

팽창흑연을 사용한 복합재료의 난연 특성에 관한 연구

전관옥 · 이동호*

인천대학교 대학원 안전공학과 · *인천대학교 소방방재연구센터
(2017. 4. 11. 접수 / 2017. 4. 24. 수정 / 2017. 5. 23. 채택)

A Study for the Fire Retardant-Characteristics of Expandable Graphite Composite Materials

Kwan-Ok Chun · Dong-Ho Rie**

Graduate School of Safety Engineering, Incheon National University

*Fire Disaster Protection Research Center, Incheon National University

(Received April 11, 2017 / Revised April 24, 2017 / Accepted May 23, 2017)

Abstract : In this study, the composite material of expandable graphite was made to the material development for improving such as a composite material of the sandwich panels or material properties of a fire door and was tested by the ISO 1182, ISO 5660-1(Cone calorimeter Method). For the test, the composite material of expandable graphite, what the expandable graphite ratio was increased by respectively 0g~30g, was classified A1,A2, A3, A4, and made to the test specimens. Through cone calorimeter test, peak heat release rate(HRR) and total heat release(THR), expanded thickness and expansion rate of each composite material of expandable graphite, and fire prone crack and mass loss rate after burning was measured. Thus, the effect of the addition of the expandable graphite and whether is suitable for reference as a fire retardant, was analyzed. Consequently the correlation of THR and fire retardant performance rate was confirmed.

Key Words : expandable graphite, total heat release, mass loss rate, fire retardant performance rate

1. 서론

현대 사회구조는 점차 복잡다단해지고 건축 구조물의 지하화 및 고층화가 지속 되어감에 따라 화재 발생으로 부터 인명과 재산 피해의 최소화를 확보하기 위해 보다 안전한 건축 내장재 개발을 요구하고 있다. 국내의 경우, 건축자재는 건축법 시행령 제2조에 의거하여 불연재료, 준불연재료, 난연재료로 구분하고 있다. 이러한 재료 개발은 ISO 1182와 ISO 5660-1¹⁾ 및 ISO 2271에 의하여 국제표준재료별 시험기준을 만족하도록 규정하고 있다. 따라서 본 연구에서는 가연성 목재에 팽창흑연 과 난연 첨가재를 혼합시킴으로서 방화 성능이 개선된 건축 내장재 개발을 목표로 한다. 본 연구에서 선정된 팽창흑연은 흑연의 층상구조 특성에 기인하여 흑연 층간조직 사이에 황 또는 질소 화합물을 결합 후 열을 가하면 입자가 수백 배 팽창함에 따라 아코디언처럼 층의 분리 현상이 발생하는 구조적 특징을

갖는다. 팽창흑연은 이러한 물리적 특성에 기인하여 난연 플라스틱¹⁷, 난연 EPS, PU- foams, resins, textiles, rubber, roof- coverings 등에 매우 광범위하게 사용되고 있다.

팽창흑연 관련 연구에서 M. Modesti는 polyisocyanurate - polyurethane foams에서 팽창흑연을 5%에서 25 wt%까지 함량을 증대시킨 결과 Peak HRR이 감소하고 CO/CO₂ average value, Oxygen Index가 증가하는 것으로 나타나 팽창흑연이 난연 성능에 기여할 수있는 재료임을 규명하였다²⁾. A. Laachachi는 팽창흑연이 Epoxy resin 재료에서 팽창흑연을 5%에서 50 wt%까지 함량을 증대시킨 결과 Peak HRR, THR이 감소하고 Residual weight(%)가 증가하는 것으로 나타나 팽창흑연의 난연 성능 향상을 입증하였다³⁾. 문성철은 팽창흑연을 포함한 NBR/GTR 발포체의 난연 및 발포특성을 실험한 결과 팽창흑연의 함량이 증가함에 따라 HRR, THR 등이 감소하는 것으로 나타나 발포체의 난연 성

* Corresponding Author : Dong Ho Rie, Tel : +82-32-835-4119, E-mail : riedh@inu.ac.kr

Fire Disaster Protection Research Center, Incheon National University, 119 Academiro, Yeonsugu, Incheon 22012, Korea

