

## 무기 입자 강화제와 브롬(Br) 난연제에 따른 폴리프로필렌 복합재료의 난연성 향상에 관한 연구

곽성복\* · 황성덕 · 남재도<sup>†</sup> · 고재송\*\* · 최형기\*\* · 공정호\*\*\*

성균관대학교 고분자공학과, \*덕양산업(주)

\*\*산자부 기술표준원 생물환경과, \*\*\*한화석유화학 중앙연구소

(2001년 10월 12일 접수, 2002년 2월 19일 채택)

### Fire Resistance Study of PP Thermoplastic Composites with Particulate Reinforcements and Br Flame Retardants

Sung-Bok Kwak\*, Sung-Duk Hwang, Jae-Do Nam<sup>†</sup>,  
Jae-Song Ko\*\*, Hyeong-Ki Choi\*\*, and Jung-Ho Kong\*\*\*

Department of Polymer Science and Engineering,

Sung Kyun Kwan University, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

\*Advanced Engineering Team of Duck Yang Industry Co., Ltd.

Head Office-945, Yeonam-Dong, Buk-ku, Ulsan, Korea

\*\*Division of Biotechnology & Environmental eng. Agency for Technology and Standards of MOCIE,  
2 Jungang-dong, Kwacheon-city, Kyunggi-do 427-010, Korea

\*\*\*Petrochemical Research Division of HANWHA Chemical R&D Center,

6 Shinsung-dong, Yusung-ku, Taejon 305-345, Korea

<sup>†</sup>e-mail: jdnam@skku.ac.kr

(Received October 12, 2001; accepted February 19, 2002)

요약 : 본 연구에서는 범용 열가소성수지인 폴리프로필렌에 다양한 입자 강화제로 무기질 폐기 제올라이트, 탈크, 탄산칼슘 등을 첨가하여 소재를 복합재료화 하였다. 또한 입자 사이즈에 따른 열 안정성과 입자 강화제에 따른 난연 특성을 확인하였다. 본 연구에서는 입도 분석 결과, 폐기 제올라이트가 85.34  $\mu\text{m}$ , 탄산칼슘이 33.93  $\mu\text{m}$ , 탈크가 18.51  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가지고 있는 것을 확인하였다. 난연성 측정으로 산소지수(LOI, ASTM D2863)와 콘 칼로리미터 (ASTM E1354, ISO 5660)를 사용하였으며, 열 안정성 측정으로는 TGA를 사용하였다. 입자 강화제와 난연제 DBDPO를 사용한 결과 최대 열 방출 속도(M-HRR)는 탈크>탄산칼슘>폐기 제올라이트 순으로 감소됨을 확인하였다. 콘 칼로리미터 실험 결과, 난연제 DBDPO만 혼합하였을 경우보다 입자 강화제를 첨가 혼합하였을 경우가 난연 효율이 대략 2배 정도 향상됨을 확인하였다. 또한 산소지수 결과도 콘 칼로리미터와 유사한 경향을 보임을 확인하였다. 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 입자 강화된 복합재료의 연소되는 과정의 단면을 연소 단계별로 관찰함으로써 연소 표면에서의 입자 강화제의 배열 양상 및 산소 공급의 특성 등을 연구하였다.

**ABSTRACT** : The fire resistance of particulate polypropylene composite systems were investigated by using various reinforced particles such as zeolite, talc,  $\text{CaCO}_3$  particles. In this study, The effect of particle size on the thermal properties of composite and the effect of reinforced particles on the fire resistance were studied. The inorganic reinforced particles used in this study were recycled zeolite(average particle diameter=85.34  $\mu\text{m}$ ),  $\text{CaCO}_3$  (33.93  $\mu\text{m}$ ), and talc(18.51  $\mu\text{m}$ ). The fire resistance of composite systems was thoroughly examined by measuring limited oxygen index (LOI, ASTM D2863) and cone calorimetry (ASTM E1354, ISO 5660). Thermal stability of composite systems was thoroughly examined by measuring TGA. The flame retardants (DBDPO) and reinforced particles reduce the maximum heat release rate (M-HRR) in the order of Talc >  $\text{CaCO}_3$  > recycled Zeolite. Comparing the cone calorimetry experimental results of the particle reinforced polymer composite system exhibited twice higher efficiency than DBDPO in polypropylene systems, and the LOI also showed similar trends to the cone calorimetry experiments. The optical and scanning electron microscopy techniques were used to investigate the composites ash layer and the core fracture surfaces in the burning process. The reinforcing inorganic particles seemed to accumulate at the surface of ash layer, and subsequently intercept the oxygen transport and heat transfer into the core area.

**Keywords** : fire resistance, cone calorimetry, LOI, flame retardants(DBDPO), thermal stability, reinforced particles, recycled zeolite,  $\text{CaCO}_3$ , talc.

서 론

인간이 일상생활에서 사용되는 재료에는 금속재료, 무기재료, 및 유기재료로 구분할 수 있으며 그 중 유기재료에 속하는 플라스틱은 금속 및 무기재료에 비하여 비중이 낮고, 가공이 용이한 장점이 있어 금속과 무기재료에 쓰일 여러 분야를 대체하고 있는 반면, 열적 성질 및 내연소성 등이 취약한 단점이 있어 그 분야에 대한 연구의 관심이 높아지고 있다.<sup>1-3</sup>

복합재료 강화제는 유리섬유(GF), 탄소섬유(CF), 그리고 다양한 입자 강화제 등이며 그 강화제에 따라서 주로 복합재료가 특정지어 진다. 입자 강화제의 다양한 특성이 복합재료에 반영되어서 난연성, 단열성, 도전성, 광도전성, 전기절연성, 열전도성, 음향성, 항균성, 자기특성 등 많은 기능을 발휘하고 있다. 입자 강화제의 다양한 기능 중에서 고분자 물질에 적용되는 응용분야에서 난연성의 필요가 산업적인 측면에서 대두되는 시점이다. 대부분의 범용 고분자는 난연성이 저하되어 있다. 또한 요구되어지는 난연성 또한 분야와 용도에 따라서 다르며 난연제의 종류와 작용 또한 다양하다.<sup>4-9</sup>

