

난연제/몬모릴로나이트로 보강된 SBR 나노복합체의 난연 특성

성일경 · 이원기 · 박찬영[†]

부경대학교 고분자공학과

(2016년 9월 5일 접수, 2016년 10월 17일 수정, 2016년 10월 23일 채택)

Fire Resistant Properties of SBR Nanocomposites Reinforced with Flame Retardants/Montmorillonite

Il Kyung Sung, Won-Ki Lee, and Chan Young Park[†]

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

(Received September 5, 2016; Revised October 17, 2016; Accepted October 23, 2016)

초록: 본 연구에서는 난연제인 염화파라핀 왁스(CPW)를 변량하여 합성고무(SBR)/몬모릴로나이트(MMT) 나노복합체를 제조하여 기계적 특성과 난연 특성을 검토하였다. 시료(T-1~T-8)를 제조하기 위하여 MMT(Cloisite 15A)는 10 phr로 고정하였고, CPW의 함량은 각각 0, 10, 20, 30 phr으로 변량하였다. 난연제만 첨가된 SBR 컴파운드보다 SBR/MMT 나노복합체의 기계적 물성과 열적 물성이 증가하였고, 난연제인 CPW 함량이 높을수록 기계적 물성은 저하되었다. SBR/MMT 나노 복합체에 대한 한계산소지수(LOI) 시험 결과로부터 CPW 함량이 20 phr 이하인 경우 LOI 값은 22.3~26.4%를 나타내었지만, CPW 함량이 30 phr 첨가시 산소지수는 30.2%로 향상됨을 알 수 있었다. 난연 등급 시험에서는 30 phr의 난연제 함량을 갖는 SBR/MMT 나노복합체가 UL 94 V-0급에 해당하는 우수한 난연 특성을 얻었다.

Abstract: Synthetic rubber (SBR)/montmorillonite (MMT) nanocomposites with varying contents of chlorinated paraffin wax (CPW) as flame retardant were prepared, and then investigated the mechanical properties and the flame retardant properties of the nanocomposites. The content of MMT was fixed on 10 phr and that of CPW was varied on 0, 10, 20, 30 phr, respectively. The mechanical and thermal properties of SBR/MMT nanocomposites than those of the SBR compound added with flame retardants were increased, and that increasing of CPW content resulted in decreasing of the mechanical properties. From the results of limited oxygen index for the SBR/MMT nanocomposite, limiting oxygen index (LOI) value of CPW contents less than 20 phr represented 22.3~26.4%, and also that of 30 phr CPW contents improved to 30.2%. In the UL 94 measurement test, the SBR/MMT nanocomposites with flame retardant content of 30 phr were shown excellent flame retarding characteristics equivalent to UL 94 V-0 grade.

Keywords: nanocomposite, synthetic rubber, montmorillonite, flame retardant, chlorinated paraffin wax.

서 론

고분자 재료는 품질 요구가 높아짐에 따라 내열성, 내후성 및 난연성 기능이 요구되어지고 있다. 즉, 상온에서의 조건은 특정한 내열, 난연성이 요구되진 않지만, 고온의 조건과 화재의 위협의 환경에서는 반드시 내열성과 난연성이 요구된다.¹⁻³ 일반적으로 나노복합재료는 나노 크기의 무기입자를 보강재료로 하여 결합 표면적의 증대로 인해 종래의 보강제보다 적은 양으로 우수한 기계적 물성, 내화학적, 내열성, 난연성을

나타낸다. 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)를 이용한 고분자 나노복합체의 초기 연구는 MMT 층간에 저분자량인 단량체를 삽입시킨 후 단량체 중합에 관한 연구에서 현재는 전반적인 고분자 영역까지 확대 연구되어지고 있다.

고분자/MMT 나노복합체를 제조하는 방법에는 먼저 유기화 클레이를 고분자 용액에 침지시켜 용매가 클레이의 층간에 침투, 분산시켜 다량체를 삽입시키는 용액 삽입법과 고분자 단량체와 클레이를 서로 혼합한 후 중합하여 완전 박리시키는 *in-situ* 중합법 그리고 용융상태의 고분자 주사슬을 유기화 클레이 층 사이에 삽입시키고 이를 기계적인 혼합으로 분산시키는 컴파운드법 등이 있다.^{4,5}

층상구조를 가지는 MMT의 분산은 고분자와 클레이간의 친화력과 제조방법, 클레이의 유기화 정도에 따라 삽입형 나

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

노복합체(intercalation)와 박리형 나노복합체(exfoliation)의 두 가지로 나타낼 수 있다. 삽입형은 클레이의 층상 구조가 그대로 유지된 상태로 층간 간격이 어느 정도 떨어져 있는 상태를 말한다. 반면, 박리형은 각각의 무기 나노입자 층이 완전 분리되어 각 층의 양이온이 인접한 양이온과 상호 작용이 발생할 수 없는 상태로 떨어져 있는 형태를 가진다. 고분자 내에서 완전히 박리된 형태가 이루어지면 소량의 MMT와 고분자와의 표면적 증가로 기계적 특성, 내열성, 난연성 등의 물성이 향상되는 결과를 얻을 수 있다.⁶ 그러나 최근 연구는 나노 물질의 첨가에 의한 나노복합체의 제조와 기계적 특성에 대한 연구로 난연 성능에 대한 연구는 많이 진행되어 있지 않다. 종래의 합성고무에 사용되는 난연제의 경우 비할로겐 화합물인 무기 난연제의 경우 다량의 첨가가 요구됨에 따라 가공성 저하와 물성 저하 등이 문제가 되었으며, 할로겐 화합물 첨가로 인한 환경규제와 인체 안정성 등으로 난연성 특성에 매우 제한적이었다.⁷

본 연구에서는 합성고무인 SBR(styrene butadiene rubber)에 층상 물질인 MMT를 컴파운딩법(compounding method)을 이용하여 나노복합체를 제조하였고, 이를 XRD와 SEM을 통해 층간거리, 분산 정도를 확인하였으며, 난연제 함량에 따른 기계적 특성, 난연 특성 및 DMTA를 통한 동특성의 변화를 조사하였으며, 이들의 상관관계를 고찰하고자 한다.

