

## 합염소 폴리에틸렌의 열안정성에 관한 연구

설수덕 · 이내우\*

동아대학교 화학공학과 · 부경대학교 안전공학과 \*  
(1997년 11월 10일 접수, 1997년 12월 19일 채택)

### A Study on Thermal Stability of Chlorinated Polyethylene

Seul, S. D and Lee, N. W.\*

*Dong-A University, Dep. of Chemical Engineering*

*\* Pukyong Nat. University, Dep. of Safety Engineering*

(Received 10 November 1997; accepted 19 December 1997)

#### 요 약

저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)과 25%~48%의 합염소 폴리에틸렌(CPE)에 대한 열분해상태를 20ml/min의 질소기류와 4°C~20°C/min의 여러 가지 가열율에서 열중량분석으로 검토하였다. 반응의 열분해 활성화에너지값을 얻기 위하여 수학적인 방법으로는 미분법(Friedman)과 적분법(Ozawa)법이 사용되었다. 위의 방법으로 평가된 활성화에너지는 각각이 잘 일치하였고, 최고평균 활성화에너지는 71.72kcal/mol로 계산되었다. LDPE와 CPE의 열분해는 주쇄분해반응이고 실제 열분해곡선은 이론식과 잘 일치하는 것으로 사료된다.

**Abstract** - The thermal decomposition of low density polyethylene(LDPE) and 25%~48% chlorinated polyethylene(CPE) were studied using a dynamic thermogravimetry in the stream of nitrogen gas with 20ml/min. The mathematic method, differential (Friedman) and Integral (Ozawa) method were used to obtain value of activation energy of decomposition energy on the reaction. The activation energies evaluated by the above methods agree with each other very well. The maximum average activation energy calculated was 71.71kcal/mol. The thermal decomposition of LDPE and CPE were considered to be carried out by main chain scission and the thermogravimetric trace curve agree with the theoretical equation.

**Key words** : Chlorinated polyethylene, Low density polyethylene, Friedman, Ozawa, Activation energy.

#### 1. 서 론

다양화된 합성 고분자물질이 가정이나 공업용재료로서 그 사용이 급증함에 따라 이러한 물질로 이루어진 공업제품 또는 건축물 등의 내장재에 화재가 발생하면 유독가스 등에 의한

인명 및 재산피해가 막대하게 된다. 이와 같이 고분자물질이 가온되었을 경우는 열화(degradation)되고 이것은 고분자 물질의 합성이나 가공과정에 의존된다. 따라서 열화는 예방되거나 지연시켜야 할 필요가 있다. 이러한 작업을 안정화(stabilization)라고 하며, 그 중에서 내열화와

난연화는 품질의 향상뿐만 아니라 화재, 폭발을 예방하는 안전공학적인 차원에서도 대단히 중요하다[1,2].

이런 관점에서 합성고분자 물질의 내열성 및 연소성에 대한 기본적인 자료가 더욱 필요하며, 따라서 재료의 열분해에 의한 분해반응 속도상수, 분해활성화 에너지와 같은 열분해반응의 속도론적인 연구가 필요하다. 그리고 초기 및 최대 분해온도, 분해열량에 의한 내열 및 난연성여부, 분해시의 생성기체분석 등으로부터 질식성이나 독성여부를 판정하고, 이들로 부터 유해물질의 발생을 억제하기 위한 최적 반응조건을 구하는 것이 시급하다.

고분자의 열안정성(thermal stability)에 관한 연구는 여러가지 방법이 알려져 있다. 대개 이러한 방법은 물리적인 물성이나 화학적인 변화를 추정하여 결정한다. 온도나 일정한 시간의 함수로서 열화속도를 측정하는 방법도 있고, 물리적인 방법으로는 형태학적 구조 변화에 기인되는 전이현상(결정전이, 용융전이, 유리전이)의 측정이 될 수도 있다. 최근의 열분석(thermal analysis)은 고분자의 열적 거동을 연구하는데 중요한 몫을 하고 있으며, 중요한 기법으로는 열중량분석법(thermogravimetry, TG), 시차열분석(differential thermal analysis, DTA), 시차주사열량법(differential scanning calorimetry, DSC), 열기계분석법(thermal mechanical analysis, TMA), 열휘발분석법(thermal volatilization analysis, TVA) 등이 있다. 이 중에서 고분자 물질의 속도론적 해석은 일반적으로 열중량법이 많이 사용되며, 이것은 가열속도변화(승온열 중량법: dynamic thermogravimetry)나 등온온도변화(등온열 중량법: isothermal thermogravimetry)로 증가 또는 감소되는 열중량곡선을 온도의 함수로 나타내는 것이다. 열중량 곡선의 속도론적 해석법에는 미분법과 적분법으로 대별되고, 미분법에서 Friedman법과 적분법에는 Ozawa법이 다른 방법에 비하여 가장 정확성이 있음이 보고되고 있다[3,4].

