

## 폐 PE/EAF Slag 분말 복합성형체의 난연특성

강영구\*, 서상기\*\*, 유재근\*\*, 조명호\*\*\*

호서대학교 안전공학전공\*, 호서대학교 재료공학전공\*\*,

호서대학교 대학원 안전공학과\*\*\*

### I. 서론

최근 플라스틱의 용도는 철도, 차량, 항공기 등의 용도와 건축재료, 공업재료, 생활용품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다. 이중 열가소성 플라스틱인 폴리에틸렌은 그 용도가 다양하여 HDPE, LDPE, LLDPE 등 다양한 형태의 원료로서 전체 플라스틱의 50% 이상 현재 사용되고 있고 발생된 폐플라스틱도 대부분 재활용되어 사용되고 있으나 이들 폐폴리에틸렌은 그 용도가 다양함에 불구하고 난연성의 결여에 의해 그 용도가 더욱 제한되고 있는 실정이다. 특히 재생 PE를 원료로한 고부가가치 용품인 각종 케이블 덕트의 용도로 사용되기 위해서는 난연특성이 우수하여 연소등급 UL94V, 억연성이 뛰어나야 한다.

폴리에틸렌에 대한 난연성 연구는 주로 전선 케이블 용으로 무기난연제를 사용하는 경우로 ATH(Aluminium Tri-hydroxide),  $Mg(OH)_2$ , Zinc borate 등이 용도별로 사용되고 있다.<sup>1-3)</sup>

본 연구에서는 폐 PE-EAF 슬래그 분말 성형체와 폐 PE - EAF 슬래그-ATH 혼합성형체를 0~40wt(%)의 함량비로 제조하여 UL94V 난연등급시험, LOI 시험, 연기농도 시험을 수행하여 고가 무기난연제의 함량을 감소시켜 제품의 원가절감과 성형체가 통신케이블 덕트, 고속전철용 케이블 덕트, 선박용 각종 난연성 성형체 등의 용도 개발에 대한 적합성에 대한 기초연구를 수행하는데 그 목적이 있다.

### II. 이론적 배경

폴리에틸렌에 난연성을 향상시키기 위해 접근하는 방법은 일반적으로 고분자의 halogenation, chlorinated paraffin, halogen이 포함되어 있는 물질들을 첨가시키는 방법, antimony oxide, phosphorus, decabromodiphenyl oxide와 같은 물질을 사용하여 halogen을 효과적으로 증가시키는 방법, 난연제로써 zinc borate를 사용하는 방법으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 또한 고분자에 난연제를 혼합하는 경우 그 물리적 특성이 현저히 저하하는 것으로 알려져 있어 magnesium hydroxide의 표면에 magnesium stearate 등의 코팅처리에 의해 강도개선과 함께 난연성을 향상시키는 방법에 의해 물리적 특성을 제어하는 방법 등이 연구되어 있다.<sup>5)</sup> 그러나 이러한  $Mg(OH)_2$ , Zinc borate 등은 유기 난연제에 비해 저가이나 가격이 원료 PE에 비해 3~8배 가격이며 재생 PE 대비 6~20배의 고가로 폐 PE 성형체용 난연제로는 원가상승요인이 매우 높다.

플라스틱 또는 셀룰로오스에 ATH를 혼합하는 경우 ATH 충전에 따른 가연물의 농도감소 효과에 따른 난연성의 향상에 의한 성형물 중의 가연물의 회석효과, 200℃ 이상에서 탈수분해에 따른 흡열효과에 의해 고분자의 온도상승억제, 착화억제, 연소지속성 차단, 또한 분해생성물인 수증기에 의한 가연성 gas 농도저하에 의해 뛰어난 난연효과를 나타낼 수 있다.<sup>6,7)</sup> 그러나  $Mg(OH)_2$ , Zinc borate에 비해 저가인 ATH는 폴리올레핀계의 플라스틱, 셀룰로오스계의 유기물 등에 다량 혼합하여야 난연 및 억연특성을 나타내는 단점이 있다.

