

고분자물질 바닥재의 열적특성에 관한 연구

이내우[†] · 김남석 · 문병수^{*}

부경대학교 안전공학부 · *부경대학교 대학원
(2006. 6. 28. 접수 / 2006. 12. 13. 채택)

A Study on Thermal Characteristics on Polymeric Floorings

Nae-Woo Lee[†] · Nam-Seok Kim · Byoung-Soo Moon^{*}

Division of Safety Engineering Pukyong National University

^{*}Graduate School of Pukyong National University

(Received June 28, 2006 / Accepted December 13, 2006)

Abstract : Polymeric floorings mainly consisted of PVC are easily decomposed by many kinds of hot environmental factors, then generate hazardous asphyxiate gases and/or toxic gases etc. Therefore the mechanism of decomposition and quantitative toxic indices of products are very important for preventing safety and health disasters, especially in case of confined area. So we have investigated decomposition kinetics, numbers of process involved, toxicity indices of product and so on, using DSC, TGA, FT-IR and Pyrolyzer-GC/MS. The thermal decomposition process of polymeric floorings can be mainly divided by dehydrochlorinated reaction and polyene decomposition step, and activation energies of those are approximately 53.93~62.42kcal/mol. Especially lethal concentration(LC₅₀), fractional effective dose (FED) are calculated by measuring the amount of decomposition product. The values on LC₅₀ of sample G are ranged 2,003~2,019(mg/m³), in case of sample K and H are 1,877, 1,998(g/m³) respectively. Even if the results are estimated by calculation method without animal test and/or clinical demonstration, these values could be very useful data for occupational health, hygiene and safety control.

Key Words : polymeric floorings, thermal decomposition, toxicity, FED, LC₅₀, activation energy

1. 서 론

고분자물질로 된 바닥재는 실내공간을 구성하는 구조물에 대한 마무리와 장식을 겸한 재료이며 내부 공간에 대한 기능과 함께 요구되는 다른 성능들을 충족시켜야 한다. 이와 같이 일상생활에 필요한 여러 가지의 내장재들이 비교적 낮은 온도의 열에 의해 용이하게 분해하고 발화, 연소하는 단점을 가졌을 뿐 만 아니라 분해되면서 유독가스를 배출시켜 안전 사고를 발생시킬 소지가 높다^{1,2)}.

본 연구에서는 실내의 바닥내장재 중에서 가장 많이 이용되고 있는 PVC를 주 원료로 하는 고분자물질 바닥재를 선택하였다. 이 바닥재는 일상생활과 가장 밀접한 관계를 가졌기 때문에 그 소비량은 절대적인 수요를 가지고 있다. 그 특성을 살펴보면 가격

이 저렴하고 시공이 간편하다. 그리고 제품의 종류가 다양하고 위생적일 뿐만 아니라 내수성이 뛰어나고, 탄력성이 있어 보행감이 좋은 장점이 있다. 반면에 내구연한이 짧고 내압인성이 부족한 단점이 있으며, PVC 계통 바닥재의 대부분은 석유화학제품으로서 화재가 발생하였을 때에는 유독가스가 생성할 뿐만 아니라 대부분이 질식성가스로 바뀌므로 사망사고로까지 확대될 수 있다. 특히 이들은 밀폐된 실내에서는 소량만 발생하여도 자극적인 냄새와 함께 호흡기 등을 자극할 뿐만 아니라 피로감, 메스꺼움 또는 집중력 감소 등을 일으켜 인체에 해로운 영향을 미치고 있다^{2,3)}. 이와 같이 고분자물질 바닥재가 고온환경에 노출되었을 경우나 화재가 발생하였을 경우에 생성되는 질식성가스나 유독성가스들로부터 발생될 수 있는 인적재해의 가능성을 예측하여 그 대비책을 강구하는데 활용하고자 한다.

따라서 이러한 재료들의 물성변화를 조사하고 열

[†] To whom correspondence should be addressed.
nwlee@pknu.ac.kr

적거동을 예측하는 것은 대단히 중요할 뿐만 아니라, 열분해시의 활성화에너지 등의 계산으로 화재발생 가능성에 대한 안전공학적인 자료를 확보하고자 함은 물론이고, 이러한 고분자물질이 고온영역에서 열분해를 할 때 생성되는 유독성 가스나, 환경호르몬에 관련된 독성물질의 생성여부와 그 종류를 조사하고자 하였다. 특히 공기유통이 잘 되지 않는 한정된 공간에서 이러한 독성물질들이 발생될 때 이 공간에 있는 사람들이 의식불명상태로 되거나, 사망할 수 있기 때문에 반수치사량(LC₅₀: lethal concentration)예측을 위한 독성감응에 대한 유효량분율(FED: fractional effective dose)을 계산함으로써 인명보호를 위한 자료로 활용하고자 한다^{4,5)}.

