

비 할로젠 인계 난연제에 대한 난연효과 연구

A Study on flame retardation effect Non halogen phosphorus

한종일* 이철규** 정우성*** 이덕희*** 이병욱****

Han Jong-Il Lee Cheul-kyu Jung Woo-Sung Lee Duck-hee Lee Byung-Wook

ABSTRACT

The Oxygen Index was measured for another flame retardant APP, or phosphorus, and other flame retarding assistants ZS, ZHS, AOM, and ZB, which are used as low smoke emitting materials, in order to see the increase in the flame retardation effect in comparison to the volume of additions. The results show that their flame retardation synergy effect was very small compared to the main flame retardants. The mixed use of main flame retardants, low smoking emitting materials, and phosphorus is a very important area of examination for creating synergy effect of flame retardation and lowering smoking and toxicity. For this, the results of flame retardation effect in comparison to the volume of addition of each low smoke emitting material are shown below.

1. 서 론

고분자 재료는 연소되기 쉽기 때문에, 난연제를 첨가하여, 물리적, 기계적, 화학적으로 반응시켜 고분자 내에 난연 복합재료를 형성하여 이루고 있습니다. 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있는 대부분의 플라스틱을 물리, 기계, 화학적으로 개선하여 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제라고 한다. 플라스틱의 물성 향상을 위해 건축용 재료, 자동차내장용, 전기제품, 철도, 항공기, 선박내장제 등 용도가 광범위하게 확대되면서 1차 화재 발생 시 안전을 고려한 난연화에 대한 필요성이 확대 되어가고 있다. 최근 세계적으로 플라스틱을 비롯해 고무, 섬유, 제지 등에 대한 연소성규제가 강화되고 있다.

유기계 난연제인 인 화합물은 연소 시 생성되는 폴리메타인산이 보호층을 형성하거나 폴리메타인산의 탈수 작용으로 인해 생성되는 탄소 피막이 보호층을 형성하여 산소를 차단하고 연소를 막는 역할을 한다. 또한, 무기계 난연제는 연소 시 분해되어 불연성 기체를 방출하게 되며, 이는 플라스틱 표면에서 산소의 접근을 차단하는 역할을 한다. 무기계 난연제는 흡열반응을 하므로 플라스틱 냉각 및 열분해 생성물의 생성을 감소시키는 역할을 한다. 비 할로젠계 난연제의 대표 예로서 인산에스테르, 폴리인산암모늄(APP) 있다. 본 연구에서는 Rubber, PP, PE, PVC, ABS등에서 주로 적용되는 APP(Ammonium Poly Phosphate)를 비롯하여 보조 난연제인 ZHS(Zinc HydroxyStannate), ZS(Zinc Stannate), ZB(Zinc Borate), AOM(Az Oxy Methane)의 산소지수(OI)실험을 통해 난연성을 평가하였다.

* 한종일 : 비회원 한국철도기술연구원 환경화재연구팀 연구원

E-mail : jihan@krri.re.kr TEL : (031) 460-5360 FAX : (031) 460-5319

** 이철규 : 정회원 한국철도기술연구원 환경화재연구팀 선임연구원

***정우성: 정회원 한국철도기술연구원 환경화재연구팀 책임연구원

***이덕희: 정회원 한국철도기술연구원 환경화재연구팀 선임연구원

****이병욱: 비회원 디아이캡(주)

2 본문

2.1 실험 원리 및 재료

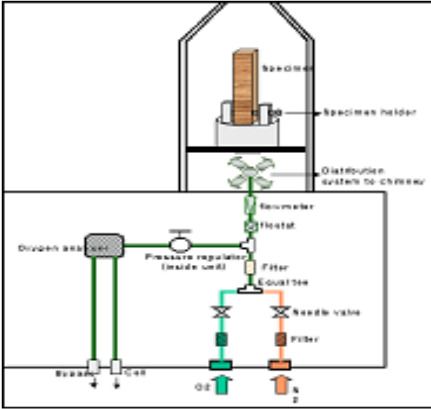


그림.1 산소지수 원리



그림.2 2분롤



그림.3 산소지수



그림.4 프레스

산소지수 시험은 일정한 비율의 산소와 질소를 혼합한 공기 중에서 시편을 연소시켜 불꽃이 지속되는 시간이 일정시간(ISO 4589-2:180초)이상이 되는 최소한의 산소농도를 평가하는 시험이다. 투명한 연소원통을 통하여 흐르는 산소 및 질소의 혼합물 속에 소형의 시험편을 수직으로 지지한다. 시험편의 위쪽 끝을 점화시킨 후 시험편의 연소거동을 규정된 연소조건에서 연소가 지속되는 시간 또는 시험편의 연소 길이를 관찰하여 비교하며, 일련의 시험편을 각기 다른 산소농도에서 시험하여 최소 산소농도가 평가된다(7).

