

# 내열 및 난연성 Polymethyl Methacrylate 의 최적 반응속도 모델에 관한 연구

김 동 건 · 설 수 덕 · 손 진 언

동아대학교 공과대학 화학공학과  
(1987年 11月 9日 接受)

## Optimum Reaction Kinetics Model of Heat-resistant and Flame-Retardant Polymethyl Methacrylate

Dong-Keun Kim · Soo-Duk Seul · Jin-Eon Sohn

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

(Received on November 9, 1987)

### ABSTRACT

The thermal degradation of the homopolymer poly(methyl methacrylate) (PMMA) and flame-retardant tetrabromobisphenol-A (TBBA) as well as of their blends were carried out using the thermogravimetric method in the stream of nitrogen gas with 60ml/min at various heating rate from 1 to 20°C/min.

Friedman and Ozawa mathematical methods were used to obtain the value of activation energy.

### 1. 서 론

고분자물질의 열분해반응의 반응기구 특성치 산출은 미분법에서 Kissinger법<sup>1)</sup>, Freeman-Carroll법<sup>2)</sup>, Chatterjee-Conrad법<sup>3)</sup>, Friedman법<sup>4)</sup>, 적분법에서 Horowitz-Metzger법<sup>5)</sup>, Coats-Redfern법<sup>6)</sup>, Ozawa법<sup>7)</sup> 및 등온법<sup>8)</sup> 등이 있다. 그 중 Cooney<sup>9)</sup>, Seul<sup>10)</sup> 등의 연구결과, 미분법에서 Friedman법, 적분법에서 Ozawa법이 자료처리가 용이하며 문헌치에 거의 잘 일치한다고 보고하였다.

최근의 난연제 첨가에 따른 섬유, 고무 및 고분자재료의 열분해반응의 연구동향은 열분석법을 이용한 Day와 Willes<sup>11)</sup>의 난연처리 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 분해반응기구 연구와 Wiesner<sup>12)</sup>의 셀룰로오즈 열분해에서 난연제 효과에 관한 연구 등이 보고되어있다.

Poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 단일 또는 공중합체로 최근 고분자재료로 각광을 받고 있으므로 이에 대한 열화 및 열안정성 연구가 시급하다. Ohtani<sup>13)</sup>와 Hirata<sup>14)</sup>에 의한

PMMA 열화메카니즘 연구와 Calahorra<sup>15)</sup>에 의한 poly(ethylene oxide) (PEO)와 같은 2차고분자 물질의 첨가에 의한 연구가 소개되어 있다.

따라서, 본 연구는 PMMA에 알맞은 난연제 첨가로 PMMA 제품 가공에서 내열성과 난연성을 상승시키기 위하여 상용성 있는 TBBA의 무게비를 변화시켜 균일혼합물을 만들어서 열분석법 중에서 Friedman 법과 Ozawa 법을 이용하여 분해반응 특성치를 구하고 적외선 분광법으로 구조를 분석 함으로서 가장 최적의 반응모델을 구하여 소재개발을 이루는데 그 목적을 두었다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 열중량법

고분자물질의 열분해반응이 n차 반응이라면 분해반응속도는

$$\frac{dC}{dt} = k(1-C)^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

분해속도정수를 Arrhenius 식으로 표현하면

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

따라서 (1)식은

$$\frac{dC}{dt} = A(1-C)^n \exp(-E/RT) \quad \dots\dots\dots (3)$$

여기서 전환율과 (3)식으로부터 분해반응특성치를 구한다.

