

TGA를 이용한 폴리프로필렌의 연소반응에서의 열적 특성 연구

강 윤 진* · 서 수 은* · 서 규 석* · 강 경 식**

*명지대학교 산업경영공학과 · **명지대학교 안전경영연구소

Thermal Characteristics of Polypropylene in Combustion Reaction Using TGA

Yun Jin Kang* · Su Eun Seo* · Gyu Suk Seo* · Kyung Sik Kang**

*Department of Industrial and Management Engineering, Myongji University

**Safety Management Laboratory, Myongji University

Abstract

The combustion reaction of polypropylene was investigated using a thermogravimetric technique under an air 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 were analyzed by a variety of analytical methods such as Kissinger, Friedman, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad, Ozawa and Coats-Redfern 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.

Keywords : Combustion, Polymer, Polypropylene, Kinetics, TGA

1. 서 론

고분자 물질, 특히 플라스틱은 강재에 비하여 가볍고 단단하며 성형이 쉽고 부식이 되지 않기 때문에 산업·유통·소비 등의 분야에서 널리 사용되고 있으며 그 용도도 점차 확대되어 계속해서 소비량이 증가하고 있다. 또한 소재산업의 발전으로 인하여 단일 플라스틱이 아닌 복합 플라스틱이 개발되어 상용화됨으로써 플라스틱의 사용처는 계속해서 확대될 전망이다.

플라스틱의 장점은 가볍고 가공이 용이하며 녹슬지 않는다는 점이다. 반면에 단점으로는 불에 약하고 강도가 부족하며 탄성률이 떨어진다는 점인데, 이보다 더 큰 문제점은 내구연한을 알 수 없다는 것이다. 따라서

플라스틱의 건축자재로서의 용도는 오랫동안 교체하지 않고 쓰여야 할 곳에는 사용이 제한되며, 배관, 홈통, 방음재, 플라스틱, 방수재, 단열재 등과 가구 및 내부 장식재 등 주택건설의 부분으로 사용되고 있다. 최근 들어서는 나무나 알루미늄을 대신하여 건물외장 창문틀 등에 대한 사용량이 급증하고 있다. 건물에 사용되는 플라스틱은 주로 범용플라스틱인 폴리에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리프로필렌 등이 있는데, 이 중 폴리프로필렌은 프로필렌 분자가 입체적으로 규칙적인 배열을 한 결정성 고분자 물질로 용융점이 높고, 내열온도가 120~160°C이며 내산성 및 내알칼리성이 우수할 뿐만 아니라, 쉽게 연소하며 플라스틱 가운데 가장 가벼운 물질이다.

본 논문은 명지대학교 안전경영연구소 협력에 의해 이루어진 논문 임.

† 교신저자: 강윤진, 서울시 동작구 대방동 339-16번지

M · P: 011-860-6672, E-mail: kyj-0527@hanmail.net

2008년 10월 접수; 2008년 11월 수정본 접수; 2008년 11월 게재확정

또한 원가가 저렴한 프로필렌 가스를 원료로 사용한다는 이점으로 인하여 사출성형품, 필름, 섬유 및 자동차 부품 등에 널리 이용되고 있다[1].

한편, TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 이용한 고분자 물질의 열분해 속도론적 연구는 가열에 의한 시료의 무게변화를 관찰함으로써 속도상수와 활성화에너지를 손쉽게 구할 수 있다는 간편함뿐만 아니라 물질의 특성과의 외에도 가열에 수반되는 여러 현상들을 이해하기 위한 수단으로 널리 연구되어 왔다[2]. TGA에 의해 고분자물질의 열분해에서 취급되는 분해반응기구의 매개변수 즉, 반응차수, 활성화에너지, 반응정수 및 Arrhenius 인자들은 고분자물질의 열화와 열안정성 결정에 매우 중요한 수단이 되며, 이러한 매개변수들은 시료의 분해조건, 시료의 크기와 모양, 불활성기체의 유속, 가열속도 및 실험치의 수학적 처리방법에 따라 상이한 값을 나타낼 경우가 있어 매개변수 결정에 매우 신중한 취급이 필요하다[3].

본 연구의 목적은 건물에 사용되는 범용플라스틱 중 폴리프로필렌의 연소반응 속도론을 연구하여, 폴리프로필렌이 고온 환경에 노출되었을 때나 화재가 발생하였을 때에 발생 가능한 재해를 예측하여 대비하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 기존에 발표·연구되고 있는 모델 식 중 미분법인 Kissinger, Friedman, Freeman-Carroll, Chatterjee-Conrad Method와 적분법인 Ozawa, Coats-Redfern Method 등의 문헌을 기초로 연소반응시의 활성화에너지를 계산하여 화재발생 가능성에 대한 안전공학적인 자료를 확보하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 속도론(kinetics)

TGA는 온도의 함수로써 질량변화를 연속적으로 측정하는 장치이며, 고분자 물질의 열분해 반응에서 질량 변화로부터 총괄 반응 속도 연구를 위해 많이 사용되어 왔다. 비등온 실험에서는 온도 증가에 따른 시료의 질량변화가 있을 수 있으며, 이를 기록하여 총괄 반응 속도에 대한 연구를 할 수 있고, 등온 실험에서는 고정된 온도에서 시간변화에 대한 시료의 질량변화로부터 총괄 반응 속도에 대한 연구를 수행할 수 있다. 이러한 TGA를 이용하여 여러 가지 속도론적 해석 방법들을 통하여 열감량 곡선으로부터 고분자 폐기물의 열분해 및 연소반응에 대한 활성화에너지, 반응차수 및 속도상수를 구하는 연구가 많이 진행되어 왔다[4-6].

