

니트릴고무/타이어고무분말(GTR)을 이용한 발포체의 발포 및 난연 특성에 관한 연구

문 성 철 · 최 재 곤[†] · 조 병 옥

조선대학교 공과대학 화학 · 고분자공학부

(2002년 3월 4일 접수, 2002년 4월 10일 수정, 2002년 4월 17일 채택)

Foaming Properties and Flame Retardancy of the Foams Based on NBR/GTR Compounds

Sung-Chul Moon · Jae-Kon Choi[†] · Byung-wook Jo

Division of Chemical and Polymer Sci. & Eng., Chosun Univ.,

375 Seosuk-dong, Gwangju, 501-759, Korea

(Received March 4, 2002, Revised April 10, 2002, Accepted April 17, 2002)

요 약 : 본 연구에서는 acrylonitrile-butadiene rubber(NBR)/타이어고무분말(Ground Tire Rubber, GTR) 블렌드계의 발포체를 제조하고, 이들의 난연성을 증진시키고자 하였다. 그 결과 난연제 중 유기인 화합물 및 무기금속 수산화물의 함량 증가에 따라 난연성이 증진됨을 확인할 수 있었다. 유기인 화합물의 경우 함량 증가에 따라 한계산소지수(LOI)가 증가하고, 열 방출 속도(HRR) 및 유효 연소열(EHC)이 감소하는 반면에 CO 방출률(량) 및 연기밀도가 증가함을 확인할 수 있었다. 무기금속 수산화물은 함량 증가에 따라 난연효과뿐만 아니라 연기발생 억제효과를 동시에 가짐으로써 LOI, HRR, EHC가 유기인 화합물 첨가에서와 같은 경향성을 보여주었지만 CO 방출률(량) 및 연기밀도에 있어서는 유기인 화합물 첨가에서와 상이하게 감소하였다. 그리고 난연성을 판단함에 있어 중요한 변수들인 열 방출속도, 유효 연소열, 무게감소, 한계산소지수간의 상관관계를 확인하였는데, A-HRR과 LOI가 증가함에 따라 질량손실이 각각 증가 혹은 감소하는 뚜렷한 경향성을 확인하였다. 이로써 NBR/GTR의 조성비가 100~80/0~20 wt.%이고 고무/난연제의 조성비가 1/1.55~3.60 wt.%일 때, 원활한 핵의 생성 및 cell의 성장으로 인해 균일한 closed cell 및 semi-closed cell을 보여주었다. 또한 225~250 %의 발포율을 보이며, 낮은 HRR과 높은 LOI(28.0~39.3)를 갖는 난연성 및 발포성이 우수한 발포체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : The improvement of flame retardancy of the foams based on NBR/GTR compounds was conducted by formulating various materials i.e. NBR, GTR, inorganic and phosphorus containing flame retardants, foaming agent, cross-linking agent and activator. The foaming properties, morphology, smoke density and flame retardancy of the specimens were investigated using SEM, LOI tester, smoke density control system and cone calorimeter. The phosphorus containing flame retardant reduces heat release rate, increases the limiting oxygen index and a char formation. The inorganic flame retardant increases the limiting oxygen index and reduces heat release rate with an increased CO yield by char formation, and smoke suppressing effect. The formed char seemed to intercept the oxygen transport and heat transfer into the

[†]대표저자(e-mail : Jaechoi@mail.chosun.ac.kr)

core area. When the composition ratios of the compounds of NBR/GTR were 100~80/0~20 wt.%, and the ratios of the rubbers/flame retardants were 1/1.55~3.60 wt.%, we could developed foams with low heat release rate, high limiting oxygen index(28.0~39.3), closed or semi-closed cell of uniformity and reasonable expandability(225~250 %).

Keywords : NBR, GTR, foam, foaming property, flame retardancy, smoke density

I. 서 론

최초의 인공발포체 등장은 독일의 Hans Pflumer가 발포고무의 제조방법을 발견하면서부터이며, 그 이후 천연고무와 합성고무 등 주로 고무제품이 발포체로 응용되었다.¹ 제2차 세계대전을 거치면서 플라스틱(PE, EVA, PVC 등) 발포체가 등장하여 최근에는 급격한 양적신장과 함께 발포기술도 크게 발전되어 왔다.^{1,3,5} 발포체는 수지내에 수없이 많은 기공들을 포함하고 있어 원재료 보다 낮은 밀도를 가지며 단열, 보온, 흡·차음 등의 고유한 특성을 나타내는 물질로 건설, 건축, 자동차 분야 등에 내장재, 단열재 등으로 광범위하게 적용되어 왔다.^{2~5} 그러나 일련의 각종 화재사고가 이어지면서 건축, 자동차, 전기, 전자 등의 내장재료 등에 대한 난연화 규제가 점차 강화되어가고 있다. 발포체의 경우도 난연성이 시급히 요구되어지고 있으며, 이로 인해 난연성의 유무 및 난연정도에 따라 적용분야의 세분화와 더불어 부분적인 축소화가 되어가고 있다. 따라서 발포체를 비롯한 각종 고분자 재료의 난연화 방법들에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 왔다.^{3~8}

고분자 재료의 난연화 방법에는 분자구조 설계를 통한 열적으로 안정한 수지의 합성, 기존 고분자의 화학적인 개량, 난연제의 컴파운딩을 통한 물리적인 첨가, 난연제 코팅 방법으로 구분할 수 있다. 그리고 난연제는 구성성분에 따라 무기계와 유기계로 분류하며, 사용방법에 따라 반응형과 첨가형으로 구분할 수 있다. 반응형 난연제는 반응성분이 고분자에 화학적으로 결합되어 있어, 외부조건과 관계없이 blooming 현상이 없어 난연성이 지속되고, 첨가형 난연제는 고분자에 물리적으로 분산되어 있으며, 그 구조 및 외부조건에 따라 고분자

