

## 成形 Polyethylene의 燃燒性에 關한 研究

### A Study on the Combustability of Formed Polyethylene

정국삼\*·류영순\*\*

Kook-Sam Chung·Young-Soon Ryu

#### ABSTRACT

The purpose of this study is to compare the combustability of the formed high density polyethylene (HDPE) with the low density polyethylene(LDPE).

That is, the easiness of ignition is examined by using the methods with Oxygen Index(OI) Tester and ventilation parameter, and the combustion velocity of these polyethylenes is measured by changing the size and shape of opening area.

As the result of it, the oxygen index of HDPE, in a ignition, is required more than LDPE. Then, the concentration distribution of CO by combustion is increased when the opening area is small, but, in the same opening area, LDPE tends to increase more than HDPE.

In addition, as the ratio of height to width of opening area is increased, combustion velocity becomes faster relatively.

In consequence, when it is generally considered, the combustability of LDPE is better than HDPE.

#### 1. 서 론

합성고분자 물질의 연소성<sup>1)</sup> 및 연소실험은 국내외적으로 활발히 이루어지고 있는 바, Takashi Kashiwagi, Atsumi Omori와 James E. Brown<sup>2)</sup>은 수평화염 전파형태와 전파속도에 미치는 polymer samples의 분자량과 열 안전성의 영향을 서로 다

른 분자량을 갖는 두개의 PS(polystyrene)와 두개의 PMMA(polymethylmetacrylate) 시편을 사용하여 실험한 결과를 보고한 바 있다.

본 연구는 현재 많이 사용되고 있는 순수한 성형 polyethylene<sup>3,4)</sup>(이하 PE)의 연소성에 관한 연구로서, High Density Polyethylene(이하 HDPE)과 Low Density Polyethylene(이하 LDPE)의 연소성을 측정·비교하였다.

\* 충북대학교 산업안전공학과

\*\* 충북대학교 대학원 산업안전공학과

이를 위해 착화의 용이성을 알아보는 대표적인 시험법인 산소지수법(JIS K 7201)을 이용하여 산소, 질소의 유량 및 산소지수 변화에<sup>5,6)</sup> 따른 PE의 연소속도 및 연소 Chamber(JIS D 1201)에서 개구부의 형태와 크기를 달리하여 PE를 수평 연소시켜<sup>2,5)</sup>, 이에 따른 연소속도[V], O<sub>2</sub> 농도[vol. %], CO 및 CO<sub>2</sub> 농도[ppm]의 분포를 알아보고자 하였으며, 이와 아울러, 이들 PE의 연소에 따른 소비속도<sup>7,8)</sup>를 측정하여 봄으로써 HDPE와 LDPE의 연소성을 비교·고찰하여 보는데 그 의의가 있다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치 및 방법

#### 2.1.1 열 안정성

대기압 하에서 시차주사열량계(SEIKO 製 DSC-210 type)를 이용하여 성형 LDPE 및 HDPE 시료의 온도 변화에 따른 발열성을 측정하였는데, 이때의 시료의 무게 및 승온속도는 10[mg] 및 20[°C/min]의 조건하에서 행하였다.

#### 2.1.2 착화의 용이성 시험<sup>9,10)</sup>

본 실험은 산소, 질소 혼합기체의 혼합비를 임의로 변화시킬 수 있는 연소성 시험기인 Candle Type Flammability Tester를 사용한 산소지수법에 의하여 행하였다. Fig. 1에 실험장치의 개략도를 나타내었는 바, 가스 bombe로부터 공급된 산소와 질소는 제어 밸브에서 각각 유량이 조정된 후 혼합되며, 혼합된 기체는 수직으로 놓인 시료 연소 하단으로부터 일정 유속으로 공급되어 150×7×3[mm] 크기의 시편을 유리 원통관 내에서 연소시

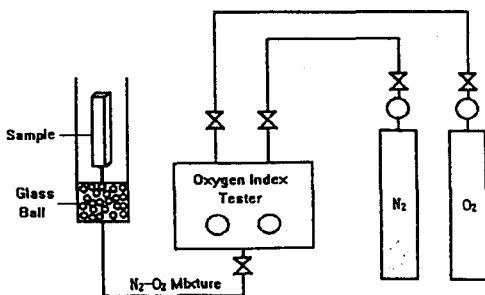


Fig. 1 Schematic diagram of candle type flammability tester

켰다. 이때, 사용된 성형 LDPE 및 HDPE 시편의 겉밀도는 각각 0.92[g/cm<sup>3</sup>] 및 0.95[g/cm<sup>3</sup>]의 값을 갖는 시판용의 것으로서, 시편을 점화 후 측정 기준선으로부터 10[mm] 간격으로 100[mm]까지 하방연소하는 시간을 측정하였다.

