



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士學位論文

3성분계 난연성 도료의
최적 조성비에 대한 실험적 연구



2022年 2月

釜慶大學校 産業大學院

消防工學部

趙 埠 庸

工學碩士學位論文

3성분계 난연성 도료의
최적 조성비에 대한 실험적 연구

指導教授：崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2022年 2月

釜慶大學校 産業大學院

消防工學部

趙 埠 庸

趙垺庸의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2022年 2月 25일



委員長 工學博士 李 致 營 (印)



委 員 工學博士 全 俊 鎬



委 員 工學博士 崔 載 旭



목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1. Fire retardant materials	3
2.2. Intumescent mechanism	6
3. 실험장치 및 실험방법	8
3.1. 실험시료	8
3.1.1. 시편	8
3.1.2. 원료	8
3.2. 실험장치	11
3.3. 실험방법	13
3.3.1. 시료 제조	13
3.3.2. 팽창도 실험	13
4. 실험결과 및 고찰	15
4.1. Ammonium polyphosphate의 최적 조성	15
4.2. Pentaerythritol의 최적 조성	20
4.3. Melamine의 최적 조성	26

4.4. 시너지 효과를 주는 첨가제 TiO_2 를 이용한 팽창도 실험.....	32
5. 결 론.....	38
참고문헌.....	39
Abstract.....	43



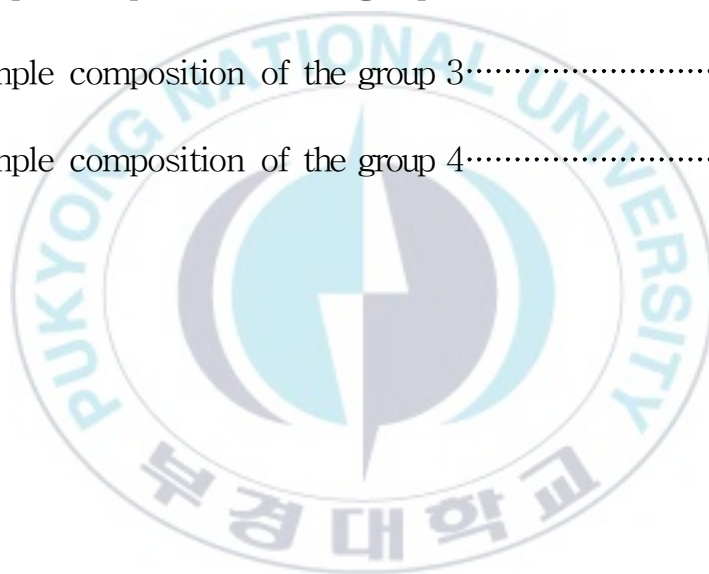
List of Figures

Fig. 1. Molecular structure of APP.....	4
Fig. 2. Molecular structure and synthesis of PER.....	4
Fig. 3. Molecular structure of MEL.....	5
Fig. 4. Model of the intumescence.....	6
Fig. 5. Mechanism of formation of intumescent carbonaceous foam.....	7
Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus for mixing equipment	11
Fig. 7. Schematic diagram of experimental apparatus for fireproof measurement.....	12
Fig. 8. Dry film thickness of the group 1.....	16
Fig. 9. The relationship between molar ratio of APP and expansion volume in the group 1.....	17
Fig. 10. Comparison between molar ratio of APP and relative index of density in the group 1.....	19
Fig. 11. Dry film thickness of the group 2	21
Fig. 12. The relationship between PER increase and expansion volume in the group 2	24
Fig. 13. Comparison between molar ratio of PER and relative index of	

density in the group 2	25
Fig. 14. Dry film thickness of the group 3	27
Fig. 15. The relationship between molar ratio of MEL and expansion volume in the group 3	29
Fig. 16. Comparison between molar ratio of MEL and relative index of density in the group 3.....	31
Fig. 17. Dry film thickness of the group 4.....	35
Fig. 18. The relationship between molar ratio of TiO_2 and expansion volume in the group 4.....	36
Fig. 19. Comparison between molar ratio of TiO_2 and relative index of density in the group 4.....	37

List of Tables

Table 1. Characteristics of ammonium polyphosphate.....	9
Table 2. Characteristics of pentaerythritol.....	10
Table 3. Characteristics of melamine.....	10
Table 4. Sample composition of the group 1.....	15
Table 5. Sample composition of the group 2.....	20
Table 6. Sample composition of the group 3.....	26
Table 7. Sample composition of the group 4.....	33



1. 서 론

팽창 난연제는 1930년부터 난연성 연구가 시작되어, 난연 효과가 뛰어난 할로젠 유기화합물을 중심으로 연구가 진행되고 사용됐다. 할로젠 유기화합물을 이용한 팽창 난연제는 연소할 때 할로젠 radical 생성되고 이들이 연소에 관여하는 수소 또는 히드록시 radical을 포획하고 연소과정을 방해하여 난연 효과를 나타내고 있다. 하지만 라디칼 포획과정에서 부식성이 높은 할로젠화 수소가 배출되고 많은 유독성 가스를 발생시킨다^{1,2)}. 따라서 현재는 할로젠 유기화합물을 사용한 난연제는 Halogen-free 난연제로 옮겨가는 추세이다³⁾.

다양한 Halogen-free 난연제 중에서는 인계 난연제가 가장 많은 주목을 받고 있다. 인계 난연제는 Phosphate계 난연제와 Phosphonate 및 Phosphinate계 난연제, Phoshine oxide계 난연제 등으로 나뉘어진다. Halogen-free 난연제 연구에서는, 팽창성(Intumescent)에 집중하는데, 팽창 중에 Char를 형성하게 된다. 이 Char는 화재로부터 주요 구조물을 보호함은 물론 환경 친환경적이고 고능률이며 적하 방지(Anti-dripping), 연기 발생량이 적은 특성이 있어 많은 관심을 받고 있다. 대표적인 난연제로서 IFR(Intumescent flame retardant)을 들 수 있다^{4,5)}.

IFR 시스템은 Acid source, Carbon source, Blowing agent 등으로 구성되어지며, 대표적인 Acid source로는 Ammonium polyphosphate(APP),

carbon source에는 Pentaerythritol(PER), 그리고 Blowing agent에는 Melamine(MEL)이 주로 사용된다^{6,7)}.

IFR 시스템의 핵심 재료인 APP/PER/MEL의 3성분계를 이용한 팽창 난연제의 메커니즘은 산성 공급원, 탄소 공급원, 발포제 사이의 상호작용을 통해서 나타난다. 즉, IFR 시스템이 가열되면 산성 공급원은 탄소 공급원과 탈수반응 및 탈에스테르화 반응 등이 일어나며 상호작용을 하는데, 이는 최종적으로 교차결합을 통하여 탄화 장벽을 형성한다⁸⁾.

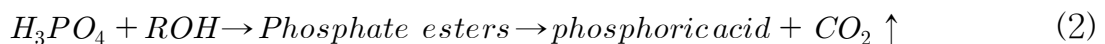
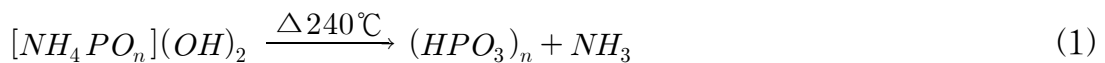
지금까지의 팽창 난연제 연구들은 새로운 물질들을 테스트해보고 좀더 효율적인 시스템 구축을 위한 연구들이 주를 이루었으며 대표적인 연구 결과들을 요약해 보면 Lai 등은 bicyclic phosphate 함유한 IFR을 합성하여 화염억제성능과 polypropylene의 열적 안정성을 향상시켰다⁹⁾ 또한, Chen 등은 IFR을 hydrogen-bonded complex를 합성하여 연구하였다¹⁰⁾. 그리고 다른 접근으로는 대체제 말고 첨가제를 넣어 주면서 시너지를 일으키는 물질들에 대한 연구였다¹¹⁾.

하지만 대부분은 첨가제를 이용한 효율증대나 더 효과적인 대체 물질을 찾는 연구들에 초점이 맞추어져 있고 APP/PER/MEL의 조성비 최적화에 관한 연구는 잘되어 있지 않아 APP와 PER, MEL을 몰(mole) 비율을 달리하여 3성분계 난연성 도료의 최적의 조성비를 찾는 연구를 진행하게 되었다.

2. 이론적 배경

2.1. Fire retardant materials

Fig. 1는 APP의 구조식을 나타내었으며, 분자식의 경우에는 $[NH_4PO_n](OH)_2$ 의 분자식을 가지며 240 °C에서 암모니아와 Phosphoric acid로 분해된다. 식 (1)은 이를 나타낸다. 나무에서의 셀룰로스(Cellulose)와 같이 carbon-based poly-alcohols의 탈수화 작용을 하는 산 촉매제로서 작용한다. 즉 Phosphoric acid(H_3PO_4 =polyphosphoric acid $(HPO_3)_n$)는 열에 불안정한 Phosphate esters를 형성하기 위하여 알콜그룹(ROH, R=알킬기))과 함께 반응한다. 식 (2)에서 보듯이 에스테르는 Carbon dioxide(CO_2)를 방출하고 Phosphoric acid catalyst를 재생시키기 위해 탈에스테르 반응을 통하여 분해된다. 이렇게 생성된 불연성의 CO_2 (Non-flammable carbon dioxide)의 방출은 공기 중의 산소와 연소 중에 있는 재료의 가연성 분해 생산물을 희석시킨다¹²⁾.



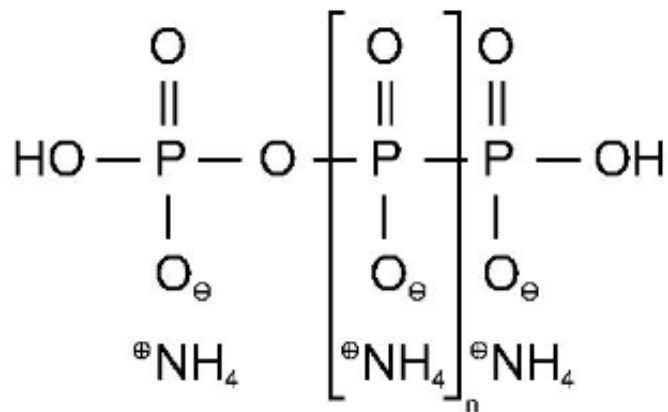


Fig. 1. Molecular structure of APP.

PER는 폴리올(Polyol)로 분류되고 하얀 고체인 유기화합물로서 분자식은 $C_5H_8(OH)_4$ 이다. Fig. 2에서 보듯이 네 개의 OH기를 가지고 있어 APP의 Polyphosphoric acid와 반응하여 Phosphate ester를 형성하고 탈수 반응과 탈에스테르 열분해 반응을 통하여 탄화되어 두터운 탄화 장벽을 형성하게 된다¹³⁾.

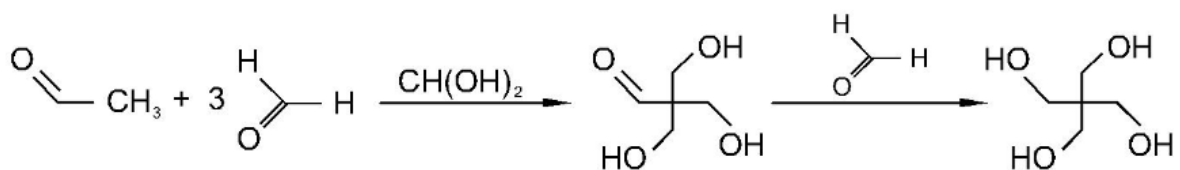


Fig. 2. Molecular structure and synthesis of PER.

