

## 침전법과 수열처리로 제조된 수산화마그네슘 비교와 이의 저밀도 폴리에틸렌-에틸렌 비닐 아세테이트 수지 난연제 적용

현미경<sup>†</sup> · 임형미<sup>†</sup> · 윤준호 · 이동진 · 이승호 · 황진명\* · 정상옥\*\*

요업기술원 그린세라믹본부 복합재료팀

\*인하대학교 세라믹공학과

\*\* (주)나노텍세라믹스

(2008년 12월 12일 접수, 2009년 1월 27일 채택)

### Comparison of Magnesium Hydroxide Particles by Precipitation and Hydrothermal Treatment for Flame Retardant Application to Low Density Polyethylene and Ethylene-Co-Vinyl Acetate Resin

Mi Kyung Hyun, Hyung Mi Lim<sup>†</sup>, Joonho Yoon, Dong Jin Lee, Seung-Ho Lee, Chin Myung Whang\*, and Sang Ok Jeong\*\*

Composite Materials Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

\*Department of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*\*Nanotech Ceramics Co. Ltd, Busan 618-270, Korea

(Received December 12, 2008; accepted January 27, 2009)

마그네슘염과 알칼리를 출발물질로 하는 수산화마그네슘 제조에서 공정 변수가 생성되는 입자의 크기, 형상 및 응집도에 미치는 영향에 대해 완전 요인배치(full factorial) 실험계획법(Design of experiment)으로 연구하였다. 수열합성에서는 알칼리/MgCl<sub>2</sub> 몰 비가 낮을수록, MgCl<sub>2</sub> 농도와 수열처리 온도가 높을수록 평균입경은 커지고 1차 입자 크기와 2차 입자 크기가 유사하지만, 침전법으로 제조한 수산화마그네슘은 1차 입자의 응집현상으로 2차 입경은 커지며, 응집성은 알칼리원의 종류와 MgCl<sub>2</sub>의 농도에 따라 달라졌다. 알칼리원의 종류에 따른 차이는 NH<sub>4</sub>OH를 사용한 경우 NaOH를 사용한 것보다 입자의 크기가 커지고 분산성이 우수하였다. 크기 및 표면 상태가 다른 샘플을 선정하여 LDPE와 EVA 혼합수지에 혼합하여 난연 특성을 비교하였을 때, 50, 55% 함량에서는 일반적으로 2차 입경 크기가 감소함에 따라 LOI값은 상승하지만, UL-94에서는 1차 입자가 작은 경우에 더 우수한 등급을 받는 경우가 있었다. 60%의 높은 함량에서 입자의 제조경로와 무관하게 UL-94는 V0 등급이지만, 미립이더라도 응집성있는 경우 한계산소수치가 상대적으로 낮다는 것을 알 수 있었다.

Mg(OH)<sub>2</sub> particles were prepared by precipitation and a hydrothermal treatment to examine the effect of MgCl<sub>2</sub> concentration, alkali type and concentration, temperature, hydrothermal treatment on the formation of Mg(OH)<sub>2</sub> particles using full factorial design, as one of DOE (Design of experiment) methods. The primary particle size is similar to the secondary particle size for the samples after the hydrothermal treatment, where the average particle size of Mg(OH)<sub>2</sub> increased with increasing the concentration of MgCl<sub>2</sub> and hydrothermal temperature and decreasing alkali/Mg molar ratio. On the other hand, for the samples prepared from precipitation, the secondary particle size is larger than the primary particles due to aggregation. The difference in alkaline source is that the particles prepared from NH<sub>4</sub>OH exhibit the larger size with better dispersion than those from NaOH. Low density polyethylene and ethylene-co-vinyl acetate (LDPE-EVA) resin composed of the smaller secondary particle size of Mg(OH)<sub>2</sub> shows a higher limited oxygen index (LOI) at 50 and 55% loading, but the smaller primary particle size may result in a better grade in UL-94 tests. At the high loading of 60%, all samples with any preparation methods exhibit V-0 grade but the LOI value depends on not only primary particle size but also dispersion state.

**Keywords:** magnesium hydroxide, flame retardant, precipitation, hydrothermal treatment, LDPE-EVA

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: lim@kicet.re.kr)

## 1. 서 론

탄소, 수소, 산소를 주성분으로 구성된 유기 고분자는 연소하기 쉬운 특성을 가지고 있어, 이를 물리·화학적으로 개선해 연소가 어렵도록 첨가하는 물질인 난연제를 첨가하여 고분자의 난연성을 향상한다[1]. 이러한 난연제는 원재료, 첨가물과의 혼화성이 좋아야 하고, 최종 제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 하며, 연소 시 발연 및 독성 가스의 발생이 적어야 한다.

현재 브룸계 난연제는 사출시 가스 발생과 소각시 다이옥신 발생 가능성으로 난연 규제 강화에 따라 할로겐계 난연제의 문제점을 극복하기 위한 환경 대응형 난연화 기술 개발에 관심이 모아지고 있다. 수년 전만해도 새로운 난연화 방법과 보다 저렴한 난연제 생산이 주된 연구 과제였으나, 근래에는 소량 첨가로 난연 특성 및 기계적 물성을 유지할 수 있어야 하고, 연소 과정에서 독성 가스 및 연기 발생의 억제가 가능하며, 동시에 고분자의 재활용에 문제가 되지 않는 난연화 기술, 생산성 향상을 위한 성형 가공성 개선 등을 활발하게 연구하고 있으며, 비할로겐계 난연제로 인계 난연제, 금속 수산화물 난연제, 및 멜라민계 난연제가 주목을 받고 있다[1]. 수산화마그네슘은 분해온도가 높고 마모성이 낮아 고온가공 또는 가혹한 수지 혼련에도 사용할 수 있어 전력용, 통신용, 선박용, 광통신과 같은 전선용 무독성 난연제로 많이 사용되고 있다. 수산화물 난연제는 연소 시 흡열반응이 진행되어 연소열을 감소시키고, 수증기를 발생시키며, 연소하는 부위에 물층을 형성시키고, 산화막을 형성시키는 난연 기구를 가지고 있다. 고난연성이 요구되는 경우 수산화마그네슘 난연제는 60% 이상 다량으로 첨가하여 사용해야 한다. 따라서 수지와의 우수한 상용성과 고분산성 수산화마그네슘 난연제가 필요하다[2].