그리고, 혼합기체의 유량과 산소지수를 일정 간격으로 변화시켜 가면서 HDPE, LDPE의 연소속도를 구하였는데 이때, 한계산소지수(Limit Oxygen Index, LOI) 또는 산소지수(Oxygen Index, OI)는 15[sec]동안 착화될 수 있는 최소산소량의 값으로 취하였다.

#### 2.1.3 환기 parameter를 이용한 연소

본 실험은 내열판을 사용하여 제작한 95×45×60[cm]인 연소 chamber내에 개구부의 형태와 크기를 달리한 조건하에서 앞의 1)항에서 사용된 동일 재료의 성형 PE(LDPE, HDPE) 시편을 Stainless steel holder에서 기준 연소방법(JIS D 1201)에 의해 수평연소시켰다.

즉, 개구부의 면적은 32~128[cm<sup>2</sup>]의 범위에서, 개구부의 형태는 가로(W) : 세로(H)의 비를 (1 : 1), (1 : 4), (4 : 1)로 변화시켜 보았다. 이때, 개구부를 상대적인 변화가 큰 3가지 형태로만 취한 것은, 예비실험 결과, 이들 개구부의 형태 변화를 통한 외부 공기의 유입량이 결과적으로 시편 PE의 연소성에 큰 차이를 나타내지 않았기 때문이다.

그리고, 시편의 연소방향은<sup>11)</sup> 개구부와 마주보는 측면방향으로 연소시켰으며, 이들 시료의 착화는 가스토치로 15[sec] 동안 점화시켜 행하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1 열 안정성 시험

Fig. 2는 본 실험에서 사용된 시료에 대한 열 안정성을 검토해 보기 위해 시료의 발열성을 시차주사열량계(DSC-210 type)에 의해 측정해 본 것으로서, Table 1에 나타난 값과 같이, 동 DSC 곡선에서 LDPE와 HDPE의 흡열(용점) peak는 각각 120.1[°C], 143.3[°C]로 나타났고, 발열 peak는 각각 404.8[°C], 431.2[°C]를 나타내고 있어, 이를 감안하여 볼 때, LDPE보다 HDPE가 열에 더 안정하다는 것을 알 수 있다.

참고로, 본 실험값과 문헌에서 제시된 값과의

비교에서, LDPE는 거의 비슷하였지만 HDPE가 실험값이 다소 큰 값을 나타내었는데, 이는 실험 조건의 차이로 인한 결과로 생각되어 진다.

Table 1 Melting points of LDPE & HDPE

| Polyethylene            |      | Melting Point[°C] |
|-------------------------|------|-------------------|
| Experiment              | LDPE | 120               |
|                         | HDPE | 143               |
| Reference <sup>9)</sup> | LDPE | 108~120           |
|                         | HDPE | 126~135           |

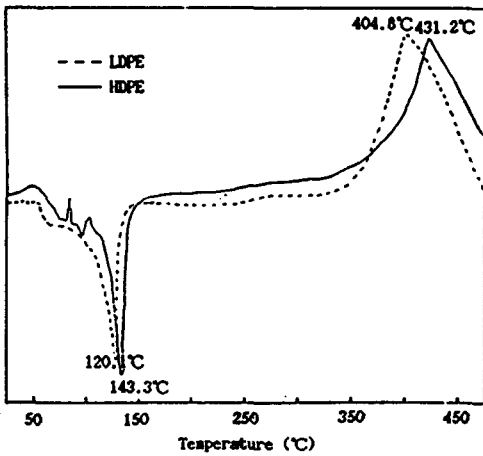


Fig. 2 DSC curve of HDPE and LDPE samples

### 3.2 연소 속도

3.2.1 유량 및 산소지수의 변화에 따른 연소속도  
PE의 한계산소지수에 대한 본 실험값과 문헌값을 Table 2에서와 같이 참고로 나타내었는데, 모두 산소지수가 21 보다 낮은 18.9~19.0의 값으로서 이는 공기 보다도 산소 함유량이 적은 분위기 조건하에서도 연소가 가능한 가연성물질임을 확인할 수 있었다.

