

A-09

## 금속유기복합체와 난연제를 이용한 ABS의 난연특성 평가

송영호, 하동명\*, 정국삼

충북대학교 안전공학과, \*세명대학교 안전공학과

### Assessment on the Flame Retardancy for Acrylonitrile Butadiene Styrene Using Flame Retardants and Metal-Organic Complexes

Young-Ho Song, Dong-Myeong Ha\*, Kook-Sam Chung

*Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University*

*\*Dept. of Safety Engineering, Semyung University*

#### 1. 서론

대구지하철 방화사건에서 보는 바와 같이 최근 화재사고의 특징은 화재시 내장재의 연소로 인한 다량의 연기 및 유독가스를 배출하여 수많은 인명피해를 수반하는 대형 참사로 이어진다는데 있다.

건축물의 내장재로서 사용되고 있는 플라스틱 재료의 연소의 특징은 작은 화염의 발화원에도 쉽게 발화하고 높은 열방출율, 연기 및 독성 가스가 발생한다고 하는 점이다. 발생한 연기는 사람의 가시성과 방향성을 상실하게 하여 독성 가스에 노출되는 시간을 길게 하기 때문에 결과적으로 대피 능력을 상실하게 한다. 따라서 플라스틱에 대한 난연 처리는 매우 중요한 문제로서 부각되고 있다.<sup>1)</sup>

연기 및 유독가스의 발생 원인으로는 건축물이나 차량, 가구, 가전제품 등의 내, 외장재로 사용되는 각종 고분자 재료의 연소에 의한 것으로 이의 해결방법에는 고분자 재료에 난연성을 부여하여 화재가 급격히 확산되는 것을 방지하고 조기에 화재를 진압하여 인명과 재산 피해를 최소화하는 것이다. 최근 전 세계적으로 합성수지를 비롯한 고무, 섬유, 제지 등에 대한 연소성 규제가 점차 강화되고 있으며, 난연화에 대한 필요성이 크게 부각되고 있는 실정이다.

난연제는 발화의 확률, 화재의 성장 및 전파를 감소시키는데 매우 중요한 역할을 하고 있다. 플라스틱의 첨가제로서 난연제의 사용은 가열, 분해, 발열 등의 특정한 연소 단계를 방해함으로써 플라스틱의 화재 위험성을 감소시키지만 연소시 불완전 연소의 촉진으로 인한 발연량 및 유독 가스의 배출량이 증가하는 단점을 갖고 있다.<sup>2,3)</sup>

본 연구에서는 각종 전기전자제품, 자동차 내·외장재, 완구류 제조에 많이 사용되고 있는 acrylonitrile butadiene styrene(ABS)에 대하여 난연제와 금속유기복합체를 첨가하여 난

연특성을 살펴보았다. 이 연구를 위하여 limiting oxygen index(LOI), char yield, 연기중량농도(smoke mass concentration), CO의 발생량을 측정하였다.

## 2. 이 론

### 2.1 Char Yield

플라스틱에 난연제를 첨가함으로써 연소시에 발생하는 char의 생성은 플라스틱의 구조적 특성을 유지하면서 플라스틱의 가연성을 감소시키는 가장 효과적인 방법이다. 연소시 플라스틱 표면에 생성된 char layer는 열전도도를 감소시켜 char layer 하부의 미연소 플라스틱에 전달되는 열을 차폐하는 역할을 하고, 결과적으로 연소시 발생하는 가연성 분해가스와 열의 접촉을 차단하는 물리적 장애물(physical barrier)의 역할을 한다.<sup>4)</sup>

### 2.2 Smoke Mass Concentration

화재 안전을 평가하는데 있어서 중요한 파라미터는 가시성(visibility)과 관련된 재료의 발연 특성이다. 고농도의 연기를 발생시키는 재료의 경우 화재 발생 지역으로부터의 피난을 어렵게 하여 인명 피해를 가중시킨다. 발연량을 감소시키는 것은 특히 대규모의 수송 시스템에 있어서 더욱 중요하다. 연기중량농도는 다음 식을 이용하여 얻을 수 있다.

$$m_s = \frac{\ln(I_0/I)}{\sigma_s L} \quad (1)$$

여기서, L은 광로(path length)의 길이이고, I<sub>0</sub>와 I는 각각 입사광(incident light)의 강도와 투과광(transmittance light)의 강도이며, σ<sub>s</sub>는 specific extinction coefficient이다. 이 값은 일반적으로 플라스틱 재료의 경우 8.5m<sup>2</sup>/g의 값을 갖는다.<sup>5,6)</sup>

## 3. 실 험

### 3.1 난연제

ABS에 대한 난연특성을 평가하기 위하여 실험에 사용된 난연제의 종류는 다음과 같다. 실험에 사용된 난연제는 모두 Sigma-Aldrich Co.에서 제조된 것을 사용하였으며, Table 1에 나타내었다.

