

오존을 이용한 Poly α -(methyl styrene)의 분해

김아영, 박남국, 신재순, 김영철
전남대학교 공과대학 응용화학공학부

Poly α -(methyl styrene) Degradation using Ozone

Kim Ah Young, Park Nam Gook, Shin Jae Soon, Kim Young Chul
Faculty of Applied Chemical Engineering Chonnam National University

Abstract

Poly(α -methyl styrene)는 polystyrene에 methyl(-CH₃)이 하나 붙어있는 polymer로 random scission을 하는 PS와는 달리 chain-end scission을 한다. 이러한 PAMS에 산화제를 첨가하면 random scission을 하게되며 더 많은 분해가 일어난다. 본 실험에서는 산화제로 자연계에서 불소 다음으로 산화력이 강하다고 알려진 오존을 사용하여 PAMS의 분해를 살펴보았다. 온도, 오존의 농도 등을 달리하여 실험을 행하였고 더 많은 분해가 일어났음을 증명하기 위하여 활성화 에너지를 구하여 다른 논문에서 제시한 활성화 에너지와 비교하였다. 활성화 에너지를 비교한 결과 다른 논문에서의 값보다 훨씬 낮아 오존이 PAMS의 분해에 상당한 영향을 미침을 알 수 있었다.

서론

Poly(α -methyl styrene)은 polystyrene에 methyl(-CH₃)이 하나 붙어있는 형태를 가지고 있다. 이러한 PAMS는 random scission을 하여 중간 중간에 tertiary radical을 형성할 수 있는 PS와는 달리 chain-end scission을 하기 때문에 말단을 제외하고는 tertiary radical을 형성할 수 없다. 그러나 산화제를 첨가하면 chain backbone을 따라 secondary radical뿐만 아니라 tertiary radical을 가질 수 있다. 이것은 산화제가 PAMS 해중합에 PS와는 다른 영향을 준다는 것을 의미한다. 즉 polymer를 공격하는 radical이 chain-end 수소와 관련된 훨씬 많은 수의 수소 때문에 chain backbone을 따라 우세하게 일어난다^[1]. 위와 같은 이유로 산화제가 첨가됨에 따라 PAMS의 분해가 촉진된다.

본 연구에서는 PAMS의 분해에 효과적인 산화제를 찾기 위해 여러 실험을 한 결과 자연계에서 불소 다음으로 산화력이 강하다고 알려져 있는 오존을 사용하여 PAMS의 분해 정도를 알아보았다. 이를 알기 위해 온도, 오존의 농도 등을 변화시켜 실험을 행하였고, GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 분자량의 감소를 확인하였다. 마지막으로 오존이 뛰어난 산화제임을 확인하기 위하여 활성화 에너지를 구하여 다른 산화제를 사용했을 경우의 활성화 에너지, 그리고 열분해에서의 활성화 에너지와 비교하였다.

실험 방법

1. PAMS의 정제

GPC(gel permeation chromatography) 분석에서 분자량 범위가 작은 peak들이 나타나는데 이들을 제거하기 위하여 전처리를 해야한다. 먼저 35°C의 온도에서 50g의 PAMS를 toluene 500cc에 용해시킨다. 이 용액을 계속해서 교반하면서 750cc의 1-butanol을 천천히 첨가한다. 이때의 온도는 45°C로 한다. 70%가량의 침전물이 생성되면 110°C에서 건조시킨다. Fig. 1은 PAMS를 전처리 하기 전과 전처리 후의 peak를 나타낸 것이다.

2. 시약 및 실험방법

Condenser가 고정된 250ml의 3구 반응기에 TCB(1,2,4-trichlorobenzene, Baker, HPLC

grade, bp. 213.5°C) 200ml와 적당량의 poly(α -methyl styrene)(Aldrich, Mn=1,300)을 넣고 일정량의 ozone을 불어넣으면서 실험을 행하였다. Ozone은 반응온도가 원하는 지점에 다달았을 때 첨가하기 시작하며 입구에서의 ozone 농도는 오존 농도 측정기(Gastec, GV-100s, Japan)로 측정하였다. 반응온도는 PID temperature controller (HanYoung, P-100)로 측정하였다.

반응 1시간마다 200 μ l의 반응 혼합물을 취하여 THF(tetrahydrofuran, Aldrich, GPC grade) 1ml에 즉시 용해시키고, 혼합액의 100 μ l를 GPC에 주입하였다.

