

Melamine계 난연제를 이용한 Nylon6의 난연성 및 물리적 특성 평가

김동학^{1*}, 류관석¹, 손영곤²

Evaluation of mechanical properties and non-flammability of Nylon6 using melamine-based halogen-free flame retardant.

Dong-Hak Kim^{1*}, Kwan-Suk Ryu¹ and Young-Gon Son²

요약 본 논문에서는 연구에서는 Nylon6를 기재로 하여 두 가지 Melamine계 난연제(melamine cyanurate: MC-100 and melamine phosphate:MPP-100)를 사용한 난연 Nylon을 개발하여 난연성 및 물성평가를 수행하였다. 난연Test는 UL-94 측정방법(수직연소 시험방법)을 이용하였고, 물성평가는 만능물성시험기(UTM)를 이용하여 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성률 등을 측정하였고, 충격강도 시험기를 이용하여 충격강도를 측정하였다. 또한 Nano-clay(Cloisite 30B) 5wt%를 사용하여 물성에 미치는 효과를 관찰하였다. 수지의 난연성 평가결과에 의하면, 난연제의 함량이 5wt% 이상이면 V0급을 얻을 수 있었다. 난연제 함량이 증가함에 따라 인장강도, 굴곡강도는 감소하고, 굴곡탄성률은 증가하였다. MC-100의 경우, 5wt%까지는 Nylon6의 동등 이상의 물성을 유지하였다. Nano-clay의 경우, 분산 상태가 불량하여 기대 수준의 물성 향상과 난연 효과는 얻지 못했다.

Abstract We investigated the flame retardancy and the mechanical properties of Nylon6 by using melamine-based halogen-free flame retardants(melamine cyanurate:MC-100 and melamine phosphate:MP-100). We chose the UL-94 method for flame retardancy and measured the tensile strength, flexural strength, flexural modulus by using UTM and impact strength by using Izod impact tester. We also tested the effect of nano-clay on flammability and mechanical properties. We obtained the V0 grade when the concentration of flame retardant was over 5 wt%. The tensile strength and flexural strength decreased and flexural modulus increased with the concentration of both flame retardant systems. The results showed that MC-100 system was better than MPP-100 system. Because of poor dispersion, we did not obtain the synergistic effect of nano-clay.

Key Words : melamine, halogen-free flame retardant, Nylon6, nano-clay

1. 서론

현재 우리의 일상생활에서 있어서 플라스틱의 용도가 건축용, 자동차용, 전기제품, 항공기, 선박 등으로 광범위하게 확대됨에 따라, 화재 발생시 안전을 고려한 난연화 필요성이 지속적으로 증대되고 있다. 더불어 최근에는 높은 난연성과 함께 이에 적합한 재료의 개발이 강하게 요구되고 있으며, 고난연성, 저유해성, 저발연성을 겸비한

제품의 개발이 중요한 과제로 떠오르고 있다.

난연제란 연소하기 쉬운 성질을 가진 물질 재료에 할로젠, 인, 질소, 수산화 금속화합물 등의 난연성 부여 효과가 큰 화합물을 첨가함으로써 발화를 늦춰주고, 연소의 확대를 막아주는 물질이라고 설명할 수 있으나, 난연제는 단순히 난연 효과만을 발휘해서는 실제 제품으로의 사용이 어렵고, 연소시 발열 및 독성가스의 발생이 적고, 고분자 원료와의 혼합성도 좋아야 하는 등 여러 가지 요구조건을 만족시켜야 제품으로서 사용이 가능하다. 뿐만 아니라 제품의 기계적인 물성에도 영향을 끼쳐서는 안 된다 [1,2].

난연 재료에 대한 관심은 1960년대 후반부터 미국과

¹순천향대학교 나노화학공학과

²공주대학교 신소재공학부

*교신저자: 김동학(dhkim@sch.ac.kr)

유럽의 일부 선진국을 중심으로 시작되었는데, 이때는 단순히 연소하기 어려운 재료를 개발하는 것에 초점이 집중되었지만 최근에는 환경문제가 대두되면서 단순한 난연 효과뿐만 아니라, 환경과 인체에 대한 안정성을 고려해서 저유해 가스화, 저발연화, 저부식성, 리사이클링 등을 겸비한 제품의 개발로 관심이 모아지고 있는 실정이다. 난연 규제 규격도 선진국을 중심으로 전기, 전자기기(가전제품), 자동차, 건축용 재료, 선박, 항공기, 전선분야 등에 엄격히 적용되고 있다. 1994년에는 독일에서 다이옥신을 발생시킬 수 있는 브롬계 난연제의 사용을 법적으로 규제하였고, 네덜란드도 PBOPE계 난연제의 사용금지를 발표했고 일본은 국가 프로젝트로 환경친화형 난연재료의 연구를 준비하고 있지만, 우리나라는 아직까지 이에 대한 준비가 활발히 이루어지지 못하고 있는 실정이다[3].

