

## Poly (methyl methacrylate) 와 Poly (acrylonitrile butadiene styrene) 와의 혼합에 의한 열분해속도에 관한 연구

문덕주 · 김동건 · 설수덕

동아대학교 공과대학 화학공학과  
(1989年 2月 23日 接受)

### Kinetic Study on the Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Acrylonitrile Butadiene Styrene) Mixtures

Deok-Ju Moon, Dong-Keun Kim, Soo-Duk Seul

Department of Chemical Engineering, Dong-A University  
(Received February, 23, 1989)

#### ABSTRACT

The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(acrylonitrile butadiene styrene)(ABS) terpolymer as well as their mixtures were carried out using the thermogravimetry 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 200 to 300°C

The values of activation energies of thermal degradation determined by TG and DSC in the various PMMA/ABS mixtures were 34~58Kcal/mol, 35~54 Kcal/mol in the stream of nitrogen.

The values of activation energy of ABS20% mixture was appeared high in comparison with addition rule.

According to increasing the composition of ABS, the temperatures of glass transition and initial decomposition temperature were increased.

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

#### 1. 서 론

고무나 고분자재료는 2차고분자나 무기재료와의 블렌드나 알로이의 기술개발로 내열이나 난연재료의 가공<sup>1)</sup>, 전기 및 전자장치의 소형화나 경량화에 응

용되고 또한 절연재료로 사용<sup>2)</sup> 되고 있다.

이러한 목적으로 고무재료에서 내열성, 내열화성, 내마모성등이 우수한 emulsion styrene-butadiene 고무(E-SBR), chloroprene 고무(CR), acrylonitrile-butadiene 고무(NBR) 나 carboxylated nitrile

고무 등의 개발 연구<sup>3)</sup>와 상용성이 좋은 NBR/PVC 나 NBR 이나 EPDM의 블랜드 연구<sup>4)</sup>로 내오존성, 난연성, 내마모성, 내후성등의 개발연구가 중요하며, 특히 산화, 열, 빛, 오존, 피로현상 및 혼합물의 영향에 의하여 야기되는 고무의 노화현상에 대한 연구가 중요하다.

또한 플라스틱 재료에서 다양한 용도로 쓰이는 poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 구조(isotactic, syndiotactic)와 온도변화(-100~200°C)에 따른 유전흡수율의 연구<sup>5)</sup>, PMMA-구리착화합물의 도전성과 열적성질에 대한 연구<sup>6)</sup> 및 Saeki<sup>7)</sup>에 의한 PMMA의 광기능성에 대한 연구로 유기광섬유(organic photo fiber)나 광디스크 개발에 최근 널리 이용되고 있다.

이러한 고무나 플라스틱 재료의 제품개선을 위하여는 우선 열안정성에 대한 연구가 먼저 시작되어야 하므로, 본 연구는 PMMA의 다용도 목적과 제품향상을 위하여 열안정성에 대한 연구를 물성에 영향을 주지 않고 내열과 기계적강도를 증가 시키기위해

전보<sup>8)</sup>의 poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)과 유사한 물성을 가지는 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABC)을 PMMA에 첨가하여 열적거동을 승온과 등온하에서 분위기 기체(공기, 질소)의 종류, 첨가비 변화에 따른 열분해거동을 열중량법과 적외선 분광법으로 연구하였다.

## 2. 이 론

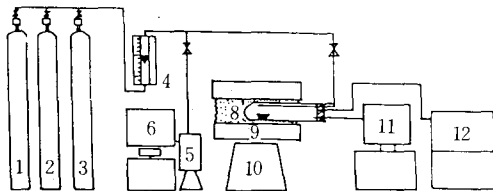
고분자 재료에 대한 열화속도 모델식은 미분법<sup>9-14)</sup> 적분법<sup>15-17)</sup> 연립방정식법<sup>18)</sup>, 등온법<sup>19)</sup>, 시차주사열량법<sup>20)</sup> 등으로 분류된다. Table 1에서 보는바와 같이 미분법으로 Kissinger<sup>9)</sup>, Freeman-Carroll<sup>10)</sup>, Chatterjee-Conrad<sup>11)</sup>, Friedman<sup>12)</sup>, Ingraham-Marier<sup>13)</sup>, Vachusk-Voboril<sup>14)</sup> 등이 있고, 적분법으로는 Horowitz-Metzger<sup>15)</sup>, Coats-Redfern<sup>16)</sup>, Ozawa<sup>17)</sup> 등이 있으며 시차주사열량법으로 Barrett<sup>20)</sup> 등이 있다.

