Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 28, No. 1, pp. 51-56 January 2015
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.1.51
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

나노클레이 첨가에 따른 할로겐프리 난연컴파운드의 수직난연 특성 향상에 관한 연구

황찬연[1], 양종석[2], 성백용[2], 김지연[1], 박대희[1,a]
[1] 원광대학교 정보통신공학과
[2] (주)디와이엠

A Study on Perpendicular Flame Retardant Characteristic Improvement of Halogen-free Flame Retardant Compounds by Nanoclay Addition

Chan-Yun Hwang[1], Jong-Seok Yang[2], Baeg-Yong Seong[2], Ji-Yeon Kim[1], and Dae-Hee Park[1,a]
[1] Department of Information & Communication Engineering, WonKwang University, Iksan 570-749, Korea
[2] DYM Co., Ltd., Cheonan 331-290, Korea

(Received December 3, 2014; Revised December 12, 2014; Accepted December 16, 2014)

Abstract: The object of this study is to obtain the optimum mix proportion of halogen free compound with flame resistance and, for the purpose, thermal/electrical characteristics test are conducted using compatibilizing agents, flame resistance agents, hydroxide aluminum, sunscreen, antioxidant and silicon oil on the base resin of linear low density polyethylene (LLDPE), Ethylene vinyl acetate copolymer (EVA). Existing compound method accompanies many requirements to be satisfied including a lot of addition of flame resistance agents, prohibition of impact on mixing capability with base and property and etc. In this study, different from the existing method, the optimum mix proportion is determined and experimented by adding nano clay. Oxygen index test shows no difference between specimens while T-6, T-9 shows oxygen index of 29[%] and 26[%], respectively. This is concluded that hydroxide aluminum, which is a flame resistance agent, leads low oxygen index. From UL94-V vertical flame resistance test, the combustion behavior is determined as V-0, Fail based on UL94-V decision criteria. Viscometry shows low measurements in specimens with separate addition of compatibilizing agents or nano clay. Volume resistivity test shows low measurement mainly in specimens without compatibilizing agents. Therefore, with the flame resistance compound shows better performance for thermal/electrical property and the optimum mix proportion are achieved among many existing materials.

Keywords: Nanoclay, Flame retardant, Halogen free, Thermal resistance, Oxygen index

1. 서 론

최근에는 난연화 연소 시 발생하는 연기, 유해가스 등을 최소화하는 목적 외에 환경 친화적인 난연컴파운드 개발을 위한 노력이 가속화되고 있다. 플라스틱의 용도가 광범위하게 확대됨에 따라, 화재 발생 시 안전을 고려한 난연화 필요성이 지속적으로 증대되고 있다 [2,5].

a. Corresponding author; parkdh@wku.ac.kr

Copyright ©2015 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Composition of specimens.

Ingredients	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
LLDPE	40	40	40	40	40
EVA	60	60	60	60	60
Compatibilizer	0	5	10	15	0
Nanoclay	0	0	0	0	5
Aluminum hydroxide	150	150	150	150	150
Sunscreen	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Phenolic Antioxidants	1	1	1	1	1
Sulfur Antioxidants	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Silicone oil	1	1	1	1	1
Total	253	255	260	265	255

Ingredients	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
LLDPE	40	40	40	40	40
EVA	60	60	60	60	60
Compatibilizer	0	10	10	10	10
Nanoclay	10	5	10	10	15
Aluminum hydroxide	130	150	150	110	150
Sunscreen	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Phenolic Antioxidants	1	1	1	1	1
Sulfur Antioxidants	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Silicone oil	1	1	1	1	1
Total	240	265	270	230	275

그러나 할로겐 원소를 첨가할 경우, 화재 발생 시 염화수소(HCl), 브롬화수소(HBr), 불화수소(HF) 등의 독성, 부식성 가스 및 스모그를 발생시켜 불꽃에 의한 인명 피해보다는 월등히 큰 인명 살상 및 재산 피해가 연소가스에 의해 일어나는 결과를 초래하기 때문에 본 논문에서는 기존 논문과는 다르게 나노클레이를 첨가하여 시험하였다 [3].

