

》研究論文《

再活用 굴 껍질 粉末을 利用한 고밀도 폴리에틸렌계 난연 素材의 製造와 物性<sup>†</sup>

崔在媛\* · 曺泰根\* · 安俊炯\* · 李成鎬\* · 鄭溶贊\*\* · 全好錫\*\*\* · †全炳喆\*

\*水原大學校 新素材工學科, \*\*化學科, \*\*\*韓國地質資源研究院

Preparation and physical properties of flame retardant high density polyethylene utilizing inorganic waste shell powder<sup>†</sup>

Jae Won Choi\*, Tae Keun Cho\*, Jun Hyung Ahn\*, Sung Ho Lee\*,  
Yong-Chan Chung\*\*, Ho-Seok Jeon\*\*\* and †Byoung Chul Chun\*

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

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

要　　約

재활용한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 무기계 폐기물인 폐각을 도입하여 함량 변화에 따른 기계적 물성 및 난연성을 조사하였다. 상기 복합소재의 기계적 물성 향상을 위하여 상용화제(PE-g-MA)를 첨가하였고, 난연성 향상을 위하여 다양한 종류의 난연제( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )를 첨가하여 이에 따른 기계적 물성 및 난연성을 종합적으로 평가하였다. 측정 결과 HDPE에 폐각만 혼합하는 것보다는 추가적으로 상용화제를 혼합하는 것이 매트릭스인 HDPE와 폐각과의 계면 결합력이 증대되어 폐각만을 혼합하였을 때 보다 물성 저하가 보완되었고, 충격강도의 경우 순수 HDPE와 유사한 값을 나타내었다. 한편, 난연제 첨가에 따른 기계적 물성의 저하는 관찰되지 않았다. 제조된 HDPE 복합소재의 UL-94 규격에 의한 난연성 측정 결과 폐각만을 혼합한 경우 폐각 40wt% 함유된 경우가 순수 HDPE보다 불이 불을 때까지 걸리는 시간과 타는 시간이 지연됨을 확인할 수 있었다. 또한 폐각을 난연제와 함께 복합화하여 제조한 소재에서는 뚜렷한 난연 효과를 관찰할 수 있었으며, 난연 효과는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 가 효과적이었다. 난연성 측정 결과 UL-94 V-0 등급은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 그레이드 중 상용화제를 넣은 그레이드와 폐각 40wt%가 함유된 그레이드에서, 그리고  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 그레이드 중 상용화제를 첨가한 모든 그레이드에서 관찰되었다.

주제어 : 재활용 고밀도 폴리에틸렌, 폐각, 상용화제, 난연제

Abstract

Waste shell powder was added to the high density polyethylene(HDPE), and resultant mechanical properties and flame retardancy were analyzed in terms of shell content. Compatibilizer(PE-g-MA) was used to enhance the mechanical properties of the prepared HDPE/shell composites, and several flame retardant agents( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) were utilized to improve flame retardancy. Addition of the compatibilizer resulted in an improved mechanical properties due to the increased interfacial bonding between HDPE matrix and shell powder. In the case of impact strength, it even reached to the impact strength of pure HDPE. Also the addition of the flame retardant agents did not exhibit mechanical property decrease. UL-94 flammability test on the prepared HDPE/shell composites indicated that at 40wt% of shell only inclusion, time to ignite the flame and the total time of flame duration increased. When flame retardant agents mixed with shell powder were added to the HDPE matrix, improved flame retardancy was observed. Generally, flame retardancy effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was better than  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . UL-94 V-0 classification was observed for the specimens with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and compatibilizer at more than 40wt% shell, and also for specimens with  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and compatibilizer at all shell content.

Key words : recycled high density polyethylene, shell powder, compatibilizer, flame retardant

<sup>†</sup> 2007년 11월 28일 접수, 2008년 6월 16일 수리

<sup>\*</sup>E-mail: bccchun@suwon.ac.kr

## 1. 서 론

최근 플라스틱의 용도가 건축용, 자동차용, 전기제품, 항공기, 선박 등으로 광범위하게 확대됨에 따라 화재 발생 시 안전을 고려한 난연 소재의 필요성이 지속적으로 증대되고 있다. 한편, 우리나라에는 세계적인 굴 생산국으로서 굴 생산과 더불어 필연적으로 발생하는 굴껍질(폐각)의 양이 25만톤에 달한다. 하지만 재활용을 통한 폐각의 처리는 전체 발생량의 40% 정도에 불과해 환경적 측면은 물론 어민들의 폐각 처리 해결책 요구 등 여러 사회적 문제 등이 야기되고 있으나 아직 마땅한 대안은 부족한 실정이다.<sup>1)</sup>

일반적으로 수소, 산소 등으로 구성된 유기 소재는 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있어서 화재에 대한 안전 문제는 인류가 불을 발견한 이후로 줄곧 관심의 대상이 되어왔다. 매년 수천 명의 사람들이 화재로 인한 화상, 연기의 독성에 의해 회생되며, 물질적으로도 엄청난 손실을 가져왔다. 이러한 화재의 위험성은 고분자 소재들이 기존의 재래 물질들을 대체함으로 인하여 고분자 소재 자체의 빠른 점화 및 연소의 결과로 더욱 증가되었다. 통상적으로 고분자 물질의 연소는 난연제를 사용함으로써 부분적으로 조절할 수 있다. 이러한 난연제는 화재의 확산을 막거나 자연시키는데 효과적일 수 있으며, 이는 대피 및 상해 방지의 기회를 제공해준다.

