

## 유·무기계 난연제의 합성 및 그 응용에 관한 연구

조승현 · 하진욱

순천향대학교 공과대학 화학공학부

### A Study on the Synthesis of Organic/Inorganic Flame Retardant and Its Application

Seung-Hyun Cho and Jin-Wook Ha

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

#### 요 약

본 연구의 목표는 난연화를 위한 기존 공법의 단점 보완과 환경 친화적인 난연제를 사용한 비 난연 XLPE 케이블의 난연화 방법과 최적의 난연 코팅액 배합에 있다. 전력용, 통신용 등과 같이 고난연성이 요구되는 경우 기존 컴파운드 방법으로는 난연제를 다량으로 첨가하여 사용하며, base polymer와의 혼합성, 기계적인 물성에도 영향을 끼쳐서는 안 되는 등 여러 가지 요구 조건을 만족시켜야 하는 문제점을 가지고 있다. 각 난연 코팅액에 따른 코팅 표면을 고찰한 결과 모든 코팅의 표면은 깨끗하였으며, 코팅층의 두께는 약 10 ~ 20 $\mu$ m로 일정하게 코팅이 되었다. Mg(OH)<sub>2</sub>/Zinc Borate의 경우는 무게비(wt%)가 1: 0.5, 1: 0.6에서 난연 효과를 보였으나, 1: 0.7 이상에서는 유연성이 떨어져 코팅층의 균열이 발생하여 연소 테스트시 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다. Mg(OH)<sub>2</sub>/AF100 S/Zinc Borate의 경우는 AF100 S의 첨가량이 증가할수록 탄화막 형성되어 난연성이 향상되었다.

#### 1. 서 론

최근 첨단기술이 활용되는 각종 기기의 몸체가 금속에서 Engineering Plastic으로 바뀌고, 자동차의 차체 일부가 Polymer Alloy 또는 Engineering Plastic으로 대체되고 있는 현재, 각종 화재사고가 이어지면서 전기·전자·섬유제품, 건축·자동차의 내장재료 등에 대한 난연화 규제가 점차 강화되고 있다.

고분자 물질은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있어 전기·전자 제품의 부속품 발화에 의해 고가의 장비가 소실, 의류, 커튼, 카펫, 담요 및 가구류 등에 의한 화재 사고도 많이 발생하며, 그 피해액도 매년 증가하고 있다. 따라서 이들 가연성 재료와

관련된 각종 고분자 재료에 대한 난연화 방법들에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 국내에서는 주로 브롬계 난연제가 사용되고 있으며 보조 난연제로 삼산화안티몬, 염화파라핀, 염화폴리에틸렌 등이 사용되고 있다. 세계적으로 미국·유럽·일본 선진국의 난연화 강화와 고품질화 요구에 따라 매년 10% 이상의 증가를 보이며 시장이 확대되고 있다. 최근에는 단순한 난연 효과뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 내열성을 겸비한 제품 개발에 관심이 모아지고 있다. 난연제는 그 사용방법에 따라 “첨가형”과 “반응형”으로 구분되는데 고분자 재료에 첨가하여 난연화 시켜주는 것을 첨가형 난연제라 하고 고분자 재료에 관능기를 도입시켜서 난연화 시켜주는 것을 반응형 난연제라 한다. 일반적으로 첨가형 난연제는 가격이 저가이

면서 사용이 편리하다는 장점이 있으나 고분자 재료에 물성변화를 줄 우려가 있고, 반응형 난연제는 고분자 재료에 물성변화는 주지 않으나 난연화 시켜주는 조작이 어렵고 비교적 고가라는 단점이 있다. 고분자 재료의 난연화는 각종 고분자 재료의 물성이 저하되지 않게 난연 원소들간의 난연 상승효과를 이용, 가능한 적은양의 난연제를 사용하여 최대의 효과를 얻어야만 한다. 현재 사용 중인 난연제의 대부분이 할로겐계로 가격이 저렴하고, 난연 효과가 좋아서 많이 사용하여 왔으나, 이 난연제는 연소시 유독 가스(염소 및 브롬 가스를 발생하므로 인명 살상의 원인이 되며, 발암 물질인 Furan, Dioxin 등)를 발생시켜 환경오염의 원인이 된다. 따라서 연소시 수증기를 배출하는 저(무)독성 비할로겐계인 인계·무기계 난연제의 개발에 관심이 높아지고 있다.

