

再活用 폴리프로필렌과 無機界 廢棄物을 利用한 難燃性 素材 開發[†]

[†]全炳喆* · 曹泰根* · 朴炫奎* · 崔亨峻* · 鄭溶贊** · 全好錫***

*水原大學校 新素材工學科, **化學科, ***韓國地質資源研究院

Development of flame retardant materials utilizing recycled polypropylene and inorganic waste[†]

[†]Byoung Chul Chun*, Tae Keun Cho*, Hyun Gue Park*,
Hyung Joon Choi*, Yong-Chan Chung** and Ho-Seok Jeon***

*Department of Polymer Engineering, **Department of Chemistry, The University of Suwon,

***Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, Korea

요 약

재활용한 폴리프로필렌(재활용 COPP, 이하 COPP)에 무기계 폐기물인 폐각을 도입하여 함량 변화에 따른 기계적 물성 및 난연성을 조사하였다. 상기 복합소재의 기계적 물성 향상을 위하여 상용화제(Polytail H)를 첨가하였고, 난연성 향상을 위하여 다양한 종류의 난연제(Al_2O_3 , DBDPO, Sb_2O_3)를 첨가하여 이에 따른 기계적 물성 및 난연성을 종합적으로 평가하였다. 측정 결과 재활용 COPP에 폐각만 혼합하는 것보다는 추가적으로 상용화제를 혼합하는 것이 매트릭스인 폴리프로필렌과 폐각과의 계면 결합력이 증대되어 폐각만을 혼합하였을 때 보다 물성저하가 감소하였고, 충격강도의 경우는 100 wt% 재활용 폴리프로필렌(COPP)과 유사한 값을 나타내었다. 한편, 난연제 첨가에 따른 기계적 물성의 저하는 관찰되지 않았다. 제조된 재활용 COPP 복합소재의 UL-94 규격에 의한 난연 테스트 결과 폐각만을 혼합한 경우 폐각 40 wt% 함유된 경우가 pure COPP보다 불이 붙을 때까지 걸리는 시간과 타는 시간이 지연됨을 확인할 수 있었지만, 난연 효과는 나타나지 않았다. 그러나, 폐각을 난연제와 함께 복합화하여 제조한 소재에서는 뚜렷한 난연 효과를 관찰할 수 있었으며, 난연 효과는 $Sb_2O_3 > Al_2O_3 > DBDPO$ 의 순으로 효과가 있음을 확인하였다. UL-94 V-0 등급은 Al_2O_3 를 첨가한 그레이드 중 상용화제를 넣은 그레이드와 폐각 40 wt%가 함유된 그레이드에서, 그리고 Sb_2O_3 를 난연제로 사용한 모든 그레이드에서 관찰되었다.

주제어 : 재활용 폴리프로필렌, 무기계 폐기물, 상용화제, 난연제

Abstract

Inorganic shell powder waste was added to recycled polypropylene(COPP), and its effect on the mechanical properties and flammability was investigated. Compatibilizer(Polytail H) was added to improve mechanical properties of COPP/shell composites. Also three different flame retardants(Al_2O_3 , DBDPO, Sb_2O_3) were added to improve flammability. Experimental results indicated that addition of compatibilizer resulted in an improved mechanical properties, and especially impact strength approached that of 100 wt% COPP. Addition of flame retardant did not result in decreased mechanical properties. UL-94 flammability test indicated that COPP/shell composite did not show good flame retardancy, however, in the case of COPP/shell composites containing flame retardant showed good flammability. Flammability was found $Sb_2O_3 > Al_2O_3 > DBDPO$ in this order. Finally, UL-94 V-0 grade was found in COPP/shell composite with Al_2O_3 , compatibilizer, and 40 wt% shell, and COPP/shell composites with Sb_2O_3 .

Key words : recycled polypropylene, inorganic waste, compatibilizer, flame retardant

[†] 2007년 6월 15일 접수, 2007년 7월 20일 수리

*E-mail: bcchun@suwon.ac.kr

1. 서 론

일상생활에서 사용되는 재료는 금속, 무기 및 유기재료 등으로 구분할 수 있고, 그 중 유기재료에 속하는 플라스틱은 금속 및 무기재료에 비하여 비중이 낮고, 가공이 용이한 장점이 있어 기타 재료들을 대체하고 있다.¹⁻⁴⁾ 최근 플라스틱의 용도가 건축용, 자동차용, 전기제품, 항공기, 선박 등으로 광범위하게 확대됨에 따라 화재 발생 시 안전을 고려한 난연성 소재의 필요성이 지속적으로 증대되고 있다. 플라스틱은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있어, 이와 같은 성질을 물리화학적으로 개선해 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제라 한다. 난연제는 우선 원재료 및 첨가물과의 혼합성이 좋아야 하고, 둘째로는 최종제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 하며, 마지막으로 연소 시 발연 및 독성가스의 발생이 적어야 한다.

일반적으로 플라스틱의 난연화 방법에는 분자 구조변경을 통한 내연성 플라스틱의 제조, 난연 성분을 플라스틱 구조 내에 화학적으로 결합시키는 방법(반응형 난연제), 난연제를 플라스틱 내에 물리적으로 첨가시키는 방법(첨가형 난연제) 및 기타 난연제 코팅 또는 페인팅을 하거나 제품 디자인 변경을 통한 내연성 향상을 도모하는 방법 등을 들 수 있다. 난연제는 플라스틱의 연소과정에서 물리화학적 방법으로 연소를 억제하거나 완화시키는 효과를 나타내며, 이는 가열·분해·발연 등의 특정한 연소단계를 방해함으로써 가능하게 한다. 이에, 본 연구에서는 대표적으로 알려진 방법으로 첨가형 난연제를 사용하는 것을 고찰하였다.

