

## 금속분말-난연제 함유 ABS의 난연 특성 평가 Assessment of Flame Retardancy for Acrylonitrile Butadiene Styrene Containing Metal Powder and Flame Retardant

송영호 · 정국삼<sup>†</sup>

Young-Ho Song · Kook-Sam Chung<sup>†</sup>

충북대학교 안전공학과  
(2007. 2. 5. 접수/2007. 6. 9. 채택)

### 요 약

고분자 물질의 화재 위험성 및 화재시 인명 피해의 감소를 위한 기초자료로 제시하고자 난연제 및 금속분말의 첨가에 의한 난연성 평가를 수행하였다. 본 연구를 위하여 중량감소율, 한계산소지수 및 탄화층 생성량 측정, 연기 중량 농도 및 일산화탄소 발생량 측정의 실험을 수행하였다. 금속분말과 난연제를 함유한 acrylonitrile butadiene styrene은 낮은 중량감소율을 나타내었고, 한계산소지수 및 탄화층 생성량은 증가하였으며, 연기 중량 농도 및 일산화탄소의 발생량도 감소하는 결과를 나타내었다. 또한 가장 효과적인 복합체는 tricresyl phosphate-Mo 복합체로 나타났다.

### ABSTRACT

The flame retardancies by the addition of metal powder and flame retardant were evaluated to present as the fundamental data to decrease the fire hazard of polymers and life losses by suffocation and poisoning. For this study, the experiments of flame retardancy were conducted as follows : weight loss rate using thermogravimetric analysis, the measurement of the limiting oxygen index(LOI) and char yield. And smoke mass concentration and CO yield were measured. Acrylonitrile butadiene styrene containing metal powder and flame retardant reduced weight loss rate and increased LOI and char yield with the decreased smoke mass concentration and CO yield. It was found that the most effective complex was tricresyl phosphate-Mo complex.

**Keywords :** Flame retardant, LOI, Char yield, Smoke mass concentration

## 1. 서 론

최근 대형 화재사고의 특징은 화재시 내장재의 연소로 인한 다량의 연기 및 유독가스를 배출하여 수많은 인명피해를 수반하는 대형 참사로 이어진다는데 있다.<sup>1,2)</sup> 이는 각종 고분자 재료의 내장재를 사용함에 따라 화재시 발생하는 연기 및 독성 가스로 인한 대피의 어려움 때문이다.

연기 및 독성 가스의 발생 원인으로는 건축물이나 차량, 가구, 가전제품 등의 내, 외장재로 사용되는 각종 고분자 재료의 연소에 의한 것으로 이의 해결방법에는 고분자 재료에 난연성을 부여하여 화재가 급격히 확산

되는 것을 방지하고 초기에 화재를 진압하여 인명과 재산 피해를 최소화하는 것이다.<sup>3)</sup> 또한 전 세계적으로 합성수지를 비롯한 고무, 섬유, 제지 등에 대한 연소성 규제가 점차 강화되고 있는 현실이기에, 이에 대응하는 난연화의 필요성이 크게 부각되고 있는 실정이다.<sup>4)</sup>

고분자 재료의 난연화 방법은, 고분자 재료의 자체의 개질에 따른 내열성 향상, 난연성 재료와 복합화하여 고분자 재료의 보호, 적절한 난연제를 첨가하여 가소성 고분자 재료를 보호하는 등의 방법이 일반적이다. 난연제는 발화의 확률, 화재의 성장 및 전파를 감소시키는데 매우 중요한 역할을 하고 있다. 고분자 재료의 첨가제로서 난연제의 사용은 가열, 분해, 발열 등의 특정한 연소 단계를 방해함으로써 고분자 재료의 화재 위험성을 감소시킬 뿐만 아니라 연소시 유독 가

<sup>†</sup>E-mail: kschung@chungbuk.ac.kr

스의 배출을 감소시켜 인명 피해를 최소화하는데 도움을 준다고 할 수 있다.

