

메틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성

주영배 · 이내우*† · 최재욱* · 강돈오** · 설수덕**

SK가스 주식회사 · 부경대학교 안전공학과* · 동아대학교 재료금속화학공학부**
(2001. 2. 3. 접수 / 2001. 9. 12. 채택)

A Characteristics of Environmental Fraternal Photopolymerization and Thermal Degradation on Methyl Methacrylate

Young-Bae Ju · Nae-Woo Lee*† · Jae-Wook Choi* · Don-O Kang** · Soo-Duck Seul**

SK Gas Company · *Department of Safety Engineering, Pukyong National University

**Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Dong-A University

(Received February 3, 2001 / Accepted September 12, 2001)

Abstract : Photopolymerization, the utilization of electromagnetic radiation(or light) as the energy source for polymerization of functional monomers, oligomers is the basis of important commercial processes with broad applicability, including photoimaging and UV curing of coatings and inks. The objective of this study is to investigate the characteristics of environmental fraternal photopolymerization of methyl methacrylate(MMA). This work is the first step to continue further research about alkyl methacrylate. The experiment was done in aqueous solution under the influence of photo-initiator concentration(0.05~0.25mol/l), light intensity(5000~9000 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) and monomer concentration(2~6 mol/l). Methyl methacrylate was polymerized to high conversion ratio using hydrogen peroxide(H_2O_2), and the kinetics model we have obtained is as follows. $R_p = k_p [S]^{0.41} [M]^{0.62} [L]^{2.45} \exp(53.64/RT)$. The differential method of thermogravimetric analysis(Friedman method) was used to obtain value of activation energy on decomposition reaction. The average value of it was 45.4Kcal/mol.

Key Words : environmental fraternal photopolymerization, methyl methacrylate, thermogravimetric analysis, decomposition reaction

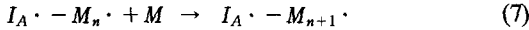
1. 서 론

최근 광화학반응(photochemical reaction)을 이용해서 새로운 무기, 유기 및 고분자 재료 개발을 위한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며 이중에서 광범위하게 환경친화적으로 연구가 가능한 것은 광중합반응을 이용한 고분자재료이다. 산업의 발달에 따라 수백만종의 화학물질이 사용되고 또한 개발중에 있다. 그 중에서 냄새를 유발하는 물질이 약 50만종이고 약 1만종 정도는 악취물질로 분류되고 있으며 이러한 악취유발물질은 인체에 유해물질로서 정신적으로도 많은 피해를 유발시킨다¹⁻¹¹⁾. 각종의 유기용제를 사용하는 산업현장, 연구실에서 발생하는 각

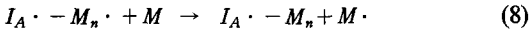
종 화학물질 뿐만 아니라 가정의 부엌이나 화장실 냄새 등도 대표적인 예가 된다. 이러한 작업환경적인 문제를 야기시키는 악취를 처리하기 위한 일반적인 방법은 환기나 방향제의 사용 및 탈취장치의 사용 등이 있는데, 환기시키는 방법은 근본적인 대책이 아닌 일시적인 방법이며 방향제를 사용하는 것도 후각을 피로하게 만들기 때문에 본질적인 방법이 아니다. 탈취장치를 설치하는 것이 효과적인 방법이 될 수 있으나 기존 구조물내에 설치하려면 공간이 필요하다는 점과 탈취제의 교체에 따른 비용이 필요하다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이와 같은 방법들의 단점을 보완하는 측면에서 높은 제거효율과 경제성을 가지며, 이차적인 환경오염을 발생시키지 않는 방법을 활용하는 것이 가장 바람직하다.

광중합반응(photopolymerization)¹²⁻¹⁸⁾은 중합의 에너지원으로서 전자복사 및 빛을 이용하는 방법으로

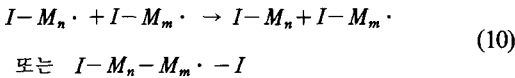
†To whom correspondence should be addressed.
nwlee@pknu.ac.kr



3) 연쇄이동반응



4) 종결반응



여기서 I^{\cdot} =이온라디칼, M =단량체, S =용매이다.

