

# Poly(Styrene-co-2-Hydroxypropylacrylate)의 라디칼 공중합 및 열분해 속도론

김남석<sup>†</sup>

신라대학교 공과대학 에너지응용화학과  
(2009년 4월 10일 접수 ; 2009년 6월 11일 채택)

## The Kinetics of Radical Copolymerization and Thermal Decomposition of Poly(Styrene-co-2-Hydroxypropylacrylate)

Nam-Seok Kim<sup>†</sup>

*Department of Engineering in Energy and Applied Chemistry, Silla University,  
Busan 617-736, Korea*

*(Received April 10, 2009 ; Accepted June 11, 2009)*

**Abstract** : Solution copolymerization of Styrene(St.) with 2-Hydroxypropylacrylate(2-HPA) was carried out with Benzoylperoxide(BPO) as an initiator in toluene at 80°C in a batch reactor. Reaction volume and reaction time were 0.3 liters, 8hours respectively. The time to reach steady state was about the six time. The monomer reactivity ratios,  $r_1$ (St.) and  $r_2$ (2-HPA) were determined by both the Kelen-Tüdös method and the Fineman-Ross method ;  $r_1$ (St.)=0.376(0.330),  $r_2$ (2-HPA)=0.408(0.778). The activation energy of thermal decomposition was in the range of 33~55 kcal/mol.

**Keywords** : batch reactor, styrene, 2-Hydroxypropylacrylate, reactivity ratios, thermal decomposition

### 1. 서론

공중합(copolymerization)은 2종류 또는 그 이상의 단량체를 혼합하여 중합시키는 반응으로, 이때 얻어진 고분자를 공중합체(copolymer)라고 한다. 이러한 공중합체는 중합방식에 의해 분자내부의 힘과 분자간 인력이 조화되어 고분자 사슬의 좌우대칭이 변화하여 고분자 사슬의 양방향으로 단량체 단위를 형성시켜 구조와 성

질을 바꾼다. 공중합체의 용점, 유리전이온도, 결정성, 용해성, 탄성, 기계적·열적·전기적 성질 및 화학적 반응성 등의 물리 및 화학적 성질은 사용되는 단량체, 개시제, 용제의 종류와 농도, 반응온도, 반응시간, 중합방식에 의해 결정되며 단일 중합체의 단점을 보완시킬 수 있어 합성수지, 합성고무, 합성섬유 등에 널리 응용되고 있다[1-6].

공중합체를 만드는 중합방식으로는 벌크중합(라디칼, 광, 플라즈마중합), 용액중합(라디칼중합), 이온중합, 현탁중합, 에멀전중합으로 대별할 수 있으며, 이러한 중합방식에 의해 여러 가

<sup>†</sup>주저자 (E-mail: kim44nam@hanmail.net)

지 종류의 중합체를 얻을 수 있다. 또한 공중합의 반응조작으로는 회분식과 연속식으로 나누며 kinetics 또는 반응성비등과 같은 많은 반응 속도론에 유용한 정보를 제공하는 회분식 공중합이 많이 이용되고 있는 실정이다[7,8].

합성된 공중합체의 열분해는 공중합의 역반응으로 간주하여 반응기구나 속도를 해석할 수 있는 방법으로서 단시간내에 분석이 가능하고 고도의 정밀성을 가지기 때문에 많이 이용되고 있다. 열분석 방법 중 열중량법(thermogravimetry)은 온도 변화에 의한 시료의 무게 변화곡선을 분해온도의 함수로서 이때 얻어진 무게변화곡선의 모양에 따라 분해반응 속도상수, 분해활성화에너지, 반응차수를 구할 수 있고 이러한 특성치는 중합체의 열 안정의 해석에 중요한 자료로 활용되고 있다[9-13].

