

# TGA를 이용한 폴리염화비닐의 연소반응에서의 열적 특성 연구

서수은\* · 강윤진\* · 민영초\* · 배동철\*\* · 강경식\*\*\*

\*명지대학교 산업공학과 · \*\*호서대학교 안전보건학과 · \*\*\*명지대학교 안전경영연구소

## Thermal Characteristics of Polyvinylchloride in Combustion Reaction Using TGA

Su Eun Seo\* · Yun Jin Kang\* · Cho Young Min\* · Dong Chul Bae\*\* · Kyung Sik Kang\*\*\*

\*Department of Industrial Engineering, Myongji University

\*\*Department of Safety and Health Engineering, Hoseo University

\*\*\*Safety Management Laboratory, Myongji University

### Abstract

The combustion reaction of polyvinylchloride(PVC) 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, Chatterjee-Conrad, Ozawa and Coats-Redfern methods. The combustion reaction of PVC proceeded in two steps; the first step was caused by the dehydrochlorination process in PVC, and the second step by the combustion of polyene. 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, Polyvinylchloride, Kinetics, TGA

### 1. 서론

고분자 물질인 플라스틱은 가볍고 단단하며 성형이 쉽고 부식되지 않기 때문에 산업·유통·소비 등의 여러 분야에서 널리 사용되고 있으며, 그 용도도 점차 확대되어 계속해서 소비량이 증가하고 있다. 특히 산업현장에서는 건물, 설비 등에 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC) 및 섬유강화플라스틱(FRP)과 같은 다양한 종류의 플라스틱 제품을 많이 사용하고 있는데, 이들 제품은 주로 화학탱크, 덕트, 저장조 및 구조물의 구성

재료나 내장재 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

플라스틱의 장점은 가볍고 가공이 용이하며 녹슬지 않는다는 점이다. 반면에 단점으로는 착화 및 연소속도가 빠르고 연소시 유독가스를 다량 발생시켜 화재가 발생하였을 때 심각한 재산 및 인명피해를 초래할 수 있다는 점이다. 더욱이 현재 유행처럼 번지고 있는 초고층 건물의 실내 내장재 및 인테리어 제품이 플라스틱류 제품이 많이 사용되고 있어 화재가 발생하였을 경우의 그 위험성은 대단히 높다고 할 수 있다.

산업현장에서 사용되는 플라스틱은 주로 폴리프로필렌,

† 본 논문은 명지대학교 안전경영연구소 협력에 의해 이루어진 논문 임.

† 교신저자 : 강윤진, 서울시 동작구 대방동 339-16

M·P:010-3860-6672, E-mail:kyj-0527@hanmail.net

2009년 7월 20일 접수; 2009년 8월 17일 수정본 접수; 2009년 8월 17일 게재확정

폴리염화비닐, 섬유강화플라스틱 등인데, 이 중 폴리염화비닐은 가장 오래된 열가소성 플라스틱으로서 처음 발견 당시 우의, 샤워 커튼 등으로 사용을 시작하여 전선, 코드, 파이프, 랩(wrap), 장판 등 일상생활에 거의 사용되지 않는 곳이 없을 정도로 용도가 다양하다.

상온에서는 단단하고 무색투명한 성질을 가지고 있으며 착색이 가능하다. 수지 자체에 염소가 포함되어 있어 연소시에는 염소화합물을 발생할 우려가 있으며, 단단한 성질을 연화시키기 위하여 사용되어지는 가소제, 열안정제 등이 유해할 수도 있으므로 주의를 요하는 수지이다. 또한 투광성과 강인성이 좋아 일본에서는 농업용 필름으로도 많이 사용하고 있다[1].

TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 이용한 고분자 물질의 열분해 속도론적 연구는 가열에 의한 시료의 무게변화를 관찰함으로써 속도상수와 활성화에너지를 손쉽게 구할 수 있다는 간편함뿐만 아니라 물질의 특성과약 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 산업현장에서 사용되는 플라스틱 중 폴리염화비닐의 연소반응 속도론을 연구하여, 폴리염화비닐이 고온 환경에 노출되었을 때나 화재가 발생하였을 때에 발생 가능한 재해를 예측하여 대비하고자 한다. 따라서 기존에 발표, 연구되고 있는 모델식 중 미분법인 Kissinger, Friedman, Chatterjee-Conrad 방법과 적분법인 Ozawa, Coats-Redfern 방법 등의 문헌을 기초로 연소반응시의 활성화에너지를 계산하여 화재발생 가능성에 대한 안전공학적인 자료를 확보하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 속도론(Kinetics)

TGA는 온도의 함수로서 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 함수인  $f(\alpha)$ 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 고분자 분해 속도론(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 폴리염화비닐의 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 방법[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 굴절(deflection)이 일어나는 지점의 온도이고 식(5)를 0으로 놓음으로써 다음과 같은 결과식을 얻을 수 있다. 여기서  $\alpha_m$  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  $\beta$ 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 방법[9]

가장 일반적인 미분법이며 고정된 전환율  $\alpha$ 에 대해서 가열속도  $\beta$ 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 도시하고 기울기로부터 활성화에너지( $E$ )를 결정한다.

