

# Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가형 Olefinic blend/layered silicate Nanocomposite의 난연 특성

강영구 · 송종혁\*

호서대학교 안전시스템공학과 · \*호서대학교 벤처전문대학원

## 1. 서 론

폴리프로필렌(PP)은 신장특성과 굴곡특성이 우수하고 같은 올레핀계 고분자인 폴리에틸렌과 비교해 치수 안정성(Dimensional Stability)이 우수하지만 충격강도 특성이 좋지 않기 때문에 이의 향상을 위해 주로 고무나 일레스토머 계열의 충격강도 보강재(Impact Modifier)를 혼합하거나 폴리에틸렌과의 블렌드가 이용된다. 그러나, 이러한 충격강도 보강방법은 폴리프로필렌의 신장특성과 굴곡특성을 저하시키는 단점이 있어 이러한 물성의 저하를 방지하기 위해 최근에 고분자 수지에 나노구조를 갖는 충전재를 첨가하여 그 물성을 향상시키는 나노복합재료 제조기술이 이용되고 있다.<sup>1)-4)</sup>

나노복합재료 제조기술은 고분자 수지의 기계적 물성뿐만 아니라 가스투과성<sup>5)</sup>, 고온안정성<sup>6)</sup>, 난연특성<sup>7),8)</sup>의 향상을 목적으로도 이용되는데 난연제를 단순 혼합한 전통적인 난연소재의 경우 고분자 수지 자체의 물성저하를 초래하기 때문에 기계적 물성과 난연특성을 동시에 향상시키기 위한 방법으로서 적용할 수 있다. 이러한 목적의 난연성 나노복합소재의 경우 주로 층상구조를 갖는 나노입자와 고분자 수지를 혼합하고 여기에 난연제로서 할로젠 화합물을 첨가하여 난연특성을 평가한 연구<sup>9)</sup>가 대부분이기 때문에 본 연구에서는 열가소성 수지인 폴리프로필렌/폴리에틸렌 블렌드와 2종의 layered silicate의 나노복합재료에 무기계 난연제인 수산화마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>)을 첨가하였을 때의 난연특성 향상에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

**재료.** 열가소성 수지인 폴리프로필렌(PP)과 폴리에틸렌(PE)는 재생수지를 사용하였으며 무기나노입자로는 layered silicate 구조의 natural sodium montmorillonite(Cloisite Na<sup>+</sup>, Southern Clay Products)와 유기화 처리된 layered silicate인 Dimethyl dehydrogenated tallow ammonium montmorillonite(Cloisite 20A, Southern Clay Products)을 사용하였으며 물리적 특성을 Table 1.에 요약하였다.

고분자 blend matrix의 상용성 및 layered silicate와의 상용성을 위해 상용화제로서 PE-g-MAH(EM-520M, 호남석유화학)와 PP-g-MAH(CM 1120, 호남석유화학)을 사용하였고 난연제는 1.7 $\mu$ m의 평균입도와 6~10m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 무기계인 수산화마

그네슘(C-041, DUHOR<sup>®</sup>)을 사용하였다.

**시편제작.** 고분자 수지 및 상용화제는 70°C에서 layered silicate 및 수산화마그네슘은 100°C 온도에서 24시간 건조시킨 후, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/상용화제가 혼합된 상용화 블렌드 55wt(%)에 각각 layered silicate 5, 9 wt(%), 수산화마그네슘 40, 36wt(%)를 혼합하고 160~215°C의 이축압출기(Rheocord RC90, Haake)를 사용하여 컴파운딩한 후 펠렛 형태로 가공하고 이를 200×200mm의 금형이 부착된 열압착 성형기(DAKE, USA)를 이용해 190±5°C에서 200kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다.

