

# 실험 계획법을 이용한 Al(OH)<sub>3</sub> 첨가량에 따른 고무의 난연 특성 연구

민영초\* · 강윤진\* · 김기영\* · 강경식\*\*

\*명지대학교 산업경영공학과 · \*\*명지대학교 안전경영연구소

## The Study on the Flame Retardancy of Rubber according to Al(OH)<sub>3</sub> Addition Using Experimental Design Method

Young Cho Min\* · Yun Jin Kang\* · Ki Young Kim\* · Kyong Sik Kang\*\*

\*Department of Industrial and Management Engineering, Myongji University

\*\*Safety Management Laboratory, Myongji University

### Abstract

The effect of Al(OH)<sub>3</sub> on physical, thermal, and retardant property of rubber was studied. It was analyzed by statistical experimental design method with one way array to confirm the effect of factors. Physical characteristics, thermal pyrolysis temperature, and combustion time were considered as the properties. The amount of Al(OH)<sub>3</sub> addition was chosen as significant parameter. As the result of ANOVA analysis, thermal pyrolysis temperature increased and combustion time decreased with increasing of Al(OH)<sub>3</sub>.

Keywords : Al(OH)<sub>3</sub>, Flame Retardancy, Experimental Design Method

### 1. 서론

최근 고분자 재료는 혼합이나 하이브리드(hybrid) 등의 기술 개발로 인해 내열 및 난연 재료, 절연 재료, 그리고 전기 및 전자 장치 등 여러 분야에 널리 응용되고 있다[1-3]. 이 중 고무 재료는 특히 생산 원가가 저렴하고 특유의 유연성과 가공성 및 탄성 면에서 다른 금속 재료나 무기 재료가 지니지 못하는 많은 장점을 가지고 있다. 근래에는 이러한 고무가 가지는 기본적인 성질 외에도 금속과 같은 강도, 인성과 탄성의 향상, 전기적 기능, 생체 기능, 광학적 기능, 분리 기능 등을 가지는 기능성 고무 재료의 필요성이 증가되고 있으며, 이에 따른 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다[4-7]. 따라서 고무에 기능을 부여하기 위해서는 유,

무기질의 첨가제 또는 충전제를 고무에 배합하여야 하는데, 이와 같은 첨가제 또는 충전제로서 사용되는 무기 재료는 금속이나 고분자 재료에 비하여 우수한 내열성과 고온 물성을 가지고 있음에도 불구하고, 잘 깨지는 특성과 제조 시 많은 열량을 필요로 하는 단점 때문에 그동안 고온 구조용 부품으로서 광범위하게 사용되지 못하였다. 하지만 최근 연구 및 기술의 개발로 인하여 이러한 문제점을 극복하기에 이르렀고, 이러한 기술들은 고무와의 혼합을 통하여 비로소 난연용 재료로의 개발에 이르게 되었다. 난연제는 플라스틱의 연소 과정 중 가열·분해·발열 등의 특정한 연소단계를 방해함으로써 연소를 억제하거나 완화시키는 난연 효과를 나타내는 것으로서 크게 첨가형과 반응형으로 분류되고 첨가형은 다시 유기와 무기 난연제로 분류된다.

본 논문은 명지대학교 안전경영연구소 협력에 의해 이루어진 논문임.

† 교신저자: 민영초, 서울 강서구 과해동 274번지 한국공항공사

M · P: 011-277-3886, E-mail: sn8027@paran.com

2008년 10월 접수; 2008년 11월 수정본 접수; 2008년 11월 게재확정

이 중 유기 난연제에는 인계, 질소계, 할로젠계 등이 있고, 무기 난연제는 붕소 화합물, 삼산화안티몬, 수산화알루미늄, 그리고 수산화마그네슘 등으로 분류된다.