### 2.2.3 Chatterjee-Conrad 방법[10]

전체반응을  $n$ 차 반응으로 가정한 후 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.

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

일반적으로 임의의 반응차수를 가정한 후 활성화 에너지를 구하는 방법의 경우에는 가장 직선성을 이룰 수 있는 차수를 선택하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[11].

## 2.3 적분법

### 2.3.1 Ozawa 방법[12]

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

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (14)$$

Ozawa는  $A$ ,  $\alpha$ ,  $n$  및  $E$ 가 온도  $T$ 에 무관하다고 가정하여 식(14)를 다음과 같이 적분하였다.

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \left(\frac{AE}{\beta R}\right) [p(x) - p(x_0)] \quad (15)$$

여기서  $x = \frac{E}{RT}$ 이다.

$$p(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int_x^\infty \exp(-x)x^{-1} dx \quad (16)$$

식(15)의 양변에 대수를 취하면 식(17)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log\beta + \log p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (17)$$

식(17)은 Doyle[13]의 근사법(Doyle's approximation)을 적용하면 식(18)과 같이 나타낼 수 있다.

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

또는

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE}{F(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (18)$$

식(18)로부터 주어진 전환율에 대해  $\log\beta$ 와  $\frac{1}{T}$ 의 관계에서 활성화 에너지를 구할 수 있다.

2.3.2 Coats-Redfern 방법[14]

이 방법은 근사법을 이용하여 임의의 반응차수에 대하여 활성화 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 식(14)의 우변과 좌변을 적분 근사법을 이용하면 다음과 같이 각각 나타낼 수 있다.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \approx \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}, \quad n \neq 1 \quad (19)$$

$$\approx -\ln(1-\alpha), \quad n = 1 \quad (20)$$

그리고

$$\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (21)$$

또한 식(19), (20), (21)에 대수를 취하면 식(22)와 (23)을 얻을 수 있다.

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (22)$$

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

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

$$Y = -\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \text{ vs. } \frac{1}{T}, \quad n \neq 1 \quad (24)$$

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

<표 1> TGA의 분석조건

| Item          | Condition                |
|---------------|--------------------------|
| Scan temp.    | Room temp. ~ 1000°C      |
| Heating rate  | 10, 20, 30, 40, 50°C/min |
| Purge gas     | Air (O <sub>2</sub> 21%) |
| Purge rate    | 30mL/min                 |
| Sample weight | 10±1mg                   |

3. 실험

3.1 시료

본 연구에 사용된 폴리염화비닐(제품번호 : P-1000-PVC RESIN)은 한화석유화학에서 제조한 평균중합도(DP)가 1,000±50 가량이며 현탁중합에 의해 제조된 호모폴리머 수지로서 흰색 분말의 중중합도 제품을 시료로 사용하였다. 실험에 사용된 수지는 겔화 속도가 빠르며, 작업 안정성이 우수하고, 일반 연질 및 경질 제품에 적합한 범용 수지로서 겔보기 비중이 0.45~0.60이며, 필름, sheet, 파이프, 골판, 평판, 새시 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 열분석을 수행할 수 있으며 동시에 측정된 데이터를 컴퓨터에서 해석할 수 있도록 되어 있는 장치를 사용하였다. 본 실험에서는 공기(O<sub>2</sub> 21%) 분위기하에서 가열속도를 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min 및 50°C/min으로 변화시켜 가면서 열전칭의 무게를 측정하였고 가열로 내부의 온도는 최대 1000°C까지 승온시켜 각각의 조건에서 열분석을 수행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 TG/DTG 분석

<그림 1>은 공기(O<sub>2</sub> 21%) 분위기에서 다양한 가열 속도에 따른 폴리염화비닐의 TG와 DTG 곡선을 나타낸 것이다. <그림 1>로부터 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작 온도가 조금씩 증가하고 분해속도가 증가함을 알 수 있다. 폴리염화비닐의 연소반응 과정은 2단계로 구성되어 있는데, 첫째 단계(1st step)는 폴리염화비닐의 탈염화수소에 따른 연소반응이며, 둘째 단계(2nd step)는 탈염화수소 때문에 생성된 폴리엔(Polyene)의 연소반응으로 이루어진다[15]. 미분중량곡선(DTG)에서도 폴리염화비닐의 연소반응이 두단계로 이루어진다는 사실을 확인할 수 있으며, 첫 번째 단계의 연소반응, 즉 탈염화수소 반응이 두 번째 연소반응보다 활발하게

일어나는 것으로 보아, 폴리염화비닐의 연소시 낮은 온도에서 유독 가스인 HCl과 Cl<sub>2</sub>가 방출될 것으로 예측된다.

