

열분해 동역학의 새로운 접근방법: EGA-MS를 활용한 PMMA 동역학 연구

한태욱¹, 김영민¹, 황병아¹, 이윤희¹, 박영권², 김승도^{1,*}
 한림대학교¹, 서울시립대학교²

New approach for pyrolysis kinetic: A study of pyrolysis PMMA using by EGA-MS

Tae Uk Han¹, Young-Min Kim¹, ByeongA Hwang¹, Yunhee Lee¹, Young-Kwon Park², Seungdo Kim^{1,*}
 Hallym University¹, University of Seoul²
 (*Corresponding Author: sdkim@hallym.ac.kr)

서론

일반적으로 열분해반응 동역학은 “Kinetic Triplet”라 불리는 활성화에너지(Activation energy, E_a), 전지수인자(Pre-exponential factor, A) 반응모델(Reaction model, $f(\alpha)$)에 의해 표현되며 [1], 기존 많은 연구에서 고체물질의 열분해 동역학을 규명하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA)를 주로 사용하였다. TGA는 대상물질의 물리적 화학적 현상과 같은 다양한 열적 정보를 제공하지만, 열적변화로 형성되는 생성물에 대한 정보(qualitative information)를 제공하지 못한다는 한계를 지니 이를 극복하기 위해 최근 많은 연구에서 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) 또는 mass spectrometry(MS)를 장착한 TG-FT-IR, TG-MS를 이용하고 있으나 장비의 memory effect와 생성물의 응축현상을 유발할 가능성이 높다 [2].

반면 마이크로 타입의 pyrolyzer-gas chromatography/MS(Py-GC/MS)를 이용한 evolved gas analysis-MS(EGA-MS) 분석기법은 TGA가 갖는 한계를 해결하는 동시에 생성물의 질적 정보와 열분해 반응구간, 반응속도, 반응경로 등을 제공할 수 있어 최근 열분해 연구에 적용되었다 [3, 4]. Shiono et al. [2]은 15개의 polymer의 EGA-MS 분석을 통해 기존 TGA를 통해 수행되었던 동역학 분석의 가능성을 제시하였으나 현재 EGA-MS를 이용한 동역학 분석에 대한 연구는 전무한 상태이다.

따라서, 본 연구의 목적은 EGA-MS를 활용하여 열분해 동역학을 규명하는데 있으며 이를 위해 PMMA (poly-methyl methacrylate)를 대상물질로 선정하고 대표적 model-free 동역학분석법인 ASTM E698-11 (Flynn-Wall-Ozawa Method) [5]을 적용하였다.

실험방법

GC/MS 시스템 (7890A/5975C inert, Agilent Technologies)에 수직형태의 multi-shot pyrolyzer (EGA/Py-3030D, Frontier Laboratories Ltd., Japan)를 장착하여 EGA-MS분석을 수행하였다. 이를 위해 헬륨 분위기에서 미리 100°C로 가열된 Heater로 시료컵을 자유낙하 시킨 후 일정한 승온율 (β , °C/min)로 800°C까지 가열하였다. 반응에 따른 생성물의 응축 및 분리를 방지하기 위해 비활성 튜브 (UA-DTM-2.5N, 2.5m×0.15mm I.D, Frontier Laboratories Ltd., Japan)을 사용하였으며, 자세한 EGA-MS 분석조건은 아래 Table. 1과 같다.

Table 1. EGA-MS operation conditions for the kinetic analysis.

