

Montmorillonite 첨가에 의한 Epoxy Resin의 난연성 개선 Improvement the Flame Retardancy of Epoxy Resin by the Addition of Montmorillonite

송영호 · 정국삼*†

Young-Ho Song · Kook-Sam Chung*†

혜천대학 소방안전관리과, *충북대학교 안전공학과
(2008. 5. 21. 접수/2008. 9. 11. 채택)

요 약

고분자 물질의 화재 위험성 및 화재시 인명 피해의 감소를 위한 기초자료로 제시하고자 점토질의 첨가에 의한 난연성 평가를 수행하였다. 본 연구에서는 에폭시 수지의 난연성 향상과 연기의 발생량을 감소시키기 위하여 점토질의 montmorillonite(MMT)와 같은 천연 물질을 삽입하여 연소 특성을 살펴보았다. 이 연구를 위하여 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI), 탄화층 생성량(char yield), 연기 밀도(smoke density) 측정 등의 난연성 실험을 실시하였다. Epoxy/MMT의 복합재료는 MMT의 농도가 증가할수록 한계산소지수 및 탄화층 생성량이 증가하여 난연성이 향상되었으나 연기 밀도는 오히려 증가하는 결과를 나타내었다.

ABSTRACT

The flame retardancy was evaluated to present as the fundamental data to decrease the fire hazard of polymers and life losses according to the addition of clay. The combustion characteristics were examined to increase flame retardancy and to decrease smoke yield of epoxy by the addition of clay such as montmorillonite in this study. For this study, the experiments of flame retardancy were conducted the measurement of the limiting oxygen index (LOI), char yield, and smoke density. As MMT concentration increased, LOI and char yield increased. This result showed that the flame retardancy of epoxy/MMT composite was improved. On the contrary, smoke density increased.

Keywords : Epoxy, Montmorillonite, LOI, Char yield, Smoke density

1. 서 론

고분자 재료는 작은 화원에서도 쉽게 발화하고 연소하며 높은 열 방출률과 다량의 연기 및 독성 가스로 인하여 가시성을 감소시키며 피난자의 방향성을 상실시켜 독성 물질에 노출되는 시간을 연장하여 수많은 인명피해를 수반하는 대형 참사로 이어지며, 이의 해결 방법에는 고분자 재료에 난연성을 부여하여 화재가 급격히 확산되는 것을 방지하고 조기에 화재를 진압하여 인명과 재산 피해를 최소화하는 것이다.^{1,2)} 최근 전 세계적으로 합성수지를 비롯한 고무, 섬유, 제지, 건축 재료 등에 대한 연소성 규제가 점차 강화되고 있으며,

난연화에 대한 필요성이 크게 부각되고 있는 실정이다.

고분자 재료의 난연화 방법은 고분자 재료의 자체의 개질에 따른 내열성 향상, 난연성 재료와 복합화 하여 고분자 재료의 보호, 적절한 난연제를 첨가하여 가소성 고분자 재료를 보호하는 등의 방법이 일반적이는데, 그 중 난연제 첨가 방법이 대부분을 차지하고 있다.

난연제는 발화의 확률, 화재의 성장 및 연소 확대를 감소시키는데 매우 중요한 역할을 하고 있으며, 고분자 재료의 첨가제로서 난연제의 사용은 가열, 분해, 발열 등의 특정한 연소 단계를 방해함으로써 고분자 재료의 화재 위험성을 감소시킬 뿐만 아니라 연소시 유독가스의 배출을 감소시켜 인명 피해를 최소화하는데 도움을 준다고 할 수 있다.³⁾

그러나 다른 문헌에서는 고분자 재료에 난연제를 첨

† E-mail: kschung@cbnu.ac.kr

가하게 되면 재료의 연소성은 감소시킬 수 있으나, 난연제의 난연 성능으로 인하여 재료의 불안전 연소를 촉진시켜 다량의 연기와 CO, CO₂ 등의 독성 가스를 배출한다는 점이 단점으로 지적되고 있다. 이는 화재 시 피난자의 시야를 흐리게 하여 피난을 어렵게 할 뿐만 아니라 질식에 의한 인명피해를 가중시키는 요인으로 작용한다.⁴⁾

