난연성 폐PE/PET 복합성형체의 제조 및 특성

강영구 · 송종혁*
호서대학교 안전공학과 · *호서대학교 벤처전문대학원

Ⅰ. 서 론

PET(Polyethylene terephthalate)수지는 engineering plastic으로서 film, 각종 용기 등의 소재로 널리 사용되고 있다. 특히 PET의 투명성, 위생성, 내약품성, 우수한 기체 차단성, 내열성 등 우수한 물성을 이용한 음료용 PET bottle은 식음료 산업의 발전에 따라 그 사용량이 크게 증가하여 발생되는 폐기물 발생량 또한 사회문제로 대두되고 있으나 가공성의 문제로 재생원료로서의 이용이 미비한 실정이다. 재생원료로서 가장 널리 사용되는 올레핀계 수지의 경우 가공성이 우수함에도 불구하고 수지 자체의 내열특성이 좋지 않기 때문에 그 용도가 제한되고 있으며 난연성 부여를 위해 ATH(Aluminium Tri-hydroxide), $Mg(OH)_2$, Zinc borate와 같은 무기계 난연제가 용도에 따라 사용되고 있으나 상대적으로 저가인 ATH의 경우 난연특성을 나타내기 위한 충진함량이 60wt(%)이상[1]이기 때문에 기계적 물성의 저하와 cost 상승의 요인이 된다.

PET bottle의 경우 base cup의 재질이 HDPE(High density polyethylene)이기 때문에 PET와 PE의 혼합물로 배출되는 경우가 많으므로 본 연구에서는 두 resin을 원료로 복합성형체를 제조하여 내열성이 우수한 PET의 함량에 따른 내열특성을 평가하고 고가의 무기계 난연제를 대신하여 제강업체에서 배출되고 있는 EAF(Electro Arc Furnace) Slag를 powder상으로 분쇄 가공한 후 50wt(%), 60wt(%) 첨가한 폐 PE/PET/EAF Slag powder 복합성형체를 제조하여 기계적 강도특성 및 난연특성 시험을 수행하였으며 무기계 난연제가 첨가된 올레핀계 복합성형체와 비교평가 하였다.

Ⅱ. 이론

화학적 구조나 물성이 다른 두종류 이상의 고분자를 혼합하여 각각의 고분자보다 개선된 물성을 갖는 polymer blends에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 화학적 구조가 서로 다른 물질로 구성된 blends는 대부분 낮은 계면 접착력(interfacial adhesion)으로 인해 상분리를 수반하고, 이와 같은 비상용성(incompatibility)으로 인해 물성이 크게 저하된다. Blends의 계면접착력을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 중의 한 방법으로 상용화제(compatibilizer)를 사용한다.[2]

상용화제는 두종류 이상의 blend에 있어서 상분리를 억제하여 평형상태의 상구조를 안정화시키는 특성을 갖는 고분자를 의미하며[3),4)] 이러한 상용화제로는 blend에 사용된 resin과 유사한 structure와 solubility parameter를 갖는 block 또는 graft 공중합체가

많이 사용된다. Block 또는 graft copolymer의 기능은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Phase A와 Phase B의 계면에 선택적으로 위치함으로 두 상의 상용화제로 거동하고 계면의 자유에너지를 감소시켜 혼합 시 분산을 양호하게 한다.[5]

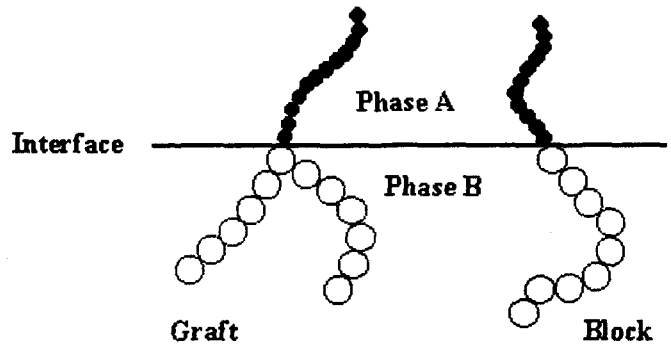


Fig. 1. Ideal location of block-and-graft copolymers at the interface between polymer phase A and B[5]

본 연구의 PE/PETblend는 비상용성 blend계이며 50wt(%)이상의 inorganic filler를 첨가하기 때문에 고분자계의 상용화 없이는 기계적 강도, 난연성 등의 원하는 물성을 얻기 어렵다. 폐PE/PET 복합성형체의 난연특성 향상을 위해서는 고분자계의 안정화가 필수적이며 이를 위해 SEBS를 사용하였다. 안정된 분산상의 polymer matrix에 난연성 filler인 slag powder를 첨가함으로써 난연화를 기대할 수 있다.

