

HDPE/EPDM/Boron Carbide/Triphenyl Phosphate 블렌드의 상용화제 첨가에 따른 난연성 및 기계적 물성 연구

신범식 · 정승태 · 전주표 · 김현빈 · 오승환 · 강필현[†]

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

(2011년 6월 23일 접수, 2012년 4월 10일 수정, 2012년 5월 17일 채택)

A Study on Flammability and Mechanical Properties of HDPE/EPDM/Boron Carbide/Triphenyl Phosphate Blends with Compatibilizer

Bum-Sik Shin, Seung-Tae Jung, Joon-Pyo Jeun, Hyun-Bin Kim,
Seung-Hwan Oh, and Phil-Hyun Kang[†]

Radiation Research Division for Industry and Environment, Korea Atomic Energy Research Institute,
29 Geungu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

(Received June 23, 2011; Revised April 10, 2012; Accepted May 17, 2012)

초록: 난연제 triphenyl phosphate는 HDPE(high-density polyethylene)/EPDM(ethylene-propylene diene monomer)/boron carbide 내에서 miscibility가 좋지 못하여 고분자의 기계적 물성을 크게 저하시킨다. HDPE/EPDM/boron carbide/triphenyl phosphate 블렌드의 분산성을 향상시키기 위해서 상용화제로 PE-g-MAH(polyethylene-graft-maleic anhydride)를 사용하여 블렌딩하였다. Triphenyl phosphate 함량이 증가할수록 인장강도를 크게 저하시킴을 확인하였다. 하지만 상용화제 첨가로 인하여 기계적 물성이 향상되는 것을 확인하였다. Triphenyl phosphate의 분산성의 향상은 SEM 분석을 통해서 확인하였다. HDPE/EPDM/boron carbide/triphenyl phosphate의 내열성과 난연성을 측정하기 위해서 TGA 분석과 LOI 분석을 진행하였다. 분산성이 향상됨에 따라서 triphenyl phosphate 첨가제의 기본적인 특성인 내열성과 난연성이 향상되었으며, 그 결과로 자기 소화성인 21% 이상의 한계산소지수(LOI)를 가지는 HDPE/EPDM/boron carbide/triphenyl phosphate 블렌드를 얻을 수 있었다.

Abstract: It was known that triphenyl phosphate wasn't homogeneously dispersed in HDPE/EPDM/boron carbide blends, which caused the decrease in mechanical properties. HDPE, EPDM, boron carbide, and triphenyl phosphate were blended with PE-g-MAH(polyethylene-graft-maleic anhydride) as a compatibilizer for improving the miscibility of triphenyl phosphate. Tensile strength of HDPE/EPDM/boron carbide blends decreased with increasing the contents of triphenyl phosphate for flammability. However, the mechanical properties of HDPE/EPDM/boron carbide/triphenyl phosphate blends increased by the addition of compatibilizer because triphenyl phosphate was homogeneously mixed in the blend system. The homogeneous dispersibility of triphenyl phosphate was confirmed by using scanning electron microscopy (SEM). Increased thermal stability and flammability derived from high miscibility of triphenyl phosphate were confirmed by the results of thermogravimetric analysis (TGA) and limiting oxygen index (LOI). A self-extinguishing HDPE/EPDM/boron carbide/triphenyl phosphate blend was successfully fabricated with more than 21% LOI.

Keywords: HDPE/EPDM, triphenyl phosphate, compatibilizer, flammability, mechanical property.

서 론

High-density polyethylene(HDPE)는 대표적인 반결정성의 열가소성 플라스틱으로 열에 의한 성형성은 우수하나, 너무 단단하여 가공성이 떨어지는 단점을 가진다. 그래서 일반적

으로 무정형의 고무계열 수지로 ethylene-propylene diene monomer(EPDM)과 같은 고무와 혼합하여 사용된다. 이러한 복합체는 장난감, 가구, 주방용품, 포장재, 전선 및 절연케이블이나 중성자 차폐체로 주로 사용하고 있다. 하지만, HDPE와 EPDM이 혼합된 복합체에 경우 열에 약하고 불에 타기 쉽기 때문에 그 사용 영역이 제한되고 있는 실정이다.¹ 이러한 단점을 최소화하기 위해서 첨가제 혼합, 표면 개질, 열에 의한 가교, 방사선 가교 등의 다양한 연구가 진행되고 있는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: phkang@kaeri.re.kr