Table 1. Reported summary of kinetics model equation.

Method	Kinetic model equation
Kissinger	$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m)$
Freeman-Carroll	$\frac{-(E/R)\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)} = \frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)} - n$
Chatterjee-Conrad	$\ln\left(-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln\left(\frac{W}{W_0}\right) - E/RT$
Friedman	$\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln A (1-c)^n - E/RT$
Ingraham-Marier	$\log(dw/dT) = \log T - \log \beta + \log C - (E/2.303RT)$
Vachusk-Voboril	$\frac{(d^2c/dt^2)T^2}{(dc/dt)(dT/dt)} = -n \frac{(dc/dt)T^2}{(1-c)(dT/dt)} = \frac{E}{R}$
Horowitz-Metzger	$\ln \ln\left(\frac{1}{1-c}\right) \frac{E\theta}{RT^2}$
Coats Redfern	$\log\left[\frac{-\log(1-c)}{T^2}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{2.303RT}$
Ozawa	$d \log B/d(1/T) = 0.4567 E/R$
Barrett	$\ln \frac{dH/dt}{(H-h)} = \ln A - E/RT$

### 3. 실험

실험에 사용된 고분자물질은 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)(acrylonitrile 함량20%,butadiene 함량20%)( $\bar{M}_w=5.0 \times 10^5$ )와 poly(methyl methacrylate)(PMMA)( $\bar{M}_w=4.6 \times 10^5$ )로써 PMMA/ABS혼합물의 무게비를 100/0~0/100으로 하여 분말혼합시켜 열분해하고 적외선분광분석용은 상용 용제인 클로로포름으로 용해시켜 상온에서 필름으로 만든후 수일간 감압건조 시켰다.



- |                            |                                |
|----------------------------|--------------------------------|
| 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 |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

열화실험장치는 Fig. 1이다. 분위기 기류는 질소와 공기를 각각 사용하여 열분석기(Rigaku PTC-10A)와 등온열분해장치에 시료  $8 \pm 0.1 \text{mg}$ 과  $50 \text{ml}/\text{min}$  일정유량하에서 가열속도를  $4 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시키면서 열화거동을 컴퓨터를 사용하여 추적하였다. 등온열분해장치에서 열화된 시료는 적외선분광분석기로 구조변화를 추적 하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4. 1. 열중량법

Fig. 2는 질소기류 분위기하에서 순수PMMA, ABS

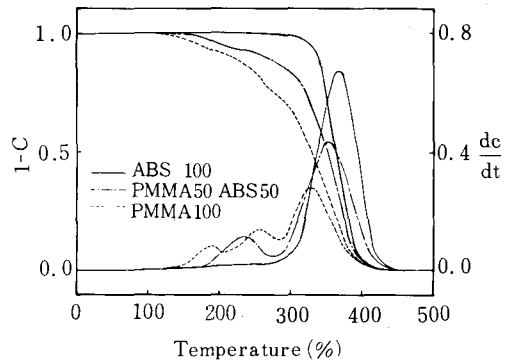


Fig. 2. TG and DTG curves of PMMA, PMMA50/ABS 50 mixture, and ABS in the thermal decomposition.

및 ABS가 50%첨가된 시료의 비등온 열중량곡선과 미분열중량곡선을 나타낸 것으로, 순수ABS는 단일 피크를 나타내면서 시간에 따른 최대중량변화온도가 가장 높게 나타났고, 반면에 순수PMMA는 3개의 피크를 보여주면서 최대중량변화온도가 가장 낮게 나타났다. ABS 50%가 첨가된 경우에는 순수PMMA보다 높은것으로 미루어 보아 내열성이 보다 상승하였음을 알수 있다. 이러한 결과는 Hirata<sup>21)</sup>와 Seul<sup>22)</sup>의 연구결과에서도 확인할 수 있다.

