

## 할로겐이 없는 저연성 폴리올레핀에 관한 연구

김 영 두 · 정 광 수 · 김 태 호<sup>†</sup>

성균관대학교 고분자공학과

(2002년 3월 16일 접수, 2002년 8월 14일 수정, 2002년 8월 15일 채택)

### Study on Halogen Free Low Smoke Polyolefin

Young-doo Kim, Kwang-soo Chung, Tae-ho Kim<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering, Sungkyunkwan University

(Received March 6, 2002, Revised August 14, 2002, Accepted August 15, 2002)

**요 약 :** 범용으로 사용할 수 있는 low smoke type의 난연 polyolefin(halogen free)계 컴파운드의 최적 배합을 구현하기 위해 LDPE, EVA, EEA를 수지로 하고 상용화제로 MAH-graft-PE를 이용하였으며, 난연제로 수산화마그네슘, 수산화알루미늄과 적린을 사용하여 변량 시험을 하였다. 물성은 상온 인장강도, 신장율과 노화후 인장신장 잔율을 기본으로 smoke density 산소 지수 시험을 하였고, 난연성은 UL-94로 확인하였으며, 수산화마그네슘과 수산화알루미늄의 대표 배합을 SEM 촬영하여 분산구조를 확인하였다. HCl 함량 시험을 하여 halogen content를 확인하였다. 또한 halogen free로 난연성(UL-94, V-0)과 저연성을 만족하는 2종의 배합을 도출해 냄으로써 여러 가지 용도로서의 전용이 가능할 것으로 보인다.

**ABSTRACT :** For low-smoke-type polyolefin compound, LDPE, EVA, and EEA as base resin, magnesium trihydrate, alumina trihydrate, and red phosphorous as flame retardant and MAH type compatibilizer were applied. The amount of each component was changed to find out optimum composition. Mechanical properties were obtained by tensile test and residual stress after aging and flame retardancy was evaluated by smoke density, LOI(Limit Oxygen Index), and UL-94 test. SEM was used for the investigation of morphology and halogen contents were obtained by measuring the amount of HCl. Two kinds of halogen free compositions for flame retardant and low smoke resin were found and it is expected to be applied for various purposes.

*Keywords :* low smoke, halogen free, polyolefin, flame retardant, limit oxygen index

### I. 서 론

최근에 발생하고 있는 대형 화재 사고를 살펴보면 불에 의한 직접적인 피해보다는 유독가스에 의한 질식으로 인한 피해가 심각한 것으로 보고되고 있는데, 이는 건축물의 내/외장재, 바닥재, 전선, 벽지, 실내구조물, 등이 halogen계 및 smoke를 다량으로 발생시키는 고분자 소재들로 제조되었기 때문

이다.<sup>1,2</sup> 또한 이런 halogen계 수지의 경우 대부분 유해한 무기난연제(Sb, Cl, Br계 등)를 병행하여 사용하고 있는데,<sup>3</sup> 이들 halogen계 난연제는 연소시 맹독성 발암 물질인 다이옥신 및 퓨란을 발생시키고 수지 제조과정 및 컴파운딩 과정에서 유독한 기체와 분진을 발생시키기 때문에 환경적으로 어려움을 겪고 있다. 이에 국내에서도 최근 halogen계 난연 컴파운드에 사용되던 chloroprene(CR), chlorosulfonated polyethylene(CSP), chlorinated polyethylene(CPE), polyvinyl chloride(PVC) 등의 사용

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : Kimth@skku.ac.kr)

에 규제가 가해지고, 미국과 특히 유럽으로 수출할 경우에 제한을 받게 됨으로써 non-halogen 난연 polyolefin(PO) 또는 non-halogen 난연 crosslinked polyolefin(XLPO) 컴파운드에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>4</sup> 한 예로 서유럽과 북미의 경우 규제로 인해 지속적으로 CR의 사용량이 감소하면서 공장이 각각 1곳씩 폐쇄되기도 하였다.