실정이다.²⁻⁵

고분자는 탄소와 수소로 이루어진 화학적인 구조에 의해서 매우 불에 잘 연소되는 성질을 가지게 된다. 연소 반응에는 세 가지의 필수 요소가 있는데 첫째로 탈 물질, 둘째로 산소이며 셋째로 열이다.⁶ 일반적인 연소는 열에 의해서 고분자 물질의 온도 상승에 의해서 고분자의 구조가 깨지면서 발생하게 된다. 이러한 열 분해는 열과 산소의 영향에 따라서 결정되고, 비산화 분해와 산화 분해 반응으로 나뉜다.⁷

비산화 열분해 반응은 일반적으로 단순한 열적 효과에 따른 절단 반응에 의해서 시작된다. 이러한 절단 반응은 자유라디칼 형성에 따른 분해와 수소 원자가 전이되어 두 가지의 안정화된 분자로 나뉘는 분해 반응으로 그 변화를 Figure 1에 나타내었다.⁷

산화 열분해 반응은 고분자가 공기 중의 산소와 반응하여 카복실산(carboxylic acid), 알코올(alcohols), 케톤(ketone), 알데하이드(aldehyde) 등의 저분자량 물질을 생성하는 것으로 시작된다. 일반적으로 산화 반응은 분자간의 재결합을 통해서 가교 결합을 유도하지만, 고분자 사슬 내의 수소 원자의 비틀림 반응으로 인하여 절단 반응이 우세하게 진행되는 것으로 알려져 있다.⁶

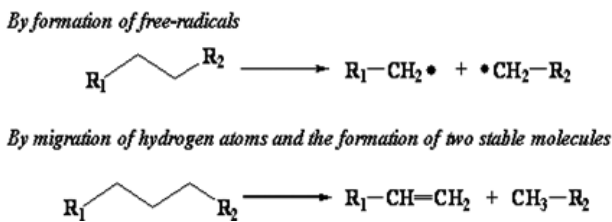
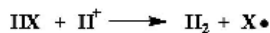
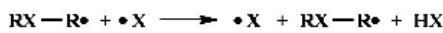
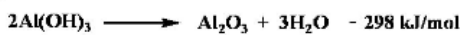


Figure 1. Two types of bond scission of polymer composites by thermal decomposition (pyrolysis).

1. Halogen containing flame retardant



2. Inorganic flame retardant



3. Phosphorus containing flame retardant

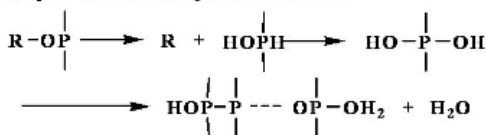


Figure 2. Various mechanisms of flame retardant.

난연제란 연소하기 쉬운 성질을 가진 재료에 할로겐, 인, 질소, 수산화금속화합물 등의 난연성 부여 효과가 큰 화합물을 첨가함으로써 발화를 지연시키고, 연소의 확대를 막아주거나 연소 중 수분 생성으로 인한 연소 억제제의 역할을 해주는 물질이다. 이러한 난연제는 종류에 따라서 각각의 다른 메커니즘으로 난연 특성을 발현하는데, 이를 Figure 2에 나타내었다.⁸⁻¹¹ 난연제의 반응 메커니즘은 다르지만, 각각 반응을 통해서 수분(H₂O)을 생성하여 자기 스스로 불꽃을 제어하여 불에 타지 않도록 방지해주는 것으로 판단된다. 하지만 이러한 첨가제는 일반적으로 친수성 물질이 대다수로 친유성 고분자 매트릭스 내에서 분산이 잘 되지 않고 스스로 응집되어서 기계적인 물성을 떨어트리고, 특유의 난연 효과를 온전히 발휘하지 못하는 현상이 주로 발견된다.

그래서 일반적으로 고분자 매트릭스나 첨가제의 분산성을 향상시키기 위해서 첨가하는 재료가 상용화제이다. 일반적으로 고분자와 첨가제의 두 상간의 약한 계면 접착력에 의해서 상 분리가 일어난다. 이러한 경우에 계면은 서로 다른 상간의 매우 약한 상호작용에 의해서 블렌드에 가해진 응력이 제대로 전달되지 않으며, 응집된 첨가제들이 고분자의 물성을 저하시킨다. 따라서 두 상간의 상용성을 증가시킬 필요가 있으며, 이는 상용화제 첨가로 향상시킬 수 있다.^{12,13}

따라서, 본 연구에서는 난연제가 첨가된 HDPE/EPDM/B₄C 블렌드에 난연제와 상용화제를 첨가하여 고분자 매트릭스와 첨가제 사이의 상용성을 증대시켜 난연성과 기계적 특성을 모두 향상되는 효과를 확인해보고자 하였다.

