

불포화 이소프탈산 폴리에스터 수지의 난연제 첨가 효과 연구  
A Study on the Effects of Flame Retardants in Unsaturated  
Isophthalic Acid Polyester Resin

최 원 중\*

Choi, Won-Jong

Abstract

In this study, the thermal improvement of an isophthalic acid polyester resin by the incorporation of flame retardants has been investigated. Aluminium hydroxide, antimony oxide and alumina powder were used to formulate the flame retardant systems. The improvement of an isophthalic resin by incorporating aluminium hydroxide is dramatic(burning rate and smoke emission are reduced), although the mechanical property is decreased significantly. The addition of small amount(2.5 phr) of antimony oxide produces high char yield(31%) which acts as a protective layer on the surface of the resin.

Key words : flame retardants, char formation, unsaturated polyester

국문 요약

본 연구에서는 FRP용 모재수지로 사용되는 이소프탈산계 불포화폴리에스터 수지의 난연제 첨가에 따른 연소특성의 변화에 대하여 알아보았다. 난연제로 수산화 알루미늄( $Al(OH)_3$ ), 삼산화 안티몬( $Sb_2O_3$ ), 알루미나 분말을 사용하였다. 난연제 첨가량의 증가에 따라 수지의 경도값이 감소하였다. 수산화 알루미늄의 첨가량이 증가할수록 연소속도가 감소되었다. 삼산화 안티몬을 추가로 소량(2.5 phr) 첨가할 때 잔유물의 생성량(char yield : 31%)이 증가되고, 연소특성이 더욱 개선되었다. 결론적으로, 난연처리를 하지 않은 수지의 경우 다량의 화염과 연기를 발생하며 격렬히 연소하였지만 난연처리하였을 경우 자기 소화성을 가지며 화염과 연기의 양이 상당히 줄어들게 됨을 알 수 있었다.

\* 정희원, 한국항공대학교 항공재료공학과 부교수

## 1. 서론

FRP의 모재수지로 불포화폴리에스터의 사용량이 증가되면서 수지의 연소특성에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>1),2)</sup>. 불포화폴리에스터 수지는 다른 고분자 수지들과 마찬가지로 쉽게 연소되므로 고온에서 사용되거나 화재에 노출될 위험이 있는 경우 반드시 난연처리 되어야한다<sup>3)</sup>.

수지가 연소될 때 고려되어야 할 또 다른 중요한 사항은 연소에 의한 유독가스의 발생이다. 열경화성 수지들은 그 자체의 분자 조성 때문에 CO, CO<sub>2</sub>와 그밖에 많은 독성을 지닌 연소 가스들을 방출시킨다<sup>4),5)</sup>.

불포화폴리에스터 수지의 난연처리에 가장 널리 쓰이는 방법은 수지에 할로젠 화합물을 첨가하는 것이다. 수지에 첨가된 할로젠 원자들은 연소 반응 시 수지 분해로 발생하는 고에너지 자유기(OH·, H·)들을 저에너지 자유기(Br·, Cl·)들로 치환시켜 주어 연소반응열을 감소시키는 효과를 일으킨다. 할로젠화된 수지의 문제점은 수지가 가격이 상승되며 화재 시 HCl과 같은 유독가스를 방출한다는 점이다. 이와 같은 문제점들을 개선시키기 위해 여러 종류의 화학충진제 및 금속산화물들을 난연제로 사용하는 연구가 진행되어 왔다.

난연제들의 연소 억제 기구들 가운데 중요한 것들은 다음과 같으며, 난연제들의 조합에 따라 여러 기구들이 동시에 일어나게 된다<sup>6)</sup>

- (1) 흡열반응을 일으켜 연소 수지의 온도 상승을 억제시킨다.
- (2) 연소 부위에 비휘발성물질(charring product) 보호막을 형성시킨다.
- (3) 수지 분해 가스 내의 고에너지 자유기

들을 저에너지 자유기들로 치환시켜 주어 연소반응을 감소시키거나, 연소를 방해하는 가스(H<sub>2</sub>O)를 생성시킨다.

본 연구에 사용된 난연제들의 주요 역할을 보면 다음과 같다<sup>7),8)</sup>.