전기로에서 발생하는 제강 slag는 거의 대부분이 순수한 금속철 및 철 산화물 그리고 철과 알카리 토금속류의 혼합물과 소량의 규산칼슘으로 이루어져 있다. 분말상의 철 성분이 polymer내에서 filler로 작용하면 polymer matrix의 연소시 안정한 char를 형성하여 난연 및 억연 효과를 향상시키고 CO를 CO_2로 전환시켜 유독가스의 발생을 억제한다.[6]

III. 실험

1. 성형체 제조

본 연구의 실험에 사용된 원료는 가정용 milk bottle로써 널리 사용되고 있는 폐 HDPE와 음료용기로 사용된 폐PET를 5ϕ under size의 chip상태로 분쇄하여 사용하였으며 Inorganic filler로 사용된 전기로 제강 슬래그(EAF slag)는 1/2in under size를 진동 rod mill로 1차 분쇄가공하고 진동 ball mill로 2차 가공하여 얻은 200~325mesh 입도범위의 powder를 사용하였다. 폐PE와 폐PET의 상용화를 위한 상용화제로서 KRATON G1650(Styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer, Shell사)이 사

용되었으며 PET의 modifier로서 Elvaloy(E/nBA/GMA, DuPont사)가 첨가되었다.

폐 PET chip을 vacuum drying oven에서 90℃, 48hr 동안 건조하여 drying oven에서 60℃, 12hr 동안 건조시킨 폐 HDPE chip, SEBS, Elvaloy와 혼합하고, 100℃에서 24hr이상 건조된 slag power와 Double cone mixer에서 30rpm으로 5분간 혼합한 후 twin screw extruder를 이용해 압출하여 pelletizing 하였다. 가공된 pellet을 70℃에서 24hr이상 건조한 후 hot press에서 200kgf/cm^{2}의 압력으로 압착성형하여 시험용 시편을 제조하였다. Table 1.에 폐PE/PET/Slag powder 복합성형체의 성형온도조건을 나타내었다.

Table 1. Processing Temperature of Recycled PE/PET composites

Processing Temperature(℃)				
Extrusion				Compression Molding
Feed	Barrel 1	Barrel 2	Die	
200	285	290	240	293

2. 주사전자 현미경(SEM) 측정

SEM(Scanning electron microscopy)은 상용화제의 첨가에 의한 상이 다른 폐PE와 폐PET의 분산정도와 계면간의 결합정도를 관찰하기 위한 시험으로 시편을 액체 질소 내에서 냉각 후 파단시켜 그 파단면을 gold sputtering한 후 2,500~10,000배의 배율에서 관찰하였다.

3. LOI(Limiting Oxygen Index) Test

산소지수는 상온에서 plastics의 유염 연소 상태를 유지할 수 있는 최소산소농도를 의미하며 난연 특성은 산소 지수가 높을수록 우수하다. Oxygen Index Flammability Tester(Yasuda 사, No. 214)기로 LOI를 측정하며 ASTM D 2863에 의해 제조된 시편을 내경 75mm, 높이 450mm의 내열 Glass tube test column 상부로부터 100mm아래 중앙부에 수직으로 고정시킨 후 4cm/sec유속의 질소와 산소 혼합가스를 관내로 일정하게 흘려보낸 후 점화원으로써 1-3mm의 오리피스를 가진 가스 토치에서 발생되는 6-25mm의 화염을 이용하여 시편에 착화 후 연소현상을 관찰하였다.

4. UL 난연성 시험

성형된 폐PE/PET 복합성형체를 5inch×0.5inch×0.5inch의 시험편을 각각 5개씩 제작하고 폐PET와 Slag powder의 함량에 따른 난연특성을 Table 2.에 나타낸 UL 94 Vertical Burning Test의 기준에 의해 측정하였다.

Table 2. Summary of UL 94 Vertical Burning Test for Classifying Materials, V-0, V-1, V-2[7]

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 per flame application, sec	30	30	10
Total flaming time, five specimens, 2 ignitions, 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

Ⅳ. 결론

1. Mechanical Properties

Tensile strength test와 Izod impact strength test 등을 통해 복합성형체의 기계적 강도를 시험한 결과 Table 3.에 나타낸 바와 같이 폐PET의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 향상되었으나 PET의brittle한 특성으로 인해 충격강도는 감소함을 알 수 있었다. 상용화제를 첨가함으로써 기계적 강도 특성이 50% 정도 향상됨을 알 수 있었으며 Slag powder를 혼합한 성형체의 경우 비슷한 formation의 폐PE/PP 복합성형체(sample No. 9)와 비교해 두배에 가까운 우수한 강도특성을 나타내었다.

2. Morphology

Fig. 2는 폐PE와 폐PET에 modifier로서 Elvaloy를 혼합한 성형체(a)와 폐PE와 폐PET에 compatibilizer로서 SEBS가 첨가된 성형체(b)를 액체질소 하에서 파단하여 그 파단면을 SEM으로 관찰한 것으로 (a)의 분산된 domain size가 3~4㎛이었고, (b)는 domain size가 0.5~1.0㎛로 상용화제를 첨가함으로써 안정한 분산상태를 나타냄을 알 수 있었다.