본 연구에서는 많은 non-halogen 난연 PO 소재 중 자동차, 철도차량, 고속전철, 건축물의 내/외장재, 전선 등에 적용이 가능하며 저연성(low smoke)도 동시에 만족 할 수 있는 난연제의 최적조성비 구현을 목표로 하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

사용 재료는 low density polyethylene (LDPE : MI0.3 현대석유화학), ethylene vinyl acetate (EVA : VA18% 현대석유화학), ethylene ethyl acrylate (EEA : EA15% DUPONT-MITSUI)를 base 수지로 하고 상용화제로 maleic anhydride(MAH)-graft-PE (CP222 : MAHI% 삼성종합화학)를 사용하였다. 난연제는 수산화마그네슘 (KISUMA 5B, KYOWA)과 수산화알루미늄 (SF-7, ALCAN)을 사용하였으며, 난연조제로 적린 (FR-120UFA, TOSHO)을 사용하였다. 그리고 산화방지제로는 IRGANOX-1010 (CIBA GEIGY)을, 가공조제로 사용한 분산제로는 WB-16 (STRUKTOL)을 사용하였다.

### 2. 시편 제조

시험에 사용할 컴파운드는 8" 시험롤에서 제조하였는데, roll 표면의 온도를 140~145℃로 유지하면서 먼저 base수지를 투입하여 충분히 용융 시킨 후 난연제와 난연조제 및 산화방지제와 가공조제를 동시에 투입하여 20분간 혼련하였고, 물리적특성 측정용 sheet의 경우 별도로 press작업을 하지 않고 roll 에서 2 mm 두께로 조정하여 사용하였다. UL-94와 산소지수시험 sheet와 연기밀도시험 sheet는 각각 3 mm와 1 mm로 hot press(170℃×15분)에서 성형하였는데, 이때 수산화알루미늄이 들어간 배합의

경우에는 가공온도 (180℃ 이상에서 분해됨)에 유의하였다.

### 3. TEST 방법

상온에서의 노화 전 인장강도, 신장율과 노화 후 (120℃×168시간) 인장잔율, 신장잔율 시험값은 KS M6518에 따라 instron(UTM)으로 시험하였고, 산소지수시험은 ASTM D2863 방법으로 산소지수시험기 (STANTON)로 하였으며, smoke density시험은 ASTM E662 flame mode에 의해 시험편 두께는 1mm로 하였다. Smoke box (STANTON)에는 chamber내에 photometer가 설치되어 있어 투과정도를 통해 smoke density를 알 수 있는데 flame mode의 경우 electric furnace로 2.5 W/cm<sup>2</sup>의 flux와 gas burner에서 나오는 flame을 모두 가하는 smoke generation시험 규격을 적용하였다. 그리고 HCl content시험은 IEC 60754-1적정 방법에 따라 시험하였다.

### 4. 시험 내용

배합 예 A에서는 base 수지인 LDPE, EVA, EEA를 각각 변량 시험하였고(Table 1), 배합 예 B에서는 base 수지를 고정하고 난연제인 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 적린을 각각 변량하여 난연성과 smoke의 변화를 알아보았다(Table 2). 마지막으로 배합 예 C에서는 base 수지와 난연제를 고정하고 상용화제인 MAH-graft-PE를 변량하여 물성의 변화에 주목하였다(Table 3).

Table 1. Compositions of Recipe A

Compound No.	1	2	3	4	5	6	7	8
LDPE	80	60	40	20	80	60	40	20
EVA	20	40	60	90	-	-	-	-
EEA	-	-	-	-	20	40	60	80
KISUMA 5B	100	100	100	100	100	100	100	100
IRGANOX 1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
WB-16	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
FR-120	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Table 2. Compositions of Recipe B

Compound No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LDPE	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
EVA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
EEA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
KISUMA 5B	100	75	50	25	0	100	100	100	100	100
SG-7	-	25	50	75	100	-	-	-	-	-
IRGANOX 1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
WB-16	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
FR-120	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0.5	1.0	1.5	2.0

Table 3. Compositions of Recipe B

구분	1	2	3	4	5	6
LDPE	40	35	30	25	20	15
EVA	30	30	30	30	30	30
EEA	30	30	30	30	30	30
MAH-graft-PE	-	5	10	15	20	25
KISUMA 5B	100	100	100	100	100	100
IRGANOX 1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
WB-16	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
FR-120	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

### III. 결과 및 고찰

Figure 1에서 EVA의 양이 증가하면서 산소지수는 27에서 42로 높아지고 난연성이 증가하고 있는데, 이는 EVA의 ester 량이 많아지면서 인이나 무기 난연제와의 char형성이 잘되기 때문인 것으로 보인다. 그러나 smoke density는 138에서 168로 증가하고 있어 EVA의 양이 많아질수록 smoke의 발생 양이 조금씩 늘어나는 것을 확인할 수 있다.