첨가형 난연제로는 본 연구에서 사용한 decabromodiphenyl oxide(DBDPO), antimony trioxide(Sb_2O_3), aluminum oxide(Al_2O_3) 등이 대표적이다. 먼저 난연제로 사용한 DBDPO는 활성 라디칼을 흡수하는 방법으로 연소반응에 참가하는 H, OH와 같은 라디칼을 난연제가 흡수해서 연소반응을 억제하여 난연성을 향상시키는 역할을 한다. Al_2O_3 와 Sb_2O_3 는 희석 방법으로 연소시 불연성 중질가스를 생성시켜 연소를 진행시키는 가스들끼리의 반응을 억제시킴으로서 소화 작용을 하는데, 즉 자기소화성 플라스틱 원리로서 난연성을 향상시키는 역할을 한다.

한편, 폴리프로필렌은 배터리 재활용 덕택으로 가장 많이 재활용되는 플라스틱 자동차 부품 중의 하나로 재활용 가능성이 매우 높은 합성수지이다. 경제성만 뒷받침해 준다면, 전통적으로 '재활용'은 일회용품이나 내구성

물품의 쓰레기를 처리하는 가장 좋은 접근법이다. 일반적으로 폴리프로필렌은 재활용 되었을 때 그 기능이 아주 미세하게 감소하기 때문에 야외용 가구라든지 자동차 부품 및 설비 등으로 재활용될 수 있다. 그러나 폴리프로필렌 자체로는 난연성이 부족하기 때문에 용도의 제한이 있게 되고, 따라서 난연성을 향상시킬 필요가 있다.¹⁻⁴⁾

본 실험에서는 마찰 하전 방법을 이용한 폐플라스틱 분리법으로 선별 분리된 소량의 불순물(~1 wt% PVC)을 함유한 재활용 COPP를 기본으로 하는 난연성 소재를 개발하기 위한 목표로 본 연구를 시도하게 되었다. 본 연구실에서는 과거 무기계 폐기물인 굴 패각을 이용한 난연성 소재 개발을 시도하였고⁵⁾, 이번 연구에서는 선별 분리된 재활용 COPP에 굴 패각을 혼합한 복합소재를 제조한 후 기계적 물성 및 난연성을 평가하였다. 또한 물성 및 난연성의 향상을 위하여 상용화제 및 상용 난연제의 추가 도입에 따른 기계적 물성 및 난연성을 조사하여 최적 특성을 갖는 재활용 폴리프로필렌 난연 소재의 개발을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서는 고분자 수지로 마찰 하전 방법을 이용하여 선별 분리된 재활용 폴리프로필렌(한국지질자원연구원)과 (주)해성의 무기계 폐기물인 패각(미분 타입)을 제공받아 사용하였다. 첨가된 상용화제는 Mitsubishi International Corp.의 Polytail™ H를 사용하였고, 난연제는 할로겐계 DBDPO(decabromodiphenyl oxide)와 비할로겐계 Al_2O_3 (aluminum oxide), 그리고 난연 조제인 Sb_2O_3 (antimony trioxide)을 (주)케미존으로부터 제공받아 사용하였다.

2.2. 시편제작

준비된 재료들을 60°C 오븐에서 24시간 건조 후 Table 1의 조성에 따라 co-rotating 방식의 twin-screw extruder(BA-19, diameter=19 mm, L/D=40, Bau Tech)를 이용하여 난연성 폴리프로필렌 복합소재를 제조하였다. 이때의 온도 프로파일은 240~260°C, 스크류 토크는 2.5 Nm, 그리고 스크류 스피드는 200~250 rpm로 하였다. 이후 펠렛화된 시료를 mini-max molder(Ba-915, Bau Tech)를 이용하여 인장강도(ASTM D-638), 충격강도(ASTM D-256) 및 난연성(UL-94) 측정용 시편을 제조하였다.

Table 1. Composition of recycled COPP composite in this investigation

^a Sample code	recycled COPP (wt%)	Oyster shell (wt%)	^b Flame retardant (wt%)	Compatibilizer (wt%)
R-COPP	100	-	-	-
90PP/10S	90	10	-	-
80PP/20S	80	20	-	-
70PP/30S	70	30	-	-
60PP/40S	60	40	-	-
80PP/20S/5C	80	20	-	5
60PP/40S/5C	60	40	-	5
80PP/20S/10C	80	20	-	10
60PP/40S/10C	60	40	-	10
PP/10F	100	-	10	-
80PP/20S/10F	80	20	10	-
60PP/40S/10F	60	40	10	-
80PP/20S/10F/10C	80	20	10	10
60PP/40S/10F/10C	60	40	10	10

^aS, F and C designate oyster shell powder, flame retardant and polytail H, respectively.

^bAl₂O₃, DBDPO and Sb₂O₃ were used as flame retardants and designate as F1, F2 and F3, respectively.

2.3. 기계적 물성 및 모폴로지 분석

인장물성은 ASTM-D638에 의거하여 만능인장시험기 (LR50K, Lloyd Instrument, UK)를 사용하여 측정하였고 load cell은 2.5KN, gauge length 25 mm, cross-head speed 50 mm/min로 설정하였다. 한 샘플을 최소 5회 이상 측정하여 평균값을 data plot에 사용하였다. 충격강도는 ASTM D-256에 의거하여 impact tester (TMI 43-02, pendulum 75Kgcm, Testing Machine Inc.)를 사용하여 notched Izod type으로 행하였으며, 오차를 줄이기 위하여 모든 시험을 상온에서 8회 반복 시험하여 최대 및 최소값을 버린 후 나머지 평균값을 취하였다. 상용화제 첨가로 인한 모폴로지 변화는 충격시험 시편 파단면을 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL)으로 관찰하여 조사하였다.