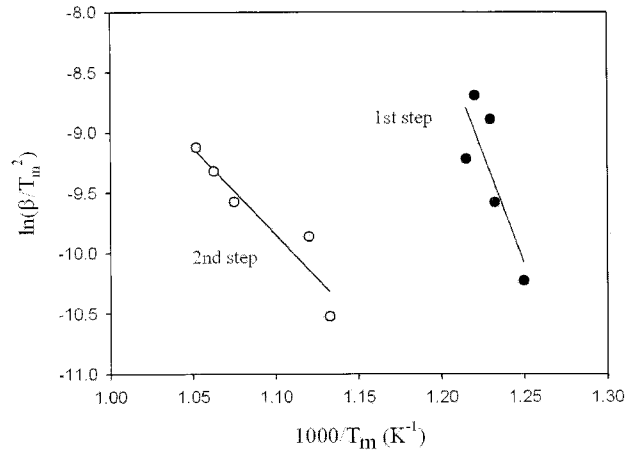
오 등[16]에 의해 발표된 폴리염화비닐의 질소분위기에서의 열분해 TG/DTG 곡선과 비교해 볼 때, 열분해 반응일 경우는 처음 분해온도가 500°C 이상이었으며 종결 온도는 800°C 이상인 것에 비해, 본 실험 결과인 연속소반응에서는 처음 분해온도가 약 450°C 정도 되었고 종결 온도는 650~750°C 정도로 비교 분석되었다.

이로써 연소반응이 열분해반응보다 분해 시작과 종결이 빠른 시간 내에 이루어지는 것을 알 수 있으며 잔류물이 거의 남지 않는 것으로 볼 때 100% 연소가 일어남을 확인하였다.

### 4.2 속도론 해석

#### 4.2.1 Kissinger 방법에 의한 해석

<그림 2>는 폴리염화비닐의 연소반응에 Kissinger 방법의 적용을 위해  $\ln(\beta/T_m^2)$ 와  $1/T_m$ 의 관계를 보여주고 있으며 그래프의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. Kissinger 방법은 여러 가열속도에서의 실험값을 사용함으로써 가열속도의 변화에 따른 속도상수들이 변하는 문제점을 해결할 수 있다는 장점은 있으나 반응차수를 1차로 가정한다는 제한 조건으로 인하여 연소반응의 반응차수가 1차인 좁은 전환율 범위에 그 사용이 제한되며 만일 반응 차수가 1차를 크게 벗어나는 경우 오차를 수반하게 되는 단점이 있다[7].



<그림 2> Kissinger 방법에 의한 그래프

<표 2> Kissinger 방법에 의해 계산된 활성화에너지 (E : Activation energy, r<sup>2</sup> : Correlation coefficient)

| Step     | E [kJ/mol] | r <sup>2</sup> |
|----------|------------|----------------|
| 1st step | 307.87     | 0.649          |
| 2nd step | 120.22     | 0.894          |

폴리염화비닐의 연소반응은 두 단계로 진행되기 때문에 각각의 단계에 대하여 Kissinger 방법에 의한 그래프의 기울기로부터 폴리염화비닐의 활성화에너지를 계산한 결과, 첫 번째 단계의 활성화에너지는 307.87kJ/mol이며, 두 번째 단계는 120.22kJ/mol이다.

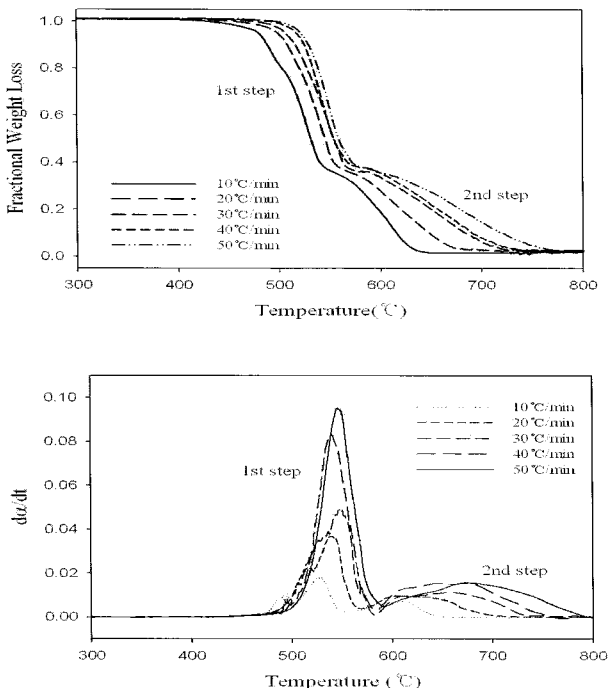
상관계수는 0.649와 0.894로 비교적 작는데, 이는 폴리염화비닐의 연소반응을 1차 반응으로 가정하는데서 기인한 오차로 판단된다.

#### 4.2.2 Friedman 방법에 의한 해석

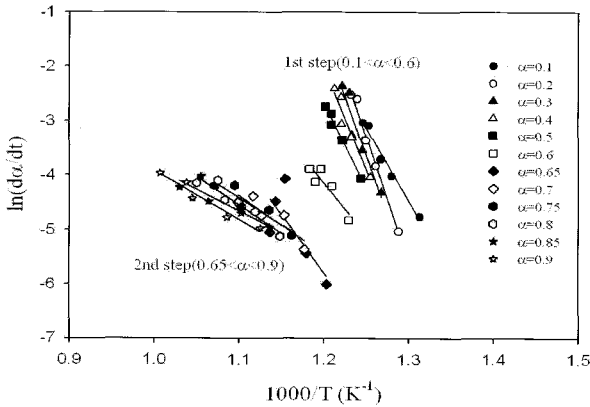
고정된 전환율( $\alpha=0.1\sim0.9$ )에서 각 가열속도에 따라  $\ln(d\alpha/dt)$ 와  $1/T$ 의 관계를 <그림 3>에 도시하였다.

