

금속유기계복합체를 이용한 Polypropylene의 난연특성

송영호 · 하동명* · 정국삼**

충북대학교 대학원 안전공학과 · *세명대학교 안전공학과 · **충북대학교 안전공학과

1. 서 론

현대사회는 과학기술의 발달과 경제성장에 따른 인구 증가로 인하여 건축물이 고층화, 대형화되고 있고 교통수단도 이와 관련하여 대형화되고 있는 추세이다. 고분자 재료는 금속 및 무기재료에 비하여 비중이 낮고, 가공이 용이한 장점이 있어 건축재료, 전기제품뿐만 아니라 자동차, 철도, 항공기, 선박 등 대형 교통수단으로 사용 범위가 점차 확대되고 있다.

각종 건축물 및 대형 교통수단에 사용되는 실내 내장재는 안전한 요소를 전혀 고려하지 않고 미적 요소만을 중시하여 가공하기 쉬운 고분자 재료를 사용함으로써 화재로 인한 인명피해의 규모가 점점 증가하고 있다. 대구지하철 방화사건에서 보는 바와 같이 최근 화재사고의 특징은 화재시 내장재의 연소로 인한 다량의 연기 및 유독가스를 배출하여 수많은 인명피해를 수반하는 대형 참사로 이어진다는데 있다.

건축물의 내장재로서 사용되고 있는 플라스틱 재료의 연소의 특징은 작은 화염의 발화원에도 쉽게 발화하고 높은 열방출율, 연기 및 독성 가스가 발생한다고 하는 점이다. 발생된 연기는 사람의 가시성과 방향성을 상실하게 하여 독성 가스에 노출되는 시간을 길게 하기 때문에 결과적으로 대피 능력을 상실하게 한다. 따라서 플라스틱에 대한 난연 처리는 매우 중요한 문제로서 부각되고 있다.¹⁾

연기 및 유독가스의 발생 원인으로는 건축물이나 차량, 가구, 가전제품 등의 내, 외장재로 사용되는 각종 고분자 재료의 연소에 의한 것으로 이의 해결방법에는 고분자 재료에 난연성을 부여하여 화재가 급격히 확산되는 것을 방지하고 조기에 화재를 진압하여 인명과 재산 피해를 최소화하는 것이다. 최근 전 세계적으로 합성수지를 비롯한 고무, 섬유, 제지 등에 대한 연소성 규제가 점차 강화되고 있으며, 난연화에 대한 필요성이 크게 부각되고 있는 실정이다.

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 감소시키지만 연소시 불완전 연소의 촉진으로 인한 발연량 및 유독 가스의 배출량이 증가하는 단점을 갖고 있다.^{2),3)}

현재 많이 사용되고 있는 난연제의 종류로는 크게 인계, 할로젠계, 무기계로 구분할 수 있다. 인계 난연제는 분리 반응으로 탄소가 표면층(char)을 형성하여 물리적으로 플라스틱과 산소를 차폐시켜 버리고, 할로젠계 난연제는 기상에서 기능을 발휘하며 발생된 불연성 가스는 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.⁴⁾

본 연구에서는 각종 포장재, 플라스틱 케이스 제조에 많이 사용되고 있는 polypropylene(PP)에 대하여 난연제 및 금속분말을 첨가하여 난연특성을 살펴보았다. 이 연구를 위하여 연소시 CO의 발생량, char 생성량, limiting oxygen index(LOI) 및 연기중량농도(smoke mass concentration)를 측정하였다.

