

헬륨기상에서 디알킬과산화물류의 열분해 반응에 대한 열역학적 특성값의 추산

이서용^{*} · 신영조

부산대학교 고분자공학과
(1995년 10월 18일 접수, 1996년 5월 4일 채택)

Estimation of Thermodynamic Properties on the Pyrolysis of Dialkyl Peroxides in the Helium Gas

Se-Yong Lee^{*} and Young-Jo Shin

Department of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received 18 October 1995; accepted 4 May 1996)

요 약

3종류의 디알킬과산화물에 대한 열분해 반응속도를 온도 353.15-453.15 K, 압력 1013.3 hPa의 조건에서 단열бом베열량계를 사용하여 저압 열분해법(very-low-pressure pyrolysis technique: VLPP)에 의해 기체헬륨 분위기하에서 측정하였다. 453.15 K에서의 속도상수는 과산화디메틸은 $7.482 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 과산화디에틸은 $7.980 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 그리고 과산화디제3부틸은 $3.155 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 아울러 온도 353.15 K 이상에서 디알킬과산화물류의 열분해 반응은 외관상 1차로 진행하였으며 Arrhenius plot를 하여 다음과 같이 활성화에너지를 구하였다.

$$k_{d,obs} = 3.079 \times 10^{15} \exp(-152.832 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{과산화디메틸})$$

$$k_{d,obs} = 7.938 \times 10^{15} \exp(-156.109 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{과산화디에틸})$$

$$k_{d,obs} = 7.568 \times 10^{15} \exp(-159.419 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{과산화디제3부틸})$$

또한 453.15 K에서의 활성화 자유에너지는 과산화디메틸은 $191.991 \text{ kJmol}^{-1}$, 과산화디에틸은 $198.836 \text{ kJmol}^{-1}$ 그리고 과산화디제3부틸은 $201.965 \text{ kJmol}^{-1}$ 이었다. 이것들로부터 디알킬과산화물류의 산소-산소 결합의 열분해 활성화 에너지와 활성화 자유에너지는 과산화디메틸 < 과산화디에틸 < 과산화디제3부틸의 순서로 증가함을 알았다. 이러한 연구결과들은 디알킬과산화물류의 효율적인 산업응용이나 합리적인 안전관리에 이용될 수 있다.

Abstract—The kinetics of the pyrolysis reaction over three kinds of dialkylperoxides were investigated at temperatures 353.15-453.15 K and at pressure 1013.3 hPa in the modified adiabatic bomb calorimeter. The pyrolysis reaction has been carried out using the very-low-pressure pyrolysis technique(VLPP) in the presence of helium gas. The pyrolysis reaction rate constants were determined to be $7.482 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for di-methyl peroxide(DMP), $7.980 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for di-ethyl peroxide(DEP) and $3.155 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for di-tert-butyl peroxide(DTBP) at 453.15 K. In addition, the pyrolysis reaction rate of dialkylperoxides were found to be apparently 1st order over 353.15 K and its activation energies was determined by Arrhenius plot. From this results, the Arrhenius equations are as follows:

$$k_{d,obs} = 3.079 \times 10^{15} \exp(-152.832 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{DMP})$$

$$k_{d,obs} = 7.938 \times 10^{15} \exp(-156.109 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{DEP})$$

$$k_{d,obs} = 7.568 \times 10^{15} \exp(-159.419 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{DTBP})$$

It has been also shown that the free energies of activation were $191.991 \text{ kJmol}^{-1}$ for DMP, $198.836 \text{ kJmol}^{-1}$ for DEP and $201.965 \text{ kJmol}^{-1}$ for DTBP at 453.15 K. Therefore, the activation energies and free energies of activation for the O-O bond dissociation of dialkylperoxides were found to be increased in the order of DMP < DEP < DTBP from the reaction system. This results can be used to develop an industrial application process aiming for high productivity and rational safety guard.