일정온도(T)에서 전환율인 $\frac{d\alpha}{dt}$ 를 분해물의 농도 함수

인 $f(\alpha)$ 와 속도상수(k)로 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{1}$$

$f(\alpha)$ 는 고상물질이 기상 생성물로 분해되는 폴리머 디그레이데이션 키네틱스(polymer degradation kinetics)에서 가장 많이 사용되는 함수로서 전환율은 미분해물의 농도에 비례하는 것으로 가정하여 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \tag{2}$$

분해속도 상수의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 나타내어 식 (3)과 같다.

$$k = A\exp(-E/RT) \tag{3}$$

식 (1)~(3)으로부터 얻어진 전환율에 대한 속도식 (4)를 기본식으로 하여 TGA 곡선으로부터 구한 전환율에 적용함으로써 폴리프로필렌의 연소반응기구의 매개변수를 구할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \tag{4}$$

2.2 미분법

2.2.1 Kissinger Method[7]

승온 반응에서 반응속도 $\frac{d\alpha}{dt}$ 는 최대값까지 상승한 다음 반응물이 소진됨에 따라 0으로 되며 최대속도는 $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$ 일 때 일어나므로 중량감소 곡선에서 최대의 미분값을 갖는 지점의 온도를 T_m 으로 놓고 활성화 에너지를 구하는 기법으로 일반적으로 반응차수를 1차 반응으로 가정하는 것으로 알려져 있지만 임의의 반응차수에 대해서도 적용이 가능하다.

가열속도가 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 로 일정하다면 식 (4)를 시간 t 에 대해서 미분하여

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \left(\frac{-E\beta}{RT^2} \right) - An(1-\alpha)^{n-1} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \tag{5}$$

를 얻게 되므로 최대속도에서의 온도를 T_m 이라고 할 때, T_m 은 DTG peak의 deflection이 일어나는 지점의 온도이고, 식 (5)를 0으로 놓음으로써 다음과 같은 결과식을 얻을 수 있다. 여기서 α_m 은 최대분해 속도에서의 전환율이다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-\alpha_m)^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

Murray와 White[8]의 근사법을 이용하여 식 (6)을 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART^2}{E\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \quad (7)$$

또한 식 (6)과 (7)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n(1-\alpha_m)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (8)$$

Kissinger는 분해 반응을 1차 반응으로 가정한 후 $n(1-\alpha_m)^{n-1}$ 이 β 와 거의 무관하다는 성질을 이용하여 다음과 같은 식 (9)를 얻었다.

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{RA}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (9)$$

식 (9)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 아래와 같은 식 (10), (11)의 결과식이 얻어진다. 따라서 $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$

와 $\frac{1}{T_m}$ 을 도시함으로써 활성화 에너지를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E}\right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} \quad (10)$$

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

2.2.2 Friedman Method[9]

가장 일반적인 미분법이며 고정된 전환율 α 에 대해서 가열속도 β 를 매개변수로 하여 중량감소 속도인 $\frac{d\alpha}{dt}$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계로부터 활성화 에너지를 결정한다.

식 (4)에 가열속도를 포함시켜 대수형태로 변환하면 식 (12)를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right] = \ln A + n\ln(1-\alpha) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

식 (12)로부터 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ 와 $\frac{1}{T}$ 를 plot하고 기울기로부터 활성화에너지(E)를 결정한다.

2.2.3 Freeman-Carroll Method[10]

비등온 실험의 결과 분석에 널리 사용되는 방법으로 major stage에 대해서만 이 방법을 적용할 수 있다. 식 (4)의 양변에 대수를 취하고 각각의 가열속도에서 중량 감소속도를 표현하면 식(13)과 같다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n\ln(1-\alpha) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$

ΔT 에 대해 전환율 변화를 표시하면, $\ln A$ 는 상수이므로 다음과 같은 식이 된다.

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n\Delta \ln(1-\alpha) - \frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14)$$

식(14)를 $\Delta \ln(1-\alpha)$ 로 나누면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -\frac{E}{R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + n \quad (15)$$

식(15)에서 $\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ 와 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ 를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구하고 절편에서 반응차수를 구할 수 있다.

2.2.4 Chatterjee-Conrad Method[11]

Freeman-Carroll method를 변형시킨 방법으로 n 차 반응일 경우, 구간별 기울기로부터 각각의 분해단계에 대한 활성화 에너지를 구할 수 있다. 식 (4)를 대수형태로 변환하고 반응차수를 가정한 후 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - n\ln(1-\alpha)$ 를 $\frac{1}{T}$ 에 대해서 도시하여 기울기로부터 각 가정된 반응차수에 대한 활성화 에너지와 빈도인자를 결정할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - n \ln(1-\alpha) = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (16)$$

일반적으로 임의의 반응차수를 가정한 후 활성화 에너지를 구하는 방법의 경우에는 가장 직선성을 이룰 수 있는 차수를 선택하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[12].