고분자 재료에 난연제를 첨가하게 되면 재료의 연소성은 감소시킬 수 있으나, 난연제의 난연 성능으로 인하여 재료의 불완전 연소를 촉진시켜 다량의 연기와 CO, CO<sub>2</sub> 등의 독성 가스를 배출한다는 점이 단점으로 지적되고 있다. 이는 화재시 피난자의 시야를 흐리게 하여 피난을 어렵게 할 뿐만 아니라 질식에 의한 인명 피해를 가중시키는 요인으로 작용한다.<sup>4)</sup>

최근까지 난연제 첨가시 증가하는 발연량을 감소시키기 위한 연구가 진행되고 있지만 소수에 불과하기 때문에 이러한 연구가 필요하다고 할 수 있다. Sharma<sup>5)</sup>는 PVC에 난연제 및 크롬(Cr) 등의 금속복합체를 첨가하여 난연성을 검토하였고, White<sup>6)</sup>는 고분자 재료에 안티몬(Sb) 분말을 첨가하여 발연량을 감소시키는 연구를 수행하였으며, Carty 등<sup>7)</sup>은 ABS에 철(Fe) 분말을 첨가하여 억연제로서의 효과를 검토하였다.

본 연구에서는 고분자 재료의 연소시의 난연성 향상과 연기 및 CO의 발생량을 감소시키기 위하여 acrylonitrile butadiene styrene(ABS)에 유기 및 무기계의 난연제와 금속 분말을 첨가한 복합체를 제조하여 이의 난연특성을 살펴보았다. 이러한 연구를 위하여 중량감소율(weight loss rate), 열분석 시험(TGA), LOI (limiting oxygen index) 및 탄화층 생성량(char yield) 측정 등의 연소 실험과 연기 중량 농도(smoke mass concentration)와 CO가스의 발생량 등을 측정, 비교하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 난연제 및 연기억제제

최근 환경오염의 위험성이 적다는 이유로 많이 사용되고 있는 무기계 난연제는 열에 의해 휘발되지 않고 분해되어 물, 이산화탄소, 염화수소 등과 같은 불연성 기체를 방출하게 되며 흡열반응을 한다. 기체상에서는 가연성 기체를 희석시켜 고분자 물질 표면을 도포하여 산소의 접근을 방지하고 동시에 고체상 표면에서 흡열 반응을 통하여 고분자 물질의 냉각 및 열분해 생성물의 발생량을 감소시키는 효과가 있다.

연소시 고분자 재료의 발연량을 저감시키는 방법에는 억연제(smoke suppressant)를 첨가시키는 방법이 가장 많이 이용되고 있다. 억연제는 고분자 재료에 사용되는 농도 수준에 따라 충전제(filler)와 첨가제(additive)로 구별되는데 충전제는 중합체(polymeric)가 아닌 물질로서 일반적으로 고분자 재료의 중량의 약 40%의 농도로써 사용되는 화합물을 말하고, 첨가제는 일반적

으로 고분자 재료의 약 20% 이하의 농도 수준에서 사용되는 비 중합체(non-polymeric)의 화합물을 말한다. 연기 억제 효과가 우수한 첨가제는 대부분 금속 화합물이다. 그 중에서도 철 화합물과 안티몬을 이용한 화합물이 많이 이용되고 있고, 몰리브덴(Mo), 크롬 등도 연기 억제 효과가 있다고 문헌에서는 제시하고 있다.<sup>2)</sup>

따라서 본 연구에서는 억연제로서의 효과가 있다고 알려진 철 및 안티몬을 제외한 전이금속류 중에서 예비 실험을 통하여 억연 효과를 나타낸 Mo, 바나듐(V), Cr, 코발트(Co)의 4가지 전이금속을 선정하여 억연 효과를 비교 검토하였다.

