

Polychloroprene의 난연제 첨가 효과

김기엽 · 이 청 · 김규백* · 류부형*

한국원자력연구소 · *동국대학교 안전공학과

1. 서 론

고분자 재료는 일반적으로 전기적인 특성이 우수하고 가격이 저렴하기 때문에 케이블이나 wire의 절연재료로 널리 사용되고 있다. 그러나, 합성 고분자 물질은 대부분 유기 화합물로서 가연성을 지니고 있으며 작은 화재에서도 화염을 확산시켜서 경제적으로 막대한 손실을 유발할 수도 있으므로, 전기절연용 재료로 사용되는 합성 고분자 물질은 그 자체의 전기적 특성이 우수해야 할 뿐만 아니라 난연성을 부여할 필요할 필요가 있다[1,2]. 현재 많이 쓰이고 있는 난연성 고분자 재료로는 Polychloroprene (상품명: Neoprene, 이하 CR), Chlorosulfonated polyethylene (상품명: Hypalon), 불소수지 등이 있으며 CR은 이미 여러 회사들에 의해 상품화되어 난연 케이블 및 wire로 많이 사용되고 있지만 저온특성과 자외선, 오존 등에 대한 저항성이 좋은 반면 최고사용온도가 약 116℃ 정도이고 체적저항율이 낮아 다른 고분자 물질에 비해 전기적 특성이 크게 뒤떨어지며 난연성을 가지기 위해서는 난연특성을 갖는 첨가제를 첨가하는 등의 특별한 조치가 필요하다.

본 연구에서는 케이블의 피복재료로 사용되는 CR의 난연성 향상을 위하여, 인계 및 무기계 난연제로 Ammonium polyphosphate, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ 를 선정하여 난연제가 첨가된 CR의 난연특성, 전기적 특성 등을 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 원재료

실험에 사용된 CR의 원재료로는 Dupont사의 Neoprene W를 사용하였고, 인 계열 및 무기계의 난연제를 자체 합성한 Neoprene에 첨가하여 Bunbury mixer를 사용하여 90℃에서 약 20분간 혼합한 후 Hot press에서 180℃로 30분간 경화시켜 sheet 형태로 가공하였다. 본 연구에 사용된 CR의 혼합비를 표 1에 나타내었다.

2.2. 측정

난연제를 첨가한 CR의 케이블 절연재료에 요구되는 난연성 표면 및 절연 특성을 평가하기 위하여 한계산소지수, 분해개시온도, 체적저항율, 표면저항율, 접촉각 등을 측정하였으며, 화학적 분석으로 유리전이온도와 열중량 분석을 수행하였다.

Table 1. Formulations of CR sample

Sample Composition	Content (phr)			
	CR-1	CR-2	CR-3	CR-4
Base Polymer (Neoprene)	100			
MgO	4			
ZnO	5			
Process oil	10			
Ammonium polyphosphate	-	30	-	-
Mg(OH) ₃	-	-	30	-
CaCO ₃	-	-	-	30

ZnO : Crosslinking agent

2.2.1. 한계산소지수

한계산소지수(Limited oxygen index ; LOI)의 측정은 난연제를 첨가한 CR 시료를 공기 중에서 연소시키면서 연소속도를 파악하여 추정하며 본 실험의 경우 산소농도 추정치 25%에서 시작하였다. 연소원통 내의 총 유량을 11.4 l/min으로 하고 농도에 대응하는 산소 및 질소의 유량을 조절한 후 시편을 끼우고 원소원통 내에 똑바로 세운다. 점화기에 착화하여 불꽃의 길이를 6~25 mm로 조절하여 시편의 상단을 착화하고 충분히 착화되었는지를 육안으로 확인한 후에 점화원을 제거하였다. 그리고 연소시간과 연소된 길이의 측정을 시작하였다. 최소산소농도는 시편의 연소시간이 5분이 넘는 경우에 있어서는 점차적으로 산소농도를 내리고 반면 시료에 점화한 화염이 5분 이내에 꺼지는 경우에는 산소농도를 높이면서 최소산소농도를 구하였으며, 완전연소 시점까지의 시간을 측정하였다. 5회의 측정치를 평균하여 그 시편의 한계산소지수로 하였다.

$$\text{한계산소지수} = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100 \text{ [%]}$$

[O₂] 산소 유량, [N₂] 산소 유량

2.3.2. 시차주사열량 분석

시차주사열량분석은 시차주사열량분석기 (TA instrument, Model Q1000)를 사용하였으며, 난연제 첨가에 따른 CR의 유리전이온도와 분해개시온도를 측정하였다. CR의 유리전이온도는 질소 분위기에서 5°C/min의 승온속도로 -80°C부터 150°C까지 온도를 변화시켜가며 유리전이 상태에서의 열량 변화를 측정하였다. 분해개시온도(Decomposition onset temperature ; DOT)는 시료를 구리 가열판 위에 두고 산소 분위기에서 5°C/min의 승온속도로 발열반응이 개시될 때의 온도를 측정하여 구하였다.

