

## Dynamic Model을 이용한 PVC 열분해의 속도론적 연구

오세천 · 이해평 · 김희택 · 류경옥<sup>†</sup>

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1998년 12월 30일 접수, 1999년 4월 30일 채택)

### A Study on the Kinetics of Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) using Dynamic Model

Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim and Kyong Ok Yoo<sup>†</sup>

Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University  
(Received 30 December 1998; accepted 30 April 1999)

#### 요 약

동적 모델 방법을 이용한 TGA 분석방법을 이용하여 PVC 열분해의 속도론적 연구를 수행하였다. PVC의 경우 두 단계에 걸쳐 열분해가 일어나며 각각에 대하여 속도상수 값이 계산 가능함을 확인할 수 있었으며 첫 번째 열분해 단계에 대하여 159.7 kJ/mol을, 그리고 두 번째 단계에 대하여 189.6 kJ/mol의 겉보기 활성화 에너지의 값을 각각 얻을 수 있었다. 또한 본 연구에서 제안한 속도론적 해석 방법의 효용성을 확인하기 위하여 기존의 문헌에 발표된 여러 가지의 방법들을 이용한 PVC의 열분해 속도론적 결과와 비교 검토하였다.

**Abstract** – The kinetic analysis of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)(PVC) has been studied by a conventional thermogravimetric technique using dynamic model method. The thermal degradation was found to be a complex process composed of at least two steps for which kinetic values can be calculated. The kinetic analysis of PVC gave apparent activation energy of 159.7 kJ/mol for the first step with a value of 189.6 kJ/mol for the second step. To verify the effectiveness of the kinetic analysis method proposed in this work, the results based on dynamic model method were compared to those of analytical methods reported in the literature.

Key words: Kinetic Analysis, Thermal Degradation, PVC, Dynamic Model

#### 1. 서 론

고분자에 대한 분해반응은 고분자 물질이 만들어 졌을 때부터 흥미를 끌기 시작하였다. 그 가운데서도 poly(vinyl chloride)(PVC)의 경우에 있어서는 가소제의 발견으로 급격하게 사용량이 증가되었으나 열에 대해서 매우 약하기 때문에 이러한 열적 안정성 문제를 해결하기 위하여 열분해 반응을 고찰하였다. 그러나 최근에 와서는 환경오염 규제에 의하여 열분해나 소각에 의한 고형폐기물의 처리 방법도 도시 폐기물과 산업 폐기물의 양이 증가함에 따라 많은 주목을 받게 되었다. 따라서 폐플라스틱의 적극적인 해결방법의 하나로 열분해 반응에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 폐플라스틱, 특히 PVC를 다량 함유하고 있는 폐플라스틱의 소각 공정은 매연이나 유독성 가스의 발생이 심하고 높은 발열량과 부식성 가스의 발생에 의해 소각로의 수명이 크게 단축되는 등 소각 처리에 많은 어려움과 제약이 따르고 있다. 따라서 아직까지 해결되어야 할 문제들이 많이 남아 있는 실정이며 또한 고상 폐기물의 열분해 속도는 보다 상세한 열적 흐름계동분석(thermal and flow analysis)뿐만 아니라 정확한 소각로의

성능 평가에 반드시 필요하므로 고상 폐기물의 열분해 특성연구와 함께 속도론적 연구도 병행되어야 한다.

고분자 물질의 열분해는 일반적으로 고분자 사슬간의 분산성질 등으로 인하여 무기물의 경우에 비하여 보다 복잡한 반응 메커니즘을 갖는다[4]. 고분자 물질에 열이 가해지면 고분자 사슬내의 공유결합은 제한된 공간 내에서 복합적인 진동 및 회전운동을 하게 되며 더욱 더 열이 가해질수록 여러 종류의 라디칼이나 작은 분자물질로 분열되기 시작하여 서로 재결합하거나 계속적인 분열과정을 거치게 된다. PVC의 경우 열분해 반응은 기본적으로 탈염화수소 반응을 수반하는 첫 번째 단계와 이후 온도가 더욱 상승함에 따라 cross-linking과 random scission이 일어나 최종적으로 휘발성물질이 만들어지는 두 번째 단계로 나뉘어 일어나는 것으로 알려져 있다[5, 6].

지금까지의 대부분의 고분자 물질의 열분해에 대한 속도론적 연구는 미분법이나 적분법을 이용하여 열분해가 일어나는 전체범위에 걸친 평균적인 속도상수들의 정보를 얻기 위하여 이뤄져 왔다[7-9]. 그러나 불행하게도 이러한 방법들은 열분해 메커니즘에 대한 명확한 정보를 제공하지는 못한다. 따라서 본 연구에서는 열분해 반응이 일어나는 과정에서의 각 속도상수들을 동적으로 구할 수 있는 방법을 제시하였으며 제시된 방법의 타당성을 검증하기 위하여 기존의 문헌

<sup>†</sup>E-mail : crelab@email.hanyang.ac.kr

[2, 8]에 발표된 여러 가지의 방법들을 이용한 PVC 열분해의 속도론적 결과를 비교 검토하였다.

## 2. 이 론

TGA를 이용한 고분자 물질의 열분해 과정에 대한 속도론적 연구는 가열에 의한 시료의 무게변화를 관찰함으로써 속도상수들을 손쉽게 구할 수 있다는 간편함 때문에 물질의 특성과 약 외에도 가열에 수반되는 여러 현상을 이해하기 위한 수단으로써 널리 이용되어 왔다[10-12]. 열분해 과정시 전환율의 속도식은 Arrhenius 형태의  $n$ 차식을 가정하였을 때 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

여기에서  $A$ 는 preexponential인자,  $E$ 는 결보기 활성화 에너지,  $n$ 은 결보기 반응차수,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $t$ 는 시간 그리고  $\alpha$ 는 전환율을 각각 나타낸다.

