

# Mg(OH)<sub>2</sub>를 첨가한 LDPE/EVA 블렌드의 난연특성

정상호 · 김규백 · 류부형 · 이청\* · 김기엽\*

동국대학교 안전공학과 · \*한국원자력연구소

## 1. 서 론

유전율이 작고 절연강도가 높으며, 화학적으로 안정하고 기계적인 가공이 용이한 LDPE(low density polyethylene)와 접착성과 유동성이 우수한 EVA(ethylene vinyl acetate)는 전기절연재료로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 절연재료는 유기재료이기 때문에 화재발생시 쉽게 연소되어 다량의 열과 연기를 방출하는 문제점을 가지고 있어, 전기절연재료에 대한 난연화는 필수요건이 되었다. 이러한 절연재료의 난연화를 도모하기 위해서는 ①열적으로 안정한 수지의 합성, ②화학적 개량(반응형), ③물리적 첨가(첨가형), ④난연제 코팅 등이 있고, 이 중에서 Mg(OH)<sub>2</sub>와 Al(OH)<sub>3</sub> 등의 금속수산화물의 첨가는 분해시 흡열반응을 통하여 냉각 및 열분해 생성물의 발생을 감소시키는 특징을 가지고 있다<sup>1)</sup>. 그러나, 우수한 난연특성을 나타내기 위해서는 60wt% 이상의 첨가량을 요구하는데, 많은 양의 무기질 충전제의 첨가는 물성과 기계적 특성을 저하시키는 결과를 초래한다<sup>2)</sup>. 이를 개선하기 위해서 무기질 충전제의 첨가량을 줄임과 동시에 난연상승보조제를 첨가하거나, 금속수산화물과 LDPE의 상용성과 유연성을 향상시키는 것으로 알려진 LDPE/EVA블렌드가 이용되고 있다<sup>3)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 LDPE/EVA 블렌드의 난연성과 열안정성을 향상시키고 분해 생성물 발생을 감소시키기 위해 금속수산화물인 Mg(OH)<sub>2</sub>를 60phr까지 첨가하고, Mg(OH)<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 전기적 특성과 기계적 특성을 파악하여 우수한 특성을 가지는 LDPE/EVA 블렌드의 혼합비 및 Mg(OH)<sub>2</sub>의 첨가량을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편의 제작

본 연구에서는 표 1과 같이 LDPE와 EVA를 각각 100/0, 70/30, 50/50의 비율로 칭량하고, Mg(OH)<sub>2</sub>를 각각 0~60phr 첨가한 후, brabender를 사용해서 130℃, 60rpm으로 5분간 혼합하였다. 혼합된 수지를 hot plate press를 이용하여 130℃에서 5분간 예열한 후, 다시 15MPa의 압력을 5분간 가하여 sheet 형태로 가공하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 산소지수(LOI, Limited Oxygen Index) 측정

Table 1. Formulations of LDPE / EVA / Mg(OH)<sub>2</sub>

code 배합제	PE-1	PE-2	PE-3
LDPE	100	70	50
EVA	0	30	50
Mg(OH) <sub>2</sub>	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60		

\* 단위 : phr(part per hundred resin)

난연성 평가는 재료의 가연성을 나타내는 산소지수법을 사용하였다. 원통형의 연소용기에 임의의 혼합비를 갖는 산소-질소 혼합기체를 일정하게 유지한 다음 시료를 연소시켜, 연소에 필요한 최저 산소농도를 측정하였다<sup>4)</sup>. 산소지수는 산소의 유량을 [O<sub>2</sub>], 질소의 유량을 [N<sub>2</sub>]로 나타내면 다음의 식으로 주어진다.

$$\text{산소지수 (LOI)} = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100 [\%] \quad (1)$$

### 2.2.2 교류절연파괴강도 및 체적저항률 측정

교류절연파괴강도는 1차 전압 100V, 2차 전압 0~50kV, 60Hz 정격의 교류 내압시험장치(YPS-55M)를 사용하여 구대구 전극사이에 시편을 장착하고 인가 교류 전압을 3kV/sec의 속도로 상승시키며 절연파괴전압을 측정하였고, 전계의 세기는  $V = Ed$ 의 관계를 이용하여 구하였다.

고분자 절연재료의 저항특성 평가에 많이 이용되는 체적저항률은 Electrometer & High Resistance Meter(Keithley 6517A)와 Test Fixture(Keithley 8009)를 사용하여 실온에서 400V의 직류전압을 인가하여 측정하였다.

