

Differential Scanning Calorimetry에 의한 탄성體的 速度論的 研究

崔 世 永

淸州大學校 理工大學 産業工學科
(1987年 11月 10日 接受)

Kinetic Measurements on Elastomer by Differential Scanning Calorimetry

Sei-Young CHOI

College of Natural Science and Engineering, Chongju University, Chongju 310, Korea
(Received on November 10, 1987)

ABSTRACT

A modern kinetic evaluation method for nonisothermal reactions measured with Differential Scanning Calorimetry(DSC) is presented. It is based on multiple linear regression analysis using a number of curve points in a selectable range of conversion.

The obtained kinetic data are the basis to compute a reaction process under any condition e. g. isothermal or adiabatic.

The DSC measurements was performed on a Mettler TA3000 SYSTEM with the built in evaluation software. Mainly the following reactions are discussed: vulcanization of natural rubber compounds containing vulcanizing accelerators. The purpose of this work is to analyse the vulcanization kinetics of typical NR vulcanization systems using DSC.

These systems were chosen because they are typically reactive elastomer and are commercially important.

1. 緒 論

DSC는 高分子物質에 있어서 주로 유리轉移溫度, 溶融, 結晶化와 같은 物理的現象, 不活性氣體 또는 酸素氣流下에서의 高分子物質의 熱分解反應, 등의 檢討에 利用되어 왔다. 그러나 本 研究에서는 高分子物質 中 特히 天然고무의 加黃反應速度를 測定하는데 DSC를 利用하는 方法을 提示하였다. 종래의 oscillating disk

rheometer가 단지 加黃速度, 架橋度등만을 測定하였으나 DSC를 利用한 加黃速度測定法은 加黃反應時의 發熱現象을 正確히 觀察할 수 있으면서도 신속하고 간편한 것이 잇점이라 할 수 있다. 本 研究에서는 天然고무基本配合試料에 對한 DSC kinetic 分析데이터를 求함으로써 고무製造工程에서의 Oscillating Disk Rheometer를 대신한 DSC kinetic analysis method^{1,2)}의 活用可能性을 檢討하였다.

2. 實 驗

2.1 實驗材料

2.1.1 고무 및 配合藥品

天然고무: RSS # 1

Stearic acid: 工業用압착스테아르산

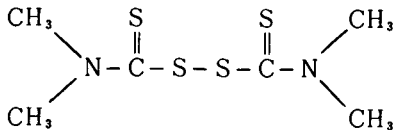
Sulfur: 고무用 1種

Zinc oxide: 고무用 亞鉛華(프랑스法 1號)

2.1.2 加黃促進劑

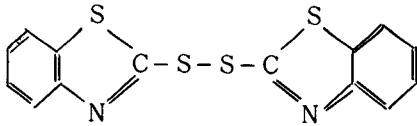
以下の 加黃促進劑는 大内新興化學(日本) 製品임.

a) TMTD (tetramethyl thiuram disulfide)



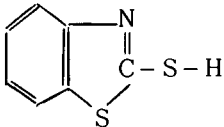
M. W. 240.43, M. P. 140°C 以下,

b) DM (dibenzothiazyl disulfide)



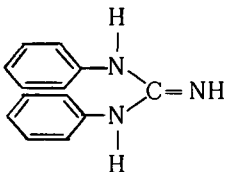
M. W. 332.49, M. P. 170°C 以上

c) M(2-mercapto benzothiazole)



M. W. 167.25, M. P. 173°C

d) D(1,3-diphenylguanidine)



M. W. 211.27, M. P. 140°C 以上

2.2 實驗裝置 및 實驗方法

2.2.1 配合表

本 實驗에 適用한 고무配合은 다음의 Table 1과 같다.

