

7-11
E2-1-1
25

工 學 碩 士 學 位 論 文

염소화 폴리에틸렌의 내열성에
관한 연구

指導教授 李 來 雨

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

1999年 8月

釜慶大學校 産業大學院

安全工學科

李 韓 別

1999. 9. 30

李한별의 工學碩士 學位論文을 認准함

1999年 8月

主 審 工學博士 睦 演 洙

委 員 工學博士 高 聖 錫

委 員 工學博士 李 來 雨

産業大學院長 工學博士 文 德 洪



목 차

LIST OF TABLES	ii
LIST OF FIGURES	iii
1. 서 론	1
2. 열분석법의 이론	4
2.1 Friedman 법	5
2.2 Ozawa 법	7
3. 실험	9
3.1. 실험재료	9
3.2. 실험방법	10
3.2.1. 실험조건	10
3.2.2. FT-IR 의 열분석법	13
4. 결과 및 토론	14
4.1. 열중량 분석법 과 반응속도 해석	14
4.1.1. 분해온도	14
4.1.2. 반응속도	24
4.2. 시차주사 열량법	37
4.3. FT-IR 에 의한 열분해 거동	39
5. 결 론	44
참고문헌	47
Abstract	48

LIST OF TABLES

Table 1.	Characteristics of used samples	9
Table 2.	Conditions of thermal analysis	12
Table 3.	Comparision between initial and final decomposition temperature on chlorinated polyethylene ($\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	23
Table 4.	The activation energy for LDPE and chlorinated LDPE	36

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for thermal analysis	11
Fig. 2. TGA curves for LDPE in the stream of N ₂ at various heating rate	17
Fig. 3. TGA curves for 25% chlorinated polyethylene in the stream of N ₂ at various heating rate	18
Fig. 4. TGA curves for 36% chlorinated polyethylene in the stream of N ₂ at various heating rate	19
Fig. 5. TGA curves for 42% chlorinated polyethylene in the stream of N ₂ at various heating rate	20
Fig. 6. TGA curves for 48% chlorinated polyethylene in the stream of N ₂ at various heating rate	21
Fig. 7. Enalrged TGA curves for 25% chlorinated polyethylene in the stream of N ₂ at various heating rate	22
Fig. 8. Friedmann plots for the weight loss in the thermal decompositionof LDPE (fractional weight loss : 0.7)	26
Fig. 9. Ozawa plots for the weight loss in the	

thermal decomposition of LDPE	
(fractional weight loss : 0.7)	27
Fig. 10. Friedmann plots at the following fractional weight	
losses for the thermal decomposition of 25% CPE	28
Fig. 11. Ozawa plots at the following fractional weight	
losses for the thermal decomposition of 25% CPE	29
Fig. 12. Friedman plot for the weight loss in the thermal	
decomposition of 36% chlorinated polyethylene	
(fractional weight loss : 0.3)	30
Fig. 13. Ozawa Plot for the weight loss in the thermal	
decomposition of 36% chlorinated polyethylene	
(fractional weight loss : 0.3)	31
Fig. 14. Friedman plot for the weight loss in the thermal	
decomposition of 42% chlorinated polyethylene	
(fractional weight loss : 0.5)	32
Fig. 15. Ozawa plot for the weight loss in the thermal	
decomposition of 42% chlorinated polyethylene	
(fractional weight loss : 0.5)	33
Fig. 16. Friedman plot for the weight loss in the thermal	
decomposition of 48% chlorinated polyethylene	
(fractional weight loss : 0.7)	34
Fig. 17. Ozawa plot for the weight loss in the thermal	
decomposition of 48% chlorinated polyethylene	

	(fractional weight loss : 0.7)	35
Fig. 18.	DSC traces for LDPE, 25, 36, 42, 48% CPE at 20°C/min heating rate	38
Fig. 19.	Comparison of infrared spectra for thermally decomposed LDPE at 200°C	41
Fig. 20.	Comparison of infrared spectra for thermally decomposed CPE 36% at 200°C	42
Fig. 21.	Comparison of infrared spectra for thermally decomposed CPE 48% at 200°C	43

1. 서론

다양화된 합성 고분자물질이 가정이나 공업용 재료로서 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)되며 이러한 성질은 고분자물질의 합성이나 가공과정에 의존되기 때문에 합성이나 가공과정시에 발생하는 열화에 견디기 위한 합성고분자물질의 내열화는 반드시 필요하므로 고분자물질의 내열화를 위한 염소화를 시킴에 있어서 그 물질이 얼마만큼의 농도에서 가장최적의 내열화를 보이는지를 찾아서 그 농도만큼 첨가를 시키는 것이 내열화를 위해 필요하다. 이러한 작업을 안정화(stabilization)라고 하며, 품질의 향상뿐만 아니라 화재, 폭발의 방지라고 하는 안전공학적인 차원에서도 대단히 중요하다¹⁾.

이런 고분자물질의 안정화와 품질의 향상 그리고 화재의 방지라는 관점에서 볼 때 합성고분자 물질의 내열성 및 연소성에 대한 기본적이고 안전공학적인 자료가 요구되어짐으로 인해 재료의 열분해에 의한 분해반응 속도상수, 분해활성화에너지와 같은 열분해반응의 속도론적인 연구^{2)~5)}, 초기 및 최대분해온도, 분해열량에 의한 내열성에 관한 연구가 필요하다.

고분자물질의 열안정성(thermal stability)에 관한 연구^{6),7)}는 여러가지 방법이 알려져 있다. 대개 이러한 방법은 화학적인 변화를 추정하여 결정하며 온도나 시간의 함수로 열화속도를 측정하는 방법도 있고, 물리적인 방

법으로 형태학적 구조변화에 기인되는 전이현상(결정전이, 용융전이, 유리 전이)의 측정이 될 수도 있다. 이러한 전이현상은 굴절률, 비열, 열 전도도, 유전상수 등과 같이 물리적인 특성치변화가 나타나는 온도를 측정 하여 특성치와 온도사이를 도시하면 쉽게 찾아낼 수 있다.

최근의 열분석(Thermal analysis)법은 고분자의 열적거동을 연구하는데 중요한 몫을 하고 있으며, 중요한 분석기법으로는 열중량 분석 (Thermogravimetry analysis : TGA), 시차열분석 (Differential thermal analysis : DTA), 시차주사열량계 (Differential scanning calorimetry : DSC), 열기계 분석 (Thermal mechanical analysis : TMA), 열휘발분석 (Thermal volatilization analysis : TVA) 등이 있다. 이 중에서 고분자물질의 속도론적 해석은 일반적으로 온도에 민감한 열중량법이 많이 사용되며, 이것은 가열속도변화(승온열중량법 : dynamic thermogravimetry)나 등온변화 (등온열중량법 : isothermal thermogravimetry)로서 변화되는 열중량곡선을 온도의 함수로 나타내는 것이다. 특히 열중량곡선의 속도론적 해석법에는 미분법과 적분법으로 대별되고, 이 중 미분법에서 Friedman법과 적분법에는 Ozawa법이 다른 방법에 비해 가장 정확성이 있음이 보고되고^{8),9)} 있다.

폴리에틸렌은 전력용케이블, 수가교 폴리에틸렌, 파상형 경질 폴리에틸렌 지중전선관으로 사용되어지고 있으며 특히 토목자재, 건축자재, 기계설비, 전기통신, 기계공구, 공해방지배관제, 배관용탄소강관 등으로 다양하게 사용되어지고 있으며, 플라스틱제품중의 상용재료인 Low density Polyethylene(LDPE)에 난연성분인 염소를 결합시킨 Chlorinated Polyethylene(CPE

)은 원자력발전용 설비, 공업용 호스, 전선, 피복 및 밀봉용 등으로 내열에 관련된 공업제품에 많이 이용되고 있다.

본 연구는 공업적으로 가장 많이 이용되는 고분자물질인 폴리에틸렌(LDPE)과 그 내열성을 보강하기 위하여 염소화시킨 CPE(Chlorinated Polyethylene)에 대하여 검토하였다. 염소화에 따른 활성화에너지의 변화와 초기분해온도를 비교하고 염소성분의 첨가에 따르는 내열성의 경향을 검토함으로써 내열화를 위한 대책을 수립하는데 사용할 뿐만 아니라 방화방폭을 위한 안전공학적인 자료로서도 활용하고자 한다.

따라서 본 연구에서는 염소함유량 25, 36, 42, 48%의 4종류와 순수LDPE를 온도변화에 대한 열적거동을 정확하게 해석할 수 있는 열중량 분석법으로 분석한다. 분해반응의 매개변수인 반응차수, 빈도계수 및 활성화에너지를 구하고, DSC 분석법에 의해 유리전이온도(glass transition temperature)를 구하고자 한다. 반응온도변화에 따른 분해반응기구는 열중량곡선의 변곡점 또는 급격한 변화를 나타내는 온도를 택하여 시료의 조성, 반응 온도 및 반응시간의 변화에 따라 분석하고, 잔존되는 고체물질의 조성은 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectrophotometers)로 분석(하여 열중량곡선에 의한 결과와 비교함으로서 열분해기구 및 속도론적인 해석^{10),11)}을 함에 본 연구의 목적을 두었다.

2. 열분석법의 이론

열분석의 중요한 기법으로서는 열중량분석법과 시차주사열량계법이 가장 많이 활용되고 있다. 이러한 분석법은 온도에 대하여 대단히 민감하고 정확성이 있다. 고분자물질의 열분해반응이 n차 반응이라면 분해반응 속도식은 식(1)과 같다.

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

반응속도상수 (k)를 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.

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

여기서 전환율(C) 과 식 (3)으로부터 분해반응 특성치를 구한다.

2.1 Friedman 법

식 (3)에서 가열속도(heating rate) $\beta = \frac{dT}{dt}$ 를 도입하면 식 (4) 가 된다.

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

(4)식의 양변에 대수를 취하고, 전환율을 무계의 항으로 고치면 다음과 같이 된다.

$$\ln \left(\frac{dc}{dt} \right) = \ln \left[\beta \left(\frac{dC}{dT} \right) \right] = \ln A + n \ln(1-C) - \frac{E}{RT} \quad \dots\dots\dots(5)$$

식(5)에서 전환율(C)에 대해서 가열속도를 매개변수로 한 $\ln \left(\frac{dC}{dT} \right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계로 부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 식(5)에서 전환율을 미 전환율의 항으로 고치면 식(6)으로 된다.

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

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

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

식 (7)에 A를 곱하고 대수를 취하면 식(8)이 된다.

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

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 $\ln[\frac{W - W_f}{W_0}]$ 의 관계로부터 기울기에서 반응차

수를, 절편에서 빈도계수를 구한다.

2.2 Ozawa 법

식 (3)에 가열속도를 도입하고 변수 분리하면 식(9)가 된다.

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

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

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

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

여기서 P(X)는 식(12)와 같다.

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

(11)식에서 P(X₀)는 문헌^{2),3)}에 의하면 매우 작은 값이므로 P(X) - P(X₀)
≅P(X)라 둘 수 있다. 따라서 식 (11)은 식 (13)이 된다.

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

식 (13) 의 양변에 대수를 취하면 식 (14)가 된다.

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

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

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

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

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

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

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

3. 실험

3.1 실험재료

본 실험에 사용된 고분자물질의 분말시료는 일본 General Science Corporation에서 제조된(Research Polymers Cataloge 801)특급품으로서 그 종류와 성상은 다음과 같다.