Table 1. Physical properties of layered silicates

	Organic Modifier Concentration (meq/100g)	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite Na <sup>+</sup>	(Natural Sodium Montmorillonite)	2	7
	92.6		
Cloisite 20A	95	2	34

**구조특성 측정.** 고분자 matrix인 폴리프로필렌/폴리에틸렌 상용화 블렌드와 무기입자인 layered silicate가 복합화된 nanocomposite의 형태구조 확인을 위해 XRD(X'pert Pro MRD, Phillips) 측정을 수행하였다. 상온에서 2 $\theta$  scan을 1.2~10°로 하였으며 30kV의 가속전압과 35mA의 전류 조건하에서 X-ray source로 CuK $\alpha$ ( $\lambda$ =1.54056Å)를 사용하였다.

**난연성 측정.** 2종의 layered silicate와 무기계 난연제의 formulation에 따른 UL94V test와 ASTM D2863에 의한 LOI(Limiting Oxygen Index)시험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. Nanocomposite의 구조특성

층상 구조를 갖는 화합물의 층간거리(d)는 결정에서 회절이 일어나기 위한 조건을 나타내는 Bragg's Law를 이용하여 나타낼 수 있다. Na<sup>+</sup> type의 층상 화합물은 일반적으로 11~13Å의 층간 간격을 나타내는 것으로 알려져 있으며 본 실험에 사용된 Cloisite Na<sup>+</sup>의 경우 Table 2에 나타낸 바와 같이 12.2Å(2 $\theta$ =7.23°)의 층간거리를 나타내었다.

Table 2.  $2\theta$  and d spacing for layered silicate and olefinic blend/layered silicate composites.

Sample	$2\theta$ (deg)	d spacing(Å)
Cloisite Na <sup>+</sup> (Natural montmorillonite)	7.23	12.2
Cloisite 20A	3.45	25.6
Blend*(95)/Cloisite 20A(5)	3.09	28.6
C-blend**(95)/Cloisite 20A(5)	2.55	34.6

\* : R-PP(75)+R-PE(25),

\*\* : R-PP(67.5)+R-PE(22.5)+PE-g-MAH(2.5)+PP-g-MAH(7.5)

유기물로 치환된 Cloisite 20A의 경우 25.6Å ( $2\theta=3.45^\circ$ )로 관찰되어 유기화에 의해 13.4Å 정도 층간이 증가됨을 알 수 있다. 이들 layered silicate를 고분자 matrix와 혼합한 경우 Cloisite Na<sup>+</sup>의 경우는 특정한 peak를 확인할 수 없었으나 Cloisite 20A를 5wt(%) 첨가한 시편의 경우 상용화제를 첨가하지 않은 성형체는 층간거리가 28.6Å ( $2\theta=3.09^\circ$ ) 이었으며 상용화제를 적용한 성형체는 층간거리가 34.6Å ( $2\theta=2.55^\circ$ )으로 확인되어 상용화제의 사용이 고분자 matrix 내 layered silicate의 분산성 향상에 영향을 주는 것으로 나타났다. Layered silicate 자체의 특성과 비교해 Intensity가 감소하는 것은 고분자 matrix가 layered silicate의 층간에 삽입되면서 이축압출기의 강한 기계적 혼련에 의해 상당부분은 박리되어 분산된 것으로 삽입(Intercalated)과 박리(Exfoliated)가 공존하는 형태로 사료된다.

