에틸렌 비닐아세테이트/수산화알루미늄 복합재료의 난연 및 물리적 특성

이민호 · 유다영 · 김영호* · 이성희* · 김정호* · 이영철†

한국생산기술연구원 그린공정소재연구실용화그룹, *수원대학교 화학공학과
(2014년 9월 2일 접수, 2014년 10월 14일 수정, 2014년 10월 29일 채택)

Flame Retardancy and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Aluminum Trihydroxide Composites

Minho Lee, Dayeong Yu, Yeongho Kim*, Sunghye Lee*, Jeong Ho Kim*, and Young Chul Lee†

Green Process and Material R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology,
89 Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 331-822, Korea

*Department of Chemical Engineering, University of Suwon,
17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-743, Korea

(Received September 2, 2014; Revised October 14, 2014; Accepted October 29, 2014)

초록: 에틸렌비닐아세테이트(EVA)에 난연성을 부여하기 위해서 일반적으로 무기 난연충전제인 수산화알루미늄(ATH)이 사용되고 있다. 본 연구에서는 폐포장재 다층 필름의 재활용 공정에서 부생하는 ATH를 사용하여 EVA에 대한 난연제로서의 특성을 조사하였다. EVA/ATH 복합재료를 two roll-mill을 이용하여 제조하고, 이 복합재료의 난연성 및 물리적 특성을 조사하였다. 난연성은 한계산소지수(LOI) 및 UL-94 평가를 이용하여 확인하였다. EVA 수지에 재활용된 ATH가 150 phr 이상 첨가되었을 때 우수한 난연 특성을 나타내었다. ATH의 입자 크기 및 비표면적이 EVA/ATH 복합재료의 LOI 값 및 UL-94 평가의 등급에 영향을 주는 인자임을 확인하였다. 즉 ATH 입자 크기가 작을수록, 비표면적이 클수록 난연성은 증가되는 것으로 나타났다. 기계적 물성의 경우 실제로 전선 등에 이용되고 있는 가교형 EVA/ATH 복합재료의 경우 재활용된 ATH를 첨가하여도 인장물성은 저하되지 않고 첨가하지 않은 경우와 유사하거나 오히려 우수한 것으로 나타났다.

Abstract: Aluminum trihydroxide (ATH) has been commonly employed as a flame retardant for ethylene vinyl acetate (EVA) copolymers. In the present work, ATH was obtained from a recycling process of multi-layer packaging film wastes. EVA/ATH composite samples were prepared using a two roll-mill and flame retardancy of EVA/ATH composites were examined using limiting oxygen index (LOI) and flame retardancy test (UL94). We observed excellent flame retardancy in case of adding 150 phr or more of recycled ATH to EVA. Particle size and specific surface area play crucial roles in LOI value and UL-94 classification of the EVA/ATH composites. Smaller particle size and higher specific surface area of ATH was found out to improve the flame retardancy. Regarding tensile properties, crosslinked EVA/ATH compounds which is practically used for electric cables had similar to or even better tensile property values than the ones without ATH.

Keywords: recycled aluminum trihydroxide, limiting oxygen index, UL-94 test, ethylene vinyl acetate copolymer, recycling.

서론

Ethylene vinyl acetate copolymer(EVA)는 전기 절연성 및 내유성 등이 우수하여 선박용 절연 및 재킷 케이블에 널리 사용되고 있다.¹⁻³ EVA는 폴리에틸렌에 비해 결정성이 낮고 내충격성이 우수하며 비닐 아세테이트의 함량에 따른 사용

범위가 다양하다. 그러나 낮은 내화학적 및 기계적 물성을 보강하기 위하여 EVA를 가교시킴으로써 이들 물성을 보완하고 있다.^{4,5}

고분자 재료의 난연성을 향상시키기 위해 고분자의 개질을 통한 난연성 향상, 무기 충전제와 난연조제를 첨가한 고분자 복합재료의 제조 등의 방법이 이용된다. 특히 경제성 및 환경친화성을 고려하여, 첨가형 난연충전제를 이용한 고분자 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{6,7}

고분자 난연충전제(flame retardant filler)는 난연 거동에 따

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ylee@kitech.re.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

