

## ATH, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에 따른 복합재료의 난연특성 The Effect of ATH and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Flammability and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Plastics

강길호<sup>†</sup> · 최원종 · 김진곤 · 권경옥\* · 박상윤 · 사공성호\* · 김해형\*

Gil-Ho Kang<sup>†</sup> · Won-Jong Choi · Jin-Gon Kim · Kyoung-Ok Kweon\* ·  
Sang-Yoon Park · Sung-Ho Sagong\* · Hea-Hyoung Kim\*

한국항공대학교, \*한국소방검정공사  
(2002. 11. 5. 접수/2002. 11. 28. 채택)

### 요 약

무기계 난연제로 널리 사용되고 있는 aluminum trihydrate와 antimony trioxide의 첨가에 의한 열화 거동과 난연효과를 열분석 및 화염특성시험(LOI test, flammability 45 degree test)을 통하여 알아보았다. 일반 구조용 glass fiber/unsaturated polyester 복합재료 제조 시 난연 조성에 따른 난연 효과와 기계적 특성(경도, 인장강도, 탄성률) 변화를 조사하였다. 항공우주용 구조에 사용되는 난연 처리된 glass fiber/epoxy prepreg 복합재료 제조 시 공정조건에 따른 난연 특성을 비교 분석하였다. 실험결과를 이용하여 난연제의 난연 기구 및 기계적 물성을 고려한 최적 난연 조성은 ATH의 경우 10~20 phr이었으며, autoclave 공정압력이 증가할수록 높은 LOI 값을 보였다.

### ABSTRACT

In this paper, the thermal and flame properties of GFRP with various flame retardant(aluminum trihydrate, antimony trioxide) compositions have been investigated by thermal analysis and flammability tests(LOI test, flammability 45 degree test). The flame and mechanical properties(hardness, tensile strength, modulus) of general purpose grade glass fiber/unsaturated polyester composite with flame retardant composition have been also evaluated. The effect of cure pressure on the flame properties of aerospace grade glass fiber/epoxy composite was investigated. Considering the flame and mechanical property of composite, we could determine the optimum flame retardant composition(ATH 10~20 phr). Test results show that the flame property of glass fiber/epoxy composite is considerably affected by cure pressure conditions.

**Keywords** : Flame retardant, Flammability, Thermal analysis, Composites

## 1. 서 론

복합재료의 사용량이 증가하고 적용범위가 확대됨에 따라 열이나 화염에 취약한 모재 수지의 난연처리가 필수적으로 요구되고 있다. 특히 항공, 건축구조물, 대중교통수단, 전기전자제품의 하우징 등이 열이나 화염에 노출될 경우 피해가 크므로 반드시 우수한 난연특성을 가져야 한다.<sup>1)</sup>

일반적인 고분자재료의 난연처리 방법으로는 수지

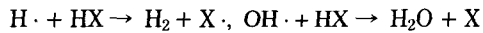
자체의 분자구조를 바꾸는 방법, 난연성분을 고분자 구조 내에 화학적으로 결합시키는 방법, 난연제를 고분자 수지에 물리적으로 혼합시키는 방법, 난연제 코팅이나 페인팅 처리를 하는 방법 등이 있다. 난연제는 구성성분에 따라 인계, 할로젠계 등의 유기계와 수산화알루미늄, 안티몬계 등의 무기계로 나누어지며 사용법에 따라 첨가형과 반응형으로 분류된다.<sup>2)</sup>

고분자 수지가 열 및 화염에 노출될 때, 가교결합분자의 분해 및 화학반응에 의한 기화 확산과정을 거쳐 착화되어 연소반응이 진행된다. 이러한 연소 과정에서 물리 화학적 방법으로 가열, 분해, 발열 등의 특정한

<sup>†</sup> E-mail: kgh2222@mail.hankong.ac.kr

연소반응을 억제 완화시킴으로써 연소속도, smoke density 및 toxicity 감소 등의 난연 효과가 발생된다.