Fig. 3은 ABS가 50%첨가된 시료의 질소기류하

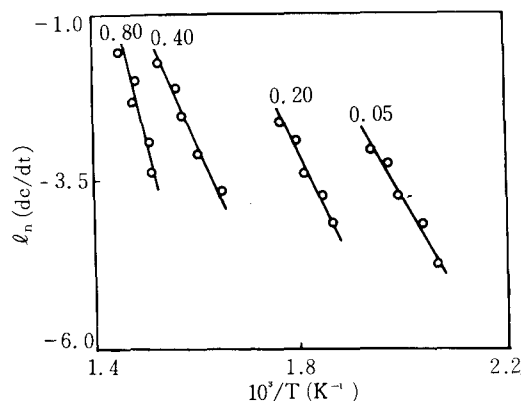


Fig. 3. Derivative method plots at the fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA50/ABS50 mixture in the stream of nitrogen.

에서 열중량곡선으로 부터 미분법중 Friedman법을 이용하여 각각의 전환율에서  $\ln(dc/dt)$ 와  $1/T$ 와의 관계를 도시하여 그 기울기에서 활성화에너지를 구하는 그림이다.

Fig. 4는 ABS가 50%첨가된 시료에 대하여 적분

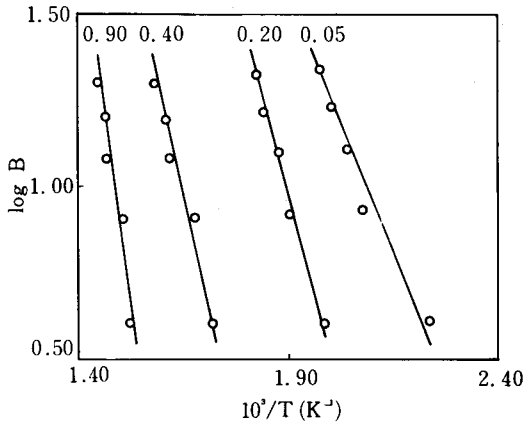


Fig. 4. Integral method plots at the fractional weight losses for thermal decomposition of PMMA80/ABS20 mixture in the stream of nitrogen.

법중 Ozawa법을 이용하여 log B와  $1/T$ 관계에서 각 전환율에 따라 기울기에서 활성화에너지를 구하는 그림이다. Fig. 3과 Fig. 4에서 알수 있듯이 두 방법들은 여러가지 가열속도를 사용함으로써 열중량곡선의 전구간에 걸쳐 활성화에너지를 구할 수

있는 장점이 있다.

#### 4. 2. 시차주사열량법

Fig. 5는 시차주사열량법(DSC법)중 Barrett법을 사용하여 순수PMMA와 ABS 및 ABS가 50%첨가된 시료에 대한  $dH/dt$ 와  $1/T$ 의 관계로 부터 기울기에서 활성화에너지를 구하는 그림이다.

Table 2 와 Table 3 는 PMMA와 ABS의 혼합비 변화에 따른 미분법과 적분법 및 DSC법을 사용하여 질소와 공기기류하에서 열화시킨 각 시료의 활성화에너지값을 나타낸 것이다. 전반적인 활성화에너지값의 분포로 부터 DSC법으로 구한 활성화에너지값이 열중량법에서 구한 값과 유사한 결과를

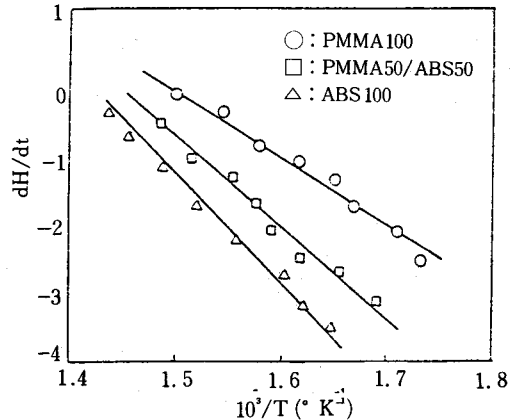


Fig. 5. Application of DSC method. for the various composition in the stream of nitrogen.

