KIGAS Vol.4, No.1, March, 2000
(Journal of the Korean Institute of Gas)

PS/SAN/ABS의 열분해특성과 생성물의 독성에 관한 연구

강 윤 진 · 이 내 우* · 설 수 덕**
부경대학교 대학원 · *부경대학교 안전공학과 · **동아대학교 화학공학과
(1999년 10월 21일 접수, 2000년 1월 13일 채택)

A Study of Thermal Decomposition Characteristics and Toxicity of Product on PS/SAN/ABS

Yun Jin Kang · Nae Woo Lee* · Soo Duk Seul**
**Pukyong Nat. University, Dept. of Safety Engineering*
***Dong-A University, Dept. of Chemical Engineering*
(Received 21 October 1999 ; Accepted 13 January 2000)

요 약

스틸렌 공중합체의 열적특성과 독성인자를 평가하기 위하여 활성화 에너지, 물리적 특성 및 마취성 기체와 같은 독성물질의 발생가능성에 대하여 조사하였다. 고온 분해시에 Kissinger법과 DSC법에 의해 계산된 활성화 에너지는 25~50 Kcal/mol이었다. 이것은 화재발생가능성에 대하여 좋은 정보가 될 것이다.

FED계산으로부터 PS, SAN 및 ABS에 대한 LC_{50}의 값은 8,580, 265 및 308 mg/m^{3}이 되었다. FT-IR에 의해 분석한 열분해 반응의 메카니즘은 측쇄반응이 아니고 주쇄반응이었다.

Abstract - To estimate the thermal characteristics and toxic parameters on styrene copolymers, We have investigated the activation energy, physical features and generation possibility of toxic material like narcotic gases. The activation energy was 25~50 Kcal/mol by the Kissinger's and DSC method at high temperature decomposition. It will be good information to estimate the possibility of fire occurrence. From calculations of FED, the values of LC_{50} for PS, SAN and ABS were checked as 8,580, 265 and 308 mg/m^3. The mechanisms of thermal decomposition were mainly estimated by main chain scission, not by side group on FT-IR analysis.

Key words : copolymer, thermal decomposition, activation energy, FED, LC_{50}

1. 서 론

고분자물질의 용도는 다양하다. 그러나 열에 약한 것이 고분자물질의 가장 큰 단점으로서 이러한 열화(degradation)는 피하거나 예방되어야 할 과제이다. 이러한 과정을 제거하거나 지연시키는 작업 즉, 안정화가 필요하다. 따라서 공중합물질을 제조하는 것은 안정화에 큰 영향을 미치고, 특히 유리전이온도나 기계적 강도를 높이기 위하여 공중합에 의한 조성변화가 필요하다. 그 외에 형태학적 인자(morphological factor)나 오염물질들도 안정화에 영향을 미치

†주저자 : nwlee@pknu.ac.kr

고, 고분자의 입체규칙도(atcticity) 역시 안정화에 영향을 미친다[1-4].

PS(polystyrene)은 건축구조물로서 내부의 장식, 문이나 창틀 등이고, 저밀도의 경우는 전기절연재로서도 쓰인다. 그 외에 항산화제, 식기, 잉크원료, 펄프제조 등에도 많이 쓰인다. PS는 직쇄상 고분자물질로서 무정형이다. 그러나 염소화 탄화수소나 방향족용매에는 약할뿐만 아니라 태양광선에 노출시키면 표면에 잔금이 생기고 UV에 의해 손상된다. PS와 혼합하여 중합체의 제조원료로 쓰이는 아크릴로니트릴(acrylonitrile)도 플라스틱제품중에서 중요한 건축자재이고 포장산업 등에서 유용하게 사용되고 있다. 이들의 혼합조성으로 가장 많이 활용되고 있는 중합체로서는 SAN(styrene acrylonitrile copolymer)과 ABS(acrlonitrile butadiene styrene terpolymer) 등이 있다. 이 목적에 사용되는 아크릴로니트릴의 단량체는 독성이 있고, 폭발성이 있는 물질이다. 그 독성은 시안화수소(HCN)와 비슷할 것이고, 많은 량을 호흡하였을 때는 마취성이 있는 위험한 물질로 판정하고 있다[5]

SAN공중합체는 아크릴로니트릴의 혼합비율에 따라 그 종류가 다양하다. SAN의 독성은 아직 알려지지 않았으나, 견고하고 광학적으로 투명하며 좋은 가공성을 가졌고 가격도 비싸지 않다. 또한 화학약품이나 용매에 대한 저항성이 크기 때문에 많은 부분에 응용되고 있으며, 그 용도로는 솔, 접시와 같은 가정용품, 전기기구의 부품, 포장산업 및 자동차부품 등에 많이 활용되고 있다.