Fig. 3에는 MEL의 구조식을 나타내었으며 $C_3H_6N_6$ 의 분자식을 가진다. MEL은 하얀 고체로서 화재 시 분해 및 중합반응을 통하여 암모니아가 배출되고 이는 연소에 사용되는 산소와 결합하여 질소 가스와 수증기를 생성시키게 되며 식(3)과 같이 나타낼 수 있다¹⁴⁾.

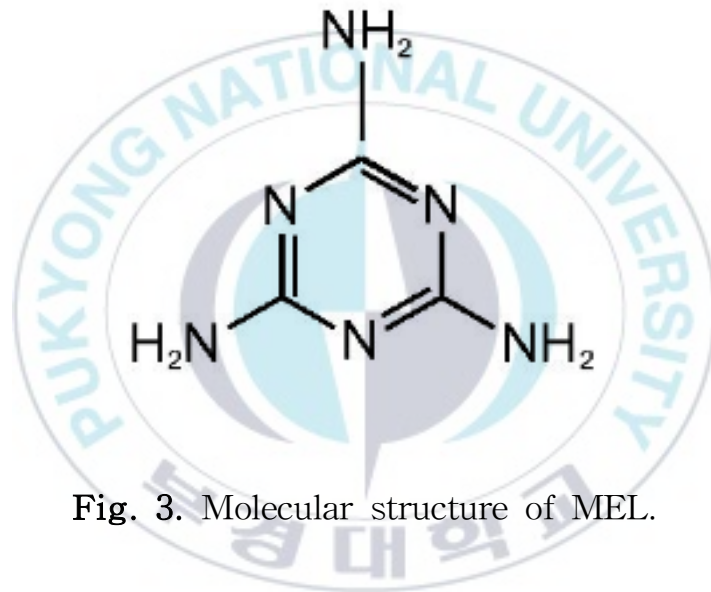


Fig. 3. Molecular structure of MEL.



2.2. Intumescent mechanism

팽창 난연제의 메커니즘은 탈수화 작용하는 산 촉매제인 APP와 탄화되어 두꺼운 장벽을 만드는 PER와 발포제(MEL) 사이의 상호작용을 통해서 나타난다. 즉, IFR 시스템이 가열되면 산성 공급원은 탄소 공급원과 탈수반응 및 탈에스테르화 반응등이 일어나며 상호작용을 하는데, 이는 최종적으로 교차결합을 통하여 탄화 장벽을 형성한다¹⁶⁾. 팽창 난연제의 모델과 메커니즘은 간략하게 요약하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다¹⁷⁾.

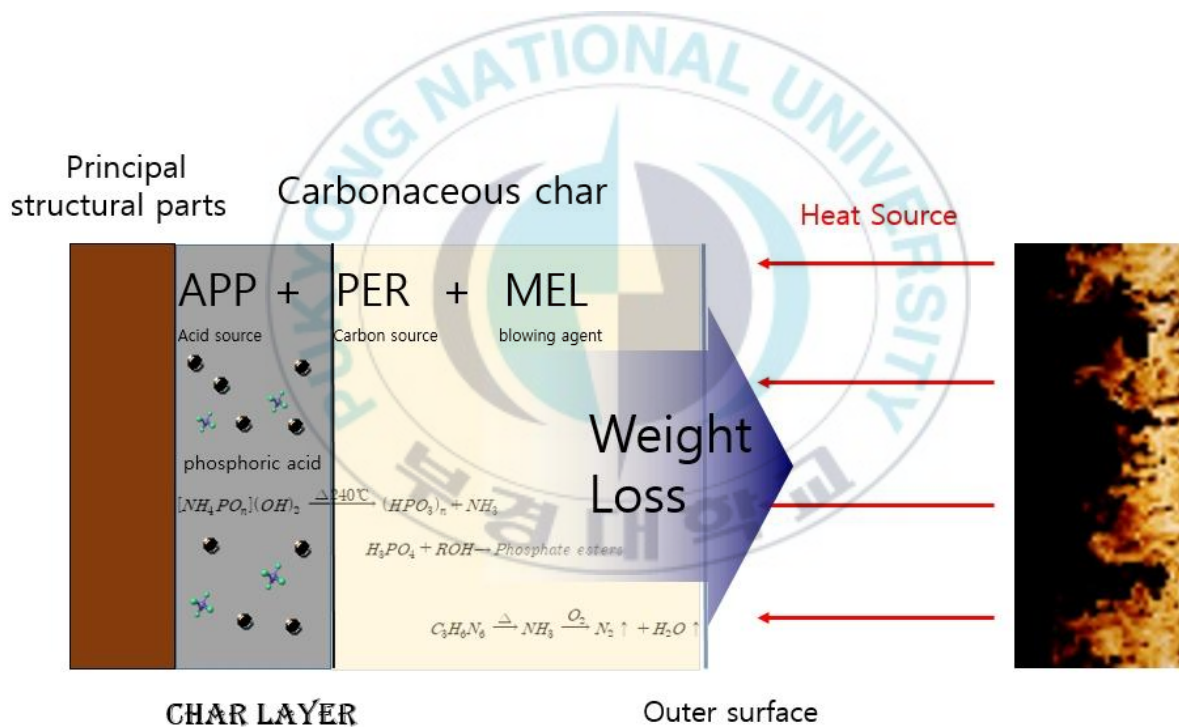


Fig. 4. Model of the intumescence.

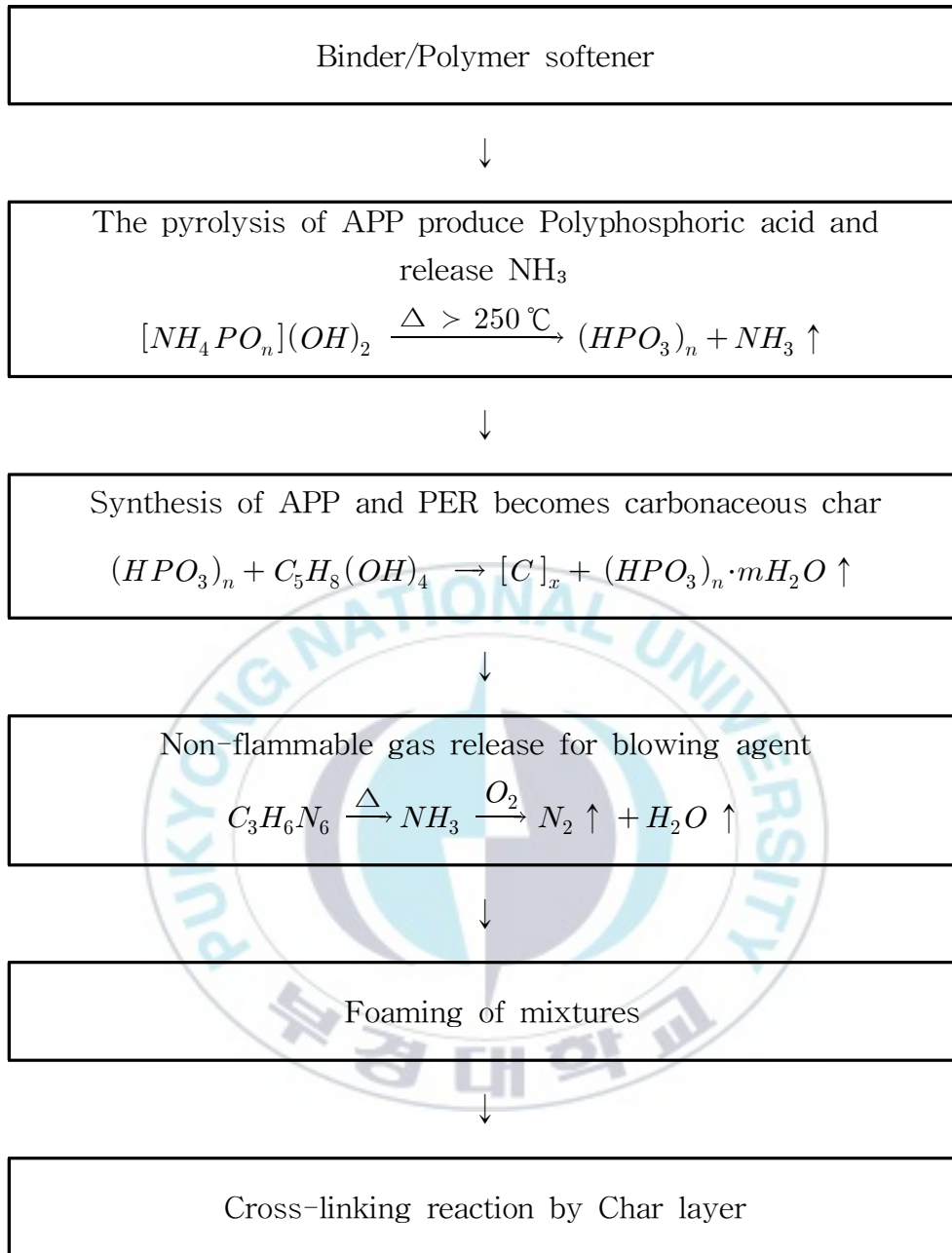


Fig. 5. Mechanism of formation of intumescent carbonaceous foam.

3. 실험장치 및 실험방법

3.1. 실험시료

3.1.1. 시편

건축구조 부재의 내화시험 방법인 KS F 2257-1을 이용하여 시편을 제작하였으며, 시편의 크기는 10 cm × 20 cm × 6.2 cm로 T-Bar 형태로 제작하였다.

3.1.2. 원료

내화도료의 주요 성분인 APP는 Hangzhou JLS Flame Retardants Chemical(중국)에서 JLS-APP 제품을 구매하였으며 Table 1에 APP의 특성을 나타내었다. 또한, 탄화물 형성체인 PER는 Perstorp(스웨덴)에서, Charmor PM40 제품의 특성을 Table 2에 나타내었으며, 발포제인 MEL은 (주)Yong's Corporation(한국)에서 Melamine cyanurate 제품을 사용하였으며, MEL의 특성을 Table 3에 나타내었다.

도료를 구성하는 구성성분으로서 도막 형성 수지인 Epoxy resin은 (주)국도화학(한국)에서 YD-128 (diglycidyl ether of bisphenol A type)을 제조사로부터 제공받아 사용하였으며, 용매인 Xylene은 (주)SK Chemicals(한국)에서 O-자일렌을, 시너지효과를 주는 첨가제인 TiO_2 는 (주)COSMO Chemical(한국)에서 COTIOX KA-100, Fumed silica (SiO_2)는 Evonik Operations GmbH에서 AEROSIL R972 제품을 K사로부터 제공받아 사용하였으며, 염화파라핀(Chlorinated paraffine)은 XINGYANG NO.10 Chemical Co(중국)에서 chlorinated paraffine 70#을 P사로부터 제공받아 사용하였다.

