

폐 열가소성 플라스틱 탄성체 분쇄물의 자연발화가능성에 관한 연구

박영주 · 이해평[†] · 고경춘^{*} · 엄영섭^{*}

강원대학교 소방방재학부 · ^{*}강원소방본부

(2015. 8. 13. 접수 / 2015. 11. 16. 수정 / 2016. 1. 20. 채택)

A Study on the Spontaneous Ignition Possibility of Shredded Waste Thermoplastic Elastomer

Young Ju Park · Hae Pyeong Lee[†] · Kyoung Chun Goh^{*} · Young Sup Eom^{*}

Department of Fire & Emergency Management, Kangwon National University

^{*}Gangwon Fire Headquarters, Gangwon-do

(Received August 13, 2015 / Revised November 16, 2015 / Accepted January 20, 2016)

Abstract : In this study, we considered the ignition possibility for the shredded thermoplastic elastomer at the fire ground loaded the waste TPE. The average moisture content of the TPE sample was almost 0.33 wt.% at 110°C and the range of ignition point was 461.9~491.9°C approximately. In addition, we analyzed the change of weight and calorie the TPE sample according to temperature variations using the TG-DTA analyzer. As a result, the weight loss occurred twice in 250~420°C and 420~473°C, and we found the second weight loss temperature range was the ignition point of TPE. Also, we conducted the spontaneous ignition tests of TPE for the wet and dry samples and we confirmed that the possibility of spontaneous ignition of TPE was very low. The elapsed time and humidity had little influence on the spontaneous ignition of TPE in this experimental conditions. In conclusion, the spontaneous of the shredded waste TPE in this study.

Key Words : thermoplastic elastomer, spontaneous ignition, moisture content, TG/DTA

1. 서론

최근 PVC의 대체물질로 각광받고 있는 것 가운데 하나가 TPE이다¹⁾. TPE는 열가소성 플라스틱 탄성체(thermoplastic elastomer)를 말하는데 고온에서 유연하게 되는 플라스틱과 마찬가지로 성형할 수 있고, 상온에서는 고무탄성체(elastomer)의 성질을 나타내는 고분자재료이다¹⁾. TPE는 보통의 열가소성 플라스틱(thermoplastics) 가공에 사용되는 여러 가지 방법들을 그대로 사용할 수 있고 가공 중에 발생하는 찌꺼기를 다시 사용할 수 있어서 경제성이 우수하며, 가소제의 사용도 필요 없다. 뿐만 아니라, 열경화성 플라스틱 고무(thermosetting plastics rubber)에 비하여 비중이 낮으며, 품질관리가 용이하고, 사출성형 등의 생산성이 높은 가공기기의 사용이 가능하여 딱딱한 부분과 부드러운 부분의 부분적인 변화를 통해 제품생산의 다양화가 가능해서 부품설계가 용이하다¹⁾. TPE는 사

용조건 하에서 고무탄성을 나타내며, 성형조건 하에서는 열가소성 플라스틱과 같이 성형이 가능한 고분자재료로서 자동차 부품용으로도 다양하게 사용되고 있다²⁾.

그런데 이와 같은 TPE의 폐기물을 재활용하여 원료로 사용하는 사업장들도 늘어가는 추세이며, 폐기물을 보관하는 과정에서 관리가 소홀하다 보니 화재와 같은 안전사고가 자주 발생하고 있으며, 화재안전성 확보의 연구 일환으로 자연발화 위험성 예측 관한 다양한 연구들이 진행되고 있다³⁻⁹⁾. 지난 4월경에는 원주에 있는 모 사업장에서 폐TPE를 적재해 놓은 장소에서 화재가 발생하였는데, 화재발생원인은 담뱃불에 의한 실화인 것으로 추정되었지만 사업주는 자연발화에 의한 것을 주장한 바가 있다. 현장에서는 담배꽂이가 확인되었지만 사업주의 주장을 확인해 볼 필요가 있기 때문에 본 연구에서는 폐TPE의 자연발화 가능성에 대한 연구를 수행하게 되었다.

