



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월01일
(11) 등록번호 10-0772289
(24) 등록일자 2007년10월25일

(51) Int. Cl.

C08L 23/12(2006.01) C08J 9/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0081943

(22) 출원일자 2006년08월28일

심사청구일자 2006년08월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR100496175 B1

KR1020040101776 A

US20050009960 A1

(73) 특허권자

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375, 조선대학교 산학기
획팀

(72) 발명자

조병욱

광주 서구 치평동 금호쌍용아파트 209-1306

문성철

광주 북구 두암동 라인동산아파트 105-414

최수경

광주 서구 화정동 858-2 럭키아파트 5동 1005호

(74) 대리인

박태우

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김종섭

(54) 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물

(57) 요약

본 발명은 화학가교와 광가교방식을 이용한 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 환경친화성, 공정 및 발포물성을 보다 개선하여 폐수지를 효율적으로 재활용할 수 있는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 폴리프로필렌 발포체를 제조하기 위한 가교발포체 조성물에 있어서, 폴리프로필렌 30~50중량%와, 재생폴리에틸렌 30~50중량%와, 재생에틸렌비닐 공중합체 0~30중량%와, 에틸렌-프로필렌 공중합체 0~10중량%와, 폴리에틸렌 그라프트 무수말레인산 10~20중량%와, 폴리프로필렌 그라프트 무수말레인산 0~10중량%로 조성된 수지와; 상기 수지 100중량부 대비 가교제 2~5중량부, 발포제 10~15중량부, 발포조제 0~2중량부, 내부이형제 0~2.5중량부, 외부이형제 0~5중량부, 가소제 0~10중량부, 열전달촉진제 0~2.5중량부 중 하나 이상의 첨가제가 함유되고, 상기 수지 100중량부 대비 난연제 130~190중량부가 더 함유되어 조성되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(시료 1)



(시료 2)



(시료 3)



(시료 4)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리프로필렌 발포체를 제조하기 위한 가교발포체 조성물에 있어서,

폴리프로필렌 30~50중량%와, 재생폴리에틸렌 30~50중량%와, 재생에틸렌비닐 공중합체 0~30중량%와, 에틸렌-프로필렌 공중합체 0~10중량%와, 폴리에틸렌 그라프트 무수말레인산 10~20중량%와, 폴리프로필렌 그라프트 무수말레인산 0~10중량%로 조성된 수지와;

상기 수지 100중량부 대비 가교제 2~5중량부, 발포제 10~15중량부, 발포조제 0~2중량부, 내부이형제 0~2.5중량부, 외부이형제 0~5중량부, 가소제 0~10중량부, 열전달촉진제 0~2.5중량부 중 하나 이상의 첨가제가 함유되고, 상기 수지 100중량부 대비 난연제 130~190중량부가 더 함유되어 조성되는 것을 특징으로 하는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 난연제는 수산화알루미늄($Al(OH)_3$) 20~140중량부, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$) 20~120중량부, 마그네슘 실리케이트 0~30중량부, 보론산아연 0~30중량부, 황산아연 0~10중량부, 산화안티몬(Sb_2O_3) 0~15중량부, 오산화이안티몬(Sb_2O_5) 0~10중량부, 암모늄폴리포스페이트 또는 멜라민피로포스페이트 0~30중량부, 트리스(클로로이소프로필)포스페이트, 또는 트리스(2-클로로에틸)포스페이트 0~30중량부, 디페닐크레실포스페이트 0~30중량부, 적인 0~30중량부, 데카브로모디페닐에테르 0~50중량부, 황토 0~30중량부, 팽창흑연 0~30중량부, 나노클레이 0~10중량부, 폴리에틸렌나노복합체 또는 에틸렌비닐공중합체나노복합체 0~5중량부 중 하나 이상이 함유된 것을 특징으로 하는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 재생폴리에틸렌은 용점 $100\sim 130^{\circ}C$ 이고, 상기 재생에틸렌비닐 공중합체는 초산비닐 함유량이 10~50중량%인 것을 특징으로 하는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 에틸렌-프로필렌 공중합체는 ENB 함량이 4.5~8중량%인 것을 특징으로 하는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<7> 본 발명은 화학가교와 광가교 방식을 이용한 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 환경친화성, 공정 및 발포물성을 보다 개선하여 폐수지를 효율적으로 재활용할 수 있는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물에 관한 것이다.

<8> 폴리프로필렌은 일반적으로 많이 사용되는 열가소성 수지인 폴리스티렌과 폴리에틸렌 등에 비해 열적 안정성이 뛰어나고, 폴리스티렌 보다 높은 내 충격성을 가지며, 폴리에틸렌보다 높은 하중 지지력을 가지고 있어 기계적 물성, 열안정성 등을 개선 시킬수 있다. 그러나 폴리프로필렌은 낮은 용융점도를 가지고 있기 때문에 다른 열가소성 수지보다 발포체를 제조하기 어렵다고 알려져 있다.

