

Iron계 금속 촉매가 ABS의 열분해 거동에 미치는 영향에 관한 연구

장준원 · 김진환 · 배진영[†]

성균관대학교 응용화학부, 고분자기술연구소
(2004년 12월 27일 접수, 2005년 6월 7일 채택)

Study on the Effect of Iron-based Metal Catalysts on the Thermal Decomposition Behavior of ABS

Junwon Jang, Jin-Hwan Kim, and Jin-Young Bae[†]

College of Applied Chemistry, Polymer Technology Institute, Sungkyunkwan University, Kyunggi-do 440-746, Korea
(Received December 27, 2004; accepted June 7, 2005)

Iron계 금속 촉매의 존재 하에서 ABS의 열분해 거동을 TGA (Thermogravimetric Analysis)를 통해서 조사하였다. Iron계 금속 촉매(ferric nitrate nonahydrate, ammonium ferric sulfate dodecahydrate, iron sulfate hydrate, ammonium ferric oxalate, iron(II) acetate, iron(II) acetylacetone 및 ferric chloride)는 ABS의 열분해 과정에서 화학반응을 야기하여, 질소분위기에서 촉(char)형성이 관찰되었으며, 600 °C에서 3~23 wt%의 비휘발성 촉를 형성하였다. 이와 같은 질소분위기에서의 ABS의 촉 생성은 iron계 금속 촉매의 가교효과(crosslinking effect)로 추정된다. 한편, 공기분위기에서는 생성된 촉가 고온 산화반응에 의해서 열분해되었다.

The thermal degradation of ABS in the presence of iron-based metal catalysts has been studied by thermogravimetric analysis (TGA). The reaction of iron-based metal catalysts (ferric nitrate nonahydrate, ammonium ferric sulfate dodecahydrate, iron sulfate hydrate, ammonium ferric oxalate, iron(II) acetate, iron(II) acetylacetone and ferric chloride) with ABS has been found to occur during the thermal degradation of ABS. In a nitrogen atmosphere, char formation was observed, and at 600 °C approximately 3~23 wt% of the reaction product was non-volatile char. The resulting enhancement of char formation in a nitrogen atmosphere has been primarily due to the catalytic crosslinking effect of iron-based metal catalysts. On the other hand, char formation of ABS in air at high temperature by iron-based metal catalyst was unsuccessful due to the oxidative degradation of the char.

Keywords: ABS, thermal degradation, iron-based metal catalyst

1. 서 론

고분자가 본격적인 유기재료로서 사용되기 시작하여 현재에 이르러 난연성, 연소성, 그리고 재활용성 등으로 연구의 장이 확대되었으며, 원래 고분자가 금속재료와 견줄만한 재료로서 20세기 초에 등장한 역사적인 경위를 생각해보면, 연구 영역의 확대에는 꽤 시간이 걸렸다고 할 수 있다[1]. 모든 유기물질처럼 고분자는 가연성을 지니고 있다. 따라서 고분자를 사용하는 경우에는 이러한 성질로 인한 모든 위험요소를 반드시 고려해야만 하며, 고분자 재료의 화재 대응능력은 난연성, 연소전성에 대한 기여도, 발열성과 연기 농도, 연소 가스의 구성 등과 같은 파생적인 현상들로 측정되어진다. 특히, 고분자의 난연은 350~650 °C 정도의 온도 영역에 있어서 고분자의 열분해 특성과 반응을 다루는 것이다[2,3].

ABS는 acrylonitrile, butadiene 및 styrene의 세 모노머로부터 얻어지는 terpolymer로, 이 중 acrylonitrile 모노머는 열 저항성, 화학적 저

항성, 표면 강화에 영향을 주며, styrene 모노머는 가공성, 강도, 저항력에 그리고 butadiene 모노머는 rubber toughness 및 impact strength에 영향을 미친다. 또한 ABS는 two-phase system으로 Styrene-Acrylonitrile (SAN)은 연속상을 형성하고, 그 위에 SAN 공중합체가 그라프트된 분산상의 polybutadiene 입자로 이루어지는데 물성은 모노머의 비율 및 two-phase system의 분자구조에 영향을 받으며, 안정제, 윤활유, 착색제 및 다른 첨가제가 부가되어 매우 다양한 ABS를 만들 수 있으며, 제품의 물성 및 디자인에 있어서 상당한 유연성을 갖는다. 그러나 ABS의 전체적인 기계적 물성은 엔지니어링 플라스틱보다 낮아 용도에 제한을 받으므로 ABS의 용도를 넓히기 위해서는 polycarbonate (PC)와 같은 엔지니어링 플라스틱과 블렌딩하여 사용하고 있다[4]. 한편 ABS 수지는 쉽게 연소가 일어나고 연소시 유독가스를 방출하기 때문에 적절한 난연제를 사용하여 난연성을 보강하는 것이 필수적이다. 대부분의 국가에서는 전기, 전자 제품의 외장재로 사용할 수 있는 ABS를 비롯한 모든 플라스틱 수지의 난연 등급을 규정하고 있다[5]. 현재 ABS 고분자에 난연성을 부여하기 위하여 사용하는 난연제는

