

몰리브덴분말을 이용한 고분자 재료의 난연화

송영호 · 하동명* · 정국삼

충북대학교 안전공학과 · *세명대학교 안전공학과

1. 서 론

대구지하철 방화사건에서 보는 바와 같이 최근 화재사고의 특징은 화재시 내장재의 연소로 인한 다량의 연기 및 유독가스를 배출하여 수많은 인명피해를 수반하는 대형 참사로 이어진다는데 있다¹⁾. 이는 각종 고분자 재료를 사용함으로써 화재시 발생하는 연기 및 독성 가스로 인한 대피의 어려움 때문이다.

연기 및 독성 가스의 발생 원인으로는 건축물이나 차량, 가구, 가전제품 등의 내, 외 장재로 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 것이다²⁾. 최근 전 세계적으로 합성수지를 비롯한 고무, 섬유, 제지 등에 대한 연소성 규제가 점차 강화되고 있으며, 난연화에 대한 필요성이 크게 부각되고 있는 실정이다³⁾.

고분자 재료의 난연화 방법은 고분자 재료의 자체의 개질에 따른 내열성 향상, 난연성 재료와 복합화하여 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 전파를 감소시키는데 매우 중요한 역할을 하고 있다. 고분자 재료의 첨가제로서 난연제의 사용은 가열, 분해, 발열 등의 특정한 연소 단계를 방해함으로써 고분자 재료의 화재 위험성을 감소시킬 뿐만 아니라 연소시 유독 가스의 배출을 감소시켜 인명 피해를 최소화하는데 도움을 준다고 할 수 있다.

고분자 재료에 난연제를 첨가하게 되면 재료의 연소성은 감소시킬 수 있으나, 난연제의 난연 성능으로 인하여 재료의 불완전 연소를 촉진시켜 다량의 연기와 CO, CO₂ 등의 독성 가스를 배출한다는 점이 단점으로 지적되고 있다. 이는 화재시 피난자의 시야를 흐리게 하여 피난을 어렵게 할 뿐만 아니라 질식에 의한 인명피해를 가중시키는 요인으로 작용한다⁴⁾.

본 연구에서는 고분자 재료의 난연성 향상과 연기 및 CO의 발생량을 감소시키기 위하여 난연제에 몰리브덴분말을 첨가하는 난연화 방법을 제시하였다. 이러한 연구를 위하여 열분석 시험(TGA - DTA), LOI(limiting oxygen index), char yield 측정 등의 연소 실험과 연기 중량 농도(smoke mass concentration)와 독성 가스(CO)의 발생량을 측정하였다.

2. 이론적 배경

2.1 연기 억제제(Smoke Suppressant)

고분자 재료의 연소는 여러 가지 물리·화학적 과정을 거치게 된다. 따라서, 고분자 재료의 열분해와 용융, 고상·액상에서의 열 전달(heat transfer), 열분해 생성물의 공기 중으로의 확산 등은 다양한 연소 반응을 수반한다. 연소시 고분자 재료의 발연량을 저감시키는 방법에는 억제제(smoke suppressant)를 첨가시키는 방법이 가장 많이 이용되고 있다. 억제제는 고분자 재료에 사용되는 농도 수준에 따라 충전제(filler)와 첨가제(additive)로 구별되는데 충전제는 중합체(polymeric)가 아닌 물질로서 일반적으로 고분자 재료의 중량의 약 40%의 농도로서 사용되는 화합물을 말하고, 첨가제는 일반적으로 고분자 재료의 약 20% 이하의 농도 수준에서 사용되는 비 중합체(non-polymeric)의 화합물을 말한다. 연기 억제 효과가 우수한 첨가제는 대부분 금속 화합물이다. 그 중에서도 철(Fe) 화합물과 안티몬(Sb)을 이용한 화합물이 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 전이금속 중 Mo(Molybdenum)를 고분자 재료의 첨가제로서 이용하여 연기 억제 효과를 검토하였다.

2.2 연기 중량 농도(Smoke Mass Concentration)

화재 안전을 평가하는데 있어서 중요한 파라미터는 가시성(visibility)과 관련된 재료의 발연 특성이다. 연기는 열기류를 동반하여 인간의 가시성을 저하시키고 그 피난 행동을 방해한다. 또 연기 기류가 가지는 고온, 산소 결핍 및 CO 등의 독성 가스로 인하여 인명 피해를 가중시키는 역할을 한다. 따라서 발연량을 감소시키는 것은 특히 대규모의 수송 시스템에 있어서 더욱 중요하다.