수산화마그네슘을 얻을 수 있는 경로는 천연의 브루사이트 분쇄, 산화마그네슘의 수화, 마그네슘염의 침전법, 수열법, 졸겔법, 전기분해법이 있다. 특히 침전법과 수열법은 현재까지도 널리 연구되고 있는 분야 중에 하나로, 마그네슘 염의 종류( $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$ ), 알칼리의 종류( $NaOH$ ,  $NH_4OH$ , 우레아), 출발물질의 농도, 온도(상온 ~ 210 °C), 혼합 속도, 첨가 순서 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 최근의 연구 결과를 보면, 마그네슘염과 알칼리의 종류와 혼합 시 온도, 수열처리가 수산화마그네슘의 형상 및 크기에 미치는 영향에 대한 연구에서, 염화마그네슘과  $NaOH$  수용액을 60 °C에서 반응하면 300 nm의 구형입자 응집체가 형성되는데, 이것은 분쇄하거나 180 °C

에서 수열처리하여도 입자 형상은 유지되는 반면,  $NH_4OH$ 가 사용된 경우 마그네슘염의 종류와 반응 온도에 관계없이 200 nm 내외의 육각판상 입자가 만들어지는데, 여기에서 관찰되는 응집은 분산제와 초음파 분산 적용으로 분산이 가능한 것을 보였다[3]. 염화마그네슘과 우레아의 반응에서 pH와 온도가 수산화마그네슘 입자의 형상 및 크기에 미치는 영향을 보면[4], pH가 높을수록 입자크기는 작아지고(pH 2~9.5), pH 9.5일 때 온도를 높여주면 나노 플라워(nano-flower)에서 관형다발(sheet-bundle), 관형다발(rod-shaped bundle)로 형상이 변화한다. 침전법으로 제조시 올레익산을 첨가하여 100 nm 정도의 수산화마그네슘이 층상으로 응집되어 메조기공 특성을 보이는 나노 라멜라 구조로 합성하였다[5]. 마그네슘 금속, 황산마그네슘, 질산마그네슘과 에틸렌다이아민(en), 암모니아, 수산화나트륨의 조합으로 출발물질의 종류와 온도의 영향을 관찰한 결과, 막대, 튜브, 침상, 층상의 다양한 형상의 수산화마그네슘 입자 제조가 가능한 것을 보였다[6]. 그러나 대개의 경우 0.01 ~ 0.75 M 수준의 저농도 조건에서 합성되었고, 고농도 조건에서 알칼리 종류와 출발물질의 농도 및 온도가 입자 형상과 크기에 미치는 영향을 종합적으로 검토하거나, 특히 수산화마그네슘의 제조 이력에 따라 난연성에 미치는 영향에 대한 연구는 찾기 어렵다.

본 연구에서는 마그네슘염과 알칼리를 출발물질로 하는 수산화마그네슘 제조에서 침전법과 수열처리 공정에서, 출발물질의 농도와 종류, 수열처리 온도가 수산화마그네슘의 입도에 미치는 영향을 실험계획법(Design of experiment, DOE)을 적용하여 실험하고 그 결과를 분석하였다. 실험계획법(Design of experiment, DOE)이란 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떻게 행하고, 데이터를 어떻게 취하며, 어떠한 통계적 방법으로 데이터를 분석하면 최소의 실험 횟수에서 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것이라고 정의할 수 있다. 따라서 하나의 실험계획법을 짰다고 하는 것은 해결하고자 하는 문제에 대하여 인자를 선정하고, 실험방법을 택하였으며, 실험순서를 정하고, 실험 후 얻어지는 데이터에 대한 최적분석방법을 선택하였다는 의미이다. 그 중 요인배치법(factorial design)은 인자의 각 수준의 모든 조합에 대하여 실험을 행하는 것으로 실험순서는 랜덤하게 정한다[7]. 인자가 셋 이상인 경우 다원배치법(multi-way factorial design)에 해당하고, 인자 각 수준의 모든 조합에서 실험이 행해지며, 이를 통하여 각 인자의 주효과와 교호작용을 파악할 수 있다. 주효과는 독립된 인자 하나 하나의 효과를 말하며, 교호작용(상호작용)은 두 요인이 서로 상호작용하는지 관찰하는 것으로, 교호작용이 없어야 주효과를 따로

Table 1. Statistical Experimental Parameters and Average Particle Size (nm) for the Case of NaOH as Alkali Source

Sample	MgCl <sub>2</sub> (M)	Alkali/MgCl <sub>2</sub>	Alkali (M)	HT Temp (°C)	Precipitation (PT)			Hydrothermal (HT)		
					PSA (nm)	SEM (nm)	Aggregation factor*	PSA (nm)	SEM (nm)	Aggregation factor*
1	1	1.5	1.5	120	1653	67	24.7	439	90	4.9
2	1	1.5	1.5	180	2697	67	40.3	567	72	7.9
3	1	2.5	2.5	120	386	57	6.8	391	109	3.6
4	1	2.5	2.5	180	1073	63	17.0	482	248	1.9
5	1.5	2	3	150	319	65	4.9	488	205	2.4
6	2	2.5	3	120	379	75	5.1	684	200	3.4
7	2	2.5	3	180	364	115	3.2	721	406	1.8
8	2	2.5	5	180	627	48	13.1	482	173	2.8
9	2	2.5	5	120	315	94	3.4	507	131	3.9

\* Aggregation factor is a ratio of particle size by PSA and SEM

때어서 생각하는 것이 가능하게 된다.

