

적인 함유량에 따른 LDPE 수지 film의 특성연구

조동수*, 노영태¹, 박병선²
¹한국건설생활환경시험연구원, ²(주)한국지러스트

Characteristics of LDPE resin film depending on RP contents

Dong-Soo JO*, Young-Tai Noh¹, Byung-Sun Park²

¹Korea Conformity Laboratories

²Hankook Zerust Co. LTD.

요약 할로겐계 난연제의 환경적 문제로 인한 규제가 강화되면서 비할로겐타입의 인계화합물을 기초로 한 난연제의 비중이 높아지고 있으며, 기능성 film 제조에 있어 난연 효과를 보이는 적인 첨가에 따라 수지의 물성 및 열적 특성이 확연히 달라진다. 난연 효과를 높이려 난연제 과량 첨가시 수지의 물성은 크게 저하되며, 수축 또는 방청 등 기능성 film에 적용되기 어렵다. 본 연구에서는 적인MB의 함유량에 따른 LDPE film을 blow 타입의 사출공정을 통해 제조하였고, 이에 대한 난연성 시험과 인열 강도 및 수축률, 방청성 평가를 통해 적인-LDPE film의 기계적 특성 및 물성특성에 미치는 영향력과 함유량에 따른 적인난연 film의 특성연구를 그 목적으로 하였다. 난연성의 경우 VTM 0를 보였으며, 인열 강도의 경우 MD 및 TD의 경향성이 상반되는 것을 알 수 있었다. 수축률의 경우 함유량에 따른 특성은 보이지 않았으며, 방청성의 경우 국내 방청 수축 필름 신뢰성 규격의 기준인 0.05 % 보다 우수한 결과를 보였다.

Abstract Due to tightened environmental regulations on halogen type flame retardants, the portions of those based on phosphorous compounds that are non-halogen type is rising. When producing functional film, the physical and thermal properties become distinctly different depending on the amount of Red-phosphorus(RP) addition which causes flame resistance. The physical properties of resin fall in big scale when too much flame retardants are added, and it is hard to be applied to functional films such as shrink or anticorrosive film. The purpose of this research is to study the effects on mechanical, physical, and other properties of RP-LDPE films by changing the RP-MB contents. The LDPE film used for this study was produced through blow-type injection molding. The flame resistance was VTM-0, and the tear resistance showed inverse trends of MD and TD. Contraction percentage showed no relationship with the amount of RP content, but the anti-corrosive property showed 0.05 % better result than the national anti-corrosion shrink film reliability standard.

Keywords : Flame retardant, LDPE (Low Density Polyethylene), MB (Master Batch), Red phosphorus

1. 서론

열에 취약한 원소원이 있는 유무기 고분자수지는 열에 의해 고분자사슬이 분해되어 가연성 가스를 발생시킨다. 분해물은 산소와 연쇄적 반응을 통해 다량의 smoke를 배출하고 높은 연소열을 발생시킨다[1]. 이러한 영향

으로 화재 발생시 유독가스 등 위험성의 문제가 대두되고 있다. 환경적 문제 및 화재사고발생에 대한 고분자수지의 분해속도를 늦추고 열전달 경로 차단 등 여러 가지 연소제어방법을 찾기 위한 난연제 성능연구는 지속적인 관심의 대상이 되고 있다.

고분자 수지는 가정용 생활용품, 산업용 파렛트, 용기

본 논문은 중소기업청 기술개발사업으로 2013년 선정된 기술혁신개발사업의 연구 지원으로 수행되었음.

*Corresponding Author : Dong-Soo Jo (Korea Conformity Laboratories)

Tel: +82-2-2102-2653 email: dscho85@kcl.re.kr

Received August 28, 2015

Revised October 2, 2015

Accepted October 8, 2015

Published October 31, 2015

및 부품 등 이용범위가 매우 넓으며, 특히 고분자 수지 필름 및 플라스틱은 제품포장, 운송 및 보관 시 금속제품의 부식방지 및 제습, 화재예방 등 다양한 특수목적의 제품개발이 지속적으로 개발되어지고 있다.

일반적으로 이용되는 고분자수지는 Polyolefin계로 polyethylene(PE), polypropylene(PP), poly vinyl chloride (PVC) 등이 있으나, PP는 수축 및 연신포장에 비교적 사용이 적은 편이며, PVC는 환경적 문제로 유럽과 미국의 규제를 받고 있다. 현재 PE수지가 가장 일반적으로 이용되는 소재로 가격과 넓은 범위의 밀도와 다양한 기능을 위한 첨가제 개질이 가능하다[2,3].

화재발생에 따라 유기고분자의 연소가 일어나고 이로 인해 발생하는 가스는 매우 유독하기 때문에 고분자 수지의 난연화에 관한 중요성이 증대하였다[4]. 할로젠계부터 인계, 질소계, 금속수산화물 무기계 난연제 등 다양한 난연제 개발이 이루어졌다. 그러나 난연성 부여에 의한 다량의 첨가는 수지의 열적 및 기계적 물성을 저하하는 문제가 발생됨으로 최적의 조건을 찾는 것이 난연제 연구의 주요 쟁점이 될 것이다.

본 연구에서는 LDPE 고분자 수지에 난연성을 가진 적인MB를 첨가제로 개질하여 적인MB함유량에 따른 난연성 및 제조필름의 인열 강도 및 수축률 등의 특성을 분석하는데 그 목적을 갖는다. 또한 중공업용 기능성 수축필름용 연구개발에 있어 제습, 방청 film 등의 물성특성에 영향을 미치지 않고 난연성 기능향상을 위한 기반에 그 목적이 될 것이다.

기능성 수축필름, 난연 방청필름 등 고분자수지의 뒤 틀림온도 향상과 난연성의 개선 등으로 화재에 대한 위험성 감소를 위한 합지 필름 및 플라스틱 연구개발에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다.