### 2.2 연기 중량 농도

본 연구에서는 1998년 NIST에서 발표한 새로운 연기농도 측정법인 연기 중량 농도로써 연기농도를 나타내었다. 이 방법은 절대농도의 표현 방법인 중량농도를 사용하면서 상대농도의 표현방법인 optical method를 이용, 단위체적당의 중량으로 연기농도를 나타냄으로써 중량농도 측정시의 난점(e.g. filtering)을 해결하였고 비교적 간단하게 측정할 수 있다는 장점이 있다. 연기 중량 농도는 식 (1)을 이용하여 얻을 수 있다.

$$m_s \text{ [g/m}^3\text{]} = \frac{\ln(I_0/I)}{\sigma_s L} \quad (1)$$

여기서, L[m]은 광로(path length)의 길이이고, I<sub>0</sub>와 I는 각각 입사광(incident light)의 강도와 투과광(transmittance light)의 강도이며, σ<sub>s</sub>[m<sup>2</sup>/g]는 감광계수(specific extinction coefficient)이다. 이 값은 일반적으로 플라스틱 재료의 경우 8.5 m<sup>2</sup>/g의 값을 갖는다.<sup>8-10)</sup>

## 3. 실험

본 연구에서는 고분자물질의 난연성 향상에 효과적이라고 알려져 있는 6종의 난연제에 금속분말을 첨가한 복합체를 ABS에 함유시켜 이에 따른 난연성과 연기 및 독성 가스의 발생 감소를 고찰하여 금속분말이 함유된 난연제에 의한 고분자물질의 최적의 난연 모델을 제시하기 위하여 연구를 수행하였다.

### 3.1 실험재료

본 연구에서 사용된 난연제는 Table 1에 나타낸 것과 같이 모두 6가지 종류로써 할로겐계, 인계, 무기계에서 가장 많이 사용되고 있는 물질 중 각각 2종류를 선정하였으며, 이에 첨가하는 금속분말은 모두 전이금속으로 Mo, V, Cr, Co를 사용하였는데 이들 시료는 모

**Table 1.** Types of flame retardants<sup>1)</sup>

| Flame retardants      | Abbr. | Molecular formulas  | CAS No.    |
|-----------------------|-------|---------------------|------------|
| Halogen compounds     | TCP   | $C_9H_{15}Cl_6O_4P$ | 13674-87-8 |
|                       | TCEP  | $C_6H_{12}Cl_3O_4P$ | 115-96-8   |
| Phosphorous compounds | TCP   | $C_{21}H_{21}O_4P$  | 1330-78-5  |
|                       | TPP   | $C_{18}H_{15}O_4P$  | 115-86-6   |
| Inorganic compounds   | ATH   | $Al(OH)_3$          | 1330-44-5  |
|                       | MDH   | $Mg(OH)_2$          | 1309-42-8  |

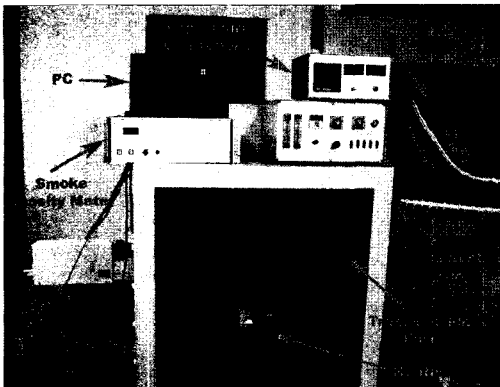
두 Sigma-Aldrich Co.에서 제조한 시약용을 구입하여 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 3.2 실험방법

본 실험에 사용한 고분자 재료인 ABS의 중량은 30 g 이었고, 난연제 및 금속분말을 첨가하기 위하여 ABS 를 아세톤에 일부 용해시켜 gel 상태로 처리한 후, 57°C 의 온도로 일정하게 유지되는 건조기에서 아세톤 성분을 완전히 휘발시킨 다음 난연제 및 금속 분말을 첨가 혼합시켜 시료를 제조하였다. 또한 난연제의 농도 변화에 따른 난연성의 거동을 관찰하기 위하여 난연제의 농도는 20~60 phr(parts per hundred parts of resin)까지 변화시켰다.

