

폐폴리에틸렌/폐에틸렌비닐아세테이트공중합체 블렌드 발포체의 난연 및 발포 특성에 관한 연구

문 성 철 · 최 재 곤[†] · 조 병 옥

조선대학교 공과대학 화학 · 고분자공학부

(2003년 9월 15일 접수, 2003년 11월 27일 수정, 2003년 12월 17일 채택)

Flame Retardancy and Foaming Properties of the Waste-Polyethylene(W-PE)/Waste-Ethylene vinyl acetate copolymer(W-EVA) Blend Foams

Sung-Chul Moon, Jae-Kon Choi[†], and Byung-wook Jo

Division of Chemical and Polymer Sci. & Eng., Chosun Univ., 375 Seosuk-dong,
Gwangju, 501-759, Korea

(Received September 15, 2003, Revised November 27, 2003, Accepted December 17, 2003)

요 약 : 본 연구에서는 폐폴리에틸렌 (W-PE)/폐에틸렌비닐아세테이트공중합체 (W-EVA) 블렌드 계에 무기계 및 인계 난연제 등을 첨가하여 난연폴리올레핀 발포체를 제조하고, 수지대비 난연제, 특히 무기계 난연제의 종류 및 함량 변화에 따른 발포 및 난연특성의 변화를 조사하였다. 그 결과 W-PE/W-EVA 블렌드계의 조성비가 50/50 (w/w)이고, 수지 대비 난연제의 함량이 220 phr의 범위 내에서 가교반응을 쉽게 이룰 수 있을 것으로 생각되는 폐고분자재료를 사용함으로써 가교 및 발포가 효과적으로 이루어져 V-PE 난연 발포체와 비교해 비교적 균일한 독립기포를 갖고, 발포율이 오히려 증가 (100 % 이상)함을 알 수 있었으며, 난연특성 (limiting oxygen index; LOI, heat release rate; HRR, total heat release; THR, effective heat of combustion; EHC 등) 또한 높음을 확인할 수 있었다. 그리고 난연제의 종류 및 함량이 발포 및 난연특성에 미치는 영향이 큼을, 그리고 무기계 난연제의 난연 및 연기발생억제 효과를 확인하였다. 무기계 난연제 중 수산화알루미늄은 LOI 상승에, 수산화마그네슘은 발포율 상승 및 HRR, COY를 낮추는데 효과적임을 알 수 있었고, 수산화알루미늄과 수산화마그네슘을 동시에 사용했을 때 상호작용에 따른 시너지 효과로 난연성을 보다 향상시킴을 확인하였다.

ABSTRACT : The blends of waste-polyethylene (W-PE)/waste-ethylene vinyl acetate copolymer (W-EVA) with inorganic and phosphorous flame retardants (i.e., aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, and so on) were prepared by melt mixing techniques at different compositions and foamed. The flame retardancy and foaming properties of the blends, limiting oxygen index (LOI), heat release rate (HRR), carbon monoxide yield (COY), total heat release (THR), effective heat of combustion (EHC), expandability and cell structure were investigated using cone calorimeter, SEM, LOI tester and polarizing microscope. When the composition ratios of the W-PE/W-EVA blends were 50/50 (w/w), and the ranges of the flame retardants contents were 175~220 phr, we could obtain foams with the uniform and closed cell, high expandability (1900 % or more), high LOI, and low HRR values. These results depend on crosslinking and foaming conditions,

[†] 대표저자(e-mail : jaechoi@chosun.ac.kr)

a char formation and smoke suppressing effect. Aluminium hydroxide had more effect in the increase of LOI than magnesium hydroxide, while magnesium hydroxide considerably affected the decrease of HRR and COY.

Keywords : waste-polyethylene(W-PE), waste-ethylene vinyl acetate copolymer(W-EVA), foam, foaming property, flame retardancy

I. 서 론

플라스틱은 천연자원 (철, 목재, 펄프 등)의 대체 소재로 건축, 전기, 자동차, 의료, 항공산업 뿐만 아니라 일상 생활 (포장, 주방, 위생 등)에 이르기 까지 광범위하게 사용되어져 왔으며, 산업 전반의 급속한 변모와 발전에 따른 생활수준이 향상될수록 그 사용량이 증가되어져 왔다.¹

현재 국내의 플라스틱 생산량은 약 914만톤 (2000년 기준)으로 미국, 독일, 일본에 이어 세계 4 위이나 재활용률은 26.3 % (배출량 297만톤 중 78만톤 재활용, 2000)로 일본의 50 % (배출량 997만톤 중 494만톤 재활용, 2000)에 비해 상당히 저조한 실정이다. 이는 국내 재활용업체들이 영세하고 재활용기술이 취약한 것이 주요인이다.^{2,3} 따라서 재활용율을 높이기 위해서는 재활용 방법의 다양화, 수거 단계부터 제품 생산단계에 이르는 핵심기술의 개발, 생산성 향상을 위한 자동화 및 대형화와 정부 차원의 지원이 절실하다고 생각된다.

페플라스틱의 재활용 방법에는 물질회수 (MR; Material Recycle), 연료화 (TR; Thermal Recycle) 및 유화환원 (Chemical Recycle) 등 크게 세가지로 대별되며, 이 중 물질회수 방법은 우선 금속, 다른 수지 등을 선별한 후 파쇄하여 한번 더 금속 등을 제거하고, 이물질을 분리, 건조하여 펠렛화하는 방법을 말한다. 이와 같이 물질회수의 방법으로 재생된 펠렛은 일반적으로 재료의 물성을 고려하여 소량 사용되어지고 있으나 그 적용분야에 있어 광범위하다.

