

## 폴리에틸렌 열분해의 속도론적 연구

김 명 수 · 오 세 천\* · 이 해 평 · 김 희 택 · 류 경 옥<sup>†</sup>

한양대학교 화학공학과, \*한양대학교 산업과학연구소  
(1999년 2월 5일 접수, 1999년 5월 6일 채택)

### A Study on the Kinetics of Thermal Degradation of Polyethylene

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

Department of Chemical Engineering, \*Hanyang Research Institute of Industrial Science,  
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received February 5, 1999; accepted May 6, 1999)

요약: 질소 분위기에서 폴리에틸렌 열분해의 속도론적 연구를 10 °C/min와 50 °C/min 사이의 여러 가지 가열속도에서 비등온 질량감소 기술을 이용하여 수행하였다. 속도 상수들에 대한 정보를 얻기 위하여 질량감소 곡선 및 그 미분값을 Kissinger, Freeman-Carroll, Flynn-Wall, Coats-Redfern, Chatterjee-Conrad, Friedman, Horowitz-Metzger 및 Ozawa 방법과 Denq 방법을 이용하여 해석하였다. 연구에 사용된 수학적 방법의 따라 속도 상수의 결과값에 많은 차이가 있음을 알 수 있었으며, 따라서 열분해의 속도 상수 결정에 있어서는 각 방법의 장·단점에 대한 비교 분석 연구가 선행되어야 할 것으로 판단되었다. 본 연구로부터 HDPE의 겔보기 활성화 에너지의 값이 LDPE 및 LLDPE의 값보다 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** The thermal degradation of polyethylene has been studied using a nonisothermal thermogravimetric technique under a nitrogen atmosphere condition at several heating rates from 10 to 50 °C/min. To obtain information on the kinetic parameters, the dynamic thermogravimetric analysis curve and its derivative have been analyzed by a variety of analytical methods such as Kissinger, Freeman-Carroll, Flynn-Wall, Coats-Redfern, Chatterjee-Conrad, Friedman, Horowitz-Metzger, Ozawa and Denq methods. The comparative works for the kinetic results obtained from various methods should be performed to determine the kinetic parameters, because there are tremendous differences in the calculated kinetic parameters depending upon the mathematical method taken in the analysis. From this work, it was found that the apparent activation energy of HDPE was larger than those of LDPE and LLDPE.

**Key words:** Polyethylene, Thermal degradation kinetic analysis

### 1. 서 론

고분자 물질의 열분해 반응은 근본적으로 열적 안정성 문제를 해결하기 위한 목적으로 이루어져 왔다. 그러나 최근에 와서는 환경오염 측면으로 인하여 고분자 물질을 함유한 고형 폐기물의 처리방법으로 열분해나 소각이 많은 주목을 받게 되었으며 폐플라스틱의 적극적인 해결방법의 하나로 열분해 반응에 대한 많은 연구가 이뤄지고 있다[1-3]. 대부분 폐플라스틱은 하나의 단일 물질로 구성되어 있지 않으며 발생 시기나 장소에 따라 여러 다른 종류의 고분자 물질의 혼합된 형태를 유지한다. 그러므로 모든 폐플라스틱의 열분해 특성을 고려한다는 것은 거의 불가능하며 따라서 열분해 장치에 직접적으로 폐플라스틱을 적용하기 위해서는 반드시 순수 고분자 물질에 대한 열분해 특성 연구가 선행되어야만 한다. 특히 고분자 물질의 열분해 속도는 보다 상세한 열적흐름기동분석뿐만 아니라 열분해 장치의 성능 평가에 반드시 필요한 요소로 열분해 특성연구와 함께 속도론적 연구도 병행되어야만 한다. 그러나 폴리에틸렌의 경우 주요 합성수지인 6대 범용 플라스틱에 포함될 뿐만 아니라 용도에 따라 많은 종류의 폴리에틸렌 제품이 생산되고 있음에도 불구하고 그 종류별 열분해의 속도론적 비교 연구는

거의 이뤄지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 폐플라스틱의 열분해 활용을 위한 사전 연구로 폴리에틸렌의 종류별, 즉 HDPE (high density polyethylene), LDPE(low density polyethylene), LLDPE(linear low density polyethylene)에 대한 열분해의 속도론적 연구를 수행하였다.

TGA(thermogravimetric analysis)를 이용한 고분자 물질의 열분해 과정에 대한 속도론적 연구는 가열에 의한 시료의 무게변화를 관찰함으로써 속도상수들을 손쉽게 구할 수 있다는 간편함뿐만 아니라 물질의 특성파악 외에도 가열에 수반되는 여러 현상을 이해하기 위한 수단으로써 널리 이용되어 왔다[4-6]. 김[7]은 Arrhenius 형태의 속도식에 transfer lag 개념을 도입함으로써 TGA에서의 플라스틱 열분해의 결과를 해석하고자 하였으며 박 등[8]은 TGA를 이용하는 여러 방법들을 이용하여 poly(methyl methacrylate)에 대한 열분해의 속도론적 해석을 상호 비교 검토하였다. 그러나 이러한 TGA 방법으로부터 결정되는 열분해 속도 상수들은 시료의 분해조건, 시료의 크기와 모양, 불활성 기체의 유속 그리고 가열속도 및 적용된 수학적 방법의 따라 상이한 결과값을 나타내는 경우가 많으므로 속도 상수의 결정에 매우 신중한 취급이 필요하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 보다 정밀한 속도론적 해석 방법의 개발 연구도 꾸준히 시도되고 있으나 연구 목적 이외에 실용성이 결여되어 있다는 문제점으로 인하여 아직까지 기존에 널리 알려진 TGA 방법이 가장 많이 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: crelab@email.hanyang.ac.kr)

Table 1. Experimental Conditions for TG Measurement

Item	Condition
Scan temperature	Room temperature ~ 1000 °C
Heating rate	10, 20, 30, 50 °C/min
Purge rate	25 mL/min
Purge gas	N <sub>2</sub>
Sample weight	10~13 mg

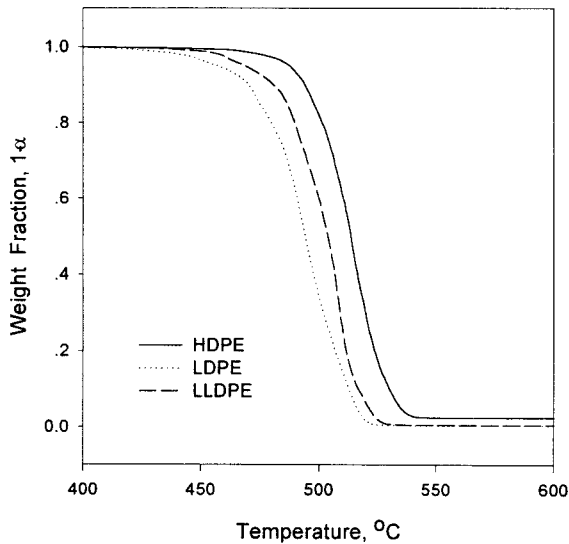


Figure 1. Typical TGA curves for the polyethylene samples in N<sub>2</sub> atmosphere at heating rate of 30 °C/min.