2.3.3. 체적저항율 및 표면저항율

난연제 첨가에 따른 CR의 체적저항율과 표면저항율은 실온에서 Electrometer & High Resistance Meter(Keithley, 6517A)와 Test Fixture(Keithley, 8009)를 사용하여 1 kV의 전압을 인가하면서 측정하였다.

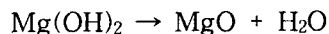
2.3.4. 접촉각

접촉각 측정은 Surface & Electro-Optics Corporation의 Contact Angle Measuring System SEO 300을 사용하여 Sessile drop 방법으로 상온에서 정접촉각을 측정하였다. 평평한 고분자 재료의 표면에 10 μ l의 물방울을 떨어뜨리는데 이때 물방울의 지름은 몇 mm 정도로 제한된다. 접촉각은 시간에 따라 변하기 때문에 물방울을 떨어뜨린 뒤 270 초의 시간동안 접촉각 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한계산소지수

그림 1은 난연제 첨가에 따른 CR의 한계산소지수와 완전연소에 이르는 시간을 나타낸 것이다. 난연제를 첨가하지 않은 CR-1은 한계산소지수 31 정도의 수치를 나타내었으며, 완전연소에 소요되는 시간은 164초로 나타났다. Ammonium polyphosphate와 Mg(OH)₂를 각각 첨가한 CR-2, CR-3의 한계산소지수는 CR-1과 유사한 수치를 나타내었지만, CR-3의 완전연소에 소요되는 시간은 226초로 높았다. 인계 난연제의 난연 메커니즘은 열분해시 일산화탄소나 이산화탄소보다 탄소를 형성시키는 반응을 촉진시키고 연소물질 표면에 탄화막을 형성하기 때문에 연소시 산소의 접근을 저지시켜 난연성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 인계 난연제의 첨가효과는 점화나 연소과정보다 열분해 과정에서 더욱 효과적이라 할 수 있으며, 또한 연소물질이 용해할 때 거쳐가는 응축상태에서 탄화막을 형성시키므로 연소에 필요한 열량을 공급하는 산화반응이나 열전달을 저하시킨다[4]. 본 연구 결과에서 나타난 CR-2의 한계산소지수 및 연소에 소요되는 시간의 측정치는, 연소 후 요구되는 산소의 양과 이때 완전연소되는 경우의 시간을 측정한 것이므로 CR-1의 경우와 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 생각된다. Mg(OH)₂는 300 $^{\circ}$ C 이상에서 31%의 물을 방출하고 가공온도가 높은 열가소성 수지 뿐만 아니라 열경화성 수지에도 적용이 가능하다. Mg(OH)₂의 반응 과정은 아래와 같으며 탈수반응은 흡열반응이고 328 cal/g의 열을 뺐는 것으로 알려져 있다[5].



본 연구 결과에서 CR-3의 한계산소지수는 32로 CR-1보다 약간의 증가는 보였으나 산소지수의 증가분은 미세하게 나타났다. 그렇지만, 완전연소에 소요되는 시간은 226초로 CR-1에 비해 극대한 증가를 보였다. 이것은 무기 수화물의 난연 메커니즘에 나타난 것과 같이 시료의 연소시 분해된 Mg(OH)₂에서 발생한 수분으로 인하여 연소시간이 지연된 것으로 사료된다.

CaCO₃를 첨가한 CR-4의 한계산소지수는 37로 본 연구에 사용한 시료들 중 가장 높은 수치를 나타내고 있으나, 완전연소에 소요되는 시간은 92초로 가장 낮은 수치를 보여 대조적인 양상을 나타내었다.

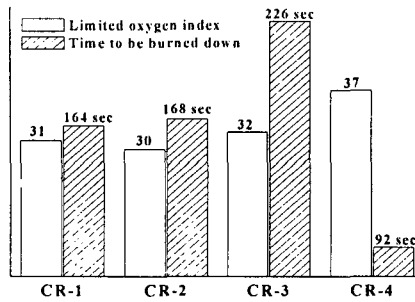


Fig. 1. LOI and time to be burned down of CR according to various additives

3.2. 시차주사열량 분석 및 저항율

난연제를 첨가한 CR의 시차주사열량 분석을 통한 유리전이온도와 분해개시온도 결과를 표 2에 나타내었다. 난연제의 첨가에 따른 CR의 유리전이온도 및 분해개시온도는 큰 변화를 나타내지 않았으며, 기존의 연구[6]에서 CR의 열화가 발생하는 경우 시료 표면이 산화되어 주쇄의 결합을 일부 절단하거나 주쇄 내 카르보닐기를 형성하여 분해개시온도가 감소하지만, 본 연구에서는 난연제 첨가 과정에서 발생할 수 있는 시료의 산화가 거의 나타나지 않았음을 확인할 수 있었다.