2.3 적분법

2.3.1 Ozawa Method[13]

여러 가지 가열속도로부터 얻은 중량감소와 온도의 데이터로부터 직접 활성화 에너지를 결정하는 간단한 방법이기 때문에 가열속도의 영향을 고찰할 수 있다는 장점이 있다. 가열속도 β 를 식 (4)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

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

Ozawa는 A , α , n 및 E 가 온도 T 에 무관하다고 가정하여 식 (17)을 다음과 같이 적분하였다.

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \\ = \left(\frac{AE}{BR}\right) [t(x) - t(x_0)] \quad (18)$$

여기서, $x = \frac{E}{RT}$ 이다.

$$t(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx \quad (19)$$

식 (18)의 양변에 대수를 취하면 식 (20)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta + \log t\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (20)$$

식 (20)은 Doyle의 근사법(Doyle's approximation)을 적용하면 식 (21)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F(\alpha) \approx \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \\ \text{또는} \\ \log \beta = \log\left(\frac{AE}{F(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (21)$$

식 (21)로부터 주어진 전환율에 대해 $\log \beta$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 관계에서 활성화 에너지를 구할 수 있다.

2.3.2 Coats-Redfern Method[15]

이 방법은 근사법을 이용하여 임의의 반응차수에 대하여 활성화 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 식 (17)의 우변과 좌변을 적분 근사법을 이용하면 다음과 같이 각각 나타낼 수 있다.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \approx \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}, \quad n \neq 1 \quad (22)$$

$$\approx -\ln(1-\alpha), \quad n = 1 \quad (23)$$

그리고

$$\frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (24)$$

또한 식 (22), (23), (24)에 대수를 취하면 식 (25)와 (26)을 얻을 수 있다.

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \\ = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (25)$$

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] \\ = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n = 1 \quad (26)$$

그러므로, 반응차수를 가정한 후 다음의 관계식을 도출하여 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$Y = -\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \text{ vs. } \frac{1}{T}, \quad n \neq 1 \quad (27)$$

$$Y = -\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] \text{ vs. } \frac{1}{T}, \quad n = 1 \quad (28)$$

3. 실험

3.1 시료

본 연구에는 삼성종합화학에서 제조한 평균 분자량 (MW)이 115,500 가량이며 반투명 원반 모양인 폴리프로

로필렌이 사용되었다. 폴리프로필렌은 프로필렌 중합에 의해 만들어지는 열가소성 수지이다. 프로필렌 중합체는 비결정성인 것과 결정성인 것이 있는데, 이 중 성형용으로 사용되는 것은 결정성 폴리프로필렌이다. 폴리프로필렌은 플라스틱중 비중이 가장 가벼운 수지로 강도와 강성은 폴리에틸렌 보다 우수하며, 표면경도가 크고 광택이 있으며 내열성, 내수성, 내약품성, 전기적 특성이 좋다. 가격이 저렴하여 소형 생활용품부터 자동차 범퍼, 부품, 패넬과 연신용 필름, 마대조작용 dis, 로프, 그물 등 산업용품에 이르기까지 이용범위가 다양하다.

3.2 실험장치 및 방법

TGA(Thermogravimetric analyzer)는 Shimadzu사의 TGA-50을 사용하였으며, 이때의 분석 조건을 <표 1>에 나타내었다. 실험장치는 로(furnace)에 미량의 시료를 넣고 원하는 온도와 분위기에서 열분해를 수행할 수 있으며, 동시에 측정된 데이터를 컴퓨터에서 해석할 수 있도록 되어 있는 장치를 사용하였다. 본 실험에서는 공기(O₂ 21%) 분위기하에서 가열속도를 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min 및 50°C/min으로 변화시켜 가면서 열칭칭의 무게를 측정하였고, 가열로 내부의 온도는 최대 700°C까지 승온시켜 각각의 조건에서 열분해를 수행하였다.

<표 1> TGA의 분석조건

Item	Condition
Scan temp.	Room temp. ~ 700°C
Heating rate	10, 20, 30, 40, 50°C/min
Purge gas	Air (O ₂ 21%)
Purge rate	30mL/min
Sample weight	15±1mg

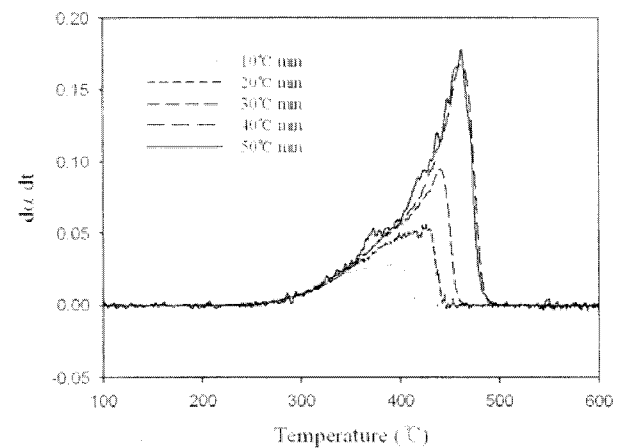
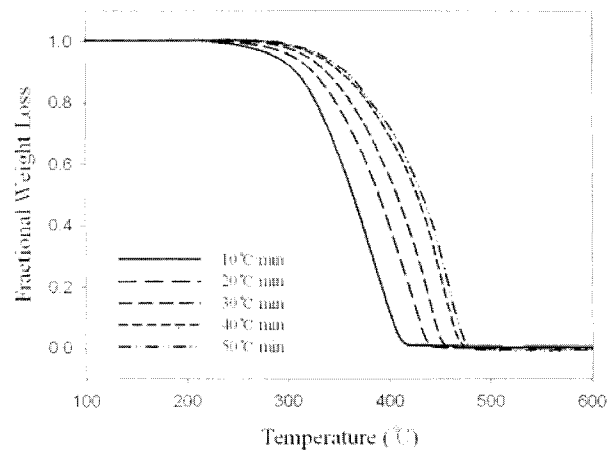
4. 실험결과 및 고찰