플라스틱제품중의 상용재료인 Low Density Polyethylene(LDPE)에 난연 성분인 염소를 결합시켜 Chlorinated Polyethylene(CPE)를 합성하였는데, 이것은 원자력 발전용 설비, 공업용 호스, 전선, 피복 및 밀봉용으로 내열이나 난연에 관련된 공업제품에 많이 이용되고 있다[5,6].

본 연구에서는 염소함유량 25, 36, 42, 48%의 4종류와 순수LDPE를 열중량분석법으로 분해반응매개변수인 활성화에너지를 구하고, DSC 분석법에 의해 가열 온도에 따른 열량값과 물성변화를 구하였다. 반응온도 변화에 따른 분해반응 기구는 열중량곡선의 변곡점 구간 또는

급격한 위치의 온도를 택하여 시료의 조성, 반응온도 및 반응 시간의 변화에 따라 잔존되는 고체물질의 상태는 FT-IR(fourier transform-infrared spectrophotometers)로 분석하여 측정된 열중량 곡선과 이론 열중량곡선과 비교하여 속도론적인 해석을 할 수 있다. 따라서 고분자 물질에 의한 화재발생가능성을 예측하며, 생성되는 유해물질의 종류와 그 최소화를 위한 대안을 제시함으로써 방화 및 방폭을 위한 대책을 수립하고자 한다.

## 2. 열중량법 이론

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

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

분해속도상수를 Arrhenius 식으로 표현하면 식 (2)와 같고,

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

식 (2)를 식 (1)에 대입하면 식 (3)이 된다.

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

### 2.1 Friedman 법

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

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

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

식 (4)의 양변에 대수를 취하고, 전환율을 무개의 항으로 고치면 식 (6)이 된다.

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

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

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

식 (7)에 A를 곱하고 대수를 취하면 식 (8)이 된다.

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

주어진 각각의 전환율에 대해서 식 (6)에서 가열속도를 매개변수로 하여  $\ln[-\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}]$ 와  $\frac{1}{T}$ 의 관계로부터 기울기에서 활성화에너지를 구하고, 식 (8)에서  $\ln[Af(\frac{W}{W_0})]$ 와  $\ln[\frac{W-W_i}{W_0}]$ 의 관계로부터 기울기에서 반응차수를, 절편에서 빈도계수를 구할 수 있다.

## 2.2 Ozawa 법

식 (3)에 가열속도를 도입하고 변수분리하면 식 (9)가 된다.

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

A, W, n 및 E가 T에 무관하고, E와 A는 W에 무관하다고 가정하면, 무계의 항으로 고친 후 우변을  $F(1-C=\frac{W}{W_0})$ 로 두고 적분한다.

$$F(\frac{W}{W_0}) = \frac{1}{W_0} \int_{W_0}^W \frac{dW}{f(W/W_0)} \quad (10)$$

$$= \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{RT})$$

식(10)의 우변에서  $X=\frac{E}{RT}$ 로 두고, 변수분리하여 적분하면,

$$\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-X} dT = -\frac{AE}{\beta R} \int_{X_0}^X \frac{e^{-X}}{X^2} dX \quad (11)$$

$$-\frac{AE}{\beta R} \int_{X_0}^X \frac{e^{-X}}{X^2} dX \quad (12)$$

$$= \frac{Ee^{-X}}{RX} \Big|_{X_0}^X + \frac{E}{R} \int_{X_0}^X \frac{e^{-X}}{X} dX$$

가 되므로

$$F(\frac{W}{W_0}) = \frac{AE}{\beta R} (\frac{e^{-X}}{X} - \int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX) \quad (13)$$

$$-\frac{AE}{\beta R} (\frac{e^{-X_0}}{X_0} - \int_{X_0}^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX)$$

$$= \frac{AE}{\beta R} (\frac{e^{-X}}{X} - \int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX) \quad (14)$$

$$= (\frac{AE}{\beta R}) [P(X) - P(X_0)], (X=\frac{E}{RT}) \quad (15)$$

여기서 P(X)는 식(16)와 같다.