Friedman 방법은 파워로모델(power law model)을 이용하는 미분법 가운데 가장 널리 이용되는 방법으로 여러 가열속도의 실험결과를 이용하여 반응 차수와 임의의 전환율에서 활성화에너지를 구할 수 있다는 장점이 있다. 그림에서 보여 주듯이 폴리염화비닐은 연소반응이 두 단계로 진행되는데, TG/DTG 곡선의 분석에 의하면 전환율  $\alpha=0.6(1-\alpha=0.4)$ 을 전후하여 첫 번째 단계와 두 번째 단계로 확연히 구분되는 것을 볼 수 있다. 따라서 연소반응의 첫 번째 단계를  $0.1 < \alpha < 0.6$ 으로, 두 번째 단계를  $0.65 < \alpha < 0.9$ 로 구분하여 분석하였다.

<표 3>에는 <그림 3>과 식(12)를 통하여 계산한 폴리염화비닐의 활성화에너지의 결과를 나타내었다.



<그림 1> 폴리염화비닐의 연소반응 TG/DTG



<그림 3> Friedman 방법에 의한 그래프

<표 3> Friedman 방법에 의해 계산된 전환율에 따른 활성화에너지 ( $\alpha$  : Fractional weight loss, E : Activation energy,  $r^2$  : Correlation coefficient)

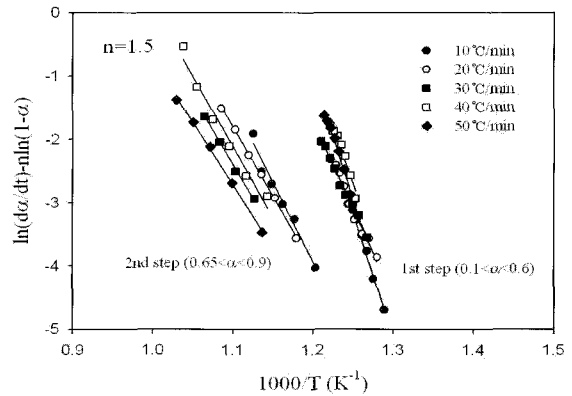
| Step     | $\alpha$ | E [kJ/mol] | $r^2$ |
|----------|----------|------------|-------|
| 1st step | 0.1      | 222.45     | 0.981 |
|          | 0.2      | 385.52     | 0.985 |
|          | 0.3      | 361.72     | 0.912 |
|          | 0.4      | 319.19     | 0.924 |
|          | 0.5      | 264.26     | 0.982 |
|          | 0.6      | 157.94     | 0.842 |
| Average  |          | 285.18     | 0.938 |
| 2nd step | 0.65     | 176.11     | 0.592 |
|          | 0.7      | 89.87      | 0.783 |
|          | 0.75     | 81.73      | 0.864 |
|          | 0.8      | 85.43      | 0.905 |
|          | 0.85     | 65.30      | 0.802 |
| Average  |          | 95.40      | 0.815 |

전환율  $0.1 < \alpha < 0.6$ 인 첫 번째 단계의 활성화에너지 평균값은 285.18kJ/mol, 두 번째 단계는 95.40kJ/mol로 Kissinger 방법에 의해 구해진 활성화에너지와 비교했을 때, 전체적으로 활성화에너지가 약간 작은 값을 보였고, 첫 번째 단계의 상관계수가 0.9 이상으로 높은 결과를 보여 첫 번째 단계에는 이 방법이 잘 적용된다고 판단된다.

4.2.3 Chatterjee-Conrad 방법에 의한 해석

Chatterjee-Conrad 방법에 의해 연소반응 특성을 해석하기 위해서  $\ln(d\alpha/dt) - n \ln(1 - \alpha)$ 와  $1/T$ 의 관계를 도시함으로써 활성화에너지를 구하였다. <그림 4>에는 반응차수  $n=1.5$ 일 때의 경우를 대표적으로 나타내었고, 각각의 반응차수와 가열속도에서의 활성화에너지는 <표 4>에 나타내었다. 앞에서 설명 하였듯이 Chatterjee-Conrad 방법에서는 정해진 반응차수 중 가

장 직선성을 이룰 수 있는 차수를 찾아 그 때의 결과값을 사용하면 되는데, 폴리염화비닐의 연소반응에서는 반응차수가 1.5일 때 직선성이 가장 좋았으며, 여러 가지 가정된 반응차수의 상관계수 평균값을 비교했을 때에도 1.5차의 반응차수를 가장 신뢰할 수 있었다.  $n=1.5$ 일 때의 활성화에너지의 평균값은 첫 번째 단계와 두 번째 단계 각각 275.81kJ/mol, 181.93kJ/mol 계산되었고, 앞에서의 방법으로 계산된 활성화에너지와 비교했을 때 약간의 차이를 보였다.