† 주 저자(e-mail: b521@skku.edu)

대부분의 경우 할로겐계 화합물과 산화 안티몬의 조합을 사용하고 있으며, 할로겐계 난연제는 우수한 난연성을 가지고 있으나 연소시 유독성 가스를 방출하며 압출 및 사출 가공 시 부식성 가스를 방출하는 등 환경적인 약점을 가지고 있다[5]. 이러한 문제들로 인하여 최근 유럽을 중심으로 할로겐계 난연제 중에서 연소 시 다이옥신, 퓨란 등을 생성할 수 있는 가능성이 있는 몇 가지 종류의 난연제에 대해서는 법적으로 사용을 규제하고자 하는 움직임이 있으며, 법적 규제와는 별도로 할로겐계 난연제를 사용한 제품에는 환경친화성 제품에 부여하는 환경인증을 부여하지 않음으로써 실질적인 규제 효과를 발휘하고 있다. 한편, 현재 사용되고 있는 비할로겐계 난연제는 주로 인화합물이 사용되고 있으며, 특히 phosphate계열의 인화합물이 주류를 이루고 있다. 인계 난연제는 PC, PC/ABS, PPE/HIPS 등에 적용 시 우수한 효과를 발휘하나 ABS, HIPS 등에 단독 적용 시 난연성의 발현에 한계를 나타낸다[6-8].

탈수소화 반응을 촉진시키는 무기계 금속 촉매는 산소와 같은 역할을 하여 다양한 올레핀계 고분자와 블렌드되어 고온에서의 촉형성을 증가시킨다[9-11]. 특히, iron계 금속 산화물은 poly(furfuryl alcohol)[12] 및 PVC 시스템[13-16] 등에 적용되어 고온에서의 촉증가 및 난연성의 향상을 나타내고 있으며, 이러한 난연성의 개선은 iron계 화합물의 고온에서의 탄화 촉매화 효과(catalytic graphitization effect)로 설명되어진다.

본 연구에서는 ABS수지에 탈수소화 반응을 촉진시키는 7종의 다양한 iron계 금속 촉매(ferric nitrate nonahydrate, ammonium ferric sulfate dodecahydrate, iron sulfate hydrate, ammonium ferric oxalate, iron(II) acetate, iron(II) acetylacetone 및 ferric chloride)를 첨가하여, 이에 따른 ABS 수지의 질소와 공기조건 하에서의 열분해 거동 및 난연성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에서 사용한 g-ABS와 ABS는 (주)제일모직으로부터 제공받아 추가 정제 없이 사용하였다. Polyacrylonitrile (PAN)과 iron계 금속 촉매인 ferric nitrate nonahydrate (98%), ammonium ferric sulfate dodecahydrate (99%), iron sulfate hydrate (99%), ammonium ferric oxalate (99%), iron(II) acetate (99%), iron(II) acetylacetone (99%) 및 ferric chloride (99%)는 모두 Aldrich사의 제품으로 추가 정제 없이 사용하였다.

2.2. 샘플 제조 및 분석

각종 ABS/iron계 금속 촉매 블렌드 샘플의 열분해 거동 분석을 위해서 TGA (Thermogravimetric Analyzer)를 사용하였으며, 질소 분위기 또는 공기 존재 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고 장비는 TA Instruments사의 TGA 2050을 사용하였다. 난연성 테스트는 Limiting Oxygen Index (LOI)를 이용하였으며 장비는 Fire Testing Technology Instruments사의 제품을 사용하였다. LOI 난연성 테스트를 위한 burning specimen의 제조는 HAAKE plastic-corder mixer 기기를 사용하여 220 °C의 온도와 60 rpm의 속도로 10 min 동안 배합을 하였으며, CARVER laboratory hot press를 사용하여 형태를 만든 후 너비와 두께 그리고 높이를 각각 6.5±0.5 mm, 3.0±0.5 mm, 70~150 mm가 되도록 PROXXON사의 cutting 기기를 사용하여 제조하였다.

