Journal of the Korea Instiute of Rubber Industry
Vol. 23, No. 2, 1988
Printed in Republic of Korea

Polymethyl Methacrylate Blend의 열화에 따른 분해기구 해석에 관한 연구

김동건 · 문명호* · 설수덕 · 손진언

동아대학교 화학공학과 *부산세관 분석실

(1988年 5月 20日 接受)

The Thermal Degradation Mechanism of Polymethyl Methacrylate Blend

Dong-Keun Kim, Myeong-Ho Moon*, Soo-Duk Seul and Jin-Eon Sohn

Department of Chemical Engineering, Dong-A University.
**Busan Customs, Analysis Laboratory.*

(Recived May, 20, 1988)

ABSTRACT

The thermal degradation of polymethyl methacrylate(PMMA) blend namely polymethyl methacrylate-polycarbonate(PMMA-PC) blend and polymethyl methacrylate -polystyrene(PMMA-PS) blend were carried out by isothermal method under air at several heating temperature from 220 to 270℃.

Molecular weight changes during the thermal decomposition were monitored by means of the viscosity average molecular weight($\bar{M}v$). The viscosity average molecular weight was determined by Gel Permeation Chromatography(GPC).

The dominant process in the degradation of PMMA-PC and PMMA-PS blend were main chain scission randomly due to weak links that may be distributed along the polymer backbone and the initial rate which the bonds are broken is not sustained.

The infra-red spectra of degraded PMMA-PS blend show that the presence of aromatic ketone band at 1685cm^{-1}. However, the infra-red spectra of degraded PMMA-PC blend show that the presence of hydroperoxide band at 3450cm^{-1}. Thus indicating that the weak links are attacked by oxygen from the air and produce hydroperoxide or ketone.

The activation energies of PMMA-PC blend and PMMA-PS blend were 18.2 and 17.9 Kcal mol, respectively.

1. 서 론

폴리머의 열분해기구(degradation mechanism)에는 3가지 기본적인 형태가 있다[1]. 즉 반성장반응(depropagation), 측쇄절단반응(side chain scission) 및 불규칙 연쇄절단반응(random chain scis-

sion)이다.

특히 폴리머 주쇄의 분해과정은 두가지 형태로 대별된다[2]. 첫째는 불규칙적인 분해(random degradation)로 이는 연쇄의 절단이 주쇄에 분포된 약한 결합에서 비롯되며 단량체 단위에 비하여 큰 단편이 형성된다. 두번째 형은 연쇄해중합(chain depolymerization)으로서 사슬의 말단으로부터 점차 단량체 단위가 탈리되는 과정이다. 이 두가지 형태는 각각 단독 또는 복합적으로 이루어질 수 있다.

한편 이들 분해반응에서 어떠한 형태로든지 그것의 분자량을 측정하면 분해형식을 쉽게 찾을 수 있다. 즉 분해반응이 불규칙적이라면 폴리머의 분자량은 급격히 감소하는 반면에 연쇄중합의 경우에서는 사슬 말단에서 탈리를 일으켜 폴리머는 차차 단량체 단위가 되어 전체의 분자량은 그다지 변화가 없이 진행되기 때문이다.

일반적으로 분해반응을 구명하는데는 고분자의 점도저하를 추적하는 점도법과 시간변화에 따른 중량감소를 이용한 열분석법 및 생성물인 저분자 화합물을 검색하는 gas chromatography 법이 알려져 있다.

Gupta 등[3~4]은 polystyrene의 열분해에 관한 연구에서 점도평균 분자량 변화를 이용하여 분해과정을 연구하였다. 이 방법은 고분자의 종류 및 점도측정에 사용된 용제의 종류에 따라 계수의 값이 달라지므로 이들 계수값을 실험에 의하여 따로 결정해야 하는 어려움이 있다.

그러나 gel permeation chromatograph(GPC)를 이용하면 보다 간편하고 정확하게 분자량을 결정할 수가 있다. Clark[5]와 Barlow[6]는 아크릴계 폴리머의 분해반응이 주로 초기단계에서는 불규칙적인 주쇄분해에 의하여 복합적으로 단량체 단위로 분해된다고 보고 하였다.

