

Poly(methyl methacrylate) 와 Poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile) 혼합물의 열적특성에 관한 연구

문덕주 · 김병철 · 김동건 · 설수덕 · 손진언
동아대학교 공과대학 화학공학과
(1988年 11月23日 接受)

Study on The Thermal Properties of Poly(methyl methacrylate) and Poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile) Mixtures

Deog-Ju Moon, Byung-Chul Kim, Dong-Keun Kim, Soo-Duk Seul, Jin-Eon Sohn

Department of Chemical Engineering, Dong-A University
(Received November, 23, 1988)

ABSTRACT

The thermal degradation of poly(methyl methacrylate)(PMMA) and poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile)(SAN) mixtures were carried out using the thermogravimetry(TG) and differential scanning calorimetry(DSC) in the stream of nitrogen and air with 50 ml/min at the various heating rate from 4 to 20°C/min and temperature from 20 to 500°C.

The value of activation energies of thermal degradation determined by TG and DSC in the various PMMA/SAN mixtures were 34-54 kcal/mol in the stream of nitrogen.

The value of activation energy of SAN 60% mixture were appeared high in comparison with addition rule.

PMMA/SAN mixtures by the analysis of infrared spectrophotometer were decomposed by main chain scission in the stream of nitrogen.

1. 서 론

고분자재료의 안정화(Stabilisation)란 재료의 내열성, 난연성, 내약품성 및 내마모성 등을 강화시켜 제품의 물성이나 기능을 향상시키는 것이다.

고분자재료의 안정화에 영향을 미치는 인자^{1,2)}는 공단량체(Comonomer)의 존재, 고분자의 입체규칙성(Tacticity)과 형태학적(Morphological)인 인자 및 오염물(Contaminant) 등이 있다. 이러한 안정화의 인자들은 합성이나 가공과정에서 안정제(Stabiliser)

의 첨가나 상용성있는 2차 고분자와의 물리적 혼합에 의한 블랜드(Blend)로 조절할 수 있다.

최근 고분자 재료는 그 용도가 다양해짐에 따라 여러가지 합성법이 개발되고 있으나 단일 또는 공중합체의 합성법은 단량체의 순도·혼합비·농도·반응온도·반응기의 크기 및 속도론적인 고찰 등이 필요하므로 합성방법이 매우 어렵고 때로는 제한되어 있어 가공과정에서 기존의 고분자 물질의 첨가에 의한 물리적 혼합으로 공정의 최적화를 이룰 수 있고, 이러한 최적 혼합비 자료를 합성과정에 응용할 수

있다.

합성과정에서의 미반응 잔유물이나 오염물질의 잠입 혹은 가공과정에서의 열·빛·공해기류 등에 의한 고분자 재료의 표면노화나 열적 혹은 기계적 특성을 나쁘게 하는 현상인 열화(Degradation)에 관한 연구³⁻⁶⁾는 촉매반응, 생화학반응 및 전기 전자 재료와 같은 소재개발 등 다양한 분야로 진행되고 있다.

고분자 물질의 열화 메카니즘의 구명은 일반적으로 미반응물 또는 생성물의 정량분석에 의한 재래식 방법과 단시간내에 분석이 가능하고 고도의 정밀성과 재현성이 있는 열분석법을 이용하고 있으며, 열 안정성 결정에 중요한 역할을 한다.

열분석의 기법은 열중량법(Thermogravimetry), 시차 열분석법(Differential thermal analysis), 시차 주사열량법(Differential scanning calorimetry), 열휘발분석법(Thermal volatilization analysis) 등이 있다.

열분석법에 의한 반응속도의 해석은 열중량 측정에 의한 해석(미분법,^{7, 8)} 적분법,^{9, 10)} 연립방정식법,¹¹⁾ 등온법,¹²⁾ 시차 열분석에 의한 해석¹³⁻¹⁶⁾ 과 그 외에 비열 측정에 의한 해석¹⁷⁾ 및 전기저항 측정에 의한 해석¹⁸⁾ 등이 보고되어 있다.

Poly(methyl methacrylate)(PMMA)는 투광성, 기계적 강도가 다른 플라스틱에 비하여 우수한 고분자 재료로서 최근 대규모 공업적 재료, 소규모 의용재료 및 광기능성 소재로서 많이 사용되고 있으며 이에 대한 열화 및 열안정성 연구가 특히 중요하다.

PMMA에 대한 열화 및 열안정성에 관한 연구는 Calahorra¹⁹⁾ 등에 의한 Poly(ethylene oxide)(PEO)와 같은 2 차 고분자 물질의 첨가와 Seul²⁰⁾에 의한 동종 계열의 열안정성에 의한 연구 및 Kim²¹⁾ 등에 의한 PS나 난연제 첨가에 의한 내열성 향상에 관한 연구 등이 있다.

