

클로로프렌 고무의 난연성 및 내방사선 특성 향상

The Improvement for Fire Retardant and Radiation
Resistance Characteristics of Chloroprene Rubber

KAERI

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 2003 년도 “NSSS 기기 건전성 검사·진단 기술 개발” 과제의 기술
보고서로 제출합니다.

2004. 4. .

주 저 자 : 김기엽 (방사선이용연구부)

공 저 자 : 이 청 (방사선이용연구부)

김평중 (종합안전평가부)

김재희 (종합안전평가부)

요약문

클로로프렌 고무는 난연특성, 저온특성, 자외선, 오존 등에 대한 저항성이 우수하여 난연특성이 요구되는 많은 장소에서 전기절연용 재료로 사용되며 특히, 원자력발전소와 같은 방사선 환경 하에서의 안전등급 케이블 절연재료로도 사용되고 있다.

본 연구에서는 클로로프렌 고무의 난연성을 향상시키기 위하여 무기질 충전제로 금속수화물을 일정량씩 첨가한 후 난연특성과 함께 전기적, 기계적 특성을 비교, 평가하여 가장 우수한 첨가제를 선정하고자 하였다. 또한 Co^{60} γ -선 조사에 따른 전기적, 기계적, 난연특성의 변화를 비교하여 무기질 충전제의 첨가가 클로로프렌 고무의 내방사선 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

무기질 충전제를 첨가한 클로로프렌 고무는 난연특성이 상당히 향상되었으나 전기적, 기계적 특성은 대체로 감소하는 경향을 보였고 종합적으로 비교해볼 때 가장 우수한 특성을 나타낸 시편은 수산화마그네슘을 첨가한 시편이었다. 무기질 충전제를 첨가한 시편의 난연특성은 방사선 조사선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 전기적, 기계적 특성은 감소하는 경향을 나타내었다.

방사선 조사 전, 후의 난연성, 내방사선 특성을 종합적으로 비교해볼 때 클로로프렌 고무의 특성 향상을 위해 가장 우수한 무기질 충전제는 수산화마그네슘으로 나타났다.

본 연구에서는 무기질 충전제를 30 phr 첨가하였을 경우 각각의 특성과 방사선 조사에 의한 특성 변화를 고찰하였으나 향후 우수한 특성을 나타낸 첨가제를 대상으로 최적의 첨가량을 선정하기 위한 추진되어야 할 것으로 사료된다.

Summary

Chloroprene rubber is excellent in fire retardancy, low temperature characteristic, also UV resistance, so that used for the many places of demanding fire retardancy characteristic as electrical insulator, especially for safety class cable insulator under irradiated circumstance like nuclear power plants.

In the report, in order to improve the fire retardancy better Chloroprene rubber after adding each fixed amount of inorganic metallic hydroxide, and then compared and assessed fire retardancy with electrical properties and mechanical properties we intended to choose the most excellent additives. Also according to Co^{60} γ -ray irradiation, we compared electrical, mechanical and fire retardant characteristics to analyse to have the additives of inorganic filler effect on Chloroprene rubber's antirad characteristic.

In result, Chloroprene rubber containing inorganic additive, advanced considerably fire retardant characteristics, but seems to be tended to declined electrical and mechanical characteristics on the whole. In synthetically comparison, the specimen viewed the most excellent characteristics is Chloroprene rubber containing Magnesium hydroxide. As to Co^{60} γ -ray irradiated Chloroprene rubber containing inorganic additives, fire retardant characteristic are improved, but electrical and mechanical properties are deteriorated as a function of radiation dose. Comparing before irradiation with after it, the best inorganic filler into Chloroprene rubber consider Magnesium hydroxide.

In this report, in case of adding 30 phr of inorganic filler to Chloroprene rubber we observed fire retardancy and radiation resistance characteristics change in according to the kinds of additives, but the research for choosing the optimum amount of additives is considered to progress from now on as adjusting the amount of additives presented excellent characteristics.