고분자물질의 난연화 방법에는 기존 고분자의 화학적 개량, 난연제의 컴파운딩을 통한 물리적 첨가, 난연제 코팅 방법 등으로 구분할 수 있다. 이 중 발포체의 난연화에 있어서는 경제성을 감안한

컴파운딩을 통한 물리적 첨가방법이 많이 사용되고 있으며, 이 때 난연제로 할로겐화합물 등이 주로 이용되고 있다. 이는 근본적으로 기체 상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연 효과를 부여하게 되는데, 무기계 및 인계 난연제에 비해 소량 사용하여도 같은 정도의 난연효과를 부여할 수 있고, 발포체 제조시 가교 및 발포저동제어가 매우 중요한데, 이를 쉽게 제어할 수 있어 발포율 저하를 줄일 수 있으며 기포구조 등의 제어가 쉬워지기 때문에 여겨진다. 그러나 일련의 화재발생과 관련하여 환경친화성 및 안전성이 대두되고 있음을 감안한다면 화재시 유독가스 (HCl 등)를 발생하는 할로겐화합물의 사용은 지양되어야 할 것으로 보여진다.^{4,8}

폐고분자재료들의 경우 일부 라디칼이 존재하고 가교가 되어 있을 수 있어 기계적 물성 및 가공성 저하를 야기할 수 있으나 오히려 가교반응이 용이하게 일어날 수 있으므로 발포체로의 적용에 많은 장점을 기대할 수 있다. 또한 발포체는 개개의 기포로 이루어져 있어 상기한 폐고분자재료들의 단점을 보완할 수 있는 구조상의 장점이 있을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이를 감안하고, 폐고분자재료의 재활용, 환경친화성 및 경제성을 고려하여 수지로는 페폴리에틸렌 (waste polyethylene; W-PE), 페에틸렌비닐아세테이트공중합체 (waste ethylene vinyl acetate copolymer; W-EVA), 그리고 폴리에틸렌 (virgin polyethylene; V-PE)을, 난연제로는 무기계 및 인계 난연제를 첨가하고 용융 블렌딩하였다. 이들 블렌드물들을 발포한 다음 수지대비 난연제 (특히 무기계 난연제)의 종류, 함량 변화에 따른 발포 및 난연특성의 변화를 각각 조사하였다.

II. 실험

1. 실험 재료

수지는 페폴리에틸렌 (W-PE, T_m 115~125°C, \overline{M}_w 5,000~15,000), 페에틸렌비닐아세테이트공중합체 (W-EVA, T_m 80~90°C, \overline{M}_w 40,000~75,000), 폴리에틸렌 (V-PE, T_m 110°C)를 선택하였고, 난연제는 무기계로 수산화알루미늄 ($Al(OH)_3$, China Greatwall), 수산화마그네슘 ($Mg(OH)_2$, Kyowa Chem.)을, 인계로 red phosphorus (Rinkagaku)와 2종을, 발포제는 아조화합물 (ADCA, Kumyang)을, 가교제는 과산화물 (Perkadox, Akzo Novel)의 1종을 사용하였다.

2. 블렌딩 및 발포시편제조

조성은 Table 1에 나타내었는데, 수지 조성비 (W-PE/W-EVA)를 50/50 (w/w)로 동일하게 하였고, 수지대비 난연제의 조성비는 난연제의 종류에 따라 그 함량을 달리하였는데, 특히 인계 난연제의 함량은 동일하게 하고 무기계 난연제의 종류 및 함량을 변화시켰다. 그리고 시료 1은 virgin PE (V-PE)에 난연제를 첨가하지 않은, 시료 2는 난연제를 첨가한 조성으로 폐수지를 사용하고 난연제를 첨가한 시료 3~7과의 비교를 위한 것이다. 블렌딩은

rheomixer (Haake600p)를 이용하여 블렌드물의 균일상 및 가교제 분해온도를 고려하고 130 °C에서 RPM 30으로 20분간 하였다. 그리고 발포시편제조는 블렌드물을 hot-press (Carver)를 이용하여 130 °C에서 5 mm (T) × 100 mm (W) × 100 mm (L)의 크기로 압축성형한 다음 오븐 (HB-503M, Hanback) 내에서 발포성형 (120 °C → 200 °C)하여 제조하였다.

3. 블렌드물의 발포특성 및 SEM 분석

발포특성 조사는 제조된 압축성형물의 발포과정에서 적정 발포온도 및 시간, 발포율, 발포시편의 표면상태 및 기포 구조 등을 관찰하였고, 이 때 발포율 (expandability)은 micrometer를 이용하여 발포 전, 후의 시편 크기를 5군데 이상 측정하고, 다음의 식을 이용하여 평균값을 산출하였다.

$$\text{Expandability}(\%) = \left[\frac{(T+W+L)_{\text{after}} - (T+W+L)_{\text{before}}}{(T+W+L)_{\text{before}}} \right] \times 100$$

(T+W+L)_{before} : Thickness(T) + Length(L) + Width(W) of the blends
 (T+W+L)_{after} : Thickness(T) + Length(L) + Width(W) of the foams

모폴로지 조사는 SEM (JSM-840A)을 사용하여 발포 전, 후의 파단면을 관찰하였다. 이를 위해 제조된 블렌드물 및 발포시편을 액체질소 하에서 열적평형이 일어나도록 하여 취성을 부여한 후 강제 절단하였고, 파단면의 표면을 금도금 (gold sputtering)하였으며, 가속전압은 20kV로 하였다.

