

Dynamic DSC에 의한 고무의 가교 반응 해석

하 창 식 · 조 원 제

1. DSC

고분자의 열적인 성질을 분석할 수 있는 열분석장치 중 가장 광범위하게 응용되는 기기 중의 하나가 Differential Scanning Calorimetry(DSC) 즉 시차 주사 열분석기이다. 비열 혹은 열용량을 정확히 알고 있는 기준 시료에 대해 분석하고자 하는 고분자 시료를 함께 일정한 속도로 승온 가열시켜 기준시료와 분석 시료의 온도차를 없게 하기 위해 가해지는 에너지를 기록함으로써 분석시료의 열적 성질을 측정하는 것이 DSC의 기본원리이다.

그림 1은 DSC에 의해 온도의 함수로서 얻어진 대표적인 열용량 곡선을 나타낸 것인데, DSC에 의해 고분자의 중요한 열적 성질들인 유리전이온도(glass transition temperature), 결정화 온도(crystallization temperature), 용융온도(melting temperature), 경화, 산화, 화학반응 및 가교반응 및 열화(degradation) 등에 대한 기본적인 분석이 가능함을 알 수 있다.¹ 그림 2와 3은 각각 DSC기기의 기본적인 개략도와 DSC의 핵심 부품의 하나인 cell의 내부 구조의 개략도를 나타낸 것이다. 별도로 제어되는 가열 시스템에 의해 기준시료와 분석시료가 가열되면서 두

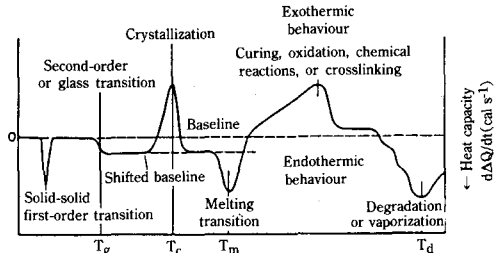


그림 1. Schematic DSC curve.

시료의 온도를 같게 하기 위해 필요한 전력이 기록되면서 그림 1과 같은 이른바 DSC thermogram을 얻을 수 있다. 대개 0.5~10 mg 정도의 분석시료가 필요한데, 공급되는 가열기의 승온 속도가 대단히 중요한 실험 변수가 된다.

여기서는 DSC의 하드웨어적인 소개와 전반적인 응용은 제외하고 고무의 가교 반응을 해석하는데 DSC가 어떻게 응용되는가에 대해서 EPDM의 dicumyl peroxide에 의한 가교반응을 실례로 들어 간단히 설명하고자 한다.

2. Dynamic DSC법

DSC에 의해 고무의 가교반응을 해석하는데 사용

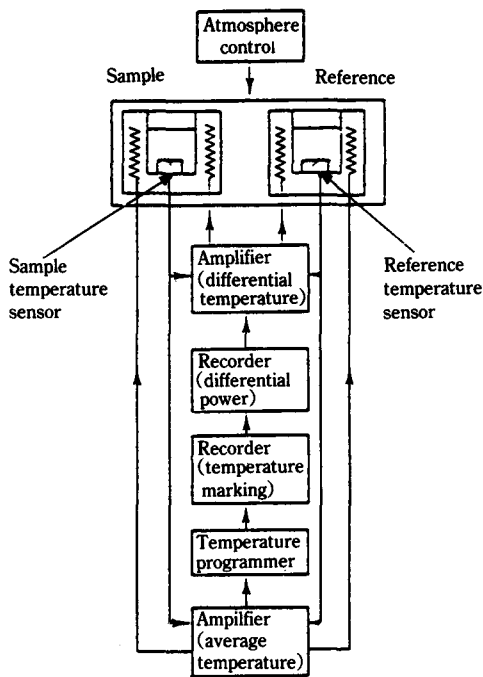


그림 2. Block diagram of a DSC instrument.