2.2 실험 재료

열 가소성수지인 pvc수지에 난연제를 넣고 기계적으로 교반 후 규정량의 넣어 이형처리 하였다. PVC 중합도 1000(P=1000)를 이용하여 실시하였으며, 2분롤로 분산하고 두께의 편차를 줄이기 위하여 프레스를 이용하여 두께를 3mm로 하여 실험하였다. 열안정제로는 초기내열성이 우수한 Zn-st(스테릭산아연)과 후기내열안정성이 우수한 Ca-st(스테릭산칼슘)을 각각 2phr사용하였다,

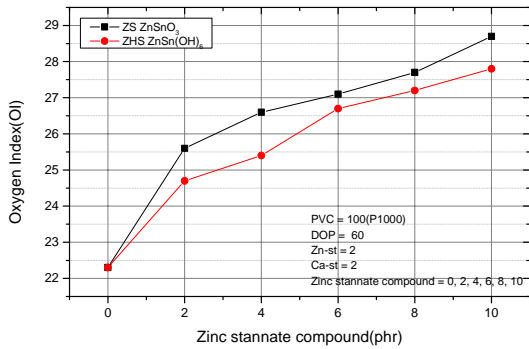
2.3 실험방법

본 실험에서 사용된 ASTM 2863을 사용하였으며, 가스유량은 18.9L/min로 조절수직으로 자립이 가능한 시편은 120*10*t규격으로, 자립이 불가능한 커버지 등은140*50*t로 잘라 사용하였으며 불꽃 크기를 164mm로 조절하였다(7)

3. 난연보조제 종류에 따른 난연효과 실험

인계 난연제인 APP, 저발연제로 사용되는 보조난연제로 ZS, ZHS, AOM, ZB를 첨가량 대비 난연효과의 상승을 보기 위하여 산소지수를 측정해 본 결과 주 난연제에 비해 난연 상승 효과는 매우 적었다. 각각의 저 발 연제의 첨가량 대비 난연효과 결과는 다음과 같다.

표.1 ZS, ZHS 산소지수 거동 결과값

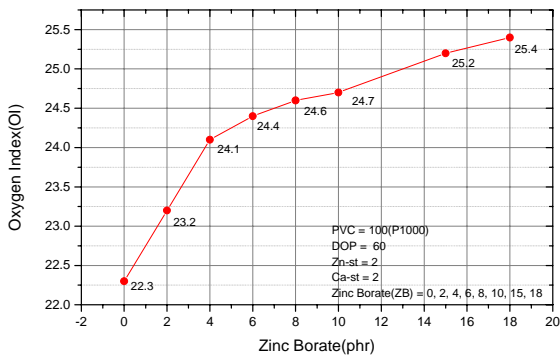


Item	Zinc stannate Compound(phr)					
	0	2	4	6	8	10
ZS	22.3	25.6	26.6	27.1	27.7	28.7
ZHS	22.3	24.7	25.4	26.7	27.2	27.8

그림.2 ZS, ZHS 산소지수 거동 결과

산소지수 실험은 대형화된 제품은 화재특성을 평가하기 어려운 점이 있지만 각 제품에 사용된 기본 재료의 난연성을 평가하는 고전적인 실험방법을 널리 사용되어왔다. PVC의 경우 난연 보조 첨가제를 활용한 다양한 제품이 사용되고 있어 산소지수의 실험값이 넓은 분포에 걸쳐 나타났다.

표.2 ZB 산소지수 거동 결과 값



Item	ZB(phr)							
	0	2	4	6	8	10	15	18
OI	22.3	23.2	24.1	24.4	24.6	24.7	25.2	25.4

그림.3 ZB 산소지수 거동 결과

ZS와 ZHS를 비교해보았을 때 난연성 및 산소지수는 ZS의 효과가 더 높게 나타났고 산소지수를 측정 한 결과 난연제 효과가 나타났다. Zinc 함량이 많을수록 난연성효과가 높아지는 것으로 보인다.