본 연구에서는 분산제, 접착제 그리고 코팅제 등으로 사용되며 공업적 적용 범위가 넓은 styrene(이하 St.)과 의약품과 소프트렌즈 등과 같은 중요한 상업적 단량체로 널리 이용되고 있는 관능성 단량체인 아크릴레이트계 단량체, 2-Hydroxypropylacrylate(이하 2-HPA)[14]을 회분식 반응을 사용하여 공중합 시킨 공중합체의 kinetics를 고찰하여 보았으며 또한 열안정성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

공중합에 사용된 단량체 St, 2-HPA는 모두 일본 Junsei Chemical제인 특급시약으로 St.은 5% NaOH수용액으로 중합금지제를 제거시킨후  $MgSO_4$ 로 건조시켜서 0.0005% p-tert-butylcatcchol의 존재하에서 감압증류하여 사용하였고, 그리고 2-HPA는 중합금지제를 제거시켜 질소 존재하에서  $CaCl_2$ 와  $CaH_2$ 로 건조시켜 사용하였다. 개시제인 Benzoylperoxide(이하 BPO)은 일본 Hayashi Chemical제의 1급 시약을 실온에서  $CHCl_3$ 에 용해시킨 후 동량의 메틸알콜로 침전, 재결정시켜 사용하였고[15], 용매인 toluene과 비용매인 메탄올은 일본 Junsei Chemaical제로 1급 시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2. 중합장치 및 방법

회분식 용액 공중합은 용량이 500ml의 항온

장치가 부착된 반응기에 냉각기, 교반기, 온도계 그리고 질소주입구가 부착되어 있는 pyrex 재질의 5구 플라스크를 사용하였다[8]. 실험방법으로는 먼저 용매에 원하는 공단량체를 반응기에 투입하였고 반응기에서 혼합물이 원하는 중합온도에 도달 할 때까지 산화반응을 방지하기 위하여 질소가스를 연속적으로 주입하였다. 중합온도에 도달했을 때 반응기내에 개시제를 투입하였다. 중합은 6시간동안 교반시켜 중합하였으며 1시간 간격으로 반응물을 채취하여 과량의 non-solvent에 교반 침전시켜 glass filter(1G3)로 여과하여 실온인 진공건조기로 일정한 양이 될 때까지 수일간 감압 건조시켜 그 무게를 달아 전화율을 측정하였다.

### 2.3. 분석방법

공중합체의 구조 확인은 일정량의 시료를 KBr 마노절구에 넣고 갈면서 잘 섞는다. 이 중 200mg을 정제 성형기(die, 내경 13mm)에 넣고 진공펌프로 감압시키면서 유압기로 약  $10\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 고압을 2~10분간 가한 후 만들어진 정제를 Shimazu사의 퓨리에 변화 적외선분광기(FT-IR, 860IPC)로 분석하였다. 그리고 공중합체의 조성은 Carlo Erba Instrument의 Model 원소분석기 EA-1108, 원소 분석기를 이용하여 탄소, 수소 그리고 산소의 구성비를 이용하여 구하였다. 얻어진 공중합체의 열안정성을 알아보기 위하여 일본 Rigaku사 model PTG-10A의 열중량 분석기와 Dupont Instrument의 model 910시차주사열량계를 사용하였다. 회분용액 공중합 조건을 Table 1에, 열분석 조건은 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1. Radical copolymerization conditions

Copolymerization	Description
Polymerization Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	70~100
Solvent	Toluene
Solvent/Comonomer ratio(v/v)	4:1
Initiator	Benzoylperoxide (BPO)
Initiator concentration(mmol/L)	5~20
Reaction time(hr)	8

Table 2. Thermal decomposition conditions

Thermal decomposition	Description
Sample weight(mg)	10±0.1
Heating rate(°C/min)	4~20
Maximum Temperature(°C)	500
Atmosphere	N <sub>2</sub> gas
TG range(mg)	10
DSC range(mcal/sec)	± 16
DTA range(μV)	± 25

