

열 중량법에 의한 고분자 물질의 열화에 관한 연구

- Poly(methyl methacrylate)의 분해반응 기구 -

박상욱 · 이진국* · 설수덕**

부산대학교 공과대학 화학공학과

*부산대학교 공과대학 고분자공학과

**동아대학교 공과대학 화학공학과

(1984년 11월 13일 접수, 1985년 1월 28일 채택)

Thermal Degradation of Polymer Material by Thermogravimetry

- A kinetic data analysis of poly(methyl methacrylate) -

Sang Wook Park, Jin Kook Lee* and Soo Duk Seul**

Department of Chemical Engineering Pusan National University

**Department of Polymer Science and Engineering Pusan National University*

***Department of Chemical Engineering Dong-A University*

(Received 13 November 1984; accepted 28 January 1985)

요 약

Poly (methyl methacrylate) 을 가열속도 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 가열온도 320°C 에서 370°C 범위 까지 질소기류하에 열분해를 행하여 열분해곡선으로 부터 활성화에너지를 구하였다.

활성화에너지를 구하기 위하여 사용된 방법은 Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad, Friedman, Horowitz-Metzger, Coats-Redfern, Ozawa 및 등온법등이다. 이 방법중 Freeman-Carroll법을 제외하고는 활성화에너지는 $43\sim 56\text{Kcal/mol}$ 이었으며, 문헌치와 잘 일치하였다.

또한 PMMA의 열분해는 미분중량분석에 의해 단량체로 분해되고 단순한 분해반응임을 확인하였다.

Abstract—The thermal decomposition of poly (methyl methacrylate) (PMMA) has been studied using a conventional dynamic thermogravimetric technique in a flowing nitrogen gas at several heating rates between $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and at several heating temperatures between 320°C and 370°C .

The degradation was found to be a single process composed of monomer of PMMA as products. The mathematical techniques used for calculation of activation energy are Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad, Friedman, Horowitz-Metzger, Coats-Redfern, Ozawa and Isothermal method. The range of activation energy obtained using the several techniques is between 43Kcal/mol and 56Kcal/mol except Freeman-Carroll method, and this range agrees with the value of reference very well.

1. 서 론

Van Krevelen 등 [1]에 의해 동적 열중량분석 방법 (이하 TGA라 칭함)을 사용하여 석탄과 polystyrene과 같은 유기물질의 열분해의 분해반응기구를 관찰한 이래로 TGA에 의해 고분자물질의 열분해에서 취급되는 분해반응기구의 매개변수 - 반응차수, 활성화에너지, 반응정수 및 Arrhenius 인자 - 들을 결정하는데 많은 각광을 받아오고 있다 [2]. 이들 매개변수값은 고분자물질의 열화와 열안정성 결정에 매우 중요한 수단이 되며, 이러한 매개변수들은 시료의 분해조건, 시료의 크기와 모양, 불활성기체의 유속, 가열속도 및 실험치의 수학적 처리 방법에 따라 상이한 값을 나타낼 경우가 있어 매개변수 결정에 매우 신중한 취급이 필요하다.

TGA는 반응온도의 가열속도를 매개로한 변화에 따른 시료무게 변화의 연속적 과정을 측정하게 되어, 분해반응이 복잡한 경우의 TGA trace의 해석은 난해하게 되나 가스크로마토그래피, 적외선 분광기등의 분석기기의 도움으로 해결되기도 한다.

현재까지 고분자 물질의 노화현상을 관찰함에 있어 수반되는 방법중 TGA에 의한 방법 [3~9]이 여러가지 제시되고 있으나 이 방법들을 상호 비교·검토한 경우로 Cooney 등 [10]이 poly(ethylene terephthalate)에 의한 연구외는 취급되지 않고 있어 본 실험은 poly(methyl methacrylate)을 사용하여 제시된 TGA trace의 해석방법들을 상호비교·검토하였다.

Table 1. Properties of PMMA.

		ASTM method
Specific gravity (-)	1.19	D792
Water absorption (%)	0.30	D570
Mold shrinkage (cm/cm)	0.002 -0.006	D955
Transmissibility (%)	93	D1003
Refractive index (-)	1.49	D542
Tensile strength (kg/cm ²)	690	D638
Specific heat (Kcal/kg°C)	0.35	-
Thermal conductivity (Kcal/m. hr. °C)	0.18	C177
Linear expansion (cm/cm. °C)	6×10^{-5}	D696

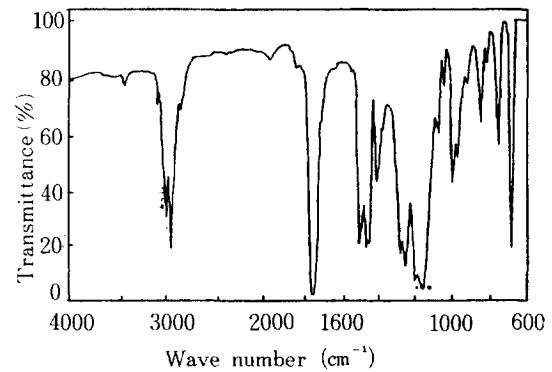


Fig. 1. Infrared spectra of PMMA in benzene.

2. 실험

2-1. 시료

실험에 사용된 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 시료는 일본 옥화성제로서 직경 0.2cm, 높이 0.3cm의 원통형으로 GPC에 의해 측정된 수평균분자량은 31,500이며, 분해전의 시료는 20°C에서 상대습도 65%의 조건하에서 보관된 것을 사용하였다.