- <9> 일반적으로 폴리프로필렌계 발포체의 경우 주로 가교방식이 아닌 무가교 방식에 의한 무가교 발포체가 제조되고 있으며, 가교 발포체의 경우는 고분자의 적정 점성이 유지되어야 만이 적정하고 원활한 가교가 진행될 수 있다. 그러나 폴리프로필렌은 화학 구조적으로 가교의 진행이 어려워 통상 광감성 물질(multi-functional monomer 등)을 필수적으로 사용하고 있고, 이를 감안하여 가교방식에 있어서도 보다 효율적인 화학가교방식이 아닌 고비용의 전자선가교방식을 이용하여 일부만이 제조되고 있다.
- <10> 이들 무가교 및 가교제품은 전기, 전자, 건축, 자동차, 스포츠 용품 및 기타 분야에 광범위하게 사용되고 있는 성형조성물로서, 환경 및 안전성에 입각한 세계 각국 및 국내의 각종 규제에 의해 난연성, 내열성과 더불어 경제성이 요구되어지고 있으나, 무가교제품에 비해 내열성이 보다 우수한 가교제품의 경우 상기 폴리프로필렌의 단점으로 인해 제조가 쉽지 않으며, 더욱이 난연성제품의 제조는 난연제의 사용으로 인해 적정가교의 유도가 더욱더 어려울 뿐만 아니라 적정 발포율하에서의 난연도의 유도가 쉽지 않다. 따라서 상기 폴리프로필렌은 폴리올레핀 중 광범위한 적용범위를 갖는 폴리에틸렌에 비해 우수한 내열성을 가짐에도 불구하고, 상기한 여러 가공의 어려움으로 인해 그 적용범위의 확대가 쉽사리 이루어지지 않고 있다.
- <11> 이와 더불어 현재 발포관련업계의 난립화 및 유사물질의 다변화로 인한 무한경쟁 하에서의 급격한 부가가치 하락으로 인해 경쟁력을 잃어감에 따라 환경친화성, 안전성, 경제성이 확보된 특히 난연성이 우수한 경제적인 제품개발의 필요성이 대두되고 있으나, 관련업계 대부분이 중소기업으로서 연구기반 및 기술력 부족 등으로 인해 이를 만족시키지 못하고 있어 대부분의 생산업체들은 고가의 순수원료(virgin materials) 및 고비용의 가공장치를 사용하여 무가교제품을 주로 생산함에 따라 부가가치의 급격한 감소와 이로 인한 경쟁력을 잃어가고 있는 실정이다.
- <12> 특히 고분자 발포체의 난연화 및 차(char) 형성을 쉽게 하면서 제품의 기계적 물성을 유지하는데 분자간 가교(inter-molecular cross-linking)는 매우 중요한 공정이고, 또한 할로겐계 난연제의 사용규제에 대응하면서, 난연성에 있어 가장 중요한 부분인 인명 및 재산피해를 줄일 수 있는 방향으로의, 인/질소계 및 무기계 난연제만으로 불연의 char형성을 유도하고 내부로의 화염전파를 차단함은 물론 유독가스의 방출을 최소화하는 기술이 필수적이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <13> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 폴리프로필렌 발포체의 제조시 재생폴리에틸렌을 통한 화학가교 및 광가교를 원활히 유도함은 물론 환경친화성, 공정 및 발포물성을 보다 개선하여 난연성 및 경제성이 보다 우수한 제품으로 제조할 수 있으며, 특히 폐수지를 재활용하여 경제성이 있는 제품으로 매우 유용하게 이용할 수 있는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물을 제공하는 데 있다.
- <14> 또한, 난연제품에서 가교도 조절 및 가교효율 극대화, 발포체 내부와 표면의 가교도 편차 및 가교율 조절, 셀구조의 균일성(uniformity) 향상, 표면특성(smoothness) 양호, 가공성을 향상시킬 수 있는 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물을 제공하는 데 있다.
- <15> 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 구성은, 폴리프로필렌 발포체를 제조하기 위한 가교발포체 조성물에 있어서, 폴리프로필렌 30~50중량%와, 재생폴리에틸렌 30~50중량%와, 재생에틸렌비닐 공중합체 0~30중량%와, 에틸렌-프로필렌 공중합체 0~10중량%와, 폴리에틸렌 그라프트 무수말레인산 10~20중량%와, 폴리프로필렌 그라프트 무수말레인산 0~10중량%로 조성된 수지와; 상기 수지 100중량부 대비 가교제 2~5중량부, 발포제 10~15중량부, 발포조제 0~2중량부, 내부이형제 0~2.5중량부, 외부이형제 0~5중량부, 가소제 0~10중량부, 열전달촉진제 0~2.5중량부 중 하나 이상의 첨가제가 함유되고, 상기 수지 100중량부 대비 난연제 130~190중량부가 더 함유되어 조성되는 것을 특징으로 한다.
- <16> 여기서, 상기 난연제는 수산화알루미늄($Al(OH)_3$) 20~140중량부, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$) 20~120중량부, 마그네슘 실리케이트 0~30중량부, 보론산아연 0~30중량부, 황산아연 0~10중량부, 산화안티몬(Sb_2O_3) 0~15중량부, 오산화이안티몬(Sb_2O_5) 0~10중량부, 암모늄폴리포스페이트 또는 멜라민피로포스페이트 0~30중량부, 트리스(클로로이소프로필)포스페이트, 또는 트리스(2-클로로에틸)포스페이트 0~30중량부, 디페닐크레실포스페이트 0~30중량부, 적인 0~30중량부, 데카브로모디페닐에테르 0~50중량부, 황토 0~30중량부, 팽창흑연 0~30중량부, 나노클레이 0~10중량부, 폴리에틸렌나노복합체 또는 에틸렌비닐공중합체나노복합체 0~5중량부 중 하나 이상이 함유된 것이 바람직하다.
- <17> 이때, 상기 재생폴리에틸렌은 용점 100~130℃이고, 상기 재생에틸렌비닐 공중합체는 초산비닐 함유량이 10~50중

량%인 것이 바람직하다.

<18> 또한, 상기 에틸렌-프로필렌 공중합체는 ENB 함량이 4.5~8중량%인 것이 바람직하다.

발명의 구성 및 작용

<19> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물을 상세히 설명한다.

<20> 도1은 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 발포체의 시료1~4의 셀구조를 보인 전자현미경 사진이고, 도2는 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5~8의 셀구조를 보인 전자현미경 사진이며, 도3은 본 발명의 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5와 7의 셀구조를 보인 이미지분석장치 사진이고, 도4는 본 발명의 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료15의 셀구조를 보인 전자현미경 사진이며, 도5는 본 발명의 또 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5~8의 셀구조를 보인 이미지분석장치 사진이고, 도6은 본 발명의 또 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5~8의 셀구조 및 첨가제분산도를 보인 전자현미경 사진이다.

<21> 상기 도면에 도시된 바와 같이, 본 발명에 의한 난연성 폴리올레핀 가교 발포체 조성물은 폴리프로필렌 30~50중량%와, 재생폴리에틸렌 30~50중량%와, 재생에틸렌비닐 공중합체 0~30중량%와, 에틸렌-프로필렌 공중합체 0~10중량%와, 폴리에틸렌 그라프트 무수말레인산 10~20중량%와, 폴리프로필렌 그라프트 무수말레인산 0~10중량%로 조성된 수지와; 상기 수지 100중량부 대비 가교제 2~5중량부, 발포제 10~15중량부, 발포조제 0~2중량부, 내부이형제 0~2.5중량부, 외부이형제 0~5중량부, 가소제 0~10중량부, 열전달촉진제 0~2.5중량부 중 하나 이상의 첨가제가 함유되고, 상기 수지 100중량부 대비 난연제 130~190중량부가 더 함유되어 조성된다.

<22> 여기서, 상기 난연제는 수산화알루미늄($Al(OH)_3$) 20~140중량부, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$) 20~120중량부, 마그네슘 실리케이트 0~30중량부, 보론산아연 0~30중량부, 황산아연 0~10중량부, 산화안티몬(Sb_2O_3) 0~15중량부, 오산화이안티몬(Sb_2O_5) 0~10중량부, 암모늄폴리포스페이트 또는 멜라민피로포스페이트 0~30중량부, 트리스(클로로이소프로필)포스페이트, 또는 트리스(2-클로로에틸)포스페이트 0~30중량부, 디페닐크레실포스페이트 0~30중량부, 적인 0~30중량부, 데카브로모디페닐에테르 0~50중량부, 황토 0~30중량부, 팽창흑연 0~30중량부, 나노클레이 0~10중량부, 폴리에틸렌나노복합체 또는 에틸렌비닐공중합체나노복합체 0~5중량부 중 하나 이상이 함유된 것이 바람직하다.

<23> 이때, 상기 재생폴리에틸렌은 용점 $100\sim 130^{\circ}C$ 이고, 상기 재생에틸렌비닐 공중합체는 초산비닐 함유량이 10~50중량%이며, 상기 에틸렌-프로필렌 공중합체는 ENB 함량이 4.5~8중량%인 것이 바람직하다.

<24> 특히, 폐자원으로서의 재생폴리에틸렌(R-PE)은 예비실험에 의하면 대략 분자량이 5,000~15,000 정도로서 원래의 순수 폴리에틸렌(PE)이 가지는 분자량보다 낮아있고, 재생에틸렌비닐 공중합체(R-EVA)도 순수 에틸렌비닐 공중합체(EVA)의 분자량의 1/2~2/3값에 불과할 정도로 낮은 특성을 보이고 있다.

<25> 이와 같은 재생폴리에틸렌(R-PE)과, 재생에틸렌비닐 공중합체(R-EVA)는 순수원료에 비하여 가교가 훨씬 쉽게 이루어질 수 있을 뿐만 아니라 발포공정을 더욱 쉽게 만들게 된다.