표면으로 blooming 현상을 야기할 수 있다.^{9~12}

현재 발포체의 난연화에 있어 경제성을 감안한 난연제 첨가법이 상업적으로 가장 많이 이용되고 있으며, 난연제로는 규제가 심화되고 있는 할로겐 화합물이 여전히 많이 사용되고 있다. 이는 화재발생시 분해 생성된 기체(HCl 등)의 유독성 및 가연성으로 인명피해와 같은 2차적인 피해를 줄 수 있는 문제점을 안고 있다. 그리고 일부 비할로겐 화합물로 무기금속 수산화물이 사용되고 있는데, 단독 사용될 경우 다량 첨가가 요구됨에 따라 가공상의 어려움 및 물성저하 등의 문제가 야기되고 있다.^{10,11}

본 연구에서는 acrylonitrile-butadiene rubber(NBR), 혹은 페타이어의 재활용을 고려한 NBR/타이어고무분말(Ground Tire Rubber, GTR) 블렌드계의 발포체를 제조하고, 이들의 난연성을 증진시키고자 하였다. GTR은 매우 안정한 thermoset 조성물로 자체적인 난연특성을 지니고 있으므로 NBR과의 조합에서는 난연성의 기여를 기대할 수 있다. 이 때 난연제로 무기금속 수산화물(Al(OH)₃ 등) 및 유기인 화합물을 첨가함으로써 비할로겐계 난연제에 의한 난연성 증진을 연구하였다. 특히, 고무조성비, 고무 대비 난연제의 종류 및 함량 변화에 따른 난연성(LOI, HRR 등), 발포성(expandability, cell structure, cell size), 모폴로지 및 연기밀도의 변화를 관찰하였고, 이들의 상관관계를 조사하였다.

II. 실험

1. 재료 및 기기

재료 : 실험에 사용된 고무재료로는 NBR(KNB35L, acrylonitrile content: 34 %, ML₁₊₄ at 100 °C = 41, Kumho Petrochemical), GTR(0.3 mm, Samu)을 사용

하였고, 난연제는 Al(OH)₃(A-3, China Greatwall), 유기인 화합물 등을, 발포제는 아조계 화합물인 azodicarbonamide(ADCA, Kumyang)를, 그리고 가교제는 sulfur(Miwon)를 정제없이 공업용 그대로 사용하였다.

기기 : 조성물들의 혼합은 rheomixer(Haake600p)를, 시편제조는 mini-max molder(Bau915L) 및 압출기(Samwon Chemical)를, 발포는 oven(HB-503M)을 사용하였고, 난연성 조사는 cone calorimeter(Fire Testing Technology)와 LOI tester(Atlas)를, 연기밀도 조사는 smoke density control system(Atlas)을, 모폴로지 조사는 SEM(JSM-840A, Jeol/ S-4700, Hitachi)을 사용하였다.

2. 조성물의 혼합 및 압출·발포성형

조성물들의 혼합에 있어서는 고무 및 첨가제(난연제, 발포제, 가교제 등)를 적정 조성비로 하고 rheomixer를 이용하여 혼합하였다(Table 1). 먼저 가교 및 가교촉진제를 첨가하지 않고 114~120 °C에서 RPM 50으로 20~40 분간 혼합한 다음 가교 및 가교촉진제를 첨가하고 62~70 °C에서 RPM 50으로 5~10 분간 혼합하였다. 시편제조는 mini-max molder를 이용하여 70~75 °C에서 2~5분 동안 혼합한 후 압출·성형하여 3±0.5 mm(폭)×6~13 cm(길이)를 갖는 원기둥 형태의 시편을 제작하였

다. 그리고 발포는 drying oven내에서 120 °C로부터 200 °C로 승온하여 발포시켰다.

3. 조성물의 특성조사

3.1 조성물의 발포특성 및 발포체의 모폴로지 조사

발포특성은 발포되는 과정, 발포온도 구간 및 시간, 그리고 발포 후 표면상태와 발포구조를 육안 및 광학 현미경으로 관찰하였다. 발포율은 micrometer를 이용하여 발포전·후의 시편 크기(L×D)를 5군데 이상 측정하여 그 평균값을 산출하였다. 산출방식은 다음과 같다.

$$\text{발포율(\%)} = \frac{\{(L + D)_{\text{after}} - (L + D)_{\text{before}}\}}{(L + D)_{\text{before}}} \times 100$$

(L+D)_{before} : 발포전의 길이(L) + 직경(D)

(L+D)_{after} : 발포후의 길이(L) + 직경(D)

조성비에 따른 상호성분들간의 모폴로지를 관찰하기 위해서 SEM을 사용하였다. 조성물의 파단면을 관찰하기 위해서 제작된 시편을 액체질소 용기에 넣어 충분히 열적평형이 일어나도록 방치해 시편에 취성을 부여한 후 강제 절단하였다. 절단면의 표면을 금도금(gold sputtering)한 후 모폴로지를 관찰하였다. 이 때의 가속전압은 25kV로 하였다.

3.2 발포체의 Cone Calorimeter 분석, LOI 분석 및 연기밀도 분석

Cone Calorimeter 분석 : Cone Calorimeter를 이용하여 ASTM E 1354-94에 의거 시편 크기를 100 mm × 100 mm × 9 mm로 하고 heat flux를 50 kW/m², flow rate 0.024 m³/s로 하여 열 방출속도(heat release rate, HRR), 총 열 방출량(total heat release, THR), 유효 연소열(effective heat of combustion, EHC) 및 방출가스(CO, CO₂) 등을 측정하였다. 열 방출속도는 시편이 연소될 때의 산소 소비량을 측정하여 HRR를 역으로 계산한 것으로 일반적으로 연소시 산소 1 kg당 약 13000 kJ의 열방출을 한다고 가정하여 계산한다.⁹ 총 열 방출량은 고분자 물질의 연소되는 과정중의 단위 면적당 발생하는 HRR를 시간에 대하여 적분한 값으로 연소의 시작에서 끝까지의 THR을 측정하는 것이다.⁹ 유효 연소

