

난연 및 전기전도성 폐PET/PE 복합 발포체의 제조 및 특성

강영구 · 송종혁*

호서대학교 산업안전공학과 · *호서대학교 벤처전문대학원

1. 서론

Foam Plastics, cellular plastics, expanded plastics, plastic foam 등 여러 가지 이름으로 불리우고 있는 발포플라스틱은 plastic matrix 내에 무수한 cell이 open 형태 혹은 closed 형태로 존재하는 플라스틱 재료이며¹⁾ 원료플라스틱 보다 경량성, 열전도성, 충격흡수성 등 제반물성이 우수하여 포장재료, 보온재, 완충재 및 각종 구조재료로써 널리 사용되고 있으며 소재 plastic의 특성에 따라 PE, PP, PVC, PS, ABS 등 다양하게 개발되어 있다.²⁾

특히 최근에 와서 plastic foam의 수요는 비약적으로 증대되고 있는데 유통산업의 발달과 더불어 각종 포장재료나 완충재로서 그 수요가 급격히 증가하고 있고 반도체를 비롯한 전자·통신 산업의 발전은 전기전도성, 난연성과 같은 특별한 기능을 갖는 기능성 발포체 시장을 형성하였다. 전자·통신 산업에서 사용되는 electrically conductive foam은 정전기에 민감한 전자부품, 반도체 부품들을 물리적 충격과 정전기로부터 보호하기 위한 제품들로서 주로 polyethylene과 polyurethane을 원료로 제조된다.^{3)~4)}

그러나 이들 전기전도성 발포체들은 원료 자체의 내열성이 떨어지고 특히 공기와의 접촉면적이 큰 foam의 구조로 인해 특별한 난연제의 첨가 없이는 난연특성을 기대하기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 내열성이 우수한 recycled PET(Polyethylene terephthalate)에 전기전도성 filler인 carbon black을 혼합하여 Extrusion method와 compression molding method에 의해 발포성형하고 성형방법 과 carbon black의 함량에 따른 발포체의 밀도 및 Morphology 특성, 전기전도 특성을 평가하였으며 예비실험을 통해 recycled PE를 matrix로 한 전기전도성 PE 발포체를 성형하여 이들의 난연특성을 비교 평가하였다.

2. 폐 PET/PE 가공 공정

폐 PET는 Table 1.에서와 같이 virgin 원료에 비해 높은 불순물 함량과 각종 첨가제의 성분차이로 원료의 제반 물성변화가 심하여 폐 PET의 성분변화에 따른 최적화를 위한 유동적인 성형방법이 필요하다.⁵⁾ 본 연구에서는 압출성형시 용융점도가 낮은 폐 PET의 가공성을 향상시키기 위해 폐 PE를 혼합하여 가공하였는데 종류가 다른 2종의

resin을 단순 혼합할 경우 상분리에 의해 물성이 저하되기 때문에 이를 극복하기 위해서는 제품의 분자구조 및 morphology를 조절하는 상용화 기술이 필요하다.⁶⁾

상용화제는 혼합되는 페플라스틱의 계면에 존재하여 두 성분간의 계면장력을 낮추고 계면영역을 증가시킴으로써 분산의 안정화를 이루고 물성을 향상시킨다.

Table 1. Properties comparison of virgin and mechanically-recycled PET⁷⁾

Property	Virgin PET	Post-consumer PET
IV (dl g ⁻¹)	0.72~0.84	0.46~0.76
Colour b (yellowness)	0~1.5	0.4~4.0
T _m (°C)	244~254	247~253
COOH (eq/10 ⁶ g)	11~26	22~32
Acetaldehyde	1.2~5.5	9.9~10.7

이에 본 연구에서는 비반응형 상용화제로서 Styrene Ethylene Butylene Styrene block copolymer(SEBS)인 Shell사의 Kraton G1650을 사용하여 발포체를 제조하였다.

3. 실험

1) 발포체의 제조

(1) Extrusion Method

페 PET를 vacuum drying oven에서 90°C, 48hr 동안 건조하여 drying oven에서 60°C, 12hr 동안 건조시킨 페 PE와 혼합하고 coupling agent인 KR TTS(Kenrich Petrochemicals)로 전처리된 carbon black과 blowing agent(5-PT), compatibilizer(KRATON G1650)를 Double cone mixer에서 혼합하여 Twin screw extruder(30∅)의 T-die를 통해 Extrusion 하였다.

(2) Compression molding Method

본 연구에서는 extrusion에 의한 고발포 성형방법 외에 기계적 강도를 갖는 고밀도 페 PET 발포체를 성형하기 위해 건조된 페 PET, 페 PE, carbon black, blowing agent, compatibilizer의 혼합물을 발포체의 분해온도보다 낮은 210~220°C에서 extrusion 하여 pelletizing 하고 예비 혼합된 pellet을 115mm×50mm의 금속 mold에 넣고 Hot press에서 80kgf/cm², 240°C로 1차 발포성형 후 270°C의 온도에서 감압하면서 2차 발포성형 하였다.