Table 1. Properties and chemical components of used ATH

Chemical structure	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	
Chemical component (%)	Absorbed water	0.1
	LOI(Loss on ignition)	34.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.4
	SiO <sub>2</sub>	0.007
	Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.006
	Na <sub>2</sub> O	0.22
Particle size, average (μm)	3	
DOP absorption rate (mℓ/g)	25~29	
Refraction rate	1.57	
Heat absorption (Cal/g)	480	
Dehydration Temperature (°C)	200	
Density	2.45	

전기로 제강 슬래그는 규산칼슘 성분 이외에 거의 순수한 금속철, 철 산화물 및 철과 알카리 토금속류와의 화합물 상태 등으로 이루어져 있으며<sup>8)</sup> 철성분을 플라스틱의 충전제로 사용시 플라스틱 내에서 효과적인 flame retardant, smoke retardant로써 작용될 수 있다. 일반적으로 철화합물은 고분자의 연소시 안정된 char를 형성시킬수 있는 특성과 고분자내에 카본을 CO 또는 CO<sub>2</sub>로 전환시킬수 있는 산화촉매로써의 역할을 함으로써 고분자의 난연성 및 억연효과를 향상시킬수 있는 특성을 나타낸다.<sup>4)</sup> 고분자에 열이 가해질 때 고분자의 표면에서 decomposition이 발생되며 이에 따라 가연성 가스가 형성하지만 char가 형성되면 고분자 표면에 barrier를 형성시켜 가연성 가스를 발생을 억제시킬수 있는 기능을 하게 된다.<sup>9)</sup>

이에 ATH의 난연성과 전기로 제강 슬래그에 포함된 철에 의한 복합적인 난연성향상에 의해 난연성이 뛰어난 복합성형체를 성형할 수 있다.

### III. 실험방법

#### 1. 성형체 제조

본 실험에서 사용된 시료는 1/2in 이하 크기의 전기로 제강 슬래그(EAF Slag)를 진동 rod mill에 의해 1차 분쇄가공하고 진동 ball mill에 의해 2차 분쇄가공하여 200~325mesh 범위 입도의 분말을 건조하여 사용하였다.

시료는 Vacuum drying oven에서 PE와 ATH B-103(일본경금속사제)를 60°C에서 24hr 이상, slag 분말은 90°C에서 24hr 건조하여 사용하였다. 난연제로 사용된 ATH(일본경금속, B-103)는 입도가 평

Table 2. Composition of the resulted specimens

Sample No.	Recycled PE wt(%)	Slag Powder wt(%)	ATH wt(%)
1	100	-	-
2	60	10	30
3	60	20	20
4	60	30	10
5	60	40	-
6	60	-	40

Table 3. Classification of UL94 vertical burning test for plastics

Criteria	Classification		
	V-2	V-1	V-0
Number of specimens	5	5	5
Number of ignitions	2	2	2
Maximum flaming time per specimen(sec)	30	30	10
Total Flaming time, five specimens(sec)	250	250	50
Flaming drips ignite cotton	yes	no	no
Maximum afterflow time, per specimen, (sec)	60	60	30
Burn to holding clamp	no	no	no

균입경 3 $\mu$ m size로 물성은 Table 1과 같다. 시료의 혼합은 double cone mixer로 30rpm으로 5분간 혼합하였다. 혼합된 원료를 twin screw extruder에서 60rpm의 속도로 160~185 $^{\circ}$ C의 실린더 온도를 유지하며 ~5mm size로 pelleting 한 후 70 $^{\circ}$ C에서 24hr 이상 건조하여 hot press로 190 $^{\circ}$ C에서 200kg/cm $^2$ 의 압력으로 압착성형하여 Table 2에서 나타낸 바와 같이 6종의 시험 시편 성형체를 제조하였다.

