

A-01

난연제 조성에 따른 PMC(Polymer Matrix Composite)의 화염 특성 평가

강길호, 최원중, 김진곤, 권경옥*, 박상윤, 사공성호*, 김해형*
한국항공대학교, *한국소방검정공사

Evaluation of fire properties of polymer matrix composite with flame retardant composition

G. H. Kang, W. J. Choi, J. G. Kim, K. O. Kweon*, S. Y. Park*, S. H. Sagong*, H. H. Kim*
Hankuk Aviation University, *Korea Fire Equipment Inspection Corporation

1. 서론

복합재료의 사용량이 증가하고 적용범위가 확대됨에 따라 열이나 화염에 취약한 소재의 경우 난연처리를 통하여 이를 극복해야 한다. 특히 항공, 건축구조물, 대중교통수단, 전기전자제품의 하우징 등이 열이나 화염에 노출될 경우 피해가 크므로 반드시 난연특성을 가져야 한다[1].

일반적인 고분자재료의 난연처리 방법으로는 수지 자체의 분자구조를 바꾸는 방법, 난연성분을 고분자 구조내에 화학적으로 결합시키는 방법, 난연제를 고분자 수지에 물리적으로 혼합시키는 방법, 난연제 코팅이나 페인팅 처리를 하는 방법 등이 있다. 난연제는 구성성분에 따라 인계, 할로겐계 등의 유기계와 수산화 알루미늄, 안티몬계 등의 무기계로 나누어지며 사용법에 따라 첨가형과 반응형으로 분류된다[2].

고분자 수지가 열 및 화염에 노출될 때, 가교결합분자의 분해 및 화학반응에 의한 기화 확산과정을 거쳐 착화되어 연소반응이 진행된 후 Char residue가 생성된다. 이러한 연소과정에서 물리 화학적 방법으로 가열, 분해, 발열 등의 특정한 연소반응을 억제 완화시킴으로써 연소속도, smoke density 및 toxicity 감소 등의 난연 효과가 발생된다.

첨가형 난연제는 원재료와 혼합성이 좋아야 하며 최종 제품의 기계적 성질에 영향을 주지 말아야 하고 연소시 발연 및 유독가스 발생이 적고 경제적이어야 한다. 이러한 이유로 가장 많이 사용되고 있는 수산화알루미늄(ATH)은 무독성이며 저발연성, 전기절연성이 우수하고 분해온도가 200 °C 이상이므로 폴리머 고분자 수지 성형가공 온도범위에서 안정적이다. 수산화알루미늄(ATH)은 연소과정에서 흡열반응을 일으키며 열을 흡수하여 수지를 냉각시키는 기능을 하며 수지 표면에 보호막을 형성시킨다. 삼산화안티몬은 소량 첨가에 의하여 할로겐 화합물 특히 브롬 화합물과 난연효과의 상승작용을 유도하므로 많이 사용되고 있다[3].

최근 환경문제가 대두되면서 할로젠 화합물의 경우 오존층을 파괴하는 대기오염의 주 원인이므로 선진국에서는 할로젠족 난연제에 대한 규제를 강화하고 있다. 이러한 문제점을 개선시키기 위해 비할로젠족 화학 충전제 및 난연화와 난연성을 위한 nano-composite에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4,5].

본 연구에서는 만족할만한 경제성과 난연효과, 기계적 성질로 가장 널리 사용되고있는 ATH와 소량의 첨가로 상승효과가 뛰어난 삼산화안티몬의 조성에 따른 Glass fiber / unsaturated polyester composite의 난연특성을 평가하였다. 또한 항공용으로 주로 사용되고 있는 Glass fiber / Epoxy prepreg으로 제조된 composite의 압력공정조건에 따른 난연특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

불포화폴리에스터 수지로는 세원화성의 이소프탈산계 불포화폴리에스터수지를 강화재는 한국화이버에서 제조된 glass woven fabric을 사용하였다. 난연처리된 항공용 Glass fiber / epoxy prepreg은 한국화이버에서 제조된 것을 사용하였다.

실험에 사용된 불포화폴리에스터 수지의 난연조성을 table.1에 나타내었다.

Table.1 Flame retardant resin system (unit: phr)

	neat resin	ATH (phr)	Sb2O3 (phr)		neat resin	ATH (phr)	Sb2O3 (phr)
S1	100	0	0	S4	100	30	2.5
S2	100	10	2.5	S5	100	50	2.5
S3	100	20	2.5	S6	100	50	0

2.2 열분석

일반적으로 수지에 혼합되는 난연 첨가제의 종류나 양은 수지의 경화거동에 변화를 줄 수 있다. 각 난연조성으로 제조된 시편의 열화거동을 분석하기 위해 500℃까지 2℃/min로 직선승온하여 나타나는 열화반응을 알아보았고, 삼산화안티몬의 난연상승효과를 관찰하기 위한 열분석을 실시하였다[6]. 또한 50 ml/min의 N2 분위기에서 열분석하여 대기분위기에서의 열화거동과 비교하였다.

