

폴리아크릴로니트릴에 관한 연구(第2報)*

폴리아크릴로니트릴의 熱分解에 關하여

國立工業研究所

盧 奎 三

(1967. 7. 29 受理)

Studies on Polyacrylonitrile (2)
Thermal Degradation of Polyacrylonitrile

by

ICK SAM NOH

National Industrial Research Institute

(Received July 29, 1967)

Abstract

Structural changes attending polyacrylonitrile(PAN) upon heating and treating with nucleophilic reagents have been studied for some time and a few authors have studied on the thermal degradation, particularly on the characterization of degradation products in PAN. It is the purpose of this paper to report the kinetic study on the thermal degradation above 250°C and make some suggestions as to the degradation process and mechanism in PAN. The degradation process in PAN is considered that three reactions are combined in two steps. Random chain scission accompanying the naphthylidene-type ring formation is the first step and the degradation of naphthylidene-type ring occurred as the next step. The reactions in the first step are competitive so that the maximum weight loss on pyrolysis of PAN, under such a condition that the degradation of naphthylidene-type ring is negligible, is depended on the relative reaction rate of these two competitive reactions.

緒 論

Polyacrylonitrile (PAN)을 加熱하거나 또는 Nucleophilic Reagent로 處理할 때 着色 또는 不溶化되는 原因이 Naphthylidene-Type Ring 形成에 基因한다는 것은 前報⁽¹⁾에서 言及한 바 있고, 이와 같은 構造變化의 反應을 動力學的 및 統計學的으로 取扱하여 지금까지 알려지지 않았던 새로운 事實들을 報告한 바 있다.

그러나 이와 같은 構造變化의 限界를 넘어 좀 더 高溫으로 加熱할 때의 Thermal Degradation에 對한 研究는 그리 많지 않다. 이들은 대개가 Degradation Product 分析에 僞重하고 있으며, Degradation Mechanism 및 Kinetics에 對해서는 깊이 다루지 않았다^{(2)~(15)}. 처음 PAN에 對해 熱分解를 해본 것은 Kern等⁽²⁾으로써 溜出物이 생김과 同時에 炭化殘渣가 남는다고 하였고 그後 Houtz⁽³⁾는 400°C에서 微量의 甲烷化水素 發生을 報告하고 있으나 Nagao等⁽⁴⁾은 200~350°C 사이에서 多量の HCN이 發生함을 밝힌 바 있다. 그後 Burlant等⁽⁵⁾은 320°C까지 加熱할 때의 發生가스는 HCN과

* 本誌, 10, 25 (1966) Kinetics and Statistics of Structural Changes in Polyacrylonitrile을 本研究 第1報로 함.

NH₃ 이고,溜出物은 Nitrile, Amine, 不飽和基를 가진 化合物들이라고 하였으나 Madorsky 等⁽⁶⁾은 NH₃ 는 檢出되지 않는다고 하였고, HCN, Acrylonitrile, Vinylacetonitrile, Pyrrole, Acetonitrile, Butyronitrile, Propionitrile 等を 檢出하였다. 어느 경우에 있어서나 熱分解殘渣는 相當히 높은 溫度까지 安定한 物質이 生成되었으며, 이는 耐熱性纖維와 關聯되는 것으로써 그 構造는 Fused Ring Type의 化合物로 알려져 있다.

또 PAN은 Dynamic Thermal Gravity Analysis에서 溫度를 徐徐히 올릴 때 250~260°C附近에서 急激한 重量減少가 있다는 것이 알려져 있으며^{(6),(7)} Differential Thermal Analysis (DTA)에 의해서도 250~270°C附近에서 發熱反應이 있다는 것이 報告되고 있다⁽⁹⁾⁻⁽¹⁰⁾.

本 研究는 PAN의 260°C前後에서의 Thermal Degradation을 動力學的으로 取扱하였고, 熱分解過程의 새로운 機構를 提議하고 있다.

