

Polypropylene에 대한 난연제의 난연특성 평가

송영호, 하동명*, 정국삼

충북대학교 안전공학과, *세명대학교 안전공학과

Assessment on the Flame Retardancy of Flame Retardant for Polypropylene

Young-Ho Song, Dong-Myeong Ha*, Kook-Sam Chung

Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University

*Dept. of Safety Engineering, Semyung University

1. 서론

오늘날 세계 각국의 석유화학공업의 발전도를 나타내는 지표로서 사용되고 있는 것은 각종 플라스틱 재료의 생산량이다. 플라스틱 재료 중 polypropylene(PP)은 각종 포장재, 플라스틱 케이스 제조에 많이 이용되고 있으며, 현재 전 세계적으로 가장 많이 생산되고 있는 플라스틱 재료 중 하나이다.

건축물의 내장재로서 사용되고 있는 플라스틱 재료의 연소의 특징은 작은 화염의 발화 원에도 쉽게 발화하고 높은 HRR(heat release rate), 연기 및 독성 가스가 발생한다고 하는 점이다. 발생한 연기는 사람의 가시성과 방향성을 상실하게 하여 결과적으로 대피 능력을 상실하게 한다. 이는 독성 가스에 노출되는 시간을 길게 하기 때문에 화재시 발생하는 열적 영향에 의한 인명피해보다도 더 치명적인 인명피해의 원인이 된다. 따라서 플라스틱에 대한 난연 처리는 매우 중요한 문제로서 부각되고 있다.¹⁾

난연제는 발화의 확률, 화재의 성장 및 전파를 감소시키는데 매우 중요한 역할을 하고 있다. 플라스틱의 첨가제로서 난연제의 사용은 가열, 분해, 발열 등의 특정한 연소 단계를 방해함으로써 플라스틱의 화재 위험성을 감소시킬 뿐만 아니라 연소시 유독 가스의 배출을 감소시켜 인명 피해를 최소화하는데 도움을 준다고 할 수 있다.²⁾

현재 많이 사용되고 있는 난연제의 종류로는 크게 인계, 할로젠계, 무기계로 구분할 수 있다. 인계 난연제는 분리 반응으로 탄소가 표면층(char layer)을 형성하여 물리적으로 플라스틱과 산소를 차폐시켜 버리고, 할로젠계 난연제는 기상에서 기능을 발휘하며 발생한 불연성 가스는 플라스틱 재료가 분해하여 발생하는 가연성 가스를 열과 산소로부터 차단해 버린다. 또한 무기계 난연제는 가열시에 결정수(H₂O)를 방출하여 분해 상변화에 의해서 대량으로 열을 흡수하고 열전도율을 올려 열의 분산을 도모한다.³⁾

본 연구에서는 각종 포장재, 플라스틱 케이스 제조에 많이 사용되고 있는 polypropylene(PP)에 대한 난연제의 난연 특성을 평가, 비교하기 위하여 난연제의 농도를 변화시키면서 연소시 발생하는 char의 생성량, limiting oxygen index(LOI) 및 연기중량농도(smoke mass concentration)를 측정하였다.

2. 이론

2.1 Char Yield

플라스틱에 난연제를 첨가함으로써 연소시에 발생하는 char의 생성은 플라스틱의 구조적 특성을 유지하면서 플라스틱의 가연성을 감소시키는 가장 효과적인 방법이다. 연소시 플라스틱 표면에 생성된 char layer는 열전도율을 감소시켜 char layer 하부의 미연소 플라스틱에 전달되는 열을 차폐하는 역할을 하고, 결과적으로 연소시 발생하는 가연성 분해가스와 열의 접촉을 차단하는 물리적 장애물의 역할을 한다.²⁾