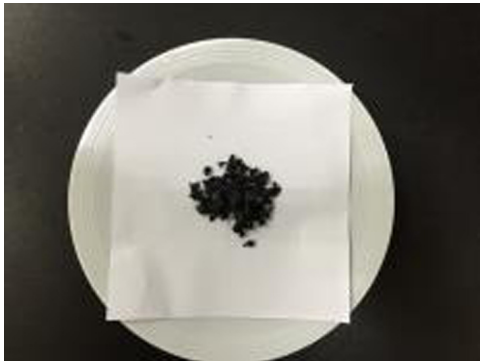
[†] Corresponding Author : Hae Pyeong Lee, Tel : +82-33-540-3141, E-mail : crelab@Kangwon.ac.kr

Dept. of Fire & Emergency Management, Kangwon National University, Samcheok 2nd Campus, 346, Hwangjo-gil, Dogye-eup, Samcheok-si, Gangwon-do 25949, Korea

2. 연구방법

2.1 시료

본 연구에서는 실제 화재가 발생한 사업장에서 사용되고 있는 제품을 별도의 처리과정을 거치지 않고 있는 그대로 대상 시료로 선정하여 실험을 수행하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 시료의 모습으로서 실험하기 전에는 상온의 데시케이터 안에 보관함으로써 시료 보관 시 열과 수분의 영향을 받지 않도록 각별히 주의하였다.



(a) actual size photograph



(b) enlarged photograph

Fig. 1. The state of samples used in this study.

2.2 실험장비 및 실험방법

본 연구에서는 자연발화에 대한 실험을 수행하기에 앞서 시료의 수분함량을 먼저 분석하였다. 수분분석은 Fig. 2에 제시한 미국 CEM사의 마이크로파 수분분석기(모델명: SMART SYSTEM 5)를 이용하였으며, 무작위로 추출한 시료를 대상으로 3번 반복하여 측정하였고 분석에 사용한 시료의 양은 1.05 ± 0.03 g 정도였다.

본 실험에 앞서 시료의 발화점을 측정하고자 Fig. 3에 제시한 ㈜FESTEC의 발화점측정기를 이용하였다. 발화점 측정에 대한 정해진 규격이 없기 때문에 본 연



Fig. 2. The appearance of microwave moisture analyzer used in this study.

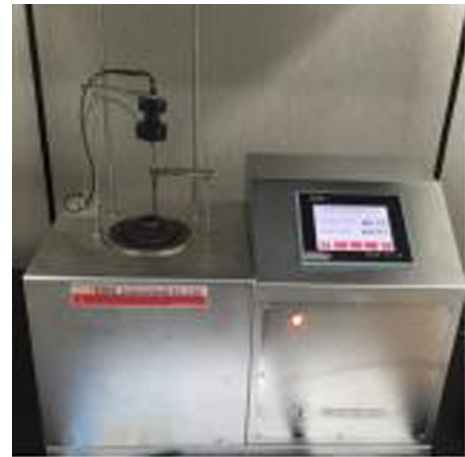


Fig. 3. The appearance of ignition point analyser¹⁰⁾.

구에서는 문헌에 제시된 열가소성 수지의 발화점이 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 정도라는 점에 착안해서 400°C 부터 발화점 측정을 수행하였다.

본 연구에서는 상온·상압 하에서 적재된 상태의 TPE의 시간경과에 따른 변화를 고찰하고자 Fig. 4에 제시한 바와 같은 $220 \times 190 \times 90$ mm 크기의 종이상자 안에 500 g의 시료를 적재하고 6시간 동안 온도변화를 측정하였다. 또한, 온도측정은 적재된 시료 표면의 정중앙과 적재된 시료의 정중앙에 해당하는 내부 두 곳을 선정하였다.

본 연구에서는 TPE의 자연발화에 수분이 미치는 영향을 고찰하고자 $220 \times 190 \times 90$ mm 크기의 종이상자 안에 500 g의 시료를 적재하고 분무기를 이용하여 500 g의 물로 시료에 고르게 수분을 공급한 상태에서 6시간 동안 온도 및 습도변화를 측정하였다. 온도 및 습도 측정은 10분 간격으로 온습도 측정기를 이용하여 값을



Fig. 4. The experimental apparatus for measuring the temperature change with time at normal temperature and pressure.

측정하였으며 또한, 온도 및 습도 측정은 적재된 시료 표면의 정중앙과 적재된 시료의 정중앙에 해당하는 내부 두 곳을 선정하였다.

본 실험에 앞서 수행한 예비실험 단계에서 TPE를 대상으로 1,000℃까지 온도변화에 따른 발화유무에 대한 실험을 해 본 결과, TPE의 유연발화는 확인되지 않았다.