<그림 4> Chatterjee-Conrad 방법에 의한 그래프

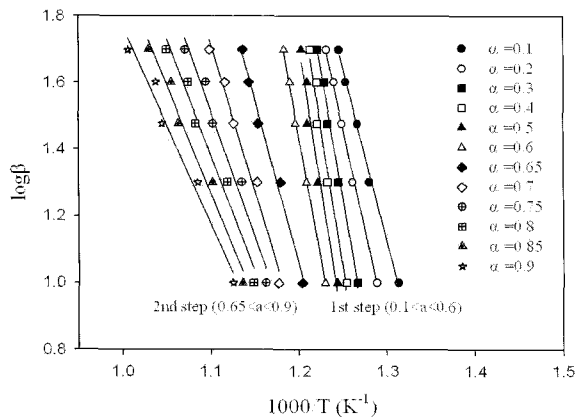
<표 4> Chatterjee-Conrad 방법에 의해 계산된 활성화에너지 ( $n$  : Order of reaction,  $\beta$  : Heating rate[°C/min], E : Activation energy[kJ/mol],  $r^2$  : Correlation coefficient)

| n   | $\beta$ | 1st step |       | 2nd step |       |
|-----|---------|----------|-------|----------|-------|
|     |         | E        | $r^2$ | E        | $r^2$ |
| 0.5 | 10      | 263.72   | 0.984 | 147.16   | 0.981 |
|     | 20      | 157.97   | 0.949 | 104.17   | 0.855 |
|     | 30      | 142.50   | 0.979 | 83.09    | 0.985 |
|     | 40      | 219.90   | 0.906 | 89.33    | 0.989 |
|     | 50      | 213.09   | 0.924 | 98.94    | 0.948 |
|     | Avg.    | 199.44   | 0.948 | 104.54   | 0.951 |
| 1.0 | 10      | 279.18   | 0.977 | 199.04   | 0.971 |
|     | 20      | 218.41   | 0.972 | 127.12   | 0.994 |
|     | 30      | 176.67   | 0.986 | 129.03   | 0.997 |
|     | 40      | 238.70   | 0.922 | 137.35   | 0.979 |
|     | 50      | 263.64   | 0.962 | 131.03   | 0.987 |
|     | Avg.    | 235.32   | 0.964 | 144.71   | 0.986 |
| 1.5 | 10      | 322.67   | 0.989 | 206.19   | 0.988 |
|     | 20      | 232.63   | 0.978 | 180.00   | 0.988 |
|     | 30      | 218.99   | 0.990 | 175.01   | 0.997 |
|     | 40      | 290.49   | 0.956 | 185.24   | 0.971 |
|     | 50      | 314.27   | 0.981 | 163.20   | 0.998 |
|     | Avg.    | 275.81   | 0.979 | 181.93   | 0.989 |
| 2.0 | 10      | 341.21   | 0.981 | 363.40   | 0.979 |
|     | 20      | 264.63   | 0.978 | 268.79   | 0.993 |
|     | 30      | 261.23   | 0.991 | 204.03   | 0.990 |
|     | 40      | 268.96   | 0.913 | 233.21   | 0.966 |
|     | 50      | 327.24   | 0.963 | 185.65   | 0.995 |
|     | Avg.    | 292.65   | 0.965 | 251.02   | 0.985 |

4.2.4 Ozawa 방법에 의한 해석

일정한 전환율에 대하여  $\log\beta$ 와  $1/T$ 과의 관계를 <그림 5>에 나타내었다. 그림에서 보이듯이 각 전환율 별  $1/T$ 의 관계가 일정하게 측정되어 그래프의 직선성이 좋았다. <표 5>에는 Ozawa 방법에 의해 계산된 전환율에 따른 활성화에너지와 각각의 상관관계를 나타내었다. 첫 번째 단계( $0.1 < \alpha < 0.6$ )와 두 번째 단계( $0.65 < \alpha < 0.9$ )의 평균 활성화에너지는 각각 264.47kJ/mol과 138.91kJ/mol 이었다.

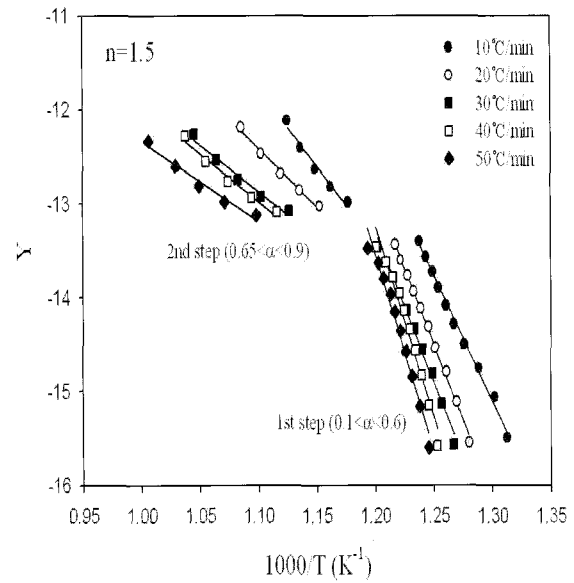
Ozawa 방법은 여러 가열속도에서의 실험값을 이용하여 임의의 전환율에서의 활성화에너지를 구할 수 있다는 장점이 있으나 반응차수를 구하는데 있어서 어려움이 있다는 단점이 있다[17].