Table 1. Recipe for NR compounds (phr)

Compound	A	B	C	D
NR(RSS #1)	100.0	100.0	100.0	100.0
Stearic Acid	1.0	1.0	1.0	1.0
Zinc Oxide	5.0	5.0	5.0	5.0
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5
Accelerator	1.0 (TT)	1.0 (DM)	1.0 (M)	1.0 (D)

2.2.2 Differential scanning Calorimetry (DSC) 에 依한 熱分析

本 實驗에서 DSC는 스위스 Mettler社製 TA-3000SYSTEM을 使用하였다. DSC分析方法是 다음과 같다. 우선 10mg 程度의 試料를 microbalance로 정확히 量후 DSC thermogram의 再現性을 좋게 하기 위하여 試料와 aluminum sample pan(Mettler TA27338)의 接觸이 잘 되도록 crucible sealing press를 使用하여 tablet으로 만들고 reference pan으로는 빈 aluminum pan을 利用하였다. 本 實驗에 適用한 thermal program은 다음과 같다. 즉 大部分의 고무加黃發熱反應이 150~250°C에서 일어나므로 scanning 範圍를 100~300°C로, 또한 昇溫速度를 10°C/min로 하였다. 特히 本 實驗에서는 試料를 導入하고 DSC cell을 닫은뒤 settling time을 주지않고 즉시 scanning하여 thermogram을 얻었다. 試料導入과 DSC 作動始作의 時間差는 5秒 以內가 되도록 하였다. 위의 모든 分析에서의 零圍氣가스는 黃의 酸化反應을 抑制하고 純粹한 加黃反應만을 檢索하기 위하여 窒素가스(flow rate, 50ml/min)를 使用하였다.

3. 理 論^{2,3)}

DSC kinetic analysis에 使用된 數學的모델은 다음과 같다.

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

$d\alpha/dt$: rate of reaction in S^{-1}
 k : reaction rate constant in S^{-1}
 α : fraction reacted (growing from 0 to 1)
 n : order of reaction

反應溫度에 依存하는 反應速度常數는 다음과 같이 주어진다.

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT) \quad \dots\dots\dots (2)$$

k_0 : pre-exponential factor
 E_A : activation energy in $J \text{ mol}^{-1}$
 R : gas constant, $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

上記 (1), (2) 式으로부터 다음式을 얻을 수 있다.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln k_0 + \frac{E_A}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad \dots\dots\dots (3)$$

((3) 式은 $Z_i = a + bX_i + cY_i$ 의 型임)

Multiple linear regression analysis는 $\ln k_0$, E_A , n 값을 Fig. 1의 thermogram으로부터 求한 $(d\alpha/dt)_i$, T_i , α_i 을 利用하여 式(3)의 $\ln k_0$, E_A , n 값을 求할 수 있게 해 준다.

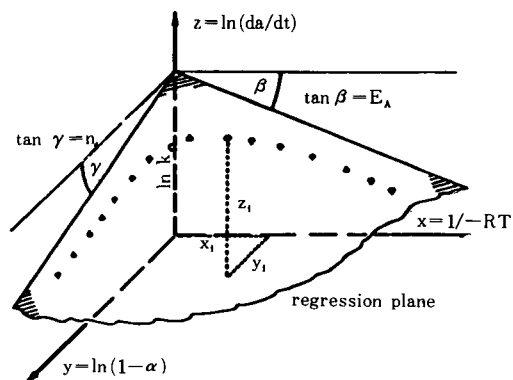


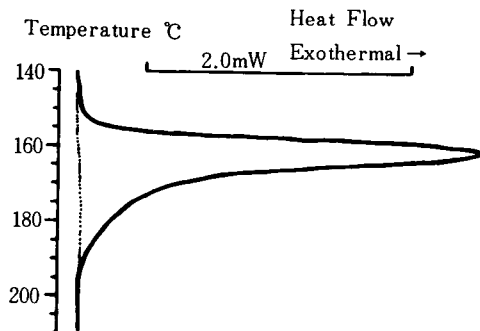
Fig 1. Regression plane (least square fit) of a number of triples of measured values $i(i=20 \text{ to } 40)$ in the 3 dimensional space.

4. 結果 및 考察

TA-3000 SYSTEM의 evaluation software를 利用하여 다음의 Fig. 2, 4, 6, 8 dynamic scanning

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Autolimit	%	0
Start Temp.	°C	140
End Temp.	°C	210
Baseline Type		8
Alpha Start		0.1
Alpha End		0.8
Plot	cm	10
Plot Mode		101
Single Alpha		0
Applied kinetics		
Iso/Adi	1/2	1
Plot	cm	0
ΔT Table	K	10
Start Temp.	°C	150
End Temp.	°C	200
Alpha End		0.9



ΔH exo	mJ	195.41
ΔH	J/G	13.476
React. Order		4.75
Conf. Limit		0.74
EA kJ/mol		1042.1
Conf. Limit		181.00
Ln k ₀		286.81
Conf. Limit		50.53

Fig 2. DSC kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator TT.

sample weight: 10.0mg, heating rate: 10K/min, sealed crucible, purge gas: 50ml/min N_2 .

