

Coupling agent 처리에 따른 난연 Composite의 기계적 특성 및 난연특성 연구

강영구 · 송종혁*

호서대학교 안전시스템공학과 · *호서대학교 벤처전문대학원

1. 서 론

플라스틱 소재의 난연화 기술에 가장 널리 사용되는 것은 난연제의 첨가에 의한 방법이다. 난연제(Flame retardant)는 크게 첨가형과 반응형으로 분류되며 첨가형은 다시 유기계(Organic) 난연제와 무기계(Inorganic) 난연제로 구분된다.¹⁾ 유기계 난연제는 고분자와의 compounding이 용이하며 적은 함량으로도 난연 효과가 우수하여 특히 Decabromodiphenyloxide (DBDPO)와 같은 브롬계 화합물이 널리 사용되나 브롬계 난연제는 분해시 환경오염 및 인체 유해물질로 규제되는 다이옥신(Dioxin)을 유발하는 물질로 규제되고 있어 폴리올레핀계 플라스틱의 난연화에는 저가이며 환경친화적인 무기계 난연제가 널리 사용되고 있다.^{2,3)} 그러나 무기계 난연제는 난연성을 나타내기 위한 충전함량이 60wt(%) 이상으로 난연소재의 기계적 물성을 현저히 저하시키는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 무기계 난연제의 분산성 향상과 고분자 Matrix와의 계면결합력을 향상시킬 수 있는 filler의 전처리 기술이 요구된다.⁴⁾ 이에 본 연구에서는 Matrix 수지인 페폴리에틸렌에 Coupling agent로서 Silane계인 A-174와 Titanate계인 KR-TTS, LICA 38에 의해 각기 전처리된 ATH(Aluminium trihydroxide)를 혼합하여 난연성형체를 가공하고 무기계 난연제의 전처리에 의한 난연성형체의 기계적 강도 특성 및 난연 특성 향상효과를 평가하였다.

2. Coupling agent

일반적으로 filler가 충전된 고분자 복합재료의 기계적 강도 특성은 filler와 고분자 matrix 각각의 물성도 중요하지만 그 사이의 계면결합력에 의해 크게 영향 받는 것으로 보고 되고 있다. 고분자 matrix와 filler의 계면 mechanism의 중요성 때문에 계면에서의 결합력을 향상시키기 위한 filler의 표면처리 방법이 제시되고 있다.^{5)~7)} 이러한 filler의 표면처리 방법 중 silane계 coupling agent를 이용한 표면처리 방법에 대한 연구가 가장 많이 수행되고 있는데 silane계 coupling agent는 고분자 matrix와 filler 사이에서 각각에 대한 화학적 결합을 하거나 두 상의 interphase 영역에서 silane 분자들과 고분자 matrix 분자들 간의 상호확산을 통해 형성된 interpenetrating polymer network(IPN)에 의해 계면결합력을 증가시키거나 silane계 coupling agent와 고분자

matrix가 완전히 wetting 됨으로써 물리적 접촉을 통해 계면 결합이 유도되는 mechanism으로 커플링 효과를 설명할 수 있다.⁸⁾⁻¹⁰⁾ 이와 같은 silane계 coupling agent 이외에도 electroconductvity, adhesion, dispersion, rheology 등의 향상을 위해 titanate계, chrome계, zircoaluminate계 등의 coupling agent를 용도에 따라 사용하여 고기능성의 composite를 가공할 수 있으며 Fig. 1은 본 실험에 사용된 titanate계 coupling agent의 무기 filler 표면에서의 반응기구를 도식화 한 것이다.