Table 2 Limit oxygen index in the combustibility of LDPE & HDPE

| Polyethylene            |      | Limit Oxygen Index (LOI) |
|-------------------------|------|--------------------------|
| Experiment              | LDPE | 18.9                     |
|                         | HDPE | 19.0                     |
| Reference <sup>9)</sup> | LDPE | 18.0                     |
|                         | HDPE | 19.0                     |

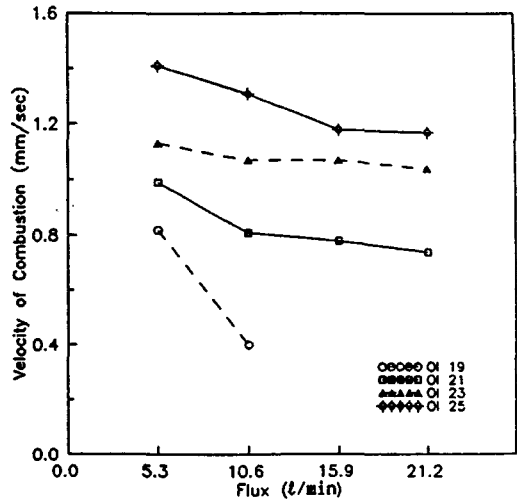


Fig. 3 Combustion velocity of LDPE samples as a variation of flux

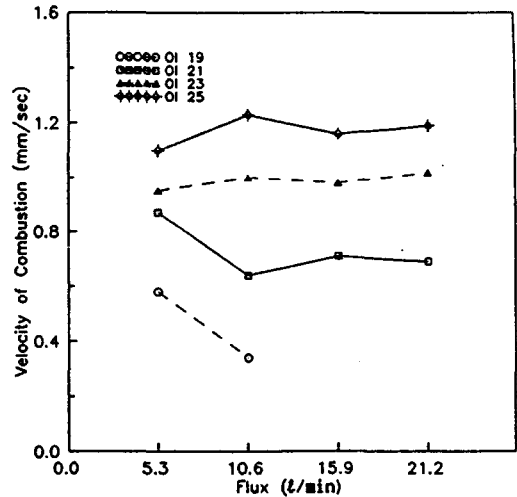


Fig. 4 Combustion velocity of HDPE samples as a variation of flux

그리고, PE을 연소시키는 분위기 조건으로서 유량 및 산소지수를 변화시켜 이에 따른 연소속도를 Fig. 3 및 Fig. 4에서와 같이 구하여 보았다. 즉, 같은 산소지수에서 유량이 증가할 수록 연소속도는 Fig. 3에서와 같이 전반적으로 감소하는 경향을 보였는데, 이는 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 혼합가스의 유속이 증가할 수록 열의 방산에 따른 PE의 예열속도

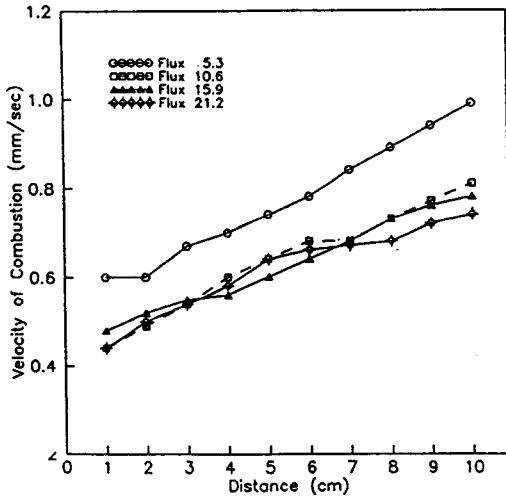


Fig. 5 Combustion velocity of LDPE samples at each location(OI=21)

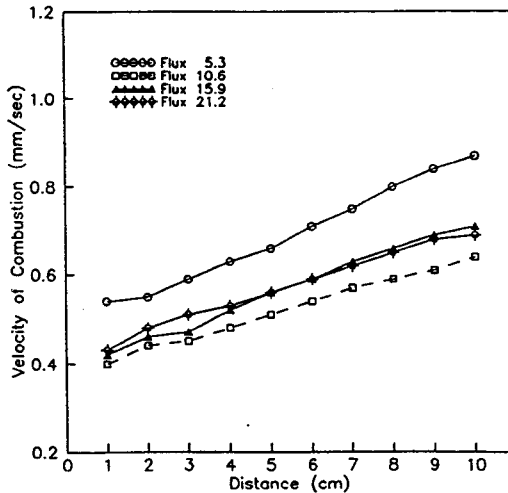


Fig. 6 Combustion velocity of HDPE samples at each location(OI=21)

가 둔화됨으로 인하여 결과적으로 연소속도가 다소 느려지는 현상을 나타내고 있었다. 다만, HDPE의 경우는 Fig. 4에서와 같이, 유량의 변화에 관계없이 연소속도는 전반적으로 일정하였으나, LDPE의 경우보다는 다소 낮은 값을 보여 주었다.