<그림 5> Ozawa 방법에 의한 그래프

<표 5> Ozawa 방법에 의해 계산된 전환율에 따른 활성화에너지 ( $\alpha$  : Fractional weight loss, E : Activation energy,  $r^2$  : Correlation coefficient)

| Step     | $\alpha$ | E [kJ/mol] | $r^2$ |
|----------|----------|------------|-------|
| 1st step | 0.1      | 189.81     | 0.995 |
|          | 0.2      | 226.61     | 0.997 |
|          | 0.3      | 282.62     | 0.990 |
|          | 0.4      | 308.92     | 0.967 |
|          | 0.5      | 306.82     | 0.965 |
|          | 0.6      | 272.06     | 0.998 |
| Average  |          | 264.47     | 0.985 |
| 2nd step | 0.65     | 179.78     | 0.988 |
|          | 0.7      | 161.28     | 0.981 |
|          | 0.75     | 138.75     | 0.971 |
|          | 0.8      | 127.27     | 0.973 |
|          | 0.85     | 118.61     | 0.978 |
|          | 0.9      | 107.74     | 0.976 |
| Average  |          | 138.91     | 0.978 |



<그림 6> Coats-Redfern 방법에 의한 그래프

<표 6> Coats-Redfern 방법에 의해 계산된 활성화에너지 (n : Order of reaction,  $\beta$  : Heating rate[°C/min], E : Activation energy[kJ/mol],  $r^2$  : Correlation coefficient)

| n   | $\beta$ | 1st step |       | 2nd step |       |
|-----|---------|----------|-------|----------|-------|
|     |         | E        | $r^2$ | E        | $r^2$ |
| 0.5 | 10      | 185.09   | 0.974 | 51.31    | 0.971 |
|     | 20      | 226.34   | 0.990 | 36.12    | 0.980 |
|     | 30      | 226.34   | 0.990 | 27.11    | 0.992 |
|     | 40      | 283.06   | 0.951 | 28.02    | 0.993 |
|     | 50      | 288.05   | 0.961 | 21.82    | 0.970 |
|     | Avg.    | 241.78   | 0.973 | 32.88    | 0.981 |
| 1.0 | 10      | 202.75   | 0.965 | 88.11    | 0.971 |
|     | 20      | 248.09   | 0.994 | 64.87    | 0.994 |
|     | 30      | 244.13   | 0.988 | 50.91    | 0.983 |
|     | 40      | 310.96   | 0.961 | 52.40    | 0.983 |
|     | 50      | 316.19   | 0.970 | 42.95    | 0.972 |
|     | Avg.    | 264.42   | 0.976 | 59.85    | 0.981 |
| 1.5 | 10      | 221.68   | 0.994 | 137.06   | 0.981 |
|     | 20      | 271.43   | 0.997 | 103.17   | 0.998 |
|     | 30      | 267.39   | 0.993 | 82.59    | 0.994 |
|     | 40      | 340.96   | 0.990 | 84.85    | 0.984 |
|     | 50      | 346.46   | 0.977 | 71.08    | 0.979 |
|     | Avg.    | 289.58   | 0.990 | 95.75    | 0.987 |
| 2.0 | 10      | 241.88   | 0.973 | 197.26   | 0.963 |
|     | 20      | 296.35   | 0.998 | 150.30   | 0.982 |
|     | 30      | 292.24   | 0.996 | 121.56   | 0.967 |
|     | 40      | 373.06   | 0.977 | 124.76   | 0.968 |
|     | 50      | 378.83   | 0.963 | 105.70   | 0.958 |
|     | Avg.    | 316.47   | 0.981 | 139.92   | 0.968 |

<표 7> 폴리염화비닐의 연소반응 TGA 실험을 통해 계산된 활성화에너지의 요약

| Method                        | Activation energy [kJ/mol] |            |            |            |            |                  |            |            |            |            |
|-------------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------------|------------|------------|------------|------------|
|                               | 1st step                   |            |            |            |            | 2nd step         |            |            |            |            |
| Kissinger                     | 307.87                     |            |            |            |            | 120.22           |            |            |            |            |
| Friedman                      | 285.18                     |            |            |            |            | 95.40            |            |            |            |            |
| Ozawa                         | 264.47                     |            |            |            |            | 138.91           |            |            |            |            |
|                               | $\beta=10$                 | $\beta=20$ | $\beta=30$ | $\beta=40$ | $\beta=50$ | $\beta=10$       | $\beta=20$ | $\beta=30$ | $\beta=40$ | $\beta=50$ |
| Chatterjee-Conrad ( $n=1.5$ ) | 322.67                     | 232.63     | 218.99     | 290.49     | 314.27     | 206.19           | 180.00     | 175.01     | 185.24     | 163.20     |
|                               | Average : 275.81           |            |            |            |            | Average : 181.93 |            |            |            |            |
| Coats-Redfern ( $n=1.5$ )     | 221.68                     | 271.43     | 267.39     | 340.96     | 346.46     | 137.06           | 103.17     | 82.59      | 84.85      | 71.08      |
|                               | Average : 289.58           |            |            |            |            | Average : 95.75  |            |            |            |            |

