Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 28, No. 2, pp. 126-130 February 2015
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.2.126
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

나노클레이 첨가에 따른 할로겐프리 난연컴파운드의 기계적 특성에 관한 연구

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

A Study on Mechanical Properties Improvement of Halogen-free Flame Retardant Compounds by Nanoclay Addition

Chan-Yun Hwang[1], Jong-Seok Yang[2], Baek-Yong Sung[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 5, 2014; Revised December 22, 2014; Accepted December 23, 2014)

Abstract: In this study, some materials are organized and experimented with variables to obtain the optimum mix proportion for the mechanical property of halogen free flame resistance compound with varying addition of nano clay. Tensile strength, density and stiffness are tested in the room temperature. In this study, unlike existing layered structure, nano clay with tabular structure is used and sufficient stiffness, strength, thermal stability and gas block capability can be achieved with small amount of addition. Tensile strength and elongation test show high rupture strength only in specimens with compatibilizing agents while density test shows average measurement in all the specimens except T-9. It was confirmed that the measurement value according to the additives in compatibilizing agent or in nano clay of hardness test represents similarly.

Keywords: Nanoclay, Flame retardant, Halogen free, Mechanical properties, Tensile strength

1. 서 론

최근에는 높은 난연성과 함께 환경에 적합한 재료의 개발이 강하게 요구되고 있으며, 저유해성·저발연성·저부식성·내열성을 겸비한 난연컴파운드의 개발이 중요시 되고 있다. 할로겐계 수지의 경우 대부분 유해한 무기난연제를 병행하여 사용하고 있는데, 이들 할로겐계 난연제는 연소 시 맹독성 발암물질을 발생시키고 수지 제조 과정 및 컴파운딩 과정에서 유독한 기체와 분진을 발생시키기 때문에 환경적으로 어려움을 겪고 있다 [3-5].

나노클레이는 대부분 실리카와 같은 구형의 무기입자와 달리 종횡비가 큰 판상구조를 이루고 있으며, 판상구조의 클레이를 이용하여 나노복합체를 제조하는 경우, 충전제와 고분자간 접촉 면적이 넓어져 충전 효과가 기존 복합체에 비해 훨씬 커진다 [2,6].

나노 클레이를 이용한 고분자 기반 나노복합체는 다른 무기입자에 비해 비교적 적은 양을 첨가하여 특성들을 고려해 나노클레이, 난연제, 상용화제 및 기타 첨가제의 최적 함량을 결정해야 한다. 따라서 본 논문에

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.

서는 친환경적인 재료인 나노클레이의 첨가에 따라 기계적 특성을 확인하였다.

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), 수산화 알루미늄 (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 베이스폴리머를 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) 시트 형태로 제작하였다.

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

2.2 난연 특성 시험

2.2.1 인장강도, 신장률 측정

제작된 아령형 인장시편을 인장강도-신장률 측정기인 만능재료시험기를 사용하여 시험편이 파단될 때까지 인장 시험하여 하중과 길이의 변화를 측정하여 인장강도(T.S)와 신장률(%)을 구한다.

시편들의 인장강도 및 신장률 측정을 위해 Alpha사의 Tensometer 2000 장비를 도입하였으며, 측정은 인장강도 실험 규격인 ASTM D 638에 의해 측정하였다. 측정 범위는 [400 Kgf/Cm^2]와 600[%]이었으며, 측정 속도는 200[mm/min]으로 하였으며, 실험은 3회 측정 후 측정치의 평균값을 나타내었다. 그림 1은 시험편 구조도를 나타내었다.

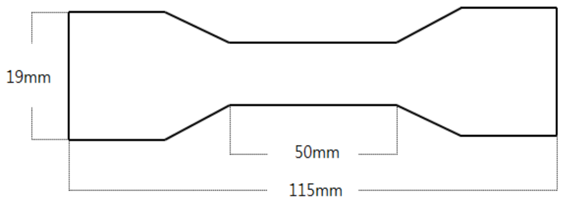

Fig. 1. The Specimen structure degree.

