

실험과 계산을 통한 에폭시 계열 내화도료의 열분해에 관한 연구

김양균

한국건설기술연구원 화재안전연구소

Experimental and Numerical Study of the Thermal Decomposition of an Epoxy-based Intumescent Coating

Yangkyun Kim

Fire Research Institute, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

(Received November 16, 2015; Revised November 24, 2015; Accepted November 24, 2015)

요 약

본 연구는 에폭시 계열 내화 도료의 열분해 특성을 파악하기 위해 열중량분석과 수치해석을 동시에 수행하였다. 에폭시 계열 내화 도료의 질량 감소 양상을 수치적으로 구현하기 위한 계산 모델이 소개되었으며, 계산 모델은 내화 도료의 여러 열분해과정을 단순화하여 4 단계의 순차적인 열분해 형태로 만들었다. 반응 속도는 Arrhenius 형태로 모델 되었고, 열중량분석을 통해 획득된 열분해 현상을 수치적으로 모사하기 위하여 화학 반응 매개변수들이 최적화되었다. 실험 결과 두 단계(two-step)와 세 단계(three-step)의 급격한 질량 감소가 질소와 공기 분위기에서 각각 나타났다. 또한 도료가 공기 분위기에 노출되었을 때 산소의 참여로 발생하는 복합적인 화학 반응들이 내화도료의 안정화를 도와 200~500 °C 범위에서 질량 감소율을 낮추었다. 수치해석 결과는 실험과 비교하여 전체적으로 잘 일치하였으며 수치 모델에 포함되지 않은 800 °C 이후를 제외하면 3% 미만의 오차를 보였다.

ABSTRACT

This study investigates the characteristics of thermal decomposition of an epoxy-based intumescent paint using thermogravimetric analysis (TGA) and numerical simulation. A mathematical and numerical model is introduced to describe mass loss profiles of the epoxy-based intumescent coating induced by the thermal decomposition process. The decomposition scheme covers a range of complexity by employing simplified 4-step sequential reactions to describe the simultaneous thermal decomposition processes. The reaction rates are expressed by the Arrhenius law, and reaction parameters are optimized to fit the degradation behavior seen during thermogravimetric (TG) experiments. The experimental results show a major 2-step degradation under nitrogen and a 3-step degradation in an air environment. The experiment also shows that oxygen takes part in the stabilization of the intumescent coating between 200 and 500 °C. The simulation results show that the proposed model effectively predicts the experimental mass loss as a function of time except for temperatures above 800 °C, which were intentionally not included in the model. The maximum error in the simulation was less than 3%.

Keywords : Thermal decomposition, Thermo-gravimetric analysis, Numerical simulation, Fire safety

1. 서 론

내화도료는 건물, 원자력 발전소, 선박, 철도 차량 등 상대적으로 높은 화재 안정성 확보가 필요한 곳부터 일반 건물의 철골재나 복합 재료 등 일상생활에서 쉽게 접할 수 있는 곳까지 폭넓게 적용이 되고 있다. 이는 물질의 내열성을 높이기 위해 적용되는 다른 방법들과 비교하였을 때 상대적으로 낮은 가격, 우수한 적용성 그리고 적용 후 성

능에 대한 만족도 때문이다.

이러한 내화도료의 성능은 현재 표준화재시험을 통해 평가가 되고 있다⁽¹⁾. 표준화재시험은 고정된 온도-시간 관계에 따라 화재 조건이 부여되기 때문에 내화도료의 물성치 변화나 실제의 여러 화재 상황을 고려할 수 없으며 이는 앞으로 표준시험이 발전되어야 할 부분 중 하나이다. 실험을 통해 이러한 부분을 보완하기는 상대적으로 어렵기 때문에 이를 극복하기 위해 내화 도료의 성능을 예측

[†]Corresponding Author, E-Mail: yangkyunkim@kict.re.kr
TEL: +82-31-369 0559, FAX: +82-31-369 0670

ISSN: 1738-7167
DOI: <http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2016.30.1.031>