#### 2-1-1. Friedman 법

(3)식에서 가열속도를 도입하면

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC}{dT} \cdot \beta = A(1-C)^n \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (4)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(4)식의 양변에 대수를 취하고 전환율을 무게의 함으로 고치면

$$\ln\left(-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln\left(\frac{W}{W_0}\right) - E/RT$$

$$= \ln A + n \ln f\left(\frac{W}{W_0}\right) - E/RT \quad \dots\dots\dots (6)$$

시료의 잔존량을 고려하면

$$f\left(\frac{W}{W_0}\right) = \left[\frac{(W-W_f)}{W_0}\right]^n \quad \dots\dots\dots (7)$$

A를 곱하고 대수를 취하면

$$\ln\left[Af\left(\frac{W}{W_0}\right)\right] = \ln A + n \ln\left(\frac{W-W_f}{W_0}\right) \dots\dots\dots (8)$$

주어진 각각의 W/W<sub>0</sub>에 대해 가열속도를 매개변수로 하여 식(6)에서 ln[-1/W<sub>0</sub> dW/dT]와 1/T의 관계에서 활성화에너지를 식(8)에서 ln[Af(W/W<sub>0</sub>)]와 ln[(W - W<sub>f</sub>)/W<sub>0</sub>]의 관계로 부터 기울기에서 반응차수를 절편에서 빈도계수를 구한다.

#### 2-1-2. Ozawa 법

(3)식에 가열속도를 도입하고 변수분리하면

$$\frac{dC}{(1-C)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad \dots\dots\dots (9)$$

A, W, n 및 E가 T에 무관하고, E와 A는 W에 무관하다고 가정하고, 무게의 함으로 고친후 우변을 F(W/W<sub>0</sub>)로 두고 적분하면

$$F\left(\frac{W}{W_0}\right) = \frac{1}{W_0} \int_{w_0}^w \frac{dW}{f(W/W_0)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$= (AE/\beta R) [P(X) - P(X_0)], \quad (X = E/RT) \quad \dots\dots\dots (11)$$

여기서

$$P(X) = \frac{e^{-X}}{X} - \int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX \quad \dots\dots\dots (12)$$

(12)식에서 P(X<sub>0</sub>)는 매우 작은 값이므로 P(X) - P(X<sub>0</sub>) ≅ P(X)라 둘 수 있다.

따라서 F(W/W<sub>0</sub>) = (AE/βR) P(X) ... (13) 대수를 취하면

$$\log F(W/W_0) = \log(AE/R) - \log \beta + \log P(E/RT) \dots\dots\dots (14)$$

10 ≤ E/RT ≤ 60에서 Doyle 근사법을사용하면  
 $\log P(E/RT) \cong -2.315 - 0.4567(E/RT)$   
 ..... (15)

(15)식을 (14)식에 대입하여 일정한 전환율에서 미분하면  
 $d \log \beta / d(1/T) \cong -0.4567E/R$

혹은  $E \cong -4.35 d \log \beta / d(1/T)$  ..... (16)

주어진 전환율에서 log β와 1/T의 관계에서 활성화에너지를 구한다.

2-2. 이론적 열중량곡선식

비등온상태에서 가열속도와 시료의 잔존량을 고려한 총괄반응속도식은

$$-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dT} = \frac{A}{\beta} \left( \frac{W - W_f}{W_0} \right)^n \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (17)$$

변수분리하여 적분하면

$$-\int_{W_0}^W \frac{dW}{(W - W_f)^n} = \frac{A}{\beta W_0^{n-1}} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \dots\dots\dots (18)$$

$$\frac{(W_0 - W_f)^{n-1} - (W - W_f)^{n-1}}{(W - W_f)^{n-1} (W_0 - W_f)^{n-1}} = \frac{(n-1)AE}{\beta W_0^{n-1}R} P(X) \dots\dots\dots (19)$$

여기서

X = E/RT 이고

$$P(X) = \frac{e^{-X}}{X} - \int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX \dots\dots\dots (20)$$

$$\int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX = -Ei(-X) \dots\dots\dots (21)$$

$$W = W_f + \frac{\beta^{1/(n-1)} W_0 (W_0 - W_f)}{[\beta W_0^{n-1} + (n-1) A (W_0 - W_f)^{n-1} \frac{R}{E^2} \frac{T^2 (E - 2RT)}{e^{E/RT}}]^{1/(n-1)}} \dots\dots\dots (24)$$

$$-Ei(-X) = e^{-X} (X^{-1} - 1!X^{-2} + 2!X^{-3} - \dots\dots) \dots\dots\dots (22)$$

P(X)를 구하기 위해 적분항을 급수로 전개하고, 최적의 급수를 구하여 풀면

$$P(X) = e^{-X} X^{-3} (X-2) \dots\dots\dots (23)$$

(23)식을 (19)식에 대입하여 W에 대해 정리하면 비등온 상태의 이론적 열중량곡선식을 얻는다.

