

몬모릴로나이트로 강화된 폴리프로필렌/ 나일론 나노복합재료의 난연특성 및 기계적 특성

이종훈 · 박호식 · 안인구 · 이윤희 · 김연수* · 이영관* · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 화학공학과

(2003년 2월 28일 접수, 2003년 10월 27일 채택)

Flame Retardancy and Mechanical Property of Polypropylene/ Nylon Nanocomposite Reinforced with Montmorillonite

Jong-Hoon Lee, Ho-Sik Park, In-Gu An, Yun Hui Lee,
Youn-Soo, Kim*, Young-Kwan Lee*, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan University,
Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University,
Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

†e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received February 28, 2003; accepted October 27, 2003)

초록 : 열가소성 수지인 폴리프로필렌과 나일론 블렌드를 무기나노입자인 몬모릴로나이트와 상용화제 말레산 무수물 폴리프로필렌을 사용하여 복합화한 나노복합재료에 할로젠 계열의 난연제 데카브로모다이페닐옥사이드를 첨가하였을 때의 분산성과 난연특성 및 기계적 특성의 향상에 대해 실험하였다. 고분자 수지의 난연특성과 기계적 특성은 난연제의 첨가뿐만 아니라 나노복합화를 통해서도 향상될 수 있으며, 고분자 수지 내의 나노입자의 분산정도에 따라 매우 큰 차이가 생긴다. 고분자 수지와 무기나노입자 사이의 분산성과 그에 따른 난연특성 및 기계적 특성을 난연제와 무기나노입자의 함량에 따라 정량적으로 측정하였다. 폴리프로필렌/나일론 블렌드를 몬모릴로나이트로 복합화할 때 2회 이상 컴파운딩하면 완전히 분산되는 것을 XRD 결과로 확인하였다. 폴리프로필렌/나일론 블렌드를 복합화하면 나일론의 첨가로 인한 난연성의 저하를 극복할 수 있었으며, 무기나노입자가 완전히 분산되어 있을 때에는 추가적인 난연 특성의 향상을 얻었다. 그리고 폴리프로필렌은 나일론의 첨가로 인하여 인장강도와 충격강도가 약간 증가하였으며, 무기나노입자와의 복합화를 통해서 추가적인 기계적 물성의 증가를 관찰하였다. 이로부터, 폴리프로필렌의 기계적 물성의 향상을 위해 첨가한 나일론은 난연특성의 저하를 초래하지만 무기나노입자와의 복합화를 통해 난연특성의 향상과 추가적인 기계적 물성의 향상을 동시에 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : When the halogenated flame retardant, decabromodiphenyl oxide, was added to the polypropylene/nylon blend, and was compounded with montmorillonite and compatibilizer, maleic anhydride polypropylene, the improvement of flame retardancy and mechanical properties was investigated. The degree of dispersion between polymer resin and inorganic nanoparticles was investigated, and the flame retardancy and mechanical properties was measured quantitatively. XRD results showed that the montmorillonite was completely exfoliated after polypropylene/nylon nanocomposites was mixed above twice. By compounding with montmorillonite, polypropylene/nylon blend system was overcome the deterioration of flame retardancy. The tensile strength and impact strength were slightly increased, and by compounding with montmorillonite, the additional increase in mechanical properties was obtained. Therefore, the flame retardancy of polypropylene / nylon blend was decreased by adding nylon, but by compounding with inorganic nanoparticle, improvement of the flame retardancy and mechanical properties was obtained.

Keywords : polypropylene/nylon blend, montmorillonite, nanocomposite, flame retardancy, mechanical property.

1. 서론

폴리프로필렌 (PP)은 우수한 신장특성과 굴곡특성을 가지고 있지만 충격강도가 낮기 때문에 이의 향상을 위해 고무를 혼합하여 사용하게 되는데, 고무화는 순수한 수지의 신장특성과 굴곡특성을 저하시킨다. 이러한 물성의 저하를 방지하기 위해 최근에 고분자 수지에 나노입자 강화재를 첨가하여 그 물성을 향상시키는 방법이 소개되었는데, 이것이 나노복합재료이다. 나노복합재료의 제조 기술은 일반적으로 실리케이트 층상구조의 점토광물을 나노 스케일의 시트상의 기본단위로 박리하여 고분자 수지에 분산시킴으로써 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로 향상시키는 제조 기술이다. 이러한 기술은 기존의 무기 충전재 보강 복합소재보다 적은 양의 무기 충전재를 사용하여도 더 우수한 물성을 얻을 수 있으며 강화재를 나노 크기까지 박리, 분산시켜 기계적 물성의 극대화 및 투과억제능 등의 신기능을 부여할 수 있다.