사용된 시료의 물리화학적 성질은 Table 1과 같으며, 적외선 흡수 스펙트럼을 이용하여 PMMA의 성분분석을 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 실험장치

TGA는 일본 Rigaku제 model PTC-10A를 사용하였다.

직경 0.5cm의 백금 시료 접시에 시료 (17 ± 1 mg)를 얹고 유량 50ml/min의 질소기류하에서 온도변화에 대한 시료의 중량 변화를 측정하였다.

Chromel-alumel 열전대를 사용하여 열화되는 시료의 온도를 측정하고 비등온실험에서의 가열속도는 1, 4, 7, 10, 14, 17, 20°C/min로 변화시켰으며, 등온실험은 전기로내의 온도를 320, 330, 340, 350, 360, 370°C로 각각 온도 조절하여 시행하였다.

열화전에 진공펌프로써 기체흐름부속장치와 열전침내부를 진공도 10^{-3} ~ 10^{-4} torr까지 3회 반복하여 잔존하는 불순기체를 제거하였다.

온도 변화에 대한 시료무게의 변화측정은 각 측정마다 5회 반복하였으며 그 평균치를 사용하여 PMMA의 열화 현상을 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

PMMA시료의 모양과 크기, 질소기류의 유속을 일정하게 고정하고 비등온 분해과정에서 가열속도를 변화시키면서, 그리고 등온분해과정에서의 분해 온도를 변화시키면서 시료의 무게변화에 대한 곡선들을 여러가지 제시된 방법을 사용하여 분해반응기구를 표현하는데 필요한 매개변수를 구하였다.

가열속도를 1, 4, 7, 10, 14, 17, 20°C/min로 변화시켜 이로부터 얻어진 대표적인 열곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 가열속도가 증가함에 따라 분해율이 감소하였음은 Duval[11~13], Newkirk[14], Redfern[15~16] 및 Wendlandt[17]의 연구결과와 일치하였다.

또한 각 곡선은 한개의 굴곡점을 지닌 S모양을 나타내었다. 이는 PMMA의 열분해되는 거동을 추측할 수 있으며, 분해에서 얻어진 생성기체를 가스 크로마토 그래피에 분석한 결과 PMMA의 단량체인 MMA가 확인되어, PMMA의 열분해 과정은 단순한 분해과정으로 생각할 수 있다.

PMMA의 열분해 반응기구를 고찰하기 위해서 취급하기 매우 편리한 재래식 방법을 사용하였다. 즉 분해율은 일정한 온도에서 분해물의 농도와 분해속도 정수에 관계한다. 따라서 PMMA의 열분해 과정에서의 전환율은 다음식(1)과 같이 나타낸다 [10].

$$dc/dt = k(1-c)^n \quad (1)$$

분해속도 정수의 온도 의존성은 Arrhenius 표현

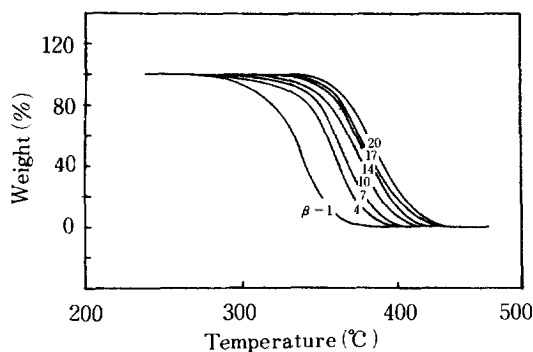


Fig. 2. Typical TG curves at various heating rates for the thermal decomposition of PMMA in nitrogen gas.

으로 나타내어 식(2)와 같다.

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

식(1)과 (2)로 얻어진 열분해 전환율식(3)을 기본식으로 하여 지금까지 제시된 여러개의 방법을 TG곡선으로 부터 구한 전환율에 적용함으로써 PMMA의 분해반응기구의 매개변수를 구한다.

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

3-1. Kissinger 법[3]

열감량곡선에서 최대의 미분값을 가지는 지점의 온도를 T_m 이라 두고 이것을 이용해서 활성화에너지를 구하는 기법이다. 최대분해속도는 $d(dc/dt)/dt$ 가 0일때 일어나므로, 식(3)을 t 에 대해 미분하고 0으로 두면 아래식과 같다.

$$E\beta/RT_m^2 = An(1-c)^{n-1} \exp(-E/RT_m) \quad (4)$$

Murray와 White의 근사법[18]을 이용하여 식(3)을 적분하면

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-c)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART^2}{E\beta} \exp(-E/RT) \quad (5)$$

가 되며 식(4)와 (5)를 결합하면

$$n(1-c)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (6)$$

이 된다.

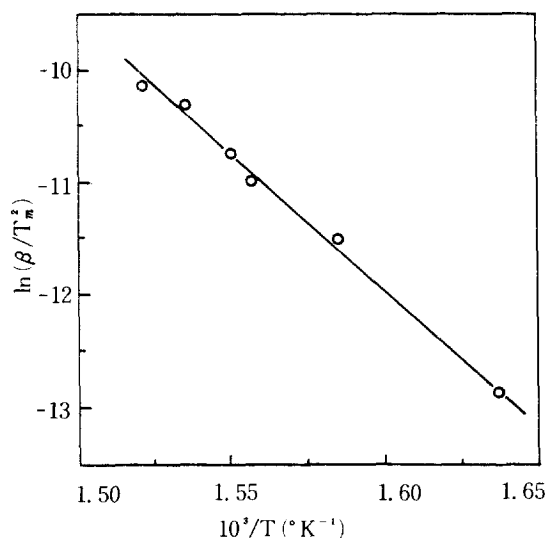


Fig. 3. Application of Kissinger's method to the typical experimental data for the thermal decomposition of PMMA.