실 험

물질. 본 연구에서 사용된 고분자 매트릭스인 HDPE [MFR = 0.35 g/10 min(190 °C × 2.16 kg), d = 0.958 g/cm³]는 호남석유화학에서 제공하였다. 고무계 수지로 EPDM [MFR = 0.2 g/10 min(230 °C × 2.16 kg), Mooney viscosity = (ML)(1+4) of 53.0 at 125 °C, d = 0.86 g/cm³, ethylene content = 70 wt%]은 금호폴리켄에서 제공하였다. 첨가제인 B₄C(boron carbide, particle size = 10 μm d = 2.51 g/cm³)는 Aldrich에서 구매하였다. 난연성 향상을 위한 첨가제로 TPP(triphenyl phosphate, M.W = 326.28 g/mol, Aldrich)를 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 첨가제의 분산성을 향상시키기 위한 상용화제로는 PE-g-MAH(d = 0.92 g/mL, Aldrich)를 사용하였다.

시편 제조. 고분자 재료인 HDPE, 고무계열 수지인 EPDM과 첨가제인 B₄C를 brabender(Lab-station, Screw : 40D(L), 20 mm(D), speed : 0.2 ~ 275 rpm, twin screw extruder)를 이용하여 블렌딩하였다. 블렌딩 과정에서 난연성 첨가제인 TPP를 Table 1에 나타나듯이 함량을 조절하여 첨가하였고, 첨가제의 분산성을 향상시키기 위해서 상용화제 PE-g-MAH

Table 1. Compositions of HDPE/EPDM/B₄C/TPP Blends with PE-g-MAH as a Compatibilizer

Sample	HDPE (wt%)	EPDM (wt%)	B ₄ C (phr)	TPP (phr)	PE-g-MAH (phr)
A				0	
B				1	
C				2	
D				5	-
E				10	
F	80.0	20.0	10	20	
G				30	
H				10	1
I				10	2
J				10	3

를 첨가하였다. 블렌딩 시 스크류 속도는 50 rpm으로 고정하였고 블렌딩 시간은 10분으로 고정하였다. 블렌딩이 완료된 시료는 고온 압축 프레스를 이용해서 분석용 시편을 제조하였다.

주사 전자 현미경(SEM). 상용화제 첨가에 의한 첨가제의 고분자 매트릭스 내에서의 분산성을 확인하기 위해서 시료를 절단한 후, 그 단면을 40~50 Å 두께로 금 코팅하여 10 Kv의 가속전압으로 조사하였으며, 사용 장비는 SIRION 200 모델을 사용하였다.

인장강도 측정(UTM). 만능재료 시험기(Instron 6669)를 사용하여 고분자 블렌드의 인장강도를 측정하였다. 실험은 ASTM D638에 의거하여 cross-head 속도는 50 mm/min으로 측정하였다.

열 분석(TGA). 고분자 블렌드에서 상용화제 첨가에 따른 자기산화특성을 확인하기 위해서 SDT Q600 장비를 이용하여 TGA를 분석하였다. 분석조건은 10 °C/min의 승온 속도로 0 ~ 600 °C 온도 범위로 측정하였다.

난연성 분석(LOI). 고분자 블렌드의 난연 특성을 확인하기 위해서 한계산소지수(LOI) 방법을 이용하여 KM ISO 4589-2 기준에 의거하여 분석을 진행하였다.

결과 및 토론

인장강도 분석. Table 2와 Figure 3은 난연제 함량에 따른 HDPE/EPDM/B₄C 블렌드의 인장강도와 신율 변화를 나타내었다. 난연성 첨가제인 TPP의 함량이 증가함에 따라서 인장강도가 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 게다가 TPP 함량이 10 wt% 이상인 경우에는 그 수치가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 친유성의 HDPE/EPDM 블렌드 내에서 친수성 TPP 첨가제의 고르게 분산되지 않고 덩