난연조성에 따른 수지의 분해거동을 알아보기 위해 TGA 분석을 실시하였다.

2.3 화염특성평가

LOI(limit oxygen index) 실험은 간편하고 수치적으로 명확한 화염특성값을 보여주므로 가장 유용하고 많이 사용되고 있는 실험 중 하나 이다. LOI값은 산소와 질소를 흘려줄 때 시편이 연속적으로 타기 위한 최소한의 산소 농도 값으로 다음 식과 같이 표현된다[7].

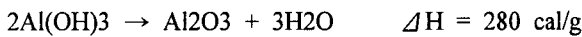
$$LOI (\%) = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$$

시편은 10개 이상 준비하였으며 산소와 질소의 gas flow는 11.4 L/min으로 고정시켰다. 초기 시편을 점화하기 전에 30초간 gas flow를 유지하고 시편 끝 전체에 점화된 후에 점화기를 시편에서 제거하고 시간을 측정하였다. 시편이 candle-like burning 평형상태가 되도록 산소와 질소의 양을 조절하는데 시편이 빨리 타면 LOI값을 낮추어 실험하고 시편이 타다가 꺼지면 LOI값을 높여 실험하였으며 30초간 시편이 타거나 시편이 5cm 이상 타도록 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석

수지의 난연 조성에 따른 TGA 분석 결과를 fig.1에 나타내었다. 난연제의 첨가량이 증가할수록 분해시 열적 안정성이 좋으며 잔류 탄화물의 양이 증가함을 알 수 있다. Fig. 2는 수지의 난연 조성에 따른 DSC 분석곡선을 보여주고 있다. 난연처리가 안된 수지의 경우(S1) 흡열반응은 보이지 않고 380℃부근에서 급격한 연소에 의한 발열반응이 관찰되었다. 그에 반해 난연제가 첨가된 수지의 경우(S3,S5) 260℃ 부근에서부터 흡열반응이 관찰되었으며 난연제의 양이 증가할수록 흡열량이 증가하였다. 또한 ATH첨가량이 증가할수록 급격한 발열반응시 반응열이 감소하는 경향을 나타내었다. 흡열피크의 경우 200℃이상에서 ATH가 분해되면서 열을 흡수하는 다음과 같은 반응이 일어났기 때문이다.



수지에 첨가된 ATH는 흡열반응을 일으키면서 주위의 열을 흡수하여 연소표면온도를 감소시키며 동시에 수증기를 발생하여 표면주위의 산소농도를 감소시켜 연소를 방해하고 연소입자들을 흡수하여 smoke density를 떨어뜨리게 함을 알 수 있었다.

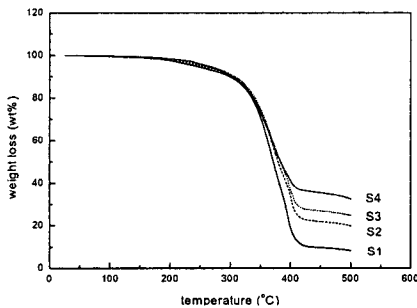


Fig. 1 Pyrolysis behavior with resin compositions

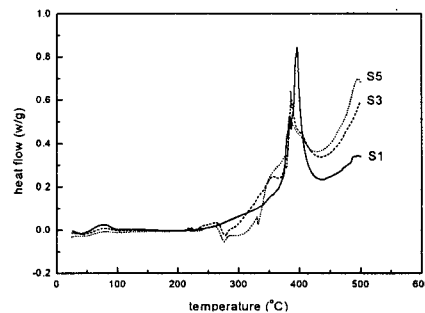
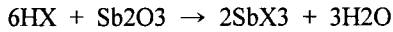


Fig. 2 DSC curve with resin compositions

소량의 삼산화안티몬 첨가에 의한 난연효과를 알아보기 위하여 실시한 열분석 결과를 fig.3에 나타내었다. 일반적으로 삼산화안티몬은 할로겐 화합물과 반응하여 다음과 같은 반응을 일으키면서 난연효과에 기여한다고 알려져 있다[2].



소량(2.5 phr)의 삼산화 안티몬을 첨가함에 따라 연소반응시 발열량을 크게 감소시키고 모재의 분해 속도를 떨어뜨리는 역할을 하였다.

