

LDPE/EVAE 복합체의 연소성

정영진

강원대학교 소방방재공학과

Combustion Properties of Low LDPE/EVAE Composites
Including Magnesium Hydroxide

Yeong-Jin Chung

요 약

수산화마그네슘을 첨가한 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트 복합체의 연소성을 시험하였다. 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트에 수산화마그네슘을 40~80 wt% 첨가하여 용융 혼합하고 성형 후 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 연소성을 시험하였다. 수산화마그네슘을 첨가한 시편은 첨가하지 않은 시편에 비하여 그의 플래시오버 가능성이 감소하였다. 수산화마그네슘을 첨가한 시편은 첨가하지 않은 시편에 비해 낮은 총열방출량과 낮은 CO 발생량을 나타내었고, 수산화마그네슘 함량이 증가할수록 총연기발생량과 비소화면적이 감소하였다.

1. 서 론

건축 내장재와 같은 플라스틱 제품에 의한 화재 시 화염에 의한 피해보다는 맹독성 가스에 의한 인명 피해가 주를 이루고 있다. 이러한 고분자 재료의 연소는 난연제를 사용함으로써 부분적으로 억제시킬 수 있다. 고분자 재료의 연소를 억제시키기 위하여 우선 고분자의 열분해를 단절시키거나, 또는 가연성 기체의 발생을 완전히 억제시키거나 산소 공급을 안정시켜 연소의 연쇄 반응을 차단시켜 줌으로써 연소 반응을 억제 할 수 있다.^{1,2)}

이를 실천하기 위하여 가장 널리 사용되는 것 중의 하나가 금속수산화물(metal hydroxide)은 이다. 금속수산화물 난연제는 연소시 연소하는 부위에 물층을 형성시키고, 산화막을 형성시키는 난연기구를 가지고 있다.⁸⁾



이들 중 건자재의 중요한 성질은 연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate)이다. 열방출률은 화재시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다.¹⁴⁾ 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다.¹⁵⁾ 화재발생시 가연물의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다.¹⁶⁾

본 연구에서는 고분자 재료의 화재 위험성을 개선하기 위하여 금속수산화물 중의 하나인 수산화마그네슘 난연제를 첨가하는 방법으로 제조된 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트(low density polyethylene-ethylene vinyl acetate, LDPE-EVA) 복합체 시편에 대해 콘칼로리미터(ISO 5660-1)¹⁷⁾를 이용하여 열방출값과 연소 생성물을 측정하여 수산화마그네슘 함량별 재료의 연소성을 비교 분석하였다.

2. 실 험

2.1 재료 및 시험편 제조

본 연구에 사용된 시험편은 LEPE-EVA 수지를 용융 혼합하고, 수산화마그네슘을 첨가하여 제조하였다.¹⁸⁾

Table 1. Compositions of the LDPE-EVA composites with magnesium hydroxide

Item	Specimen				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	
Compositions (wt%)	LDPE	50	30	20	10
	EVA	50	30	20	10
	Mg(OH) ₂		40	60	80
	Total	100	100	100	100
Specimen specification	Thickness(mm)	5.3	5.3	5.3	6.4
	Mass(g)	49.2	58.3	70.6	110.5
	Density(g/cm ³)	0.93	1.10	1.33	1.73

시험편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 수산화마그네슘의 함량이 높아질수록 밀도는 높아지고, LDPE-EVA 수지의 밀도 0.93 g/cm³와 수산화마그네슘의 밀도 2.34 g/cm³를 기준으로 수산화마그네슘 함량별 예상되는 이론적 밀도값 1.49, 1.78, 2.06 g/cm³ 대비 낮다. 측정된 체적 밀도는 무기물의 충전에서 발생하는 입자간, 수지 내, 입자와 수지 계면에 잔류하는 기공이 복합체 내에 트랩되어 빠져나오지 못하였기 때문으로 추정되고, 측정된 체적 밀도와 이론적인 밀도의 비율에서 추정할 수 있는 충전율은 각각 74, 75, 84 wt% 이다. 따라서 시험한 수산화마그네슘 40, 60, 80 wt% 함량의 LEPE-EVA 복합체에서는 무기물의 함량이 높아질수록 LDPE-EVA 복합체의 체적 밀도와 함께 충전율이 높아져서, 입자와 수지 계면에 잔류하는 기공의 양은 충전율을 낮추는 주 원인이 아니며, 또한 수산화마그네슘과 수지 계면의 결합은 양호한 것으로 추정된다.

