

비등온 TGA에 의한 개질NR고무복합재료의 열분해 Kinetics에 관한 해석

오정석* · 이준만 · 안원솔†

계명대학교 화학공학과, *현대기아연구개발본부 고분자재료연구팀
(2009년 3월 24일 접수, 2009년 5월 25일 수정, 2009년 6월 11일 채택)

Non-isothermal TGA Analysis on Thermal Degradation Kinetics of Modified-NR Rubber Composites

Jeong Seok Oh*, Joon-Mann Lee, and WonSool Ahn†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704–701, Korea

*Polymeric Materials Research Team, Hyundai-Kia R&D Center, Korea

(Received March 24, 2009; Revised May 25, 2009; Accepted June 11, 2009)

초록: 가황제/가황촉진제의 비율이 서로 다른 CR(chloroprene)로 개질된 NR(natural rubber) 고무복합재료에 대한 비등온 TGA 열분해곡선으로부터 Kissinger 및 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용하여 분해활성화 에너지를 구하였다. 각 샘플에 대해 Kissinger의 해석방법을 적용한 결과 매우 양호한 직선성을 보였으며 기울기로부터 얻은 활성화 에너지 값은 모든 샘플에 대해 147.0 ± 2.0 kJ/mol로 거의 일정하였다. Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용하여 전화율 0.05~0.40 범위에서 계산된 분해활성화 에너지 값은 전화율의 변화에 따라 계속 변화하였고 전화율이 증가함에 따라 그 값도 증가하는 현상을 보여 주었으며, 평균활성화 에너지 값은 211.6 ± 19.0 kJ/mol 이었다. 두 가지 해석 방법의 비교 연구로부터, 샘플들의 전체 분해반응은 반응메카니즘이 서로 다른 여러 단계의 다중 반응으로 이루어져 있는 것으로 생각할 수 있었다.

Abstract: Thermal degradation behavior of CR(chloroprene)-modified NR(natural rubber) compounds, having different sulfur/accelerator compositions, was studied by non-isothermal TGA method. Data were analyzed using both Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa analysis to assess the activation energies. Activation energy obtained from Kissinger analysis was 147.0 ± 2.0 kJ/mol for all samples, showing little effect of sulfur/accelerator composition changes in the samples. On the other hand, activation energy from Flynn-Wall-Ozawa analysis exhibited much variations with conversion, showing average value of 211.6 ± 19.0 kJ/mol. From the results, it was considered that whole thermal degradation processes of the samples were composed of complex multiple step processes, of which reaction mechanisms were different from each other.

Keywords: TGA, NR, kinetics, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa.

서론

잘 알려진 바와 같이 고무재료는 가황반응이 일어나는 동안에 매우 복잡한 다단계의 반응을 거쳐서 가교가 형성되는데, 여기에는 반응지연시간(induction time)에 미치는 영향 인자, 가교반응의 초기와 마지막 단계에서 반응온도에 따른 반응속도에 미치는 영향인자, 가교반응과 부반응에 미치는 매개변수, 및 후반응(overcure) 동안의 물성에 미치는 영향인자 등의 다양한 인자가 작용하게 된다.¹⁻³

천연고무(natural rubber, NR)는 가격에 비하여 물성이 매우 뛰어나기 때문에 현재에도 다양한 분야에서 많이 활용되고 있는 고무재료이다. 그러나, 자동차의 엔진 마운트 등의 달개가 있는 기기의 내부

부품으로 사용되는 경우에는 고온에서도 열화를 견디어 내야하는 내열 특성이 요구되며, 이러한 재료의 사용 수명(service-life)을 예측하기 위해서는 해당되는 샘플의 열화기구를 자세히 알고 있는 것이 필요하다. 이러한 고무재료의 사용온도에서의 물성열화는 수 년의 장기간에 걸쳐 서서히 일어나게 되므로 현실적인 실험 데이터를 얻는 것이 매우 어렵다. 따라서, 대개의 경우에는 고온에서의 촉진 실험에 의하여 실제 사용온도인 저온으로의 외삽방법에 의하여 수명을 예측하게 된다.

한편, NR고무의 열화반응에서도 가교반응에서와 같이 매우 복잡한 반응이 동시에 경쟁적으로 일어나게 되는데 이러한 사실은 열화 온도에 따라 달라지는 활성화 에너지의 변화를 추적함으로써 유추할 수 있다. 활성화 에너지 값이 달라진다는 것은 온도에 따라 반응의 메카니즘이 달라진다는 것을 의미한다. 따라서, 고온 촉진 실험에 의한 데이터를 저온으로 직선적인 외삽을 하여 수명을 예측하는 경우에 상당

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wahn@kmu.ac.kr

한 오차를 나타낼 수 있으며, 이는 일반적인 고온 촉진실험을 NR 고무에 그대로 적용하는 것은 상당한 위험을 포함할 수 있다는 것을 의미하고 있다.²