FRP 연소시 대기 분위기의 영향을 알아보기 위해서 조성 S5의 수지를 질소분위기에서의 DSC 곡선과 비교해 보았다(fig.4). 질소분위기에서는 수지의 분해반응이 천천히 일어나면서 흡열반응이 350℃까지 나타났으며 그 이후 서서히 연소하면서 완만한 발열곡선을 나타내었다. 이는 고분자 연소시 산소농도 및 대기 분위기 상태가 연소에 미치는 영향이 크다는 것을 보여주고 있다.

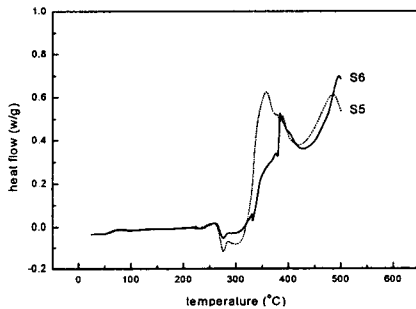


Fig. 3 DSC curve difference with Sb₂O₃ addition

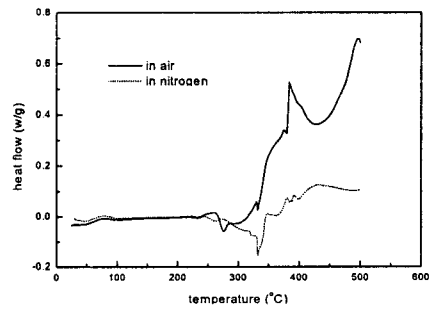


Fig. 4 DSC curve difference with experimental atmosphere conditions

3.2 화염특성

불포화폴리에스터수지를 이용한 GFRP의 LOI test 결과를 fig.5 나타내었다. 주 난연제로 사용된 ATH의 첨가량이 증가할수록 LOI 값이 증가하는 경향을 보이고 있지만 ATH 양이 10 phr 이상일 경우에는 plateau를 나타냄을 알 수 있었다.

항공용 glass/epoxy prepreg을 이용한 composite의 LOI test 결과를 fig.6에 나타내었다. Autoclave에서 일정한 압력조건으로 경화된 시편의 경우 oven에서 vacuum process에 의한 공정으로 제작한 시편보다 LOI값이 크게 증가하였으며, autoclave의 압력이 증가함에 따라 LOI값이 증가하는 경향을 보였다. 이는 난연처리 조건과 함께 공정조건도 FRP의 난연성에 영향을 주는 중요한 변수임을 말해주고 있다.

3.3 SEM 관찰

난연조성에 따라 제조된 FRP의 화염선단 부분에 대한 SEM 사진을 fig.7에 나타내었다.

Neat resin의 경우와 달리 난연제 첨가시 잔류탄화물이 형성되어 연소진행 속도를 늦추어 화염특성 향상에 기여함을 알 수 있다.

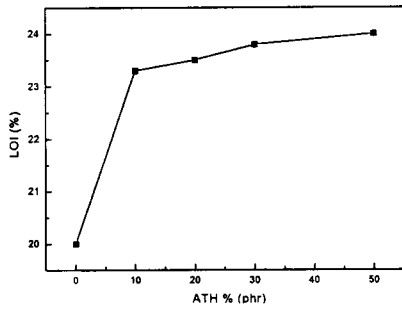


Fig. 5 LOI test result of glass fiber/polyester composite with flame retardant compositions