2.2. 속도 매개변수의 산출

라디칼 반응기구에 의해 개시반응속도(R_i)

$$R_i = d[M \cdot] / dt = 2k_i [I] \quad (11)$$

전파반응속도(R_p)는

$$R_p = -d[M \cdot] / dt = K_p [M \cdot] [M] \quad (12)$$

종결반응속도(R_t)는

$$R_t = -d[M \cdot] / dt = 2K_t [M \cdot]^2 \quad (13)$$

여기서, K_i = 개시반응속도상수 ($l/mol \cdot s$)
 K_p = 전파반응속도상수 ($l/mol \cdot s$)
 K_t = 종결반응속도상수 ($l/mol \cdot s$)이다.

2.3. 열분해반응 속도해석(Friedman method)

중합체의 열분해반응에서 반응차수가 n 인 반응속도식은 식(14)와 같다.

$$\frac{dc}{dt} = A(1-c)^n \exp(-E/RT) \quad (14)$$

양변에 대수를 취하면

$$\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1-c) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

식(15)에서 $(1-c)^n$ 을 함수 $f(1-c)$ 로 두고, 양변에 빈도

계수를 곱한 뒤 대수를 취하면

$$\ln[A \cdot f(1-c)] = \ln A + n \ln(1-c) \quad (16)$$

주어진 전환율에서 가열속도($\beta=dT/dt$)를 매개변수로 하여 식(15)의 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계에서 기울기로부터 활성화에너지 E 를 구할 수 있다.^{23,24)}

3. 실험

3.1. 시 료

실험에 사용한 고분자 단량체는 methyl methacrylate(MMA)로서 일본 Junsei사제 1급 시약이며 중합억제제를 제거하기 위해 NaOH 수용액 및 증류수로 각각 세척한 후 질소기류하에서 CaCl₂로 건조시켜 사용하였다. 용매인 벤젠과 광개시제인 과산화수소(H₂O₂)는 일본 Junsei사제로 1급시약을 정제없이 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

가. 광중합 및 열분석장치

MMA의 광중합실험에 사용한 장치는 미국 Spec-tronics사 UV Crosslinker XL-1500으로서 Fig. 1과 같다. 광중합장치내에 자외선 램프($\lambda=365nm$, 90W)가 있고 그 아래 10cm 위치에 순환식 항온장치($\pm 0.056^\circ C$)가 부착된 UV cell을 설치하여, 그 속에 각 조건별 시료를 교대로 넣고 광조사시켜 광중합하였다.

합성된 중합체의 열분해거동 및 잔류물의 함량을 확인하기 위하여 열중량분석(Du Pont Instrument : model 951 TGA)을 하였다. 시료의 중량은 10 ± 0.1 mg, 질소분위기(유량 60ml/min)에서 가열속도 4~20 $^\circ C$ 로 변화시켜 분해거동을 확인하였다.

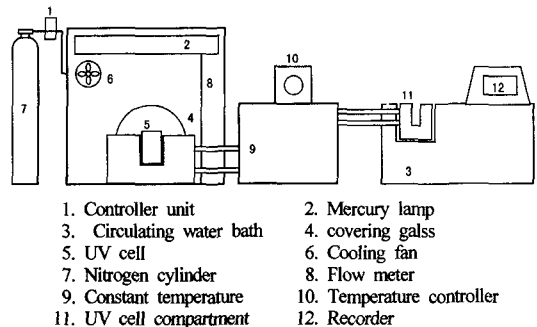


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for photopolymerization

Table 1. Experimental condition of MMA photopolymerization

Homopolymerization	
Temperature	30~50°C
Solvent	benzene
Monomer	Methyl methacrylate(MMA)
Monomer Conc.	2~6(mol/l)
Initiator	0.05~0.25(mol/l)
Light intensity	5000~9000(μ J/cm ²)
Reaction time	150(min.)