첨가형 유기계 난연제로는 주로 할로젠 화합물과 인계 화합물이 사용되고 있다. 할로젠 화합물의 경우 연소 반응 시 수지 분해로 발생하는 고에너지 자유기(OH·, H·)들을 저에너지 자유기(Br·, Cl·)들로 치환시켜주어 연소 반응을 억제시킨다.<sup>2)</sup>



인계 화합물은 모재 분해시 표면에 잔류 탄화물(char residue) 생성량을 증가시켜 기체와 모재의 접촉을 방해하여 유기가스를 줄이고 연소반응을 억제시킨다. 첨가형 무기계 난연제로는 수산화알루미늄(ATH), 수산화마그네슘, 주석산아연, 지르코늄, 산화안티몬 등이 있다. 첨가형 난연제는 원재료와 혼합성이 좋아야 하며 최종 제품의 기계적 성질에 영향을 주지 말아야 하고 연소시 발연 및 유독가스 발생이 적고 경제적이어야 한다. 이러한 이유로 가장 많이 사용되고 있는 수산화알루미늄(ATH)은 무독성이며 저발연성, 전기절연성이 우수하고 분해온도가 200°C 이상이므로 폴리머 고분자 수지 성형가공 온도범위에서 안정적이다. 수산화알루미늄(ATH)은 연소과정에서 흡열반응을 일으키며 열을 흡수하여 수지를 냉각시키는 기능을 하며 수지 표면에 보호막을 형성시킨다. 삼산화안티몬은 소량 첨가에 의하여 할로젠 화합물 특히 브롬 화합물과 난연효과 상승작용을 유도하므로 많이 사용되고 있다.<sup>3)</sup>

최근 환경문제가 대두되면서 할로젠 화합물의 경우 오존층을 파괴하는 대기오염의 주원인이므로 선진국에서는 할로젠족 난연제에 대한 규제를 강화하고 있다. 이러한 문제점을 개선시키기 위해 비할로젠족 화학 충전제 및 난연화와 난연성을 위한 nano-composite에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4,7)</sup>

본 연구에서는 만족할만한 경제성과 난연효과, 기계적 성질로 가장 널리 사용되고있는 ATH와 소량의 첨가로 뛰어난 상승효과를 나타내는 삼산화안티몬의 조성에 따른 glass fiber/unsaturated polyester composite의 난연특성을 평가하였다. 또한 항공우주용으로 주로 사용되고 있는 glass fiber/epoxy prepreg으로 제조된 composite의 압력공정조건에 따른 난연특성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험재료

불포화폴리에스터 수지로는 세원화성의 이소프탈산

Table 1. Flame retardant resin system (unit: phr)

	Neat resin	ATH (phr)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (phr)		Neat resin	ATH (phr)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (phr)
S1	100	0	0	S4	100	30	2.5
S2	100	10	2.5	S5	100	50	2.5
S3	100	20	2.5	S6	100	50	0

계 불포화폴리에스터수지를 강화제는 한국화이버에서 제조된 glass woven fabric을 사용하였다. 액상 수지에 분말 상태의 난연제를 넣고 기계적으로 교반한 후 규정량의 촉매제(BPO)를 넣어 섞은 수지를 이형처리된 tool 위에 fabric과 난연처리된 수지를 번갈아 적층하였다. 10 ply를 적층한 후 bagging 작업을 하여 진공성형 방법으로 상온에서 경화시켰다. 난연처리된 항공용 glass fiber/epoxy prepreg은 한국화이버에서 제조된 것을 사용하였다.

실험에 사용된 불포화폴리에스터 수지의 난연조성을 Table 1에 나타내었다. 삼산화안티몬의 경우 소량첨가(2.5%)로 최적의 난연특성을 갖기 때문에 2.5%로 고정시켰다.<sup>2)</sup>

### 2.2 열분석

일반적으로 수지에 혼합되는 난연 첨가제의 종류나 양은 수지의 경화거동에 변화를 줄 수 있다. 각 난연 조성으로 제조된 시편의 열화거동을 분석하기 위해 DSC-50(Differential Scanning Calorimeter; Shimadzu 社)을 이용하여 500°C까지 2°C/min로 직선승온하여 나타나는 열화반응을 알아보고, 삼산화안티몬의 난연 상승효과를 관찰하기 위한 열분석을 실시하였다.<sup>8)</sup> 또한 50 ml/min의 N<sub>2</sub> 분위기에서 열분석하여 대기분위기에서의 열화거동과 비교하였다.

난연조성에 따른 수지의 분해거동을 알아보기 위해 TGA(Thermogravimetric Analyzer; Shimadzu 社) 분석을 실시하였다.

