometer (FT-IR)로 측정하였다.

2-2. 실험방법

고온도 영역인 500°C 전후까지의 열분해실험은 DSC의 시료접시에 시료 약 5mg을 취하여 유량 10ml/min의 질소기류하에서 가열속도 $4 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 범위로 변화시켜 DSC곡선을 얻고, 이 곡선으로부터 최대 분해 정점온도(T_m)를 측정하여 Kissinger법으로 활성화 에너지를 구하고, 다음에 각 세분된 온도별로 측정된 분해열량으로부터 Borchardt-Daniels법 (DSC법)으로 활성화 에너지를 구하여 상호 비교하였다.

고온도 영역에서 열분해시킨 시료는 각각 FT-IR로 열분해전후의 성분변화를 측정하여 열화 메카니즘을 구명하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 열분해속도

가. Kissinger법

중합체는 가열속도를 변화시키면서 승온하여 고온도로 열분해시키면, 열중량곡선이 급격히 감소되는 지점에서 시차열분석곡선(DTA)나 시차주사열량곡선(DSC)의 최대 정점을 얻을 수 있다. 대개 단일보다는 공중합체가 복잡한 분해 메카니즘으로 1개 이상의 최대 정점을 가지며 이러한 정점에서의 절대온도(T_m)를 이용하여 활성화에너지를 구하는 것이 Kissinger법이다. 이론식 (8)과 같이 1차 반응속도식으로 가정하여 구하는 것이므로 중합체의 종류에 관계없이 간편하고 정확성이 있다.

질소기류하에서, 4, 8, 12, 16, 20°C/min로 변화시키면서 이론식 (9)를 이용한 도해를 나타내었다. 기울기로부터 활성화에너지는 각각 29.41, 37.62, 50.66kcal/mol이고 Table1에서 보는 바와 같이, 열분해는 SAN이 ABS보다 분해활성화에너지가 높은 것은 ABS의 3원중합체의 복잡한 구조와 2원중합체인 SAN에서 α 메틸기가 ABS나 PS의 메틸기보다 내열성이 높은 것으로 생각된다.

나. DSC법

DSC법은 각각의 가열속도에서 구한 DSC 곡선을 이용하여 온도구간별로 측정된 열량값으로 분해활성화에너지를 구하는 것이다. 가열속도별로 활성화에너지를 구할수 있는 장점이 있으나, 자료의 신빙성은 분해단계가 복잡한 3원공중합체로 갈수록 희박해진다.

질소기류하에서 가열속도를 4, 8, 12, 16, 20°C/min로 변화시키면서 이론식 (9)를 이용한 도해를 나타내었다. 기울기로부터 구한 가열속도별 활성화에너지와 평균값을 Table 1에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 SAN은 PS보다 분해활성화에너지값이 높았으나 ABS 경우 단일중합체인 PS보다 아주 낮게 되었다. 이러한 현상은 DSC 곡선에서 PS와 SAN은 단일의 분해단계이나 ABS의 경우 2개 이상의 복잡한 분해단계를 가져서 DSC법의 수학적 자료해석에서 낮은 분해활성화에너지를 얻을수 있음을 알 수 있다. 500°C전후의 고온도영역에서는 분해단계가 단일이거나 내열성이 높은 관능기가 존재하면 열분해가 힘들어 오히려 내열성을 향상시키게 됨을 알수 있었다.

2. 열분해반응 메카니즘

질소기류하에서 SAN과 ABS에 대하여 200, 250°C에서 1시간동안 열분해시킨 시료와 원시료와의 구조변화를 조사한 FT-IR 곡선을 나타내었다. SAN과 ABS 모두 주요 관능기 $-C\equiv N$ (2260cm^{-1})가 열분해과정에서 반응온도 증가에 따라 일정한 간격으로 감소되었고 그의 방향족 $-C-H$ 신축진동흡수(3050cm^{-1}), 지방족 $-C-H$ 진동흡수(2960cm^{-1})기가 온도변화에 따른 일정한 간격으로 감소됨에 따라 이들 분해반응 메카니즘은 주쇄분해반응임을 확인하였다.

V. 결론

PS, SAN 및 ABS를 질소기류하에서 500℃전후의 고온도까지 승온법으로 가열 속도를 변화시켜 열분해시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1). 분해활성화에너지는 단일중합체가 공중합체에 비하여 높고 이중 PS가 가장 높게 나타났다.
- 2). 고온도영역에서 열분해활성화에너지는 Kissinger법으로 29~51kcal/mol 이고, DSC 법으로 12~45kcal/mol이며, 공중합체가 단일중합체에 비하여 높고 이중 SAN이 가장 높게 나타났다.
- 3). 적외선 분석결과 질소 기류하에서는 PS, SAN, ABS 모두 주쇄분해반응으로 이루어졌다.

