

폴리프로필렌의 금속첨가형 난연제에 의한 난연 특성

이상은 · 송영호 · 정국삼[†]

충북대학교 안전공학과

(2005. 7. 27. 접수 / 2005. 12. 12. 채택)

Incombustibility of Polypropylene by Metal Addition Flame Retardant

Sang-Eun Lee · Young-Ho Song · Kook-Sam Chung[†]

Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

(Received July 27, 2005 / Accepted December 12, 2005)

Abstract : The principal actions of a flame retardant are to decrease or prevent the formation of volatile products and increase the formation of char layer. Use of flame retardant additives can decrease the overall fire hazard of the product containing them thus leading to an increase in overall fire safety.

Although several flame retardants have been developed for use in polymers, many of these are known to increase the amount of smoke and toxic gases generated by them. This paper present a new flame retardant using metal addition flame retardant. For this study, the experiments of flame retardancy conducted are as follows : burning ratio, weight loss rate using TGA-DTA, the measurement of LOI and char yield. And smoke mass concentration and CO yield were measured. The metal addition flame retardant reduced burning ratio and weight loss rate, increased the LOI and yield of char formation with decreased smoke mass concentration and CO yield.

Key Words : flame retardant, LOI, CO yield, PP

1. 서 론

일상생활에서 폭 넓게 사용되고 있는 각종 고분자 화합물들은 기계적 강도 등 여러가지 뛰어난 성능으로 다용성을 가진 것에 비하여 내(耐)연소성에는 취약한 단점을 갖고 있어, 난연성을 부여하는 소재에 대한 관심과 함께 난연 규제 규격도 선진국을 중심으로 전기·전자 기기, 자동차, 건축용 재료, 선박, 항공기, 전선 분야 등에 엄격히 적용되고 있다. 종래의 난연제는 주로 할로겐계의 유기 난연 제로 브롬계나 염소계가 주종을 이루었으나, 이들은 효과면에서는 뛰어나지만 다이옥신과 같은 유해가스 발생에 따른 환경과 인체에 대한 안전성에 문제가 대두되어 종래의 난연 제에 대한 개선책은 물론 대체물질의 개발이 요구되고 있다^{1,4)}.

따라서, 본 연구에서는 고분자 물질 중에 난연성 향상과 연기 및 독성 가스의 발생량을 감소시키기

위하여 기존의 유기 및 무기계의 난연제에 금속 분말을 첨가한 복합체를 조제하여 이를 polypropylene (이하 PP라 함)에 함유시켜, 이에 따른 연소시의 난연 특성을 고찰하여 보고자 하였으며, 이를 위하여 연소율(burning ratio), 열분석시험(TGA - DTA), LOI 및 탄화층 생성량 측정 등의 연소실험과 연기중량농도(smoke mass concentration) 및 CO가스의 발생량 등을 측정, 비교하여 보았다.

2. 이 론

2.1. 난연제

난연제는 크게 첨가형과 반응형으로 분류 되는데, 첨가형의 경우, 고분자 물질과 화합이 쉬운 장점이 있는 반면에 반응형의 경우, 난연 효과는 우수하나 공중합체(co-polymer)로 작용하기 때문에 제조비용이 비싸고 제조 시간이 많이 소요된다는 단점이 있다¹⁾.

그리고, 난연성이 우수한 것으로 알려져 있는 것으로는 할로겐계, 인계 및 무기계 재료가 알려져 있는 바^{1,5)}, Table 1에 대표적인 것을 나타내었는데,

[†] To whom correspondence should be addressed.
kschung@chungbuk.ac.kr

이들에 의한 난연성의 효능에도 불구하고 발연량과 유독성가스의 생성량의 증가 등의 문제점을 갖고 있어, 이의 효과적인 대응을 위하여 금속을 첨가하는 복합체를 개발하여 고분자 물질의 난연화 모델의 개발을 기하고 있다²⁾.