모든 Mn는 GPC에 의해서 측정되는데 GPC system은 Water의 RI 410 detector와 column heating chamber, Waters 515 pump, Waters injector 그리고 computer로 이루어져 있다. Pump의 유속은 1.0ml/min으로 일정하게 유지하며, column은 pore size가 500, 100, 50 Å인 300mm×7.8mm의 세 개의 μ -styragel column을 사용하였다. Retention time에 대한 Mw의 calibration curve는 Mw의 range가 2,430에서 1,815,000인 polystyrene standard(Aldrich Chemicals Company, Inc.)로 측정하며, 식을 구하여 미지시료인 polystyrene의 분자량을 구할 수 있었다.

결과 및 고찰

반응 온도에 따른 분해율을 알아보기 위하여 poly(α -methyl styrene)(이하 PAMS)의 양을 2g, 오존의 농도를 780ppm으로 고정시키고 반응 온도만을 110~150°C로 변화하면서 실험을 행하여 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 가장 높은 온도인 150°C에서 분자량의 감소가 가장 많은 것을 볼 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 chain scission이 일어나 더 작은 monomer 형태로 분해되었음을 말해준다. 또한 산화제의 첨가로 random scission이 일어나는데 이는 tertiary radical을 형성할 수 있게 된다. 이러한 결과는 다른 논문에서도 볼 수 있었는데 산화제로 peroxide를 사용하여 PAMS를 분해한 Kim & McCoy의 논문^[2]과 열분해^[3]에서도 온도가 높을수록 분해가 많은 것을 볼 수 있었다.

오존 농도에 따른 분해율을 알아보기 위하여 온도를 130°C, PAMS의 양을 2g으로 고정시키고 오존의 농도만을 300~1000ppm으로 변화시키면서 실험을 행하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 오존 농도가 300, 420, 600, 780, 1000ppm으로 증가할수록 분자량의 감소가 많은 것을 볼 수 있었다. 이는 오존의 농도가 증가할수록 오존 radical이 증가하여 random scission을 유도하기 때문이다. 앞에서 말했다시피 random scission이 polymer의 분해를 촉진시킨다. 오존 농도가 높을수록 분해가 잘되는 경우는 Mathieson & Bradley^[4], H. M. Ebdon, J. R. Ebdon^[5], C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell^[6]에 의해서도 증명되었다.

오존이 훌륭한 산화제임을 증명하기 위하여 활성화 에너지를 구하여 다른 산화제를 사용했을 경우와 열분해에서의 활성화 에너지와 비교하였다. 먼저 속도 상수 k 를 구하기 위하여 Kim & McCoy^[7]에 의해 제안된 식을 사용하였다.

$$\frac{1}{Mn} = \frac{1}{Mn_0} + xt$$

$$\frac{1}{Mn} - \frac{1}{Mn_0} = xt$$

이 식에서 Mn 은 평균 분자량이며 Mn_0 는 초기 평균 분자량 그리고 x 는 속도 상수 k 를 구할 때 필요한 parameter이다. $k = xx$ 이며 x 는 분자량을 말한다. t 와 $\frac{1}{Mn} - \frac{1}{Mn_0}$ 을 plot하여 기울기인 k 를 구하여 속도 상수 k 를 구할 수 있었다. 마지막으로

$k = A \exp^{-\frac{E}{RT}}$ 를 풀어서 $\frac{1}{T}$ 와 $\ln k$ 를 plot하여 기울기를 이용하여 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 이 결과를 Fig 4에 나타내었다. 본 연구에서 구한 활성화 에너지는 28.355kJ/mol이며 이는 다른 논문에서 찾은 열분해 시켰을 때의 활성화 에너지인 66.5kJ/mol^[3]와, peroxide를 사용했을 때의 활성화 에너지인 58.576kJ/mol^[2] 보다 훨씬 적은 값을 볼 수 있었다. Fig. 5에 이러한 활성화 에너지의 비교를 나타내었다.