Table 1. The Composition of the Compounds Based on NBR/GTR

Specimen	Item (unit)	Composition (wt. ratio)					
		R(N/G)	R/FR	FR			B-a & A
				a	b	c	
1	100/ 0	1/ 1.55	1.10	0.20	0.25	0.20	
2	"	1/ 1.85	1.10	0.60	0.15	0.20	
3	"	1/ 1.95	1.10	0.70	0.15	0.20	
4	"	1/ 2.00	1.25	0.60	0.15	0.20	
5	80/ 20	1/ 3.45	2.65	0.70	0.10	0.20	
6	"	1/ 3.60	2.80	0.70	0.10	0.20	

cf) R(N/G): Rubbers(NBR/GTR), FR: Flame Retardants (a;Al(OH)₃, b; phosphorus containing flame retardant, c: Others), B-a & A: Blowing agent & Activator

열은 단위 무게의 재료가 연소할 때에 대한 발열되는 양의 값을 보여주는데 EHC는 HRR를 무게감소율(mass loss rate, MLR)로 나눈 값을 의미한다.⁹

LOI 분석: LOI tester를 이용하여 한계산소지수(LOI)를 측정하였다. 측정방법으로는 ASTM D 2863에 의거 먼저 시편을 폭 6.5 ± 0.5 mm, 두께 2.0 ± 0.25 mm, 길이 7.0~150 mm로 5개 이상 절단하고, 절단된 시편을 LOI column 내부에 수직으로 고정시켰다. 그리고 임의로 산소와 질소의 주입량을 정하여 column 내부를 평형상태에 도달할 수 있게 30 초 이상을 주입한 다음 시편에 화염을 가하였다. 이때 시편이 3분 혹은 5 cm 이내로 타들어갔을 때의 산소와 질소의 양을 최소 5회 이상 반복하여 측정한 다음, 평균값을 얻어 아래의 식을 이용하여 LOI를 구하였다. 그리고 연소 시 불꽃의 dripping 유무 및 연기발생 정도를 육안으로 관찰하였다.

$$\text{LOI, \%} = [\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2)] \times 100$$

연기밀도 분석: Smoke density control system을 이용하여 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소, 즉 초기 빛 투과율 100 %을 기준으로 연소 시 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소율을 측정하였다. 이때 시편크기는 폭 14 mm, 두께 13 mm, 길이 70 mm로 하였고, 질소와 산소의 투입량은 지속적인 연소를 위해 LOI가 가장 높은 시편의 값을 기준으로 하였으며, 질소 8208 cc/min, 산소 5472 cc/min으로 하였다. 그리고 측정된 값은 1-optical transmittance로 나타내었다.

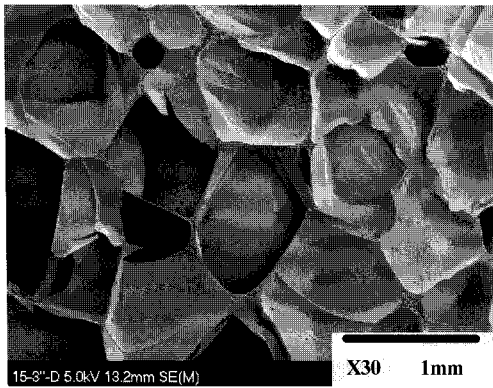
III. 결과 및 고찰

1. 조성물의 발포성 및 발포체의 모폴로지 조사

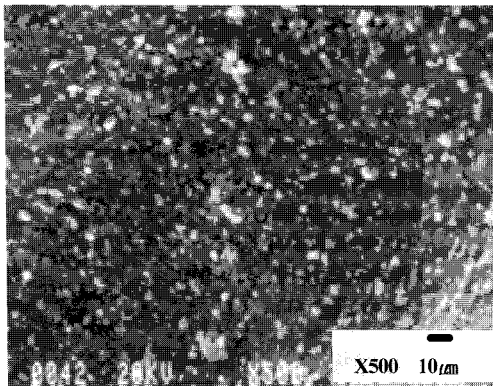
조성물의 발포성 및 발포체의 모폴로지 조사는 실험 부분에서 상기한 바와 같이 oven, micrometer, 광학현미경 및 SEM을 이용하였고, 발포과정에서 온도 및 시간을 변화시키면서 적정 발포온도, 소요 시간 및 발포구조를 조사하였다. 그 결과는 다음의 Table 2, Figures 1~2에 나타내었다. Figures 1, 2에

서 (a)는 cell 구조를 나타낸 것이고, (b)는 첨가제의 분산정도를 나타낸 것이다.

NBR/GTR의 조성비가 100/0 wt.%이고, 고무대비 난연제의 함량이 155 PHR인 specimen 1의 경우 Table 2에 나타내었듯이 120~170 °C의 온도구간에서 약 250 %의 평균발포율을 보였고, 이 때 소요되는 시간이 35 분이였다. 그리고 Figure 1(a)에서 보인바와 같이 specimen 1은 cell과 cell 사이의 벽이 잘 연결되어 있으며 cell 크기가 약 0.5~1 mm로 비교적 균일한 closed cell을 보였다. 최적으로 가교된 고분자는 cell의 과열없이 발포체가 팽창할 수 있는 최대한의 크기로 팽창된다. 가교도, 가교속도 등은 발포체의 팽창과 물성에 영향을 주는데, 가교는 고분자의 분자구조, 가교방법, 시간-온도 상태에 영향을 받는다. 가교가 충분치 못할 때, bubble의 붕괴가 일어나는 반면, 가교가 과하면 발포체의 팽창을 제한하게 된다.^{1,13} 또한 발포공정에서 발포온도는 발포시간과 더불어 cell의 성장 즉, cell의 초기화 구조에 직접적인 영향을 미치는 변수로 알려져 있다. 그리고 발포시간은 cell의 성장을 조절하여 최종 발포체의 cell 크기를 결정하는 주된 요인이 된다. NBR을 주성분으로 한 상업화된 고무발포체의 경우 고무 및 첨가제의 조성비 그리고 그 용도에 따라 cell의 구조(크기 및 형태)가 다르지만 대체적으로 200 %이상의 발포율과 0.1~2.0 mm의 cell 크기를 갖는다. 일반적으로 첨가제의 매트릭스 고분자에 대한 미세 분산정도는 고분자의 가교 및 발포성에 영향을 미치게 되는데, Figure 1(b)의 사진을 보면 대체적으로 약 2~3 μm 크기 정도의 입자가 비교적 잘 분산되어 있는 것으로 보아 고분자의 가교 및 발포에 효과적이었던 것으로 생각된다. 또 NBR의 함량이 100 wt.%로 specimen 1과 동일한 specimen 2~4의 경우는 난연제의 함량을 200 PHR까지 증가하였음에도 불구하고 specimen 1과 거의 유사한 발포율과 closed cell을 보여주었으며(Table 2), 본 논문에 제시하지는 않았지만 Figure 1(a), (b)와 거의 유사한 모폴로지를 보여주었다. 즉 난연제의 함량이 200 PHR의 범위내에서도 발포율, cell의 균일성 및 첨가제의 분산성 등의 가공상의 어려움이 없음을 확인하였다.

