



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2010 年 2 月
碩士學位論文

난연성 LDPE 발포체의
전자선 가교 특성에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 久 煥

난연성 LDPE 발포체의
전자선 가교 특성에 관한 연구

On the Properties of Electron-beam crosslinking
of Flame Retarding LDPE Foams

2010 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 久 煥

난연성 LDPE 발포체의
전자선 가교 특성에 관한 연구

指導教授 崔 載 坤

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2009 年 11 月 日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 久 煥

金久煥의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 曹秉旭 印

委員 朝鮮大學校 教授 李昌勳 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔載坤 印

2009 年 11月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES LIST OF FIGURES ABSTRACT

제 I 장 서 론	1
1. 1. 난연제	1
가. 난연제의 개요	1
나. 난연제의 정의 및 기본 메카니즘	2
다. 무기난연제의 난연 특성	3
1. 2. 고분자재료 발포	4
1. 3. 화학가교와 전자선 가교의 비교	5
가. 유기과산화물의 화학가교	5
나. 전자선 조사 가교	6
1. 4. 가교도가 발포체에 미치는 영향	7
1. 5. 플라이 애쉬 (Fly Ash)	8
1. 6. 인조대리석 (surface material)	9
1. 7. 연구 목적	10

제 II 장 실험

2. 1. 재료 및 기기	11
가. 재료	11
나. 기기	13
2. 2. 난연 폴리 에틸렌 발포체 제조	13
가. 발포 시편 제조	13

나. 전자선 조사량 조건	19
2. 3. 분석	20
가. 겔 함량	20
나. 발포특성	20
다. 모폴로지 분석	22
나. 열 분석	22
다. LOI 분석	22

제 III 장 결과 및 고찰

3. 1. 발포체의 겔 함량	23
3. 2. 발포체의 발포특성	27
3. 3. 발포체의 모폴로지 분석	31
3. 4. 발포체의 열적 특성 조사	36
3. 5. 발포체의 한계산소지수 분석	39

제 IV 장 결 론

42

REFERENCES

43

LIST OF TABLES

Table 1.1. Mechanism of flame retardant material-----	2
Table 1.2. Classification of flame retardant material-----	3
Table 1.3. The material properties of surface material-----	9
Table 2.1. TGA Data obtained for flame retardants(N ₂ atmosphere)-----	12
Table 2.2. Composition of the LDPE blends used in chemical cross-linking-----	14
Table 2.3. Composition in the EB cross-linked LDPE blends-----	15
Table 2.4. Experimental conditions of electron beam irradiation on the LDPE blends-----	19
Table 3.1. Gel content in the LDPE foams with chemical cross-linking-----	24
Table 3.2. Gel content in the EB cross-linked LDPE foams-----	25
Table 3.3. Foaming characteristics of the LDPE foams with chemical cross-linking-----	28
Table 3.4. Foaming characteristics in the EB cross-linked LDPE foams-----	29
Table 3.5. TGA Data of the LDPE foams with chemical cross-linking (N ₂ atmosphere)-----	38
Table 3.6. TGA Data summarried for 60 kGy EB cross-linked LDPE foams (N ₂ atmosphere)-----	39
Table 3.7. LOI values of the LDPE foams with chemical cross-linking-----	41
Table 3.8. LOI values of the EB cross-linked LDPE foams-----	42

LIST OF FIGURES

Figure 1.1. The combustion process (schematic)-----	1
Figure 1.2. Formation of foam-----	4
Figure 1.3. Expandability vs. contents of DCP (at ADCA 5 phr)-----	7
Figure 2.1. TGA curves obtained for Flame retardants(N ₂ atmosphere)-----	12
Figure 2.2. Experimental procedure of the LDPE blends used in chemical cross-linking-----	17
Figure 2.3. Experimental procedure in the EB cross-linked LDPE blends-----	18
Figure 2.4. An extraction apparatus for measuring gel content-----	21
Figure 3.1. Graphical representation of gel content in the LDPE foams with chemical cross-linking-----	26
Figure 3.2. Graphical representation of gel content in the EB cross-linked LDPE foams-----	26
Figure 3.3. Histogrammic representation of foaming properties of the LDPE foams with chemical cross-linking-----	30
Figure 3.4. Histogrammic representation of foaming properties in the EB cross-linked LDPE foams-----	30
Figure 3.5. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the LDPE foam (specimen 3-1)-----	33
Figure 3.6. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the LDPE foam (specimen 3-2)-----	33
Figure 3.7. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the LDPE foam (specimen 3-3)-----	34
Figure 3.8. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the EB cross-linked LDPE foam (specimen 6-4)-----	34
Figure 3.9. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the EB cross-linked LDPE foam (specimen 8-4)-----	35
Figure 3.10. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the EB cross-linked LDPE foam (specimen 10-4)-----	35

Figure 3.11. TGA curves of the LDPE foams with chemical cross-linking (N ₂ atmosphere) -----	38
Figure 3.12. TGA curves obtained for EB cross-linked LDPE foams (N ₂ atmosphere) -----	39

ABSTRACT

On the Properties of Electron-beam crosslinking of Flame Retarding LDPE Foams

By Kim, Gu-Hwan

Advisor : Prof. Choi, Jae-Kon, Ph.D.

Department of Advanced Parts and
Materials Engineering

Graduate school of Chosun University

The improvement of flame retardant behavior of low density polyethylene (LDPE) foams was conducted by formulating various, material i.e. LDPE, inorganic flame retardants, fly ash, surface material, cross-linking agent and activator. Here, the surface material is expected to be very useful for flame retardant because which consists of various materials such as PMMA, aluminium trihydroxide (ATH), alumina and silica etc. The ATH can be used for improving a flame retardancy of polymeric composites because which can absorb the heat (470 kcal/kg) and resulting in decrease of a smoke emitted at a fire atmosphere. And an fly ash modified physically was used to improve a flame retardancy.

As a cross-linking agent ratio (2~4 phr) and an electron beam dose (30~60 kGy) increased, gel contents increased. The same increasement was also observed with increasing content of the surface material. The expandability increased as the surface material increase but the fly ash decrease. High expandability was clearly observed for the LDPE foams cross-linked not only by the chemical agent for 2 phr (759~1391 %) but also by the electron beam irradiations during 60 kGy (1080~1536 %). In addition, closed-cell structures were observed for each LDPE foam. For TGA, all the LDPE foams did not show any apparent expected for the initial and

maximum decomposition temperatures. In contrast, final residues decrease as the fly ash decreases (the surface material increases). The fire retardancy was indicated by the LOI values of 24~25. As the expandability increases, LOI values decrease as well. Therefore, we showed that both the fly ash and the surface material could be used candidates for LDPE foams with an excellent expandability and a flame retardancy.

제 1 장 서 론

1.1. 난연제

가. 난연제의 개요

현대 산업에 있어서 고분자는 필수 불가결한 물질이고 생활필수품에서부터 건축, 전기, 자동차, 반도체, 의료용 및 항공우주산업에 이르기까지 광범위하게 적용되고 있다. 그러나 고분자는 일반적으로 열에 취약하여 연소원 (ignition source)이 있을 경우, 열에 의해 고분자사슬이 분해되어 생성된 부산물이 공기 중의 산소와 반응을 하게 되고 이후 연속 반응이 진행된다. 이와 관련하여 Figure 1.1에 고분자의 연소 과정을 나타내었다.

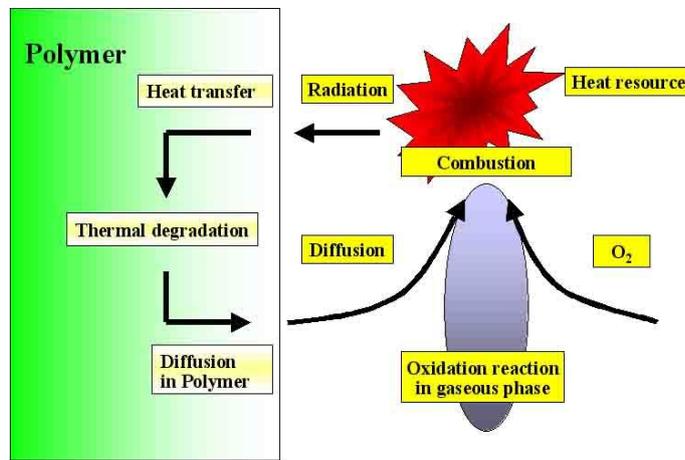


Figure 1.1. The combustion process (schematic)

연속 반응에서는 고분자가 열분해가 시작되는 반응에서 필요했던 에너지 이상의 열 에너지를 방출하게 되며, 연소 후 이산화탄소 등의 연소 생성물을 생성시킨다. 연소에 의해 발생하는 화재는 재산 및 인명에 대한 직접적인 피해를 주며, 연소 가스에 의해 발생하는 분해 생성물이나 연소 생성물은 독성이 있거나 부식성이 있는 경우, 역시 인명 살상 및 기기 부식을 야기시키고, 아울러 대피, 소화 및 화재 후 복구 지연을 일으킨다. 이러한 단점으로 인하여 세계 각국에서는 화재 발생 가능성이 있는 제품, 특히 가전, OA 기기 제품에는 난연 재료의 사용을 의무화하고 있으며 중량이 큰 대형 부품에서는 난연 성질이 우수한 제품을 사용하도록 하고 있다. ^{1~2)}

나. 난연제의 정의 및 기본 메카니즘

난연제란 고분자 재료의 연소하기 쉬운 성질을 물리화학적으로 개선해 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질 즉, 고분자 재료에 할로젠, 인, 질소 및 무기금속수산화물 등의 난연성 부여 효과가 큰 화합물을 첨가함으로써 발화를 늦춰주고, 연소의 확대를 막아주는 물질이다. 이러한 난연제의 요구 성능은 첫째, 연소 시 발연 및 독성가스 발생이 적어야 하고, 둘째, 원재료 및 첨가제에 대한 혼합성이 우수하여 분산성이 좋아야 하며, 셋째, 제품의 성형가공 온도에서 충분한 열안정성 확보로 성형공정에서 분해를 일으키지 않고, 난연제가 최종제품으로부터 migration out되지 않아야하고, 넷째, 제품 물성 (기계적, 전기적, 성형 가공성 등)에 악영향을 주지 않아야 한다.

난연제는 플라스틱의 연소과정 중 가열·분해·발연 등의 특정한 연소단계를 방해함으로써 연소를 억제하거나 완화시켜 난연효과를 나타낸다. 이 연소단계를 방해하는 반응 메카니즘은 크게 물리적인 반응과 화학적인 반응으로 나눌 수 있는데 Table 1.1에 세분화하여 자세히 나타내었다. ^{3~12)}

Table 1.1. Mechanism of flame retardant material

	난연 방법	메카니즘	난연제 종류
Physical Action	냉각	흡열반응 등에 의해서 주변 온도를 떨어뜨려 연소반응 지연	무기계, Halogen/Antimony oxide계, Halogen/Antimonyoxide/Boron계
	보호막 형성	열, 가연성기체, 산소 등 이동방지를 통하여 연소반응 지연(기체상, 고체상)	무기계, 유기 Silicone계 화합물 Halogen/Antimony oxide/Boro계, Halogen계(기체상)
	가연성분 회석	비가연성 물질 생성을 촉진시켜 가연성분 회석	Halogen/Antimony oxide계, 인계 Halogen계, 무기계
Chemical Action	활성 라디칼 흡수	고분자 분해 방지 및 지연을 통한 연소화과정 지연	Halogen계, 인계 Halogen/Antimony oxide계
	보호막 형성	고분자 이중결합에 의한 carbonaceous층 형성(기체상, 고체상)	인계
	고분자 흐름성 증가	연소시 고분자 흐름성을 증가시켜 화염으로부터 격리	

다. 무기난연제의 난연 특성

난연제는 Table 1.2에 나타내었듯이 크게 첨가형과 반응형으로 분류된다. 첨가형은 물리적으로 고분자에 난연제를 첨가해서 난연성을 향상시키지만 반응형은 고분자를 제조할 때 일부에 난연제를 첨가해서 화학반응을 시키고 난연성을 향상시키는 방법이다. 첨가형에서 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류된다.

Table 1.2. Classification of flame retardant material

난연제	첨가형	유기난연제	인계 질소계 (멜라민계) 할로젠계 기타 (인/질소계, 인/할로젠계 등)
		무기난연제	수산화알루미늄 수산화마그네슘 안티몬 붕소화합물 기타 (zinc borate 등)
	반응형		비닐화합물 산기를 함유한 화합물 수산기를 함유한 화합물 에폭시를 함유한 화합물

무기계 난연제는 유기계 난연제와는 다르게 열에 의하여 휘발되지 않으며 분해되어 물, 이산화탄소, 이산화황, 염산 등과 같은 기체를 방출하게 되며 대부분 흡열반응이다. 기체상에서는 가연성 기체를 희석시키며 플라스틱 표면에 도포하여 산소의 접근을 방지하게 된다. 동시에 고체상의 표면에서 흡열반응을 통하여 플라스틱 냉각 및 열분해 생성물의 생성을 감소시키는 효과가 있다. 무기계 난연제는 난연제 중에서 사용량이 가장 많은 수산화알루미늄, 그 다음으로 수산화마그네슘, 안티몬계 등이 있다.

수산화알루미늄은 무기계의 난연제로 무독성, 저발연성으로 가공기계의 부식성이 적고 전기절연성도 우수하며 가격이 싸기 때문에 현재 가전제품, 자동차, 건재, 전선, 케이블 등의 분야에 난연 충전제로 사용되고 있어 난연시장 전체의 30%를 차지하고 있다. 수산화알루미늄은 기본적으로 흡열량이 470 kcal/kg로 높고, 고분자의 온도가 낮도록 연소를 억제한다.

