

셀룰로오스의 열분해에 대한 첨가제의 영향

심철호 · 박영수

한국인삼연초연구소

EFFECT OF ADDITIVES ON THE PYROLYSIS AND COMBUSTION OF CELLULOSE

C.H. Sim and Y.S. Park

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

(Received for Publication, September 10, 1985)

Abstract

In the previous paper, the kinetics of cellulose were described. In this study, the ability of some additives to act as a flame promoter for cellulose was investigated using dynamic thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The treated cellulose was thermally decomposed through the two modes as previously noted with the untreated cellulose. The first step was associated with the flaming combustion of volatile material released in the fragmentation process and the second was caused by the glowing combustion of carbonaceous residue. The first group of the additives, which could be divided into two groups by the pyrolytic mechanism of cellulose, appeared to catalyze the fragmentation, maximizing the degradation to produce tarry products, with gaseous flammable substrate. The heat evolved in flaming combustion mode was increased significantly by the treatment of the cellulose retained 1-5% of the first group additives.

서 론

셀룰로오스는 β - (1,4)- glucoside 결합으로 anhydro-D-glucopyranose가 긴 사슬을 이루고 있으며 또 사슬간의 수소결합에 의한 강한 lateral association 때문에 전체적으로 망상구조를 하고 있어서 분자배열의 규칙성에 따라 결정과 비결정질이 공존하는 고분자이다. 가열하면 먼저

비결정질이 분해되고 점차 결정질로 옮겨가는데 셀룰로오스의 열분해에도 예외없이 불완전연소가 개입되어 타르와 char의 생성이 불가피하다. 셀룰로오스를 가열하면 산소의 존재여부 즉 공기, 비활성기체, 진공 등의 furnace atmosphere에 관계없이, 그리고 등온가열, 순간가열, 일정한 속도로 온도를 높이는 등 가열방법에 관계없이 해중합과 glucosan의 생성을 거치는 열분해

메카니즘에는 변화가 없다(1, 32) 셀룰로오스의 연소성은 이 glucosan의 생성과 그 변화경로에 의하여 결정되며 유·무기 염류를 첨가하여 glucosan의 변화 방향을 조절하므로써 셀룰로오스의 연소에 대한 촉진 또는 억제 가능한 것이다(16, 26, 35)

화재방지를 목적으로 시작된 셀룰로오스의 열분해 연구(9)는 수 세기에 걸쳐 많은 연구가 이루어졌고 또 지금도 활발히 진행되고 있는데 전담기관까지 설치하고 연구를 장려하는 나라도 있다. 그런가 하면 셀룰로오스의 연소를 도와야 하는 경우도 있어서 더러 이 연구에 접하기는 하지만 목적하는 바가 극히 제한되어 있기 때문에 그 연구가 흔치 않다.

이 연구는 셀룰로오스의 열분해에 미치는 첨가제의 영향을 고찰하여 연소촉진제에 의한 그 열분해 메카니즘을 연구하려는 것이다. 지금까지의 셀룰로오스 열분해 연구가 대부분 등온법이나 순간가열법 등으로 이루어지는데 반해 이 연구에서는 heating rate법을 이용하였는데 이는 셀룰로오스의 thermal kinetic에 대하여 이미 보고한(4) 바와 일관된 것으로서 우리의 생활주변에서 일어나는 셀룰로오스의 열변화가 heating rate에 의해 주도 되기 때문이며 또 셀룰로오스의 열분해에서 생성되는 가연성기체의 생성 및 그 조성이 가열방법에 따라 다를 것으로 생각되기 때문이다. 따라서 셀룰로오스의 열분해에 대한 첨가제의 영향은 첨가제에 의한 열분해의 메카니즘 연구가 선행되어야 함은 물론 열분해 생성물의 정성, 정량적인 분석이 뒤따라야 최종적인 첨가제의 영향이 결론될 것으로 판단된다.

재료 및 방법

1. 시약 및 시료조제

열분해에 사용한 셀룰로오스는 98% α -cellulose (Sigma 사제)이며 sodium citrate 등 첨가제는 Wako 사제, 1급시약을 사용하였다.

첨가제를 가한 셀룰로오스시료는 각 첨가제의 수용액을 농도별로 만들고 이 수용액의 일정량

에 셀룰로오스를 첨가, 24시간 방치한 후 진공 오븐에서 건조하여 열분석시료로 사용하였으며 첨가제의 농도는 셀룰로오스 무게에 대하여 1, 5, 10 및 15%가 되도록 조제하였다.

2. 셀룰로오스의 열분해

셀룰로오스의 열분해에 사용한 기기는 Du Pont사의 1090 Thermal Analyzer(TA)에 950 Thermogravimetric Analyzer(TGA)와 910 Differential Scanning Calorimeter를 연결하여 사용하였으며 열분해방법은 보고(4)된 바와 같이 하였다.