나노클레이는 대부분 실리카와 같은 구형의 무기입자와 달리 종횡비가 큰 판상구조를 이루고 있다. 판상구조의 클레이를 이용하여 나노복합체를 제조하면 충전제와 고분자 간 접촉 면적이 넓어져 충전효과가 기존 복합체에 비해 훨씬 커진다. 따라서 클레이를 이용한 고분자 기반 나노복합체는 다른 무기입자에 비해 비교적 적은 양을 첨가하여 나노클레이, 난연제, 상용화제 및 기타 첨가제의 최적함량을 결정해야 한다. 따라서 본 논문에서는 난연컴파운드의 물성이 향상되고 최적의 배합을 도출함으로 기존보다 우수한 구현을 목표로 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용된 베이스 폴리머는 선상저밀도 폴리에틸렌 [LLDPE](MI 1.0), 에틸렌 초산비닐 공중합체 [EVA](24 VA%, MI 2.0)를 사용하였으며 상용화제 (modifier polymers MI 1.5, melting point 119℃), 난연보조제 (나노클레이), 수산화알루미늄 (particle size 1.7 ~2.1[μm], 자외선 차단제 (oilgomeric hindered amine light stabilizer, HALS), 페놀계 산화방지제 (phenolic antioxidant), 황계 산화방지제 (thiophenol antioxidant), 실리콘 오일 (활제)을 배합해 표 1과 같이 나타내었다 [1].

각각의 시편들은 약 130℃의 오픈 롤 [open roll]로 베이스 폴리머를 먼저 용융 혼련시킨 후 각종 필러와 첨가제를 넣고 약 20분 동안 혼련한 후 170℃에서 5분간 200 kg/cm^{2}의 압력으로 프레싱하여 1 mm (일반 물성 측정용), 3 mm (산소지수 UL 94-V, 수직난연 측정용) 시트 형태로 제작하였다.

2.2 난연 특성 시험

2.2.1 산소지수 측정

시험조건 하에 있어서 수산화알루미늄(ATH) 난연제 첨가량 변화에 따라서 제작된 시편이 연소를 지속하기에 필요한 산소의 부피 퍼센트(%)로서 나타나는 최저 산소 농도 수치(산소지수)로 난연 특성을 평가하기 위하여 실시하였다.

난연성 컴파운드의 난연도 지표인 산소지수 시험은 ASTM D2863에 따르며, 산소지수는 질소와의 혼합기체에 의해 연소가 일어날 수 있는 산소의 최소 농도를 말한다. 일반적으로 물질의 발화 또는 점화 저항성이 클수록 산소지수 값은 크다. 혼합기체의 온도가 산소지수에 영향을 미치며, 표준 대기의 산소 농도는 21[%]이다. 따라서 산소지수 21 이하의 컴파운드는 대기 중에서 쉽게 가연성으로 된다.

$$O.I(\%)=O_2(l/min)/O_2(l/min)+N_2(l/min)\times 100 \quad (1)$$

2.2.2 UL 94-V 수직난연 시험

UL 94-V 수직난연 시험은 플라스틱 제품의 수직

Table 2. UL 94-V Vertical flame retardant test rating.

UL 94-V Test Rating	V-0	V-1	V-2
Individual after flame time, t1 or t2	≤10 sec.	≤30 sec.	≤30 sec.
Total after flame time for any condition set, t1+t2 for the 5 specimens	≤50 sec.	≤250 sec.	≤250 sec.
After flame plus after glow time for each Individual specimen after the second flame application, t2+t3	≤30 sec.	≤60 sec.	≤60 sec.
Burning up to the holding clamp(125 mm)	No	No	No
Cotton Ignition	No	No	No

방향으로 불꽃을 가했을 때, 제품의 연소 양상 및 주위로의 화염 전파 정도를 평가하는 시험이다. 시험은 20 mm 길이의 불꽃을 10초 간 시편에 접염 후, 시편의 연소 시간 t1 측정 및 연소 양상을 기록한다.

1차 접염 후 연소가 종료되면, 다시 10초 간 접염 후 시편의 연소 시간 t2 및 불똥이 맺힌 시간(glowing time) t3를 측정하고, 연소 양상을 기록한다. t1, t2, t3의 연소 시간 및 연소 양상을 판단하여 등급을 V-0, V-1, V-2 산출한다. 시편의 연소 시간 t1, t2, t3 및 연소 양상에 따라 표 2의 기준을 적용하여 등급을 부여한다 [4].

2.2.3 점도 측정

점도 측정은 무늬점도계에 의하여 측정된 미가교 라스틱 복합체의 점도이다.