Table 2. Calculated first-order activation energy by Kissinger's method.

Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
52.8±5.6	0.959

Kissinger는 $n(1-c)_m^{n-1}$ 는 β 에 무관하고 거의 1차 반응인 경우를 가정했다.

식(6)을 식(4)에 대입하면

$$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (7)$$

식(7)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 아래와 같은 결과식이 얻어지며 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 을 도시함으로써 활성화에너지를 얻을 수 있다.

$$\frac{d(\ln \beta/T_m^2)}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (8)$$

$\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 과의 관계를 Fig. 3에 나타내었으며 기울기로 부터 구한 활성화에너지를 Table 2에 표시하였다.

3-2. Freeman-Carroll 법[4]

기본식(3)의 양변에 대수를 취하고 각 가열온도

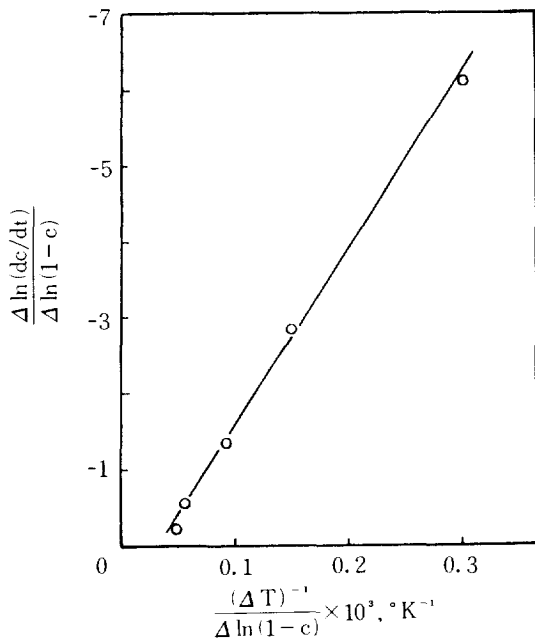


Fig. 4. Application of Freeman-Carroll's method to the typical experimental data obtained 1°C/min heating rate for the thermal decomposition of PMMA.

Table 3. Kinetic values determined employing the technique of Freeman and Carroll.

Heating rate (°C/min)	Order of reaction	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
1	0.99±0.22	48.0±3.0	0.992
4	1.08±0.33	52.1±3.0	0.891
7	1.62±0.24	70.9±11.0	0.904
10	1.76±0.21	70.5±9.2	0.939
14	1.77±0.15	70.3±6.2	0.967
17	1.46±0.12	63.8±4.5	0.989
20	1.61±0.34	70.3±11.1	0.901

차이에 의해 감량율을 표시하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\frac{-(E/R) \Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)} = \frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)} - n \quad (9)$$

식(9)에서 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)}$ 를 $\frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)}$ 에 대해 도시하여 가열속도 1°C/min의 대표적인 경우를 Fig. 4에 나타내었으며, 기울기로 부터 활성화에너지를 구하고 절편에서 반응차수를 구하였다.

여러가지 가열속도의 변화로 부터 구한 활성화에너지와 반응차수값을 Table 3에 나타내었다.

3-3. Chatterjee-Conrad 법[5]

Chatterjee와 Conrad에 따르면, 1차 분해 반응일 경우 기본식(3)으로 부터 $\ln(dc/dt) - \ln(1-c)$ 를 $1/T$ 에 대해서 도시하여 기울기로 부터 활성화에너지값을 구할 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와같이 두 축사이에는 직선관계가 있음을 알 수 있으며 이 직선의 기울기로 부터 구한 활성화에너지값을 Table 4에 나타내었다.

3-4. Friedman 법[6]

식(3)에 가열속도(β)를 결부하여 대수를 취하면 다음과 같은 식(10)을 얻는다.

$$\ln(dc/dt) = \ln[\beta (dc/dT)] = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \quad (10)$$

식(10)에서, 고정된 전환율(c)에 대해서 가열속도를 매개변수로 하여 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계로 부

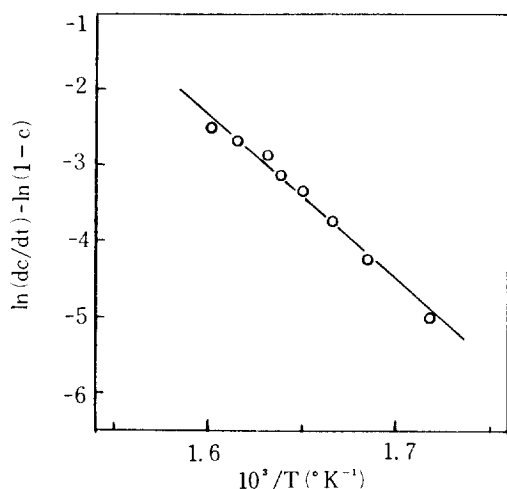


Fig. 5. Application of Chatterjee-Conrad's method to the typical experimental data obtained at the 1°C/min heating rate for the thermal decomposition of PMMA.

Table 4. Calculated first-order activation energies by Chatterjee-Conrad's method.

