

합염소 폴리에틸렌(CPE)의 열안정성에 관한 연구

이한별* · 황준호 · 최경선 · 설수덕 · 이내우*
 동아대학교 화학공학과, *부경대학교 안전공학과

1. 서론

고분자물질은 가온되면 열화되고 이것은 고분자 물질의 합성이나 가공과정에 의존된다. 따라서 열화는 예방되거나 지연시켜야 할 필요가 있다. 이러한 작업을 안정화라고 하며, 그 중에서 내열화와 난연화는 품질의 향상뿐만 아니라 화재, 폭발의 방지라고 하는 안전공학적인 차원에서도 대단히 중요하다.

고분자물질의 열안정성에 관한 연구는 여러가지 방법이 알려져 있으며, 물리적인 물성이나 화학적인 변화를 추정하여 결정한다. 온도나 시간의 함수로서 열화속도를 측정하는 방법도 있고, 물리적인 방법으로는 형태학적 구조변화에 기인되는 전이현상의 측정이 될 수도 있다.

열중량 곡선의 속도론적 해석법에는 미분법과 적분법으로 대별되고, 미분법에 서 Friedman법과 적분법에는 Ozawa법이 다른 방법에 비하여 정확성이 있음이 보고되고 있다. 플라스틱 제품중의 상용재료인 LDPE에 난연 성분인 염소를 결합시켜 CPE를 합성하여 원자력 발전용 설비, 공업용호스, 전선, 피복 및 밀봉용으로 내열이나 난연에 관련된 공업제품에 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 CPE 4종류와 LDPE를 열중량법으로 분해시켜 반응매개변수인 반응차수, 빈도계수 및 활성화에너지를 각각 구하고, DSC 분석법에 의해 가열 온도에 따른 열량값과 물성변화를 구하였다. 반응온도변화에 따른 분해반응기구는 열중량곡선의 변곡점, 시료의 조성, 반응온도 및 반응시간의 변화를 확인하고 잔존물질의 조성은 FT-IR로 분석하여 열중량 곡선과 비교하므로서 분해기구와 속도론적인 해석을 할 수 있다. 따라서 화재발생가능성을 예측하며, 생성되는 유해물질의 종류와 그 최소화를 위한 대안을 제시함으로써 방화.방폭을 위한 대책을 수립코자 한다.

2. 열중량법 이론

고분자물질의 열분해반응이 n차 반응이라면 분해반응 속도식은 식(1)과 같다.

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

분해속도정수를 Arrhenius 식으로 표현하면 식(2)와 같고,

$$k = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots(2)$$

식 (2)를 식 (1)에 대입하면 식 (3)이 된다.

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

여기서 전환율과 식 (3)으로부터 분해반응 특성치를 구한다.

2.1 Friedman 법

식 (3)에서 가열속도(heating rate)를 도입하면 식 (4) 가 된다.

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

여기서 β 는 가열속도로서 식 (5)로 나타낼 수 있다.

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

(4)식의 양변에 대수르 취하고, 전환율을 무게의 항으로 고치면 식(6)이 된다.

$$\begin{aligned} \ln\left(-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right) &= \ln A + n \ln\left(\frac{W}{W_0}\right) - \frac{E}{RT} \\ &= \ln A + \ln f\left(\frac{W}{W_0}\right) - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

$f\left(\frac{W}{W_0}\right)$ 에 시료의 잔존량을 고려하면 식 (7)이 되고,

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

식 (7)에 A를 곱하고 대수를 취하면 식(8)이 된다.

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

주어진 각각의 전환율에 대해서 식(6)에서 가열속도를 매개변수로 하여 $\ln\left[-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dT}\right]$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계로부터 기울기에서 활성화에너지를 구하고, 식(8)에서 $\ln\left[A f\left(\frac{W}{W_0}\right)\right]$ 와 $\ln\left[\frac{W - W_f}{W_0}\right]$ 의 관계로부터 기울기에서 반응차수를, 절편에서 빈도계수를 구한다.

2.2. Ozawa 법

식 (3)에 가열속도를 도입하고 변수분리하면 식(9)가 된다.

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

A, W, n 및 E가 T에 무관하고, E와 A는 W에 무관하다고 가정하면, 무게의 항으로 고친 후 우변을 $F\left(\frac{W}{W_0}\right)$ 로 두고 적분하면 식(11)이 된다.