Provdor 등¹⁵⁾은 Calcium oxylate monohydrate와 2, 2-azobis(isobutyronitrile)의 DSC법에 의한 열분해반응에서 특성치를 구한 결과 Reed²²⁾ 등에 의한 DTA법보다 문헌치에 잘 일치하고, 또한 자료해석에 필요한 시간이 열중량법보다도 크게 단축된다고 보고 하였다.

본 연구는 PMMA에 스티렌계열의 수지중에서

Poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile) (SAN) 공중합체를 혼합하여 혼합비 및 기류변화에 따른 열분해 특성치를 열중량법과 시차 주사 열량법으로 측정하여 상호 비교하고, 시간, 기류 및 온도변화에 따른 열화기구를 적외선 분광 분석법(Infrared spectrometry)으로 PMMA의 소재개발에 필요한 최적 혼합비를 구하여 가공뿐만 아니라 이를 합성법에 응용할 수 있도록 함을 그 목적으로 하였다.

2. 이 론

1. 열중량법(Thermogravimetry)에 의한 해석

1-1. 미분법(Derivative method)

고분자 물질의 고체-기체 불균일계 분해반응의 반응속도식은 식(1) 과 같다.

$$\frac{dc}{dt} = K(1-c)^n \dots \dots \dots (1)$$

반응속도상수는 ARRHENIUS식에 의하여 식 (2) 와 같다.

$$K = A \exp(-E/RT) \dots \dots \dots (2)$$

식 (1)과 식 (2)로 부터 식 (3)이 된다.

$$dc/dt = A \exp(-E/RT) (1-c)^n \dots \dots (3)$$

식 (3)의 양변에 대수를 취하면 식 (4)가 된다.

$$\ln(dc/dt) = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \dots (4)$$

i) n이 기지인 경우

각 온도에 대하여 [$\ln(dc/dt) - n \ln(1-c)$]와 $1/T$ 를 도시하여 직선의 기울기에서 활성화 에너지(E)를 구하고 절편에서 빈도계수(A)를 구하였다.

ii) n이 미지인 경우⁷⁾

식 (4)를 전환율에 대해 미분하면 식 (5)와 같다.

$$d \ln \left(\frac{dc}{dt} \right) = n d \ln(1-c) + \frac{E}{RT^2} dt \dots\dots(5)$$

식 (5)를 미소변위에 대해 적분하면 식 (6)과 같다.

$$\Delta \ln \left(\frac{dc}{dt} \right) = n \Delta \ln(1-c) - \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \dots\dots(6)$$

식 (6)을 $\ln(1-c)$ 로 나누면 식 (7)과 같다.

$$\frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)} = n - \frac{E}{R} \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln(1-c)} \dots\dots(7)$$

식 (7)의 $\Delta (1/T) / \Delta \ln(1-c)$ 와 $\Delta \ln(dc/dt) / \Delta \ln(1-c)$ 를 도시하고 그 직선의 기울기에서 활성화 에너지를 구하고 절편에서 반응차수 (n)을 구한다.

구해진 E와 n으로 부터 식 (4)에 의하여 빈도계수를 구할 수 있다.

iii) 가열속도를 변화시킬 경우⁸⁾

식 (3)에 가열속도($B=dT/dt$)를 매개변수로 도입하면 식 (8)과 같다.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dc}{dT} \cdot B = A(1-c)^n \exp(-E/RT) \dots\dots(8)$$

식 (8)의 양변에 대수를 취하면 식 (9)와 같다

$$\ln \left(\frac{dc}{dt} \right) = \ln A (1-c)^n - E/RT \dots\dots(9)$$

식 (9)에서 $(1-c)^n$ 를 $f(1-c)$ 로 두고 빈도계수를 곱하고 대수를 취하면 식 (10)이 된다.

$$\ln[Af(1-c)] = \ln A + n \ln(1-c) \dots\dots(10)$$

주어진 각각의 전환률에 대해 식 (9)에서 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 와의 관계로 부터 기울기에서 활성화 에너지값을 구하고 식 (10)에서 $\ln[Af(1-c)]$ 와 $\ln(1-c)$ 의 관계로 부터 기울기에서 반응차수를 절편에서 빈도계수를 구할 수 있다.