### 2.2.3 인장강도 및 연신율 측정

시편의 인장강도 및 파단시 연신율의 측정은 인장시험기를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 638 규정에 의거하여 dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 고정시킨 후 시편이 파단할 때까지 인장시켜, 파단시의 강도를 인장강도로 하고, 시편의 초기 길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다<sup>5)</sup>.  $l_f$ 는 파단 후의 길이,  $l_0$ 는 초기의 길이로 나타내면 연신율은 다음의 식으로 주어진다.

$$\text{연신율} = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 [\%] \quad (2)$$

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 산소지수(LOI)

그림 1은 LDPE/EVA 블렌드의 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가량에 따른 산소지수 측정 결과를 나타

낸 것이다. 순수 LDPE(PE-1)에서는  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량 30phr까지는 산소지수 값이 일정한 비율로 서서히 증가하는 경향을 나타내었고, 그 이상의 첨가량에서는 급격한 증가를 나타내었다. 이와 같이 산소지수 값이 급증하는 이유는 일정량 이상의  $Mg(OH)_2$ 를 첨가하였을 때, 연소시 흡열 분해반응과 표면에 char의 형성을 통해 연소를 지연시키고  $H_2O$ 의 방출을 동반하여 가연성 기체를 희석시켜서 난연 효과를 개선하기 때문인 것으로 사료된다<sup>3)</sup>. 70/30, 50/50의 혼합비를 가진 LDPE/EVA 블렌드(PE-2, PE-3)의 경우  $Mg(OH)_2$  첨가량 30phr까지 순수 LDPE(PE-1)에 비해 산소지수가 높은 값을 보였으며,  $Mg(OH)_2$  첨가량 30phr 이상인 경우, 70/30의 혼합비를 가진 LDPE/EVA 블렌드(PE-2)는  $Mg(OH)_2$  첨가량 증가에 따라 순수 LDPE(PE-1)와 거의 비슷한 증가 경향을 보여  $Mg(OH)_2$  다량 첨가에 의해 난연성이 향상되는 것으로 볼 수 있다. 그러나, 50/50의 혼합비를 가진 LDPE/EVA 블렌드(PE-3)의 경우에는  $Mg(OH)_2$  첨가량 증가에 따라 산소지수 값이 증가하지만, 순수 LDPE(PE-1)보다 낮은 증가 경향을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 EVA 첨가량이 30phr 이하인 LDPE/EVA 블렌드에서는 연소시 char와 같은 잔류물의 증가로 인해 산소지수가 급격히 증가하지만, 30phr 이상의 EVA의 첨가는 연소시 잔류물의 증가가 포화하기 때문에  $Mg(OH)_2$ 의 첨가효과가 감소하는 것으로 사료된다<sup>6)</sup>. 따라서,  $Mg(OH)_2$  첨가량의 증가에 따른 난연성 향상 효과를 극대화시키기 위해서는 EVA의 첨가량을 30phr 이하로 제한해야 할 것으로 생각된다.

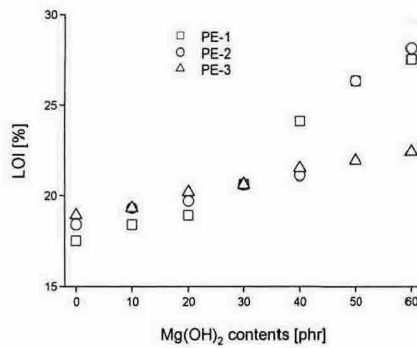


Fig. 1. LOI of LDPE/EVA as a function of  $Mg(OH)_2$  concentrations

### 3.2 교류절연파괴강도 및 체적저항률

그림 2와 3은 각각 LDPE/EVA 블렌드의  $Mg(OH)_2$  첨가량에 따른 교류절연파괴강도와 체적저항률의 변화를 나타낸 것이다. 그림 2에서  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량이 증가할수록 순수 LDPE(PE-1)의 절연파괴강도가 감소하고 있는데, 이는  $Mg(OH)_2$ 의 첨가로 인해 도전성 금속 이온이 증가했기 때문으로 사료된다<sup>7)</sup>.  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량에 관계없이 LDPE/EVA 블렌드(PE-2, PE-3)의 경우에는 순수 LDPE(PE-1)보다 더 낮은 절연파괴강도를 나타내고 있는데,  $Mg(OH)_2$ 의 첨가로 인한 도전성 이온의 증가와 더불어 LDPE/EVA 블렌드의 결정화도가 증가하여 절연파괴강도가 감소한 것으로 생각된다<sup>8)</sup>. 그러나,  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량 10phr을 기준으로 절연파괴강도가 증가한 후 감소하는 경

향을 보이고 있으며, 이는 소량의  $Mg(OH)_2$ 의 첨가에 의해서 LDPE/EVA 블렌드 내부의 기공이 줄어들고 내부 전자가 포획되어 자유체적이 증가되지만, 10phr 이상의  $Mg(OH)_2$ 가 첨가되면 도전성 금속 이온의 증가 효과가 상대적으로 커지기 때문으로 사료된다<sup>7,9)</sup>.