2.2 Smoke Mass Concentration

화재 안전을 평가하는데 있어서 중요한 파라미터는 가시성(visibility)과 관련된 재료의 발연 특성이다. 고농도의 연기를 발생시키는 재료의 경우 화재 발생 지역으로부터의 피난을 어렵게 하여 인명 피해를 가중시킨다. 발연량을 감소시키는 것은 특히 대규모의 수송 시스템에 있어서 더욱 중요하다. 연기중량농도는 다음 식을 이용하여 얻을 수 있다.

$$m_s = \frac{\ln(I_0/I)}{\sigma_s L} \quad (1)$$

여기서, L은 광로(path length)의 길이이고, I₀와 I는 각각 입사광(incident light)의 강도와 투과광(transmittance light)의 강도이며, σ_s는 감광계수(specific extinction coefficient)이다. 이 값은 일반적으로 플라스틱 재료의 경우 8.5[m²/g]의 값을 갖는다.⁴⁾

3. 실험

3.1 난연제

PP에 대한 난연특성을 평가하기 위하여 실험에 사용된 난연제의 종류는 다음과 같다.

1. 인계 난연제
 - TCPP (trichloropropylphosphate)
 - AP (ammoniumphosphate)

2. 할로겐계 난연제
 - TCP (tricresylphosphate)
 - TPP (triphenylphosphate)
3. 무기계 난연제
 - ATH (aluminum trihydroxide)
 - MDH (magnesium dihydroxide)

실험에 사용된 난연제는 모두 Sigma-Aldrich Co.에서 제조된 것을 사용하였다.

3.2 실험장치 및 방법

PP의 난연제에 대한 난연특성을 평가하기 위하여 small scale의 combustion chamber (900*900*1100mm)가 사용되었고, 이것은 Kokenk Co.(Japan, Model : SMS-38)에서 제작되었으며, Fig. 1에 실험장치의 사진을 나타내었다.

PP sample의 중량은 25[g]이었고, 난연제의 농도는 각각 20[phr], 30[phr], 40[phr]로 각각 변화시켜 측정하였으며, 가열로의 온도는 600[°C]로 유지시킨 후 연소시켰다.

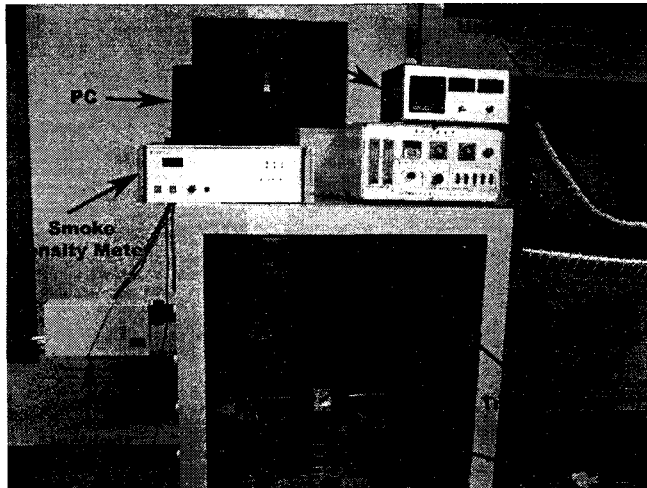


Fig. 1. Photograph of the experimental apparatus.

Char 생성량의 경우, 산소지수 시험기(oxygen index apparatus)를 이용하여 O₂ 및 N₂의 유량을 산소지수에 따라 조정하여 sample의 LOI보다 2[%] 높은 산소의 농도에서 측정하였다. 연소시간은 3분으로 하였고, char 수집을 위한 wire gauge를 sample 밑에 위치시켜 연소 전과 후의 질량 및 char의 생성량을 측정하였다.