이는 LDPE보다 밀도가 크기 때문에, 혼합가스

중의 산소와의 접촉이 보다 원활치 못하여 연소성이 다소 낮아지기 때문이라고 사료된다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 산소지수를 21로 일정하게 유지시키고, 유량을 변화시켰을 때 LDPE와 HDPE의 연소속도를 나타내었는데, 전체적으로 유량이 작을 수록 최종 연소속도가 증가하여 5.3 [l/min]의 혼합가스 유속의 경우, LDPE는 0.99 [mm/s]의 값을 나타내었고 HDPE는 연소성이 떨어져, 보다 낮은 값인 0.87[mm/s]를 나타내었다.

### 3.2.2 개구부의 형태에 따른 연소속도

개구부의 면적과 모양을 달리하였을 때, 이에 따른 연소속도를 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었는데, 동일 면적의 개구부에서 형태가 가로(W):세로(H)=1:4일 때 연소속도(V) 및 연료소비속도(R)가 가장 빠름을 알 수 있었다. 즉, 연소속도와 연료소비속도는 환기량에 의해 지배 받음을 알 수 있는데, 같은 개구면적에서 세로 방향으로 길 때 연소속도 및 연료소비속도가 빠른 것으로 보아, 환기량은 같은 개구면적 하에서 높이가 클 수록 많은 것을 확인할 수 있었다. 그리고, LDPE와 HDPE의 연소속도 및 연료소비속도를 비교하여 볼 때, LDPE가 HDPE보다 연소속도가 빠른 것을 알 수 있었다.

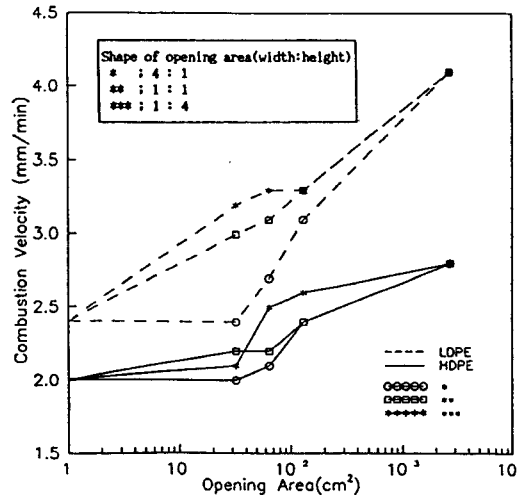


Fig. 7 Combustion velocity of LDPE & HDPE as a variation of opening area and opening shape

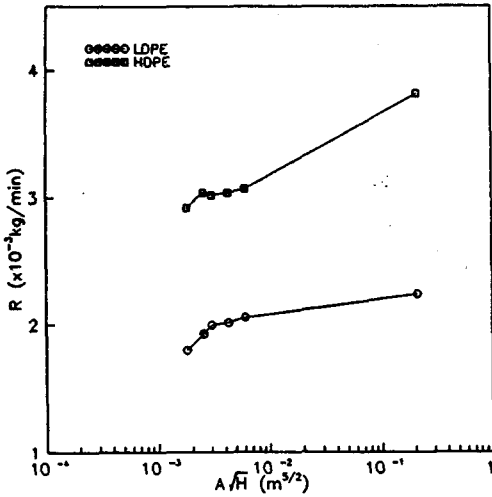


Fig. 8 Relation between sample consumption rate and  $A\sqrt{H}$

### 3.3 연소가스 농도

#### 3.3.1 산소농도

연소실의 개구부 크기에 따른 연소성의 영향을 고찰하여 보기 위하여 LDPE 및 HDPE 시료에 대한 연소가스 농도를 연소시간별로 측정하여 보았다. 이 때의 개구부의 형태는 정사각형을 기준으로 하였다.