GC/MS	
Inlet, Oven, MS transfer line	300°C
Split ratio	50:1
Ion source	230°C
Quadrupole	150°C
Ionization current	70 eV
Scan range	10~800 amu
Pyrolyzer	
Sample amount	0.5 mg
Heating rate (β)	10, 20, and 40°C/min

이론

일반적으로 열분해 동역학 반응식은 식 (1)과 같으며, α 는 식 (2)와 같이 전환율을 의미하며, $k(T)$ 는 온도의 함수인 Arrhenius 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\frac{dM}{dt} = k(T) (M_0 - M) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (2)$$

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서 M_0 는 초기 시료의 질량이며, M 은 반응온도에서의 시료 질량, M_x 는 최종 반응 종료 후 남아있는 시료의 질량으로 정의한다. 또한 식 (3)의 E_a 는 활성화에너지(kJ/mol), T 는 절대온도, R 은 기체상수 (8.315J/mol·K)이며, 이를 이용한 ASTM E698-11 분석법 최종식은 식 (4)와 같다 [5].

$$\ln \left[\frac{M_0 - M}{M_0 - M_x} \right] = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right) \quad (4)$$

이를 통해 각 \ln 와 $\frac{1}{T}$ 를 도시함으로 각 전환율에 따른 활성화에너지 (E_a) 값을 도출 할 수 있다. 반면 EGA-MS를 통한 total ion thermogram (TIT)의 경우 반응온도에 따른 mass intensity로 표현되어지며 이는 동역학 분석을 위해 TIT를 전환율의 함수로 변환이 필요하다. 따라서 EGA-MS의 TIT를 각 시간에 따른 누적 TIT인 accumulated MS intensity (AMI)로 변환 후 다음과 같이 전환율의 함수로 변환하였다.

$$\alpha = \frac{AMI_T - AMI_{initial}}{AMI_{final} - AMI_{initial}} \quad (5)$$

여기서 α 는 온도 T 에서의 전환율을 의미하며, AMI_T 는 특정 온도 T 에서의 AMI, AMI_{final} 은 열분해 반응 후 최종 AMI이다. Fig 2는 EGA-MS의 kinetic 분석을 위한 PMMA의 20°C/min TIT의 변환 절차를 도시하고 있다.

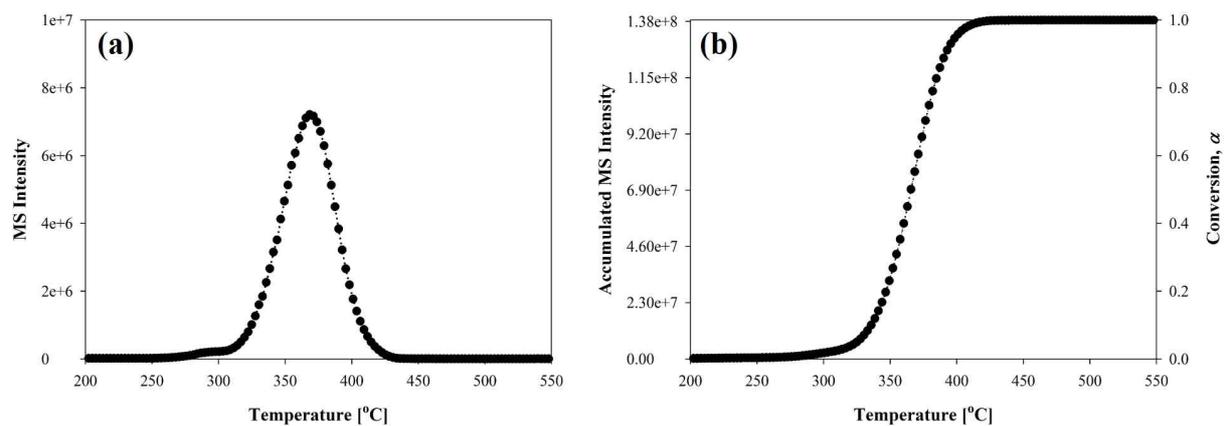


Fig 2. (a) EGA-MS TIT of PMMA and (b) Curve for conversion versus temperature obtained by accumulated mass intensity of TIT at a heating rate 20°C/min.

결과 및 토론

Fig. 3은 EGA-MS 분석을 통해 PMMA의 10, 20, 40°C/min의 TIT를 전환율 곡선으로 변환한 것으

로, 주된 PMMA의 분해는 300~420°C에서 일어남을 확인할 수 있으며, 355~385°C에서 단일 극점을 나타냈다. 또한 일반적인 열분해 반응 경향과 동일하게 승온율이 증가함에 따라 분해 온도 구간이 고온으로 이동함을 확인하였다.