2.2 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열유속(heat flux) 50 kW/m² 조건에서 수행 하였다.¹⁷⁾

본 연구에서 선정된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 50 kW/m² 외부 열유속에 수신편 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출 및 연기관련 값을 구하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 시험편의 열방출 성질

총열방출량(Total heat release, THR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로서 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출률(Heat release rate, HRR)을 주어진 시간으로 적분하여 계산하였다. 수산화마그네슘을 첨가한 시험편의 총열방출량 커브는 첨가된 수산화마그네슘 함량에 따라 전반적으로 감소하였다. 이것은 첨가된 시험편에 적용된 수산화마그네슘의 연소억제 효과에 의해 총열방출량이 낮아지는 것으로 설명될 수 있다.^{7,23)}

Table 2에 나타난바와 같이 50 kW/m²의 외부 열원에서 시험한 시험편의 총열방출량은 수산화마그네슘 첨가량의 함량이 증가할수록 THR은 감소하였다. 이것은 Mg(OH)₂의 열분해 시에 MgO의 생성에 의한 산화피막을 이루어 공기 중의 산소(O₂) 차단효과로 설명

되어 질 수 있다.⁸⁾ 즉 공급된 열이 고분자 연소에 사용되기 전에 수산화마그네슘 난연제가 산화마그네슘과 물로 분해되는 흡열반응에 공급되어, 고분자 연소지연 효과를 준다.

Table 2. Combustive properties of the specimens of LDPE and EVA composites with magnesium hydroxide (Part 1)

Specimen (wt%)	SMLR (g/s · m ²)	THR (MJ/m ²)	TSR (m ² /m ²)
No. 1	13.58	161.8	2101
No. 2	11.58	145.8	1373
No. 3	5.50	122.5	1051
No. 4	2.80	9.8	79

SMLR, specific mass loss rate; THR, total heat release; TSR, total smoke release

Table 3. Combustive properties of the specimens of LDPE and EVA mixtures with magnesium hydroxide (Part 2)

Specimen (wt%)	CO (kg/kg)	CO ₂ (kg/kg)	CO/CO ₂	SEA (m ² /kg)
No. 1	0.034	2.37	0.0143	450
No. 2	0.028	2.31	0.0121	325
No. 3	0.023	2.17	0.0105	261
No. 4	0.013	1.46	0.0113	26

SEA, specific extinction area

가연물에 관한 연소 특성 중 다른 중요한 성질중의 하나는 비질량감소율(specific mass loss rate, SMLR)이다. Table 2에 나타난 시험편의 SMLR은 각각 11.58 g/s·m², 5.50 g/s·m², 2.80 g/s·m²으로서 LDPE-EVA 수지 단독의 시험편(13.58 g/s·m²)에 비하여 낮았다. 이것은 첨가한 수산화마그네슘의 함량에 따라 상대적으로 가연 성분인 LDPE-EVA 함량이 적어졌기 때문이기도 하고, 총열방출량의 경우와 같이 수산화마그네슘 첨가 시험편의 산화막 생성에 의한 연소억제 효과에 의해 비질량감소율이 낮아지는 것으로 설명될 수 있다.^{8,24)} 이것은 수산화마그네슘의 첨가에 의한 연소억제 효과로써 질량손실 속도가 감소되는 것으로 설명될 수 있다.¹⁵⁾ HRR은 질량손실속도(MLR)와 유효연소열(Δh_c)의 곱으로 표현된다. 유효연소열(EHC)은 한 가지의 분해 형태를 갖는 균일한 시험편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다.²⁵⁾ 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다. 또 SMLR(m²)은 MLR을 단위면적 A(m²)으로 나눈 값으로 표시된다.

3.2 연소 생성물 평가

Table 3에 나타난 바와 LDPE-EVA 수지 단독의 시험편의 CO 발생량은 0.034 kg/kg로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서 CO 가스의 평균 발생량은 0.028 - 0.013 kg/kg으로서 수지 단독 시험편의 CO 발생량에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 그러나 수산화마그네슘을 첨가한 시험편은 수산화마그네슘의 함량에 의존하여 CO의 발생속도가 장시간에 걸쳐서 낮게 나타났다.이 것은 수산화마그네슘의 첨가로 말미암아 어느 정도의 독성을 감소시킬 것으로 예상된다.