최근 고분자 재료와 점토(polymer-clay)의 복합체(composite)가 많은 연구를 통하여 기계적 특성 및 난연 특성이 향상되어 주목을 받고 있다.⁵⁻¹⁰⁾ 일반적으로 고분자 재료에 난연제를 첨가하게 되면 기계적 특성 예를 들면, 인장계수 및 강도(tensile modulus and strength), 굴곡계수 및 강도(flexural modulus and strength)가 저하된다. 따라서 고분자 재료와 점토의 복합체(polymer-clay composite)는 이들 기계적 특성의 조화를 이룰 수 있기 때문에 상업용의 난연제 보다도 더 효율적이다.¹¹⁾

특히, montmorillonite(MMT)와 같은 smectite 계열의 점토질은 공급의 용이성, 경제성, 우수한 판 모양의 형태 등으로 인하여 산업적으로 폭넓게 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 에폭시 수지(epoxy resin)의 난연성 향상과 연기 발생량을 감소시키기 위하여 일반적 가장 많이 사용하고 있는 비스페놀 A형 epoxy(DGEBA type epoxy) 고분자 물질에 MMT 혼입하여 시편을 제조한 후 난연 특성을 살펴보았다.

이 연구를 위하여 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI), 탄화층 생성량(char yield) 측정 등의 난연성 실험과 연기 밀도(smoke density) 측정을 수행하였다.

2. 이론적 배경

2.1 MMT 고분자 복합재료

고분자 복합재료를 제조하는 방법에는 대표적으로 다음과 같은 방법들이 있다. 첫번째로는 중합반응 후에 단위체(monomer)를 삽입(intercalation)하는 방법, 두번째는 수용액(solution)으로부터 고분자를 삽입하는 방법, 마지막으로 직접 고분자를 삽입하는 방법 등이다. 이 중에서 직접 고분자 물질을 용해시켜 삽입하는 방법이 가장 많이 이용되고 있는데 이는 제조의 용이성, 경제성, 환경적인 오염이 없기 때문이다.

또한 점토 광물의 일종인 MMT는 고분자 복합재료 제조시 충전제(filler)로서 사용되는데 이는 $R_{0.33}Al_4(Si_{7.33}Al_{0.67})O_{20}(OH)_4 \cdot 3H_2O$ (R=Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)의 화학식을 갖는 규산염층과 R이 층간화를 이룬 화합물로서 가연성의 분해 생성물의 양을 감소시켜 연소 속도를 감소시키거나 연소열의 흡수에 의해 발연량을 감소시키는

것으로 사료되고 있다. 대표적인 비활성 충전제에는 silica(SiO₂), 점토(clay), 석회석(CaCO₃)이 알려져 있다.²⁾

2.2 연기 밀도

연기는 공기 중에 부유하고 있는 고체 또는 액체의 미립자를 말하며, 화재시의 연기는 연기 입자를 특별히 구분하지 않고 가스 성분을 포함한 것을 말한다. 연기 농도의 표현 방법은 절대농도법과 상대농도법으로 대별할 수 있는데 본 연구에서는 발광부(emitting part)의 광원으로부터 조사된 광량(light intensity)과 이 빛이 연기층을 통과한 후 수광부(transmission part)에 도달했을 때 광량의 비율을 측정하여 투과율을 결정한 후 광소멸계수(light extinction coefficient)를 산출하여 연기 밀도(smoke density)의 상대적 비교를 수행하였다. 광소멸계수의 산출식은 다음과 같다.

$$k = \frac{-1}{L_A} \times \ln\left(\frac{\tau}{100}\right) \quad (1)$$

여기서, k[m⁻¹]는 광흡수계수이고, L_A[m]는 유효 광로 길이(effective path length)이며, τ는 투과율이다.¹²⁾

3. 실험

본 연구에서는 산업 현장에서 접착제 등으로 활용도가 높은 epoxy의 난연성을 향상시키기 위하여 epoxy에 점토질인 MMT를 첨가하여 제조한 합성체를 대상으로 하여 난연성 및 연기 밀도 측정의 연구를 수행하였다.