할 수 있는 수치 해석 코드 개발에 많은 연구가 진행 되어 왔지만⁽²⁻⁶⁾, Di Blasi⁽⁶⁾가 지적한 바와 같이 정확한 화학 반응 매개변수들이 수치해석 코드의 개발과 함께 진행되지 않으면 코드 개발에 큰 어려움이 존재한다. 이러한 일환으로 Neininger⁽⁷⁾ 등은 복합재료에 적용이 된 내화도료의 화학 반응 및 반응 매개변수를 예측할 수 있는 수학 모델을 개발하였다. 모델은 특성 온도 범위, 특성 질량분율, 잔유물의 양을 이용하여 간단하게 화학 반응 매개변수를 구할 수 있다. Kandare⁽⁸⁾ 등은 내화 성분이 함유된 에폭시의 온도에 따른 질량 변화를 예측할 수 있는 수학 모델을 제시하였다. 6 단계의 열분해 과정을 통해 온도에 따른 복잡한 질량 변화를 잘 예측하였다. Jimenez⁽⁹⁾ 등은 에폭시 계열의 내화 도료에 적용이 가능한 열분해 반응을 해석하였다. 내화 도료에서 붕산(Boric acid)의 화학 변화를 자세히 고찰하였고 Avram-Erofeev 함수를 이용하여 내화도료의 온도에 따른 질량 변화를 예측 가능한 열분해 메커니즘을 제시하였다. 하지만 수학적 모델에 대한 설명이 빈약하며 수치 방법의 정확성이 명확히 언급되지 않았다.

본 연구에서는 Jimenez⁽⁹⁾ 등의 연구를 기반으로 열중량 분석(TGA, Thermo-Gravimetric Analysis)을 통해 에폭시 계열 내화도료의 특성을 파악하고 반응 메커니즘을 제안하여 성분 및 조성비의 정보 없이 수치적으로 계산할 수 있는 방법을 제시하고자 한다. 열중량분석값을 이용하여 수치 코드의 정확성을 확보하고 코드의 예측 가능 범위를 알아보겠다. 소개되는 수치 해석 방법을 통해 화학 반응 매개변수를 정확히 예측 가능하여 내화 도료의 성능을 계산 하는 수치 코드 개발에 기여하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 셸윈-윌리엄스(Sherwin-Williams)사에서 상용화 시킨 에폭시 계열의 내화 도료 FXM9002가 시료로 사용되었으며 Figure 1은 사용된 시료와 용기를 보여준



Figure 1. Sample and cup holder for TG test.

다. 성분으로는 에폭시(23.3% by weight), Talc (2.7% by weight), Polyamidoamine (18.7% by weight), Perlite (2.7% by weight) 등의 바인더, 경화제, 촉진제등은 공개 되어 있지만 발포 성능에 관련된 성분 및 조성비는 공개되지 않았다. 하지만 에폭시 계열 내화 도료의 기본적인 성능을 위해 난연제(예: ammonium polyphosphate)와 발포제(예: 멜라민)를 기본으로 난연 보조제(예: pentaerythritol), 비산 방지제(예: Boric acid) 등이 사용되었으리라 추측된다⁽¹⁰⁾.

열적 조건변화에 따른 시료의 열분해 반응 특성을 파악하기 위해 열중량분석을 이용하였으며, 적용된 측정 장치는 Metter Toledo사의 TGA/SDTA851이다. 시료의 중량은 10 ± 0.5 mg이고, 이는 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 혹은 공기 분위기에서 다른 승온속도(5, 10, 20 °C/min)로 30~1000 °C 온도범위에서 측정하였다.

3. 수치 해석

3.1 수학적 모델링

고체 상태 반응에서 반응물의 열분해율(the rate of thermal decomposition)은 $dm/dt = f(m)$ 으로 근사할 수 있다. 여기서 m 은 반응하는 시료의 무게, f 는 열화 메커니즘을 나타내는 함수이다. 반응이 n 차이고 열 분해율이 반응물의 질량변화율에 정비례 하다고 가정을 하면 열분해율은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dm}{dt} = kf(m) \quad (1)$$

여기서 k 는 아레니우스 반응속도(Arrhenius reaction rate) 그리고 $f(m)$ 은 반응 함수를 나타낸다. 여러 고전 반응 함수 중에 본 연구에서 얻은 실험값을 가장 잘 반영하는 Avrami-Erofeev 함수를 선택하였고 이는 아래와 같다.

$$f(m) = n \times m \times (-\ln(m))^{(n-1)/n} \quad (2)$$

열분해 속도 상수(decomposition rate constant)는 보통 아레니우스식 형태로 온도에 의존하고 반응물의 질량분율에 정비례한다. 따라서 반응 속도 상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

여기서 n 은 반응 차수, A 는 빈도 인자, E 는 활성화 에너지, T 는 시료의 온도를 나타낸다. 시료의 온도는 미리 알 수 있는 함수로 $T = T(0) + \beta t$ 이다. 여기서 $T(0)$ 는 초기 온도, β 는 미리 지정된 승온속도를 나타낸다.

