

Polypropylene 의 熱分解 Kinetics

金 英 傑 · 崔 喆 林*

韓國科學院 化學 및 化學工學科
*韓國科學技術研究所 合成樹脂研究室

(1977년 7월 13일 접수)

A Study on the Kinetics of the Thermal Degradation of Polypropylene

Young Gul Kim and Churl Rim Choe

Department of Chemical Science, Korea Advanced Institute of Science
**Plastics Lab., Korea Institute of Science and Technology*

(Received July 13, 1977)

要約: TGA (Thermogravimetric Analysis)를 利用하여 空氣中에서 polypropylene 의 熱分解反應 kinetics 에 聯關된 反應次數 및 活性化에너지를 구하였다. 위의 두 parameter 를 구하기 위하여 Freeman 과 Carroll 의 非等溫方法(nonisothermal procedure)을 採擇하였다. 이 結果 polypropylene 의 熱分解反應은 段階的으로 일어난다는 것을 알았다. 溫度 270°C 이하 즉 熱分解가 3 % 정도까지 進行되는 初期反應은 反應次數가 0 이었으며 活性化에너지는 29.6 kcal/mole 이었다. 熱分解反應이 40 % 정도 進行되는 溫度 380°C 이상에서는 反應次數가 0.92로 1 에 가까웠으며 이때 活性化에너지는 34.4 kcal/mole 이었다. 溫度 270°C 내지 380°C 의 범위 다시 말해서 熱分解가 3 %에서 40%까지는 反應次數가 0에서 0.92로 옮겨가는 轉移段階(transition state)임을 알 수 있었다. 이 結果를 Reich 와 Levi 가 提案한 圖表法의 結果와 比較하여 檢討하였다. 圖表法의 結果는 熱分解反應이 40% 정도 進行되는 380°C 이상에서 非等溫法의 結果와 잘 一致하였으며 이때 反應次數는 0.90, 活性化에너지는 32.4 kcal/mole 이었다.

Abstract: The nonisothermal procedure of Freeman and Carroll is used to evaluate thermogravimetrically the kinetic parameters for the thermal degradation of polypropylene under air atmosphere. Decomposition appears to occur in stages. The initial 3 % of degradation at temperature up to 270°C follows zero-order kinetics with an activation energy of 29.6 kcal/mole. Above 40 % decomposition at high temperature (above 380°C), the order of reaction and the energy of activation are 0.92 and 34.4 kcal/mole respectively. The region between 3 and 40% degradation appears to involve the transition from zero-order to first-order kine-

tics. The results of this investigation are compared with the kinetic parameters calculated by the graphical evaluation method of Reich and Levi. Above 40 % decomposition, the analysis by the graphical evaluation gives the reaction order of 0.90 and the activation energy of 32.4 kcal/mole, which are in good agreement with values obtained using Freeman and Carroll's procedure.

1. 緒 論

高分子物質의 熱分解에 聯關된 反應次數 및 活性化에너지는 熱分解가 일어나는 동안 試料의 무게減少를 測定하는 方法¹, 粘度의 變化를 測定하는 方法^{2,3}, 系內的 壓力變化를 測定하는 方法⁴, TGA (Thermogravimetric Analysis)를 使用하는 方法⁵ 등에 의해서 決定될 수 있다. TGA를 利用하는 方法은 여타 方法에 比하여 그 過程이 簡單하여 時間이 덜 消耗되며 TGA 자체의 精密性이 高度로 向上되어 있기 때문에 高分子物質의 熱分解 研究에 있어서 이것은 必需的인 것으로 登場하고 있다.