실 험

재료. 나노복합체의 기질로는 금호석유화학(주)의 SBR-1502 grade를 사용하였다. 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)는 미국 Nanoclay사의 Cloisite 15A(dimethyl dihydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium으로 개질된 MMT-15A)를 사용하였다. 난연제로는 클로로 염화 파라핀(CPW)과 난연보조제인 삼산화안티몬을 사용하였다. 가교제는 유황을 사용하였고, 활성제로는 금속산화물인 MgO, ZnO를 사용하였다. 충전제로는 semi reinforcing furnace(SRF)를 사용하였다.

나노복합체의 제조. 본 연구에서는 SBR/MMT 나노복합체는 컴파운딩법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저 분산 효율을 높이기 위해 two-roll mill에서 SBR/MMT 컴파운드를 10분간 혼합한 후, 이를 1.6 L 용량의 Banbury 혼련기에서 10분간(80 °C) 1차 혼련 공정을 통해 마스터 배치를 제조한다. 이를 2차 혼련(mixing)으로 동일한 조건으로 충전제의 첨가제를 첨가한 후 6 in×12 in인 개방롤(open roll)에서 가교제와 촉진제를 40 °C에서 5분간 균일하게 혼련하여 제조하였으며 그 조성은 Table 1과 같다. 최종배합시편은 Rheometer (Monsanto MDR 2000P)를 이용하여 ASTM D 2084⁸ 규격에 준하여 160 °C에서 가교도를 검토한 결과 최종 배합표를 작성하였다. 또한 가공용이성과 scorch 안정성은 Mooney 점도계(Monsanto MV 2000E)를 이용하여 145 °C에서 스코치를

측정함으로써 얻을 수 있었다. 160 °C에서 20분간 프레스에서 시험편을 제조하여 기계적 물성 및 기기 분석을 통한 특성을 조사하였다.

결정구조 분석. 나노복합체의 조성에 따라 MMT의 분산 정도를 확인하기 위해 Rigaku사의 Ultima IV XRD(X-ray diffractometer)를 이용하였다. 시료는 3 mm 두께로 가로, 세로 1 cm 크기를 사용하였고, 측정된 2θ의 범위는 1.5~10°이었다. Scanning speed는 0.43°/sec, step size는 0.05°이다. 나노복합체 내 MMT의 모폴로지 관찰을 위하여 HITACHI사의 SEM(SU3500)을 이용하여 시료를 ion sputter로 gold 코팅한 후 배율 ×20000으로 하여 관찰하였다.

물리적 특성과 노화 특성. 물리적 특성은 KS M 6518의 가황고무 시험 방법에 따라 경도는 스프링식 경도계(Shore-A)를 사용하여 3회 측정하여 평균값을 취하였다. 인장시험기(Instron 5565)를 사용하여 이령형 3호로 절단된 시험편을 이용하여 500±25 mm/min의 인장속도로 시험편이 절단될 때까지 시험을 하여, 인장강도와 판단 신율을 구하였다. 노화 특성은 공기가열 노화시험기(Toyoeiki 45-P)를 사용하여 KS M 6518에 의거하여 수행하였으며 노화 시간을 70 °C에서 72시간, 96시간, 168시간 노화 후 특성치를 구하였다.

열안정성 분석. 제조된 나노복합체의 열적 안정성은 열 중량 분석기(TGA, Auto-TGA Q500, TA Instruments)를 이용하여 질소분위기와 공기 중에서 30~900 °C의 범위 내 20 °C/min의 승온 속도로 하여 열 특성을 분석하였다.

동적·기계적 특성 분석. 동적 기계적 특성을 관찰하기 위해 독일 GABO사의 dynamic mechanical analyzer(Eplexor-150)를 이용하였고, 승온속도는 5 °C/min로, -100~60 °C 범위, 주파수는 1 Hz로 실험을 진행하였다.

Table 1. Basic Formulation of the SBR/MMT Nanocomposites

Material	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8
Base polymer (SBR 1502)					100			
Stearic acid					1			
MgO					4			
Sb ₂ O ₃					5			
Carbon black SRF					40			
Process oil					5			
ZnO					4			
Acc. DM					0.5			
Acc. TT					0.2			
Surfur					1			
Montmorillonite, MMT	-	-	-	-	10	10	10	10
Chlorinated praffin wax (CPW)	-	10	20	30	-	10	20	30

산소 지수법. 산소 지수법에 의한 난연성 평가는 ASTM D 2863 및 ISO 4589-2의⁹ 시험방법에 따라 FT-LOI-404(Festec 사)의 산소지수 측정기로 시험하였다. 투명한 통 안에 산소의 농도를 설정하여 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지한 다음 수직으로 시험편(6.5×150×3 mm)을 장착하여 2 mm 지름의 버너를 사용하여 점화시켜 연소를 계속 유지시킬 때의 산소의 농도를 측정하여 최저 농도를 계산하였다. 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하며, 산소지수가 클수록 난연성이 우수함을 의미한다.

난연등급 시험. 본 연구에서 난연 등급 시험은 UL 94에서 수직법을 이용하여 나노복합체의 자기 소화성을 평가하였다. 시험 방법은 시험편 크기(12.7×127 mm)로 하여 10초간 점화한 후 붙은 불이 꺼지기까지의 시간을 측정하며, 10초, 30초 등의 시간과 연소 시 녹아 떨어지는 불똥에 의해 탈지면 발화 여부 등을 기준으로 하여 UL 94V-0, 1, 2 등급으로 판정한다.

결과 및 토론

결정구조 특성. 본 연구에서는 SBR/MMT 나노복합체의 층간 거리 변화를 X선 회절 패턴을 통해 확인하였다. MMT의 함량을 10 phr로 고정하고 난연제인 CPW의 함량별로 컴파운딩법으로 제조한 나노복합체의 X선 회절 패턴을 Figure 1에 나타내었다.

