

유·무기 복합 filler 적용 난연성형체의 제조 및 특성

정기창·송종혁*

호서대학교 안전시스템공학과 · *호서대학교 벤처전문대학원

1. 서론

플라스틱은 금속 및 무기재료에 비해 경량성, 가공성, 경제성 등이 우수하여 금속 및 무기재료가 사용되고 있는 여러 산업분야의 소재를 대체하고 있으나, 열적 성질 및 내연소성 등이 취약하여 플라스틱의 난연화 연구에 대한 관심이 높아지고 있다.

플라스틱의 난연화에 있어 가장 일반적인 난연화 기술은 난연제의 첨가에 의한 방법이며 특히 폴리올레핀계 페플라스틱의 난연제로는 calcium carbonate, talc와 같은 저가형 filler나 aluminium trihydroxide, magnesium hydroxide와 같은 무기계 난연제가 주로 사용된다¹⁻³⁾. 그러나 이들 난연제들은 난연성능을 나타내기 위한 충전량이 최소 50wt(%) 이상이기 때문에 고충진에 따른 난연소재의 강도 저하 및 원가상승의 요인으로 작용한다. 이에 본 연구에서는 보냉재 재료로 사용되는 PUB(Polyurethane Block)의 가공시 발생되는 powder상의 공정 scrap을 수거하여 알맞은 입도로 선별한 후 무기계 난연제인 Manesium hydroxide와 함량별로 혼합한 복합 filler를 제조하여 페폴리에틸렌/페폴리프로필렌 복합수지와 혼합 성형한 난연성형체를 가공하고 인장강도 및 충격강도 시험과 LOI test, UL94V test, 연기밀도 시험 등을 수행하여 유기물인 PUB powder의 충진이 난연성형체의 강도와 난연성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 첨가형 난연제의 작용기구

첨가형 난연제를 작용기구에 따라 구분하면 첫째로 분해 및 연소반응시 불연기체 또는 반응성 기체를 생성하여 산소전달을 방해하고 radical과 반응하여 연쇄반응(chain reaction)을 차단하는 작용을 하는 할로젠계 난연제가 있으며 둘째로 연소열을 감소시키는 분해 및 연소반응을 유도하는 화합물로서 인계 난연제(phosphorous containing compounds)는 char를 형성시켜 carbon dioxide 생성을 차단하여 연소열 발생을 감소시키고 산소의 공급을 차단하는 역할을 수행한다^{4,5)}.

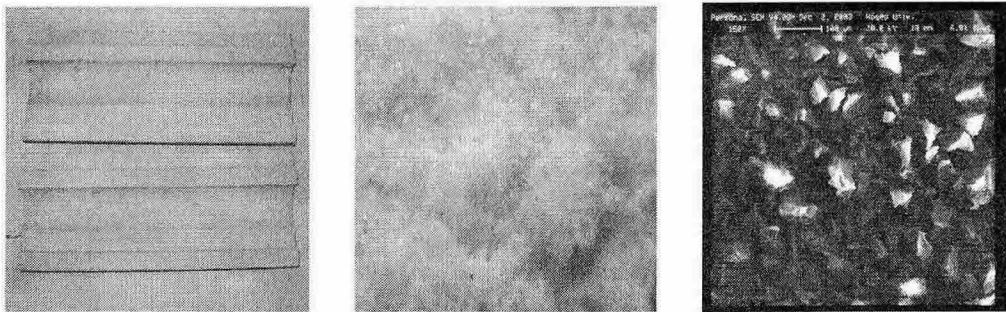
셋째로 재료의 비열이나 열전도도를 크게 증가시켜 연소과정에서 발생하는 열이 연소대상물의 heating source로 재공급되는 feedback 현상을 방해하는 것으로 무기 filler를 고충진하거나 무기계 수화물(inorganic hydroxide)의 첨가 등이 해당된다⁶⁾. 대표적인 무기계 수화물로는 Al(OH)₃(alumina trihydrate)와 Mg(OH)₂(magnesium hydroxide)가 있으며 이들은 분해온도에서 dehydration 작용을 일으켜 증발잠열로 온도를 감소시켜 소

화시키는 작용을 한다. 특히 난연플라스틱 제조에 있어 다량 첨가되는 무기계 난연제와 filler 들은 가연성 물질인 플라스틱의 양을 상대적으로 감소시키는 희석제(diluent) 역할을 하게 된다.