결론

PAMS의 산화 분해를 위하여 산화제로 오존을 사용하여 온도, 오존의 농도 등을 달리하여 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAMS는 높은 온도에서 분자량의 감소가 더 많았다. 이것은 온도가 높을수록 chain scission이 잘 일어나 분자량이 작은 monomer로 분해되었기 때문이다. 또한 오존이라는 산화제가 첨가됨으로써 random scission이 일어나 수소추출과 β -scission을 야기시키며 이러한 β -scission이 온도에 민감한 부분이라고 알려져 있다.
2. 오존의 농도가 높을수록 그 분해율이 증가하였다. 이는 오존의 농도가 증가할수록 오존 radical이 증가하고 이에 따라 random scission이 증가하기 때문이다.
3. 활성화 에너지를 구하여 다른 논문에서의 값들과 비교해 본 결과 다른 산화제를 사용했을 경우나 열분해에서보다 오존을 사용하여 PAMS를 분해했을 경우의 활성화 에너지 값이 훨씬 더 적게 나오는 것을 볼 수 있었다. 이것으로부터 오존은 훌륭한 산화제임을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Benedicte Mailhot, Nathalie Jarroux, *Polymer Degradation and Stability* 68, (2000)
- [2] Young-Chul Kim, Benjamin J. McCoy, W. Jerome Sterling
- [3] Giridhar Madras, J. M. Smith & Benjamin J. McCoy, *Polymer Degradation and Stability* 52 (1996)
- [4] I. Mathieson, R. H. Bradley, *Int. J. Adhesion and Adhesives* 16, (1996)
- [5] H. M. Nor, J. R. Ebdon, *Polymer* 41 (2000)
- [6] C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell, *Surface Science* 433-435, (2000)
- [7] Young-Chul Kim, Benjamin J. McCoy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, (2000)

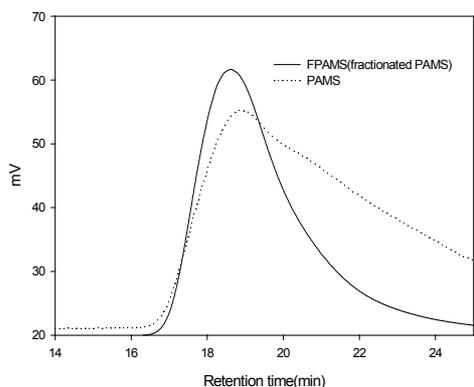


Fig. 1 Comparison of untreated PAMS and pretreated PAMS

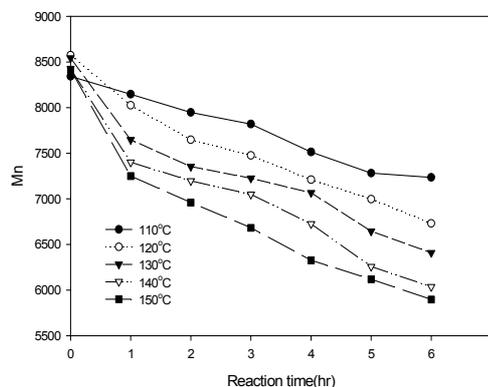


Fig. 2 Effect of reaction temperature on the Mn of degraded PAMS

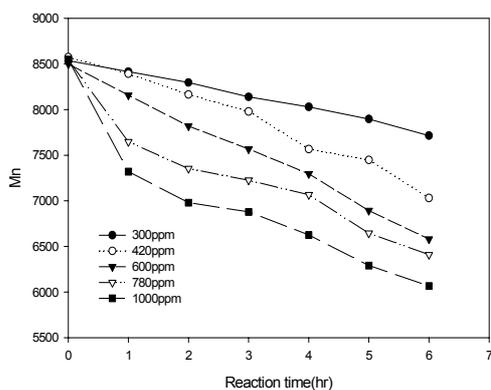


Fig. 3. Effect of O₃ concentration on the Mn of degraded PAMS

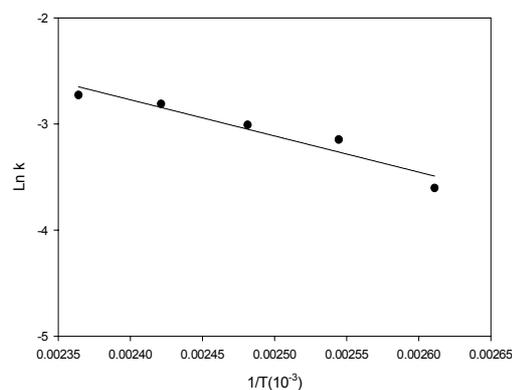


Fig. 4. Arrhenius plot for rate parameter at ozone concentration 780ppm

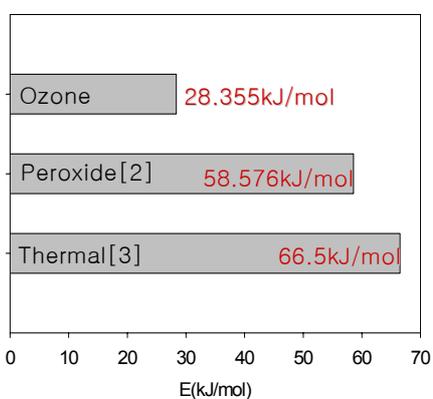


Fig. 5. Comparison of activation energy by ozone concentration