결과 및 고찰

1. 셀룰로오스의 열분해

Air purging 하에서 셀룰로오스를 가열하고 TG(thermogravimetry), DTG(derivative thermogravimetry) 및 DSC(differential scanning calorimetry) 열분석도를 얻었다.(Fig.1)

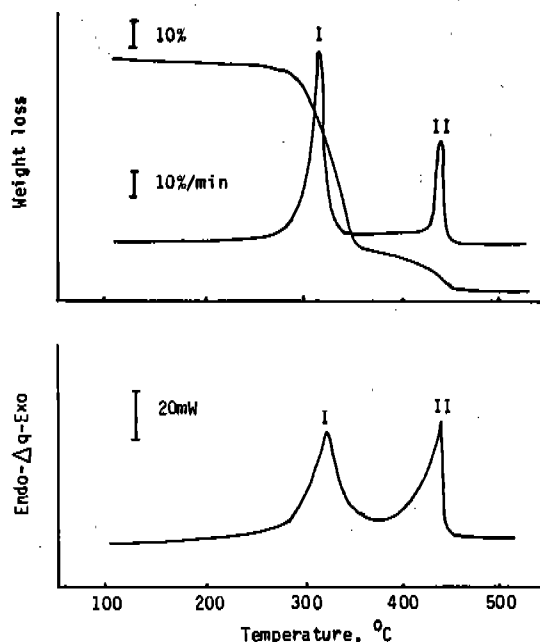


Fig. 1. TG, DTG & DSC of thermal decomposition of cellulose in air.

Fig.1의 각 열분석도는 셀룰로오스 열분해에 대한 전형적인 패턴(1, 2, 5, 7, 11, 22, 34)임을 알 수 있으며 특히 Dollimore (5), Fairbridge (7), Arima(3) 등의 보고와는 그 결과가 일치하였다.

Fig.1의 TG 열분석도에서는 두 곳의 무게감소를 볼 수 있는데 셀룰로오스가 2단계로 열분해되었음을 의미한다. 이에 앞서 104.0 °C까지 가열초기에 셀룰로오스의 흡착수 증발에 의한 4.8 %의 무게감소가 있었으며(Fig. 2 참조) 이는 DSC에서도 관찰되었는데 DSC 곡선에서는 56.0 °C(붕우리의 꼭지점 온도, T_p)를 전후하여 작은 흡열 붕우리를 보였다. TG 곡선의 첫째 무게감소(일차분해)는 Pdt(procedural decomposition temperature)가 245.0 °C로, 305.8 °C(T_i , initial temperature)에서 336.8 °C(T_c , complete temperature)까지 78.3 % 감소하였고 최대 무게감소율은 323.1 °C(T_m , DTG의 붕우리온도)에서 $35.5\% \text{ min}^{-1}$ 를 나타내 TG 곡선의 급경사를 보아도 알 수 있는 바와 같이 분해속도가 매우 컸다. 둘째 무게감소(이차분해)는 336.8 ~ 405.8 °C에서 14.7 %로써 일차분해에 비하면 크게 줄었고 또 반응속도(450 °C에서 $19.4\% \text{ min}^{-1}$)도 낮지만 상당히 빠른 반응이다. 이차분해 이후 셀룰로오스를 800 °C까지 가열하였으나 TG 열분석도에는 다른 아무 무게감소없이 plateau 만을 보여 셀룰로오스의 열분해를 종결하였으며 이때 plateau에서의 residue는 1.56 %이었다. 이와 같은 TG 결과는 DSC로 확인되었다.

Fig.1의 DSC 열분석도에서는 T_p 가 322.0 °C와 449.2 °C인 두 발열 붕우리를 볼 수 있다. 그러나 셀룰로오스의 상변화에 대한 징후는 나타나지 않았다. 이는 셀룰로오스가 고체상태에서 바로 분해된 것을 의미하는데 열에 의해 액체상태를 거쳐 분해되는 다른 당류와 구별될 뿐만 아니라 액체상태에서 나타나는 아노머화, 알도오스와 케토오스간의 이성화 또는 분자간 글리코실전이 등의 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 보고된 (11, 13, 17, 19) 바에 의하면 190 °C에서 300 °C까지 단계적으로 가열한 셀룰로오스의 IR 스펙트럼은 온도가 상승함에 따라 수

