

비할로겐 M-P 난연제 제조 및 복합재료 응용 연구

이 순 홍

안양대학교 환경공학과
(2009. 9. 2. 접수 / 2009. 12. 1. 채택)

A Study on the Preparation of Halogen Free M-P Flame Retardant and Its Application to Composite Material

Soon-Hong Lee

Department of Environmental Engineering, Anyang University
(Received September 2, 2009 / Accepted December 1, 2009)

Abstract : In order to improve flame retardancy, the halogen free organic melamine phosphate(M-P) flame retardant was synthesized from melamine and phosphoric acid by the reaction of precipitation. The ignition test was carried out preparing hybrid flame retardant compound(H₆FRC) consisting of organic M-P and inorganic Mg(OH)₂ as a flame retardant in the polyolefin resins. The flame retardancy and mechanical properties of flame retardant aluminum composite panel(H₆FRC-ACP) were performed to investigate the possibility of the composite material, which was contained M-P, as a inner core for H₆FRC-ACP. For this study, the results of ignition test indicate that a char formation and drip suppressing effect, and combustion time reduced as the content of M-P increased. The limited oxygen index(LOI) values were measured 17.4vol% and 31.5vol% for LDPE only and H₆FRC-3(M-P content: 15wt%), respectively. And it was verified that the H₆FRC-3 was needed more oxygen quantity with the increase of M-P content when it combustion. Also, the results from thermogravimetric analysis were observed endothermic peak at 350°C and 550°C, it was confirmed predominant thermal stability though the wide temperature range by the mixture of M-P and Mg(OH)₂. The LDPE-ACP (using only LDPE as a inner core), 35.13kW/m² of heat release rate(HRR) and 13.43MJ/m² of total heat release(THR) were measured while the H₆FRC-ACP, 10.44kW/m² of HRR and 1.84MJ/m² of THR were measured by results of cone calorimeter test. In case of H₆FRC-ACP, the average gas emission amount of CO and CO₂ could be decreased down to 25% and 20%, respectively, in comparison with LDPE-ACP. The mechanical properties such as tensile strength, bending strength and adhesion strength of H₆FRC-ACP were revealed slightly high values 54N/mm², 152N/mm² and 120N/25mm, respectively, compared with LDPE-ACP. It was confirmed that flame retardancy was improved with the synergy effect because of char formation by M-P and hydrolysis by Mg(OH)₂. The result of this study suggest that H₆FRC can be applied for an adequate halogen free flame retardant composite material as a inner core for ACP.

Key Words : halogen free, hybrid flame retardant compound, melamine phosphate, magnesium hydroxide, aluminum composite panel

1. 서론

건축물 내, 외장용 마감재 및 각종 산업분야의 경량소재로 적용되고 있는 알루미늄 복합판넬(Aluminum Composite Panel: ACP)은 외관이 화려하고 강성, 평활성 및 경량성이 우수하여 사용범위가 확대되고 있으나 최근 화재사고 발생시 복합판넬 내부 심재의 연소과정에서 발생하는 유독가스로 인해 인명피해가 증가됨에 따라 친환경 난연성을 겸비

한 알루미늄 복합판넬의 요구가 크게 대두되고 있다.

알루미늄 복합판넬이라 함은 알루미늄층-접착층-심재층-접착층-알루미늄층의 다층구조로 구성되며, 두께가 4mm인 판넬 성형시 알루미늄만을 사용할 경우 비중이 높고 경제적이지 못한 이유로 외부 양면에 0.5mm 이하의 얇은 알루미늄에 내부 심재로 가볍고 가공성이 좋은 polyolefin계 플라스틱을 적용하여 외부 알루미늄과 접착하는 방식으로 복합판넬을 성형한다. 알루미늄 복합판넬의 내부 심재로 사용되는 polyolefin 수지는 압출에 의한 가공성이 우수하여 다양한 용도를 갖고 있는 반면 탄소,

수소, 산소 성분으로 이루어진 가연성 플라스틱이므로 이의 난연화를 위한 연구가 활발히 보고되고 있다¹⁻⁴⁾.

기존 polyolefine 수지의 난연화 방법으로는 할로겐계(Br, Cl 화합물) 및 중금속계(Sb 화합물) 난연제를 사용하여 난연성이 우수한 반면 고온 가공시 및 연소시 HBr, SbH₃ 등의 독성물질을 배출하기 때문에 이로 인한 인명피해, 환경오염 문제를 야기하고 있어 최근 친환경적인 organic계 및 inorganic계 난연제의 연구가 활발히 이루어지고 있다⁵⁻¹¹⁾. 우선 질소나 인을 함유하는 organic계 난연제는 난연 성능이 우수한 반면 고가의 외산 난연제가 주류를 이루어 적용이 제한적이며, Mg(OH)₂나 Al(OH)₃ 등의 inorganic 난연제는 난연성능을 만족하기 위하여 polyolefin 수지에 과량의 난연제를 첨가해야 하기 때문에 유연성, 압출가공성 등 플라스틱 고유물성을 저하시키는 문제가 있다.