Razga[7]는 150~500℃의 온도범위에서 poly methyl methacrylate의 열분해는 거의 90~95%의 단량체가 생성된다고 하였다. 그러나 polystyrene의 경우에는 약 40%의 수득율로 단량체가 얻어 졌으며, 또한 Subicowski[8]의 보고에 의하면 polycarbonate는 310℃ 전후에서 중량감소율이 산소기류중에서 0.019%, 질소기류중에서 0.0023%임을 밝히고, 또한 Davis 등[9~11]은 분해과정이 산소기류나 진공하에서는 불규칙적인 연쇄절단 반응이 일어난다고 보고 하였다.

Osminskaia 등[12~13]은 vinyl계 폴리머의 열분해시 분자량 변화에 대한 연구보고에서 산소 및 질소기류 중에서 분해된 폴리머의 분자량 변화는 현격한 차이가 있는데 산소기류중에서의 분해반응이 더욱 분자량 변화가 급격 하였다. 이러한 현상은 산소가 분자량 변화에 두가지 영향을 미치는데 기인 하는 것으로 첫째는 말단개시에 의해 과산화물이나 과산화 수소화합물을 형성하여 분해를 촉진시키는 것과 둘째로는 자유기를 보호하므로서 분해반응을 방해하는 요인 때문인 것으로 예측 하였다.

Polymethyl methacrylate는 공업 및 가정용 재료로 널리 사용되고 있으며 이에 대한 연구가 많이 이루어져 있으나, polymethyl methacrylate blend의 열분해 기구에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 polymethyl methacrylate의 가공과정에서 품질향상을 위하여 이차고분자인 polycarbonate와 polystyrene을 각각 혼합하여 이들 PMMA-PC계 및 PMMA-PS계의 열분해 과정을 등온하에서 분해시간을 변화시키면서 열분해시켜 각 열화된 시료를 GPC에 의해 점도평균 분자량을 측정하므로서 분자량 변화에 따라 속도식으로부터 분해반응 기구를 해석하고 또한 분해활성화 에너지를 구함으로서 내열성 여부를 확인 하였고 아울러 적외선분광분석기를 이용하여 열분해 거동 및 산소기류의 영향을 조사 하였다.

2. 실 험

2—1. 시 료

본 실험에 사용된 폴리머는 미국 Continental Polymer 사제 polymethyl methacrylate (PMMA), 미국 General Electric 사제 polycarbonate(PC) 및 한남화학(주)제 polystyrene(PS)으로서 이들의 분자량 분포는 GPC로 측정하여 Table 1에 나타 내었다. 이들의 시료 즉 PMMA에

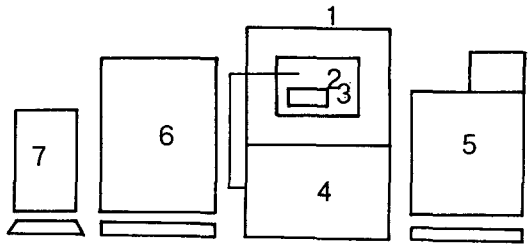
대해서 PS와 PC의 중량비(wt /wt)를 90/10의 비율로 하여 chloroform으로 균일하게 혼합이 될 때까지 용해교반시키고 상온에서 필름형으로 건조시킨 후 다시 수일간 감압건조시킨 시료를 열분해 실험에 사용 하였다. 그리고 분자량 측정을 위한 용매로서는 Burdick & Jackson Lab.사제 GPC용 tetrahydrofuran을 사용 하였다.

Table 1. Calculated average molecular weight by GPC.

Polymer / Molecular weight	Polycarbonate	Polymethyl methacrylate	Polystyrene
Number average molecular weight ($\bar{M}n$)	18,375	50,254	133,401
Weight average molecular weight ($\bar{M}w$)	58,650	96,406	172,373
Viscosity average molecular weight ($\bar{M}v$)	58,640	96,387	172,330
Z - average molecular weight ($\bar{M}z$)	89,738	144,394	311,649