2.2. 연기중량 농도

본 연구에서는 1998년 NIST에서 발표한 새로운 연기농도 측정법인 연기중량 농도로써 연기농도를 나타내었다. 이 방법은 절대농도의 표현 방법인 중량 농도를 사용하면서 상대 농도의 표현 방법인 optical method를 이용, 단위체적당의 중량으로 연기농도를 나타냄으로써 중량농도 측정시의 난점(e.g. filtering)을 해결하였고 비교적 간단하게 측정할 수 있는 장점이 있다. 연기중량 농도는 식 (1)을 이용하여 얻을 수 있다^{6,7)}.

$$m_s [g/m^3] = \frac{\ln(I_0/I)}{\sigma_s L} \quad (1)$$

여기서, L[m]은 광로(path length)의 길이이고, I₀와 I는 각각 입사광(incident light)의 강도와 투과광(transmittance light)의 강도이며, σ_s[m²/g]는 감광계수(specific extinction coefficient)이다. 이 값은 일반적으로 플라스틱 재료의 경우 8.5m²/g의 값을 갖는다³⁾.

3. 실험

본 연구에서는 고분자물질의 난연성에 효과적으로 알려져 있는 6종의 시료에 금속 분말을 첨가한 복합체를 PP에 함유시켜, 이에 따른 난연성과 연기 및 독성 가스의 발생 감소 효과를 고찰하여, 금속이 함유된 난연제에 의한 고분자물질의 최적의 난연 모델을 제시하여 보기 위하여 다음과 같이 실험을 진행하였다.

Table 1. Types of flame retardants

Flame Retardants	Abbr.	Molecular Formulas	CAS No.
Halogen Compounds	TCP	C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P	13674-87-8
	TCEP	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	115-96-8
Phosphorous Compounds	TCP	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	1330-78-5
	TPP	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	115-86-6
Inorganic Compounds	ATH	Al(OH) ₃	1330-44-5
	MDH	Mg(OH) ₂	1309-42-8

3.1. 실험재료

Table 1에 나타낸 것과 같이 본 연구에서 사용된 난연제는 모두 6가지 종류로써, 할로젠계, 인계, 무기계에서 가장 많이 사용되고 있는 물질 중에서 각각 2종류를 선정하였으며, 이에 첨가하는 금속 분말은 모두 전이금속으로써 Mo, V, Cr, Co의 전이금속을 사용하였는데, 이들 시료는 모두 Sigma-Aldrich Co.에서 제조한 시약용을 사용하였다.

3.2. 실험방법

본 실험에 사용한 고분자 재료인 polypropylene의 중량은 30g이었고, 난연제 및 금속 분말을 첨가하기 위하여 polypropylene을 아세톤에 일부 용해시켜 gel상태로 제조하였다. 즉, 57℃의 온도로 일정하게 유지되는 건조기에서 아세톤 성분을 휘발시킨 다음 난연제 및 금속분말을 첨가 혼합시켜 시료를 제조한 후 연소율 및 중량 감소량을 측정하기 위하여 시료의 중량을 측정하였다. 또한, 난연제 농도는 20~60phr(parts per hundred parts of resin)까지 변화시켰다. 이에 따라 제조된 시료는 Fig. 1에서와 같은 소규모의 연소실(900×900×1100mm)에서 난연 특성을 고찰하여 보고자 연기농도와 가스 성분을 측정하였다. 즉, Kokenk Co.(Japan, Model:(SMS-38)에서 제작된 동 실험장치는 JIS K 7228¹¹⁾의 규격으로 하여 연소실 내의 가열로를 600℃의 온도로 일정하게 유지시킨 후, 시료를 가열로 상부에서 연소시키면서 연기중량 농도와 CO 발생량을 측정하였다. 연기중량 농도의 정확한 측정을 위하여 실험 전에 연소실 상부에 있는 교반기를 작동시켜 연소실 내부의 공기의 유동을 균일하게 한 다음, 가열로 위에 시료를 위치시킨 후 15분간 연소시켜 변화하는 투과광의 강도를 연기농도 측정기를 이용하여 측정하였는데, 이에 사용된 광원은 12V, 50W의 할로겐 램프로써 광속은 28mmØ이었으며 광로의 길이는 1m이었다. 그리고, 투과광의 강도는 5초 간격으로 측정된 값을 AD 변환기를 이용하여 PC에 저장하였고, 식 (1)을 이용하여 연기중량 농도를 계산하여 결과값으로써 나타내었다. 이와 함께 연소가스분석기(UK, Model: KM9106)를 이용하여 CO의 발생량을 10초 간격으로 측정하였다. 또한, 연소가 종료된 후에는 시료의 중량을 측정하여 연소율을 구하였다. 한편, 산소지수는 ASTM D 2863 규격에 의거하여 Toyoseiki Co.(Japan, Model: S-II)의 산소지수시험기(oxygen index apparatus)로 측정하였다. 즉, 직경 75mm의 유리관 안에 산소의 유량을 설정하고 산소와 질