본 연구의 목표는 난연화를 위한 기존 공법의 단점 보완과 환경 친화적인 난연제를 사용한 비난연 XLPE 케이블의 난연화 방법과 최적의 난연 코팅액 배합에 있다.

## 2. 실험

난연제에 배합비율에 따른 난연성 평가를 수행하기 위해 Mg(OH)<sub>2</sub>/Zinc Borate, Mg(OH)<sub>2</sub>/AF100 S/Zinc Borate 배합 비율에 따라 난연 코팅액을 제조하여 비 난연 XLPE 케이블에 코팅하였다.

난연 코팅액 제조를 위하여 먼저, 바인더와 희석제인 MEK를 먼저 배합을 한 뒤, Homogenaizer를 이용하여 1분간 강하게 교반을 시켜 균일한 혼합액을 제조하였다. 균일하게 제조된 혼합액에 표면 첨가제를 첨가하여 5분간 교반 후, 습윤 분산제를 혼합하기 전에 사용 용제로 15%(고형분)용액으로 희석하여 천천히 첨가하면서 교반하였다. 위의 과정으로 제조된 혼합액에 정해진 배합 비율에 따라 난연제를 첨가한 뒤 Ball Mill 작업을 하여 고른 입도를 갖고 균일하게 분산된 난연 코팅액을 제조하였다.

난연 코팅을 하기 전, 비 난연 XLPE 케이블 표면을 알코올을 이용하여 이물질들을 잘 닦아낸 후, PE primer를 이용하여 표면 개질하였다. 개질된 비난연 XLPE 케이블을 Drying oven에서 120℃, 2분간 건조시켰다.

균일하게 배합된 난연 코팅액을 딥 코팅용 용기에 넣고, 일정 크기로 자른 XLPE 케이블을 수직방향으로 고정하여 세운 후, 딥 코팅 장치를 이용하여 코팅하였다. 이 때 코팅 속도는 너무 빠르거나 느리면 코팅이 균일하지 않으므로 적당한 속도를 유지하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 코팅속도는 0.4m/min 정도가 적당하였다. 코팅액이 균일하게 코팅된 XLPE 케이블을 120℃의 Drying oven에서 2분간 경화시켰다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

각 난연 코팅액의 코팅 표면을 고찰한 결과, 무기계 난연제의 함량이 높아질수록 코팅 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있었다. 모든 코팅층의 두께는 약 10 ~ 20μm로 일정하게 코팅이 되었으며, 코팅층 두께는 코팅액의 점도와 사용된 무기계 난연제의 입자 사이즈에 따라 약간의 변화가 있었다. 또한 무기계 난연제가 많이 함유 될수록 연소 테스트시 코팅층의 균열에 의하여 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

할로겐계 난연제는 인체의 유해성 등으로 앞으로 사용 규제가 예상되며, 열화시 고온의 탄화수소나 할로겐화 탄화수소에 의해 XLPE 케이블의 절연체에 영향을 주어 기계적인 물성 저하를 일으킨다. 따라서 초기 열 분해온도가 350℃인 수산화 마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>)을 사용하여 Zinc Borate와 배합비율에 따른 난연성을 평가하였다.

Mg(OH)<sub>2</sub>/Zinc Borate 배합비율에 따른 난연성은 Zinc Borate의 증가에 따라 난연성이 계속 증가하는 것이 아니라 1: 0.7이상부터 난연 효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 난연 효과가 떨어지는 이유는 연소시 탄화막 형성이 이루어지지 않기 때문이며, 무기계 난연제인 Zinc Borate의 배합비율이 높아질수록 오히려 부착력의 저하를 가져와 코팅층과 기재사이에 크랙(crack)이 발생하여 열 분해시 가연 가스의 공급으로 인한 연소 확대로 난연성이 떨어지는 것으로 보인다.

