



Efficient Carbonization of ABS Rubber via Iodine Doping

Chiyoung Park[†] and Chae Bin Kim^{*†}

Department of Energy Science and Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)

**Department of Polymer and Science Engineering, Pusan National University*

(Received January 12, 2022, Revised January 13, 2022, Accepted January 19, 2022)

Abstract: Herein, a facile approach for the development of effective and low-cost carbon precursors from acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) rubber is reported. ABS rubber with a negligible char yield can be converted into an excellent carbon precursor with approximately 54% char yield under a nitrogen atmosphere at 800°C by simple iodine doping and subsequent heating at 110°C under an inert atmosphere. The enhanced char yield is attributed to the improved intermolecular interactions between the ABS chains caused by the formation of covalent bonds between the butadiene segments, along with the newly developed charge-charge interactions and other indiscriminate radical-radical couplings. The charges and radicals involved in these interactions are also generated by iodine doping. We believe that this study will be useful for the development of low-cost carbon precursors.

Keywords: ABS rubber, iodine, doping, carbonization, thermoplastic elastomer

Introduction

고품질 탄소 재료는 기계적 특성,¹ 전기 및 열 전도성,^{2,3} 열 화학적 안정성이 우수하여 다양한 분야에서 활발하게 활용되고 있다. 예를 들어, 탄소 분말은 타이어의 보강 충전재로 사용되거나 리튬 이온 배터리의 도전제 및 음극 재료로 적용되고 있다.⁴ 또한, 전도성과 광학적 투명도 때문에 얇은 탄소 박막은 에너지 분야에서 응용될 수 있으며,^{5,6} 탄소 섬유(CF)는 우수한 기계적 특성과 낮은 밀도로 경량 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP) 제조에 이상적인 충전재로 각광받고 있다.⁷

이와 같이 탄소 재료가 다양한 응용처에 사용되는 것과 달리 상당히 제한적인 탄소 전구체가 존재한다. 대표적인 탄소 전구체인 poly(acrylonitrile) (PAN)과 리그닌 등은 산화 처리 단계와 탄화 또는 흑연화 공정을 통하여 우수한 특성을 지닌 탄소 재료로 전환 가능하나 비교적 높은 재료와 공정 비용을 지닌다는 한계점이 있다.⁴ 이러한 비용을 낮추기 위해 보다 저렴한 대체 고분자 전구체 개발이 필요하다. 본 연구에서는 범용 고무 중 하나인 acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) 고무에 요오드를 도핑하여 높은 탄화 수율을 지닌 저가형 신규 탄소 전구체로의 개발법을 보고하고자 한다.

Experimental

본 연구에 사용된 ABS 고무(MFI = 25 g/10 min)는 롯데첨

단소재에서 구매하였으며, 이외 모든 기타 시약은 Fisher Scientific 또는 Sigma-Aldrich Korea에서 구입하였다. 요오드 도핑 전후 ABS 고무의 화학 구조를 분석하기 위해 감쇠 전 반사(ATR) 방식의 퓨리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, Nicolet iN10, Thermo Fisher, USA)를 이용해 1000 cm⁻¹부터 4000 cm⁻¹까지의 파장 범위, 해상도 4 cm⁻¹, 스캔수 128회의 조건으로 측정하였다. 유리전이온도 및 탄화수율은 시차 주사 열량계(DSC, Q20, USA TA instrument)와 열무게 분석법(TGA, Q50, USA TA instrument)로 각각 측정되었다.