<26> 따라서, 상기 재생폴리에틸렌(R-PE)과, 재생에틸렌비닐 공중합체(R-EVA)의 사용으로 가교반응이 매우 어려운 폴리프로필렌(PP)의 가교효율을 극대화시킬 수 있으며, 나아가 난연제의 도입을 통해 난연성 가교발포체를 제조할 수 있었다. 특히 기존의 폴리프로필렌 발포에 있어 가교반응시 반드시 사용해야 하는 광감성 물질을 배제함은 물론 가교효율의 극대화를 통해 이용되지 못했던 화학가교방식에 의해서도 가교발포체를 제조할 수 있게 되고, 또한 일반적으로 이용되고 있는 전자선가교방식에 의해서도 광감성물질을 배제하고 보다 효율적인 가교반응을 유도함으로써 가교발포체의 제조를 이룰 수 있게 된다.

<27> 그리고, 본 발명에서는 환경 및 안전성을 고려하여 무기계 난연제($Al(OH)_3$ 등) 및 인/질소계 난연제를 주로 사용함으로써 난연성을 부여 및 극대화하였다. 일반적으로, 할로젠 화합물은 근본적으로 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연 효과를 가지게 되는데, 그 매카니즘은 다음 [반응식 1]과 같은 화학반응으로 추론되고 있다.

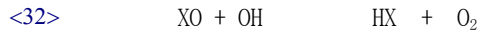
반응식 1

<28> 연쇄반응의 정지

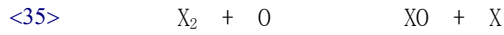
<29> $HO + HX \quad HOH + X \quad (\text{금지 반응})$



<31> 활성라디칼 (H, OH)의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지



<33> 불연성 가스를 발생, Q 회석 및 차단

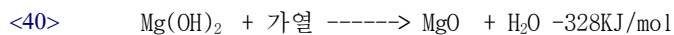


<36> 상기 [반응식 1]에서 연소시 OH 라디칼과 같은 활성화 라디칼은 화학반응을 통하여 열을 발생하게 되며, 이때 발생된 잠열은 주위 인화성 물질이 연소하는데 소요되는 에너지원으로 작용하게 된다.

<37> 한편, 난연제는 위 매카니즘처럼 활성 라디칼인 O 및 OH의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지시켜 난연 효과를 부여하게 되는데, 연소시 C-X 결합의 절단은 흡열반응으로 가연성 물질의 연소열을 감소시키는 효과가 있다. 또한 분해시 불연성 기체를 발생시켜 산소를 차단하는 효과도 있다. 그러므로, 실제적인 난연효과는 HX가 부여하게 되며 반응하여 저에너지원의 X라디칼로 전환된다. HX는 가연성 물질의 산화촉매로 작용하고 산화된 물질은 환 구조화되어 결과적으로는 탄소복합화합물인 차(char)를 생성하게 된다. 이렇게 생성된 탄소화합물은 산소 및 잠열을 차단하여 가연성 물질이 연소영역 이하에 있도록 도와주는 역할을 하게 된다.

<38> 본 발명에서는 난연제로서 인체유해성을 감안하고 경제성을 보다 확보하기 위해 현재 세계각국에서 사용규제되고 있는 일부 할로젠계를 배제하고 주로 무기계, 인/질소계를 사용하는 바, 무기계 난연제로서는 예컨대, 수산화 알루미늄, 산화안티몬, 수산화 마그네슘 및 붕소 함유 화합물, 팽창흑연, 황토 등이 사용될 수 있고, 인/질소계 난연제로서는 적인, 암모늄폴리포스페이트, 펠라민피로포스페이트 등이 사용될 수 있다. 유기계 난연제와는 다르게 무기계 난연제는 열에 의해 휘발되지 않으며 분해되어 H₂O, CO₂, SO₂, HCl과 같은 불연성 기체를 방출하고 대부분 흡열반응이다. 또, 기체상에서는 가연성 기체를 희석시키며 플라스틱 표면을 도포하여 산소의 접근을 방지함과 동시에 고체상 표면에서 흡열반응을 통하여 플라스틱 냉각 및 열분해 물의 생성을 감소시키는 효과가 있다. 예컨대, 수산화알루미늄 및 수산화마그네슘은 아래의 [반응식 2]와 같이 분해 후 물을 생성시키며, 이때 다량의 흡열이 동반되어 난연성을 부여하게 된다.

반응식 2



<41> 그리고, 본 발명에서 바람직하게 사용하는 황토는 카올린 광물(Al₂O₃2SiO₂nH₂O)을 포함하여 몬모릴로나이트(Al₂O₃4SiO₂6H₂O), 피로필라이트(Al₂O₃4SiO₂H₂O), 일라이트{KAl₂(OH)₂[AlSi₃(O,OH)₁₀]}, 탈크(3MgO4SiO₂H₂O) 등의 성분을 지칭한다. 이들 황토는 종류에 따라 유기물질의 인터칼레이션(intercalation)이 가능하고 약 800 m²/g 이상의 극히 높은 비표면적을 갖기 때문에 흡수체의 역할을 하게 되며, 고도의 표면흡착으로 인한 효율적인 필러로 사용될 수 있다. 그리고 팽창흑연(expandable graphite)의 경우 결정구조를 갖고 있으며, 특정온도이상에서 물을 뿜으며, 부풀어 올라 열과 산소를 차단시킴으로써 난연효과를 부여하게 된다.

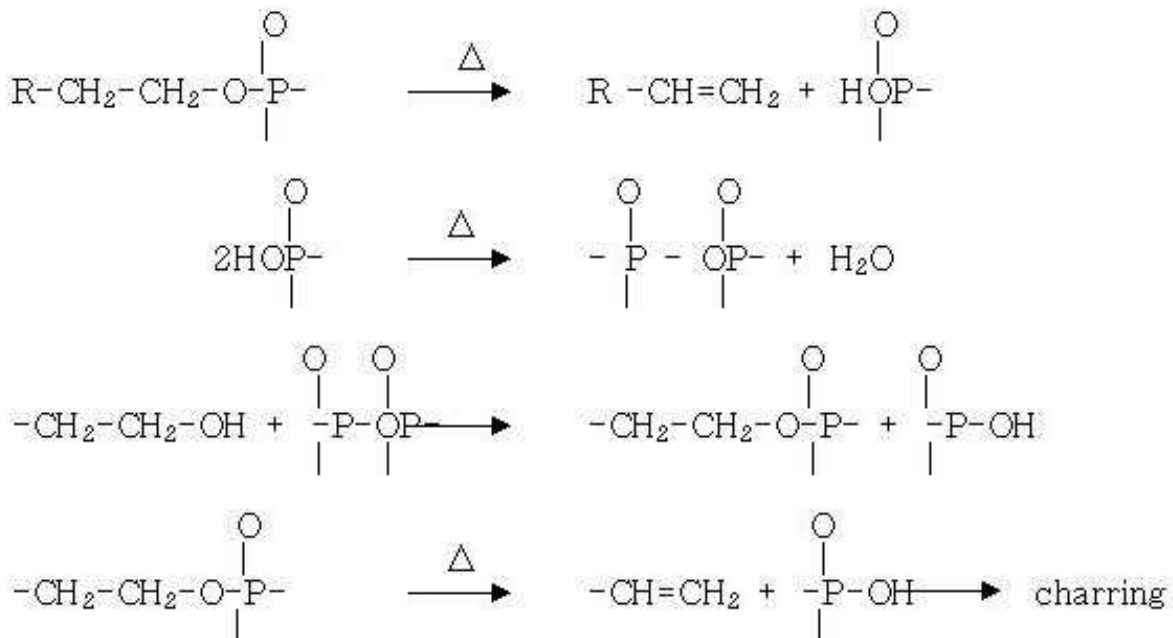
<42> 상기 산화안티몬으로는 삼산화안티몬 및 오산화안티몬이 사용될 수 있으며 그 자체로는 사용치 않고 할로젠 함유 난연제의 난연 상승효과를 나타내는 보조제로 사용되고 있는 바, 그 매카니즘은 다음과 같이 추론되고 있다. 즉, 아래의 [반응식 3]의 각 단계 반응에서 생성된 SbCl₃는 흡열반응을 통하여 플라스틱의 온도를 낮추는 효과가 있으며, HCl 및 HBr과 같이 라디칼 인터셉터로 작용한다. 일부에서는 SbCl₃ 및 SbOCl 모두 연소영역에서 할로젠 방출속도를 낮추어 라디칼 인터셉터로 작용하는 시간을 늘려줌으로써 난연 상승 효과를 나타낸다고 보는 견해도 있다. 또한, 발생되는 무거운 기체는 고체상 표면을 감싸게 되므로 산소 접근을 차단하여 난연효과를 나타내게 된다.