보다 우수한 난연 효과 및 유연성을 위하여 사용한 난연제의 양을 반으로 줄이고, 탄화막 형성에 의한 난연 효과가 뛰어난 인계 난연제인 AF100 S를 배합비율에 따라 첨가하였다. AF100 S

의 첨가량이 증가함에 따라 난연성은 Zinc Borate의 경우처럼 일정량이상 첨가 되었으며 크랙발생으로 인한 난연성 저하 현상을 관찰할 수 없다. Mg(OH)<sub>2</sub>/AF100 S/Zinc Borate의 비율이 1: 0.3: 0.6일 때 최적 난연 효과를 보였다.

비 난연 XLPE 케이블과 난연 코팅 XLPE 케이블의 연소 테스트 결과 비 난연 XLPE 케이블의 경우 연소 후, 약 15초에서 20초 사이에 발화가 이루어져 발꽃의 전파가 이루어졌으며, 난연 코팅 XLPE 케이블의 경우 60초 연소 후 3초안에 소화가 이루어지는 우수한 난연 효과를 보였으며, 실험 결과를 Figure 1에 나타내었다.

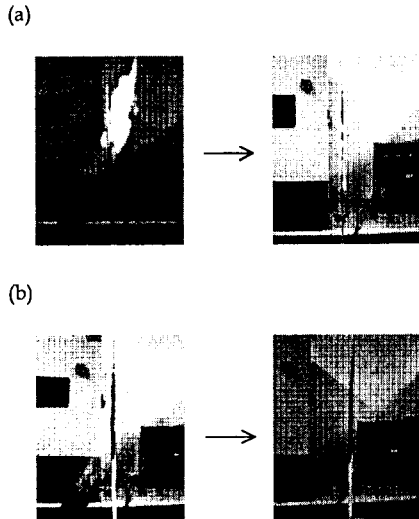


Figure 1. 비 난연 XLPE cable에 코팅된 유·무기 복합 난연 코팅액 난연성 평가. (a)코팅 전, (b)코팅 후.

#### 4. 결론

유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 덤 코팅하여 코팅 표면 특성, 난연성을 광학현미경, UL-1581(VW-1) 연소 실험 장치를 사용하여 자세히 고찰하였다.

각 난연 코팅액의 코팅 표면을 고찰한 결과, 무기계 난연제의 함량이 높아질수록 코팅 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있었다. 모든 코팅층의 두께는 약 10 ~ 20 $\mu$ m로 일정하게 코팅이 되었으며, 코팅층 두께는 코팅액의 점도와 사용된 무기계 난연제의 입자 사이즈에 따라 약간의 변화가 있었다. 또한 무기계 난연제가 많이 함유 될수록 연소 테스트시 코팅층의 균열에 의하여 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

Mg(OH)<sub>2</sub>/Zinc Borate의 경우는 무게비(wt%)가 1: 0.5, 1: 0.6 에서 난연 효과를 보였으나, 1: 0.7 이상에서는 난연 효과가 떨어지는 현상을 보였다. Mg(OH)<sub>2</sub>/AF100 S/Zinc Borate의 경우는 AF100 S의 첨가량이 증가할수록 난연 효과가 향상되었다.

#### 참고 문헌

1. C. J. Hilado, "Flammability handbook for Plastics", 4th ed., Technomic Publishing Co., Pennsylvania(1990).
2. J. Green, Ch. 4 in "Thermoplastic Polymer Additives", ed. by J. T. Lutz, Jr., Marcel Dekker, N. Y.,(1989).
3. 니시사네 히도리, "폴리머의 난연화(일본어)". 대성사, 동경,(1979).
4. M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymer Materials", Plenum Press. N. Y.,(1975).