Table 1. Characteristics of ammonium polyphosphate

Chemical name	JLS-APP	
CAS No.	68333-79-9	
Structural formula	$[NH_4PO_n](OH)_2$	
Specification	Index	Results
Appearance	White power	White powder
Phosphorus, % , m/m	31.0 - 32.0	31.8
Nitrogen, %, m/m	14.0-15.0	14.4
Solubility in water(10% suspension) %, m/m, $\leq$	0.50	0.10
Viscosity(25 °C, 10% suspension) mPa.s , $\leq$	100	3.8
Water content , %, m/m, $\leq$	0.25	0.06
Particle size(>100 μm), m/m, % $\leq$	0.20	Pass test
Density at 25 °C, g/cm ³	1.85-2.00	Pass test
Average particle size, μm	Approx. 18	Pass test
pH value	5.5-7.5	6.2
Acid nuber, mgKOH/g, $\leq$	1.0	0.06

Table 2. Characteristics of pentaerythritol

Chemical name	Charmor PM40
CAS No.	115-77-5
Structural formula	$C(CH_2OH)_4$
Mono pentaerythritol content %	Min. 98
Hydroxyl number	1625 - 1650
Particle size < 40 μm	Min. 98
Water content(%)	0.1
Melting point($^{\circ}C$)	260 $^{\circ}C$
Water solubility(25 $^{\circ}C$)	5.3 $^{\circ}C$
Oil absorption number(ml/100 g)	41 ml/100 g

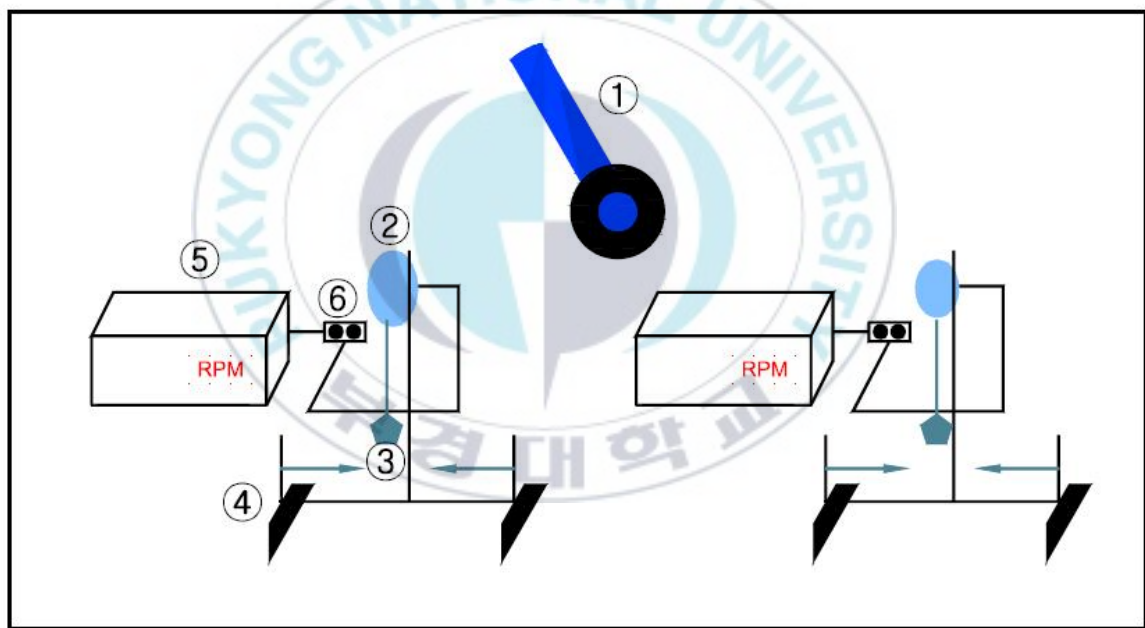
Table 3. Characteristics of melamine

Chemical name	Melamine Cyanurate	
CAS No.	37640-57-6	
Structural formula	$C_3H_9N_3O_3$	
Appearance	white Powder(Solid)	
Item	Specification	Results
MCA(%)	≥ 99.5	99.70
Whiteness	≥ 96	97.4
Excess cyanuric acid(%)	≤ 0.20	0.15
Volatile(%)	≤ 0.20	0.03
PH 50 g/L(water)	5.0-7.0	6.53

3.2. 실험장치

믹싱장치는 P사에서 제작하여 사용하는 장치를 이용하였으며, 개략도는 Fig. 6에 나타내었다. 도료의 도장은 P사의 도장실을, 팽창실험장치(가로 50 cm × 세로 50 cm × 높이 50 cm)는 P사에서 자체 제작한 내화시험 장치를 이용하여 수행하였으며, 개략도는 Fig. 7에 나타내었다.

두께측정은 Elcometer의 Digital coating thickness gauge A456C를 이용하여 피복 두께를 측정하였다.



- | | |
|--------------------|----------------|
| ① Air inlet damper | ④ Supporter |
| ② Mixing motor | ⑤ RPM |
| ③ Mixing a pivot | ⑥ Power supply |

Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus for mixing equipment.

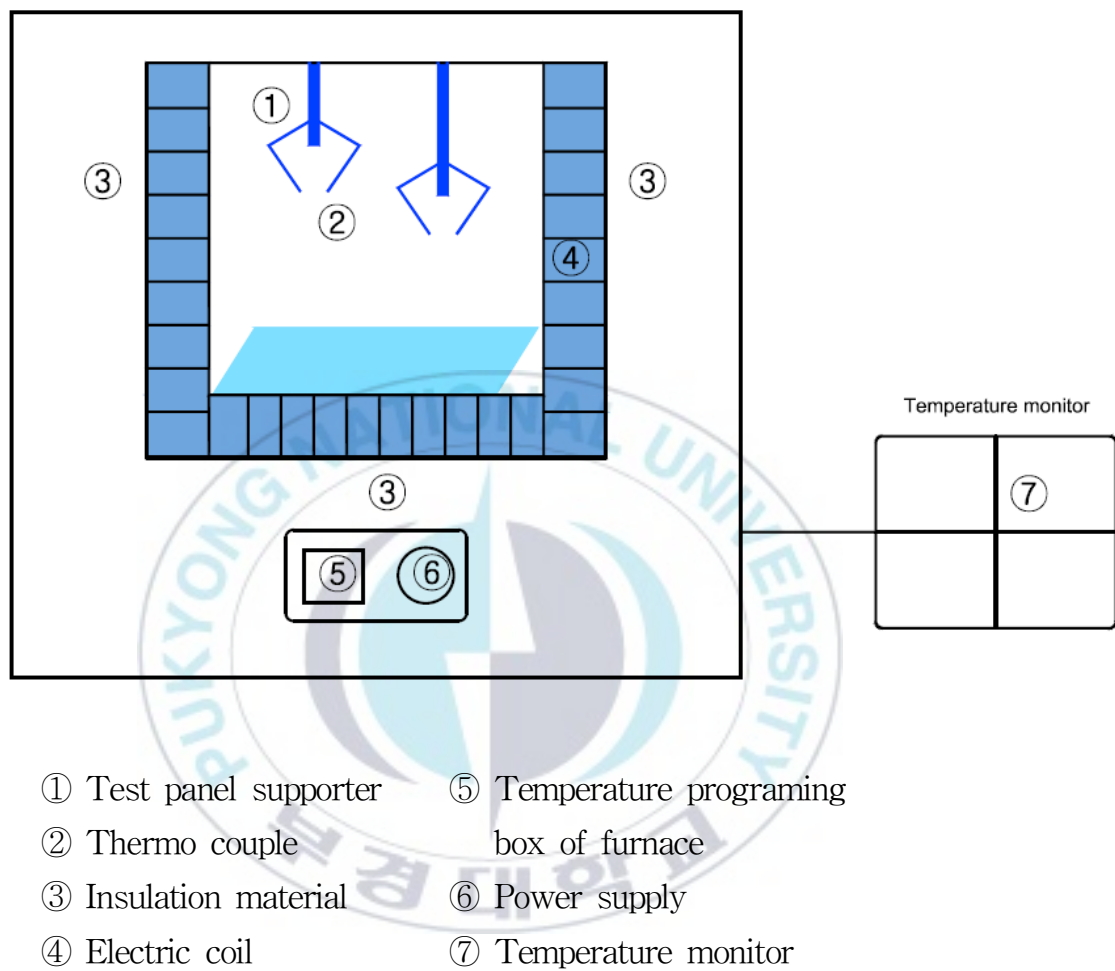


Fig. 7. Schematic diagram of experimental apparatus for fireproof measurement.

3.3. 실험방법

3.3.1. 실험시료 제조

본 실험에서 실험시료를 제조하기 위하여 온도 25 °C 습도 50%RH, 무풍인 실험실에서 다양한 조성비로 실험시료를 제조하였으며, 그 중 A2P1M1은 제조법은 다음과 같다.

둥근 주석 캔 1000 mL 용기에 Resin을 170 mL을 넣고 180 mL의 Xylene을 넣었다. Fumed silica를 16.0 g을 용기에 넣고 1100 rpm으로 5분 동안 교반시켰다. 다음으로 Chlorinated paraffine를 4.0 g을 넣고 10분 동안 반응시켜 황색에서 흰색으로 색상 변화가 이루어질 때까지 섞어 주었다. MEL을 126.12 g을 용기에 넣고 30분간 반응시킨 후, PER을 136.16 g을 6분 동안 혼합시켰다. 마지막으로 APP을 194 g을 넣고 20분 동안 섞어 준 후, 온도를 리플렉스하기 위하여 뚜껑 역할로서 호일로 감싼 후 rpm을 1100에서 3300으로 고속 분산하여 30분 동안 교반시키고, 상온에서 믹싱 혼합액을 24시간을 경화시킨 후 시료를 완성하였다.

3.3.2. 팽창도 실험

도장은 급기, 배기 설비 시설이 되어 있는 도장실에서 진행하였으며 도장 두께는 1200 μm 로 air spray 방법으로 3회 진행하였다. 도장 후 10시간 이상 자연 건조 시킨 후 도료로써의 효용성을 확인하기 위하여 Dry film thickness(DFT)을 수행하였다. 두께는 Digital coating thickness gauge A456C를 이용하여 μm 단위까지 측정하였다. 팽창도와 밀도를 측정하여 팽창 난연제의 최적 조성비를 찾고자 하였다. 밀도를 구하기 위한 무게는

도료를 바르지 않은 시편을 저울을 이용하여 무게를 측정하고 실험에 사용된 시료들은 가열 전 무게를 제어 도료만의 무게를 계산하였으며, 가열 후 팽창된 시료는 무게를 측정한 후, 시편의 무게를 제하여 도료 순수 무게를 측정하여 감소한 무게를 측정하였다. 팽창도는 시편만 넣어서 물을 가득채워둔 비커에서 시편을 빼낸 후, 800 ℃ 30초간 반응시키고 상온에 방치된 팽창된 시편을 넣어 팽창된 부피를 넘쳐흐른 물의 양을 이용하여 메스실린더로 측정하였다. 측정된 무게와 부피를 이용하여 밀도를 계산하고, 팽창 전의 밀도를 100으로 환산한 후 밀도의 감소를 상대 밀도로 나타내었다. 각 두께, 팽창도, 밀도의 실험군은 각각 4회 반복하여 평균 및 표준편차를 구하였으며, t-test를 이용하여 시료 간 유의성 검증을 수행하였다.



4. 실험결과 및 고찰

4.1. Ammonium polyphosphate의 최적 조성

Carbone source인 PER와 Blowing agent MEL를 1:1 비율로 고정해 둔 후 반응의 초기 촉매제로 관여하는 APP 농도를 0, 1, 2, 3배로 변화시켜 가면서 APP의 최적 농도를 알아보는 실험을 수행하였다. Table 4에는 조성물비에 따라서 Group 1이라 정한 후에 시료명으로 각각 A0P1M1, A1P1M1, A2P1M1, A3P1M1로 명명하였다.