난연제는 크게 화합물의 구성 성분과 플라스틱 소재에 적용되는 방법에 따라 분류되어진다. 구성 성분으로는 유기계와 무기계 난연제로 구분되며, 적용되는 방법에 의해서는 첨가형과 반응형으로 나뉘어진다. 첨가형 난연제는 주로 열가소성 수지나 고무류에 사용되며, 인계, 헬로겐계와 같은 유기계 난연제와 산화안티몬, 수산화마그네슘과 같은 무기계 난연제를 들 수 있다.<sup>2)</sup> 본 연구에서는 플라스틱 소재에 사용되는 첨가형 난연제로서 대표적인 antimony trioxide( $Sb_2O_3$ )와 Aluminium oxide( $Al_2O_3$ )을 적용시켜 난연성을 부여하고자 하였다.

본 연구실에서는 무기계 폐기물인 굴 폐각을 이용한 난연성 소재 개발을 시도하여 왔으며<sup>3)</sup> 이 경우 폐각 활용이라는 경제적인 효과와 더불어 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 고분자의 기본 물성은 유지하면서 폐각의 난연성이 나타나 기능성 소재로서의 활용을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 실험을 바탕으로 재활용 무기물 소재인 폐각을 첨가한 HDPE 복합소재의 제조에 목적을 두었다. 이렇게 제조된 복합소재의 물성 및 난연성을 측정하였고, 난연제 및 상용화제를 첨가하여 첨가하

지 않은 복합소재와 비교 분석하였다. 특히 폐각 및 상용화제, 난연제의 첨가에 따른 HDPE의 물성 및 난연성이 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서는 한국지질자원연구원의 재활용한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 (주)해성의 폐각(미분 타입)을 제공받아 사용하였다. 상용화제로는 PE-g-MA(polyglue, SK Corp.)를 사용하였고 난연제인  $Al_2O_3$ (aluminum oxide)와  $Sb_2O_3$ (antimony trioxide)는 각각 주케미존과 대정케미컬에서 공급받아 사용하였다.

### 2.2. 시편 제작

준비된 재료들을 60°C 오븐에서 24시간 건조 후 co-rotating 방식의 twin-screw extruder(BA-19, diameter=19 mm, L/D=40, Bau Tech)를 이용하여 HDPE 복합소재를 제조하였다. 이 때의 온도 프로파일은 220~230°C, 스크류 토크는 2.5Nm, 그리고 스크류 스피드는 200~250rpm로 하였다. 이 후 펠렛화된 시료를 mini-max molder(Ba-915, Bau Tech)를 이용하여 인장강도(ASTM D-638), 충격강도(ASTM D-256) 시편을 제조하였다. UL-94 규격의 수직 시험법에 의한 난연성 측정용 시편은 길이 125 mm, 너비 13 mm, 두께 3 mm 크기로 제조하여 사용하였다. 이 때 준비된 시편에 대한 각각 시료의 조성 및 샘플 표기는 Table 1에 정리하였으며, 난연제와 상용화제를 첨가한 복합소재에 대해서는 복합소재의 주재료인 HDPE와 폐각의 혼합비율 100wt%를 기준으로 한 첨가제 각 성분의 무게 분율로 계산하여 표기하였다.

### 2.3. 기계적 물성 및 모풀로지 분석

제조된 시편에 대한 인장강도와 파단신율 및 탄성률, 굴곡, 압축, 충격 강도를 측정하였다. 인장, 굴곡, 압축 강도와 파단신율은 ASTM D-638에 의거하여 만능인장시험기(LR50K, Lloyd Instrument, UK)를 사용하여 측정하였고 load cell은 2.5 kN, gauge length 25 mm, cross-head speed 50 mm/min로 설정하였다. 한편 충격 강도는 ASTM D-256에 의거하여 impact tester(TMI 43-02, pendulum 75Kgcm, Testing Machine Inc.)를 이용하여 notched izod type으로 실험하였으며, 인장 물성과 동일하게 8개의 시편을 측정한 후 평균값을 사

Table 1. Compositions of HDPE composites in this experiments

Sample code	HDPE (H, wt%)	Oyster shell (S, wt%)	<sup>a</sup> Flame retardant (F, wt%)	Compatibilizer (C, wt%)
Pure HDPE	100	-	-	-
90H/10S	90	10	-	-
80H/20S	80	20	-	-
70H/30S	70	30	-	-
60H/40S	60	40	-	-
80H/20S/5C	80	20	-	5
80H/20S/10C	80	20	-	10
60H/40S/5C	60	40	-	5
60H/40S/10C	60	40	-	10
80H/20S/10F	80	20	10	-
60H/40H/10F	60	40	10	-
80H/20S/10F/10C	80	20	10	10
60H/40H/10F/10C	60	40	10	10

<sup>a</sup>Aluminum oxide( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and antimony trioxide( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) were used as flame retardants and designate as F1 and F2.

용하였다. 모풀로지 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. 2.2에서 제조된 시편 3개를 1 세트로 하여 다음과 같은 시험방법으로  $t_1$ ,  $t_2$  및  $t_3$ 를 측정하였다.

