

인/질소계 난연제를 포함한 난연 NBR발포체의 제조 및 특성

문 성 철 · 최 재 곤 · 조 병 옥[†]

조선대학교 공과대학 화학 · 고분자공학부

(2004년 3월 13일 접수, 2004년 4월 16일 수정 및 채택)

Preparation & Properties of the Flame Retarded NBR Foams with Phosphorus/Nitrogen-Containing Flame Retardants

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 13, 2004, Revised and Accepted April 16, 2004)

요 약 : 본 연구에서는 금속수산화물과 다양한 인계 난연제를 포함한 난연 acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) 발포체를 제조하고, 이때 인 함유량에 따른 열적특성, 난연특성, 발포특성 등의 변화 및 이들의 상관관계를 조사하였다. NBR 발포체의 발포특성 및 모폴로지 분석 결과 인/질소계 난연제 10 phr 범위 내에서 대체적으로 인/질소계 난연제를 투입하지 않은 금속수산화물만을 사용한 경우와 유사한 발포특성 및 모폴로지를 가짐을 알 수 있었다. 열 분석에서는 인 함유량이 많은 인/질소계 난연제를 사용할 경우 화염분위기 하에서의 char 형성과 관련한 잔류량이 많아짐으로써 난연성이 향상됨을, LOI 분석에서도 인 함유량이 증가함에 따라 LOI가 증가함을 알 수 있었다. cone-calorimeter 분석 결과 열 및 LOI 분석 결과와 유사한 경향성을, 인 함유량이 증가함에 따라 HRR, THR, EHC 등이 감소하는 반면에 COY는 증가함을, 즉 난연성이 상승함을 확인할 수 있었다. 연기밀도 분석 결과 cone-calorimeter 분석에서의 (A)-COY와 같은 경향성을 보여주었다.

ABSTRACT : The flame retarded NBR foams were prepared with metal hydroxides and various phosphorus/nitrogen-containing flame retardants. The dependency of the phosphorus content on thermal properties, flame retardancy, smoke density, and foaming properties were investigated in the foams. Foaming properties and morphology of the flame retarded NBR foams with P/N flame retardants (≤ 10 phr) were similar to those of the foams without P/N ones but containing metal hydroxides. The flame retardancy of the foams was improved with increasing the phosphorus content and char formation under combustion atmosphere. The cone-calorimeter test and LOI index were also coincided with the TGA analysis quite well. The heat release rate (HRR), total heat release (THR), and effective heat of combustion (EHC) were decreased, whereas the carbon monoxide yield was increased with increase of the phosphorus content of P/N flame retardant. The smoke density values were closely related with CO yield values obtained by the cone-calorimeter test due to the high and hard char formation.

Keywords : NBR, phosphorus/nitrogen containing flame retardant, foam, foaming property, flame retardancy

[†] 대표저자(e-mail : bwjo@chosun.ac.kr)

I. 서 론

고분자 발포체는 플라스틱 발포체와(PE, PU, PS, PVC, EVA foam 등)과 고무 발포체(NBR, EPDM foam 등)로 크게 분류할 수 있으며, 이들은 기포구조를 가지고 있어 원재료보다 낮은 밀도를 가지며, 단열성, 흡·차음성, 유연성 등의 고유한 특성으로 각종 분야 (건설, 건축, 전자, 지하철, 스포츠 등)에 내장재, 단열재, 흡·차음재, 구조재 등으로 광범위하게 이용되고 있다.¹⁻⁵ 그러나 최근 일련의 화재발생사고로 인해 발포체의 경우도 특히 난연성, 환경친화성이 요구되고 있으나 발포 메카니즘 상 난연성을 부여하는 것이 쉽지 않다. 발포체의 형성에 있어 중요한 인자로 혼합물의 적정한 점도 및 내압, 가교 및 발포속도 등을 들 수 있는데, 난연제의 사용으로 인해 이들을 제어하기가 쉽지 않은 것으로 알려져 있다. 현재 발포체의 난연화에 있어 상업적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법은 경제성을 감안한 난연제 첨가법이 있으며, 주로 사용되는 난연제는 할로겐화합물을 비롯하여 무기금속 수산화물, 유기인 화합물 등을 들 수 있다. 그러나 선진국 (특히 유럽)을 비롯한 국내에서 발포체를 비롯한 각종 분야에 있어 앞서 언급한 바와 같이 난연성뿐 만이 아니라 환경친화성이 요구되고 있는 바 화재발생 시 2차적인 피해를 줄 수 있는 유독가스를 발생하는 할로겐화합물의 사용이 지양되어야 할 것이다.^{6,7} 할로겐화합물에 대한 규제는 독일 (1980년 후반, 아로마틱 할로겐계 난연제 사용 금지, 1994년 기존에 규제된 chlorinated dioxins and furans에 brominated dioxins and furans의 추가에 대한 의회 통과, 1999년 다이옥신에 대한 법안 강화), 네덜란드 (1994년 초 polybrominated diphenyl ethers (oxides) (PBDPE(O))인 DECA, OCTA 및 PENTA의 사용 금지)를 비롯한 유럽 및 선진국 등에서 더욱 더 강화되고 있는 실정이다.⁸⁻¹⁰ 국내의 경우는 할로겐화합물에 대한 구체적인 규제 법령이 제정되어 있지 않지만 이와 관련하여 난연화 규제를 강화하고 있다. 그 예로 커튼, 카페트 등의 실내장식 물품은 다중이용업소를 대상으로 하여 방염처리제품의 사용을 규정 (소방법 8, 11조 등)하고 있으며,

실내 장식재 및 장식품에 관한 규정 (건축법 시행령 제 2조, 61조)을 두고 있다. 그리고 난연성을 평가하는 기준으로는 미국의 ASTM D-635, UL-94, 일본의 JIS K-6911, 독일의 DIN4102, 스위스의 EMPA5-3, 국내의 KS F 2271, KS F 2257 등을 들 수 있다.¹⁰⁻¹²

고분자의 난연화 방법에는 열적으로 안정한 신수지의 합성, 기존 고분자의 화학적 개량 (반응형 난연제), 난연제의 컴파운딩 등을 통한 물리적 첨가 (첨가형 난연제), 난연제 코팅 방법 등이 있다. 신수지의 합성은 일반적으로 아로마틱 성분을 증가시키는 방법인데, 이는 아로마틱 그룹의 도입에 의한 내열성의 상승으로 가공상에 어려운 단점이 있고, 고분자의 화학적 개량은 고분자에 chlorination, bromination 등의 방법으로 화재발생 시 유독가스 방출 등의 단점이 있으며, 컴파운딩 등을 통한 물리적 첨가 방법은 각종 할로겐계, 무기계, 인계, 질소계 등의 난연제를 컴파운딩 등의 방법으로 섞어 주는 것으로 열가소성 고분자에 가장 많이 사용되나 할로겐계의 경우 화염분위기 하에서의 비환경친화적이고, 무기계의 경우는 다른 난연제에 비해 동등, 그 이상의 난연성 부여를 위해서는 다량 사용해야만 하므로 가공성 및 물성 저하를 일으키는 단점이 있다. 고분자의 연소과정은 micro scales (heating, transition, degradation, decomposition, oxidation), macro scales (heating, decomposition, ignition, combustion, propagation)와 mass scales (initial fire, fire build-up, flash over, fully developed fire, fire propagation)로 구분할 수 있다. 난연제의 선택에 있어서는 최종제품의 요구물성 및 모재고분자의 종류를 감안하고 각각의 난연제 작용 메카니즘 및 시너지 효과를 잘 고려하는 것이 바람직하리라 생각된다.^{6-8,13-15}

첨가형 난연제로 본 연구에서 사용코자 하는 인/질소계 (멜라민계) 등의 작용 메카니즘을 살펴보면, 인/질소계 난연제는 red phosphorus, phosphates, ammonium polyphosphates, melamine cyanurate 등이 있으며, 다음의 Figure 1과 같이 인화합물과 고분자는 산소와 반응하여 인산→메타인산→폴리메타인산을 생성하여 표면에 산피막을 형성하고, 또한

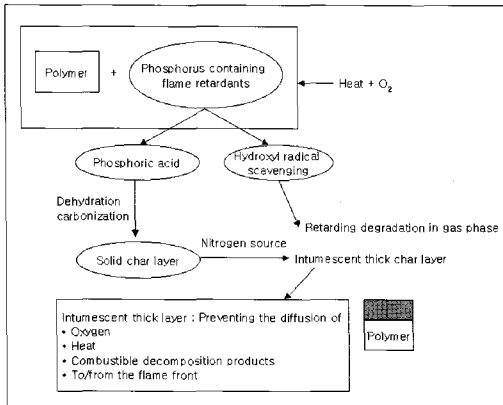


Figure 1. Mechanism of the phosphorus containing flame retardants.