4. 발포시편의 난연특성 조사

발포시편의 난연특성 조사는 LOI tester (Atlas)를 이용하여 한계산소지수 (limiting oxygen index; LOI, ASTM D 2863)를 측정하였고, 이 때 발포시편을 6.5(±0.5) mm (W) × 7.0 mm (L) × 2.0(±0.25) mm (T)의 크기로 절단하고, 절단된 시편을 column 내부에 수직으로 고정시킨 후 임의의 산소와 질소량을 정하고 지속적인 주입상태에서 발포시편에 화염을 가하였다. 발포시편이 3분 혹은 5cm 이내로 연소되었을 때의 산소와 질소량을 5회 반복 측정하여 평균값을 얻었으며, 아래의 식을 이용하여

Table 1. The Composition of V-PE and W-PE/W-EVA Composites

Specimen	Item (unit)	Composition (phr)						
		R (V-PE/W-PE/W-EVA)	FR	FR			B-a & A	O
				a	b	c		
1	100/ 0/ 0	-	-	-	-	24	5	
2	100/ 0/ 0	175	125	10	40	24	5	
3	0/ 50/ 50	175	125	10	40	24	5	
4	0/ 50/ 50	190	140	10	40	24	5	
5	0/ 50/ 50	190	150	0	40	24	5	
6	0/ 50/ 50	190	0	150	40	24	5	
7	0/ 50/ 50	220	10	170	40	24	5	

cf) R: Resins, FR: Flame Retardants (a; $Al(OH)_3$, b; $Mg(OH)_2$, c: red phosphorus와 2종, B-a & A: Blowing agent & Activator, O: Crosslinking agent & Activators

LOI를 구하였다. 그리고 cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 평균 및 최대 열 방출속도 (average & maximum heat release rate; A & M-HRR), 총 열 방출량 (total heat release; THR), 평균 및 최대 유효 연소열 (average & maximum effective heat of combustion; A & M-EHC), 초기점화시간 (time to ignition; TTI), 연소시간 (flame out; FO), 가스 발생속도 및 량 (CO production rate; COP & CO yield; COY, CO₂ production rate; CO₂P & CO₂ yield; CO₂Y), 무게감량 (mass loss; ML) 등을 ASTM E 1354-94에 의거하여 측정하였다. 이때 시험편을 100 mm (W) × 100 mm (L) × 9 mm (T)의 크기로, heat flux를 50 kW/m²로, flow rate를 0.024 m³/s로 하였다.

$$LOI, \% = [O_2 / (O_2 + N_2)] \times 100$$

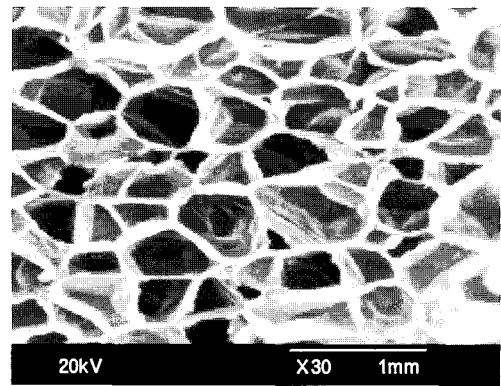
III. 결과 및 고찰

1. 블렌드물의 발포특성 및 SEM 분석

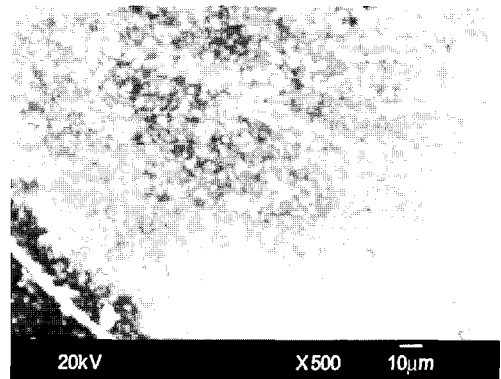
시료 1, 2는 V-PE 비난연 및 난연발포체로 시료 3~7 (W-PE/W-EVA 난연발포체)과의 비교를 위한 것으로서 Table 2에 나타내었듯이 난연제가 포함되지 않은 시료 1 (V-PE 비난연 발포체)의 경우 적정 발포온도/시간이 120~195 °C/ 20 min이고, 발포율이 2300 %이며, 균일한 독립기포 (closed cell)를 갖고, 표면이 양호함을 확인하였으며, 난연제가 포함된 시료 2 (V-PE 난연 발포체)의 경우 기포구조 (기포크기 약 0.3~0.9 mm) 및 표면특성은 시료 1과 유사하였고, Photograph 1(a)에 기포구조를 나타내었다. 적정 발포온도구간은 시료 1과 동일하였으나, 적정 발포시간은 25 min으로 다소 길어졌으며, 발포율이 1900 %로 많은 감소를 보였다. 이는 난연제 투입에 따른 가교 및 발포진행속도가 상대적으로 느려짐과 상대적 인 수지 함량의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 그리고 기포구조 및 표면특성이 유사함을 볼 때 수지대비 난연제의 함량이 175 phr 범위 내에서는 원활한 핵의 생성 및 기포의 성장이 일어나는 것으로 사료된다.

Table 2. The Expandability of the Foams

Item (unit) Specimen	Foaming			
	Foaming temp. / Time required (°C/min)	Expan- dability (%)	Surface	Cell structure
1	120~195/ 20	2300	smooth	closed cell, uniform
2	120~195/ 25	1900	''	''
3	130~190/ 25	2000	''	''
4	''	1950	''	''
5	''	1900	''	''
6	''	2100	''	''
7	''	1950	''	''



(a)

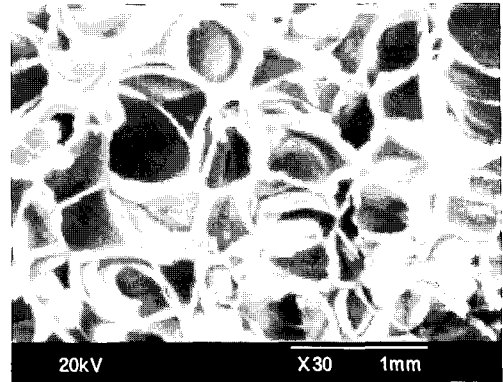


(b)