Results and Discussion

본 실험에 사용된 ABS 고무의 화학적 구조는 Figure 1과 같다. Acrylate, butadiene, 그리고 styrene의 비율은 5:1:9로 핵자기 공명기(¹H NMR)를 통하여 분석되었다. 해당 고분자의 원소 중 탄소 비율은 대략 89%로 적합한 탄화 공정시 높은 탄화 수율을 갖게 될 것으로 예상되어 모델 고분자로 본 연구에서 사용되었다. 종래의 많은 연구에서 불포화 탄화수소 구조를 지닌 고분자에 요오드를 도핑하여 전기 전도도 및 불포화도 증가 연구가 진행되었다.⁸ 우선 ABS 고무 펠렛을 열압기를 이용하여 250 mm 두께를 지닌 필름을 제조한 후 요오드/메탄올 용액(10/100 w/w%)에 담귀 ABS 필름에 요오드를 도핑하는 방법을 사용하였다. 요오드 도핑 시간별 ABS 고무 필름의 사진은 Figure 2와 같다. 도핑 시간이 증가할수록 ABS 고무 필름의 색깔이 점차 연한 갈색에서 짙은 갈색 및 검은

[†]Corresponding author E-mail: parkcy@dgist.ac.kr & cbkim@pusan.ac.kr

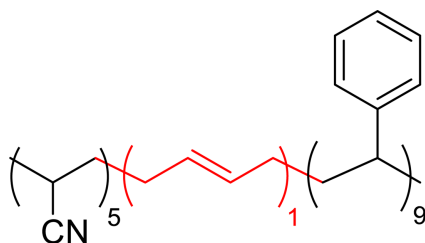


Figure 1. ABS rubber chemical structure.

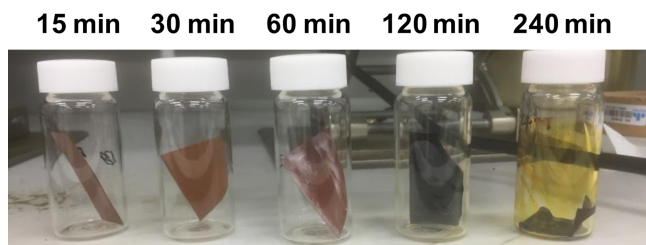


Figure 2. Photographs showing ABS rubber film (ca. 250 mm thick) soaked in iodine/methanol solution. Number above each vial indicates soaking time.

색으로 변하는 것을 관찰할 수 있다. 도핑 시간이 증가함에 따라 시료의 무게 변화 추이 또한 측정하였으며 이는 Figure 3에서 볼 수 있다. 도핑 시간이 증가함에 따라 시료의 무게는 점차 증가함을 확인할 수 있었고, 이는 요오드가 고분자 사이에 잘 침투하였음을 의미한다.

요오드 도핑에 따른 ABS의 화학구조 변화를 ATR-FTIR을 통하여 분석하였다. ABS 고무 필름에 요오드 도핑을 0, 15분, 60분, 그리고 240분간 진행하였다. 도핑 후 전체 ATR-FTIR 그리고 C=C 피크 부분을 확대한 ATR-FTIR 결과는 각각 Figure 4(a, b)와 같다. 도핑 시간이 증가함에 따라 C=C 피크가 점차 감소하는 것을 볼 수 있으며, 특히 240분간 요오드 도핑이 된 시료와 같은 경우는 C=C 피크가 완전히 소멸되는 것을 관찰하였다. 이는 butadiene에서 모든 불포화 탄화수소에 요오드로 인한 공유 결합이 형성되었음을 의미한다.

요오드가 도핑된 ABS의 열처리 공정에 따른 열적 물성 변화를 DSC를 통하여 분석하였다(Figure 5). ABS 고무 필름에

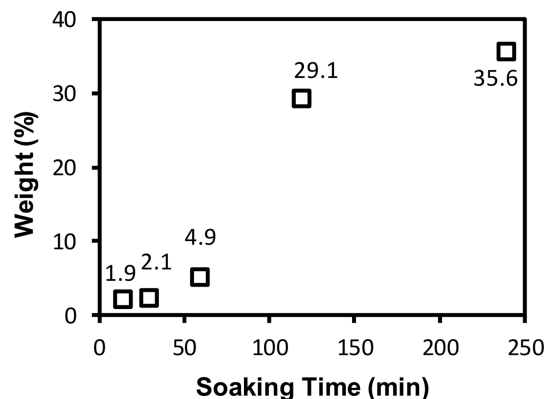


Figure 3. Percent weight increase of the ABS film upon soaking in iodine/methanol solution.