1-2. 적분법⁹⁾(Integral method)

식 (3)에 가열속도를 도입하고 변수분리하면 식 (11)이 된다.

$$\frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{B} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) dT \dots\dots(11)$$

식 (11)의 우변을 $f(1-c)$ 로 두고 적분하면 식(12)와 같다.

$$f(1-c) = (AE/BR) [P(X) - P(X_0)],$$

$$(X = E/RT) \dots\dots(12)$$

여기서 P(X)는 식 (13)과 같다.

$$P(X) = \frac{e^{-x}}{X} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \dots\dots(13)$$

식 (12)의 P(X₀)는 문헌^{23, 24)}에 의하면 매우 작은 값이므로

$P(X) - P(X_0) = P(X)$ 라 둘 수 있다.

따라서 식 (12)는 식 (14)가 된다.

$$f(1-c) = (AE/BR) P(X) \dots\dots(14)$$

식 (14)의 양변에 대수를 취하고 DOYLE 근사법²⁵⁾을 사용하여 적분한 후 일정한 전환율에서 미분하면 식 (15)와 같다.

$$d \log B / d(1/T) = 0.4567 E/R \dots\dots(15)$$

식 (15)의 주어진 전환율에서 $\log B$ 와 $1/T$ 의 관계에서 기울기로 부터 활성화 에너지를 구한다.

2. 시차주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry)에 의한 해석

2-1. 일정한 가열속도인 경우⁵⁾

식 (1)에서 전환율의 항을 열량의 항($c=h/H$)으로 전환하면 식 (16)과 같다.

$$\frac{1}{H} \frac{dH}{dt} = K \left(\frac{H-h}{H} \right)^n$$

$$\frac{dH}{dt} = K \frac{(H-h)^n}{H^{n-1}} \dots\dots\dots (16)$$

반응차수가 1차라고 가정하면 식 (17)이 된다.

$$\frac{dH}{dt} = K(H-h) \dots\dots\dots (17)$$

식 (2)를 식 (17)에 대입한 후 양변에 대수를 취하면 식 (18)이 된다.

$$\ln \frac{dH/dt}{(H-h)} = \ln A - E/RT \dots\dots\dots (18)$$

식 (18)의 $\ln \frac{dH/dt}{H-h}$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계로부터

기울기에서 활성화 에너지값을 절편에서 빈도 계수를 구한다.

2-2. 가열속도를 변화시킨 경우⁶⁾

식 (3)에 가열속도를 대입하고 시간에 대하여 미분하면 식 (19)가 된다.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dc}{dt} \right) = \frac{dc}{dt} \left\{ \frac{E}{RT^2} B - nA(1-c)^{n-1} \exp(-E/RT) \right\} \dots\dots\dots (19)$$

식 (19)이 0이 되는 온도인 T_m 에서 최대미분값이 되므로 식 (20)이 된다.

$$\frac{EB}{RT_m^2} = An(1-c)_m^{n-1} \exp(-E/RT_m) \dots\dots (20)$$

여기서 $n(1-c)$ 이 가열속도에 무관하고 거의 1차 반응인 경우로 가정하면 식 (21)이 된다.

$$\frac{EB}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \dots\dots\dots (21)$$

식 (21)의 양변에 대수를 취하고 미분하면 식 (22)가 된다.

$$\frac{d \ln \left(\frac{B}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} = -\frac{E}{R} \dots\dots\dots (22)$$

식 (22)에서 $\ln \frac{B}{T_m^2}$ 와 $\frac{1}{T_m}$ 을 도시하여

활성화 에너지를 구할 수 있다.

3. 실험

1. 실험장치

열화실험에 사용된 열분석 장치는 Fig.1과 같다. Rigaku사제(model PTC-10A) TG-DSC를 이용하여 분해반응 특성치를 구하고 PERKIN-ELMER 제 적외선 분광분석기로 열화에 따른 구조변화를 추적하였으며, GOW-MaC제 가스크로마토그래피(Column은 DNA 10%)로 생성되는 기체의 성분을 분석하여 Computer로 분석된 자료를 시뮬레이션하여 열화거동을 추적하였다.

2. 시 료

실험에 사용된 고분자물질은 Poly(methyl methacrylate)(PMMA) ($\bar{M}_w = 4.6 \times 10^5$), Poly(α -methylstyrene-co-acrylonitrile) (SAN) ($\bar{M}_w = 3.7 \times$

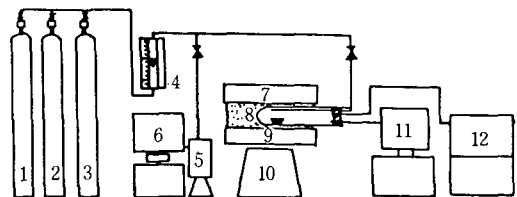


Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| 1. nitrogen cylinder | 7. electric furnace |
| 2. air cylinder | 8. thermocouple |
| 3. carbon dioxide cylinder | 9. sample boat |
| 4. flow meter. | 10. temperature controller |
| 5. sample holder | 11. gas chromatograph |
| 6. thermal analysis system | 12. infrared spectrophotometer. |

$\times 10^5$, acrylonitrile함량 27%)이고, 혼합물의 무게 비는 100/0~0/100으로 하여 분말 혼합시켜 열분석하고, 적외선 분광분석은 상용성 있는 클로로포름(특급시약)으로 0.5mm의 필름으로 만들어 수일간 감압하에서 건조시킨 것을 사용하였다.

