

유·무기 복합 성형체의 난연특성 연구

강영구 · 서동수*

호서대학교 산업안전공학과 · *벤처전문대학원 첨단산업기술 분야

1. 서론

1970년대 이후 석유화학공업의 발전과 더불어 플라스틱 공업도 현저하게 발전하여 6대 범용수지로 사용되고 있는 PE, PP, PS, PVC, PET, ABS등은 매년 14%이상씩 발생량이 늘어가고 있는 실정이다. 그러나, 폐플라스틱은 종류나 물리적 특성, 용도 등과 관계없이 매립 및 소각에 의해 처리되고 있어 환경오염원으로서 이들의 사용후 처리 문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 그리고 PE 및 PP는 6대 범용수지 중 65%이상의 생산 및 수요량을 가진 플라스틱이지만 난연특성 결여, 높은 화재발생빈도, 분말상일 경우 분진폭발의 위험성등을 지니고 있어 고부가가치 용도로 사용하기 어렵다.

폐플라스틱에 난연성 부여는 주로 ATH(Aluminium Trihydroxide), $Mg(OH)_2$, Zinc broate 등이 용도별로 사용되고 있으며,¹⁻³⁾ 본 연구에서는 고부가가치 제품 개발, 생산비용절감을 위하여 immiscible polymer인 PE 및 PP를 blending하여 난연성개량제로 Inorganic filler인 slag의 함량비를 40%이상 유지시키고, ATH의 함량비를 최소화시켜 각종 케이블 덕트, 선박용 난연 성형체 등의 개발의 기초연구를 수행하는데 그 목적이 있다.

2. 이론

Immiscible polymers의 상용화는 일반적으로 두 가지 방법으로 이루어진다. 첫째, 제 3성분의 block 또는 graft copolymer를 immiscible polymers matrix에 첨가하여 specific interaction 및 화학적 결합에 의한 상용성의 증가. 두 번째는 immiscible polymer의 blending시 화학적 반응에 의해 specific interactions를 증가시킬 수 있는 적절한 기능성 polymer를 첨가하는 방법으로 위의 방법과 유사한 반응 시스템이지만, compatibilizer를 단독으로 첨가하는 것과는 구별된 방법이다.⁵⁾

Polymer의 난연화는 분자 구조 재배열을 통한 내열성 플라스틱을 제조, 난연성분 물질과 플라스틱성분과의 화학반응을 통한 결합, 난연제의 물리적인 첨가, 기타 난연코팅 및 제품 디자인의 변형을 통한 내열성의 향상등이다. 이중 폐플라스틱의 난연성 부여 방법은 polymer matrix에 halogenation, chlorinated paraffin, halogen 포함 물질의 첨가, antimony oxide, phosphorus, decabromodiphenyl oxide등의 물질첨가를 이용한 방법, 난연제로써 zinc borate를 사용하는 방법등이 알려져 있다. 그러나, Polymer에 난연제를 혼합하는 경우 물리적 특성이 저하되는 것으로 알려져 있어 magnesium hydroxide의 표면에 magnesium stearate등의 코팅처리에 의한 강도개선, 난연성 향상,

물리적 특성을 제어 등이 연구되어 있다.⁶⁾

플라스틱 또는 셀룰로오스에 ATH를 혼합하는 경우 ATH 충전에 따른 가연물의 농도감소, 가연물의 회석효과, 200℃ 이상에서 탈수분해에 따른 흡열효과, 고분자의 온도 상승억제, 착화억제, 연소지속성 차단, 분해생성물인 수증기에 의한 가연성 gas의 농도 저하등 뛰어난 난연효과를 나타낼 수 있다. 그러나 Mg(OH)₂, zinc borate에 비해 저가인 ATH는 플라스틱 또는 셀룰로오스에 다량 혼합하여야 난연 및 억연특성을 나타내는 단점을 지니고 있다. 일반적으로 ATH의 충전비율이 전체 함량 비율의 60%이상일 때 난연특성을 나타내고 있다고 보고되어 있다.⁷⁾

Table 1. Properties and chemical components of used ATH

Chemical structure	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	
Chemical component (%)	Absorbed water	0.1
	LOI(Loss on ignition)	34.5
	Al ₂ O ₃	65.4
	SiO ₂	0.007
	Fe ₂ O ₂	0.006
	Na ₂ O	0.22
Particle size, average (μm)	3	
DOP absorption rate (ml/g)	25~29	
Refraction rate	1.57	
Heat absorption (Cal/g)	480	
Dehydration Temperature (℃)	200	
Density	2.45	

