

## 팽창 흑연을 포함한 NBR/GTR 발포체의 난연 및 발포특성

문성철 · 최재곤 · 조병욱<sup>†</sup>

조선대학교 공과대학 화학 · 고분자공학부

(2004년 2월 10일 접수, 2004년 9월 13일 채택)

## Flame Retardancy and Foaming Properties of the NBR/Ground Tire Rubber Foams Containing Expandable Graphite

Sung-Chul Moon, Jae-Kon Choi, and Byung-Wook Jo<sup>†</sup>

Division of Chemical and Polymer Sci. & Eng., Chosun University,

375 Seosuk-dong, Gwangju 501-759, Korea

<sup>†</sup>e-mail : bwjo@chosun.ac.kr

(Received February 10, 2004; accepted September 13, 2004)

**초록** : 팽창 흑연을 포함한 NBR/GTR 발포체를 제조하고, 이들의 난연특성 및 발포특성에 팽창 흑연이 미치는 영향을 조사하였다. 고무재료로 NBR만을 사용한 경우 팽창 흑연 30 phr, 페타이어 고무분말 (GTR)을 포함한 경우 팽창 흑연 10 phr 범위 내에서, 발포특성에 있어서는 팽창 흑연을 사용하지 않은 경우와 유사한 셀 구조 및 첨가제 분산을 가짐을 알 수 있었다. 한계 산소 지수 (LOI) 분석 결과 팽창 흑연의 함량이 증가함에 따라 LOI가 증가함을, 콘칼로리미터 분석 결과 LOI 분석 결과와 유사한 경향성을, 즉 LOI가 증가함에 따라 열방출속도 (HRR), 총열방출량 (THR) 등이 감소함을 알 수 있었다. 또한 상기한 조성 내에서 우수한 난연특성을 즉, 낮은 열방출속도, 총열방출량, 유효연소열 (EHC) 등을 가짐을 알 수 있었다. 연기밀도에 있어 콘칼로리미터 분석에서의 A-COY와 유사한 경향성을, TGA 분석에 있어 LOI 및 콘칼로리미터 분석결과와 대체적으로 유사함을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : The influence of expandable graphite (EG) on flame retardancy and foaming properties of the NBR/GTR foams was studied. The foaming properties were similar to those of NBR/GTR foams without EG when the EG contents were 10~30 phr. The LOI values were increased with the EG content. For cone-calorimeter test, the data showed the trend similar to that from experiment. When the composition ratios of the compounds of NBR/GTR were 100~0/80~20 (w/w), and the EG contents were 10~30 phr, we obtained high flame retardancy foams with low heat release rate (HRR), total heat release (THR), effective heat of combustion (EHC) and carbon monoxide yield (COY). The smoke density is similar to CO yield values obtained by the cone-calorimeter test. TGA analysis also showed the results approximately similar to those from the LOI and cone-calorimeter experiments.

**Keywords** : NBR, GTR, expandable graphite, foaming property, flame retardancy.

### 1. 서론

고분자재료의 난연화 방법에는 일반적으로 다음과 같이 구분할 수 있다. 열적으로 안정한 새로운 수지의 합성, 기존 고분자의 화학적 개량 (반응형 난연제), 난연제의 컴파운딩 등을 통한 물리적 첨가 (첨가형 난연제), 난연성 재료 등의 복합화에 의한 고분자를 보호하는 방법, 난연제 코팅 방법 등이 있으며, 일반적으로는 난연제 첨가에 의한 방법이 주를 이룬다. 열적으로 안정한 새로운 수지의 합성은 일반적으로 방향족 성분을 증가시키는 방

법으로, 방향족 성분의 도입에 의한 고내열성으로 인해 가공상의 어려움이 있다.<sup>1,3</sup> 고분자의 화학적 개량은 고분자에 염소화, 브롬화 반응 등의 방법이 있으며, 화재발생 시 유독가스 (HCl, HBr 등) 방출의 단점이 있고, 난연제의 컴파운딩 방법은 각종 할로젠계, 인/질소계, 무기계 난연제 등을 컴파운딩하는 방법으로, 할로젠계 난연제를 사용할 경우 상기한 바와 같이 화염분위기 하에서 유독 가스를 방출하는 단점이 있으며, 무기계 난연제의 경우는 각종 규격 (ASTM, UL, KS 등)에 만족시키기 위해서는 다량 사용해야 하는 단점이 있다.<sup>1-11</sup>

고분자의 연소과정은 미세과정 (micro scales), 분자이동과정 (macro scales) 및 거대현상 (mass scales)으로 구분할 수 있다. 미세과정은 물질거동이며, 가열 (heating), 전이 (transition), 열화 (degradation), 분해 (decomposition), 산화 (oxidation) 과정이다. 분자이동과정은 가열 (heating), 분해 (decomposition), 발화 (ignition), 연소 (combustion), 진행 (propagation) 과정으로, 거대현상은 공간 또는 구조와 같은 실제 시스템에서의 거동이며, 발화 (initial fire), 성장 (fire build-up), 확산 (flash over), 최대확산 (fully developed fire), 전파 (fire propagation)의 5단계로 각각 구분할 수 있다.<sup>1-11</sup>

난연제는 사용방법에 따라 첨가형과 반응형으로 구분되며, 구성성분에 따라서 유기계 (인계, 할로젠계 등) 및 무기계 (금속수산화물, 산화인티몬 등) 난연제로 나뉘어진다. 첨가형 난연제는 주로 열가소성수지나 고무류에 사용된다. 첨가형 난연제를 작용 메커니즘에 따라 구분하면, 첫째로 분해 및 연소반응 시 불연기체 또는 무거운 기체를 생성하여 (gas phase reaction) 산소전달을 방해하고 라디칼과 반응 연쇄반응을 방해하여 소화시키는 작용을 하는 할로젠계 난연제 등이 있다. 둘째로 연소열을 줄이는 분해 및 연소반응으로 유도하는 화합물로서 예를 들면 인계 난연제의 경우 인화합물과 고분자는 존재하는 산소와 수소로부터 인산 → 메타인산 → 폴리메타인산을 생성하여 표면에 산피막을 형성하고, 또한 고분자의 탈수소반응을 촉진시켜 불연성의 carbonaceous char를 생성하고, 생성된 char가 산소와 열을 차단하는 역할 (condensed phase)을 한다. 셋째로 재료의 물리적 형상을 유지시키는 동시에 산소와 열의 접근을 차단시키는 것으로 필러 등이 여기에 속하며 고체 잔재물로 남게 되며 인 화합물도 carbonaceous char 형성을 통해 고체 잔재물의 양을 증가시킨다. 팽창 흑연 (expandable graphite)의 경우 본 연구에서 사용하고자 하는데, 인조흑연 (artificial or synthetic graphite)과 천연흑연 (natural graphite)으로 크게 구분할 수 있고, 천연흑연은 일반적으로 편상흑연 (flake graphite), 괴상흑연 (vein graphite or plumbago), 토상흑연 (amorphous graphite)으로 구분된다. 흑연은 일반적으로 Figure 1과 같은 결정 구조를 갖고, Figure 2에서 볼 수 있듯이 특정 온도 이상에서 물 (H<sub>2</sub>O)을 생성하며 팽창되어 (intumescent mechanism) 열과 산소를 차단한다. 또한 우수한 전도체 및 윤활제로 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다. 네 번째로 재료의 비열이나 열전도도를 크게 증가시켜 연소과정의 heating 단계를 방해하는 것으로 밀도가 높은 필러와 무기금속 수산화물 (수산화알루미늄, 수산화마그네슘) 등이 여기에 속한다. 이들은 일정 온도 이상에서 분해함으로써 물을 뿜어 탈수와 증발 잠열로 온도를 감소시켜 소화

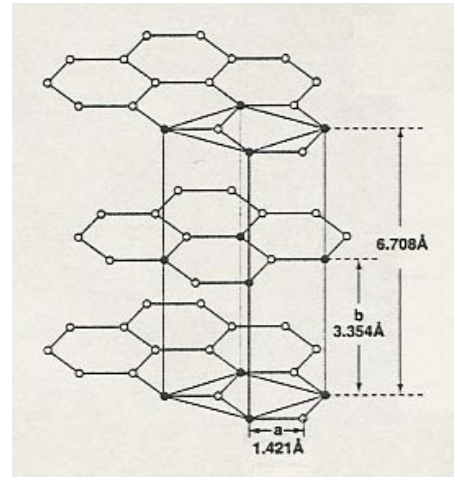


Figure 1. Crystal structure of the expandable graphite.

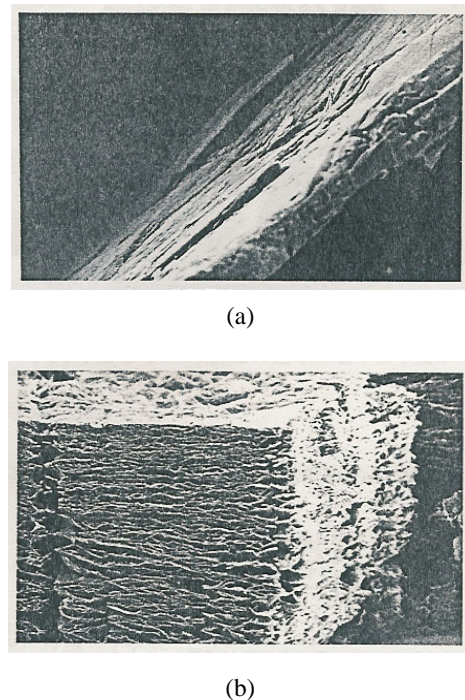


Figure 2. Expansion of the expandable graphite (a; before, b; after).

시킨다.<sup>1,3,12-14</sup> 따라서 난연제의 선택에 있어서 최종제품의 요구물성, 모재고분자의 종류 및 특성을 감안하고, 다양한 난연제의 작용 메커니즘 및 시너지 효과를 잘 고려하는 것이 바람직하리라 생각된다.

