

## 난연제 종류에 따른 플라스틱수지의 난연특성에 관한 연구

박해경  
중앙소방학교

### A Study of Flame Retardancy of Plastics for Flame Retardant Type

Park Hae Kiyong  
National Fire Service Academy

#### 1. 서 론

플라스틱은 우수한 가공성, 경량성, 경제성이 뛰어나다는 장점을 바탕으로 항공기, 차량, 열차, 건축 구조재 및 내장재, 생활용품 등 금속재료나 무기재료를 대신하여 많은 부분을 차지하고 있다.

하지만 플라스틱 특성상 낮은 열과 화염에 약하고 반응 시 인체에 치명적인 독성가스와 다량의 연기가 발생하는 단점을 갖고 있다. 발생한 연기는 사람의 가시성과 방향성을 잃게 하여 독성가스에 노출되는 시간을 길어지게 하고 결과적으로 대피능력을 상실하게 한다.<sup>1)~4)</sup>

위와 같은 문제를 해결하는 방법으로는 플라스틱에 난연성을 확보하여 화재가 급격히 확산되는 것을 방지하고 화재의 초기진압을 통하여 인명 및 재산 피해를 최소화시키는 것이다.

난연화를 하는 방법으로는 첨가형과 반응형으로 나누고 첨가형은 다시 무기와 유기 난연제로 나눌 수 있다. 무기계 난연제는 저가 및 할로겐화 유기화합물과의 상승작용을 일으키며 filler로 사용할 수 있다는 장점으로 시장에서 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 유기계는 고분자와 compounding이 쉬운 장점을 가지고 있다. 반응형은 난연효과가 가장 뛰어나지만 고가이고 제조시간이 길다는 단점을 갖고 있다.<sup>5)~6)</sup>

본 연구에서는 플라스틱 7종(Acrylonitrile butadiene styrene, Acrylic, Polypropylene, Polyvinyl chloride, High-density polyethylene, Polycarbonate, Polyethylene terephthalate)과 난연제로 6종(Ammonium phosphate, Ammonium bromide, Magnesium hydroxide, Antimony trioxide, Borax, Hexabromocyclododecan)을 선정하여 화재 발생 시 인체에 치명적으로 작용하는 가시거리 확보를 확인할 수 있는 Smoke Density(ASTM D 2843)와 화재 확대 방지를 위한 Limiting Oxygen Index(ASTM D 2863)를 수행하여 난연제와의 혼합 성형시 난연특성을 연구하였다.

## 2. 실험

플라스틱은 PP, ABS, PVC, Acrylic, HDPE, PC, PET를 사용하고 난연제로는 Ammonium bromide, Antimony trioxide, Magnesium hydroxide, Ammonium phosphate, Borax, Hexabromocyclododecan를 사용하여 순수 플라스틱을 포함하여 총 49종을 준비하고 Table 1.에 나타내고 이에 따라 난연제를 5% 첨가한 시편을 제작하였다.

Table 1. 시편 제작

No.	Plastics	Retardant	No.	Plastics	Retardant	No.	Plastics	Retardant
1	ABS	-	22	PVC	-	36	PC	-
2	ABS	Ammonium phosphate	23	PVC	Ammonium phosphate	37	PC	Ammonium phosphate
3	ABS	Ammonium bromide	24	PVC	Ammonium bromide	38	PC	Ammonium bromide
4	ABS	Magnesium hydroxide	25	PVC	Magnesium hydroxide	39	PC	Magnesium hydroxide
5	ABS	Antimony trioxide	26	PVC	Antimony trioxide	40	PC	Antimony trioxide
6	ABS	Borax	27	PVC	Borax	41	PC	Borax
7	ABS	Hexabromocyclododecan	28	PVC	Hexabromocyclododecan	42	PC	Hexabromocyclododecan
8	Acrylic	-	29	HDPE	-	43	PET	-
9	Acrylic	Ammonium phosphate	30	HDPE	Ammonium phosphate	44	PET	Ammonium phosphate
10	Acrylic	Ammonium bromide	31	HDPE	Ammonium bromide	45	PET	Ammonium bromide
11	Acrylic	Magnesium hydroxide	32	HDPE	Magnesium hydroxide	46	PET	Magnesium hydroxide
12	Acrylic	Antimony trioxide	33	HDPE	Antimony trioxide	47	PET	Antimony trioxide
13	Acrylic	Borax	34	HDPE	Borax	48	PET	Borax
14	Acrylic	Hexabromocyclododecan	35	HDPE	Hexabromocyclododecan	49	PET	Hexabromocyclododecan
15	PP	-						
16	PP	Ammonium phosphate						
17	PP	Ammonium bromide						
18	PP	Magnesium hydroxide						
19	PP	Antimony trioxide						
20	PP	Borax						
21	PP	Hexabromocyclododecan						