NR고무에서의 복잡한 열화반응은 NR 고무[poly(*cis*-1,4-*iso*-prene)]가 주사슬에 이중결합을 본래적으로 가지고 있으므로 산소 존재 하에서의 산화에는 특히 민감하다는 데에서 기인한다.^{3,4} 따라서, NR고무의 산소에 의한 산화 반응은 매우 복잡하게 진행된다. 생성반응에서도 이미 복잡한 다단계 반응을 거쳐 만들어진다는 것을 살펴보았지만, 열산화반응에서는 크게 보아 분해(scission)와 가교반응(cross-linking)의 두 개 반응이 동시에 경쟁적으로 일어나게 된다. 이에 따라서 열화되는 고무의 물성도 이 두 개 반응의 경쟁비율 정도에 따라 달라지는데, 주사슬의 분해에 의한 열화반응은 고무의 탄성과 강도(stiffness)를 약하게 하는 반면, 가교반응은 경도(hardness)를 증가시키게 되지만 이로 말미암아 고무의 취성(brittleness)이 증가하게 된다. 일반적으로는 분해반응에 의한 열화반응이 우세하지만 PB(polybutadiene)의 경우에서처럼 가교반응이 우세한 경우도 있다.⁴ NR의 경우에는 열화 분위기에서의 산소의 양과 고무재료 내부로의 산소확산속도에 따라 두 개 반응의 경쟁 비율이 크게 달라진다는 것이 알려져 있다.⁵

본 연구에서는 CR로 개질된 NR고무 복합재료의 열분해 반응에 대하여 승온속도를 서로 달리하여 실험하는 비등온 TGA(thermogravimetric analysis)를 사용하여 열화시험을 행하고 얻어진 실험데이터를 Kissinger 및 Flynn-Wall-Ozawa법에 의한 서로 다른 해석법을 적용함으로써 해석방법에 따른 결과를 비교 연구하였다.

실 험

실험재료. NR고무(SMR20)에 고무개질제로서 chloroprene(CR, B-102)을 사용하였고, 가교제로는 황(sulfur)을, 가황촉진제로는 티우람계(TT)와 술펜아민계(CZ)를 사용하였으며, 산화방지제로는 아민계(3C)를 사용하였다. 먼저 가교제/가교촉진제가 혼합되지 않은 Base 재료로 사용하기 위하여 중량비로 90/10으로 혼합된 NR/CR 수지 100 part에 대하여 CB 50 part 및 산화방지제 3 part로 된 CMB(carbon black master batch)를 제조하고 이 base CMB에 대하여 가황제/가황촉진제의 비율을 몇 가지로 변화시킨 것을 혼합한 FMB(final master batch) 샘플을 롤 믹서를 사용하여 제조하였다. 실험에 사용된 개질된 NR고무 복합재료의 종류와 배합비율 구성을 Table 1에 나타내었다. 4개의 샘플은 가황촉진제 중의 sulfen amide와 sulfur의 합을 3.75 phr로 고정하고 그 중의 조성비만을 변화시켜 가면서 만든 것을 나타낸다.

Table 1. FMB Formulation Obtained by Roll Mixing with the Base CMB

Function	Chemicals	Contents (phr)			
		Sample1	Sample2	Sample3	Sample4
Accelerator	Thiurams	1.0	1.0	1.0	1.0
	Sulfen amides	3.25	3.05	2.95	2.8
	Dibenzol thiazyl disulfide	0.5	0.5	0.5	0.5
Cross-linker	Sulfur	0.50	0.70	0.80	0.95

비등온 TGA. Shimadzu TGA-50 TGA 열중량분석기를 사용하여 5, 10, 20, 30, 및 50 °C/min의 일정한 승온속도로 정지된 공기 분위기에서 비등온 실험하여 각각의 열분석 곡선을 얻은 다음 이로부터 DTG 곡선을 구하여 최대반응속도가 일어나는 변곡점에서의 온도를 얻기 쉽도록 데이터 처리를 하였다.

결과 및 토론

TGA를 이용하는 재료의 열적 성질에 관한 분석은 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 반응하는 속도가 온도에 비례한다는데 근거를 두고 있다. Kissinger는 “반응시스템에서 일어나는 최대 반응속도점의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡점의 온도(maximum deflection temperature, T_p)와 같다” 라고 가정하고 이 가정이 대개의 반응시스템에 유효하게 적용될 수 있으며, 다른 실험조건을 고정하고 승온속도를 변화시키면서 열분석 곡선을 얻으면 이로부터 반응차수에 무관하게 반응활성화 에너지를 간단하게 얻을 수 있음을 증명하였다.⁶ 즉, 대개의 반응시스템에서 반응 속도식은 다음의 식 (1)로 표현되며 이로부터 도출되는 Kissinger equation은 식 (2)로 표시된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) \quad (2)$$

여기서, α 는 전화율이며, E_a 는 반응활성화 에너지, q 는 승온속도, T_p 는 반응속도가 최대인 점에서의 온도를 나타낸다. 따라서, 열분석곡선으로부터 T_p 온도를 얻으면, $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ vs. $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ 의 플롯에 의하여, 반응활성화 에너지 E_a 와 빈도인자(frequency factor) A 를 구할 수 있다. 만약 $\frac{1}{T_p}$ 에 대해 $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ 를 플롯한 결과가 직선성을 보이면 그 데이터들에 대한 Kissinger의 해석 방법은 유효하다고 생각할 수 있다.