산기나 글리코시드 결합의 흡수가 약해지고 그 대신 $C=C(1600 \text{ cm}^{-1})$, $C=O(1700 \text{ cm}^{-1})$ 등의 흡수가 강하게 나타난다. 따라서 셀룰로오스의 열분해 초기반응에서는 이중결합의 생성, 글리코시드 결합의 절단, 피라노오스환의 개환 등을 생각할 수 있으며 또한 셀룰로오스의 일차분해 초기에 생성된 타르가 주성분인 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (levoglucosan)이며 1,4:3,6-dianhydro-D-glucopyranose, 1,6-anhydro-3-deoxy- β -D-glucopyranosen, 1,6-anhydro-3,4-dideoxy- Δ^3 - β -D-glucopyranose-2-one, 2-furaldehyde, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde 등 소량의 무수당과 푸란류를 포함하고 있는 것을 보면(18, 20, 21, 23, 29) 위 IR 스펙트럼의 변화가 탈수반응에 의한 것임을 알 수 있다. 실제로 셀룰로오스의 일차분해에서 생성된 타르는 셀룰로오스 무게의 65 %나 되며 또 타르의 약 80 %가 levoglucosan인 것으로 알려져 있다(12, 33) 일차분해의 초기 단계를 지나 온도가 상승하면 무수당은 일부 기화하지만 대부분 C-C결합이 절단되어(fragmentation) 저분자량의 물질이 생성되고 또 기체상태로 휘발한다(14, 19, 27) 셀룰로오스의 fragmentation 생성물은 levoglucosan의 열분해 생성물과 동일 물질군으로 밝혀졌으며(8,27) 탄화수소, 카르보닐화합물, 저급지방산 등 100여종 이상의 기체 또는 휘발물질이 동정되었다(6, 24, 25) 결과적으로 셀룰로오스의 일차분해에서는 휘발성 무수당과 fragmentation에 의한 저분자물질이 Fig.1의 TG 곡선에 첫째 무게감소를 나타낸 것이며 DSC의 첫째 붕우리가 발열과정으로 나타난 것은 TG에서 첫째 무게감소시 상당량의 가연성기체가 발생하였다는 증거로 셀룰로오스 재질이 공기중에서 불꽃을 내며 타는 것도 이 가연성기체의 생성때문이다. 이와같이 셀룰로오스가 일차분해에서 연소하는 과정을 flaming combustion 이라고 한다. 셀룰로오스의 일차분해에서 생성된 수분은 실험조건에 따라 약간의 차이는 있으나 대개 열분해 생성물의 80 %에 달하며 셀룰로오스 무게의 약 30 %가 된다고 한다.(15)

Fig. 1에서 TG 곡선의 두께 무게감소 즉 셀룰로오스의 이차분해는 탄화반응이며 char formation mode 이다. 일반적으로 가열에 의해 무게감소가 나타나는 온도영역에서는 일련의 분해 반응과 병행하여 char가 생성된다. 이 연구에서도 일차분해 온도영역에서 char의 생성이 확인되었다. char의 생성은 타르의 주성분인 levo-glucosan 이나 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde가 열에 의해 개환, 중합하여 중합체를 만든다.(12, 33) 이 중합체는 온도상승과 함께 일부는 fragmentation의 경로에 따라 분해되고 대부분 탈수되어 polycyclic aromatic 물질을 상당량 포함하는 humin 물질이 된다. 온도가 더 높아지면 char는 탈탄산 등의 반응을 거쳐 탄소 함량이 많은 carbonaceous char로 변한다.(23) Y. Sekiguchi 등(27)은 TG에서 무게감소가 84.0%일 때 char는 73.5%가 탄소이며 상당량의 polycyclic aromatic 구조물이 들어 있음을 발견하였다. 이를 Fig. 1의 TG 열분석도로 보면 375°C에 해당하는데 셀룰로오스의 이차분해 영역이며 16.4%의 char를 남기고 있다. 또 이차분해가 발열반응(DSC)인 것은 char의 glowing(31)에 의한 것으로 공기중에서 불꽃없이 좌열하여 CO₂를 발생하였기 때문이다. 따라서 셀룰로오스의 이차분해는 glowing combustion이 된다. 결과적으로 저분자량의 가연성 타르를 생성하는 셀룰로오스의 일차분해, 즉 TG의 첫째 무게감소와 DSC에서 본 발열반응은 350.0°C에서 끝나며 고분자량의 char는 glowing에 의해 406.0°C에서 완전히 소모되어 결국 셀룰로오스의 열분해가 완결된 것이다.

Furnace atmosphere를 질소로 바꾸어 셀룰로오스의 TG (Fig. 2)와 DSC (Fig. 3) 열분석도를 얻었다. 질소기체에서 셀룰로오스의 일차분해는 Ti : 326.8°C, Tm : 354.4°C, Tc : 385.0°C를 보여 공기에서보다 20~30°C 높은 온도에서 일어났고 무게감소는 87.1%, 최대 무게감소율 19.4% min⁻¹를 기록하여 공기의 경우와 비슷한 패턴이었다. 공기와 질소의 두 furnace atmosphere에서 셀룰로오스의 열분해는 메카니즘이 같고 또 생성물질군도 거의 같은 것으로 밝

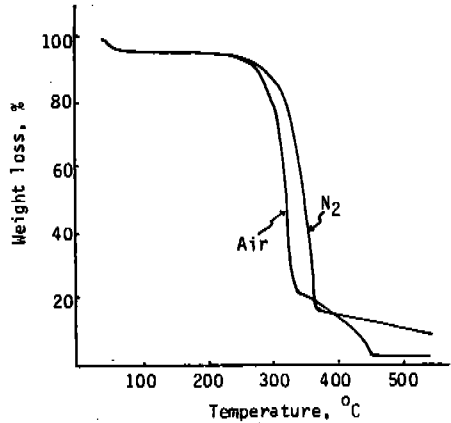


Fig. 2. TG of cellulose in nitrogen and air.