4.2.5 Coats-Redfern 방법에 의한 해석

<그림 6>에는 반응차수를 1.5로 가정한 후 Coats-Redfern 방법을 적용하여 식(24), (25)의  $Y$ 와  $1/T$ 의 관계를 도시하였다. 그래프의 기울기로 부터 활성화에너지를 구하였다. 본 방법은 단일 승온속도에서의 실험 값과 적분법을 이용한다는 특징을 가지고 있으며 각각의 반응차수에 대하여 활성화에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 앞선 Chatterjee-Conrad 방법과 같이 가정한 반응차수 중 가장 좋은 직선성을 이룰 수 있는 반응차수를 찾아 그 때의 결과 값을 사용하면 되는데, 폴리염화비닐의 연소반응에서는 임의로 반응차수를 0.5~2.0으로 가정하였을 때 직선성이 대체로 좋았으며, 반응차수가 1.5일때 직선의 상관계수 평균값이 첫 번째와 두 번째 단계 각각 0.990, 0.987로 가장 좋았다. 각 반응차수와 가열속도에 대해 Coats-Redfern 방법으로 계산된 활성화에너지와 상관계수를 <표 6>에 나타내었다. 동일한 가열속도에서는 반응차수가 증가함에 따라 활성화에너지도 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 폴리프로필렌에 대한 선행연구[18] 결과와도 일치한다. 반응차수 1.5일 때의 활성화에너지 평균값은 첫 번째 단계 289.58kJ/mol, 두 번째 단계 95.75kJ/mol로 앞에서 해석한 여러 방법과 유사한 값으로 계산되었다.

본 연구에서 수행한 폴리염화비닐의 연소반응 TGA 실험을 통하여 여러 가지 연소 속도론 모델식으로 계산된 활성화에너지를 <표 7>에 정리하였다.

폴리염화비닐의 연소반응의 속도론 해석 결과 첫 번째 단계인 탈염화수소 연소반응의 활성화에너지는 264.47~307.87kJ/mol로 계산되었으며, 두 번째 단계인 폴리엔 연소반응의 활성화에너지는 95.40~181.93kJ/mol로 첫 번째 단계의 연소반응이 더 큰 활성화에너지를

가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 폴리염화비닐이 연소할 때 첫 번째 단계인 탈염화수소에 의한 연소반응에 더 많은 에너지를 필요로 한다는 사실을 알 수 있다. 모든 결과들의 상관관계를 비교해보면 미분법보다 적분법인 Ozawa, Coats-Redfern 방법에 의해 계산된 값들의 상관계수가 더 정확하였고, 이로 미루어 폴리염화비닐의 연소반응은 적분법의 모델식에 의한 해석이 더 신뢰할 수 있다고 판단된다. 그리고 Chatterjee-Conrad 방법과 Coats-Redfern 방법에 의하면 폴리염화비닐의 연소반응 전체에 대한 반응차수는 약 1.5로 추정된다.

5. 결론

폴리염화비닐의 연소반응에 관한 열적특성 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 폴리염화비닐의 연소반응 TGA/DTG 분석을 통하여 가열속도가 증가함에 따라 분해 시작온도와 분해속도가 증가하는 경향을 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 분해온도가 400℃ 이상이며, 종결온도는 650~800℃ 정도로 분석되었고 최종 잔류물이 남지 않는 것으로 볼 때 거의 100% 연소반응이 일어남을 확인하였다. 또한 DTG 곡선에서 각 가열 속도별로 두 개의 피크(peak)가 나타나는 것으로 보아 두 가지 겹보기 반응이 일어남을 알 수 있었다. 첫 번째 단계는 폴리염화비닐의 탈염화수소와 함께 일어나는 연소반응으로 HCl과 Cl<sub>2</sub> 가스를 생성하며, 두 번째 단계는 폴리엔의 연소반응이다.

폴리염화비닐의 속도론 연구는 여러 가지 방법들 간



에 상당한 유사성과 경향성을 보였다. 실험값들을 여러 가지 방법으로 도시한 결과 직선성이 상당히 좋아 미분법과 적분법 모델식들을 적용하여 활성화에너지를 구하는데 어려움이 없었다. 미분법인 Kissinger, Friedman, Chatterjee-Conrad 방법의 경우 첫 번째 단계의 활성화에너지는 각각 307.87kJ/mol, 285.18kJ/mol, 275.81kJ/mol, 두 번째 단계의 활성화에너지는 각각 120.22kJ/mol, 95.40kJ/mol, 181.93kJ/mol를 얻었으며, 적분법인 Ozawa와 Coats-Redfern 방법에 의하면 첫 번째 단계는 각각 264.47kJ/mol과 289.58kJ/mol, 두 번째 단계는 각각 138.91kJ/mol, 95.75kJ/mol의 결과를 얻었다. 본 연구에 적용된 모든 연소반응 모델식에 의해 계산된 상관계수를 비교해본 결과 폴리염화비닐의 연소반응에는 미분법 보다 적분법에 의한 모델식이 더 신뢰할 수 있다고 판단된다. 반응차수를 가정한 방법에서 폴리염화비닐의 연소 반응차수는 약 1.5로 추정된다.

