

α -SAN 공중합체의 열분해 특성에 관한 연구

김남석[†] · 설수덕^{*} · 박근호^{**} · 이내우 · 김덕술^{***} · 이석희^{****}

부경대학교 공과대학 안전공학부 · ^{*}동아대학교 공과대학 화학공학과 · ^{**}창원대학교 공과대학
화공시스템공학과 · ^{***}동명정보대학교 공과대학 컴퓨터공학과 · ^{****}부산교육대학교 과학교육과
(2005. 2. 16. 접수 / 2005. 9. 14. 채택)

A Study of Thermal Decomposition Characteristics of Poly(α -Methylstyrene-co-Acrylonitrile)

Nam-Seok Kim[†] · Soo-Duk Seul^{*} · Keun-Ho Park^{**}

Woo-Nae Lee · Duck-Sool Kim^{***} · Seok-Hee Lee^{****}

Division of Safety Engineering, Pukyong National University

^{*}Department of Chemical Engineering, Dong-A University

^{**}Department of Chemical Engineering, Changwon National University

^{***}Department of Computer Engineering, Tongmyong University of Information Technology

^{****}Department of Science Education, Busan National University of Education

(Received February 16, 2005 / Accepted September 14, 2005)

Abstract : Thermal decomposition of the copolymer of α -Methylstyrene(AMS) with Acrylonitrile(AN) was investigated. The copolymer was synthesized in a continuous stirred tank reactor(CSTR) at 80°C using toluene and benzoyl peroxide(BPO), as solvent and initiator, respectively. The reactor volume was 0.3 liters and residence time was 3 hours. The activation energy of thermal decomposition was in the ranges of 34~54 kcal/mol for AMS with AN copolymer. The thermogravimetric trace curves were well agreed with the theoretical calculation.

Key Words : α -methylstyrene, acrylonitrile, thermal decomposition, kinetics

1. 서 론

공중합(copolymerization)은 2종류 또는 그 이상의 단량체를 혼합하여 중합시키는 반응으로, 이때 얻어진 고분자를 공중합체(copolymer)라고 한다. 이러한 공중합체는 중합체 사슬 중에 있는 단량체 단위의 연쇄배열 형태에 따라 여러 가지 특성을 나타내는데, 단량체의 종류, 공중합 방법과 반응기구에 의하여 결정되며, 이에 따라 여러 가지 특성의 공중합체를 얻을 수 있다. 이들의 특성은 단일중합체(homopolymer)보다 우수하고 이용가치가 크기 때문에 대부분의 플라스틱, 합성고무, 합성섬유 등이 공중합에 의하여 만들어지고 있다. 공중합체는 연

화점의 조절, 용해성의 증대, 2차 유리전이점의 변화, 내후성, 탄성, 결정성, 기계적·열적 및 전기적 성질 등의 향상을 기대할 수 있다^{1,2)}.

Poly(styrene-co-acrylonitrile) 공중합체인 SAN수지는 일반용 Polystyrene(PS)보다 인장강도, 내충격성, 내유성, 성형성, 내마모성 등이 우수한 열가소성 수지로서 각종 전자기기 부품, 자동차 부품 및 일용품 등에 많이 이용된다. 그러나 높은 열변형 온도에 비하여 Acrylonitrile(AN)의 열변성으로 인한 열악한 열안정성을 가진다. 따라서 이러한 특성을 보완하기 위하여 스티렌을 α -methylstyrene(AMS)으로 α -SAN 공중합체를 제조함으로써 내열성을 향상시키는 연구^{3,4)}가 보고되고 있다. 또 김남석 등⁵⁾은 AMS와 AN을 연속 라디칼공중합을 통해 α -SAN 공중합체를 제조하여 라디칼 반응속도의 특성에 고찰함을 보고하였다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
kim44nam@hanmail.net

한편 공중합의 반응방법에서 연속식 반응기(continuous stirred tank reactor : CSTR)는 회분식 반응기에 비하여 반응기의 소규모화, 반응시간의 단축, 생성물의 균질화, 안정되고 용이한 반응제어 및 대량 생산이 가능하며, 이용효율의 극대화가 가능하기 때문에 많은 기술적인 장점이 있다⁶⁻¹¹⁾.

