

EEA-VLDPE compound의 Mg(OH)₂ 혼합에 의한 難燃性 Anti-Flammability for EEA-VLDPE compound using Mg(OH)₂

이상석* · 김경태* · 원성호* · 김장규** · 김남기*

S.S. Lee · K.T. Kim · S.H. Won · J.K. Kim · N.K. Kim

(1998년 2월 4일 접수, 1998년 8월 21일 채택)

ABSTRACT

In order to study the change in mechanical properties and anti-flammability of ethylene-ethylacrylate copolymer(EEA) very low density polyethylene(VLDPE) compound that could be used as communication cable sheath using Mg(OH)₂ as a non-toxic flame retardant, 100, 125, and 150phr Mg(OH)₂ were added to 100 parts of EEA-VLDPE compound, 100 EEA : 0 VLDPE, 50 EEA : 50 VLDPE, and 0 EEA : 100 VLDPE, respectively.

Mg(OH)₂ was a good non-toxic flame retardant for communication cable sheath and anti-flammability increased with the amount of Mg(OH)₂ in compound. The mechanical properties-MI, Ts, and Eb-decreased with increasing in the mixing ratio of EEA but oxygen index(OI) increased with increasing in the amount of EEA. The best composition of Mg(OH)₂ in this study was 150phr to 50 EEA : 50 VLDPE compound for the anti-flammability.

1. 서 론

산업화의 발달로 재래의 물질들은 플라스틱과 같은 합성고분자 물질로 대체되었고 이러한 고분자물질은 연소시 화염의 전파가 빠르고 유해 가스를 발생시키므로 인명, 환경 및 재산상의 피해가 따른다. 그러나, 고분자물질의 연소는 난

연제를 첨가함으로써 연소경향을 부분적으로 조절할 수 있고 화재의 확산을 막거나 지연시키는데 효과적이므로, 고분자물질의 생산량 및 사용량 증가와 함께 난연제의 사용량도 1986~1992 사이에 1.7배나 성장하였으며 난연제의 개발 뿐만 아니라 난연성의 특성 연구도 활발히 진행되고 있다¹⁻⁴⁾. 최근까지의 주된 난연제는 할로젠

* 성균관대학교 화학공학과

** 현대중공업

족의 브롬(Br)계 난연제가 주를 이루었으나 연소시 발생하는 가스는 공기 중의 수분 또는 소화수와 반응하여 할로겐산(HCl, HBr산)이 생성되고 이 가스들은 강한 부식성과 독성을 갖는다^{5,6)}. 따라서, 부식, 독성 등의 유해성이 논란이 일면서 부터 미국과 유럽에서는 DBPO(decabromodiphenyl oxide)에서 발생하는 dioxine 관련 유독성 물질 문제 때문에 안전한 무독성의 난연화 및 난연제의 사용에 대한 의무를 강화하고 있으며 국내에서도 규제가 실시되고 있는 실정이다.

산업의 고도화 성장에 의해 정보통신의 개발과 고속 정보통신망의 확장을 위해서 새로운 광섬유 통신 cable이 사용되고 있다. 그러나 통신 cable sheath용 compound의 비난연화로 인한 화재의 피해는 통신망 두절과 복구에 많은 비용과 노력을 요구한다. 즉 1994년 5월 서울 종로 5가 통신선로 보수 작업중 화재가 발생되어 통신 cable의 일부가 화염의 피해를 입었으며, 발생한 가스의 독성으로 인하여 통신선로 복구에 많은 시일과 장비 인원이 투입되었고 국가정보통신의 두절등 통신상의 어려움을 겪은 뒤 국내에서도 jacket의 난연화 규제가 시행되고 있지만, 무독성 난연제 사용에 관한 강화된 소방법 제정이 필요하다. 이러한 요구에 따라, 무독성 난연제로서 비할로겐족 난연제의 (non-halogen flame retardants, NHFR)개발이 요구되었고, 무독성 난연제로서 물을 함유하는 화학물질을 사용하는 방법이 연구되었다⁷⁾. 수산화마그네슘을 난연제로서 PVC에 사용한 결과, 연소시 발생하는 HCl의 양을 줄이고 발연 억제 효과를 얻을 수 있음이 밝혀졌지만⁸⁾ 수산화마그네슘 물성상 다량의 사용은 주 고분자 물질의 기계적 물성 및 완제품의 물성에 영향을 미칠 수도 있으므로 실제적 사용이 늦어지고 있었다. 그러나 수산화마그네슘의 물성 개량 및 compound에 새로운 첨가제의 투입으로 고분자 물질과의 상용성을 높임으로서 난연제로서의 수산화마그네슘의 사용량은 점차 증가될 것이다⁹⁾. 무독성 난연제로서 수산화 마그네슘 및 수산화알루미늄을 사용한 기술로는 이미 미국특허상에 1991년 일본의 UBE Chemical Ind. Co., Ltd.의 US Patent

5057367을 비롯하여 95년 US Patent 5444809, 97년 US Patent 5654365 및 US Patent 5698323 등이 등록되어 있어 선진국에서는 많은 연구가 진행된 것을 알수 있다.

