Fire Sci. Eng., Vol. 33, No. 1, pp. 1-6, 2019
DOI: https://doi.org/10.7731/KIFSE.2019.33.1.001

ISSN : 2508-6804 (Online)
ISSN : 1738-7167 (Print)

[Research Paper]

TGA를 이용한 Chlorinated Poly Vinyl Chloride(CPVC)의 활성화 에너지 평가

박형주
호원대학교 소방안전학과 교수

Evaluation of the Activation Energy of Chlorinated Poly Vinyl Chloride (CPVC) Using Thermogravimetric Analysis

Hyung-Ju Park

Professor, Dept. of Fire Safety Engineering, Howon Univ.

(Received October 24, 2018; Revised November 28, 2018; Accepted December 3, 2018)

요 약

열중량 분석법(TGA)을 이용하여 소방용 합성수지 배관으로 사용되는 CPVC의 활성화 에너지를 측정하였다. 열중량 분석법을 이용한 활성화 에너지는 Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 계산하였다. 활성화 에너지를 계산한 결과 Kissinger method에 의해 128.07 kJ/mol, Flynn-Wall-Ozawa method에 의해 145.60 kJ/mol로 나타났다. Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method에 의해 계산된 활성화 에너지의 차이는 해석 방법이 다르다는 점을 감안했을 때 큰 차이가 없다고 판단된다. 향후 가속열화을 이용한 열적 열화평가 및 공기오븐노화시험을 통한 CPVC의 연소특성을 시험하고, 수명을 예측하고자 한다.

ABSTRACT

The activation energy of CPVC (Chlorinated Poly Vinyl Chloride) used for non-metallic synthetic resin piping in fire-fighting was measured by thermogravimetric analysis (TGA). The activation energy was determined using by TGA kinetic methods, such as Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa method. The calculated activation energy was 128.07 kJ/mol (Kissinger method) and 145.60 kJ/mol (Flynn-Wall-Ozawa method). The difference in activation energies calculated by the Kissinger method and Flynn-Wall-Ozawa method was not considered to be significant considering that the different analysis methods. The combustion characteristics will be tested in a future study through an evaluation of thermal deterioration using an accelerated deterioration and air oven aging test and the lifetime of CPVC will be predicted.

Keywords : CPVC, TGA, Activation energy, Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method

1. 서 론

스프링클러설비의 화재안전기준(NFSC 103)에 따른 소방용 배관에 적용이 가능한 배관재의 종류로는 배관용 탄소강관(KS D 3507), 압력배관용 탄소강관(KS D 3562), 이음매 없는 구리 및 구리 합금관(KS D 5301), 배관용 스테인리스강관(KS D 3576), 일반 배관용 스테인리스 강관(KS D 3595), 덕타일 주철관(KS D 4311), 배관용 아크용접 탄소강강관(KS D 3583)이 있으며, 이와 동등 이상의 강도 · 내식성 및 내열성을 국내 · 외 공인기관으로부터 인정을 받은 것을 사용할 수 있다. 또한, 배관을 지하에 매설하는 경우, 다른 부분과 내화구조로 구획된 덕트 또는 피트의 내부에 설치하는 경우, 천장(상층이 있는 경우에는 상층바닥의 하단을 포함)과 반자를 불연재료 또는 준불연재료로 설치하고 소화배관 내부에 항상 소화수가 채워진 상태로 설치하는 경우에는 소방용합성수지배관의 성능인증 및 제품검사

Corresponding Author, E-Mail: sandelf@howon.ac.kr, TEL: +82-63-450-7282, FAX: +82-63-450-7282
ⓒ 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

의 기술기준에 적합한 소방용 합성수지배관(CPVC 배관, KS M 3414)으로 설치할 수 있다[1].