합성된 공중합체의 열분해는 공중합의 역반응으로 간주하여 반응기구나 속도를 해석할수 있는 방법으로서 단시간내에 분석이 가능하고 고도의 정밀성을 가지기 때문에 많이 이용되고 있다. 열분석 방법 중 열중량법(thermogravimetry)은 온도 변화에 의한 시료무게의 변화곡선을 분해온도의 함수로서 이 때 얻어진 무게 변화 곡선의 모양에 따라 반응기구 특성치인 분해반응속도상수, 분해활성화에너지, 반응차수를 구할 수 있고, 이러한 특성치는 고분자 물질의 열화 메카니즘이나 열 안전성 결정 및 화재의 발생가능성 예측에 중요한 역할을 한다¹²⁻¹⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 SAN 수지의 열적 특성을 보완하기 위하여 styrene 대신에 α-methylstyrene(AMS)으로 poly(AMS-co-AN)인 α-SAN 공중합체를 중합하여 열분해기구와 kinetics를 해석, 그 열적 안정성을 검토하기 위함이다.

2. 이론

2.1. 분해반응 매개변수

열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 다음 식 (1)과 같이 표시한다.

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \quad (1)$$

여기서, c는 전환율, k는 분해속도상수, t는 반응시간, n은 반응차수이고, 분해속도상수의 온도의존성은 Arrhenius 표현으로 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

여기서, A는 빈도계수, E는 분해활성화에너지, R은 기체상수, T는 반응온도이고, 식 (1)과 (2)로부터 식 (3)이 얻어지며, 식 (3)과 열분해곡선으로부터 구한 전환율로부터 분해반응의 특성치를 구한다.

$$\frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-c)^n \quad (3)$$

가장 널리 이용되고 있는 열분해 속도 해석법 중 미분법인 Friedman 방법¹⁷⁾을 이용하기 위하여 양변에 대수를 취하면

$$\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln A + \ln(1-c)^n - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

식 (4)에서 (1-c)ⁿ을 함수 f(1-c)라 두고 양변에 빈도계수를 곱한 다음 대수를 취하면,

$$\ln[A \cdot f(1-c)] = \ln A + n \ln(1-c) \quad (5)$$

주어진 각각의 전환율에서 가열속도(β = dT/dt)를 매개변수로 하여 식 (4)의 ln(dc/dt)와 1/T의 관계에서 기울기로부터 분해활성화에너지 E를 구하고, 식 (5)의 ln[A · f(1-c)]와 ln(1-c)의 관계에서 기울기로부터 반응차수 n과 절편으로부터 빈도계수 A를 구하였다.

2.2. 이론 열분해곡선식

식 (3)에 가열속도를 도입하여 변수분리하면

$$dc/(1-c)^n = A/\beta \exp(-E/RT) \quad (6)$$

주어진 경계조건(c = c₀, T = T₀에서 c = c₀, T = T₀까지)에서 적분하면

$$1/(n-1) \cdot [(1-c_0)^{n-1} - (1-c)^{n-1}] = \quad (7)$$

$$AE/\beta R \cdot [P(X) - P(X_0)]$$

여기서

$$X = E/RT, X_0 = E/RT_0$$

$$P(X) = e^{-X} - \int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX,$$

$$P(X_0) = e^{-X_0} - \int_{X_0}^\infty \frac{e^{-X_0}}{X_0} dX_0 \quad (8)$$

여기서 적분항을 급수 전개하여 구한 후 이를 식 (8)에 대입하여 정리하면 반응전환율 C는 식 (9)과 같다.

$$C = 1 - 1/\left[\frac{1}{(1-c_0)^{n-1}} + \frac{RA(n-1)}{\beta E^2}\right] \quad (9)$$

$$\left(T^2 \frac{(E-2RT)}{e^{(E/RT)}} - T_0^2 \frac{(E-2RT_0)}{e^{(E/RT_0)}}\right)^{1/(n-1)}$$