라 기체상에서 반응성이 높은 라디칼의 생성을 억제하는 할로겐화 화합물, 고체상의 반응에서 숯(char) 형성을 통해 분해반응을 억제하는 인계화합물이 있다. 또한 기체상에서는 가연성 기체를 희석시키며 플라스틱 표면을 도포하여 산소의 접근을 방지하고 고체상의 표면에서 흡열반응을 통하여 고분자의 냉각 및 열분해 생성물을 감소시키는 무기계 수화물이 있다. 고분자의 대표적인 무기 난연충전제인 수산화알루미늄(aluminum trihydroxide, ATH)은 연소시 유독가스가 방출되지 않고 경제적인 측면에서 유리하여 난연 관련 산업 전반적인 분야에서 널리 사용되고 있으며, ATH의 개질 및 기타 유기충전제와 동시 첨가하는 연구도 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰ ATH는 180-200 °C 이상부터 알루미늄(Al_2O_3)과 물로 분해되는데 다음과 같은 흡열 메커니즘을 보인다.¹¹

최근 복합필름 포장재로는 장기 저장성 및 고급화를 목적으로 알루미늄 층이 합치된 다층 플라스틱 포장재가 이용되고 있다. 복합필름의 주요 구성 성분인 폴리프로필렌(PP)과 폴리에틸렌(PE)이 혼합된 폴리올레핀(polyolefin, PO)과 알루미늄의 분리가 용이하지 않아서 재생원료로의 물질 재활용이 저조하다. 따라서 대부분 폐플라스틱 고형연료(refuse plastic fuel, RPF) 등으로 소비되고 있는 추세이다.

본 연구에서는 복합필름 포장재 재활용 공정에서 부생하는 ATH의 난연성을 조사하였다. 선박용 전선 케이블의 피복재로 사용되는 EVA의 난연성 및 물리적 물성을 향상시키기 위해 재활용된 ATH를 이용하여 EVA/ATH 복합재료를 제조하였고, 또한 시판되고 있는 ATH 난연제를 포함하는 EVA/ATH 복합재료를 제조하여 물성을 비교 분석하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 X선 분광분석(energy dispersive X-ray spectroscopy)을 이용하여 ATH의 입자 형태 및 구성 성분을 확인하였다. EVA/ATH 복합재료의 난연성을 시험하기 위해 시료의 연소가 지속되기 위해 필요한 최소한의 산소농도를 의미하는 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI)를 측정하고, 난연성 규격(underwriter's laboratory for plastic, UL-94) 평가를 수행하였다. EVA/ATH 복합재료의 기계적 물성을 측정하기 위하여 만능시험기(universal testing machine, UTM)를 이용하였다.

실 험

실험 재료. 본 연구에 사용된 EVA는 (주)한화케미칼의 1328 (VA content: 28%, MI: 2.5 g/10 min, density: 0.95 g/cm³)을 사용하였다. 폐포장재 복합필름 재활용 공정에서 회수된 ATH를 무기 난연충전제로 사용하였다. ATH는 분쇄하지 않고 사용하거나 또는 air-jet mill(Micron-master jet mill, ISSAC

Eng., Korea)을 사용하여 미세한 입자로 분쇄하여 사용하였다. 또한 재활용된 ATH와 비교하기 위해 KC(주)의 ATH 및 Nippon light metal사의 ATH 시료를 구입하여 사용하였다. 가교제는 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하였으며, 활제는 stearic acid(SA)를 사용하였다.

폐포장재로부터의 알루미늄 화합물의 분리 및 회수. 다층 폐포장재 필름을 분쇄한 후, 10% NaOH 수용액으로 선택 용해를 통해 포장재로부터 알루미늄을 분리하였다.¹² 알루미늄과 NaOH 수용액에 의한 용해 반응은 다음 화학반응식으로 표현된다.

Sodium aluminate(NaAlO_2)는 용해 반응 초기에는 NaOH 수용액 내에 녹아있지만 알루미늄과 반응하여 수소를 발생시키며 aluminum trihydroxide를 생성시킨다. Aluminum trihydroxide는 생성 초기 수용액의 pH가 높아 이온상태로 녹아있지만 반응이 계속되고 과포화되면서 결국 흰색의 염으로 침전된다.