Table 3에 나타난 바와 LDPE-EVA 수지 단독 시험편의 CO₂ 발생량은 2.37 kg/kg로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서 CO₂ 가스의 평균 발생량

은 2.31 - 1.46 kg/kg으로서 수지 단독 시험편의 CO₂ 발생량에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 이 것은 수산화마그네슘의 첨가에 의하여 연소억제에 의한 CO₂ 발생을 감소시키는 것으로 판단된다. 또 CO/CO₂에 대하여 Table 3에 나타난 바와 같이 LDPE-EVA 수지 단독 시험편의 경우 0.0143에 비하여, 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서는 0.0121 - 0.0113으로 나타났다. 이것은 앞서 설명한 CO 가스 평균 발생량 및 CO₂ 발생량의 설명과 부합된다.

연기방출율에 대하여 Table 2에 나타난 바와 같이 LDPE-EVA 수지 단독의 시험편의 총연기방출물(total smoke release, TSR)은 2101 m²/m²로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편에서 총연기방출물은 1373 - 79 m²/m²으로서 수지 단독 시험편의 총연기방출물에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 이것은 적당량의 수산화마그네슘 첨가는 저발연성 감연제 작용에 효과적인 것으로 판단된다.

연기량은 빛 흡수에 의해 콘칼로리미터에서 측정되기 때문에 그것은 액체입자(타르), 증기, 무기입자, 탄소를 포함한 입자들이 나타날 수 있다. 이 연기는 불꽃연소에서 형성되고 가연물의 열분해로부터 생성된 가연성가스는 불꽃 영역 내에 숯을 생성하는 다환성 방향족 탄화수소로 구성된다. 그리고 타지 않은 숯은 불꽃을 생각시키는 원인이 되며 불꽃 영역으로부터 불완전연소를 만드는 연기로 된다[27]. 수지단독 조성 공시험편의 연기 생성 거동은 열방출 영역에서 연기가 생성 되었으며, 열방출률이 높은 곳에서 연기생성 속도가 초기 연기 생성 속도보다 2~3배 정도 증가하였다.

비감쇠면적(specific extinction area, SEA)은 연기방출율(smoke production rate, SPR)을 질량감소율로 나눈 것으로 연기관련 지수로 많이 연구되고 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 LDPE-EVA 수지 단독조성 시험편의 비감쇠면적은 450 m²/kg로 측정되었다. 수지에 수산화마그네슘을 함량별로 첨가한 시험편 에 대하여 비감쇠면적은 각각 325, 261 m²/kg으로서 수지 단독 시험편의 비감쇠면적에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 특히 수산화마그네슘 함량을 80 wt% 첨가한 시험편의 경우는 26 m²/kg으로서 현저히 작은 수치로 나타났다. 이 것은 앞서 설명한 총연기방출과 유사한 의미로서 설명된다.

4. 결 론

LDPE-AVE 수지에 40~80 wt%의 수산화마그네슘을 첨가한 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) LDPE-EVA 복합체에서 적용된 수산화마그네슘의 함량이 증가함에 총열방출량(THR)은 감소하였다.
- 2) CO 발생량은 수산화마그네슘의 함량이 40 wt%, 60 wt% 첨가된 시험편에 대하여 각각 0.028 kg/kg, 0.023 kg/kg으로 나타났다. 이것은 수지 단독 조성 시험편의 CO 발생량, 0.034 kg/kg에 비교하여 낮은 값으로 나타났다. 특히 수산화마그네슘 함량이 80 wt% 인 시험편은 0.013 kg/kg의 현저히 낮은 값으로서 연소억제 효과가 우수하게 나타났다.
- 3) 수산화마그네슘의 함량이 80 wt% 첨가된 시험편의 비감쇠면적이 26 m²/kg으로서 수산화마그네슘을 첨가하지 않은 공시험편(450 m²/kg)보다 매우 낮게 나타났다. 이것은 수산화마그네슘의 열분해가 흡열반응으로 진행되어 착화를 지연시키고, 또한 열분해 시에 생성된 MgO의 산화피막에 의한 연소억제 효과가 우수한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. I. G. L. Nelson, Fire and Polymers, American Chemical Society, Washington DC. (1990).
2. M.W. Ranney, "Fire resitant and Flame Retardant Polymers", Doyes Data Corporation, Park Ridge, NJ (1974).