반응식 3

- <43> $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} (\sim 250^\circ\text{C} \text{ 유지}) \longrightarrow 2\text{SbOCl} + \text{H}_2\text{O}$
- <44> $5\text{SCoCl} \quad (245 \sim 280^\circ\text{C} \text{ 유지}) \longrightarrow \text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl} + \text{SbCl}_3 \uparrow$
- <45> $4\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 \quad (410 \sim 475^\circ\text{C} \text{ 유지}) \longrightarrow 5\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl} + \text{SbCl}_3 \uparrow$
- <46> $3\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl} \quad (475 \sim 565^\circ\text{C} \text{ 유지}) \longrightarrow 4\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SbCl}_3 \uparrow$
- <47> $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{S}) \quad (685^\circ\text{C} \text{ 유지}) \longrightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{I})$

<48> 그리고 인계 난연제는 아래의 [반응식 4]와 같이 있듯이 연소과정에서 가연성물질과 반응하여 고분자 표면에 탄화막(carbonaceous layer)을 형성하고, 이 탄화막은 연소에 필요한 산소를 차단하여 난연효과를 나타낸다. 특히 인계 난연제는 고분자내의 산소원소와 반응하여 탈수탄화 함으로써 난연효과를 발휘하기 때문에 산소원소를 함유한 고분자에서 효과적으로 난연역할을 수행한다.

반응식 4



- <49>
- <50> 상기 나노복합체는 새로운 난연제로써 부각되고 있는 것으로, 본 발명자에 의해 자체적으로 제조한 것을 사용하였다. 고분자 나노복합재료는 고분자 수지에 1~100 나노미터(nanometer, 1 nm = 10^{-9} m, 또는 10 Å) 크기의 고분자, 무기물 또는 금속 입자가 분산되어 있는 복합재료를 말하며, 현재 널리 쓰이고 있는 1~100 μm (즉, 1,000 ~ 100,000 nm) 크기의 분산 입자를 포함하고 있는 고분자 컴파운드(polymer compound)에 비해 동일 함량에서 입자의 표면적, 즉, 계면 면적이 매우 크고 입자 사이의 거리도 크게 감소하여 복합재료의 특성들이 크게 변하거나 새로운 기능들이 나타나게 된다.
- <51> 고분자 나노복합재료는 기존의 복합체에 비해 소량의 충전제(filler)로도 기계적 특성(인장강도, 인장탄성률, 치수 안정성 등) 등의 향상, 열변형온도나 난연성을 부여하는 열적특성 및 수분이나 가스의 투과능을 억제하는 barrier역할을 기대할 수 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 불에 잘 타는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌/에틸렌비닐공중합체(PE/EVA)를 나노복합재료화하면 열방출속도(heat release rate)가 현저히 감소한다고 보고되어 있다. 또한 나일론 나노복합재료의 char formation을 나타내었는데, clay 5% 첨가 시 난연성과 밀접한 관계를 갖는 char가 비교적 견고하게 형성됨이 보고되어 있다.
- <52> 그리고 본 발명에서 첨가제로 사용되는 상기 가교제는 과산화물 가교제로서, 이소프로필벤젠(Isopropylbenzene) 또는 디큐밀퍼옥사이드(Dicumylperoxide; DCP)를 상기한 바와 같이 적정비율로 사용하는 것이 바람직하다.

- <53> 또한, 상기 발포제는 유기화학발포제로써 예컨대, 아조계 화합물인 아조디카본아미드류(ADCA) 또는 디니트로소펜타메틸렌테트라민(Dinitrosopentamethylenetetramine: DPT)과, 무기화학발포제로써 중탄산나트륨(상품명: kycerol-91)를 사용하고, 가공성 및 생산성에 영향을 주게 되는 발포성 및 온도의 조절을 위한 상기 발포조제로서 요소계 발포조제(상품명: Cellex-A)를 사용하는 것이 바람직하다.
- <54> 그리고, 상기 내부이형제는 고무가공향상제로 폴리에틸렌 왁스(LC-102N) 및 프로세싱 에이드(MMA based acrylic processing aid)를 사용하고, 외부이형제로는 압출성 등을 고려하여 스테아르산(Stearic Acid)을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 가소제는 수지와와의 상용성, 가공성 및 발포성을 고려하여 디에틸헥실프탈레이트(DOP), 파라핀 오일 및 디페닐크레실포스페이트류(Diphenylchresylphosphate, 상품명: DPK)를 사용하고, 상기 열전달촉진제로는 산화망간(ZnO)을 사용하는 것이 바람직하다.
- <55> 상기와 같이 조성된 본 발명의 가교발포체 조성물은 성형을 위해 바람직하게는 125~135℃에서 혼합하고 압출성형, 압축성형 또는 사출성형하여 다양한 성형품의 형태로 가교발포체를 제조할 수 있다.
- <56> 상기와 같은, 본 발명에 따른 조성물의 제조방법은 다음의 각 실시 예를 통하여 하나의 예로서 설명하겠는 바, 이러한 본 발명의 실시 예는 사용 용도에 따라 제조되는 사례를 예시한 것이지만 본 발명을 제한하려는 것은 아니며, 실시 예에서 조성물의 함량을 표시한 퍼센트(%)는 별도의 언급이 없는 한 중량비를 의미한다.
- <57> **[실시예 1]**
- <58> **화학가교 발포체의 제조**
- <59> 화학가교에 의한 발포체의 제조에서는 아래의 [표 1]과 같이, 기본수지로는 가공온도가 비교적 낮은 폴리프로필렌을 사용하였는데, 이는 혼련의 과정에서 가교나 발포가 일어나지 않는 온도에서 가공하기 위하여 비교적 녹는점이 낮은 수지를 사용하였다. 그리고 가교효율을 고려하여 광감성 물질은 전혀 사용하지 않고 재생폴리에틸렌을 사용하였으며, 수지간의 상용성을 증가시키기 위하여 폴리에틸렌 그라프트 무수말레인산을 사용하였다.
- <60> 또한, 첨가제로서 가교제와, 발포제를 사용하였으며, 가공조건은 적정조성하에서 블렌드는 레오믹서(HAAKE) 또는 컴파운더에서 온도 120~135℃, RPM50, 시간 20분으로, 그리고 압출 및 압축성형은 압출기 및 핫프레스(Hot-press)에서 온도 135℃ 이내로, 발포는 오븐(HB-503M) 및 발포장치에서 온도 140~190℃로 시행하였다. 이를 통해 폴리프로필렌과 재생폴리에틸렌의 함유량 및 난연체의 유무에 따른 발명특성 및 난연성을 즉, 셀의 구조, 셀의 크기, 한계산소지수(LOI) 등을 마이크로미터(micrometer), 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM), 한계산소지수시험기(LOI tester), UL 시험기, 콘칼로리미터 등을 이용하여 조사하였다.