2—2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 도시 하였다. 열분해는 영국 Lindberg사제 51848형 digital식 전기로를 사용 하였다. 먼저 시료접시에 시료 1g을 넣고 분해온도를 220~270℃로 일정하게 유지하여 가열시간을 10~60분으로 변화시키면서 열분해시켰다. 열화된 시료의 분자량 측정은 미국 Waters사제 R401형 gel permeation chromatography를 사용 하였다. 측정조건은 시료농도 0.5%(THF 용액), 온도 35℃, 유속 1.0 ml/min이며, column은 permeabilities 500, 1000, 10^4 및 10^5 Å 범위의 Ultrastyragel column을 사용 하였고 calibration은 polystyrene 표준품(Waters Associates)을 사용하여 분자량 분포 및 점도평균 분자량을 측정 하였다. 열화에 따른 시료의 적외선 분광 분석은 Perkin-Elmer사제 983G형 IR spectrophotometer를 사용하여 분해온도와 분해시간 변화에 따른 구조변화를 추적 하였다.



1. electric furnace
2. thermocouple
3. sample crucible
4. temperature controller
5. infra-red spectrophotometer
6. gel permeation chromatography
7. data station

Fig. 1. Schematic diagram of the isothermal heating apparatus.

3. 결과 및 고찰

3—1. 열분해되어진 PMMA blend의 분자량 변화

공기기류의 등온조건에서 열분해 전후의 PMMA-PC blend와 PMMA-PS blend의 분해온도에 따른 분자량 분포곡선을 각각 Fig. 2, 3에 도시 하였다. 이들 그림에서 분해온도가 증가 할수록 머무른 시간(retention time)이 길어지고 곡선의 폭이 커졌다. 이러한 현상은 Aida등[14]이 밝힌 바와 같이 주쇄의 절단이 불규칙하게 일어남을 의미한다.

열분해되어진 PMMA-PC blend와 PMMA-PS blend의 분해시간에 따른 점도평균 분자량의

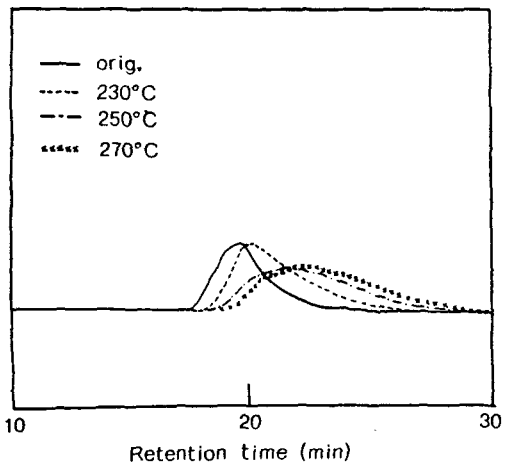


Fig. 2. GPC curves of undegraded and degraded PMMA-PC blend at various temperatures.

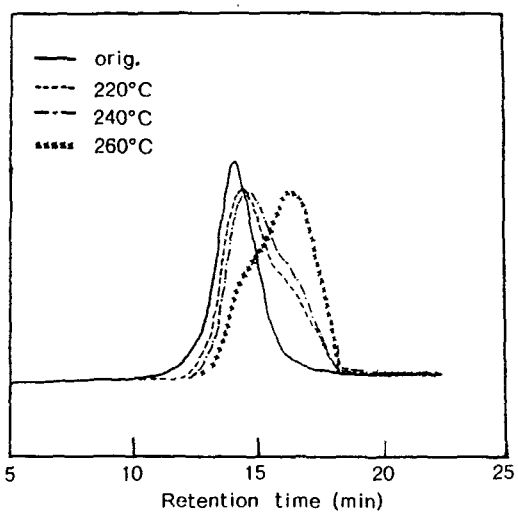


Fig. 3. GPC curves of undegraded and degraded PMMA-PS blend at various temperatures.

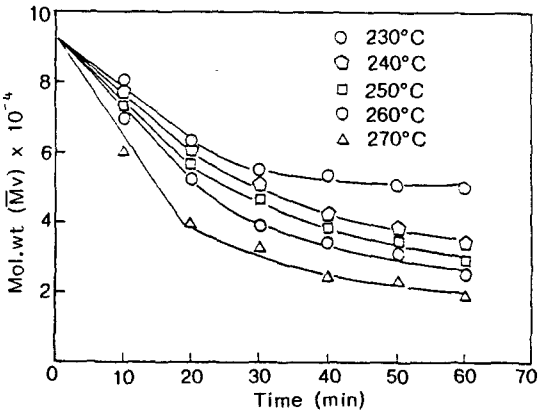


Fig. 4. The viscosity average molecular weight of PMMA-PC blend as function of time at the various heating temperatures.

