

[ABS/PC/Triphenyl Phosphate/Transition Metal Chloride] 컴파운드의 열분해 거동 연구

장준원 · 김진환 · 배진영[†]

성균관대학교 응용화학부, 고분자기술연구소
(2005년 1월 11일 접수, 2005년 5월 11일 채택)

Study on the Thermal Decomposition Behavior of [ABS/PC/Triphenyl Phosphate/Transition Metal Chloride] Compounds

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

College of Applied Chemistry, Polymer Technology Institute,
Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea
(Received January 11, 2005; accepted May 11, 2005)

초록 : Chloride계 전이금속 촉매의 존재 하에서 ABS/PC/triphenyl phosphate 컴파운드의 열분해 거동을 TGA(thermogravimetric analysis)를 통해서 조사하였다. Chloride계 전이금속 촉매(cobalt chloride, ferric chloride, nickel chloride 및 zinc chloride)는 ABS/PC/triphenyl phosphate 컴파운드의 열분해 과정에서 화학반응을 야기하여, 질소분위기에서 숯(char) 형성이 관찰되었으며, 600 °C에서 3~13%의 비휘발성 숯을 형성하였다. 이와 같은 질소분위기에서의 ABS/PC/triphenyl phosphate 컴파운드의 숯 생성은 chloride계 전이금속 촉매의 가교효과(crosslinking effect)로 추정된다. 한편, 공기분위기에서는 생성된 숯은 고온 산화반응에 의해서 열분해되었다.

Abstract: The thermal degradation of ABS/PC/triphenyl phosphate compounds in the presence of transition metal chloride catalysts has been studied by thermogravimetric analysis (TGA). The reaction of transition metal chloride catalysts (cobalt chloride, ferric chloride, nickel chloride and zinc chloride) and ABS/PC/triphenyl phosphate compounds has been found to occur during the thermal degradation of the compounds. In a nitrogen atmosphere, char formation is observed, and 3~13% of the reaction product is non-volatile at 600 °C. The resulting enhancement of char formation in a nitrogen atmosphere has been explained as a catalytic crosslinking effect of transition metal chloride catalysts. On the other hand, transition metal chloride catalyzed char formation of ABS/PC/triphenyl phosphate compounds in air was unsuccessful due to the oxidative degradation of the char at a higher temperature.

Keywords: ABS, thermal degradation, transition metal chloride catalyst.

1. 서론

고분자가 본격적인 '유기재료'로서 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, 연소진성에 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 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 스타이렌의 세 단량체로부터

터 얻어지는 삼원공중합체로, 이 중 아크릴로니트릴 단량체는 열 저항성, 화학적 저항성, 표면 강화에 영향을 주며, 스타이렌 단량체는 가공성, 강도, 저항력에 그리고 부타디엔 단량체는 rubber toughness 및 충격 강도에 영향을 미친다. 또한 ABS는 two-phase system으로 스타이렌-아크릴로니트릴(SAN)은 연속상을 형성하고, 그 위에 SAN 공중합체가 그래프트된 분산상의 폴리부타디엔 입자로 이루어지는 데 물성은 단량체의 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 낮은 용도에 제한을 받으므로 ABS의 용도를 넓히기 위해서는 폴리카보네이트(PC)와 같은 엔지니어링 플라스틱과 블렌딩하여 사용하고 있다.⁴ 한편 ABS 수지는 쉽게 연소가 일어나고 연소시 유독가스를 방출하기 때문에 적절한 난연제를 사용하여 난연성을 보장하는 것이 필수적이다. 대부분의 국가에서는 전기, 전자 제품의 외장재로 사용할 수 있는 ABS를 비