Figure 2에서는 EEA의 양이 증가하면서 산소지수가 28에서 40으로 증가하고 있고, smoke의 발생 양이 현격히 줄어드는 것을 볼 수 있는데, UL-94 착화시험의 경우 A-3 배합은 V-1, A-7 배합은 V-0 급을 만족함으로써 EEA가 실제 flame에도 동량의 EVA보다 효과적인 것으로 나타나고 있다. 뿐만

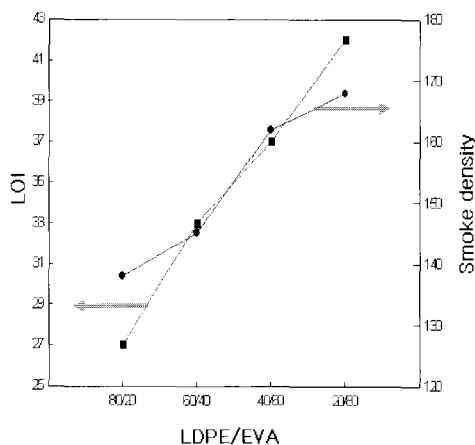


Figure 1. Limit oxygen index (LOI) and smoke density for various compositions of LDPE/EVA.

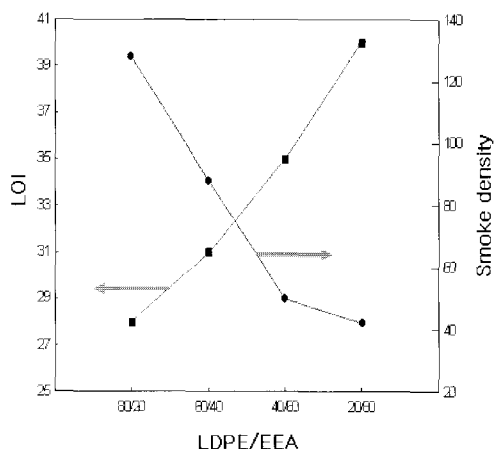


Figure 2. Limit oxygen index (LOI) and smoke density for various compositions of LDPE/EEA.

아니라 실질적인 난연 시험(예 IEEE383, KSF 2271 등)에서도 EEA와 적린, 무기 난연제와의 결합에서 오는 char 형성이 EVA보다 뛰어나다.

Figure 3은 수산화마그네슘과 수산화알루미늄을 변량한 결과인데, 산소지수는 B-1배합이 36, B-5배합이 32로 수산화마그네슘의 난연성이 더 좋은 것으로 나타났으며, smoke density의 경우 B-1배합이 127, B-5배합이 155로 smoke의 발생량 또한 수산화마그네슘이 적은 것으로 나타났다.

대표적인 non-halogen계 무기난연제인 수산화마

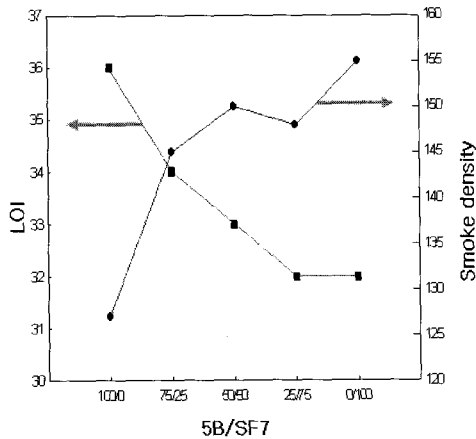


Figure 3. Limit oxygen index (LOI) and smoke density for various compositions of 5B/SF7.