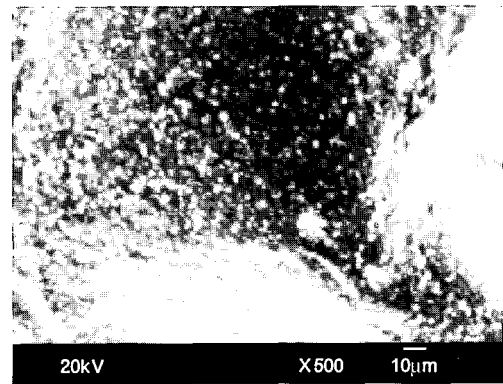
Photograph 1. SEM microphotographs of the foam (a) and the dispersion of the compound (b) (specimen 2).

시료 3~7의 경우 모두 Table 2에 나타낸바와 같이 시료 1 (V-PE 비난연 발포체)에 비해서 적정 발포온도 구간이 130~190 °C로 다소 좁혀졌고, 발포시간은 25 min으로 길어졌으며, 발포율은 다소 감소한 1900~2100 % 이었으며, 발포 후 표면이 양호함을 확인하였다. 시료 2 (V-PE 난연 발포체)에 비해서도 적정 발포온도구간이 좁혀졌으나, 발포시간은 동일하였으며, 발포율은 오히려 증가 (50~200 %)하였고, 기포구조 및 표면특성은 유사하였다. 이는 난연제 등의 고충전 배합 시 V-PE 보다 W-PE를 사용하였을 때 W-PE가 상대적으로 높은 용점을 갖고 일부 라디칼의 존재 등으로 가교 반응이 쉽게 일어날 수 있어 원활한 가교 및 발포가 진행됨에 따른 것으로 사료된다. 따라서 폐수지의 사용 시 난연제의 함량을 220 phr 범위 내에서 사용하여도 높은 발포율 및 양호한 기포 구조를 가짐을, 즉 난연 발포체 제조시 난연제의 다량 사용에 있어 오히려 신수지보다 폐수지를 사용함이 보다 효과적임을 알 수 있었다.

시료 2의 발포전 블렌드물의 파단면 모폴로지를 Photograph 1(b)에 나타내었는데, 첨가제가 대체적으로 약 2 ~ 4 μm 의 크기로 잘 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Photograph 2(a), 3(a)는 대표적으로 폐수지를 사용한 난연 발포체인 시료 3, 6의 발포 후 기포구조를 나타낸 것인데, 대체적으로 독립기포를 갖고, 기포 크기가 약 0.3~1.5 mm로 수산화알루미늄 (a)을 사용한 시료 3의 경우 기포 크기가 약 0.3~1.0 mm, 수산화마그네슘 (b)을 사용한 시료 6의 기포 크기가 약 1.0~1.5 mm임을 볼 수 있다. Photograph 2(b), 3(b)는 시료 3, 6의 발포전 블렌드물의 파단면 모폴로지를 나타낸 것으로 시료 2 (V-PE 난연 발포체)와 유사하였다. 그리고 본 논문에는 제시하지 않았지만 기포구조에 있어 시료 4, 5는 시료 3과, 시료 7은 시료 6과 유사하였고, 첨가제의 분산정도는 시료 4, 5, 7 모두 시료 3, 6과 유사하였다. 이는 수지대비 난연제의 함량이 많게는 220 phr임에도 불구하고, 앞에서 언급한 바와 같이 가교반응이 쉽게 일어날수 있는 폐고분자재료의 사용과 첨가제의 미세분산 등을 감안해 볼 때 가교 및 발포조건에 적정화 (가교 및



(a)



(b)

Photograph 2. SEM microphotographs of the foam (a) and the dispersion of the compound (b) (specimen 3).

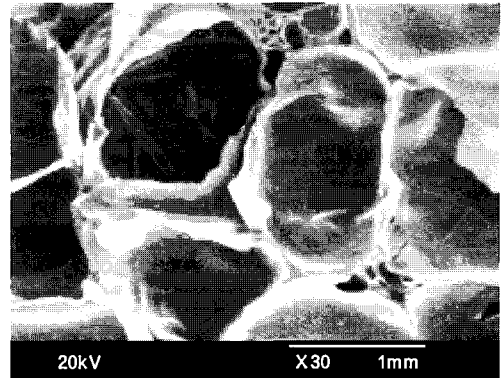
발포공정제어)가 손쉬워져, 즉 가교 및 발포가 효과적으로 이루어져 기포와 기포벽이 잘 연결된 독립기포와 고발포율을 갖는 것으로 사료된다. 발포체를 형성하는데 중요한 인자로 가교 및 발포속도를 들 수 있는데, 이들은 가교제 및 발포제 각각의 함량뿐 만 아니라 기타 첨가제와의 상호작용을 고려한 가공조건 등에 영향을 받게 되며, 기포구조, 기포크기, 발포율, 물성 (인장강도, 탄성율 등)에 영향을 미치게 된다. 가교 및 발포조건이 일정할 때 가교속도가 발포속도보다 빠르게 되면 기포의 팽창을 억제하여 발포율을 저하시키게 되고, 가교속도가 발포속도보다 느리게 되면 가교율이 낮아져 기포구조 변화, 탄성율 저하 등을 야기하게 된