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: b521@skku.edu

뿐만 모든 플라스틱 수지의 난연 등급을 규정하고 있다.⁵

현재 ABS 고분자에 난연성을 부여하기 위하여 사용하는 난연제는 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 다 이옥신, 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 인 화합물이 사용되고 있으며, 특히 phosphate 계열의 인 화합물이 주류를 이루고 있다. 인계 난연제는 PC, PC/ABS, PPE(polyphenylene ether)/HIPS(high impact polystyrene) 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 숯 형성을 증가시킨다.⁹⁻¹¹ 특히, 전이 금속 산화물은 poly(furfuryl alcohol)¹² 및 PVC(polyvinyl chloride) 시스템 등에¹³⁻¹⁶ 적용되어 고온에서의 숯 증가 및 난연성의 향상을 나타내고 있으며, 이러한 난연성의 개선은 전이금속계 화합물의 고온에서의 탄화 촉매화 효과(catalytic graphitization effect)로 설명되어진다.

본 연구에서는 ABS/PC 블렌드 수지에 대표적인 인계 난연제인 triphenyl phosphate(TPP)와 탈수소화 반응을 촉진시키는 4종의 다양한 chloride계 전이금속 촉매(cobalt chloride, ferric chloride, nickel chloride 및 zinc chloride)를 첨가하여, 이에 따른 ABS/PC 블렌드 수지의 질소와 공기조건 하에서의 열분해 거동 및 난연성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서 사용한 *g*-ABS, ABS 및 폴리카보네이트(PC)는 (주)세일모직으로부터 제공받아 추가 정제 없이 사용하였으며, 인계난연제인 triphenylphosphate(TPP)는 에탄올을 사용하여 재결정화를 통한 정제를 한 후 사용하였다. Chloride계 전이금속 촉매인 cobalt chloride, ferric chloride, nickel chloride 및 zinc chloride는 모두 Aldrich사의 제품으로 추가 정제 없이 사용하였다.

2.2 샘플 제조 및 분석

각종 ABS/PC/triphenyl phosphate/chloride계 전이금속 촉매 컴파운드 샘플의 열분해 거동 분석을 위해서 TGA를 사용하였으며, 질소 분위기 또는 공기 존재 하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였고 장비는 TA Instruments사의 TGA 2050(thermogravimetric analyzer)를 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 230 °C의 온도와 60 rpm의 속도로 10분 동안 배합을 하였으며, CARVER laboratory hot press를 사용하여 형태를 만든 후 너비와 두께 그리고 높이를 각각

6.5±0.5, 3.0±0.5, 70~150 mm가 되도록 PROXXON사의 cutting 기기를 사용하여 제조하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서 사용한 ABS 수지의 배합 조성비는 *g*-ABS/SAN=30/70으로 고정하여 수행하였다. 그러나 chloride계 전이금속 촉매가 ABS 수지의 각종 기능기에 어떻게 영향을 미치는지 구체적으로 조사하기 위해서, ABS 및 *g*-ABS 수지를 각각 따로 적용하였다. 즉, [ABS/chloride계 금속 촉매]시스템과 [*g*-ABS/chloride계 금속 촉매]시스템으로 구성하였으며 적용한 chloride계 전이금속 촉매는 cobalt chloride, ferric chloride, nickel chloride 및 zinc chloride를 사용하였다(Table 1). ABS/PC 블렌드 수지의 배합 조성비는 ABS 수지를 75 wt%로 고정하고, PC를 12~12.5 wt%로 하였다. 4 종류의 chloride계 전이금속 촉매를 각각 ABS, *g*-ABS, PC, ABS/TPP, ABS/PC/TPP에 적용하였으며, 질소 분위기 및 공기 존재 하에서 TGA를 통한 열거동 분석을 수행하였으며, 난연성은 LOI 산소지수로 측정하였다.