본 연구에서는 범용 열가소성수지인 폴리프로필렌(PP)에 다양한 입자 강화제로 무기질 폐기 제올라이트(zeolite), 탈크(talc), 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>) 등을 첨가하여 소재를 복합재료화하고, 할로겐 계통의 난연제 데카브로모디페닐 옥사이드(decabromodiphenyl oxide, DBDPO)를 첨가함으로써 난연성 및 열 안정성의 상호관계를 연구하고자 하였다. 또한 다양한 첨가물과 수지가 혼재되어 있는 재생플라스틱을 비교 분석함으로써 환경오염으로 대두되는 재생플라스틱의 재활용을 추구하고자 하였다. 난연성 측정은 큰 칼로리미터 측정과 한계산소지수(LOI) 측정을 통하여 수행되었고, 입자 강화제로서 폐기 제올라이트 및 탈크, 탄산칼슘 등을 비율별로 다양하게 사용하여 이들의 최적 난연 조건을 연구하였다. 또한 사용된 무기질 중 폐기 제올라이트는 재활용 측면과 다량의 사용으로 난연제 DBDPO의 함량을 줄임으로써 난연 효과의 향상을 기대할 수 있으며 탈크는 연소된 후의 재(char)형성을 견고하게 유지시켜줌으로 2차 연소를 방지할 수 있을 것으로 기대한다. 난연화 시편에 충격을 준 단면을 광학 현미경, SEM 등으로 관찰하여 입자 강화

된 복합재료의 파괴 형태를 분석하였고, 시편이 연소되는 도중의 단면을 연소 단계별로 관찰함으로써 연소 표면에서의 입자 강화제의 배열 양상 및 산소 공급의 특성 등을 연구하였다.

실 험

**재 료.** 본 연구에 사용된 열가소성 수지인 순수 폴리프로필렌(virgin polypropylene, VPP)은 수평균분자량( $M_n$ ) 37000, 질량평균분자량( $M_w$ ) 57000인(주)대림의 PP-164(MFI=3.6 g/10 min)를 사용하였고, 재활용수지(recycled polypropylene, RPP)는 용융흐름지수가 측정결과 melt flow index (MFI) = 3.4 g/10 min인 것을 사용하였다.<sup>10</sup>

첨가한 난연제로는 현진화학(주)의 마스터 배치 상태인 브롬(Br) 함유 42%인 데카브로모디페닐옥사이드(decabromodiphenyl oxide, DBDPO)를 사용하였다.

또한 첨가된 무기 입자 강화제로는 폐기 제올라이트, 탄산칼슘, 탈크를 사용하였고, 입도분석기(Malvern Instruments Ltd.)를 통한 각각의 평균 입자 사이즈는 85.34, 33.93, 18.51  $\mu\text{m}$ 임을 입도분석기 측정 결과 확인할 수 있었다.

**시편 제작.** 순수 폴리프로필렌(VPP), 재활용 수지(RPP), 난연제(DBDPO) 및 입자 강화제는 75  $^{\circ}\text{C}$ , 85~95 kPa하에서 24시간 진공건조시킨 후, 수지와 강화제를 wt(%)로 변화시키고 난연제를 phr 단위로 함

**Table 1. Sample Features Particle Reinforced Polymer Composites Containing Flame Retardants**

material sample	VPP wt(%)	RPP wt(%)	zeolite (%)	talc (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	DBDPO (phr)
VD-0	100					0
VD-9	100					9
VZD-737	70		30			7
VZD-739	70		30			9
VZD-7312	70		30			12
VZD-7314	70		30			14
VTD-739	70			30		9
VTD-7314	70			30		14
VCD-739	70				30	9
VCD-7314	70				30	14
RZD-739		70	30			9
RZD-7314		70	30			14

량에 맞게 첨가하면서 이축 압출기(Brabender Co. Ltd)에서 235~250 °C, 30 rpm으로 용융 가공하였다. 온도조건 230~245 °C, 압력조건 30~55 MPa의 사출(FANUC. Co. Ltd.) 조건으로 시편제작을 하였다. 사출된 시편으로 콘 칼로리미터 시험에(100×100×5 mm) 알맞게 오븐에서 용융시킨뒤 프레스로 압축가공하여 시편 제작하였다. 본 실험에 사용된 시료들의 배합조건 및 조성 변화는 Table 1 에 나타내었다.

**열 안정성 및 난연 특성 측정.**

TGA(Thermal Gravimetry Analysis)측정 : 난연제 DBDPO와 입자 강화제가 VPP의 열안정성에 어떠한 영향을 주는지 그리고 최대 열분해 온도를 살펴보기 위해 TA Instruments Ltd.의 TGA-2050으로 TGA 열분석기 측정을 승온속도 10 °C/min, 시료무게 11~12 mg으로 N<sub>2</sub> 분위기, Air 분위기하에서 측정하였다.

