

에어백용 고분자 혼합물의 열안정성에 관한 연구

오양환 · 박근호[†]

경문대학 환경공업과 · 창원대학교 화공시스템공학과
(2003년 8월 25일 접수 ; 2003년 11월 17일 채택)

A Study on the Thermal Stability of Polymer Mixtures using Air Bags

Yang-Hwan Oh · Keun-Ho Park[†]

Dept. of Environmental Engineering, Kyung Moon College

[†] *Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University*

[†] *e-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr*

(Received August 25, 2003 ; Accepted November 17, 2003)

Abstract : Sodium azide (SA) is commonly used as propellant for inflating automatic safety bags and other chemical manufacturing purposes. The investigation of potentially thermal hazard of sodium azide and its mixture with polymers are very important because it can occur an expected traffic accident so we took a experiments using different scanning calorimeter (DSC) in nitrogen atmosphere. The decomposition temperature were about 350~450°C. We could find not only exothermic reaction was remarkably decreased in mixtures of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polyvinyl chloride (PVC), but also increasing mixed rate of ABS, polyvinyl alcohol (PVA) and polymethyl methacrylate (PMMA) decreased thermal decomposition heat.

Keywords : *Sodium azide, acrylonitrile-butadiene-styrene, polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, polymethyl methacrylate.*

1. 서 론

주변에서 종종 발생하는 발열반응 중에는 가연성 가스에 의한 폭발성 물질을 생성하여 사고의 원인으로 종종 일어나고 있다. 또한 반응성 물질을 어떠한 온도에서 취급하고 안전성을 유지하느냐 하는 것은 중요한 문제로 대두되고 있는 실정이다. 이러한 반응성 물질의 열 안전성을 증가하기 위해서는 열 변화에 의한 온도나 열적 변화를 충분히 고려하여야 한다. 따라서 반응성 물질의 발열, 분해 및 열의 이동은 아주

중요하다.

여러 목적으로 쓰이는 다양한 종류의 합성 고분자 물질들은 가정이나 일상생활 주변의 구조물, 건축자재, 약품수송을 위한 용기, 차량부품, 섬유 등 아주 많은 분야에 중요하게 활용되고 있을 뿐만 아니라 이러한 고분자 물질의 용도 증가에 따른 연소성, 연기와 함께 발생하는 독성 및 불연자재 개발의 필요성에 대한 연구의 필요성이 대두 되고 있다.

산소가 없는 상태에서 비교적 낮은 온도에서의 열, 충격 등에 의해 쉽게 발화, 연소하는 불안

정한 물질에 의한 사고는 이전부터 많이 알려져 있다. 최근에는 정밀화학 분야의 발전에 따라 그 위험성이 인식되지 않은 채 제조되는 불안정한 물질이 늘고 있다[1,2].

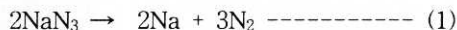
본 연구에서는 불안정한 물질인 아지드화 나트륨의 열 안정성을 검토하였다. 이 물질은 상당히 안정하고, 각종 화학약품의 원료로서 크게 사용되고 있다.

최근에는 자동차의 에어백을 팽창시키는 폭약으로서의 용도로서도 사용된 적이 있다. 그렇지만 이 물질의 안정성에 관해서는 충분히 검토되었고, 사고 시 폭발성에 기인한 인명피해의 사고도 보고된 바 있다[3].

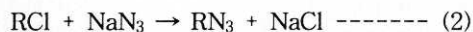
본 연구에서는 먼저 아지드화 나트륨과 열분해에 관해서 시차주사 열량계(DSC) 발열개시온도와 발열량 변화를 측정하고, 고분자 혼합물의 상호작용에 관해서도 DSC를 사용해서 양자를 혼합하고 측정을 행하였다. 아지드화 나트륨과 고분자의 DSC 곡선과 혼합 물질을 비교하여 고분자의 열안정성을 검토 하고자 하였다.

