

## 브롬계 난연제를 사용한 ABS 수지에 대한 신규 난연 상승작용제로서의 천매암

김 석 준

군산대 공대 신소재·나노화학공학부 나노화학공학전공  
(2006년 7월 24일 접수, 2006년 8월 14일 수정 및 채택)

### Phyllite as a New Flame Retardant Synergist for ABS Resin Containing Bromine Flame Retardant

Seogjun Kim

Department of Nano & Chemical Engineering, Kunsan National University, San #68,  
Miryong-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea

(Received July 24, 2006, Revised & Accepted August 14, 2006)

**요약**: 브롬계 난연제인 테트라비스페놀 A 또는 브롬화 에폭시 올리고머(BEO) 및 산화안티몬을 포함하는 ABS 컴파운드에서 천매암의 난연 상승효과를 연구하였다. 탈크는 비교목적으로 사용되었다. ABS 컴파운드는 동일방향으로 회전하는 이축압출기를 통해 제조되었고 사출기를 이용하여 기계적 및 열적 성질을 측정하기 위한 시편으로 만들었다. ABS 컴파운드의 난연성을 1.6 mm 두께의 막대시편을 이용한 UL 94 수직 시험으로 알아 본 바 천매암 및 탈크는 산화안티몬을 12.5%(0.5 wt%)에서 37.5%(1.5 wt%) 대체하였을 때 모두 난연 상승효과를 보였다. 특히 BEO를 사용하였을 때 천매암이 탈크보다 우수한 난연 상승효과를 보였다. 천매암에서만 ABS 컴파운드의 유동성 증가가 나타났다. 노치드 Izod 충격강도는 천매암 또는 탈크의 함량에 비례하여 감소하였다. 천매암은 색상문제가 없는 조건에서 산화안티몬을 25%(1 wt%)까지 대체할 수 있고 우수한 난연성과 유동성을 부여할 수 있다.

**ABSTRACT**: Flame retardant synergism of phyllite was studied in ABS resins containing brominated flame retardant(tetrabromobisphenol A(TBBA) or brominated epoxy oligomer(BEO)) and antimony trioxide( $Sb_2O_3$ ). Talc was used for the comparison purpose. ABS compounds were manufactured by a twin-screw co-rotating extruder and subsequently injection molded into several specimen for mechanical and thermal properties. Flame retardancy of ABS compounds measured by UL 94 vertical test with 1.6 mm thick bar specimen was enhanced by the replacement of antimony trioxide into phyllite or talc in the range of 12.5%(0.5 wt%) to 37.5%(1.5 wt%). Phyllite showed better synergistic effect comparing with talc especially for BEO. Only phyllite enhanced the flowability of ABS compounds. Notched Izod impact strength decreased with the proportion of phyllite or talc content. Phyllite could replace the antimony trioxide up to the content of 25%(1 wt%) to give better flame retardancy and flowability without darkening problem.

**Keywords**: phyllite, ABS, flame retardant synergist, TBBA, brominated epoxy oligomer

† 대표저자(e-mail : sjkim@kunsan.ac.kr)

## I. 서 론

대부분의 플라스틱은 가연성 소재이기 때문에 전자 및 정보산업 재료로 사용될 경우 특정 두께(보통 1/16인치)에서 UL 94 수직시험(vertical test)에서 V0 등급의 난연성을 갖도록 제조하여야 한다. 특히, 최근 건축물 및 수송수단의 화재에 의한 막대한 인명 피해는 난연 플라스틱의 사용을 보다 확대하거나 가연성인 재료의 사용을 금지할 것을 요구하고 있다. 일반적으로 플라스틱의 난연화에는 난연제를 첨가하여 컴파운딩하는 방법이 사용되고 있고 난연제로는 할로젠(브롬 및 염소) 화합물, 인 화합물, 질소 화합물 및 금속수산화물(수산화마그네슘, 수산화알루미늄) 등이 사용되고 있다.<sup>1,2</sup>

할로젠계 난연제(브롬 또는 염소 화합물)를 사용하는 플라스틱의 난연화에는 난연상승제(또는 난연보조제)로 산화안티몬( $Sb_2O_3$ )을 사용하고 있다.<sup>1,5</sup> 산화안티몬의 사용으로 할로젠계 난연제의 사용량을 대폭 줄이고 물성을 향상시킬 수 있다. 보통 산화안티몬의 함량은 할로젠계 난연제의 1/3에서 1/5 정도를 사용하고 1/3의 비율에서 가장 우수한 상승효과를 갖는다고 알려져 있다.<sup>1,2,4</sup> 따라서, 산화안티몬을 첨가함으로써 할로젠계 난연제의 사용량을 줄일 수 있으나 최근 가격 급등과 비소 등의 함유 문제로<sup>6,7</sup> 이를 대체할 수 있는 난연상승제를 찾는 것이 경제적으로나 환경적으로 매우 중요하게 되었다.