Table 1. Various Fe-based Oxidants Used in This Study

Oxidant	Chemical Structure	Properties	
Ferric nitrate nonahydrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	F.W.	444.00
		m.p.	-
Ammonium ferric sulfate dodecahydrate	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	F.W.	482.19
		m.p.	39~41 °C
Iron sulfate hydrate	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	F.W.	399.88
		m.p.	-
Ammonium ferric oxalate	$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	F.W.	428.07
		m.p.	-
Iron(II) acetate	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Fe}$	F.W.	173.94
		m.p.	190~200 °C
Iron(II) acetylacetone	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Fe}$	F.W.	254.07
		m.p.	175 °C
Ferric chloride	FeCl_3	F.W.	162.21
		m.p.	304 °C

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 ABS 수지의 배합 조성비는 g-ABS/SAN = 30/70으로 고정하여 수행하였다. 그러나 iron계 금속 촉매가 ABS 수지의 각종 기능기에 어떻게 영향을 미치는지 구체적으로 조사하기 위해서, ABS 및 g-ABS 수지를 각각 따로 적용하였다. 즉, [ABS/iron계 금속 촉매]시스템과 [g-ABS/iron계 금속 촉매]시스템으로 구성하였으며 적용한 iron계 금속 촉매는 ferric nitrate nonahydrate, ammonium ferric sulfate dodecahydrate, iron sulfate hydrate, ammonium ferric oxalate, iron(II) acetate, iron(II) acetylacetone 및 ferric chloride를 사용하였다(Table 1). ABS/금속 촉매 블렌드 샘플의 배합 조성비는 ABS 수지를 95~99 wt%로 하고, iron계 금속 촉매를 각각 1~5 wt%로 하였다. 총 3종류의 배합비에 7종류의 iron계 금속 촉매를 각각 적용하여 총 21개의 샘플을 얻었으며, 질소 분위기 및 공기 존재 하에서 TGA를 통한 열거동 분석을 수행하였으며, 난연성은 LOI 산소기수로 측정하였다.

3.1. [ABS/iron계 금속 촉매]시스템

순수한 ABS는 초기 열분해 개시 온도가 대략 410 °C에서 시작되며 고온 가열 시 질소 하에서는 1 wt%, 공기 하에서는 0 wt%의 촉진류물을 나타낸다. ABS에 7종의 iron계 금속 촉매를 1, 3 및 5 wt% 투입하였을 때의 초기 열분해 개시 온도와 600 °C에서의 촉진류물을 Table 2에 나타냈다. Ferric nitrate nonahydrate, ammonium ferric sulfate dodecahydrate, iron sulfate hydrate, ammonium ferric oxalate, iron(II) acetate 및 iron(II) acetylacetone를 ABS에 배합하였을 경우에는 질소 및 공기 분위기에서의 열분해 거동은 순수한 ABS와 유사하며, 초기 열분해 개시 온도는 408~410 °C로서 ABS와 거의 동일하다. 그러나 600 °C에서의 촉진류물은 순수한 ABS보다 증가하는 경향을 나타낸다. Ferric nitrate nonahydrate의 경우(Table 2, entries 2~4), ABS에 1, 3, 5 wt% 투입 시 촉진류물은 질소에서는 4, 9, 12 wt%, 공기 하에서는 2, 4, 6 wt%로 증가하였다. 투입된 ferric nitrate nonahydrate의 양을 고려해 볼 때 질소 하에서는 금속 촉매가 고온에서 ABS와의 화학반응이 진행되어 촉진성도가 증가하였다. 그러나 공기

Table 2. Temperatures for 5% Mass Loss and Amount of Non-volatile Residue at 600 °C for Various ABS/Fe-based Oxidant Blends

Entry	Sample (wt ratio)	Temperature, °C for 5% mass loss		Non-volatile residue at 600 °C, wt%		LOI (vol.%)
		Nitrogen	Air	Nitrogen	Air	
1	ABS	410	409	1	0	18.9
2	ABS/Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (99/1)	410	409	4	2	21.1
3	ABS/Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (97/3)	410	409	9	4	21.1
4	ABS/Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (95/5)	409	408	12	6	22.0
5	ABS/NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O (99/1)	410	410	5	2	20.1
6	ABS/NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O (97/3)	410	409	10	5	20.2
7	ABS/NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O (95/5)	410	409	13	6	20.1
8	ABS/Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O (99/1)	410	409	3	1	20.2
9	ABS/Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O (97/3)	410	409	8	3	20.2
10	ABS/Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O (95/5)	410	408	11	5	20.3
11	ABS/(NH ₄) ₃ Fe(C ₂ O ₄) ₃ · 3H ₂ O (99/1)	410	409	3	1	20.1
12	ABS/(NH ₄) ₃ Fe(C ₂ O ₄) ₃ · 3H ₂ O (97/3)	410	409	8	3	20.2
13	ABS/(NH ₄) ₃ Fe(C ₂ O ₄) ₃ · 3H ₂ O (95/5)	410	409	11	6	20.2
14	ABS/(CH ₃ CO ₂) ₂ Fe (99/1)	410	409	2	1	20.1
15	ABS/(CH ₃ CO ₂) ₂ Fe (97/3)	410	409	6	2	20.2
16	ABS/(CH ₃ CO ₂) ₂ Fe (95/5)	409	408	9	6	20.1
17	ABS/(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₂ Fe (99/1)	410	409	2	1	20.0
18	ABS/(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₂ Fe (97/3)	410	409	7	3	20.1
19	ABS/(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₂ Fe (95/5)	410	408	9	6	20.1
20	ABS/FeCl ₃ (99/1)	407	407	11	3	21.0
21	ABS/FeCl ₃ (97/3)	396	395	19	4	21.6
22	ABS/FeCl ₃ (95/5)	395	395	23	6	22.2