Table 2. Molecular formula of photopolymerized polymer

Name	Molecular formula
PMMA Poly(methyl methacrylate)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$

나. 단일중합체의 합성

MMA의 단일중합에서 실험조건은 Table 1에, 단량체로부터 중합된 PMMA의 중합체에 대한 구조는 Table 2에 나타내었다. 각 조건에서 시료를 광중합한 중합액을 일정시간 간격으로 채취한 후 메탄올에 각각 넣어 중합체를 침전시켜, 유리필터로 여과하고 진공건조기에서 수일간 감압, 건조하여 중합체 생성을 확인하였다.

다. 중합체의 전화율

각 단일중합체의 전화율의 산출은 10분간격으로 3시간동안 시료가 담긴 UV cell을 자외선 분광기(일본 Shimadzu사, UV-160A)에 넣고 파장 200~350nm 사이에서 자외선의 조사에 따른 흡수스펙트럼을 관찰하여 최대흡광도 변화값의 검량곡선으로부터 조건별 전화율을 산출하였다.

단일 중합액은 20분 간격으로 5시간동안 메탄올에 침전, 여과, 건조시켜 얻어진 중합체의 무게를 측정하여 각각의 전화율을 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 개시제농도의 영향

Fig. 2는 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μ J/cm²),

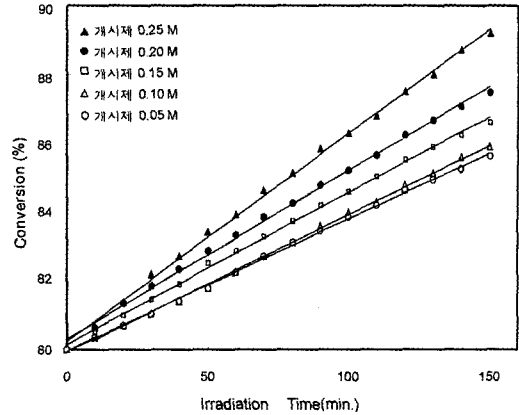


Fig. 2. Variation of PMMA content with the various H₂O₂ concentration and irradiation time(light intensity=6000 μ J/cm², T=30°C, MMA concentration=2.0M)

MMA의 농도(2.0mole)를 일정하게 고정시킨 조건에서 개시제(H₂O₂)의 농도를 0.05~0.25mole로 변화시켜 얻은 전화율을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 개시제의 농도가 증가할수록 반응속도는 증가하였으며, 초기농도(0.05~0.1mole)에서는 거의 유사한 전화율을 나타내었으나 시간의 경과에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. MMA의 PMMA로의 전화율은 85~89%의 범위로 나타났다

4.2. 단량체농도의 영향

Fig. 3은 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μ J/cm²), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정한 조건으로

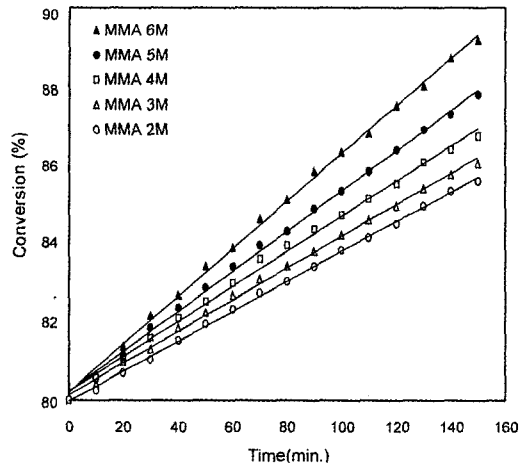


Fig. 3. Variation of PMMA content with the various MMA mole concentration and irradiation time(light intensity=6000 μ J/cm², T=30°C, Initiator concentration=0.05M H₂O₂)

고정시키고 MMA 단량체의 농도를 2.0~6.0mole까지 변화시켜 얻은 각각의 전화율을 시간에 따른 변화량으로 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 단량체의 농도가 증가할수록 반응속도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 PMMA로의 전화율은 85~89%의 범위로 나타났다.