수산화마그네슘은 열분해온도가 높아 플라스틱 가공 시 비교적 안정적으로 사용되는 난연제이다. Al(OH)₃의 단점인 낮은 탈수개시온도에 비해, Mg(OH)₂는 분해개시온도가 250 °C 이상으로 플라스틱의 가공온도에서 안정적이다. ^{3~12)}

1.2. 고분자재료 발포

고분자 발포체란 기포가 고체 상태의 고분자내에 공존하고 있는 이중상태의 물체를 말한다. 고분자 발포체는 유동상태에서 수많은 기포를 분산시킨 후 여러 가지 방법으로 이 상태를 안정화 및 고체화시켜 제조한다. 기포를 분산시키는 방법으로는 액상의 고분자 물질을 기계적으로 저어줌으로서 공기를 액체 속에 분산시키는 방법, freon, pentane 과 같은 비점이 낮은 발포제 (blowing agent)를 액체 속에 분산시켜 비점 이상으로 가열하는 방법, azo화합물과 같은 발포제를 가열하면서 분해시켜 기체를 발생시킨 후 발포시키는 방법, 알루미늄 같은 금속 분말을 분산시킨 후 산 또는 알칼리를 가하여 기체를 발생시키는 방법 등이 있으며, 일반적으로 발포 공정은 Figure. 1.2와 같이 발포 개시 단계 (initiation), 기포 성장 (growth), 안정화 (stabilization) 등의 세 가지 단계로 분류된다. 발포 개시 단계에서는 고분자가 용융 상태에서 발포제가 포화된 상태의 단일상으로 분포되어 있다가 과포화상태에 도달하면서 최초로 기포 (cell)가 생성되는 과정이다. 기포 성장에서는 발포제가 분해되어 기포 (cell)가 생성되면 그 형태는 이론상 구형이고, 시간이 지나면서 구형체 내외부의 압력차 (ΔP)에 의해 크기가 성장한다. 이때 표면장력이 증가하면 기존 상태의 기포크기를 유지하려는 힘이 커지게 되므로 동일한 압력차 하에서 성장속도는 느려지거나 최초의 기포크기를 유지하게 된다. 반대로 표면장력이 감소하면 인근에 있는 기포끼리 합쳐져 보다 큰 기포를 형성한다. 저밀도 고발포체의 경우는 기포와 기포사이의 막 (membrane)이 점점 얇아져 개방된 기포 (open cell)구조를 갖거나 막이 파괴되는 현상이 발생할 수 있다. 따라서 기포의 안정화가 중요하며, 이는 용융된 수지의 점도가 증가하면서 진행된다. ^{13~23)}

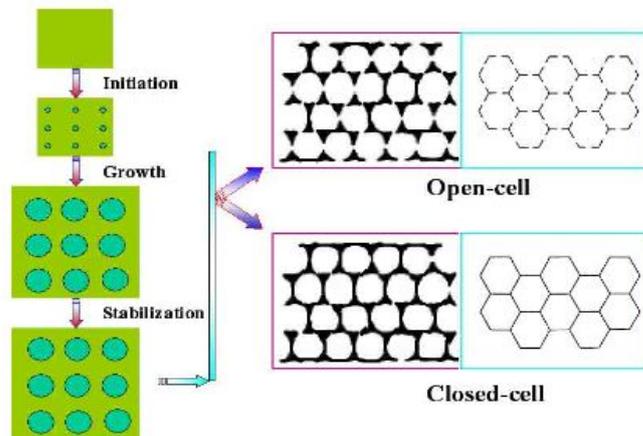


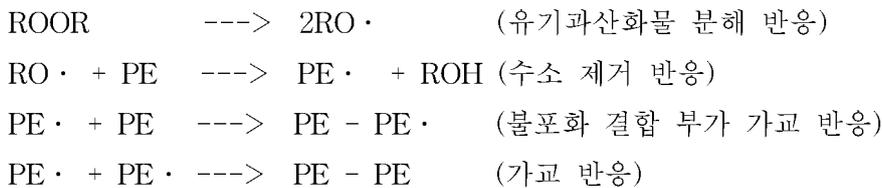
Figure 1.2. Formation of foam

1.3. 화학가교와 전자선 가교와의 비교

전자선 가교 방법은 장치가 고가이며, 전자선의 투과능력 및 조사 폭에 한계가 있다는 단점이 있으나 상온에서 단시간 내에 가교가 가능하고 첨가제 등에 의한 불순물의 작용이 없다는 장점이 있어 최근에 많이 이용되고 있다. 또한 가교도 조절 및 가교효율을 극대화할 수 있어 셀 구조의 균일성과 표면특성이 양호하고, 가교제를 사용하지 않아 선 가교에 따른 불량이 감소하며, 발포소요시간이 단축되어 대량생산 시 화학가교방식에 비해 경제적인 장점이 있다. 반면에 설비비와 유지비가 고가이고 안정상에 문제점이 단점으로 지적되고 있다. ^{13~23)}

가. 유기과산화물의 화학가교

유기과산화합물은 일반적으로 과산화수소의 유도체로 과산화수소의 수소1개나2개가 다른 유기 라디칼로 치환된 화합물이다. 이것은 분자 내에 결합에너지가 20~40 kcal/mol 정도로 낮고 불안정한 -O-O- 결합을 갖고 있어 열이나 빛에 의해 쉽게 분해되거나 환원성 물질과 반응하여 라디칼을 발생한다. 이 유기라디칼은 수지내의 수소를 빼내고 이것에 의해 생기는 고분자라디칼이 재결합 -C-C- 결합을 형성해 거대분자를 형성한다. 이러한 가교반응 메카니즘은 다음과 같다. ^{13~23)}



나. 전자선조사 가교

전자선 또는 α 선, β 선, γ 선 조사 가교법은 화학 가교법에 비해 비교적 새롭게 실용화된 방법으로 가교효율 및 속도는 수지의 분자량, 분자량분포, 결정화도, 불포화결합의 유무 등과 가교온도에 영향을 받는다. 또한 공기 중의 산소가 존재할 때보다 진공상태에서 가교반응은 더욱 용이하며, 수지의 결정상태 및 배향도가 겔(gel)화에 영향을 미치게 된다. 조사장치는 고에너지 형태와 저에너지 형태 두 종류가 있으며, 폴리에틸렌 가교에는 주로 후자가 이용되고 통상 30eV당 1개의 라디칼이 생성된다고 알려져 있다. 고분자 재료의 전자선에 대한 노출은 많은 변화가 나타나며, 재료 자체의 고유한 결합을 변화시켜 구조적으로 하나의 거대분자 또는 망상 구조로 변화되게 하기도 한다. 전자선 조사에 의해 고분자 재료에 전자선이 충돌하면 사슬상에 라디칼이 생성되며, 잘려나간 수소원자들끼리의 결합으로 고분자 재료는 다른 사슬과 결합하여 가교되거나 인접한 사슬과 결합하여 주사슬의 이중결합을 이루기도 한다. 조사에 의한 PE 사슬에 전자선이 충돌하면 사슬에서 수소원자가 먼저 떨어져 나간다. 이후 이웃 사슬에 있는 인접위치로부터 다른 수소원자가 제거되고, 다른 사슬의 라디칼과 결합하여 가교반응을 일으키거나 가교에 덧붙여 고분자사슬에 이중결합을 생성한다. 고분자 재료의 전자선에 대한 직접적인 영향은 수소와 메틸 이온이 초기에 분리된 후 수소 분자와 메탄이 고분자 재료의 쇠에서 떨어져 나와 결합하게 된다. 고분자 형태에 따른 전자선 조사에서 $-(CH_2-CR_1R_2)_n-$ 의 구조를 가지는 고분자는 주로 전자선에 대해 절단이 우세하게 나타나며, 측쇄에 탄화수소를 가지는 고분자는 가교보다 절단이 우세하고, 고분자 주쇄에 C-O결합을 가지는 기가 있는 경우에는 분해가 쉽게 이루어진다. 또한 polyacetal 과 같이 고분자에 C-O기가 반복적으로 연결된 곳에서는 절단이 매우 빠르게 진행되고, polystyrene과 같이 벤젠고리를 가지거나 열적 안정성이 있는 것은 방사선에 비교적 안정하다. ^{13~23)}

1.4. 가교도가 발포체에 미치는 영향

폴리에틸렌은 가교도에 따라 발포온도에서 viscoelastic한 성질이 크게 변화된다. 즉 폴리에틸렌의 가교도가 증가함에 따라 발포온도에서 그 modulus가 증가하며 그 결과 발포 cell이 발포제로부터 생성되는 가스압력을 잘 견디며 붕괴되지 않고 성장할 수 있어 고배율을 갖는 발포체가 생성될 수 있다. 이와 같은 이유로서 특히 고배율 폴리에틸렌 발포해 제조에 가교도는 가장 중요한 요소가 된다. Figure 1.3에는 가교제농도에 따른 유효발포율을 나타내었다. 즉 가교제 농도가 증가됨에 따라 유효발포율도 증가됨을 볼 수 있다. 이는 즉 붕괴되지 않고 cell이 잘 성장됨을 말하며 가교제 농도가 0.3 phr 일때 가장 유효발포율이 높은 90 %를 갖는 상태에 이르렀다가 가교제 농도가 증가함에 따라 유효발포율이 급격히 감소됨을 알 수 있다. 일정한 가교도 이상에서는 그 modulus가 또 너무 커서 cell 성장에 장애를 가져온다. 다시 말하여 발포제가 분해되어 생기는 가스로 인하여 cell의 내부압력은 증가되는데 cell의 벽이 단단하여 늘어나지 않아 터지는 현상을 갖게 된다. 그러므로 가스를 완전히 cell 성장에 사용할 수 없으며 생성된 발포체의 물성은 물론 외관 역시 수려하지 못하게 된다. ^{13~23)}

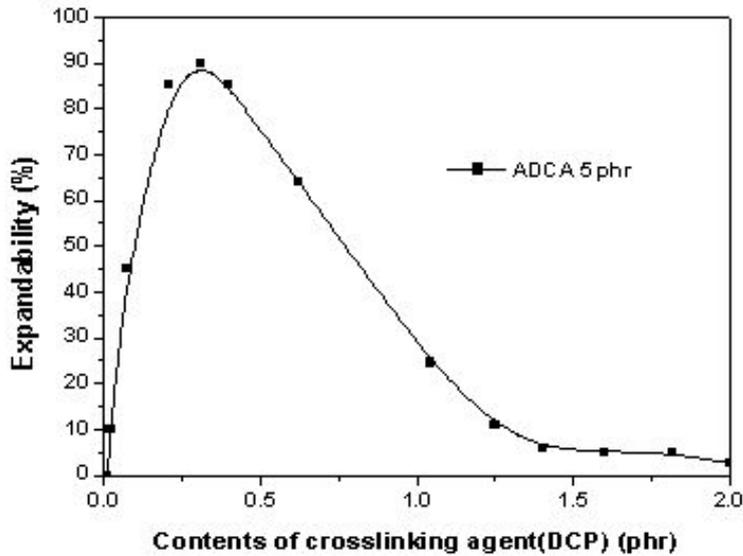


Figure 1.3. Expandability vs. contents of DCP (at ADCA 5 phr)

1.5. 플라이 애쉬 (Fly Ash, FA)

플라이 애쉬는 대부분 화력발전소에서 석탄을 미분말 형태의 연료로 사용하는 과정에서 이를 연소시킬 때 발생하는 석탄회의 일부로써, 굴뚝을 통해 대기 중으로 확산되는 재의 미립자를 집진장치를 이용하여 포집한 것으로 용융상태의 연소가스가 배기연도에 도달하여 급속히 냉각되기 때문에 표면장력에 의하여 구형상태의 입자로 응고하게 되는 인공 포졸란의 한 가지이다. 포졸란이란 “그 자체로는 물과 반응해서 경화하는 성질을 가지지 않지만, 물의 존재 하에서 석회와 반응하여 경화하는 반응성이 높은 실리카 또는 실리케이트” 라고 정의되고 있다.

ASTM 기준에서는 산화물의 주요 성분인 이산화규소 (SiO_2), 알루미나 (Al_2O_3), 산화철 (Fe_2O_3) 함유량으로 플라이 애쉬를 분류하고 있다. 플라이 애쉬의 화학 성분은 원탄의 품질, 종류, 보일러의 구조 및 운전상태, 집진기 형식 등에 따라 다르지만, 일반적으로 이산화규소 (SiO_2)가 가장 많이 함유되어 있고, 다음으로 알루미나 (Al_2O_3), 산화철 (Fe_2O_3), 탄소 (C) 등의 순으로 함유되어 있다. 이와 같이 플라이 애쉬는 여러 가지 형태로 산화물이 존재한다. 플라이 애쉬의 포졸란 반응은 실리카의 형태, 유리 입자의 조성, 비율에 따라 차이가 있지만, 주로 C-S-H (칼슘 실리카 수화물) 또는 C-A-H (칼슘 알루미네이트 수화물)을 형성하면서 겔상의 2차 수화물을 생성하고 플라이 애쉬와 다른 물질의 결합력을 증진시킨다. 플라이 애쉬의 비중은 1.9~3.02정도이지만 대부분 2.2~2.8정도이며, 철분의 함량이 클수록 비중이 증가하는 반면, 탄소량이 증가되면 비중은 감소하게 된다. 플라이 애쉬의 분말도는 2360~6430 cm^2/g 의 범위에 있으며 이산화규소 (SiO_2)의 함유량과 더불어 포졸란 활성을 지배하는 중요 인자로서 다른 물질과의 결합성에 큰 영향을 미친다. 플라이 애쉬의 입자는 원료와 석탄이 균일성, 연소에 앞서 분쇄정도, 연소 환경 (연소 온도, 산소 공급 방법), 연소의 균일성 및 집진기의 형태에 따라 차이가 있다. 플라이 애쉬 입자의 대부분은 유리질 구형 상태이다. 일반적으로 F급 플라이 애쉬는 구형을 띄며, 입자형상으로 인하여 Ball Bearing 작용을 하여, 유동성을 증가시키며 고분자 사이의 공극을 증진시켜 줌으로써 블리딩 및 재료 분리 등을 감소시키는 역할을 한다. ^{24~25)}

1.6. 인조대리석 (Surface Material, SM)

인조대리석은 천연의 광석분 또는 합성 무기재료 분말을 충전제로 하여 수지로 경화시킨 후 압축 프레스로 성형한 제품으로 1960년대 초부터 독일, 러시아, 일본, 및 미국 등의 선진국을 중심으로 콘크리트 구조물의 보수재, 바닥재, 포장재, 방수재 등에 대한 연구·개발이 시작되었고 최근에는 인조대리석의 기능성을 이용한 방진제품, 방사선폐기물과 같은 특수처분용기, 절연제품 및 예술품 등에 대한 연구가 진행되고 있다.