4.1 TG/DTG 분석

<그림 1>은 공기(O₂ 21%) 분위기에서 다양한 가열 속도에 따른 폴리프로필렌의 TG와 DTG 곡선을 나타낸 것이다. <그림 1>로부터 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작 온도가 조금씩 증가하고 분해속도가 증가함을 알 수 있다. 또한 연소시작 온도는 비교적 작은 폭으로 증가했지만 종결 온도는 시작 온도에 비해 큰 폭으로 증가하여 가열속도가 증가함에 따라 전체 연소반

응 온도 범위가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 가열속도 증가에 따른 열전달지연(Heat transfer lag) 현상에 의한 것으로 알려진 바 있다[16]. 김 등[17]에 의해 발표된 폴리프로필렌의 질소분위기에서의 열분해 TG/DTG 곡선과 비교해 볼 때, 열분해 반응일 경우는 처음 분해온도가 400°C 이상이었고 종결 온도는 550°C 이상인 것에 반해, 연소 반응일 경우는 처음 분해 온도가 300°C 이상이었고 종결 온도는 500°C 부근인 것으로 비교 분석되었다. 이로써 연소반응이 열분해 반응보다 분해 시작과 종결이 빠른 시간 내에 이루어지는 것으로 나타났으며 잔류물이 거의 남지 않는 것으로 볼 때 100% 연소가 일어남을 확인할 수 있었다.

DTG 곡선에서 각 가열 속도별로 단일 피크만이 존재하는 것으로 보아 한 가지 결보기 반응이 일어남을 알 수 있었다. 다만 열분해에 비해 분해 시작 온도부터 최고 분해 속도에 이르는 온도(T_m) 구간에 많은 노이즈가 발견되는데, 이는 산소가 연소반응에 직접적으로 참여하여 빠른 연소반응을 촉진시키는데 인한 현상이라고 판단되어진다.

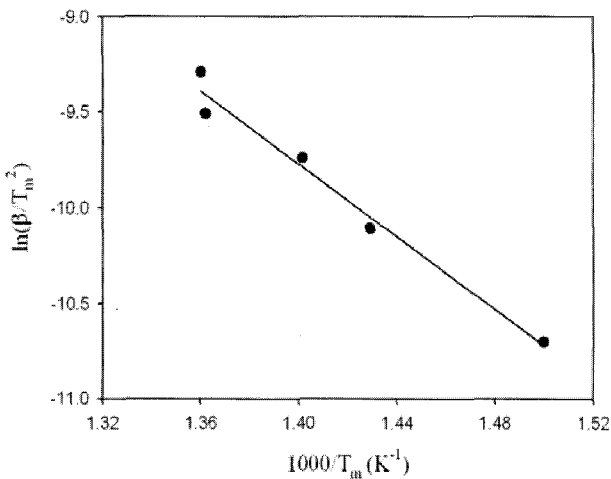


<그림 1> 폴리프로필렌의 연소반응 TG/DTG 곡선

4.2 속도론(Kinetics) 해석

4.2.1 Kissinger Method에 의한 해석

<그림 2>는 폴리프로필렌의 연소반응에 Kissinger method의 적용을 위해 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 의 관계를 보여주고 있으며, 그래프의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. Kissinger method는 여러 가열속도에서의 실험값을 사용함으로써 가열속도의 변화에 따른 속도상수들이 변하는 문제점을 해결할 수 있다는 장점은 있으나 반응차수를 1차로 가정한 제한 조건으로 인하여 연소반응의 반응차수가 1차인 좁은 전환율 범위에서 그 사용이 제한되며 만일 반응 차수가 1차를 크게 벗어나는 경우 오차를 수반하게 되는 단점이 있다[7]. 본 실험에서 Kissinger method에 의한 그래프의 기울기로부터 폴리프로필렌의 활성화에너지는 79.27kJ/mol 이었다.



