

Polypropylene 의 난연화에 관한 연구

마 해 덕 · 이 광 일 · 공 영 건

경기대학교 이과대학 화학과
(1985년 8월 9일 접수)

Study on Flame Retardancy of Polypropylene

H.D. Ma, K.I. Lee, and Y.K. Gong

*Department of Indus Chem., College of Eng.
Kyungki University, Seoul Korea
(Received August 9, 1985)*

Abstract: The flame retardancy of polypropylene is improved through the blending of the proper ratio of halogens and phosphorus compound with the polymer. The flame retardancy of modified polypropylene was measured with use of TGA and oxygen index tester. The decomposition temperature of the pure polypropylene is 370°C. On the other hand, that of the blended polypropylene is in the range of 391°C-448°C. The oxygen index of pure polypropylene is 16 and that of the blended polypropylene is above 26. From these results, it was demonstrated that the flame retardants in blended polypropylene show good flame retardancy without severe damage of mechanical properties.

1. 서 론

오늘날 고분자에 적당한 monomer 를 중합반응시켜 고분자의 내열성^{1,2}, 염색성³, 난연성^{4~10}, 대전방지성¹¹, 내약품성¹², 내마모성¹³, 흡수성¹⁴, 내오염성¹⁵ 및 탄성등의 성질을 개선시키고 있다. 대부분의 합성고분자와 천연고분자는 유기물질 이므로 가열하면 저분자량의 가연성 물질로 분해되며, 분자의 화학결합과 구조에 의해서 thermal stability 가 다르므로 500°C 이상에서도 견디는 고분자의 합성도 가능하다.

그래서 여러 계통의 고분자 중에서 polypropylene 과 동일한 계통인 polyethylene 의 경우

는 전기절연성이나 가공성은 우수하지만 내열성 및 난연성이 결여되어 있으므로 요즘 polyethylene, polyesterepoxy resin 과 같은 재료에 난연성을 부여하는 연구가 많이 되고 있다. 이와같은 추세에 따라서 본 연구에서는 polyolefin 계통의 polypropylene 의 단점의 하나인 난연성^{4,7,10,16~20} 을 부여하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 시 료

polypropylene (PP) 은 대한유화주식회사 제품을 사용하였으며 PP 의 물성은 Table 1 과 같다.

Table 1. Properties of Polypropylene

Physical properties	Test method	Sample Unit	Polypropylene 1088
Melt index	ASTM D 1238	g / 10 min	10
Density	ASTM D 1505	g / cm ³	0.90
Water absorptivity	ASTM D 570	%	<0.01
Tensile strength	ASTM D 638	kg / cm ²	370
Elongation	ASTM D 638	%	>500
Rockwell	ASTM D 785	R scale	112
Izod	ASTM D 256	kg·cm / cm	2.0
Melting point	KPIC method	°C	163
Vicat	ASTM D 525	°C	155
Thermal deformation temperature	ASTM D 648	°C	110
Specific heat	KPIC method	cal / g °C	0.46
Thermal conductivity	KPIC method	10 ⁻⁴ cal·cm / cm ² sec °C	3
Arc resistance	ASTM D 495	sec	130

인제통 난연제로 Polyscience Co.의 triallylphosphosphate (TAPA), triallylphosphite (TAPI), Stauffer Chemical Co.의 Fyrol 76, Hoechst Co.의 Exolit 405, Exolit 422와 Merck Co.의 ammonium phosphate dibasic (AP)를 사용하였으며 할로겐계통 난연제로는 DOW Chemical Co.의 FR-300-BA, FR-651-A와 Riedel-deHaen Co.의 hexabromocyclododecan (HBCD)을 사용하였다. 이외에 SiO₂, Al(OH)₃, K₂CO₃, Sb₂O₃ 등의 무기물 난연첨가제를 특급 시약으로 사용하였다.