4.3. 광조사에너지 세기의 영향

Fig. 4는 반응온도(30°C), MMA의 농도(2.0mole), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정한 조건으로 고정하고 광조사에너지를 5000에서 9000 μJ/cm²로 변화시켜 얻은 결과로서 각각의 전화율을 시간에 대한 변화량으로 나타낸 것이다.

그림에서 나타난 바에 의하면 개시제의 농도나 단량체의 농도변화의 경우에는 다르게 광조사의 초기에 빠른 전화율을 나타내었다. 광조사에너지가 증가할수록 반응속도는 증가하는 경향을 나타내었고, PMMA로의 전화율은 다른 경우와는 비슷하게 85~90%의 범위를 나타냈다.

4.4. 반응온도의 영향

Fig. 5는 광조사에너지(6000 μJ/cm²), MMA의 농도(2.0mole), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정한 조건으로 고정시키고 반응온도를 30~50°C로 변화시켜 얻은 결과로서 각각의 전화율을 시간에 대한 변화량으로 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 반응온도가 증가할수록 반응속도는 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며, PMMA로의 전화율은

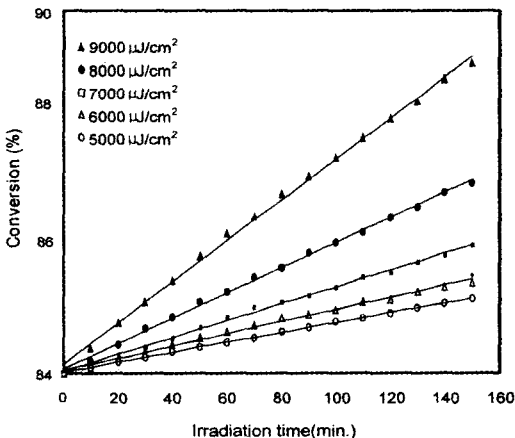


Fig. 4. Variation of PMMA content with the various light intensity and irradiation time(MMA concentration=2.0M, T=30°C, Initiator concentration=0.05M H₂O₂)

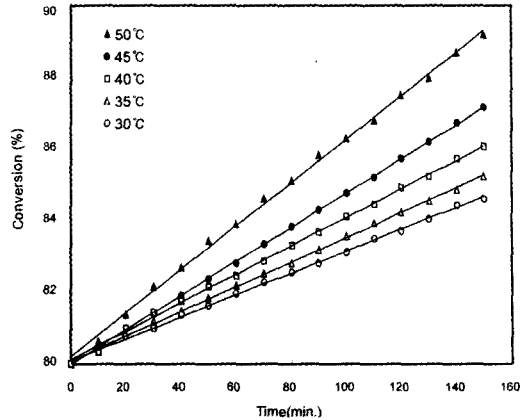


Fig. 5. Variation of PMMA content with the various reaction time and irradiation time(light intensity=6000 μJ/cm², MMA concentration=2.0M, Initiator concentration=0.05M H₂O₂)

84~90%의 범위이다.

4.5 종합반응속도 모델식

Fig. 6은 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μJ/cm²), MMA의 농도(2.0mole)를 일정하게 고정시킨 조건에서 개시제의 농도별로 종합속도를 구하여 나타낸 것으로 기울기는 0.41이다. Fig. 7은 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μJ/cm²), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정하게 고정시킨 조건에서 단량체의 농도별로 종합속도를 구하여 나타낸 것으로 기울기는 0.62이다. Fig. 8은 반응온도(30°C), MMA의 농도(2.0 mole), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정하게 고정시킨 조건에서 광조사에너지별로 종합속도를 구하여 나타낸 것으로 기울기는 2.45이다. 이것은 최