2. 이론적 배경

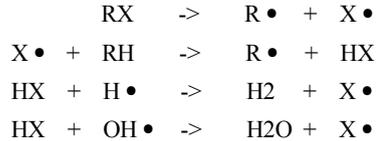
2.1 구성성분에 따른 난연제 종류

2.1.1 Halogen 계 화합물 난연제

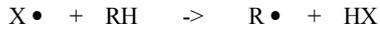
치환된 halogen 종류에 따라 난연도의 효과가 달라지며, 불소(F)의 경우 C-F의 결합에너지가 해리시키기에 너무 크기 때문에 난연도의 효과가 낮다. Iodine은 결합에너지가 너무 약하기 때문에 난연성을 유지하는데 효율적이지 못하다[1]. 따라서 halogen계 난연제로는 브롬화 난연제와 염소화 난연제로 분류할 수 있으며, Cl보다 연

소중 분해가 용이한 Br이 함유된 난연제가 주로 이용되고 비용대비 난연 성능 면에서 우위에 있다[5-7].

Halogen계 난연제의 주된 메카니즘은 기상에서 라디칼 X가 난연에 주요한 역할을 한가도 알려져 있으며, H와 OH의 활성화를 방해하면서 연속적 연소반응을 불가능하게 한다. HX는 반응성이 매우 높은 H•와 OH•의 활성화를 저해한다.



X•은 다시 유기고분자와 연쇄반응을 하게 된다.



2.1.2 인계 화합물 난연제

RoHS, WEEE 등 EU를 중심으로 강화되고 있는 환경규제로 인해 halogen계 난연제가 거론되고 있으며, 이로 인해 인계 난연제를 포함한 비할로젠계 난연제가 대안으로 떠오르고 있다. 특히 인계 난연제는 환경문제에 대응하는 난연 시스템으로 가장 주목을 받고 있다[8,9].

Fig.1과 Table 1은 대표적인 인계 난연제 중 하나인 적인에 대한 구조와 특성을 나타낸 것이다. 적인 외 인산에스테르(phosphate), 포스포네이트(phosphonate), 포스피네이트(phosphinate), 포스핀옥사이드(phosphine oxide), 포스파젠(phosphazene) 등이 있다[10].

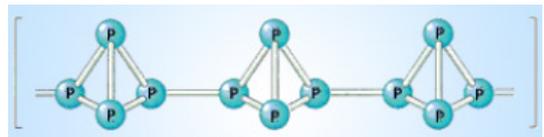


Fig. 1. Structures of red phosphorus.

Table 1. Properties of red phosphorus.

Properties	Red phosphorus.
Atomic number	15
Relative atomic mass	30.9738
Electron configuration	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³
Atomic radius	93pm
Relative density	2.2
Melting point	380 ~ 400°C

인으로 이루어진 적인화합물은 자체의 색상이 적갈색을 띠며, 적인의 표면처리로 인해 포스핀(PH₃) 발생을 억제하여 제품이 상업화 되었으며 외관보다는 내장 부품 등에 사용되고 있다.

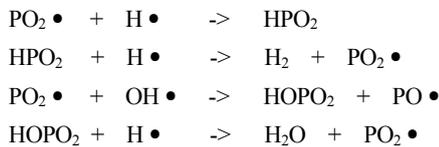
인계 난연의 주된 메카니즘은 기상과 고상에서 동시 작용하는 것으로 알려져 있다. 열분해에 의해 생성된 인산의 탈수 및 탄화 작용과 인함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼 포획작용이 난연에 기여한다[11].

인계화합물은 휘발성이 높은 것으로 알려져 있으며 이는 화염 내에서 상당한 난연 효과가 있다. 화염 내에서 P, PO, HPO 등의 저분자량 화합물로 분해되어 화염내의 수소원자 농도를 낮추는 효과를 갖는다. 여기서 생성된 저분자량의 다양한 인계화합물은 H라디칼과의 반응으로 연소를 방해한다[12-13].

연소시 char 형성이 용이한 고분자에 대해 유용한 난연 메카니즘을 갖고 있으며, char 및 인산의 표면층 형성과 기상에서의 난연 기구, intumescent 효과에 의해 난연 효과가 나타난다.

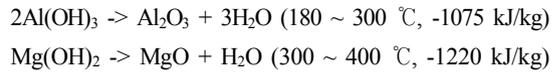
에스테르 교환반응(trans esterification), 탈수반응(dehydration), 탈수반응(dehydroxylation), 탄화반응(carbonization)에 의하여 char 형성이 촉진되고 연소시 표면에 불연층을 형성함에 의하여 표면에 고분자 수지내 부로의 열전달과 연소영역으로의 연료(fuel) 공급을 물리적으로 차단한다.

인계 난연제의 열분해에 의해 PO₂•와 같은 라디칼이 생성되며[14-15], 할로겐계 난연제와 유사한 난연 기구에 의해 hydrogen과 hydroxyl radical을 포획하여 기체상에서의 난연 기구를 형성한다[2].



2.1.3 무기계 화합물 난연제

Al(OH)₃ (수산화알루미늄) 또는 Mg(OH)₂ (수산화마그네슘) 이 대표적인 금속수산화물 난연제이며, 가연성 수지에 다량 충전하여 난연 효과를 얻을 수 있다. 연소시 발열량이 매우 적기 때문에 환경 측면에서 양호한 난연화 기술이지만, 난연제가 효과를 발휘하기에는 50 wt% 이상 첨가되어야 하나 이로 인해 물성 저하된다는 단점이 있다[5].



가공온도에 따라 Al(OH)₃ 은 EVA(ethylene - vinylacetate copolymer) 및 EEA(ethylene - ethylacrylate copolymer)에 사용되며, Mg(OH)₂는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌에 사용된다.