$$P(X) = \frac{e^{-X}}{X} - \int_X^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX \quad (16)$$

(15)식에서 P(X<sub>0</sub>)는 문헌[7,8]에 의하면 매우 작은 값이므로 P(X) - P(X<sub>0</sub>) ≅ P(X)라 둘 수 있다. 따라서 식 (15)은 식 (17)이 된다.

$$F(\frac{W}{W_0}) \cong \frac{AE}{\beta R} P(X) \quad (17)$$

식 (17)의 양변에 대수를 취하면 식 (18)이 된다.

$$\log F(\frac{W}{W_0}) = \log(\frac{AE}{R}) - \log \beta + \log P(\frac{E}{RT}) \quad (18)$$

$10 \leq \frac{E}{RT} \leq 60$ 에서 Doyle 근사법[9]을 사용하여 적분하면 식 (19)가 된다.

$$\log P(\frac{E}{RT}) \cong -2.315 - 0.4567(\frac{E}{RT}) \quad (19)$$

식(19)을 식(18)에 대입하여 일정한 전환율에서 미분하면 식 (20)이 된다.

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

혹은

$$E = -4.35 \frac{d \log \beta}{d(\frac{1}{T})} \quad (20)$$

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

## 3. 실험

### 3.1 실험재료

본 실험에 사용된 고분자분말의 시료는 일본 General Science Corporation에서 제조된 (Research Polymers Catalogue 801) 특급품으로서 그 종류는 다음과 같다.

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

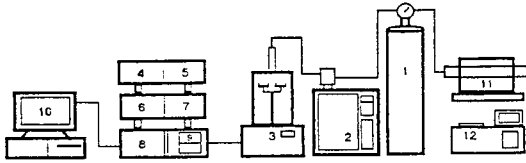
### 3.2 실험방법

#### 1) 열분석법

본 실험에 사용된 열분해 실험장치는 Fig.1과 같고 Rigaku제 TG-DTA-DSC로서, 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 고분자물질인 LDPE, CPE의 분해반응, 속도상수, 활성화에너지와 같은 속도론적인 연구, 최대분해온도, 분해열량과 같은 내열 및 난연성 등을 조사하기 위하여, 분석은 20ml/min의 질소기류하에서 가열속도를 4-20°C/min로 변화시키면서 열분해 곡선을 얻고, 분석된 자료로부터 열분해반응 특성치를 구하였다.

#### 2) 적외선 분광분석(FT-IR)

적외선 분석은 등온실험장치 (Fig.1의 우측)를 이용하여 질소유량 30ml/min 조건에서 시료 보트에 약 0.1g의 시료를 넣고 반응온도를 100~200°C로 변화시켜 열분해시켰다



- 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.

Table 1. Conditions of thermal analysis

Sample weight	7±0.1mg
Heating rate	4,8,12,16,20°C/min
Maximum temperature	600°C
Atmosphere	N <sub>2</sub> gas 20ml/min
TG range	10 mg
DSC range	± 16 m cal/sec
DTA range	± 25 μv

열분해시킨 각 시료를 KBr판에 도포시킨 0.5mm두께의 시료를 Shimadzu사제 FT-IR에 넣고 분해온도 및 분해시간 변화에 따른 분광곡선을 얻어 열분해 전후의 시료에 대한 구조 변화를 측정하였다.

## 4. 결과 및 토론

### 4.1 열중량분석

일정량의 CPE시료에 대하여 질소유량 20ml/min로 고정하고, 승온열분해과정에서 가열속도를 변화시키면서 (Table 1 참조) 반응시간과 반응온도변화에 따른 열중량곡선을 얻고, 이들 곡선을 시물레이션 시켜 분해반응특성치를 구한다. 가열속도를 4~20°C/min로 변화시켜 얻어진 염소함량36%CPE의 대표적인 열분해 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림은 가열속도가 증가함에 따라 일정한 분해온도에서 분해율이 감소됨을 알 수 있다. Fig.3은 가열속도 12°C/min에서 LDPE와 염소함유량을 25%,36%,42%,48%로 변화시킨 CPE시료에 대

한 열중량곡선이다.