Table 4. Sample composition of the group 1

Sample	Molar ratio		
	APP	PER	MEL
A0P1M1	0	1	1
A1P1M1	1	1	1
A2P1M1	2	1	1
A3P1M1	3	1	1

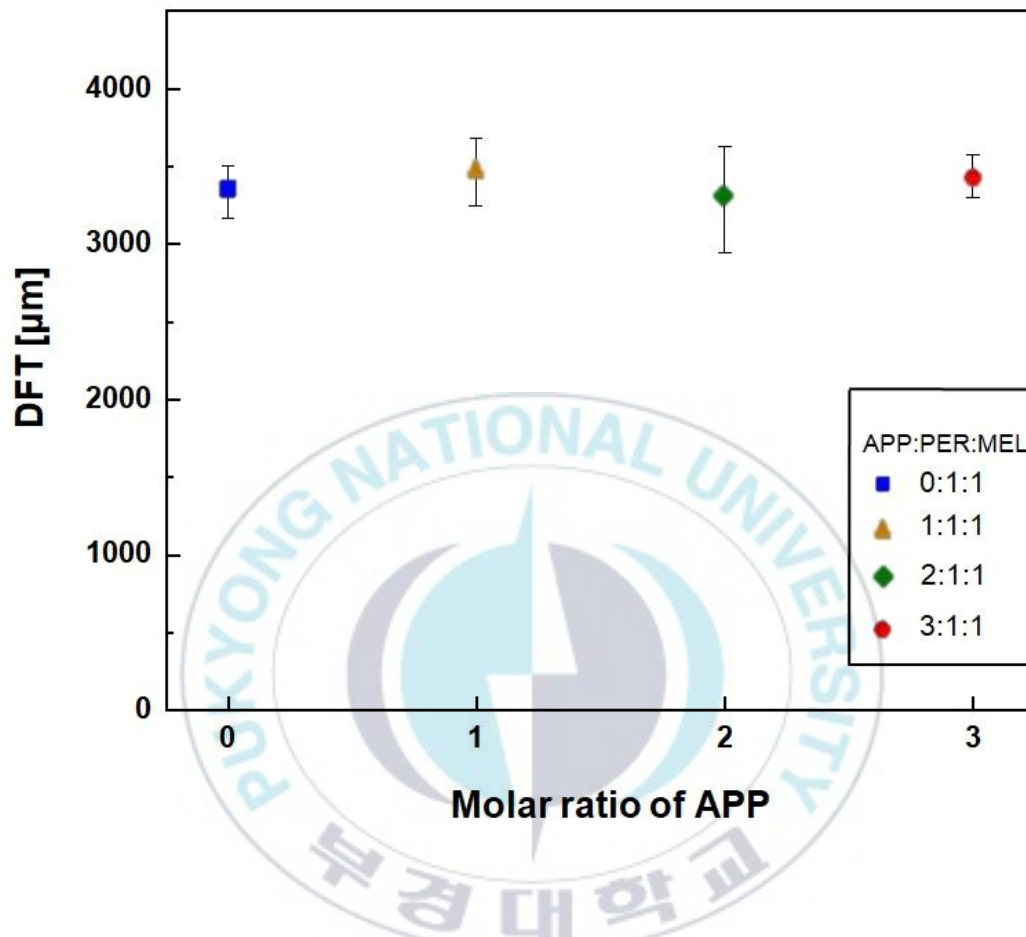


Fig. 8. Dry film thickness of the group 1.

도료의 물성은 Group 1의 모든 시료가 유의미한 차이 없이 양호한 발림을 보여주었으며, 에어 스프레이 후 도장 된 두께 측정 결과 3009 μm 에서 3791 μm 정도의 두께로 도장 된 것을 확인할 수 있었다. 도료의 도포 두께는 시료 간 유의미한 차이를 보이지 않았다.

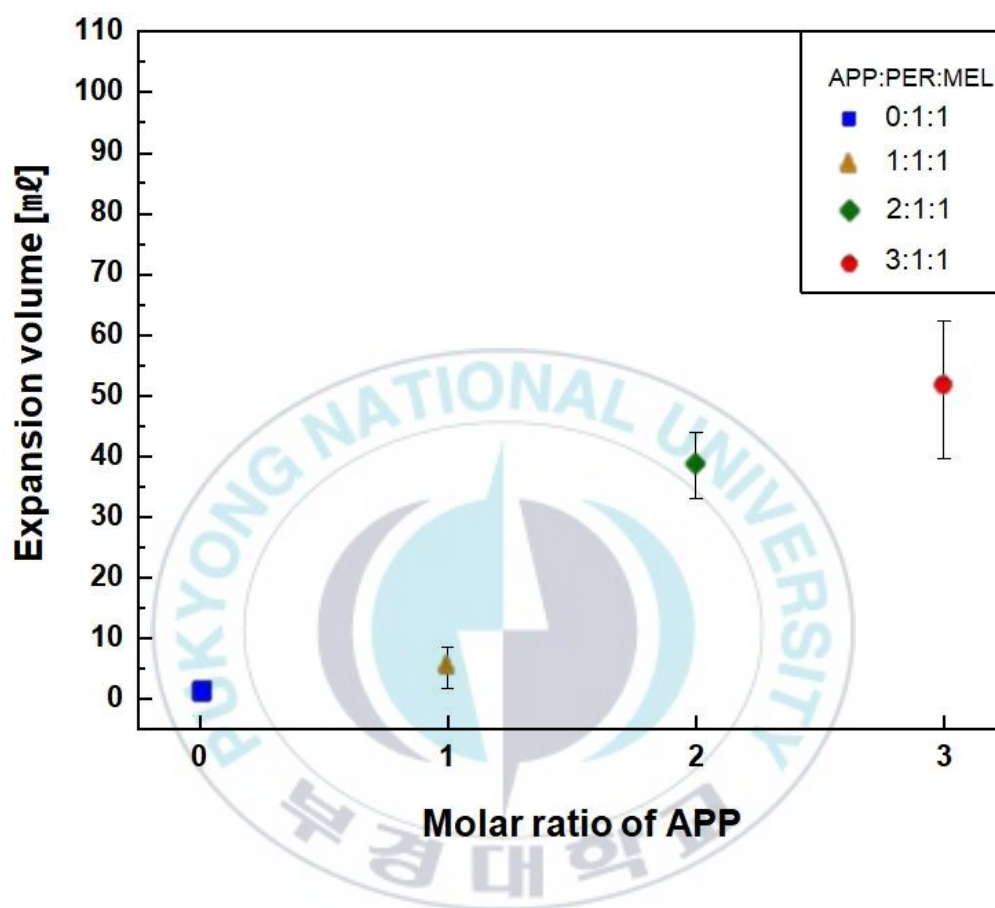


Fig. 9. The relationship between molar ratio APP and Expansion volume in the group 1.

구획 화재에서 가연물의 량(연료량)와 환기 요소에 따라 다르지만 최성기는 800 °C 이상이다. 또한 조건에 따라 다르지만 가스 온도의 급격한 상승으로 화염 확산인 Flash over는 500 °C에서 800 °C에서 일어나며, 지속 시간은 30 초 이상이다¹⁸⁾. 따라서 본 연구에서의 실험 조건을 800 °C 30초로 반응시켜 시료의 팽창도를 측정했다. 도료 두께 측정 후, 각 시료를 실험 조건에 따라 반응시키고 시료가 식을 때까지 상온에서 방치하였다. 각각의 시료의 무게를 잰 후, 부피를 측정해 본 결과, Fig. 9와 같이 APP가 존재하지 않은 시료는 음성대조군으로 전혀 팽창이 이루어지지 않았으며, 조성비가 1:1:1인 A1P1M1 시료에서는 음성대조군과 비교해 3.07배 정도의 부피 증가를 확인했으며, A2P1M1은 약 23.1배 정도의 부피 증가를 A3P1M1은 약 30.55배의 부피 증가를 확인할 수 있었다. 이는 기존에 수많은 문헌에서 보고된 것으로 팽창 난연 시료의 반응을 시작하고 화재 시 빠른 반응을 매개하기 위한 촉매제로써 Phosphoric acid를 생성시키는 초기 단계가 난연 효과를 나타내는데 매우 중요한 단계임을 확인할 수 있다¹⁹⁻²²⁾.

기존 문헌의 결과들과 유사하게 조성비가 3:1:1인 A3P1M1 시료가 가장 효과적인 것을 확인하였으며, 최소한 2:1:1 이상의 조성비를 가지는 APP 양이 필요한 것을 확인할 수 있었다. 팽창도에 반비례하여 Blowing agent인 MEL이 NH_3 가스의 발생을 통하여 팽창하고 밀도가 감소하는 것으로 알려진 것처럼 팽창도가 증가할수록 밀도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다²³⁾.

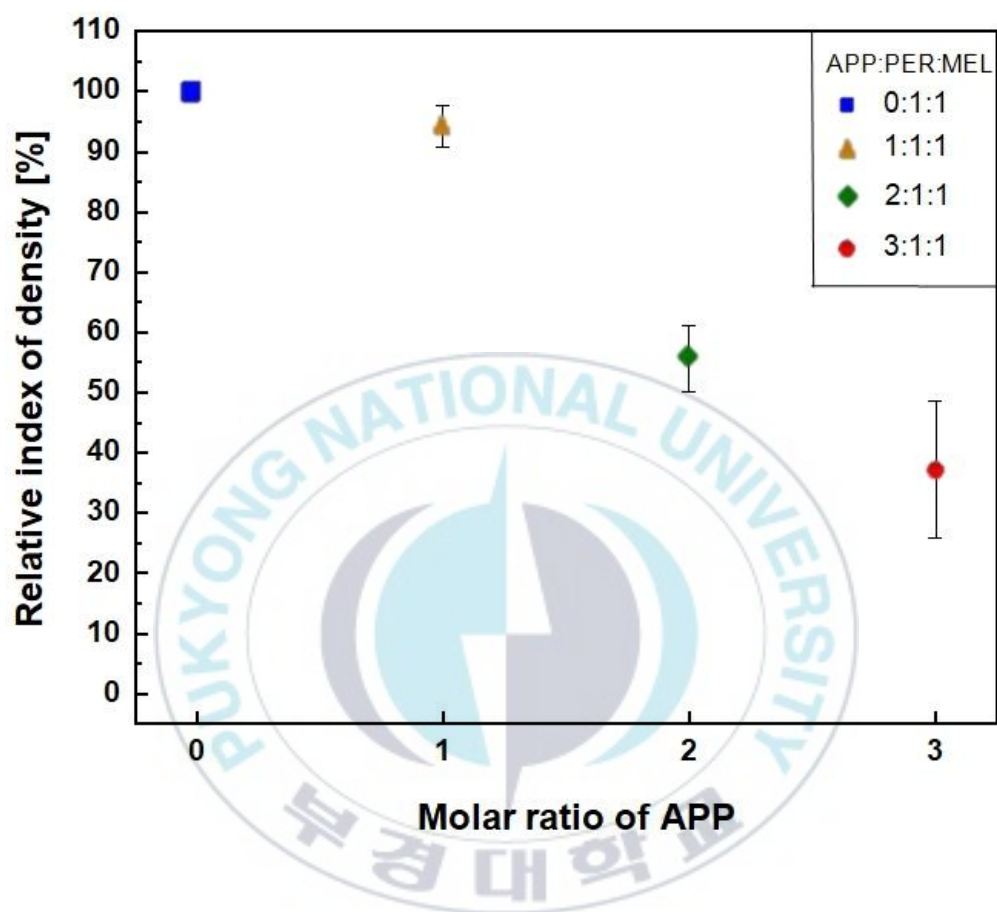


Fig 10. Comparison between molar ratio APP and relative index of density in the group 1.

4.2. Pentaerythritol의 최적 조성

Group 1에서의 실험을 통하여 APP의 조성비는 PER와 MEL의 2배에서 3배 정도가 가장 이상적인 조성임을 확인하고, 다음 과정으로 APP의 양은 2배와 3배로 각각 고정하고 PER의 양을 늘려서 PER의 최적 조성비를 알아보았다. 이를 위해 Group 2의 시료를 Table 5와 같이 준비하였으며 도료 두께, 팽창도, 밀도는 전 실험과 동일하게 진행하였다.