ATH가 주성분인 침전에는 NaOH, sodium aluminate 등이 혼합되어 있음을 확인하였고 aluminum trihydroxide를 분리 정제하여 실험에 사용하였다.

EVA/ATH 복합재료의 제조. EVA/ATH 복합재료를 제조하기 위하여 EVA는 열풍 건조기를 이용하여 50 °C에서 24시간 동안 건조하였고 ATH는 80 °C에서 24시간 동안 진공 건조하였다. 건조된 EVA, ATH 및 활제(lubricant)인 스테아린 산(stearic acid, SA)을 함량에 따라 칭량한 후, two roll-mill을 이용하여 110 °C에서 EVA/ATH 복합재료를 혼련하여 제조하였다. EVA 및 SA의 함량은 고정하고 각각의 ATH를 무게 중량비 100, 150, 200 phr로 변화시키며 제조하였다. 가교형 EVA/ATH 복합재료의 가교제(DCP)는 무게 중량비 3 phr로 고정하여 실험하였다.

무가교형 EVA/ATH 복합재료는 hot-press를 이용하여 110 °C에서 8분 동안 압축 성형하였다. 가교형 EVA/ATH 복합재료는 hot-press를 이용하여 170 °C에서 8분 동안 압축 성형하면서 가교 반응을 시켜주었다.

압축 성형된 무가교 및 가교형 EVA/ATH 복합재료는 LOI 측정, UL-94 평가 및 인장 시험을 위해 시편제작기를 이용하여 bar 및 dumbell 형태로 시편을 제조하였다. Table 1에 EVA/ATH 복합재료의 배합비 및 sample code를 정리하였다. 가교형 EVA는 C-EVA(cross-linked EVA)로 표기하였다.

측정 및 분석. 본 연구에서 재활용된 ATH는 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, X'PERT, Philips, Cu radiation $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)로 5~75°까지, 0.05°간격으로 측정 한 후, 구매한 ATH와 결정상 구조를 비교하였다. ATH의 미세구조는 SEM

Table 1. Composition of EVA/ATH Composites

Sample designation	EVA (phr)	SA (phr)	DCP (phr)	NG-ATH ^a	G-ATH ^b	K-ATH ^c	J-ATH ^d
EVA	100	1					
EVA/NG-ATH100	100	1		100			
EVA/NG-ATH150	100	1		150			
EVA/NG-ATH200	100	1		200			
EVA/G-ATH100	100	1			100		
EVA/G-ATH150	100	1			150		
EVA/G-ATH200	100	1			200		
EVA/K-ATH100	100	1				100	
EVA/K-ATH150	100	1				150	
EVA/K-ATH200	100	1				200	
EVA/J-ATH100	100	1					100
EVA/J-ATH150	100	1					150
EVA/J-ATH200	100	1					200
C-EVA	100	1	3				
C-EVA/NG-ATH150	100	1	3	150			
C-EVA/G-ATH150	100	1	3		150		
C-EVA/K-ATH150	100	1	3			150	
C-EVA/J-ATH150	100	1	3				150

^aNon-ground ATH. ^bGround ATH. ^cKC corp. ATH. ^dNippon light metal ATH.

(scanning electron microscopy, Jeol JSM-6701F, Japan)을 이용하여 확인하였다. ATH의 입도분포 및 비표면적은 Mastersizer 2000(Malvern Instrument, UK)을 이용하여 측정하였으며 샘플 분산기의 교반속도를 2800 rpm으로 고정하고 상온에서 측정하였다. 분산매는 ethyl alcohol이었다.

LOI 및 UL-94V(vertical burning) 분석 방법을 이용해 복합재료의 난연특성을 알아보았다. LOI 측정은 ASTM D2863에 따라 시편(120×6.5×3 mm)을 제작하여 수직으로 세운 후, 일정한 유량의 고순도 질소와 산소를 하부에서 유입하며 180 초 동안 불을 붙여 실시하고 시편당 5 회씩 실시하여 평균 내었다. UL-94 시험은 UL-94 1996(20 mm vertical burning test)에 따라 시편을 130×13×5 mm의 크기로 제작하여 23±2 °C, 50±5% RH의 항온항습 챔버에서 48시간 동안 전처리 하였다. 전처리한 시편을 수직으로 세워 버너로 시편에 불을 붙여 일정 시간 내에 불이 꺼지는 정도에 따라서 V-0, V-1 및 V-2로 분류하는데, 시편당 5회씩 시행하였다.