### 2-1. 시편제작

Pellet 형 플라스틱에 난연제를 5%첨가하여 Double Cone Mixer(30rpm)를 사용하여 30분간 혼합한 후, Single Extruder를 사용하여 사출된 것을 압착하여 판형의 시편을 제작하였다.

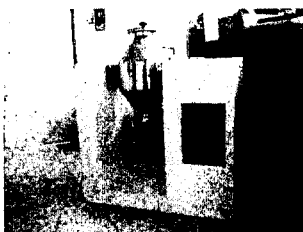


Fig. 1. Double Cone Mixer.

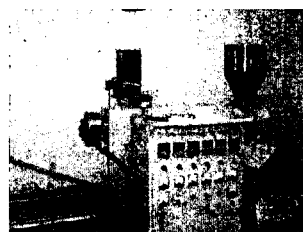


Fig. 2. Single Extruder.

### 2-2. Smoke Density

ASTM D 2843에 의거하여 필립교역에서 제작된 SMS-35 모델을 이용하여 25.4×25.4×6(mm) 시험편을 사용, LPG를 연료로 하여 Torch를 사용하여 4분간 연소시킨 후 15초 간격으로

광량의 감소율을 측정하였다.

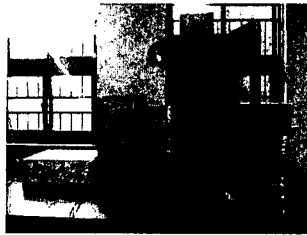


Fig. 3. Smoke Density 측정 장치.

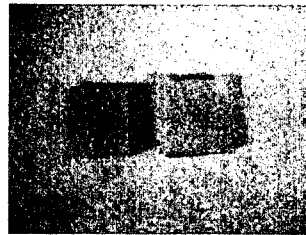


Fig. 4. Smoke Density 시험편.

### 2-3. Limiting Oxygen Index

ASTM D 2863-91에 의거하여 자체 제작한 LOI시험기를 사용하여 6×6×120(mm)시험편을 제작하여 75mm내경의 관에 유속 4cm/min, 유량 11ℓ/min. 으로 산소, 질소 혼합가스를 방출하여 하방연소시켜 그 결과를 측정하였다.



Fig. 5 L.O.I 측정 장치

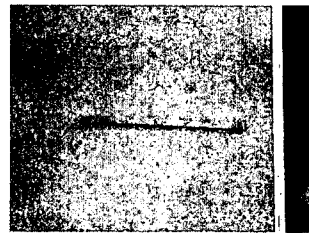


Fig. 6 L.O.I 시험편

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 Smoke Density

플라스틱인 PC, PET와 난연제로 사용한 Hexabromocyclododecan을 첨가하여 성형을 할 경우에도 시험편으로의 성형이 어려워 실험을 수행하지 못하였다. 이외에 시험편을 성형하여 실험을 수행한 결과를 Fig. 7~11에 나타내었다.

ABS를 모재로 사용하였을 때 Pure로 실험한 것보다는 난연성을 나타내었으나 Magnesium hydroxide를 사용한 경우 곡선의 변화가 심한 것을 볼 수 있다. 이는 연소시 화학반응을 일으키면서 연기발생량의 차이가 발생한 것으로 사료된다. Antimony trioxide를 난연제로 사용하였을 때 가장 큰 효과를 얻을 수 있었다.