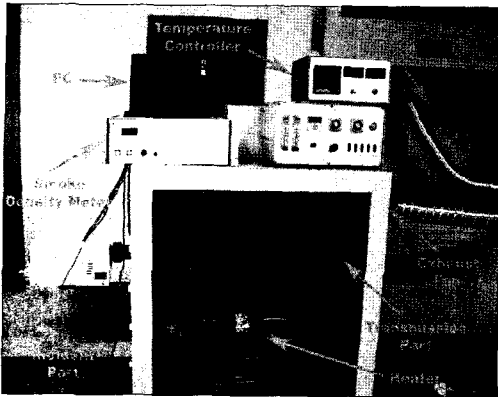


Fig. 1. Photograph of the experimental apparatus.

소의 혼합가스 유량을 일정하게 유지시켜, 4cm/s의 유속으로 송풍기로 송풍하고, 수직으로 시험편(10×140×3mm)을 지지대(holder)에 위치시킨 후, 시험편 상부를 점화시켜 연소할 때의 O₂와 N₂의 유량을 측정하고 한계산소 지수(LOI)를 산출하였다.

그리고, 탄화층 생성량의 경우, 동 산소지수 시험기로 O₂ 및 N₂의 유량을 산소지수에 따라 조정하여 시료의 LOI보다 2% 높은 산소 농도의 유량에서 측정하였으며, 연소시간은 3분으로 하고, 시료 연소대 하단에 정치시킨 탄화층 수집망에서 연소 후 수거된 시료의 탄화층의 생성량을 측정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 연소율

연소율(burning ratio)은 고분자재료의 난연성을 평가하는데 사용되는 파라미터 중의 하나로서, 시료의 연소 시험 전의 중량과 연소 시험으로 감량된 중량과의 백분율로 계산하여, JIS K 7228의 규격에 의하여 연소율의 값을 측정하였다.

Fig. 2는 polypropylene(이하 PP라 함)에 대하여 난연제를 20~60phr의 함량으로 변화시킨 시료들을 측정된 연소율의 결과인 바, 난연제의 함량이 증가한 시료일수록 연소율은 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 특히 인계의 TCP와 할로겐계의 TCPP가 보다 낮은 연소율을 보여주고 있었는데, TCP의 경우, 발포성이기에 PP의 표면에 탄화층이 상대적으로 많이 생성되기 때문이며, TCPP는 PP가 열분해시 생성되는 활성 라디칼이 할로젠 원소에 의해 포착됨에 따라 연쇄반응이 억제됨으로써 연소성이 감소하기 때문인 것으로 사료된다¹⁰⁾.

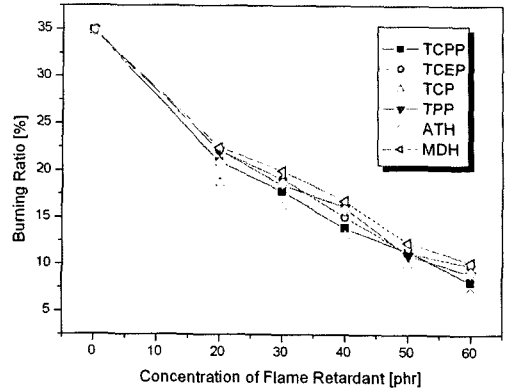


Fig. 2. Behavior of burning ratio.

Fig. 3~6은 금속 분말이 첨가된 난연 제에 의하여 PP의 연소성에 미치는 영향을 알아보기 위한 연소성의 측정 결과인데, 이 경우, 난연제가 난연 효과를 나타내기 시작하는 농도, 즉 극(極) 난연영역인

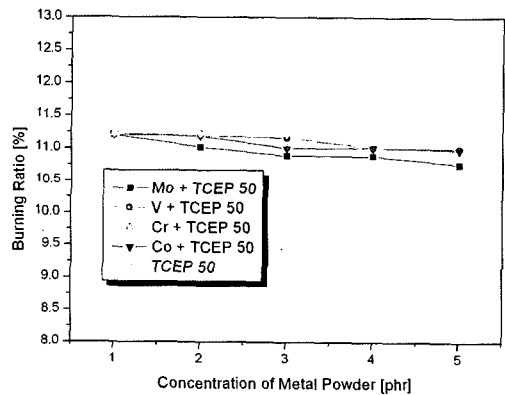


Fig. 3. Behavior of burning ratio on the addition of metal powder(TCEP 50phr).