나노복합재료의 강화재로 쓰이는 층상화합물은 종류와 특성이 매우 다양하고 일반 무기물 결정이나 무기화합물 결정과 비교하여 아주 특이한 성질을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 즉, 팽윤성, 유기화합물과의 다양한 반응성 및 이온교환능력 등 무기화합물로서는 가지기 어려운 유기고분자의 성질을 가지고 있다. 따라서, 이러한 특성을 극한값으로 변화시킴에 따라 다른 소재에서는 얻을 수 없는 기능을 가지는 신소재화가 가능해지는 것이다.

한편, 점토 광물 중에서 자연계에 흔히 존재하는 몬모릴로나이트 (MMT)는 광물학적으로 스멕타이트 (smectite) 그룹에 속하는 운모 형태의 층상규산염 광물이다. 몬모릴로나이트는 그 결정 내에서의 팽윤으로 인하여 자체 부피를 증가시킬 수 있는데, 물을 가하는 것만으로도 팽윤하는 독특한 특성을 가지고 있으므로 층간가교 나노복합재료의 호스트 층으로 적합하여 물리적 특성이 다양한 신소재로서 중요하게 취급되고 있다.

층상구조를 갖는 무기나노입자를 이용하여 고분자 복합재료를 제조하는 방법으로는 용융혼합법, 용제혼합법, 중합혼합법 등이 있는데, 80~90년대에 기초연구가 진행되어 현재 미국, 일본을 비롯한 유럽에서 무기입자 분산 고분자 수지 나노복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1987년 일본 Toyota 연구진은 나일론 단량체를 실리케이트층 사이에 삽입시키고 이의 층간중합을 유도함으로써 층간거리가 100 Å 정도 증가하는 박리현상을 보고하였다.¹ 그러나 이러한 중합법에 의한 나노복합재료의 제조는 양이온 중합이 가능한 경우만 이

용할 수 있기 때문에 극히 제한적이다.² 이러한 문제를 극복하기 위하여 1993년 코넬대 Gianellis 등은 폴리스티렌 용융체를 직접 삽입시켜 층간복합체를 제조하였고,³ 1997년 Toyota 연구진에 의하여 컴파운딩 방법으로 폴리프로필렌 박리형 나노복합재료 제조법이 발표됨으로써 컴파운딩 방법으로도 직접 박리형 나노복합재료를 제조할 수 있음을 제시하였다.^{4,6}

한편, 플라스틱은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로 연소되기 쉬운 성질을 가지고 있으므로, 이와 같은 성질을 물리, 화학적으로 개선하여 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제라 한다. 난연제를 구성 성분에 의해 분류하면 유기계와 무기계로 구분할 수 있다. 유기계에는 인계, 할로젠계 등이 있으며, 무기계에는 금속수산화물계, 안티몬계 등이 있다. 그리고 난연제를 사용방법에 따라 분류하면 일반적으로 첨가형, 반응형, 조합형으로 나누어지는데, 반응형 난연제는 난연 부여성분이 플라스틱에 화학적으로 결합되어 있어 외부조건에 관계없고 백화현상이 없이 난연성이 지속되며 주로 열경화성 플라스틱에 사용된다. 이에 반하여 첨가형 난연제는 플라스틱과 어느 정도 분산성이 있을 경우 가소화 역할을 하게 되며 그렇지 못한 경우는 충전재로만 사용하게 된다. 첨가형 난연제는 반응형 난연제와는 달리 구조 및 외부조건에 따라 플라스틱 표면으로 백화되는 경우가 있어 사용시 주의를 요한다. 조합형 난연제의 경우 조합형태에 따라 난연 상승효과 또는 저해효과를 나타낸다. 그러나 난연 상승효과가 나타나는 경우 생산원가가 절감되고 제반물성이 향상되므로 가장 유용한 방법이 된다.^{7-14, 16-21}

본 연구에서는 열가소성 수지인 폴리프로필렌과 나일론 블렌드를 무기 나노입자인 몬모릴로나이트를 사용하여 복합화한 나노복합재료에 할로젠 계열의 난연제 데카브로모다이페닐옥사이드 (DBDPO)를 첨가하였을 때의 분산성과 난연특성 및 기계적 특성의 향상에 대해 연구를 수행하였다. 고분자 나노복합재료의 물성은 고분자 수지 내의 나노입자의 분산정도에 따라 매우 큰 차이가 생기기 때문에 분산성에 대하여 조사하였으며, 폴리프로필렌/나일론 블렌드에 무기나노입자인 몬모릴로나이트를 첨가하여 나노복합재료를 제조하였을 때, 고분자 수지와 무기나노입자 사이의 분산성과 그에 따른 난연특성 및 기계적 물성에 대하여 정량적으로 조사하였다.

2. 실험

재료. 열가소성 수지인 폴리프로필렌 (PP)은 폴리미라 (Poly Mirae Co., Ltd.)의 PP-352 (MFI=1.8 g/min)를

사용하였으며, 나일론은 효성의 1031BRT 그레이드를 사용하였다. 무기나노입자로는 판상실리케이트 구조인 몬모릴로나이트 (MMT, Southern Clay Products)를 사용하였으며, 고분자 수지와 무기입자 사이의 혼합을 위해서 상용화제로 말레산 무수물 폴리프로필렌 (MAPP)를 사용하였다.