목 차

| | |
|-------------------------------------|----|
| 제출문 | 1 |
| 요약문 | 2 |
| 목차 | 4 |
| 제 1 장 서론 | 7 |
| 제 2 장 원전케이블의 난연성 | 8 |
| 2.1 난연성의 정의 | 8 |
| 2.2 Cable 절연재료의 난연성 | 8 |
| 2.3 난연성 고분자 절연재료의 종류 | 9 |
| 2.4 고분자 재료의 일반적 성질과 난연성 향상 방법 | 10 |
| 2.4.1 할로겐계 난연제 | 14 |
| 2.4.2 무기계 난연제 | 14 |
| 2.4.3 인계 난연제 | 15 |
| 2.4.4 멜라민계 난연제 | 16 |
| 2.5 고분자 절연재료의 방사선 조사효과 | 17 |
| 2.5.1 방사선에 의한 고분자 조직의 변화 | 17 |
| 2.5.2 방사선 조사와 전기적 특성의 변화 | 20 |
| 2.6 난연성 절연재료의 특성 평가 | 21 |
| 2.6.1 난연특성 평가 | 22 |
| 2.6.2 전기적 특성 평가 | 24 |
| 2.6.3 기계적 특성 평가 | 25 |
| 제 3 장 원전케이블의 가속열화에 의한 물성평가 | 27 |
| 3.1 실험 방법 | 27 |
| 3.1.1 시편의 제작 및 방사선 가속열화 | 27 |
| 3.1.2 난연특성 시험방법 | 29 |
| 3.1.3 전기적 특성 및 기계적 특성 시험방법 | 30 |
| 3.1.4 열중량 분석 및 표면특성 시험방법 | 31 |
| 3.2 실험결과 및 고찰 | 32 |
| 3.2.1 난연특성 | 32 |
| 3.2.2 전기적 특성 및 기계적 특성 | 35 |
| 3.2.3 열중량 분석 및 표면특성 | 39 |
| 제 4 장 결 론 | 47 |
| 참고문헌 | 49 |

<표 차례>

표 2-1. 고분자 재료의 체적저항율10
표 2-2. 고분자 재료의 허용온도11
표 2-3. 산소지수에 따른 난연등급 (JIS D1201)22
표 2-4. 고분자 재료의 기계적 특성(상온)26
표 3-1. 클로로프렌 고무의 조성.....28
표 3-2. 방사선 조사에 따른 CR-1의 FT-IR 특성피크의 정량분석.....46



<그림차례>

| | |
|---|----|
| 그림 2-1. 고분자 재료의 연소과정 | 11 |
| 그림 2-2. 고분자 재료의 연소 억제 경로 | 12 |
| 그림 2-3. 인계 난연제의 난연 메커니즘 | 16 |
| 그림 2-4. 고분자의 방사선 조사효과 - cross-linking | 18 |
| 그림 2-5. 고분자의 방사선 조사효과 - unsaturation | 19 |
| 그림 2-6. 고분자의 방사선 조사효과 - degradation | 19 |
| 그림 2-7. 고분자의 방사선 조사효과 - gas evolution | 19 |
| 그림 2-8. 고분자의 방사선 조사효과 - reaction with environment | 19 |
| 그림 2-9. 고분자의 방사선 조사효과 - restoration | 20 |
| 그림 2-10. 고분자 재료에 따른 응력-변형을 거동 | 26 |
| 그림 3-1. 클로로프렌 고무의 이성체 | 27 |
| 그림 3-2. 산소지수 측정용 시편 받침대 | 29 |
| 그림 3-3. 저항을 측정의 개략도 | 30 |
| 그림 3-4. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 한계산소지수 | 34 |
| 그림 3-5. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 분해개시온도 | 34 |
| 그림 3-6. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 체적저항율의 변화 | 36 |
| 그림 3-7. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 표면저항율의 변화 | 36 |
| 그림 3-8. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 파단시 연신율 | 38 |
| 그림 3-9. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 인장강도 | 38 |
| 그림 3-10. 난연제 종류에 따른 클로로프렌 고무의 열중량 분해곡선 | 42 |
| 그림 3-11. 방사선 조사에 따른 CR-1의 열중량 분해 곡선 | 42 |
| 그림 3-12. 방사선 조사에 따른 CR-2의 열중량 분해 곡선 | 43 |
| 그림 3-13. 방사선 조사에 따른 CR-3의 열중량 분해 곡선 | 43 |
| 그림 3-14. 방사선 조사에 따른 CR-4의 열중량 분해 곡선 | 44 |
| 그림 3-15. 방사선 조사에 따른 CR-5의 열중량 분해 곡선 | 44 |
| 그림 3-16. 방사선 조사에 따른 CR-6의 열중량 분해 곡선 | 45 |
| 그림 3-17. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 5% 분해개시온도의 변화 | 45 |
| 그림 3-18. 방사선 조사에 따른 CR-1의 적외선 분광 흡수 스펙트럼 | 46 |