인조 대리석은 60~65 % 정도의 $Al(OH)_3$ 과 35~40 % 정도의 PMMA수지, 그 외 polyester, epoxy, polyurethane 등의 수지와 소량의 인으로 구성되어 있으며 인조 대리석의 주성분인 $Al(OH)_3$ 은 무기계 난연제로 전체의 30 %를 차지하고 무독성 (비할로겐계), 저발연성으로 가공기계의 부식성이 적고 전기절연성이 우수하여 가격이 싸서 여러 분야의 난연 충전제로 사용된다. 특히 적인, 카본블랙 등과 함께 사용하면 난연효과가 향상된다.

Table 1.3과 같은 장점으로 매년 생산량이 급증함에 따라 생산과정에서 발생하는 폐인조대리석 발생량 또한 급증하고 있는 추세이며, 사업장 폐기물로 취급되어 대부분 매립 처분되고 있어 환경오염 문제를 낳고 있다. 따라서 선진국에서는 폐인조대리석을 열분해 시켜 원료로 회수하여 사용하거나 분쇄하여 인조대리석을 제조하는 충전재 등으로 재활용하고 있다. 폐인조대리석은 생산량의 10~15 %정도 발생되어 원자재비용과 폐인조대리석의 처분비용으로 생산업체의 경제적 부담이 된다. 하지만 폐인조대리석을 사용하여 난연성 폴리에틸렌 발포체로 재활용한다면 플라스틱 제조원가 절감, 환경오염 방지, 폐기물 처리비용 감소 등으로 사회·경제적인 파급효과가 클 것이다. ^{26~29)}

Table 1.3. The material properties of surface material

내구성	<ul style="list-style-type: none"> 천연석보다 높은 굴곡강도와 압축강도를 가져, 일상생활에서 발생하는 충격이나 굽힘 등에 강함
내열성	<ul style="list-style-type: none"> 외부에서 열원이 가해지거나 뜨거운 물이 닿아도 뛰어난 열안정성을 지녀 색상이나 형태의 변화가 없음
내화학적성	<ul style="list-style-type: none"> 산, 알칼리, 유기용제 등에 변색이나 변형이 없어 물로 씻어내면 간단하게 제거됨
난연성	<ul style="list-style-type: none"> 불꽃이 닿아도 유독 가스를 발생시키지 않는 난연 소재
친환경성	<ul style="list-style-type: none"> 무독성, 불활성, 저자극성인 친환경 소재

1.7. 연구 목적

최근에는 새로운 난연제의 개발은 환경문제를 고려한 방향으로, 즉 환경친화성에 주안점을 두고 이루어지고 있으며, 이는 곧 난연제의 급격한 변화를 야기시키고 있다. 과거 몇 년 전만 하더라도 경제성을 가미한 새로운 난연화 방법 및 난연제의 생산 등에 관한 연구가 주를 이루었으나 현재는 환경친화성이 배제된 우수한 물성은 유용가치의 저하를 가져오므로 환경친화성을 고려한 난연제 및 난연재료의 개발이 이루어지고 있다. 현재 난연제에 대한 사회적 요구는 안전성, 폐기처리와 함께 재활용으로 요약될 수 있으며, 향후 제품을 최종 처리하는데 있어서 사회적 문제에 대한 책임을 업체들에 묻는 범위가 넓어져, 환경 규격이나 규제에 적극 대응할 수 있게 될 것으로 보인다.

본 연구에서는 폐자원 재활용 차원에서 폐 fly ash 와 surface material을, 환경친화성인 무기계 및 인계 난연제와 함께 사용하여 가교 LDPE 난연 발포체를 개발하고자 하였다. 발포체들의 가교방법으로는 화학가교제 및 전자선 조사에 의해서 행하였으며, 발포체들의 발포특성 (발포율, 셀 구조 등), 난연특성 (한계산소지수) 및 열적특성 (TGA)을 조사하였다. 특히 폐 fly ash 와 surface material 조성에 따른 발포체들의 난연특성과 화학가교제 및 전자선 가교를 통해 가교도 조절 및 가교효율 극대화를 통한 발포특성 및 가공성 향상에도 중점을 두었다.

제 2 장 실험

2.1. 재료 및 기기

가. 재료

사용된 수지와 첨가제는 실공정상에서의 실험적 오차를 줄이기 위해 정제 없이 공업용 그대로 사용하였다.

수지로는 LG화학에서 제조한 저밀도폴리에틸렌 (low density polyethylene, LDPE)을 사용하였고, 난연제로는 환경적인 면과 가공성에 미치는 영향을 고려하여 할로젠계 난연제를 배제하고 무기계 난연제인 Kyowa Chem.에서 제조한 수산화마그네슘 (Magnesium hydroxide, $Mg(OH)_2$), 인/질소계 난연제인 Rinkagaku에서 제조한 적인 (red phosphorus, RP) 및 Budenheim에서 제조한 암모늄 폴리포스페이트 (ammonium polyphosphate, APP)를 사용하였다, 또한 폐고분자 재료의 재활용, 환경친화성 및 안정성을 고려하여 (주)금륜의 플라이애시 (fly ash, FA)와 LG화학의 인조대리석 폐분말 (surface material, SM)을 건조하여 사용하였다. 발포제는 아조계화합물인 azodicarbonamide류 (ADCA)의 cellcom-ACMP를 사용하였고, 가교제는 과산화물인 DCP (dicumylperoxide)를 사용하였다.

Table 2.1과 Figure 2.1에 원재료인 난연제들의 열적특성을 나타내었다. 난연제들의 열적특성을 간략하면, Figure 2.1의 TGA curves에서 볼 수 있듯이 0.5 % 중량손실일 때의 분해온도는 난연제 b를 제외한 난연제 a가 188 °C로 가장 높았고, c (151 °C), e (141 °C), d (126 °C)의 순으로 낮았다. 5.0 % 중량손실일 때의 분해온도는 난연제 b를 제외한 난연제 c가 352 °C로 가장 높았고, a (338 °C), e (296 °C), b (250 °C)의 순으로 낮았다. 최대 분해 온도에서는 난연제 b를 제외한 난연제 e가 567 °C로 가장 높았고, d (487 °C), c (374 °C), a (371 °C)의 순으로 낮았다. 785°C에서의 잔유량은 난연제b가 98%로 거의 분해가 일어나지 않았으며, a (67 %), c (39 %), e (30 %), d (11 %)의 순으로 낮았다. 거의 분해가 일어나지 않은 난연제 b를 제외한 난연제 a, c, d 및 e를 상호 비교하면 400 °C에서 난연제 d, e의 인/질소계 난연제가 a, c보다 열적 특성이 좋을 수 있었고, 난연제 a, c가 난연제 d, e보다 많은 잔유량이 남음을 알 수 있었다.

Table 2.1. TGA Data obtained for flame retardants(N₂ atmosphere)

Specimen \ Item (unit)	T _d ^{I a} (°C)	T _d ^{I b} (°C)	T _d ^{max c} (°C)	Residue ^d (%)	
FR	a	188	338	67	
	b	-	-	98	
	c	151	250	374	39
	d	126	352	487	11
	e	141	296	567	30

^a : Initial weight reduction at each onset temperatures

(temperature at 0.5 % weight loss)

^b : temperature at 5.0 % weight loss

^c : DTG maximum peak

^d : Weight percent of residue at 785 °C

FR : Flame retardant

a : Mg(OH)₂, b : fly ash, c : surface material,

d : red phosphorus, e : ammonium polyphosphate

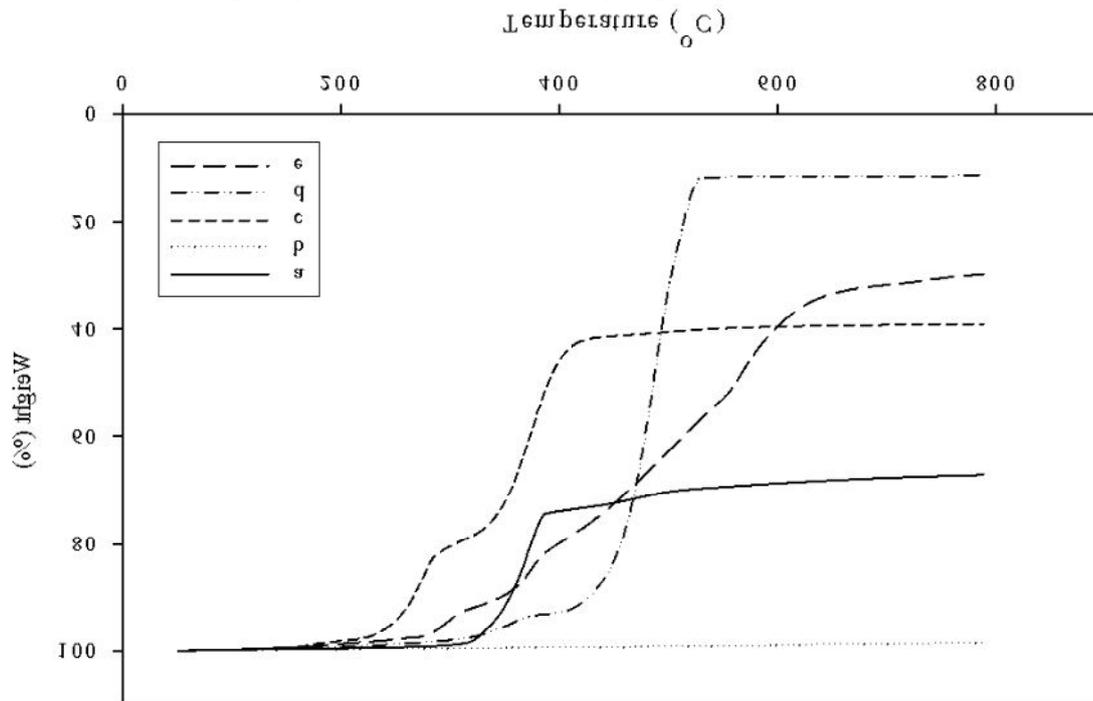


Figure 2.1. TGA curves obtained for Flame retardants(N₂ atmosphere)

나. 기기

Rheomixer	Haake 600p
Hot-press	Carver
Oven	HB-503M, Hanbak
Scanning electron microscope(SEM)	Hitachi S-4700/JSM-840A
Microscope	Zeiss
LOI tester	Atlas
TGA	TA 2050, TA 2010
Image analyser	Zeiss Co.
E-beam process system	EB tech Co.

2.2. 난연성 폴리에틸렌 발포체 제조

가. 발포시편제조

난연성 LDPE의 발포시편 제조는 고분자 재료의 재활용, 환경친화성 및 안정성을 고려하여 기존 폴리에틸렌 가교 발포체에 폐자원인 FA 및 SM 등을 사용하였다. 화학가교제와 전자선 조사에 따른 특성비교를 위해 Table 2.2에 화학가교 조성비를 나타내었다. Table 2.3에 전자선 가교 조성비를 나타낸 것이다.

화학가교제를 사용한 LDPE 블렌드 제조는 Table 2.2에서 보듯이 수지 조성비를 100 phr로 하였고, 난연제의 무기계 및 인계 난연제를 함량을 100 phr로 고정하고, FA와 SM의 함량을 0~40 phr로 변화를 주었다. 여기에 안전한 발포 성형을 하기 위해 발포제를 22 phr 첨가하였으며, 가교효율 극대화를 위해 가교제의 함량을 2~4 phr로 변화를 주면서 LDPE 블렌드를 제조하였다.

Table 2.3에서 전자선 조사량에 따른 LDPE 블렌드 제조는 수지 조성비, 난연제의 무기계 및 인계난연제, FA와 SM의 함량을 화학가교제를 사용한 LDPE 블렌드와 동일하게 사용하였다. 발포 성형을 하기 위해 발포제를 18 phr 첨가하였으며, 가교효율 극대화를 위해 가교제 대신 전자선 조사량을 30~60 kGy로 변화를 주면서 LDPE 블렌드를 제조하였다.

Table 2.2. Composition of the LDPE blends used in chemical cross-linking

Specimens	Item (unit)	Composition (phr)						
		R	FR				C-a	B-a
			a	b	c	d		
1-1							2	
1-2	100	90	40	0	10		3	22
1-3							4	
2-1							2	
2-2	100	90	30	10	10		3	22
2-3							4	
3-1							2	
3-2	100	90	20	20	10		3	22
3-3							4	
4-1							2	
4-2	100	90	10	30	10		3	22
4-3							4	
5-1							2	
5-2	100	90	0	40	10		3	22
5-3							4	

R:Resin (low density polyethylene), FR:Flame Retardants

a:Mg(OH)₂, b:fly ash, c:surface material,

d:phosphorus containing flame retardants

C-a:cross-linking agent, B-a:Blowing agent

Table 2.3. Composition in the EB cross-linked LDPE blends

Item (unit) Specimens	Composition (phr)						EB 2.5 MeV (kGy)	B-a
	R	FR				2.5 MeV (kGy)		
		a	b	c	d			
6-1						30		
6-2	100	90	40	0	10	40	18	
6-3						50		
6-4						60		
7-1						30		
7-2	100	90	30	10	10	40	18	
7-3						50		
7-4						60		
8-1						30		
8-2	100	90	20	20	10	40	18	
8-3						50		
8-4						60		
9-1						30		
9-2	100	90	10	30	10	40	18	
9-3						50		
9-4						60		
10-1						30		
10-2	100	90	0	40	10	40	18	
10-3						50		
10-4						60		

R:Resin (low density polyethylene) , FR:Flame Retardants

a:Mg(OH)₂, b:fly ash, c:surface material,

d:phosphorus containing flame retardants

EB:electron beam (30~60 kGy), B-a:Blowing agent

화학가교제를 사용한 LDPE 블렌드의 발포시편 제조 순서 및 가공 조건은 Figure 2.2에 나타내었고, 전자선 조사에 따른 LDPE 블렌드의 발포시편 제조 순서 및 가공 조건은 Figure 2.3에 나타내었다. LDPE와 난연제(무기계, 인계, FA 및 SM 등)를 비롯한 각종 첨가제 (발포제와 가교제 등)를 Table 2.2와 같이 적정 조성비로 Rheomixer에서 온도 108 °C 그리고 30 rpm으로 20 min 간 혼합하였다. 이어서 hot-press를 이용하여 130 °C에서 5 min동안 압축 성형하여 60 mm (T)×60 mm (W)×10 mm (L)의 크기의 발포시편으로 제조하였다. 이후 발포성형을 통해 오븐 (HB-503M, Hanbak)내에서 승온식 발포성형으로 165~200 °C까지 총 30~35 min 동안 수지를 용융시킨 후 가교제의 분해에 의해 가교 결합되어 최대 발포가 이루어지도록 하였다. Figure 2.3에 보인 바와 같이 LDPE와 난연제 (무기계, 인계, FA 및 SM 등)를 비롯한 각종 첨가제(발포제)를 Table 2.3과 같은 적정 조성비로 Rheomixer에서 온도를 108 °C로 하여 30 rpm으로 20 min 간 혼합하였다. 이후 hot-press를 이용하여 130 °C에서 5 min동안 압축 성형하여 60 mm (T)×60 mm (W)×10 mm (L)의 크기의 발포시편을 제조하였다. 화학가교제를 대신 2.5 MeV의 전자선조사장치를 이용하여 조사량 (30~60 kGy)을 다르게 해서 발포시편을 가교시켰다. 최종적으로 발포성형을 통해 승온식 발포성형으로 165 °C에서부터 200 °C까지 총 30~35 min동안 최대 발포가 이루어지게 하였다.