표 1

시료번호		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
조성성분													
수지	PP740	60	50	40	30	40	40	40	40	30	30	30	30
	R-PE	20	30	40	50	40	40	40	40	50	0	50	50
	R-EVA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
	EPDM	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	PEgMA	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10
	PPgMA	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
난연제	수산화알루미늄	80	80	80	80	100	20	20	80	140	80	80	
	수산화마그네슘	20	20	20	20	20	120	100	20				
	마그네슘실리케이트							30					
	보론산 아연						10					30	
	황산 아연						10						
	삼산화아연	10	10	10	10				10	10	10	15	10
	오산화아연					10		10					
	암모늄폴리포스페이트					10			5	30			
	멜라민피로포스페이트					10			10		30		
	TCEP								10				
	TCPP											30	
	DPK	10	10	10	10	30	20	10		30			
	적인	10	10	10	10		10				30		
	DBDPE												50
	황토					10							30
	팽창흑연								30				
	나노클레이										10		
	PE nanocomposite			2.5									
	EVA nanocomposite				2.5								
가교제	Perkadox	2.5	2.5	2.5	2.5	3.5	5	4	4	5			
	DCP										5	4	4
발포제	유기화학 발포제	ADCA	12.5	12.5	12.5	10							15
		AC-1000					10	12.5					
		DPT							10	12.5			
	무기화학 발포제	Kycerol-91									10	12.5	
발포조제	요소계 (셀렉스-A)					2							
내부이형제	PE-Wax							2.5					
외부이형제	Stearic acid												5
가소제	DOP									10			
열전달 촉진제	ZnO								2.5				

<61>

<62> 그리고, 발포체의 특성조사로서, 블렌드의 발포특성 조사는 육안 및 광학현미경을 이용하여 발포과정, 적정 발포온도 구간 및 필요시간, 발포 후의 표면상태 및 셀 구조(cell structure) 등을 관찰하였고, 발포율은 마이크로미터를 이용하여 발포전과 후의 시편 크기를 여러군데 측정하여 그 평균값을 산출하였다.

<63> 발포체의 모폴로지 조사는 블렌드의 조성비 및 광조사량, 특히 나노복합체의 함량변화 및 광조사량의 변화에 따른 모폴로지(cell structure, gradient, 첨가제 분산도 등)를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SEM), 이미지분석장치(image analyzer), 디지털카메라(digital camera) 등을 이용하였다. 특히 SEM에서 블렌드의 파단면을 관찰하기 위해서 제조된 발포체를 액체질소에 넣어 충분히 방치한 후 강제 절단하고, 절단면의 표면을 금 또는 백

금 도금하여 셀 구조 및 나노복합체를 비롯한 난연제들의 분산도를 관찰하였다.

<64> 그리고 발포체의 난연성조사로 한계산소지수(LOI), UL, 콘칼로리미터(Cone-calorimeter) 분석을 실시하였는데, LOI 분석은 한계산소지수시험기(LOI tester)를 이용하여 LOI를 측정하였다. 측정방법은 먼저 시편을 폭 65 ± 0.5 mm, 두께 20 ± 0.25 mm, 길이 70~150 mm로 5개 이상 절단하고, 절단된 시편을 LOI 칼럼내부에 수직으로 고정시켰다. 그리고 칼럼내부의 안정화를 위해 산소와 질소를 30초 이상을 주입하고 화염을 가하였다. 이때 시편이 3 min 혹은 5 Cm 이내로 타 들어 갔을 때의 산소와 질소량을 측정하였다.

<65> Cone-calorimeter 분석은 평균 및 최대 열 방출속도 (average & maximum heat release rate; A & M-HRR), 가스 발생속도 및 량 (CO production rate; COP & CO yield; COY, CO₂ production rate; CO₂P & CO₂ yield; CO₂Y) 등을 측정하였다. 이 때 시험편을 100 mm (R) × 100 mm (L) × 9 mm (T)의 크기로, heat flux를 50 kW/m²로, flow rate를 0.024 m³/s로 하였다. 열 방출속도는 시편이 연소될 때의 산소 소비량을 측정하여 HRR를 역으로 계산한 것으로 일반적으로 연소시 산소 1 kg당 약 13000 kJ의 열방출을 한다고 가정하여 계산한다. 총 열 방출량은 고분자 물질의 연소되는 과정중의 단위 면적당 발생하는 HRR를 시간에 대하여 적분한 값으로 연소의 시작에서 끝까지의 THR를 측정한 것이다. 유효 연소열은 단위 무게의 재료가 연소할 때에 대한 발열되는 양의 값을 보여주는데 EHC는 HRR를 무게감소율 (mass loss rate, MLR)로 나눈 값을 의미한다. 각각의 결과들로부터 발포특성을 고려하고 LOI와의 상관관계 및 난연성을 상호 비교하고자 하였다.

<66> 그 결과를 아래의 [표 2]에 나타내었다. 발포체내의 셀의 크기(cell size)는 이미지분석장치(image analyzer)와 주사전자현미경(SEM) 데이터로부터 계산된 평균값으로, 폴리프로필렌의 함량이 증가함에 따라 그 크기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 용융점도가 낮은 폴리프로필렌이 셀의 형성과 성장을 방해하여 셀의 크기가 작고, 셀의 구조도 열린셀(open-cell)과 밀폐셀(closed-cell)의 구조가 섞여있어 균일하지 않음을 관찰하였다.

표 2

특성 시료번호	발포특성					난연성
	발포온도 / 소요시간 (°C/min)	평균발포율 (%)	표면 상태	셀구조	셀크기 (mm)	LOI
1	140-185 / 35'	336	양호	반밀폐셀, 균일	0.87	25.2
2	"	496	"	"	0.98	25.5
3	"	933	"	밀폐셀, 균일	1.04	25.5
4	"	1102	"	"	1.21	25.7
5	"	900	"	"	1.28	26.1
6	"	910	"	"	1.25	26.3
7	"	1050	"	"	1.35	26.7
8	"	1080	"	"	1.27	25.7
9	"	970	"	"	1.24	27.0
10	"	930	"	"	1.32	26.5
11	"	965	"	"	1.37	26.1
12	"	1100	"	"	1.30	25.8

<67> 상기 [표 1] 및 [표 2]의 실험결과로부터 수지 조성비가 폴리프로필렌 30~40중량%, 재생폴리에틸렌 40~50중량%, 재생에틸렌비닐 공중합체 0~30중량%, 에틸렌 프로필렌 공중합체 0~10중량%, 폴리에틸렌 그라프트 무수말레인산 10~20중량%, 폴리프로필렌 그라프트 무수말레인산 0~10중량%이고, 가공조건으로 블렌드를 120~135℃로 하였을때, 평균발포율 900~1102%를 갖고, 대체적으로 밀폐셀로 균일하고, 한계산소지수가 25.2~27로서 난연성 및 발포성이 우수한 난연성 화합가교 발포체를 얻을 수 있는 바람직한 배합 및 가공조건이라는 것을 규명할 수 있었다.