2-2. Polymer blend의 제조

온도범위 163°C로 조절된 hot roll mill에 melt index 10g/10min, 비중 0.90g/cm³인 PP를 넣어 milling하면서 난연제들을 단독으로 또는 2개씩 혼합배합 시키면서 blending 하였다. 난연제가 PP blend에 완전히 첨가되고 난 후 blend polymer에 골고루 분포 시키기 위하여 약 4~5분간 milling을 계속하였다. milling이 끝난후 blend polymer를 떼어내어 편편한 장소에 방치하여 식힌 다음 PP를 적당한 크기로 잘라서 168°C로 condition된 hot plate (Carver

Laboratory Press Model C, U. S. A.)에 놓고 18,000파운드의 압력을 3분간 가하여 PP plate로 만들어 시료로 사용하였다.

2-3. 산소지수(Oxygen Index, OI)

본 실험에서는 ASTM D 2863-76에 따라 장치를 만들었고 이 방법으로 측정하였다. Specimen은 type D인 film or thin sheet form specimen dimension인 폭 52±0.5mm, 길이 140±5mm, 두께 0.2mm으로 sampling하여 oxygen indexer에 넣어 5번 측정할 결과를 평균하여 OI 값으로 택하였다.

oxygen index 계산법

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

n = oxygen index

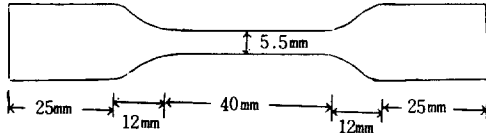
O₂ = volumetric flow of oxygen, cm³/S

N₂ = corresponding volumetric flow rate of nitrogen, cm³/S

2-4. PP의 물성측정

PP의 tensile properties에 관한 측정은 ASTM D 638-77a에 의하여 Instron Co.의 Universal Testing Machine인 Instron 1130으

로 상온에서 tension cell 50kg을 사용하여 cross head speed는 5cm/min로 측정하였다. 사용된 시편은 다음과 같다.



$$\text{tensile strength (kg/cm)} = \frac{\text{maximum load}}{\text{thickness} \times \text{width}}$$

thermal gravimetric analysis (TGA)와 differential thermal analysis (DTA)는 Perkin Elmer Co.의 TGS-II-thermogravimetric analyser로 system 4 thermal analysis micro-process controller가 부착된 것을 사용하여 백금도가니에 시료 28.5778mg~57.1920mg을 넣고 다른 백금도가니에는 Al₂O₃를 채운다음 실온 공기중에서 20°C/min의 가열속도로 측정하였다. sensitivity는 100 μV로 thermocouple은 Pt-Pt.Rh 10%를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 인계통 난연제의 영향

일반적으로 고분자의 난연성의 척도의 한 방법으로 산소지수 값을 측정한다. OI 값이 클수록 난연성이 우수하므로 PP에다 TAPA와 TAPI를 첨가한 다음 OI 값을 측정하였다.

polypropylene에 TAPA 및 TAPI 난연제의 첨가량에 따른 산소지수(OI)의 상호관계가 Fig. 1이다. Fig. 1에서 난연처리를 하지 않은 PP plate의 OI 값은 16이다. 그런데 PP에다TAPA를 13% 첨가한 경우에 OI는 22로 난연성이 조금 향상되었지만 TAPI를 13%가했을 때도 OI가 17로 거의 변화가 없었다. 그래서 TAPI는 PP에 대한 난연효과가 거의 없는 것으로 판단된다.

Fig. 12는 Exolit 405, Exolit 422, Fyrol76이

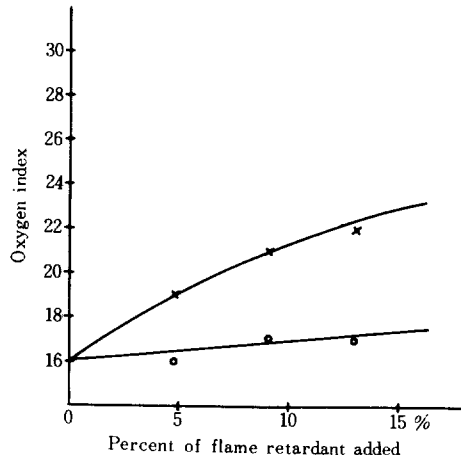


Fig. 1. Oxygen index vs. flame retardant percent.