하에서는 생성된 촉는 고온에서 산화, 열분해되어 질소 조건보다는 최형성도가 감소하였다.

Ammonium ferric sulfate dodecahydrate (Table 2, entries 5~7), iron sulfate hydrate (entries 8~10), ammonium ferric oxalate (entries 11~13), iron(II) acetate (entries 14~16) 및 iron(II) acetylacetone (entries 17~19)를 동일한 방법으로 ABS에 1, 3, 5 wt%로 투입 시에도 사용된 모든 경우에서 금속 촉매의 양이 증가할수록 최형성도가 증가하였으며, 공기보다는 질소 분위기에서의 최형성도가 많았다. 한편, ferric chloride를 ABS에 적용하였을 때는 다른 iron계 금속 촉매 보다 훨씬 높은 최형성도를 보이며, 특히 5 wt% 투입 시에는 질소에서의 최형성도가 23 wt%를 나타냈다 (entries 20~22). 다른 금속 촉매 보다 ferric chloride가 우수한 최형성도를 나타내는 것은 ferric chloride가 전기음성도가 큰 chloride를 상대 음이온으로 갖고 있어 Lewis acidity가 타 금속 촉매보다도 높아서 고온에서 ABS와의 화학반응을 촉진하는 것으로 사료된다.

Figure 1은 질소 하에서 순수한 ABS와 ABS 수지 대비 ferric chloride 금속 촉매를 3 wt% 적용하였을 때 나타난 TGA 곡선이다. 열분해는 전체적으로 400 °C부터 시작하여 480 °C까지 일어났으며, 순수한 ABS와 ABS/ferric chloride 블렌드 모두 동일한 열분해 개시온도 및 열분해 거동을 나타냈다. 그러나 최종적인 촉진물의 생성은 순수한 ABS의 경우 보다 훨씬 높아서, ferric chloride는 ABS 고분자 주체의 열분해(또는 해중합)를 촉진하기 보다는 고온에서의 가교반응을 촉진하여 높은 최형성도를 나타내는 것으로 사료된다. Figures 2, 3 및 4는 질소 분위기에서 ferric nitrate nonahydrate, ammonium ferric sulfate dodecahydrate, iron sulfate hydrate, ammonium ferric oxalate, iron(II) acetate 및 iron(II) acetylacetone를 각각 ABS에 3 wt% 투입하였을 때의 TGA 곡선을 ABS/3 wt% ferric chloride 블렌드의 TGA 결과와 비교한 그림이다. 모든 경우에서 열분해 개시 온도를 비롯한 열분해 거동은 매우 유사한 경향을 보이고 고온에서의 최형성도만 차이를 나타내며, ferric chloride를 금속 촉매로 사용하였을 경우가 가장

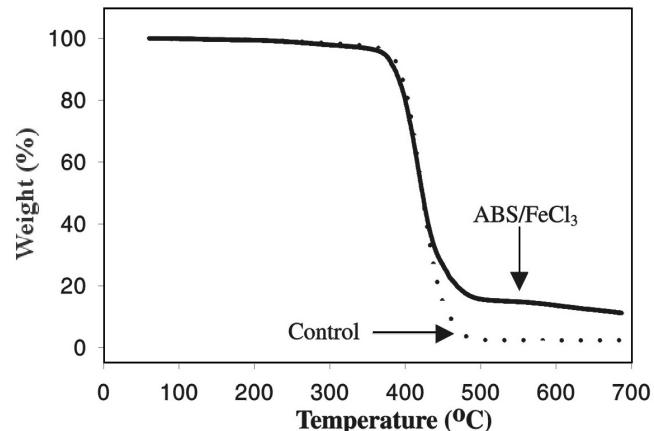


Figure 1. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: ABS/FeCl₃ (97/3).

우수한 열적 안정성을 보이고 있다.