난연제는 할로젠 계열로서 현진화학(주)의 마스터 배치 상태인 데카브로모다이페닐옥사이드 (DBDPO)를 사용하였다. 이것은 마스터 배치로 제조되어 있는데, 각각의 함유된 조성을 살펴보면 DBDPO는 decabromodiphenyl oxide 42%, Sb_2O_3 28%, LDPE 15%, $CaCO_3$ 14%, 윤활유 1%이다.

시편 제작. 폴리프로필렌, 나일론, 난연제를 75 °C에서 24시간 건조시킨 후, 폴리프로필렌에 각각 나일론 10, 20, 30 wt%, 몬모릴로나이트 3, 5, 8 wt%를 혼합하고, 이축압출기 (Bautech. BA-19)를 사용하여 컴파운딩한 후 펠렛 형태의 마스터 배치를 만들었다. 이 때, 유기물인 고분자 수지와 무기물인 나노입자는 기계적인 힘에 의해서 만든 완전히 혼합되지 않으므로 상용화제로 MAPP를 사용하였다. 여기에 난연제 DBDPO를 각각 5, 10, 15 phr를 혼합한 후 압출혼련기로 시편을 제조하였는데, 압출혼련기의 온도는 250 °C로 유지하였다.

열적특성 측정. 고분자 수지와 난연제의 조성에 따른 용융온도를 확인하기 위하여 DSC (TA Instruments Ltd., DSC 2910) 측정을 N_2 분위기 하에서 승온속도 10 °C/min로 250 °C까지 수행하였다.

분산성 측정. 고분자 수지인 폴리프로필렌/나일론 블렌드와 무기입자인 몬모릴로나이트 사이의 분산성을 조사하기 위하여 XRD (Rigaku Rotaflex D/Max System, RIGAKU, Japan) 측정을 수행하였다. 광원은 파장이 0.154 nm인 $Cu K\alpha$ 를 사용하였으며, 30 kV와 100 mA의 조건에서 스캐닝 속도는 2 °/min이다.

콘 칼로리미터 측정. 열가소성 수지인 폴리프로필렌과 나일론에 무기나노입자인 몬모릴로나이트와 난연제인 DBDPO를 첨가하였을 때의 난연특성을 콘 칼로리미터 (Fire Testing Technology Ltd.)를 사용하여 조사하였다. 콘 칼로리미터는 열발생속도와 산소소모량과의 관계를 조사하는 장치로서, 열발생속도 (heat release rate, HRR), 총 열발생량 (total heat release, THR), 일산화탄소와 이산화탄소의 발생속도, 발화시간, 질량감소속도, 단위질량당 연소열, 연기발생량 등을 측정한다.¹¹⁻¹⁵

콘 칼로리미터 측정용 시편은 100 mm×100 mm×4 mm의 크기로 압출혼련기를 사용하여 만들었으며, 압출혼련기의 온도는 250 °C 유지하였다. ASTM E1354 및 ISO 5660 규격에 의해 heat flux 50 W/m², flow rate 0.024

m³/sec의 조건으로 열발생속도, 총열발생량, 일산화탄소 및 이산화탄소의 발생속도 등을 측정하였다.

기계적 특성 측정. 폴리프로필렌/나일론 블렌드에 몬모릴로나이트를 첨가하였을 때, 몬모릴로나이트와 나일론의 함량, 컴파운딩 횟수에 따른 인장강도 (Universal Test Machine, Shimadzu, AG 25 TG)와 충격강도 (Universal Impact Tester, Yasuda Seiki Seisakusho Ltd.)를 측정함으로써 나일론과 무기나노입자가 폴리프로필렌의 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 기계적 특성은 하나의 경우에 대해 7개의 시편에 대하여 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 토론

열적특성. Figure 1은 폴리프로필렌, 나일론에 대한 DSC 2차 가열곡선이다. 폴리프로필렌의 용융온도는 145.6 °C이고, 나일론의 용융온도는 217.6 °C로서 폴리프로필렌에 비해 매우 높음을 알 수 있으며, 이러한 결과를 바탕으로 고분자 수지로 폴리프로필렌/나일론 블렌드를 사용할 때는 이축연신기의 온도를 250 °C로 유지하였다.

폴리프로필렌/나일론/몬모릴로나이트의 분산성. 고분자 수지에 몬모릴로나이트가 박리 또는 분산되는 정도는 XRD 측정을 통해서 살펴볼 수 있다. 판상구조의 몬모릴로나이트는 기계적 혼합에 의해 초기에는 판상거리가 넓어지는 박리상태에 있게 되는데, 이 때 몬모릴로나이트 고유의 피크는 그대로 남아 있게 된다. 그러나, 더 많은 기계적 힘을 가하면 각각의 판이 완전히 분리되는 분산상태에 도달하게 되는데, 이 때 몬모릴로나이트 고유의 피크는 완전히 사라지게 되고 고분자 수지의 피크만 남아 있게 된다.