Table 2. Tensile Properties of HDPE/EPDM/B₄C/TPP Blends

Sample	Modulus (MPa)	Elongation (%)	Toughness (J)
A	330.5	1543.7	88.6
B	247.9	1295.5	63.2
C	227.2	811.2	45.7
D	190.0	599.5	30.5
E	165.3	88.9	8.5
F	148.7	87.5	6.2
G	123.9	88.2	4.5

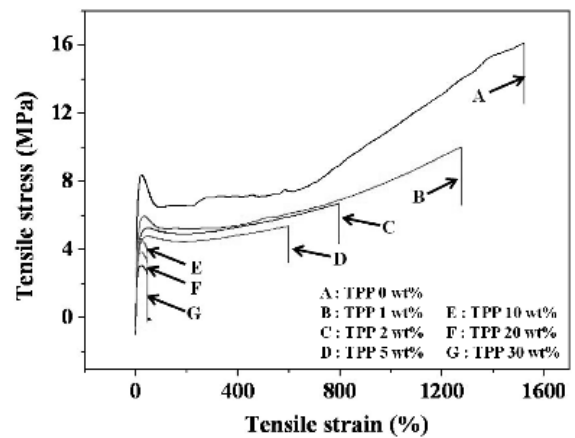


Figure 3. Stress-strain curves of HDPE/EPDM/B₄C/TPP blends.

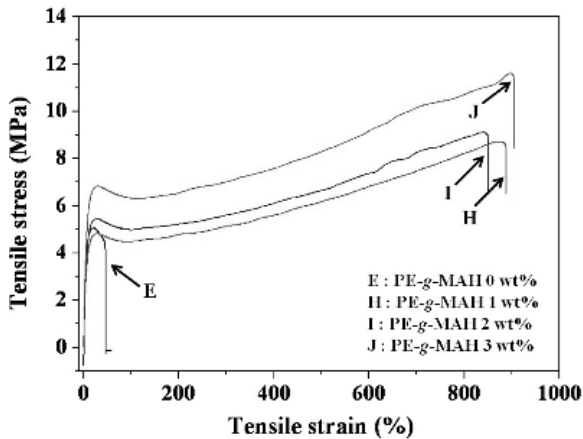
어리처럼 뭉쳐 고분자 본래의 물성을 떨어트리는 것으로 판단된다.

이러한 사실은 Table 2의 탄성률(modulus), 강인성(toughness)에서도 유사한 결과를 나타내며, 특히 신장률(elongation) 부분에서 보면 TPP 10 wt% 이상 첨가된 블렌드에서는 TPP가 첨가되지 않은 블렌드의 1543.7%보다 약 20배 이상 감소된 88.9%를 나타냄으로써 고분자 매트릭스 내에 효과적으로 분산되지 않은 첨가제의 단점을 보여주는 자료로 판단된다.

위의 결과에서 나타난 첨가제의 단점을 보완하기 위해서 HDPE/EPDM 매트릭스와 반응성이 좋은 PE와 친수성 TPP 첨가제와 반응성이 좋은 MAH가 결합된 PE-g-MAH를 상용화제로 1~3 wt%까지 첨가하여 그 인장강도 변화를 확인하였고, 그 결과는 Table 3과 Figure 4에 나타내었다. 상용화제가 첨가된 블렌드는 기존에 감소되었던 물성을 다시 높여주는 효과를 가지는 것으로 확인되었다. 떨어졌던 탄성률, 강인성, 신장률의 기계적 특성 모든 부분에서 물성 향상을 유도하였다. 이는 HDPE/EPDM 블렌드 내에서 효과적으로 분산되지 못하고 뭉쳐있던 TPP 첨가제가 상용화제의 MAH 부분과 결합하여 분산효과를 나타냄으로써 물성이 저하되는 단점을 보완해주는 것으로 판단된다.

Table 3. Tensile Properties of HDPE/EPDM/B₄C/TPP Blends with PE-g-MAH as a Compatibilizer

Sample	Modulus (MPa)	Elongation (%)	Toughness (J)
E	165.3	88.9	8.5
H	160.2	892.3	40.2
I	200.5	855.2	41.5
J	283.5	921.7	55.8

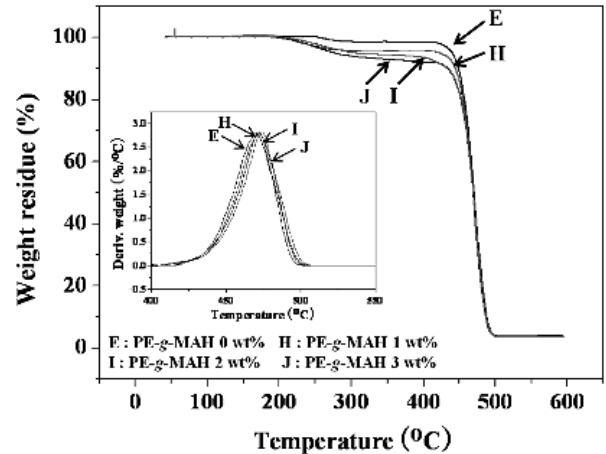
**Figure 4.** Stress-strain curves of HDPE/EPDM/B₄C/TPP blends with PE-g-MAH as a compatibilizer.