3. 실험

3-1. 시 료

사용된 고분자물질은 poly(methyl methacrylate) (PMMA) ( $\bar{M}_w = 4.6 \times 10^5$ ) 이고 난연제는 tetrabromobisphenol-A (TBBA) ( $\bar{M}_w = 543.9$ )로 PMMA/TBBA의 무게비(wt./wt.)를 100/0-0/100로 하여 각각 chloroform으로 균일한 혼합물이 되도록 용해 교반시킨 후 평균두께 0.5mm의 film으로 만들어 상온에서 수일간 감압건조 시킨 시료를 사용했다.

3-2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 열분석기는 Fig. 1과 같은 Rigaku(model PTC-10A)의 TG-DSC이다. 직경 0.5cm의 백금접시에 시료(8.0 ± 0.1mg)를 넣고유량 60ml/min의 질소기류하에서 온도변화에 따른 열분석곡선을 얻고 분석된 자료를 시뮬레이션하여 분석하였다. 또한 적외선 분광분석기(Pe-arkin-Elmer사의 model 1330)로 반응전후의 성분분석으로 열화매카니즘 구명에 도움이 되도록 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 PMMA와 TBBA의 혼합물(PMMA/TBBA=90/10)의 열중량과 미분 열중량곡선으

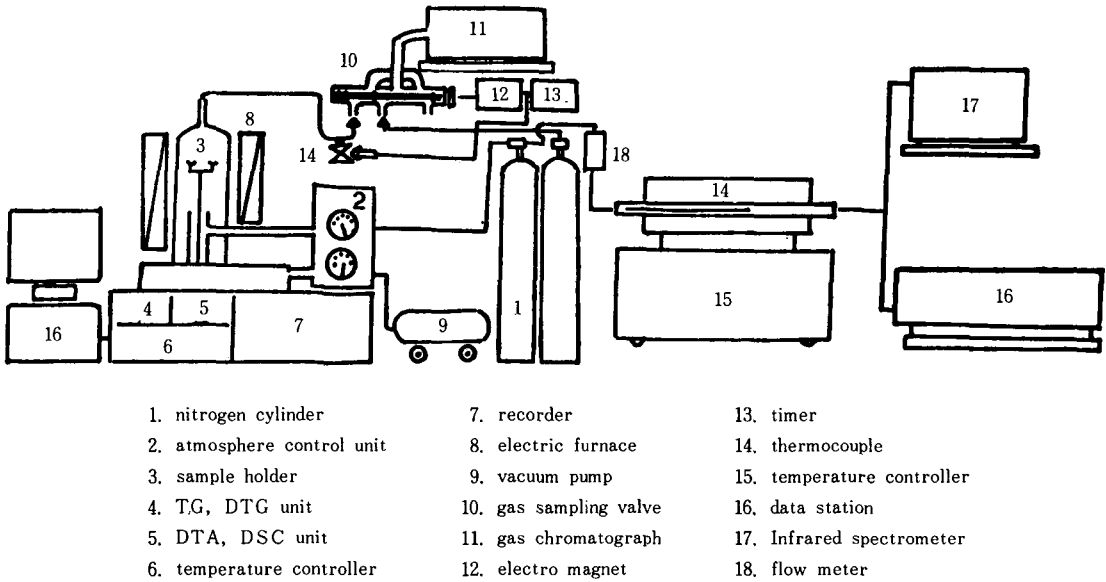


Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.