實驗 方法

(1) 原 料

Monomer: J. T. Baker Chem. Co. 製 Acrylonitrile을 20% 水酸化나트륨水溶液으로 2回 洗滌한 후 蒸溜水로 數回 洗滌하고 無水鹽化칼슘으로 乾燥하고 난 다음 水素化칼슘을 넣어 微量의 水分을 分解시킨 것을 減壓下에 蒸溜하여 使用하였다.

Initiator: Borden Chem. Co., Monomer-Polymer Lab. 製 Azobisisobutyronitrile을 Ethanol로 2回 再結晶시킨 것을 眞空下에 乾燥시키고 冷藏庫에 貯藏하고 使用하였다. Anionic Catalyst인 Butyl Lithium은 Eastman 製 Di-n-Butyl Mercury와 Li金屬을 Vacuum Line內에서 反應시켜 製造해서 使用하였다⁽¹⁶⁾.

(2) 重合體의 製造

Radical 重合 PAN은 本 研究 第1報에서의 같은 方法으로 Azobisisobutyronitrile을 촉매로 하여 重合하였다. 再沈澱方法에 依한 精製는 行하지 않았고 Methanol로 充分히 洗滌한 後 眞空乾燥하여 使用하였으며, Anionic 重合 PAN은 Toluene을 溶媒로 하고 -78°C에서 重合시킨 後 Dimethyl formamide-Methanol系에서 2回 再沈澱시켜 精製하였다. 分子量測定은 Cannon-Ubbelohde Dilution Viscometer를 使用하여 Dimethyl formamide溶媒로 30°C에서 測定하였고 數平均分子量은 다음 式에 依해서 計算하였다.

$$[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} M_n^{0.75} \quad (17)$$

여기서 만든 重合體의 分子量은 各已 Table 1과 같다.

Table 1.

Polymers	Catalyst	Number Average Molecular Weight
PAN-1	Radical	5.96×10^5
PAN-2	Radical	1.08×10^6
PAN-3	Anionic	3.6×10^5

(3) PAN의 熱分解

使用한 熱分解裝置는 從來 Madorsky 等⁽⁶⁾이 使用한 것과 同一한 Tungsten Spring Balance⁽⁶⁾로서 Fig. 1에 나타냈다. 試料를 白金 Crucible(dia. 7mm x ht. 6mm)에 6~7mg 精秤해 넣고 2~3 μHg의 眞空下, 一定溫度에서 時間에 따른 重量減少를 觀察하였다. 이 Spring Balance에서의 測定誤差範圍는 約 8μg이고 Furnace는 미리 一定溫度로 加熱해 놓은 後에 Furnace를 上方向으로 移動시켜 Spring Balance가 그 속으로 들어가게 되어 있으며, 試料部分의 溫度가 所定溫度까지 到達되는 時間은 數次의 豫備實驗 結果 15分으로 定하고 15分後부터를 加熱時間으로 하였다. 이 Furnace 溫度의 誤差範圍는 ±0.2°C以內이고 溫度測定은 試料 Crucible 바로 밑에 裝置한 Thermocouple을 通해 Galvanometer로 읽게 되어 있다.

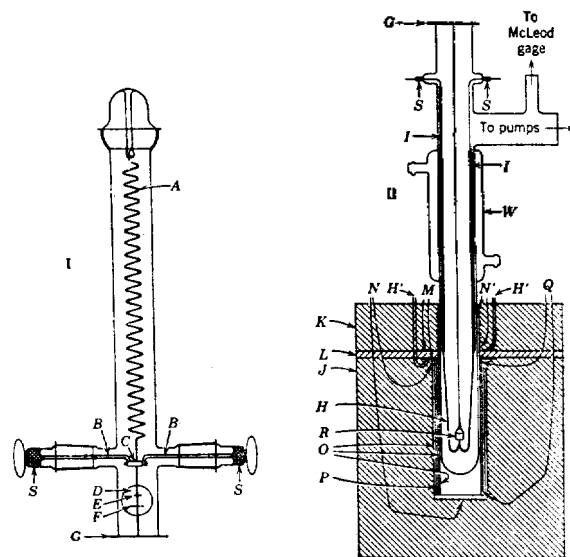


Figure 1. Thermal degradation apparatus (Spring balance)

A: Helical spring made from B: Brass friction clasps padded with rubber sleeves, C: 3-mil tungsten wire, 23 turns, 1.1 cm in diameter.

