

고분자산화방지제의 열분석방법

최 세 영*

1. 서 론

대부분의 플라스틱 등 고분자물질은 폴리머에 첨가제를 블렌딩 함에 의해 물리적, 화학적 성질이 향상된다. 폴리머가 본래 가지고 있는 취약성과 가공 또는 사용조건에 대한 지식을 기초로 하여 수지배합작성에 필요한 첨가제의 선택이 결정된다. 열분석은 연구소 또는 생산현장에서 폴리머의 효과적인 첨가제 배합체계를 세우는데 유용할 뿐만 아니라 직접 사용할 곳에서의 조건과 그때의 물성변화가 어떠한 것인가를 판정하는 데도 매우 유익하게 이용된다. 여기서는 폴리머 첨가제 즉 산화방지제, 안정제, 연화제, 가소제, 난연제 등의 여러가지 중에서도 특히 산화방지제에 대해서 다루기로 한다. 어떤 폴리머에 배합된 첨가제의 정량적 문제를 다루는 대부분의 분석에서는 적어도 다음의 두가지가 요인으로 제기된다. 첫째, 폴리머매트릭스로 부터 폴리머가 분리되는도의 난이도, 둘째, 적은 농도의 첨가제가 대부분의 폴리머에 고루 분산, 존재 하느냐의 문제이다. 다행이 이것은 추출을 하지 않고도 열분석법에 의해 판정이 가능하다. 만약 첨가제가 수지에 대하여 상용성이 없다면 이것은 Tm 또는 Tg 등의 별개의 결정화 온도나 유리전이 온도를 관찰함에 의하여 알 수 있을 것이고, Tg에서 ΔC_p 를 측정하거나 Tm에서 ΔH_f 를 측정함에 의해 정량적인 분석도 가능하다.

충주대학교 이공대학 화학과 조교수, 공학박사

반대로 폴리머에 첨가제가 잘 용해된다면 수지의 Tm 또는 Tg의 Shift로 부터 그 농도를 측정할 수 있다. 최근의 열분석기들은 여러 첨가제들을 1wt% 정도까지 심지어는 특별한 경우 0.01wt% 까지 분석해 낸다. 여기서는 DSC 또는 TG에 의해서 폴리머의 물리적, 화학적 성질에 첨가제가 어떻게 영향을 주는가를 분석하는 방법에 어떠한 것이 있는가를 보여 줄 것이다.

2. 보호제(protective agents)

폴리머들은 동일한 환경하에서도 열화하는 양상 및 정도가 아주 다르며 차이도 크다. 이것은 폴리머의 화학적 구조 차이에 기인하는 경우가 대부분이다. 폴리머의 열화를 일으키는 대표적인 환경으로는 산소, 물과 같은 반응성 화학물질 및 열, 자외선 또는 기계적 피로 등의 있다. 화학반응 물질이 있건 없건 간에 열은 폴리머의 열화를 촉진시키는 요인이 된다는 것은 잘 알려진 사실이다.

사실, 대부분의 열분석법은 폴리머 안정성 연구에 있어서 짧은 시간에 많은 양의 일반적 현상에 대한 실험데이터를 얻을 수 있다는 것이 장점이다. 폴리머를 유해한 환경으로 부터 보호하기 위하여 여러 첨가제 즉, 산화방지제, UV흡수제 등이 폴리머에 첨가된다. 그러면 우선 폴리머의 안정제 또는 산화방지제의 거동을 연구하는 열분석법에는 어떠한 것이

있는지를 알아보기로 하자. 많은 보고가 폴리에틸렌에 대한 안정제의 거동에 관한 것으로 다루어져 있으므로 여기서도 이것의 상세한 예를 보여 줌으로서 다른 폴리머, 특히 고무에서도 어떻게 적용 할 것인가를 알 수 있을 것이다.

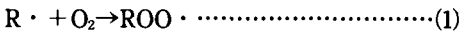
2. 1. 산화방지제

2. 1. 1. 반응 메카니즘

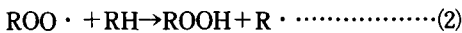
폴리에틸렌은 비교적 안정한 폴리머이지만 가공 또는 보관, 사용 중에 산소의 영향을 받는다. 폴리올레핀의 열화는 필연적으로 1차 화학결합의 붕괴를 수반하게 된다. 폴리머는 1g 당 10cm³ 정도의 산소와 반응하게 되면 그 물질의 실용물성을 상실하게 된다. (Hawkins *et al.*, 1959 a.b ; Hansen *et al.*, 1964)

폴리에틸렌의 산화메카니즘은 자유라디칼 연쇄반응으로 설명이 된다. (Shelton, 1972)

자유라디칼은 산소와 반응하여 과산화라디칼을 생성한다.

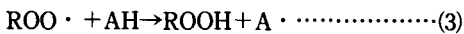


이 라디칼들은 폴리머의 한 부분으로 부터 수소 원자를 제거하여 과산화수소와 폴리머자유라디칼을 형성한다.



그리하여 새로 형성된 폴리머자유라디칼이 반복하여 산소와 반응하는 연쇄반응이 이루어진다. 폴리에틸렌 주쇄를 따라 생성된 과산화수소는 불안정하기 때문에 분해하여 연쇄반응의 초기단계와 같이 자유라디칼을 생성한다. 폴리에틸렌의 산화열화는 힌더드페놀 또는 2차 방향족아민 같은 불안정한 수소주쇄의 미량첨가에 의해서 지연 시킬 수 있다.

이러한 산화방지제는(AH) 과산화라디칼을 함유하고 있어서 비교적 안정한 라디칼을 만든다.

