

열중량법과 점도법에 의한 몇가지 고분자물질의
열화에 관한 연구
—PMMA, PEMA, PBMA 및 MMA-EMA 공중합물의 분해반응기구—

설수덕 · 김동건 · 박상욱 *

동아대학교 공과대학 화학공학과

*부산대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 7월 29일 접수, 1987년 3월 6일 채택)

**Thermal Degradation of Polymer Material by Thermogravimetry
and Viscometry**
—A Kinetic Data Analysis of PMMA, PEMA, PBMA and
MMA-EMA Copolymer —

Soo-Duk Seul, Dong-Keun Kim and Sang-Wook Park *

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong-A University

** Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Pusan National University*

(Received 29 July 1986; accepted 6 March 1987)

요 약

Polymethyl methacrylate, polyethyl methacrylate, polybutyl methacrylate 및 methyl methacrylate-ethyl methacrylate copolymer와 같은 methacrylate계 수지의 열분해 거동을 열중량법과 점도법으로 구했다.

Polyalkyl methacrylate의 열분해 반응은 주쇄분해반응으로 이루어지며, 활성화에너지는 측쇄의 탄소수 증가에 따라 감소하고, 열중량곡선은 이론적 감량곡선식과 잘 일치하였다.

Abstract—The thermal decomposition of polyalkyl methacrylate such as polymethyl methacrylate, polyethyl methacrylate, polybutyl methacrylate and methyl methacrylate-ethyl methacrylate copolymer was studied using a thermogravimetry with nitrogen gas feed rate of 50ml/min at various heating rates from 1 to 20°C/min, and various heating temperatures from 200 to 370°C. Viscometry techniques were also used to measure molecular weight changes during the thermal decomposition.

The mathematical methods, Kissinger, Chatterjee-Conrad, Friedman, Second derivative, Horowitz-Metzger, Ozawa and Isothermal method were used to obtain values of activation energy of decomposition reaction.

The activation energies evaluated by the above methods except Chatterjee-Conrad method agree with each other very well.

The values of activation energy evaluated by viscometry are also similar with those by thermogravimetry.

The thermal degradation of polyalkyl methacrylate was considered to be carried out by main chain scission, and the values of activation energy decreased in the order of methyl, ethyl and buthyl group.

The thermogravimetric trace curve agreed with the theoretical equation.

The value of activation energy of the copolymer obeyed the addition rule.

1. 서 론

고분자물질의 열화(polymer degradation)에 의한 분해반응메카니즘 구명은 합성이나 가공방법의 개선, 개발에 필요하고 열안정성결정에 중요한 역할을 한다. 이러한 분해반응 거동은 미반응물이나 생성물의 정량분석에 의한 재래식 방법외에 열중량법[1]과 점도법[2]이 소개되어 있다.

열중량법에 의한 특성치의 산출은 Duval[3]이 지적한 바와 같은 열중량곡선에 영향을 미치는 여러가지 인자들이 고려되어야 하며, 최근 Cooney[4]가 밝힌 바 있는 자료의 수학적 처리방법에 따라서도 상이한 값을 나타내므로 신중히 취급해야 한다.

McCallum[5]은 styrene-decane 공중합물의 열분해에서 Friedman법[6], Ozawa법[7]이 서로 유사한 활성화에너지값을 나타내고 문헌치와 거의 일치하였고, Hirata[8]는 polymethyl methacrylate를 Kissinger법[9]으로 특성치를 구하였는데, 분위기 기체의 종류와 굴곡점에 따라 활성화에너지값에 차이가 생김을 확인하였다.

Gupta[10]는 polystyrene을 점도법으로 활성화에너지를 구하고 문헌치와 비교하였다. 실험결과를 열중량법과 유사하였으나 자료처리과정이 복잡한 것으로 보고되었다.

Polyalkyl methacrylate는 단일 또는 공중합물로서 현재 가정이나 공업용 재료로 다양하게 사용되고 있으나, 이들 아크릴계 수지의 열분해에 관한 연구는 polymethyl methacrylate 이외는 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구는 polymethyl methacrylate (이하 PMMA 라 칭함), polyethyl methacrylate (이하 PEMA 라 칭함), polybutyl methacrylate (이하 PBMA라 칭함) 및 methyl methacrylate와 ethyl methacrylate와의 공중합체 (이하 PCME라 칭함)를 가열속도와 온도를 변화시켜, 열화된 시료의 중량과 분자량 변화를 수학적처리법[11]으로 시뮬레이션해서 가장 정확하고 신뢰성있는 특성치 산출모델식을 구하고, 아울러 성분과 구조분석으로 분해반응메카니즘을 뒷받침하여 촉매의 알칼기의 변화에 따른 활성화에너지값의 변화에 대하여 검토하였다.

2. 이론적배경

2-1. 열중량법

열분해가 n차반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화

는 다음과 같이 표시된다.

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

분해속도정수의 온도 의존성은 Arrhenius 표현으로 식 (2)와 같다.

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

식 (1)과 식 (2)로 부터 식 (3)이 얻어지고, 식 (3)과 열중량곡선으로 부터 구한 전환율로 부터 분해반응의 특성치를 구한다.

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

2-1-1. Kissinger 법

Kissinger법은 열중량곡선에서 최대의 미분값(최대 기울기)을 가지는 점의 온도를 T_m 이라 하고 이 점을 이용해서 활성화에너지를 구하는 방법이다.

식 (3)을 시간(t)에 대하여 미분하면 다음식이 얻어진다.

