

페타이어 고무분말(GTR)이 니트릴고무(NBR) 발포체의 난연 및 발포 특성에 미치는 영향

문 성 철 · 이 재 철 · 최 재 곤 · 조 병 옥[†]
조선대학교 공과대학 화학 · 고분자공학부
(2003년 8월 11일 접수, 2003년 9월 20일 수정 및 채택)

Effect of Waste Ground Tire Rubber on Flame Retardancy and Foaming Properties of the NBR foams

Sung-Chul Moon, Jae-chul Lee, Jae-Kon Choi, and Byung-wook Jo[†]

Division of Chemical and Polymer Sci. & Eng., Chosun Univ.,
375 Seosuk-dong, Gwangju, 501-759, Korea

(Received August 11, 2003, Accepted & Revised September 20, 2003)

요약 : 본 연구에서는 페타이어 고무분말 (GTR)과 일부 난연제를 포함한 acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) 발포체를 제조하고, 난연 및 발포특성에 GTR이 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 고무/난연제의 조성비가 1/1.95~3.70 wt%이며, GTR의 함량이 20 wt% 범위 이내에서 원활한 핵의 생성 및 cell의 성장으로 인해 높은 발포율 (215~300 %)과 균일한 닫힌/반 닫힌 셀 (closed/semi-closed cell)을 보여주었으며, 높은 LOI (29.4~40.0)와 낮은 (A)-HRR을 보임을 확인하였다. 또한 GTR의 함량이 증가함에 따라 자체적인 난연 특성으로 인해 LOI가 증가하고, HRR이 감소하는 반면에 (A)-COY는 증가함을 확인하였다.

ABSTRACT : The flame retardancy and foaming properties of NBR foams containing waste ground tire rubber (GTR) were studied. When the composition ratios of NBR/GTR were ranged in 100/0~80/20 (w/w) and rubbers/flame retardants were in the range of 1/1.95~3.70 wt%, the considerably optimized foam for flame retardancy was obtained with high limiting oxygen indices (LOI, 29.4~40.0), low heat release rate(HRR), closed/semi-closed cell of uniformity, and reasonable expandability (215~300 %). The LOI was increased and the heat release rate was decreased with increasing the amount of GTR content.

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

I. 서 론

고무공업의 경우 1920년대 후반 독일의 E. Tchunkur와 A. Bock이 SBR을 공중합하여 소개한 이래, 현 시대에 이르기까지 새로운 고무의 합성법 개발, 가공기술의 향상, 사용용도에 적합한 가공기술의 개발 등으로 급속한 발전을 이루었다.¹ 그러나 고무

공업이 발달함에 따라 고무폐기물의 양이 증가하게 되었고, 최근에는 페플라스틱과 함께 환경오염의 주범 중에 하나로 지목되고 있다.^{1,2} 따라서, 이러한 고분자 폐기물을 재활용하려는 많은 연구가 진행되고 있는데 현재까지 진행되고 있는 페타이어의 재활용에 관한 연구는 처리 방법에 따라서 크게 물리적 처리, 화학적 처리 그리고 새로운 소각 공정 개발로 구분된다. 이 중 물리적 처리에 의한 방법은 페타이어를 기계적인 힘으로 분쇄한 후

[†]대표저자(e-mail : bwjo@chosun.ac.kr)

이를 새로운 자원으로 활용하는 방법을 말하며, 이렇게 얻어진 분쇄고무들은 새로운 고무배합 시 충전제로 사용되거나 고무·아스팔트 포장재, 분쇄고무와 바인더를 이용한 바닥재나 구조재의 생산 등에 사용되고 있다.¹ 그러나, 분쇄고무를 고무 발포체의 제조시 충전제로 사용한 예나, 그에 관한 연구는 드물다. J. C. Lim, S. W. Kim, K. H. Seo의 몇몇 연구자들은 분쇄 페타이어와 SBR을 이용하여 발포체를 제조하고 이때 가황거동 및 물성을 조사한 연구를 보고하였으며, 또 에틸렌-프로필렌-디엔계고무 (EPDM)의 제조에 타이어 분쇄물을 충전제로 사용하였을 경우 첨가된 분쇄고무가 EPDM 가황물의 가황거동과 물성에 미치는 영향을 조사한 연구 등을 보고하였다.^{2,6}

발포고무 (NBR, EPDM, CR 등)는 기포체가 가지는 단열성, 경량성 등의 특성 때문에 우리들의 일상생활에 광범위하게 응용되고 있다.⁷ 그러나, 상기 언급한 바와 같이 환경 문제가 제기되고 있으며, 또한, 일련의 각종 화재사고가 이어지면서 난연화 규제가 점차 강화되어가고 있어 이들의 난연화 방법들에 대한 지속적인 연구가 요구된다.