2.4. 난연성 측정

난연성은 UL-94 규격에 의한 수직 시험법(vertical test method)을 이용하여 실시하였다. 시편의 규격은 길

이 125 mm, 너비 13.0 mm, 두께 3.0 mm 이었다. 난연성 시험으로부터 t₁, t₂ 및 t₃를 측정하였고, 각 각의 의미는 다음과 같다.

- t₁ : after-flame time after first flame application,
- t₂ : after-flame time after second flame application
- t₃ : after-glow time after second flame application.

시험 방법은 먼저 불꽃을 시편에 10초 동안 접촉시킨 후 제거한다. 그 후 불꽃이 시편에 남아있는 시간(t₁)을 측정하였다. 첫 번째 시편에 남아 있던 불꽃이 꺼진 후 5초를 기다린 후 다시 10초 간 불꽃을 시편에 접촉시킨 후 다시 제거한다. 그 후 불꽃이 시편에 남아있는 시간(t₂)을 다시 측정하였다. 두 번째 불꽃이 꺼진 후 시편에 남아있는 빨간색 불꽃이 사라질 때 까지의 시간(t₃)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐각이 재활용 COPP의 기계적 물성에 미치는 영향

Fig. 1은 재활용 COPP에 폐각을 첨가함에 따른 인

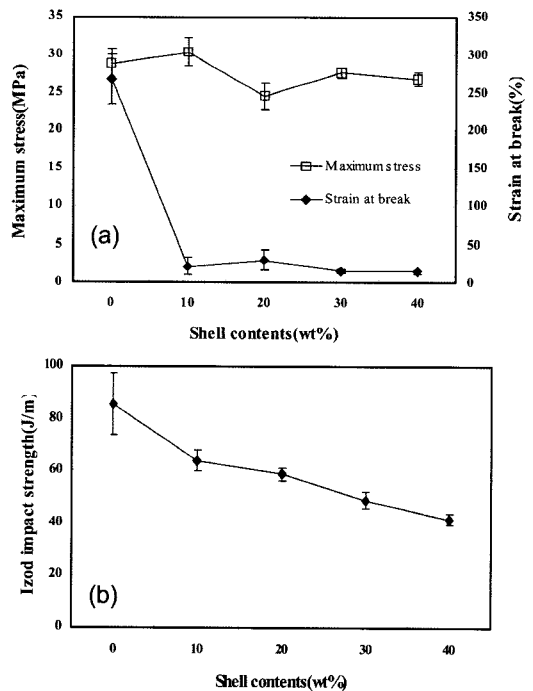


Fig. 1. (a)Maximum stress and strain at break of recycled COPP/Shell composites and (b)notched Izod impact strength.

장 강도 및 파단 신율의 변화를 보여주고 있다. 인장강도는 100 wt% 재활용 폴리프로필렌(R-COPP)의 경우 28MPa 정도에서 패각 함량이 증가함에 따라 전반적으로 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그러나, 감소폭은 파단 신율이나 충격강도에 비하여는 미미하였다. 이는 무기계 충전제의 stiffening effect에 의한 것이라고 사료된다. 일반적으로 단단한 무기계 입자를 포함한 고분자의 기계적 물성은 입자의 물성, 크기, 형태, 농도에 의해 결정되어지는데 부분적으로 매트릭스 주위의 계면과의 상호작용에 의해 결정되어지기도 한다.⁶⁾ 파단 신율의 경우 패각이 없을 경우에는 270% 정도의 높은 파단신율을 기록하였으나, 패각이 10 wt%만 들어가도 파단신율은 20% 정도로 급속하게 감소하였고, 이후에는 패각 함량 증가에도 큰 변화는 나타나지 않았다. 한편 충격강도의 경우도 파단 신율과 유사하게 패각 함량이 증가함에 따라 단조롭게 감소하였으나 그 감소폭은 파단 신율에 비하여는 작게 나타났다. 따라서 파단 신율 및 충격강도의 경우는 무기계 충전제와 매트릭스간의 계면 결합력이 없는 복합체에서 통상적으로 나타나는 현상이라고 사료된다.

3.2. 상용화제가 재활용 COPP/패각 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향

재활용 COPP와 패각과의 계면 결합력이 낮아 Fig. 1에서 측정된 바와 같이 기계적 물성들이 R-COPP와 비교하였을 때 크게 감소하였다. 따라서 패각과 매트릭스인 폴리프로필렌과의 계면 결합력 향상에 의한 기계적 물성 회복을 위하여 상용화제(Polytail H)를 첨가하여 재활용 COPP에 함유되어 있는 무기계 입자인 패각의 wet-out을 증진시켜 서로간의 계면 결합력 증가로 인한 기계적 물성의 향상을 시도하였다.

Fig. 2(a)에서 보듯이 인장강도는 80 wt%COPP/20 wt%패각의 경우 상용화제가 없을 경우의 23MPa에서 상용화제가 5 wt% 들어가면 33MPa 정도로 크게 증가하였고, 10 wt% 첨가 시에는 다시 30MPa 정도로 감소하지만 그래도 상용화제가 없을 경우보다는 큰 폭의 향상을 나타내었다. 특히, 60 wt%COPP/40 wt%패각의 경우에는 상용화제 함량이 증가함에 따라 인장강도는 서서히 감소하는 경향을 나타내었고, 상용화제의 효과는 패각 함유 20wt%인 경우에서만 관찰되었다.