에서 k_3B 項을 無視하고 $\frac{dB}{dt} = k_1A$ 로 해 놓고 (1),

(2), (3)式을 Laplace Transformation 으로 풀어 보면

(1)式에서

$$s\bar{A} - 1 = -(k_1 + k_2)\bar{A}$$

$$\bar{A} = \frac{1}{s + k_1 + k_2}$$

$$\therefore A = e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (5)$$

(여기서 $A_0 = 1, B_0 = 0, C_0 = 0$ 으로 한다.)

(2)式에서

$$s\bar{B} = k_1\bar{A}$$

$$\bar{B} = \frac{k_1}{s(s + k_1 + k_2)} = \frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{s + k_1 + k_2}$$

$$= \frac{(\alpha + \beta)s + \alpha(k_1 + k_2)}{s(s + k_1 + k_2)}$$

$$\alpha + \beta = 0 \quad k_1 = \alpha(k_1 + k_2)$$

$$\therefore \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \beta = -\frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

따라서

$$\bar{B} = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right)\left(\frac{1}{s}\right) - \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right)\left(\frac{1}{s + k_1 + k_2}\right)$$

$$\therefore B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (6)$$

(3)式에서도 (2)式의 경우와 同樣으로 해서

$$s\bar{C} = k_2\bar{A}$$

$$\bar{C} = \frac{k_2}{s(s + k_1 + k_2)} = \frac{\alpha'}{s} + \frac{\beta'}{s + k_1 + k_2}$$

$$= \frac{(\alpha' + \beta')s + \alpha'(k_1 + k_2)}{s(s + k_1 + k_2)}$$

$$\alpha' + \beta' = 0 \quad k_2 = \alpha'(k_1 + k_2)$$

$$\therefore \alpha' = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad \beta' = -\frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

따라서

$$\bar{C} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \left(\frac{1}{s}\right) - \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2}\right) \left(\frac{1}{s + k_1 + k_2}\right)$$

$$\therefore C = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (7)$$

(7)式에서

C 는 Volatile Matter 即 重量이 減少되는 部分이므로 Time=0 때 $C_0 = 0$

重量減少가 일어나지 않는 點(CWL Curve 에서의 Asymptotic Limit)에서의 C 를 C_{∞} 로 한다

$$C_{\infty} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

$$\therefore C = C_{\infty} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$\frac{C}{C_{\infty}} = 1 - e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$1 - \frac{C}{C_{\infty}} = e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_{\infty}}\right) = -(k_1 + k_2)t \quad (8)$$

따라서 $\ln\left(1 - \frac{C}{C_{\infty}}\right)$ 對 時間의 Plot 에서 直線이 된다면 一次反應으로 取扱할 수가 있고, 이 直線의 Slope 은 Degradation 의 Apparent Rate Constant, $k^* = (k_1 + k_2)$ 가 될 것이다.

PAN의 여러 溫度에서의 CWL 을 時間에 對해 Plot 한 것이 Fig. 2 이다. 豫備實驗 結果 250°C 以下の 溫度 例를 들면 240°C 에서는 4 時間 內에서 重量減少가 나타나지 않았으므로 250°C 以上을 取하였다. 또 分子量에 따른 差異 및 重合축에 따른 差異를 檢討하기 爲해 PAN-2, PAN-3 에 對해 實驗한 結果는 모두 PAN-1 과 結果가 同一하였으므로 以下 全部 PAN-1 을 試料로 해서 實驗을 行하였다. PAN 을 260°C 에서 4 時間 熱處理한 Sample 을 260°C 以上の 溫度에서 加熱分解시킬 때의 CWL 曲線이 Fig. 3 인데 여기서는 Fig. 2 에서 볼 수 있는 Asymptotic Limit 를 볼 수 없고 繼續的인 重量減少가 나타난다.