2. 이 론

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_s 는 감광계수(specific extinction coefficient)이다. 이 값은 일반적으로 플라스틱 재료의 경우 8.5[m²/g]의 값을 갖는다.⁵⁾

3. 실험

3.1 난연제

플라스틱류의 난연성을 향상시키기 위하여 많이 사용되고 있는 난연제의 종류를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Types of flame retardants

Flame Retardants	Abbreviation	Molecular Formula	CAS No.
Halogen Compound	TCP	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$	13674-87-8
	TCEP	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	115-96-8
Phosphorous Compound	TCP	$C_{21}H_{21}O_4P$	1330-78-5
	TPP	$C_{18}H_{15}O_4P$	115-86-6
Inorganic Compound	ATH	$Al(OH)_3$	1330-44-5
	MDH	$Mg(OH)_2$	1309-42-8
	AT	Sb_2O_3	1314-60-9
	AP	Sb_2O_5	1330-43-4

이들 난연제 중에서 실험에 사용된 난연제는 이전의 연구를 통하여 난연효과가 좋은 것으로 판명된 tricresylphosphate(TCP)를 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. PP의 중량은 30[g]이고, 실험에 사용한 금속 분말은 Mo, V, Co, Cr의 4종류를 사용하였으며 시료의 조성은 Table 2와 같다. 실험에 사용된 난연제 및 금속 분말은 모두 Sigma-Aldrich Co.에서 제조된 것을 사용하였다.

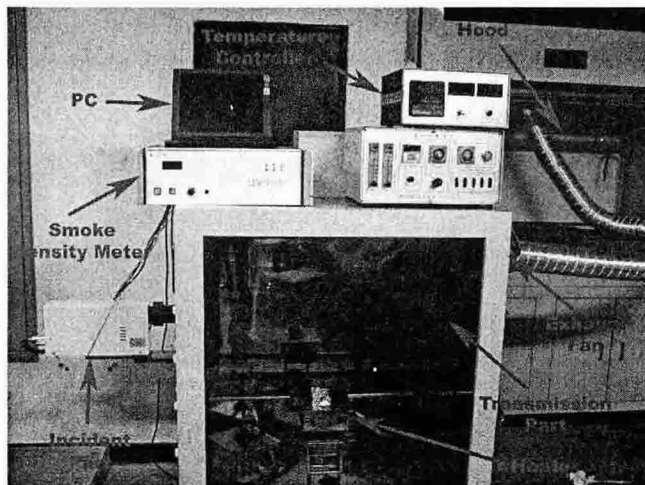


Fig. 1. Photograph of the experimental apparatus.

Table 2. Ingredients of sample

Ingredients	Loading [phr*]
PP	100
TCP	50
Metal powder	5

* parts per hundred parts of resin

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 유리관 안에 산소의 유량을 설정하여 산소와 질소의 혼합가스의 유량을 일정하게 유지한 다음 수직으로 시험편(10×14×3mm)을 위치하여 시험편의 상부를 점화시켜 연소할 때의 산소의 농도를 측정하여 LOI[%]를 계산하였다. 산소지수(oxygen index, OI)는 식 (2)에 의하여 구할 수 있다.⁶⁾

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

연기중량농도의 경우, 보다 정확한 측정을 위하여 연소 전 연기 교반기를 작동시켜 chamber 내의 공기의 유동을 균일하게 한 다음 630[°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. 동시에 연소가스분석기(UK, Model : KM9106)를 이용하여 CO 발생량을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Char Yield

본 연구에서 얻어진 char yield 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 char yield는 0.2 ~ 2.8[%]까지 증가하는 경향을 나타내었고, Co가 가장 char yield가 많았다. 전체적으로 금속 분말을 첨가할 경우 PP의 난연성 향상에 큰 효과를 나타내지 않았다.

4.2 LOI 측정

Table 3. The result of char yield and LOI for PP

Metal powders	Char yield [%]		LOI [%]	
	TCP	TCP + Metal powders	TCP	TCP + Metal powders
Mo	32.1	33.7	29	32
V	32.1	33.2	29	31
Cr	32.1	32.3	29	30
Co	32.1	34.9	29	32

본 연구에서 얻어진 LOI 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 LOI는 1 ~ 3[%]까지 증가하는 경향을 나타내었고, Co가 가장 char yield가 많았다. LOI 측정에서도 금속 분말을 첨가할 경우 PP의 난연성 향상에 큰 효과를 나타내지 않았다.

