

저밀도 폴리에틸렌과 에틸렌 비닐 아세테이트에 수산화마그네슘을 첨가한 복합체의 연소성

Combustive Properties of Low Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Composites Including Magnesium Hydroxide

정영진

Yeong-Jin Chung

강원대학교 소방방재공학과

(2011. 7. 18. 접수/2011. 10. 6. 수정/2011. 10. 7. 채택)

요 약

수산화마그네슘을 첨가한 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트 복합체의 연소성을 시험하였다. 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트에 수산화마그네슘을 40~80 wt% 첨가하여 용융 혼합하고 성형 후 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 연소성을 시험하였다. 수산화마그네슘을 첨가한 시편은 첨가하지 않은 시편에 비하여 그의 플래시오버 가능성이 감소하였다. 이것은 순수한 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트에 첨가한 수산화마그네슘의 흡열 분해 때문에 연소 억제성이 향상된 것으로 생각된다. 수산화마그네슘을 첨가한 시편은 첨가하지 않은 시편에 비해 낮은 총열방출량과 낮은 CO 발생량을 나타내었고, 수산화마그네슘 함량이 증가할수록 총연기발생량과 비소화면적이 감소하였다.

ABSTRACT

It was performed to test the combustive properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate (LDPE-EVA) composite by the addition of magnesium hydroxide. Flame retardant of natural magnesium hydroxide was added to the mixture of LDPE-EVA in 40 to 80 wt% concentration. The composite was compounded to prepare specimen for combustive analysis by cone calorimeter (ISO 5660-1). Comparing with virgin LDPE-EVA, the specimens including the magnesium hydroxide had lower flashover possibility. It is supposed that the combustive properties in the composites decreased due to the endothermic decomposition of magnesium hydroxide. The specimens with magnesium hydroxide showed both the lower total heat release rate (THR) and lower CO production rate than those of virgin polymer. As the magnesium hydroxide content increases, the total smoke release (THR) and smoke extinction area (SEA) decreased.

Key words : Magnesium hydroxide, Combustive properties, Flashover possibility, CO production rate, Smoke extinction area (SEA)

1. 서 론

건축 내장재와 같은 플라스틱 제품에 의한 화재시 화염에 의한 피해보다는 맹독성 가스에 의한 인명 피해가 주를 이루고 있다. 이러한 고분자 재료의 연소는 난연제를 사용함으로써 부분적으로 억제시킬 수 있다. 고분자 재료의 연소를 억제시키기 위하여 우선 고분자의 열분해를 단절시키거나, 또는 가연성 기체의 발생

을 완전히 억제시키거나 산소 공급을 안정시켜 연소의 연쇄 반응을 차단시켜 줌으로써 연소 반응을 억제 할 수 있다.^{1,2)}

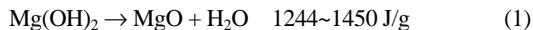
일반적으로 난연제는 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류된다. 또한 사용법에 따라 첨가형과 반응형으로 분류되는데, 첨가형은 고분자성 재료에 난연제를 첨가해 난연성을 향상시키는 경우를 말하며, 반응형은 고분자성 재료를 제조하는 과정에서 난연성을 갖도록 화학반응을 시켜 난연성을 향상시키는 방법이다. 현재 일반적으로는 난연제 첨가에 의한 것이 주를 이

E-mail: yjchung@kangwon.ac.kr

룬다.^{3,4)} 이러한 난연제는 원재료가 첨가물과의 혼화성이 좋아야 하고, 제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 하며, 연소시 발연 및 독성 가스의 발생이 적어야 한다.

첨가형 난연제의 사용은 알려진 바와 같이 고분자 물질에서 쉽게 탈리되는 문제점이 있기는 하지만 반응형에 비하여 매우 경제적이며, 간편하게 고분자 물질의 난연성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.^{5,6)} 따라서 고분자 물질의 사용이 점차 증대되고 그 난연성 역시 중요시되고 있는 현재, 환경 친화적인 첨가형 난연제의 사용에 따른 다양한 연구가 필수적이라 할 수 있다.