2.2.2 밀도 측정

밀도는 고분자 수지에 있어서 용융지수와 함께 가장 기본이 되는 물성으로 가공제품의 물성과 가공조건, 결정도에 영향을 끼치며 결정 상태와 무정형 상태는 물성에 영향을 주며 결정도가 높으면 투명성은 저하되나 인장 강도 등의 물리적 성질과 내약품성 등이 증가한다.

측정법은 공기 중에서 측정 시료의 무게를 재고 나서 화학적 상호 작용이 없는 불활성 액체에 잠근 다음 부피를 측정하며 단위는[g/cm^3]으로 나타내는데 이를 수중치환법(ASTM D1505)이라 부르며, 본 실험에서는 Mirage사의 EW-200SG 장비를 도입하여 사용하였다.

2.2.3 경도 측정(Shore A,D)

쇼어경도는 강철침을 평평한 시편 위에 가볍게 눌러 탐침되는 깊이를 측정한다. 주로 부드러운 수지의 경도를 측정하는데 사용하며, 경도 A와 경도 D가 있다.

쇼어경도는 탄성률의 차가 없는 시료에 대해서는 경도의 상호 비교가 가능하지만, 탄성률이 현저하게 다른 시료에서는 비교가 불가능하다. 도금과 같은 얇은 금속 피막에서는 쇼어경도를 적용할 수 없다. 쇼어경도의 장점은 조작이 매우 간단하고, 단시간에 데이터를 얻을 수 있고, 대형 부품에 적합, 홈이 얇고 잘 보이지 않으므로 제품에 적합, 소형 경량으로 운반이 용이하다.

이 시험 방법은 ASTM D2240에 의해 특정 구간 하에서 재료에 강제할 때 압입 특정 유형의 침투에 기초한다. 압입 경도는 역 침투 관련 및 재료의 탄성 계수 및 점탄성 거동에 의존한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 난연 특성시험 결과 및 고찰

3.1.1 인장강도, 신장률 측정

나노클레이 상용화제 및 베이스 수지 변화에 따라서 제작된 난연 컴파운드 아령형 시험편을 표 1의 조건하에 인장강도 및 신장률(%)을 측정하여 물리적 특성 변화를 알아보았다. 인장강도는 플라스틱의 많은 성능 중 가장 많이 측정되며 플라스틱 성능을 평가하는 규격에 포함되어 있는 특성 중 다른 어떠한 특성도 인장강도와 같이 널리 사용되는 것은 없다. 따라서 인장 특성에 대해서 과대한 의미를 기대하는 것은 위험하며 다른 여러 특성과 밸런스 위에서 적당한 위치를 부여하는 것이 필요하다.

본 실험에 사용된 시편들은 점탄성을 가지는 난연컴파운드의 재료로서 일정 하중에 의해 어느 지점까지 직선적으로 강도를 발휘하는 탄성영역과 이 영역을 벗어난 후 강도와 함께 신장률이 급격하게 증가하는 점성영역이 동시에 나타난다 [7]. 인장강도는 크게 항복점에서의 인장강도와 파단점에서의 인장강도로 나뉘며 본 실험에서는 재료가 끊어지는 시점인 파단점에서의 인장강도와 신장률을 확인하였다.

그림 2에서 (A)는 인장강도를 (B)는 신장률을 나타냈다. 보는 바와 같이 상용화제만 첨가된 시편들은 대체적으로 파단강도가 높게 나타났다. 이는 상용화제가 베이스 폴리머와 난연제와의 상용성을 높여준 영향을 받게 된 것이라 판단된다.

표 2를 참고하면 T-4가 인장강도와 신장률이 전체적으로 높게 나타났다.

Table 2. Test measurements.

