

폴리프로필렌 기반 자기강화 복합재료의 기계적물성 및 난연성 연구

이동우* · 박승빈* · 송정일*[†]

Study on Mechanical Properties and Flame Retardancy of Polypropylene Based Self-reinforced Composites

Dong-Woo Lee*, Seung-Bhin Park*, Jung-Il Song*[†]

ABSTRACT: The article explains about development of flame retardant self-reinforced composites (FR-SRC) through compression molding technique by utilizing Polypropylene (PP), Ammonium polyphosphate (APP) and chitosan. The effect of APP and chitosan on mechanical, thermal and flame retardant properties in FR-SRC were studied. The mechanical strength of FR-SRC is enhanced than Pure SRC. However, the strength is decreased significantly with increasing the concentration of both flame retardant fillers. But comparison, chitosan filled FR-SRC is stronger than APP filled FR-SRC. In case of flame retardancy, APP is more effective than chitosan. These results can be applicable to provide light weight and recyclable flame retardant self-reinforced composites for automobile and packaging industries, etc.

초 록: 본 연구에서는 폴리프로필렌(PP), 폴리프로필렌 직조섬유를 이용하여 자기강화 복합재료를 제조하고, 자기강화 복합재료에 암모늄 폴리포스페이트(APP) 및 키토산을 첨가하여 난연 자기강화 복합재료를 개발하였으며, 시험을 통하여 기계적 특성 및 난연성을 확인하였다. 시험결과, 자기강화 복합재료의 기계적 강도는 PP에 비해 크게 향상되었으나, 난연제를 첨가하는 양이 증가함에 따라 강도가 점차 감소하였다. 두 난연제 중에서는 키토산을 첨가한 자기강화복합재료가 APP를 첨가한 자기강화복합재료에 비하여 우수한 강도를 보였다. 난연성의 경우, APP를 첨가할 경우, 키토산을 첨가하는 것 보다 더욱 우수하였다. 본 연구의 결과는 자동차 및 포장산업에서 경량화 및 재활용을 위하여 응용이 가능할 것으로 기대된다.

Key Words: 자기강화 복합재료(Self-reinforced composites), 난연성(Flame retardancy), 열분석(Thermal analysis), 키토산(Chitosan), 암모늄 폴리포스페이트(Ammonium polyphosphate)

1. 서 론

최근 국내·외에서는, 화재 확산을 방지 및 예방하고자 하는 차원에서 건축, 가구, 전선(cable), 차량, 수송분야 등 화재의 위험성을 내포하고 있는 다양한 산업에서 난연제의 첨가가 점차 의무화되고 있다[1-5]. 특히 과거에는 화재예방의 필요성에 대한 인식이 부족하여 관련 연구가 부족하

였으나, 산업의 발달과 제품의 고급화로 인하여 고분자, 가연성재료의 사용이 날로 증가되면서 그에 따라 화재의 발생비율이 증가하였으며, 화재에 의한 피해도 증가하고 있는 실정이다. 이를 해결하기 위해서 국내·외의 다양한 연구소에서, 고분자 재료에 난연제를 첨가함으로써 난연성을 향상시키기 위한 연구가 점차 활성화되고 있으며, 난연소재 사용의 의무화 또한 부분적으로 이루어지기 시작하였

Received 9 September 2016, received in revised form 23 May 2017, accepted 20 June 2017

*Department of Mechanical Engineering, Changwon National University

*[†]Department of Mechanical Engineering, Changwon National University, Corresponding author (E-mail: jisong@changwon.ac.kr)

다[6-11].

그러나, 유해한 난연제 고분자 재료에 첨가된 경우, 화재에 의하여 연소할 때 발생하는 유독가스가 환경문제로 떠오르고 있으며, 인명피해와 같은 매우 큰 대형사고로도 이어질 수 있다. 소재의 난연성을 향상시킴과 동시에 난연제의 독성문제를 해결하기 위하여, 외국에서는 난연 복합재료의 안전성, 난연성 등 성능향상에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 오고 있다.