또한, Fig. 5의 TG-DTA(Thermogravimetric-Differential Thermal analyzer, Shimadzu TGA-50)를 이용하여 TPE의 온도변화에 따른 중량 및 열량변화를 고찰하였다. 실험조건은 직경 0.5 cm의 백금 시료 접시에 5.940±0.85 mg의 시료를 담고 carrier gas는 유량 300 ml/min의 헬륨을 사용하였다. 20℃/min의 가열 속도로 상온부터 1,000℃까지 승온시켰으며 구체적인 실험조건은 Table 1에 제시하였다.



Fig. 5. The figure of TG-DTA apparatus used in this study¹¹⁾.

Table 1. Experimental conditions of TG-DTA analysis

Items	Conditions
Scan Temperature(℃)	20~1000
Sample Weight(mg)	5.940 ± 0.85
Purge Rate(ml/min)	300
Carrier Gas	He
Heating Rate(℃/min)	20

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 수분함량에 대한 분석결과

본 실험에 앞서 수행한 시료의 수분함량에 대한 분석결과를 살펴보면 Table 2에 제시한 바와 같다. 3번 반복 측정한 값들을 보면, TPE 시료의 수분함량은 평균 0.33% 정도로서 수분함량이 상당히 적은 것을 알 수 있었고, 반복 측정에 따른 측정값의 차이도 크지 않은 것을 확인할 수 있었다. 수분측정이 끝난 시료의 형태 또한 큰 변화가 없는 것으로 나타났는데 수분측정 온도가 최대 110℃이었기 때문에 시료의 열분해와 같은 반응이 일어나지 않은 것으로 사료된다.

Table 2. Result of moisture content of samples used in this study

	max. temp. [℃]	initial weights of samples [g]	moisture content [%]
1 st experiment	110	1.0890	0.33
2 nd experiment	110	1.0287	0.37
3 rd experiment	110	1.0519	0.30
average	-	1.0565	0.33

3.2 시료의 발화점 측정에 대한 분석결과

발화점과 자연발화온도는 개념이 다르지만 본 연구에서는 본 실험에 앞서 시료의 연소특성을 파악하고자 발화점측정기를 이용하여 시료의 유연발화온도를 측정하였다. 본 연구에서 사용한 발화점 측정기는 자동 발화점(AIT, Auto Ignition Temperature) 측정기로서 3번의 반복 측정을 수행하였는데 각각 461.9℃, 462.8℃, 491.9℃의 결과값을 얻었으며, 본 연구에서 선정한 TPE 시료의 발화점은 461.9~491.9℃ 범위인 것으로 확인하였다.

따라서 폐TPE 분쇄물은 461.9~491.9℃의 범위에서 자연발화가 일어날 것으로 추정되지만 다른 조건 및 환경에 따라 차이가 있을 것으로 사료되며, 이 정도의 온도에도달하기 위해서는 열 축적 환경이 상당히 중요한 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이와 같은 자연발화가 일어나기 위해서는 물질의 발열, 반응열과 열의 축적, 공기와 의 접촉면적, 온도, 습기, 촉매작용 등의 환경조건이 갖추어져야만 하는 것으로 알려져 있다¹²⁾.

3.3 대기 중에서 적재 시료의 시간경과에 따른 온도변화 분석결과

본 연구에서는 상온·상압에서 대기 중에 노출된 상태에서 적재된 TPE 시료의 시간경과에 따른 온도변화

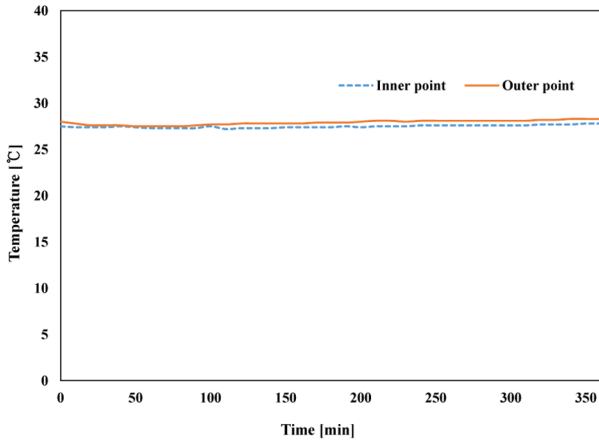


Fig. 6. The graphs for the temperature change with time passed at room temperature and atmospheric pressure.