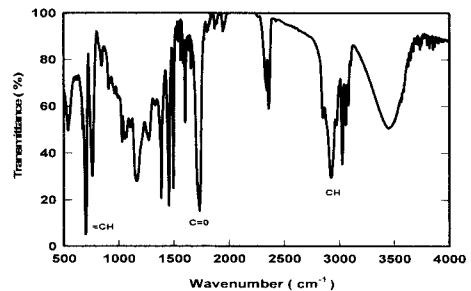
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 공중합 특성

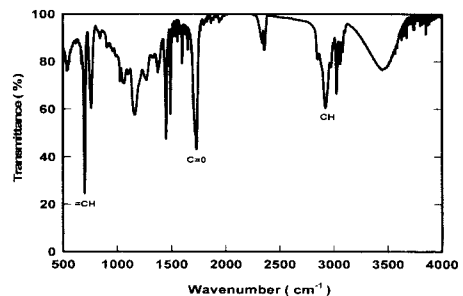
공중합체의 합성 여부를 확인하기 위하여 St. 과 2-HPA의 공급단량체의 조성 변화 (St./2-HPA=60/40~90/10mole%)를 주어 공중합시킨 poly(St.-co-2-HPA)의 구조를 FT-IR 분석하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)의 조성은 St./2-HPA=70/30mole%, (b)의 조성은 St./2-HPA=80/20mole%이다. 각각 St.의 특성 피이크=CH 굽힘진동수(700cm<sup>-1</sup>)와 2-HPA의 특성피이크 C=O의 신축진동수(1720cm<sup>-1</sup>)의 특성을 나타내고 있다. 그리고 St.과 2-HPA의 공중합체 속에서 St.의 조성이 증가할수록 St.의 특성피이크가 증가하고 있고, 2-HPA의 특성피이크는 줄어들고 있다(Fig. 1 (a), (b)). 이것으로 보아 poly(St.-co-2-HPA)이 합성되었음을 알 수가 있었다.

다음은 St.과 2-HPA의 회분식 공중합에 있어서 공급단량체의 조성변화, 반응온도변화, 개시제의 농도변화에 따른 반응시간과 전화율의 관계를 Fig. 2~4에 나타내었다. Fig. 2은 반응온도와 개시제의 농도를 일정하게 두고 St.과 2-HPA의 조성변화에 따른 전화율을 나타낸 것으로 단량체 조성 중 St.의 조성이 증가할수록 전화율도 증가하였으며 조성에 관계없이 중합시간이 6시간에 도달하면 거의 모든 조성에서 전화율이 일정하게 됨을 알 수가 있었다. 다음

은 공급단량체의 조성과 개시제의 농도를 일정하게 두고 반응온도변화에 따른 전화율을 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도 상승과 함께 전화율은 상승함을 보이고 있다. 공급단량체 농도와 반응온도를 일정하게 두고 개시제 농도변화에 따른 전화율을 Fig 4.에 나타내었다. 개시제 농도가 증가함에 따라 전화율도 상승하고 있다. 라디칼 공중합의 경우 반응온도상승과 개시제 농도가 증가하면 과잉으로 생성된 라디칼로 인한 정지반응의 증가 때문에 전화율의 증가 폭도 완만하게 증가함을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 다른 라디칼 공중합에서도 유사한 경향을 보이고 있다[6-9].



(a)



(b)

Fig. 1. FT-IR spectrum of poly(st.-co-2-HPA) in the present studies: solid phase, KBr, where St./2-HPA=70/30 (mole %), (b) St./2-HPA=80/20(mole %)