본 연구에서는 팽창 흑연 (expandable graphite, EG)을 포함한 NBR/GTR 블렌드 발포체를 제조하고, 이들의 난연 특성 (한계 산소 지수, 열방출속도, 열안정성, 연기밀도 등) 및 발포특성 (발포율, 셀 구조 등)에 EG가 미치는 영

항을, 즉 EG의 함량변화에 따른 각 특성들의 변화를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 원료 및 사용 기자재.

**원료 :** 고무재료로서 금호석유화학(주)의 NBR (acrylonitrile content 34%, ML<sub>1+4</sub> at 100 °C =41)과 (주)삼우의 평균입도가 0.3 mm인 페타이어 고무분말 (ground tire rubber; GTR)을, 난연제로는 Figure 3에 도시한 TGA/DTG curves에서 볼 수 있듯이 0.5% 중량손실일 때의 분해온도가 310 °C, 5.0% 중량손실일 때의 분해온도가 601 °C이고, 잔유량이 79% (775 °C)인 동화상역(주)의 팽창 흑연 (EG)과 세진무역의 수산화알루미늄 (aluminium trihydrate; ATH)의 3종을 선택 사용하였다. 그리고 기타 첨가제로는 발포제, 가교제, 가공조제 등을 사용하였는데, 발포제는 (주)금양의 아조화합물 (azodicarbonamide; ADCA)을, 가교제는 대일폴리캠의 황 (sulfur)을, 이외 가공조제로 이형제, 충전제 등을 사용하였다.

**사용 기자재 :** 발포체의 제조에 있어서 rheomixer (Haake 600p), hot-press (Carver), oven (Hanbak)을 사용하였다. 그리고 발포체의 특성조사로서 발포율, 표면상태, 셀 구조, 셀 크기, 첨가제 분산 등을 조사하기 위해서 마이크로미터 (micrometer), 광학현미경 (microscope; Zeiss), 주사전자현미경 (scanning electron microscope; SEM, Hitachi S-4700)을 이용하였고, 난연특성 (한계 산소 지수 (limiting oxygen index; LOI), 열방출속도 (heat release rate; HRR), 총열방출량 (total heat release; THR), 열안정성 (thermal stability), 연기밀도 (smoke density; SD) 등) 조사에서는 한계 산소 지수 시험기 (LOI tester, Atlas), 콘칼로리미터 (concalorimeter, Fire Testing Technology), 연기밀도 측정시스템 (smoke density control system, Atlas), TGA (TA 2050)를 사

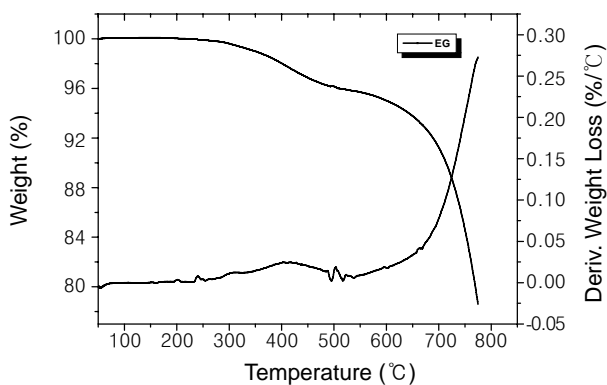


Figure 3. TGA/DTG curves of expandable graphite (in air).

용하였다.

**발포체의 제조.** 발포체의 제조에 있어 조성비는 Table 1에서와 같이 하였다. 시료 1~4는 GTR이 포함되지 않은, 즉 고무재료로 NBR만을 사용하고, 이에 난연제로서 EG의 함량에 따른 발포 및 난연특성의 변화를 조사하기 위해 EG를 1, 2, 3, 4순으로 0, 10, 20, 30 wt%로 첨가하였다. 시료 5~8은 NBR/GTR의 조성비가 80/20 (w/w)이며, 이 또한 GTR 및 EG의 투입에 따른 각 특성 변화를 조사하기 위해 EG의 함량을 시료 1~4에서와 같이 조절하였다.

발포체의 제조 순서 및 공정 조건은 Figure 4에서와 같이 하였다. 먼저, rheomixer에서 NBR/GTR과 EG를 비롯

Table 1. Compositions of the NBR/GTR Compounds

item (unit) specimen	composition (wt. ratio)					
	R (NBR/GTR)	R/FR	FR		B-a & A	Others
			a	b		
1	100/0	1/1.95	0	195	20	45
2	"	1/2.05	10	"	"	"
3	"	1/2.15	20	"	"	"
4	"	1/2.25	30	"	"	"
5	80/20	1/1.95	0	"	"	50
6	"	1/2.05	10	"	"	"
7	"	1/2.15	20	"	"	"
8	"	1/2.25	30	"	"	"

FR : Flame Retardants (a: expandable graphite, b: aluminium trihydrate & others), B-a & A: Blowing agent & Activator, Others: Crosslinking agent & Activators.

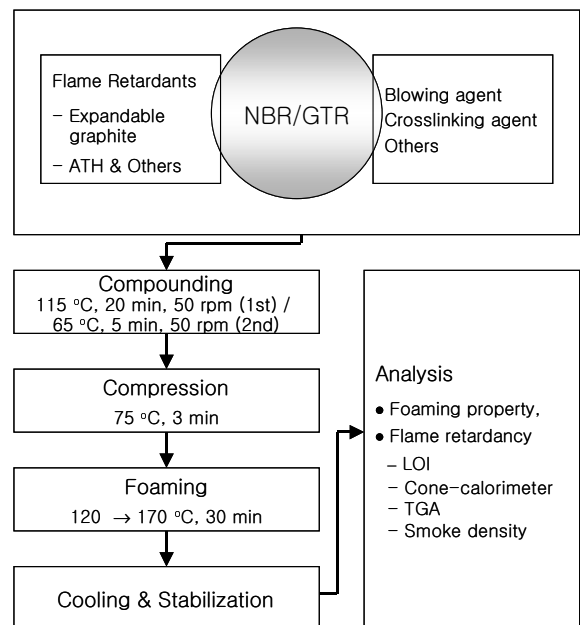


Figure 4. Experimental procedure and process condition of the NBR/GTR compounds.

한 각종 첨가제 (발포제, 가교제 등)를 Table 1에서와 같이 적정 조성비로 하여 1, 2차 컴파운딩하였다. 1차 컴파운딩은 가교제를 투입하지 않은 것으로써 115 °C에서 50 rpm으로 20분 동안 하였고, 2차 컴파운딩은 1차 블렌드에 가교제를 투입하고 65 °C에서 50 rpm으로 5분 동안 하였다. 이어서 hot-press를 이용하여 5 mm (T)×100 mm (W)×100 mm (L)의 크기로 압축성형을 75 °C에서 3분 동안 하였다. 최종적으로 발포성형은 오븐 (drying oven)을 이용하여 120 °C에서 170 °C로 30분 동안 승온·발포하였다.

**발포체의 발포특성 조사.** 발포체의 발포특성 조사에서는 마이크로미터, 광학현미경, 주사전자현미경을 이용하여 NBR/GTR 발포체에 난연제로서 EG의 함량 변화에 따른 발포율, 셀 구조, 셀 크기, 표면상태, 첨가제 분산 등의 변화를 조사하였고, 이들의 변화를 토대로 난연특성 (한계 산소 지수, 열방출속도, 연기밀도, 열안정성 등)과 관련지어 검토하였다. 이 때 발포율은 발포 전 대비 발포 후 시편크기의 팽창정도로써, 발포 전과 후의 시편 크기를 5군데 이상 측정하여 평균값을 산출하였고, 그 산출식은 아래와 같다.

$$\text{Expandability (\%)} = [(V_{\text{after}} - V_{\text{before}}) / V_{\text{before}}] \times 100$$

$V_{\text{before}}$  : Volume (Thickness×Length×Width) of the blends

$V_{\text{after}}$  : Volume (Thickness×Length×Width) of the foams

그리고 SEM을 이용하여 모폴로지 (발포 전, 첨가제 분산, 발포 후; 셀 구조, 셀 크기 등)를 조사하였다. 이를 위해 시험편을 액체질소 용기에 넣어 열적 평형이 일어나도록 하여 취성을 부여한 후 절단하고, 백금으로 절단면을 도금 (platinum sputtering)하였다.

**발포체의 난연특성 조사.** 발포체의 난연특성 조사에 있어서는 TGA, 한계 산소 지수 시험기, 콘칼로리미터, 연기밀도측정시스템을 이용하여 EG의 함량변화에 따른 한계 산소 지수, 열방출속도, 총열방출량, 연기밀도, 열안정성 등을 조사하였다. 이들을 발포특성과 관련하여 상호간에 비교하였다.

**한계 산소 지수 분석 :** 난연특성을 조사하는 일반적인 방법으로써 한계 산소 지수 (LOI) 분석을 ASTM D 2863에 준하여 수행하였다. 시험방법은 먼저, 발포체 시험편을 컬럼 내부에 수직으로 고정시킨 다음, 임의의 산소와 질소를 주입하여 컬럼 내부가 평형상태에 도달하게 한 후 화염을 가하였다. 시험편의 규격은 2.0 mm (T)×6.5 mm (W)×70.0 mm (L)로 하였고, 시험편이 3 min 혹은 5 cm 이내로 타 들어갔을 때의 산소와 질소량을 5회 반복

측정하여 평균값을 얻었다. LOI는 전보에서와 같은 방법으로 구하였다.<sup>3</sup> 이의 결과를 바탕으로 발포특성을 감안하여 난연성을 평가하였고, 또 다음의 콘칼로리미터 분석 결과와의 상관관계를 조사하고자 하였다.