는 다른 여러 기존의 문헌[8-10]에 발표된 방법들을 이용하여 폴리에틸렌의 종류별 열분해에 대한 속도론적 연구를 수행하였으며, 각 방법으로부터 얻은 열분해의 속도론적 결과를 상호 비교 검토하였다.

## 2. 실험

시료는 대림산업(주)에서 생산되는 HDPE(LH6070), LDPE(LD01A) 및 LLDPE(LL25)를 각각 사용하였다. TGA(thermogravimetric analyzer)는 Shimadzu TGA-50를 이용하였으며 이때의 분석 조건을 Table 1에 표시하였다. Thermocouple은 dumbbell type(Pt-Pt-10% rhodium)을 사용했으며, 직경 6mm의 platinum cell에 시료를 얹고 유량 25 mL/min의 질소분위기에서 각각의 가열속도 변화에 따른 TG 곡선을 얻어 수학적인 방법으로 열분해 반응 속도식의 특성치를 구하였다. Figure 1에 30 °C/min의 가열속도 조건하에서 얻은 각 폴리에틸렌의 종류별 TG 곡선을 대표적으로 나타내었다.

## 3. 속도론 연구

### 3.1. Power Law Model

열분해 과정시 전환율의 속도식은 Arrhenius 형태의  $n$ 차식으로 가정하였을 때 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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 열분해에 의한 전환율을 각각 나타낸다. 식 (1)의 power law model을 이용하는 속도론적 해석방법은 수학적인 처리 방법에 따라 크게 미분법과 적분법으로 나뉘어 진다.

#### 3.1.1. Freeman-Carroll 방법

이 방법은 미분법 중에서 가장 일반적으로 알려진 방법으로 식 (1)에 대하여 대수를 취하면 식 (2)를 얻을 수 있다.

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

또한 식 (2)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

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

식 (3)으로부터 일정한  $\Delta(1/T)$ 에 대하여  $\Delta \ln(da/dt)$ 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 실험값의 비연속성의 문제점을 발생시키므로[10] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 식 (3)을 식 (4)와 같이 변형하여  $\Delta \ln(da/dt)/\Delta(1/T)$ 와  $\Delta \ln(1-\alpha)/\Delta(1/T)$ 의 도식으로부터 반응차수와 활성화 에너지의 값을 각각 구하였다.

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

#### 3.1.2. Chatterjee-Conrad 방법

식 (2)를 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\ln(da/dt) - n \ln(1-\alpha) = \ln A - E/RT \quad (5)$$

Chatterjee와 Conrad는 1차분해 반응이라는 가정하에서  $\ln(da/dt) - \ln(1-\alpha)$ 를  $1/T$ 에 대하여 도시함으로써 그 기울기로부터 활성화 에너지 값을 구하였다.

#### 3.1.3. Kissinger 방법

이 방법은 최대 분해 속도에서의 실험값을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법이다. DTG 곡선은 식 (1)로부터 선형 가열속도  $\beta = dT/dt$ 를 이용하여 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$da/dT = (A/\beta) \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (6)$$

최대 분해 속도는  $d(da/dt)/dt=0$ 이므로 식 (6)을 미분하여 0으로 두면 식 (7)을 얻을 수 있다.

$$E/\beta RT_m^2 = An(1-\alpha_m)^{n-1} \exp(-E/RT_m) \quad (7)$$

여기서  $T_m$ 과  $\alpha_m$ 는 최대 분해속도에서의 온도와 전환율을 각각 의미한다. Murray와 White[8]의 근사법을 이용하여 식 (6)을 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART^2}{E\beta} \exp(-E/RT) \quad (8)$$

또한 식 (7)과 (8)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n(1-\alpha_m)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (9)$$

Kissinger는 열분해 반응을 1차 반응으로 가정한 후  $n(1-\alpha_m)^{n-1}$ 이  $\beta$ 에 거의 무관하다는 성질을 이용하여 식 (7)과 (9)로부터 다음과 같은 식 (10)을 얻었다.

$$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (10)$$

식 (10)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 아래와 같은 식 (11)의 결과식이 얻어지며, 따라서  $\ln(\beta/T_m^2)$ 와  $1/T_m$ 을 도시함으로써 활성화 에너지를 얻을 수 있다.

$$\frac{d(\ln \beta/T_m^2)}{d(1/T_m)} = \frac{-E}{R} \quad (11)$$

### 3.1.4. Flynn-Wall 방법

DTG곡선의 peak높이  $H_m$ 을 적용하여 식 (7)을 활성화 에너지에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$E = \frac{nRT_m^2 H_m}{(1-\alpha_m)} \quad (12)$$

Kim[2]은 최대 분해 속도에서의 가열속도에 따른 분해율은 거의 변화가 없다는 가정 하에서 다음과 같은 식 (14)를 이용하여 서로 다른 가열속도에서의 최대 분해 속도 온도로부터 활성화 에너지를 구하였다.

$$E = R \left( \frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left\{ \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{1-\alpha_{m2}}{1-\alpha_{m1}} \right)^{n-1} \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right\} \quad (13)$$

$$\approx R \left( \frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \right) \ln \left\{ \left( \frac{\beta_1}{\beta_2} \right) \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right\} \quad (14)$$

식 (13) 및 (14)에서 하첨자 1과 2는 서로 다른 가열속도에 관련된 값들을 나타낸다. 그러나 위의 식은 만약 최대 분해 속도에서의 가열속도에 따른 전환율이 변하는 경우 오차를 수반하게 된다. 따라서 본 연구에서는 식 (13)과 (14)를 연결하여 열분해 반응에 대한 활성화 에너지와 반응차수를 각각 구하였다.

### 3.1.5. Friedman 방법

이 방법은 비등온(nonisothermal) 실험결과의 해석에 가장 널리 이용되는 방법으로서 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln(da/dt) = \ln\{A(1-\alpha)^n\} - E/RT \quad (15)$$

식 (15)로부터 일정한 전환율에 대하여 가열속도를 매개변수로 하여  $\ln(da/dt)$ 와  $1/T$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다. 또한 절편값  $\ln\{A(1-\alpha)^n\}$ 는 식 (16)으로 나타낼 수 있다.

$$\ln\{A(1-\alpha)^n\} = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad (16)$$

각 전환율에서의 절편값으로부터 식 (16)의  $\ln\{A(1-\alpha)^n\}$ 와  $\ln(1-\alpha)$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 반응차수를 구할 수 있다.

### 3.1.6. Horowitz-Metzger 방법

식 (6)을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) dT \quad (17)$$

분해반응이 1차 반응이라 가정하고 분해초기 조건 ( $T = T_0$ ,  $c = 0$ )에서 식 (17)을 적분하면 식 (18)과 같은 지수 적분형이 된다.

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_s} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (18)$$

TG곡선에서  $1-\alpha = 1/\exp = 0.368$ 이 되는 지점의 온도를  $T_s$ 라 하고 치환변수  $\theta (= T - T_s)$ 를 사용하여 Taylor급수 전개 of 둘째 항만을 취한 후 식 (18)의 우변을 적분하면 다음과 같은 식 (19)를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = \frac{A}{\beta} \frac{RT_s^2}{E} \exp\left(\frac{-E}{RT_s}\right) \left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right) \quad (19)$$

따라서 식 (19)의 양변에 대수를 취하여  $\ln \ln(1/(1-\alpha))$ 와  $\theta$ 의 관계를 도시하여 활성화 에너지를 구할 수 있다.

