

DSC에 의한 고분자물과 나트륨아지드 혼합물의 열안정성에 관한 연구

A Study of Thermal Stability on Polymers and Sodium Azide Mixture by DSC

이 내 우*·박 준 조**

Nae-Woo Lee · Jun Jo Park

(1996년 11월 12일 접수, 1997년 6월 10일 채택)

ABSTRACT

If sodium azide is impinged by certain reasons, it will be produced explosives by heavy metals and toxic materials. But it is used propellant for inflating automotive safety bags and the other chemical manufacturing purpose. The investigation of thermal hazard potential of sodium azide itself and with polymers are very important because some parts of automotives, transporting vessels of reactive chemicals and many any other constituents of structures in factories are made of polymers.

The range of decomposition temperatures are about 360~380°C, even if it depends on heating rate and sample weight. Thermal decomposition heat of sodium azide in air is higher than in nitrogen atmosphere, because the former is included oxidizing heats of sodium metal which is made by decomposition of sodium azide to end.

Especially decomposition temperature of polymers are increased on the order of bonding energy between atoms in hydrocarbon moleculars.

1. 서 론

화학물질의 반응은 대체로 발열반응(exothermic reaction)과 흡열반응(endothermic reaction)으로 나누며, 발열반응의 경우에는 반응중에 가연성가

스를 발생하기도 하고 폭발성 물질을 생성하기도 하여 사고의 원인이 되고 있다. 따라서 반응성 물질을 어떠한 온도에서 취급하고, 안정성을 유지하느냐 하는 것은 중요한 문제이다.

이와 같은 반응성 물질의 취급시에 필요한 열안

* 부경대학교 공과대학 안전공학과

** 한국가스안전공사

정성을 평가하기 위하여는 시료내의 열변화에 의한 온도구배, 축열 등을 고려하여야 한다. 당연히 반응성 물질의 발열, 분해 및 열의 이동은 아주 중요하다.

특히 나트륨 아지드를 본 연구의 대상으로 택한 것은 대단히 불안정한 물질로서 조그만 충격에도 폭발할 가능성이 있는 위험한 물질임에도 자동차의 에어백에 가스발생제로 쓰일 뿐만 아니라¹⁾, 여러가지의 무기물 제조와 유기공업 제품생산에 응용되고 있다. 만약 늦쇠, 구리, 납 등의 중금속과 반응하면 폭발성이 있는 중금속 아지드를 만들 뿐만 아니라, 가열에 의해 분해되면 NO_x나 Na₂O와 같은 독성 흡을 생성한다. 그리고 나트륨 아지드는 ACGIH(american conference of governmental industrial hygienist)의 허용농도 최고치(TLV : ceiling)가 0.3mg/m³로서 다량의 증기폭로는 눈, 기관지를 자극하여 두통을 일으키고 저혈압과 무력감을 유발하며 또한 변이원성 물질로 알려져 있다²⁾.

다양한 목적으로 쓰이는 많은 종류의 합성 고분자물질들은 가정이나 사업장 구조물의 건축자재, 약품수송을 위한 용기 및 차량부품 등의 여러가지 분야에 중요하게 쓰이고 있을 뿐만 아니라, 그 시장성은 급격하게 증가하고 있다. 이러한 고분자물질의 용도증가에 따라 재질의 연소성, 연기와 함께 발생하는 독성 및 불연자재개발의 필요성에 대한 연구의 필요성이 증가하고 있다³⁻⁵⁾. 따라서 이러한 고분자물질의 생산자나 사용자들은 불안정한 화학물질과의 반응성이나 열에 대한 내구성과 같은 열적인 평가는 특히 중요할 뿐만 아니라, 만약의 차량사고 발생시에는 에어백의 가스 발생제인 나트륨 아지드와 차량부품 등과의 안전성에도 많은 관심이 쏠리고 있다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에서 열분해 특성실험을 하기 위하여 열유속형 DSC(Shimadzu TA-B50 WSI)를 사용하였다. 이 열량계는 단위시간당의 열량측정이 가능한 것으로서 그 구조의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 열량계의 특징은 얻어진 DSC곡선과 기준선 주위의 면적이 시료의 용융이나 반응에 있어서

의 전 열량과 대응하는 점이다. 또 기준선으로 부터의 높이가 발열 혹은 흡열속도와 같고, 따라서 정점의 위치가 최대 반응속도 위치와 같다. 또 곡선이 기준선에 되돌아오는 과정도 시료의 발열열을 그대로 나타내고 있다.