**콘칼로리미터 분석 :** 콘칼로리미터 분석에서는 ASTM E 1354-94에 준하여 측정하였으며, 이 또한 각각의 결과들로부터 발포특성을 고려하고 LOI와의 상관관계 및 난연성을 판단하고자 하였다. 시험방법은 시험편을 9 mm (T)×100 mm (W)×100 mm (L)의 크기로 하고, heat flux를 50 kW/m<sup>2</sup>로, flow rate는 0.024 m<sup>3</sup>/s로 하여 열방출속도, 총열방출량, 유효연소열 (effective heat of combustion; EHC), 점화시간 (time to ignition; TTI), 연소시간 (flame-out; FO), 무게감소율 (mass loss rate; MLR), 잔유량 (residue, R), 가스발생량 (CO yield; COY, CO<sub>2</sub> yield; CO<sub>2</sub>Y), 가스발생속도 (CO production rate; COP, CO<sub>2</sub> production rate; CO<sub>2</sub>P) 등을 측정하였다.

**연기밀도 분석 :** 연기밀도 측정시스템을 이용하여 연기밀도 (smoke density; SD)를 측정하였으며, 이때 시험방법은 시험편을 13 mm (T)×14 mm (W)×70 mm (L)의 크기로 하고, 지속적인 연소를 위해 질소와 산소의 투입량을 LOI가 가장 높은 시험편의 값 이상 (N<sub>2</sub> 8892 cc/min, O<sub>2</sub> 4788 cc/min)으로 하여 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소, 즉 초기 빛 투과율 100%를 기준으로 연소시 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소율을 측정하였으며, 측정된 값은 1-optical transmittance로 나타내었다. 이를 통해 콘칼로리미터 분석에서의 A-COY와 비교하고자 하였다. 즉 난연성 변화에 따른 연기밀도의 변화를 조사하였다.

**TGA 분석 (열안정성 분석) :** 시험편의 열안정성 조사에서는 TGA를 이용하여 분해온도, 분해구간, 잔유량 등을 air 분위기 하에서 측정하였다. 이를 상기한 LOI, 콘칼로리미터 분석 결과와 상호 비교하였다. 측정온도 구간은 0~800 °C, 승온속도는 10 °C/min으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

**발포체의 발포특성 조사.** 발포체의 발포특성 조사로 마이크로미터, 광학현미경, 주사전자현미경을 이용하여 NBR/GTR 발포체에 난연제로서 EG의 함량 변화에 따른 발포율, 셀 구조, 셀 크기, 표면상태, 첨가제 분산 등의 변화를 조사하였고, 이들의 변화를 토대로 난연특성 (한계 산소 지수, 열방출속도, 연기밀도, 열안정성 등)과 관련지어 검토하였다. 그 결과들은 Table 2, Figures 5~8에 나타내었다. Figures 5~8에서 (a)는 셀 구조를 나타낸 것이고, (b)는 첨가제 분산을 나타낸 것이다.

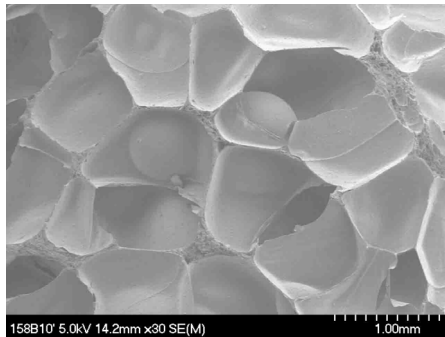
시료 1은 고무재료로 NBR만을 사용하고, 난연제로 무기계 난연제를 사용한 조성이며, EG를 사용한 시료 2~4와의 비교를 위한 것이다. Table 2에 나타내었듯이 적정 발포조건이 120~170 °C/30 min임을, 이 때 비교적 균일한 closed cell을 갖고 표면상태가 양호하였으며, 평균 발포율이 1020%를 가짐을 알 수 있었다. 첨가제의 분산은 대체적으로 약 1~2 μm 입자 크기로 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. Figure 5에 셀 구조 및 첨가제 분산을

나타내었다. 이는 가교 및 발포속도의 균형이 잘 조화됨으로써 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장이 이루어짐에 기인한 것으로 사료된다. 양호한 발포체를 형성하는데 중요한 인자로 가교 및 발포속도를 들 수 있는데, 이들은 가교제 및 발포제의 함량뿐만 아니라 기타 첨가제와의 상호작용을 고려한 가공조건 등에 영향을 받게 되며, 발포특성 (셀 구조, 셀 크기, 발포율 등) 및 물성 등에 영향을 미치게 된다. 가교 및 발포조건이 일정할 때 가교속도가 발포속도보다 빠르게 되면 셀의 팽창을 억제하여 발포율을 저하시키게 되고, 가교속도가 발포속도보다 느리게 되면 가교율이 낮아져 셀 구조 변화, 탄성을 저하 등을 야기하게 된다.<sup>15-19</sup>

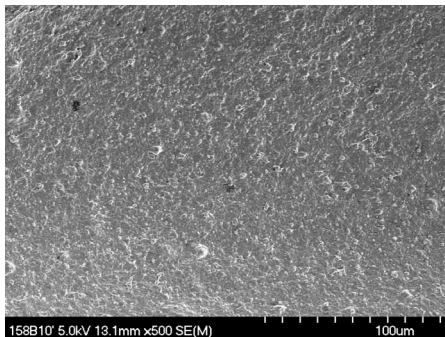
**Table 2. Foaming Properties of NBR/GTR Compounds**

specimen	item (unit)	foaming			
		foaming temp. / time required (°C/min)	expandability (%)	surface	cell structure
1		120~170/30	1020	smooth	closed cell, uniform
2		"	1050	"	"
3		"	1025	"	"
4		"	980	"	"
5		"	1010	smooth	closed cell, uniform
6		"	1020	"	"
7		"	900	non-smooth	semi-closed cell, uniform
8		"	750	"	"

시료 2~4의 경우 Table 2와 Figure 6에서 볼 수 있듯이 시료 1과 유사한 발포특성을 보여주었다. Figure 6은 대표적으로 시료 3의 셀 구조 및 첨가제 분산을 도시한 것이다. 시료 2, 3의 경우는 오히려 평균 발포율이 시료 1에 비해 작은 증가 (5~30%)를 보였는데, 이는 발포과정에서 일부분의 EG가 팽창함에 따른 것으로 사료된다. 시료 4는 시료 1에 비해 작은 감소 (40%)를 보였는데, 이는 EG의 함량 증가에 따라 상대적인 고무 함량의 감소 및 블렌드의 토크 (torque) 상승으로 발포제 분해에 따른 팽

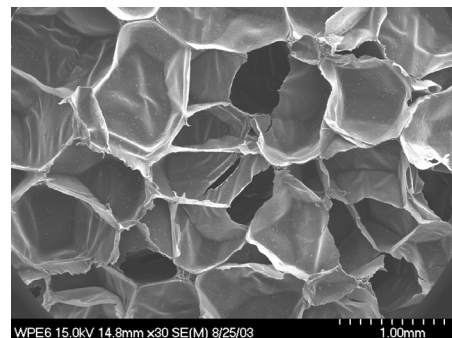


(a)

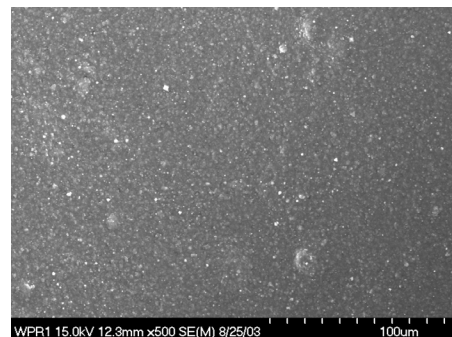


(b)

**Figure 5.** SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR/GTR compounds (specimen 1).



(a)



(b)

**Figure 6.** SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR/GTR compounds (specimen 3).

창도를 줄인 것으로 사료된다.<sup>3,20</sup> 발포율의 결정인자로 는 발포제의 함량뿐만 아니라 블렌드의 토크 등을 들 수 있다. 발포제의 함량이 증가할수록, 또 가공공정에서 블렌드의 토크가 적을수록 발포율은 상승한다.<sup>3,15,20</sup>

시료 5는 인계 난연제를 사용한 시료 6~8과의 비교를 위한 것으로, 고무재료로 NBR과 GTR을 사용하고, 무기 계 난연제를 사용한 조성이다. 발포특성을 Table 2, Figure 7과 8에 나타내었다. Table 2에 나타내었듯이 이 또한 시료 1~4에서의와 동일한 발포조건 (120~170 °C/ 30 min) 에서 적정발포가 이루어졌으나, 발포율 및 셀 구조의 변화가 있음을 확인할 수 있었다. 난연제로 EG를 10 phr 첨가한 시료 6의 경우 시료 5 (Figure 7)와 비교해 본 논문에는 제시하지 않았지만 유사한 셀 구조 및 첨가제 분산을 가졌고, 시료 1~3의 경우에서의와 같이 발포과정에서 일부분의 EG가 팽창함에 따라 평균 발포율의 작은 증가 (10%)를 보였다. 이와 반면에 EG의 함량이 증가한 즉, EG를 20, 30 phr 첨가한 시료 7, 8의 경우는 Figure 8에 대표적으로 시료 7의 셀 구조 및 첨가제 분산

을 도시하였는데, 셀의 열린 정도가 시료 5에 비해 상대적으로 증가하여 semi-closed cell을 가졌으며, 첨가제가 대체적으로 약 2~3 μm 입자 크기로 분산되어 있으나, 일부 약 10 μm 크기 이상의 입자도 존재함을 확인할 수 있었다. 평균 발포율 또한 900%로 다소 감소하였으며, 표면상태가 양호하지 못함을 알 수 있었다. 시료 8의 셀 구조 및 첨가제 분산은 본 논문에서 제시하지 않았지만 시료 7과 유사하였고, 평균 발포율이 750%로 시료 7보다도 감소하였으며, 표면상태 또한 양호하지 못함을 알 수 있었다 (Table 2). 이 또한 전보에서 밝혔듯이 발포율 (감소)에 영향을 주는 GTR의 첨가 및 EG의 함량 증가로 상대적인 고무 함량의 감소와 더불어 블렌드의 토크 상승에 따른 것으로 사료된다. 즉, 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장이 이루어지지 못함과 이로 인한 불안정한 셀 벽이 EG의 함량 증가에 따른 상대적인 팽창을 증가로 부분적인 파괴가 야기됨으로써 셀의 열린 정도가 증가한 것으로 사료된다.<sup>3,15,20</sup>