TGA를 利用하여 反應次數 및 活性化에너지를 구하는 理論은 Freeman과 Carroll이 發表한 이래 Newkirk⁷, Horowitz와 Metzger⁸, Fuoss⁹, Reich와 Levi^{10,11,12}에 의하여 簡略化되었지만 Freeman과 Carroll, Reich와 Levi의 方法와는 모두 反應次數를 알고 있을 때 活性化에너지를 쉽게 구할 수 있는 方法만을 提示하고 있다. 따라서 본 研究에서는 TGA의 thermogram으로 부터 反應次數와 活性化에너지를 同時에 구할 수 있는 Freeman과 Carroll, Reich와 Levi의 두 方法을 擇하였다. 먼저 Freeman과 Carroll의 非等溫狀態의 식을 使用하여 한개의 thermogram으로 부터 反應次數와 活性化에너지를 구하였으며 이의 結果를 Reich와 Levi가 提案한 두개의 thermogram에서 反應次數를 따로 구하고 이것을 利用하여 다시 活性化에너지를 算出한 圖表法의 結果와 比較하여 두 方法의 一貫性을 檢討하였다.

2. 理 論

物質 A가 空氣中에서 熱分解될 때 生成物質 B가 氣體이고 分解物質 A와 生成物質 C가 固

體 또는 液體인 反應은 다음과 같이 表示할 수 있다(反應에 參與하는 酸素를 D로 表示한다).



分解物質 A가 消耗되는 specific rate는

$$-\frac{dX}{dt} = kX^n O^n' \quad (2)$$

가 된다. 여기서 酸素의 濃도가 分解物質 A의 濃도보다 훨씬 많아서 反應이 進行되는 동안 酸素의 濃도變化를 거의 무시할 수 있고 specific rate constant k 와 溫度와의 關係가 Arrhenius 식을 滿足한다고 假定하면

$$-\frac{dX}{dt} = k' X^n \quad (3)$$

$$k' = kO^n'$$

$$k' = Z'e^{-E'/RT} \quad (4)$$

가 된다.

TGA의 thermogram에서 溫度와 時間의 關係式은 heating rate에 대해서 直線的으로 變化한다.

$$T = T_0 + qt \quad (5)$$

위의 식 (3), (4), (5)로 부터 數學的인 處理를 하여 thermogram에서 反應次數와 活性化에너지를 구할 수 있는 簡單한 식을 誘導할 수 있다.

2.1 Freeman과 Carroll의 非等溫狀態의 식

식 (3)과 (4)를 組合하면 식 (6)이 되며

$$Z'e^{-E'/RT} = -\left(\frac{dX}{dt}\right)/X^n \quad (6)$$

식 (6)의 양변을 대수로 취하여 $\frac{dX}{dt}$, X , T 에 대해서 微分하면 식 (7)이 되고

$$E' \frac{dT}{RT^2} = d \ln \left(-\frac{dX}{dt} \right) - n d \ln X \quad (7)$$

식 (7)을 다시 積分하면 식 (8)이 된다.

$$-\frac{E'}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \Delta \ln \left(-\frac{dX}{dt} \right) - n \Delta \ln X \quad (8)$$

식 (8)의 양변을 $\Delta \ln X$ 로 나누면 다음식이 얻어진다.

$$\frac{-\frac{E'}{R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\ln X} = \frac{\Delta\ln\left(-\frac{dX}{dt}\right)}{\Delta\ln X} - n \quad (9)$$

分解物質 A의 mole 수를 무게와 聯關시키면 다음식과 같다.

$$-\frac{dX}{dt} = \left(\frac{X_0}{w_0}\right)\left(\frac{dw}{dt}\right) \quad (10)$$

$$w_r = w_c - w \quad (11)$$

식 (9), (10) (11)로 부터 다음식이 誘導된다.

$$\frac{-\frac{E'}{2.3R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\log w_r} = \frac{\Delta\log\left(\frac{dw}{dt}\right)}{\Delta\log w_r} - n \quad (12)$$

위 식이 Freeman과 Carroll의 식으로 thermogram에서 $\Delta(1/T)/\Delta\log w_r$ 와 $\Delta\log(dw/dt)/\Delta\log w_r$ 를 각각 구하여 둘의 관계를 圖式化하면 얻어지는 直線의 기울기와 절편으로 부터 反應次數와 活性化에너지를 구할 수 있다.