Table 2. DSC results of CR sample

	Glass transition temperature (°C)	Decomposition onset temperature (°C)
CR-1	-50.62	186.13
CR-2	-50.94	182.66
CR-3	-49.42	183.67
CR-4	-50.44	188.78

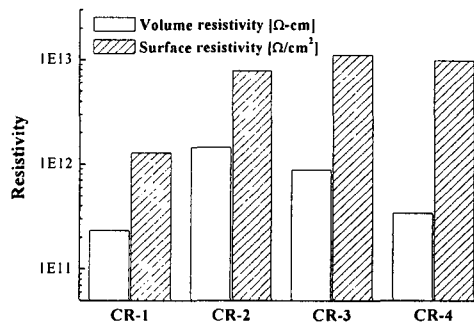


Fig. 2. Volume resistivity and surface resistivity of CR according to various additives

난연제 첨가에 따른 전기적 특성으로 체적저항을 및 표면저항을 측정하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 난연제를 첨가하지 않은 CR-1은 체적 및 표면저항율이 각각 $1.1 \times 10^{11} [\Omega\text{-cm}]$, $1 \times 10^{12} [\Omega/\text{cm}^2]$ 정도로 난연제 첨가 시료에 비해 낮은 값을 보였다. 난연제 첨가 시료의 경우 체적저항율은 CR-2, CR-3, CR-4 순서로 우수한 특성을 나타내었으며 표면저항율은 세 가지 경우 모두 유사하며 CR-1에 비해 큰 표면저항율을 가졌다.

3.3. 접촉각

난연제 첨가에 따른 CR의 표면특성 분석으로 측정된 시간에 따른 접촉각의 변화를 그림 3에 나타내었다. 본 연구에 사용된 모든 시료에서 시간이 지남에 따라 접촉각은 감소하는 경향을 나타내었으며, 난연제를 첨가하지 않은 CR-1은 난연제 첨가 시료보다 낮은 접촉각 수치를 나타내었다. 시료 표면이 친수성을 지닐수록 접촉각이 낮게 나타나며, 케이블 피복재료 용도로 사용되는 재료는 전기적 절연 특성을 지녀야 하기 때문에 소수성을 지닐수록 우수하다. 난연제를 첨가한 시료에서는 높은 접촉각을 보여 소수성을 지닌 것으로 나타나며, 난연제 첨가 시료들 간 접촉각 차이는 크게 나타나지 않았다. 또 표면특성으로 측정된 난연제 종류에 따른 접촉각의 변화는 전기적 특성으로 측정된 표면저항율과 유사한 경향을 나타내었다.

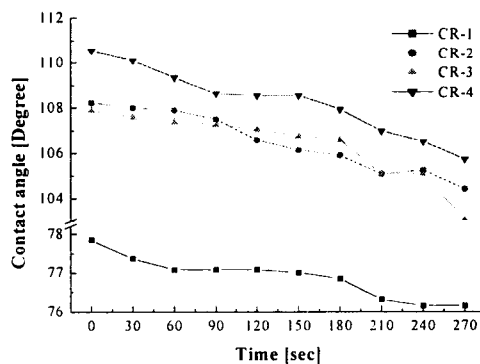


Fig. 3. Contact angles of CR according to various additives

4. 결론

케이블 피복재료로 사용되어지는 CR의 난연제 첨가효과를 한계산소지수, 완전연소시간, 저항을 및 접촉각 분석을 통하여 검토하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

- CR의 난연제로 CaCO_3 를 첨가한 경우 가장 높은 한계산소지수를 나타내었으나 완전연소에 소요되는 시간은 가장 짧게 나타났으며, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 경우 우수한 한

계산소지수 및 완전연소시간을 보여 $Mg(OH)_2$ 가 가장 우수한 난연특성을 나타낸 첨가제로 밝혀졌다.

- 난연 케이블 피복재료로 갖추어야 할 표면특성으로는 높은 체적저항율과 표면저항율, 접촉각을 나타낸 Ammonium polyphosphate를 첨가한 경우가 가장 우수하였다.
- 본 연구에서는 난연 첨가제의 종류에 따른 CR의 난연성 및 전기적, 표면특성을 비교하여 난연 케이블 피복재료의 복합적 특성을 향상시키기 위한 첨가제를 선정하였으며, 앞으로 특성 향상을 위한 최적 첨가량의 설정이 추진되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] C. M. Tai and Robert K. Y. Li, "Studies on the impact fracture behaviour of flame retardant polymeric material", *Materials and Design*, No.22, pp. 15-19, 2001.
- [2] F. C. Y. Wang, "Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography II. Flame retardants", *J. Chromatography*, Vol.A, No.886, pp. 225-235, 2000.
- [3] 김규백 석사학위 논문, "Chlorosulfonated polyethylene의 난연성 및 내방사선성 향상에 관한 연구", 동국대학교 안전공학과, 1998.
- [4] S. H. Chiu and W. K. Wang, "Dynamic flame retardancy of polypropylene filled with ammonium polyphosphate, pentaerythritol and melamine additives", *Polymer*, Vol.39, No.10, pp. 1951-1955, 1998.
- [5] 김석준, "난연 플라스틱 현황", *고분자과학과 기술*, Vol.6, No.2, pp. 118-127, 1995.
- [6] P. E. Mallon et al, "A DSC study of the crosslinking of polychloroprene with ZnO and MgO", *J. App. Polym. Sci.*, Vol.55, pp. 705-721, 1995.