산화안티몬의 난연상승 메카니즘은 이미 잘 알려져 있다.<sup>1,3</sup> 산화안티몬이 고온에서 할로젠 난연제와 반응하여 휘발성 금속할라이드( $SbX_3$ )를 생성시키고 이 물질이 기상에서 수소라디칼을 빠르게 제거함으로써 연소반응을 억제하는 작용으로 알려져 있다. 또한, 산화안티몬 자체도 난연제로 한계 산소지수(Limited Oxygen Index)를 증가시키는 것으로 보고된 바<sup>8</sup> 있다. 산화안티몬 외의 난연상승제로는 할로젠계 난연제를 사용한 ABS에서 산화철 및 알루미늄 옥사이드 일수화물(aluminum oxide monohydrate) 혼합물이 산화안티몬의 난연 작용을 현저히 상승시키는 효과를 보였고 산화주석( $SnO_2$ ) 및 산화아연( $ZnO$ )의 경우도 사용된 고분자에 의존

하여 난연 상승효과를 갖는다고 보고되었다.<sup>9,10</sup> High impact polystyrene(HIPS)에서는 염소화 왁스와 octabromotrimethylphenyl indane(FR-1808)을 난연제로 사용하였을 때 산화안티몬과 zinc sulfide(백색 안료)를 혼합 사용하여 난연 상승효과를 얻었다.<sup>11</sup> ABS에 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane을 난연제로 사용하는 경우에는 zinc hydroxystannate 또는 주석 산 아연(zinc stannate)이 난연 상승효과를 갖는 것으로 보고되었다.<sup>12,13</sup> 폴리올레핀계 수지를 사용하여 할로젠(Deca)-안티몬 조합에서도 천연 충전제로 colemanite(calcium borate),<sup>14</sup> huntite/hydromagnesite 혼합물,<sup>15</sup> 수산화마그네슘 또는 탈크<sup>16</sup> 등을 사용한 경우에 기계적 성질 및 난연성이 상승하는 결과를 얻은 바 있다.

비할로젠계 난연제인 방향족인산에스테르(aryl phosphate)를 적용한 난연 PBT에서는 페놀수지가 난연 상승효과를 보였다.<sup>17</sup> 또한, 페놀수지는 적인에서도 뚜렷한 난연 상승효과를 보인 바 있다.<sup>18</sup> Polyamide 4,6에서는 poly(2,6-dimethylphenylene oxide) (PPO)를 차 형성제(char former)로 첨가하는 경우 다양한 종류의 산화철이 차의 형태를 개선하여 산소지수(OI)를 크게 증가시키고 연소시간을 단축시키는 효과를 보였다.<sup>19</sup> 제올라이트는 폴리에틸렌계 수지의 인튜메스نت(intumescent) 난연 시스템(암모늄 폴리포스페이트(ammonium polyphosphate, APP)와 pentaerythritol을 같이 사용)에서 난연 상승제로 사용되었다.<sup>20,21</sup> APP를 사용한 난연 PP/Polyamide 6 블렌드에서 탈크는 표면에 세라믹과 유사한 보호층을 형성하여 난연 상승 효과를 보였으나 탄산칼슘은 APP와 반응하여 길항효과(antagonistic effect)를 나타내었다는 연구 보고가 있었고<sup>22</sup> 이와 다르게 APP 20 wt%를 사용한 Nylon 6에서는 APP를 충전제와 다양한 비율로 섞어 실험한 바 manganese oxide( $MnO_2$ ), 탄산아연( $ZnCO_3$ ), 탈크, 탄산칼슘의 순서로 산소지수가 대폭 증가하는 경향을 보였고 보고되었다.<sup>23</sup> 이밖에도 인튜메스نت 난연 시스템에서는 boroxo siloxane이 나노입자<sup>24</sup> 작용하여 표면에 유리 보호층을 형성함으로써 난연성을 향상시키는 연구결과<sup>25</sup>와 phospho-tungstic acid가 멜라민 포스페이트와 pentaerythritol의 화학반응을 촉진

시키고 생성된 pentaerythritol phosphate의 멜라민 염의 효과적인 난연 상승작용제 역할을 수행하여 PP의 난연성을 크게 향상시켰다는 보고가<sup>26</sup> 있다. 적인을 PET에 적용한 경우에는 알루미늄 및 산화안티몬 보다 마그네시아(MgO)가 억연성 및 난연성을 상승시키는 효과가 더욱 뛰어 났고<sup>27</sup> zinc borate는 EVA-수산화마그네슘 난연 컴파운드에서 난연 상승효과 및 억연 효과를 보인 바<sup>28,29</sup> 있다.

또한, 난연제의 조합에서도 상승작용(synergism)을 일으키는데 대표적으로 질소-인 화합물을 같이 사용하는 경우와<sup>30</sup> 폴리에틸렌 수지에서 수산화마그네슘과 적인 또는 수산화마그네슘과 팽창흑연(expandable graphite)을 같이 사용한 경우<sup>31</sup> 등이 있다. 질소-인 상승효과(diammonium dihydrogen phosphate)에 더해 브롬계 난연제(decabromodiphenyl oxide)를 사용한 경우<sup>32</sup>에서도 산소지수가 크게 증가하는 결과를 보였다. 그러나, 염소 및 브롬 함유 난연제의 혼합물이 난연 상승제로 산화안티몬을 사용한 고분자 컴파운드에서는 반대로 길항작용(antagonism)을 보이는 결과도<sup>33</sup> 보고 된 바 있다.