고분자의 탈수소반응을 촉진시켜 불연성의 carbonaceous char를 생성하고, 생성된 char가 산소와 열을 차단하는 역할 (condensed phase)을 하는 것으로 알려져 있다.^{6,8}

멜라민계 난연제는 멜라민 시아누레이트, 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트 등이 있으며 이는 열이 가해지면 멜라민이 분해되면서 멜라민과 인산이 각각 응축되고, 주로 흡열반응과정과 응축상에서의 메카니즘 등에 의해 난연 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 무기계 난연제는 대표적으로 수산화알루미늄 (aluminium hydroxide, Al(OH)₃)과 수산화마그네슘 (magnesium hydroxide, Mg(OH)₂)이 있는데, 이들은 난연효과와 연기발생 억제효과를 동시에 갖는 것으로 알려져 있다. 일정온도 이상에서 큰 흡열을 동반하는 탈수가 일어나 heat sink 역할을 하고, 발생된 수증기는 가연성 기체를 희석시키며 재료의 표면에 보호막을 형성하여 산소의 접근을 방지한다.^{8,16}

본 연구에서는 인계 난연제를 포함한 난연 NBR 발포체를 제조하고, 이때 인 함유량에 따른 열적특성, 난연특성, 발포특성 등의 변화를 조사하였으며, 이들의 상관관계를 고찰하고자 하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 모재고분자 (base polymer)로 NBR (acrylonitrile content 34 %, ML₁₊₄ at 100 °C = 41, Kumho petrochemical)을 사용하였고, 인/질소계 난연제로 ammonium polyphosphate (P/N content 72.0/14.0%, Budenheim), melamine-pyrophosphate (P/N content 33.0/38.0%, Budenheim), red phosphorus (P content 93.1%, Rinkagaku), red phosphorus (P content 90.4%, Rinkagaku), 3-(hydroxyphenylphosphinyl) propanoic acid (P content 14.0%, Kolon), 9,10-dihydro-9-oxa-10-[2,3-di-(hydroxyethoxy)carbonylpropyl]-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (P content 4.0%, Kolon)를, 무기계 난연제로 aluminium hydroxide (Al(OH)₃, Dongwha), magnesium hydroxide (Mg(OH)₂, Dongwha)의 2종을 사용하였다. 발포제는 azodicarbonamide류 (ADCA, Kumyang)를, 가교제는 sulfur를, 이외 가교촉진제 및 가공조제 등을 사용하였다.

2. 컴파운딩 및 발포시편 제조

조성은 Table 1과 같이 하였는데, 시료 1은 인계 난연제가 포함되지 않은 조성이며, 시료 2~7은 인 함유량이 다른 인계 난연제로 구성되어 있으며, 그 함량은 10 wt%로 고정하였다. 발포시편의 제조과정 및 가공조건은 아래의 Figure 2에서와 같다. 우선 rheomixer (Haake 600p)에서 NBR과 난연제를 포함한 첨가제를 적정 조성비로 하여 혼합하였으며, 이 때 가공조건은 115 °C에서 20 분간 가교제만을 제외하고 1차 혼합한 다음, 65 °C에서 5 분간 가교제를 첨가하고 2차 혼합하였다. 이어서 hot-press (Carver)를 이용하여 75 °C에서 5 mm (T) × 100 mm (W) × 100 mm (L)의 크기로 압축성형하였고, 다음으로 오븐 (HB-503M) 내에서 120 °C에서 200 °C로 승온·발포하여 시편을 제조하였다.

3. 발포시편의 발포특성 및 모폴로지 분석

발포시편의 발포특성은 인/질소계 난연제의 투입 여부 및 종류변화, 즉 인함유량에 따른 발포율 (expandability), 적정발포온도/시간 (foaming temp./

Table 1. Composition of the NBR Compounds with Flame Retardants

Specimen	Item (unit)	Composition (wt. ratio)									
		R/FR	FR							B-a & A	Others
			a	b	c	d	e	f	g		
1	1/1.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.95	0.20	0.45	
2	1/2.05	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.95	0.20	0.45	
3	1/2.05	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	1.95	0.20	0.45	
4	1/2.05	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	1.95	0.20	0.45	
5	1/2.05	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	1.95	0.20	0.45	
6	1/2.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	1.95	0.20	0.45	
7	1/2.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	1.95	0.20	0.45	

cf) R/FR: Rubbers (NBR)/FR: Flame retardants {a; red phosphorus (P 93.1%), b; red phosphorus (P 90.4%), c; ammonium polyphosphate (P/N 72.0/14.0%), d; melamine pyrophosphate (P/N 33.0/38.0%), e; 3-(Hydroxy phenylphosphiny)propanoic acid (P 14.0%), f; 9,10-dihydro-9-oxa-10-[2,3-di- (hydroxyethoxy)carbonylpropyl]-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (P 4.0%), g; aluminium hydroxide & others}, B-a & A: Blowing agent & Activator

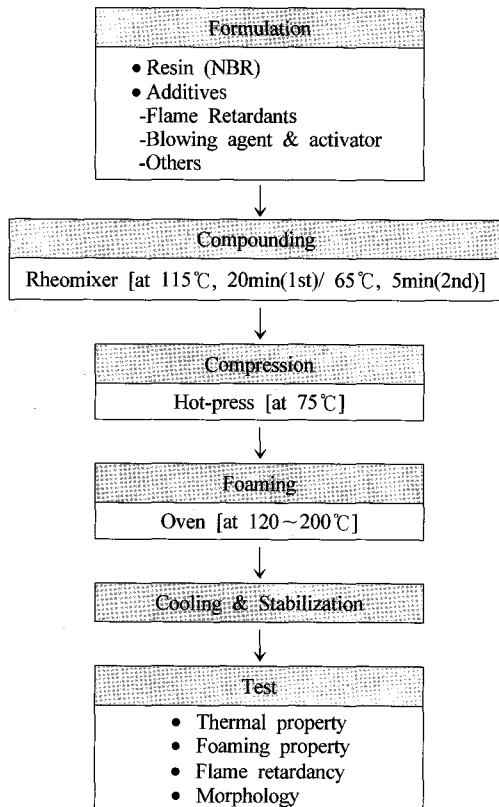


Figure 2. Experimental procedure and process condition of the NBR compounds with flame retardants.

time required), 셀 구조 (cell structure), 셀 크기 (cell size), 표면상태 (surface) 등의 변화를 관찰하였으며, 또한 상호비교하고자 하였다. 이를 위해 광학현미경 (microscope), 마이크로미터 (micrometer) 등을 이용하였다. 발포율은 발포전과 후의 시편 크기로부터 평균값을 산출하였는데, $T \times W \times L$ 을 5군데 이상 측정하여 식(1)을 통해 산출하였다.

발포시편의 모폴로지는 SEM (S-4700, Hitachi)을 이용하여 발포 전 (첨가제의 분산정도), 발포 후 (셀 구조)의 파단면을 관찰하였다. 이를 위해 발포 시편을 액체질소 용기에 넣어 충분히 열적평형이 일어나도록 하여 취성을 부여한 후 강제 절단하였고, 절단면의 표면을 백금도금 (platinum sputtering) 하였다.

$$\text{Expandability}(\%) = \frac{(T+W+L)_{\text{after}} - (T+W+L)_{\text{before}}}{(T+W+L)_{\text{before}}} \times 100 \quad (1)$$

$(T+W+L)_{\text{before}}$: Thickness(T) + Width(W) + Length(L) of the compounds

$(T+W+L)_{\text{after}}$: Thickness(T) + Width(W) + Length(L) of the foams

4. 원재료 및 발포시편의 열 분석

인/질소계 및 무기계 난연제와 발포시편의 열적

특성 조사는 TGA (TA 2050)를 이용하여 분해온도 및 구간, 잔류량 등을 조사하였으며, 이를 난연성과 관련지어 검토하였다. 이 때 질소분위기 하에서 측정온도구간은 0 ~ 800 °C로, 측정방법은 10 °C/min으로 하였고, 시료의 양은 5 mg을 기준으로 하였다.

5. 발포시편의 난연성 분석

발포시편의 난연성은 LOI tester (Atlas) 및 cone-calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 조사하였다.