### 3.1.7. Coats-Redfern 방법

이 방법은 적분 근사법을 이용한다는 면에서 Horowitz-Metzger 방법과 유사하나 Horowitz-Metzger 방법의 경우와는 달리 임의의 반응 차수에 대하여 활성화 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 식 (17)의 우변과 좌변을 적분 근사법을 이용하면 다음과 같이 각각 나타낼 수 있다.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \approx \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}, \quad n \neq 1 \quad (20)$$

$$= -\ln(1-\alpha), \quad n = 1 \quad (21)$$

그리고,

$$\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT \approx \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp(-E/RT) \quad (22)$$

또한 식 (20)~(22)의 대수를 취하면 식 (23)과 (24)를 각각 얻을 수 있다.

$$\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) + \frac{-E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (23)$$

$$\ln\left\{\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) + \frac{-E}{RT}, \quad n = 1 \quad (24)$$

따라서 반응차수를 가정한 후 다음의 관계식을 도시하여 기울기로부터 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다.

$$Y = -\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right\} \text{ vs. } \frac{1}{T}, \quad n \neq 1 \quad (25)$$

$$Y = -\ln\left\{-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right\} \text{ vs. } \frac{1}{T}, \quad n = 1 \quad (26)$$

### 3.1.8. Ozawa 방법

Ozawa[11]는  $A$ ,  $a$ ,  $n$  및  $E$ 가  $T$ 에 무관하다고 가정하여 식 (17)을 다음과 같이 적분하였다.

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT$$

$$= \left( \frac{AE}{\beta R} \right) (p(x) - p(x_0)) \quad (27)$$

여기서  $x = E/RT$ ,  $p(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx$ 를 각각 나타낸다. 식 (27)의 양변에 대수를 취하면 식 (28)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F(\alpha) = \log(AE/R) - \log \beta + \log p(E/RT) \quad (28)$$

식 (28)은 Doyle근사법을 이용하면 식 (29)와 같이 된다.

$$\log F(\alpha) \approx \log(AE/R) - \log \beta - 2.315 - 0.4567(E/RT) \quad (29)$$

식 (29)로부터 일정한 전환율에 대하여  $\log \beta$ 와  $1/T$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구할 수 있다.

### 3.2. Parallel Competitive Reaction Model

일반적으로 고분자 물질의 열분해 반응에 대하여 power law model 방법을 적용할 경우 그 적용 방법에 따라 매우 다른 속도 상수의 결과값을 나타내게 된다[12]. 따라서 본 연구에서는 power law model 방법으로부터 얻은 결과를 비교하기 위하여 평행 경쟁 반응(parallel competitive reaction)과 0차, 1차 및 2차의 복합반응의 효과를 나타낼 수 있는 parallel competitive reaction model을 폴리에틸렌 열분해 반응에 적용하였다. 0차, 1차 및 2차 반응 각각에 대하여 표현할 수 있는 열분해 속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2 \quad (30)$$

여기에서  $\beta$ 는 가열속도,  $K_i$ 는  $i$ 차반응의 속도상수를 각각 의미한다. 물리적으로 식 (30)에서 0차반응은 고분자 결합 말단부로부터의 단량체 분열과 결가지로부터의 저분자체의 분열을 반영하며 1차 및 2차반응은 고분자 주 결합의 분열 및 떨어져 나간 고분자체들간의 충돌로 인한 질량감소를 각각 나타낸다. Denq 등[13]은 식 (30)을 풀기 위하여 다음과 같은 가정을 이용하여 연립방정식으로부터  $K_0$ ,  $K_1$  및  $K_2$ 를 각각 구하였다.

$$\begin{aligned} K_{0,\alpha-\Delta\alpha} &\approx K_{0,\alpha} \approx K_{0,\alpha+\Delta\alpha} \\ K_{1,\alpha-\Delta\alpha} &\approx K_{1,\alpha} \approx K_{1,\alpha+\Delta\alpha} \\ K_{2,\alpha-\Delta\alpha} &\approx K_{2,\alpha} \approx K_{2,\alpha+\Delta\alpha} \end{aligned} \quad (31)$$

그러나 식 (30)은 열분해 속도, 즉  $da/dt$ 이 작은 경우에 한하여 효과적으로 사용될 수 있으며, 열분해 속도가 클 경우 급격한 질량감소로 인하여 오차를 반드시 수반하게 된다. 따라서 본 연구에서 식 (31)의 가정을 사용하지 않고 일정한 간격의 전환율을 기준으로 하여 얻은 TG data에 최적화기법을 적용하여  $K_0$ ,  $K_1$  및  $K_2$ 를 구하였다. 최적화 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서 사용한 목적함수 및 제한조건은 다음과 같다.

$$\text{Minimize } f(K) = (\alpha_e - \alpha_c(K))^2 \quad (32a)$$

$$\text{subject to } K_i \geq 0; \quad i = 0, 1, 2 \quad (32b)$$

여기서  $K$ 는  $K_0$ ,  $K_1$  및  $K_2$ 로 이뤄진 속도상수 벡터,  $\alpha_e$ 는 실

제 전환율,  $\alpha_c$ 는 계산된 전환율을 각각 나타낸다. 본 연구에서는 식 (32a) 및 (32b)로 표현되는 최적화 문제를 풀기 위하여 complex 방법[14]을 적용하였으며 식 (30)은 4차 Runge-Kutta방법을 이용하여 계산하였다. 또한 평균 열분해 반응 차수와 속도 상수값은 다음과 같은 식 (33)과 (34)를 이용하여 계산하였다.

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^2 n P_n}{N} \quad (33)$$

$$\bar{K} = \frac{\beta \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)}{(1-\alpha)^n} \quad (34)$$

여기서  $N$ 은 총 TG data의 수이며  $P_n$ 은  $n$ 차반응의 전체 열분해 반응에 대한 상대적인 공헌도로서 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{K_0}{K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2} \\ P_1 &= \frac{K_1(1-\alpha)}{K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2} \\ P_2 &= \frac{K_2(1-\alpha)^2}{K_0 + K_1(1-\alpha) + K_2(1-\alpha)^2} \end{aligned} \quad (35)$$

최종적으로 열분해의 활성화 에너지는 식 (34)로부터 얻은  $\bar{K}$ 를 이용하여 Arrhenius식으로부터 구하였다.