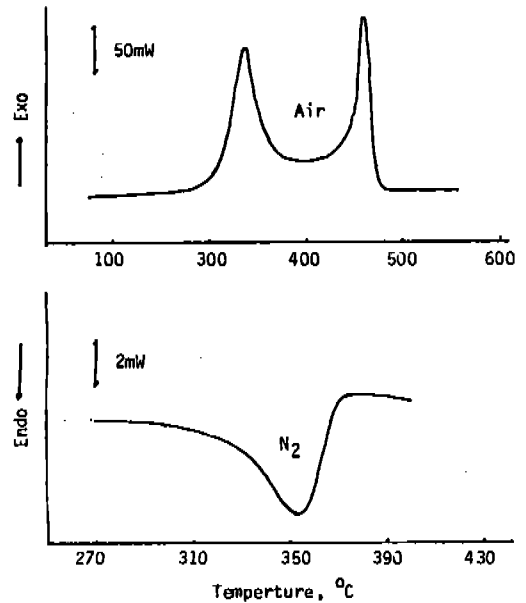


Fig. 3. DSC of cellulose in air and nitrogen.

혀졌다.(26~27) 질소기체에서의 이차반응은 일정한 속도로 또 매우 서서히 진행되었고 공기에서의 이차반응이 끝나는 450.6°C에서 residue가 15%나 되고 600°C(6.1%)에서도 반응이 아직 완결되지 않은 것을 알 수 있는데 500~630°C의 char에 대한 IR 스펙트럼에서(19, 20) 온도가 상승하면 polycyclic aromatic 구조의 흡수띠가 점점 약해지는 것을 보아도 알 수 있다. Fig. 3의 DSC는 셀룰로오스의 일차분해

가 흡열반응임을 보여주는 바 이는 공기중에서 이의 발열이 연소반응에 의한 발열임을 말해준다. 이와 같은 셀룰로오스의 열분해 결과를 TG에 대하여 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Data obtained from TG of cellulose in air and nitrogen.

Transition	^a Atm	^b Temperature, °C			Weight loss	
		T _i	T _m	T _c	%	^c % min ⁻¹
Dehydration	Air	^d RT	51.0	104.0	4.8	2.6
	N ₂	RT	50.1	100.0	4.8	2.1
Step 1	Air	305.8	323.1	350.0	78.3	35.5
	N ₂	326.8	354.4	385.0	87.1	19.4
Step 2	Air	350.0	446.6	450.6	14.7	19.4
	N ₂	385.0	—	—	—	—

^aAtmosphere

^bT_i; Initial, T_m; Maximum rate in weight loss, T_c; Completion

^cMaximum rate

^dRoom temperature

2. 첨가셀룰로오스의 열분해

이 연구에 사용한 첨가제는 시트로산 탄산수소산, 인산, 폴리브덴산 및 사붕산의 나트륨염과 시트르산삼칼륨들이다. 이 유·무기염류들을

첨가한 셀룰로오스 즉 첨가셀룰로오스를 공기중에서 가열하고 TG, DTG 그리고 DSC 열분석도를 얻었다. Table 2는 첨가제를 1% 함유하고 있는 셀룰로오스의 TG 결과이다.

Table 2. Data obtained from TG of cellulose retained 1%-additives

Cellulose with	^a Step 1				^a Step 2				Residue, %	ΔH, J/g
	T _i	T _m	T _c	^b Wt. loss	T _i	T _m	T _c	^b Wt. loss		
None	306	323	350	78.3	350	447	451	14.7	1.56	1441
Na-citrate	286	303	334	74.0	334	401	412	18.1	2.37	2304
K-citrate	272	307	318	76.3	318	331	341	14.9	3.87	2330
NaHCO ₃	273	311	350	70.9	350	412	425	29.1	2.45	2049
Na ₃ PO ₄	300	308	340	71.3	340	408	420	21.6	2.95	2386
Na ₂ MoO ₄	271	293	325	59.6	325	386	415	21.8	13.9	1140
Na ₂ B ₄ O ₇	299	321	352	55.2	352	440	520	26.9	12.5	1117