능이 향상됨을 보고하였다⁴⁾. 또한 팽창흑연과 관련된 난연성 연구⁵⁻¹⁰⁾와 열적 물리적 거동 연구¹¹⁻²¹⁾가 많이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 목재 파우더에 팽창흑연을 첨가시켜 열방출율(HRR), 총열방출률(THR), 질량감소율(Mass loss rate), 팽창비(Expansion rate)등 난연재료의 특성을 Cone calorimeter를 사용하여 실험적으로 규명하고 난연성능지수를 산정하여 난연 성능과의 관계를 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 실험 순서

복합재료 계량, 혼합, 균질화, 샘플 제작, 건조, 실험, 데이터 분석 및 평가의 전체적인 실험 순서를 Fig. 1에 나타내었다.

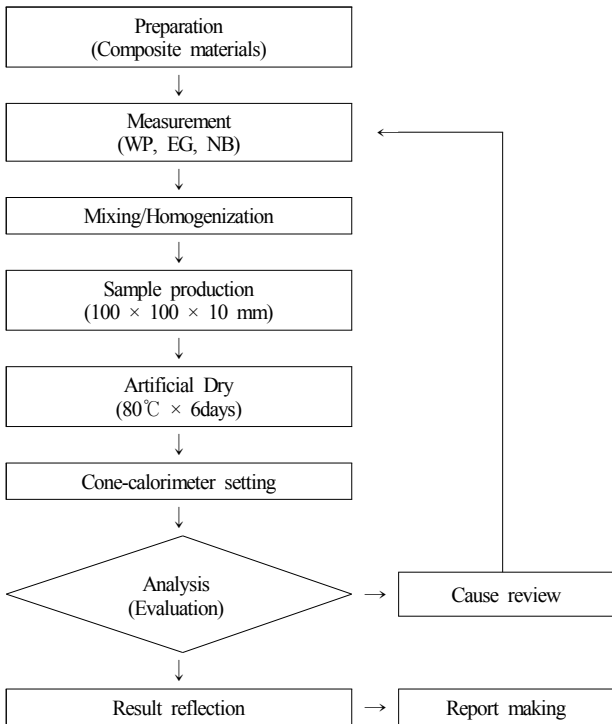


Fig. 1. Flow chart of experimental sequence.

2.2 난연재 성능 기준

건축 자재의 방화성능에 대하여 난연재(Flame retarding material) 기준은 ISO 1182, ISO 5660-1에 의하여 Table 1 과 같이 나타냈으며 실험 시간 5분 기준으로 총열방출률(THR) 8 MJ/m² 이하, 열방출률이 200 kW/m²을 연속하여 초과한 시간이 10초 이하, 심재의 전부 용융, 관통하는 균열 및 구멍 등의 변화가 없어야 하며 가독성은 실험용 쥐가 9분 이상 활동하고 있어야 하는 조건을 만족시켜야한다.

Table 1. The ISO 1182, ISO 5660-1 standard of fire retarding material

| Item | Semi-noncombustible material | Flame retarding material |
|--|---|---|
| THR (Total heat release) (MJ/m ²) | Below 8 MJ/m ² | Below 8 MJ/m ² |
| Time that heat release rate is exceeded 200 kW/m ² continuously | Below 10 sec | Below 10 sec |
| All core melt, penetrating cracks, slot change, etc., | No core melt, penetrating cracks, slot change | No core melt, penetrating cracks, slot change |
| Toxicity | Experimental mouse Activity over 9 min | Experimental mouse Activity over 9 min |
| Test time | 10 min (600 sec) | 5 min (300 sec) |

3. 복합재료 구성 및 시편

3.1 복합재료의 구성

본 팽창흑연 복합재료의 난연성 연구에 사용된 구성 재료는 목재분(Wood particle), 팽창흑연(Expandable graphite)이며 시편 제작에 필요한 결합재로서 실생활 전반에 범용적으로 사용되고 있는 천연풀(Natural binder)을 공통으로 사용하였다. 목재분은 일반 목재의 가공 과정에서 발생하는 부산물로서 입도 80~100 mesh size를 선별하여 1개월 이상 충분히 건조한 것을 기본 재료로 사용하였으며 팽창흑연은 Table 2와 같이 Carbon content 93.8%, 80 mesh 수준의 재료를 선정, 배합하였다.