현재 발포체의 난연화에 있어 경제성을 감안한 난연제 첨가법이 상업적으로 가장 많이 이용되고 있으며, 난연제로는 인체유해성을 고려하여 규제가 심화되고 있는 할로겐 화합물이 여전히 많이 사용되고 있으며, 일부 비할로겐 화합물로 무기금속 수산화물이 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁵

본 연구자들은 전보에서 인체유해성을 고려하여 할로겐 화합물을 배제하고, NBR/GTR (ground tire rubber) 블렌드계의 발포체에 무기금속 수산화물 (Al(OH)₃ 등) 및 유기인 화합물 등을 첨가함으로써 비할로겐계 난연제에 의한 난연성 증진을 연구하였다. 특히, 페타이어고무분말 (GTR)의 함량은 20 wt%로 국한시키고, 고무대비 난연제의 종류 및 함량 변화에 따른 난연성 (LOI, HRR 등), 발포성 (expandability, cell structure, cell size), 모폴로지 및 연기밀도의 변화를 관찰하였으며, 이들의 상관관계를 조사하였고, 그 결과들을 발표하였다.¹⁶ 유기인 화합물 및 무기금속 수산화물은 각각의 난연 메커니즘에 의해 한계산소지수 (LOI)가 증가하고, 열

방출 속도 (HRR) 및 유효 연소열 (EHC)이 감소하고, CO 방출률(량) (A-COY) 및 연기밀도는 각각 증감하고, GTR은 자체적인 난연특성으로 인해 난연성 향상에 영향을 미침을 단편적으로 보고하였다.

본 연구에서는 페타이어의 재활용을 감안하고, acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) 발포체의 난연 및 발포특성에 페타이어 고무분말 (GTR)이 미치는 영향을 체계적으로 조사하고자 한 것으로써, 자체적인 난연 특성을 지니고 있는 GTR과 일부 난연제를 포함한 NBR 발포체를 제조하였으며, 난연제의 종류 및 함량 (195, 370 phr)이 동일할 때 GTR의 함량 변화에 따른 난연 및 발포 특성을 조사하였다.

II. 실험

1. 원 료

본 연구의 원료고무로 사용한 NBR은 금호석유화학(주)의 KNB35L (acrylonitrile content: 34 %, ML₁₊₄ at 100 °C=41), GTR은 (주)삼우의 0.3 mm (평균입도) 제품을 선택하였으며, 난연제로 무기계 및 인계를 사용하였는데, 무기계는 수산화알루미늄의 3종, 인계는 인 함량이 99%인 적인의 5종을 사용하였다. 발포제는 (주)금양의 azodicarbonamide (ADCA)를, 가교제는 sulfur를 사용하였다.

2. 시편제조

시편제조는 위의 Figure 1에서와 같은 방법으로 제조하였으며, 조성비는 다음의 Table 1에 나타내었다. 먼저, rheomixer (Haake600p)에서 원료고무 (NBR/GTR)와 첨가제를 적정 조성비로 하여 혼합하였는데, 115 °C에서 20 분간 (가교제 투입 전), 65 °C에서 5 분간 (가교제 투입 후) 혼합하였다. 그런 다음 mini-max molder (Bau915L)를 이용해 75 °C에서 3 mm (D) × 60 mm (L)의 크기로 압출성형하였고, 이어서 drying oven (HB-503M)에서 120 °C → 200 °C로 승온·발포하여 시편을 제조하였다.

3. 시편의 발포특성 및 발포체의 모폴로지 조사
발포특성은 광학현미경 및 마이크로미터를 이용

Table 1. The Composition of the Compounds Based on NBR/GTR (100/0~80/20)

Specimen	Item (unit)	Composition (wt. ratio)					
		R(N/G)	R/FR	FR		B-a & A	Others
				a	b		
1	100/ 0	1/ 1.95	1.30	0.80	0.20	0.45	
2	90/ 10	1/ 1.95	1.30	0.80	0.20	0.45	
3	80/ 20	1/ 1.95	1.30	0.80	0.20	0.45	
4	100/ 0	1/ 3.70	2.90	0.80	0.20	0.45	
5	90/ 10	1/ 3.70	2.90	0.80	0.20	0.45	
6	80/ 20	1/ 3.70	2.90	0.80	0.20	0.45	

cf) R(N/G): Rubbers(NBR/GTR), FR: Flame Retardants(a; Inorganic flame retardants, b; Phosphorus containing flame retardants & Others), B-a & A: Blowing agent & Activator

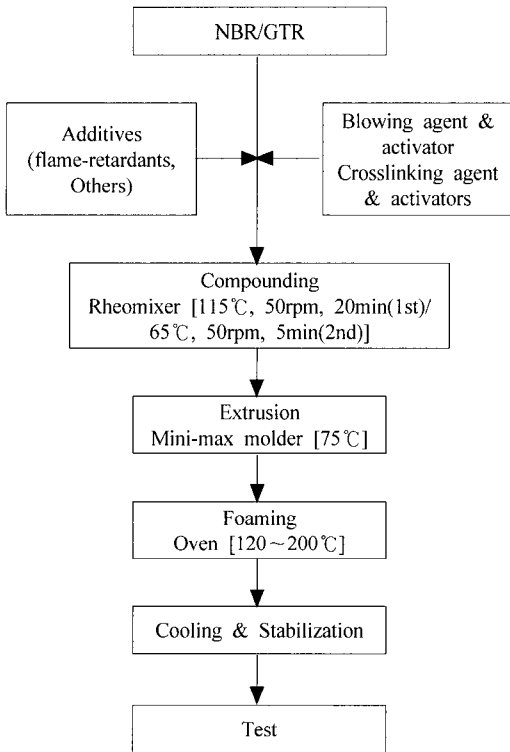


Figure 1. Experimental procedure and process condition of the compounds based on NBR/GTR

해 조사하였는데, 발포과정, 발포온도 및 시간, 발포율, 발포체 표면상태 및 cell 구조를 관찰하였다. 이 때 발포율은 발포전·후의 시편 크기 (L×D)를 5군데 이상 측정하여 평균값을 산출하였다. 산출방

식은 전보에서와 같다.¹⁶

발포체의 모폴로지는 SEM (S-4700, Hitachi, Japan)을 이용하여 파단면을 관찰하였다. 이를 위해 발포체를 액체질소 용기에 넣어 충분히 열적 평형이 일어나도록 하여 취성을 부여한 후 강제 절단하였고, 절단면의 표면을 백금도금 (platinum sputtering)하였다.