제조된 시료는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 소규모의 연소실(900×900×1100 mm)에서 연기 중량 농도와 CO 의 발생량 등의 난연성 시험을 실시하였고, 이 장치는 Kokenk Co.(Japan, model : SMS-38)에서 제작된 것으로 JIS K7228<sup>12)</sup>의 규격을 이용하여 연소실 내의 가열로를 600°C의 온도로 일정하게 유지시킨 후 시료를 가열로 상부에서 연소시키면서 연기 중량 농도와 CO 발생량을 측정하였다.

연기 중량 농도의 정확한 측정을 위하여 실험 전 연

**Fig. 1.** Photograph of the experimental apparatus.

소실 상부에 있는 fan을 작동시켜 연소실 내부의 공기의 유동을 균일하게 한 다음 15분간 연소시켜 변화하는 투과광의 강도를 연기농도 측정기를 이용하여 측정하였다. 이에 사용된 광원은 12 V, 50 W의 할로겐 램프로써 광속은 28 mmφ이었으며 광로의 길이는 1 m이었다. 투과광의 강도는 5초 간격으로 측정값을 AD 변환기를 이용하여 PC에 저장하였고, 식 (1)로 연기 중량 농도를 계산하였다.

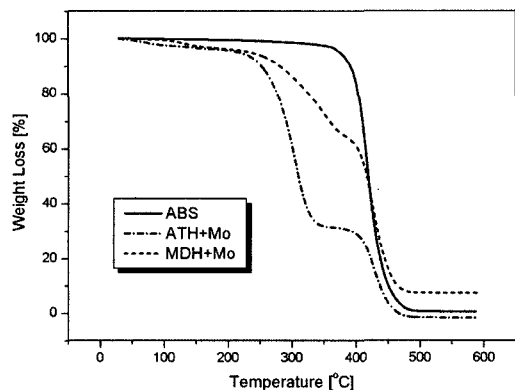
연소가스분석기(UK, model : KM9106)를 이용하여 CO 발생량을 10초 간격으로 측정하였다. 또한 산소지수(oxygen index)는 ASTM D2863<sup>13)</sup> 규격에 따라 Toyoseiki Co.(Japan, model : S-II)의 산소지수시험기(oxygen indexer)로 측정하였다. 75 mm의 유리관 안에 산소의 유량을 설정하고 산소와 질소의 혼합가스 유량을 일정하게 유지시켜 4 cm/s의 유속으로 송풍기로 송풍하고 수직으로 시험편(10×140×3 mm)을 지지대(holder)에 위치시킨 후 시험편 상부를 점화시켜 연소할 때의 산소와 질소의 유량을 측정하여 LOI를 결정하였다.

탄화층 생성량의 경우 산소지수시험기로 산소 및 질소의 유량을 시료의 LOI보다 2% 높은 유량에서 측정하였으며, 연소시간은 3분으로 하였고 시료의 지지대 하단에 탄화층 수집망을 설치하여 연소 후 탄화층 생성량을 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 중량감소를

중량감소율(weight loss rate)는 고분자 재료의 난연성을 평가하는데 사용되는 파라미터 중의 하나로서, 일반적으로 TGA 분석으로 결과를 나타낸다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 무기계 난연제와 금속분말 중에

**Fig. 2.** Result of TGA-DTA for ABS.

서는 Song<sup>14)</sup>의 연구를 통하여 4가지 전이금속 중 상대적으로 난연성 향상이 우수하다고 판명된 Mo 분말을 첨가하여 제조한 시료의 TGA 분석 결과만을 나타내었다. 시료는 난연제-금속분말의 ABS 복합체 20 mg을 채취하여 측정하였다. 결과를 살펴보면 180~220°C 부근에서 분해반응이 시작되었고, 220~450°C 범위에서 중량 감소가 발생하였다. 또한 MDH 50 phr-Mo 5 phr 이 함유된 ABS 복합체의 경우 보다 낮은 중량 감소율을 나타내고 있었다.