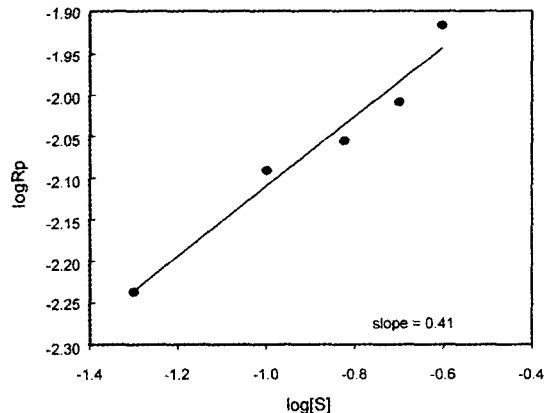


Fig. 6. Relationship between logRp and log[S](light intensity=6000 μJ/cm², T=30°C, MMA concentration=2M)

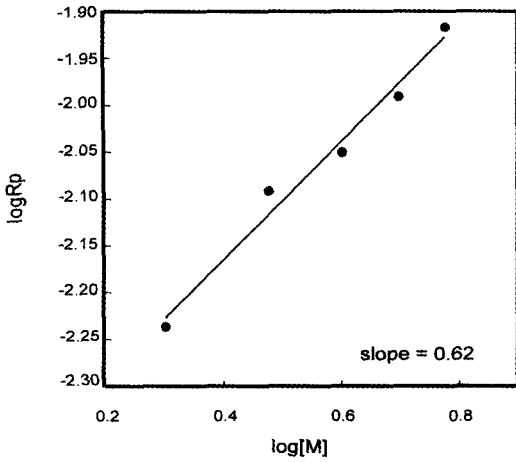


Fig. 7. Relationship between logRp and log[M](light intensity=6000 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, $T=30^\circ\text{C}$, Initiator concentration=0.05M H_2O_2)

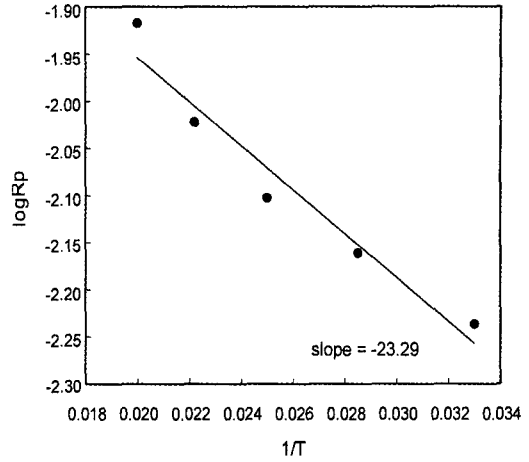


Fig. 9. Plot of log Rp vs. $1/T$ for photopolymerization of MMA

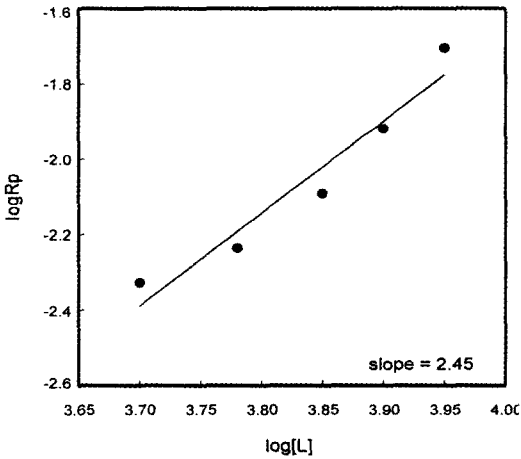


Fig. 8. Relationship between logRp and log[L](MMA concentration=2M, $T=30^\circ\text{C}$, Initiator concentration=0.05M H_2O_2)

