

콘 칼로리미터와 TGA를 이용한 할로겐 계통의 난연제를 첨가한 폴리프로필렌 수지의 난연성 및 열 안정성에 관한 연구

곽성복* · 정찬화 · 남재도[†] · 김준형* · 최미애* · 공정호**

성균관대학교 고분자공학과, *산자부 기술표준원, **한화석유화학중앙연구소

(2000년 8월 7일 접수)

Fire Resistance and Thermal Stability Study of Fire-Retarded Polypropylene Systems by Using Cone Calorimeter and Thermogravimetry

Sung-Bok Kwak*, Chan-Hwa Jung, Jae-Do Nam[†]

Joon-Hyung Kim*, Mi-Ae Choi*, and Jung-Ho Kong**

Department of Polymer Science and Engineering

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

*R&D Center for Resource Recycling, Agency for Technology and Standards of MOCIE

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

[†]e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received August 7, 2000)

요약: 본 연구에서는 범용 열가소성 수지인 폴리프로필렌 (virgin polypropylene, VPP)과 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 재생플라스틱의 난연성을 향상시키기 위하여, 난연제 decabromodiphenyl oxide (DBDPO)와 chlorinated paraffin wax (CPW)를 혼합하여 이것들의 난연 특성을 정량적으로 비교 분석 연구하였다. 난연성 평가 측정으로 콘 칼로리미터 (cone calorimeter, ASTM E1354, ISO 5660), 한계산소지수 측정 (LOI, ASTM D2863, ISO 4589) 등을 사용하였고, 콘 칼로리미터를 이용하여 DBDPO와 CPW의 난연효율을 정량적으로 측정하였다. 콘 칼로리미터의 결과로 난연제의 난연효율을 측정한 결과, DBDPO가 CPW보다는 약 2배의 난연효율을 가지고 있다는 것을 확인하였고, 한계산소지수 측정 결과와 유사한 난연효율을 보임을 확인하였다. 열중량 분석 (TGA) 측정결과 난연제 DBDPO를 첨가하였을 때 약 30~50 °C의 열분해 온도의 상승을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: Fire resistance and thermal stability of polypropylene composite systems were investigated by using several halogenated fire-retardants such as decabromodiphenyl oxide (DBDPO) and chlorinated paraffin wax (CPW). The fire resistance of composite systems was thoroughly examined by measuring limited oxygen index (LOI, ASTM D2863, ISO 4589) and characteristic properties of cone calorimetry (ASTM E1354, ISO 5660) heat release rates (HRR), time to ignition (TTI), total heat release (THR), effective heat of combustion (EHC), mass loss rates, etc. Comparing the cone calorimetry experimental results of the halogen flame retardants, DBDPO exhibited twice higher efficiency than CPW in polypropylene systems, and the LOI also showed similar trends to cone calorimetry. The thermo-oxidative stability of the composite systems was increased about 30-50 °C in thermogravimetry analysis. Collectively, the combustion, extinction and thermally-stable characteristics of flame retardants were identified in this study.

Keywords: fire resistance, cone calorimetry, flame retardants (DBDPO, CPW), thermal stability, limited oxygen index (LOI).

서 론

고분자 난연화의 방법에는 고분자 자체의 내열성 향상, 필러 첨가에 의한 가연성 고분자의 비율을 작게 하는 것, 유효한 난연제를 첨가하는 것, 그리고 난연성재료와의 복합구조화에 의한 가연성 고분자를 보호하는 방법 등이 있다.^{1,2} 난연제는 일반적으로 첨가형, 반응형 및 조합형 난연제로 나뉘며 반응형 난연제는 난연 부여성분이 플라스틱에 화학적으로 결합되어 있어 외부 조건에 관계없이 부루밍(blooming) 현상이 없이 난연성이 지속되는데, 주로 열경화성 플라스틱에 응용되고 있다. 이에 반하여 첨가형 난연제는 플라스틱에 물리적으로 분산되어 있으며 주로 열가소성 플라스틱에 사용되고 있다. 이 경우 플라스틱에 어느 정도 상용성이 있을 경우 가소화 역할을 하게 되며 그렇지 못한 경우는 충전재로 작용한다. 첨가형 난연제는 반응형 난연제와는 달리 그 구조 및 외부 조건에 따라 플라스틱 표면으로 부루밍이 되는 경우가 있어 사용시 주의를 요한다. 조합형 난연제의 경우 조합 형태에 따라 난연 상승효과 또는 저해효과를 나타낸다. 그러나 난연 상승효과가 나타날 경우 생산 원가의 절감 및 제반 물성이 향상되므로 가장 유용한 방법이 된다.²⁻⁵

본 연구에 사용한 할로젠 계통의 첨가형 난연제를 살펴보자. 난연효과를 나타내는 할로젠 화합물에는 F, Br, Cl, I이 있는데 그중 F함유 화합물은 C-F 결합력이 강하고, I 함유 화합물의 경우 C-I 결합력이 약하여 가공온도에서 쉽게 분해되어 사용이 어려운 단점이 있다. Br 및 Cl의 경우 연소시 쉽게 분해가 일어나고 H-X (Br or Cl)가 좁은 영역에서 분해가 발생되며 실제 연소되는 영역에서 농도가 높은 Br계 화합물이 난연효과가 우수하다.