한편 organic계 난연제로 melamine과 phosphoric acid의 반응물질인 melamine phosphate의 경우 합성 방법이 용이하여 이와 관련해 다양한 응용연구가 이루어지고 있다¹²⁻¹⁵⁾. 또한 inorganic 난연제 중 Al(OH)₃는 180°C 정도에서 열분해에 의한 탈수반응이 개시되는 특성이 있으나 Mg(OH)₂는 이보다 높은 300°C 부근에서 열분해가 진행되므로 200~240°C의 일반적인 플라스틱 가공조건에서 안정하기 때문에 Mg(OH)₂의 사용이 증가하고 있는 추세이다¹⁶⁻¹⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 비할로겐 친환경 난연제로서 organic계 melamine phosphate를 합성하고, 여기에 inorganic 난연제인 Mg(OH)₂를 혼합 사용하는 hybrid 개념의 난연제를 적용함으로써 난연성, 가공성 및 경제성을 모두 겸비한 polyolefin 난연화 연구를 수행하였다.

본 연구의 hybrid 난연소재(Hybrid Flame Retardant Compound: H_bFRC)는 polyolefin 수지의 물성저하를 최소화하면서 친환경 난연성을 갖는 심재로 제조하고 이를 활용한 난연 알루미늄 복합판넬(H_bFRC-ACP)을 성형하고 난연성, 기계적 물성을 측정하여 독성이 없는 hybrid 난연소재의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

H_bFRC 제조시 matrix인 polyolefin 수지는 inorganic 난연제를 함유하여도 유동성 및 흐름성을 확

보할 수 있는 사출용 low density polyethylene으로 시판중인 Hanwha chemical사의 LDPE 724(0.915g/cm³, MI=45g/10min, T_m=103°C)를 사용하였다. H_bFRC에 유연성을 부여하기 위하여 열가소성 탄성체로 Dupont-Dow사의 에틸렌 공중합체 Engage 8200(0.870g/cm³, MI=5g/10min, T_m=60°C)을 사용하였으며, 입자크기가 4.9µm, 순도 98.5%인 magshield사의 Mg(OH)₂를 inorganic 난연제로 사용하였다.

또한 organic 난연제로 melamine phosphate(M-P)를 합성하기 위하여 Junsei chemical사의 melamine (C₃H₆N₆)과 Duksan pure chemical사의 phosphoric acid(H₃PO₄)는 특급시약을 별도의 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. M-P 합성

M-P 난연제는 교반장치를 이용하여 Fig. 1의 melamine과 phosphoric acid 반응으로 제조하였다. 먼저 온도가 일정하게 유지되도록 물중탕 장치한 500mL 4구 flask에 증류수 250mL를 용매로 사용하여 melamine 12.6g을 주입하고, mechanical mixer(MS-3060, Mtops사)를 이용하여 교반속도 100rpm으로 melamine 분말이 완전히 용해될 때까지 100°C에서 1시간 교반시켜 melamine 수용액을 제조하였다. 이어서 액

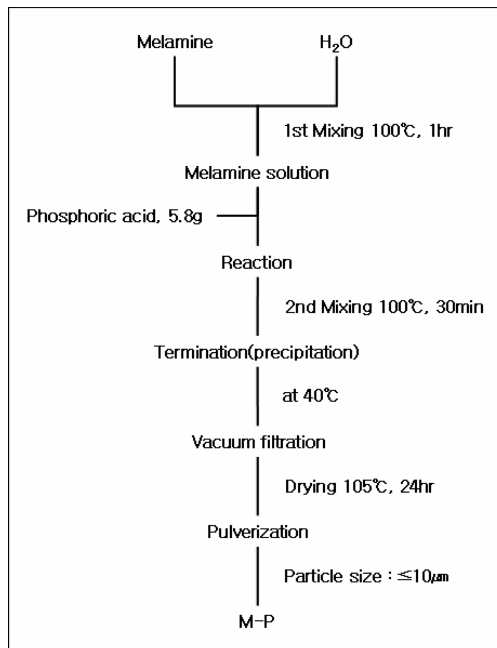


Fig. 1. Flow diagram of the preparing process for M-P.

Table 1. Basic component of the H_bFRC

Component		Content(wt%)				
		H _b FRC-1	H _b FRC-2	H _b FRC-3	H _b FRC-4	H _b FRC-5
Polyethylene(LDPE*)		28	28	28	28	28
Polyolefin elastomer(EC**)		10	10	10	10	10
Flame Retardant	M-P***	0	10	15	20	30
	Mg(OH) ₂	60	50	45	40	30
Additives	Antioxidant	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Desiccant(CaO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Dispersion agent (Hydroxyapatite)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Sum		100				

*LDPE : Low density polyethylene
 **EC : Ethylene copolymer
 ***M-P : prepared melamine phosphate

상의 phosphoric acid 5.8g을 첨가하여 30분간 충분히 반응시킨 후 flask 내 온도를 40℃ 이하로 낮춰 반응을 종결하면 melamine과 phosphoric acid의 반응생성물인 M-P를 석출에 의해 얻어내었다. 다음 vacuum filtration으로 M-P를 분리하고 수분과 미반응 물질을 제거하기 위하여 105℃, 24시간 건조한 후 pulverizer(MKPBb-2, Masuko sangyo사)를 사용하여 입자크기 10µm 이하의 M-P를 제조하였다.