한계산소지수(LOI)측정 : 난연성 측정방법으로 한계산소지수는 ASTM D 2863-87에 따라 투명한 유리 원통안에 산소와 질소의 혼합 기체를 일정하게 유지하고 수직으로 시편(150×7×3 mm)을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 일본 SUGA 시험기(주)의 연소성 시험기를 사용하여 실험하였다.<sup>11-13</sup>

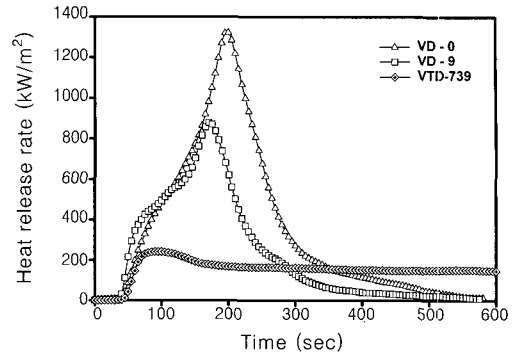
$$LOI = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \times 100$$

[O<sub>2</sub>] : volumetric flow rate of oxygen (mm<sup>3</sup>/s)  
 [N<sub>2</sub>] : volumetric flow rate of nitrogen (mm<sup>3</sup>/s)

콘 칼로리미터 측정 : 콘 칼로리미터 측정(Fire Testing Technology Ltd.)은, heat flux 25, 50, 75 kW/m<sup>2</sup> 및 flow rate 0.024 m<sup>3</sup>/s 의 조건으로 ASTM E1354, ISO 5660 규격 조건으로 시간의 경과에 따른 열 발생률(HRR), 최대 열 발생률(M-HRR), 점화 시간(TTI), 유효 연소열(EHC), 전체 열 발생량(THR), 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 발생률 등을 각각 측정하였다.<sup>14-18</sup>

**결과 및 고찰**

**콘 칼로리미터에 의한 연소 특성 분석.**



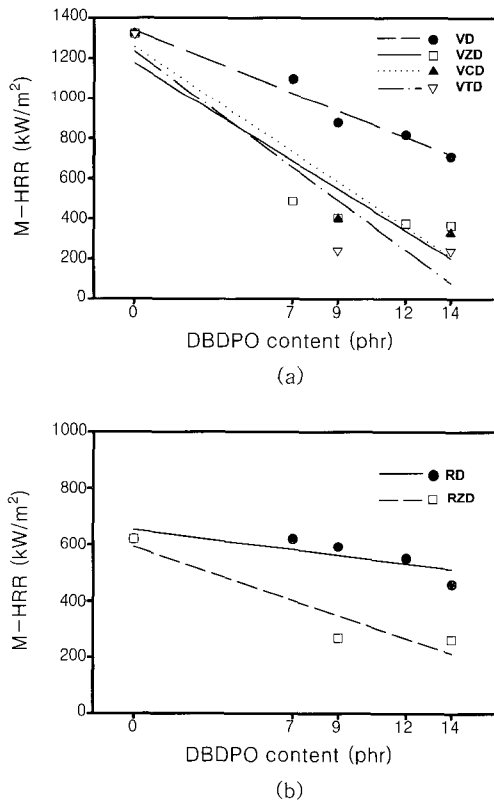
**Figure 1.** Heat release rate versus time for particle reinforced polymer composites of VPP/DBDPO/talc (50 kW/m<sup>2</sup>).

열 방출속도(Heat Release Rate, HRR) : Figure 1에서는 폴리프로필렌수지에 무기질 입자 강화제 탈크와 난연제 DBDPO를 일정 비율로 첨가한 것을 가지고 HRR을 측정한 것이다. 최대 열 방출속도(maximum heat release rate, M-HRR)를 비교하면 순수 폴리프로필렌 수지(VD-0)는 1322 kW/m<sup>2</sup>이며, 입자 강화제가 첨가된 것은 폐기 제올라이트(VZD-739)가 404 kW/m<sup>2</sup>, 탄산칼슘(VCD-739) 400 kW/m<sup>2</sup>이며 탈크(VTD-739)는 241 kW/m<sup>2</sup>로 탈크의 경우는 순수 폴리프로필렌에 비해 5배 가까이 감소됨을 확인할 수 있었고, 난연제만 첨가한 것보다도 2~4배 이상 HRR이 감소됨을 확인할 수 있었다. 이것은 할로젠 난연제의 연소 시 발생하는 할로젠 라디칼(Br·, Cl·)의 영향으로 인한 산소 차단과 폴리프로필렌 수지의 표면 연소 시 물질의 감소와 함께 입자 강화제들의 축적으로 인한 산소 차단과 열전달 방해를 통하여 난연성 향상을 이끌었다고 사료된다.<sup>10</sup> 또한 Figure 1에서 보여 주듯이 시편에 연소됨과 동시에 HRR의 증가를 억제 시킴으로써 연소의 급격한 flashover 생성을 차단시키는 것을 확인할 수 있었다.<sup>19-21</sup>

입자 강화제의 종류별로 HRR을 측정해 본 결과 탈크가 가장 우수한 난연성을 보임을 확인할 수 있는데, 이것은 수지가 연소되어 가면서 수지 표면으로의 탈크의 돌출과 축적에 의한 탈크 특유의 sintering 효과에 의한 것으로 사료됨으로 타 강화제에 비해 물리적인 난연 효과가 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다. 입자 강화제들의 HRR 우수 순서는 탈크 > 탄산

**Table 2. Cone Calorimeter Data for Particle Reinforced Polymer Composites Containing Flame Retardants (TTI, M-HRR, A-HRR, THR, TTI/M-HRR, M-EHC, A-EHC, Char Formation(%))**

item (unit)	TTI (sec)	M-HRR (kW/m <sup>2</sup> )	A-HRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	TTI/M-HRR (s · m <sup>2</sup> /kW)	M-EHC (MJ/kg)	A-EHC (MJ/kg)	char formation (%)
sample								
VD-0	37	1322	369	199.4	0.028	81.1	39.6	4.9
VD-9	42	879	237	152.4	0.048	67.5	29.4	13.4
VZD-737	22	487	235	109.7	0.045	44.5	28.6	35.6
VZD-739	23	404	206	102.0	0.057	42.1	26.4	35.6
VZD-7312	32	375	219	103.3	0.085	42.7	24.9	37.9
VZD-7314	43	365	185	101.4	0.118	41.1	23.6	42.5
VTD-739	46	241	130	129.2	0.191	49.2	25.7	34.4
VTD-7314	57	239	123	121.5	0.238	44.8	25.5	35.5
VCD-739	46	400	241	126.7	0.115	47.7	29.9	33.0
VCD-7314	51	328	168	113.0	0.155	39.8	27.1	41.2
RZD-739	40	269	187	97.7	0.149	54.0	25.8	41.5
RZD-7314	49	263	149	92.6	0.186	37.8	24.0	50.1



**Figure 2.** Efficiency of M-HRR versus various particle reinforced polymer composites of (a) VPP/reinforced particles/DBDPO and (b) RPP/reinforced particle/DBDPO (50 kW/m<sup>2</sup>).