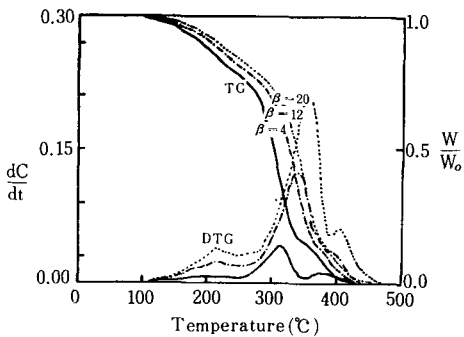


Fig. 2. TG and DTG curves of 90/10 mixture of PMMA and TBBA in the thermal decomposition at various heating rates.

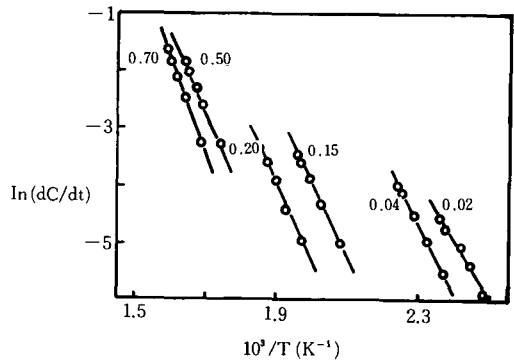


Fig. 3. Friedman plots for the various fractional weight losses in the thermal decomposition of 90/10 mixture of PMMA and TBBA.

로 그림에서 3개의 골목을 보여주면서 가열 속도가 증가할수록 최대 미분값을 갖는 분해온도가 증가되면서 예민한 곡선을 나타내었다. 이러한 사실은 Hirata의 연구결과와 일치하였다. 열중량곡선으로부터 전출한 여러가지 수학적 처리

방법을 사용하여 분해반응 특성치를 구하였다.

#### 4-1. Friedman 법

식(6)에서  $\ln(dC/dt)$ 와  $1/T$ 와의 관계는 Fig. 3에 나타내었다.

4-2. Ozawa 법

식(16)에서  $\log \beta$ 와  $1/T$ 의 관계는 Fig. 4 와 같다.

4-3. 초기분해온도와 활성화에너지 변화

PMMA와 TBBA의 초기분해온도와 활성화에너지 값에 가성성(addition rule)을 적용하여 P-MMA-TBBA의 혼합물에 초기분해온도와 활성화에너지 값을 표시할 수 있다고 가정하면 식(25)와 식(26)으로 나타낼 수 있다.

$$Ti_{PMMA-TBBA} = f \cdot Ti_{PMMA} + (1-f)Ti_{TBBA} \dots (25)$$

$$E_{PMMA-TBBA} = f \cdot E_{PMMA} + (1-f)E_{TBBA} \dots\dots (26)$$

PMMA와 TBBA의 혼합물 변화에 따른 초기분해온도 변화곡선은 Fig. 5와 같으며 그림에서 TBBA 함량 5%에서 초기분해온도가 PMMA와 TBBA와의 가성성에 비하여 증가되었다. Friedman법과 Ozawa법에 의한 활성화에너지 변화곡선은 Fig. 6, 7과 같고 Table 1에 변화값을 수록하였다. 활성화에너지 분포값도 TBBA 함량

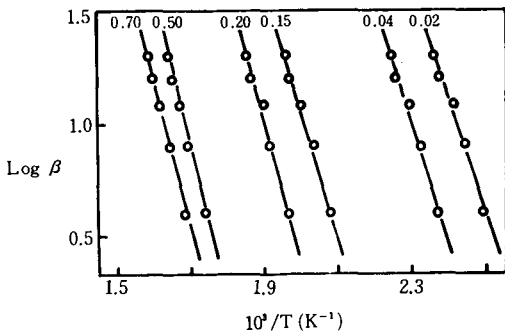


Fig. 4. Ozawa plots for the various fractional weight losses in the thermal decomposition of 90/10 mixture of PMMA and TBBA.