이에 본 연구에서는 일반 Nylon6수지에 환경친화형 비할로겐 난연 기능과 새로운 제품 및 넓은 적용 범위의 질소계 난연제인 Melamine계 난연제를 첨가하여 V0급 난연 Nylon6수지를 개발하였다.

Nylon에 주로 사용되는 Melamine cyanurate 와 질소-인 synergism에 의한 난연제인 Melamine phosphate계 (Char-Guard 329-Great Lakes and Cobrate-Synthetic Product)를 선정하였다[4,5]. Melamine계 난연제는 Halogen계 대체 난연제로서 새로운 난연제 개발의 요구가 증가함에 따라 인계, 무기계와 더불어 주로 서유럽에서 사용량이 증가하고 있다. Halogen계보다 독성이 적으며, 취급이 용이한 특성이 있다. 특히, Melamine을 함유한 연질 폴리우레탄 폼 제품의 열분해시 독성기체의 발생이 없으며, 다른 난연제보다 연기의 발생이 적다[6]. EPA(Environmental Protection Agency)에서는,

Melamine은 환경에 대한 독성의 위험 정도가 낮으며, 인간의 건강 및 환경에 역행하는 영향을 주는 증거가 없다는 연구결과를 발표하였다. 따라서 Melamine은 독성화학물질의 분류인 SARA의 Title III. 313 조항에 포함되지 않는다. Melamine계 난연제의 우선 적용 가능성이 있는 분야로는, 대표적으로 Nylon, Polyurethane등이 있으며 Epoxy, Polyester, PBT, Polypropylene 등도 가능성이 제시되고 있다. 현재 국내에서는 Nylon의 일부용도에 난연제로 Melamine cyanurate(MC)가 사용되고 있으며, 다른 분야에서는 Melamine계 난연제에 대한 정보 부족으로 최근에는 적용실험이 시도되고 있는 상황이다. 대표적인 난연제인 Melamine cyanurate는 열안정성이 우수하고 (weight loss %) 물에 대한 용해성이 낮음(< 0.01g/100ml), 사용 중 혹은 화재 시에도 독성이 없음, 열적·화학적으로 안정, 가공이 용이(compounding, molding), 취급이 용

이한 점 등의 특징을 가지고 있다.

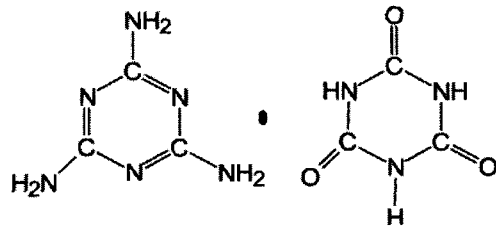


그림 1. 멜라민 시아누레이트의 화학구조

또 다른 Phosphate계로는 Melamine phosphate, Dimelamine phosphate, Melamine Pyrophosphate의 세 가지가 상용화되어 있는데, 잘게 잘라져 있는 고체로서 코팅이나 열가소성 수지에 분산시키는 데 적절하며, 최근에는 폴리올레핀에도 쓰이고 있다. 지금까지의 연구결과로는 열이 가해지면 멜라민이 분해되면서 멜라민과 인산이 각각 응축되며, 난연작용은 주로 흡열반응과정과 응축상에서의 메카니즘 등에 기인하는 것으로 알려져 있다 [7].

표 1. Melamine-based flame retardant mechanism

난연 메카니즘	Melamine	Melamine cyanurate	Melamine phosphate
Affect degradation reactions	Y	Y	Y
Heat Sink	Y	Y	Y
Inert Gases	Y	Y	Y
Char formation			Y
Intumescence			Y
Heat Insulation			Y
Heat transfer (Dripping)		Y	

위와 같은 자료에 근거하여 Melamine계 난연제를 선택하였고 Melamine계 난연제중 MC-110난연제와 MPP-100난연제 2가지를 선택하여 실험한 이유는, 본 연구 이후에 난연 나일론LFT(Long Fiber Thermoplastic)개발에 유리섬유와의 혼합성이 유리하기 때문에 선택하여 실험을 하였다[8].