2.2 Reich와 Levi의 圖表法

같은 物質을 heating rate를 다르게 하여 두개의 thermogram을 그리면 각각의 thermogram은 다음식을 滿足시킨다.

$$-\left(\frac{dw_r}{dt}\right)_1 = k_1' w_{r1}^n \quad (13)$$

$$-\left(\frac{dw_r}{dt}\right)_2 = k_2' w_{r2}^n \quad (14)$$

식 (13)과 (14)를 變形시키면 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$\int_{T_1}^{T_2} \ln\left(-\frac{dw_r}{dt}\right)_1 dT = \int_{T_1}^{T_2} \ln k_1' dT + n \int_{T_1}^{T_2} \ln w_{r1} dT \quad (15)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \ln\left(-\frac{dw_r}{dt}\right)_2 dT = \int_{T_1}^{T_2} \ln k_2' dT + n \int_{T_1}^{T_2} \ln w_{r2} dT \quad (16)$$

두개의 thermogram에서 時間에 대한 溫度의 變化가 순간 순간 서로 다르기 때문에 한 溫度에서는 $\ln k_1'$ 와 $\ln k_2'$ 가 서로 같지 않지만 어떤 溫度사이에서의 積分은 같다고 생각할 수 있으므로 식 (15)와 (16)으로 부터 곧 다음과 같이 反應次數 n 을 구할 수 있다.

$$n = A_R/A_W \quad (17)$$

$$A_R = \int_{T_1}^{T_2} \ln\left(-\frac{dw_r}{dt}\right)_1 dT -$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \ln\left(-\frac{dw_r}{dt}\right)_2 dT$$

$$A_W = \int_{T_1}^{T_2} \ln w_{r1} dT - \int_{T_1}^{T_2} \ln w_{r2} dT$$

식 (17)을 利用하여 反應次數를 구하고 活性化에너지 E' 는 $\ln\left(-\frac{dw_r}{dt}\right) - n \ln w_r$ 와 $1/T$ 의 關係에서 구할 수 있다.

3. 實 驗

3.1 試 料

본 實驗에서 使用한 polypropylene은 大韓油化 5012로 이것은 melt index가 1.5이다. 試料은 1mm×1mm×0.5mm 정도로 잘게 썰어서 溫度 80°C의 眞空乾燥機에서 2時間 이상 말려 水分을 完全 除去한 후 實驗에 使用하였다.

3.2 實驗方法

Cahn RG electrobalance를 使用하여 heating rate 5°C/min와 8°C/min의 두 경우에 대해서 각각 thermogram을 그렸다. 이들 thermogram을 解析하여 前述한 Freeman과 Carroll의 식으로 부터 反應次數와 活性化에너지를 구하였으며 이의 結果를 Reich와 Levi가 提案한 圖表法の 結果와 比較하였다.

4. 實驗結果 및 考察

그림 1은 溫度 100°C 근처에서 600°C까지 그린 polypropylene의 thermogram이다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 polypropylene의 熱分解反應은 250°C 정도에서 서서히 進行되어 380°C 부근에서 대단히 活潑해 지며 500°C에서 100% 完結된다. Heating rate가 增加함에 따라 분

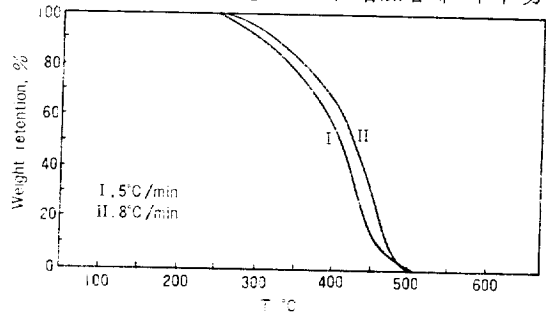


Figure 1. Thermogram of polypropylene under air atmosphere.