수산화마그네슘은 분해시 흡열반응으로서 난연 효과와 억연 효과를 얻을 수 있고, 또한 산화마그네슘과 수증기를 생성함으로써 연소로 인하여 발생된 유독성 가스들을 흡수, 흡착 제거할 수도 있고 저가인 장점들이 있으므로 본 연구에 사용하였다. 수산화마그네슘을 이용하여 인체 및 환경에 무해한 cable sheath용 무독성 비할로겐족 난연 compound를 제조하기 위하여, 주 고분자물질을 Ethylene-Ethyl Acrylate copolymer(EEA)과 Very Low Density Polyethylene(VLDPE)를 택하여 혼합물을 100:0, 50:50, 0:100으로 혼합하였고 전체 100을 기준으로 한 이 혼합물들에 수산화마그네슘을 100, 125, 150 phr로 혼합하여, 기계적 성질(MI, Ts, Eb)변화와 난연성능(Oxygen Index, OI)을 연구하므로써 수산화마그네슘의 첨가에 의한 통신 cable sheath의 난연화 기초자료를 얻고자 한다.

2. 난연제로서의 수산화마그네슘

수산화마그네슘은 탈수에 의한 흡열반응으로 인해 328cal/g의 에너지를 흡수하므로써 열적으로 화염확산에 대한 저항력을 부여하므로 무독성 난연성과 억연성을 동시에 갖는다. 난연제들은 고분자 물질과의 확산성이나 상용성이 떨어져 제품 수준과 성형후의 표면, 기계적 성질 등이 떨어진다. 대부분의 고분자물질은 극성, 소수성인 반면, 수산화마그네슘은 비극성 친수성이다. 수산화마그네슘의 표면처리를 하지 않는다면 고분자물질과의 균일한 혼합이 매우 어렵다. 또한 탈수에 의한 흡열반응으로 난연성을 부여하기 때문에 다량의 수산화마그네슘이 첨가되어야 하므로 분산성 및 주고분자물질과의 상용성은 필수적 요건이다. 분산성을 증가시키기 위해서는 상호 친화성이 커야하며 입자의 평균지름은 작아야 하고 결정크기는 상대적으로 커야 하며 비표면적이 작아야 한다. 본 연구에 사용된 수산화마그네슘(Kisuma 5: Kyowa chemical

Ind.)은 시중에서 구입된 제품이며 분산 및 수지와의 상용성을 증가시키기 위하여 지방산으로 표면처리 된 제품이며 수산화마그네슘의 결정크기는 해수법에 의해 제조된 수산화마그네슘보다 평균지름이 1/5정도이고 결정화 크기는 약 15배 정도 크다.

3. 실험 방법

3.1 산소지수(Oxygen index, OI: Fire Testing Technology Ltd.) 측정

KS M3032 규격에 의해 측정하였다. 즉, 질소와 산소를 일정비율로 혼합한 기체 중의 산소의 농도를 산소측정기로 미리 측정 한 뒤에 30초간 이 혼합기체를 주입하였다. 점화기로 점화시킨 다음 시료의 연소시간이 3분간 지속된 후 다음의 공식에 의해 산출하였다¹⁰⁾.

$$OI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$$

OI가 21~24는 난연 4급, 24~27은 난연 3급, 27~30은 난연 2급, 30 이상은 난연 1급으로 분류한다.

3.2 기계적 물성 측정

3.2.1 용융지수(Melt index, MI: AD 987, Tinius Olsem)

고분자물질의 점도 및 흐름성의 측정은 Mold의 설계, 가공 조건에 중요한 인자(因子)가 된다.

MI의 측정은 일정량의 물질을 용기에 넣고 43.5psi의 압력과 일정 온도하에서 10분간 Orifice를 통해 나온 물질의 양(g)이 MI이고 그 단위는 g/10min이다. Fig. 1에 MI 측정장치를 그렸다.