3.2 반응 속도론

내화 도료의 열분해는 각기 다른 온도에서 발생하는 성

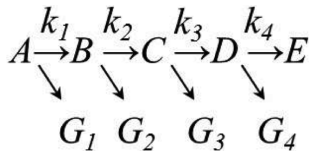


Figure 2. simplified decomposition scheme for the epoxy-based intumescent coating.

공적인 열분해 과정들을 가정하고, 이를 통해 얻어지는 생성 가스를 이용하여 모델이 될 수 있다. 반응에 참여하는 화학물을 정확하게 모르기 때문에 초기 내화 도료를 임의의 A라 가정을 한다. 열중량분석을 통해 밝혀진 총 5개의 열분해 과정 중 영향이 가장 미미한 세 번째를 제외한 4단계의 열분해(k_1, k_2, k_3, k_4)를 가정한다. 이 열분해들이 순차적으로 일어난 후 남은 잔존물을 E라고 하면 내화도료의 열분해 과정을 Figure 2와 같이 간략하게 나타낼 수 있다. 여기서 G_i 는 각 반응을 통해 만들어진 생성 가스들을 의미한다.

제안된 열분해 메카니즘은 주어진 승온속도 β 와 함께 총 10개의 미지수를 포함하는 상미분방정식들로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dT}{dt} = \beta \tag{4}$$

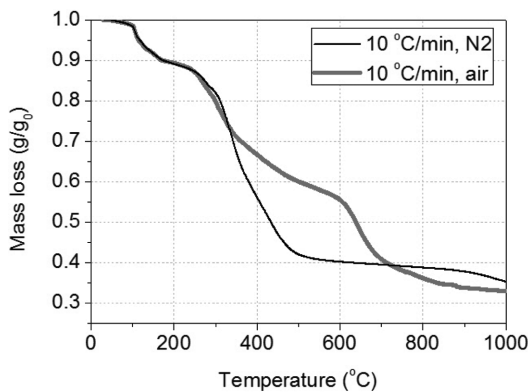
$$\frac{dA}{dt} = -k_1 \times f(A)$$

$$\frac{dB}{dt} = v_1 \times k_1 \times f(A) - k_2 \times f(B)$$

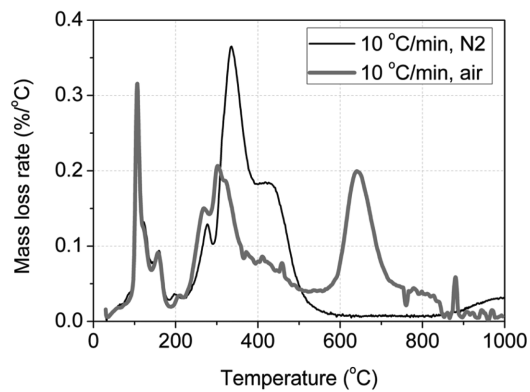
$$\frac{dC}{dt} = v_2 \times k_2 \times f(B) - k_3 \times f(C)$$

$$\frac{dD}{dt} = v_3 \times k_3 \times f(C) - k_4 \times f(D)$$

$$\frac{dE}{dt} = v_4 \times k_4 \times f(D)$$



(a) mass loss as a function of temperature



(b) mass loss rate as a function of temperature

Figure 3. Comparison of the mass loss and mass loss rate of the intumescent coating between nitrogen and air environment at heating rate of 10 °C/min.