3요인 2수준 요인배치법으로 세가지 요인(Mg염의 농도, 알칼리/Mg의 몰비, 수열온도)의 변화에 따라 수산화마그네슘을 제조하고, 각 요인의 범위 내에서 생성되는 생성물에 대해 1차 입자와 2차 입자의 평균 입도에 미치는 영향을 분석하였다. 그 밖에 알칼리 종류, 수열처리 유무 및 세척 상태가 결정상, 분산성에 미치는 영향을 관찰하고, 수산화마그네슘 난연제를 저분자 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 고분자에 복합화하여 난연특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

## 2. 실험

Table 1의 농도 조건에 따라  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (중국, 99.6%)와 알칼리 수용액(NaOH, 칸도 화학, 97%) 및  $NH_4OH$  (덕산 화학, 28%)을 제조하여, 250 mL 3구 둥근 플라스크에 염화마그네슘 수용액 125 mL를 넣고, 알칼리 용액을 일정한 속도(20 mL/min)로 투입하면서 교반한다. 반응물을 모두 혼합한 뒤 3 h 동안 실온에서 교반하면서 숙성하고, 세척하여 얻은 입자를 알코올에 재분산(고형분 20 wt%)하여 수산화마그네슘 대비 2 wt% 실란(methyltrimethoxysilane, Dowcorning)을 첨가하여 표면 개질하고 이것을 PT (precipitation) 샘플로 구분한다. 세척은 최종 여액의 이온전도도가 1 mS 이하 수준이 되도록 물로 세척하고, 건조는 실온에서 진공건조하였다. 한편, 출발물질의 혼합 교반 및 3 h 숙성 뒤에 수열처리(120, 150, 180 °C) 하고 세척 후 실란으로 표면 개질하여 건조한 샘플은 HT (hydrothermal treatment) 샘플로 구분하였다(Figure 1).

용융 혼합기(Brabender, Plastograph)를 180~200 °C로 유지시키고, LDPE (Low density polyethylene, MFI < 5, 한화석유(주))와 EVA (poly(ethylene-co-vinyl acetate, cable grade VS430, 26% vinyl acetate, 호남석유화학(주)))를 1 : 1 몰비로 투입하여 용융혼합하고, 용융된 LDPE + EVA 수지에 50, 55, 60 wt% 되도록 난연제를 첨가하고 완전히 혼합한다. 이때 브라벤더(Brabender)는 10 min 동안 180 °C, 60 rpm, torque 4~15 Nm를 유지하였다. 난연 복합체를 냉각한 후에 적당한 크기로 자른 뒤, 핫프레스(Hot press)의 온도를 230 °C로 설정하여 몰드에 복합체를 넣고 5 min간 가열, 가압(6000 psi) 한 뒤 2~3 차례 몰드 내의 공기를 빼주는 작업을 실시하고 5 min간 다시 가열, 가압한 다음, Cooling press로 옮겨 냉각시킨 뒤 꺼내어 시편을 몰드에서 분리한다.

최종 수산화마그네슘 입자 샘플은 전계방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM 6700F, JEOL)으로 형상 및 크기를 관찰하였다. FE-SEM 이미지에서 20여 개 입자의 크기를 재고, 평균을 취하였다. X-선 회절분석(X-ray diffraction, M03XHF<sup>22</sup>, Mac Science)으로 생성된  $Mg(OH)_2$ 의 결정상을 확인하고, 전기영동광산란계(Dynamic light scattering, ELS-8000, Photal)로 입자의 평균 크기를 보고, 질소흡착법(BET, tristar 3000, Micromeritics)로 비표면적을 측정하였다. 또한 제조된 몇 가지 특징적인 수산화마그네슘을 고분자와 복합화하여 얻은 복합체 시편에 대해서는 한계산소지수(Limited oxygen index)와 UL-94 연소시험기(Festec International Co., LTD)로 난연 특성을 평가하였다. 한계산소지수 평가는 ISO 4589에 따라 시편(120 × 10 × 4 mm)을 제작하여 23 ± 2 °C, 50 ± 5 %RH의 항온항습챔버(혹은 데시케이터)에서 24 h 동안 전처리를 한 후 실시한다. 한계산소지수 장비에 시편을 수직으로 세운 후, 일정한 유량의 고순도 질소와 산소를 유입시켜 측정하고자 하는 산소지수 수치를 설정한다. 그 뒤 불꽃 길이가 3 cm를 유지하는 점화장비를 이용하여 시편의 상부면 점화법(A type)으로 점화시킨 뒤 시편이 타는 시간 및 길이를 측정하여 한계산소 지수를 측정한다. UL-94 시험은 ASTM D635-77에 따라 127 × 12.7 × 3

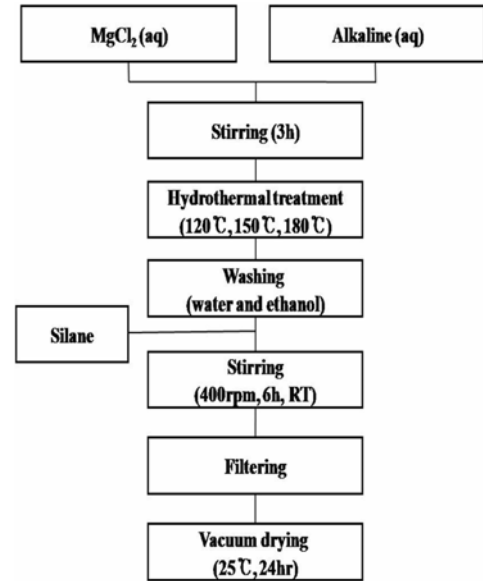


Figure 1. Preparation of  $Mg(OH)_2$  flame retardant.

mm 크기의 시편면에 수직으로 세워 버너로 시편에 불을 붙여 일정시간 내에 저절로 시편에 붙은 불이 꺼지는 정도에 따라서 V-2, V-1, V-0로 나누어진다. V-0는 10 s간 불을 붙은 후 버너를 제거하고 시편에 붙은 불이 꺼지기까지의 시간, 즉 시편이 타는 시간이 10 s를 초과해서는 안되며, 연소 시 녹아 떨어지는 불똥에 의해 약 30 cm아래에 놓여 있는 탈지면에 불이 발화해서는 안된다. 이때 측정하는 모든 시편이 동일 조건을 만족하여야 한다. 이 경우 합계 연소시간은 50 s 이내에 들어야 한다. V-1, V-2는 기본적 시험법은 V-0와 동일하고, V-1의 경우 타는 시간이 30 s 이내여야 하고 연소시간 합계가 250 s 이내에 들어야 한다. 또한 시편 아래에 설치한 탈지면이 불똥에 의해 발화해서는 안된다. V-2는 V-1과 동일 조건이지만 시편 아래에 설치한 탈지면이 발화되어도 된다.