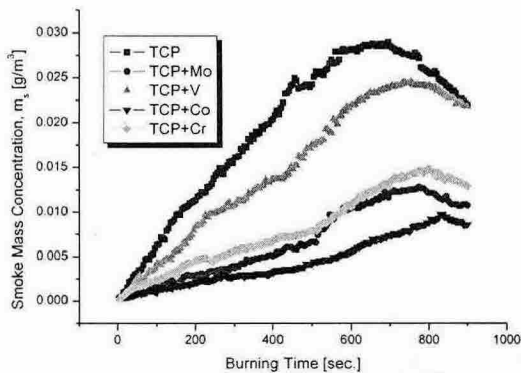


Fig. 2. Behavior of smoke mass concentration.

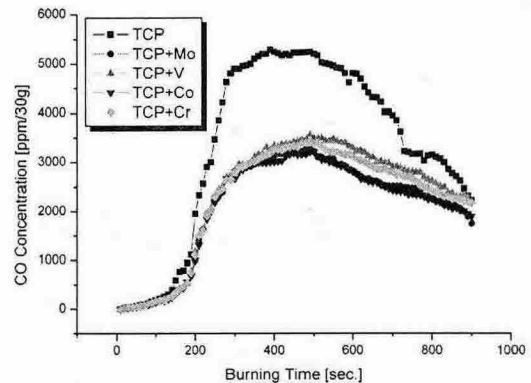


Fig. 3 Behavior of CO concentration.

4.3 Smoke Mass Concentration와 CO 농도 측정

본 연구에서 얻어진 연기중량농도 결과를 Fig. 2에 나타내었고, Fig. 3에 연소시 발생하는 CO 농도의 거동을 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 연소시간이 증가할수록 연기중량농도는 전체적으로 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었는데 그 이유는 TCP의 난연 메카니즘에 의해 플라스틱의 불완전 연소에 기인하여 연기중량농도가 증가한 것으로 사료되며, 난연제의 분해반응이 모두 종료한 후에는 연기중량농도가 감소한 것으로 사료된다. 금속 분말 중에서는 Mo, Cr, Co가 뛰어난 연기 억제(smoke suppression) 효과를 나타내었으며, V의 경우 상대적으로 연기 억제 효과가 낮았다.

CO 농도 측정의 결과를 살펴보면 전체적으로 TCP만을 첨가했을 때보다 농도가 저감되는 경향을 나타내었다.

5. 결 론

본 연구에서는 PP에 대한 난연제 및 금속 분말의 첨가에 따른 난연특성을 살펴보기 위하여 난연제 및 금속분말을 첨가하였으며, 연소시 발생하는 char의 생성량 및 LOI, 연기중량농도와 CO 발생량을 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Char 생성량의 경우 char yield는 0.2 ~ 2.8[%]까지 증가하는 경향을 나타내었으며, 난연효과는 Co가 가장 우수하였다.
2. LOI 측정의 경우 LOI는 1 ~ 3[%]까지 증가하는 경향을 나타내었고, 난연효과는 Co가 가장 우수하였다.
3. 연기중량농도는 난연 메커니즘에 의해 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며, 금속 분말을 첨가했을 경우 15.3 ~ 66.5[%]까지 저감되는 결과를 나타내었다.
4. CO 발생 농도는 금속분말을 첨가했을 경우 34.1 ~ 39.4[%]까지 저감되는 결과를 나타내었다.

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. T.P. Sharma, S.K. Sharma, "The Effect of Flame Retardant Smoke Suppressants on the Char Morphology of Plasticized PVC", Fire Technology, Vol. 35, No. 3, pp. 276-285, 1999.
4. 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.
5. 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.
6. 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.