다른 환경에서의 실험을 위해 질소 분위기가 아닌 공기 존재 하에서의 TGA 열 분석을 한 결과는 Figure 5에 나타내었다. 우선 순수한 ABS의 경우 400 °C부터 470 °C까지 일차 열분해가 진행되다가 480 °C 이후로 다시 2차 열분해가 진행되어 600 °C 이후로는 촉진물이 0 wt%로 되었다(Table 2, entry 1). 한편 ferric nitrate를 1 wt% 적용하였을 경우 일차 열분해의 시작이 ABS보다 빠르게 시작하여 최종적으로 고온에서의 촉진물은 질소 조건 보다 낮게 나타났다. 여기서 주목할 점은 공기 조건 하 480~530 °C 온도 범위에서의 residue after transition (RAT 또는 transitory residue)의 형성이다. 순수한 ABS의 경우 일차 열분해 되고 나서 약 10 wt%의 RAT이 생성되었고, 각종 iron 계 금속 촉매의 적용 시에도 적게는 10 wt%, 많게는 25 wt%까지 RAT이 생성되어 공기 조건에서도 iron 계 금속 촉매가 ABS와 화학반응을 하는 것으로 추정된다. 그러나 공기 조건 하에서는 생성된 RAT

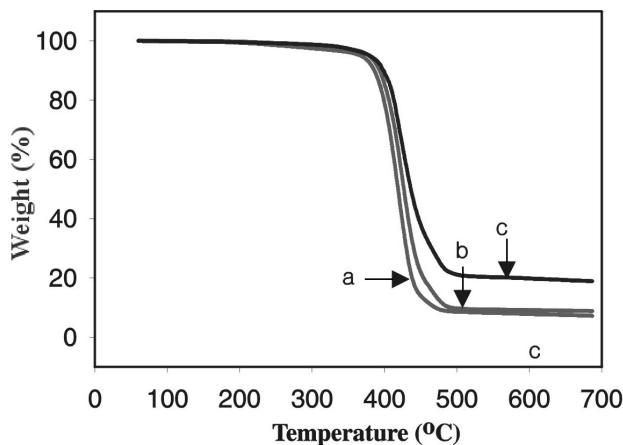


Figure 2. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: (a) ABS/Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (97/3), (b) ABS/NH₄Fe(SO₄)₂ · 12H₂O (97/3), and (c) ABS/FeCl₃ (97/3).

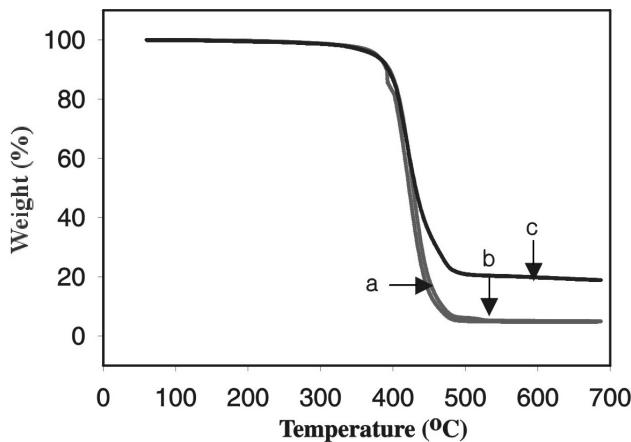


Figure 3. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: (a) ABS/Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O (97/3), (b) ABS/(NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃ · 3H₂O (97/3), and (c) ABS/FeCl₃ (97/3).

이 고온 산화, 열분해되어 최종적인 촉진류물은 질소 조건보다 낮게 나타났다.

3.2. [g-ABS/iron계] 금속 촉매]시스템

상업적으로 제조되는 ABS는 g-ABS와 SAN을 30:70의 비율로 컴파운딩하여 얻어진다. g-ABS는 ABS에 비해 상대적으로 acrylonitrile 단위 구조가 적은 ABS로서 본 연구에서는 acrylonitrile 단위 구조에 대한 iron계 금속 촉매의 반응성을 알아보기 위해서 g-ABS/ferric chloride 블렌드의 질소 하에서의 열분해 거동을 살펴보았다. Figure 6은 g-ABS 수지 대비 ferric chloride를 1, 3, 5 및 7 wt% 적용하였을 때 나타난 TGA 곡선이며, 그 결과를 Table 3에 나타냈다. 열분해는 전체적으로 400 °C부터 시작하여 480 °C까지 일어나며, 촉매양이 증가할수록 열분해 개시 온도는 약간 감소하고 최종적인 촉진류물의 생성은 대략 2~4 wt% 정도 생성되었다. 5 wt%의 ferric chloride를 ABS에 적용하였을 때 촉진류물은 23 wt% (Table 2, entry 22)이나, 같은 양의 촉매를 g-ABS에 적용하였을 때는 3 wt%를 나타냈다 (Table 3, entry 4). 전반적인 경향은 ABS와 달리 iron계 금속 촉매가 g-ABS의 열분해 거동에는 별다른 영향을 미치지 않았다.

