

Silicone/LLDPE 블렌드 필름의 난연특성 연구

서동수 · 강영구*

호서대학교 벤처전문대학원 첨단산업기술 · *호서대학교 안전시스템공학과

1. 서 론

1968년 Phillips Petroleum사에 의해 개발된 LLDPE(linear low density polyethylene)는 저가이며 인장강도, 연신율 등의 뛰어난 기계적 물성으로 인해 각종 필름, 코팅제, Cable용으로 사용되고 있다. 일반적으로 LLDPE의 용융점은 120℃정도이나 이보다 매우 낮은 온도에서 연화되어 기계적 물성이 급격히 저하되므로 Coating재료, 단열 Cable, 내열성 Film분야 등의 용도에는 사용상 제약을 받는다. 반면 Silicone은 난연성, 내열성, 내화학특성 및 전기절연성이 우수¹⁾하여 공업재료로 널리 사용되지만 기계적 물성, 저온취성, 고가인 단점이 있어 용도에 따라 일반재료로는 사용하기 어렵다.^{2, 3)}

Polymer blending의 목적은 공중합체(copolymers)나 다성분계 고분자의 특성상 존재하지 않는 물성을 나타내도록 하는 것으로 최초의 polymer blend는 polystyrene의 brittleness, vinyl chloride의 flexible 부족, PPO의 가공성 부족 등의 원인 개선을 위해 출발하였으며, 최초의 상업용 polymer blend는 1948년 Dow Chemical에서 개발한 내충격성 polyethylene [poly(butadiene-co-styrene) rubber 5wt(%) 포함]을 시작으로 현재까지 지속적으로 연구개발 되고 있다.⁴⁾

그러나 지금까지 polymer blending 방식으로 LLDPE의 난연성 개선을 목적으로 Co-solvent 방식 제조공법을 도입한 연구는 전무한 실정이며 따라서 본 연구에서는 Co-solvent 제조 방법에 의해 Silicon resin, LLDPE를 원료물질로 한 Polymer blended film을 제조하여 Mechanical properties, LOI, 도막두께 시험 등을 수행하였다.

2. 이 론

Polymer blend는 두 종류 이상의 polymer를 비상용성 polymer의 초미세분산, Block, Graft 반응 등에 의해 상용화하는 것으로 비상용성 polymer의 상용화 방법으로는, 제 3 성분의 block 또는 graft copolymer를 비상용성 polymer matrix에 첨가하여 specific interaction 및 화학적 결합에 의해 상용성을 증가시키는 방법, 비상용성 polymer의 blending시 화학적 반응에 의해 특정 interaction을 증가시키는 적절한 기능성 polymer를 첨가하는 방법 등이 있다.⁵⁾

Polymer blend의 제조는 다음 3가지 방법에 의한다. 첫째, extruder, injection molding에 의한 용융 또는 이와 유사한 기계적 용융 혼합방식 두 번째, polymer를

solvent에 용해하여 solution상태에서 혼합하는 방식, 세 번째는 분산상태에서 혼합 제조하는 방법이 있다. 특히 solution blending에서는 solvent의 선정이 매우 중요하며 Co-solvent의 종류 및 조성비 그리고 단독 용매의 종류 및 사용농도 또한 중요하다.⁶⁾

열역학적 관점에서는 2가지 이상의 polymer materials이 용융 혼합공정에 의해 제조된 polymer blend에 비해 solution상태에서 혼합·침전 반응에 의해 제조된 polymer blend film이 더욱 안정한 평형상태에 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 solvent에 의한 polymer blend는 상용성에 대한 특성을 고려하지 않으면 요구하는 형태의 polymer blend를 얻을 수 없다.^{7, 8)}

3. 실험

Blended Film 제조의 기본물질인 Silicone Varnish(SV)는 Toshiba silicone사의 TSR117을 사용하였으며, Silicone원료물질은 xylene에 50% 희석 형태의 resin을 사용하였다. Silicone varnish의 기계적 물성 향상을 위해 Thermoplastic resin으로 Dow chemical사의 LLDPE(Linear Low Density Polyethylene) Grade No. AFFINITY 8200을 사용하였다. 실험은 Co-solvent인 Xylene에 25% 희석된 SV와 40℃에서 10% LLDPE의 blending과정을 거친 후 Glass상으로 casting 및 Hard board지에 coating하여 film을 제조하였다. 경화조작은 진공오븐에서 48Hr이상, 상온에서 7days이상 수행하였다.

실험의 주요 변수로는 Co-Solvent인 xylene에 silicone이 희석된 silicone solution의 희석점도, LLDPE의 희석점도 일치, 실험용기내 휘발되는 xylene 보정과 stirrer의 r.p.m이었다. Table 1.에 Blending시 사용된 원료물질의 배합비와 생성된 solution이 반투명 상태로 전이되는 시간을 나타내었다.