또한 난연제를 첨가함에 따라 떨어지는 물성(인장강도, 충격강도 등) 방지를 위해 Nano-clay를 첨가제로 이용하였다[9].

2. 실험

1) 난연수지의 제조

실험에 사용한 압출기는 단축압출기 (한국이엠(주) HSE40-32V)로 온도 조건은 T1은 225℃, T2는 235℃, T3는 240℃, T4는 240℃이고 die의 온도조건은 220℃, rpm은 70~80이다. 이와 같은 조건으로 압출하여 냉각 수조를 지나 pelletizer로 pelletizing후 난연 나일론pellet을 제조하였다. 제조한 난연 나일론 pellet을 온풍건조기에 95℃로 약20시간 정도 건조한 후에 사출기(NISSEI FS-75SE 75Ton)를 이용해 측정 시편(인장강도 시편, 굴곡강도 시편, 충격강도 시편)을 제조 하였다. 시편제조에 쓰인 사출기의 온도 조건은 T1은 250℃, T2는 255℃, T3는 260℃, nozzle의 온도는 265℃로 하여 제조하였다.

2) 사용재료

Nylon6수지는 KP Chemical사 제품(PAMIDE6)이고, 난연제는 Melamine계 난연제인 (주)유니버샬캡텍사 제품(MC-110, MPP-100), 첨가제로 쓰인 Nano-clay는 Nanocor사 제품(Cloisite 30B)이다.

3) 분석 방법

실험 후 난연 Test는 UL-94 시험방법(수직연소 시험방법, V0)으로 측정 하였으며, 물성측정은 Universal Testing Machine(대경 Teck DTU-900MHA 1000kg)을 이용해 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성율을 측정하였다. 또 충격강도 시험기(CEAST 6545/000 2J~25J)로 충격강도를 측정하였다.

물성측정으로 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성율, 충격강도를 측정한 이유는 고기능, 고성능의 공학적 물성을 구현하는 고분자(Plastic)소재로서 자동차 산업이나 건축용 재료로 쓰이는데 물성을 필요로 하기 때문에 측정하여 비교 하였다. 필요로 하는 물성치는

- 인장강도 : 500 kgf/cm² 이상
- 굴곡탄성률 : 20,000 kgf/cm² 이상

으로 조사되었다[10].

첨가한 Nano-clay의 분산정도를 알아보기 위해 SEM(Scanning Electro Microscope)과 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 이용하여 분석하였다.

4) UL-94 시험 방법

UL-94(Vertical Burning) 시험은 수직연소 (Vertical Burning, V)시험방식으로 하였다. UL-94 Vertical Burning Test(ASTM D3801-87, IEC 707,ISO 1210)는 125±5mm×13.0±0.5mm×두께(최대두께는 13.0mm를 넘을 수 없다.)의 시편을 컨디셔닝 후 메탄가스(열량37MJ/m³=1,000BTU/ft³)의 파란색 불꽃(불꽃 높이 20mm,시편의 밑 부분과 버너 끝과의 거리 1.0mm)을 이용하여 각각의 시편을 10초간 두 번 연소하는데 첫 번째 10초 연소 후 소회시간(t1)을 측정하고 두 번째 10초간 불꽃이 사라지는 시간 (t2)과 glowing(무염 연소)이 지속되는 시간 (t3)을 측정하였고, 불꽃이나 덩어리가 떨어져 시편 300mm 아래의 솜 연소 유무를 확인하였다. 측정한 data값으로 난연 등급을 정했다[11].

3. 결과 및 고찰

1) 물성측정

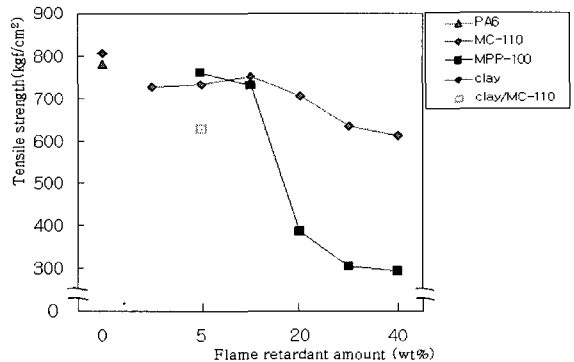


그림 2. 난연제 함량에 따른 인장강도의 변화.