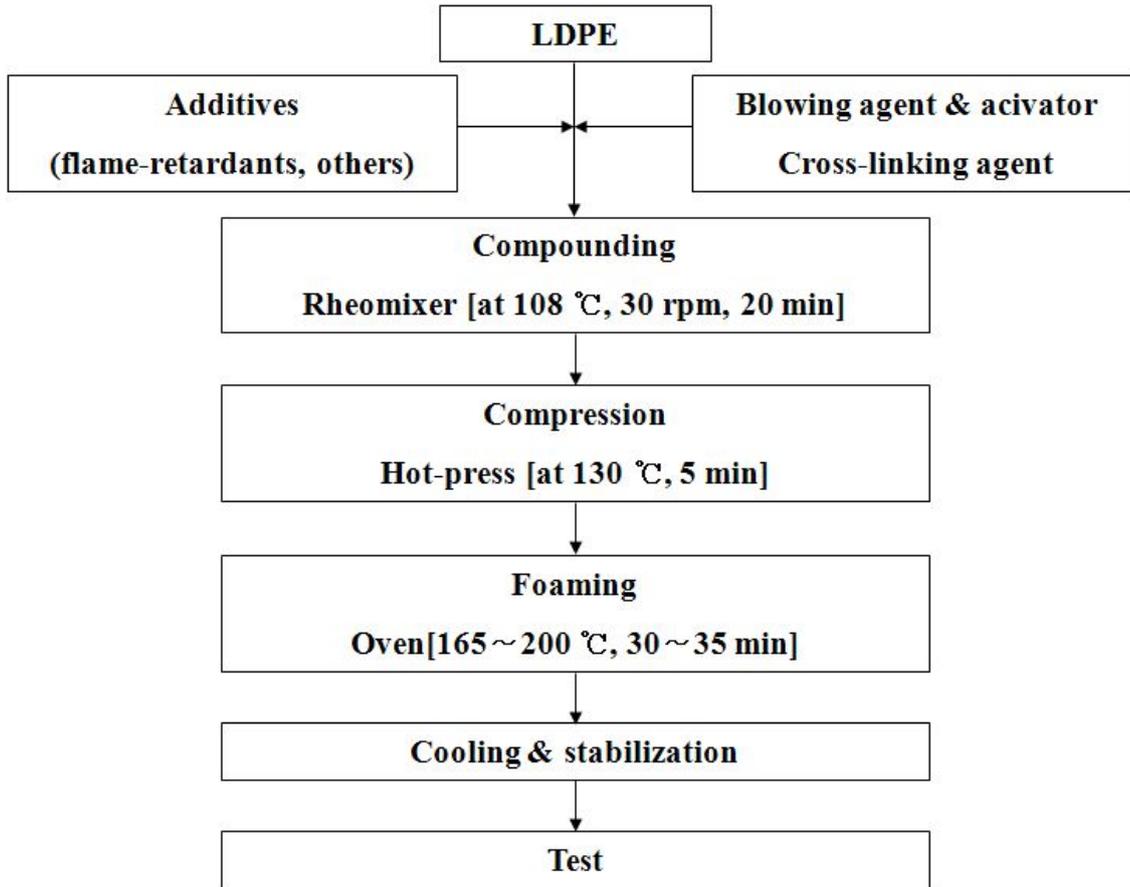


Figure 2.2. Experimental procedure of the LDPE blends used in chemical cross-linking

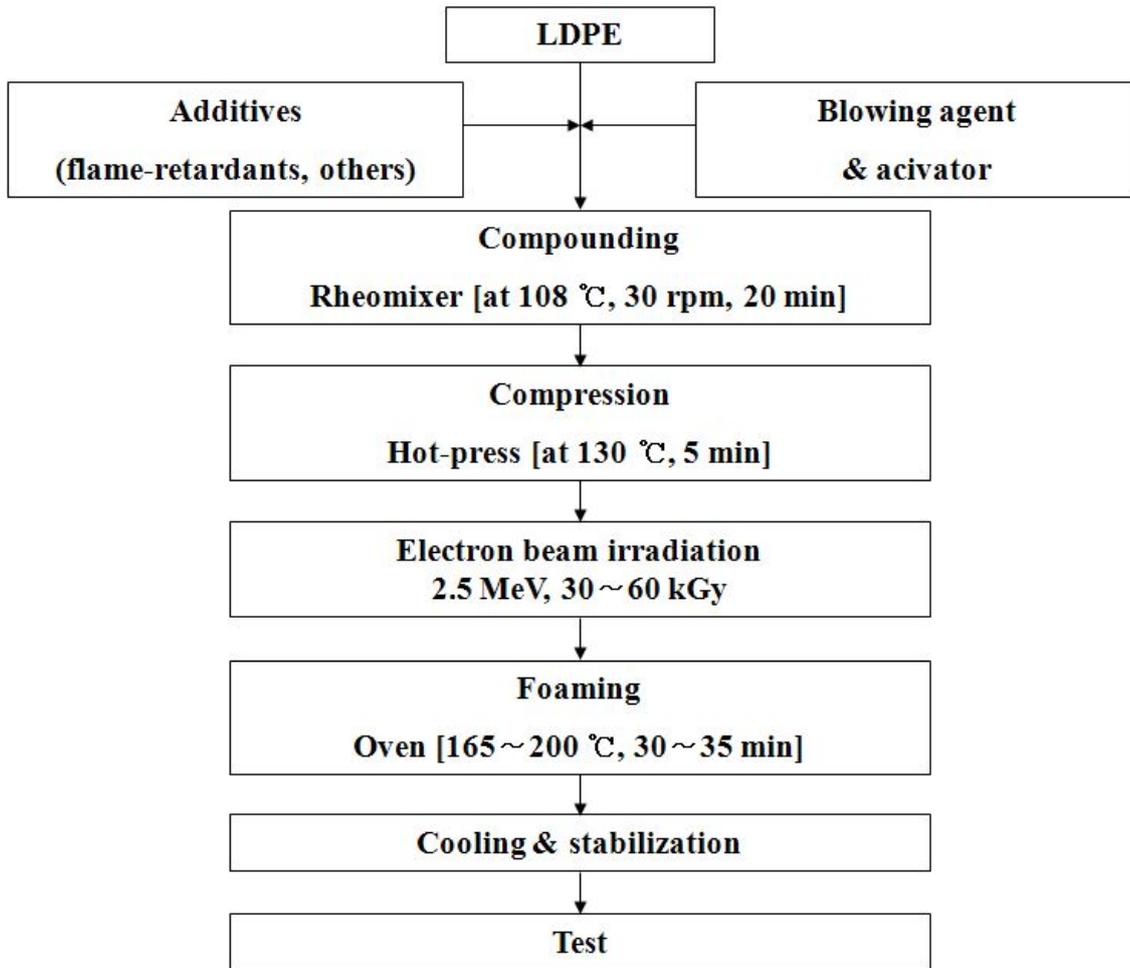


Figure 2.3. Experimental procedure in the EB cross-linked LDPE blends

나. 전자선조사량 조건

전자선조사 조건에 대한 자세한 사항은 아래의 Table. 2.4에 나타내었다. 본 실험에 사용된 전자선 조사장치는 대전에 있는 EB Tech의 전자선 가속장치 (2.5 MeV)를 이용하였으며, 조사량은 2.5 MeV에서 각 발포시편에 따라 양면에 각각 30~60 kGy까지 10 kGy씩 증가시키면서 조사하였다. 이때, 조사량은 조사량계를 사용하여 실측한 값으로 전자선 전류 10 mA, 속도 10 m/min가 10 kGy로 측정되었다. 이를 통해 각 조사량에 맞게 조사 횟수를 조절하여 적정 조사량을 부여하였다.

Table 2.4. Experimental conditions of electron beam irradiation
on the LDPE blends

Dose (D, kGy)	Number of times	Beam Current (I, mA)	Velocity (V, m/min)	Accelerator Energy (MeV)
30	3	10	10	2.5
40	4	10	10	2.5
50	5	10	10	2.5
60	6	10	10	2.5

2.3. 분석

가. 겔 함량

화학가교와 전자선 조사량에 따른 가교정도를 알아보기 위해서 겔 함량 측정방법을 2004년에 작성한 한국 산업규격 ISO/FDIS 10147에 준하여 발포체의 가교도를 측정하였다. 시험방법은 Figure 2.4를 이용하여 케이지와 건조된 발포체의 각각의 질량을 측정 후 케이지 안에 발포체 조각을 넣는다. 그 후 케이지를 xylene이 들어있는 반응기에 넣은 후 155 °C에서 8 시간동안 환류시킨 후 여과 하였다. 케이지와 발포체를 건조 오븐을 이용하여 140 °C에서 3 시간동안 건조한 후 케이지와 발포체의 무게를 측정한다. 이와 같은 과정을 통하여 발포체시편의 겔 함량을 확인 할 수 있었고, 겔 함량 계산은 다음과 같은 식 (2.1)으로 하였다.

$$\text{Gel content (\%)} = [(W_3 - W_1) / W_2] \times 100 \text{ -----(2.1)}$$

W_1 : 난연제의 무게

W_2 : 처음 시편의 무게 (케이지 및 발포체의 무게 - 케이지의 무게)

W_3 : 추출 후 남은 시료의 무게

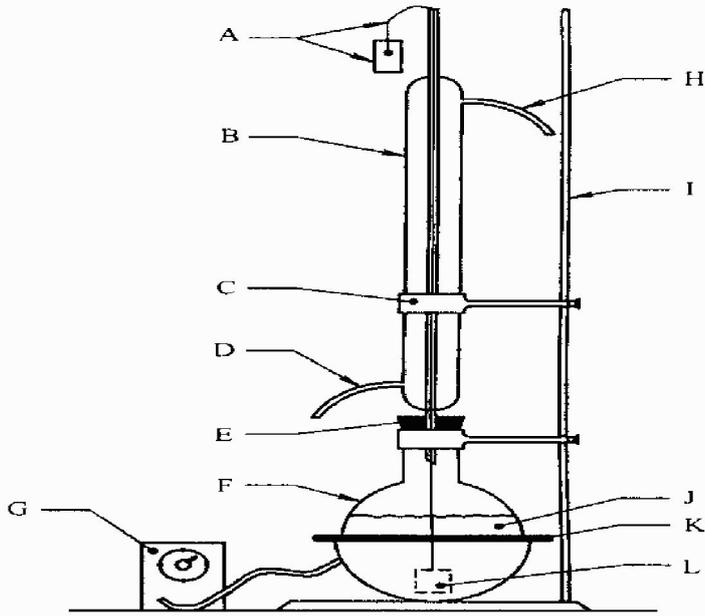
나. 발포특성

블렌드의 발포특성은 조성과 전자선조사량에 따른 발포율 (expandability), 셀 구조 (cell structure), 셀 크기 (cell size), 표면상태 (surface) 등의 변화를 관찰하였으며, 또한 상호 비교하고자 하였다. 이를 위해서 광학현미경 (microscope), 마이크로미터 (micrometer) 등을 사용하였다. 발포율 (expandability)은 발포 전 대비 발포 후 시편크기의 팽창정도로써, 발포 전, 후의 시편 크기를 5군데 이상 측정하고, 다음의 식 (2.2)을 이용하여 평균값을 산출하였다. 그리고 이들의 변화를 난연 특성 (한계산소지수)과 관련지어 검토하였다.

$$\text{Expandability (\%)} = [(V_{\text{after}} - V_{\text{before}}) / V_{\text{before}}] \times 100 \text{ ----- (2.2)}$$

V_{before} : Volume (Thickness×Length×Width) of the blends

V_{after} : Volume (Thickness×Length×Width) of the foams



- A 케이지에 부착된 가는 와이어 및 식별 태그
- B 환류 냉각기
- C 링-스탠드 클램프
- D 물 투입구
- E 접지-우리 조인트 또는 코르크
- F 둥근 바닥의 플라스크
- G 가변 변압기
- H 물 배출구
- I 링 스탠드
- J 크실렌
- K 히팅 맨틀
- L 시험편을 수용한 와이어 케이지

Figure 2.4. An extraction apparatus for measuring gel content

다. 모폴로지 분석

모폴로지 조사는 SEM (JSM-840A, Hitachi S-4700)을 사용하여 발포 전 (첨가제의 분산정도 ; dispersion of additives), 후 (셀 구조 ; cell structure, 셀 크기 ; cell size)의 파단면을 관찰하였다. 이를 위해 제조된 발포시편을 액체질소 하에서 열적평형이 일어나도록 하여 취성을 부여한 후 강제 절단하였고. 파단면의 표면을 금도금 (gold sputtering)하였으며, 가속전압은 20 kV로 하였다.

