

아지드화 나트륨과 여러 가지 고분자 물질의 혼합비에 따른 열 안정성에 관한 연구

박근호 · 이기철 · 이경구

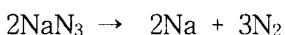
창원대학교 화공시스템공학과

1. 서 론

산소가 없는 상태에서 비교적 낮은 온도에서의 열, 충격 등에 의해 용이하게 발화, 연소하는 불안정한 물질에 의한 사고는 이전부터 많이 알려져 있다. 최근에는 fine chemical 분야의 발전에 따라 그 위험성이 인식되지 않은 채 제조되는 불안정한 물질이 늘고 있다[1-2].

최근에 자동차의 수요가 급격히 증가되었고, 주행중의 안전성 확보나, 불행하게 충돌 사고가 발생하였을 때 인명을 보호한다는 것은 대단히 중요한 일이다. 이러한 사고를 대비하여 안전벨트를 착용하게 하였을 뿐만 아니라 에어백(air bag) 사용의 의무화를 검토하는 단계에 이르렀다. 이 에어백은 자동차의 충돌을 감지하여 가스발생기를 작동시키면 발생되는 가스에 의해 전개된다. 이 가스발생체의 주성분으로 사용되는 sodium azide는 독성이 높고 중금속과의 접촉에 의하여 예민한 폭발성 물질을 생성한다. 그렇지만 이 물질의 안정성에 관해서는 충분히 검토되었고, 사고 시 폭발성에 기인한 인명 피해의 사고도 보고된 바 있다[3].

sodium azide은 가열에 의해 아래의 반응식으로 나타나는 반응으로서 금속나트륨과 질소로 분해한다[4].



이 반응의 분해 온도는 비점이 300°C 로 알려져 있지만 오래 전에 측정된 것이다. 그 이후에는 sodium azide의 열 안정성에 관해서는 발열개시 온도와 발열량에 대한 연구는 거의 없고, 또한 단열 조건하에서의 시험은 거의 없었다.

본 연구는 먼저 sodium azide의 열분해에 관해서 시차주사 열량계 발열개시온도와 발열량 변화를 측정하고, polymer들의 상호작용에 관해서도 시차주사열량계를 사용해서 양자를 혼합하고 측정을 행하였다. sodium azide과 polymer들을 혼합비(weight:weight)에 따른 여러 가지 혼합물들의 DSC 곡선을 비교하여 polymer의 영향을 검토 하고자 하였다.

2. 실험방법

열분해 특성을 실험하기 위해서 열 유속형 DSC(Shimazu TA-B50 WSI : Differential Scanning Calorimeter)를 사용하였다. DSC는 단위시간당 열량측정이 가능

한 것으로 사용하였다.

DSC의 특징은 열어진 DSC곡선과 기준선 주위의 면적이 시료의 용융이나 반응에 있어서의 전열량과 거의 동일하다는 점이다. 또 기준선으로부터의 높이가 발열 혹은 흡열 속도와 같고, 따라서 정점의 위치가 최대 반응속도 위치와 거의 대응한다.

본 연구에 사용된 시료로써 sodium azide(S.A)(일본 순정화학제 분말형)는 순도 97.0%를 사용하였고, polymethyl methacrylate(PMMA)는 순도 100%로 사용하였다. 그리고, acrylonitrile butadiene styrene(ABS), polyvinyl alcohol(PVA) 및poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN)는 각각 순도 100%를 사용하였다.

S.A의 열분해는 S.A 시판물을 전처리 하지 않고 그대로 실험에 사용하였다. 또한 질소 분위기로 할 때에는 소정의 압력을 가한 후 대기압으로 돌아오는 조작을 3에서 4회하고 장치내부의 잔류 공기를 충분히 치환시킨 후 측정하였다. 각각의 polymer를 S.A 과 무게 비율로 1:1, 1:2 및 1:3으로 증가시켜 실험을 행하였다. 전체 시료 무게는 약 5mg이 되도록 하였다. 시차주사열량계에 의한 실험조건은 다음과 같다. 질소 분위기 하에서 시료량은 5mg 이하로 하고, 1분간에 10°C 이상의 온도 상승이 있도록 유지했다. 시료용기는 평행용기로 알루미늄제를 사용하고, 실험개시 온도는 30°C, 실험종료 온도는 500°C를 유지했다.