Key words : Pyrolysis, Dialkyl Peroxides, Very-Low-Pressure Pyrolysis Technique(VLPP), Arrhenius Equations, Thermodynamic Properties

1. 서 론

과산화디메틸(di-methyl peroxide; DMP)이나 과산화디에틸(di-ethyl

peroxide; DEP) 그리고 과산화디제3부틸(di-tert-butyl peroxide; DTBP)과 같은 디알킬과산화물류는 소방법[1]상 제5류 위험물이며 액상의 자기반응성물질이다. 이 물질들은 비닐단량체와 같은 불포화 화합

Table 1. Summary of decomposition rates and activation energies of dialkyl peroxides in the literature

Workers	Parameter Peroxides	Solvent	T(°C)	k _d (s ⁻¹)	E _a (kJmol ⁻¹)	References
Hanst et al.	Dimethyl peroxide	vapor	T[K]	1.6 × 10 ¹⁵	exp(-147.7 kJ / RT)	10, 11
Takezaki et al.	Dimethyl peroxide	methanol	T[K]	4.1 × 10 ¹⁵	exp(-153.9 kJ / RT)	11, 12
Pryor et al.	Diethyl peroxide	styrene	60	1.2 × 10 ⁻⁹	147.3	11, 13
Harris et al.	Diethyl peroxide	vapor	140.2	1.75 × 10 ⁻⁴	131.8	14, 15
Rebbert et al.	Diethyl peroxide	vapor(toluene)	200	3.58 × 10 ⁻²	132.6	16
Huyser et al.	Di-tert-butyl peroxide	benzene	120	1.10 × 10 ⁻⁵	147.7	17
Offenbach et al.	Di-tert-butyl peroxide	styrene	T[K]	2.8 × 10 ¹⁴	exp(-146.4 kJ / RT)	18
Lossing et al.	Di-tert-butyl peroxide	vapor(He)	280	7.7	154.8	11, 19

물의 자유라디칼 중합개시제[2], 불포화 폴리에스테르의 가교제[3], 올레핀의 epoxidation공정의 촉매[4] 등 다양한 산업분야에서 가장 널리 사용되는 유기과산화물(ROOR) 중의 하나이다.

자유라디칼 중합의 개시반응은 불포화 단량체의 존재하에서 자유라디칼이 생성되어야 하며 개시되는 자유라디칼은 단량체로부터 직접 생성될 수 있어야 한다. 이때 개시제는 열이나 자외선 그리고 방사선조사 등에 의해서 2개의 자유라디칼을 생성할 수 있는 분자이다. 이것의 전형적인 물질이 유기과산화물이며 디알킬과산화물류의 열분해가 이와 같은 형태의 반응 예이다. 디알킬과산화물류는 (1)식과 같이 2개의 알콕시 라디칼(RO·)을 생성한다.



개시제의 열분해에서 분해온도가 중합에 필요한 온도와 일치하면, 이 물질은 유용한 개시제가 될 수 있으며, 실제로 개시제로서의 유용성은 온도에 따른 개시제 분해속도로 결정된다. 한편 (1)식을 속도론적으로 나타내면 (2)식과 같다.

$$\frac{d[\text{RO} \cdot]}{dt} = K_d[\text{ROOR}] \quad (2)$$

여기서 K_d는 열분해 반응속도이다.

이와 같은 열분해 반응은 보통 1차반응기구이며[5-8] 반응물의 농도가 시간에 따라서 지수함수적으로 감소한다.

유기과산화물은 열이나 충격에 민감하므로 저장이나 취급시에 특별한 주의가 요구되며 이들의 열분해는 불안정한 산소-산소 단일결합이 절단되는 방식으로 진행되고 이때의 분해에너지는 대체로 123.5-184.2 kJmol⁻¹이다[9].