할로젠 화합물은 근본적으로 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연효과를 가지게 되는데, 연소시 $\cdot\text{OH}$ 라디칼과 같은 활성화 라디칼은 화학반응을 통하여 열을 발생하게 되며, 이때 발생된 잠열은 주위 인화성 물질이 연소하는데 소요되는 에너지원으로 작용하게 된다. 난연제는 위 메카니즘처럼 활성화 라디칼인 $\text{O}\cdot$ 및 $\cdot\text{OH}$ 의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지시켜 난연효과를 부여하게 되는데 연소시 탄소원자와의 공유결합의 절단은 흡열반응으로 가연성

물질의 연소열을 감소시키는 효과가 있다. 또한 분해시 불연성 기체를 발생시켜 산소를 차단하는 효과도 있다. 그러므로 실제적인 난연효과는 HX가 부여하게 되며 반응하여 저에너지원의 라디칼로 전환된다. 또한 할로젠 함유 난연제는 고체상에서도 난연효과를 나타내며 HX는 가연성 물질의 산화촉매로 작용하며 산화된 물질은 환 구조화되어 결과적으로는 탄소화합물을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 탄소화합물은 산소 및 잠열을 차단하여 가연성 물질이 연소영역 이하에 있도록 도와주는 역할을 하게 된다. 이와 같은 효과를 'blocking effects'라 부르기도 한다. 할로젠 화합물은 구조에 따라 난연성에 차이가 있으며 우수한 순서는 aliphatic > acrylic > aromatic으로 알려져 있다.⁶⁻⁹

할로젠 계통의 난연제에 대한 규제의 움직임이 독일의 블루엔젤 등의 환경단체에 의하여 1980년대 중반부터 제기되어 왔다. 특히 브롬계통의 난연제(brominated flame retardants, BFRs)가 그 논란의 초점인데, 이는 결국 난연제의 화학구조의 문제가 아니고 이 난연제가 사용되어 화재에 노출되었을 때 야기될 수 있는 독성과 환경친화의 문제이다. 이러한 문제점의 제기는 다양한 기관의 과학적인 검증에 의하여 검토되었는데, 최근 이에 대한 UK, EU, OECD, 네덜란드, WHO의 입장을 종합한 보고서에 따르면, 브롬계통 난연제는 생체내에서의 반감기가 짧고 축적도가 낮기 때문에 난연제로 사용되는데 지장이 없다고 주장하고 있다.¹⁰ 이러한 환경성과 독성에 관한 문제는 사업에 미치는 영향 즉 경제성에 대한 고려가 병행되기 마련인데, 현재 ABS, HIPS, PE, PP를 비롯한 수지와 PBT, 에폭시, 나일론 계통에 사용되고 있는 할로젠 계통의 난연제의 양을 고려해 보건대, 환경성에 의한 일방적인 제제가 수월한 것만은 아니다. 따라서 할로젠 계통의 난연제의 특성을 정확히 정량적으로 파악하고, 적절한 충전제를 첨가함으로써 난연제의 함량을 최소화하는 접근이 수행되어야 하며, 이와 동시에 제품의 용도에 따른 정량화된 난연성의 평가가 요구되고 있다.

본 연구에서는 범용 플라스틱인 폴리프로필렌과 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 재생플라스틱을 사용하여 할로젠계 난연제에 의한 난연성 향상을 연구하였다. 최근 중요성이 대두되고 있는 콘 칼로리미터

(cone calorimeter)와, 한계산소지수 측정 (limited oxygen index, LOI), 열중량 분석 (thermogravimetric analysis, TGA)을 이용하여 난연제의 함량에 따른 이들 연소데이터를 비교 분석하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용된 열가소성 수지인 순수 폴리프로필렌 (virgin polypropylene, VPP)은 수평균 분자량 (M_n)은 37000, 질량평균분자량 (M_w)은 57000인 (주)대림의 PP-164 (MFI=3.6 g/10 min)를 사용하였고, 재활용수지 (recycled polypropylene, RPP)는 용융흐름지수가 측정결과 MFI=3.4 g/10 min인 (주)나노텍 코리아에서 제품생산에 사용하는 것을 사용하였다. Figure 1에서 VPP과 RPP의 DSC 열분석 결과를 나타내었다. 그 결과 RPP의 용융온도는 133, 172, 260 ℃로 확인할 수 있었으며, 그 주요 조성은 각각의 VPP의 DSC 열분석을 통한 엔탈피 값을 구한 뒤 이를 기준으로 RPP에서의 각 조성의 엔탈피 값들을 나눈 값들을 합한 값을 총 질량으로 하여 백분율화한 결과 그 조성비율을 살펴보면 PE-30, PP-56%, 기타 (PET, Nylon, Clay, etc.)-14%임을 확인할 수 있었다.

첨가한 난연제로는 현진화학(주)의 마스터 배치 상태인 데카브로모다이페닐옥사이드 (decabromodiphenyl oxide, DBDPO)와 클로로파라핀왁스 (chlorinated paraffin wax, CPW)를 사용하였다. 이것

은 마스터 배치로 제조되었기 때문에 각각의 함유된 조성을 살펴보면 DBDPO는 decabromodiphenyl oxide-42, Sb₂O₃-28, LDPE-15, CaCO₃-14%, lubricating oil-1%이며, CPW는 염소 함량이 70%인 백색분말 상태 (C₂₆H₃₁Cl₃₆, M_w =1156)를 사용하였다.

시편 제작. VPP, RPP, 난연제 (DBDPO, CPW)는 75 ℃, 85~95 kPa하에서 24시간 진공건조시킨 후, 수지와 난연제를 함량에 맞게 첨가하면서 이축 압출기 (Brabender Co. Ltd)에서 235~250 ℃, 30 rpm으로 용융 가공하였으며, 그런 뒤 펠렛형으로 절단 후 다시 24시간 진공건조 하였다. 사출공정 (FANUC. Co. Ltd.)은 온도조건 230~245 ℃, 압력조건 30~55 MPa의 실험조건으로 시편제작을 하였다.