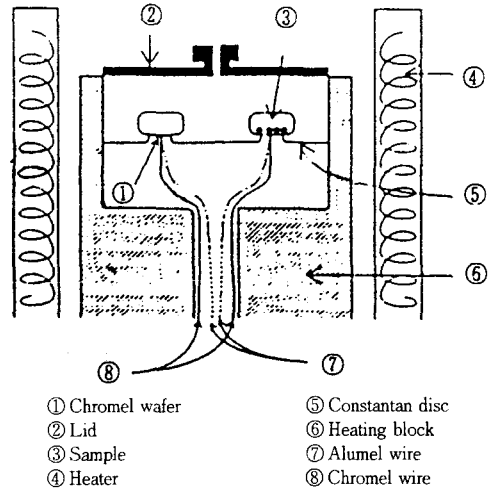


Fig. 1 Structure of heat-flux type DSC

2.2 측정시료

본 연구에 사용된 시료들은 아래와 같은 제품을 사용하였다.

- 1) Sodium Azide(일본 純正化學社, 분말형) 순도 : 97.0%
- 2) Polyethylene(Research Polymers 801, General Science Co., density : 0.92) 순도 : 100%
- 3) Polypropylene(Research Polymers 801, General Science Co.) 순도 : 100%
- 4) Polytetrafluoroethylene(Research Polymers 801, General Science Co.) 순도 : 100%

2.3 실험방법

2.3.1 나트륨 아지드의 열분해

시판의 나트륨 아지드를 구입하여 전처리를 하지않고 그대로 사용하였으며, 측정분위기를 질소로 하였을 경우에는 측정용기 내부를 질소로 충분히 purge시켜 장치내부에 공기가 잔류하지 않도록 한 후에 측정하였다.

2.3.2 고분자물질과 나트륨 아지드의 반응

고분자 화합물과 나트륨 아지드는 시판되고 있는 것을 구하여 역시 전처리를 하지 않고 실험에 사용하였고, 고분자물과 나트륨 아지드의 예혼합은 시료용기중에서 행하였다. 시차주사 열량계에 의한 고분자물 단독의 열분해에 의한 DSC 곡선과, 고분자물과 나트륨 아지드와 혼합시킨 경우의 열분해에 의한 DSC 곡선을 측정하여 양자의 비교를 하였다. 이들의 DSC에 의한 승온측정실험을 위한 실험조건은 Table 1과 같다.

Table 1 Experimental Conditions of DSC

	Natrium azide	Polymer & Natrium azide
Atmosphere	Air or Nitrogen	Air or Nitrogen
Sample weight	Less than 10mg	Polymer : about 2.5g Natrium azide : about 2.5g
Heating rate	5°C/min, 10°C/min, 20°C/min	10°C/min
Max. Temp.	500°C	500°C
Type of vessel	Closed aluminium	Closed aluminium

3. 결과 및 고찰

3.1 나트륨 아지드의 열분해

나트륨 아지드의 양을 5~10mg으로 하여 공기 및 질소 분위기하에서 DSC로 열분해 실험을 실시한 결과 중에서, Table 2에는 나트륨 아지드의 발열개시온도 및 발열량을 정리하였고, Fig. 2와 3은 DSC측정시의 분해형태를 나타낸 것이다.

Table 2 Decomposition temperature and heats of sodium azide

Atmosphere	Sample wt. (mg)	Decomposition temp. (°C)	Decomposition heats(cal/g)
Air	5.1	375.03	169.53
	10.0	362.13	170.57
Nitrogen	5.0	374.90	168.79
	10.0	372.70	134.47

3.1.1 시료량의 영향

Table 2와 Fig. 2 및 3을 보면 미량의 시료량 차이에 대해 따른 영향이 있는 것으로 나타났으며, 공기분위기하에서의 분해개시온도를 보면 시료량이 2배 증가함에 따라 13°C 이상의 감소현상이 일어났다. 이러한 현상은 일정한 승온속도의 조건

에도 시료량을 증가시키면 시료량으로부터의 손실이 적게 되므로 보다 낮은 온도에서도 반응을 개시할 수 있다는 것⁵⁾과 잘 일치하고 있다.