ABS수지는 혼합조성이나 제조조건 및 성질이 매우 다양하고, 그 조성은 아크릴로니트릴 20-30%, 부타디엔20-30% 및 스티렌40-60%로 된 혼합물이다. ABS는 수지가 일반적으로 잘 부서지기 쉬운 단점을 보완하기 위하여 Graft공중합을 시키거나, 탄력성이 있는 물질과 공중합시켜서 제조한다. ABS수지는 아주 단단하고 강인하며, 성형도 쉽고 열과 마모에 잘 견디는 장점이 있다. 그 용도로서는 차량, 선박, 통신용품 등에 잘 쓰이고, 공업용 파이프, 장난감, 사무기기, 가방, 전자 및 전기 기구 등에도 쓰이고 있다.

본 연구의 목적은 고분자 물질인 플라스틱이 고온환경에 노출되었을 때나 화재가 발생하였을 때에 발생가능한 재해를 예측하여 대비하고자 한다. 따라서 재료의 물성변화를 조사하고 열적거동을 예측하는 것은 대단히 중요할 뿐만 아니라, 열분해시의 활성화에너지의 계산으로 화재발생가능성에 대한 안전공학적인 자료를 확보하고자함은 물론이고, 아크릴니트릴 등과 같은 혼합물질이 고온영역에서 열분해를 할 때 생성되는 마취성가스나 환경홀몬에 관련된 독성물질의 생성여부와 이러한 물질의 독성으로부터 의식불명이 되거나 반수치사량(LC_{50} : lethal concentration)에 해당하는 독성감응에 대한 유효량분율(FED : fractional effective dose)의 값을 계산하여 인명보호를 위한 자료로 활용하고자 하였다.

2. 배경 이론

2.1. 열분석 이론

고분자물질의 고체-기체 불균일계 열분해반응의 반응속도식을 식(1)과 같다.

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

Arrhenius식(k=Aexp(-E/RT))에 의하여 식(2)로 된다.

$$\frac{dc}{dt} = Aexp(-E/RT)(1-c)^n \qquad (2)$$

식(2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln(dc/dt) = \ln A + n\ln(1-c) - E/RT \qquad (3)$$

2.11. Kissinger법에 의한 해석

식(2)에 가열속도($\beta = \frac{dT}{dt}$)를 대입하고 시간에 대하여 미분하면 식(4)가 된다.

$$\frac{d}{dt}(\frac{dc}{dt}) = \frac{dc}{dt}\{\frac{E}{RT^2}\beta - nA(1-c)^{n-1}\exp(-E/RT)\} \qquad (4)$$

식(4)가 0이 되는 온도인 Tm에서 최대미분값이 되므로 식(5)로 된다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-c)_m^{n-1}\exp(-E/RT_m) \qquad (5)$$

여기서 n(1-c)는 가열속도에 무관하고 거의

1차 반응인 경우로 가정하면 식(6)으로 된다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = Aexp(-\frac{E}{RT_m}) \quad (6)$$

식(6)의 양변에 대수를 취하여 미분하면 식(7)이 된다.

$$\frac{dln(\frac{\beta}{T_m^2})}{d(\frac{1}{T_m})} = -\frac{E}{R} \quad (7)$$

식(7)에서 $\ln\frac{\beta}{T_m^2}$ 와 $\frac{1}{T_m}$을 도해하여 기울기로 부터 활성화에너지를 구할수 있다.

2.1.2. DSC법(Borchardt-Daniels법)에 의한 해석

식(2)에서 반응율의 항을 열량의 항으로 전환하면 식(8)이 된다.

$$\frac{dH}{dt} = Aexp(-E/RT)(1-H)^n \quad (8)$$

반응차수가 1차라 가정하면 식(9)가 된다.

$$\frac{dH}{dt} = Aexp(-E/RT)(1-H) \quad (9)$$

식(9)의 양변에 대수를 취하면 식(10)이 된다.

$$\ln\frac{dH/dt}{(1-H)} = \ln A - E/RT \quad (10)$$

식(10)에서 $\ln\frac{dH/dt}{(1-H)}$ 와 1/T 의 관계로부터 기울기에서 활성화에너지, 절편에서 빈도계수를 구할 수 있다.