가교형 EVA/ATH 복합재료는 적정 가교 시간을 측정하기 위해 레오미터(oscillating disk rheometer, ODR, Daekyung engineering, DRM-100)를 이용 분석하였으며, 디스크의 온도 170 °C, 진폭각(oscillating angle) 1°를 유지하며 시간에 따른 토크변화를 측정하였다. Figure 1에 일반적인 레오메타 측정 결과곡선을 나타내었다. 가교 상태 분석을 위하여 먼저 최소

Figure 1. Schematic illustration of vulcanization curve.

토크(M_t)와 최대 토크(M_H) 값에서 시간 축 방향으로 평행한 직선을 긋고 두 직선의 간격을 F_1 이라 하였다. 다음으로 최소 토크로부터 F_1 의 10%와 90%에 해당하는 토크 점을 평행한 직선으로 긋고, 평행한 직선과 가교곡선이 교차되는 점을 각각 스코치 시간(T_{10}) 및 적정 가교시간(T_{90})이라 정의하였다. 또한 가교 속도 CRI(cure rate index)는 식 (4)로 계산

하였다.

$$CRI=100/(T_{90}-T_{10}) \quad (4)$$

인장 시험을 위해 만능 시험기(universal testing machine, UTM, Lloyd LR10K)를 이용하여 500 mm/min의 시험 속도로 측정하였으며, gauge length는 20 mm이었다.

가교형 EVA/ATH 복합재료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 액체질소에 시편을 급냉한 후 절단시켜 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 시편의 파단면을 확인하였다.

결과 및 토론

재활용된 ATH의 미세 구조 분석. ATH의 결정상 분석을 위하여 X선 회절 분석기를 이용하였다. Figure 2는 재활용된 ATH 및 비교대상 난연제로 유통되는 ATH의 XRD 패턴이다. 재활용된 미분쇄(NG-ATH) 및 분쇄(G-ATH) 샘플은 상용 ATH의 결정상과 유사한 회절 피크를 보여 주는데, 재활용된 알루미늄 화합물의 불순물들은 대부분 제거되고 3수화물인 깁사이트(gibbsite, aluminum trihydroxide)인 것으로 분석되었다. NG-ATH 및 G-ATH의 XRD 패턴에서 작은 shoulder 피크($2\theta=18.6^\circ$)가 나타났는데, 이는 Lee 등이¹³ 보고한 XRD 패턴에서의 바이어라이트(bayerite) 피크 위치와 유사하였다. 재활용된 NG-ATH 및 G-ATH는 주로 깁사이트로 구성되어 있으면서, 깁사이트처럼 3수화물의 결정상을 갖는 바이어라이트가 10% 이하로 포함된 것으로 분석되었다.

입도 분석기(PSA)를 통해서 ATH의 입도 분포 및 비표면적을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. G-ATH($d_{50}=2.86 \mu\text{m}$), K-ATH($d_{50}=1.67 \mu\text{m}$) 및 J-ATH($d_{50}=2.07 \mu\text{m}$)의 중앙값(median, d_{50})은 분쇄되지 않은 NG-ATH($d_{50}=$

Figure 2. X-ray diffraction patterns of various ATH: (a) NG-ATH: Non-ground ATH; (b) G-ATH: Ground ATH; (c) K-ATH: KC corp. ATH; (d) J-ATH: Nippon light metal ATH.

Figure 3. Particle size distribution and specific surface area of various ATH: (a) NG-ATH: Non-ground ATH; (b) G-ATH: Ground ATH; (c) K-ATH: KC corp. ATH; (d) J-ATH: Nippon light metal ATH.