Fig. 2(b)의 파단 신율의 경우도 80 wt%COPP/20 wt% 패각의 경우 상용화제가 첨가됨에 따라 미 함유 시의 20% 정도에서 50% 이상으로 신율이 크게 증가하였고,

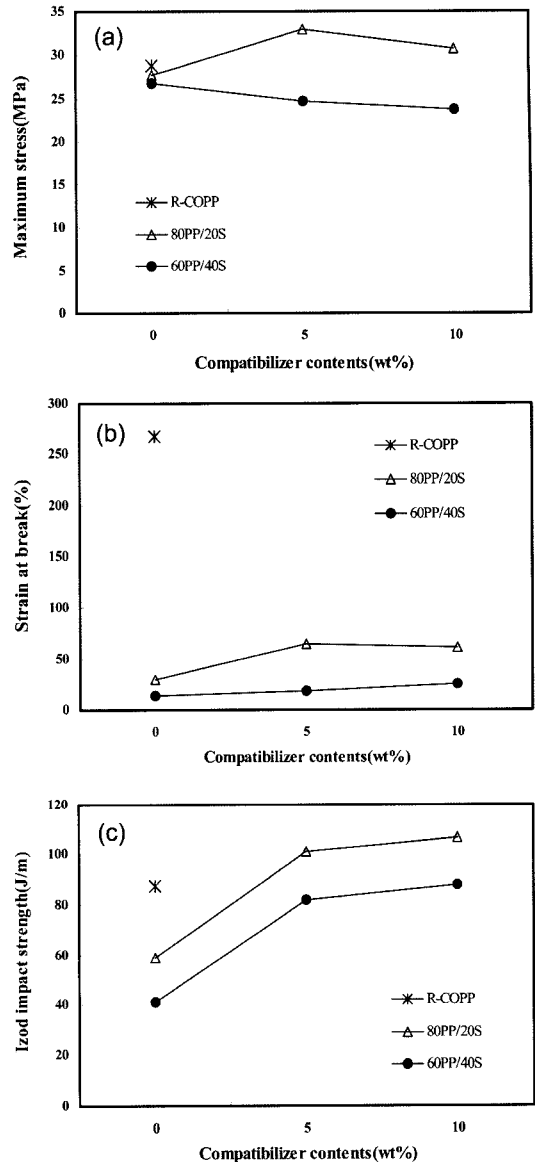


Fig. 2. Effect of compatibilizer on the (a) maximum stress (b) strain at break and (c) notched Izod impact strength of recycled COPP/Shell composites.

60 wt%COPP/40 wt%패각의 경우에서도 다소 미약하지만 신율 증가를 관찰할 수 있었다.

그러나, 특히 상용화제의 효과가 가장 두드러지게 나타난 것은 충격강도의 경우이다. Fig. 2(c)에서 보이는 바와 같이 80 wt%COPP/20 wt%패각의 경우 5 wt%의 상용화제 함유 시 R-COPP의 충격강도를 넘어서는 아주 우수한 충격강도를 나타내었고, 계속해서 10 wt% 상

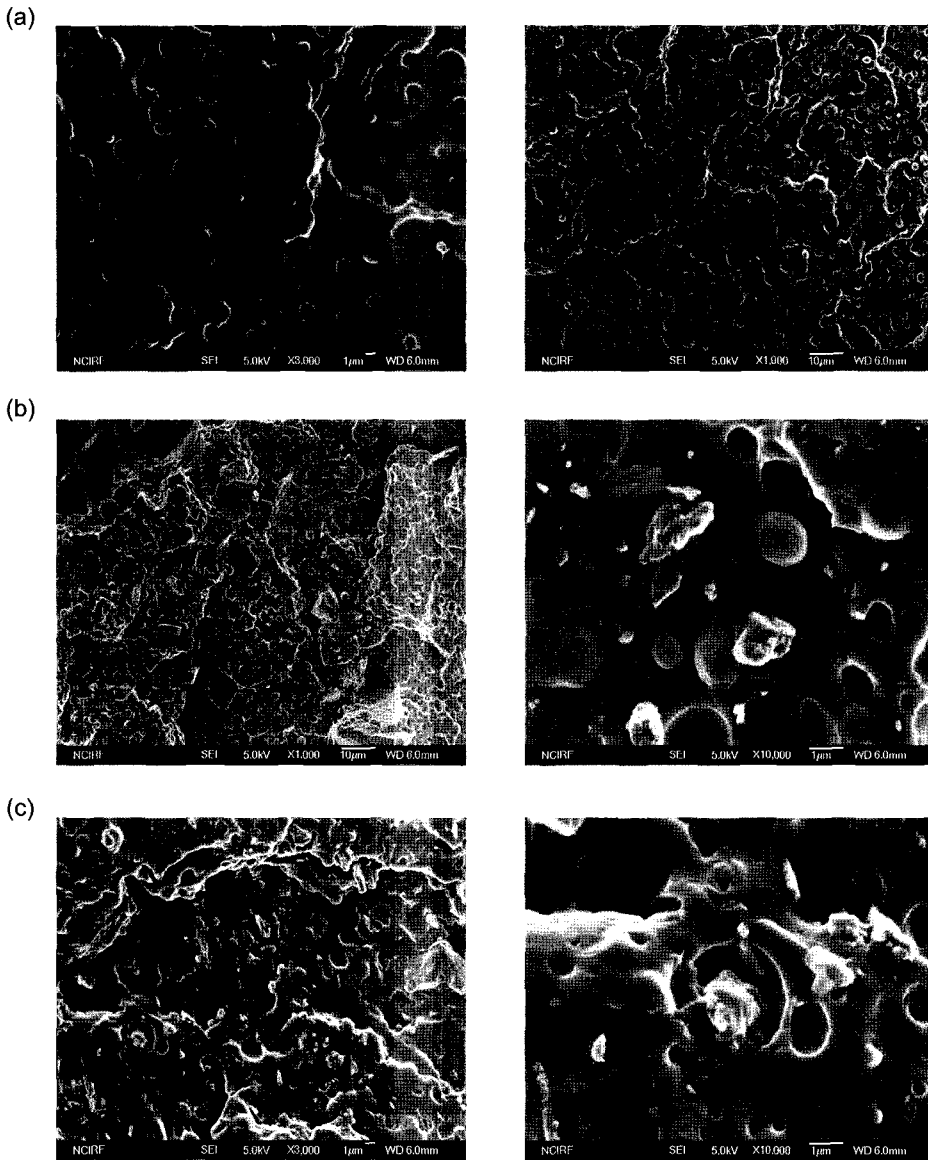


Fig. 3. SEM micrographs of impact fractured surfaces of (a) recycled COPP (b) 80 wt% COPP/20 wt% Shell and (c) 80 wt% COPP/20 wt% Shell/10 wt% Comaptibilizer.