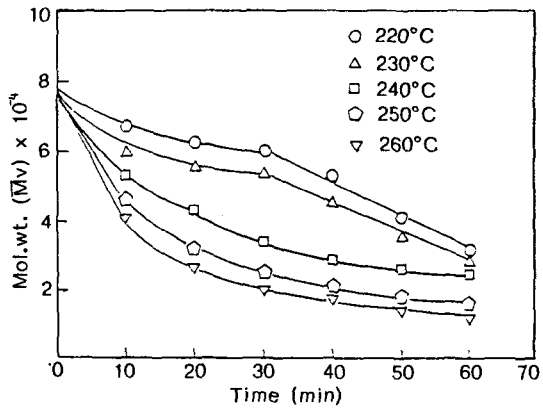


Fig. 5. The viscosity average molecular weight of PMMA-PS blend as function of time at the various heating temperatures.

변화곡선을 각각 Fig. 4, 5에 도시 하였다. 이들 그림에서 점도평균 분자량은 분해온도와 분해시간이 증가 할 수록 감소하는 경향을 보이고 있으며 특히 PMMA-PC blend의 경우 분해반응 초기에 급격히 변화하였으며 차차 완만하게 감소 하였고 PMMA-PS blend의 경우 낮은 온도범위에서는 분해반응 초기보다 나중에 급격히 변화하고, 높은 온도범위에서는 분해반응 초기에 급격히 변화하고 차차 완만하게 감소 하였다. 이같은 급격한 점도평균 분자량의 감소현상은 폴리머 주쇄에 분포되어 있는 약한 결합의 절단과 이들 약한 결합의 절단시에 초기분해의 절단속도가 일정하게 유지되지 못하기 때문이다.

폴리머에서 주쇄의 절단이 일어난다고 하면 식(1)과 같이 표시할 수 있다[15].

$$P_t = P_0/(S+1) \quad \cdots\cdots (1)$$

식(1)에서 P_0, P_t는 초기 및 t시간 후의 폴리머의 사슬길이(chain length)이고 S는 분자당 평균절단수 이다.

그러므로 $S = (P_0/P_t) - 1$ ····· (2)

따라서 분해도(degree of degradation) α는 식(3)과 같이 정의된다.

$$\alpha = S/P_0 = 1/P_t - 1/P_0 \quad \cdots\cdots (3)$$

만약 폴리머의 사슬절단이 불규칙(random)적인 경우는 분자상호간의 단위결합이 시간의 흐름에 따라 동일하게 부서지므로 식(3)은 식(4)로 쓸 수 있다.

$$\alpha = kt \quad \cdots\cdots (4)$$

여기서 k는 분해속도 정수이다.

식(4)에서 폴리머의 분해도는 점도평균 분자량의 변화로 구할 수 있으므로 식(4)는 식(5)가 된다.

$$\frac{1}{\bar{M}_{vt}} - \frac{1}{\bar{M}_{vo}} = kt \quad \cdots\cdots (5)$$

그러므로 식(5)를 이용한 점도평균 분자량과 시간과의 관계가 선형이 된다면 그때의 분해반응은 불규칙(random)하다. Gupta[16]는 이동반응(transfer reaction)이 일어난다면 식(6)의 적용에서 선형관계가 성립하고, 식(5)와 식(6)에서 모두 선형관계가 성립하지 않으면 폴리머의 분해는 측쇄분해(side chain scission)가 일어나는 것이라고 밝혔다.

$$\frac{1}{\sqrt{\bar{M}_{vt}}} - \frac{1}{\sqrt{\bar{M}_{vo}}} = kt \quad \cdots\cdots (6)$$