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

식 (4)에서 가열속도(β)는 다음과 같다.

$$\beta = dT/dt \quad (5)$$

온도의 함수로서 반응율을 알기위해 Kissinger의 근사법[9]을 이용하여 식 (3)을 적분하면 식 (6)이 되며,

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right) = \frac{ART_m^2}{E\beta} \exp(-E/RT_m) \left(1 - \frac{2RT_m}{E} \right) \quad (6)$$

식 (4)와 식 (6)을 결합하면 식 (7)이 된다.

$$n(1-c)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (7)$$

Kissinger는 $n(1-c)_m^{n-1}$ 이 가열 속도에 무관하고 거의 1차반응인 경우라고 가정하여 식 (4)로 부터 식 (8)을 얻었다.

$$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (8)$$

식 (8)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 식 (9)가 얻어지며 이 식으로 부터 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 을 도시하여 활성화에너지를 얻을 수 있다.

$$\frac{d[\ln(\beta/T_m^2)]}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

2-1-2. Chatterjee-Conrad법[12]

Chatterjee와 Conrad에 따르면, 고분자물질의 열분해과정이 1차반응일 경우 식 (3)의 양변에 대수를 취한

$\{\ln(dc/dt) - \ln(1-c)\}$ 를 $1/T$ 로 도시한 직선의 기울기로, 부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

2-1-3. Friedman법

식 (3)을 가열속도와 연관시켜 대수를 취하면 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 한 $\ln(dc/dT)$ 와 $1/T$ 의 관계로 부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

2-1-4. 2차미분법[13]

식 (1)에서 시료의 잔존량을 고려하여 무계의 함수로 표시하면 종괄 반응속도식은 식 (11)과 같이 쓸 수 있다.

$$(-1/w_o) (dw/dt) = k \{ (w - w_f) / w_o \}^n \quad (11)$$

식 (11)에 가열속도와 (2)식을 대입하면 식 (12)가 된다.

$$-dw/dT = (A/\beta w_o^{n-1}) \exp(-E/RT) (w - w_f)^n \quad (12)$$

식 (12)를 온도에 대해 미분하면 (13)식이 얻어진다.

$$-d^2w/dT^2 = (A/\beta) \{ (w - w_f) / w_o \}^{n-1} \exp(-E/RT) [n(dw/dT) + (w - w_f) (E/RT^2)] \quad (13)$$

최대 분해속도는 $(-d^2w/dT^2) = 0$ 이므로 식 (13)은 식 (14)로 된다.

$$n(dw/dT)_m + (w_m - w_f) (E/RT_m^2) = 0 \quad (14)$$

식 (14)에서 활성화에너지를 구하는 식 (15)을 쓸 수 있다.

$$E = nRT_m^2 (-dw/dT)_m / (w_m - w_f) \quad (15)$$

2-1-5. Horowitz-Metzger법[14]

식 (3)에 가열속도(β)를 대입하면 식 (16)이 된다.

$$\frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) dT \quad (16)$$

분해반응이 1차반응이라 가정하고 분해초기때 조건 ($T = T_o, c = 0$)에서 식 (16)을 적분하면 식 (17)이 된다.

$$-\ln(1-c) = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T \exp(-E/RT) dT \quad (17)$$

열중량곡선에서 변곡점이 생기는 $1-c = 1/e = 0.368$ 이 되는 점의 온도를 T_s 라 하고 치환변수 $\theta (= T - T_s)$ 를 사

용하면 식 (18)을 얻는다.

$$1/T = 1/(T_s + \theta) = 1/T_s (1 + \frac{\theta}{T_s}) \cong (1 - \frac{\theta}{T_s})/T_s \quad (18)$$

식 (18)을 이용하여 식 (17)의 우변을 Horowitz 근사법[14]을 이용하여 적분하면 식 [19]가 얻어진다.

$$\ln\left(\frac{1}{1-c}\right) = \frac{ART_s^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right)\right) \quad (19)$$

$T = T_s$ ($\theta = 0$)에서 $1-c = \frac{1}{e}$ 이므로 식 (19)는 식 (20)이 된다.

$$-1 = -\frac{ART_s^2}{\beta E} \exp(-E/RT_s) \quad (20)$$

식 (20)을 식 (19)에 대입하고 양변에 대수를 취하면 식 (21)이 얻어진다.

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-c}\right) = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad (21)$$

식 (21)에서 $\ln\ln\left(\frac{1}{1-c}\right)$ 와 θ 와의 관계로 부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

2-1-6. Ozawa법

식 (16)을 주어진 가열속도에서 적분형으로 나타내면 식 (22)와 같다.

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T \exp(-E/RT) dT \quad (22)$$

우변을 $F(c)$ 로 두고 적분하면 아래 식과 같다.

$$F(c) = \int_0^c dc/f(c) = (A/\beta) \int_{T_o}^T \exp(-E/RT) dT \quad (23)$$

$$= (AE/\beta R) [p(x) - p(x_o)] (x = \frac{E}{RT}) \quad (24)$$

여기서

$$p(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx \quad (25)$$

식 (24)에서 Flynn[15]에 의하면 $p(x) - p(x_o) \cong p(x)$ 로 된다.

식 (24)의 양변에 대수를 취하면 식 (26)이 된다.

$$\log F(c) = \log(AE/R) - \log \beta + \log p(E/RT) \quad (26)$$

$10 \leq E/RT \leq 60$ 에서 Doyle 근사법[16]을 사용하면 식 (27)로 된다.

$$\log p(E/RT) \cong -2.315 - 0.4567 E/RT \quad (27)$$

식 (27)을 식 (26)에 대입하고 일정한 전환율에서 미분하면 식 (28)을 얻을 수 있다.

$$E \cong -4.35 \, d \log \beta / d(1/T) \quad (28)$$

따라서 주어진 전환율에 대하여 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

2-1-7. 등온법[5]

일정한 온도에서 분해할 경우 식 (3)은 다음과 같다.

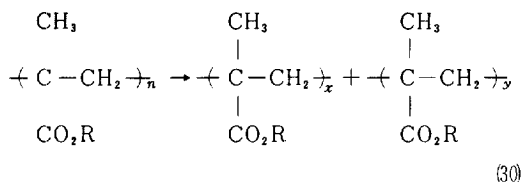
$$\ln(dc/dt) = \ln A + n \ln(1-c) - E/RT \quad (29)$$

각 전환율에 대하여 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계에서 활성화에너지를 구할 수 있고, 주어진 온도에서 $\ln(dc/dt)$ 와 $\ln(1-c)$ 를 도시하면 반응차수를 구할 수 있다. 또한 $c=0$ 이 되는 $\ln(dc/dt)$ 축의 절대값인 $\ln(dc/dt)|_{c=0}$ 와 $1/T$ 를 도시하여 기울기로 부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

2-2. 점도법

Alkyl계 고분자물질의 열분해반응은 단량체 절단에 의한 주쇄분해반응으로 이루어진다[17].

이때 분해반응은 라디칼 중합반응의 역반응으로 간주하여 다음과 같은 분해반응식이 된다[18].