또 발열량에 관해서는 시료량이 많아지게 되면 분해시에 시료가 용기로부터 누출되기도 하고, 발생한 열이 상부로 도망가기도 하여 검출되지 않은 비율이 크게 되어 단위질량당의 발열열량이 작게 나타나는 경향이 있는 것으로 사료되나, 본 실험의 결과로는 단정하기 어렵다. 왜냐하면 측정후의 시료용기의 상태를 관찰하여 보면 나트륨 아지드의 분해가 지나치게 격렬하여 분해시의 내용물이 용기에 피복되기도 하고, 용기가 변형하기도 하기 때문에 분해에서 발생한 열량이 완전히 검출되지 않는 것으로 사료된다. 그러나 본 실험에서 얻어

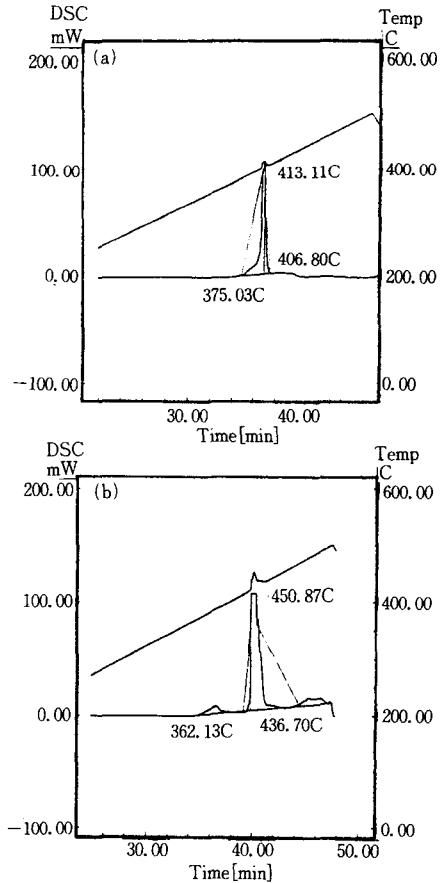


Fig. 2 DSC curves for the decomposition temperature of sodium azide according to sample weight in air(heat rate : 10°C/min) (a) 5.1mg (b) 10.0mg

진 측정치 중의 그 최대치가 가장 실제값에 가까운 발열량이라고 생각되고 대체적으로 질소분위기에서 보다 공기분위기 하의 발열량이 높게 나타났다.

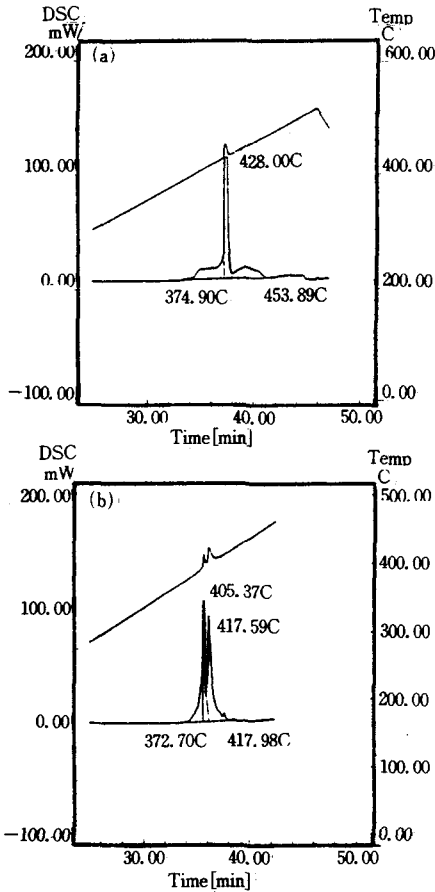


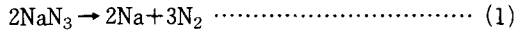
Fig. 3 DSC curves for the decomposition temperature of sodium azide according to sample weight in nitrogen(heat rate : 10°C/min)
(a) 5.0mg (b) 10.0mg

3.1.2 분위기 가스의 영향

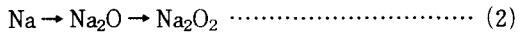
Fig. 2과 3의 결과를 보면 공기와 질소분위기하에서의 발열개시온도 및 발열량에는 차이가 있는 것으로 나타났다. 발열량은 공기와 질소분위기 그리고 시료량에 따라 많은 차이가 있으나, 그 중에서 최대치가 가장 실제 발열량에 가까운 것이라 추측된다.