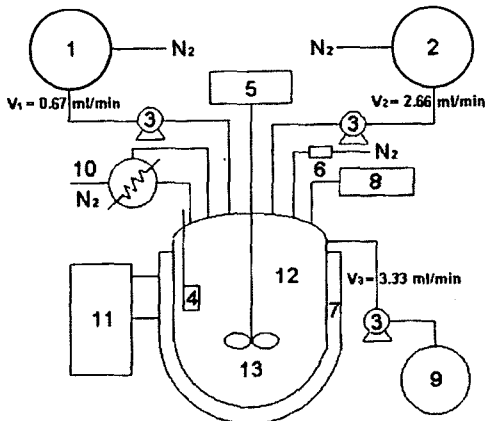
3. 실험

3.1. 시약

공중합에 사용한 단량체 AMS, AN은 모두 일본 Junsei Chemical제인 특급시약으로 5% NaOH 수용액으로 중합억제제를 제거시킨 후 MgSO₄로 건조시켜서 0.005% p-tert-butylcatechol의 존재하에서 감압 증류하여 사용하였다. 개시제인 Benzoylperoxide (이하 BPO)은 일본 Hayashi Chemical제의 1급 시약을 실온에서 CHCl₃에 용해시킨 후 동량의 메틸알콜로 침전, 재결정시켜 사용하였고, 용매인 톨루엔과 비용매인 메틸알콜은 일본 Junsei Chemical제로 1급 시약을 그대로 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

공중합 실험에 사용된 연속식 반응장치는 Fig. 1과 같다. 중합 반응기는 용량 1L의 스텐 재질로, 이중 자켓형으로 되어 있다. 운전 개시과정은 먼저 겔 효과를 방지하기 위하여 AMS와 AN의 혼합 시료인 공단량체와 용매인 톨루엔의 부피를 1:4(v/v)로 유지시킨 반응시료(공단량체와 용매) 0.6L를 미리 반응기에 넣고, 소정의 중합온도에 도달할 때까지 서서히 가열시킨다. 이때 산화반응을 방지하기 위해 질소분위기를 공중합 반응시간 동안 계속 유지시킨다. 원하는 중합온도 80℃에 도달하면 개시제인



- 1. Monomer storage tank
- 2. Initiator and solvent storage tank
- 3. Peristaltic pump
- 4. Baffle rod
- 5. Stirrer with torque
- 6. Gas flow meter
- 7. Heating jacket
- 8. Thermometer
- 9. Receiver
- 10. Reflux condenser
- 11. Temperature control unit
- 12. CSTR

Fig. 1. Schematic apparatus of experiments.

Table 1. Experimental Conditions

Item	Condition
Polymerization Temperature	80℃
Solvent	Toluene
Solvent/Comonomer ratio	4 : 1(v/v)
Initiator	Benzoylperoxide
Initiator concentration	10mmol/L
Residence time	10800sec
Reaction volume	0.6L

BPO를 반응기에 투입시킨 후 전체유속 3.33ml/min로 혼합된 초기 반응시료(공단량체, 개시제+용매)를 미량펌프로 주입시키면서 정상흐름 상태에서 하에서 반응을 진행시켰다. 체류시간은 3시간으로 하고 정상상태를 유지하기 위하여 중합시간을 6배로 연장하여 공중합을 행하였다. 시료를 30분 간격으로 채취하여 비용매인 냉 메틸알콜에 교반 침전시키고 유리여과기(IG3)로 여과하여 진공건조기에서 수일간 감압 건조시켰다. 이상과 같은 방법으로 얻은 α-SAN 공중합체로 열분해 특성을 고찰하였다. 다음은 연속식 공중합에 사용된 반응조건을 Table 1에 나타내었다.

3.3. 분석

3.3.1. FT-IR 분광분석

열화된 시료의 구조분석을 위하여 클로로포름에 용해시킨 시료를 KBr 판에 도포한 후 용제를 건조시키고 FT-IR 적외선 분광분석기(Nicolet사, model 710)를 이용하여 분해온도 및 단량체 조성변화에 따른 분광 결과를 얻어 시료의 구조변화를 측정하였다. 이때 열화된 시료는 유량 50ml/min의 질소기류에서 주어진 온도로 전기로를 가열시킨 후 100±2mg의 시료를 30분 동안 등은 열분해시켜 얻었다.

3.3.2. 원소분석(EA)

합성된 α-SAN 공중합체의 조성비를 구하기 위하여 원소분석기(Carlo Erba Instrument, model EA-1108)를 이용하였다. 분석 방법과 결과를 김남석 등⁵⁾에 이미 보고하였다.