3.2.2 인장강도(Ts)와 신율(Eb) 측정 (H5000M, Houns Field)

인장강도와 신율은 Fig. 2과 같이 시료를 제작하여 측정하였다.

3.3 사용된 시약

고분자물질 : EEA(Mitsui-Dupont chem. EEA-710)

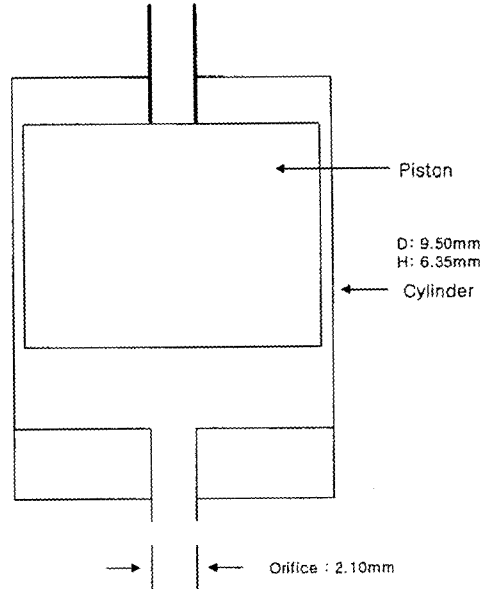


Fig. 1 Melt index(MI) measuring apparatus

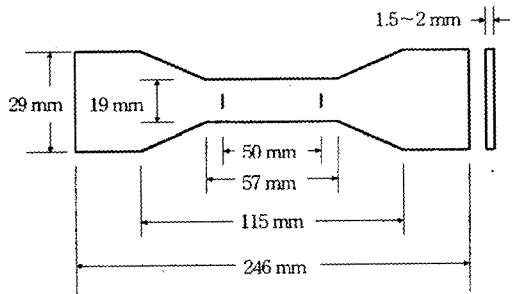


Fig. 2 Sample for tensile strength(Ts) and elongation (Eb) test

(EA 15 wt%, Ethylene-Ethyl Acrylate copolymer)

VLDPE (Sumitomo Chem. VL-100)
(very low density polyethylene)

난연제 : Mg(OH)₂ (Kisuma 5)/kyowa chemical Ind.

왁스 : Polyethylene wax (Lion chem.)

산화방지제 : Phenol계 (송원산업, 1010)

결합조제 : Titanate계 (Kenrich petrochemical, Kr-33, powder type)

모든 시약은 생산현장과 같은 조건으로 연구하기 위하여 공업용을 그대로 사용하였다.

Table 1 Composition of EEA-VLDPE compounds

	Compounds (phr)								
	PE1	PE2	PE3	PEEA1	PEEA2	PEEA3	EEA1	EEA2	EEA3
Mg(OH) ₂	100	125	150	100	125	150	100	125	150
VLDPE	100			50			0		
EEA	0			50			100		
Anti-oxidant	2.0			2.0			2.0		
Wax	3.0			3.0			3.0		
Coupling agent	1.0			1.0			1.0		

phr : Part per hundred resin

3.4 실험용 cable sheath compound 제조

현재 cable sheath 용으로 사용되고 있는 Ethylene-ethyl acrylate copolymer(EEA)와 Very low density polyethylene(VLDPE)를 100 : 0, 50 : 50, 0 : 100으로 혼합하였고 일정량의 왁스, 산화방지제, 결합제들을 첨가하여 조제된 각각의 고분자 혼합물질 시료 100에 수산화마그네슘을 100, 125, 150phr를 각각 첨가하고 시료를 Kneader(10L)에 넣고 120℃에서 30분간 혼합한 후 제조하여 실험에 사용하였다. Table 1에 시료의 혼합표를 수록하였다. 그 외의 첨가제는 같은 양을 각각의 시료에 첨가하여 혼합하였는데 이는 고분자물질의 혼합비와 난연제의 혼합비에 의해 난연제 변화를 연구하기 위하여 일정하게 첨가한 것이다.