나트륨 아지드가 열분해되면 식(1)과 같은 반응으로 표시되는 분해반응이 발생되는 것으로 추측

된다.



이 반응식과 함께 분위기의 영향을 고려해 보면 발열개시온도의 차이에 대하여는 아래와 같다. 나트륨 아지드의 분해에서 질소가 발생하므로 공기분위기하에서의 분해반응은 질소분위기하에서 보다 질소에 의한 해리평형의 관계로 인한 억제효과가 적은 것으로 추측된다. 그렇기 때문에 질소분위기하에서의 분해가 공기분위에 비해 반응개시온도는 평균적으로 지연된다. 그리고 질소분위기에서 시료량이 많으면 한번에 분해하지 않고 2차에 걸쳐서 분해가 일어나며 분해시의 발열형태가 이것을 예측하게 한다. 또 발열량의 차이에 대하여는 공기분위기하에서는 나트륨 아지드의 분해시에 생성한 금속 나트륨의 산화반응이 아래 식(2)와 같이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.



이 산화반응의 발생열은 거의 동시에 발생하기 때문에 공기분위기하에서의 발열량이 질소분위기하에서의 발열량보다 크게 된다는 것을 알 수 있다. P. Gray⁶⁾ 등은 아지드 화합물의 물에 대한 용해열과 각각의 수화물의 생성열로부터 계산한 바에 의해 아지드 혼합물 분체의 생성열을 일으키는 금속염에 대하여도 보고하고 있으며 이 값은 앞의 식(1)에 나타난 분해반응의 분해열에 상당한다. 즉 설명한 분해열(생성열)은 분해생성물로서 금속 단체를 말하는 것이나, 본 실험의 공기분위기하에서의 분해는 나트륨의 산화가 분해열에 포함되어 있는 것으로 사료된다.

3.1.3 가열속도의 영향

Fig. 4와 Fig. 5는 나트륨 아지드의 양을 약 10mg으로 하고, 가열속도를 5, 10 및 20°C/min로 변화시키면서 공기 및 질소분위기하에서 DSC 측정 결과의 세가지를 연결시켜 나타낸 것이다. 이미 설명한 바와 같이 공기중에서의 열분해시는 Fig. 4와 같이 분해와 산화가 동시에 일어나기 때문에 발열형태가 한꺼번에 크게 발생하지만, 질소분위기하에서는 Fig. 5와 같이 한번에 발열하지 않고 약간의 시간이 경과후에 다시 발생할 뿐만 아니라 발생량도 작은 것을 알 수 있었다. 이것은 질소분위기하에서의 실험이 반응성이 많이 떨어진다는 것을 의미한다.

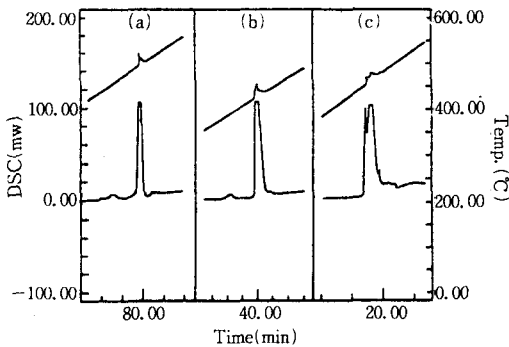


Fig. 4 Comparison of DSC curves according to heating rate in air(sample weight : 10mg)
(a) 5°C/min (b) 10°C/min (c) 20°C/min