### 3.2 금속유기복합체의 조성

금속유기복합체의 조성은 Table 2와 같다. 금속 분말은 Mo, V, Cr, Co의 4종류를 사용하였으며, 모두 Sigma-Aldrich Co.에서 제조된 것을 사용하였다.

Table 1. Types of flame retardants

Flame Retardants	Abbreviation	Molecular Formula
Halogen Compound	T CPP	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$
	T CEP	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$
Phosphorous Compound	T CP	$C_{21}H_{21}O_4P$
	T PP	$C_{18}H_{15}O_4P$
Inorganic Compound	ATH	$Al(OH)_3$
	MDH	$Mg(OH)_2$

Table 2. Ingredients of metal-organic complex

Ingredients	Loading [phr]
ABS	100
TCP	50
Metal powder	5

\* parts per hundred parts of resin

### 3.3 실험장치 및 방법

ABS의 난연제에 대한 난연특성을 평가하기 위하여 small scale의 combustion chamber (900\*900\*1100mm)가 사용되었고, 이것은 Kokenk Co.(Japan, Model : SMS-38)에서 제작되었으며, Fig. 1에 실험장치의 사진을 나타내었다.

ABS sample의 중량은 30g이었고, 난연제의 농도는 각각 20~60phr로 각각 변화시켜 측정하였으며, 가열로의 온도는 600℃로 유지시킨 후 연소시켰다.

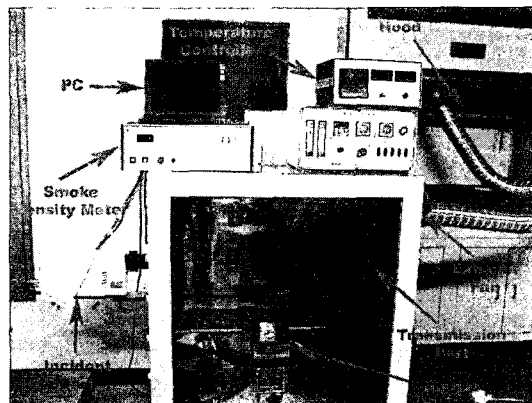


Fig. 1. Photograph of the experimental apparatus.

Char 생성량의 경우, 산소지수 시험기(oxygen index apparatus)를 이용하여 O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의

유량을 산소지수에 따라 조정하여 sample의 LOI보다 2% 높은 산소의 농도에서 측정하였다. 연소시간은 3분으로 하였고, char 수집을 위한 wire gauge를 sample 밑에 위치시켜 연소 전과 후의 질량 및 char의 생성량을 측정하였다.

산소지수는 KS M 3047 및 JIS K 7228의 규격에 의거하여 Toyoseiki Co.(Japan)의 산소지수 시험기로 측정하였다. 투명한 직경 75mm의 유리관 안에 산소의 유량을 설정하여 산소와 질소의 혼합가스의 유량을 일정하게 유지한 다음 4cm/s의 유속으로 송풍기를 이용하여 송풍하고, 수직으로 시험편(10×140×3mm)을 위치하여 시험편의 상부를 점화시켜 연소할 때의 산소의 농도를 측정하여 LOI[%]를 계산하였다. 산소지수(oxygen index, OI)는 식 (2)에 의하여 구할 수 있다.<sup>7)</sup>

$$OI [\%] = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100 \quad (2)$$

연기중량농도의 경우, 보다 정확한 측정을 위하여 연소 전 연기 교반기를 작동시켜 chamber 내의 공기의 유동을 균일하게 한 후 600[℃]의 가열로 위에 시험편을 위치시킨 후 연소시켜 변화하는 투과광의 강도를 data acquisition system을 이용, PC로 저장하였고, 식 (1)을 이용하여 연기중량농도를 계산하였다. 동시에 후드 하부의 배기관에 연소가스분석기(UK, Model : KM9106)의 probe를 설치, CO yield를 측정하였다.

