

## 유·무기 복합 난연 코팅에 의한 난연성 향상에 관한 연구(I)

조승현·하진욱·하진현\*  
 순천향대학교 화학공학과, (주)유진텍21\*

Enhancement of Flame Retardancy by Inorganic · organic hybrid  
 Flame Retardant coating ( I )

Seung-Hyun Cho · Jin-Wook Ha · Jin-Heon Ha\*  
 Dept. of Chemical Eng., College of Eng., Soonchunhyang Univ., Korea  
 YU JIN TECH 21 Co., Ltd.\*

## 1. 서론

고분자 재료는 구조물의 경량화 및 다른 물질들에 비해 많은 장점을 가지고 있어 널리 사용되고 있으며, 특히 전기·전자제품, 자동차, 항공, 건축자재 분야에서 사용이 급증하고 있다. 하지만 이러한 많은 장점을 지니고 있음에도 불구하고 열적 안정성이 적어 연소시 가연성 기체를 발생하여 화재의 위험을 내포하고 있다.

고분자 재료를 난연화 하기 위해서는 사용방법에 따라 첨가형, 반응형으로 나누고, 구성 성분에 따라 유기계, 무기계로 분류한다. 현재 널리 사용되고 있는 난연제로는 할로젠계, 인계 및 무기계 등이 있다.[1]

고분자 재료의 난연화는 각종 고분자 재료의 물성이 저하되지 않게 난연 원소들 간의 난연 상승효과를 이용, 가능한 적은 양의 난연제를 사용하여 최대의 난연 효과를 얻어야만 한다. 이러한 방법으로 할로젠 화합물과 산화 안티몬, 할로젠 화합물과 인 화합물 등을 복합하여 난연 상승 효과를 이용하는 대표적인 예라 할 수 있다.[2] 산화 안티몬과 할로젠 화합물은 강한 char를 형성하여 큰 난연 효과를 나타낸다.

할로젠 원소 중 요오드(I)는 라디칼 포착제로 효과가 할로젠 원소 중에서 가장 우수하지만 가격이 비싸고 내열성 및 내광성이 부족하여 거의 사용되지 않으며, 불소(F)는 반응성이 커서 라디칼 포착제로서 효과가 거의 없다. 이에 반하여 브롬(Br)과 염소(Cl)은 효과적으로 라디칼을 제거하는 능력을 가지고 있어, 할로젠계 난연제 중 가장 많이 사용되고 있다.[3] 그 중에서 브롬은 염소보다 2배정도의 난연 효과가 높다.[4]

브롬계 난연제는 각종 난연제 중에서도 기체상태에서 난연 효과가 가장 좋기 때문에 각종 전기·전자제품, 자동차, 항공, 선박, 건축자재 등에 널리 쓰이고 있다. 연소시 브롬을 함유한 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지하며, 열분해 과정에서 보다 점화나 연소 과정에서 난연 효과가 훨씬 좋아지게 된다.[5]

본 연구에서는 유·무기 복합 난연 코팅액으로 TBBA(tetrabromo bisphenol-A)와 삼산화 안티몬을 무게비(wt%) 배합에 따라 난연 효과를 살펴보았으며, 바인더와 혼합한 난연 코팅제의 열적 안전성을 TGA와 DSC를 이용하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 난연제 및 시약

난연제로는 TBBA(tetrabromo bisphenol-A), antimony trioxide( $Sb_2O_3$ )를 사용하였고, 바인더로는 A-9540(아크릴계, 애경화학), 습윤제로는 BYK-306, 분산제로는 Disperbyk-161, 기타 약제로는 MEK(methyl ethyl ketone, 덕산화학) 등을 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 코팅액의 조제

브롬화합물/산화안티몬을 브롬/안티몬의 무게비 1:0.5, 1:0.6, 1:0.7, 1:0.8, 1:0.9, 1:1로 혼합, 또는 TBBA만 넣거나, 산화안티몬만을 사용하여 코팅액을 만들었다. 난연성 실험 결과를 통해 얻어진 최적의 배합비율인  $[TBBA]/[Sb_2O_3] = 1:0.7$ 로 고정하고 바인더(전체 10~20 parts), MEK, BYK-306, Disperbyk-161 등을 넣어 유·무기 복합 난연 코팅액을 만들었다.