2. 이론

2.1. 열분해에 의한 활성화에너지 계산

열분석 기법을 이용한 고분자물질의 열분해 속도론적 연구는 가열에 의한 시료의 무게변화를 관찰함으로써 속도상수들을 손쉽게 구할 수 있다는 간편함 때문에 물질의 특성과약과 가열에 수반되는 여러 현상들을 이해하기 위한 수단으로 널리 이용되고 있다.

열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 식 (1)과 같고, 분해속도상수의 온도의존성은 Arrhenius 표현으로 식 (2)와 같다.

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \quad (1)$$

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

식 (1), (2)로부터 식 (3)이 얻어지며, 식 (3)과 열분해곡선으로부터 구한 전환율로부터 분해반응의 특성치를 구한다.

$$\frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-c)^n \quad (3)$$

여기에서 A는 빈도계수(min⁻¹), E는 활성화에너지(kJ/mol), n은 반응차수, R은 기체상수(8.314J/mol·K), T는 절대온도(K), t는 시간(min) 그리고 C는 전환율을 각각 나타낸다.

열중량법의 수학적 처리방법에는 미분법과 적분법이 있다. 이 중에서 특히 미분법으로 많이 이용되고 있는 Kissinger법⁶⁾은 가열속도를 변화시키면서 열

분해를 시켜 여기에서 얻어진 열중량 감소곡선에서 급격히 변화하는 지점과 일치하는 DSC 곡선의 최대 분해 정점온도(T_m)를 이용하여 분해활성화에너지를 계산하는 방법이다. 식 (3)을 t에 대해 미분하면 식 (4)가 되고 가열속도 β는 식 (5)와 같다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-c)_m^{n-1} \exp(-E/Rt_m) \quad (4)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

여기서 β는 가열속도를 나타낸다.

온도함수로서 반응율을 구하기 위하여 식 (3)을 적분하면 식 (6)이 되며, 식 (4), (6)을 합하면 식 (7)이 된다.

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right) = \frac{ART_m^2}{E\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) \left(1 - \frac{2RT_m}{E}\right) \quad (6)$$

$$n(1-c)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (7)$$

Kissinger는 n(1-c)_mⁿ⁻¹이 가열속도에 무관하고 1차반응으로 가정하여 식 (4)로부터 식 (8)을 얻었고, 식 (8)의 양변에 대수를 취하여 양변을 미분하면 식 (9)가 얻어진다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) \quad (8)$$

$$\frac{d(\ln\beta/T_m^2)}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

이 식으로부터 ln(β/T_m²)과 1/T_m을 도시한 기울기로부터 활성화에너지를 얻을 수 있다.

DSC법은 각각의 가열속도에서 구한 곡선을 이용하여 일정한 온도 구간별로 측정된 열량 값으로부터 분해활성화에너지를 구하는 방법으로 식 (3)에서 반응율의 항을 열량의 항으로 전환하면 식 (10)이 되고, 반응차수를 1차로 가정하면 식 (11)이 되며 식 (11)의 양변에 대수를 취하면 식 (12)로 된다.

$$dH/dt = A \exp(-E/RT)(1-H)^n \quad (10)$$

$$dH/dt = A \exp(-E/RT)(1-H) \quad (11)$$

$$\ln \frac{(dH/dt)}{(1-H)} = \ln A - E/RT \quad (12)$$

여기서 H는 열량을 나타낸다.

식 (12)에서 $\ln \frac{dH/dt}{(1-H)}$ 와 1/T 관계의 기울기에서 활성화에너지를, 절편에서 빈도계수를 구할 수 있다.

2.2. NFPA 269에 의한 FED 계산

열분해시에 발생하는 독성가스들에 대한 FED (Fractional Effective Dose)를 계산하여 독성물질에 의한 반수치사량 LC₅₀을 공기유기체인 동물에 대한 노출실험이나 임상실험을 하지 않고 예측한다. LC₅₀ 값은 CO, CO₂, O₂, HCN, HCL, HBr 등의 성분이 있을 때 활용하는 방법으로서 식 (13)을 이용하여 FED 값으로부터 계산한다^{4,5)}.

$$FED(\text{Fractional Effective Dose}) = \sum \frac{C_i}{LC_{50}(i)} = \frac{m[CO]}{[CO_2]^{-b}} + 21 - \frac{[O_2]}{21 - LC_{50} O_2} \quad (13)$$

$$+ \frac{[HCN]}{LC_{50} HCN} + \frac{[HCl]}{LC_{50} HCl} + \frac{[HBr]}{LC_{50} HBr}$$

식 (13)으로부터 계산되어진 FED값을 식 (14)에 대입하여 연소된 물질의 LC₅₀값을 계산할 수 있다.