PMMA는 일본 Mitsubishi사 제품을 사용하였고, SAN는 (주) 럭키 제품을 사용하였다.

3. 실험방법

직경 0.5cm의 알루미늄 시료접시에 시료 (8 ± 0.1 mg)을 얹고 유량 50ml/min의 질소와 공기기류하에서 가열속도를 $4 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켜 열분해 곡선을 얻고, 컴퓨터와 열분석기를 AD converter로 연결하여 analog signal을 digital signal로 변환한 다음, 컴퓨터로 시뮬레이션하여 분해반응 특성치를 구하였다.

기체크로마토그래피로 열화에 따른 생성기체를 확인하고, 적외선 분광분석기로 반응전후의 성분을 분석하여 열화메카니즘을 구명하였다.

4. 결과 및 고찰

1. 열중량법(Thermogravimetry)

Fig. 2는 질소기류하에서 승온 열화되는 순수 PMMA, SAN과 SAN이 50% 첨가된 시료(PMMA 50/SAN 50)에 대한 각각의 열 중량변화와 미분 열중량곡선을 나타낸 것이다. 순수 SAN 수지는 단일곡선을 나타내면서 미분정점의 온도가 가장 높고, 반면에 순수 PMMA는 3개의 곡선을 보여 주면서 SAN보다 최대정점의 온도가 낮았다. 50% SAN이 첨가된 경우에는 최대미분의 정상이 완만하고 정점의 온도가 순수 PMMA보다 높은 것으로 미루어 보아 내열성이 보다 상승하였음을 알 수 있다. 이러한 사실은 Hirata²⁶⁾와 Redfern²⁷⁾의 연구결과와 일치하였다. Fig.3은 가열속도를 7, 10, 14 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였을 때의 DTG곡선으로서 가열속도가 증가함에 따라 최대 미분값을 갖는 분해온도가 고온쪽으로 이동함을 알 수 있다. Fig.4는 SAN 수지가 20% 첨가된 시료의 질소기류하에서의 열중량곡선으로부터 미분법(De-

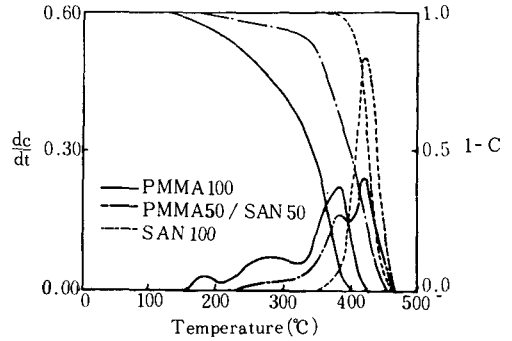


Fig. 2. TG and DTG curves of PMMA, PMMA 50/SAN 50 mixture and SAN in the thermal decomposition.

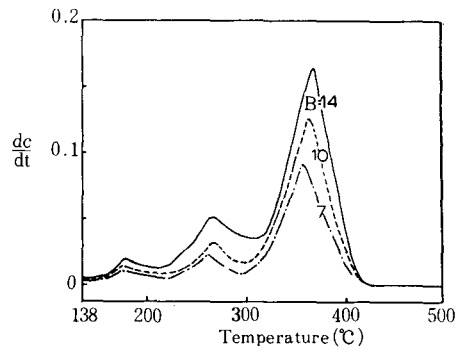


Fig. 3. DTG curves of PMMA degraded in the stream of nitrogen at various heating rate.