본 연구에서는 브롬계 난연제와 산화안티몬을 사용하는 난연 ABS 컴파운드에서 천매암(phyllite)을 이용하여 산화안티몬의 함량을 줄이고자 하였다. 산화안티몬을 천매암으로 일부 대체하여 가장 경제적이면서 친환경적인 난연 ABS 수지를 제조하는 것이다. 천매암은 국내(전북 군산시)에서 천연 광물로 얻어지는 것으로 변성암의 일종이며 실리카와 알루미늄이 주성분이고 나머지는 알칼리 금속산화물들로 구성된다. 브롬계 난연제로는 다이옥신 발생에 대한 최근의 환경규제를 피하기 위하여 테트라브로모비스페놀 A(tetrabromobisphenol A)와 브롬화 에폭시 올리고머(brominated epoxy oligomer)를 사용하였다. 브롬계 난연제 및 산화안티몬을 사용하여 1.6 mm의 두께에서 UL 94 V0를 얻도록 처방을 최적화하였고 산화안티몬을 여러 비율에서 천매암 또는 탈크로 대체하여 난연성과 기계적 물성 등을 측정 비교하였다.

## II. 재료 및 실험

### 1. 재 료

ABS 및 SAN은 LG화학에서 생산하는 DP-255 및 81HF를 각각 사용하였다. 난연제인 테트라브로모비스페놀 A(TBA 또는 TBBA로 약칭)는 Albermale사의 제품(Br 함량 59 wt%)을 브롬화 에폭시 올리고머(BEO로 약칭)는 국도화학의 ABS용 제품인 KB-563P(Br 함량 55~57 wt%)를 입수한 그대로 사용하였다. 산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 입자크기 분포가 0.8~1.5 μm인 일성안티몬의 ANTIS-W를 사용하였고 천매암은 (주)제원으로부터 평균입자크기가 7.5 μm인 PCS-800을 입수한 그대로 건조하지 않고 사용하였다. 천매암과 비고목적으로 사용하기 위하여 탈크(KC-2000, 2000 mesh 통과)를 한중교역에서 입수하여 사용하였다. 또한, 모든 컴파운드에는 안정제로 1차 및 2차 산화방지제의 1:2 블렌드인 Songnox 21B(송원산업)를 첨가하였다. 그밖에 활제(EBA=ethylene bisstearamide), 드립방지제(teflon 800J), 이산화티탄(듀폰사, R-350) 등을 사용하였다.

### 2. 실험 방법

난연 ABS 컴파운드는 처방에 따라 수지를 포함한 모든 재료의 총 질량이 2 kg 정도가 되도록 칭량한 다음 건식으로 혼합하여 이축 압출기(한국EM 주식회사, 모델명 STS-25-40-2V)에서 최대온도 230 °C에서 압출하여 펠렛화 한 다음 60 °C에서 5시간 이상 건조한 후 사출기에서 시편금형을 이용 사출하였다.

### 3. 물성 시험

사출된 1/16 인치(1.6 mm) 두께를 갖는 5개의 막대 시편을 1세트로 하여 UL 94 수직시험에 의해 난연성을 시험하였고 다음에 주어진 물리적, 기계적 및 열적 물성들은 각각의 시험 표준에 따라 측정하였다.

용융흐름지수(melt flow index, MI)는 ASTM D1238에 따라 230 °C, 3.0 kg 하중에서 g/10 min 단위로 측정하였다. 인장특성은 ASTM D638에 따라 인장강도(kg/cm<sup>2</sup>) 및 신율(%)을 측정하였고 굴곡특성은

ASTM D790에 따라 1/4 인치 두께의 막대 시편을 이용하여 굴곡강도(kg/cm<sup>2</sup>) 및 굴곡탄성률(kg/cm<sup>2</sup>)을 측정하였다. Notched Izod 충격강도는 ASTM D256에 따라 1/8인치 두께의 막대시편을 이용하여 상온에서 측정하였으며 열변형온도(heat deflection temperature, HDT)는 ASTM D648에 따라 1/4 인치 두께의 막대 시편을 이용하여 저하중(4.6 kg/cm<sup>2</sup>의 하중) 조건에서 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

본 실험에서는 먼저 1.6 mm 두께에서 UL 94 수직시험의 V0 등급을 갖도록 브롬계 난연제(TBBA 또는 BEO)와 산화안티몬의 최적 함량을 결정하였고 이 함량을 유지하면서 산화안티몬을 천매암(PCS-800) 또는 탈크(KC-2000)로 일부 교체하여 난

연성 및 여러 물성을 측정하였다.

난연제로 TBBA를 사용한 난연 ABS 컴파운드에 대한 처방 및 물성 결과는 Table 1에 정리하였고 난연제로 BEO를 사용한 경우는 Table 2에 정리하였다. 브롬계 난연제로 TBBA와 BEO를 선택한 것은 이 난연제들이 다이옥신 문제를 갖는 Deca를 대체하여 최근 사용이 증가되는 환경친화적인 난연제이기 때문이다.<sup>34</sup> 또한, 천매암의 난연 상승효과를 비교하기 위하여 화학적 성분이 유사한 탈크(Table 3)를 선택하여 사용하였다. 브롬계 난연제와 산화안티몬의 물성에 대한 영향은 입자크기 및 첨가량에 의존하여 충격강도를 낮추고 기계적 물성을 향상시키는 것으로 이미 알려져 있다.<sup>5,15</sup> 대략 1 μm 정도의 입자크기를 갖는 산화안티몬을 5 wt% 첨가하는 경우 약 20%의 충격강도 감소가 보고되었다.<sup>5</sup> 또한, 무기필러의 첨가도 입자크기 및 첨가