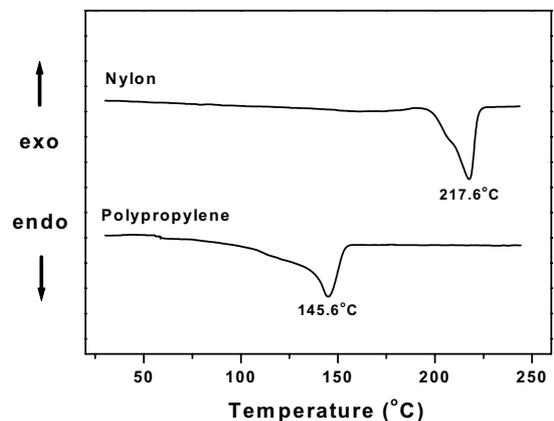


Figure 1. DSC profiles of polypropylene and nylon at heating rate of 10 °C min.

MAPP를 상용화제로 사용하여 폴리에틸렌/나일론에 몬모릴로나이트를 5 wt% 혼합하여 이축연신기로 컴파운딩을 하여 펠렛화하고, 이것을 다시 이축연신기에 넣어 5회 반복하여 컴파운딩을 수행하였다. 이 때의 혼합 횟수에 따른 XDR 측정결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1회 혼합하였을 때는 몬모릴로나이트 고유의 피크가 그대로 남아 있고, 층간 거리만 2.35에서 3.29 nm로 약간 증가하는 박리상태에 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 2회 이상 반복 혼합하면 몬모릴로나이트 고유의 피크는 완전히 사라지게 되고 폴리프로필렌/나일론의 피크만 남아 있음을 알 수 있다. 따라서, MAPP를 상용화제로 사용하여 폴리프로필렌/나일론/몬모릴로나이트 나노복합재료 제조시 2회 이상 반복 컴파운딩을 하면 몬모릴로나이트 입자가 고분자 수지에 완전히 분산됨을 확인하였다.

폴리프로필렌/나일론 블렌드의 난연특성. 열발생속도는 콘 칼로리미터 측정시 시편이 연소될 때의 산소의 소모량을 측정하여 방출되는 열을 계산한 것으로 시료의 단위 표면적 당 발생하는 순간적인 열발생속도이며, 이것이 작을수록 난연특성이 우수함을 의미한다. 그리고 총열발생량은 연소시간 동안의 전체 열발생량을 의미하며 열발생속도를 시간에 따라 적분하여 구할 수 있다. 열발생속도가 작더라도 연소시간이 길면 총열발생량이 증가할 수도 있다.²²⁻²⁵

Figure 3은 폴리프로필렌에 나일론을 20 wt% 첨가하였을 때, 난연제 DBDPO의 함량에 따른 열발생속도와 총열발생량을 나타낸 것이다. 나일론이 첨가되어 있을 때에는 난연제가 첨가되더라도 최대 열발생속도와 총열발생량은 거의 감소하지 않고 있음을 관찰할 수 있는데,

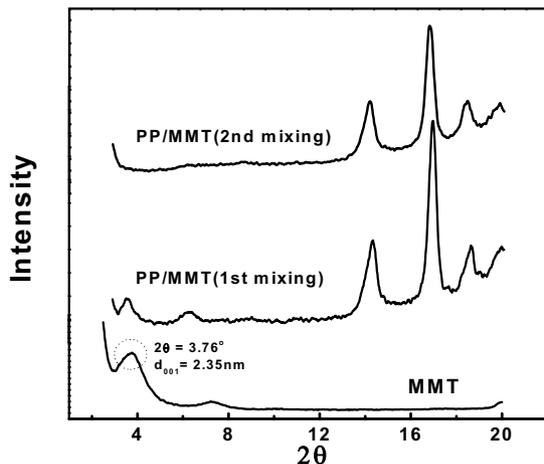
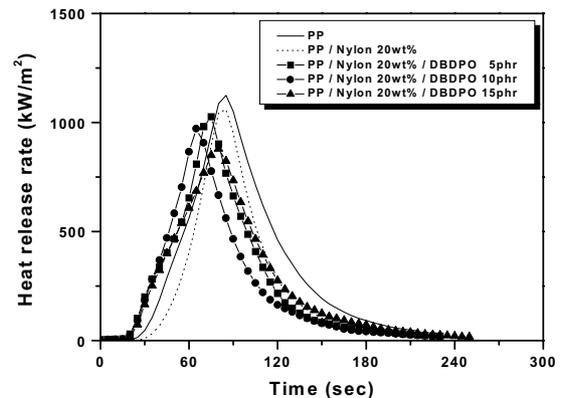