Table 2. Composition of expandable graphite(EG)

| Carbon content (%) | Size (mesh) | Expansion ratio (ml/g) | Ash (%) | Moisture (%) | PH |
|--------------------|-------------|------------------------|---------|--------------|-----|
| 93.8 | 80 | 210 | 6.2 | 0.68 | 4.5 |

3.2 시편 제작

본 연구 실험에 필요한 시편은 Table 3과 같이 4종류의 시편으로 분류하여 제작 하였다. 시편은 목재분 100 g을 기본 Base로 하여 팽창흑연의 첨가량을 10 g, 20 g, 30 g으로 순차적으로 증가시켰고, 결합재로 천연풀을 시편별로 동일하게 300 g을 투입하여 Mixer에서 균일하게 혼합하였다. 시편은 시편 몰드를 사용하여 크기를 100 mm × 100 mm × 10 mm size로 각각 3개씩 제작한 다음 인공건조기에서 80°C로 6일간 건조를 시켜 시편 제작을 완성하였으며 시편 중량과 형상은 Table 3 하단에 나타내었다.

Table 3. Test specimen of EG composite material

| Material | | Sample | | | |
|---------------------|----------------|---|---|---|---|
| | | A1 | A2 | A3 | A4 |
| Composite Materials | EG | 0g | 10 g | 20 g | 30 g |
| | Wood particle | 100 g | 100 g | 100 g | 100 g |
| | Natural binder | 300 g | 300 g | 300 g | 300 g |
| | Sum | 310 g | 320 g | 330 g | 340 g |
| Specimen | Mass | 47.6 g | 51.8 g | 53.8 g | 55.4 g |
| | Shape |  |  |  |  |

4. 실험

4.1 실험환경조건

팽창흑연 복합재료의 난연성능 기준에 대한 적합 여부에 대한 측정은 ISO 5660-1 : 2008 기준에 따라 Cone Calorimeter를 사용하여 실험을 시행하였고 시험 방법 역시 ISO 5660-1에 근거하여 건축물 마감 재료의 난연성능 기준에 따랐다. 시험은 콘칼로리미터 시험실 온도 28±1℃, 상대습도 60±5% R.H. 환경에서 이루어졌으며 실험 시간은 시험편별로 5분으로 설정하였고 콘칼로리미터의 히터와 시료간의 거리는 60 mm, Heat flux는 50 kW/m²로 설정하였다.

4.2 실험 결과

Cone Calorimeter 실험은 A1, A2, A3, A4 각 시험편별로 각각 3회 실시하고 측정된 Data 평균값을 Table 4와 같이 정리하여 나타내었다. 팽창흑연 첨가량을 0 g에서 30 g까지 증가시킬수록 Peak heat release rate(HRR)는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 197.6, 96.0, 61.0, 41.0 kW/m²으로 점차 감소하였고 Total heat release(THR)는 Fig. 3과 4에서 300 sec를 기준으로 27.0, 14.8, 9.9, 7.0 MJ/m²까지 감소하였다. 그리고 Mass loss rate(%)도 Fig. 5에서 90.3%, 65.2%, 53.5%, 32.5%로 점차 감소되었다. 결과적으로 A4 시험편의 총열방출률(THR)이 7.0 MJ/m²

으로 난연재료기준 이하로 나타났고 연소 후 크랙, 홀 등이 존재하지 않아 시험편 중 난연 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다.

또한 시험편에 대한 팽창비(Expansion rate)를 Table 5에 나타내었다. 실험 전 시험편의 초기 두께는 10 mm로 동일하나 실험후 시험편의 연소 반응두께를 측정해 본 결과 A1은 10 mm 전체가 연소되어 팽창 layer 두께가 0 mm로 팽창비 0.0, A2는 5 mm가 연소 반응하여 팽창 layer 두께가 25 mm로 팽창비가 5.0, A3는 4 mm