3. 결과 및 고찰

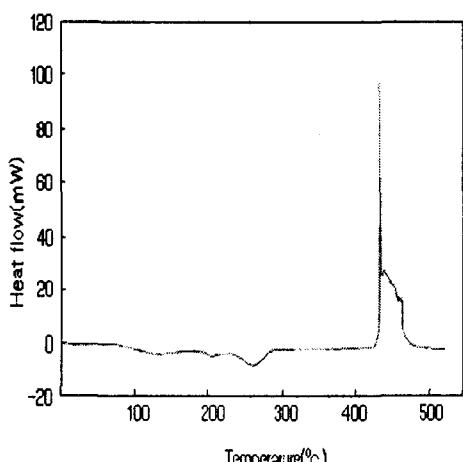


Fig. 1. DSC thermogram of the sodium azide in N₂.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 ABS의 양을 1:1, 1:2 및 1:3으로 증가시키면 B곡선인 1:1, C곡선이 1:2는 비례적으로 S.A의 발열량이 감소 하지만, B곡선과 1:3의 혼합비인 D곡선을 비교하면 오히려 D곡선의 발열양이 많음을 알 수 있다.

그리고 Fig. 4에서는 S.A와 PVA를 1:1, 1:2, 및 1:3으로 증가시킬 경우 비례적으로 S.A의 발열량이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 위의 ABS를 첨가하였을 경우와

Fig. 1은 질소 분위기하에서 측정한 S.A의 발열 개시온도 및 발열량을 나타낸 것이다. S.A의 발열온도는 400°C임을 알 수 있다. 이러한 S.A의 그래프 모양은 polymer들과 혼합되었을 때 polymer 혼합비가 클수록 이 형태가 점차 사라지는 특징을 알 수 있다.

Fig. 2은 S.A과 PMMA에 관한 DSC곡선을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보면 1:1 혼합 시 S.A의 400°C에서 전형적인 급격한 발열 피크를 확인 할 수 있고, PMMA의 양을 증가시킬 경우 S.A의 발열량은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 ABS의 양을 1:1, 1:2 및 1:3으로 증가시키면 B곡선인 1:1, C곡선이 1:2는 비례적으로 S.A의 발열량이 감소 하

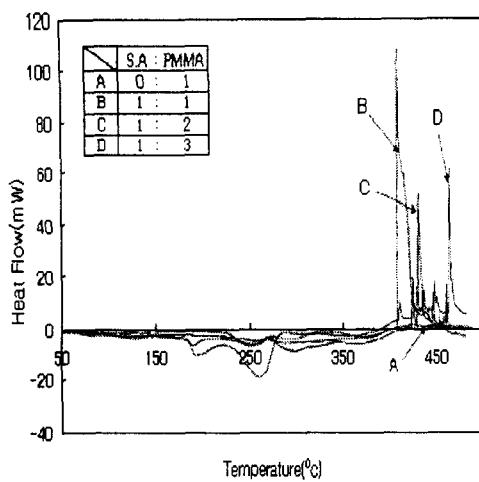


Fig. 2. DSC thermogram of the S.A and PMMA in N_2 .
(S.A:PMMA 1:1, 1:2, 1:3(mg:mg) mixtures)

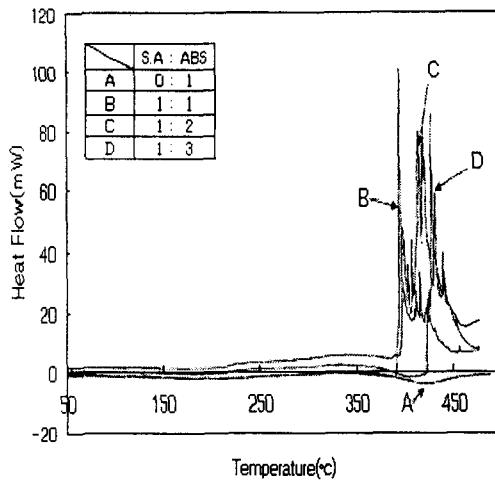


Fig. 3. DSC thermogram of the S.A and ABS in N_2 .
(S.A:ABS 1:1, 1:2, 1:3(mg:mg) mixtures)