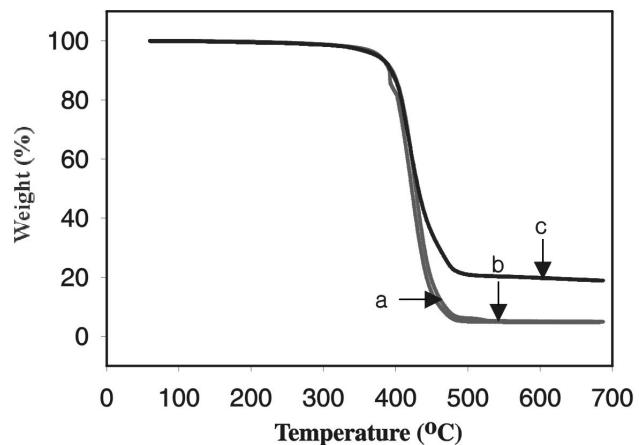


Figure 4. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: (a) ABS/(CH₃CO₂)₂Fe (97/3), (b) ABS/(CH₃COCHCOCH₃)₂Fe (97/3), and (c) ABS/FeCl₃ (97/3).

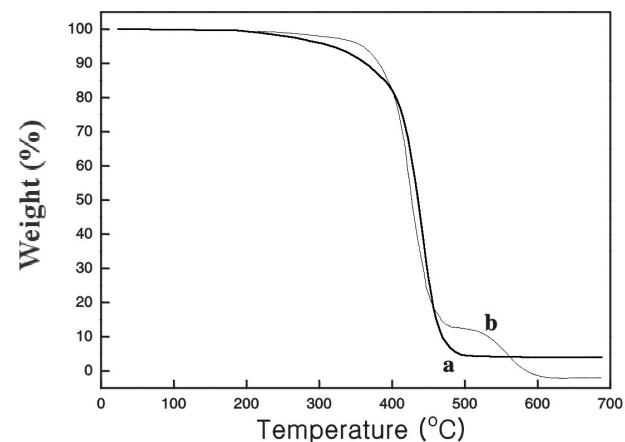


Figure 5. TGA thermograms for ABS/Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (99/1) at a scan rate of 10 °C/min: (a) in nitrogen and (b) in air.

3.3. [PAN/iron계] 금속 촉매]시스템

Figure 7은 순수한 PAN 수지와 PAN/ferric chloride 블렌드를 질소 분위기 하에서 TGA 열분해 분석을 한 결과를 나타낸다. 질소 분위기에서는 샘플 모두 300 °C 근처에서 열분해가 시작되어 고온까지 꾸준히 진행됨을 알 수 있고, 최종적인 촉진류물의 생성은 PAN의 경우 약 54 wt%이고 ferric chloride를 첨가한 블렌드의 경우는 많게는 70 wt% 정도까지 생성되었다. 그리고 약간의 RAT의 생성 흔적도 볼 수 있다. 이러한 결과는 PAN 수지 중의 acrylonitrile 단위 구조가 iron계 금속 촉매와 화학반응을 하여 고온에서의 촉진류물 형성을 촉진시킨 것으로 사료된다.

3.4. 촉형성메카니즘

ABS는 Scheme 1과 같이 iron계 금속 촉매와 반응할 수 있는 3가지의 관능기(i.e., styrene, butadiene & acrylonitrile moieties)를 함유하고 있으며, 상업적으로 이용되는 ABS 수지는 styrene^o 18 wt%, acrylonitrile^o 36 wt%, butadiene^o 46 wt%의 조성비로 제조된다. ABS에 iron계 금속 촉매를 적용 시 질소 하에서 많게는 23 wt%의 촉진류물을 나타냈으며, 순수한 ABS의 촉진류물이 1 wt%인 것을 고려해 볼 때, ABS는 고온에서 iron계 금속 촉매와 화학 반응을 하는 것으로 추

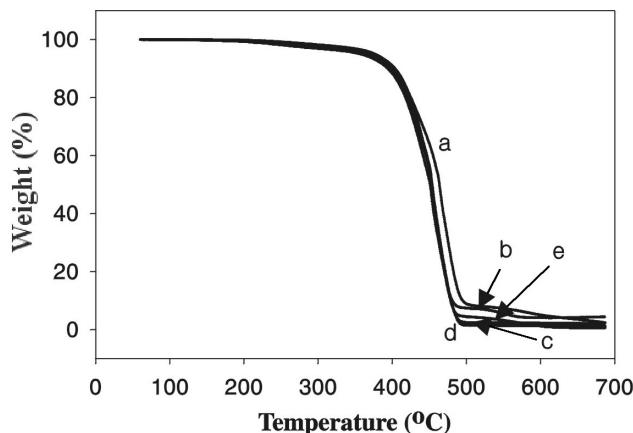


Figure 6. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: (a) g-ABS, (b) g-ABS/FeCl₃ (99/1), (c) g-ABS/FeCl₃ (97/3), (d) g-ABS/FeCl₃ (95/5), and (e) g-ABS/FeCl₃ (93/7).