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

$$= \left(\frac{AE}{\beta R}\right)[P(X) - P(X_0)], \left(X = \frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(11)$$

여기서 P(X)는 식(12)와 같다.

$$P(X) = \frac{e^{-x}}{X} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{X} dx \dots\dots\dots(12)$$

(11)식에서 P(X₀)는 문헌^{25,26)}에 의하면 매우 작은 값이므로 P(X) - P(X₀) ≅ P(X)라 둘 수 있다. 따라서 식 (11)은 식 (13)이 된다.

$$F\left(\frac{W}{W_0}\right) \cong \frac{AE}{\beta R} P(X) \dots\dots\dots(13)$$

식 (13) 의 양변에 대수를 취하면 식 (14)가 된다.

$$\log F\left(\frac{W}{W_0}\right) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta + \log P\left(\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(14)$$

10 ≤ $\frac{E}{RT}$ ≤ 60에서 Doyle 근사법을 사용하여 적분하면 식(15)가 된다.

$$\log P\left(\frac{E}{RT}\right) \cong -2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(15)$$

(15)식을 (14)식에 대입하여 일정한 전환율에서 미분하면 식(16)이 된다.

$$\frac{d \log \beta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0.4567 \frac{E}{R}$$

$$\text{혹은 } E = -4.35 \frac{d \log \beta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \dots\dots\dots(16)$$

주어진 전환율에서 log β와 $\frac{1}{T}$ 의 관계에서 기울기로부터 활성화 에너지를 구한다.

3. 실험

3.1 실험재료

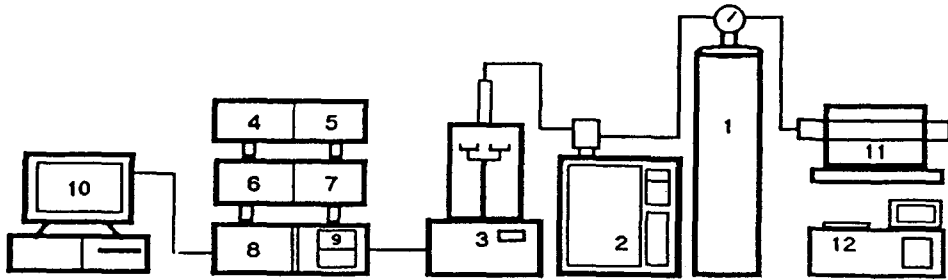
본 실험에 사용된 고분자분말의 시료는 일본 General Science Corporation에서 제조된(Research Polymers Cataloge 801)특급품 으로서 그종류는 다음과 같다.

- 1) Low density PE(LDPE)
- 2) Chlorinated PE(CPE) 25%, 36%, 42%, 48%

3.2 실험방법

1) 열분석법

본 실험에 사용된 고분자물질인 LDPE, CPE의 열분해 실험에 사용한 장치는 Fig.1과 같다. 장치는 Rigaku제 TG-DTA-DSC로서, 질소기류하에서 가열속도를 변화시키면서 열분해곡선을 얻고, 분석된 자료로부터 열분해 특성치를 구하였다.



- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1. Nitrogen cylinder | 2. Pyrolysis gas chromatography |
| 3. Sample holder | 4. DTG unit |
| 5. TG unit | 6. DSC unit |
| 7. DTA unit | 8. Temperature controller |
| 9. Recorder | 10. Computer |
| 11. Isothermal reactor | 12. FT-IR |

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for thermal analysis.

2) 퓨리어 적외선 분광분석(FT-IR)

적외선 분석은 등온실험장치를 이용하여 질소유량 30ml/min하에서 시료보트에 약 0.1g의 시료를 넣고 반응온도를 100~300°C로 변화시켜 열분해시켰다. 열분해시킨 각 시료를 KBr판에 도포시킨 0.5mm두께의 시료를 Shimadzu사제 FT-IR에 넣고 분해온도 및 분해시간 변화에 따른 분광곡선을 얻어 열분해 전후의 시료에 대한 구조변화를 측정하였다.

4. 결과 및 토론

4.1 열중량분석과 반응속도 해석

LDPE와 CPE 4종류에 대하여 질소유량 20 ml/min, 가열속도 4°C/min, 8°C/min, 12°C/min, 16°C/min, 및 20°C/min의 승온 열중량곡선을 나타내었으며, 이것으로부터 일정조건에서 가열속도가 증가할수록 분해율이 감소하는 것을 알 수 있다. 그 이유는 가열속도가 증가할수록 열을 받는 시간이 감소하기 때문이다. 가열속도가 4°C/min에서는 열분해의 소요시간이 약 2시간이 소요되지만, 가열속도가 20°C/min인 경우에는 30분 정도밖에 소요되지 않는다. 그러므로 열을 받는 시간이 약 1시간 반이라고 하는 차이가 발생된다.

LDPE의 중량감소는 약 450°C에서 거의 한꺼번에 전 감량경향을 나타내고 있으나, 난연 성분으로서 염소성분을 첨가한 CPE의 경우는 대체로 300°C부터 중량감소가 약간 시작되었으며, 최종분해온도는 매우 높아졌다.

4가지의 CPE에 대한 초기 및 최종분해온도를 보면, 4 8% CPE를 제외하고는

대체적으로 500℃까지는 완만하였고 600℃에서 급격하게 감소되었다. 그러나 48% CPE는 최초의 분해온도가 일정한 온도에서 일어났고, 최종적인 중량감소가 다른 시료에 비하여 낮은 편이었으며 역시 일정하게 약 500℃에서 일어났다.