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

Table 1. Characteristics of used Samples

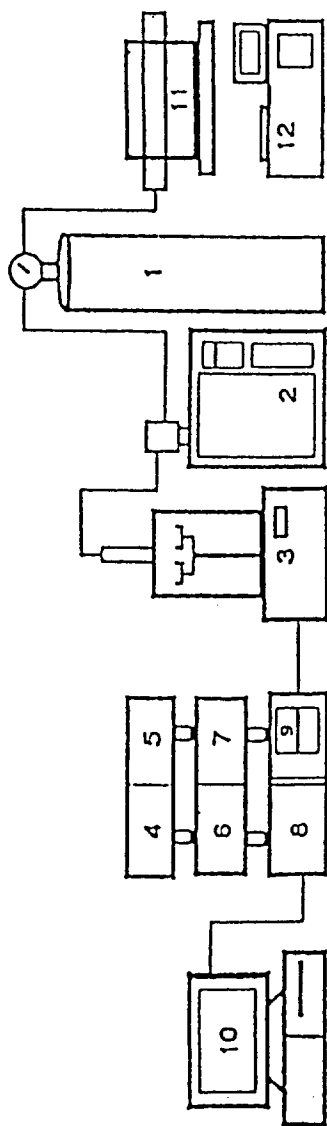
Name	Specific gravity	Water soluble
LDPE	0.92	Slight
25% CPE	1.10	NO
36% CPE	1.16	NO
42% CPE	1.22	NO
48% CPE	1.27	NO

3.2 실험방법

3.2.1 실험조건

본 실험에 사용된 고분자물질인 LDPE, CPE의 열분해실험에 사용한 장치의 개요도는 Fig.1 과 같고, TG-DSC(Rigaku PTC10A)의 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

실험방법은 직경 0.5cm의 시료접시에 시료를 얹고 유량 20ml/min의 질소 기류하에서 가열속도를 4~20℃/min 로 변화시키면서 열분해곡선을 구하고, 분석된 자료로부터 열분해반응 특성치를 구하였다. 여기서 N₂ gas를 흡입시켜주는 이유로는 부반응을 방지하고 미반응기체를 배출시키기 위함이다. 또한 기기금속의 부식방지효과도 아울러 가져다준다. 최고온도를 600℃로 한 이유는 대부분의 고분자 물질들이 500℃미만에서 반응이 완료되기 때문이다.



- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 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 2. Conditions of thermal analysis

Sample weight	$7 \pm 0.1 \text{ mg}$
Heating rate	$4 \sim 20^\circ \text{C}/\text{min}$
Maximum temperature	600°C
Atmosphere	N_2 gas 20ml/min
TG range	10 mg
DSC range	16 m cal/sec
DTA range	25 μV

3.2.2 FT-IR 의 열분석법

적외선분석은 등온실험장치 (Fig.1의 우측)를 이용하여 질소유량 30ml/min하에서 시료보트에 약 0.1g 의 시료를 넣고 반응온도를 100~300℃로 변화시켜 열분해 시켰다

열분해시켜 조제한 각 시료를 KBr판에 도포하여 0.5mm두께로 한 시료를 Shimadzu사제 FT-IR [Wavenumber : 0~5000(cm^{-1}), transmittance : 10~90(%)]에 넣고 분해온도 및 분해시간 변화에 따른 분광곡선을 구한 후 열분해 전후의 시료에 대한 구조변화를 확인하였다.

4. 결과 및 토론

4.1 열중량분석과 반응속도 해석

4.1.1 분해온도

Fig. 2, 3, 4, 5, 6에는 LDPE 와 CPE 25%, 36%, 42%, 48%에 대하여 질소유량 20ml/min, 가열속도 4°C/min, 8°C/min, 12°C/min, 16°C/min, 및 20°C/min의 승온 열중량곡선을 나타내었다, 이 5가지 그림의 열중량 곡선으로부터 나타난 결과를 보면, Fig.2.의 LDPE는 무게감소가 0°C ~ 400°C까지는 아주 미소한 감소현상을 보이다가 400°C ~ 500°C에서는 급격하게 감소함을 보이고, 다시 500°C ~ 600°C사이에는 초기현상과 같이 아주 미소한 변화를 나타내었다. Fig.3.의 25% CPE는 250°C ~ 500°C사이와, 500°C ~ 600°C에서 급격한 감소현상을 보이고 있다. Fig.4.의 36% CPE에서는 0°C ~ 260°C까지는 거의 변화 없이 진행되어짐을 보이고 있다. 260°C ~ 450°C까지는 급격한 감소현상을, 450°C ~ 500°C에서 다시 완만해지다가 500°C ~ 600°C에서 급격한 중량감소를 보여주고 있다. Fig.5.의 42% CPE는 5가지의 가열속도에 대하여 Fig.2.~Fig.4.에서 얻어진 결과와는 전혀 다르게 일정한 경향이 형성되지 아니하고 100°C ~ 350°C부근과 450°C ~ 600°C부근에서의 곡선들이 전혀 다른 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히 450°C ~ 550°C

0℃를 보면 같은 온도에서도 가열속도 4℃/min는 20℃/min보다 온도를 상승시키는 속도가 느림으로 인하여 동일온도까지 상승시키는데 많은 시간이 소요될 것이고, 여기에서 오는 시간차이로 인해 4℃/min가 20℃/min보다 무게감소가 커짐을 알 수 있다. 또한 42%까지 염소화되었을 경우는 그 이하의 농도로 염소화시킨 경우보다 결합력이 약하게 되었을 가능성도 있다. Fig.6.의 48% CPE도 특이한 분해거동을 나타내고 있으며 이것은 260℃~530℃에 이르는 짧은 구간에서 분해지속시간이 대단히 짧은 결과를 보여주고 있다. LDPE 및 25~36% CPE의 열분해경향을 42~48% CPE와 비교해 볼 때 그 차이가 상당히 큰 것으로 나타났다. 이것은 42%~48% CPE가 다른 농도의 CPE보다 결합력이 약하여 분해가능성이 높다는 것을 의미한다. Fig.7.은 앞에서 설명한 열중량 분석곡선들을 명확하게 나타내기 위하여 대표적으로 25% CPE를 온도 500℃~600℃까지의 구간만을 확대시킨 것이다. 가열속도 20℃/min보다는 12℃/min가, 12℃/min보다는 4℃/min의 가열속도가 중량감소가 커지고 있음을 보여준다. 이것은 낮은 가열속도는 열보존시간이 길어졌기 때문인 것으로 사료된다.

Table 3에는 LDPE 와 4가지의 CPE에 대한 초기분해온도(T_i) 및 최종분해온도(T_f)를 나타내었다. 염소함유량별로 초기 및 최종분해온도를 비교하면 초기분해온도는 염소의 함유량이 증가할수록 차차 증가됨을 보이다가 36% CPE를 지나서는 완만하게 증가되었고 최종분해온도(T_f)는 36% CPE에서 최고치를 보이다가 42% CPE에서 다시 감소하였으나, 48% CPE부터는 오히려 증가하였다.

이 결과로부터 초기분해온도(T_i)는 42~48% CPE에서, 최종분해온도(T_f)는 36% CPE가 제일 높은 온도를 나타냈으며 따라서 두 가지를 동시에 비교해 볼 때 36% CPE가 알맞은 염소 함유량인 것으로 사료된다. 이 결과는 무조건 염소함유량을 증가시킬 것이 아니라 그 물질의 특성에 알맞은 염소함유량을 유지하도록 하는 것이 합성 고분자 물질들의 내열성을 증가시키는데 필요한 것으로 사료되어진다.

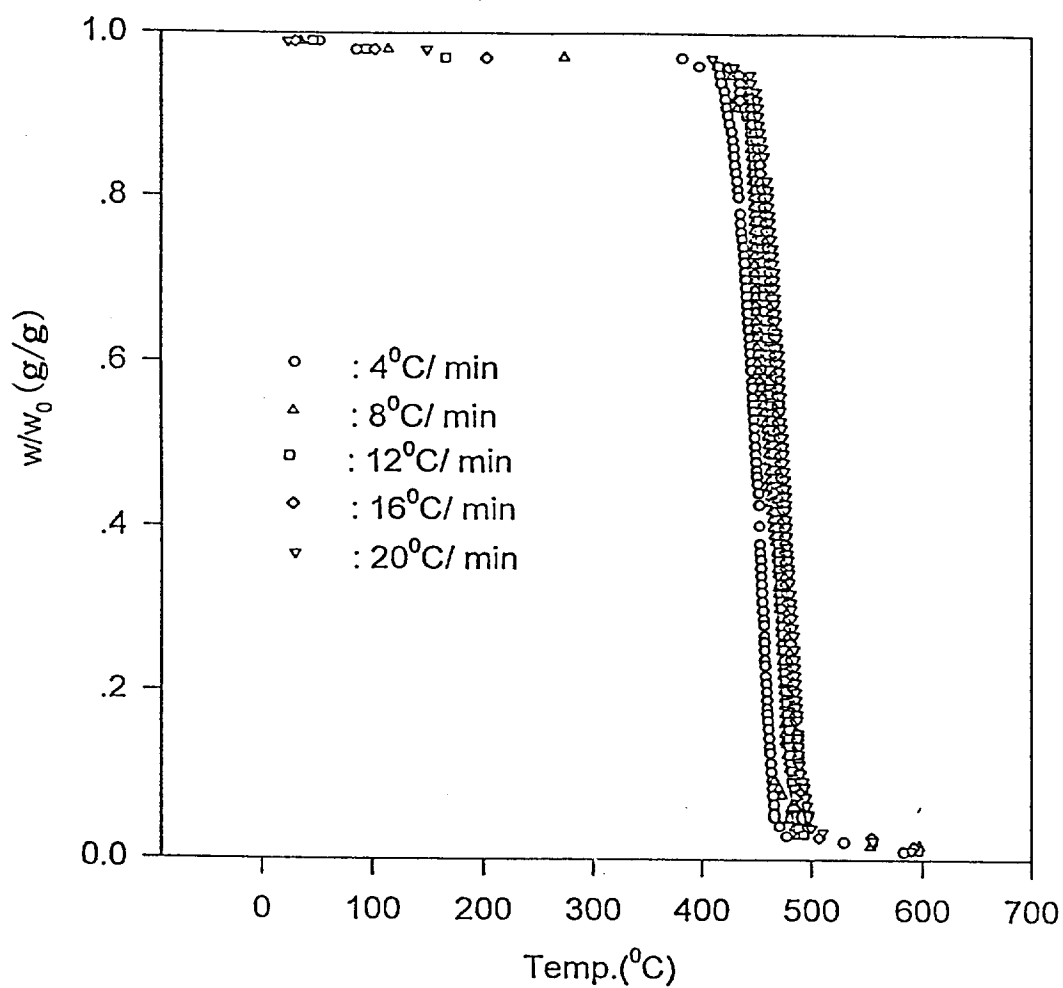


Fig.2. TGA curves for LDPE in the stream of N_2 at various heating rate

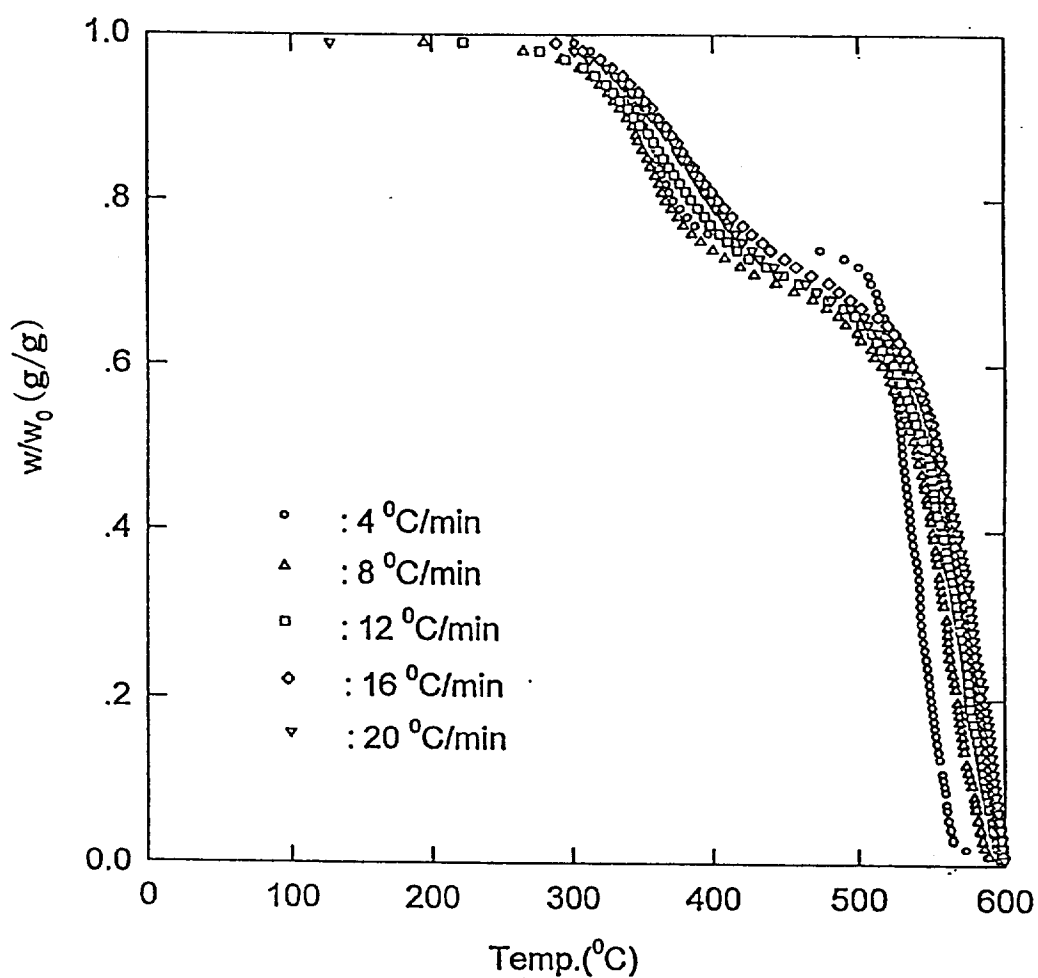


Fig.3. TGA curves for 25% chlorinated polyethylene in the stream of N_2 at various heating rate