Heating rate (°C/min)	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
1	42.7 ± 0.9	0.986
4	47.0 ± 1.7	0.978
7	48.3 ± 1.5	0.982
10	43.9 ± 1.8	0.977
14	47.6 ± 0.9	0.987
17	44.6 ± 2.2	0.974
20	47.1 ± 0.8	0.988

터 활성화에너지를 구할 수 있다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 는 직선관계가 있으며 기울기로 부터 구한 활성화에너지의 각 전환율에 대한 값을 Table 5에 나타내었다.

이상으로 dc/dt 와 T 로 부터 반응기구의 매개변수를 결정하기 위해 사용된 미분법이외에 다음부터 취급되는 적분법에 의해 식(3)의 수학적 처리방법을 다루고저 한다.

3-5. Horowitz-Metzger 법(7)

식(3)에 가열속도 $\beta = dT/dt$ 를 대입하면 식(11)이

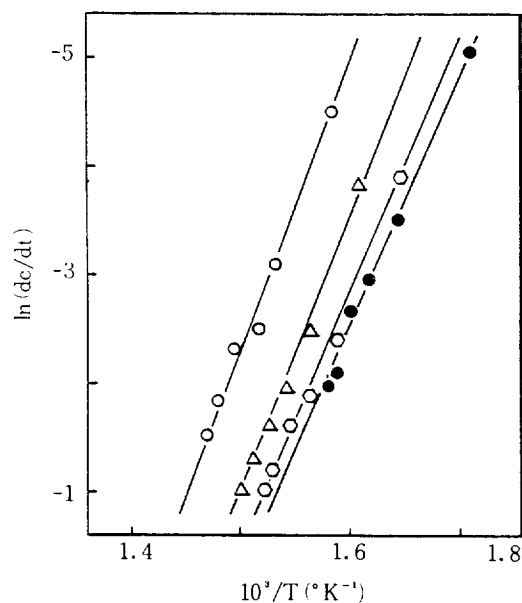


Fig. 6. Friedman plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA: (●) 0.1; (○) 0.5; (△) 0.7; (○) 0.9.

Table 5. Dependence of activation energy upon fractional weight loss according to Friedman's calculations.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.1	46.1 ± 0.8	0.998
0.2	48.7 ± 1.5	0.997
0.3	49.8 ± 1.0	0.998
0.4	48.6 ± 1.5	0.997
0.5	48.8 ± 0.9	0.997
0.6	48.7 ± 1.6	0.993
0.7	49.9 ± 0.6	0.997
0.8	51.4 ± 1.7	0.993
0.9	52.1 ± 1.6	0.993
Average	49.3 ± 1.7	

나타난다.

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

분해반응이 1차 반응이라 가정하고 분해초기때의 조건 ($T=T_0$, $c=0$)에서 식(11)을 적분하면 식

(12)와 같은 지수적분형이 된다.

$$-\ln(1-c) = \frac{A}{\beta} \int_{\tau_0}^{\tau} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (12)$$

TGA 곡선에서 $1-c = \frac{1}{e}$ 이 되는 지점의 온도를 T_s

라 하고 치환변수 $\theta (=T-T_s)$ 을 사용하여 Taylor 급수전개의 둘째항만을 취하여 식 (12)의 우변을 적분하면 다음과 같은 식 (13)이 얻어진다.

$$\ln\left(\frac{1}{1-c}\right) = \frac{ART_s^2}{\beta E} \exp\left[-\frac{E}{RT_s}\left(1-\frac{\theta}{T_s}\right)\right] \quad (13)$$

식 (13)의 양변에 대수를 취하여 $\ln\ln\left(\frac{1}{1-c}\right)$ 와 θ

와의 관계에서 활성화에너지를 구할 수 있고, Fig. 7에서와 같이 직선 관계가 있음을 알 수 있으며, 기울기로부터 활성화에너지가 얻어진다. 각 가열 속도에 대한 활성화에너지값을 Table 6에 나타내었다.

3-6. Coats-Redfern 법 [8]

식 (12)에서 우변항은 적분되지 않기 때문에 적분 근사법을 사용하여 해결하고자 한다.

좌변식에서 $n \neq 1$ 인 경우

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{1-(1-c)^{1-n}}{1-n} \quad (14)$$

$n = 1$ 인 경우

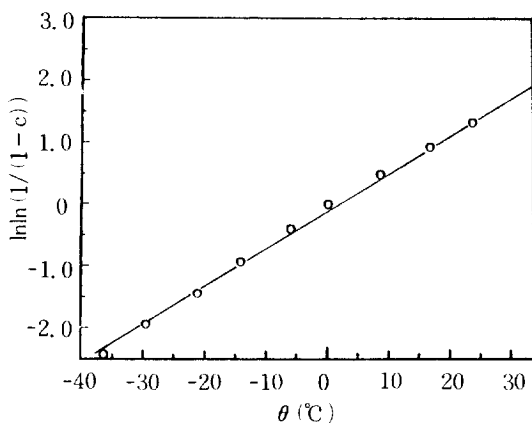


Fig. 7. Application of Horowitz-Metzger's method to the typical experimental data obtained at the 1°C/min heating rate for the thermal decomposition of PMMA.

Table 6. Calculated first-order activation energies by Horowitz-Metzger's method.

Heating rate (°C/min)	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
1	43.5 ± 2.6	0.983
4	50.1 ± 2.8	0.984
7	52.3 ± 1.8	0.993
10	52.9 ± 2.2	0.989
14	54.8 ± 2.2	0.990
17	55.8 ± 2.4	0.989
20	56.0 ± 2.1	0.991

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = -\ln(1-c) \quad (15)$$

우변식에서

$$\frac{A}{\beta} \int_{\tau_0}^{\tau} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{ART_s^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT_0}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (16)$$

두 방정식에 대수를 취하면 아래와 같은 식 (17)과 (18)을 얻을 수 있다.