Organic matrix와 Inorganic fillers에 대한 혼합모델은 다양하게 제시되어 있으나, 충전제의 중량 및 부피에 대한 충전효과, particle 형상, particle 크기, filler의 계면접착력 등 많은 parameters로 인해 현재까지 확실한 혼합모델이 제시되어 있지 않다. 그러나 충전제로 인한 생산비용의 절감, coupling agent 첨가로 인한 인장 및 충격강도 향상, Inorganic filler가 갖는 난연효과등으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다.⁸⁾ 전기로에서 발생하는 제강 slag는 거의 대부분이 순수한 금속철 및 철 산화물 그리고 철과 알칼리 토금속류의 혼합물과 소량의 규산칼슘으로 이루어져 있다. 분말상의 철성분이 polymer 내에서 filler로 작용하면 polymer matrix의 연소시 안정한 char를 형성하여 난연 및 억연 효과를 향상시키고 CO를 CO₂로 전환시켜 유독가스의 발생을 억제한다.⁹⁾

3. 실험

1) 성형체 제조

본 실험에선 가정용 bottles인 폐PE 및 폐PP를 수거, 세척, 건조하여 5φ under size의 chip상태로 분쇄하여 시료로 사용하였다. Inorganic filler로 사용된 전기로 제강 슬래그(EAF slag)는 1/2in under size를 진동 rod mill로 1차 분쇄가공하고 진동 ball mill로 2차가공하여 200-325mesh 입도범위의 powder를 얻어냈다. Compatibilizer로 사용된 EPM(Ethylene-Propylene Rubber)은 Kumho petrochemical Co. Ltd.의 KEP570P,

EPDM(Ethylene-Propylene Diene Rubber) 은 Exxon mobil chemical사의 Vistalon 606 을 사용하였다.

Vacuum drying oven에서 폐PE 및 폐PP chip과 난연제로 사용된 ATH B-103(일본 경금속사제)은 60℃에서 24hr이상 건조하였고, slag분말은 100℃에서 24hr이상 건조하였다. ATH의 평균 입도는 3 μ m로 물성은 Table 1과 같다. 시료들을 double cone mixer에서 30rpm으로 5분간 혼합한 후 twin screw extruder에서 160-200℃ barrel temp.를 유지하면서 60rpm으로 압출한 후 5 ϕ under size로 pelletizing 하였다. Pelletized된 시료는 70℃에서 24hr이상 건조되고, hot press에서 mold temp. 190℃, 200kg/cm²이상의 압력으로 compression molding하였다.

예비실험을 통한 결과 ATH 20%, fillers 40%일때부터 난연특성을 나타내었으며 (Table 2의 sample 3~6) Table 2와 같은 8종의 시험 시편 성형체를 제조하였다.

2) 주사전자 현미경(SEM)

SEM(Scanning electron microscopy)은 시편 내의 polymer matrix와 filler간의 계면상을 관찰하기 위한 시험으로 resin내 slag의 분산도와 계면상의 결합정도를 알아보기 위해 시편을 액체 질소 내에서 냉각 후 파단시켜 그 파단면을 gold sputtering한 후 1,000~10,000배의 배율에서 모든 시료의 표면을 관찰하였다.

3) LOI(Limiting Oxygen Index)

산소지수는 상온에서 plastics의 유연 연소 상태를 유지할 수 있는 최소산소농도를 의미하며 난연 특성은 산소 지수가 높을수록 우수하다. Oxygen Index Flammability Tester(Yasuda 사, No. 214)기로 LOI를 측정하며 ASTM D 2863에 의해 제조된 시편을 내경 75mm, 높이 450mm의 내열 Glass tube test column 상부로부터 100mm아래 중앙부에 수직으로 고정시킨 후 4cm/sec유속의 질소와 산소 혼합가스를 관내로 일정하게 흘려보낸 후 점화원으로써 1-3mm의 오리피스를 가진 가스 토치에서 발생하는 6-25mm의 화염을 이용하여 시편에 착화 후 연소현상을 관찰하였다.

4) UL 난연성 시험

UL94 난연기준은 UL기준에 따라 UL94-0, 1, 2등급으로 구분되며, 0.5×0.5×5in의 시편을 각 5개씩 제작하여 상부를 고정시킨 수직인 상태로 시편을 고정시키고 하부에서 3/4in의 불꽃을 수직에서 20° 각도로 10초씩 5회 점화시켜 각 시편의 연소시간과 탄화물의 하부로 떨어진 것의 유무로 난연특성을 평가하였다.