LOI 분석: LOI tester를 이용해 한계산소지수 (LOI)를 ASTM D 2863에 준하여 측정하였다. 이 때 시험편 (2.0 mm (T) × 6.5 mm (W) × 70 mm (L))을 컬럼 내부에 수직으로 고정시킨 다음, 임의로 산소와 질소를 주입하여 컬럼 내부가 평형상태에 도달하게 한 후 화염을 가하였다. 시험편이 3 min 혹은 5 cm 이내로 타 들어갔을 때의 산소와 질소량을 5회 반복 측정하여 평균값을 얻었고, 전보⁶에서와 같은 방법으로 LOI를 구하였다.

Cone-calorimeter 분석: 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), 초기점화 시간 (time to ignition; TTI), 연소시간 (flame-out; FO), 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.

6. 발포시편의 연기밀도 분석

Smoke density control system (Atlas)을 이용하여 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소, 즉 초기 빛 투과율 100 %를 기준으로 연소 시 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소율을 측정하였다. 이 때 시편크기는 13 mm (T) × 14 mm (W) × 70 mm (L)로 하였고, 질소와 산소의 투입량은 지속적인 연소를 위해

LOI가 가장 높은 시편의 값 이상으로, 질소 8892 cc/min, 산소 4788 cc/min으로 하였다. 그리고 측정된 값은 1-optical transmittance로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 발포시편의 발포특성 및 모폴로지 분석

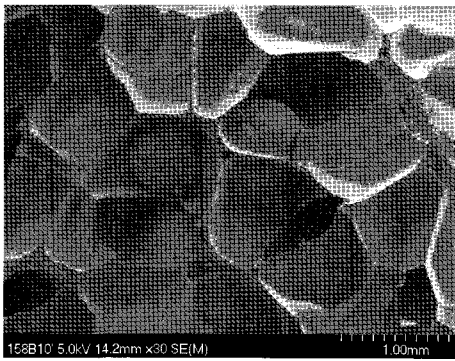
발포시편의 발포특성 조사에서는 광학현미경, 마이크로미터 등을 이용하여 인/질소계 난연제의 투입 여부 및 종류변화, 즉 인함유량에 따른 발포율, 적정발포온도/시간, 셀 구조, 셀 크기, 표면상태 등의 변화를 관찰하여 상호 비교하였다. 발포시편의 모폴로지 조사에서는 SEM을 이용하여 발포 전 (첨가제의 분산정도), 발포 후 (셀 구조)의 파단면을 관찰하였다. 그 결과들은 다음의 Table 2, Figures 3~6 (a; 셀 구조, b; 첨가제 분산정도), Figure 7에 나타내었다.

시료 1은 인/질소계 난연제를 포함하지 않고, 무기계 난연제만을 사용한 조성으로 Table 2 및 Figure 3 (a)에서 볼 수 있듯이 적정 발포온도/시간이 120 ~ 170 °C/ 30 min이었고, 이때의 평균 발포율은 약 1020 % 이었으며, 셀 구조는 대체적으로 닫힌 셀 (closed cell)로 균일하였고, 또한 발포 후 표면은 양호하였다. Figure 3 (b)에는 가교 및 발포특성에 영향을 미치게 되는 첨가제의 모재고분자에 대한 미세 분산정도를 나타내었는데, 대체적으로 약 2 ~ 3 μm 입자 크기로 비교적 잘 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 혼합물의 가교 및 발포에 효과적이었던 것으로 생각된다.

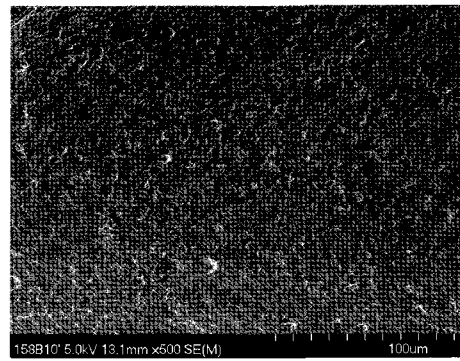
시료 2 ~ 7은 인 함유량이 서로 다른 인/질소계 난연제를 10 phr 포함한 조성들인데, 이 또한 시료 6을 제외하고 인/질소계 난연제를 포함하지 않은 시료 1과 유사한 발포특성 및 모폴로지를 보여주었다 (Table 2). Figures 4 ~ 6에는 대표적으로 인으로만 구성되고 인함유량이 많은 난연제를 사용하고 평균 발포율이 비교적 낮은 시료 3 (935 %) 과 발포율이 가장 낮은 시료 6 (710 %), 인/질소계 난연제를 사용하고 평균 발포율이 가장 좋은 시료 4 (1020 %)의 셀 구조 및 첨가제 분산정도를 나타내었다. 본 논문에는 제시하지 않았지만 시료 2, 5,

Table 2. Foaming Properties of the NBR foams with Flame Retardants

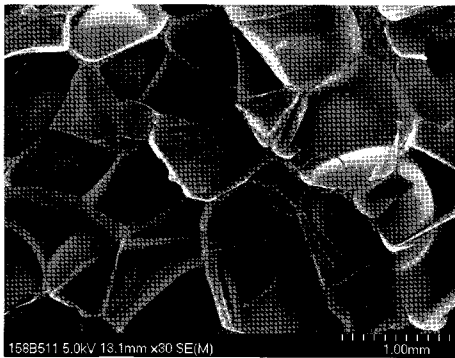
Specimen	Item (unit)	Foaming			
		Foaming temp. / Time required (°C/min)	Expandability (%)	Surface	Cell structure
1		120~170/ 30	1020	smooth	closed cell, uniform
2		„	950	„	„
3		„	935	„	„
4		„	1020	„	„
5		„	980	„	„
6		„	710	„	semi-closed cell, uniform
7		„	900	„	closed cell, uniform



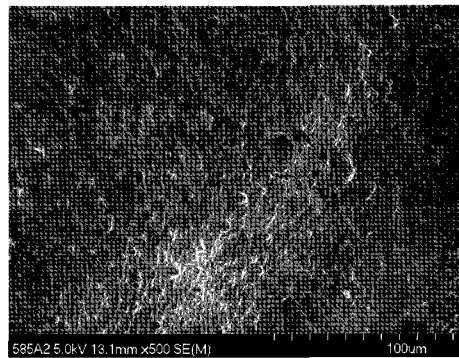
(a)



(b)

Figure 3. SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR compounds with flame retardants (specimen 1).

(a)



(b)

Figure 4. SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR compounds with flame retardants (specimen 3).

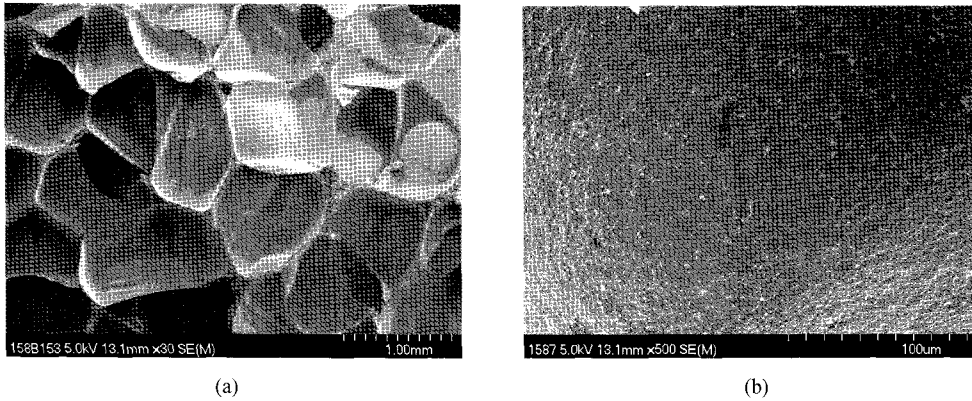


Figure 5. SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR compounds with flame retardants (specimen 4).

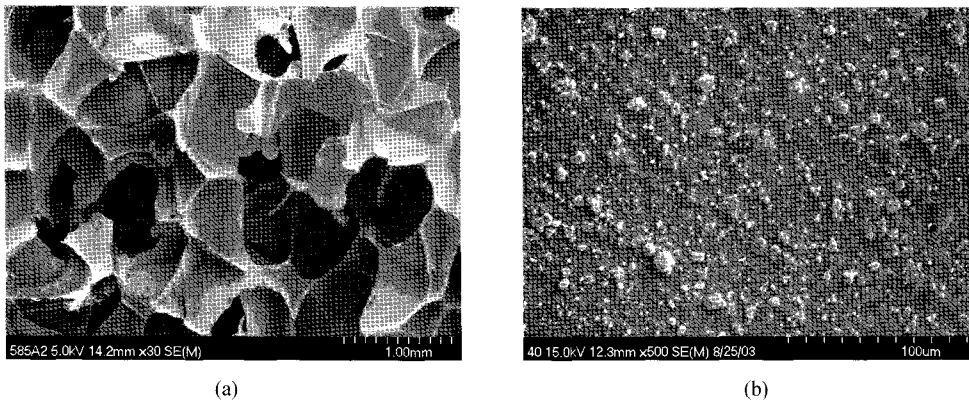


Figure 6. SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR compounds with flame retardants (specimen 6).