MMT(Cloisite 15A)의 특성 피크는 $2\theta=2.8^\circ$ ($d=31.5 \text{ \AA}$)에서 나타난다. SBR/MMT 나노복합체의 층간 거리를 보면 난연제의 함량과 관계없이 $2\theta=2.2^\circ$ ($d=40.12 \text{ \AA}$)부근에서 강한 피크를 나타내고 층간 거리는 $8.62 \text{ \AA}$ 정도 증가되었음을 알 수 있는데, 이는 고분자 사슬이 실리케이트 층간으로 삽입이 용이해져 층간거리가 증가한 것으로 판단된다. 또한 SBR/MMT 나노복합체의 경우 $2\theta=2.2^\circ$, 4.4° 의 두 개의 피크를 가지는데 $2\theta=2.2^\circ$ 는 고분자 사슬의 층간 삽입으로 보이며, $2\theta=4.4^\circ$ 는 가교 시 높은 압력과 열에 의해 MMT의 알킬 암모늄 사슬이 빠져나감으로 인해 층간거리가 좁아진 것으로 판단된다.¹⁰

가교 거동. ASTM D 2084에 준하여 Rheometer(Monsanto ODR 2000T)를 이용하여 160°C 에서 가황도 시험결과를 Table

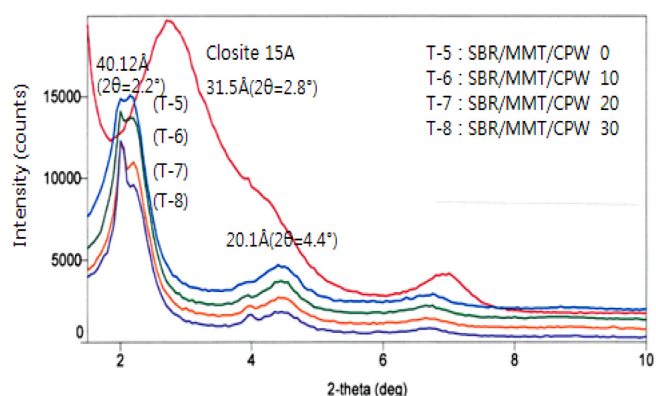


Figure 1. XRD patterns of the various contents of CPW in the SBR/MMT nanocomposites.

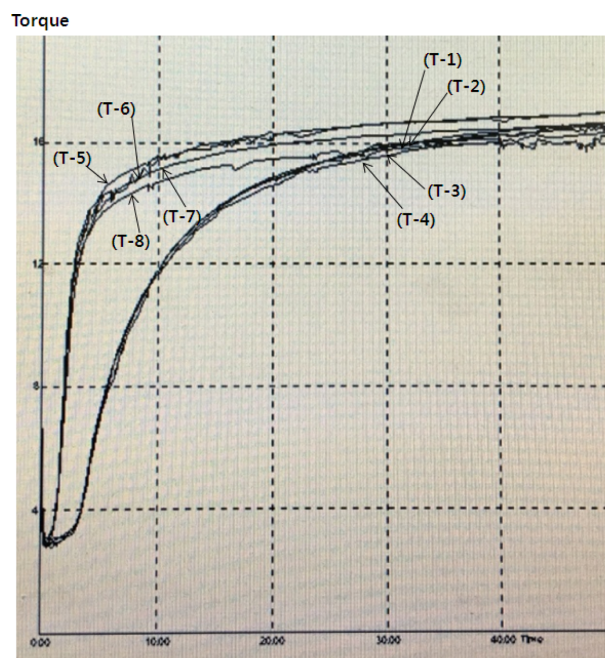


Figure 2. Cure characteristics of the SBR/MMT nanocomposites at 160°C .

2 및 Figures 2 및 3에 나타내었다.

그림으로부터 보여지는 것처럼 난연제를 보강한 SBR 컴파

Table 2. Cure Characteristics of the SBR/MMT Nanocomposites

		UNIT	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8
145 °C SCORCH	VM	-	37	36.3	36.6	37.2	37.7	38.9	39.7	40.7
	T5	min	9'46"	9'37"	9'29"	9'25"	4'34"	4'35"	4'36"	4'36"
160 °C MDR	T10	min	3'57"	3'59"	3'62"	3'64"	1'33"	1'35"	1'35"	1'41"
	T50	min	7'04"	7'41"	7'15"	7'24"	2'17"	2'22"	2'17"	2'35"
	T90	min	22'43"	23'97"	22'97"	22'96"	12'37"	11'48"	11'25"	11'47"
	ML	dNm	2.85	2.82	2.99	3.09	2.82	2.97	3.03	3.04
	MH	dNm	16.41	16.7	16.57	16.58	16.33	17.02	17.03	16.66

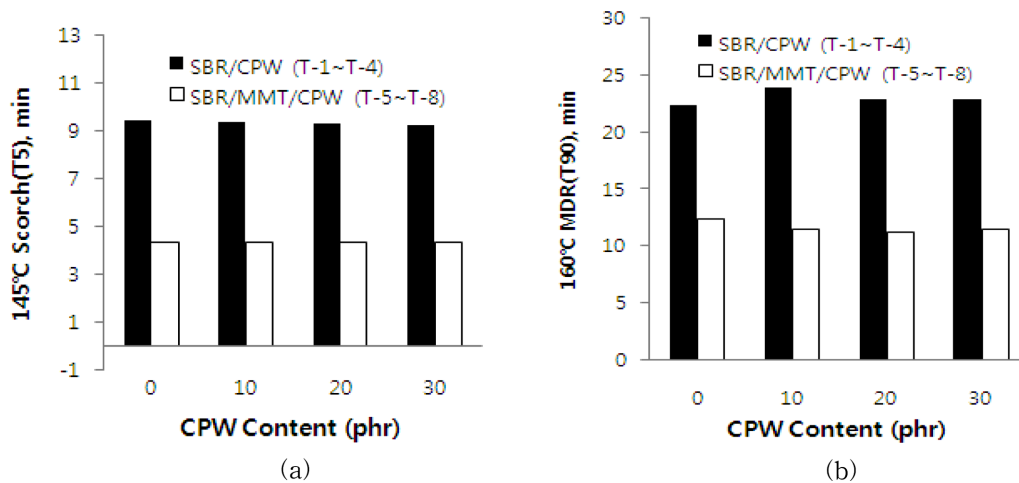


Figure 3. Scorch time (a); optimum cure time (b) of the SBR/MMT nanocomposites with various contents of CPW.