비록 식 (1)과 같이 단순화시킨 모델이 보다 정밀한 속도론적 해석에 사용되기에는 부족하다 할지라도 실용성 측면에서 아직까지 식 (1)의 Arrhenius 속도식을 이용한 연구가 활발히 진행 중에 있으며 김 [13]은 Arrhenius 형태의 속도식에 transfer lag 개념을 도입함으로써 TGA에서의 플라스틱 열분해 결과를 해석하고자 하였다.

### 2-1. Freeman-Carroll 방법

이 방법은 비등온 실험결과와 해석에 가장 널리 이용되는 방법으로 식 (1)을 가열속도와 연관시켜 대수를 취하면 식 (2)를 얻을 수 있다.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln A + n \ln(1-\alpha) - E/RT \quad (2)$$

또한 식 (2)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta \ln(d\alpha/dt) = n \Delta \ln(1-\alpha) - (E/R) \Delta(1/T) \quad (3)$$

식 (3)으로부터 일정한  $\Delta(1/T)$ 에 대하여  $\Delta \ln(d\alpha/dt)$ 와  $\Delta \ln(1-\alpha)$ 의 관계를 도출하여 기울기로부터 반응차수, 절편으로부터 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다. 그러나 일정한  $\Delta(1/T)$ 에 대한 TG data를 취할 경우 실험 data의 불연속성의 문제점[8]을 발생시키므로 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 식 (3)을 다음과 같이 변형하여  $\Delta \ln(d\alpha/dt)/\Delta(1/T)$  대  $\Delta \ln(1-\alpha)/\Delta(1/T)$ 의 도표로부터 반응차수와 활성화 에너지의 값을 각각 구하였다.

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta(1/T)} = \frac{n \Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta(1/T)} - \frac{E}{R} \quad (4)$$

### 2-2. Flynn-Wall 방법

DTG 곡선은 식 (1)로부터 선형가열속도  $\beta(K/min)$ 를 이용하여 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (5)$$

최대 전환 속도에서  $d^2\alpha/dT^2=0$ 이므로 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$\frac{E}{nRT_m^2(1-\alpha_m)^{n-1}} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT_m) \quad (6)$$

식 (6)을 활성화 에너지에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$E = \frac{nRT_m^2 H_m}{(1-\alpha_m)} \quad (7)$$

여기서  $T_m$ 는 peak온도,  $H_m$ 는 DTG곡선의 peak높이,  $\alpha_m$ 는 peak온도

에서의 전환율을 각각 의미한다.

Flynn과 Wall[2]은 최대 전환 속도에서의 가열속도에 따른 전환율은 거의 변화가 없다는 가정하에서 다음과 같은 식 (8b)를 이용하여 서로 다른 가열속도에서의 최대 전환 속도 온도로부터 활성화 에너지를 구하였다.

$$E = R \left( \frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left\{ \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{1-\alpha_{m2}}{1-\alpha_{m1}} \right)^{n-1} \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right\} \quad (8a)$$

$$\approx R \left( \frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left\{ \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right\} \quad (8b)$$

식 (8a) 및 (8b)에서 하첨자 1과 2는 서로 다른 가열속도에 관련된 값들을 나타낸다. 그러나 위의 식은 만약 최대 전환 속도에서의 가열속도에 따른 전환율이 변하는 경우 오차를 수반하게 된다. 따라서 본 연구에서는 식 (7)과 (8a)를 연립하여 열분해 반응에 대한 활성화 에너지와 반응차수를 각각 구하였다.

### 2-3. Friedman 방법

식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln[A(1-\alpha)^n] - E/RT \quad (9)$$

식 (9)로부터 일정한 전환율에 대하여 가열속도를 매개변수로 하여  $\ln(d\alpha/dt)$ 와  $1/T$ 의 관계를 도출하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다. 또한 절편값  $\ln[A(1-\alpha)^n]$ 은 식 (10)으로 나타낼 수 있다.

$$\ln[A(1-\alpha)^n] = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad (10)$$

각 전환율에서의 절편값들로부터 식 (10)의  $\ln[A(1-\alpha)^n]$ 와  $\ln(1-\alpha)$ 의 관계를 도출하여 기울기로부터 반응차수를 구할 수 있다.

### 2-4. Ozawa 방법

식 (5)를 다시 정리하면 다음과 같은 형태의 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) dT \quad (11)$$

Ozawa[14]는  $A$ ,  $\alpha$ ,  $n$  및  $E$ 가  $T$ 에 무관하다는 가정과, 그리고 낮은 온도에서의 반응속도는 매우 작을 것이라는 가정하에 다음과 같은 식 (12)를 이용하여 식 (11)을 다음과 같이 적분하였다.

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT = \int_0^T \exp(-E/RT) dT \quad (12)$$

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT = \left( \frac{AE}{\beta R} \right) p(x) \quad (13)$$

여기서  $x=E/RT$ ,  $p(x)=\exp(-x)x^{-1}-\int_x^\infty \exp(-x)x^{-1}dx$ 를 각각 나타낸다. 식 (13)의 양변에 대수를 취하면 식 (14)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F(\alpha) = \log(AE/R) - \log \beta + \log p(E/RT) \quad (14)$$

식 (14)는 Doyle근사법을 이용하면 식 (15)와 같이 된다.

$$\log F(\alpha) \approx \log(AE/R) - \log \beta - 2.315 - 0.4567(E/RT) \quad (15)$$

식 (15)로부터 일정한 전환율에 대하여  $\log \beta$ 와  $1/T$ 의 관계를 도출하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다.