3.3.3. 열중량분석(TGA)

속도론적 매개변수를 구하기 위하여 합성된 고분자 화합물의 열분해 거동 및 잔류물의 함량 등을 얻기 위하여 열중량 분석기(Du Pont Instrument, model 951)를 이용하였다. 실험은 8±0.1mg의 시료를 칭량

하여, 유량 50ml/min의 질소기류하에서 일정한 가열속도(12°C/min)로 30~500°C까지 열분해시켜 분해거동을 측정하였다.

3.3.4. 열분해 반응 크로마토그래피 분석 (PGC)

혼합시료의 열분해시 생성되는 휘발성분을 조사하기 위하여 PGC(pyrolysis gaschromatography : CDS pyroprobe mode 1000 : Hewlett Packard model 5890)를 사용하였다. 이 때 측정조건은 ultra 1 모세관 컬럼을 사용하였고 내면온도는 250°C, 검출기는 FID 형태로서 250°C, 주입구는 250°C이었으며 오븐 온도는 30°C(7분간 체류)에서 300°C(5분간 체류)까지 승온속도를 20°C/min로 하였다. 그리고 열분해온도에서 10초간 체류 후 컬럼에 주입하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 AMS와 AN의 조성변화에 따라 공중합하여 얻어진 공중합체를 가열속도 12°C/min로 열분해 시켰을 때의 열중량변화곡선을 나타내었다. 그림에서 AMS의 함량이 증가할수록 공중합체의 분해온도도 증가함을 알 수 있었다. 이는 AMS의 함량이 증가할수록 내열성이 증가됨을 나타내는 것이다. 12°C/min의 가열속도로 AMS/AN계 공중합체를 열분해시켰을 때, AN의 조성변화에 따른 열중량곡선으로부터 측정된 초기분해온도(T_i) 변화를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 공중합체 조성 중 AN의 함량이 증가함에 따라 초기분해온도는 감소하였다. 이는 AN의 함량이 많을수록 열안정성은 떨어짐을 알 수 있다.

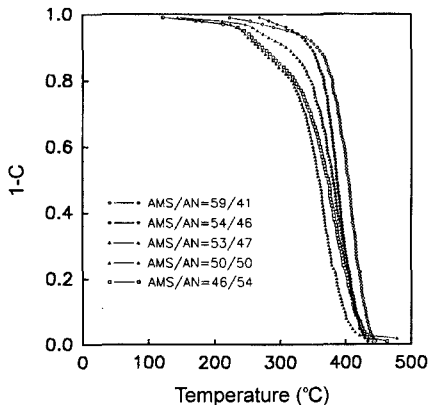


Fig. 2(a). Variation of TG curves of poly(AMS-co-AN) with different copolymer compositions(mol ratio) degraded in N₂ at 12°C/min.

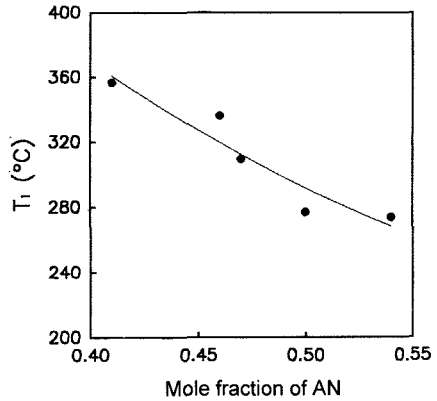


Fig. 2(b). Variation of the initial de-composition temperature of poly(AMS-co-AN) with different copolymer composition (mol ratio) degraded in N₂ at 12°C/min.

α-SAN 공중합체의 분해반응 매개변수인 분해활성화에너지를 구하기 위하여 공중합체 조성이 AMS/AN=53/47인 α-SAN중합체에 대한 식 (4)의 ln(dc/dt)와 1/T관계를 Fig. 3에 나타낸 것으로 주어진 전화율의 기울기로부터 각각 분해활성화에너지를 구하였다. 그리고 이들 공중합체 중에서 AN의 함량 증가에 따른 평균분해활성화에너지 변화를 Fig. 4에 보여주었고, 주 분해단계의 분해활성화에너지를 구하여 Table 2에 나타내었다. Fig. 4에서 AN의 함량이 증가함에 따라 평균분해활성화에너지가 증가하다가 감소하였다. Fig. 5은 분해반응 매개변수인 반응차수와 빈도계수를 구하기 위하여 식 (5)의 ln[A · f(1-c)]와 ln(1-c)와의 관계를 나타낸 것으로 그 기울기로부터 반응차수, 절편으로부터 빈도계수를 구할