$n \neq 1$ 인 경우

$$Y = -\log\left[\frac{1-(1-c)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT_0}{E}\right)\right] - \frac{E}{2.303RT} \quad (17)$$

$n = 1$ 인 경우

$$Y = -\log\left[\frac{-\log(1-c)}{T^2}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT_0}{E}\right)\right] - \frac{E}{2.303RT} \quad (18)$$

따라서 주어진 반응차수에 의해서 식 (17) 또는 (18)의 좌변과 $1/T$ 과의 관계에서 활성화에너지를 구할 수 있다.

반응차수값 $n = 0, 1/2, 1$ 및 $3/2$ 에 대해서 Fig. 8에 나타내었으며, 각 차수값에 대한 활성화에너지값을 Table 7에 나타내었다.

3-7. Ozawa 법 [9]

식 (11)을 주어진 가열속도에서 적분형으로 나타내면 식 (19)와 같다.

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{\tau_0}^{\tau} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (19)$$

Ozawa는 A, c, n 및 E가 T에 무관하다고 가정

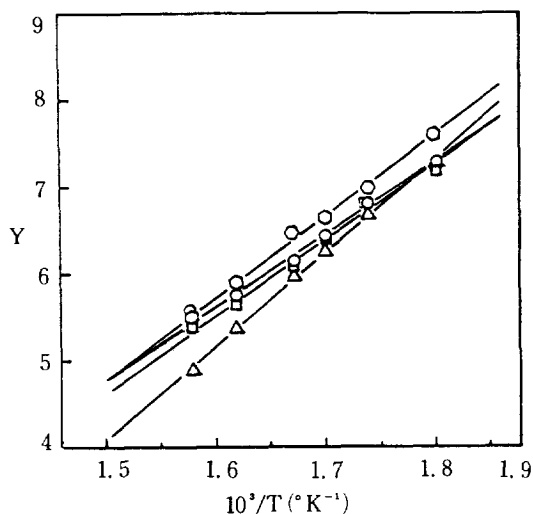


Fig. 8. Application of Coats-Redfern's method to the data at a heating rate of 1°C/min for various values of order of reaction for the thermal decomposition of PMMA: (○) 0; (□) 1/2; (◇) 1; (△) 3/2.

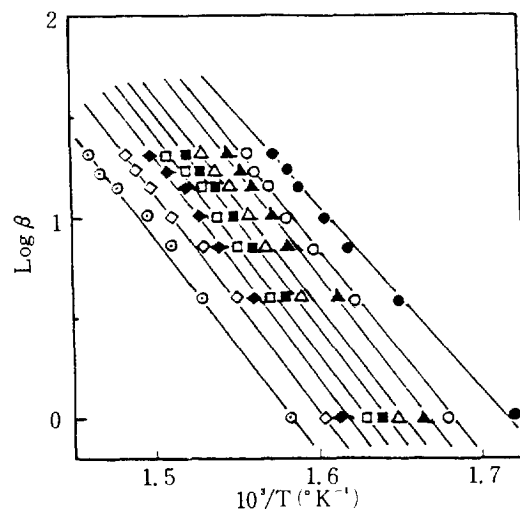


Fig. 9. Ozawa plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA: (●) 0.1; (○) 0.2; (▲) 0.3; (△) 0.4; (■) 0.5; (□) 0.6; (◆) 0.7; (◇) 0.8; (◐) 0.9.

하여 식 (19)의 우변항을 Doyle 근사법 (19)을 사용하여 식 (19)의 좌변을 $F(c)$ 라 하고 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE}{F(c)R} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (20)$$

따라서 주어진 전환율에 대해 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계에서 활성화에너지를 구할 수 있으며 Fig. 9에서 보는 바와 같이 직선관계가 성립됨을 알 수 있으며 기울기로 부터 계산된 활성화에너지를 Table 8에

나타내었다.

3-8. 등온법 (20)

일정한 온도에서 분해 할 경우 기본식 (3)은 다음과 같이 나타낸다.

$$\ln(dc/dt) = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \quad (21)$$

각 전환율에 대해 식 (21)을 사용하여 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 를 plot 하여 Fig. 10에 나타내었으며 기울기로 부터 구한 각 전환율마다의 활성화에너지를 Table 9

Table 7. Calculated activation energies by Coats-Redfern's method.

Heating rate (°C/min)	Activation energy (Kcal/mol)				Correlation coefficient			
	n=0	n=1/2	n=1	n=3/2	n=0	n=1/2	n=1	n=3/2
1	40.1 ± 1.1	42.0 ± 1.3	44.2 ± 1.2	46.6 ± 1.5	0.969	0.960	0.996	0.969
4	43.9 ± 0.9	46.1 ± 1.1	49.0 ± 1.7	51.3 ± 1.6	0.971	0.961	0.970	0.970
7	46.0 ± 1.0	47.5 ± 2.7	50.8 ± 1.7	53.5 ± 1.8	0.970	0.958	0.974	0.968
10	46.0 ± 2.1	48.6 ± 1.7	51.2 ± 1.0	54.5 ± 1.0	0.967	0.960	0.975	0.971
14	47.0 ± 3.0	49.6 ± 3.0	52.3 ± 3.4	55.6 ± 3.8	0.966	0.957	0.969	0.965
17	50.9 ± 1.9	53.4 ± 2.6	56.1 ± 3.3	59.1 ± 4.0	0.968	0.951	0.972	0.966
20	50.7 ± 3.5	52.9 ± 3.7	55.4 ± 3.3	57.6 ± 3.7	0.965	0.956	0.966	0.967