$$LC_{50} = \frac{\text{시료의 질량 감소량}}{FED \times \text{공간용량}} \quad (14)$$

3. 실험

3.1. 시료

바닥재 시료는 국내 G사, K사 및 H사에서 생산하여 시판되는 상품을 회사별로 구입하여 사용하였다. 이 바닥재의 주성분인 PVC는 평균분자량이 약 60,000정도이고 겉보기 비중은 0.55g/mL인 것으로 알려졌다. 바닥재의 전체 두께는 회사별로 약간의 차이는 있으나 2.2~2.3mm정도이며 본 실험에 사용된 대표 시료의 구체적인 두께는 Fig. 1에 나타내었다. 시장조사에서 가장 많이 판매되고 있는 G사의 제품 3가지와 타 2개사의 대표 제품 1개씩을 선택하

여 사용하였다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 구조 분석

시료로 사용된 바닥재들의 구조 확인을 위하여 적외선 분광기(FT-IR ; Nicolet사, model 60 STR)를 이용하였다. 구조분석을 위하여 바닥재들을 용매에 용해시킨 후 AgCl window cell에 도포, 건조하여 KBr pellet법으로 구조분석을 하였다.

3.2.2. 열분해 특성실험

시료의 열분해특성과 분해활성화 에너지 등을 조사하기 위해 사용된 기기는 TGA(Thermal Gravity Analyser Shimadzu제 TGA50)와 DSC(Differential Scanning Calorimeter : Shimadzu제 DSC50)이다. 실험조건은 승온속도를 4~20℃로 변화시키면서 수행하였고, TGA는 바닥재 구성성분들의 열적특성을 고려하여 상온에서 900℃까지, DSC는 500℃까지 실험하였다. 시료의 무게는 5mg±1mg을 사용하였으며 질소유량 10mL/min 조건으로 하였다.

3.3.3. 열분해 생성물의 확인

시료를 열분해시켰을 때 발생하는 생성가스의 종류와 농도를 측정하기 위하여 Pyrolyzer-GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometer, Agilent Technologies, USA, 6890N)를 사용하였다. 시료는 0.05g 정도 취하여 590℃로 가열된 Pyrolyzer(Frontier Lab. Japan, PY-2020iD)에 넣고 열분해 시켜 나오는 생성가스를 바로 GC-MS로 흘려 보내서 Mass spectrum 으로 peak의 identification으로 정성분석을 하였고 GC-MS chromatogram의 peak 면적을 구한 후 전체 면적에 대한 각 생성물의 면적비로부터 정량분석을 하였다. 다음은 GC-MS 분석 조건을 Table 1에 나타내었다.

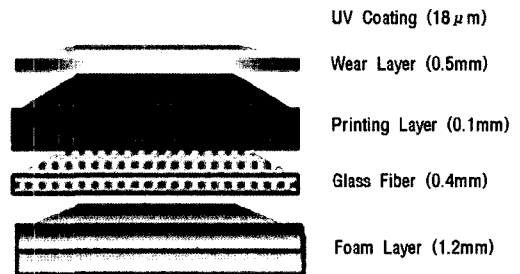


Fig. 1. Layer structure of polymer floorings.

Table 1. Analysis conditions of GC-MS

| Item | Conditions |
|--------------------|--|
| Carrier gas | He |
| Flow rate | 1mL/min |
| Column material | HP-5(Cross-linked 5% phenyl methyl siloxane) |
| Column temperature | 20~290℃ |
| Detector | 6890N Mass Selective Detector(SCAN Mode) |

4. 결과 및 고찰

4.1. 바닥재의 구성 성분과 구조분석

4.1.1. 바닥재의 구성성분

시판되는 국내 3개사의 고분자 바닥재는 일반적으로 PVC주성분으로 되어 있고 많은 충전제가 포함되어 있으며, 그 구조는 대체로 UV-coating(18μm), Wear layer(0.3~0.5mm), Printing layer(0.1mm), Glass fiber(0.4~0.6mm), Foam layer(1.1~1.3mm)층 등의 5개 층으로 이루어져 있으며 대표 시료인 G 사 바닥재의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. G, K, H 사 모두 Foam layer층은 전체 두께의 80% 이상을 구성하고 있으며, 전체 성분의 50~60%가 PVC로 구성된 것으로 알려졌다. 이 외에 많은 종류의 가소제(plasticizer), 발포제(foaming agent) 및 열안정제(thermal stability agent) 등의 충전제(filler)가 혼합되어 있다^{7,8)}. 특히 각 제품의 특성에 따라 필수적으로 충전되어야 하는 충전제로서는 Barium-Zinc계 유기착화물로 된 안정제, 항균제(anti-bacteria), 맥반석(elvan) 및 자수정(amethyst)과 같은 특수한 첨가물도 조성의 차이는 있지만 상당량이 포함된 것으로 알려져 있다. 공통적으로 많이 사용되는 충전제로서는 DOA(Dioctyl acetate), DOP (Dioctyl phthalate)와 같은 가소제, 혼합물의 형태로 발포제에 들어가는 TiO₂, 무기질계통의 항균제 등이 있으며, 회사별로 제품의 제조공정이나 최종 마무리공정에 따라 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다.

