

인계 첨가제를 이용한 PMMA판재의 난연성 물성 특성

김용렬[†] · 임선영

[†]대진대학교 공과대학 화학공학과
(2012년 4월 23일 접수 ; 2012년 6월 11일 수정 ; 2012년 6월 15일 채택)

Characteristics of PMMA Sheet with Phosphorous Flame Retardant Additives

Yong-Ryeol Kim[†] · Sun-Young Lim

[†]Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea
(Received April 23, 2012 ; Revised June 11, 2012 ; Accepted June 15, 2012)

요 약 : 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, polymethyl methacrylate) 판재의 기존 물성에 영향을 주지 않는 범위에서 비할로겐계 난연제인 인계 난연제를 단량체인 메틸메타아크릴레이트를 과상중합 하여 셀 주형 성형 법에 의하여 PMMA판재를 제조하였으며 난연제 함량에 따른 난연성, 가교제의 함량과 경화시간이 PMMA판재에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하였다. 난연제 함량이 증가할수록 탄화길이는 감소, 차르양은 많아지며 난연 효과를 나타내었다. 또한 난연제의 함량이 증가할수록 난연성은 우수하였으나 경도가 낮아지는 경향이 있어 가교제를 3 wt.% 사용하여 경도를 증가시켰으며, 가교제 첨가에 의해서 경화시간을 3시간에서 2시간으로 단축시킬 수 있었다.

주제어 : PMMA 판재, TEP, 난연제.

Abstract : In this paper, flame-resisting PMMA(polymethyl methacrylate) sheet was manufactured and its characteristics were tested. PMMA was synthesized by bulk polymerization of a monomer methyl methacrylate with addition of phosphorous flame retardant, triethyl phosphate and ethylene glycol dimethacrylate as a cross linking agent. PMMA sheet was manufactured by using the cell molding method, which does not alter or affect the existing property of PMMA. Then the characteristics of PMMA sheet were tested for the TEP content, the content and curing time of EGDMA. As TEP content increases, the length of carbonization lessens and the amount of char production increases. As a result, it strengthened the effect of flame retardants. But the hardness of the sheet decreased as TEP content increased. However, hardness increased when EGDMA was added up to 3 wt% while curing time was decreased from 3 hours to 2 hours. There was no change of hardness when more than 3 wt% of EGDMA was used.

Keywords : PMMA Sheet, TEP, flame-retardant.

[†]주저자 (E-mail : yrkim@daejin.ac.kr)

1. 서론

열가소성 수지인 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Polymethylmethacrylate)는 MMA(Methyl methacrylate)의 중합체로 투명성이 우수하고 내열성, 내후성 및 기계적 특성도 양호하여, 항공기용 창문유리, 건축용 내·외장재로 사용되어지고 있으며 인체에 무해하고 생분해가 되지 않는 특성이 있어 의료용 물질인 의치, bone cement 등에 사용되어지고 있다. 그러나 PMMA는 우수한 물성을 가지고 있지만 낮은 충격저항성으로 인하여 일부 응용분야에서 제한을 받고 있다. 이러한 PMMA의 충격 저항성을 개선하기 위해서 많은 연구가 행하여지고 있으며, 특히 공중합법과 블렌드법에 의해서 고내충격성 수지가 개발되어 생산되고 있다[1]. 아크릴중합체 가운데 PMMA판재의 제조에 사용되는 대표적인 가공법으로는 셀 주형 성형법[2,3]과 벨트 성형 법[4,5]를 들 수 있다. 셀 주형 성형 법은 비교적 간단한 가공 방법으로서 2매의 글라스 판을 합하여 개스킷을 감싸 밀폐한 셀 중에 MMA 모노머를 투입하고, 가열 중합하여 판상으로 하는 것으로 일반적으로 1.5 ~ 120 mm 정도까지 제조되고 있다. 벨트 성형 법은 셀 성형 법을 연속화한 프로세스로 연속하여 회전하는 벨트 컨베이어상의 2매의 스테인레스제 벨트 사이에 모노머를 주입하고 가열 및 냉각 존을 통과하여 중합하고, 연속하여 판을 제조 할 수 있어서 셀 성형 법에 비하여 생산성이 좋고, 두께 정도가 우수하다. 제조된 PMMA판재의 광택을 조절하기 위해서 표면을 사포로 연마해 주어야 하는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 새로운 성형 가공법에 대한 연구가 진행되어지고 있다[6]. 한편, 유기 고분자 수지는 일반적으로 열에 취약하여 연소원이 있을 경우, 열에 의하여 고분자 사슬이 분해되어 가연성 가스가 다량 발생한다. 이 때 생성된 분해물이 산소와 반응하여 연소되며 발생한 열이 다시 고분자를 분해하고 연쇄반응으로 지속적인 연소가 일어나고 다량의 연기(smoke)와 함께 높은 연소열이 발생한다. 따라서 유기 고분자의 효율적인 난연화는 지속적인 관심의 대상이 되어 왔다. 유기고분자의 난연화 방법에는 첫째, 분자 구조 변경을 통한 내열성 플라스틱을 제조, 둘째 난연 성분을 플라스틱 구조내 화학적으로 결합시키는 것, 셋째