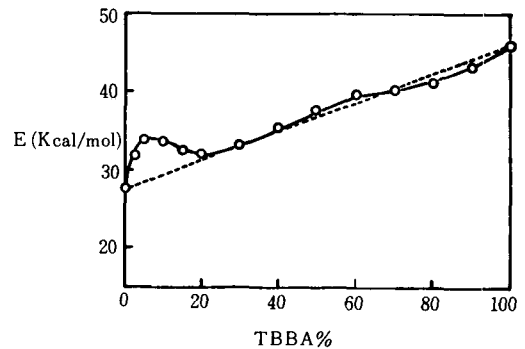


Fig. 6. Variation with composition of the activation energy determined using Friedman's method of thermal degradation in mixtures TBBA/PMMA.

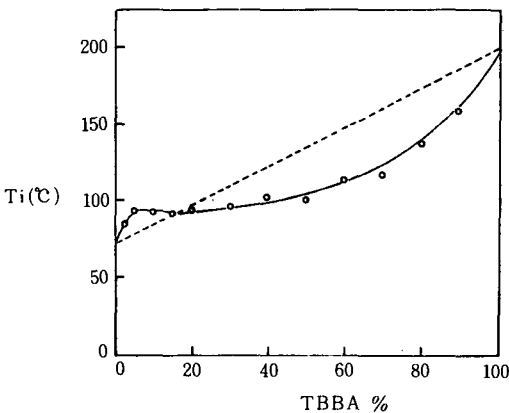


Fig. 5. Variation of initial decomposition temperature for blends of TBBA/PMMA with composition.

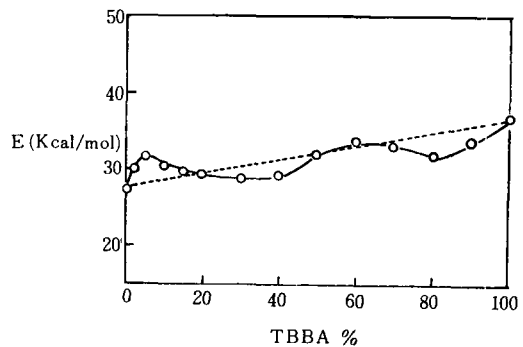


Fig. 7. Variation with composition of the activation energy determined using Ozawa's method of thermal degradation in mixtures TBBA/PMMA.

Table 1. Activation energy of mixtures of PMMA and TBBA by TG.

Composition PMMA/TBBA	Region	Fractional weight loss C	Global activation energy		
			Friedman's Method E(Kcal/mol)	Ozawa's Method E(Kcal/mol)	
100/0	stage	1	0.01-0.17	21.6± 2.7	23.2± 2.8
		2	0.20-0.50	27.6± 3.7	27.7± 2.7
		3	0.52-0.99	48.3± 5.2	43.1± 4.2
95/5	stage	1	0.01-0.23	21.9± 5.9	21.0± 3.3
		2	0.25-0.81	33.8± 6.3	31.4± 7.2
		3	0.88-0.99	64.5± 9.8	56.3± 11.5
90 /10	stage	1	0.01-0.16	23.7± 1.0	21.0± 3.3
		2	0.20-0.85	33.8± 8.3	30.4± 8.8
		3	0.90-0.99	55.6± 1.1	54.0± 2.3
80/20	stage	1	0.01-0.14	14.5± 1.0	17.7± 2.0
		2	0.18-0.87	31.9± 7.2	29.5± 5.1
		3	0.91-0.98	64.0± 4.1	66.0± 7.2
60/40	stage	1	0.01-0.15	16.6± 0.7	17.9± 1.4
		2	0.16-0.90	35.3± 11.1	28.6± 8.8
		3	0.95-0.97	126.7± 6.2	88.9± 10.5
50/50	stage	1	0.01-0.10	24.2± 2.1	28.3± 2.1
		2	0.15-0.92	37.7± 8.8	32.1± 6.4
		3	0.94-0.96	142.1± 12.0	107.2± 17.2
40/60	stage	1	0.01-0.08	52.1± 9.9	60.3± 8.7
		2	0.12-0.95	39.8± 5.2	33.8± 5.4
20/80	stage	1	0.01-0.03	17.0± 3.3	14.5± 9.7
		2	0.05-0.90	41.3± 11.4	31.3± 9.7
0/100	-	0.01-0.80	46.1± 12.4	38.0± 10.4	