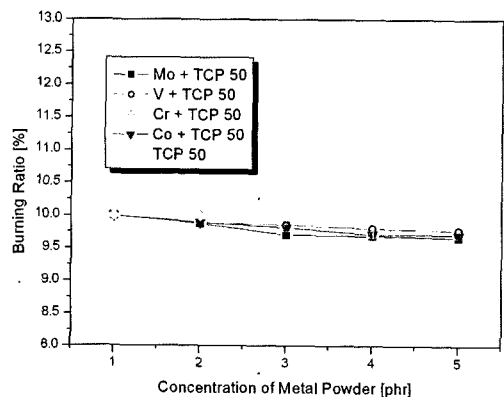


Fig. 4. Behavior of burning ratio on the addition of metal powder(TCP 50phr).

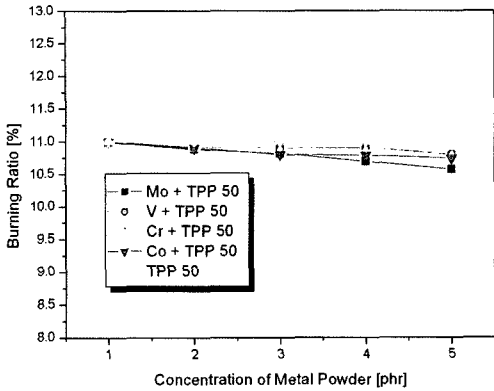


Fig. 5. Behavior of burning ratio on the addition of metal powder(TPP 50phr).

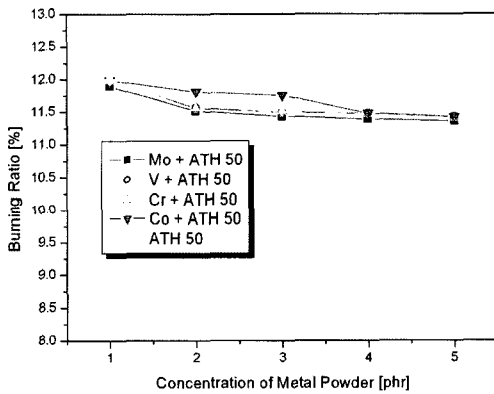


Fig. 6. Behavior of burning ratio on the addition of metal powder(ATH 50phr).

LOI가 30 이상의 값을 갖는 50phr에서 금속 분말을 각각 1~5phr로 첨가 변화시키면서 연소율의 값을 측정하였다. 이에 의하면, 금속의 첨가량이 많을수록, 그리고 금속으로는 Mo의 첨가의 경우가 보다 낮은 연소율을 보여주고 있었다. 이러한 현상은 PP 표면에 생성되는 탄화층의 증가에 따라 탄화층 하부의 고분자 물질로의 열전도도를 감소시키면서 열전달 효과가 상대적으로 감소됨에 따라 결과적으로 연소율이 낮아지게 되는 것으로 파악되고 있다⁹⁾.

한편, 이들의 연소에 따른 중량 감소 경향을 Fig. 7에서와 같이 TGA-DTA에서 나타내었는데, TCP 50 phr이 함유된 PP의 복합체는 180~200°C 범위에서 분해 반응이 시작되었지만 중량 감소는 일어나지 않고 200~470°C 범위에서 TCP의 중량 감소가 일어나고 있었다. 그리고 TCP 50phr-Mo 5phr이 함유된 복합체(MOC)는 보다 낮은 중량 감소율을 보여주고 있었다. 또한 동 복합체의 연소생성물에 대하여 XRD

분석을 행하여 본 결과, 연소과정에서 Mo 금속 분말이 산화되면서 MoO₂의 산화물로 생성되고 있음을 확인할 수 있었다.