2.2.2. M-P 합성 확인

M-P 합성을 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 적외선 분광광도계(FT-IR : IFS-66/S, Bruker사)로 측정하였다.

2.2.3. H_bFRC 제조

친환경 M-P 난연제 적용대상으로 알루미늄 복합판넬을 선정하여 Fig. 1의 방법으로 제조된 M-P의 함량이 0~30wt%가 되도록 Table 1과 같은 조성으로 hybrid 난연소재(H_bFRC)를 제조하였다. Polyolefin 수지에 organic(M-P) 및 inorganic(Mg(OH)₂) 난연제와 첨가제로 구성된 H_bFRC는 dispersion kneader mixer(FSM-3, Fine machinery industry사)를 사용하였으며 용융혼합중 내용물의 온도는 110℃ 정도로 유지하였다.

2.2.4. H_bFRC 물성평가

함량을 달리한 H_bFRC의 MI(melt flow index)값은 ASTM D 1238²⁰⁾에 의거하여 190℃, 2.16kg 조건으로 측정하였으며, 각 조성별 비중은 비중계(MD-300S, Alfa Mirage사)를 이용하여 물의 비중 1에 상

대하는 값을 구하였다.

제조된 H_bFRC는 Hot press(COAD.1008, Ocean science사)를 이용하여 130℃, 1atm에서 가압시켜 30mm×50mm×3mm(가로×세로×두께) 크기로 착화시험시편을 제조하였다. Fig. 2와 같이 UL94²¹⁾ 시험방법과 유사한 점화장치를 설치하고 착화시험시편에 60초간 불꽃을 가하여 착화시킨 후 즉시 불꽃을 제거하여 시편의 CT(combustion time), heat dripping 및 char 특성을 측정하였다.

또한 고분자 물질이 연소시 필요한 산소의 양은 ISO 4589²²⁾에 의거하여 한계산소지수(Limited oxygen index, LOI)를 측정하였다. 150mm×7mm(두께 3mm)크기의 H_bFRC 시편을 수직으로 한 상태에서 상부에 착화하였을때 연소를 계속 유지시킬 수 있는 산소의 최저체적농도를 구하였으며 산소와 질소의 혼합가스 공급량의 유속은 11.4L/min으로 산

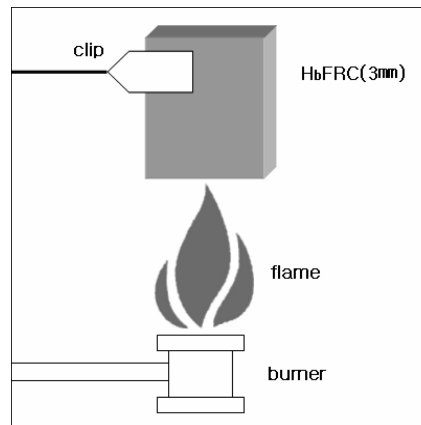


Fig. 2. Schematic diagram of ignition test.

소농도 간격을 0.2% 조절하였으며 시편의 상태조절조건은 23±2℃, 50±5%RH로 하였다.

Organic/inorganic 난연제를 함유한 H_bFRC의 열적 특성을 평가하기 위하여 시차주사열량분석기(STA409C, Netzsch사)를 이용하여 800℃까지 승온시키면서 열에 의한 H_bFRC의 질량변화, 흡열량 및 방열량을 측정하여 비교분석하였다.

2.2.5. H_bFRC-ACP 성능평가

H_bFRC-ACP는 Fig. 3에서와 같이 5층 구조가 되도록 0.5mm 두께의 알루미늄과 심재인 H_bFRC 사이에 100µm 두께의 열가소성 접착제(ALP 0708F, TWOH Chemical사)를 위치시켜 200℃ hot press에서 200kgf/cm² 압력으로 가압접착하여 전체 두께가 6mm가 되도록 H_bFRC-ACP 시편을 제조하였다. 인장강도, 휨강도 및 박리접착강도는 만능재료시험기(DEC-B500TC, Univesal testing machine사)로 측정하였다.

난연성 평가는 cone calorimeter(ISO 5660 FTT, Fire testing technology사)를 이용하여 KS F ISO 5660-1²³⁾에 의해 100mm×100mm(두께 6mm) 크기의 시편을 제작하였으며 50kW/m²의 복사열을 10분간 지속적으로 가하여 연소시 최대 열방출률(Heat release rate : HRR), 총발열량(Total heat release : THR)과 CO, CO₂ 가스발생량을 측정하여 H_bFRC-ACP의 난연성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. M-P 합성 확인

제조한 M-P의 합성반응을 확인하기 위하여 melamine(a)과 melamine phosphate (b)의 FT-IR spectrum을 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 melamine의 특성 peak인 탄소와 질소의 결합(C-N) band가 1,200cm⁻¹ 부근에서 (a)와 (b)에 모두 나타나고 있

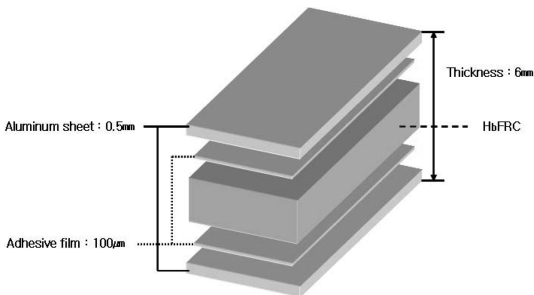


Fig. 3. Structure of the H_bFRC-ACP.