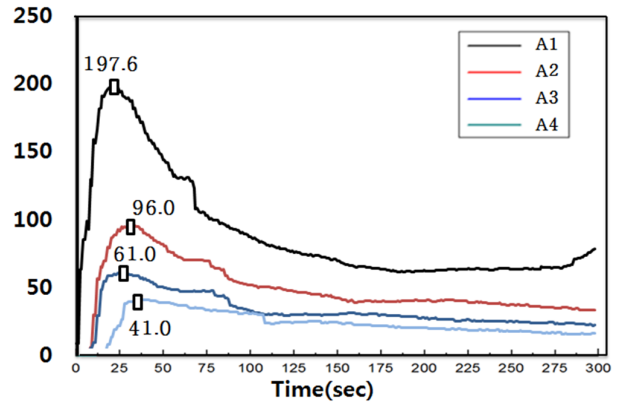


Fig. 2. Peak heat release rate variations of specimen.

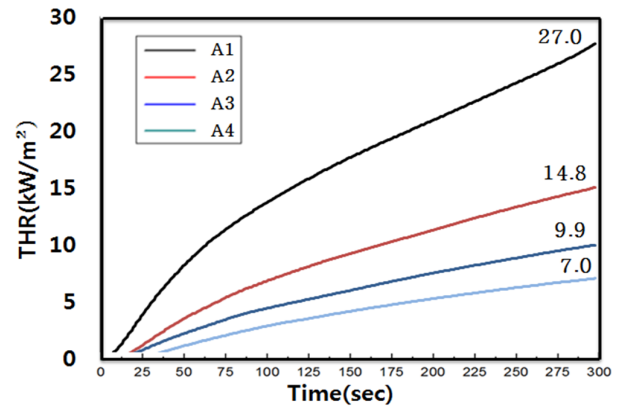


Fig. 3. Total heat release variations of specimen.

Table 4. Experimental data of composite materials

| Item | | Sample | | | | Indication | |
|-------------------|--|-----------|------|------|------|--------------------|--|
| | | A1 | A2 | A3 | A4 | | |
| Cone calorimeter | THR (MJ/m ²) | 27.0 | 14.8 | 9.9 | 7.0 | Partially Suitable | |
| | Time that heat release rate is exceeded 200 kW/m ² continuously | - | - | - | - | Suitable | |
| | All core melt, penetrating cracks, slot change, etc., | N/A | N/A | N/A | N/A | N/A | |
| | Ignition time(sec) | 4 | 10 | 9 | 16 | | |
| | PHRR(kW/m ²) | 197.6 | 96.0 | 61.0 | 41.0 | | |
| | Mass change | Pre-test | 47.6 | 51.8 | 53.8 | 55.4 | |
| | | Post-test | 4.6 | 18.0 | 25.0 | 37.4 | |
| Mass loss rate(%) | | 90.3 | 65.2 | 53.5 | 32.5 | | |

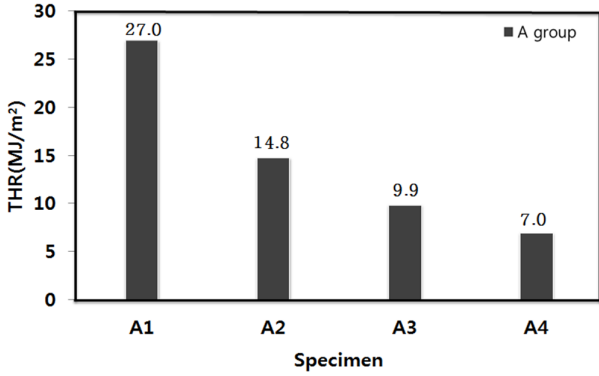


Fig. 4. Total heat release variations of specimen.

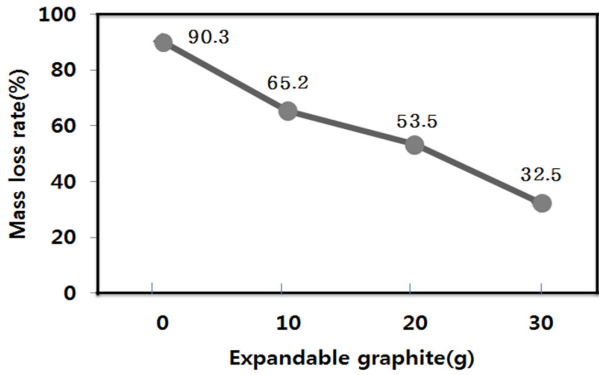


Fig. 5. Mass loss rate of experimental specimens.