<그림 2> Kissinger method에 의한 그래프

<표 2> Kissinger method에 의해 계산된 활성화에너지

Activation energy, E (kJ/mol)	Correlation coefficient
79.27	0.979

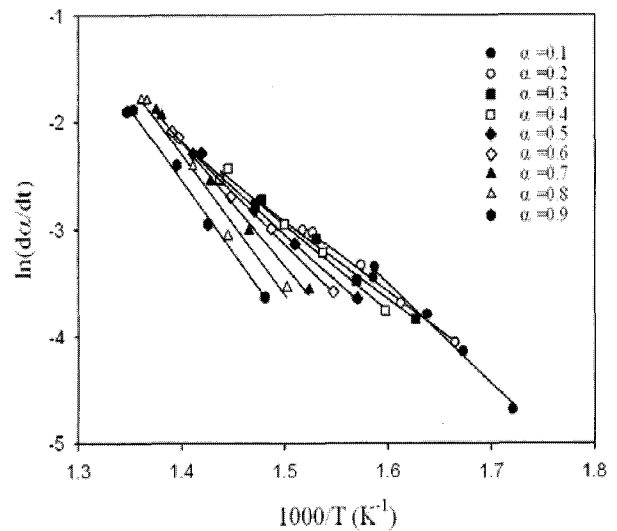
4.2.2 Friedman Method에 의한 해석

고정된 전환율($\alpha=0.1\sim 0.9$)에서 각 가열속도에 따라 $\ln(da/dt)$ 와 $1/T$ 의 관계를 <그림 3>에 도시하였다. Friedman 법은 파워 로우 모델을 이용하는 미분법 가운데 가장 널리 이용되는 방법으로 여러 가열속도에서의 실험값을 이용하여 반응 차수와 임의의 전환율에서의 활성화에너지를 구할 수 있다는 장점이 있다. 그림에서 보여 주듯이 폴리프로필렌은 직선성이 좋고 기

울기에서도 유사한 값들을 보였다. <표 3>는 <그림 3>과 식(12)를 통하여 계산한 폴리프로필렌의 활성화에너지의 결과값을 나타내었다. 폴리프로필렌의 활성화에너지는 60.44~111.71kJ/mol로 전환율에 따라 활성화에너지 값에 약간의 차이를 보였으나, 그 평균값은 81.49kJ/mol로 Kissinger method에 의해 구해진 활성화에너지와 거의 유사한 값을 얻을 수 있었다.

4.2.3 Freeman-Carroll Method에 의한 해석

Freeman-Carroll 방법으로 반응차수와 활성화에너지를 구하기 위해 식 (15)에서 $\Delta \ln(da/dt) / \Delta(1-\alpha)$ 와 $\Delta(1/T) / \Delta \ln(1-\alpha)$ 를 타점하여 기울기로부터 활성화에너지를 구하고 절편에서 반응차수를 구하였다.



<그림 3> Friedman method에 의한 그래프

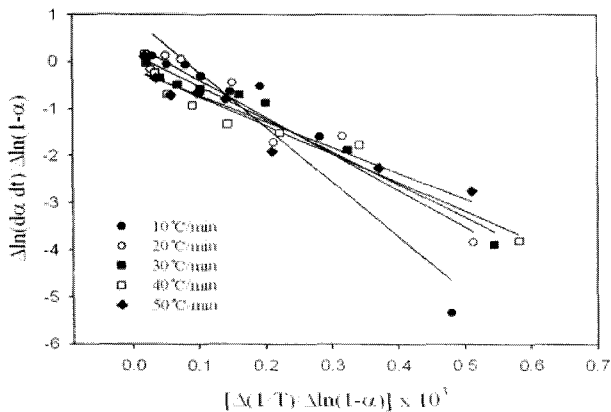
<표 3> Friedman method에 의해 계산된 전환율에 따른 활성화에너지

Fractional weight loss	Activation energy E (kJ/mol)	Correlation coefficient
0.1	77.61	0.986
0.2	60.98	0.995
0.3	60.44	0.990
0.4	66.84	0.987
0.5	72.56	0.997
0.6	79.22	0.997
0.7	95.48	0.995
0.8	108.57	0.982
0.9	111.71	0.993
Average	81.49	

<그림 4>에서 보여지는 것처럼 각 가열속도에서의 데이터들을 1차 함수로 회귀한 결과 직선을 벗어나는 데이터들이 많았고, 그에 따른 상관계수 값이 비교적 낮은 것을 볼 수 있었다. 또한 y-절편에 의해 반응차수를 계산한 결과 가열속도 40, 50°C/min에서 음의 값이 얻어 졌는데, 이 결과로 볼 때 본 연구에서 실험한 폴리프로필렌의 연소반응은 Freeman-Carroll 법을 적용했을 때 잘 맞지 않는 것으로 생각된다. 기울기로 계산된 활성화에너지는 45.75~97kJ/mol의 범위를 나타내었고, 그 평균값은 63.31kJ/mol이었다. 여러 가지 가열속도의 변화로부터 구한 활성화에너지와 반응차수 값을 <표 4>에 나타내었다.

4.2.4 Chatterjee-Conrad Method에 의한 해석

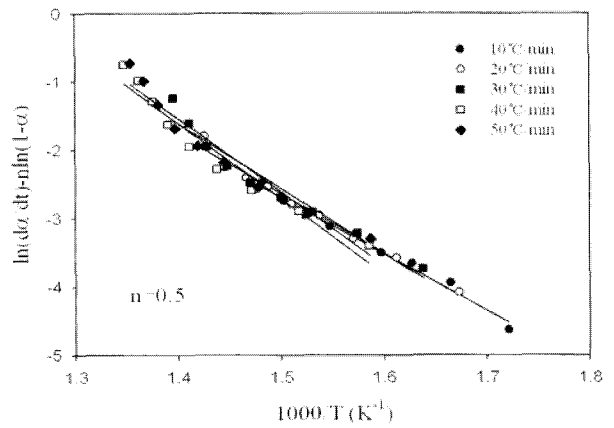
Chatterjee-Conrad 법에 의해 연소반응 특성을 해석하기 위해서 $\ln(da/dt) - n\ln(1-a)$ 와 $1/T$ 의 관계를 도시함으로써 활성화에너지를 구하였다. <그림 5>에는 반응차수 $n=0.5$ 일 때의 경우를 대표적으로 나타내었고, 각각의 반응차수와 가열속도에서의 활성화에너지 값은 <표 5>에 나타내었다. 앞에서 설명 하였듯이 Chatterjee-Conrad 법에서는 반응차수 중 가장 직선성을 이룰 수 있는 차수를 찾아 그 때의 결과 값을 사용하면 되는데, 폴리프로필렌의 연소반응에서는 반응차수가 0.5일 때 직선성이 가장 뛰어 났으며, 반응차수가 증가할수록 직선성에서 조금씩 벗어나는 것을 볼 수 있었다. <표 5>의 결과를 보면 폴리프로필렌의 연소반응의 반응차수는 상관계수 값이 0.9 이상인 $n=0.5\sim 1.0$ 사이의 값으로 예측된다. <표 5>에 의하면 가열속도의 변화에 따라 반응차수 및 활성화에너지의 결과가 다르게 변화됨을 알 수 있으며, 각각의 가정된 반응차수에 대해서도 활성화에너지의 값이 다르게 나타나는데 반응차수가 증가함에 따라 활성화에너지도 증가하였고, 전체적으로 68.91~187.82kJ/mol의 값을 나타내었다.