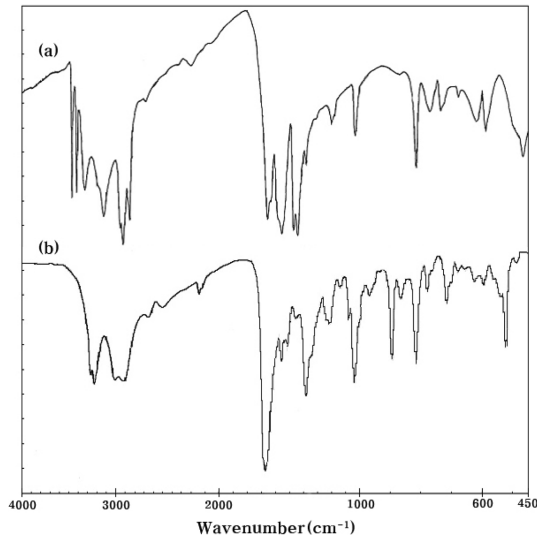


Fig. 4. FT-IR spectra of (a)melamine and (b)prepared M-P.

으며, 1600cm⁻¹ 부근에서 보이는 탄소와 질소의 이중결합(C=N) band 및 NH₂ band 역시 명확히 나타나고 있다.

또한 (b)의 경우 melamine과 phosphoric acid의 반응에 의하여 인과 산소의 결합(P-O) band 및 이중결합(P=O) band가 각각 1,000cm⁻¹과 1,300cm⁻¹ 부근에서 관찰되었으며 3,000cm⁻¹ 부근에서 OH band가 나타나는 것으로 보아 melamine에 phosphoric acid의 P와 O가 반응에 참여한 것으로 판단된다.

3.2. H_bFRC 착화시험

제조한 M-P 함량을 0~30wt%로 달리하여 Table 1의 조성으로 H_bFRC를 제조하여 착화시험을 실시하였다. Table 2에 각 시편에 대한 비중, MI 및 연소특성 결과를 나타낸 바와 같이 M-P의 함량이 증가할 수록 비중은 1.45에서 1.35로 낮아졌으며, MI는 0.4~0.6g/10min 정도로 크게 변화가 없었다. 이는 H_bFRC 조성성분 중 비중 2.36인 Mg(OH)₂ 함량이 감소하고 비중 1.72의 M-P 함량이 증가하면서 전체 조성물의 비중이 낮아지는 결과를 보였다.

또한 각 H_bFRC 시편에 60초간 불꽃을 가하는 착화시험의 결과 M-P 함량이 0wt%, 10wt%인 H_bFRC-1과 2의 경우 불꽃제거후 연소지속시간이 10초 이상으로 이때 흐름(dripping) 현상이 수반되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 M-P 함량이 15~30wt%의 H_bFRC-3~5는 3초 이내의 짧은 연소지속시간을 보였으며 시편의 dripping 현상도 발생하지 않았다. 또한 연소 후 각 시편의 표면을 관찰한 결과 M-P를

Table 2. Combustion properites of the H_bFRC

	Specific gravity	MI (g/10min)	C _T * (sec)	Heat dripping**	Char formation***
H _b FRC-1	1.45	0.4 ± 0.05	> 25	Dripping	×
H _b FRC-2	1.41	0.4 ± 0.05	10	Dripping	○
H _b FRC-3	1.40	0.5 ± 0.05	< 3	Non-dripping	○
H _b FRC-4	1.38	0.6 ± 0.05	< 3	Non-dripping	○
H _b FRC-5	1.35	0.6 ± 0.05	< 3	Non-dripping	○

*C_T : combustion time

**Heating condition : 60sec

***Char formation : ×(Non char), ○(char)

사용하지 않은 H_bFRC-1을 제외하고 char가 형성된 것을 확인할 수 있었다. Phosphoric acid는 연소과정 중 탈수반응에 의해 탄소성 char를 형성하는데 특히 M-P와 같이 melamine과 phosphoric acid를 동시에 함유하는 난연제는 부피가 큰 다공질 char가 생성되어 표면에 두꺼운 장벽을 만들기 때문에 공기와 열을 차단함으로써 난연능력이 향상되는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾.