칼슘 > 폐기 제올라이트 순으로 정의됨을 확인할 수 있었고 이것은 난연 성질이 우수한 것으로 판단할 수 있었다.

그리고 Table 2에서는 각각의 함량별로 제작된 샘플들의 최대 열 방출속도(M-HRR), 평균 열 방출속도(A-HRR)를 제시하였다. 입자 강화제 및 난연제의 함량이 증가할수록 M-HRR이나 A-HRR이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 M-HRR와 다양한 입자 강화제에 따른 난연제 DBDPO의 함량을 도시한 것으로써 기울기로부터 각 입자 강화제와 난연제의 효율을 평가할 수 있다. (a)에서는 난연제 DBDPO만 첨가된 경우 1%의 첨가에 따라 flashover에 나타나는 M-HRR이 44.37 kW/m<sup>2</sup> · phr 감소하는데, 입자 강화제 폐기 제올라이트 경우엔 69.54 kW/m<sup>2</sup> · phr, 탄산칼슘은 74.75 kW/m<sup>2</sup> · phr이며 탈크는 82.45 kW/m<sup>2</sup> · phr임을 확인할 수 있다. 즉 난연 효율이 입자 강화제를 첨가할 경우 탈크의 경우 약 2배 정도 높다고 평가할 수 있겠다. 재활용수지(RPP)의 경우엔 폐기 제올라이트를 혼합하였을 경우에도 난연제만 첨가하였을 경우에 비해 3배 이상 높음을 Figure 2 (b)에서 확인하였다. 이것은 무기 입자 강화제의 경우 연소시 필요한 산소 차단 및 견고한 재 형성(char formation)을 통하여 지속적인 물질 연소의 진행을 방해하여 물질의 난연성을 향상 시킨다고 사료된다.<sup>14</sup>

점화 시간(Time to Ignition, TTI) : Table 2에서는 입자 강화제가 첨가된 것들의 TTI를 측정 기록하였다. 폐기 제올라이트만 제외하고 강화제의 종류에 따라 TTI를 측정된 결과, TTI의 지연효과(retardant effect)를 확인할 수 있었다.<sup>18,22-24</sup> 폐기 제올라이트(VZD)의 경우 9 phr의 난연제만 혼합하였을 경우보다도 오히려 TTI값이 낮음을 확인할 수 있는데, 폐기 제올라이트 입자들의 미세한 구멍(hole)들로 인하여 초기 점화시 산소의 차단효과를 발휘하지 못하는 것으로 사료된다. 이것은 Figure 1에서의 HRR 값이 입자 강화제 중에서 가장 높은 것과 연관지을 수 있었다. 여기서도 가장 우수한 TTI 값은 탈크(VTD)를 첨가한 것으로 확인할 수 있었다.

또한 Table 2에서 제시한 TTI를 M-HRR로 나누어 준 것(TTI/M-HRR)의 값이 난연제 및 입자 강화제 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이는 것은 flashover의 시간을 지연시킨다는 근거로 확인할 수 있었고, 입자 강화제가 포함되어 있으면 더욱 높아졌음을 확인할 수 있었다.

총 열 방출량(Total Heat Release, THR) : Table 2에서 제시한 THR을 살펴보면, 순수 폴리프로필렌 수지나 재활용 수지에 입자 강화제가 첨가된 것이 THR 값이 난연제만 첨가된 것보다 감소됨을 확인할 수 있었다.

이것은 물질이 연소되어 갈 때 할로겐 난연제와 무기 입자 강화제로 인한 산소차단 및 견고한 재 형성을 통하여 지속적인 물질 연소의 진행을 방해함으로써 연소시 발생하는 열량을 감소시키는 것으로 사료된다.

유효 연소열(Effective Heat of Combustion, EHC) : Figure 3에서는 난연제(VD-9)만 그리고 입자 강화제 탈크가 첨가된 폴리프로필렌 수지(VTD-739)의 EHC를 측정된 것이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 할로겐 난연제 DBDPO만 첨가된 것은 할로겐 난연제의 특성상 물질의 연소시점을 지연시켜줌으로 난연의 효과를 발휘하지만, 무기 입자 강화제와 난연제가 첨가된 것은 물질 연소의 지연효과, 연소 물질 감소, 연소시 입자 강화제의 표면 축적에 의한 가연성 가스(산소유입)의 차단, 그리고 char 형성으로 인한 공간(void)의 생성과 노출방지에 의한 효과로 인해 EHC의 값이 상당히 감소됨을 확인할 수 있었다.

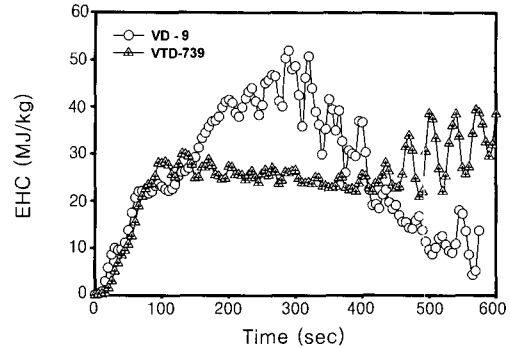
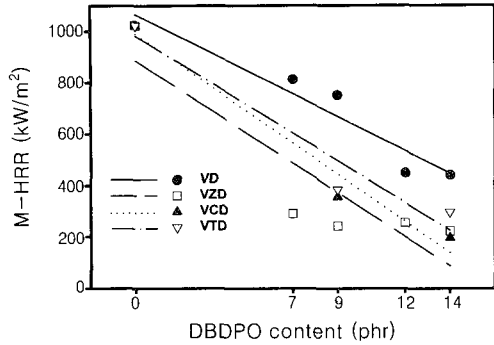


Figure 3. Effective heat of combustion versus time for particle reinforced polymer composites of VPP/DBDPO/Talc ( $50 \text{ kW/m}^2$ ).