4.1.2. 바닥재의 구조 분석

실험에 사용된 5종류의 바닥재에 대한 구조를 확인하기 위하여 적외선 분광분석기(FT-IR: Nicolet사, model 60STR)를 이용하였다. 시료 바닥재들을 먼저 THF(Tetrahydrofuran)용매에 용해시킨 후 AgCl window cell에 도포하여 건조 또는 KBr pellet으로 만들어 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 시료 G-1은 파장 600-700cm⁻¹에서 chloride(C-Cl), 1427cm⁻¹, 1435cm⁻¹에서 alkane(CH), 1630cm⁻¹에서

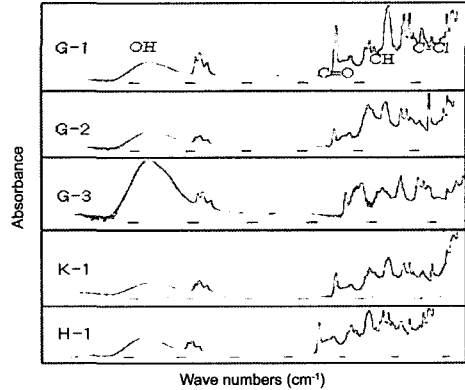


Fig. 2. Identification of structure on polymeric floorings by using FT-IR.

alkene(CH), 1690-1750cm⁻¹에서 carboxylic acid(C=O), 2850-3000cm⁻¹에서는 aliphatic compound, 3400cm⁻¹에서는 alcohol(solvents)의 특성 피크인 OH 피크를 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 PVC 바닥재에 대한 구성성분과도 일치하는 것이다. 시료G-1과 동일한 회사에서 제조된 G-2, G-3의 구조분석에서도 G-1과 대체로 같은 특성 피크가 나타났으나 피크의 크기가 다소 차이가 있음을 알 수 있으며, 이는 정성적인 문제보다 정량적인 문제로 해석할 수 있다. 즉 시료들의 제조시에 들어가는 성분들은 대체로 같으나 그 성분들의 조성비율이 다른 것으로 해석할 수 있다. 다른 제조회사에서 제조된 시료 K-1, H-1 시료바닥재의 구조분석도 G시료 바닥재 제조회사와 거의 유사한 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

4.2. 열분해 특성

열분해 공정은 고상 또는 액상 유기물질을 무산소 조건이나 산소가 희박한 조건에서 분해하는 비가역 흡열반응으로서 가스, 오일, Char와 같은 고부가가치의 부산물을 회수 할 수 있는 공정을 말하며, 고분자 물질의 열분해 kinetics에 관한 연구는 고분자 물질의 분해 현상과 분해형태 연구에 활용될 뿐만 아니라 분해 속도상수, 분해 활성화 에너지, 빈도계수 및 반응차수 등과 같은 kinetics 매개변수를 구하는데 중요한 자료를 제공하므로 널리 사용되고 있다^{9,10)}.

본 연구의 대상이 되고 있는 고분자 바닥재의 열분해 과정을 살펴보면 순수 PVC의 전형적인 2단계 열분해 현상과 유사하게 나타났다. 첫 번째 단계에서는 PVC에 포함되어 있는 염소에 의한 탈염화수

소화반응이 일어나는데 이때 변색(discoloration)이 일어나는 것은 polyene을 생성하기 때문이 것으로 알려져 있다. 두 번째 단계에서는 탈염화수소화반응으로 생성된 polyene들이 가교결합을 하면서 분해하거나, polyene에 들어있는 allylic group이 환상화반응(cyclization)을 통하여 방향족 화합물 및 aliphatic hydrocarbon을 형성하게 된다고 알려져 있으며^{11,12)}, 이러한 현상은 본 연구에서 얻어진 TGA분석결과 Fig. 3에서도 유사하게 나타났으므로 고분자 바닥재의 주성분은 PVC이라는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 3(a)는 G사의 제품인 G-1의 열적특성을 검토하기 위하여 가열속도를 변화시키면서 온도변화 따른 시료의 무게변화를 나타낸 것이다. 여기에서 나타낸 바와 같이 가열속도가 증가함에 따라 분해가 시작되는 온도와 분해가 종결된 온도가 높아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 가열속도의 증가에 따른 열의 전달 지연 현상, 즉 주위의 온도보다 시료 내부의 온도가 더 낮기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 그리고 1단계의 반응 초기분해온도(Ti)는 가열속도에 따라 175-214℃ 범위에서 일어났고, 분해종결온도는 350-450℃ 범위이며 전체 시료의 약 60%정도가 감소되고 있다. 그리고 polyene 분해반응은 450℃ 근처에서 시작되어 550℃ 정도에서 종결되며 가열속도가 커질 경우에는 탈염화수소 반응과 마찬가지로 분해의 시작온도와 종결온도가 더 높아짐을 알 수 있다.