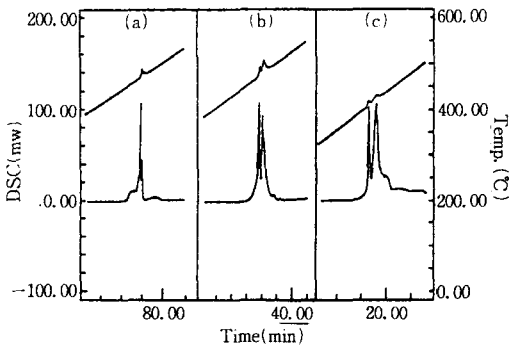


Fig. 5 Comparison of DSC curves according to heating rate in nitrogen(sample weight : 10mg)
(a) 5°C/min (b) 10°C/min (c) 20°C/min

Table 3 Decomposition temperature of polymer and with sodium azide

Sample	Decomposition temperature(°C)			
	Polymer		Polymer & Sodium azide	
Atmosphere	Air	Nitrogen	Air	Nitrogen
Sodium azide(NaN_3)	375.03	374.90	—	—
Polyethylene	274.28	331.47	283.92	318.67
Polyvinylchloride	280.70	279.99	258.32	265.87
Polytetrafluoroethylene	321.67	321.13	392.04	379.22

3.2 나트륨 아지드와 고분자물과의 반응

Table 3은 여러가지 고분자물질의 단독 분말과 나트륨 아지드의 혼합물에 대한 것을 공기와 질소 분위기하에서 시차주사 열량계를 이용하여 측정할 때의 발열개시온도를 정리한 것이다. Table 3의 결과에서 명확한 상관관계는 발견되지 않았지만

분해온도가 대체로 polytetrafluoroethylene, polyethylene 및 polyvinylchloride 순서로 낮아지는 것은 탄소-불소, 탄소-수소 및 탄소-염소와의 결합력이 적어지기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6~Fig. 8은 polyethylene, polyvinylchloride 및 polytetrafluoroethylene의 3가지 고분자물질 각각을 공기 및 질소분위기에서 DSC로 열분석한 결과를 나타낸 것이고, Fig. 7~Fig. 9는 세종류의 고분자물질 분말과 나트륨 아지드와의 혼합물에 대해서 역시 공기 및 질소분위기에서 측정한 DSC 결과이다. Polyethylene과 할로겐 함유 고분자 물질인 polyvinylchloride 와 polytetrafluoroethylene의 세종류에 대하여 단독으로 열분해시킨 것을 나트륨 아지드와 혼합한 때의 열분해 모양과 비교하면, 고분자물질 단독 및 나트륨 아지드와의 혼합물에 대한 DSC 곡선의 형태에는 다소의 차이가 발견되고, 고분자물질만의 발열개시온도에 대해서도 명백한 차이가 발견되었다. 즉 고분자물 단

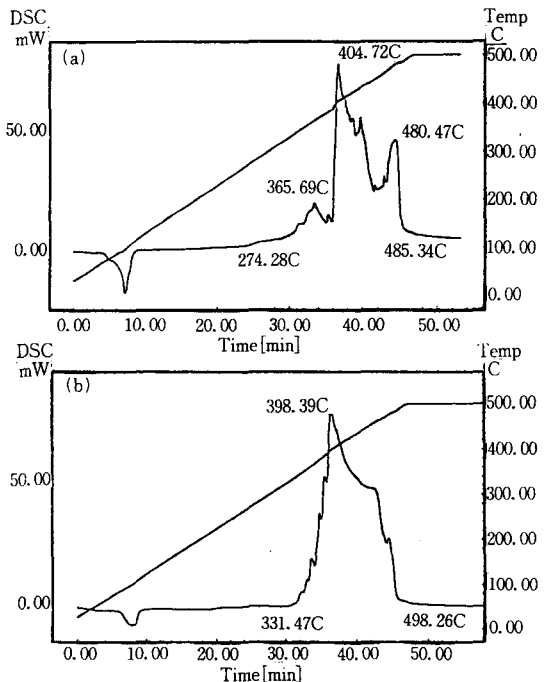


Fig. 6 The comparison of DSC curves for low density polyethylene between air and nitrogen atmosphere(Density : 0.92, Heat rate : 10°C/min, Rate flow : 10ml/min)
(a) air, (b) nitrogen