Table 1. Different proportion for preparing Blended Film and transparency time

Exp. No.	Silicone (wt%)	LLDPE (wt%)	Transparency (blending time : 1hr)	Semi-Transparency Time
1	90	10	Non-transparency	After 23hr
2	70	30	Non-transparency	After 18hr
3	50	50	Non-transparency	After 14hr
4	30	70	Non-transparency	After 14hr
5	10	90	Non-transparency	After 10hr

1) Dipping 시험

Blended film의 thickness 측정을 위한 dipping 시험은 substrate로 120×30×5mm 크기의 glass를 사용하였다. Glass surface는 coating solution의 유동성 억제, Wettability 감소를 유발하는 기타 유기물 및 먼지제거를 위해 증류수, acetone, HNO₃, acetone, 증류수의 순서로 세척한 후 vacuum drying oven에서 건조 사용하였다. Dip

coating은 속도 50cm/min, 유지시간 30sec, 5회 coating으로 하였다.

2) LOI(Limiting oxygen index) 시험

ASTM D 2683 시험법에 의해 Hard board에 dip coating하여 LOI 시편을 제작하였다. LOI test는 Flammability Tester(Yasuda사, No. 214)기로 측정하였으며 내경 75mm, 높이 450mm의 내열 Glass tube test column 상부로부터 100mm 아래 중앙부에 수직으로 고정시킨 후 4cm/sec 유속의 Mixed gas(N₂, O₂)를 관내로 일정하게 유입한 후 점화원으로 1~3mm의 orifice의 가스 토치에서 발생하는 6~25mm 화염을 이용하여 시편에 착화 후 연소현상을 관찰하였다.

3) 기계적 물성 시험

Tensile strength 및 Tensile Elongation test는 ASTM D638 시험법에 따라 시편을 제조하였으며, HOUNDFIELD test Equipment사의 H5K-S Materials Testing Machine을 이용하여 측정하였다. 측정조건은 속도 50mm/min로 하였으며, Elongation은 파단점의 신률을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

1) Dipping 시험

Film의 두께는 film이 가지고 있는 접착성 및 흐름성을 나타내는 중요한 지표가 되는 것으로, 측정 결과 Fig. 2.에서와 같이 Silicone의 함량 증가에 따라 thickness가 증가되었으며 그 값은 Silicone 100%와 LLDPE 100%의 측정치와 일치하였다. LLDPE의 경우 Curing변화에 따라 민감한 점도변화를 유지하였으며, 30℃를 기준으로 하여 30℃보다 낮은 온도에서는 거의 고형상태를 유지하고 있던 LLDPE가 30℃이상으로 온도가 상승할수록 유동성이 현저하게 증가되었다. 또한 고형분 함량 기준으로 Xylene에 각각 25%, 10%의 희석비율로 존재하고 있는 solution은 silicone의 경우 65cP, LLDPE의 경우 64cP를 나타내었으며, 40℃이상에서는 현저한 점도차이가 관찰되었다. 따라서 급격한 Curing조작을 수행시 film 점도 및 coating막 형성에 영향을 주어 film thickness와 도막불균일 등의 결함이 발생되었다.

2) LOI(Limiting Oxygen Index) 시험

일반적인 PE의 LOI값 17.4, LLDPE의 LOI값 18과 비교하여 Silicone resin 100%의 경우 LOI값은 29로 측정되었다. Silicone/LLDPE blended film의 silicone 함량 증가에 따라 LOI지수는 증가하였으며, LLDPE 단독물질에 비해 22.8~29.4%의 높은 LOI지수를 나타내어 난연성이 우수한 것으로 판단되었다.(Fig. 3.)

3) 기계적 물성 시험

제조된 films의 Tensile strength 및 Tensile Elongation 시험을 통해 기계적 물성을 고찰하였다. LLDPE의 함량증가에 따라 기계적 물성은 향상되었으며, 그 원인은 LLDPE가 나타내는 Flexibility 및 분자간 선형중합에 따른 물질의 유연성 강화효과와 Silicone의 함량 증가에 따른 인장강도 보강효과로 판단되었다. 진공오븐에서 150℃로 48Hr동안, 상온에서 5days동안 건조시 필름 표면의 말단에서 crack현상이 관찰되었으며, 이로 인해 Tensile yield 및 Elongation은 높은 수치를 나타내지 못하였다. 건조 온도 조절 및 LLDPE와의 함량조절로 물성이 보강되었으나 Silicone/LLDPE의 함량비 9/1, 7/3에서는 Elongation이 100%이하, 5/5, 3/7, 1/9에서는 Elongation이 100%이상으로 측정되었으며, LLDPE의 함량 증가에 따라 Elongation도 증가됨을 알 수 있었다. 또한 LLDPE의 함량증가에 따른 Tensile strength 및 Elongation 증가 효과가 현저한 것으로 보아 Blending 과정이 진행된 것을 확인할 수 있었다.(Fig. 4.)