3. LOI(Limiting Oxygen Index)

문헌상의 LOI값은 PE의 경우 17.4이고 PET의 경우 20이지만[8], Table 3.에서와 같이 실험에 사용된 폐PE, 폐PET의 LOI값은 각각 18.0, 20.1을 나타내었으며 PE에 비해 내열특성이 우수한 PET의 함량이 증가함에 따라 LOI값이 향상됨을 알 수 있었다. Slag powder의 함량이 50wt(%)인 sample은 22.4의 LOI값을 나타내었는데 이는 Table 4.에 나타낸 virgin PE에 $Mg(OH)_2$를 40wt(%) 첨가한 성형체의 LOI값과 비슷한 특성이며 Slag powder의 함량이 60wt(%)인 sample은 23.8의 우수한 LOI값을 나타내었다.

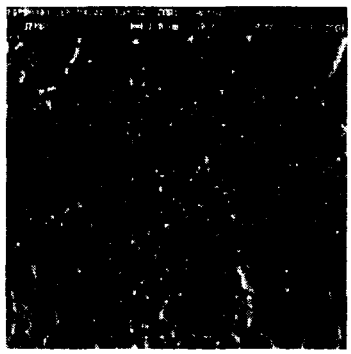
Table 3. Results of Test

Sample No.	Component(wt.%)	T.S (kg/cm^2)	(Elongation) (%)	I.S ($kg\ cm/cm^2$)	UL94V	LOI
1	폐PE 100	128	19.6	25.0	Fail	18.0
2	폐PET 100	143	4.0	2.31	Fail	20.1
3	폐PE(50)+PET(50)	106.9	7.1	2.25	Fail	18.5
4	폐PE(50)+PET(30)+Elvaloy(5)+SEBS(15)	136.4	11.2	5.36	Fail	18.8
5	폐PE(40)+PET(40)+Elvaloy(5)+SEBS(15)	157.7	9.8	5.24	Fail	19.3
6	폐PE(30)+PET(50)+Elvaloy(5)+SEBS(15)	161.2	6.7	4.59	Fail	19.4
7	[폐PE(20)+폐PET(20)+Elvaloy(2.5) +SEBS(7.5)]+[Slag(50)]	121.5	5.8	3.95	1	22.4
8	[폐PE(16)+폐PET(16)+Elvaloy(2) +SEBS(6)]+[Slag(60)]	111.9	4.3	3.38	0	23.8
9	[폐PE(16)+폐PP(16)+EPDM(8)] +[ATH(20)+Slag(40)]	60	9.9	7.0	0	23.5

Table 4. Oxygen index for polyethylene or polypropylene fire retarded by magnesium or aluminium hydrates.[9]

Polymer	Additive		LOI(Vol.%)
	Name	wt.(%)	
Polyethylene	$Mg(OH)_2$	40	22.5
	$Al(OH)_3$	40	21.5
Polypropylene	$Mg(OH)_2$	40	23.5
	$Al(OH)_3$	40	22.0

a) R-PE/R-PET/Elvaloy



b) R-PE/R-PET/SEBS

Fig. 2. SEM photographs of recycled PE/PET blends

4. UL 난연성 시험

Slag powder가 첨가되지 않은 Sample 1~5는 UL94V의 모든 등급을 초과하는 연소시간을 나타내었고, Slag powder가 50wt.(%) 충진된 Sample 6은 초기점화 후 5개의 시편 중 4개가 30초 이내에 화염전파의 중단이 발생하여 UL94V-1등급 판정을 내렸으며 Slag powder가 60wt.(%)충진된 sample 7은 초기점화 후 2개가 15초 이내, 3개가 10초 이내에 화염전파의 중단이 발생하여 UL94V-0등급 판정을 내렸다. 난연성을 나타내기 위한 slag powder의 충진함량은 50wt(%)이상이며 무기계 난연제와 slag powder를 혼합하여 충진한다면 더욱 우수한 난연특성이 기대된다.

V. 감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업(산업폐기물 재활용 기술개발사업)의 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비를 지원해준 폐기물 사업단에 감사드립니다.

VI. 참고문헌

1. 西澤 仁 : "高分子難燃化の技術と應用", シーエムシー, 1996.
2. 秋山三郎, 井上陸, 西敏夫, "ポリマーブレソド(相溶性と界面)" chap.3~4, シエムシー, 1984.
3. D.R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Vol. I and II, Academic Press, New York, 1978.
4. D. R. Paul, C. E. Locke, and C. E. Vinson, Polm. Eng. Sci., 12, 157, 1972.
5. 하영삼, 하창식, 조원제, "폐플라스틱 재생을 위한 공중합체계 상용화제의 연구동향", 폴리머, 제10권, 제4호, pp. 293-303, 1986.
6. 현종영, 김형석, 신강호, 조동성 : "전기로 제강 슬래그에서 자력선별에 의한 지금의 회수", 한국자원리싸이클링학회지, 6(3), 3-8, 1997.
7. Cappelletti, M. R., "Handbook of Plastics Testing Technology", 2nd Edition, p. 242, 1983.
8. L. F. Frank : "Combustibility of Plastics", Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
9. M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, "Fire Retardancy of Polymers", p. 83, 1998.