Fig. 3(b)~(e)에서는 G사 제품인 G-2, G-3과 K사, H사의 대표 제품에 대한 실험 결과를 종합한 것으로서 Fig. 3(a)의 G-1 제품과 유사한 분해온도와 분해거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 역시 이것은 구성성분이 PVC와 유사함을 의미하는 것이다. K사와 H사의 대표 제품에 대한 실험 결과는 G사의 제품과 비교할 때 차이가 크게 나지는 않지만 초기분해온도는 G사의 제품과 비교할 때 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 K사, H사의 고분자 바닥재는 G사의 바닥재보다 초기분해가 시작하는 온도가 낮다는 것을 의미한다.

다음은 시료 G-1, G-2, G-3, K-1, H-1 바닥재에 대하여 일정한 가열속도로 가열하면서 검토한 TGA 곡선을 Fig. 4에 종합하여 나타내었다. (a)는 가열속도가 4℃/min일 때, (b)는 8℃/min, (c)는 12℃/min, (d)는 16℃/min, (e)는 20℃/min로 실험한 결과로서 가열속도의 차이에 따라 초기분해온도의 변화가 있으며 이것은 가열속도의 증가에 따른 열의 전달 지

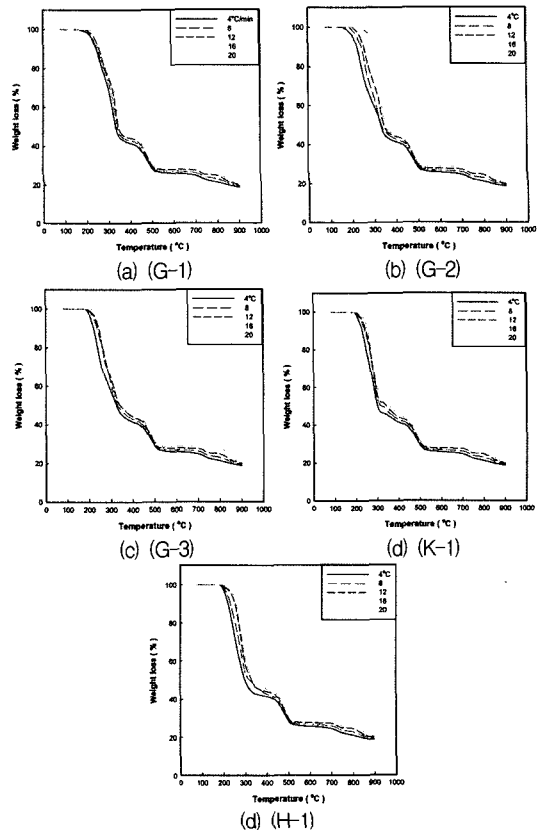


Fig. 3. Comparison of TGA curves on sample G-1, G-2, G-3, K-1 and H-1 at various heating rates.

연 현상으로서 이미 Fig. 3에서 설명한 바와 같다. 각 제품의 초기 분해온도를 비교하여 보면 G사의 G-2, G-3와 K사의 K-1, H사의 H-1 제품은 거의 유사한 초기분해온도를 나타내고 있으나 G-3제품은 다른 네 개의 제품에 비해 초기분해온도가 높음을 알 수가 있었다. 이는 5개의 제품 중 G사의 G-3이 가장 열적으로 안정하다는 것을 나타내고 있다.

4.3. 분해 활성화에너지의 비교

Fig. 5(a)는 5종류의 바닥재시료에 대한 분해 활성화에너지를 구하기 위하여 Kissinger법에 적용시킨 그림이다. 그 분해활성화에너지 값은 식 (9)에서 나타낸 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 양축으로 하여 그려진 직선의 기울기로부터 얻는 방법이다. 여기에서 구한 분해 활성화에너지는 G-1, G-2, G-3, K-1, H-1에서 15.9, 21.7, 21.1, 19.7, 26.1로 나타났다. 또 분해활성화에너지를 구하는 다른 방법은 식 (12)에 나타낸 DSC법을 이용하였고, G-1제품에 대하여 실험한 결과를

대표적으로 Fig. 5(b)에 나타내었다. 그리고 Fig. 6에는 G-2, G-3, K-1 및 H-1에 대하여 실험한 결과를 종합하여 도시하였다. 가열속도 4, 8, 12, 16, 20°C/min로 변화시켜서 얻어진 분해 곡선을 세분화하여 계산한 방법이다. DSC법은 $\ln(dH/dT)/(1-H)$ 와 $1/T_m$ 을 양축으로 하여 Kissinger법과 마찬가지로 그래프에서 얻어진 직선의 기울기로부터 분해활성화에너지를 계산할 수 있다. 승온시키는 온도별로 값을 계산하여 구한 평균 분해 활성화에너지 값은 17.3, 21.9, 19.8, 19.8, 24.8 Kcal/mol로 나타났으며, Kissinger법으로 구한 값들과는 근소한 차이를 내었고, 각각의 제품에 따른 분해 활성화에너지도 비슷한 값을 나타내었다.