또한 콘 칼로리미터 실험을 위하여 사출된 시편으로 시편을 100×100×5 mm에 알맞은 몰드에 넣은 뒤 오븐에서 용융시킨 것을 프레스로 압축가공하여 시편제작을 하였다. 또한 실험에 사용된 시료들의 배합조건 및 조성변화는 Table 1에 나타내었다.

열 안정성 측정. VPP와 RPP의 수지 조성 및 용융온도를 확인하기 위하여 TA Instruments의 DSC910으로 승온속도 10 ℃/min, N₂ 분위기하에서 수행하였다. 난연제 DBDPO가 VPP의 열안정성에 어떠한 영향을 주는지 그리고 최대 열분해 온도를 살

Table 1. Sample Features of Polymer Composites Containing Flame Retardants

material sample	VPP wt%	RPP wt%	DBDPO (phr)	CPW (phr)
VD- 0	100		0	
VD- 7	100		7	
VD- 9	100		9	
VD-12	100		12	
VD-14	100		14	
VC-11	100			11
VC-16	100			16
VC-20	100			20
RD- 0		100	0	
RD- 7		100	7	
RD- 9		100	9	
RD-12		100	12	
RD-14		100	14	

(VD: VPP+DBDPO, VC: VPP+CPW, RD: RPP+DBDPO).

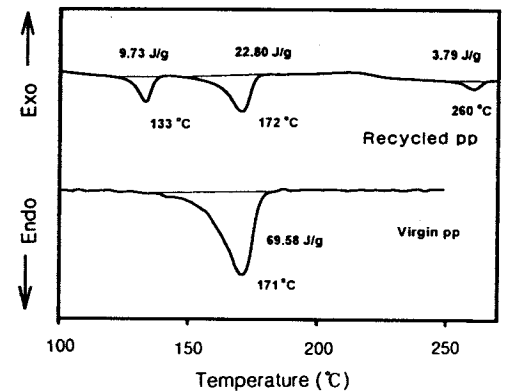


Figure 1. DSC thermogram of virgin PP and recycled PP.

펴보기 위해 TA Instruments의 TGA2050으로 TGA 열분석기 측정용 승온속도 10 °C/min, 시료 무게 11~12 mg으로 N₂ 분위기와 Air 분위기 하에서 측정하였다.

한계산소지수(Limited Oxygen Index, LOI) 측정. 난연성 측정방법으로 한계산소지수(LOI)는 ASTM D2863-87에 따라 투명한 유리원통 안에 산소와 질소의 혼합 기체를 일정하게 유지하고 수직으로 시편 (150×7×3 mm)을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 일본 SUGA시험기(주)의 연소성 시험기를 사용하여 실험하였다.¹¹⁻¹³

콘 칼로리미터(Cone Calorimeter) 측정. 콘 칼로리미터 측정(Fire Testing Technology Ltd.)은, ASTM E1354 및 ISO 5660 규격 조건으로 heat flux 50 kW/m², flow rate 0.024 m³/s의 조건으로 시간의 경과에 따른 열 방출속도(HRR), 최대 열 방출속도(M-HRR), 점화시간(TTI), 유효 연소열(EHC), 전체 열 발생량(THR), 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂) 발생률, 연기 발생량(TSR) 등을 각각 측정하였다.¹⁴⁻¹⁸

결과 및 고찰

열 방출속도(Heat Release Rate, HRR). 열 방출속도는 콘 칼로리미터 측정시 시편이 연소될 때의 산소 소비량을 측정하여 HRR를 역으로 계산한 것으로 일반적으로 연소시 산소 1 kg당 약 13000 kJ의 열 방출을 한다고 가정하여 계산한다.^{13,19-21}

Figure 2, 3 그리고 4는 연소 시간에 따른 HRR를 나타낸 것이다. Figure 2에서는 VPP에 난연제 DBDPO 0, 9, 14 phr에 대한 연소시 시간에 따른 HRR를 도식한 것인데, DBDPO의 함량 증가에 따라 최대 열 방출속도(maximum heat release rate, M-HRR)값이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. M-HRR의 경우 VD의 경우 9, 14%가 첨가되어 M-HRR이 1322 kW/m²에서 879, 709 kW/m²로 각각 감소하고 VC의 경우엔 이 보다 많은 난연제가 첨가되어도 948, 874 kW/m²로 감소하였다. 또한 Figure 4에서는 RPP에 난연제 DBDPO를 첨가한 것의 HRR를 측정된 것인데, 여기에서도 마찬가지로 난연제

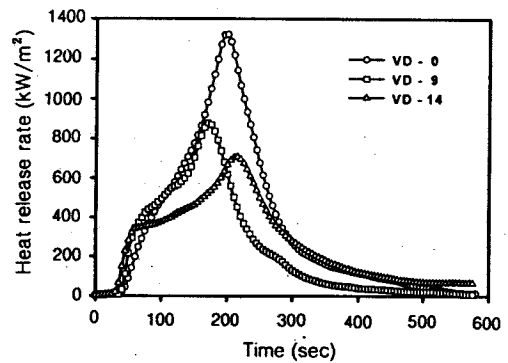


Figure 2. Heat release rate versus time for VPP/DBDPO (50 kW/m²).