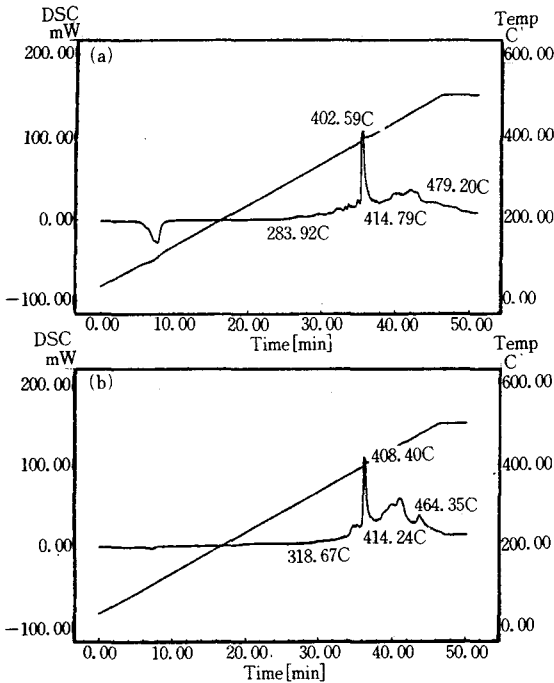


Fig. 7 The comparison of DSC curves for polyethylene with sodium azide between air and nitrogen atmosphere(Heat rate : 10°C/min, Rate flow : 10ml/min) (a) air, (b) nitrogen

독의 열분해시에는 저온측에 새로운 작은 흡열 peak가 관측되었으며, 이것은 고분자물질의 열분해시에는 저온에서 일차적으로 용해하여 흡열peak를 나타내고 다시 전체가 열분해되는 것으로 생각된다.

3.2.1 Polyethylene과 나트륨 아지드

Fig. 6 및 Fig. 7에 polyethylene 단독 및 나트륨 아지드와의 혼합물에 대해 공기 및 질소분위기에서 측정된 DSC결과를 나타내었다. 공기중에서 polyethylene에 나트륨 아지드를 혼합한 경우보다 polyethylene 단독시의 분해열량이 상당히 높게 나타났으며, 고분자물질 단독의 경우에 많은 분해열이 발생된 것은 저밀도 polyethylene을 사용하였기 때문에 분해시에 가장 많은 이산화탄소와 수증기가 발열반응을 하면서 생성되는 것으로 사료된다. 또 고분자물과 혼합시의 분해에는 저밀도 polyethylene을 사용하였기 때문에 비교적 저온에서 고분자물이 용융되어 나트륨 아지드가 고분자

물질 속으로 녹아 들어가는 형태로 용융된 내부의 나트륨 아지드에 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 분해가 서서히 발생하는 것으로 추정된다.

3.2.2 할로겐함유 고분자와 나트륨 아지드

Fig. 8~Fig. 11은 polyvinylchloride와 polytetrafluoroethylene의 단독 및 나트륨 아지드와의 혼합물에 대해서 공기 및 질소분위기하에서 측정된 DSC결과를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 polyvinylchloride를 공기중에서 분해시킬때 저온에서 흡열량이 큰 것은 polyvinylchloride의 용해와 반응성에 의한 것이고 Fig. 9에서 혼합물의 열분해시에 2차에 걸친 발열과정은 다음 식(3)과 같이 유기 아지드 화합물이 생성되는 것으로 추측된다.

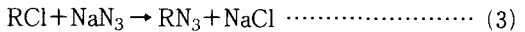


Fig. 10에서는 용해시의 흡열peak가 상당히 고온에서 일어났고 그 흡열량도 크다. 그리고 Fig. 11의 혼합물의 경우에는 용해시의 흡열peak가 거의 나타나지 않았다. 이것은 식(3)의 반응과 같이