본 연구에서는 PP 기지재에 PP 직조섬유를 보강하여 계면접착력을 향상시킨 PP 복합재료인 자기강화복합재료(Self-reinforced composites, SRC)에 두 종류의 난연제 암모늄 폴리포스페이트(Ammonium polyphosphate, APP)와 키토산(Chitosan)을 각각 첨가하여 난연 자기강화복합재료(Flame retardancy self-reinforced composites, FR-SRC)를 제작하고, 기계적 특성 및 난연 특성을 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1 사용재료

본 연구에서는 다양한 산업에서 널리 사용되고있는 열가소성 수지인 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 기지재로 사용하고, 보강재로는 PP 직조섬유(PP woven fabric, DH Trading, Korea)를 사용하여 SRC를 제조하였다. 또한 SRC의 난연성을 향상시키기 위하여 난연제를 첨가하였으며, 할로겐계 난연제인 APP(Yee Young Cerachem Co. Ltd., Korea)와 유기계 난연제인 키토산(MFCD00161512, Sigma-aldrich Co. LLC., USA)을 사용하였다. 할로겐계 난연제의 경우, 환경에 대한 유해성이 하나 둘 알려지면서 할로겐계가 아닌 친환경 난연제의 개발 및 사용에 대한 연구가 늘어나고 있는 추세이다.

2.2 FR-SRC의 제조

복합재료를 제조하기 전 볼밀을 이용하여 키토산을 분쇄하고 PP와 혼합하였으며, 작동방식은 Fig. 1과 같다. 키토산과 PP가 들어있는 원통을 회전시켜 원통 속 볼이 낙하할 때 발생하는 충격력을 이용하여 재료를 분쇄하고, 원통의 회전을 이용하여 원통 내부의 PP와 난연 재료를 혼합하였다.

분쇄 및 혼합이 완료된 키토산과 PP, PP 직조섬유를 이용하여 SRC 및 FR-SRC를 제작하였으며, PP 직조섬유는 30 wt% 만큼 적층하여 사용하였다. 제조과정으로는 핫 프레스를 이용한 압축성형법을 사용하였다. 제조 시의 변수로는 온도, 압력, 시간을 사용하였으며, 제조절차는 Fig. 2와 같다. 먼저 금속 평판의 연마, 불순물 제거 및 이형제 처리를 한 후, PP 직조섬유와 PP-난연제 혼합분말을 적층하였다. 그 후 핫 프레스를 이용하여 설정한 변수에 따라 핫 프레스를 작동시킨 뒤, 경화사이클이 완료된 후 냉각 및 탈형하여 SRC



Fig. 1. Schematic representations of ball-mill process

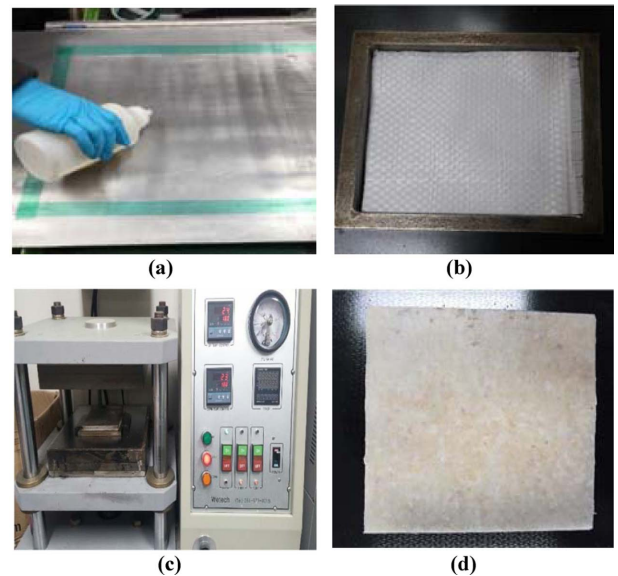


Fig. 2. Manufacturing processes – (a) Mold cleaning, (b) lamination, (c) compression molding and (d) cooling and demolding

Table 1. Composition of SRC and FR-SRC

No.	Materials	Composition	Concentration of flame-retardant fillers (wt%)
1	Pure PP	PP	-
2	SRC	PP, PP fabric	-
3	SRC/Chitosan	PP, PP fabric, Chitosan	5, 10, 15, 20 (Chitosan)
4	SRC/APP	PP, PP fabric, APP	5, 10, 15, 20 (APP)

및 FR-SRC의 제조를 완료하였다. 완성된 복합재료는 Table 1과 같다.