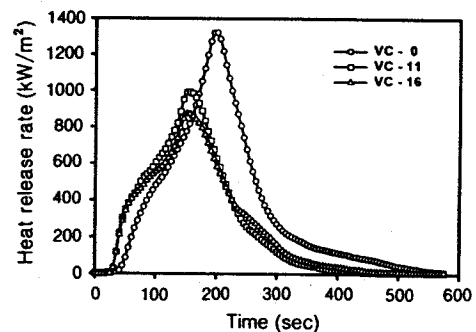


Figure 3. Heat release rate versus time for VPP/CPW (50 kW/m²).

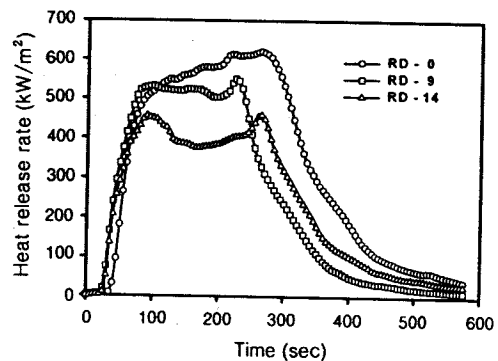


Figure 4. Heat release rate versus time for RPP/DBDPO (50 kW/m²).

의 함량을 증가할수록 HRR는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. M-HRR는 VPP보다 약 2배 이상 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 5는 M-HRR

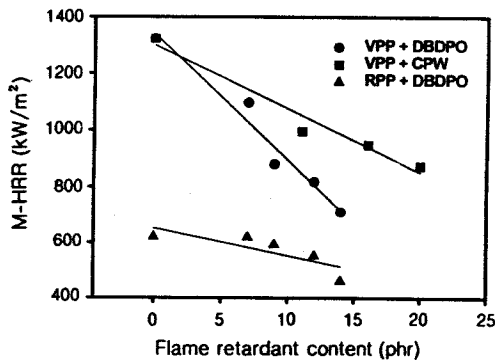


Figure 5. Efficiency of M-HRR versus flame retardant content.

Table 2. Cone Calorimeter Data for Polymer Composites Containing Flame Retardants (TTI, M-HRR, A-HRR, THR, TTI/M-HRR)

item (unit) sample	TTI (sec)	M-HRR (kW/m ²)	A-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TTI/M-HRR (s·m ² /kW)
VD- 0	37	1322	369	199.4	0.028
VD- 7	41	1096	377	161.5	0.037
VD- 9	42	879	237	152.4	0.048
VD-12	40	817	301	130.7	0.049
VD-14	37	709	360	126.6	0.052
VC-11	31	996	468	147.9	0.031
VC-16	35	948	456	143.5	0.037
VC-20	34	874	354	120.2	0.039
RD- 0	35	620	361	185.3	0.056
RD- 7	27	619	357	146.6	0.044
RD- 9	29	592	346	144.7	0.049
RD-12	29	551	319	138.6	0.053
RD-14	31	459	271	132.9	0.068

과 난연제의 함량을 도시한 것으로서 기술기로부터 각 난연제의 효율을 평가할 수 있다. 즉 Br의 경우는 1%의 첨가에 따라 flashover에 나타나는 M-HRR이 44.37 kW/m² 감소하며, VC의 경우엔 22.43 kW/m²임을 알 수 있다. 즉 난연 효율이 약 2배 정도 Br이 높다고 평가할 수 있겠다. RD의 경우엔 난연제의 첨가에 의한 효율이 순수한 수지에 비하여 높지 않다는 것을 Figure 5에서 확인할 수 있었다. 이것은 RPP에 다양한 물질의 혼합물이 포함되어있기 때문에 자체적으로 수지의 난연효과가 있음을 확인할 수 있었다. Table 2에서는 각각의 함량별로 제작된 샘플

플들의 M-HRR, 평균 열 방출속도 (A-HRR), 점화 시간 (time to ignition, TTI), 총 열 방출량 (total heat release, THR)을 제시하였다.

TTI은 고분자 물질에 외부적인 요인 (전기적인 스파크)에 의한 불을 점화하였을 때 물질에 점화되는 시점의 시간을 측정한다. 일반적으로 heat flux를 변화시키면 TTI 수치값이 변화하지만, heat flux를 동일하게 적용시키면 TTI값은 변화하여 heat flux가 같으면 TTI는 재료의 고유 특성으로 볼 수 있다. 특히 critical heat flux를 평가하여 고분자의 열 안정성을 평가하기도 한다.

본 연구에 사용된 순수한 PP의 TTI는 38초로서 PBT, PPO, HIPS의 65~70초보다 짧은 열 안정성이 이들 고분자에 비하여 낮은 것으로 사료된다. 이는 이들 고분자의 LOI의 경향과 일치한다. Table 2에서 제시한 TTI수치를 비교해보면 난연제의 첨가에 따라 TTI수치는 크게 변화가 없다. 대체적으로 VPP에 DBDPO를 첨가한 것이 RPP에 DBDPO를 첨가한 것보다 TTI를 지연하는 것으로 확인됐지만, DBDPO 함량이 증가할수록 TTI의 높은 수치적 증가는 확인할 수 없었다. 그러므로 난연제 DBDPO는 TTI 수치에는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. CPW 또한 TTI의 수치적 향상을 확인할 수 없었다. 이유인 즉, 난연제 DBDPO나 CPW는 폴리프로필렌의 점화를 지연시키기보다는 점화된 뒤 불연성 가스의 배출과 할로겐 라디칼 (Br·, Cl·)의 생성으로 연소 진행을 방해함으로써 소화를 촉진한다는 이론에 적합한 것임을 확인할 수 있었다. 또한 Table 2에 제시한 TTI를 M-HRR로 나누어 준 것 (TTI/M-HRR)의 값이 난연제 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이는 것은 flashover의 시간을 지연시킨다는 근거로 확인할 수 있었다.