2. 이 론

DSC에 의해 폴리머의 열분해 DSC 곡선을 구하고 다음에 아지드화 나트륨과 혼합한 경우의 폴리머의 열분해 DSC 곡선을 측정하고 양자의 열안정성을 비교 검토한다. 그리고 고온에서의 아지드화 나트륨과 폴리머의 열안정성을 보기 위해서 아지드화 나트륨과 혼합한 폴리머들 즉, polyvinyl chloride(PVC), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), polymethyl methacrylate (PMMA) 및 polyvinyl alcohol (PVA)를 일정 온도로 유지하여 발열이 관측되는가를 알아 보았다. 고분자 화합물과 나트륨아지드는 시중에 판매되는 것을 구입하여 그대로 실험에 사용하였으며, 고분자물질과 아지드화 나트륨의 혼합은 정밀한 시료 용기 중에서 행하였다. DSC에 의한 고분자물질 단독의 열분해에 의한 DSC 곡선과 고분자물질과 아지드화 나트륨과 혼합시킨 경우의 열분해에 의한 DSC 곡선을 측정하여 양자를 비교하였다. 아지드화 나트륨은 가열에 의해 아래의 반응식으로 나타나는 반응으로서 금속나트륨과 질소로 분해한다[4].



이 반응의 분해 온도는 비점이 300℃로 알려져 있지만 오래 전에 측정된 것이다. 그 이후에는 아지드화 나트륨의 열 안정성에 관해서는 발열개시 온도와 발열량에 대한 연구는 거의 없고, 또한 단일 조건하에서의 시험은 거의 없었다. 또한 아지드화 나트륨은 아래의 반응식으로 나타내는 반응으로서 활성화한 알킬할로젠 화합물과 반응에서 알킬 아지드화 화합물을 생산한다.



그러나 PVC와 같이 할로젠 함유 플라스틱과의 상호작용의 유무에 관해서는 알려져 있지 않다. 본 연구에서 DSC를 사용한 열적 해석으로서 아지드화 나트륨의 열 안정성의 평가, 즉 구체적으로는 아지드화 나트륨의 열분해 및 아지드화 나트륨과 폴리머 혼합물과의 반응을 행하였다.

3. 실험

3.1. 실험장치

열분해 특성을 실험하기 위해서 열 유속형 DSC (Shimazu TA-B50 WSI)를 사용하였다. DSC는 단위시간당 열량측정이 가능한 것으로 그 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 이 DSC의 특징은 얻어진 DSC곡선과 기준선 주위의 면적이 시료의 용융이나 반응에 있어서의 전열량과 거의 동일하다는 점이다.

3.2. 측정시료

본 연구에 사용한 시료들로서, sodium azide (일본 순정화학제 분말형)는 순도 97.0%를 사용하였고, 이하 고분자화합물들은 전부 LG화학에서 제조한 것으로서 PVC는 순도 99.9%, 수평균분자량 36,000, 중량평균분자량 82,000을 사용하였다. 그리고 PMMA는 순도 99.9%, 수평균분자량 45,000, 중량평균분자량 80,000을, ABS는 순도 99.9%, 수평균분자량 60,000, 중량평균분자량 80,000을, PVA는 순도 99.9%, 수평균분자량 120,000, 중량평균분자량 250,000을 각각 사용하였다.

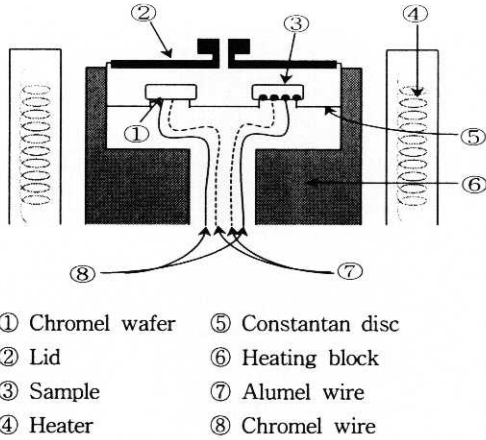


Fig 1. Structure of heat-flux type DSC.

3.3. 실험방법

본 실험에 사용한 DSC기기는 Heat flux DSC로서 가장 큰 특징은 시료와 reference가 한 개의 furnace안에 위치한다는 점이다.