×: PP/TAPA, ○: PP/TAPI

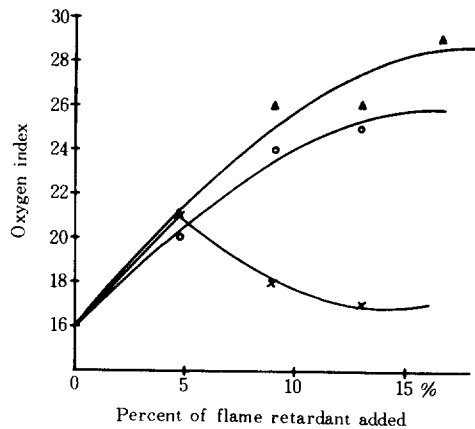


Fig. 2. Change in oxygen index for polypropylene containing phosphorus compounds.

×: PP/Exolit 405, ○: PP/Exolit 422, △: PP/Fyrol 76

PP에 미치는 난연효과를 OI 값으로 나타낸 것이다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 PP에다 Exolit 405를 첨가한 경우에는 난연제의 첨가량이 증가할수록 OI 값이 감소하는 특이한 현상을 보여준다. 이는 PP와 Exolit 405의 화학구조에 기인한 영향으로 생각할 수 있다. 고분자에 대

한 Exolit 422의 경우는 13%의 난연제가 첨가되어도 OI값이 25이었으므로 OI가 28이 되려면 많은 량의 Exolit 422가 PP에 첨가되어야만 될 것으로 생각된다. PP에다 Fyrol 76을 단독으로 처리하여도 상당히 우수한 난연효과를 나타내었다. 예로서 blend조성이 PP/Fyrol 76=100/20(W/W)에서는 OI값이 29로 난연성이 우수할 뿐만 아니라 self-extinguishing 성질도 있다고 추측된다.

두 종류의 인화합물을 혼합하여 그 조성비에 따른 OI값의 변화 현상을 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3의 결과에서 PP에다 Fyrol 76을 단독으로 blending 시킨 것 보다는 Fyrol 76에다 TAPA를 같이 blending 시킨 것이 2~4 정도 더 큰 OI값을 가진다. 그러므로 난연제를 단독으로 사용하는 것 보다는 복합하여 사용하는 것이 OI값을 향상시키는데 더욱 효과적이라는 사실을 알 수 있었다.

3-2. 할로젠계통 화합물의 난연효과

할로젠계통 난연제인 HBCD, FR-300-BA,

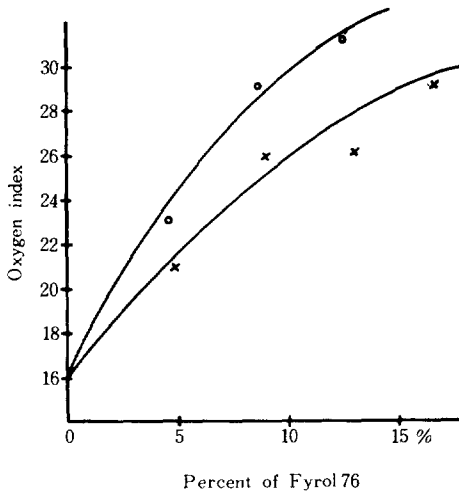


Fig. 3. Change in oxygen index in various Fyrol 76 composition.