총 열 방출량 (THR)은 고분자 물질의 연소되는 과정중의 단위 면적당 발생하는 HRR를 시간에 대하여 적분시킨 것으로서 연소의 시작에서 끝까지의 THR을 측정한 것이다. Table 2에서는 VPP에 난연제를 첨가시킨 것으로 난연제의 함량 (phr)이 증가할수록 THR은 감소하는 것으로 확인되었다. 이것은 난연제가 첨가됨으로써 VPP의 연소됨에 따라 나타나는 flashover 현상을 억제하면서 서서히 소화되어 가는 것으로 확인할 수 있었다.

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

item (unit)	M-HRR (kW/m ² ·phr)	THR (MJ/m ² ·phr)	M-EHC (MJ/kg·phr)	LOI (%/phr)
sample				
VPP+DBDPO	-44.37	-5.38	-2.22	0.48
VPP+CPW	-22.43	-3.79	-1.72	0.22
RPP+DBDPO	-9.94	-3.68	-2.04	0.43

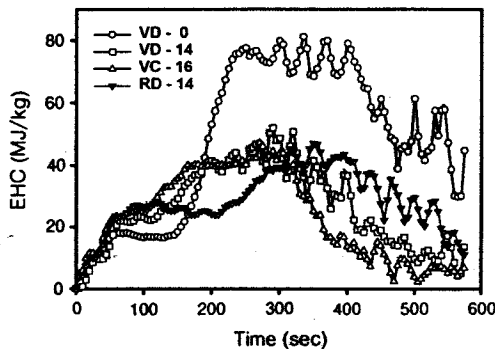


Figure 6. Effective heat of combustion versus time for various polymer composite systems.

난연제의 종류에 따른 최종 THR의 결과로부터 난연효율을 Table 3에서 확인하면, 난연제 DBDPO가 VPP에 난연성 효율을 가장 크게 향상시킨 것으로 확인되었다. 즉 VPP에 DBDPO를 첨가한 것은 1% 첨가에 따라 5.38 MJ/m²의 감소를 보이며 CPW는 3.79 MJ/m², RD의 경우는 3.68 MJ/m²의 감소를 보임을 확인할 수 있었다. 즉 난연제 CPW보다는 DBDPO를 첨가함으로써 폴리프로필렌 수지의 난연성을 더욱 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

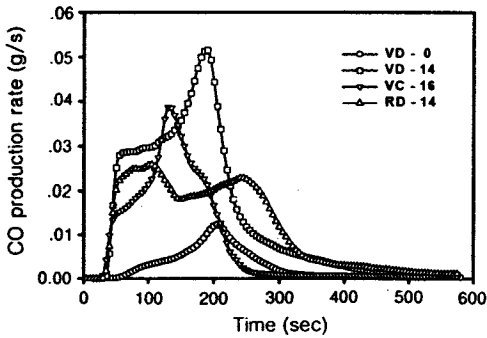
유효 연소열(Effective Heat of Combustion, EHC). 유효 연소열은 단위 무게의 재료가 연소할 때에 대한 발열되는 양의 값을 보여주는데 EHC는 HRR를 무게감소율 (mass loss rate, MLR)로 나눈 값을 의미한다. Figure 6은 시간에 따른 EHC의 그래프로서 순수 폴리프로필렌 (VD-0)에 비해 난연제를 첨가해준 것들이 함량이 높아질수록 연소열의 피크는 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. Figure 6에서 RPP에 난연제로 DBDPO를 사용하여 EHC를 측정한 것은 전체적인 EHC 피크가 VPP에 비해 상당히 낮아져 있음을 확인할 수 있는데 이것은 앞에서도

언급하였듯이 RPP 자체에 다양한 종류의 혼합물이 존재함으로써 RPP 자체의 난연성 향상에 기인한다고 사료된다. Figure 6의 그래프에서 확인할 수 있듯이 약 300초 이상부터는 그래프의 진동 (oscillation)을 확인할 수 있는데 순수 폴리프로필렌 (VD-0)의 경우는, 수지내의 가열과 함께 생긴 공간 (void)과 가연성 가스 (산소의 유입)에 빠른 전달에 의한 것이 주원인으로 사료되며, 난연제가 첨가된 것 (VD-14, VC-16, RD-14)들은 물론 가열에 의한 공간의 생성과 할로젠 난연제 첨가에 의한 불연성 가스의 생성 여부로 인한 가연성 가스 (산소의 유입) 등의 전달 방해 등이 주원인으로 작용한다고 사료된다.