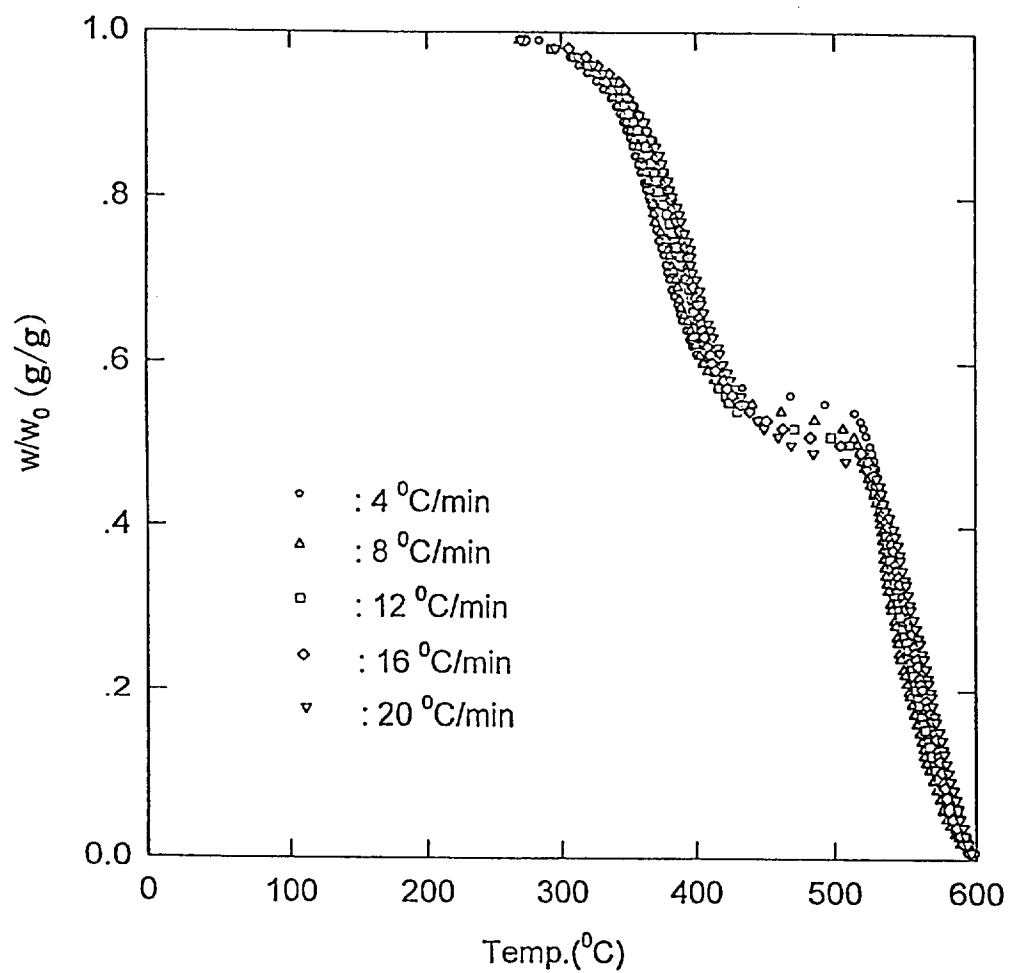


Fig.4. TGA curves for 36% chlorinated
polyethylene in the stream of
 N_2 at various heating rate

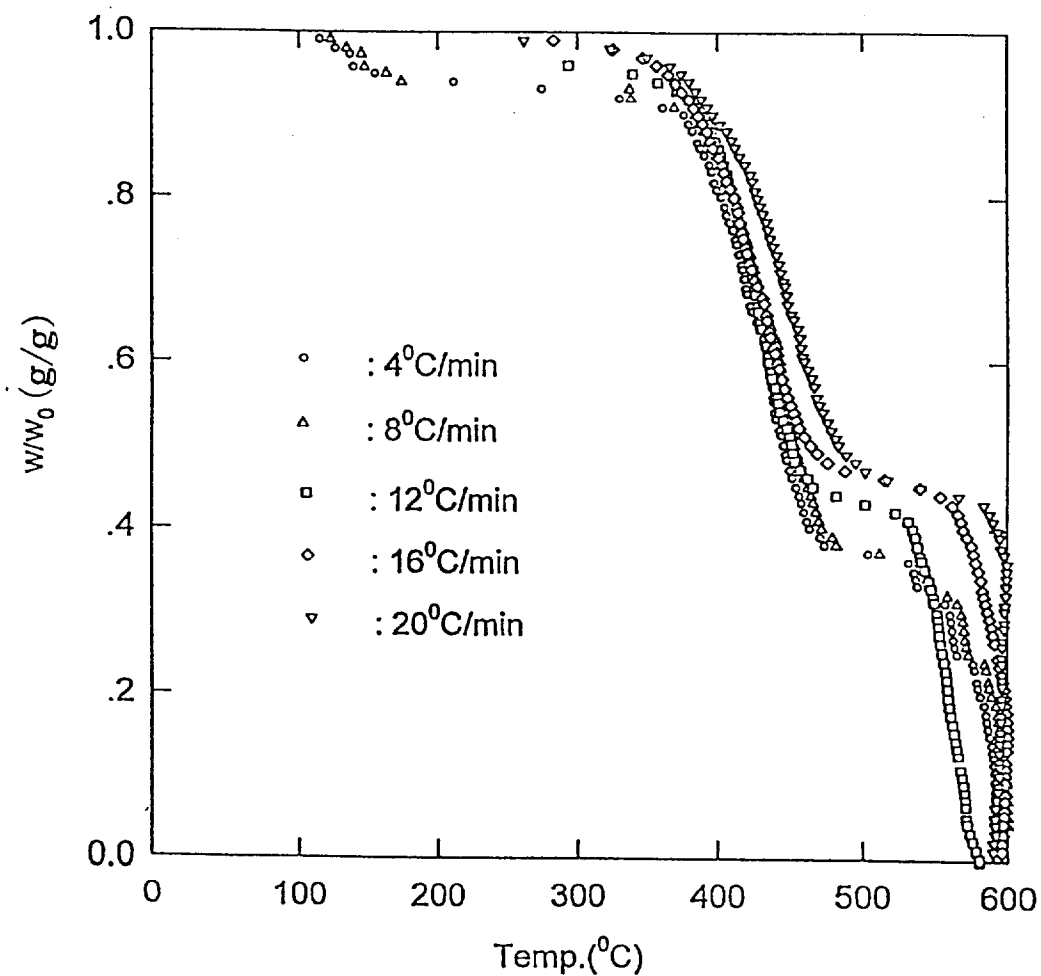


Fig.5. TGA curves for 42% chlorinated
polyethylene in the stream of
N₂ at various heating rate

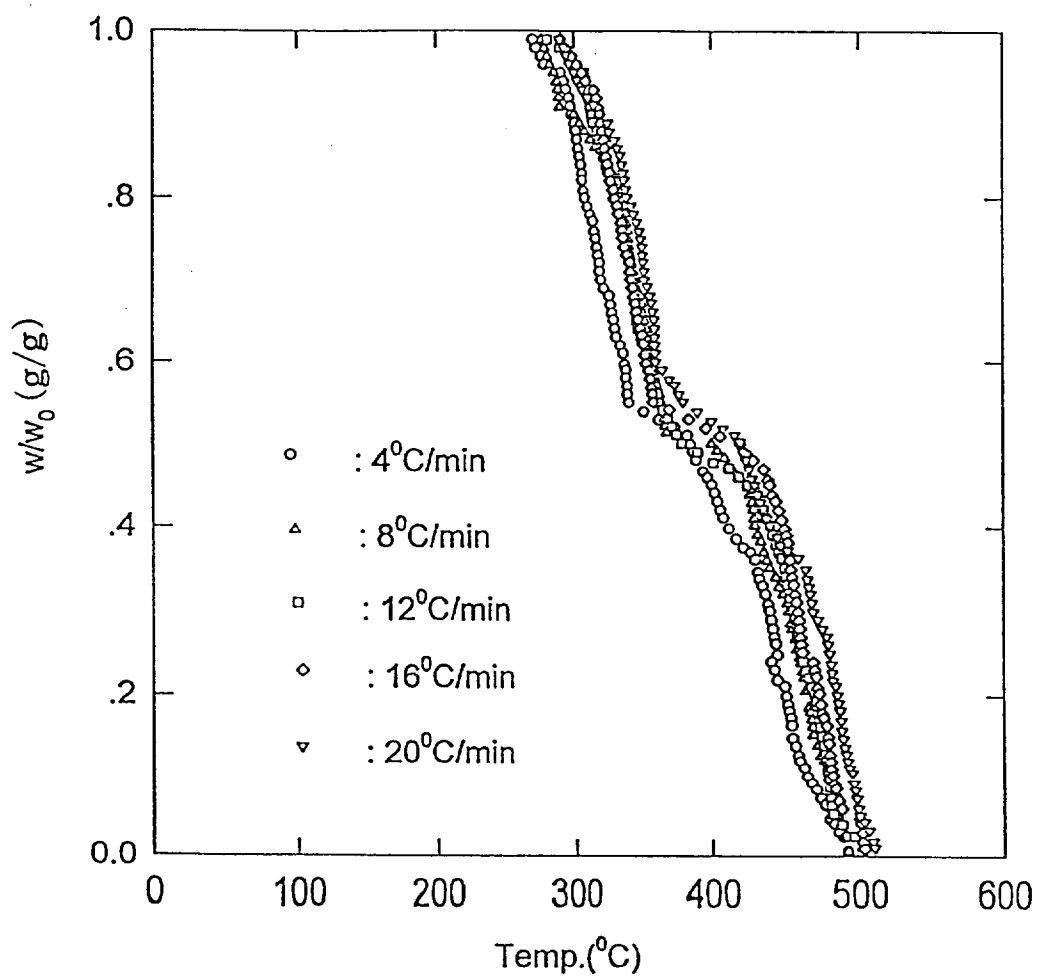


Fig.6. TGA curves for 48% chlorinated polyethylene in the stream of N_2 at various heating rate

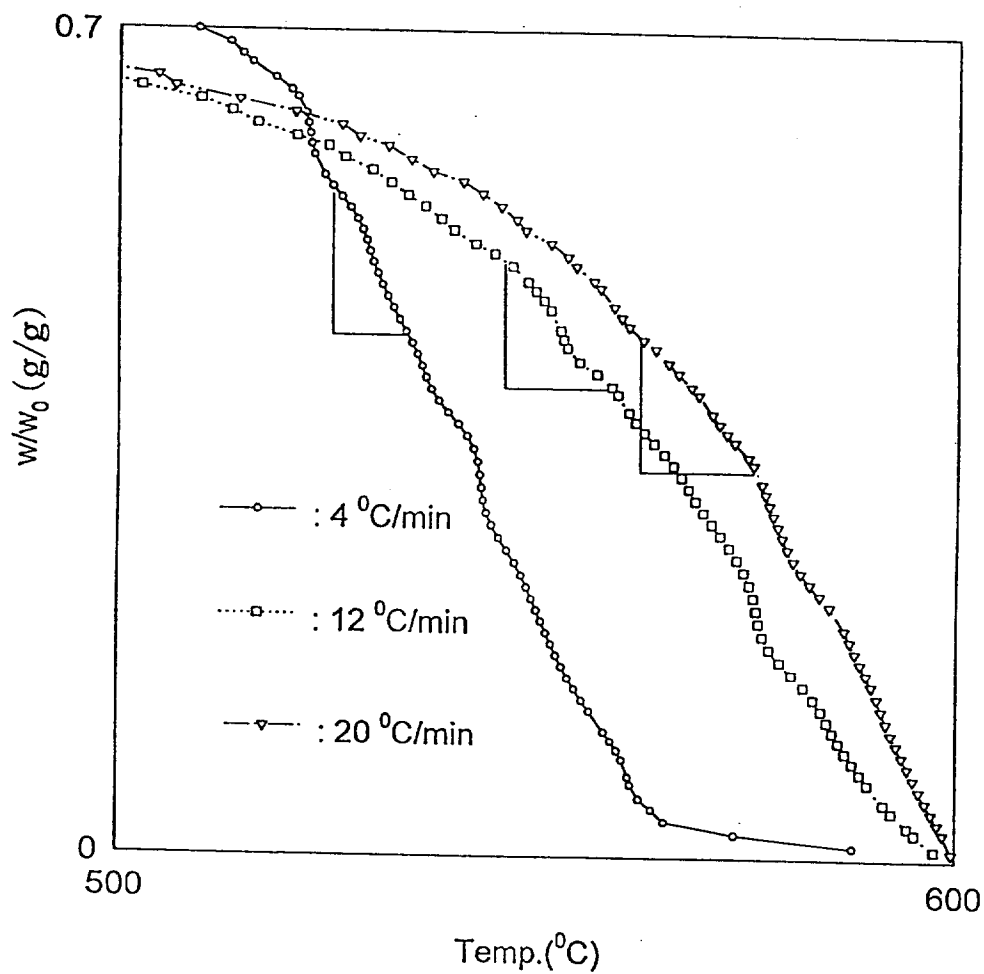


Fig.7. Enlarged TGA curves for 25%

chlorinated polyethylene in the

stream of N_2 at various heating rate

**Table 3. Comparision between initial and final decom
position temperature on chlorinated polyethylene
($\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)**