이 중 무기계 난연제는 수요가 날로 증가하고 있으며 사용량이 가장 많은 것은 수산화알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>)이고, 그 다음으로 수산화마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>), 삼산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 오산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 산화주석, 지루코늄(Zr) 화합물, 붕산염, 폴리인산암모늄, 그리고 몰리브덴화합물 등을 들 수 있다. 난연제 중 사용량이 가장 많은 Al(OH)<sub>3</sub>는 250°C, 330°C, 550°C의 세 점에서 다음과 같은 탈수반응에 따른 흡열 peak를 보이며, 470 cal/g의 흡열량에 의해 난연 효과를 크게 나타낸다. ① 2Al(OH)<sub>3</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O + 2H<sub>2</sub>O, ② 2Al(OH)<sub>3</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O, ③ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O 또한 수산화금속화합물의 난연 효과는 입자 크기가 작을수록 크며, 현재 평균 입자径의 크기가 0.6 μm까지 판매되고, 최소 0.3 μm까지 제조 가능한 상태이다. 하지만 Al(OH)<sub>3</sub>는 약 180°C에서 분해반응이 일어나므로 플라스틱의 가공온도에서 분해되어서 발포를 일으키기 쉬운 문제를 가지고 있다.

그러나 이 문제는 기본적으로 Al(OH)<sub>3</sub>의 결정구조에 의존하기 때문에 대폭적인 향상은 어렵지만 입자径, 입도 분포, 불순물 Na<sub>2</sub>O의 감량 등으로 개량 타입이 속속 개발되고 있다. Al(OH)<sub>3</sub>의 난연 효과를 높이기 위한 또 다른 방법으로 충전량을 높이는 방법이 있고, 기계적 성질을 향상시키기 위해 표면처리기술이 연구되었다. 대표적인 것이 스테아린산이나 실란커플링제로 표면 처리한 수산화알루미늄 등이다. 일반적으로 무기계 난연제는 난연제 자신이 연소 중 발생하는 열을 흡수하여 연소 과정을 유지하는데 필요한 열을 소비시키는 작용을 하게 된다. 따라서 산화 금속류는 많이 사용되는 난연제 중 하나이며 비교적 저가이고 첨가하기가 용이하다.

즉, 수산화알루미늄은 가열하면 200°C에서 수증기를 발생하며 흡열 반응을 일으켜 고분자 물질이 연소할 때 수지를 냉각 시키고 연소 반응의 진행을 방해하는 작용을 한다. 또한 발생된 수증기는 수지 표면에 형성되는 기체의 농도를 희석 시키고, 산소를 차단하여 응축상 표면에 기체 방어막을 형성해 연소에 필요한 산소 및 기타 기체와의 접촉을 차단시킴으로써 난연성을 발휘한다. 수산화마그네슘은 열분해 온도가 수산화알루미늄 보다 높은 250~300°C이므로 가공 온도를 설정할 때 용이하기 때문에 효과적이다.

이에 본 연구에서는 고무에 대한 수산화알루미늄의 첨가량에 따른 물리적, 내열 및 난연 평가를 실시하였다. 특히, 이들 평가 분석에 있어서는 효율적인 실험 계획법인 일원배치법을 적용하여 각각에 대한 ANOVA 분석을 행하였다. 통계적 실험 디자인 계획법을 통하여

특성치에 영향을 미치는 인자들과 최적 조건의 인자들을 결정할 수 있으며, 이 방법은 직교 배열표를 사용하여 분산 기법으로서 ANOVA 분석을 실시한다. ANOVA 분석은 특성치에 대한 인자의 효과를 예측할 수 있고, 이에 대한 실험은 직교 배열표를 사용, 최소의 횟수로 실시할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 고무와 카본블랙 그리고 기타 첨가제 등을 혼합기를 통하여 배합하고 가류 한 후 재단하여 시편을 만들었으며, 이때 고무와의 배합에 있어서 수산화알루미늄의 첨가량에 따른 여러 가지 물성을 비교 분석 하였다. 본 연구의 목적은 수산화알루미늄의 첨가량에 따른 물리적, 열적 그리고 난연성을 높이는 데 중점을 두었으며 특히, 난연성 특징을 ANOVA 분석을 통하여 조사하고, 기타 물리적 특성을 이해하여, 향후 무기 화합물이 첨가된 소재를 개발하는데 있어서의 기초 자료를 획득 하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 시편의 제작