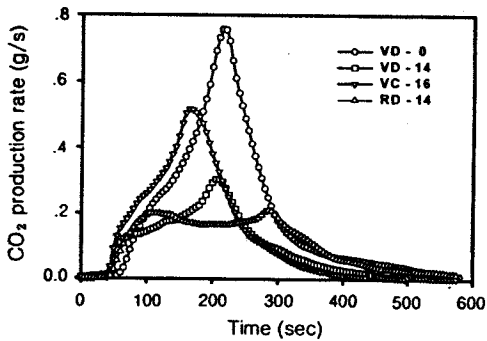
최대 유효 연소열 (maximum effective heat of combustion, M-EHC)에 미치는 난연제의 효율을 각 데이터의 기울기로부터 계산할 수 있는데, Table 3에서 제시하였듯이 이들의 기울기는 VD는 2.22 MJ/kg phr, VC는 1.72 MJ/kg phr 및 RD는 2.04 MJ/kg phr으로써 난연제의 역할로 인하여 폴리프로필렌 수지에 난연성 향상을 기인한다고 사료된다. 이것은 시편이 연소 분해되어가면서 생성되어지는 가연성 가스가 연소에 미치는 영향을 확인할 수 있는 것으로 뒤에 나오는 Figure 7의 그래프 설명에서 상호 연관 지어서 설명할 수 있다.

일산화탄소와 이산화탄소 발생률(CO and CO₂ Production Rate). Figure 7은 VPP과 RPP에 난연제 DBDPO, CPW를 첨가시킨 것의 CO와 CO₂의 발생률을 측정한 것으로 순수 폴리프로필렌 (VD-0)에 비해 난연제를 첨가한 것의 CO의 발생률은 증가하고 CO₂의 발생률은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 난연제의 함량이 증가할수록 연소에 필요한 산소공급원이 할로젠 라디칼 (Br·, Cl·)이나 불연성 가스에 의한 방해로 인하여 불완전 연소가 됨으로 CO의 발생률은 증가하며 CO₂의 발생률은 감소되는 것이다.²³

한계산소지수 (Limited Oxygen Index, LOI)에 의한 난연성 분석. 한계산소지수는 고분자 물질이 연소시 필요한 산소의 양을 측정하는 것이다.^{11,24-27} Figure 8에서는 난연제를 함량별로 첨가한 것의 산소량을 측정한 것인데 난연제의 함량이 증가할수록 LOI값도 증가함을 확인할 수 있으며 난연제 4 phr 이상일 경우는 느리게 타는 성질 (slow-buring)인 LOI 20을



(a)



(b)

Figure 7. CO and CO₂ production rate versus time exhibiting (a) CO production rate and (b) CO₂ production rate.

넘었으며 UL94 등급의 V2로 자체 소화성 수지에 해당하는 LOI 25 이상인 것은 난연제 DBDPO를 14 phr 첨가해준 VPP과 RPP임을 확인할 수 있었다. 난연제 CPW는 DBDPO에 비해 많은 양을 첨가하여도 LOI 값이 낮음을 확인할 수 있었다. 난연제 함량에 따른 LOI효율은 기술품으로부터 VD의 경우 0.48 LOI/phr, VC의 경우 0.22 LOI/phr, RD의 경우엔 0.43 LOI/phr로서 효율이 VD가 VC보다 약 2 배에 해당한다.

큰칼로리미터의 M-HRR와 LOI의 난연효율의 유사한 결과로부터 VPP의 난연성 향상에는 DBDPO가 우수함을 증명할 수 있었다.

열중량(TGA) 특성 분석. 열중량 분석법은 비난연 고분자의 감쇄 형태의 특성화뿐만 아니라 그 외의 많은 정보를 얻을 수 있어 고분자의 난연성 분야에 광

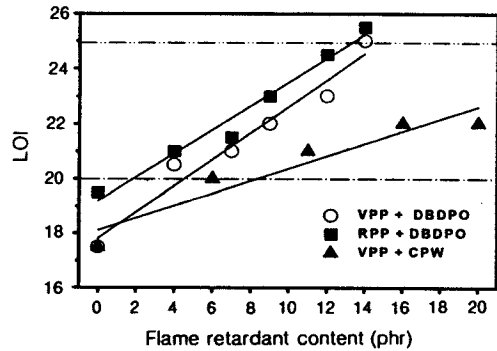


Figure 8. Efficiency of limited oxygen index(LOI) versus flame retardants.

범위하게 사용되고 있다. 고분자의 열 안정성 평가를 위해 가장 광범위하게 사용되는 것이 열중량 분석(TGA)이다.²⁸⁻³² 따라서 본 연구에서도 난연제 DBDPO를 첨가한 시편의 열 안정성을 비교하기 위하여 열중량 분석법을 이용하였다. Figure 9에서는 VPP과 난연제 DBDPO를 함량별(phr)로 첨가한 시편을 가지고 (a)에서는 질소분위기(N₂), (b)에서는 공기분위기(air)에서 실험을 수행하였다. 열중량 분석결과 N₂분위기나 air분위기에서 모두 폴리프로필렌의 열분해 온도는 난연제가 첨가될수록 상승되어지는 효과를 확인할 수 있었다. Derivative thermogravimetric (DTG)곡선에서 확인할 수 있듯이 난연제가 첨가될수록 난연제의 분해가 먼저 일어나고 난연제의 분해로 인하여 폴리프로필렌의 분해를 방해하여 열 안정성을 향상시키는 것으로 확인할 수 있었다. 즉 (a)에서는 VD-0이 열분해 온도가 423 ℃에서 VD-9에서는 455 ℃, VD-14에서는 449 ℃로 상승하는 것을 확인할 수 있으며 (b)에서는 산소의 흐름으로 인한 열산화 반응 때문에 분해온도는 전체적으로 낮아졌지만 VD-0이 열산화 온도가 316℃에서 VD-9에서는 365 ℃, VD-14에서는 366 ℃로 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