Compositon ○ : PP/TAPA/Fyrol 76=100/5/(5, 10, 15) (W/W)
 × : Fyrol 76=100/(5, 10, 15) (W/W)

FR-651-A를 blending 시킨 PP와 산소지수의 상호관계를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 경향은 난연제의 함유량이 증가할수록 산소지수값은 비례적으로 커지는 양상을 나타낸다. 3종류의 난연제중에서 HBCD가 가장 우수한 난연효과를 나타내며, FR-300-BA가 셋중에서 OI값이 낮다. 그런데 FR-300-BA는 안정한 aromatic system의 phenyl group 2개와 phenyl의 수소가 모두 브롬으로 치환된 10개의 브롬이 존재하는 반면에 HBCD나 FR-651-A는 단순히 cyclic ring을 형성했을뿐 아니라 브롬도 부분적으로 5개 혹은 6개만 치환된 형태를 취하므로 FR-300-BA가 가장 좋은 난연제로 작용할 것으로 생각되었으나 반대로 낮은 OI값을 얻었다. 이 원인은 현재로서 알 수가 없다. PP에다 2종류의 할로겐 화합물을 혼합하여 blending 한 시편의 산소지수는 아래와 같다.

PP/HBCD/FR-300-BA=100/5/5 (W/W),
 OI=25

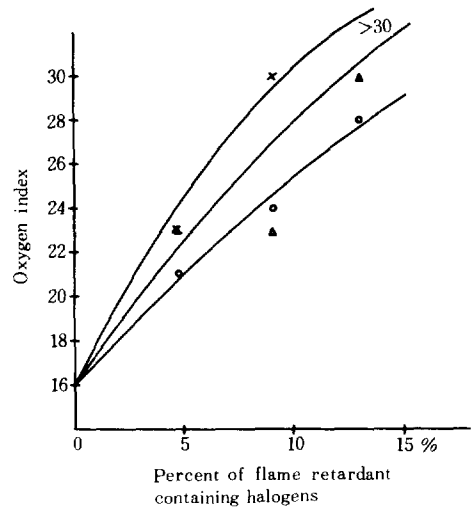


Fig. 4. The relationship between oxygen index and flame retardants containing halogen compound.

× : PP/HBCD
 ○ : PP/FR-300-BA
 △ : PP/FR-651-A

PP/HBCD/FR-651-A=100/5/5 (W/W),
OI=23

PP/FR-300-BA/FR-651-A=100/5/5
(W/W), OI=30 이상

PP에다 FR-300-BA 와 FR-651-A 를 같은 비율로 소량첨가 시켰더니 OI 가 30 이상으로 우수한 난연효과가 나타났다. 이와 같은 사실로부터 Fig. 4 와 비교하여 판단하면 PP 에나 동일한 량으로 난연처리할 경우 HBCD 한종류 할로젠 화합물로 blending 시키는 경우가 HBCD 와 다른 난연제를 혼합하여 사용하는 경우보다 높은 OI 값을 얻었다. 이와는 다르게 FR-300-BA 와 FR-651-A 의 경우는 PP 에나 한 종류의 난연제를 처리하는 것보다는 두 개의 난연제를 함께 처리하는 것이 효과적이다.

3-3. 인과 할로젠계통의 혼합난연제의 영향

PP 와 Fyrol 76 은 고정시켜 놓고 할로젠 난연제인 HBCD, FR-300-BA, FR-651-A 의 량을 변화시키면서 측정된 OI 결과가 Table 2 이다.

Table 2 에 따르면 적은량의 Fyrol 76 과 할로젠 화합물을 혼합하여서 산소지수가 29 이상의 높은값을 구할 수 있었다. 그 이유는 다음과 같이 예측할 수 있다. 할로젠 화합물의 난연작용과 인화합물의 난연효과가 상승작용을 한 것이라고 믿어진다.

PP 와 할로젠 화합물의 함량을 고정시키고 Fyrol 76 인 화합물의 량을 변화시키면서 측정된 산소지수 값이 Table 3 에 나타나 있다.

Table 3 의 결과에서도 적은량의 혼합난연제를 사용하여도 PP 의 OI 값이 29 이상으로 우수한 난연성을 보여 주었다.