3.1 실험재료

본 연구를 위해 실험에 사용된 epoxy는 비스페놀 A형(Kumho chemical Inc.)의 도료, 접착제 용도의 제품을 사용하였고, 난연성 실험을 하기 위하여 시료를 경화시키는 경화제는 CTH-4110을 이용하였으며, 복합체를 제조하는데 이용한 MMT는 Sigma-Aldrich 제품을 이용하였고 입자의 크기는 100 μm이었다. 또한 MMT의 농도는 0.5~6 phr로 변화시켜 실험을 실시하였다.

Table 1에 시편을 제조하는데 이용한 epoxy 및 경화제, MMT의 농도를 각각 나타내었다.

Table 1. Materials for experiment

	Material	Concentration [phr [*]]
Polymer	Epoxy	100
Hardener	CTH-4110	20
Clay	MMT	0.5-6

*parts per hundred parts of resin

시편 제작은 epoxy의 점도를 떨어뜨리기 위해 에폭시를 80°C로 가열한 후 경화제와 MMT를 첨가하였고, 15분 동안 교반기로 교반하였으며 난연성 시험을 하기 위하여 하루 동안 상온에서 경화시켰다. 경화된 시편은 실험 용도 및 규격에 맞게 성형되었다. 제작된 시편의 크기는 LOI 시험의 경우 ASTM D 2863¹³⁾ 규격에 따라 10×140×3 mm로 성형하였고, 연기 밀도 시험의 경우 단위질량당 연기 밀도를 비교하기 위하여 시편의 질량을 30 g으로 균일하게 하였다.

3.2 실험장치 및 방법

본 연구에서는 epoxy/MMT 복합체에 대한 난연 특성을 평가하기 위하여 소규모의 연소실(900×900×1100 mm)에서 Kokenk Co.(Japan, Model : SMS-38)에서 제작된 장치를 이용하였다. 이 장치는 JIS K 7228¹⁴⁾의 규격으로 하여 연소실 중앙에 히터를 설치, 고분자 재료의 연소시 발생하는 연기 밀도를 측정하는 실험이다. Figure 1에 실험장치의 사진을 나타내었다.

연기 밀도의 정확한 측정을 위하여 실험 전 연소실 상부에 있는 fan을 작동시켜 연소실 내부의 공기의 유동을 균일하게 한 다음 연소실 내부에 설치된 히터의 온도를 700°C로 유지시킨 후 히터 상부에 시료를 올

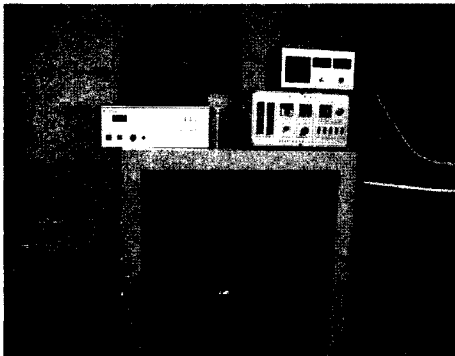


Figure 1. Photograph of the experimental apparatus.

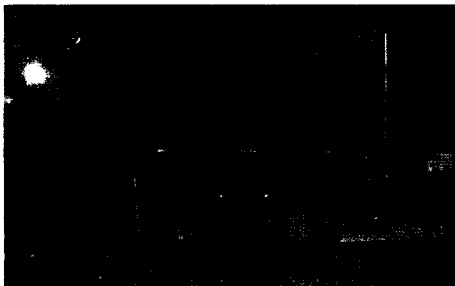


Figure 2. Photograph of oxygen index tester.