解率을 固定시켰을 때 겉보기 溫度가 高溫으로 移動하는 것은 이미 報告된 바와 같다^{7,13}. 이 thermogram으로 부터 Freeman과 Carroll의 식 (12)를 사용하여 kinetic parameter를 구할 수 있는 資料를 얻을 수 있다. $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ 을 一定하게 固定시키고 算出한 $\Delta\log\left(\frac{dw}{dt}\right)$ 와 $\Delta\log w_r$ 의 關係에서 얻은 直線의 기울기로 부터 反應次數를 $\Delta\log w_r=0$ 인 點에서 活性化에너지를 구할 수 있다. 一定한 $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ 에서 $\frac{dw}{dt}$ 와 w_r 을 구하는 簡單한 方法은 그림 1의 thermogram에서 時間에 대한 무게減少量의 一次導函數를 구하여

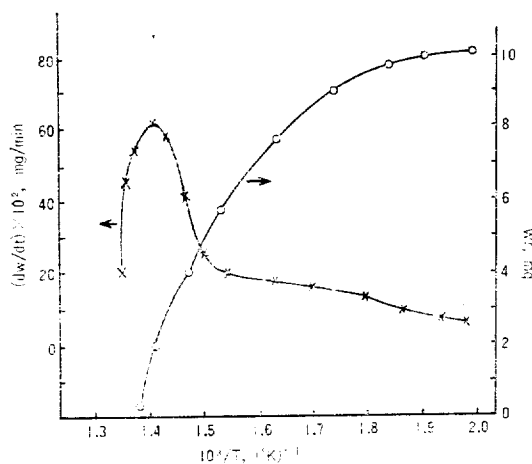


Figure 2. $\left(\frac{dw}{dt}\right)$ and w_r vs. $\frac{1}{T}$

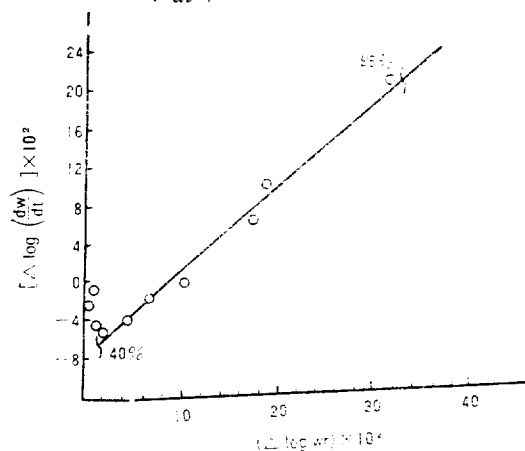


Figure 3. $\Delta\log\left(\frac{dw}{dt}\right)$ vs. $\Delta\log w_r$
 $\left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)=10^{-5}(\text{°K})^{-1}\right]$

이것과 w_r 을 絕對溫度에 대해서 그림표로 表示하는 것이다. 그림 2는 이의 그림표이다. 그림 2에서 $\frac{1}{T}$ 의 간격을 $1.0 \times 10^{-5}(\text{°K})^{-1}$ 로 취하여 polypropylene이 空氣中에서 熱分解할 때의 $\Delta\log\left(\frac{dw}{dt}\right)$ 와 $\Delta\log w_r$ 의 關係를 보면 그림 3과 같다. 그림 3에 의하면 熱分解反應이 40%까지는 點들이 直線上에서 상당히 벗어나 있다. 40%이상 95%까지는 直線을 形成한다. 이 直線으로 부터 反應次數와 活性化에너지를 구하면 각각 0.92, 34.4 kcal/mole이다. 40%이하에서 $\frac{dw}{dt}$