다.^{9,13}

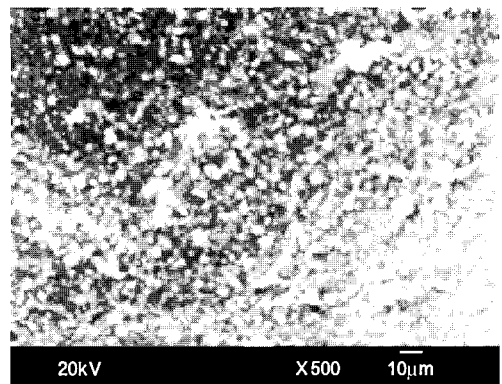
수지대비 난연제의 종류 (특히 무기계 난연제) 및 함량 변화에 따른 발포특성 및 모폴로지 변화를 시료 상호간에 비교 관찰하였다. 시료 3, 4의 경우 수지 조성비 (W-PE/W-EVA 50/50 w/w) 및 수지대비 기타 첨가제의 함량 (40 phr)이 동일할 때 난연제 중 무기계 난연제 a (수산화알루미늄)의 함량 변화, 즉 함량 증가 (15 phr)에 따른 발포특성 및 모폴로지 변화를 조사한 것으로서 Table 2에 나타내었듯이 시료 모두 독립기포로 비교적 균일하나 난연제의 함량 증가로 인해 발포율은 작은 감소 (50 %)를 보였는데 (Table 2), 그 감소폭은 고발포율 발포체임을 감안해 볼 때 매우 작다고 할 수 있다. 따라서 수지대비 무기물질 함량이 190 phr 범위 내에서 적정 가교·발포조건이 유도되어 원활한 핵의 생성 및 기포의 성장이 이루어진 것으로 사료된다.

수지대비 난연제의 함량이 190 phr로 동일한 시료 4, 5, 6의 경우 모두 비교적 균일한 독립기포를 보여주었으나 발포율은 시료 4에 비해 무기계 난연제 a (수산화알루미늄)의 함량이 증가한 시료 5의 경우 작은 감소를 보였고, 무기계 난연제 b (수산화마그네슘)만을 포함한 시료 6의 경우 시료 4, 5에 비해 다소 증가함을 보여주었고 (Table 2), 기포 크기가 증가하였다. 이는 사용된 난연제의 크기, 형상, 표면처리에 기인된 것으로 본 논문에서 제시하지 않았지만 난연제 b는 a에 비해 입자 크기가 작고, 그 형상이 구형으로 가공상 블렌드물의 내압이 상대적으로 낮아져 발포율을 상승시키고, 기포를 크게 유도한 것으로 사료된다.

시료 6, 7의 경우 무기계 난연제 b의 함량 증가에 따른 발포특성 및 모폴로지 변화를 보고자 한 것으로 난연제 b의 함량이 증가한 시료 7의 기포 구조 및 첨가제의 분산정도가 시료 6 {Photograph 3(a), 3(b)}와 유사하였고, 발포율은 1900 %로 시료 6에 비해 작은 감소 (50 %)를 보였다 (Table 2). 이 또한 상기하였듯이 난연제 b의 특성상 220 phr의 범위내에서도 핵의 생성 및 기포의 성장을 방해함이 적었던 것으로 사료된다. 그리고 시료 4의 발포율 (1900 %)과 동일함을 고려해볼 때 난연제 b가



(a)



(b)

Photograph 3. SEM microphotographs of the foam (a) and the dispersion of the compound (b) (specimen 6).

난연제 a보다 다량 충전이 가능하고, 가교 및 발포에 더 효과적이었던 것으로 보여진다.

따라서 W-PE/W-EVA 블렌드계의 조성비가 50/50 (w/w)일 때, 난연제의 함량이 220 phr의 범위 내에서는 가교·발포가 효과적으로 이루어져 독립기포 및 고발포율을 가짐을 알 수 있었고, 발포특성 (발포율, 기포 구조 및 크기)에 난연제의 종류 (형상, 크기 등) 및 함량이 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 그리고 본 논문에는 제시하지 않았지만 W-PE/W-EVA 블렌드계의 조성비가 100~60/0~40 (w/w) 범위 내에서도 시료 3~6과 유사한 발포특성 (발포율, 기포 구조, 표면상태 등)을 보여주었다.

2. 발포시편의 난연특성 조사

시료 1은 신수지를 사용하고 난연제를 포함하지 않는 조성으로 Table 3에 보인바와 같이 LOI가 18.0이며, (A, M)-HRR이 34, 110 kW/m², THR이 4.6 MJ/m², (A, M)-EHC가 106.8, 34.9 MJ/kg, 연소 시간 (flame out)이 115 s, A-COY가 0.145 kg/kg이었다. 난연제를 포함한 시료 2~7과 비교해 보았을 때 HRR 및 THR이 낮은 반면에 A-EHC가 매우 높은 것을 알 수 있는데, 이는 난연제가 첨가되지 않음에 따라 상대적으로 LOI가 매우 낮게 되고, 차폐역할을 기대할 수 있는 char (탄화층) 형성이 전혀 이루어지지 못함으로써 연소 시 고분자수지 자체의 연료화로 인해 연소의 진행이 빠르게 되어 연소시간이 짧아짐과 또한 초기질량 (initial mass)이 매우 낮음에 기인한 것으로 사료된다.¹⁴

시료 2, 3은 수지 및 난연제를 포함한 첨가제의 함량이 동일할 때 수지의 종류를 달리함으로써 난연특성의 변화를 보고자 한 것으로 시료 2는 신수지를, 시료 3은 폐수지를 사용하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 난연특성의 큰 변화는 없었으나 시료 2에 비해 시료 3의 LOI가 28.0으로 작은 증가 (0.3)를, A-HRR, M-HRR은 각각 136, 287 kW/m²로 작은 감소 (4, 5 kW/m²)를 보였고, THR 및 EHC 또한 작은 감소를 이와 반면에 A-COY는

작은 증가를 보여주었다. 이는 폐수지의 경우 상기한 바와 같이 일부 무기물질을 함유하고 있고, 가교반응이 쉽게 일어날 수 있어 상대적인 가교효율이 높아짐에 따른 것으로 사료된다. 그리고 난연특성이 향상됨에 따라 LOI가 증가하고, HRR, THR, EHC가 감소하는 반면에 COY가 증가하는 일반적인 경향을 확인할 수 있었다.