Power compensated DSC에서는 시료와 reference가 각각 별개의 furnace에 의해 가열되는데 반해 heat flux DSC에서는 한 개의 커다란 furnace에 의해 가열되고 시료, reference plate 바로 밑에 설치된 thermocouple sensor에 의해 각각의 온도가 측정된다. 따라서 발열, 흡열 등에 의해 시료와 reference간의 온도 차이가 발생했을 때 thermocouple sensor에 의해 단지 양쪽의 온도차이를 감지할 뿐 어떤 보상도 이루어지지 않는다. 그리고 heat flux DSC에 있어서는 이 온도차 신호로부터 열량 변화 데이터를 환산하여 얻게 된다. 따라서 시료, 장치의 열전도도, 열용량 등의 영향을 받게 되며, energy conversion factor K도 온도에 따라 달라지므로 정확한 데이터를 얻기 위해서는 여러 개의 온도에서 보정해 주는 것이 좋다.

또한 온도 sensor로 사용하는 thermocouple의 온도에 대한 신호 출력의 선형성 유지 범위가 좁다는 점도 이런 문제점을 가중시키는 요인이 된다. 이런 heat flux DSC의 장단점을 보면 시료의 열분해, 가스 발생 등과 같은 furnace의 오염에 강하고, 가열로가 견고하여 수명이 길며, 운전 온도 범위가 넓다. 단점은 응답 속도가 느

리고 정확한 열량 계산이 곤란하고, 온도 안정성이 떨어지며 특히 등은 운전이나 급냉 운전 시 온도 열화에 대한 추종 성능이 떨어지며, 분해능이 낮다.

아지드화 나트륨의 특징은 순수한 것은 흡수성이 없고 타격을 받아도 폭발하지 않는다. 비중은 1.85이며, 물에 녹는 성질을 가진다. 산과 반응하여 독이 있는 아지드화 수소를 발생하고, 중금속과는 폭발성 염을 만들기 쉽다. 아지드화 나트륨의 열분해는 아지드화 나트륨 시판물을 그대로 실험에 사용하였다. 또한 DSC 측정 분위기를 질소로 할 때에는 질소에 의해서 소정의 압력을 가한 후 대기압으로 돌아오는 조작을 3에서 4회하고 장치내부의 잔류 공기를 충분히 치환한 후 측정하였다. 아지드화 나트륨과 고분자 물질의 혼합은 아지드화 나트륨 기준의 중량 비율로 1:1, 1:2, 1:3으로 각각 증가시켜 실험을 행하였다. 전체 시료 무게는 약 0.5 mg이 되도록 하였다. DSC에 의한 실험조건은 질소 분위기 하에서 행하였으며, 시료량은 5 mg 이하로 하고, 온도는 분당 10 °C 상승을 유지하도록 하였다. 시료용기는 평행용기로 알루미늄제를 사용하였으며, 실험개시 온도는 30 °C, 실험종료 온도는 500 °C를 유지하였다.

DSC에 의해 폴리머의 열분해 DSC곡선을 측정하고 고분자 혼합물과 비교하였다. 또 고온에서 아지드화 나트륨 공조하에서의 고분자 혼합물의 열안정성을 보기 위하여 아지드화 나트륨과 혼합한 고분자 혼합물을 일정온도로 유지하고 변화를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 질소 분위기하에서 측정한 아지드화 나트륨의 발열 개시온도 및 발열량을 나타낸 것이다. 아지드화 나트륨의 발열온도는 400 °C임을 알 수 있다. 이러한 아지드화 나트륨의 그래프 모양은 고분자들과 혼합되었을 때 고분자 혼합비가 클수록 아지드화 나트륨의 특징인 400 °C 부근의 발열 피크가 점차 감소하는 경향을 볼 수 있다.

