

## 인산 에스테르계 난연제 BDPDH를 첨가한 CPE 고무재료의 난연성 및 내열성

박 현 호\* · 이 창 섭†

\*화승 R&A(주) 기술연구소 · †계명대학교 화학과  
(2003년 1월 13일 접수, 2003년 2월 26일 수정 및 채택)

### Flame Retardance and Thermal Resistance of CPE Rubber Compound Containing a Phosphoric Ester Flame Retardant BDPDH

Hyun Ho Park\*, Chang-Seop Lee†

†Department of Chemistry, Keimyung University

\*HS R&A Co., LTD. R&D Center

(Received January, 13, 2003, Revised and Accepted February 26, 2003)

**요약** : 자동차 Oil cooler용 호스를 구성하는 고무재료의 내열 및 난연성을 향상시키기 위하여 인산 에스테르계 화합물을 내열 및 난연제로 하여 제조한 염소화 폴리에틸렌(CPE) 배합고무의 가황 특성, 물리적 성질, 내열성, 난연성 및 변량효과를 조사하였다. 호스용 고무재료는 기존의 ethyleneacrylate rubber(EAR)보다 화학적 내식성과 내한성이 우수하면서도 가격이 저렴한 CPE 고무재료를 사용하였으며, 난연제는 비할로겐 축합 인산 에스테르계인 N,N'-bis-(diphenylphosphoro) diaminohexane(BDPDH)를 합성하여 CPE 고무재료와 0~30 phr 범위에서 혼련하였다. 배합고무 시편의 경도, 인장강도, 신율, 인장응력 및 열적 특성을 측정된 결과, CPE 배합고무의 유동성, 난연성, 내열성이 향상되었음을 확인하였으며, 고무재료 규격을 초과하지 않는 범위 내에서 최대의 내열 및 난연 효과를 주는 BDPDH의 배합량은 20 phr로 나타났다.

**ABSTRACT** : Phosphoric ester compound was employed as thermal resistant and flame retardant for chlorinated polyethylene(CPE) rubber material which is used to prepare automotive oil cooler hose. Cure characteristics, physical properties, thermal resistance, and flame retardation of CPE rubber compounds were investigated. CPE rubber which has excellent properties such as cold resistance and chemical corrosion resistance, and is inexpensive in price than existing ethyleneacrylate rubber(EAR) was used to prepare a rubber compound useful for hose. A non-halogen flame retarding agent N,N'-bis-(diphenylphosphoro) diaminohexane(BDPDH), which is condensed phosphoric ester, was synthesized and it was mixed to CPE rubber material with the range of 0~30 phr. From the test results, rheological properties, heat resistance, and flame retardance of CPE rubber compounds were found out to be much increased. The optimum content of BDPDH to rubber which gives maximum effect on thermal resistance and flame retardation, within the range of tolerable specification for rubber materials, was determined to be 20 phr.

**Keywords** : flame retardance, heat resistance, chlorinated polyethylene(CPE), phosphoric ester, N,N'-bis-(diphenylphosphoro)diaminohexane(BDPDH)

†대표저자(e-mail : surfkm@kmu.ac.kr)

## I. 서 론

오늘날 인구의 증가와 더불어 생활환경이 복잡하고 다양해지며 도시로 집중함에 따라, 주택의 과밀화와 고층화 그리고 이에 따른 각종 인테리어 제품과 장식 등으로 인해 고무제품의 수요 또한 급격히 증대되고 있는 추세이다. 그러나, 대부분의 고무제품들이 가연성이기 때문에, 연소 중이나 연소 후에도 유독 기체를 발생하여 사람들의 안위와 재산에 큰 손실을 끼치고 있다. 따라서 미국을 비롯한 구미선진국에서는 화재의 발생을 방지하고 화재로부터 인명과 재산을 보호하기 위하여 공통적으로 건물의 내장재료, 침구류, 유아복, 자동차 및 비행기의 내장재에 이르기까지 많은 제품에 대하여 난연 가공을 법률로서 의무화하고 있다.<sup>1-3</sup>

우리 나라에서 제품의 난연화 가공이 입법부와 학계에 관심을 끌게 된 것은 1970년대 이후의 일이다. 현대사회로 접어들면서 산업발전으로 인해 생활수준이 향상되면서 도시집중화 현상은 나날이 더해가고, 그 결과로 인하여 화재의 발생빈도와 규모가 점차 증가추세에 있기 때문이다. 따라서, 고무재료를 바탕으로 제품을 제조하는 제작자들이 난연화 제품에 대해 더욱 관심을 가지게 되었는데, 그 예로 자동차의 경우 연료계통, 라디에이터, 에어컨 등의 호스류나, 방진구 및 실링 제품 등에 많은 고무재료들로,<sup>4-6</sup> 이들은 대부분 난연 가공이 되어있지 않아서 화재에 의해 쉽게 연소되고, 이로 말미암아 고무의 열분해 시 발생하는 가연성 가스와 유독성 가스에 의해 귀중한 생명이 피해를 받게 되며, 또한 공해의 원인이 되기도 한다.