참고문헌

- 1) Hawfeins, W.L., "Polymer Stabilization", John wiley & Sons (1972).
- 2) Jellinek, H.H.G., "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer", Elsevier (1978).
- 3) Schnabel, W., "Polymer Degradation", Hanser (1981).
- 4) Grassier, N. and Scott, G., "Polymer Degradation and Stabilization", Cambridge University press (1985).
- 5) MacCallum, J.R. and Tanmer, J. Europ. J. polym., 6, 913 (1970).
- 6) Hirata, T., Kashiwagi, T. and Brown, J.E., Macromoleculer, 18, 1410 (1985).
- 7) Gupta, M.C. and Nath, J.D, J. polym. Sci., 25, 1017 (1980).
- 8) Kubota, J. of Appl. polym. Sci., Vol. 11, 2879 (1970).
- 9) Ikata, E. and Takeahi, Y., 高分子論文集, Vol. 45, No. 4, 357 (1988).
- 10) Fukuo, T., polym. J., Vol. 20, No.7, 565 (1988).

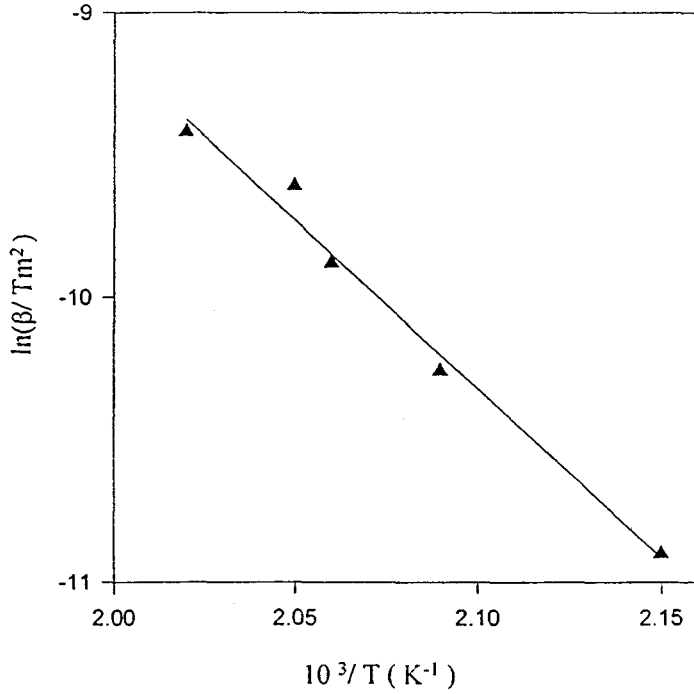


Fig. Application of Kissinger's method to experimental data of ABS

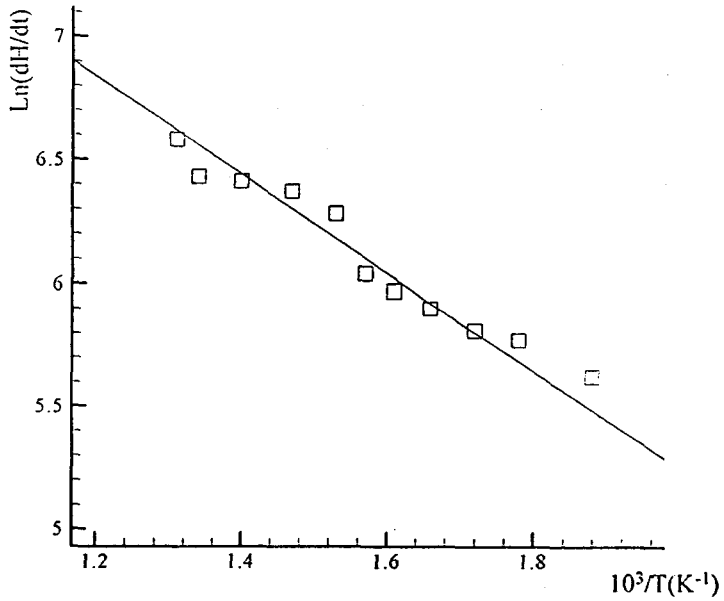


Fig. Application of DSC method to the experimental data of ABS at heat rate 4 °C/min in the stream of nitrogen.