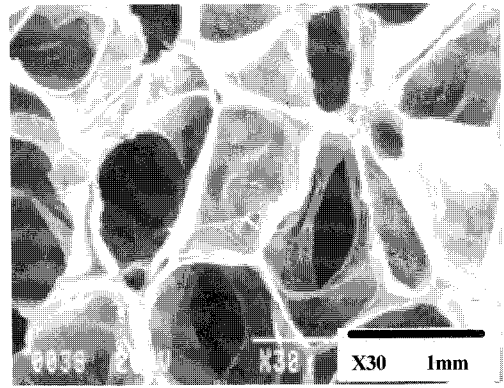


(a)

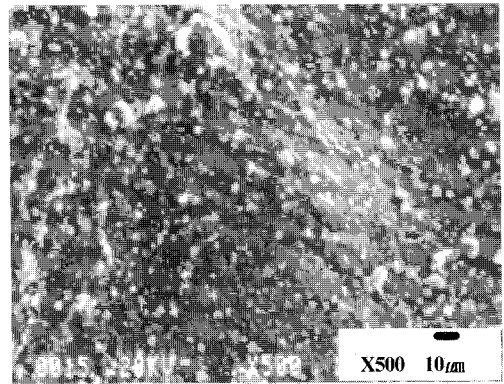


(b)

Figure 1. SEM microphotographs of the foam(a) and the dispersion of the compound(b), NBR/GTR(100/0) (specimen 1).



(a)



(b)

Figure 2. SEM microphotographs of the foam(a) and the dispersion of the compound(b), NBR/GTR(80/20) (specimen 5).

즉 혼합시 적정 torque하에서 균일한 분산이 이루어지고, 이에 따라 적정 압력하에서 압출이 가능해지며, 제조된 시편이 적정한 내부압력을 가짐에 따라 발포시 가교속도와 발포속도가 균형을 이루으로써 원활한 핵의 생성 및 cell의 성장이 유도되는¹⁴ 것으로 사료된다.

NBR/GTR의 조성비가 80/20 wt.%이고, 원료대비 난연제의 함량이 345 PHR인 specimen 5의 경우 Table 2에 보인바와 같이 specimen 1~4와 동일한 온도구간에서 적정 발포가 이루어졌으며, 소요시간 또한 동일하였다. 그러나 발포율이 235 %로 specimen 1~4에 비해 미소한 감소(6 %)를 보였다. 그리고 Figure 2(a)에서 볼 수 있듯이 중간과 하단

Table 2. The Expandability of the Compounds Based on NBR/GTR

Specimen	Item (unit)	Foaming		
		Foaming temp. / Time required (°C/min)	Expandability (%)	Surface / Cell structure
1		120~170/ 35	250	smooth / closed cell, uniform
2		"	247	" / "
3		"	248	" / "
4		"	250	" / "
5		"	235	" / semi-closed cell, uniform
6		"	225	" / "

부분에 cell 벽이 열린 semi-closed cell로 specimen 1~4에 비해서는 다소 미흡하나 비교적 균일한 타원형의 cell로 그 크기가 약 0.7~1 mm임을 확인하였다. 이는 상기한바와 같이 가교시간과 발포시간의 원활한 조화가 이루어지지 못한 것으로써 specimen 1~4에 비해 고무대비 난연제의 다량 함유에 따라 가교, 발포될 수 있는 고분자의 함량이 상대적으로 현저히 감소되었다. 즉 혼합시 torque가 높아지고 압출시 압력상승이 야기되므로, 제조된 시편의 내압이 상승하게 되어 발포시 핵의 생성 및 cell의 성장이 어렵게 된다. 이로써 cell 내부의 발포제 분해에 따른 팽창압력을 cell 벽이 감당하지 못함으로써^{1,13,14} 타원형의 semi-closed cell이 형성되는 것으로 사료된다. GTR은 NBR 또는 EPDM과 블렌드시 30 wt.%까지 계면 접착력이 양호하고 발포제 분해에 의해 생성된 가스를 원활히 잡아줌으로써 발포율의 저하를 주지 않는 것으로 보고된 바 있다.^{17,18} 따라서 GTR이 20 wt.% 사용된 specimen 5, 6의 경우 GTR에 의한 발포율 감소는 크지 않았을 것으로 생각된다. 한편 specimen 1~4에 비해 난연제의 함량이 2배 이상 증가하였음에도 불구하고 비교적 균일한 semi-closed cell을 가질 수 있는 것은 난연제 b가 액상으로 난연 역할만 만

아니라 가소제로 작용되고 있음을 알 수 있다. 그리고 Figure 2(b)에서 볼 수 있듯이 첨가제의 분산에 있어서는 specimen 1~4와 비슷한 결과를 보였다.

Specimen 6의 경우 specimen 5와 비교하였을 때 NBR/GTR의 조성비는 동일하데 반해 난연제의 함량이 증가된 것으로, 난연제의 함량 증가에 비해 발포율이 다소 감소(4 %)하였으나 cell 구조 및 첨가제의 분산정도는 같은 경향성을 보였다.

이로써 난연제의 함량이 360 PHR의 범위에서도 원활한 핵의 생성 및 cell의 성장이 이루어짐에 따라 균일한 semi-closed cell 형성을 확인할 수 있었다. 그리고 난연제의 종류에 따른 적정함량이 발포성 및 모폴로지를 결정짓는 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

2. 발포체의 난연성 및 연기밀도 분석

발포체의 난연성 조사는 cone calorimeter를 이용 ASTM E 1354-94에 의거하여 HRR 및 방출가스를 측정하였고, LOI tester를 이용 ASTM D 2863에 의거하여 LOI를 측정하였다. 또한 smoke density control system을 이용 연기밀도(1-optical transmittance)를 측정하여 specimen 상호간에 그 특성들을 비교하였다. 측정된 결과는 다음의 Table 3, Figures

Table 3. The Cone Calorimeter Data & Limiting Oxygen Index of the Foams Based on NBR/GTR (100/0, 80/20)

Item (unit) Specimen	LOI	A-HRR (kW/m ²)	M-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	A-EHC (MJ/kg)	M-EHC (MJ/kg)	TTI (s)	FO (s)	IM (g)	ML (g)	R (wt%)	SD	A-COY (kg/kg)	A-CO ₂ Y (kg/kg)
1	27.0	113	222	16.7	17.8	31.2	9	233	15.5	6.9	55.5	0.385	0.047	1.23
2	28.1	95	215	26.0	14.4	39.0	13	270	25.2	14.8	41.7	0.780	0.098	0.94
3	28.4	93	158	16.4	12.8	24.3	22	185	23.8	10.1	57.6	0.491	0.105	0.83
4	30.3	77	133	14.0	14.2	31.5	24	180	18.7	6.7	64.2	0.172	0.070	1.12
5	38.0	54	83	22.3	15.4	35.0	41	407	34.3	11.3	67.0	0.030	0.033	1.33
6	39.3	47	55	15.2	13.0	18.8	76	382	29.5	5.2	82.0	0.028	0.031	1.34

cf) LOI: limiting oxygen index, A-HRR: average heat release rate, M-HRR: maximum heat release rate, THR: total heat release, A-EHC: average effective heat of combustion, M-EHC: maximum effective heat of combustion, TTI: time to ignition, FO: flame out, IM: initial mass, ML: mass lost, R: residue, SD: smoke density(1-optical transmittance), A-COY: average CO yield, A-CO₂Y: average CO₂ yield

3~9에 나타내었다.

Specimen 1, 2, 3의 경우 고무대비 난연제 중 유기인 화합물의 함량변화에 따른 난연성 및 연기밀도의 변화를 보고자 한 것으로 Table 3에 나타내었다. 유기인 화합물인 난연제 b가 증가함에 따라 specimen 1, 2, 3 순으로 LOI가 27.0, 28.1, 28.4로 증가한 반면에 평균 열 방출속도(A-HRR)는 113, 95, 93 kW/m²로, 최대 열 방출속도(M-HRR)는 222, 215, 158 kW/m²로 감소하였으며, Figure 3에 시간에 따른 열 방출속도를 도시하였다. Figures 4, 5에서는 각 시편들의 시간에 대한 CO 및 CO₂ 가스 발생률을 보였는데 CO 발생률은 증가하는 반면에 CO₂ 발생률은 감소함을 보였다. 이는 난연제 중

유기인 화합물이 증가함에 따라 표면의 산피막 형성 및 산소와 열을 차단할 수 있는 char 형성이 많아짐에 따라 기인한 것으로 사료된다. 유기인 화합물과 수지는 존재하는 산소와 수소로부터 인산→메타인산→폴리메타인산을 생성하여 표면에 산피막을 형성하고, 또한 수지의 탈수소반응을 촉진시켜 불연성의 carbonaceous char를 생성하고, 생성된 char가 산소와 열을 차단하는 역할(condensed phase)을 하는 것으로 알려져 있다.¹¹ Table 3 및 Figures 6, 7을 보면 유기인 화합물의 함량 증가에 따라 specimen 1, 2, 3 순으로 (평균) CO 방출량이 0.047, 0.098, 0.105 kg/kg로 증가하는 반면에 (평균) CO₂ 방출량은 1.23, 0.94, 0.83 kg/kg으로 감소함을 볼

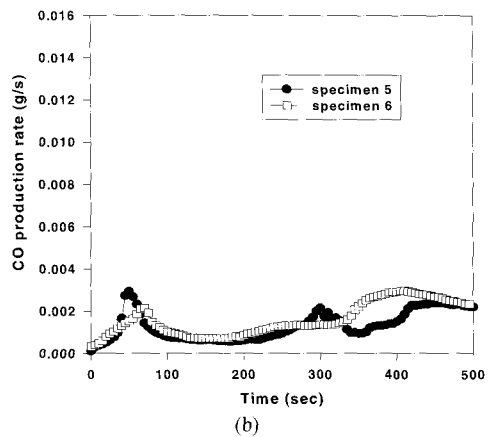
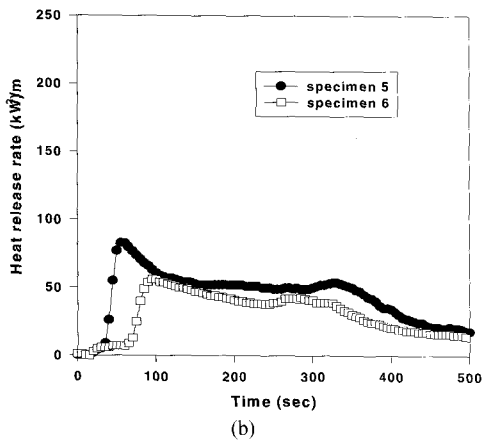
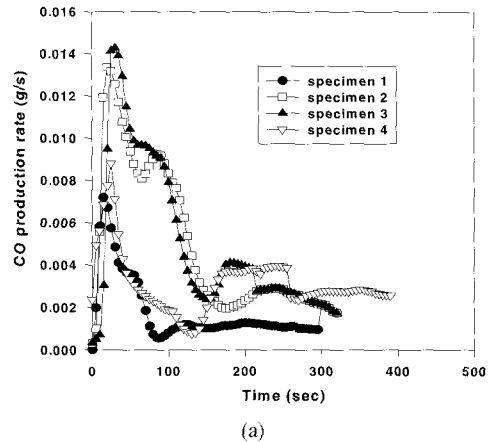
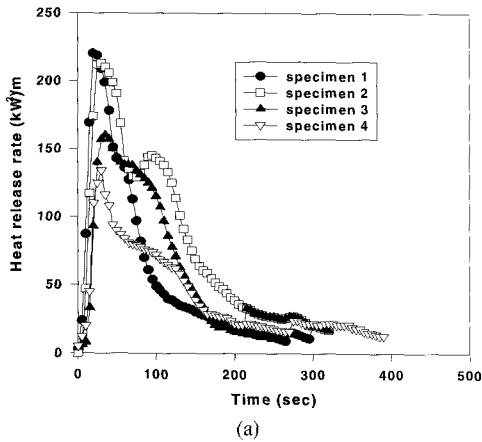