난연제를 플라스틱 내에 물리적으로 첨가시키는 것, 넷째 기타 난연제 코팅 또는 페인팅을 하거나 제품 디자인 변경을 통한 내열성 향상을 도모하는 것 등이 있다. 일반적으로 널리 사용되고 있는 주요 난연제에는 aluminumtrihydrate와 같은 금속수화물, 무기계 난연제와 브롬 또는 염소를 함유하고 있는 할로겐계 화합물, 인산에스테르를 중심으로 하는 인계 화합물과 멜라민시아누레이트(melamincyanurate)와 같은 질소계 화합물이 있다. 또한 난연성을 부여하는 방법에 따라 첨가형과 반응형으로 구분할 수 있다. 첨가형은 제조 공정 중에 첨가제로 투입되어 단순 혼합하는 방법이고, 반응형은 고분자의 주사슬에 난연성을 부여할 수 있는 단량체를 도입하여 난연 고분자를 제조하거나 또는 고분자에 반응성을 도입하여 고분자의 말단 또는 결사슬에 난연성 물질을 화학적으로 결합하여 난연성을 부여하는 것이다. 일반적으로 수지에 부가되는 난연제에 의해 열적 또는 기계적 물성이 저하되기 때문에 충분한 난연성의 확보와 더불어 물성 저하를 최소화하는 것이 난연제 및 난연수지를 연구하는 분야중의 하나이다[6].

본 연구에서는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)판재의 기존 물성에 영향을 주지 않는 범위에서 비할로겐계 난연제인 인계 난연제를 단량체인 MMA를 괴상중합하여 셀 주형 성형법에 의하여 난연성 PMMA판재를 제조하였으며 난연제의 함량 및 가교제의 함량과 경화시간의 변화에 따른 PMMA판재에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하였다.

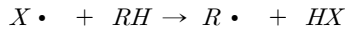
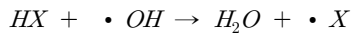
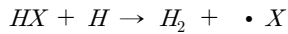
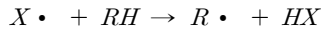
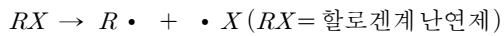
2. 이론

2.1. 할로겐계 난연제의 난연 메커니즘

F << Cl << Br의 순으로 치환된 할로겐계의 종류에 따라 난연 효과는 달라진다. 할로겐계 화합물 중 불소는 C-F 결합에너지가 해리되기에 너무 크기 때문에 난연 효과가 낮으며, 요오드는 결합에너지가 너무 약하기 때문에 난연성을 유지하기가 힘들다. 그러므로 염소와 브롬을 함유한 화합물의 수지가 난연제로 이용 가능하고, 이 가운데 고분자의 연소 중 분해가 용이한 브롬을 포함한 화합물들이 난연제로 주로 이용된다. 할로겐계 난연제의 난연 메커니즘은 할로겐

라디칼 X가 기상에서 난연의 주역할을 한다고 알려져 있으며, 생성된 할로젠 라디칼 X가 H와 OH의 활성화를 방해함으로써 연속적인 연소를 불가능하게 한다.