디알킬과산화물류의 열분해 반응에 대하여 보고된 반응속도식들을 Table 1에 정리하였다. 이 표에서 DMP는 증기상과 메틸알코올 용액에서의 결과가 있으며, DEP는 톨루엔 증기상과 스티렌 용액에서의 결과가 있다. DTBP의 경우에는 벤젠 등과 같은 다수의 용액과 증기상 그리고 기체헬륨에서의 결과가 있으나 열분해 온도가 280-350°C로 제한되어 있다. 따라서 본 연구에서는 기체헬륨 분위기하에서 very-low-pressure pyrolysis technique(VLPP)법을 사용하여 정용·정온하에서 기체의 압력을 온도의 함수로 측정함으로써 DMP와 DEP 그리고 DTBP의 열분해 반응에 대한 1차반응 속도상수, 빈도인자 그리고 활성화에너지와 아울러 열역학적 특성값을 추산하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약

본 실험에 사용한 시약 중 DMP(Aldrich Chem. Co., U.S.A.)와 DEP(Fluka Chemie AG., Swiss) 그리고 DTBP(Fluka Chemie AG.,

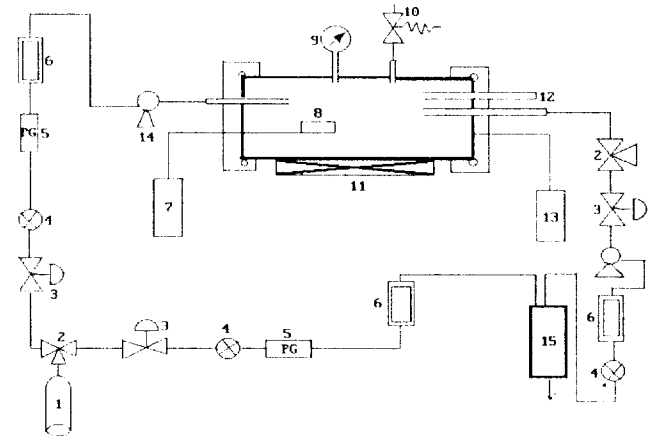


Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis apparatus.

1. Helium gas
2. Three-way valve
3. Fine needle valve
4. Solenoid valve
5. Pressure generator
6. Rotameter
7. P.I.D. controller
8. Thermocouple
9. Pressure gauge
10. Safety valve
11. Hot wall heater
12. Sample injection port
13. Digital thermometer
14. Syringe pump
15. Gas chromatography(TCD)

Swiss)는 첨가되어 있는 희석제와 안정제 등을 제거하기 위해 압력 160 hPa, 온도 40°C에서 감압정제하였다. 이때 분위기가스는 헬륨가스를 사용하였으며 그 순도는 한국표준연구원의 분석 결과 99.995%였다. 정제된 디알킬과산화물류의 순도는 요오드화법(Wij's titration)으로 측정된 결과 99.980% 이상이었다. 요오드화법에 의한 분석 중 방치공정에서는 철저히 밀전하였다. 그리고 CHCl₃(Yakuri Pure Chem. Co., Japan), I₂(Duksan Pharma. Co., Korea), CH₃COOH(Kanto Chem. Co., Japan), K₂Cr₂O₇(Duksan Pharma. Co., Korea), KI(Mallinckrodt, U.S.A.), Na₂S₂O₃(Hayashi Pure Chem. Ind., Japan), soluble starch(Shimakyu's Pure Chem. Co., Japan) 그리고 acetone(J. T. Baker Inc., U.S.A.) 등은 특급시약을 그대로 사용하였다. 물은 고도정수 처리장치(Elgastat, Model; UHQ-PS, England)에 통과시켜 탈이온수(DIW)로 정제하여 사용하였다.

2-2. 실험방법

본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 반응기는 bomb식 adiabatic calorimeter(Parr, Model: System 4, U.S.A.)를 변형하여 실리콘 O-ring으로써 기밀이 충분히 유지되도록 제작하였다. 반응기에는 압력 $P \pm 0.135$ hPa, 온도 $T \pm 0.02$ K까지 읽을 수 있는 압력계와 온도계를 장착하였다[20, 21].

아울러 디알킬과산화물류의 열분해를 확인하기 위한 생성물의 분석은 가스크로마토그래피(Shimadzu, Model: 17A, Japan)를 on-line으로 연결하여 측정하였다. 이때 운반기체는 헬륨가스, 검출기는 열전도도 검출기(TCD)를 사용하였으며, 컬럼충전물로서 Chromosorb WAW, 컬럼규격은 stainless steel 재질의 6 ft × 1/8 in를 채택하여 온도 80°C, 유속 30 mL min⁻¹, 보지시간 230 sec로 하여 각 조성을 분석하였다[22].