Table 8. Dependence of activation energy upon fractional weight loss according to Ozawa's calculations.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.1	41.9±0.6	0.982
0.2	46.5±0.3	0.991
0.3	48.8±0.2	0.994
0.4	49.7±0.8	0.979
0.5	50.2±0.4	0.989
0.6	50.2±0.3	0.992
0.7	50.1±0.3	0.992
0.8	49.4±0.4	0.989
0.9	48.2±0.5	0.984
Average	48.3±2.5	

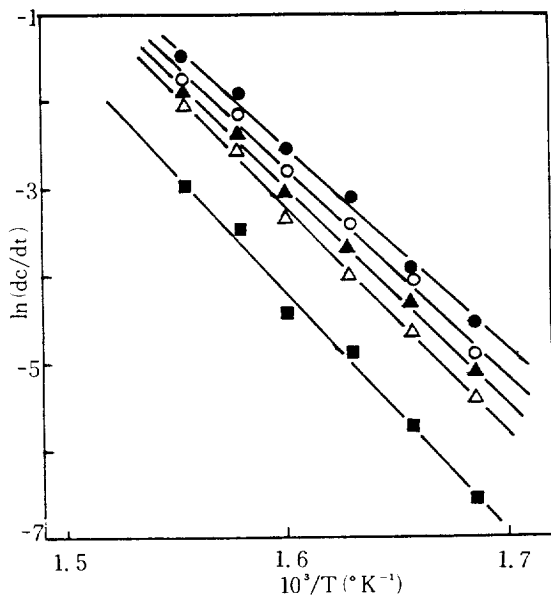


Fig. 10. Plot of logarithm(rate of weight loss) vs. T^{-1} for the isothermal condition at the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA: (●) 0.2; (○) 0.4; (▲) 0.5; (△) 0.6; (■) 0.8.

에 나타내었다. 또한 주어진 온도에서 $\ln(dc/dt)$ 에 대해 $\ln(1-c)$ 를 plot하여 기울기로부터 반응차수를 구하고 Fig. 11과 Table 10에 나타내었다. Fig. 11에서 $c=0$ 되는 $\ln(dc/dt)$ 축의 절편값, 즉 $\ln(dc/dt)|_{c=0}$ 와 $1/T$ 를 plot하여 Fig. 12에 나타내었으며, 기울기로부터 46.7 Kcal/mol의 활성화에너지를 구하였다.

Table 9. Activation energies upon fractional loss according to isothermal conditions.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.2	48.2±0.9	0.996
0.4	49.2±0.9	0.996
0.5	50.5±0.9	0.997
0.6	53.3±1.0	0.996
0.8	53.9±2.0	0.992
Average	51.0±2.2	

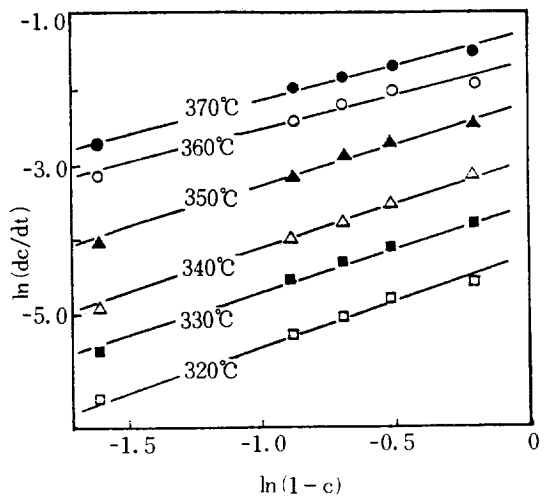


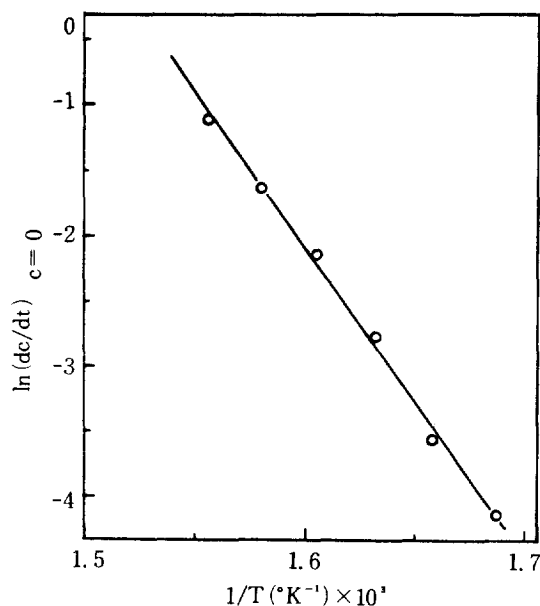
Fig. 11. Plot of logarithm(rate of fractional conversion) vs. logarithm(fractional remaining) for the thermal decomposition of PMMA.

PMMA의 분해반응을 1차반응이라 가정하고 각 분해온도에서 $-\ln(1-c)$ 에 대한 분해시간을 plot하여 1차반응의 접근정도를 알기위해 대표적인 온도에 대해 Fig. 13에 나타내었다. 이 Fig.에서 보는 바와 같이 전환율 78%내에서는 1차반응에 잘 적용되었다.