여기서 R은 methyl, ethyl 및 butyl group이다.

열화에 따라 변화되는 분해율을 나타내기 위하여 취급되는 실험변수를 점도평균분자량(\bar{M}_v)으로 대체할 수 있다고 가정하면, 식 (30)은 다음과 같이 나타낼 수 있다[19].

$$-\frac{d\bar{M}_v}{dt} = k\bar{M}_v^2 \quad (31)$$

식 (31)을 경계조건 $t=0; \bar{M}_v = \bar{M}_{v0}, t=t; \bar{M}_v = \bar{M}_{vt}$ 으로 적분하면 식 (32)와 같이 된다.

$$\frac{1}{\bar{M}_{vt}} - \frac{1}{\bar{M}_{v0}} = kt \quad (32)$$

고분자물질의 점도평균분자량은 Staudinger 식[20]으로 구한다.

일정한 분해온도에서 $\frac{1}{\bar{M}_{vt}} - \frac{1}{\bar{M}_{v0}}$ 를 분해시간(t)에 대하여 도시하면 기울기로 부터 속도상수를 구하고, 각

온도에서 구한 속도상수로 부터 분해반응 활성화에너지를 구한다.

2-3. 감량곡선

총괄 반응속도식 (11)을 변수 분리하여 온도변화에 대하여 적분하면 비등온상태의 무게감량곡선식 (33)을 구할 수 있다.

$$w = w_f + \frac{\beta^{1/(n-1)} w_0 (w_0 - w_f)}{[\beta w_0^{n-1} + (n-1) A (w_0 - w_f)^{n-1} \frac{E}{R} p(x)]^{1/(n-1)}} \quad (33)$$

3. 실험

3-1. 시 료

실험에 사용된 polymer는 PMMA, PEMA, PBMA 및 PCME이며 분말형이다. 이때 methyl methacrylate와 ethyl methacrylate의 공중합체비는 80대 20이다. 여기서 PMMA, PEMA 및 PBMA는 일본 Mitsubishi, PCME는 미국 Rohm and Hass사 제로서 점도 평균분자량은 PMMA는 8.0×10^5 , PEMA는 8.7×10^5 , PBMA는 8.5×10^5 , 그리고 PCME는 1.1×10^6 이다.

열화전 시료는 20°C에서 상대습도 65%[4]에서 보관된 것을 사용하였다.

3-2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 열분석기는 Fig. 1과 같은 Rigaku

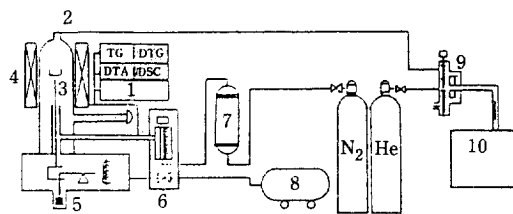


Fig. 1. Schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

1. temperature controller
2. gas flow attachment
3. sample holder
4. electric furnace
5. balance weight adjusting mechanism
6. atmosphere control unit
7. drying bottle
8. vacuum pump
9. gas sampling valve
10. gas chromatography

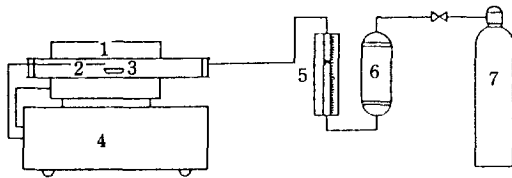


Fig. 2. Schematic diagram of the isothermal heating apparatus.

1. electric furnace 2. thermocouple
3. sample boat
4. temperature controller
5. flow meter 6. drying bottle
7. nitrogen cylinder

(model PTC-10A)의 TG-DSC이다. 직경 0.5 cm의 알루미늄 접시에 시료 (17.5 ± 0.1 mg)를 얹고 유량 50 ml/min의 질소기류하에서 비등온실험은 가열속도 1~20°C/min로 변화시켰으며, 등온실험에서는 전기로 내의 온도를 PCME는 290~340°C, PEMA는 230~290°C, PBMA는 240~290°C, PCME는 300~350°C 범위로 하였다.

점도법으로 분자량을 측정할 시료는 Fig. 2의 원통형 전기로 내부에 내경 2.2 cm, 길이 60 cm의 알루미늄관속에 시료 1g을 넣고 TGA와 동일한 조건에서 열화 실험을 하면서, 미분해와 분해되어진 polyalkyl methacrylate는 일본 yamato 사제 BR-61형 점도측정용 항온조에서 Cannon-Fenske No 100 점도계를 사용하여 분자량변화를 측정하고 또한 적외선분광분석으로 분해확인 측정실험을 행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 열중량법

Fig. 3은 여러가지 시료의 열분해곡선으로 각각 1개 또는 몇개의 굴곡을 나타낸다. 각 굴곡경계점은 무게변화의 미분값인 미분중량곡선으로 정확히 구분된다.

Fig. 4는 PMMA의 미분중량곡선이다. 그림에서 3개의 굴곡을 보여주면서 가열속도가 증가할수록 최대 미분값을 갖는 분해온도가 증가되면서 예민한 곡선을 나타내었다. 이러한 사실은 Keyser[21], Hirata 및 Erdy[22]의 연구결과와 일치하였다.

열중량곡선으로 부터 전술한 여러가지 수학적 처리방법을 사용하여 분해반응의 특성치를 구하였다.

4-1-1. Kissinger 법

식 (9)에서 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 도식한 결과는

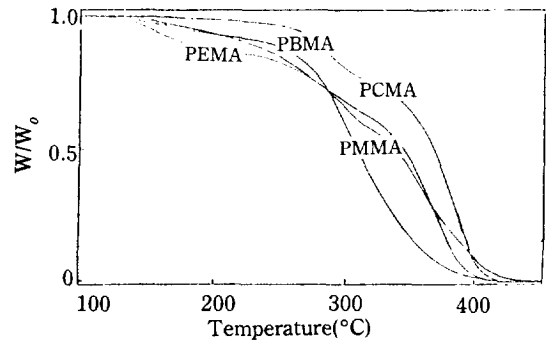


Fig. 3. TG curves of various polymers degraded in the stream of nitrogen gas at 10°C/min heating rate.