2.3 기계적 특성 및 난연성 평가

제조한 FR-SRC의 기계적, 열적 물성을 평가하기 위하여 인장, 충격 및 수평연소시험을 실시하였다. 인장 시험은 만능인장시험기(MTS810, MTS, USA)를 이용하여 복합재료 인장시험 규격 ASTM D3039에 따라 수행하였다. 충격 시험

은 IZOD 충격 시험기(QC-639F, Daeha trading Co., Ltd., Korea)를 이용하여 충격시험 규격 ASTM D256에 따라 수행하였다. 인장시험 후, 주사전자현미경(JSM-6510, 일본)을 이용하여 인장시험편 및 아이조드 시험편의 파단면을 분석하였다. 또한 제조한 SRC의 난연성을 평가하기 위하여, 수평 연소 시험 규격(UL 94)에 따라 시험편을 가공 후 클램프에 고정하고, 일정 길이가 타는데 걸리는 시간을 측정하는 방식으로 수행하였다. 열 중량 분석시험(Thermo Gravimetric Analysis, TGA) 및 시차주사 열량 측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)도 수행하였다. TGA 및 DSC 시험은 제조한 1 g의 SRC를 질소 분위기에서 분당 10°C 가열하면서 800°C까지 도달할 때까지의 데이터를 획득하였다.

3. 연구 결과

3.1 복합재료 제조

본 연구에서 사용한 PP와 PP 직조섬유는 동일한 상(phase)을 지녔지만 그 특성이 차이가 있으며, 특히 녹는점의 차이가 있어 SRC를 제조하기에 적합하였다. 온도가 170°C일 경우 분말 형태의 PP는 녹았으나 PP 직조섬유는 녹지 않아 성형이 완벽하지 못하였고, 온도가 190°C일 경우에는 온도가 너무 높아 분말형태의 PP와 PP 직조섬유가 끓는 현상이 발생하여 시편에 많은 기포자국이 생성되었다. 다양한 온도 및 압력 조건으로 실험한 결과 최적의 성형조건은 Fig. 3과 같으며, 가열온도는 180°C에서 10분, 압력은 7 MPa의 조건을 사용할 경우 우수한 품질의 SRC 시편을 얻을 수 있었다.

3.2 인장 거동

Fig. 4는 자기강화 효과 및 난연제의 효과를 알아보기 위하여 Pure PP, SRC, SRC/Chitosan(5, 10, 15, 20 wt%) 및 SRC/APP(5, 10, 15, 20 wt%)의 인장 거동을 비교한 것이다. Pure PP와 SRC의 인장 강도를 비교하였을 때, SRC의 인장 강도가 약 60% 증가한 것을 확인할 수 있으며, 이는 SRC가 내부에 있는 PP fabric에 의한 자기강화 효과가 있음을 의미한