전체적으로 반응온도 300°C미만에서는 염소함유량이 높을수록 분해율이 완만하나 그 이후의 반응온도 400°C이상에서는 급격한 분해율 [10]이 유지되고 있다. Table 2에서 보는바와 같이 초기분해온도(T<sub>i</sub>), 최대분해온도(T<sub>m</sub>) 및 최종분해온도(T<sub>f</sub>)가 현저한 차이가 있는데, T<sub>i</sub>는 LDPE가 205°C로 가장 낮고 염소함량 36%CPE가 310°C로 가장 높았으며, 그 외는 염소함량 증가에 따라 비례적으로 251~292°C까지 증가하였다.

T<sub>m</sub>는 염소함량 36%>48%>42%>25%>0% 순서이며, 또한 T<sub>f</sub>도 역시 같은 순서이다. 이러한 T<sub>i</sub>, T<sub>m</sub>, T<sub>f</sub>의 결과를 미루어 염소함량36% CPE가 이들 중에서 가장 내열성이 우수함을 알 수 있다.

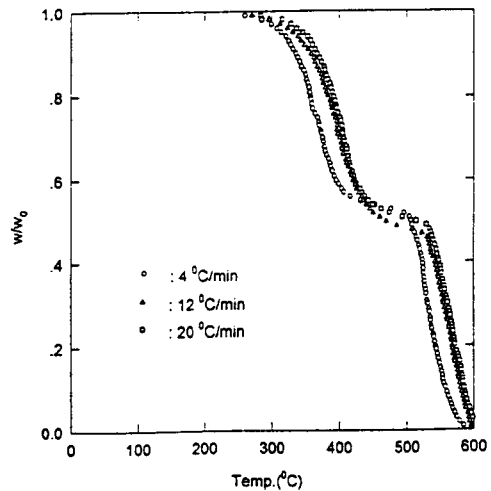


Fig. 2. TGA curves for 36% chlorinated polyethylene at various heating rate.

Table 2. Initial decomposition temperature on chlorinate polyethylene (β=12°C/min)

	Initial decomposition temperature (°C)
LDPE	205
25% CPE	251
36% CPE	310
42% CPE	275
48% CPE	292

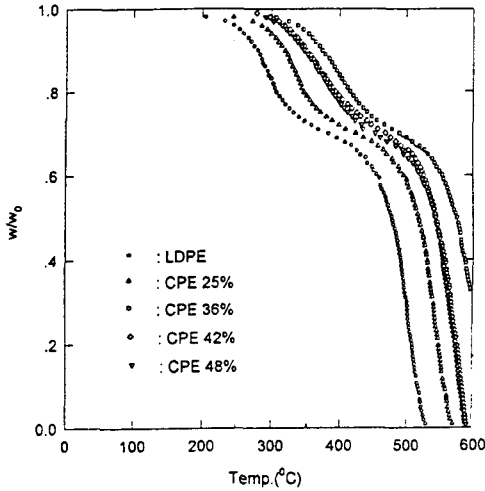


Fig. 3. Variation of TG curves of LDPE with various CPE degraded in the stream of nitrogen gas at the heating rate of 12 °C/min.

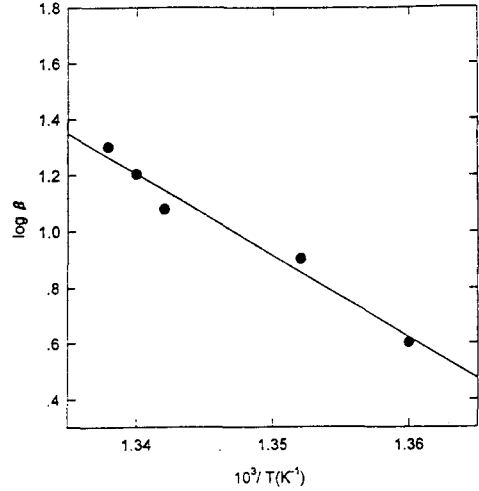


Fig. 5. Ozawa plots for the weight loss in the thermal decomposition of LDPE (fractional weight loss : 0.7).

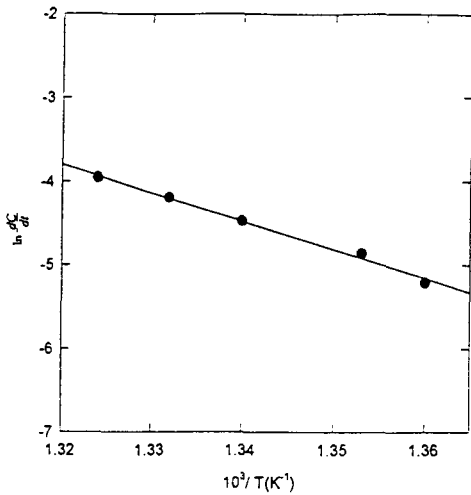


Fig. 4. Friedman plots for the weight loss in the thermal decomposition of LDPE (fractional weight loss : 0.7).