$t_1$  : after-flame time after first flame application

$t_2$  : after-flame time after second flame application

$t_3$  : after-glow time after second flame application

먼저 불꽃을 시편에 10초 동안 접촉시킨 후 제거한다. 그 후 불꽃이 시편에 남아있는 시간( $t_1$ )을 측정하였다. 첫 번째 시편에 남아 있던 불꽃이 꺼진 후 5초를 기다린 후 다시 10초 간 불꽃을 시편에 접촉시킨 후 다시 제거 한다. 그 후 불꽃이 시편에 남아있는 시간 ( $t_2$ )을 다시 측정하였다. 두 번째 불꽃이 꺼진 후 시편에 남아있는 빨간색 불꽃이 사라질 때까지의 시간( $t_3$ )을 측정하였다.

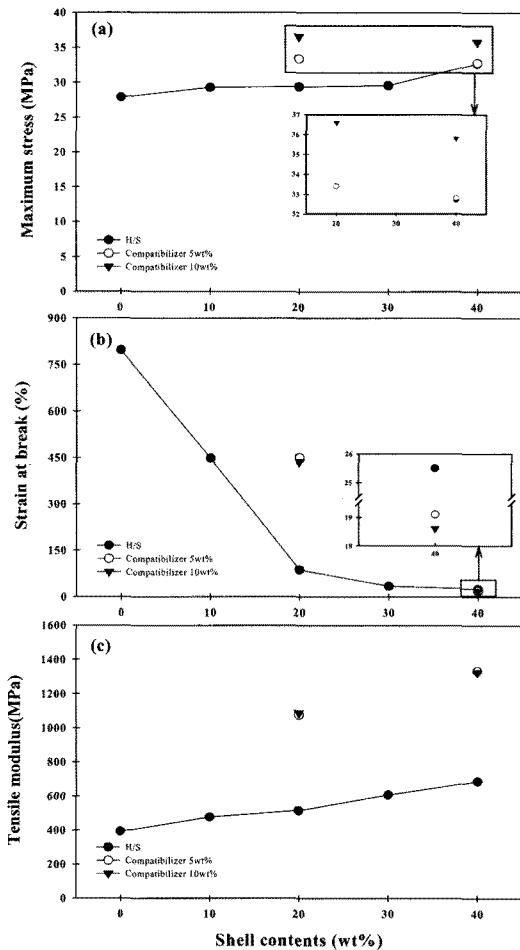
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 패각 및 상용화제가 재활용 HDPE 복합소재의 기계적 물성에 미치는 영향

패각의 함량을 10~40wt%까지 변화시켜 재활용

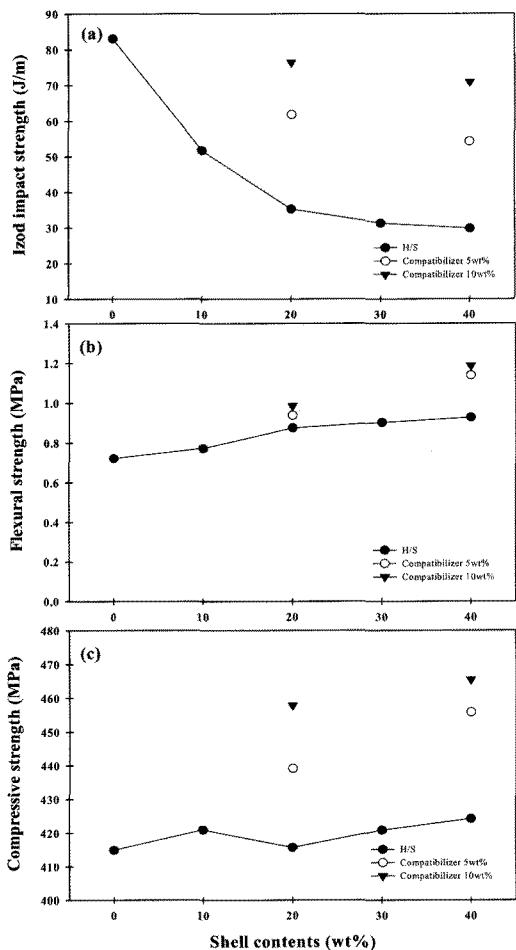
HDPE에 첨가한 복합소재와 이들 소재에 대해서 상용화제를 첨가하여 측정된 기계적 물성 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1은 HDPE에 패각을 첨가함에 따른 인장강도, 파단신율 및 모듈러스의 변화를 보여주고 있으며, Fig. 1(a)의 인장강도는 패각 함량 30wt%까지는 패각을 첨가하지 않은 경우에 비해 약간 증가하나 29MPa로 거의 비슷한 값을 나타내었고, 40wt%까지 첨가한 경우 약 33MPa로 20% 정도 소폭 증가하여 미합유 패각 HDPE 소재와 거의 비슷한 물성을 유지하였다. 반면 Fig. 1(b)의 파단신율은 패각을 첨가하지 않은 경우 약 800%로 높은 값을 나타내었으나, 패각이 10wt%만 첨가되어도 약 50% 정도로 급속히 감소하여 20wt% 첨가된 경우 거의 100% 이하로 감소된 값을 나타내었다. Fig. 1(c)는 모듈러스의 변화를 보여주고 있으며, Fig. 1(a)의 인장강도의 변화에 따른 변화와 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 2(a)는 충격강도의 변화를 나타낸 것으로 Fig. 1(b) 파단신율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 2(b)의 굴곡강도의 변화를 보면 패각을 첨가하지 않은 경우에 비해 패각 함량이 증가됨에 따라 약간씩 증가하는 경향을 나타내었고, 패각이 20wt% 이상 첨가된 경우 거의 비슷하게 유지되었다. Fig. 2(c)의 압축강도의 경우 패각의 함량이 증가하더라도 패각을 첨가하지 않았을 때의 약 418MPa 정도와 비슷한 수준을 나타내어 물성의 감소는 보이지 않았다.