열중량분석에 사용된 초기 조건을 고려하여 $T(0) = 300$ K, $A(0) = 1, B(0) = 0, C(0) = 0, D(0) = 0, E(0) = 0, \beta = 10$ °C/min이 적용되었다. 여기서 빈도인자 A와 활성화 에너지 E는 Ozawa⁽¹¹⁾ 방법을 이용하여 구한 후, 이를 기반으로 반응에 관련된 상수들(예: 빈도 인자 A, 활성화 에너지 E, 화학량론 계수 v , 반응 차수 n 등)은 제안된 열분해 메카니즘에 따라 각각 다른 승온속도에 따른 질량변화율을 가장 잘 최적화할 수 있는 값을 상미분 방정식들을 통해 구한다. 상미분 방정식들은 서로가 연관되어 있으며 Runge-Kutta 법을 이용하여 수치적으로 계산된다. 전체 질량변화율은 아래와 같이 각각의 질량변화율이 선형적으로 결합되어서 계산이 된다.

$$\frac{dm_{tot}}{dt} = \sum_{i=1}^4 \frac{dm_i}{dt} \tag{5}$$

4. 결 과

4.1 열중량분석 결과

Figure 3(a)는 온도에 따른 내화 도료의 질량 감소를 나타내고 (b)는 온도에 따른 질량감소율을 나타낸다. 여기서 승온속도는 10 °C이고 가선선과 굵은선은 각각 질소와 공기분위기를 나타낸다. 질소 분위기에서 온도에 따른 내화도료의 감소율을 보면 5개의 피크점이 확인된다. 각 피크점에서 질량 감소를 살펴보면, 첫 번째 단계는 약 107 °C에서 전체 질량에 대해 약 7%의 질량 감소를 나타내고, 두 번째 단계는 157 °C 근처에서 약 9%, 세 번째 단계는 276 °C 근처에서 약 15%, 네 번째 단계는 335 °C 근처에서 약 38%, 다섯 번째 단계는 428 °C 근처에서 약 51%의 질량 감소를 나타낸다. 600~900 °C 사이에서는 질량의 변화가 매우 미미하며 900 °C 이후는 신뢰도가 떨어지기 때문에 고려하지 않는다. 질소 분위기에서는 두개(첫 번째와 네 번째 피크)의 온도 구간에서 빠른 질량 감소를 보여 준다. 첫번째와 두번째 피크는 Jimenez⁽⁹⁾ 등의 연구 결과

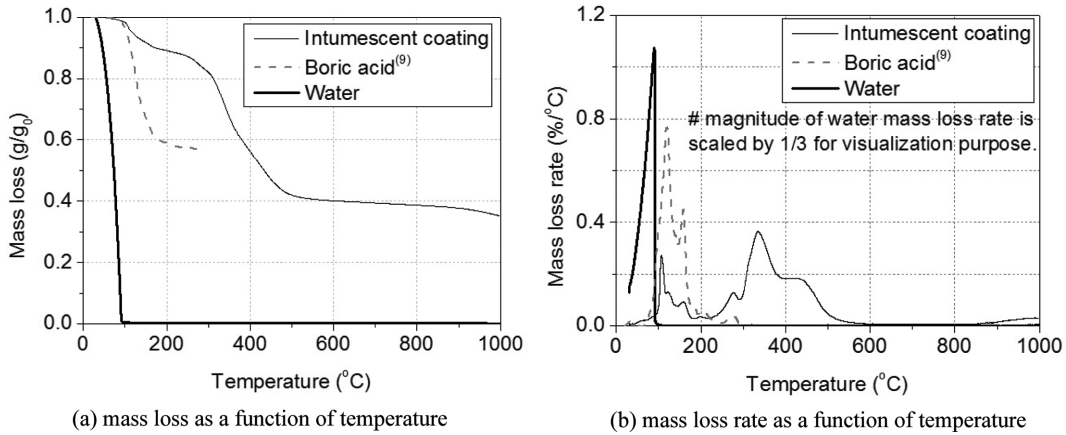


Figure 4. Mass loss and mass loss rate of boric acid, water and intumescent coating under nitrogen environment at heating rate of 10 °C/min.

에서 볼 수 있듯이 에폭시 계열의 내화 도료에 첨가된 붕산의 두단계 탈수 작용($H_3BO_3 \rightarrow H_2O + HB_2$, $2HBO_2 \rightarrow H_2O + B_2O_2$)에 의한 것으로 사료된다. Figure 4(b)에 나타난 내화도료, 붕산 그리고 수분의 질량 감소율에서 볼 수 있듯, 세 물질은 모두 약 100 °C 근처에서 빠른 질량 감소를 보인다. 하지만 수분은 100 °C 이전에 대부분의 질량을 잃는 반면, 내화 도료와 붕산은 100 °C 이후에 각각 두 단계의 과정을 거쳐 질량이 감소하고 있다. 따라서 이는 내화도료의 약 100 °C 근처에서 발생하는 급격한 질량 변화 구간은 붕산의 열분해가 주요 원인일 것이라는 추측을 뒷받침 한다. 온도 범위 300~400 °C 에서 발생하는 가장 급격한 질량 변화는 에폭시 및 첨가물의 열분해로 인한 숯 형성(char formation) 구간으로 생각되며, 나머지 두개의 온도 구간에서 발생하는 피크는 다른 첨가제에 의해 발생한 것으로 사료되지만 정확하게 밝힐 수 없다. 공기 분위기에서는 가장 높은 온도에서 보이는 마지막 피크는 열산화 분해(Thermo-oxidative degradation)에 의해 발생하는