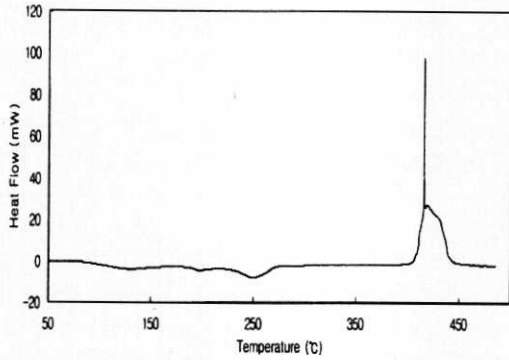


Fig. 2. DSC curves of the sodium azide.

Fig. 3과 Fig. 4는 아지드화 나트륨, PVC 및 PMMA에 관한 DSC곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 순수 아지드화 나트륨의 전형적인 발열 피크인 400 °C 부근에서의 그래프 형태가 전혀 나타나지 않음을 특징적으로 보여주며, 다른 고분자 혼합물들 보다 PVC는 특히 아지드화 나트륨의 발열 피크를 크게 떨어지는 것을 알 수 있다. PVC는 다른 고분자 화합물과의 혼합 시 발열 피크가 현저히 다르게 나타남을 알 수 있고, PVC 양을 증가시킬수록 아지드화 나트륨의 발열을 크게 감소시켰다. Fig. 4에서 보면 1:1 혼합 시 아지드화 나트륨의 400°C에서 전형적인 급격한 발열 피크를 확인 할 수 있고, PMMA의 양을 증가시킬 경우 아지드화 나트륨의 발열량은 감소함을 알 수 있다.

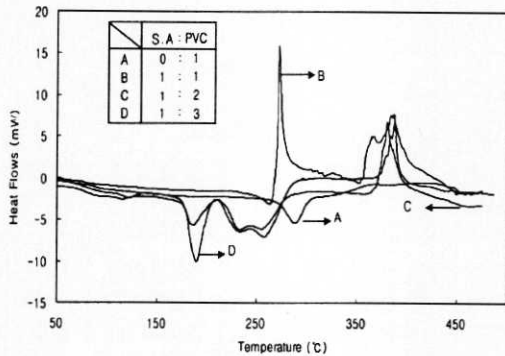


Fig. 3. Showed DSC curves of the S.A and PVC [PVC, 1:1, 1:2, 1:3(mg/mg) mixture in N₂].

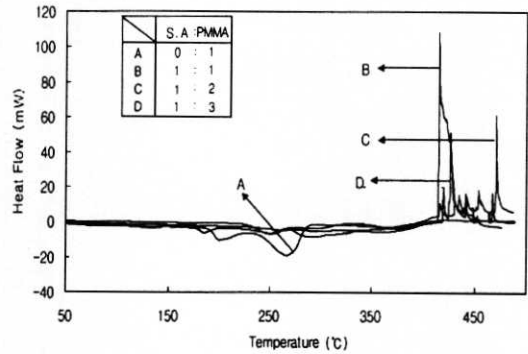


Fig. 4. Showed DSC curves of the S.A and PMMA [PMMA, 1:1, 1:2, 1:3 (mg/mg) mixture in N₂].

Fig. 5와 Fig. 6은 ABS 및 PVA 고분자화합물과 아지드화 나트륨의 혼합물에 대한 DSC 곡선을 각각 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 ABS의 양을 1:1, 1:2, 1:3으로 증가시키면 B곡선인 1:1, C곡선이 1:2는 비례적으로 아지드화 나트륨의 발열량이 감소 하지만, B곡선과 1:3의 혼합비인 D곡선을 비교하면 오히려 D곡선의 발열량이 많음을 알 수 있는데, 이는 실험상의 오차로 생각된다. 그리고 Fig. 6에서는 SA와 PVA를 1:1, 1:2, 및 1:3으로 증가시킬 경우 비례적으로 아지드화 나트륨의 발열량이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 위의 ABS를 첨가하였을 경우와도 유사하며, ABS혼합물의 경우를 제외한 다른 고분자혼합물과 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 전체적으로 고분자의 비율이 높아짐으로써 이에 비례하여 아지드화 나트륨의 발열량이 감소한 경우도 있었지만, PVC와 같이 별다른 영향을 주지 않은 경우도 있다. Fig. 6에서 나타난 분해반응은 질소 분위기하에서 진행하였으며, 아지드화 나트륨과 폴리머 혼합물을 측정된 것이다.