^aT; Temperature, i; Initial, m; Maximum rate in weight loss, c; Completion

^bWeight loss, %

일반적으로 첨가제를 가하면 셀룰로오스의 분해온도는 낮아지고 char는 증가한다. Table 2에서 보는 바와 같이 첨가제가 1%일 때 셀룰로오스는 일, 이차분해 온도가 모두 낮아졌고 타르가 준 반면 char는 증가하였다. 특히 일차분해의 무게감소와 residue를 보면 Table 2의 첨가제는 두 군으로 구분된다. 시트르산삼나트륨에서 차례로 인산삼나트륨까지의 첨가제(1군)는 char가 상당히 증가하였지만 셀룰로오스의 열분해 패턴에는 큰 변화를 주지 않았다. 몰리브덴산이나트륨과 사붕산이나트륨(2군)의 경우 타르의 감소와 char의 증가가 현저하며 더우기 셀룰로오스를 3 단계로 분해하여 군간의 차이를 분명히 하고 있다.(Fig. 5) Fig. 4는 1군과 2군 첨가제중에서 각각 시트르산삼나트륨과 몰리브덴산이나트륨의 TG 열분석도를 셀룰로오스와 비교하여 보인 것이며 Fig. 5는 사붕산이나트륨에 의한 셀룰로오스의 3 단계 분해를 나타낸 것인데 몰리브덴산이나트륨도 같은 패턴이었다.

사붕산이나트륨은 이미 알려져 있는 바와 같이 셀룰로오스의 연소억제제이다.(3, 32, 33) 사붕산이나트륨을 1% 첨가한 셀룰로오스의 TG (Fig. 5)에서 26.9%의 높은 char 값은 사붕산이나트륨이 탈수반응을 촉매하여 H₂O와 무수당을 크게 증가시킨 결과이며 fragmentation의 억제와 동시에 증합, 방향족화 등 일련의 반응으로 char생성을 촉진하였기 때문이다. 따라서 가연성기체(55.2%)의 생성이 억제되어 flaming combustion이 감소된 것이다. 이는 이 연구

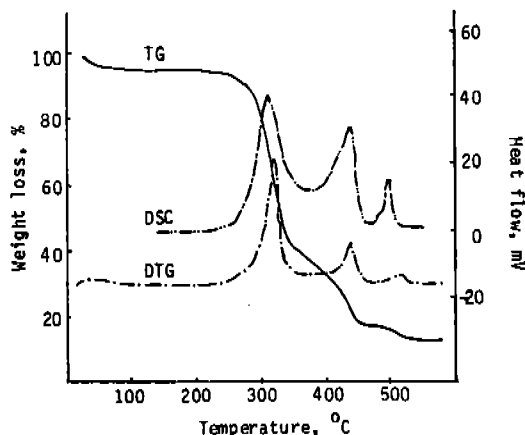


Fig. 5. TG, DTG and DSC of cellulose retained 1% of sodium tetraborate.

의 DSC에서 확인되었으며 Byne (3) 등의 보고에서도 사붕산이나트륨과 붕산을 사용하여 셀룰로오스를 처리했을 때 첨가제 함량 1.05%에서 tar/char/levoglucosan의 값이 각각 36/26/11%로 나타나 무첨가셀룰로오스의 68/8.1/36%에 비해 현저한 변화임을 보이고 타르와 levoglucosan의 감소, 또는 char의 증가가 연소억제제의 영향임을 주장하고 있다.

Table 2에서 시트르산삼나트륨의 경우 다른 1군 첨가제와는 달리 분해속도가 매우 크고 또 일, 이차분해가 연이어 일어난 것을 볼 수 있는데 이는 계속 연구되어야 할 것으로 생각된다. 셀룰로오스의 열분해에 대한 1군 첨가제의 영향은 무수당의 fragmentation에서 나타나며 셀룰로오스의 연소성은 타르의 양보다 타르로부터 생성되는 가연성기체의 양에 의해 결정되어야 한다. 타르의 증합, 방향족화를 억제하고 fragmentation을 촉진하여 가연성기체의 생성을 증진한다면 이러한 첨가제는 셀룰로오스의 연소촉진제라 할 것이다. Table 2의 일차분해에서 무게감소가 1군 첨가제에 의해 2.0~7.4% 줄었으나 이것만으로는 fragmentation의 결과를 판단할 수 없기 때문에 DSC로 일차분해에서의 연소열(ΔH , J/g)을 측정하여 가연성기체의 생성량을 비교하였다. Table 2의 연소열을 보면 1군 첨가제에서는 연소열이 증가하였고 2

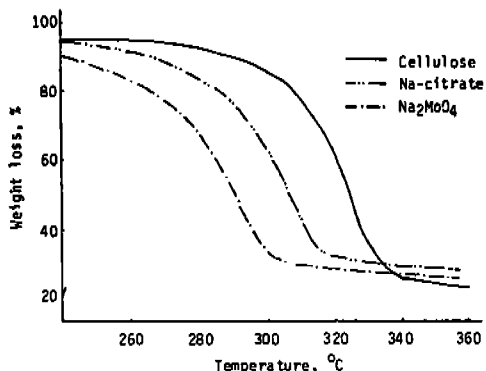


Fig. 4. TG of cellulose retained 1% of additives.