Table 2. Activation energies of PMMA and ABS mixtures in the stream of nitrogen.

Composition PMMA/ABS	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	0.01-0.24	31.1	0.902	35.0	0.884	35.1	0.946
	0.25-0.38	19.6	0.923	21.0	0.819		
	0.39-0.99	43.4	0.999	36.8	0.994		
	Average	37.0		34.1			
80/20	0.01-0.06	52.1	0.964	53.9	0.912	47.3	0.966
	0.07-0.24	34.7	0.972	37.2	0.982		
	0.25-0.99	49.2	0.994	46.9	0.993		
	Average	46.2		45.5			

60/40	0.01-0.05	21.7	0.903	31.5	0.947	41.1	0.984
	0.06-0.18	12.3	0.953	20.9	0.921		
	0.19-0.99	51.2	0.993	44.8	0.983		
	Average	43.2		39.2			
50/50	0.01-0.05	36.4	0.995	41.1	0.963	49.3	0.944
	0.06-0.17	27.5	0.992	30.6	0.902		
	0.18-0.99	53.6	0.998	54.2	0.995		
	Average	51.3		51.6			
40/60	0.01-0.04	42.2	0.986	44.7	0.983	50.4	0.956
	0.05-0.11	31.7	0.999	33.8	0.972		
	0.12-0.99	52.4	0.997	51.8	0.999		
	Average	49.8		49.4			
20/80	0.01-0.99	53.0	0.940	58.6	0.943	54.0	0.977
0/100	0.01-0.99	53.4	0.995	52.9	0.972	54.1	0.947

Table 3. Activation energies of PMMA and ABS mixtures in the stream of air.

Composition PMMA/ABS	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	0.01-0.30	35.9	0.907	44.1	0.903	30.2	0.932
	0.31-0.40	23.7	0.933	30.6	0.938		
	0.41-0.99	25.1	0.998	24.8	0.974		
	Average	28.3		31.2			
80/20	0.01-0.17	40.7	0.999	44.4	0.899	36.2	0.938
	0.18-0.46	32.8	0.925	34.1	0.998		
	0.47-0.99	31.4	0.977	32.2	0.972		
	Average	33.0		34.3			
60/40	0.01-0.25	39.0	0.924	41.7	0.913	32.3	0.943
	0.26-0.65	21.3	0.988	26.5	0.976		
	0.66-0.99	41.4	0.999	30.0	0.998		
	Average	32.7		31.5			
50/50	0.01-0.19	31.8	0.897	37.9	0.901	34.5	0.972
	0.20-0.53	34.5	0.933	28.0	0.923		
	0.54-0.99	41.6	0.998	32.6	0.997		
	Average	35.7		33.9			
40/60	0.01-0.09	27.7	0.901	36.4	0.902	33.9	0.987
	0.10-0.40	29.8	0.977	30.9	0.975		
	0.41-0.99	33.4	0.997	31.5	0.996		
	Average	31.8		32.2			
40/60	0.01-0.20	21.4	0.895	32.2	0.897	33.5	0.993
	0.21-0.99	37.2	0.994	32.5	0.991		
	Average	34.0		32.4			
0/100	0.01-0.99	39.0	0.976	38.4	0.965	40.5	0.966

나타내었다. 이는 Provder 등<sup>23)</sup>의 연구 결과와 거의 일치하였고, 혼합비 변화에 따른 활성화에너지 분포가 공기기류일때가 질소기류때보다 낮게 나타났다.

Fig. 6는 질소기류하에서 PMMA와 ABS의 혼합비 변화에 따른 미분법과 적분법 및 DSC법의 활성화에너지값의 변화곡선이다. 그림에서 20% ABS가 첨가된 혼합물이 가성성에 비하여 가장 내열성이 상승하였음을 알수 있었다.