### 4. 결과 및 고찰

Figure 2에 Freeman-Carroll 방법을 이용하기 위한  $\Delta \ln (da/dt) / \Delta (1/T)$ 와  $\Delta \ln (1-\alpha) / \Delta (1/T)$ 의 관계를 도시하여 나타내었으며, 이때  $\Delta \ln (da/dt) / \Delta (1/T)$ 와  $\Delta \ln (1-\alpha) / \Delta (1/T)$ 의 관계가 직선성을 벗어나는 경우가 자주 발생됨으로 이에 대한 주의가 요구된다. 그러나 Figure 2에 나타난 직선성으로부터 본 연구에서 적용한 Freeman-Carroll 방법의 적용 타당성을 확인할 수 있었으며, 이로부터 얻은 결과값을 Table 2에 정리하였다. Table 2로부터 여러 문헌[10,13,15]상에 나타난 바와 같이 본 연구에서도 가열속도의 변화에 따라 반응 차수 및 활성화 에너지의 값 또한 변화됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 가열속도가 증가함에 따라 시료에 대한 열적 지연 현상으로 인하여 발생된 것으로 판단된다. 즉 가열속도가 증가할수록 열전달의 지연 현상에 의하여 시료의 표면에서는 이미 분해가 일어날지라도 시료의 내부는 아직 분해온도에 도달하지 못하는 열적지연 효과에 의한 것으로 사료되나 보다 명확히 가열속도에 대한 열분해 과정의 영향을 규명하기 위해서는 반응 생성물에 대한 분석 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다. 그러나 Flynn과 Wall[15]이 밝힌 바와 같이 가열속도의 변화에 따라 열분해 시작 온도의 이동 현상뿐만 아니라 질량감소 곡선의 기울기 또한 변하는 것으로 보아 반응 차수 및 활성화 에너지의 변화는 가열속도에 따라 영향을 받을 것으로 판단된다.

또한 본 연구에서는 Chatterjee-Conrad 방법으로부터 반응 차수를 가정한 후  $\ln(da/dt) - n \ln(1-\alpha)$ 를  $1/T$ 에 대하여 도시하여 각 가정한 반응 차수에 대한 활성화 에너지를 구하였으며 대표적으로 반응 차수를 1차로 가정한 경우의 그림을 Figure 3에 나타내었다. Chatterjee-Conrad 방법과 같이 일반적으로 임의의 반응 차수를 가정한 후 활성화 에너지를 구하는 방법의 경우에는 가장 직선성을 이룰 수 있는 반응 차수를 선택하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[16]. 그러나 본 연구에서는 가정한 반응 차수에 대하

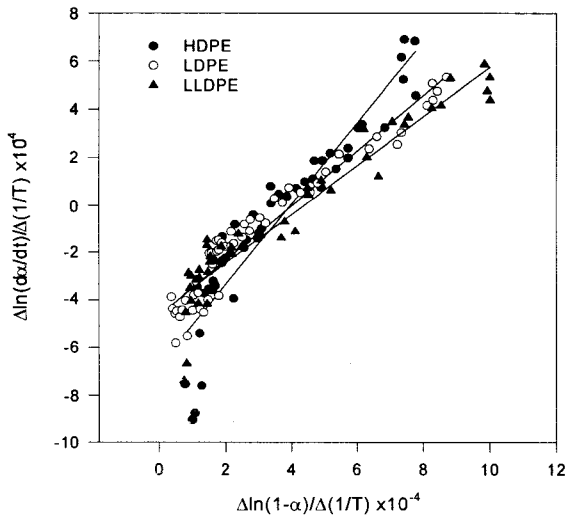


Figure 2. Application of Freeman-Carroll's method to experimental data obtained at heating rate of 50 °C/min.

Table 2. Kinetic Values Determined by Freeman-Carroll's Method

Material	Heating rate, $\beta$ (°C/min)	Reaction order, $n$	Activation energy, $E$ (kJ/mol)
HDPE	10	0.67	320.6
	20	0.91	421.0
	30	1.32	485.8
	50	1.70	561.2
LDPE	10	0.81	296.3
	20	0.97	412.9
	30	1.16	411.7
	50	1.15	388.0
LLDPE	10	0.70	321.4
	20	0.79	446.0
	30	1.01	472.8
	50	1.03	376.2

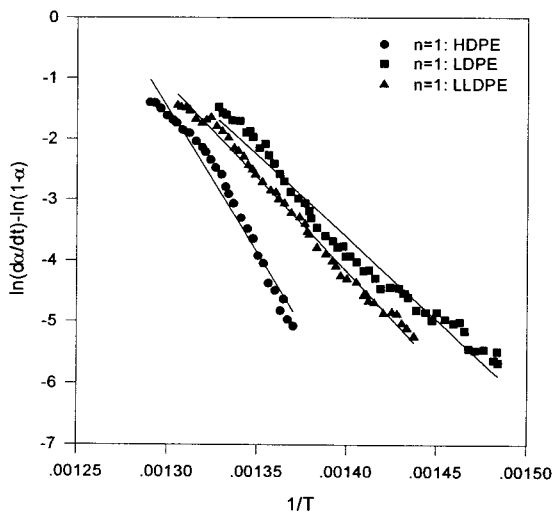


Figure 3. Application of Chatterjee-Conrad's method to the experimental data obtained at heating rate of 10 °C/min.

Table 3. Calculated Activation Energies by Chatterjee-Conrad's Method

Material	Reaction order, $n$	Activation energy, $E$ (kJ/mol)			
		$\beta$ : 10 °C/min	$\beta$ : 20 °C/min	$\beta$ : 30 °C/min	$\beta$ : 50 °C/min
HDPE	0.5	386.0	346.0	353.4	348.4
	1.0	458.8	406.0	442.9	442.1
	1.5	531.6	465.9	532.4	535.8
	2.0	604.4	525.7	622.0	629.4
LDPE	0.5	221.5	284.2	290.1	283.2
	1.0	256.5	343.0	344.6	346.2
	1.5	285.3	395.8	399.2	409.2
	2.0	326.4	448.5	453.7	472.1
LLDPE	0.5	257.7	327.0	325.0	315.7
	1.0	306.9	385.0	393.0	339.7
	1.5	356.1	443.0	460.0	463.5
	2.0	405.3	501.0	528.9	537.4

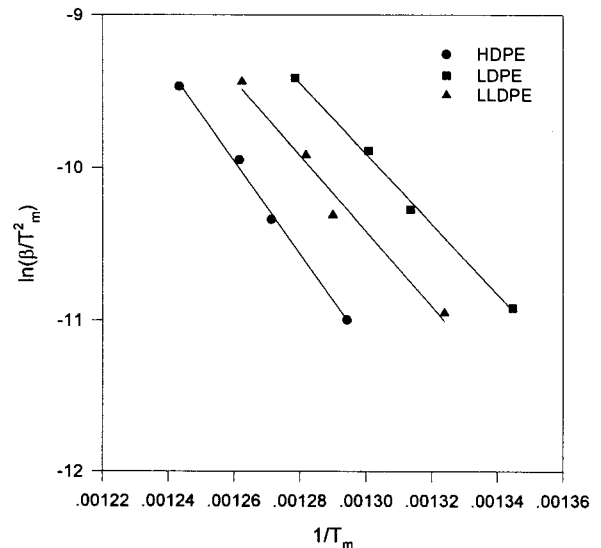


Figure 4. Application of Kissinger's method to experimental data.

여 직선성이 거의 유사하게 나타난 관계로 각각의 가정된 반응 차수에 대한 결과를 구하여 Table 3에 정리하였다. Table 3으로부터 Freeman-Carroll 방법의 경우와 같이 가열속도의 변화에 따라 반응 차수 및 활성화 에너지의 값 또한 변화됨을 알 수 있으며, 각각의 가정된 반응 차수에 대해서도 활성화 에너지의 값이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Chatterjee-Conrad 방법의 경우 반응 차수에 대한 사전의 정확한 정보가 부족하거나 본 연구에서와 같이 각각의 가정된 반응 차수에 따라  $\ln(da/dt) - n \ln(1-\alpha)$  과  $1/T$ 의 도시에 있어서 유사한 직선성이 나타나는 경우에 있어서는 방법의 적용에 매우 신중함을 기해야 할 것으로 판단된다.