## 2. LOI(Limiting Oxygen Index)

산소지수는 실내 온도에서 플라스틱 물질의 유염 연소상태를 유지할수 있는 최소산소농도를 의미하며 산소 지수가 높을수록 난연 특성이 강하다고 할수 있다. LOI는 플라스틱 물질의 난연성을 나타내는 척도로써 많이 표시되며 이에 따라 ASTM D 2863의 방법에 따라 Oxygen Index Flammability Tester(Yasuda 사, No. 214)에 의해 내경 75mm, 높이 450mm의 내열 Glass Tube안에 시험 시편 상부를 Test Column 상부로부터 100mm아래 중앙부에 수직으로 고정시키고 질소와 산소 혼합가스의 관내 유속을 4cm/sec로 일정하게 한후 점화원으로써 1~3 mm의 오리피스를 가진 가스 토치에서 발생하는 6-25mm의 화염을 이용하며 플라스틱 시편에 불을 붙인 후 연소현상을 관찰함으로써 수행하였으며 일반적인 PE의 경우 산소지수가 약 17.4정도의 낮은 산소지수를 가지고 있는 것으로 나타나 있어<sup>10)</sup> 본 연구에서는 페폴리에틸렌과 ATH, 전기로 slag의 복합성형체에 산소지수는  $(100 \times O_2) / (O_2 + N_2)$ 의 계산에 의해 시험조건을 설정하고 최소산소지수를 측정하였다.

## 3. UL 난연성 시험

UL94V 난연기준은 UL94V-0, 1, 2 등급으로 구분할 수 있으며 0.5 $\times$ 0.5 $\times$ 5in의 측정시편을 각각 5개 제작하여 측정하였다. 실험 시편은 상위 끝부분에 의해 수직으로 유지되고 하방에서 3/4in 불꽃으로 10초 동안 점화시킨다. 이에 따라 각시편의 연소시간과 화염이 떨어지는 특성에 따라 Table 3과 같은 평가방법에 의해 시험하였다.

## 4. Smoke Density

Smoke density는 ASTM D2843 규격에 의거하여 1 $\times$ 1 $\times$ 1/4in의 시편을 제조하여 Smoke density test chamber(U. S. Testing Co. Inc., 7700)에서 LPG burner에 의해 40psi의 압력으로 착화하여 측정하였으며 분당 측정되는 연기의 발생속도와 연기발생량을 비교하였으며 시간에 따른 연기발생량의 증가에 따른 챔버내에 광도계의 광감쇄율을 %로 측정하여 연기농도를 측정하였다.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. LOI Test

일반적인 폴리에틸렌의 경우 LOI가 17.4의 산소지수를 나타내는 반면 본 실험에서 사용된 sample 1의 페폴리에틸렌 LOI는 약 18.4로써 virgin에 비해 약 1정도의 산소지수가 높은 것으로 나타났으며 이것은 페HDPE의 혼입에 의한 것으로 생각된다. 페폴리에틸렌 혼합성형체에서 슬래그 40wt(%) 첨가된 sample 5의 경우 19.3, 30wt(%) 혼합된 sample 4는 19.5의 LOI값을 나타내었으나 ATH가 30wt(%) 혼합된 sample 2는 첨가시 20.7, ATH 40wt(%) 첨가된 sample 6은 21로 증가됨을 나타내었다. 페폴리에틸렌 성형체에 비해 슬래그가 혼합될 경우 LOI값은 높아지지만 산소지수에 영향을 미치는 것은 ATH의 충전율이 증가에 비례하는 것으로 나타났다.

ATH의 혼합량이 10wt(%)에서 20wt(%)로 증가시 산소지수가 1차이가 나지만 20wt(%)에서 40wt(%)까지의 변화량은 0.5로써 산소지수의 증가가 작아지는 것으로 나타났다.

##### 2. UL94V 난연시험

Sample 1,3,4,5의 경우 각 시편들은 Table 3에서 나타낸 UL94V-2에 나타난 연소시간을 초과하여 완전연소하여 UL94V 등급에 해당되지 못하는 것으로 측정되었다. 그러나 ATH의 함량이 20wt(%)로 증가할수록 시편 전체가 완전연소하는 시간이 증가됨을 나타내었다. 페폴리에틸렌 성형체가 단독으로 사용된 시편인 sample 1의 경우 시편의 완전연소에 걸리는 시간이 50sec로 나타났으며 슬래그 40wt(%) 혼합한 sample 5는 92sec, ATH의 함량을 10, 20, wt(%)로 증가시킴에 따라 360sec 이상의 연소시간을 나타내었다.