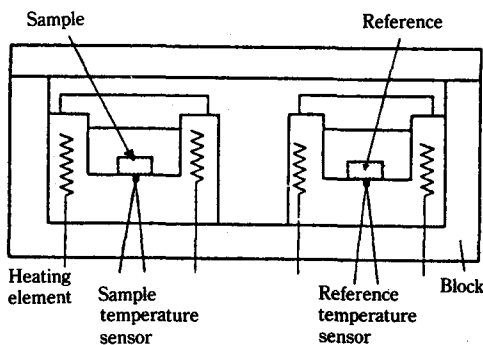


그림 3. Essential elements of the DSC cell.

되는 방법으로는 등온법(isothermal DSC method)과 동적 DSC법(dynamic DSC method)이 있다. 본 자료에서는 동적 DSC법에 대해서 소개하고자 한다.^{2,3} 고무의 가교반응은 발열반응이며 동력학적(kinetic)으로 볼 때는 다음과 같은 간단한 n차 반응으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot \exp(E_a/RT)(1-x)^n \quad (1)$$

여기서 x는 가교전환율로서 x=1은 완전히 가교반응이 끝났음을 의미한다. 시간 t에서의 가교전환율은 시간 t까지 발생된 누적 열량, H의 총 가교반응열 H₀에 대한 비로써 가정할 수 있으므로 DSC thermogram으로부터

$$x = H/H_0 \quad (2)$$

와 같이 구할 수 있다.

그런데, 분석하고자 하는 고무시료의 가교반응은 가열속도에 크게 의존하므로, 이 사실을 이용하여 DSC상에서의 승온속도를 여러 가지로 달리하면서 DSC thermogram을 얻으면 승온속도에 따라 다른 thermogram을 얻게 됨을 알 수 있다.

그림 4는 승온속도에 따른 개략적인 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 승온 속도가 빠를수록 가교반응은 높은 온도에서 일어날 것이고, 승온 속도가 느릴수록 시료가 열적평형에 이를 시간이 많아 낮은 온도에서도 가교반응이 완료될 것이므로 그림 4와 같은 thermogram이 얻어지게 된다.

이 thermogram 상에서 어떤 기준온도(고무의 가교반응 혹은 경화를 시키고자 하는 온도)를 중심으로 보면 승온속도를 parameter로 하여, 시간에 따른 가교반응 속도를 해석할 수 있음을 쉽게 알 수 있다. 즉, 몇 개의 다른 온도를 택하여, 그 온도까지의 가교반응열(H)(빛금친 부분)을 전체 반응열(H₀)로 정규화함으로써 (d(H/H₀)/dt)⁻¹ 대 (H/H₀)곡선을 얻을 수 있고, 이 곡선으로부터 x(=H/H₀)와 반응 시간 t와의 관계를 얻을 수 있다.

$$\int_0^x (dx/dt)^{-1} \cdot dx = t \quad (3)$$

식 (3)은 가교반응이 x%까지 진행되는데 요하는 시간을 나타낸다. 그러면 가교반응은 n차 반응속도에 의하여

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (4)$$

와 같이 주어지며 k와 n은 최소 자승법(least square)에 의해 실험 data로부터 쉽게 구할 수 있다. 또한 이 식에서 k는 Arrhenius식으로 표현될 수 있다.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

3. 실험 예

2항에서 설명된 내용을 참조하여 EPDM을 DCP로 가교시킬 때의 가교반응 속도 해석의 예를 들고자 한다.^{4,5} 실험용 3"×7" Roll Mill을 이용하여 80℃에서 10분간 EPDM에 1.0 phr의 DCP를 분산 혼합한 후 EPDM-DCP 혼합물 10 mg을 취하여 DSC 분석을 행하였다. 승온속도는 그림 4와 같이 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 및 50℃/min 7가지로 변화시켰다. 사용한 기기는 Du Pont사 910 DSC를 사용하여 분석하였다. (Du Pont 990 Thermal Analyzer)

그림 4에서 이미 설명한 바와 같이 0.5℃/min에서 50℃/min로 승온속도가 커질수록 가교반응의 시간 및 온도 의존성에 따라 발열 peak 온도는 더 높은 온도로

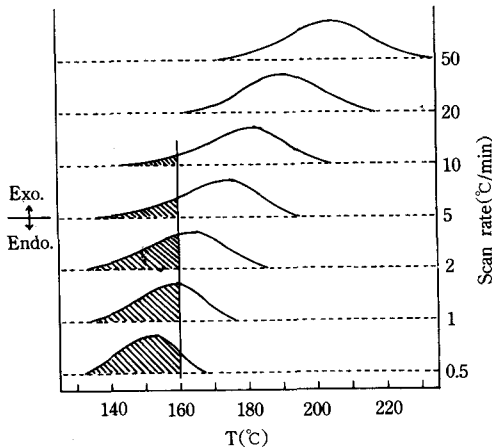


그림 4. Schematic diagram of dynamic DSC method.

shift된다.

승온 속도가 5℃/min일때 최대 발열량 15.35 J/g을 얻었다. 표 1은 승온속도에 따른 가교반응열을 정리한 것이다. 낮은 승온속도에서는 가교반응은 낮은 온도에서도 진행이 되며 EPDM-DCP 혼합물의 높은 점도에 기인하여 사슬의 이동성이 좋지 못하고 또한 분해된 DCP로 충분히 반응이 되지 않는다. 승온속도가 5℃/min일때는 150~190℃의 범위에서 DCP의 반응 효율이 최대가 된다. 높은 승온 속도에서는, 고온(약 200℃이상)으로 인한 발열 분해반응으로 오히려 가교반응속도는 감소하게 된다. 승온속도가 0.5℃/min에서 50℃/min로 바뀌면 발열 peak 온도는 150℃에서 200℃로 이동된다.

그림 5는 160℃, 170℃, 180℃ 및 190℃에서 발열 곡선 아래 면적으로 부터 구한 $[d(H/H_0)/dt]^{-1}$ 과 H/H_0 plot로 나타낸다. 여기서 이 곡선 아래 면적으로부터 반응 시간 t를 식 (3)에 의해 구할 수 있다.

최소 자승법에 의해 반응차수 n은 0.8로 결정이 되었다. 그림 6은 가교반응 전환율 $x(=H/H_0)$ 와 반응 시간과의 관계를 보여준다. 식 (4)를 사용하여 반응 속도상수 k는 그림 7의 기울기로부터 구할 수 있다.

한편 각 온도에서의 k에 대수를 취하여 $(-\ln k)$ 온도의 역수(1000/T)에 대해 plot하면 그림 8과 같이 가교반응의 활성화 에너지 E_a 와 pre-exponential factor A를 구할 수 있다. E_a 는 31.9 kcal/mole, A는 $1.2827 \times 10^{15} \text{sec}^{-1}$ 로 구해졌다.

따라서 최종 가교반응 속도식은

표 1. 승온 속도와 가교 반응열

승온속도(℃/min)	반응열(J/g)
0.5	11.62
1	13.42
2	15.22
5	15.35
10	13.85
20	11.22
50	10.01