열적 특성. Figure 3에 의해서 잘 분산된 TPP 첨가제의 고분자 내에서의 난연성 효과를 확인하기 위해서 TGA와 DTG 분석을 하였고, 그 결과를 Table 4와 Figure 5에 나타내었다. 일반적으로 고분자 내에서 난연제의 효과가 우수할 경우 온도 상승에 따라서 난연제가 먼저 반응하여 초기 중량 감소 온도가 매우 낮게 형성될 것이라 예상하였다. 우선 상용화제가 첨가되지 않은 채로 10 wt%의 TPP가 첨가된 블렌드는 열분해 온도와 비슷한 온도에서 높은 온도에서 초기 중량 감소가 되는 것으로 확인되었고, 이는 TPP가 응집되어 미리 반응하지 못하고, 고분자 사슬이 분해되는 온도 부근에서 중량이 감소되는 것으로 판단된다. 그러나 상용화제가 첨가된 H, I, J의 블렌드는 초기 중량 감소 온도가 매우 낮게 유지됨을 확인할 수 있었다. 이는 스스로 응집된 TPP는 그 특성을 온전하게 발현하지 못하나, 잘 분산된 TPP의 경우에는 그 특성을 고분자 매트릭스 내에서 효과적으로 발현하는 것으로 판단된다.

난연 특성. 고분자의 연소 반응은 일반적으로 공기 중의 산소에 의해서 활성화된다. 이러한 고분자의 연소에 의한 난연 특성을 확인하기 위한 한계산소지수(LOI)는 질소/산소 혼합 공기 내에서 어떤 물질이 스스로 불이 붙은 상태를 유지할 수 있는 필요 산소량을 백분율로 나타낸 것으로, 고분자의 난

Table 4. Thermal Properties of HDPE/EPDM/B₄C/TPP Blends with PE-g-MAH as a Compatibilizer

Sample	T _d (°C)	T ₅ (°C)	Residue (wt%)
E	471	439.9	0
H	472	422.1	0
I	472	303.9	0
J	473	275.4	0

**Figure 5.** TGA and DTG curves of HDPE/EPDM/B₄C blends containing 10 wt% of TPP depending on the contents of PE-g-MAH as a compatibilizer.

연 특성을 나타내는 지표로 사용된다. LOI가 21 미만일 경우에는 가연성 물질로, 21 이상 24 미만인 물질은 자기 소화성 물질, 24 이상의 물질은 기준 산소 농도 21%를 기준으로 보았을 때 공기 중에서 불에 잘 타지 않는 물질로 구분할 수 있다. 여기서 자기 소화성이라 함은 물질 스스로가 연소에 의한 불꽃 반응을 억제하는 것으로 불꽃 반응에서 생성되는 수분에 의해서 조절된다. 이러한 LOI는 시료를 불꽃에 의해서 점화시킨 후 3분간 지속적으로 태운 후에 남아있는 산소와 질소의 부피 값을 아래의 식에 대입하여 LOI 값을 산출해낸다.

$$LOI(\%) = \frac{(\text{산소부피} \times 100)}{(\text{질소부피} + \text{산소부피})}$$

Figure 6은 TPP 함량 증가에 따른 HDPE/EPDM/B₄C 블렌드의 LOI 값의 변화를 나타내었다. TPP 난연제의 함량이 증가할수록 LOI 값이 증가하는 것을 확인하였다. 하지만 기계적 물성이 크게 감소하는 10~30 wt%의 TPP가 첨가되어도 자기 소화성을 나타내는 21%의 수치에 미치지 못하는 값을 가지는 것으로 확인되었다. 그러나 Figure 7에서 나타나듯이 19.2%를 나타내던 10 wt%의 TPP가 첨가된 블렌드의 LOI