5) Smoke Density

Smoke density는 ASTM D 2843 규격에 의거하여 1×1×1/4in의 시편을 제조하여 Smoke density test chamber(U. S. Testing Co. Inc., 7700)에서 LPG burner에 의해 40psi의 압력으로 착화하여 측정하였으며 분당 측정되는 연기의 발생속도와 연기발생량의 비교, 그리고 시간에 따라 증가하는 연기발생량을 광도계의 감광쇄율 %로 측정하

여 난연특성을 평가하였다.

4. 결론

1) 성형체 제조 실험

Table 2.에서 보는바와 같이 Tensile ST. test와 Izod impact test등을 통해 시편의 mechanical property를 알아본 결과 elastomer의 영향으로 대부분의 상용화 소재의 충격강도는 $1.3\sim 4.1\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 의 범위로 상승하였고(폐 PP $3.4\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 기준), 인장강도는 50%정도의 감소폭을 보였다.⁸⁾

Table 2. Composition of the resulted specimens

Sample No.	Component(%)	T.S (kg/cm ²)	(Elongation) (%)	IS (kg cm/cm ²)	UL94V	LOI
1	폐PE 100	128	19.6	25.0	Fail	18.0
2	폐PP 100	160	2.9	3.4	Fail	19.2
3	폐PE(40)+ATH(20)+Slag(40)	68	5.0	2.7	Fail	23.0
4	폐PP(40)+ATH(20)+Slag(40)	82	1.6	1.36	0	24.4
5	[폐PE(16)+폐PP(20)+EPM(4)] +[ATH(20)+Slag(40)]	63	3.0	5.2	0	23.6
6	[폐PE(16)+폐PP(16)+EPM(8)] +[ATH(20)+Slag(40)]	52	6.7	7.5	0	23.7
7	[폐PE(16)+폐PP(20)+EPDM(4)] +[ATH(20)+Slag(40)]	62	4.4	4.7	0	23.8
8	[폐PE(16)+폐PP(16)+EPDM(8)] +[ATH(20)+Slag(40)]	60	9.9	7.0	0	23.5

2) 주사전자 현미경(SEM)의 관찰

Fig. 1 a)는 slag의 morphology로써 불규칙한 형태의 bulk상태였으며, 정전기적인 영향 없이 polymer내에서 고른 분포를 가진 particle로 확인되었다. ($\times 10,000$) Fig. 1. (b), (c)는 각각 Compatibilizer로 EPM과 EPDM이 들어간 Sample No. 5, 7을 액체질소 하에서 파단하여 그 파단면을 SEM으로 관찰한 것으로 (b)의 분산된 domain size가 $2\sim 3\mu\text{m}$ 이었고, (c)는 domain size의 확인이 불가능하였지만, slag의 분산상태는 resin안에서 고르게 분포되어 있었다.

3) LOI(Limiting Oxygen Index)

일반적인 PE의 LOI값은 17.4이지만¹⁰⁾, Table 2에서와 같이 실험에 사용된 폐PE, 폐PP의 LOI값은 각각 18.0, 19.2였다. 충전제 및 난연제의 함량이 60%인 sample 3~8은 LOI 지수가 23이상을 기록하였고, sample 4와 같이 PP단독으로 ATH와 slag를 함유한 경우는 24.4를 기록하여 폐PE보다 폐PP가 좀 더 우수한 난연특성을 나타내었다.

4) UL 난연성 시험

Sample 1~2는 UL94V의 모든 등급을 초과하는 연소시간을 나타내었고, Sample 3은 점화 초기에 발생한 char가 서서히 없어져 시편의 완전연소는 발생하지 않았으나, UL94V-2등급의 연소시간을 초과하였다. Samples 6, 8번의 경우 초기 점화후 5개의 시편중 2개가 15초 이내에 화염전파의 중단이 발생하였으며, 3개가 10초 이내에 화염전파의 중단이 발생하여 UL94V-0등급 판정을 내렸으며, Sample 4, 5, 7번은 5개의 시편 모두가 10초 이내에 화염전파가 중단되었다.

5) Smoke Density

Fig. 3에서 보는바와 같이 Sample 1, 3, 5, 6번의 시편에 대해 15초간격으로 3분간 측정된 각 시간별 연기밀도 분포는 폐PE가 90%대를 넘어서는 연기밀도를 보였고, Compatibilizer이 들어가지 않은 3번 시료가 가장 적은 연기 발생량을 보여 elastomer에 의한 연기발생량이 높은 것으로 나타났다. Slag와 ATH가 들어간 시료들은 1분 30초 이후의 연기발생량이 1번 시료에 비해 17.8~51.0%의 연기발생량을 보였고, 1분 30초 이전의 발생량을 보아도 12.8~60.6%의 연기발생량을 보여 초기 억연효과 및 연기 발생 지연효과도 뛰어난 것으로 나타났다.