라. Limiting oxygen index (LOI) 분석

난연특성을 조사하는 일반적인 방법으로 LOI 분석을 ASTM D 2863에 준하여 수행하였다. 시험방법은 LOI tester (Atlas)를 이용하여 한계산소지수 (limiting oxygen index; LOI, ASTM D 2863)를 측정하였다. 이 때, 발포시편을 6.5 (±0.5) mm (W)×2.0 (±0.25) mm (T)×7.0~15.0 mm (L)의 크기로 절단하고, 절단된 시편을 column 내부에 수직으로 고정시킨 후 임의의 산소와 질소량을 정하고 지속적인 주입상태에서 발포시편에 화염을 가하였다. 발포시편이 3 min 혹은 5 cm 이내로 연소되었을 때의 산소와 질소량을 5회 반복 측정하여 평균값을 얻었으며, 아래의 식 (2.3)을 이용하여 LOI를 구하였다.

$$\text{LOI} = [\text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{N}_2)] \times 100 \text{ ----- (2.3)}$$

마. 열분석

발포체의 열적특성 조사는 TGA (TA 2050)를 이용하여 분해온도 및 구간, 무게손실, 잔유량 등을 조사하였으며, 이를 난연특성과 연관 지어 검토하였다. 이 때, N₂분위기하에서 측정온도구간은 0~800 °C로 10 °C/min의 승온속도로 측정하였고 시료의 양은 약 10 mg을 기준으로 하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

3.1 발포체의 겔 함량

발포체의 가교정도를 알아보기 위해서 겔 함량 측정방법을 2004년에 작성한 한국 산업규격 ISO/FDIS 10147에 준하여 유기용제인 Xylene에 녹지 않는 원리를 이용하여 발포체의 겔 함량을 측정하였다. 화학가교제와 전자선 조사에 따른 LDPE 블렌드들의 겔 함량을 각각 Table 3.1~2 와 Figure 3.1~2에 나타내었다.

Table 3.1에서 specimen 1과 specimen 5의 결과를 살펴보면 가교제가 2 phr에서 22.2 와 23.4 %, 3 phr에서 24.1 과 26.7 %, 4 phr에서 25.8 및 27.2 %로 뚜렷한 경향성을 보였고, 나머지 조성에서도 이와 같은 경향성을 보였다. 이는 서론에서 언급했듯이 가교제로 사용된 DCP는 결합에너지가 20~40 kcal/mol 정도로 낮고 불안정한 -O-O- 결합을 가지고 있어 열이나 빛에 의해 쉽게 분해되거나 환원성 물질과 반응하여 라디칼을 발생한다. 유기라디칼은 수지내의 수소를 빼내고 이것에 의해 생기는 고분자라디칼이 재결합 -C-C- 결합으로 거대분자를 형성한다. 따라서 가교제의 함량이 증가할수록 라디칼의 생성이 증가되어 겔 함량이 증가되는 것으로 생각된다. 가교제의 함량이 증가 (2~4 phr)함에 따라 FA가 40 phr 들어가는 specimen 1은 3.6 % 증가하였고, FA가 들어가지 않은 specimen 5는 3.8 % 증가하였다. 이는 FA가 증가할수록 가교의 진행을 억제하여 겔 함량이 감소하는 것으로 생각된다. 또한 같은 함량의 가교제를 사용한 specimen 1 과 5의 겔 함량을 보면 SM이 증가할수록 겔 함량이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 SM이 증가할수록 겔 함량이 증가하였는데, SM의 구성물 중 가교되지 않은 MMA가 DCP에서 분해되어 나오는 유기 라디칼과 결합하여 가교가 되는 것으로 생각된다. ^{13~23)}

LDPE에 전자선을 조사하면 사슬사이에서 수소원자가 떨어져 나와 라디칼이 생성된다. 떨어져 나온 수소원자가 이웃 사슬에 있는 인접위치로부터 다른 수소 원자를 제거하여 생성된 라디칼이 재결합 -C-C- 결합을 통해 가교가 일어난다. Table 3.2에서 보인바와 같이 전자선 조사량에 따른 블렌드들의 겔 함량 역시 조사량이 증가할수록 증가하는 경향성을 보였다. 이 중 specimen 6과 specimen 10의 결과를 살펴보면, 30 kGy의 조사량에서 20.0 과 18.6 %, 40 kGy의 조사량에서 25.3 과 21.0 %, 50 kGy의 조사량에서 29.2 와 22.9 %, 60 kGy의 조사량에서 31.4 와 30.8 %로 조사량이 증가함에 따라 겔 함량이 증가하는 경향성을 보였다. 이는 전자선 조사량이 증가할수록 가교가 진행되어 겔 함량이 증가하는 것으로 생각된다. ²¹⁾

Table 3.1. Gel content in the LDPE foams with chemical cross-linking

Item (unit)	FA	SM	C-a	Gel content (%)
Specimens				
1-1			2	22.2
1-2	40	0	3	24.1
1-3			4	25.8
2-1			2	22.4
2-2	30	10	3	24.3
2-3			4	26.1
3-1			2	22.6
3-2	20	20	3	24.6
3-3			4	26.4
4-1			2	23.0
4-2	10	30	3	25.2
4-3			4	26.8
5-1			2	23.4
5-2	0	40	3	26.7
5-3			4	27.2

C-a : cross-linking agent

Table 3.2. Gel content in the EB cross-linked LDPE foams

Item (unit) Specimens	FA	SM	Dose (kGy)	Gel content (%)
6-1			30	18.6
6-2	40	0	40	21.0
6-3			50	22.9
6-4			60	30.8
7-1			30	19.4
7-2	30	10	40	21.8
7-3			50	23.5
7-4			60	31.0
8-1			30	19.9
8-2	20	20	40	22.0
8-3			50	24.3
8-4			60	31.0
9-1			30	20.0
9-2	10	30	40	24.2
9-3			50	26.8
9-4			60	31.4
10-1			30	20.2
10-2	0	40	40	25.3
10-3			50	29.2
10-4			60	31.6

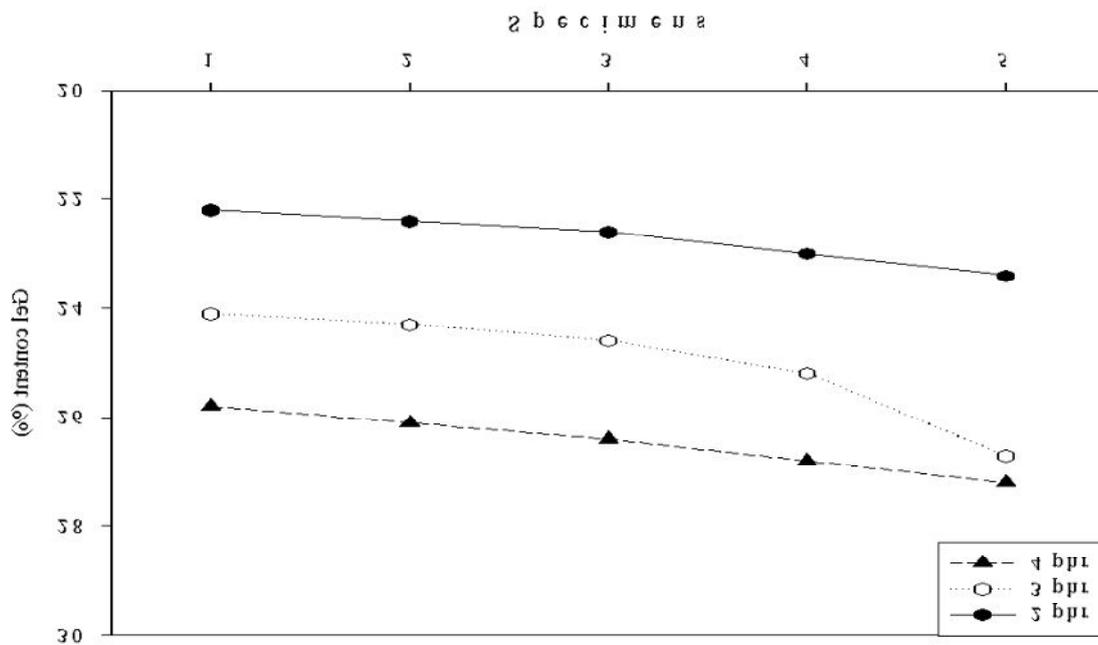


Figure 3.1. Graphical representation of gel content in the LDPE foams with chemical cross-linking

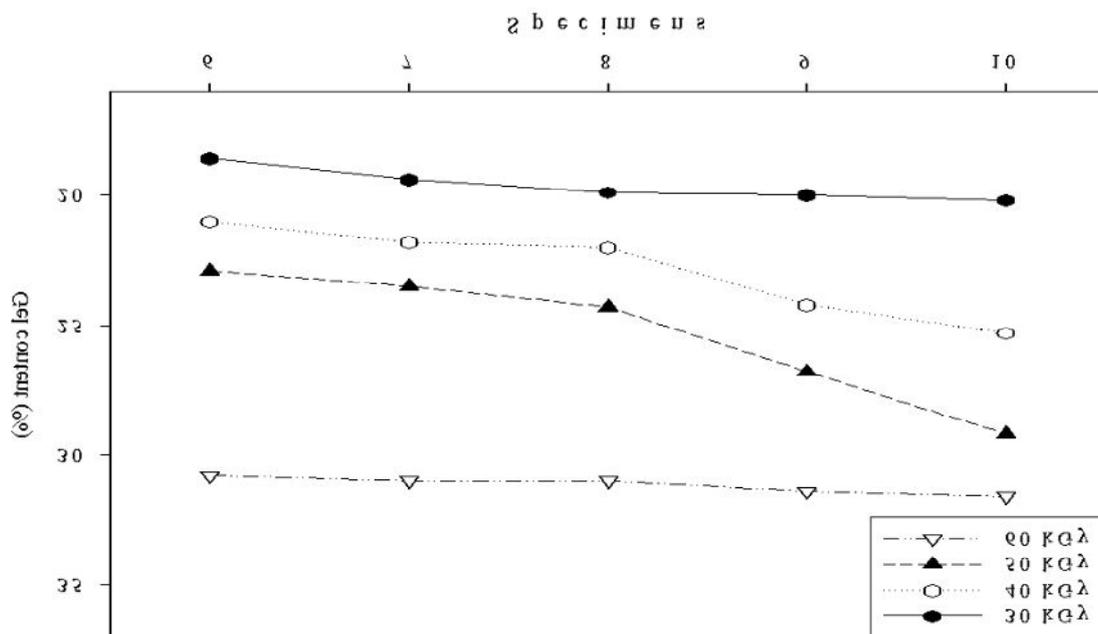


Figure 3.2. Graphical representation of gel content in the EB cross-linked LDPE foams

3.2. 발포체의 발포특성

발포율의 결정인자로는 발포제의 함량뿐만 아니라 Compound의 내압 등을 들 수 있다. 발포제의 함량이 증가할수록, 또 가공공정에서 Compound의 내압이 적을수록 발포율은 상승한다. 시편의 발포특성 조사는 실험 부분에서 상기한 바와 같이 oven을 이용하였고, 발포과정에서 발포온도 (165~200 °C)와 시간 (30~35 min)을 고정하고, 가교제의 함량과 전자선 조사량에 따른 발포율과 표면 상태의 변화를 관찰하여 가교제 함량에 따른 발포 특성을 Table 3.3 과 Figure 3.3에 전자선 조사량에 따른 발포 특성을 Table 3.4 와 Figure 3.4에 나타내었다.

서론에서 언급했듯이 발포제의 함량이 일정할 때 가교제 농도가 증가됨에 따라 유효 발포율이 증가되다가 급격히 감소됨을 알 수 있었는데, Table 3.3에서도 specimen 3, 4, 및 5는 가교제의 함량이 2 phr에서 가교 및 발포조건이 최적화됨에 따라 가교제의 함량이 증가할수록 발포율이 감소하고 표면이 좋지 않음을 확인 할 수 있었다. 이는 가교제 농도가 증가되면 가교도가 높아짐에 따라 셀 벽이 견고하여 가스가 팽창되기 어렵거나 부분적으로 cell의 약한 부분이 터지는 현상을 가지게 된다. 즉, 단단한 셀 벽으로 인해 생성된 가스가 균일하고 팽창된 cell 성장에 효율적으로 사용될 수 없으며, 점점 가스의 압력이 증가함에 따라 발포체의 표면 상태도 양호하지 못하게 된다. 한편 specimen 1의 경우 앞에서 언급한 바와 같이 FA가 증가할수록 가교반응을 억제하여 겔 함량이 감소한다. 이로 인해 가교속도가 발포속도보다 느리게 되어 cell 벽이 발포제로부터 생성되는 가스압력에 의해 건디지 못하고 붕괴된다. 그러나 가교제의 함량이 증가할수록 가교도가 증가되어 cell 벽이 발포제로부터 생성되는 가스압력에 붕괴되지 않고 잘 건디어 발포율이 증가하는 것으로 생각된다. ¹³⁾

전자선 조사량에 따른 블렌드들 중 specimen 8을 보면, 전자선 조사량이 30, 40, 50, 및 60 Kgy로 증가할수록 발포율이 262, 616, 1007 및 1536 %으로 증가하는 뚜렷한 경향성을 보였다. 나머지 조성에서도 이와 같은 경향성을 보였다.