이로써 난연제로 EG의 함량 변화에 따른 발포특성, 즉

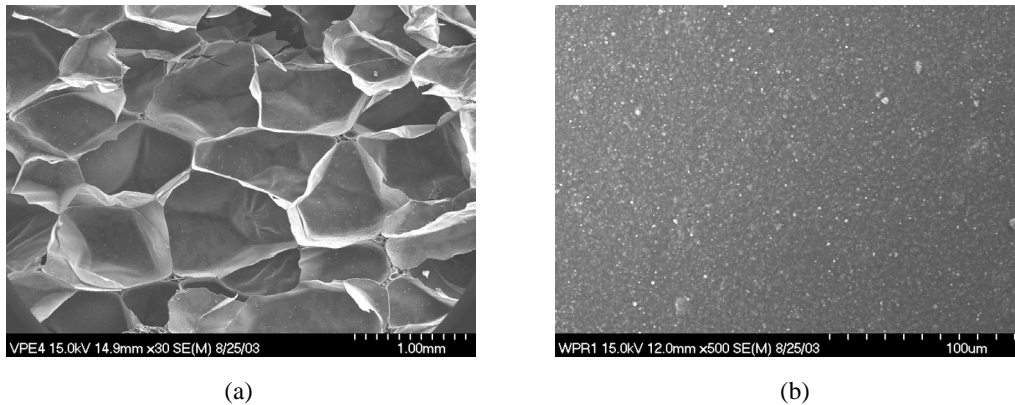


Figure 7. SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR/GTR compounds (specimen 5).

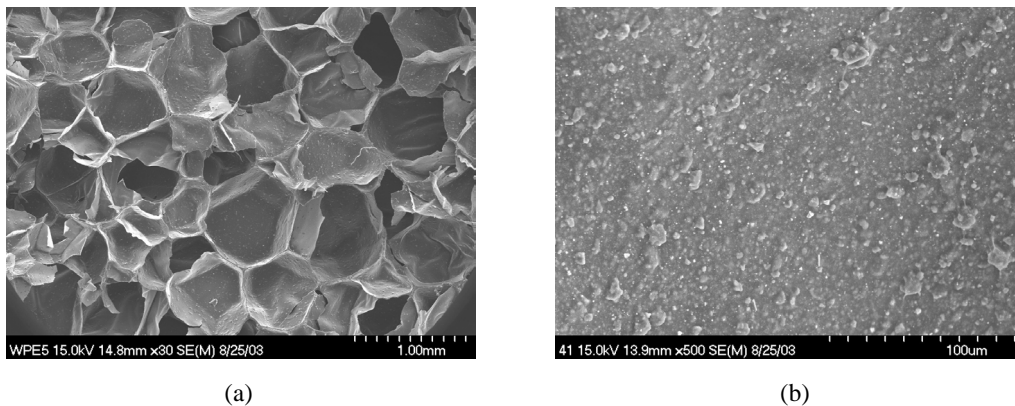


Figure 8. SEM microphotographs of the foam (a) and dispersion of the additives (b) of the NBR/GTR compounds (specimen 7).



Table 3. Cone-calorimeter Data &amp; Limiting Oxygen Index of NBR/GTR Compounds

item (unit) specimen	LOI	A-HRR (kW/m <sup>2</sup> )	M-HRR (kW/m <sup>2</sup> )	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	A-EHC (MJ/kg)	M-EHC (MJ/kg)	TTI (s)	FO (s)	IM (g)	ML (g)	R (wt%)	SD	A-COY (kg/kg)	A-CO <sub>2</sub> Y (kg/kg)
1	29.4	98	142	15.6	18.4	50.0	9	141	16.7	11.1	33.5	0.107	0.084	1.36
2	29.6	56	83	7.3	19.4	36.9	74	152	15.4	10.1	34.3	0.050	0.068	1.30
3	30.0	9	16	4.1	2.4	8.4	-1	-	16.7	10.6	36.6	0.040	0.058	0.25
4	30.3	8	14	2.6	2.2	6.6	-1	-	17.2	10.8	37.4	0.037	0.057	0.35
5	32.0	78	103	10.6	17.9	46.7	22	134	16.2	4.2	74.1	0.036	0.056	1.25
6	33.4	10	19	4.5	2.7	10.5	1	170	16.0	3.9	75.3	0.032	0.054	0.31
7	31.3	89	118	16.3	19.7	50.5	9	131	19.1	5.6	70.5	0.055	0.073	1.33
8	31.0	94	114	17.6	21.2	45.2	26	194	23.5	7.2	69.3	0.047	0.066	1.38

LOI: limiting oxygen index, A-HRR: average heat release rate, M-HRR: maximum heat release rate, THR: total heat release, A-EHC: average effective heat of combustion, M-EHC: maximum effective heat of combustion, TTI: time to ignition, FO: flame out, IM: initial mass, ML: mass lost, R: residue, SD: smoke density (1-optical transmittance), A-COY: average CO yield, A-CO<sub>2</sub>Y: average CO<sub>2</sub> yield.

발포율, 셀 구조, 표면상태, 첨가제 분산 등의 변화를 확인할 수 있었으며, 블렌드의 토크 등이 발포특성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 고무재료로 NBR만을 사용한 경우 EG의 함량이 30 phr 범위 이내에서 EG를 사용하지 않은 경우와 유사한 셀 구조 및 첨가제 분산을 가짐을, 20 phr 범위 이내에서 발포과정 중 EG의 팽창에 따라 EG를 사용하지 않은 경우에 비해 오히려 평균 발포율이 증가함을 확인할 수 있었다. 고무재료로 NBR과 GTR을 사용한 경우 또한 EG 10 phr 범위 이내에서는 EG를 사용하지 않은 경우와 유사한 발포특성을 보임을 알 수 있었다. EG 20 phr 이상에서는 블렌드의 토크 상승 등으로 가교 및 발포속도의 불균형이 야기되어 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장이 어려워짐으로써 셀의 열린 정도가 증가하고, 즉 semi-closed cell을 갖고, 평균 발포율이 다소 감소하였으며, 표면상태가 양호하지 못함을 확인할 수 있었다.

#### 발포체의 난연특성 조사.

발포체의 난연특성 조사로 TGA, 한계 산소 지수 시험기, 콘칼로리미터, 연기밀도측정시스템을 이용하여 EG의 함량변화에 따른 한계 산소 지수, 열방출속도, 총열방출량, 연기밀도, 열안정성 등을 조사하였으며, 발포특성과 관련지워 상호 비교하였다.

**한계 산소 지수 분석:** 난연특성 조사의 일반적인 방법으로서 한계 산소 지수 (LOI) 분석을 ASTM D 2863에 준하여 난연제로 EG의 함량변화에 따른 LOI 변화를 조사하였으며, 이의 결과를 바탕으로 발포특성을 감안하여 난연성을 평가하고, 또 콘칼로리미터 분석 결과와의 상관관계를 조사하였다. 그 결과들은 Table 3, Figure 9에 나타내었다.

Table 3, Figure 9에서 볼 수 있듯이 고무재료로 NBR만

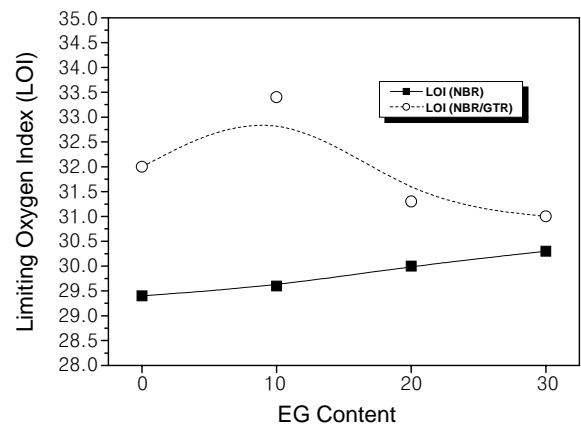


Figure 9. Limiting oxygen index vs. EG content of the NBR/GTR compounds.

을 사용하고, 난연제로 EG를 사용하지 않은 시료 1의 LOI가 29.4이었는데, EG를 사용한 시료 2~4의 경우 EG의 함량 증가에 따라 LOI (29.6, 30.0, 30.3)가 증가하는 일반적인 경향을 확인할 수 있었다. 이는 Figure 2의 EG 팽창사진에서 볼 수 있듯이 고유의 팽창온도 (310 °C) 이상에서 물을 생성하며, 팽창되어 (intumescent mechanism) 연소분위기 하에서 열과 산소를 차단함에 기인한 것으로 사료된다.<sup>1</sup>

시료 5~8은 고무재료로 NBR과 GTR을 사용한 조성으로 시료 5는 EG를 사용하지 않았으며, 시료 6~8은 EG를 각각 10, 20, 30 phr 첨가하였다. 시료 5의 LOI는 32.0으로 GTR의 첨가로 인해 시료 1~4에 비해 많은 상승 (1.7~2.6)을 보여주었다 (Table 3, Figure 9). 이는 전보에서도 밝혔듯이 자체적인 난연특성을 지닌 GTR의 함량이 증가함에 따라 LOI가 증가한 것으로 사료된다.<sup>3,20</sup>

시료 6~8의 경우 EG를 10 phr 첨가한 시료 6은 LOI가 33.4로 시료 5 (32.0)에 비해 증가하였으나, 시료 7, 8은 EG의 함량이 증가 (20, 30 phr)함에 따라 LOI가 감소 (31.3, 31.0)함을 알 수 있었다 (Table 3, Figure 9). 이는 시료 6의 경우 발포특성에서 설명하였듯이 비교적 균일한 closed cell을 가짐으로써 난연제로서 EG가 첨가됨에 따라 상기한 바와 같이 특정온도 이상에서 팽창하여 화염전파의 기본 조건인 열과 산소를 차단함으로써 LOI가 증가한 것으로 사료된다. 그러나 시료 7, 8의 경우 또한 발포특성에서 설명한 바와 같이 EG의 함량이 증가함에 따라 상대적인 고무 함량의 감소와 블렌드의 토크상승에 따른 semi-closed cell을 가짐으로써, 즉 셀의 열린 정도가 증가함으로써 연소분위기 하에서 상대적으로 열과 산소의 유입이 보다 쉬워짐에 기인한 것으로 사료된다.