3. 실험

가. 난연성형체의 제조

본 연구에 사용된 고분자 matrix는 페폴리프로필렌과 페폴리에틸렌이 평균중량비 65:35인 복합수지(이하 페PP라 함)이며 복합 filler로 적용한 PUB(Polyurethane block) powder는 보냉재 생산 중 발생된 가공 scrap으로서 screening 공정을 통해 200mesh under size를 분리하여 사용하였다. 입도 선별된 PUB powder를 무기계 난연제인 $Mg(OH)_2$ 와 함량별로 혼합하여 복합 filler화 하고 함량이 45wt(%)로 고정된 matrix 수지인 페PP에 보강재인 glass fiber 5wt(%)와 혼합하여 압출 가공 하였으며 가공된 pellet을 시험시편 가공을 위해 Hot press를 이용해 205℃의 온도에서 200kgf/cm²의 압력으로 압착성형하였다.



(a) PUB product (b) PUB powder(×60) (c) PUB product(×150)

Fig. 1. Morphologies of PUB powder using hybrid filler

나. 난연성형체의 물성 평가

복합filler를 적용한 난연성형체의 인장강도는 ASTM D638의 규격에 따라 시편 가공한 후 만능시험기(HTE-5000N, Hounsfield)를 이용해 50mm/min의 cross head 속도로 측정하였으며 충격강도는 ASTM D256의 규격에 따라 V-notch 가공한 후 충격강도 시험기(SJI-00, Sungjin Corporation)를 이용해 시험하였다.

PUB powder 함량 증가에 따른 난연 특성의 변화를 평가하기 위해 UL94V test와 ASTM D2863에 의한 LOI(Limiting Oxygen Index)시험과 ASTM D2843에 의한 연기 밀도 시험을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 기계적 강도 특성

Mg(OH)₂를 50wt(%) 충전한 성형체의 경우 인장강도가 78.6kgf/cm²으로 무기 filler를 고충진 할 경우 발생하는 극심한 강도특성의 저하를 확인할 수 있었으며 충격강도 특성 또한 매우 낮은 값을 나타내었다. PUB powder를 복합 filler로 적용할 경우 PUB powder의 함량이 증가함에 따라 강도특성은 향상되었으며 인장강도 특성은 20wt(%), 충격강도 특성은 15wt(%)에서 강도 특성의 증가폭이 향상됨을 알 수 있다.

Table 1. Mechanical strength & flammability properties of composites as formulation of PUB powder and flame retardant

Formulation (PUB/FR)*	Tensile strength	Impact strength	UL94 Rating	LOI
	kgf/cm ² ASTM D638	kgfcm/cm ² ASTM D256		Vol.% ASTM D2863
50/0	173.4	4.09	Fail	20.5
45/5	171.5	4.04	Fail	20.5
40/10	166.2	3.98	Fail	21.0
35/15	156.7	3.72	Fail	21.0
30/20	147.5	3.50	Fail	21.5
25/25	131.4	3.41	Fail	22.0
20/30	122.5	3.33	V-2	23.5
15/35	102.7	3.09	V-2	24.0
10/40	90.3	2.47	V-2	24.5
4/45	84.5	2.28	V-1	25.5
0/50	78.6	2.12	V-0	26.5

* PUB : PUB powder, FR : Flame retardant(Mg(OH)₂)

특히, PUB powder의 적용으로 인해 충격강도 특성이 크게 향상됨을 알 수 있었으며 PUB powder 함량 증가에 따른 강도특성의 향상은 Mg(OH)₂와 비교해 밀도가 큰 PUB powder의 체적 충전비 감소와 Fig. 1에 나타난 바와 같이 bulk 형태의 morphology에 기인한 anchor effect의 향상, matrix 수지와와의 계면결합력이 약한 무기물의 함량 감소에 의한 것으로 사료된다.