본 연구에서 적용한 재료의 배합은 두 개의 롤이 있는 고무 배합용 롤러를 이용하여 약 10 분간 원료 고무의 전처리 작업을 한 후에 각종 첨가제 및 난연제를 균일하게 혼합 하였다. 주원료로서 사용된 고무는 NBR (Nitrile Butadiene Rubber, 삼포화학)이며, 난연제로서는 Al(OH)<sub>3</sub> (수산화알루미늄, KC)를, 충전제는 C/B (카본블랙, 신우소재)을 사용하였다. 그리고 기타 가류제로서는 MgO, ZnO, 그리고 stearic acid (우신상사)등을 사용하여 배합하였다. 시편의 제조는 100°C로 전처리된 NBR 고무에 상기 난연제와 충전제 그리고 가류제를 배합하고 2차로 황 및 가류 촉진제를 첨가한 후 약 10 분간 혼합 밀링 작업을 하였다. 그리고 최종적으로 배합한 고무 재료는 가류기에서 150°C에서 40분간 가교시킨 후 적당한 크기와 모양으로 재단한 후 물성 분석에 필요한 시편을 제조 하였다.

### 2-2. 물성 측정 및 분석

가황 고무의 물성 측정은 크게 물리적 성질, 열적 성질, 그리고 난연 성질 등을 보았고, 세부적으로 물리적 성질은 경도, 인장강도, 그리고 신율을 측정하였다. 사용된 장비로는 경도 시험의 경우 스프링식 경도계(Kobunshi Keiki Co., LTD, Japan)를, 인장 시험은 KSM 6518에[8] 의거하여 Instron을 사용하여 인장 강도 및 신율 등을 측정하였다. 그리고 열적 특성과 난연 특성은 각각 열 무게 분

석기를 이용하여 초기 열분해 온도를 측정하였고, 고무의 난연 특성은 난연성 규격으로 널리 알려진 UL규격 [9]을 기준으로 수산화알루미늄의 고무에 대한 배합량에 따라 나타나는 연소 시간을 측정하였다.

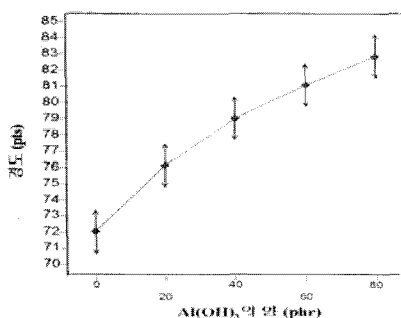
### 2-3. 통계적 실험 계획 디자인

통계적 실험 계획법은 최소의 실험으로 최대의 효과를 얻기 위해 개발되어 온 것으로서 기술을 최적화하기 위한 하나의 방법이다. 이 방법에는 인자의 개수에 따라서 일원배치, 이원배치, 그리고 다원 배치로 분류되며, 각각은 반복실험에 따라서 반복수가 같은 경우와 다른 경우로 나뉘어진다. 본 연구에서 고무에 첨가되는 수산화알루미늄의 양을 변화시킴에 따라서 물리적, 열적, 그리고 난연적 특성에 영향을 미치게 된다. 즉, 이러한 특성치들은 수산화알루미늄의 첨가량에 의해서 많은 영향을 받게 되며, 이러한 첨가량이란 인자를 가지고 보다 세밀하게 그 영향을 파악할 필요가 있다. 따라서 수산화알루미늄의 첨가량이 상기 세 가지 특성치에 어떠한 영향을 미치는지를 ANOVA 분석을 통하여 상호 비교 분석 하였다.

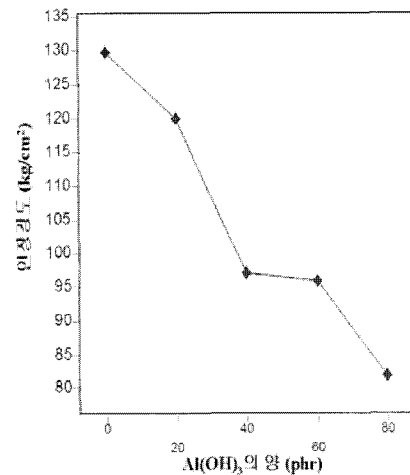
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Al(OH)<sub>3</sub>의 변화에 따른 물리적 성질의 ANOVA 분석

본 연구에서는 수산화알루미늄의 첨가량 변화에 따른 고무 시편의 경도, 인장 강도, 그리고 신율과 같은 기본적인 물리적 성질을 측정하였으며, 이에 따른 각각의 ANOVA 분석을 통하여 첨가량이 각 물성에 미치는 영향을 비교 검토 하였다. 먼저 <그림 1>에서 보듯이 수산화알루미늄의 첨가량이 증가할수록 경도는 증가하고, 그와는 반대로 <그림 2>와 <그림 3>에서처럼 인장 강도와 신율은 각각 감소하였다.

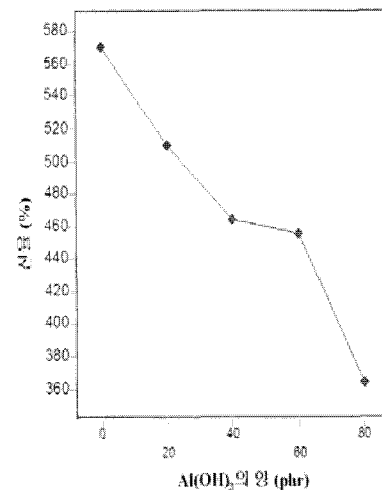


<그림 1> 수산화알루미늄의 양에 따른 경도의 변화



<그림 2> 수산화알루미늄의 양에 따른 인장 강도의 변화

이와 같이 경도가 증가하는 이유는 수산화알루미늄이 고무에 첨가되면서 가황과 동시에 고무의 가교 밀도가 증가하였기 때문으로 사료되며, 인장 강도의 감소는 수산화알루미늄이 고무의 체인 구조 내에 삽입되어 고무 간의 결합력을 저하시키기 때문인 것으로 판단되었다. 또한, 신율의 감소는 수산화알루미늄으로 인하여 고무 본연의 유연성이 사라진 것으로 여겨진다.



<그림 3> 수산화알루미늄의 양에 따른 신율의 변화

수산화알루미늄의 첨가량이 경도, 인장강도, 그리고 신율에 어느 정도의 영향을 미치는지를 파악하기 위해서 각각의 반복 실험을 실시한 후 ANOVA 분석을 하였다. <표 1>에는 경도에 대한 ANOVA 분석으로서 F0값이 68.57로서 1% 유의 수준인 11.392보다 매우 큰 것으로 보아 수산화알루미늄의 첨가량은 경도에 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

<표 1> 경도에 대한 분산분석표 (ANOVA)

요인	제공합(S)	자유도( $\phi$ )	평균제공(V)	F <sub>0</sub> 값	F(0.05)	F(0.01)
수산화알루미늄 양 (phr)	146.47	4	36.617	68.57**	5.192	11.392
오차항	2.67	5	0.534			
Total	149.14	9				

또한, 인장 강도와 신율에 대한 ANOVA 분석이 <표 2>와 <표 3>에 각각 보여 진다. F<sub>0</sub>값이 각각 3565.2와 10420.8 로서 유의 수준 1%에서 매우 유의한 수준이며,

상기 경도의 ANOVA 분석 때 보다 상대적으로 매우 큰 값을 보임에 따라 수산화알루미늄의 첨가량에 영향을 더 받는 것으로 사료된다.

<표 2> 인장 강도에 대한 분산분석표 (ANOVA)

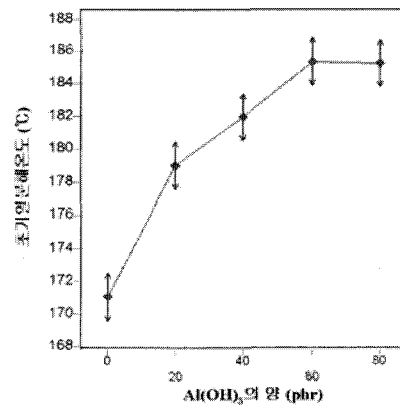
요인	제공합(S)	자유도( $\phi$ )	평균제공(V)	F <sub>0</sub> 값	F(0.05)	F(0.01)
수산화알루미늄 양 (phr)	3023.3	4	755.831	3565.2**	5.192	11.392
오차항	1.06	5	0.212			
Total	3024.3	9				

<표 3> 신율에 대한 분산분석표 (ANOVA)

요인	제공합(S)	자유도( $\phi$ )	평균제공(V)	F <sub>0</sub> 값	F(0.05)	F(0.01)
수산화알루미늄 양 (phr)	45643.3	4	11410.8	10420.8**	5.192	11.392
오차항	5.475	5	1.095			
Total	45648.7	9				

### 3-2. Al(OH)<sub>3</sub>의 변화에 따른 열적 안정성의 ANOVA 분석

지금까지의 수산화알루미늄의 첨가량에 따른 물리적 성질의 영향 외에도 열적 안정성에 대한 테스트도 진행하였다. 열적 안정성의 대표적인 물성으로서 열분해 온도를 선택하였으며, <그림 4>에서 보듯이 수산화알루미늄이 첨가됨에 따라서 열분해 온도는 첨가되지 않았을 때 (170°C)보다 점차적으로 증가하여 최종적으로는 약 185°C에 이르는 것으로 나타났다.



<그림 4> 수산화알루미늄의 양에 따른 열분해 온도의 변화

따라서 수산화알루미늄의 첨가로 인하여 고무의 내열성이 향상되었음을 결론지을 수 있었다. 상기 물리적 성질에서와 마찬가지로 열분해 온도에 대한 ANOVA분석을

실시하였으며, 그 결과가 <표 4>에 보여 진다. F<sub>0</sub>값은 110.5로서 1% 유의 수준에서 매우 유의함을 알 수 있다.

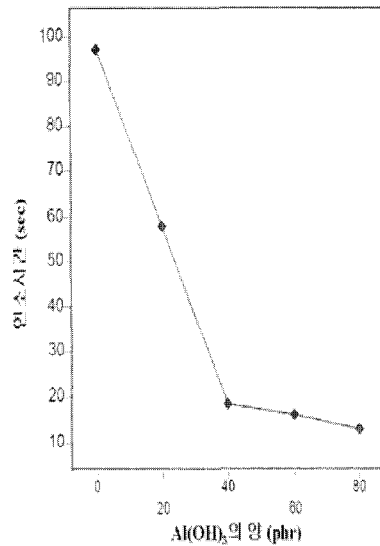
<표 4> 열분해 온도에 대한 분산분석표 (ANOVA)

요인	제공합(S)	자유도( $\phi$ )	평균제공(V)	F <sub>0</sub> 값	F(0.05)	F(0.01)
수산화알루미늄 양 (phr)	280.73	4	70.183	110.5**	5.192	11.392
오차항	3.175	5	0.635			
Total	283.9	9				

### 3-3. Al(OH)<sub>3</sub>의 변화에 따른 난연 특성의 ANOVA 분석

알루미늄은 난연 특성에 지대한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

마지막으로 수산화알루미늄의 첨가량에 따른 난연 특성을 파악 하였으며, 그 특성치로서 시편의 연소 시간을 선택하였다. 이론적으로 수산화알루미늄이 난연 효과가 있기 때문에 첨가량이 증가함에 따라 연소 시간은 감소할 것으로 추측되었으며, 이러한 예상은 <그림 5>에서 보는 바와 같이 수산화알루미늄의 첨가량이 증가할수록 감소하여 무 첨가 시(약 97초) 때 보다 급격히 감소(약 10초)함을 알 수 있었다.



일반적으로 고무는 난연성이 취약하지만 수산화알루미늄의 첨가로 인해 고무 시편의 연소 시간이 급격히 감소되는 것으로 판단된다. ANOVA 분석 결과 역시 <표 5>에서 보듯이 F<sub>0</sub>값이 14914.1로 나타났으며, 이는 1% 유의 수준에서의 값인 11.392보다 매우 큰 값을 알 수 있다. 따라서 수산화알루미늄의 첨가로 인해 고무 시편의 연소 시간이 단축되고 결과적으로 수산화

<그림 5> 수산화알루미늄의 양에 따른 연소 시간의 변화

<표 5> 연소 시간에 대한 분산분석표 (ANOVA)