<69> [실시예 2]

<70> 광가교 발포체의 제조(3Mev 전자빔 조사장치 이용)

<71> 화합가교 발포체의 제조를 통해 규명된 조성 및 가공조건을 바탕으로 광(전자빔)가교에 의한 가교발포체를 제조

하고자 하였다. 즉, 광가교에 의한 폴리프로필렌과 재생폴리에틸렌 발포체의 제조를 위한 최적의 광가교 조건을 찾기 위한 실험을 실시하였다. 이때 발포체의 제조 공정은 화학가교발포체 제조시와 유사하게 실시하였으며, 아래의 [표 3]과 같이 적정조성하에 블렌딩하고, 다음으로 압출 또는 압축성형한 후 광가교공정을 추가 실시하였고, 이어서 발포공정을 실시함으로써 광가교 발포체를 제조하였다. 그리고 발포체의 특성 조사는 [실시예 1]에 서와 동일한 방법으로 실시하였다.

<72> 폴리프로필렌(mp=146℃)의 함량, 발포체의 함량, 상용화제의 함량에 따른 발포체의 발포율, 셀 크기 등의 발포 특성을 조사하였고, 전자빔 에너지 조사장치를 이용하여 80, 90, 100, 120 kGy등 조사량의 변화를 주어 각각 얻은 발포체의 모폴로지, 발포율, 셀 크기, 셀 구조 등을 조사하였다.

표 3

조성성분 시료번호	수지			발포제	조성성분 시료번호	수지			발포제
	PP740	R-PE	PPg MA	ADCA		PP301	R-PE	PPg MA	ADCA
1	60	20	20	10	2	70	20	10	10
3	50	30	"	"	4	60	30	"	"
5	40	40	"	"	6	50	40	"	"
7	30	50	"	"	8	40	50	"	"
9	60	20	20	12.5	10	70	20	10	12.5
11	50	30	"	"	12	60	30	"	"
13	40	40	"	"	14	50	40	"	"
15	30	50	"	"	16	40	50	"	"
17	60	20	20	15	18	70	20	10	15
19	50	30	"	"	20	60	30	"	"
21	40	40	"	"	22	50	40	"	"
23	30	50	"	"	24	40	50	"	"

<73> 상기의 결과를 아래의 [표 4]에 나타내었으며, 도3에 시료5와 시료7의 광조사량의 증가에 따른 셀구조의 변화를 이미지 분석장치로 관찰한 사진을 도시하였다. 폴리프로필렌(PP)의 함량 변화, 조사량, 그리고 발포체의 함량에 따른 경향성을 확인코자 하였는데, 발포체내 PP의 량이 증가하면 할수록 발포율은 낮아졌고, 80~90 kGy의 조사량으로 가교한 발포체의 발포율이 100~120 kGy의 조사량에서보다 더 높은 발포율을 보였다. 이것은 셀의 크기나 구조에서도 그 경향성을 관찰할 수 있는데, 폴리프로필렌을 많이 함유한 발포체의 경우 셀 크기가 불규칙하며, 작을 뿐 아니라, 열린셀(open-cell)과 밀폐셀(closed-cell)이 섞여 있어 셀 벽이 파괴되어 있음을 관찰할 수 있었다. 그리고 80~90 kGy 적정한 조사량을 가한 경우는 발포율도 1000%내외로 높을 뿐 아니라 대체적으로 밀폐셀(closed-cell)의 구조를 가지며, 셀의 크기도 고르게 분포되어 있었다.

<75> 도4에 시료15의 광조사량의 변화에 따른 셀 구조 변화를 SEM을 이용하여 관찰한 사진을 나타내었는데, 상기한 경향성을, 즉 광조사량이 증가할수록 셀이 균일하지 못하고 셀 벽이 파괴됨을 재확인할 수 있었다.

표 4

발포특성 시료번호		평균 발포율 (%)	셀구조	셀크기 (mm)	발포특성 시료번호		평균 발포율 (%)	셀구조	셀크기 (mm)
1 발포제 10phr	80kGy	730.7	밀폐셀, 균일	0.62	2 발포제 10phr	80kGy	698.4	밀폐셀, 균일	0.52
	90kGy	571.7	반밀폐셀, 균일	0.33		90kGy	677.4	반밀폐셀, 균일	0.51
	100kGy	568.7	열린셀, 불균일	0.33		100kGy	602.7	열린셀, 불균일	0.60
	120kGy	560.8	"	0.24		120kGy	628.8	"	0.33
3 발포제 10phr	80kGy	857.0	밀폐셀, 균일	0.96	4 발포제 10phr	80kGy	1005.7	밀폐셀, 균일	0.82
	90kGy	452.0	반밀폐셀, 균일	0.41		90kGy	1010.4	반밀폐셀, 균일	0.82
	100kGy	1169.3	열린셀, 불균일	1.02		100kGy	836.5	열린셀, 불균일	0.72
	120kGy	629.2	"	0.53		120kGy	360.0	"	0.35
5 발포제 10phr	80kGy	424.4	밀폐셀, 균일	0.39	6 발포제 10phr	80kGy	985.0	밀폐셀, 균일	0.79
	90kGy	596.9	반밀폐셀, 균일	0.52		90kGy	824.0	반밀폐셀, 균일	0.72
	100kGy	437.3	열린셀, 불균일	0.32		100kGy	698.0	열린셀, 불균일	0.60
	120kGy	458.6	"	0.34		120kGy	444.0	"	0.34
7 발포제 10phr	80kGy	980.0	밀폐셀, 균일	0.80	8 발포제 10phr	80kGy	1041.8	밀폐셀, 균일	0.84
	90kGy	1006.0	반밀폐셀, 균일	0.76		90kGy	912.5	반밀폐셀, 균일	0.66
	100kGy	716.7	열린셀, 불균일	0.72		100kGy	699.9	열린셀, 불균일	0.52
	120kGy	522.7	"	0.50		120kGy	705.0	"	0.45
9 발포제 12.5phr	80kGy	902.9	밀폐셀, 균일	0.79	10 발포제 12.5phr	80kGy	1082.5	밀폐셀, 균일	0.94
	90kGy	851.0	반밀폐셀, 균일	0.62		90kGy	1402.7	반밀폐셀, 균일	1.05
	100kGy	483.3	열린셀, 불균일	0.30		100kGy	793.5	열린셀, 불균일	0.32
	120kGy	541.7	"	0.44		120kGy	572.3	"	0.15
11 발포제 12.5phr	80kGy	1338.2	밀폐셀, 균일	1.04	12 발포제 12.5phr	80kGy	1562.5	밀폐셀, 균일	1.10
	90kGy	847.0	반밀폐셀, 균일	0.65		90kGy	1574.0	반밀폐셀, 균일	1.12
	100kGy	700.0	열린셀, 불균일	0.72		100kGy	802.9	열린셀, 불균일	0.72
	120kGy	394.9	"	0.55		120kGy	925.0	"	0.55
13 발포제 12.5phr	80kGy	325.0	밀폐셀, 균일	0.39	14 발포제 12.5phr	80kGy	583.4	밀폐셀, 균일	0.48
	90kGy	237.5	반밀폐셀, 균일	0.32		90kGy	1000.0	반밀폐셀, 균일	0.78
	100kGy	608.3	열린셀, 불균일	0.50		100kGy	945.0	열린셀, 불균일	0.50
	120kGy	194.5	"	0.24		120kGy	428.0	"	0.24
15 발포제 12.5phr	80kGy	1429.3	밀폐셀, 균일	1.02	16 발포제 12.5phr	80kGy	1457.8	밀폐셀, 균일	0.98
	90kGy	738.8	반밀폐셀, 균일	0.66		90kGy	1036.7	반밀폐셀, 균일	0.76
	100kGy	441.7	열린셀, 불균일	0.32		100kGy	980.0	열린셀, 불균일	0.72
	120kGy	293.3	"	0.25		120kGy	629.2	"	0.55
17 발포제 15phr	80kGy	742.9	밀폐셀, 균일	0.49	18 발포제 15phr	80kGy	1528.8	밀폐셀, 균일	1.23
	90kGy	1052.0	반밀폐셀, 균일	0.82		90kGy	1305.3	반밀폐셀, 균일	0.96
	100kGy	964.5	열린셀, 불균일	0.30		100kGy	1002.5	열린셀, 불균일	0.72
	120kGy	525.0	"	0.24		120kGy	495.8	"	0.51
19 발포제 15phr	80kGy	1714.3	밀폐셀, 균일	1.32	20 발포제 15phr	80kGy	-	-	-
	90kGy	1402.6	반밀폐셀, 균일	1.06		90kGy	-	-	-
	100kGy	788.0	열린셀, 불균일	0.52		100kGy	-	-	-
	120kGy	360.0	"	0.55		120kGy	-	-	-
21 발포제 15phr	80kGy	207.5	밀폐셀, 균일	0.29	22 발포제 15phr	80kGy	452.5	밀폐셀, 균일	0.49
	90kGy	341.8	반밀폐셀, 균일	0.32		90kGy	631.3	반밀폐셀, 균일	0.52
	100kGy	156.7	열린셀, 불균일	0.12		100kGy	382.9	열린셀, 불균일	0.31
	120kGy	169.5	"	0.14		120kGy	460.0	"	0.34
23 발포제 15phr	80kGy	1317.5	밀폐셀, 균일	1.30	24 발포제 15phr	80kGy	-	-	-
	90kGy	1045.5	반밀폐셀, 균일	0.96		90kGy	-	-	-
	100kGy	248.0	열린셀, 불균일	0.21		100kGy	-	-	-
	120kGy	450.0	"	0.35		120kGy	-	-	-