시료 3과 4는 수지조성비 및 기타첨가제의 함량이 동일할 때 무기계 난연제 중 a (수산화알루미늄)의 함량 변화에 따른 난연특성 변화를 조사한 것으로서 연소 시 화염전과와 관련지을 수 있는 (A, M)-HRR, THR, (A, M)-EHC가 난연제 a의 함량이 증가한 시료 4의 경우 감소하였으며, 그 감소폭은 (A, M)-HRR이 34, 47 kW/m², THR이 8.7 MJ/m², (A, M)-EHC가 7.6, 4.3 MJ/kg이었다. 이와 반면에 ML의 감소로 인한 잔유량 (R)의 증가 (0.5 g)와 더불어 A-COY가 증가 (0.0037 kg/kg)하고, A-CO₂Y는 감소 (0.39 kg/kg)하였다 (Table 3). 이와 관련하여 Figure 1에 HRR을, Figure 2, 3에 COP, COY를, Figure 4, 5에 CO₂P, CO₂Y를 도시하였다. 그리고 LOI는 29.6으로 1.6 증가하였다 (Table 3). 이는 난연제 a가 강화제로 작용하여 산소의 차단 및 견고한 char 형성을 유도함으로써 지속적인 물질 연소를 방해하여 불완전 연소를 유도함에 기인

Table 3. The Cone Calorimeter Data & Limiting Oxygen Index of the Foams

Specimen	Item (unit) LOI	A-HRR	M-HRR	THR	A-EHC	M-EHC	TTI	FO	IM	ML	R	A-COY	A-CO ₂ Y
		(kW/m ²)	(kW/m ²)	(MJ/m ²)	(MJ/kg)	(MJ/kg)	(s)	(s)	(g)	(g)	(wt%)	(kg/kg)	(kg/kg)
1	18.0	34	110	4.6	106.8	34.9	2	115	4.6	4.6	0	0.1450	6.47
2	27.7	140	292	29.7	29.8	45.0	16	210	24.8	7.9	68.1	0.0145	1.79
3	28.0	136	287	28.8	29.1	44.1	17	215	24.5	7.6	69.0	0.0151	1.75
4	29.6	102	240	20.1	21.5	39.8	19	213	22.0	6.7	69.5	0.0188	1.36
5	29.1	122	241	22.3	21.8	33.2	19	194	23.2	6.7	71.1	0.0171	1.61
6	26.5	87	147	11.5	19.9	32.0	10	126	10.1	4.2	58.4	0.0129	1.64
7	28.2	84	143	12.1	22.9	32.2	15	151	12.2	3.1	74.6	0.0125	1.79

cf) LOI: Limiting Oxygen Index, A-HRR: Average Heat Release Rate, M-HRR: Maximum heat Release Rate, THR: Total Heat Release, A-EHC: Average Effective Heat of Combustion, M-EHC: Maximum Effective Heat of Combustion, TTI: Time to Ignition, FO: Flame Out, IM: Initial Mass, ML: Mass Lost, R: Residue, A-COY: Average CO Yield, A-CO₂Y: Average CO₂ Yield

한 것으로 사료된다.¹⁵

시료 4, 5, 6의 경우 수지대비 난연제의 함량이 190 phr로 동일할 때 난연제의 종류 및 함량 변화에 대한 난연특성 변화를 조사한 것으로써 시료 5, 6은 무기계 난연제의 종류 변화로 시료 5는 난연제 a (수산화알루미늄)를, 시료 6은 난연제 b (수산화마그네슘)를 150 phr 함유한 것이다. 난연제 b를 사용한 시료 6의 경우 Table 3 및 Figure 1을 보면 난연제 a를 사용한 시료 5에 비해 LOI의 많은 감소 (2.6)를 보였으나, (A, M)-HRR이 87, 147 kW/m²로 큰 감소 (35, 94 kW/m²)를 보였고, THR 및 EHC의 감소도 확인할 수 있었다. 그러나 잔유량이 58.4 wt%로 시료 5의 71.1 wt%에 비해 매우 적고 (Table 3), A-COY도 0.0129 kg/kg으로 시료 4의 0.0171 kg/kg 보다 낮았다 (Figure 2, 3). 이는 초기 질량 및 연소시간이 시료 5에 비해 현저히 적음과 난연제 b가 a에 비해 분해온도가 높고, 흡열량이 많음에 HRR, THR 등의 감소에 효과적이었던 것으로 사료되나, 발포율의 증가 (200 %)로 인해 상대적인 단위면적당 난연제량이 감소하고, 또한 기포 크기가 크게 유도되어 연소시 기포 내부로의 산소 유입이 보다 쉬워져 차폐역할을 할 견고한 char 형성이 어려워짐으로써 화재발생 시 필수요소인 산소의 한계치를 높이는 데는 상대적으로 기여하지 못한 것으로 보여진다. 시료 4는 난연제 a (수산화알루미늄)와 b (수산화마그네슘)가 동시에 포함된 조성으로 LOI가 가장 높았으며, HRR, THR, EHC는 시료 5에 비해 낮은 반면 시료 6에 비해서는 높았다 (Table 3, Figure 1). 이는 비록 난연제 b가 소량 사용되었으나 상기한 바와 같이 연소시 화염전파와 관련한 HRR 등을 낮추는데 효과가 있음과 난연제 a와 b의 상호작용에 따른 시너지 효과에 기인한 것으로 사료된다. A-COY는 시료 5, 6에 비해 높음을 확인할 수 있었다 (Figure 3). 이는 LOI의 상승 및 연소시간이 길어짐에 따른 것으로 사료된다.