운드보다 난연제/MMT를 첨가한 SBR 나노복합체의 스코치 시간과 최적 가황시간이 빨라짐을 알 수 있었다.^{11,12} 또한 할로겐계 난연제(CPW)의 함량별 스코치시간과 최적 가황시간은 큰 변화가 없으며, 최대 토크치 값을 비교해 볼 때 유사한 결과를 알 수 있었다. 이것은 MMT의 분산이 잘 이루어졌을 뿐 아니라, 뭉침 현상이 없기 때문인 것으로 판단된다.

물리적 특성과 노화 특성. Table 3 및 Figure 4에서는 난연제를 보강한 SBR 컴파운드와 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 기계적 특성 및 노화 특성 거동을 나타내었다.

난연제의 함량에 관계없이 MMT를 함유 시 경도와 인장강도는 상승하였지만, 높은 파단 연신율을 보였다.¹³⁻¹⁵ 복합재료의 hydrodynamic 보강은 충전제 부피 분율 및 형상 계수의 함수로써 충전제의 표면적, 표면에너지 및 응집체 구조에 영향을 받는다.¹⁶ 또한 높은 파단 신율은 MMT의 층 사이에 도입된 유기화제 사슬들이 빠져나와 가소제 역할을 하기 때문

으로 판단된다. 난연제 함량이 증가할수록 인장강도의 저하와 낮은 파단 연신율을 알 수 있다. 70 °C에서 노화시간 72, 96, 168시간 후의 노화 시험 결과에서 인장강도의 급격한 감소의 경향은 노화 전과 유사한 결과를 나타내었다. 공기 중의 가열 노화시험의 경우 열은 산화를 가속화시킴으로써 주요한 열화인자가 된다. CPW의 함량이 20 phr 이상과 노화시간 96시간 이후의 경우 난연성은 우수하지만 기계적 특성은 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 경우 난연제의 함량에 관계없이 노화시간에 따라 큰 변화가 없음을 확인하였다.

열안정성 특성. 난연제를 보강한 SBR 컴파운드와 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 열적 특성 조사는 TGA를 이용하여 분해 온도 및 구간 등을 조사하였으며, Figure 5(a, b, c, d)에 그 결과를 나타내었다.

충상 무기화합물인 MMT를 포함한 나노 복합체는 열안정

Table 3. Experimental Results of Air Aged SBR/MMT Nanocomposites Determined at 70 °C, 72 h, 96 h, 168 h

		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8
Unaging	Hardness (Hs)	59	60	61	62	64	65	65	66
	Elongation (%)	660	610	620	620	730	710	700	700
	Tensile strength (Kgf/cm ²)	143	128	127	124	170	168	165	161
Aging Test 70 °C, 72 h	Hardness (Hs)	63	65	66	69	67	69	68	69
	Elongation (%)	630	560	590	590	710	680	670	660
	Tensile strength (Kgf/cm ²)	141	124	121	118	168	165	161	157
Aging Test 70 °C, 96 h	Hardness (Hs)	63	66	67	69	67	69	68	69
	Elongation (%)	640	580	600	610	700	680	680	660
	Tensile strength (Kgf/cm ²)	138	126	123	120	168	165	162	157
Aging Test 70 °C, 168 h	Hardness (Hs)	64	67	69	72	68	70	71	73
	Elongation (%)	630	560	560	550	680	650	640	610
	Tensile strength (Kgf/cm ²)	128	120	115	110	162	162	158	150

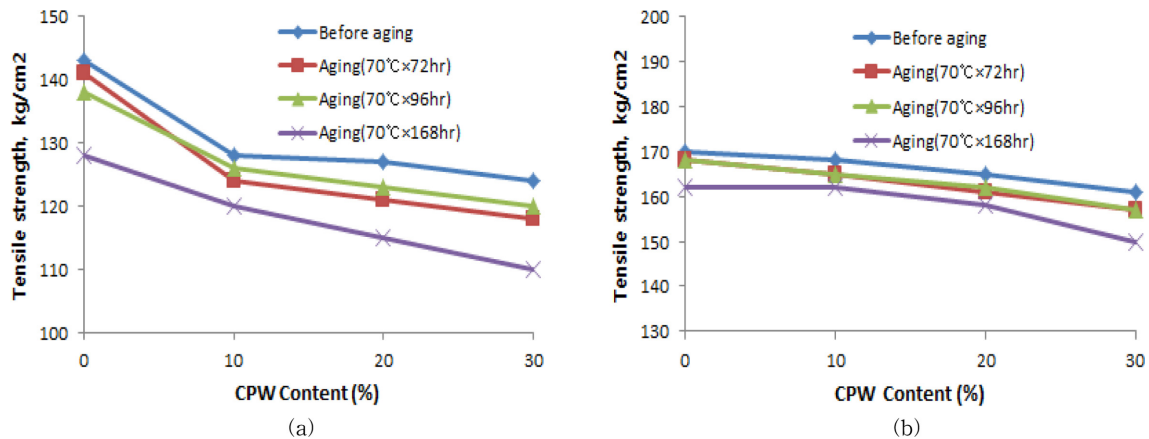


Figure 4. Tensile strength of unaged and air aged (a) SBR/CPW; (b) SBR/MMT nanocomposites with various contents of CPW for different measuring time at 70 °C.