물리적으로 난연성이 작용되며, 고상을 냉각시키고 수증기의 발생으로 인한 가연성 기체의 차단 및 연료 희석에 의한 작용으로 난연성을 발휘한다. 봉소계 수화물도 난연성 부여 효과가 있다고 알려져 있으며 분해시 수증기의 방출과 더불어 표면에 불연의 유리층(low melting glass)을 형성하여 난연성 부여가 가능하다. 무기계 난연제는 연소과정 중 화학적으로 라디칼을 포획하는 효과는 없다[7].

Sb₂O₃(삼산화안티몬)은 시너지효과가 크기 때문에 Halogen 난연제와 함께 사용되고 있다. 삼산화안티몬은 할로겐과 반응하여 안티몬의 할로겐화물과 옥시할로겐 화물을 생성한다. 이때 생성된 옥시할로겐 화합물은 분해되어 할로겐화물이 된다. 안티몬의 할로겐화물은 연소시 기상에서 반응을 억제시켜 난연 효과를 높인다.

2.2 기능성 film

Fig. 2와 같이 중공업용 기능성 수축필름 및 연신필름(stretch film) 등 활용범위가 다양하며, 기능성 필름을 이용한 포장의 고분자 소재는 폴리에틸렌계(polyolefin)로 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)과 폴리염화비닐(PVC)이다. PP는 수축 및 stretch 포장에 비교적 덜 사용되며, 이는 다른 소재에 비해서 다소 경질의 특성을 보이기 때문이며, 또한 PP는 비교적 높은 용점을 갖으나, 수축 시 안정성이 떨어지는 특성이 있다. PVC는 환경적 문제로 인하여 유럽과 미국에서 규제를 받고 있고 현황이다.

PE는 수축 및 stretch 포장에 가장 일반적인 소재로 다른 수지에 비해 저가이며 넓은 범위의 밀도와 다양한 기능을 위해서 첨가제로 개질이 가능하다.

PE 수축필름의 일반적인 소재는 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene; LDPE)이며, LDPE+선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene; LLDPE), 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE)를 소량 첨가한 LDPE 등이 있으며, LDPE+EVA

(ethylene vinyl acetate), LDPE+EEA(ethylene ethyl acrylate)경우, EVA와 EEA (8% 까지)로 공중합체 개질하여 이용하기도 한다. 또한 PE에 첨가하는 물질 중 vinyl acetate(VA)또는 ethyl acrylate는 일반적으로 3 ~ 4 %로 제한하고 있다. Irradiated PE 필름(EVA 소량포함)은 끓는 물이나 뜨거운 음식물 포장에 이용되어지고 있다.

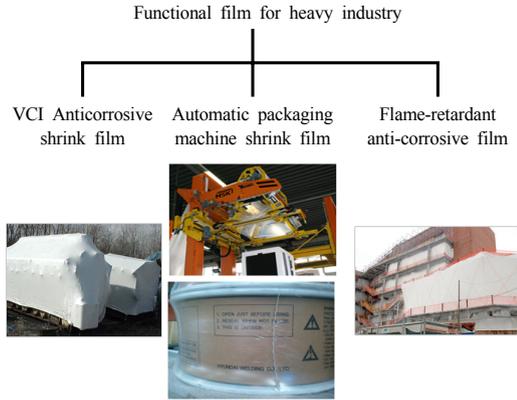


Fig. 2. Types and classification of functional film for heavy industry.

일반적으로 방청 수축필름 제조시 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)을 사용하거나 다른 고분자와 혼합하여 사용하고 있는데, 이러한 수축필름은 외부 충격에 의한 필름이 손상되거나 수축 공정에서 홀이 생성되어 제품의 보관 및 방청 효과가 현저히 떨어지는 문제점이 있다.

연신 포장에 있어서 LLDPE 소재가 가장 광범위하게 이용되며, 3중층(3-layer) 압출의 경우 단면 또는 양면의 점착성을 부여하기 위해서 점착제를 이용하며, PVC 필름 및 소재의 사용이 가능하다.

기능성 필름은 일반필름을 연화점 부근의 온도에서 연신 또는 배향하여 제조한 후, 다시 배향된 필름을 냉각한다. 연신과 냉각공정이 수행된 필름은 배향을 야기 시키며, 이는 고온의 공기나 적외선 조사에 의해서 수축을 형성한다.

기능성 필름의 가공은 중공가공과 캘린더(calender) 가공으로 나뉜다. LDPE와 LLDPE는 상향(upward) 방식의 중공가공을 이용하며, PP는 하향(downward) 방식의 중공가공을 한다. PP는 tension thinning과 냉각 시 결정화 속도가 느려서 가공방식이 PE와는 다른 특성이 있다.

- 용융압출가공 : PVC 압출기 내부에서 용융, 혼합하여 slit die를 통하여 연속 배출하면 회전 드럼에서 냉각 또는 연신 함. 0.01 ~ 0.1 mm 두께를 가진다.
- Blow가공: LDPE, LLDPE는 상향식이며, PP는 하향식 이며, 생산성이 크다. 필름은 두 방향으로 팽창되므로 이축배향이 일어나고, 필름이 냉각되기 전에 연신시킬 경우 열 수축 필름을 생산할 수 있으며, 열수축률은 30 ~ 80% 정도이다. Fig. 3은 blow 가공에 대한 모식도를 나타낸 것이다.
- 캘린더(calender) 가공: PVC 등의 고분자 용융물을 가열된 roller 사이를 통과시킴으로써 필름을 제조한다. 두꺼운 필름의 제조에 자주 사용된다. 가소제 및 열안정제 등의 배합을 필요로 하고, 용융 시 열 안정성이 불량한 PVC 등의 가공에 적용된다.