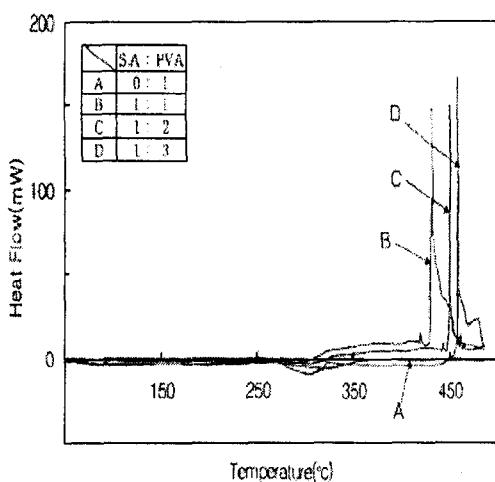


Fig. 4. DSC thermogram of the S.A and PVA in N_2 .
(S.A:PVA 1:1, 1:2, 1:3(mg:mg) mixtures)

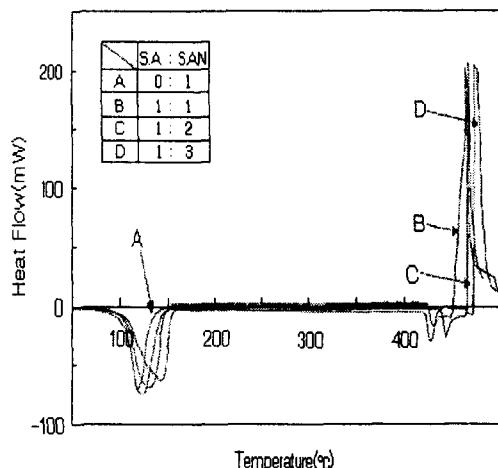


Fig. 5. DSC thermogram of the S.A and SAN in N_2 .
(S.A:SAN 1:1, 1:2, 1:3(mg:mg) mixtures)

도 유사하며, 일반적인 경향과 잘 일치하는 것으로 사료되며, Fig.56에서는 S.A와 SAN의 혼합물에서의 경우는 혼합비가 증가 될 수록 발열온도는 증가 되지만 발열량은 순수 S.A와 유사하게 나타남을 볼수 있다.

PMMA, PVA, SAN 및 ABS 4종에 있어 순수 고분자의 열분해와 아지드화 나트륨과 혼합했을 때의 열분해의 형태를 비교하면 고분자 분말 및 고분자 혼합물의 발열개시 온도에 관해서 X축에 새로운 발열 피크도 관측되지 않았으며, 혼합비가 증가할수록

S.A의 발열량이 감소하는 일반적인 경향이 나타남을 볼 수 있다.

4. 결 론

S.A 및 polymer 혼합물의 안정성을 DSC측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

- (1) S.A이 단독으로 존재시의 발열개시온도는 약 400°C 범위임을 알 수 있다.
- (2) S.A이 혼합되었을 때 400°C 이전에는 polymer의 반응을 나타내며 400°C 가까이는 S.A의 반응이 나타남을 알 수 있다.
- (3) ABS, PVA, 및 PMMA는 혼합비가 증가할수록 S.A의 발열량이 혼합비에 현저히 감소 하였다.

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. of Chem. Educ.*, Vol. 52, No. 1, 23, 1975
3. H. Nakamura, K. Sakumoto and Y. Hara, Thermal Analysis of Sodium Azide, *J. of Hazardous Materials*, Vol. 38, 1994
4. P. Gray, and T.C. Waddington, *Proc. Roy. Soc.(London)*, A 235, 106, 1956