

Polyethylene/Montmorillonite Microcomposite의 난연 특성 평가

송영호, 이상은, 하동명*, 정국삼
 충북대학교 안전공학과, *세명대학교 안전공학과

Assessment on the Flame Retardancy for Polyethylene/Montmorillonite Microcomposite

Young-Ho Song, Sang-Eun Lee, Dong-Myeong Ha*, Kook-Sam Chung
 Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University
 *Dept. of Safety Engineering, Semyung University

1. 서 론

최근 고분자 재료와 점토(polymer-clay)의 nanocomposite가 많은 연구를 통하여 기계적 특성 및 난연 특성이 향상되어 주목을 받고 있다¹⁻⁶⁾. 일반적으로 고분자 재료에 난연제를 첨가하게 되면 기계적 특성, 예를 들면, 인장계수 및 강도(tensile modulus and strength), 굴곡계수 및 강도(flexural modulus and strength)가 저하된다. Polymer-clay nanocomposite는 이들 기계적 특성의 조화를 이룰 수 있기 때문에 상업용의 난연제보다도 더 효율적이다⁷⁾.

Montmorillonite(MMT)와 같은 smectite 계열의 점토는 공급의 용이성, 경제성, 우수한 plate morphology 등으로 인하여 산업적으로 폭넓게 이용되고 있다⁸⁾. MMT는 가장 많이 사용되고 있는 천연 점토로서 친수성(hydrophilic property)이 아주 강하기 때문에 이온 교환(ion exchange)을 통하여 유기고분자(organic polymer) 재료로 만들기 쉽다⁹⁾.

Nanocomposite의 고분자 재료를 제조하는 방법에는 대표적으로 다음과 같은 방법들이 있다. 첫번째로는 중합반응 후에 monomer를 삽입(intercalation)하는 방법, 두번째는 수용액(solution)으로부터 고분자를 삽입하는 방법, 마지막으로 직접 고분자를 삽입하는 방법 등이다. 이 중에서 직접 고분자 물질을 용해시켜 삽입하는 방법이 가장 많이 이용되고 있는데 이는 제조의 용이성, 경제성, 환경적인 오염이 없기 때문이다.

최근 Huaili⁸⁾ 등은 polyamide 66/MMT의 nanocomposite와 microcomposite의 난연 특성을 HRR(heat release rate)을 측정하여 비교하였는데 그 결과 nanocomposite 경우 HRR이 현저히 저하되었고, Microcomposite 또한 동일한 결과를 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 각종 전기전자제품, 자동차 내·외장재, 완구류 제조에 많이 사용되고 있는 polyethylene(PE)에 대하여 nanocomposite에 비해 상대적으로 경제성이 우수한 PE/MMT microcomposite의 난연특성을 살펴보았다. 이 연구를 위하여 X-ray diffraction(XRD),

transmission electron microscopy(TEM)을 측정하여 결정구조를 살펴보고, limiting oxygen index(LOI), char yield 측정 등의 난연 실험과 differential thermogravimetric(DTG) thermogravimetric analysis(TGA) 측정의 열적 안정성(thermal stability) 실험을 실시하였다.

2. 이론

2.1 LOI

LOI는 고분자 재료의 연소성 및 난연성을 평가하는 지수로서 재료가 연소를 지속하는데 필요한 최저의 산소의 양을 말한다. 일반적으로 LOI는 고분자 물질의 난연성을 평가하는데 반드시 측정해야 할 파라미터 중 하나로서 많이 사용되고 있다. 문헌에서는 고분자 재료의 LOI가 30% 이상의 값을 가질 경우 그 재료는 난연성을 갖는다고 제시하고 있으며 LOI가 클수록 고분자 재료의 난연성은 우수하다¹⁰⁾. 산소지수(oxygen index, OI)는 식 (1)에 의하여 구할 수 있다¹¹⁾.

$$OI[\%] = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100 \quad (1)$$

2.2 Char Yield

플라스틱에 난연제를 첨가함으로써 연소시에 발생하는 char의 생성은 플라스틱의 구조적 특성을 유지하면서 플라스틱의 가연성을 감소시키는 가장 효과적인 방법이다. 연소시 플라스틱 표면에 생성된 char layer는 열전도도를 감소시켜 char layer 하부의 미연소 플라스틱에 전달되는 열을 차폐하는 역할을 하고, 결과적으로 연소시 발생하는 가연성 분해가스와 열의 접촉을 차단하는 물리적 장애물(physical barrier)의 역할을 한다¹²⁾.