와 $\frac{1}{T}$ 의 關係그림표를 보면 最初 3%까지는 直線이 되는 것을 그림 4에서 알 수 있다. 이것은 熱分解反應이 最初 3%까지는 0次라는 것을 말한다. 이 直線으로 부터 活性化에너지를 구하면 29.6 kcal/mole이다. 따라서 3%부터 40%까지는 熱分解反應이 0次에서 1次로 옮겨가는 轉移段階와 聯關되어 있다는 것을 알 수 있다. 위의 結果로 부터 polypropylene이 空氣中에서 熱分解할 때 거기에 聯關된 反應機構는 3段階임을 알 수 있다. 1段階는 270°C 정도까지의 낮은 溫度에서 支配의이며 反應次數는 0이다. 2段階는 轉移段階이며 3段階는 380°C 이상의 高溫에서 일어나며 反應次數는 0.92로 1次에 가깝다. 이와 같은 段階의인 熱分解機構는 이미 報告된 바 있는 polyethylene이나 poly-

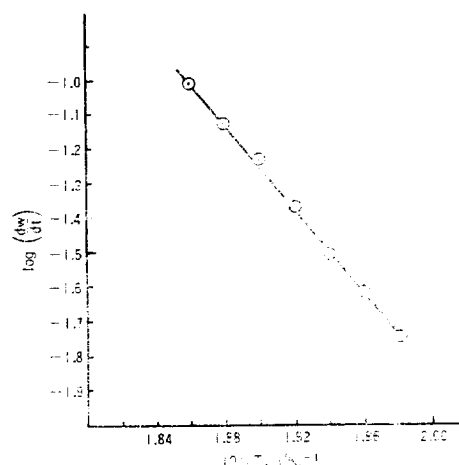


Figure 4. $\log\left(\frac{dw}{dt}\right)$ vs. $\frac{1}{T}$ (up to 3% decomposition)

styrene의 결과⁵와 같은 傾向을 보이고 있는 것이다.

Reich와 Levi가 提案한 圖表法에 의한 結果는 分解反應이 活潑한 高溫에서 앞의 結果와 잘 一致하였다. Freeman과 Carroll의 方法으로 구한 結果에서 反應次數가 0.92인 범위 즉 溫度가 387~457°C(660~730°K)에서 식 (17)에 表示된 A_R 와 A_W 를 두개의 thermogram으로 부터 구하였다. 그림 5와 6에서 斜線部分이 각각 A_R 와 A_W 를 나타낸다. 종이 무게법으로 A_R 와 A_W 를 길이 균일한 뚜꺼운 방안지를 사용하여 구해 보면 각각 1.1048 gr과 1.2140 gr이다. 使用하는 종이의 質과 量에 따라 A_R 와 A_W 의 수치는 매번 달라지지만 그 比는 거의 一定하였다. 위의 A_R 와 A_W 로 부터 反應次數가 0.90임을 알 수 있었다. 이것을 식 (13)에 代

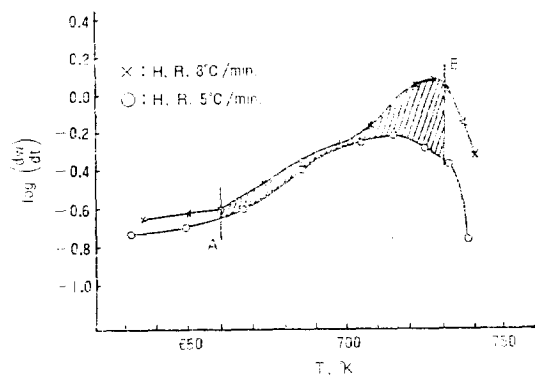


Figure 5. Graphical estimation of A_R

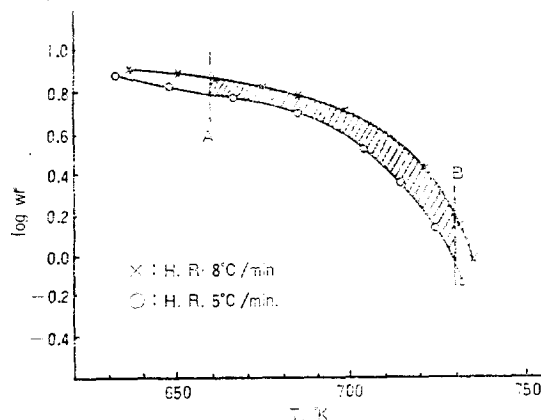


Figure 6. Graphical Estimation of A_W

入하여 $\log\left(\frac{dw}{dt}\right)_1 - n \log w_{r1}$ 과 $1/T$ 의 關係에서 活性化에너지 E' 를 구하였다. 그림 7에 表示된 直線의 기울기로 부터 活性化에너지는 32.4 kcal/mole임을 알 수 있었다.