## 2-5. Dynamic Model 방법

기존의 속도론적 해석 방법들에 비하여 보다 정확히 속도 상수들에 대한 정보를 얻고자 많은 연구가 시도되고 있으며 연구결과 또한 꾸준히 발표되고 있다[2, 4, 11]. 그러나 현재 개발된 대부분의 속도론적 해석방법은 열분해 반응이 일어나는 전체 범위에 걸쳐 평균적인 속도상수 값을 구하는 속도식을 이용하고 있다. 열분해 반응을 속도론적으로 보다 명확히 규명하기 위해서는 열분해 반응이 일어나는 실 시간에 따라 속도상수를 얻을 수 있는 속도론적 해석방법이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 이러한 연구의 일환으로 분해 과정이 일어나는 순간에 각 속도상수들을 동적으로 얻을 수 있는 방법을 제안하였으며 이러한 방법을 이용하여 PVC 열분해의 속도론적 연구를 수행하였다.

0차, 1차 및 2차 반응 각각에 대하여 표현할 수 있는 열분해 속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2 \quad (16)$$

여기에서  $\beta$ 는 가열속도,  $K_i$ 는  $i$ 차반응의 속도상수를 각각 의미한다. 물리적으로 식 (16)에서 0차반응은 고분자 결합 말단부로부터의 단량체 분열과 결가지로부터의 저분자체의 분열을 반영하며 1차 및 2차 반응은 고분자 주 결합의 분열 및 떨어져 나간 고분자체들간의 충돌로 인한 질량감소를 각각 나타낸다. Denq 등[4]은 식 (16)을 풀기 위하여 다음과 같은 가정을 이용하여 연립방정식으로부터  $K_0$ ,  $K_1$  및  $K_2$ 를 각각 구하였다.

$$\begin{aligned} K_{0,\alpha-\Delta\alpha} &\approx K_{0,\alpha} \approx K_{0,\alpha+\Delta\alpha} \\ K_{1,\alpha-\Delta\alpha} &\approx K_{1,\alpha} \approx K_{1,\alpha+\Delta\alpha} \\ K_{2,\alpha-\Delta\alpha} &\approx K_{2,\alpha} \approx K_{2,\alpha+\Delta\alpha} \end{aligned} \quad (17)$$

그러나 식 (17)은 열분해 속도 즉  $d\alpha/dt$ 이 작은 경우에 한하여 효과적으로 사용될 수 있으며 열분해 속도가 클 경우 급격한 질량감소로 인하여 오차를 만드니 수반하게 된다. 따라서 본 연구에서는 식 (17)의 가정을 사용하지 않고  $K_0$ ,  $K_1$  및  $K_2$ 를 구하기 위하여 최적화 기법을 이용하였다. 최적화 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서 사용한 목적함수 및 제한조건은 다음과 같다.

$$\text{Minimize } f(K) = [\alpha_i - \alpha_i(K)]^2 \quad (18a)$$

$$\text{subject to } K_i \geq 0; i=0, 1, 2 \quad (18b)$$

여기서  $K$ 는  $K_0$ ,  $K_1$  및  $K_2$ 로 이뤄진 속도상수 벡터,  $\alpha_i$ 는 실제 전환율,  $\alpha_i(K)$ 는 계산된 전환율을 각각 나타낸다.

본 연구에서는 식 (18a) 및 (18b)로 표현되는 최적화 문제를 풀기 위하여 complex방법[15]을 적용하였으며 식 (16)은 4차 Runge-Kutta 방법을 이용하여 계산하였다. 또한 평균 열분해 반응 차수와 속도 상수 값은 다음과 같은 식 (19)와 (20)을 이용하여 계산하였다.

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^2 nP_n \quad (19)$$

$$\bar{K} = \frac{\beta \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)}{(1-\alpha)^n} \quad (20)$$

여기서  $P_n$ 는  $n$ 차반응의 전체 열분해 반응에 대한 상대적인 공헌도로써 각각 다음과 같다.

$$P_0 = \frac{K_0}{K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2}$$

$$P_1 = \frac{K_1(1-\alpha)}{K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2}$$

Table 1. Proximate analysis of PVC sample

Item	Weight fraction(%)
Moisture	0.81
Volatile matter	92.86
Fixed carbon	6.31
Ash	0.02

$$P_2 = \frac{K_2(1-\alpha)^2}{K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2} \quad (21)$$

최종적으로 열분해의 활성화 에너지는 식 (20)으로부터 얻은  $\bar{K}$ 를 이용하여 Arrhenius식으로부터 구하였다.

## 3. 실험방법

시료는 LG화학에서 제조한 straight resin을 사용하였다. 시료의 분자량은 약 6만 정도이며 겉보기 비중은 0.55 g/ml이고 100 mesh 정도의 흰색 분말이다. Table 1은 Fisher Coal Analyser(Model 490)을 이용한 시료의 공업분석 결과이다. Table 1로부터 약간의 수분을 제외하면 대부분이 휘발성 물질이나 고정탄소로 이루어져 있음을 알 수 있다. TGA(thermogravimetric analyzer)는 Shimadzu TGA-50을 이용하였으며 Thermocouple은 dumbbell type(Pt-Pt-10% rhodium)을 사용하였다. 직경 6 mm의 platinum cell에 8-10 mg의 시료를 넣고 유량 50 ml/min의 질소분위기에서 각각의 가열속도 변화에 따른 열분해 곡선을 얻어 수학적인 방법으로 열분해 반응 속도식의 특성치를 구하였다.