본 실험에서 열분해 반응의 속도는 온도, 압력 및 반응에 관여하는 화학종들의 농도에 의존한다. 그러므로 불순물이 반응속도에 현저한 변화를 야기시킬 수 있으므로 반응기는 시약용 아세톤으로 세척한 후 진공펌프로써 충분히 건조하였다. 헬륨가스를 사용하여 전 장치를 purge시킨 후 반응기의 압력을 5066.5 hPa까지 상승시켜 기밀유지 여부를 확인하였다. 누설이 없음을 확인한 다음 압력을 1013.3 hPa로 조절하였다. 반응기의 온도는 승온속도를 5°Cmin⁻¹로 하여 353.15 K에서 453.15 K까지 정확하게 유지하였으며 이때의 압력은 1013.3 hPa로 정확하게 유지하였다. 온도와 압력이 정확하게 설정되면 각각의 시료 약 0.01 mole을 취하여 해밀턴주사기로써 반응기속에 주입한 후 온도에 따른 압력의 변화를 측정하였다. 이때 시료의 무게는 시료를 주입하기 전후의 주사기의 무게를 재어서 결정하였다[20, 23]. 한편 측정값의 정밀도를 기하기 위하여 각각의 시료에 대하여 실험을 4회 실시하여 0.1%의 오차범위내에 있는 실험값 3개를 취하여 그 평균치를 구하였으며, 만일 4회의 실험으로 0.1%의 오차범위내에 3개의 값이 들어있지 않으면 3개가 될 때까지 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분해 반응속도에 미치는 온도효과

디알킬과산화물류의 열분해 반응은 1차반응으로서 속도방정식과 속도상수의 값은 일정 온도하에서의 반응속도를 측정함으로써 얻을 수 있었다. DMP와 DEP 그리고 DTBP의 열분해 반응에 대한 온도와 속도상수의 관계에 대한 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보면 일반적인 속도방정식과 같이 농도 의존성은 변화하지 않으나 속도상수의 값은 온도의존성이 매우 심함을 알 수 있었다.

디알킬과산화물류의 열분해 반응에서는 전형적인 온도의존성과는 다른 형태의 거동들이 관찰되었는데, DMP와 DEP는 433.15 K 그리고 DTBP는 453.15 K에서 반응이 연쇄적으로 일어나는 이른바 폭발단계에 도달함을 알 수 있었다. 1분자 분해 반응에서는 (3)식과 같이 분자가 활성화된다.



여기서 M_d 는 정상 화학종이고 M_d^* 는 활성화 화학종이다. 활성화 화학종의 농도가 시간에 따라서 크게 증가하면 반응속도는 크게 증가할 것이며, 결국 활성화 화학종의 농도는 더 한층 증가되고 마침내 반응이 폭발속도에 도달하게 될 것이다. 실제로 원자나 라디칼과 같은 활성화 화학종이 그들이 소멸하는 속도보다도 생성속도가 더 빠른 경우에는 라디칼과 같은 활성화 화학종의 농도가 시간에 따라서 급증하여 반응속도가 엄청나게 증가하게 되고 마침내 반응계는 폭발이 일어나게 된다. 이것은 Wolf 등[24]이 제시한 열분해 반응기구와 동일한 경향으로 나타났다. 즉 디알킬과산화물류의 열분해 반응에서 속도상수는 온도에 따라 지수함수적으로 증가함을 알 수 있었다. 온도의 함수인 속도상수는 실험결과로부터 계산할 수 있는데 Arrhenius의 처리방법에 의하면, (4)식과 같다.