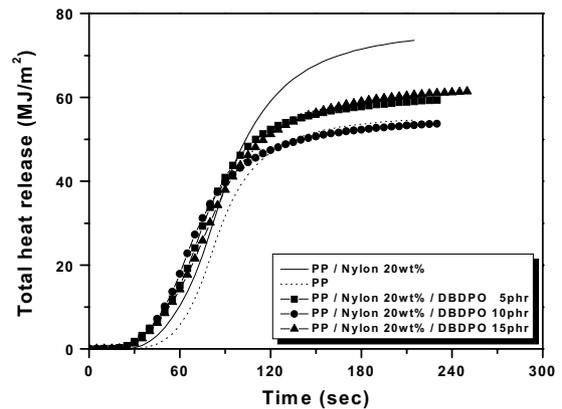
Figure 2. Wide angle XRD for PP/MMT 5 wt% nanocomposite system after 1st and 2nd mixing.

이는 폴리프로필렌과 나일론의 블렌드는 난연제에 의하여 난연특성을 향상시키는 데 한계가 있음을 의미한다.

나일론의 첨가로 인하여 폴리프로필렌의 난연제에 의한 난연특성은 저하되지만 무기나노입자의 복합화를 통해 난연성의 향상을 기할 수 있음을 실험적으로 관찰할 수 있다. Figure 4는 폴리프로필렌에 나일론 20 wt%를 첨가한 블렌드를 몬모릴로나이트 5 wt%로 복합화하였을 때, 난연제 DBDPO의 함량에 따른 열발생속도를 나타낸 것이다. 폴리프로필렌에 나일론만 첨가하였을 때는 최대 열발생속도가 1060에서 1125 kW/m²으로 증가하여 난연특성이 저하되지만 몬모릴로나이트로 복합화하면 958 kW/m²으로 감소하여 난연특성이 향상되었다. 또한, 몬모릴로나이트로 복합화하면 최대 열발생속도가 나일론만 첨가했을 때의 1125 kW/m²에서 난연제의 함량이 5, 10 phr로 증가함에 따라 630, 541 kW/m²으로 감소하여 추가적인 난연특성의 향상을 관찰할 수 있었다. 이로부터 폴리프로필렌/나일론 블렌드의 난연성 향상을 위해



(a)



(b)

Figure 3. Heat release rate and total heat release for PP/nylon blend system with various contents of DBDPO exhibiting (a) heat release rate and (b) total heat release.

서는 단순히 난연제를 첨가하는 것보다 몬모릴로나이트로 복합화한 후에 난연제를 첨가하는 것이 훨씬 효과적임을 알 수 있다.¹⁵

한편, 폴리프로필렌/나일론 블렌드를 몬모릴로나이트로 복합화할 때, 컴파운딩 횟수를 2회 이상 반복하면 완전히 분산됨을 XRD 측정결과로 확인할 수 있음을 앞에서 살펴보았다. 이러한 컴파운딩 횟수가 난연특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 폴리프로필렌/나일론 블렌드를 몬모릴로나이트로 복합화하였을 때, 컴파운딩 횟수에 따른 난연특성을 조사하였다. Figure 5는 폴리프로필렌/나일론 20 wt% 블렌드를 몬모릴로나이트 5 wt%로 복합화하였을 때, 컴파운딩 횟수에 따른 열발생속도를 나타낸 것이다. 폴리프로필렌/나일론 블렌드의 최대 열발생속도가 1125 kW/m²에서 1회, 2회 컴파운딩함에 따라 958, 779 kW/m²으로 감소하여 난연특성이 향상됨을 관찰할 수 있다. 이는 컴파운딩 횟수가 반복됨에 따라 몬모릴로나이트 입자가 폴리프로필렌 내부에 완전히 분산

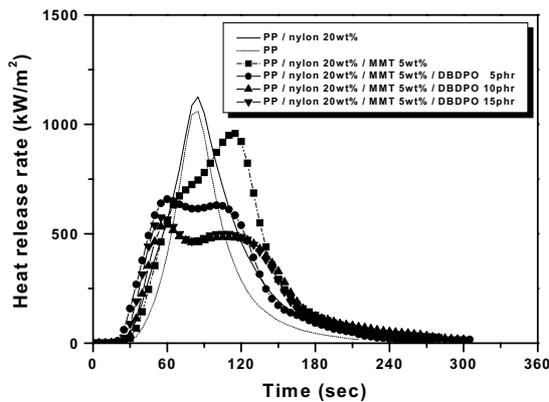


Figure 4. Heat release rate for PP/nylon/MMT nanocomposite system with various contents of MMT.