본 실험에서는 ASTM D1646 규격에 따랐으며 고분자의 분자량을 상대적으로 추정할 수 있는 수치로서 140℃에서 1분 간 예열한 후부터 4분 후 측정된 토오크 값으로 ML1+4, 140℃로 표시하였다.

2.2.4 체적저항 측정

고체 유전체의 표면 및 체적 저항률을 측정하는 방법은 주로 ASTM D257 규격에 따른다. 이 방법은 정확하게 측정할 수 있는 방법이지만 시료의 상태나 조건에 따라 측정의 정확도가 크게 달라질 수 있으므로 주의해야 한다. 측정 방법은 3단자 전극으로 구성되어 Hi 단자와 Lo 단자 사이에 전류계를 직렬로 연결한 후 누설 전류로 인한 오차 요인을 감소시키기 위하여 guard 단자를 접지시킨 후 시험전압을 공급하여 전류를 측정한다 [6].

3. 결과 및 고찰

3.1 난연 특성시험 결과 및 고찰

3.1.1 산소지수 측정

산소지수 실험은 시편 T-1~T-10까지의 배합을 기준으로 실험을 측정하였다. 시편별로 큰 차이는 없었으나 T-6, T-9가 각각 산소지수 29[%], 26[%]를 나타냈다. 다른 시편들은 수산화알루미늄을 150(PHR)으로 기준을 잡았고, T-6, T-9를 각각 수산화알루미늄을 130, 110(PHR)으로 다른 시편들보다 적게 첨가하기 때문에 결과적으로 수산화알루미늄이 난연 역할을 하는 난연제이기 때문에 산소지수 결과가 낮게나온 것으로 판단된다. 따라서 소재의 산소지수가 클수록 난연 성능이 우수하다고 볼 수 있다 [6].

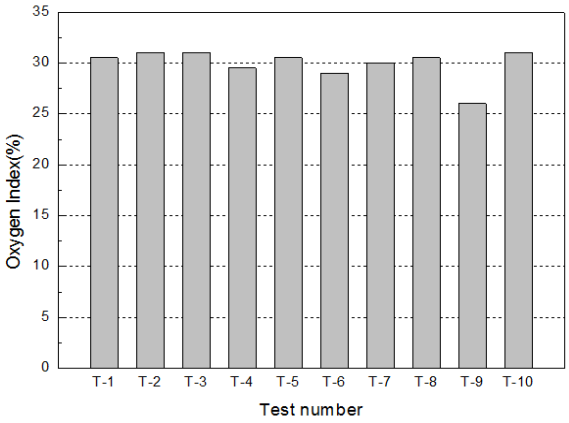

Fig. 1. Oxygen index measurement graph.

3.1.2 UL 94-V 수직난연 시험

본 실험 UL94-V 수직난연 시험은 시료를 클램프에 수직으로 취부하고, 20 mm 화염에 10(s) 적용을

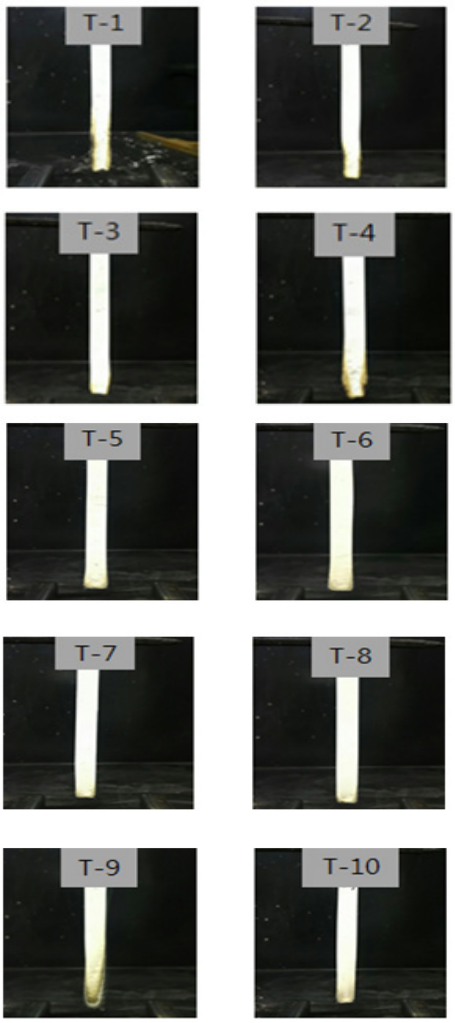

Fig. 2. Vertical flame retardant UL94-V test.