시료 6, 7의 경우 또한 수지대비 난연제의 종류 및 함량변화에 따른, 특히 난연제 중 수산화마그네슘의 함량증가에 따른 난연특성의 변화를 보고자 한 것으로써 난연제 함량이 증가한 시료 7의 경우

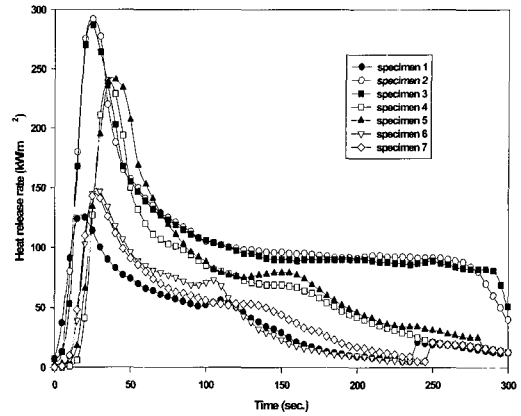


Figure 1. Heat release rate of the foams.

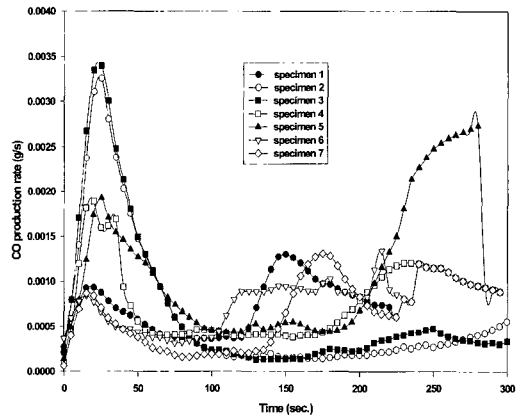


Figure 2. CO production rate of the foams.

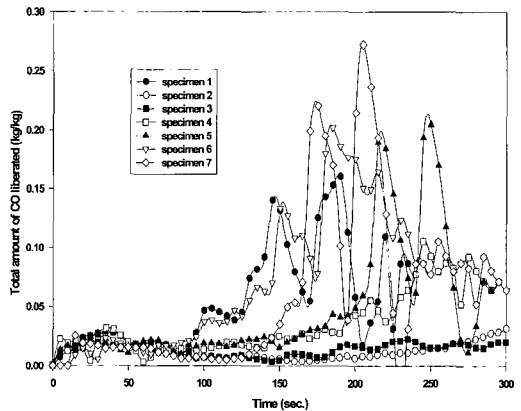


Figure 3. Total amount of CO liberated of the foams.

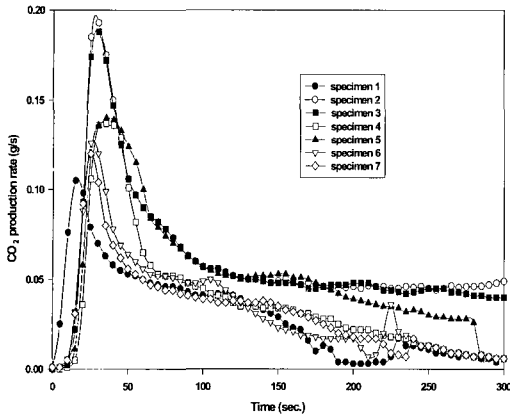


Figure 4. CO₂ production rate of the foams.

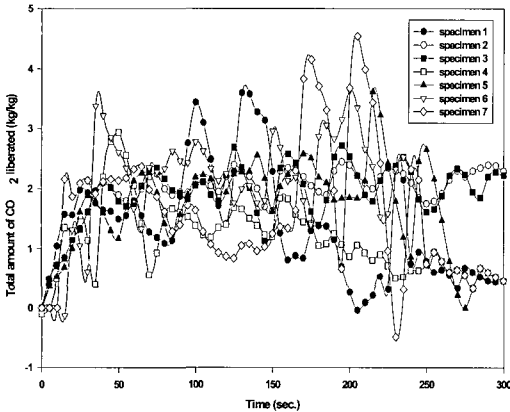


Figure 5. Total amount of CO₂ liberated yield of the foams.

Table 3에 나타낸바와 같이 시료 6에 비해 LOI는 비교적 높은 상승 (1.7)을 보인 반면에 (A, M)-HRR은 작은 감소 (3, 4 kW/m²)를 보였으나 THR, A-EHC가 각각 0.6 MJ/m², 3.0 MJ/kg 증가하였고, A-COY는 작은 감소 (0.0004 kg/kg)를 보였다. 이는 난연제량의 증가로 인해 char의 생성량이 증가하였으나 견고하지 못하여 연소 시 차폐역할을 제대로 수행하지 못함에 기인한 것으로 사료되며, 이와 더불어 시료 6과 비교해 상대적인 초기질량이 높고 연소시간이 길어짐도 한 요인이라 생각된다.

따라서 무기계 난연제 중 수산화알루미늄은 LOI 상승에, 수산화마그네슘은 HRR를 낮추는데 효과적

임을 확인할 수 있었고, 초기질량, 연소시간 및 char 형성이 HRR, THR, EHC에 미치는 영향이 큼을 알 수 있었다. 그리고 무기계 난연제는 일반적으로 난연 및 연기발생 억제 효과를 동시에 부여하는 것으로 알려져 있는데, 시료 1보다 시료 2~7의 A-COY가 매우 낮음으로써 난연 효과뿐만 아니라 역연 효과를 단적으로 확인할 수 있었다.