Sample 3의 경우 초기 점화후 약 45sec 이후 연소가 중지되어 UL94V-2 이하의 성능을 나타내었으나 Sample 2의 경우 28sec 연소후 화염전과가 중단되었다. 또한 sample 6의 경우 26sec 동안 연소후 중지됨에 따라 sample 2, 6를 재점화하여 60sec 이내에 연소가 중단됨을 나타내었으며 총 시편 5개의 총연소시간도 각각 236sec, 235sec로 연소가 중지됨으로써 sample 2, 6의 경우 UL94-V2 등급의 난연성을 나타내었다.

UL94V 난연시험에서 슬래그의 함량증가는 연소속도는 감소시킬 수 있으나 ATH의 함량증가가 영향이 많은 것으로 나타났으며 ATH 함량이 30wt(%) 이상인 경우 UL94V-2 난연등급을 나타낼수 있다.

##### 3. Smoke Density Test

연기밀도는 화재발생시 연기에 의한 질식에 의해 산소결핍에 의한 인체에 손상을 나타낼 수 있으며 대피에 대한 방해 매체로써 작용할 수 있는 중요한 요소이다. 본 실험에서 sample 1과 같은 페폴리에틸렌의 경우 연기밀도가 가장 높게 나타나는 것으로 나타났으며 슬래그의 첨가에 대한 영향이 많은 것으로 측정되었다.

6개의 시편에 대해 15초간격으로 4분간 측정된 각 시간별 연기밀도 발생차이를 Fig. 1에서 나타내었으며 페폴리에틸렌의 경우 2.5min에서 급격한 연기밀도의 상승을 나타낸다.

Table 4. Maximum and total smoke density of composites(%)

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Maxium Smoke Density	88	82	42	86	80	72
Total Smoke Density	19.81	20.2	4.7	16.6	15.9	21.1

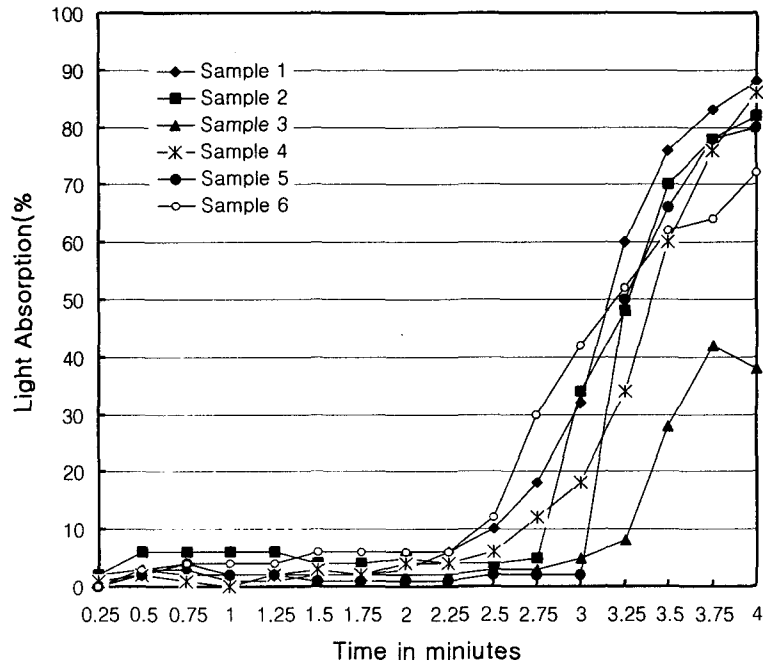


Fig. 1. Smoke-producing characteristics of recycled PE-ATH-EAF slag composites as measured by the ASTM D2843

페폴리에틸렌의 경우 Table 4의 결과와 같이 sample 1의 최대 연기밀도가 88%로써 가장 높으며 sample 3의 경우 최대 연기밀도가 42%로써 가장 낮은 값을 나타내었다. 본 실험에서 슬래그가 혼합된 sample 5의 경우 초기 3분까지의 초기 발화시 연기밀도의 급격한 상승이 지연됨을 나타내어 슬래그 혼합성형체의 화재 초기 억연효과가 큰 것으로 나타났다.