첨가형 난연제는 주로 열가소성수지나 고무류에 사용되며, 인계, 할로겐계와 같은 유기계와 산화안티몬, 금속수산화물과 같은 무기계 난연제가 있다.^{1,2,7)} 일반적으로 금속수산화물(metal hydroxide)은 가장 널리 사용되는 것 중의 하나이다. 금속수산화물 난연제는 연소시 연소하는 부위에 물층을 형성시키고, 산화막을 형성시키는 난연기구를 가지고 있다.⁸⁾ 이들 중의 하나인 수산화마그네슘은 흡열반응을 통하여 수증기를 방출함으로써 분해된다.⁹⁻¹²⁾ 또한 300~330 °C에서 물과 같은 물수로 초기 질량의 약 31 % 정도를 남기면서 분해하기 시작한다.¹¹⁾



이들 금속수산화물이 LDPE-EVA 혼합수지에 적용되는 경우, 충전율이 높아지면 고분자의 물성이 저하되는 문제점이 있을 수 있어, 함량을 최소화하면서 난연성을 확보하는 것이 무기계 첨가형 난연제에서는 연구되고 있다.^{1,13)} 소재에서의 난연성 평가는 한계산소지수(limited oxygen index, LOI) 및 연소테스트(UL94)에서 측정된 등급으로 난연성 수준을 평가하기도 하지만, 실제 화재발생 시 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다. 이들 중 전자재의 중요한 성질은 연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate)이다. 열방출률은 화재시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다.¹⁴⁾ 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다.¹⁵⁾ 화재발생시 가연물의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유

해성 등으로 평가할 수 있다.¹⁶⁾

본 연구에서는 고분자 재료의 화재 위험성을 개선하기 위하여 금속수산화물 중의 하나인 수산화마그네슘 난연제를 첨가하는 방법으로 제조된 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트(low density polyethylene-ethylene vinyl acetate, LDPE-EVA) 복합체 시험편에 대해 콘칼로리미터(ISO 5660-1)¹⁷⁾를 이용하여 열방출값과 연소 생성물을 측정하여 수산화마그네슘 함량별 재료의 연소성을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시험편 제조

본 연구에 사용된 시험편은 LEPE-EVA 수지를 용융 혼합하고, 수산화마그네슘을 첨가하여 제조하였다.¹⁸⁾ 제조 방법은 용융 혼합기(High viscosity kneader, 대성 테스트)를 180~200 °C로 유지한 상태에서, LDPE[(MFI < 5, 한화석유(주))과 EVA[poly(ethylene-co-vinyl acetate, cable grade VS430, 26 wt% vinyl acetate, 호남석유화학(주))]를 1:1 질량비로 투입하여 용융 혼합하고, 용융된 LDPE-EVA 수지에 수산화마그네슘 난연제[Mg(OH)₂, M3-C2, (주)나노텍세라믹스]를 40, 60, 80 wt% 함량으로 첨가하고 완전히 용융 혼합하였다. 수산화마그네슘이 혼합된 LDPE-EVA 복합체를 냉각한 후에 적당한 크기로 자른 뒤, 핫프레스(Hot press)의 온도를 230 °C로 설정하여 몰드(100 mm × 100 mm)에 복합체를 넣고 5분간 가열, 가압(12~13 psi)한 뒤 2~3차례 몰드 내의 공기를 빼주는 작업을 실시하고 5분간 다시 가열, 가압한 다음, cooling press(8 psi)로

Table 1. Compositions of the LDPE-EVA Composites with Magnesium Hydroxide

Item	Specimen				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	
Compositions (wt%)	LDPE	50	30	20	10
	EVA	50	30	20	10
	Mg(OH) ₂		40	60	80
	Total	100	100	100	100
Specimen Specification	Thickness (mm)	5.3	5.3	5.3	6.4
	Mass (g)	49.2	58.3	70.6	110.5
	Density (g/cm ³)	0.93	1.10	1.33	1.73

옮겨 10분간 냉각한 뒤 꺼내어 시편을 몰드에서 분리하였다. Table 1은 수산화마그네슘이 혼합된 LDPE-EVA 복합체 시편의 조성 및 시편의 상세를 나타내었다.