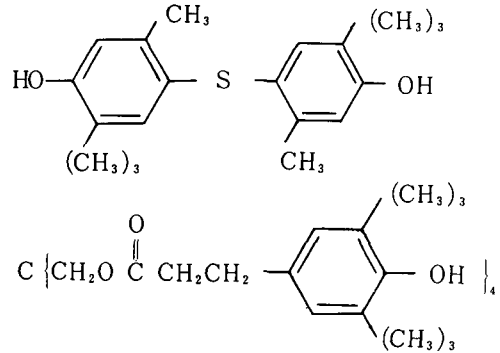


이와같은 방법으로 과산화라디칼들은 연쇄반응의 전파를 못하게 막아준다.

그러나 안정제가 다 소모되고나면 폴리에틸렌은

무방비상태로 놓여지게 된다.

여기서 열분석적거동을 시험하게 될 대표적인 힌더드페놀의 두가지 구조식은 다음과 같다.



위 식중 상부의 것은 화학명이 4, 4'-thiobis(3-methyl-6-*t*-butylphenol)이고 하부의 것은 tetraakis[methylene 3-(3', 5'-di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane 이다. 여기서는 위의 두 화합물을 각각 phenol A, phenol B 라고

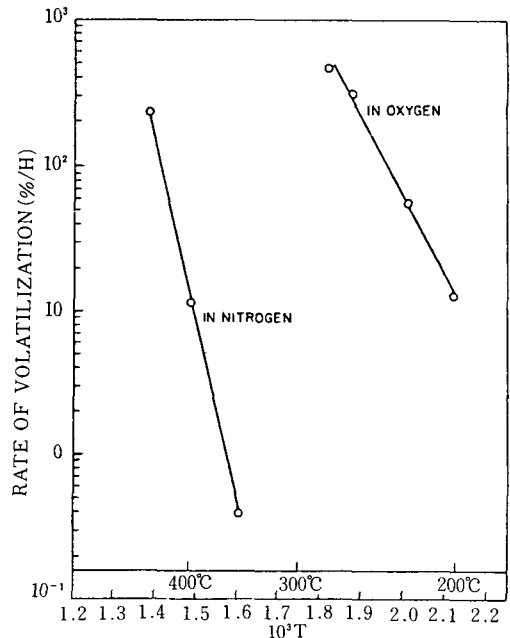


Fig 1. 질소와 산소분위기하에서의 산화방지제 미함유 LDPE의 휘발성

부르기도 한다. 높은 온도에서의 폴리에틸렌 보호를 위한 필요에서 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 산소 또는 질소 기류하에서의 휘발속도에 대한 온도의 관계를 플롯한 것을 Fig. 1에 나타냈다.

폴리에틸렌의 열화속도는 260°C 에서 질소기류하에서 보다 산소기류하에서가 약 100,000배가 빠른 것으로 나타냈다. 활성화에너지는 산소 및 질소기류하에서 각각 27, 61 Kcal/mol 인 것으로 계산되었다.(H. E. Bair, unpublished, 1971) 폴리머 사슬의 파괴로 인해 생성되는 저분자량의 휘발성 생성물은 시간에 대한 함수관계로 나타나는 시료의 중량감소를 열중량분석법에 의해 측정할 수 있다.

Perkin-Elmer TGS-1 Thermobalance 에 의해 시료무게가 매분당 320°C 씩 온도가 상승함에 따라 수 milligram 씩 감소하는 것이 측정되었다. 보통 0.1 wt % 의 페놀 또는 아민계의 산화방지제 첨가로 폴리올레핀의 열산화를 지연 시킬 수 있다. 보다더 민감한 폴리머와 전기절연재료와 같은 응용분야에서는 과산화물 분해제와 금속활성방지제와 같은 보조안정제가 폴리머보호제로 쓰인다. 산화방지제의 효과는 두가지 관점에서 측정되어야 한다. 첫째는 의도된 형태로 성형하기 위하여 높은 온도에 폴리머가 노출되었을 때와 두번째는 실제 사용조건에 노출되었을 때이며 후자는 제품의 보관중일때도 포함된다. 열분석은 양자의 경우에 있어서 산화방지제의 효과를 측정하는데 아주 이상적이다. 다음은 이 열분석에 대하여 기술하기로 한다.

2. 1. 2. 고온안정성

1960년대 이래 오늘날까지 대부분의 열분석기술은 산화반응을 막는 것과 같은 산화방지제의 능력을 측정하고 또한 그것을 개발하는데 쓰여졌다.

보통 시료는 일정시간 동안 정해진 온도에 놓여지고 급속한 열산화가 일어나는 시간이 측정된다. 이 시간을 유도기(induction period)라고 부른다. 이 유도기의 종말점은 시료의 급작스런 온도증가(DTA), 발열(DSC) 또는 중량증가(TG)로서 표시된다. 이 세가지 열분석기법은 모두가 Hawkins 등(1959년)이 상세히 설명하고 있고 물질의 산화거동을 연구하는데 널리쓰인 산소흡수량 측정법과 그 원리가 비슷하다.

a. 산화유도기(oxidation induction period, OIT)의 측정

i) DTA 에 의한 OIT

폴리에틸렌 시료는 분말형태로 부터 전선피복의 조각에 이르기까지 여러 형태의 것이 DTA device로 분석될 수 있다.