소방용 합성수지배관이란 기존 PVC(Poly Vinyl Chloride) 재료에 염화반응을 추가하여 PVC의 최대약점인 내열성, 내후성, 내식성을 향상시킨 제품으로 염소화 염화비닐수지를 말한다[2]. 염소화 염화비닐수지는 내열배관, 이음관, 밸브, 판, 시트, 가정용 내장재, 전기부품 등으로 사용되며 국내 규격은 KS M 3414(내열성 경질 염화비닐관)로 규정되어 있다.

CPVC(Chlorinated Poly Vinyl Chloride)의 성상 및 주요 특성은 다음과 같다[2,3].

1) 백색분말로서 PVC에 비하여 연화점(softening point)이 30～50 ℃ 높기 때문에 열적 특성이 우수하다.
2) LOI(Limited Oxygen Index)가 60% 이상으로 자기소화성이 다른 고분자 물질에 비해 높다.
3) 열전도율이 0.14 W/mK로 금속제보다 상당히 작기 때문에 열손실량이 작아 배관자체 보온효과가 높다.
4) 다른 배관재에 비하여 유체 흐름계수 C 값이 150으로 상대적으로 높아 배관의 마찰 손실 수두 감소로 배관경을 줄일 수 있다.
5) 내식성 및 내마모성이 우수하여 경년열화에 따른 C 값의 변화가 거의 없다.
6) 우수한 시공성 및 경제성을 가지며, 금속재와는 달리 부식 및 스케일이 발생하지 않는다.

이와 같은 장점으로 인해 최근 국내 소방용 배관재의 사용에 있어 금속 배관에 비하여 CPVC 배관의 적용을 확대하고 있다. 2015년 상반기 한국소방산업기술원의 통계에 따르면, 제품검사를 받은 CPVC의 배관은 2013년에 비교하여 약 5배 이상, 2014년에 비교하여 약 1.9배 이상 인 1,689,427개로 조사되었으며, 향후 소방용으로의 CPVC 배관 사용은 더욱 더 확대될 것으로 예상된다[2]. 1960～70년대에 비해 현재의 건축기술 및 구조물의 성능개선을 위한 보강공법 등의 발달에 따른 건축물의 수명이 장기화 되고 있기 때문에 스프링클러설비 등에 사용되는 소방용 배관재로 그 사용이 증가 될 것으로 예상되는 CPVC의 장기 사용수명에 대한 평가가 이루어져야 할 것이다.

현재 소방용 합성수지배관의 성능인증 및 제품검사기준에 따른 시험항목으로는 구조와 외관, 인장강도, 내압시험, 압력손실시험, 파괴시험, 비틀림시험, 수격시험, 온도반복시험, 진동시험, 충격시험, 환경노출시험, 조립시험, 유연성시험, 암모니아부식시험, 내연성시험 및 화재시험 등이 있으며 이의 시험기준을 만족하여야 한다. 특히 환경노출시험 중 공기오븐노화시험은 최고주위온도와 49 ℃의 차이에 100을 더한 온도에서 30, 90, 180일 동안 노화시험을 진행한 후 내압시험을 만족하여야 한다[4].

고분자 재료에 대한 사용수명 예측방법으로는 사용환경보다 가혹한 조건에서 시험을 진행하고 고장을 촉진시키고, 그 결과를 분석하여 수명-스트레스 관계를 추정하는 아

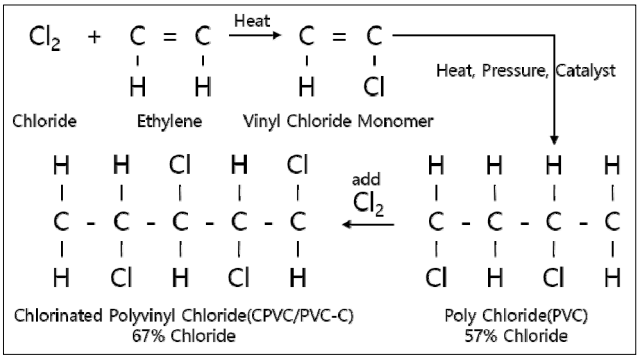

Figure 1. Molecular structure of chlorinated poly vinyl chloride (CPVC).