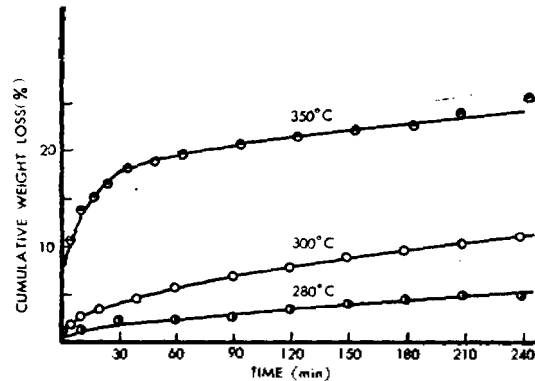


Figure 3. Cumulative weight loss curves for PAN-1 thermally-treated at 260°C for 4 hours.

따라서 260°C 附近에서의 急激한 重量減少는 Homogeneous Phase 에서의 單一 Mechanism 으로 되는 Degradation 이 아니고 前述한 바와 같이 Naphthylidene-Ring 의 形成과 함께 Ring 을 미처 이루지 못한 部分에서의 主鎖切斷에 依한 Degradation 이라고 생각할 수가 있다. 따라서 그 動力學的인 取扱에 있어서도 從來 Madorsky⁹⁾ 등이 試圖한 바와 같이 單一 Mechanism 으로 取扱해서는 안 될 것이다.

여기서는 250°C, 255°C, 260°C 에서의 Degradation 을 앞의 (8)式에 따라 $\ln(1 - C/C_{\infty})$ 를 時間 t 에 對해 Plot 해 보았다. 初期 Degradation 에서 分明히 一次反應으로 進行된다는 것을 알 수가 있다(Fig. 4). 여기

서 얻어진 Apparent First-Order Rate Constant를 종합하면 Table 2와 같으며 Arrhenius Plot(Fig. 5)에서 活性化熱은 88.5 kcal/mole 이 되고 Rate Constant Equation

은 다음과 같이 된다.

$$k^* = 6.5 \times 10^{12} e^{-88.500/RT} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

이와 같이 큰 活性化熱은 어떤 單一 Mechanism의 Solid State Reaction에 볼 수 없는 것이며(20) 前述한 바와 같이 Degradation 反應과 Ring Formation 反應이 同時에 일어나는 것으로 解析해야만 說明할 수가 있다.

Table 2.

Temperature(°C)	Rate Constant(min ⁻¹)
260	1.52 × 10 ⁻²
255	6.75 × 10 ⁻³
250	3.04 × 10 ⁻³