그러나 가장 적합한 것은 얇은 필름상태의 디스크형으로 산화방지제가 시료 전체에 잘 분산 된 것일 것이다. DTA 를 이용하여 polyethylene wire와 coating insulation에 대하여 등온조작법(isothermal scanning)에 의한 시험결과와 예를 보기로 하자(Howard, 1936 b). 이 방법은 폴리머의 유도기측정에 있어서 공업표준으로 채택되어 ASTM의 시험방법으로도 현재 쓰이고 있다. 이 과정에 따르면 시료는 실온의 DTA sample pan에 넣어서 놓여지게 된다. DTA의 sample assembly part는 200±25 ml/min의 속도로 불활성가스(예, 헬륨, 질소)를 충전하고 furnace chamber는 미리 정해진 온도까지 분당 10°C 정도씩 가열시킨다. furnace 온도가 평형에 도달한 뒤 furnace 내는 동일한 flow rate로 산소를 주입, 충전시키게 된다. 이러한 작동이 근래에 시판되고 있는 최신형 열분석기는 보통 micro processor에 의해서 자동으로 조작되고 recorder chart에서 base line로 부터 미세한 shift가 생기는 부분을 zero time으로 잡게된다. 그리고 DTA의 기능면을 고려

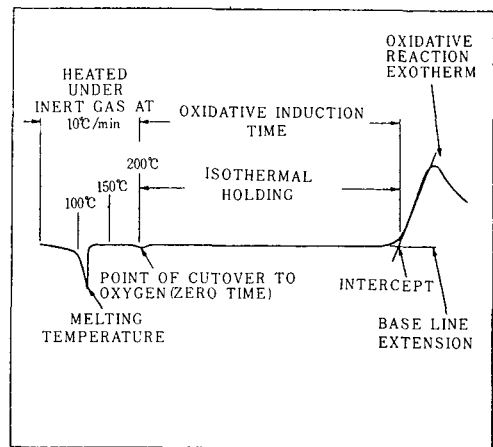


Fig. 2. 폴리에틸렌의 oxidation induction period 측정의 전형적인 DTA thermo gram

한다면 purge gas의 flow rate는 200cm³/min 이하가 되는 것이 좋다. 대부분의 DTA는 170~220°C 이후 부터 induction period를 찾을 수 있게끔 되어있다.

DTA를 이용하여 내산화처리가 안된 폴리에틸렌 시료를 분석하면 OIT가 170°C로서 isothermal로 분석할때는 1시간, 220°C에서는 1분정도로 각각 달라 나오게 된다. 시료온도를 낮추면 induction period가 길어질 뿐만 아니라 oxidation rate도 낮아지게 된다. 일반적으로 온도를 높이면 induction period를 추적키 어려우므로 170°C 이하의 온도로 분석한다.

ii) TG에 의한 OIT

TG 분석법은 10mg 이하의 적은 시료를 통상 200°C 정도의 고정된 온도로 부터 160°C/min의 속도로 산소분위기하에서 승온 시킬때 시료의 중량 변화를 시간의 함수로 기록토록 되어있는 것이 그 원리이다. Fig. 4는 산화방지제가 함유된 시료나 그렇지 않은 시료의 중량변화를 보여주고 있다. 내산화처리 되지 않은 저밀도 폴리에틸렌은 200°C 에서 1분정도에

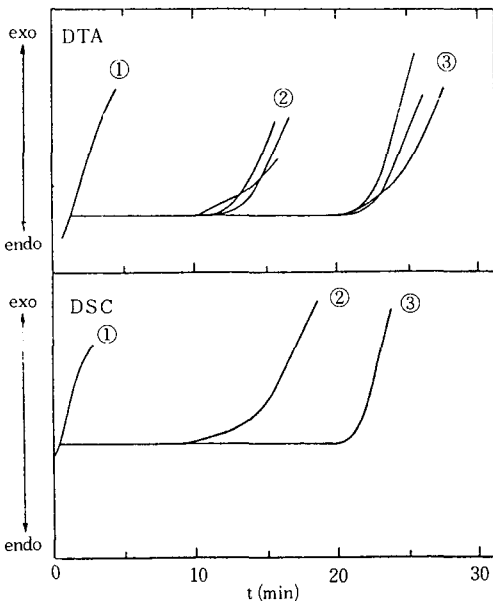


Fig 3 산화방지제의 농도에 따른 폴리에틸렌의 200°C에서의 DSC, DTA곡선 비교 (① 산화방지제 미함유 ② 0.05wt% Santowhite, a phenolic AO ③ 0.01wt% Santowhite, a phenolic AO)

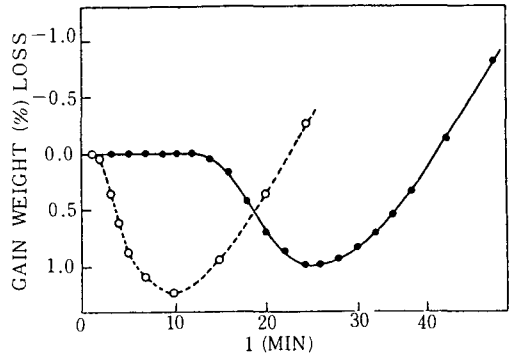


Fig 4. 산소기류하에서의 산화방지제함유 및 미함유 폴리에틸렌의 200°C에서의 TGA 곡선 (broken line: 산화방지제 미함유, solid line: 0.01wt% phenol A 함유 폴리에틸렌)

급격히 산소를 흡수하고 중량 증가를 보인다. 10분 이후부터 중량증가가 일어나는 것은 주쇄의 파괴와 휘발성 첨가제의 증발에 의한 것이다.