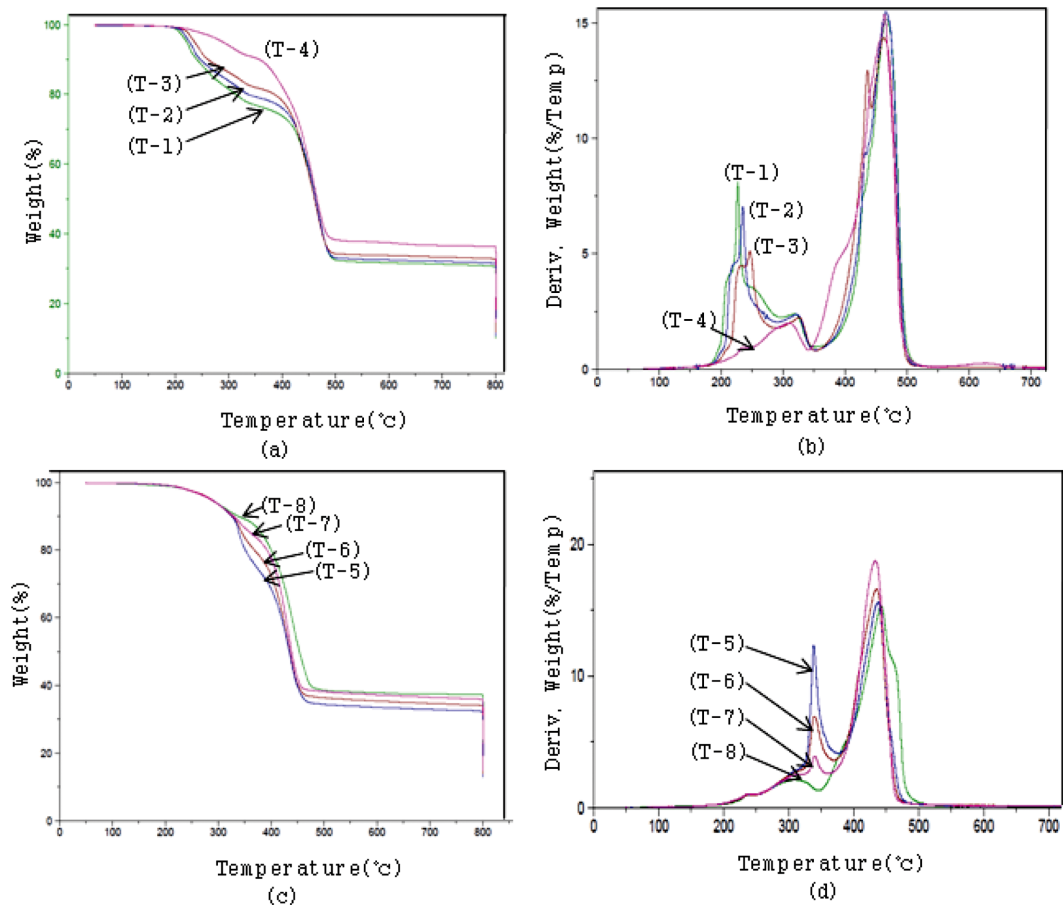


Figure 5. TGA thermograms (a), (c); DTG curves (b), (d) of the SBR/MMT nanocomposites.

성이 증가한다고 알려져 있다.¹⁷ Figure 5(a)와 (c)에서 보면 내열성의 척도가 되는 5%의 무게 감량이 CPW 함량에 관계 없이 SBR 컴파운드보다 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 경우 분해온도가 40 °C정도 상승함을 알 수 있었다. 300 °C

이전에 유기물이 분해되고, 300~500 °C에서 고분자의 완전 분해가 일어나며, 500 °C 이상에서 무기계 난연제의 함량에 비례하는 회분의 상태로 남아 있는 것을 확인할 수 있었다.^{18,19} Figure 5(b)와 (d)는 DTG [TGA thermogram의 미분,

Derivative TG]를 나타낸 것이다.²⁰ Figure 5(a)와 (c)의 무게 감량의 결과와 유사하게 중량 손실구간이 높은 온도구간에서 관찰되었다.²¹

형태학적 특성. 나노복합체의 모폴로지를 관찰하기 위해

SEM을 이용하여 충전제인 난연제의 분산 정도를 확인하였고 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6의 주사전자현미경(SEM) 사진에서 나타나듯이 난연제인 CPW의 함량이 증가할수록 무기계 난연제의 분산 형