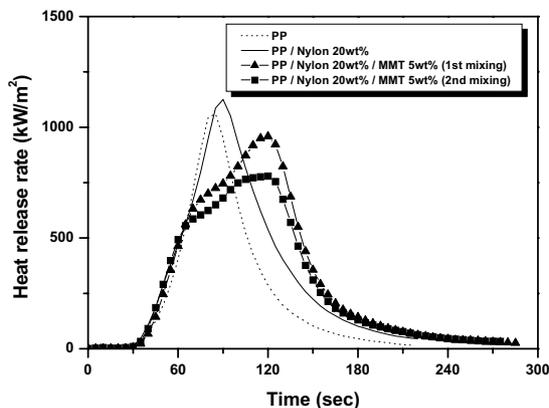


Figure 5. Heat release rate for PP/nylon/MMT nanocomposite system after 1st and 2nd mixing.

되게 되어 보다 효과적으로 산소와 열의 공급을 차단함으로써 난연특성이 향상된 것으로 해석할 수 있다.²⁸⁻³⁰

폴리프로필렌/나일론 블렌드와 몬모릴로나이트로 복합화하였을 때의 난연특성을 정리하여 최대 열발생속도를 Figure 6에 나타내었다. 앞에서 설명한 바와 같이 폴리프로필렌에 나일론을 첨가하면 난연특성이 저하되지만 몬모릴로나이트를 사용하여 복합화하면 나일론에 의한 난연특성의 저하를 극복할 수 있으며, 몬모릴로나이트가 완전히 분산되어 있을 경우가 난연특성이 향상됨을 알 수 있다.

폴리프로필렌/나일론 블렌드의 기계적 특성. 폴리프로필렌은 우수한 신장특성과 굴곡특성을 가지고 있지만 충격강도가 낮기 때문에 이의 향상을 위해서 고무를 혼합하여 사용하게 되는데, 고무화는 순수한 수지의 신장특성과 굴곡특성을 저하시킨다. 이러한 물성의 저하를 방지하기 위해 고분자 수지에 나노입자 강화재를 첨가하거나 나일론을 블렌딩함으로써 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.

Figure 7은 폴리프로필렌/나일론과 몬모릴로나이트로 복합화하였을 때의 인장강도를 나타낸 것이다. 폴리프로필렌/나일론 블렌드의 인장강도는 순수한 폴리프로필렌의 인장강도보다 약 7% 정도 증가하고 있으며, 몬모릴로나이트로 복합화하였을 때의 인장강도는 1회 컴파운딩한 경우보다 2회 컴파운딩한 경우가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 폴리프로필렌/나일론/몬모릴로나이트 복합재료의 분산성은 앞에서 언급한 바와 같이 1회 컴파운딩하였을 때는 몬모릴로나이트의 층간 거리만 늘어나 있는 박리상태에 있으므로 인장강도의 향상은 크지 않고, 오히려 인장강도가 감소하는 경우도 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 2회 이상 컴파운딩하였을 때는 폴리

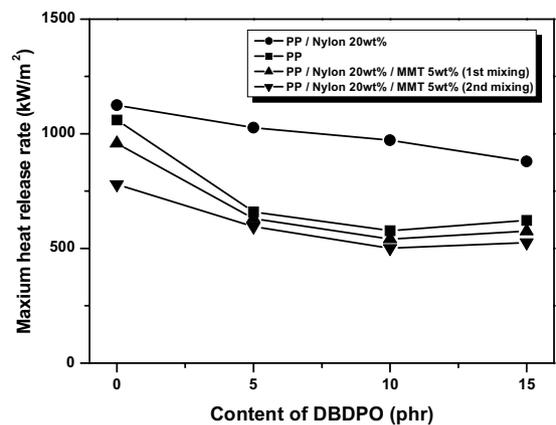


Figure 6. Maximum heat release rate for PP, PP/nylon blend system, and PP/nylon/MMT nanocomposite system with various content of DBDPO.

프로필렌 내에서 몬모릴로나이트가 완전히 분산되어 인장강도가 약 10% 정도 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

Figure 8은 폴리프로필렌/나일론 블렌드와 몬모릴로나이트로 복합화하였을 때의 인장강도를 난연제의 함량에 따라 측정한 것이다. 난연제의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 난연제의 첨가로 인해 고분자 수지의 상대적인 양이 감소하기 때문에 인장강도가 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

Figure 9는 폴리프로필렌/나일론 블렌드와 몬모릴로나이트로 복합화하였을 때의 충격강도를 나타낸 것이다. 폴리프로필렌/나일론 블렌드의 충격강도는 순수한 폴리프로필렌의 충격강도보다 약 9% 정도 증가하고 있으며, 몬모릴로나이트로 복합화하면 1회 컴파운딩의 경우 약 33%, 2차 컴파운딩의 경우 70%의 추가적인 충격강도의 증가를 관찰할 수 있었다. 이는 고분자 수지 내의 무기나노입자가 외부에서 주어지는 하중을 흡수하여 충격강도가 향상된 것으로 해석할 수 있다. 또한, 완전히

분산된 2회 컴파운딩하였을 경우의 충격강도의 값이 더 큼을 알 수 있는데, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 몬모릴로나이트의 박리 및 분산정도에 따른 기계적 특성의 향상에 기인한다고 할 수 있다.