Table 5. Sample composition of the group 2

Sample	Molar ratio		
	APP	PER	MEL
A2P0M1	2	0	1
A2P1M1	2	1	1
A2P2M1	2	2	1
A2P3M1	2	3	1
A3P0M1	3	0	1
A3P1M1	3	1	1
A3P2M1	3	2	1
A3P3M1	3	3	1

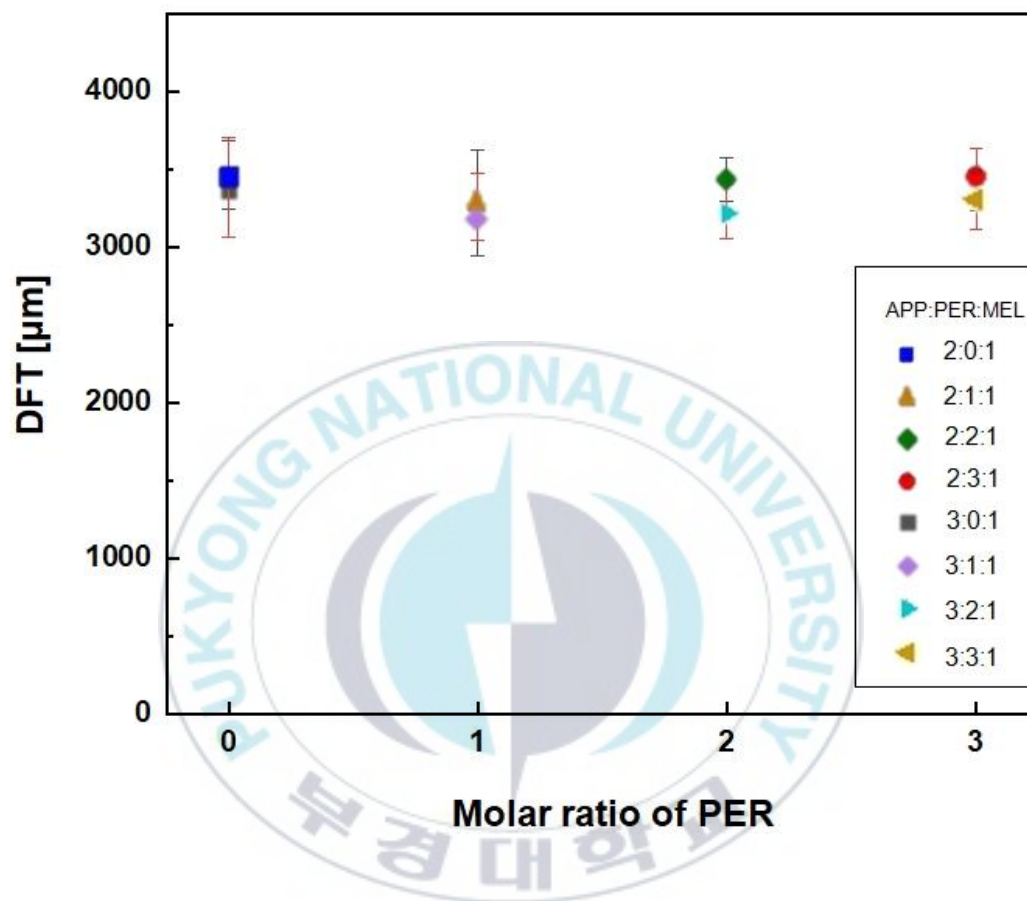


Fig. 11. Dry film thickness of the group 2.

Fig. 11는 Fig. 8에서 나타낸 Group 1과 유사하게 도료의 도포두께는 큰 차이를 보이지 않았다. 800 °C 30초를 가열한 후에 팽창도와 밀도를 측정한 결과를 각각 Fig. 12과 Fig. 13에 나타내었다. APP와 MEL을 2:1로 고정한 실험군과 3:1로 시험한 결과 모두 PER를 0에서 1, 2, 3배까지 조성비를 증가시켜 보았을 때 2:1:1과 3:1:1에서 최고 팽창도를 보인 후 PER의 조성을 증가시켜 주었을 때, 오히려 팽창도가 감소하고 밀도 감소가 줄어드는 결과를 확인할 수 있었다.

APP와 MEL의 비율은 2:1 실험군과 3:1 실험군의 비교해 본 결과 APP:MEL을 2:1로 고정하고 PER의 조성비를 바꾼 실험군이 3:1의 실험군보다 감소 폭이 더 큰 것을 알 수 있었다. 즉, 2:1 실험군의 A2P3M1이 A2P1M1에 비해 팽창도가 22.53% 감소한 데 비해 3:1 실험군은 A3P3M1이 A3P1M1에 비해 16.8% 감소로 감소 폭이 더 적었다. 밀도 역시 2:1 실험군과 3:1 실험군의 비교해 본 결과 APP:MEL을 2:1로 고정하고 PER의 조성비를 바꾼 실험군이 3:1의 실험군보다 밀도의 증가 폭이 더 큰 것을 알 수 있었다. 즉, 2:1 실험군의 A2P3M1이 A2P1M1에 비해 밀도가 44.22%에서 30.09%로 약 14.13% 증가한 데 반해, 3:1 실험군은 A3P3M1이 A3P1M1에 비해 62.73%에서 55.08%로 증가 폭이 7.7%로 약 2배가량 적은 것을 확인할 수 있었다. 따라서, APP가 3배 더 들어 있는 시료가 APP가 2배 더 들어 있는 시료보다 팽창률이 줄어드는 폭이 작고, 밀도의 증가 폭이 적은 것으로 미루어 보아 전체 조성비에서 APP의 함량이 팽창도를 결정하는데 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

따라서 최적의 조성비는 APP:PER의 비율이 3:1이며 PER의 비율 증가만으로 얻을 수 있는 효과는 APP의 증가에 비해 거의 없으며 오히려 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

이 결과는 본 실험 과정상 800 ℃에서 30초라는 짧은 시간에 반응을 시킨 결과로 이런 팽창률의 감소는 반응 시간을 다르게하여 더욱 많은 실험을 해 볼 필요가 있어 보인다. 단 이론적 추론에 의하여, APP의 Phosphoric acid는 열분해(Pyrolysis) 반응에 의하여 PER와 결합한 후 다시 분리되어 나오고, 다시 반응 하는 과정을 거치는 촉매로서의 역할을 수행하기 때문에 초기 반응시에 필요한 APP양을 초과하여 PER를 증가시켜 주었던 것이 오히려 팽창률이 감소하는 결과를 가져오지 않았을까 생각해 보았다. 만약 반응 시간을 조금 더 늘린다면 감소보다는 오히려 증가 하는 양상도 기대해 볼 수 있으리라 생각한다. 하지만 빠른 반응으로 화재 초기에 난연성을 확보하기 위해서는 충분한 양의 APP의 조성이 필수가 될 것으로 사료된다.



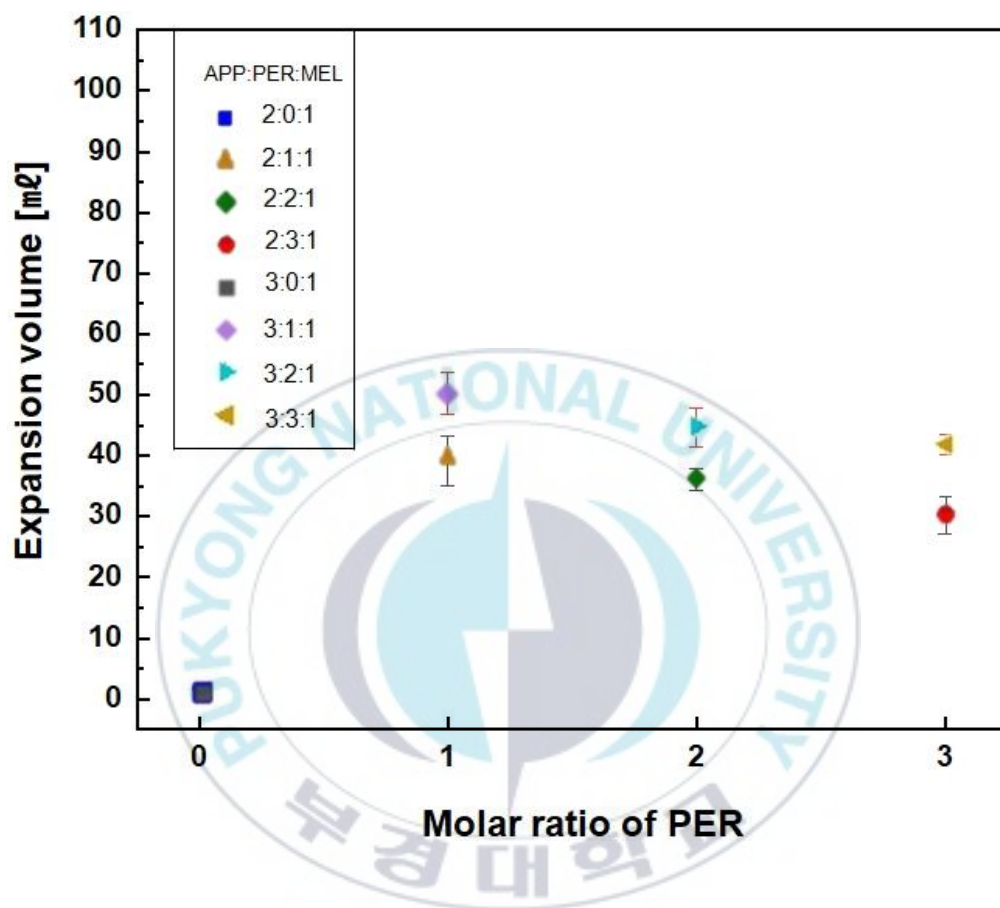


Fig. 12. The relationship between molar ratio PER and expansion volume in the group 2.

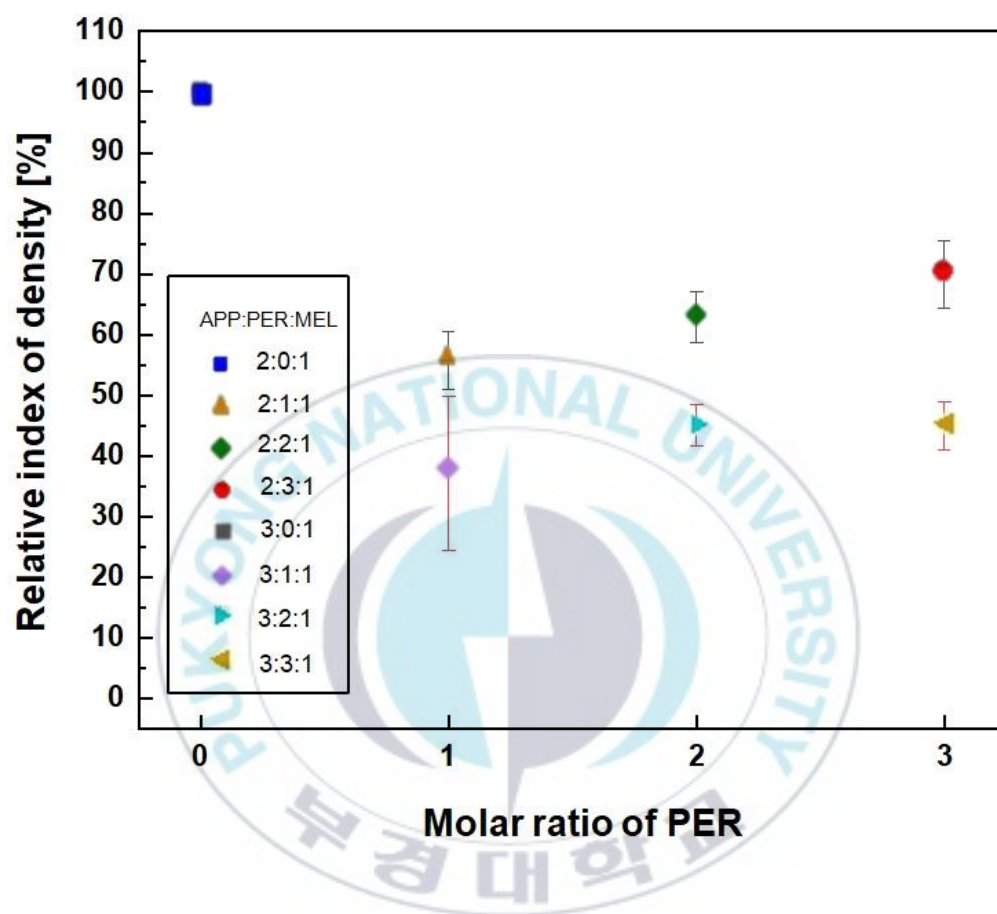


Fig. 13. Comparison between molar ratio PER and relative index of density in the group 2.