내산화처리된 폴리에틸렌은 10분 이상까지 초기 중량을 유지하고 있다. TG분석으로 폴리머에 함유되어 있는 산화방지제의 상대적인 함량도 분석해 낼 수 있다.

b. 산화방지제 농도의 함수로서의 유도기

산화방지제 함유량을 알고 있는 시료의 유도기를 측정함에 의하여 Fig. 5와 같은 검량선을 얻을 수 있다. TG기법에 의하면 0.001wt% 정도의 미량 농도의 산화방지제도 분석해 낼 수 있다. 보다더 이 분석에서의 감도를 높으려면 간단히 시험온도를 내림으로서 가능해진다. 이렇게 함으로서 시간 간격을 늘이고 산화방지제 농도가 다른 두 시료간의 유도기 차이를 크게 할 수 있다.

DTA, DSC와는 달리 TG기법에는 온도하한선이 없다. 단지 실제로 고려해야 할 점은 유도데이터(induction data)를 얻기에 시간이 얼마나 걸리느냐 하는 문제이다.

TG 측정의 감도를 검토하기 위하여 실제 사용된 폴리에틸렌 시료의 산화방지제 농도를 측정 한 결과를 Table 1에 나타냈다.

시료는 폴리에틸렌의 외피로부터 약 30mm 아래 부분의 것을 취하였다.

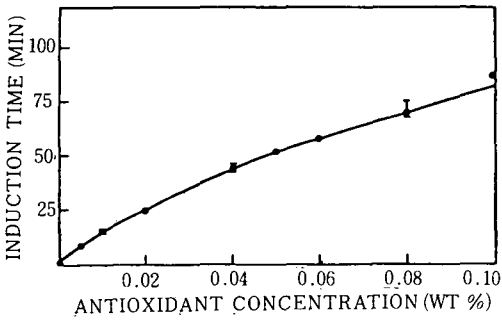


Fig 5. 200°C 산소기류하에서의 Phenol A의 농도에 대한 저밀도 폴리에틸렌의 산소 흡수도의 검량선

Table 1. 실제사용중인 시료의 산화방지제 농도

Sample no.	Specified concentration (wt %)	Present concentration (wt %)		Age of sample (years)
		TG	UV	
1	0.060	0.072	0.075	2
2	0.060	0.059	0.061	2
3	0.060	0.047	0.051	2
4	0.060	0.065	0.054	2
5	0.060	0.067	0.072	2
6	0.10	0.035	0.028	7
7	0.06	0.038	-	7
8	0.06	0.055	0.055	7
9	0.10	0.01-0.03	-	9
10	0.10	0.35	-	9
11	0.10	0.026	-	7
12	0.06	0.060	0.065	3
13	0.10	0.007	<0.01	15

각 시료에 있어서 산화방지제량은 TG와 이것에 비교하기 위하여 Ultraviolet Spectrophotometer에 의한 방법에 의하여 측정하였다. 그러나 9, 10번 시료에서는 산화방지제의 UV 흡수스펙트라가 UV 범위 밖이어서 분석해 낼 수가 없었다.

c. 가공온도에서의 life time 추정

이미 지적한 바와같이 폴리에틸렌의 열분해는 자

유라디칼 생성이 촉진되는 랜덤연쇄해리과정이다. 만약 산화방지제가 있다면 이 산화방지제는 분해되는 폴리머와 산화방지제가 모두 소비 될때까지 상호 반응 할 것이다. 그러므로 산화방지제의 농도를 가공온도와 시간의 함수로서 측정한다면 폴리에틸렌의 용융계에서의 안정한 사용한계온도가 측정 될 것이다.

어떻게 이러한 열분석법이 실제의 문제를 해결하는데 이용될 것이냐 하는 예로서 폴리에틸렌을 금속튜브의 내부 liner로 용융접착하는 상한 온도를 찾아내는 것을 들기로 하자. 이 경우에는 가지달린 폴리에틸렌(branched polyethylene)이 튜브의 내부 liner로 쓰인다. 실린더형의 플라스틱백 형태의 liner가 금속튜브내에 삽입이 된다. 그리고 압축공기와 열에 의해 접착이 된다. 전체의 용융접착과정은 보통 200~280°C, 5~10분으로 신속히 진행된다. 폴리에틸렌 liner는 보통 1, 3, 5-trimethyl-2, 4-6 tris(3, 5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene 이 산화방지제로서 0.025wt % 포함된다(보통 phenol C라 부름). 질소가스분위기 하에서의 즉, 산소가 없는 곳에서의 폴리에틸렌은 상당히 높은 온도까지 분해가 억제된다. 이 사실을 Fig. 6에서 나타내고 있으며, 여기서 산화방지제 무배합 폴리에틸렌 시료는 실온에서 부터 10°C/min의 승온속도로써 가열되었다. 산소 존재하에서는 산화개시가 중량증가로서 183°C에서 관찰되었고 235°C에서 1wt % 이상으로 최대

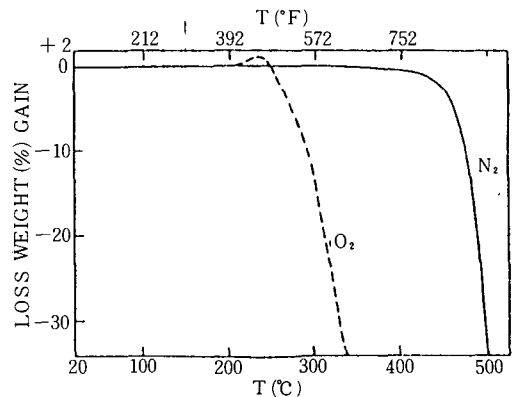


Fig 6. 산소 및 질소기류하에서의 산화방지제 미함유 저밀도폴리에틸렌의 휘발특성 (승온속도, 10°C/min)

치를 보이고 있다. 이 온도 이상에서 탄화수소 fragment는 휘발하여 250°C (482°F)에서 급속한 중량 감소를 보였다. 이러한 성질과는 달리 질소존재하에서는 동일시료가 300°C (572°F) 이상되어야 열분해가 개시되고 있다.