식(5)를 이용하여 일정하게 유지된 여러가지 분해온도에서 분해도를 분해시간 t에 대한 변화율로 PMMA-PC blend와 PMMA-PS blend를 Fig. 6, 7에 각각 나타 내었다. Fig. 6에서 보는바와 같이 PMMA-PC blend는 점도평균 분자량과 시간과의 관계가 분해온도 변화(230~270℃)에 따라 분해시간 약 40분까지 모두 직선관계가 있는 불규칙 분해가 일어났고, Fig. 7의 PMMA-PS blend는 분해온도 240℃까지의 열분해는 PMMA-PC blend와 비슷한 결과이며, 240~260℃까지는 분해시간에 관계없이 불규칙 분해가 일어났다. 특히 Fig. 7의 230℃ 전후에서 직선의 기울기로부터 분해속도 정수가 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 공기중의 산소가 유리기와 반응하여 초기에 형성된 유리기는 산소에 의해 비활성화(deactivation)되기 때문인 것으로 이러한 결과로 폴리머 분해가 말단개시 반응으로 이루어져 과산화물이 형성된다고 생각된다.

3—2. PMMA blend의 열분해 활성화 에너지

PMMA-PC 및 PMMA-PS blend의 여러가지 분해온도와 분해시간에 따른 분해도 곡선은 Fig. 6 및 Fig. 7에서와 같이 직선적인 관계가 잘 성립되고 있으므로 이들 직선의 기울기로부터 분해속도 정수(k)를 결정하여 Arrhenius 식(7)에 따라 PMMA-PC blend는 Fig. 8에 PMMA-PS blend는 Fig. 9에 각각 도시 하였다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad \cdots\cdots (7)$$

각각의 그림으로부터 Arrhenius plot는 직선적인 관계가 성립되고 있으므로 이 직선의 기울기로 부터 PMMA-PC 및 PMMA-PS blend의 분해 활성화에너지를 산출 하였다.

PMMA-PC blend의 분해 활성화에너지는 18.2 Kcal/mol이며 PMMA-PS blend는 17.9

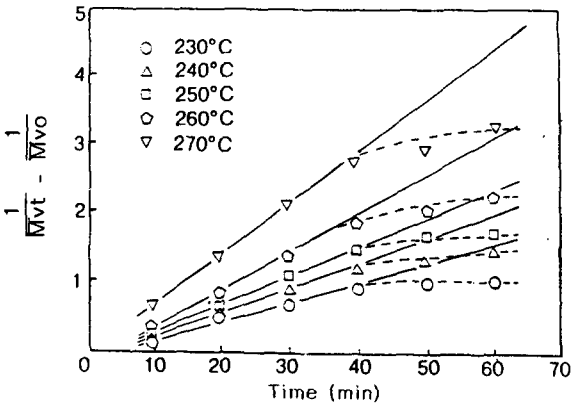


Fig. 6. The degree of degradation of PMMA-PC blend as a function of time at the various heating temperatures.

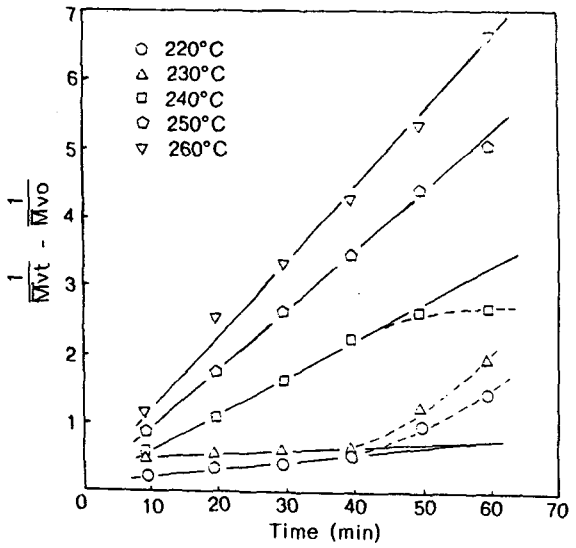


Fig. 7. The degree of degradation of PMMA-PS blend as a function of time at the various heating temperatures.