할로젠계 난연제의 난연 메커니즘은 다음과 같다. 주된 메커니즘은 가스 상에서 라디칼 트랩효과에 의한 활성 OH라디칼의 안정화 이다. 연소의 추진역할을 하는 활성 OH와 활성H가 라디칼 HX에 의해 트랩 되어 안정화되는데, HX는 불연성이고 희석효과와 함께 산소를 차단하는 효과도 있다[7].

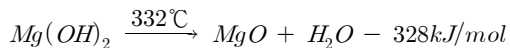
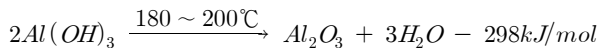


소비된 hydrogen halide는 다시 할로젠 라디칼을 발생하고, 유기고분자와 연쇄반응을 한다.

2.2. 무기계 난연제의 난연 메커니즘

무기계 난연제는 금속 수산화물과 안티몬계로 나눌 수 있다.

금속수산화물은 분해되면서 물을 방출하는 과정에서 흡열에 의해 연소에 필요한 열량을 흡수하는 냉각효과에 의해서 난연성을 나타낸다. 또한 생성된 H₂O의 기상에서의 희석효과 및 고체상에서의 Al₂O₃ 및 MgO가 단열층을 형성하면서 일정부분 난연 효과를 돕게 된다. 금속수산화물의 난연 메커니즘은 다음과 같다[9-15].



2.3. 인계 난연제의 난연 메커니즘

인계 난연제의 주된 메커니즘은 기상과 고상에서 동시 작용하는 것으로 열분해에 의해 생성되는 인산에 의한 탈수 및 탄화작용과 인 함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼의 포획작용이 난연 역할을 한다. 폴리우레탄, 폴리카

보네이트 등과 같이 주사슬에 산소 및 벤젠고리가 함유되어 연소 시 에스테르 교환반응, 탈수소 반응, 탈수반응 및 탄화반응에 의하여 차르 형성이 촉진되고, 연소 시 표면에 불연층을 형성함으로써 표면에 고분자 수지내부로의 열 전달 연소 시 공급되는 연료의 공급을 물리적으로 차단함으로써 차르 형성이 용이한 고분자에 유용한 난연 메커니즘을 갖고 있다. 즉, 인계 난연제의 열분해에 의하여 PO₂·과 같은 라디칼이 생성되며, 할로젠계 난연제와 유사한 난연 기구에 의해 수소와 hydroxy radical을 포획하여 기체상에서의 난연 기구를 형성한다 [5,10-15].

3. 실험

3.1. PMMA판재의 제조 및 기기

PMMA판재는 전형적인 비닐계 모노머의 중합체로 MMA(methyl methacrylate)를 개시제인 AIBN(2,2-azobis isobutyronitrile)을 사용하여 괴상 중합법으로 합성하여 제조하였다.

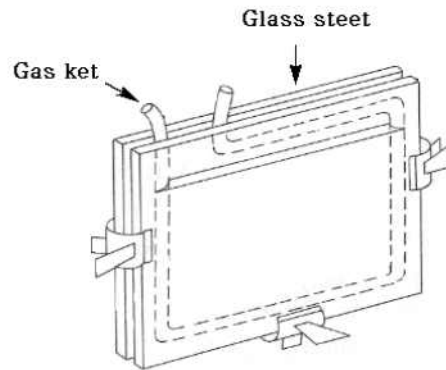


Fig. 1. Mold filling apparatus of PMMA sheet.