극히 높은 온도와 산소분위기 하에서는 산화방지제의 첨가가 폴리에틸렌의 수명 연장에 별 도움을 주지 못함을 알 수 있다. 예를들면 phenol C, 0.04 wt % 첨가한 폴리에틸렌은 200°C, 산소존재하에서는 단지 1분에서 25분 정도의 수명연장효과를 준다. 그러나 동일시료이라도 260°C에서는 전체 안정제 고갈때까지 단지 15초가 걸린다. liner 가공전의 phenol C 배합량은 0.04wt % 이므로 접착가공에서 열분해를 막기 위해서 산화방지제에 의존할 수 없음이 명백해진다.

Fig. 7에는 온도 T에 대해 plot 한 미소모 phenol C의 양이다. 알루미늄 pan에 담긴 시료는 실온에서의 phenol C 함량 0.026wt % 부터 300°C에서의 0.022 wt % 까지 조금씩 감소한다. 300°C에서 부터는 활성산화방지제의 농도는 추적 가능한 농도인 0.001 wt % 까지 급격히 감소한다.

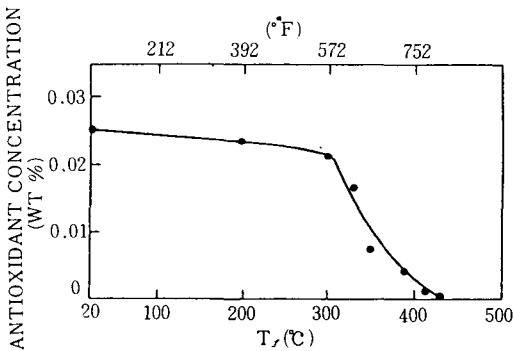


Fig 7. Phenol C 0.026wt % 포함한 폴리에틸렌시료의 특정온도 (T_r)에 2.5분간 보존후의 phenol C의 농도

d. 사용온도에서의 산화방지제 함유 폴리에틸렌의 수명추정

산화방지제 함유 폴리에틸렌의 장기 사용수명의 직접측정법중 대부분은 실제 사용조건하에서의 주기성 시험이다(Gilroy, 1974; Howard and Gilroy,

1975). 대부분의 폴리에틸렌 배합의 기대되는 수명은 촉진시험을 위해 통상 고분자의 용융점보다 높은 온도로서 시험이 행하여져서 얻은 데이터를 처리하여 년(Year)의 단위로 측정된다. 즉 유도기는 몇개로 설정된 높은 온도에서 측정되어지고 절대온도의 역수 ($1/k$)에 대한 관계로서의 Arrhenius type plot가 얻어진다(Fig. 8).

Fig. 8에서 135~203°C의 높은 온도에서의 data를 extrapolation하면 0.01wt % phenol A를 배합한 폴리에틸렌 시료는 40°C에서 700년의 수명이 있는 것으로 추정이 된다.

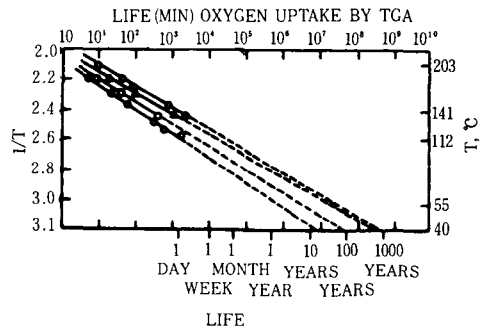


Fig 8. 폴리에틸렌과 첨가제 혼합물이 온도에 대한 유도기의 TGA plot (●, 0.01wt% phenol A 포함 폴리에틸렌; △, 0.01wt% phenol A와 0.75wt% blue colorant 포함 폴리에틸렌; □ 0.01wt% phenol A와 Copper Screen 포함 폴리에틸렌; ○, 폴리에틸렌)

실제의 저온 테스트에서 얻어진 바로는 40°C 정도의 온도에서 4~5년이 걸려서 열산화가 일어나는 것으로 보여지고 있다. 이것은 구리전선의 절연체로 쓰인 6 밀리미터 두께의 폴리에틸렌의 것으로서 다소의 차이가 있다. 이것을 TG 시료의 것과 비교하면 폴리에틸렌 oxidant의 종류는 동일하지만 oxidant의 농도가 TG시료의 것이 절연체로 쓰인 폴리에틸렌의 oxidant 보다 6배가 높은 것이라는 점을 감안하면 이해가 된다. 비직선으로 나타나는 현상에 관한 이유는 고상(固相)에서 일어나는 복잡한 물리화학적 상호반응의 결과라고 생각된다. 상기한 시험은 공기

가열 노화시험용 오븐이나 그의 다른 방식으로 노화된 시료의 DSC나 DTA에 의한 노화방지제의 효과에 대해서도 추정이 가능하다. 그러나 거의 모든 경우 고온 데이터는 Fig 9에 나타낸바와 같이 유도 기간에 비직선의 거동을 하고있다.

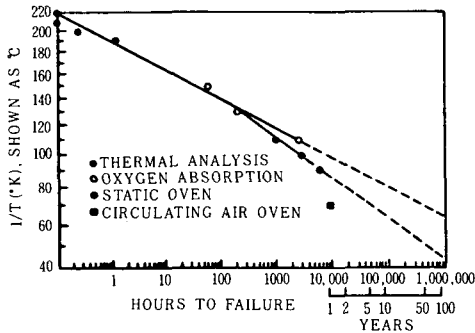


Fig 9. 폴리에틸렌 절연체의 산화시간 또는 기계적파괴

실제에 있어서 DSC, DTA 저온시험은 산화방지제가 효능을 잃지 않도록 주의할 것을 기울여서 사용해야 한다.