시편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 수산화마그네슘의 함량이 높아질수록 밀도는 높아지고, LDPE-EVA 수지의 밀도 0.93 g/cm³와 수산화마그네슘의 밀도 2.34 g/cm³를 기준으로 수산화마그네슘 함량별 예상되는 이론적 밀도값 1.49, 1.78, 2.06 g/cm³ 대비 낮다. 측정된 체적 밀도는 무기물의 충전에서 발생하는 입자 간, 수지 내, 입자와 수지 계면에 잔류하는 기공이 복합체 내에 트랩되어 빠져나오지 못하였기 때문으로 추정되고, 측정된 체적밀도와 이론적인 밀도의 비율에서 추정할 수 있는 충전율은 각각 74, 75, 84 wt%이다. 따라서 시험한 수산화마그네슘 40, 60, 80 wt% 함량의 LDPE-EVA 복합체에서는 무기물의 함량이 높아질수록 LDPE-EVA 복합체의 체적밀도와 함께 충전율이 높아져서, 입자와 수지 계면에 잔류하는 기공의 양은 충전율을 낮추는 주 원인이 아니며, 또한 수산화마그네슘과 수지 계면의 결합은 양호한 것으로 추정된다.

2.2 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 cone calorimeter(Fire Testing Technology)를 이용하여 열유속(heat flux) 50 kW/m² 조건에서 수행 하였다.¹⁷⁾ 사용한 시험편의 크기는 100 mm × 100 mm × 5.5 mm(±0.2 mm)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 습도 50%, 온도 23 °C 조건을 유지하였다. 시험편은 단열재인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시편 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시편홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다.

설정된 외부 열유속에 노출된 시편이 착화되어 연소될 때의 열방출률은 연소 생성물 흐름속의 산소 농도와 유속으로부터 유도된 산소 소비량을 측정하여 평가하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30분 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2분간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

본 연구에서 선정된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 50 kW/m² 외부 열유속에 수직분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출 및 연기관련 값을 구하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 시험편의 열방출 성질

가연성 물질이 연소될 때의 에너지 방출 속도, 연기 생성, 가스 독성은 가연물의 종류, 밀도, 수분함량, 열침투성 및 열적특성 등에 따라 결정된다.¹⁹⁻²¹⁾ 시험하는 동안에 측정되는 주 연소특성은 열방출률이다. 이것은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기로 표현되며, 재료의 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소로서, 연소모델링을 위한 중요한 측정값이다.^{22,23)} Table 2, 3은 측정된 시험편들의 연소성질을 나타내었다.

Figure 1에 보여준 바와 같이 시험편 1의 수지 단독 조성에서 총열방출량(Total heat release, THR) 커브가 가장 높게 나타났다. 총열방출량은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로서 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출률(Heat release rate, HRR)을 주어진 시간으로 적분하여 계산하였다. 수산화마그네슘을 첨가한 시편의 총열방출량 커브는 첨가된 수산화마그네슘 함량에 따라 전반적으로 감소하였다. 이것은 첨가된 시험편에 적용된 수산화마그네슘의 연소억제 효과에 의해 총열방출량이 낮아지는 것으로 설명될 수 있다.^{7,23)}

Table 2에 나타낸 바와 같이 50 kW/m²의 외부 열원에서

Table 2. Combustive Properties of the Specimens of LDPE and EVA Composites with Magnesium Hydroxide (Part 1)

Specimen (wt%)	SMLR (g/s · m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
No. 1	13.58	161.8	2101
No. 2	11.58	145.8	1373
No. 3	5.50	122.5	1051
No. 4	2.80	9.8	79

SMLR, specific mass loss rate; THR, total heat release; TSR, total smoke release.

Table 3. Combustive Properties of the Specimens of LDPE and EVA Mixtures with Magnesium Hydroxide (Part 2)

Specimen (wt%)	CO (kg/kg)	CO ₂ (kg/kg)	CO/CO ₂	SEA (m ² /kg)
No. 1	0.034	2.37	0.0143	450
No. 2	0.028	2.31	0.0121	325
No. 3	0.023	2.17	0.0105	261
No. 4	0.013	1.46	0.0113	26

SEA, specific extinction area.