前述한 바와 같이 여기서 計算한 Apparent Rate Constant, k^* 는 PAN에서 Naphthylidene Ring으로 되는 速度恒數 k_1 과 低分子斷片으로 Degradation되는 速度恒數 k_2 를 合한 것이 되어야 할 것이다. 그러나 前報에서 測定한 Ring 形成의 速度恒數 k_1 은 分明히 k^* 보다도 크다. 卽 $k^* = (k_1 + k_2)$ 임으로 $k^* - k_1 = k_2$ 가 되어야 하나 $k^* < k_1$ 이므로 k_2 는 負의 값이 나오게 된다. 여기에 對해서는 다음과 같이 說明할 수가 있을 것이다. 卽 PAN에서 Naphthylidene Ring이 形成될 때는 우선 Initiation Ring을 形成하고 結晶의 成長 때와 마찬가지로 이것을 Propagation의 核으로 하여 Naphthylidene Ring이 形成되는 것이며 이것이 一次反應으로 進行되는 것이므로 主鎖骨格 全體를 通過 Initiation Ring이 생길 수 있는 確率은 同一하다. 卽 主鎖骨格 任意의 個所에서 Initiation Ring이 形成되고 여기서 Ring 形成의 Propagation이 進行되는 것이다. 또 Initiation Ring이 形成될려면 主鎖骨格에서 連續되는 構造單位가 세 個 있어야 하고 前報에서 計算한 Naphthylidene Ring의 Sequence Length는 平均 5 個의 構造單位로 이루어진다. 一方 重合體의 Degradation에 있어서는 Methyl methacrylate와 같이 熱分解時 Monomer Yield가 큰 重合體의 경우는 主鎖 한쪽에서부터 차례로 Monomer가 떨어져 나가는 Unzipping Reaction이지만 PAN의 경우는 主鎖의 任意의 個所에서 切斷되는 Random Degradation이다(21). 그러므로 PAN의 主鎖가 Random Degradation을 할 때는 同時에 일어나는 Ring 形成이 잘 일어날 수 없을 정도로 Sequence Length가 짧은 分子斷片으로의 Degradation도 생각할 수 있는 것이므로 Ring 形成反應은 當然히 Degradation의 影響을 받아 反應速度가 變化할 것이라고 생각할 수가 있다. 故로 Degradation이 일어나지 않는 溫度에서 測定한 Ring 形成의 Rate Constant는 Degradation을 同伴하는 Ring 形成의 Rate Constant보다 더 클 것이며, 이것을 여기에 適用할 수가 없게 된