5% 전후에서 가성성에 비하여 가장 증가되었다. 또한 Friedman 법이 Ozawa 법에 비하여 대체로 높은 활성화에너지 값을 나타내었다. PMMA에 TBBA를 첨가한 경우 TBBA첨가비율 20% 미만에서 열중량법으로 초기분해온도와 활성화에너지 값이 증가되는 것으로 미루어 열분해 안정화가 이루어지며 특히 5%의 TBBA가 첨가된 시료가 다른 첨가비율에 비하여 가장 높은 안정화를 이루었다.

#### 4-4. 적외선 분광곡선

Fig. 8과 Fig. 9는 순수 PMMA와 10% TBBA를 첨가한 시료에 대하여 등온가열장치에서 한 시간 등온온도를 변화시켜 열화된 시료를 적외

선 분광분석하여 열화전 후의 구조를 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 C-H 신축진동 흡수(2960cm<sup>-1</sup>), carbonyl의 강한 신축진동 흡수(1750cm<sup>-1</sup>)와 ester기의 C-O 신축진동(1279 cm<sup>-1</sup>)가 변화되지 않으나 10%의 TBBA를 첨가한 시료가 순수 PMMA보다 대체로 측쇄의 분해율이 낮음을 알 수 있다. 또한 등온온도와 반응시간 변화에 따른 분해율을 carbonyl 기에 대한 methyl기의 분해비율인 carbonyl index로써 비교한 그림은 Fig. 10과 11에 나타내었다. 반응온도와 반응시간 변화에 따라 TBBA를 첨가한 시료가 순수 PMMA보다 carbonyl index 값의 증가율이 완만하고 대체로 낮은 값을 나타내었다.

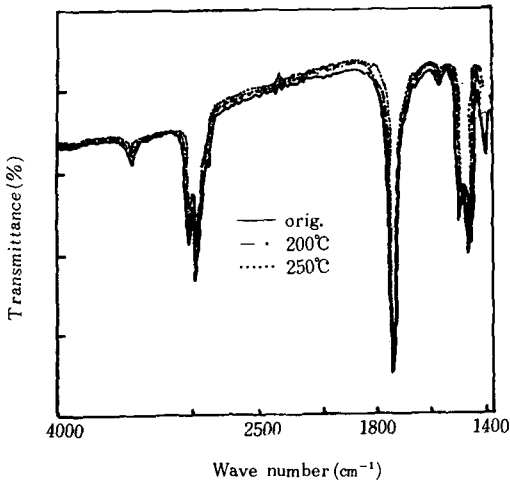


Fig. 8. Infrared spectra of thermal decomposed PMMA film.

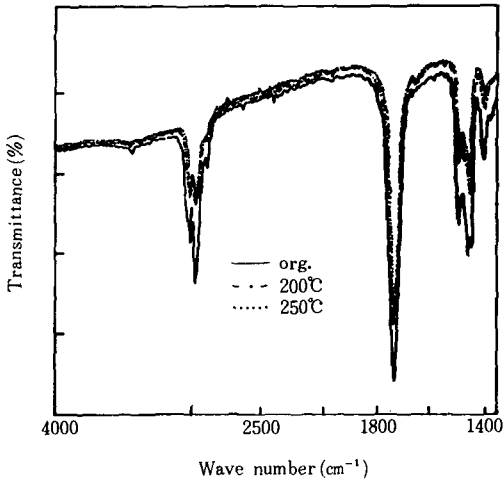


Fig. 9. Infrared spectra of thermal decomposed 90/10 mixture of the PMMA and TBBA film.

이러한 결과는 측색의 절단없이 주색의 절단만 이루어지고, 또한 생산물의 기체크로마토그래피 분석으로 95% 이상이 단량체로 분해되는 것으로 미루어 보아 이들 열분해 반응은 주색분해반응으로 이루어지는 것으로 추정된다.