3-4. 인, 질소 및 무기물계통 화합물의 혼합난연제와 산소지수의 관계

PP 에나 인 화합물과 질소 화합물을 혼합하여 blending 한 경우,

PP/AP=100/5, OI=21

PP/AP/Fyrol 76=100/5/5, OI=24

PP/AP/Fyrol 76=100/5/10, OI=30 이상이다.

이와같은 사실은 질소 화합물은 단독으로 사용하는 것 보다 Fyrol 76 같은 인 화합물을 혼합하여 사용하면 OI 가 30 이상의 값을 얻을 수 있다. 이와같은 현상은 Fyrol 76 의 인 성분의 난연효과에 AP 의 질소 성분이 첨가됨으로써 synergistic effect 에 기인된다고 생각된다.

PP 에나 인 난연제와 무기화합물을 복합시켜 blending 하였을 경우,

PP/TAPA/Sb₂O₃ =100/5/5, OI=17

PP/SiO₂/Al(OH)₃/K₂CO₃ =100/20/20/10,
OI=19

Table 2. Oxygen Index of Fyrol 76 Mixture on Polypropylene Blend Plate

Composition of flame retardants mixture by weight (W/W)	Oxygen Index
PP/Fyrol 76/HBCD=100/5/5	30
PP/Fyrol 76/HBCD=100/5/10	>30
PP/Fyrol 76/HBCD=100/5/15	>30
PP/Fyrol 76/FR-300-BA=100/5/5	29
PP/Fyrol 76/FR-300-BA=100/5/10	>30
PP/Fyrol 76/FR-300-BA=100/5/15	>30
PP/Fyrol 76/FR-651-A=100/5/5	>30
PP/Fyrol 76/FR-651-A=100/5/10	>30
PP/Fyrol 76/FR-651-A=100/5/15	>30

Table 3. Oxygen Index Value from Polypropylene Blend Treated with Halogens and Phosphorus Mixtures

Composition of flame retardants mixture by weight (W/W)	Oxygen Index
PP/HBCD/Fyrol 76=100/5/5	30
PP/HBCD/Fyrol 76=100/5/10	>30
PP/HBCD/Fyrol 76=100/5/15	>30
PP/FR-300-BA/Fyrol 76=100/5/5	29
PP/FR-300-BA/Fyrol 76=100/5/10	>30
PP/FR-300-BA/Fyrol 76=100/5/15	>30
PP/FR-651-A/Fyrol 76=100/5/5	>30
PP/FR-651-A/Fyrol 76=100/5/10	>30
PP/FR-651-A/Fyrol 76=100/5/15	>30

Polypropylene의 난연화에 관한 연구

무기화합물의 양을 PP 량의 절반이 되도록 첨가시켜 주어도 산소지수 값이 3 정도밖에 개선시키지 못했으며 또한 난연제량이 PP에 대량으로 blending으로써 PP 고분자의 성질이 크게 손상되었으므로 유기 고분자에 무기화합물 첨가는 효과적인 난연효과를 줄 수 없으며 고분자의 물성도 크게 손상된다는 사실을 알 수 있다. 이는 무기난연제가 PP와 blending이 잘 되지 않기 때문이라고 생각된다.

3-5. 난연제와 TGA의 상호관계

TGA와 DTA에 의하여 PP의 열분해에 대한 온도범위, 분해온도, 열분해 후 남는 잔사량을 Table 4에 수록하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 PP의 무게 감소는 주로 열분해단계에서 일어났으며 잔류 탄화량은 3.3% 이하 이었다. 난연처리 되지 않은 PP의 분해온도는 370°C 이었으나 PP에다 Fyrol 76을 100:10의 비율로 blend된 경우는 391°C로, PP/Fyrol 76/HBCD = 100:5:5(W/W)로 blend된 PP는 448°C로 PP원래의 분해온도보다 21°C~78°C로 크게 높아졌다. 그리고 열분해 최종온도도 원래의 PP는 419°C이지만 난연처리된 PP는 450°C~471°C로 처리되지 않은 PP보다 31°C~52°C만큼 더 높은 온도에서 완전히 열분해가 끝나는 것으로 나타나 있다. 열분해에 관한 자료와 산소지수 값을 종합하여 판단해 볼때 난연처리된 PP