<그림 4> Freeman-Carroll method에 의한 그래프

<표 4> Freeman-Carroll method에 의해 계산된 반응차수와 활성화에너지

Heating rate, β (°C/min)	Order of reaction, n	Activation energy, E (kJ/mol)	Correlation coefficient
10	0.952	97.00	0.952
20	0.393	65.05	0.932
30	0.184	58.07	0.965
40	-0.129	50.67	0.940
50	-0.169	45.75	0.915



<그림 5> Chatterjee-Conrad method에 의한 그래프

<표 5> Chatterjee-Conrad method에 의해 계산된 활성화에너지

Order of reaction, n	Heating rate, β (°C/min)	Activation energy, E (kJ/mol)	Correlation coefficient
0.5	10	68.91	0.988
	20	72.04	0.954
	30	79.47	0.954
	40	91.58	0.945
	50	89.42	0.947
1.0	10	103.31	0.970
	20	104.72	0.949
	30	111.87	0.910
	40	123.66	0.900
	50	122.02	0.901
1.5	10	137.71	0.944
	20	137.40	0.919
	30	144.26	0.880
	40	155.74	0.867
	50	154.63	0.867
2.0	10	172.11	0.924
	20	170.09	0.860
	30	176.66	0.860
	40	187.82	0.843
	50	187.24	0.846

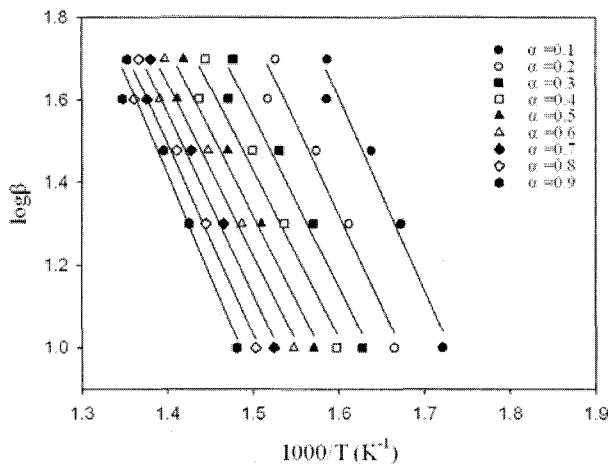
4.2.5 Ozawa Method에 의한 해석

일정한 전환율에 대하여 $\log \beta$ 와 $1/T$ 와의 관계를 <그림 6>에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 각 전환율별 $1/T$ 의 관계가 일정하게 측정되어 그래프의 직선성이 좋았다. <표 6>에는 Ozawa 방법에 의해 계산된 전환율에 따른 활성화에너지 값과 상관관계 값을 나타내었다. 평균 활성화에너지는 79.79kJ/mol이었다.

Ozawa 방법은 여러 가열속도에서의 실험값을 이용하여 임의의 전환율에서의 활성화에너지를 구할 수 있다는 장점이 있으나 반응차수를 구하는데 있어서 어려움이 있다는 단점이 있다[18].

4.2.6 Coats-Redfern Method에 의한 해석

<그림 7>에는 반응차수를 $n=0.5$ 로 가정한 후 Coats-Redfern 법을 적용하여 식 (27), (28)의 Y 와 $1/T$ 의 관계를 도시하였다. 그래프의 기울기로 부터 활성화에너지를 구하였다. 본 방법은 단일 승온속도에서의 실험값과 적분법을 이용한다는 특징을 가지고 있으며 각각의 반응차수에 대하여 활성화에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 앞선 Chatterjee-Conrad 법과 같이 가정한 반응차수 중 가장 좋은 직선성을 이룰 수 있는 반응차수를 찾아 그 때의 결과 값을 사용하면 되는데, 폴리프로필렌의 연소반응에서는 임의로 반응차수를 0.5~2.0으로 가정하였을 때 직선성이 대체로 좋았으며, 반응차수가 0.5일때 직선의 상관계수 값이 0.99 이상으로 가장 좋았다. 각 반응차수와 가열속도에 대해 Coats-Redfern 법으로 계산된 활성화에너지와 상관계수값을 <표 7>에 나타내었다. 동일한 가열속도에서는 반응차수가 증가함에 따라 활성화에너지도 증가하는 경향을 보였다. 전체적으로 활성화에너지는 74.64~133.62kJ/mol의 범위를 나타내었다.