Table 3.3. Foaming characteristics of the LDPE foams
with chemical cross-linking

Item (unit) Specimens	C-a (phr)	Expandability (%)	Surface	Cell structure	Cell size (mm)
1-1	2	759	Good	Semi-Closed cell, uniform	0.3~0.8
1-2	3	988	"	Closed cell, uniform	0.3~1.0
1-3	4	1068	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2
2-1	2	759	Good	Semi-Closed cell, uniform	0.3~0.8
2-2	3	1090	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2
2-3	4	694	"	Semi-Closed cell, uniform	0.3~0.7
3-1	2	1166	Good	Closed cell, uniform	0.7~1.5
3-2	3	737	"	Semi-Closed cell, uniform	0.3~1.0
3-3	4	587	"	Semi-Closed cell, uniform	0.3~0.7
4-1	2	1303	Good	Closed cell, uniform	0.7~1.5
4-2	3	726	"	Semi-Closed cell, uniform	0.3~1.0
4-3	4	295	Bad	Semi-Open cell, ununiform	0.1~0.5
5-1	2	1391	Good	Closed cell, uniform	0.7~1.5
5-2	3	827	"	Closed cell, uniform	0.3~1.0
5-3	4	345	Bad	Semi-Open cell, ununiform	0.1~0.5

C-a : cross-linking agent

Table 3.4. Foaming characteristics in the EB cross-linked LDPE foams

Item (unit) Specimens	Dose (kGy)	Expandability (%)	Surface	Cell structure	Cell size (mm)
6-1	30	197	Bad	Semi-Open cell, ununiform	0.1~0.5
6-2	40	772	Good	Semi-Closed cell, ununiform	0.3~0.8
6-3	50	842	"	Semi-Closed cell, uniform	0.3~1.0
6-4	60	1210	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2
7-1	30	286	Bad	Semi-Open cell, ununiform	0.1~0.5
7-2	40	759	Good	Semi-Closed cell, ununiform	0.3~1.0
7-3	50	891	"	Semi-Closed cell, uniform	0.3~1.0
7-4	60	1080	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2
8-1	30	262	Bad	Semi-Open cell, ununiform	0.1~0.5
8-2	40	616	Good	Semi-Closed cell, uniform	0.3~0.8
8-3	50	1007	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2
8-4	60	1536	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2
9-1	30	302	Bad	Semi-Open cell, ununiform	0.1~0.5
9-2	40	701	Good	Semi-Closed cell, uniform	0.3~0.7
9-3	50	726	"	Semi-Closed cell, uniform	0.3~0.8
9-4	60	1266	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2
10-1	30	281	Bad	Semi-Open cell, ununiform	0.1~0.5
10-2	40	827	Good	Closed cell, uniform	0.3~0.8
10-3	50	891	"	Closed cell, uniform	0.3~1.0
10-4	60	1313	"	Closed cell, uniform	0.5~1.2

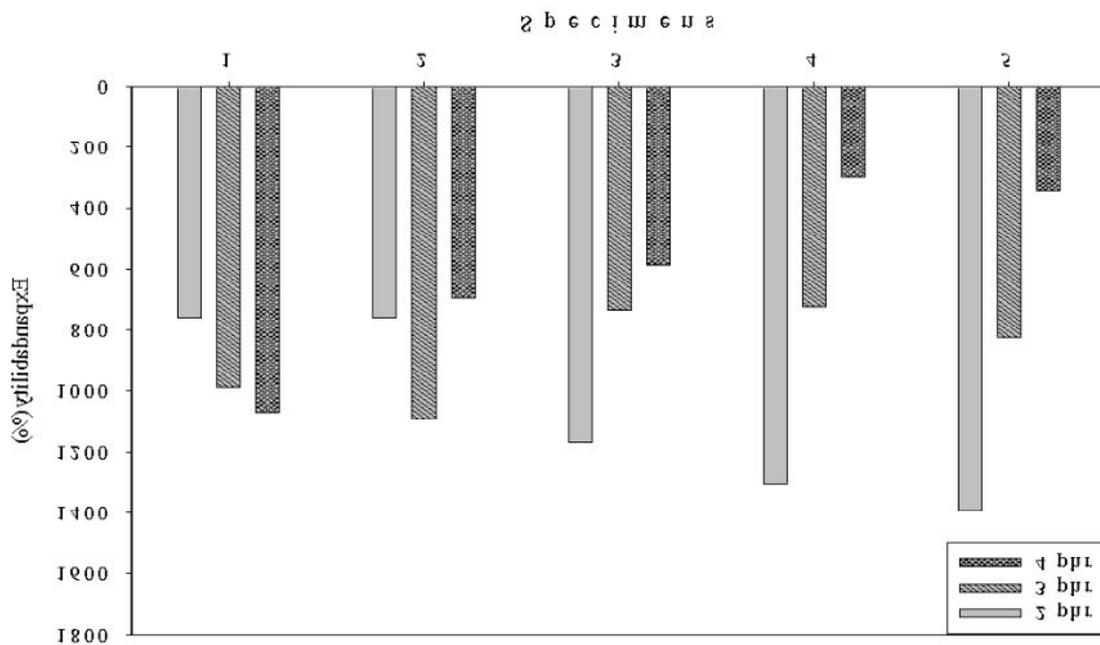


Figure 3.3. Histogrammic representation of foaming properties of the LDPE foams with chemical cross-linking

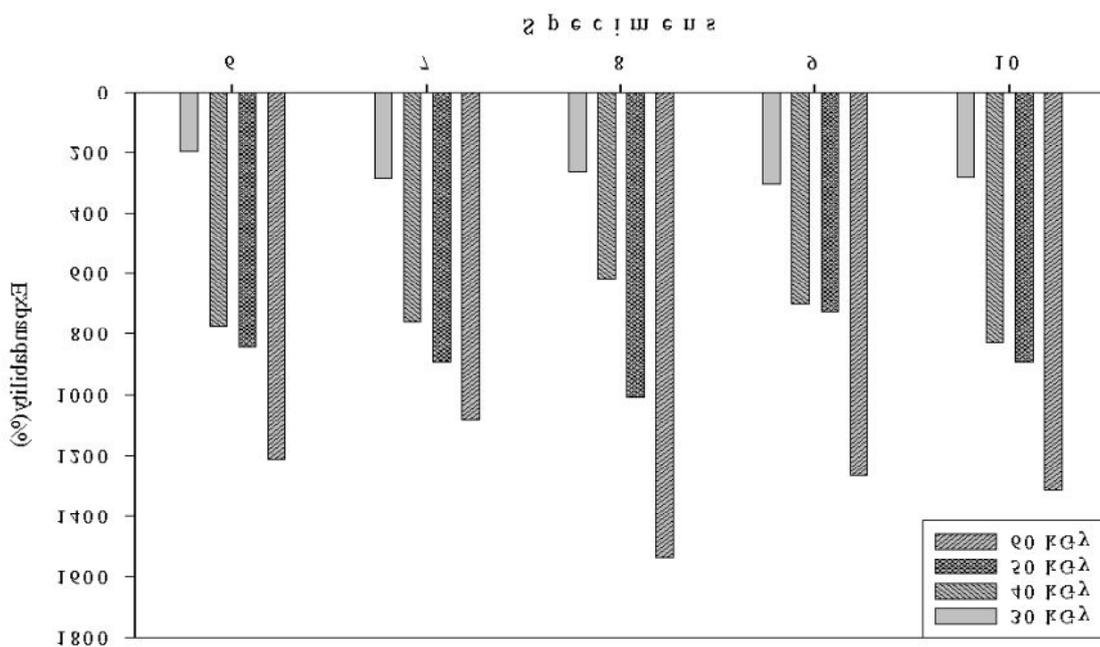


Figure 3.4. Histogrammic representation of foaming properties in the EB cross-linked LDPE foams

3.3 발포체의 모폴로지 분석

양호한 발포체를 형성하는데 중요한 인자로 가교 및 발포속도를 들 수 있는데, 이들은 가교제 및 발포제의 함량뿐 만 아니라 기타 첨가제와의 상호작용을 고려한 가공조건 등에 영향을 받게 되며, 발포 특성 (셀 구조, 셀 크기, 발포율 등) 및 물성 등에 영향을 미치게 된다. 발포 공정에서 발포온도는 발포시간과 더불어 셀의 성장 즉, 셀의 초기화 구조에 직접적인 영향을 미치는 변수로 알려져 있으며, 발포시간은 셀의 성장을 조절하여 최종 발포체의 셀 크기를 결정하는 주된 요인이 된다. 발포체의 모폴로지 조사에서는 화학가교제와 전자선 조사량에 따른 sample 상호간의 셀 구조와 첨가제들의 분산도를 조사하기 위해 SEM을 이용하였다. Figure 3.5~3.7 ((a): 셀 구조, (b): 발포체 표면에서의 첨가제 분산도)은 가교도 함량에 따른 specimen 3-1, 2 및 3의 사진들을 보였다.

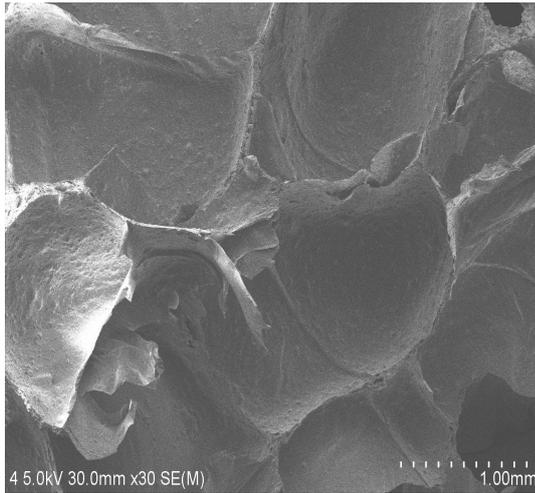
Figure 3.5 (a)에서 보인바와 같이 specimen 3-1은 셀과 셀이 잘 연결되어 있는 균일한 타원형의 closed cell로 그 크기가 약 0.7~1.5 mm임을 알 수 있었다. 이는 가교 및 발포 조건이 최적화됨에 따라 셀이 과열되지 않고 발포체가 팽창할 수 있는 최대한의 크기로 팽창된 것으로 생각된다. 일반적으로 첨가제의 매트릭스 고분자에 대한 미세 분산정도는 고분자의 가교 및 발포특성에 영향을 미치게 되는데, Figure. 3.5. (b)의 사진을 보면 대체적으로 약 2~3 μm 크기의 입자가 비교적 잘 분산되어 있는 것으로 보아 압출물의 발포에 효과적이었던 것으로 생각된다.

가교제 함량 3 phr경우(specimen 3-2) 발포체의 셀 구조 및 첨가제의 분산정도를 Figure 3.6 (a) 와 (b)에 보였다. 셀과 셀 사이의 벽이 잘 연결되어 있으며 대체적으로 closed cell로 이루어져 있지만, 중간과 하단부분에 셀 벽이 약간 열린 semi-closed cell로, specimen 3-1에 비해서는 다소 미흡하나 비교적 균일한 타원형의 셀로 그 크기가 약 0.3~1.0 mm임을 확인할 수 있었다. 그리고 수지의 가교 및 발포특성에 영향을 미치게 되는 첨가제의 매트릭스 수지에 대한 미세 분산정도는 Figure. 3.6 (b)에 보인 바와 같이 첨가제 입자들이 약 10~20 μm 의 크기로 존재하는 것을 알 수 있었다.

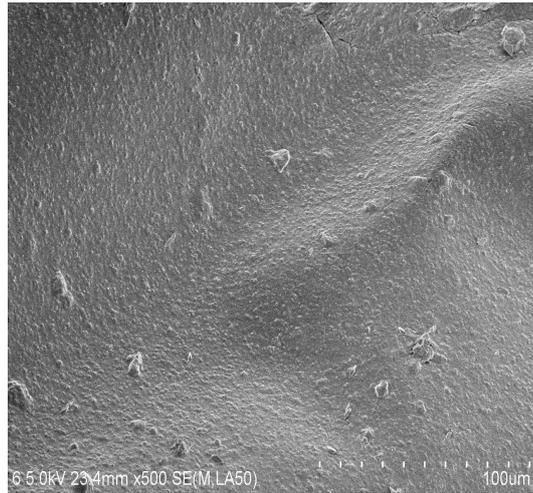
가교제 함량 4 phr 들어있는 specimen 3-3의 경우 Figure 3.7 (a) 와 (b)에 보인 바와 같이, 셀과 셀 사이의 벽이 잘 연결되지 않았고, 셀 크기는 0.3~0.7 mm 정도의 크기를 보였다 또한 첨가제 입자들의 크기는 약 10~20 μm 정도의 크기를 보였다. 이는 가교 및 발포속도의 불균형으로 인한 셀의 열린 정도가 증가 (semi-closed cell)하고, 전자현미경 사진에서 보인바와 같이 첨가제들의 매트릭스 고분자에 대한 분산성 또한

좋지 않음에 따라 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장이 이루어지지 않아 발포율이 감소한 것으로 생각된다.¹⁴⁾ 본 논문에 제시하지는 않았지만 specimen 4 와 5 계열도 Figure 3.5~3.7 (a) 및 3.5~3.7 (b)과 거의 유사한 모폴로지를 보여주었다.