PMMA, PVA, PVC 및 ABS 4종의 고분자 화합물에 있어서 순수 고분자의 열분해와 아지드화 나트륨과 혼합했을 때의 열분해의 형태를 비교하면 고분자 분말 및 고분자 혼합물의 발열 개시 온도에 관해서 X축에 새로운 발열 피크도 관측되지 않았으며, 식(2)에 나타난 것과 같이 할로겐화물과 같은 할로겐 종은 명백한 차이를 보이지 않았다. 또한 저온에서 새로운 화합물인 유기 아지드화 화합물의 생성은 없다고 사료되

었다.

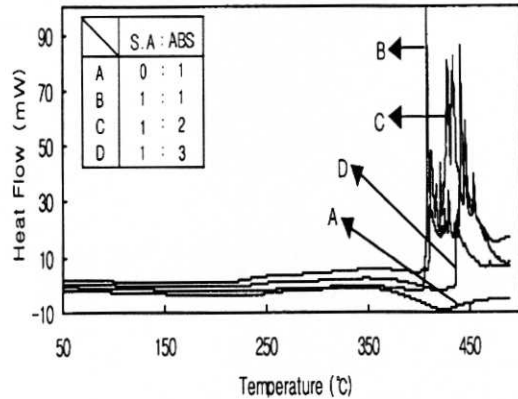


Fig. 5. DSC curves of the S.A and ABS [ABS, 1:1, 1:2, 1:3 (mg/mg) mixture in N₂].

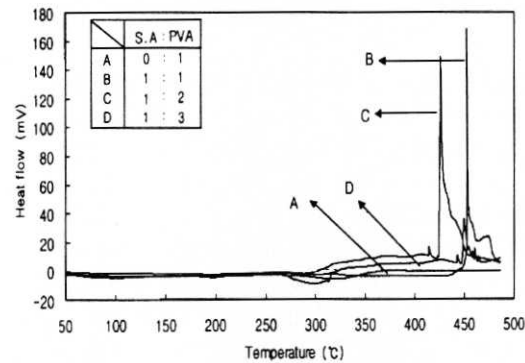


Fig. 6. Showed DSC curves of the S.A and PVA [PVA, 1:1, 1:2, 1:3(mg/mg) mixture in N₂].

5. 결론

에어백용 고분자 혼합물의 열안정성을 DSC로 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아지드화 나트륨이 단독으로 존재시의 발열 개시온도는 약 400 °C 범위인 것으로 나타났다.

2. 고분자화합물들과 아지드화 나트륨을 혼합하였을 때 400 °C 이전에는 고분자화합물 자체의 분해반응 형태를 나타내며, 400 °C 이상에서는 아지드화 나트륨의 발열반응이 나타남을 알 수 있었다.
3. PVC와 SA 혼합물에서는 PVC의 영향으로 400 °C 이상에서 나타나는 아지드화 나트륨의 발열반응이 현저히 감소함을 볼 수 있었다.
4. ABS, PVA, 및 PMMA는 고분자화합물의 혼합비가 증가할수록 아지드화 나트륨의 발열량이 현저히 감소하였다.

참고문헌

1. M. K. Komamiya and M. Naito, *Special Research Report of The Research Institute of Industrial Safety, SRR-83-1*, Japan (1983).
2. J. O. Wear, *J. Chem Educ.*, **52(1)**, 23 (1975).
3. H. Nakamura, K. Sakumoto, and Y. Hara., *J. Hazardous Materials*, **38** (1994).
4. P. Gray and T. C. Waddington, *Proc. Roy. Soc.(London)*, A **235**, 106 (1956).
5. Y. Fujimoto, T. Ando, and S. Morisaki, *Research Report of the Research Institute of Industrial Safety, RS-RR-88*, Japan (1980).
6. H. Nakamura, K. Sakumoto, Y. Hara, and K. Ochi, *J. Hazardous Materials*, **38** (1994).