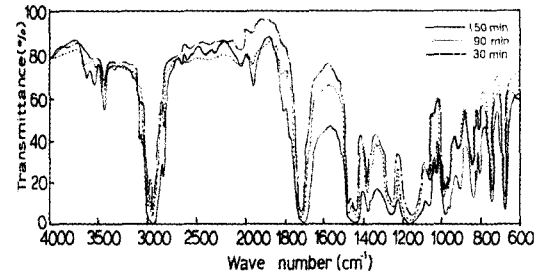


Fig. 10. Infrared spectra of photopolymerization of PMMA film

중적인 중합반응속도 모델식(17)에서 각각의 항에 대한 반응차수를 나타내는 것으로서 광조사에너지에 대해서는 2.45차로 가장 지배적인 항임을 알 수 있다. 그리고 Fig. 9는 중합속도와 반응온도와의 Arrhenius도해로부터 중합의 활성화에너지 53.64cal/mol을 얻었다. 따라서 MMA에 대한 중합속도 모델식(17)은 다음과 같이 활성화에너지에 대한 항을 포함하는 식으로 나타낼 수 있고, 활성화에너지는 식(15)의 E에 해당된다.

$$R = k_p [S]^{0.41} [M]^{0.62} [L]^{2.45} \exp(53.64/RT) \quad (17)$$

Fig. 10은 MMA 단량체의 단일 광중합에서 30분,

90분, 150분의 간격으로 중합액을 채취하여 20분 간격으로 5시간동안 메탄올에 침전, 여과, 건조시켜 얻어진 중합체의 IR spectrum을 측정된 결과이다. Methyl기의 CH신축 진동에 의한 흡수(2960cm^{-1}), carbonyl의 강한 신축진동흡수(1750cm^{-1}), ester의 alkyl기의 신축진동($1450\sim 1350\text{cm}^{-1}$) 및 methylene의 좌우 흔들(rocking)에 의한 흡수(720cm^{-1})가 변화하지 않는 점으로 보아 측쇄가 아닌 주쇄에서의 중합이 이루어지고 있음이 추정된다.

4.6. 열중량분석

PMMA시료의 가열속도를 $1\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 변화시켜 얻어진 Friedman법에 의한 열중량 감소곡선은 Fig. 11에 나타내었다. 그리고 식(15)의 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 얻어진 전화율별 활성화에너지를 Table 3에 나타내었으며 그 평균값으로 45.4Kcal/mol을 얻었다. 이 값은 단량체의 광중합시에 얻어진 활성화에너지 53.64Kcal/mol보다 다소 적은 값으로서 분해가 이루어졌음을 의미한다.

Table 3. Dependence of activation energy upon fractional weight loss of PMMA according to the Friedman's calculations

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.01	59.0	0.956
0.02	62.3	0.971
0.03	50.4	0.940
0.04	57.1	0.951
0.08	33.6	0.943
0.10	31.3	0.987
0.15	26.9	0.988
0.20	24.8	0.984
0.25	27.2	0.985
0.40	46.7	0.957
0.50	49.2	0.998
0.60	48.1	0.998
0.70	49.2	0.995
0.80	50.6	0.995
0.90	55.0	0.996
0.95	55.6	0.993
Average	45.4	

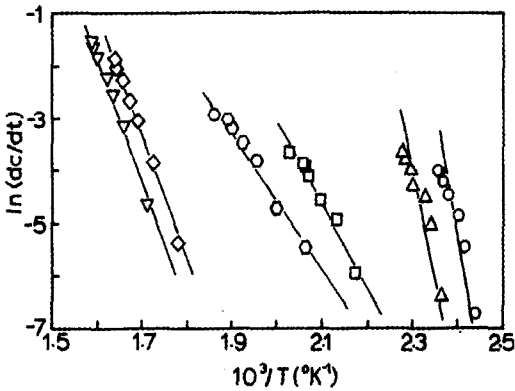


Fig. 11. Friedman plots of the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA 0.02-○, 0.04-△, 0.1-□, 0.2-◇, 0.5-○, 0.7-

5. 결론

개시제의 농도 0.05~0.25mol, 반응온도 30~50°C, 단량체의 조성 2.0~6.0mole, 광조사에너지의 세기 5000~9000 μJ/cm² 조건에서 실시한 MMA에 대한 광중합반응으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 개시제의 농도, 단량체의 농도, 광조사에너지의 세기변화에 따라 전환율은 대체로 84~90% 범위이며, 이 1중 반응온도의 세기변화에 따른 전환율이 가장 높게 나왔다.