려 놓고 15분간 연소시켜 변화하는 투과광의 강도를 연기 밀도 측정기를 이용하여 측정하였다. 이에 사용된 광원은 12 V, 50 W의 할로겐램프로써 광속은 28 mmφ 이었으며 광로의 길이는 1 m이었다. 투과광의 강도는 5초 간격으로 측정값을 AD 변환기를 이용하여 PC에 저장하였고, 식 (1)로 광소멸계수를 계산함으로써 연기 밀도를 나타내었다.

LOI는 ASTM D 2863 규격에 의거하여 Toyoseiki Co.(Japan)의 산소지수 시험기로 측정하였고 Figure 2에 나타내었다. 투명한 직경 75 mm의 유리관 안에 산소의 유량을 설정하여 산소와 질소의 혼합가스의 유량을 일정하게 유지한 다음 4 cm/s의 유속으로 송풍기를 이용하여 송풍하고, 수직으로 시험편을 지지대에 위치하여 시험편의 상부를 점화시켜 3분간 연소할 때의 산소의 유량을 측정하여 식 (2)로서 LOI를 계산하였다.

$$O.I.[\%] = \frac{O_2[l/min]}{O_2[l/min] + N_2[l/min]} \times 100 \quad (2)$$

탄화층 생성량의 경우 산소 및 질소의 유량을 시료의 LOI보다 2% P. 높은 유량에서 측정하였고, 산소지수 측정 실험이 종료된 시료에 대하여 시료 표면에 생성된 탄화층을 채취하였다. 또한 산소지수 시험기의 시료 지지대 하단에 탄화층 수집망을 설치하여 연소 도중에 생성되어 낙하한 탄화층을 채취하여 전체적인 탄화층 생성량을 측정하였다. 장치는 Figure 2에 나타낸 산소지수 시험기를 이용하였으며, 식 (3)을 이용하여 탄화층 생성량을 계산하였다.

$$Char Yield[\%] = \frac{weight\ of\ char}{weight\ of\ sample} \times 100 \quad (3)$$

4. 결과 및 고찰

4.1 한계산소지수

LOI는 고분자 재료의 연소성 및 난연성을 평가하는 지수로서 재료가 연소를 지속하는데 필요한 최저의 산소의 양을 말한다. 일반적으로 LOI는 고분자 물질의 난연성을 평가하는데 반드시 측정해야 할 파라미터 중 하나로서 많이 이용되고 있다. 문헌에서는 고분자 재료의 LOI가 30% 이상의 값을 가질 경우 그 재료는 난연성을 갖는다고 제시하고 있으며 LOI가 클수록 고분자 재료의 난연성은 우수하다.^{15,16)}

LOI 측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. 결과를 살펴보면 MMT 농도가 증가할수록 LOI는 현저히 증가하는 것으로 나타났으며, 이 결과로서 MMT의 첨가에 따른 난연성 향상을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를

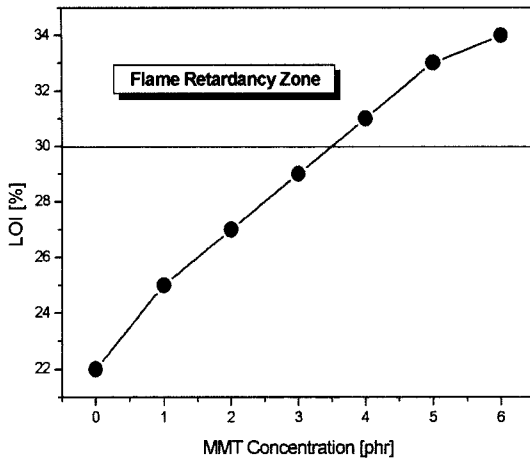


Figure 3. Result of LOI test.

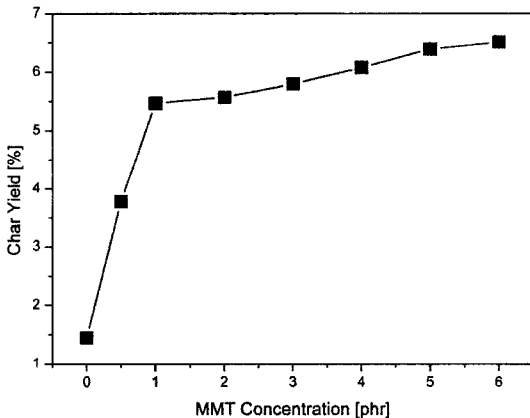


Figure 4. Result of char yield.