$7.74 \mu\text{m}$)보다 입자 크기도 미세하고 입도 분포가 균일하였는데, 이는 EVA/ATH 복합재료의 기계적 물성을 향상시킬 것으로 예상되었다. 또한 분쇄된 G-ATH는 시판되는 K-ATH 및 J-ATH 만큼의 큰 비표면적($2.82 \text{ m}^2/\text{g}$)을 갖는데, 이는 EVA/ATH 복합재료의 난연성을 높일 것으로 예상되었다.

ATH의 크기 및 형상을 상세히 관찰하기 위하여 SEM 분석을 이용하였으며, Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서 분쇄되지 않은 NG-ATH의 평균 입자 크기는 입도 분석 결과와 같이 약 $8 \mu\text{m}$ 로 나타났으며, 육방정계(hexagonal)의 형상을 보였다. 반면에, Figure 4(b)-(d)에는 EVA에 혼합시켜서 제조한 복합재료 상에서 분산된 G-ATH, K-ATH, J-ATH를 보였는데 분쇄된 G-ATH는 시판되는 K-ATH 및 J-ATH와 유사한 형태로써 이 두가지 ATH의 중간모습으로 관찰되었다.

EVA/ATH 복합재료의 난연 물성. 무가교형 EVA/ATH 복합재료의 난연 특성을 알아보기 위해 LOI 및 UL-94를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 5(a) 및 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 LOI 값이 19 이하일 때를 가연성 영역, 20 이상일 때를 난연성 영역이라 하는데, 순수한 EVA 수지의 LOI 값은 18.7이었다. 무가교형 EVA/ATH 복합재료는 ATH의 함량이 100 phr일 때는 전반적으로 난연성이 크게 향상되지 않았다. 분쇄되지 않은 NG-ATH가 150 phr 첨가된 EVA 복합재료의 LOI는 33.0을 나타내었으며, 상대적으로 미세한 입자 크기를 갖는 G-ATH, K-ATH 및 J-ATH를 포함하는 EVA 복합재료는 150 phr의 함량에서 34.7, 36.6 및 36.6의 LOI 값을 각각 보이며 현저하게 증가하였다. ATH 난연제가 충전된 복합재료의 LOI는 일반적으로 ATH 입자의 크기에 반비례하는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 앞에서 언급한 바와 같이 미세한 입자 크기를 갖는 G-ATH, K-ATH 및 J-ATH가 EVA/ATH 복

Figure 4. SEM images of ATH: (a) NG-ATH: Non-ground ATH; (b) G-ATH: Ground ATH; (c) K-ATH: KC corp. ATH; (d) J-ATH: Nippon light metal ATH.

Figure 5. LOI test results of various EVA/ATH composites: (a) as a function of ATH type (NG-ATH: Non-ground ATH, G-ATH: Ground ATH, K-ATH: KC corp. ATH, J-ATH: Nippon light metal ATH) at various loadings; (b) at 150 phr loading, prepared by crosslinking.

합재료의 LOI를 효과적으로 향상시킨 것으로 확인되었다. ATH의 함량이 150 phr 이상에서 금속수화물인 ATH가 흡열, 분해반응을 하여 EVA/ATH 복합재료의 연소를 지연시키고 수분의 방출을 동반하여 기상에서 가연성 기체를 희석시키면

서 효과적인 난연 특성을 보였다. 또한 NG-ATH는 다른 ATH 보다 상대적으로 비표면적($1.61 \text{ m}^2/\text{g}$)이 작아서 가장 낮은 LOI 값을 보이는 것으로 판단되었다.

ATH 입자의 비표면적은 입자의 형태가 일정할 경우 입자

Table 2. LOI and UL-94 Test Results of EVA/ATH Composites

Sample	LOI	UL-94	Sample	LOI	UL-94
EVA	18.7	No Classification	C-EVA	18.4	No Classification
EVA/NG-ATH100	22.9	V-2	C-EVA/NG-ATH150	30.2	V-0
EVA/NG-ATH150	33.0	V-0	C-EVA/G-ATH150	31.0	V-0
EVA/NG-ATH200	38.5	V-0	C-EVA/K-ATH150	33.6	V-0
EVA/G-ATH100	23.6	V-2	C-EVA/J-ATH150	34.4	V-0
EVA/G-ATH150	34.7	V-0			
EVA/G-ATH200	40.9	V-0			
EVA/K-ATH100	27.7	V-2			
EVA/K-ATH150	36.6	V-0			
EVA/K-ATH200	45.0	V-0			
EVA/J-ATH100	24.0	V-2			
EVA/J-ATH150	36.6	V-0			
EVA/J-ATH200	43.1	V-0			

NG-ATH: Non-ground ATH. G-ATH: Ground ATH. K-ATH: KC corp. ATH. J-ATH: Nippon light metal ATH.