먼저, 연소 분위기 중의 산소농도 분포를 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었는데, 개구부가 32[cm<sup>2</sup>] 이하인 환기 지배 하에서의 LDPE의 연소는 Fig. 9에서와 같이, 산소농도가 18.5[vol. %]에서 소멸되었으며, 64[cm<sup>2</sup>]에서는 화염의 형태가 불규칙한 변화를 나타내면서 연소하였지만 소멸되지는 않았다. 또한 개구부가 128[cm<sup>2</sup>]인 경우와 개방 시스템에서는 연소에 따른 산소농도가 일정시간이 경과한 후에는 19.6 및 20.6[vol. %]로 일정한 농도를 유지하였다. 이는 개구면적이 크기 때문에 환기가 잘 되어 연료기체의 연소상태 조건을 부여하였기 때문이라 생각된다. 또한 HDPE의 경우는 Fig. 10에 나타내었는데, LDPE의 경우와 거의 유사한 경향을 보이고 있으나 LDPE보다는 높은 산소농도를 필요로 한다. 이는 같은 연소조건 하에서 낮은 산소농도를 가지고도 HDPE보다 빠른 연소속도를 나타내고 있는 것을 볼 때, LDPE의 연소성이 보다 양호함을 보여 주고 있다.

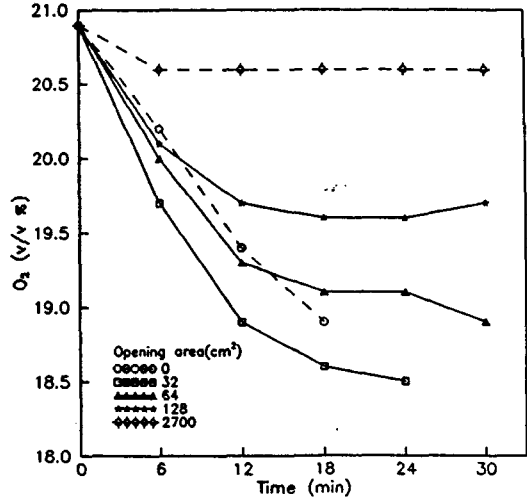


Fig. 9 O<sub>2</sub> concentration under the combustion circumstance of LDPE samples

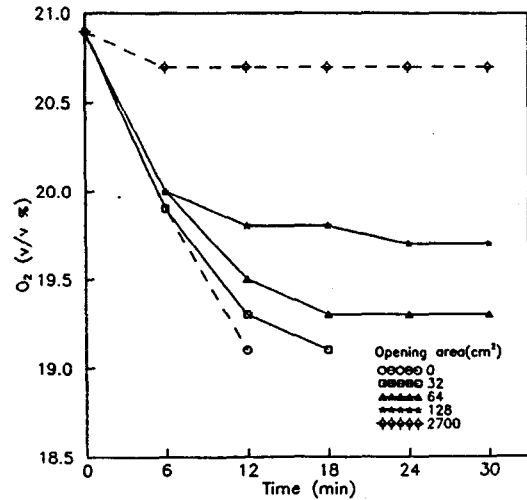


Fig. 10 O<sub>2</sub> concentration under the combustion circumstance of HDPE samples

#### 3.3.2 CO 농도

앞의 산소농도 측정의 경우와 같이 동일한 연소 조건 하에서 CO의 생성 농도분포를 Fig. 11 및 Fig. 12에 나타내었다. 즉, Fig. 11의 LDPE의 경우, 밀폐 시스템과 개구부 면적 32[cm<sup>2</sup>]에서는 치사량(400ppm)보다 큰 CO농도를 나타내고 있으며, 개구면적이 커질수록 CO농도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 일반적인 관점에서 볼 때, 밀폐