4.2. 한계산소지수 및 탄화층 생성량

각종 난연제에 의한 PP의 난연성을 고찰하기 위하여 한계산소지수(LOI)와 탄화층 생성량을 측정, 비교하여 보았다. 즉, LOI의 경우, Fig. 8에서와 같이 난연제의 함량이 증가할수록 보다 높아지고 있었으며, 40phr 이상이 되면 고분자재료의 난연성 효과를 갖게 된다고 알려져 있는 30 이상의 값¹⁾을 나타내고 있는데, 특히 TCP가 함유된 경우가 보다 큰 LOI 값을 보여주고 있었다. 또한 탄화층의 생성량의 경우는, Fig. 9에서와 같이 인계의 TCP 및 TPP가 함유된 경우가 보다 많이 발생하였다. 이는 유기인계 화합물이 연소시에 시료 표면에 산피막 및 탄화층 형성 증가로 인하여 산소와 열의 차단작용이 보다 효과적이었기 때문인 것으로 사료된다⁹⁾.

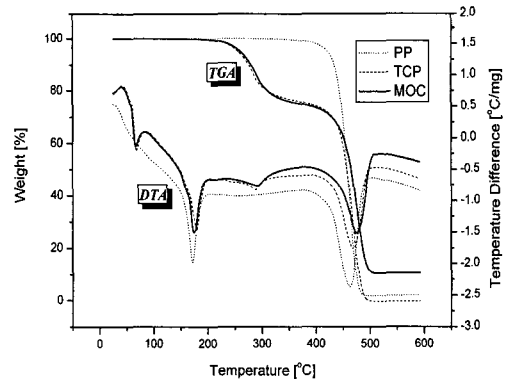


Fig. 7. Result of TGA - DTA.

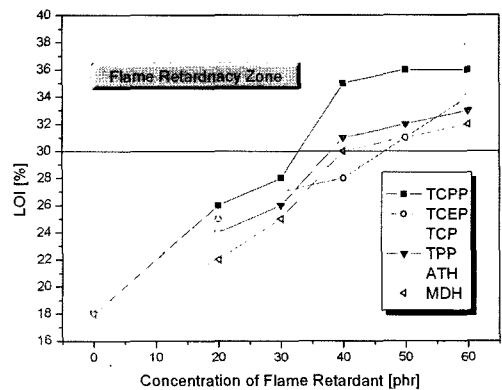


Fig. 8. Result of LOI measurement on the addition of flame retardant.

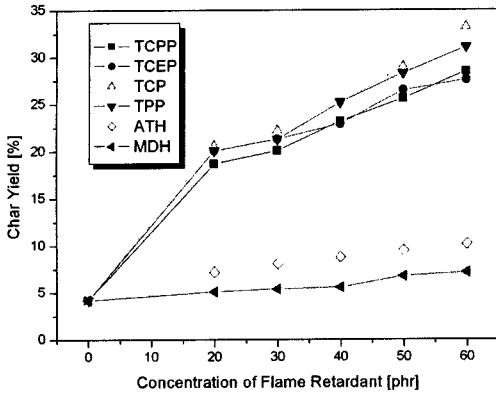


Fig. 9. Result of char yield measurement on the addition of flame retardant.

4.3. 연기중량 농도와 CO 발생량

연소에 따른 연기의 발생과 CO 등의 독성 가스의 발생 경향을 검토하여 보기 위하여, Fig. 10 및 Fig. 11에서와 같이 PP에 TCP 50phr 및 이에 4종의 금속분말 5phr씩 각각 첨가시킨 복합체들에 대하여 측정, 비교하여 보았다. 그 결과, 연소시간이 증가할수록 연기중량 농도는 전반적으로 증가하다가 일정 시간이 지나면서 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 TCP의 난연메카니즘에 의해 PP의 불안전연소를 촉진함에 따라, 동 농도가 증가하다가 TCP의 분해 반응이 모두 완료됨에 따라 감소하게 되는 것으로 사료된다.

그리고, 첨가하는 금속 중에는 Mo, Cr, Co가 연기 발생 억제 효과를 나타내었으며, V의 경우는 상대적으로 많은 연기 발생으로 보다 낮은 억제 효과를 보여주었다. 또한 CO 발생량의 측정결과를 전반적으로 보면, TCP 만을 함유한 경우보다 이에 금

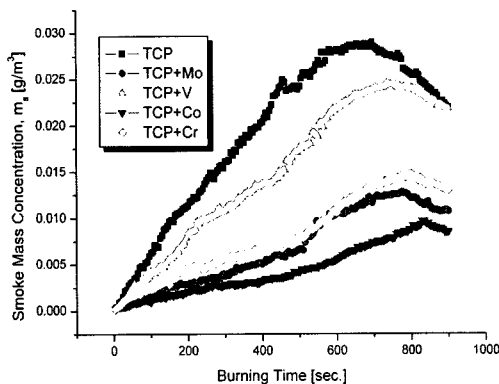


Fig.10. Behavior of smoke mass concentration on the addition of metal powder(TCP : 50phr, metal powders : 5phr).