2) 반응속도는 광조사에너지의 세기변화에 의한 감도가 빠르고, 중합반응초기에 거의 완결됨을 알 수 있었다.

3) MMA 단량체에 대한 광중합의 활성화에너지는 53.64 Kcal/mol로 나타났고, 광중합반응의 속도도 텔식은 다음과 같았다.

$$R = k_p [S]^{0.41} [M]^{0.62} [L]^{2.45} \exp(53.64/RT)$$

4) 중합체인 PMMA의 Friedman법에 의한 열분해시의 활성화에너지는 45.4Kcal/mol인 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 田中 誠, 角岡 正弘, 高分子 加工, Vol. 32, No. 12, 5, 1983.
- 2) 한동근, 임승순, *Polymer(korea)*, Vol. 8, No. 5, 307, 1984.
- 3) Fukuo T., Kaoru I., *Polym. J.*, Vol. 20, No. 7, 565, 1988.
- 4) K. Sahul, L. V. Natarajan, *Polm. Letters Ed.*, Vol. 15, 605, 1977.
- 5) Kubota, J. of *Appl. Polym. Sci.*, Vol. 11, 2879, 1970.
- 6) E. Ikata, Y. Takeahi, 高分子論文集, Vol. 45, No. 4, 357, 1988.
- 7) 채규호, 박광명, *Polymer(korea)* Vol. 13, No. 3, 261, 1989.
- 8) S. Nagaoka, M. Shiota, 高分子論文集, Vol. 38, No. 9, 571, 1981.
- 9) S. Lenka, P. L. Nayak, *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Vol. 21, 1871, 1983.
- 10) B. Capek, Hrdlovic, *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Vol. 13, 2671, 1975.
- 11) D. Iscda, A. Towata, *The Chem. Soci. of Japan*, No. 4, 297, 1997.
- 12) P. Dufour, R. E. Knight, Alice Pincus, G. G. Skelhorne, T. Tanihata., "Chemistry & Technology of U. V. & E. B. Formulation For coating, Inks & Paints", Vol. 1, 169, 1991.
- 13) 吉田安雄, U.V, E.B 硬化技術, 株式會社 綜合技術 센터出版事業部, 178, 昭和 57.
- 14) J. F. Rabek, "Mechanism of photophysical process and photochemical reaction in polymer", John Wiley and Sons, 1987.
- 15) Joseph C. Salamone, "polymeric materials encyclopedia", CRC press, Inc, 1996.
- 16) Mark, Bilales, Overberger, Merges "Encyclopedia of polymer science and engineering", John Wiley and Sons, 1985.
- 17) Hidefumi, H., Kazuhiko T., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1, 541, 1980.

- 18) Premamoy G., Pranab K., Sengupta, J. of Polym. Sci., Vol. 17, 2119, 1979.
- 19) Turro, N. J. Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin/cummings Publishing Co., Inc: Menlo Park, CA, 530, 1978.
- 20) Turro, N. J. Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin/cummings Publishing Co., Inc: Menlo Park, CA, 368, 1978.
- 21) H. Hirai, K. Takeuchi, J. of polym. Sci., polym. chem. Ed., Vol. 23, 901, 1985.
- 22) U. S. Nan. and S. R. Palit. J. polym. Sci., 17, 65 1955.
- 23) S. D. Seul and C. S. Ha, J. Polym. Vol. 15, No 6, pp. 715~724, 1991.
- 24) M. E. Brown, "Introduction to Thermal Amalysis" Chapman and Hall London, N.Y., 1988.