의 조건하에서는 외부로부터의 공기의 공급이 없어 Chamber내의 공기만에 의한 연소 진행에 따라 산소부족에 의한 불완전 연소로 CO의 생성이 증가하게 되는데, 본 실험 결과에서는 개구부가 32 [cm<sup>2</sup>]에서 밀폐의 경우보다도 상대적으로 높은 CO생성 농도를 나타내고 이에 따른 O<sub>2</sub>의 농도도 Fig. 9에서와 같이 상대적으로 가장 낮은 값을 보여 주고 있었다. 이와같은 경향은 개구부가 상대적으로 작은 경우에는 유입 공기류의 Chamber내에서의 공기와의 불균일 흐름으로 인하여 농도 측정점에서의 측정오차를 형성하게 된 것으로 추측되지만, 이에 대한 구체적인 규명은 추후의 과제로 다루고자 한다. 반면 HDPE의 경우는 Fig. 12에서와 같이, 치사량 이하의 생성농도에서 소멸되거나 계속 연소하는 경향을 보였다. 따라서, 이들 PE를 비교하여 볼 때, HDPE보다 LDPE의 CO 농도 분포가 상대적으로 높았는데, 이는 HDPE보다 낮은 산소농도에서 연소함에도 불구하고 연소가 보다 활발히 일어나기 때문이라고 생각된다. 또한 개방시스템에서, LDPE는 6[min]후부터 CO농도가 약 38[ppm]으로 일정하였고, HDPE는 3[min]후부터 약 28[ppm]으로 일정하게 유지되고 있었다.

3.3.3 CO<sub>2</sub> 농도

Fig. 13 및 Fig. 14는 앞의 O<sub>2</sub> 및 CO의 경우와 같은 조건 하에서 연소시간에 따른 CO<sub>2</sub>의 생성농

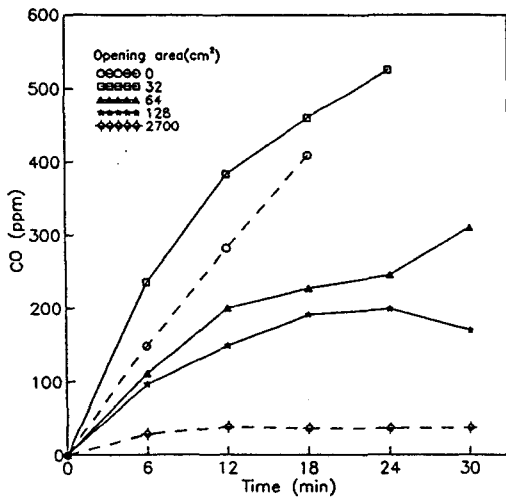


Fig. 11 CO concentration under the combustion circumstance of LDPE samples

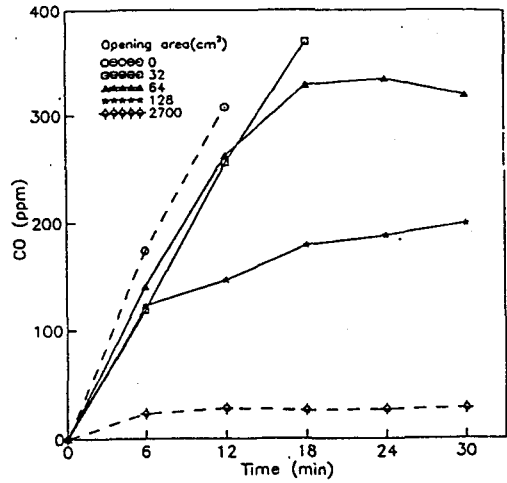


Fig. 12 CO concentration under the combustion circumstance of HDPE samples

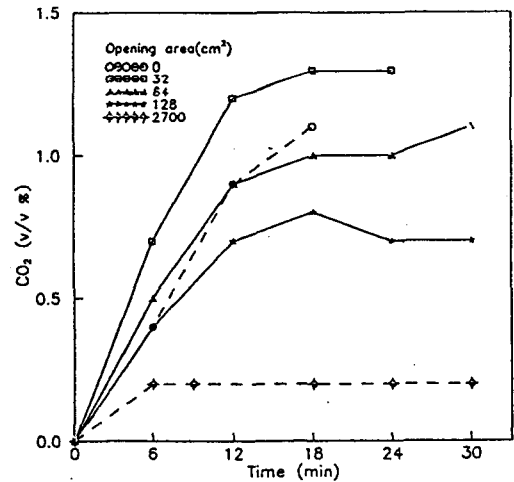


Fig. 13 CO<sub>2</sub> concentration under the combustion circumstance of LDPE samples

도 분포를 나타낸 것으로서, 개구부의 크기가 커질수록 CO<sub>2</sub>농도는 낮은 분포를 나타내고 있었다. 그러나 LDPE에서는 Fig. 13에서와 같이, CO<sub>2</sub> 생성농도 또한 O<sub>2</sub> 및 CO의 생성농도에서와 같이, 밀폐시스템보다 오히려 개구부가 32[cm<sup>2</sup>]일 때가 가장 높은 값인 1.3[vol. %]을 나타내고 있었다. 또한 연소 Chamber의 측면부를 개방(opening area = 2700cm<sup>2</sup>)한 경우에 있어서는, 약 6[min]후부터

일정한 값(0.2 vol. %)으로 유지되었는데, 이는 HDPE의 경우에서도 6[min]후 부터 Fig. 14에서와 같이 CO<sub>2</sub>생성에 있어 일정한 값(0.1vol. %)을 보여주고 있었다.