3.1 [ABS/Chloride계 전이금속]시스템

순수한 ABS는 초기 열분해 개시 온도가 대략 410 °C에서 시작되며 고온 가열 시 질소 하에서는 1%의 char residue를 나타낸다(Table 2, entry 1). ABS에 4 종의 chloride계 전이금속 촉매를 1wt% 투입하였을 때의 초기 열분해 개시 온도와 600 °C에서의 char residue를 Table 2 (entries 2-5)에 나타냈다. Cobalt chloride, ferric chloride, nickel chloride 및 zinc chloride를 ABS에 배합하였을 경우에는 질소 분위기에서의 열분해 거동은 순수한 ABS와 유사하며, 초기 열분해 개시 온도는 407~410 °C로서 ABS와 거의 동일하다. 그러나 600 °C에서의 숯 residue는 순수한 ABS보다 증가하였다. Ferric chloride의 경우(Table 2, entry 2), ABS에 1wt% 투입 시 숯 residue가 질소하에서는 11%로 증가하였다. 투입된 ferric chloride의 양을 고려해 볼 때 질소하에서는 전이금속 촉매가 고온에서 ABS와의 화학반응이 진행되어 숯 형성도가 증가하였다.

Cobalt chloride(Table 2, entry 3), nickel chloride(entry 4) 및 zinc chloride(entry 5)를 동일한 방법으로 ABS에 1wt%로 투입 시에도 사용된 모든 경우에서 순수한 ABS에 비해 숯 형성도가 증가하였다. 한편, zinc chloride를 ABS에 적용하였을 때는 다른 chloride계 전이금속 촉매보다 훨씬 높은 숯 형성도(13%)를 보인다. 다른 금속 촉매보다도 ferric chloride 및 zinc chloride가 우수한 숯 형성도를 나타내는 것은 이들의 Lewis acidity가 타 금속 촉매보다도 높아서 고온에서 ABS와의 화학반응을 촉진하는 것으로 사료된다.

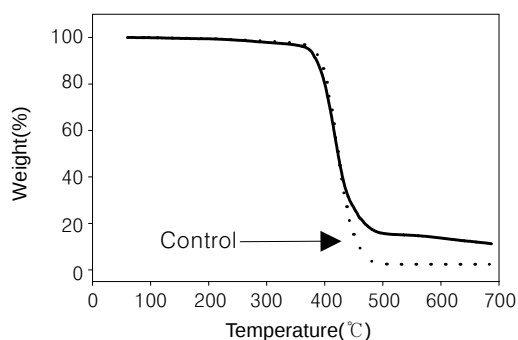
Figure 1은 질소 하에서 순수한 ABS와 ABS 수지 대비 ferric chlo-

Table 1. Various Transition Metal Chloride Catalysts Used in This Study

Transition Metal chloride	Chemical Structure	Properties	
Cobalt chloride	CoCl ₂	F.W.	129.84
		m.p.	724 °C
Ferric chloride	FeCl ₃	F.W.	162.21
		m.p.	304 °C
Nickel chloride	NiCl ₂	F.W.	129.62
		m.p.	-
Zinc chloride	ZnCl ₂	F.W.	136.28
		m.p.	293 °C

Table 2. Temperatures for 5% Mass Loss and Amount of Non-Volatile Residue at 600 °C in Nitrogen for Various ABS/PC/TPP/Transition Metal Chloride Compounds

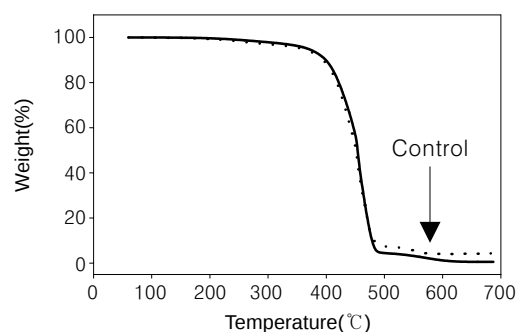
Entry	Sample(wt ratio)	Temperature, °C for 5% mass loss in nitrogen	Non-volatile residue at 600 °C, wt% in nitrogen
1	ABS	410	1
2	ABS/FeCl ₃ (99/1)	407	11
3	ABS/CoCl ₂ (99/1)	408	6
4	ABS/NiCl ₂ (99/1)	410	5
5	ABS/ZnCl ₂ (99/1)	408	13
6	ABS/TPP (75/25)	260	1
7	ABS/TPP/FeCl ₃ (75/24/1)	262	18
8	PC	497	25
9	PC/CoCl ₂ (99/1)	405	21
10	PC/ FeCl ₃ (99/1)	407	19
11	PC/ NiCl ₂ (99/1)	401	22
12	PC/ ZnCl ₂ (99/1)	325	18
13	ABS/PC/TPP (75/12.5/12.5)	300	6
14	ABS/PC/TPP/CoCl ₂ (75/12/12/1)	295	10
15	ABS/PC/TPP/FeCl ₃ (75/12/12/1)	290	13
16	ABS/PC/TPP/NiCl ₂ (75/12/12/1)	290	3
17	ABS/PC/TPP/ZnCl ₂ (75/12/12/1)	290	8

**Figure 1.** TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: ABS/FeCl₃(99/1).

ride 촉매를 1 wt% 적용하였을 때 나타난 TGA 곡선이다. 열분해는 전체적으로 400 °C부터 시작하여 480 °C까지 일어났으며, 순수한 ABS와 ABS/ferric chloride 컴파운드 모두 동일한 열분해 개시 온도 및 열분해 거동을 나타냈다. 그러나 최종적인 숯 residue의 생성은 순수한 ABS의 경우보다 훨씬 높아서, ferric chloride는 ABS 고분자 주사슬의 열분해(또는 해중합)를 촉진하기 보다는 고온에서의 가교반응을 촉진하여 높은 숯 형성도를 나타내는 것으로 사료된다.

3.2 [*g*-ABS/Chloride계 전이금속]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 구조의 chloride계 전이금속 촉매에 대한 반응성을 알아 보기 위해서 *g*-ABS/chloride계 전이금속 블렌드의 질소 하에서의 열분해 거동을 살펴보았다. Figure 2는 *g*-ABS 수지 대비 ferric chloride를 1 wt% 적용하였을 때 나타난 TGA 곡선이며, 그 결과를 Table 3에 나타냈다. 열분해는 전체적으로 400 °C부터 시작하여 480 °C까지 일어나며, 촉매 투입에 따라 열분해 개시 온도는 약간 감소하고 최종적인 숯 residue의 생성은 대략 1~2% 정도 생성되어 순수한 *g*-ABS와 거의 동일하였다. 1 wt%의 ferric chloride를 ABS에 적용하였을 때 숯

**Figure 2.** TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: *g*-ABS/FeCl₃(99/1).**Table 3. Temperatures for 5% Mass Loss and Amount of Non-volatile Residue at 600 °C in Nitrogen for Various Transition Metal Chloride-containing *g*-ABS**

Entry	Sample (wt ratio)	Temperature, °C for 5% mass loss in nitrogen	Non-volatile residue at 600 °C, wt% in nitrogen
1	<i>g</i> -ABS	410	1
2	<i>g</i> -ABS/CoCl ₂ (99/1)	408	2
3	<i>g</i> -ABS/FeCl ₃ (99/1)	406	1
4	<i>g</i> -ABS/NiCl ₂ (99/1)	406	1
5	<i>g</i> -ABS/ZnCl ₂ (99/1)	406	1

residue는 11%(Table 2, entry 2)이나, 같은 양의 촉매를 *g*-ABS에 적용하였을 때는 1%를 나타냈다(Table 3, entry 3). 전반적인 경향은 ABS와 달리 chloride계 전이금속 촉매가 *g*-ABS의 열분해 거동에는 별다른 영향을 미치지 않았다.