이로써 EG의 함량변화에 따른 LOI 변화를 확인할 수 있었는데, 고무재료로 GTR을 포함하지 않은 경우 난연제로 EG가 첨가됨으로써 LOI가 상승함을, 또 EG의 함량이 증가함으로써 특정온도 이상에서 팽창하여 열과 산소의 유입을 차단하여 더 이상의 연소 진행을 방해함으로써 LOI가 상승함을 알 수 있었다. 고무재료로 NBR과 GTR을 사용한 경우는 GTR을 사용하지 않은 경우에 비해 GTR의 자체적인 난연특성으로 인해 LOI가 보다 상승함을 알 수 있었고, 셀 구조가 closed cell로 양호 (EG 10 phr)한 경우 EG의 첨가로 인해 LOI가 상승하였으나, EG의 함량이 증가 (20, 30 phr)함에 따라 셀 구조가 semi-closed cell을 가짐으로써, 즉 셀의 열린 정도가 상대적으로 증가함으로써 연소분위기 하에서 열과 산소의 유입이 보다 쉬워져 LOI가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 LOI에 있어 발포특성, 특히 셀 구조가 미치는 영향이 큼을 확인할 수 있었다.

**콘칼로리미터 분석 :** 콘칼로리미터 분석에서는 ASTM E 1354-94에 준하여 열방출속도, 총열방출량, 유효연소열, 가스방출속도 및 량 (COP, CO<sub>2</sub>P, COY, CO<sub>2</sub>Y), 점화시간, 연소시간, 무게감소율, 잔유량 등을 측정하였으며, 이 또한 각각의 결과들로부터 발포특성을 고려하고 LOI와의 상관관계 및 난연성을 판단하였다. Table 3, Figures 10~19에 결과들을 나타내었다.

시료 1~4는 Table 3에 나타낸 바와 같이 고무재료로 NBR만을 사용한 조성으로 LOI 분석결과와 같은 경향성을 보여주었는데, EG를 함유하지 않은 시료 1의 A-HRR이 98 kW/m<sup>2</sup>, THR이 15.6 MJ/m<sup>2</sup>, TTI가 9 s, FO이 134 s, R이 33.5 %, A-COY가 0.0840 kg/kg, A-CO<sub>2</sub>Y가 1.36 kg/kg이었으며, Figure 15에서 보인 바와 같이 char formation이 양호함을 확인할 수 있었다.

EG의 함량을 10, 20, 30 phr 함유한 시료 2, 3, 4는

Table 3에 나타내었듯이 EG의 함량이 증가함에 따라 난연특성이 증가하였는데, 각각 A-HRR이 56, 9, 8 kW/m<sup>2</sup> (Figure 10(a)), THR이 7.3, 4.1, 2.6 MJ/m<sup>2</sup> (Figure 11(a))로 감소한 반면에 잔유량이 34.3, 36.6, 37.4%로 증가하였다. 특히 EG 20, 30 phr을 함유한 경우 매우 우수한 난연특성을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 상기한 바와 같이 셀 구조가 closed cell로 유사할 때, EG의 함량 증가로 특정온도 (310 °C) 이상에서 팽창하여 화염확산의 기본 조건인 열과 산소를 차단함이 보다 효과적이었기 때문으로 사료된다 (Figure 2, 3). 또한 무기계 난연제와의 상호작용에 의한 견고한 char 형성을 통해 2차적인 차폐 역할을 수행함에 기인한 것으로 사료된다 (Figure 16). EG의 경우 특정온도 이상에서 팽창을 통해 난연효과를 부여 및 증진하게 되는데, 팽창과정에서 형성된 char는 견고하지 못하나 무기계 난연제와 병행하여 사용함으로써

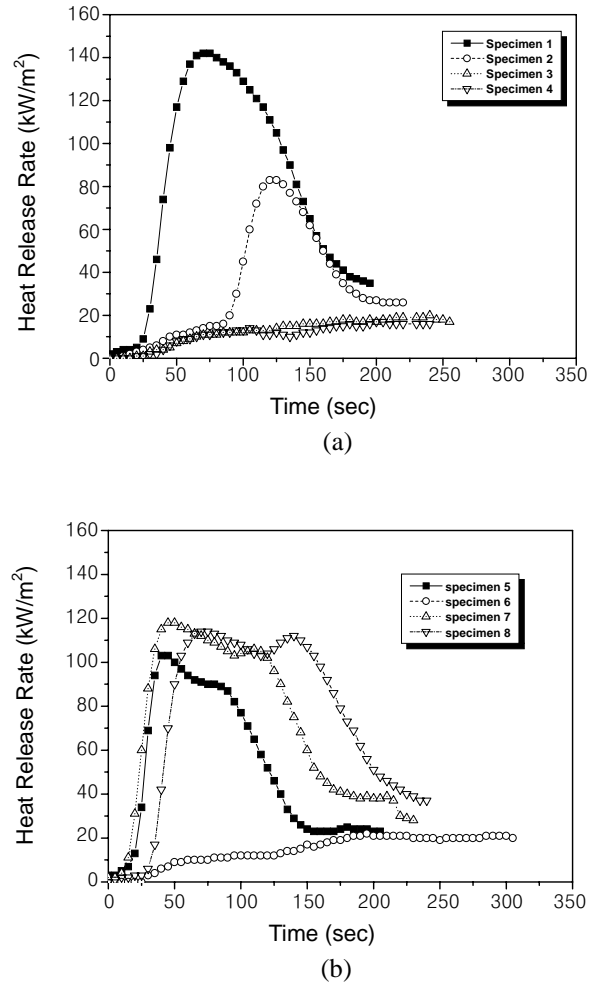
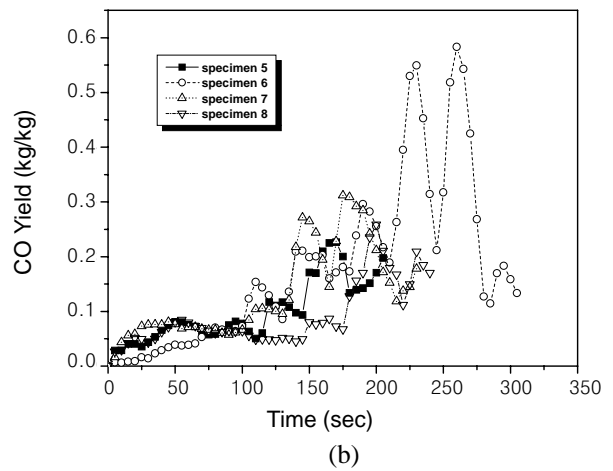
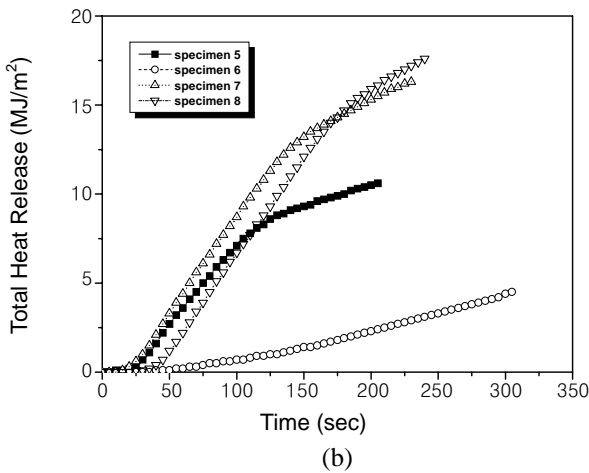
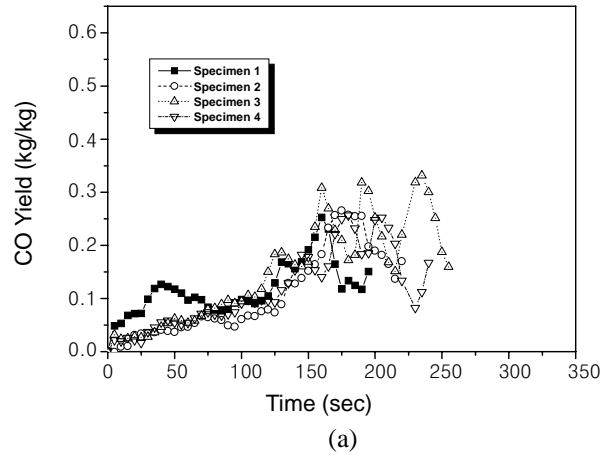
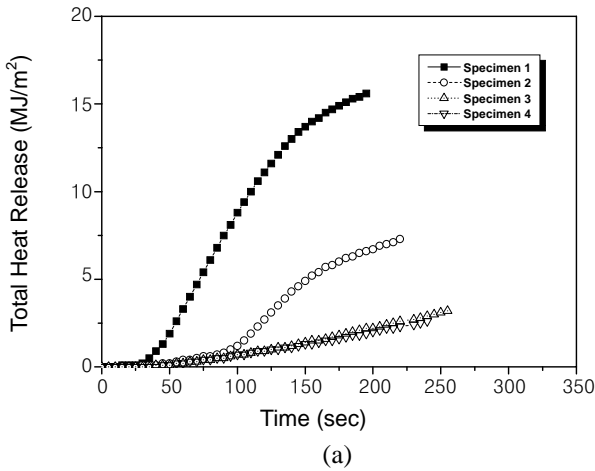


Figure 10. Heat release rate of the NBR/GTR compounds (specimen 1~8).