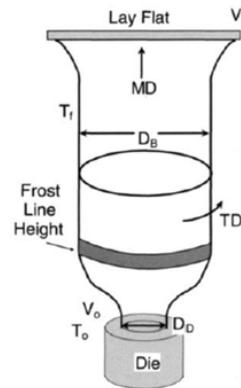


Fig. 3. Schematic diagram of the blow process
* MD: Machine Direction, TD: Transverse Direction

3. 실험 재료 및 방법

3.1 실험 재료

본 연구에서 사용된 LDPE(low-density polyethylene) 수지는 롯데케미칼 LDF201FG 제품을 사용하였으며, 물성 및 특성은 Table 2와 같다.

적인MB는 안료분산 및 안정제 등 역할을 하는 첨가 물질 Ca-st, LDPE-wax 등으로 배합한 적인 35%가 함유된 pallet형태의 적인MB를 사용하였고, LDPE 수지를 base로 하였다.

적인 MB를 LDPE 수지에 대해 질량비를 달리하여 배합하였다. 5 kg을 기준으로 7.5, 10, 15, 20 wt%의 적

인필름을 제조하였다. film 제조는 Fig. 4와 같이 blow 타입의 사출공정을 통해 이루어 졌다.

Table 2. Properties of LDF201FG.

Properties	Unit	LDF 201FG	ASTM Method	
R E S I N	Melt index	g/10min	3	D1238
	Density	g/cm ³	0.922	D1505
	Vicat softening point	℃	95	D1525
F I L M	Tensile strength at break MD/TD	kg/cm ²	270/220	D882
	Ultimate elongation MD/TD	%	310/580	D882
	Secant modulus MD/TD	kg/cm ²	2100/2300	D882
	Elmendorf tear strength MD/TD	g/μm	6/4	D1922
	Dart drop impact	g/μm	2	D1709
	Haze	%	7	D1003



Fig. 4. Manufactured film through the blow process.

Table 3. Composition ratio of specimen.

Specimen	Red P-MB wt% (base on 5kg)		LDPE wt% (base on 5kg)	
	wt%	kg	wt%	kg
S1	7.5	0.25 kg	92.5	4.75 kg
S2	10	0.50 kg	90	4.5 kg
S3	15	0.75 kg	85	4.25 kg
S4	20	1 kg	80	4 kg

S1 film의 경우 실질적 적인함유량은 약 2.6 wt%이며, S2는 3.5 wt%, S3은 5.3 wt%, S4는 7wt%이다. 난연 함유량이 높을 경우 조성물의 유연성과 film의 표면 물성저하를 초래할 수 있기 때문에 10 wt% 이하의 적인 film을 제조하였다. Fig. 5는 제조된 적인-LDPE film이다.



Fig. 5. Manufactured film through the Blow process.

3.2 실험 방법

3.2.1 FT-IR 분석

사출을 통한 적인-LDPE film 제조시 적인이 graft 되었는지 확인하기 위해 적외선 분광법(fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR, NICOLET 6700)을 사용하였다.

3.2.2 SEM-EDS 분석

제조된 적인-LDPE film의 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope; SEM, S-3000H, Hitachi)을 통해 표면관찰을 실시하고 EDS (energy dispersive x-ray spectrometer) 성분 분석을 하였다.

3.2.3 수축율

수축율 시험은 KS T 1043 : 수축 포장용 필름 표준 [16]에 따라 시험하였다. 적인 film의 수축율을 평가하기 위해 글리세린 용액의 항온 욕조에 10초간 침지하여 측정하였다. 항온 욕조의 온도는 (130±1) ℃로 유지하였다. 시험편 size는 (100±1) mm × (100±1) mm로 준비하였으며, 두께는 100 μm로 모두 동일하였다.

3.2.4 인열 강도

적인 함유량에 따라 film의 MD/TD 방향의 인열 저항에 미치는 영향을 파악하기 위해 KS M ISO 6383-2의

엘멘도르프법[17]에 준하여 인열 강도 시험을 진행하였다. film의 하단 부를 고정하고 찢어질 때의 저항하는 강도를 측정하였다.

시험편 size는 칼날로 흠집을 내는 길이 (7.5 ± 0.5) mm, 수직 길이 (6.5 ± 0.2) mm를 기준으로 MD 및 TD 방향에 따라 각각 10개로 준비하였다. 시험장비는 Elmendorf tear tester를 이용하였다.

3.2.5 난연성

적인 함유량에 따른 난연성 평가는 KS M ISO 9773[18]에 따라 Fig. 6의 모식도와 같은 수직연소시험 방법 (VTM; vertical burning test)에 의해 실시하였다. 수직 방향으로 위치한 시험편에 점화원이 가해질 때의 연소 거동을 상대적으로 비교하기 위한 평가방법으로 잔염 연소와 잔광 연소 시간을 측정함으로써 난연 등급을 평가하였다.

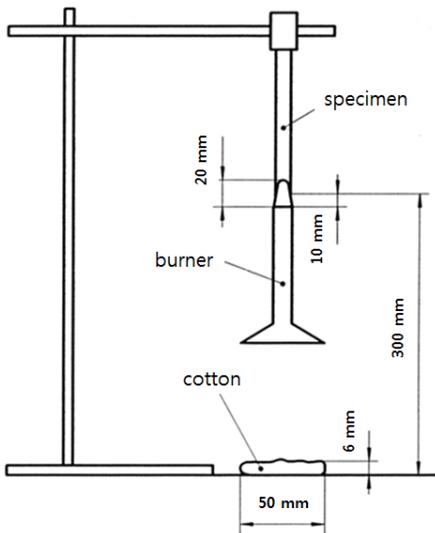


Fig. 6. Vertical burning test at KS M ISO 9773.