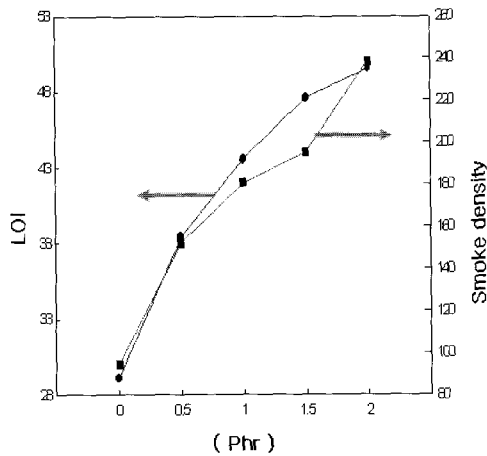
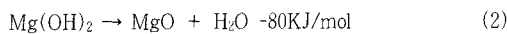
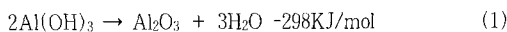


Figure 4. Limit oxygen index (LOI) and smoke density for various contents of red phosphorus.

그네슘과 수산화알루미늄은 모두 고체상 표면에서 흡열반응을 통하여 열분해 생성물을 억제하고 열 전달을 줄이는 효과가 있으며, 각각의 반응열은 다음과 같다.



수산화마그네슘은 수산화알루미늄보다 분해온도

가 높아 난연성이 좋으나 가격이 비싸고 흡습성이 강해 표면처리를 해야 하는 어려움이 있다. 그러나 최근 국내에서도 좋은 품질의 저가 제품이 출시되고 있어 경쟁력을 높이고 있다. 반면 수산화알루미늄은 상대적으로 가격이 저렴하나 가공온도가 180°C 이상인 경우에는 사용에 제한을 받는다.

Figure 4에서는 적린을 변량하여 산소지수와 smoke density를 표시하였는데 적린의 함량이 많아 지면서 산소지수와 smoke density가 급격하게 높아지는 것을 볼 수 있다. 인 계열의 난연제는 투입량에 비해 상대적으로 뛰어난 난연 효과를 나타내고 있는데, B-8 ~ B-10 배합 모두 UL-94 V-O급을 만족한다. 특히 산소를 다량 함유한 PO계 수지에서 효과가 있는데, 열분해에 의해 폴리인산이 생성되고 이것은 에스테르화 및 탈수소화하여 char를 만든다. 이 char가 산소와 열을 차단하게 된다. 그러나 가격이 비싸고 시험 결과에서처럼 직접적인 flame에 대해 인의 증가량에 따라 연기가 다량 발생되는 문제점이 있다.

Figure 5는 상용화제로 사용한 MAH-graft-PE를 변량 하면서 노화 전 상온에서의 인장강도 및 신장율의 변화를 보여주고 있고, Figure 6은 가열 노화 후 인장강도와 신장율의 변화를 보여주고 있는데, MAH-graft-PE의 투입량이 많아지면서 노화 전 상온에서의 인장강도는 향상되고 신장율은 감

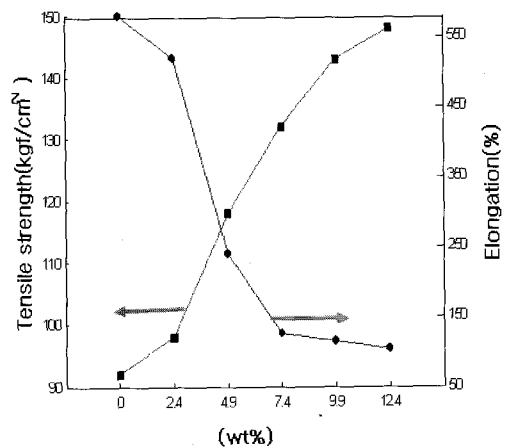


Figure 5. Tensile strength and elongation as a function of MAH-graft-PE content.