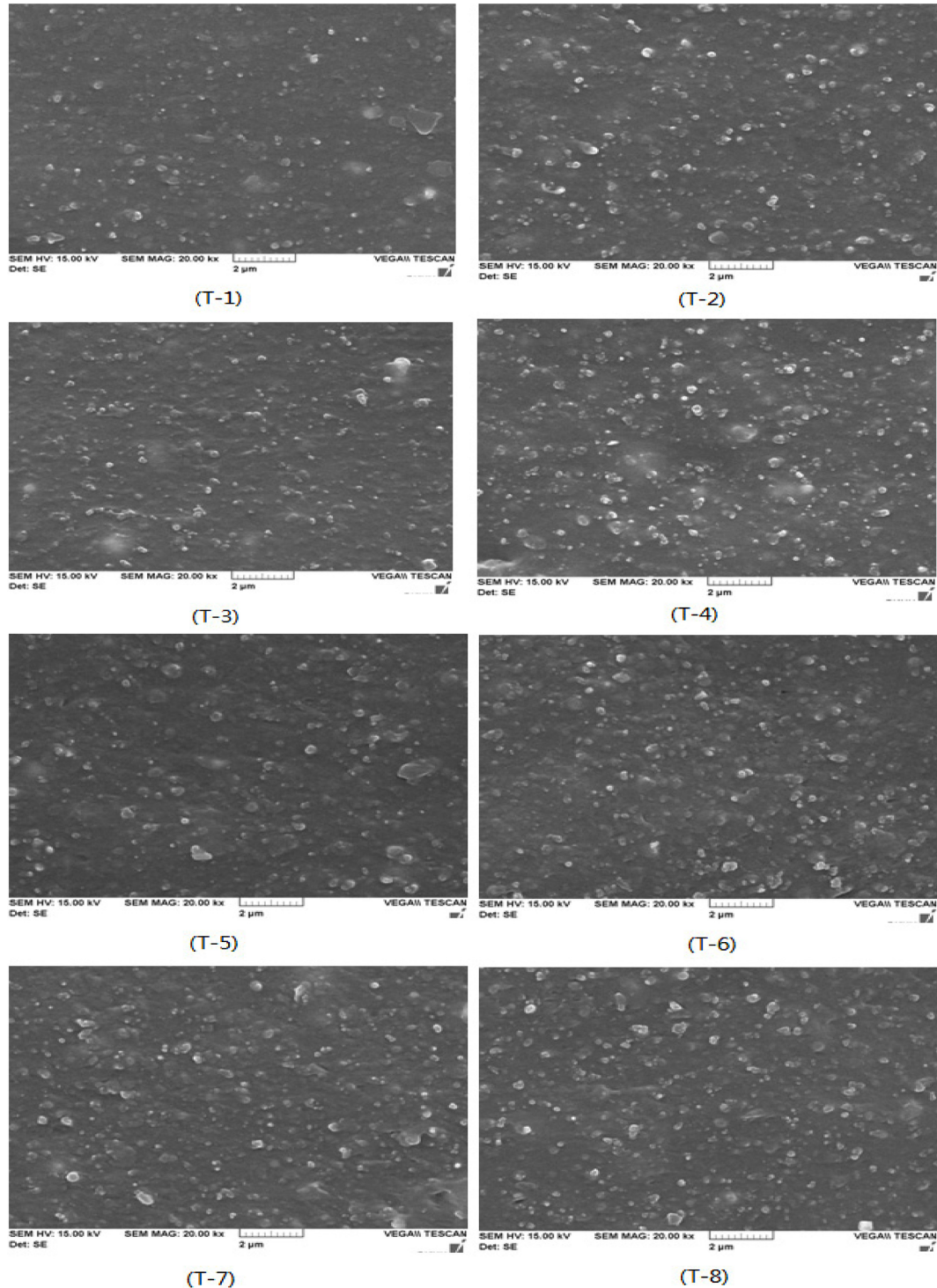


Figure 6. SEM images of the SBR/MMT nanocomposites with various contents of CPW.

상이 불규칙하며 고무 분자 사슬과 무관하게 분포되어 기계적 특성저하를 예측할 수 있다.

동적·기계적 특성. 난연제를 보강한 SBR 컴파운드와 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 동적 점탄성의 변화를 Figures 7~9에 나타내었다.

복합체의 입자-입자, 고분자-입자간의 상호작용 해석에 가장 적합한 실험 결과인 동적·기계적 특성은 재료에 주기적인 힘을 가할 때 나타나는 기계적 성질이다.²² 재료의 변형 시 열로서 방출되는 에너지의 양, 내부 마찰과 관계가 있다.²³ 온도의 변화에 따른 저장탄성률 E' , 손실탄성률 E'' 및 $\tan\delta$ 등의 변화는 동적·기계적 특성을 측정함으로써 구할 수 있으며, 다음과 같은 매개변수로서 점탄성을 나타내는 척도로 사용되고 있다. 즉 $E' = E' \cos\delta$, $E'' = E' \sin\delta$, $\tan\delta = E''/E'$ 로 정의되며 $\tan\delta$ 는 점성과 탄성의 비를 나타낸다. 고분자 유체에 있어서 $\tan\delta$ 값이 작을수록 탄성은 크다. 고무를 포함하는 고분자 재료는 일반적으로 온도와 주파수에 따라 탄성률이 변한다. 유리상태에서 고무상태로 전이하는 두 가지 상태가 공존하는 온도영역이 유리전이온도(T_g)로서 고분자재료의 화학적, 물리

적 구조에 영향을 받으며 고무의 저온특성에 관한 척도로 이용된다. E' 은 온도가 증가함에 따라 감소하다가 T_g 전후에서 급격히 감소하여 재료의 기계적 특성이 크게 변하며 동시에 E'' 도 동반하여 변하게 된다. E'' 및 손실계수($\tan\delta$) 값은 T_g 부근에서 최대값을 나타내며 항상 E'' 의 피크보다 $\tan\delta$ 의 피크가 높은 온도에서 나타난다. Figures 7, 8에서 E' 과 E'' 이 급격히 감소하는 온도는 난연제를 보강한 SBR 컴파운드보다 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 경우 10 °C 이상 낮게 나타나므로 T_g 의 차이가 남을 알 수 있었다. 난연제의 함량이 높아질수록 E' 이 약간 상승하는 것은 첨가된 충전제와 고무간의 상호작용으로 인한 충전제의 표면적에 의존하며, 충전제의 분포상태에 따라 고무 복합체의 망상구조가 견고해진 것으로 판단된다.²⁴ Figures 9에서 난연제를 보강한 SBR 컴파운드보다 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 경우 손실계수($\tan\delta$)가 저온부에서 다소 낮게 나타나고 고온부에서 높은 것은 클레이 판상 내부에 MMT가 삽입되어 움직임이 제한됨으로써 고무 사슬의 유동성에 차이가 나는 것으로 판단되어 진다.²⁵

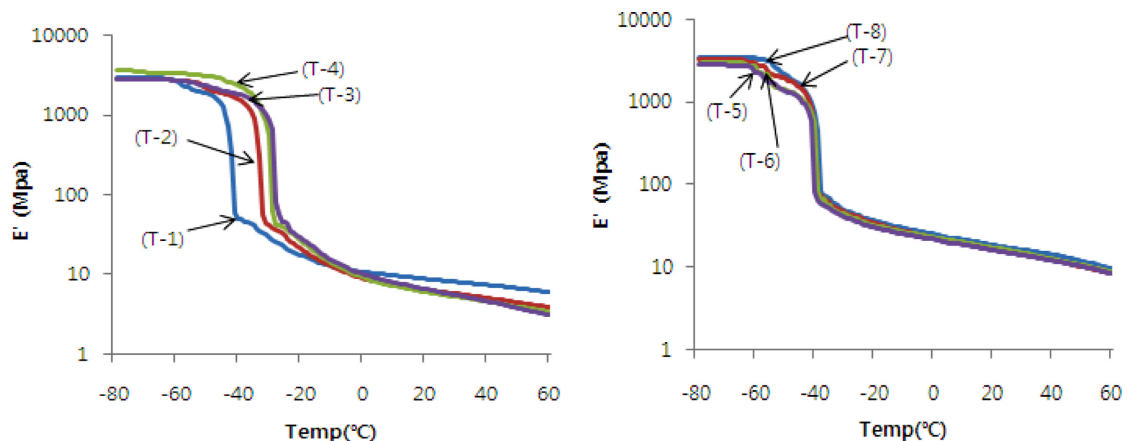


Figure 7. Storage modulus (E') of the SBR/MMT nanocomposites.