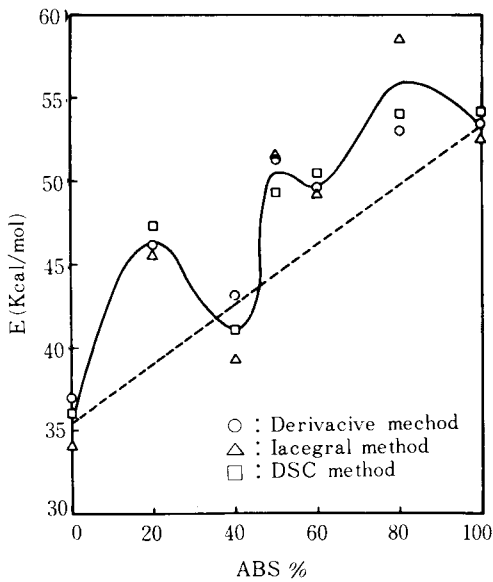


Fig. 6. Variation with composition of the activation energies determined using the various equation of thermal degradation for PMMA/ABS mixtures in the stream of nitrogen.

#### 4. 3. 유리전이온도와 초기분해온도

Fig. 7은 분자사슬의 결합부분(segment)이 마이크로 브라운운동(micro-brownian motion)이 일어나기 시작하는 유리전이온도(glass transition temperature)를 PMMA, ABS 및 그 혼합물에 대해 시차주사열량곡선으로부터 구한것이다.

유리전이온도는 고분자물질의 열분해시 초기분해 온도(initial decomposition temperature)의 온도구

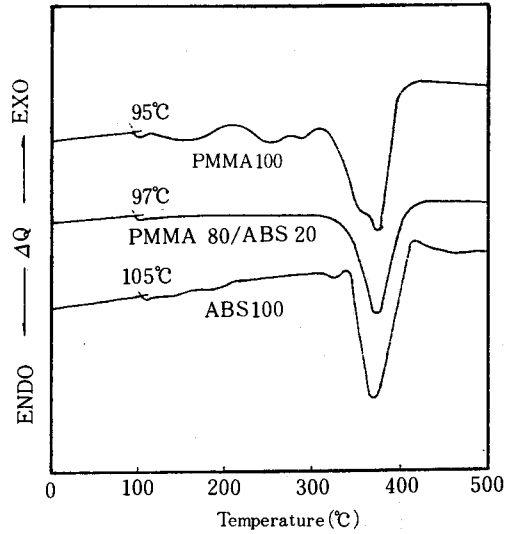


Fig. 7. DSC traces for the various composition at 20°C/min heating rate in the stream nitrogen.

간에 대한 열안정성 추정에 매우 중요하다. 그림에서 ABS함량 증가에 따라 95~101°C의 범위에서 나타났다.

Fig. 8은 질소기류하에서 ABS의 혼합비 변화에 따른 초기분해온도를 나타낸 그림으로 ABS함량이 증가할수록 153~173°C의 범위로 서서히 증가하였

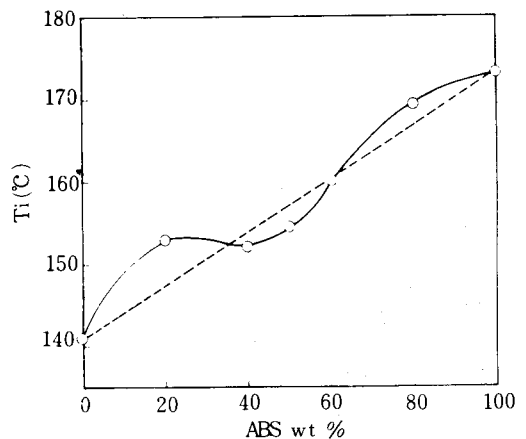


Fig. 8. Variation of initial decomposition temperature for the various composition of PMMA/ABS mixtures in the stream of nitrogen.

고, 20% ABS가 첨가된 경우에는 가성성에 비하여 그 값이 가장 높게 증가하였다. 이는 20% ABS가 첨가된 경우가 열적 안정성이 가장 높음을 나타내고 있다.