#### 사 용 기 호

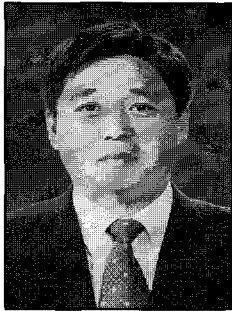
- $A$  : 빈도인자 ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $\alpha$  : 전환율 (-)  
 $E$  : 활성화에너지 ( $\text{kJ/mol}$ )  
 $k$  : 속도상수 ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $n$  : 반응차수 (-)  
 $R$  : 기체상수 ( $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ )  
 $T$  : 절대온도 ( $\text{K}$ )  
 $T_m$  : 최대분해속도에서의 온도 ( $\text{K}$ )  
 $t$  : 시간 ( $\text{min}$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

## 6. 참 고 문 헌

- [1] 내무부 소방학교, "플라스틱의 연소와 화재에 대한 연구", 소방기술, 36 (1994) :4-18
- [2] Kok, M. V. and Pamir, M. R., "Comparative Pyrolysis and Combustion Kinetics of Oil Shales", J. Analytical and Applied Pyrolysis, 55 (2000) :185-194
- [3] Dickens, B. and Flynn, J. B., "ASC Advances in Chemistry Series", ASC, Washington, D. C., 203 (1983) :209-210
- [4] 박상욱, 이진국, 설수덕, "열 중량법에 의한 고분자 물질의 열화에 관한 연구 - Poly(methyl methacrylate)의 분해반응 기구", HWAHAK KONGHAK, 23(2) (1985) :125-136
- [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] Bockhorn, H., Homung, A., Homung, U., Teepe, S. and Weichmann, J., "Investigation of the Kinetics of Thermal Degradation of Commodity Plastics", Combustion Science and Technology, (1996) :166-177
- [7] Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Anal. Chem., 29(11) (1957) :1702-1711
- [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] Chatterjee, P. K. and Conrad, C. M., "Thermogravimetric Analysis of Cellulose", J. Poly. Sci., part-1, 6 (1968) :3217-3222
- [11] 김사중, 이찬기, 송평섭, 윤종성, 강 용, 김준식, 최명재, "페폴리스티렌의 열분해 및 연소반응특성", J. Korean Ind. Eng. Chem., 14(5) (2003) :634-640
- [12] Ozawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", Bull. Chem Soc. Jpn., 38 (1965) :1881-1886
- [13] Doyle, C. D., "Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data", J. Appl. Polym. Sci., 6 (1962) :639-645
- [14] Coats, A. W. and Redfern, J. P., "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, Nature, 201 (1964) :68-74
- [15] 정인재, 홍명선, "PVC 열분해 속도에 미치는 Metal Stearates와 산소의 영향", HWAHAK KONGHAK, 23(5) (1985) :281-287
- [16] 오세천, 이해평, 김희택, 류경옥, "Dynamic Model을 이용한 PVC 열분해의 속도론적 연구", HWAHAK KONGHAK, 37(5) (1999) :652-658
- [17] 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
- [18] 강윤진, 서수은, 서규석, 강경식, "TGA를 이용한 폴리프로필렌의 연소반응에서의 열적 특성 연구", 대한안전경영과학회지, 10(4) (2008) :111-120

### 저 자 소 개

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

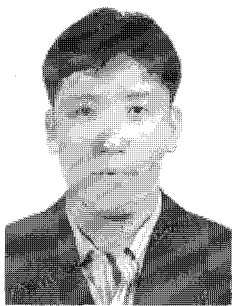
배 동 철



부경대학교에서 학사, 석사학위, 동 대학교 안전공학과에서 공학박사를 취득하였으며, 부경대학교 산업과학기술연구소와 방재연구소 연구원을 거쳐 현재는 호서대학교 안전보건학과 전임강사로 재직 중이다.

주소: 충청남도 아산시 배방면 세출리 호서대학교 공과대학 안전보건학과

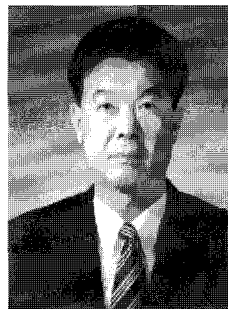
강 윤 진



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

주소: 서울시 동작구 대방동 339-16번지

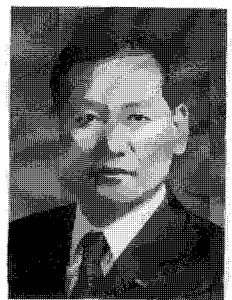
강 경 식



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

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

민 영 초



서울산업대학교에서 학사, 석사학위를 취득하였고, 명지대학교 일반대학원 산업경영공학과 박사과정에 재학 중이며 현재 한국공항공사 부장으로 김포공항에 재직 중이다.

주소: 서울 강서구 과해동 274 한국공항공사 서울지역본부 기계시설팀