본 연구에서는 1998년 NIST에서 발표한 새로운 연기농도 측정법인 연기 중량 농도로서 연기농도를 나타내었다. 이 방법은 절대농도의 표현 방법인 중량농도를 사용하면서 상대농도의 표현방법인 optical method를 이용, 단위체적당의 중량으로 연기농도를 나타냄으로써 중량농도 측정시의 난점(e.g. filtering)을 해결하였고 비교적 간단하게 측정할 수 있다는 장점이 있다. 연기 중량 농도는 식 (2-1)을 이용하여 얻을 수 있다⁵⁾.

$$m_s [g/m^3] = \frac{\ln(I_0/I)}{\sigma_s L} \quad (2-1)$$

여기서, $L[m]$ 은 광로(path length)의 길이이고, I_0 와 I 는 각각 입사광(incident light)의 강도와 투과광(transmittance light)의 강도이며, $\sigma_s [m^2/g]$ 는 감광계수(specific extinction coefficient)이다. 이 값은 일반적으로 플라스틱 재료의 경우 $8.5m^2/g$ 의 값을 갖는다.

3. 실험

3.1 실험재료

본 연구에서 사용된 난연제는 인계 난연제로서 가장 많이 사용되고 있는 2 종류를 선정하였다. 실험에 사용된 난연제의 분자식 및 명칭을 Table 1에 나타내었다. 모두 Sigma-Aldrich Co.에서 제조된 것을 사용하였다.

Table 1. Flame retardants

Flame Retardants		Abbreviation	Molecular Formulas
Phosphorous Compounds	tricresyl phosphate	TCP	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P
	triphenyl phosphate	TPP	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P

실험에 사용한 고분자 재료는 acrylonitrile butadiene styrene(ABS)이었고, pellet 형태의 것을 사용하였으며, Mo 분말은 Sigma-Aldrich Co.에서 제조한 것을 사용하였다.

3.2 실험장치 및 방법

본 연구에서는 고분자 재료에 대한 난연 특성을 평가하기 위하여 소규모의 연소실(900*900*1100mm)이 사용되었고, 이것은 Kokenk Co.(Japan, Model : SMS-38)에서 제작되었다. 실험에 사용한 고분자 재료의 중량은 30g이었고, 난연제의 농도는 20 ~ 60phr(parts per hundred parts of resin)까지 변화시켰다.

KS M 3047 및 JIS K 7228의 규격에 의거하여 연소실 내의 가열로를 600℃의 온도로 일정하게 유지시킨 후 시료를 가열로 상부에서 연소시키면서 연기 중량 농도와 CO 발생량을 측정하였다. 연기 중량 농도의 경우, 보다 정확한 측정을 위하여 실험 전 연소실 상부에 있는 교반기를 작동시켜 연소실 내부의 공기의 유동을 균일하게 한 다음 가열로 위에 시료를 위치시킨 후 15분 동안 연소시켜 변화하는 투과광(transmittance light)의 강도를 연기 농도 측정기(smoke density meter)를 이용하여 측정하였다. 투과광의 강도는 5초마다 측정, AD 변환기를 이용하여 PC에 저장하였고, 식 (2-1)을 이용하여 연기 중량 농도를 계산하여 결과값으로서 나타내었다. 동시에 연소가스분석기(UK, Model : KM9106)를 이용하여 CO 발생량을 10초마다 측정하였다. 연소가 종료된 후 연소율 및 중량 감소량을 측정하기 위하여 시료의 중량을 측정하였다.

산소지수는 ASTM D 2863 규격에 의거하여 Toyoseiki Co.(Japan, Model : S-II)의 산소지수 시험기로 측정하였다. 수직으로 시험편(10×140×3mm)을 지지대(holder)에 위치시킨 후 시험편의 상부를 점화시켜 연소할 때의 LOI를 측정하였다. 탄화층 생성량의 경우, 산소지수 시험기를 이용하여 O₂ 및 N₂의 유량을 산소지수에 따라 조정하여 시료의 LOI보다 2% 높은 산소의 유량에서 측정하였다. 연소시간은 3분으로 하였고,

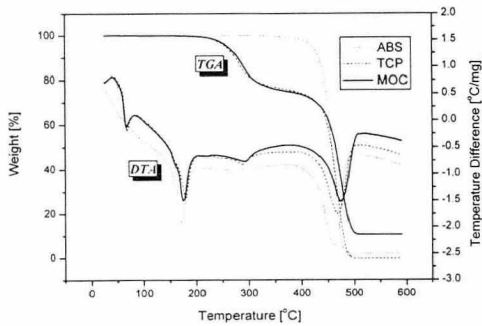


Fig. 1. Result of TGA - DTA for ABS.