3.3. LOI 측정

한계산소지수는 산소와 질소의 혼합기체를 사용하여 플라스틱을 연소시킬때 필요한 산소농도로 측정되며 한계산소지수가 클수록 플라스틱을 연소시키기 위해 많은 양의 산소가 요구되므로 난연능력이 우수함을 의미한다. Fig. 5에서와 같이 비난연 LDPE의 경우 17.4vol%를 나타내었으며 inorganic 난연제만을 첨가한 H_bFRC-1의 경우 21.7vol%로 측정되었다. 또한 H_bFRC-2~5와 같이 M-P의 함량이 증가될수록 한계산소지수가 높아지는 경향을 보였으며 이때의 한계산소지수는 27.8vol%, 31.5vol%, 32.1vol% 및 32.7vol%로 각각 측정되었다. LOI 측정결과에서 H_bFRC의 경우 지속적인 연소가 이루어지기 위해서는 많은 양의 산소가 요구되며 공기

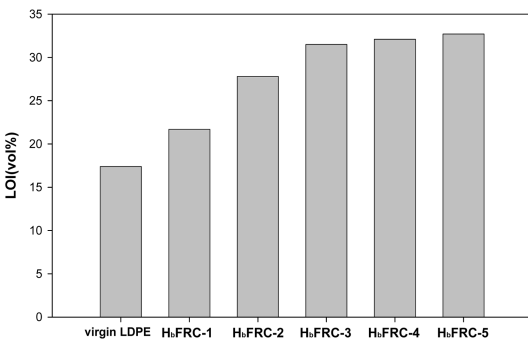


Fig. 5. LOI of various specimen.

중의 산소 함량이 약 21%임을 감안하면 과량의 산소가 주입되어야만 지속적인 연소가 가능하므로 상대적으로 난연성이 우수함을 확인할 수 있었다.

3.4. 열분석

비난연 LDPE 수지와 H_bFRC-3의 열분석 결과를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 비난연 LDPE의 경우 360°C 이내에서 질량손실이 90~95% 일어났으며 연소에 방해되는 물질이 없기 때문에 250°C 부근에서부터 발열 peak가 시작되며 대부분의 수지가 연소제거된 360°C 부근에서 소폭의 흡열 peak를 보인 후 잔류수지의 연소에 의하여 발열 peak가 형성됨을 확인하였다. 반면 H_bFRC-3의 경우 가열초기부터 360°C 범위에서 약 35% 정도의 질량손실이 나타났으며 계속 승온하여 570°C 부근에서 55~60% 수준의 질량감소가 관찰되었다. 이때 Mg(OH)₂의 열분해온도인 300°C 부근에서 발열 peak가 나타나지만 1차적으로 Mg(OH)₂의 분해에 의한 흡열 상태로 전환이 이루어지며 Mg(OH)₂이 대부분 연소된 400°C 이후에 흡열 peak가 줄어들었다가 M-P로 인하여 다시 550°C 부근에서 흡열 peak가 형성되는 것을 확인하였다. 이는 본 연구에서 사용한 M-P 및 Mg(OH)₂이 각기 다른 분해반응온도를 가

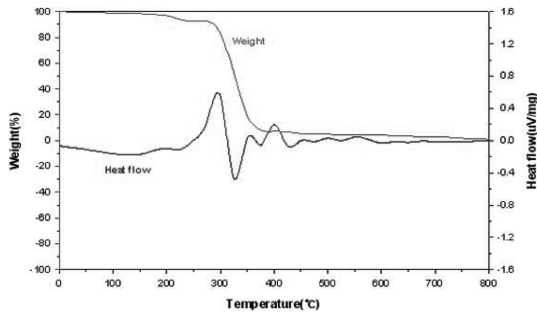


Fig. 6. TGA/DSC thermograph of virgin LDPE.

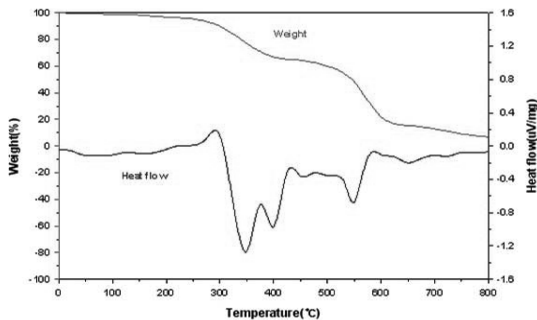


Fig. 7. TGA/DSC thermograph of prepared H_bFRC-3.

지고 있어서 폭넓은 온도 영역에서 열안정성이 우수함을 알 수 있었다.

3.5. H_bFRC-ACP 성능평가 실험

LDPE와 ethylene copolymer 혼합물을 matrix 수지로 하고 여기에 organic계 M-P 및 inorganic계 Mg(OH)₂을 각각 15wt%, 45wt%로 구성하여 Table 1과 같은 조성으로 H_bFRC-ACP를 제조하였다. 비난연 LDPE만을 단독으로 사용한 ACP(LDPE-ACP)를 비교대상으로 cone calorimeter에 의한 최대열방출율(HRR), 총방출열량(THR) 측정결과는 Fig. 8과 9에 나타내었다.

Fig. 8에 HRR 측정결과를 보면 LDPE-ACP의 경우 35.13kW/m²로 측정된 반면 H_bFRC-ACP는 10.44 kW/m²로 순수 LDPE에 비해 약 30% 수준의 열에너지가 방출되는 결과를 나타내었다. Fig. 9에 THR은 LDPE-ACP가 13.43MJ/m², 그리고 H_bFRC-ACP가 1.84MJ/m²로 측정되었다.