7의 셀 구조 및 첨가제 분산정도는 각각 시료 1, 3, 4와 유사하였다. 시료 6은 인계 난연제 e를 사용한 것인데, 이는 Figure 6(b)에서 다소 약 5~10 μm 크기의 입자가 존재함을 볼 수 있듯이 모재고 분자에 대한 분산성이 좋지 않음에 따라 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장이 이루어지지 않아, 즉 가교 및 발포속도의 불균형으로 셀 (cell)의 열린 정도가 증가 (semi-closed cell)하고, 발포율이 710 %로 다소 감소한 것으로 사료된다. 양호한 발포체를 형성하는데 중요한 인자로 가교 및 발포속도를 들 수 있는데, 이들은 가교제 및 발포제 각각의 함량 뿐만 아니라 기타 첨가제와의 상호작용을 고려한

가공조건 등에 영향을 받게 되며, 셀 구조, 셀 크기, 발포율, 물성 (인장강도, 탄성을 등)에 영향을 미치게 된다. 가교 및 발포조건이 일정할 때 가교속도가 발포속도보다 빠르게 되면 셀의 팽창을 억제하여 발포율을 저하시키게 되고, 가교속도가 발포속도보다 느리게 되면 가교율이 낮아져 셀 구조 변화, 탄성을 저하 등을 야기하게 된다.¹⁶ 시료 7은 점성이 있는 액상 인계 난연제 f를 사용함으로써 컴파운딩 시 점도의 상승을 유도하여 즉, 컴파운드의 내압과 관련된 토크가 상승하게 되어 발포율이 900 %로 감소한 것으로 사료된다.^{6,17}

그리고 Table 2에 나타내었듯이 인/질소계 난연

제의 첨가량은 10 phr (시료 2 ~ 7)로 동일한데 반해 고발포율을 감할할 때 근소하지만 발포율 (시료 2, 3, 4, 5, 6, 7; 950, 935, 1020, 980, 710, 900 %)의 차이를 볼 수 있었다 (Figure 7). 이는 모재고분자에 대한 첨가제의 분산성 및 컴파운드의 토크 차이에 따른 것으로 판단된다.^{6,17} 따라서 인/질소계 난연제의 고유 성상에 따라 셀 구조 및 발포 후 표면 특성에 미치는 영향은 적었으나, 발포율에는 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 발포율의 결정인 자료는 발포제의 함량뿐만 아니라 컴파운드의 내압 등을 들 수 있다. 발포제의 함량이 증가할수록, 또 가공공정에서 컴파운드의 내압이 적을수록 발포율은 상승한다.^{6,17} 인/질소계 난연제를 사용한 시료 4, 5의 경우 평균발포율이 각각 1020 %, 980 %로 시료 1 (1020 %)과 비교해 동등 또는 약간 감소하였으나, 인/질소계 난연제를 사용한 시료 중에서는 상대적으로 높은 발포율을 보여주었다. 인으로만 구성된 난연제를 사용한 시료 2, 3, 5의 경우 시료 1에 비해 다소 낮으나 900 % 이상의 비교적 높은 평균발포율을 가짐을 알 수 있었다 (Table 2, Figure 7).

이로써 인/질소계 난연제의 종류에 따른, 즉 인 함유량에 따른 발포율의 변화를 확인할 수 있었으며 (Figure 7), 인/질소계 난연제 10 phr 범위 내에서 모재고분자에 대한 첨가제의 분산성 저하 (시료 6) 등이 없을 경우 고발포율을 감할할 때 발포율의 작은 감소가 있었지만 대체적으로 인/질소계 난연

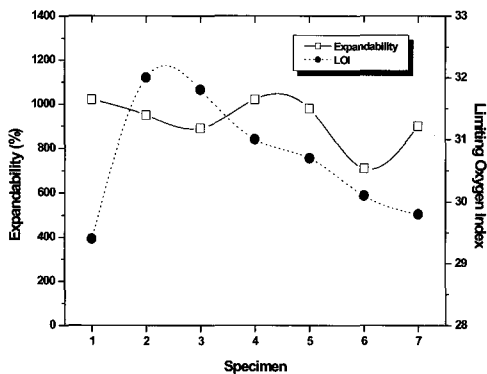


Figure 7. Expandability and limiting oxygen index of the NBR foams with flame retardants.

제를 투입하지 않은 경우 (시료 1)와 유사한 발포 특성 및 모폴로지를 가짐을 알 수 있었다. 가교 및 발포특성에 영향을 미치게 되는 첨가제의 모재고분자에 대한 미세 분산정도에 있어서도 시료 6을 제외하고 대체적으로 약 2~3 μm 입자 크기로 비교적 잘 분산되어 있는 것으로 보아 컴파운드의 가교 및 발포에 효과적이었던 것으로 생각된다. 인/질소계 난연제의 고유 성상에 따라 셀 구조 및 발포 후 표면 특성에 미치는 영향은 적었으나, 모재고분자에 대한 첨가제의 분산성 및 컴파운드의 내압과 관련한 토크 차이가 유도되어 발포율에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

2. 원재료 및 발포시편의 열 분석

원재료인 인/질소계, 무기계 난연제 및 발포시편의 열적특성 조사에서는 TGA를 이용하여 분해 온도 및 구간, 잔류량 등을 조사 (액상인 인계 난연제 f는 제외)하였으며, Table 3, Figure 8~11에 그 결과들을 나타내었다.

Table 3 및 Figure 8와 9에 원재료인 난연제들의 열적특성을 나타내었는데, Table 3 및 Figure 8의 TGA 곡선들에서 볼 수 있듯이 0.5 % 중량손실일 때의 분해온도는 난연제 c (P/N 72.0/14.0 %)가 218 $^{\circ}\text{C}$ 로 가장 높았고, b (P 90.4 %, 210 $^{\circ}\text{C}$), d (P/N 33.0/38.0 %, 202 $^{\circ}\text{C}$), e (P 14.0 %, 146 $^{\circ}\text{C}$), a (P 93.1 %, 140 $^{\circ}\text{C}$) 순으로 낮았다. 5.0 % 중량손실일 때의 분해온도는 난연제 a, b가 각각 373, 374 $^{\circ}\text{C}$ 로 난연제 c (275 $^{\circ}\text{C}$), d (273 $^{\circ}\text{C}$) 보다 훨씬 높음을, 인 함유량이 낮은 난연제 e가 175 $^{\circ}\text{C}$ 로 매우 낮음을, 즉, 인함유량이 많을수록 분해온도 (5.0 % 중량손실)가 상승함을 알 수 있었다. 잔류량 (785 $^{\circ}\text{C}$)은 난연제 c가 가장 많았고 (52 %), d (30 %), a (13 %), b (11 %), e (1 %)순으로 적었다. 인/질소계 난연제 c, d가 인으로만 구성된 난연제 a, b, e 보다 잔류량이 상당히 많음을, 난연제 c와 d를 비교하면 인 함유량이 많은 난연제 c가 잔류량이 많음을, 인으로만 구성된 난연제 a, b, e의 경우도 인 함유량이 많을수록 잔류량이 많음을 알 수 있었다 (Table 3, Figure 8). Figure 9에 난연제의 각 종류에 따른 DTG 곡선들을 나타내었는데, 각각의

Table 3. TGA/DTG Data of the Flame Retardants & NBR Foams with Flame Retardants (in N₂)

Specimen	Item (unit)	decomposition temp. (°C, TGA)		range of DTG peak (°C)/ deriv. weight loss (%/°C)	Residue (%; 785 °C)	
		0.5 % weight loss	5.0 % weight loss		found	calculated
F-R	(a)	140	373	345 ~ 436 / 1.9	13	-
	(b)	210	374	316 ~ 468 / 1.4	11	-
	(c)	218	275	182 ~ 665 / 0.3	52	-
	(d)	202	273	147 ~ 686 / 0.4	30	-
	(e)	146	175	127 ~ 253 / 3.0	1	-
	(f)	-	-	-	-	-
	(g)	186	216	171 ~ 301 / 0.7	66	-
1		98	172	105 ~ 711 / 0.4	29	-
2		98	171	105 ~ 481 / 0.4	37	31
3		89	169	102 ~ 786 / 0.4	36	30
4		101	171	105 ~ 786 / 0.4	35	34
5		93	171	110 ~ 769 / 0.4	35	32
6		91	170	118 ~ 500 / 0.4	36	29
7		88	168	103 ~ 786 / 0.4	33	-

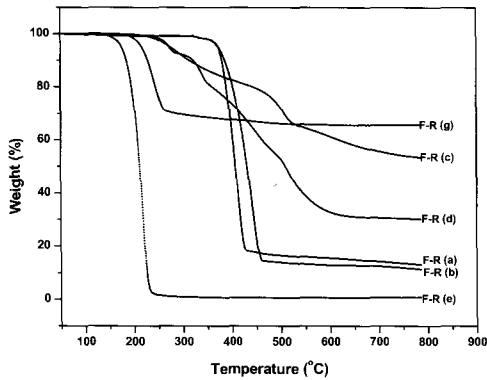


Figure 8. TGA curves of the flame retardants (in N₂).