용화제 함유 시에도 증가현상이 계속되는 것을 관찰하였다. 60 wt% COPP/40 wt% 폐각의 경우에도 절대적인 충격강도는 약간 떨어지지만 이러한 증가현상은 유사하게 관찰되었다.

Fig. 3은 상온에서 충격으로 파단된 R-COPP, 80 wt% COPP/20 wt% 폐각 및 80 wt% COPP/20 wt% 폐각/10 wt% 상용화제 시편들의 모폴로지를 보여주고 있다. Fig. 3(a)은 R-COPP의 충격 파단면을 보여주는데, 전반

적으로 별 다른 특징은 발견되지 않았다. 폐각이 20 wt% 함유된 시편인 Fig. 3(b)의 경우 폐각과 매트릭스인 폴리프로필렌간의 계면 결합력 부재로 인하여 폐각이 전반적으로 매트릭스에서 이탈이 되어있는 상용성이 없는 복합재료에서 나타나는 파단면을 보여주고 있다. 이에 비하여 상용화제가 10 wt% 첨가된 Fig. 3(c)의 경우는 충격에 의한 파단 시 분산상이 이탈된 흔적이 폐각만 함유된 Fig. 3(b)과 비교해 줄어들었다. 폐각이

폴리프로필렌의 층에 덮여 있는 것으로 보아 상용화제를 첨가함으로써 계면 결합력이 향상된 것으로 보이고 이로 인하여 충격강도 등의 기계적 물성이 향상되었음을 알 수 있다.

3.3. 난연제가 재활용 COPP/패각 복합체의 기계적 물성 및 난연성에 미치는 영향

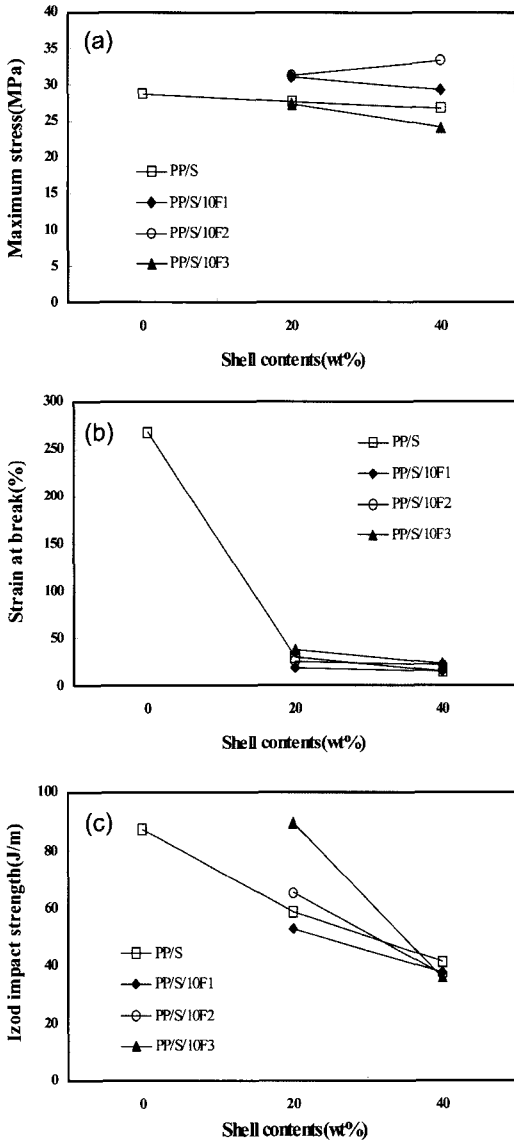


Fig. 4. (a) Maximum stress, (b) strain at break and (c) notched Izod impact strength of recycled COPP/Shell composites containing 10 wt% flame retardants.

플라스틱에 무기계 입자를 첨가하여 난연성을 부여하는 경우 일반적으로 무기질 입자는 연소 시 필요한 산소 차단 및 견고한 재형성(char formation)을 통하여 지속적인 연소의 진행을 방해하여 물질의 난연성을 향상 시킨다고 알려져 있다.⁷⁻⁹⁾ 그러나 본 과제에서는 패각을 함유하거나 기계적 물성 향상을 위하여 상용화제를 첨가하였을 경우 모두 UL-94 규격에 의한 테스트 결과 난연성을 확인하지 못하였다. 따라서 패각만으로는 산소 차단 및 재형성 효과가 불충분하다고 사료되어 3종류의 난연제(DBDPO, Sb₂O₃, Al₂O₃)를 패각과 함께 첨가하여 이에 따른 기계적 물성과 난연성에 미치는 영향을 평가 하였다.

Fig. 4에서 보이는 바와 같이 무기계 입자가 함유된 재활용 COPP 복합소재에 난연제를 첨가한 결과 인장강도는 DBDPO, Al₂O₃를 첨가하였을 때 소폭 증가하였고, Sb₂O₃를 첨가하였을 때는 재활용 COPP에 패각만 넣었을 때와 유사하였고, 파단 신율은 큰 변화가 거의 관찰되지 않았다. Fig. 4(c)에서 관찰되듯이 충격강도는 패각이 20 wt% 함유되었을 때 난연제인 DBDPO, Sb₂O₃를 첨가 시 향상되었지만, Al₂O₃를 첨가하였을 때는 재활용 폴리프로필렌에 패각만 넣었을 때와 유사하였다. 한편, 패각 40 wt% 함유 시는 난연제에 의한 기계적 물성 변화가 거의 관찰되지 않았다.