Table 3. Data obtained from TG and DSC of cellulose treated with sodium citrate

Concn., %	Step 1		Step 2		Residue, %	ΔH , J/g
	Temp., °C	Wt. loss, %	Temp., °C	Wt. loss, %		
non	323.1	78.3	446.6	14.7	1.56	1441
1	303.3	74.0	401.0	18.1	2.37	2304
5	288.1	66.9	428.7	24.8	3.16	2192
10	283.2	61.0	441.5	25.2	7.45	1163
15	285.9	48.1	469.5	8.7	19.9	1013
			^a (737.3)	(17.5)		

^aStep 3

군에서는 감소하였다. 연소열의 증가는 가연성 물질의 증가에 의해 발열량이 증가한 것이므로 fragmentation이 촉진되었다고 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 Shafizadeh(27) 등의 levoglucosan에 대한 열분해 실험에서 첨가제에 의한 가연성물질의 증가, 특히 카르보닐 화합물이 크게 증가하고 아세트알데히드가 7배나 증가한 것을 볼 수 있는데 이를 fragmentation 촉진의 결과로 설명하고 있다. 결과적으로 2군 첨가제가 셀룰로오스의 연소를 억제한데 반하여 1군 첨가제는 그 연소촉진제로 작용하였다고 말할 수 있다. 첨가제가 1%일 때 셀룰로오스의 열분해에 나타난 영향은 그리고 첨가제 군간의 차이는 첨가제의 농도가 증가할수록 심화되었다. 첨가제의 농도에 따라 셀룰로오스를 열분해하여 TG와 DSC 열분석도를 얻었으며 1군첨가제가 같은 패턴을 보였으므로 그 중에서 시트르산삼나트륨에 대하여 TG와 DSC 결과를 Table 3에 보였다.

Table 3에서 시트르산삼나트륨의 농도가 증가하면 셀룰로오스는 무게감소가 일·이차분해에서 모두 감소하였고 분해온도는 일차분해에서 감소하고 이차분해에서 증가하였다. 특히 시트르산삼나트륨이 15%일 때는 셀룰로오스가 3단계로 분해되었다. Table 3의 연소열을 보면 무첨가 셀룰로오스의 연소열이 1%와 5%

에서는 증가하였고 10%와 15%일 때는 감소하였다. 연소열의 증가는 첨가제가 연소촉진제로 작용한 결과이며 같은 연소촉진제일지라도 일정농도보다 고농도에서는 오히려 연소억제제가 되어 발열량이 감소한 것으로 판단된다. 더우기 15%농도에서 셀룰로오스가 3단계로 분해된 것은 연소억제제인 2군 첨가제와 같은 열분해 메카니즘의 결과로서 위의 사실이 분명해진다. 1군 첨가제의 고농도에서 셀룰로오스의 3단계 분해(Fig. 6)가 첨가제 자체의 열분해(Fig. 7)에 의한 영향인가를 검토하였다. Fig. 7에서 탄산수소나트륨과 사붕산이 나트륨은 1단계 분해만을 보였고 그것도 200°C에서 일어났으므로 시트르산삼나트륨을 첨가한 셀룰로오스의 열분해에는 영향이 없음을 확인할 수 있으며 시트르산삼나

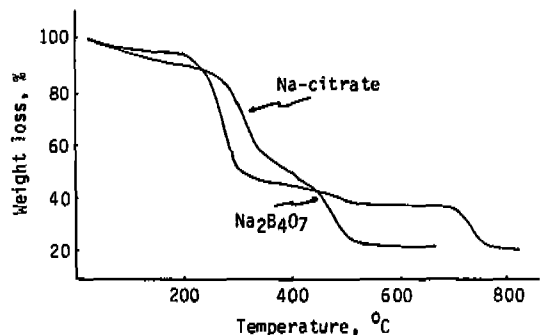


Fig. 6. TG of cellulose retained 15% of additives.

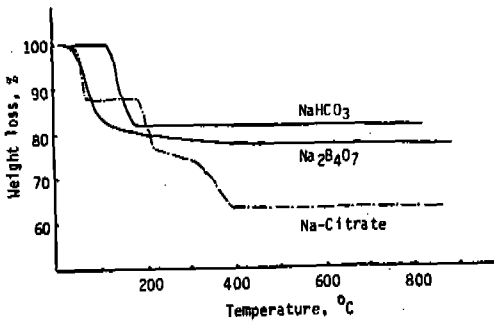


Fig. 7. TG of additives in air atmosphere.