4.3. Melamine의 최적 조성

Group 2 시료들의 실험을 통하여 APP:PER의 비율은 3:1이 최적이었으며 이를 토대로 마지막 Blowing agent인 MEL의 조성비를 결정하는 실험을 진행하였다. Table 6에는 Group 3의 시료를 APP:PER의 조성비를 3:1로 정하고 APP의 중요도를 알아보기 위하여 APP:PER의 조성비 2:1도 같이 실험을 진행하여 보았다.

Table 6. Sample composition of the group 3

Sample	Molar ratio		
	APP	PER	MEL
A2P1M0	2	1	0
A2P1M1	2	1	1
A2P1M2	2	1	2
A2P1M3	2	1	3
A3P1M0	3	1	0
A3P1M1	3	1	1
A3P1M2	3	1	2
A3P1M3	3	1	3

Fig. 14에는 Group 3에서 APP와 PER의 조성비를 각각 2:1, 3:1로 고정 한 후에 MEL의 조성비를 0, 1, 2, 3으로 증가시켜 보았을 때, Group 2의 실험결과와 유사하게 나타났다. 우선 도료의 특성인 두께는 유의미한 차이 없이 양호한 특성으로 잘 발리는 것을 확인하였다.

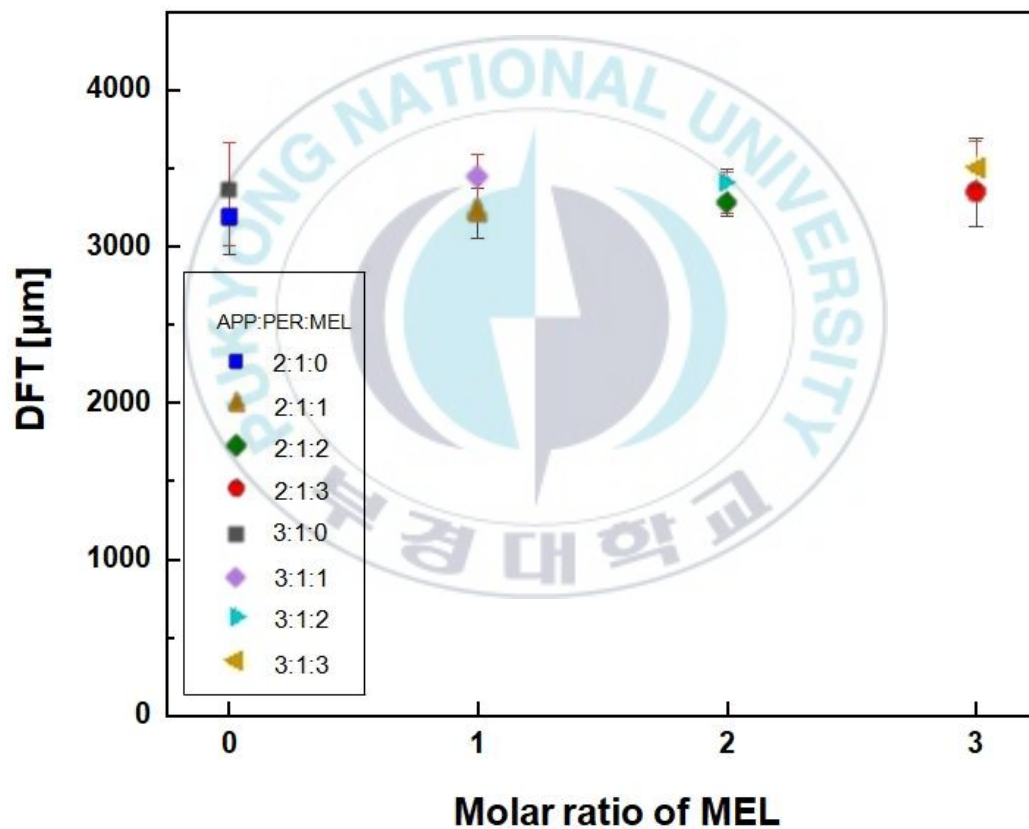
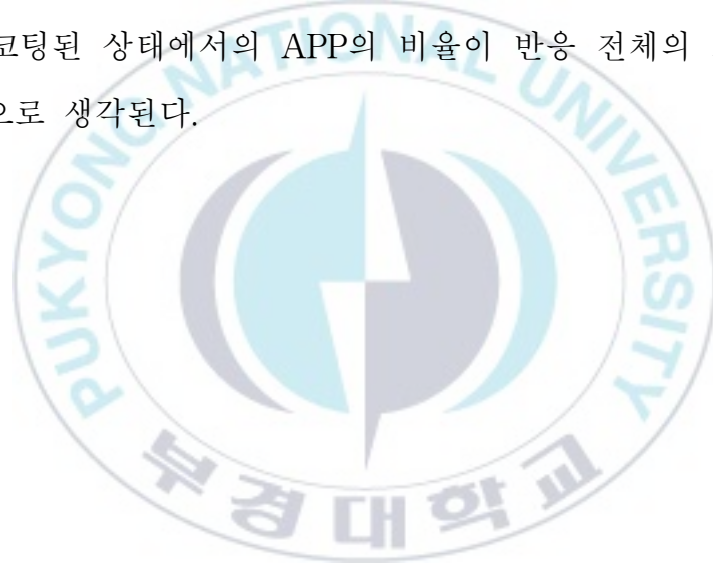


Fig. 14. Dry film thickness of the group 3.

Fig. 15에는 APP와 PER을 동일하게 유지하고 MEL의 조성비를 변화 시켰을 때의 실험결과를 나타낸 것으로서 APP:PER:MEL의 조성비가 2:1:1, 3:1:1이었을 때 최고의 팽창을 보여주었다. A2P1M1에서는 22.56배의 팽창을 확인하였으며, A3P1M1에서는 34.42배의 팽창을 확인할 수 있었다. Blowing agent인 MEL의 함량을 늘렸을 때 A2P1M2, A2P1M3에서 A2P1M1보다 각각 4.4%, 25.96%의 감소했고, A3P1M2, A3P1M3에서 A3P1M1보다 각각 5.7%와 13.4%의 감소를 확인하였다. 따라서 MEL 함량의 단순 증가는 팽창 난연제의 팽창력 증가에 큰 영향을 미치지 못하였으며, 2:1:1의 조성비보다는 3:1:1의 조성비에서 팽창 감소 폭이 더 적은 것으로 미루어 보아, PER의 실험에서와 마찬가지로 도료로 코팅된 상태에서의 APP의 비율이 반응 전체의 가장 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.



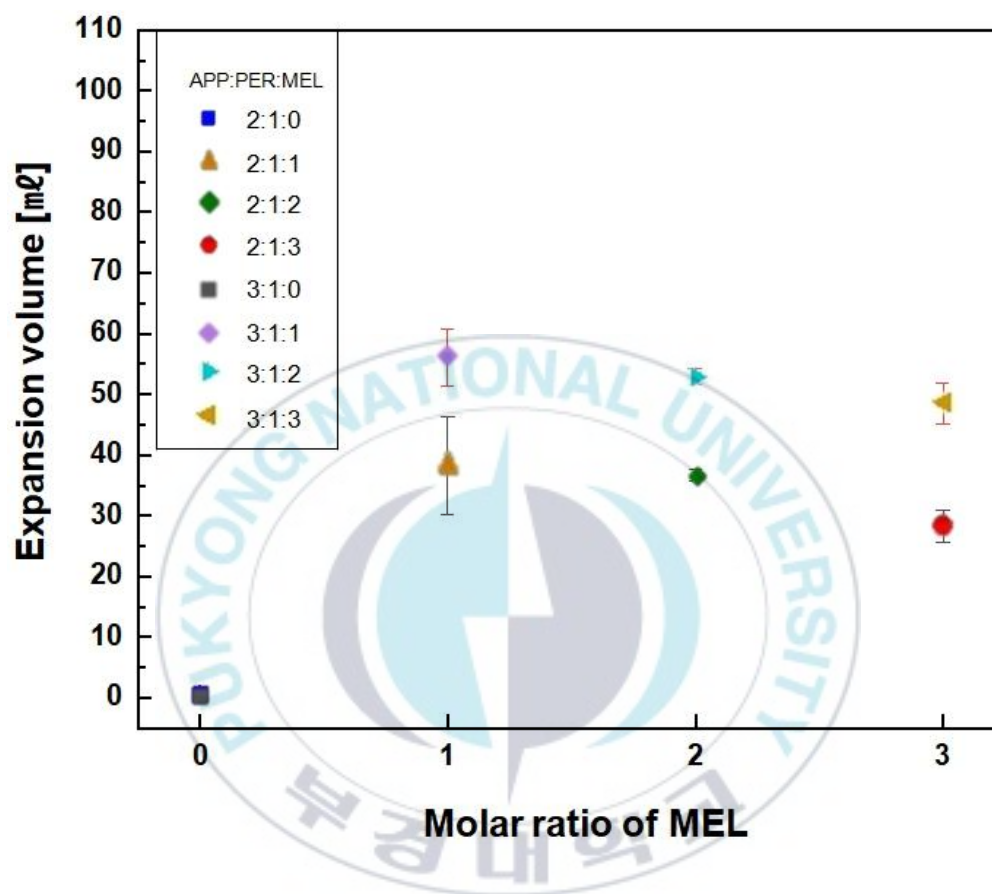


Fig. 15. The relationship between molar ratio MEL and expansion volume in the group 3.

Fig. 16에는 MEL의 변화에 따라 밀도를 나타낸 것으로서 밀도 감소의 결과 역시 팽창도의 감소에 따라 밀도가 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 밀도 감소율은 A2P1M1과 A3P1M1 각각 팽창하지 않은 음성대조군으로 사용된 A2P1M0, A3P1M0에 비하여 50.54%, 59.32% 감소하였으며, MEL 증가에 따른 효과를 보기 위한 실험에서 A2P1M2, A2P1M3는 A2P1M1에 비하여 각각 3.44% 11.92%가 증가하였으며, A3P1M2, A3P1M3는 A3P1M1에 비하여 2.73%, 6.16% 증가하였다. 따라서 팽창실험과 동일 패턴의 결과값을 얻어 APP:PER 2:1 실험군보다 3:1 실험군의 변화의 폭이 작았다.