수산화 알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>)은 연소 과정 시 흡열 반응을 일으켜서 열을 흡수하여 수지를 냉각시키는 기능을 하며, 수증기를 발산하여 연소를 방해한다. 또한 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 같은 잔유물을 형성하여 수지 표면에 연소 보호막을 생성시킨다.

삼산화 안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 할로젠 원자들과의 상승작용으로 화염진전을 억제하며, 연소 시 95% 이상 기화되어 기체 상태로 화염 억제 작용을 하여 연소열을 감소시키고 잔유물의 양을 증가시킴으로써 연소 가스 발생량을 줄이는 역할을 한다.

금속 산화물 분말들은 일반적으로 연소 가스 감소제로 사용된다. 이들은 가스상태의 방향족 화합물의 분해를 촉진시켜 연소 잔유물의 형성을 도움으로써 연소 가스의 발생을 억제하는 역할을 한다.

수지의 연소특성을 향상시키기 위해서는 이러한 난연제의 적정 조합과 그에 따른 물성치의 영향에 대한 고려가 필요하다. 본 연구를 통하여 FRP용 모재수지에 주로 사용되는 이소프탈산계 불포화폴리에스터수지에 Al(OH)<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 알루미나 분말로 이루어진 여러 가지 난연제 조합의 첨가에 따라 변화하는 내열성 및 연소 특성에 대하여 알아보하고자 하였다.

## 2. 실험 재료

본 연구에 사용된 기본 수지는 FRP용 모재수지로 가장 많이 사용되고 있는 내식성 이소프탈산계의 불포화폴리에스터 수지

이다. 액상 수지에 분말 상태의 난연제를 넣고 교반 혼합하였다. 수지 혼합물에 규정량의 촉매와 촉진제를 첨가한 후 몰드에 부은 다음 24시간 동안 상온 경화에 이어 40 °C의 oven에서 3시간 동안 후경화 처리하였다. 실험에 사용된 수지와 난연제들의 조성들을 표 1에 정리하였다. 경화된 수지 시편의 단면 관찰 결과 난연제들이 수지에 균일하게 분포되어있음을 확인하였다.

표 1. Flame retardant formulations used in this study (unit: phr)

	수지	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
조성 1	100	0	0	0
조성 2	100	50	0	0
조성 3	100	100	0	0
조성 4	100	50	2.5	0
조성 5	100	50	5	0
조성 6	100	50	0	2.5
조성 7	100	50	0	5
조성 8	100	50	2.5	2.5

난연제 첨가에 따른 기계적 물성의 변화를 알아보기 위하여 로크웰 경도시험을 실시한 결과를 표 2에 나타내었다. 경도시험 결과, 경화된 수지의 물성치는 첨가되는 난연제의 양과 종류에 따라 다르게 나타나는데, 일반적으로 난연제 첨가량이 증가할수록 경도값이 감소됨을 알 수 있다. 특히, 수산화 알루미늄을 100 phr 첨가한 경우 구조용 수지로 사용하기 불가능한 매우 낮은 경도값을 나타내었다.

표 2. Result of Rockwell hardness tests (B scale)

시편 종류	조성 1	조성 2	조성 3	조성 4	조성 5	조성 6	조성 7	조성 8
평균 경도값	10.6	7.4	-	8.7	7.8	7.5	6.5	5.6

### 3. 열분석 실험

난연제가 첨가된 수지들의 내열 및 온도 특성을 비교 조사하기 위하여 Shimadzu사의 TA-50W TGA와 DSC를 이용하여 10 °C/min의 승온 속도로 대기 분위기에서 550 °C까지 열분석 실험을 실시하였다. TGA 열분석을 통하여 각 조성들의 온도에 따른 무게 감소와 열분해온도 등을 조사하고, DSC 분석을 통하여 흡열 및 발열 거동 등의 열적 특성을 측정하였다<sup>9)</sup>.