$$k_d = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

여기서 A는 빈도인자(frequency factor; preexponential factor)로서 온

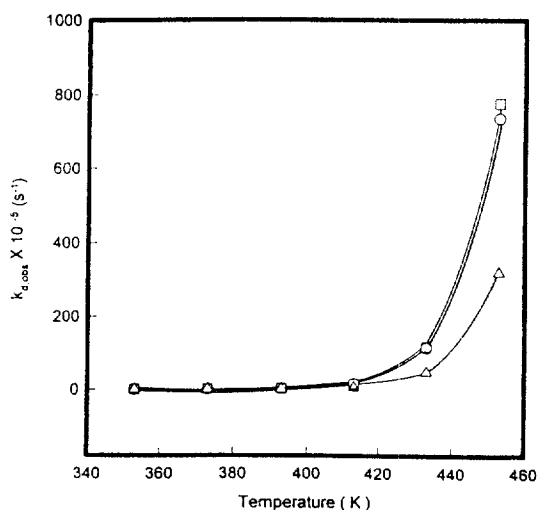


Fig. 2. Rate constants as a function of pyrolysis temperature for DMP, DEP and DTBP(DMP: ○, DEP: □, DTBP: △).

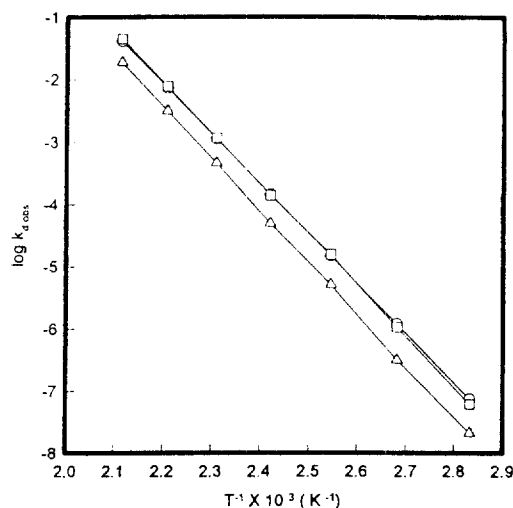


Fig. 3. Arrhenius plot for pyrolysis in DMP, DEP and DTBP(DMP: ○, DEP: □, DTBP: △).

도와는 무관한 상수이며, E_a 는 활성화에너지(activation energy), R은 이상기체상수 그리고 T는 절대온도이다.

DMP와 DEP 및 DTBP에 대한 열분해 반응의 온도에 따른 속도상수와 활성화 에너지를 구하기 위하여 $\log k_{d, \text{obs}}$ 값들을 $1/T$ 에 대해 Fig. 3과 같이 Arrhenius plot하여 최소자승법[25]으로 구한 결과 (4)식은 DMP와 DEP 그리고 DTBP에 대해서 각각 (5), (6) 그리고 (7)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{d, \text{obs}} = 3.079 \times 10^{15} \exp(-152.832 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (5)$$

$$k_{d, \text{obs}} = 7.938 \times 10^{15} \exp(-156.109 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (6)$$

$$k_{d, \text{obs}} = 7.568 \times 10^{15} \exp(-159.419 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (7)$$

아울러 DMP에 대하여 Hanst 등[10, 11]은 T K의 증기상에서 $k_d = A \exp(-147.7 \text{ kJ}/8.314 \text{ T})$, Takezaki 등[11, 12]은 T K에서 메틸 알코올을 용매로 할 때 $k_d = A \exp(-153.9 \text{ kJ}/8.314 \text{ T})$ 로 보고하였다. DEP에 대해서는 Pryor 등[11, 13]은 333.15 K에서 스티렌을 용매로 할 때 $k_d = 1.0 \times 10^{14} \exp(-147.3 \text{ kJ}/8.314 \text{ T})$, Harris 등[14, 15]은 413.15 K의 증기상에서 $k_d = 5.1 \times 10^{14} \exp(-131.8 \text{ kJ}/8.314 \text{ T})$ 로 보고하였

Table 2. Rate constants at various pyrolysis temperatures for DMP, DEP and DTBP

Pyrolysis temperature(°C)	1/T × 10 ³ (K ⁻¹)	K _{calc} × 10 ⁵ (s ⁻¹)		
		DMP	DEP	DTBP
80	2.833	0.007720	0.006353	0.001900
100	2.681	0.1250	0.1101	0.03600
120	2.545	1.531	1.426	0.4931
140	2.421	14.72	14.42	5.236
160	2.309	114.8	117.5	44.67
180	2.208	748.2	798.0	315.5