### 2.3 화염특성평가

화염특성실험으로 flammability 45 degree test를 실시하였다.<sup>9)</sup> 이 실험은 비교적 간단하고 한번의 시험으로 여러 가지 화염특성을 알 수 있어 실제로 많이 행해지고 있는 실험 방법의 하나이다. FRP 판재(가로×세로×두께=290×190×1 mm)를 각각 조건마다 3개씩 준비하였으며 flammability 45 degree test instrument를 이용하여 flame 특성을 알아보았다. LPG 버너로 시편에 화염을 발생시킨 후, 시편이 연소되기 시작하면

가스공급을 중단하여 시편 스스로 타는 시간인 잔염시간을 측정하였다. 시험이 끝난 시편을 시험기에서 꺼내어 아세톤으로 탄화물을 닦아내고 FRP의 탄화된 길이와 면적을 측정하였다. 시편에 화염이 스스로 붙지 않을 경우 120초간 불꽃을 계속 공급하고 난 후 시편을 꺼내어 탄화길이와 탄화면적을 측정하였다.

LOI(limit oxygen index) 실험은 간편하고 수치적으로 명확한 화염특성값을 보여주므로 가장 유용하고 많이 사용되고 있는 실험 중 하나이다. LOI값은 산소와 질소를 흘려줄 때 시편이 연속적으로 타기 위한 최소한의 산소 농도 값으로 다음 식과 같이 표현된다.<sup>10)</sup>

$$LOI(\%) = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$$

시편은 10개 이상 준비하였으며 산소와 질소의 유량은 11.4 l/min으로 고정시켰다. 초기 시편을 점화하기 전에 30초간 gas flow를 유지하고 시편 끝 전체에 점화된 후에 점화기를 시편에서 제거하고 시간을 측정하였다. 시편이 candle-like burning 평형상태가 되도록 산소와 질소의 양을 조절하는데 시편이 빨리 타면 LOI값을 낮추어 실험하고 시편이 타다가 꺼지면 LOI값을 높여 실험하였으며 30초간 시편이 타거나 시편이 5 cm 이상 타도록 조절하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 열분석

수지의 난연 조성에 따른 TGA 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 난연제의 첨가량이 증가할수록 분해시 열적 안정성이 좋으며 잔류 탄화물의 양이 증가함을 알 수 있다. Fig. 2는 수지의 난연 조성에 따른 DSC

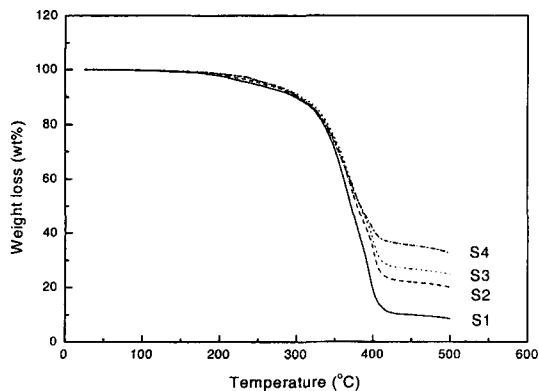


Fig. 1. Pyrolysis behaviors with various resin compositions.

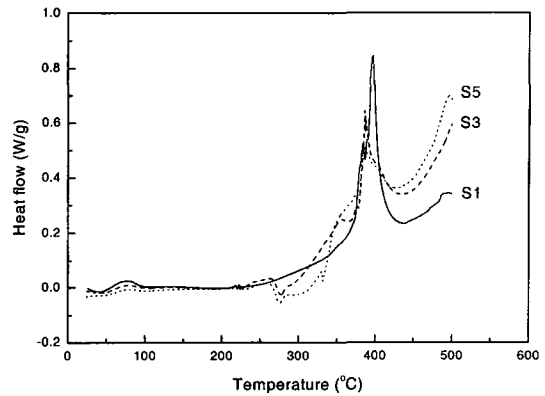
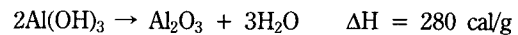


Fig. 2. DSC curves with various resin compositions.

분석곡선을 보여주고 있다. 난연처리가 안된 수지의 경우(S1) 흡열반응은 보이지 않고 380°C 부근에서 급격한 연소에 의한 발열반응이 관찰되었다. 그에 반해 난연제가 첨가된 수지의 경우(S3, S5) 260°C 부근에서부터 흡열반응이 관찰되었으며 난연제의 양이 증가할수록 흡열량이 증가하였다. 또한 ATH첨가량이 증가할수록 발열반응 시 반응열이 감소하는 경향을 나타내었다. 흡열피크의 경우 200°C이상에서 ATH가 분해되면서 열을 흡수하는 다음과 같은 반응이 일어났기 때문이다.