2.2. 생성가스의 독성평가

화재시에 발생하는 독성가스의 유효량분율(FED : fractional effective dose)을 이용하여 독성잠재력을 계산하는 방법은 공시유기체인 동물에 대한 노출실험없이도 가능하고 다음식(11)과 같이 나타낼 수 있다[6,7,8].

$$FED = \frac{\text{일정농도}(C)\text{와 시간}(t)\text{동안에 흡입한 량}}{\text{독성감응을 나타내거나 치사하는데 유효한 량}(Ct)} \quad (11)$$

반수치사량의 값 LC_{50} 은 CO, CO_2, O_2 와 HCN, HCl, HBr 등이 함께 있을 때 계산하는 방법으로서 다음식(12)와 (13)에 의해 계산할 수 있다.

$$FED = \frac{m[CO]}{[CO_2]-b} + \frac{21-[O_2]}{21-LC_{50}O_2} + \frac{[HCN]}{LC_{50}HCN} + \frac{[HCl]}{LC_{50}HCl} + \frac{[HBr]}{LC_{50}HBr} \quad (12)$$

$$LC_{50} = \frac{\text{시료의 질량 감소량}}{FED \times \text{공간용량}} \quad (13)$$

화재발생시의 독성가스들이 1분동안 폭로되었을 경우 마취에 유효한 분율를 계산하는 방정식은 다음식(14)와 같이 나타낼 수 있고, 각 항에 해당하는 값은 식(15), (16), (17), (18) 및 (19)에 의해 계산하여 사용할 수 있다.

Total

$$F_{IN} = [(F_{Ico} + F_{Icn}) \times VCO_2 + F_{Io}] \; or \; F_{Ico_2} \quad (14)$$

여기에서

$$F'_{ICO} = \frac{8.2925 \times 10^{-4} \times ppmCO^{1.036}}{30} \quad (15)$$

$$F'_{ICN} = \frac{1}{\exp(5.396 - 0.023 \times ppmHCN)} \quad (16)$$

$$VCO_2 = \frac{\exp(0.2496 \times \%CO_2 + 1.9086)}{6.8} \quad (17)$$

$$F'_{IO} = \frac{1}{\exp[7.98 - 0.528(20.9 - \%O_2)]} \quad (18)$$

$$F'_{ICO2} = \frac{1}{\exp[6.1623 - 0.5189 \times \%CO_2]} \quad (19)$$

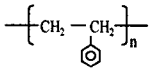
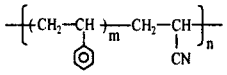
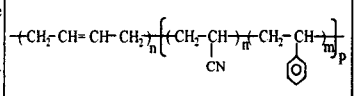
3. 실 험

3.1. 실험 재료

실험에 사용한 고분자물질은 일본 Mitsubishi에서 제조된 특급품이며, 그 분자량

은 PS(Mw = 1.7×10^5), SAN (Mw = 3.7×10^5), ABS (Mw = 5.0×10^5)으로서 이 중에서 SAN의 아크릴로니트릴 함량은 27%이고, ABS의 아크릴로니트릴 함량은 20%, 부타디엔 함량은 20%이며 그 구조식은 Table 1에 나타내었다. 상용용제인 벤젠은 일본 Junsei사제로 1급시약이다.

Table 1. Experimental formulas of experimental polymers .

Name	Structure Formula	Symbol
Poly Styrene		PS
Styrene Acrylonitrile Copolymer		SAN
Acrylonitrile Butadiene Styrene Terpolymer		ABS

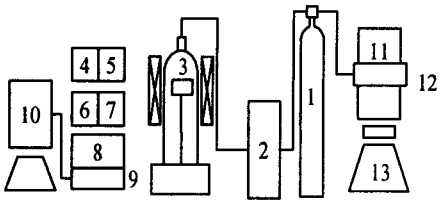
3.2. 실험 기기

3.2.1 열분석 기기

본 실험에 사용한 열분석장치는 열유속형 시차주사열량계 (DSC : differential scanning calorimeter, Shimazu DSC-50)와 열중량분석기 (TGA : thermogravimetry analysis, Shimazu TGA-50)를 사용하였으며 그 장치의 배열은 Fig. 1에 나타내었으며, 실험조건은 Table 2와 같다.

Table 2. The conditions of thermal analysis.

Sample weight	5±0.1mg
Heating rate	4,8,12,16,20℃/min
Maximum temperature	600℃
Atmosphere	N_2 gas 10ml/min
TG range	10 mg
DSC range	±16 m cal/sec



1. Nitrogen cyilnder
2. Atmosphere control unit
3. Sample holder
4. DTG unit
5. TG unit
6. DSC unit
7. DTA unit
8. Temperature controller
9. Recorder
10. Computer
11. Thermocouple
12. Alumina tube
13. Temperature controller

Fig. 1. Schematic diagram of experimental thermal analysis apparatues.

3.2.2 열분해 GC-MS

열분해 GC-MS는 열분해기(Pyrolyzer : CDS pyroprobe model 1000)와 GC-MS(Gaschromatograph massspectroscopy : Shimazu GCMS-QP 5100)를 연결하여 동시에 분석하였다. 기체크로마토그라피의 측정조건은 Ultra 1 세공 칼럼을 사용하였다. 내부온도 240℃, 감지온도 250℃, 주입부온도 230℃로 하였으며, 오븐의 온도는 30℃에서 5분간 체류시킨 후에 300℃까지 승온시켜 5분간 체류시켰으며, 이 때의 승온속도를 20℃/min 로 조작하였다.