Figure 10은 폴리프로필렌/블렌드와 몬모릴로나이트로 복합화하였을 때의 충격강도를 난연제의 함량에 따라 측정한 것이다. 인장강도의 경우와 마찬가지로 난연제의 함량이 증가함에 따라 충격강도는 감소함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 열가소성 수지인 폴리프로필렌과 나일론 블렌드를 무기나노입자인 몬모릴로나이트와 상용화제 말레산 무수물 폴리프로필렌을 사용하여 복합화한 나노복합재료에 할로젠 계열의 난연제 데카브로모다이페닐옥사이드를 첨가하였을 때의 분산성과 난연특성 및

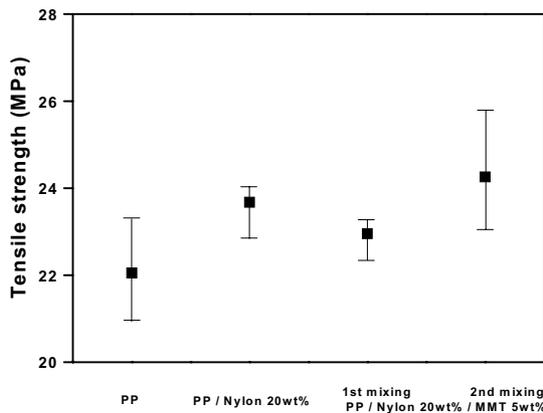


Figure 7. Tensile strength for PP, PP/nylon blend system, and PP/nylon/MMT nanocomposite system.

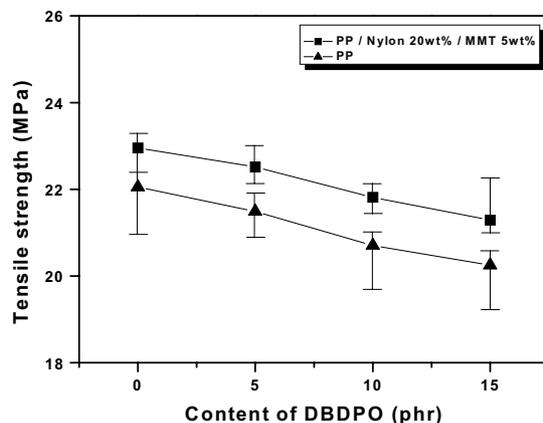


Figure 8. Tensile strength for PP and PP/nylon/MMT nanocomposite system with various content of DBDPO.

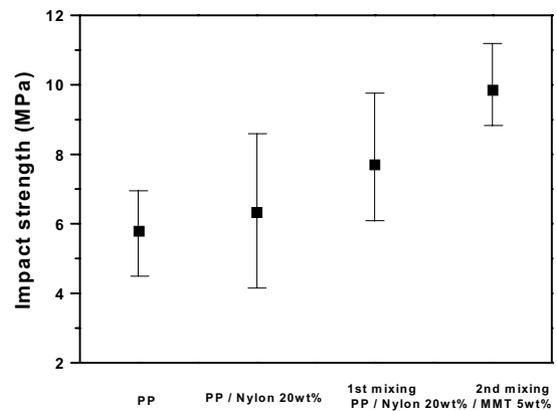


Figure 9. Impact strength for PP, PP/nylon blend system, and PP/nylon/MMT nanocomposite system.

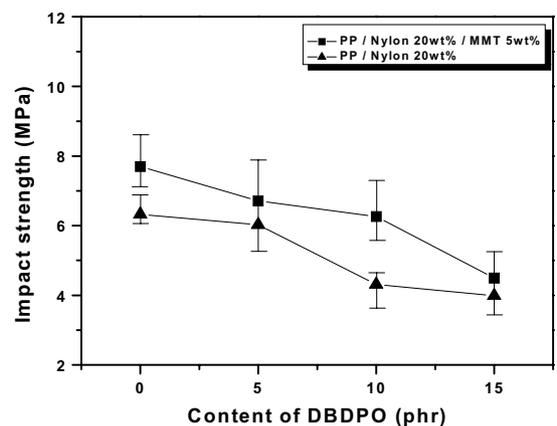


Figure 10. Impact strength for PP/nylon blend system and PP/nylon/MMT nanocomposite system with various content of DBDPO.

기계적 특성의 향상을 조사하였다. 고분자 수지의 난연 특성과 기계적 특성은 난연제의 첨가뿐만 아니라 나노 복합화를 통해서도 향상될 수 있으며, 고분자 수지 내의 나노입자의 분산정도에 따라 매우 큰 차이가 생기므로, 고분자 수지와 무기나노입자 사이의 분산성과 그에 따른 난연특성 및 기계적 특성을 난연제와 무기나노입자의 함량에 따라 정량적으로 측정하였다.