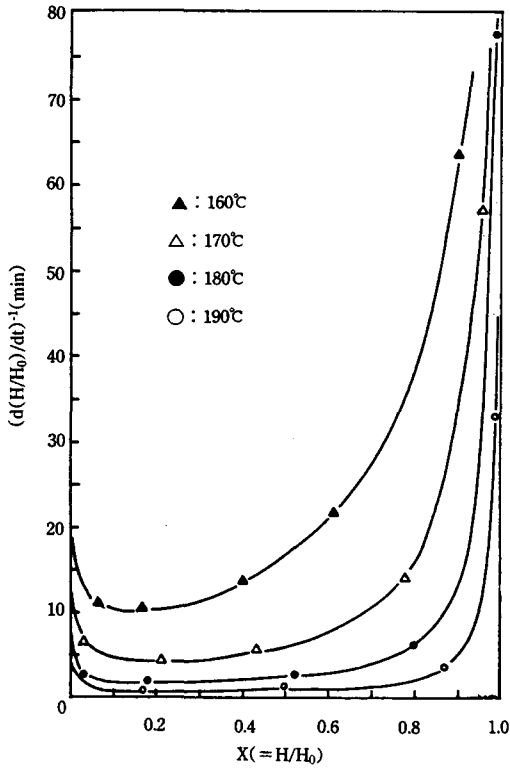


그림 5. Plot of reciprocal value of reaction rate vs. extent of cure.

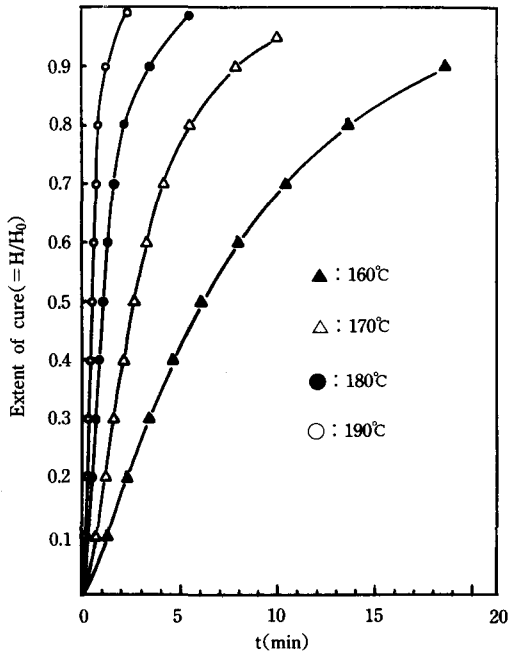


그림 6. Plot of extent of cure vs. reaction time.

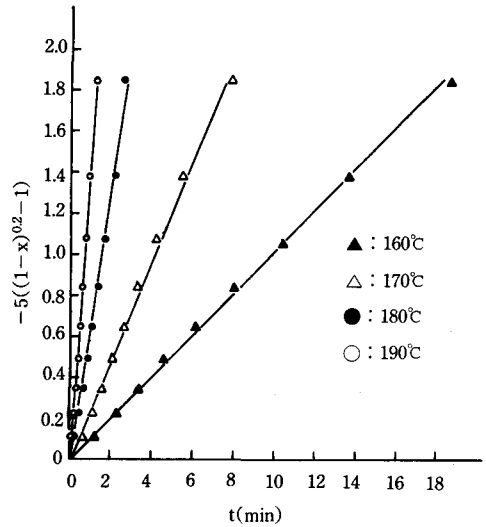


그림 7. Plot of $-5((1-x)^{0.2}-1)$ vs. reaction time.

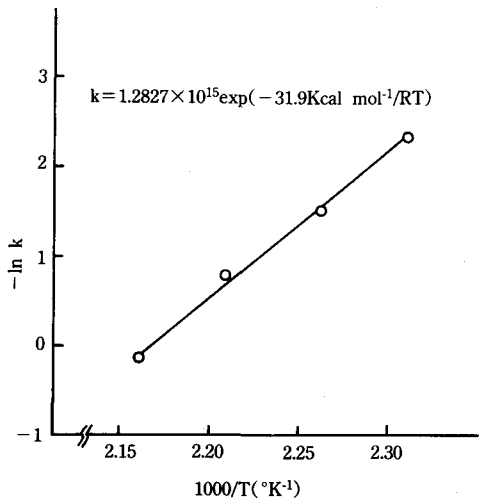


그림 8. Plot of $-\ln k$ vs. $1000/T$.