4. 발포체의 난연성 분석

발포체의 난연성은 LOI 시험기 (Atlas, USA) 및 Cone Calorimeter (Fire Testing Technology, UK)를 이용하여 조사하였다. LOI 시험기를 이용해 한계 산소지수 (Limiting Oxygen Index, LOI)를 ASTM D 2863에 준하여 측정하였다. 이 때 시험편 {6.5 mm (W) × 2.0 mm (T) × 70 mm (L)}을 원통 내부에 수직으로 고정시킨 다음, 임의로 산소와 질소를 주입하여 원통 내부가 평형상태에 도달하게 한 후 화염을 가하였다. 시험편이 3분 혹은 5 cm 이내로 타 들어갔을 때의 산소와 질소량을 5회 반복 측정하여 평균값을 얻었고, 아래의 식 (1)으로부터 LOI를 구하였다.

$$\text{LOI, \%} = [\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2)] \times 100 \quad (1)$$

그리고 Cone Calorimeter를 이용해 열 방출속도 (heat release rate; HRR), 총 열 방출량 (total heat release; THR), 유효 연소열 (effective heat of combustion; EHC), 가스 생성속도 및 량 (CO production

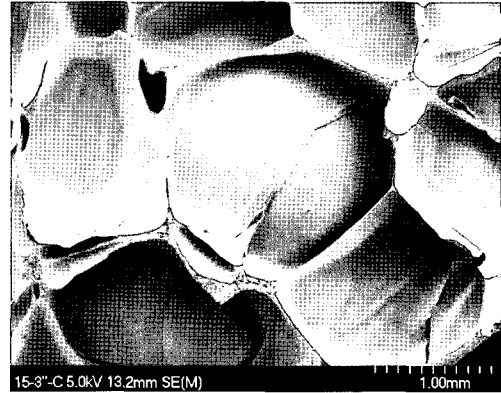
rate; COP, CO₂ production rate; CO₂P, CO yield; COY, CO₂ yield; CO₂Y), 초기점화시간 (time to ignition; TTI), 무게감소 (mass loss; ML) 등을 ASTM E 1354-94에 준하여 측정하였다. 이 때 시험편의 크기는 9 mm (T) × 100 mm (W) × 100 mm (L)로, heat flux는 50 kW/m²로, flow rate는 0.024 m³/s로 하였다.

III. 결과 및 고찰

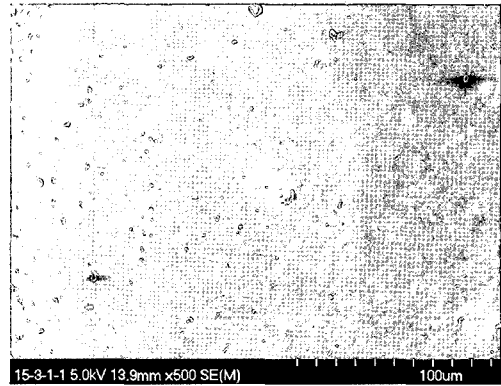
1. 시편의 발포특성 및 발포체의 모폴로지 조사

시편의 발포특성 및 발포체의 모폴로지 조사에서는 적정 발포온도 및 시간, 발포율, 발포체의 표면상태, 셀 구조 (cell structure), 셀 크기 (cell size) 등을 관찰하였으며, 이를 위해 광학현미경, 마이크로미터, SEM 등을 이용하였다. 다음의 Table 2와 Figure 2~6 (a; 셀 구조, b; 압출물 표면에서의 첨가제 분산도)에 그 결과들을 나타내었다.

시료 1, 2, 3의 경우 고무대비 난연제의 함량이 195 phr로 동일할 때, NBR/GTR 조성비의 변화 (100/0~80/20, w/w)에 따른 발포특성 및 발포체의 모폴로지 변화를 보고자 한 것으로, 시편 모두 약 300 %의 평균 발포율을 보였는데, 이 때의 적정 발포온도/시간은 120~175 °C/35 min이었다 (Table 2). 그리고 Figure 2(a), 3(a)에 셀 구조를 나타내었는데, 셀과 셀이 잘 연결되어 있는 균일한 타원형의 닫힌 셀 (closed cell)로 그 크기가 약 0.8~2.2 mm임을 알 수 있었다. 이는 최적으로 가교되어,



(a)



(b)

Figure 2. SEM microphotographs of the foam(a) and the surface of the extrudate(b) of the NBR/GTR (100/0) (specimen 1)

Table 2. The Expandability of the Compounds Based on NBR/GTR (100/0~80/20)