한편, Kissinger의 해석법이 서로 다른 승온속도에 대한 각각의 T_p 온도를 알면 반응 차수에 무관하게 전체 반응과정에 대한 평균반응활성화 에너지만을 구할 수 있는 방법임에 비하여 Flynn-Wall-Ozawa에 의한 해석방법은 일정 전화율에 이르는데 필요한 서로 다른 승온속도에서의 각각의 온도를 알면 그 때의 활성화 에너지 뿐만 아니라 반응 차수까지 알아낼 수 있는 장점이 있다.^{7,8} 즉, 고체 고분자들의 일반적인 열분해반응이 $aA(s) \rightarrow bB(s) + cC(g)$ 의 과정으로 일어난다고 가정할 때, 온도에 따른 열분해반응은 식 (1)로부터

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (3)$$

이 된다. Appendix에 정리하여 나타낸 바와 같이 여러 단계의 수학적 처리방법을 통하여 식 (3)은 최종적으로 다음의 식 (4)에서 나타낸 것처럼 Flynn-Wall-Ozawa식으로 표현될 수 있다.^{8,11}

$$\ln q = \ln\left(\frac{A E_a}{F(\alpha)R}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

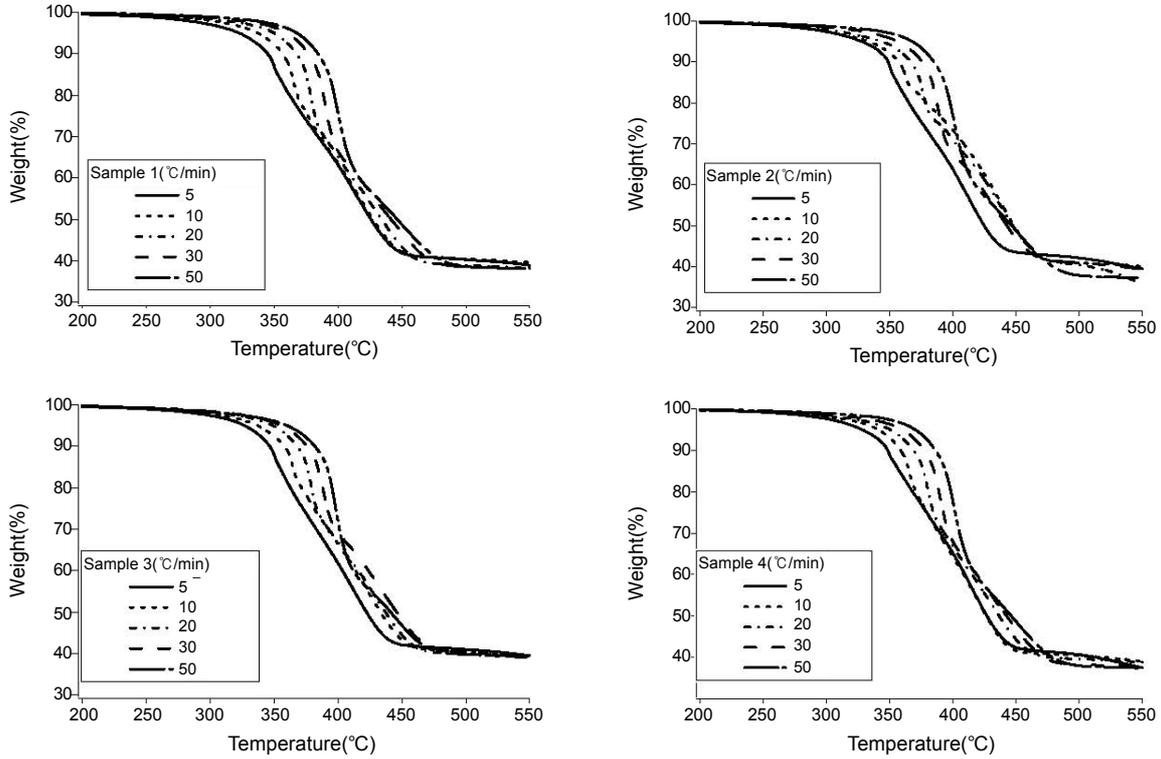


Figure 1. TGA thermograms for the samples with several different heating rates.