DSC, DTA 시험결과가 산화방지제가 효능을 잃은 것으로 나타났을때 물성시험등의 기계적 시험은 실온에서 시작해야만 한다.

3. 장기노화에 영향을 주는 인자

3. 3. 산화방지제의 블루밍

폴리머 안정화에 관한 많은 연구들이 열화과정에서의 노화방지제가 어떻게 이를 지연 시키는가에 대한 화학반응 메카니즘 규명과 그의 연구에 치우친 감이 있다. 하지만 노화방지제는 화학반응뿐만 아니라 물리적 과정에서도 많이 소비된다. Bair(1973)는 폴리머 표면의 현미경 관찰에 의해서 phenol A, phenol B가 폴리에틸렌의 표면에서 70°C 또는 그보다 더 낮은 온도에서도 삼출 된다고 보고 하였다. 실제 사용시의 이러한 삼출과정은 기화, 물에 의한 추출 또는 물리적 취급등에 의한 산화방지제 손실등의 형태로

나타날 것이다. 이들 산화방지제의 삼출속도를 지배하는 기본인자는 폴리에틸렌에 있는 산화방지제의 용해도, 확산계수이다. Roe등(1974)은 폴리에틸렌에 배합된 산화방지제의 용해도와 확산계수를 측정하는데 TG를 이용하는 방법을 개발했다.

3. 3. 산화방지제 블루밍과 관련된 물리적 특성

3. 2. 1. 용융온도와 유리전이온도

phenol A의 순수한 결정은 용융온도 114°C 에, 용융엔탈피 ΔH_f , 6880 cal/mole 이다(H, E, Bair, 1972). 그러나 phenol A를 급속히 냉각하면 유리전이온도, Tg 22°C 에서 유리화 한다(Fig. 10). 그리고 phenol B, phenol C는 각각 Tm이 247°C, 124°C 이고 Tg가 92°C, 43°C 이다(H, E, Bair). phenol A와 폴리에틸렌이 부분적으로 잘 혼합되지 않은 것은 DSC 분석에 의해 찾아낼 수 있다. 즉 phenol A와 폴리에틸렌의 분리된 상(相)이 각각 따로 용해 함으로서 나타나는 110°C, 164°C 의 용융에 의한 흡열을 관측함으로써 이를 알아낸다.

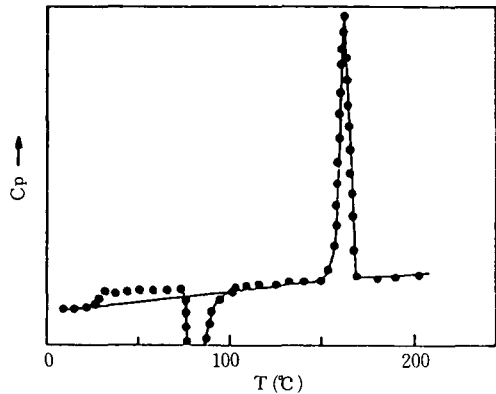


Fig 10. Phenol A 함유 폴리에틸렌의 결정형 및 유리상태의 Cp 곡선

3. 2. 2. 확산계수와 용해도

폴리에틸렌을 이용하여 폴리머 내에서 산화방지제가 머물면서 산화를 지연시키는 능력을 측정하는 기술을 Roe등(1974)이 개발했다. 이것은 산화방지

제를 강제로 확산시킬때 폴리에틸렌을 겹겹이 쌓은 더미 측면의 산화방지제의 농도를 분석하는 것이 그 기본 방법이다.

한 예로서 주어진 저밀도 폴리에틸렌을 통한 phenol A의 이동속도를 측정한 것을 Fig. 11에 나타냈다. 5mm 두께에 직경이 5inch인 폴리에틸렌을 확산장치 중앙에 13내지 27장을 쌓아 두고 시험하였다. 2 inch의 직경과 60mm 두께에 2wt%의 산화방지제를 배합한 폴리에틸렌을 위와 아래에 산화방지제 저장 판으로 설치하였다. 그리고 이 장치는 두꺼운 동판으로 상하에 장치하고 6개의 볼트로서 스프링을 장치하여 30psi의 압력으로 누르게 하였다. 그리고

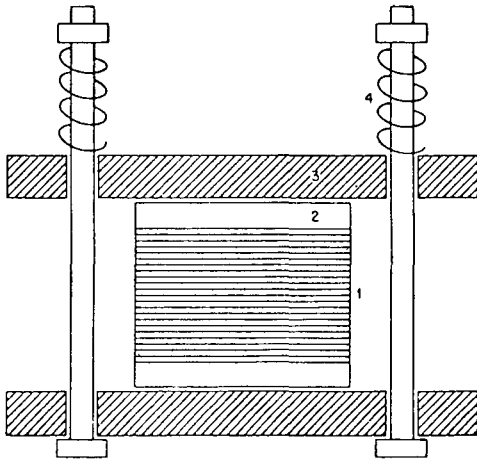


Fig 11. 확산실(diffusion cell)의 장치도
1. 폴리에틸렌쉬이트(각 5mm의 두께, 2 inch의 두께, 충분한 양의 산화방지제 함유 3. 동판 4. 압축스프링과 볼트, 너트.