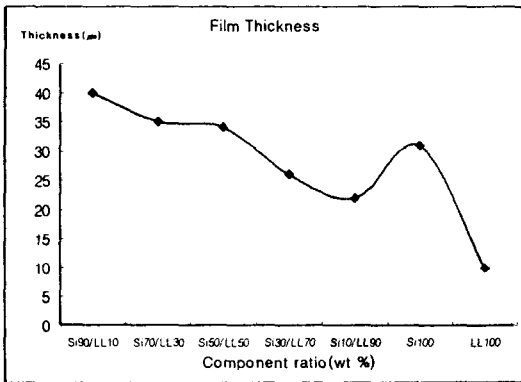


Fig. 2. Film thickness of Polymer blended film.

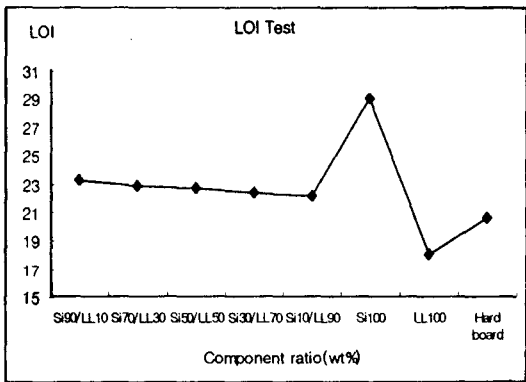
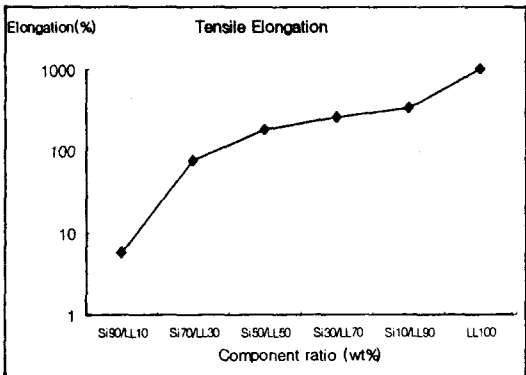
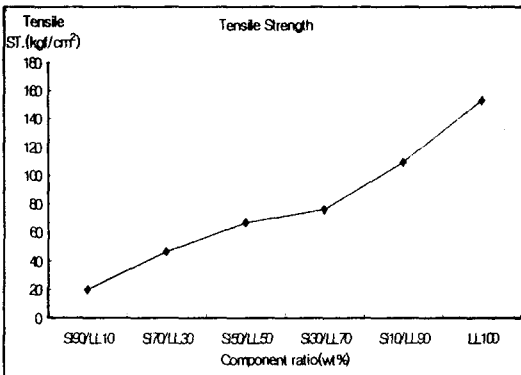


Fig. 3. LOI of Polymer blended film.

Si : Silicone, LL : LLDPE



Si : Silicone, LL : LLDPE

Fig. 4. Tensile Strength and Elongation of Polymer blended Film.

5. 결 론

Co-solvent하에서 제조된 Silicone/LLDPE 필름의 제조 및 특성분석을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 제조된 Blended film은 $40\mu\text{m}$의 두께로 제어 가능하여 농업용(35~50 μm), 포장용 및 공업용($50\mu\text{m}$)으로 사용되고 있는 film을 대체할 수 있을 것으로 사료된다.
- 2) 내열성 실험을 위한 시편을 제작하여 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 336hr 동안 물성변화를 측정해 본 결과 blended 필름의 경우 필름의 가장자리가 burning되는 현상만이 관찰되었다. Flammability test인 LOI 측정 결과 Silicone resin 10% 첨가만으로 높은 내열 및 난연특성(LOI 22.1)을 나타내었다.
- 3) Blended film의 기계적 물성은 Silicone/LLDPE 함량비율 50/50wt(%)에서 LLDPE의 함량 90wt(%) 필름 범위까지 모두 우수한 특성을 나타내었으며, 특히 Elongation은 100% 이상의 수치를 나타내었다.
- 4) 종합적으로 Blended film의 사용범위는 일반 농업용, 공업용은 물론 난연 및 내열특성이 요구되는 고급 film으로도 사용가능하다고 판단되었다.

참고문헌

- 1) Chanda, Roy : "Plastics Technology Handbook", Marcel Dekker, pp 486~487, 1987.
- 2) M. Xanthos, M. W. young, and J. A. Biesenberger., Poly. Eng. Sci., Vol. 30, No. 6, (1990).
- 3) J. M. Ziegler, F. W. Gordon Fearon, "Silicon-Based Polymer Science", American Chemical Society, Washington, DC 1990
- 4) L. Zeman and D. Patterson, Macromolecules, pp 5, 513, 1972.
- 5) S. Krause, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C7(2), 250, 1972.
- 6) A. Robard, D. Patterson, and G. Delmas, Macromolecules, pp 10, 706, 1977.
- 7) O. Gabriel and P. George : "Polymer Blends and Alloys", Marcel Dekker, pp 1~21, 1999
- 8) Andrew J. Peacock, "Handbook of Polyethylene", Marcel Dekker, pp 27~42, 2000.