## 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 제안된 열분해 속도론적 해석 방법의 효용성을 확인하기 위하여 문헌에 나타난 여러 방법들을 이용하여 열분해 반응의 속도상수들을 구하여 비교 연구를 수행하였다. 먼저 Freeman-Carroll 방법을 이용하여 구한 각 가열속도에 대한 반응차수 및 활성화에너지의 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 반응차수 및 활성화에너지의 값은 가열속도에 따라 첫 번째 열분해 단계에 대하여 0.64-4.52 및 29.6-112.3 kJ/mol이었으며 두 번째 단계에 대해서는 3.11-4.80

Table 2. Kinetic values determined by employing the Freeman-Carroll method

Heating rate $\beta$ (K/min)	Order of reaction, n		Activation energy, E(kJ/mol)	
	First step	Second step	First step	Second step
5	1.20	4.80	29.6	203.7
10	0.64	3.49	48.9	107.5
20	2.77	3.80	80.8	255.9
30	3.92	3.59	104.9	205.9
50	4.52	3.11	112.3	158.7

Table 3. Kinetic values at maximum thermal degradation rate according to the Flynn-Wall method

Heating rate $\beta$ (K/min)	Order of reaction, n		Activation energy, E(kJ/mol)	
	First step	Second step	First step	Second step
5	3.24	2.56	168.7	237.4
10	1.04	1.13	166.1	269.5
20	0.51	0.60	134.7	257.2
30	0.37	0.37	116.9	179.4
50	0.21	0.23	134.6	250.8

및 107.5-255.9 kJ/mol임을 알 수 있다.

Table 3은 Flynn-Wall 방법을 이용한 PVC 열분해 반응에 대한 활성화 에너지와 반응차수의 결과를 보여주고 있다. Table 3으로부터 최대 전환 속도에서의 반응차수 및 활성화 에너지의 값은 열분해 반응의 두 단계에 대하여 각각 0.21-3.24, 0.23-2.56 및 116.9-168.7 kJ/mol, 179.4-269.5 kJ/mol임을 알 수 있으며 Table 2의 Freeman-Carroll 방법의 결과와 비교하여 반응차수에 있어서 커다란 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 Flynn-Wall 방법의 경우 최대 전환속도에서의 관련 정보만을 의미하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 1은 Friedman 방법을 이용한 각 전환율에 따른 활성화 에너지를 보여주고 있다. 그림으로부터 첫 번째 열분해 반응에 대한 활성화 에너지의 값보다 두 번째 단계의 활성화 에너지 값이 더욱 큼을 알 수 있다. Fig. 2는 Ozawa 방법을 이용한 각 전환율에 따른 활성화

에너지를 보여주고 있다. 앞의 Friedman 방법의 결과와 유사하게 두 번째 단계의 활성화 에너지 값이 첫 번째 열분해 반응에 대한 활성화 에너지의 값보다 더욱 큼을 알 수 있으며 전환율에 대한 활성화 에너지의 변화경향이 Friedman 방법의 경우와 일치함을 확인할 수 있다.

본 연구에서 얻은 PVC의 TG data에 여러 가지의 수학적 방법들을 적용하여 구한 각각의 반응차수 및 활성화 에너지를 비교한 결과 기존의 문헌상에 발표된 여러 수학적 해석 방법에 따라 반응차수 및 활성화 에너지의 값에 많은 차이가 있음을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 사실은 PVC 열분해의 속도론적 해석을 위한 가장 효율적인 방법의 선택에 있어서 큰 어려움을 야기시키고 있다. 그러나 단일 가열속도에 대한 각각의 실험결과를 이용하는 Freeman-Carroll 및 Flynn-Wall 방법의 경우 가열속도에 따라 반응차수 및 활성화 에너지의 값에 많은 차이를 보여주고 있으므로 다양한 가열속도로부터의 열

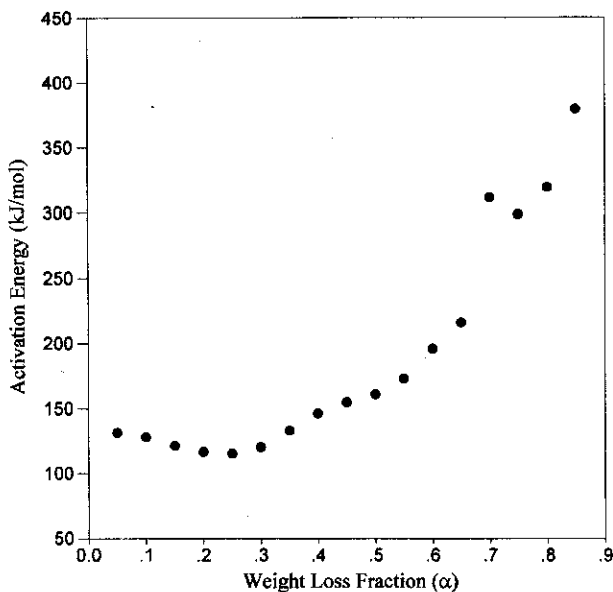


Fig. 1. Activation energy upon fractional weight loss according to Friedman method.