**Table 1. Recipes and Properties of Flame Retardant ABS Compounds Containing TBBA**

Compound Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ABS	32	33	33	33	33	33	33	33	33
SAN	43	45	46	46	46	45	46	46	45
TBBA	17	16	15	15	15	15	15	15	15
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	4.5	4	3.5	3.0	2.5	3.5	3.0	2.5
Phyllite (PCS-800)	-	-	-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
Talc (KC-2000)	-	-	-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
TiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EBA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Songnox 21B	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Teflon 800J	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sum (wt%)	98.7	102.2	102.7	103.7	104.7	105.2	106.7	107.7	108.2
Br content (wt%)	10.26	9.41	8.87	8.87	8.87	8.91	8.87	8.87	8.91
UL 94 Vertical (1.6 mm) (seconds)	V0 (5)	V0 (5)	V0 (30)	V1 (53)	V0 (17)	V0 (35)	V0 (40)	V0 (45)	V0 (25)
MI (230°C, 3.0 kg)	-	-	11	12	13	14	11	11	11
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	-	-	350	341	346	356	350	344	346
Elongation at Break (%)	-	-	6.7	6.2	5.8	5.6	5.7	5.5	5.6
Flexural Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	-	-	756	719	763	816	735	739	768
Flexural Modulus kg/cm <sup>2</sup> )	-	-	26,200	24,200	25,500	28,000	25,000	24,000	26,600
Izod Impact Strength (Notched) (kgf · cm/cm)	-	-	8.8	7.8	8.3	7.7	7.8	7.9	7.6
HDT (4.6 kgf) (°C)	-	-	78.6	78.4	79.9	78.3	79.1	80.3	79.1

**Table 2. Recipes and Properties of Flame Retardant ABS Compounds Containing BEO**

Compound Number	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ABS	31	32	33	33	33	33	33	33	33
SAN	42	44	45	45	45	44	45	45	44
BEO	19	17	16	16	16	16	16	16	16
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4.5	4	3.5	3.0	2.5	3.5	3.0	2.5
Phyllite (PCS-800)	-	-	-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
Talc (KC-2000)	-	-	-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
TiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EBA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Songnox 21B	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Teflon 800J	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sum (wt%)	108.6	110.1	111.6	112.7	113.7	114.2	115.7	116.7	117.2
Br content (wt%)	10.78	9.60	8.99	8.98	8.98	9.02	8.98	8.98	9.02
UL 94 Vertical(1.6 mm) (seconds)	V0 (10)	V0 (5)	V1 (62)	V0 (15)	V0 (11)	V0 (17)	V0 (47)	V0 (32)	V0 (29)
MI (230 °C, 3.0 kg)	-	-	4.2	5.6	5.9	6.1	4.3	3.9	4.0
Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	-	362	383	392	362	356	350	369
Elongation at Break (%)	-	-	8.4	8.5	7.1	6.7	8.3	7.3	6.2
Flexural Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	-	796	883	786	766	807	761	776
Flexural Modulus (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	-	26,600	30,200	26,000	25,300	27,500	25,500	27,000
Izod Impact Strength (Notched) (kgf · cm/cm)			14	12	11	9.2	10	8.1	8.2
HDT (4.6 kgf/cm <sup>2</sup> ) (°C)	-	-	91.4	90.6	92.7	92.8	91.3	92.6	91.7

**Table 3. Chemical Compositions of Phyllite and Talc**

Components (wt%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Phyllite	73.2	20.2	2.45	1.82	1.82	0.84	-
Talc (KC-2000)	62	1	-	-	31	1	1

량에 의존하여 충격강도를 낮추고 기계적 물성을 높이거나 유연화 성질인 점도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.<sup>22,23</sup> 이미 앞에서 설명하였듯이 할로겐계 및 비할로겐계 난연제에서 산화철, 주석산 이연, 탈크 등의 무기 충전제들이 난연 상승효과를 갖는 것으로 연구 보고 되었으므로 탈크 또는 제올라이트와 유사한 성분을 갖는 천매암의 경우도 난연 상승효과를 보일 수 있다.

우선 난연성이 1.6 mm 두께에서 UL 94 V0 등

급을 갖는 난연제 및 난연상승제의 함량이 최소화 되는 최적 처방을 결정하였다. TBBA 15 wt% 및 산화안티몬 4 wt%를 첨가한 경우(Table 1의 3번 컴파운드)가 5개 시편의 총 연소시간이 30초로 UL 94 V0를 보였고 BEO 16 wt% 및 산화안티몬 4 wt%를 첨가한 경우(Table 2의 12번 컴파운드)는 5개 시편의 총 연소시간이 62초로 UL 94 V1 등급의 난연성을 보였다. TBBA가 Br 함량이 59 wt%로 평균적으로 56 wt%인 BEO보다 약간 높기 때문에 1 wt% 정도 적은 양이 사용되어도 약간 낮은 난연성을 보였으나 실제 브롬 함량은 12번 컴파운드가 3번 컴파운드에서 보다 0.12 wt% 정도 많았다.