온도구간에 따른 중량손실을 보면 알 수 있듯이 무기계 난연제 g는 약 171~301 °C의 온도구간에서 중량손실 (0.7 %/°C)을 보이거나 인계 난연제 a, b는 무기계 난연제인 g보다 훨씬 높은 온도구간 (약 316 ~ 468 °C)에서 상대적으로 많은 중량손실 (≒ 1.9, 1.4 %/°C)을, 인/질소계 난연제 c, d는 약 147 ~ 686 °C의 넓은 온도구간에서 그 중량손실이 무기계 난연제 g보다 적음 (≒ 0.3 ~ 0.4 %/°C)을, 인계 난연제 e는 무기계 난연제보다 낮은 온도구간

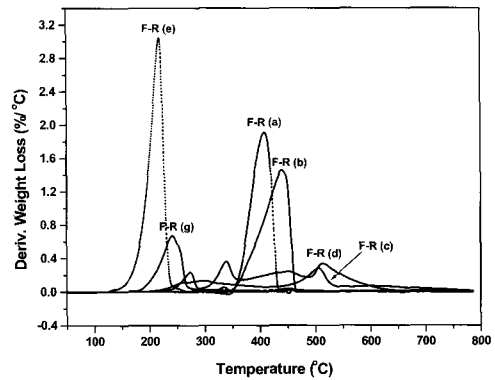


Figure 9. DTG curves of the flame retardants (in N₂).

(≒ 127 ~ 253 °C)에서 가장 많은 중량손실 (≒ 3.0 %/°C)을 보임을 확인할 수 있었다 (Table 3).

발포시편의 열적특성은 Table 3, Figure 10과 11에 나타내었다. 난연제의 열적 특성조사 결과 (Figure 8)와 차이를 보였는데, 0.5 % 중량손실일 때의 분해온도가 시료 1 (난연제 g; 무기계), 2 (a; 인계), 4 (c; 인/질소계)는 각각 98, 98, 101 °C로, 시료 3 (b; 인계), 5 (d; 인/질소계), 6 (e; 인계), 7 (f; 인계)은 각각 89, 93, 91, 88 °C로 비슷하였으며, 5.0 % 중

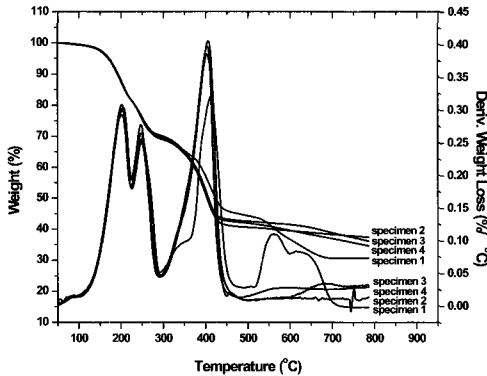


Figure 10. TGA/DTG curves of the NBR foams with flame retardants (in N₂) (specimen 1, 2, 3, 4).

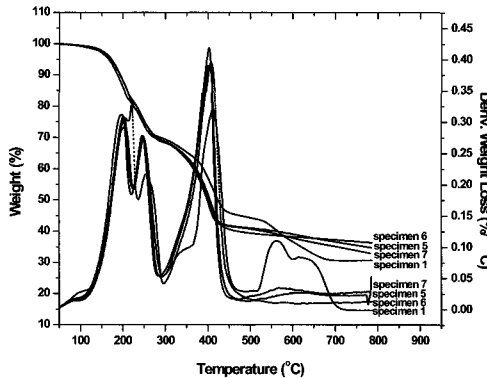


Figure 11. TGA/DTG curves of the NBR foams with flame retardants (in N₂) (specimen 1, 5, 6, 7).

량손실일 때의 분해온도는 시료 모두 168 ~ 172 °C로 비슷함을 알 수 있었다. 인/질소계 난연제가 투입되지 않은 시료 1이 약 350 ~ 540 °C의 온도구간에서는 열적 특성이 시료 2 ~ 7에 비해 좋으나 약 540 °C 이상에서는 열적 특성이 떨어짐을 알 수 있었다 (Figure 10, 11). 이는 난연제의 DTG 곡선들 (Figure 9)에서 볼 수 있듯이 인/질소계 난연제의 경우 인계 난연제 e를 제외하고, 특히 250 ~ 550 °C의 온도구간에서 중량손실이 큼에 따라 약 350 ~ 540 °C의 온도구간에서 무기계 난연제를 사용한 시료 1보다 열적특성이 떨어졌으나 Figure 1에 도시하였듯이 고유 난연메카니즘을 통해 표면에 산피막 형성, 불연성의 carbonaceous char 생성 및 생성된 char가 산소와 열을 차단하는 역할

(condensed phase)을 함으로써^{6,8} 520 °C 이상에서는 오히려 열적특성이 좋은 것으로 사료된다. 잔류량 (785 °C)에 있어서 인/질소계 난연제를 투입한 시료 2 ~ 7이 Table 3에 나타낸바와 같이 인/질소계 난연제를 투입하지 않은 시료 1에 비해 증가함을 알 수 있었고, 잔류량의 증가폭이 이론값보다 높음을 알 수 있었다 (Figure 10, 11). 즉, 인계 난연제 a, b를 사용한 시료 2, 3의 경우 잔류량의 실제값이 이론값에 비해 6 wt% 높음을, 인/질소계 난연제 c, d를 사용한 시료 4, 5의 경우는 인계 난연제를 사용한 경우보다 다소 낮은 1~3 wt% 정도 상승함을 알 수 있었다. 인계 난연제 e를 사용한 시료 6의 경우도 잔류량의 큰 증가 (7 wt%)를 보였는데, 이는 발포특성에서 언급하였듯이 모재고분자에 대한 분산성 저하로 원활한 가교 및 발포의 진행이 어려워져 반 닫힌 셀 (semi-closed cell)을 갖고, 발포율이 감소하였으나, 적은 중량 (5 mg)으로의 TGA 분석이 이루어짐으로써 발포특성, 즉 셀 구조 (open & closed)의 영향이 적어짐에, 또 난연제 e의 비중이 상대적으로 낮아 발포율 감소에 따른 동일중량 하에서 상대적인 분포율 증가에 기인한 것으로 보여진다. 따라서, 잔류량 (785°C)이 난연제 c, d, a, b, e 순으로 낮았으나 발포시편의 경우에는 시료 2, 6, 3, 5 즉 시료 4, 7 (난연제 a, e, b, d, c, f)순으로 낮음을 알 수 있었다. 즉, 인/질소계 난연제가 인계 난연제보다 잔류량이 많았으나 발포시편에 있어서는 오히려 인계 난연제를 사용한 시료가 인/질소계 난연제를 사용한 시료에 비해 잔류량이 많음을, 그리고 인계 난연제를 사용한 시료 (2, 3, 6, 7)중에서는 시료 6을 제외하고 인 함유량이 많을수록 잔류량이 더 많음을 알 수 있었다 (Table 3).

이로써 원재료인 난연제와 발포시편과의 열적 특성 차이를 확인할 수 있었으며, 즉, 인계 난연제의 고유한 성상 및 모재고분자에 대한 분산성 등이 열적특성에 영향을 미침을 알 수 있었다. 발포시편의 경우 시료 6을 제외하고 시료 7, 5 즉 시료 4, 3, 2순으로, 즉 대체적으로 인함유량이 많아질수록 고유 난연메카니즘에 의해 화염분위기 하에서 char 형성과 밀접한 잔류량이 많아짐을 확인할 수

있었다. 그리고 열 분석을 통한 난연성의 판단에 있어 발포특성을 감안한 열분해거동 및 잔류량의 고려가 중요하리라 생각된다.