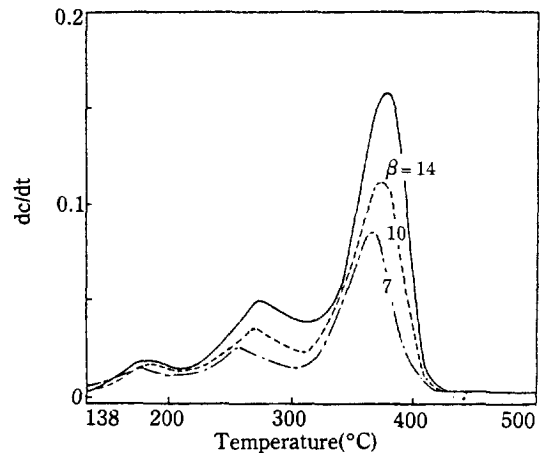


Fig. 4. DTG curves of PMMA degraded in the stream of nitrogen gas at various heating rates.

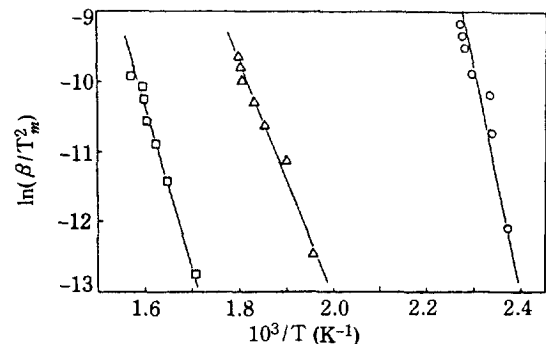


Fig. 5. Application of Kissinger's method to experimental data of PMMA: (○) stage 1; (△) stage 2; (□) stage 3.

PMMA에 대해 Fig. 5에 나타내었다.

4-1-2. Chatterjee-Conrad 법

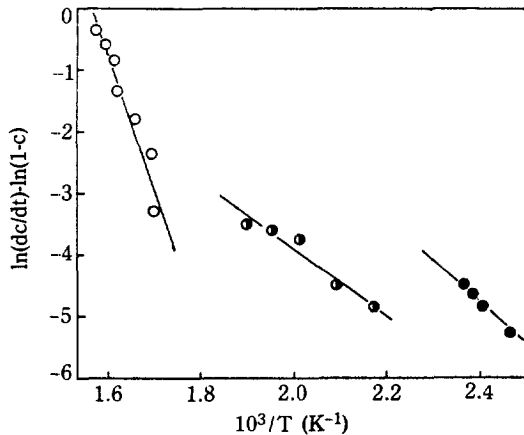


Fig. 6. Application of Chatterjee-Conrad's method to the typical experimental data obtained at the 7°C/min heating rate for the thermal decomposition of PMMA: (●) stage 1; (◐) stage 2; (○) stage 3.

PMMA에 대하여 $[\ln(dc/dt) - \ln(1-c)]$ 와 $1/T$ 를 Stage별로 도시한 결과는 Fig. 6에 있다.

4-1-3. Friedman법

식 (10)의 $\ln(dc/dt)$ 의 $1/T$ 의 관계는 Fig. 7에 나타내었다.

4-1-4. 2차미분법

DTG곡선의 최대미분값, 분해온도 및 감량을 식 (15)에 대입하여 가열속도 변화에 따라 구한 활성화에너지 값은 Table 1과 같다.

4-1-5. Horowitz-Metzger법

식 (21)의 $\ln \ln(1/(1-c))$ 와 치환변수 (θ)와의 관계는 Fig. 8과 같다.

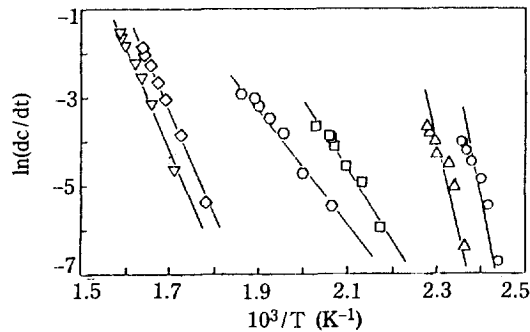


Fig. 7. Friedman plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA: (○) 0.02; (△) 0.04; (□) 0.1; (◇) 0.2; (◐) 0.5; (▽) 0.7.

Table 1. Calculated value of second derivative method of PMMA.

Heating rate (°C/min)	T_m (K)	$(-dw/dt)_m$ (mg/min)	w_m (mg)	w_f (mg)	Activation energy (Kcal/mol)
1	586	0.174	5.10	0	36.1
4	607	0.750	4.72	0	40.1
7	616	1.387	4.57	0	45.1
10	623	1.833	4.28	0	45.6
14	625	2.760	4.22	0	50.0
17	627	3.420	4.19	0	51.8
20	636	3.739	3.96	0	52.4
Average					45.9 ± 4.7

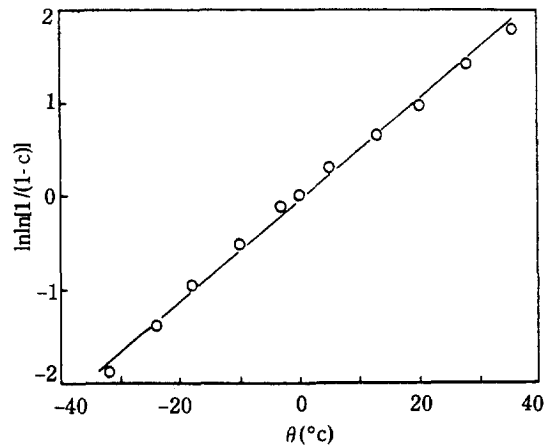


Fig. 8. Application of Horowitz-Metzger's method to the typical experimental data obtained at the 7°C/min heating rate for the thermal decomposition of PMMA.