Table 1 및 2의 결과에 나타난 바와 같이 TBBA를 적용한 경우에 천매암으로 산화안티몬을 33% 대체하는 5번 컴파운드(산화안티몬 3 wt% + 천매암 1 wt%)에서의 난연성이 산화안티몬 함량이 4 wt%

인 3번 컴파운드보다 매우 좋은 것으로 나타났고 BEO를 주난연제로 사용하는 경우에 있어서는 12.5%(산화안티몬 3.5 wt%+ 천매암 0.5 wt%)(13번 컴파운드), 33%(14번 컴파운드) 및 37.5%(산화안티몬 1.5 wt%를 줄이고 천매암 2.0 wt%를 첨가)(15번 컴파운드)를 대체하는 세 가지 조성 모두에서 산화안티몬 함량이 4 wt%인 12번 컴파운드보다 난연성이 증가하는 효과를 보였다. 탈크와 비교하면 천매암이 TBBA를 사용한 경우에는 평균적으로 난연성이 약간 우수하나 BEO를 사용한 경우에는 전반적으로 상당히 우수한 것으로 나타났다. 그러나, 본 연구 결과로는 천매암이 주석산 아연<sup>12,13</sup> 과 같이 산화안티몬을 완전 대체하는 것은 어려울 것으로 판단되고 산화철 및 알루미늄 옥사이드 일수화물 혼합물,<sup>9,10</sup> zinc sulfide,<sup>11</sup> colemanite(calcium borate),<sup>14</sup> huntite/ hydromagnesite 혼합물,<sup>15</sup> 수산화마그네슘 또는 탈크<sup>16</sup> 등과 같이 산화안티몬을 일부 대체하는 정도의 난연 상승효과를 갖는 것으로 판단된다. 이는 천매암의 특성이 산화철 및 알루미늄 옥사이드 일수화물 혼합물과 같이 산화안티몬의 기상(gaseous phase) 난연 작용에 크게 영향을 주지 못하고 고온에서 CO<sub>2</sub>(hydromagnesite 및 huntite) 또는 물(hydromagnesite 및 수산화마그네슘) 등의 소화 효과를 갖는 분자들의 방출이 없기 때문으로 판단된다. 천매암의 경우 비할로겐계 난연제에서 산화철,<sup>19</sup> 탈크,<sup>22,23</sup> 나노 입자(montmorillonite, carbon nanotubes 등),<sup>24</sup> boroxo siloxane<sup>25</sup> 등과 유사하게 표면에 차를 형성하고 이들이 형태학적으로 세라믹과 유사한 보호층을 형성하는 것으로 난연성을 상승시키는 작용(condensed phase)으로 추측된다. 또한, 천매암은 탈크, 제올라이트 및 기타 금속산화물들과 같이 자체적으로 연소되지 않는 무기 충전제로 가연성 물질의 양을 줄이는 희석효과를 갖는 동시에 차의 양을 증가시키는 역할을 수행하는 것으로 예상된다. 다만, 추론된 위의 두 가지 효과는 차 수율(char yield)의 증가, 표면 형태학, 표면의 화학구조 등에 대한 규명을 위해 TGA 및 Raman spectroscopy 등의 실험을 통해 증명되어야 할 것이다. 이밖에도 무기물의 첨가는 열전도를 쉽게 하여 난연성인 휘발성 화합물의 증발을 돕는 비등석 효

과(boiling stone effect)와 미량 포함된 알칼리 금속 산화물(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO)에 의한 난연작용의 촉진 효과 등이 있을 수 있다.

본 연구에서 난연성 시험은 UL 94 수직시험으로 한정하였다. 다른 난연성 시험으로는 한계산소지수 및 cone calorimeter 시험 등이 있으나 이들 시험 결과들이 반드시 상호 일치하지는 않는다. 실제 상호 연관성이 높은 경우들이<sup>12,15</sup> 있는 반면에 LOI와 UL 94 수직시험 결과가 서로 다른 경우도<sup>16</sup> 보고되었다. 즉, LOI가 높다고 해서 UL 94 수직시험이 반드시 V0가 되지는 않는다.

기존 연구에서 난연 플라스틱 컴파운드의 유동성은 난연제와 산화안티몬의 첨가에 따라 감소하는 것으로 보고되었고<sup>5</sup> 본 연구에서 MI 값을 측정 한 결과 탈크는 난연제 및 산화안티몬과 비슷하게 유동성이 감소하거나 오차범위 이내에서 거의 동일한 경향을 보였지만 천매암은 특이하게 소량임에도 불구하고 첨가량이 증가함에 따라 유동성이 크게 증가하는 것으로 나타났다(Figure 1 및 2). 이는 천매암의 물리적 구조가 층상으로 되어 있어 약간의 윤활작용이 있기 때문으로 판단된다.