열분해과정이라 판단된다. 질소 분위기에서 잔존물의 양은 35%로 공기분위기의 32%보다 조금 높게 나타났다. 온도에 따른 내화 도료의 질량감소율, Figure 3(b)를 살펴볼 경우, 약 200 °C까지는 서로 비슷하나, 200~500 °C에서는 질소분위기에 질량감소율 피크가 공기에 비해 주목할 정도로 크게 나타난다. 이는 공기 분위기에 질량이 질소분위기에 비해 천천히 감소했음을 나타낸다. 일반적인 고체들(예: 나무, 피트, 플라스틱 등)은 산화작용이 추가적으로 일어나는 공기분위기에 질량 감소율이 크나, 본 연구에서 사용된 내화 도료는 200~500 °C 범위에서는 정반대 현상을 보여준다. 이는 200~500 °C 범위에서 산소의 참여로 발생하는 복합적인 화학 반응 때문으로 사료되며, 이러한 화학 반응들이 내화도료의 안정화를 도와 질량 감소율을 낮춘다고 판단된다.

4.2 수치해석 결과

Figure 5(a)는 질소 분위기에서 온도에 따른 내화 도료의

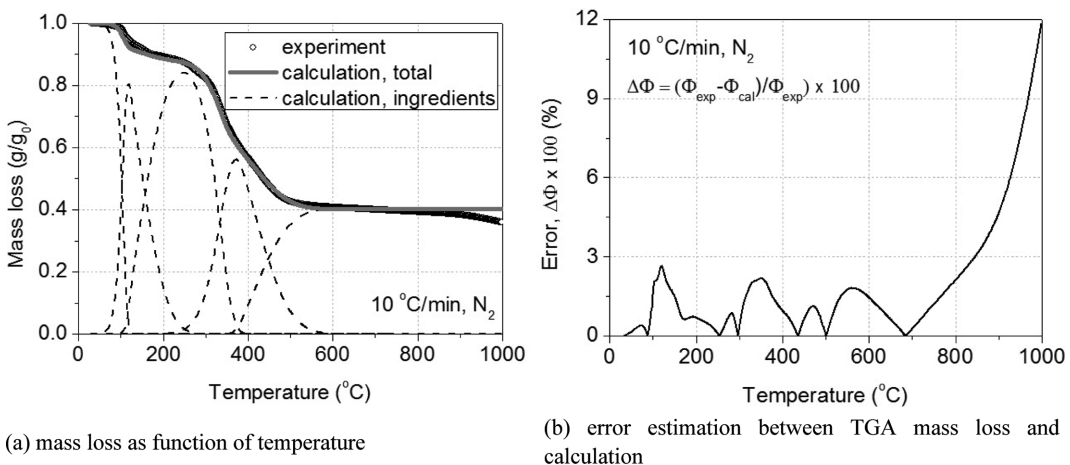
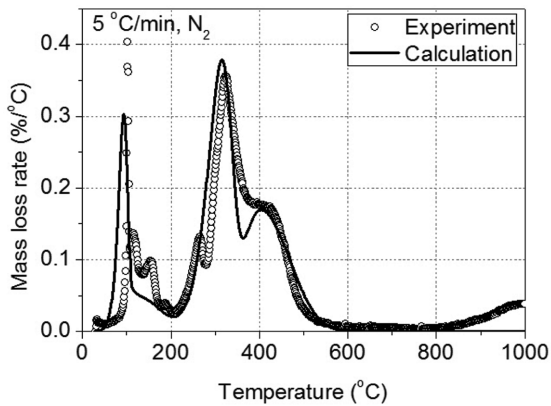