Fig. 5는 80 wt% COPP/20 wt% 패각에 10 wt%의 난연제 3종을 첨가한 시편의 충격 파단면을 보여주고 있다. 그림에서 보이는 바와 같이 Al₂O₃ 및 DBDPO를 함유한 시편의 경우 충격 파단면이 비교적 평탄하면서 소성 변형이 잘 관찰되지 않는 반면, Sb₂O₃를 함유한 시편의 경우는 상대적으로 뚜렷한 소성 변형 및 이로 인한 거친 파단면을 보여주면서 높은 충격강도를 갖는 것을 알려준다.

난연성 시험은 UL-94 V-type 방법을 사용하여 Table 2와 같은 결과를 얻었다. 재활용 COPP는 난연성 테스트에서 등급위가 나와 난연 효과가 없었고, 이밖에도 패각만을 함유 시에도 등급위가 나와 난연 효과는 관찰되지 않았다. 한편, 패각에 상용화제를 첨가한 시편이나, 재활용 COPP에 3종류의 난연제만을 각각 첨가하였을 때도 등급위가 나와 난연 효과를 관찰할 수 없었다. 그러나 재활용 COPP에 패각과 난연제를 동시에 첨가하였을 때 비로서 난연 효과가 관찰되기 시작하였다. 예를 들어, 80 wt% COPP/20 wt% 패각 시편에 10 wt%의 난연제를 첨가하였을 때 사용된 난연제가 Al₂O₃, DBDPO 이었을 경우는 t₁에서는 점화가 되지 않았지만

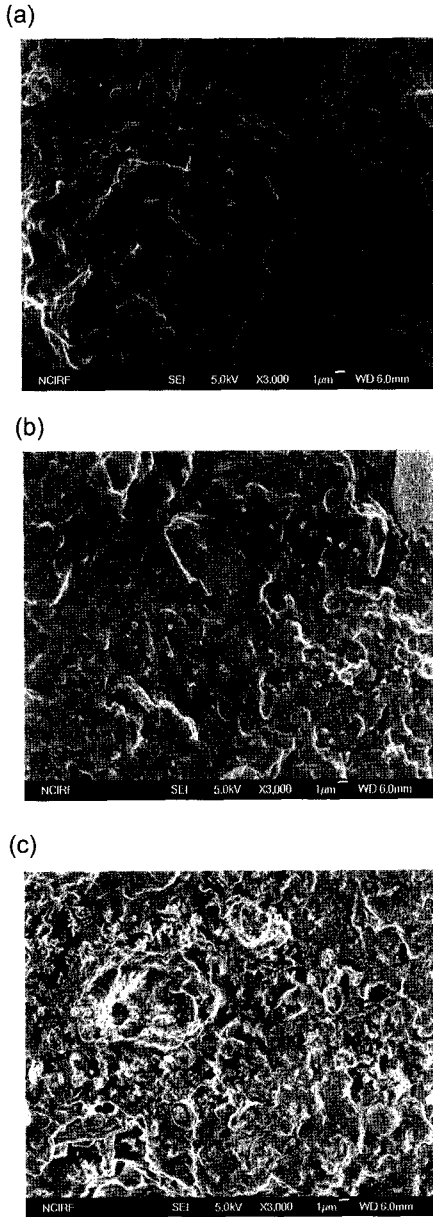


Fig. 5. SEM micrographs of impact fractured surfaces of 80PP/20S/10F composites. Where, (a) F1 : aluminum oxide(Al_2O_3) (b) F2 : decabromodiphenyl oxide (DBDPO) and (c) F3 : antimony trioxide(Sb_2O_3), respectively.

t_2 에선 불꽃이 붙어 비록 등급외의 판정을 받았지만 어느 정도의 난연 효과가 있는 것을 확인하였고, Sb_2O_3 가 사용되었을 경우에는 V-0 등급을 얻어 우수한 난연 효과를 관찰하였다.

Table 2. UL-94 V-type flammability test

Sample code	t_1	t_2	t_3	Grade
R-COPP	7'01"	-	-	등급 외
90PP/10S	5'37"	-	-	등급 외
80PP/20S	6'14"	-	-	등급 외
70PP/30S	6'27"	-	-	등급 외
60PP/40S	7'16"	-	-	등급 외
80PP/20S/5C	5'46"	-	-	등급 외
60PP/40S/5C	7'40"	-	-	등급 외
80PP/20S/10C	5'35"	-	-	등급 외
60PP/40S/10C	7'42"	-	-	등급 외
PP/10F1	5'36"	-	-	등급 외
PP/10F2	5'23"	-	-	등급 외
PP/10F3	6'54"	-	-	등급 외
80PP/20S/10F1	-	4'38"	-	등급 외
60PP/40S/10F1	-	-	-	V-0
80PP/20S/10F1/10C	-	-	-	V-0
60PP/40S/10F1/10C	-	-	-	V-0
80PP/20S/10F2	-	6'43"	-	등급 외
60PP/40S/10F2	-	6'53"	-	등급 외
80PP/20S/10F2/10C	-	6'58"	-	등급 외
60PP/40S/10F2/10C	-	7'49"	-	등급 외
80PP/20S/10F3	-	-	-	V-0
60PP/40S/10F3	-	-	-	V-0
80PP/20S/10F3/10C	-	-	-	V-0
60PP/40S/10F3/10C	-	-	-	V-0