기계적 물성으로는 인장강도, 굴곡강도 및 굴곡탄성률 모두에서 천매암 및 탈크의 첨가에 따라 약간 증가하거나 감소하는 것으로 나타났다. 이는 두 가지 무기 충전제의 최대 첨가량이 2.5 wt%로 매우 작고 이 또한 산화안티몬을 대체한 것으로 물성 값들이 모두 오차 범위에 속하거나 전반적으로는 약간 증가하는 경향을 보인 것으로 판단하였

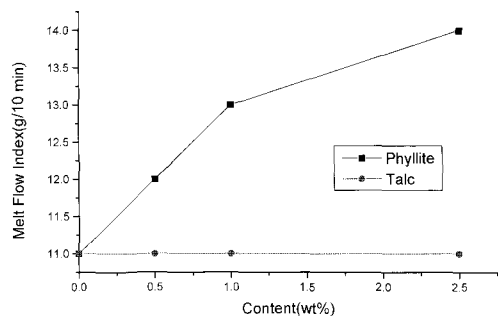
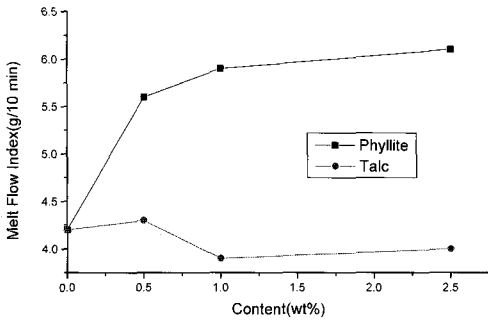


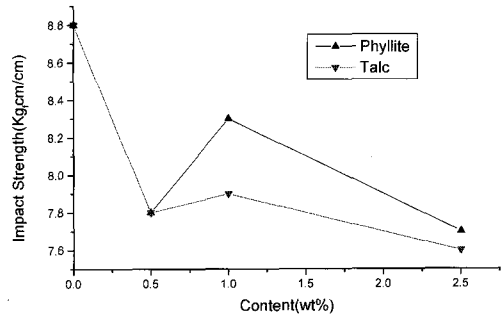
Figure 1. Melt flow index of flame retardant ABS compounds containing TBBA, antimony trioxide, and an inorganic synergist(phyllite or talc).



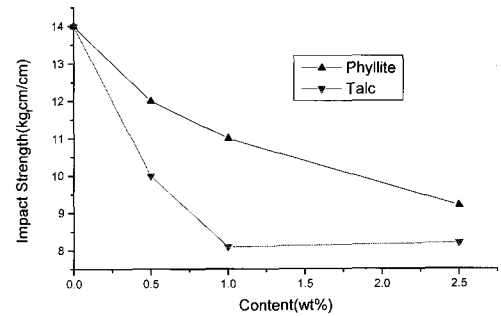
**Figure 2.** Melt flow index of flame retardant ABS compounds containing BEO, antimony trioxide, and an inorganic synergist(phyllite or talc).

다. 다만, 파단 인장 신율(Elongation at Break)은 천매암 및 탈크 모두에서 산화안티몬의 대체율이 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보였는데 이는 천매암 및 탈크의 입자크기가 산화안티몬 보다 크기 때문으로 사료된다. BEO를 사용한 난연 ABS 컴파운드의 기계적 물성들이 TBBA를 사용한 것들 보다 약간 높게 나타났다.

무기 충전제의 첨가는 대부분 충격강도의 감소를 초래한다. 다만, 감소정도는 무기 입자의 평균 크기 및 입도 분포, 표면처리의 여부 등에 따라 약간 다르게 나타난다. 브롬계 난연제에 의한 충격강도의 감소가 BEO(Table 2의 12번 컴파운드)에서 보다 특히 TBBA(Table 1의 3번 컴파운드)에서 크게 나타났다. TBBA 및 산화안티몬만을 사용한 경우(Table 1의 3번 컴파운드)는 난연제 자체에 의한 충격강도 감소 효과가 커서 노치드 Izod 충격강도 자체가 8.8 kg·cm/cm로 BEO 및 산화안티몬만을 사용한 12번 컴파운드의 14 kg·cm/cm에 비해 매우 작게 나타났다. TBBA를 주난연제로 사용한 경우 천매암 또는 탈크에 의한 산화안티몬의 대체로 인한 최대의 충격강도 감소는 탈크 2.5 wt% 첨가에 의해 15% 정도의 충격강도 감소(9번 컴파운드)로 나타났고 천매암을 사용한 경우가 탈크를 사용한 경우에서 보다 충격강도 감소 정도가 작게 나타났다(Figure 3). 탈크의 충격강도 감소 효과는 BEO를 주난연제로 사용한 컴파운드들(Table 2 및 Figure 4)에서 보다 확실하게 나타났는데 천매암 2.5 wt% 첨가시에는 14 kg·cm/cm에서 9.2 kg·



**Figure 3.** Notched Izod impact strength of flame retardant ABS compounds containing TBBA, antimony trioxide, and an inorganic synergist(phyllite or talc).



**Figure 4.** Notched Izod impact strength of flame retardant ABS compounds containing BEO, antimony trioxide, and an inorganic synergist(phyllite or talc).

cm/cm로 약 35%가 감소한데 비해 탈크는 동일한 양을 첨가하였을 때 8.2 kg·cm/cm로 약 41%가 감소하였다. 따라서, BEO 및 산화안티몬을 적용한 난연 ABS 수지는 천매암에 의한 산화안티몬의 대체량을 1 wt% 정도로 제한하는 것이 바람직하다.