3.3 [ABS/TPP/Ferric Chloride]시스템

Figure 3 및 Table 2(entries 6-7)는 ABS/TPP(75/25)와 ABS/TPP/ferric chloride(75/24/1) 블렌드를 질소 분위기 하에서 TGA 열분해 분석을 한 결과를 나타낸다. 질소 분위기에서는 샘플 모두 260 °C 근처에서

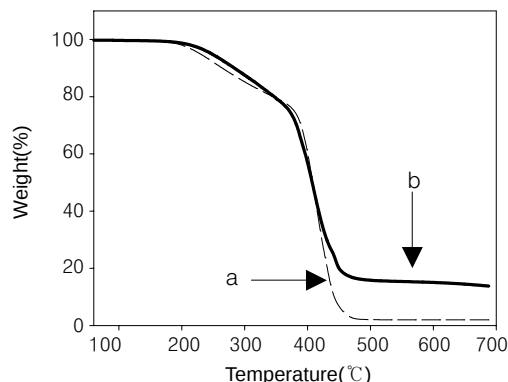


Figure 3. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: (a) ABS/TPP(75/25) and (b) ABS/TPP/FeCl₃(75/24/1).

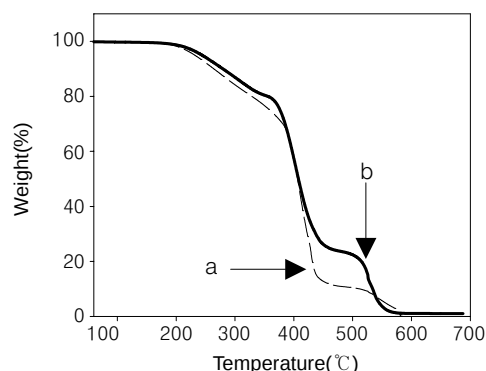


Figure 4. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under air condition: (a) ABS/TPP(75/25) and (b) ABS/TPP/FeCl₃(75/24/1).

열분해(TPP의 evaporation 및 ABS의 chain scission)가 시작되어 고온까지 꾸준히 진행됨을 알 수 있고, 최종적인 숯 residue의 생성은 ABS/TPP의 경우 1%이고, ferric chloride를 1 wt% 첨가한 블렌드의 경우는 18% 생성되었다. 이러한 결과는 ABS가 고온에서 ferric chloride와 화학반응을 진행하면서 부분적으로는 TPP와도 시너지 효과에 의해서 고온에서 높은 숯 residue를 형성하는 것으로 사료된다. 한편, 공기 조건 하에서는 비교적 저온에서 RAT(residue after transition)이 생성되고 고온에서는 RAT이 전부 열, 산화 분해되어 최종적인 숯은 거의 형성되지 않았다(Figure 4).

3.4 [PC/Chloride계 전이금속]시스템

Figures 5~6 및 Table 2(entries 8-12)는 PC와 PC/chloride계 전이금속(99/1) 블렌드를 질소 분위기 하에서 TGA 열분해 분석을 한 결과를 나타낸다. 순수한 PC는 490 °C 근처에서 열분해가 시작되어 600 °C에서는 25%의 비휘발성 숯을 형성한다(Figure 5). 한편, 질소 분위기에서는 전이금속을 함유한 PC 샘플 모두 순수한 PC의 열분해 개시 온도보다 낮은 온도 영역에서 열분해가 시작되며(Figure 6), 최종적인 숯 residue의 생성도 PC보다 낮아 PC/ferric chloride의 경우 19%(entry 10)이고, zinc chloride를 1wt% 첨가한 PC 블렌드의 경우는 18% 생성되었다(entry 12). 이러한 결과는 PC가 고온에서 chloride계 전이금속과 반응을 진행하면서 해중합(depolymerization)이 급격히 일어나는 것으로 사료된다.