이는 초기 2분 정도까지는 외부 알루미늄층이 복사열을 차단하여 LDPE-ACP와 H_bFRC-ACP가 차이를 나타내지 않으나 이후 복사열이 계속 전해지게 되면 비난연 LDPE의 경우 심재에 불꽃이 착화되어 연소가 가속화되므로 총방출열량의 증가폭이 큰 것으로 확인되었다. 반면 H_bFRC-ACP는 시험종료시 까지 착화가 이루어지지 않았는데 이와 같은 이유는 복사열이 ACP 시편에 전해지게 되더라도 1차적으로 Mg(OH)₂의 수화반응에 의해 불꽃확산이 어려우며 2차적으로 M-P 연소시 심재표면에 팽창성 char(intumescent char)를 형성하여 열전달을 차단하므로 총방출열량의 증가를 억제하는 것으로 판단된다.

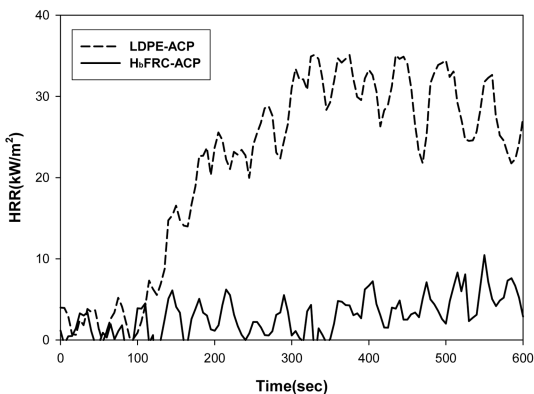


Fig. 8. Heat release rate(HRR) of LDPE-ACP and H_bFRC-ACP.

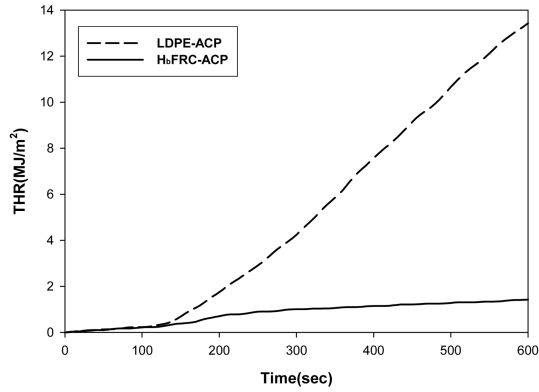


Fig. 9. Total heat release(THR) of LDPE-ACP and H_bFRC-ACP.

Cone calorimeter 측정시 CO와 CO₂ 가스발생량 측정결과는 Fig. 10~13과 같다. 10분간 연소시 비난연 LDPE를 사용한 ACP의 CO, CO₂ 최대발생량은 각각 13.57kg/kg, 1,410.74kg/kg으로 측정되었으며 이때의 평균값은 0.09kg/kg 및 64.08kg/kg을 나타내었다. 반면 H_bFRC-ACP의 경우 CO, CO₂ 최대

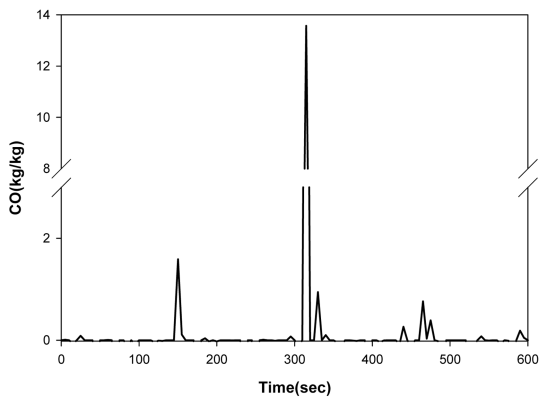


Fig. 10. CO gas emission of LDPE-ACP.

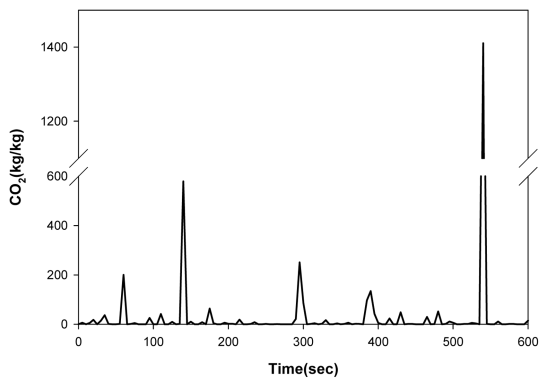


Fig. 11. CO₂ gas emission of LDPE-ACP.

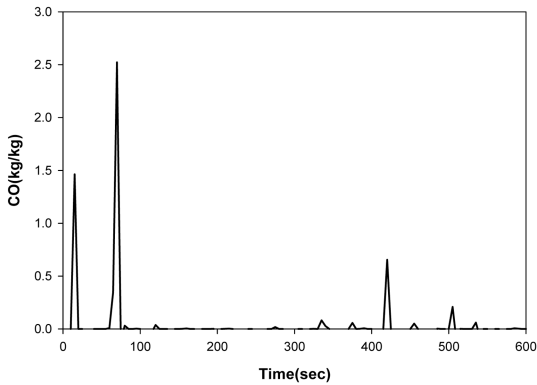


Fig. 12. CO gas emission of H_bFRC-ACP.