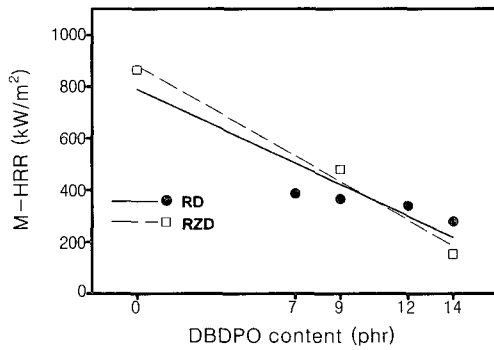
Table 2에서는 최대 유효 연소열(maximum effective heat of combustion, M-EHC)과 평균 유효 연소열(average effective heat of combustion, A-EHC)을 제시하였다. 난연제 및 입자 강화제의 함량이 증가할수록 EHC 값은 감소하는 경향을 보였으며, 입자 강화제의 종류에 따라 각기 다른 값을 보여줌을 확인할 수 있었다.<sup>22-24</sup> 또한 Table 2에서 제시한 재형성(%)은 난연제와 입자 강화제의 함량이 증가할수록 증가하는데, 이것은 연소시 형성되는 char의 견고함으로 인한 연소 저지 효과로 난연성 향상에 기인한다고 사료된다.

M-EHC에 미치는 입자 강화제 및 난연제의 효율을 각 데이터의 기울기로부터 계산할 수 있는데, Figure 4(a)에서 제시하였듯이 이들의 기울기는 난연제 DBDPO만 첨가할 경우  $2.22 \text{ MJ/kg} \cdot \text{phr}$ , 폐기 제올라이트를 첨가하였을 경우는  $2.85 \text{ MJ/kg} \cdot \text{phr}$ , 탄산칼슘은  $3.04 \text{ MJ/kg} \cdot \text{phr}$ 이며 탈크는  $2.70 \text{ MJ/kg} \cdot \text{phr}$ 으로써 입자 강화제의 역할로 인하여 폴리프로필렌 수지에 난연성 향상을 기인한다고 사료된다. 재활용 수지의 경우도 같은 경향을 보임을 (b)에서 확인할 수 있으며, 이것은 시편이 연소 분해되어가면서 생성되어지는 가연성 가스가 연소에 미치는 영향을 확인할 수 있는 것으로 뒤에 나오는 Figure 5의 CO 및 CO<sub>2</sub> 발생률의 그래프 설명에서 상호 연관지어서 설명할 수 있다.

일산화탄소와 이산화탄소 발생률(CO and CO<sub>2</sub> Production Rate) : Figure 5에서는 입자 강화제 및 난연



(a)

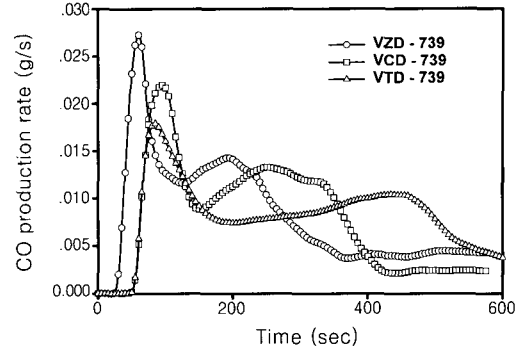


(b)

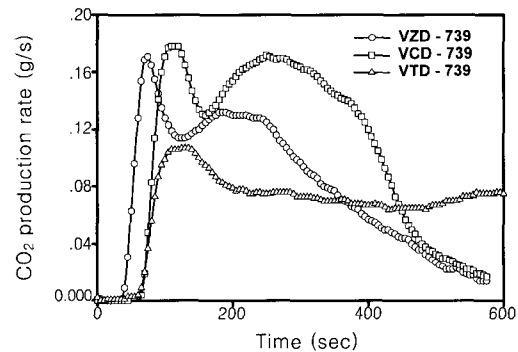
**Figure 4.** Efficiency of M-EHC versus various particle reinforced polymer composites of (a) VPP/reinforced particles/DBDPO and (b) RPP/reinforced particles/DBDPO (50 kW/m<sup>2</sup>).

제를 첨가하여 물질 연소시 CO 및 CO<sub>2</sub>의 발생률을 측정하는 것인데 입자 강화제의 종류에 따라 다른 경향을 보임을 확인할 수 있었다. 연소가 진행되어가면서 CO 및 CO<sub>2</sub>의 발생률은 감소하다가 다시 상승하는 곡선(두번째 피크)을 보이는 것은 char crack으로 인한 물질 내부의 비연소된 물질의 연소가 발생되므로 또 다시 가스가 생성된다고 사료된다.

또한 CO 발생률의 최대 피크점의 값을 CO<sub>2</sub> 발생률의 최대 피크점의 값으로 나눈 값을 강화제 종류별로 살펴보면 [CO]/[CO<sub>2</sub>]의 값은 양(+)값을 나타내는데, 이것은 연소가 진행되어 가면서 입자 강화제로 인한 연소의 방해와 할로겐 난연제의 불연성 라디칼(Br·, Cl·) 발생으로 연소과정이 완전 연소가 아닌 불완전 연소를 유도하므로 CO의 발생률을 높이고



(a)



(b)

**Figure 5.** CO and CO<sub>2</sub> production rate versus time exhibiting (a) CO production rate and (b) CO<sub>2</sub> production rate.