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Auto Limit	%	1
Applied Kinetics		
Iso/Adi	½	1
Plot	cm	10
Time	min	30
Plot T1		150
Plot T2		160
Plot T3		170

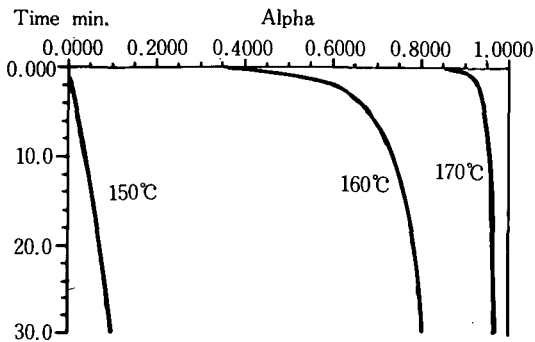
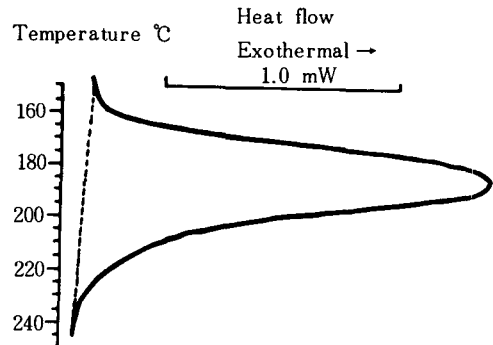


Fig 3. DSC kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator TT. The experimental and evaluation parameters are listed on top. Here the applied kinetics furnish a graph of the fraction reacted as a function of time for up to 3 selected isothermal reaction temperatures.

Thermogram으로부터 Fig. 3,5,7,9와 같이 150°C, 160°C, 170°C에 對한 各 時間에서의 轉換率 α 를 求할 수 있었다. 이로서 天然고무에 table 1과 같은 配合를 할때 thiuram系 加黃促進劑 TT 및 guanidine系 加黃促進劑 D를 비롯한 기타의 加黃促進劑가 각기 어떤 加黃特性을 나타낼 것인가를 신속히 確認할 수 있음을 알 수 있다. 150°C, 160°C, 170°C에서 모두 超促進劑 TT를 配合한 경우가 強한 促進效果를 낼 수 있었음을 알 수 있고 guanidine系 D가 가장 느린 것으로 나타났다. 超促進劑 TT가 가장 優秀한

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Auto Limit	%	0
Start Temp.	°C	150
End Temp.	°C	250
Baseline Type		8
Alpha Start		0.1
Alpha End		0.8
Plot	cm	10
Plot Mode		101
Single Alpha		0
Applied Kinetics		
Iso/Adi	½	1
Plot	cm	0
ΔT Table	K	10
Start Temp.	°C	150
End Temp.	°C	200
Alpha End		0.9



ΔH exo	mJ	297.27
ΔH	J/G	17.154
React. Order		1.69
Conf. Limit		0.18
E AKJ/Mol		201.81
Conf. Limit		20.33
Ln ko		49.11
Conf. Limit		5.49

Fig 4. DSC kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator DM.

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Auto Limit	%	1
Applied Kinetics		
Iso/Adi	%	1
Plot	cm	10
Time	min	30
Plot T1		150
Plot T2		160
Plot T3		170

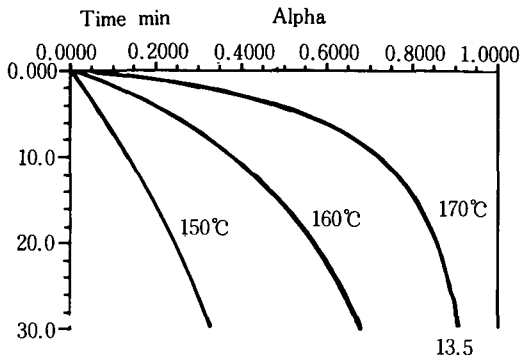


Fig 5. DSC Kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator DM.