3.2.3 적외선 분광분석

적외선분광분석기(Fourier Transform-infrared Spectrophotometer : Shimazu model 8601PC) 의 등온접시를 이용하여 질소유속 30 ml/min 하에서 시료접시에 100±2 mg의 시료를 넣고 200, 250, 300, 350 ℃로 변화시켜 열분해시켰다. 열분해시킨 각 시료를 클로로포롬에 용해시켜 0.5 mm 두께의 필름으로 제조하여 적외선 분광기를 이용하여 분해온도 및 분해시간에 따른 분광곡선을 얻어 시료의 구조변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 열분석

4.1.1 Kissinger 법

중합체의 가열속도를 변화시키면서 승온하여 고온도로 열분해시키면 열중량곡선이 급격히 감소하는 지점에서 DSC곡선의 최대분해 정점온도(Tm)을 얻을 수 있으므로, 4, 8, 12, 16, 20 ℃/min의 5가지 승온율에 대한 정점온도를 측정하고 식(7)에 의해서 Kissinger법을 이용한 활성화에너지를 구하였다. Fig. 2는 PS, SAN 및 ABS의 세가지 고분자물에 대한 열분석결과로부터 여러가지 승온율에 대하여 Kissinger법으로 도시한 것이다.

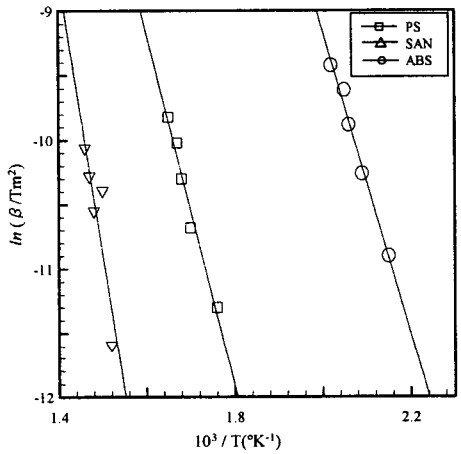


Fig. 2. Application of Kissinger's method to experimental data.

여기에서 SAN 및 ABS는 2원 및 3원 공중합체이므로 각각 둘 혹은 셋의 분해정점이 나타날 것으로 예측되나, 실제로 PS는 358℃~455℃에서 SAN도 361℃~451℃범위에서 모두 흡열반응을 보이면서 하나로 나타났다. 그러나 ABS는 두개로 나타났으나 첫번째 주분해정점의 범위가 대체로 138℃~269℃로 대단히 낮고 2차적인 분해정점의 범위가 아주 높은 온도일 뿐만 아니라 약간의 잔존물에 의한 것으로 활성화에너지의 양도 무시할 정도로 적게 나타나는 발열분해반응을 하였다. 그리고 얻어진 주분해 활성화에너지는 PS, SAN 및 ABS의 세가지 고분자물에 대해 각각 27.32, 49.45 및 24.74 *kcal/ mol*로서 SAN이 가장 높은 값을 나타내었다. 따라서 열적인 안정성은 ABS가 가장 낮고, PS, SAN의 순서로 높게 나타났다. 이렇게 ABS가 낮은 온도에서 발열분해반응하는 것을 안전관리적인 측면에서 보면 분진폭발 등과 같은 산업재해발생의 가능성이 매우 높다는 것을 의미하고 실제적인 폭발사례도 많다. ABS의 이런 결과는 분해반응의 의미에서 보면 주분해반응에 의해 지배되는 것으로서 PS와 아크릴로니트릴의 안정성에 비해 3원 공중합체속에 포함된 부타디엔의 상대적인 불안정성에 기인된 것으로 사료된다. 그리고 SAN의 분해활성화에너지 값이 PS나 ABS보다 높은 것은 2원중합체에 포함된 SAN의 α-메칠기가 3원중합체에 포함된 ABS나 PS의 메칠기보다 내열성이 높은 것으로 추측된다. 승온속도가 높을수록 최대분해 정점온도 T_m이 높은 값을 나타내고 있는데 이것은 가열속도가 느릴수록 열의 함유시간이 길어지기 때문인 것으로 사료된다. 여기에서 얻어진 활성화에너지는 Table 3에서 DSC법으로 얻어진 결과와 비교하였다.