또한 4분간 발생된 총 연기밀도의 경우 sample 1이 19.81%로 가장 높고 sample 3이 7.9%로 가장 낮게 나타났다. ATH는 난연제로써의 역할을 수행하며 또한 억연효과가 나타나는 것으로 알려져 있으나 ATH 40wt(%)가 첨가된 sample 6의 경우 2.25min에서 급격한 연기상승을 나타내고 있어 초기 연기밀도 제어에는 불리한 것으로 나타났으며 슬래그 40wt(%)가 혼합된 sample 5의 경우 3min까지 연기발생이 지연됨을 나타내어 슬래그에 의한 억연효과가 뛰어난 것을 알 수 있다. 총 연기발생농도 및 최대 연기발생농도가 가장 낮은 ATH와 슬래그가 1:1로 첨가된 sample 3은 페폴리에틸렌 성형체 내에 포함된 슬래그와 ATH성분 첨가에 의한 복합적 효과에 의해 난연성 향상 및 초기 연기농도를 다량 감소시킬 수 있는 특성을 보여준다.

## V. 결론

페폴리에틸렌과 ATH, 전기로 슬래그 분말 복합성형체의 LOI, UL94V 난연시험, smoke density를 측정된 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

- 1) 페폴리에틸렌 복합성형체의 LOI는 18.4정도로 virgin에 비해 높은 산소지수를 나타내었으며 ATH의 첨가량 증가에 따라 21의 높은 산소지수를 나타내었다.

- 2) 페폴리에틸렌 복합성형체의 UL94V 난연시험에서 ATH 함량이 30wt(%) , 40(%) 일 경우 UL94V-2 난연등급을 만족시키는 것으로 나타났다.
- 3) 페폴리에틸렌 복합성형체의 smoke density 특성은 ATH와 슬래그에 의한 억연효과에 의해 초기 화재시 연기발생량 감소와 총연기발생량 감소효과를 나타낼 수 있으며 ATH와 슬래그 분말이 1:1로 혼합된 경우 연기밀도가 다량 감소함을 나타내었다.

재생플라스틱인 폴리에틸렌의 경우 난연성의 결여, smoke density가 보통 42~80정도의 수준이기 때문에 구조체로 사용상 제약이 뒤따르고 있다. 본 실험에서도 현재까지 기초실험을 통해 UL94V 난연시험에서 V-2등급의 난연성을 도출하였으나 V-1으로 향상시키기 위해 표면개질제의 처리, 내열성 고분자와의 상용화 등을 시험하여 LOI등 난연성이 향상된 성형체를 개발하기 위해 연구를 진행하고 있다.

## VI. 감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업(산업폐기물 재활용 기술개발사업)의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## VII. 참고문헌

1. K. McGarry, J. Zilberman, T. R. Hull, W. D. Woolley : "Decomposition and combustion of EVA and LDPE alone and when fire retarded with ATH", Polymer International, 49(10), 1193-1198(2000).
2. C. Briggs, A. Rutherford : "A Unique Flame retardant filler for polyethylene and other cable compounds", ANTEC 90, 1216-1221(1990).
3. K. K. Shen : "Zinc borate as a flame retardant in halogen-free wire and cable systems", Plastics compounding, 16-34, (1988).
4. C. J. Hilado : "Flammability handbook for plastics", Technomic, Lancaster · Basel(1990).
5. S. Ulutan, M. Gilbert : "Mechanical properties of HDPE/magnesium hydroxide composite", Journal of materials science, 35(9), 2115-2120(2000).
6. 西澤 仁 : "高分子難燃化の技術と應用", シーエムシー(1996).
7. 강영구, 김홍 : "금속착물-셀룰로오스 복합단열재의 난연효과 연구", 한국산업안전학회지, 10(3), 62-67(1995).
8. 현종영, 김형석, 신강호, 조동성 : "전기로 제강 슬래그에서 자력선별에 의한 지금의 회수", 한국자원리싸이클링학회지, 6(3), 3-8(1997).
9. G. Cox, G. Stevens : "Fundamental aspects of polymer flammability", IOP Short Meetings Series No 4, Institute of Physics, London(1987).
10. L. F. Frank : "Combustibility of Plastics", Van Nostrand Reinhold, New York(1991).