Fig. 1은 Al(OH)<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 TGA곡선들을 보여주고 있다. 수산화 알루미늄의 첨가량이 증가할수록 온도에 따른 내열 특성이 선형적으로 개선된다는 것을 알 수 있다. 분해반응 시 형성된 잔유물(residual char)의 양도 Al(OH)<sub>3</sub> 양이 증가할수록 크게 나타났다(표 3). 이는 Al(OH)<sub>3</sub>가 연소 시 잔류 탄화물을 형성시킴으로써 연소 특성이 향상됨을 보여준다.

Fig. 2는 수산화 알루미늄의 첨가량에 따른 DSC곡선을 보여주고 있다. 난연제가 첨가될 경우 230 °C부터 미세한 흡열반응이 나타나는 것으로 보아 난연제와 수지의 상호작용으로 열화학반응이 일어남을 알 수 있다. 이러한 열화학반응은 수지의 표면에 보호층을 형성하며 잔류 탄화물의 양을 증가시키는 역할을 하게 된다. 수산화 알루미늄

높이 100 phr 첨가된 조성 3의 경우 탄화물의 분해반응속도가 상당히 느려졌음을 알 수 있다.

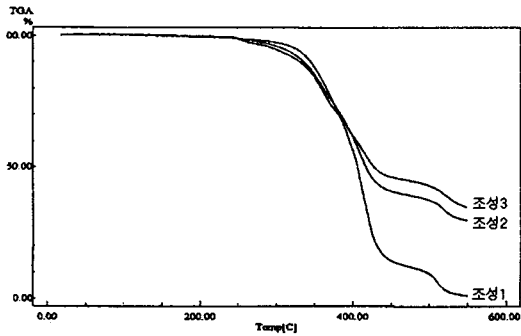


Fig. 1. TGA curves according to Al(OH)<sub>3</sub> addition

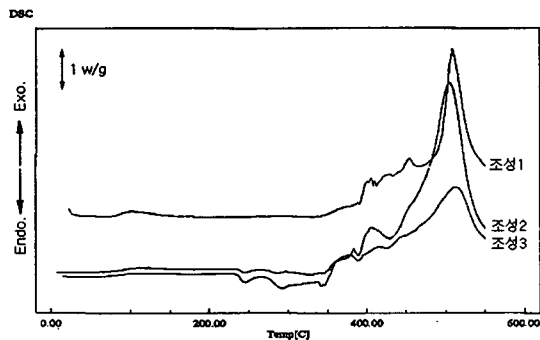


Fig. 2. DSC curves according to Al(OH)<sub>3</sub> addition

표 3. Char yield at 550 °C

Al(OH) <sub>3</sub> 첨가량 (phr)	0	50	100
잔유물(char yield %)	1.1	29.7	34.7

Fig. 3은 첨가되는 난연제의 조합에 따른 TGA 곡선을 보여주고 있다. 수산화 알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>)의 첨가량이 50 phr로 동일한 조건하에서 삼산화 안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 5

phr를 추가로 첨가할 경우에는 잔유물(residual char)의 분해속도가 느려짐을 알 수 있다. 그러나, 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말을 5 phr 추가 첨가할 경우에는 오히려 내열 특성이 떨어지는 것으로 나타났다. 잔유물의 양은 삼산화 안티몬이 첨가될 때 약간 증가하나 알루미늄 첨가 시 오히려 크게 감소하였다(표 4).

DSC 곡선에서 500 °C 부근의 발열 peak를 볼 때 삼산화 안티몬 첨가 시 잔유물의 분해속도가 크게 줄었음을 보여준다. 반면, 알루미늄을 첨가한 경우에는 DSC 곡선에 큰 변화가 일어나지 않았다.