Test methods	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Tensile Strength (kgf/mm^2)	9.66	12.64	15.37	17.01	9.18
Elongation(%)	81	201	202	245	104
Density	1.463	1.450	1.438	1.425	1.463
Hardness(Shore A)	97	98	98	98	98
Hardness(Shore D)	50	53	53	54	53

Test methods	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
Tensile Strength (kgf/mm^2)	8.99	13.36	13.78	13.19	13.00
Elongation(%)	133	193	233	265	225
Density	1.432	1.440	1.441	1.347	1.443
Hardness(Shore A)	97	98	98	97	98
Hardness(Shore D)	51	54	55	51	56

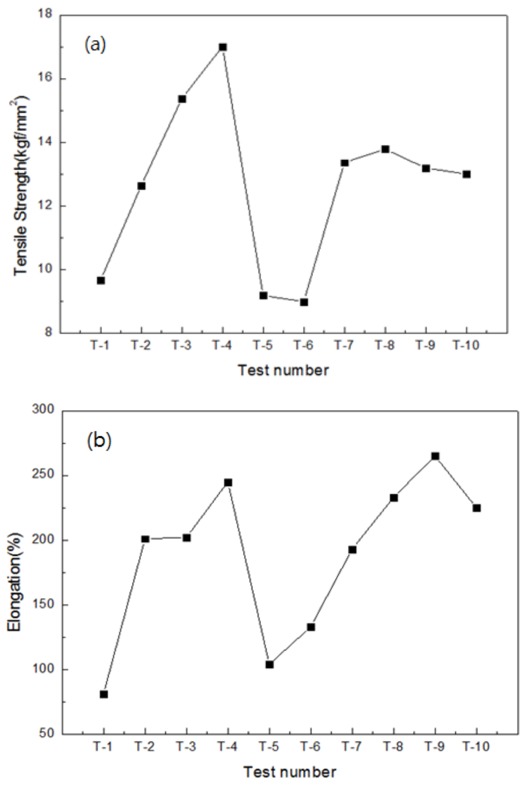

Fig. 2. Stress, strain of specimens graph. (a) tensile strength (kgf/mm^2) and (b) elongation(%).

3.1.2 밀도 측정

밀도는 고분자의 기본 물성으로 거의 대부분의 물성에 영향을 주므로 매우 중요하다.

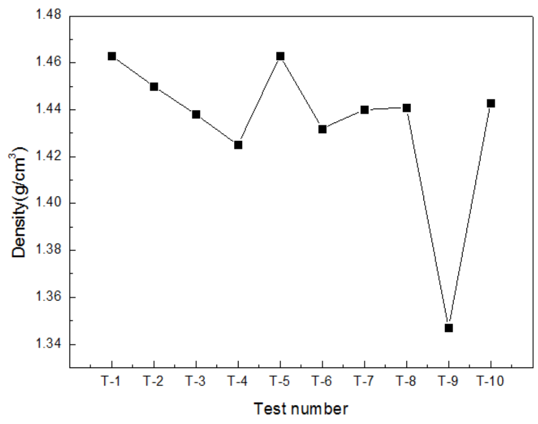

Fig. 3. Density of specimens.