Figure 3. Heat release rate of the foams, (a) NBR/GTR; 100/0, (b) NBR/GTR; 80/20.

Figure 4. CO production rate of the foams, (a) NBR/GTR; 100/0, (b) NBR/GTR; 80/20.

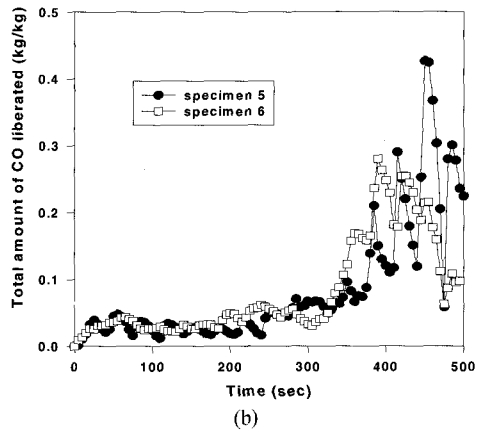
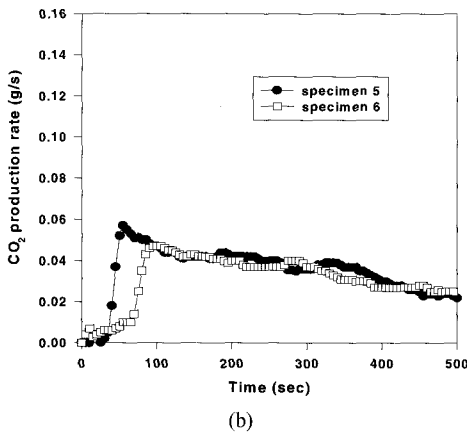
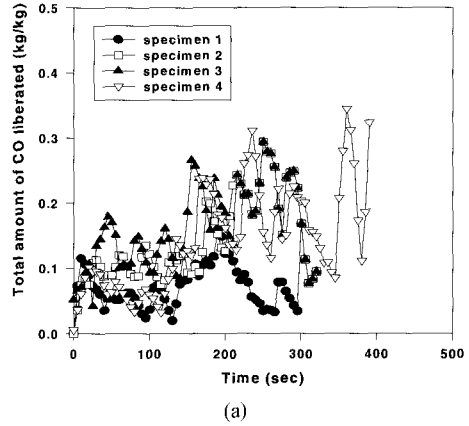
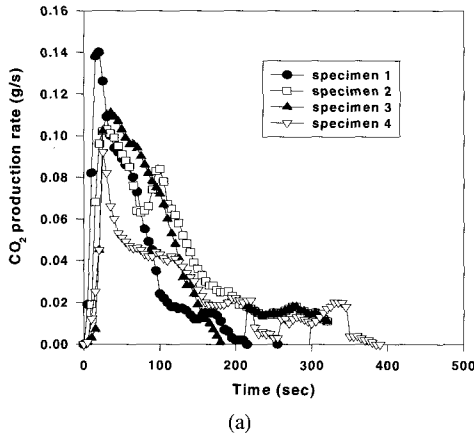


Figure 5. CO₂ production rate of the foams, (a) NBR/GTR; 100/0, (b) NBR/GTR; 80/20.

Figure 6. Total amount of CO liberated of the foams, (a) NBR/GTR; 100/0, (b) NBR/GTR; 80/20.

수 있다. 그리고 연기밀도(SD, 1-optical transmittance)는 유기인 화합물이 첨가되지 않은 specimen 1의 0.385에 비해 유기인 화합물이 첨가된 specimen 2, 3이 0.780, 0.491로 높게 나타났다. 이 또한 표면의 산피막의 형성 및 char 형성이 많아짐에 따라 지속적인 물질 연소의 진행을 방해하고 또한 완전연소가 아닌 불완전 연소를 유도함에 기인한 것으로 사료된다.¹⁵ 한편 specimen 2의 경우 specimen 1에 비해 상대적으로 평균 CO 방출량 및 연기밀도(SD)가 현저히 증가한 반면에, char 형성이 55.5 wt.%에서 41.7 wt.%로 감소하였다. 또한 Figure 3에서도 보인바와 같이 초기 뿐 만이 아니라 다소 시간이 경과한 후에도 HRR이 증가하는 것을 보여 주었는

데, 이는 형성된 char에 crack이 생겨 물질 내부의 비연소된 물질의 연소가 다시 시작하기 때문으로 생각된다. 즉 견고한 char 형성이 이루어지지 못함으로써 crack이 형성된 곳으로 산소가 계속적으로 천천히 유입되어 flame out이 길어짐에 기인한 것으로 사료된다.⁹ 따라서 Table 1에 나타난 바와 같이 단위 면적당 발생하는 HRR을 시간에 대하여 적분한 THR이 26.0 MJ/m²로 specimen 1의 16.7 MJ/m²에 비해 현저한 증가를 보인 것으로 생각된다. 그리고 Table 3에 나타난 바와 같이 (A)-EHC는 HRR이 감소함에 따라 감소하였다.