이상과 같이 두가지의 계산방법으로 제품별로 구하여진 분해활성화에너지를 Table 2에 나타내었다. G사의 제품 중 Fig. 3의 열분해 곡선에서도 알 수 있듯이 분해활성화에너지는 G-2, G-3가 G-1보다 높았으며 그 열적 안정성이 높은 것으로 판단할 수 있었다.

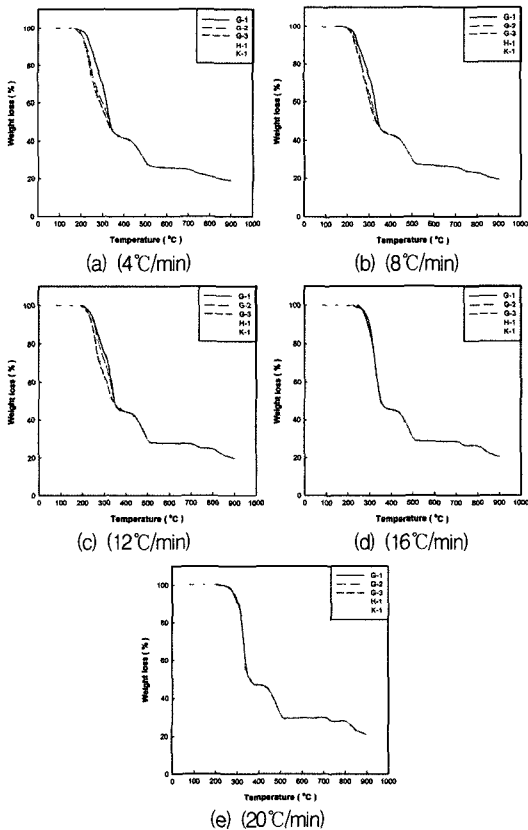


Fig. 4. Comparison of TGA curves on various flooring at varying heating rates.

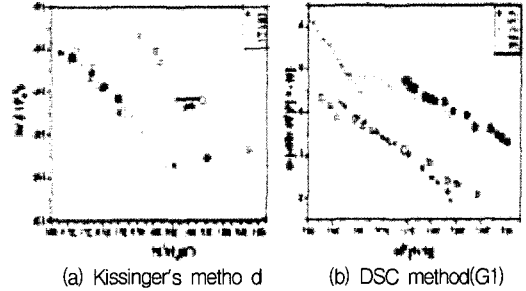


Fig. 5. Activation energy of Kissinger and DSC method on sample G-1.

Table 2. Activation energy determined by Kissinger and DSC Methods

| Method \ Sample | G-1 | G-2 | G-3 | K-1 | H-1 | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Kissinger | 15.9 | 21.7 | 21.1 | 19.7 | 26.1 | |
| DSC | 4 | 13.0 | 5.8 | 7.7 | 19.2 | 14.8 |
| | 8 | 8.39 | 24.9 | 17.4 | 18.3 | 44.9 |
| | 12 | 23.9 | 21.6 | 20.9 | 10.9 | 18.2 |
| | 16 | 18.9 | 18.2 | 31.7 | 38.0 | 21.8 |
| | 20 | 22.4 | 38.8 | 21.5 | 12.7 | 24.3 |
| Avg | 17.3 | 21.9 | 19.8 | 19.8 | 24.8 | |

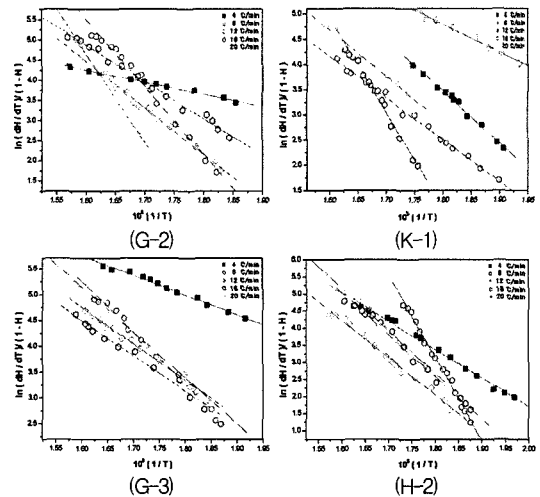


Fig. 6. Activation energy of DSC method on sample G-2, G-3, K-1 and H-1 flooring at different heating rate.