전자선 조사량에 따른 가장 좋은 발포율을 보였던 60 kGy의 전자선을 조사한 specimen 6-3, 8-3 및 10-3의 셀 구조와 첨가제들의 분산정도를 Figure 3.8~3.10에 나타내었다. Figure 3.8~3.10 (a)에서 specimen 6-3, 8-3 및 10-3은 모두 셀과 셀이 잘 연결되어 있는 균일한 타원형의 closed cell로 그 크기가 약 0.5~1.2 mm임을 보였다. 이는 가교 및 발포 조건이 최적화됨에 따라 셀이 파열되지 않고 발포체가 팽창할 수 있는 최대한의 크기로 팽창된 것으로 생각된다. 하지만 수지의 가교 및 발포특성에 영향을 미치게 되는 첨가제의 매트릭스 수지에 대한 미세 분산정도는 Figure 3.8~3.10 (b)을 보면 약 10~20 μm 크기의 입자가 많이 존재하는 specimen 6-3의 경우 매트릭스 고분자에 대한 분산성이 좋지 않음에 따라 원활한 핵의 생성 및 셀의 성장이 이루어지지 않아 상대적으로 specimen 10-3보다 발포율이 감소한 것으로 생각된다.¹⁴⁾

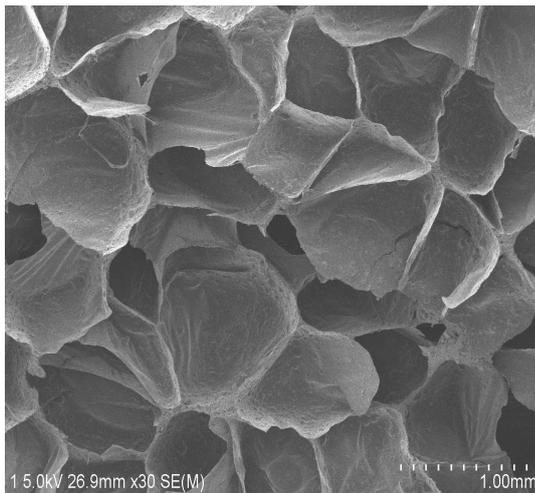


(a)

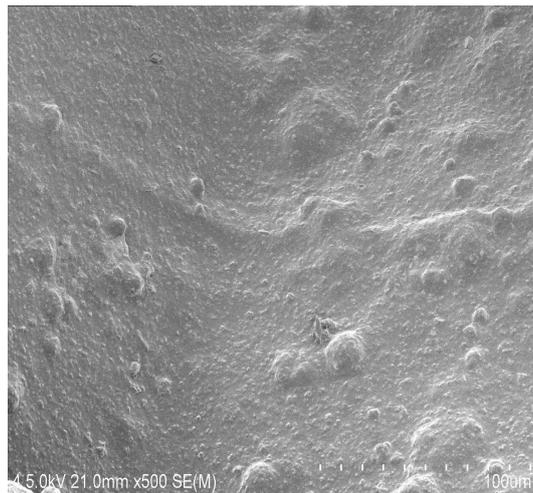


(b)

Figure 3.5. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the LDPE foam (specimen 3-1)

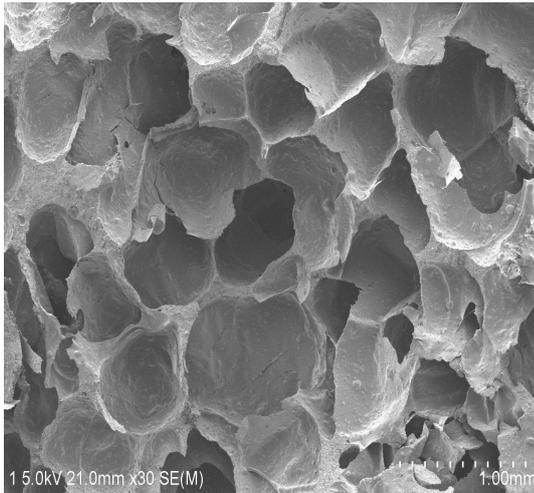


(a)



(b)

Figure 3.6. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the LDPE foam (specimen 3-2)

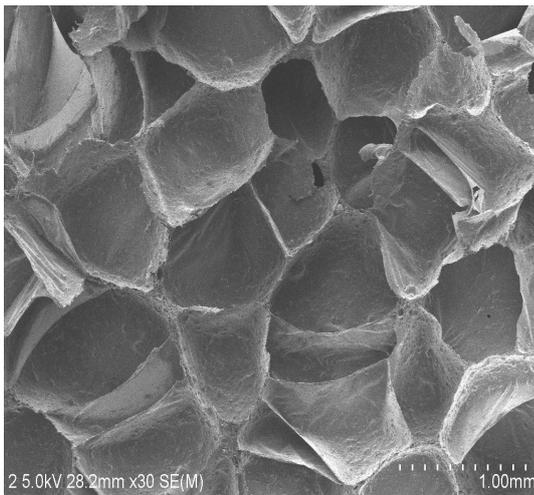


(a)

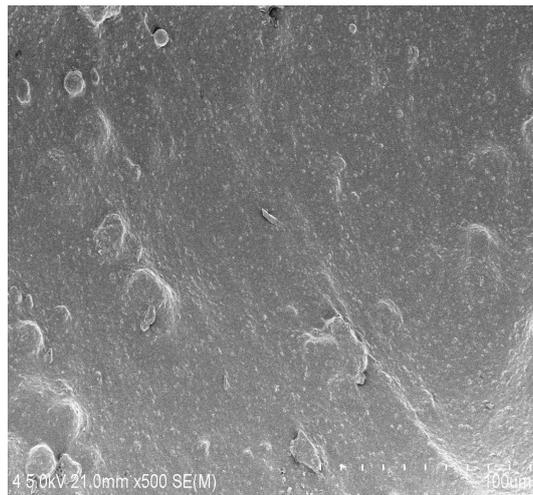


(b)

Figure 3.7. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the LDPE foam (specimen 3-3)

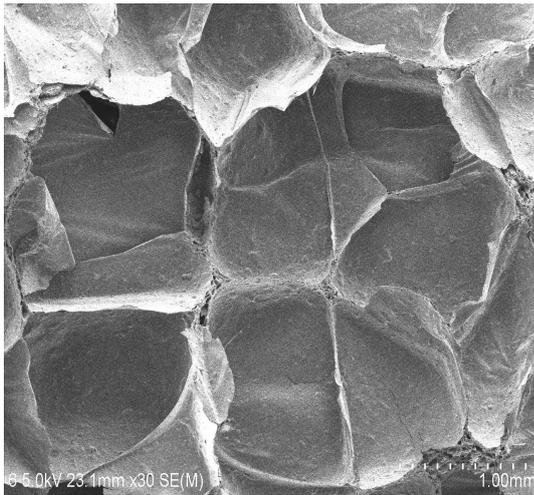


(a)



(b)

Figure 3.8. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the EB cross-linked LDPE foam (specimen 6-4)

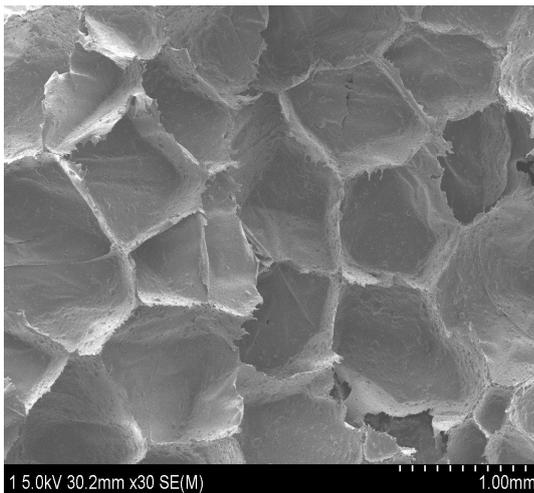


(a)

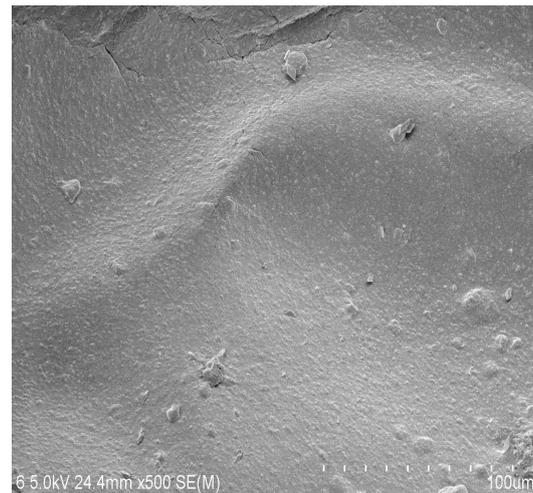


(b)

Figure 3.9. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the EB cross-linked LDPE foam (specimen 8-4)



(a)



(b)

Figure 3.10. SEM micrographs of cell structures (a) and dispersion of the additive (b) obtained from the EB cross-linked LDPE foam (specimen 10-4)

3.4 발포체의 열적 특성조사

발포체의 열안정성 조사에서는 TGA를 이용하여 분해온도, 분해구간, 잔유량 등을 N₂ 분위기 하에서 측정하였다.

수지 및 각 첨가제의 조성비에 따른 sample 상호간의 TGA결과들의 변화를 비교하여, 가교제가 2 phr 첨가된 각 조성들의 TGA 결과들을 Table 3.5 와 Figure 3.11에 나타내었다. Table 3.5를 보면 LDPE의 분해시작온도가 420 °C, 최대분해온도가 477 °C, 785 °C에서의 잔유량이 0 %임을 알 수 있었고, specimen 1-1은 분해시작온도가 212 °C, 최대분해온도가 471 °C, 785 °C에서의 잔유량이 39 %임을 알 수 있었다. 또한 specimen 3-1의 경우 분해시작온도는 214 °C, 최대분해온도는 473 °C, 785 °C에서의 잔유량이 34 %임을 알 수 있었고, specimen 5-1경우 분해 시작온도는 213 °C, 최대분해온도는 474 °C, 785 °C에서의 잔유량은 30 %임을 알 수 있었다. 각 조성들을 상호 비교하면 초기분해온도 혹은 최대 분해속도에 대해서는 어떠한 뚜렷한 경향성을 보여주지 않았으나, 잔유량은 FA가 감소할수록 SM이 증가할수록 감소하는 경향성을 보여 주었다. FA는 서론에서도 언급한 바와 같이 상대적으로 높은 열안정성을 보인 반면에 SM은 유기물질이 많이 포함되어 있기 때문에 상대적으로 낮은 열안정성을 보여 주기 때문이다.

전자선조사로 가교된 발포체들 중 가장 좋은 발포율을 보였던 60 kGy의 전자선을 조사한 각 조성들의 TGA 결과들을 다음의 Table 3.6 과 Figure 3.12에 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 LDPE의 분해시작온도는 420 °C, 최대분해온도가 477 °C 그리고 785 °C에서의 잔유량은 0 % 보였다. 대표적으로 몇 가지 조성들의 TGA 결과들을 비교해 보면 우선 specimen 6-4의 분해시작온도는 226 °C, 최대분해온도는 468 °C 그리고 785 °C에서의 잔유량은 40 %임을 알 수 있다. specimen 8-4의 경우 분해시작온도는 224 °C, 최대분해온도는 471 °C 그리고 785 °C에서의 잔유량은 35 %임을 알 수 있었고, specimen 10-4의 경우는 분해시작온도는 217 °C, 최대분해온도는 471 °C 그리고 785 °C에서의 잔유량은 30 %임을 알 수 있었다. 이들 specimen 6, 8 및 10을 상호 비교하면 화학가교제를 사용한 발포체들과 마찬가지로 분해시작온도와 최대 분해 온도에 대해서는 어떤 특별한 경향성을 보여 주지 못 하였다. 그러나 785 °C에서 측정된 잔유량에서는 뚜렷하게 감소하는 경향을 보여주었는데, 이는 화학가교제를 사용한 발포체들에서 설명한 바와 같이 FA의 높은 열안정성 때문이다. ^{24~29)}

Table 3.5. TGA Data of the LDPE foams with chemical cross-linking(N₂ atmosphere)

Item (unit)	T _d ^{1 a} (°C)	T _d ^{max b} (°C)	Residue ^c (%)
LDPE	420	477	0
1-1	212	471	39
2-1	217	475	37
3-1	214	473	34
4-1	216	477	32
5-1	213	474	30

^a : Initial weight reduction at each onset temperature
(temperature at 5.0 % weight loss)

^b : DTG maximum peak

^c : Weight percent of residue at 785 °C

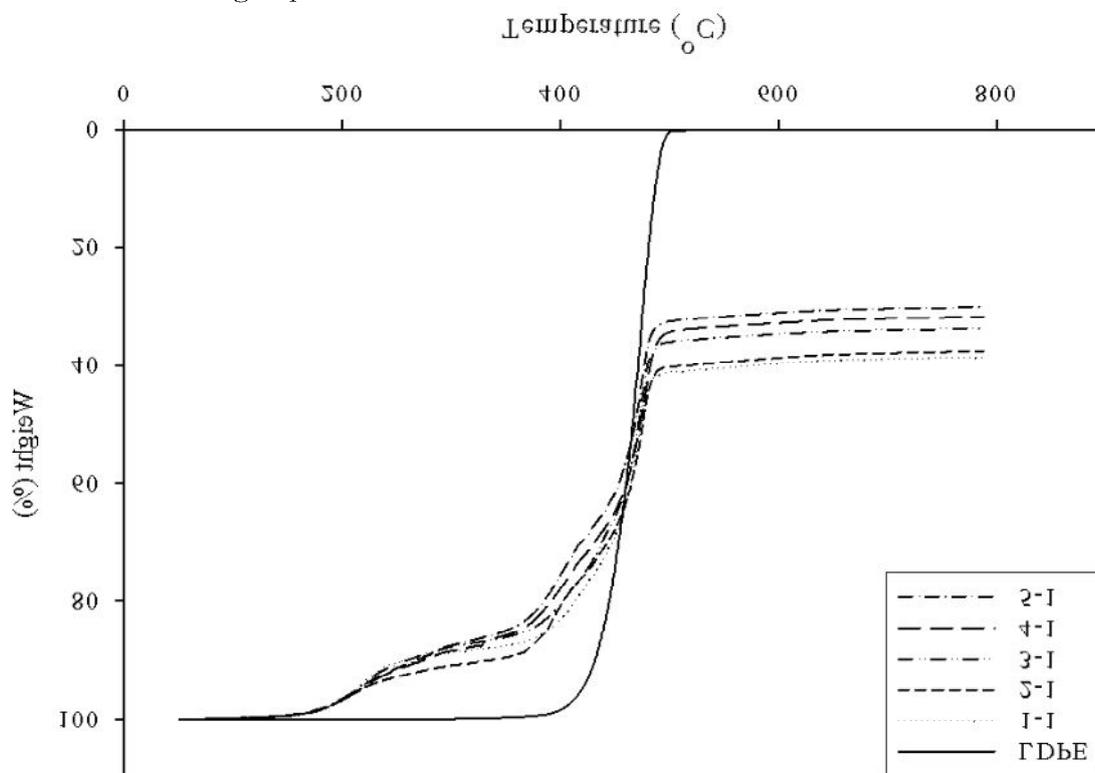


Figure 3.11. TGA curves of the LDPE foams with chemical cross-linking(N₂ atmosphere)

Table 3.6. TGA Data summarried for 60 kGy EB cross-linked LDPE foams(N₂ atmosphere)

Item (unit)	T _d ^{I a} (°C)	T _d ^{max b} (°C)	Residue ^c (%)
LDPE	420	477	0
6-4	226	468	40
7-4	221	469	37
8-4	224	471	35
9-4	222	472	32
10-4	218	471	30

^a : Initial weight reduction at each onset temperature
(temperature at 5.0 % weight loss)