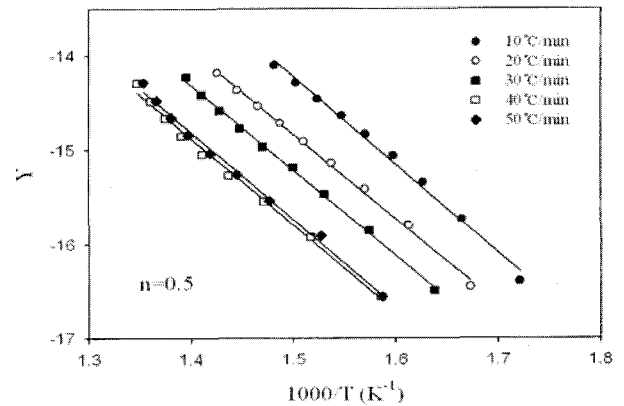


<그림 6> Ozawa method에 의한 그래프

<표 6> Ozawa method에 의해 계산된 전환율에 따른 활성화에너지

Fractional weight loss	Activation energy E (kJ/mol)	Correlation coefficient
0.1	85.21	0.963
0.2	80.10	0.953
0.3	75.38	0.961
0.4	73.74	0.958
0.5	74.36	0.961
0.6	75.70	0.965
0.7	79.81	0.968
0.8	84.27	0.969
0.9	89.53	0.967
Average	79.79	

본 실험에서 행한 폴리프로필렌의 연소분해 TGA 곡선에서 구한 활성화에너지를 <표 8>에 정리하였다.



<그림 7> Coats-Redfern method에 의한 그래프

<표 7> Coats-Redfern method에 의해 계산된 활성화에너지

Order of reaction, n	Heating rate, β (°C/min)	Activation energy, E (kJ/mol)	Correlation coefficient
0.5	10	77.79	0.994
	20	74.64	0.998
	30	75.31	0.998
	40	76.54	0.994
	50	77.27	0.995
1.0	10	93.54	0.998
	20	89.62	0.996
	30	90.18	0.990
	40	91.28	0.976
	50	92.24	0.979
1.5	10	112.20	0.990
	20	107.33	0.981
	30	107.71	0.969
	40	108.62	0.947
	50	109.87	0.953
2.0	10	133.62	0.972
	20	127.64	0.958
	30	127.79	0.941
	40	128.45	0.913
	50	130.04	0.921

<표 8> 폴리프로필렌의 연소분해 TGA 실험을 통해 계산된 활성화에너지의 요약

Method	Activation energy (kJ/mol)				
Kissinger	79.27				
Friedman	81.49				
Ozawa	79.79				
	$\beta=10$	$\beta=20$	$\beta=30$	$\beta=40$	$\beta=50$
Freeman-Carroll	97.00	65.05	58.07	50.67	45.75
	Average : 67.31				
Chatterjee-Conrad ($n=0.5$)	68.91	72.04	79.47	91.58	89.42
	Average : 80.28				
Coats-Redfern ($n=0.5$)	77.79	74.64	75.31	76.54	77.27
	Average : 76.31				

여러 가지 방법으로 폴리프로필렌의 연소반응의 속도론 해석 결과 Freeman-Carroll 법을 제외한 나머지 방법들에 의해 계산된 활성화에너지는 76.31~81.49 kJ/mol로 아주 서로 근사한 값들을 얻을 수 있었으며, 반응차수는 $n=0.5\sim 1.0$ 의 사이값으로 추정된다.

5. 결론

폴리프로필렌의 연소반응에 관한 열적특성 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 폴리프로필렌의 연소반응 TGA/DTG 분석을 통하여 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작온도와 분해속도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 연소시작 온도는 비교적 작은 폭으로 증가했지만 종결온도는 시작 온도에 비해 큰 폭으로 증가하여 가열속도가 증가함에 따라 전체 연소반응 온도범위가 증가하는 경향을 보였다. 처음 분해 온도가 300°C 이상, 종결온도는 500°C 부근으로 분석되었고 최종 잔류물이 남지 않는 것으로 볼 때 100% 연소분해가 일어남을 확인할 수 있었다. 또한 DTG 곡선에서 각 가열 속도별로 단일 피크만이 존재하는 것으로 보아 한 가지 결보기 반응이 일어남을 알 수 있었다.

폴리프로필렌의 속도론 연구는 여러 가지 방법들 간에 상당한 유사성과 경향성을 보였다. Freeman-Carroll 법을 제외한 나머지 방법들은 실험값들의 직선성이 상당히 좋아 미분법과 적분법식들을 적용하여 활성화에너지를 구하는데 별 어려움이 없었다. 미분법인 Kissinger, Friedman과 Chatterjee-Conrad 법의 경우 각각 79.27kJ/mol, 81.49kJ/mol, 80.28kJ/mol의 결과를 보였다. 적분법인 Ozawa와 Coats-Redfern 법의 경우는 각각 79.79kJ/mol과 76.31kJ/mol의 결과를 나타냈고 반응차수를 가정한 방법에서는 반응차수가 증가할수록 활성화에너지도 증가하

는 경향을 보였으며, 반응차수는 $n=0.5\sim 1.0$ 의 사이값으로 추정되었다.