고무부품 중에서 상온의 환경에서 사용되는 제품의 경우에는 난연·내열성이 필수요건은 아니지만, 고온의 환경이나 화재위험에 노출되는 환경에서 사용되는 고무제품들의 경우에는 높은 수준의 난연·내열성이 요구된다. 즉, 자동차의 경우 사용되는 고무부품 중에서 가장 많은 부분을 차지하는 고무호스는 자동차의 여러 부위를 연결하며, 각종 유체 및 가스를 수송하는 동시에 유체에 의한 내부압력을 유지하는 역할을 담당하고 있으므로, 엔진의 방사열에 견딜 수 있는 내열성과 흑화기에도

외형을 유지할 수 있는 내한성, 각종 유압에 대하여 물리적으로 안정한 내압성·내구성, 내화학성 및 내유성, 오존과 태양광에 안정한 내후성이 요구되면서, 각 부품에 적용되는 고유의 재료규격을 만족시켜야 한다. 이 중에서도 특히 엔진에 근접한 위치에 설치되는 호스류나 방진장치의 경우, 구성재료가 기본적으로 가연성인 고무재료이므로 예상되는 자동차 화재에 대비하여 제품의 내열성과 난연성이 중요한 물성으로 요구된다. 따라서, 고온의 환경에서 사용되는 고무부품의 경우에는 적절한 내열 및 난연가공을 하여 제품의 기능 및 내구성을 확보해야 한다.

고분자물질의 연소는 난연제를 사용함으로써 부분적으로 조절될 수 있다. 이러한 난연제는 화재의 확산을 막거나 지연시키는데 효과적일 수 있으며, 이는 대피 및 상해방지의 기회를 제공해 준다. 연소반응은 초기에 자유 라디칼과 복사열을 생성하며 일어나는 발열반응이다. 만약 자유 라디칼과 열을 발생하는데 소요되는 에너지가 연소에 필요한 에너지를 초과하면 연소가 끝날 때까지 반응속도가 증가하면서 연소반응이 진행된다. 그러나 공급되는 에너지가 화학평형을 유지할 수 있는 에너지보다 적다면 연소속도가 감소되어 불이 꺼지게 된다. 따라서, 고무의 연소를 저지시키기 위하여 우선 고무의 열분해를 단절시키든지, 또는 가연성 기체의 발생을 완전히 억제시키거나 산소공급을 단절시켜 연소의 연쇄반응을 차단시켜 줌으로써 연소반응의 진행을 방지할 수가 있다.<sup>7</sup>

고분자물질의 난연화는 고분자 자신의 개질에 의하여 내열성을 향상시키는 방법, 무기재료 등의 충전제에 의하여 가연성을 저하시키는 방법, 난연성 재료 등의 복합화에 의하여 고분자를 보호하는 방법, 또는 난연제를 첨가하여 가연성 고분자에 난연성을 부여하는 방법들이 있지만, 일반적인 난연화는 난연제 첨가에 의한 것이 주류를 이루고 있다. 난연제는 사용방법에 따라 첨가형과 반응형으로 구분되며, 구성성분에 따라서 유기계 난연제와 무기계 난연제로 나뉘어진다. 첨가형 난연제는 주로 열가소성수지나 고무류에 사용되며, 인계, 할로젠계와 같은 유기계 난연제와 산화안티몬, 수산화

알루미늄, 수산화마그네슘과 같은 무기계 난연제가 있다. 난연제로서는 붕소, 질소, 인, 비소, 주석, 규소, 염소, 브롬, 요오드, 등을 함유하는 물질이 있으며, 특히 인, 브롬, 질소 등을 함유하는 물질이 난연 효과가 우수한 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup>

본 연구에서는 인산 에스테르계 화합물인 N,N'-bis-(diphenylphosphoro)diaminohexane(BDPDH)<sup>9</sup>를 간단하고도 새로운 방법으로 합성하여 이를 CPE 고무에 적용, 배합고무의 기본 물성, 내열성 및 난연성을 측정하고 호스용 고무재료로서의 적합성을 조사하였다.