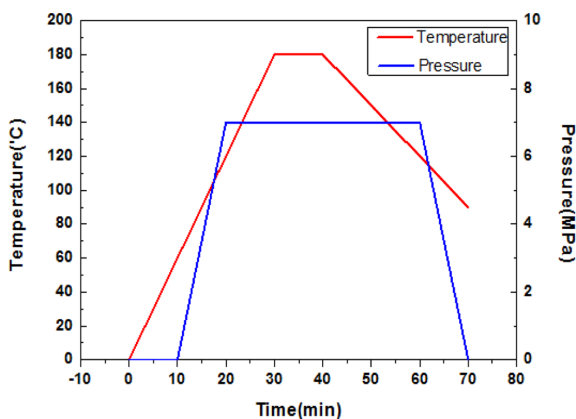


Fig. 3. Curing cycle of compression molding for SRC

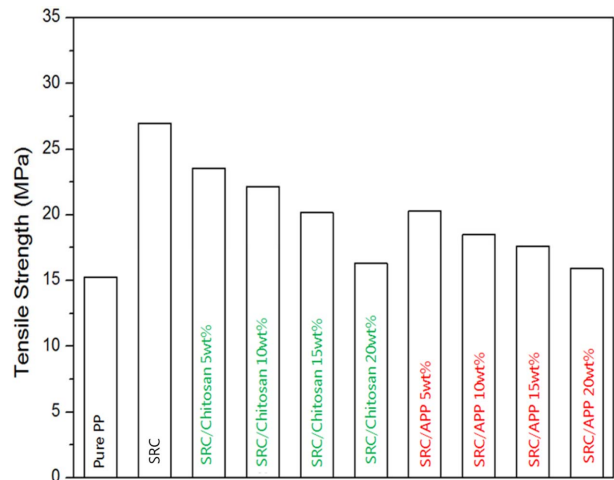


Fig. 4. Tensile strength of APP and Chitosan filled SRC

다. 이러한 현상은 순수한 PP만을 사용하였을 경우 기공과 같은 재료 결함이 생길 가능성이 높지만, PP 직조섬유를 사용함으로써 결함이 발생할 가능성을 줄이고, 내부에서 보강재의 역할을 하였기 때문인 것으로 판단된다.

키토산과 APP의 첨가량에 따른 SRC의 강도를 비교한 경우, 난연제를 많이 첨가할수록 SRC의 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 난연제 입자가 SRC 내부에서 불순물의 역할을 하기 때문이다. 그러나, 키토산을 첨가하였을 때의 강도저하는 APP에 비하여 작았으며, 이는 키토산 입자의 크기가 APP 입자의 크기보다 더 작기 때문이다.

난연제를 SRC에 첨가할 경우 강도가 저하되었지만, Pure PP에 비해서는 여전히 높은 강도를 보이고 있으며, 난연제의 함량을 최소화 하고 난연효과를 보일 수 있다면 충분히 응용가능한 강도를 가질 수 있을 것으로 생각된다.

3.3 충격 거동

Fig. 5는 Pure PP, SRC, SRC/Chitosan(5, 10, 15, 20 wt%) 및 SRC/APP(5, 10, 15, 20 wt%)의 아이조드 충격 시험 결과이다. 전반적으로 SRC의 충격강도가 Pure PP에 비하여 비

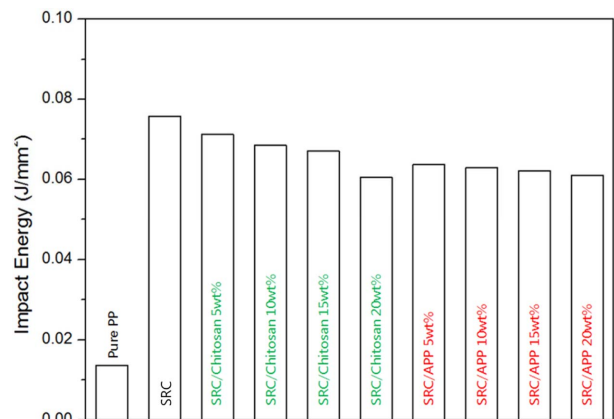


Fig. 5. Impact energy of APP and Chitosan filled SRC

약적으로 향상된 것을 확인할 수 있으며, 평균적으로 약 454 % 증가하였다. 이는 SRC가 Pure PP에 비해 높은 연성을 가져, 우수한 충격에너지 흡수율을 가지기 때문인 것으로 판단된다. 키토산과 APP를 SRC에 첨가할 경우, 인장시험에서와 마찬가지로 난연제의 함량이 증가할수록 충격에너지는 감소하였으며, 키토산을 첨가할 때 강도저하가 더 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 인장시험에서와 동일하게, 난연제 입자의 크기에 의한 것으로 판단된다.