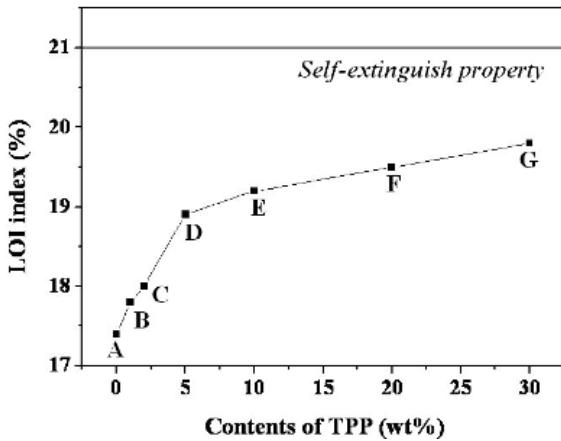


Figure 6. The LOI of HDPE/EPDM/B₄C blends depending on the contents of TPP as a flame retardant.

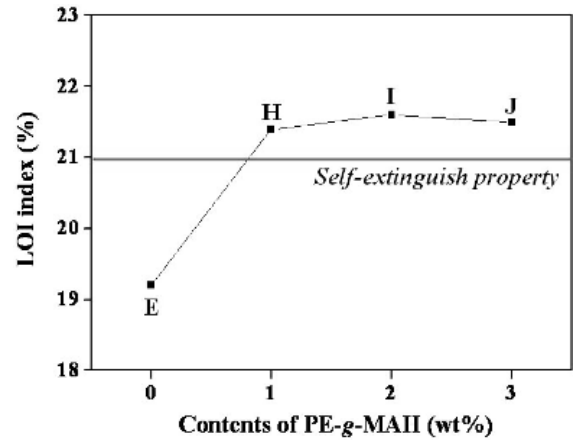


Figure 7. The LOI of HDPE/EPDM/B₄C blends containing 10 wt% of TPP depending on the contents of PE-g-MAH as a compatibilizer.

값이 상용화제 첨가에 의해서 21 이상의 자기 소화성을 가지는 것으로 확인되었다. 이는 상용화제에 의해서 응집되지 않고 효과적으로 분산된 TPP 첨가제가 고분자 내에서 그 특성을 잘 발현하여 얻어진 결과로 판단된다.

분산 특성. 위의 다양한 결과를 바탕으로 실제로 상용화제에 의해서 TPP 첨가제의 분산 형태를 직접 확인하기 위해서 SEM 분석을 하였고, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)의 HDPE/EPDM/B₄C 블렌드 내에 TPP를 첨가하면 Figure 8(b)의 이미지처럼 TPP 첨가제가 분산되지 않고 응집된 형태

로 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 상용화제를 첨가한 Figure 8(c), (d), (e)에서 보면 (b)에서 응집된 형태의 TPP 첨가제 고분자 내에 잘 분산된 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. 추가적으로 상용화제 함량이 1에서 3 wt%로 증가함에 따라서 그 분산성이 향상되어 SEM 이미지 상으로 고분자와 첨가제간의 상용성이 더욱 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 위에서 나타난 상용화제 첨가에 의해서 상승된 기계적 특성과 열적, 난연 특성에 대한 가시적인 증명 자료라고 판단된다.