## II. 실험

### 1. BDPDH의 합성

본 실험에서 사용한 인산 에스테르계 난연제는 본 저자가 사용하였던 방법<sup>10</sup>에 따라 다음과 같이 합성하였다. 먼저 N,N'-bis-(diphenylphosphoro)diaminohexane(BDPDH)는 hexamethylenediamine(HMDA)을 3구 플라스크에 넣고 diphenylchlorophosphate(DPCP)를 조금씩 첨가한 후, 온도를 120℃까지 올려서 교반하여서 반응을 6시간 동안 진행시켰다. 반응이 완전히 종료된 후 물로 세척하여 반응하지 않은 hexamethylenediamine을 제거하고, ethyl alcohol에 용해시켜 수용액에서 재결정하였으며, 생성물은 NMR, IR, UV-visible Mass, 및 DSC/TGA 로 합성 확인 및 물성분석을 수행하였다. 이 방법은 비교적

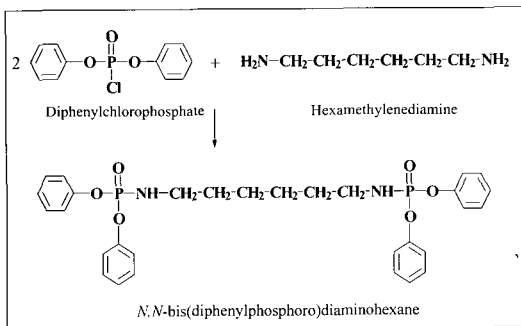


Figure 1. Preparation of N,N'-bis(diphenylphosphoro)diaminohexane.

고온에서 합성하였던 기존의 방법보다<sup>11</sup> 상온에서 합성할 수 있었던 점에서 매우 편리하였으며 68%의 높은 수득률을 얻었다. BDPDH의 합성과정을 Figure 1에 나타내었다.

### 2. 고무시편의 제조

합성한 난연제와 기타 첨가제를 CPE 원료고무에 배합하여 내열성 및 난연성 측정을 위한 고무시편을 제작하였다. 각종 첨가제는 호스에 사용되는 고무재료와 동일한 성분과 조성으로 만들기 위하여 Table 1에 제시한 비율로 혼련하였으며, 시험용 고무시편을 제조하는 공정을 Figure 2에 나타내었다.

Table 1. Recipes of BDPDH-filled CPE Rubber Compounding

Recipe No. / Ingredients	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
CPE 고무재료	100	100	100	100	100	100	100
<sup>1)</sup> C/B 보강재	20	20	20	20	20	20	20
<sup>2)</sup> MgO-D 수산제	5	5	5	5	5	5	5
<sup>3)</sup> DOS 가소제	10	10	10	10	10	10	10
BDPDH 난연제	0	5	10	15	20	25	30
<sup>4)</sup> OF-100 가교제	1	1	1	1	1	1	1
<sup>5)</sup> M-181 촉진제	3	3	3	3	3	3	3

<sup>1)</sup> C/B : Carbon black

<sup>2)</sup> MgO-D : Magnesium oxide

<sup>3)</sup> DOS : di-octyl-sebacate

<sup>4)</sup> OF-100 : 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine

<sup>5)</sup> M-181 : 2-mercaptobenzo thiazole salt

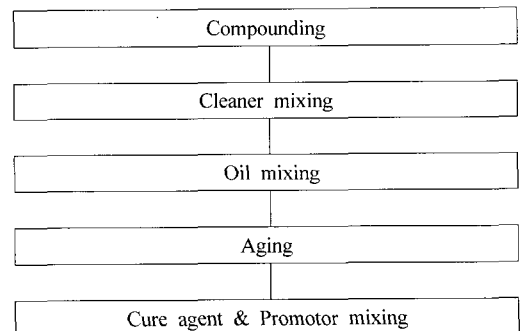


Figure 2. Preparation process of rubber specimen.

재료의 배합은 Test Mixer Roller(Hyun Jin Machinery Co., Korea)를 사용하여 원료고무에 각종 첨가제 및 난연제를 균일하게 혼합하였다. 재료의 투입순서는 먼저 CPE, 다음으로 난연제인 BDPDH에 오일을 혼합하여 숙성한 후 기타 첨가제로서 카본블랙, MgO-D(DAISO, Japan), OF-100(DAISO, Japan), M-181(DAISO, Japan)의 순으로 배합하여 분산이 잘 되도록 혼련하였다. 배합한 고무재료는 고무노화 챔버(천수기전, Model HS-RAT-01, 한국)에서 1시간 동안 가교시킨 후 적당한 크기와 모양으로 잘라서 물성 분석에 필요한 시편을 제조하였다.

### 3. 고무시편의 물성 및 특성 분석

#### 3.1 가황 특성

배합된 고무재료의 가황 특성을 조사하기 위하여 Rheometer(Bravender, Germany)를 사용하여, 가황 온도를 190℃로 설정하고 maximum torque, minimum torque,  $T_{52}$ ,  $T_{90}$  값들을 측정하였다.