3.5 [ABS/PC/TPP/Chloride계 전이금속]시스템

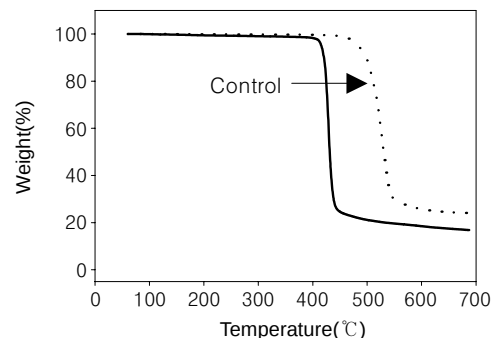


Figure 5. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: PC/FeCl₃(99/1).

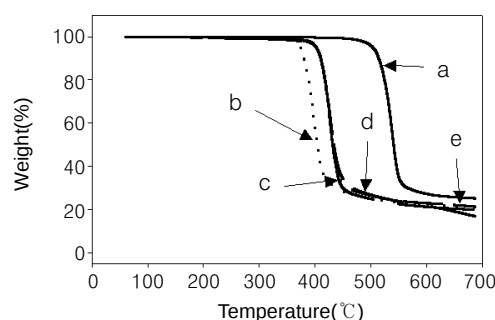


Figure 6. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: (a) PC, (b) PC/ZnCl₂(99/1), (c) PC/ NiCl₂(99/1), (d) PC/FeCl₃(99/1), and (e) PC/CoCl₂(99/1).

ABS/PC/TPP(75/12.5/12.5) 컴파운드는 질소 하에서 열처리 시 300 °C 근처에서 열분해가 개시되어 고온에서는 6%의 숯을 형성한다(Table 2, entry 13). 비교적 낮은 온도에서의 열분해 개시는 휘발성의 TPP에 기인하며 휘발하지 않은 TPP는 condensed phase에서 PC와 반응하여 숯 형성에 관여한다.¹ PC와 TPP의 양을 0.5 part 씩 줄이고 chloride계 금속 촉매를 1 part 첨가한 [ABS/PC/TPP/chloride계 전이금속](75/12/12/1) 컴파운드는 열처리 시 ABS/PC/TPP 컴파운드보다 낮은 열분해 개시 온도(290~295 °C)를 나타낸다(Table 2, entries 14-17). 하지만 nickel chloride를 제외한 모든 조성물에서 숯 형성도는 증가하였다. 특히, ferric chloride를 함유한 컴파운드는 2배 이상의 숯 증가를 나타냈다(6% vs. 13%, Figure 7). 요약하면 chloride계 전이금속을 ABS/PC/TPP 컴파운드에 적용 시 낮은 열분해 개시 온도와 높은 숯 형성도를 나타내며, 이와 같은 원인은 전이금속 촉매가 비교적 저온(up to 300 °C)에서는 ABS에는 반응성이 없으나 PC의 해중합을 야기시켜(vide supra) 조성물의 초기 열분해 개시 온도는 감소되나, 해중합되어 생성된 PC 부산물(e.g. phenolics)은 TPP와 condensed phase에서 반응하여 숯 형성도는 증가하는 것으로 사료된다.

3.6 [PC/TPP/Ferric Chloride]시스템

Polymeric char former로서 작용하는 PC와 TPP의 블렌드에 ferric chloride를 도입하여 배합 조성비에 따른 TGA 열분석 결과를 Figures 8 및 9에 나타내었다. 전체적인 경향을 살펴보면 ferric chloride의 양이 0부터 10 wt%까지 점차 증가함에 따라 PC/TPP 블렌드의 열분해 시점이 감소하여 ferric chloride가 PC의 해중합에 영향을 미치

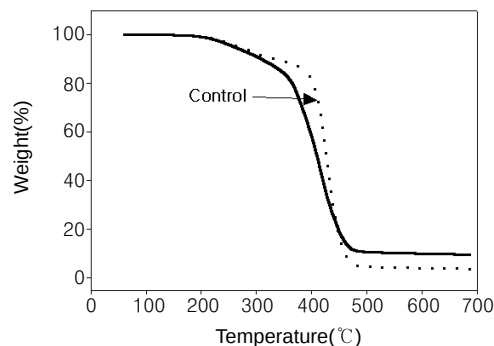


Figure 7. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: ABS/PC/TPP/FeCl₃(75/12/12/1).