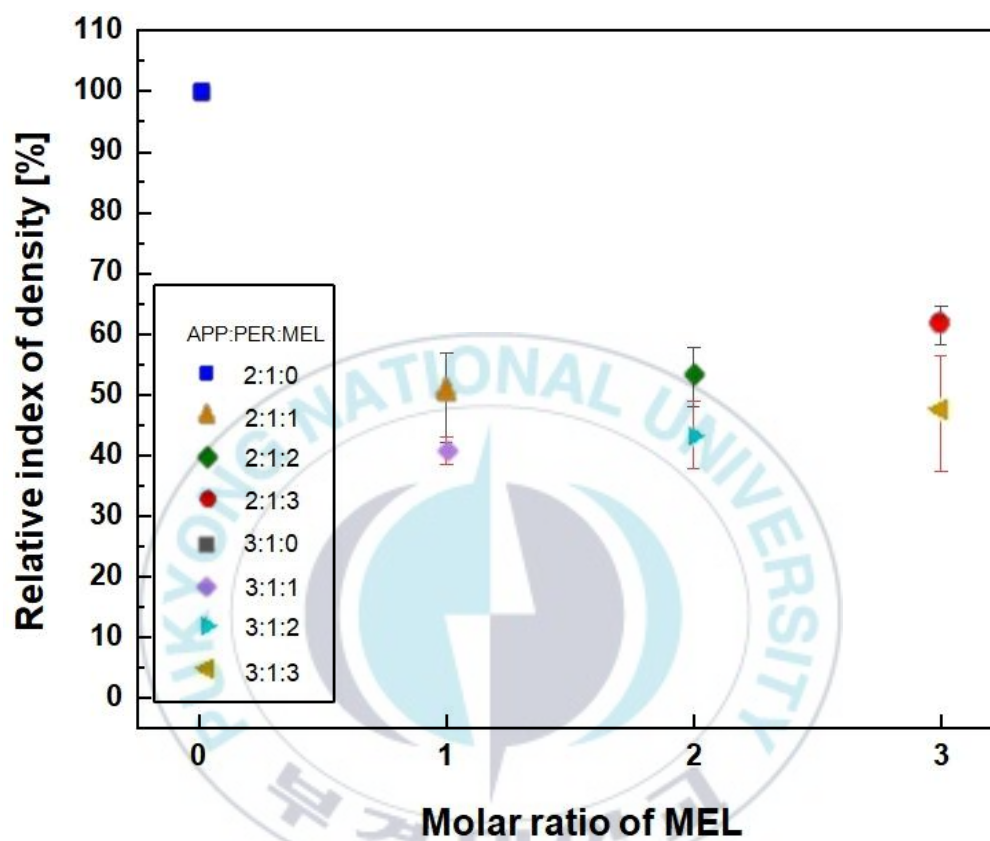


Fig. 16. Comparison between molar ratio MEL and relative index of density in the group 3.

4.4. 시너지 효과를 주는 첨가제를 TiO_2 이용한 팽창도 실험

인계 팽창 난연제는 유독 가스 생성이 많은 할로겐계 난연제를 대체할 방법으로 많은 주목을 받았으나, 열 안정성 등의 문제점을 가지고 있다^{24,25}. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 다양한 시너지를 일으키는 첨가제 (Synergic agent)들의 연구가 진행되어왔다. 여러 첨가제 중 산화 금속들 (MgO , Fe_2O_3 , MnO_2 , ZnO , Ni_2O_3 , 등)을 이용한 다채로운 연구들도 진행되어왔으며²⁶, 작용 기전으로는 phosphoric acid 생성 시 NH_3 가 해리되고 이에 금속이 결합함으로써 더욱더 빠르고 안정된 Phosphoric acid 생성을 돕는 것으로 이해되고 있다²⁷.

따라서 Table 7에는 APP:PER:MEL의 최적화된 조성비 3:1:1에 Metal oxide들 중의 하나인 TiO_2 를 첨가하여 팽창성을 시험해 보고자 하였다.

TiO_2 는 분자량 79.9로 APP 97, PER 136.16, MEL 126.12에 비해 다소 크기가 작은 물질로 조성비에는 0, 0.5, 1, 2의 몰비를 첨가하여 시험을 시행하였다.

Table 7. Sample composition of the group 4

Sample	Molar ratio			
	APP	PER	MEL	TiO ₂
A3P1M1T0	3	1	1	0
A3P1M1T0.5	3	1	1	0.5
A3P1M1T1	3	1	1	1
A3P1M1T2	3	1	1	2



Fig. 17에는 도료의 도막 특성을 확인하기 위한 두께를 비교하였을 때를 나타낸 것으로서 TiO_2 첨가에 따라 도막의 두께는 큰 변화가 없었다. A3P1M1T0에 비해 A3P1M1T2는 0.059%의 두께 감소가 나타났다. 그 미세한 차이가 유의미한 값인지 확인하기 위하여 T-Test를 수행하여 본 결과 P값이 0.054555로 0.05보다 커서 유의미한 차이라고 볼 수는 없었다.



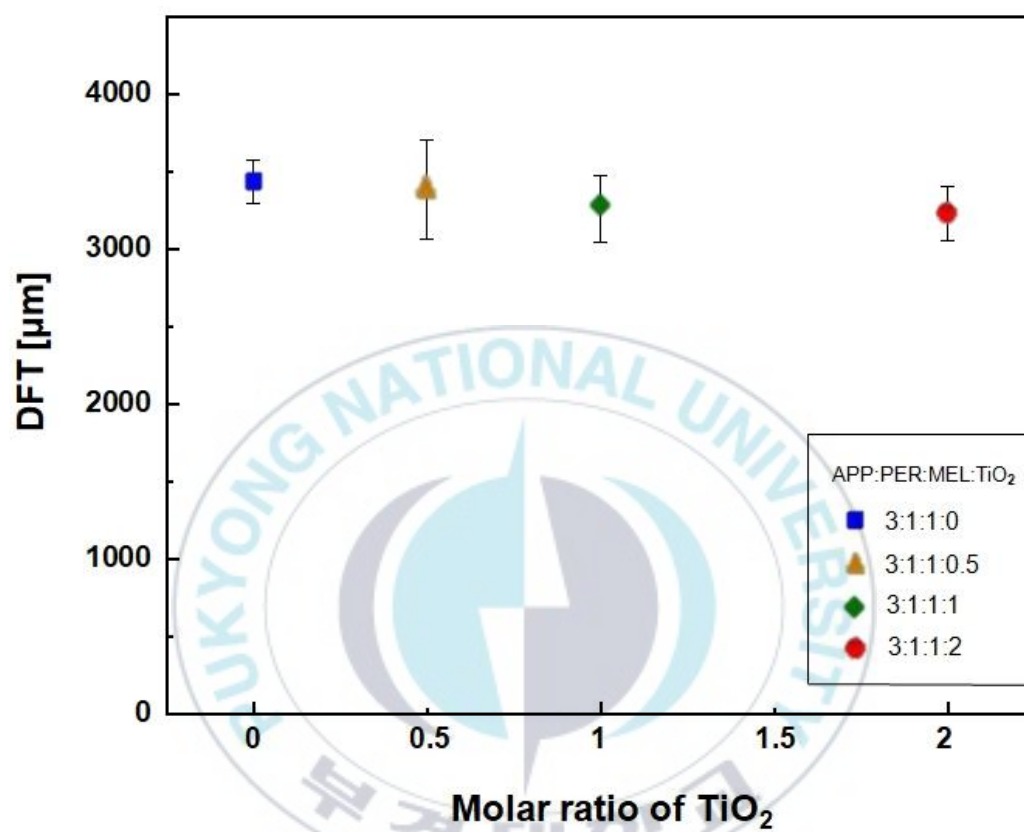


Fig. 17. Dry film thickness of the group 4.

Fig. 18에는 팽창도 시험을 나타낸 것으로서 TiO_2 에 의한 팽창도의 유의미한 증가를 확인할 수 있었으며, A3P1M1T0.5, A3P1M1T1, A3P1M1T2는 A3P1M1T0에 비하여 1.37%, 10.32%, 17.03% 각각 증가하였다. 본 결과를 통하여 반응의 시너지를 일으킬 수 있도록 TiO_2 를 첨가하여 주었을 때 팽창성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

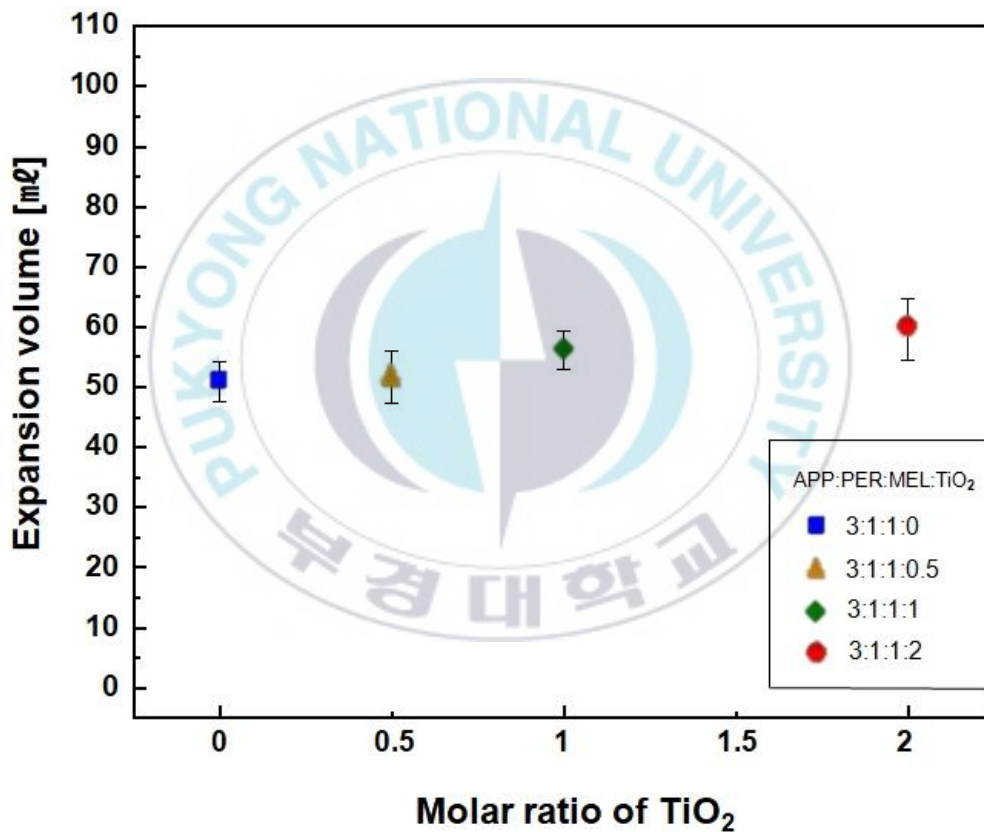


Fig. 18. The relationship between molar ratio TiO_2 and expansion volume in the group 4.

Fig. 19에는 Group 4의 밀도변화를 나타낸 것으로서, TiO_2 의 첨가는 팽창도 증가에 따른 밀도 감소를 확인할 수 있었다. A3P1M1T0.5, A3P1M1T1, A3P1M1T2는 A3P1M1T0에 비하여 각각 2.25%, 9.09%, 16.57% 감소하였다.