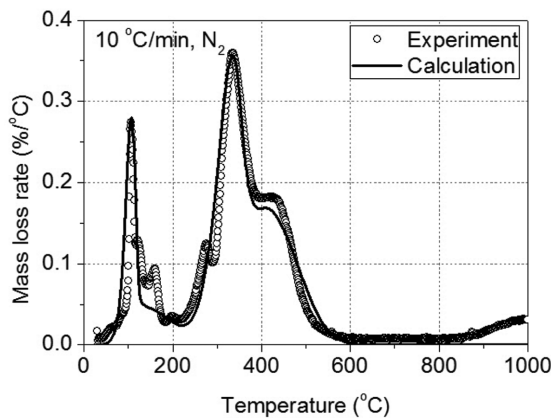
Figure 5. (a) Comparison of the mass loss of the intumescent coating between experiment and calculation under nitrogen environment at heating rate of 10 °C/min and (b) error estimation between TGA mass loss and calculation.

Table 1. Applied Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of the Intumescent Formulation

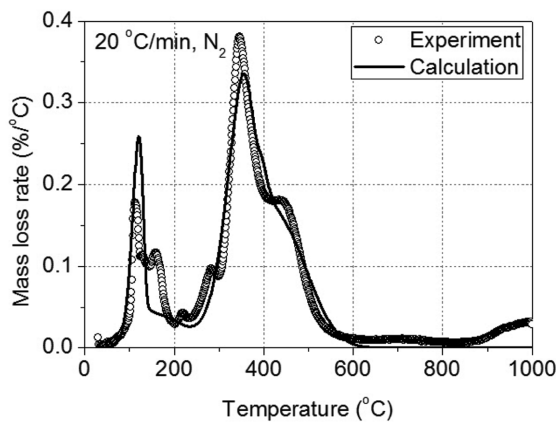
Decomposition step	Frequency factor, A (s ⁻¹)	Activation energy, E (J mol ⁻¹)	Stoichiometric coefficient, v	Reaction order, n
1	2.95 × 10 ⁵	54600	0.925	1.8
2	5.01 × 10 ³	49400	0.95	0.57
3	1.41 × 10 ⁶	98100	0.693	1.05
4	5.01 × 10 ¹⁴	222000	0.66	0.21



(a) The mass loss rate at 5 °C/min



(b) The mass loss rate at 10 °C/min



(c) The mass loss rate at 20 °C/min

Figure 6. The mass loss rate of the intumescent coating under N₂ at 5, 10 and 20 °C/min achieved from experiments and calculations.

질량 감소를 보여주고 Figure 5(b)는 온도에 따른 실험과 계산 사이의 오차를 나타낸다. 승온속도는 10 °C이며, 오차 ΔΦ는 아래와 같이 구해진다.

$$\Delta\Phi = (\Phi_{\text{exp}} - \Phi_{\text{cal}}) / \Phi_{\text{exp}} \times 100 \quad (6)$$

여기서 Φ_{exp}와 Φ_{cal}은 각각 실험값과 계산된 값을 나타낸다. Figure 5(a)에서, 원, 굵은 실선 그리고 파선은 각각 열중량분석을 통해 얻은 질량, 계산된 질량 그리고 가정된 내화 도료 초기 질량 A부터 4개의 열분해 단계를 통해 질량이 감소하는 동안에 발생하는 임의의 물질 B, C, D, E의 질량 변화를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이, 계산을 통해 얻어진 질량 감소 값은 열중량분석값과 전반적으로 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 실험과 계산 사이의 가장 큰 오차는 약 12%로 1000 °C 근처에서 발생한다. 하지만 앞서 언급한 바와 같이 900 °C 이후의 질량 감소는 실험적인 오차로 판단하여 계산 모델링에 반영되지 않아 나타나는 차이이다. 실질적인 최대 오차는 120 °C 근처에서 발생하며 약 2.65%로 계산의 정확성을 반영할 수 있는 수치이다. 제안된 열분해 메카니즘과 수치 해석을 통해 최적화된 화학 반응 매개변수가 Table 1에 나타났다.