Specimen	Item (unit)	Foaming				
		Foaming temp. / Time required (°C/min)	Expandability (%)	Surface	Cell structure	Cell size (mm)
1		120~170/ 35	300	smooth	closed cell, uniform	0.8~2.2
2		"	300	"	"	0.8~2.2
3		"	290	"	"	0.8~2.0
4		"	230	"	semi-closed cell, uniform	0.5~1.6
5		"	227	"	"	0.5~1.2
6		"	215	"	"	0.5~1.1

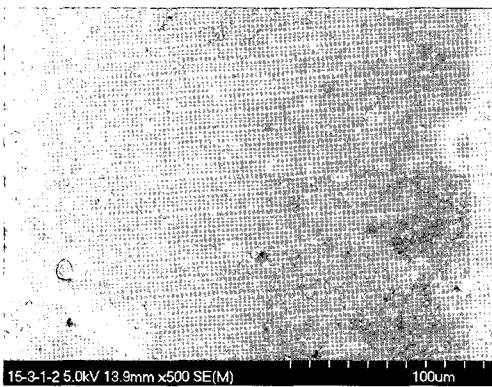
즉 가교 및 발포 조건이 최적화됨에 따라 셀의 과열없이 발포체가 팽창할 수 있는 최대한의 크기로 팽창된 것으로 사료되며, 전보에서 상세히 설명하였다.¹⁶ 그리고 수지의 가교 및 발포특성에 영향을 미치게 되는 첨가제의 매트릭스 수지에 대한 미세 분산정도는 Figure 2(b), 3(b)을 보면 대체적으로 약 2~3 μm 크기의 입자가 비교적 잘 분산되어 있는 것으로 보아 압출물의 가교 및 발포에 효과적이었던 것으로 생각된다. 그리고 본 논문에 제시하지는 않았지만 시료 2의 경우 시료 1과 유사한 발포특성 및 모폴로지를 보여주었다.

고무대비 난연제의 함량이 370 phr로 시료 1, 2,

3에 비해 다량 함유된 시료 4, 5, 6의 경우 또한 NBR/GTR 조성비의 변화에 따른 발포특성 및 발포체의 모폴로지 변화를 보고자 한 것으로 그 결과들은 Table 2와 Figure 4~6에 나타내었다. 시료 1, 2, 3과 동일한 온도구간/시간에서 적정발포가 이루어졌다. 그러나 GTR 함량이 10 wt%에서는 평균 발포율이 약 227 %을 보였으나 20 wt%에서는 215 %로 작은 감소(약 12 %)를 보였고, 고무대비 난연제의 함량이 195 phr인 시료 1, 2, 3에 비해서는 약 70~85 %의 평균 발포율 감소를 보였다. 그리고 Figure 4(a), 5(a), 6(a)에서 보인바와 같이 GTR의 함량이 증가(시료 4, 5, 6순으로)함에 따라 셀



(a)

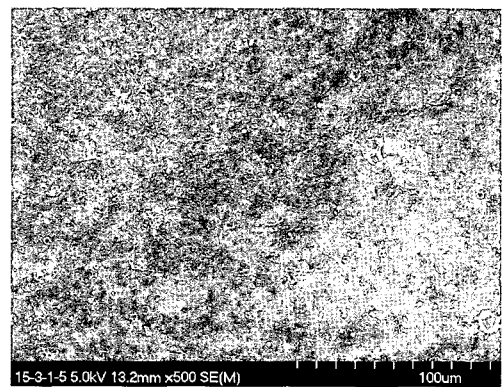


(b)

Figure 3. SEM microphotographs of the foam(a) and the surface of the extrudate(b) of the NBR/GTR (80/20) (specimen 3)



(a)



(b)

Figure 4. SEM microphotographs of the foam(a) and the surface of the extrudate(b) of the NBR/GTR (100/0) (specimen 4)

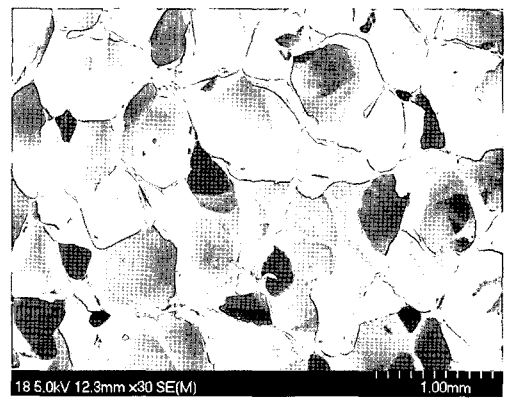
크기가 0.5~1.6 mm, 0.5~1.2 mm, 0.5~1.1 mm로 감소하였으며, 시료 1, 2, 3에 비해서는 약 27~50% 감소하였다. 그리고 중간부분과 좌측 상단부분에 셀이 열린 비교적 균일한 타원형의 반 닫힌 셀(semi-closed cell)을 보였으며, 시료 6은 시료 4, 5에 비해 셀의 열린 정도가 다소 증가하였다. 이는 고무대비 난연제의 다량함유와 GTR 함량이 증가함에 기인한 것으로써 가교, 발포될 수 있는 수지의 함량이 상대적으로 현저히 감소함과 난연제의 다량함유에 따라 혼합시 토크가 높아지고 압출시 압력상승이 야기되므로 제조된 시편의 내압이 상승하게 되어 발포시 핵의 생성 및 셀의 성장이 보

다 어렵게 되기 때문으로 사료된다. 따라서 셀 내부의 발포제 분해에 따른 팽창압력을 셀 벽이 감당하지 못함으로써 셀의 열린 정도가 증가하고, GTR에 존재하는 가황촉진제의 가교참여로 발포제의 팽창을 제한하게 되어 상대적인 셀의 감소가 유도된 것으로 사료된다. 그리고 첨가제의 분산정도를 Figure 4(b), 5(b), 6(b)의 사진에 나타내었는데 시료 1, 2, 3과 유사한 결과를 보였다.