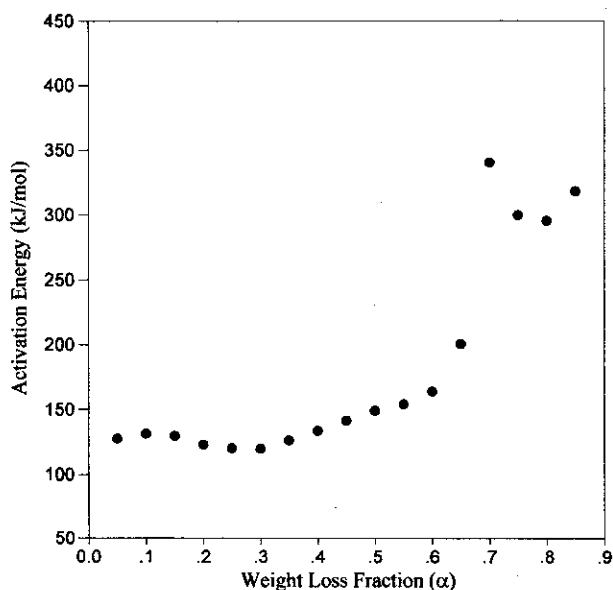


Fig. 2. Activation energy upon fractional weight loss according to Ozawa method.

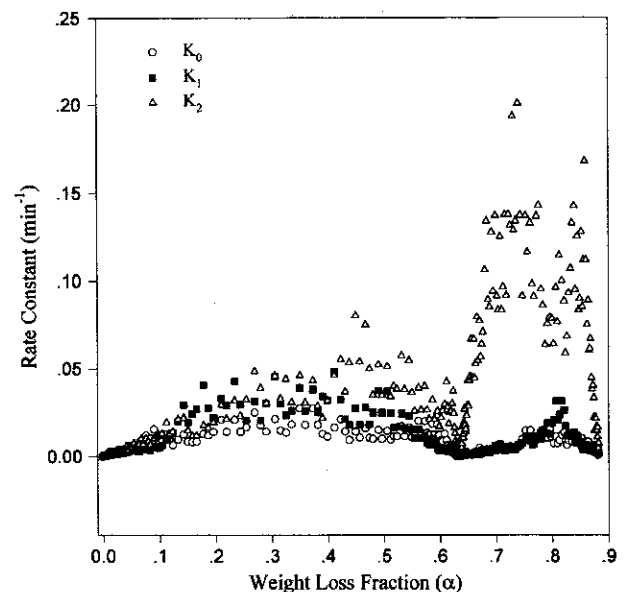


Fig. 3. Relationship between the rate constants of different order and weight loss fraction at a heating rate of 5 °C/min.

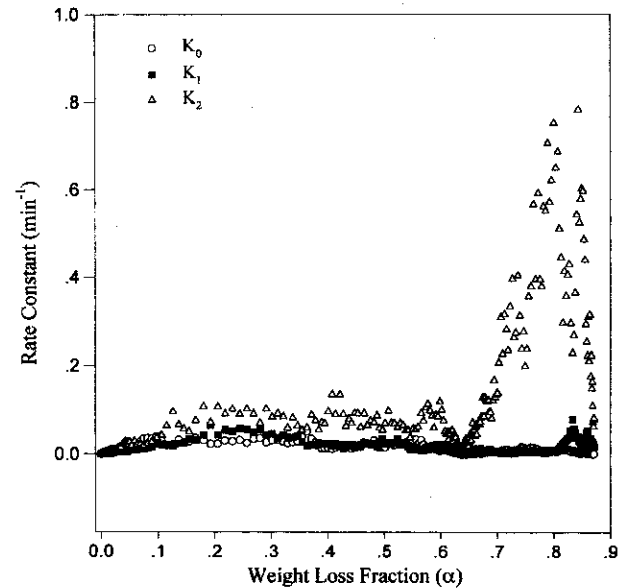


Fig. 4. Relationship between the rate constants of different order and weight loss fraction at a heating rate of 10 °C/min.

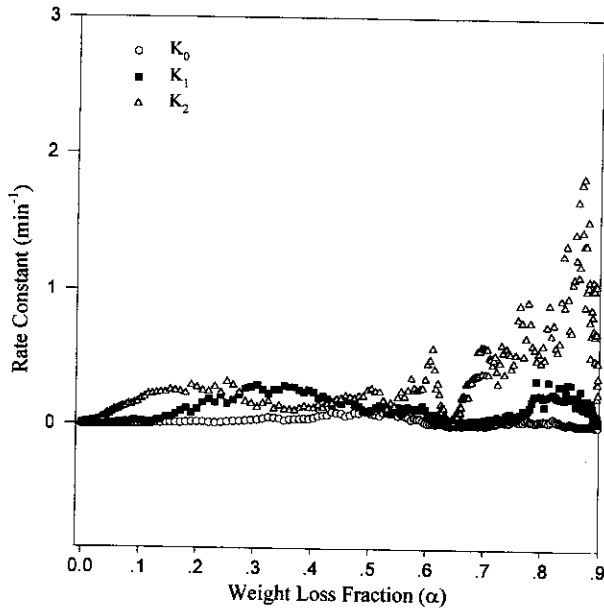


Fig. 5. Relationship between the rate constants of different order and weight loss fraction at a heating rate of 30 °C/min.

분해 실험결과를 이용하는 Friedman 및 Ozawa 방법이 보다 효율적일 것으로 판단된다.