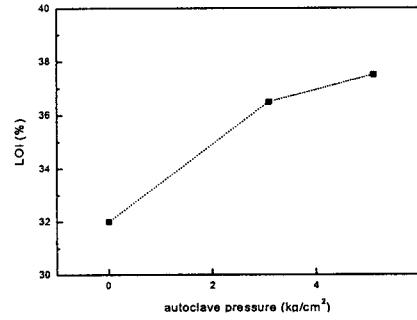


Fig. 6 LOI test result of glass fiber/epoxy composite with process conditions

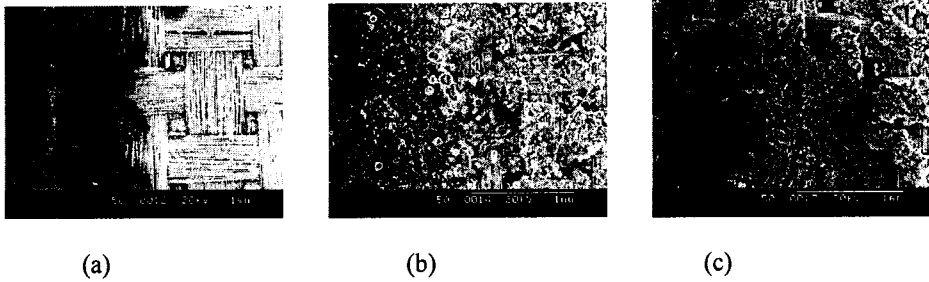


Fig. 7 SEM photographs after LOI test
(a) S1 (b) S3 (c) S5

3.4 물성시험

난연제의 요구조건 중 하나는 최종제품의 기계적 물성에 영향을 주지 않아야 한다는 것이지만 실제로 난연제와 수지의 bonding 특성이 좋지 못하기 때문에 난연제의 첨가량이 증가할수록 기계적 특성이 떨어진다. Neat resin에 난연제의 첨가량에 따른 경도 측정 결과를 fig.8에 나타내었다. 난연제 첨가에 따라 Hv값은 큰 차이를 보이지 않았다. Fig.9는 각 난연조성의 수지로 FRP를 제조했을 때의 Micro Vickers hardness 값을 보여주고 있다. 난연제가 첨가된 경우 난연수지와 유리섬유의 bonding 특성이 떨어져 낮은 경도값을 가짐을 알 수 있다.

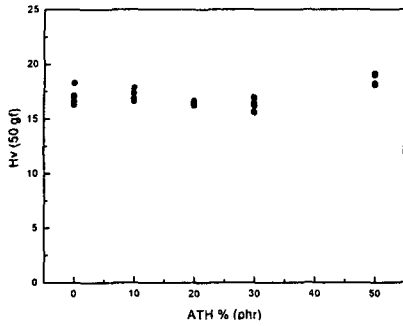


Fig. 8 Micro Vickers hardness with flame retardant compositions

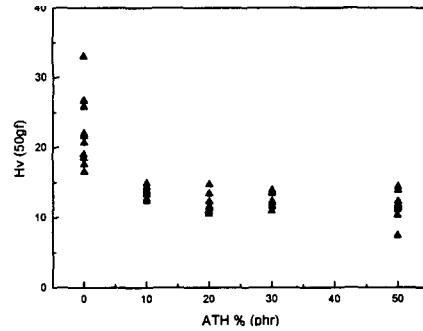


Fig. 9 Micro Vickers hardness of composite with flame retardant compositions

4. 결론

우수한 난연성과 경제성으로 가장 널리 산업현장에서 사용되고 있는 Aluminum trihydrate(ATH)의 첨가량에 따른 화염특성 및 기계적 특성에 대한 연구를 실시하였다. ATH 첨가시 260℃ 부근에서 흡열반응이 일어나며 잔류 탄화물이 생성되어 LOI값이 증가함을 알 수 있었다. ATH의 양이 증가할수록 수지의 경화도가 감소하며 작업성이 떨어졌으며 열화시 ATH의 양이 증가할수록 260℃ 부근의 흡열량이 증가되어 연소지연효과가 뛰어나며 연소시 발열량도 적고 잔류 탄화물양도 증가하였다. ATH의 양이 증가할수록 난연효과는 뛰어나지만 FRP 제조시 강화재와의 낮은 bonding 특성으로 기계적 특성이 떨어졌다. 난연효과와 기계적인 물성을 고려할 때 ATH 10~20phr 이 최적량으로 판단된다. 소량(2.5% phr)의 삼산화안티몬 첨가는 발열량과 연소속도를 감소시키는 역할을 하였다. 난연처리된 항공용 glass fiber/epoxy prepreg 으로 FRP 제조시 공정 조건에 따라 난연특성이 달라졌다. Autoclave에서 압착 경화시킨 경우 oven에서 경화시킨 제품보다 화염특성이 우수하였으며 autoclave 압력이 클수록 높은 LOI 값을 보였다.

참고문헌

1. U. A. Pinto, "Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers(TPU) with mica and aluminum trihydrate(ATH)", Polymer Degradation and Stability 69, pp 257-260, 2000
2. G. L. Nelson, "Fire and polymers Hazards Identification and Prevention", pp 87-129, 1990
3. J. S. Jang, "The effect of flame retardants on the flammability and mechanical properties of paper-sludge/phenolic composite", Polymer testing 19, pp 269-279, 2000
4. A. Recca, "An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester

- systems”, Polymer 40, PP 4093-4098, 1999
5. U. Sorathia, “Fire safety of composites in the US Navy”, Composites Part A 30, pp 707-713, 1999
 6. TA instruments, “Thermal Analysis Technical Literature (Theory & Application)”, 1995
 7. ASTM D-2863, “Oxygen index flammability test”