레니우스(Arrhenius) 모델, 1937년 Waloddi Weibull에 의해 고안된 수명분포 모델, 비교적 단시간 안에 사용 환경 온도 하에서 수명 예측이 가능한 장점이 있는 열분석에 의한 수명 예측 방법 등이 있으며[5], 이를 이용한 많은 연구들이 진행되었으나[6-12] CPVC에 대한 활성화 에너지 및 수명예측과 관련된 연구는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 반응하는 속도가 온도에 비례한다는 근거를 두고 있는 열중량분석법(Thermogravimetric analysis; TGA)을 이용하여 소방용 배관으로 사용되고 있는 CPVC(Chlorinated Poly Vinyl Chloride)에 대하여 서로 다른 승온속도에서의 열중량 분석 시험을 실시하고 열분석 곡선을 이용하여 Flynn-Wall-Ozawa method와 Kissinger method을 통해 CPVC의 수명예측에 필요한 활성화 에너지를 구하자 하였다.

2. 실 험

2.1 실험재료

소방용 합성수지배관(스프링클러설비용 배관)으로 사용되는 CPVC(Chlorinated Poly Vinyl Chloride, 4120 Pipe, ASTM F442(SDR 13.5), 65 ℃, 1.2 Mpa, C=150, 호칭 25 mm)를 구입 후 열적 열화에 따른 특성 변화를 측정하기 위하여 열중량 분석을 실시하였다. CPVC(Chlorinated Poly Vinyl Chloride)의 분자식은 -(CHCl-CHCl)-n로 분자구조는 Figure 1과 같다[2].

2.2 열중량 분석(TGA)

TGA는 온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하는 분석방법으로 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열변화 상태를 알고 정성 및 정량 분석, 시료의 열안정성(Thermal stability), 물질의 구성비, 중간체의 열적 성질 및 잔존물의 양을 알 수 있다. TGA 열분석 곡선의 해석에 있어 Kinetic 모델 및 수학적 방법의 선택이 중요하다. Kissinger method는 제시한 가정 없이 사용할 수 있으며, Flynn-Wall-Ozawa method은 가열 속도에 따른 TGA 곡선 상의 모든 데

이터를 사용하므로 열분해 전체 공정의 활성화 에너지를 표현할 수 있다.

2.3 활성화 에너지

CPVC의 활성화 에너지를 산출하기 위해 5, 10, 20 및 50 ℃/min의 서로 다른 승온속도에서의 열중량 분석을 통해 얻은 중량변화 곡선으로부터 최대 중량변화를 나타내는 절대온도(T)와 5, 10, 15, 20, 25 및 30%의 conversion level을 분석하고, Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 수명예측에 필요한 활성화 에너지를 계산하였다[6].

2.3.1 Kissinger method

Kissinger method의 방정식은 식(1)과 같다. T_m은 5, 10, 20 및 50 ℃/min의 승온속도 β에서 측정한 열분해 곡선을 온도에 대해 미분한 곡선을 이용하여 측정하였다. 활성화 에너지는 $\ln(\beta/T_m^2)$과 $1/T_m$을 도시하고 기울기로부터 계산하였다.

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \frac{E_a}{R}\frac{1}{T_m} - \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (1)$$

여기서, β는 heating rate, T_m는 the most rapidly decomposing temperature [K], E_a는 thermal decomposing activation energy [kJ/mol], R은 gas constant (=$8.314\,J/mol \cdot K$), A는 pre-exponential factor를 의미한다.