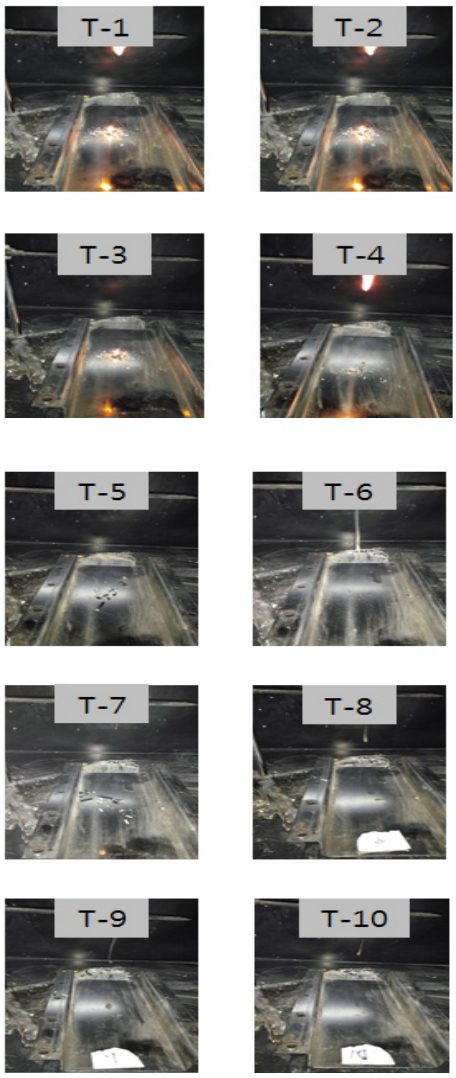

Fig. 3. Char formation, dripping test.

Table 3. Test measurements.

Test methods	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Oxygen Index(%)	30.5	31.0	31.0	29.5	30.5
Vertical flame retardant UL94-V	Fail	Fail	Fail	Fail	V-0
Viscosity	44.7	48.8	54.2	56.3	44.9
The volume resistivity(Ω·㎝)	1.07×10^{15}	7.45×10^{14}	7.10×10^{14}	1.23×10^{15}	5.64×10^{13}
Char formation	X	X	X	X	△

Test methods	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
Oxygen Index(%)	29.0	30.0	30.5	26.0	31.0
Vertical flame retardant UL94-V	V-0	V-0	V-0	Fail	V-0
Viscosity	40.5	60.3	66.3	53.1	73.7
The volume resistivity(Ω·㎝)	7.49×10^{13}	4.76×10^{14}	5.99×10^{14}	6.84×10^{14}	4.72×10^{14}
Char formation	O	△	O	O	O

2회 실시하고, 표 2의 UL94-V 판정 기준에 의하여 그 연소거동을 V-0, V-1, V-2, Fail로 판정을 실시한다. 따라서 UL94-V 실험으로 난연성을 측정하였다.

표 3을 보면 T-1~T-4까지 결과가 Fail로 나온 것을 알 수가 있다. 수직난연 시험에서는 연소되지 않은 시편은 나노클레이가 첨가되어있고 연소된 시편은 나노클레이를 첨가하지 않았다. 이는 그림 2를 보면 난연 보조제인 나노클레이가 첨가되지 않기 때문에 Fail로 나타남을 볼 수 있다.

T-5~T-10의 경우, V-0로 등급 결과가 나왔다. T-9의 경우는 난연제인 수산화알루미늄이 다른 시편들보다 적게 첨가되었기 때문에 Fail로 나타났다.

그림 3을 보면 고분자 수지내부로의 연소 시 공급되는 연료의 공급을 물리적으로 차단해주는 Char 형성을 통하여 난연 효과를 보여주고 있다. Char를 형성하고 V-0 등급으로 우수한 결과를 나타내 고효율의 수지로 볼 수 있다.

3.1.3 점도 측정시험

본 실험 점도 측정에서는 시편에 상용화제, 나노클레이가 각각 첨가되었을 경우 측정값이 낮게 나타났다. 하지만 상용화제, 나노클레이 둘 다 혼합하여 첨가하였을 경우 T-7~T-10 결과값이 높게 나타났다.