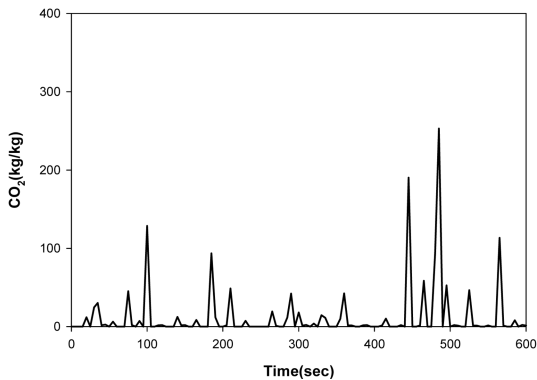


Fig. 13. CO₂ gas emission of H_bFRC-ACP.

발생량은 2.52kg/kg, 253.07kg/kg과 평균발생량 0.02 kg/kg, 19.86kg/kg의 연소가스가 배출되는 것으로 측정되었다.

ACP 심재로 사용되는 LDPE 수지의 주성분인 탄소(C)에 의하여 연소시 CO 및 CO₂ 가스의 발생은 불가피하나 H_bFRC-ACP의 경우 LDPE-ACP에 비해 CO 평균발생량의 25%, CO₂ 평균발생량의 20% 수준으로 저감시키는 친환경 소재임을 확인할 수 있었다.

H_bFRC-ACP에 대하여 건축용 외장판넬로서의 적용성 평가를 위하여 인장강도, 휨강도 및 접착박리강도 측정결과를 Table 3에 나타내었다. H_bFRC-ACP는 matrix가 되는 LDPE 28wt% 및 열가소성 elastomer인 ethylene copolymer가 10wt% 구성되고 여기에 organic/inorganic 난연제가 60wt%나 함유된 상태이다.

인장강도 및 굴곡강도 측정결과 LDPE-ACP에 비해 H_bFRC-ACP의 기계적 강도가 소폭 높게 측정되었는데 이는 난연제가 함유되어 수지 조성물의 강성(stiffness)이 상대적으로 강화되어졌기 때문으로

Table 3. Mechanical properties of H_bFRC-ACP

	Tensile strength (N/mm ²)	Bending strength (N/mm ²)	Adhesion strength (N/25mm)
LDPE-ACP	51	136	120
H _b FRC-ACP	54	152	120

보여진다. 또한 접착박리강도가 유사하게 측정된 이유는 H_bFRC 중 유기계, 무기계 filler 함량이 높더라도 ethylene copolymer가 조성물에 유연성을 부여하기 때문에 접착강도의 저하가 거의 없는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 친환경 비할로겐 난연제로 melamine phosphate(M-P)를 제조하고 이를 이용하여 organic계, inorganic계 hybrid 난연제를 함유하는 H_bFRC 복합재료 및 알루미늄 복합판넬에 대한 성능평가 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 제조한 M-P의 스펙트럼 분석결과 phosphoric acid와 melamine의 결합반응을 확인하였으며 M-P와 무기계 난연제를 함유하는 H_bFRC의 착화시험 결과 연소시간 단축, char 형성 및 non-dripping 현상이 우수함을 확인하였다.

2) 비난연 LDPE와 H_bFRC의 LOI 비교분석 결과 LDPE가 17.4vol%, M-P 함량이 0wt%인 H_bFRC-1의 경우 21.7vol%를 나타낸 반면 M-P 함량이 15wt%인 H_bFRC-3은 31.5vol%, M-P 함량이 20%인 H_bFRC-4는 32.1vol%로 각각 측정되어 M-P 함량이 증가할수록 연소시 보다 많은 양의 산소가 필요함을 확인할 수 있었다.

3) 이와 같이 organic계 M-P는 열분해 과정에서 탄소성 char를 형성하여 연소시간을 단축하고 dripping을 억제하는 동시에 LOI를 증가시켜 polyolefin 수지의 연소를 어렵게 하는 특성이 있어 수화반응에 의해 난연특성을 갖는 inorganic계 Mg(OH)₂와 혼합사용시 보다 효과적인 난연소재임을 확인하였으며 열분석 결과 두가지 성분의 난연제로 인하여 폭넓은 온도영역에서 열안정성 나타내었다.

4) ACP 제조시 H_bFRC-ACP의 경우 HRR이 10.44 kW/m²이었으며 LDPE-ACP의 35.13kW/m²에 비해 약 30% 정도의 열에너지가 방출됨을 확인하였다. 이때 THR은 각각 1.84MJ/m² 및 13.43MJ/m²로 H_bFRC-ACP가 월등히 우수한 난연특성을 보였는데 이는 Mg(OH)₂의 수화반응과 M-P 연소시 팽창성 char 형

성에 의한 열전달 차단효과로 최대열방출을 및 총 방출열량의 증가를 억제하는 것으로 판단된다.

5) Cone calorimeter 측정시 발생하는 CO 및 CO₂ 가스발생량 측정결과 H₆FRC-ACP가 LDPE-ACP에 비해 CO 평균발생량의 25% 수준, CO₂ 평균발생량의 20% 수준으로 저감시키는 친환경 소재임을 확인하였다.