요오드 도핑을 0, 15분, 그리고 240분으로 진행하였고, 이 후 열처리 시간은 질소 분위기에서 110°C에서 한시간으로 고정하였다. 도핑이 전혀 되지 않은 시료와 같은 경우 ABS의 유리전이온도는 102°C였으며 이는 ABS 중 styrene의 유리전이 온도이다. 도핑 시간이 점차 15분 그리고 240분으로 증가함에 따라 열처리 후 유리전이온도가 각각 105 그리고 120°C로 증가하는 것을 확인하였다. 종래의 연구 보고에 따르면 요오

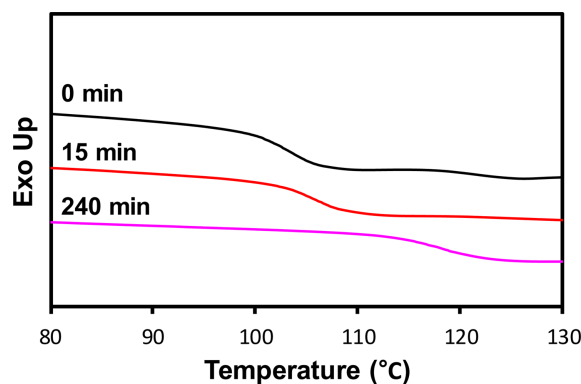


Figure 5. DSC thermograms upon 2nd heating for the iodine doped ABS rubber after soaking in iodine/methanol solution followed by subsequent heating at 110°C for 1hr under nitrogen atmosphere. Numbers on each curve indicate iodine doping time.

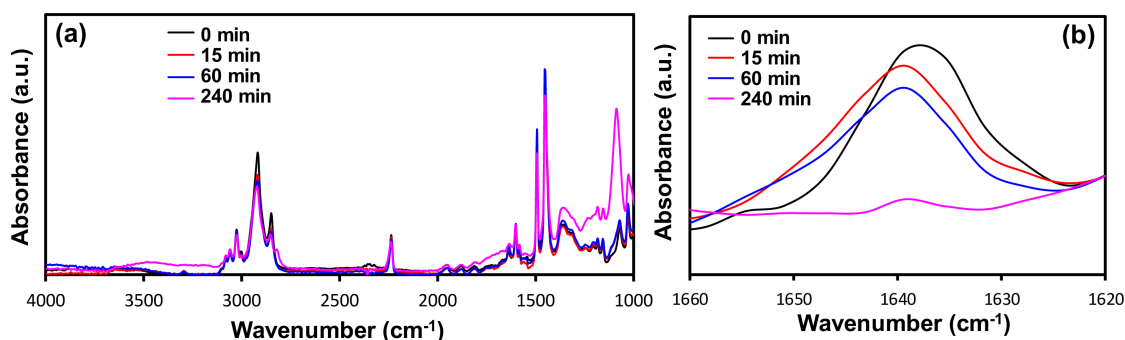


Figure 4. (a) Full and (b) magnified ATR-FTIR spectra showing C=C bands of the iodine doped ABS rubber. The spectra were taken after soaking in iodine/methanol solution followed by drying in vacuum oven at room temperature.