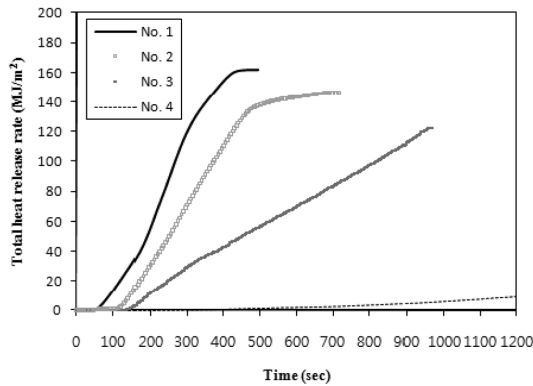


Figure 1. Total heat release curves of the specimens of LDPE and EVA composites with magnesium hydroxide at 50 kW/m² external heat flux.

시험한 시험편의 총열방출량은 수산화마그네슘이 첨가되지 않은 수지 단독 조성의 시험편에 대하여 161.8 MJ/m²로 나타났으며, 다른 시험편에 대하여 각각 145.8, 122.5 kW/m²로 나타났다. 80 wt%로 첨가된 시험편은 9.8 MJ/m²으로서 다른 시험편보다 현저히 낮게 나타났다. 즉, 수산화마그네슘 첨가량의 함량이 증가할수록 THR은 감소하였다.

시험편의 표면에 대한 외부 열유속과 화염으로부터의 열유속은 시험편의 열방출률이 최대가 되도록 빨리 도달되게 한 다음, 열분해 전단이 시험편의 안쪽으로 이동함에 따라 슛층이 점진적으로 생성된다. 이 슛층은 외부 열유속에 노출된 표면과 열분해 전단 사이에 증가되는 열적 저항을 형성한다. 결과적으로 열방출률이 지속적으로 감소되는 것으로 본 시험결과와 일치한다.²⁴⁾ 80 wt%로 첨가된 시험편의 경우는 무기물이 다량 함유되어 시험편의 열적 저항 작용에 시너지 효과로 나타나는 것으로 이해된다. 이것은 Mg(OH)₂의 열분해 시에 MgO의 생성에 의한 산화피막을 이루어 공기 중의 산소(O₂) 차단효과로 설명되어 질 수 있다.⁸⁾ 즉 공급된 열이 고분자 연소에 사용되기 전에 수산화마그네슘 난연제가 산화마그네슘과 물로 분해되는 흡열반응에 공급되어, 고분자 연소 지연 효과를 준다.

가연물에 관한 연소 특성 중 다른 중요한 성질중의 하나는 비질량감소율(specific mass loss rate, SMLR)이다. Table 2에 나타낸 시험편의 SMLR은 각각 11.58 g/s · m², 5.50 g/s · m², 2.80 g/s · m²으로서 LDPE-EVA 수지 단독의 시험편(13.58 g/s · m²)에 비하여 낮았다. 이것은 첨가한 수산화마그네슘의 함량에 따라 상대적으로 가연 성분인 LDPE-EVA 함량이 적어졌기 때문이기

도 하고, 총열방출량의 경우와 같이 수산화마그네슘 첨가 시험편의 산화막 생성에 의한 연소억제 효과에 의해 비질량감소율이 낮아지는 것으로 설명될 수 있다.^{8,24)} 이것은 수산화마그네슘의 첨가에 의한 연소억제 효과로써 질량손실 속도가 감소되는 것으로 설명될 수 있다.¹⁵⁾ 또한 이에 대하여 MLR(\dot{m})은 다음과 같은 관식으로 주어진다.²⁴⁾

$$\dot{m} = \dot{Q}(\text{HRR})/\Delta h_c \quad \text{또는} \quad \dot{Q}(\text{HRR}) = \dot{m} \cdot \Delta h_c \quad (3)$$

여기에서 $\dot{m}(\text{kg/s}) = \text{MLR}$; $\dot{Q}(\text{kW}) = \text{HRR}$; $\Delta h_c(\text{kJ/kg}) = \text{EHC}$ 로 표시된다.