Table 3. The activation energy for LDPE and CPE

Sample	Activation energy (kcal/mol)	
	Friedman	Ozawa
LDPE	38.53	40.11
25% CPE	40.79	44.65
36% CPE	78.16	65.27
42% CPE	41.78	49.84
48% CPE	35.66	56.69

활성화 에너지는 Table 3에 나타내었으며, 적분법중의 Ozawa법[4]은 식(16)의  $\log \beta$ 와  $1/T$ 의 관계로서 Fig. 5와 같고 기울기로부터 구한 활성화 에너지는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 4와 5를 비교하면 Ozawa법은 반응온도 증가에 따라 직선의 기울기에서 조금씩 벗어남을 알 수 있다. 이것은 반응차수를 1차로 가정하는 속도모델식의 차이인 것으로 사료되며, 이에 반하여 Friedman법은 실제 반응차수는  $\ln[Af(\frac{W}{W_0})]$ 와  $\ln[\frac{(W-W_0)}{W_0}]$ 와의 관계식에서 기울기로부터 구할 수 있고, 동시에 절편으로부터 빈도계수의 값도 구할 수 있는 잇점이 있다. Table 3에서 보는 바와 같이 미분 또는 적분법에서 구한 분해 활성화 에너지는 모두 염소함량 36%CPE가 가장 높아서 Fig. 3과 동일한 결과로 예측되며 내열성이 가장 우수함을

4.2 활성화 에너지

열중량곡선으로부터 전술한 여러 가지 수학적 처리방법[11]인 미분법과 적분법을 사용하여 분해반응의 특성치를 구하였다. 미분법중의 Friedman법[3]인 식(6)의  $\ln(dC/dt)$ 와  $1/T$ 의 관계는 Fig. 4와 같고, 직선의 기울기로부터 구한

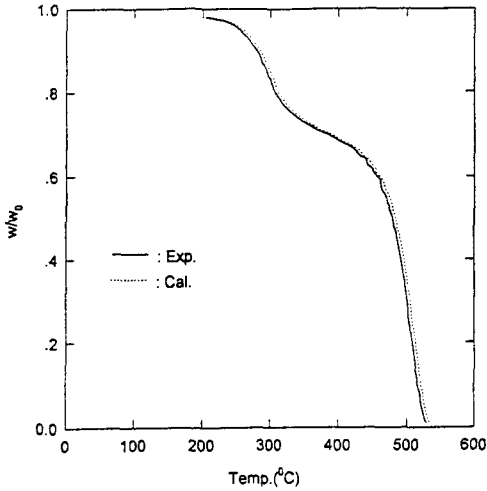


Fig. 6. Experimental and calculated TG curves for the 20°C/min heating rate of 36% (C.R. = 0.97)

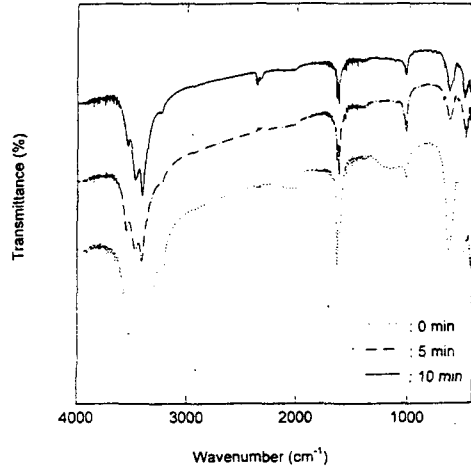


Fig. 7. Comparison of infrared spectra for thermally decomposed 36% CPE at 200 °C .

알 수 있다.