의 크기가 작아짐에 따라 증가하고 또한 같은 크기에서는 입자의 형태가 구형이 아닌 다른 형태가 되면 증가하게 된다. 입자의 크기 및 형태를 종합한 결과가 입자의 비표면적이 되므로 본 연구의 결과인 난연성도 입자의 비표면적을 중심으로 설명하는 것이 타당할 것으로 생각되었다. 즉 ATH의 난연성은 ATH의 흡열 및 이로 인한 분해반응의 결과인데 입자의 비표면적이 커질 경우 흡열 면적이 커져서 분해반응이 촉진될 수 있게 된다. Table 2의 LOI 결과도 비표면적이 커질 경우 거의 모든 경우에 LOI 측정값이 커지는 것으로 나타나서 비표면적이 가장 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

UL-94 수직연소시험에서 순수한 EVA 수지는 난연성이 없는 것으로 나타났다. LOI 측정 결과와 마찬가지로 재활용된 NG-ATH 및 G-ATH 100 phr을 포함하는 무가교형 EVA/ATH 복합재료는 모두 V-2 등급이었다. ATH의 함량이 150 phr 이상에서 V-0 등급을 나타내었으며, ATH의 입자크기 및 비표면적의 차이에는 영향을 받지 않고 우수한 난연성을 보였다. 이러한 경향은 국내 및 일본산 난연제 ATH에서도 관찰되었다.

Figure 5(b)는 각각의 ATH를 150 phr로 고정하여 첨가하고

가교형 EVA/ATH 복합재료를 제조한 후 LOI를 측정한 결과이다. 가교형 EVA/ATH 복합재료의 LOI 값들은 ATH 150 phr이 첨가된 무가교형 EVA 복합재료보다 낮은 수치를 보였다. 이는 DCP에 의해 EVA가 가교반응을 하면서 methane, acetophenone, cumyl alcohol 등의 부산물을 내놓는데,¹⁴ 이러한 가연성 기체들이 가교형 EVA 복합재료의 난연성을 감소시킨 것으로 사료된다.

NG-ATH, G-ATH, K-ATH 및 J-ATH를 포함하는 EVA 복합재료의 LOI 값은 각각 30.2, 31.0, 33.6 및 34.4로 증가하였는데, ATH의 입자 크기 및 비표면적과 관련된 것으로 생각되었다. 입자 크기가 작아지고 비표면적이 증가함에 따라 높은 LOI 값으로 측정되었다.

또한 ATH 함량 150 phr이 첨가된 가교형 EVA/ATH 복합재료의 UL-94 수직연소시험은 ATH 종류와 관계없이 모두 V-0 등급으로 우수한 난연성 결과를 보였다.

가교형 EVA/ATH 복합재료의 가교 특성 및 기계적 물성. ATH의 함량이 150 phr인 가교형 EVA/ATH 복합재료의 가교 특성을 알아보기 위해 레오미터를 이용하여 토르크를 측정하였

Table 3. Cure Characteristics of EVA/ATH Composites

Sample	M_H^a (lb-in)	M_L^b (lb-in)	ΔM^c	T_{10}^d (min)	T_{90}^e (min)	CR I^f
C-EVA	19.9	1.6	18.3	1.13	8.30	13.95
C-EVA/NG-ATH150	42.6	3.2	39.4	0.88	5.98	19.61
C-EVA/G-ATH150	44.2	4.4	39.8	0.97	6.02	19.80
C-EVA/K-ATH150	44.8	3.3	41.5	0.78	6.55	17.33
C-EVA/J-ATH150	43.1	4.3	38.8	0.98	7.02	14.51

^aMaximum torque. ^bMinimum torque. ^c $M_H - M_L$. ^dScorch time. ^eOptimum crosslinking time. ^fCure rate index=100/($T_{90} - T_{10}$).