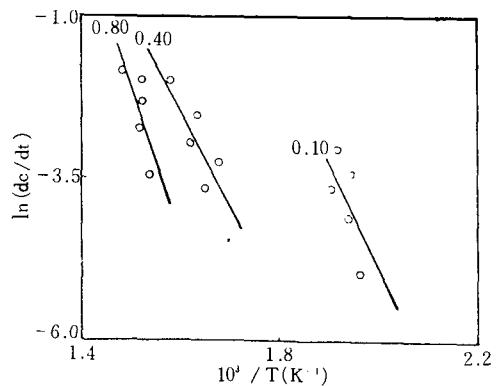


Fig. 4. Application of derivative method of PMMA 80/SAN 20 mixture in the stream of nitrogen.

rivative method)을 이용하여 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 와의 관계에서 구한 기울기로 부터 각각의 전환율에 따라서 활성화 에너지를 구하는 그림이다. Fig. 5는 SAN 수지가 20% 첨가된 시료에 대하여 적분법(integral method)을 이용하여 질소 기류하에서 구한 열중량 곡선으로 부터 $\log B$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 각 전환율에 따라 기울기에서 활성화 에너지를 구하는 그림이다.

이 두 방법들은 가열속도변화에 따라 열중량곡선의 전구간에 걸쳐 활성화 에너지를 구할 수 있는 장점이 있다.

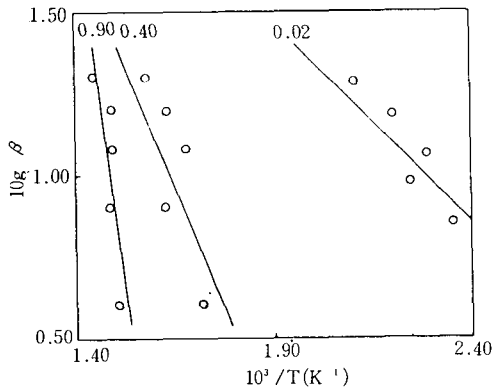


Fig. 5. Integral method plots at the several fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA 80/SAN 20 mixture in the stream of nitrogen.

2. 시차 주사 열량법(Differential Scanning Calorimetry)

Fig. 6은 순수 PMMA, SAN, 50% SAN이 첨가된 시료를 질소 기류하에서 승온 열화시킨 시차주사 열량분석시킨 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 DSC곡선의 최대 정점의 온도는 순수 PMMA가 가장 낮고, 순수 SAN이 가장 높으며 피이크의 너비가 가장 넓었다. 또한 혼합물인 경우에는 PMMA와 SAN 피이크의 중간에서 거동하면서 SAN의 첨가로 인해 최대 흡열 피이크의 정점의 온도도 고온쪽으로 이동하는 경향을 나타내었고, Fig. 7은 질소기류하에서

순수 PMMA, SAN 및 40% SAN수지가 첨가된 시료에 대한 시차주사열량 곡선으로 부터 DSC method을 사용하여 피이크 면적에서 dH/dt 와 $1/T$ 의 관계의 기울기로 부터 활성화에너지를 구하였고, 이러한 결과치를 열중량법과 비교하기 위해 Table 1~2에 나타내었다. Table 1과 2는 PMMA와 SAN수지 혼합비 변화에 따라 미분법, 적분법 및 DSC법을 사용하여 질소와 공기기류하에서 열화시킨 각 시료의

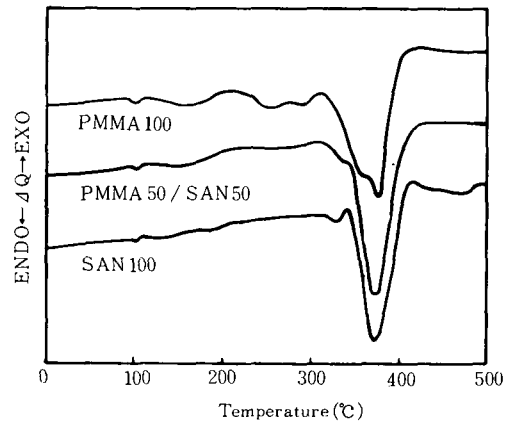


Fig. 6. DSC traces for the various composition at 20°C/min heating rate in the stream of nitrogen.

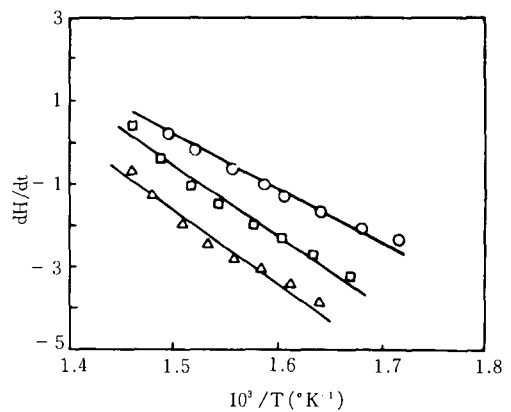


Fig. 7. Application of DSC method for the various composition in the stream of nitrogen.
 ○ : PMMA 100
 □ : PMMA 60 / SAN 40
 △ : SAN 100

활성화에너지값을 나타낸 것이다. 전반적인 활성화 에너지값의 분포로부터 시차주사열량법으로 구한 활성화에너지 값이 열중량법에 의한 결과와 비슷하였는데 이러한 결과는 Provder¹⁵⁾의 연구결과와 거의 일치하였다. Fig.8은 질소기류하에서 SAN 수지의

혼합비 변화에 따라 구한 활성화에너지값의 분포로서 그림에서 SAN 60%가 첨가된 혼합물이 가성성에 비하여 높은 값을 나타내어 내열성이 증가됨을 알 수 있었다.