#### 3.2 물리적 성질

가황고무의 기본 물성을 다음과 같은 장비를 사용하여 측정하였다. 경도 시험은 스프링식 경도계(Kobunshi Keiki Co., LTD, Japan)로 측정하였으며, 인장시험은 KS 6518(가황 고무의 물리시험 방법)<sup>12</sup>에 따라 INSTRON(Model No. 4302)을 사용하여 인장강도, 신율 및 인장 응력 등을 측정하였다.

#### 3.3 내열성 시험

가황 고무를 고무노화 시험기(천수기전, 한국)에 넣고 내열온도를 160℃로 설정하여 70시간 방치한 후 경도, 인장강도, 인장 응력 및 신장율을 측정하여 기본 물성과 비교함으로써 내열성을 진단하였다.

#### 3.4 열분석

고무시편의 열무게분석은 Thermogravimetric Analyzer(Shimadzu Instruments Inc., Japan)로  $N_2$  분위기에서 승온속도를 10℃/min로 하여 800℃까지 측정하였으며, 시차주사열량분석은 Differential Scanning Calorimeter(Shimadzu Instruments Inc., Japan)로  $N_2$  분위기에서 승온 속도를 10℃/min으로 하여 700℃까지 측정하였다.

Table 2. UL 94V Rating for Flame Retardance

평가 방법	V-0	V-1	V-2
불꽃이나 glowing이 시편 끝선 까지 올라가는 유무	없을 것	없을 것	없을 것
불꽃파편이 떨어져 시편 아래의 숨을 연소시키는 유무	없을 것	없을 것	연소시킴
전체 시편의 연소시간 합(sec)	50초 이하	250초 이하	250초 이하
각 시편의 연소시간(sec)	10초 이하	30초 이하	30초 이하
각 시편의 두번째 연소시간과 glowing 시간의 합	30초 이하	60초 이하	60초 이하

#### 3.5 난연성 시험

가황 고무의 난연성을 시험하기 위하여 난연성 규격으로 널리 알려진 UL(Underwriters Laboratory) 규격<sup>13</sup>을 기준으로 BDPDH의 고무에 대한 배합량에 따라 나타나는 연소시간을 측정하였다. 난연관련 UL규정에는 UL44, 62, 83, 94, 114 등이 있으며, 가장 많이 사용되는 UL94에는 UL94HB(Horizontal burning)과 UL94V(Vertical burning) 방법 두 가지가 있는데, 본 실험에서는 UL94V 방법을 적용하였다. 이 방법은 먼저 배합량별로 각각 5개의 시편을 수직으로 두고 시편 하단에 10초간 불꽃을 댄 후 제거하여 연소하는 시간을 측정하고, 다시 동일 시편에다 2차로 동일한 방법으로 연소시간을 측정한 후에, 전체 시편에 대한 연소시간의 합을 측정하는데, 이 때 연소시간과 연소되면서 불꽃파편이나 덩어리가 떨어져 아래의 숨을 연소시키는 지 여부에 따라서 등급이 달라진다. UL94V의 난연성 시험규격을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

## III. 결과 및 고찰

본 연구에서는 인산 에스테르계 화합물 BDPDH를 합성하여 난연성 첨가제로서 CPE 고무재료에 배합하고, 자동차 부품용 oil cooler 호스를 제작하는데 사용되는 구성재료로서 기본 물성 및 각종

특성을 측정하여, 배합고무재료에 필요한 내열성 및 난연성을 향상시키는 데 적합한 조건을 조사하였다.

1. 가황 특성

배합고무의 유동성을 조사하기 위하여 Rheometer로 가황 특성을 조사하였다. 일반적으로 탄성체의 가교결합은 둘 또는 그 이상의 사슬이 서로 집합된 결합을 말하는데, 가교결합된 중합체는 적어도 사슬 당 둘 이상의 가교결합을 포함하며, 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>14</sup> 본 실험에서는 인산에스테르계 화합물 BDPDH를 0~30 phr 범위에서 CPE 원료고무에 첨가하였을 때 나타나는 배합고무의 가황 특성을 측정하였다. CPE 원료고무에 첨가한 BDPDH의 함량에 따라 측정한 가황 곡선에서 나타난  $T_{max}$ ,  $T_{min}$ ,  $T_{s2}$  및  $T_{c90}$  값들을 Table 3에 정리하였다.