폴리프로필렌/나일론 블렌드를 몬모릴로나이트로 복합화할 때 2회 이상 컴파운딩하면 완전히 분산되는 것을 XRD 결과로 확인할 수 있었다. 또한, 콘 칼로리미터 측정결과에 의하면, 폴리프로필렌/나일론 블렌드를 복합화하면 나일론의 첨가로 인한 난연성의 저하를 극복할 수 있었으며, 무기나노입자가 완전히 분산되어 있을 때에는 추가적인 난연특성의 향상을 얻을 수 있었다.

그리고 폴리프로필렌은 나일론의 첨가로 인하여 인장강도와 충격강도가 약간 증가하였으며 난연제의 함량이 증가하면 고분자 수지의 양의 상대적인 감소로 인하여 기계적 물성이 감소하였다. 폴리프로필렌/나일론 블렌드는 무기 나노입자인 몬모릴로나이트와의 복합화를 통해서 기계적 물성의 증가를 관찰할 수 있었으며, 완전히 분산되어 있는 경우에 추가적인 향상이 있었다.

따라서, 폴리프로필렌의 기계적 물성의 향상을 위해 첨가한 나일론은 난연특성의 저하를 초래하지만 무기나노입자와의 복합화를 통해 난연특성의 향상과 추가적인 기계적 물성의 향상을 동시에 얻을 수 있음을 알 수 있다.

감사의 글 : 이 논문은 한국자원재생공사의 2000-2002년도 자원재활용기술개발지원사업 (과제번호 : 2002-0565-000)에 의하여 연구되었습니다.

References

1. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polym. Prepr.*, **28**, 447 (1987).
2. A. Akelah and A. Moet, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589 (1996).
3. R. A. Vaia, H. Ishi, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
4. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
5. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
6. N. Haegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
7. G. Pal and H. Macskasy, *Plastics Their Behavior in Fires*, Elsevier Science Publishers Ltd., 1991.
8. V. Babrauskas and S. J. Grayson, *Heat Release in Fires*, Elsevier Science Publishers Ltd., 1992.
9. R. M. Aseeva and G. E. Zaikov, *Combustion of Polymer Materials*, Polytechnic Institute of NY Brooklyn, N. Y. 11201 USA.
10. E. L. Schaffer and U. S. Forest Service, *Behavior of Polymeric Materials in Fire*, American Society for Testing and Materials, 1983.
11. F. L. Fire, *Combustibility of Plastics*, Van Nostrand Reinhold, 1991.
12. L. Menachem, *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Proceedings of 1993 Conference sponsored by Business Communications Company, Inc., vol. IV (1993).
13. G. L. Nelsion, *Fire and Polymers II*, American Chemical Society, Washington, DC., 1995.
14. G. L. Nelsion, *Fire and Polymers*, American Chemical Society, Washington, DC., 1990.
15. J. H. Lee, J. H. Nam, D. H. Lee, M. D. Kim, J. H. Kong, Y. K. Lee, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **27**, 569 (2003).
16. Korea Plastic Cooperative Society, *The Monthly Plastic Korea*, **8**, 115 (1994).
17. W. C. Kuryla and A. J. Papa, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, N.Y., vol. 1~4 (1973).
18. Y. I. Mok, *Hwahak Konghak.*, **15**, 211 (1977).
19. C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, 4th ed., Technomic Publishing Co., Pennsylvania, 1990.
20. S. B. Kwak, C. H. Jung, J. D. Nam, J. H. Kim, M. A. Choi, and J. H. Kong, *Polymer(Korea)*, **24**, 777 (2000).
21. S. B. Kwak, S. D. Hwang, J. D. Nam, J. S. Ko, H. K. Choi, and J. H. Kong, *Polymer(Korea)*, **26**, 260 (2002).
22. J. Green, in *Thermoplastic Polymer Additives*, J. T. Lutz, Jr., Editor, Marcel Dekker, N.Y., Ch. 4 (1989).
23. M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, *Flame-Retardant Polymer Materials*, Plenum Press, N.Y., 1975.
24. S. B. Kwak and J. D. Nam, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1674 (2002).
25. O. Grexa and H. Lubke, *Polym. Degrad. Stabil.*, **74**, 427 (2001).
26. Y. Tang, Y. Hu, S. F. Wang, Z. Gui, Z. Chen, and W. C. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, **78**, 555 (2002).
27. D. Price, Y. Liu, T. R. Hul, G. J. Milnes, B. K. Kandola, and A. R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 213 (2002).
28. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, and R. H. Harris, Jr., *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2002).
29. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park and J. M. Park, *Polymer(Korea)*, **26**, 381 (2002).
30. S. K. Lim, J. W. Kim, I. Chin, Y. K. Kwon, and H. J. Choi, *Chem. Mater.*, **14**, 1989 (2002).