본 연구에서 제안된 방법을 가열속도 5, 10 및 30 °C/min에서의 TG data에 적용하여 구한 전환율에 대한 각 반응차수의 속도상수 결과 값을 Fig. 3, 4 및 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PVC의 열분해 과정은 두 단계에 걸쳐 일어남을 알 수 있으며 두 번째 단계( $0.6 < \alpha < 0.85$ )의 경우 2차 반응에 대한 속도상수 값이 가장 큼을 알 수 있다. 그러나 이러한 각 반응차수에 해당하는 속도상수 값의 비교를 통한 열분해 반응의 해석은 의미가 없으며 PVC의 열분해 반응에 있어서 각 반응차수의 영향을 확인하기 위해서는 Fig. 6, 7 및 8의  $K_0$ ,  $K_1(1-\alpha)$  및  $K_2(1-\alpha)^2$ 의 결과를 이용하는 것이 타당성이

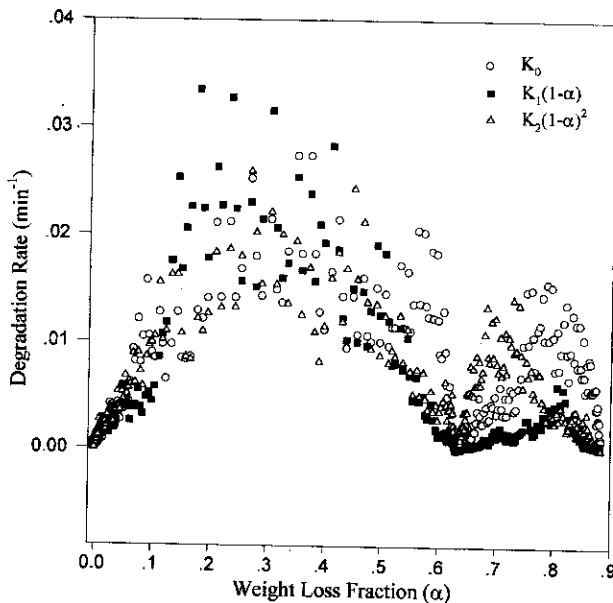


Fig. 6. Thermal degradation rate of different reaction order at a heating rate of 5 °C/min.

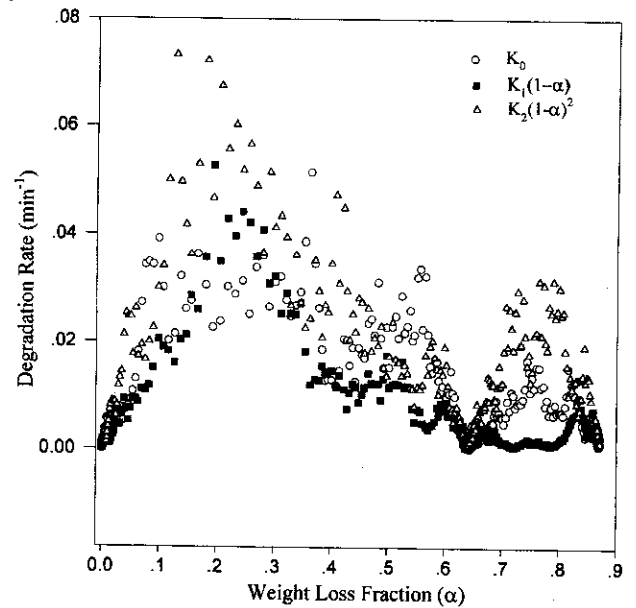


Fig. 7. Thermal degradation rate of different reaction order at a heating rate of 10 °C/min.

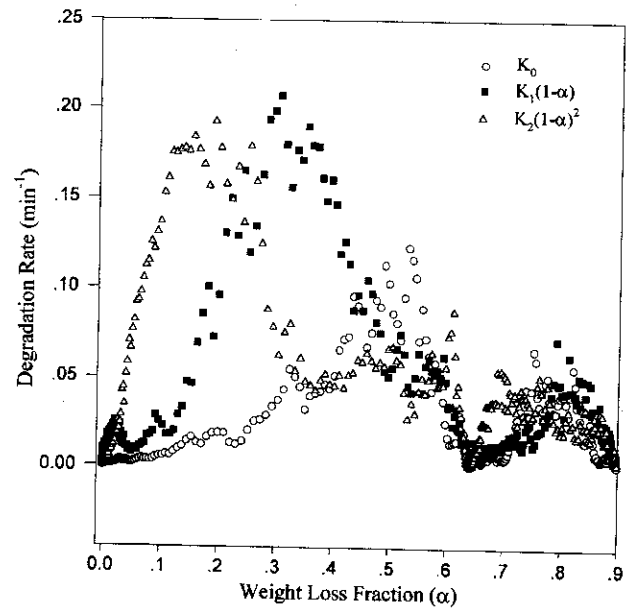


Fig. 8. Thermal degradation rate of different reaction order at a heating rate of 30 °C/min.

있다고 판단된다.