**Figure 11.** Total heat release of the NBR/GTR compounds (specimen 1~8).

**Figure 12.** CO yield of the NBR/GTR compounds (specimen 1~8).

무기계 난연제의 char 형성능력이 뒷받침되어 우수한 난연특성을 보인 것으로 사료된다. A-COY는 Table 3, Figure 12(a)에서 볼 수 있듯이 EG를 첨가하지 않은 시료 1 (0.084 kg/kg)에 비해 EG를 함유한 시료 2, 3, 4가 각각 0.068, 0.058, 0.057 kg/kg으로 적었는데, 이는 시료 2의 경우 EG의 팽창 시 물을 생성하여 발생가스를 희석시킴과 연기발생억제 효과를 지닌 무기계 난연제와의 상호작용에 의해 A-CO<sub>2</sub>Y (시료 1, 2 : 1.36, 1.30 kg/kg)와 더불어 감소한 것으로 보여진다.<sup>13</sup> 시료 3, 4의 경우는 Figure 12(a)에 보인 바와 같이 장시간의 점화과정에서 A-COY가 어느 정도 발생하였으나 상기와하였듯이 우수한 난연특성으로 인해 착화가 되지 않음으로써 오히려 시료 1 보다 감소한 것으로 사료된다 (Table 3). 이와 관련하여 Figure 13(a), 14(a)에 시간에 따른 COP, CO<sub>2</sub>P를 나타내었다. Figure 16에 대표적으로 시료 3의 char formation을 나타내었는데, 형성된 char가 안정함을 확인할 수 있었으며, 본

논문에는 제시하지 않았지만 시료 4의 char formation은 시료 3과 유사하였다. 따라서 고무재료로 NBR 단독 사용 및 기본 난연제로 무기계 난연제 사용 시, 30 phr 범위 내에서의 EG 사용은 난연특성을 향상시키는데, 즉, 무기계 난연제와의 상호작용에 의해 HRR, THR과 더불어 가스발생량 (A-COY, A-CO<sub>2</sub>Y)을 줄이는데 매우 효과적임을 확인할 수 있었다.

시료 5~8의 경우는 고무재료로 NBR과 GTR을 사용한 조성으로, 시료 5는 EG를 첨가하지 않았으며, 시료 6, 7, 8은 EG를 각각 10, 20, 30 phr 첨가한 것이다. 콘칼로리미터 분석 결과 이 또한 LOI 분석 결과와 유사하였는데, EG를 10 phr 함유한 시료 6의 경우 Table 3, Figure 10(b), 11(b)에서 볼 수 있듯이 EG를 함유하지 않은 시료 5 (A-HRR 78 kW/m<sup>2</sup>, THR 10.6 MJ/m<sup>2</sup>, A-EHC 2.7 MJ/kg)에 비해 A-HRR (10 kW/m<sup>2</sup>), THR (4.5 MJ/m<sup>2</sup>), A-EHC (2.7 MJ/kg)의 많은 감소를, 또한 가스방출량 (A-COY, A-CO<sub>2</sub>Y)이 감소함을 확

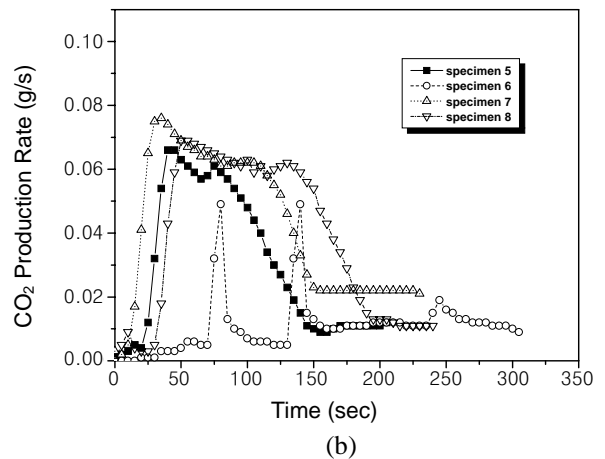
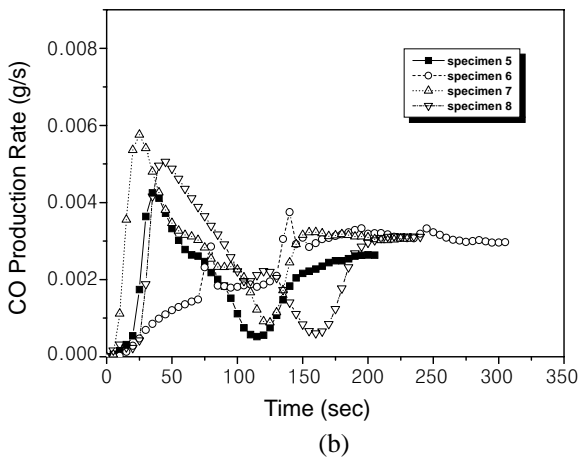
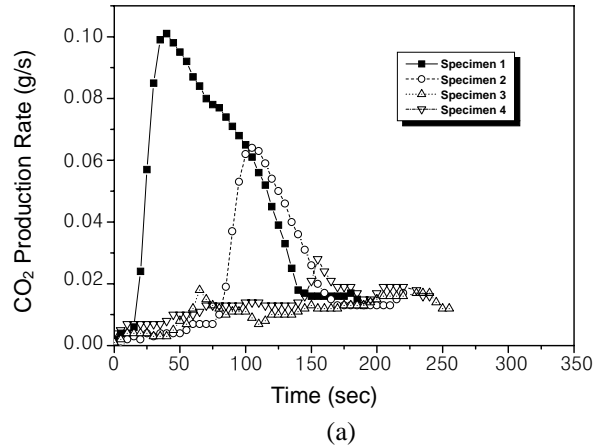
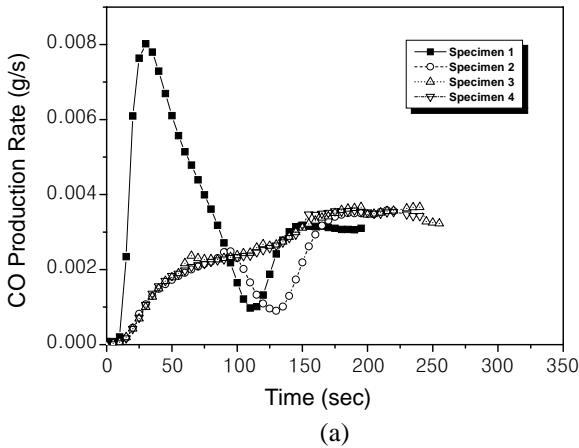


Figure 13. CO production rate of the NBR/GTR compounds (specimen 1~8).

Figure 14. CO<sub>2</sub> production rate of the NBR/GTR compounds (specimen 1~8).

인할 수 있었다 (Figure 12(b)). 이 또한 상기한 바와 같이 heat flux 50 kW/m<sup>2</sup> (약 800 °C)하에서 점화 시 EG의 팽창과 더불어 무기계 난연제의 char 형성을 통한 2차적인 차폐역할이 수행됨으로써 연소에 필수 요소인 산소의 유입이 어려워져 착화가 되지 않음에 따른 것으로 사료된다. 이와 관련하여 Figure 13(b)에 시간에 따른 COP를, Figure 14(b)에 CO<sub>2</sub>P를 도시하였는데, 같은 경향성을 보여주었다. Figure 17, 18에 각각 시료 5, 6의 char formation를 나타내었는데, 시료 6의 char formation이 상대적으로 안정함을, 즉 시료 5의 경우 중앙과 가장자리 사이에 정사각형 형태의 char 함몰 (견고하지 못함)을 보인 반면에 시료 6의 경우는 일부 표면의 갈라짐이 보일 뿐 형성된 char가 견고함을 볼 수 있었다. 시료 7, 8은 오히려 EG의 함량이 증가할수록 각각 A-HRR이 89, 94 kW/m<sup>2</sup>로, THR이 16.3, 17.6 MJ/kg으로, A-EHC가 19.7, 21.2 MJ/kg으로 증가함을, 또한 A-COY 및 A-CO<sub>2</sub>Y도 증가함을 확인할 수 있었다

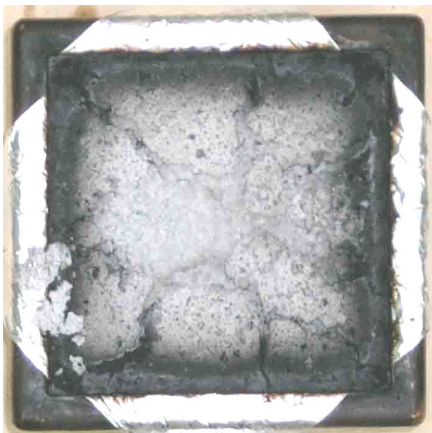
(Table 3, Figure 10(b)~14(b)). 이는 발포특성 조사에서 설명하였듯이 GTR의 사용 및 EG의 함량 증가로 블렌드의 토크가 보다 상승함으로써 발포율의 감소 및 셀의 열린 정도가 증가하여 열린 셀 속으로 열과 산소가 보다 쉽게 유입됨에, 즉 EG 및 무기계 난연제의 난연증진 효과 및 연기발생 희석/억제 효과의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 시료 7과 8의 A-COY를 상호 비교해 보면, 시료 8의 경우 시료 7보다 감소하였는데, 이는 열린 셀 양의 증가 및 형성된 char가 견고하지 못하여 상대적인 완전 연소가 야기됨에 따른 것으로 사료된다 (Table 3, Figure 12(b), 13(b)). 본 논문에는 제시하지 않았지만 시료 7, 8의 char formation은 시료 5보다 좋지 않았다. Figure 14(b)에 시간에 따른 CO<sub>2</sub>P를 도시하였는데, 이와 관련하여 Table 3에 나타내었듯이 A-CO<sub>2</sub>Y는 A-COY의 감소에 따라 상대적으로 시료 8 (1.38 kg/kg)이 시료 7 (1.33 kg/kg)보다 증가함을 확인할 수 있었다.