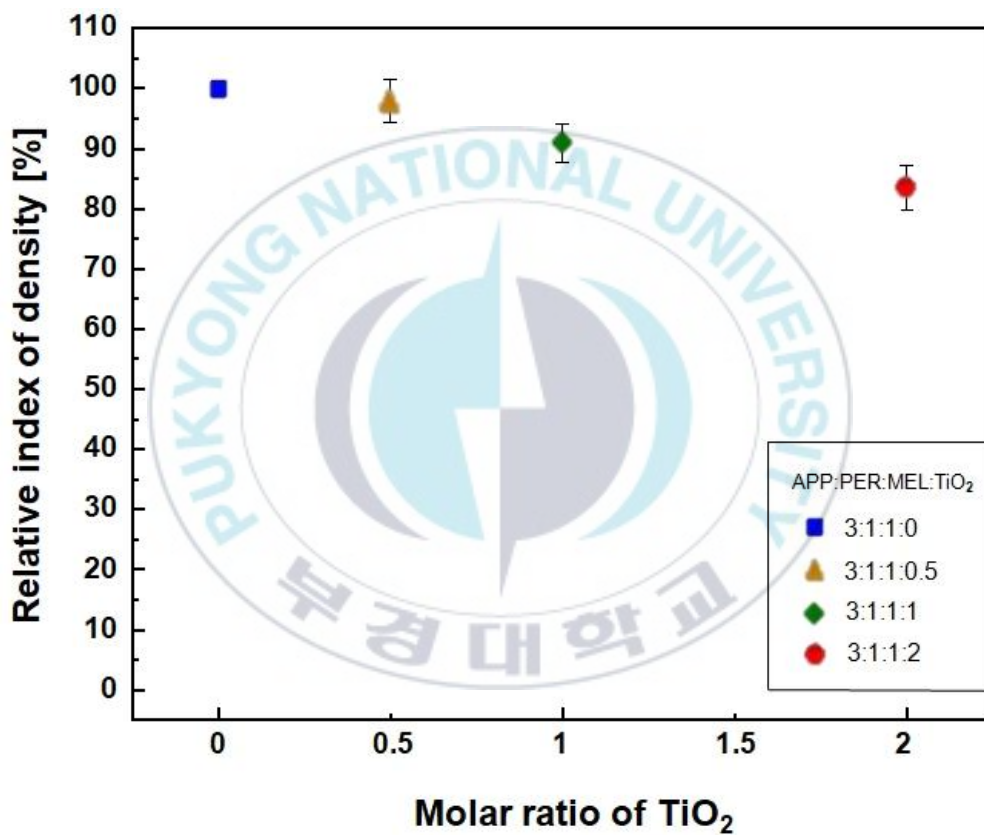


Fig. 19. Comparison between molar ratio TiO_2 and relative index of density in the group 4.

5. 결 론

3성분계의 팽창 난연성 도료를 개발하기 위하여 APP, PER 및 MEL의 조성물비를 변화시켜 800 °C 30초를 소성시켜 도료 두께, 시료의 팽창성 및 밀도를 실험하여 난연도료의 최적 조성비를 구하였다. 또한, TiO_2 의 첨가와 그 조성비를 변화시켜 시너지 효과를 주는 첨가제가 난연도료에 미치는 효과를 확인하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Ammonium polyphosphate:Pentaerythritol:Melamine(A1P1M1)의 조성비에서는 음성대조군(A0P1M1)과 비교 결과 3.07배의 팽창성이 증가하였으며, A2P1M1일 경우 23.1배 증가하였고, A3P1M1일 경우 30.55배의 팽창성이 증가함으로써 팽창 난연성이 크게 증가하였다.
- (2) Ammonium polyphosphate의 mole 수가 증가할수록 팽창성이 증가하였으며, 밀도가 감소하는 것을 관찰하였다.
- (3) Pentaerythritol의 mole 수가 증가시켰을 경우 팽창도는 감소하였으며 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다.
- (4) Melamine의 mole 수의 변화에 대한 팽창도는 감소하였으며, 밀도는 약간 증가하는 경향을 나타내었다.
- (5) 3성분계 물질의 량의 비율이 동일한 경우 TiO_2 에 의한 도막의 두께 변화는 TiO_2 의 첨가량에 따라 크게 변화는 없었다.
- (6) 3성분계 물질의 량의 비율이 동일한 경우 TiO_2 의 mole 수의 변화에 대한 팽창도는 약간 증가하였으나 밀도는 약간 감소하였다.

참고문헌

1. J. Gree, M. Lewin, S. M. Altas, and E. M. Pearce, "Flame Retardant Polymeric Materials. Plenum Press", New York. Vol. 3, p. 3, 1982.
2. A. R. Horrocks, D. Price, "Fire Retardant materials", pp. 250-290, 2000.
3. J. Green, "Fire and Polymers II", ACS Symposium Series, Vol. 599, p. 579, 1995.
4. B. Bourbigot, M. Lebras, S. Duquesne and M. Rochery, "Recent Advances for Intumescent Polymers", Macromolecular Material Engineering, Vol. 289, No. 6, pp. 499-511, 2004.
5. J. Wang, L. wang and A. Xiao, "Recent Research Progress on the Flame-Retardant Mechanism of Halogen-free Flame Retardant Polypropylene", Polymer Plastics Technology & Engineering, Vol. 48, No. 3, pp. 297-302, 2009.
6. M. Le Bras, S. Bourbigot, G. Camino and R. Delobel, "Fire Retardancy of Polymers the Use of Intumescence", Elsevier, pp. 3-5, 1998.
7. Y. Xia, J. Fangfang, M. Zongwen, G. Yong and Z. Anna, "Effects of Ammonium Polyphosphate to Pentaerythritol Ratio on Composition and Properties of Carbonaceous Foam Deriving from Intumescent Flame-Retardant Polypropylene", Elsevier, pp. 64-73, 2014.
8. G. Jun-wei, Z. Guang-cheng, D. Shan-lai, Z. Qiu-yu and K. Jie,

- “Study on Preparation and Fire-Retardant Mechanism Analysis of Intumescent Flame-Retardant Coatings”, Elsevier, pp. 7835–7841, 2007.
9. X. Lai Xujun, T. Shuang, L. Hongqiang and Z. Xingrong, “Flame-Retardant Mechanism of a Novel Polymeric Intumescent Flame Retardant Containing Caged Bicyclic Phosphate for Polypropylene”, Elsevier, pp. 22–31, 2015.
 10. X. Chen, Y. Chen, “Synthesis of a Hydrogen-Bonded Complex Intumescent Flame Retardant through Supramolecular Complexation and its Application in LDPE Foam”, RSC Advance, Vol. 7, pp. 31298–31309, 2017.
 11. J. G Lee, S. J Han, T. Y Jeong, “Mechanical Properties and Curing Characteristic of Epoxy Resin by Diluent Additon”, The Korean Society Fishries and Science, Vol. 31. No. 5, pp. 1317–1324, 2019.
 12. U. Johan, A. Yusuke, M. Nicoleta, M. Kouji, F. Keisuke, O. Moses, “Semi-batch Reactive Crystallisation of Mono-Ammonium Phosphate”, Chemical Engineer Journal, Vol. 156, pp. 594–699, 2010.
 13. W. Chunnan, D. Jing, L. Peisong, S. Yuhang, L. Xiaohong and Z. Zhijun, “Pentaerythritol Encapsulated with Boric Acid: An Efficient Composite Crosslinker Gor Guar Gum Fracturing Fluid”, Polymer Science Journal, Vol. 137, No. 14, pp. 2–4, 2019.
 14. R. Masoud, S. Alireza, K. Amin, A. Asad, R. Reza and S. Mohtada, “Removal of Trace Organic Contaminants by

- Melamine-Tuned Highly Cross-Linked Polyamid TFC Membranes”, Elsevier, p. 124691, 2020.
15. 최재욱, 전성균, “소방안전공학”, 화수목, pp. 204-217. 2018
 16. Z. Wang, P. Lv, Y. Hu and K Hu, “Thermal Degradation Study of Intumescent Flame Retardants by TG and FTIR: Melamine Phosphate and its Mixture with Pentaerythritol”, Pyrolysis, Vol. 86, pp. 207-214, 2009.
 17. A. Ustinov, O. Zybina and L. Tanklevsky , “The Chemical Mechanism of Thermolytic Synthesis in Charring Intumescent Coatings for Passive Fire Protection”, Ninth International Seminar on Fire and Explosion Hazards, pp. 991-999, 2019.
 18. G. Q James, “Principles of Fire Behavior, Second Edition”, pp. 266-315, 2018.
 19. L. Nia, Y. Xia, Z. Mao, L. Wang, Y. Guan, and A. Zheng “Influence of Antimony Oxide on Flammability of Polypropylene/Intumescent Flame Retardant System”, Polymer Degradation Stability, Vol. 97, pp. 1737-1744, 2012.
 20. Q. Dong, M. Liu, Y. Ding, F. Wang, C. Gao, P. Liu, B. Wen, S. Zhang and M. Yang “Synergistic Effect of DOPO Immobilized Silica Nanoparticles in the Intumescent Flame Retarded Polypropylene Composites”, Polymers Advanced Technologies, Vol. 24, pp. 732-739, 2013.
 21. C. Feng, Y. Zhang, D. Liang, S. Liu, Z. Chi and J. Xu, “Flame Retardancy and Thermal Degradation Behaviors of Polypropylene Composites with Novel Intumescent Flame Retardant and Manganese

- Dioxide”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis November, Vol. 104, pp. 59-67, 2013.
22. L. Ye, Y. Zhang, S. Wang, G. Gao, J. Liu, Y. Zhou and H. Liu, “Synergistic Effects and Mechanism of ZnCl on Intumescent Flame-Retardant Polypropylene”, Vol. 115, pp. 1065-1071, 2014.
23. G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli “Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part II. Mechanism of Action in Polypropylene - Ammonium Polyphosphate - Pentaerythritol Mixtures”, Polymer Degradation Stability, Vol. 7, pp. 25-31, 1984.
24. G. Camino, L. Costa and C. Luda, “Overview of Fire Retardant Mechanisms”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 33, pp. 131-154, 1991.
25. J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, “Intumescence: Tradition Versus Novelty. A Comprehensive Review”, In Progress in Polymer Science Vol. 51, pp. 28-73, 2015.
26. 장복남, 최진환, “난연제 및 난연수지 연구 동향”, 고분자과학과 기술 Vol. 20, No. 1, pp. 2-3, 2009.
27. N. Wu, R. Yang, “Effects of Metal Oxides on Intumescent Flame-Retardant Polypropylene”, Polymers Advanced Technologies, Vol. 22, pp. 495-501, 2011.

An Experimental Study on the Optimal Composition Ratio of Ternary Systems Flame-Retardant Paints

Han-Young Cho

*Dept. of Fire Protection Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The optimal composition of APP, PER, and MEL, which are for the expansion of ternary systems flame retardant paints, was explored. Dry film thickness test showed physical property as a coating paint. Measuring expansion of char layer and density loss by a gas emission *eg.* N₂ and H₂O, after exposure at 800 °C for 30 sec. represented intumescent properties.

In addition, To test a synergistic effect in APP/PER/MEL system, TiO₂ was investigated as dosage-dependent manners. We found out addition of TiO₂ showed the increase of the char layer formation,

the following conclusions were obtained.

- (1) In the composition ratio of Ammonium poly phosphate: Pentaerythritol: Melamine(A1P1M1), as a result of comparison with the negative control (A0P1M1), the expandability increased 23.1 times when A2P1M1, and the expandability increased 30.55 times when A3P1M1, significantly increasing.
- (2) It was observed that as the number of moles of Ammonium polyphosphate increased, the expandability increased and the density decreased.
- (3) When the number of moles of pentaerythritol was increased, the degree of expansion decreased and the density tended to increase.
- (4) The expansion degree with respect to the change in the number of moles of Melamine decreased, and the density tended to increase slightly.

- (5) When the ratios of amounts of ternary systems material are the same, the change in the thickness of the coating film by TiO_2 does not significantly change depending on the amount of TiO_2 added.
- (6) Where ratios of amounts of ternary systems materials are the same, the expansion degree with respect to the change in the number of moles of TiO_2 slightly increased, but the density slightly decreased.