CO<sub>2</sub>의 발생률을 감소시킨다고 사료된다.<sup>10,25</sup>

다양한 열 흐름 조건 - 25, 50, 75 kW : 콘 칼로리미터 측정을 통하여 다양한 열 주사량(heat flux)을 제공하면서 각각의 조건에 맞는 연소조건으로 실험을 하였다. 열 주사량 25 kW일 경우는 가열 온도가 625 °C이며 이 조건은 실제 상황에서 불이 처음 일어났을 경우를 가상하여 실험조건으로 설정한 것이다 열 주사량 50 kW의 경우는 가열 온도가 770 °C이며 이것은 불이 물질에 연소되어가는 과정을 조건으로 설정한 것이다. 열 주사량 75 kW의 경우는 가열온도가 880 °C이며 실제 화재시 불이 최고조에 달했을 경우에 해당하는 실험조건으로 설정되었다. 본 실험에서도 순수 폴리프로필렌에 무기질 강화제인 폐기 제올라이트와 난연제 DBDPO를 첨가시킨 시편(VZD-

**Table 3. Efficiency of Cone Calorimeter Data for Particle Reinforced Polymer Composites Containing Flame Retardants**

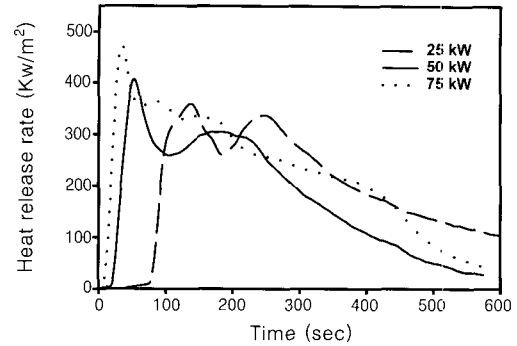
sample	item (unit)	M-HRR (kW/m <sup>2</sup> · phr)	M-EHC (MJ/kg · phr)	LOI (%/phr)
VPP+DBDPO		-44.37	-2.22	0.48
VPP+Zeolite+DBDPO		-69.54	-2.85	0.59
VPP+CaCO <sub>3</sub> +DBDPO		-74.75	-3.04	0.62
VPP+Talc+DBDPO		-82.45	-2.70	0.74
RPP+DBDPO		-9.94	-2.04	0.44
RPP+Zeolite+DBDPO		-27.11	-2.48	0.67

**Table 4. Cone Calorimeter Data for Virgin PP/Zeolite/DBDPO (70/30/9) (heat flux - 25, 50, 75 kW/m<sup>2</sup>)**

item(unit)	heat flux (kW)		
	25 kW	50 kW	75 kW
TTI (sec)	77	23	10
M-HRR (kW/m <sup>2</sup> )	359	404	473
THR (MJ/m <sup>2</sup> )	168.9	131.6	102.0
TTI/M-HRR (s · m <sup>2</sup> /kW)	0.214	0.057	0.021
M-EHC (MJ/kg)	42.1	52.9	59.9
Max. [CO]/[CO <sub>2</sub> ]	0.167	0.159	0.127
char formation (%)	38.4	37.2	35.6

739)을 가지고 위의 세 조건에 맞추어 실험하였다. 각각의 비교 데이터는 Table 4에 제시하였고, 그 중에서 HRR과 TTI를 비교 분석하고자 하였다.

Figure 6에서는 열 방출 속도를 heat flux에 따라서 비교한 것인데 열방출 속도 75 kW일 경우에 가장 높게 나타내고 25 kW일 경우 가장 낮게 나타낸다. 75 kW일 경우는 급속히 물질이 연소되어가기 때문에 char crack이 깨지면서 생성되는 곡선의 두 번째 피크는 크게 확인 되지 않았으며, 50, 25 kW 경우는 char crack의 생성으로 인한 두 번째 피크를 확인할 수 있는데, 이것은 연소시 char crack으로 인한 새로운 물질 연소를 의미하는 것으로 75 kW 경우는 계속되는 빠른 연소 과정에서 char crack으로 인한 내부의 새로운 물질 인식을 하지 못하면서 계속되는



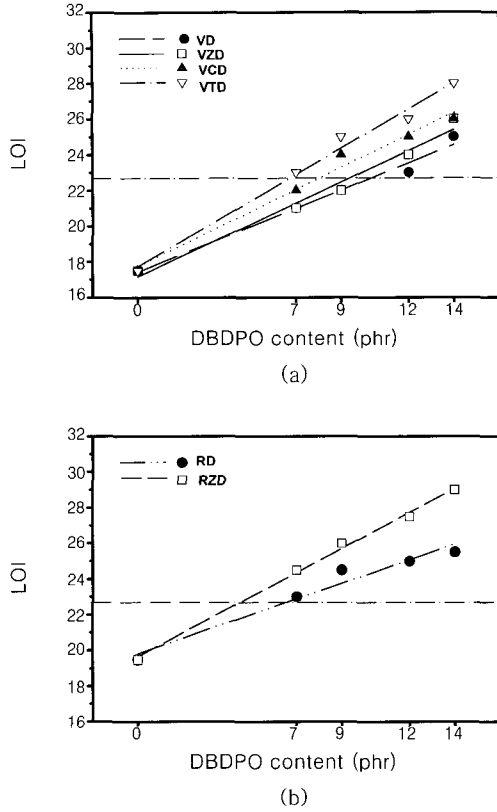
**Figure 6.** Heat release rate versus time for various heat flux (25, 50, 75 kW/m<sup>2</sup>) of VPP/zeolite/DBDPO (70/30/9).