따라서 상기 결과로부터 melamine과 phosphoric acid로 M-P를 반응시키고, M-P와 Mg(OH)₂를 함유하는 비할로겐 H₆FRC 복합재료 제조 및 이를 활용한 H₆FRC-ACP에 대하여 기계적 물성 저하없이 우수한 난연특성이 발현되므로 알루미늄 복합판넬용 친환경 난연 소재로 응용 가능할 것이다.

참고문헌

- 1) 홍선, 김필제, “최신 난연재료 개발동향 : 브롬화 난연제의 국제적 규제 동향과 대응방안”, 공업화학전망, 제8권, 제6호, pp. 3~20, 2005.
- 2) 이민수, 김진환, “최신 난연재료 개발동향 : 고분자용 난연 첨가제의 기술개발 동향”, 공업화학전망, 제8권, 제6호, pp. 21~35, 2005.
- 3) 남병도, 장대홍, 최창용, 나상권, 나재운, “난연 고충격폴리스티렌 기계적 특성”, 응용화학, 제12권, 제1호, pp. 5~8, 2008.
- 4) 속복기, 황택성, 구동철, “폴리우레탄 복합체의 무기난연재료 충전에 의한 난연 특성”, 폴리머, 제31권, 제5호, pp. 404~409, 2007.
- 5) 김석준, “첨가제; 난연 플라스틱 현황”, 고분자과학기술, 제6권, 제2호, pp. 118~127, 1995.
- 6) A. R. Horrocks and D. Price, “Fire Retardant Materials”, Woodhead Publishing Limited, Abington, pp. 12~56, 2001.
- 7) D. W. Kang and J. Huh, “Preparation and Properties of Fireproofing Polyolefin Compound Using Nano Clay”, J. of Korean Oil Chemists' Soc., Vol. 20, No. 2, pp. 165~172, 2003.
- 8) B. Li and J. He, “Investigation of Mechanical Property, Flame Retardancy and Thermal Degradation of LLDPE-wood-fiber Composites”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 83, No. 2, pp. 241~246, 2004.
- 9) 강호중, “새로운 무독성 난연제로서의 Melamine의 응용”, 고분자과학기술, 제4권, 제1호, pp. 51~52, 1993.
- 10) X. L. Wang, J. M. Jiang, S. L. Yang, J. H. Jin and G. Li, “Polyamide 6에서 Cyclic Diphosphonate Ester와 Melamine의 난연 효과”, 폴리머, 제32권, 제2호, pp. 125~130, 2008.
- 11) C. Shimasaki, “Effect of the Fire-retardant, Melamine, on the Combustion and the Thermal Decomposition of Polyamide-6, Polypropylene and Low-density Polyethylene”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 58, No. 1-2, pp. 171~180, 1997.
- 12) A. I. Balabanovich, “Thermal Decomposition Study of Intumescent Additives: Pentaerythritol Phosphate and Its Blend with Melamine Phosphate”, Thermochimica Acta, Vol. 435, No. 2, pp. 188~196, 2005.
- 13) D. Feng, Z. Zhou and M. Bo, “An Investigation of the Thermal Degradation of Melamine Phosphonite by XPS and Thermal Analysis Techniques”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 50, No.1, pp. 65~70, 1995.
- 14) Pin Lv, “Flammability and Thermal Degradation of Flame Retarded Polypropylene Composites Containing Melamine Phosphate and Pentaerythritol Derivatives”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 90, No. 3, pp. 523~534, 2005.
- 15) 김광국, “환경친화형 MP 및 KMP 합성과 난연 Panel Core에의 응용”, 안양대학교 환경공학과, pp. 6~7, 2005.
- 16) C. A. Harper, “Modern Plastics Handbook, 1st ed.”, McGraw-Hill Professional, New York, pp. 756~824, 2000.
- 17) C. J. Hilado, “Flammability Handbook for Plastics, 4th ed.”, Technomic Publishing Co., Pennsylvania, pp. 18~52, 1990.
- 18) 西澤 仁, “高分子の難燃化技術”, シーエムシー出版, 東京, pp. 42~146, 1996.
- 19) B. Marosfoi, S. Matko, P. Anna and G. Marosi, “Fire Retarded Polymer Nanocomposites”, Applied Physics, Vol. 6, No. 2, pp. 259~261, 2006.
- 20) ASTM D 1238 : Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer, 2004.
- 21) UL94 : The Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing, 1996.
- 22) ISO 4589 : Plastics-Determination of burning behaviour by oxygen index, 1996.
- 23) KS F ISO 5660-1 : 2002 콘칼로리미터법, 한국표준협회, 2002.
- 24) S. B. Kwak, J. D. Nam, J. H. Kim, J. S. Koh, and H. K. Choi, “A Flammability Study of PP Thermoplastic

Composite by using Cone Calorimeter”, Applied Chemistry, Vol. 3, No. 1, pp. 25~28, 1999.

- 25) 곽성복, “콘칼로리미터와 TGA를 이용한 할로겐 계통의 난연제를 첨가한 폴리프로필렌수지의 난연성 및 열안정성에 관한 연구”, 폴리머, 제24권, 제6호, pp. 777~786, 1999.