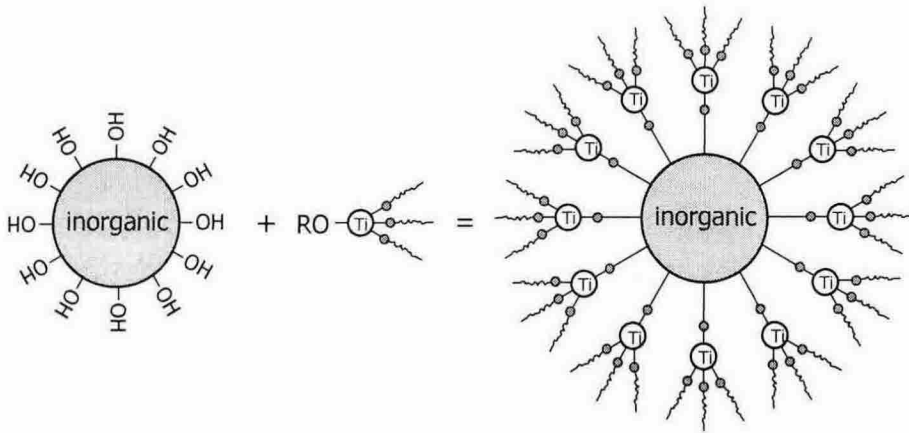


Fig. 1. Mechanism of titanate reaction in inorganic filler surface¹¹⁾

3. 실험

가. 난연제의 전처리

Silane A-174(ν -methacryoxypropyl trimethoxy silane)은 isopropyl alcohol과 증류수의 공용매(무게비 90:10)에, LICA 38(neopenty(diallyl)oxy,tri(dioctyl)pyrophosphato titanate), KR-TTS(isopropyl, triisostearoyl titanate)는 isopropyl alcohol에 1% 용액으로 용해시켜 난연제인 $Al(OH)_3$ 를 1시간 동안 침지시킨 후 진공건조기에서 용매를 모두 휘발시켰다. 110°C에서 1시간 동안 condensation시킨 후 상온에서 하루 동안 완전히 건조시켰다.

나. 난연성형체의 제조 및 시험

Coupling agent의 전처리에 의한 난연성형체의 기계적 특성 및 난연특성을 비교평가하기 위해 선정된 3종류의 coupling agent로 전처리된 $Al(OH)_3$ 와 처리되지 않은 $Al(OH)_3$ 를 matrix 수지인 폐HDPE(Recycled High Density Polyethylene)에 각각 10~50wt(%) 혼합하여 압출 가공 하였으며 가공된 pellet을 시험시편 가공을 위해 Hot press를 이용해 190°C의 온도에서 200kgf/cm²의 압력으로 압착성형하였다.

난연성형체의 기계적 강도는 ASTM D638의 규격에 의한 인장강도, 신장률과 ASTM

D790에 의한 굴곡강도를 측정하였으며 난연 특성을 평가하기 위해 UL94V test와 ASTM D2863에 의한 LOI(Limiting Oxygen Index)시험을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 기계적 강도 특성

Coupling agent로 전처리된 $Al(OH)_3$ 가 50wt(%) 첨가된 난연성형체의 경우 미처리된 기본성형체와 비교해 인장특성은 크게 향상되지 않았으나 굴곡강도 특성은 KR-TTS를 제외한 모든 coupling agent가 분산성의 향상으로 인해 약 10~30%의 향상 특성을 나타내었으며 신장률의 경우는 모든 coupling agent가 미처리된 성형체에 비해 크게 향상되었다. 난연제 함량이 증가함에 따라 성형체의 강도특성은 감소하였으나 coupling agent로 전처리된 시편은 Fig. 2에서와 같이 강도의 감소폭이 미처리된 시편보다 적음을 알 수 있다. titanate계 coupling agent가 적용된 시편의 경우 신장률 특성이 특히 향상되었는데 이는 coupling agent가 분자간 인력을 감소시킴으로써 composite의 flexibility 증가되었기 때문이다.

Table 1. Effect of various coupling agent on the properties of composites 50wt(%) $Al(OH)_3$ filled HDPE

Coupling agent	Tensile strength	Elongation	Flexural strength	UL94 Rating	LOI ASTM D2863
	kgf/cm ² ASTM D638	% ASTM D638	kgf/cm ² ASTM D790		
None	128.4	15	232.9	Fail	22.5
A-174	136.2	40	256.5	Fail	23
LICA 38	147.6	66	298.2	V-1	25.5
KR TTS	122.2	53	230.7	V-2	24.5

나. 난연 특성

본 실험에 사용된 페플라스틱의 LOI 값은 18.0으로 매우 취약한 난연성을 나타내었으며 무기계 난연제인 $Al(OH)_3$ 를 50wt(%) 충전한 성형체의 경우도 UL94V test의 등급에 미달되는 결과를 나타내었고 LOI값도 22.5를 나타내었다. 그러나 난연제를 coupling agent를 이용해 전처리하여 첨가한 경우 난연성이 향상되었으며 Table 1.에서와 같이 특히 titanate계 coupling agent의 난연특성이 우수함을 알 수 있다. 그중에서도 LICA 38의 경우는 모든 시료가 점화 후 30초 이내에 소화되어 UL94V-1등급을 나타내었으며 LOI값 또한 25.5의 우수한 결과를 나타내었다.