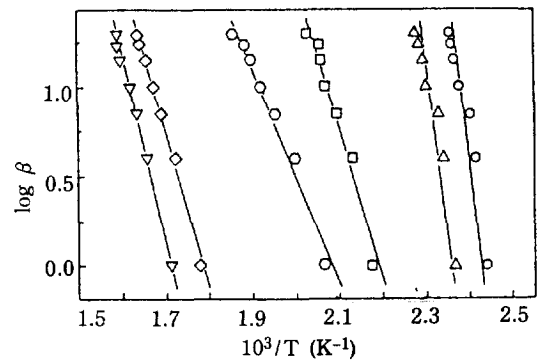


Fig. 9. Ozawa plots at the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PMMA: (○) 0.02; (△) 0.04; (□) 0.1; (◇) 0.2; (◐) 0.5; (▽) 0.7.

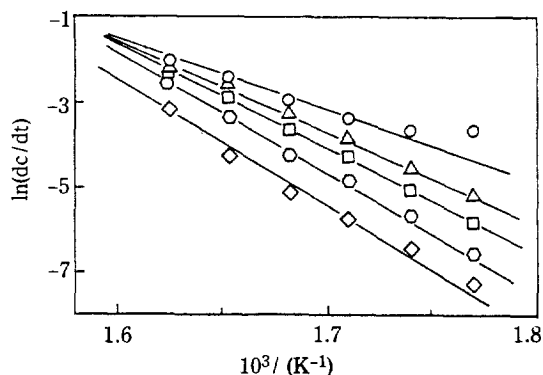


Fig. 10. Plot of logarithm (rate of weight loss) vs. T^{-1} for the isothermal condition at the following fractional weight losses of PMMA: (○) 0.4; (△) 0.5; (□) 0.6; (◇) 0.7; (◇) 0.8.

4-1-6. Ozawa법

식 (28)의 $\log \beta$ 와 $1/T$ 의 관계는 Fig. 9와 같다.

4-1-7. 등온법

각 전환율에 대하여 식 (29)를 사용하여 $\ln(dc/dt)$ 와 $1/T$ 를 도시한 결과는 Fig. 10과 같고 기울기로 부터 구한 활성화에너지값은 Table 2에 있다. 또한 Table 3에 Friedman법과 Ozawa법으로 구한 값과 비교하였다.

각 온도에서 $\ln(dc/dt)$ 와 $\ln(1-c)$ 를 도시하면 Fig. 11로 되며 기울기로 부터 구한 반응차수 값은 Table 4에 있다.

$c=0$ 되는 $\ln(dc/dt)|_{c=0}$ 와 $1/T$ 를 도시하면 Fig. 12

Table 2. Activation energies upon fractional weight loss of PMMA according to the isothermal condition.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.40	20.7	0.937
0.45	35.4	0.998
0.50	42.9	0.998
0.55	46.9	0.998
0.60	48.6	0.999
0.65	51.0	0.999
0.70	51.4	0.999
0.75	51.5	0.997
0.80	48.9	0.998
0.85	53.1	0.987
Average	45.0 ± 7.2	

Table 3. Comparison of activation energy (Kcal/mol) for the thermal decomposition of PMMA.

Fractional weight loss	Isothermal	Friedman	Ozawa
0.4	20.7	46.7	38.5
0.5	42.9	49.2	39.6
0.6	48.6	48.1	41.8
0.7	51.4	49.2	45.0
0.8	48.9	50.6	47.3
Average	42.5 ± 11.2	48.8 ± 1.3	42.4 ± 3.3

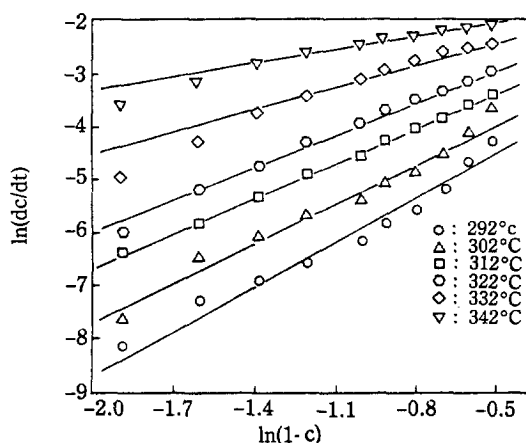


Fig. 11. Plot of logarithm (rate of fractional weight loss) vs. logarithm (fractional remaining) for the thermal decomposition of PMMA.

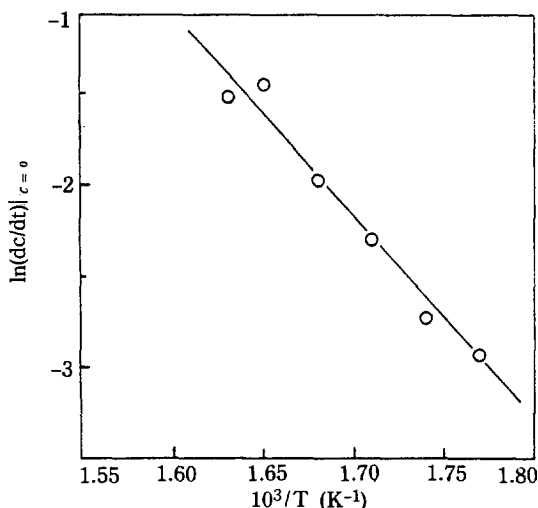


Fig. 12. Plot of logarithm (initial rate) vs. T^{-1} for the thermal decomposition of PMMA.

Table 4. Apparent order of reaction on various temperature of PMMA according to the isothermal conditions.

Temperature (°C)	Apparent order of reaction
291	2.34
302	2.40
312	2.16
322	2.22
332	1.99
342	1.17
Average	2.05 ± 0.4

와 같고, 기울기로 부터 PMMA, PEMA, PBMA 및 PCME에 대하여 각각 42.3, 30.0, 27.3 및 39.6 Kcal/mol의 활성화에너지값을 얻었다.

비등온법과 등온법에 의한 acrylate 수지의 분해반응 활성화에너지값을 Table 5에 정리하였다.

활성화에너지는 Table 4에서 보는 바와 같이 가열속도, 전환율 및 수학적 처리방법에 따라 값에 각 stage마다 다소 차이가 생겼다.

Kissinger법은 열중량곡선에서 최대미분값을 갖는 온도만 측정되면 쉽게 자료가 처리되나, 종래의 DTA 곡선을 이용한 방법은 stage가 몇개로 갈라지는 물질에 대해서는 정확한 자료 얻기가 힘들다. 그러므로

Table 5. Activation energies (Kcal/mol) of polyalkyl methacrylate by TG.