수지에 첨가된 ATH는 흡열반응을 일으키면서 주위의 열을 흡수하여 연소표면온도를 감소시키며 동시에 수증기를 발생하여 표면주위의 산소농도를 감소시켜 연소를 방해하고 연소입자들을 흡수하여 smoke density를 떨어뜨리게 함을 알 수 있었다.

소량의 삼산화안티몬 첨가에 의한 난연효과를 알아

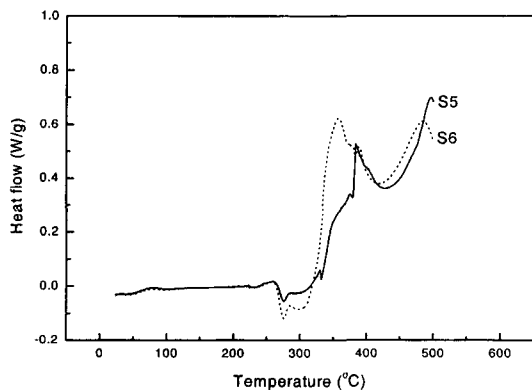


Fig. 3. DSC curve difference with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

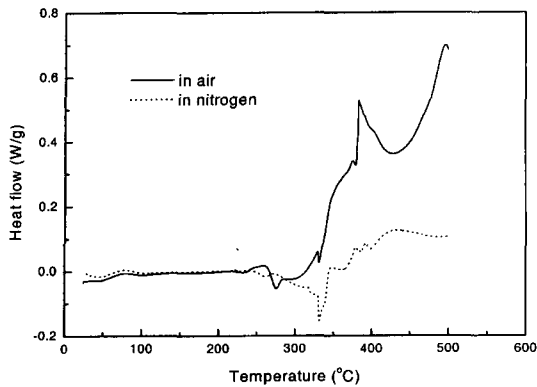
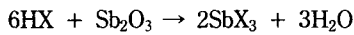


Fig. 4. DSC curves with different atmospheric conditions.

보기 위하여 실시한 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 삼산화안티몬은 할로젠 화합물과 반응하여 다음과 같은 반응을 일으키면서 난연효과에 기여한다고 알려져 있다.<sup>2)</sup>



소량(2.5 phr)의 삼산화 안티몬을 첨가함에 따라 연소반응시 발열량이 크게 감소되고 모재 수지의 분해속도가 감소함을 알 수 있었다.

FRP 연소 시 대기 분위기의 영향을 알아보기 위해서 조성 S5의 수지를 질소분위기에서의 DSC 곡선과 비교해 보았다(Fig. 4). 질소분위기에서는 수지의 분해반응이 천천히 일어나면서 흡열반응이 350°C까지 나타났으며, 그 후 서서히 연소하면서 완만한 발열곡선을 나타내었다. 이는 고분자 연소 시 산소농도 및 대기 분위기 상태가 연소에 미치는 영향이 크다는 것을 보여주고 있다.

### 3.2 화염특성

불포화폴리에스터수지를 이용한 GFRP의 flammability 45 degree test 결과를 Table 2에 나타내었다. 난연처리가 되지 않은 수지에 비해 ATH가 첨가된 GFRP의 경우 탄화길이와 탄화면적 값이 적은 경향을 보였다. 난연제의 첨가량이 30 phr 이상일 경우에는 잔염시간, 탄화길이, 탄화면적이 오히려 불규칙하게 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 첨가되는 난연제의 양이 임계값 이상 증가하게 되면 FRP 제조시 난연제의 분포가 불규칙하여 난연첨가물의 편석현상이 생기기 때문인 것으로 판단된다.