원료대비 난연제 중 무기금속 수산화물의 함량 변화에 따른 난연성 및 연기밀도의 변화를 검토하

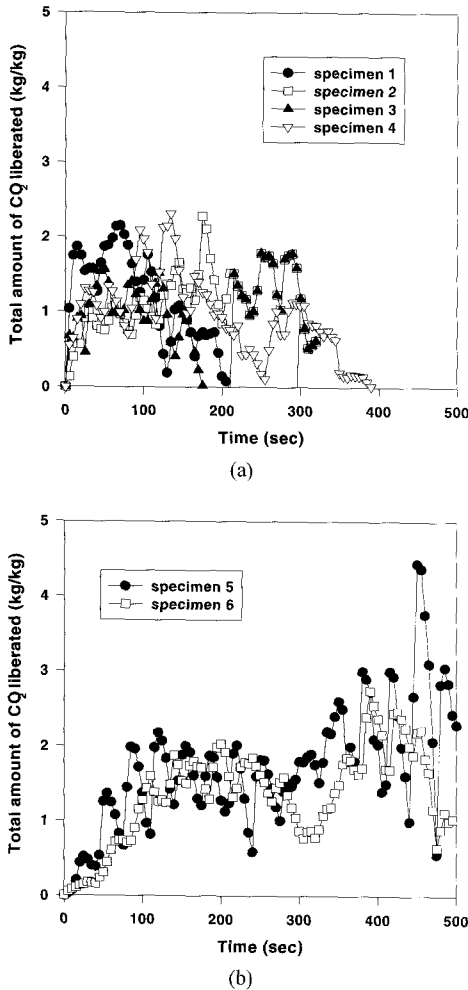


Figure 7. Total amount of CO₂ liberated of the foams, (a) NBR/GTR; 100/0, (b) NBR/GTR; 80/20.

여 Table 3에 그 결과들을 실었다. Specimen 2의 경우 LOI가 28.1, A-HRR이 95 kW/m², M-HRR이 215kW/m², THR이 26.0 MJ/m², CO 방출량이 0.098 kg/kg, 그리고 CO₂ 방출량이 0.94 kg/kg이었다. 무기금속 수산화물인 난연제 a가 0.15 wt.% 증가한 specimen 4의 경우 LOI가 30.3으로 증가하였고, 이와 반면에 A-HRR이 77 kW/m²로, M-HRR이 133 kW/m²로, THR 또한 14.0 MJ/m²로 감소하였으며, HRR(Figure 3)도 감소하였다. 또한 Figure 4는 상기한 유기인 화합물의 첨가에서와는 상이하게 CO 발생률이 감소하였고, (평균) CO 방출량(Table 3,

Figure 6)도 또한 0.070 kg/kg으로 감소하였다. 그리고 CO₂ 발생률은 CO 발생률의 감소에 따라 상대적으로 증가하였으며(Figure 5), (평균) CO₂ 방출량은 1.12 kg/kg으로 증가하였다(Table 3, Figure 7). 이는 무기금속 수산화물은 난연효과와 연기발생 억제효과를 동시에 갖기 때문에 일정 온도 이상에서 큰 흡열을 동반하는 dehydration이 일어나 heat sink 역할을 해 내는 것으로 생각된다. 발생된 수증기는 가연성 기체를 희석시키며 재료의 표면에 보호막을 형성하여 산소의 접근을 방지하게 된다. 그러나 난연성 향상에 있어 단독으로 사용할 경우 다량함유가 요구되므로 가공상의 어려움 및 물성 저하 등의 문제가 야기된다.¹¹ 따라서 무기금속 수산화물이 증가함에 따라 상기한 바와 같이 물의 방출, 증발과정에서의 흡열, 가연성 기체의 희석 및 char의 형성이 많아진 것으로 사료된다. 즉, 난연효과뿐 만 아니라 연기발생 억제효과를 동시에 가짐으로써 CO 발생률, (평균) CO 방출량 및 연기 밀도가 감소하고, 이와 반면에 CO₂ 발생률 및 (평균) CO₂ 방출량이 증가한 것으로 생각된다. Specimen 5, 6의 경우도 상기한 specimen 2, 4의 결과와 동일한 경향성을 보여주었다(Table 3). 즉, 무기금속 수산화물인 난연제 a가 증가함에 따라 LOI가 약간 증가하였고, HRR, A-HRR, M-HRR 및 THR이 감소하였다. CO 발생률 및 (평균) CO 방출량은 감소하였고, CO₂ 발생률 및 (평균) CO₂ 방출량은 증가하여 무기금속 수산화물이 난연효과와 연기발생 억제효과를 동시에 가짐을 재차 확인할 수 있었다. 그리고 specimen 5, 6은 specimen 1~4에 비해 LOI가 급격히 증가(specimen 5; 38.0, specimen 6; 39.3)함을 볼 수 있는데, 이는 난연제의 함량이 상대적으로 증가함에 기인한 것으로 사료되지만 또한 GTR이 20 wt.% 첨가된 영향도 있을 것으로 생각된다. 즉, GTR은 다양한 무기물질이 함유되어 있고, 가교 구조를 갖고 있어¹⁷ 난연성에 충분히 영향을 주었을 것으로 사료된다.

위의 결과를 토대로 난연성을 판단함에 있어 중요한 변수들인 열 방출속도, 유효 연소열, 무게감소, 한계산소지수간의 상관관계를 확인하였으며 Figures 8, 9에는 각각 mass loss 대 A-HRR과 LOI

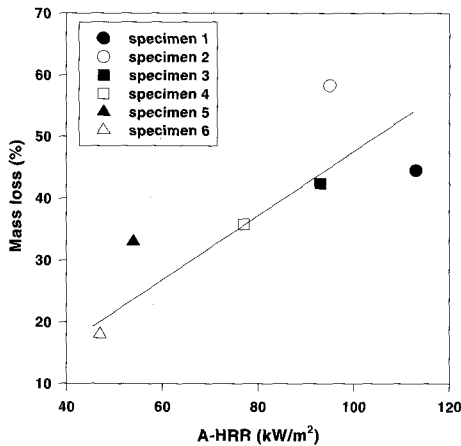


Figure 8. Mass loss vs. average heat release rate of the foams based on NBR/GTR.