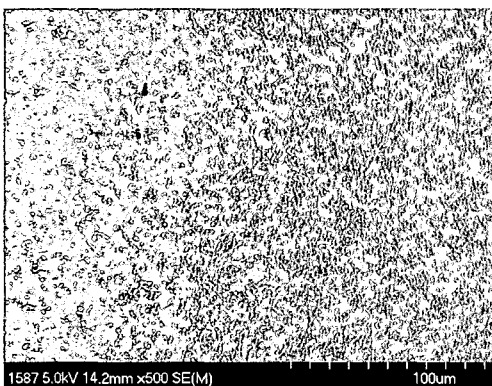
따라서 GTR의 함량이 20 wt% 범위 이내에서, 고무대비 난연제의 함량이 195 phr 범위 이내일 때 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장으로, 즉 블렌드시 계면접착력이 양호하여 발포제 분해에 의해 생성



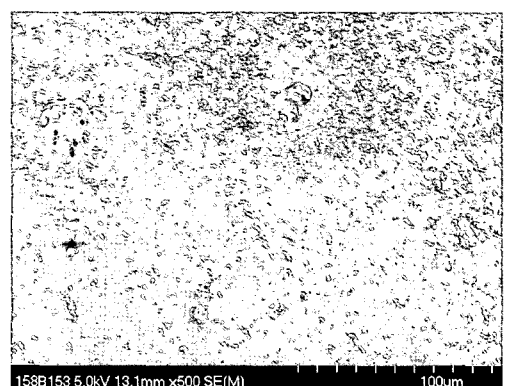
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 5. SEM microphotographs of the foam(a) and the surface of the extrudate(b) of the NBR/GTR (90/10) (specimen 5)

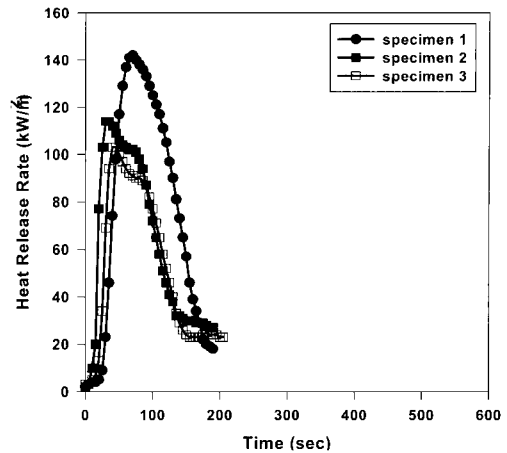
Figure 6. SEM microphotographs of the foam(a) and the surface of the extrudate(b) of the NBR/GTR (80/20) (specimen 6)

된 가스를 조성물 내에 효과적으로 가두어줌으로써 셀 구조의 변화없이 적정발포율을 유지시킴으로써 평균 발포율이 약 300 %이고, 닫힌 셀 (closed-cell)을 가짐을 확인하였다. 그리고 고무대비 난연제의 함량이 370 phr 범위 이내에서는 난연제의 상대적인 다량함유로 발포율이 다소 감소하고 반 닫힌 셀 (semi-closed cell)을 가졌으나 첨가제의 분산에 있어서 대체적으로 약 2~3 μm 크기의 입자가 비교적 잘 분산되어 있는 것을 감안해 볼 때 이 또한 비교적 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장이 이루어짐에 따라 200 % 이상의 평균 발포율을 가짐을 확인할 수 있었다.

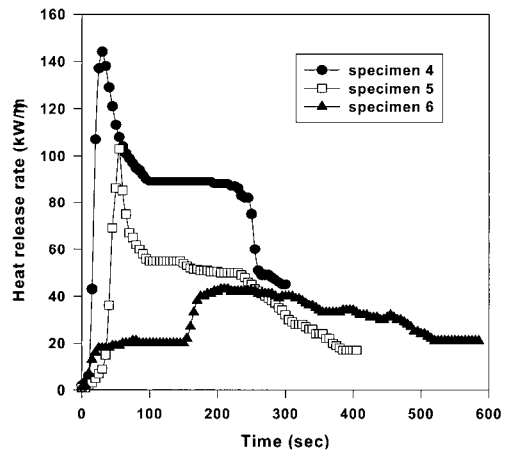
2. 발포체의 난연성 분석

발포체의 난연성은 LOI 시험기 및 Cone Calorimeter를 이용하여 조사하였으며, 시료 상호간에 그 특성들을 비교하였다. LOI 시험기를 이용해 LOI를 ASTM D 2863에 준하여 측정하였고, Cone Calorimeter를 이용해 HRR, THR, EHC, COY, CO₂Y, TTI, 무게감소 (mass loss) 등을 ASTM E 1354-94에 준하여 측정하였으며, 다음의 Table 3과 Figure 7~10에 그 결과들을 나타내었다.