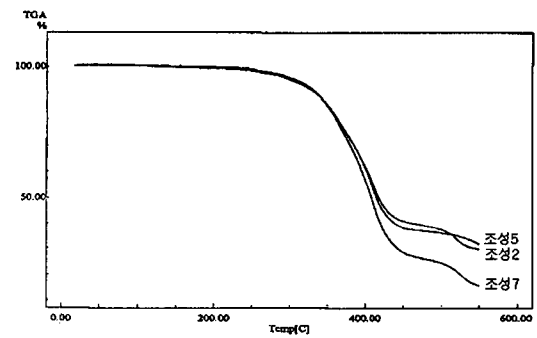


Fig. 3. TGA curves according to the flame retardant formulations

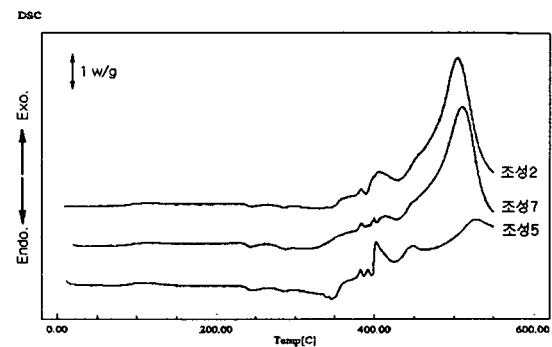


Fig. 4. DSC curves according to the flame retardant formulations

표 4. Char yield at 550 °C

난연제 조합	Al(OH) <sub>3</sub> 50 phr	Al(OH) <sub>3</sub> 50 phr + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 phr	Al(OH) <sub>3</sub> 50 phr + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 phr
잔유물(char yield %)	29.7	31.7	15.1

#### 4. 연소시험

난연제 첨가 시의 연소 특성 변화를 관찰하기 위하여 ASTM D635-91 규격에 따라서 연소시험을 실시하였다<sup>10)</sup>. 경화된 평판으로부터 길이 125±5mm, 너비 12.5±0.2mm, 두께 5mm의 시편을 수지 종류별로 10개씩 절단 제작하였다. 실험실 후드에 설치된 실험 장치에 시편을 장착한 후 시편 끝 부분을 불꽃에 30초 동안 접촉시켜 불을 붙였다. 착화된 시편 끝단으로부터 100mm 이전에서 화염 진전이 멈출 경우 ATB(average time of burning)와 AEB(average extent of burning)를 구하고, 100mm 이상 타 들어갈 경우 100mm까지의 평균 burning rate를 구하였다. ATB와 AEB 및 burning rate값을 다음 식들을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Burning Rate (cm/min)} = \frac{450}{t - t_1}$$

t<sub>1</sub> : flame front가 2.5mm 에 도달했을 때의 시간(sec.)

t : flame front가 100mm 에 도달했을 때의 시간(sec.)

$$\text{ATB} = \frac{\Sigma(T-30s)}{\text{number of specimens}}$$

T : 불꽃이 꺼졌을 때의 시간

$$\text{AEB} = \frac{\Sigma(100\text{mm} - \text{unburned length})}{\text{number of specimens}}$$

그 밖에 연소 끝단에서 일어나는 수지의 변형 형태, 연소 시 발생하는 연소 가스의 양 등을 관찰하였다.

연소실험 결과를 표 5에 정리하였다. 난연제가 첨가되지 않은 기본 수지인 조성 1의 경우를 제외하고 난연제가 첨가된 모든 시편들이 연소하다가 시편 중간에서 자기 소화되었다. 수산화 알루미늄이 50에서 100 phr로 증가된 조성 3의 경우 ATB값과 AEB값이 크게 감소하여 난연효과가 크게 향상됨을 보여준다. 삼산화 안티몬이 2.5 phr 첨가된 조성 4의 경우 조성 2의 경우보다 난연특성이 더욱 개선되었다. 삼산화 안티몬이 5 phr 첨가된 조성 5의 경우에는 ATB값은 조성 4보다 적고 AEB값은 비슷한 것으로 보아 첨가량이 증가할 경우 오히려 연소 속도가 빨라짐을 알 수 있다. 즉, 삼산화 안티몬의 경우 수산화 알루미늄의 경우와는 달리 첨가량 증가에 따라 난연특성이 선형적으로 개선되지 않으며 최적 농도가 있음을 알 수 있다.

알루미늄을 첨가할 경우 ATB값에 비해 AEB값이 작다. 즉 같은 길이를 타는데 더 많은 시간이 소요되었다. 알루미늄 분말이 수지의 내열특성을 향상시키지는 못하지만 수지의 연소 속도를 감소시킨다는 것을 알 수 있다.

난연제가 첨가된 모든 경우에서 연소 시 화염의 높이 및 연기의 양이 기본 수지에 비하여 크게 감소한다는 것을 관찰할 수 있었다.