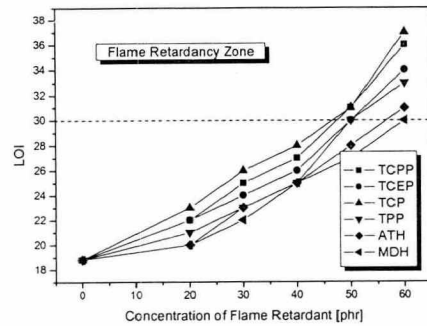


Fig. 2. Result of LOI measurement.

탄화층 수집을 위한 쇄그물을 시료 밑에 위치시켜 연소 전과 후의 중량 및 탄화층 생성량을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 DTA-TGA

온도 변화에 따른 실험재료의 열적 안정성(thermal stability)과 중량 감소율의 결과를 살펴보기 위하여 DTA - TGA 분석을 실시하였다. 600°C까지 온도를 상승시켜 측정하였고, 이때의 승온속도는 10[°C/min]이었다. 치환가스는 공기[110ml/min]를 이용하였다. 그 결과를 중량 감소율로서 Fig. 1에 나타내었다. 결과를 살펴보면 180~200°C 범위에서 난연제인 TCP의 흡열 분해 반응이 시작되었지만 중량의 감소는 발생되지 않았고, 200~470°C의 범위에서 난연제인 TCP의 중량 감소가 발생되었다. Prasad⁶⁾ 등이 제시한 연구 결과에서는 TCP의 중량 감소는 327~467°C에서 발생되었다고 제시하고 있다. 또한 중량 감소율의 경우 TCP와 Mo를 첨가하였을 경우가 가장 낮은 것을 알 수 있었다.

4.2 Limiting Oxygen Index

LOI는 고분자 재료의 연소성 및 난연성을 평가하는 지표로서 재료가 연소를 지속하는데 필요한 최저의 산소의 양을 말한다. 일반적으로 LOI는 고분자 물질의 난연성을 평가하는데 반드시 측정해야 할 파라미터 중 하나로서 많이 사용되고 있다.

Fig. 2는 고분자 재료에 대하여 난연제를 첨가했을 때 LOI의 변화에 대한 결과이다. 그림에서도 알 수 있듯이 인계 난연제인 TCP를 첨가했을 때 LOI가 가장 많이 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 난연제 중의 유기인 화합물이 증가함에 따라 표면의 산피막 형성 및 산소와 열을 차단할 수 있는 탄화층이 형성이 증가함에 기인한 것으로 사

료된다.

4.4 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. 탄화층 생성량은 LOI와 더불어 고분자 재료의 난연성 시험에 반드시 포함되는 인자 중의 하나이다.

Fig. 3은 탄화층 생성량의 변화에 대한 결과이다. 그림에서도 알 수 있듯이 인계 난연제인 TCP와 Mo를 첨가했을 때 탄화층이 가장 많이 발생하는 결과를 나타내었다.

4.5 연기 중량 농도와 CO 발생량

본 연구에서는 난연제와 더불어 Mo 금속 분말을 첨가하여 고분자 재료의 난연성 향상 및 발연량 및 CO 등의 독성 가스의 발생을 억제하고자 하였다.

Fig. 4는 Mo 분말의 첨가에 의한 연기 중량 농도의 변화에 대한 결과이고, Fig. 5는 CO 발생량을 측정한 결과이다. 난연제는 본 연구에서의 난연성 평가 시험 결과 가장 난연성이 우수한 난연제인 TCP를 50phr 첨가하였고 Mo 분말을 5phr 첨가하여 연기