促進效果를 나타낸 거의 모든 고무에서 thiuram 作用基(N-C-S-)가 加黃促進劑中 가장 活

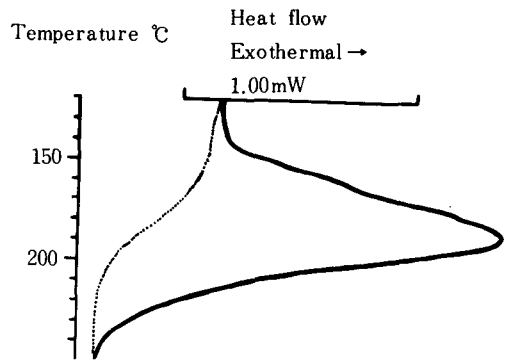
$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$$

性이 크다는 事實을 뒷받침 해 주고있다^{4,5)}

thiuram系 加黃促進劑TT는 DSC thermogram에서 좁은 加黃發熱範圍에서 매우 銳利한 發熱 피크를 보이며 加黃開始溫度, 加黃終了溫度가 모두 thiazole系 加黃促進劑인 M이나 guanidine系인 D보다 낮은 값을 나타내고 있다. 그리고 同一한 thiuram系인 TT, TS의 促進效果를 比較해 보면 TS가 다소느리다. 이와같은 事實을 뒷받침하는 理論은 大北等⁶⁾이 D. Craig 等 여러學者의 研究結果를 整理한 總說에서 잘 나타나고 있는데 여기서 그는 다음과 같이 說明하고 있다.

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Autolimit	%	0
Start Temp.	°C	120
End Temp.	°C	250
Baseline Type		8
Alpha Start		0.1
Alpha End		0.8
Plot	cm	10
Plot Mode		101
Single Alpha		0
Applied Kinetics		
Iso/Adi	½	1
Plot	cm	0
ΔT Table	K	10
Start Temp.	°C	120
End Temp.	°C	250
Alpha End		0.9



ΔH Exo	mJ	421.24
ΔH	J/G	24.065
React. Order		1.56
Conf. Limit		0.17
E A kJ/mol		118.16
Conf. Limit		10.60
Ln ko		26.46
Conf. Limit		2.92

Fig 6. DSC Kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator M.

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Autolimit %		1
Applied Kinetics		
Iso/Adi	½	1
Plot	cm	10
Time	min	30
Plot T 1		150
Plot T 2		160
Plot T 3		170

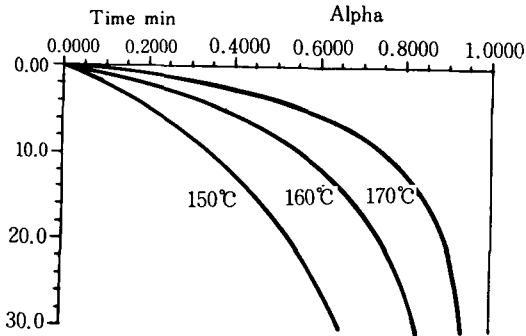
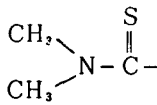


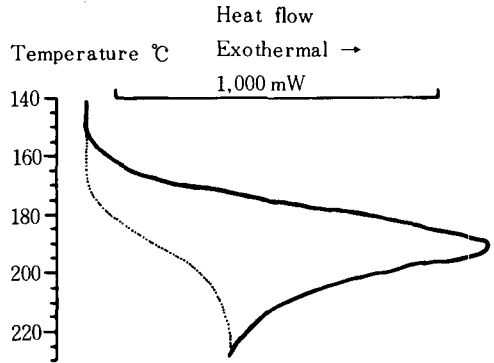
Fig 7. DSC Kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator M.