이로써 콘칼로리미터 분석 결과에 발포특성 (셀 구조 등)이 미치는 영향이 큼을 재확인할 수 있었으며, LOI 분석 결과와 유사한 경향성을 보임을 확인할 수 있었다. Figure 19의 각 시료에 따른 LOI 및 HRR의 비교에서도 볼 수 있듯이 반비례 관계를, 즉 LOI의 증가에 따라 HRR은 감소함을 알 수 있었다. 고무재료로 NBR만을 사용한 경우 EG 30 phr 범위 내에서, GTR을 포함한 경우 EG 10 phr 범위 내에서 EG의 고유 메커니즘 및 무기계 난연제와의 상호작용에 의해 난연특성의 향상 및 가스발생량을 줄이는데 매우 효과적임을, 즉 낮은 HRR, THR, EHC를 가짐을 알 수 있었고, A-COY 및 A-CO<sub>2</sub>Y도 감소함을 알 수 있었다. 고무재료로 GTR을 포함한 경우 EG의 함량이 20 phr 이상에서는 EG의 함량증가에 따라 셀의 열린정도가 많아져 화염분위기 하에서 산소와 열을 차단할 수 있는 안정하고 견고한 char를 형성하지 못함으로써, 즉 발포특성이 양호하지 못함으로써 EG 및 무기계 난연제의 고

유한 난연증진 효과와 연기발생 희석/억제 효과의 저하를 야기함으로써 HRR, THR, EHC 증가와 더불어 가스발생량 (A-COY, A-CO<sub>2</sub>Y) 또한 증가함을 알 수 있었다.

**연기밀도 분석.** 연기밀도 측정시스템을 이용하여 난연제로서 EG의 함량변화에 따른 연기밀도 (smoke density; SD) 변화를, 즉 초기 빛 투과율 100%를 기준으로 연소 시 연기발생에 따른 빛 투과율의 감소율 변화를 측정하였으며, 측정된 값은 1-optical transmittance로 나타내었다. 이를 통해 콘칼로리미터 분석에서의 A-COY와 비교하고자 하였다. 즉 난연성 변화에 따른 연기밀도의 변화를 조사하였다. 그 결과는 Table 3, Figure 20에 나타내었다.

Figure 20에 보인바와 같이 콘칼로리미터 분석에서의 A-COY와 같은 경향성을 보여줌을, 즉 A-COY의 증감에 따라 연기밀도가 증감함을 확인할 수 있었다 (Table 3). 발포특성이 유사할 때 (시료 1~6) EG의 함량 증가에 따라 연기밀도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 상기하였듯



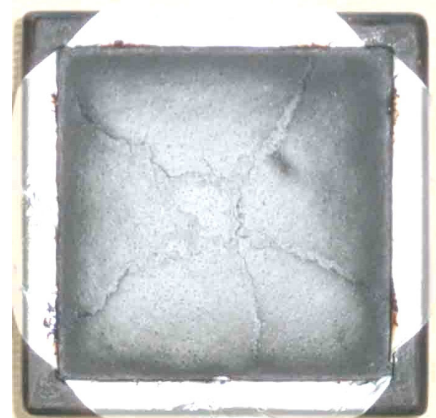
**Figure 15.** Char formation of the NBR/GTR compounds (specimen 1).



**Figure 17.** Char formation of the NBR/GTR compounds (specimen 5).



**Figure 16.** Char formation of the NBR/GTR compounds (specimen 3).



**Figure 18.** Char formation of the NBR/GTR compounds (specimen 6).

이 EG의 고유 메커니즘, 즉 일정온도 (310 °C) 이상에서 팽창하여 물을 생성하여 발생가스를 희석시킴과, 연소의 필수요소인 열과 산소를 차단함으로써 착화가 이루어지지 못함에 기인한 것으로 보여진다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 고무재료로 NBR과 GTR을 사용하고, EG의 함량이 각각 20, 30 phr인 시료 7, 8의 경우 연기밀도가 오히려 증가함을 알 수 있었다. 이는 블렌드의 토크상승으로 인한 발포특성이 양호하지 못함으로써, 즉 셀의 열린정도가 증가함으로써 EG 및 무기계 난연제의 고유한 연기발생 희석/억제 효과의 저하를 야기함에 따른 것으로 보여진다 (Figure 20).

이로써 연기밀도와 콘칼로리미터 분석에서의 A-COY와 유사한 경향성을 보임을 확인할 수 있었고, 발포특성이 양호할 때, 즉 셀 구조에 있어 closed cell을 가질 때, EG의 첨가 및 함량 증가로 인해 연기밀도가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 난연제로서 EG가 연기밀도를 줄이는데 효과적임을 재차 확인할 수 있었다.

**TGA 분석 (열안정성 분석) : 발포체의 열안정성 조**

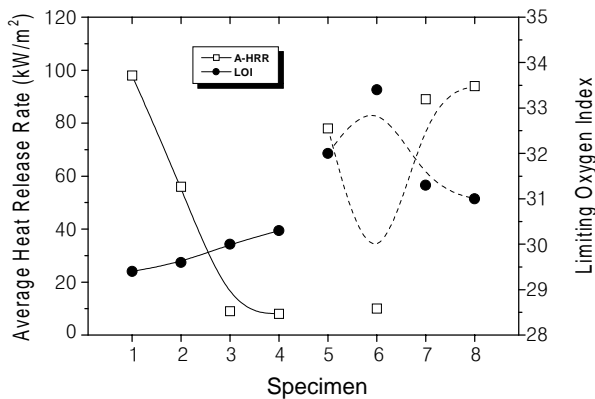


Figure 19. Average heat release rate vs. limiting oxygen index of the NBR/GTR compounds.

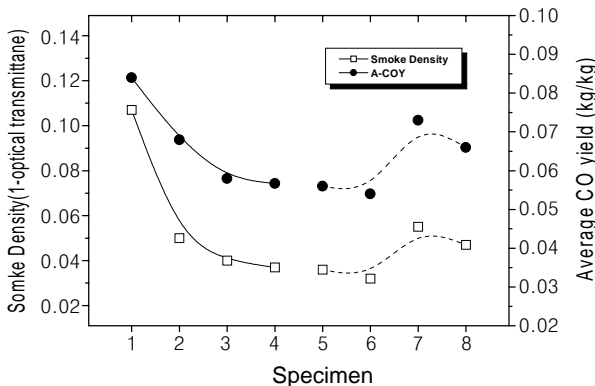


Figure 20. Smoke density (1-optical transmittance) vs. average CO yield of the NBR/GTR compounds.

사에서는 TGA를 이용하여 분해온도, 분해구간, 잔유량 등을 air 분위기 하에서 측정하였으며, 이를 상기한 LOI, 콘칼로리미터 분석 결과와 상호 비교하였다. Table 4, Figure 21에 그 결과들을 나타내었다.

고무재료로 NBR만을 사용한 시료 2~4의 경우 Table 4, Figure 21(a)에서 볼 수 있듯이 시료 1에 비해 EG의 첨가로 인해 초기분해온도 (20~25 °C) 및 최대분해온도 (32~39 °C)의 많은 증가를 보여주었고, 잔유량 (775 °C)에 있어서도 근소하지만 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 상기한 바와 같이 난연제로서 EG가 첨가됨에 따라 특정온도 (310 °C)이상에서 팽창하여 열과 산소를 차단함에, 또한 콘칼로리미터 분석에서 밝혔듯이 무기계 난연제와의 상호작용에 의한 견고한 char 형성을 통해 2차적인 차폐역할을 수행함에 기인한 것으로 사료된다 (Figure 2, Figure 16). 따라서 LOI와 콘칼로리미터 분석 결과와 유사한 경향성을, 즉 EG의 함량이 증가함에 따라 난연특성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 시료 2~4를 상호 비교해 보면, EG의 함량이 증가할수록 초기분해온도 (5.0% 중량손실)는 증가하였으나 최대분해온도는 감소함을 확인할 수 있었다 (Table 4, Figure 21(a)). 이는 EG의 고유특성에 따른 것으로, Figure 3의 TGA/DTG curves에서 약 300~510 °C 구간에서 중량손실을 볼 수 있듯이 EG의 함량이 증가함에 따라 상기한 온도구간에서의 상대적인 중량손실이 많아짐에 따른 것으로 보여진다.

고무재료로 NBR과 GTR을 사용한 시료 5~8의 경우는 Table 4에 나타낸 바와 같이 시료 1~4 (초기분해온도: 171~196 °C, 최대분해온도 : 475~514 °C)와 비교해 전보에서 밝혔듯이 자체적인 난연특성을 지닌 GTR의 첨가로 인해 초기분해온도가 200~218 °C로, 최대분해온도가 518~535 °C로 증가함을 확인할 수 있었다.<sup>3,20</sup> 시료 5~8을 상호 비교하면, Table 4, Figure 21(b)에 보인 바와 같이 초기분해온도는 EG를 10 phr 첨가한 시료 6이 시료

Table 4. TGA/DTG Data of NBR/GTR Compounds (in air)

	$T_d^1$ <sup>a</sup>	$T_d^{\max}$ <sup>b</sup>	residue <sup>c</sup>
	(°C)	(°C)	(%)
1	171	475	32
2	191	514	33
3	193	509	32
4	196	507	35
5	200	535	30
6	216	531	33
7	218	524	35
8	218	518	35

<sup>a</sup>Initial weight reduction onset temperature (5.0% weight loss temperature).