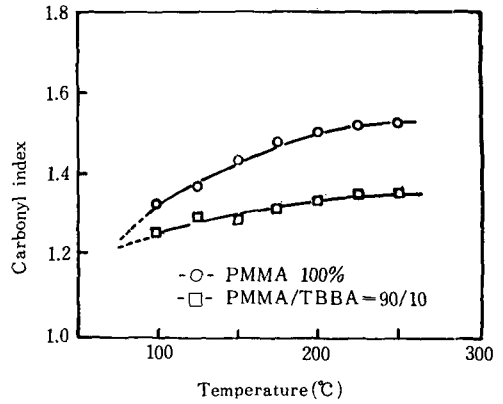


Fig. 10. Effect of reaction temperature on carbonyl index.

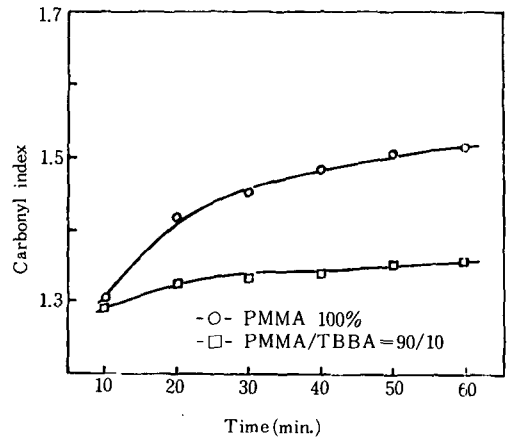


Fig. 11. Effect of reaction time on carbonyl index.

#### 4-5. 이론적 열중량곡선식의 산출과 비교

Fig. 12는 식(8)에서  $\ln[Af(W/W_0)]$ 와  $\ln[(W-W_r)/W_0]$ 와의 관계에서 반응차수와 빈도계수를 구하는 그림이다. 식(8)에서 구한 반응차수, 빈도계수와 식(6)에서 구한 활성화에너지 값을 최적분해반응 모델식인 식(24)에 대입하면 이론적 중량곡선식이 산출된다. 이러한 곡선식을 도해하여 실제 중량곡선과 비교하여 분해반응 매개변수와 곡선식의 정확성과 타당성을 확인할 수 있다.

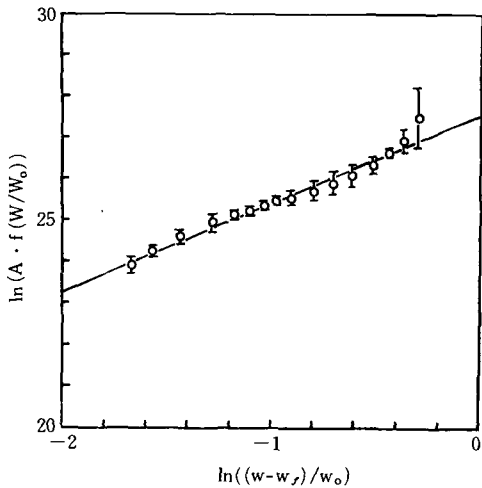


Fig. 12. Plot of the determination of A and kinetic order of 95/5 mixture of PMMA and TBBA.

Fig. 13은 5% TBBA가 첨가된 시료에 대하여 두 곡선을 비교한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 98% 이상의 신뢰도로써 거의 일치하였다.

이러한 결과로 미루어 미분근사법의 Friedman법으로 구한 분해반응매개변수 값의 정확성은 물론 이러한 값은 적분근사법인 Ozawa 법과 거의 유사하므로 식(27)이 최적의 분해반응 모델식임을 확인할 수 있었다.