2.3.2 Flynn-Wall-Ozawa method

열중량 분석을 이용한 활성화 에너지의 측정치를 Kissinger method와 비교, 분석하기 위하여 식(2)의 Flynn-Wall-Ozawa method을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다. Flynn-Wall-Ozawa method에 의한 활성화 에너지의 측정은 5, 10, 20 및 50 ℃/min의 승온속도 β에서의 중량감소와 온도에 대해 직접적으로 반응차수에 관계없이 적분법을 이용하여 계산하게 된다. Flynn-Wall-Ozawa method을 이용하여 활성화 에너지를 구하기 위해 conversion level을 5, 10, 15, 20, 25 및 30%로 설정하여 각 승온속도에서의 온도를 구한 후, 이것의 로그값과 $1/T \times 10^3$의 관계를 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다.

$$\log\beta = \log\left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.457\frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

여기서, β는 heating rate, $g(\alpha) = \int_0^{\alpha}\frac{dx}{(1-\alpha)^n}$는 integral term, E_a는 thermal decomposing activation energy [kJ/mol], R는 gas constant (=$8.314\,J/mol \cdot K$), A는 pre-exponential factor를 의미한다.

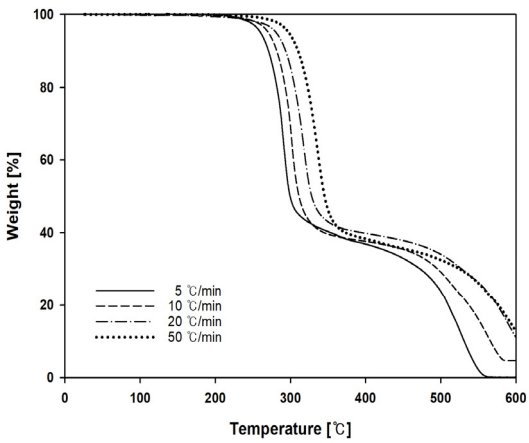

Figure 2. TG curve of CPVC thermal degradation at different heating rates.

3. 실험결과

3.1 열중량 분석

CPVC 소방배관의 열적 열화에 대한 특성 변화를 분석하기 위해 TGA(SDT Q600, Simultaneous TGA-DSC)를 사용하여 공기분위기 하에서 5, 10, 20 및 50 ℃/min의 서로 다른 승온속도로 상온에서 600 ℃까지 승온시키면서 온도변화에 따른 중량변화 곡선을 Figure 2와 같이 구하였다. 샘플의 양은 약 10 mg으로 하고 승온율에 따른 중량변화는 상대비교를 위하여 백분율로 변환하여 표시하였다. 승온속도가 느릴수록 산화반응이 더욱 활발히 진행되고 승온속도가 증가할수록 열에 의한 중량변화 곡선은 우측으로 이동함을 알 수 있었다.

3.2 Kissinger method에 의한 활성화 에너지

Figure 2을 미분하여 나타나는 DTG 곡선에서 peak 점이 가장 높게 나타나는 온도가 TGA 곡선에서 가장 기울기가 큰 최대 분해 온도로 이 점의 온도를 식(1)의 T_m으로 사용하였으며, Kissinger method를 적용하여 활성화에너지를 구하기 위해 CPVC에 대한 각 승온 속도별 T_m 점을 통해 Table 1의 데이터를 얻었으며 그 중 $-\ln(\beta/T_m^2)$ 값과 $1/T_m$ 값으로 Kissinger plot을 하여 Figure 3에 나타내었다. 그 결과에서 CPVC에서 얻어진는 값들 역시 직선에 수렴하는 것을 알 수 있었으며, 이를 통해 TGA 열분석 곡선에서 측정한 활성화 에너지 값을 구하는 데 있어서도 Kissinger method가 적절한 분석법임을 알 수 있다. Figure 3으로부터 얻어진 일차 방정식은 식(3)과 같으며, 식(1)의 E_a/R과 $\ln(AR/E_a)$에 대별되는 값은 식(3)에서의 기울기 값인 15.4043과 상수인 16.338임을 알 수 있다. 따라서 식(4)를 이용하여 활성화 에너지를 계산하면 128.07 kJ/mol이 된다.