시험편은 (200 ± 5) mm × (50 ± 2) mm로 제작을 하였으며, 두께는 100 μm로 모두 동일하며, 각각 시험편 5개를 준비하여 시험하였으며, 시험편은 상온 (23 ± 2) °C, 상대 습도 (50 ± 5) %에서 48시간 이상 상태조절후 시험을 진행하였다.

난연성 시험 결과는 KS M ISO 9773 규격 부속서 A에 대한 등급 지정 체계에 준하여 등급부여를 하였으며, 등급 지정표는 Table 4에 나타내었다. t1은 1차 잔염 연

소 시간을, t2는 2차 잔염 연소 시간, t_{FS}는 각 시험편에 대한 총 잔염 연소시간(t1+t2), t3은 2차 점화 후의 잔광 연소 시간을 나타내며, VTM 등급외의 시험결과(etc^(a))는 KS M IEC 60695-11-10의 방법 A를 사용하여 등급을 부과하여야 한다.

KS M ISO 9773 규격에서 표현하는 잔염 연소는 시험편으로부터 점화원을 제거 후 시험편에서 화염을 발생하는 현상을 말하며, 잔광 연소는 시험편으로부터 점화원을 제거 후 또는 잔염 연소가 멈춘 뒤에도 시험편에서 화염이 빛을 내며 서서히 타는 현상을 말한다.

Table 4. Vertical burning testing of various specimen.

Demand	VTM			
	0	1	2	etc. ^(a)
t1, t2 (s)	≤ 10	≤ 30	≤ 30	> 30
t _{FS} (s)	≤ 50	≤ 250	≤ 250	> 250
t3 (s)	≤ 30	≤ 60	≤ 60	> 60
Reach of 125mm marking	N	N	N	Y
Ignition of the cotton	N	N	Y	Y or N

3.2.6 방청성

방청 수축 필름의 방청 성능을 평가하기 위해서 온·습도 사이클 환경시험을 실시하였으며, 방청성 시료는 Fig.7과 같이 준비하여 진행하였다. 환경시험은 JEOTECH의 TH-6 모델의 장비를 사용하였다. 방청 성능 평가는 국내 신뢰성 규격인 RS-KRICT-006 기화성 방청필름[19]에 따라 수행하였고, 시험 조건은 Fig. 8과 같다.



Fig. 7. Anti corrosion test specimen

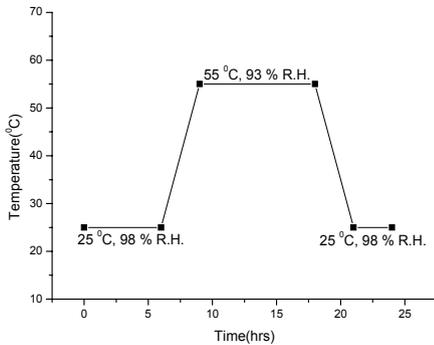


Fig. 8. Test conditions of anti corrosive test.

방청 성능 평가용 금속 시험편은 냉간압연강판(AISI 1010 steel)을 사용하였으며, 금속 시험편은 초음파 세척기, 아세톤, 메탄올 등을 이용하여 세척·건조 후 사용하였다. 접촉 시험편의 밀봉은 sealing 장비를 이용하였다. 방청 시험용 시험편은 온·습도 사이클 환경에서 14 일 동안 노출시켰으며, 시험 종료 후 금속 시험편은 에탄올 등을 이용하여 세척·건조 후, 표면을 Scion Image 프로그램을 이용하여 부식 정도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 FT-IR

Fig. 9는 FT-IR 분석을 통한 적인 함유된 LDPE film의 결과이다. (a)는 적인-LDPE의 투과율을 나타낸 것이며, (b)는 FT-IR index에 매칭된 물질들을 나타낸 것이다.

(b)에서와 같이 polyethylene과 LDPE-wax 첨가제의 투과율이 적인-LDPE에 나타났으며, 1700 ~ 1800 (cm⁻¹) peak와 3200 ~ 3400(cm⁻¹) peak에서 적인을 확인할 수 있었다.

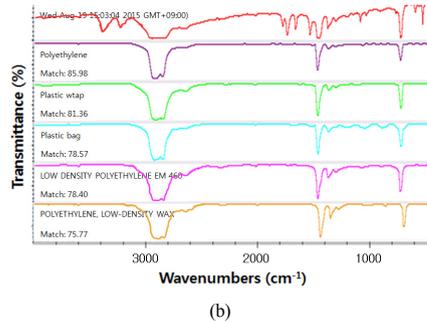
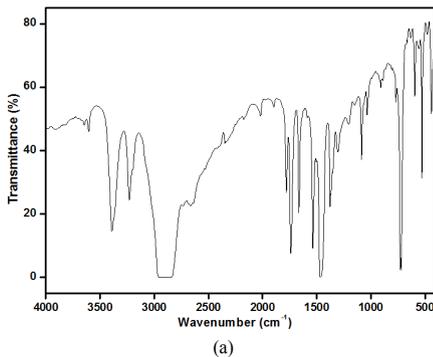


Fig. 9. Result of FT-IR (a) Red-phosphorus and (b) compare with component.

4.2 SEM-EDS

적인MB의 SEM 이미지는 Fig. 10에 나타내었다. 인의 경우 2.5 wt%를 보였으며, 이는 5 kg을 기준으로 LDPE 수지에 7.5 wt% MB를 함유한 실질적 적인의 wt%임을 확인할 수 있었다. C와 O의 함량은 92.88과 4.28 wt%로 열가소성 수지의 주성분인 탄소 C가 가장 많이 함유되었다. Ca의 경우 MB제조시 안료분산 및 안정제 역할을 위해 첨가된 Ca-st로 판단되어 진다. 또한 인의 분포가 uniform한 것을 알 수 있었다.