4. 결과 및 고찰

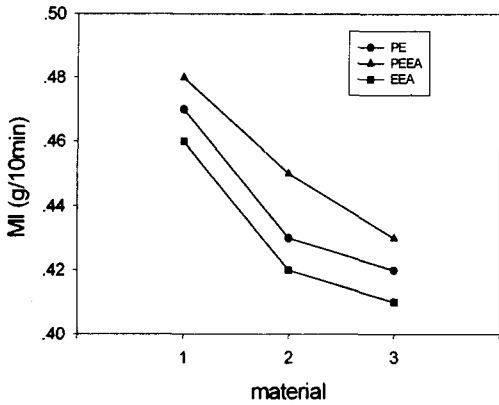
난연성을 연구하기 위하여 사용된 고분자물질의 혼합비에 의한 영향과 수산화마그네슘 난연제의 혼합비에 의한 기계적, 물리적 성질 변화와 난연성 효과를 알아보기 위하여 실험하였다. 수산화마그네슘의 분해온도는 약 400℃ 정도이다. 수산화마그네슘이나 수산화알루미늄의 분해는 흡열반응이므로 분해온도가 높은 물질이 더 큰 난연성을 갖기 때문에 수산화알루미늄보다 수산화마그네슘이 더욱 좋은 난연제의 물성을 가지고 있다.

4.1 고분자물질의 혼합비에 의한 기계적 물성 변화

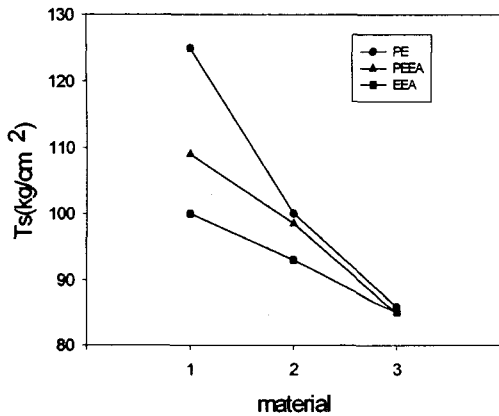
순수 고분자물질의 기계적 물성은 MI, Ts, 그리고 Eb에서 VLDPE가 EEA보다 모두 큰 값을 나타내지만 cable sheath compound 제조를 위한 여러 가지 첨가제의 영향 때문에 PE1의 경우는 순수 VLDPE에 비해 MI는 약 25%정도, Ts는 약 50%정도 그리고, Eb는 약 70%정도의 값을 보여 주므로써 compound의 제조로 인한 각종 기계적 물성이 많이 감소됨을 보여주었다. EEA1인 경우는 순수 EEA보다 MI가 약 80%정도, Ts는 약 48%정도 그리고, Eb는 약 47%정도의 값을 보여주었다. 즉 compound 제조시에 혼합된 여러 첨가제들 때문에 VLDPE가 기계적 물성에서 큰 영향을 받은 반면 EEA는 적은 영향을 받았으며, VLDPE의 사용량이 증가할수록 일반적인 기계적 물성인 Ts와 Eb가 향상되었고 반면에 강도가 큰 EEA의 사용량이 증가할수록 난연성이 향상되는 것을 발견할 수 있었다. 순수 VLDPE가 순수 EEA보다 기계적 물성 값이 MI는 약 300%정도 Ts는 약 25%정도 Eb는 약 10%정도 더 큰 값을 갖기 때문이며, VLDPE는 무기계 난연제의 충전능력이 좋지만 EEA는 충전능력이 상대적으로 낮으며 연소열도 상대적으로 낮기 때문이라고 판단된다.

4.2 수산화마그네슘의 영향

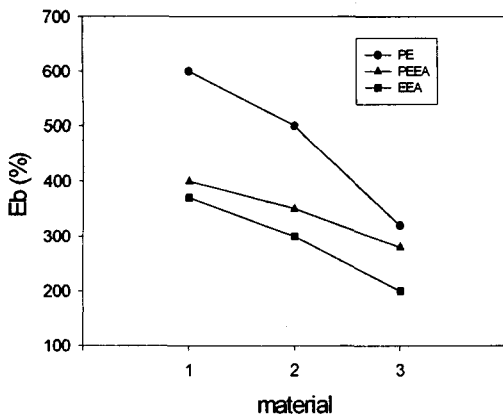
다른 종류의 난연제보다 비교적 많은 양의 수산화마그네슘이 사용되었으며 제조된 compound들은 기본 고분자물질들의 기계적 물성보다 적은 값의 기계적 물성을 보여 주고 있다. 수산화마그네슘의 사용량이 증가할수록 MI, Ts 그리고 Eb에서 감소경향을 보여 주었다. 그러나, 수