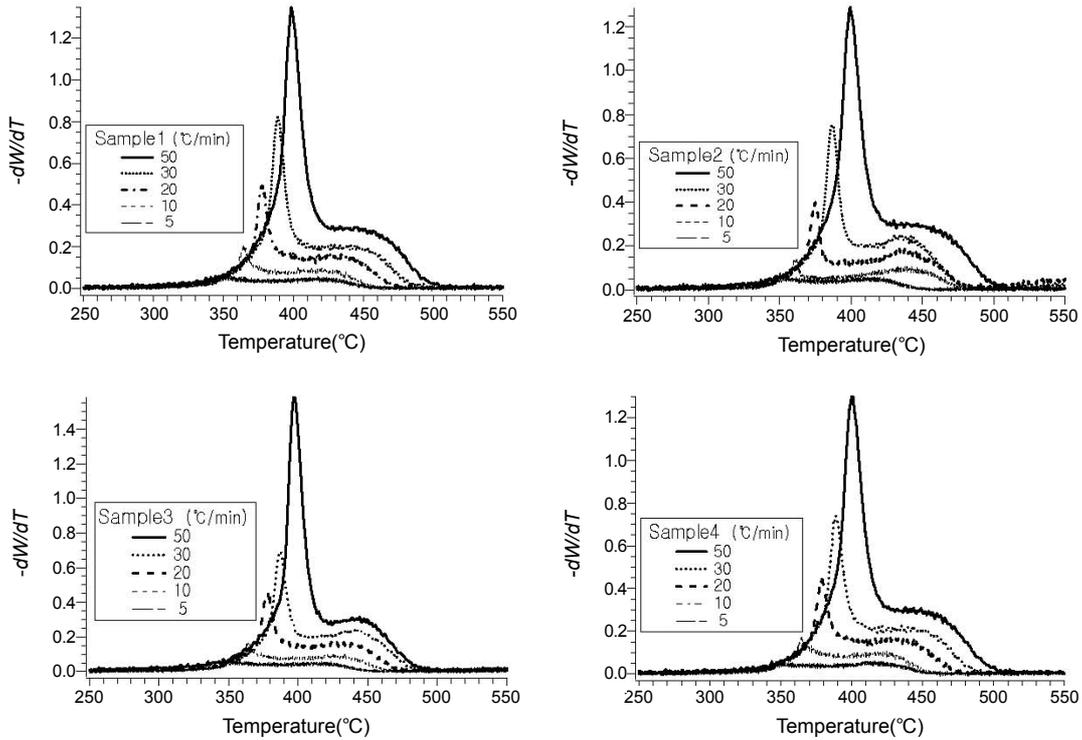


Figure 2. DTG thermograms for the samples derived from Figure 1.

여기서, $F(\alpha)$ 는 $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)}$ 로 표시되는 적분항을 나타낸다. 또한, T 는 각 승온속에서의 일정전환율에 이르는 때의 온도를 나타낸다.

이로부터 서로 다른 승온속도에 의한 열분석 곡선에서 일정전환율에서의 온도를 얻으면 $\ln(q)$ vs. $(1/T)$ 의 플롯의 기울기 $(-1.05 E_a/R)$ 로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

Figure 1에서는 각 샘플들에 대하여 몇 개의 서로 다른 승온속도로 가열하면서 얻은 TGA thermogram을 나타낸다. 승온 속도에 따라 차이는 나타내지만 대개 250 °C에서부터 서서히 열분해가 일어나기 시작하여 350~450 °C 사이에서는 본격적인 주사슬의 분해에 의한 열분해반응을 일으키는 것을 알 수 있다. 본 실험에서와 같이 CR 등으로 개질된 고무 복합재료의 경우에는 NR고무가 분해되는 과정을 거치면서 그 보다 좀 더 높은 온도에서 CR고무의 분해가 중첩되어 일어나는 것을 관찰할 수 있다. TGA곡선을 미분하면 DSC에서와 같이 피크점에서의 온도를 좀 더 쉽게 구할 수 있는데 Figure 2에서는 각각의 샘플들에 대한 TGA 곡선을 온도에 대하여 미분하여 얻은 DTG 곡선을 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 대개 350~450 °C 부근에서 승온속도에 따른 피크점의 온도가 나타나는 것을 관찰할 수 있으며 이 온도에서 최대반응속도가 일어나는 것으로 생각된다. 또한, CR고무에 의해 개질된 효과는 NR이 분해 피크와 서로 중첩되어 broad 하게 나타나는 것으로 보아 정성적으로 판단할 수 있다. 승온속도가 빨라질수록 최대 반응속도가 일어나는 온도는 점점 더 높은 온도 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있는데 이는 승온속도가 빨라질수록 샘플과의 열평형에 도달하는 시간이 짧아지기 때문이다.