Table 3. Comparision of activation energies on PS, SAN and ABS.

		activation energy (*kcal/ mol*)		
		P S	SAN	A B S
Kissinger method		27.32	49.45	24.74
D S C method :[heat rate (℃/ min)]	4	27.54	62.88	23.34
	8	20.38	45.07	21.13
	12	23.94	54.93	26.31
	16	27.24	46,55	25.87
	20	33.85	37.72	25.47
	Avg.	26.59	49.42	24.42

4.1.2 DSC법

DSC법은 각각의 가열속도에서 구한 DSC곡선을 이용하여 일정한 온도구간별로 측정한 열량값으로부터 분해활성화에너지를 구하여 합하는 방법으로서, 가열속도별로 활성화에너지를 상세히 구할 수 있는 장점이 있다. 5가지의 승온율 4, 8, 12, 16 및 20 ℃/min로 변화시켜 얻어진 분해곡선을 세분화하여 계산한 결과를 식(10)에 대입하여 DSC법으로 활성화에너지를 구하고 이것을 Table 3에서 Kissinger법으로 얻어진 결과와 비교하였다.

Fig. 3, 4, 5, 6 및 7은 PS, SAN 및 ABS의 세가지에 대한 활성화에너지를 계산하기 위하여, 승온율을 변화시켜 열분해특성 상승온도별로 도시한 것이다. 따라서 활성화에너지는 가열온도별로 활성화에너지의 계산이 가능하고, 각 물질에 대하여 얻어진 5가지의 승온율에 대한 활성화에너지의 평균값을 계산해 보면 26.59, 49.42 및 24.42로서 Kissinger법에서 얻어진 값과 거의 유사하다. 역시 DSC방법에서도 PS와 SAN에서는 한번만의 열분해결과로 계산이 완료되고, ABS에서는 2단계에 걸쳐서 계산이 가능하였다. 그러나 ABS의 주분해반응과 2차적인 분해반응에서 구하여진 열량을 비교하면 2차분해시의 열량이 대단히 미소하므로 ABS의 경우는 주분해곡선으로부터 얻어진 활성화에너지값을 이용하여 계산할 수 있도록 도시하였다. 이와같은 방법으로 계산한 주분해반응의 활성화에너지의 평균값이 24.42 *kcal/mol* 이고, 2차적인 분해곡선에서 얻어진 활성화에너지의 값의 평균이 2.73 *kcal/mol*이므로, 이것은 주분해반응에서 발생한 열량의 7-8%로서 아주 적게 나타났음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3, 4, 5, 6 및 7에서는 ABS의 주분해반응에서 얻어진 결과와 PS 및 SAN의 분해반응결과를 비교하여 도시하였다.

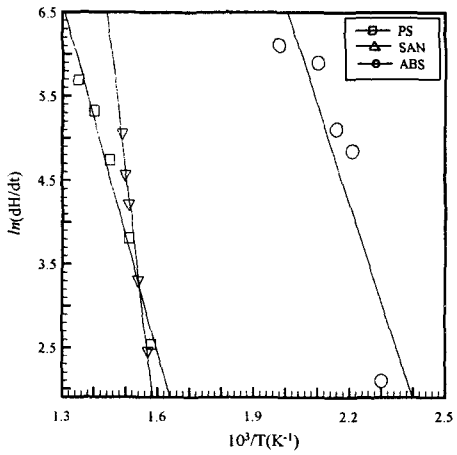


Fig. 3. Application of DSC method to the experimental data of PS, SAN, ABS at heat rate 4℃/min in the stream of N_2.

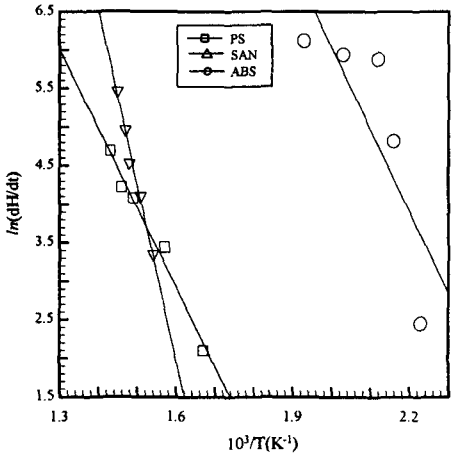


Fig. 4. Application of DSC method to the experimental data of PS, SAN, ABS at heat rate 8℃/min in the stream of N_2.

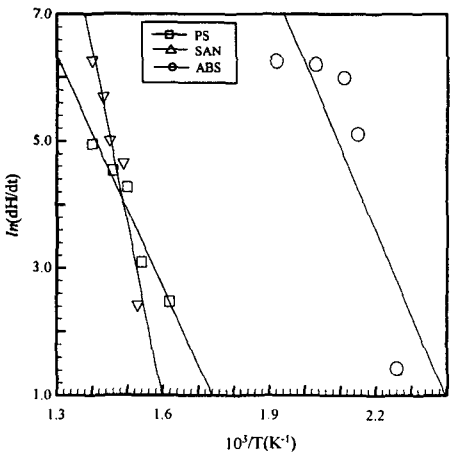


Fig. 5. Application of DSC method to the experimental data of PS, SAN, ABS at heat rate 12 ℃/min in the stream of N_2.