Table 3에 나타난 바와 같이 BDPDH를 첨가한 배합고무의 가황특성은 BDPDH의 첨가량이 증가할수록 scorch time( $T_{s2}$ )이 빨라지는 경향을 보이며, 이것으로 보아 인산에스테르계 첨가제는 가황이 시작되는 시간인 scorch time에 영향을 주는 것으로 나타나는데, 이는 난연제가 가진 2개의 이민기가 각각 CPE 고무분자와 반응하여 추가적인 가교결합을 형성하므로 이 반응이 가황을 촉진시키기 때문이라 생각된다. 가황이 종료되는 시간을 나타내는  $T_{c90}$ 값은 BDPDH를 첨가한 시료의 경우가 감소하였으며, 가황촉진효과는 BDPDH의 phr에 따라 비례하였는데, 이는 작용기에 따른 반응효과가 나타났기 때문이라 생각된다. 한편 고무재료의 유동

성은 전체적인 경향에 변화를 주지 않는 범위내에서 BDPDH의 phr에 따라 약간 불규칙하게 나타났으나, 이것은 혼련 과정에서 첨가제의 균일한 분포가 이루어지지 않았거나, 유기계 난연제와 고무분자간에 부분적으로 다른 화학반응이 일어났기 때문이라고 생각된다. 또한 가황 공정에서 온도의 불균일성으로 인하여 제품의 물성에 불균형이 야기될 수도 있는데,<sup>15</sup> 이는 고무재료의 표면부위는 가황이 지나쳐 원상회복률이 현저히 저하되나, 내부에서는 미가황으로 인하여 기본적인 물성이 얻어지지 않는 경우가 사료된다.

2. 기본 물성

난연제의 첨가에 따른 CPE 배합고무재료의 기본

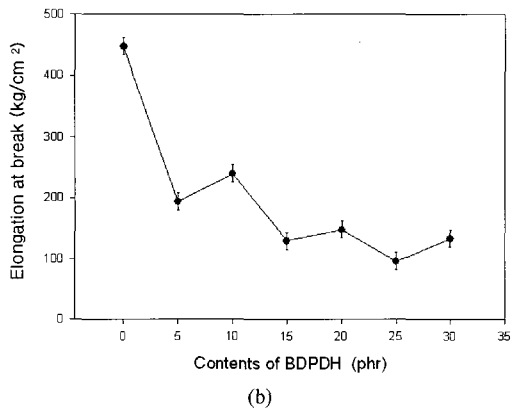
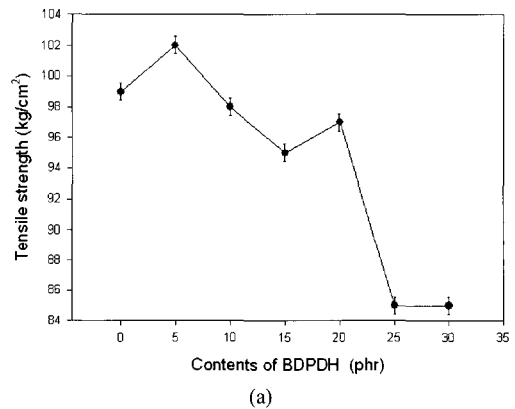


Table 3. Cure Characteristics of BDPDH-filled CPE (Curing Temperature, 190°C) unit(phr)

time \ phr	0	5	10	15	20	25	30
$T_{max}$	21.92	21.57	21.79	21.69	21.42	20.99	25.91
$T_{min}$	5.56	4.50	4.49	4.50	4.55	4.00	3.88
$T_{s2}$	1.68	1.26	1.21	1.30	1.33	1.18	0.81
$T_{c90}$	4.98	4.66	4.56	4.63	4.65	4.53	3.71

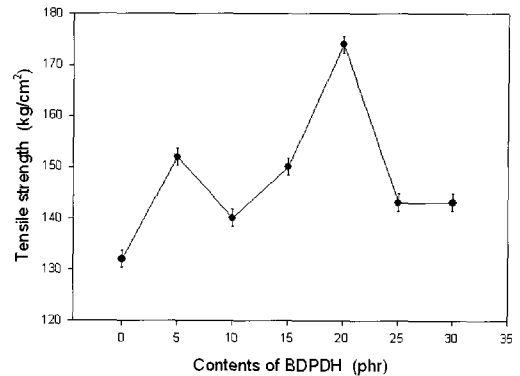
Figure 3. Tensile strength and elongation at break of BDPDH-filled CPE rubber specimen. (a) tensile strength, (b) elongation

물성을 조사하기 위하여 BDPDH를 0~30 phr 범위에서 변량 배합한 고무재료 시편의 인장강도 및 신율을 측정하였다. CPE는 결정성이 있는 고무로서 신장을 받으면 결정의 핵이 고무 속에 형성되어 이것이 보강제와 같은 효과를 발휘하여 고무의 강도를 향상시킨다.<sup>16</sup> Figure 3에는 BDPDH를 변량 배합한 고무의 인장강도 및 신율을 측정된 결과를 나타내었다. Figure 3a에 나타난 것과 같이, BDPDH의 첨가량이 증가할수록 인장강도는 점차로 감소하였으며, BDPDH의 첨가량이 25 phr 이상의 범위에서는 급격하게 감소하였다. 이것은 BDPDH가 배합물에 첨가되면서 가황이 진행되는 동안 고무의 가교밀도가 감소한다는 것을 의미하며, 따라서 BDPDH는 고무에 과량 첨가하면 오히려 고무의 결합을 감소시키는 요인으로 작용할 수 있음을 보여준다.