가 연소 반응하여 팽창 layer 두께가 40 mm로 팽창비 10.0, A4는 3 mm가 연소 반응하여 팽창 layer 두께가 42 mm로 팽창비가 14.0으로 나타났다.

4.4 고찰

A1, A2, A3, A4 복합재료 시편에 대한 실험 결과를 고찰하여 보면 Fig. 6에서 팽창흑연 첨가량이 0 g에서 30 g으로 순차적으로 증가시킴에 따라 Peak heat release rate(HRR), Total heat release(THR) 값이 점차적으로 감소하는 것으로 나타나 팽창흑연 첨가량이 증가될수록 난연 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 팽창흑연의 재료 특성상 연소 반응에 따른 팽창성 (Expansibility)이 뛰어나 팽창비가 크게 증가함으로서 Heat flow 관점에서 팽창층(Expansion layer) 확대가 열적 저항 (Thermal resistance)을 형성시키고 높아지게 하는 것으로 판단하였다. 또한 이러한 팽창성과 열적 저항으로 연소 반응 진행이 지연되어 결과적으로 열방출률이 감소되고 질량감소율(Mass loss rate)도 낮아지는 것으로 확인이 되었다.

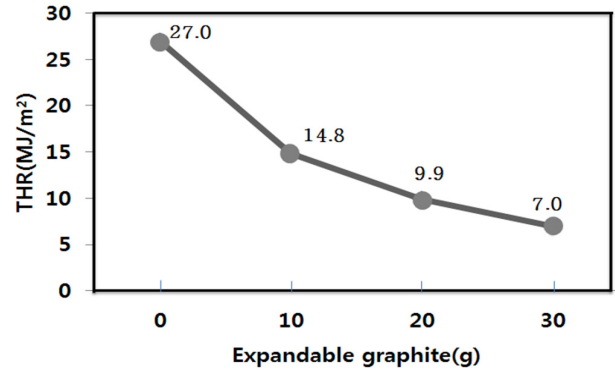


Fig. 6. Total heat release(THR) according to expandable graphite addition.

Table 5. Expansion rate data of specimens





| Distribution | Specimen initial thickness (mm) | Expansion | | | |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------|--|------------|------|
| | | reaction layer (mm) | shape | layer (mm) | rate |
| A1 (EG 0 g, WP 100 g) | 10.0 | 10.0 |  | 0 | 0.0 |
| A2 (EG 10 g, WP 100 g) | 10.0 | 5.0 |  | 25 | 5.0 |
| A3 (EG 20 g, WP 100 g) | 10.0 | 4.0 |  | 40 | 10.0 |
| A4 (EG 30 g, WP 100 g) | 10.0 | 3.0 |  | 42 | 14.0 |

Table 6. Fire retardant performance rate(8 MJ/m² → rate 1.0 standard)

| Items | THR (MJ/m ²) | Standard of fire retardant performance (MJ/m ²) | Fire retardant performance rate |
|---------------------------|--------------------------|---|---------------------------------|
| A1 (EG 0 g, WP 100 g) | 27.0 | 8.0 under | 0.30 |
| A2 (EG 10 g, WP 100 g) | 14.8 | " | 0.54 |
| A3 (EG 20 g, WP 100 g) | 9.9 | " | 0.81 |
| A4 (EG 30 g, WP 100 g) | 7.0 | " | 1.14 |

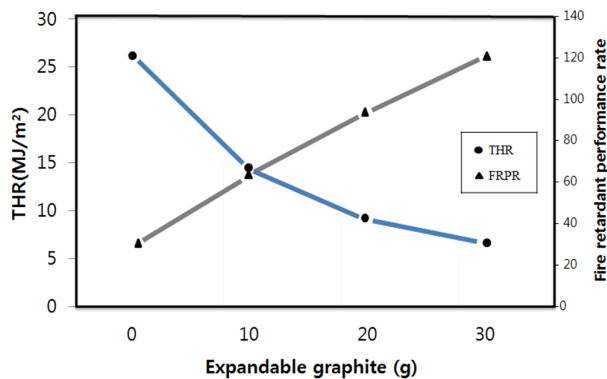


Fig. 7. Relationship THR and fire retardant performance rate.