그림 2은 인장강도를 측정한 data인데, 순수한 Nylon6 수지의 인장강도는 780kgf/cm² 이다. 난연제의 함량이 많이 들어 갈수록 값이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 난연제 MC-110의 경우는 거의 일정하게 떨어지지만, 난연제 MPP-100의 경우는 10wt%이상이 들어가면서 물성치가 현저히 떨어지는 것을 관찰할 수 있었고, 첨가제 Nano-clay만 들어갔을 경우 일반 Nylon6수지 보다 인장강도 값이 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 물성보완을 위해 넣은 Nano-clay의 효과를 나타낸다고 할 수 있다.

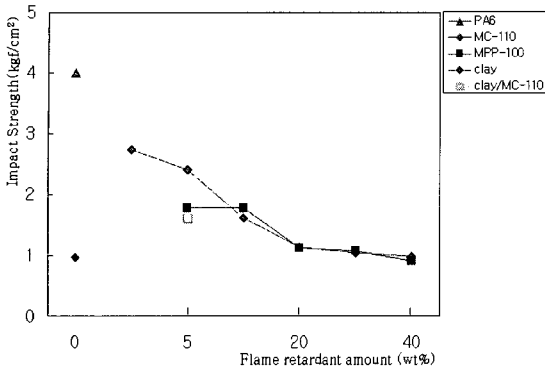


그림 3. 난연제 함량에 따른 충격강도의 변화.

그림3 는 충격강도를 비교한 data인데, 순수한 Nylon6 수지의 충격강도 값은 4 kgf/cm²이다. 측정값을 보면 난연제의 함량이 10wt% 이상 들어가거나, 첨가제가 혼합되었을 경우 순수한 Nylon6 수지의 물성치보다 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 보통의 경우 Nano-clay가 첨가되면 충격강도가 증가하는데 비해, 이 경우는 떨어졌다[12]. 이는 Nano-clay가 Nylon6 연속상에 분산이 잘 되지 않았기 때문이라고 추측이 되고, 그림 6 와 그림 7 의 SEM 결과로부터 확인할 수 있었다.

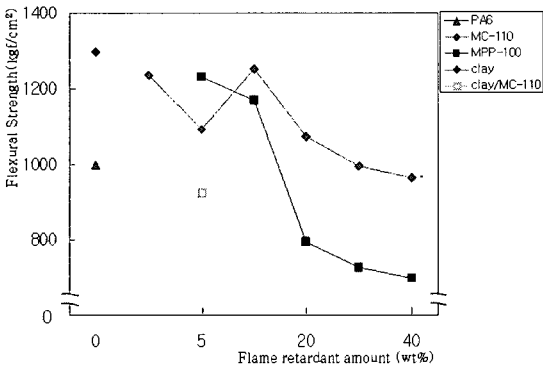


그림 4. 난연제 함량에 따른 굴곡강도의 변화.

그림 4은 각 시편의 굴곡강도를 측정하여 비교한 data이다. MPP-100 난연제의 경우에는 함량이 5wt%를 넘어 감에 따라 순수한 Nylon6수지의 물성치인 1000 kgf/cm² 값보다 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 첨가제인 Nano-clay를 첨가하였을 때 가장 높게 나타난 것을 볼 수가 있다.

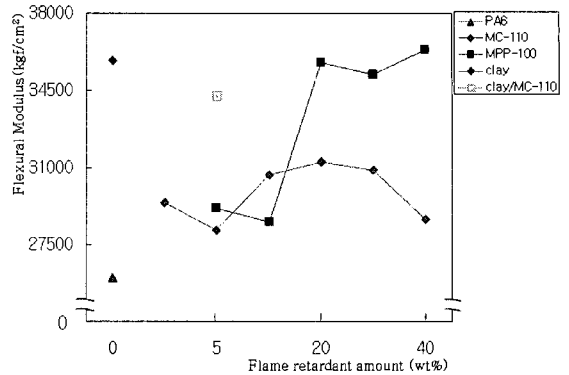


그림 5. 난연제 함량에 따른 굴곡탄성율의 변화.