3. 실험

3.1 실험재료

PE는 LG화학에서 생산된 상업용의 pellet 형태의 물질을 사용하였고, MMT는 Southern Clay Products의 sodium montmorillonite(NaMMT, 상품명 : Cloisite Na⁺)와 organo MMT(OMMT, 상품명 : Cloisite 15A)를 이용하였으며, MMT의 농도는 1 ~ 5phr(parts per hundred parts of resin)로 변화시켜 실험을 실시하였다.

3.2 실험장치 및 방법

PE/MMT의 결정 구조, 혼합 및 분산 상태를 살펴보기 위하여 XRD 및 TEM을 측정하였다. XRD의 경우 0.3°/min의 속도로 1.2 ~ 10°까지 스캔하였고, TEM은 200kV로 JEM-2010의 장비를 이용하여 측정하였다.

또한 난연 실험의 경우 산소지수는 ASTM D2863의 규격에 의거하여 Toyoseiki Co.(Japan)의 산소지수 시험기로 측정하였고 Fig. 1에 나타내었다. 투명한 직경 75mm의 유리관 안에 산소의 유량을 설정하여 산소와 질소의 혼합가스의 유량을 일정하게 유지한 다음 4cm/s의 유속으로 송풍기를 이용하여 송풍하고, 수직으로 시험편(10×140×3mm)을 위치하여 시험편의 상부를 점화시켜 연소할 때의 산소의 농도를 측정하여 LOI[%]를 계산하였다. Char 생성량의 경우, 산소지수 시험기(oxygen index apparatus)를 이용하여 O₂ 및 N₂의 유량을 산소지수에 따라 조정하여 sample의 LOI보다 2% 높은 산소의 농도에서 측정하였다. 연소시간은 3분으로 하였고, char 수집을 위한 wire gauge를 sample 밑에 위치시켜 연소 전과 후의 질량 및 char의 생성량을 측정하였다.

열적 안정성 실험을 위하여 DTG - TGA(TA Instruments, SDT 2960) 측정을 실시하였는데 sample 중량은 18 ~ 25mg이었고, 25 ~ 600℃까지 10℃/min의 승온속도로 측정하였으며, 치환가스는 N₂(110ml/min)를 이용하였다.

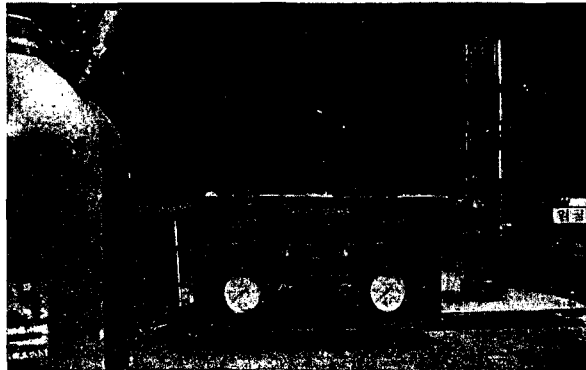


Fig. 1. Photograph of the experimental apparatus.

4. 결과 및 토론

4.1 XRD 및 TEM

본 연구에서 얻어진 XRD 패턴에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 MMT와 OMMT는 점토만을 측정된 것이고, MMT-5와 OMMT-5는 PE와의 microcomposite이다. 그 결과를 살펴보면 MMT와 MMT-5의 경우 silicate의 층간거리(*d*-spacing)가 0.98nm로서 전혀 변화가 없었고, OMMT의 경우 silicate의 층간거리는 3.72nm에서 3.56nm로서 다소 감소되었지만 원래의 퇴적층 구조를 그대로 유지하는 결과를 나타내었다. 이것은 PE/MMT microcomposite가 혼합되지 않고 삽입되었다는 것을 나타낸다.

또한 본 연구에서 얻어진 TEM의 사진을 Fig. 3에 나타내었다. OMMT-5의 경우 입자의 크기는 약 0.2 ~ 0.5 μ m이었고, MMT-5의 경우 입자의 크기는 약 1 ~ 1.5 μ m로서 PE/MMT가 microcomposite라는 것을 나타내고 있다.