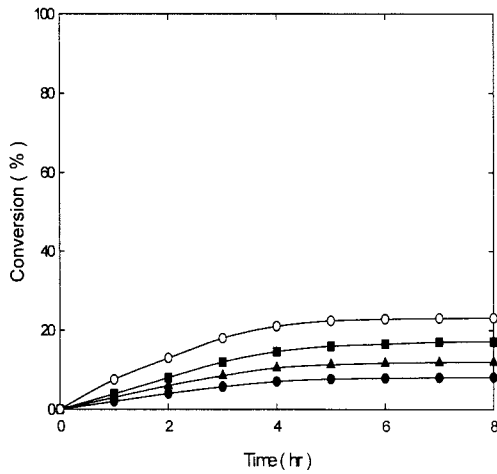


Fig. 2. Variation of the conversion of copolymers with the different compositions ratio of St./2-HPA mixtures in toluene. [Temp.=80°C, BPO=10mmol/l][○:90/10, ■:80/20, ▲: 70/30, ●: 60/40]

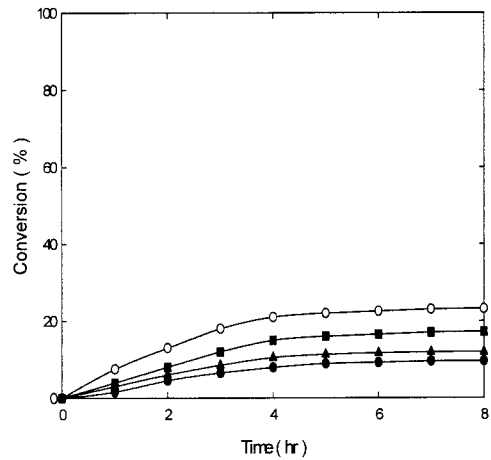


Fig. 4. Variation of the conversion of copolymers with the different initiator concentrations of St./2-HPA mixtures in toluene. [St./2-HPA=70/30, Temp.=80°C][○:20, ■:15, ▲: 10, ●: 5]

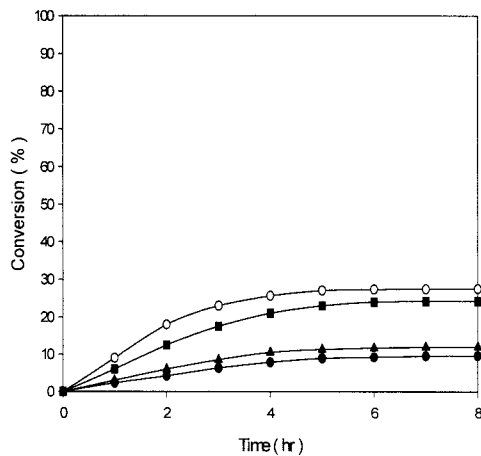


Fig. 3. Variation of the conversion of copolymers with the different temperatures of St./2-HPA mixtures in toluene.[St./2-HPA=70/30, BPO=10mmol/l][○:90/10, ■:80/20, ▲: 70/30, ●: 60/40]

### 3.2. 공중합 조성과 단량체 반응성비

St.과 2-HPA의 반응성비를 산출하기 위하여 개시제 농도 10 mmol/L, 중합온도 80°C, 공급 단량체 조성을 60/40~90/10(mole%)로 변화시켜서 공중합을 행하였다. 원소분석으로 공중합체 속의 단량체 조성을 구하여 Fig. 5에 나타내었다. 공급단량체 중에서 St.의 조성이 증가할수록 공중합체 속의 St.의 조성이 증가함을 나타내고 있다. Fig. 5의 자료를 이용하여 단량체 반응성비는 Kelen-Túdos방법[16]과 Fineman-Ross방법[17]에 의해 결정하였다. Kelen-Túdos 방법은 다음의 식 (1)을 사용하였다.