그림5는 굴곡탄성율을 비교한 data이다. 순수한 Nylon6 수지의 물성치인 26000 kgf/cm²의 값보다 모든 경우에서 훨씬 높은 값을 나타내는 것을 볼 수 있고, 앞서 관찰한 물성치와는 다르게 난연제 MPP-100을 혼합하였을 때 물성치가 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 하지만 굴곡탄성율을 제외한 모든 면에서 MC-110난연제에 비해 물성이 떨어지므로 바람직한 난연제라고 할 수 없다.

2) Nano-clay 분산성 관찰

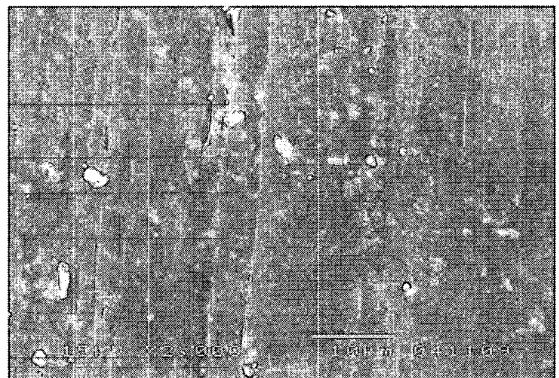


그림 6. Nylon6/Nano-clay 5wt%의 SEM 사진.

그림 6는 SEM 촬영하여 분산 상태를 확인한 data인데 여러 부분에 Nano-clay가 잘 분산되지 않아 입자가 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다.

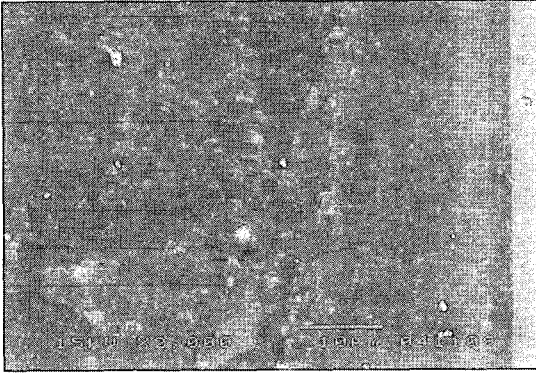


그림 7. Nylon6/Nano-clay 5wt%/MC-25 5wt%의 SEM 사진.

그림7도 그림6 와 마찬가지로 Nano-clay가 분산이 잘 이루어지지 않아 입자들이 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다.

3) UL-94 수직연소 시험방법을 이용한 난연성 평가

표 2. Flame retardant Test

	연소시간 (t1, t2, t3)	낙하물의 유.무	낙하물에 의한 2차연소	난연 등급
MC-110 3wt% + Nylon6 수지	3.21, -, 31.46	O	X	V1
MC-110 5wt% + Nylon6 수지	1.36, -, 22.78	O	X	V0
MC-110 10wt% + Nylon6 수지	1.36, -, 22.51	O	X	V0
MC-110 20wt% + Nylon6 수지	1.12, -, 22.12	O	X	V0
MC-110 30wt% + Nylon6 수지	1.17, -, 23.09	O	X	V0
MC-110 40wt% + Nylon6 수지	1.15, -, 23.11	O	X	V0
MPP-100 5wt% + Nylon6 수지	0.84, -, 25.51	O	X	V0
MPP-100 10wt% + Nylon6 수지	1.17, -, 23.99	O	X	V0
MPP-100 20wt% + Nylon6 수지	0.81, -, 24.16	O	X	V0
MPP-100 30wt% + Nylon6 수지	0.96, -, 23.06	O	X	V0
MPP-100 40wt% + Nylon6 수지	1.21, -, 23.12	O	X	V0
Nano-clay 5wt% + Nylon6 수지	-	O	O	등급 X
MC-110 5wt% + Nano-clay 5wt% + Nylon6 수지	-	X	-	등급 X