Acrylic을 모재로 사용하여 실험을 수행한 경우 Pure 상태에서 점화 후 1분동안 연기 발생량이 급격히 상승하였다. 이는 대피 시간이 상대적으로 짧다는 것을 보여주며 화재시에 정확한 초기대응이 필요하다. Magnesium hydroxide를 난연제로 사용하였을 때 가장 뛰

어난 난연성을 나타내었다.

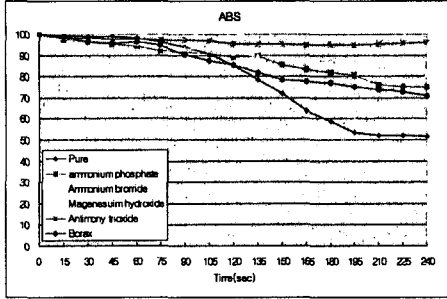


Fig. 7 ABS Smoke density 측정값

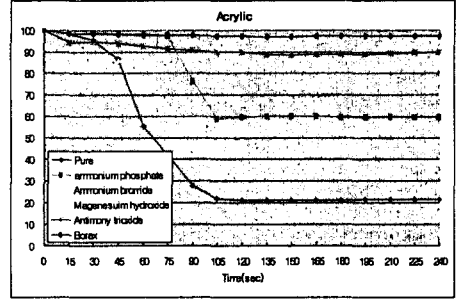


Fig. 8 Acrylic Smoke Density 측정값

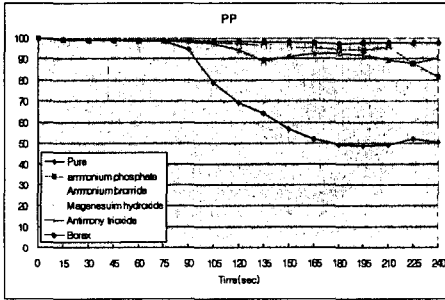


Fig. 9. PP Smoke density 측정값.

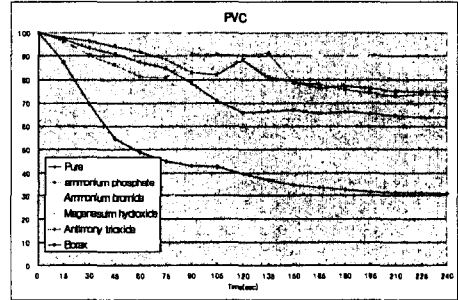


Fig. 10. PVC Smoke Density 측정값.

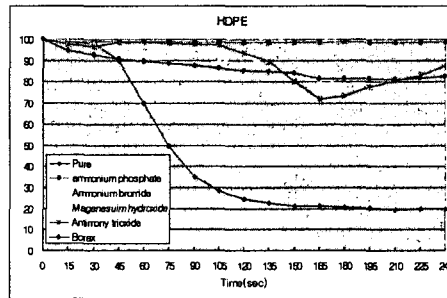


Fig. 11. HDPE Smoke density 측정값.

PP의 경우 점화 후 75sec까지는 적은 변화를 보이거나 이후 급격하게 연기발생량이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 PP의 특성상 연소 초기에는 반응이 적다가 점차 열량이 쌓이면서 반응이 급격하게 발생하는 것으로 볼 수 있다. Borax를 난연제로 첨가하였을때 가장 좋은 효과를 얻을 수 있었다.

PVC의 경우 점화 후 1분간 연기의 발생이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 발생량은 줄어들었지만 210초까지 연기의 발생이 계속되어 빛이 투과율이 계속 감소하고 있음을

확인할 수 있었다. 연소 초기 에는 Antimony trioxide를 난연제로 사용하였을 때 효과가 뛰어났으나 실험 전체를 보았을 때 Ammonium trioxide를 난연제로 사용하였을 경우 가장 큰 효과를 얻을 수 있었다.