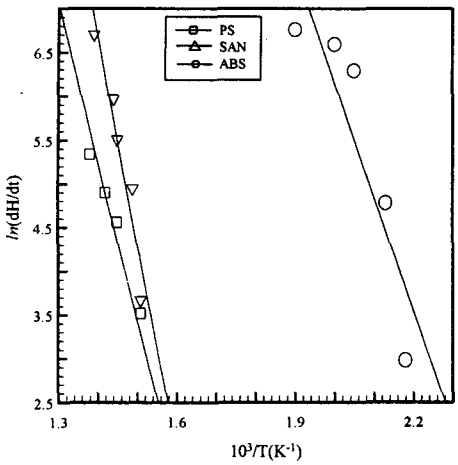


Fig. 6. Application of DSC method to the experimental data of PS, SAN, ABS at heat rate 16 ℃/min in the stream of N_2.

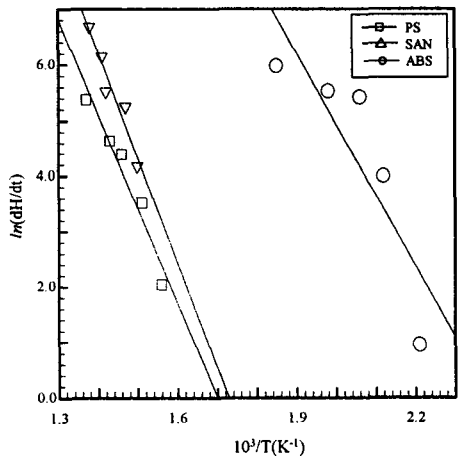


Fig. 7. Application of DSC method to the experimental data of PS, SAN, ABS at heat rate 20 ℃/min in the stream of N_2.

이들의 결과에서 나타낸 활성화에너지의 크기와 PS 및 SAN에 대한 흡열성 분해반응특성과 ABS에 대한 발열성분해 반응특성을 고려하면, 세가지 고분자물질의 안정성은 SAN〉 PS〉 ABS 순서이다. 따라서 ABS는 그 용도가 다양하지만 열적으로 불안정하기 때문에 이것에 대한 보완이 필요한 물질임을 알 수 있다.

4.1.3 활성화에너지의 비교

Table 3은 이상의 Kissinger법과 DSC법에 의해 계산된 활성화에너지의 계산결과를 요약하여 나타낸 것이다. Kissinger법은 5가지의 가열속도에서 얻어진 T_m으로부터 그 물질에 대한 활성화에너지 계산이 가능한 반면에, DSC법은 각각의 가열속도에 대한 활성화에너지의 값에 대한 계산이 가능하다.

활성화에너지의 값은 Kissinger법이나 DSC법이 거의 일치하고 있다. Kissinger방법은 1차반응이라는 가정아래 계산되었고, 따라서 자료해석이 간단하며 결과치는 열중량법(TGA)의 결과치[9]와 거의 일치되고 있음을 알았다. 반면에 DSC법에서는 2원 혹은 3원 공중합체의 열분해에서 반응온도별로 생성되는 분해발열량의 각각에 대한 계산이 가능하였다. ABS의 경우에는 스칠렌이 주성분이기는 하나 아크릴로니트릴과 부타디엔이 혼합되어 있는 3원 공중합체이므로 열량피이크를 그대로 나타내었다. 그리고 반응차수와는 관계없이 발생되는 분해곡선에서 각각의 열량을 계산함으로서 보다 상세한 열적인 거동을 확인할 수 있다. 따라서 여러가지의 성분으로 제조된 공중합체에 대한 열적인 거동은 DSC방법으로 측정하는 것이 더 바람직한 것으로 예측된다.

4.2. 생성가스의 독성감응

열분해기와 GC-MS를 연결시킨 장치를 이용해서 스티렌공중합체가 열분해할 때 발생하는 기체들의 종류와 조성을 분석하여 Table 4에 나타내었다. 열분해는 약 500℃ 이상에서 행하였으며, 발생기체중에서 유효량분율(FED: fractional effective dose)의 계산에 기여되는 기체의 종류만 분석한 결과이다. 이 분석결과는 실제 화재발생상황은 아니지만 화재발생으로 가정하면 독성가스의 FED를 이용하여 독성잠재력을 계산할 수 있다. 이 방법은 공시유기체인 동물에 대한 노출실험없이도 독성이나 질식성기체에 대한 유해성의 계산이 가능하며, 이것은 식(11)의 값이 1 전후가 되면 독성감응의 효과가 나타나는 것을 알 수 있다[6,7,8].