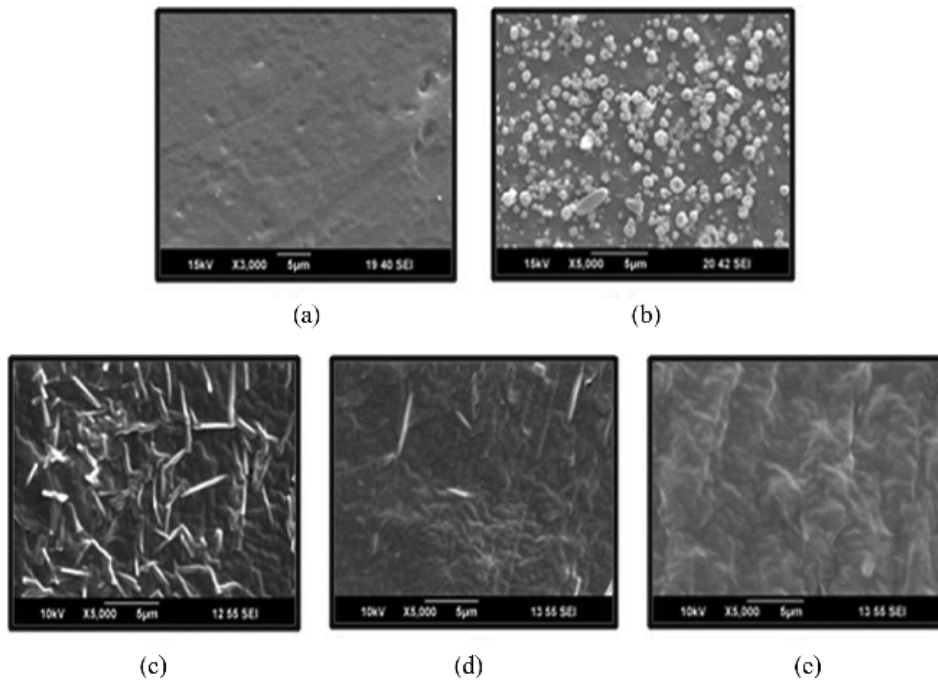


Figure 8. SEM images of HDPE/EPDM/B₄C/TPP blends depending on the contents of PE-g-MAH as a compatibilizer: (a) HDPE/EPDM/B₄C; (b) HDPE/EPDM/B₄C/TPP; (c) 1 wt% PE-g-MAH; (d) 2 wt% PE-g-MAH; (e) 3 wt% PE-g-MAH.

결 론

본 연구에서는 상대적으로 불에 타기 쉬운 HDPE/EPDM/B₄C 블렌드에 난연성 상승을 위해서 TPP를 첨가하고, 그 분산성을 향상시키기 위해서 상용화제로 PE-g-MAH를 첨가하여, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 난연성 향상을 위해서 첨가한 TPP 첨가제는 난연성은 향상시키나, 고분자의 기계적 물성의 저하를 초래한다.
2. 첨가제는 고분자 내에서 응집된 경우 본래의 특성을 발현하지 못하는 것으로 확인되었다.
3. 서로 섞이지 않는 HDPE/EPDM/B₄C 블렌드와 친수성인 TPP 첨가제는 PE-g-MAH의 상용화제에 의해서 miscibility가 상승하고, 고분자 내에서 효과적으로 TPP 첨가제가 분산됨을 확인할 수 있었다.
4. 잘 분산된 TPP 첨가제는 고분자 내에서 효과적으로 그 특성을 발현하여 고분자의 열적, 난연 특성을 향상시키는 것으로 확인되었다.
5. 10 wt% TPP와 3 wt% PE-g-MAH가 첨가된 HDPE/EPDM/B₄C 블렌드의 기계적, 열적, 난연 특성이 가장 우수한 것으로 확인되었다.
6. 위 결과를 토대로 플라스틱의 다양한 단점을 첨가제로 보완할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 원자력 기술개발 사업의 고유강점기술 육성분야의 방사선 융합 유기 신재료 기술 개발 사업의 과제 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Singh, *Radit. Phys. Chem.*, **60**, 453 (2001).
2. A. Mohamed, N. A. Shaltout, and A. A. El Miligy, *Arabian J. Chem.*, **4**, 71 (2011).
3. C. H. Jung, J. H. Choi, P. H. Kang, and Y. C. Nho, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1131 (2007).
4. H. J. Bae, H. S. Sohn, and D. J. Choi, *Radit. Phys. Chem.*, **46**, 959 (1995).
5. S. Jia, Z. Zhang, Z. Du, R. Teng, and Z. Wang, *Radit. Phys. Chem.*, **66**, 349 (2003).
6. G. Pal and H. Macskasy, *Plastics : Their behavior in fires*, Elsevier, New York, 1977.
7. F. Lautid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, and Ph. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **63**, 100 (2009).
8. E. D. Well, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley Interscience, New York, 1986.
9. A. M. Aronson, *Phosphorous Chemistry*, ACS Symposium, 1992.
10. S. Levchik, "Introduction to flame retardancy and polymer flammability", in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, A. B. Morgan and C. A. Wilkie, Editors, Wiley, Hoboken, p. 1-29 (2007).
11. A. Fina, H. C. L. Abbenhuis, D. Tabuan, and G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2275 (2006).
12. C. K. Hong, M. J. Kim, S. H. Oh, Y. S. Lee, and C. Nah, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 236 (2008).
13. J. H. Lee, D. S. Jung, C. E. Hong, K. Y. Rhee, and S. G. Advani, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1996 (2005).