가 열에 대하여 안정하고 난연효과를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

3-6. 난연제가 Polypropylene 물성에 미치는 영향

난연효과도 좋고 열에 안정한 시료에 대한 물성중 tensile strength와 elongation 등에 대한 측정된 자료를 Table 5에 표시하였다 (tensile strength를 측정하면서 yield point와 breaking point가 구별되지 않았음). Table 5에서 난연제가 첨가되면 tensile strength가 감소하는 경향이 있었고, PP 100g에 Fyrol 76 20g을 첨가된 때에는 tensile strength가 아주 불량했다. 그리고 elongation은 거의 일어나지 않았다.

PP chip의 경우 tensile strength가 370kg/cm², elongation 500% 이상 이었는데 비하여 blend하여 만든 PP film 또는 난연제를 첨가하여 blending한 PP film은 tensile strength도 감소하고 elongation은 1.2%이하로서 500배 정도 감소하였다. 이와같은 원인의 하나로써 고온에서 blending하면서 thermal degradation의 영향을 받은 것으로 생각된다.

사용된 난연제의 종류에 따라서 난연처리된 PP가 색깔을 띠는 경우가 있다. HBCD과 FR-300-BA를 사용한 경우는 브롬을 함유하고 있으므로 브롬에 의하여 pale brownish yellow를 띠는 것으로 생각되고 FR-651-A 경우는 치환

Table 4. Results of Thermogravimetric Analysis of Polypropylene

Composition of materials by weight (W/W)	Range of pyrolysis °C	Decomposition temp., °C	Residual carbonaceous solid, %	Oxygen index
PP	253-419	370	0.53	16
PP/Fyrol 76 =100/10	157-450	391	0.57	26
PP/Fyrol 76 =100/20	157-471	415	0.54	29
PP/HBCD =100/10	235-465	392	3.30	30
PP/Fyrol 76/HBCD =100/5/5	190-451	448	2.97	30
PP/Fyrol 76/FR-300-BA =100/5/5	192-460	417	-	29
PP/Fyrol 76/FR-300-BA =100/5/10	195-471	414	0.97	>30
PP/Fyrol 76/FR-651-A =100/5/5	172-460	406	0.75	>30
PP FR-300-BA/FR-651-A=100/5/5	224-469	430	1.59	>30

Table 5. The Tensile Strength and Elongation of Polypropylene

Composition of materials by weight (W/W), film type	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)	OI	Color
PP chip	370	>500		colorless
PP film	363	1.2	16	colorless
PP/Fyrol 76 =100/10	277	0.4	26	colorless
PP/Fyrol 76 =100/20	79	0	29	colorless
PP/HBCD =100/10	334	0.7	30	pale brownish yellow
PP/Fyrol 76/HBCD =100/5/5	303	0.5	30	pale yellow
PP/Fyrol 76/FR-300-BA =100/5/5	162	0.1	29	pale white
PP/Fyrol 76/FR-300-BA =100/5/10	262	0.6	>30	pale white
PP/Fyrol 76/FR-651-A =100/5/5	244	0.3	>30	pale yellow
PP/FR-300-BA/FR-651-A=100/5/5	338	0.8	>30	pale brownish yellow

된 염소가 1 개 존재하므로 염소에 의해서 yellowing 현상이 일어난다고 생각된다. 그러나 yellowing 현상은 염소에 의해서만 일어나는 것이 아니고 고분자 내에 radical 이 존재하여도 일어나므로 현재로서는 정확한 이유는 알 수가 없다.