나. 난연 특성

Mg(OH)₂ 함량이 50wt(%)인 성형체의 경우 연소시 발생하는 난연제의 탈수작용에 의한 희석효과로 우수한 난연성능을 나타내었으나 Table 1.에서와 같이 강도특성이 현저히 낮은 것을 알 수 있다. PUB powder 함량을 증가시키기에 따라 유기물 함량의 증가로 난연성은 저하되었으나 PUB/Mg(OH)₂ 함량(중량)비 20/30인 복합 filler가 적용된 성형체의 경우 UL94V-2등급을 나타내었으며 LOI값도 Table 2.에 나타난 바와 같이

문헌상에 기술된 폴리프로필렌에 $Mg(OH)_2$ 40wt(%)를 첨가할 경우의 LOI값과 같은 결과를 나타내어 경제성 있는 난연소재의 제조에 적용할 수 있는 결과를 얻었다.

Table 2. Oxygen index for polyethylene or polypropylene fire retarded by magnesium or aluminium hydrates⁷⁾

Polymer	Additive		LOI(Vol.%)
	Name	wt.(%)	
Polyethylene	$Mg(OH)_2$	40	22.5
	$Al(OH)_3$	40	21.5
Polypropylene	$Mg(OH)_2$	40	23.5
	$Al(OH)_3$	40	22.0

연기밀도 측정 결과 PUB powder의 함량이 30wt(%) 이상에서는 무기계 난연제만 첨가한 성형체와 비교하여 초기 연기 발생량이 정량적으로 증가하는 문제점을 확인할 수 있었으나 Fig. 2에서와 같이 PUB/ $Mg(OH)_2$ 함량(중량)비가 20/30인 성형체의 경우 연소 시작 후 2분 30초 까지 연기발생에 의한 광감쇄율이 20% 이하로 우수한 연기밀도 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

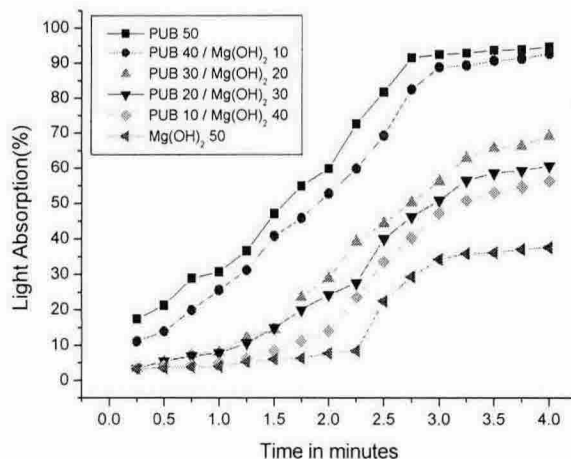


Fig. 2. Smoke density of composites as formulation of PUB powder and flame retardant

참고문헌

- 1) C. J. Hilado, "Flammability Handbook for Plastics", 4th ed., Technomic Publishing Co., Pennsylvania, 1990.

- 2) J. Green, Ch. 4 in "Thermoplastic Polymer Additives", ed. by J. T. Lutz. Jr., Marcel Dekker, N. Y., 1989.
- 3) W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 1-4, Marcel Dekker, N. Y., 1973-1978.
- 4) G. I. Minkoff and C. F. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions, Butterworth, London, 1962.
- 5) M. Endo and M. Lewin, "Flame Retardancy of Polypropylene by Phosphorus Based Additives" on Additives in Flame Retardancy of Polymeric Materials(FR of Polym. Mat), Lewin(editor) Vol. 4, Business Communications Co, Norwalk, USA, p.171. 1993
- 6) R. N. Rotheron, and P. R. Hornsb, "Flame Retardant Effects of Magnesium Hydroxide", Polym. Degrad. Stab., 54(2-3), pp.383-385, 1996.
- 7) M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, "Fire Retardancy of Polymers", p. 83, 1998.