**4.3 이론적 열중량곡선의 비교**

Fig. 6는 식(21)의 열감량곡선식[12]에 Friedman 법으로 구한 분해반응특성치인 활성화에너지, 반응차수(n=1.07), 빈도계수, 가열속도(β=20°C/min), 초기 및 최종분해중량을 각각 대입하여 구한 계산된 열감량과 이론 열감량곡선을 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 상관관계 0.97로 거의 실제 열감량곡선식에 접근되므로 Friedman법으로 구한 각종 분해반응특성치가 신빙성이 있음을 알 수 있다.

$$W = W_i + \frac{\beta^{1/n-1} W_0 (W_0 - W)}{[\beta W_0^{n-1} + (n-1)A(W_0 - W)^{n-1} \frac{E}{R} p(x)]^{1/n-1}} \quad (21)$$

여기서

$$P(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx \text{ 이다.}$$

**4.4 적외선 분광분석**

Fig. 7은 염소함량36%CPE에 대하여 반응 온도 200°C의 등온하에서 반응시간을 변화시켜 구한 적외선 분광곡선이다. 주쇄인 methyl기의 CH신축진동에 의한 흡수대 (3100cm<sup>-1</sup>)와 methylene의 좌우흔들(rocking)에 의한 흡수대 (720cm<sup>-1</sup>)와 C-Cl의 흡수 (620cm<sup>-1</sup>)가 변하지 않는 점으로 보아 반응시간 변화에도 주로 무질서하게 주쇄의 절단이 이루어지고 있을 뿐 측쇄의 절단은 없는 것으로 추정된다. 이러한 현상은 300°C 이상의 고온이 아니고, 난연 효과

를 가지는 염소가 함유되어 있으며 매우 짧은 반응시간에 일어나는 것에 기인된다.

만약, 고온도에서 장시간 연소가 된다면 대략 1% 정도의 단량체만 남기고 거의 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 등의 가벼운 기체로 분해될 것으로 사료 된다.

**5 결론**

LDPE와 염소함량을 25%~48%로 변화시킨 CPE를 질소기류 중에서 가열속도 4~20°C/min 로 승온열중량법으로 열분해를 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초기, 최대 및 최종 분해온도의 측정결과에서 36% CPE가 가장 내열성이 우수한 것으로 판단된다.
2. 미분법과 적분법에 의한 자료해석결과는 유사한 경향을 나타내었으며, 36% CPE에 대한 분해활성화에너지는 미분법인 Friedman법에서는 78.16kcal/mol, 적분법인 Ozawa법에서는 65.27 kcal/mol로 나타났다.
3. CPE의 열분해반응은 주쇄 분해반응으로 이루어지며, 열중량곡선은 이론적 감량곡선과 잘 일치하였다.

**Nomenclature**

- A : Preexponential factor [min<sup>-1</sup>]
- C : degree of conversion [ - ]

$E$  : apparent activation energy [kcal/mol]  
 $k$  : rate constant [ $\text{min}^{-1}$ ]  
 $n$  : apparent order of reaction [ - ]  
 $R$  : gas constant [1.987 cal/mol  $^{\circ}\text{K}$ ]  
 $T$  : absolute temperature at time  $t$  [ $^{\circ}\text{K}$ ]  
 $t$  : time [min]  
 $w$  : weight of sample at time  $t$  [mg]  
 $w_f$  : final weight of sample [mg]  
 $w_0$  : initial weight of sample [mg]  
 $\beta$  : heating rate [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]

### 참고문헌

1. Hassel, R. L. : Evaluation of Polymer Flammability by Thermal Analysis, American Laboratory, (1997).
2. Redform, J. P. : Polymer studies by Simultaneous Thermal Analysis Techniques, Polymer International 26, (1991).
3. Friedman, H.L., : J. Polymer Science, Pactc, 6, 183, (1963).
4. Ozawa, T., : Bull. Chemical Society of Japan, 38. 1881, (1965).
5. Saunder, K. J. : Organic Polymer Chemistry, 2nd edition, Chapman and Hall, London, New york, (1988).
6. Jabrydson, : Plastics, 5th edition, Butterword, London, (1989).
7. Cameron, G. C. and Grassie, N., Mackromol. : Chem., 53, 72 (1962)
8. Cameron, G. C., Mackromol. : Chem., 100, 255 (1967)
9. Doyle, C. D. : J. Applied Polymer science, 5, 285 (1961)
10. Duval, C., : Inorganic thermogravimetric analysis, 3rd ed Elsevier (1995)
11. Seul, S.D. et al. : Korea Inst. Chem. Eng., Vol .29, No. 6. 693 (1991)
12. Seul, S.D. : Ph. D. dissertation. 22 (1986)
- 13 Takeshi Kotoyori, : Energy of Activation for Oxidative Pyrolysis of Sevreral Plastics, R IIS-RR-19-4, Japan, (1972).