$$Y = 15.4043X - 16.338 \quad [R^2 = 0.9957] \quad (3)$$

$$E_a = R \times Slope \quad (4)$$

Table 1. Kissinger Analysis of TGA Curves with Different Heating Rates

Heating Rate β [℃/min]	T_m [K]	T_m^2 [K]	$1/T_m \times 10^3$ [K^{-1}]	$-\ln(\beta/T_m^2)$
5	563.0	316969.0	1.7762	11.0571
10	574.4	329935.4	1.7409	10.4041
20	591.4	349754.0	1.6909	9.7693
50	609.6	371612.2	1.6404	8.91.36

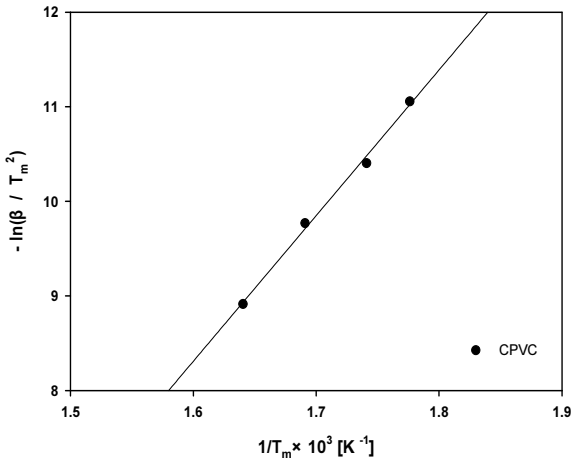

Figure 3. Plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$ at different heating rates of CPVC according to Kissinger method.

3.3 Flynn-Wall-Ozawa method에 의한 활성화 에너지

Flynn-Wall-Ozawa method를 적용하여 활성화 에너지를 구하기 위해 Figure 2로부터 5, 10, 20 및 50 ℃/min의 승온속도에서의 conversion level이 5%일 때의 온도는 Figure 4와 Table 2와 같으며 그 중 $\log(\beta)$ 값과 $1/T$ 값으로 Flynn-Wall-Owaza plot을 하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5로부터 얻어진 일차 방정식은 식(5)와 같으며, 식(2)의 $0.457E_a/R$에 대별되는 값은 식(5)의 8.118임을 알 수 있다. 따라서 식(6)을 이용하여 활성화 에너지를 계산하면 147.69 kJ/mol이 된다.

이와 같은 방법으로 10, 15, 20, 25 및 30%의 conversion level에서의 온도는 Table 2와 같으며 $\log(\beta)$ 값과 $1/T$ 값으로 Flynn-Wall-Owaza plot을 하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 각 그래프로부터 얻은 일차 방정식으로부터 활성화 에너지를 계산하여 평균한 값은 145.60 kJ/mol 이었다. 이는 일반적으로 Kinssinger metod와 Flynn-Wall-Ozawa

Table 2. Flynn-Wall-Ozawa Analysis of TGA Curves with Different Heating Rates

Heating rate β [℃/min]	log (β)	Conversion level [%]	T [K]	$1/T \times 10^3$ [K^{-1}]
5	0.6990	5	533.2	1.8755
		10	543.7	1.8392
		15	550.2	1.8175
		20	555.0	1.8018
		25	558.8	1.7895
		30	561.4	1.7813
10	1.0000	5	543.7	1.8392
		10	554.7	1.8028
		15	561.3	1.7816
		20	566.1	1.7665
		25	569.8	1.7550
		30	572.6	1.7464
20	1.3010	5	554.1	1.8047
		10	566.5	1.7652
		15	573.6	1.7434
		20	578.9	1.7274
		25	583.2	1.7147
		30	586.8	1.7042
50	1.6990	5	570.8	1.7519
		10	583.2	1.7147
		15	590.6	1.6932
		20	596.0	1.6779
		25	600.5	1.6653
		30	604.2	1.6551