빠른 연소를 하는 것으로 사료된다. 25 kW 경우가 50 kW보다 char crack의 피크가 큰 것은 crack으로 인한 새로운 물질 연소시 서서히 진행되면서 연소 속도가 증가하는 것을 그대로 적용했다고 사료된다.<sup>26</sup>

Table 4에서는 열 주사량에 따른 초기 점화시간(TTI)을 측정된 것이다. 예상했던대로 25 kW의 열 주사량을 사용했을 때 초기 점화시간이 가장 느리다는 것을 확인할 수 있었다. 불이 발생시 물질이 연소되는 시점의 시간을 확인할 수 있으며 빠른 진화 시간을 측정할 수 있는 좋은 결과라 사료된다.<sup>26,27</sup>

한계 산소지수(LOI)에 의한 난연성 분석 : Figure 7(a)에서는 난연제와 입자 강화제를 같이 첨가해준 것의 산소지수 값을 그래프로 도시한 것이다. 난연제만을 첨가해준 것보다는 LOI 값이 향상되었음을 확인할 수 있었으며 입자 강화제의 종류에 따라 LOI 값도 차이를 확인할 수 있었다. 탈크를 첨가해준 시편의 LOI가 가장 높게 나타났으며 이것은 탈크가 우수한 난연 효과를 가지고 있는 것으로 사료된다. (b)에서 재활용 수지의 LOI 값이 높게 나온 것은 수지 자체적으로 LOI가 높은 타 물질이 혼합되었기 때문으로 사료된다. 자체 소화성 수지(UL94 등급 V2)인 LOI 25이상은 탈크와 재활용 수지인 경우는 난연제 9 phr를 첨가하여도 나타났음을 확인하였다. 입자 강화제 중 LOI 값이 우수한 순서로는 탈크 > 탄산칼슘 > 폐기 제올라이트 순으로 확인되었다.<sup>27</sup> 다양한 입자 강화제 첨가에 따른 난연제 함량별 난연 효율은 기술키로부터 난연제 DBDPO만 첨가한 것은 0.48 LOI(%)/phr, 폐기 제올라이트의 경우 0.59 LOI(%)/phr, 탄

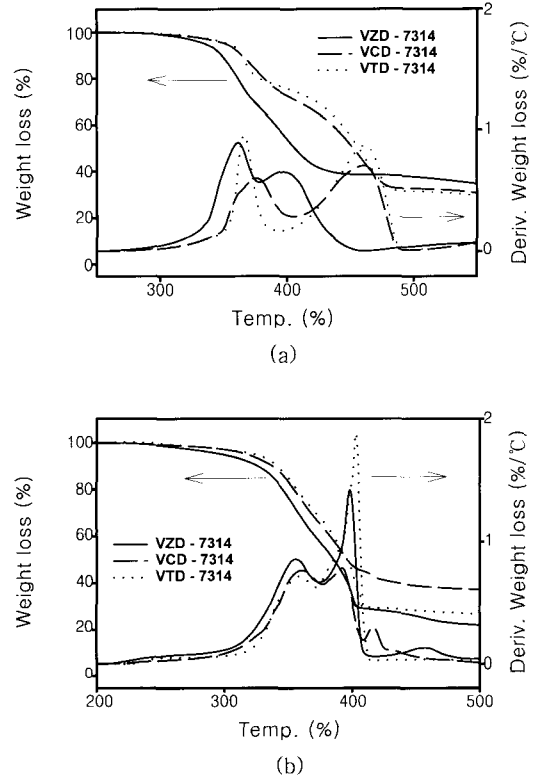
무기 입자 강화제와 브롬(Br) 난연제에 따른 폴리프로필렌 복합재료의 난연성 향상에 관한 연구



**Figure 7.** Efficiency of limited oxygen index versus various particle reinforced polymer composites of (a) VPP/reinforced particles/DBDPO and (b) RPP/reinforced particle/DBDPO (50 kW/m<sup>2</sup>).

산칼슘은 0.62 LOI(%) / phr이며 탈크는 0.74 LOI(%) / phr로서 효율이 난연제 DBDPO만 첨가한 것에 비해 우수함을 확인하였다. 재활용 수지 또한 입자 강화제를 첨가한 것이 난연효율이 우수함을 Table 3에서 확인할 수 있었다.

**열중량(TGA) 특성 분석.** Figure 8에서는 입자 강화제와 난연제가 첨가된 시편의 열 중량 분석 결과이다. 열중량 분석결과 N<sub>2</sub>분위기나 air분위기에서 모두 PP의 열분해 온도는 입자 강화제와 난연제가 첨가될수록 상승되어지는 효과를 확인할 수 있었다. 앞선 논문에서 확인한 순수 폴리프로필렌(VD)의 열분해 온도가 423 °C인데 Figure 8 (a)의 VZD-7314에서는 398 °C로 낮아졌고, VCD-7314에서는 461 °C, VTD-7314에서는 463 °C로 상승하는 것을 확인할 수 있으며



**Figure 8.** TGA thermogram of VPP/Reinforced Particles/DBDPO in (a) N<sub>2</sub> purge and (b) air conditions.

(b)에서는 VD의 열산화 온도가 316 °C인데 VZD-7314에서는 398 °C, VCD-7314에서는 392 °C, VTD-7314에서는 402.5 °C로 상승하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>10,18</sup>

입자 강화제가 첨가된 시편의 열분해는 첨가된 난연제의 불연성 가스 발생, 할로젠 라디칼(Br·)의 생성으로 인한 연소의 방해 및 입자 강화제로 인한 연소되는 물질 표면에 치밀한 탄화층(char)을 형성하여 열이나 산소를 차단하고 불꽃의 전파를 방해하는 효과를 발휘하므로 열 안정성을 향상시킨다고 사료된다.<sup>28-31</sup>

**기계적 강도 특성.** 기계적 물성 측정에서는 인장강도, 굴곡강도, 신율의 변화는 입자강화제의 함량이 증가할수록 수치값이 감소되는 것을 확인하였고, 충격강도에서는 VPP가 3.3 kgf·cm/cm<sup>2</sup>이고 입자 강화제 탈크(VTD-739)가 첨가된 것은 7.99 kgf·cm/cm<sup>2</sup>의



로 약 2배 정도 증가한 값을 보임을 확인할 수 있었다. 굴곡탄성률에서는 VPP가 2800 MPa이고 입자 강화제 탈크(VTD-739)가 첨가된 것은 4473 MPa로 입자 강화제의 함량이 증가할수록 그 값이 증가함을 확인할 수 있는데, 이것은 무기질의 함량이 증가할수록 물질의 탄성계수가 증가하는 일반적인 사실을 확인할 수 있었다.