여기에서 계산이 가능한 반수치사량의 값 LC_{50} 은 CO, CO_2, O_2 와 HCN, HCl, HBr 등의 성분이 함께 있을 때 활용하는 방법으로서 먼저 식(12)를 이용하여 FED값을 계산하여야 한

다. 따라서 PS, SAN 및 ABS에 대한 FED를 계산한 결과를 보면 2.99, 96.67 및 83.33 으로 나타났으며, 이 값에 대한 기여도를 보면 CO에 의한 영향은 거의 비슷하였고 HCN생성에 의한 독성이 지배된 것으로 사료된다.

이 식에서 m과 b는 CO_2 농도에 의존하는 값으로서 CO_2 농도가 5% 이하이면 m=-18이고 b=122,000 이며, CO_2 농도가 5%이상이면 m=-23이고 b=-38,600이 된다. 역시 PS, SAN 및 ABS에 대한 LC_{50}의 값은 식(13)에 의해 계산되고[7], 여기에서 각 성분에 대한 LC_{50}의 값은 O_2 : 5.4 %, HCN : 150 ppm, HCl : 3,700 ppm, HBr : 3,000 ppm을 대입하였다.

PS, SAN 및 ABS에 대하여 계산된 LC_{50}의 값은 각각 8,580, 265 및 308 mg/m^{3}으로 나타났으며, 이러한 농도에서 1분간 노출되었을 때 공시유기체의 반이 사망하게 된다는 의미이며, 상대적으로 농도가 낮아지면 Harber의 법칙[6]에 의해 견딜수 있는 시간이 길어진다는 의미이다.

Table 4. The concentrations of narcotic gases on thermal decomposition of PS/SAN/ABS.

	CO ppm	HCN ppm	CO_2 %	O_2 %
P S	16,600	0,00	1.04	12.50
SAN	15,600	14,500	3.32	14.32
ABS	16,500	12,500	1.66	9.96

그리고 화재시에 발생하는 독성가스들 사이에는 서로 독성에 대한 상승효과가 존재할 가능성이 대단히 높고, 특히 LC_{50}의 값에 도달하기 이전에 의식불명이 되는 순간에 도달하게 될 것이다. 따라서 이들 생성기체들의 조성은 매우 중요하며, 실제적으로 마취성 기체중에서 CO가 제일 중요하고 CO_2 의 심호흡 때문에 CO의 흡수량이 증가되는 것도 역시 중요하다. HCN과 산소결핍의 부가적인 효과는 CO에 의한 마취효과에 기여하고, 어떤 경우에는 독성 감응의 시간을 감소시킬 수도 있다. 산소농도가 15 %이하이거나 CO_2 농도가 5 %이상이면 역시 마취효과를 나타낼 수 있다[6]. 이러한 이러한 가스들이 1분동안 폭로되었을 때 마취에 유효한 분율계산은 방정식(14)에 의해 2가지로 나타낼 수 있으며, 각 항의 값은 식(15), (16), (17), (18) 과 (19)을 이용하여 계산이 가능하다. PS, SAN 및 ABS에 대한 Total F_{IN} 의 값은 0.5487, 0.4664 및 0.6736으로 나타났으며, 이것은 각각의 농도에 따라 변화하는 상관성을 갖고 있으므로 이 값에 도달하게 되면 공시유기체는 무의식상태로 마취하게 된다는 의미이다.

Table 5. Fractions of an incapacitating dose of narcotic gases calculated from the data in table 4.

	P S	SAN	ABS
F'_{ICO}	0.6511	0.6105	0.6470
$+ F'_{ICN}$	0.1853	-0.0030	-0.0035
$\times VCO_2$	0.3188	0.4025	0.3416
$=$	0.2666	0.2445	0.2198
$+ F_{IO}$	0.2821	0.2219	0.4538
$= Total$	0.5487	0.4664	0.6736

4.3. 적외선 분광분석

Fig. 8, 9 및 10은 PS, SAN 및 ABS의 세가지 고분자물에 대한 적외선 분광분석의 결과를 초기시료와 비교하여 나타낸 것이다. 반응온도 200℃~350℃ 범위에서 carboxyl index 및 적외선분광곡선 등의 결과를 보면 스티렌의 열분해 메카니즘은 스티렌단량체가 얻어지며 주쇄의 규칙적인 사슬절단이 일어나고, ABS와 SAN의 열분해는 300℃ 미만에서는 주쇄의 사슬절단이 이루어지나, 약간의 측쇄절단율은 SAN 이 ABS 보다 높음을 알 수 있었다.