저하중(4.6 kg/cm<sup>2</sup>) 열변형온도(heat deflection temperature, HDT)의 경우도 BEO를 사용한 컴파운드들(Table 2)이 90.6~92.8 °C로 TBBA를 사용한 컴파운드들(78.3~79.9 °C)(Table 1)보다 매우 높게 나타났다. 따라서, 난연 ABS 수지의 기계적 물성 및 열적 물성에서는 BEO가 TBBA보다 월등히 우수하게 나타났고 Figure 1 및 2에 주어진 유동성(MI)에서만 TBBA가 상대적으로 우수한 장점을 보였다 할 수 있다.

천매암이 탈크에 비해 유동성을 높이고 충격강도 감소정도가 작은 장점들을 갖는 반면 중요한

단점으로 검은 색상을 갖는 문제가 있다. 탈크 자체는 대부분 밝은 백색인 반면 천매암은 대부분 회색을 띠므로 난연 플라스틱 컴파운드의 색상이 첨가량에 비례하여 점점 회색으로 변한다. 그러나, 1.5 wt% 이하의 소량 첨가 시에는 백색 안료인 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)을 사용하여 조색에 큰 문제가 없을 것으로 사료된다. 전자전기 제품의 하우징에 가장 많이 사용되는 아이보리(ivory) 색상에도 흑색안료인 카본블랙이 미량 사용되므로 천매암의 어두운 색상은 크게 문제가 되지 않을 것으로 사료된다. 산화철의 경우에도 적색 또는 갈색 등으로 색상 선택에 제약이 되고 있다.<sup>12,19</sup>

끝으로, 난연성 및 기계적 강도 등의 제반 물성은 이축 압출기의 스크류 조합에 의한 혼련 정도, 사출기 종류, 사출조건 등에 의해서도 크게 좌우되기 때문에 보다 우수한 물성을 얻기 위해서는 압출 및 사출 공정에 대한 세밀한 연구도 필요하다는 것을 덧붙이고자 한다.

#### IV. 결 론

본 연구를 통해 천매암이 TBBA 또는 BEO 난연제 및 산화안티몬 난연 상승제 시스템을 적용한 ABS 컴파운드에서 난연 상승효과를 갖고 있고 특히 BEO를 난연제로 사용했을 때 탈크보다 높은 난연 상승효과를 갖는다는 것을 밝혔다. 또한, 천매암이 두 난연 시스템 모두에서 탈크보다 충격강도의 감소정도가 작으며 기계적 강도 향상 효과도 약간 높다는 것을 알 수 있었다. 천매암은 특히 소량 첨가 시에도 월등한 유동성 향상 효과(MI의 증가)를 보였다. 난연제로는 BEO가 TBBA보다 상대적으로 높은 기계적 물성과 충격강도를 갖게 하였으나 MI는 상대적으로 매우 낮게 나타났다. 따라서, TBBA 또는 BEO 난연제 및 산화안티몬을 적용한 난연 ABS 컴파운드 제조시에 산화안티몬을 1 wt% 정도 천매암으로 대체할 경우에 조색 문제가 없이 난연성 향상, 유동성 개선 및 원가 절감 등의 효과를 얻을 수 있다고 결론지을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Green, "Thermoplastic Polymer Additives", ed. by J. T. Lutz, Jr., Ch. 4, Marcell Dekker, Inc., New York, 1989.
2. J. Green, "Polymer Modifiers and Additives", ed. by J. T. Lutz, Jr. and R. F. Grossman, Ch. 6, Marcell Dekker, Inc., New York, 2001.
3. P. F. Ranken, "Plastic Additives Handbook", ed. by H. Zweifel, 5th ed., Ch. 12, Hanser Gardner, Ohio, 2001.
4. L. Yu, W. Wang, and W. Xiao, "The Effect of Decabromodiphenyl Oxide and Antimony Trioxide on the Flame Retardation of Ethylene-Propylene-Diene Copolymer/Polypropylene Blends", *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 69 (2004).
5. S. R. Owen and J. F. Harper, "Mechanical, Microscopical and Fire Retardant Studies of ABS Polymers", *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 449 (1999).
6. T. R. Crompton, "Practical Polymer Analysis", p. 229, Plenum Press, New York, 1993.
7. G. Morizot and P. Ollivier, "A Process for the Economic Beneficiation of As- and As-Au-Bearing Antimony Ores. Has the Dream Become a Reality", *Minerals Engineering*, **6**, 841 (1993).
8. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J. M. Lopez Cuesta, and N. Oget, "Influence of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles as Filler on the Thermal Stability and Flammability Properties of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)", *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 449 (1999).
9. F. K. Antia, C. F. Cullis, and M. M. Hirschler, "Binary Mixtures of Metal Compound as Flame Retardants for Organic Polymers", *European Polymer Journal*, **18**, 95 (1982).
10. F. K. Antia, C. F. Cullis, and M. M. Hirschler, "The Combined Action of Aluminum Oxides and Halogen Compounds as Flame Retardants", *European Polymer Journal*, **17**, 451 (1981).
11. S. K. Siddhamalli and V. W. Lee, "Injection Moldable FR-HIPS Formulations Based on Blends of Chlorinated Wax and Non Diphenyl Oxide(DPO)-Brominated Flame Retardant in Conjunction with