고분자물질의 분해반응이 1차반응이라는 가정에서 활성화에너지를 구하는 Kissinger법과 Horowitz-Metzger법은 Fig. 13에서 보는 바와 같이 분해율

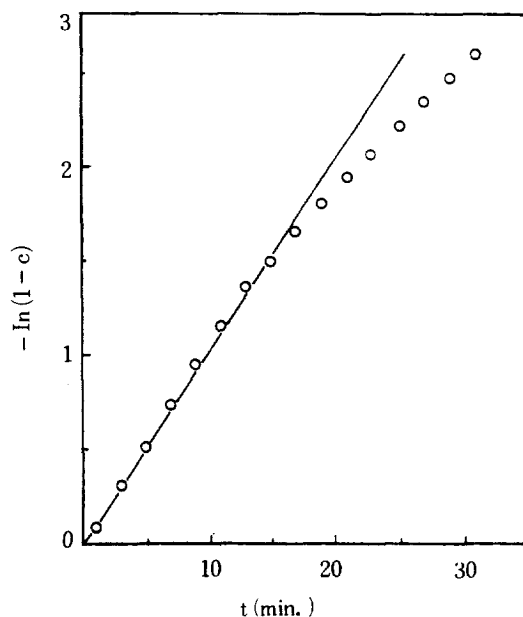
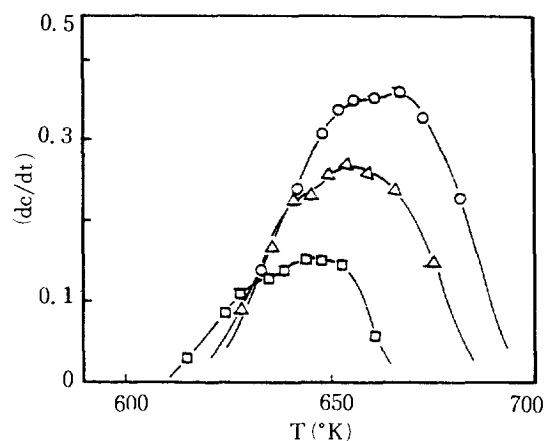
Table 10. Apparent order of reaction on various temperature according to isothermal conditions.

Temperature (°C)	Apparent order of reaction
320	1.35 ± 0.13
330	1.20 ± 0.12
340	1.35 ± 0.05
350	1.32 ± 0.06
360	1.03 ± 0.06
370	1.09 ± 0.11
Average	1.22 ± 0.13

**Fig. 12. Plot of logarithm(initial rate) vs. T^{-1} for the thermal decomposition of PMMA**

이 큰 범위내에서는 1 차반응과의 편차가 크기 때문에 사용범위가 제한되며, Coats-Redfern법은 반응차수가 고정됨으로서 활성화에너지를 구하기 때문에 반응차수가 정확하지 않으면 활성화 에너지의 신빙성이 적어진다고 하겠다.

분해반응이 단순하지 않은 poly(ethylene terephthalate) [10]과 같은 고분자물질의 열분해에 있어서는 분해되는 양에 따라 반응기구의 매개변수가 동일하다고 단정지을 수 없어서 분해되는 양에 따

**Fig. 13. Derivation from the first-order reaction for isothermal decomposition of PMMA at 350°C.****Fig. 14. Rate of conversion vs. heating temperature at various heating rate for the thermal decomposition of PMMA: (□) 7°C/min; (△) 14°C/min; (○) 20°C/min.**

른 활성화에너지를 각각 구할 필요가 있다.

따라서 Friedman 법과 등온법은 각 분해율마다 활성화에너지를 구하여 분해과정을 관찰하는데 적합하나 등온법은 분해초기에서의 분해온도 고정

Table 11. Summary of activation energies and mathematical kinetic methods in thermal decomposition of PMMA.

method	Activation energy (Kcal/mol)							Plot
Kissinger	52.8							$\ln(\frac{\beta}{T_m^2})$ vs. $\frac{1}{T_m}$
Friedman	49.3							$\ln(\frac{dc}{dt})$ vs. $\frac{1}{T}$
Ozawa	48.3							$\log \beta$ vs. $\frac{1}{T}$
Isothermal	51.0							$\ln(\frac{dc}{dt})$ vs. $\frac{1}{T}$
	$\beta=1$	$\beta=4$	$\beta=7$	$\beta=10$	$\beta=14$	$\beta=17$	$\beta=20$	
Freeman-Carroll	48.0	52.1	70.9	70.5	76.3	63.8	70.3	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-c)}$ vs. $\frac{\Delta \ln(dc/dt)}{\Delta \ln(1-c)}$
Chatterjee-Conrad	42.7	47.0	48.3	43.9	47.6	44.6	47.1	$\ln(\frac{dc/dt}{1-c})$ vs. $\frac{1}{T}$
Horowitz-Metzger	43.5	50.1	52.3	52.9	54.8	55.8	56.0	$\ln \ln(\frac{1}{1-c})$ vs. θ
Coats-Redfern (n=1)	44.2	49.0	50.8	51.2	52.3	56.1	55.4	$-\log(\frac{-\log(1-c)}{T^2})$ vs. $\frac{1}{T}$

Table 12. Reported activation energies for thermal degradation of PMMA.

Authors	Activation energy (Kcal/mol)	Temperature range (°C)	Remarks
Grassie and Melville	31.9-41.9	220-280	Monomer produced
Zemany	29.4	170-210	Mass spectrometer
Madorsky	29.9	240-270	Benzoil peroxide initiated polymer
Bywater	47.9	110-180	Mn=10 ⁴
Tellinek	31.3	300-375	Mn=40,000
Reich and Stivala	30-56	170-300	95% conversion
Ohtani, et al	51	200-400	N ₂ gas
Flynn	36.2-59.8	230-330	N ₂ gas

실험적오차를 고려해야 하지만[21] 열분해 곡선의 수학적처리방법이 간단하여 널리 사용되고 있다.