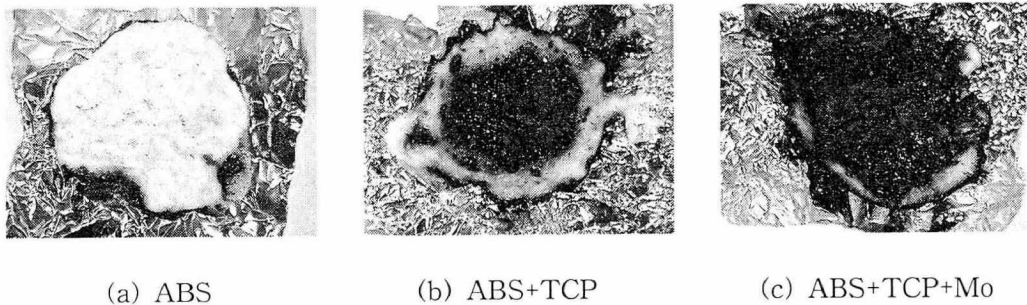


Fig. 3. Photograph of ABS after burning.

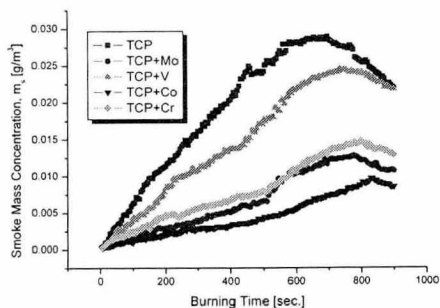


Fig. 4. Behavior of smoke mass concentration.

중량 농도의 변화를 측정하였다.

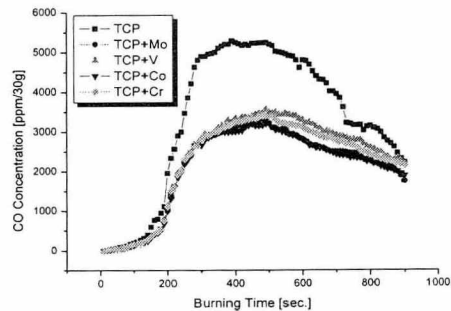


Fig. 5. Behavior of CO yield.

결과를 살펴보면 연소시간이 증가할수록 연기 중량 농도는 전체적으로 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었는데 그 이유는 TCP의 난연 메카니즘에 의해 ABS의 불완전 연소를 촉진하여 연기 중량 농도가 증가한 것으로 사료되며, TCP의 분해반응이 모두 종료한 후에는 연기 중량 농도가 감소한 것으로 사료된다. CO 발생량 측정의 결과를 살펴보면 전체적으로 TCP만을 첨가했을 때보다 농도가 저감되는 경향을 나타내었다.

5. 결론

본 연구에서는 난연제 첨가시 문제가 되는 발연량 증가 및 CO 등의 독성 가스의 저감을 위하여 Mo 분말의 첨가에 의한 난연화 방법을 제시하고자 TGA - DTA, LOI, char yield 측정 등의 연소 실험과 연기 중량 농도와 CO의 발생량을 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) TGA - DTA 분석을 통한 중량 감소율의 측정의 경우 난연제 만을 첨가한 경우보다 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 LOI 측정 결과 13 ~ 20% 증가하는 난연 특성을 나타내었는데, 이러한 난연특성 시험 결과를 나타낸 원인은 탄화층 생성량이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 탄화층 생성량의 경우 22.8 ~ 29.4%의 증가하는 결과를 나타내었다.
- (2) 연기 중량 농도는 최대 66.5% 저감되는 효과를 나타내었으며, CO 발생량은 최대 39.4% 저감되는 효과를 나타내었다.

참고문헌

- 1) 김영우, 난연성 플라스틱, 특허청, 2003.
- 2) E. Bravin, G. Gallina, C. Badalucco, G. Audisio, M. Armanini, A. Chirico, F. Provasoli, "Application of Cone Calorimeter for the Assessment of Class of Flame Retardants for Polypropylene", *Fire and Materials*, Vol. 22, pp. 15-18, 1998.
- 3) G. Beyer, "Flame Retardant Properties of EVA - nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminum Trihydrate", *Fire and Materials*, Vol. 25, pp. 193-197, 2001.
- 4) S.K. Sharma, T.P. Sharma, "The Effect of Flame Retardant Smoke Suppressants on the Char Morphology of Plasticized PVC", *Fire Technology*, Vol. 35, No. 3, 1999.
- 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) V.S. Prasad, C.K.S. Pillai, "Flame Retardation of Polyethylene: Effect of a Phosphorus Flame Retardant Having Both Hydrophobic and Hydrophilic Groups in the Same Molecule", *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 77, pp. 2631-2640, 2000.