2) 발포체의 밀도 및 Morphology 특성 시험

두가지 성형방법에 의해 성형된 발포체를 30mm×30mm size로 가공하여 carbon black의 함량에 따른 밀도를 측정하였으며 morphology는 Zoom stereomicroscope에 의한 표면특성을 관찰하는 것에 의해 발포특성을 측정하였다.

3) 전기전도 특성 시험

Carbon black의 함량(1~5 wt%)에 따른 발포체의 전기전도 특성을 측정하였으며 폐유기물인 PET와의 표면간 결합력 향상에 의한 전기전도성의 향상과 foam의 안정성 및 각종 제반특성을 향상시키기 위해 coupling agent를 처리한 것과 처리하지 아니한 것 두가지를 mixing 하여 발포성형 후의 전기전도 특성을 Portable Surface Resistivity Meter(MONROE Electric)를 이용하여 측정하였다.

4) UL 난연성 시험

성형된 PET 발포체와 PE 발포체를 5inch×0.5inch×0.5inch의 막대형태로 시험편을 제작하고 성형방법과 coupling agent의 첨가유무에 따른 난연특성을 Table 2.에 나타난 UL 94 Vertical Burning Test의 기준에 의해 측정하였다.

Table 2. Summary of UL 94 Vertical Burning Test for Classifying Materials, V-0, V-1, V-2⁸⁾

Criteria	Classification		
	V-2	V-1	V-0
Number of Specimens	5	5	5
Number of Ignitions	2	2	2
Maximum flaming time per Specimen per flame application, sec	30	30	10
Total flaming time, five specimens, 2 ignitions, sec	250	250	50
Flaming drips ignite cotton	yes	no	no
Maximum afterflow time, per specimen, sec	60	60	30
Burn to holding clamp	no	no	no

4. 결과 및 고찰

1) 발포체의 밀도 및 Morphology 특성

폐 PET 만을 base resin으로 기초 실험 한 결과 폐 PET의 순도가 virgin에 비해 낮기 때문에 압출성형시 용융된 폐 PET의 viscosity는 가공이 불가능한 상태였다. 이에 가공성의 향상과 성형 후 PET의 brittle 한 특성을 개선하기 위해 폐 PE를 첨가하였으며 실험 결과 폐 PET 70 : 폐 PE 30의 중량비가 가장 좋은 혼합특성을 나타내었다.

실험 결과 Carbon black의 함량의 증가에 따라 발포배율이 감소하여 발포체의 밀도가 증가하였는데 이는 carbon black의 함량이 증가함에 따라 압출 성형시 용융점도가 감소하여 발포체의 분해가 resin 내부에서 이루어지지 못하고 분해가스가 방출되는데 원인이 있는 것으로 사료된다.

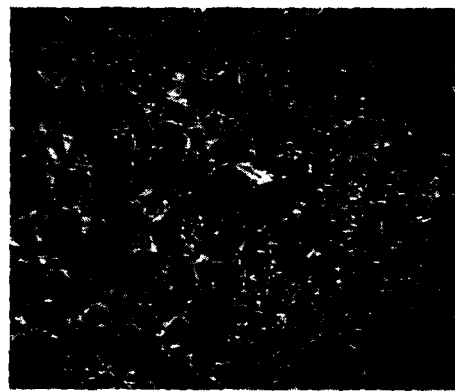
Table 3은 성형방법에 따른 발포체의 밀도 측정결과이며 Fig. 1은 발포체 표면의 morphology를 나타낸 것이다.

Table 3. Results of Density Test

Method	C/B content					
	Non C/B	1wt(%)	2wt(%)	3wt(%)	4wt(%)	5wt(%)
Extrusion Method	0.15	0.18	0.2	0.33	0.52	0.6
Compression Molding Method	0.35	0.38	0.4	0.49	0.58	0.7



(a) Carbon black 1wt(%)



(b) Carbon black 5wt(%)

Fig. 1 Surface properties of Recycled PET/Carbon black Foam Composite by Extrusion Method

2. 전기전도 특성 시험

제조된 발포체는 carbon black이 1~5 wt(%) 첨가되었는데 carbon black의 함량에 따라 Extrusion Method의 경우 약 $10^5 \sim 10^8 \Omega/\text{square}$ 의 표면저항을 나타내었으며 Compression molding Method의 경우 발포체의 밀도가 높아 약 $10^3 \sim 10^6 \Omega/\text{square}$ 의 낮은 표면저항을 나타내었다. 본 연구에서는 resin과 carbon black의 결합력을 향상시켜 전기전도 특성을 향상시키기 위해 Titanate계 coupling agent를 사용하여 표면처리된 carbon black을 혼합 성형하여 전기전도 특성을 실험하였는데 그 결과 낮은 carbon black의 함량으로도 우수한 전기전도성을 나타내었다.