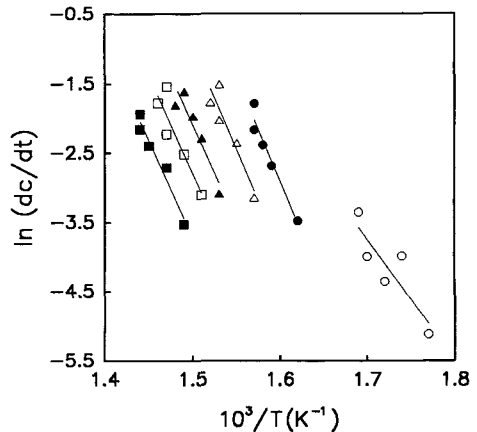


Fig. 3. Friedman plots on weight losses for the thermal de-composition of copolymer(AMS/AN = 53/47). (○ : 0.1, ● : 0.3, △ : 0.5, ▲ : 0.7, □ : 0.8, ■ : 0.9)

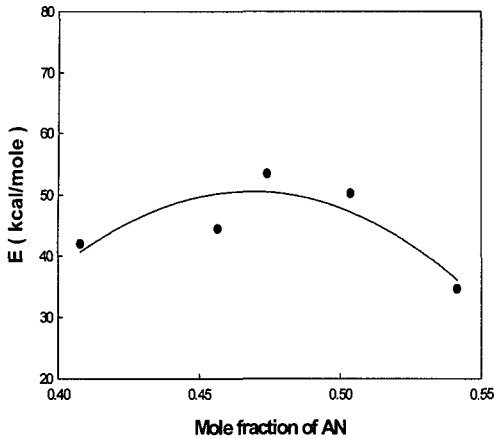


Fig. 4. Dependence of the activation energy of poly(AMS-co-AN) on thermal degradation on copolymer composition.

Table 2. Activation energy E, reaction order n and pre-exponential factor A for the degradation of copolymer (AMS-co-AN). ([M₁] : AMS, [M₂] : AN)

Composition ([M ₁]/[M ₂]) [model%]	Average E [kcal/mol]	Main Stage		
		E [kcal/mol]	n	A [min ⁻¹]
59.21/40.79	42.0	48.6	2.51	2.8 × 10 ¹⁵
54.34/45.66	44.5	46.6	1.80	3.1 × 10 ¹⁵
52.59/47.41	53.4	57.7	2.07	1.6 × 10 ¹⁹
49.64/50.36	50.2	55.5	1.54	1.2 × 10 ¹⁸
45.86/54.14	34.7	40.2	0.98	4.0 × 10 ¹²

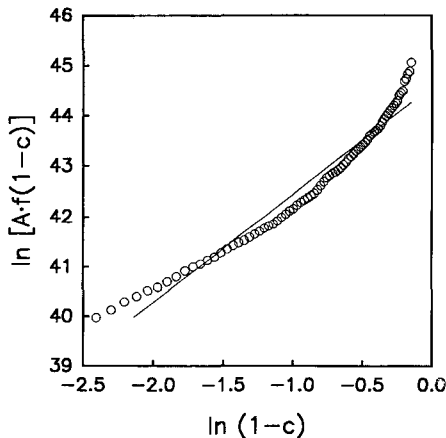


Fig. 5. Plot of the determination of A and kinetic order of copolymer(AMS/AN = 53/47) at main stage.

수 있다. 주 분해단계에서의 반응차수, 빈도계수를 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 주 분해 단계에서의 반응차수는 0.98~2.51의 범위였다.