Figure 4는 Kissinger 방법의 적용을 위한  $\ln(\beta/T_m^2)$ 와  $1/T_m$ 의 관계를 보여주고 있으며, 각각의 기울기로부터 구한 활성화 에너지를 Table 4에 정리하였다. Kissinger 방법의 경우 여러 가열속도에서의 실험값을 사용함으로써 가열속도의 변화에 따라 속도 상수들이 변하는 문제점을 해결할 수 있다는 장점은 있으나 반응 차수를 1차로 가정된 제한 조건으로 인하여 열분해 반응이 1차의 반응을 이루는 좁은 전환율 범위에서 그 사용이 제한되며 만약 반응 차수가 1차를 크게 벗어나는 경우 오차를 수반하게 되는 단점이 있다.

Table 4. Calculated Activation Energies by Kissinger's Method

Material	Activation energy, $E$ (kJ/mol)
HDPE	253.2
LDPE	191.4
LLDPE	205.0

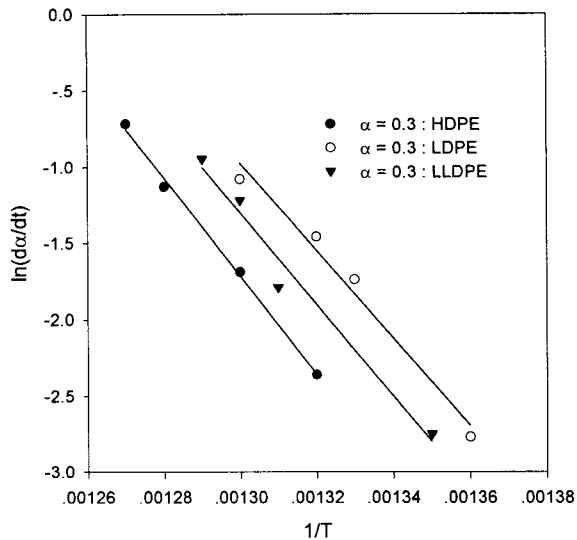


Figure 5. Application of Friedman's method to experimental data.

Table 5. Kinetic Values Determined by Flynn-Wall's Method

Material	Heating rate, $\beta$ (°C/min)	Reaction order, $n$	Activation energy, $E$ (kJ/mol)
HDPE	10	0.12	251.9
	20	0.07	276.5
	30	0.05	272.7
	50	0.03	243.1
LDPE	10	0.16	185.6
	20	0.09	210.3
	30	0.06	209.0
	50	0.04	190.8
LLDPE	10	0.13	188.6
	20	0.07	274.6
	30	0.06	271.0
	50	0.03	224.7

Flynn-Wall 방법은 Kissinger 방법의 경우와 같이 최대 분해 속도에서의 실험값을 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법이나 Kissinger 방법과는 달리 반응 차수를 1차로 가정하지 않고 활성화 에너지와 함께 구할 수 있다는 것과 수식을 이용하여 직접적으로 속도 상수를 구할 수 있다는 장점이 있다. Table 5에 Flynn-Wall 방법을 이용하여 구한 각 가열속도에서의 반응 차수 및 활성화 에너지의 결과값을 나타내었다. Table 5로부터 대부분의 단일 가열속도를 이용하는 방법과 같이 가열속도에 따라 각각의 다른 속도상수의 결과값을 얻을 수 있었으며, 또한 Flynn-Wall 방법은 최대 열분해 속도에서의 열분해 반응에 대한 정보만을 제공한다는 단점이 있다.

Figure 5는 여러 전환율에 대하여 가열속도를 매개변수로 하여

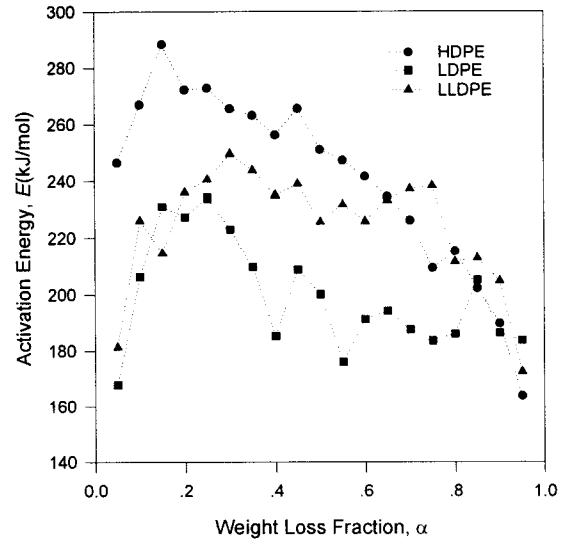


Figure 6. Activation energy upon fractional weight loss according to Friedman's method.

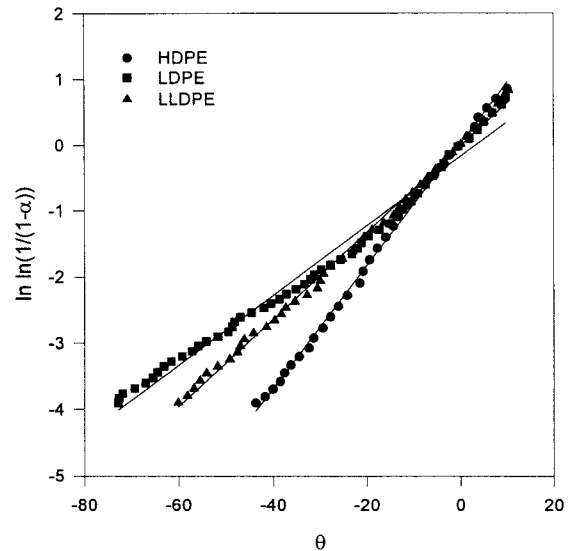


Figure 7. Application of Horowitz and Metzger's method to the experimental data obtained at the heating rate of 10 °C/min.