**Fig. 1.** (a) Maximum stress, (b) strain at break and (c) tensile modulus of HDPE/Shell composites with various shell and compatibilizer contents.

주로 무기 충진제를 첨가한 연구 결과들에 따르면, 충진제의 첨가는 강성을 향상시키고 인장강도와 파단신율을 감소시키며, 충진제의 함량이 증가할수록 이들의 영향이 현저하게 나타난다. 더욱이 유리 섬유 보강제를 제외한 모든 충진제들은 복합 재료의 열기계적 저항 특성을 증가시키거나 충격강도를 저하시키는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 이러한 결과들과 본 연구에서 나타난 Fig. 1과 2의 결과로 볼 때 HDPE/매각 복합소재의 경우 도 유사한 결과를 나타내는 것으로 무기계 충진제와 매트릭스간의 계면 결합력이 감소되는 것으로 판단된다. 따라서 파단신율 및 충격강도 등의 기계적 물성에 대한 보완을 위해 페각의 함유량이 20wt%와 40wt%인 HDPE/매각 복합소재(80wt%HDPE/20wt%Shell, 60wt%



**Fig. 2.** (a) Notched izod impact strength, (b) flexural and (c) compressive strength of HDPE/Shell composites with various shell and compatibilizer contents.

HDPE/40wt%Shell)에 상용화제(PE-g-MA)를 각각 5wt%, 10wt% 첨가하여 시료를 제조하여 물성을 측정하였다.

상용화제를 5wt%(Symbol ○), 10wt%(Symbol ▼) 까지 첨가하였을 때의 인장강도의 변화를 Fig. 1(a)에 나타내었으며, 상용화제를 첨가하지 않은 80wt%HDPE/20wt%Shell 복합소재의 경우 29MPa에서 약 37MPa로 약 30% 정도 증가하였고, 60wt%HDPE/40wt%Shell 복합소재의 경우도 마찬가지의 경향을 나타내었다.

Fig. 1(b)의 파단신율의 경우 앞서 페각 함량이 20wt% 첨가된 경우 100% 이하로 감소하여 87.5%값을 나타내었으나, 상용화제의 첨가에 의해 그 값이 약 5배 이상 증가한 450.9%로 나타났다. 상용화제를 10wt% 첨가하더라도 별 차이 없이 비슷하게 증가하였

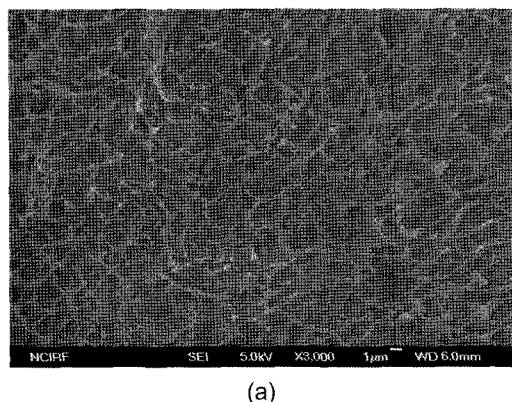
고, 다만 폐각 함량을 40wt%까지 첨가된 경우 상용화제를 10wt%까지 증가시켜 첨가하더라도 파단신율은 크게 증가하지 않아 폐각의 함량이 일정 함량 이상에서 더 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

특히, Fig. 2(a)와 Fig. 2(c)의 충격강도와 압축강도의 변화에서 상용화제의 첨가에 따른 HDPE/Shell 복합소재의 물성이 큰 폭으로 증가하였다. Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 80wt%HDPE/20wt%Shell의 경우 10wt% 상용화제를 첨가할 때(Symbol ▼) 약 2배 이상의 값이 증가된 76.6J/m로 순수 HDPE가 83.0J/m인 값을 감안한다면 상용화제에 의해 충격강도가 많이 보완된 것을 알 수 있다. Fig. 2(b) 굴곡강도의 경우 폐각이 첨가되더라도 첨가하지 않은 순수 HDPE에 비해 물성 저하 없이 약간 증가하였지만, 80wt%HDPE/20wt%Shell의 경우 5~10wt% 상용화제 함유 시 순수 HDPE의 값보다 약간 증가하였고, 60wt%HDPE/40wt%Shell의 경우에도 이러한 증가현상은 더욱 두드러지게 나타나 순수 HDPE의 값보다 월등히 커진 약 1.2MPa 값을 나타내었다. 특히 Fig. 2(c)의 압축강도는 상용화제의 효과가 Fig. 2(b)의 경우와 유사한 경향으로 관찰되었으며, 폐각을 첨가하지 않은 순수 HDPE의 압축강도 이상의 값을 나타내어 효과는 더 월등하게 나타났다.