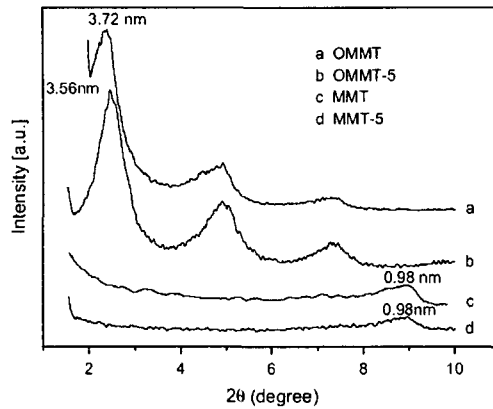


Fig. 2. XRD patterns.

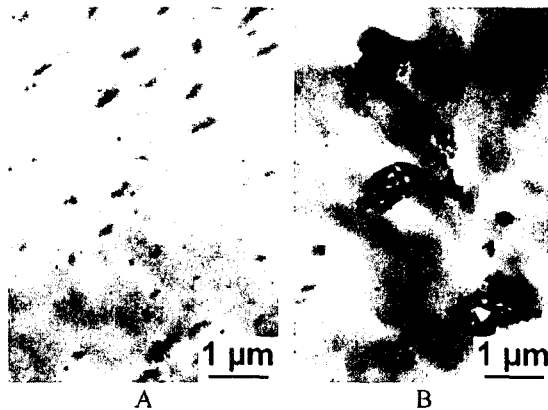


Fig. 3. TEM photographs of (a) OMMT-5 and (b) MMT-5.

4.2 LOI와 Char Yield

MMT의 농도를 1 ~ 5phr로 변화시키면서 LOI를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 MMT의 첨가량이 증가할수록 LOI는 증가하는 경향을 나타냄으로써 PE/MMT microcomposite의 난연효과를 확인할 수 있었다. 한편 문헌에서는 LOI가 30% 이상일 경우를 난연영역(flame retardancy zone)으로 제시하고 있는데 본 연구에서는 MMT의 농도가 3phr 이상일 경우 난연영역임을 알 수 있었다. 또한 선형회귀분석(linear regression analysis)을 통하여 LOI와 MMT 농도와의 관계식을 제시함으로써 MMT 농도 변화에 따른 LOI를 예측할 수 있었다.

본 연구에서 얻어진 char yield의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 LOI의 측정 결과와 마찬가지로 MMT의 농도가 증가할수록 char yield는 17.1 ~ 23.3% 증가하는 결과를 나타내었으며 상대적으로 Cloisite Na⁺의 난연효과가 뛰어났다.

4.3 DTA - TGA

본 연구에서 얻어진 열적 안정성 시험의 결과를 중량감소율(weight loss rate)로서 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 Cloisite Na⁺가 가장 낮은 중량감

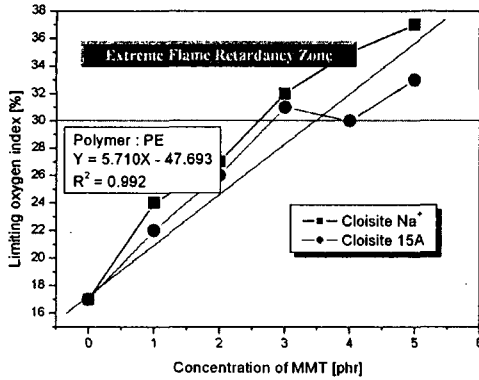


Fig. 4. Result of LOI measurement.

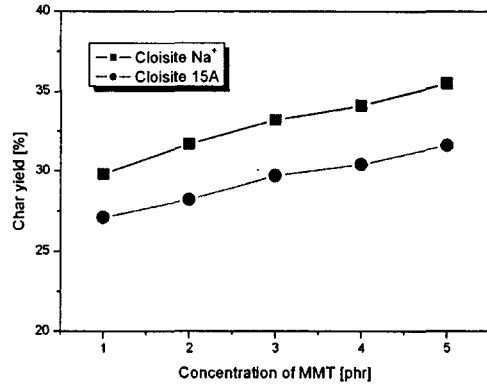


Fig. 5. Result of char yield.