[실시예 3]

광가교 발포체의 제조(10Mev 전자빔 조사장치 이용)

상기한 실시예 2(3Mev전자빔 조사장치에서의 실험)를 통해 광가교에 의한 폴리프로필렌과 재생폴리에틸렌의 발포체의 제조를 위한 적정 광가교 조건을 규명하였으므로, 이를 토대로 두 종류의 폴리프로필렌(PP)을 사용하였

는데, 비교적 가공온도가 낮은 PP740(mp= 135 °C)과 가공온도가 높은 PP301(mp= 147 °C)에 전자빔 가교특성을 향상시키기 위하여 재생 폴리에틸렌을 첨가하고, 수지간의 상용성을 증가시키기 위하여 폴리에틸렌 그래프트 무수말레인산(PEgMA)과, 폴리프로필렌 그래프트 무수말레인산(PPgMA)을 사용하여 블렌드 하였으며, 아래의 [표 5] 및 [표 6]에 나타내었다.

표 5

조성성분		수지					난연제	발포제	비고
시료번호		PP740	PP301	R-PE	PEgMA	EPDM		ADCA	EB (kGy)
난연	1	60		20	10	10	130	12.5	3MeV
	2	50		30	"	"	"	"	(80 ~ 120kGy)
	3	40		40	"	"	"	"	10MeV
	4	30		50	"	"	"	"	(30 ~ 45kGy)
	5		60	20	10	10	130	12.5	3MeV
	6		50	30	"	"	"	"	(80 ~ 120kGy)
	7		40	40	"	"	"	"	10MeV
	8		30	50	"	"	"	"	(30 ~ 45kGy)

<80>

표 6

특성 시료번호			발포특성					난연성
			발포온도/ 소요시간 (°C/min)	평균발포율 (%)	표면 상태	셀구조	셀크기 (mm)	LOI
1	PP740/R-PE/ PEgMA/EPDM =60/20/10/10	30kGy	140-185 / 35'	222	"	열린셀, 균일	0.32	-
		35kGy	"	190	"	"	0.24	-
		40kGy	"	153	"	"	0.24	-
		45kGy	"	150	"	"	0.24	-
2	" =50/30/10/10	30kGy	"	351	"	반밀폐셀, 균일	0.81	-
		35kGy	"	315	"	"	0.61	-
		40kGy	"	300	"	"	0.81	-
		45kGy	"	290	"	"	0.62	-
3	" =40/40/10/10	30kGy	"	802	"	밀폐셀, 균일	0.93	26.5
		35kGy	"	625	"	"	0.74	26.5
		40kGy	"	600	"	"	0.84	26.2
		45kGy	"	560	"	"	0.54	26.0
4	" =30/50/10/10	30kGy	"	990	"	"	1.22	26.5
		35kGy	"	840	"	"	1.32	26.7
		40kGy	"	802	"	"	1.02	26.5
		45kGy	"	605	"	"	0.72	25.7
5	PP301/R-PE/ PEgMA/EPDM =60/20/10/10	30kGy	140-185 / 35'	107	"	열린셀, 균일	0.12	-
		35kGy	"	176	"	"	0.12	-
		40kGy	"	171	"	"	0.12	-
		45kGy	"	119	"	"	0.12	-
6	" =50/30/10/10	30kGy	"	160	"	반밀폐셀, 균일	0.74	-
		35kGy	"	177	"	"	0.21	-
		40kGy	"	181	"	"	0.62	-
		45kGy	"	155	"	"	0.62	-
7	" =40/40/10/10	30kGy	"	506	"	"	0.75	26.0
		35kGy	"	482	"	"	0.42	26.5
		40kGy	"	316	"	"	0.63	26.5
		45kGy	"	401	"	"	0.63	27.6
8	" =30/50/10/10	30kGy	"	990	"	밀폐셀, 균일	0.83	25.4
		35kGy	"	823	"	"	0.85	25.2
		40kGy	"	690	"	"	0.72	26.5
		45kGy	"	491	"	"	0.72	27.6

<81>

<82>

상기 [표 5]와 [표 6]을 참조하여 도5를 살펴보면, 폴리프로필렌의 함유량이 증가하면 열린셀이 많이 관찰되고, 셀의 크기가 일정하지 않았으며, 재생폴리에틸렌의 함유량이 증가할수록 셀이 안정됨을 확인할 수 있었다. 이는 도7의 전자현미경 사진과 같이, 조성 및 광조사량 변화에 따른 셀 구조의 변화를 재확인하였고, 난연제의 분산이 잘 되어 있음을 관찰하였다.

<83>

그리고, 아래의 [표 7]에 대표적으로 난연조성인 시료 1~4에 대한 조성비와 광조사량에 따른 발포특성, LOI 및 콘칼로미터로부터 측정값인 평균 및 최대열방출속도, 일산화탄소량, 차 생성량과 그리고 UL94 시험결과를 나타내었는데, PP의 함유량이 높으면 발포율이 낮고, 시료 3과 시료 4의 경우 LOI가 26.5, 26.7이고, UL94 V-1에 준하는 우수한 난연성을 가짐을, 차 생성량은 모두 50%이상의 값을 보여주었다. 따라서 화학가교 및 광가교방식을 이용하고 난연도에 있어 LOI 25.4~27.6을 갖고, UL-94 V-1 등급으로 비교적 높은 난연도를 갖고, 약 1000%의 발포율을 갖는 난연 가교발포체를 제조하였고, 또한 밀폐셀로 균일하고, 1700% 이상의 매우 양호한 비난연 가교 발포체를 제조하였다.