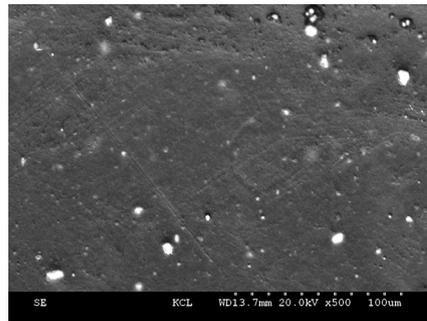


Fig. 10. Analysis of SEM.

Table 5. Analysis of surface elements.

Element	C	O	Ca	P
Weight %	92.88	4.28	0.34	2.50

4.3 수축률 (MD, TD)

Fig. 11과 Table 6은 수축율에 대한 결과이다. 적임함유량에 따라 각각 10번의 test를 평균한 값이다. film 생산시 MD (기계방향, 상향식 blow up일 경우 세로방향)의 수축률이 TD(기계 수직방향, 가로방향)보다 높게 측정되었다.

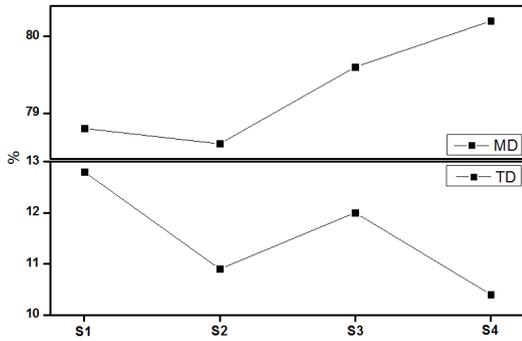


Fig. 11. Results of shrinkage percentage (MD / TD)

Table 6. Results of shrinkage percentage (MD/TD).

Direction	Specimen			
	S1	S2	S3	S4
MD (%)	78.8	78.6	79.6	80.2
TD (%)	12.8	10.9	12	10.4

일반적 LDPE의 수축률은 30에서 80 %를 갖으며, 적인함유량에 따른 경향성은 보이지 않았으나 난연제로 인한 수축률 저하의 원인은 없는 것으로 판단되어진다. 응집분포는 수축률 저하에 영향을 미치지, 본 연구에서 제조한 film의 경우 mixing 작업 및 압출하는 작업에서 인의 균일한 분포가 이루어짐으로서 수축률 저하의 원인을 배제하였다고 판단하였고, SEM 이미지 관찰을 통해서도 인의 균일 분포함을 확인할 수 있었다.

4.4 인열 강도 (MD, TD)

적인첨가에 따른 인열 강도의 균일성을 확인하기 위해 KS M ISO 6383-2의 방법에 준하여 인열 강도시험을 진행하였다. MD 및 TD 방향에 따른 인열 강도 시험 결과는 Fig. 12와 Table 7에 제시하였다.

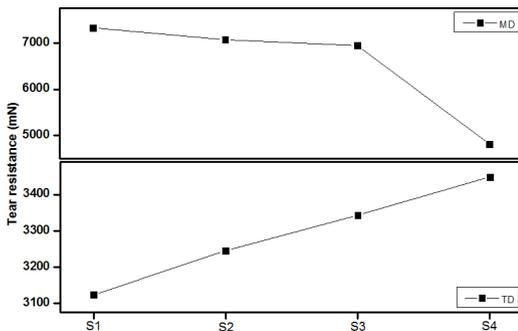


Fig. 12. Results of tear strength (MD / TD)

Table 7. Results of tear strength (MD / TD) (mN)

Specimen	#1	#2	#3	#4	#5	
	#6	#7	#8	#9	#10	
S1	TD	3608	2714	3165	2871	3632
	MD	7225	7365	6958	6701	7499
	TD	2750	2826	2762	3651	3251
	MD	8149	7160	6698	7824	7698
S2	TD	2909	3851	2834	3138	3674
	MD	8315	5346	8328	5636	8712
	TD	2664	3510	2990	3614	3270
	MD	6168	7148	5926	8526	6615
S3	TD	3632	2981	3507	2732	3901
	MD	7452	8201	6461	8031	5656
	TD	2918	4044	3077	3783	2853
	MD	6240	5943	7599	5921	7946
S4	TD	3575	3970	3061	3335	3570
	MD	4806	4275	4699	4908	5104
	TD	3178	3292	3214	3837	3460
	MD	5403	4727	4839	5216	4218
Average		S1	S2	S3	S4	
	TD	3123	3245	3343	3449	
MD	7328	7072	6945	4820		

MD 방향의 경우 TD 방향보다 높은 인열 저항을 보였으며, S4 경우를 제외하고 약 2배의 차이가 있는 것을 알 수 있었다. TD 방향의 data 경향은 적인함유량에 따라 약 100 mN의 증가함을 보였으며, 이는 각 함유량 평균값 대비 약 3 % 증가율을 보였다. MD 방향의 경우 적인함유량에 따라 감소함을 보였다. S1에서 S3의 감소율은 약 2 ~ 3 % (약 130 ~ 250 mN)를 보였지만, S3에서 S4의 감소율은 약 30 % (2,125 mN)로 현저히 감소하였다.

LDPE MD / TD에 대한 인열 강도는 약 6000 mN / 4000 mN이다. 적인 함유에 있어 TD의 경우 3100 ~ 3400 mN 대로 순수 LDPE 인열 강도보다 감소되는 것을 알 수 있었고, MD의 경우 적인 20 wt%인 경우에 1000 mN 정도 감소됨을 보였다.

적인함유량에 따라 이러한 경향을 보이는 것으로 보아 함유량이 높아짐에 따라 MD/TD 방향성에 대한 인열 저항성에 영향력을 미치는 것으로 판단되어지며, 일정 적인함유량 (약 10 % 이상)이 되면 film 방향성에 관계 없이 거의 일정한 인열 저항성을 보일 것으로 판단되어진다.