그림 3의 체적저항률도 EVA 첨가 여부에 관계없이  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 그 이유도 역시 위에서 설명한 바와 같이  $Mg(OH)_2$ 의 첨가로 인해 도전성 금속 이온이 증가한 것으로 생각된다. 70/30, 50/50의 혼합비를 가지는 LDPE/EVA 블렌드(PE-2, PE-3)의 경우에는 순수 LDPE(PE-1)에 비해 체적저항률이 더욱 더 낮은 값을 나타내었는데, 이는  $Mg(OH)_2$ 의 첨가에 따른 도전성 이온의 증가뿐만 아니라 EVA가 극성기를 가지는 VA group을 포함하고 있기 때문으로 사료된다<sup>7,8)</sup>. 결과적으로  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량 30phr을 기준으로 절연 파괴 강도와 체적저항률이 급격히 감소하는 경향을 보이고 있는데, 난연성 향상을 위한  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량은 전기적 특성을 고려하여 30phr 이하로 제한되어야 할 것으로 생각된다.

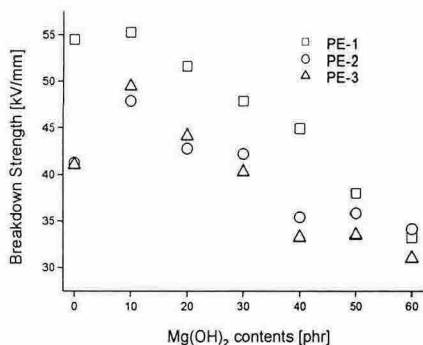


Fig. 2. Breakdown Strength of LDPE/EVA as a function of  $Mg(OH)_2$  concentrations

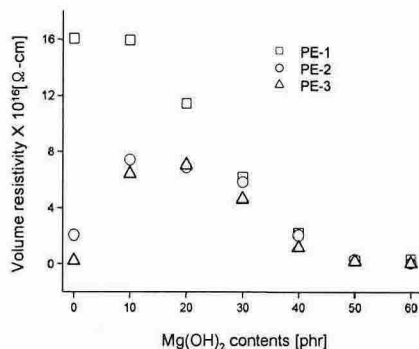


Fig. 3. Volume resistivity of LDPE/EVA as a function of  $Mg(OH)_2$  concentrations

### 3.3 인장강도 및 연신율

그림 4는 LDPE/EVA 블렌드의  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량에 따른 인장강도의 측정 결과를 나타내었다. LDPE/EVA 혼합비에 상관없이 모두  $Mg(OH)_2$ 의 첨가에 따라 인장강도가 저하하였지만, 20phr 이하의  $Mg(OH)_2$ 를 첨가한 경우에는 순수 LDPE(PE-1)보다 LDPE/EVA 블렌드(PE-2, PE-3)의 인장강도가 높은 값을 보였으나, 30phr 이상 첨가한 경우에는 순수 LDPE(PE-1)이 LDPE/EVA 블렌드(PE-2, PE-3)에 비해 높은 인장강도를 보여주고 있다.

그림 5는 LDPE/EVA 블렌드의  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량에 따른 파단시 연신율의 변화를 나타내었는데, 인장강도의 측정 결과와 유사하게  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량이 증가할수록 연신율이 저하하는 결과를 보여주고 있다. 50/50의 혼합비를 가지는 LDPE/EVA 블렌드

(PE-3)가 가장 높은 연신율을 나타내었고, 70/30의 LDPE/EVA 블렌드(PE-2)도 우수한 연신율을 나타냄을 알 수 있다. 순수 LDPE(PE-1)의 경우, 동일한  $Mg(OH)_2$  첨가량의 LDPE/EVA 블렌드(PE-2, PE-3)에 비해 연신율이 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 LDPE와  $Mg(OH)_2$ 의 상용성이 좋지 못하기 때문인 것으로 생각되며, LDPE/EVA 블렌드에서는, 유연성을 가지는 EVA 함량의 증가에 따라서 LDPE와  $Mg(OH)_2$  사이의 상용성과 혼합물 자체의 유연성이 향상된 것으로 사료된다<sup>3)</sup>. 그러므로, LDPE의 인장강도와 연신율을 향상시키기 위해서는 EVA를 일정량 이상 첨가해야 하며, EVA 함량이 증가할수록 기계적 특성이 개선됨을 알 수 있다. 그러나, 앞에서 살펴본 난연 특성과 전기적 특성을 고려해 볼 때, EVA의 첨가량은 30phr 이하로 제한되어야 할 것으로 생각된다.