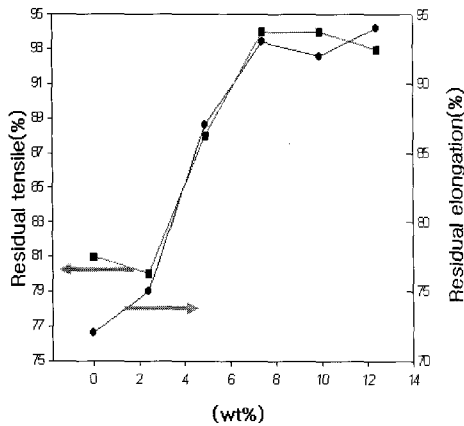


Figure 6. Residual tensile strength and elongation after aging as a function of MAH-graft-PE content.

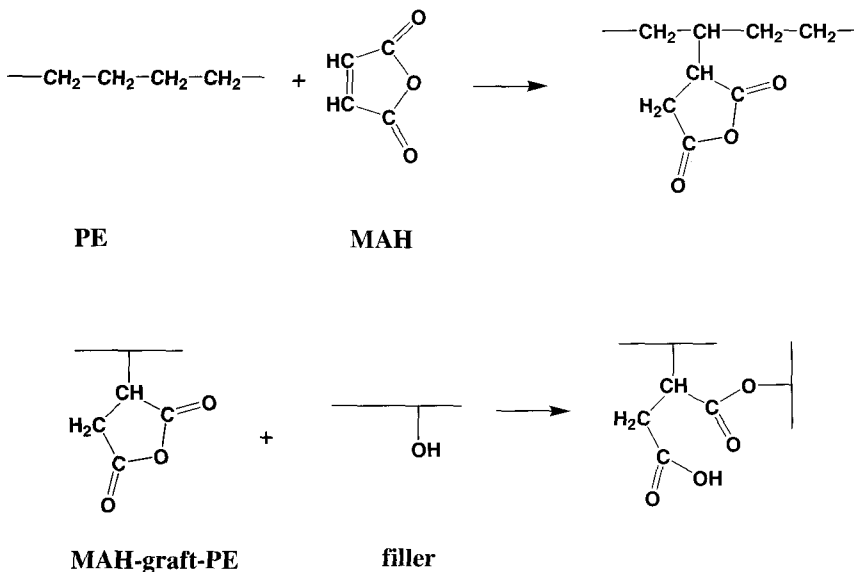
소하고 있으며, 노화 후 인장잔율과 신장잔율은 모두 개선되고 있다. 이는 고분자에 graft되어 있는 MAH가 수산화알루미늄과 수산화마그네슘의 OH기와 화학결합을 함으로서 상용성이 개선된 것으로 보이는데, 이는 상온에서의 인장강도와 가열 후 신장잔율의 현격한 개선, 자연상태에서의 MAH와 물의 강한 반응성으로 알 수 있다. 또한 본고에서는 언급하지 않았지만 OH기가 없는 filler인 카오린

clay, talc, calcium carbonate 등과의 배합에서는 MAH-graft-PE가 물성향상이나 내열성 향상에 큰 도움을 주지 못한다는 점으로도 알 수 있다. 수지의 상용성 측면에서는 비극성수지인 LDPE가 graft된 MAH에 의해 극성화됨으로서 극성 수지인 EVA, EEA와의 상용성이 개선된 것으로 보인다.<sup>8,9</sup> Scheme 1에서 그 메커니즘을 나타내었다.<sup>10</sup>

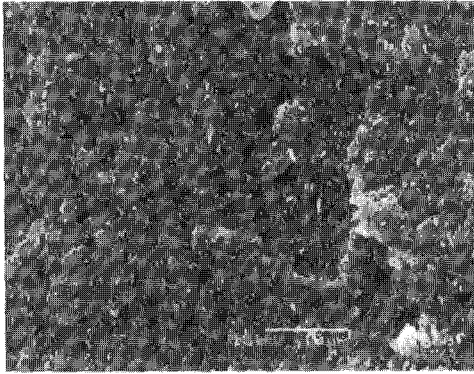
이러한 상용화제를 적절히 사용하면 인장강도와 노화 특성을 개선하는데 좋은 효과를 볼 수 있고, 다량의 filler를 사용 할 경우에도 백화현상의 방지 등에 효과적이다. 그러나 MAH-graft-PE 제조시 환경적인 어려움과 제조 공정/방법에 따른 물성 편차로 배합 엔지니어가 직접 제조하여 사용하는 방법이 고려된다.