이로써 난연특성을 판단함에 있어 LOI, HRR, EHC, ML, COY, CO₂ 등과 같은 여러 인자들의 종합적인 비교 분석이 중요하리라 사료된다. 또한 유럽을 비롯한 선진국에서 실시되고 있는 실제 화염분위기 하에서의 난연성 (연소거동) 조사 (Single Burn Item; SBI test 등) 및 이와 더불어 인명피해에 직접적인 영향을 주는 것으로 알려진 유독가스의 발생량 조사 (Toxicity test)도 병행되어야 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 폐고분자재료의 재활용을 고려하여 무기계 및 인계 난연제를 포함한 폐폴리에틸렌 (W-PE)/폐에틸렌비닐아세테이트공중합체 (W-EVA) 블렌드계 발포체를 제조하고, 수지대비 난연제 (특히, 무기계 난연제)의 종류 및 함량 변화에 따른 발포 및 난연특성의 변화를 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

W-PE/W-EVA 블렌드계의 조성비가 50/50 (w/w) 이고, 수지 대비 난연제의 함량이 220 phr의 범위 내에서 난연제가 포함되지 않는 V-PE 발포체에 비해 발포율이 떨어졌으나 난연제를 포함한 V-PE 발포체에 비해서는 오히려 증가하였다. 폐수지에 일부 라디칼이 존재하거나 가교가 되어 있을 수 있어 가교반응이 쉽게 이루어져, 즉 가교 및 발포가 효과적으로 이루어져 원활한 핵의 생성 및 기포의 성장이 유도되어 비교적 균일한 독립기포로 고발포율 (1900 % 이상)을 갖고, 난연특성 (LOI, HRR, THR, EHC 등) 또한 높음을 알 수 있었다. 따라서 난연 발포체 제조에 있어 난연제의 다량 사용 시 폐수지를 사용함이 보다 효과적임을 알 수 있었다.

난연제의 종류 (형상, 크기 등) 및 함량이 발포

및 난연특성에 미치는 영향이 큼을, 그리고 무기계 난연제의 난연 및 연기발생억제 효과를 확인할 수 있었다. 무기계 난연제 중 수산화알루미늄 (a)은 LOI 상승에, 수산화마그네슘 (b)은 발포율 상승 및 HRR, COY를 낮추는데 효과적임을 알 수 있었고, 난연제 a와 b를 동시에 사용했을 때 상호작용에 따른 시너지 효과로 난연성을 보다 향상시킴을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 조선대학교의 학술 연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. G. B. Na, "한국의 플라스틱 리사이클 현황과 금후의 과제", (사) 한국플라스틱재활용협회, 1, (2002).
2. H. G. Choi, J. S. Go, G. I. Seo, "페플라스틱의 분리·선별기술", *Polymer Science and Technology*, **6**, 3, 315, (2002).
3. T. W. Yoo, B. K. Hong, and J. H. Hong, "자동차용 고분자재료의 재활용기술", *고분자과학과 기술*, **13**, 3, 288, (2002).
4. S. B. Kwak, S. D. Hwang, J. D. Nam, J. S. Ko, H. K. Choi, and J. H. Kong, "Fire Resistance Study of PP Thermoplastic Composites with Particulate Reinforcements and Br Flame Retardants", *Polymer (Korea)*, **26**, 2, 260, (2002).
5. S. K. Jang, S. K. Shin, T. S. Kim, "Analytical Methods and Characteristics of Brominated Flame Retardants in Environments", *Analytical Science & Technology*, **14**, 5, 83, (2001).
6. S. J. Wang, S. D. Seul, N. W. Lee, "A study on Flame retardant of Polyethylene", *Applied Chemistry*,

- 2**, 2, 604, (1998).
7. C. D. Seol, H. Y. Lee, and I. H. Park, "Polymeric Flame Retardants Containing Phosphorus and Halogen Compounds : 1. Preparation", *Polymer(Korea)*, **15**, 2, 191, (1991).
8. K. W. Lee, K. E. Kim, "Ignition Characteristics and Combustion Gas Analysis of the Plastics Foam", *Journal of the KIIS*, **16**, 1, 48, (2001).
9. J. T. Kim, W. J. Son, W. H. Kim, B. H. Ahn, "Foaming Characteristics and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Foams", *Elastomer*, **36**, 1, 52, (2001).
10. G. M. Jung, "EVA 가교발포 성형기술 (II)", *삼성플라스틱 기술*, 여름호, 8, (1999).
11. D. Y. Hwang, K. D. Han, D. Hong, K. I. Lee, K. Y. Lee, "A Study on the Extrusion Foaming of Polypropylene", *Polymer(Korea)*, **24**, 4, 538, (2000).
12. D. Y. Hwang, K. D. Han, D. Hong, K. I. Lee, K. Y. Lee, "Structural Development of Polypropylene Foam by Crosslinking and Processing Conditions", *Polymer(Korea)*, **24**, 4, 529, (2000).
13. K. H. Seo, and J. C. Lim, "Phase Morphology and Foaming of Polypropylene/Ethylene-octene Copolymer Blends", *Polymer(Korea)*, **25**, 5, 707, (2001).
14. S. B. Kwak, C. H. Jung, J. D. Nam, J. H. Kim, M. A. Choi, and J. H. Kong, "Fire Resistance and Thermal Stability Study of Fire-Retarded Polypropylene Systems by Using Cone Calorimeter and Thermogravimetry", *Polymer(Korea)*, **24**, 6, 777, (2000).
15. S. C. Moon, J. K. Choi, B. W. Jo, "Foaming Properties and Flame Retardancy of the Foams Based on NBR/GTR Compounds", *Elastomer*, **37**, 3, 159, (2002).