#### 4. 4. 적외선분광곡선

Fig. 9는 질소와 공기기류하에서 ABS 50%의 혼합물에 대해 200°C등온에서 각각 열화시킨 원 시료와의 열화전후 구조변화를 조사한 FT-IR곡선이다. ABS혼합시료는 주요 관능기  $-C\equiv N(2260\text{cm}^{-1})$ 이 질소기류에서 변화가 없었고 단지 PMMA의 관능기만 분해율이 더욱 빨라짐을 알 수 있었다. 공기

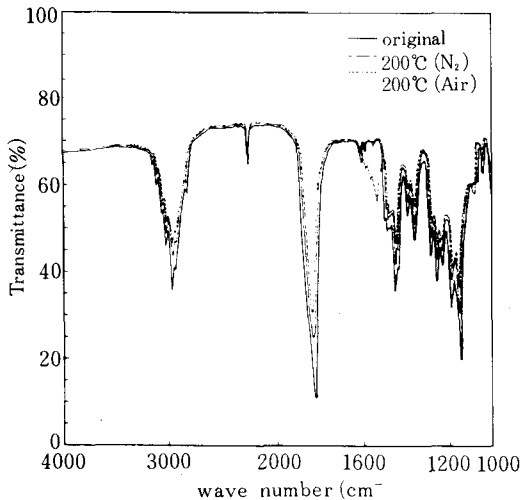


Fig. 9. FT-IR spectra of decomposed PMMA 50/ABS 50 mixture at 200°C.

기류하에서 열분해속도가 빨라지며 동시에 공기중  $O_2$ 의 작용으로  $-N=O(1550\text{cm}^{-1})$ 기와  $-C-N(1090\text{cm}^{-1})$ 기가 생성되는것으로 보아 ABS의  $-C\equiv N$ 기가  $-C-N=O$ 기로 전환되는 것을 확인하였다.

Fig. 10은 50% ABS혼합물에 대해 200°C 일정한 온도와 질소기류하에서 시간변화에 따른 적외선분광곡선이다. 그림에서  $-C-H$  신축진동흡수( $2960\text{cm}^{-1}$ )  $-C=O$ 의 강한 신축진동흡수( $1750\text{cm}^{-1}$ ) 및  $-C-O(1200\text{cm}^{-1})$ 기의 흡수대가 나타나는것으로 보아 PMMA와 ABS의 혼합물은 질소기류하에서 대부분 주쇄분해가 일어나는것으로 사료된다.

온도와 시간변화에 따른 안정화속도를 비교하기

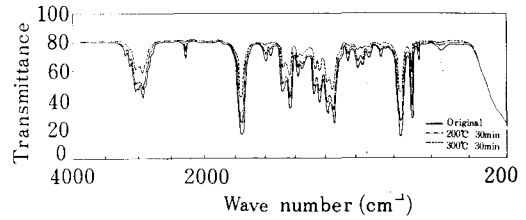


Fig. 10. Infrared spectra of thermal decomposed PMMA50/ABS50 mixture at 250°C in the stream of nitrogen.

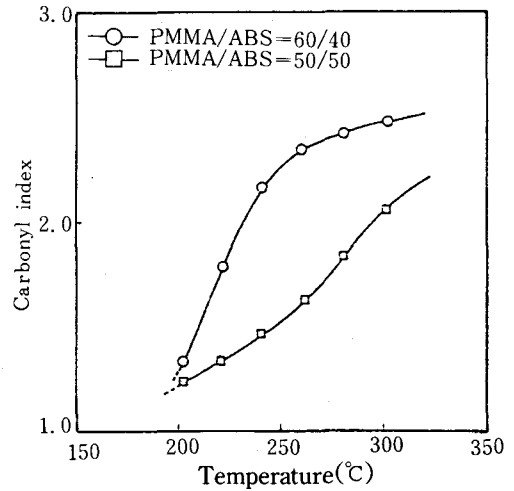


Fig. 11. Effect of reaction temperature on carbonyl index.

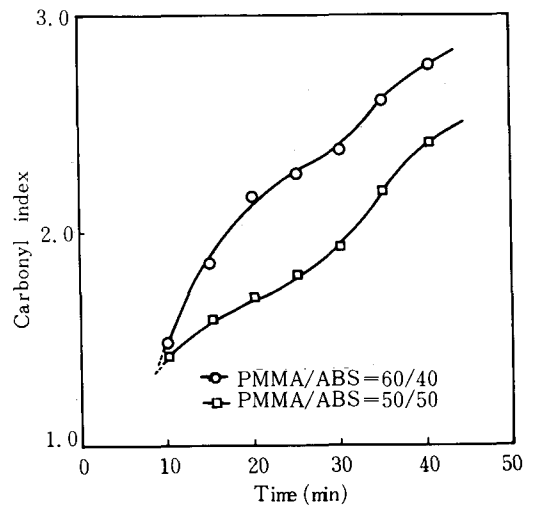


Fig. 12. Effect of reaction time on carbonyl index.