항공우주용 glass fiber/epoxy prepreg을 이용하여 autoclave 공정을 거쳐 제작된 시편의 flammability 45

Table 2. Flammability 45 degree test result of glass fiber/polyester composite

특성 조건	시편 번호	잔염 시간 (sec)	탄화길이 (cm)	탄화면적 (cm <sup>2</sup> )	탄신
S1	1	62	150	97	×
	2	76	175	126	×
	3	68	162	112	×
S2	1	67	127	83	×
	2	70	125	85	×
	3	65	120	70	×
S3	1	70	63	63	×
	2	8	27	27	×
	3	49	46	46	×
S4	1	84	82	35.2	×
	2	45	60	26.6	×
	3	62	70	32.4	×
S5	1	65	74	74	×
	2	75	88	88	×
	3	102	97	97	×

Table 3. Flammability 45 degree test result of glass fiber/epoxy composite

특성 조건	시편 번호	잔염시간 (sec)	탄화길이 (cm)	탄화면적 (cm <sup>2</sup> )	탄신
Atmosphere pressure	1	×	93	48	×
	2	×	96	52	×
	3	×	89	47	×
Autoclave pressure 3.1 kg/cm <sup>2</sup>	1	×	82	40	×
	2	×	87	41	×
	3	×	94	45	×
Autoclave pressure 5.1 kg/cm <sup>2</sup>	1	×	73	32	×
	2	×	76	37	×
	3	×	75	34	×

degree test 결과를 Table 3에 나타내었다. Autoclave 압력이 증가할수록 탄화길이와 탄화면적이 줄어들었다. 이는 성형 압력이 증가할수록 laminate의 압착효과로 인하여 기공 발생량이 감소하고 치밀한 미세조직을 가지기 때문이다.

불포화폴리에스터수지를 이용한 GFRP의 LOI test 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 주 난연제로 사용된 ATH의 첨가량이 증가할수록 LOI 값이 증가하는 경향을 보

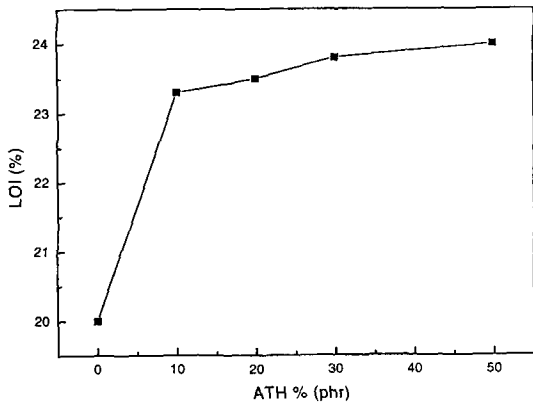


Fig. 5. LOI test result of glass fiber/polyester composite with flame retardant compositions.

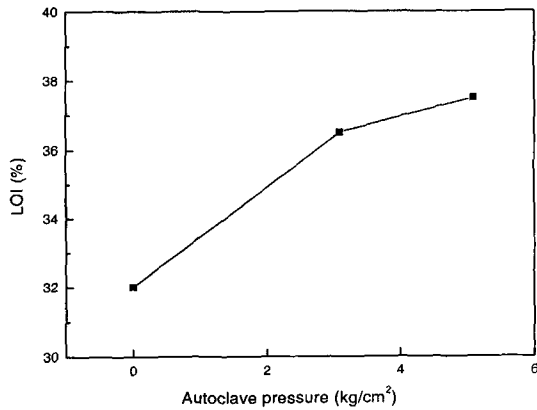


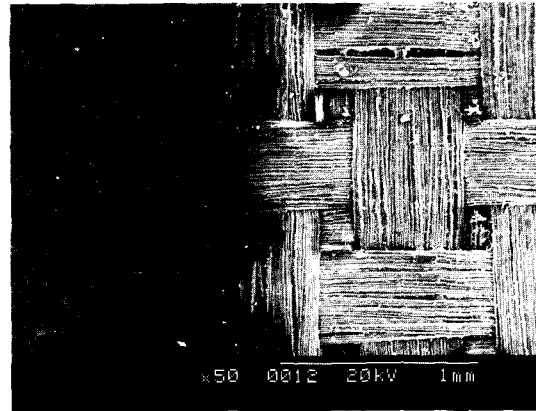
Fig. 6. LOI test result of glass fiber/epoxy composite with different pressure conditions.

이고 있지만 ATH 양이 10 phr 이상일 경우에는 더 이상 LOI 값이 크게 증가하지 않음을 알 수 있었다.