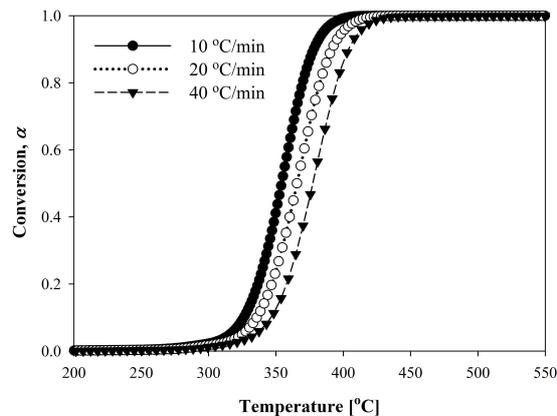
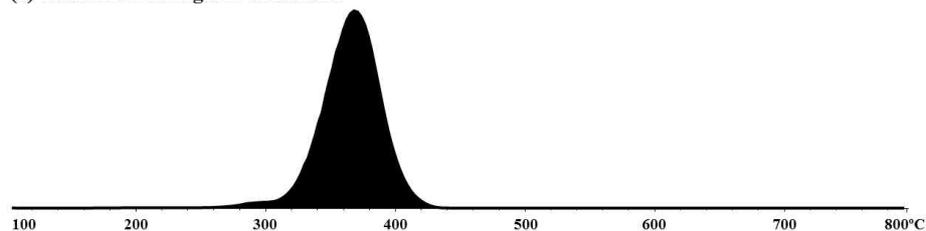


Fig 3. Conversion curves of PMMA at heating rates of 10, 20, 40°C/min.

PMMA는 합성방법과 구조의 차이에 따라 열분해 반응양상이 달라짐이 알려져 있다. Radical polymerization로 합성된 PMMA의 열분해 반응의 경우 총 4단계로 진행되나 molecular weight가 감소할수록 저온구간의 (< 300°C) 무게 감소에 영향을 주는 head-to-head linkage와 terminal vinyl group의 영향이 적어 anionic polymerization에 의해 합성된 PMMA와 마찬가지로 높은 열적 안정도를 지님을 알 수 있다 [6, 7]. 또한 PMMA의 주된 열분해 반응은 random scission으로 중합체로부터 monomer인 methylmethacrylate (MMA)가 일정하게 이탈하는 unzipping 반응으로 알려져 있다.

Fig. 4는 EGA-MS 20°C/min의 TIT와 평균 mass spectrum을 도시한 것으로 PMMA 열분해 주요부산물로 monomer 형태인 MMA(m/z: 41, 69, 100, 59, 85) 주로 생성됨과 동시에 소량의 methyl acrylate (MA)가 생성됨을 알 수 있다. 이는 기존 TGA 분석을 통해 알 수 없는 질적 정보를 제공함과 동시에 본 연구에서 사용된 MA가 MMA와 함께 PMMA 제조 시 co-monomer로 사용되었음을 유추 할 수 있다 [7].

(a) Total ion thermogram of PMMA



(b) Average mass spectrums

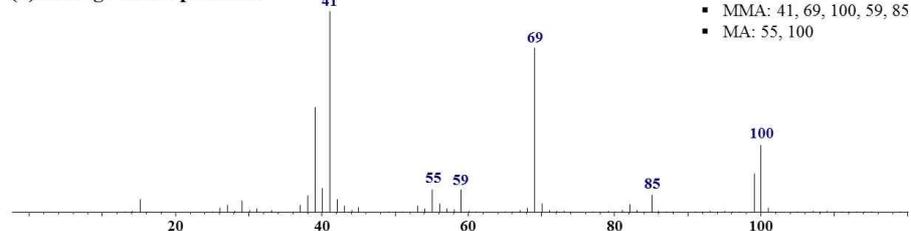


Fig. 4. (a) Total ion thermogram and (b) average mass spectrum of PMMA.