이는 matrix 수지와 inorganic filler의 계면에서의 entanglement가 향상됨으로써 열적 안정성이 향상되어 수반된 결과로 polyethylene 수지에 난연성을 부여하기 위한

Al(OH)₃의 함량이 60wt(%) 이상인 연구결과¹²⁾와 비교할 때 coupling agent 적용에 따른 난연성의 향상 특성이 우수함을 알 수 있다.

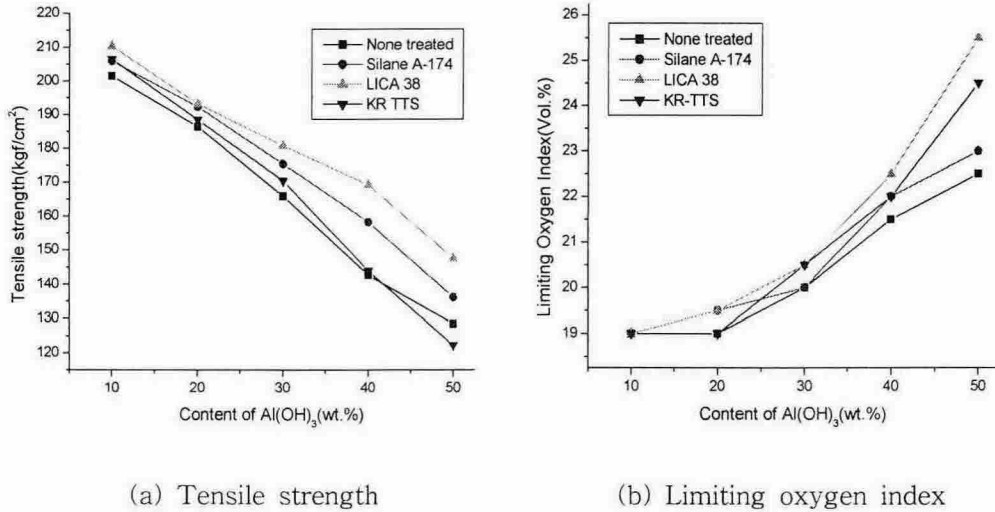


Fig. 2. Tensile strength & LOI properties of composites as filler content

참고문헌

- 1) Wilkie C A, 'The Design of Flame Retardants' in Fire & Polymers, G. L. Nelson(editor) American Chemical Society, Symposium Series 425, Washington, DC, pp. 178~188, 1990.
- 2) Charles A. Harper, "Modern Plastics Handbook", 1st ed., McGraw-Hill Professional, 2000.
- 3) Wypych, George, "Handbook of Fillers", 2nd. ed., ChemTec Publishing, Toronto, 1999.
- 4) D. J. Vaughan, R. C. Peek, Jr., and M. H. Creech, Jr., 39th Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, Inc., January pp.16~19, 1984.
- 5) A. Takahara, T. Magome, and T. Kajiyama, J. Polm. Sci., Part B, 32, 839, 1994.
- 6) M. J. Folkes and W. K. Wong, Polymer, 28, 1309, 1987.
- 7) C. Y. Yue and M. Y. Quek, J. Mat. Sci., 29, 2487, 1994.
- 8) Y. Wang, J.J. Wang, Shear yield of calcium carbonate-filled polypropylene, Polym. Eng. Sci., 39(1), pp.190~198, 1999.
- 9) C. D. Han, T. Van Den Weghe, P. Shete, J.R. Hav, Effect of coupling agents on the rheological properties, processability, and mechanical properties of filled polypropylene, Polym. Prepr. 21(196), pp.241~242, 1981.

- 10) A. Tabtiang, R. Venables, Effect of coagent in reactive surface treatment for calcium carbonate filler in polypropylene, *Plast. Rub. Compos. Pos.*, 28(1), pp.11~18, 1999.
- 11) S. J. Monte, Kenrich Petrochemicals Inc, *Ken-react Reference Manual*, p.2, 1985.
- 12) Charles A. Wilkie, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", Ed. Marcel Dekker Inc., p. 295, 2000.