Rate of chlorination (%)	Initial decomposition Temperature ($T_i : ^{\circ}\text{C}$)	Final decomposition Temperature ($T_f : ^{\circ}\text{C}$)
LDPE	252	450
25% CPE	272	477
36% CPE	282	480
42% CPE	289	465
48% CPE	289	475

4.1.2 반응속도

Fig. 8, 10, 12, 14 및 16 에는 가열시간의 변화에 따른 질량변화의 관계를 Friedman법에 의해 도기한 것으로서, $\ln(-\frac{1}{w_0} \frac{dW}{dt})$ 와 $\frac{1}{T}$ 를 도기한 기울기에서 활성화에너지를 구하여 Table 4에 나타내었다. FIG. 8에서는 질량감소율 0.7% 일때의 Friedman법으로 계산한 LDPE의 열분석하에서의 질량감소를 나타낸 그림이다. 다섯 개의 점들은 각각 맨왼쪽부터 가열율 20℃, 16℃, 12℃, 8℃, 4℃로 되어 있으며, 한두개정도의 조금의 빗나감이 있기는하지만 다섯 개의 점들이 거의 직선에 일치하였다. 즉, 이러한직선의 기울기로부터 활성화에너지가 계산되어진다. 또, 이그림역시 앞선초기 분해온도에서나타내었던 것과 마찬가지로 4℃일때가 20℃일때보다 열을 포함하고 있는시간의 길어짐으로인한 질량의감소가더 크게나타나고 있다는 것을 다시한번 나타내주고 있다. Fig.9의 Ozawa법으로 계산한 그림역시 앞에서와 마찬가지로의 결과를 보이고 있다. Fig.10과11은 질량감소율 0.3, 0.5, 0.7에서의 25% CPE의 Friedman법과 Ozawa법으로 계산한 열분석의 질량감소 그림들이다. 각각의 질량감소에따른 기울기를 비교해보면 0.5, 0.7, 0.3순으로 나타났다.

그리고 Fig. 9, 11, 13, 15 및 17 에는 가열시간의 변화에 따른 질량변화의 관계를 Ozawa법에 의해 도기한 것으로서 가열율 β 와 $\frac{1}{T}$ 를 도기한 그림의 기울기에서 활성화에너지를 구하여 역시 Table 4에서 비교하였다.

활성화에너지를 구하기 위한 직선화에는 약간 벗어나는 부분이 있기는 하지만 대체적으로 양호한 결과치를 나타내고 있는 것으로 사료된다.

Friedman법과 Ozawa법에 의해 계산한 활성화에너지 결과인 Table 4에 의하면 Friedman법에서는 활성화에너지의 계산값이 LDPE에서 25% CPE까지는 점점 증가하는 경향을 보이다가 36% CPE에서는 가장 큰 결과치를 보이고 있다. 이것은 염소함유량이 증가함에 따라 분자의 결합력이 강해져서 열저항성이 큰 고분자물질로 개선된다는 것을 나타내고 있다. 또 염소함유량 42%이상에서는 오히려 감소함을 보이고 있다. Ozawa법도 역시 염소함유량 36%까지는 증가하다가 그 이상의 염소함유농도에서는 오히려 감소됨을 보이고 있다.

즉 Friedman법과 Ozawa법에서 측정한 활성화에너지의 경향이 유사하고 두 가지의 다른 방법에서 계산한 방법이 큰 차이를 나타내지 않고 있기 때문에 정확한 실험 결과치를 얻었을 뿐만 아니라 내열효과가 가장 좋은 것은 36% CPE라는 것도 알 수 있다.

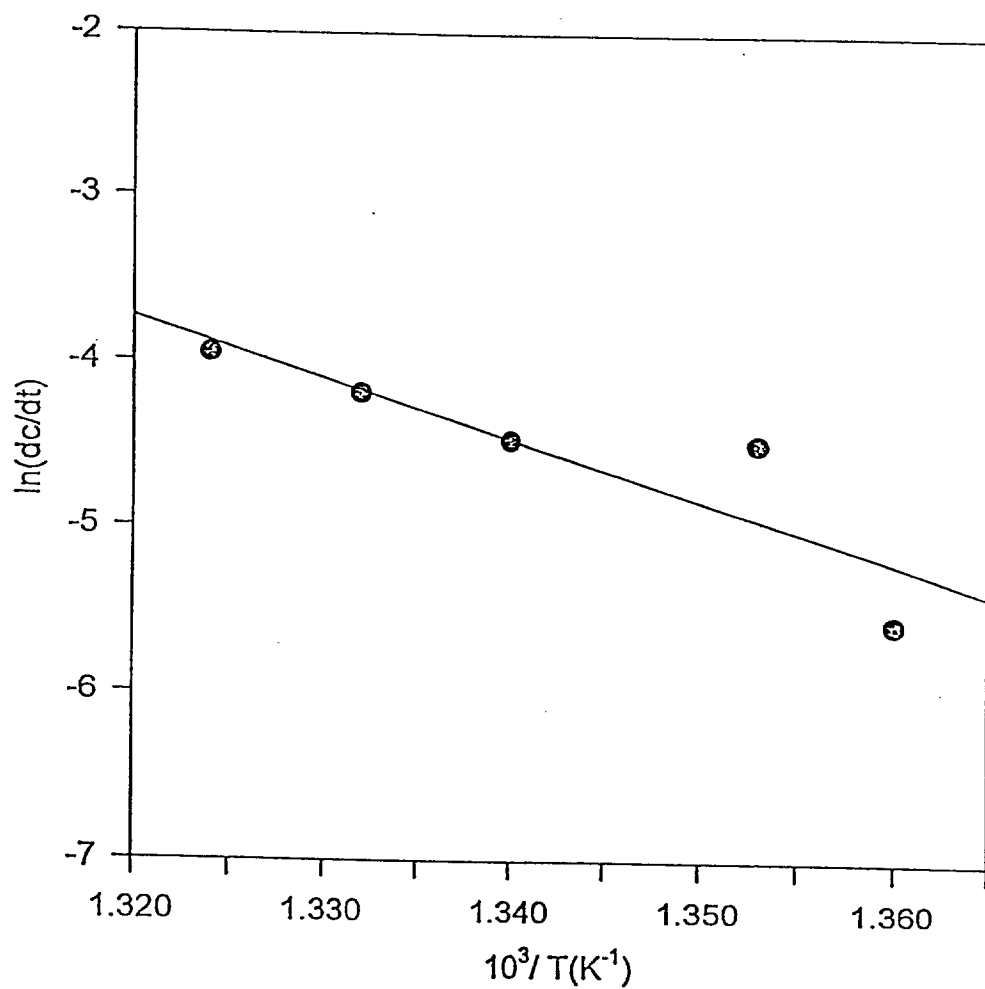


Fig.8. Friedmann plots for the weight

loss in the thermal decomposition

of LDPE (fractional weight loss : 0.7)

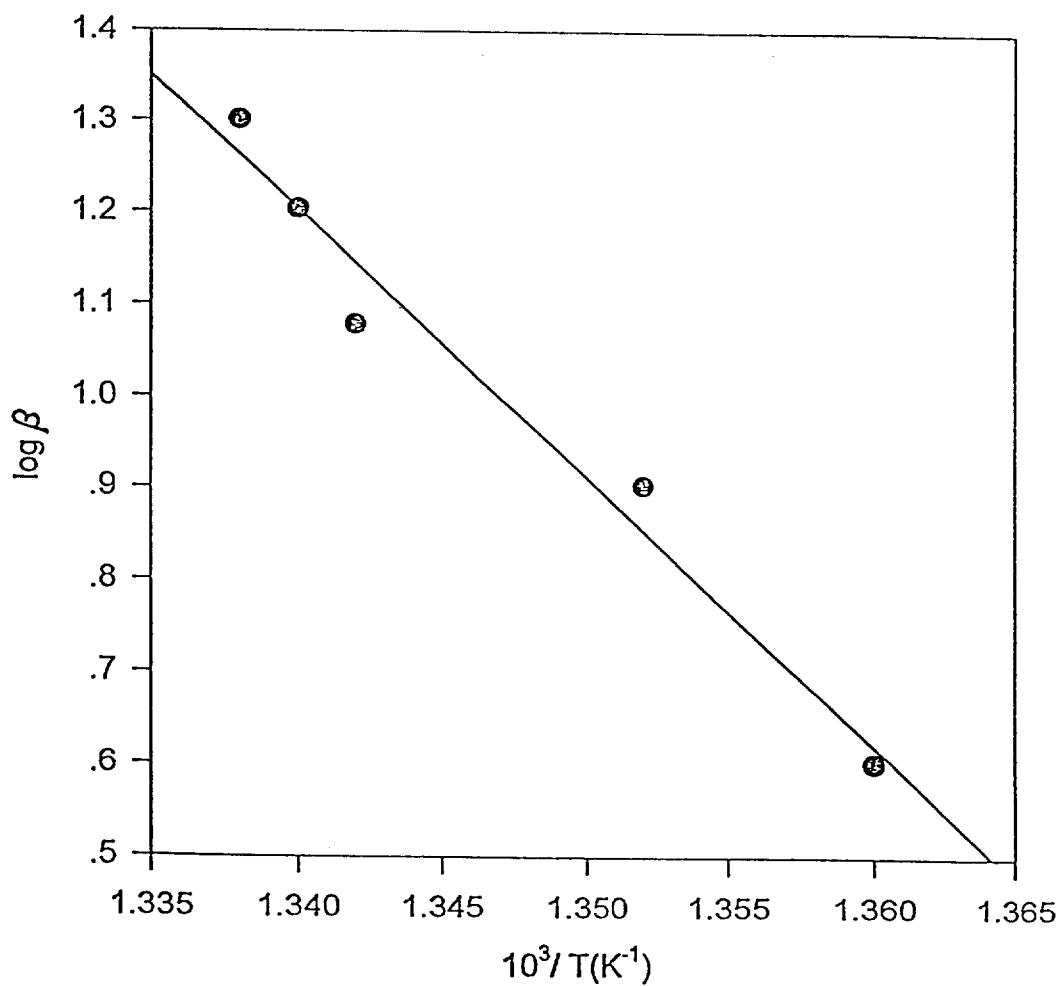


Fig.9. Ozawa plots for the weight loss

in the thermal decomposition of

LDPE (fractional weight loss : 0.7)