를 고찰하기 위한 실험을 수행한 결과, Fig. 6에 제시한 바와 같이 시간경과에 따른 온도변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있었다. 실험이 수행된 장소의 대기 온도는 28.8°C이었으며, 적재시료 표면의 습도는 56.3%이었고 적재시료 내부의 습도는 54.4%이었다. 본 연구에서는 6시간 동안 실험을 반복해서 수행하였을 뿐만 아니라 일주일 동안 시간경과에 따른 온도변화도 고찰하였지만 큰 차이는 없는 것을 확인하였다.

3.4 수분을 공급한 적재 시료의 시간경과에 따른 온도변화 분석결과

본 연구에서는 TPE의 자연발화에 수분이 미치는 영향을 고찰하고자 수분을 충분히 공급한 시료를 적재한 상태에서 대기 중에 노출하여 6시간 동안 온도 및 습도의 변화를 고찰하였으며, Fig. 7에 제시한 것과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 실험을 수행한 장소의 조건은

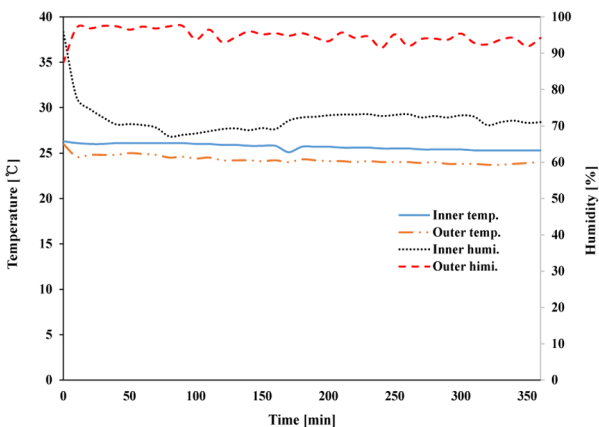


Fig. 7. The graphs for the temperature and humidity change with time passed at the condition added 500g of water.

27.1°C의 온도와 61.5%의 습도였으며, 실험을 수행하기 전에 시료의 표면과 내부의 초기온도 및 습도는 각각 27.2°C(61.5%)와 27.3°C(61.4%)이었다.

적재된 시료의 표면은 적재된 시료의 내부보다 습도가 20% 이상 높게 유지가 된 반면에 온도는 근소한 차이로 내부보다 약간 낮은 것으로 나타났다. 하지만 시간변화에 따른 온도 및 습도의 변화는 없는 것으로 나타났다. 따라서 6시간 동안 수행한 실험에서 습도는 별다른 영향을 주지 못하는 것으로 확인되었다.

적당한 수분은 열축적을 용이하게 하여 자연발화를 일으키기 쉬운 조건을 만들어 주지만 본 연구의 TPE 분쇄물 실험조건에서는 수분에 의한 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

3.5 TG-DTA 열중량 분석결과

Fig. 8은 20°C/min의 가열속도로 승온시키면서 온도 변화에 따른 TPE의 중량 및 열량변화를 나타낸 그래프이다. 중량변화 곡선 상의 변곡점들을 통해 개략적으로 살펴보면, 2단계에 걸쳐 중량감소가 일어나는 것으로 나타났다. 1차 중량변화는 250~420°C 온도구간에서 33% 정도의 중량감소가 일어나는 것을 볼 수 있으며, 2차 중량변화는 420~473°C 온도구간에서 54% 정도의 급격한 중량감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다. DTA 분석결과도 중량변화 곡선의 결과를 반영하는 것을 볼 수 있는데 2차 중량변화가 일어나는 온도구간에서 발열 peak가 나타난 것을 볼 때 TPE의 열분해가 일어나면서 열량을 방출하는 것으로 사료된다.