온도 조절이 가능하고 중심부에 교반 장치가 장착된 비커형 3구 반응조에 MMA 단량체를 투입하여 약 95°C가 될 때까지 교반시킨 후, 난연제를 첨가하여 1시간 동안 교반한다. 개시제로 ABIN을 첨가 하여 70°C로 냉각시킨 후 시럽 형태의 MMA 용액을 Fig. 1과 같은 유리판

틀에 채운 후 수조에서 경화시켜 90℃에서 건조시켜 PMMA 판재를 제조하였다. 이 상의 얻어진 중합체에 대해 FT-IR(Vector22, Bruker)을 사용하여 중합체의 구조를 확인하였으며 제조된 PMMA판재 판넬 물리적 특성인 경도는 GS-702N(Type D, Teclock)을 사용하여 확인하였으며, 열적 거동을 DSC(DSC-50, Shimadzu)를 사용하여 측정하였다.

3.2. 난연성 시험

난연성 시험은 PMMA판재를 45° 고정시키고, 불꽃길이가 65 mm가 되도록 버너의 위치를 조절하여, 연소시간을 20~60초 연소한 후 탄화길이와 잔여 불꽃시간을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. TEP-PMMA판재의 난연성 시험

단량체 MMA와 개시제 AIBN의 양을 고정된 상태 난연제의 함량을 0~20 wt.%로 변화시켜 PMMA판재 판재를 제조하여 난연성에

대한 잔여불꽃시간 측정결과를 Table 1에 나타내었다.

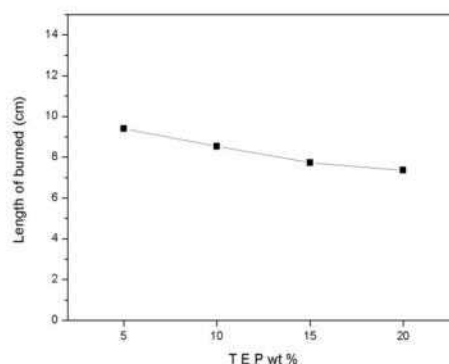


Fig. 2. Burned length of PMMA sheet compounds containing different amount of TEP.

Table 1에서 TEP의 함량이 0 wt.% 일 때 PMMA판재는 20초 연소 시 잔여불꽃이 2초였

Table 1. Composition of MMA Compounds Containing Different Amount of TEP

Material	Contents (wt.%)				
	100	100	100	100	100
MMA	100	100	100	100	100
AIBN	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
TEP	0	5	10	15	20

Table 2. Remaining Flames of Burning Time

TEP wt.%	Burning 20 sec.	Burning 40 sec.	Burning 60 sec.
0	2 sec.	∞	-
5	1 sec.	2 sec. below	2 sec. below
10	1 sec. below	1 sec. below	1 sec. below
15	1 sec. below	1 sec. below	1 sec. below
20	1 sec. below	1 sec. below	1 sec. below

Table 3. Burned Length of PMMA Sheet Compounds Containing Different Amount of TEP

TEP wt.%	Burned length of Burning 40 sec (cm)			Average(cm)
0	11.5	12	13	12.17
5	9.8	9	9.4	9.40
10	8.5	8.7	8.4	8.53
15	8.0	7.5	7.7	7.73
20	7.5	7.3	7.3	7.36

으나 40초 이상 연소 시 불이 꺼지지 않았다. 반면 TEP가 5 wt.% 첨가된 PMMA판재는 20초 연소 시 나머지 불꽃은 1초, 40초 이상 연소 시 2초 이하를 나타내었다. 또한, TEP의 함량이 10 wt.% 이상인 PMMA판재는 20초 이상 연소 시 잔여 불꽃 시간이 모두 1초 이하를 나타내었다. 40초 연소 후 탄화 길이, 찌르 면적을 비교하여 Table 2와 3에 나타내었고, Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4을 보면 TEP 함

량이 높을수록 탄화길이는 감소하였으나 열분해에 의해 인산과 폴리인산을 생성하여 에스테르화 및 탈수화 반응에 의해 생성되는 찌르의 양이 많아짐을 Fig. 3에서 알 수 있다.