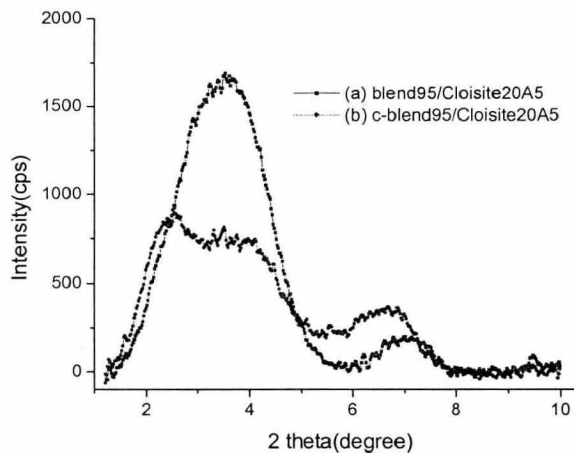


Fig. 1. XRD patterns of the uncompatibilized blend and the compatibilized blend

나. Nanocomposite의 난연 특성

난연성 시험 결과 난연제를 첨가하지 않고 layered silicate만을 5, 9wt(%) 첨가한 성형체의 경우 난연성능이 크게 향상되지는 않았으며 한계산소지수는 순수 고분자 matrix의 18 에서 Cloisite Na<sup>+</sup>의 경우는 19.5, Cloisite 20A의 경우는 21로 약간 상승되는 결과를 나타내었다. 총 함량을 45wt(%)로 하고 수산화 마그네슘과 layered silicate를 복합화 하여 충전한 성형체의 경우에서 Cloisite Na<sup>+</sup>는 UL94V-2 등급, Cloisite 20A는 UL94V-0 등급의 연소특성을 각각 나타내었으며 한계산소지수 특성도 Cloisite Na<sup>+</sup>는 24.5, Cloisite 20A의 경우는 27~27.5를 나타내었다. 이는 난연제(수산화마그네슘)만을 45wt(%) 첨가한 성형체가 UL94 vertical test에서 등급이하의 난연특성을 나타내었고 한계산소지수 또한 23.5를 나타낸 결과와 비교할 때 매우 향상된 결과이며 일반적으로 무기계 난연제를 첨가한 올레핀계 난연성형체의 한계산소지수 특성에서 25 이상을 나타내기 위한 충전량이 60wt(%) 이상이라는 선행 연구결과<sup>10)</sup>와 비교할 때 layered silicate의 나노복합화에 의한 난연특성의 향상이 난연제에 의한 난연특성의 향상보다 훨씬 우수함을 알 수 있다. 따라서, layered silicate의 적용은 무기계 난연제의 함량을 낮출 수 있음을 의미하고 이로 인해 난연성형체의 기계적 특성 감소를 방지할 수 있다.

Table 3.에 layered silicate와 Mg(OH)<sub>2</sub>의 함량에 따른 nanocomposite의 난연특성 결과를 나타내었다.

Table 3. Flame retardant behavior of Nanocomposites

c-blend(wt.%)	Layered silicate(wt.%)	Mg(OH) <sub>2</sub>	LOI	UL-94
100	-	-	18.0	Fail
95	5(Cloisite Na <sup>+</sup> )	-	19.5	Fail
91	9	-	20.5	Fail
55	5	40	24.5	V-2
55	9	36	24.5	V-2
95	5(Cloisite 20A)	-	21	Fail
91	9	-	23	Fail
55	5	40	27.5	V-0
55	9	36	27	V-0
55	-	45	23.5	Fail

참고문헌

1. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*, 30, p.6333, 1997.
2. M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p.1781, 1997.
3. F.D. Kuchta, P.J. Lemstra, A. Kellar, L.F. Batenburg, H.R. Fischer, *MRS Symp. Proc.*, 576, p.363, 1999.

4. A. Oya, Polypropylene-clay nanocomposites. In: T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, editors. *Polymer-clay Nanocomposites*, London, Wiley, pp.151~172, 2000.
5. P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33, pp.1047~1057, 1995.
6. E.P. Giannelis, *Appl. Organomet. Chem.*, 12, pp.675~680, 1998.
7. J.W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, 15, pp.31~49, 1999.
8. S. Bourbigot, M. LeBras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, *Fire Mater.*, 24, pp.201~208, 2000.
9. M. Muskatel, L. Utevski, M. Shenker, S. Daren, M. Peled, Y. Charit, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(3), pp.601~606, 1997.
10. Z.Z. Wang, B.J. Qu, W.C. Fan, P. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, pp.206~214, 2001.