4. 결 론

polyolefin 계통의 polypropylene 의 단점의 하나인 난연성을 부여하고 내열성도 개질시키기 위하여 PP 에다 할로젠계통, 인계통 및 기타화합물 계의 난연제를 처리하였다. 난연 처리된 PP의 난연효과 및 내열성을 알기 위하여 Oxygen Index, TGA 및 DTA 로 분석하였고 물성으로는 tensile strength, elongation 및 색깔 변화를 조사하였다.

1) 일반적으로 할로젠계통이나 인계통의 난연제를 단독으로 PP에 blending 시키는 것보다 할로젠과 인 화합물을 혼합하여 blending 시키는 것이 synergistic effect 를 나타내므로 OI 값과 열분해 온도가 높은 값을 가지며 난연효과가 있다. 이와같이 난연처리된 PP 는 원래의 PP보다 OI 값이 10 이상 증가되었고, 분해온도는 21°C ~78°C 까지, 열분해 최종온도는 31°C ~ 52°C 까지 향상되었다.

한 예로써 PP/Fyrol 76/HBCD=100/5/5 (W/W) 조성에서 분해온도 448°C, OI 값 30 으로 난연처리 되지 않은 PP 의 분해온도 370°C, OI 값 16보다도 분해온도는 78°C 나 높아졌고 OI 값도 14 이상으로 개선되었다. 뿐만아니라 적은 량의 난연제첨가로 tensile strength도 303kg/cm² 로 물성도 좋은 편이다.

2) 무기불계통 난연화합물은 많은 량을 PP 에 blending 시켜도 난연효과가 좋지 않으므로 유기고분자에는 적합하다고 생각되지 않는다.

3) PP plate 를 만들때 160°C 정도의 높은 온도에서 blending 하므로써 PP 자체의 thermal degradation 이 일어나서 기계적 특성이 나빠지는 경향이 있는 것으로 판단되므로 blending 방법을 개선시킬 필요가 있다(PP 의 blending 시간이 길어질수록 tensile strength가 현저히 나빠졌다).

본 연구는 1984년 산학협동재단의 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. A. Takaku, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1861 (1980).
2. P. Bajaj and A.K. Sharma, *J. Appl. Polym.*

- Sci.*, **23**, 1541 (1979).
3. J.A. Sykes and J.K. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **55**, 721 (1961).
 4. H.W. Finck and G. Tscheulin, *Kunststoffe*, **71**, 320 (1981).
 5. D.M. Wiles et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 449 (1983).
 6. G. Montaudo et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **21**, 3361 (1983).
 7. A. Fochesato, U.S.P. 4,298,509 (1981).
 8. C.J. Hilado and P.A. Huttlinger, *J. Fire Retard. Chem.*, **7**, 206 (1980).
 9. C.J. Hilado and D.P. Brauer, *J. Coated Fabr.* **9**, 173 (1980).
 10. J.M. Lesniewski and M.J. Breza, U.S.P. 4,430,467 (1984).
 11. C.C. Allen and V.T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 709 (1974).
 12. W.A. Salmon and L.D. Loan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 671 (1972).
 13. I.M. Trivedi and P.C. Mehata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1 (1975).
 14. P.K. Chatterjee and R.F. Schwenker, U.S.P. 3,889,678 (1975).
 15. A.S. Hoffman and R.G. Casseres, *Textil Veredlung*, **2**, 327 (1967).
 16. N. Shimizu, et al., *Osaka furitzu Sen'i Gijutsu Kenkyusho Kenhyu Hokoku*, **12**, 56 (1979).
 17. M. Pappova, et al., *Chem. Vlakna*, **33**, 139 (1983).
 18. E. Radlmann, et al., U.S.P. 4,018,809 (1977).
 19. H. Mayerhoefer, et al., U.S.P. 4,021,464 (1977).
 20. D.G. Brady, U.S.P. 4,010,137 (1977).