위해 carbonyl index를 Fig.11 과 Fig.12 에 나타내었다. 두 그림 모두 ABS가 50% 첨가된 경우와 온도나 시간변화에 대해 carbonyl index값의 증가율이 완만하고 값도 낮으므로 ABS가 40%첨가된 경우보다 더 안정된 혼합물임을 알수 있다.

## 5. 결 론

PMMA에 ABS의 혼합비를 변화시킨 시료를 질소와 공기기류하에서 비등은 열분석법(TG-DSC)으로 가열속도 4~20°C/min, 등온분해온도 200~300°C범위에서 열화시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PMMA에 ABS혼합비 변화에 따라 질소기류하에서 활성화에너지값을 열중량법으로 34~58Kcal/mol, 시차주사열량법으로 35~54Kcal/mol였으며, 공기기류하에서는 열중량법으로 28~39Kcal/mol, 시차주사열량법으로 30~40Kcal/mol로써 상호결과치가 비슷하였다.
2. 활성화에너지값은 질소와 공기기류하에서 모두 ABS가 20%첨가된 시료가 가성성에 비하여 가장 높게 나타나 열적안정성이 가장 좋았다.
3. 전이온도와 초기분해온도는 ABS함량증가에 따라 서서히 증가하였다.
4. 적외선 분광분석결과 질소기류하에서는 PMMA와 ABS혼합물은 주쇄분해반응으로 이루어졌으며, 공기기류하에서는 주쇄분해율이 심하였고 공기중 산소의 작용으로 -C-N=O기의 생성을 인하였다.

## 참 고 문 헌

1. D. K. Kim, S. D. Seul and J. E. Sohn, *J. of the Korean Inst. of Rubb. Ind.*, 22, 324(1987).
2. J. U. Lee, Y. J. Kim and S. S. Lee, *J. of the Korean Inst. of Elec. and Electro. Material Eng.*, 1, 54(1988).
3. ゴム、プラスチック研究会編, ゴム、プラスチック活用ノード 60~73(1985).

4. ゴム、プラスチック研究会編, ゴム、プラスチック活用ノード 74~77(1985).
5. G. P. Mikhailov and T. I. Borisova, *Polym. Sci., USSR*, 2, 387(1961).
6. A. Hasegawa, O. Senine and S. Teramachi Ronbunshi, 42, 311(1985).
7. H. Saeki, *Kobunshi Ronbunshi*, 43, 153(1966).
8. D. J. Moon, B. C. Kim, D. K. Kim, S. D. Seul and J. E. Sohn, *J. of the Korean Inst. of Rubb. Ind.*, 23, 289(1988).
9. H. E. Kissinger, *J. Rese rch, Natl, Bureau Stands*, 57, 217(1956).
10. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Polymer. Science*, 62, 394(1950).
11. P. K. Chatterjee and C. M. Conrad, *J. Polym. Sci.*, Part 1, 6, 3217 (1968).
12. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.*, Part C. 6, 183(1963).
13. T. R. Ingraham and P. Marrier, *Can. J. Chem. Eng.*, 161(1964).
14. J. Vachuska and M. Voboril, *Thermochim Acta*, 2, 379(1971).
15. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35, 1465(1963).
16. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature*, 68, 201(1964).
17. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 18821(1965).
18. P. K. Chatterjee, *J. Polymer Sci.*, A3 4253(1965).
20. C. D. Craver, *Polimer Charcterization*, America Chemical Society, 1410(1985).
21. T. Hirate, T. Kashiwagi and J. E. Brown, *Macromolecules*, 18, 1410(1985).
22. S. D. seul, D. K. Kim, and S. W. Park, *J. of the Kor. Ins. of Chem. Eng.*, 25, 237(1987).
23. J. R. Thakkar, R. G. Patel and V. S. Patel, *Eur. Polym. J.* 23, (1987).