MLR(\dot{m})은 HRR을 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)로 나눈 값으로 표시된다. HRR은 식(3)에 나타낸 바와 같이 질량손실속도(MLR)와 유효연소열(Δh_c)의 곱으로 표현된다. 유효연소열(EHC)은 한 가지의 분해 형태를 갖는 균일한 시험편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다.²⁵⁾ 한 가지 이상의 분해 형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다. 또 SMLR(\dot{m}'')은 MLR을 단위면적 A(m²)으로 나눈 값으로 표시된다.

3.2 플래시오버 가능성 예측

플래시오버는 시료의 전표면이 갑작스럽게 연소된 상태를 말하며, 플래시오버의 가능성 예측은 재료의 화재위험 특성 평가의 중요한 지표이다. Petrella는 콘칼로리미터 실험에 의해 측정된 착화온도(time to ignition, TTI)와 최대열방출률(peak heat release rate, PHRR) 및 THR 데이터를 이용하여 재료의 플래시오버 가능성을 예측하기 위해 다음 식을 제안하였다.²⁶⁾

$$x = \text{PHRR}/\text{TTI} \quad [\text{kW/m}^2 \cdot \text{sec}] \quad (4)$$

$$y = \text{THR} \quad [\text{MJ/m}^2] \quad (5)$$

여기서, PHRR [kW/m²], TTI [sec], THR [MJ/m²]

계산된 분류 기준은 아래와 같다.

$$x = 0.1 \sim 1.0: \text{low (L)}$$

$$= 1.0 \sim 10: \text{intermediate (I)}$$

$$= 10 \sim 100: \text{high (H)}$$

$$y = 0.1 \sim 1.0: \text{very low (VL)}$$

$$= 1.0 \sim 10: \text{low (L)}$$

$$= 10 \sim 100: \text{intermediate (I)}$$

$$= 100 \sim 1000: \text{high (H)}$$

본 연구에서는 각 재료별 착화시간, 최대열방출률 및

Table 4. Flashover Possibility of the Specimens of LDPE-EVA Composites with Magnesium Hydroxide at 50 kW/m² External Heat Flux

Specimen (wt%)	TTI ¹⁸⁾ (sec)	PHRR ¹⁸⁾ (kW/m ²)	FOP (x)	THR (MJ/m ²) (y)	Classification	
					x	y
No. 1	38	692	18.2	161.8	H	H
No. 2	58	443	7.6	145.8	I	I
No. 3	87	243	3.7	122.5	I	I
No. 4	179	19	0.1	9.8	L	L

FOP, Flashover propensity.

총열방출률 값들을 이용하여 플래시오버 가능성을 예측하여 Table 4에 나타내었다. Petrella의 제안식에 따라 각 실험재료의 플래시오버 가능성을 분석해 보면 50 kW/m²의 복사열 조건에서 수산화마그네슘을 첨가하지 않은 공시험편의 경우 x가 높은 등급을(H), y가 높은 정도(H)의 플래시오버 가능성을 나타냈다. 다른 시험편은 x, y가 각각 중간정도 등급(I)을 나타내었다. 수산화마그네슘을 80 wt% 첨가한 시험편의 경우 x, y가 각각 낮은정도 등급(L)로 나타났으며, 우수한 연소억제 기능으로 플래시오버 가능성이 낮은 것으로 예측되었다.

3.3 연소 생성물 평가

Table 3에 나타난 바와 LDPE-EVA 수지 단독의 시험편의 CO 발생량은 0.034 kg/kg로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서 CO 가스의 평균 발생량은 0.028~0.013 kg/kg으로서 수지 단독 시험편의 CO 발생량에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 또 이것에 대하여 연소시간 측면에서 고려한 CO 발생속도를 Figure 2에서 보여준 바와 같다. 시험편의

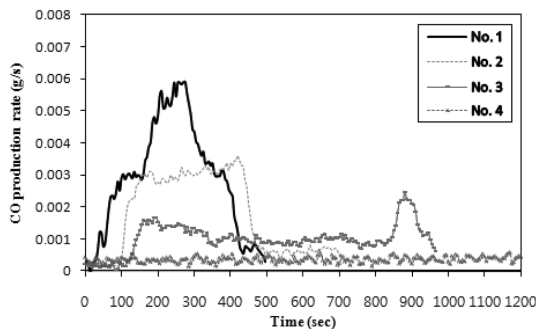


Figure 2. CO production rate curves of the specimens of LDPE and EVAR composites with magnesium hydroxide at 50 kW/m² external heat flux.