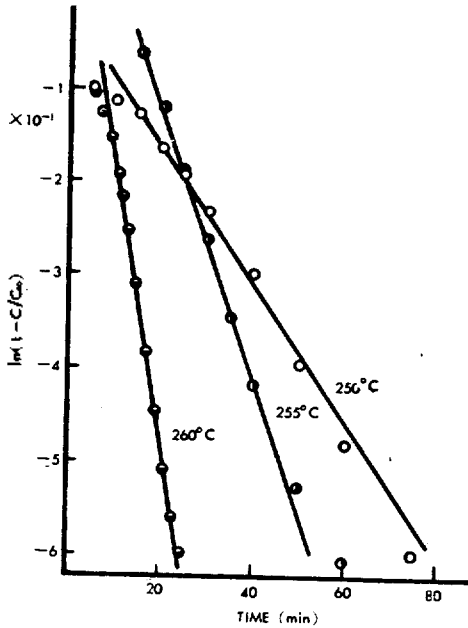


Figure 4. The first-order rate curves for the degradation in PAN-1

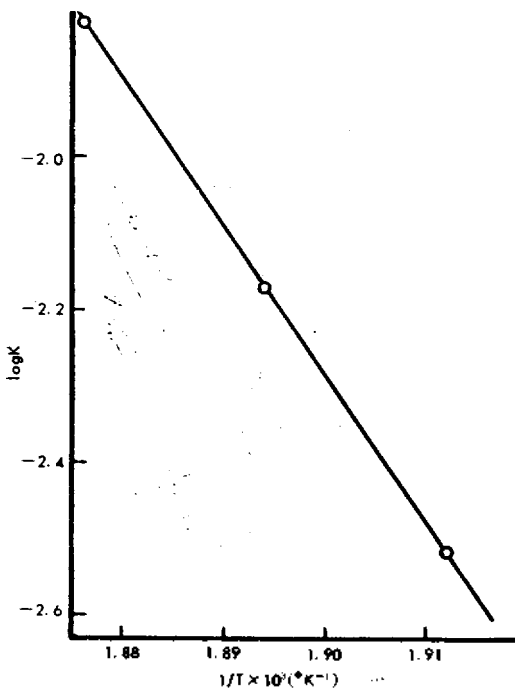


Figure 5. Arrhenius plot

다. k^* 가 k_1 보다 적어지는 理由가 여기에 있다고 본다. 따라서 k_1 및 k_2 의 絶對値는 알 수 없게 된다. 그러나 約 300°C 以下の 溫度에서 $k_1 > k_2$ 일 것이라는 것은 Fig. 2에서도 알 수 있다. 卽 Ring 形成反應과 Chain Degradation 反應은 서로가 Competitive Reaction 으로서 k_2 에 비해 k_1 이 크면 劣수록 CWL Curve의 Asymptotic Limit 에서의 Weight Loss가 적어진다. 다시 말하면 重量減少가 적게 일어난 後 熱에 安定한 構造를 만들게 된다. 그리고 大略 300°C 附近이 $k_1 = k_2$ 가 되는 點이라는 것도 Fig. 2에서 쉽게 알 수가 있다. 260°C 에서 $k_1 > k_2$ 라는 것은 다음과 같은 實驗에서도 確認되었다. 260°C 에서 一定量 Degradation 시킨 後 前報에서와 같은 方法으로 Nitrile 含量을 定量的 結果를 Table 3에 綜合한다. 여기서 보면 重量減少가 4.71% 일어났을 때 이미 Nitrile은 約半이 消費된다는 것이다.

Table 3.

Sample No.	Weight Decreased (%)	Nitrile Content (%)
1	0	100
2	4.71	46.4
3	9.9	17.5
4	20	0

Naphthylidene-Type Ring이 다시 Degradation 되는 反應은 PAN을 260°C 에서 4時間 熱處理한 Sample을 Naphthylidene Ring만 남아 있다고 假定하고 取扱하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 여기서는 Asymptotic Limit가 없으므로 (4)式 $\frac{dD}{dt} = k_2 B$ 에서

$$dD/dt = k_2(1-D) \quad \therefore \ln(1-D) = -k_2 t \text{ 이다.}$$

Fig. 6은 $\ln(1-D)$ 를 時間 t 에 對해 Plot한 것으로서 一次反應에 잘 適用됨을 볼 수 있고 여기에서 求한 Ring Degradation의 First Order Rate Constant는 다음

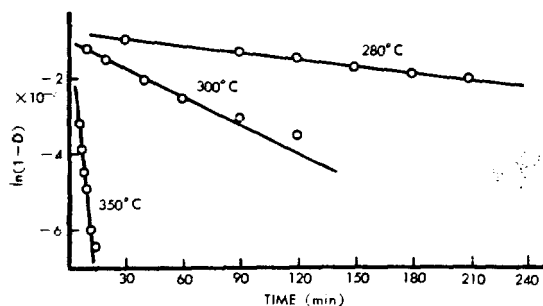


Figure 6. The first-order rate curves for the degradation in PAN-1 thermally treated at 260°C for 4hrs.

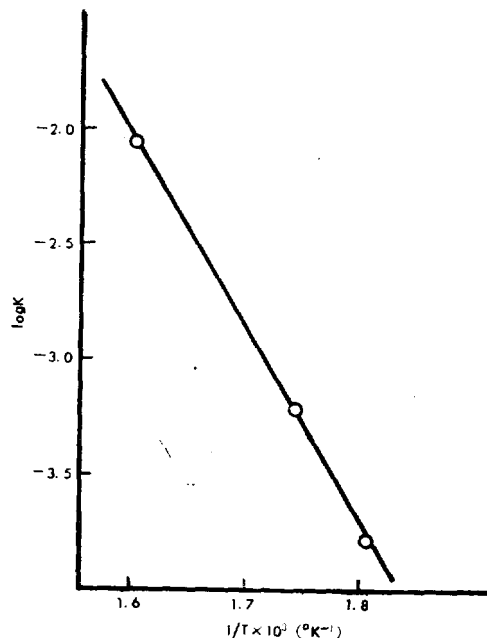


Figure 7. Arrhenius plot

Table 4에 나타냈고 Arrhenius Plot(Fig. 7)에서 40 kcal/mole의 活性化熱을 얻었다. Rate Constant Equation은 다음과 같다.

$$k_2 = 2.06 \times 10^{-10} e^{40,000/RT} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

Table 4.