이 전체 장치를 일정온도와 시간동안 진공오븐에 넣어 두꺼운 폴리에틸렌 판에서의 산화방지제가 삼출되어 얇은 폴리에틸렌 판으로 확산되게 한 다음 폴리에틸렌 판을 찢어서 각 폴리에틸렌 판을 TG방법에 의해 산화방지제 농도를 측정하였다.

일정시간 경과후 위치의 함수관계로서 나타난 농도치를 1차적인 데이터로 얻을 수 있다. 내부에 있어서 산화방지제 농도는 초기에는 0이고 반면에 표

면의 농도는 두꺼운 판이 과량의 산화방지제를 포함하고 있으므로 용해도 평행에 달해있다. 농도에 의존하는 확산계수 D를 갖는 경계조건하에서의 Fick의 확산방정식을 풀면 다음과 같다.

$$C(x, t) = C_0 - \frac{4}{\pi} C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} x C^{-2n+1} \pi^2 k^4 \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2\ell}$$

여기서 2ℓ 은 얇은 폴리에틸렌판 모두의 두께 합이고 x 는 stack 중심에서의 거리이고 $C(x, t)$ 는 시간, 위치 x 에서의 산화방지제 농도, C_0 는 용해도이다. 그리고 k 는 다음과 같이 주어진다.

$$k = Dt / \ell^2$$

ℓ/x 에 대한 $C(x, t)/C_0$ 의 semilog plot로 k 값이 구해지고 이것을 Fig. 12에 나타냈다. Fig. 13은 phenol A와 phenol B의 세 온도에서 얻어진 확산계수 값이다. 직선이 나타내는 바는 Jackson(1963) 등이 방사능 추적법에 의해 폴리에틸렌에서의 산화방지제의 확산속도로 부터 구한 활성화에너지 12.4kcal/mole과 잘 일치하고 있다.

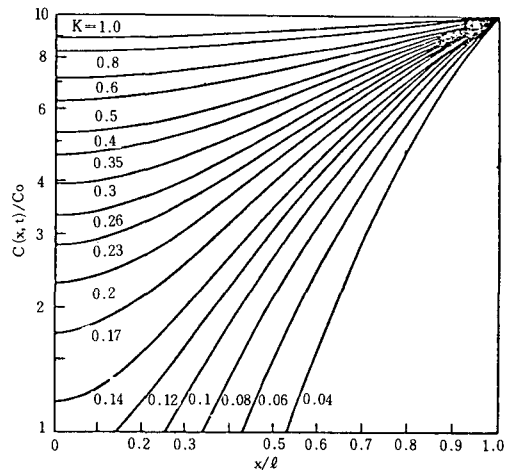


Fig 12. Fig11에 나타난 확산실(diffusion cell)에서의 계면조건에 따른 확산식의 해석도

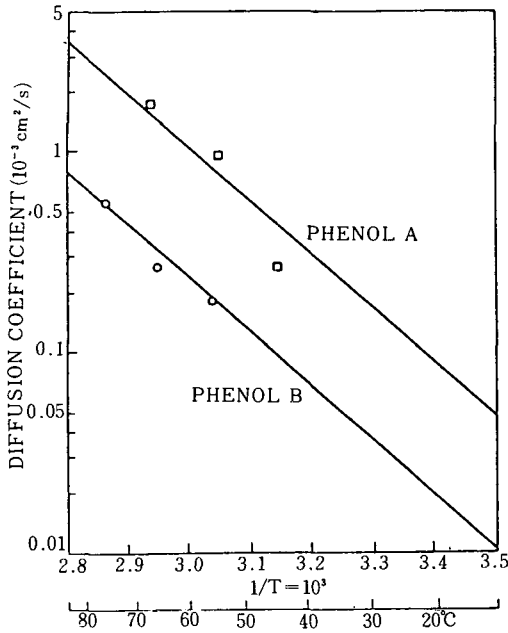


Fig 13. 절대온도의 역수에 대한 관찰된 확산계수의 plot (두 직선의 기울기가 12.4Kcal/mole의 활성화에너지를 나타낸다).

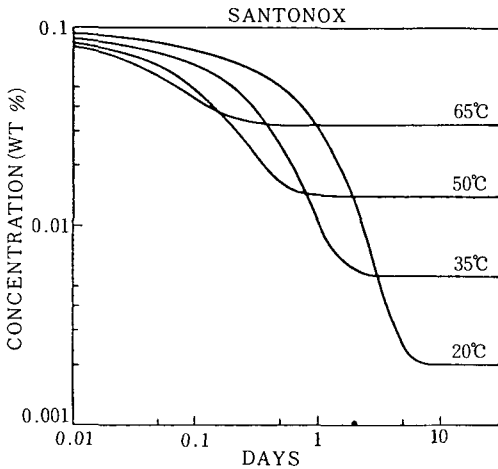


Fig 14. 20°C, 35°C, 50°C, 65°C에서 시간의 함수로서의 5mm 폴리에틸렌 필름에서의 phenol A의 농도

3. 1. 3. 폴리머 표면으로부터 축적된 산화방지제의 손실

폴리머로부터 산화방지제가 고갈되는 것은 두가지

단계로 일어난다. 첫째로 확산에 의한 폴리머 표면에서의 산화방지제 삼출과 둘째로 삼출에 이은 폴리머 표면에서의 산화방지제 손실이 그것이다. 표면에 축적된 산화방지제의 손실은 세가지 모델이 가능하다.