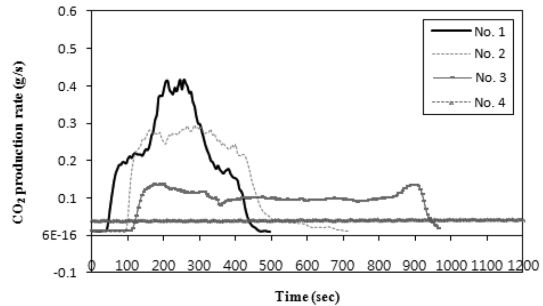


Figure 3. CO₂ production rate curves of the specimens of LDPE and EVAR composites with magnesium hydroxide at 50 kW/m² external heat flux.

착화후 수지 단독 조성의 시험편은 250 s 근처에서 급격한 상승의 CO 발생속도 커브를 보였다. 그러나 수산화마그네슘을 첨가한 시험편은 수산화마그네슘의 함량에 의존하여 CO의 발생속도가 장시간에 걸쳐서 낮게 나타났다.이 것은 수산화마그네슘의 첨가로 말미암아 어느 정도의 독성을 감소시킬 것으로 예상된다.

Table 3에 나타난 바와 LDPE-EVA 수지 단독 시험편의 CO₂ 발생량은 2.37 kg/kg로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서 CO₂ 가스의 평균 발생량은 2.31~1.46 kg/kg으로서 수지 단독 시험편의 CO₂ 발생량에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 또 이것에 대하여 연소시간 측면에서 고려한 CO 발생속도를 Figure 3에서 보여준 바와 같다. 시험편의 착화후 수지 단독 조성의 시험편은 250 s 근처에서 급격한 상승의 CO₂ 발생속도 커브를 보였다. 그러나 수산화마그네슘을 첨가한 시험편은 수산화마그네슘의 함량에 의존하여 CO의 발생속도가 장시간에 걸쳐서 낮게 나타났다. 이 것은 수산화마그네슘의 첨가에 의하여 연소억제에 의한 CO₂ 발생을 감소시키는 것으로 판단된다. 또 CO/CO₂에 대하여 Table 3에 나타난 바와 같이 LDPE-EVA 수지 단독 시험편의 경우 0.0143에 비하여, 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서는 0.0121~0.0113으로 나타났다. 이것은 앞서 설명한 CO 가스 평균 발생량 및 CO₂ 발생량의 설명과 부합된다.

연기방출률에 대하여 Table 2에 나타난 바와 같이 LDPE-EVA 수지 단독의 시험편의 총연기방출률(total smoke release, TSR)은 2101 m²/m²로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서 총연기방출률은 1373~79 m²/m²으로서 수지 단독 시험편의 총연기방출률에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 또 이것에 대하여 연소시간 측면에서 고려한 연기발생속도를 Figure 4에 보였다. 시험편의 착화후 수지 단독

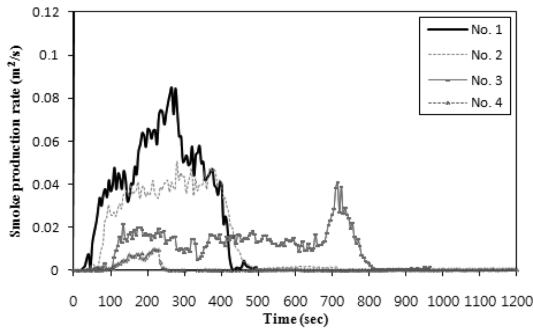


Figure 4. Smoke production rate curves of the specimens of LDPE and EVAR mixtures with magnesium hydroxide at 50 kW/m² external heat flux.