4. 2. PMMA판재의 가교제 영향

단량체 MMA와 개시제 AIBN의 양을 고정한 상태 난연제의 함량을 0~20 wt.%로 변화시키며 95°C에서 1시간 중합한 MMA 시럽을 7

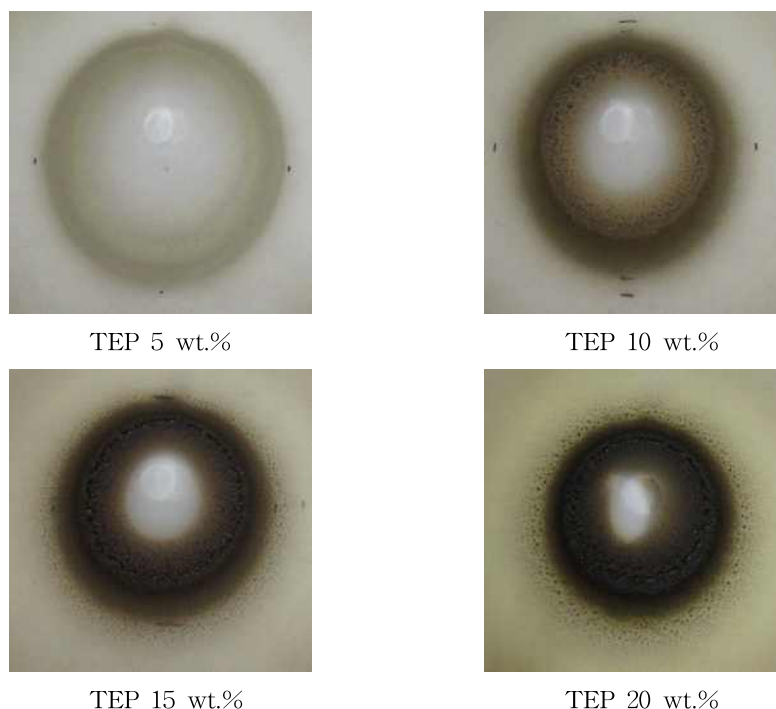


Fig. 3. Char of PMMA sheet compounds containing different amount of TEP.

0℃ 수조에서의 경화 시간을 1~3시간으로 변화를 주어 PMMA판재를 제조하여 경도 측정결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면, 난연제의 함량이 높아질수록 PMMA판재의 경도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 난연제의 함량이 높아질수록 PMMA판재 고유 물성에 영향을 나타낸 것으로 사료된다. TEP의 함량을 10 wt.%로 고정한 상태에서 가교제인 EGDMA 함량 0~5 wt.%로 조절하여 TEP-PMMA 판재를 제조하여 경도를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서는 EGDMA의 함량이 증가함에 따라 경도가 증가하는 경향을 나타내었으나 사료되어진다. 가교제인 EGDMA 첨가 시 PMMA판재의 가교밀도가 증가하여 경

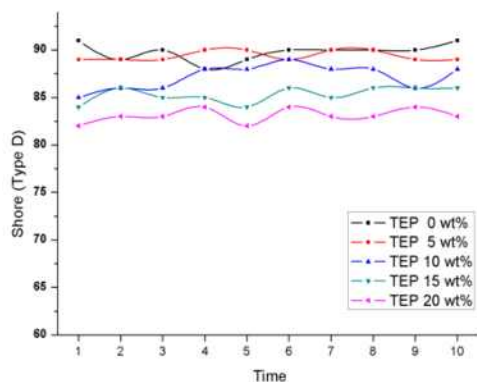


Fig. 4. Shore (Type D) of PMMA sheet compounds containing different amount of TEP.