산소지수는 KS M 3047 및 JIS K 7228의 규격에 의거하여 Toyoseiki Co.(Japan)의 산소지수 시험기로 측정하였다. 투명한 직경 75[mm]의 유리관 안에 산소의 유량을 설정하여 산소와 질소의 혼합가스의 유량을 일정하게 유지한 다음 4[cm/s]의 유속으로 송풍기를 이용하여 송풍하고, 수직으로 시험편(10×14×3mm)을 위치하여 시험편의 상부를 점화시켜 연

소할 때의 산소의 농도를 측정하여 LOI[%]를 계산하였다. 산소지수(oxygen index, OI)는 식 (2)에 의하여 구할 수 있다.⁵⁾

$$OI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100 \quad (2)$$

연기중량농도의 경우, 보다 정확한 측정을 위하여 연소 전 연기 교반기를 작동시켜 chamber 내의 공기의 유동을 균일하게 한 후 600[°C]의 가열로 위에 시험편을 위치시킨 후 연소시켜 변화하는 감광계수(light extinction coefficient)를 data acquisition system을 이용, 측정값을 PC로 저장하였고, 식 (1)을 이용하여 연기중량농도를 계산하였다.

4. 결과 및 토론

4.1 Char Yield

본 연구에서 얻어진 PP에 대한 난연제의 난연특성 평가 방법 중 char yield 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 전체적으로 난연제의 첨가량이 증가함에 따라 전체적인 char yield는 5.1 ~ 33.1[%]까지 증가하는 경향을 나타내었으며, 난연효과는 인계 난연제가 비교적 높았으며, 그 중에서도 TCPP가 가장 char yield가 많았다. 이는 인계 난연제의 난연 메카니즘, 즉 발포성(intumescence) 난연제이기 때문에 비교적 낮은 온도에서 분해하여 플라스틱의 열적 분해과정을 변형시킴으로써 다른 난연제보다 char yield가 높은 것으로 사료된다. 또 무기계 난연제의 경우 생성량이 다른 난연제에 비하여 상대적으로 낮은 값을 나타내었는데 이 또한 무기계 난연제의 메카니즘에 기인한 것으로 무기계 난연제의 경우 분해시 결정수(H₂O)를 생성하기 때문에 char yield가 낮은 것으로 사료된다.

Table 1. The result of char yield for PP

Types of flame retardant		Char yield [%]		
		20[phr*]	30[phr*]	40[phr]
Phosphorous system	TCPP	20.6	22.2	33.1
	AP	20.1	21.3	30.1
Halogen system	TCP	18.7	20.1	23.2
	TPP	19.7	21.5	21.1
Inorganic system	ATH	7.2	8.1	8.8
	MDH	5.1	5.4	5.6

* phr : parts per hundred parts of resin

4.2 LOI 측정

본 연구에서 얻어진 PP에 대한 난연제의 난연특성 평가 방법 중 LOI 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 난연제의 첨가량은 20 ~ 40[phr]로 변화시켜서 측정하였고, 그 결과를 살펴보면 난연제의 첨가량이 증가할수록 전체적인 LOI는 4 ~ 18[%]까지 증가하는 경향을 나타냄으로써 PP에 대한 난연효과를 볼 수 있었다. LOI 측정의 경우 난연제의 난연 메카니즘에 관계없이 실험에 사용된 난연제 모두 난연효과를 나타내었고, 난연제 중 가장 높은 LOI 측정값을 나타낸 것은 TCP이었다. 한편 난연제를 첨가하지 않은 PP의 LOI 측정값은 18[%]로 측정되었는데 PP에 대한 NFPA의 LOI 측정값은 17.4[%]이다.⁶⁾

Table 2. The result of measuring LOI for PP

Types of flame retardant		LOI [%]			
		0[phr]	20[phr]	30[phr]	40[phr]
Phosphorous system	TCP	18	26	28	35
	AP	18	25	27	28
Halogen system	TCP	18	25	27	36
	TPP	18	24	26	31
Inorganic system	ATH	18	24	27	33
	MDH	18	22	25	30