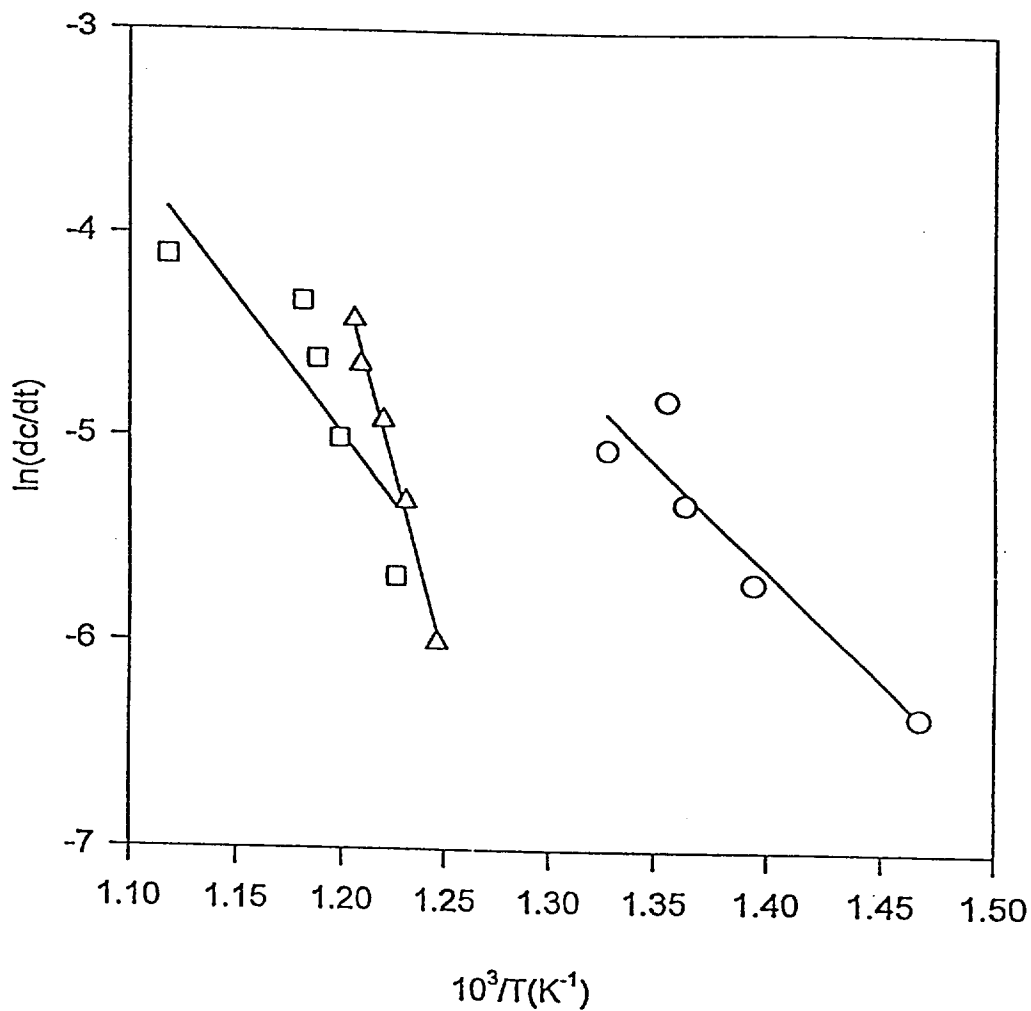


Fig.10. Friedman plots at the fractional weight loss
for the thermal decomposition of 25% CPE

$\circ$: fractional weight loss 0.3

$\triangle$: fractional weight loss 0.5

$\square$: fractional weight loss 0.7

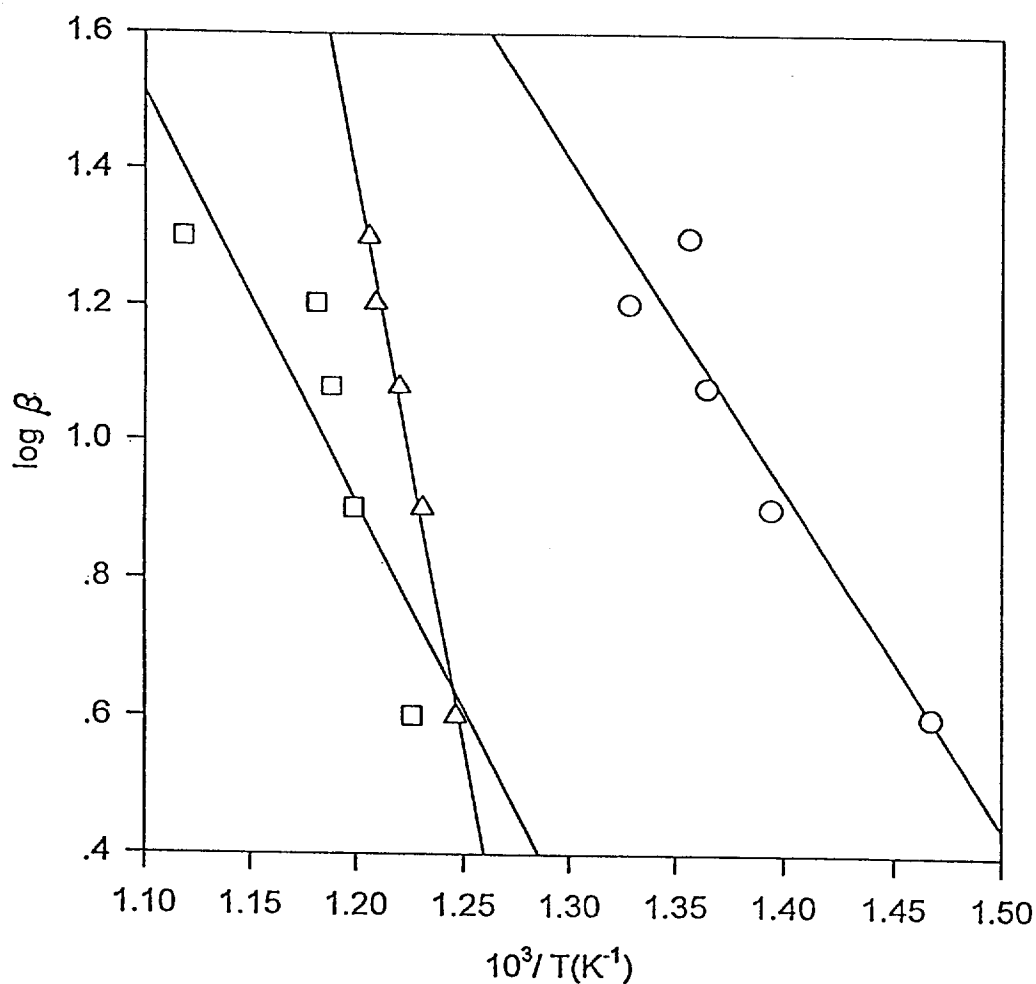


Fig.11. Ozawa plots at the following fractional weight loss for the thermal decomposition of 25% CPE

- $\circ$: fractional weight loss 0.3
- $\triangle$: fractional weight loss 0.5
- $\square$: fractional weight loss 0.7

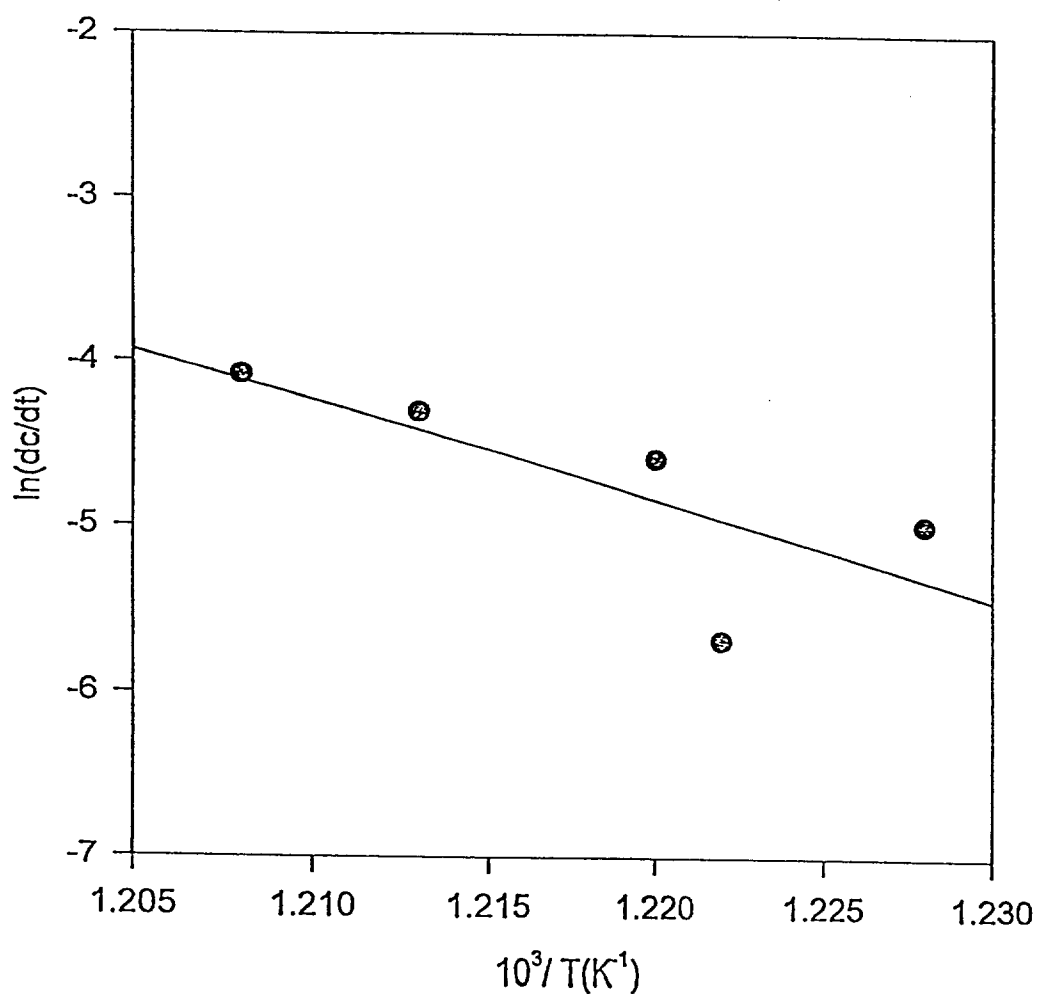


Fig.12. Friedman plots for the weight loss in the thermal decomposition of 36% chlorinated polyethylene
(fractional weight loss : 0.3)

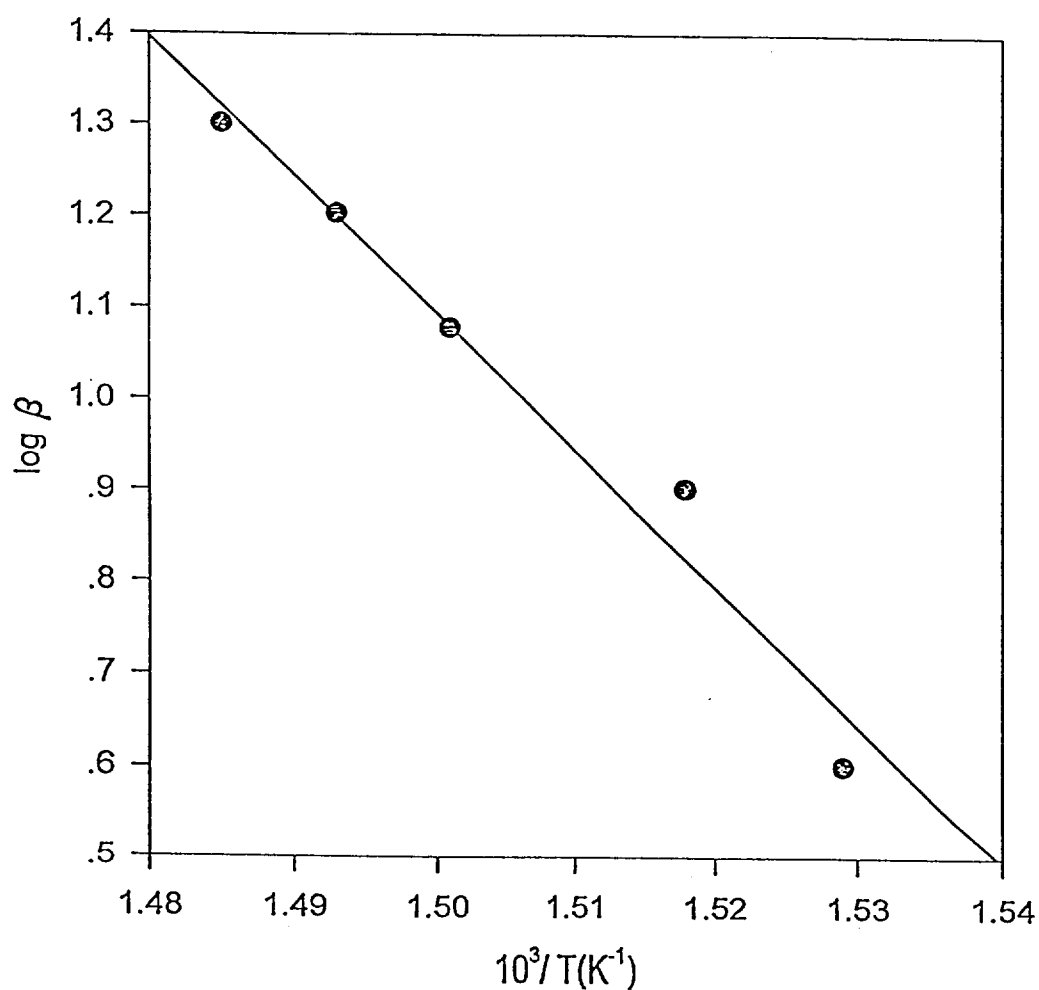


Fig.13. Ozawa plots for the weight loss in the thermal decomposition of 36% chlorinated polyethylene
(fractional weight loss : 0.3)