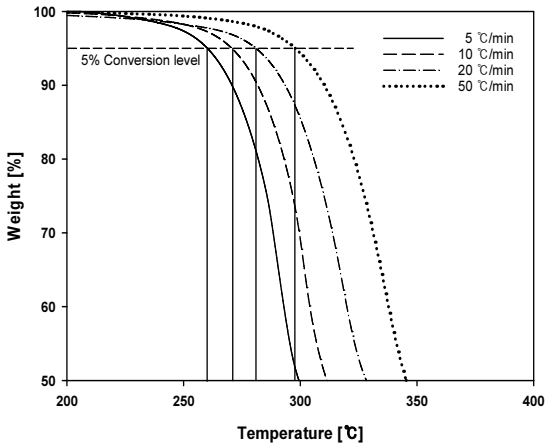

Figure 4. TGA curves and 5% conversion level of CPVC at different heating rates.

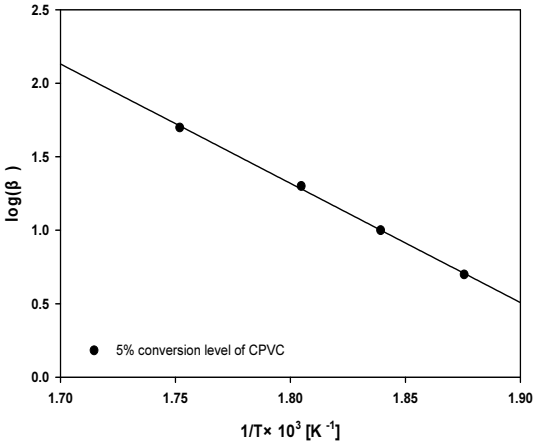

Figure 5. Plots of $\log(\beta)$ versus $1/T$ at different heating rates of CPVC according to Flynn-Wall-Ozawa method.

method는 수학적 처리 방법이 다르므로 Flynn-Wall-Ozawa method에 의한 E_a 값이 보다 높게 나타나는 것으로 알려져 있는 바와 같이[12] Kissinger method에 의해 계산된 활성화 에너지인 128.07 kJ/mol 보다 높게 계산되었다. 반응이 일어나기 위해 최소한으로 필요한 활성화 에너지가 크면 내열성이 우수하고 장기간의 내열 수명을 가지는 재료가 된다고 할 수 있다[10].

$$Y = -8.118X + 15.93 \quad [R^2 = 0.9990] \tag{5}$$

$$E_a = (R \times Slope)/0.457 \tag{6}$$

4. 결론 및 향후연구방향

국내 소방용 배관재로의 사용량이 증가할 것으로 예상되는 CPVC 재료를 사용하여 열중량 분석(TGA)법에 의하여 5, 10, 20 및 50 ℃/min의 승온속도에서의 온도 기록도를 얻고 이로부터 Kinssinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method

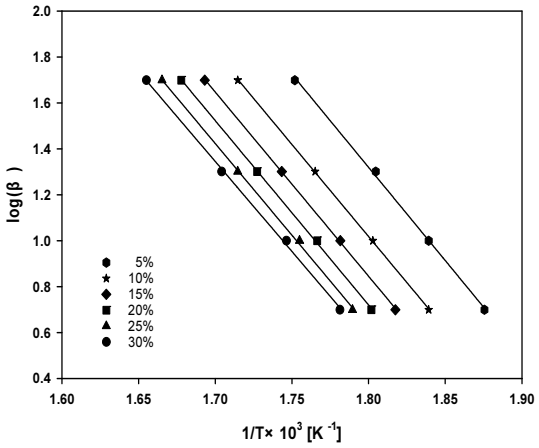

Figure 6. Plots of $\log(\beta)$ versus $1/T$ with weight loss from 5% to 30% in steps of 5% according to Flynn-Wall-Ozawa method (CPVC).

의 해석방법을 적용하여 수명예측에 필요한 활성화 에너지를 얻었다.