Table - 1. Activation energies of PMMA and SAN mixtures in the stream of nitrogen.

| Composition PMMA/SAN | Fractional weight loss C | Derivative method E (kcal/mol) | C. R. | Integral method E (kcal/mol) | C. R. | DSC method E (kcal/mol) | C. R. |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| 100 / 0 | 0.02-0.08 | 31.1 | 0.902 | 35.0 | 0.884 | 35.1 | 0.946 |
| | 0.10-0.44 | 19.6 | 0.923 | 21.0 | 0.899 | | |
| | 0.46-0.98 | 43.4 | 0.999 | 36.8 | 0.994 | | |
| | Average | 37.0 | | 34.1 | | | |
| 80 / 20 | 0.02-0.06 | 36.8 | 0.932 | 51.4 | 0.943 | 38.0 | 0.913 |
| | 0.08-0.24 | 33.4 | 0.999 | 34.6 | 0.952 | | |
| | 0.26-0.98 | 41.4 | 0.999 | 38.8 | 0.987 | | |
| | Average | 40.5 | | 38.2 | | | |
| 60 / 40 | 0.02-0.14 | 25.2 | 0.972 | 39.9 | 0.975 | 38.6 | 0.927 |
| | 0.16-0.64 | 41.2 | 0.923 | 39.5 | 0.933 | | |
| | 0.66-0.98 | 38.8 | 0.982 | 37.6 | 0.914 | | |
| | Average | 38.1 | | 38.9 | | | |
| 50 / 50 | 0.02-0.50 | 42.9 | 0.903 | 42.8 | 0.888 | 44.1 | 0.982 |
| | 0.02-0.98 | 44.7 | 0.952 | 42.4 | 0.943 | | |
| | Average | 43.8 | | 42.6 | | | |
| 40 / 60 | 0.02-0.44 | 46.1 | 0.893 | 45.2 | 0.977 | 48.5 | 0.989 |
| | 0.44-0.98 | 49.3 | 0.971 | 50.8 | 0.999 | | |
| | Average | 47.9 | | 48.3 | | | |
| 20 / 80 | 0.02-0.2 | 43.8 | 0.982 | 45.3 | 0.991 | 48.5 | 0.999 |
| | 0.22-0.98 | 50.2 | 0.999 | 51.7 | 0.998 | | |
| | Average | 48.9 | | 50.4 | | | |
| 0 / 100 | 0.02-0.98 | 52.2 | 0.972 | 53.1 | 0.941 | 51.3 | 0.972 |

Table - 2. Activation energies of PMMA and SAN mixtures in the stream of air.

| Composition PMMA/SAN | Fractional weight loss C | Derivative method E (kcal/mol) | C. R. | Integral method E (kcal/mol) | C. R. | DSC method E (kcal/mol) | C. R. |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| 100 / 0 | 0.02-0.30 | 35.9 | 0.907 | 44.1 | 0.903 | | |

| | | | | | | | |
|---------|-----------|------|-------|------|-------|------|-------|
| | 0.32-0.40 | 23.7 | 0.933 | 30.6 | 0.938 | 30.4 | 0.932 |
| | 0.42-0.98 | 25.1 | 0.998 | 24.8 | 0.974 | | |
| | Average | 28.3 | | 31.2 | | | |
| 80 / 20 | 0.02-0.26 | 31.1 | 0.924 | 28.9 | 0.929 | 31.8 | 0.946 |
| | 0.28-0.54 | 32.4 | 0.963 | 33.1 | 0.908 | | |
| | 0.56-0.98 | 30.7 | 0.987 | 33.8 | 0.967 | | |
| | Average | 31.3 | | 32.3 | | | |
| 60 / 40 | 0.02-0.16 | 30.6 | 0.965 | 30.9 | 0.944 | 32.4 | 0.983 |
| | 0.18-0.62 | 28.4 | 0.983 | 31.5 | 0.952 | | |
| | 0.64-0.98 | 33.4 | 0.991 | 32.3 | 0.997 | | |
| | Average | 32.2 | | 31.7 | | | |
| 50 / 50 | 0.02-0.12 | 29.7 | 0.929 | 33.2 | 0.912 | 33.1 | 0.972 |
| | 0.14-0.50 | 34.6 | 0.937 | 31.4 | 0.977 | | |
| | 0.52-0.98 | 34.2 | 0.994 | 33.2 | 0.947 | | |
| | Average | 33.8 | | 32.5 | | | |
| 40 / 60 | 0.02-0.38 | 36.1 | 0.992 | 38.4 | 0.973 | 37.9 | 0.967 |
| | 0.40-0.98 | 37.1 | 0.989 | 37.1 | 0.996 | | |
| | Average | 36.7 | | 37.6 | | | |
| 20 / 80 | 0.02-0.20 | 34.3 | 0.945 | 36.4 | 0.991 | 36.1 | 0.979 |
| | 0.22-0.98 | 36.3 | 0.993 | 34.9 | 0.084 | | |
| | Average | 35.9 | | 35.2 | | | |
| 0 / 100 | 0.02-0.98 | 38.4 | 0.977 | 37.2 | 0.993 | 37.9 | 0.955 |