트롬은 3 단계로 분해되었으나 모두 400 °C 이하에서 일어난 것으로 2 단계와 3 단계 분해가 각각 670 °C와 737 °C인 셀룰로오스의 분해와는 무관하였다.

또한 고농도의 시트르산삼나트륨이 연소억제 제일 가능성에 대하여 DSC (Fig. 8)로 확인하였다. Fig. 8에서 시트르산삼나트륨이 10%와 15%인 셀룰로오스가 이차분해에 해당하는 봉우리를 보이지 않은 것은 char의 glowing combustion이 일어나지 않았거나 일어났다고 해도 극히 미미하였으리라는 것을 짐작할 수 있는데 Fig. 7에서 본 바와 같이 65%나 되는 많은 첨가제의 residue가 char에 남아 있어서 glowing combustion을 방해한 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 연소억제로 작용하는 이히드라지늄인산($N_2H_5HPO_4$)을 5~10% 첨가한 셀룰로오스의 DTA (differential thermal analy-

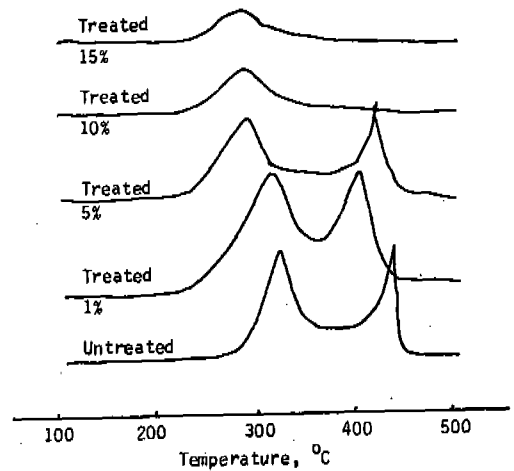


Fig. 8. DSC of cellulose treated with sodium citrate in air.

sis)에서도 나타난다. (22) 따라서 셀룰로오스에 대하여 연소촉진작용이 있는 첨가제일지라도 일정농도 이상 첨가하면 오히려 연소억제작용이 나타난다고 볼 수 있다.

셀룰로오스의 열분해에 대한 2군 첨가제의 농도 영향은 사봉산이나트륨에 대하여 Table 4에 정리하였다. 사봉산이나트륨의 농도가 증가하면 셀룰로오스의 무게감소, 분해온도가 모두 감소하였으며 다만 삼차분해에의 무게감소만이 증가를 보였을 뿐이다. 일·이차분해에서 첨가제의 농도 증가가 기체 발생을 억제한 것은 fragmentation을 억제한 결과로서 앞에서 고찰한 바와

Table 4. Data obtained from TG of cellulose treated with sodium tetraborate

Concn., %	^a Peak temp., °C			Weight loss, %			Residue, %
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	
none	323.1	446.6	—	78.3	14.7	—	1.56
1	320.9	439.8	510.0	55.2	19.6	7.34	12.5
5	312.6	416.3	501.0	51.0	15.9	16.2	13.9
10	269.8	377.6	426.6	42.5	14.0	22.0	16.7
15	314.9	—	467.4	42.0	—	31.3	21.8

^a in DTG

값고 또 하나의 원인으로 농도 증가가 분해온도를 강하하였기 때문에 타르 성분의 휘발이 어려워진 것을 들 수 있다. 이는 1군 첨가제에서 이차분해의 온도상승, char 증가와는 반대 형상으로 1군 첨가제가 연소촉진제라는 반증일 수 있다. 사붕산이나트륨이 15%일 때는 1군 첨가와는 반대로 셀룰로오스가 2단계로 분해되었는데 농도변화에 따른 셀룰로오스의 열분해 패턴으로 보아 이는 저농도의 일차와 삼차분해에 해당할 것으로 생각된다. 15%의 삼차분해에서 무게감소가 가장 큰 것은 사붕산이나트륨이 연소억제제 이면서 또 고농도이기 때문에 일차분해에서 char (58.0%)의 생성을 극대화하였고 삼차분해의 고온에서 강한 탈수반응 및 char의 산화가 H₂O와 CO₂의 생성을 강화한 탓으로 생각되며 또 그러기 때문에 이차반응이 생략되었다고 보았다.

결 론

이 연구에 사용한 1군 첨가제가 공기중에서 셀룰로오스의 열분해에 미치는 영향을 셀룰로오스의 연소억제제로 작용하는 사붕산이나트륨과 물리브덴산이나트륨(2군 첨가제)과 비교 분석하였다.

TG 및 DSC 결과 셀룰로오스의 2단계 열분해를 확인하였으며 각 과정이 각각 tar formation mode와 char formation mode임을 알 수 있었다.