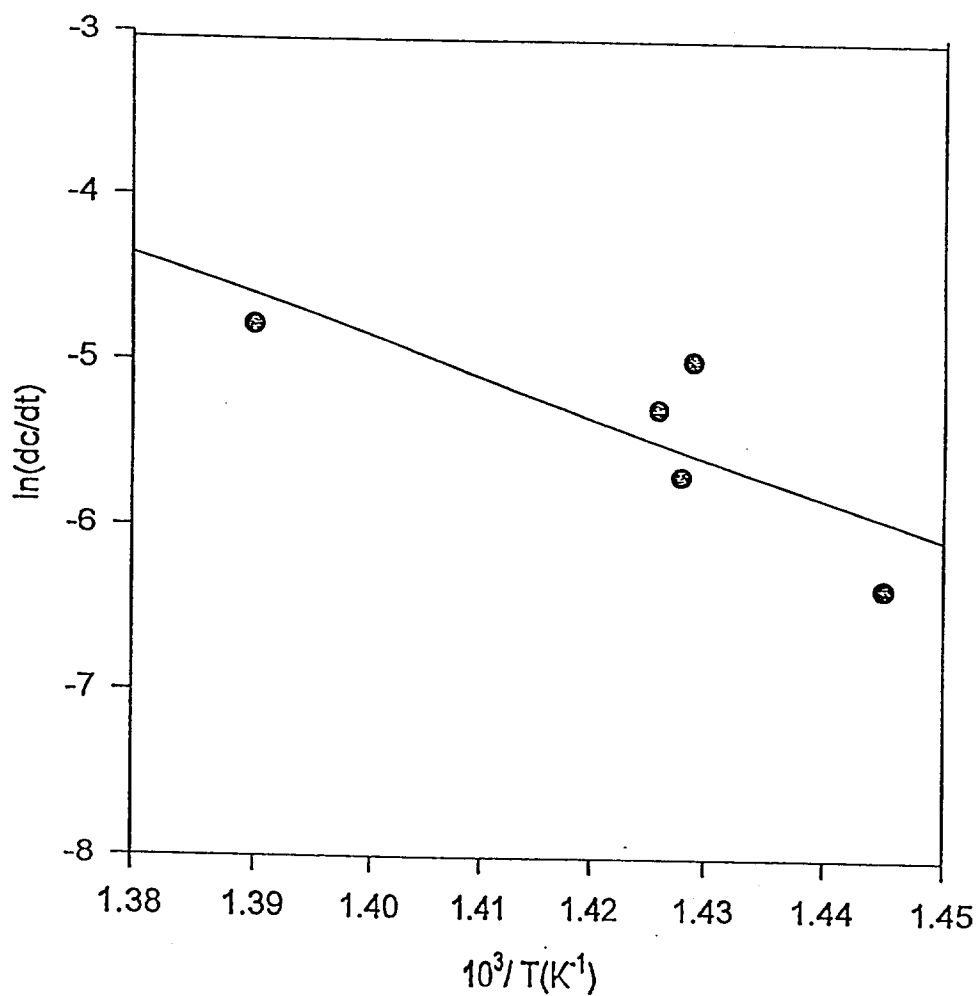


Fig.14. Friedman plots for the weight loss in the thermal decomposition of 42% chlorinated polyethylene
(fractional weight loss : 0.5)

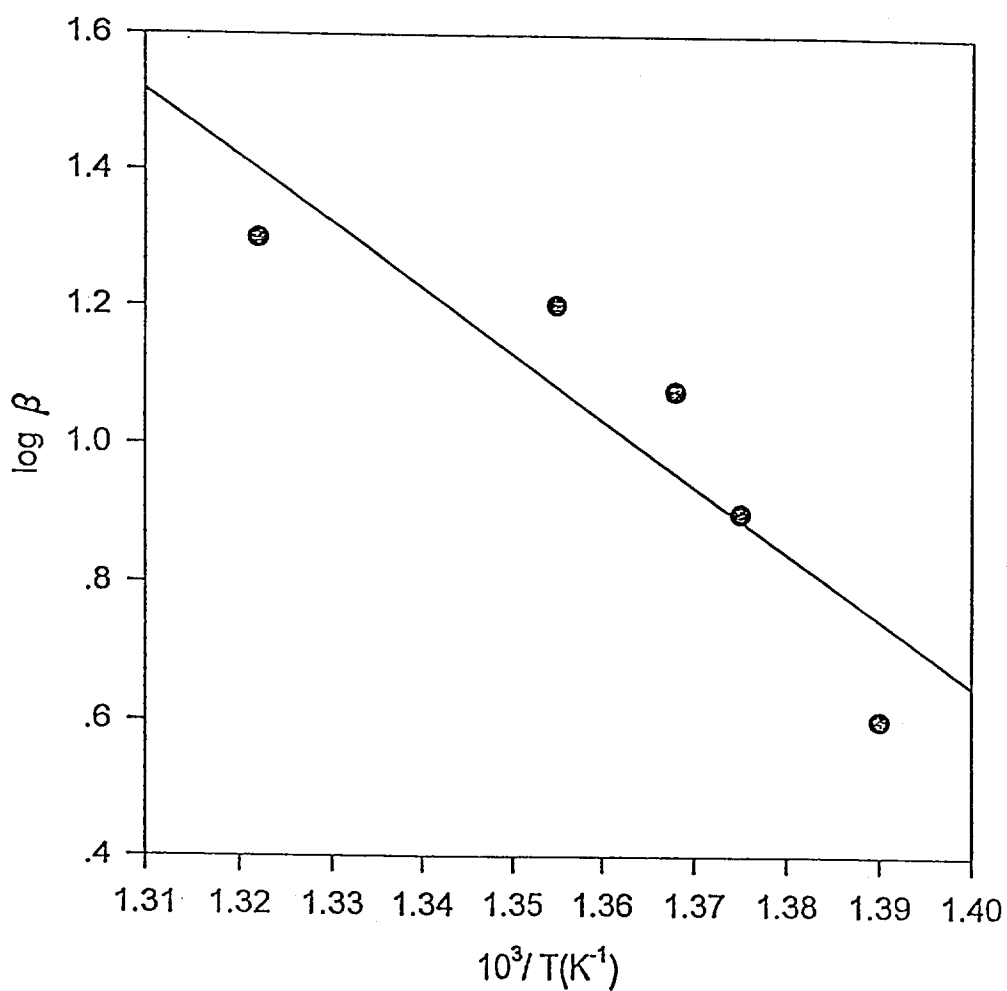


Fig.15. Ozawa plots for the weight loss in the thermal decomposition of 42% chlorinated polyethylene
(fractional weight loss : 0.5)

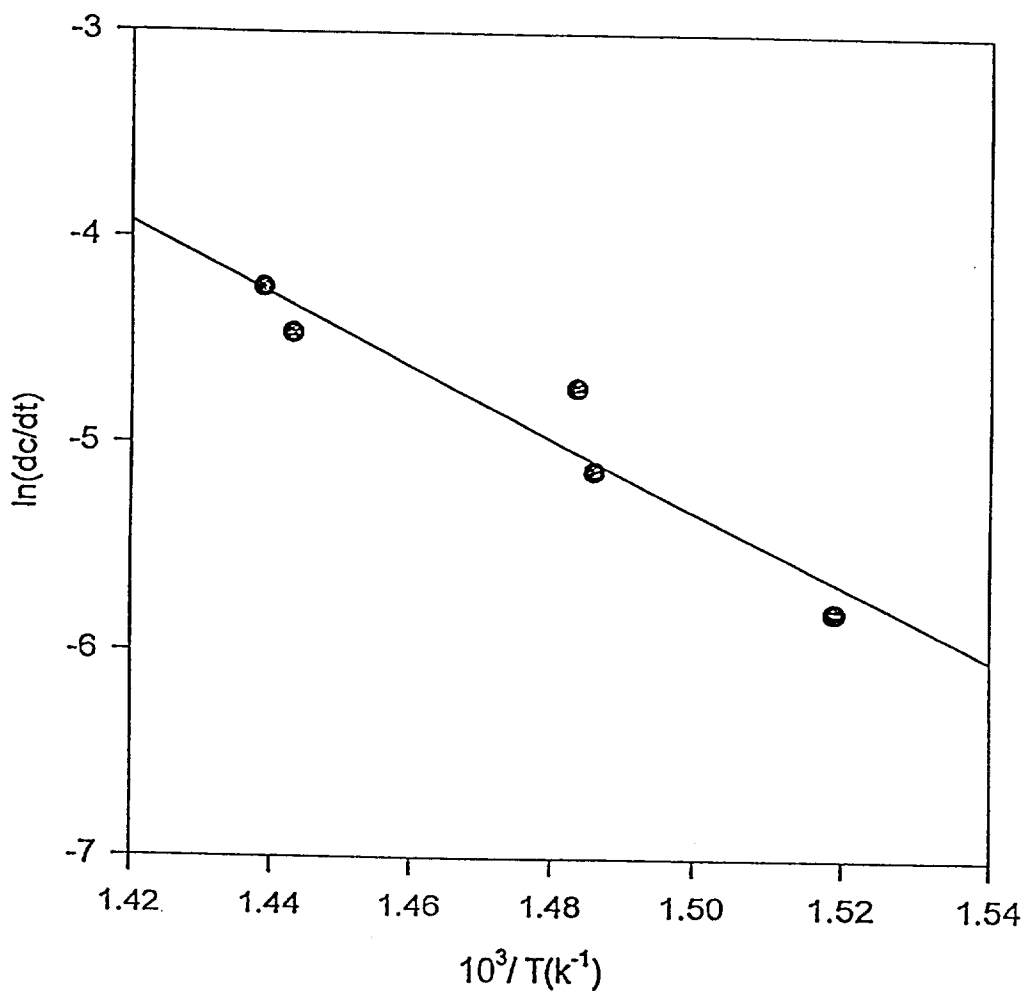


Fig.16. Friedman plots for the weight loss in the thermal decomposition of 25% chlorinated polyethylene
(fractional weight loss : 0.7)