## 3. 결과 및 고찰

출발물질의 농도와 수열처리 온도에 따라 생성된 입자의 SEM 형상(Figure 2) 관찰로 출발물질의 농도에 따라 수열처리가 입자 크기에 미치는 영향을 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 침전법에서 생성되는 입자의 크기는 출발물질의 농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보이지만, 수열처리 과정에서 출발물질의 농도 및 수열처리 온도 조건에 따라 생성되는 입자의 크기는 달라지는 것을 관찰할 수 있다. Figure 2(a), (c), (e)는 침전법으로 제조된 입자들로 100 nm 내외의 미립자인 반면, Figure 2(b), (d), (f)는 수열처리 과정에서 입자의 성장이 있어, 그 평균입경이 각각 약 440 nm, 490 nm, 720 nm 수준으로 증가하였다. 육각판상 형태가 보이긴 하나 입자가 커지면서 점점 둥근 형태로 변해가는 것을 볼 수 있다.

생성물의 X-선 회절 패턴(Figure 3)을 보면, 보고된 수산화마그네슘(JCPDS 7-239)의 회절피크 패턴과 일치한다. 수열처리 유·무 및 온도에 관계없이  $2\theta$  값이 18도 정도인 (001)면의 피크 강도(intensity)가 (101)면의  $2\theta$  값의 피크보다 크게 나타났다. 육방정계(hexagonal) 구조의  $Mg(OH)_2$  위치에서 뚜렷한 피크가 관찰되지만, 수열처리 유무에 따라 X-선 회절 강도 및 강도의 비율( $I_{001}/I_{101}$ )은 현저한 차이가

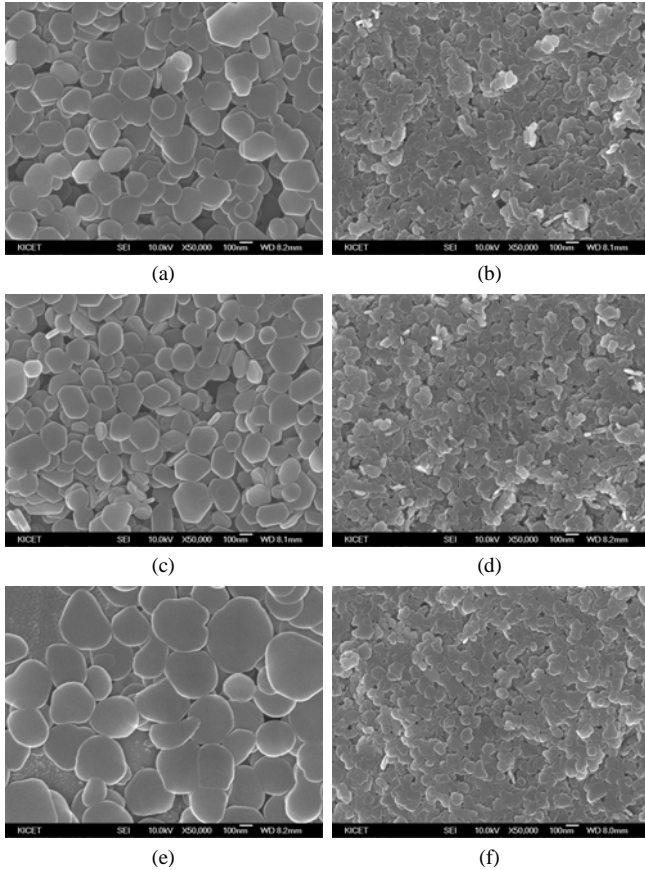


Figure 2. SEM images of Mg(OH)<sub>2</sub> synthesized from MgCl<sub>2</sub> and NaOH : (a) PT-1, (b) HT-1, (c) PT-5, (d) HT-5, (e) PT-7, (f) HT-7

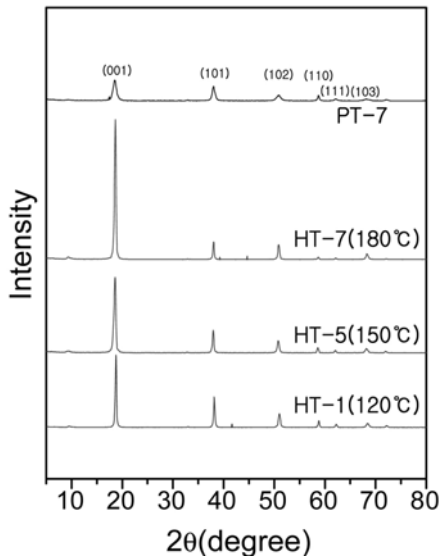


Figure 3. X-ray diffraction pattern of Mg(OH)<sub>2</sub>.

보이며, 출발물질의 농도 및 수열처리 하여 온도 증가에 따라 결정상의 발달로 판상체 크기가 증가하는 것을 볼 수 있고, 이로 인하여 X-선 회절 강도 및 비율( $I_{001}/I_{101}$ )이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

침전법과 수열법으로 제조한 입자에 대해 SEM 이미지 분석 결과로

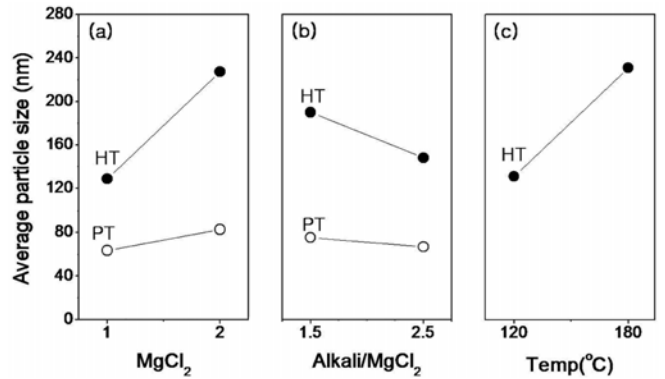


Figure 4. Main effect (size) diagram of average primary particle size (SEM) (○ Precipitation, ● Hydrothermal) according to (a) MgCl<sub>2</sub>, (b) alkali/Mg mole ratio, (c) hydrothermal temperature.