표 2는 난연Test 수직연소 시험방법으로 측정된 결과이다. 2가지 난연제(MC-110, MPP-100)의 함량이 5wt% 이상이면 V0급 난연성을 나타내는 것으로 측정 되었다. 하지만 물성향상과 난연성에 도움이 될 것이라 예측하여 첨가한 첨가제인 Nano-clay를 난연제와 함께 첨가하였을 때, 비록 UL기준에는 합격하지 못했지만, 낙하물이 존재하지 않는 결과를 보였다. 이러한 결과는 Melamine계 난연제와 혼합하여 사용하면 난연효과가 감소한다는 사실을 문헌에서 찾아 볼 수가 있었다. 난연제 처방과 함께 Nano-clay가 함유한 경우, 난연제 처방한 경우에 비해 열량계로 측정된 결과 열 발생률이 낮게 나타났으나, UL-94 기준에 따른 난연등급은 얻지 못했다. 이는 Melamine계 난연제를 이용한 난연 메카니즘은 수직 연소시 생성되는 용융물을 낙하시켜 열량을 줄이는 형태이나, Nano-clay의 경우 clay 입자들이 char를 형성하기 때문에 용융물의 낙하를 방지하는 효과가 있다. 따라서 Nano-clay를 사용한 경우 비록 연소에 따른 열 발생률이 낮음에도 불구하고 UL-94 기준으로는 난연등급을 얻기가 어렵다[13].

4. 결론

본 연구의 결론으로 무독성 환경친화성 Nylon6수지 개발이 가능 한 것을 알 수 있었다.

난연제의 함량이 5wt% 근처까지는 Nylon6수지의 파괴 강도에 큰 영향을 미치지 않으나, 그 이상의 함량에서는 현저히 성능을 감소시키는 것을 알 수 있다. 그렇지만 자동차산업이나 건축용 재료로서 필요로 하는 물성(인장강도, 굴곡탄성율)을 만족하는 것으로 결과가 나왔다.

난연제의 함량이 5wt% 이상에서 V0 난연등급의 Nylon6수지 제조가 가능 하다는 것을 알 수 있다. 또한 MC-110 난연제는 5wt% 내에서는 Nylon 수지에 비해 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성율에서 동등 이상의 물성을 보이므로, 목표하는 난연등급인 V0급을 이루었기에 바람직한 난연제라고 할 수 있다.

또한 그림6와 그림7에서 볼 수 있듯이 Nano-clay가 분산이 잘 되지 않은 상태에서도 굴곡강도와 굴곡탄성율에 큰 도움을 주는 것을 볼 수 있는데 분산이 더 잘 이루어진다면 물성향상에 더 큰 도움이 될 것으로 보여 진다.

참고문헌

[1] C. S. Park, "Rubber Chem. Technol", 1(1), 114-122 (2000).
 [2] W. C. Kuryl and A. J. Papa, "Flame Retardancy of

Polymeric Materials" vol. 3, pp. 29-30, Marcel Dekker, New York (1980)

- [3] C. J. Hilado, "Flammability handbook for Plastics", 4th ed., Technomic Publishing Co., Pennsylvania, 1990.
- [4] Polymer Science and Technology Vol. 6. No.2, April 1995
- [5] R. Monks and M. N. Naitove. Plastic Technology, March. 22 (1993).
- [6] Polymer Science and Technology Vol. 4. No.1, February 1993
- [7] KISTI 심층 정보 분석 보고서/난연제, 2002.12
- [8] http://www.melfree.co.kr/product_1.html
http://www.melfree.co.kr/data_3.html
- [9] 한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터
김 정 안 박사 "나노기술에의 고분자 응용"
- [10] <http://www.oepa.or.kr/posco/construction/methods/Ch02/2-2-1c.htm>
- [11] <http://www.dsenpla.com> 플라스틱관련 UL기준
- [12] Polymer(Korea) Vol. 27. No. 6. 2003
- [13] Macromol. Mater. Eng. 2003, 288, No.3

김 동 학(Dong-Hak Kim)

[정회원]



- 1986년 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1988년 : KAIST 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 : KAIST 화학공학과(공학박사)
- 1993 ~ 1998년 : 제일모직 화성 연구소 가공기술팀

- 1998년 ~ 현재 : 순천향대학교 나노화학공학과 부교수

<관심분야>

고분자 가공, 유변학 및 이동현상

류 관 석(Kwan-Suk Ryu)

[정회원]



- 2004년 2월 : 순천향대학교 화학공학과 (공학사)
- 2006년 2월 : 순천향대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2006년 3월 ~ 현재 : (주)대하 기술개발연구소 근무

<관심분야>

고분자 가공, 복합PP, 난연제

손 영 곤(Young-Gon Son)

[정회원]



- 1988년 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 : KAIST 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 : 서울대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1990 ~ 1998년 : 제일모직 화성 연구소 가공연구팀

- 1998 ~ 2000년 : U. Connecticut Institute of Materials Science
- 2002 ~ 2002년 : National Institute of Standards and Technology
- 2002년 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 부교수

<관심분야>

고분자 가공 및 유변학