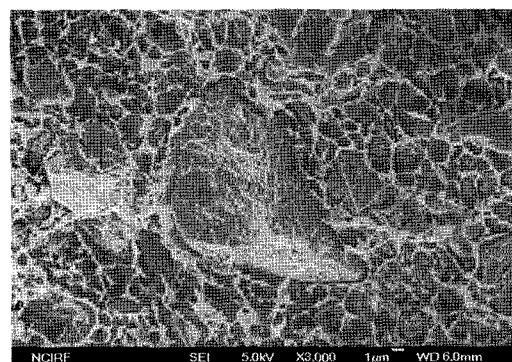
### 3.2. 상용화제 첨가에 따른 HDPE/Shell 복합소재의 모풀로지 분석

Fig. 3은 상온에서 충격강도를 측정하여 파단된 HDPE, 80wt%HDPE/20wt%Shell 및 60wt%HDPE/40wt%Shell 시료들의 모풀로지를 보여주고 있다. Fig. 3(a) HDPE의 충격 파단면을 보여주는데 별다른 특징은 보이지 않으나, 폐각이 첨가된 Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)의 경우 전반적으로 매트릭스에서 이탈되어 있어 계면의 구분이 뚜렷한 파단면을 나타낸다. 이는 주로 상용성이 없는 복합소재의 계면에서 일반적으로 나타나는 양상으로 분산상으로 들어간 폐각과 매트릭스로 사용된 주재료 HDPE와의 계면결합력이 상대적으로 낮아지기 때문인 것으로 판단된다. 이와 비교하여 Fig. 4는 앞서 Fig. 3에서 측정된 시료와 동일 조성에서 상용화제가 10wt% 첨가된 시료들의 SEM 사진들이다. Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)를 Fig. 3(b)와 Fig. 3(c) 비교할 때 파단면이 비교적 매트릭스와 분산상의 계면이 비교적 불분명하여 폐각과 HDPE 경계 사이의 공간이 없이 접착이 잘 되어 있는 것으로 볼 수 있다. 또한 폐각 도메인이 매트릭스 내에 구형의 형태로 균일하게 잘 분포되어 나타나고 있

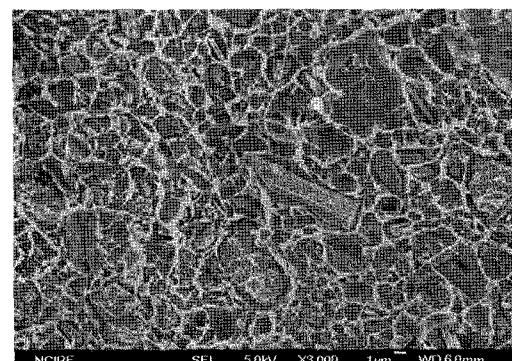
는 것으로 보아 이는 상용화제인 PE-g-MA에 의해 입자와 입자간에 결합을 유도하여 입자표면에 block interface activity를 낮아지게 하여 HDPE/Shell 복합소재가 부분적으로 상용화 되어 있는 것으로 판단되어진다.<sup>5)</sup> 따라서 이러한 결과가 복합소재의 기계적 물성 향



(a)

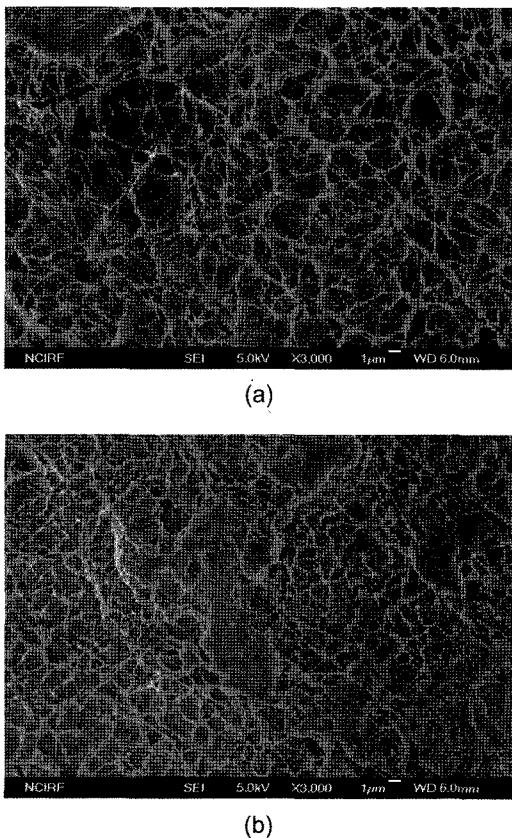


(b)



(c)

Fig. 3. SEM micrographs of impact fractured surfaces of (a) pure HDPE, (b) 80wt%HDPE/20wt%Shell, and (c) 60wt%HDPE/40wt%Shell composites.