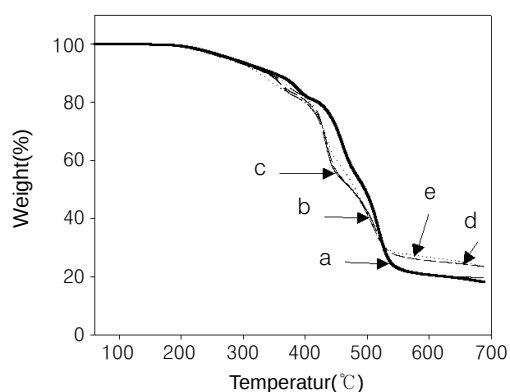


Figure 8. TGA thermograms at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition: (a) PC/TPP (80/20), (b) PC/TPP/FeCl₃ (79/20/1), (c) PC/TPP/FeCl₃ (77/20/3), (d) PC/TPP/FeCl₃ (75/20/5), and (e) PC/TPP/FeCl₃ (70/20/10).

는 것을 알 수 있었다. 한편 숯의 생성은 ferric chloride 함유량이 0 wt%일 때는 약 19%이지만, ferric chloride가 첨가되면 많게는 28%까지 증가하여 PC와 TPP의 반응에 ferric chloride가 관여하는 것은 확인하였다(Figure 8). 그러나 PC와 TPP로부터 생성된 숯은 공기 조건 하에서는 고온 열, 산화되어 질소 조건보다는 숯 형성도가 감소하였다(Figure 9).

3.7 숯 형성 메커니즘

ABS는 Scheme 1과 같이 chloride계 전이금속 촉매와 반응할 수 있는 3가지의 관능기(i.e., styrene, butadiene & acrylonitrile moieties)를 함유하고 있으며, 상업적으로 이용되는 ABS 수지는 styrene이 18%, acrylonitrile이 36%, butadiene이 46%의 조성비로 제조된다. ABS에 chloride계 금속 촉매를 적용 시 질소 하에서 많게는 13%의 숯 residue를 나타냈으며, 순수한 ABS의 숯 residue가 1%인 것을 고려해 볼 때, ABS는 고온에서 chloride계 금속 촉매와 화학 반응을 하는 것으로 추정되며, 이와 같은 화학반응에는 ABS가 함유하고 있는 관능기의 일부가 반응에 참여하는 것으로 사료된다. 특히, acrylonitrile 단위 구조가 chloride계 금속 촉매와 고온에서 반응하여 ABS를 열적으로 안정한 상태로 전환시킨 것으로 예측된다. 그러나 ABS/PC/TPP 컴파운드에서는 금속 촉매가 비교적 저온에서 PC를 해중합시켜 이로부터 생성된 phenolic 성분이 TPP와 condensed phase에서 화학 반응(crosslinking)을 하여 숯 생성이 촉진되는 것으로 사료된다.

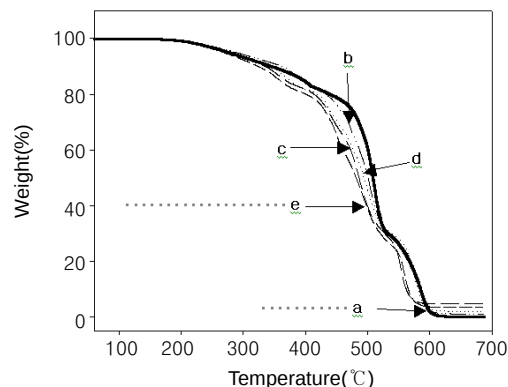
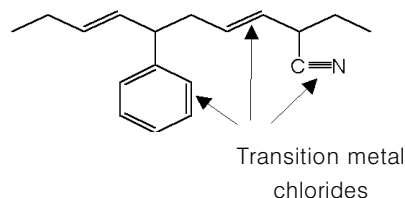