## 결 론

본 연구에서는 범용 열가소성 수지인 PP와 재활용 수지에 다양한 입자 강화제를 첨가하여 소재를 복합 재료화하고, 할로겐 계통의 난연제를 첨가함으로써 난연성 및 열 안정성의 상호 관계를 연구하고자 하였다.

VPP에 난연제 DBDPO와 무기 입자 강화제를 첨가하여 복합재료화 하였을 경우 난연제만을 첨가하였을 경우보다 난연 특성이 우수함을 확인하였다.

콘 칼로리미터 측정결과, 입자 강화제가 첨가되었을 경우 난연제만을 첨가한 것과의 비교 분석에서 HRR의 경우 2~4배 이상 감소됨을 확인할 수 있었고, TTI의 감소됨을 확인할 수 있었다.

한계 산소지수 측정결과 난연제만을 첨가하였을 경우 14 phr 이상에서 자체 소화성 수지인 산소지수 25 이상을 나타냈으나, 입자 강화제 탈크를 첨가하였을 경우 9 phr 이상에서 자체 소화성 수지인 산소지수 25 이상을 나타내었다.

TGA 열분석 측정으로 난연제 DBDPO와 입자 강화제들의 첨가된 것들이 VPP에 비해 약 40 °C의 열분해 온도 향상을 확인하였다. 열 안정성 실험인 TGA와 난연성 실험인 콘 칼로리미터와의 상호 비교 분석 결과 입자 강화제가 증가할수록 열 방출속도가 감소하고, 무게 감소속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로, 무기 입자 강화된 PP 복합재료의 연소 과정을 분석한 결과, PP가 연소되어가면서 입자 강화제들의 표면 돌출 및 축적으로 인하여 물질 감소, 열 전달을 방해하고 그리고 산소 공급을 차단시킴으로써 물리적 난연 효과를 발휘함을 확인할 수 있었다. 또한 입자 강화제의 첨가시 재 형성을 견고하게 해줌으로 외부 에너지와의 차단효과를 강화시킴으로 난연성을 향상시킨다고 사료된다.

난연제의 적절한 선택과 입자 강화제의 사용으로 적절한 기계적 강도를 고려한 난연 성질 및 열 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Korea Plastic Cooperative Society, *The Monthly Plastic Korea*, **8**, 115 (1994).
2. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 1~4, Marcel Dekker, N. Y., 1973-1978.
3. Y. I. Mok, *Hwahak Konghak*, **15**, 211 (1977).
4. G. Wypych, "Fillers", ChemTec Publishing, Canada, 1992.
5. H. S. Katz and J. V. Milewski, "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics", Van Nostrand Reinhold Co., 1973.
6. R. Rother, "Particulate Filled Polymer Composites", Longman Scientific & Technical, 1995.
7. J. Green, "Thermoplastics Polymer Additives", ed. by J. T. Lutz, Jr., Marcel Dekker, N. Y., 1989.
8. M. S. Karaivanova and K. M. Gjurova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 159 (1993).
9. A. Torikai, K. I. Chigita, F. Okisaki, and M. Nagata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 685 (1995).
10. S. B. Kwak, C. H. Jung, J. D. Nam, J. H. Kim, M. A. Choi, and J. H. Kong, *Polymer(Korea)*, **24**, 777 (2000).
11. ASTM D2863-91 (1991).
12. ISO 4589 (1984).
13. C. F. Cullis, M. M. Hirschler, and R. G. Madden, *Eur. Polym. J.*, **58**, 493 (1992).
14. ASTM E1354-94 (1994).
15. ISO 5660-1 (1993).
16. L. J. Goff, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 497 (1993).
17. A. F. Grand, 3076-3078, *ANTEC '96*.
18. M. Checchin, C. Cecchini, B. Cellarosi, and F. O. Sam, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 573 (1999).
19. J. X. Thomas and A. W. Charles, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 109 (1997).
20. P. A. Cusack, M. S. Heer, and A. W. Monk, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 229 (1997).
21. M. I. Nelson, J. Brindley, and A. McIntosh, *Mathl. Computer. Modelling.*, **24**, 39 (1996).
22. S. H. Chiu and W. K. Wang, *Polymer.*, **39**, 1951 (1998).

23. V. Babrauskas and S. J. Grayson, "Heat Release in Fires", Elsevier Science Publishers Ltd, 1992.
24. J. C. Yang, A. Hamins, and M. K. Donnelly, *Combustion and Flame.*, **120**, 61 (2000).
25. B. Li., *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 197 (2000).
26. G. Zingde, *Polydibromostyrene: Flame Retardant for Plastics.*, 3004, ANTEC '96.
27. M. Longerey, J. M. Lopez cuesta, P. Gaudon, and A. Crespy, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 489 (1999).
28. J. P. Gibert, J. M. Lopez cuesta, A. Bergeret, and A. Crespy, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 437 (2000).
29. P. P. Lizymol and S. Thomas, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 187 (1997).
30. A. Baudry, N. R. Dufay, and B. Mortaigne, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 441 (1998).
31. D. J. Liaw and P. Chang, *Polymer*, **38**, 5545 (1997).