요인	제공합(S)	자유도( $\phi$ )	평균제공(V)	F <sub>0</sub> 값	F(0.05)	F(0.01)
수산화알루미늄 양 (phr)	10618.8	4	2654.7	14914.1**	5.192	11.392
오차항	0.89	5	0.178			
Total	10619.6	9				

#### 4. 결론

본 연구에서는 수산화알루미늄의 첨가량이 물리적, 열적, 그리고 난연적 특성에 미치는 영향을 살펴보았으며, 이에 대한 영향을 확인하기 위하여 효율적 실험 방법인 통계적 실험 디자인 방법을 적용하였다. 이러한 효과 파악의 목적은 일반적으로 난연제의 경우 원가에 매우 민감하므로 난연의 역할을 하는 수산화알루미늄의 첨가량이 매우 중요하다고 볼 수 있다. 따라서 상기의 결과 데이터들은 최적 물성을 얻음과 동시에 이러한 원가 절감 효과를 얻는 데에 목적이 있다고 볼 수 있다. 결과적으로 결론은 다음과 같았다.

(1) 수산화알루미늄의 첨가량이 증가할수록 경도는 증가하고 인장 강도와 신율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, ANOVA 분산 분석을 통해서 수산화알루미늄이 상기 특성치에 각각 지대한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

(2) 수산화알루미늄의 첨가량이 증가할수록 고무 시편의 열분해 온도는 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, ANOVA 분산 분석을 통해서 수산화알루미늄이 열분해 온도를 증가 시키는데 지대한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

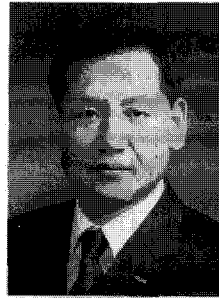
(3) 수산화알루미늄의 첨가량이 증가할수록 고무 시편의 연소 시간은 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, ANOVA 분산 분석을 통해서 수산화알루미늄이 난연 특성을 향상 시키는데 지대한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

#### 5. 참고 문헌

[1] D. K. Kim, S. D. Seoul, and J. E. Sohn, J. Kor. Ins. of Rubb. Ind., 22, 324 (1987).  
 [2] D. J. Moon, D. K. Kim, and S. D. Seoul, J. Kor. Ins. of Rubb. Ind., 24, 11 (1989).  
 [3] J. U. Lee, W. K. Kim, and B. H. Kim, J. Kor. Ins. of Rubb. Ind., 21, 121 (1986).  
 [4] R. P. Quirk, Rubber Chemistry and Technology, 57, 557 (1984).  
 [5] S. Cesca, Polym. Sci., 32, 1 (1979).  
 [6] D. Barnard, Kausch Gumikunstst, 35, 747 (1982).  
 [7] D. W. Shin and C. S. Hong, J. Kor. Ins. of Rubb. Ind., 30(4) (1995).  
 [8] KS M 6518, 가황고무 물리시험 방법.  
 [9] G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, Thermoplastic Elastomers, 1, Hanser/Gardner, 1996.

#### 저자 소개

민영초



서울산업대학교에서 학사, 석사 학위를 취득하였고, 명지대학교 일반대학원 산업경영공학과 박사 과정에 재학 중이며 현재 한국공항공사 부장으로 김포공항에 재직 중이다.

주소: 서울 강서구 과해동 274 한국공항공사 서울지역본부 기계시설팀

강윤진



부경대학교 안전공학과에서 학사, 석사학위를 취득하였고, 현재 명지대학교 산업경영공학과에서 박사 과정에 재학 중이며 한신기술 고시학원 원장으로 있음.

주소: 서울시 동작구 대방동 339-16번지

김기영



충주대학교에서 공학석사학위를 취득하였고, 명지대학교 산업경영공학과 박사 과정에 재학 중이며, 주요 관심분야는 안전관리, 인간공학 등이다. 현재 한국철도공사 충북지사에서 근무하고 있다.

주소: 충북 제천시 영천동 1105번지 철도 1관사 6-1

강경식



현 명지대학교 산업경영공학과 교수, 명지대학교 안전경영연구소 소장, 명지대학교 산업대학원 원장, 대한안전경영과학회 회장, 경영학박사, 공학박사

주소: 경기도 성남시 분당구 정자1동 파크뷰 APT 611동 3103호