Method	Polymer	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Average E
Kissinger	PMMA	49.5	32.9	43.9	42.1
	PEMA	51.0	33.9	24.5	36.5
	PBMA	22.7	35.1	22.9	26.9
	PCME	38.1	56.1		47.1 (45.3)*
Friedman	PMMA	57.2	28.8	50.6	45.3
	PEMA	47.2	26.9	29.3	31.9
	PBMA	44.3	28.1	25.2	27.5
	PCME	37.6	46.6		43.3 (44.2)*
Ozawa	PMMA	58.0	32.7	44.0	44.0
	PEMA	42.7	34.0	28.8	32.8
	PBMA	37.1	27.6	25.6	30.2
	PCME	33.2	43.5		39.7 (43.5)*

Heating rate (°C/min)									
Method	Polymer	$\beta = 1$	$\beta = 4$	$\beta = 7$	$\beta = 10$	$\beta = 14$	$\beta = 17$	$\beta = 20$	Average E
Horowitz-Metzger	PMMA	34.6	36.8	40.0	43.0	45.0	44.0	42.8	40.9
	PEMA	19.2	24.7	24.7	26.1	29.3	29.7	32.5	26.6
	PBMA	23.2	27.2	23.9	26.1	25.7	26.6	37.2	25.4
	PCME	37.9	41.5	41.8	45.1	43.5	41.5	24.9	40.9 (42.6)*
Chatterjee-Conrad	PMMA	24.9	30.8	34.4	34.2	35.7	37.0	35.2	33.2
	PEMA	4.6	11.3	15.3	19.8	17.9	19.9	18.5	15.3
	PBMA	10.9	21.2	20.0	17.9	17.1	19.4	17.6	17.7
	PCME	22.8	29.2	35.7	35.6	35.7	40.1	38.3	32.0 (35.1)*
Second derivative	PMMA	36.1	40.1	45.1	45.6	50.0	51.8	52.4	45.9
	PEMA	19.5	25.1	29.7	33.7	34.6	38.8	37.1	31.2
	PBMA	20.7	35.8	20.9	28.9	24.3	32.8	25.2	26.9
	PCME	47.2	53.1	53.9	48.9	51.4	51.5	55.4	51.6 (44.1)*
Isothermal	PMMA								42.5
	PEMA								32.7
	PBMA								30.0
	PCME								53.3 (43.9)*

*() indicates the value of calculated by eq. (34).

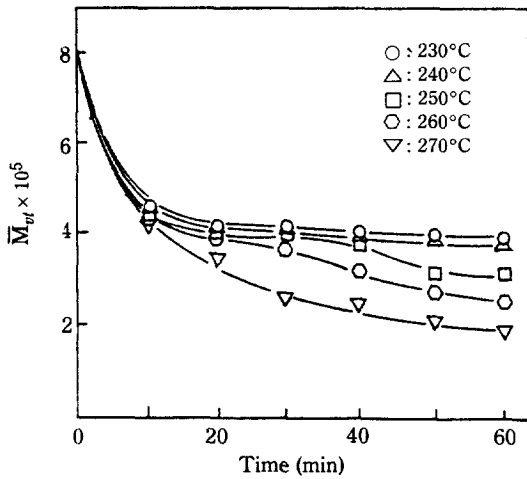


Fig. 13. Variation of average molecular weight as a function of length of time of heating at various temperature of PMMA.

DTA 대신에 DTG 곡선을 사용하면 stage와 변곡점을 쉽게 찾을 수 있다. 2차미분법은 이러한 장점을 이용한 것이다.

Chatterjee-Conrad법으로 산출된 활성화에너지값은 다른 방법으로 구한 값보다 대체로 낮게 나타났다.

Horowitz-Metzger법은 반응차수에 따라 열중량곡선상의 변곡점 위치를 보정해야 하므로 사용범위가 제한되어 있다.

등온법은 분해초기부터 급격한 중량감량을 나타내므로 가능한 완만한 경사를 이루는 분해온도와 전환율 범

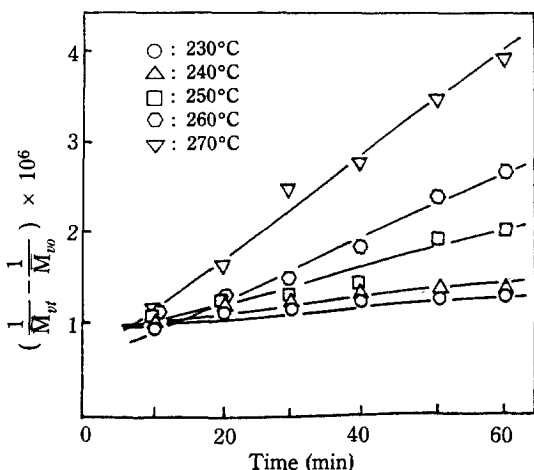


Fig. 14. Variation of degree of degradation of PMMA with length of time of heating at various temperature.

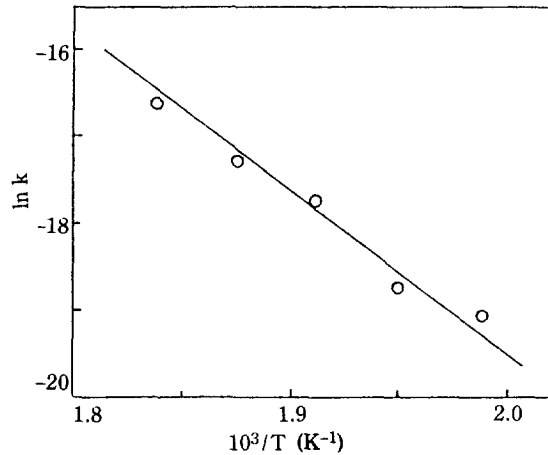


Fig. 15. Arrhenius plot of PMMA.

위에서만 사용이 가능하다.

Friedman법과 Ozawa법은 Cooney와 Seul[11]의 실험결과와 같이 각 가열속도에 대하여 열중량곡선의 모든 지점까지 적용하여 활성화에너지값을 구할 수 있고 자료해석이 용이한 장점이 있다.