나타낸 원인으로서 MMT의 첨가 농도가 증가함에 따라 표면의 피막 형성 및 산소와 열을 차단할 수 있는 탄화층의 형성이 증가함에 기인한 것으로 사료된다.¹⁷⁾

4.2 탄화층 생성량

고분자 재료에 난연제 및 금속 분말을 첨가하면 연소시 탄화층(char layer)의 생성되는데 이는 고분자 재료의 구조적 특성을 유지하면서 고분자 재료의 연소성을 감소시키는 가장 효과적인 방법이다. LOI와 더불어 고분자 재료의 난연성 시험에 반드시 포함되는 인자 중의 하나이다.

탄화층 생성량의 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. MMT의 첨가 농도가 증가함에 따라 탄화층 생성량도 증가하는 결과를 나타내었다. 또한 MMT 첨가 농도가 0~1.0 phr 범위에서는 탄화층 생성량이 급격히 증

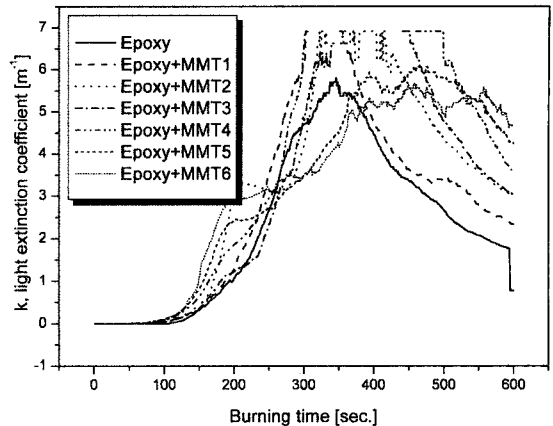


Figure 5. Result of smoke density.

가하였으나 그 이상의 첨가 농도에서는 완만히 상승하였다. 이는 MMT의 난연성 메카니즘에 기인한 것으로서 epoxy/MMT 복합체의 분해반응시 결정수(H₂O)의 생성에 따라 MMT의 첨가 농도가 낮은 영역에서 큰 영향을 준 것으로 사료된다.

4.3 연기 밀도

본 연구에서는 고분자 재료인 epoxy에 연기 억제 효과가 있다고 알려진 점토질의 물질인 MMT를 첨가하여 epoxy의 난연성 향상 및 발연량을 검토하고자 하였다.

연기 밀도는 상대적 농도의 표현법인 Lambert-Beer 법칙을 이용하여 광소멸계수로서 연기 밀도를 나타내었다.

Figure 5는 epoxy/MMT 복합체의 MMT 농도 변화에 따른 연기 밀도의 변화에 대한 결과이다. 결과를 살펴보면 연소시간이 증가할수록 연기 밀도는 전체적으로 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었고, 250~400초의 범위에서 광소멸계수의 증가속도가 순수 epoxy에 비해 낮아지는 결과를 나타내었다. 그 이유는 250초 부근에서 MMT 분해반응이 시작되어 MMT의 난연 메카니즘에 의해 이러한 결과를 나타낸 것으로 사료되고 발연량을 감소시키기 위한 MMT의 적정 첨가농도는 5 phr 이상인 것을 알 수 있었다.