Temperature($^\circ\text{C}$)	Rate Constant(min^{-1})
280	1.61×10^{-4}
300	6.1×10^{-4}
350	8.85×10^{-3}

總 括

Polyacrylonitrile의 熱分解時 260°C 附近에서 急激히 一定量의 重量減少가 일어나고 곧 安定化되는 것은 主 繼切斷이 일어나는 Random Degradation과 Naphthylidene-Type Ring Formation이 同時에 일어나기 때문이며, 이 두 反應은 서로 競爭的인 反應이다. 卽 前者에 비해 後者の 反應이 매우 빠를 때에는 重量減少는 일어나지 않으며 두 反應의 相對的인 速度比에 따라 一定量의 重量減少가 일어난 後에는 熱에 安定한 構造인 環만이 남게 되는 것이다. 이와 같은 反應과 또 260°C 에서 一定時間 熱處理하여 Naphthylidene Ring만 남아 있다고 생각되는 Sample의 Degradation 反應 등을 動力學的으로 考察하여 Degradation의 Apparent

Rate Constant 및 Activation Energy 등을求했다.

끝으로 본 연구를遂行함에 있어 實驗의 便宜를 提供해 주신 National Bureau of Standards의 Dr. Leo A. Wall, Anion重合에 協力を 해주신 Dr. L. Fetters, 結果檢討에 對해 같이 議論을 하여 주신 原子力廳長 成佐慶博士, 金屬·燃料綜合研究所長 姜雄基博士, Wisconsin 大學의 翁焱博士 等에게 深深한 謝意를 表하는 바입니다.

References

- (1) 盧益三; 大韓化誌, **10**, 25 (1965)
- (2) W. Kern, H. Fernow; *Rubber Chem. & Tech.*, **17**, 356 (1944)
- (3) R. Houtz; *Textile Res. J.*, **20**, 786 (1950)
- (4) H. Nagao, M. Uchida, T. Yamaguchi; *Kogyogakakuzasshi* (Japan), **59**, 698 (1958)
- (5) W. Burlant, J. Parsons; *J. Polymer Sci.*, **22**, 249 (1956)
- (6) S. Straus, S. Madorsky; *J. Res. NBS*, **61**, No. 2, 77 (1959)
- (7) 成佐慶, 盧益三, 李東宙; 大韓化學會 第14回年會發表 1964年 10月
- (8) J. Kennedy, C. Fowtana; *J. Polymer Sci.*, **39**, 501 (1959)
- (9) R. Schwenker, Jr., L. Beck, Jr.; *Textile Res. J.*, **30**, 625 (1960)
- (10) E. Thompson; *J. Polymer Sci.*, **4B**, 361 (1966)
- (11) E. LaCombe; *ibid*, **24**, 152 (1957)
- (12) J. Schurz; *ibid*, **28**, 438 (1958)
- (13) N. Grassie, J. Hay, J. McNeill; *ibid*, **31**, 205 (1958)
- (14) N. Grassie; *ibid*, **48**, 79 (1960)
- (15) S. Madorsky, S. Straus; *J. Res. NBS*, **63A**, 261 (1959)
- (16) L. Fetters; *J. Res. NBS*, **70A**, No. 5, 421 (1966)
- (17) R. Onyon; *J. Polymer Sci.*, **22**, 13 (1956)
- (18) S. Madorsky; *J. Polymer Sci.*, **9**, 491 (1953)
- (19) 成佐慶; 大韓化誌, **7**, 96 (1963)
- (20) R. E. Florin, M. Parker, L. Wall; *J. Res. NBS*, **70A**, 115 (1966)
- (21) L. Wall, J. Flynn; *Rubber Chem. & Tech.*, **35**, 1157 (1962)