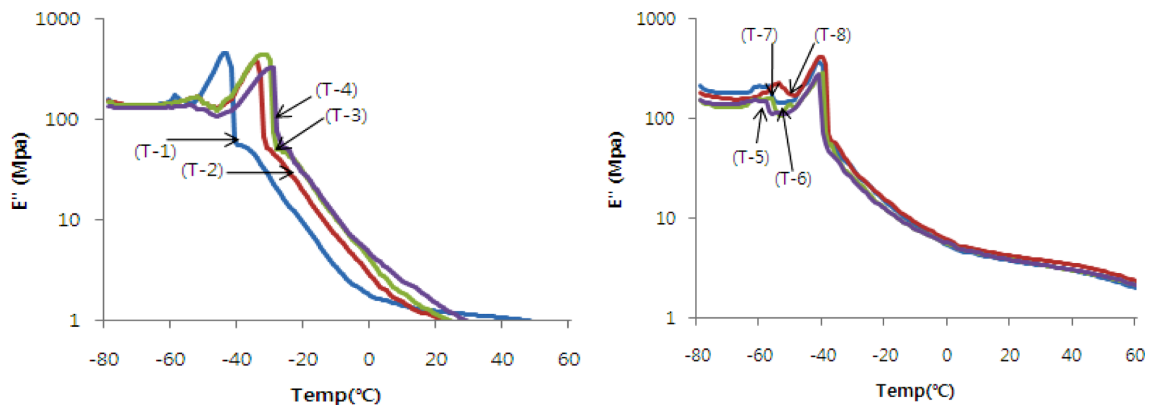


Figure 8. Loss modulus (E'') of the SBR/MMT nanocomposites.

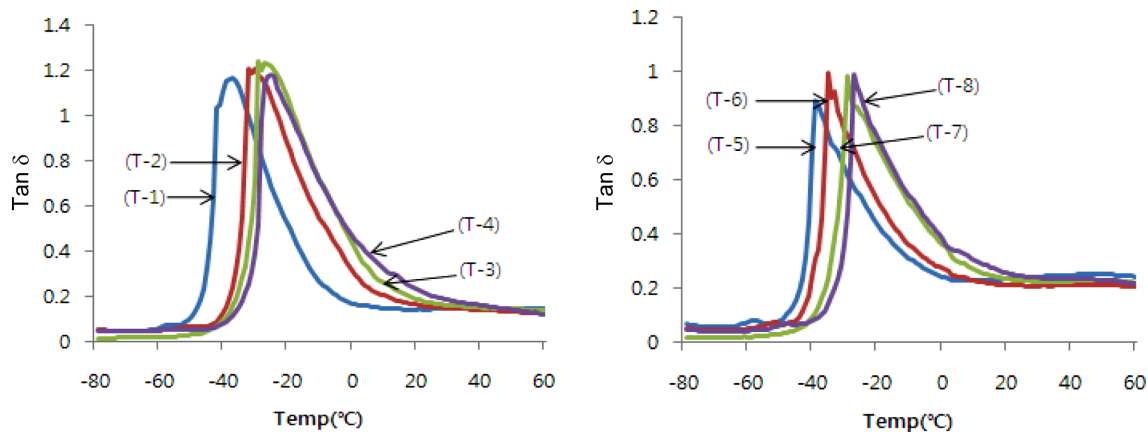


Figure 9. Tan δ of the SBR/MMT nanocomposites.

Table 4. LOI Values, Burning Class of the SBR/MMT Nanocomposites

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8
LOI (%)	20.5	23.4	25.2	26.7	22.3	25.7	26.4	30.2
Burning test (UL 94)	-	-	V-2	V-2	-	-	V-2	V-0

산소 지수. 난연제를 보강한 SBR 컴파운드와 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 산소 지수값을 Table 4에 나타내었다.

난연제를 포함하지 않은 순수 SBR 컴파운드(T-1)의 경우 산소지수는 20.5%, 난연제를 포함하지 않은 SBR/MMT의 산소지수는 22.3%를 나타내었다. CPW 함량별(T-2~T-4) 산소지수는 23.4, 25.2, 26.7로 난연제 함량이 증가할수록 점차 향상됨을 볼 수 있었다. 이는 염화파라핀이 고온에서 분해되어 발생하는 할로겐 화합물이 연소에 필요한 산소를 차단하여 난연 효과를 나타냄을 알 수 있다. 또한 나노복합체의 경우 CPW 함량별(T-6~T-8) 산소지수는 25.7, 26.4, 30.2로 CPW 함량이 30 phr의 경우 급격히 향상되었다.²⁶

난연등급 시험. 현재 산업용 고무제품인 방현재, 콘베이어 벨트, 호스류 등의 기본 특성 가운데 난연성의 중요성이 증가함에 따라 많은 난연성 시험 규격 중 UL 94 수직측정법을 실시하였고, Table 4에 나타내었다.