Fig. 5는 ASTM E698-11방법을 통해 도출된 활성화에너지(E_a)를 도시한 것으로 각 전화율에서 높은 R^2 (> 0.999)는 본 EGA-MS기법을 통한 PMMA의 동역학 분석의 타당성을 입증하고있다. 전화율 0.1에서 0.9까지 활성화에너지는 202.6~186.4kJ/mol (평균: 193.1kJ/mol)로 전화율 증가와는 독립적임을 알 수 있으며, 이는 기존 TGA를 통한 수행된 활성화에너지 값과 매우 유사하다. Ferriol

et al. [6]은 random scission에 의한 PMMA의 분해 구간에서의 활성화에너지가 약 200kJ/mol임을 밝혔으며, Holland and Hay [8] 또한 $210 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ 임을 보고하였다.

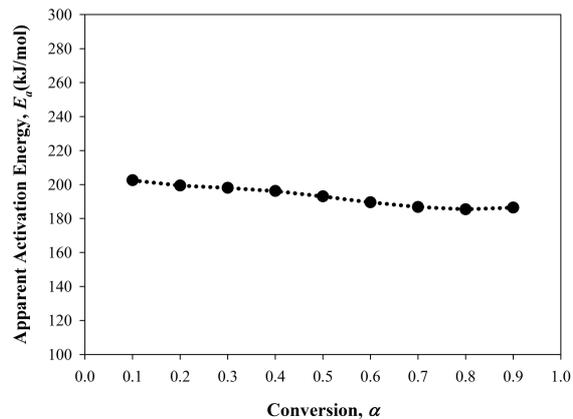


Fig. 5. Calculated apparent activation energies at different conversions of PMMA.

결론

본 연구에서는 EGA-MS 분석기법을 활용하여 열분해동역학 분석을 시도한 결과, 도출된 열분해 동역학인자는 기존 TGA 분석을 통해 보고된 수치와 매우 유사하였으며, TGA 분석에서 제공할 수 없던 질적 정보를 추가 제공할 수 있어 향후 열분해 반응메커니즘 및 동역학분석 등의 연구에 상당히 유용한 분석기법으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 환경부의 환경산업기술개발사업에서 지원받았습니다.

참고문헌

- [1] Kim S., Kim Y.-C., "Using isothermal kinetic results to estimate the kinetic triplet of the pyrolysis of high density polyethylene", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **73**, 117-121(2005).
- [2] A. Shiono, A. Hosaka, C. Watanabe, N. Teramae, N. Nemoto, H. Ohtani, "Thermoanalytical characterization of polymers: A comparative study between thermogravimetry and evolved gas analysis using a temperature-programmable pyrolyzer", *Polymer Testing*, **42**, 54-61(2015).
- [3] Kim Y.-M., Han T.U., C. Watanabe, N. Teramae, Park Y.-K., Kim S., Hwang B., "Analytical pyrolysis of waste paper laminated phenolic-printed circuit board (PLP-PCB)", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **115**, 87-95(2015).
- [4] Han T.U., Kim Y.-M., C. Watanabe, N. Teramae, Park Y.-K., Kim S., Lee Y., "Analytical pyrolysis properties of waste medium-density fiberboard and particle board", *J. Ind. Eng. Chem.*, **32**, 345-352(2015).
- [5] ASTM E698-11, "Standard test method for Arrhenius Kinetic Constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method". *ASTM International*, West Conshohocken, PA, (2011).
- [6] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Gget, J.L. Misloszynski, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves", *Pol. Degr. Stab.*, **79**, 271-281(2003).
- [7] Kang B.-S., Kim S.G., Kim J.-S., "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **81**, 7-13(2015).
- [8] B.J. Holland and J.N. Hay, "The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA", *Poly. Degr. Stab.*, **77**, 435-439(2002).