Figure 7은 B-1과 B-5 배합 후 scanning electron microscope(SEM)으로 촬영한 사진이다. 끝으로 C-6 배합을 IEC 60754-1 방법으로 halogen content 시험을 실시하였으나 halogen은 검출되지 않았다.

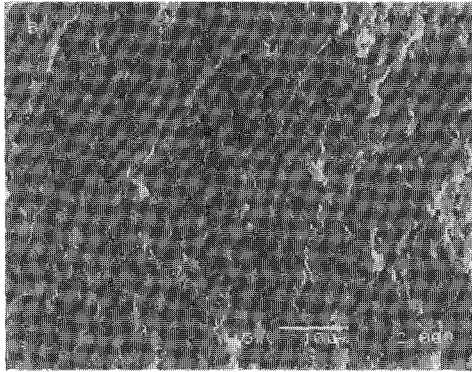
UL-94 V-0급은 LDPE:30, EVA:30, EEA:30, MAH-graft-PE:10, 5B:100~120, 1010:1, WB-16:1, FR-120:0.2로 UL-94 V-1급은 처방이 같으나 5B 대신 저가의 수산화알루미늄을 100~120phr로 처방하여 저



Scheme 1. Reaction mechanism of MAH-graft-PE and filler.



B-1. magnesium trihydrate



B-5. aluminium trihydrate

Figure 7. Scanning electron microscopic images.

연성을 갖는 난연 PO 배합의 예로 제시하였다.

본 연구에 한걸음 더 나아가서 silicone계 및 기타 난연 조제에 대한 연구와 무기 난연제의 표면 처리, MAH-graft-PE의 제조, non-halogen XLPO 등에 대한 것들에 연구가 더 이루어져야 될 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

수지에서는 EVA가 산소지수를 높이는데 효과가 있고, EEA는 산소지수를 높이고 smoke 발생을 감소시키는데 우수한 효과를 나타내었다. 또한 난연 시험(UL-94)에서도 EEA가 좋은 효과를 나타내었

다. 난연 filler에서는 수산화마그네슘이 난연 효과나 smoke 발생에서 수산화알루미늄보다 우수한 특성을 나타내었고, 적린의 경우 난연 효과 및 산소지수의 상승에는 상당히 효과적이거나 smoke가 다량 발생되는 것이 발견되었다. 상용화제로 사용한 MAH-graft-PE를 증량하면 상온 인장강도의 개선과 노화 후 신장잔율의 개선에 뚜렷한 효과를 나타내었는데, 반면 상온에서의 신장율이 감소하는 단점이 나타났다. 24종의 시험 배합을 잘 이용한다면 건축용, 차량용, 전선용 등으로의 변형 적용이 가능하리라 생각한다.

#### 참 고 문 헌

1. R. W. Stackman, "Phosphorus Based Additives for Flame Retardant Polyester.", *Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev.*, **21**, 332, 1982.
2. A. Natansohn, "Synthesis and Characterization of Some Aromatic Polyphosphates." *J. Applied Polym. Sci.*, **32**, 2961, 1986.
3. K. S. Annakutty and K. Klahore, "Flame Retardant Polyphosphate esters." *Polymer*, **29**, 756, 1988.
4. Bonsignore. P. V., *Adv. Urethane. Sci, Technol.*, **8**, 253-62, 1981.
5. I. I. Rubin, "Handbook of Plastic Materials and Technology", Robinson Plastics Corporation, New York, 1993.
6. C. J. Hilado, "Flammability Handbook for plastics", 4th ed., Penneytvania, 1990.
7. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & sons, New York, 1986.
8. 이재연, "Physical Properties of Very Low Density Polyethylene/High Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride Blends by Melt." *Polymer(Korea)*, **18**, 746, 1994.
9. 윤관환, "Maleic Anhydride Effect on the Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Maleic Anhydride-g-PP/Poly(styrene-co-Maleic anhydride) Ternary Blends." *Polymer(Korea)*, **25**, 226, 2001.
10. 김성철, *고분자공학II*, 회중당, 236, 1994.