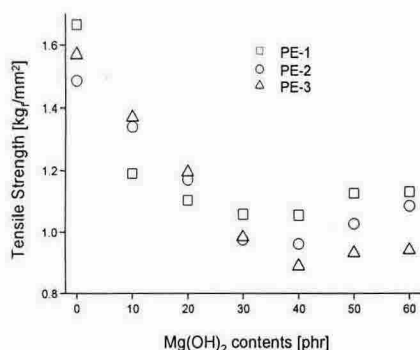


Fig. 4. Tensile Strength of LDPE/EVA as a function of  $Mg(OH)_2$  concentrations

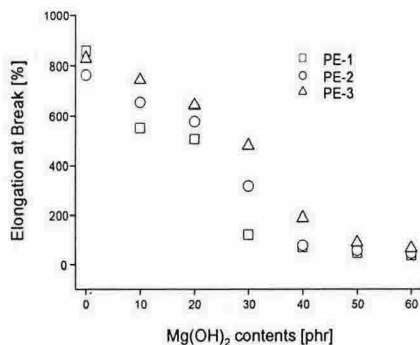


Fig. 5. Elongation at Break of LDPE/EVA as a function of  $Mg(OH)_2$  concentrations

#### 4. 결론

본 연구에서는 절연재료의 특성 향상을 위해 100/0, 70/30, 50/50의 혼합비를 가진 LDPE/EVA 블렌드에  $Mg(OH)_2$ 를 60phr까지 첨가하여 산소지수와 전기적 특성, 기계적 특성 변화를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 산소지수는 모든 LDPE/EVA 블렌드에서  $Mg(OH)_2$  첨가량이 증가함에 따라 증가하였고, 70/30의 혼합비를 가진 LDPE/EVA 블렌드(PE-2)가 가장 우수한 난연 특성을 나타내었다. 50/50의 혼합비를 가진 LDPE/EVA 블렌드(PE-3)의 경우에는 연소시 잔류물 증가의 포화로 인해 큰 폭의 난연성 향상은 볼 수 없었다.
- 2) 교류절연과피강도 및 체적저항률은  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량이 증가할수록 도전성 금속 이온의 증가로 인해 감소하였고,  $Mg(OH)_2$ 의 첨가량은 30phr 이하로 제한되어야 하는 것으로 나타났다.
- 3)  $Mg(OH)_2$  첨가량이 증가할수록 인장강도와 연신율은 모두 감소하였지만, 70/30,

50/50의 혼합비를 가진 LDPE/EVA 블렌드(PE-2, PE-3)는 LDPE와 Mg(OH)<sub>2</sub> 사이의 상용성과 유연성을 향상시켜 순수한 LDPE(PE-1)보다 높은 기계적 특성을 나타내었다.

위와 같은 결과로부터 난연성과 기계적 특성, 전기적 특성을 고려할 때, 30phr 이하의 Mg(OH)<sub>2</sub>를 첨가하고 혼합비 70/30인 LDPE/EVA 블렌드(PE-2)가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 따라서, 전기절연재료의 난연 특성 향상을 위해서는 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가량을 30phr 이하로 제한하고, 난연성을 향상시키는 난연상승보조제를 첨가하는 방안과, LDPE/EVA 블렌드의 최적 혼합비와 EVA의 VA 함량의 최적값을 도출하기 위한 연구가 추진되어야 할 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 받았기에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 1) 고병열, 김은선, 박영서, "난연제", 심층정보보고서, KISTI, pp. 5~20, 2002.
- 2) R. N. Rothon and P. R. Hornsby, "Flame retardant effects of magnesium hydroxide", Polymer Degradation and Stability, Vol. 54, pp. 383~385, 1996.
- 3) Zhengzhou Wang, Baojun Qu, Weicheng Fan, Ping Huang, "Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists", Applied Polymer Science, Vol. 81, pp. 206~214, 2001.
- 4) 홍윤명, 정국삼, "안전공학실험", 동화기술, pp. 38~43, 1991.
- 5) Annual book of ASTM standards, D 638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", Vol. 8.02, pp. 52~64, 1998.
- 6) J. T. Yeh, M. J. Yang, S. H. Hsieh, "Combustion of polyethylenes filled with metallic hydroxides and ethylene vinyl acetate copolymer", Polymer Degradation and Stability, Vol. 61, pp. 465~472, 1998.
- 7) 家田正之 外 3人, 誘電體現象論, 電氣學會, pp. 232~280, 1975.
- 8) 신종열, 이충호, 홍진웅, "혼합비에 따른 선형저밀도폴리에틸렌과 에틸렌비닐아세테이트 블렌드의 전기적 특성", 한국전기전자재료학회지, Vol. 14, No. 6, pp. 525~532, 2001.
- 9) Y. Yamano, H. Endoh, "Increase in breakdown strength of PE film by additives of azocompounds", IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol. 5, No. 2, pp. 270~275, 1998.