Table 3. Entropies of activation at various pyrolysis temperatures for DMP, DEP and DTBP

Pyrolysis temperature(°C)	ΔS [‡] [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]		
	DMP	DEP	DTBP
80	88.486	96.359	95.960
100	88.029	95.902	95.503
120	87.596	95.470	95.071
140	87.181	95.054	94.655
160	86.790	94.663	94.264
180	86.416	94.289	93.890

다. DTBP에 대해서는 Raley 등[20]은 553.15 K의 질소 기류하에서 $k_a = 3.2 \times 10^{-16} \exp(-163.6 \text{ kJ}/8.314 \text{ T})$, Lossing 등[11, 19]은 553.15 K의 기체헬륨 기류하에서 $k_a = A \exp(-154.8 \text{ kJ}/8.314 \text{ T})$ 로 보고하였다. 이들 결과와 본 연구 결과와의 빈도인자값의 차이는 Lindemann 메커니즘에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 낮은 압력에서는 겉보기 1차반응속도 상수가 감소한다. 이것은 분자운동론적 관점에서 볼 때 낮은 압력에서 반응속도 상수값이 감소하는 것은 활성화를 일으키는 충돌수가 감소하기 때문이다. 본 실험에서는 비활성기체 분위기하에서 온도가 고온으로 유지됨에 따라서 압력이 상승되고 속도상수값도 증가하였다. 이것은 분자들이 같은 종류의 분자들간의 충돌에 의해서 뿐만 아니라 비활성기체와의 충돌에 의해서도 활성화되기 때문이다.

아울러 DMP와 DEP 그리고 DTBP의 산소-산소 결합의 열분해 활성화에너지는 (5)-(7)식에 각각 나타낸 바와 같이 알킬치환기에 따라서 변화하며, DMP < DEP < DTBP의 순서로 증가함을 알 수 있었다. 디알킬과산화물류는 알킬치환기의 탄소 원자수가 증가할수록 활성화 에너지가 높아지는데, 이는 알킬치환기의 탄소원자수가 증가할수록 분자간의 간격이 커져서 분자간의 인력이 약해지기 때문이다. 즉 이것은 알킬치환기인 메틸기와 에틸기 그리고 *t*-부틸기의 분극효과에 기인하며, 산소상의 전하의 차이가 발생하기 때문에 반발력이 변화하고 열안정성도 달라지게 된다.

(5)-(7)식을 이용하여 구한 DMP와 DEP 그리고 DTBP의 온도에 따른 속도상수 k_{calc} 를 Table 2에 나타내었다.

3.2. 열역학적 특성값의 추산

절대반응속도를 속도상수와 Eyring의 전이상태이론(transition state theory)과 관련시키기 위해 열역학적 성질의 값들을 고려하면 활성화 자유에너지와 평형상수의 관계는 (8)식과 같이 주어진다.

$$K' = \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \quad (8)$$

여기서 K' 는 활성화 평형상수, ΔG^{\ddagger} 는 표준활성화 자유에너지이다. 한편, 속도상수 k_a 는 (9)식과 같이 주어지며 반응속도는 활성화 평형상수에만 의존한다.

Table 4. Internal energies of activation at various pyrolysis temperatures for DMP, DEP and DTBP

Pyrolysis temperature(°C)	ΔU [‡] [kJmol ⁻¹]		
	DMP	DEP	DTBP
80	146.960	150.237	153.547
100	146.627	149.904	153.214
120	146.295	149.572	152.882
140	145.962	149.239	152.549
160	145.630	148.907	152.217
180	145.297	148.574	151.887

Table 5. Free energies of activation at various pyrolysis temperatures for DMP, DEP and DTBP

Pyrolysis temperature(°C)	ΔG [‡] [kJmol ⁻¹]		
	DMP	DEP	DTBP
80	184.081	190.138	193.307
100	185.680	191.895	195.056
120	187.270	193.643	196.796
140	188.851	195.381	198.526
160	190.425	197.112	200.249
180	191.991	198.836	201.965

$$k_a = (kT/h) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT) \quad (9)$$