HDPE는 실생활에서 가장 쉽게 접할 수 있는 플라스틱으로서 실험 시작 후 30초에서 90초 사이에 연기의 발생량이 급격히 증가하고 이후 발생량은 일정한 것을 볼 수 있다. Magnesium hydroxide를 사용하였을 때 165초를 지나면서 연기의 발생량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 연소가 진행됨에 따라 화학반응을 통하여 난연 효과가 커지는 것으로 사료된다. 실험 초기부터 종료까지 연기 발생량이 가장 적게 나타났던 Ammonium phosphate를 난연제로 사용하였을 때 가장 큰 효과를 얻을 수 있었다.

### 3-2 L.O.I

L.O.I실험을 각 시험편별로 7회 실시하여 그 평균값을 Table 2.에 나타내었다.

Table 2. LOI 시험 수행 측정 평균값

No.	LOI	No.	LOI	No.	LOI	No.	LOI
1	23.0	15	22	29	15.7	43	x
2	27.6	16	28.1	30	29.7	44	x
3	25.8	17	26.3	31	27.4	45	x
4	28.6	18	28.4	32	28.1	46	x
5	29.3	19	29.3	33	25.4	47	x
6	29.7	20	27.6	34	24.8	48	x
7	x	21	x	35	x	49	x
8	17.0	22	19.5	36	x		
9	24.6	23	22.4	37	x		
10	26.7	24	27.6	38	x		
11	31.7	25	24.7	39	x		
12	28.7	26	23.5	40	x		
13	30.2	27	25.7	41	x		
14	x	28	x	42	x		

JIS D 1201에서 산소지수로부터 연소성을 구분하고 있다. 이에 따르면 Pure 상태(No. 1, 8, 15, 22, 29)에서의 난연 등급은 4급 이하를 나타내고 있지만 난연제를 첨가한 후 그 결과는 등급이 상승한 것을 알 수 있다. Smoke Density 실험 결과와 비슷한 양상을 L.O.I에서도 나타냈다.

Table 3. JIS D 1201에 따른 산소지수에 의한 난연성 구분

구분	산소지수
난연 1급	산소지수 30 ~ 인 것
난연 2급	산소지수 27 ~ 30인 것
난연 3급	산소지수 24 ~ 27인 것
난연 4급	산소지수 21 ~ 24인 것

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 플라스틱의 종류에 따라 최적의 효과를 나타내는 난연제가 있다는 것을 알 수 있었다. 화재 발생시 인명 및 재산피해를 막기 위해서 꼭 필요한 연기발생 저하와 화재 확대를 방지하는 것이 필요하다.

이를 위해 모재가 되는 플라스틱의 종류에 따라 적절한 난연제를 첨가하여 성형하는 것이 화재 확대를 방지하여 인명 및 재산피해를 최소화 할 수 있는 기초적인 방법이다.

#### 참고문헌

1. P.A Atkinson, P.J. Haines, G.A. Skinner, T.J. Lever, "Studies of Fire-retardant Polyester Thermosets Using Thermal Methods", J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 59, pp. 395-408(2000).
2. 송영호, 하동명, 정국삼, "Polypropylene에 대한 난연제의 난연특성 평가", 한국화재소방학회 하계학술논문발표회 pp.185~191 (2004)
3. 강영구, 송종혁, "폴리올레핀계 페플라스틱/복합 filler 성형체의 난연성 및 기계적 물성 연구", 산업안전학회지, 제 18권 제 2호, pp.56~63, (2003)
4. S. Ishihara, J. Soc.(Japan), 43, 486, 297, (1994)
5. 송영호, 정국삼, "Smoke Mass Concentration의 측정에 의한 난연제의 난연 특성 평가" 한국산업안전학회 추계학술논문발표회 논문집, pp.180~183, (2003)
6. J.F. Widmann, J.C. Yang, T.J. Smith, S.L. Manzello, G.W. Mulholland, "Measurement of the Optical Extinction Coefficients of Post-flame Soot in the Infrared", Combustion and Flame, Vol. 134, pp. 119~219, (2003)