<sup>b</sup>DTG maximum peak. <sup>c</sup>Weight percent of residue at 775 °C.

5 (EG 0 phr)에 비해 약 16 °C 증가하였으나, EG 20 phr인 시료 7은 시료 6에 비해 근소하지만 작은 증가 (2 °C)를, EG 30 phr인 시료 8은 시료 7에 비해 더 이상의 증가를 보여주지 않음을 알 수 있었다. 최대분해온도는 시료 5, 6, 7, 8순으로, 즉 EG의 함량이 증가할수록 535, 531, 524, 518 °C로 감소하는 경향을 보여주었고, 잔유량 (775 °C)은 30, 33, 35, 35% (시료 5, 6, 7, 8 순)로 EG 20 phr 범위 내에서 작은 증가를 보였으나, EG 30 phr에서는 더 이상의 증가를 보여주지 않음을 확인할 수 있었다 (Table 4, Figure 21(b)). 이는 시료 6의 경우 발포특성에서 언급하였듯이 GTR을 20 wt% 포함하고서도, EG 10 phr 범위 내에서 시료 5 (Figure 7)와 같이 모재고분자에 대한 EG를 비롯한 첨가제의 분산이 양호하여 비교적 균일한 closed cell을 가짐으로써, 상기한 바와 같이 난연제로서 EG가 첨가됨에 따라 특정온도 이상에서 팽창하여 열과 산소를 차단함에, 또 char 형성에 기여도가 높은 무기계 난연제와의 상호작용에 의해 초기/최대분해온도 및 잔유량이 증가한 것으로 사료된다. EG 20 phr 첨가된 시료 7의

경우는 EG의 함량이 증가함에 따라 블렌드의 토크가 상승하게 되고, 모재고분자에 대한 분산성이 저하되어 상대적으로 셀의 열린정도가 증가 (semi-closed cell)함으로써 EG의 고유한 난연특성을 잘 살리지 못함에, 즉 EG의 난연효율 감소에 따라 초기분해온도 및 잔유량의 작은 증가를, 최대분해온도는 감소한 것으로 생각된다. 시료 8 (EG 30 phr)의 경우는 시료 7과 유사한 셀 구조 (semi-closed cell)를 가졌으나, 이 또한 EG의 함량 증가로 셀의 열린정도가 시료 7에 비해 더 증가함으로써 EG의 난연효율 감소가 상대적으로 커져, 즉 셀의 열린정도 증가가 열적 특성에 미치는 영향이 더욱 커짐에 따라 최대분해온도의 감소와 초기분해온도 및 잔유량의 증가를 보이지 않은 것으로 생각된다.

이로써 발포체의 TGA 분석결과 발포특성 (셀 구조)으로 인해 LOI 및 콘칼로리미터 분석 결과와 일부 (시료 7, 8) 상이하였으나, 대체적으로 유사함을 알 수 있었고, 발포체의 발포특성이 열적특성에 미치는 영향이 큼을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 팽창 흑연 (EG)을 포함한 NBR/GTR 발포체를 제조하고, 이들의 난연특성 (한계 산소 지수, 열 방출속도, 열안정성, 연기밀도 등) 및 발포특성 (발포율, 셀 구조 등)에 EG가 미치는 영향을, 즉 EG의 함량증가에 따른 각 특성들의 변화를 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 발포특성에 있어서는 고무재료로 NBR만을 사용한 경우 EG의 함량이 30 phr 범위 이내에서, GTR을 포함한 경우 EG 10 phr 범위 내에서 EG를 사용하지 않은 경우와 유사한 셀 구조 및 첨가제 분산을 가짐을 알 수 있었으며, 블렌드의 토크 등이 발포특성에 미치는 영향을 알 수 있었다.

2) 한계 산소 지수 (LOI) 분석 결과 고무재료로 NBR 단독 사용 시는 EG의 함량이 30 phr, NBR과 GTR을 사용한 경우는 10 phr 범위 내에서, EG의 함량이 증가함으로써 특정온도 이상에서 팽창함과 더불어 무기계 난연제와의 상호작용에 의해 열과 산소의 유입을 차단하여 더 이상의 연소진행을 방해함으로써 LOI가 증가함을 알 수 있었다.

3) 콘칼로리미터 분석 결과 한계 산소 지수 분석 결과와 유사한 경향성을, 즉 LOI가 증가함에 따라 HRR, THR 등이 감소함을 알 수 있었다. 고무재료로 NBR만을 사용한 경우 EG 30 phr 범위 내에서, GTR을 포함한 경우 EG 10 phr 범위 내에서 EG의 고유 메커니즘 및 무기계

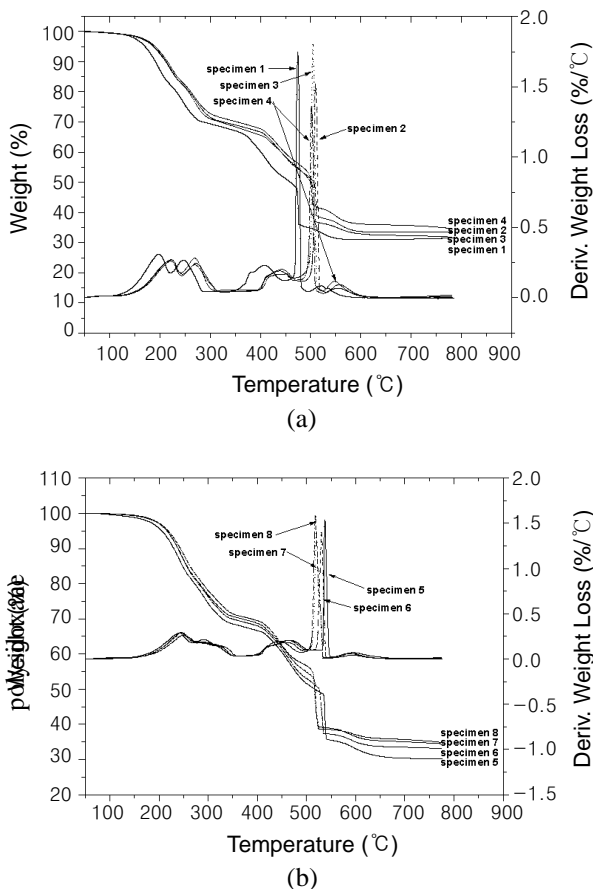


Figure 21. TGA/DTG curves of the NBR/GTR compounds (in air) (specimen 1~8).

난연제와의 상호작용에 의해 난연특성의 향상 및 가스발생량을 줄이는데 매우 효과적임을, 즉 낮은 HRR, THR, EHC를 가짐을 알 수 있었고, A-COY 및 A-CO<sub>2</sub>Y도 감소함을 알 수 있었다.

4) 연기밀도에 있어 콘칼로리미터 분석에서의 A-COY와 유사한 경향성을 보임을 확인할 수 있었고, 발포특성이 양호할 때, 즉 closed cell을 가질 때, EG의 첨가 및 함량 증가로 인해 연기밀도가 감소함을 알 수 있었다.

5) TGA 분석 결과 발포특성 (셀 구조)으로 인해 LOI 및 콘칼로리미터 분석결과와 일부 상이하였으나, 대체적으로 유사함을 알 수 있었다. 고무재료로 NBR만을 사용한 경우 EG의 함량이 30 phr, GTR을 포함한 경우는 EG 10 phr 범위 내에서 EG의 함량이 증가함에 따라 고유메커니즘에 의해 초기분해온도 및 잔유량이 근소하지만 증가함을 확인할 수 있었다.

## References

1. S. J. Kim, *Polymer Science and Technology*, **6**, 118 (1995).
2. H. H. Park and C. S. Lee, *Elastomer*, **38**, 1 (2003).
3. S. C. Moon, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Elastomer*, **37**, 159 (2002).
4. D. S. Hae, *Elastomer*, **17**, 22 (1982).
5. K. W. Lee and K. E. Kim, *Journal of the KIIS*, **16**, 48 (2001).
6. S. B. Kwak, C. H. Jung, J. D. Nam, J. H. Kim, M. A. Choi, and J. H. Kong, *Polymer(Korea)*, **24**, 777 (2000).
7. S. S. Choi, W. B. Im, J. H. Kim, Y. A. W. Park, and J. W. Woo, *Elastomer*, **37**, 224 (2002).
8. C. D. Seol, H. Y. Lee, and I. H. Park, *Polymer(Korea)*, **15**, 191 (1991).
9. Y. J. Kim, S. W. Kang, J. H. Rhu, I. H. Kim, K. S. Suh, and H. G. Yoon, *Polymer(Korea)*, **26**, 5 (2002).
10. S. K. Jang, S. K. Shin, and T. S. Kim, *Analytical Science & Technology*, **14**, 83 (2001).
11. *The Polyurethane World*, 114 (2002).
12. KIPO, Trends Analysis of New Technology: Additives, 2001.
13. M. Lewin, S. M. Alas, and E. M. Pearce, *Flame Retardant Polymeric Materials*, 1st Ed., Plenum Press, New York, 1975.
14. *The Polyurethane World*, 120 (2003).
15. G. M. Jung, *Samsung Technical Literature*, 8 (1999).
16. J. T. Kim, W. J. Soon, W. H. Kim, and B. H. Ahn, *Elastomer*, **36**, 52 (2001).
17. H. S. Kim and S. Y. Choi, *KIRI*, **29**, 213 (1994).
18. D. Klempner and K. C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, New York and Barcelona, 1991.
19. K. H. Seo, C. H. Choi, D. H. Oh, and J. C. Lim, *Polymer(Korea)*, **18**, 641 (1994).
20. S. C. Moon, J. C. Lee, J. K. Choi, and B. W. Jo, *Elastomer*, **38**, 251 (2003).