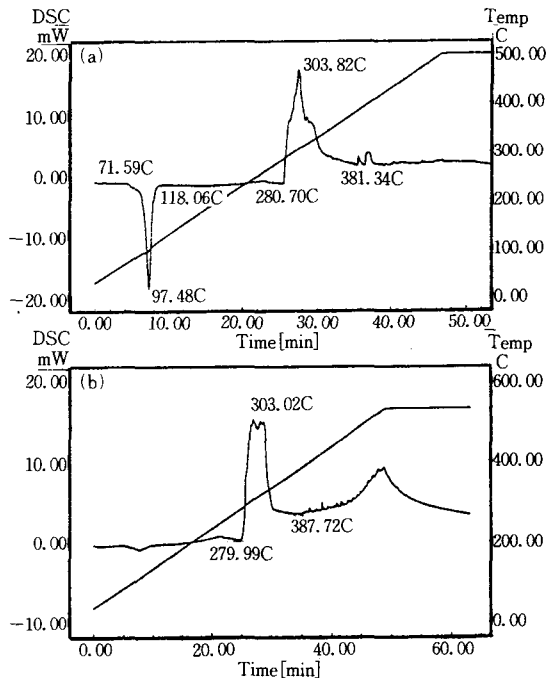


Fig. 8 The comparison of DSC curves for polyvinylchloride between air and nitrogen atmosphere(Heat rate : 10°C/min, Rate flow : 10ml/min) (a) air, (b) nitrogen

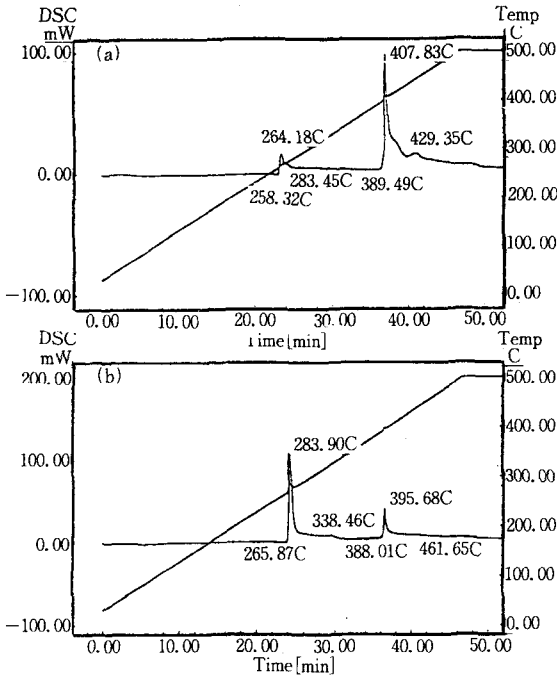


Fig. 9 The comparison of DSC curves for polyvinylchloride with sodium azide between air and nitrogen atmosphere(Heat rate : 10°C/min, Rate flow : 10ml/min) (a) air, (b) nitrogen

분해가 동시에 일어나는 것으로 예측되며, polytetrafluoroethylene과 나트륨 아지드와 혼합시에는 전체적으로 분해온도가 다른 고분자물보다 높은 것은 이미 설명한 바와 같이 탄화수소의 탄소-불소 이온의 결합력의 강도(116Kcal/mol)가 탄소-수소(99Kcal/mol) 및 탄소-염소(81Kcal/mol)보다 월등히 큰 것⁷⁾에 기인되는 것으로 예측된다.

Fig. 8과 Fig. 10에서 열분해가 일어나기 전에 흡열 peak가 나타나는 것은 고분자 물질의 전이점(轉移點)에도 관련되며, 결정화도(結晶化度)가 높은 고분자 물질의 비결정화(非結晶化) 부분에서의 거동이라고 추측하였다⁸⁾.

5. 결 론

불안정한 물질로서 승용차등의 에어백에 쓰이는 가스발생제의 중요한 원료물질인 나트륨 아지드와 고분자 물질들과의 혼합물에 대한 열분해 특성을

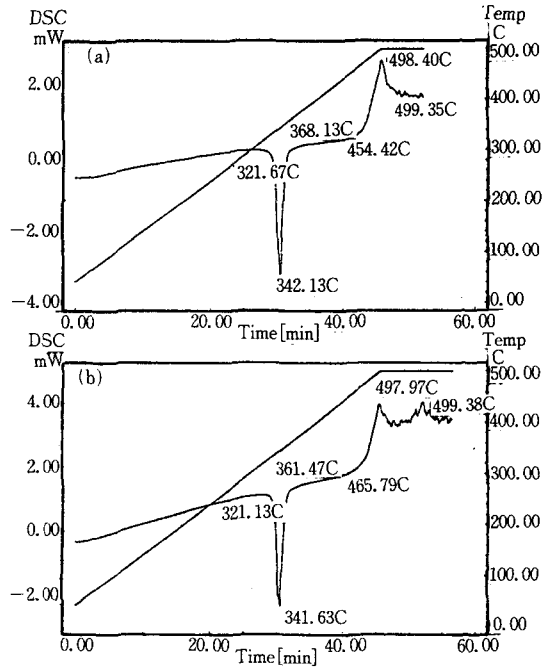


Fig. 10 The comparison of DSC curves for polytetrafluoroethylene between air and nitrogen atmosphere(Heat rate : 10°C/min, Rate flow : 10ml/min) (a) air, (b) nitrogen