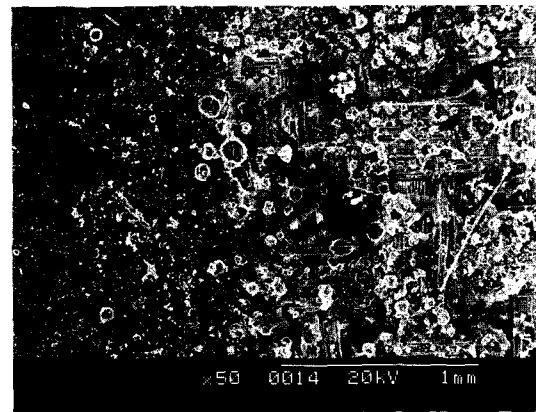
항공용 glass fiber/epoxy prepreg을 이용한 composite의 LOI test 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Autoclave 압력이 증가함에 따라 LOI값이 증가하는 경향을 보였다. 이는 난연처리 조건과 함께 공정조건도 FRP의 난연성에 영향을 주는 중요한 변수임을 말해주고 있다.

### 3.3 SEM 관찰

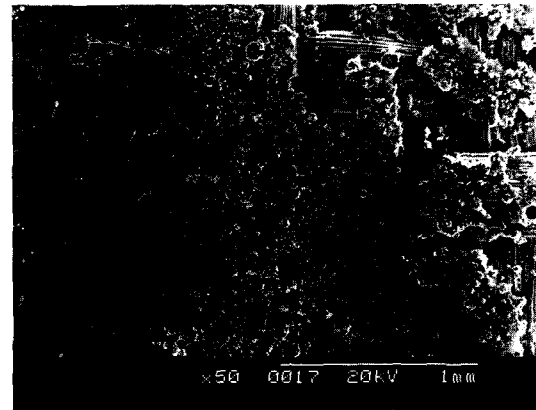
난연조성에 따라 제조된 FRP의 화염선단 부분에 대한 SEM(Scanning Electron Microscope; Hitachi社) 사진들을 Fig. 7에 나타내었다. Glass fiber/polyester 복합재료 연소시 강화재인 유리섬유는 분해가 일어나지 않고 모재인 수지의 연소반응이 일어났으며 ATH



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM photographs after LOI test.

가 첨가된 수지의 경우 연소 시 잔류 탄화물이 생성됨을 알 수 있었다. 또한 ATH의 첨가량이 증가할수록 잔류 탄화물의 생성량이 증가하여 연소진행 속도를 늦추고 화염특성 향상에 기여함을 알 수 있었다.

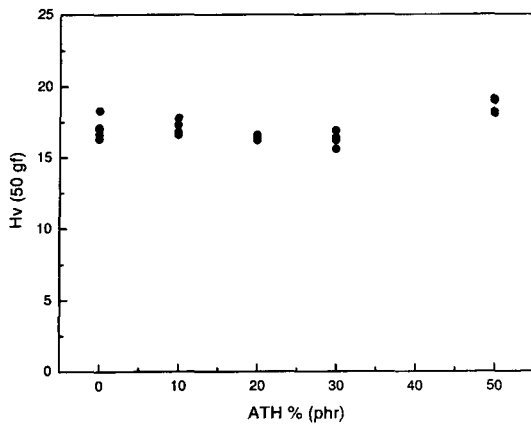


Fig. 8. Micro Vickers hardness of neat resin with flame retardant compositions.

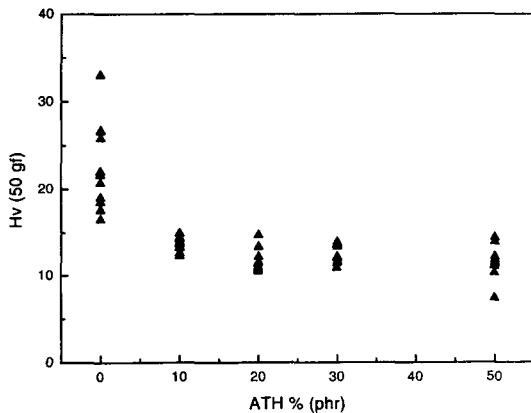


Fig. 9. Micro Vickers hardness of composite with flame retardant compositions.

### 3.4 물성시험

난연제의 요구조건 중 하나는 최종제품의 기계적 물성에 영향을 주지 않아야 한다는 것이지만 실제로 난연제와 수지의 bonding 특성이 좋지 못하기 때문에 난연제의 첨가량이 증가할수록 기계적 특성이 떨어진다. Neat resin에 난연제의 첨가량에 따른 경도 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 난연제 첨가에 따라 Micro Vickers hardness Hv값은 큰 차이를 보이지 않았다. Fig. 9는 각 난연조성의 수지로 FRP를 제조했을 때의 Hv값을 보여주고 있다. 난연제가 첨가된 경우 난연수지와 유리섬유의 bonding 특성이 떨어져 낮은 경도값을 가짐을 알 수 있다. 난연제의 첨가에 따른 인장강도와 modulus 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 공정상