PMMA와 PEMA의 활성화에너지값에 addition rule을 적용하여 PCME의 활성화에너지값을 표시할 수 있다고 가정하면 식(34)로 나타낼 수 있다.

$$E_{PCME} = f \cdot E_{PMMA} + (1-f) E_{PEMA} \quad (34)$$

여기서 f는 PCME중의 MMA의 몰비이다.

식 (34)로 계산한 E_{PCME} 값들을 Table 5에 나타내었다. 이 값들은 실험치와 잘 일치한다. 그러므로 copolymer열분해 활성화에너지값을 addition rule에 적용시켜 구할 수 있다고 생각된다.

4-2. 점도법

여러등온하에서 열화시킨 시료는 반응온도와 시간이 증가 할수록 점도평균분자량은 Fig. 13과 같이 감소하는 경향을 보였다.

식 (32)에 의하여 각 분해온도마다 $\frac{1}{\bar{M}_w} - \frac{1}{\bar{M}_{w0}}$ 을 시간에 대하여 도시하면 Fig. 14와 같다. 각 분해온도에서 구한 분해속도 정수를 Arrhenius plot한 결과는 Fig. 15와 같으며 기울기로 부터 구한 활성화에너지는 Table 6과 같다.

Table 6에서 보는 바와 같이 사용된 각 시료의 활성화에너지의 차이는 측쇄의 탄소수의 변화에 기인된다고 사료된다. 그래서 열중량법으로 구한 활성화에너지값과 같이 시료의 alkyl group이 C₁에서 C₄로 탄소수가 증

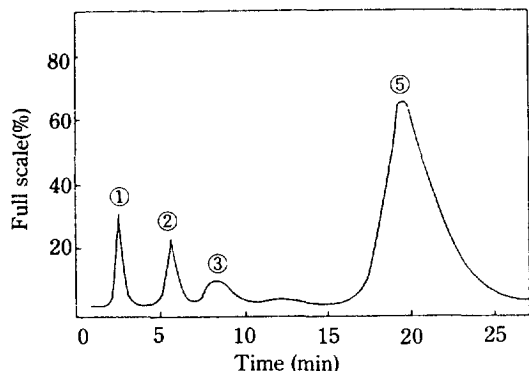
Table 6. Activation energies of polyalkyl methacrylate by viscometry.

	PMMA	PEMA	PBMA	PCME
E(Kcal/mol)	34.3	25.5	21.5	38.4
Correlation coefficient	0.988	0.990	0.973	0.978

가함에 따라 감소함을 나타낸다.

이러한 현상은 vinyl계 polymer에서 관능기의 전자 밀도 증가와 bulky함으로 인한 입체장애효과 때문에 주쇄의 quarternary 탄소의 결합강도의 안정화가 감소 되므로 주쇄분해가 보다 쉽게 이루어진다는 이론[23]과도 잘 일치된다.

생성물 기체크로마토그래피분석결과 Radell[24]은

**Fig. 16. Chromatogram of decomposition products of polybuthyl methacrylate at 400°C.**

1. Gas mixture
2. Ethanol
3. Propanol
4. Monomer of buthyl methacrylate

PMMA, PEMA 및 공중합체는 500°C 전후에서 대부분 methacrylate 단량체로 분해됨을 확인하였다. Fig. 16의 PBMA의 분석결과 400°C 전후에서 95% 이상의 n-butyl methacrylate와 미량의 알코올류나 CO, CO₂와 같은 혼합기체가 검출되었다. 이러한 현상은 Straus[25]의 질량분석결과와 거의 일치하였다.

미분해 및 60분후 분해온도에 따른 PMMA의 적외선분광분석을 Fig. 17에 나타내었다. PEMA, PBMA와 PCME도 마찬가지로 이들 분광곡선에서 주쇄의 methyl radical의 CH 신축진동흡수 (2960 cm⁻¹), carbonyl의 강한 신축진동흡수 (1750 cm⁻¹), ester의 alkyl기의 신축진동 (1450~1350 cm⁻¹) 및 methylene의 좌우흔듬에 의한 흡수 (720 cm⁻¹) 등이 변화되지 않고 그대로 남아있다.

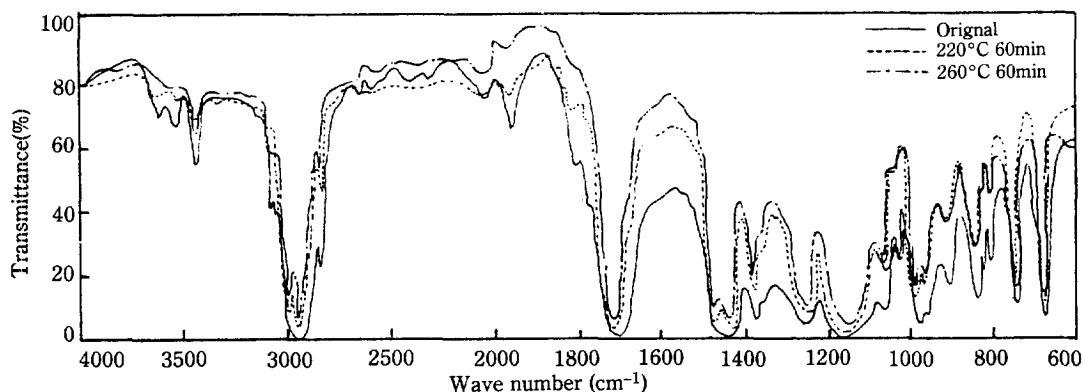
이러한 결과는 측쇄의 절단이 없이 주쇄의 절단만 이루어지고 또한 생성물 분석으로 대부분 단량체로 분해되는 것으로 미루어보아 이들 poly alkyl methacrylate의 열분해 반응은 주쇄분해반응으로 열분해가 이루어지는 것으로 추정된다.

4-3. 감량곡선

Friedman법으로 구한 활성화에너지, 반응차수 및 빈도계수를 식 (33)에 대입하면 이론적 감량곡선을 구할 수 있다.