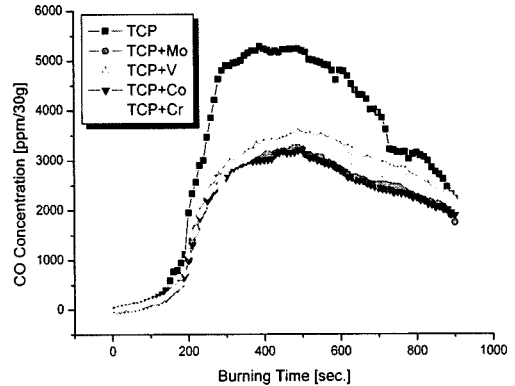


Fig. 11. Behavior of CO yield on the addition of metal powder(TCP : 50phr, metal powders : 5phr).

속을 첨가한 경우가 상대적으로 저감되는 경향이 있으며, 특히 Mo과 Co을 첨가한 경우가 보다 낮은 연기 발생량을 나타내었다.

5. 결론

Polypropylene에 금속을 첨가한 난연제를 함유한 금속-유기 복합체의 연소에 따른 난연성 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 고분자 재료의 난연화를 위해 사용되고 있는 기존 난연제에 금속 분말을 첨가한 복합체를 이용하여 발연량 및 CO 등의 유독성 가스의 저감을 기할 수 있었다.
- 2) 금속을 첨가한 난연제로, Mo 5phr-TCP 50phr 이 함유된 경우(TCP50-Mo5)가 가장 우수한 난연 특성을 나타내었다.
- 3) TCP50-Mo5 금속-유기복합체는 금속이 첨가되지 않은 TCP50 유기복합체의 경우 보다 연소율이 약 18~28% 감소되었으며, LOI 및 탄화층 생성량은 각각 13~20% 및 23~29%의 증가하는 결과를 나타내었다. 또한, 연기중량 농도는 최대 66.5%, CO의 발생량은 최대 39.4%까지 저감되는 측정결과를 보여 주었다.

감사의 글 : 이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) A.R. Horrocks, D. Price, Fire Retardant Materials,

- CRC Press, 2001.
- 2) A. Tewarson, "Experimental Evaluatiin of Flammability Parameter of Polymeric Materials", Flame-Retardant Polymeric Materials, Vol. 3, Plenum Press, 1982.
 - 3) S.C Moon, J.K Choi, B.W. Jo, "Foaming Properties and Flame Retardancy of the Foams Based on NBR/GTR Compounds", Elastomer, Vol. 37, No. 3, pp. 159~169, 2002.
 - 4) G. Beyer, "Flame Retardant Properties of EVA-Nanocomposites and Improve- ments by Combination of Nanofillers with Aluminum Trihydrate", Fire and Materials, Vol. 25, pp. 193~197, 2001.
 - 5) C.S Wu, Y.L Liu, Y.S Chiu, "Epoxy Resins Possessing Flame Retardant Elements from Silicon Incorporated Epoxy Compounds Cured with Phosphorous or Nitrogen Containing Curing Agents", Polymer, Vol. 43, pp. 4277~4284, 2002.
 - 6) Fire Protection Handbook, 18th ed. NFPA, 1997.
 - 7) G.W. Mulholland, C. Croakin, Johnsson, D.A. Shear, M.G. Fernandez, "Design and Testing of a New Smoke Concentration Meter", NIST Annual Conference on Fire Research, pp. 27~28, 1998.
 - 8) G.W. Mulholland, C. Croakin, "Specific Extinction Coefficient of Flame Genera- ted Smoke", Fire and Materials, Vol. 24, pp. 227~230, 2000.
 - 9) 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. 119~129, 2003.
 - 10) P.J. Davies, A.R. Horrocks, A. Alderson, "Possible Phosphorus/Halogen Synergism in Flame Retardant Textile Backcoatings", Fire and Materials, Vol. 26, pp. 235~242, 2002.
 - 11) JIS K7228, 플라스틱의煙濃度及び燃焼測定方法, 日本規格協會, 1987.
 - 12) C.J. Hilado, Flammability Handbook for Plastics, Technomic, 1982.