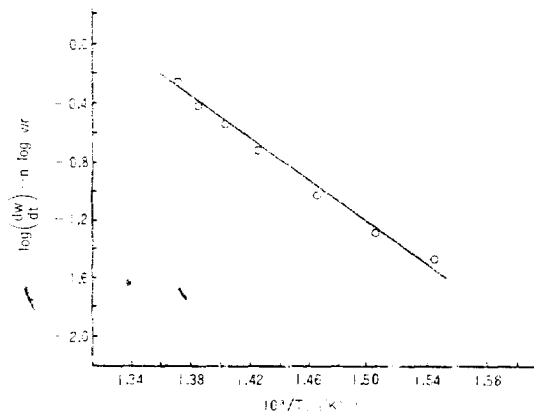


Figure 7. $\left[\log\left(\frac{dw}{dt}\right) - n \log w_r\right]$ vs. $\frac{1}{T}$

4. 結 論

Polypropylene의 熱分解反應은 段階的으로 일어난다. 270°C 정도까지의 낮은 溫度에서는 0次反應이 支配的이며 이 때의 活性化에너지는 29.6 kcal/mole이다. 그러나 380°C 이상의 高溫에서는 反應次數가 1에 가까운 0.92로 活性化에너지는 34.4 kcal/mole이다. 그 中間段階 다시 말해서 溫度가 270°C에서 380°C까지는 反應이 0次에서 1次를 옮겨가는 轉移段階이다. Reich와 Levi의 圖表法에 의한 結果는 위의 Freeman과 Carroll의 非等溫法에 의한 結果와 380°C 이상의 高溫에서 잘 一致하였다.

Nomenclatures

- X: conc., mole fraction or amount of reactant A
- O: conc., mole fraction or amount of oxygen in the system
- k: specific rate constant
- n, n' : order of reaction
- Z': frequency factor
- E' : activation energy
- R: gas constant

T : absolute temperature

T_0 : starting temperature in TGA

q : heating rate in TGA

t : time

X_0 : mole of reactant before reaction starts.

w : weight loss at the point where dw/dt is taken in thermogram

w_c : total weight loss in thermogram

w_r : weight retention in thermogram

인 용 문 헌

1. L. A. Wall and S. Straus, *J. Polym. Sci.*, **44**, 313 (1960)
2. T. E. Davis, et al, *J. Polym. Sci.*, **56**, 485 (1962)
3. 浜田, 高分子化學(*Japan*), **19**, **207**, 402 (1962)
4. N. Grassie and H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A199**, 1 (1949)
5. D. A. Anderson and E. S. Freeman, *J. Polym. Sci.*, **54**, 253 (1961)
6. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phy. Chem.*, **62**, 394 (1958)
7. A. E. Newkirk, *Anal. Chem.*, **32**, **No. 12**, 1558 (1960)
8. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, **No. 10**, 1464 (1963)
9. R. M. Fuoss, et al, *J. Polym. Sci.*, **A**, **2**, 3147 (1964)
10. Leo Reich and D. W. Levi, *J. Polym. Sci.*, **B**, **2**, 1109 (1964)
11. Leo Reich, *J. Polym. Sci.*, **B**, **2**, 621 (1964)
12. Leo Reich, *J. Polym. Sci.*, **B**, **3**, 231 (1965)
13. A. Berlin and R. J. Robinson, *Anal. Chem. Acta*, **27**, 50 (1962)