**4.2 한계산소지수 및 탄화층 생성량**

각종 난연제 및 금속 분말 첨가에 따른 ABS의 난연성 향상을 고찰하기 위하여 LOI와 탄화층 생성량을 측정하였다.

난연제 만을 첨가하여 ABS의 난연성 평가한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 난연제의 첨

가 농도가 증가할수록 난연성이 향상된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 인계 난연제인 TCP가 가장 높은 LOI를 나타내었다. 또한 문헌<sup>1)</sup>에서 제시하고 있는 고분자 재료의 난연성 효과를 나타내는 30% 이상의 값은 무기계 난연제를 제외하면 약 50 phr 이상의 농도로 판명되었다. 참고로 ABS에 대한 LOI의 문헌값은 18.8%이다.<sup>15,16)</sup>

Fig. 4에는 난연제 중에서 가장 우수한 난연효과를 나타내었던 TCP와 금속 분말을 첨가한 ABS 복합체의 LOI 측정 결과를 나타내었다. 그 결과 금속 분말을 첨가할 경우 LOI는 난연제 만을 첨가한 경우와 비교할 때 산소지수 1~2%가 상승한 결과를 나타내었는데 이는 금속 분말이 고분자 재료의 난연성 향상에는 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

탄화층 생성량의 측정 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5는 난연제 만을 첨가한 경우로써 인계

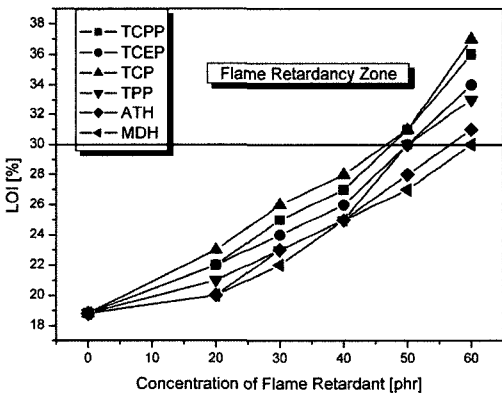


Fig. 3. Result of LOI measurement on the addition of flame retardant for ABS.

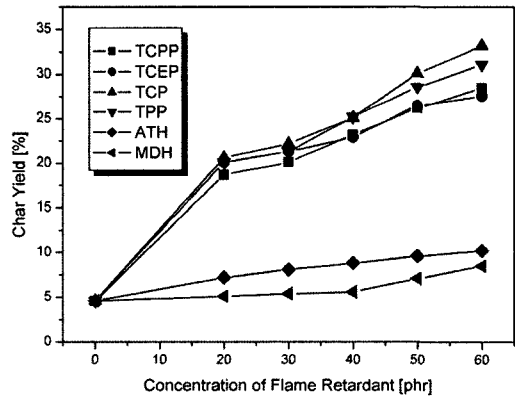


Fig. 5. Result of char yield measurement on the addition of flame retardant for ABS.

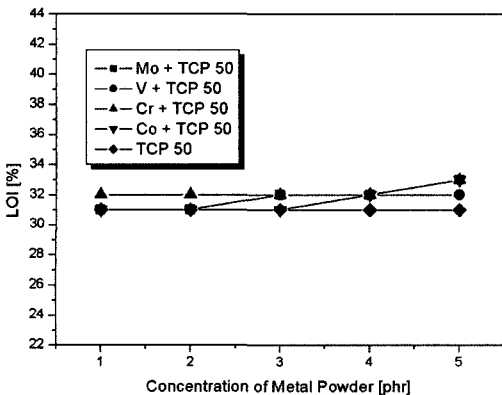


Fig. 4. Result of LOI measurement on the addition of metal powder for ABS (flame retardant : TCP 50 phr).