### 5. 요약

PMMA와 TBBA의 혼합비를 변화시킨 시료를 질소기류 하에서 비등온 열중량 분석법으로 가열속도 1-20°C/min, 등온분해온도 200-300°C로 열분해시킨 시료를 적외선 분광분석한 결과 TBBA의 함량 증가에 따라 활성화에너지 값은 Friedman법으로 28-46 Kcal/mol, Ozawa 법으로 28-38 Kcal/mol로 증가 하였다. PMMA에 TBBA의 첨가에 따른 열분해반응은 주쇄 분해반응으로 이루어지며 실제 열중량곡선과 거의 일치되는 최적의 분해반응 모델식을 산출할 수 있었다.

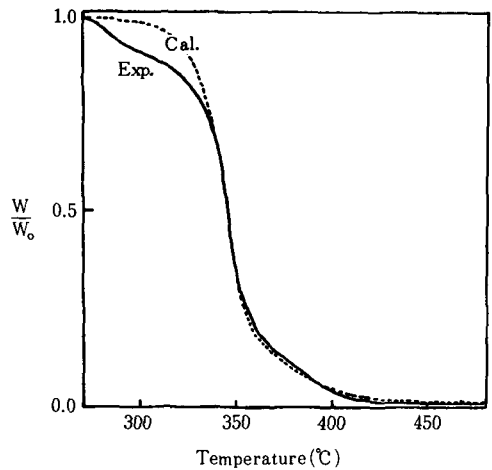


Fig. 13. Experimental and calculated TG curves for the 12°C/min heating rate of 95/5 mixture of PMMA and TBBA.

### 6. 결론

PMMA와 TBBA의 혼합비를 변화시킨 시료를 질소기류하에서 비등온 열분석법(TG-DSC)으로 가열속도 1-20°C/min, 등온분해온도 200-300°C 범위에서 열분해시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TBBA의 함량증가에 따라, 활성화 에너지 값은 Friedman 법으로 28-46Kcal/mol, Ozawa법으로 28-38Kcal/mol로 증가되었다.
2. 초기분해온도와 활성화에너지 값은 TBBA 함량 증가에 따라 계산값 보다 낮거나 불규칙하였으며 TBBA 함량 5% 전후에서 가장 이상적인 값을 나타내었다.
3. TBBA 첨가량이 10%미만의 PMMA는 순수 PMMA 보다 carbonyl index 값이 열분해반응 시간과 반응온도 변화에서 느리게 증가되었다.
4. PMMA에 TBBA의 첨가에 따른 열분해는 주쇄 분해반응으로 이루어지며, 열중량 곡선은 이론적 중량곡선식인 (27) 식과 잘 일치하였다.



$$W = W_f + \frac{\beta^{0.885} W_0(W_0 - W_f)}{[\beta W_0^{1.13} + 1.0 \times 10^{12} (W_0 - W_f)^{1.13} \frac{R}{E^2} \frac{T^2(E-2RT)}{e^{(E/RT)}}]^{0.885}} \dots\dots\dots (27)$$

for PMMA/TBBA = 95/5

감사 : 본 연구는 1987년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957)
2. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Polym. Sci.*, Part C, **6**, 183 (1963)
3. P. K. Chattejee and C. M. Conrad, *J. Polym. Sci.*, Part 1, **6**, 3217 (1968)
4. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.*, Part C, **6**, 183 (1963)
5. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1465 (1963)
6. A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964)
7. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965)
8. J. R. MacCallum and J. Tanner, *J. Europ. Polym.*, **6**, 913 (1970)
9. J. D. Cooney, D. M. Wiles, *J. Applied Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983)
10. S. D. Seul, D. K. Kim and S. W. Park, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **25**, 237 (1987)
11. M. Day and D. M. Wiles, "Thermal Analysis", John Wiley & Sons, 1342 (1984)
12. E. Wiesner, *Chem. Vlakna*, **26**(3-4), 146 (1976)
13. H. Ohtani, T. Hirano and K. Akita, *Bull. Japh. Asso. Fire Sci. Eng.*, **32**, 49 (1982)
14. T. Hirata, T. Kasiwagi and J. E. Brown, *Macromolecules*, **18**, 1410 (1985)
15. E. Calahorra, H. Cortazar and E. M. Guzman, *J. Polym. Sci.*, **23**, 257 (1985)