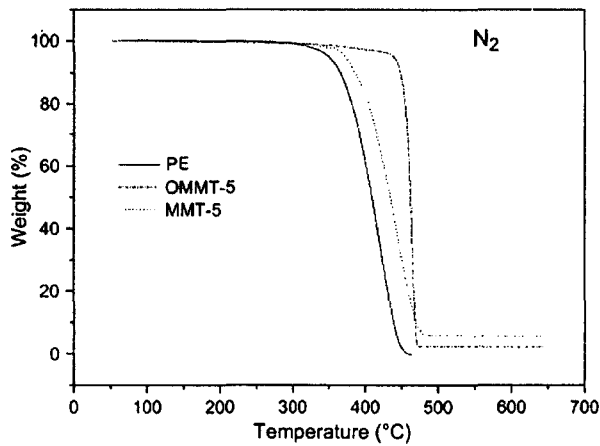


Fig. 6. Result of DTA - TGA.

소율을 나타내었다. 분해개시온도의 경우 순수 PE와 비교할 때 OMMT-5는 50°C, MMT-5는 약 20°C 증가되었다. 이러한 열적 안정성의 향상은 휘발성 분해생성물의 분산 (dispersion)을 억제시키는 역할을 한다²⁾.

5. 결론

본 연구에서는 PE/MMT microcomposite의 난연특성을 살펴보았다. 이 연구를 위하여 XRD, TEM을 측정하여 결정구조를 살펴보았고, LOI, char yield 측정 등의 난연 실험과 DTG - TGA 측정의 열적 안정성 실험을 실시하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. XRD와 TEM의 측정 결과 PE/MMT microcomposite의 결정 구조 및 입자크기를 확인할 수 있었다.
2. LOI의 경우 MMT의 농도가 증가함에 따라 LOI는 최대 20% 증가하는 경향을 나타내었고, char yield는 17.1 ~ 23.3%까지 증가하는 경향을 나타냄으로써 PE/MMT microcomposite의 난연효과를 확인할 수 있었다.
3. DTA-TGA의 열적 안정성 시험 결과 PE/MMT microcomposite는 순수 PE에 비해 분해 개시온도는 증가하였고 중량감소율은 감소됨으로써 열적 안정성의 향상 효과를 나타내었다.

6. 참고문헌

1. Ray S.S., Okamoto M., "Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", Progress in Polymer Science, Vol. 28, pp. 1539-1641
2. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R.H., Manias E., Giannelis E.P., Wutheonow M., Hilton D., Phillips S., "Flammability Properties of Polymer of Polymer-layered Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites", Chemistry of Materials, Vol. 12, p. 1866(2000).
3. Gilman J.W., "Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-silicated (clay) Nanocomposite", Applied Clay Science, Vol. 15, p.31(1999).
4. Zanetti M., Camino G., Canavese D., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A., "Fire Retardant Halogen-antimony-clay Synergism in Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites", Chemistry of Materials, Vol. 14, pp. 189-193(2002).
5. Beyer G., "Flame Retardant Properties of EVA-nanocomposites and Improvements by Combination of Nanofillers with Aluminum Trihydrate", Fire and Materials, Vol. 25, pp. 193-197(2001).
6. Dabrowski F., Le Bras M., Cartier L., Bourbigot S., "The Use of Clay in anEVA-based Intumescent Formulation. Comparison with the Intumescent Formulation Using Polyamide-6 clay Nanocomposite As Carbonization Agent", J. of Fire Sciences, Vol. 19,

- pp. 219-241(2001).
7. Morgan A.B., Chu L.L., Harris J.D., "A Flammability Performance Comparison between Synthetic and Natural Clays in Polystyrene Nanocomposites", *Fire and Materials*, Vol. 29, pp. 213-229(2005).
 8. Qin H., Zhang S., Zhao C., Feng M., Yang M., Shu Z., Yang S., "Thermal Stability and Flammability of Polypropylene/Montmorillonite Composites", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 85, pp. 807-813(2004).
 9. Jash P., Wilkie C.A., "Effects of Surfactants on the Thermal and Fire Properties of Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, pp. 401-406(2005).
 10. C.J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, Technomic(1982).
 11. Y.H. Song, M.H. Kang, K.S. Chung, "Combustion Retardation Effects of Metal Salts Using Impregnation Method", *J. of KIIS*, Vol. 19, No. 1, pp. 77-80(2004).
 12. S.K. Sharma, "Flame Retardance and Smoke Suppression of Poly(vinyl chloride) Using Multicomponent Systems", *Fire Technology*, Vol. 39, pp. 247-260(2003).