Figure 6은 다른 승온속도(5, 10 그리고 20 °C/min)에서 온도에 따른 내화 도료의 질량 감소율을 보여준다. 여기서 원과 실선은 각각 열중량분석을 통해 얻은 질량 감소율과 수치 계산을 통해 얻은 질량 감소율을 나타내고, 질소 분위기가 적용되었다. 계산을 통해 얻어진 질량 감소율은 열중량분석을 통해 얻은 결과 값을 전반적으로 잘 일치한다. 특히 100 °C와 300 °C 전후의 피크 위치와 크기를 잘 예측하고 있다. 하지만 약 150 °C 근처에서 발생하는 질량 감소 피크는 모든 승온 속도 조건에서 결과를 예측하지 못하고 있다. 이는 최적화중 여러 변수가 서로 함께 고려되어 반복 계산이 이루어지는데 전체적으로 가장 잘 맞는 변수 값을 반환하며 생기는 수치 예측의 한계이다. 하지만 100 °C와 300 °C 전후의 두 피크가 에폭시 계열 내화 도료의 질량 감소에 큰 비중을 차지하기 때문에 Figure 5에서 보는바와 같이 전체적인 질량 감소 예측에는 미미한 영향을 미친다.

5. 결론

본 연구는 옥외 방폭되는 여러 구조물 등에 많이 사용되

는 에폭시 계열 내화 도료의 열분해 특성을 파악하기 위해 열중량분석을 실시하였고, 이를 기반으로 질량변화를 예측할 수 있는 수치해석을 제시/수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상용화된 에폭시 계열 내화 도료와 같이 정확한 성분 및 조성비를 알 수 없는 경우, 열중량분석을 통해 얻은 총 반응수와 순차적 화학반응만을 가정하여 질량 변화를 잘 예측할 수 있는 반응 매개 변수를 구할 수 있었다.

2. 수치해석 결과 내화 도료의 온도에 따른 질량 변화는 수치 모델에 포함되지 않은 800 °C 이후를 제외하면 3% 미만의 오차를 보이고 있어 수치해석 방법의 타당성을 획득하였다.

3. 열중량분석 결과 본 연구에 사용된 상용화된 내화도료는 공기 분위기에 노출되었을 때 산소의 참여로 발생하는 복합적인 화학 반응들이 내화도료의 안정화를 도와 200~500 °C 범위에서 질량 감소율을 낮추었다.

후 기

본 연구는 영국의 The Engineering and Physical Science Research Council(EPSRC, 번호: EP/K021109/1) 지원을 받아 수행되었으며 관계제위께 감사드립니다.

References

1. CEN. EN 13381-8:2010, "Test Methods for Determining the Contribution to the Fire Resistance of Structural Members. Part 8. Applied Passive Protection Products to Steel Member", London: BSI (2010).
2. D. E. Cagliostro, S. R. Riccitello, K. L. Clar and A. B. Shimizu, "Intumescent Coating Modelling", Journal of Fire and Flammability, Vol. 6, pp. 205-220 (1975).
3. F. Zhang, J. Zhang and Y. Wang, "Modeling Study on the Combustion of Intumescent Fire-retardant Polypropylene", Polymer Letter, Vol. 1, No. 3, pp. 157-165 (2007).
4. F. Zhang, J. Zhang and Y. Wang, "Modeling Study on the Combustion of Intumescent Fire-retardant Polypropylene", Polymer Letter, Vol. 1, No. 3, pp. 157-165 (2007).
5. C. Di Blasi and C. Branca, "Mathematical Model for the Nonsteady Decomposition of Intumescent Coatings", AICHEJ, Vol. 47, No. 10, pp. 2359-2370 (2001).
6. C. Di Blasi, "Modeling the Effects of High Radiative Fluxes on Intumescent Material Decomposition", J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 8, pp. 721-737 (2004).
7. S. M. Neining, J. E. J. Staggs, A. R. Horrocks and N. J. Hill, "A Study of the Global Kinetics of Thermal Degradation of a Fibre-intumescent Mixture", Polymer Degradation and Stability, Vol. 77, pp. 187-194 (2002).
8. E. Kandare, B. K. Kandola and J. E. J. Staggs, "Global Kinetics of Thermal Degradation of Flame-retarded Epoxy Resin Formulations", Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, pp. 1778-1789 (2007).
9. M. Jimenez, S. Duquesne and S. Bourbigot, "Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of an Epoxy-based Intumescent Coating", Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, pp. 404-409 (2009).
10. Sherwin-Williams, <http://www.sherwin-williams.com>.
11. J. A. Conesa, A. Marcilla, J. A. Caballero and R. Font, "Comments on the Validity and Utility of the Different Methods for Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 58-59, pp. 617-633 (2001).