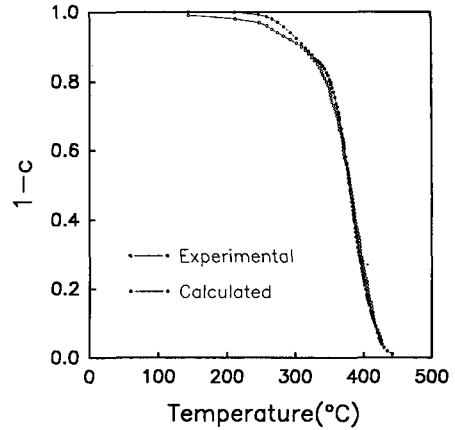


Fig. 6. Experimental and calculated TG curves of copolymer (AMS/AN = 49/51) at 12°C/min. (correlation coefficient is 0.9912).

Fig. 6은 AMS/AN의 조성비가 53/47인 α-SAN공중합체를 가열속도 12°C/min로 열분해시켰을 때 구한 분해활성화에너지와 반응차수를 식 (9)에 대입하여 얻어진 이론값과 실험에서 얻어진 열중량곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 이론과 실험 열중량곡선과의 상관관계가 0.99이상으로 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 분해활성화에너지와 반응차수를 알 수 있으면 이론 열중량곡선을 식 (9)로부터 얻을 수 있다.

α-SAN 공중합체의 열분해 메카니즘을 구명하기 위하여 AMS/AN = 50/50으로 하여 중합시켜 얻은 공중합체를 300°C에서 열분해시킨 PGC의 pyrogram을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 약 18%의 혼합기체와 81%의 AMS단량체가 얻어진 것으로 보아 300°C에서 이들 공중합체의 분해반응은 주쇄의 절단뿐만 아니라 측쇄의 절단도 심하게 일어나는 측쇄분해반응인 것으로 추정된다. 또한 중합체의 열화된 시료의 구조를 확인하기 위하여 AMS/AN의 조성비가 53/47인 공중합체를 질소 기류하에서 분해 온도 200°C와 250°C에서 각각 30분간씩 열분해시켰을 때 FT-IR 분광분석의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 이들 그림에서 나타난 바와 같이 특성흡수와 장인 방향족 C-H 신축진동흡수(3050cm⁻¹), 지방족 C-H 신축진동흡수(2960cm⁻¹), 지방족 C-H 굽힘진동흡수(700cm⁻¹) 및 C≡N의 신축진동흡수(2235cm⁻¹)가 나타났다. 특히 분해온도의 증가에 대해 C≡N기의 분해가 심하게 일어났다. 이는 -C≡N기가 온도 증가에 따라 =C=N·으로 변화되기 때문이다. 따라서 주쇄의 절단뿐만 아니라 측쇄의 절단도 심하게 일어나는 측쇄분해반응인 것으로 확인되었다.

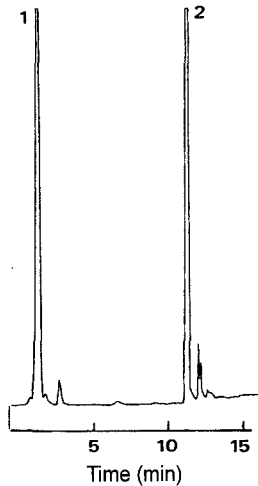


Fig. 7. Pyrograms of poly(AMS-co-AN) pyrolyzed at 300°C, where 1 and 2 denoted light gases and AMS monomer peaks, respectively.
[pyrolysis conditions: oven temp.: 30°C(7min hold) to 300°C(5min hold), temp. program: 20°C/min, pyro. time: 10sec]

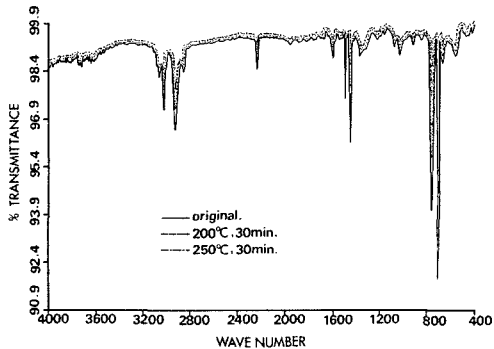


Fig. 8. FT-IR spectra of thermally decomposed poly(AMS-co-AN) at various temperatures.
[AMS/AN = 53/47]

5. 결론

연속식반응기에서 α-SAN공중합체를 중합하여 이들의 열분해 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열중량 곡선에서 α-SAN공중합체내 AMS의 함량이 증가할수록 공중합체의 분해온도도 증가함을 알 수 있었으며 분해활성화에너지도 증가하는 경향성을 보이고 있다.