난연제인 CPW 함량이 30 phr 이상 첨가 시 최소한 V-2급을 나타내었으며, 나노복합체인 SBR/MMT의 경우 CPW 함량이 20, 30 phr에서 V-2급, 30 phr에서는 UL 94 V-0 급인 우수한 난연성을 나타내었다. 이는 난연제인 염화파라핀의 함량이 증가할수록 할로겐 라디칼이나 불연성 가스에 의해 연소에 필요한 산소의 공급이 차단되어 난연 효과가 나타나며, 층상 무기물인 MMT에 의해서는 연소 시 char 형성으로 연소를 방해하는 효과가 있다.^{27,28} 또한 난연제의 단순 혼합보다는 나노복합체에 난연제를 첨가하는 것이 더 효과적이라고 판단되어 진다.

결론

본 연구에서는 난연제인 염화파라핀 왁스(CPW)를 변량하여 합성고무(SBR)/몬토릴로나이트(MMT)의 나노복합체를 컴파운드법으로 제조하여 X-ray 회절, 가교 거동, 노화특성 및 물리적 특성, 기기 특성, 난연 특성을 통하여 상관관계를 조사하였으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. XRD 실험 결과 난연제 함량에 관계없이 두 개의 피크를 가지는데 층간 거리가 $2\theta=2.2^\circ$ 에서 고분자 사슬의 층간 삽입과 $2\theta=4.4^\circ$ 에서 가교시 높은 압력과 열에 의해 MMT의 알킬 암모늄 사슬이 빠져나감으로 인해 층간거리가 좁아지는 것을 알 수 있었다. SBR 고분자 사슬의 층간삽입으로 인해 층간거리는 31.5에서 40.12 Å으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 나노복합체의 적정가황시간은 아민그룹이 황의 개환을 촉진시키는 높은 열전달 특성에 따라 단축됨을 알 수 있었다.

2. 70 °C에서 노화시간 72, 96, 168시간 후의 시험 결과에서 난연제/MMT를 함유한 나노복합체의 경우 입자간 상호작용의 증대, 표면에너지의 증가로 인해 인장강도 상승과 높은 파단신율을 보였다. 난연제를 함유한 SBR 컴파운드의 경우 열에 의한 산화 촉진으로 난연제 함량이 증가할수록 급격한 인장강도 감소가 있었음을 알 수 있었다.

3. 열분석에서는 CPW 함량에 큰 영향이 없이 분해온도가 40 °C 상승하고 중량 손실구간이 높은 온도구간에서 관찰되어 내열성이 증가함을 알 수 있었다. 동특성 시험 결과 나노복합체의 경우 저온부에서 손실계수가 낮아 높은 인장강도, 신율 및 노화특성을 가지고, 고온부에서 높게 나타나며

hysteresis 손실이 증가하여 동적 피로도는 저하됨을 알 수 있었다. 난연제 함량이 증가할수록 순수 SBR 컴파운드의 경우 유리전이온도는 5 °C 정도의 차이가 나지만 나노복합체는 큰 차이가 없고, -40 °C 부근에서 모두 damping이 크게 나타남을 알 수 있었다.

4. 난연성 시험 중 산소지수 시험 결과 난연제 함량(T1~T8)이 증가함에 따라 SBR 컴파운드의 LOI 값은 20.5, 23.4, 25.2, 26.7로 큰 차이를 보이지 않은 반면에 나노복합체의 산소지수는 22.3, 25.7, 26.4, 30.2로 증가하였다. 이것은 char 형성으로 연소 속도가 낮아진데 기인하고 있다. 난연 등급 시험에서도 동일한 난연제 함유량(30 phr)에서 UL 94 V-2등급에서 V-0급으로 우수한 난연성 결과를 나타내었다.

감사의 글: 이 논문은 부경대학교 자율창의 학술연구비(2016년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. K. Kallitsis and N. K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 453 (1989).
2. T. Marinovic, M. Sustar, A. Pertot, and Z. Susteric, *Polym. Inter.*, **45**, 77 (1998).
3. S. H. Botros and Abdel-Nour, *Polym. Degrad. Saabil.*, **62**, 479 (1998).
4. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000.
5. J. M. Garcs, D. J. Moll, J. B. Icerano, R. Fibiger, and D. G. Mcleod, *Adv. Mater.*, **12**, 1835 (2000).
6. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
7. C. S. Park and W. W. Cheng, *Rubber Technology*, **1**, 114 (2000).
8. ASTM Designation, D 2084 76T (1972).
9. ISO 4589-2, Plastics determination of burning behaviour by oxygen index (2011).
10. T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Kekkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9929 (2001).
11. M. Ganter, W. Gronski, P. Reichert, and R. Mulhaupt, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 221 (2002).
12. B. S. Kang and W. Kim, *Elastomer*, **42**, 9 (2007).
13. R. Xu, E. Manias, A. J. Snyder, and J. Runt, *Macromolecules*, **34**, 337 (2001).
14. S. S. Ray and M. Okamoto, *Progr. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
15. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
16. B. B. Boonstra, *Polymer*, **20**, 691 (1979).
17. H. Qin, S. Zang, C. Zhao, M. Feng, M. Yang, Z. Shu, and S. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **85**, 807 (2004).
18. F. S. Conant, "Physical Testing of Vulcanizates", in *Rubber Technology*, Van Nostrand, New York, p 134 (1987).
19. G. Camino, S. M. Lomakin, and M. Lazzari, *Polymer*, **43**, 2011 (2002).
20. Y. S. Lee, W. K. Lee, S. G. Cho, I. Kim, and C. S. Ha, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **78**, 89 (2007).
21. J. W. Gilma, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, and S. H. Philips, *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
22. X. Xu, C. Gao, and Q. Zheng, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 656 (2008).
23. R. K. Matthan, "Glass-rubber transition behavior", in *Rubber Engineering*, McGraw-Hill, New York, p 103 (1998).
24. Y. Tang, Y. Hu, R. Zang, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, and W. Fan, *Polymer*, **45**, 5317 (2004).
25. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
26. J. P. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *Polym. Korea*, **25**, 263 (2001).
27. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, and S. H. Philips, *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
28. Y. Tang, Y. Hu. Zhang, Wang, Z. Chen, and W. Fan, *Polymer*, **45**, 5317 (2004).