## 4. 결과 및 토론

### 4.1 LOI 측정

본 연구에서 얻어진 ABS에 대한 난연제 및 금속유기복합체의 난연특성 평가 방법 중 LOI 측정 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 난연제의 첨가량은 20~60phr로 변화시켜서 측정하였고, 그 결과를 살펴보면 난연제의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냄으로써 ABS에 대한 난연효과를 확인할 수 있었다. 난연제의 난연 메커니즘에 관계없이 실험에 사용된 난연제 모두 난연효과를 나타내었고, 난연제 중 가장 높은 LOI 측정값을 나타낸 것은 TCP이었다. 한편 난연제를 첨가하지 않은 ABS의 LOI 측정값은 18%로 측정되었는데 참고로 ABS에 대한 문헌값은 18.8%이다.<sup>8)</sup> 금속유기복합체를 이용한 LOI 측정은 난연제만을 첨가했을 때보다 증가하는 경향을 나타내었으나 큰 영향을 나타내지는 않았다.

### 4.2 Char Yield

본 연구에서 얻어진 char yield 측정 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 전체적으로 난연제의 첨가량이 증가함에 따라 전체적인 char yield는 0.5~28.6%까지 증가하는 경향을 나타내었으며, 난연효과는 인계 난연제가 비교적 높았으며, 그 중에서도 TCP가 가장 char yield가 많았다. 이는 인계 난연제의 난연 메커니즘, 즉 발포성

(intumescence) 난연제이기 때문에 비교적 낮은 온도에서 분해하여 플라스틱의 열적 분해 과정을 변형시킴으로써 다른 난연제보다 char yield가 높은 것으로 사료된다. 또 무기계 난연제의 경우 생성량이 다른 난연제에 비하여 상대적으로 낮은 값을 나타내었는데 이 또한 무기계 난연제의 메카니즘에 기인한 것으로 무기계 난연제의 경우 분해시 결정수 (H<sub>2</sub>O)를 생성

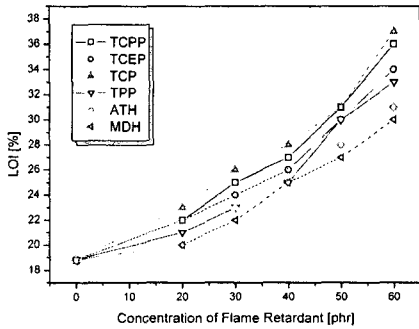


Fig. 2. Result of LOI measurement on the addition of flame retardant.

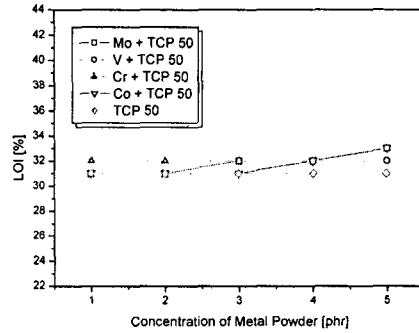


Fig. 3. Result of LOI measurement using metal-organic complex.

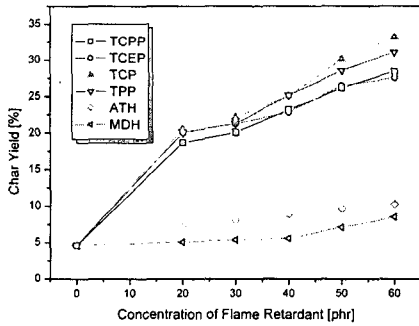


Fig. 4. Result of char yield on the addition of flame retardant.

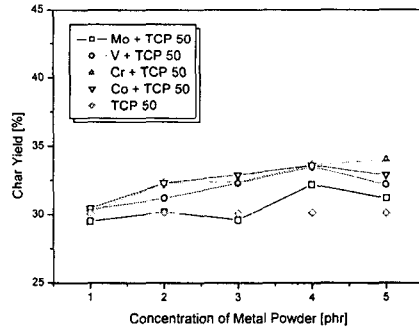


Fig. 5. Result of char yield on the addition of metal-organic complex.

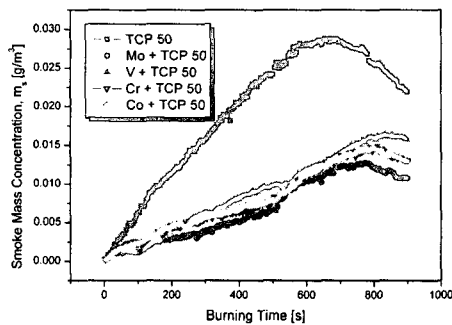


Fig. 6. Behavior of smoke mass concentration on the addition of metal-organic complex.

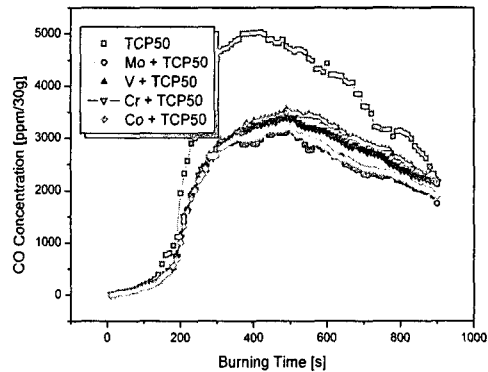


Fig. 7. Behavior of CO yield on the addition of metal-organic complex.