시료 1, 2, 3의 경우 고무대비 난연제의 함량이 195 phr로 동일할 때 NBR/GTR 조성비를 100/0, 90/10, 80/20 (w/w)으로 변화시키고, 난연성의 변화를 보고자 한 것으로 Table 3에 그 결과들을 나타내었다. 매우 안정적인 열경화성 조성물로서 다양한



(a)



(b)

Figure 7. Heat release rates of foams based on NBR/GTR (100/0~80/20)

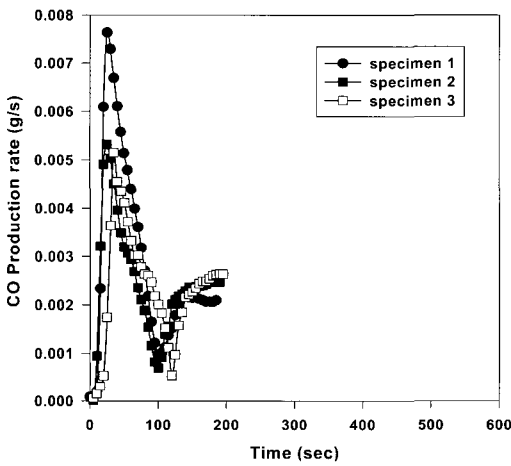
Table 3. Cone Calorimeter Data & Limiting Oxygen Index of Foams Based on NBR/GTR (100/0~80/20)

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%)	A-COY (kg/kg)	A-CO ₂ Y (kg/kg)
1	29.4	98	142	15.6	18.4	50.0	9	141	16.7	6.1	36.5	0.065	1.30
2	31.0	82	114	11.8	16.2	48.4	15	138	14.7	5.4	63.3	0.059	1.02
3	32.3	78	103	10.6	17.9	46.7	22	134	16.2	4.2	74.1	0.067	1.25
4	38.3	87	144	25.1	18.9	30.4	19	299	30.1	9.0	70.1	0.021	1.21
5	39.1	52	103	18.5	16.1	24.2	41	342	30.5	7.3	76.1	0.025	1.37
6	40.0	33	43	17.0	15.8	27.1	162	585	30.3	7.7	74.6	0.106	1.61

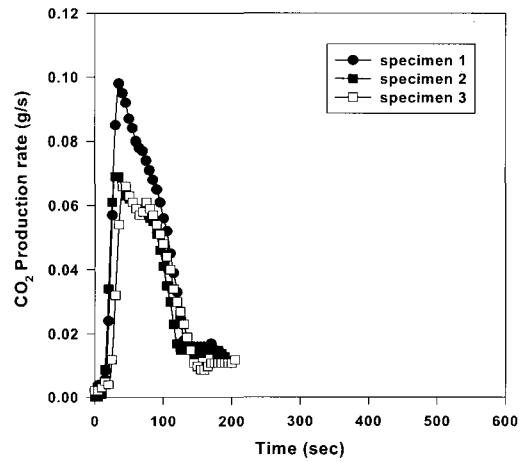
cf) LOI: limiting oxygen index, A-HRR: average heat release rate, M-HRR: maximum heat release rate, THR: total heat release, A-EHC: average effective heat of combustion, M-EHC: maximum effective heat of combustion, TTI: time to ignition, FO: flame out, IM: initial mass, ML: mass lost, R: residue, A-COY: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

무기물질의 함유 및 가교 구조를 갖고 있어 자체적인 난연특성을 지니고 있는 GTR의 함량이 증가함에 따라 TTI가 9, 15, 22 s로 길어지고, 연소분위기 하에서 산소와 열을 차단할 수 있는 차 형성이 많아져 (mass loss 6.1, 5.4, 4.2 g) 지속적인 물질 연소의 진행을 방해하여 불완전 연소를 유도함에 따라 LOI는 29.4, 31.0, 32.3으로 증가하고, A-HRR (average heat release rate)이 98, 82, 78 kW/m²로, M-HRR (maximum heat release)이 142, 114, 103 kW/m²로 감소하고 {Figure 7(a)}, THR이 15.6, 11.8,

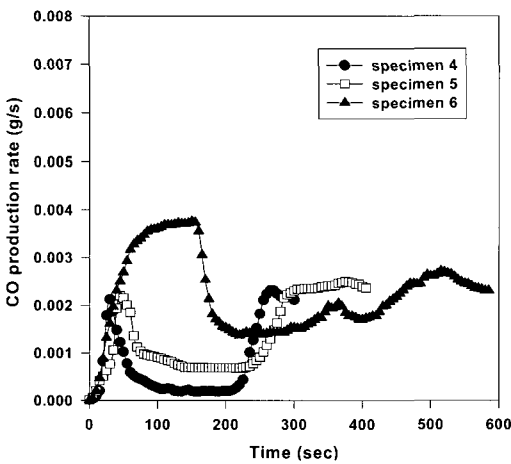
10.6 MJ/m²로 감소하였다 (Table 3). 즉, LOI 상승에 따른 HRR, THR이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 그리고 시료 2의 경우 A-COY 및 A-CO₂Y가 시료 1, 3에 비해 낮음을 보였는데 (Table 3), 이는 초기질량 (initial mass, IM)이 상대적으로 적음에, 즉 연소될 수 있는 물질의 부피가 상대적으로 감소함에 따라 연소분위기 하에서 가스 생성량이 감소한 것으로 생각된다. 그러나, 시료 1, 3을 비교해 보면 GTR의 함량이 증가함에 따라 A-COY가 또한 증가하는 반면에 A-CO₂Y는 약간 감소하