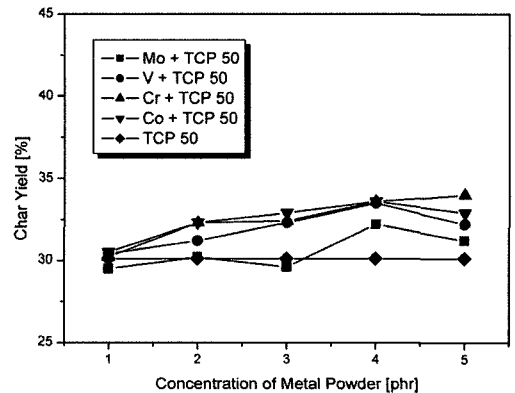


Fig. 6. Result of char yield measurement on the addition of metal powder for ABS (flame retardant : TCP 50 phr).

난연제인 TCP와 TPP가 첨가된 경우 상대적으로 보다 많은 탄화층이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 유기인계 화합물이 연소시에 시료 표면에 산화 피막 및 탄화층 형성 증가로 인하여 산소와 열의 차단작용이 보다 효과적이었기 때문인 것으로 사료된다<sup>17)</sup>.

Fig. 6은 TCP와 금속 분말을 첨가한 ABS 복합체의 탄화층 생성량 측정 결과이다. 금속 분말의 첨가 농도가 증가할수록 탄화층 생성량도 증가하는 경향을 나타내었고, 특히 Cr 분말을 첨가한 경우가 가장 높은 탄화층을 나타내었다.

### 4.3 연기 중량 농도 및 CO 발생량

금속 분말-난연제의 ABS 복합체의 연소에 따른 연기 중량 농도와 CO 발생량을 측정한 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 연소시간이 증가할수록 연기 중량 농도는 전반적으로 증가하다가 일정 시간이

지나면서 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 TCP의 난연 메커니즘에 의해 ABS의 불완전연소를 촉진함에 따라 농도가 증가하다가 TCP의 분해반응이 종료됨에 따라 감소하는 것으로 사료된다. 또한 금속 분말 중에서는 Mo 분말이 가장 낮은 발연량 억제 효과를 나타내었으며 V의 경우는 상대적으로 많은 발연량으로 보다 낮은 억제 효과를 나타내었다.

Co 발생량의 경우 난연제 만을 첨가한 경우보다 금속 분말을 첨가한 경우가 상대적으로 많이 저감되는 경향을 나타내었으며, 특히 Mo 분말을 첨가한 경우가 가장 낮은 발생량을 나타내었다.

## 5. 결 론

금속 분말-난연제의 ABS 복합체의 연소에 따른 난연성 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 고분자 재료의 난연화를 위해 사용되고 있는 기존 난연제에 금속 분말을 첨가한 복합체를 이용하여 발연량 및 CO의 발생량의 저감을 기할 수 있었다.
- 2) 금속 분말-난연제의 ABS 복합체 중 TCP50-Mo5가 가장 우수한 난연 특성을 나타내었다.
- 3) TCP50-Mo5 ABS 복합체는 LOI 및 탄화층 생성량의 경우 각각 11.2~18.2%, 23.0~28.6% 증가하는 결과를 나타내었다. 또한 연기 중량 농도는 최대 55.6%, CO 발생량은 최대 36.5%까지 저감되는 결과를 나타내었다.

## 감사의 글

이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

1. Y.H. Song and K.S. Chung, "Assessment on the Flame Retardancy for Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposite", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 20, No. 4, pp.72-76(2006).
2. A.R. Horrocks and D. Price, Fire Retardant Materials, CRC Press, New York(2001).
3. S.C. Moon, J.K. Choi, and B.W. Jo, "Foaming Properties and Flame Retardancy of the Foams Based on NBR/GTR Compounds", Elastomer, Vol. 37, No. 3, pp.159-169(2002).
4. S.S. Choi, W.B. Im, J.H. Kim, Y.A. Whang, and J.W. Woo, "A Study on the Flame Retardant Properties of EPDM Rubber Mixed with Phosphorus