표 7

특성 시료번호	평균 발포율 (%)	한계 산 소지수 (LOI)	평균 열방출 속도 (A-HRR, kW/m ²)	최대 열방출속 도 (M-HRR, kW/m ²)	일산화탄 소량 (COY, kg/kg)	차 생성 량 (char yield, %)	UL-94 After flame time(sec) /V-series
1 (35kGy, 10MeV)	190	-	131.05	281.9	0.166	50.2	-
2 (")	315	-	113.98	276.2	0.138	53.3	-
3 (")	625	26.5	99.58	278.9	0.125	53.2	25/V-1
4 (")	840	26.7	93.22	267.0	0.110	51.1	28/V-1

LOI; limiting oxygen index, A-HRR; average heat release rate, M-HRR; maximum heat release rate, COY; average carbon monoxide yield, char yield data

<84>

<85>

상기 [표 5]와 [표 6] 및 [표 7]의 실험결과로부터 수지 조성비가 폴리프로필렌 30~50중량%, 재생폴리에틸렌 30~50중량%, 재생에틸렌비닐 공중합체 0~30중량%, 에틸렌 프로필렌 공중합체 0~10중량%, 폴리에틸렌 그래프트 무수말레인산 10~20중량%, 폴리프로필렌 그래프트 무수말레인산 0~10중량%일 경우, 평균발포율 900~1760%를 갖고, 대체적으로 밀폐셀로 균일함으로써 발포성이 우수한 비난연 가교발포체를 얻을 수 있는 바람직한 배합 및 가공조건이라는 것을 규명할 수 있었다.

발명의 효과

<86>

상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 폴리프로필렌 발포체의 제조시 재생폴리에틸렌을 통한 화학가교 및 광가교를 원활히 유도함은 물론 가교효율을 극대화시킬 수 있으며, 환경친화성, 안전성, 기계적 물성을 보다 개선하여 난연성과 경제성이 보다 우수한 제품으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라 폐자원의 효율적인 재활용을 추구하여 전자, 전기, 건축, 등의 광범위한 분야에 매우 유용하게 적용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<1>

도1은 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 발포체의 시료1~4의 셀구조를 보인 전자현미경 사진,

<2>

도2는 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5~8의 셀구조를 보인 전자현미경 사진,

<3>

도3은 본 발명의 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5와 7의 셀구조를 보인 이미지분석장치 사진,

<4>

도4는 본 발명의 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료15의 셀구조를 보인 전자현미경 사진,

<5>

도5는 본 발명의 또 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5~8의 셀구조를 보인 이미지분석장치 사진,

<6>

도6은 본 발명의 또 다른 실시예에 의해 제조된 발포체의 시료5~8의 셀구조 및 첨가제분산도를 보인 전자현미경 사진.

도면

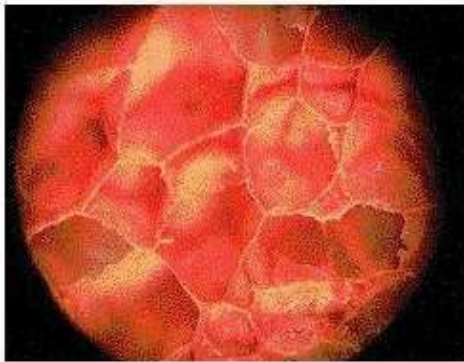
도면1



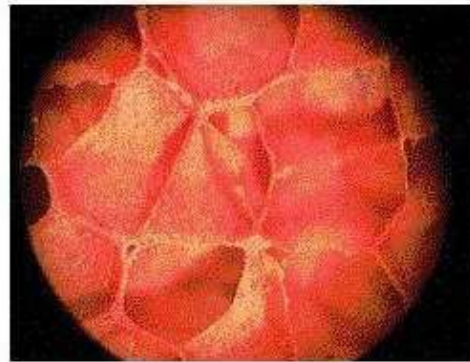
(시료 1)



(시료 2)



(시료 3)



(시료 4)

도면2



(시료 5)



(시료 6)

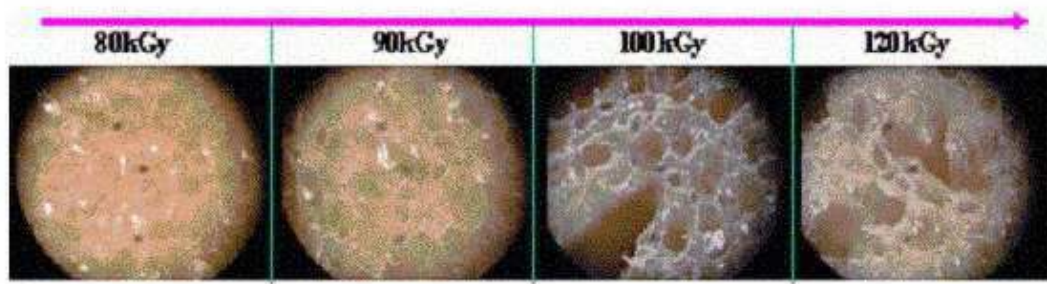


(시료 7)

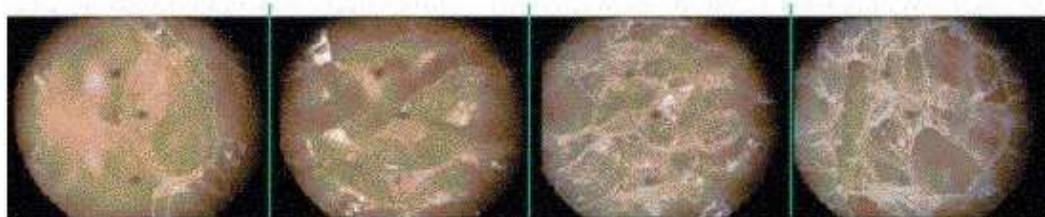


(시료 8)

도면3



(시료 5)



(시료 7)

도면4



80kGy



90kGy



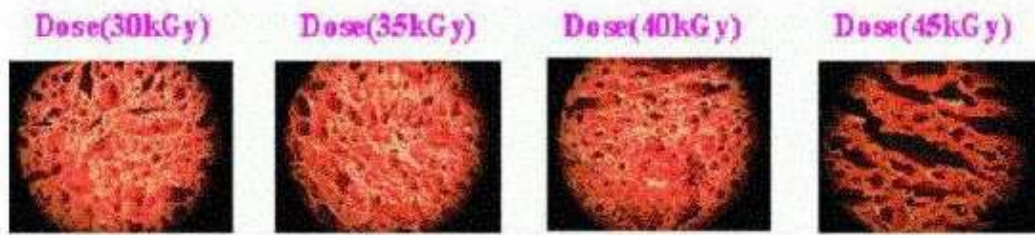
100kGy



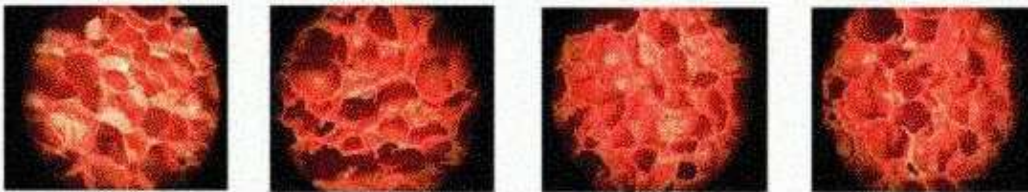
120kGy

(시료 15)

도면5



(시료 5)



(시료 6)



(시료 7)



(시료 8)

도면6