2) 이론과 실험에서 구한 열중량곡선의 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.

3) 열화된 시료의 구조분석으로 AMS/AN계는 불규칙적인 측쇄분해반응을 하고 있음을 나타내고 있다.

참고문헌

- 1) Mcmanus NT, Penlidis A, "A Kinetic Investigation of Styrene-Ethyl Acrylate Copolymerization", J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chemistry, Vol. 34, No. 2, pp. 237~248, 1996.
- 2) Valentova H, Kaspar M, Hamplova V, et al. "Dynamic-Mechanical Behavior of Random Copolymers of a LC-Meth acrylate and Octyl Methacrylate", Poly m. Bulletin, Vol. 38, No. 2, pp. 219~226, 1997.
- 3) Elhamouly SH, Azab MM, "Azeotropy in Terpolymerization of N-Antipryl Acrylamide with Different Alkyl Acrylates or Styrene and Acrylonitrile", J. Poly. Sci., Part A: Poly. Chemistry, Vol. 32, No. 5, pp. 937~947, 1994.
- 4) Ilter Z, Soykan C, Koca M, "Synthesis and Spectral and Thermal properties of copolymers of (2-cyclopentylidene-1,3-dioxolane-4-yl)methylmethacrylate with styrene and Acrylonitrile and the determination of the monomer reactivity ratios", J. of Poly. Sci., Part A: Polym. Chemistry, Vol. 41, No. 19, pp. 2996~3005, 2003.
- 5) 김남석, 박근호, "연속반응기에서 α-Methyl styrene 과 Acrylonitrile 라디칼 공중합 속도론계", 한국유화학회, 제19권, 제1호, pp. 33~42, 2002.
- 6) Ogorkiewicz, R. H./ICL Ltd., "Engineering Properties of Thermoplastics", Wiley Interscience, New York, pp. 215, 1970.
- 7) W. H. Ray and R. L. Laurence, "Poly merization Reactor Engineering in Chemical Reactor Theory", Amundson, N. R. and Lapidus, Esd., Prentice-Hall, Engle wood Cliffs, New Jersey, 1977.
- 8) P. Lorenzini, M. Ponsi and J. Viller maux, "Free-radical polymerization engineering-IV Modelling homogeneous polymerization of ethylene: determination of model parameters and final adjustment of kinetic coefficients", Chem. Eng. Sci., Vol. 47, pp. 3981~3988, 1992.
- 9) V. Prasad, M. Schley, L. P. Russo and B.W. Bequette, "Product property and production rate control of styrene polymerization", J. Proc. Cont.,

- Vol. 12, pp. 353~372, 2001.
- 10) S. Das and F. Rouriguez, "Diffusion-Conrolled Kinetics for the Solution Co polymerization of 2-EthylehxlAcrylate with Vinyl Chloroacetate in a CSTR", *J. Appl. Poly. Sci.*, Vol. 39, pp. 1309~1323, 1990.
 - 11) B. S. Shin and S. D. Seul, "The Kinetics of Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)", *J. Polymer(Korea)*, Vol. 17, No. 4 pp. 452~462, 1993.
 - 12) H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, Vol. 29, No. 11, pp. 1702~1706, 1957.
 - 13) M. J. Fernandez, M. M. Fernandez, "Thermal degradation of copolymers of styrene and 4-nitrostyrene", *Polym. Degraded & Stab.*, Vol. 60, pp. 257~263, 1998.
 - 14) T. C. Chang, H. B. Chen, Y. S. Chiu and S. Y. Ho, "Degradation of poly dimethyloxane-block-polystyrene co polymer", *Polym. Degrad. & Stab.*, Vol. 57, pp. 7~14, 1997.
 - 15) D. A. Anderson and E. S. Freeman, "The Kinetics of the Thermal Degradation of Polystyrene and Polyethylene", *J. Polym. Sci.*, Vol. 54, pp. 253~260, 1961.
 - 16) T. Ozawa, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, Vol. 38, No. 11, pp. 1881~1886, 1965.
 - 17) H. L. Friedman, "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry", *J. Polym. Sci., part C*, Vol. 6, pp. 183~195, 1965.