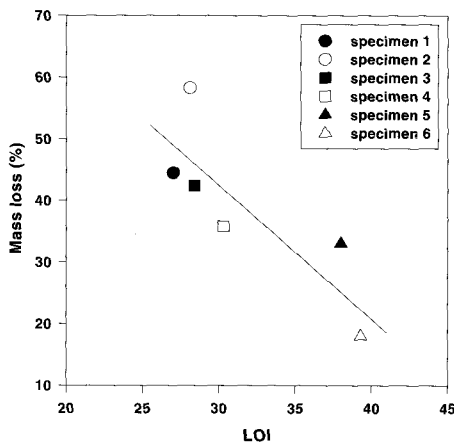


Figure 9. Mass loss vs. limiting oxygen indices of the foams based on NBR/GTR.

와의 관계를 도시하였다. 그림에서 보여지는 것처럼 A-HRR과 LOI가 증가함에 따라 mass loss가 각각 증가 혹은 감소하는 뚜렷한 경향성을 보여주었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), 혹은 페타이어의 재활용을 고려한 NBR/타이어고무분말(Ground Tire Rubber, GTR) 블렌드계의 발포

체를 제조하고, 이들의 난연성을 증진시키고자 연구하였으며 그 결과는 다음과 같다.

난연제 중 유기인 화합물 및 무기금속 수산화물의 함량 증가에 따라 난연성이 증진됨을 확인할 수 있었다. 유기인 화합물의 경우 함량 증가에 따라 한계산소지수(LOI)가 증가하고, 열 방출 속도(HRR) 및 유효 연소열 (EHC)이 감소하는 반면에 CO 방출률(량) 및 연기밀도가 증가함을 확인할 수 있었다. 무기금속 수산화물은 함량 증가에 따라 난연효과뿐 만 아니라 연기발생 억제효과를 동시에 가짐으로써 LOI, HRR, EHC가 유기인 화합물 첨가에서와 같은 경향성을 보여주었지만 CO 방출률(량) 및 연기밀도에 있어서는 유기인 화합물 첨가에서와 상이하게 감소하였다.

그리고 난연성을 판단함에 있어 중요한 변수들인 열 방출속도, 유효 연소열, 무게감소, 한계산소지수간의 상관관계를 확인하였는데, A-HRR과 LOI가 증가함에 따라 mass loss가 각각 증가 혹은 감소하는 뚜렷한 경향성을 확인하였다.

이로써 NBR/GTR의 조성비가 100~80/0~20 wt.%이고 고무/난연제의 조성비가 1/1.55~3.60 wt.%일 때, 원활한 핵의 생성 및 cell의 성장으로 인해 균일한 closed cell 및 semi-closed cell을 보여주었다. 또한 225~250 %의 발포율을 보이며, 낮은 HRR과 높은 LOI(28.0~39.3)를 갖는 난연성 및 발포성이 우수한 발포체를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. K. H. Seo, C. H. Choi, D. H. Oh, and J. C. Lim, "Development of High Expansion Foam of PVC-NBR System", *Polymer(Korea)*, **18**, 641 (1994).
2. D. Y. Hwang, K. D. Han, D. Hong, K. I. Lee, and K. Y. Lee, "A Study on the Extrusion Foaming of Polypropylene", *Polymer(Korea)*, **24**, 538 (2000).
3. D. Klempner and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", p.253, New York and Barcelona, 1991.
4. K. W. Lee, K. E. Kim, "Ignition Characteristics and Combustion Gas Analysis of the Plastics Foam", *Journal of the KIIS*, **16**, 48 (2001).

5. Kiniti, "고무발포 보온재의 시장성 및 사업타당성 분석", 1999.
6. D. Raymond and B. Seymour, "Handbook of Polyolefins", p.25, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
7. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 1, 2, 3, 4, Marcel Dekker, N. Y., 1973~1978.
8. Landrock, A. H., "Handbook of Plastic Foams", 1995.
9. S. B. Kwak, C. H. Jung, J. D. Nam, J. H. Kim, M. A. Choi and J. H. Kong, "Fire Resistance and Thermal Stability Study of Fire-Retarded Polypropylene Systems by Using Cone Calorimeter and Thermogravimetry", *Polymer(Korea)*, **24**, 777 (2000).
10. S. K. Jang, S. K. Shin, T. S. Kim, "Analytical Methods and Characteristics of Brominated Flame Retardants in Environments", *Analytical Science & Technology*, **14**, 83 (2001).
11. S. J. Kim, "난연 플라스틱 현황", *Polymer Science and Technology*, **6**, 118 (1995)
12. C. D. Seol, H. Y. Lee and I. H. Park, "Polymeric Flame Retardants Containing Phosphorus and Halogen Components : 1. Preparation", *Polymer(Korea)*, **15**, 191 (1991).
13. D. Y. Hwang, K. D. Han, D. Hong, K. I. Lee, and K. Y. Lee, "Structural Development of Polypropylene Foam by Crosslinking and Processing Conditions", *Polymer(Korea)*, **24**, 529 (2000).
14. J. T. Kim, W. J. Soon, W. H. Kim, B. H. Ahn, "Foaming Characteristics and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Foams", *Elastomer*, **36**, 52 (2001).
15. S. B. Kwak, S. D. Hwang, J. D. Nam, J. S. Ko, H. K. Choi and J. H. Kong, "Fire Resistance Study of PP Thermoplastic Composites with Particulate Reinforcements and Br Flame Retardants", *Polymer(Korea)*, **26**, 260 (2002).
16. G. S. Cha, J. T. Kim, W. H. Kim and J. S. Yoon, "Preparation and Properties of Ethylene Vinyl Acetate/ Ethylene-1-Butene Copolymer Blend Based Foam", *Elastomer*, **36**, 14 (2001).
17. K. H. Seo, J. C. Lim and H. S. Lim, "Effect of Ground Rubber on Mechanical Properties of EPDM Foam", *Elastomer*, **35**, 132 (2000).
18. S. C. Moon, B. Y. Ryu, J. S. Son, and B. W. Jo, "열경화성 고효율 방진/흡음재의 개발", p.1~37, (재)광주, 전남 테크노파크, 2001.