$$\frac{dx}{dt} = 1.2827 \times 10^{15} \exp(-31.9/RT) (1-x)^{0.8} \quad (6)$$

와 같이 주어진다. 이 식을 적분하면 반응온도와 가교반응온도를 알 때 가교 전환율 x 를 알 수 있다. 즉, 식 (6)을 적분하면

$$-5[(1-x)^{0.2}-1] = 1.2827 \times 10^{15} \exp(-31.9/RT)t \quad (7)$$

이 된다. 따라서, 만일 DCP에 의해 EPDM을 190 °C에서 15분 동안 가교시킬 경우는 식 (7)에 의해 EPDM의 가교 전환율 $x=0.9999$ 가 되어, 이상의 조건에서는 가교반응이 완전히 이뤄짐을 알 수 있다. 이상의 dynamic DSC에 의한 EPDM의 가교 반응 해석을 요약하면 그림 9와 같이 나타낼 수 있다.⁶

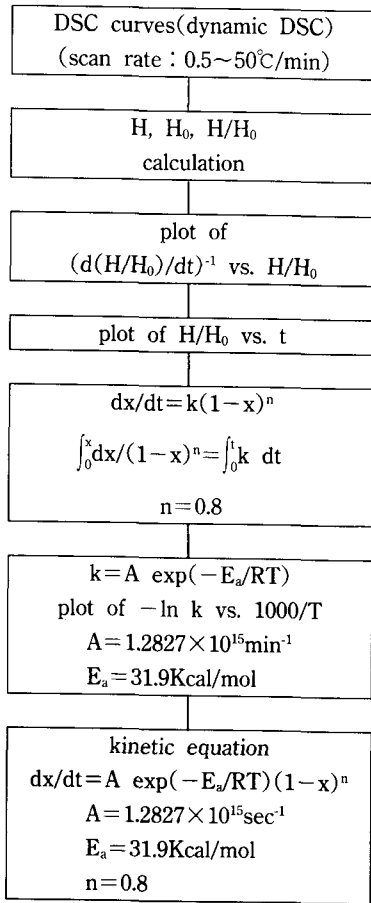


그림 9. Analysis procedure for dynamic DSC method.

4. 결 론

고무의 가교 혹은 경화 반응을 해석하는 데는 여러가지 방법이 가능하다. rheometer에 의한 점도해

석이나 dielectric 방법, gel화도 측정법 등이 가능하고, 이런 방법들은 기존의 Rheograph에 의한 Scorch-torque 거동 해석과 함께 고무가교 조건을 정확히 결정하는 데 중요하게 응용되어져 왔다.^{7,8}

본 자료에서 소개한 dynamic DSC 방법은 고무의 가교반응을 DSC라는 열 분석 장치를 사용하여 쉽게 해석할 수 있다는 점에서 그 활용이 점차 넓어질 것으로 기대된다. 서론에서도 밝힌 바 있지만, DSC는 고무자체의 열적성질 분석에도 광범위하게 응용할 수 있기 때문에 최근에는 대부분의 고무업계에서도 DSC는 갖춰져 있으리라 생각된다. 따라서 본 자료에서 소개한 dynamic DSC법에 의해 고무의 가교 혹은 가황반응을 해석하는 데 응용하면 어떤 가교제로 사용하는 고무의 최적 가교 혹은 가황 조건을 결정하는데 진요하게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

1. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, New York (1980), Chap. 34.
2. R. A. Fava, *Polymer*, **9**, 137 (1968).
3. H. K. Lee and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 1, 44 (1985).
4. H. K. Lee, M. S. Thesis, KAIST, Seoul, 1984.
5. D. J. Ihm, M. S. Thesis, KAIST, Seoul, 1985.
6. C. S. Ha, Ph. D. Thesis, KAIST, Seoul, 1987 ; 본 자료는 이환광씨와 임동준씨의 실험 data를 본 저자들의 연구에 응용한 것임을 밝혀둔다.
7. Y. A. Tajima and D. G. Crozier, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 26 (1986).
8. R. F. Ohm, ed., "The Vanderbilt Rubber Handbook", 13th ed., R. T. Vanderbilt Comp., Norwalk, Connecticut (1990), pp. 542-561.