Table 3. Temperatures for 5% Mass Loss and Amount of Non-volatile Residue at 600 °C in Nitrogen for Various FeCl₃-containing g-ABS Blends

Entry	Sample (wt ratio)	Temperature, °C for 5% mass loss in nitrogen	Non-volatile residue at 600 °C, wt% in nitrogen
1	g-ABS	410	1
2	g-ABS/FeCl ₃ (99/1)	406	1
3	g-ABS/FeCl ₃ (97/3)	406	2
4	g-ABS/FeCl ₃ (95/5)	405	3
5	g-ABS/FeCl ₃ (93/7)	405	4

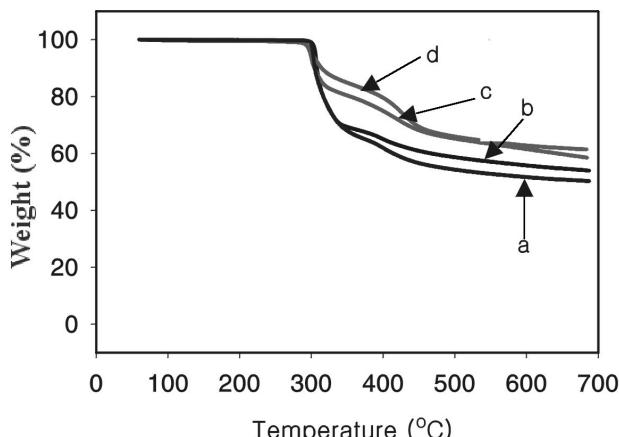
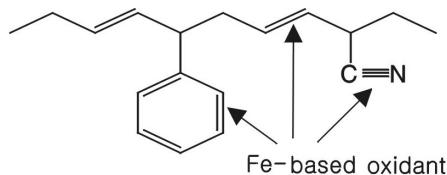
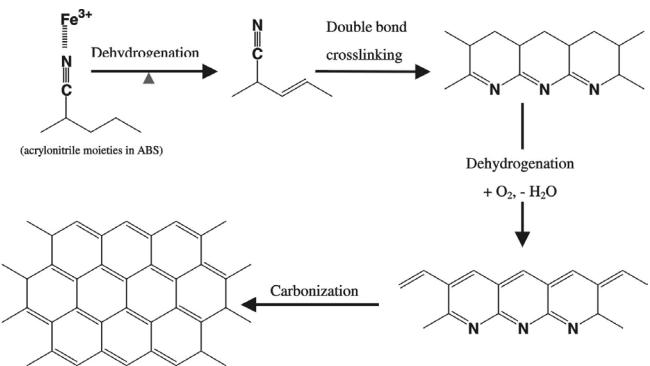


Figure 7. TGA thermograms at a scan rate of 10 °C/min in nitrogen: (a) PAN, (b) PAN/FeCl₃ (99/1), (c) PAN/FeCl₃ (98/2), and (d) PAN/FeCl₃ (97/3).

정되며, 이와 같은 화학반응에는 ABS가 함유하고 있는 관능기의 일부가 반응에 참여하는 것으로 사료된다. 한편, ABS에 비해 상대적으로 styrene이나 acrylonitrile의 함유량이 적은 g-ABS에 iron계 금속 촉매를 적용하였을 때는 고온에서의 촉진물 생성에 별다른 영향을 미치지 않았다. 그러나 PAN 수지에 iron계 금속 촉매를 적용 시에는 촉매 양의 증가에 비례하게 촉진물의 증가를 관찰하였다. 즉 ABS가 함유하고 있는 관능기 중 acrylonitrile 단위 구조가 iron계 금속 촉매와 고온에서 반응하여 ABS를 열적으로 안정한 상태로 전환시킨 것



Scheme 1. Three possible reaction sites of the ABS terpolymer with Fe-based oxidants.



Scheme 2. Effect of Fe-based oxidant on the thermal decomposition of ABS.

으로 예측된다. 이상에서 살펴본 바를 정리하면 Scheme 2처럼 ABS의 여러 관능기 중 전기음성도가 높은 질소원자를 함유한 acrylonitrile 단위구조가 친전자성의 iron계 금속 촉매에 배위결합(coordination)되어 고온에서 먼저 dehydrogenation 되며, PAN 수지의 열분해 거동과 유사하게 연이은 가교 반응(crosslinking)과 탄화과정(carbonization)을 거쳐서 고온에서 비교적 높은 촉형성도를 나타내는 것으로 추정된다 [17,18].