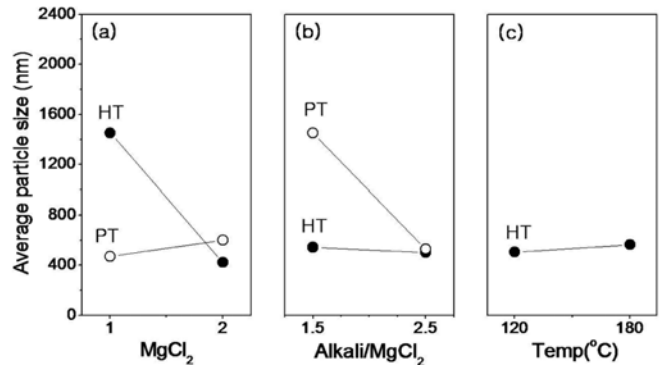


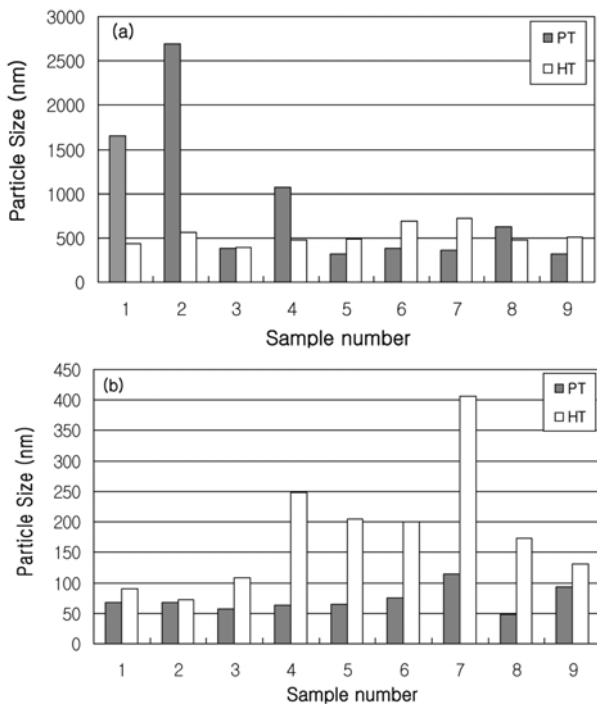
Figure 5. Main effect (size) diagram of average secondary particle size (PSA) (○ Precipitation, ● Hydrothermal) according to (a) MgCl<sub>2</sub>, (b) alkali/Mg mole ratio, (c) hydrothermal temperature.

얻은 1차 입자의 평균입경에 대한 주효과도는 Figure 4에 나타내었다. MgCl<sub>2</sub> 농도가 높을수록 입자 크기가 커지지만, 알칼리/Mg 몰비가 높을수록 입자크기는 작아지며, 수열처리에 의해 뚜렷한 입자 성장이 확인되며, 실험 범위 내에서는 침전법에서는 MgCl<sub>2</sub> 농도가 미치는 영향이 미미하지만, 수열처리한 샘플의 경우 MgCl<sub>2</sub> 농도와 온도가 입도에 미치는 영향이 알칼리/Mg 몰비가 입도에 미치는 영향보다 더 크다. 동적광산란법으로 측정된 평균 입경은 1차 입자의 응집 상태를 반영한 2차 입경에 해당하며, 이에 대한 주효과도 분석결과를 Figure 5에 나타내었다. SEM 관찰과 달리 침전 샘플은 MgCl<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 입자 크기가 감소하고, 알칼리/Mg 몰비가 높을수록 입자크기가 작아진다. 수열처리 샘플은 요인별 평균입경에 미치는 영향이 1, 2차 입경에서 동일한 경향성이 관찰되었다. 직선의 기울기가 클수록 MgCl<sub>2</sub> 농도와 알칼리/Mg 몰비, 온도의 요인이 평균입경에 미치는 영향이 더 크다. 따라서 침전법으로 제조한 경우, 동적광산란법으로 측정된 2차 입자의 평균입경이 알칼리/Mg 몰비에 따라 변화하는 폭이 가장 크고, 수열처리한 경우, 1차 입자의 크기가 Mg 염의 농도와 수열처리 온도의 영향을 받지만, 그 폭은 상대적으로 작은 편이다. 동적광산란법으로 측정된 결과와 SEM 관찰 결과의 차이점은 알칼리/Mg 몰비가 증가함에 따른 입도 변화로 이는 침전법에서는 알칼리/Mg 몰비가 낮으면 응집성이 높은 입자가 생성될 수 있음을 시사한다. 수열처리 하면 그 응집성은 크게 감소하여 알칼리/Mg 몰비에 미치는 영향이 SEM으로 관

**Table 2. Statistical Experimental Parameters and Average Particle Size (nm) for the Case of NH<sub>4</sub>OH as Alkali Source**

Sample	Pricipitation (PT)			Hydrothermal (HT)		
	PSA (nm)	SEM (nm)	Aggregation factor*	PSA (nm)	SEM (nm)	Aggregation factor*
1	469	173	2.7	605	228	2.7
2	588	186	3.2	768	575	1.3
3	473	215	2.2	719	244	3.0
4	549	255	2.2	717	670	1.1
5	639	252	2.5	577	381	1.5
6	598	314	1.9	622	351	1.8
7	565	155	3.6	477	391	1.2
8	406	283	1.4	620	522	1.2
9	533	504	1.2	717	429	1.7