그리고 팽창흑연 첨가량을 0 g에서 30 g으로 순차적으로 증가시킴에 따라 시편 별로 총열방출률(THR) 값이 27.0, 14.8, 9.9, 7.0 MJ/m²으로 나타났으며 A4 시험편이 난연성능기준(8.0 MJ/m²미만)을 만족하여 난연성능을 구현할 수 있는 것으로 판단이 되었다. 또한 난연성능 8.0 MJ/m²을 난연성능지수(Fire retardant performance rate) 1.0 기준으로 설정하여 각 시편의 총열방출률(THR) 값을 난연성능지수로 산정한 결과 Table 6과 같이 0.30, 0.54, 0.81, 1.14로 나타나 Fig. 7과 같이 팽창흑연 첨가량을 증대시킴에 따라 총열방출률(THR)이 감소되는 것으로 나타났고 난연성능지수는 반대로 향상 되는 것으로 확인되었다.

5. 결론

가연성 목분(Wood Particle)을 기반으로 한 팽창흑연 첨가 복합재료의 Cone Calorimeter 실험 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 목분(Wood Particle)을 100g을 기반으로 팽창흑연 첨가량을 0 g에서 30 g 수준까지 증대 시킬수록 총열방출률(THR)이 점차 감소하였고 팽창흑연 첨가량 30 g 수준에서 난연 성능 기준을 만족 시키는 것으로 나타

나 팽창흑연을 활용한 복합재료가 난연성능을 구현할 수 있음을 규명하였다.

2) 본 실험 조건 내 팽창흑연 복합재료의 연소 반응 후 팽창비가 팽창흑연 30 g 첨가 수준에서 14.0까지 높게 나타나 이러한 팽창층(Expansion layer)이 열적 저항을 높이고 연소를 지연시켜 총열방출률(THR) 감소와 중량 감소율(Mass loss rate)에 영향을 미치는 것으로 판단하였다.

3) 팽창흑연 첨가량을 0 g에서 30 g 수준까지 증대 시킬수록 총열방출률(THR)이 점차 감소하고 상대적으로 복합재료의 난연성능지수는 향상되는 것으로 나타나 총열방출률(THR)과 난연성능 간에는 서로 음의 상관관계를 가지고 있는 것으로 나타났다.

References

- 1) ISO 5660-1, "Reaction-to-fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 1 : Heat Release Rate(Cone Calorimeter Method)", Korean Agency for Technology and Standards, KSA, 2008.
- 2) M. Modesti, A. Lorenzetti, F. Simioni and G. Camino, "Expandable Graphite As An Intumescent Flame Retardant in Polyisocyanurate-polyurethane Foams", Polymer Degradation and Stability, vol. 77, pp. 195-202, 2002.
- 3) A. Laachachi, N. Burger, K. Apaydin, R. Sonnier and M. Ferriol, "Is expanded graphite acting as flame retardant in epoxy resin", Polymer Degradation and Stability, vol. 117, pp. 22-29, 2015.
- 4) S. C. Moon, J. K. Choi and B. W. Jo, "Flame Retardancy and Foaming Properties of the NBR/Ground Tire Rubber Foams Containing Expandable Graphite", Polymer (Korea), vol. 28, No. 5, pp. 412-425, 2004.
- 5) B. Dittrich, K. A. Wartig, D. Hofmann, R. Mulhaupt and B. Schartel, "Flame Retardancy Through Carbon Nanomaterials : Carbon Black, Multiwall Nanotubes, Expanded Graphite, Multi-layer Graphene and Graphene in Polypropylene", Polymer Degradation and Stability, vol. 98, pp. 1495-1505, 2013.
- 6) Youming Yu, Junfeng Hou, Zhiziang Dong, Cong Wang, Fengzhu Lu and Pingan Song, "Evaluating the Flammability Performance of Portland Cement-bonded Particleboards with Different Cement-wood Ratios using a Cone Calorimeter", Journal of fire sciences, vol. 34, No. 3, pp. 199-211, 2016.
- 7) A. M. Pereyra and C. A. Giudice, "Flame -retardant Impregnants for Woods based on Alkaline Silicates", Fire