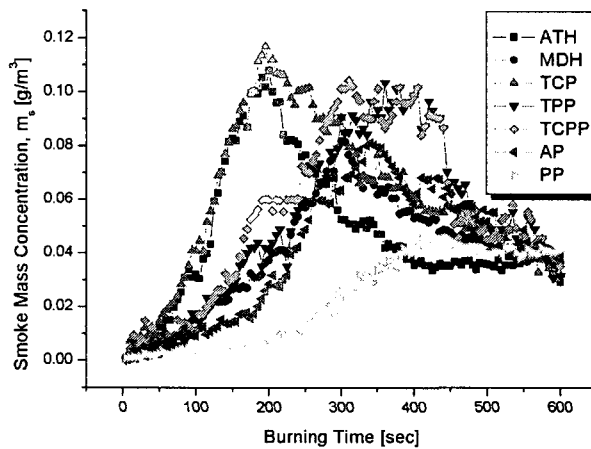


Fig. 2. Behavior of smoke mass concentration for PP at 20[phr].

4.3 Smoke Mass Concentration

본 연구에서 얻어진 PP에 대한 난연제의 난연특성 평가 방법 중 난연제의 첨가량이 20[phr]일 때의 연기중량농도 계산 결과를 Fig. 2에 나타내었고 난연제를 첨가하지 않은 PP의 측정 결과도 동시에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 연소시간이 증가할수록 연기중량농도는 전체적으로 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었는데 그 이유는 난연제의 난연 메카니즘에 의해 플라스틱의 불완전 연소에 기인하여 연기중량농도가 증가한 것으로 사료되며, 난연제의 분해반응이 모두 종료한 후에는 연기중량농도가 감소한 것으로 사료된다. 난연제 중에서는 TCP, ATH 및 TCPP가 상대적으로 뛰어난 난연효과를 나타내었다. 그런데 난연제를 첨가하지 않은 PP의 경우 연기중량농도는 난연제를 첨가한 경우보다도 낮은 값을 나타내었다. 난연제를 첨가함으로써 플라스틱의 난연성은 향상되었지만 발연량은 오히려 증가했기 때문에 난연제 외에 제3의 물질, 예를 들면 금속분 등을 첨가하여 발연량을 감소시킬 필요가 있다고 사료된다.

5. 결론

본 연구에서는 PP에 대한 난연제의 난연 특성을 평가, 비교하기 위하여 난연제의 농도를 변화시키면서 연소시 발생하는 char의 생성량, LOI 및 연기중량농도를 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Char 생성량의 경우 난연제의 첨가량이 증가함에 따라 char yield는 5.1~33.1[%]까지 증가하는 경향을 나타내었으며, 난연효과는 인계 난연제가 비교적 높았으며, 그 중에서도 TCPP가 가장 뛰어났다.
2. LOI 측정의 경우 난연제의 첨가량이 증가할수록 LOI는 20[phr]에서는 4~8[%]까지 증가하는 경향을 나타내었고, 30[phr]에서는 7~11[%]까지 증가하는 경향을 나타내었으며, 40[phr]에서는 10~18[%]까지 증가하는 경향을 나타냄으로써 PP에 대한 난연효과를 확인할 수 있었다.
3. 측정의 경우 연소시간이 증가할수록 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며, TCP, ATH 및 TCPP가 상대적으로 뛰어난 난연효과를 나타내었다

6. 참고문헌

1. P.A. Atkinson, P.J. Haines, G.A. Skinner, T.J. Lever, "Studies of Fire-retardant Polyester Thermosets Using Thermal Methods", J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 59, pp. 395-408(2000).
2. S.K. Sharma, "Flame Retardance and Smoke Suppression of Poly(vinyl chloride) Using Multicomponent Systems", Fire Technology, Vol. 39, pp. 247-260(2003).
3. 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).

4. G.W. Mulholland, E.L. 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).
5. Y.H. Song, M.H. Kang, K.S. Chung, "Combustion Retardation Effects of Metal Salts Using Impregnation Method", J. of KIIS, Vol. 19, No. 1, pp. 77-80(2004).
6. NFPA, "The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., pp. 1-111-1-112(1995).