즉 TT의 타내면 TT는 XSSX로 略記할 수 있다. TT가 單獨加黃이 可能한 것은 XSSX \rightleftharpoons XSS \cdot + \cdot X라고 하는 라디칼解離 때문이라고 說明된다. 이렇게 되면 TS가 加黃하기 위해서는(여기서 TS는 XSX로 略記한다) TS가 우선 解離하여 XS라디칼을 生成하고 이것이 再結合하여 XSSX 즉 TT가 生成되는것을 먼저 생각할 수 있다. 따라서 TT 한 分子를 生成하기 위해 2 分子以上の TS가 必要하게 된다. 그 結果, 남은 X \cdot 라디칼의 濃度가 顯著히 增加하게 된다. 그 때문에 이 미 만들어진 TT도 XSSX \rightleftharpoons XSS \cdot + \cdot X로 解離하는 平衡反應이 일어나기 困難하게 되는 것이다.

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Autolimit	%	0
Start Temp.	°C	140
End Temp.	°C	230
Baseline Type		8
Alpha Start		0.1
Alpha End		0.8
Plot	cm	10
Plot Mode		101
Single Alpha		0
Applied Kinetics		
Iso/Adi	½	1
Plot	cm	0
ΔT Table	K	10
Start Temp.	°C	130
End Temp.	°C	230
Alpha End		0.9



ΔH end	mJ	174.86
ΔH	J/G	14.185
React. Order		1.39
Conf. Limit		0.09
E A KJ/mol		183.57
Conf. Limit		9.84
Ln ko		43.70
Conf. limit		2.64

Fig 8. DSC kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator D.

KINETIC ANALYSIS

Kinetic Analysis		
Autolimit	%	1
Applied Kinetics		
Iso/adi	½	1
Plot	cm	10
Time	min	30
Plot t1		150
Plot t2		160
Plot t3		170

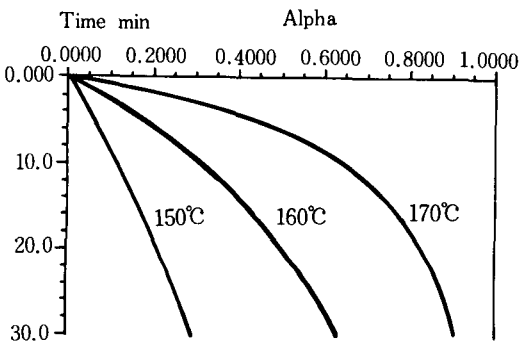


Fig 9. DSC kinetics of the vulcanization of the NR compound containing accelerator D.

5. 結 論

天然고무基本配合에 여러 種類의 加黃促進劑를 配合하여 differential scanning calorimetry에 依해 dynamic thermogram을 求한 다음 이를 다시 evaluation software를 利用하여 kinetic analysis함으로서 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 加黃促進劑의 加黃特性을 比較해본 結果

thiuram系의 加黃促進劑를 配合했을 경우가 현저히 加黃速度가 빨랐고 guanidine系의 加黃促進劑를 配合하였을때 스킵오치時間은 짧았으나 加黃速度는 느렸다.

2) DSC kinetic analysis로 부터 求한 天然고무 加黃反應의 kinetic data는 다음과 같다. (Table 2)

Table 2. DSC kinetic analysis data

Sample	E_A (KJ/mol)	n	$\ln k_0$	T 90%, min
NR TT	1042	4.75	287	0.54min at 170°C
NR DM	202	1.69	49	27.9min at 170°C
NR M	118	1.56	26	21.6min at 170°C
NR D	184	1.39	44	29.2min at 170°C

3) DSC kinetic analysis에 依한 加黃速度測定方法이 oscillating disk rheometer 등에 依한 것보다는 훨씬 신속하며 同時에 세 溫度에서 여러 時間에 對한 轉換率을 測定할 수 있는 잇점이 있다.

參 考 文 獻

1. J. H. Flynn, Thermal Analysis in Polymer Characterization(E. Turi ed), Heyden & Son Philadelphia 1981, p. 43
2. H. Wyden and G. Widmann, Experimentia Supplementum, Vd 37, (E. Marti et al, ed) Birkhäuser, Basel, 1979, p. 284
3. G. Widmann, Nordic Symposium on Thermal Analysis, Helsinki, June 1982.
4. 上野昌男, 日本ゴム協會誌, 43, 369 (1970)
5. 寒川誠二, 日本ゴム協會誌, 48, 588 (1975)
6. 大北忠男, 潮田豊, 横武光正, 佐藤秀明, 日本ゴム協會誌, 50(1) 45 (1977)