- Safety Journal, vol. 44, pp. 497-503, 2009.
- 8) H. J. Seo, S. M. Kim and D. W. Son, "The Evaluation of Flame Retardant Performance of the Wood-based Building Materials Applied to Carbon Materials", Journal of Korean Soc. Living Environ. Sys, vol. 21, No. 5, pp. 855-861, 2014.
 - 9) O. D. Kwon, J. C. Lee, K. S. Seo, C. S. Seo and S. B. Kim, "Effect of Flame Retardants on Flame Retardancy of Flexible Polyurethane Foam", Applied Chemistry for Engineering, vol. 24, No. 2, pp. 208-213, 2016.
 - 10) J. M. Cha, S. H. Hyun, J. B. Kim and M. O. Yoon, "A Study on the Flame Retardant Performance of MDF Wood According to Flame Retardant Treatment Method", Journal of Korean Institute of Fire Science, vol. 25, No. 6, pp. 146-155, 2011.
 - 11) B. K. Choi, W. K. Choi, Y. S. Kuk, H. G. Kim and M. K. Seo, "A Study on Thermal Behaviors of Expanded Graphite/Erythritol Composite", Appl. Chem. Eng., vol. 25, No. 5, pp. 463-467, 2014.
 - 12) S. J. Park, K. S. Kim and J. R. Lee, "Thermal and Mechanical Interfacial Properties of Expanded Graphite/Epoxy Composites", Journal of Korean Ind. Eng. Chem., vol. 15, No. 5, pp. 493-498, 2004.
 - 13) S. Y. Park, D. H. Kim and H. S. Im, "The Experimental Study for the Combustion- Property of Sandwich Panels using ISO 5660 Cone Calorimeter", Korean Institute of Fire Science & Engineering, vol. 1208, No. 4, 2006.
 - 14) J. W. Lee, B. W. Lee, S. P. Kwon, B. H. Lee, H. S. Kim and H. J. Kim, "Burning Behavior of Flooring Materials in the Cone Calorimeter and Evaluation of Toxic Smoke", Journal of Mokchae Konghak, vol. 36, No. 1, pp. 45-53, 2008.
 - 15) S. B. Kwak, C. H. Jung, J. D. Nam, J. H. Kim, M. A. Choi and J. H. Kong, "Fire Resistance and Thermal Stability Study of Fire-Retarded Polypropylene Systems by Using Cone Calorimeter and Thermogravimetry", Polymer Korea, vol. 24, No. 6, pp. 777-786, 2000.
 - 16) S. H. Min, J. S. Sun, S. C. Kim, Y. M. Choi and S. K. Lee, "A Study on Fire Performance Evaluation of EIFS on Anti-Flaming Finish by Cone Calorimeter Test", Journal of Korean Institute of Fire Science, vol. 26, No. 3, pp. 106-111, 2012.
 - 17) K. W. Lee, K. E. Kim and D. H. Lee, "Combustion Characteristics of Fiber Reinforced Plastic by Cone Calorimeter", Korean Institute of Fire Science & Engineering, vol. 18, No. 2, 2004.
 - 18) J. S. Jeon, J. K. Seo and S. M. Kim, "Suggestion of Thermal Environment Miniature for Evaluation of Heating Efficiency Based on Thermal Conductivity Measurement Method of Building Materials", Journal of Mokchae Konghak, vol. 39, No. 3, pp. 269-280, 2011.
 - 19) W. S. Ahn, "Effects of GTR and Unexpanded Expancel Powders on Thermal Conducting Characteristics of Rigid Polyurethane Foams", Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, vol. 13, No. 6, pp. 2846-2851, 2012.
 - 20) J. H. Han, S. U. Kim and K. H. Lee, "Transfer Characteristics of Porous Metallic Salt-Expanded Graphite Reactive Media" The Korean Society for Energy, pp. 2076-2212, 1999.
 - 21) S. J. Park, K. S. Kim and S. K. Hong, "Preparation and Characterization of Expanded Graphites by Wet Process", HWAHAK KONG HAK, vol. 41, No. 6, pp. 802-807, 2003.