한편, 이 그림으로부터 Kissinger의 해석방법을 적용하기 위하여 승온속도에 따른 NR의 최대분해반응 속도점에서의 온도를 찾아 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 잘 알 수 있듯이 T_p 온도는 승온속도가 빨라져도 직선적으로 비례하지는 않는 것을 알 수 있는데 이것은 앞에서 기술한 바와 같이 승온속도가 빨라질수록 열평형에 이르는 시간이 짧아지는 하지만 승온속도와 정비례하지는 않는다는 것을 나타낸다. 이 그림에서 보이는 다른 한 가지 사실은 가황제/가황촉진제의 조성비가 서로 다른 각 샘플에 대하여 승온속도가 일정할 경우에는 T_p 의 변화가 별로 나타나지 않는다는 것이다. 승온속도에 따라서는 최대반응이 일어나는 T_p 온도가 더 높은 쪽으로 이동하게 되지만 가황제/가황촉진제의 조성비가 약간씩 달라지는 경우의 변화는 크게 보이지 않는다. 이러한 사실로부터 유추할 수 있는 현상은 본 실험에서 사용된 가황제/가황촉진제의 비율 변화 정도로는 샘플의 가황이나 분해반응에서의 전체적인 반응기구의 변화에는 크게 변화가 없을 것이라는 것이다. 만약 이러한 생각이 사실이라면 Kissinger 플롯에 의한 각 샘플들의 반응활성화 에너지는 거의 불변으로 나타나게 될 것으로 기대된다.

Figure 4에서는 Kissinger의 해석방법을 적용하여 각 샘플에 대한

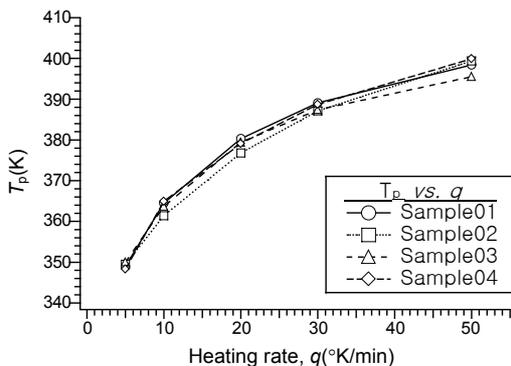


Figure 3. Peak temperature, at which maximum reaction rate occur, for the samples as a function of heating rate.

$\ln(q/T_p^2)$ vs. $(1/T_p)$ 를 플롯한 결과를 나타낸다. 앞에서 예측한 바와 같이 각각의 그림들에 대하여 기울기에 큰 변화가 없이 한 개의 직선으로 fitting될 수 있는 것으로 볼 때, 실험에 사용된 샘플들에서는 가황제/가황촉진제의 조성비 변화에 따른 전체적인 반응기구의 큰 변화는 없다는 것도 이로부터 판단할 수 있다. 또한, 매우 양호한 직선성을 보이는 것으로 보아 본 실험의 경우에는 Kissinger의 해석 방법이 유효하게 적용될 수 있다고 생각할 수 있다. 그림에서의 기울기로부터 얻은 활성화 에너지 값은 147.0 ± 2.0 kJ/mol로서 같은 샘플들에 대하여 dynamic DSC를 이용하여 얻은 다른 연구에서의 생성활성화 에너지 값인 83.0 ± 5.0 kJ/mol 값에 비하여 매우 높은 에너지 값을 보여 주었다.⁹ 이는 일반적으로 고무재료의 가황반응에서는 황뿐만 아니라 가황촉진제를 비롯하여 다양한 저분자화합물이 복합적으로 사용되기 때문에 고무생성반응에서는 이들이 촉매역할을 하여 반응활성화 에너지를 낮추는 역할을 하게 되는 반면, 분해반응에서는 이들이 더 이상 촉매작용을 하지 못할 뿐만 아니라 분해반응의 경우에는 가교반응(cross-linking)과 주사슬분해반응(main-chain scission) 등의 반응메카니즘이 서로 다른 반응들이 동시에 서로 경쟁적으로 일어나게 되므로 활성화 에너지 값은 이들의 각각 반응에 필요한 활성화 에너지 값의 총합으로 나타나기 때문인 것으로 생각된다.⁹

한편, Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용하는 경우에는 앞에서 기술한 바와 같이 각각의 승온속도에 대하여 일정한 전환율에서의 온도 T 를 알면 $\ln(q)$ vs. $(1/T)$ 의 플롯의 기울기($-1.05 E_a/R$)로

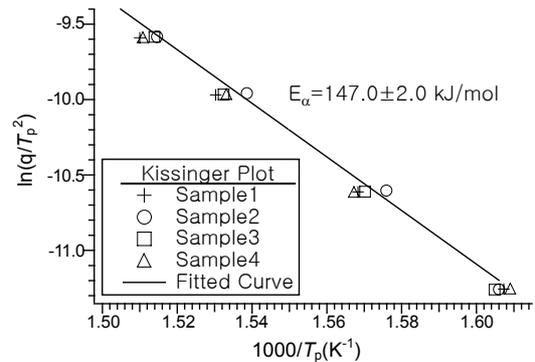


Figure 4. Kissinger plot of TGA results, showing that the activation energy of degradation may be obtained from the slope.