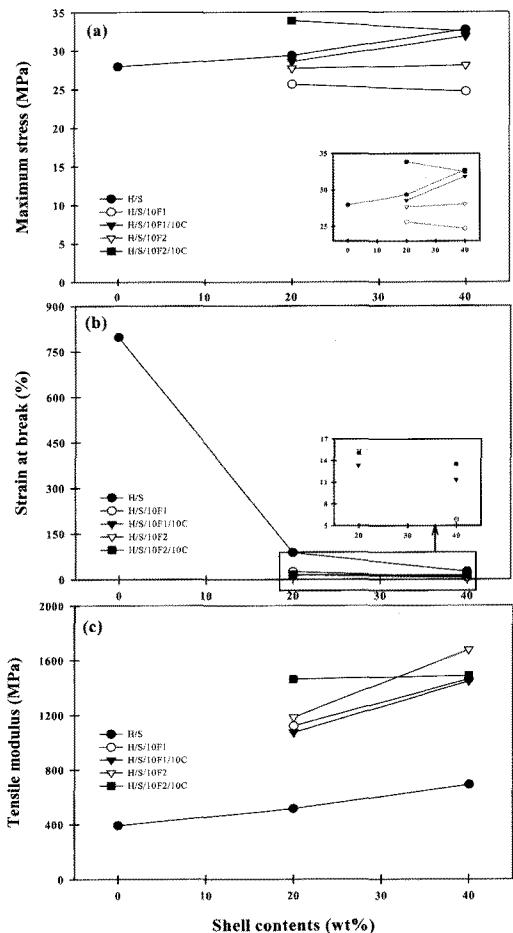


**Fig. 4.** SEM micrographs of impact fractured surfaces of (a) 80wt%HDPE/20wt%Shell/10wt%Compatibilizer, (b) 60 wt%HDPE/40wt%Shell/10wt%Compatibilizer composites.

상 효과를 유도하여 앞서 Fig. 1과 2에 나타난 바와 같이 충격강도 등의 값이 향상되는 것으로 사료된다.

### 3.3. 난연제가 재활용 HDPE/Shell 복합소재의 기계적 물성 및 난연성에 미치는 영향

폐각의 함유량을 각각 20wt%와 40wt%로 하여 제조한 HDPE/Shell 복합소재에 2종의 난연제를 선택하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (F1)와  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (F2)를 각각 10wt%(phr: parts per hundred rubber)를 폐각과 함께 첨가하여 기계적 물성을 측정하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 1과 2에서 나타난 결과와 비슷한 경향을 나타내는 것을 볼 수 있으며, 난연제가 첨가됨에 따라 기계적 물성의 저하는 일어나지 않는 것으로 볼 수 있다. Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 폐각이 첨가된 HDPE 복합소재에 난연제를 첨가한 결과 Fig. 5(a)의 인장강도는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (F1)를 첨가하였을 때 보다



**Fig. 5.** (a) Maximum stress (b) strain at break, and (c) tensile modulus of HDPE composites containing 10wt% flame retardants and compatibilizer.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (F2)를 첨가한 경우 약간 큰 값인 약 27.7MPa로 재활용 HDPE에 폐각만 첨가된 복합소재와 거의 비슷한 수준임을 알 수 있었다. Fig. 5(b)에서 관찰되듯이 폐단신을 또한 난연제를 첨가함에 따라 큰 변화는 관찰되지 않았고, Fig. 5(c)의 모듈러스는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (F1),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (F2)를 첨가한 경우 단순히 폐각만 첨가한 경우에 비해 증가하여 나타났다. 이는 인장강도·파단신을 곡선에서 최대 인장강도 및 파단신율값은 거의 비슷하나 곡선의 초기 부분에서 기울기값의 증가로 인해 모듈러스가 증가된 것으로 판단되어진다.

Fig. 6(a), (b), (c)는 충격강도, 굴곡강도, 압축강도의 변화를 나타낸 것으로 폐각만 첨가한 경우와 비교할 때 난연제 2종을 첨가한 시료 모두에서 기계적 물성의 큰

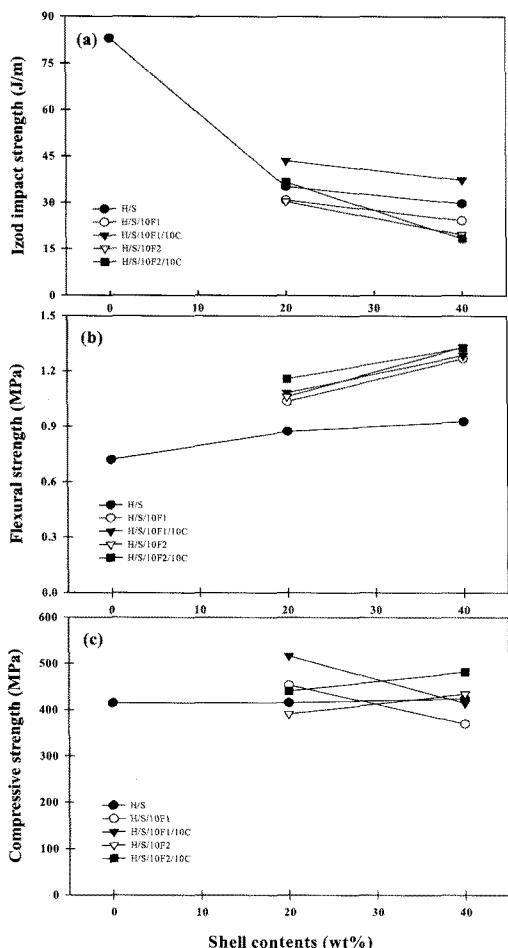


Fig. 6. (a) Notched izod impact strength (b) flexural and (c) compressive strength of HDPE composites containing 10wt% flame retardants and compatibilizer.

변화는 관찰되지 않았다. Fig. 5(a), (b)에서 나타낸 결과와 거의 비슷한 경향으로 단순 폐각만을 첨가한 경우에 비해 난연제를 첨가한 경우 모두 각각의 측정값이 약간 증가하거나 비슷한 수준으로 나타났다.

일반적으로 플라스틱에 무기계 입자를 첨가하여 난연성을 부여하는 경우 무기질 입자는 연소 시 필요한 산소 차단 및 견고한 재형성(char formation)을 통하여 지속적인 연소 반응의 진행을 방해하여 물질의 난연성을 향상시킨다고 알려져 있다.<sup>6-8)</sup> 따라서 폐각에 의한 HDPE/Shell 복합소재의 난연 효과를 알아보기 위하여 UL-94 V-Type 방법으로 측정한 후 그 결과를 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 볼 수 있듯이 폐각의 함량이 증가할수록 HDPE/Shell 복합소재의 연소 시간이

불꽃이 불더라도  $t_1$ 에서의 시간이 어느 정도 지연되는 것을 볼 수 있다. 그러나 이는 난연성 시험결과의 판정 시 등급 외(out of grade)에 해당되는 것으로서 난연 효과는 없는 것이다. Table 2에서 나타난바와 같이 재활용 HDPE에 폐각 및 상용화제를 첨가한 시료들은 UL-94 규격에 의한 실험 결과 모두 등급 외로 난연성 효과는 나타나지 않았다. 또한 동일한 함량의 폐각이 혼합되어 있는 복합소재의 경우 예를 들어, 상용화제를 첨가하였을 때(80H/20S/10C 시료) 보다 10wt% 난연제를 첨가하였을 때(80H/20S/10F1, 80H20S/10F2)  $t_1$ 에서는 점화가 되진 않고  $t_2$ 에서 불꽃이 붙은 후 시간이 길어져 등급 외의 판정을 받았음에도 어느 정도 난연 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 재활용 HDPE에 폐각과 난연제를 넣고 물성 향상을 위해 상용화제를 첨가하여 상용화제를 첨가하지 않았을 때와 난연성 테스트를 비교한 결과 난연제  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (F1)와  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (F2)와 상용화제가 모두 첨가된 시료에서 V-0 등급을 얻어 우수한 난연 효과를 관찰하였다. 이러한 결과는 Fig. 4의 SEM 결과와 종합해 볼 때 상용화제가 폐각과 HDPE의 사이가 공간이 없이 잘 접착되어 형성된 계면에 의해 난연성 실험을 할 때 시편 내에 가스가 주입되게 되면 그 공간으로 가스가 쉽게 유입되지 못하기 때문에 난연 효과가 증가 하여 V-0 등급이 된 것으로 사료된다. 난연성 측정 결과 UL-94 V-0 등급은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (F1)를 첨가한 시료 중 상용화제를 첨가한 시료와 폐각 40wt%가 첨가된 시료에서 그리고  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (F2)를 첨가한 시료 중 상용화제를 첨가한 모든 시료에서 관찰되었다.

이 결과를 토대로 난연제가 기계적 물성 저하에 영향을 미치지 않는다는 점과 사용된 두 난연제 모두 복합소재의 난연 효과 증진에 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

#### 3.4. 상용화제 첨가에 따른 재활용 HDPE/Shell/난연제 합유 복합소재의 기계적 물성 변화

폐각을 넣은 재활용 HDPE에 2종의 난연제를 첨가하여 제조된 복합소재에서 Table 2에서 나타난바와 같이 난연 효과는 얻을 수 있었지만 기계적 물성의 향상이 없어 상용화제 첨가에 따른 재활용 HDPE/Shell/난연제 합유 복합소재의 기계적 물성 변화를 조사하였다. Fig. 5(a) 인장강도의 경우 상용화제를 넣은 시료(H/S/10F1/10C, H/S/10F2/10C)가 넣지 않은 시료에 비해 폐각을 첨가하지 않은 순수 HDPE의 값과 비슷한 값인 약 28MPa 정도의 값을 나타내어 약간 증가하는 것을 알

Table 2. UL-94 V-type flammability test of HDPE composites

Sample code	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	Grade
Pure HDPE	3'03"	-	-	out of grade
80H/20S	3'17"	-	-	out of grade
60H/40S	-	3'24"	-	out of grade
80H/20S/10C	3'48"	-	-	out of grade
60H/40S/10C	-	3'12"	-	out of grade
80H/20S/10F1	-	3'29"	-	out of grade
80H/20S/10F1/10C	-	-	-	<sup>a</sup> V-0
60H/40S/10F1	-	-	-	V-0
60H/40S/10F1/10C	-	-	-	V-0
80H/20S/10F2	-	3'49"	-	out of grade
80H/20S/10F2/10C	-	-	-	V-0
60H/40S/10F2	-	4'02"	-	out of grade
60H/40S/10F2/10C	-	-	-	V-0

<sup>a</sup>V-0 : burning stops within 10 seconds on a vertical specimen; no drips allowed.

수 있다. Fig. 5(b) 파단신율의 경우 순수 HDPE의 약 790%에서 폐각이 20wt% 이상 첨가되면 급격히 감소하지만, 상용화제를 첨가하게 되면 HDPE/Shell/난연제를 함유한 시료의 값보다 소폭 상승하는 것으로 나타났다. Fig. 5(c)의 모듈러스의 변화는 앞서 3.3에서 설명한 바와 같이 비슷한 경향을 나타내었으며, 상용화제를 첨가한 경우 첨가하지 않았을 때보다 약간 증가하거나 거의 유사한 수준으로 나타났다.