여기서 k 는 Boltzmann 상수, h 는 Planck 상수, ΔS^{\ddagger} 는 활성화 엔트로피로서 $\Delta S^{\ddagger} > 0$ 의 경우에는 전이상태가 유리하며, $\Delta S^{\ddagger} < 0$ 의 경우에는 전이상태가 불리하게 된다. 그리고 ΔH^{\ddagger} 는 활성화 엔탈피이다. 기상반응에서 (9)식은 (10)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_a = (kT/h) \exp(\Delta S^{\ddagger}/R) \exp(-\Delta n) \exp(-\Delta U^{\ddagger}/RT) \quad (10)$$

여기서 Δn 은 정상 화학종에서 활성화 화학종까지의 mole 수 변화로서 일분자 반응에서 $\Delta n=0$ 이며, 이분자 반응에서는 $\Delta n=-1$ 이다[26]. 그리고 ΔU^{\ddagger} 는 활성화 내부에너지이다. 그러므로 (4)식으로부터 빈도인자 A 와 활성화 에너지 E_a 의 추정에 의해서 반응계의 열역학적 성질값들을 구할 수 있다. (10)식을 이용하여 구한 DMP, DEP 및 DTBP의 활성화 엔트로피, 활성화 내부에너지 그리고 표준활성화 자유에너지를 Table 3, 4 및 5에 나타내었다. Table 3에서 디알킬과산화물류의 활성화 엔트로피는 온도가 상승함에 따라서 감소함을 알 수 있다. Table 4에서 디알킬과산화물류의 활성화 내부에너지도 온도가 상승함에 따라서 감소함을 알 수 있다. 그리고 Table 5에서 표준활성화 내부에너지는 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이것들은 디알킬과산화물류의 열분해 반응속도를 좌우하는 것은 활성화 엔탈피가 아니고 표준활성화 자유에너지이며, 반응이 대단히 빠른 속도로 진행된다 할지라도 엔트로피가 증가하면 표준활성화 자유에너지는 감소함을 시사하고 있다. 아울러 활성화 에너지가 큰 반응일지라도 엔트로피가 증가하면 열분해 반응속도가 아주 빠르게 진행될 수 있음을 알 수 있다.

DMP와 DEP 그리고 DTBP에 대한 각각의 속도상수와 열역학적 특성값들은 디알킬과산화물류의 열분해 반응을 합리적으로 제어할 수 있는 기초자료로 활용함으로써 자유라디칼 중합반응 등과 같은 제반 산업분야에의 응용이나 안전관리에 유용하게 이용할 수 있을 것이다.

4. 결 론

DMP와 DEP 그리고 DTBP의 기체헬륨 분위기하에서의 온도에

다른 열분해 반응을 단일분해열량계를 변형 사용하여 VLPP법으로 연구검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 453.15 K에서 열분해 반응속도 상수는 DMP는 $7.482 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, DEP는 $7.980 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 그리고 DTBP는 $3.155 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이었다.

(2) DMP와 DEP 그리고 DTBP의 Arrhenius식은 다음과 같았다.

$$k_{d,obs} = 3.079 \times 10^{15} \exp(-152.832 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{DMP})$$

$$k_{d,obs} = 7.938 \times 10^{15} \exp(-156.109 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{DEP})$$

$$k_{d,obs} = 7.568 \times 10^{15} \exp(-159.419 \text{ kJ}/8.314 \text{ T}) \quad (\text{DTBP})$$

(3) 453.15 K에서 표준활성화 자유에너지는 DMP는 $191.991 \text{ kJmol}^{-1}$, DEP는 $198.836 \text{ kJmol}^{-1}$ 그리고 DTBP는 $201.965 \text{ kJmol}^{-1}$ 이었다.

(4) 위 결과들로부터 디알킬과산화물류의 열분해 활성화 에너지와 표준활성화 자유에너지는 알킬 치환기에 따라서 변화하며, $\text{DMP} < \text{DEP} < \text{DTBP}$ 의 순서로 증가하였다.