T-9의 경우 난연보조제인 수산화알루미늄이 110(PHR)로 적게 첨가되어 낮게 나온 것으로 판단된다.

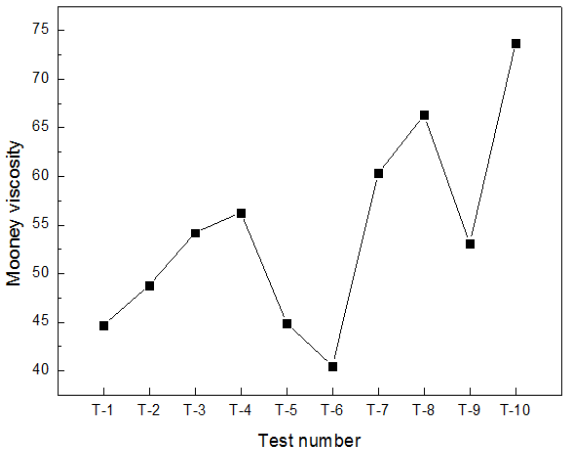

Fig. 4. Viscosity measurements graph.

3.1.4 체적저항 시험

체적저항값은 표 3에 나타내었다. T-1~T-4 시편과 T-7~T-10 시편들이 대체적으로 높게 확인되었다. T-5, T-6의 경우 다른 시편들에 비해 결과가 낮게 확인되었다.

다른 시편들은 상용화제와 나노클레이가 각각 따로 첨가되거나 혼합되어 첨가가 되었지만 T-5, T-6의 경우 상용화제가 첨가되지 않고, 나노클레이만 첨가되어 체적저항이 낮은 수치로 나온 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 시험에서는 나노클레이 첨가에 따른 할로겐프리 난연컴파운드의 수직난연 특성에 관하여 물성적 실험을 T-1~T-10까지의 시료를 두고 실험하였다. 산소지수 측정의 경우 수산화알루미늄이 적게 첨가된 T-6(130PHR), T-9(110PHR)는 다른 시편들보다 낮게 결과가 나타났다.

수직난연 시험에서는 그림 2를 보면 연소되지 않은 시편은 나노클레이가 첨가되어있고 연소된 시편은 나노클레이를 첨가하지 않았다. 그림 3을 보면 나노클레이 첨가 효과로 Char 형성이 잘되어 T-5~T-10 시편이 V-0로 등급이 나타났다. (T-9는 수산화알루미늄 첨가량이 적어서 변수로 작용해 Fail로 결과가 나타났다).

점도시험은 상용화제, 나노클레이 둘 다 혼합하여 첨가하는 것보다 하나만 첨가하여 시험하는 것이 점도 측정값이 더 적게 나타나는 것으로 판단된다. 체적저항 시험에서는 T-1~T-4, T-7~T-10 시편들의 경우 대체적으로 높게 확인되었지만, T-5, T-6의 경우 상용화제가 첨가되지 않아 체적저항이 낮게 나온 것으로 판단된다.

그림 3을 보면 Char 형성실험에서도 나노클레이가 매우 우수한 것을 알 수 있다. 난연보조제인 나노클레이는 난연성에 있어 시너지 효과를 주고 Char형성을 통해 화재 시 재료의 원래 형상이 그대로 유지되고, 분진이 발생하지 않아 실험적으로 나노클레이가 첨가된 시편들이 우수하다는 것을 알 수가 있다.

차후에 피복재료에 충분히 사용이 가능하리라 판단이 되고, 나노클레이가 첨가된 시편들의 경우 점도가 높게 나왔으며, 이러한 문제점은 차후에 개선되어야 할 부분이라고 사료된다.

REFERENCES

[1] Y. D. Kim, *Sungkyunkwan University Polymer Engineering, Elastomer,* **37**, 177 (2002).

[2] J. W. Ha, *Soon Chun Hyang University School of Chemical Engineering* (2003).

[3] J. H. Lee, *Sungkyunkwan University Polymer Engineering, Polymer(Korea),* **27**, 569 (2003).

[4] S. S. Choi, *Sang Myung University Industrial Chemistry, Elastomer,* **37**, 224 (2002).

[5] Y. S. Jeong, *ECO Characteristic of ATH - Filied*

XLPE Compound Composites, Wiscom R&D, KIEEME (2003).

[6] G. B. Gim, *Dongguk University, Safety Engineering, Master's Thesis,* **28**, 40 (1998).