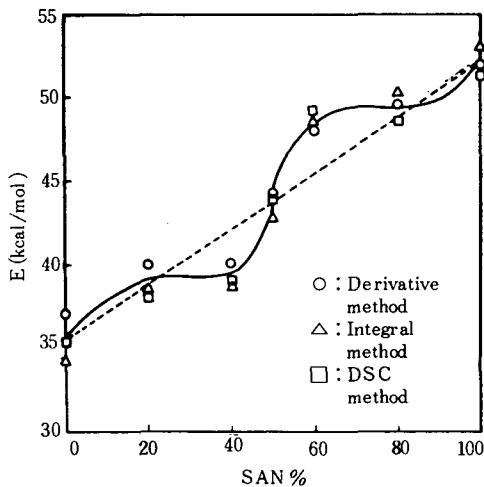


Fig. 8. Variation with composition of the activation energies determined using the various method of thermal degradation for PMMA/SAN mixtures in the stream of nitrogen.

3. 적외선 분광곡선

Fig.9는 질소와 공기 기류하에서 SAN 80%의 혼합물에 대해 200°C등온에서 각각 열화시킨 시료와 원 시료와의 열화전후 구조변화를 조사한 FT-적외선 분광곡선이다.

SAN 혼합시료는 주요관능기 $C\equiv N(2260cm^{-1})$ 이 질소와 공기기류 모두에서 변화가 없었고, 다만 PMMA의 관능기만 반응성 기체인 공기기류에서 분해율이 더욱 빨라짐을 알 수 있었다. Fig.10은 50% SAN 혼합물에 대해 질소기류하에서 200°C와 300°C에서 30분 동안 등온 열화시킨 시료의 적외선 분광곡선이다. 두 그림에서 보는바와 같이 C-H 신축진동흡수($2960cm^{-1}$)와 carbonyl의 강한 신축진동흡수($1750cm^{-1}$) 및 C-O($1200cm^{-1}$)기의 흡수대가 나타나는 것으로 보아 메타크릴산 메틸수지와 스티렌

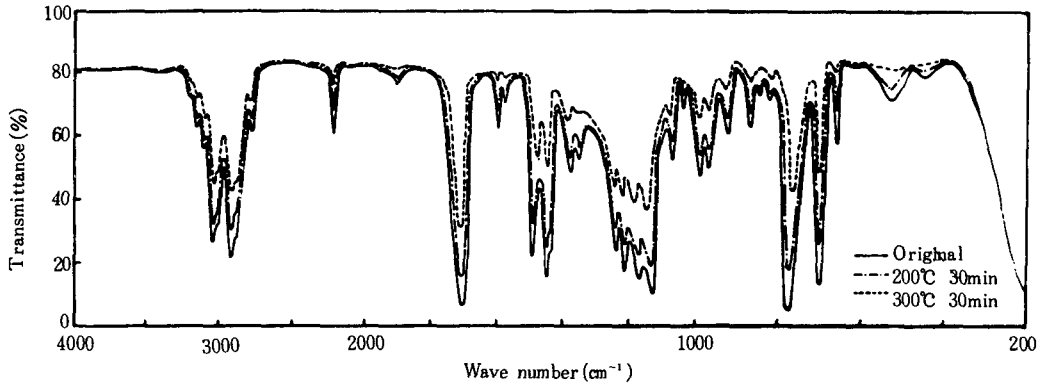


Fig. 10. Infrared spectra of thermal decomposed PMMA 50/SAN 50 mixture for 30 minutes in the stream of nitrogen.