3.4 미세구조분석

Fig. 6은 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 Pure PP와 SRC의 인장시험 파단면을 나타내고 있다. Pure PP는 SRC에 비하여 균일한 파단면을 가지고 있었으며, PP 직조섬유로 보강되어 있는 SRC는 거친 파단면을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한 SRC의 파단면에서는 PP 직조섬유의 섬유가닥을 확인할 수 있는데, 이는 인장력이 작용할 때 PP 섬유가 하중을 받으면서 Pure PP에 비하여 강도가 높아짐을 의미한다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 키토산과 APP를 각각 5, 10, 15,

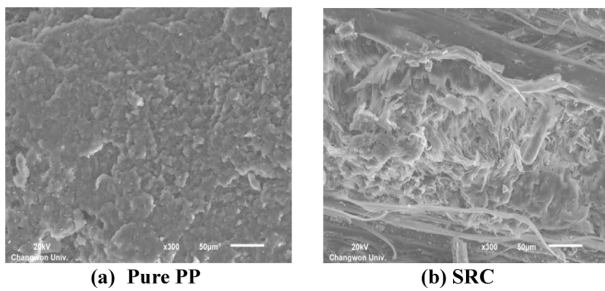


Fig. 6. SEM images of tensile fracture surfaces of PP and SRC

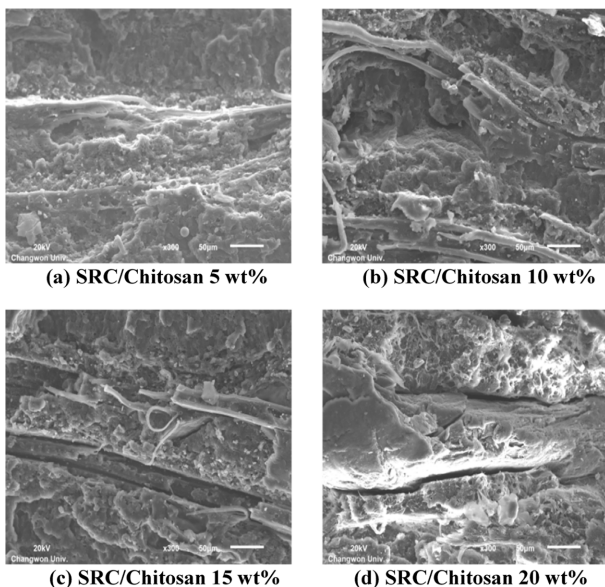


Fig. 7. SEM image of tensile fracture surfaces of chitosan filled SRC

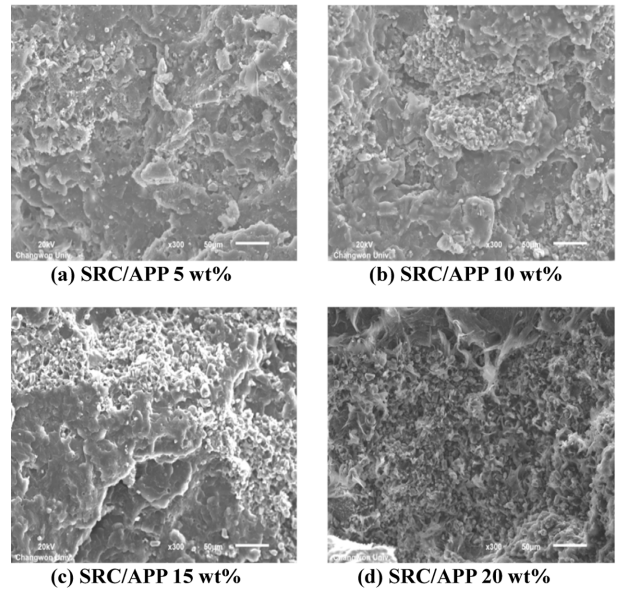


Fig. 8. SEM image of tensile fracture surfaces of APP filled SRC

20 wt% 첨가하여 제조한 FR-SRC의 인장 파단면을 촬영한 것이다. 키토산의 경우, 함량이 증가할수록 보강재인 PP 직조섬유와 PP와의 계면간 간격이 증가하는 것을 확인할 수 있으며 이는 계면 접착력이 떨어지면서 SRC/Chitosan의 강도가 저하되었음을 의미한다. APP를 첨가한 경우에는 첨가량이 증가할수록 기공이 많이 발생한 것을 확인할 수 있었으며, SRC-APP의 강도저하는 기공에 의한 것임을 알 수 있다. 키토산과 APP를 비교하면, SRC/Chitosan의 물성저하가 SRC/APP보다 낮은데, 이는 동일한 상인 PP와 PP 직조섬유의 결합력 저하보다는 기공의 증가가 SRC의 강도저하에 더 큰 영향을 주는 것을 의미한다.