식 (15)의 Friedman 방법을 이용한  $\ln(da/dt)$ 와  $1/T$ 의 관계를 도시한 그림이다. Friedman 방법은 power law model을 이용하는 미분법 가운데 가장 널리 이용되는 방법으로 여러 가열속도에서의 실험값을 이용하며 반응 차수와 임의의 전환율에서의 활성화 에너지를 구할 수 있다는 장점이 있다. Figure 5의 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

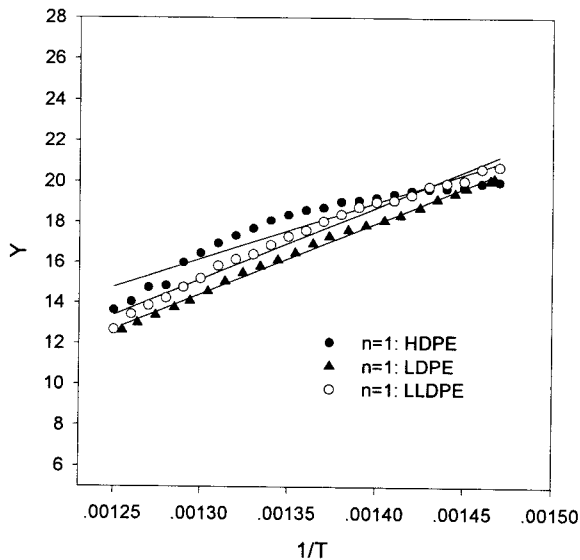
Figure 7에 Horowitz-Metzger방법의 적용을 위한  $\ln \ln(1/(1-\alpha))$ 와  $\theta$ 의 관계를 도시하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 또한 Figure 8은 Coats-Redfern방법을 이용한 식 (25)와 (26)의  $Y$ 와  $1/T$ 의 관계를 나타낸 그림이다. Horowitz-Metzger방법과 Coats-Redfern방법은 모두 단일 가열속도에서의 실험 값과 적분법을 이용한다는 점에서 유사하나 Horowitz-Metzger방법의 경우 반응 차수를 1차로 가정한 반면에 Coats-Redfern방법은 각각의 가정된 반응 차수에 대하여 활성화 에너지 값을 얻을 수 있다는 장점이 있

**Table 6.** Calculated Activation Energies by Horowitz-Metzger's Method

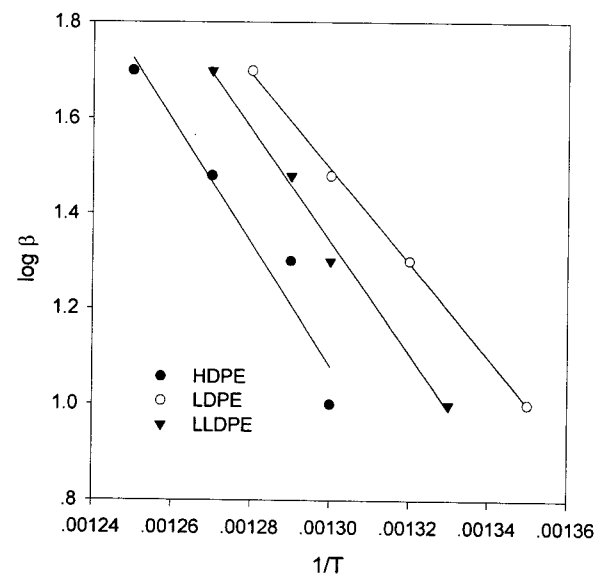
Material	Heating rate, $\beta$ (°C/min)	Activation energy, $E$ (kJ/mol)
HDPE	10	460.0
	20	386.6
	30	482.2
	50	485.2
LDPE	10	243.2
	20	334.2
	30	337.3
	50	361.0
LLDPE	10	311.0
	20	368.7
	30	395.7
	50	416.6

**Table 7.** Calculated Activation Energies by Coats-Redfern's Method

Material	Reaction order, $n$	Activation energy, $E$ (kJ/mol)			
		$\beta$ : 10 °C/min	$\beta$ : 20 °C/min	$\beta$ : 30 °C/min	$\beta$ : 50 °C/min
HDPE	0.5	120.1	157.6	214.4	221.3
	1.0	123.4	162.0	221.3	228.5
	1.5	127.1	167.1	229.2	237.0
	2.0	131.4	172.9	238.1	246.7
LDPE	0.5	120.4	220.4	238.4	291.1
	1.0	124.3	227.8	246.9	302.4
	1.5	128.9	236.2	256.6	315.5
	2.0	133.9	245.7	267.5	330.3
LLDPE	0.5	136.6	192.4	217.7	285.7
	1.0	140.2	197.3	223.9	294.7
	1.5	144.3	202.8	230.9	305.1
	2.0	148.9	209.0	238.8	316.8



**Figure 8.** Application of Coats-Redfern's method to the experimental data obtained at heating of 50 °C/min.



**Figure 9.** Application of Ozawa's method to experimental data.

다. 이때 반응 차수의 결정은 가장 직선성을 이룰 수 있는 반응 차수를 선택하는 것이 바람직하나 본 연구에서는 Chatterjee-Conrad 방법의 경우와 같이 가정된 반응 차수에 대하여 거의 직선성이 유사하게 나타난 관계로 각각의 가정된 반응 차수에 대한 결과를 구하여 Table 7에 정리하였다.

Ozawa 방법을 이용하기 위하여 일정한 전환율에 대하여  $\log \beta$ 와  $1/T$ 의 도서를 Figure 9에 나타내었다. Ozawa 방법은 미분법의 Friedman 방법의 경우와 같이 여러 가열속도에서의 실험값을 이용하여 임의의 전환율에서의 활성화 에너지를 구할 수 있다는 장점이 있으나 반응 차수를 구하는데 있어서 많은 어려움이 있다는 단점이 있다. Figure 9의 직선의 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지의 값을 구하여 Figure 10에 나타내었다.

Table 8은 power law model을 기본으로 하는 방법과의 비교를 위하여 본 연구에서 적용한 parallel competitive reaction model을 이용한 속도론적 결과를 보여주고 있다. Table 8로부터 Denq 방법의 경우에 있어서도 단일 가열속도의 실험 결과를 이용하는 다른 방법들과 같이 각 가열속도에 따라 반응차수 및 활성화 에너지의

값이 변화됨을 확인할 수 있다. 또한 Denq 방법은 3절의 속도론적 연구에서 밝혔듯이 급격한 질량감소를 이루는 구간이나 TG data가 장치적인 잡음(noise)에 의하여 왜곡될 경우 결과값에 많은 오차를 수반할 수 있다는 단점이 있다. 따라서 속도상수를 구하기 위한 수치해석적 기법의 적용에 있어서 주의를 필요로 한다.

본 연구에서 적용한 여러 가지 수학적 방법들로부터 얻은 폴리에틸렌의 열분해 속도 상수 결과 값들의 타당성을 확인하기 위하여 Table 9와 10에 본 연구 및 여러 문헌으로부터 얻은 반응 차수 및 활성화 에너지의 값들을 각각 정리하여 나타내었으며, 이때 반응 차수를 가정하는 방법들의 경우 Table 10의 문헌상의 결과와 비교하기 위하여 반응 차수를 1차로 가정한 경우의 결과를 나타내었다. Table 9로부터 각 적용된 수학적 방법에 따라 반응 차수 및 활성화 에너지의 값에 많은 차이가 있음을 알 수 있으며 이러한 현상은 폴리에틸렌 열분해의 속도론적 해석에 많은 어려움을 야기시키게 된다. 따라서 각 방법의 장·단점을 비교하여 매우 신중히 속도 상수들을 결정해야 할 것으로 판단된다. 우선 수적으로 미분법을 이용하는 방법들에 대하여 살펴보면 Kissinger 방법,

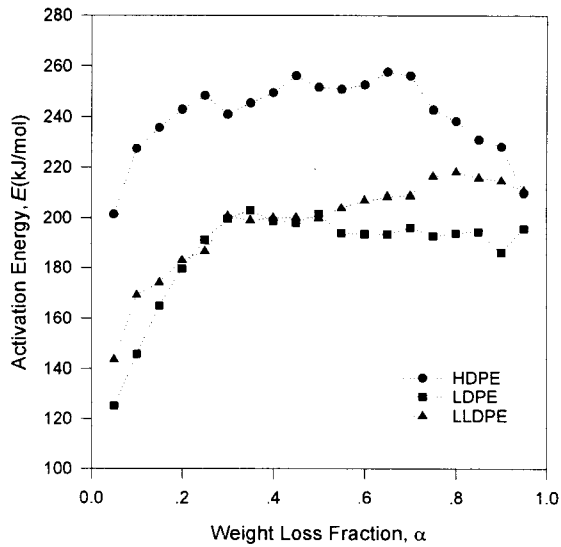


Figure 10. Activation energy upon fractional weight loss according to Ozawa's method.