또한 전체적으로 순수한 epoxy에 비해 MMT 복합체의 연기 밀도가 더 높게 측정되었는데 이러한 결과를 나타내는 이유는 경화제의 첨가 농도가 높기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 경화제의 첨가 농도는 5~10 phr인데 본 연구에서는 경화에 소요되는 시간을 줄이기 위하여 인화성이 높은 경화제(인화점 : 27 °C)를 다량으로 사용했기 때문에 연기밀도의 측정결과에 영향을 준 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 접착제 등으로 산업현장에 많이 사용하고 있는 epoxy의 난연성을 증가시키기 위하여 점토 질인 MMT를 첨가하여 만든 복합체를 대상으로 LOI 및 탄화층 생성량 측정의 난연성 실험과 발연량을 검토하기 위하여 광소멸계수를 이용한 연기 밀도를 측정, 비교하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) MMT의 농도가 증가할수록 LOI는 증가하는 경향을 나타냄으로서 난연성이 향상되었고, 최대 약 55% 증가하는 결과를 나타내었다.

2) MMT의 농도가 증가할수록 탄화층 생성량은 증가하는 경향을 나타냄으로서 난연성의 향상을 확인할 수 있었고, 최대 약 4.5배 증가하는 결과를 나타내었다.

3) 연기 밀도의 경우 MMT의 농도가 증가할수록 순수 epoxy에 비해 증가하는 결과를 나타내었지만 250~400 초의 범위에서는 MMT의 첨가농도 1~4 phr에 비해 상대적으로 광소멸계수의 증가속도가 감소되는 결과를 나타내었고 MMT의 적정 첨가농도는 5 phr 이상인 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 송영호, 정국삼, "Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposite의 난연성 평가", 한국화재소방학회 논문지, Vol.20, No.4, pp.72-76(2006).
- A.R. Horrocks, D. Price, Fire Retardant Materials, CRC Press, New York(2001).
- 송영호, 정국삼, "금속분말-난연제 함유 ABS의 난연 특성 평가", 한국화재소방학회 논문지, Vol.21, No.2, pp.30-35(2007).
- S.S. Choi, W.B. Im, J.H. Kim, Y.A. Whang, J.W. Woo, "A Study on the Flame Retardant Properties of EPDM Rubber Mixed with Phosphorus and Halogen Compound", Elastomer, Vol.37, No.4, pp. 224-233(2002).
- S.S. Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", Progress in Polymer Science, Vol.28, pp.1539-1641(2001).
- J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R.H. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wutheonow, D. Hilton, S. Phillips, "Flammability Properties of Polymer-layered Silicate Nanocomposite. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposite", Chemistry of Materials, Vol.12, p.1866(2000).
- J.W. Gilman, "Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-silicated(clay) Nanocomposite", Applied Clay Science, Vol.15, p.31 (1999).
- M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, and C.A. Wilkie, "Fire Retardant Halogen-antimonyclay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites", Chemistry of Materials, Vol.14, p.189-193(2002).
- G. Beyer, "Flame Retardant Properties of EVA-Nonocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminum Trihydrate", Fire and Materials, Vol.25, pp.193-197(2001).
- F. Dabrowski, M. Le Bras, L. Catier, and S. Bourbigot, "The Use of Clay in an EVA-based Intumescent Formulation. Comparison with the Intumescent Formulation using Polyamide-6 Clay Nanocomposite as Carbonization Agent", J. of Fire Sciences, Vol.19, pp.219-241(2001).
- A.B. Morgan, L.L. Chu, and J.D. Harris, "A Flammability Performance Comparison between Synthetic and Natural Clays in Polystyrene Nanocomposites", Fire and Materials, Vol.29, pp.213-229(2005)
- KS R ISO 11614, 디젤 엔진 매연 농도 측정 및 매연 밀도(광흡수계수)의 결정, 한국표준협회(2006)
- ASTM D2863-77 (revised 2000), Standard Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index), ASTM(2000).
- JIS K7228, 플라스틱의煙濃度及び燃焼測定方法, 日本規格協會(1987).
- C.J. Hilado, Flammability Handbook for Plastics, Technomic, pp.38-47(1982).
- R. Friedman, Principles of Fire Protection Chemistry and Physics, 3rd ed., NFPA(1998).
9. 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).
- P. Jash, C.A. Wilkie, "Effects of Surfactants on the Thermal and Fire Properties of Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites", Polymer Degradation and Stability, Vol.88, pp.401-406(2005).