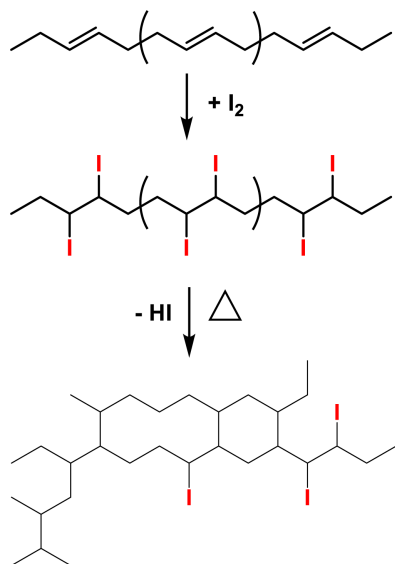


Figure 6. A proposed schematic describing chemical structure change upon iodine doping and subsequent heating in nitrogen atmosphere.

드 도핑은 ABS에서 styrene이나 acrylonitrile 보다 butadiene의 불포화 탄화수소와 전하 이동 착물(charge transfer complex 혹은 CTC) 형성 및 공유결합을 우선적으로 형성하는 것으로 알려져있다.⁸ 이는 Figure 4(b)의 ATR-FTIR 결과를 통해서도 확인할 수 있다. 따라서, 요오드 도핑 및 열처리 후 ABS 고분자의 styrene의 유리전이온도 상승은 butadiene간 공유결합 형성으로 인한 전체 고분자 사슬의 거동이 느려지는 간접적 결과로 사료된다. 현재까지 분석 결과를 토대로 요오드 도핑 및 열처리에 따른 butadiene 구조 변화 모식도를 Figure 6에 제시하였다.

요오드 도핑 전과 후 ABS 고무의 탄화 수율을 비교하기 위해 TGA 분석을 실시하였다. Figure 7에서 볼 수 있듯이, 요오드 도핑이 되지 않은 ABS의 경우 질소 분위기에서 800°C 까지 가열하였을 때 탄화 수율이 5% 이하였으나, 240분간 요오드 도핑을 한 ABS의 경우 40%의 탄화수율을 갖는 것으로 나타났다. Figure 3에서 볼 수 있듯이, 240분 간 요오드 도핑된 ABS 시료가 대략적으로 36 wt% 무게 상승한 것을 고려하였을 때 ABS 고무 자체의 탄화 수율은 대략적으로 54%로 계산되며 이는 비교적 높은 탄화 수율을 지닌 것으로 알려진 탄소 섬유 전구체 PAN의 탄화 수율과 비슷한 수치이다.

이러한 결과는 요오드 도핑을 통하여 ABS 고무의 탄화 수율이 크게 증가하는 것을 의미하며, 이는 ABS 분자간 인력의 상승으로 인한 것으로 설명될 수 있다. 본 연구에서 사용된 ABS 고무에서 butadiene의 함량이 비교적 낮은 점을 바탕으로 보았을 때, 앞서 언급된 butadiene 사이 공유결합 형성 이외에도 다른 요인들로 인한 분자간 인력 상승이 탄화 수율 상승에 기인한 것으로 보인다. 통상적으로 요오드 도핑은 불포화 탄화수소를 지닌 고분자의 전기전도도 상승을 야기하며,

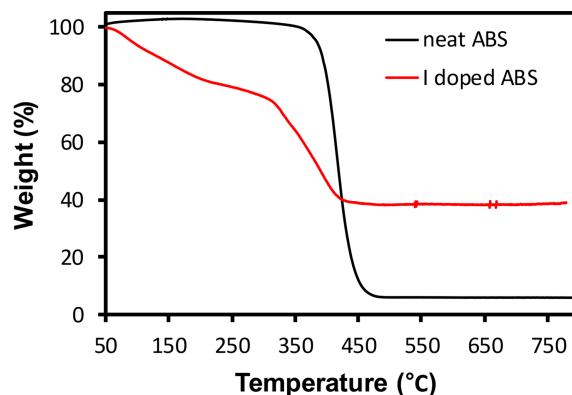


Figure 7. TGA results for the ABS rubber before and after iodine doping under nitrogen atmosphere. For the iodine doped sample, 240 min of soaking in iodine/methanol solution.