표 5. Flame test results

시 편	100mm 까지의 연소여부	ATB (sec)	AEB (mm)	B.R (cm/min)
조성 1	0	-	-	2.76
조성 2	×	231.5	40	-
조성 3	×	30	6.23	-
조성 4	×	185.3	21	-
조성 5	×	159	20.5	-
조성 6	×	460	46	-
조성 7	×	376.5	38.5	-
조성 8	×	204.5	28	-

### 5. SEM 관찰

연소된 시편들의 fire front 부분을 잘라 세척한 후 SEM을 이용하여 수지들의 연소 표면의 형태를 비교 관찰하였다. Fig. 5~7을 통하여 수산화 알루미늄 양이 증가할 경우에 연소시 형성된 잔유물의 생성(char formation) 양이 증가함을 알 수 있다. 난연제가 첨가되지 않은 경우(Fig. 5) 수지유동 현상이 생기면서 급격히 연소하였지만 수산화 알루미늄이 50 phr 첨가된 경우(Fig.6) 이러한 수지유동 현상이 크게 줄어들고 표면에 탄화물층이 형성됨을 알 수 있다. 100 phr이 첨가된 경우(Fig. 7)에는 수지 유동현상이 거의 없고 탄화물 입자층의 밀도가 증가되었음을 보여준다.

삼산화 안티몬이 5 phr 첨가된 시편(Fig. 8)의 경우에는 수산화 알루미늄만 첨가하였을 때 보다 조대한 표면 잔유물 층을 만든다. Fig. 9는 알루미늄나 분말이 첨가된 경우의 fire front를 보여주고 있다.

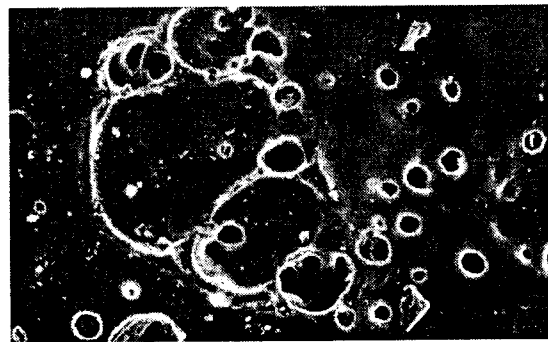
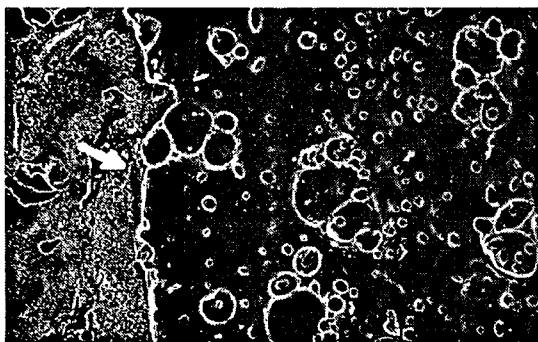


Fig. 5. SEM micrograph of neat resin (left:×100, right:×300) Arrow indicates the fire front

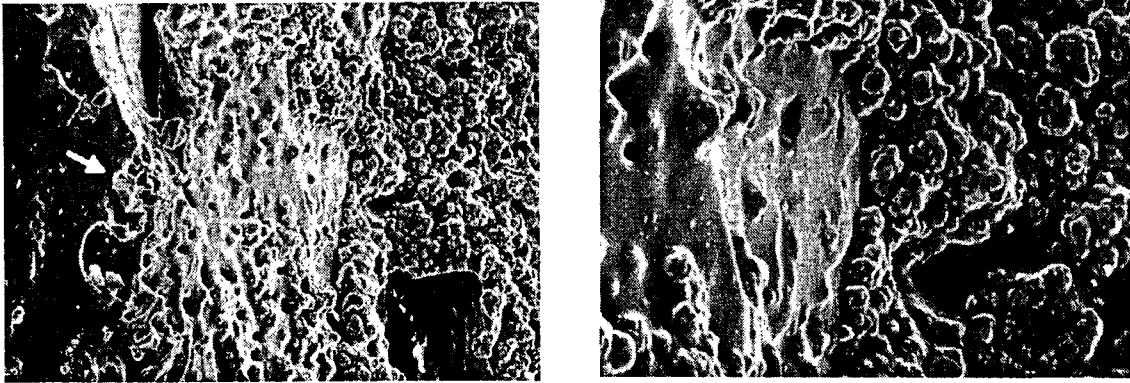


Fig. 6. SEM micrograph of neat resin +  $\text{Al}(\text{OH})_3$  50 phr (left:  $\times 100$ , right:  $\times 300$ )