패각함량이 40 wt%일 경우 사용 난연제가 Al_2O_3 와 Sb_2O_3 이었을 때는 V-0 등급을 DBDPO일 경우는 t_1 에서는 점화가 되지 않았지만 t_2 에선 불꽃이 붙어 등급외의 결과를 나타내었다. 또한 재활용 COPP에 패각과 난연제를 넣고 물성 향상을 위해 상용화제를 첨가하여 난연성 테스트를 한 결과 DBDPO는 t_1 에서는 점화가 되지 않았지만 t_2 에선 불꽃이 붙어 등급외의 결과를 얻었고, Sb_2O_3 의 경우 V-0 등급을 얻어 우수한 난연 효과를 관찰하였다. Al_2O_3 의 경우는 80 wt% COPP/20 wt% 패각/10 wt% 난연제가 포함된 등급에선 등급외가 나왔지만, 상용화제가 첨가됨으로써 V-0 등급이 나와 난연성을 갖게 되었다. 이러한 결과는 상용화제가 패각과 매트릭스인 폴리프로필렌과의 계면 결합력을 증가시켜

close cell로 되어 열전달과 가스투과가 어렵게 되어 V-0 등급이 되었을 것이라고 사료된다. 난연 테스트 결과 난연제에 의한 효과가 $Sb_2O_3 > Al_2O_3 > DBDPO$ 순으로 나타났고, Sb_2O_3 를 첨가하였을 때 가장 우수한 난연 효과를 얻을 수 있었다.

3.4. 상용화제가 재활용 COPP/패각/난연제 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향

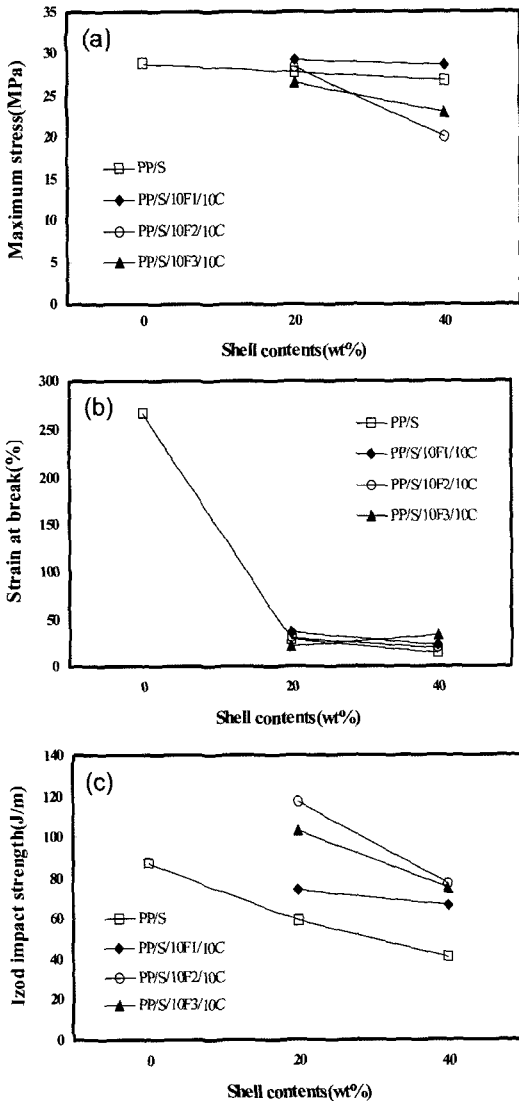


Fig. 6. (a) Maximum stress, (b) strain at break, and (c) notched Izod impact strength of recycled COPP/Shell/Flame retardant composites containing 10 wt% compatibilizer.

패각이 함유된 재활용 COPP에 3종의 난연제를 첨가함으로써 난연 효과는 얻을 수 있었지만 물성의 향상이 없어 상용화제 첨가에 따른 재활용 COPP/패각/난연제 복합체의 기계적 물성 향상효과를 조사하였다.

Fig. 6에서 보이는 비와 같이 인장 강도의 경우 상용화제를 넣지 않은 시편(Fig. 4(a))보다 약간 낮거나 유사

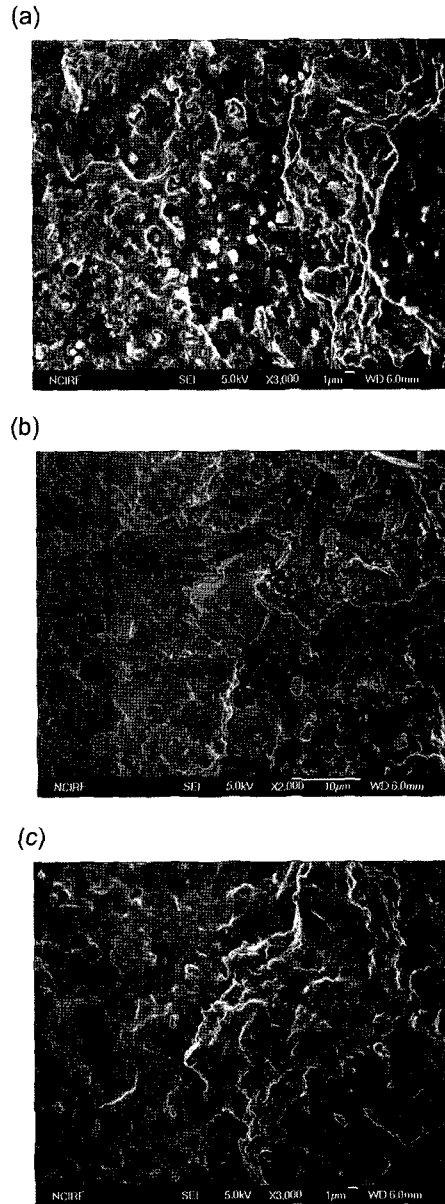


Fig. 7. SEM micrographs of impact fractured surfaces of (a) 80PP/20S/10F1/10C, (b) 80PP/20S/10F2/10C, and (c) 80PP/20S/10F3/10C.