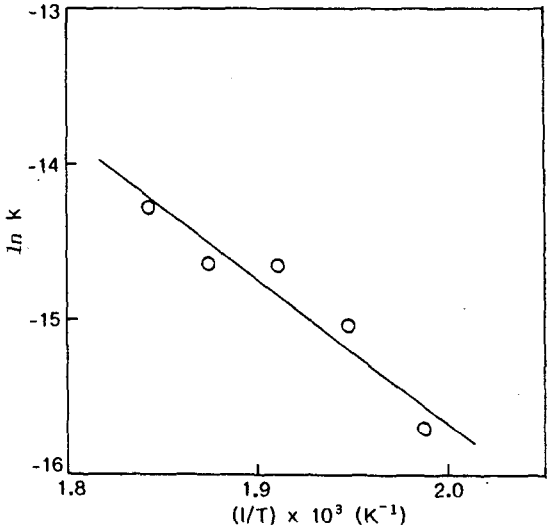


Fig. 8. Arrhenius plot of PMMA-PC blend.

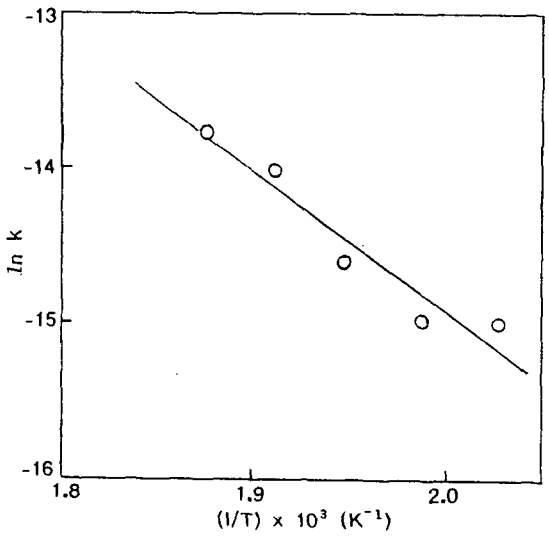


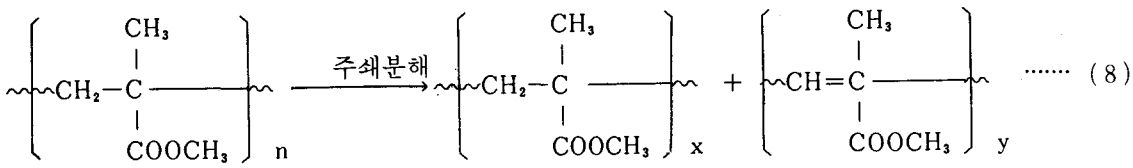
Fig. 9. Arrhenius plot of PMMA-PS blend.

Kcal/mol이었다. 특히 PMMA-PS blend의 분해 활성화에너지는 Hirata[17]에 의해 열중량법으로 구한 순수 PMMA의 분해 활성화에너지 13Kcal/mol과 Gupta[4]에 의해 구해진 순수 PS의 분해 활성화에너지 30Kcal/mol 사이에 있으므로 가성성이 성립 되었다.

3—3. 미분해 및 분해되어진 PMMA blend의 적외선분광분석

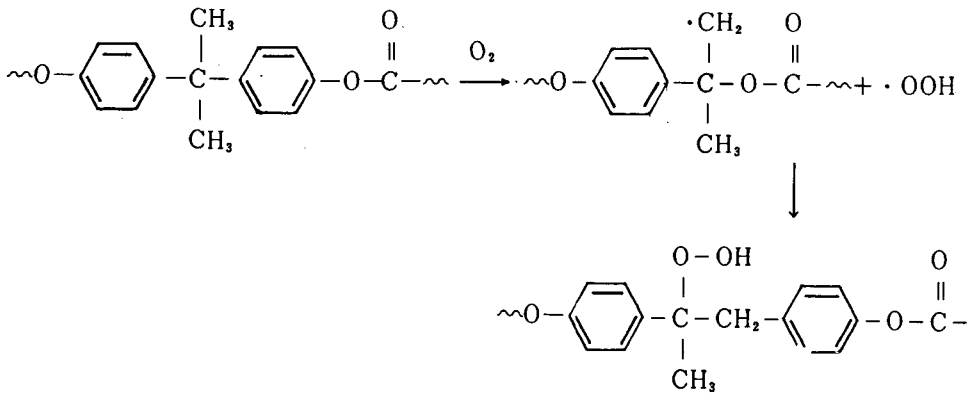
미분해 및 60분 간 분해온도에 따라 열분해된 PMMA-PC blend의 적외선분광 곡선을 Fig. 10에 PMMA-PS blend의 적외선분광 곡선은 Fig.