4.4. 바닥재의 열분해 생성물 확인

열분해 생성물의 변화를 주는 실험 변수로는 고분자 물질의 화학적 특성, 시료의 형상, 운반기체의 종류와 유량, 열분해 온도, 가열속도의 변화, 첨가물의 종류 등이 있다¹³⁻¹⁵. 본 실험에서는 열분해 온도를 일정하게 하여 시료 바닥재들의 제조사별로 구

성되어진 성분의 조성비율의 차이에 따른 분해 생성물의 종류와 그 양을 분석하였다. Fig. 7은 시료 G-1의 Pyrolyzer-GC-MS 측정결과로서 분해된 성분의 숫자는 거의 70여개로 물질로 나타나고 있다. 그러나 Fig. 7에서 조성비율이 높은 것들을 우선적으로 해석하였으며, 이는 다른 여러 문헌에서도 유사한 결과를 나타나고 있다. 예를 들면 Woolley 등은 열안정제, 가소제가 들어 있는 PVC sheet를 열분해 시켜서 얻어지는 생성물을 GC로 분석하여 75가지의 생성물이 생기는 것을 확인하였다¹⁶⁻¹⁸⁾. 본 논문에서는 고분자바닥재가 연소되었을 경우를 가정하여 이 때에 발생하는 독성물질의 연구와 관련성이 있는 생성물질들을 우선적으로 해석하여 나타내었다. Fig. 7에서 보면 고분자바닥재의 열분해로부터 생성되는 성분들의 종류는 주로 알칸이나 알켄과 같은 직선 구조의 화합물과 방향족 화합물들이고, 가소제로서 사용되는 phthalate계통의 물질들은 구체적으로 Benzen, Pentene, Ethylhexanol, Indene, Naphthalene, phthalic anhydride, Isoamyl benzene, Bis (2-ethylhexyl) phthalate 등이 많이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

4.5. 열분해 생성가스의 독성예측

여러 가지 종류의 바닥재들이 연소되었을 때 발생하는 기체들로부터 예측되는 독성여부를 검토하기 위하여 Pyrolyzer-GC-MS분석 결과를 이용하였다. 즉, 열분해시에 발생하는 기체들의 종류와 조성으로부터 유효량분율(FED)과 반수치사량(LC₅₀)을 식 (13)과 식 (14)를 이용하여 예측할 수 있으며 그 계산결과를 Table 3에 나타내었다. 독성가스에 대한 FED를 예측함으로써 생성물질의 독성잠재력을 계산할 수 있다. 이 방법은 공시유기체인 동물에 대한 장기간의 노출실험이나 인간을 통한 임상실험을 하지 않고 독성이나 질식성기체에 대한 유해성 예측을 가능하게 하는데 의미가 있다. 여기에서 계산한 반수치사량의 값 LC₅₀은 CO, CO₂, O₂, HCN, HCL, HBr 등의 성분이 있을 때 FED값으로부터 반수치사량(LC₅₀)을 계산하는 방법이다.

식 (13)에서 m과 b는 CO₂ 농도에 의존하는 값으로서 CO₂ 농도가 5%이하이면 m=-18이고 b=122,000이며, CO₂농도가 5%이상이면 m=-23이고 b=-38,600이 된다¹⁰⁻¹²⁾. 따라서 본 연구에서는 CO₂의 농도(%)가 0.9~1.0% 이므로 m=-18, b=122,000을 이용하였다. 각 물질에 대한 LC₅₀의 값은 식 (14)에 따라서 계산되어진다. 이 때 실험에서 사용되어진 공간

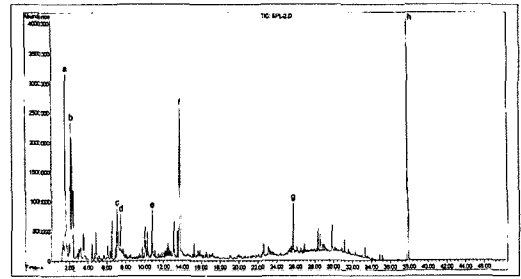


Fig. 7. GC-MS of pyrolysis product of G-1 flooring.

- a : Benzen, b : 2-Pentene, c : 2-Ethylhexanol,
- d : Indene, e : Naphthalene f : phthalic anhydride,
- g : Isoamyl benzene, h : Bis(2-ethylhexyl)phthalate

Table 3. Concentration of toxic gases on thermal decomposition and comparison of FED, LC₅₀.

| Sample | CO (%) | CO ₂ (%) | O ₂ (%) | HCl (%) | FED | LC ₅₀ (g/m ³) |
|--------|--------|---------------------|--------------------|---------|-------|--------------------------------------|
| G-1 | 15.9 | 0.97 | 5.82 | 56.1 | 0.991 | 2,019 |
| G-2 | 14.5 | 0.90 | 5.78 | 55.3 | 0.993 | 2,014 |
| G-3 | 14.8 | 0.92 | 5.69 | 56.0 | 0.998 | 2,002 |
| K-1 | 15.5 | 0.99 | 4.65 | 55.6 | 1,065 | 1877 |
| H-1 | 16.9 | 0.95 | 5.66 | 56.0 | 1,001 | 1,998 |

용량은 5μm³이고, 질량손실 값은 열중량 분석을 통하여 얻은 중량감소비율을 계산하여 사용하였다. 이러한 자료들로부터 계산되어진 FED와 LC₅₀ 값들은 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 의하면 G사에서 제조된 시료 G-1, G-2, G-3의 LC₅₀ 값들은 유사하게 나타나고 있으나 K, H사가 제조한 K-1, H-1은 G사의 바닥재 보다는 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 G사의 바닥재보다는 K, H사의 바닥재가 독성이 더 강하게 나타내고 있음을 나타내는 것이다. 이러한 이유는 구성성분들 중에서 열안정성에 영향을 주는 열안정제와 원료나 다른 종류의 첨가제들의 첨가량의 차이에 의한 것으로 해석할 수 있다.