Table 1. Composition of Inorganic · organic coating agent

| Chemical         | Amount      |
|------------------|-------------|
| Flame retardant  | 15~30 parts |
| Binder           | 10~20 parts |
| Dispersing agent | 1.5 parts   |
| Leveling agent   | 1.8 parts   |
| MEK              | 50 parts    |
| Total            | 100 parts   |

### 2.2.2 코팅 조건 및 시험

조제된 유·무기 복합 난연 코팅액을 전 처리된 전선 cable에 dip coating하여 120°C에서 5분간 열 경화 시킨 후 난연 관련 UL(UNderwriter's Laboratory) 규정에 의한 UL-1581(VW-1)방법에 의해서 실험을 고찰하였다.

### 2.3 열중량 분석과 시차주사열량분석

난연 코팅액의 열적 안정성을 알아보기 위해서 thermogravimetric analyzer와 differential scanning calorimeter(Model TGA 2050, DSC 2910, TA Instruments, )를 사용하였고, 질소 분위기에서 측정온도범위는 TGA : 30~900°C, DSC : 30~600°C, 질소 유입속도는 100ml/min, 승온 속도는 20°C/min으로 하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TBBA/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 무게비(wt%)에 따라 배합된 유·무기 복합 난연 코팅액을 전선 cable에 dip coating 하여 UL-1581(VW-1)의 규정에 근거하여 난연 실험을 수행하여 그 결과를 Table 2.에 기술하였다. 실험 결과 TBBA/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율이 1:0.6이하에서는 난연 등급 이하의 결과가 나왔으며, 1:0.7이상부터 난연 효과가 나타났다. 배합비율이 1:0.9, 1:1의 실험 경우에는 자기 소화성(점화 후 3초 이내에 소화)을 보였으나, 난연성이 우수한 TBBA만을 사용한 결과 난연 코팅을 안한 시편과 차이를 보이지 않았다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자체로는 난연 효과가 없으며, 할로젠 화합물과 병용시 시너지 효과가 매우 대단하여 적은 양을 사용하고도 좋은 성능의 제품을 생산할 수 있다.

Table 2. Flame retardancy, adhesion and content of  $Sb_2O_3$  modified coating agent

| Run | Raw Materials        | UL-1581(VW-1) |                  |
|-----|----------------------|---------------|------------------|
|     | [TBBA]/[ $Sb_2O_3$ ] | adhesion      | Flame retardancy |
| 1   | 1/0.0                | good          | bad              |
| 2   | 0/1.0                | good          | bad              |
| 3   | 1/0.5                | good          | bad              |
| 4   | 1/0.6                | good          | bad              |
| 5   | 1/0.7                | good          | good             |
| 6   | 1/0.8                | good          | good             |
| 7   | 1/0.9                | good          | very good        |
| 8   | 1/1.0                | good          | very good        |

Thermogravimetric analysis(TGA)를 이용하여 유·무기 복합 난연 코팅액을 질소 중에서 일정한 속도로 가열하여 온도에 따른 무게 변화를 측정함으로써 코팅액 자체의 열안정성을 고찰하였다.

Figure 1.에 각각의 난연 성분에 따른 코팅액의 TGA 열중량 분석곡선을 나타내었다. 질소 분위기 하의 TGA 분석에서 (a) 경우 450°C 부근에서 13% 정도로 급격히 중량이 감소한 다음 천천히 감소하여 잔류량이 약 3%까지 감소하였으며, (b)의 경우 두단계의 열분해 과정을 거쳐 650°C 부근에서 잔류량이 약 20%까지 감소하였다. (c)의 경우는 300°C