$$\eta = (r_1 + r_2/a)\varepsilon - r_2/a \quad (1)$$

여기서,

$$\eta = G/(a + F),$$

$$\varepsilon = F/(a + F),$$

$$F = X^2/Y,$$

$$G = X(Y-1)/Y, \quad a = (F_{\min} \times F_{\max})^{1/2}$$

$$X = M_1/M_2,$$

$$Y = m_1/m_2$$

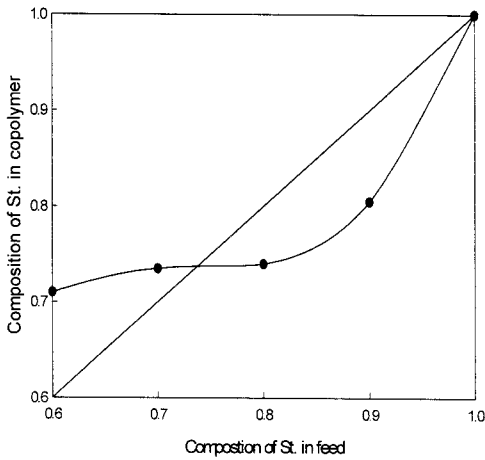


Fig. 5. Composition of St. in feed( $f_1$ ) and in copolymers ( $F_1$ ) of Poly(St.-co-2-HPA). [Temp. = 80°C, BPO =10mmol/l]

Kelen-Tüdös식에 의해 구한 파라미터 값을 이용하여  $\eta$ 을 세로축,  $\varepsilon$ 을 가로축으로 하여 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig에서  $\varepsilon = 0$ 에서  $\eta = -r_2/a$ 이고  $\varepsilon = 1$ 에서  $\eta = r_1$ 이 되므로 여기서  $r_1(\text{St.})=0.376$ ,  $r_2(2\text{-HPA})=0.408$ 을 구할 수가 있다. 이 값은 2-HPA가 St.보다 조금 더 많이 단독중합(homopolymerization)하려는 경향을 나타낸다. Kelen-Tüdös방법에 의해 구해진 단량체의 반응성비를 확인하기 위하여 아래 식(2)의 Fineman-Ross방법을 사용하여 반응성비를 구하였다.

$$\frac{(F-1)}{f} = r_1 - r_2 \left( \frac{F}{f^2} \right) \quad (2)$$

여기서,  $f = M_1/M_2$ ,  $F = m_1/m_2$

식(2)을 도시하여 Fig. 7에 나타내었으며 최소자승법을 이용하여 직선의 절편과 기울기로부터 각각  $r_1(\text{St.})=0.330$ ,  $r_2(2\text{-HPA})=0.778$ 을 구하였다. 그리고 반응성비의 상관계수가 각각 0.92를 나타내고 있다. 반응성비는 공급단량체 전체 조성범위에서 구해야만 좋은 상관성을 얻을 수 있으나 본 연구에서는 2-HPA의 친수성 성질로 인해 특정한 조성으로 중합을 행하여

반응성비를 구하였다. 두 개의 서로 다른 방법으로 구한 반응성비는 상호 유사한 경향을 나타내고 있다. St.과 2-HPA의 반응성비에 관한 자료들은 여러 문헌 [6, 7, 14]에서 또한 보고되어 있고 본 실험에서 구한 반응성비와 유사한 경향을 나타내고 있다.

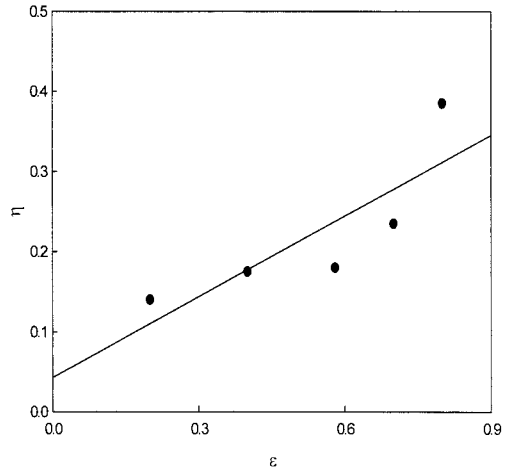


Fig. 6. Kelen-Tüdös plot of Poly(St.-co-2-HPA). (correlation coefficient=0.92) [ $r_1(\text{St.})=0.376$ ,  $r_2(2\text{-HPA})=0.408$ ]