(a) MI



(b) Ts



(c) Eb

Fig. 3 Mechanical properties of compounds

산화마그네슘의 사용량이 증가할수록 OI는 증가하였으며 기본 고분자물질들 보다 월등이 높은 난연성을 보여주었다(순 VLDPE인 경우의 OI는 약 16.8정도임). 기계적 물성이 좋고 연소열이 높은 VLDPE와 연소열이 상대적으로 낮은 EEA를 50:50으로 혼합한 compound의 경우에 가장 큰 난연성을 보여주었으며 VLDPE만 있는 경우가 그 다음으로, EEA만 있는 경우는 가장 낮은 난연성을 보여주었다. 이러한 경향은 고분자물질들의 기계적 및 상용성의 단점을 다른 고분자물질이 보완하여 주고 있으며 장점은 그대로 나타나기 때문이다. 따라서 단일 고분자물질을 사용하여 cable sheath를 만들기 보다는 기계적 물성을 서로 보완하여 줄 수 있는 고분자물질들을 사용하여 compound를 제조하는 것이 좋다는 것을 알았다.

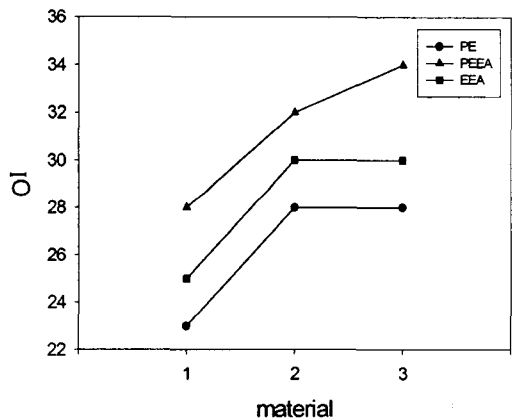


Fig. 4 Oxygen index(OI) of compounds

PE인 경우는 125phr 이상의 수산화마그네슘의 첨가에 의해 2급의 난연성을 나타내고 있으며 EEA인 경우는 100phr에서는 3급이지만, 125phr이상이면 1급의 난연성, PEEA는 100phr에서도 2급의 난연성을 보여 주었고 110phr이상이면 1급의 난연성을 보여 주었으므로 난연성 cable sheath compound제조에 사용될 수 있음을 알았다.

5. 결론

Cable sheath의 무독성 난연화와 수산화마그

네슘의 난연성 연구를 위하여 무독성 무기계 난연제인 수산화마그네슘을 고분자물질인 VLDPE, EEA와 혼합하여 compound를 제조하고 난연성을 연구한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

- 1) 무기계 무독성 수산화마그네슘은 약 400°C 정도에서 흡열분해반응이 일어나므로 통신 cable sheath용 고분자물질과 혼합하여 사용하면 난연 1~2급의 통신 cable sheath용 compound를 제조할 수 있었다.
- 2) VLDPE의 양이 많은 경우 기계적 물성이 우수한 점 때문에 난연제의 충전력이 매우 우수하게되므로, 같은 양의 난연제를 사용할 때는 난연성은 감소되었지만 EEA를 더 많이 혼합하였을 경우보다 compound의 기계적 물성은 더 우수하였다.
- 3) 수산화마그네슘은 무기계 난연제의 충전력이 좋은 고분자물질 VLDPE와 상대적으로 연소열이 낮은 EEA가 50:50으로 혼합된 compound에 150 phr 수산화마그네슘이 첨가될 때 가장 좋은 난연효과를 얻을 수 있었으며 1급 이상의 난연효과는 110 phr 정도에서도 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, and J.I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 154~210, 1987.
- 2) 김석준, 난연 플라스틱현황, 고분자과학과 기술, Vol. 6, No. 2, p. 118, 1995.
- 3) C.J. Hilad, "Flammability Handbook for Plastics", 4th ed., Technomic Publishing Co., Pennsylvania, 1990.
- 4) J.T. Lutz, Jr. "Thermoplastic polymer additives", Marcel Dekker, New York, Chapt. p. 4, 1989.
- 5) S.E. Manahan, "Environmental Chemistry", Lewis Publishers, Boca Raton, p. 656, 1993.
- 6) H.F. Lund, "Industrial Pollution Control Handbooks", MGH Book Co., New York, pp. 14-8~12, 1971.
- 7) 우성철, "소방인명구조와 장비", 기문당, pp. 88~97, 1997.
- 8) 허동섭, 고분자 재료의 난연화기술, 고무학회지, Vol. 17, p. 11, 1982.
- 9) 수산화마그네슘의 수입통계, 무역협회 통계자료, 1996.
- 10) 목연수, 최재욱, 진성권, "화학 안전공학 실험", 세종출판사, pp. 149~155, 1997, ASTM D 2863-87.

- 1) H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger,