

멜라민이 코팅된 수산화마그네슘 입자의 제조와 그 복합입자의 난연특성

임형미[†] · 윤준호 · 정상옥* · 이동진 · 이승호

한국세라믹기술원 그린세라믹본부 에코복합소재센터, *㈜나노텍세라믹스

Preparation of Mg(OH)₂-Melamine Core-Shell Particle and Its Flame Retardant Property

Hyung Mi Lim[†], Joonho Yoon, Sang Ok Jeong*, Dong Jin Lee and Seung-Ho Lee

Composite Materials Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 153-801, Korea

*Nanotech Ceramics Co. Ltd, Busan, 618-270, Korea

(2010년 11월 4일 접수 : 2010년 11월 18일 최종수정 : 2010년 11월 18일 채택)

Abstract Magnesium hydroxide-melamine core-shell particles were prepared through the coating of melamine monomer on the surface of magnesium hydroxide in the presence of phosphoric acid. The melamine monomer was dissolved in hot water but recrystallized on the surface of magnesium hydroxide by quenching to room temperature in the presence of phosphoric acid. The core-shell particle was applied to low-density polyethylene/ ethylene vinyl acetate (LDPE/EVA) resin by melt-compounding at 180°C as flame retardant. The effect of magnesium hydroxide and melamine content has been studied on the flame retardancy of the core-shell particles in LDPE/EVA resin according to the preparation process and purity of magnesium hydroxide. Magnesium hydroxide prepared with sodium hydroxide rather than with ammonia solution revealed higher flame retardancy in core-shell particles with LDPE/EVA resin. At 50 wt% loading of flame retardant, core-shell particles revealed higher flame retardancy compared to that of the exclusive magnesium hydroxide in LDPE/EVA composite, and it was possible to satisfy the V0 grade in the UL-94 vertical test. The synergistic flame retardant effect of magnesium hydroxide and melamine core-shell particles was explained as being due to the endothermic decomposition of magnesium hydroxide and melamine, which was followed by the evolution of water from the magnesium hydroxide and porous char formation due to reactive nitrogen compounds, and carbon dioxide generated from melamine.

Key words Mg(OH)₂-melamine, core-shell, LDPE/EVA, LOI, flame retardant resin.

1. 서 론

난연제는 탄소, 수소, 산소를 주성분으로 구성된 연소하기 쉬운 유기 고분자를 물리적·화학적으로 개선해 잘 타지 못하도록 고분자에 첨가하는 물질로, 발화를 늦추고 연소의 확대를 막아주는 물질이다. 원재료와 첨가물과의 혼합성이 좋아야 하고, 최종 제품의 기계적 성질에 영향을 주지 않아야 하며, 연소 시 발연 및 독성 가스의 발생이 적어야 한다.

첨단기술의 발전과 함께 각종 기기의 경량화 및 다기능화 추세에 따라 기존에 금속이 적용되던 곳에 엔지니어링 플라스틱 또는 고분자 합금으로의 대체가 이루어지면서, 고분자 소재의 적용이 건축용, 자동차용, 전기제품, 항공기, 선박 등으로 광범위하게 확대되고, 이로 인

하여 화재 발생 시 안전을 고려한 난연화 필요성이 지속적으로 증대되고 있다.¹⁾ 일반적으로 난연제는 사용법에 따라 Table 1과 같이 반응형과 첨가형 난연제로 나뉜다. 반응형은 난연성분이 고분자에 화학적으로 결합되어 있어 내구성이 좋고 난연 효과도 뛰어나지만 공중합체로 중합하여 사용하기 때문에 비용이 비싸고 제조시간

Table 1. Classification of flame retardant²⁾.

Application	Composition		
Additive	Organic	Phosphorous Nitrogen (melamine)	
	Inorganic	Organic	Phosphorous+Halogen
			Halogen compounds
Reactive	with vinyl group	Metal hydroxide	
	with hydroxyl	Inorganic	Antimon
	with epoxy		Molybden, Zinc borate

[†]Corresponding author
E-Mail : lim@kicet.re.kr (H. M. Lim)

이 많이 드는 단점이 있다.²⁾ 첨가형은 성분에 따라 유기계와 무기계로 구분되는데, 무기계 난연제는 매우 큰 시장을 차지하고 있는데, 가격이 싸고 할로젠화 유기화합물과 상승작용을 일으키며 충전제로 사용할 수 있기 때문이다. 무기계로는 수산화알루미늄, 안티몬계 및 수산화마그네슘 등이 쓰이고 있다. 유기계 난연제는 고분자와의 컴파운딩이 쉽다는 장점이 있고, 인계, 브롬계, 염소계가 주로 사용되고 있다. 브롬계 난연제는 사출 시 가스 발생과 소각 시 다이옥신 발생 가능성으로 비할로젠계 난연제에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

멜라민계 난연제는 할로젠계 대체 난연제로서 새로운 난연제 개발의 요구가 증가함에 따라 인계, 무기계와 더불어 주로 서유럽에서 사용량이 증가하고 있다. 할로젠계 난연제보다 독성이 적으며, 취급이 용이한 특성이 있다. 특히, 멜라민을 함유한 연질 폴리우레탄 폼 제품의 열분해 시 독성 기체의 발생이 없으며, 다른 난연제보다 연기 발생이 적다. 멜라민은 환경에 대한 독성의 위험도가 낮으며, 인간의 건강 및 환경에 역행하는 영향을 주는 증거가 없다는 연구결과가 발표되었다.¹⁾ 국내에서는 나일론의 일부 용도에 난연제로 멜라민 시아누레이트가 사용되고 있다.^{3,4)} 포스페이트계는 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로 포스페이트의 3가지가 상용화되어 있는데,⁵⁻⁷⁾ 흰색의 결정성 고체로서 고분자와 균일한 혼합물을 형성할 수 없기 때문에 멜라민의 캡슐화와 같은 연구도 이루어지고 있다.

수산화마그네슘은 연소시 독성 가스 발생이 없고, 연기 발생을 억제하고, 분해온도가 높아서, 할로젠 난연제에 대한 환경규제의 강화에 따라 관심이 높아지고 있는 친환경 난연제 중의 하나이다. 저밀도 폴리에틸렌/에틸렌 비닐아세테이트(Low-density polyethylene/ ethylene vinyl acetate (LDPE/EVA)는 전선용으로 널리 사용되고 있는 폴리올레핀계 수지로서 난연성 확보에 수산화마그네슘 난연제가 널리 적용되고 있다. 그러나, 수산화마그네슘 난연제는 고분자 수지에 첨가되어 난연성을 발휘하기 위해서 다량 충전하여야 하므로 고분자의 물성을 저해하는 단점이 있다. 수산화마그네슘의 제조 경로 혹은 난연조제의 첨가에 따른 난연성 변화를 살펴보면, 시판되는 합성 수산화마그네슘의 경우에는 LDPE/EVA 수지에 60% 함량으로 충전되어야 LOI 30 이상이 달성되지만, 미립화하는 경우에는 55% 함량에서도 LOI 30 이상으로 달성되고, 난연조제로 적인이나 실리콘 첨가하는 경우에는 난연제와 난연조제가 50% 함량으로도 LOI 30 이상의 난연성을 얻을 수 있다고 보고되었다.⁸⁻⁹⁾

본 연구에서는 수산화마그네슘 난연제를 사용하여 난연 특성을 극대화할 수 있는 방법을 구현하기 위하여 수산화마그네슘 입자를 코어로 하고, 난연조제로 멜라민을 코

팅하여 코어-셸 입자를 제조하고, 이를 저밀도 폴리에틸렌/에틸렌 비닐아세테이트(Low-density polyethylene/ ethylene vinyl acetate (LDPE/EVA)) 수지에 적용하여, 코어-셸 타입¹⁰⁾ 난연제의 성능을 비교하였다. 수산화마그네슘의 제조 경로와 수산화마그네슘 코어에 대한 멜라민 코팅 함량 변화가 코어-셸 입자의 물성변화와 LEPE/EVA 수지의 난연성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 Mg(OH)₂-멜라민 코어-셸 입자의 제조

친연광물 분쇄품(NB), 수화법(PH), 침전법(PT), 및 수열법(HT)으로 합성한 수산화마그네슘을 코어로 하여 멜라민을 첨가하여 코어-셸 입자 난연제를 제조하였고, 이들의 물성을 비교하였다.

주어진 Fig. 1과 같이 수산화마그네슘을 30 wt% 되도록 물에 분산하고, 여기에 멜라민(C₃H₆N₆, Tokyo chemical), 인산(H₃PO₄, 85 wt%, 대정화금)을 수산화마그네슘 대비 각각 10 wt%, 1.5 wt%로 순차적으로 첨가하고, 온도를 100°C로 상승하여 7시간동안 가열 교반하여 멜라민을 수산화마그네슘에 코팅하였다. 멜라민은 상온에서는 용해도가 미미하였지만, 가온하면 서서히 용해되었고, 반응이 종료되면 얼음물에 30분동안 급냉시키고, 여과 세척하여 코어-셸 입자를 얻었다. 수화법의 경우에는 산화마그네슘

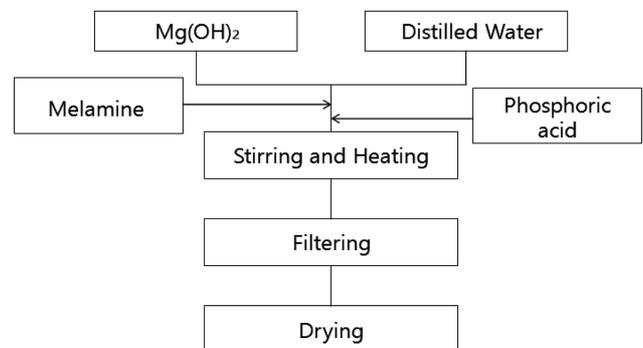


Fig. 1. Preparation process of Mg(OH)₂-melamine core-shell particle.

Table 2. Mg(OH)₂-melamine core-shell particles from various Mg(OH)₂ core.

Sample	Mg(OH) ₂		
	Preparation method	Alkali type	Alkali/Mg
CPT	Precipitation	NaOH	1.5
CHT-1	Hydrothermal (180°C)	NaOH	1.5
CHT-2	Hydrothermal (180°C)	NH ₄ OH	1.5
CPH	Hydration	-	-
CNB	Natural brucite	-	-

Table 3. Mg(OH)₂-melamine core-shell particles with variation of melamine content.

Sample	Composition (wt%)		
	Mg(OH) ₂	Melamine	Phosphoric acid
HT	100	0	0
CHT-5	93.5	5	1.5
CHT-10	88.5	10	1.5
CHT-15	83.5	15	1.5
CHT-20	78.5	20	1.5
CHT-25	73.5	25	1.5

(MgO)이 수산화마그네슘으로 수화되는 과정에 멜라민을 첨가하여 복합화 하였다. Table 2와 같이 다양한 경로로 제조된 수산화마그네슘 코어와 멜라민 모노머로 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자를 제조하였다. 멜라민의 함량 변화에 따른 영향을 관찰하기 위해서 Table 3에 주어진 조성으로 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자를 제조하였고, 이들의 특성을 비교하였다.

2.2 난연 수지의 제조

주어진 Fig. 2와 같이 5종의 수산화마그네슘과 수산화마그네슘 코어의 종류를 달리하여 멜라민을 복합화한 5종의 코어-셸 입자 난연제와 수열법으로 제조된 수산화마그네슘을 코어로 멜라민의 함량을 변화하여 제조한 6종의 코어-셸 입자 난연제를 LDPE/EVA 수지에 첨가하고, Brabender로 용융가압하여 난연수지를 제조하였다.

LDPE (Low density polyethylene, MFI < 5, 한화석유(주))와 EVA(poly (ethylene -co-vinyl acetate) (cable grade VS430, 26% vinyl acetate, 호남석유화학(주))를 1:1 비율로 용융혼합기(Brabender, Plastograph)에 투입하여 용융하였고, 용융된 LDPE/EVA 수지에 난연제를 50 wt% 함

량으로 첨가하고 용융혼합기를 10분 동안 180 °C로 가열하면서, 60 rpm, torque 4-15 N · m로 유지하면서 균일하게 혼합하였다. 난연제가 첨가된 LDPE/EVA 복합체를 냉각하고, 적당한 크기로 자른 후, hot press의 온도를 230°C로 설정하여 성형 몰드에 복합체를 넣고 5분간 가열·가압하였다. 5분 뒤 2-3차례 몰드 내의 공기를 빼주는 작업을 실시하였고, 5분간 다시 가열·가압한 후, cooling press로 옮겨 냉각시키고 꺼내어 시편을 몰드에서 분리하였다.

2.3 물성 평가

제조된 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절기(XRD, D5005, Siemens)를 사용하여 관찰하였다. 입자의 형상, 크기 및 표면 상태를 조사하기 위하여 SEM (Scanning electron microscope, SM300, TOPCON) 혹은 FE-SEM (JSM 6700F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 레이저회절법으로 입도분석(MSS, Malven Instruments)을 행하였으며, 수산화마그네슘에 코팅된 멜라민을 확인하기 위하여 Infrared spectroscopy (660-IR, Varian)를 통하여 멜라민의 특성 피크를 관찰하였다.

수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자의 난연 성능을 비교하기 위하여 코어-셸 입자를 LDPE/EVA 수지에 첨가한 난연수지의 난연 성능을 한계산소지수(Limited oxygen index, LOI, ASTM D 2863)와 UL-94 시험을 행하였다. 한계산소지수 평가는 산소기류 중에서의 플라스틱 재료의 연소성 시험으로 연소 원통 속에 봉상 플라스틱 시료를 세우고 하부에서 산소와 질소의 혼합가스를 주입한다. 시료의 선단에 점화하여 어느 정도 연소하는지를 조사한다. 산소지수는 다음과 같이 정의된다.

$$OI = \frac{[O_2]}{([O_2] + [N_2])} \times 100 \tag{1}$$

여기에서 [O₂]는 산소 유량(L/min), [N₂]는 질소 유량(L/min) 이다. 한계산소지수는 고분자 시료가 발화되어 3분 동안 꺼지지 않고 타는데 필요한 산소-질소 혼합공기중 필요한 최소한 산소의 부피 퍼센트로 정의된다. 시험편은 두께 4 mm, 폭 10 mm, 길이 120 mm로 시편 10-15개를 사용하여 측정한다.

UL 94는 난연성을 평가하는 항목으로 시험편의 배치에 따라 2가지로 구분된다. 하나는 시편을 수평으로 놓고 불을 붙여 측정하는 방법으로서 UL 94HB(Horizontal Burning Test) 이고, 다른 하나는 시편을 수직으로 세워 놓고 시험하는 방법으로 UL 94V(Vertical Burning Test) 라고 하는데, 연소 시간에 따라서 V-2, V-1, V-0, 5V 등급으로 구분된다. 시험편은 폭 13 mm, 두께 4 mm, 길이

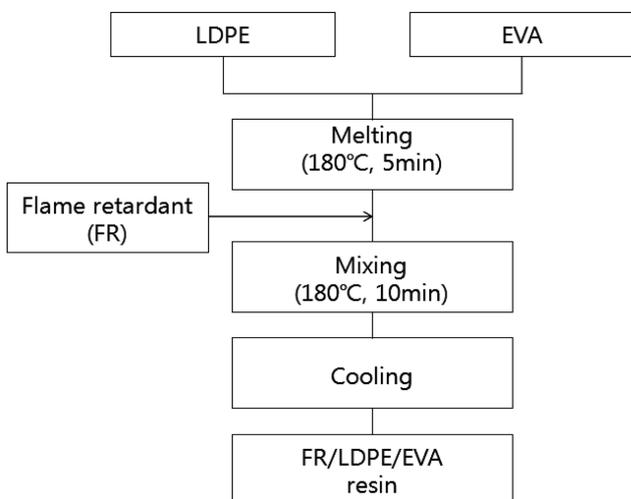


Fig. 2. Preparation of FR/LDPE/EVA resin.

Table 4. Classification of flame retardancy from UL-94.

Criteria	V-0	V-1	V-2
Total flaming combustion(t_1, t_2) for each specimen	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
Total flaming combustion for all 5 specimens of any set	$\leq 50s$	$\leq 250s$	$\leq 250s$
Flaming and glowing combustion for each specimen after second burner flame application ($t_2 + t_3$)	$\leq 30s$	$\leq 60s$	$\leq 60s$
Glowing or flaming combustion of any specimen to holding clamp	No	No	Yes
Cotton ignited by flaming drips from any specimen	No	No	No

t_1 : Flaming time after first burner application for 10 seconds
 t_2 : Flaming time after second burner application
 t_3 : Gowing combustion time after second burner flame application

125 mm 크기로 총 5개 시편의 연소시험 후, Table 4에서와 같은 조건에 따라 결과를 판정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수산화마그네슘 종류별 멜라민과의 복합화 결과

천연광을 분쇄하여 얻은 수산화마그네슘 입자에 난연성의 향상이 기대되는 난연제인 우레아, 인산에스테르, 실란, 멜라민, 시아누르산, 실리카 줄, 산화아연 등을 첨가하여 제조한 코어-셸 입자들의 난연특성을 비교하였을 때, 멜라민으로 코팅되는 경우에 시너지 효과가 가장 컸다. 따라서, 멜라민을 코팅하여 코어-셸 입자를 제조할 때, 코어의 선택 및 복합화 공정 변수의 영향을 관찰하기 위하여 다양한 경로로 제조된 수산화마그네슘 코어에 멜라민을 복합화하였다. Fig. 3에 주어진 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자의 IR 스펙트럼을 보면, 1500 cm^{-1} 부근에 특징적인 멜라민 피크가 관찰되어 멜라민이 복합화된 것을 확인할 수 있었다.

Table 3에서와 같이 다양한 경로로 제조된 수산화마그네슘 코어에 멜라민을 복합화할 때 입도변화를 보면, 수화법으로 제조되는 경로를 제외하면, 멜라민과 복합화한 수산화마그네슘 입도는 복합화 전과 거의 변화가 없었다. 침전법으로 제조된 CPT, 수열법으로 제조된 CHT, 천연광물분쇄품인 CNB는 Table 5에 정리된 바와 같이 각각 1.1, 2.2, 5.2 μm 으로 복합화 전과 거의 유사한 수준이었다. 수화법으로 생성되는 CPH는 수화과정에서 멜라

민을 복합화하여 평균입경이 7.2 μm 으로 멜라민 복합화 없이 수화법으로 제조된 수산화마그네슘 입자의 평균입경 대비 약 2 배 가량 증가한 수치이었다. 수산화마그네슘이 형성되는 과정에서 멜라민이 첨가되어 복합화 과정 중 판상입자의 형성과 함께 멜라민의 증합으로 인하여 수산화마그네슘이 응집되어 평균입경이 가장 큰 코어-셸 입자가 생성되었다.

멜라민 복합화 전·후의 질소와 인의 함량 분석한 결과들을 정리하여 Table 5에 나타내었다. 반응물 중의 인은 복합화 후에도 코어-셸 입자 내에서 대부분 함유되어

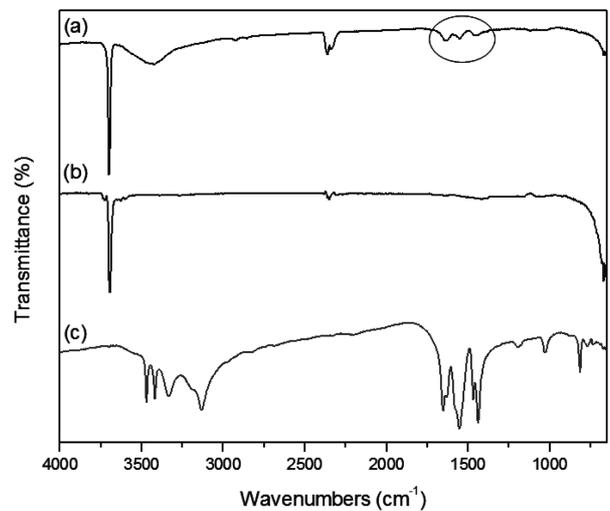


Fig. 3. Infrared spectrum of (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -melamine core-shell particle (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and (c) melamine.

Table 5. Content of nitrogen and phosphorus in reactants composition and magnesium hydroxide-melamine composite particles, and average particle size.

Sample	Reactants		Composite particles		Average particle size (μm)
	P(wt%)	N(wt%)	P(wt%)	N(wt%)	
CPT	0.36	6.0	0.35	3.4	1.1
CHT-Na	0.36	6.0	0.36	4.5	2.2
CPH-NH ₄	0.36	6.0	0.39	6.0	2.2
CNB	0.36	6.0	0.38	4.8	5.2

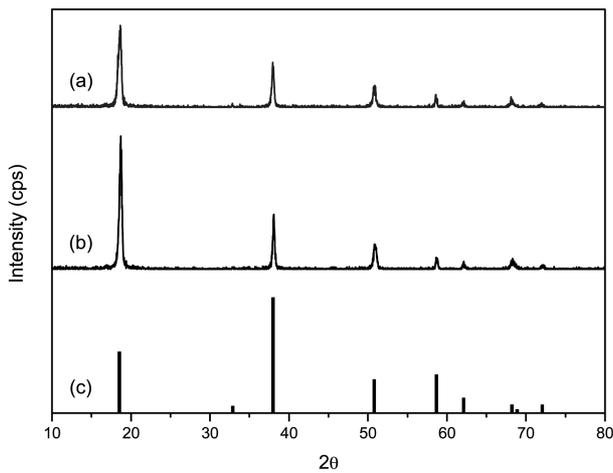


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) Mg(OH)₂-melamine core-shell particles(CHT-2), (b) Mg(OH)₂ core(HT) and (c) Mg(OH)₂ from JCPDF data base.

있으며, 질소의 경우에는 멜라민에서 유래된 성분으로 수산화마그네슘 제조경로에 따라 코어-셸 입자에 잔류하는 양에 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

주어진 Fig. 4를 살펴보면, 멜라민 코팅 후에는 XRD 피크의 회절강도가 작아지고, 반가폭이 커지므로 이는 코어-셸 입자가 단독의 수산화마그네슘보다는 결정성이 다소 떨어지는 것으로 사료된다. 주어진 Fig. 5를 살펴보면, 멜라민 코팅 전·후에 Mg(OH)₂ 형상 및 크기에 별다른 변화가 없었고, 멜라민이 단독으로 결정화하면서 입자들이 형성한 것도 관찰되지 않았다. 이는 멜라민 코팅 공정에서 용해된 멜라민이 냉각과정에서 단독으로 입자로 석출

되기 보다는 수산화마그네슘의 표면에 균일하게 코팅된 것으로 추정된다.

3.2 코어-셸 입자 난연제에서 멜라민 함량에 따른 변화

수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자 제조에서 멜라민 함량을 증가시켜 0~25% 코어-셸 입자를 제조하였고, 이들의 특성을 Table 6에 나타내었다. 멜라민 첨가량의 증가에 따라 코어-셸 입자에서 검출되는 질소 함량은 증가하였고, 평균입경은 작아졌다. 즉, 멜라민 코팅량이 5% 일 때 응집성이 특히 높은 것은 인산과 수산화마그네슘이 반응하여 수산화마그네슘 표면에 흡착된 인산작용기가 입자 응집을 유도하는 것으로 생각된다. 하지만, 멜라민이 10% 이상일 때에는 인산과 멜라민의 화학 반응이 우세하여 먼저 멜라민 인산염이 형성되어 지면서 수산화마그네슘 표면에 흡착되어 멜라민-인산-수산화마그네슘 복합체를 형성하므로 응집이 적게 유도되는 것으로 생각된다. 첨가되는 인산의 양은 화학양론적으로 멜라민-인산-수산화마그네슘 복합체를 형성할 수 있는 것보다는 훨씬 적은 양이므로 인산이 멜라민 모노머의 중합 및 수산화마그네슘 표면 결합을 촉진하는 촉매로 작용하고, 대부분의 수산화마그네슘 입자의 표면에 멜라민의 NH₂기가 수소결합 하는 것으로 추정된다.

3.3 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자가 적용된 LDPE/EVA 수지

주어진 Table 7과 Fig. 6을 살펴보면, Mg(OH)₂ 난연제가 단독으로 적용된 것보다는 Mg(OH)₂-멜라민 코어-셸

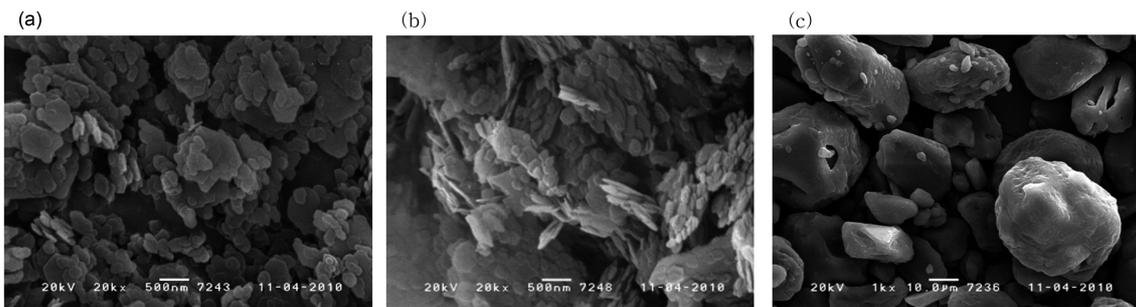


Fig. 5. SEM imagines of (a) Mg(OH)₂ (b) Mg(OH)₂-Melamine and (c) Melamine.

Table 6. Nitrogen contents and average particle size of Mg(OH)₂-melamine.

Sample	Preparation composition(wt%)			Nitrogen contents in Mg(OH) ₂ -melamine (wt%)	Average particle size (μm)
	Mg(OH) ₂	Melamine	Phosphoric acid		
HT	100	0	0	0	2.2
CHT-5	93.5	5	1.5	3.0	5.8
CHT-10	88.5	10	1.5	4.5	3.0
CHT-15	83.5	15	1.5	10	3.2
CHT-20	78.5	20	1.5	16	2.6
CHT-25	73.5	25	1.5	21	2.2

Table 7. LOI of LEPE-EVA resin with Mg(OH)₂-melamine core-shell particles and Mg(OH)₂ only, and increase of LOI after melamine coating.

No	LDPE (wt%)	EVA (wt%)	Mg(OH) ₂ -melamine		LOI (%)	LOI Mg(OH) ₂ Only (50wt%)	Increase of LOI (%)
			Type	Content (wt%)			
1	50	50	-	-	19.9	-	-
2	25	25	CPT	50	29.2	26.8	2.4
3	25	25	CHT-1	50	31.1	25.2	4.9
4	25	25	CHT-2	50	29.2	29.2	0
5	25	25	CPH	50	27.5	24.5	3.0
6	25	25	CNB	50	29.1	27.3	1.8

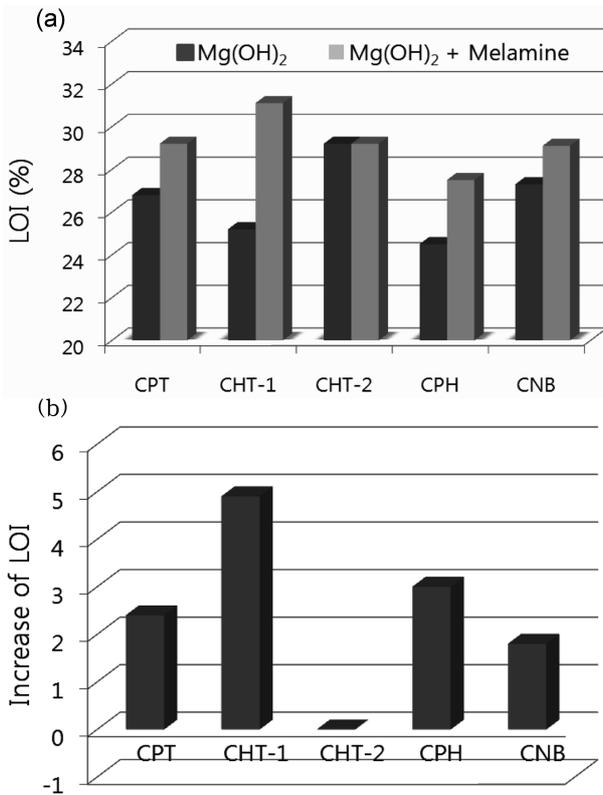


Fig. 6. LOI of (a) Mg(OH)₂ (left) and Mg(OH)₂-melamine composite (right) and (b) increase of LOI in Mg(OH)₂-melamine composite compared to Mg(OH)₂.

입자 난연제가 적용된 시료에서 LOI가 상대적으로 컸고, Mg(OH)₂ 코어 종류에 따라 LOI의 증가폭에도 차이가 있었다. CHT-1 시료가 단독 수산화마그네슘 대비 LOI 향상도가 가장 컸고, UL-94 수직연소시험에서 V-0 등급으로 가장 우수한 난연 특성을 보였다. 수산화마그네슘 단독으로 난연제가 적용되는 경우에는 침전법으로 제조한 시료가 수열처리한 시료보다 평균입경은 작고 난연 효과는 좋지 않았지만, NH₄OH를 알칼리원으로 사용하여 제조된 Mg(OH)₂가 난연 효과는 더 우수하였다.⁹⁾ 따라서, 멜라민 복합화한 코어-셸 입자가 LDPE/EVA 수지에 복합화될 때, 수

Table 8. LOI of LEPE-EVA resin with core-shell particles of Mg(OH)₂-melamine with increasing melamine contents.

No	LDPE (%)	EVA (%)	Flame retardant		LOI (%)
			Type	Content (%)	
1	50	50	-	0	19.9
2	25	25	HT	50	25.2
3	25	25	CHT-5	50	33.3
4	25	25	CHT-10	50	31.1
5	25	25	CHT-15	50	33.5
6	25	25	CHT-20	50	35.0
7	25	25	CHT-25	50	35.1

산화마그네슘 코어의 제조 경로에 따라 1~7 μm 범위의 평균입경 변화에 따른 영향보다는 제조된 경로에 따라 입자의 결정성 및 순도 등이 수지의 난연성에 더 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

한편, 코어-셸 입자 난연제에서는 수열처리한 시료라도 제조공정에서 사용된 알칼리원의 종류에 따라 차이가 존재하였다. 즉, CHT-2(NH₄OH 사용)보다는 CHT-1(NaOH 사용) 코어-셸 입자 난연제가 더 우수한 난연 특성을 나타내었다. 이는 멜라민 복합화 과정의 가열공정에서 수산화마그네슘(HT-2)에 잔류하는 NH₄⁺ 이온이 손실되고, pH가 떨어지면서 멜라민의 -NH₂기가 Mg(OH)₂ 표면에 있는 -OH기와 효과적으로 결합하지 못하게 된다. 한편, NaOH를 알칼리원으로 제조된 수산화마그네슘(HT-1)의 경우에는 잔류하는 Na 이온이 오히려 멜라민의 -NH₂가 Mg(OH)₂ 표면의 -OH에 수소결합하는 것을 도와 멜라민 결합이 효과적으로 형성되게 하는 것으로 사료된다. 또한 멜라민의 반응을 돕기 위해 첨가되는 인산이 멜라민 인산염으로 일부 형성하면서 수산화마그네슘 표면에 잔류하여 난연 특성을 극대화하는 것으로 사료된다.

Table 8에 주어진 멜라민의 함량변화에 따른 코어-셸 입자 난연제의 LDPE/EVA 수지에서 난연 특성을 보면, 코어-셸 입자에서 멜라민이 5% 수준으로 첨가되어도 시너지 효과가 뚜렷하게 관찰되었고, 멜라민의 양이 증가할수

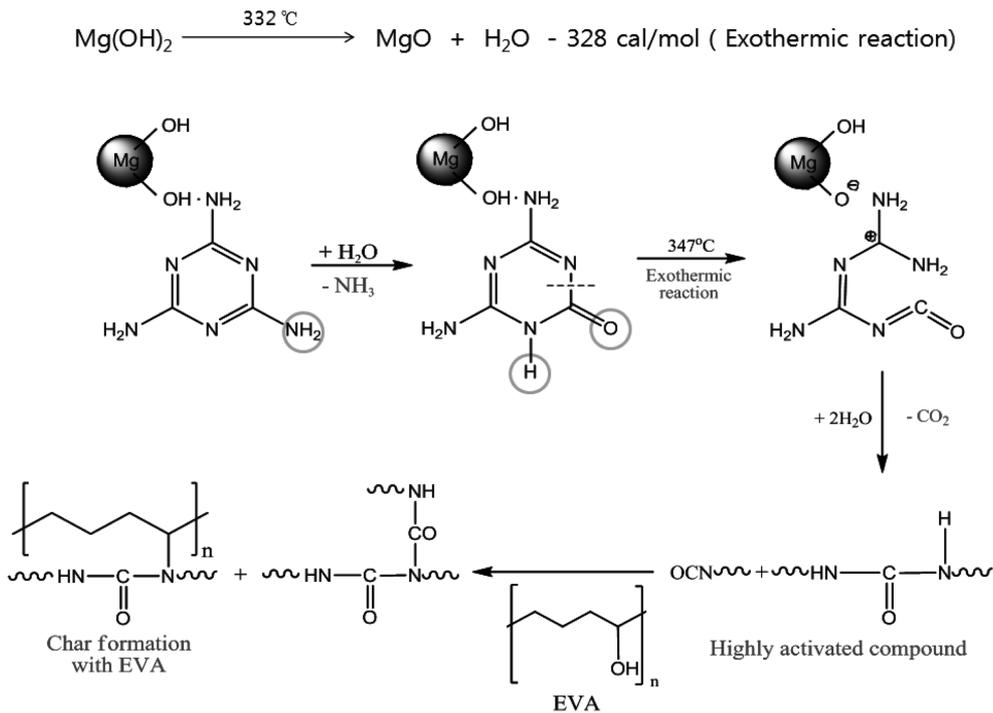


Fig. 7. Flame retardance mechanism of Mg(OH)₂-melamine core shell particle.

록 난연수지의 LOI가 증가하지만, 20% 이상에서는 거의 유사한 결과를 나타내었다.

3.4 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자의 난연메카니즘

Fig. 7에 수산화마그네슘과 멜라민 코어-셸 입자의 난연 메카니즘에 대해서 나타내었다. 수산화마그네슘 자체는 332°C에서 흡열 탈수반응을 하면서 MgO가 되며, 이때 흡열 메커니즘은 화재 발생 시에 수지의 착화를 억제하는 메커니즘으로 작용한다. 표면에 코팅된 멜라민에 의한 난연성은 멜라민인산염의 난연 메커니즘과 같이 멜라민의 분해에 따른 흡열반응과 타르의 생성 메커니즘으로 설명된다.¹¹⁾ 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자에서는 멜라민이 수산화마그네슘의 입자 표면에 수소결합 형태로 존재하다가 온도가 상승하면, 주변의 수분과 반응하여 멜라민의 C=N 이중결합이 C-N 결합으로 되면서, 암모니아를 방출하고 C=O 결합을 형성한다. Mg(OH)₂의 탈수반응이 일어나는 온도 근처에서 탈수반응과 함께 멜라민 구조의 6각링을 구성하는 C-N 결합이 깨지면서, CO₂ 기체가 방출되고, 높은 활성을 가진 질소화합물들로 분해되고, 복합화 과정에서 첨가된 인산이 수지의 완전 연소를 막아서, 이들이 LDPE/EVA와 반응하여 타르를 형성하게 된다. 난연수지의 표면에서 수지의 탄화와 함께 멜라민의 분해과정에서 발생하는 이산화탄소와 활성을 가진 질소화합물들이 팽창된 두꺼운 타르층을 형성하여, 산소와 열의

확산을 억제하여 내부 수지의 연소를 억제하는 메커니즘이 작용하는 것으로 생각된다. 이때 흡열반응이 일어나는 온도가 수산화마그네슘이 분해되는 온도와 유사하여 거의 같은 온도분포에서 분해가 일어나게 된다. 따라서 수산화마그네슘과 멜라민 코어-셸 입자의 난연 메카니즘은 수산화마그네슘 및 멜라민의 흡열반응과 멜라민의 분해에 따른 반응성 높은 질소화합물 및 이산화탄소 기체에 의한 기공성 타르의 형성 메카니즘에 의해서 난연성의 상승 효과가 나타나게 된다.

4. 결 론

크기 및 표면상태가 다른 대표적인 수산화마그네슘 시료들을 선정하여, 멜라민을 복합화하면서 생성된 입자들을 비교한 결과, 수산화마그네슘의 입자 크기나 결정구조에 큰 변화없이 멜라민을 복합화하는 것이 가능하였다. 멜라민을 복합화한 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자 난연체가 적용된 LDPE/EVA 수지의 연소특성에 미치는 영향을 보면, 수산화마그네슘 단독 적용된 것과 비교하여 한계산소지수가 향상되었다. 수산화마그네슘의 제조 이력에 따라서 수산화마그네슘-멜라민 코어-셸 입자 난연체의 난연성에 차이가 존재하였고, 암모니아가 첨가된 조건보다 수산화나트륨을 첨가하여 수열법으로 생성한 수산화마그네슘과 멜라민의 코어-셸 입자가 LDPE/EVA 수지에 가장 우수한 난연성을 나타내었다. 수산화마그네슘과 멜라

민의 난연메카니즘은 흡열반응과 멜라민의 분해에 따른 반응성 높은 질소화합물에 의한 타르의 형성 메카니즘에 의해서 난연성의 상승효과가 나타나게 된다.

참 고 문 헌

1. B. Ko, E. Kim and Y. Park, Flame retardant, p. 5-20, KISTI, Seoul (2002) (in Korean). Report No. 200301-IITA-0734. <http://report.ndsl.kr/repDetail.do?cn=TRKO-200500019498>.
2. Current State Reports of Recent Flame Retardant Market and Environmental Regulation, p. 1-30, Cischem. Com. Co., Ltd., Seoul (2005) (in Korean). [http://www.cischem.com/infor_serv/flameretardants_report\(2009\).asp?data_part1=top5](http://www.cischem.com/infor_serv/flameretardants_report(2009).asp?data_part1=top5).
3. N. Huang and J. Wang, J. Beijing Institute of Technology, **24**(10), 929 (2004) (in Chinese).
4. D. Kim, K. Ryoo and Y. Sohn, J. KAIS, **7**(4), 743 (2006) (in Korean).
5. B. Kaur, R. K. Jain and I. S. Gur, H. L. Bhatnagar and H. -R. Schulten, J. Anal. Appl. Pyrol., **11**, 465 (1987).
6. W. K. Huang, J. -T. Yeh, K. -J. Chen and K. -N. Chen, J. Appl. Polymer Sci., **79**(4), 662 (2001).
7. Y. Chen and Q. Wang, Polymer Adv. Tech., **18**, 587 (2007).
8. H. M. Lim, J. Yun, M. Hyun, Y. Yoon, D. J. Lee, C. M. Whang, S. O. Jeong and S. -H. Lee, J. Ceram. Process. Res., **10**(4) 571 (2009).
9. M. Hyun, H. M. Lim, J. Yoon, D. J. Lee, S. -H. Lee, C. M. Whang and S. O. Jung, J. Korean Ind. Eng. Chem., **20**(2) 234 (2009) (in Korean).
10. D. S. Ryu, D. S. Kim and S. H. Lee, Kor. J. Mater. Res., **15**(12), 818 (2005) (in Korean).
11. A. I. Balabanovich and V. P. Prokopovich, J. Anal. Appl. Pyrol., **76**, 169 (2006).