11에 각각 나타 내었다. 이들 분광곡선에서 모두 2960cm^{-1}에서 주쇄의 methyl radical의 C-H 신축진동흡수대 및 720cm^{-1}에서 주쇄의 methylene의 좌우흔듬에 의한 흡수대 등이 변화하지 않으므로 PMMA의 열분해과정(8)은 주로 측쇄의 변화가 수반되지 않은 주쇄의 절단으로 이루어진다고 예측할 수 있다.



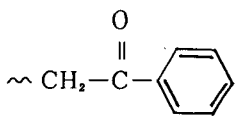
..... (8)

Fig. 10에서 polycarbonate의 흡광도가 PMMA의 흡광도에 비해 온도증가에 따라 증가하는 것은 PMMA에 비해서 polycarbonate는 거의 분해되지 않기 때문에 열안정성이 크다는 것을 추측할 수 있으며 보다 높은 온도(320℃)에서 분해되어진 PMMA-PC blend의 적외선분광곡선인 Fig. 12에서는 3450cm^{-1}에서 과산화수소 화합물의 O-H 신축진동흡수대가 나타나므로 polycarbonate가 공기중의 산소에 의해 분해되어 과산화 수소화합물을 형성(9)한다고 예측할 수 있다.



..... (9)

Fig. 11에서는 1685cm^{-1}에 방향족 ketone의 CO 신축진동흡수대가 나타 났으며 미분해된 적외선분광 곡선에서는 흡수대가 존재하지 않으므로 polystyrene이 산소기류의 영향으로 분해되어 방향족 ketone 화합물을 형성한다는 것을 예측할 수 있다. Beachell[18]의 보고에 의하면 화합물은 acetophenone type(10)이라고 하였다.



..... (10)

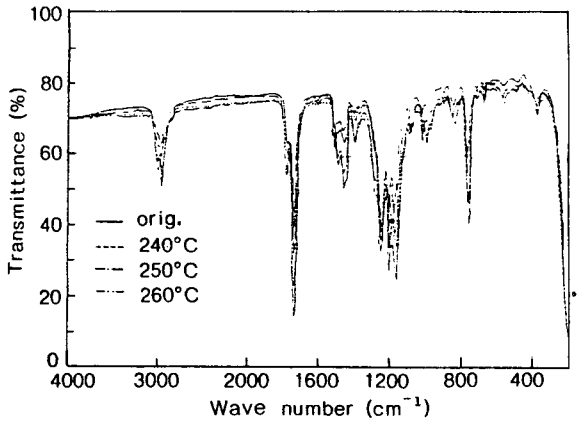


Fig. 10. Infra-red spectra of PMMA-PC blend.

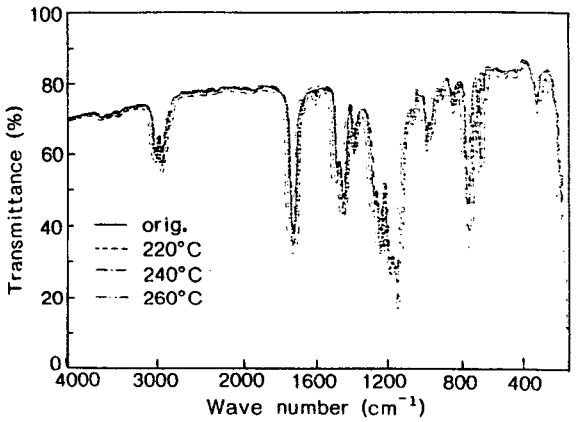


Fig. 11. Infra-red spectra of PMMA-PS blend.