이상의 내용으로 미루어 고분자물질의 화재발생과 확산방지 및 물성보호를 위하여는 절연제나 방화피복제 등에 의해서 열의 차단효과를 상승시켜야 할 것으로 사료된다.

가열시간의 변화에 따른 질량변화의 관계를 Friedman 법에 의해 도시하였으며, $\ln(-\frac{1}{w_0} \frac{dw}{dt})$ 와 $\frac{1}{T}$ 를 도시한 기울기에서 활성화에너지를 구하고, $\ln[Af(\frac{w}{w_0})]$ 과 $\ln[\frac{w-w_f}{w_0}]$ 의 관계로부터 기울기에서 반응차수를 구하여 나타내었다.

그리고 가열시간의 변화에 따른 질량변화의 관계를 Ozawa 법에 의해 도시하였으며, 가열율 β 와 $\frac{1}{T}$ 를 도시한 그림의 기울기에서 활성화에너지를 구하여 비교하였다.

LDPE의 염소화가 증가할수록 활성화에너지가 증가하는 경향을 보이다가 염소화가 42%를 넘으면 활성화에너지는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 함유량이 증가함에 따라 분자의 결합력이 강해져서 열저항성이 큰 고분자물질로 개선된다는 것을 알 수 있다.

열중량법에 의한 분해활성화에너지를 Friedman법에 의해 계산한 결과에 의하면 염소함량이 증가함에 따라 40~50Kcal/mol로 증가되었고, 시차주사열량법에 의한 분해열량은 대체로 10~30 Joule로 나타났다.

4.2 시차주사 열량법

시차주사 열량법(DSC)에 의해 LDPE 및 25, 36, 42, 48% CPE의 열분석한 결과를 합성하여 유리전이온도(glass transition temperature)를 비교하였다.

유리전이온도란 고분자물질에 있어서 고분자사슬의 유동이 가능해지는 온도이며, 이 온도를 기점으로 하여 고분자 물질의 제반 물리적 특성값이 급격하게 변하게 된다. 따라서 고분자 물질에서 유리전이온도를 측정하는 것은 열분해시에 초기분해온도이전의 온도구간에 대한 열안정성추정에 매우 중요하다.

LDPE 및 25, 36 %CPE의 유리전이온도가 108℃와 130℃ 정도로 나타났으나 42, 48% CPE의 유리전이온도가 감지되지 않고 바로 분해되는 것으로 나타났다. 이것은 염소화에 따른 고분자 물질의 열에 대한 내구성이 증가되고 있다는 것을 알 수 있다.

4.3 FT-IR 에 의한 열분해 거동

LDPE를 상온과 200℃에서 2분간 가열후의 변화에 대한 분광곡선에서 반응온도가 상승함에 따라 주쇄기(-CH-radical)의 분해전단율이 파장 3500 ~

3250 cm^{-1} 에서 급격히 증가하였다.

36% 및 48% CPE에 대해서 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 5분 및 10분간을 가열한 후의 변화에 대한 분광곡선에 의하면 가열시간과 염소함유율이 증가함에 따라 주쇄의 전단율이 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이상에서 보는 바와 같이 분해전단율은 polyethylene에 염소함유율이 높을수록 전단율이 증가되는 것도 알 수 있다.

5. 결론

LDPE 와 CPE 의 내열 및 난연성에 관한 비교 연구를 위하여 TGA, DSC 및 FT-IR 등을 이용하여 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LDPE 의 중량감소는 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 거의 한꺼번에 급격한 감량이 발생되었으나, CPE는 대체로 300 $^{\circ}\text{C}$ 부터 중량감소가 시작되어 48% CPE는 500 $^{\circ}\text{C}$, 다른 CPE는 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 대부분이 감량되었다.

2) 가열속도별로 최초 및 최종 분해온도를 비교하면 승온속도가 낮을수록 분해가 빨리 일어났으며, 이것은 시료내의 열의 체류시간이 길어지기 때문으로 사료된다.

3) 시차주사열량법에 의한 분해열량은 10-30 Joule로 나타났으며, FT-IR 에서의 분광분석에 의하면 분해전단율이 파장 3500 -3250 Cm^{-1} 에서 급격히 증가되었다.

참고문헌

1. R. L. Hassel, Evaluation of Polymer Flammability by Thermal Analysis, American Laboratory, 1997.
2. J. P. Redform, polymer studies by Simultaneous Thermal Analysis Techniques, Polymer International 26, pp. 51-58, 1991.
3. K. J. Saunder, Organic Polymer Chemistry, 2nd edition, Chapman and Hall, London, New york, 1988.
4. Jabrydson, Plastics, 5th edition, Butterword, London, 1989.
5. Takeshi Kotoyori, Energy of Activation for Oxidative Pyrolysis of Several Plastics, R I I S-RR-19-4, Japan,1972.
6. Fridman, H.L., Jr. Polymer Science, Pactc, 6, 183, 1963.
7. Ozawa, T., Bull. Chemical Society of Japan, 38. 1881, 1965.