사용기호

A	: frequency factor [s^{-1}]
E_a	: activation energy [$\text{kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
ΔG^\ddagger	: free energy of activation [kJmol^{-1}]
ΔH^\ddagger	: enthalpy of activation [kJmol^{-1}]
K^\ddagger	: equilibrium constant of activation [-]
k_d	: decomposition rate constant [s^{-1}]
$k_{d,obs}$: experimental decomposition rate constant [s^{-1}]
$k_{d,calc}$: theoretical decomposition rate constant [s^{-1}]
Δn	: mole change of reaction [-]
R	: ideal gas constant [$\text{kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
ΔS^\ddagger	: entropy of activation [$\text{kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
T	: absolute temperature [K]
ΔU^\ddagger	: internal energy of activation [kJmol^{-1}]

그리스 문자

h	: Planck constant [Js]
k	: Boltzmann constant [JK^{-1}]

상첨자

*	: activation condition
---	------------------------

참고문헌

1. 대한민국 소방법시행령(대통령령 제14334호, 1994년 7월 20일).
2. Stevens, M. P.: "Polymer Chemistry", 2nd ed., Oxford University Press, New York, 192(1990).
3. Dvorchak, M. J. and Riberi, B. H.: *J. Coatings Tech.*, **64**, 43 (1992).

4. Park, B. G., Chung, J. S., Park, D. C. and Park, O. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 687(1991).
5. Allcock, H. R. and Lampe, F. W.: "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 52(1990).
6. Chateaneuf, J., Lusztyk, J. and Ingold, K. U.: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2877(1988).
7. Pryor, W. A. and Hendrickson Jr., W. H.: *Tetrahedron Letters*, **24**, 1459(1983).
8. Howard, J. A. and Chenier, J. H. B.: *Can. J. Chem.*, **58**, 2808 (1980).
9. Kroschwitz, J. I., Kremer, T. A., Klingsberg, A., Piccininni, R. M., Salvatore, A. and Baldwin, T.: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Ed. by Mark, H. F., Bikales, N. M., Oveberger, C. G., Menges, G. and Kroschwitz, J. I., Wiley Interscience Pub., New York, **11**, 1(1989).
10. Hanst, P. L. and Calvert, J. G.: *J. Phys. Chem.*, **63**, 104(1959).
11. Masson, J. C.: "Polymer Handbook", 3rd ed., Ed. by Brandup, J. and Immergut, E. H., Wiley-Interscience Pub., New York, II/1(1989).
12. Takezaki, Y. and Takeuchi, C.: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1527(1954).
13. Pryor, W. A., Huston, D. M., Fiske, T. R., Pickering, T. L. and Ciuffarin, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4237(1964).
14. Harris, E. J. and Egerton, A. C.: *Proc. Roy. Soc.*, **A168**, 1(1938).
15. Lin, K. H., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M.: "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed., Ed. by Perry, R. H. and Chilton, C. H., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 4-37(1973).
16. Rebbert, R. E. and Laidler, K. J.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 574(1952).
17. Huyser, E. S. and Van Scoy, R. M.: *J. Org. Chem.*, **33**, 3524 (1968).
18. Offenbach, J. A. and Tobolsky, A. V.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 278(1957).
19. Lossing, F. P. and Tickner, A. W.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 907 (1952).
20. Raley, J. H., Rust, F. F. and Vaughan, W. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 88(1948).
21. Parr Instrument Company Bulletin 1200/10-84.
22. Hiatt, R. and McCarrick, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5234(1975).
23. Benson, S. W. and Spokes, G. N.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 1182 (1968).
24. Wolf, C. J., Grayson, M. A. and Fanter, D. L.: *Anal. Chem.*, **52**, 348A(1980).
25. Crumpler, J. B. and Yoe, J. H.: "Chemical Computations and Errors", John Wiley and Sons Inc., New York, 127(1965).
26. Chang, R.: "Physical Chemistry with Applications to Biological Systems", Macmillan Pub. Inc., New York, 388(1977).