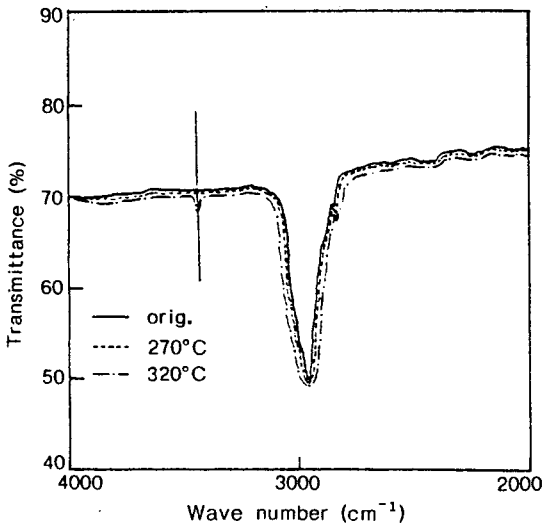


Fig. 12. Infra-red spectra of PMMA-PC blend.

이들 PMMA blend의 적외선분광 곡선에서 강한 흡수대는 분해온도가 증가함에 따라 점차 흡광도가 감소하고 분광곡선이 날카로와진다. 이러한 현상은 분해과정이 진행됨에 따라 고분자량의 물질이 점차로 저분자량화 되기 때문이다.

4. 결 론

공기중에서 PMMA blend를 시간에 따라 등온 열분해시켜 점도평균 분자량의 변화에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PMMA-PC blend의 열분해 기구는 반응초기에 불규칙적인 주쇄의 절단이 일어나고 점차 단량체 단위로 분해 되었고, PMMA-PC blend는 낮은 온도범위에서 PMMA-PS blend와 유사하나 높은 온도범위에서는 불규칙적인 주쇄의 절단에 의하여 분해반응이 일어났다.
2. PMMA-PC blend의 분해 활성화에너지는 18.2Kcal/mol이며, PMMA-PS blend는 17.9Kcal/mol로서 열중량법으로 구한 분해 활성화에너지와 유사 하였다.
3. PMMA-PC blend의 분해반응 생성물은 공기중의 산소가 열분해 반응에 영향을 주어 과산화수소 화합물이고, PMMA-PS blend의 분해반응 생성물은 방향족 ketone 화합물이다.

참 고 문 헌

1. Malcolm P. Stevens, "Characterization and Analysis of Polymer by Gas Chromatography" p.73, Marcel Dekker, New York, 1966.
2. Philip E. Slade Jr., Lloyd T. Jenkins "Thermal Characterization Techniques" p.42-43, Marcel Dekker, New York, 1966.
3. M.C. Gupta and J. Nambiar, *Colloid and Polym. Sci.*, **259**, 1081(1981).
4. M.C. Gupta J.D. Nath, *J. Appl. Poly. Sci.*, **25**, 1017(1980).
5. J.E. Clark and H.H. G. Jellinek, *J. Poly. Sci.*, **A3**, 1171(1865).

6. A. Barlow, J.C. Robb and D. Sunderland, *Polymer*, **8**, 523(1967).
7. J. Razga and J. Petranke, *Eur. Poly. J.*, **11**, 805(1975).
8. Z, Sobiczewski, *Plaste und Kautschuk*, **13** [3], 142(1966).
9. A. Davis and J.H. Golden, *Nature*, London, **206**[4982], 397(1965).
10. A. Davis and J.H. Golden, *J. Chem. Soc.* (B) *Phys. Org.*, **1**, 45(1968).
11. A. Davis and J.H. Golden, *Markromol. Chem.*, **110**, 180(1967).
12. A.T. Osminskaia, S.E. Bresley, E. Saminskii and M. Frenkel, *Colloid J.*, (U.S.S.R.), **20**, 361(1958).
13. G.G. Cameron and G.P. Kerr, *Eur. Poly. J.*, **4**, 709(1968).
14. Hiroshi, Aida, Michio. Urushizaki, *Kobunshi Ronbunshu.*, **41**, **8**, 437(1984).
15. N. Grassie and G. Scott "Polymer Degradation and Stabilization" p.29, Cambridge, London, 1985.
16. M.C. Gupta and J. Nambiar, *Colloid & Poly. Sci.*, **261**, 709(1983).
17. Toshimi Hirata, Takashi Kashiwagi and J. E. Brown, *Macromolecules*, **18**, 1410(1985).
18. H.C. Beachell and L.H. Smiley, *J. Poly. Sci.*, Part A-1, **5**, 1635(1967).