한편, 사용된 iron계 금속 촉매의 전구체에 따라서 ABS의 초기 열분해 거동은 유사하나 촉형성도만 차이를 나타내었는데, 이로부터 iron계 금속 촉매와 ABS의 화학반응이 400 °C 이상의 고온에서 진행되는 것으로 사료된다. 또한 FeCl₃가 가장 우수한 촉형성도를 나타내는 것으로 보아 Fe에 배위결합되는 리간드의 종류에 따라서 금속 촉매의 ABS에 대한 화학반응성이 다른 것으로 추정되며, 전기음성도가 가장 높은 chloride가 리간드로 작용하는 FeCl₃가 다른 전구체에 비해서 가장 높은 친전자성을 나타내어 ABS에 대하여 높은 반응성을 보이는 것으로 생각된다. 따라서 Scheme 2에 나타내었듯이 친핵성의 acrylonitrile 단위 구조에 높은 친전자성의 FeCl₃가 배위결합되어 근접한 탄화수소의 dehydrogenation (탈수소화 반응)을 촉진하여 이로부터 야기되어 생성된 double bond들이 연이은 가교반응과 탄화과정을 거쳐서 촉률을 생성하는 것으로 사료된다.

3.5. LOI 테스트

ABS/iron계 금속 촉매 블렌드 샘플의 난연성에 대한 실험을 위해 LOI 산소지수를 측정하였으며, 그 결과는 Table 2에 나타냈다. 전체적으로 LOI는 18에서 22 사이로 고르게 나왔으며, 일반적인 경향은 각종 iron계 금속 촉매의 양을 증가시켰을 때 LOI는 소폭 증가하였다. 순수한 ABS의 경우 LOI가 18.9였으며, 촉형성도가 가장 높은 ferric chloride를 5 wt% 투입하였을 때 LOI는 22.2로 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 ABS 수지에 탈수소화 반응을 촉진시키는 7종의 다양한 iron계 금속 촉매(ferric nitrate nonahydrate, ammonium ferric sulfate dodecahydrate, iron sulfate hydrate, ammonium ferric oxalate, iron(II) acetate, iron(II) acetylacetone 및 ferric chloride)를 첨가하여, 이에 따른 ABS 수지의 질소와 공기조건 하에서의 열분해 거동을 조사하였다. 질소분위기에서는 고온에서 3~23 wt%의 비휘발성 쥐를 형성하였으며, 이러한 쥐생성은 iron계 금속 촉매의 가교효과(cross-linking effect)에 기인한 것으로 생각된다. 한편, 공기분위기에서는 생성된 쥐가 고온 산화반응에 의해서 열분해되었다.

ABS의 여러 관능기증 전기음성도가 높은 질소원자를 함유한 acrylonitrile 단위구조가 친전자성의 iron계 금속 촉매에 배위결합(coordination)되어 고온에서 먼저 dehydrogenation 되며, 연이은 가교반응(crosslinking)과 탄화과정(carbonization)을 거쳐서 고온에서 비교적 높은 쥐형성도를 나타내는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 (주)제일모직의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이를 감사드립니다.

참 고 문 헌

- E. M. Pearce, Improved Fire- and Smoke-Resistant Materials for Commercial Aircraft Interiors, Washington, DC, National Academy Press (1995).

- A. F. Grand and A. Wilkie, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York (2000).
- J. Jang, J. H. Kim, and J. Y. Bae, *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 324 (2005).
- P. John and D. A. Charpy, *Polymer Testing*, **19**, 569 (2000).
- M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, *Flame-Retardant Polymer Materials*, Plenum Press, N. Y. (1975).
- I. Finberg, Y. B. Yaakov, and P. Georlette, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 465 (1999).
- P. Carty and S. White, *Polymer Degradation and Stability*, **54**, 379 (1996).
- M. Suzuki and C. A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, **47**, 217 (1995).
- E. M. Pearce, *Improved Fire- and Smoke-Resistant Materials for Commercial Aircraft Interiors*, Washington, DC, National Academy Press (1995).
- S. Miyata, US Patent 5,401,442 (1995).
- S. Miyata, US Patent 5,571,526 (1996).
- H. Marsh, D. Crawford, and D. W. Taylor, *Carbon*, **21**, 81 (1983).
- P. Carty and S. White, *Fire and Materials*, **18**, 151 (1994).
- W. P. Whelan Jr., *J. Fire Retard. Chem.*, **6**, 206 (1979).
- P. Carty, E. Metcalfe, and W. N. Annison, *J. Applied Polymer Science*, **41**, 901 (1990).
- P. Carty and A. Docherty, *Fire and Materials*, **12**, 109 (1988).
- C. Calberg, M. Mertens, N. Baute, R. Jrme, V. Carlier, M. Sclavons, and R. Legras, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 543 (1996).
- J. Tang, X. Chu, X. Gao, and W. Yuan, *J. Applied Polymer Science*, **61**, 1773 (1996).