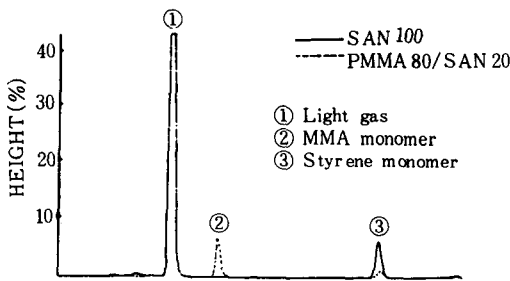


Fig. 11. Pyrolysis gas chromatogram of decomposition products at 600°C.

공중합체 혼합물은 대부분 주쇄분해가 일어나는 것으로 사료된다. Fig.11은 600°C 등온에서 순수 SAN과 20% SAN 혼합물에 대한 pyrolysis GC로서 단량체(monomer) 생성을 확인하였으며 SAN 혼합물이 주쇄분해반응으로 열화가 진행됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

PMMA에 SAN의 혼합비를 변화시킨 시료를 질소와 공기로 기류를 변화시키고 비등은 열분석법(TS-DSC)으로 가열속도 4~20°C/min, 등온 분해온도 200~300°C 범위에서 열화시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PMMA에 SAN 혼합비 변화에 따라 질소기류 하에서 활성화 에너지 값은 열중량법으로 34~53

Kcal/mol, 시차주사열량법으로 35~51Kcal/mol이며 공기기류 하에서는 열중량법으로 28~39Kcal/mol, 시차주사열량법으로 30~38Kcal/mol을 나타내었다.

2. 활성화 에너지 값은 질소와 공기기류하에서 모두 60% SAN이 첨가된 시료가 가성성에 비하여 높고, 그중에서 질소기류가 공기기류보다 높게 나타났다.

3. 적외선 분광분석과 기체분석결과 질소기류하에서는 PMMA와 SAN 혼합물은 주쇄분해 반응으로 이루어졌으며, 공기기류하에서는 PMMA와 SAN은 측쇄 분해율이 심하였다.

참 고 문 헌

1. Tibor Kelen, *Polymer Degradation*. p. 1, 173 (1983).
2. Norman Grassie, Gerald Scott, *Polymer degradation and Stabilization*. p. 4(1985).
3. W. L. Hawkins, *Polymer Stabilization*, John Wiley and Sons(1972).
4. J. Gaillet, *Polymers and Ecological Problems*, Plenum Pub. Corp(1978).
5. H. H. G. Jellinek, *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier(1978).
6. W. Schnabel, *Polymer Degradation*, Hanser (1981).

7. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Polymer. Science.*, **62**, 394(1950).
8. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.*, Part C, **6**, 183 (1963).
9. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881 (1965).
10. A. W. Coate, J. P. Redfarn, *Nature*, **68**, 201 (1964).
11. P. K. Chatterjee, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 4253(1965).
12. Jellinek, H. H. G., Aspects of degradation and Stabilization of Polymers(Amsterdam. Elsevier, 1978).
13. R. Bruce Prime, *Polym. Eng and Sci.*, Sept. **13**, 5, (1973)
14. C. D. Craver, *Polymer characterization*, America Chemical Society, **233**, 253(1983).
15. J. R. Thakkar, R. G. Patel and V. S. Patel, *Eur. Polym. J.* **23**, 10(1987).
16. H. E. Kissinger : J. Research, Natl. Bureau Standards, **57**, 217(1956).
17. 長崎, 高木 ; 應用物理, **17**, 105(1948).
18. 藤田 ; 金屬物理, **9**, 249(1963).
19. E. Calahorra, H. Cortazar and G. M. Guzman, *J. Polym. Sci.*, **23**, 257(1985).
20. S. D. Seul, D. K. Kim, and S. W. Park, *Kor. Ins. of Chem. Eng.* **25**(3) 237 (1987).
21. D. K. Kim, S. D. Seul and J. E. Shon, *J. Kor. Ins. of Rubber Ind.* **22**, 324(1987).
22. Reed, R. L. Weber, L., Gottfried, B. S. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **4**(4), 38(1965).
23. J. H. Flynn and L. A. Wall, *Polym. Let.*, **4**, 323 (1966).
24. P. E. Slade and L. T. Jenkimo, Techniques and Method of Polymer Evaluation, Marcel Dekker, New York, 165(1966).
25. C. D. Doyle, *J. Applied Polym. Sci.*, **5**, 285(1961).
26. T. Hirate, T. Kashiwagi and J. E. Brown, *Macromolecules*, **18**, 1410(1985).
27. J. P. Redfern and G. M. Lukaszewski, *Lab. Prot.*, **10**, 469(1961).