조성의 시험편은 262 s 근처에서 급격한 상승의 연기 발생속도 커브를 나타내었다. 그러나 수산화마그네슘을 첨가한 시험편은 수산화마그네슘의 함량에 의존하여 연기발생속도가 장시간에 걸쳐서 낮게 나타났다. 특히 수산화마그네슘 함량을 80 wt% 첨가한 경우는 시간이 경과됨에 따른 연기발생속도가 거의 무시할 정도로 보였다. 이것은 적당량의 수산화마그네슘 첨가는 저발연성 감연제 작용에 효과적인 것으로 판단된다.

연기량은 빛 흡수에 의해 콘칼로리미터에서 측정되기 때문에 그것은 액체입자(타르), 증기, 무기입자, 탄소를 포함한 입자들이 나타날 수 있다. 이 연기는 불꽃연소에서 형성되고 가연물의 열분해로부터 생성된 가연성가스는 불꽃 영역 내에 숯을 생성하는 다환방향족 탄화수소로 구성된다. 그리고 타지 않은 숯은 불꽃을 냉각시키는 원인이 되며 불꽃 영역으로부터 불완전연소를 만드는 연기로 된다[27]. 수지단독 조성 공시험편의 연기 생성 거동은 열방출 영역에서 연기가 생성 되었으며, 열방출률이 높은 곳에서 연기생성 속도가 초기 연기 생성 속도보다 2~3배 정도 증가하였다.

비감쇠면적(specific extinction area, SEA)은 연기방출률(smoke production rate, SPR)을 질량감소율로 나눈 것으로 연기관련 지수로 많이 연구되고 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 LDPE-EVA 수지 단독조성 시험편의 비감쇠면적은 450 m²/kg로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에 대하여 비감쇠면적은 각각 325, 261 m²/kg으로서 수지 단독 시험편의 비감쇠면적에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 특히 수산화마그네슘 함량을 80 wt% 첨가한 시험편의 경우는 26 m²/kg으로서 현저히 작은 수치로 나타났다. 이것은 앞서 설명한 총연기방출량과 유사한 의미로서 설명된다.

한국화재소방학회 논문지, 제25권 제5호, 2011년

4. 결 론

LDPE-AVE 수지에 40~80 wt%의 수산화마그네슘을 첨가한 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LDPE-EVA 복합체에서 적용된 수산화마그네슘의 함량이 증가함에 따라 플래시오버 가능성은 낮아지고, 총열방출량(THR)은 감소하였다.

2) CO 발생량은 수산화마그네슘의 함량이 40 wt%, 60 wt% 첨가된 시험편에 대하여 각각 0.028 kg/kg, 0.023 kg/kg으로 나타났다. 이것은 수지 단독 조성 시험편의 CO 발생량, 0.034 kg/kg에 비교하여 낮은 값으로 나타났다. 특히 수산화마그네슘 함량이 80 wt%인 시험편은 0.013 kg/kg의 현저히 낮은 값으로서 연소억제 효과가 우수하게 나타났다.

3) 수산화마그네슘의 함량이 80 wt% 첨가된 시험편의 비감쇠면적이 26 m²/kg으로서 수산화마그네슘을 첨가하지 않은 공시험편(450 m²/kg)보다 매우 낮게 나타났다. 이것은 수산화마그네슘의 열분해가 흡열반응으로 진행되어 착화를 지연시키고, 또한 열분해 시에 생성된 MgO의 산화피막에 의한 연소억제 효과가 우수한 것으로 판단된다.