4.5 난연성 시험

적인 film의 난연성을 시험하기 위해 KS M ISO 9773에 준하여 수직시험(vertical test)을 수행한 결과는 Table 8 ~ Table 9에 제시하였다.

Table 8. Results of vertical burning test.

Demand	Units	Results					
		1	2	3	4	5	
S1	t1	s	0	0	0	0	0
	t2	s	0	0	0	0	1
	t3	s	0	0	0	0	0
	t1 + t2	s	1				
	Reach of 125mm marking	-	N	N	N	N	N
	Ignition of the cotton	-	N	N	N	N	N
S2	t1	s	0	0	0	0	0
	t2	s	0	2	0	0	0
	t3	s	0	0	0	0	0
	t1 + t2	s	2				
	Reach of 125mm marking	-	N	N	N	N	N
	Ignition of the cotton	-	N	N	N	N	N
S3	t1	s	0	0	0	0	0
	t2	s	0	0	0	0	0
	t3	s	0	0	0	0	0
	t1 + t2	s	0				
	Reach of 125mm marking	-	N	N	N	N	N
	Ignition of the cotton	-	N	N	N	N	N
S4	t1	s	0	0	0	0	0
	t2	s	1	1	1	1	0
	t3	s	0	0	0	0	0
	t1 + t2	s	4				
	Reach of 125mm marking	-	N	N	N	N	N
	Ignition of the cotton	-	N	N	N	N	N

1차 불꽃 접염 후 잔염시간은 t1, 2차 불꽃 접염 후 잔염시간은 t2, 2차 불꽃 접염 후 잔광시간은 t3으로 나타났으며, 125 mm 마크까지의 잔염 또는 잔진, 그리고 적하에 의한 숨의 착화가 없어야한다.

함유량에 따른 적인 film 모두 1차 불꽃 접염 후 잔염 시간 (t1)과 2차 불꽃 접염 후 잔광 시간 (t3)은 없는 것으로 보였다. S1의 경우 2차 불꽃 접염 후 잔염시간 (t2)에서 #5번 시험편에서 1 초가 나타났으며, S2는 #2번 시험편에서 2초를, S4의 경우 #1 ~ 4 (각 1 초)에서 4초를 보였다. 125 mm 표시선 도달 여부 및 적하에 의한 숨의 착화는 모두 없는 것으로 나타났다. Table 4에 제시한 등급 지정표에 따라 적인 film 모두 VTM-0임을 알 수 있었다.

Table 9. Results of VTM.

Demand	Test items			
	S1	S2	S3	S4
t1 / t2 (s)	0 / 1	0 / 2	0 / 0	0 / 4
trs (s)	1	2	0	4
t3 (s)	0	0	0	0
Reach of 125mm marking	N	N	N	N
Ignition of the cotton	N	N	N	N
VTM	0	0	0	0

4.6 방청성 시험

온·습도 사이클에 따른 적인-LDPE film의 방청성 결과는 Table 10 ~ 12와 같다.

순수 LDPE film에 대한 방청 성능 평가는 0.237 %를 보인 반면, 적인MD 15 wt% - LDPE 수지에 대한 방청성의 경우 #2에 대하여 0.02 %의 수치를 보였다. 적인 MD 20 wt% - LDPE 수지의 경우 0 %를 보였는데, 인이 산소와의 반응하는 특성 때문에 방청성이 있는 것으로 판단되어진다.

또한, 국내 기화성 방청 필름의 신뢰성 평가 규격인 RS-KRICT-006[19]의 발청도 기준인 0.05 %와 비교하여 매우 우수한 방청 성능을 보이는 것으로 확인되었다.

Table 10. Results of anti corrosive test (LDPE).

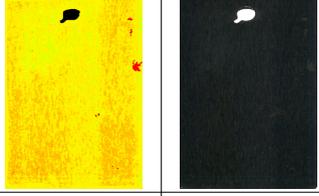
Sample	Anti Corrosive Test (%)	
	%	LDPE
#1	0.197	
#2	0.342	
#3	0.173	
Ave.	0.237	-

Table 11. Results of anti corrosive test (S3).

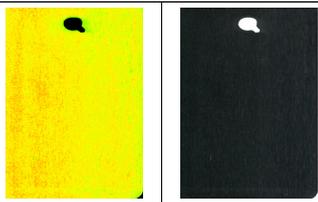
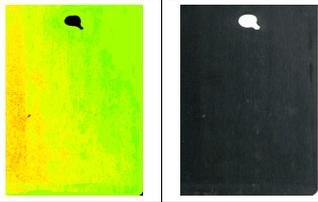
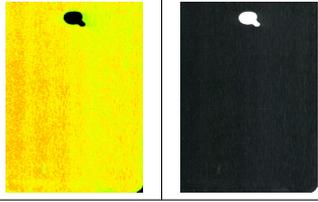
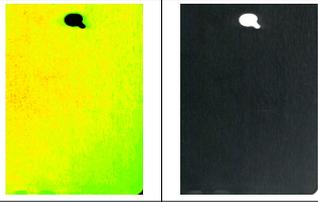
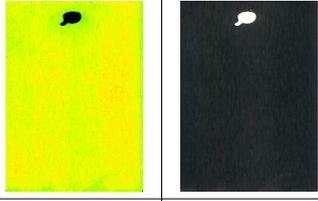
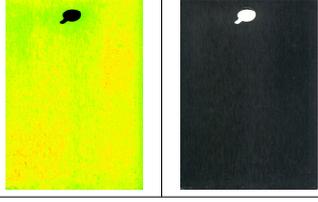
Sample	Anti Corrosive Test (%)	
	%	S3
#1	0.000	
#2	0.020	
#3	0.000	
Ave.	0.006	-

Table 12. Results of anti corrosive test (S4).