\* Aggregation factor is a ratio of particle size by PSA and SEM

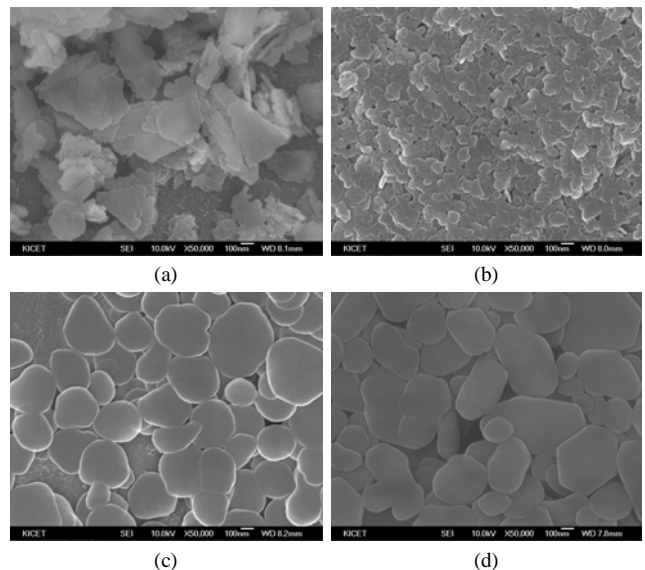


**Figure 6. Comparison of particle size of Mg(OH)<sub>2</sub> with or without Hydrothermal treatment for (a) secondary particle size by dynamic light scattering method and (b) primary particle size by SEM.**

찰되는 1차 입자의 크기에 미치는 경향성과 유사하게 된다.

Figure 6(a)의 동적광산란법으로 관찰한 평균입도를 보면, 1, 2번 샘플인 알칼리/Mg-몰비가 낮은 조건에서는 수열처리 후 평균입경이 크게 증가하고, 고농도 조건에서는 거의 유사하거나 약간 증가하는 경향이다. 한편, Figure 6(b)의 SEM으로 관찰한 평균입도는 MgCl<sub>2</sub> 농도 및 몰 비에 크게 상관없이 전체적으로 수열처리로 평균입경이 증가하는 경향을 보인다. 특히, 알칼리/Mg의 몰비가 2.5일 때 180 °C에서 수열처리한 HT-7 샘플의 입자 크기가 제일 크다는 것을 알 수 있다.

수열처리 전에 잔류하는 염을 제거하고, 물에 재 분산하여 수열처리 (WHT 샘플) 하면, 수열처리하지 않은 샘플보다 입자의 크기와 결정성은 약간 성장하지만, 잔류하는 염이 있는 상태에서 수열처리한 샘플보다는 입자 성장이 덜 일어나고 침전법으로 제조한 입자보다 응집은 현



**Figure 7. Heat treatment effect on Mg(OH)<sub>2</sub> morphologies according to alkali type : (a) PT-7 (NaOH), (b) PT-7 (NH<sub>4</sub>OH), (c) HT-7 (NaOH), (d) HT-7(NH<sub>4</sub>OH).**

저하게 감소하면서, 형상은 수열반응 한 샘플과 유사하게 육각판상형태를 보인다. 따라서 결정성과 분산성이 높은 미립의 샘플을 얻는 것이 가능하다. 수열처리 전(PT)/후(HT, WHT)와 염을 제거하고 수열처리한 샘플의 비표면적은 각각 50 m<sup>2</sup>/g과 16 m<sup>2</sup>/g, 17 m<sup>2</sup>/g으로 수열처리 후 입자 크기가 커짐에 따라 비표면적은 작아지게 되지만, WHT의 경우 염을 제거하고 수열처리하면 SEM으로 관찰할 때 입자는 작게 성장하지만, 비표면적은 수열처리 전/후에 확연하게 달라지는 것으로 관찰된다.

알칼리 종류에 따른 특성을 비교하기 위해, Table 1의 조건으로 MgCl<sub>2</sub>와 NH<sub>4</sub>OH를 출발물질로 제조한 Mg(OH)<sub>2</sub>로의 평균입경 정보를 Table 2에 정리하였다. 전체적으로 NaOH 사용한 경우보다 응집도가 낮고 분산성이 우수하다. 전기영동광산란계로 측정한 평균 입자크기인 PSA (particle size analyzer) 결과를 SEM으로 측정한 평균입자 크기로 나눈 값을 응집도(aggregation factor)로 정의하고, Table 1, 2에 평균 입자 크기와 함께 정리하였다. SEM으로 관찰되는 입자 크기를 1차 입자크기로, PSA를 2차 입자크기로 간주하여, 응집도는 입자의

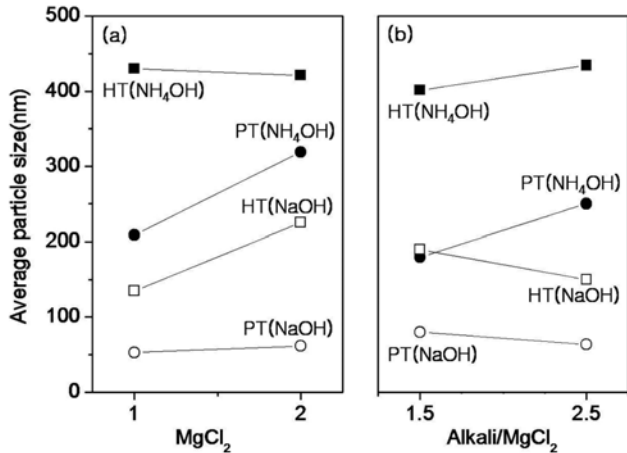


Figure 8. Main effect diagram of average particle size (SEM) according to alkali type and hydrothermal treatment. (○) PT (NaOH), (●) PT (NH<sub>4</sub>OH), (□) HT (NaOH), (■) HT (NH<sub>4</sub>OH) according to (a) MgCl<sub>2</sub>, (b) Alkali/Mg mole ratio.