^b : DTG maximum peak

^c : Weight percent of residue at 785 °C

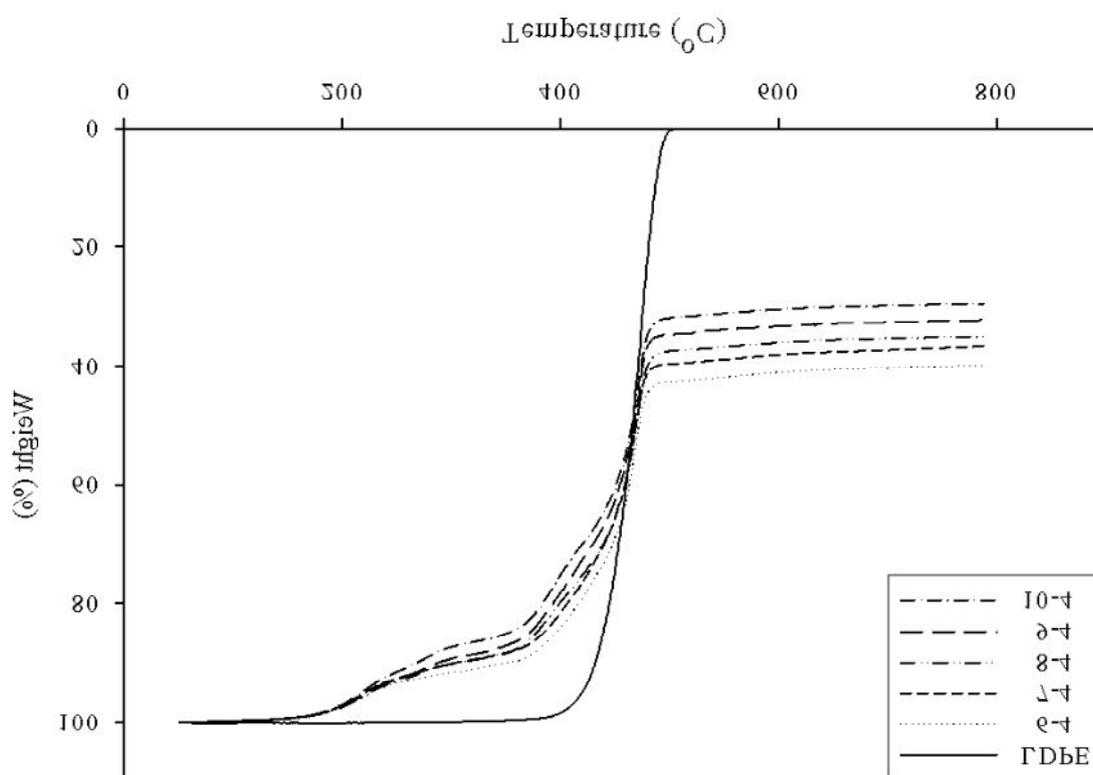


Figure 3.12. TGA curves obtained for EB cross-linked LDPE foams (N₂ atmosphere)

3.5 발포체의 한계산소지수 분석

발포체의 난연성 조사는 한계산소지수 (LOI) 시험기를 이용 ASTM D 2863에 의거하여 LOI를 측정하여 시료 상호간에 그 특성들을 비교하였다.

화학가교제 양에 따른 LDPE 발포체들의 LOI 결과들에서 정리 해놓은 Table 3.7을 보면, 조성별로 또는 가교제의 양에 따른 발포체들의 난연 특성들에 대해서 어떠한 특별한 경향성을 보여 주지 못하였다. 다만 앞에서 보여 주었던 발포체들의 발포율과 비교해 보면, 발포율이 감소할수록 LOI가 증가하였고, 반대로 발포율이 감소할수록 LOI가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 발포율의 감소로 인해 단위면적당 상대적인 난연제 양이 증가함으로써 연소 시 난연제의 분해에 의해 발생된 물이 수증기로 변하면서 연소성가스를 희석시키고 불 주위의 온도를 낮추어 연소현상을 억제하기 때문이다. 또한 셀의 크기가 작게 형성되어 연소 시 차폐역할을 할 견고한 char 형성이 많아짐에 따라 산소와 열을 차단함으로써 지속적인 물질 연소의 진행을 방해하고 기포 내부로의 산소 유입이 보다 어려워져 완전 연소가 아닌 불완전 연소를 유도함으로써 LOI가 증가하는 경향을 보인 것으로 생각된다. ^{3),4),11)}

전자선 가교된 발포체들의 LOI 결과들을 Table 3.8에 보였다. specimen 8의 경우를 보면 발포율이 262, 616, 1007 및 1536 %의 발포율 (Table 3.4)증가와 함께 LOI가 24.6, 24.4, 24.4 및 24.2로 감소하였다. 또한 specimen 10에서도 발포율이 281, 827, 891 및 1313 %의 발포율 증가와 함께 LOI가 24.8, 24.6, 24.4 및 24.4로 감소하는 경향성을 보였다. 나머지 조성에서도 이와 같은 경향성을 보였는데, 이는 위에서 언급한 반대의 원인에 의한 것으로 생각된다.

Table 3.7. LOI values of the LDPE foams with chemical cross-linking

Item (unit)	FA	SM	C-a (phr)	LOI
Specimens				
1-1			2	24.6
1-2	40	0	3	24.4
1-3			4	24.2
2-1			2	24.6
2-2	30	10	3	24.4
2-3			4	24.6
3-1			2	24.2
3-2	20	20	3	24.4
3-3			4	24.6
4-1			2	24.2
4-2	10	30	3	24.6
4-3			4	25.0
5-1			2	24.2
5-2	0	40	3	24.6
5-3			4	24.8

C-a : cross-linking agent

Table 3.8. LOI values of the EB cross-linked LDPE foams

Item (unit) Specimens	FA	SM	Dose (kGy)	LOI
6-1			30	24.4
6-2			40	24.2
6-3	40	0	50	24.2
6-4			60	24.0
7-1			30	24.6
7-2	30	10	40	24.4
7-3			50	24.2
7-4			60	24.2
8-1			30	24.6
8-2			40	24.4
8-3	20	20	50	24.4
8-4			60	24.4
9-1			30	24.8
9-2			40	24.4
9-3	10	30	50	24.4
9-4			60	24.4
10-1			30	24.8
10-2			40	24.6
10-3	0	40	50	24.4
10-4			60	24.6

제 4 장 결 론

본 연구에서는 폐자원 재활용 차원에서 폐 fly ash 와 surface material을 환경친화적인 무기계 및 인계 난연제와 함께 사용하여 LDPE 난연 발포체를 제조하여 보았다. 가교는 화학가교제 와 전자선 가교를 통하여 수행하였다. 특히 폐 fly ash 와 surface material 조성에 따른 발포체들의 난연특성과 화학가교제 및 전자선 가교를 통해 발포율을 제어하기 위한 가교효율의 최적화 결과는 다음과 같다.

1. 발포체의 겔 함량은 가교제의 함량 (2~4 phr)과 전자선 조사량 (30~60 kGy)이 증가할수록 gel content가 증가하였고, surface material (0~40 phr)이 증가할수록 gel content가 증가하는 경향을 보였다.

2. 발포체의 발포특성은 fly ash의 양이 감소하고 surface material이 증가함에 따라 발포율은 증가하였고, 셀 구조는 closed-cell 형태를 가졌으며, 가교제의 함량이 2 phr 일 때, 759~1391 %의 가장 높은 발포율을 보였다. 또한, 전자선 조사량이 60 kGy 일 때, 1080~1536 %의 가장 높은 발포율을 보였다.

3. 발포체의 열적특성 (TGA)은 초기 분해 온도 혹은 최대 분해속도에 대해서는 어떠한 뚜렷한 경향성을 보여주지 않았으나, 잔유량은 fly ash가 감소할수록 surface material 이 증가할수록 감소하는 경향성을 보였다.

4. 발포체의 난연특성은 한계산소지수(LOI)가 24.0~25.0의 사이 값을 가졌으며, 발포율이 증가할수록 난연특성이 감소하는 경향을 보였다.

위의 결과로서 fly ash 와 surface material은 우수한 발포특성과 난연특성을 갖는 발포체를 제조하는데 좋은 난연재료로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. 특허청, "신기술동향조사 결과보고서; 고분자첨가제", 2001.
2. G. Pal and H. Macskasy, "Plastics · their behaviour in fires", Elsevier, New York, 1991.
3. C. S. Park, "난연제의 소개 및 최근동향", Rubber Technology, 1, 1, 114, 2000.
4. 플라스틱사이언스, "플라스틱난연화의 최근기술과동향", 2003.
5. R. M. Aseeva, G. E. Zaikov, Combustion of Polymer Materials", Macmillan Publishing Co., New York, 1986.
6. S. J. Kim, "Flame Retardant Plastics", Polymer Science and Technology, 6, 2, 118, 1995.
7. S. C. Moon, "A Study on the Improvement of Flame Retardance of Polyolefin Foam", Chosun University, Gwangju, Korea, 2000.
8. M. Modesti, A. Lorenzetti, F. Simioni and M. Checchin, "Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers", Polymer Degradation and Stability, 74, 475, 2000.
9. D. Price, F. Gao, G. J. Milnes, B. Eling, C.I. Lindsay and P. T. McGrail, "Laser pyrolysis/time-of-flight mas spectrometry studies pertini to the behaviour of flame-retarded polymers in real fire situations", Polymer Degradation and Stability, 64, 403, 1999.
10. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Marcel Dekker, New York, 1973~1978.
11. B. R. Go, E. S. Kim and Y. S. Park, "Flame Retardant", KISTI, 2002.
12. SRI, "Plastics additives & Compounding(Flame retardants)", Chemical Economics Handbook, 1999.
13. A. H. Landrock, "Handbook of Plastic Foams", Plastics Technical Evaluation Center, 1995.
14. G. M. Jung, "EVA 가교발포 성형기술 (II)", 삼성플라스틱 기술, 여름호, 8, 1999.
15. K. W. Lee, K. E. Kim, "Ignition Characteristics and Combustion Gas Analysis of the Plastics Foam", Journal of the KIIS, 16, 48, 2001.

16. D. Klempner and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati, 1992.
17. D. Raymond and B. Seymour, "Handbook of Polyolefins", Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
18. (주)성원, "가교발포폴리에틸렌 폼", 1998.
19. 삼성중합화학, "가교발포 관련 세미나", 1996
20. S. C. Moon, "Improvement of flame retardancy of polyolefin/rubber foams", Chosun University, Gwangju, Korea, 2004.
21. S. H. Jeong, " Study on the Fire Retardant and Radiation Resistance Characteristics of LDPE/EVA Blends" dong-kuk University, Seoul, Korea, 2005.
22. Robert J. Woods, Alexei K. Pikaev, "Applied radiation chemistry: radiatio processing", John Wiley & Sons, pp. 59-89, 1994
23. Jamaliah Sharif, Sharifah Hanisah Syed Abdul Aziz, Kamaruddin Hashim, "Radiation effects on LDPE/EVA blends", Radiation Physics and Chemistry, Vol. 58, pp. 191-195, 2000
24. J. J. Moon, "Fundamental Properties of Fly Ash in Concrete for Applying on Site", Hanyang University, Seoul, Korea, 1998.
25. S. M. Kwon, "The Experimental Study on the Properties of Cement Mortar with Fly-ash in age", Kon-Kuk University, Seoul, Korea, 1995.
26. H. H. Jeong, "Inflammable Characteristics of LDPE added to Recycled Particle of Acrylic Marble: The Effects of non-brominated Flame retardants mixture" Chonnam National University, Korea, 2008.
27. J. s. Kim, "Application for a Filler of the Acrylic Waste Marble Powder, Applied Chemistry vol. 10, 377, 2006
28. E. H. Hwang, "Comparison of Physical Properties of PAE Polymer-Modified Mortars From Recycled Waste Artificial Marble and Waste Concrete Fine Aggregates, Applied Chemistry vol. 13, 585, 2006
29. B. O. Bae, "Properties of Unsaturated Polyester Composite with PMMA Coated Aluminum Hydroxide, Applied Chemistry vol. 11, 53, 2006

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 부족한 저에게 학업과 인생에 대한 가르침을 주어 보다 큰 사람이 될 수 있게 해준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 힘이 되어주신 모든 분들에게 감사드립니다.

본 연구의 지도는 물론 저의 학부 및 대학원 전 과정동안 크나 큰 가르침을 베풀어 주신 조병욱 교수님과 최재곤 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 바쁘신 가운데에서도 부족한 저의 논문을 심사해 주신 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학부과정과 대학원 과정동안 늘 지켜보아 주시면서 아낌없는 가르침과 조언을 보내 주신 유지강 교수님, 홍진후 교수님, 김준섭 교수님, 조훈 교수님, 김현경 교수님께 감사드립니다. 대학원 과정동안 따뜻하게 챙겨주고 격려해 주신 최수경 선생님, 윤두수 선생님, 손정선 선생님, 이응재 선생님, 최유성형을 비롯한 대학원 선·후배님들께 깊은 감사를 드립니다.

특히, 대학원 시작할 때부터 옆자리에 같이 있어주며, 항상 파이팅을 외치고, 어려울 때 힘이 되어준 황우에게 고마움을 전하고, 결코 짧지도 않고 길지도 않은 시간동안 많은 도움은 못줬지만 함께 해줌에 너무도 감사함을 느끼는 두영이와 진석이에게 고마움을 전합니다. 또한 항상 우정이 변치 않았던 나의 친구인 현호에게도 감사의 말을 전하고 싶고, 지금은 어렵고 힘들지만 힘내자는 말도 전하고 싶습니다.

마지막으로 저를 지지해 주시고 꿈을 심어주시며 무엇보다도 커다란 사랑으로 저를 있게 해주신 아버지, 어머니와 하나밖에 없는 동생이라며 언제나 도움을 주고 힘을 준 형에게 이 논문을 드립니다.

2009년 12월

김 구 환

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재 공학과	학번	20087142	과정	석사
성 명	한글 : 김구환 한문 : 金久煥 영문 : Kim Gu Hwan				
주 소	광주광역시 남구 월산4동 977-21번지				
연락처	E-mail : titan09@naver.com				
논문 제목	한글 : 난연성 LDPE 발포체의 전자선 가교 특성에 관한 연구				
	영문 : On the Properties of Electron-beam crosslinking of Flame Retarding LDPE Foams				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(O) 반대()

2010년 2월

저작자: 김 구 환 (인)

조선대학교 총장 귀하