5. 결론

국내에서 생산되고 있는 대표적인 고분자 바닥재 5종류를 선택하여 그 열적 특성, 구조분석 및 독성 평가 등에 대한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고분자 바닥재들의 열분해는 대체로 2단계로 나누어지며, 첫 단계의 탈염화수소화반응과 두번째 단계 polyene의 분해반응으로 구분할 수 있으며, 열

적 안정성은 H-1, K-1, G-3 순으로 높음을 알 수 있었다.

2) 고분자 바닥재들의 제품별 분해 활성화에너지는 kissinger법으로는 15.9-26.1(kcal/mol)이며 DSC법에서는 평균 17.3-24.8(kcal/mol)로서 두 방법에 의한 분석결과는 유사함을 알 수 있었다.

3) 여러 제조사별 바닥재의 구조분석결과에 의하면 서로 유사한 구조로 되어 있음을 확인 할 수 있었으며 PVC를 주 원료로 한 바닥재에 여러 가지 성능을 부여하기 위한 많은 첨가제가 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다.

4) Pyrolyzer-GC-Mass를 통하여 얻어진 유해가스들의 FED를 계산하였고, 그 값으로부터 계산한 LC₅₀은 G사의 PVC 바닥재 경우는 2,003~2,019(mg/m³)로 나타났으며 C사의 경우는 1,877(g/m³), H사는 1,998g/m³으로 나타났다.

감사의 글 : 이 논문은 2005년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: PK-2005-043).

참고문헌

- 1) Jun, H. S., Woo, S. I., Kim, Y. G., "Kinetic Study of Dehydrochlorination Reaction of Poly(vinyl chloride)", HWAHAK KONGHAK, 25(6), 623(1987).
- 2) Jun, H. S., Woo, S. I., Kim, Y. G., "The Effect of Pyrolysis Temperature on the Composition of Pyrolyzed Products of PVC", 5(1), 1(1988).
- 3) Jung, I. J., Hong, M.S., "Effects of Metal Stearates and Oxygen on Kinetics of Thermal Decomposition of Polyvinyl Chloride", HWAHAK KONGHAK, 23(5), 281(1985).
- 4) NFPA, Standard Test Method for : Developing Toxic Potency Data for Use in Fire Hazard Modeling, NFPA 269-1~269-16(1996).
- 5) Jonas T., Innes J. D. Cox A. W., Combustion Toxicity Analysis : Advances Using A Specialized Sampling Technique for Fourier Transformation Infrared (FTIR) Analysis, International Symposium on Fire Science and Technology, 1997.
- 6) Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Analytical Chemistry, 29(11), 1702 (1957).
- 7) 원호연, 김일원, PVC제조 공정 및 가공, 고분자과학과 기술, 4(4), 263(1993).
- 8) 통상산업부, 폐플라스틱 열분해 상업화 공정개발 최종 보고서, 1-119(1998).
- 9) Leidner, J., "Plastics Waste. Recovery of Economic Value", Marcel Dekker, New York, NY(1981).
- 10) Baroton, "Resource Recovery and Recycling", Wiley-Interscience, New York, NY(1979).
- 11) Kaminsky, W. and Sinn, H.:American Chemical Society Symposium Series, 130, 423(1980).
- 12) Vesilind, P.A. and Rimer, A.Z., "Unit Operation in Resource Recovery Engineering", Prentice-Hall, Inc. (1981).
- 13) Kim, Y. S., "Gasification and Pyrolysis Technology for the Treatment of Plastics Waste", J. of Kor. Ind. & Eng. Chem., 3(2), 201(1992).
- 14) Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J. E. "Product Recovery from Plastics Pyrolysis: II. Pyrolysis of PVC", HWAHAK KONGHAK, 30, 393(1992).
- 15) Bouvier, J. M., Charbel, F. and Gelus, M., Resour. Conserv., 15, 205(1987).
- 16) Lee, J. H., Won, J.C., Lee, Y.H., "PVC Recycling Technology", Polym. Sci. & Tech., 13(3), 332(2002).
- 17) Oh, S. C., Lee, H. P., Kim, H. T., Yoo, K. O., "A Study on the Kinetics of Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) using Dynamic Model", HWAHAK KONGHAK, 37(5), 652(1999).
- 18) Hong, S. J., Oh, S. C., Lee, H. P., Kim, H. T., Yoo, K. O., "A Study on the pyrolysis characteristics of Poly(vinyl chloride)", HWAHAK KONGHAK, 37(4), 515(1999).