상업에서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 나트륨 아지드가 단독으로 존재시의 발열개시 온도는 시료량과 가열속도 및 측정분위기에 따라 상당한 차이가 있기는 하나 대체로 360~380°C 범위임을 알 수 있다.
- 2) 나트륨 아지드와 고분자물의 분해개시온도는 260~400°C범위로서 이 반응에 영향을 미치는 것은 유기아지드 생성반응과 탄화수소화합물의 원자간 결합에너지 등에 의존되므로 공존하는 고분자물질에 따라 많은 변화가 예측된다.
- 3) 공기분위기에서 나트륨 아지드의 분해발열량이 질소분위기보다 큰 것은 분해 생성물인 나트륨이 완전히 산화되는 열까지 포함되기 때문이며, 질소분위기에서는 분해개시온도를 높게 한다.

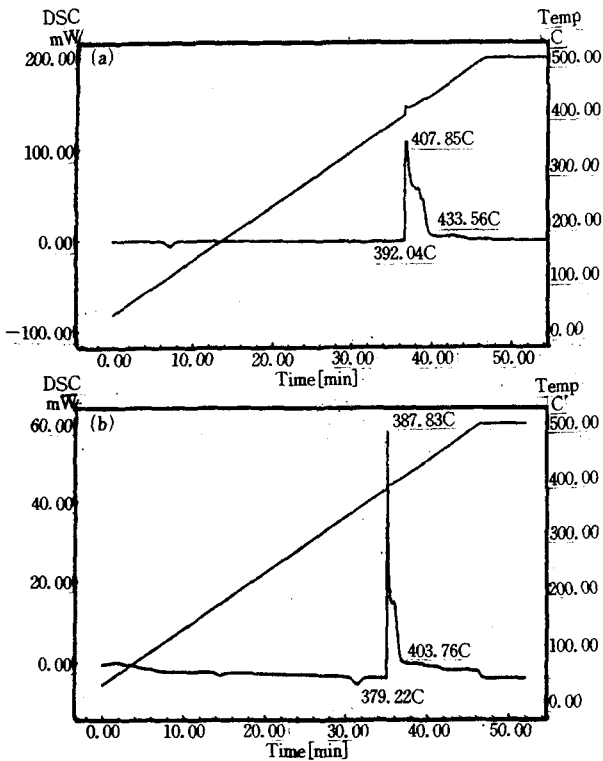


Fig. 11 The comparison of DSC curves for polytetrafluoroethylene with sodium azide. between air and nitrogen atmosphere (Heat rate : 10°C/min, Rate flow : 10ml/min) (a) air, (b) nitrogen

참 고 문 헌

- 1) 綠住 孝, 林 實, エアバッグ用ガス發生制, 工業火藥, Vol. 52, No. 3, 1991.
- 2) 日本 化學會 防災専門委員會 防災指針, 爆發性物質, アジ化ナトリウム, 1990.
- 3) R. I. Hassel, Evaluation of polymer flammability by thermal analysis, Reprinted from American laboratory, January, 1977.
- 4) K. J. Saunders, Organic Polymer Chemistry, 2nd edition, Chapman and Hall, New York, 1988.
- 5) John P. Redfern, Polymer Studies by Simultaneous Thermal Analysis Techniques Polymer International 26, pp. 51~58, 1991.
- 6) P. Gray, T.C. Waddington, Proc. Roy. Soc. (London), A 235, 106, 1956.
- 7) H. Pine Stanley, James B. Hendrichson, Donald J. Cram and George S. Hammond, Organic chemistry 4th edition, p. 85, 1980.
- 8) 永澤 滿, 山下 雄也, 化學增刊 58 高分子物性と分子構造, 株式會社 化學同人, p. 26, 1978.