Extrusion Method에 의해 제조된 발포체의 coupling agent의 첨가 유무에 따른 전기전도 특성을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Effect of Surface Resistivity as Coupling agent(KR TTS) addition

unit : Ω /square

C/B content Coupling agent	1wt(%)	2wt(%)	3wt(%)	4wt(%)	5wt(%)
Untreated KR TTS	3×10^8	6×10^7	2.5×10^6	1.5×10^5	9×10^4
Treated KR TTS	7×10^7	1.2×10^6	9×10^4	5×10^4	8×10^3

3. 발포체의 난연 특성

예비 실험을 통하여 제조된 전기전도성 PE 발포체는 성형방법이나 coupling agent의 처리유무에 상관없이 모두 연소되어 모든 함량에서 등급에 미달되는 결과가 나타났다. 본 연구에서 제조된 전기전도성 PET 발포체는 Extrusion Method에 의해 성형된 발포체의 경우 coupling agent에 의해 표면처리된 carbon black을 혼합한 시편은 연소가 23초 후 종료되어 UL 94V-2 등급을 나타내었고 표면처리 되지 않은 carbon black을 혼합한 시편은 등급에 미달되는 결과가 나타났다.

Compression Molding Method에 의해 성형된 발포체의 경우 coupling agent에 의한 표면처리에 관계없이 UL94V-2 등급을 나타내었다.

5. 결론

페 PET, 페 PE에 전기전도성 filler인 carbon black과 blowing agent, compatibilizer를 첨가하고 Extrusion process와 Compression molding process에 따라 성형하여 발포체의 밀도 및 Morphology 특성시험, 전기전도성 시험, 난연특성시험 등을 수행한 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1. 페 PET와 carbon black을 혼합하여 성형한 발포체는 정전기에 민감한 소자나 설비를 취급하는 산업분야에서 충분히 실용화가 가능한 전기전도 특성을 나타내었으며 Compression molding process의 경우 carbon black의 함량이 5wt(%)인 발포체는 $2 \times 10^3 \Omega$ /square로 매우 낮은 표면저항값을 나타내었다. Carbon black을 coupling agent인 KR TTS(Kenrich Petrochemicals)로 표면처리 하여 발포 성형 하였을 경우 resin 과의 결합력이 증가하여 표면저항값이 더욱 감소하였으며 소량의 carbon black 함량에도 우수한 전기전도 특성을 나타내었다.
2. 실험현미경을 통해 성형된 전기전도성 발포체의 밀도 및 표면특성을 시험한 결과 압축비가 큰 성형조건인 특성상 Compression molding process에 의해 제조된 성형체의 밀도가 높게 나타났으며 Extrusion process에 의해 제조된 성형체의 경우 $0.15g/cm^3$ 의 밀도를 나타내었다. Coupling agent에 의해 표면처리된 carbon black이

첨가된 발포체의 경우 carbon black의 함량 증가에 따른 밀도변화가 적었으며 균일한 cell 구조를 갖는 발포체가 제조되었다.

3. 발포체의 난연특성 시험 결과 전기전도성 Foam 시장의 상당부분을 차지하고 있는 PE 발포체의 경우 난연제의 첨가 없이는 난연특성을 기대할 수 없으나 PET 발포체의 경우 resin 자체의 용융온도가 250℃ 이상으로서 열적 특성이 우수하기 때문에 공기와의 접촉면적이 큰 발포체임에도 불구하고 특별한 난연제의 첨가 없이 난연특성을 보임을 알 수 있었고 Compression molding Method에 의해 성형된 발포체의 경우 난연제를 첨가할 경우 우수한 난연 특성을 갖는 발포체의 제조가 가능하리라 사료된다.

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

참고문헌

1. F. A. Shutov, *Syntactic Polymer Foams*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1986
2. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Klempner, D, Frisch, K. C., (Eds.), 1981
3. Dynamit Nobel of America, Inc., US Patent 4,719,039, 1988
4. Foamex Corp., US Patent 5,567,740, 1996
5. Müller, A. J., Feijoo, J. L., Alvarez, M. E. and Febles, A. C., *Polym. Eng. Sci.*, 27, 796, 1987
6. Rigby, D., J. L. Lin, and R. J. Roe, *Macromolecules*, 18, 2269, 1985
7. Richard, R. E., Boon, W. H., Martin-Shultz, M. L. and Sisson, E. A., 'Incorporating postconsumer recycled polyethylene terephthalate: A new polyester resin' in *Emerging Technologies in Plastics Recycling* (Ed. G. D. Andrews and P. M. Subramanian, ACS Symposium Series 513, Chapter 15, p. 196, 1992)
8. Cappelletti, M. R., "Handbook of Plastics Testing Technology", 2nd Edition, p. 242, 1983.