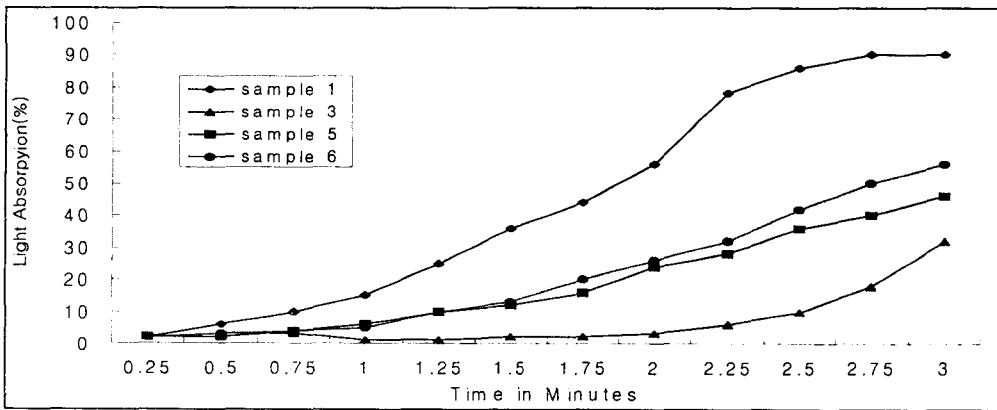
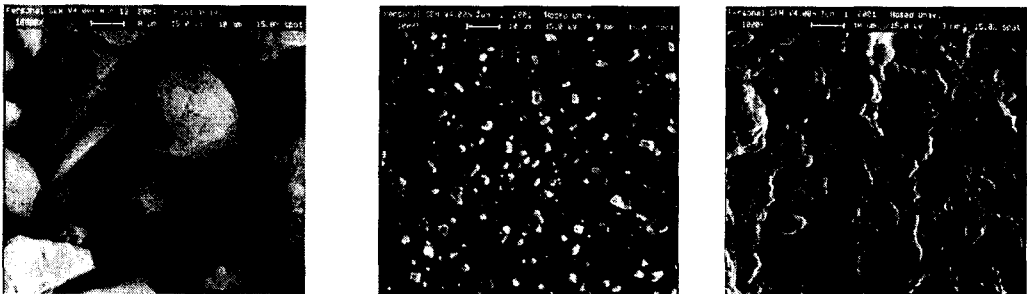


Fig 1. Smoke-producing characteristics of Composites



a) Slag (b)R-PE/R-PP/EPM (c)R-PE/R-PP/EPDM
Fig. 2 SEM photographs of slag(a), 8wt(%)EPM(b) and 8w(r%)EPDM(c) specimens

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업(산업폐기물 재활용 기술개발사업)의 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비를 지원해준 폐기물 사업단에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. 강영구, 서성기, 유재근, 조명호 : "폐 PE/EAF Slag 분말 복합성형체의 난연특성", 춘계 폐기물 관련학회 공동학술대회 논문집, 339-344, 2001.
2. K. McGarry, J. Zilberman, T. R. Hull, W. D. Woolley : "Decomposition and combustion of EVA and LDPE alone and when fire retarded with ATH", Polymer International, 49(10), 1193-1198(2000).
3. C. Briggs, A. Rutherford : "A Unique Flame retardant filler for polyethylene and other cable compounds", ANTEC 90, 1216-1221(1990).
4. K. K. Shen : "Zinc borate as a flame retardant in halogen-free wire and cable systems", Plastics compounding, 16-34, (1988).
5. M. Xanthos, M. W. young, and J. A. Biesenberger : "Polypropylene/Polyethylene Terephthalate Blends Compatibilized Through Functionalization", Poly. Eng. Sci., Vol. 30, No. 6,(1990)
6. C. J. Hilado : "Flammability handbook for plastics", Technomic, Lancaster · Basel(1990).
7. 西澤 仁 : "高分子難燃化の技術と應用", シーエムシー(1996).
8. F. Sahnoun, J. M. Lopez-cuesta, A. Crespy : "Effect of elastomer interfacial agents on tensile and impact properties of CaCO₃ filled HDPE", Journal of materials Sci. 34, 535-544(1999)
9. 현종영, 김형석, 신강호, 조동성 : "전기로 제강 슬래그에서 자력선별에 의한 지금의 회수", 한국자 원리싸이클링학회지, 6(3), 3-8(1997).
10. L. F. Frank : "Combustibility of Plastics", Van Nostrand Reinhold, New York(1991).