Fig. 6, 7 및 8은 전환율에 대하여 각 반응차수에 대한 열분해 속도 값을 보여주고 있다. 앞의 결과와 같이 두 단계에 걸쳐 PVC의 열분해 과정이 일어남을 알 수 있으며 두 단계의 열분해 과정에서 0차, 1차 및 2차 반응이 모두 일어남을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 모델식에서는 0차 반응은 고분자 결합 말단부로부터의 단량체 분열과 결가지로부터의 저분자의 분열을 반영하며 1차 및 2차 반응은 고분자 주 결합의 분열 및 떨어져 나간 고분자체 들간의 충돌로 인한 질량감소를 각각 나타낸다. 따라서 본 실험의 결과로부터 PVC의 열분해는 depropagation, random main scission 및 intermolecular transfer의 모든 과정이 두 단계의 열분해 과정에서 모두 일어남을 알 수 있다. 또한 그림으로부터 가열속도가 증가할수록 첫 번째 단계에서의

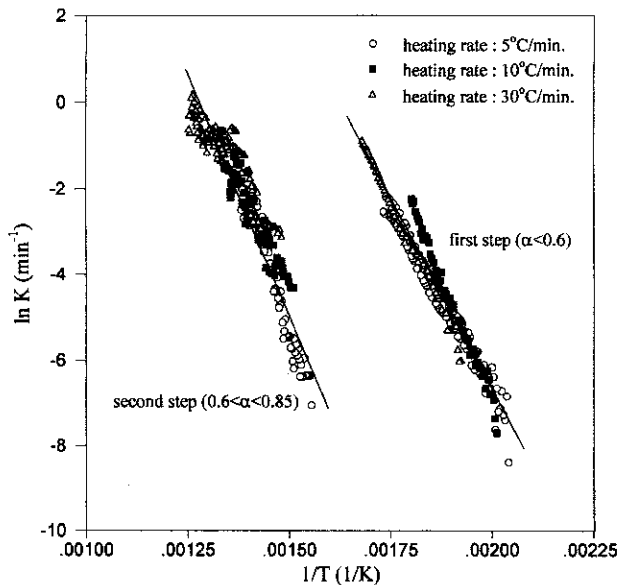


Fig. 9. Arrhenius plot of logarithm value of average reaction rate constant versus inverse of temperature.

2차 반응에 의한 영향이 점점 증가함을 알 수 있다. 이러한 원인은 가열속도가 증가할수록 열전달의 지연 현상에 의하여 시료의 표면에서는 이미 분해가 일어날지라도 시료의 내부는 아직 분해온도에 도달하지 못하는 열적 지연 효과에 의한 것으로 사료되나 보다 명확히 가열속도에 대한 열분해 과정의 영향을 규명하기 위해서는 반응 생성물에 대한 분석 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 9는 앞의 결과로부터 얻은 평균 반응 속도상수 값을 이용하여

Table 4. Activation energies(kJ/mol) of PVC thermal degradation

	Method		
	Dynamic model	Friedman	Ozawa
First step	159.7	141.4	135.0
Second step	189.6	304.9	290.9

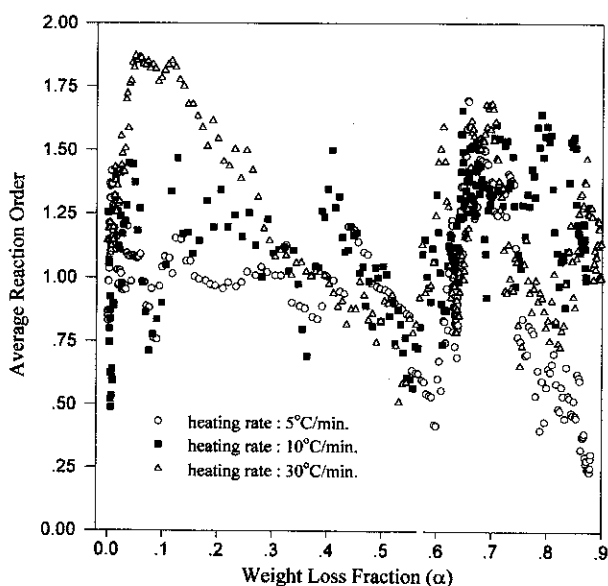


Fig. 10. Relationship of average reaction order and weight loss fraction at different heating rate.

활성화 에너지를 구하기 위한 Arrhenius plot을 보여주고 있다. 그림으로부터 PVC 열분해 반응에 대하여 159.7 kJ/mol 및 189.6 kJ/mol의 두 단계에 대한 활성화 에너지를 각각 얻을 수 있었다. Fig. 9의 결과를 Friedman 및 Ozawa 방법으로부터 얻은 결과와 비교하기 위하여 Friedman 및 Ozawa 방법으로부터 구한 활성화 에너지 값을 각 단계 별로 평균하여 Table 4에 나타내었다. Wu 등[17]은 PVC의 열분해 반응에 대하여 첫 번째 단계의 분해 반응에 대해서는 164 kJ/mol ( $\alpha < 0.6$ )의 활성화 에너지 값을, 그리고 두 번째 단계의 반응에 대해서는 267 kJ/mol ( $0.6 < \alpha < 0.8$ )의 활성화 에너지 값을 각각 발표하였으며 또한  $\alpha > 0.8$  이상에서의 차르(char)의 형성 단계에 대해서는 218 kJ/mol의 활성화 에너지의 결과 값을 각각 발표하였다. 따라서 Table 4와 문헌에 나타난 결과로부터 첫 번째 단계의 분해 반응에 대해서는 모두 유사한 결과를 얻을 수 있었으나 두 번째 단계의 분해 반응에 대해서는 결과 값에 차이가 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 가열속도에 따라 전환율에 대한 평균 열분해 반응차수를 보여주고 있다. Jimenez 등[5]과 Stromberg 등[16]은 PVC 열분해 반응의 첫 번째 단계에 대한 반응차수를 각각 1.0과 1.5로 발표하였으며 Wu 등[17]은 두 단계의 반응차수를 모두 1.5로 발표하였다. 따라서 Fig. 9와 10 그리고 Table 4의 결과 및 문헌상의 결과와 비교할 때 비록 활성화 에너지의 경우 두 번째 단계의 분해 반응에 대하여 오차는 존재하였으나 비교적 본 연구에서 제안한 방법이 타당성이 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 보다 정확한 타당성을 검증하기 위해서는 반응 생성물의 분석을 통한 열분해 메커니즘에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다. Fig. 11은 본 연구에서 제안한 방법을 적용하여 계산된 이론적 전환율과 실제 TG data로부터 얻은 전환율을 비교한 결과이다.