3. 발포시편의 난연성 분석

발포시편의 난연성 분석에서는 LOI tester를 이용해 LOI를, cone-calorimeter를 이용해 HRR, THR, EHC, COP, CO₂P, COY, CO₂Y, TTI, FO, mass loss 등을 측정하였으며, 인/질소계 난연제의 종류에 따른, 즉 인 함유량에 따른 각각의 특성들을 상호간에 비교하였다. 그 결과들은 다음의 Table 4, Figure 12~18, Figure 19와 20에 나타내었다.

LOI 분석. Table 4에 나타낸바와 같이 인/질소계 난연제를 사용하지 않은 시료 1 (29.4)에 비해 인/질소계 난연제를 사용한 시료 2~7의 경우 LOI가 29.8~32.0으로 상승하였다. 이는 인/질소계 난연제의 투입에 따라 연소분위기 하에서 열 및 산소를 차단할 수 있는 char 형성이 많아짐에 따른 것으로 사료된다.^{8,9} Figure 1에 도시하였듯이 인 화합물과 고분자는 존재하는 산소와 수소로부터 인산→메타인산→폴리메타인산을 생성하여 표면에 산피막을 형성하고, 또한 고분자의 탈수소반응을 촉진시켜 불연성의 carbonaceous char를 생성하고, 생성된 char가 산소와 열을 차단하는 역할 (condensed phase)을 하는 것으로 알려져 있다.⁸

그리고 시료 2, 3, 4, 5, 6, 7 순으로 LOI가 각각 32.0, 31.8, 31.0, 30.7, 30.1, 29.8로 낮음을 알 수 있었고, 즉 난연제의 인 함유량이 감소함에 따라 LOI가 감소함을 확인할 수 있었고 (Table 4), 열 분석 결과와는 유사한 경향성을 보였다. Figure 8에 각 시료 및 인/질소계 난연제의 종류에 따른 LOI를 도시하였다. 특히 인함유량이 많은 인계 난연제 a (P 93.1 %), b (P 90.4 %)를 사용한 시료 2, 3의 경우 LOI 증진이 매우 큼 (각각 2.4, 2.6)을, 인/질소계 난연제 c (P/N 72.0/14.0 %), d (P/N 33.0/38.0 %)를 사용한 시료 4, 5의 경우도 시료 2, 3에 비해 다소 낮으나 LOI의 증가폭이 각각 1.3, 1.6임을 알 수 있었다. 이는 상기한 바와 같이 많은 char 형성 및 형성된 char의 견고함 때문인 것으로 사료된다.^{6,8,9}

이로써 인 함유량이 증가함에 따라 차폐역할을 할 수 있는 char의 형성을 증가시킴으로써 LOI가 증가하는 경향을 (Figure 12), 발포율이 LOI에 미치는 영향을 확인할 수 있었다 (Figure 5).

Cone-calorimeter 분석. Cone-calorimeter 분석 결과 Table 4 및 Figure 13에서 볼 수 있듯이 열 및 LOI 분석 결과와 유사한 경향성을 보여주었다. 열 및 LOI 분석을 통해 시료 2, 3, 4, 5, 6, 7 순으로 난연성이 좋은 것으로 판단되었는데, cone-calorimeter 분석에서도 HRR, THR, EHC, A-COY, mass loss 등

Table 4. Cone-calorimeter Data & Limiting Oxygen Index of the NBR Foams with Phosphorus/Nitrogen Containing Flame Retardants

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	29.4	98	142	15.6	18.4	50.0	9	141	16.7	11.1	33.5	0.107	0.0840	1.36
2	32.0	52	71	6.0	22.5	36.4	86	135	16.4	9.1	44.5	0.125	0.1670	1.58
3	31.8	54	77	7.1	24.6	24.1	75	115	15.8	9.0	42.9	0.120	0.1545	1.73
4	31.0	60	105	6.8	13.6	25.4	16	112	15.9	9.7	38.9	0.116	0.0879	2.17
5	30.7	99	138	14.2	18.6	36.7	23	141	16.9	10.1	40.1	0.111	0.0848	1.47
6	30.1	117	150	33.9	19.7	42.2	14	288	32.6	18.5	43.3	0.050	0.0753	1.05
7	29.8	99	140	17.8	19.2	36.5	11	150	18.8	13.8	36.8	0.110	0.0844	1.33

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

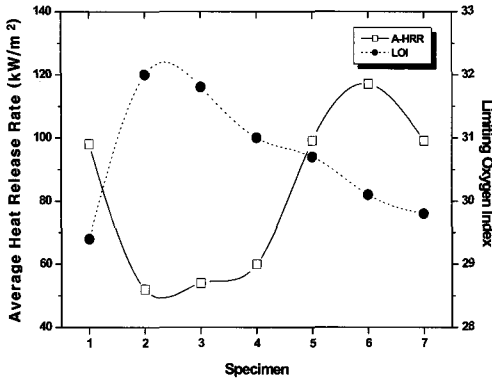


Figure 12. Average heat release rate and limiting oxygen index of the NBR foams with flame retardants.

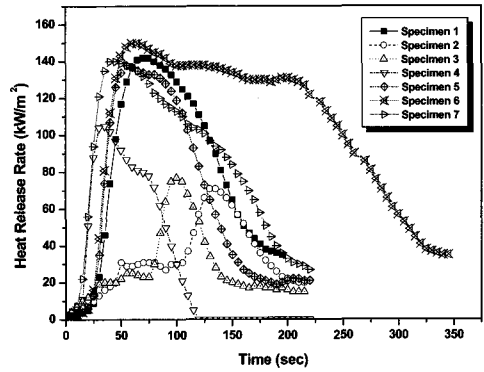


Figure 14. Heat release rate of the NBR foams with flame retardants.

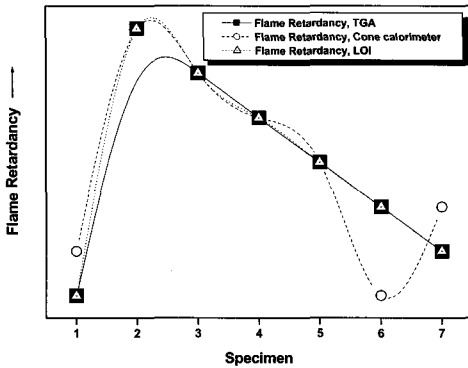


Figure 13. Flame retardancy of the NBR foams with flame retardants.

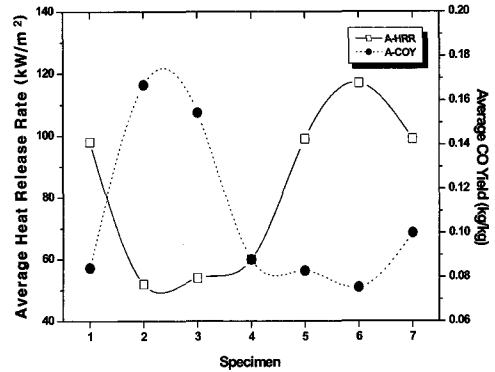


Figure 15. Average heat release rate and average CO yield of the NBR foams with flame retardants.

을 종합적으로 비교했을 때 시료 2, 3, 4, 5, 7, 6 순으로 난연성이 좋은 것으로 판단된다. 시료 6은 핵의 생성 및 셀의 성장이 원활히 이루어지지 않음에 따른 열린 셀 (open cell)의 증가로 화염분위기 하에서 산소의 유입이 보다 쉬워져 난연성이 떨어진 것으로 사료된다.^{6,9}

인/질소계 난연제를 사용하지 않은 시료 1에 비해 인/질소계 난연제를 사용한 시료 2~7의 경우 시료 6을 제외하고 난연성이 향상됨을 알 수 있었다 (Table 4, Figure 13). 시료 6의 경우 비록 초기 무게 (initial mass)가 상대적으로 훨씬 많아 연소시간 (flame-out)이 길어졌으나 열린 셀의 증가로 HRR 및 THR이 시료 1에 비해 상당히 높고, 견고한 char의 형성이 어려워 지속적인 연소가 진행됨

(Figure 14)을 고려해 볼 때 시료 1에 비해 난연성이 낮을 것으로 생각된다. 시료 7은 시료 1에 비해 발포율의 감소로 인한 초기무게의 상대적인 증가에 따라 HRR, THR 등이 높으나 그 증가폭 (A-HRR; 1 kW/m², THR; 3.2 MJ/m²)이 매우 작으며, LOI (0.4) 및 잔류량 (3.3 wt%)의 증가폭이 높은 것으로 보아 난연성에 있어 시료 1보다 우수할 것으로 생각된다. 인계 난연제 a, b를 사용한 시료 2, 3이 인/질소계 난연제 c, d를 사용한 4, 5에 비해 난연성이 우수함을, 인계 난연제 e, f를 사용한 시료 6, 7은 인 함유량이 인/질소계 난연제 a, b, c, d에 비해 상대적으로 훨씬 적음에 따라 난연성이 보다 떨어짐을 알 수 있었다 (Figure 13). 즉, 인 함유량이 적어짐에 따라 상기하였듯이 char 형성이

적어져 난연성이 떨어진 것으로 사료된다. Figure 14에는 시간에 따른 HRR을, Figure 15, 16에는 시료 즉, 인/질소계 난연제의 종류에 따른 A-HRR 및 A-COY, 잔류량 (char formation)을 나타내었다. Table 4 및 Figure 14~16를 보면 난연성 향상에 있어 HRR, THR, EHC 등은 감소하는 반면에 COY, char formation이 증가하는 전형적인 결과를 확인할 수 있었다.