Table 8. Kinetic Values Determined Employing Denq's Method

Material	Heating rate, $\beta$ (°C/min)	Reaction order, $n$	Activation energy, $E$ (kJ/mol)
HDPE	10	0.66	274.0
	20	1.21	348.2
	30	1.32	389.4
	50	1.63	403.7
LDPE	10	0.86	305.3
	20	0.54	271.4
	30	0.41	226.7
	50	0.42	226.0
LLDPE	10	0.80	347.2
	20	0.56	343.3
	30	0.83	337.8
	50	0.52	310.8

Flynn-Wall 방법, 그리고 Friedman 방법으로부터 얻은 활성화 에너지의 값은 비교적 서로 일치함을 알 수 있으나 반면에 Freeman-Carroll 방법과 Chatterjee-Conrad 방법으로부터 얻은 활성화 에너지의 값은 위의 방법들로부터 얻은 결과값에 비하여 보다 큰 값을 보임을 알 수 있으며, 두 방법간의 활성화 에너지의 값에서도 큰 차이가 있음을 확인할 수 있다. Freeman-Carroll 방법의 경우 분해온도의 미세한 차이에 따른 전환율의 차이를 이용하여 속도 상수를 계산하기 때문에 가열속도가 일정하지 않은 TGA를 사용할 경우 계산된 활성화 에너지 및 반응 차수의 신빙성에 문제가 발생할 수 있다. 또한 Chatterjee-Conrad 방법의 경우에는 Table 3으로부터 알 수 있듯이 반응 차수에 따라 활성화 에너지의 값에 큰 편차가 존재하는 것으로 보아 열분해 반응 차수에 대한 정보가 정확하지 않을 경우 그 사용에 제약을 받게 된다. 따라서 Kissinger 방법, Flynn-Wall 방법 및 Friedman 방법으로부터 얻은 활성화 에너지의 값이 폴리에틸렌 열분해의 활성화 에너지의 값으로 보다 타당성이 있는 것으로 판단되며 Table 10의 문헌상의 결과와도 비교적 일치함을 알 수 있다. 그러나 이러한 방법들 가운데 Flynn-Wall 방법의 경우 반응 차수에 있어서 다른 방법 및 문헌으로부터 얻은 값과 많은 오차가 있음을 알 수 있다. Denq 등[12]은 플라스

Table 9. Summary of Kinetic Values at Maximum Thermal Degradation Rate Using a Variety of Analytical Methods

Method	Reaction order, $n$			Activation energy, $E$ (kJ/mol)			
	HDPE	LDPE	LLDPE	HDPE	LDPE	LLDPE	
Freeman-Carroll	at 10 °C/min	0.67	0.81	0.70	320.6	296.3	321.4
	at 20 °C/min	0.91	0.97	0.79	421.0	412.9	446.0
	at 30 °C/min	1.32	1.16	1.01	485.8	411.7	472.8
	at 50 °C/min	1.70	1.15	1.03	561.2	388.0	376.2
Chatterjee-Conrad	at 10 °C/min				458.8	256.5	306.9
	at 20 °C/min	1.0	1.0	1.0	406.0	343.0	385.0
	at 30 °C/min				442.9	344.6	393.0
	at 50 °C/min				442.1	346.2	339.7
Kissinger	1.0	1.0	1.0	253.2	191.4	205.0	
Flynn-Wall	at 10 °C/min	0.12	0.16	0.13	251.9	185.6	188.6
	at 20 °C/min	0.07	0.09	0.07	276.5	210.3	274.6
	at 30 °C/min	0.05	0.06	0.06	272.7	209.0	271.0
	at 50 °C/min	0.03	0.04	0.03	243.1	190.8	224.7
Friedman	3.82	2.14	2.45	163.8~288.4	167.8~234.2	172.5~249.5	
Horowitz-Metzger	at 10 °C/min				460.0	243.2	311.0
	at 20 °C/min	1.0	1.0	1.0	386.6	334.2	368.7
	at 30 °C/min				482.2	337.3	395.7
	at 50 °C/min				485.2	361.0	416.6
Coats-Redfern	at 10 °C/min				123.4	124.3	140.2
	at 20 °C/min	1.0	1.0	1.0	162.0	227.8	197.3
	at 30 °C/min				221.3	246.9	223.9
	at 50 °C/min				228.5	302.4	294.7
Ozawa	-	-	-	201.4~257.6	125.2~202.8	143.5~217.9	
Denq	at 10 °C/min	0.66	0.86	0.80	274.0	305.3	347.2
	at 20 °C/min	1.21	0.54	0.56	348.2	271.4	343.3
	at 30 °C/min	1.32	0.41	0.83	389.4	226.7	337.8
	at 50 °C/min	1.63	0.42	0.52	403.7	226.0	310.8

Table 10. Kinetic Parameters for the Thermal Degradation of Polyethylene Reported in the Literature

Authors	Reaction order, $n$		Activation energy, $E$ (kJ/mol)	
	HDPE	LDPE	HDPE	LDPE
Mucha[17]	0.0~1.0	0.0~1.0	330~247 <sup>a,b</sup>	163~230 <sup>a,b</sup>
Urzendowski and Guenther[18]	1.0	1.0	304 <sup>c</sup>	290 <sup>c</sup>
Wu <i>et al.</i> [19]	1.0	1.0	320 <sup>b</sup>	303 <sup>b</sup>
Westerhout <i>et al.</i> [12]	0.74	0.63	234 <sup>b</sup>	206 <sup>b</sup>
Jellinek[20]	1.0	1.0	220 <sup>b</sup>	241 <sup>b,d</sup>
	-	1.0	-	201 <sup>b,d</sup>
	-	0.0	-	192~276 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Activation energy decreases with increasing molecular weight of sample.  
<sup>b</sup> Measurements performed in a nitrogen environment.  
<sup>c</sup> Measurements performed in a vacuum environment.  
<sup>d</sup> Different initial molecular weight distributions.