폐TPE 시료의 온도변화에 따른 중량 및 열량변화에 대한 TG-DTA 분석결과를 살펴보면, 250~420°C의 온도구간과 420~473°C의 온도구간에서 2차례 걸친 중량감소가 일어나고 발열 peak가 나타나는 420~473°C의 온도구간이 열분해가 일어나는 것으로 볼 때 발화가 유염발

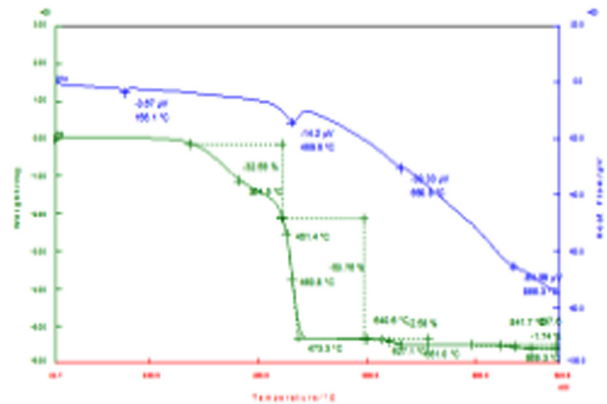


Fig. 8. The TG-DTA curves for TPE sample used in this study.

화가 일어나기 위한 온도조건인 것으로 사료된다.

이와 같은 결과들을 종합해 보면, 본 연구의 실험 조건 하에서는 폐TPE의 자연발화 가능성이 상당히 낮은 것으로 사료된다. 하지만 조건에 따라 자연발화 및 유염발화의 가능성은 달라질 수 있기 때문에 폐TPE 사업장의 화재원인을 규명하기 위해서는 추가적인 실험 및 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 실제 화재가 발생한 사업장에 적재된 폐 열가소성 플라스틱 탄성체 분쇄물을 대상으로 자연발화 가능성을 확인하는 실험을 수행함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 사업장 현장에 적재되었던 폐TPE 수분함량은 평균 0.33% 정도로서 시료 자체의 수분함량은 상당히 낮은 것을 확인하였다.

2) 상온·상압 조건에서 시간경과에 따른 TPE 시료의 온도변화를 고찰한 결과, 6시간의 단 기간 뿐만 아니라 7일간의 기간 동안에도 자연발화는 일어나지 않은 것을 확인하였다.

3) 상온·상압 조건에서 TPE 시료와 동일한 중량인 500 g의 수분을 공급한 상태에서 시간경과에 따른 TPE 시료의 온도 및 습도변화를 고찰한 결과, 6시간의 시간 동안 자연발화는 일어나지 않은 것을 알 수 있으며, 본 실험 조건에서는 수분의 영향이 크지 않은 것을 확인하였다.

감사의 글 : “이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2013R1A1A3013320)”

References

1) T. W. Ahn and K. S. Kim, “Polymer Chemistry”, 2nd ed., Munundang, 2014.

2) Smithers Rapra, “The Future of Global Thermoplastic Elastomers: Market Forecasts to 2018”, Global Information, October, 2013.

3) D. M. Ha, “Investigation of Reliability of Flash Points and Autoignition Temperatures of Acids”, Journal of the Korean Society of Safety, Vol. 24, No. 2, pp. 42-47, 2009.

4) W. S. Lim and J. W. Choi, “A Study on Spontaneous Ignition Temperature and Activation Energy of Hydroxypropyl Methyl Cellulose”, Journal of the Korean Society of Safety, Vol. 22, No. 5, pp. 72-82, 2007.

5) J. S. Koh and M. J. Jang, “A Study on Replay Experiments and Thermal Analysis for Autoignition Phenomenon of Shredded Waste Tires”, J. Kor. Inst. Fire Sci. Eng., Vol. 26, No. 6, pp. 99-108, 2012.

6) Y. S. Mok and J. W. Choi, “A Study on Autoignition of Fish Meal with Change of Ambient Temperature”, Journal of the Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 7, No. 1, pp. 47-56, 1992.

7) G. B. Lee, “Comparison of Partial Least Squares and Support Vector Machine for the Autoignition Temperature Prediction of Organic Compounds”, Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 16, No. 1, pp. 26-31, 2012.

8) D. M. Ha, “Relationship between Autoignition Temperature (AIT) and Ignition Delay Time for Acids”, Fire Science and Engineering, Vol. 18, No. 2, pp. 27-33, 2004.

9) D. M. Ha, “Characteristics of Auto-ignition for Trichlorosilane and Dichlorosilane-Trichlorosilane Mixtures”, Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 14, No. 4, 2010.

10) J. I. Lee, “Fire Investigation”, Book Publishing Junghoonsa, pp. 272-274, 2010.

11) Y. B. Kim and S. J. Song, “Principles and Applications of Thermal Analysis”, Polymer Science and Technology, Vol. 4, No. 5, pp. 387-397, 1993.

12) J. I. Lee, “Fire Investigation”, Book Publishing Junghoonsa, pp. 192-202, 2010.