TGA 결과로부터 $-\ln(\beta/T_m^2)$와 $1/T_m$를 plot한 결과는 양호한 직선성을 보였으며 이로부터 본 연구에서 적용한 Kissinger의 해석 방법이 유효함을 알 수 있었으며 직선의 기울기로부터 얻은 활성화 에너지 값은 128.07 kJ/mol로 나타났다. 또한, 서로 다른 승온속도($\log(\beta)$)와 5, 10, 15, 20, 25 및 30%의 conversion level에서의 온도($1/T$)를 plot한 Flynn-Wall-Owaza의 해석 방법에 의한 평균 활성화 에너지는 145.60 kJ/mol로 거의 일정하게 나타났다. Kinssinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method에 의해 계산된 활성화 에너지의 차이는 해석 방법이 다르다는 점을 감안했을 때 큰 차이가 없다고 판단된다.

본 연구는 CPVC의 장기 사용수명을 예측하기 위한 활성화 에너지를 계산하기 위한 것으로 향후 가속열화를 통한 열적 열화평가와 더불어 소방용합성수지배관의 성능인증 및 제품검사의 기술기준에 명시된 공기오븐노화시험(최고주위온도와 49 ℃의 차이에 100을 더한 온도에서 30, 90, 180일)을 통한 시료에 대한 연소특성 시험을 진행하고자 한다. 이를 통해 일반 PVC보다 장기간 사용할 수 있다고 알려진 CPVC의 사용 수명을 예측하고 판단 기준을 제시하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 호원대학교 교내학술연구비지원사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 관계제위께 감사드립니다.

References

1. National Fire Safety Code 103, “Sprinkler System” (2016).
2. C. K. Lim, “A Study on Application of Chlorinated Poly

Vinyl Chloride Piping for Fire-fighting", Ph.D. Dissertaiton, Dongshin University, pp. 20-24 (2016).
3. S. H. Jeon, "CPVC for Fire-fighting Synthetic Resin Piping", Fire Science and Engineering, Vol. 2, No. 3, pp. 35-39 (2001).
4. Technical Standards for Performance Certification and Product Inspection, "Synthetic Resin Piping for Fire-fighting", Fir Department Notice, No. 2017-1, Korea (2017).
5. W. Y. Jung and J. I. Weon, "Characterization of Thermal Degradation of Polyamide 66 Composite: Relationship between Lifetime Prediction and Activation Energy", Polymer (Korea), Vol. 36, No. 6, pp. 712-720 (2012).
6. H. J. Park, K. H. Kim and H. Kim, "Evaluation of Thermal Aging on PVC Using Thermo Gravimetry Analysis and Accelerated Thermal Aging Test", Transaction of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 18, No. 3, pp. 45-50 (2004).
7. W. S. Ahn, J. M. Lee and H. S. Lee, "A Study on Life Time Prediction of ACM Rubber Composite Using Accelerated Test and Thermogravimetirc Analysis", Elastomers and Composites, Vol. 49, No. 2, pp. 144-148 (2014).
8. Korea Electric Power Research Institute, "Evaluation of Radiation Degradation of Cable in Nuclear Power Plant", Korea Atomic Energy Research Institute, Service Report, KAERI/CM-1026 (2007).
9. M. J. P. Slapak, J. M. N. van Kasteren and A. A. H. Drinkengurg, "Determination of the Pyrolytic Degradation Kinetics of Virgin-PVC and PVC-waste by Analytical and Computational Methods", Computational and Theoretical Polymer Science, Vol. 10, No. 6, pp. 481-489 (2000).
10. J. Y. Kim, "Lifetime Prediction and Accelerated Degradation of EPR Insulation Material for NPP Cables", Master's Thesis, Wonkwang University, pp. 17-41 (2015).
11. W. S. Ahn and K. H. Park, "A Study on the Thermal Life-Time Expectation of a NR Rubber Material using Isothermal TGA and TMA", Elastomers and Composites, Vol. 44, No. 3, pp. 269-273 (2009).
12. K. H. Park, "A Study on Vulcanization and Degradation Reaction of Modified NR Rubber Compound using DSC, TGA and TMA", Master's Thesis, Keimyung University, pp. 6-60 (2008).