NG-ATH: Non-ground ATH. G-ATH: Ground ATH. K-ATH: KC corp. ATH. J-ATH: Nippon light metal ATH.

고, 여기서 나타난 최대 토크(M_H), 최소 토크(M_L), 스코치 시간(T_{10}) 및 적정 가교 시간(T_{90}) 등의 결과를 Table 3에 정리하였다. 여기서, ΔM 값은 최대 토크와 최소 토크의 차이를 나타내는데, C-EVA/ATH 복합재료의 ΔM 은 순수한 C-EVA

Figure 6. Tensile stress-strain curves of cross-linked EVA and EVA/ATH composites containing 150 phr loading of ATH (NG-ATH: Non-ground ATH, G-ATH: Ground ATH, K-ATH: KC corp. ATH, J-ATH: Nippon light metal ATH).

보다 두 배 이상 높은 수치를 보였다. 이는 ATH가 두가지 역할을 하였기 때문으로 생각되었다. 먼저 ATH가 충전제로 작용하여 토크를 증가시킨 것으로 보이며 다음으로는 가교를 촉진하여 가교밀도가 높아졌기 때문으로 생각된다. ATH에 의한 가교의 촉진은 다음에 설명하는 가교속도로도 확인된다. 즉 ATH를 첨가한 경우 토크의 증가속도 즉 가교속도가 빨라지는 것으로 나타났다.

실험한 ATH 중에서 입자의 크기가 가장 작은 K-ATH를 첨가한 경우가 가장 최대 토크도 높고 또한 ΔM 도 가장 크게 나타났다는 결과에서도 ATH가 충전제 및 가교촉진제로 작용했다는 것이 확인된다고 할 수 있겠다. 즉 입자 크기가 작을수록 가장 EVA와 접촉하는 표면적이 커져서 충전에 의한 토크 상승이 클 것이고 또한 가교에 대한 영향도 클 것으로 보여졌다.

스코치 시간(T_{10}) 및 적정 가교시간(T_{90})을 이용하여 계산된 가교속도는 C-EVA/ATH 복합재료가 순수한 C-EVA 고무보다 모두 증가하였는데 이는 ATH가 C-EVA 고무 재료에 첨가되면서 가교반응을 촉진시키는 것으로 사료되었다. 특히 재활용된 NG-ATH 및 G-ATH를 포함하는 EVA 복합재료의 가교속도는 각각 19.61 및 19.80으로 측정되었는데 이는 K-ATH(17.33) 및 J-ATH를 포함하는 EVA 복합재료보다도 높

Figure 7. SEM images of C-EVA/ATH composites: (a) NG-ATH: Non-ground ATH; (b) G-ATH: Ground ATH; (c) K-ATH: KC corp. ATH; (d) J-ATH: Nippon light metal ATH.

은 수치를 보였다. 본 연구에서 제조된 재활용 NG-ATH 및 G-ATH가 오히려 높은 가교속도를 나타낸 이유는 현재로서는 명확하지는 않지만 제조 과정에서 ATH에 남아 있을 수 있는 미량의 불순물이 가교반응을 촉진시켰을 가능성이 있는 것으로 생각되었다.

ATH의 함량이 150 phr인 가교형 EVA/ATH 복합재료를 UTM을 이용하여 기계적 물성을 측정하였고, Figure 6에 나타내었다. 상대적으로 큰 입자 크기를 갖는 NG-ATH 및 G-ATH를 포함하는 EVA 복합재료가 시판되는 ATH가 첨가된 것보다 인장강도가 좋지 않을 것으로 예상되었으나, 비슷한 수치의 인장특성 값을 보였다. EVA 복합재료에 대한 파단면의 SEM 사진을 Figure 7(a)-(d)에 나타내었다. 앞서 설명한 바와 같이 재활용된 G-ATH를 포함하는 EVA 복합재료의 가교밀도가 증가하고 가교반응이 촉진되었으며 또한 Figure 7(b)에서와 같이 ATH의 분산이 좋아서 인장물성 등이 유지된 것으로 생각되었다.