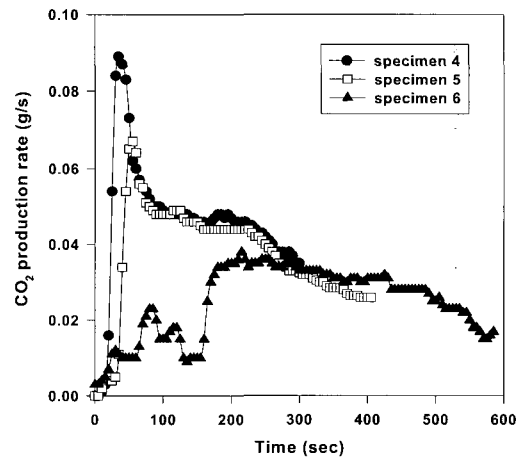
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 8. CO production rates of foams based on NBR/GTR (100/0~80/20)

Figure 9. CO₂ production rates of foams based on NBR/GTR (100/0~80/20)

였다 (Table 3). 또 Figure 8(a)와 9(a)에 A-COY, A-CO₂Y와 관련하여 시간에 대한 COP, CO₂P를 도시하였는데, 이 또한 GTR의 함량 증가에 따라 감소함을 보였다. 고무대비 난연제의 함량이 195 phr의 범위 이내에서, GTR의 20 wt% 범위 이내의 첨가는 TTI를 늦추고, HRR를 낮추고, 많은 char 형성을 유도함으로써 난연성의 향상에 기여함을 확인할 수 있었다.

시료 4, 5, 6의 경우는 고무대비 난연제의 함량이 370 phr로 동일할 때, 즉 난연제가 다량 함유되었을 때 NBR/GTR 조성비의 변화 (100/0~80/20, w/w)에 따른 난연성의 변화를 보고자 한 것으로 그 결과들을 Table 3에 나타내었다. 시료 6은 전보에 보고되었던 조성으로 본 실험 결과와의 연계성을 위해 인용하였다.¹⁶ 시료 1, 2, 3순으로 GTR의 함량이 0, 10, 20 wt%로 증가할수록 TTI의 증가 (19, 41, 162 s) 및 LOI가 증가 (38.3, 39.1, 40.0)하고, Figure 7(b)에서 보인바와 같이 HRR이 감소하고(A-HRR 87, 52, 33 kW/m², M-HRR 144, 103, 43 kW/m₂; Table 3), THR도 감소 (25.1, 18.5, 17.0 MJ/m²)하였다. 따라서 GTR 함량 증가로 인한 LOI 상승에 따라 HRR 및 THR이 감소하는 경향을 재차 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 8(b), 9(b)에 COP, CO₂P를 도시하였는데, 이와 관련한 A-COY

는 고무대비 난연제의 함량 (195 phr)이 낮은 시료 1, 2, 3과 같이 GTR의 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으나, A-CO₂Y는 상이하게 증가함을 보였다 (Table 3). 이는 상기한 바와 같이 GTR이 증가함에 따라 TTI는 길어지고, 연소분위기 하에서 차 형성이 많아져 불완전 연소가 유도되어 졌으나, 이와 더불어 연소시간 (flame out)이 길어져 상대적 인 가스발생시간이 길어짐에 기인한 것으로 사료된다.

한편 시료 6의 경우는 A-COY가 약 0.106 kg/kg으로 시료 5 (0.025 kg/kg)에 비해 현저한 증가를 보였다. 이는 TTI가 162 s (시료 5; 41 s)로 현저히 길어졌으나 (Table 3), Figure 9(b)에서 약 160 s 이후에 HRR이 급격히 증가한 이후 계속해서 작은 증감을 보여 주는 것으로 보아 형성된 차에 크랙이 생겨 물질 내부의 미 연소된 물질의 연소가 다시 시작되어 연소시간 (flame out)이 길어짐에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 고무대비 난연제의 함량이 370 phr 범위 내에서도, GTR 20 wt% 범위 내의 첨가는 발포율 (200 %이상) 및 셀 구조 (semi-closed cell, uniform) 등에 미치는 영향이 적음을 감안해 볼 때, 그리고 연소분위기 하에서 차 크랙에 의한 연소시간 (flame-out)이 길어져 A-COY가 증가하였지만 자체적인 난연특성으로 인해 TTI를 충분히 늦추고, THR를 낮추고, 특히 (A, M)-HRR를 상당히 낮추는 (Figure 10) 것을 감안해 볼 때 난연성 향상에 효과적이었던 것으로 생각된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 페타이어의 재활용을 감안하고, acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) 발포체의 난연 및 발포특성에 페타이어 고무분말 (GTR)이 미치는 영향을 체계적으로 조사하기 위해 자체적인 난연 특성을 지니고 있는 GTR과 무기금속 수산화물, 유기인 화합물을 포함한 NBR 발포체를 제조하였다. 이 때 난연제의 종류 및 함량 (195, 370 phr)이 동일할 때 GTR의 함량 변화에 따른 난연 및 발포 특성을 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