Figure 9. TGA thermograms at a heating rate of 10°C/min under air condition: (a) PC/TPP (80/20), (b) PC/TPP/FeCl₃ (79/20/1), (c) PC/TPP/FeCl₃ (77/20/3), (d) PC/TPP/FeCl₃ (75/20/5), and (e) PC/TPP/FeCl₃ (70/20/10).



Scheme 1. Effect of transition metal chlorides in ABS.

3.8 LOI 테스트

[ABS/PC/TPP/chloride계 금속촉매] 컴파운드 샘플의 난연성에 대한 실험을 위해서 LOI 산소지수를 측정하였으며, 그 결과는 Table 4에 나타났다. 전체적으로 LOI는 21에서 23사이로 고르게 나왔으며, 일반적인 경향은 각종 chloride계 금속 촉매를 도입시켰을 때 [ABS/PC/TPP] 컴파운드의 LOI는 소폭 증가하였다. [ABS/PC/TPP] (75/12.5/12.5) 컴파운드의 경우 LOI가 21.0이었으며(entry 1), TGA상에서 숯 형성도가 가장 높은 ferric chloride를 1 wt% 투입하였을 때 LOI는 23.5로 증가하였다(entry 2).

4. 결론

본 연구에서는 [ABS/PC/TPP] 컴파운드에 4종의 다양한 chloride계 금속 촉매(cobalt chloride, ferric chloride, nickel chloride 및 zinc chloride)를 첨가하여, 이에 따른 [ABS/PC/TPP] 컴파운드의 고온 하에서의 열분해 거동을 조사하였다. Chloride계 전이금속을 함유한 [ABS/PC/TPP] 컴파운드는 낮은 열분해 개시 온도와 높은 숯 형성도(3~13%)를 나타내며, 이는 chloride계 전이금속 촉매가 비교적 저온에서는 ABS에는 반응성이 없으나 PC의 해중합을 야기시켜 컴파운드의 초기 열분해 개시 온도는 감소되나, 해중합되어 생성된 PC 부산물은 TPP와 condensed phase에서 화학반응하여 숯 형성도는 증가하는 것으로 사료된다. 한편, 공기분위기에서는 생성된 숯은 고온 산화반응에 의해서 열분해되었다.

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

참고문헌

1. E. M. Pearce, *Improved Fire- and Smoke-Resistant Materials for Commercial Aircraft Interiors*, Washington, DC, National Academy Press, 1995.
2. G. Nelson, *Fire and Polymers*, ACS Symposium Series 599, Washington, DC, American Chemical Society, 1995.
3. B. Martel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1213 (1998).
4. P. John and D. A. Charpy, *Polym. Testing*, **19**, 569 (2000).
5. M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, *Flame-Retardant Polymer Materials*, Plenum Press, N. Y., 1975.
6. I. Finberg, Y. B. Yaakov, and P. Georlette, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 465 (1999).
7. P. Carty and S. White, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 379 (1996).
8. M. Suzuki and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **47**, 217 (1995).
9. W. J. Kronke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1167 (1981).
10. S. Miyata, US Patent 5,401,442 (1995).
11. S. Miyata, US Patent 5,571,526 (1996).
12. H. Marsh, D. Crawford, and D. W. Taylor, *Carbon*, **21**, 81 (1983).
13. P. Carty and S. White, *Fire Mater.*, **18**, 151 (1994).
14. W. P. Whelan Jr., *J. Fire Retard. Chem.*, **6**, 206 (1979).
15. P. Carty, E. Metcalfe, and W. N. Annison, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 901 (1990).
16. P. Carty and A. Docherty, *Fire Mater.*, **12**, 109 (1988).