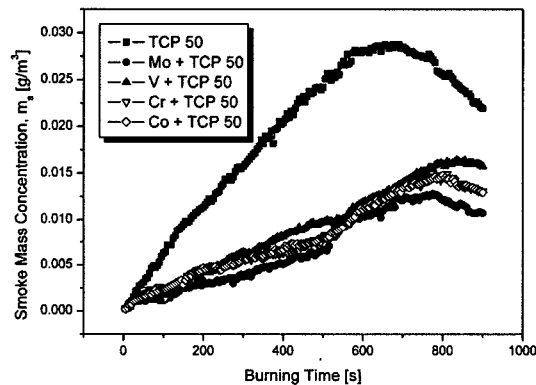


Fig. 7. Behavior of smoke mass concentration on the addition of metal powder (TCP : 50 phr, metal powders : 5 phr).

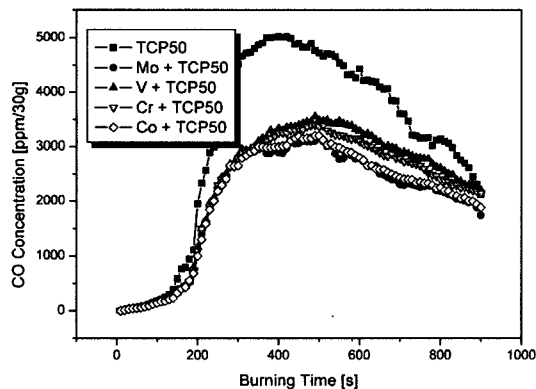


Fig. 8. Behavior of CO yield on the addition of metal powder (TCP : 50 phr, metal powders : 5 phr).

- and Halogen Compound”, *Elastomer*, Vol. 37, No. 4, pp.224-233(2002).
5. S.K. Sharma, “Flame Retardance and Smoke Suppression of Poly(vinyl chloride) Using Multi-component Systems”, *Fire Technology*, Vol. 39, pp. 247-260(2003).
  6. S. White, PhD Thesis, University of Northumbria (1998).
  7. P. Carty and S. White, “Anomalous Flammability Behaviour of CPVC(chlorinated poly vinylchloride) in Blends with ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene) Containing Flame-retarding/Smoke-sup-pressing Compounds”, *Polymer*, Vol. 38, No. 5, pp.1111-1119(1997).
  8. G.W. Mulholland, E.L. Johnsson, D.A. Shear, and M.G. Fernandez, “Design and Testing of a New Smoke Concentration Meter”, pp.27-28, NIST Annual Conference on Fire Research, Maryland(1998).
  9. G.W. Mulholland and C. Croakin, “Specific Extinction Coefficient of Flame Generated Smoke”, *Fire Mat.*, Vol. 24, pp.227-230(2000).
  10. J.F. Widmann, J.C. Yang, T.J. Smith, S.L. Manzello, and G.W. Mulholland, “Measurement of the Optical Extinction Coefficients of Post Flame Soot in the Infrared”, *Comb. Flame*, Vol. 134, pp.119-129(2003).
  11. S. Budavari, M.J. O’neil, A. Smith, P.E. Heckelman, and J.F. Kinneary, *The Merck Index*, 12th ed., Merck & Co., Inc., New Jersey(1996).
  12. JIS K7228, “プラスチックの煙濃度及び燃焼測定方法”, 日本規格協會(1987).
  13. ASTM D2863-77 (revised 2000), “Standard Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index)”, ASTM(2000).
  14. 송영호, “금속유기복합체를 이용한 고분자재료의 난연특성”, 충북대학교 대학원 박사학위논문(2005).
  15. C.J. Hilado, “Flammability Handbook for Plastics”, Technomic, pp.38-47(1982).
  16. R. Friedman, *Principles of Fire Protection Chemistry and Physics*, 3rd ed., NFPA(1998).
  17. C.S. Wu, Y.L. Liu, and Y.S. Chiu, “Epoxy Resins Possessing Flame Retardant Elements from Silicon Incorporated Epoxy Compounds Cured with Phosphorous or Nitrogen Containing Curing Agents”, *Polymer*, Vol. 43, pp.4277-4284(2002).