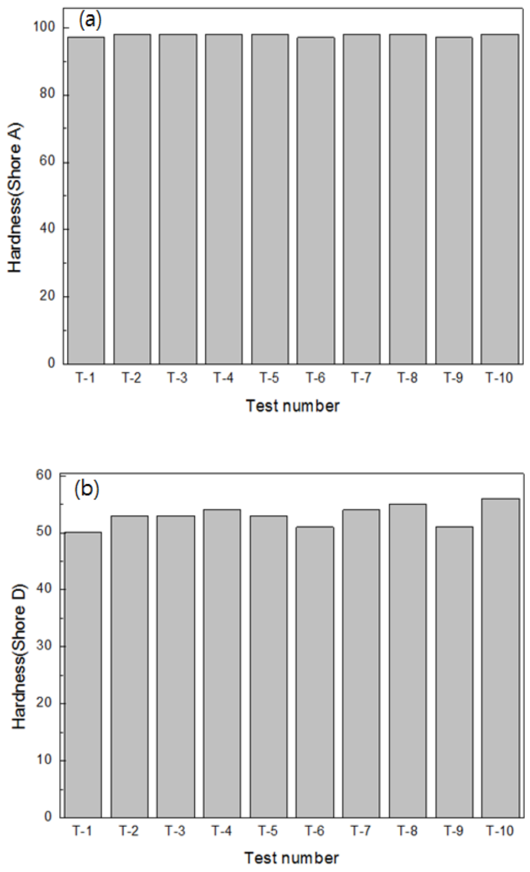

Fig. 4. Hardness measurement graph. (a) tensile (shore A) and (b) tensile (shore D).

그림 3은 배합된 시편들의 밀도를 나타냈다. 그림 3에서 보이는 바와 같이 T-9를 제외한 T-1~T-10은 밀도(g/cm^3)가 평균적으로 높게 나타났다. T-9의 경우 수산화알루미늄이 110(PHR)으로 다른 시편들보다 적게 첨가되었기 때문에 변수로 작용해 다른 시편에 비해 밀도가 낮게 나타난 것으로 판단된다.

3.1.3 경도 측정

경도 측정시험에서 경도쇼어 A는 유연하고 부드러운 경도를 말하며 예를 들면 쇼어95A의 경도를 가진 재료는 쇼어45D와 같다. 경도쇼어 D는 하드고무, 반 경질 플라스틱 및 하드 플라스틱의 경도를 말한다.

경도실험(쇼어 A, D)의 경우 T-1~T-10 시편들이 평균적으로 측정값이 비슷하게 나왔다. 나노클레이 첨가에 따른 측정값과 상용화제 첨가에 따른 측정값이 비슷하게 나타냄을 확인했다.

4. 결 론

본 시험에서 나노클레이 첨가에 따른 할로겐프리 난연컴파운드의 기계적 특성에 관하여 물성적 실험을 T-1~T-10까지의 시료를 두고 실험을 하였다. 인장강도와 신장률은 상용화제만 첨가된 시편들은 대체적으로 파단강도가 높게 나타났다. 이는 상용화제가 베이스 폴리머와 난연제와의 상용성을 높여준 영향을 받게 된 것이라 판단된다. T-4가 인장강도와 신장률이 전체적으로 높게 확인되었다.

밀도 시험에서는 T-9를 제외한 T-1~T-10은 밀도(g/cm^3)가 평균적으로 높게 나타났다. T-9의 경우 수산화알루미늄이 110(PHR)으로 다른 시편들보다 적게 첨가되었기 때문에 변수로 작용해 다른 시편에 비해 밀도가 낮게 나타난 것으로 판단된다.

경도 실험에서는 나노클레이 첨가에 따른 측정값과 상용화제 첨가에 따른 측정값이 비슷하게 나타냄을 확인했다. 따라서 본 논문에서는 기존의 재료와는 다르게 나노클레이를 첨가하여 기계적 특성을 확인하였고, 나노클레이는 기계적 특성에는 많이 미치지 않는 것으로 확인되었다.

REFERENCES

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

[2] J. H. Lee, *Sungkyunkwan University Polymer Engineering, Polymer(Korea),* **27**, 569 (2003).
[3] Y. S. Jung, *Master's Thesis*, Korea Polytechnic University (2005).
[4] S. S. Choi, *Sangmyung University, Industrial Chemistry, Elastomer,* **37**, 224 (2002).
[5] W. J. Kim, *Master's Thesis*, Sungkyunkwan University (2007).
[6] D. H. Lee, *Ph. D. Thesis*, Kyungki University (2006).
[7] G. B. Gim, *Master's Thesis*, Dongguk University (1998).