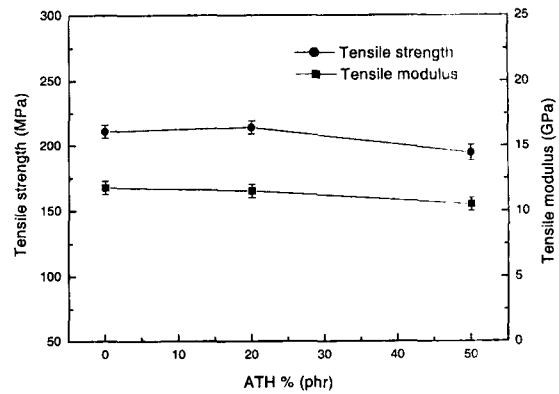


Fig. 10. Tensile test result of composite with flame retardant composition.

난연제를 첨가할 때 FRP 판재의 두께가 약간 크게 제작되었으나 인장시험 특성상 fiber dominant fracture가 일어나므로 두께를 일정한 값으로 고정시키고 인장강도와 탄성계수를 구하여 비교하였다. 난연제의 양이 증가할수록 인장강도와 탄성계수값이 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

## 4. 결 론

우수한 난연성과 경제성으로 가장 널리 산업현장에서 사용되고 있는 aluminum trihydrate(ATH)의 첨가량에 따른 화염특성 및 기계적 특성에 대한 연구를 실시하였다. ATH 첨가 시 260°C 부근에서 흡열반응이 일어나며 잔류 탄화물이 생성되어 LOI값이 증가함을 알 수 있었다. ATH의 양이 증가할수록 수지의 경화도가 감소하고 작업성이 떨어졌으나 열화시에는 ATH의 양이 증가할수록 260°C 부근의 흡열량이 증가되어 연소지연효과가 뛰어났으며 잔류 탄화물양도 증가하였다. ATH의 양이 증가할수록 난연효과는 뛰어나지만 FRP 제조 시 강화제와의 낮은 bonding 특성으로 기계적 특성이 떨어졌다. 난연효과와 기계적인 물성을 고려할 때 ATH의 양이 10~20 phr일 때 최적 물성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 소량(2.5% phr)의 삼산화안티몬 첨가는 발열량과 연소속도를 감소시키는 역할을 하였다. 난연처리된 항공우주용 glass fiber/epoxy prepreg으로 FRP 제조 시 공정 압력 조건에 따라 난연특성이 크게 달라졌다. Autoclave에서 압착 경화시킨 경우 oven에서 경화시킨 제품보다 화염특성이 우수하였으며 autoclave 압력이 증가할수록 높은 LOI 값을 보였다.

### 감사의 글

이 논문은 2001년도 한국항공대학교 교비지원 연구비에 의하여 지원된 연구의 결과임을 밝히며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. U. A. Pinto, L. Y. Visconte, J. B. Gallo, and R. R. Nunes, "Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers(TPU) with mica and aluminum trihydrate(ATH)", *Polymer Degradation and Stability* 69, pp.257-260(2000).
2. G. L. Nelson, "Fire and polymers, Hazards identification and prevention", pp.87-129(1990).
3. J. S. Jang, H. S. Chung, M. H. Kim, and H. J. Sung, "The effect of flame retardants on the flammability and mechanical properties of paper-sludge/phenolic composite", *Polymer Testing* 19, pp.269-279(2000).
4. A. D. La Rosa, A. Recca, J. T. Carter, and P. T. McGrail, "An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems", *Polymer* 40, pp.4093-4098(1999).
5. U. Sorathia, J. Ness, and M. Blum, "Fire safety of composites in the US Navy", *Composites Part A* 30, pp.707-713(1999).
6. J. Wang, J. Du, J. Zhu, and C. A. Wilkie, "An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability* 77, pp.249-252(2002).
7. G. Marosi, A. Marton, P. Anna, G. Bertalan, B. Marosfoi, and A. Szep, "Ceramic precursor in flame retardant systems", *Polymer Degradation and Stability* 77, pp.259-265(2002).
8. TA Instruments, "Thermal analysis technical literature (Theory & application)(1995).
9. ASTM D-1230, "Flammability of clothing textiles".
10. ASTM D-2863, "Oxygen index flammability test".