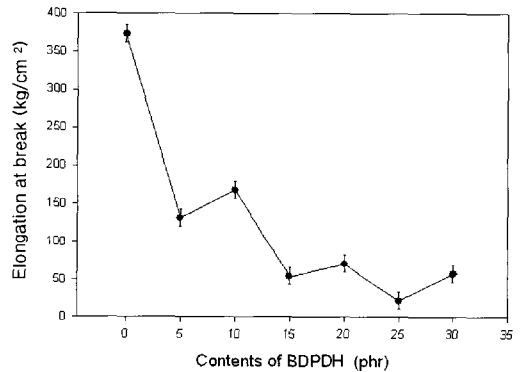
Figure 3b에는 BDPDH를 0~30 phr 범위에서 변량 배합한 고무시편의 신율을 측정된 결과를 나타내었다. Figure 3a에 나타난 것과 같이, BDPDH의 배합량이 증가함에 따라 CPE 배합고무의 신율은 감소하였다. 이와 같은 인장강도와 신율의 감소로 볼 때, CPE에 BDPDH를 25 phr 이상 첨가하면 배합고무의 기본 물성이 저하됨을 알 수 있다.

### 3. 내열성

BDPDH를 첨가한 CPE 고무시편의 내열특성을 시험하기 위하여 기본 물성 및 내열시험 후의 물성을 측정하였으며, Figure 4에 BDPDH를 첨가한 CPE 배합고무를 160°C에서 70시간 동안 노화시험기에서 가열하였을 때 고무재료의 인장강도 및 신율의 변화를 나타내었다. 일반적으로 고무에 열을 가하면 인장강도는 증가하고 신율은 감소한다. Figure 4에서 알 수 있듯이, CPE 배합고무시편의 물성은 내열시험 후에 BDPDH의 배합비에 관계없이 전체적으로 인장강도는 증가되었고 신율은 감소되었으나, 변화폭이 비교적 일정하게 유지되고 있으므로 BDPDH의 첨가가 내열 시험 후에도 CPE 고무재료의 기본 물성에는 영향을 주지 않는다는 사실을 알 수 있었다.



(a)



(b)

**Figure 4.** Tensile strength and elongation at break of BDPDH-filled CPE rubber specimen, after heating at 160°C for 70hrs. (a) tensile strength, (b) elongation

### 4. 난연성

CPE 고무에 BDPDH를 0~30 phr 첨가한 고무재료의 난연성을 측정하였으며, 그 결과를 Table 4에 정리하였다. CPE는 원료고무 자체에 염소를 포함하고 있기 때문에 다른 고무재료에 비하여 0 phr에서도 어느 정도 자기소화성을 가지고 있다. Table 4에 나타난 바와 같이, BDPDH를 배합한 고무시편은 모두 첨가량이 증가할수록 연소시간이 감소하였다.

한편 연소로 인한 고무시편의 길이(125×12 mm) 변화는 BDPDH의 고무시료에 대한 배합범위 0~30 phr에서 별로 차이가 나타나지 않았는데, 첨가량이 상대적으로 적은 0~20 phr에서는 5.5~8cm

**Table 4. Test Results for the Flame Retardance of BDPDH-filled CPE Vulcanizates. Heating Temperature, 160°C for 1hr.**

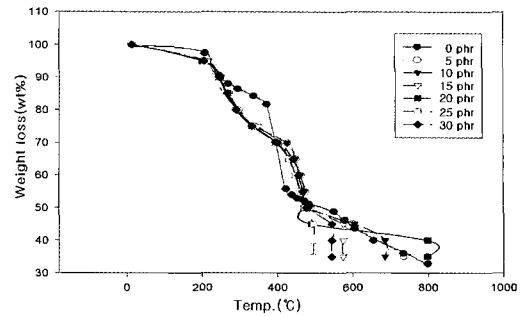
평가 방법	0	5	10	15	20	25	30
불꽃이나 glowing이 시편 끝선 까지 올라가는 유무	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
불꽃과편이 떨어져 시편 아래의 솜을 연소시키는 유무	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
전체 시편의 연소시간 합(sec)	310	315	305	290	275	255	240
각 시편의 평균연소시간(sec)	62	63	61	58	55	51	48
시편의 두번째 연소시간과 glowing 시간의 합	82	80	81	75	71	72	69

의 길이 변화를 나타내었으나, 30 phr에서는 5~6 cm 범위로 상대적으로 적은 길이 변화를 나타내었다. 이 때 고무시편의 연소에서 나타난 길이 변화는 연소되어 떨어져 나간 것이 아니라 연소된 끝부분까지를 측정 한 것이다. 따라서 BDPDH를 첨가한 CPE 고무재료는 연소시간의 감소나 연소 후 길이변화의 감소로 보아 난연성이 향상되었다는 것을 알 수 있었다.