사 용 기 호

- A : 빈도인자 (min^{-1})
- α : 전환율 (-)
- E : 활성화에너지 (kJ/mol)
- k : 속도상수 (min^{-1})
- n : 반응차수 (-)
- R : 기체상수 (8.314 J/mol · K)
- T : 절대온도 (K)
- T_m : 최대분해속도에서의 온도 (K)
- t : 시간 (min)
- β : 가열속도 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

6. 참고 문헌

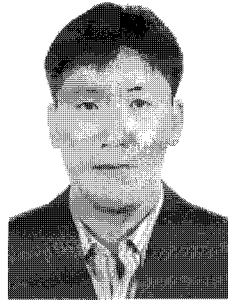
- [1] 문성명, "화학약품대사전", 한국사전 연구사 (1993) :1422-1423
- [2] 박상욱, 이진국, 설수덕, "열 중량법에 의한 고분자 물질의 열화에 관한 연구 - Poly(methyl methacrylate)의 분해반응 기구", HWAHAK KONGHAK, 23(2) (1985) :125-136
- [3] 김태석, 오세천, 이해평, 유제강, 류경옥, "TGA를 이용한 폴리프로필렌 열분해의 속도론적 해석", 한국폐기물학회지, 16(2) (1999) :115-123
- [4] 김사중, 이찬기, 송평섭, 윤종성, 강 용, 김준식, 최명재, "페폴리스티렌의 열분해 및 연소반응특성", J. Korean Ind. Eng. Chem., 14(5) (2003) :634-640
- [5] 설수덕, 김동건, 박상욱, "열중량법과 점도법에 의한 몇가지 고분자물질의 열화에 관한 연구 - PMMA, PEMA, PBMA 및 MMA-EMA 공중합물의 분해반응 기구", HWAHAK KONGHAK, 25(3) (1987) :237-248
- [6] 김영성, "Transfer Lag를 고려한 Arrhenius 형태의 속도식에 의한 플라스틱 TGA 열분해의 해석", HWAHAK KONGHAK, 29(4) (1991) :503-511
- [7] Dickens, B. and Flynn, J. B., "ASC Advances in Chemistry Series", ASC, Washington, D. C., 203 (1983) :209-210
- [8] Murray, P. and White, J., "Kinetics of the Thermal Decomposition of Clay. 2. Isothermal Decomposition of Clay Minerals", Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1955) :204-205
- [9] Friedman, H. L., "Kinetics of Thermal Degradation

of Charforming Plastics from Thermogravimetry - Application to a Phenolic Plastic, J. Poly. Sci., part C, 6 (1963) :183-189

- [10] Freeman, E. S. and Carroll, B., "The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics - The thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate", J. Phys. Chem, 62 (1958) :394-397
- [11] Chatterjee, P. K. and Conrad, C. M., "Thermogravimetric Analysis of Cellulose", J. Poly. Sci., part-1, 6 (1968) :3217-3222
- [12] Kok, M. V. and Pamir, M. R., "Comparative Pyrolysis and Combustion Kinetics of Oil Shales", J. Analytical and Applied Pyrolysis, 55 (2000) :185-194
- [13] Ozawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", Bull. Chem. Soc. Jpn., 38 (1965) :1881-1886
- [14] Doyle, C. D., "Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data", J. Appl. Polym. Sci., 6 (1962) :639-645
- [15] Coats, A. W. and Redfern, J. P., "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, Nature, 201 (1964) :68-74
- [16] Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Teepe, S. and Weichmann, J., "Investigation of the Kinetics of Thermal Degradation of Commodity Plastics", Combustion Science and Technology, (1996) :166-177
- [17] Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Anal. Chem, 29(11) (1957) :1702-1711
- [18] Park, J. W., Oh, S. C., Lee, H. P., Kim H. T. and Too, K. O., "A kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polymers Using a Dynamic Method", Polym. Degrad. and Stab., 67 (2000) : 535-540

저 자 소 개

강 윤 진



부경대학교 안전공학과에서 학사, 석사학위를 취득하였고, 현재 명지대학교 산업경영공학과에서 박사과정에 재학중이며 한신기술 고시학원 원장으로 있음.

주소: 서울시 동작구 대방동 339-16번지

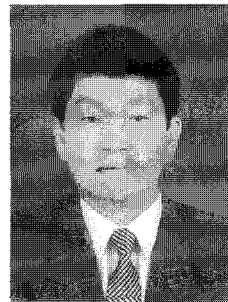
서 수 은



서울산업대학교 철도전문대학원과 세종대학교에서 석사학위를 취득하였고, 현재 명지대학교 산업경영공학과에서 박사과정에 재학중이다. 현재 동일기술공사에서 재직 중이다.

주소: 서울 서초구 반포 4동 104-5 반포현대빌라 B-102

서 규 석



충주대학교에서 공학석사학위를 취득하였고, 명지대학교 산업경영공학과 박사과정에 재학 중이며, 주요 관심분야는, 산업재해보상보험법, 안전관리 등이다. 현재 한강노무법인의 원장으로 재직 중이다.

주소: 충북 충주시 가급면 창동리 산 21-12

강 경 식



현 명지대학교 산업경영공학과 교수, 명지대학교 안전경영연구소 소장, 명지대학교 산업대학원 원장, 대한안전경영과학회 회장, 경영학박사, 공학박사

주소: 경기도 성남시 분당구 정자1동 파크뷰 APT 611동 3103호