고분자 재료 표면에서의 연소 확대 및 내부로의 열 전도도를 억제하기 위해서는 복사열의 반사, 열 전도율의 저하, 표면에서의 연소확대를 저하시키는 방법을 이용할 수 있다. 즉 분해 반응장에서 고분자의 분해시 열분해 온도가 높은 고분자의 사용, 가교반응에 의한 분해생성물의 발생억제, 부반응으로 발생하는

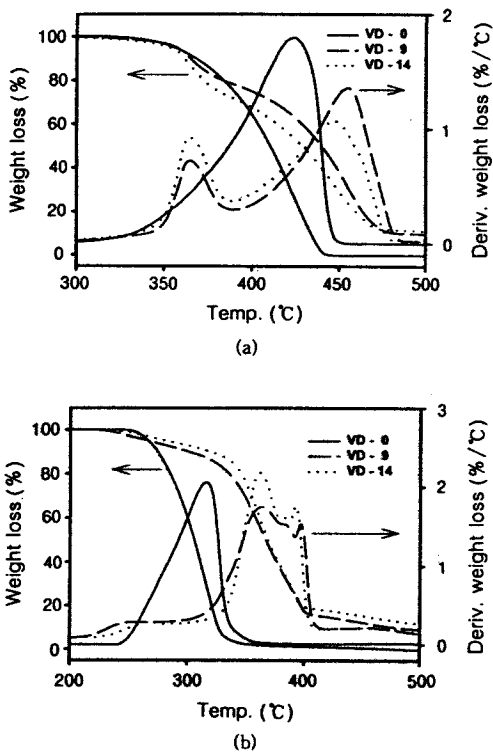


Figure 9. TGA thermogram of VPP/DBDPO in (a) N_2 , and (b) air conditions.

분해생성물의 반응억제 방법이 있다. 재료의 내부 및 표면으로의 확산을 방지하기 위해서는 재료 중 가스의 확산을 억제하는 것으로 분해 반응장에서 분해된 가연성 가스나 올리고머 등의 분해생성물이 용융상태로 되어 일부가 탄화층을 형성하여 고분자재료 내부를 통과하여 재료표면에 도달하는 것으로 인한 확산 속도를 늦추거나 산화반응에서의 가연성 가스의 공급을 부족하게 하여 연소가 지속되지 않게 하는 것이다. 결론적으로 난연제 DBDPO의 첨가에 따라 발생하는 불연성 가스 및 할로젠 라디칼($Br \cdot$)의 생성으로 열분해 온도는 VPP 수지에 비해 약 30~50°C 정도 향상됨을 확인할 수 있었다.

열중량(TGA) 분석과 콘 칼로리미터의 비교 분석. Figure 10과 11에서는 TGA의 무게감소 속도와 콘 칼로리미터에서 측정된 HRR를 무게감소율(%)에 따른 경향을 상호 비교 분석한 것으로 이들은 매우 유사한 경향을 보여주었고 난연제와 폴리프

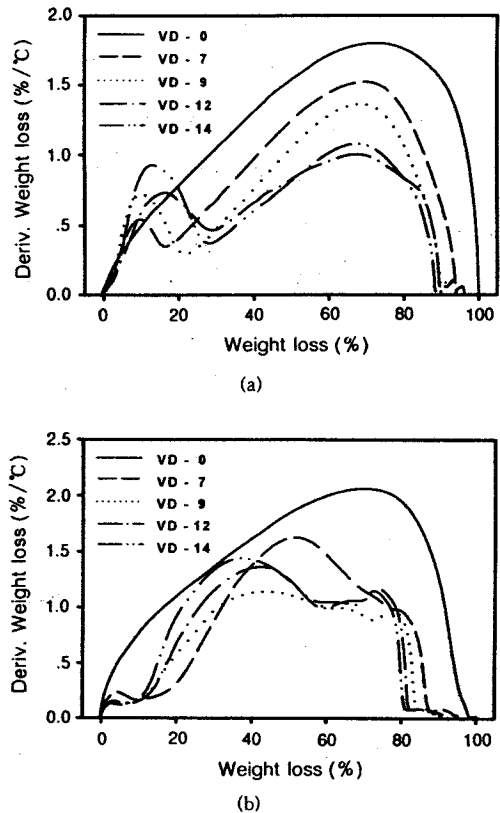


Figure 10. Derivative weight loss versus weight loss for VPP/DBDPO in (a) N_2 and (b) air conditions.

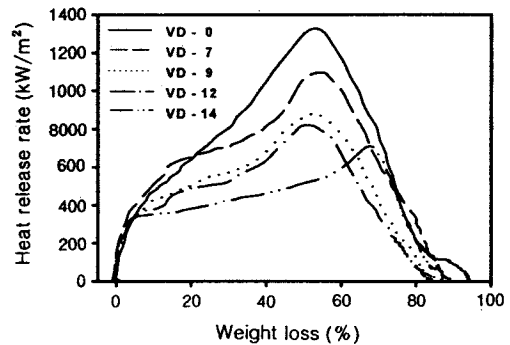


Figure 11. Heat release rate versus weight loss for VPP/DBDPO (50 kW/m²).