3.5 난연거동

Fig. 9는 각 복합재료의 수평연소시험 결과이다. 그래프에서 연소시간이 길수록 난연성이 우수함을 의미한다. Pure

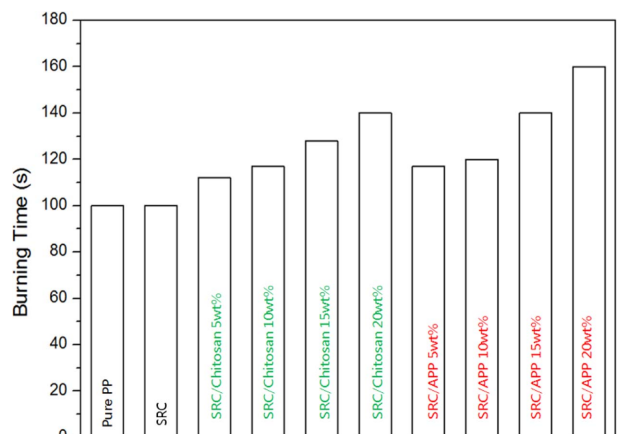


Fig. 9. Burning time of APP and Chitosan filled SRC

PP와 SRC는 연소시간이 가장 작으며, 큰 차이를 보이지 않는데 그 이유는 동일한 구조이며, 난연제를 첨가하지 않았기 때문이다.

SRC-Chitosan과 SRC-APP의 경우 중량비가 증가할수록 연소시간도 증가하는 경향을 보였으며, 15% 이상 첨가할 경우 APP를 첨가한 SRC-APP의 난연 효과가 더욱 컸다. SRC-Chitosan의 경우 SRC-APP의 약 85% 정도의 난연성을 가졌으나, 난연제를 첨가하지 않은 SRC에 비해서는 최대 40%의 난연성 향상 효과가 있으므로, 난연제로서의 효과가 있음을 알 수 있다.

3.6 열 특성 분석

난연제를 첨가한 FR-SRC의 온도에 따른 열 특성을 비교하기 위해 TGA 및 DSC 분석을 수행하였으며, 대표적인 경향을 알아보기 위해 전체 시편 중 난연제가 첨가되지 않은 Pure PP, SRC와 난연제가 첨가된 FR-SRC인 SRC/Chitosan-5 wt%, SRC/Chitosan-15 wt%, SRC/APP-5 wt%, SRC/APP-15 wt% 4종을 선택하여 분석을 수행하였다.

Fig. 10은 온도에 따른 Pure PP, SRC 및 FR-SRC의 질량변화를 나타낸 TGA 곡선이다. TGA 분석 결과 400°C 이후 중량이 급격히 감소하기 시작하였으며, 500°C 이상에서는 중량감소가 급격히 줄어들었다. 500°C 이후의 중량을 높은 순으로 나타내면 SRC/APP-15 wt%, SRC/APP-5 wt%, SRC/Chitosan-15 wt%, SRC-Chitosan-5, Pure PP 순이며, 이는 수평연소시험 결과와 어느정도 일치하는 거동이다. 500°C 이상에서 분해되지 않은 잔여물질은 Chitosan과 APP인 것으로 예상되며, 이러한 특성이 SRC의 난연성을 향상시키는데 기여한 것으로 예상된다.