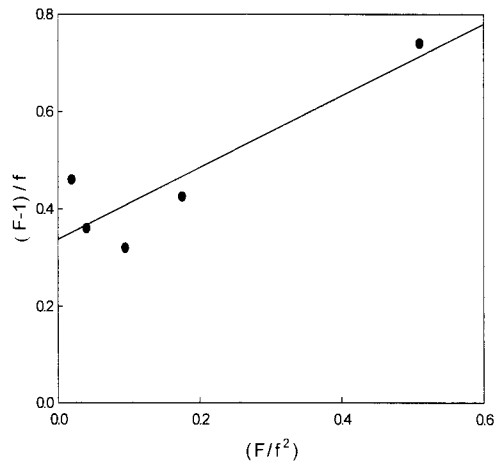


Fig. 7. Fineman-Ross plot of Poly(St.-co-2-HPA). (correlation coefficient=0.92) [ $r_1(\text{St.})=0.330$ ,  $r_2(2\text{-HPA})=0.778$ ]

**3.3. Poly(St.-co-2-HPA)의 열분해특성**

Fig. 8은 St.과 2-HPA의 공중합체 중에서 St. 조성변화에 따른 열중량곡선으로부터 측정된 초기분해온도( $T_i$ )변화를 나타내었다. 그림에서 공중합체 조성 중 St.의 함량증가에 따라 공중합체의 초기분해온도가 감소하였다. 이는 St.의 함량이 많을수록 열안정성은 떨어짐을 알 수 있다. 다음은 열분해과정에서 미분법, Friedman법[18]은  $\ln\left(\frac{dc}{dt}\right) = \ln(A(1-C)^n) - E/RT$  이다. 여기서  $c$ 는 전화율,  $t$ 는 반응시간,  $n$ 은 반응차수,  $A$ 는 빈도계수,  $E$ 는 분해활성화에너지,  $R$ 은 기체상수  $T$ 는 반응온도를 나타내고 있다. 적분법인 Ozawa법[19]은  $\frac{d\log\beta}{d(1/T)} = 0.4567 \frac{E}{R}$  이다. 미분법과 적분법을 이용한 분해활성화 에너지를 구하여 Fig. 9, 10에 나타내었다. 그림의 직선의 기울기로부터 분해활성화 에너지를 구할 수가 있다. 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 공중합체 조성 중 St.의 조성이 증가할수록 분해활성화에너지는 작아짐을 보이고 있다. Fig. 12는 가열속도  $16^\circ\text{C}/\text{min}$ 에서 St.과 2-HPA의 조성비가 74/26인 공중합체를 열분해 시켰을 때 분해활성화에너지와 반응차수 등을 이론 열중량곡

선에 대입하여 얻은 결과를 비교한 것이다. 그림에서 이론과 실험 열중량곡선과의 상관관계가 0.98로 잘 일치하고 있다. 따라서 분해활성화 에너지와 반응차수를 알고 있으면 이론 열중량곡선을 구할 수 있다.

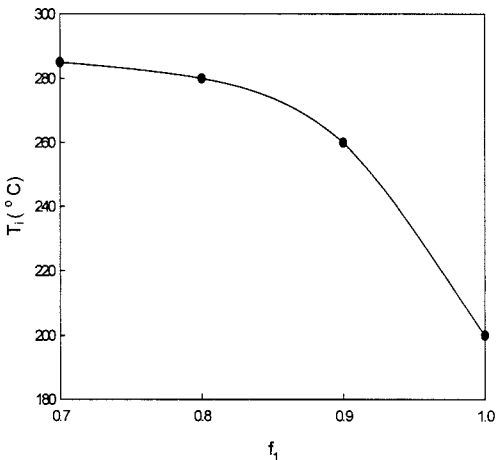


Fig. 8. Variation of the initial decomposition temperature of poly(St.-co-2HPA).