표.3 ZB 함량에 따른 APP, AOM의 산소지수 거동 결과 값

Item	ZB(phr)								
	0	2	4	6	8	10	15	20	
APP	22.3	22.9	24.2	24.9	25.6	25.8	25.8	25.8	
AOM	22.3	23.8	24.8	25.3	26.3	26.3	-	-	

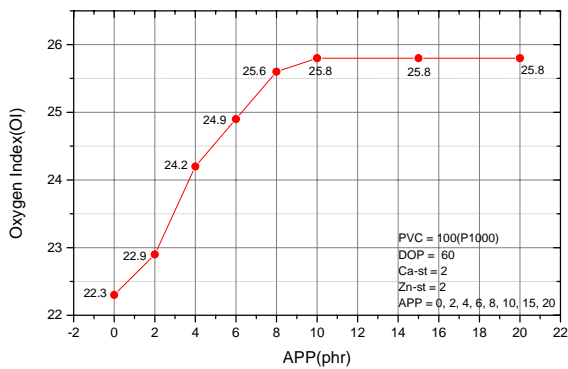


그림4. ZB 함량에 따른 APP 산소지수 거동결과

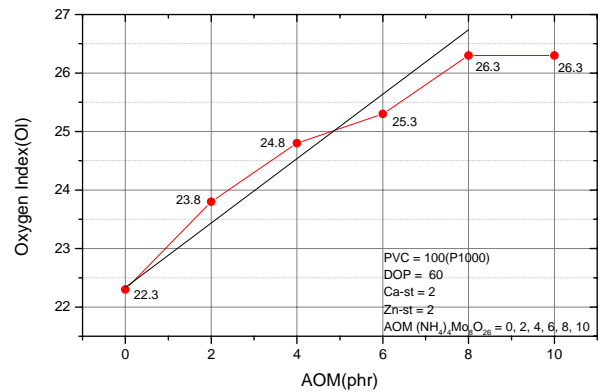


그림5. ZB 함량에 따른 AOM 산소지수 거동결과

ZB 함량에 따른 APP와 AOM의 산소지수 실험결과 APP는 ZB의 함량이 9phr 이후 산소지수 25.8 값으로 변동이 없었다. AOM은 8phr 이후 산소지수 26.3 으로 20phr까지 동일한 값으로 나타났다.

4. 결과 고찰

우수한 난연성과 경제성으로 가장 널리 산업현장에서 사용하고 있는 PVC의 첨가량에 따른 화염특성에 대한 연구를 실시하였다. 주 난연제로 사용된 PVC 수지의 첨가량이 증가할수록 LOI값이 증가하는 경향을 보이고 있지만, APP양이 10Phr 이상일 경우에는 더 이상 LOI값이 크게 증 증가하지 않음을 알 수 있었다. 또한, AOM양은 8Phr 일 때 LOI값이 APP똑같이 증가하지 않음을 알 수 있었다.

본 연구는 논 할로겐 인계 난연 보조제의 난연효과에 대해 산소지수를 이용한 실험하였다. 주 난연제와 비교하여 난연성의 상승효과는 적었으나 주 난연제와 저 발연제 및 인계의 혼합사용은 난연의 상승효과 및 연기 및 독성의 저감을 위해 매우 중요한 검토사항이다. 친 환경적인 측면에서 무기계 난연제가 긍정적인 평가를 받음에 따라 단순한 난연제의 첨가가 아닌 효율적이고 기능적인 연구개발의 지속이 필요하다. 현재 화재의 피해가 2차 피해인 연기 및 독성가스에 의한 피해가 큰 것으로 확인됨에 따라 독성 저감을 위한 연기밀도 실험이 보완되어야 할 것이다.

5. 참고문헌

- 1) ISO 5659-2 "Determination of optical density by a single-chamber test"
- 2) G.h,kim and w.J.Choi, The Effect of ATH and Sb2O3 on the Flammability and Mechanical

Properties of Fiber Reinforced Plastics. T. of Korea Institute of Fire Sci.&Eng Vol. 16, No. 4, 2002

- 3) Cischem, 최신 국내 세계의 난연제(Flame Retardant) 시장 및 환경규제 현황 보고서, 2005.11.10
- 4) A.R Horrocks and D Price "Fire retardant materials "
- 5) 해양수산부, FRP 선박의 화재안전성 및 방화구조 연구, 2006.12
- 6) ASTM D-2863, "Oxygen index flammability test"
- 7) 고분자 과학과 기술 vol 6, no2, 1995 "난연 플라스틱 현황 "