로필렌의 분해되는 단계를 명확히 구분할 수 있었다. Figure 10(a)에서는 N_2 분위기하에서 측정된 것이며 난연제 DBDPO가 분해되면서 불연성가스인 할로

겐라디칼(Br·)을 발생시 중량의 30% 감소까지 시키고 있다고 사료되며 중량감소가 30% 이상의 경우에는 높은 분해속도를 관찰할 수 있으며, (b)에서는 air 분위기하에서 측정된 것으로 난연제가 분해되면서 10% 감소까지 시키고, 그 뒤 계속되는 할로겐 라디칼(Br·)의 방출로 전체적인 무게감소 속도가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 Figure 11에서는 난연제 DBDPO의 분해(첫번째 피크)로 인하여 전체적인 HRR가 감소되며 HRR도 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 두 그림에서 모두 유사한 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 폴리프로필렌 수지의 분해거동을 방해해서 열 안정성을 향상시키는 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 범용 열가소성 수지인 폴리프로필렌(VPP)과 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 재활용수지(RPP)에 할로겐 계통의 난연제를 첨가함으로써 난연성 및 열 안정성의 상호 관계를 연구하고자 하였다.

VPP에 난연제 DBDPO와 CPW를 함량(phr)비로 첨가함으로써 난연성의 향상을 연구하였다. DBDPO는 CPW보다 약 2배의 우수한 난연 특성을 보였다. RPP는 VPP에 비해 우수한 난연효과를 보였는데, 그 이유는 본 연구에 사용된 RPP 자체적으로 PP보다 우수한 난연 성질을 가지고 있는 것들이 함께 혼합되었기 때문으로 사료된다.

콘 칼로리미터 측정결과, 대체적으로 난연제의 함량이 증가할수록 우수한 난연효과를 나타냄을 확인하였고, 난연제 1%의 첨가에 따른 난연제의 효율면에서 난연제 DBDPO는 CPW보다 약 2배의 난연효율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

한계산소지수(LOI) 측정결과 콘 칼로리미터 측정에서의 유사한 난연효율을 보였으며 난연제 4phr을 첨가하였을 경우 느리게 타는 성질(slow-buring)을 보였으며, 14 phr 이상에서 자체 소화성 수지인 LOI 25 이상을 나타냄을 확인하였다.

TGA 열분석 측정으로 난연제 DBDPO가 함유된 시편 열 안정성 거동을 확인해 본 결과, 난연제가 첨가됨으로써 VPP에 비해 최대 30~50 °C의 최대 열분해 온도의 상승을 나타냄으로 난연제 DBDPO가 폴리프로필렌의 열 안정성을 향상시켰음을 확인하였다.

열 안정성 실험인 TGA와 난연성 실험인 콘 칼로리미터와의 상호 비교 분석 결과 DBDPO가 증가할수록 HRR가 감소하고 무게감소 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 두 분석기에서 유사한 거동의 결과를 보임으로써 두 분석기기의 사용으로 인한 난연성 측정은 매우 유용한 것임을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 성균관대학교의 1998학년도 성균학술비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. Korea Plastic Cooperative Society, *The Monthly Plastic Korea*, 8, 115 (1994).
2. C. J. Hilado, "Flammability Handbook for Plastics", 4th ed., Technomic Publishing Co, Pennsylvania, 1990.
3. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 1~4, Marcel Dekker, N. Y., 1973-1978.
4. Y. I. Mok, *Hwahak Konghak*, 15, 211, (1977).
5. G. Pal and H. Macskasy, "Plastics Their Behavior in Fires", Elsevier Science Publishers, New York, 1991.
6. L. Menachem, "Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. IV, Proceedings of 1993 Conference sponsored by Business Communications Company, Inc., 1993.
7. G. L. Nelsion, "Fire and Polymers II", American Chemical Society, Washington, DC., 1995.
8. G. L. Nelsion, "Fire and Polymers", American Chemical Society, Washington, DC., 1990.
9. S. J. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, 6, 118 (1995).
10. M. L. Hardy, *Polym. Degrad. Stab.*, 64, 545 (1999).
11. ASTM D2863-91 (1991).
12. ISO 4589 (1984).
13. C. F. Cullis, M. M. Hirschiler, 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, *Investigations of Fire Retarded Polymeric Systems*, 3076-3078, ANTEC '96.
18. M. Checchin, C. Cecchini, B. Cellarosi, and F. O. Sam, *Polym. Degrad. Stab.*, 64, 573 (1999).
19. P. A. Cusack, M. S. Heer, and A. W. Monk, *Polym.*

- Degrad. Stab.*, **58**, 229 (1997).
20. S. H. Chiu, and W. K. Wang, *Polymer*, **39**, 1951 (1998).
 21. V. Babrauskas, and S. J. Grayson, "Heat Release in Fires", Elsevier Science Publishers, New York, 1992.
 22. J. C. Yang, A. Hamins, and M. K. Donnelly, *Combustion and Flame*, **120**, 61 (2000).
 23. B. Li, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 197 (2000).
 24. X. Xiaoming, C. Shiyuan, and L. Jianzone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1145 (1992).
 25. S. Choichiro, W. Naohiro, and S. Akihiro, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 171 (1997).
 26. S. V. Levchik, E. D. Weil, and M. Klatt, *Die Ange. Makromole. Chemie.*, **264**, 48 (1999).
 27. P. P. Lizymol, and S. Thomas, *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 187 (1997).
 28. Z. Weiming, and D. W. Edward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 925 (1995).
 29. A. Casu, G. Camino, and R. Zenoni, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 297 (1997).
 30. A. Baudry, N. R. Dufay, and B. Mortaigne, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 441 (1998).
 31. P. Carty, J. Grant and E. Metcalfe, *Appli. Organometal. Chem.*, **10**, 101 (1996).
 32. W. E. Horn, J. M. Stinson, and D. R. A. Smith, *New Class of Metal Hydroxide Flame Retardants I : FR/SS Performance in Engineering Thermoplastics*, 2020-2023, ANTEC '92.