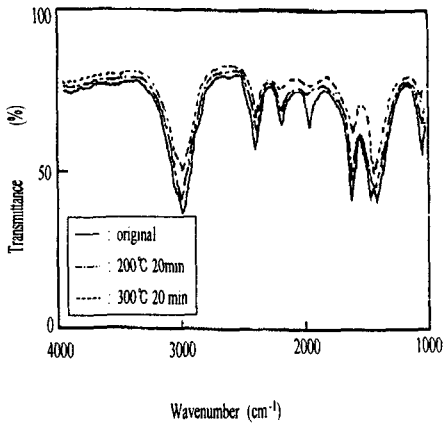


Fig. 8. FT-IR spectra of decomposed PS.

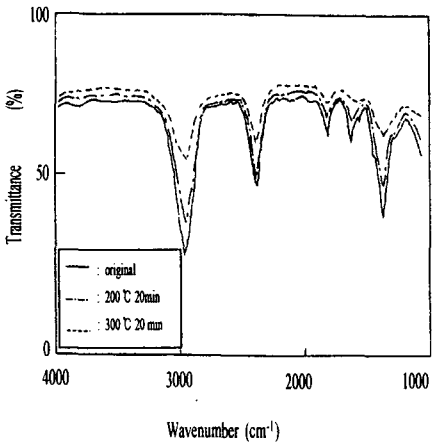


Fig. 9. FT-IR spectra of decomposed SAN.

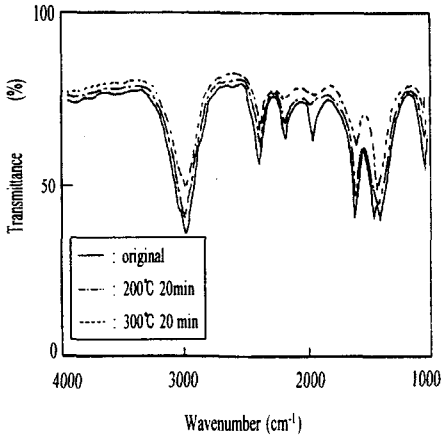


Fig. 10. FT-IR spectra of decomposed ABS.

5. 결 론

고분자물질인 PS/SAN/ABS의 열적거동을 조사하고, 이러한 고분자물질들이 열분해할때 발생하는 기체의 종류와 그 독성의 영향에 대한 연구를 수행한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 승온영역에서 Kissinger법과 DSC법으로 분석한 열분해 활성화에너지는 대체적으로 유사하고 그 값은 대략 25-63 Kcal/mol 이며, PS 및 SAN은 흡열분해반응을 나타내고 ABS는 발열분해반응을 나타내며 이들의 결과로부터 안정성은 SAN〉 PS〉 ABS의 순서임을 알 수 있다.
2) 열분해상태의 기체조성에서 FED를 계산하여 PS, SAN 및 ABS에 대한 LC_{50}의 값을 계산한 결과 8,580, 265 및 308 mg/m^3으로 나타났으며, 이것으로부터 공시유기체에 의한 동물실험없이도 그 위험성을 예측할 수 있게 되었다.
3) 적외선 분광분석(FT-IR)결과에서 ABS, SAN및 PS의 열분해는 주쇄분해로 이루어졌음을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

C : degree of conversion (-)
k : rate constant (min^{-1})
E : apparent activation energy (kcal/mol)
A : preexponential factor (min^{-1})
β : heating rate (℃/min)
T_m : absolute temperature at the maximum rate (°K)
H : heat of decomposition (kcal/mol)
FED : fractional effective dose (-)
LC_{50} : 50% lethal concentration (mg/m^3)
F_{IN} : fraction of an incapaciting dose of all narcotic gases (-)
F_{Ico} : fraction of an incapaciting dose of CO (-)
F_{Icn} : fraction of an incapaciting dose of HCN (-)
VCO_2 : multiplication factor for CO_2 - induced hyperventilation (-)

참 고 문 헌

1. Hawfeins, W.L., Polymer Stabilization, John Wiley & Sons, 1972.
2. Jellinek, H.H.G., Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer, Elservier, 1978.
3. Schnabel, W., Polymer Degradation, Hanser, 1981.

4. Grassier, N. and Scott, G., Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press, 1985.
5. Kirk-othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, pp. 1 : 438-439, 1978.
6. NFPA Editorial Staff, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, First Edition, National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts, 1988.
7. NFPA, NFPA 269 Standard Test Method for Developing Toxic Potency Data for Use in Fire Hazard Modeling, 1996 edition,
8. Jonas Talandis, J. D. Innes, A. W. Cox, Combustion Toxicity Analysis : Advances Using A Specialized Technique for Fourier Transform Infrared(FTIR) Analysis, International Symposium on Fire Science and Technology '97, Seoul, Korea.
9. Wang, S.J., S.H. Jang, S.D. Na, S.D. Seul and S.S. Kim, Kinetics of Thermal Degradation of Paper Sludge and Polyacrylonitric-butadiene-Styrene Blend, J. Korea Solid Wastes Engineering Society, Vol. 13(3) 393-399, 1996.