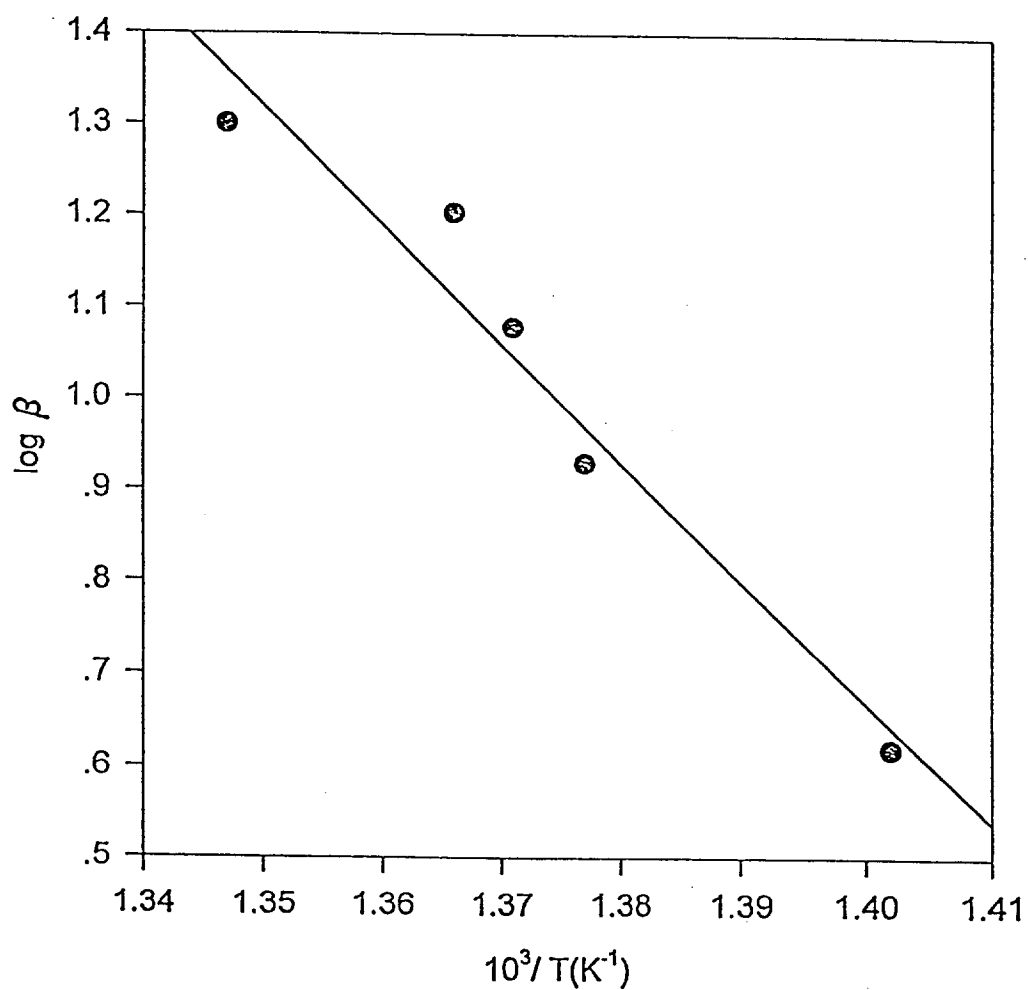


Fig.17. Ozawa plots for the weight loss in the thermal decomposition of 25% chlorinated polyethylene
(fractional weight loss : 0.7)

**Table 4. The Activation energy for LDPE
and chlorinated LDPE**

SAMPLE	Activation energy(Kcal/mol)	
	Friedman	Ozawa
LDPE	38.53	40.11
25% Chlorinated PE	40.79	44.65
36% Chlorinated PE	78.16	65.27
42% Chlorinated PE	41.78	49.84
48% Chlorinated PE	35.66	56.69

4.2 시차주사 열량법

Fig. 18 은 시차주사열량법(DSC)에 의해 LDPE 및 25, 36, 42, 48% CPE의 열분석한 결과를 합성한 것으로서 유리전이온도(glass transition temperature)를 비교한 것이다.

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 초기분해온도 이전의 온도구간에 대한 열안정성 추정에 매우 중요하다.

Fig. 18은 LDPE와 CPE 각각의 그림들을 합성시킨 것이다. 앞서 거론되었던 물질의 중량감소가 시작되는 지점(T_i) 보다 빨리 유동성이 발생하는 민감한 지점이므로 정점을 기준으로 하여 분석한 결과, CPE는 $130^{\circ}\text{C} \sim 132^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 일어났으나 LDPE는 106°C 에서 발생하였다. 즉 이것은 사슬의 결합력이 염소화에 따라 CPE쪽이 LDPE보다 강하게 되었다는 것을 의미하며 고분자 물질의 열에 대한 내열특성이 증가되었다는 것을 짐작할 수 있다.

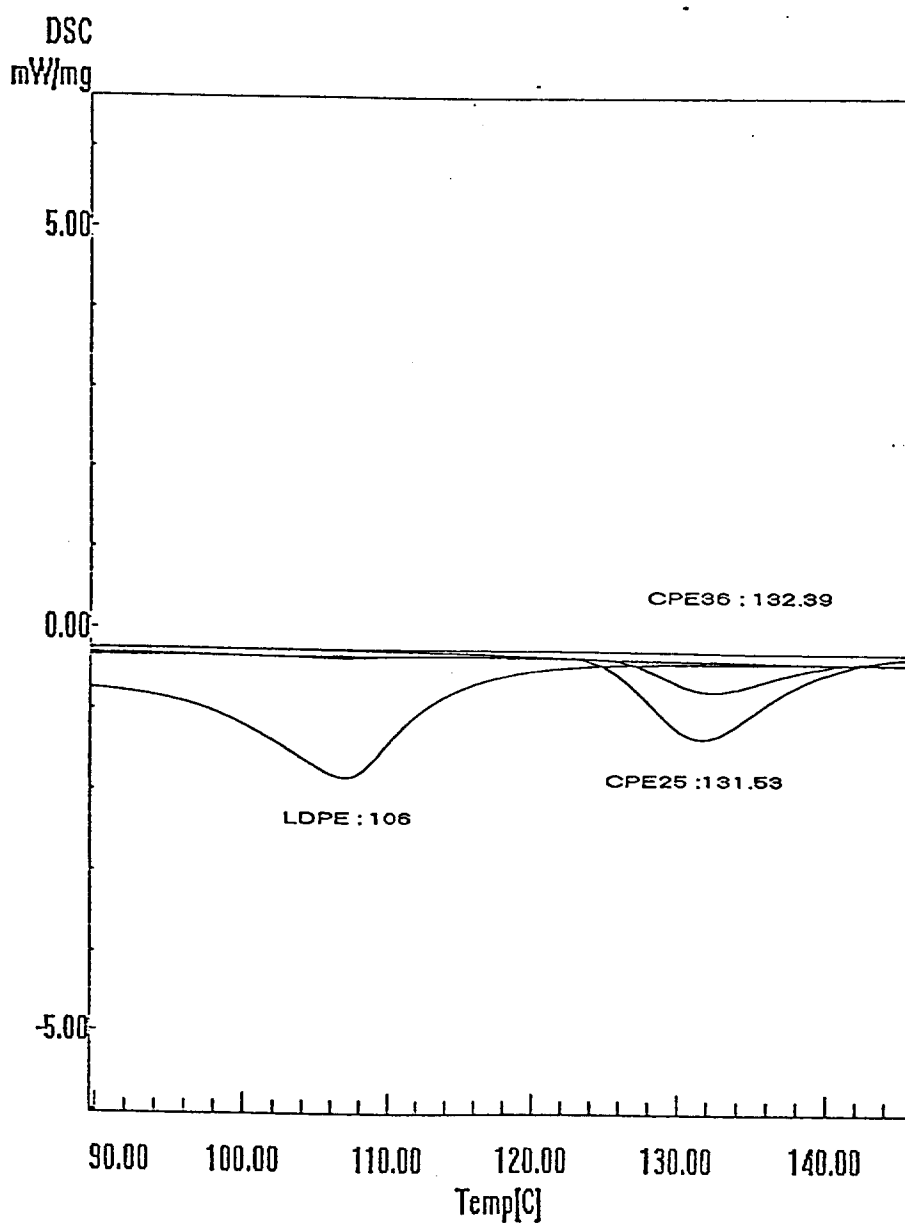


Fig.18. DSC traces for LDPE, 25, 36, 42, 48%
CPE at 20°C/min heating rate

4.3. FT-IR 에 의한 열분해 거동

Fig. 19는 LDPE를 200℃에서 2분간 가열후의 변화에 대한 분광분석기 (FT-IR) 의 분광곡선이다. 여기서 가열을 하는 이유는 가열을 하지않았을 때와 비교하여 분광곡선을 비교하기 위함인데 200℃에서 2분간 가열한 이유는 실험을 시작하기전 시료를 만들기 위해 시료를 가열할 때 LDPE는 2분을 초과하면 완전히 녹아버렸기 때문이다. Fig.20 과 21에서는 36% CPE와 48% CPE에 대한 분광곡선을 나타내고 있으며 10분 동안 가열하여도 녹지 않아 분석을 조금 더 세밀하게 할 수 있었다. 분광분석기 (FT-IR)에 의한 결과를 보기 위한 과정에 불과한 것들이지만 CPE 즉 염소화를 시킨 것이 더 열에 강하다는 것을 입증시켜주고 있다. 분광분석에 따른 분광곡선을 비교해 보면 먼저 Fig.19의 LDPE는 파장 $1700(\text{cm}^{-1})$ 부근과 $3400(\text{cm}^{-1})$ 부근에서 0 min일 때와 2 min일 때는 급격하게 분광곡선의 길이가 감소를 보인다. 또 Fig.20의 36% CPE는 가열시간이 0, 5, 10분으로 증가됨에 따라서 분광곡선의 길이가 큰 감소를 보이지 않고 있다. 반면에 Fig.21의 48% CPE에서는 그 감소 폭이 LDPE보다는 크지 않으나 36% CPE보다는 크게 나타나고 있다. 즉, LDPE보다는 48% CPE가 열적으로 안정되어 있으나 36% CPE가 가장 열적으로 안정되어 있다는 것을 보여주고 있다. 그리고 이 반응은 분광곡선의 형태가 가열시간의 증가에 따라 완전히 없어지거나 불규칙적으로 변하지 아니하고 그 기본적인 형태는 가지고 있는 것으로부터 여러가지 인체에 해로운 기체나 유독성물질이

발생되는 측쇄반응이 아니고 주쇄반응인 것으로 나타났다.