Freeman-Carroll법은 분해온도의 미세한 차이에 따라 분해량을 측정하기 때문에 가열속도가 일정하지 않은 TGA를 사용할 경우 실험오차가 커져서 계산된 활성화에너지의 신빙성이 아울러 적어지게 된다.

분해반응에서의 반응기구의 매개변수(n, A, E)가 분해온도에 무관하다는 가정에서 사용할 수 있는 Ozawa법은 분해온도의 범위가 매우 넓은 경우에는 Arrhenius 식의 적용범위가 한정되어 이 방법의 사용범위가 한정되기는 하나 Friedman 법과 같이 전환율 및 가열속도의 변화에 따라 활성화에너지를 구할 수 있는 장점이 있다.

가열온도에 대한 분해속도의 변화를 Fig. 14에 나타내었는데, 가열속도 각각에 대한 최고 분해속도는 가열속도 증가에 따라 증가하였으며, 각각의 분해속도 곡선이 한개의 굴곡점을 지니고 있는 점을 미루어 보아 사용된 PMMA의 분해과정이 단량체로 분해되는 것[22~23]으로 추측될 수 있다.

본 실험에서 행한 PMMA의 열분해 곡선에서 구한 활성화에너지를 문헌치에서 사용된 수학적 처리방법과 함께 Table 11에 정리하였다.

또한 Table 12에 PMMA의 열분해에서의 활성화에너지 문헌치를 수록하였다.

문헌치와 비교해서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 구한 활성화에너지는 Freeman-Carroll법에 의해 계산된 값을 제외하고는 43~56 Kcal/mol의 범위가 되어 문헌치에 매우 만족스럽게 접근하였다.

4. 결 론

Poly (methyl methacrylate)을 질소기류하에서 가열속도 1°C/min에서 20°C/min, 가열온도 320°C에서 370°C 범위까지 열분해를 행하여 열분해곡선으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PMMA의 열분해는 미중량분석에 의해 단량체로 분해되고 단순한 분해반응임을 확인하였다.

2. 활성화에너지를 구하기 위하여 사용된 방법은 Kissinger, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad, Friedman, Horowitz-Metzger, Coats-Redfern, Ozawa 및 등온법이다.

이 방법 중 Freeman-Carroll법을 제외하고는 활성화에너지는 43~56 Kcal/mol이었으며, 전반적으로 문헌치보다 약간 높은 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 1984년도 한국자원개발연구소의 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

A	: preexponential factor	(min ⁻¹)
c	: degree of conversion	(-)
E	: apparent activation energy	(Kcal/mol)

k	: rate constant	(min ⁻¹)
n	: apparent order of reaction	(-)
R	: gas constant	(1.987 cal/mol °K)
T	: temperature in degree absolute	(°K)
t	: time	(min)
β	: heating rate	(°C/min)
log	: logarithm to base 10	
In	: logarithm to base e	

REFERENCES

1. Van Krevelen, D.W., Van Heerden, C. and Huntjens, F.J.: Fuel, **30**, 253 (1951).
2. Dickens, B. and Flynn, J.B.: "ASC Advances in Chemistry Series", ASC, Washington, D.C., **203**, 209 (1983).
3. Kissinger, H.E.: Anal. Chem., **21**, 1702 (1957).
4. Freeman, E.S. and Carroll, B.: J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
5. Chatterjee, P.K. and Conrad, C.M.: J. Poly. Sci., part-1, **6**, 3217 (1968).
6. Friedman, H.L.: J. Poly. Sci., part C, **6**, 183 (1963).
7. Horowitz, H.H. and Metzger, G.: Anal. Chem., **35**, 1465 (1963).
8. Coats, A.W. and Redfern, J.P.: Nature, **201**, 68 (1964).
9. Ozawa, T.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **38**, 1881 (1965).
10. Cooney, J.D. and Wiles, D.M.: J. Applied Poly. Sci., **28**, 2887 (1983).
11. Duval, C.: "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 2nd ed., Elsevier, Amsterdam (1963).
12. Duval, C.: "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 1st ed., Elsevier, Amsterdam (1953).
13. Duval, C.: Anal. Chim. Acta, **31**, 301 (1964).
14. Newkirk, A.E.: Anal. Chem., **32**, 1558 (1960).

15. Lukaszewski, G.M. and Redfern, J.P.: Lab. Pract., **10**, 469 (1961).
16. Coats, A.W. and Redfern, J.P.: Analyst, **88**, 906 (1963).
17. Simmons, E.L. and Wendlant, W.W.: Thermochim. Acta, **2**, 465 (1971).
18. Murray, P. and White, J.: Trans. Brit. Ceram. Soc., **54**, 204 (1955).
19. Doyle, C.D.: J. Appl. Poly. Sci., **5**, 285 (1961).
20. Maccallum, J.R. and Tanner, J.: Europ. Poly. J., **6**, 913 (1970).
21. Lee, T.V. and Beck, S.R.: AIChE. J., **30**, 517 (1984).
22. Turi, E.A.: "Thermal Characterization of Polymeric materials", Academic Press, 303 (1983).
23. Hødder, A.N., Holland, K.A. and Rae, I.D.: J. Poly. Sci., Poly Letters ed., **21**, 403 (1983).