즉, 물리적취급, 물에 의한 추출, 기화가 그것이다.

phenol A가 폴리에틸렌에 포화된 상태로 존재하면서 그 바깥 표면으로 확산된다고 가정하면 폴리에틸렌 내부에 남아있게 되는 산화방지제의 평균농도는 Fig. 16에서와 같이 시간에 대한 5mm 두께의 폴리에틸렌에서의 산화방지제 농도의 함수로 나타낼 수 있을 것이다. 초기의 폴리에틸렌 쉬이트의 phenol A의 농도는 0.10wt%이다. 최종 농도는 지정된 온도에서 평형을 이룸을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. Albarino, R.V., and Schonhorn, H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 635(1974).
2. Anderson, E. W., Bair, H. E., Johnson, G. E., Kwei, T. K., Padden, R. J., Jr., and Williams, D. *Adv. Chem. Ser.*, **176**, 413(1979).
3. Bair, H. E. *Anal. Calorim.*, **2**, 51(1970a).
4. Bair, H. E. *Polym. Sci. Eng.*, **10**, 247(1970b).
5. Bair, H. E. *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 435(1973).
6. Bair, H. E. *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 202(1974a).
7. Bair, H. E. *Anal. Calorim.*, **3**, 797(1974b).
8. Bair, H. E., and Johnson, G. E. *Anal. Calorim.*, **4**, 219(1977).
9. Bair, H. E., and Warren, P. C. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **24**(2), 288(1979).
10. Bair, H. E., and Warren, P. C. *Abst. Int. Symp. PVC*, 3rd, 1980., pp. 101-105(1980).
11. Bair, H. E., and Warren, P. C. *J. Macromol. Sci. Phys.* (in press). (1981).
12. Bair, H. E., Matsuo, M., Salmon, W. A., and Kwei, T. K. *Macromolecules*, **5**, 114(1972).
13. Bair, H. E., Roe, R. J., and Gieniewski, C. *Soc. Plas. Eng. (Tech. Pap)*, **20**, 412(1974).
14. Bair, H. E., Kwei, T. K., Padden, F. J., Jr., and Williams, D. *Coat. Plast. Prepr. Pap. Meet. (Am.*

- Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem.) **37**, No. 1, 240-245.(1977).
15. Bair, H. E., Anderson, E. W. Johnson, G. E., and Kwei, T. K. *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **19**, No. 1, 143-148.(1978a).
 16. Bair, H. E., Johnson, G. E., and Merriweather, B. *Soc. Plast. Eng., (Tech. Pap.)* **24**, 387(1978b).
 17. Bair, H. E., Johnson, G. E., and Merriweather, B., *J. Appl. Phys.*, **49**, 4976(1978c).
 18. Bair, H. E., Falcone, D. R., Hellman, M. Y., Johnson, G. E., and Kelleher, P. G. *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **20(2)**, 614 (1979).
 19. Bair, H. E., Boyle, D. J., and Kelleher, P. G. *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 995(1980a).
 20. Bair, H. E., Johnson, G. E., and Anderson, E. W. *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **21(2)**, 21(1980b).
 21. Bair, H. E., Johnson, G. E., and Anderson, E. W. *Polym. Eng. Sci.*, **21(3)** (1981).
 22. Beck, H. N. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **4**, 631(1966).
 23. Beck, H. N. *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 673(1967).
 24. Beck, H. N. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 371(1975a).
 25. Beck, H. N. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2601(1975 b).
 26. Beck, H. N., and Ledbetter, H. D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2131(1965).
 27. Blyler, L. L., Jr., and Bair, H. E. SPE Tech. Conf. Prep. Prep., Eng. Properties Struct. Div. pp. 46-55.(1975).
 28. Brennan, W. P. Perkin Elmer Therm. Anal. Appl. Study No. 22, p. 5.(1977a).
 29. Brennan, W. P. *Thermochim. Acta.* **18**, 101 (1977b).
 30. Carsaaw, H. S., and Jaeger, J. C. "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed., p. 100. Oxford Univ. Press, London and New York.(1959).
 31. Chan, M. G., and Allara, D. L. *polym. Eng. Sci.*, **14**, 12(1974a).
 32. Chan, M. G., and Allara, D. L. *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 697(1974b).
 33. Chan, M. G., and Johnson, L. *Soc. Plast. Eng. (Tech. Pap)*, **26**, 494(1980).
 34. Chan, M. G., Giloy, H. M., Heyward, I. P., Johnson L., and Martin, W. M. *Soc. Plast. Eng., (Tech. Pap)* **24**, 381(1978).
 35. Chiu, J. *Appl. Polym. Symp.*, **2**, 25(1966).
 36. Couchman, P. R. *Macromolecules*, **11**, 1156 (1978).
 37. Davis, D. D., and Slichter, W. P. *Macromolecules*, **6**, 728(1973).
 38. DeCoste, J. *J. Soc. Plast. Eng.*, **21**, 764(1965).
 39. Fox, T. G. *Bull. Am. Phys. Soc.*, (2) 1 (1956).
 40. Gallo, F., Legras, R., and Mercier, J. P. *Polym. Ehg. Sci.*, **16**, 276(1976).
 41. Gesner, B. D., Shea, J. W., and Wight, F. R. Proc. Wire Cable Symp. 23rd, 1974, pp. 7-10. (1974).
 42. Gilroy, H. M. Proc. Wire Cable Symp., 23rd, 1974, pp. 42-45(1974).
 43. Gordon, M., and Taylor. J. S. *J. Appl. Chem.* **2**, 493(1952).
 44. Gouinlock, E. V. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1533(1975).
 45. Grassie, N. *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **4**, 647 (1966).
 46. Gray, A.P. Perkin-Elmer Newsl.(1975).
 47. Guyot, A., Benevise, J. P., and Trambonze, Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 103(1962).
 48. Hammer, C. F. Coat. Plast. Prepr. Pap. Meet. (Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast., Chem.) **37**, 234(1977).