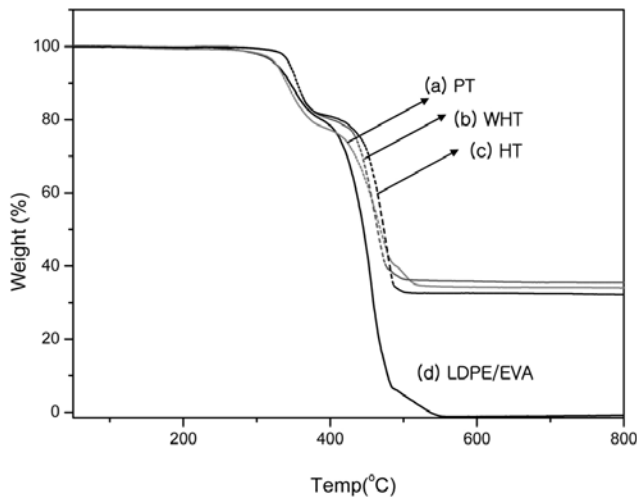


Figure 9. TGA curves of Mg(OH)<sub>2</sub>/LDPE/EVA composites with various Mg(OH)<sub>2</sub> source (a) HT, (b) WHT, and (c) PT in 50 wt% filling condition, and (d) LDPE/EVA pure resin.

응집성을 관찰하는 지표가 될 수 있다. 즉, 응집도가 1이라는 것은 1차 입자의 크기와 2차 입자의 크기가 동일하며 응집성이 없는 경우이고, 응집도 수치가 클수록 응집성이 높은 것을 의미한다. 특히, 7번 조건에서 Tables 1, 2의 응집도를 보면 알칼리 종류에 상관없이 수열처리 후에 응집도는 낮아지지만, NH<sub>4</sub>OH가 사용된 경우 응집도는 더욱 낮아지는 것을 관찰하였다(Figure 7). 수열처리 후에 응집성이 낮아지는 것은 수열처리하는 동안 미립의 활성도 높은 표면에서 용해 및 결정화 과정을 거치면서 입자가 성장하고, 안정화되면서 응집성이 낮아지는 것으로 추정된다. 실험계획법(DOE)에 대한 분석결과로 Figure 8의 알칼리 종류 및 알칼리/Mg 몰비에 따른 입자의 평균입경에 대한 주요 과도를 보면, 전체적으로 NH<sub>4</sub>OH가 사용된 경우 평균 입경은 조금 더 큰 것으로 관찰되었다. 특히 알칼리/Mg 몰비가 높아질수록 입자 크기는 성장하는 경향이다. NaOH 조건에서는 알칼리 농도가 높을수록 입자의 크기는 작아졌으나 NH<sub>4</sub>OH의 경우는 그 반대로 입자가 커졌다.

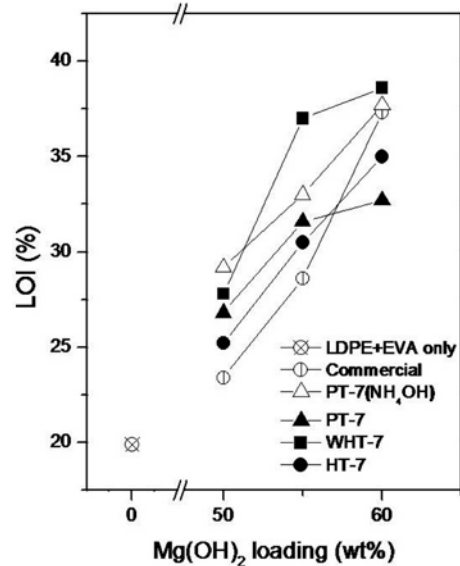


Figure 10. LOI (Limited Oxygen Index) values with increasing flame retardants loading for various flame retardants Mg(OH)<sub>2</sub>: PT-7, HT-7, WHT-7 (NaOH), PT-7 (NH<sub>4</sub>OH), and commercial.

NH<sub>4</sub>OH의 경우는 NaOH 대비 알칼리도가 낮아서, 초기 입자의 생성 속도도 느리고, 따라서 생성되는 시드의 수가 제한적이라서 입자 성장 속도가 시드가 생성되는 속도보다 빠르기 때문에 입자의 크기가 상대적으로 크고, 표면에 잔류하는 NH<sub>4</sub>로 인해 분산성이 향상되는 것으로 추정된다.

LDPE-EVA 수지와 Mg(OH)<sub>2</sub> 난연제를 용융 혼합하여 제조한 복합체 시편의 난연특성은 열중량법과 연소시험(한계산소지수와 UL-94 수직연소시험)을 통해 평가하였다. 순수 LDPE/EVA 수지 대비 난연제가 첨가된 복합체의 열특성을 비교한 결과(Figure 9), 순수 레진의 경우 300~550 °C에서 완전 연소되지만, Mg(OH)<sub>2</sub> 난연제가 50 wt% 첨가된 Mg(OH)<sub>2</sub>/LDPE/EVA 복합체는 질량이 감소되기 시작하는 온도가 상당히 지연되고, 연소 후 잔존 질량이 약 32~35% 수준이다. 그러나, 이것은 불완전 연소한 수지가 남은 것은 아니고, 수산화마그네슘이 분해되어 남은 산화마그네슘의 양에 해당된다. 공급된 열이 고분자 연소에 사용되기 전에 수산화마그네슘 난연제가 산화마그네슘과 물로 분해되는 흡열반응에 공급되어, 고분자 연소를 지연하는 효과를 준다. 특히 수열처리된 수산화마그네슘(HT, WHT)이 400 °C까지의 질량변화가 적고, 결정성이 높고 입자가 큰 HT 시편의 경우 가장 높은 온도에서 질량감소가 일어난다.

Mg(OH)<sub>2</sub>가 충전된 복합체의 LOI는 일반적으로 Mg(OH)<sub>2</sub> 입자의 크기가 작아지면, 높아지는 것으로 알려져 있지만, 알칼리 종류에 따른 특성은 보고된 바가 없다. Figure 10는 LDPE + EVA 복합 수지에 난연제의 함량을 50%, 55%, 60%로 충전한 복합체의 한계산소지수로, NaOH를 알칼리 소스로 제조된 Mg(OH)<sub>2</sub> 3종(PT, HT, WHT)에 대하여 한계산소지수를 비교하면, 50% 충전 조건에서는 세척 후 수열반응한 WHT 복합체가 가장 높게 나타났고, PT-7은 수열반응한 HT-7보다 LOI 값이 높게 나타났다. 함량이 55%일 때는 50%와 유사한 값으로 같은 패턴으로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 함량이 60%일 때는 PT-7는 함량이 55%일 때보다 LOI값이 별로 증가하지는 않았고, WHT-7와 HT-7의 LOI 값은 계속 증가하는 경향성을 보였다. 특히 수열처리 전에 세척과정을 거친 WHT-7 복합수지의 난연성이 PT-7에