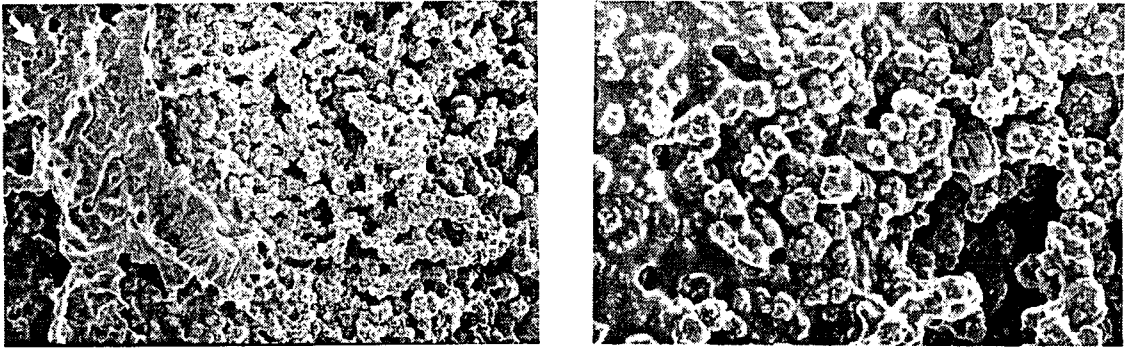


Fig. 7. SEM micrograph of neat resin +  $\text{Al}(\text{OH})_3$  100 phr (left:  $\times 100$ , right:  $\times 300$ )

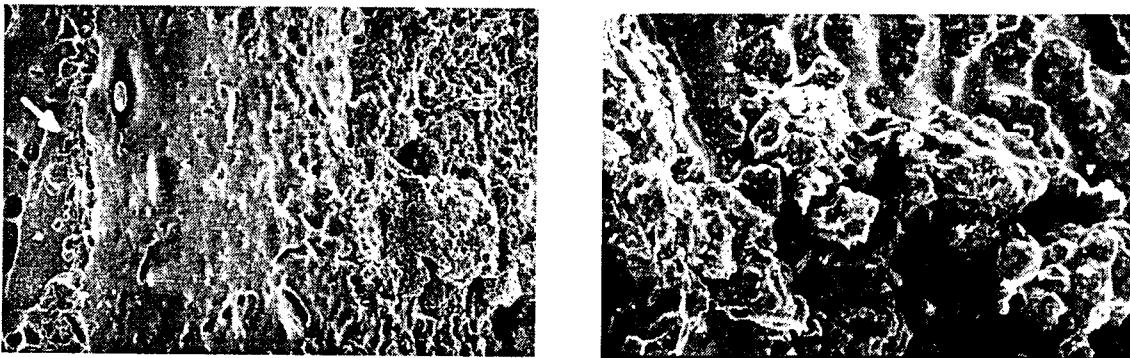


Fig. 8. SEM micrograph of neat resin +  $\text{Al}(\text{OH})_3$  50 phr +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  5 phr (left:  $\times 100$ , right:  $\times 300$ )