## 5. 결 론

동적 모델 방법을 이용한 PVC 열분해 반응에 대하여 속도론적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) PVC의 경우 적어도 두 단계에 걸쳐 열분해가 진행됨을 확인할 수 있었으며 첫 번째 열분해 단계에 대해서는 159.7 kJ/mol의 겉보기

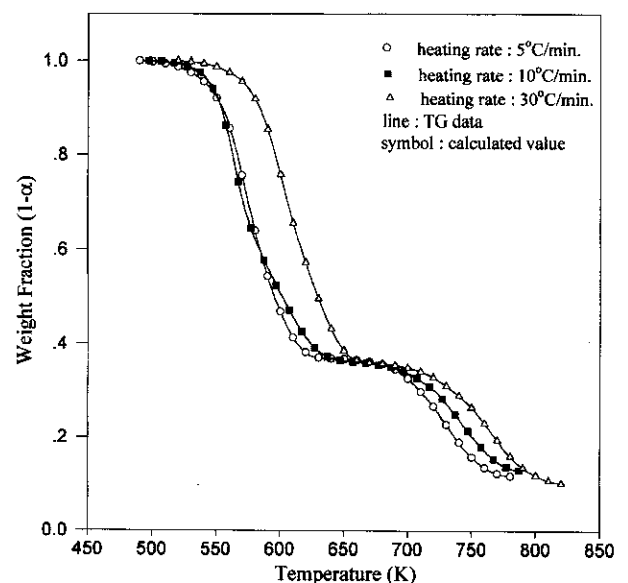


Fig. 11. Comparison of TG data and calculation results at different heating rate.

활성화 에너지의 값을, 그리고 두 번째 단계에 대해서는 189.6 kJ/mol의 값을 각각 얻을 수 있었다.

(2) 기존의 문헌에 발표된 여러 가지의 방법들을 이용한 PVC 열분해의 속도론적 연구 결과로부터 단일 가열속도에 대한 각각의 실험 결과를 이용하는 방법들에 비하여 다양한 가열속도로부터의 열분해 실험결과를 이용하는 Friedman 및 Ozawa 방법이 보다 효율적일 것으로 판단된다.

(3) Friedman 및 Ozawa 방법 그리고 문헌상의 결과와 동적 모델을 이용하여 얻은 속도상수들의 비교로부터 비록 활성화 에너지의 경우 두 번째 단계의 분해 반응에 대한 오차는 존재하였으나 본 연구에서 제안한 동적 모델 방법이 비교적 타당성이 있음을 확인할 수 있었다.

## 사용기호

- A : preexponential factor [ $\text{min}^{-1}$ ]  
 E : apparent activation energy [kJ/mol]  
 $H_m$  : peak height of DTG curve  
 $\mathbf{K}$  : rate constant vector which consists of  $K_0$ ,  $K_1$  and  $K_2$   
 $K_i$  : rate constant for  $i$ th order reaction [ $\text{min}^{-1}$ ]  
 n : apparent order of reaction  
 $P_n$  : relative contribution to the entire thermal degradation rate for  $n$ th-order reaction  
 R : gas constant [8.3136 J/mol · K]  
 T : absolute temperature [K]  
 $T_m$  : peak temperature [K]  
 t : time [min]

## 그리스 문자

- $\alpha$  : degree of conversion  
 $\alpha_c$  : calculated weight loss fraction  
 $\alpha_e$  : actual weight loss fraction  
 $\alpha_m$  : degree of conversion at peak temperature

$\beta$  : heating rate [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]

## 참고문헌

1. Mills, M. F., James, R. K. and Antoniuk, D.: "Future Energy Production System. Heat and Mass Transfer Processes Vol.II", Hemisphere Publishing Corp., Washington, D.C.(1976).
2. Kim, S.: Ph.D. Dissertation, Wisconsin-Madison University, USA (1995).
3. Gavalas, G. R.: "Coal Pyrolysis", Elsevier, Amsterdam(1982).
4. Deng, B. L., Chiu, W. Y. and Lin, K. F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1855 (1997).
5. Jimenez, A., Berenguer, V., Lopez, J. and Sanchez, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1565(1993).
6. Abbas, K. B. and Sorvik, E. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3577(1973).
7. Levchik, S. V., Levchik, G. F. and Lesnikovich, A. I.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1319(1989).
8. Cooney, J. D., Day, M. and Wiles, D. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887(1983).
9. Park, S. W., Lee, J. L. and Seul, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **23**, 125 (1985).
10. Kim, Y. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 752(1991).
11. Salin, I. M. and Seferis, J. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 847(1993).
12. Rao, V. K. and Bardon, M. F.: *COMBUSTION AND FLAME*, **102**, 219(1995).
13. Kim, Y. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 503(1991).
14. Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881(1965).
15. Rao, S. S.: "Optimization : Theory and Applications", John Wiley & Sons, New York(1984).
16. Stromberg, R. R., Straus, S. and Achhammer, B. G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 3655(1959).
17. Wu, C. H., Chang, C. Y. and Hor, J. L.: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 644(1994).