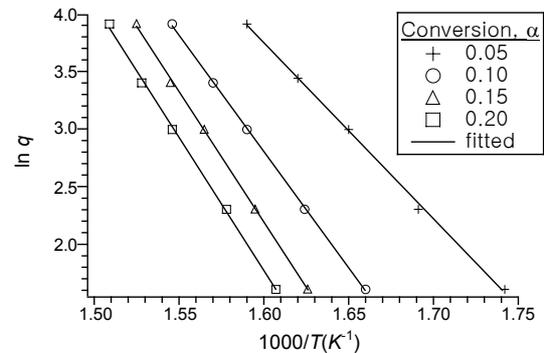


Figure 5. Flynn-Wall-Ozawa plot of TGA results for Sample1, showing that the activation energy of degradation may be obtained from the slope.

부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 구체적인 예로서 Figure 5에 는 Sample1에 대하여 전화율이 각각 0.05, 0.10, 0.15, 및 0.20일 때에 각각의 승온율에 대하여 Flynn-Wall-Ozawa plot을 행한 결과를 나타내었다. 다른 샘플들에 대해서도 각각의 전화율에서 마찬가지로 방법으로 해석하여 Table 2에서 모두가 각 샘플에 대하여 이와 같은 해석방법을 적용하여 $\ln(q)$ vs. $(1/T)$ 플롯의 기울기로부터 계산된 전화율 0.05~0.40되는 범위에서 일정전화율에서의 분해활성화 에너지를 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 가장 큰 특징은 열분해 반응에서의 분해활성화 에너지의 값이 전화율의 변화에 따라 연속적으로 변화한다는 것이다. 이와 같은 특징은 Table 2를 그림으로 표시한 Figure 6에서 살펴보면 더욱 분명하게 알 수 있다. 모든 샘플에 대하여 전화율이 증가함에 따라 활성화 에너지도 증가하는 현상을 보이는데, 이러한 현상은 저온에서는 보다 더 쉽게 깨어질 수 있는 그물구조의 분자들이 분해되는 반면 분해반응이 진척됨에 따라 점점 더 안정한 그물구조를 이루는 사슬들이 보다 더 고온에서 분해되어야 하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 더불어 생각해야 할 것은 이렇게 활성화 에너지가 전화율에 따라 변한다는 것은 각각의 전화율 단계에서의 반응메카니즘이 서로 상이하다는 사실이다. 이는 앞에서 살펴본 Kissinger의 가정에서와는 상당히 다른 것이다. 따라서, 이러한 사실로부터 유추할 수 있는 것은 Kissinger의 해석방법은 전체적인 반응 과정에 대한 평균적인 활성화 에너지 값 하나를 대표적으로 나타내어 보여주는 반면 Flynn-Wall-Ozawa의 해석에 의한 방법은 반응과정의 진행에 의해 점진적으로 달라지는 전화율에 따른 반응기구의 미세한 변화를 설명할 수 있도록 해주는 다른 특징이 있다는 것을 의미한다고 말할 수 있다. 예를 들어 앞에서 기술한 바와 같이 분해반응에서

는 가교 반응과 사슬 분해 반응이 동시에 경쟁적으로 일어날 뿐만 아니라 이들의 경쟁관계도 반응의 진척에 따라 계속 변하기 때문에 Kissinger의 해석방법에서처럼 하나의 활성화 에너지 값에 의해 고무의 분해반응을 일률적으로 해석할 때에는 상당한 위험을 감수해야 한다는 것을 의미한다.² 이러한 예로서 Clarke 등은 NR고무에 대하여 연구한 결과 80~90 °C를 중심으로 하여 가교 반응과 사슬 분해 반응의 경쟁관계가 서로 바뀔 수 있음을 활성화 에너지의 변화로서 설명하였다.⁴

Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 Kissinger의 해석방법과 비교하기 위하여 각각의 샘플들에 대하여 Kissinger의 해석방법의 T_p 점에 해당하는 전화율을 살펴보면 Table 2에서 음영으로 표시한 0.2~0.35의 범위의 부분이 된다. 표에서 보아 명백해듯이 전화율이 높아질수록 활성화 에너지 값이 점점 커지는 방향으로 변하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 말한 바와 같이 Kissinger의 해석방법에서 전체적인 반응 메카니즘은 달라지지 않는다고 가정함으로써 벗어나는 결과이다. 이로부터 생각해 볼 때, Kissinger의 해석방법은 실제 샘플에서 일어나는 여러 개의 다중반응에 의한 전체 반응의 평균적인 형태를 해석한다는 것을 의미하는 것으로 생각된다. 또한, 이들 전화율 범위에 있는 샘플들의 활성화 에너지를 평균해보면 $E_a=211.6\pm 19.0$ kJ/mol이 되며 이 값은 Kissinger의 해석 방법에 의한 147.0 ± 2.0 kJ/mol 보다 상당히 큰 값이다. 이것은 본 실험에서 사용된 바와 같은 고무복합재료의 열 분해반응에서는 매우 복잡한 반응이 경쟁적으로 동시에 일어나기 때문에 하나의 반응 메카니즘으로 정량화할 수 없기 때문이며 수학적 처리 방법에서도 Kissinger 방법이 전체반응에 대한 평균적인 값을 구하고자 하는데 반해 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법은 각 전화율에서의 활성화 에너지뿐만 아니라 반응차수까지 구하고자 하는 방법으로서 수학적 접근 방법이 다르기 때문이다.^{2,10} 이러한 데이터 해석 방법의 비교 연구로부터 유추하여 볼 때, 어떤 고무 샘플에 대하여 Kissinger의 해석방법을 적용하여 승온속도에 따른 직선성을 보이는 유효한 데이터로부터 활성화 에너지 값을 얻었다 하더라도 이는 전체 반응에 대한 평균적인 값을 나타내는 것이기 때문에 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 동시에 적용하여 재해석하고 이로부터 각각의 전화율에서의 활성화 에너지 값의 변화 여부를 함께 살펴보아야 할 것으로 생각된다.

결론

CR로 개질된 NR 고무에 가황제/가황촉진제의 비율이 서로 다른 몇 가지 고무복합재료 시료에 대하여 5, 10, 20, 30, 및 50 °C/min의 서로 승온속도에서의 TGA thermogram을 얻고 이로부터 Kissinger 및 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용하여 분해활성화 에너지를 구하고 서로 비교 연구하였다. 연구의 결과로서 다음과 같은 사항들을 알 수 있었다.

1) 각 샘플들은 350~450 °C 온도 영역에서 열분해반응을 일으키는 것을 알 수 있었으며, CR의 개질제 효과는 NR이 분해되는 과정을 거치면서 좀 더 높은 온도에서 CR의 분해가 중첩되어 일어나는 것으로부터 알 수 있었다.

2) DTG 방법에 의하여 최대 반응속도가 일어나는 피크점의 온도를 각각의 승온속도에 대하여 쉽게 얻을 수 있었다. CR의 개질에 의

Table 2. Activation Energies for the Samples at a Constant Conversion Obtained from Flynn-Wall-Ozawa Analysis

Conversion (α)	Activation Energy, E_a [kJ/mol]			
	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4
0.05	124.19	123.48	189.87	141.72
0.10	156.85	172.52	204.44	171.69
0.15	155.99	195.52	213.72	191.33
0.20	182.41	190.97	210.81	189.14
0.25	182.41	193.88	214.09	199.89
0.30	194.42	219.18	229.74	216.09
0.35	214.63	239.57	268.70	240.30
0.40	247.58	249.40	310.57	276.89

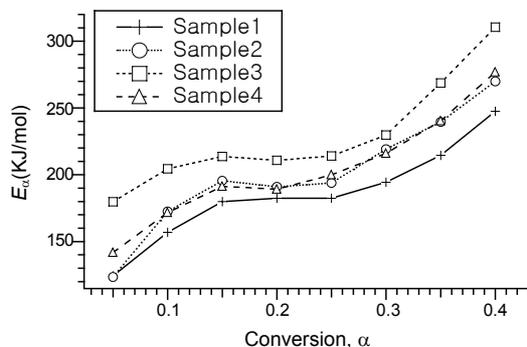


Figure 6. Activation energy variations of the samples as a function of conversion obtained by Flynn-Wall-Ozawa analysis.

한 두 번째 피크는 첫 번째의 NR 피크 이후에 broad하게 중첩되어 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

3) 각 샘플에 대해 $\ln(q/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ 를 플롯한 결과 모두 양호한 직선성을 보였으며 이로부터 본 연구에서의 샘플들에 대해 적용한 Kissinger의 해석 방법이 유효함을 알 수 있었으며 직선의 기울기로부터 얻은 활성화 에너지 값은 모든 샘플에 대해 147.0 ± 2.0 kJ/mol로서 거의 일정하게 나타났다. 이로부터 본 실험에서 사용된 샘플들의 가황제/가황촉진제의 조성비 변화는 전체적인 반응기구 변화에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각되었다.

4) Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법을 적용하여 각 샘플에 대하여 전화율 0.05~0.40 범위에서의 일정전화율에서의 분해활성화 에너지 값을 계산한 결과, 분해활성화 에너지의 값이 전화율의 변화에 따라 계속 변화하였으며 전화율이 증가함에 따라 그 값도 증가하는 현상을 보여 주었다. 이로부터 샘플들의 전체 분해반응은 반응메카니즘이 서로 다른 여러 단계의 다중 반응으로 이루어 있음을 판단할 수 있었다.

5) Kissinger의 해석 방법에 의한 분해활성화 에너지 값은 147.0 ± 2.0 kJ/mol로서, 이에 상응하는 전화율 0.05~0.35 범위에서 Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법에 의하여 계산된 평균활성화 에너지 값 211.6 ± 19.0 kJ/mol 보다 상당히 적은 값을 보여 주었다. 이러한 결과는 Kissinger의 해석 방법이 활성화 에너지가 상대적으로 매우 낮은 저온분해로부터 고온분해에 이르기까지의 전체반응에 대한 평균적인 값을 나타내는 반면, Flynn-Wall-Ozawa의 해석방법은 T_p 온도부근의 전화율에 대한 평균값을 계산하였기 때문인 것으로 생각되었다.

Appendix: Flynn-Wall-Ozawa식의 유도

Flynn-Wall-Ozawa에 의한 해석방법은 일정전화율에 이르는 데 필요한 서로 다른 승온속도 q 에서의 온도를 알게 되면 수학적 처리를 통하여 반응활성화 에너지와 반응치수를 계산할 수 있는 장점이 있다.^{7,8} 고체상의 고분자들이 일반적으로 $aA(s) \rightarrow bB(s) + cC(g)$ 의 과정으로 열분해반응을 일으킨다고 가정할 때, 온도에 따른 열분해반응은 다음의 식 (A1)으로 표시될 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (A1)$$

여기서, A , $f(x)$, E_a 가 온도 T 에 무관하고 또한 A 와 E_a 가 α 에 무관하다고 가정하면, 변수분리에 의하여 식 (A1)을 전화율 0에서부터 α 까지 적분하면 식 (A2)로 표시된다.

$$\begin{aligned} F(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)} = (A/q) \int_{T_0}^T (e^{-E_a/RT}) dT \\ &= (AE_a/qR) [e^{-E_a/RT} / (E_a/RT) + \int_{-\infty}^{E_a/RT} (e^x/x) dx] \\ &= (AE_a/qR) p(E_a/RT) \end{aligned} \quad (A2)$$

여기서, $x = E_a/RT$ 이다. 저온의 T_0 에서의 고분자의 열화는 무시할 만하므로 양변에 로그를 취하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\log F(\alpha) = \log(AE_a/R) - \log q + p(E_a/RT) \quad (A3)$$

한편, Doyle은 식 (A3)에서 $(E_a/RT) \geq 20$ 일 경우에는 $\log p(E_a/RT)$ 는 다음의 근사식 (A4)와 같이 표현될 수 있음을 발견하였다.¹²

$$\log p(E_a/RT) \cong 2.315 - 0.457(E_a/RT) \quad (A4)$$

따라서, 식 (A3)는 다음의 식 (A5)와 같이 표시될 수 있다.

$$\log F(\alpha) \cong \log(AE_a/R) - \log q - 2.315 - 0.457(E_a/RT) \quad (A5)$$

이를 승온속도 q 에 대하여 정리하고 자연대수의 식으로 바꾸어 표현하면 식 (A5)는 다음의 식 (A6)에서 나타난 것처럼 Flynn-Wall-Ozawa식으로 표현될 수 있다.

$$\ln q = \ln\left(\frac{AE_a}{F(\alpha)R}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (A6)$$

감사의 글: 본 연구는 지식경제부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. R. Ding and A. I. Leonov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 455 (1996).
2. S. Vyazovkin, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, M. E. Brown and P. K. Gallagher, Editors, Elsevier, N.Y., Vol **5**, p 503 (2008).
3. A. K. Sircar, *Thermal Characterization of Polymer Materials*, E. A. Turi, Editor, Academic Press, N.Y., Vol **1**, p 887 (1997).
4. E. F. Ngolemasango, M. Bernnett, and J. Clarke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3732 (2006).
5. R. L. Clough and K. T. Gillen, *Polym. Degrad. Stab.*, **38**, 47 (1992).
6. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
7. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881 (1965).
8. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, **4**, 323 (1966).
9. B. K. Min, D. R. Park, and W. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, **47**, (2009) to be published.
10. J. Y. Lee, H. K. Choi, M. J. Shim, and S. W. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **7**, 229 (1997).
11. M. Otero, L. F. Calvo, M. V. Gil, A. I. Garcia, and A. Moran, *Bioresour. Technol.*, **99**, 6311 (2008).
12. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 639 (1962).