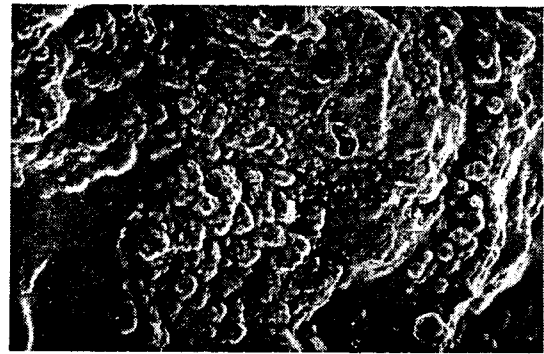
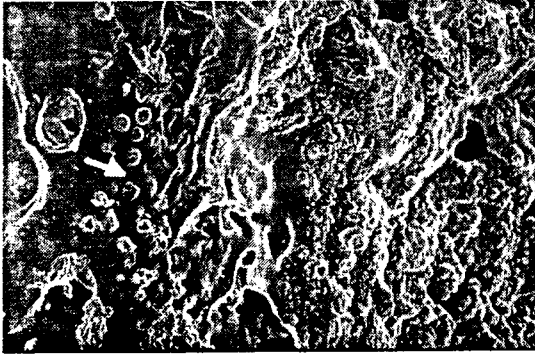


Fig. 9. SEM micrograph of neat resin + Al(OH)<sub>3</sub> 50 phr + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 phr (left:×100, right:×300)

## 6. 결론

FRP용 모재수지인 이소프탈산계 불포화 폴리에스터 수지의 난연제 첨가에 따른 내열성과 연소 특성의 변화를 조사하기 위하여 실험 연구를 실시한 결과 다음과 같은 사항들을 알 수 있었다.

- (1) 난연제의 첨가량이 증가할 경우 수지의 경도값이 낮아진다. 즉, 난연제 첨가 시 기계적 물성치에 대한 영향을 고려해야 함을 알 수 있다.
- (2) Al(OH)<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할 경우 수지의 내열특성이 좋아지고 잔류 탄화물의 양이 증가하여 연소 특성이 크게 향상된다.
- (3) 삼산화 안티몬을 적량(2.5 phr) 첨가하면 잔류 탄화물의 분해속도가 감소하고 연소 특성이 향상되지만, 첨가량 증가(5.0 phr)에 따른 선형성이 없으므로 최적 임계 농도가 존재한다는 것을 알 수 있다.
- (4) 알루미늄 분말 첨가 시 수지의 내열 특성은 개선되지 않으나 화염진전속도를 감소시키는 역할을 하였다.

- (5) 난연제가 첨가된 모든 경우에서 연소 화염의 높이 및 발생 연기의 양이 크게 줄어들었다.

## 참고문헌

- 1) H. E. Stepniczka, J. Fire Retard. Chem., Vol. 3, p 5, 1976
- 2) J. W. Micholson, P. F. Nolan, Fire & Mater., Vol.7, p 89, 1983
- 3) A. Hernangil, M. Rodriguez and L. M. Leon, "Experimental Design of Fire Retardant Formulations: SMC Low Profile Formulations", Journal of Composite Materials, Vol 32, No. 23, p 2121, 1998
- 4) P. A. Cusack, M. S. Heer and A. W. Monk, "Zinc Hydroxystannate as an Alternative Synergist to Antimony Trioxide in Polyester Resins Containing Halogenated Flame Retardants", Polymer Degradation and Stability 58, pp 229-237, 1997



- 5) E. D. Weil, R. H. Hansen and N. Patel, "Prospective Approaches to More Efficient Flame Retardant System", ACS Symposium series 425, American Chemical Society, pp 97-108, 1990
- 6) G. L. Nelson, "Fire and Polymers Hazards Identification and Prevention", p 146, 1989
- 7) Y. L. Liu, G. H. Hsiue, C. W. Lan and Y. S. Chiu, "Phosphorus-Containing Epoxy for Flame Retardance: IV. Kinetics and Mechanism of Thermal Degradation", Polymer Degradation and Stability, Vol. 56, pp 291-299, 1997
- 8) P. Y. Wang and J. L. Chang, "Flame Resistance, Dyeability and Physical Property of Dyed Polyester Fabrics Treated with Phosphoric Ester and Chlorine Based Flame Retardants", Proceedings of the Asian Textile Conference, pp 909-915, 1997
- 9) TA instruments "Thermal Analysis Technical Literature(Theory & Applications)", 1995
- 10) ASTM D 635-91, "Standard Method for Rate of Burning and/or Extend and Time of Burning of Self-Supporting Plastics in a Horizontal Position"