결 론

본 연구에서는 폐포장재 다층 필름 재활용 공정에서 부생하는 ATH의 난연 및 물리적 특성을 조사하였다. 선박용 전선 피복재로 사용되는 EVA 재료에 난연성을 향상시키기 위해 재활용된 ATH를 첨가하여 EVA/ATH 복합재료를 제조하고, 시판되고 있는 ATH 난연제를 사용한 EVA/ATH 복합재료와 난연성 및 기계적 물성 등을 비교 분석하였다.

재활용된 ATH의 XRD 분석 결과, 시판되는 ATH와 유사한 회절 피크를 보였는데 불순물들은 모두 제거되고 난연충전제로서 EVA 재료에 적용할 수 있음을 확인하였다. 분쇄된 ATH(G-ATH)는 시판 ATH와 마찬가지로 입도 분포가 균일하며 입자 크기도 미세하였다. 또한 G-ATH는 시판되는 ATH 정도의 큰 비표면적을 가지고 있음을 확인하였다. SEM 사진에서 분쇄되지 않은 ATH(NG-ATH)의 평균 입자 크기는 입도 분석 결과와 같이 약 8 μm 로 나타났으며, 육방정계(hexagonal)의 형상을 보였다. 산소한계지수(LOI) 및 UL-94 평가를 이용해 난연 물성을 측정한 결과에서, 무가교형 EVA/ATH 복합재료는 ATH 함량이 150 phr 이상이어야 높은 LOI 값 및 V-0 등급을 보였다. 가교형 EVA/ATH 복합재료도 난

연 물성에 대해서 유사한 경향을 보였다. 만능시험기(UTM)을 이용하여 기계적 강도를 측정한 결과, 재활용된 NG-ATH 및 G-ATH를 포함하는 EVA/ATH 복합재료는 시판 ATH를 첨가하였을 때와 비슷한 인장강도 값을 보였는데, 이는 ATH의 입자 크기는 크지만 분산성이 우수하여 EVA 복합재료의 가교 밀도가 증가시켰기 때문인 것으로 사료되었다.

결론적으로 폐포장재에서 회수된 ATH도 EVA의 난연성 증진을 위한 충전제로 효율적으로 사용할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국생산기술연구원의 연구비 지원으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. N. H. Huang, Z. J. Chen, C. H. Yi, and J. Q. Wang, *eXPRESS Polym. Lett.*, **4**, 227 (2010).
2. M. L. Rosa, A. Tankink, and M. Hoch, *Proceedings of the 57th International Wire and Cable Symposium*, 125 (2008).
3. L. Zhang, C. Z. Li, Q. Zhou, and W. Shao, *J. Mater. Sci.*, **42**, 4227 (2007).
4. J. R. Lee, C. S. Choi, and H. J. Kang, *Polym. Korea*, **33**, 131 (2009).
5. S. J. Kim, B. S. Shin, J. L. Hong, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Polymer*, **42**, 4073 (2001).
6. T. S. Hwang, B. J. Lee, Y. K. Yang, J. H. Choi, and H. J. Kim, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **8**, 36 (2005).
7. R. N. Rotheron and P. R. Hornsby, *Polym. Degrad. Stabil.*, **54**, 383 (1996).
8. G. Beyer, *Fire Mater.*, **25**, 193 (2001).
9. X. Zhang, F. Guo, J. Chen, G. Wang, and H. Liu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **87**, 411 (2005).
10. M. A. Cárdenas, D. García-López, I. Gobernado-Mitre, J. C. Merino, J. M. Pastor, J. D. D. Martinez, J. Barbeta, and D. Calveras, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 2032 (2008).
11. D. Price, F. Gao, G. J. Milnes, B. Eling, C. I. Lindsay, and P. T. McGrail, *Polym. Degrad. Stabil.*, **64**, 403 (1999).
12. Y. C. Lee and H. C. Lee, Korean Patent 0528646 (2005).
13. D. J. Hwang, K. H. Cho, M. K. Choi, J. W. Ahn, C. Han, and J. D. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 205 (2010).
14. K. Thaworn, P. Buahom, and S. Areerat, *Open J. Polym. Chem.*, **2**, 77 (2012).