틱의 열분해 연구를 통하여 고분자 물질의 열분해 과정시 고분자 결합 말단부로부터의 단량체 분열과 결과지로부터의 저분자의 분



열을 0차반응으로, 그리고 고분자 주 결합의 분열을 1차 반응으로 하여 분해된 고분자체 들간의 충돌 반응이 일어날수록 반응 차수가 증가한다고 하였다. 폴리에틸렌의 경우에도 열분해시 이러한 모든 반응이 일어날 것으로 판단되며 따라서 Flynn-Wall 방법의 경우 너무 낮은 반응 차수를 제시하고 있는 것으로 판단된다. 이는 Flynn-Wall 방법이 근본적으로 최대 분해속도에서의 정보만을 나타내 주기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 폴리에틸렌은 부분적으로 무정형과 결정성 고분자로 이뤄져 있으며, 결사슬 가지는 고분자의 결정에 중요한 영향을 미친다. 따라서 HDPE는 90%에 이르는 결정성을 가지는 반면에 LDPE는 50%의 낮은 결정성을 나타내는 것으로 보아 비록 추가의 정밀한 연구를 통하여 확인 과정은 필요하나 HDPE 보다 많은 결사슬을 가지고 있는 LDPE의 열분해 반응 차수가 HDPE의 반응 차수에 비하여 낮을 것으로 생각된다. 그러나 Flynn-Wall 방법으로부터 얻은 반응 차수의 경우 오히려 LDPE가 HDPE보다 모든 가열 속도에서 더 높은 반응 차수를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 Kissinger 방법과 Flynn-Wall 방법, 그리고 Friedman 방법 중에서 단일 가열속도를 이용하는 Flynn-Wall 방법에 비하여 여러 가열 속도를 이용하는 Kissinger 방법 및 Friedman 방법이 보다 신빙성이 있는 것으로 판단된다. 그러나 Friedman 방법의 경우에 있어서는 Table 10의 여러 문헌에 나타나 있는 반응 차수의 결과와 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 문헌에 나타난 바와 같이 폴리에틸렌의 열분해 반응을 1차로 가정할 수 있을 경우 Kissinger 방법이 가장 타당성이 있을 것으로 판단된다.

적분법을 이용하는 방법들의 경우를 살펴보면 미분법의 경우와는 달리 적분 근사법을 이용해야 함으로 열분해 온도의 범위가 매우 넓은 경우 적분 근사법을 사용하기 위한 Arrhenius식의 적용범위가 한정되는 문제점이 있다. 그러나 Figure 1의 TG 곡선으로부터 실험 대상의 모든 시료가 짧은 온도 범위에서 열분해가 완전히 이뤄지는 것으로 보아 적분법의 적용 가능성을 확인할 수 있다. 먼저 Horowitz-Metzger 방법의 경우를 살펴보면 다른 적분법에 비하여 활성화 에너지의 값이 높게 나타남을 알 수 있다. 반면에 Coats-Redfern 방법은 시료의 각 결정성 정도, 즉 분해가 쉽게 일어날 수 있는 결사슬의 비율을 고려할 경우 Table 10의 결과에서도 볼 수 있듯이 HDPE에 비하여 LDPE의 열분해 활성화 에너지의 값이 보다 낮을 것으로 판단된다. 그러나 Coats-Redfern 방법의 경우 미분법을 적용한 결과들과 달리 LDPE의 열분해 활성화 에너지의 값이 HDPE 보다 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 Table 7로부터 가정된 각 가열속도 및 반응차수에 따라 계산된 활성화 에너지의 값에 많은 편차가 존재함을 알 수 있다. 따라서 적분법들 중에서는 비록 반응 차수에 대한 정보를 얻기가 매우 어려운 단점은 있으나 비교적 Ozawa 방법이 폴리에틸렌 열분해의 속도론적 연구에 있어서 가장 타당성이 있는 것으로 판단된다.

또한 본 연구에서 power law model의 방법과 비교하기 위하여 수행한 Denq 방법의 결과를 보면 활성화 에너지의 경우 Table 10의 문헌상의 결과에 비하여 약간 높은 결과를 보여주고 있음을 알 수 있으며 본 연구에 적용된 여러 종류의 power law model의 방법들의 결과들과 비교할 경우 평균적으로 중간 정도의 값을 보여주고 있다. 또한 반응 차수의 경우에 있어서도 Table 10의 결과와 비교할 경우 어느 정도 타당성이 있음을 확인할 수 있다. 따라서 power law model의 방법과 함께 폴리에틸렌의 열분해 속도론적 해석에 Denq 방법의 적용 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 활성화 에너지에 대한 결과를 종합하여 보면 Coats-Redfern 방법의 경우를 제외하곤 Table 10의 경우와 같이 모두 HDPE의 열분해 활성화 에너지의 값이 가장 크게 나타남을 알 수 있다. 따라서 폴리에틸렌의 열분해시 HDPE가 가장 큰 활성화 에너지를 필요로 할 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

폴리에틸렌 열분해의 속도론적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 각 방법에 대한 비교 분석을 통하여 미분법에서는 Kissinger 방법이, 그리고 적분법에서는 Ozawa 방법이 가장 타당성이 있는 것으로 판단되었으며 power law model 방법과 함께 평행 경쟁반응과 0차, 1차 및 2차의 복합반응의 효과를 나타낼 수 있는 parallel competitive reaction model을 이용한 Denq 방법의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

2) 열분해의 속도론적 해석을 위하여 적용된 수학적 방법들에 따라 반응 차수 및 활성화 에너지의 값에 많은 차이가 있음을 알 수 있었다. 따라서 폴리에틸렌 열분해의 속도 상수 결정에 있어서는 반드시 각 방법의 장·단점의 비교 분석 연구가 선행되어야 함을 확인할 수 있었다.

3) 각 방법으로부터 얻은 활성화 에너지의 결과로부터 HDPE의 열분해 활성화 에너지의 값이 LDPE 및 LLDPE에 비하여 가장 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나 보다 정밀한 추가적인 실험을 통하여 폴리에틸렌 열분해의 활성화 에너지의 값에 대한 확인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. A. K. Sircar and T. G. Lamond, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 301(1975).
2. S. Kim, Ph. D. Dissertation, Wisconsin-Madison University, USA(1995).
3. J. Yang, S. Kaliaguine and C. Roy, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 213(1993).
4. I. M. Salin and J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 847(1993).
5. V. K. Rao and M. F. Bardon, *COMBUSTION AND FLAME*, **102**, 219(1995).
6. A. Jimenez, V. Berenguer, J. Lopez and A. Sanchez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1565(1993).
7. 김영성, *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 503(1991).
8. 박상욱, 이진국, 설수덕, *HWAHAK KONGHAK*, **23**, 125(1985).
9. S. V. Levchik, G. F. Levchik and A. I. Lesnikovich, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1319(1989).
10. J. D. Cooney, M. Day and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887(1983).
11. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881(1965).
12. R. W. J. Westerhout, J. Waander, J. A. M. Kuipers and W. P. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1955(1997).
13. B. L. Denq, W. Y. Chiu and K. F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1855(1997).
14. S. S. Rao, "Optimization: Theory and Applications", 2nd ed., 345, John Wiley & Sons, Inc., New York(1984).
15. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Research of the National Bureau of Standards*, **70A**, 487(1966).
16. N. Regnier and C. Cuide, *Polymer Degradation and Stability*, **55**, 165(1997).
17. M. Mucha, *J. Polym. Sci. Symp.*, **7**, 25(1976).
18. S. R. Urzendorfski, *J. Therm. Anal.*, **3**, 379(1971).
19. C-H. Wu, C-Y. Chang, J-L. Hor, S-M. Shih, L-W. Chen and F-W. Chang, *Pyrolysis Kinetics. Waste Manage.*, **13**, 221(1993).
20. H. H. G. Jellinek, *J. Polym. Sci.*, **4**, 378(1950).