이는 고분자 사슬에 라디칼 및 자유 전하 형성 때문인 것으로 알려져 있다.⁸ 이와 같이 요오드 도핑으로 인하여 고분자 사슬에 생성된 라디칼과 전하는 기존 ABS 고분자 사슬간 존재하는 반 데르 발스 인력에 더불어 비교적 강한 공유 결합 및 전하 상호 작용 형성이 가능하며, 이 모든 것들은 ABS의 탄화 수율 증가 원인으로 생각된다.

Conclusions

본 연구에서는 탄화 수율이 낮은 범용 플라스틱인 ABS 고무에 간단하게 요오드를 도핑하여 저가 신규 탄소 전구체로 전환 방법을 제시하였다. 요오드 도핑 시간에 따른 ABS의 화학적 구조 및 열적 물성을 각각 ATR-FTIR과 DSC를 통하여 분석하였다. 요오드 도핑으로 인하여 ABS의 탄화수율이 크게 증가하였고 이는 사슬 간 공유 결합 및 전하 상호 작용 등과 같은 분자 간 인력 상승에 의한 것으로 이해할 수 있다. 이러한 결과를 토대로 향후 요오드 도핑을 통한 고무 기반 접착체의 접착 성능의 향상 또한 가능하게 할 것으로 전망된다. 요오드 도핑을 통한 탄화수율 증가는 불포화 탄화수소를 지닌 styrene-butadiene rubber, poly(styrene-butadiene-styrene), poly(styrene-isoprene-styrene), styrene-ethylene-butylene-styrene 등과 같은 다양한 고무에 적용 가능할 것으로 예상되며, 보다 값싼 재료로 탄소 재료를 제조하여 다양한 응용처에 사용을 확장할 수 있다는 점에서 의의를 가진다.

Acknowledgements

본 연구는 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(No. 20011117)과 2019학년도 부산대학교 신입교수연구 정착금 지원으로 이루어졌음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

References

1. C. B. Kim, Y. Choi, H. J. Kim, H. Lee, N. You, J. K. Lee, B. Ku, and M. Goh, "Liquid Crystallinity of p-Aramid/Multi-walled Carbon Nanotube Composites", *Fibers Polym.*, **19**, 1359 (2018).
2. C. B. Kim, K. B. Jeong, B. J. Yang, J.-W. Song, B.-C. Ku, S. Lee, S.-K. Lee, and C. Park, "Facile Supramolecular Processing of Carbon Nanotubes and Polymers for Electromechanical Sensors", *Angew. Chemie Int. Ed.*, **56**, 16180 (2017).
3. C. B. Kim, J. Lee, J. Cho, and M. Goh, "Thermal Conductivity Enhancement of Reduced Graphene Oxide via Chemical Defect Healing for Efficient Heat Dissipation", *Carbon*, **386**, 139 (2018).
4. D. Choi, D. Jang, H.-I. Joh, E. Reichmanis, and S. Lee, "High Performance Graphitic Carbon from Waste Polyethylene: Thermal Oxidation as a Stabilization Pathway Revisited", *Chem. Mater.*, **29**, 9518 (2017).
5. D. Choi and S. Lee, "Transparent Carbon Nanosheet from Polyethylene using E-beam Pre-treatment", *Mater. Lett.*, **236**, 210 (2019).
6. D. Choi, J.-S. Yeo, H.-I. Joh, and S. Lee, "Carbon Nanosheet from Polyethylene Thin Film as a Transparent Conducting Film: "Upcycling" of Waste to Organic Photovoltaics Application", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 12463 (2018).
7. E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spörl, and M. R. Buchmeiser, "Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties", *Angew. Chemie Int. Ed.*, **53**, 5262 (2014).
8. S. Moulay, "Molecular iodine/polymer complexes", *J. Polym. Eng.*, **33**, 389 (2013).

출판자 공지사항: 한국고무학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.