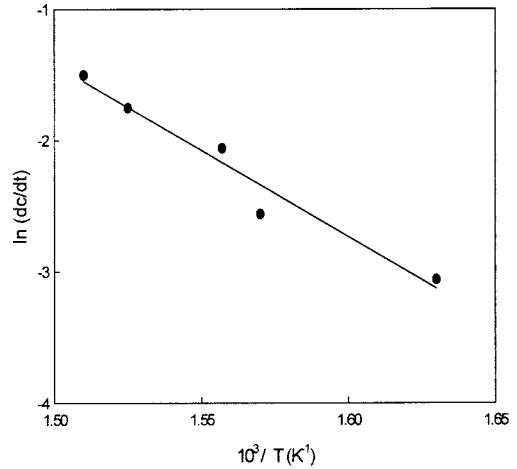


Fig. 9. Friedman plot at the fractional weight(=0.5) for the thermal decomposition of copolymers.

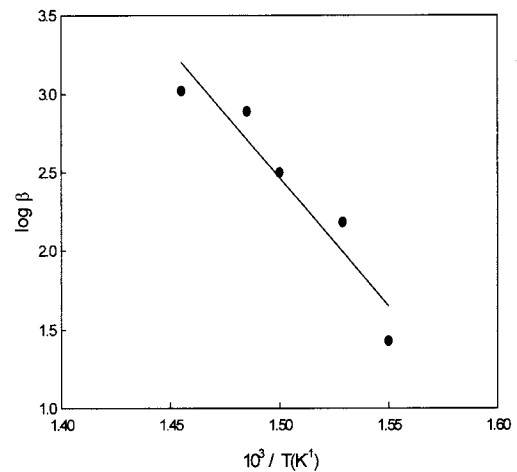


Fig. 10. Ozawa's plot at the fractional weight loss(=0.5) for the thermal decomposition of copolymers.

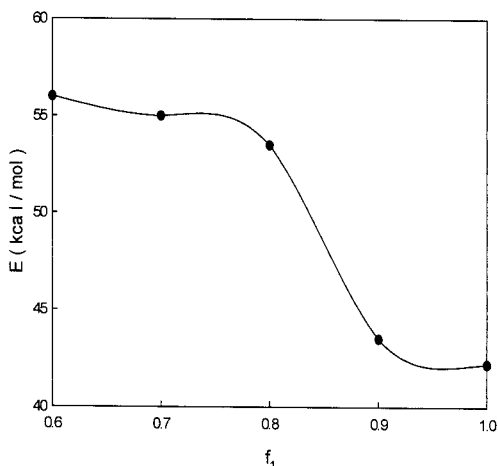


Fig. 11. Dependence of the activation energy of poly(St.-co-2-HPA) in the thermal decomposition on copolymer composition.

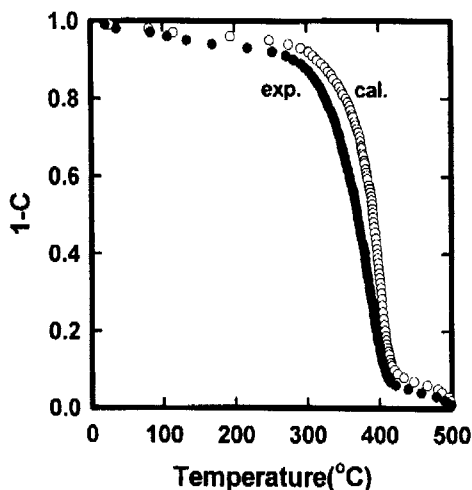


Fig. 12. Experimental and calculated TG curves of copolymer at the heating rate of 16°C/min. (correlation coefficient=0.98)

#### 4. 결론

Poly(St.-co-2-HPA)를 용매인 toluene속에서 Benzoylperoxide를 개시제로 사용하여 회분식 반응기에서 용액 공중합을 행하고 그 공중합체

를 열분해 하여 다음과 같은 몇가지 중요한 결과를 얻었다.