하기 때문에 char yield가 낮은 것으로 사료된다.<sup>9)</sup> 금속유기복합체를 이용한 char yield 측정은 난연제만을 첨가했을 때보다 증가하는 경향을 나타내었으나 큰 영향을 나타내지는 않았다.

### 4.3 Smoke Mass Concentration와 CO Yield

본 연구에서 수행된 ABS에 대한 금속유기복합체 첨가에 따른 연기중량농도의 계산 결과를 Fig. 6에 나타내었고 CO 발생량을 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 금속유기복합체를 첨가했을 경우 연기중량농도와 CO yield는 현저히 저감되는 결과를 나타내었다. 금속 분말 중에서는 Mo으로써 peak에서 55.56%의 가장 높은 저감효과를 나타내었으며, CO 발생량도 peak에서 36.5%의 저감효과를 나타내었다. 이런 결과를 나타내는 이유는 금속유기복합체로써 첨가한 금속 분말이 O<sub>2</sub>와 결합하여 금속산화물(metal oxide)을 만들기 때문에 char yield가 증가하면서 CO의 발생량이 저감되는 것으로 사료된다. 추후 연구과제로서 금속유기복합체의 첨가에 따른 난연 메카니즘(분해 및 중간생성물 등)에 대한 연구와 물성에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 ABS에 대한 금속유기복합체와 난연제의 난연 특성을 평가하기 위하여 금속유기복합체와 난연제의 농도를 변화시키면서 연소시 LOI, char yield, 연기중량농도 및 CO yield를 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. LOI 측정의 경우 난연제의 첨가량이 증가할수록 LOI는 증가하는 경향을 나타냄으로써 난연 효과를 확인할 수 있었지만 금속유기복합체의 첨가에 따른 난연 효과는 작았다.
2. Char 생성량의 경우 난연제의 첨가량이 증가함에 따라 char yield는 0.5~28.6%까지 증가하는 경향을 나타내었으며, 금속유기복합체의 첨가에 의한 난연효과는 최대 4%의 증가하는 측정값을 나타냄으로써 작게 나타났다.
3. 금속유기복합체를 첨가했을 경우 연기중량농도 및 CO yield는 각각 55.56%와 36.5%의 저감효과를 나타내었다.

## 참고문헌

1. P.A. Atkinson, P.J. Haines, G.A. Skinner, T.J. Lever, "Studies of Fire-retardant Polyester Thermosets Using Thermal Methods", J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 59, pp. 395-408(2000).
2. S.C. Moon, J.K. Choi, B.W. Jo, "Foaming Properties and Flame Retardancy of the Foams Based on NBR/GTR Compounds", Elastomer, Vol. 37, No. 3, pp. 159-169(2002).
3. S.S. Choi, W.B. Im, J.H. Kim, Y.A. Whang, J.W. Woo, "A Study on the Flame

- Retardant Properties of EPDM Rubber Mixed with Phosphorus and Halogen Compound”, *Elastomer*, Vol. 37, No. 4, pp. 224-233(2002).
4. S.K. Sharma, “Flame Retardance and Smoke Suppression of Poly(vinyl chloride) Using Multicomponent Systems”, *Fire Technology*, Vol. 39, pp.247-260(2003).
  5. G.W. Mulholland, E.L. Johnsson, D.A. Shear, M.G. Fernandez, “Design and Testing of a New Smoke Concentration Meter”, *NIST Annual Conference on Fire Research*, pp. 27-28(1998).
  6. G.W. Mulholland, C. Croakin, “Specific Extinction Coefficient of Flame Generated Smoke”, *Fire and Materials*, Vol. 24, pp. 227-230(2000).
  7. Y.H. Song, M.H. Kang, K.S. Chung, “Combustion Retardation Effects of Metal Salts Using Impregnation Method”, *J. of KIIS*, Vol. 19, No. 1, pp.77-80(2004).
  8. C.J. Hilado, “Flammability Handbook for Plastics”, *Technomic*, pp.38-47 (1982).
  9. C.S. Wu, Y.L. Liu, Y.S. Chiu, “Epoxy Resins Possessing Flame Retardant Elements from Silicon Incorporated Epoxy Compounds Cured with Phosphorous or Nitrogen Containing Curing Agents”, *Polymer*, Vol. 43, pp.4277-4284(2002).