시료 2, 3의 경우는 Table 4, Figure 14, 17, 18에서 볼 수 있듯이 인 함유량이 상대적으로 많은 인계 난연제를 사용한 시료 2 (P 93.1 %)가 시료 3 (P 90.4 %, (A, M)-HRR 54, 77 kW/m², THR 7.1 MJ/m², A-EHC 24.6 MJ/kg)에 비해 (A, M)-HRR, THR, A-EHC 등이 각각 52, 71 kW/m², 6.0 MJ/m²,

22.5 MJ/kg으로 작은 (Figure 14) 반면에 A-COY가 0.1670 kg/kg (시료 3, 0.1545 kg/kg)으로 큰 값을 알 수 있었다 (Figure 15). 이는 상기하였듯이 인함유량이 많을수록 연소분위기 하에서 condensed phase action을 통해 즉, 견고한 char의 형성을 통해 산소와 열을 차단하고, 분해 시 흡열반응을 통해 열을 감소시키는 역할이 증대되기 때문으로 사료된다.^{6,8}

인/질소계 난연제를 사용한 시료 4 (P/N 72.0/14.0 %), 5 (P/N 33.0/38.0 %)의 경우 인 함유량이 많은 난연제를 사용한 시료 4의 (A, M)-HRR (60, 105 kW/m²), THR (6.8 MJ/m²), A-EHC (13.6 MJ/kg) 등이 시료 5 ((A, M)-HRR 99, 138 kW/m², THR 14.2 MJ/m², A-EHC 18.6 MJ/kg)에 비해 작고, 이와 반면에 A-COY가 0.0879 kg/kg (시료 5, 0.0848 kg/kg)으로 상대적으로 많음을 알 수 있었다 (Table 4, Figure 14, 15, 17, 18). 이는 상기한 바와 같이 인/질소계 난연제의 경우 인 함유량이 증가함에 따라 표면의 산피막 형성 및 산소와 열을 차단할 수 있는 char 형성이 많아짐 (무게감소가 적어짐)과 Figure 19에 대표적으로 시료 4의 char formation을 나타내었는데, 이를 보면 알 수 있듯이 형성된 char가 견고함에 따른 것으로 사료된다.^{6,9}

시료 6, 7의 경우 Table 4, Figure 14~18에 나타난 바와 같이 인 함유량이 각각 14.0, 4.0 %로 상대적으로 작은 인계 난연제 e, f를 사용하였는데, 이들은 인/질소계 난연제를 사용하지 않은 시료 1 (LOI 29.4, A-HRR 98 kW/m², THR 15.6 MJ/m², 잔

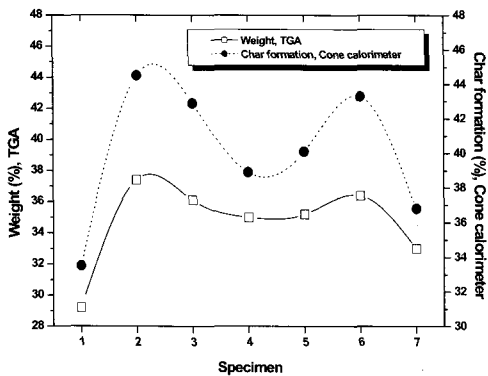


Figure 16. Residues (TGA) and char formation (cone-calorimeter) of the NBR foams with flame retardants

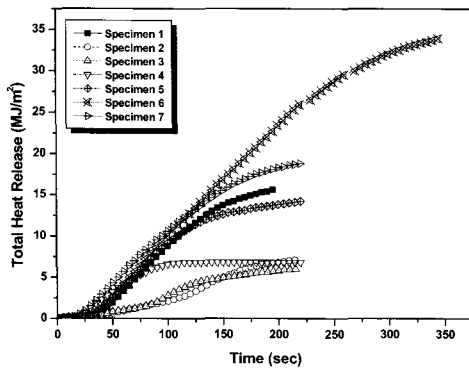


Figure 17. Total heat release of the NBR foams with flame retardants

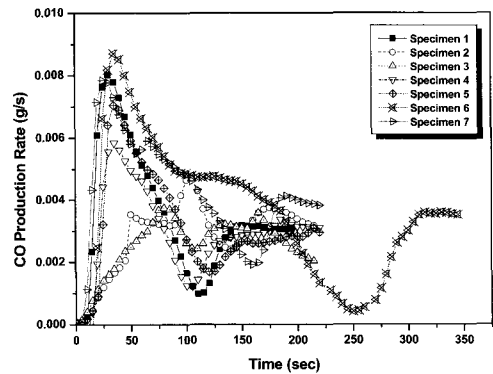


Figure 18. CO production rate of the NBR foams with flame retardants

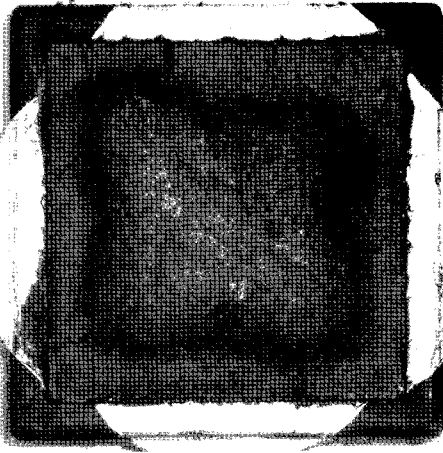


Figure 19. Char formation of the NBR compounds with flame retardants (specimen 4).

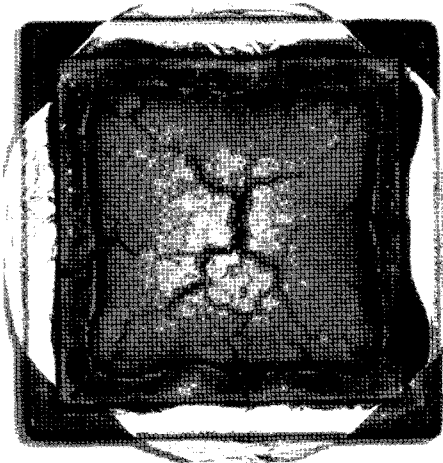


Figure 20. Char formation of the NBR compounds with flame retardants (specimen 6).

류량 (char formation) 33.5 wt%, A-COY 0.0840 kg/kg)보다 잔류량 (char formation)은 시료 6, 7이 각각 43.3, 36.8 wt%로 많았으나, A-HRR이 시료 6은 117 kW/m²로 높음을, 시료 7은 99 kW/m²로 비슷함을, THR은 시료 6, 7이 각각 33.9, 17.8 MJ/m²로 높음을 알 수 있었고, A-COY가 시료 6이 0.0753 kg/kg, 시료 7이 0.0844 kg/kg으로 시료 1 (0.0840 kg/kg)보다 오히려 감소하거나 비슷함을 확인할 수 있었다. 이는 시료 6의 경우 가교 및 발포

속도의 불균형에 의한 균일한 단편 셀이 형성되지 못함에, 즉 셀의 열린정도가 증가하여 산소의 유입이 보다 쉬워지고, Figure 20에서 볼 수 있듯이 견고한 char 형성이 어려워짐에 따른 것으로 보여진다.⁶ 시료 7의 경우는 인 함유량 (4.0 %)이 적은 난연제를 사용함으로써 난연성 향상에 대한 기여도가 높지 않음에 따른 것으로 생각된다. 그리고 본 논문에는 제시하지 않았지만 char 형성에 있어서 시료 6을 제외하고 시료 모두 유사하였다.