그리고, 이들 O<sub>2</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>의 연소시간에 따른 농도 측정에 있어, 개구부가 없는 밀폐시스템의 경우는 연소시간이 24[min], 개구부가 32[cm<sup>2</sup>]인 경우는 연소시간이 18[min] 이상에서는 소멸으로 인하여 측정할 수가 없었다.

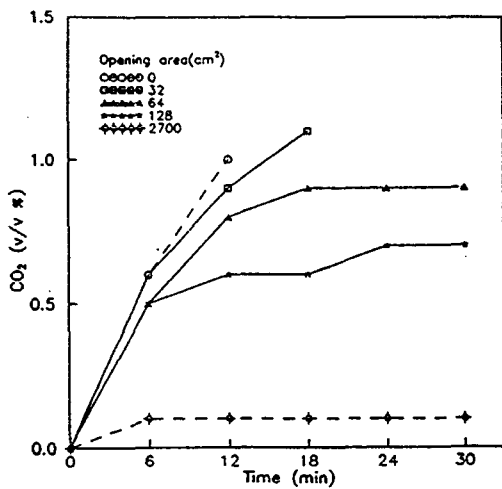


Fig. 14 CO<sub>2</sub> concentration under the combustion circumstance of HDPE samples

#### 4. 결 론

본 연구는 중합방식의 차이에 의해 밀도가 달리 제조된 시판용 성형 polyethylene(HDPE, LDPE)의 연소성을 산소지수법과 환기 parameter를 이용한 실험을 통하여 비교·고찰하여 보았는 바, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 혼합기체(산소+질소)의 유량 및 산소지수의 변화의 영향에 HDPE보다 LDPE가 더 민감하였다.
2. 연소실 내의 연소 분위기 중의 O<sub>2</sub>의 농도 분포는 LDPE의 경우보다 HDPE의 경우에 있어, 보다 높은 산소 농도가 요구되었다. 그리고, CO의 농도 분포는 32[cm<sup>2</sup>]이하의 개구부에서, LDPE를 연소시킨 경우, 치사량 이상의 고농

도이었으나, HDPE의 경우에는 이와는 달리 치사량 이하의 농도에서 소멸되거나 연소하였다.

3. 연소실의 개구부의 형태에 따른 연소성을 비교하여 본 결과, 가로:세로=1:4의 직사각형 개구부일 때가 연소속도 및 연료 소비속도가 가장 빨랐다.
4. 산소지수법과 환기 parameter를 이용한 실험조건 하에서 불 때, HDPE보다 LDPE의 연소성이 상대적으로 양호하였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 日本安全工學協會編, 火災, 海文堂, pp. 80~87, 1983.
- 2) J. E. Brown, Effect of material characteristics on the flame spreading, Fire safety science, Proceedings of the second international symposium, pp.107~117, 1989.
- 3) J. K. Stille, Introduction to polymer chemistry, pp.149~151, 1967.
- 4) R. D. Design Polymers structure properties and applications: Their properties and applications, pp. 416, 1972.
- 5) K. A. Jakes, M. J. Prews, On the role of oxygen in the horizontal flame spread of PP, Journal of polymer science, Vol. 19, pp.1921~1936, 1981.
- 6) H. H. G Jellnek, Aspects of degradation and stabilization of polymers, Chap. 10, 1978.
- 7) K. Kawagoe, Real fire and fire modeling, Fire safety science. Proceedings of the second international symposium, pp.1~14, 1989.
- 8) P. H. Thomas, Int. Symp. on the use of models in fire research, pp.150, 1961.
- 9) 東京消防廳 消防科學研究所 火と煙と有毒ガス, pp.139~205, 1986.
- 10) K. Hong, Journal of KIIS, Vol. 7, No. 3, September, pp.14~21, 1992.
- 11) A. C. Fernandez-Pello, Flame spread modeling, Combustion science and technology, Vol. 39, pp.119~134, 1984.