한 값을 가지는 반면에, 파단 신율은 상용화제를 넣음으로써 소폭의 상승효과를 관찰할 수 있었다. 그러나 상용화제 사용 시의 가장 큰 효과는 충격강도에서 관찰되었다. Fig. 6(c)에서 보듯이 충격강도는 모든 난연제에서 상용화제의 첨가에 의해 뚜렷한 향상을 보였다. 이는 재활용 COPP/페각 복합체에 상용화제 첨가로 인한 충격강도 상승과 유사한 효과로 보여 재활용 COPP와 페각과의 계면 결합력이 증가하여 파괴과정 중에 다량의 소성변형이 발생하여 높은 충격강도를 얻었다고 사료된다.

따라서 상용화제의 영향을 보기 위해 충격시험 시의 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 결과 Fig. 7에서 관찰되듯이 충격에 의한 파단 시 페각 분산상이 이탈된 흔적이 상용화제가 첨가되지 않은 Fig. 5와 비교 했을 때 많이 감소하여서 상용화제에 의한 계면 결합력이 증가가 높은 충격 강도를 가져왔다고 사료된다.

4. 결 론

재활용 COPP의 난연성 향상을 통하여 재활용 난연 소재 개발을 위해 무기계 입자인 페각을 첨가하여 소재를 복합화하고, 이를 바탕으로 다양한 난연제 및 상용화제 첨가에 따른 기계적 물성 및 난연성을 체계적으로 조사하였다. 그 결과 페각으로만 복합화한 시료에 상용화제를 넣음으로써 계면 결합력의 증대로 인한 기계적 물성 향상을 관찰하였다. 그러나 난연성은 페각만을 함유 시에는 관찰되지 않았고, 난연제와 페각을 모두 첨가하였을 때 난연 효과를 관찰하였다. 사용된 난연제 중에서는 Sb_2O_3 가 가장 우수한 난연 효과를 나타내었고, 재활용 COPP/페각 복합체에 상용성이 없는 난연제를 첨가하여도 상용화제의 첨가하였을 때는 기계적 물성 감소가 관찰되지 않았다. 특히 충격강도는 100 wt% 재활용 폴리프로필렌(R-COPP)과 유사하였고, 난연 효과도 난연제와 입자 강화제의 표면 돌출 및 축적으로 인하여 물질 감소, 열전달을 방해하고 그리고 산소 공급을 차단시킴으로써 물리적 난연 효과를 발휘함을 확인할 수 있었다. 또한 상용화제 역시 매트릭스와 페각의 계면 접착력을 증가시켜 close cell로 되어 열전달과 가스 투과를 방해하여 난연 효과에 기여한 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21C Frontier 연구개발 사업으로 자원재활용 기술개발사업단의 지원으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z. Ma, et al., 2002: *Polypropylene-intumescent flame-retardant composites based on mealed polypropylene as a coupling agent*, J. Appl. Polym. Sci., **85**(2), pp. 257-262.
2. Z. Ma, et al., 2002: *Compatibilization of intumescent flame retardant/polypropylene composites based on methacrylic acid grafted polypropylene*, J. Appl. Polym. Sci., **83**(14), pp. 3128-3132.
3. Z. Ma, J. Gao and L. Bai, 2004: *Studies of Polypropylene-intumescent flame retardant composites based on etched polypropylene as a coupling agent*, J. Appl. Polym. Sci., **92**(3), pp. 1388-1391.
4. Y. I. Mok, 1977: *A Review of the Flame Retardation of Flammable Polymers*, Hwahak Konghak., **15**(4), pp. 211-224.
5. M. H. Chong, et al., 2006: *Fire-retardant plastic material from oyster-shell powder and recycled polyethylene*, J. Appl. Polym. Sci., **99**(4), pp. 1583-1589.
6. R. S. Plentz, et al., 2006: *Effect of macromolecular coupling agent on the properties of aluminum hydroxide/PP composites*, J. Appl. Polym. Sci., **101**(3), pp. 1799-1805.
7. Z. Ma, et al., 2002: *Studies on compatibilization of intumescent flame-retardant/PP composites based on etched PP*, J. Appl. Polym. Sci., **84**(3), pp. 522-527.
8. S. Kwak, et al., 2002: *Fire resistance study of PP thermoplastic composites with particulate reinforcements and Br flame retardants*, Polymer(Korea), **26**(2), pp. 260-269.
9. Jea Song Koh, Yoon Ho Jang., 1999: *Mechanical properties and morphology of polyamide 6/maleated polypropylene blends*, J. Korean Ind. Eng. Chem., **10**(8), pp. 1136-1140.



全炳喆

- 1980년 서울대학교 섬유공학과 공학사
- 1982년 서울대학교 섬유공학과 공학석사
- 1988년 University of Michigan 고분자 공학과 공학박사
- 현재 수원대학교 신소재공학과 교수



曹泰根

- 2006년 수원대학교 신소재공학과 졸업
- 2007년 수원대학교 신소재공학과 대학원 재학



朴炫奎

- 2007년 수원대학교 신소재공학과 재학



崔亨峻

- 2007년 수원대학교 신소재공학과 재학



鄭溶贊

- 1983년 서울대학교 화학과 졸업
- 1990년 Rutgers University, Chemistry Dept. 박사
- 1993년 Lehigh University Post Doc.
- 현재 수원대학교 화학과 교수



全好錫

- 1990년 강원대학교 대학원 자원공학과 공학석사
- 1994년 강원대학교 대학원 자원공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 선임연구원