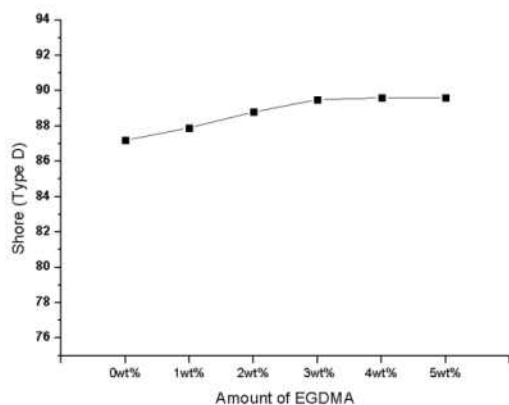


Fig. 5. Shore of PMMA sheet compounds containing different amount of EGDMA.

도가 증가하는 것으로 사료되어진다. 또한 가교제를 첨가하여 PMMA판재를 제조하였을 경우 경화시간을 3시간에서 2시간으로 단축시킬 수 있었다.

5. 결론

셀 성형 법을 이용하여 모노머인 MMA에 난연제와 개시제를 첨가하여 얻어진 MMA시럽을 70℃수조에서 건조시켜 난연성 PMMA판재에 미치는 영향을 고찰하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 난연제를 함유하는 PMMA판재의 40초 연소 시 탄화길이가 7.37cm로 나타났으며, 다른 할로젠 화합물과 비교하였을 때 불쾌한 냄새와 연기가 발생이 적게 나타났다.
2. TEP의 함량을 변화시켜 제조한 난연성 PMMA판재의 난연성 시험 결과 잔여 불꽃 시간은 TEP 0 wt.%인 경우 불이 꺼지지 않았으나 TEP 10 wt.% 이상인 경우 1초 이하였으며, 탄화길이는 12.17, 9.40, 8.73, 7.73 및 7.36 cm로 TEP의 함량이 높을수록 줄어들었다.
3. TEP의 함량이 높아질수록 경도는 89.8, 89.4, 87.2, 85.3 및 83.1로 감소하였고, 가교제를 사용한 경우 3 wt%까지 증가하는 경향을 보였으며, 3 wt%이상 경도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났으며, 경화시간이 3시간에서 2시간으로 감소하였다.

감사의 글

본 논문은 2012학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. F. Rabak, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", *John Wiley & Sons*, New York, .25 (1998).
2. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", *Champion and Hall*, New

- York, 62 (1988).
3. 末澤寛典, 메타크릴樹脂(PMMA)의 특성과 최근의技術開發動向, 機能材料, **31(4)**, 21 (2011).
 4. S. I. Park, S. Han, K. D. Suh, and T. J. Mun, A study on The compatibility of PMMA-Poly(butadiene-g-MMA) Blends, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **5(1)**, 182 (1994).
 5. 室井高城, エチレン法 MMA 合成触媒, ファインケミカル(日本), **39(6)**, 54 (2010).
 6. S. C. Chang and H. K. Rhee, Parameter Estimation for a Batch Solution Polymerization of MMA, *Theo. and App. of Chem. Eng.*, **1(1)**, 207 (1995).
 7. *Asian Chemical News*, "Saling Newheights", **6**, 10 (2002).
 8. S. Tayama and N. Kusakawa, *Japan Pat.* 01-053,893, B(1989).
 9. K. S. Kil, E. S. Kim and D. S. Kim, Preparation and Mechanical Properties of PMMA Panels, *Polymer*, **27(2)**, 142 (2003).
 10. Y. I. MoK, A Review of the Flame Retardation of Flammable Polymers, *Kor. Chem.*, **15(4)**, 221 (1977).
 11. J. Green., *J. Fire Science*, **12**, 788 (1984).
 12. J. E. Petri, *U. S. Patent* 3,131,242 (1964).
 13. S. M. Shobert, *U. S. Patent* 2,390,129 (1945).
 14. C. Rossetti and R. S. A. *Acacias*, *U.S. Patent* 3,551,541 (1970).
 15. 室井高城, エチレン法 MMA 合成触媒, ファインケミカル(日本), **39(6)**, 54 (2010).