- Metal Oxide/Metal Sulfide Synergists”, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, **4**, 117 (1998).
12. 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”, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 229 (1997).
  13. A. Petsom, S. Roengsumran, A. Ariyaphattanaakul, and P. Sangvanich, “An Oxygen Index Evaluation of Flammability for Zinc Hydroxystannate and Zinc Stannate as Synergistic Flame Retardants for Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer”, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 17 (2003).
  14. B. Toure, J. M. Lopez Cuesta, M. Longerey, and A. Crespy, “Incorporation of Natural Flame Retardant Fillers in an Ethylene-Propylene Copolymer, in Combination with an Halogen-Antimony System”, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 345 (1996).
  15. B. Toure, J. M. Lopez Cuesta, P. Gaudon, A. Benhassaine, and A. Crespy, “Fire Resistance and Mechanical Properties of a Huntite/Hydromagnesite/Antimony Trioxide/Decabromodiphenyl Oxide Filled PP-PE Copolymer”, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 371 (1996).
  16. F. Montezin, J. M. Lopez Cuesta, A. Crespy, and P. Georgette, “Flame Retardant and Mechanical Properties of a Copolymer PP/PE Containing Brominated Compound/ Antimony Trioxide Blends and Magnesium Hydroxide or Talcs”, *Fire and Materials*, **21**, 245 (1997).
  17. S. V. Levchik, D. A. Bright, G. R. Alessio, and S. Dashevsky, “Synergistic Action between Aryl Phosphates and Phenolic Resin in PBT”, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 267 (2002).
  18. J. Davis and M. Huggard, “The Technology of Halogen-Free Flame Retardant Phosphorus Additives for Polymeric Systems”, *J. Vinyl & Add. Technol.*, **2**, 69 (1996).
  19. E. D. Weil and N. G. Patel, “Iron Compounds in Non-Halogen Flame-Retardant Polyamide Systems”, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 291 (2003).
  20. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, P. Breant, and J.-M. Tremillon, “4A Zeolite Synergistic Agent in New Flame Retardant Intumescent Formulations of Polyethylenic Polymers-Study of the Effect of the Constituent Monomers”, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 275 (1996).
  21. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, and L. Genembre, “XPS Study of an Intumescent Coating II. Application to the Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol/Ethylenic Terpolymer Fire Retardant System with and without Synergistic Agent”, *Applied Surface Science*, **120**, 15 (1997).
  22. X. Almeras, M. Le Bras, P. Hornsby, S. Bourbigot, Gy. Marosi, S. Keszei, and F. Poutch, “Effect of Fillers on the Fire Retardancy of Intumescent Polypropylene Compounds”, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 325 (2003).
  23. G. F. Levchik, S. V. Levchik, and A. I. Lesnikovich, “Mechanism of Action in Flame Retardant Reinforce Nylon 6”, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 361 (1996).
  24. S. Bourbigot, S. Duquesne, and C. Jama, “Polymer Nanocomposites”, *Macromol. Symp.*, **233**, 180 (2006).
  25. G. Marosi, A. Marton, P. Anna, G. Bertalan, B. Marsfoi, and A. Szep, “Ceramic Precursor in Flame Retardant Systems”, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 259 (2002).
  26. Y. Liu and Q. Wang, “Catalytic Action of Phosphotungstic Acid in the Synthesis of Melamine Salts of Pentaerythritol Phosphate and Their Synergistic Effects in Flame Retarded Polypropylene”, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2513 (2006).
  27. J. T. Yeh, S. H. Hsieh, Y. C. Cheng, M. J. Yang, and K. N. Chen, “Combustion and Smoke Emission Properties of Poly(ethylene terephthalate) Filled with Phosphorus and Metallic Oxides”, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 399 (1998).
  28. F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, M. Foulon, “Charring of Fire Retarded Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Magnesium Hydroxide/Zinc Borate Formulations”, *Polym. Degrad. Stab.*, **69**, 83 (2000).
  29. S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Leeuwendal, K. K. Shen, and D. Schubert, “Recent Advances in the

- Use of Zinc Borates in Flame Retardancy of EVA”, *Polym. Degrad. Stab.*, **69**, 83 (2000).
30. B. Costes, Y. Henry, G. Muller, A. Lindsay, M. Buckingham, D. Stevenson, G. Camino, S. Levchik, L. Costa, P. L. Chambers, C. M. Chambers, and A. C. Kennedy, “Development of New Materials with Improved Fire Resistance, Reduced Smoke and Toxicity”, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 305 (1996).
31. Z. Wang, B. Qu, W. Fan, and P. Huang, “Combustion Characteristics of Halogen-Free Flame-Retarded Polyethylene Containing Magnesium Hydroxide and Some Synergists”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 206 (2001).
32. S. H. Kandil, M. A. Khattab, M. M. Farid, and S. E. Morsi, “Ammonium Phosphate-Decabromobiphenyl Oxide Synergistic Effect in Treatment of Polyester/Cotton Blend”, *Fire and Materials*, **14**, 59 (2004)
33. A. Ballistreri, S. Foti, G. Montaudo, S. Pappalardo, and E. Scamporino, “Thermal Decomposition of Flame Retardants. Chlorine-Bromine Antagonism in Mixtures of Halogenated Polymers with  $Sb_2O_3$ ”, *Polymer*, **20**, 783 (1979).
34. R. Smith, P. Georlette, I. Finberg, and G. Reznik, “Development of Environmentally Friendly Multifunctional Flame Retardants for Commodity and Engineering Plastics”, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 167 (1996).