4) 본 연구를 통하여 열방출량 및 연기방출량은 LDPE-EVA 복합체에 첨가된 수산화마그네슘의 함량에 의존하여 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 학사경비보조금 재원으로 강원대학교의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. J.O. Kim, "신기술동향보고서: 고분자첨가제", 특허청 (2001).
2. M.W. Ranney, "Fire Resistant and Flame Retardant Polymers", Doyes Data Corporation, Park Ridge, NJ (1974).
3. G.L. Nelsion, "Fire and Polymers", American Chemical Society, Washington DC(1990).
4. M. Lewis, S.M. Altas, and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymer Materials", Plenum Press, New York(1975).
5. J.Y. Shieh and C.S. Wang, "Synthesis of Novel Flame Retardant Epoxy Hardners and Properties of Cured Products", Polymer, Vol.42, pp.7617-7625

- (2001).
6. S.Y. Lu and I. Hamerton, "Recent Development in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers", *Progress in Polymer Science*, Vol.27, pp.1661-1712(2002).
 7. Y. Tanaka, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Marcel Dekker, New York(1988).
 8. J.-P. Hsu and A. Nacu, "Preparation of Submicron-Sized Mg(OH)₂ Particles Through Precipitation", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.262, pp.220-231(2005).
 9. W.E. Horn, "Inorganic Hydroxides and Hydroxycarbonates: Their Function and Uses as Flame-Retardant Additives", eds. A.F. Grand and C.A. Wilkie, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marcel Dekker, New York(2000).
 10. R.N. Rotheron, "Effects of Particulate Fillers on Flame Retardant Properties of Composites", ed. R.N. Rotheron, *Particulate Filled polymer Composites*, pp.263-302, Rapra Technology Ltd., Shrewsbury (2003).
 11. M. Lewin and E.D. Weil, "Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymer", eds. A.R. Horrocks and D. Price, *Fire Retardant Materials*, pp.31-68, Woodhead Publishing, Cambridge, UK (2001).
 12. R.N. Rotheron and P.R. Hornsby, "Flame Retardant Effects of Magnesium Hydroxide", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol.54, pp.383-385(1996).
 13. H.M. Lim, J. Yoon, S.O. Jeong, D.J. Lee, and S.-H. Lee, "Preparation of Mg(OH)₂-Melamine Core-Shell Particle and Its Flame Retardant Property", *Kor. J. Mater. Res.*, Vol.20, No.12, pp.691-698(2010).
 14. V. Babrauskas, "New Technology to Reduce Fire Losses and Costs", eds. S.J. Grayson and D.A. Smith, Elsevier Applied Science Publisher, London, UK(1986).
 15. M.M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", *American Chemical Society Symposium Series 797*(2001).
 16. M.M. Hirschler, "Fire Hazard and Toxic Potency of the Smoke from Burning Materias", *Advances in Combustion Toxicology*, Vol.2, pp.229-247(1990).
 17. ISO 5660-1, "Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)", Geneva(2002).
 18. Y.J. Chung, H.M. Lim, E. Jin, and J.G. Oh, "Combustion-Retardation Properties of Low Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Mixtures with Magnesium Hydroxide", *Appl. Eng. Chem.*, Vol.22, No.4, pp.439-443(2011).
 19. Y.J. Chung, "Comparison of Combustion Properties of Native Wood Species Used for Fire Pots in Korea", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol.16, pp.15-19(2010). doi: 10.1016/j.jiec.2010.01.031.
 20. F.M. Pearce, Y.P. Khanna, and D. Raucher, "Thermal Analysis in Polymer Flammability", Chap. 8, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, U.S.A.(1981).
 21. J.D. DeHaan, "Kirks's Fire Investigation", Fifth Edition, pp.84-112, Prentice Hall(2002).
 22. V. Babrauskas, "Development of Cone Calorimeter-A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption", *Fire and Materials*, Vol.8, No.2, pp.81-95(1984). doi: 1002/fam.810080206.
 23. V. Babrauskas and S.J. Grayson, "Heat Release in Fires", E & FN Spon (Chapman and Hall), London, UK (1992).
 24. V. Babrauskas, "Heat Release Rate", Section 3, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Fourth ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A.(2008).
 25. J.G. Quintire, "Principles of Fire Behavior", Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A.(1998).
 26. R.V. Petrella, "The Assesment of Full-Scale Fire Hazards from Cone Calorimeter Data", *J. of Fire Sciences*, Vol.12, pp.14-43(1994).
 27. Y.J. Chung, "Comparison of Combustion Properties of Pinus Rigida, Castanea Sativa, and Zelkova Serrata", *J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, Vol.23, No.4, pp.73-78(2010).