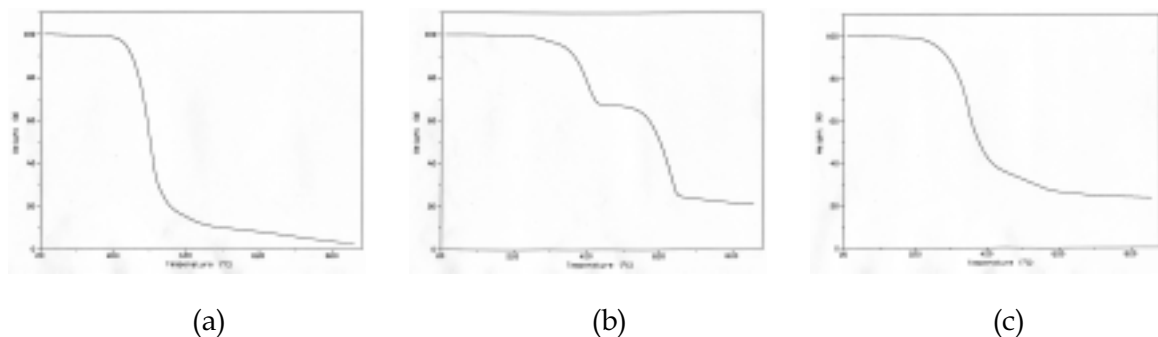


Figure 1. Thermogravimetric analysis curves of (a) Binder + TBBA (b) Binder +  $Sb_2O_3$  (c) Binder + TBBA +  $Sb_2O_3$ .

부근에서 급격한 중량 감소가 일어났으며 900°C까지 천천히 중량 감소가 일어나 잔류량이 25%까지 되었다.  $Sb_2O_3$ 을 단독으로 사용하였을 경우는 TBBA와  $Sb_2O_3$ 을 복합으로 사용하였을 경우보다 열안정성은 좋으나 실제 난연 효과 면에서는 좋지 않음을 알 수 있었다. 이들 TGA 열중량 분석곡선을 살펴보면 TBBA 단독으로 사용하였을 때보다  $Sb_2O_3$ 을 혼합함으로써 열분해 온도 전반에 걸쳐서 열분해가 늦어졌고, 잔류 탄화물의 양도 많이 남아 있음을 볼 수 있다.

Figure 2.는 TBBA와  $Sb_2O_3$ 의 복합 난연 코팅액의 시차주사열량분석 곡선이다. 180°C~190°C 사이에서 흡열반응이 일어나는데 이 흡열피크는 TBBA의 Tg에 의한 것으로 보이며, 300°C~400°C 사이에서 발열피크와 흡열피크가 반복되어 나타나는데, 이는 이 온

도범위에서 산화안티몬의 존재로 브롬 화합물의 열분해 반응이 활발해지는 동시에 브롬 화합물과 산화안티몬 간에 화학반응이 활발히 일어나고 있음을 의미한다.

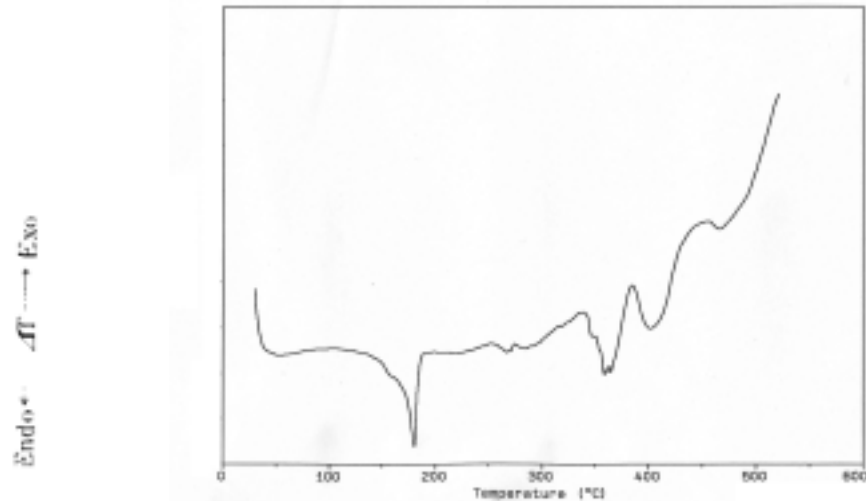


Figure 2. Differential scanning calorimeter analysis curves of TBBA/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TBBA/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wt% ratio = 1: 0.7)

#### 참고문헌

1. R. K. Basle, *Kunststoffe*, 66, 10 (1976).
2. J. J. Pitts, *J. Fire & Flammability*, 3, 51 (1972).
3. S. J. Kim, *Polymer Science and Technology*, 6, 2 (1995).
4. S. D. Landry, *Plastic Compounding*, Sep./Oct., 48 (1994).
5. J. G. Uhlmann, J. D. Oelberg, K. D. Sikkema, and R. G. Nelb, *Plastic Compounding*, May/June, 38 (1993)