DSC는 소재의 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m)을 알아볼 수 있는 실험이다. Fig. 11은 Pure PP, SRC, FR-SRC의 온도에 따른 열 흐름을 나타낸 곡선으로, 모든 재료가 150°C 부근에서 유리전이온도를 형성하며, Pure PP의 유리전이 온도

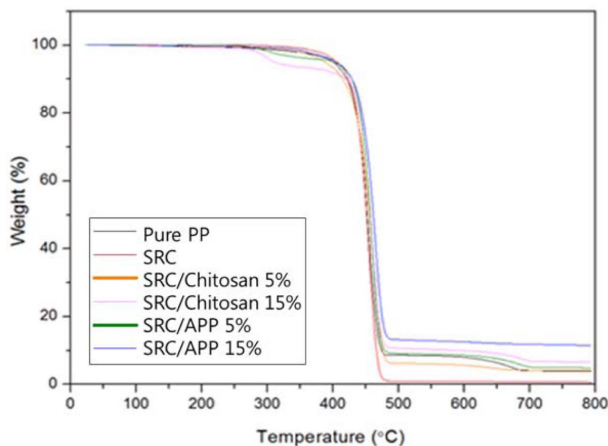


Fig. 10. Thermogravimetric curves of APP and Chitosan filled SRC

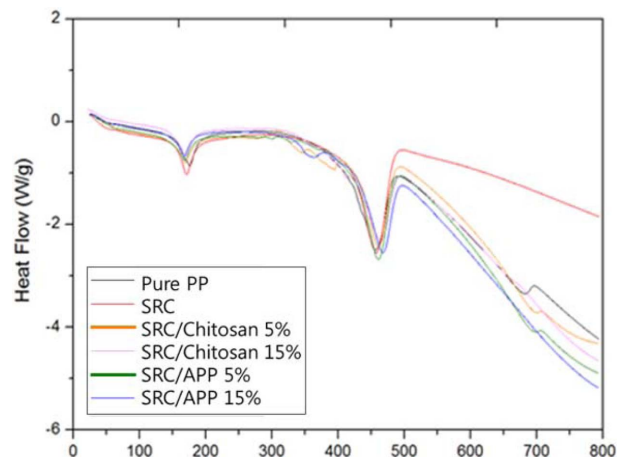


Fig. 11. DSC thermograms of APP and Chitosan filled SRC

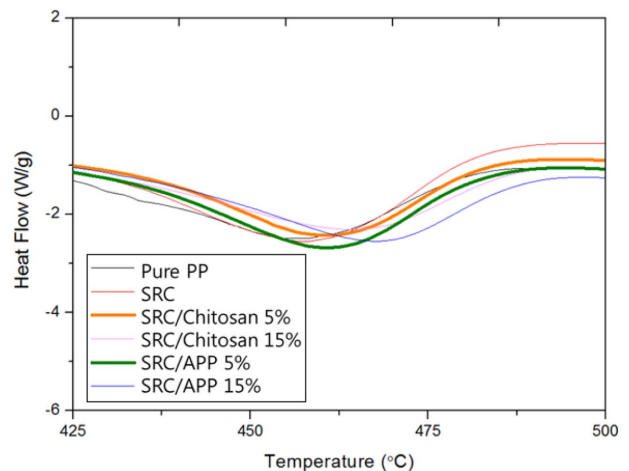


Fig. 12. DSC thermograms of APP and Chitosan filled SRC

가 가장 늦게 발생하는 것을 확인할 수 있다. 또한 녹는 점은 Pure PP, SRC, FR-SRC 모두 460°C 부근에서 형성하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 12는 녹는점 부근을 확대한 것으로, SRC/APP-15wt%가 가장 높은 녹는점을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 다른 열 실험 및 분석결과와 잘 일치한다.

4. 결 론

본 연구는 동일한 상(phase)을 지닌 PP와 PP 직조섬유를 자기강화 복합재료(SRC)를 제조하였으며, 난연제인 키토산과 APP를 SRC에 첨가하고 그 영향을 알아보려고 하였다.