PMMA에 대하여 실험치와 계산된 w사이의 관계를 Fig. 18에 나타내었다. 여기서 두 w값은 상관관계 0.95 이상으로 매우 잘 일치하였다. 감량곡선식 (33)을 식 (35)로 표시할 때의 상수값을 Table 7에 정리하여 수록하였다.

$$w = w_f + \frac{\beta^{a_1} w_0 (w_0 - w_f)}{[\beta w_0^{a_2} + a_2 (w_0 - w_f)^{a_2} p(x)]^{a_1}} \quad (35)$$

**Fig. 17. Infrared spectra of thermal decomposed PMMA film.**

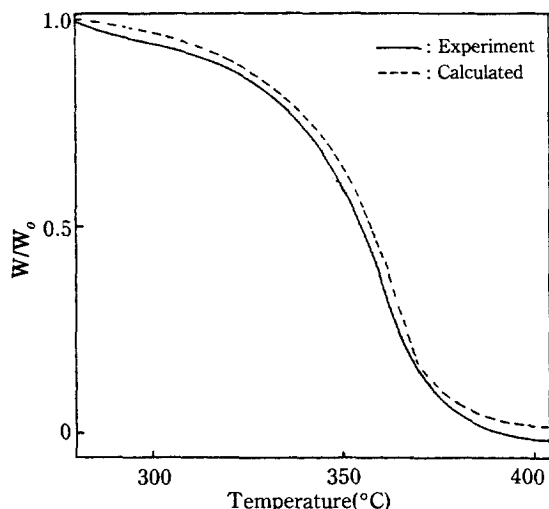


Fig. 18. Experimental and calculated TG curves for the 14°C/min heating rate of PMMA. (correlation coefficient: 0.999)

Table 7. Calculated value of constant in equation (35).

Polymer	a_1	a_2	a_3
PMMA	2.63	0.38	5.35×10^{20}
PEMA	2.38	0.42	1.47×10^{13}
PBMA	3.03	0.33	3.91×10^{12}
PCME	2.13	0.47	1.51×10^{20}

5. 결 론

Polymethyl methacrylate, Polyethyl methacrylate, Polybutyl methacrylate 및 methyl methacrylate-ethyl methacrylate copolymer 와 같은 methacrylate 수지를 질소기류 중에서 비등온열중량법 (가열속도 1~20°C/min), 등온열중량법 (등온온도 200~370°C) 및 점도법으로 열분해를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열중량법과 점도법에 의하여 구한 각 고분자물질의 열분해 활성화에너지값은 상호호사하였다.
2. Polyalkyl methacrylate의 열분해반응은 대부분 단량체로 분해되는 주쇄분해반응에 의한 것으로 생각되며, 열중량곡선은 이론적 감량곡선과 잘 일치하였다.
3. 고분자물질의 열분해 활성화에너지값은 측쇄의 탄소수 증가에 따라 감소하였다.

4. Methyl methacrylate와 ethyl methacrylate의 공중합체의 열분해 활성화에너지값에는 가성성이 있었다.

NOMENCLATURE

- A : preexponential factor (min^{-1})
 a_1, a_2, a_3 : constant defined by eq. (35) (-)
 c : degree of conversion (-)
 E : apparent activation energy (Kcal/mol)
 k : rate constant (min^{-1})
 \bar{M}_v : viscosity average molecular weight (-)
 \bar{M}_{v0} : initial viscosity average molecular weight (-)
 \bar{M}_{vt} : viscosity average molecular weight at time t (-)
 n : apparent order of reaction (-)
 R : gas constant (1.987 cal/mol K)
 T : absolute temperature at time t (K)
 T_m : absolute temperature at the maximum rate (K)
 T_o : initial absolute temperature (K)
 T_s : absolute temperature at $1-c = 1/e$ (K)
 t : time (min)
 w : weight of sample at time t (mg)
 w_f : final weight of sample (mg)
 w_m : weight of sample at the maximum rate (mg)
 w_o : initial weight of sample (mg)
 β : heating rate (°C/min)
 θ : defined by eq. (18) (°C)

REFERENCES

1. Freeman, E.S. and Carroll, B.: *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183 (1963).
2. Cameron, G.G.: *Makromol. Chem.*, **100**, 255 *Chem.*, **23**, 1271 (1951).
3. Duval, C.: *Anal. Chem.*, **23**, 1271 (1951).
4. Cooney, J.D. and Wiles, D.M.: *J. Applied Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983).
5. MacCallum, J.R. and Tanner, J.: *J. Europ. Polym.*, **6**, 913 (1970).
6. Friedman, H.L.: *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183 (1963).
7. Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
8. Hirada, T., Kashiwagi, T. and Brown, J.E.: *Macromolecules*, **18**, 1410 (1985).
9. Kissinger, H.E.: *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957).
10. Gupta, M.C. and Nath, J.D.: *J. Polym. Sci.*, **25**, 1017 (1980).
11. Park, S.W., Lee, J.K. and Seul, S.D.: *J. Korean*

- Ins. Chem. Eng.*, **23**, 125 (1985).
12. Chatterjee, P.K. and Conrad, C.M.: *J. Polym. Sci.*, Part 1, **6**, 3217 (1968).
 13. Fuoss, R.M., Salyer, I.O. and Wilson, H.S.: *J. Polym. Sci.*, **2**, 3147 (1964).
 14. Horowitz, H.H. and Metzger, G.: *Anal. Chem.*, **35**, 1465 (1963).
 15. Flynn, J.H. and Wall, L.A.: *Polym. Let.*, **4**, 323 (1966).
 16. Doyle, C.D.: *J. Applied Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
 17. Hold, A.N. et al.: *J. Polym. Sci.*, **21**, 403 (1983).
 18. Slade, P.E. and Jenkins, L.T.: "Techniques and Method of Polymer Evaluation", Marcel Dekker, New York (1969).
 19. Gupta, M.C. and Nambier, J.: *Cell. & Polym. Sci.*, **261**, 709 (1983).
 20. Staudinger, H. and Heuer, W.: "Highly Polymerized Compounds", Springer-Verlag, Berlin (1932).
 21. Keyser, W.L.: *Nature*, **172**, 364 (1953).
 22. Erdey, L., Paulik, F. and Paulik, J.: *Nature*, **174**, 885 (1954).
 23. Allen, N.S.: "Degradation and Stabilization of Polyolefins", Applied Sci., New York (1983).
 24. Radall, E.A. and Strutz, H.C.: *Anal. Chem.*, **31**, 1891 (1959).
 25. Straus, S. and Modorsky, S.L.: *Res. Natl. Bur. Stand. A.*, **50**, 165 (1953).