1. 공중합에서 조성변화, 개시제 농도변화, 반응 시간 변화에 상관없이 평형에 도달하는 시간은 6시간임을 알 수가 있었다.
2. 공중합체의 속도론 자료인 반응성비는 두가지 서로 다른 방법으로 구한 결과는 상호 유사한 경향을 나타내고 있으며 공급단량체 중 2-HPA가 조금 더 단독중합하려고 하는 경향성을 보이고 있다.
3. 열분해 활성화 에너지는 42~55(kcal/mol)의 범위를 가지며 St.의 조성이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.

#### 참고문헌

1. Vanderberg, E. J. and Salamone, J. C. : ACS Symposium Series-Catalysis in Polymer Synthesis, Maple Press, York, PA (1992).
2. M.C. Gupta and J. D. Nath, Thermal degradation of polystyrene. I. Chain scission at low temperature in air, : *Appl. Polym. Sci.*, 25, 1017 (1980).
3. S. Das and F. J. Rodriguez, Diffusion-controlled kinetics for the solution copolymerization of 2-ethylhexyl acrylate with vinyl chloroacetate in a CSTR, *Appl. Polym. Sci.*, 39, 1309 (1990).
4. S. Das and F. J. Rodriguez, The kinetics of solution copolymerization of vinyl chloro acetate with vinyl acetate in a CSTR, *Appl. Polym. Sci.*, 32, 5981 (1986).
5. Y. O. Seo, N. S. Kim, and S. D. Seul, Kinetics Study of Radical Copolymerization for Adhesives of Styrene with Alkyl Acrylate in a Continuous Stirred Tank Reactor, *J. Ind. and Eng. Chem.*, 6, 3, 174 (2000).
6. N. S. Kim, S. D. Seul, Y. E. Cheong, K. H. Park, and J. J. Choi, The Kinetics of Radical Copolymerization of Styrene with Alkyl Methacrylate in a CSTR, *J. Ind.*

- and Eng. Chem.*, 10, 5, 7964 (1999).
8. N. S. Kim and S. D. Seul, Kinetics of Solution Copolymerization of Styrene and n-Butyl Methacrylate in a Batch Reactor, *J. Ind. and Eng. Chem.*, 2, 2, 122 (1996).
  9. H. E. Kissinger, Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, 29, 11, 1702 (1957).
  10. M. J. Fernandez, M. M. Fernandez, Thermal degradation of copolymers of styrene and 4-nitrostyrene, *Polym. Degraded & Stab.*, 60, 257 (1998).
  11. T. C. Chang, H. B. Chen, Y. S. Chiu and S. Y. Ho, Degradation of poly dimethylioxane-block-polystyrene copolymer, *Polym. Degrad. & Stab.*, 57, 7 (1997).
  12. D. A. Anderson and E. S. Freeman, The Kinetics of the Thermal Degradation of Polystyrene and Polyethylene, *J. Polym. Sci.*, 54, 253 (1961).
  13. T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 38, 11, 1881 (1965).
  14. H. S. Byun and M. Y. Choi  
High pressure phase behaviour of the binary mixture for the 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, and 2-hydroxy propyl methacrylate in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Thermodynamics*, 39 855 (2007).
  15. R. D. Mair, and A. J. Graupner, Determination of organic peroxides by iodine liberation procedures, *Anal. Chem.*, 36, 194 (1964).
  16. T. Kelen and F. Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A-9, 1 (1975).
  17. M. Fineman and S. D. Ross, Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization, *J. Polym. Sci.*, 66, 1594 (1944).
  18. H. L. Friedman, kinetics of thermal degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry, *J. Polym. Sci. Part C*, 6, 183 (1965).
  19. T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 38, 1881 (1965).