인장시험과 충격시험 결과, Pure PP에 비하여 PP 직조섬유로 보강된 SRC의 물성이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 난연제를 최대 20 wt%까지 첨가하였을 때, 첨가하는 양이 증가할수록 인장강도 및 충격에너지가 점차 감소하였지만 Pure PP에 비해서는 높은 물성을 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 거동을 가지는 원인은 미세구조분석

을 통하여 PP와 PP 직조섬유간의 결합력, 기공에 의한 것임을 확인할 수 있었으며, 강도를 더욱 향상시키기 위해서는 제조공정 연구 및 표면처리와 같은 계면접착력 향상연구가 필요하다.

난연시험 결과, 난연제의 첨가량이 증가할수록 난연성도 증가하였으며, APP를 첨가할 경우 키토산에 비하여 더욱 우수한 난연효과를 보였다. 그러나 키토산을 첨가하는 경우에도 난연성이 최대 40% 증가하였으며, 이는 친환경 난연 복합재료를 개발하고자 할 경우, 할로겐계 난연제인 APP가 아닌 키토산을 사용할 수 있음을 의미한다.

이상의 결과를 종합하면, SRC/Chitosan의 강도는 SRC/APP에 비하여 높지만 난연성은 약간 부족하다. 따라서 우수한 강도와 친환경성을 지닌 자기강화 복합재료를 개발 및 응용하고자 할 경우 키토산을 PP에 첨가하여 사용할 수 있다.

후 기

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0030058, No.2013R1A2A2A017108).

REFERENCES

1. Atta ur, R.S., Prabhakar, M.N., and Song, J.I., "Development of Biowaste Encapsulated Polypropylene Composites: Thermal, Optical, Dielectric, Flame Retardant, Mechanical, and Morphological Properties," *Polymer Composites*, Vol. 38, No. 2, 2015, pp. 236-243.
2. Lee, B.E., Kim, J., Kang, B.S., and Song, W.J., "Numerical Study of the Formability of Fiber Metal Laminates Based on Self-reinforced Polypropylene," *Transactions of Materials Processing*, Vol. 22, No. 3, 2013, pp. 150-157.
3. Cabrera, N., "Recyclable All-polypropylene Composites: Concept, Properties and Manufacturing," *Technische Universiteit Eindhoven*, 2004, pp. 188.
4. Prabhakar, M.N., Atta ur, R.S., and Song, J.I., "A Review on the Flammability and Flame Retardant Properties of Natural Fibers and Polymer Matrix Based Composites," *Composites Research*, Vol. 28, No. 2, 2015, pp. 29-39.
5. Chen, J.C., Wu, C.M., Pu, F.C., and Chiu, C.H., "Fabrication and Mechanical Properties of Self-reinforced Poly(ethylene terephthalate) Composites," *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 5, No. 3, 2011, pp. 228-237.
6. Lee, S.H., "A Study on the Fire Safety of Polypropylene Powder Coatings with Flame Retardant," *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 28, No. 6, 2013, pp. 17-22.
7. Lv, P., "Flammability and Thermal Degradation of Flame Retarded Polypropylene Composites Containing Melamine Phosphate and Pentaerythritol Derivatives," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 12, No. 3, 2005, pp. 523-534.
8. Houshyar, S., and Shanks, R.A., "Tensile Properties and Creep Response of Polypropylene Fibre Composites with Variation of Fibre Diameter," *Polymer International*, Vol. 53, No. 11, 2004, pp. 1752-1759.
9. Bledzki, A.K., Ries, A., and Pabmann, D., "Functional Graded Self-reinforced Polypropylene Sheets," *Polimery*, Vol. 56, 2011, pp. 369-374.
10. Stark, N.M., White, R.H., Mueller, S.A., and Osswald, T.A., "Evaluation of Various Flame Retardants for Use in Wood Flour-polyethylene Composites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, No. 9, 2010, pp. 1903-1910.
11. Chai, M.W., Bickerton, S., Bhattacharyya, D., and Das, R., "Influence of Natural Fibre Reinforcements on the Flammability of Bio-derived Composite Materials," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 7, 2012, pp. 2867-2874.