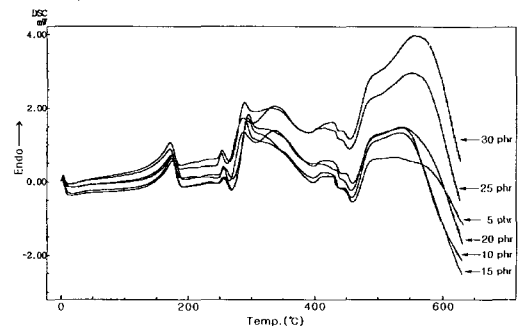
### 5. 열분석 결과

원료고무의 온도를 점차 상승시키면 고무는 가황되거나 연화된 다음에 탄화되고 마지막으로 재가 된다. 온도를 상승시키면 갑자기 열분해가 급증하여 무게가 감소되는 온도를 열분해 온도라고 하며, 열분해 온도는 고무종류에 따라 달라지지만 대개의 경우 300~450°C에서 완전히 재로 변한다.<sup>17</sup> 고무의 열분해 특성을 조사하는 방법으로 TGA 및 DSC를 사용하면, 고무의 열분해 개시온도와 분해 종료온도 및 고무의 열에 대한 안정성을 조사할 수 있다. 또한 열분석 종료후의 잔류량은 고무조성에서의 충전제의 양을 추정하는데 사용된다.<sup>18</sup>

Figure 5에는 난연제를 배합하지 않은 기본배합만으로 제조한 CPE 고무시편과, BDPDH를 0~30 phr 범위에서 변량 배합하여 제조한 고무시편의



**Figure 5. TGA thermograms of BDPDH-filled CPE rubber specimens with the various phr values.**



**Figure 6. DSC thermograms of BDPDH-filled CPE rubber specimens with the various phr values.**

열무게분석 결과를 비교하여 나타내었다. Figure 5에서 볼 수 있듯이, CPE의 열분해 개시온도는 250°C 근처에서 시작되고 400°C에서 2차 열분해온도가 나타났으며, 실험 범위 내에서는 열에 의한 CPE 기본재료의 열적 특성 변화는 없는 것으로 보인다. 그러나 CPE 기본배합 고무시료에서 나타났던 TGA thermogram 상의 열분해 온도인 400°C 이상에서의 중량 감소가 유기계 첨가제가 배합된 고무시료들의 경우에는 별로 나타나지 않았는데, 이것으로 보아 BDPDH를 첨가한 고무시료가 CPE 기본배합 고무시료보다 열에 대한 안정성이 좋음을 나타내고 있다.

Figure 6에는 동일한 시료들의 시차주사열량분석 결과를 나타내었다. Figure 6의 DSC thermogram에서 볼 수 있듯이, 200°C 부근에서 나타나는 흡열 봉우리는 고무가 녹는 과정이라는 것을 보여주고 있다. 200°C 이상의 온도에서 고무의 2차 열분해온

도까지는 온도가 상승해도 DSC curve 상에 특별한 변화가 나타나지 않았는데, 이것은 CPE가 결정성 고무이기 때문에 가황이 종료되는 온도에서 고무가 이미 결정화되었기 때문이라 사료된다. 300°C에서 450°C까지 나타난 넓은 흡열 봉우리는 고무 및 각종 첨가제들이 열분해되는 과정을 나타내며, 이러한 과정은 TGA curve에서도 확인되었다. 다만, TGA curve에서는 고무재료 및 첨가제들의 온도증가에 따른 열적 무게변화의 경향이 고르게 나타났으나, DSC 곡선에서는 배합고무재료의 열분해과정에서 몇 개의 작은 발열 봉우리가 나타났으며, 이는 첨가제인 인산 에스테르계 화합물 자체의 무게변화를 수반하지 않는 단단계 열분해 반응이 고무재료의 기본 열분해반응에 겹쳐서 나타났기 때문이라 생각된다.