Fig. 6은 HDPE/Shell/난연제 함유 복합소재에 상용화제를 첨가할 때 충격강도, 굴곡강도, 압축강도의 변화를 나타낸 것으로 특히 굴곡강도와 압축강도에서 효과가 두드러지게 나타났다. Fig. 6(a) 충격강도의 경우 상용화제 첨가에 의해 소폭 상승하나, Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)의 굴곡강도와 압축강도는 순수 HDPE 값 이상으로 향상되는 경향이 뚜렷하다. 이는 앞서 나타난 재활용 HDPE/Shell 복합소재에 상용화제 첨가로 인한 충격강도 및 압축강도의 상승과 유사한 효과로 여겨지며, HDPE/Shell/난연제 함유 복합소재에 상용화제를 첨가할 경우 계면결합력의 증가로 파단신율을 제외한 기계적 물성을 유지 보완되어 특히 굴곡강도 및 압축강도가 순수 HDPE값 이상으로 상승되는 효과를 얻을 수 있는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

현재 굴 양식장의 폐기물로 문제가 되고 있는 굴 폐각을 이용하여 HDPE와의 복합체 제조를 통한 사출용

난연 소재 개발을 목적으로 재활용이 가능한 무기물인 폐각과 HDPE를 twin screw extruder를 이용하여 블렌드물을 제조하였다. 난연 효과를 얻기 위한 난연제로써 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 물성은 유지시키며 경제적이고 재활용이 가능하며 난연성이 우수한 HDPE를 제조하였다. 난연 효과와 물성 보강을 위하여 상용화제인 PE-g-MA를 첨가하여 상용화제가 첨가되지 않았을 때와의 물성과 첨가된 후의 물성 및 난연성을 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폐각이 10~40wt% 함유된 HDPE 복합소재의 기계적 물성 및 난연성 측정 결과 폐각 함량이 증가할수록 파단신율과 충격강도는 감소하였다. 인장강도, 굴곡강도 및 압축강도 등의 물성은 폐각을 첨가하지 않은 경우에 비해 약간씩 증가하거나 비슷한 값을 나타내어 물성을 유지하였고, 난연성은 폐각의 함량이 증가됨에 따라 난연성은 향상되었다.

2) HDPE 복합소재의 기계적 물성 향상을 위해 상용화제로 PE-g-MA를 첨가한 결과 폐각으로 인해 저하된 충격강도는 다소 보강되었으며, 특히 급격하게 감소된 파단신율의 경우 2배 이상 증가되는 것을 알 수 있었다. 동일한 폐각이 함유되어 있는 경우 상용화제 첨가로 인해 난연성 역시 소폭 증가하였다.

3) 난연제가 기계적 물성과 난연성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 난연제가 함유된 HDPE 복합소재의 물성 및 난연성 측정 결과 난연제 도입에 따른 물성 저하 없이 탁월한 난연 효과가 나타나는 것으로 확인 되었다.

4) 난연제가 함유된 HDPE 복합소재에 상용화제를 첨가하여 물성과 난연성을 측정한 결과 패각으로 저하된 물성이 보강되었으며 난연성 역시 소폭 증가하는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

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

### 참고문헌

- B. C. Chun, et al., 2006: PP와 무기계 폐기물의 복합화에 의한 난연 소재 개발, Proceeding of 28th Conference, pp. 142-150, The Korean Institute of Resources Recycling, 호서대학교 지역혁신센터, 16-17 November 2006, 한림원.
- K. H. Kim and C. S. Lee, 2000: Flame retardancy and thermal resistance of NBR materials using aluminum etching byproduct, J. Koraen Ind. Eng. Chem., 11(8) pp. 855-860.
- M. H. Chong, et al., 2006: Fire-retardant plastic material from oyster-shell powder and recycled polyethylene, J.

### 曹 泰 根

- 2008 수원대학교 신소재공학과 공학석사
- 현재 삼일제약 중앙연구소 신제형개발팀 연구원

### 李 成 鑄

- 2008 수원대학교 신소재공학과 재학

### 全 好 錫

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 3호 참조

- Appl. Polym. Sci., 99(4), pp. 1583-1589.
- F. P. La Mantia, M. Morreale and Z. A. Mohd Ishak, 2005: Processing and mechanical properties of organic filler-polypropylene composites, J. Appl. Polym. Sci., 96(5), pp. 1906-1913.
- Y. M. Lee and D. H. Kang, 1994: Preparation of properties of PC/PET alloy using MBS compatibility, J. Korean Ind. Eng. Chem., 5(1), pp. 54-62.
- Z. Ma, et al., 2002: Studies on compatibilization of intumescence flame-retardant/PP composites based on etched PP, J. Appl. Polym. Sci., 84(3), pp. 522-527.
- 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.
- J. S. Koh, et al., 1999: Mechanical properties and morphology of polyamide 6/maleated polypropylene blends, J. Korean Ind. Eng. Chem., 10(8), pp. 1136-1140.

### 崔 在 媛

- 1998 숭실대학교 섬유공학과 공학석사
- 2003 숭실대학교 섬유공학과 공학박사
- 현재 수원대학교 신소재공학과 Post-doc.

### 安 俊 焰

- 2008 수원대학교 신소재공학과 공학사
- 현재 성균관대학교 대학원 재학

### 鄭 溶 賛

- 1983 서울대학교 화학과 이학사
- 1990 Rutgers University 화학과 이학박사
- 1993 Lehigh University Post-doc.
- 현재 수원대학교 화학과 교수

### 全 炳 詒

- 1980 서울대학교 섬유공학과 공학사
- 1982 서울대학교 공과대학원 섬유공학과 공학석사
- 1988 University of Michigan 고분자공학과 공학박사
- 현재 수원대학교 신소재공학과 교수