이로써 cone-calorimeter 분석에서도 열 및 LOI 분석 결과와 유사한 경향을, 즉 인계 난연제를 사용한 경우 인/질소계 난연제를 사용한 경우보다 난연성이 향상됨을 알 수 있었다. 인 함유량이 증가함에 따라 HRR, THR, EHC 등이 감소하는 반면에 COY는 증가함을, 즉 난연성이 상승함을 확인할 수 있었다. 발포특성에 따라 화염분위기 하에서의 연소거동이 달라짐을, 즉 셀의 열린정도가 증가함에 따라 연소 시 필요로 되는 산소의 유입이 보다 쉬워져 난연성이 떨어짐을 알 수 있었다.

5. 발포시편의 연기밀도 분석

Smoke density control system을 이용하여 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소, 즉 초기 빛 투과율 100 %를 기준으로 연소 시 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소율을 측정하였고, 측정된 값은 1-optical transmittance로 나타내었다. 그 결과들은 Table 4 및 Figure 21, 22에 나타내었다. Figure 21에는 각 시료에 따른 연기밀도와 A-COY의 변화율, Figure 22에는 total smoke release (TSR)을 도시하였다.

Table 4 및 Figure 21, 22에서 볼 수 있듯이 cone-calorimeter 분석에서의 (A)-COY와 같은 경향성을 보여주었다. 난연성이 향상됨에 따라, 즉 HRR, THR, EHC 등이 감소하는 반면에 불완전 연소가 유도되어 (A)-COY가 증가하는 것과 같이 연기밀도 또한 증가함을 확인할 수 있었다. 인 함유량이 많은 난연제를 사용한 시료의 경우 연기밀도가 증가함을, 즉 인 함유량이 증가할수록 상기한 바와 같이 차폐역할을 할 수 있는 char 형성이 증가하고, 형성된 char가 견고함에 따라 화염분위기 하에서 완전연소가 아닌 불완전 연소를 유도하여 연기

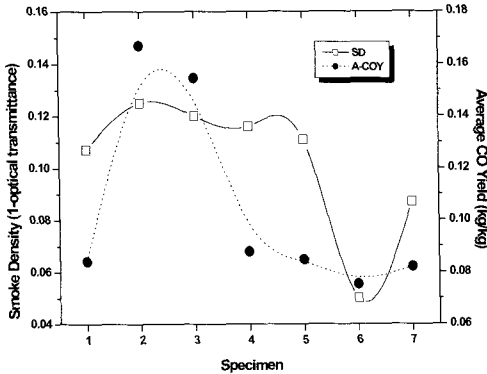


Figure 21. Smoke density (1-optical transmittance) and average CO yield of the NBR foams with flame retardants.

난연제 10 phr 범위 내에서 대체적으로 인/질소계 난연제를 투입하지 않은 무기계 난연제만을 포함한 경우와 유사한 발포특성 및 모폴로지를 가짐을 알 수 있었다. 인/질소계 난연제의 성상에 따라 셀 구조 및 발포 후 표면 특성에 미치는 영향은 적었으나, 모재고분자에 대한 분산성 및 컴파운드의 내압과 관련한 토크 차이가 유도되어 발포율에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

2. 열 분석에서는 원재료인 난연제와 발포시편과의 열적특성 차이를 확인할 수 있었으며, 열분해거동 및 잔류량을 상호 비교하였을 때 인 함유량이 많은 인/질소계 난연제를 사용할 경우, 즉 인 함유량이 많을수록 화염분위기 하에서의 char 형성과 관련한 잔류량이 많아짐으로써 난연성이 향상됨을 알 수 있었다.

3. LOI 분석을 통해 인/질소계 난연제를 사용한 경우 무기계 난연제를 사용한 경우에 비해 LOI 증진 (0.4~2.6)을, 또한 인 함유량이 증가함에 따라 차폐역할을 할 수 있는 char의 형성을 증가시킴으로써 LOI가 증가하는 경향을 알 수 있었고, 발포 특성 (발포율, 셀 구조 등)이 LOI에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

4. Cone-calorimeter 분석에서도 열 및 LOI 분석 결과와 유사한 경향을, 즉 인 함유량 (93.1%)이 가장 많은 난연제를 사용한 경우 가장 낮은 A-HRR (52 kW/m^2) 및 THR (6.0 MJ/m^2)를 가졌으며, 인/질소계 난연제의 인 함유량이 증가함에 따라 HRR, THR, EHC 등이 감소하는 반면에 COY는 증가함을, 즉 난연성이 상승함을 확인할 수 있었다. 발포 특성에 따라 화염분위기 하에서의 연소거동이 달라짐을, 즉 셀의 열린정도가 증가함에 따라 연소시 필요로 되는 산소의 유입이 보다 쉬어져 난연성이 떨어짐을 알 수 있었다.

5. 연기밀도 분석 결과 cone-calorimeter 분석에서의 (A)-COY와 같은 경향성을 보여주었다. 난연성이 향상됨에 따라, 즉 HRR, THR, EHC 등이 감소하는 반면에 불완전 연소가 유도되어 (A)-COY가 증가하는 것과 같이 연기밀도 또한 증가함을 확인할 수 있었다.

6. 이로써 열, LOI, cone-calorimeter 및 연기밀도

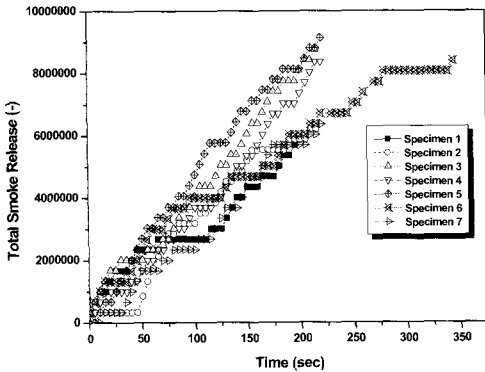


Figure 22. Total smoke release of the NBR foams with flame retardants.

밀도가 증가하였다.⁶ 시료 6의 경우 연기밀도가 0.050 (시료 1~5, 7; 0.107~0.125)으로 매우 낮음을 볼 수 있는데, 이는 상기하였듯이 셀의 열린정도가 증가하여 산소의 유입이 쉬어져 완전연소를 유도함에 따른 것으로 사료된다 (Table 4).^{6,8}

IV. 결 론

본 연구에서는 무기계 난연제 및 인계 난연제를 포함한 난연 NBR 발포체를 제조하고, 이때 인 함유량에 따른 열적특성, 난연특성, 발포특성 등의 변화 및 이들의 상관관계를 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 발포특성 및 모폴로지 분석 결과 인/질소계

분석을 종합적으로 고려해 볼 때 인 함유량이 많은 난연제를 사용할 경우, 즉 인 함유량이 증가할수록 난연성이 증진됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. H. S. Kim and 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**, 213 (1994).
2. 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).
3. D. Klemperer and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", p.253, New York and Barcelona, 1991.
4. 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).
5. J. T. Kim, W. J. Soon, W. H. Kim and B. H. Ahn, "Foaming Characteristics and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Foams", *Elastomer*, **36**, 52 (2001).
6. S. C. Moon, J. K. Choi, and B. W. Jo, "Foaming Properties and Flame Retardancy of the Foams Based on NBR/GTR Compounds", *Elastomer*, **37**, 159 (2002).
7. H. H. Park and C. S. Lee, "Flame Retardance and Thermal Resistance of CPE Rubber Compound Containing a Phosphoric Ester Flame Retardant BDPDH", *Elastomer*, **38**, 1 (2003).
8. S. J. Kim, "난연 플라스틱 현황", *Polymer Science and Technology*, **6**, 118 (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. S. Choi, W. B. Im, J. H. Kim, Y. A. W. Park, and J. W. Woo, "A Study on the Flame Retardant Properties of EPDM Rubber Mixed with Phosphorus and Halogen Compound", *Elastomer*, **37**, 224 (2002).
11. M. O. Pyo, "난연제 사용 활성화를 위한 국내 난연제 사용 실태조사 (I)", *폴리우레탄세계*, 120호 (2003).
12. M. O. Pyo, "건축판넬 제조용 단열재의 난연화에 대한 고찰", *폴리우레탄세계*, 114호 (2002).
13. K. W. Lee and K. E. Kim, "Ignition Characteristics and Combustion Gas Analysis of the Plastics Foam", *Journal of the KIIS*, **16**, 48 (2001).
14. S. K. Jang, S. K. Shin, and T. S. Kim, "Analytical Methods and Characteristics of Brominated Flame Retardants in Environments", *Analytical Science & Technology*, **14**, 83 (2001).
15. 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).
16. J. O. Kim, "신기술동향보고서 : 고분자첨가제", *특허청*, 2001.
17. G. M. Jung, "EVA 가교발포 성형기술 (II)", *삼성플라스틱 기술*, 여름호, 8 (1999).