고무/난연제의 중량비가 1/1.95~3.70 wt%일 때,

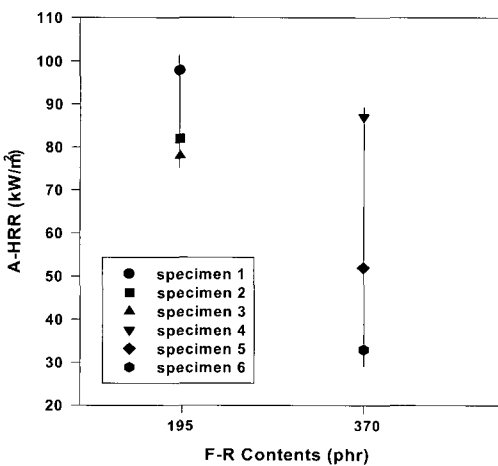


Figure 10. Flame retardant contents vs. average heat release rates of foams based on NBR/GTR (100/0~80/20)

GTR의 함량이 20 wt% 범위 이내에서 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장으로 인해 높은 발포율 (215~300 %)과 균일한 닫힌/반 닫힌 셀 (closed/semi-closed cell)을 보여주었다. 또한 높은 LOI (29.4~40.0), 낮은 (A)-HRR을 보임을 확인하였다.

매우 안정한 열경화성 조성물인 GTR의 함량이 증가함에 따라 자체적인 난연 특성으로 인해 LOI가 증가하고, HRR이 감소하는 반면에 (A)-COY는 증가함을 확인하였다.

이로써 GTR의 20 wt% 범위 이내에서는 발포율 및 셀 구조 등에 미치는 영향이 적음을 감안해 볼 때 난연성 향상에 효과적이었던 것으로 생각된다. 그리고, 고무와의 계면접착력을 저하시키지 않는 범위 내에서 난연제를 다량 사용하였을 때 GTR의 사용은 난연성을 보다 향상시키는데, 특히 HRR을 줄이는데 더욱 효과적일 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. J. C. Lim, H. S. Lim, K. H. Seo, "Cure Behavior and Physical Properties of SBR Sponge Containing Ground Waste Tire", *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, **32**(2), 105 (1997).
2. T. W. Yoo, B. K. Hong, and J. H. Hong, "자동차용 고분자재료의 재활용기술", *고분자과학과 기술*, **13**(3), 288 (2002).
3. S. W. Kim, H. S. Lim, D. J. Kim, and K. H. Seo, "Cure Behaviors and Physical Properties of EPDM Vulcanizates Containing Ground Rubber", *Polymer Korea*, **21**(3), 401 (1997).
4. K. H. Seo, H. S. Lim, "Cure Behaviors and Physical Properties of EPDM Vulcanizates Containing Ground Rubber(II)", *Polymer(Korea)*, **22**(5), 833 (1998).
5. J. C. Lim, H. S. Lim, K. H. Seo, "Effect of Ground Rubber on Mechanical Properties of EPDM Foam", *Elastomer*, **35**(2), 132 (2000).
6. O. K. Jeong, T. B. Kang, H. K. Lee, "Acoustic Absorption in Re-cycled Rubber Granulate", *Applied Chemistry*, **4**(1), 205 (2000).
7. H. S. Kim, S. Y. Choi, "A Study on the Manufacturing of Cellular Rubber Products with NR, NBR and EPDM", *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, **29**(3), 213 (1994).
8. D. Klemptner, and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", p.253, New York and Barcelona, 1991
9. K. W. Lee, K. E. Kim, "Ignition Characteristics and Combustion Gas Analysis of the Plastics Foam", *Journal of the KIIS*, **16**(1), 48 (2001).
10. Kiniti, "고무발포 보온재의 시장성 및 사업타당성 분석", p.58, 1999.
11. D. Raymond, and B. Seymour, "Handbook of Polyolefins", p.25, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
12. A. H. Landrock, "Handbook of Plastic Foams", p.488, Plastics Technical Evaluation Center, 1995.
13. 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**(6), 777 (2000).
14. S. K. Jang, S. K. Shin, T. S. Kim, "Analytical Methods and Characteristics of Brominated Flame Retardants in Environments", *Analytical Science & Technology*, **14**(5), 83 (2001).
15. S. J. Kim. "난연 플라스틱 현황", *Polymer Science and Technology*, **6**(2), 118 (1995).
16. S. C. Moon, J. K. Choi, B. W. JO, "Foaming Properties and Flame Retardancy of the Foams Based on NBR/GTR Compounds", *Elastomer*, **27**(3), 159 (2002).
17. 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**(4), 641 (1994).
18. 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**(4), 529 (2000).
19. 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**(1), 52 (2001).
20. S. C. Moon, B. Y. Ryu, J. S. Son, B. W. Jo, "열경화성 고효율 방진/흡음재의 개발", p.37, (재)광주.

전남 테크노파크, 2001.

21. C. D. Seol, H. Y. Lee, and I. H. Park, "Polymeric
Flame Retardants Containing Phosphorus and Halogen

Components : 1. Preparation", *Polymer(Korea)*, **15**(2),
191 (1991).