시트르산삼나트륨, 시트르산삼칼륨, 탄산수소나트륨 및 인산삼나트륨 등 1군 첨가제의 농도가 1%와 5%일 때는 셀룰로오스의 2단계 열분해 패턴에는 변화가 없었으나 타르의 생성은 도는 강하하고 char가 증가하였다. 특히 저농도에서 fragmentation의 촉진은 flaming combustion mode의 연소열을 증가하여 셀룰로오스의 연소를 촉진하였다.

1군 첨가제를 10%와 15% 첨가했을 때는 셀룰로오스의 열분해가 2군 첨가제의 메카니즘을 따라 3단계로 진행되어 셀룰로오스에 대한

연소 억제작용을 나타냈다. 이 결과 첨가제는 셀룰로오스의 연소촉진 및 연소억제에 대하여 일계농도가 존재함을 알 수 있었다.

따라서 이 연구 결과 농도가 1~5%인 1군 첨가제는 셀룰로오스에 대한 연소촉진제임을 확인하였고 또한 TG 및 DSC 측정은 셀룰로오스에 대한 첨가제의 효과를 판별할 수 있는 신속, 간편한 방법이라고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Arima, T., Mokuzai Gakkaishi, 19:443 (1973).
2. Broido, A., J. Polym. Sci.: Part A-2, 7:1761 (1967).
3. Byrne, G.A., D. Gardner and F.H. Holmes, J. Appl. Chem. 16:81 (1966).
4. Choi, S.C. and Y.S. Park, J. Korean Soc. Tob. Sci. 5:55 (1983).
5. Dollimore, D. and J.M. Hoath, Thermochim Acta, 45:871 (1981).
6. Fagerson, I.S., Agr. Food Chem. 17:747 (1969).
7. Fairbridge, C., R.A. Ross and S.P. Sood, J. Appl. Polym. Sci. 22:497 (1978).
8. Glassner, S. and A.R. Pierce, Anal. Chem. 37:525 (1965).
9. Hendrix, J.E., J.E. Bostic, Jr., and S. Edward, J. Appl. Polym. Sci. 14:1701 (1970).
10. Hirata, T., Mokuzai Gakkaishi, 27:737 (1981).
11. Jain, R.K., K. Lal and H.L. Bhatnagar, Macromol. Chem. 183:3003 (1982).
12. Jain, R.K., S. Bhatnagar, K. Lal and H.L. Bhatnagar, Indian J. Chem. 19A:1171 (1980).

13. Kato, K. and N. Takabashi, *Agr. Biol. Chem.* 31:519 (1967).
14. Kato, K. and H. Komorita, *ibid.*, 32:21 (1968).
15. Kato, K., T. Doihara and F. Sakai, *Agr. Chem.* 40:443 (1966).
16. Madorsky, S.L., V.E. Hart and S. Strauss, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 56:343 (1956).
17. Moharram, M.A. and N.A. Hakeem, *J. Appl. Polym. Chem.* 25:427 (1980).
18. Mok, W.S.-L. and M. Antal, Jr., *Thermochim Acta*, 68:165 (1983).
19. Morttera, C. and J.D. Low, *Carbon*, 21: 283 (1983).
20. Ohnishi, A. and K. Kato, *Beitr. Tabakforsch.* 9:147 (1977).
21. Ohnishi, A., K. Kato and E. Takagi, *Polymer J.* 7:431 (1975).
22. Patil, K.C., J.P. Vittel and C.C. Patel, *Thermochim Acta*, 43:213 (1980).
23. Sakuma, H., A. Ohnishi and S. Sugawara, *Agr. Biol. Chem.* 42:2619 (1979).
24. Sakuma, H., S. Munakata and S. Sugawara, *Agr. Biol. Chem.* 45:443 (1981).
25. Sakuma, H., T. Ohsumi and S. Sugawara, *ibid.*, 43:2619 (1979).
26. Schwenker, R.F., Jr. and L.R. Beck, Jr., *J. Polym. Sci., C* 2:331 (1963).
27. Sekiguchi, Y., T.S. Frey and F. Shafizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28:3513 (1981).
28. Shafidazeh, F., *J. Polym. Sci.: Part C.*, 36:21 (1971).
29. Shafidazeh, F. and A.G.W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.* 23:1431 (1979).
30. Shafidazeh, F. and Y. Zekiguchi, *Carbon*, 21:511 (1983).
31. Shafidazeh, F., *Adv. Carbohydr. Chem.* 23:419 (1968).
32. Tang, W.K., *J. Polym. Sci.* 6:65 (1964).
33. Tsuchiya, Y. and K. Sumi, *J. Appl. Polym. Sci.* 14:2003 (1970).
34. Whang, K.S. and K.C. Pan, *J. Chinese Chem. Soc.* 22:57 (1975).
35. Wodley, F.A., *J. Appl. Polym. Sci.* 15:835 (1971).