Sample	Anti Corrosive Test (%)	
	%	S4
#1	0.000	
#2	0.000	
#3	0.000	
Ave.	0.000	-

Conclusion

본 연구 논문에서는 적인-LDPE 필름의 특성 평가를 위하여 정성 및 정량 분석을 실시하였고, 기계적 특성평가를 통해 신축율, 인열 강도, 난연성, 방청성에 대한 결과도출을 하였다.

1. SEM-EDS를 통해 적인의 분포현상이 uniform하게 이루어짐을 알 수 있었고, film 제조시 배합한 적인의 함유량에 맞게 인의 성분이 분석됨을 확인하였다. 또한, FT-IR 분석을 통해 LDPE에 적인이 graft 되었음을 확인하였다.
2. 수축율의 경우 TD에 대해서는 10 ~ 12 %의 수축율을 보였으며, MD에 대해서는 약 80 %의 수축율을 보였다. 이는 난연 효과를 기대할 수 있는 적인을 첨가함에 있어, 열가소성 LDPE의 수축에 대한 물성저하는 없는 것으로 판단하였다.
3. 인열 강도 시험분석을 통해 MD가 TD보다 높게 측정되었으며, 함유량 증가에 따라 MD는 하향, TD는 상향하는 경향을 보였다. 적인첨가로 인해 TD 인열 강도의 물성은 감소하였고, MD 인열 강도의 물성은 적인MB함량 20 wt%에서 약 20%의 인열 강도감소를 보였다.
4. 적인함량에 따른 LDPE film의 난연 시험평가 결과 모두 VTM-0임을 보였으며, 적인 2.5%의 낮은 함량에서도 난연 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 또한 적하에 의한 숨의 착화 및 표시선 125 mm에 대한 연소성은 없었다.
5. 방청성능평가 결과 발청도 (부식 면적율)는 LDPE 수지(발청도: 0.237 %)에 비해 적인MB 15wt% (발청도: 0.006 %)경우 약 2.5 %대의 방청성을 보였으며, 적인MB 20wt% 경우 발청도 0%로 국내 방청 수축 필름 신뢰성 규격의 기준인 0.05 % 보다 우수한 결과 값을 나타내었다.

References

- [1] M. Modesti, A. Lorenzetti, "Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents", Polym. Degrad. Stab., 78, 341, 2002. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00184-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00184-2)
- [2] W. Y. Chen, Y. Z. Wang, F. C. Chang, "Thermal and

Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins”, J. Polym. Res., 11, 109, 2004.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/B:JPOL.0000031069.23622.bc>

[3] O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, D. A. Knyazkov, and I. V. Rybitskaya, Proceedings of the Combustion Institute, 31, 2741, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.120>

[4] M. Liu, Y. Liu, Q. Wang, “Flame-Retarded Poly(propylene) with Melamine Phosphate and Pentaerythritol/Polyurethane Composite Charring Agent”, Macromol. Mater. Eng., 292, 206, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200600353>

[5] L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, W. Fan, “Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite”, Polym. Degrad. Stab., 87, 111, 2005.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.012>

[6] F. Siminoi, M. Chechin, M. Modesti, A. Lorenzetti, “Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers”, Polym. Degrad. Stab., 74, 475, 2001.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00171-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00171-9)

[7] Y. Chen, Q. Wang, W. Yan, H. Tang, “Preparation of flame retardant polyamide composite with melamine cyanurate nanoparticles in situ formed in extrusion process”, Polym. Degrad. Stab., 91, 2632, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.002>

[8] B. Y. Jo, S. C. Moon, J. K. Choi, “Effect of Waste Ground Tire Rubber on Flame Retardancy and Foaming Properties of the NBR foams”, Elast. Compos., 38, 251, 2003.

[9] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jager, “Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6”, Polym. Degrad. Stab., 92, 1528, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.05.007>

[10] M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath, Y. P. Naik, “Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam”, J. Appl. Polym. Sci., 110, 2586, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.28763>

[11] T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, I. V. Rybitskaya, and H. J. Curran, "Combustion and Flame", 140, 103 2005.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.11.001>

[12] J. G. Uhlmann, J. D. Oelberg, K. D. Sikkema, and R. G. Nelb, "Plastics Additives and Compounding", May/June, 38 1993.

[13] T. Akiyoshi and S. Tamura, European Patent Application 1,055,705 2000.

[14] D. Hoang, J. Kim, and B. N. Jang, Polym. Degrad. Stab., 93, 2042 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.020>

[15] G. Kumar and A. Z. Worku, PCT Patent Application WO 00/17268 2000.

[16] Korean Standard Association, KS T 1043, KSA, 2011

[17] Korean Standard Association,KS M ISO 6383-2, 2010

[18] Korean Standard Association,KS M ISO 9773, 2011

[19] KRICT, RS-KRICT-006, 2011.

조 동 수(Dong-Soo Jo)

[정회원]



- 2011년 2월 : 전북대학교 화학공학과 (학사)
- 2013년 8월 : 전북대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2014년 10월 ~ 현재 : 한국건설생활환경시험연구원 연구원

<관심분야>

금속재료, 표면처리

노 영 태(Young-Tai Noh)

[정회원]



- 2001년 8월 : 연세대학교 금속공학과(공학석사)
- 2009년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 신소재공학과(박사과정)
- 2014년 5월 ~ 현재 : 금속재료기술사, 표면처리기술사
- 2001년 11월 ~ 현재 : 한국건설생활환경시험연구원 책임연구원

<관심분야>

금속재료, 표면처리

박 병 선(Byung-Sum Park)

[정회원]



- 1999년 2월 : 충남대학교 금속공학과 (학사)
- 2010년 2월 ~ 현재 : 방식 관리자
- 2013년 9월 ~ 현재 : 포장 관리자
- 2006년 10월 ~ 현재 : (주)한국지러스트 기술연구소 차장

<관심분야>

금속재료, 표면처리, 고분자