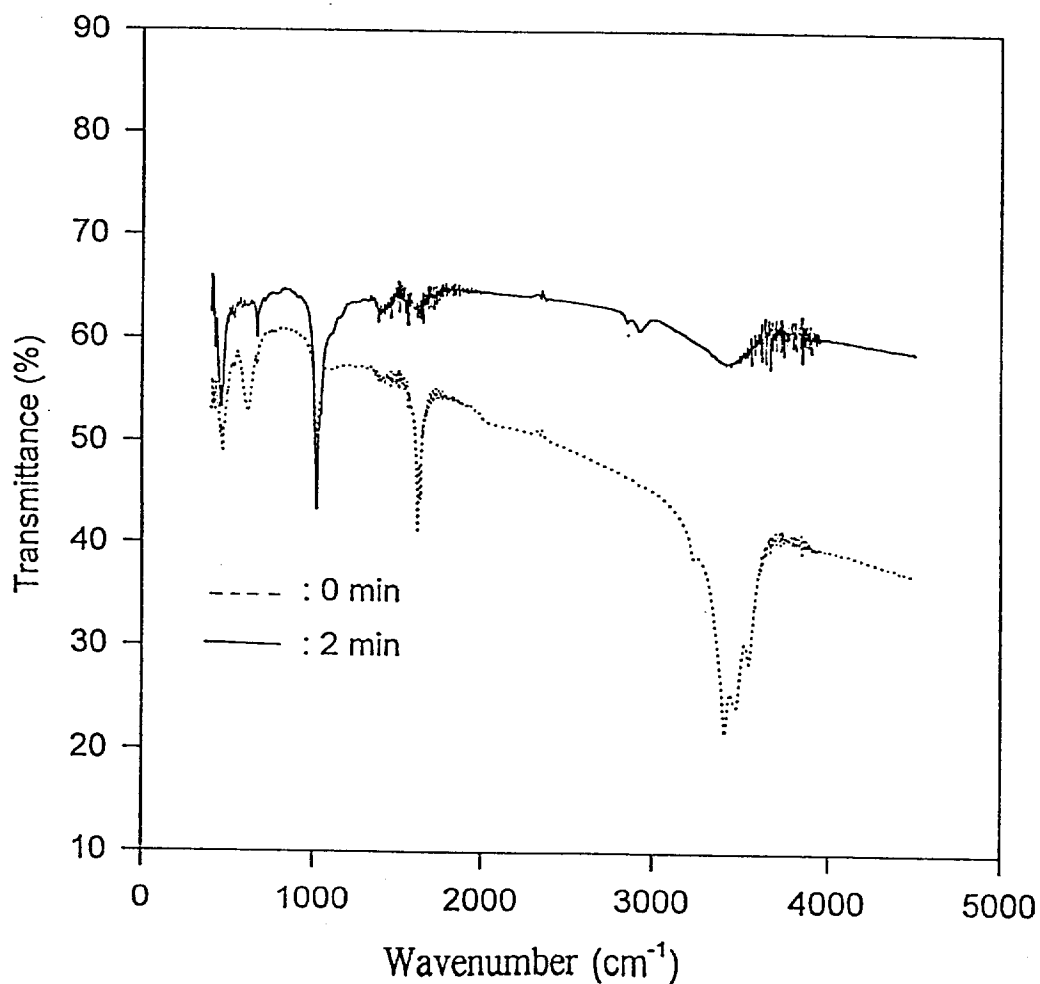


Fig.19. Comparision of infrared spectra for thermally decomposed LDPE at 200 °C

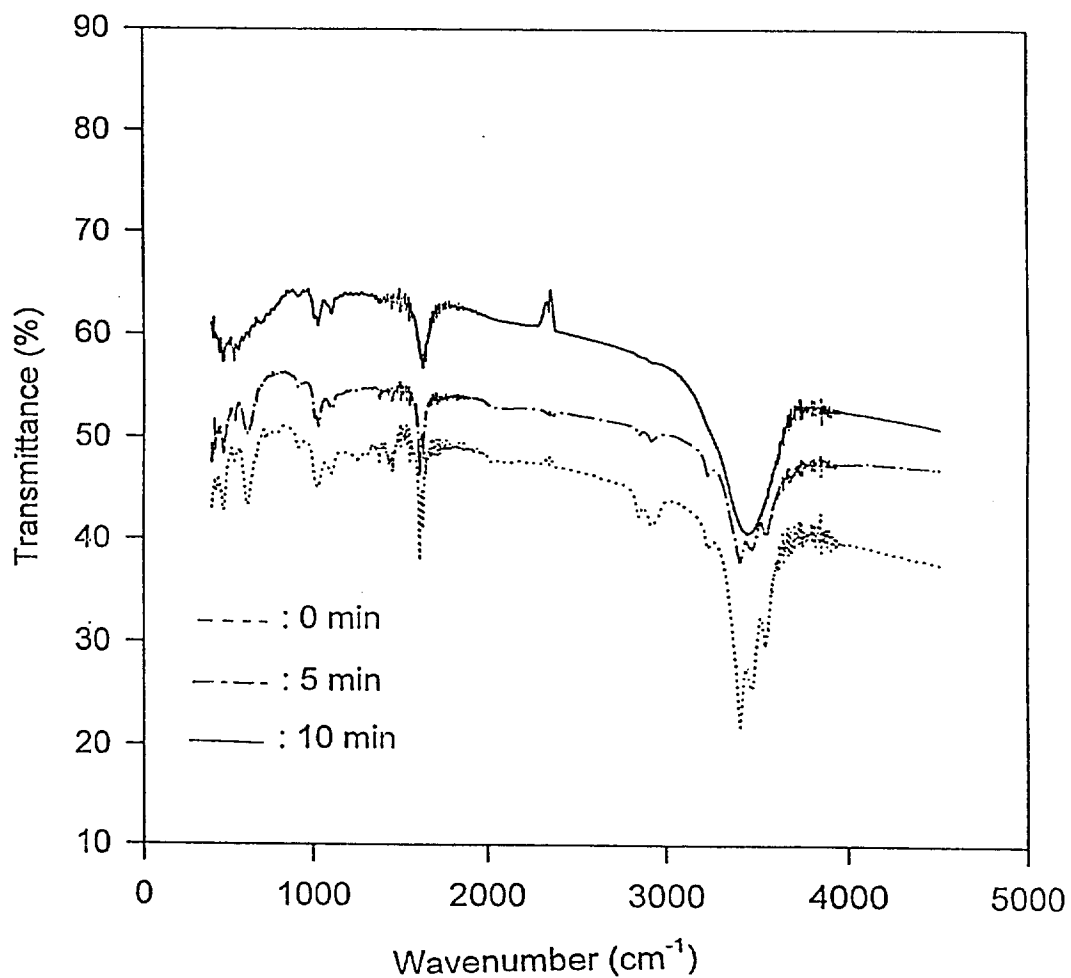


Fig.20. Comparision of infrared spectra for thermally decomposed 36% CPE at 200 °C

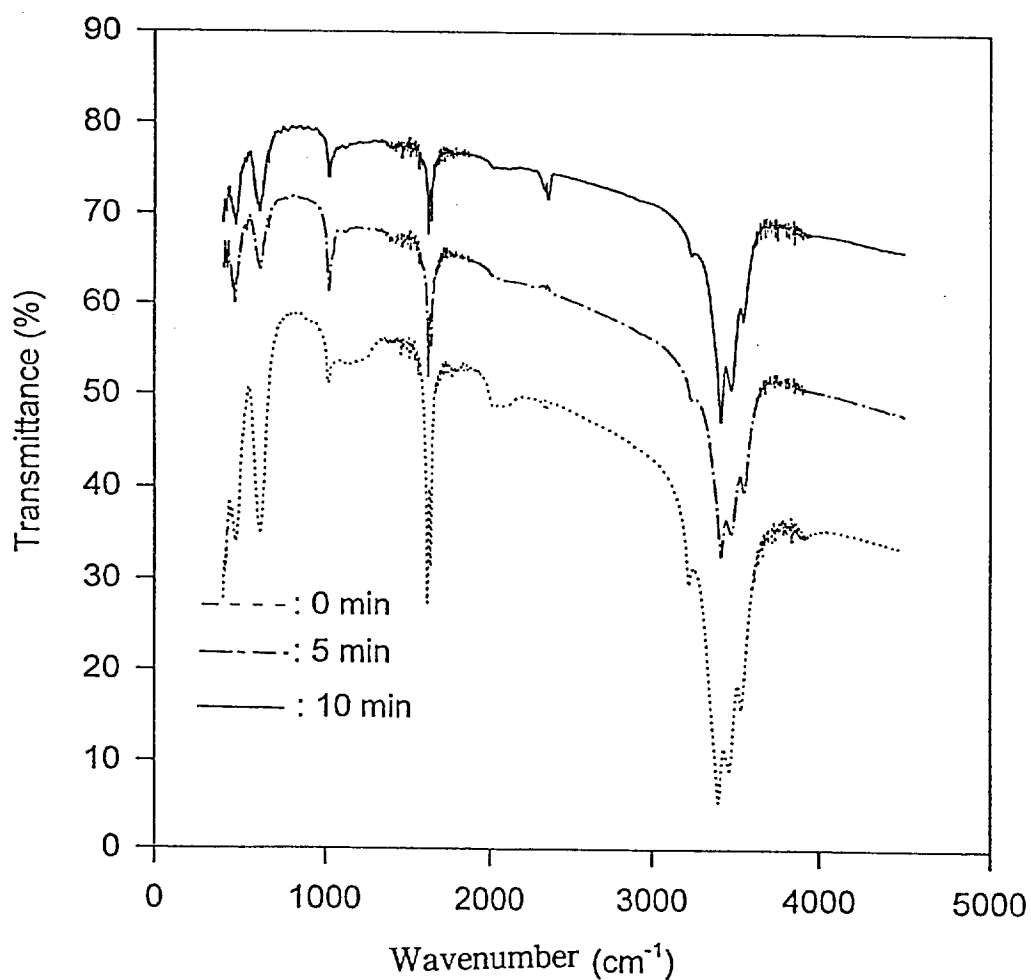


Fig.21. Comparision of infrared spectra for thermally decomposed 48% CPE at 200 °C

5. 결론

본 연구에서는 플라스틱제품중의 상용재료이며 공업적으로도 많이 이용되고 있는 LDPE와 그 내열성을 증가시키기 위하여 염소화시킨 CPE는 각종 전기통신과 공업용호스, 피복 등으로 많이 사용되어지고 있으며 앞으로 그 필요성은 더욱더 늘어날 것이며, 이에 대한 열적특성에 대한 연구를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열중량분석 결과에서는 초기분해온도와 최종분해온도를 비교한 결과, 염소화농도를 증가시키면 초기분해온도는 42% CPE까지 점점 증가하다가 48% CPE에서 일정하게 되었으며, 최종분해온도는 36% CPE까지 증가되다가 42% CPE에서 감소되었다가 48% CPE에서 다시 약간의 증가를 보였다. 즉 초기분해온도는 염소의 함유량이 42%~48%에서 최종분해온도는 36%에서 최고치를 보이고 있다. 이것으로 보아 물질의 연소시 중량감소가 가장 먼저 일어나는 초기분해온도를 높여서 연소온도를 높이려 한다면 염소화를 시키는 것은 많은 효과가 있는 것으로 보여진다.

2) 화재폭발의 가능성과 가장 관계가 깊은 활성화에너지값을 Friedman법과 Ozawa법으로 계산한 결과 두가지 방법에 대한 결과치는 비슷한 경향이고 36% CPE가 가장 높은 활성화에너지 값을 나타내었고, 두 가지 방법에 의한 차이도 미소하였으므로 36% CPE가 가장 화재폭발에 대한 내열성이 좋은 것으로 판단되었다.

3) 시차주사열량법에 의한 유리전이온도의 값을 비교할 때 염소화를 시키

면 전이온도가 증가되고, 사슬의 결합력도 증가하였다. 따라서 유리전이온도를 상승시켜 내열성을 증가시키기 위해서는 염소화가 필요하다.

4) 적외선분광분석의 결과에서는 36%CPE > 48%CPE > LDPE 순서로 열에 강한 것으로 나타났으며, 이 반응은 주쇄분해반응을 나타내는 고분자 물질인 것으로 예측되고 있다.

기호설명

A : Preexponential factor [min^{-1}]

C : degree of conversion [-]

E : apparent activation energy [kcal/mol]

k : reaction rate constant [min^{-1}]

n : apparent order of reaction [-]

R : gas constant [1.987 cal/mol °K]

T : absolute temperature at time t [°K]

t : time [min]

w : weight of sample at time t [mg]

w_f : final weight of sample [mg]

w_o : initial weight of sample [mg]

β : heating rate [°C/min]

참고문헌

1. Allen, N. S. , “Degradation and stabilization of polyolefins,” (NewYork : Applied science Publishers Ltd. , 1983) , pp 98~120, 1982 , 4.
2. Cameron, G. C. and Grassie, N, Mackromol. : Chemistry, pp. 76~124, 1962 ,5
3. Cameron, G. C., Mackromol. : Chemistry, pp. 54~89, 1967 ,11
4. Fridman, H.L., Jr. “Polymer Science,” pp. 23~27, 1963 , 12.
5. Jabrydson, “5th edition,” pp. 13~23, 1989 , 5.
6. Redform, J. P. “polymer studies by Simultaneous Thermal Analysis Techniques,” pp. 51~58, 1991 , 7.
7. Saunder, K. J. “Organic Polymer Chemistry,” pp. 126~143, 1988, 6.
8. Octave Levenspiel, “화학반응공학,” 미분법과 적분법에 의한 데이터의 해석, pp. 49~79, 1989 , 4.
9. Hassel, R. L. “Evaluation of Polymer Flammability by Thermal Analysis,” pp. 79~99, 1997, 9.
10. Seul, S. D. et al., Korea Inst. Chem. Eng., pp. 29, 1991, 4.
11. Seul, S. D., ph D dessertation. pp. 65~87, 1986, 9.

A Study on the Heat Resisting Characteristics of Chlorinated Polyethylene

Lee, Han Byul

Dept. of Safety Engineering, Graduate School of Industry,

Pukyong National University

Abstract

For the study of heat resisting LDPE and increased heat resisting chlorinated polyethylene were used.

LDPE has been used for the purpose of pipe laying and construction facilities. to obtain the characteristics of heat resisting on LDPE and chlorinated polyethylene, the experiments were done by using TGA, DSC and FT-IR. The conclusions we have obtained are as bellow.

1) The thermal decomposition conditions of LDPE and 25%~48% CPE were studied using a dynamic thermogravimetry in N₂ gas by 20ml/min. It was found that 36% CPE was the best characteristics on heat resisting.

2) The mathematic analysis method, differential (Friedman) and Integral (Ozawa) method, were used to obtain activation energy of decomposition on the reaction. The activation energies by the above methods agree with

each other very well. The maximum average activation energy calculated was 78.16kcal/mol on 36%CPE.

3) The thermal decomposition of LDPE and CPE were considered to be carried out by main chain scission. and glass transition temperature were increased by some amount of chlorination.

감 사 의 글

먼저 본 논문이 완성되기까지 학문적으로 세심한 지도와 노고를 아끼지 않으신 이 내우 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 바쁘신 중에도 철저한 논문심사로 논문의 완성도를 높여주셨고 심사과정에서 많은 지도를 해주신 목연수 교수님, 고 성석 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 저를 지금까지 인도해주신 여러 안전공학과 교수님들께도 깊이 감사드립니다.

항상 곁에서 힘이 되어준 종욱, 동준, 병수, 승종, 재범, 지은 그리고 안전성평가실험실을 거쳐간 모든 분들께도 감사드립니다.

제 곁에는 없었지만 항상 나를 생각해준 나의 오랜 친구 희윤, 호용, 남윤에게도 즐거운 마음으로 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 28년 동안 제가 올바른 길을 가기를 원하셨고 보잘것없는 제가 건강하기만을 바라시는 저의 부모님께 이 논문을 바칩니다.

1999년 8월

이 한별