비해 상대적으로 높은 것을 보면, 입자 크기가 작을수록 난연성은 향상되지만, 분산성이 확보되지 않는 샘플은 예외적인 경향성이 관찰될 수 있다는 것을 시사한다. 즉,  $Mg(OH)_2$  난연제의 2차 입경과 분산성이 LOI에 영향을 미치는 주요 인자이며, 고함량에서는 분산성이 더 많은 영향을 줄 수 있는 것으로 추정된다. 또한  $NH_4OH$ 로 제조된  $Mg(OH)_2$ 가 입자 크기는 더 크지만, 50~60% 함량으로 충전된 경우 HT-7 (NaOH)와 PT-7 (NaOH)보다는 높은 LOI를 나타내었다. 이것은 입자의 크기는 약간 더 크지만, 분산성이 상대적으로 우수하며, 잔류하는  $NH_4^+$  이온이 난연성 향상에 상승효과를 준 것으로 추정된다. 실제로 잔류하는 N 성분의 함량 평가(산소/질소 분석기(TC600, LECO Co.) 결과 0.2%의 질소 성분이 잔류하는 것이 관찰되었다. 질소 성분을 함유하는 난연제로 멜라민, 암모늄염 화합물 등을 들 수 있고, 특히 멜라민계 난연제는 Nylon6에 5 wt% 함량으로 적용하여 V-0 등급의 난연 Nylon6 수지를 제조하는 것이 가능한 것으로 알려져 있다[8]. UL-94 수직연소시험에서 함량이 60% 샘플은 입자의 크기와 생성 조건에 차이 없이 V-0 등급으로, UL-94로 평가되는 난연성은 우수하고, 입자의 크기가 감소함에 따라 전반적으로 LOI는 감소하지만, 침전법으로 제조된 미립의 응집상 샘플은 고분자 내에서의 분산성도 상대적으로 떨어져서 LOI 값이 상대적으로 낮았다. 50% 충전 복합시편에서는 샘플의 반은 타지만, 순수한 수지가 동일시간 화염에 노출하면 1회 점화로 거의 연소되는 것과 비교하였을 때는 연소가 상당히 억제되는 결과이다. 55% 충전 조건에서 수열반응 하지 않은 샘플(PT)과 세척 후 수열처리한 샘플(WHT)이 복합화된 시편에서 각각 V-1, V-2가 나왔다. 입자의 크기가 미립인  $Mg(OH)_2$ 가 분산성은 다소 떨어지지만, UL-94 연소시험 조건에서는 난연 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. LOI 값과 UL 등급과 대략적인 상관성은 있지만, LOI 값이 높다고 UL 등급이 반드시 높은 것은 아니라는 것을 알 수 있고, 따라서 연소 특성은 다양한 방법으로 평가되고 종합적으로 판단되어야 하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

실험계획법(Design of experiment)으로 마그네슘염과 알칼리를 출발물질로 하는 수산화마그네슘 제조에서 공정 변수가 생성되는 입자의 크기, 형상 및 응집도에 미치는 영향에 대해 연구하고, 수산화마그네슘이 LDPE-EVA 수지에 난연제로 적용될 때 입자의 특성이 난연성

에 미치는 영향을 관찰하였다. 수열합성에서는 알칼리/ $MgCl_2$  몰 비가 낮을수록,  $MgCl_2$  농도와 수열처리 온도가 높을수록 평균입경은 커지고 1차 입자 크기와 2차 입자 크기가 유사하지만, 침전법으로 제조한 수산화마그네슘은 1차입자의 응집현상으로 2차 입경은 커지며, 응집성은 알칼리원의 종류와  $MgCl_2$ 의 농도에 따라 달라졌다. 알칼리원의 종류에 따른 차이는  $NH_4OH$ 를 사용한 경우 NaOH를 사용한 것보다 입자의 크기가 커지고 분산성이 우수하였다. 수열처리 전 세척과정을 거치면 분산성이 우수한 미립의 수산화마그네슘을 제조할 수 있다. LDPE와 EVA 혼합수지에 혼합하여 난연특성을 비교하였을 때, 일반적으로 2차 입경 크기가 감소함에 따라 한계산소지수는 상승하지만, UL-94에서는 1차 입자가 작은 경우에 더 우수한 등급을 받는 경우가 있었다. 60%의 높은 함량에서 입자의 제조경로와 무관하게 모든 샘플이 V0 등급이지만, 1차 입자가 미립이더라도 응집성이 있는 경우 한계산소지수가 상대적으로 낮은 것을 관찰하였다. NaOH로 제조된  $Mg(OH)_2$ 보다  $NH_4OH$ 로 제조된  $Mg(OH)_2$ 가 LDPE-EVA 복합체에서 LOI 상승폭이 더 컸다. 이것은 입자의 크기는 상대적으로 크지만, 판상비가 높고, 분산성이 우수하기 때문으로 추정된다.

#### 참 고 문 헌

1. Flame Retardant Market and Environmental Regulation, CISCHEM. Com. Co., Ltd., Seoul (2005).
2. J.-P. Hsu and A. Nacu, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **262**, 220 (2005).
3. C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, and R. Cloots, *J. Cryst. Growth*, **249**, 321 (2003).
4. C. Yan, D. F. Xue, L. Zou, X. Yan, and W. Wang, *Journal of Crystal Growth*, **282**, 448 (2005).
5. X. Lv, Hari-Bula, M. Li, X. Ma, S. Ma, Y. Gao, L. Tang, J. Zhao, Y. Guo, X. Zhao, and Z. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, **296**, 97 (2006).
6. Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang, and Y. Qian, *Chem. Mater.*, **13**, 435 (2001).
7. S. H. Park, *Modern design of experiment*, Minumsa, Seoul (1982).
8. D.-H. Kim, K.-S. Ryu, and Y.-G. Son, *J. of Kor. Aca. Ind. Soc.*, **7**, 743 (2006).