#### IV. 결 론

인산 에스테르계 화합물인 BDPDH를 첨가제로 사용하여 자동차 Oil cooler 호스에 사용할 CPE 고무재료의 내열 및 난연성을 향상시키는 방법을 연구하였으며, 실험결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 첨가제 배합 시 CPE 고무의 가황 특성은 규칙적인 변화는 없으나 BDPDH의 첨가량이 증가할수록 scorch time( $T_{S2}$ )이 빨라졌으며,  $T_{C90}$  값은 감소하였다.
2. BDPDH의 첨가량이 증가할수록 CPE 배합고무시료는 인장강도와 신율이 감소하였다.
3. BDPDH가 배합된 고무시료는 배합범위 내에서 열에 의한 기본물성의 변화가 거의 없었으므로 난연제가 첨가되지 않은 것보다 열에 대하여 안정한 것으로 나타났다.
4. BDPDH를 배합한 고무시편은 첨가량이 증가할수록 연소시간이 감소하고 연소후 길이의 변화가 감소하였으므로 BDPDH가 CPE 고무재료에 대하여 난연제로서 기능을 가진다는 것을 알 수 있었다.
5. 열분석 결과, CPE 기본배합고무의 경우 450°C 이상에서 나타났던 기본 고무고분자의 열분해에

의한 급격한 감량이 난연제를 첨가한 경우에는 현저히 감소하였으므로, BDPDH의 첨가에 의해 CPE 고무재료의 열적 안정성이 향상되었다는 것을 알 수 있었다.

6. 인산 에스테르계 화합물인 BDPDH를 난연제로 사용할 경우, BDPDH의 CPE에 대한 최적배합비는 기본물성, 내열성을 고려할 때 10 phr이 첨가된 시료가, 난연성을 1차적으로 고려할 때는 20 phr이 첨가된 시료가 고무재료의 규격 범위 내에서 가장 적당하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터(CAPT) 및 평화산업주식회사의 지원에 의한 것입니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. K. Kim, S. D. Seoul, and J. E. Sohn, "내열 및 난연성 Polymethyl Methacrylate의 최적 반응속도 모델에 관한 연구", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **22**, 324 (1987).
2. D. J. Moon, D. K. Kim, and S. D. Seoul, "Poly (methylMethacrylate)와 Poly(acrylonitrile Butadiene Styrene)와의 혼합에 의한 열분해속도에 관한 연구", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **24**, 11 (1989).
3. J. U. Lee, W. K. Kim, and B. H. Kim, "A Study on the electrical property of polypropylene thin film", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **21**, 121 (1986).
4. A. F. Blanchard, *Rubber J.*, **153** (2), 44 (1971); **153** (3/4), 25 (1971).
5. M. W. Ranney, K. J. Sollman, and R. J. Pickwell, *Rubber Chemistry and Technology*, **45**, 1166 (1972).
6. B. Ssrille and A. A. Watson, *Rubber Chemistry and Technology*, **40**, 100 (1967).
7. M. Lewin, S. M. Alas, and E. M. Pearce, "Flame Retardant Polymeric Materials", 1st ed., p. 187, Plenum Press, New York, 1975.
8. D. W. Shin and C. S. Hong, *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **30**, 4 (1995).
9. K. W. Lee, M. W. Huh, J. H. Yoon, C. S. Lee, Y.



- S. Cho, S. S. Kim, H. Cho, "Study on the synthesis of N,N'-Bis-(diphenylphosphoro)diaminohexane and flame retardation effects of BDPDH on PET fabric s", *염색가공학회지*, **6** (2), 55 (1994).
10. J. Y. Park, "Study on the synthesis of DPBAP and flame retardation on cotton fabrics", Ms. Thesis, Hyosung Woman's University(1992).
11. 社團法人 有機合成化學, "有機化合物辭典", p.299, 1985.
12. KS M 6518, 가황고무 물리시험방법.
13. G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, "Thermoplastic Elastomers" Hanser/Gardner, Germany, 1996
14. J. Y. Jin, H. S. Kim, and S. Y. Choi, "합성고무 보강재 Silica의 화학처리에 관한 연구 (I)- Silica의 MDI 처리", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **30** (1), 1995
15. K. H. Lee, S. J. Kim, B. K. Kim, I. S. Park, and C. Y. Park, "가황도의 예측", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **29** (5), (1994).
16. 한국고무학회, "기초고무기술", 1 (1996).
17. S. D. Suhl, and K. S. Choi, "Study on the thermal decomposition of  $\alpha$ -celluose(I) : effect of NaCl", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.* **31** (2), 121(1995).
18. J. H. Ryou, C. H. Kim, T. S. Oh, "스코치/가황시 간의 상관관계에 관한 연구", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **31** (1), (1996).
19. K. H. Kim, C. S. Lee, "Flame retardation and thermal resistance of NBR materials using aluminum etching product", *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11** (8), 855(2000).
20. K. H. Kim, C. S. Lee, "Study on the Flame retardation and thermal resistance of CPE rubber materials added etching byproduct of aluminum", *J. Kor. Chem. Soc.*, **45**(4), 341(2001).