제 1 장 서 론

난연성은 화재가 발생할 경우 화재의 파급을 억제하고 화재의 조기 예방을 위해서 요구되는 물질의 중요한 성질 중 하나이다. 특히 원자력 발전소에서 쓰이는 전기절연용 고분자 물질은 고온 또는 고열과 방사선에도 쉽게 노출될 수 있어, 전기적 특성 및 내방사선 특성이 우수해야 함은 물론이고 난연성에 대해서도 고려하여야만 미국의 Browns Ferry 원자력 발전소의 경우와 같은 Cable 화재로 인한 중대한 원자력 발전소 사고를 예방할 수 있다. 특히 원자력 발전소의 가동년수 증가에 따른 발전소 주요 기기의 안정성과 신뢰성 확보를 위하여 원전 주요기기의 노화 원인분석, 평가, 수명예측의 수립에 관한 요소기술개발은 시급한 실정이다.

본 보고서에서는 원전 케이블 열화의 검사 기술을 적용하기 위한 연구의 일환으로 케이블 재료의 난연성 향상을 위한 난연제 첨가효과와 난연제를 첨가한 케이블 재료의 환경가속열화 실험 및 수명평가 적용에 대해 기술하였다.

제 2 장 원전케이블의 난연성

2.1 난연성의 정의

일반적으로 연소라 함은 빛과 열 및 가스의 발생을 수반하는 화학반응으로 보통은 물질과 산소 그리고 점화원의 결합으로 발생하지만 산소 이외에도 플루오르, 염소, 질산성 화합물 등이 산화제의 구실을 할 때도 있다. 연소가 시작하는데 필요한 가장 낮은 가열온도를 발화점이라 하며 발화점에 도달하면 기체상의 불꽃이 생긴다. 불꽃은 반응열에 의하여 전파되고, 연소의 반응면은 매질의 표면에서 내부로 이동해 간다. 이때, 정지해 있는 매질 안으로 반응면이 이동해 가는 속도를 연소속도라고 한다[1].

난연성이라 함은 위와 같은 연소반응을 억제해 연소를 지연시키거나 차단하여 물질 자체가 화염이나 고온에서 견디는 능력을 향상시키는 것이다. 즉, 발화점을 높이고 연소속도를 느리게 하여 물질을 잘 타지 않게 하는 것이라 정의할 수 있다.

일반적인 난연화 방법은 연소 메커니즘을 차단 혹은 전환시키는 것으로 방사선 가교, 난연제 첨가 등의 방법이 있다.

2.2 Cable 절연재료의 난연성

난연성은 화재가 발생할 경우 이 화재의 파급을 억제하고 화재의 조기 예방을 위해서 요구되는 중요한 성질 중 하나이다. 만일 어떠한 물질이 난연성을 갖지 않는 경우 화재 발생시 화재의 급속한 파급으로 많은 인명과 재산 피해를 일으킬 수 있으며, 특히 고온에서 사용하는 재료일 경우 난연성은 필수적이다.

고분자 재료는 일반적으로 전기적인 특성이 우수하고 저렴하기 때문에 cable이나 wire의 절연재료로 널리 쓰이고 있다.

1950년 이후, 절연재료로 고무, 플라스틱 등의 합성 고분자 물질이 이전에 사용되어 왔던 셀룰로오스 등의 절연재료에 대체되어 왔고 현재에는

가정용, 산업용으로 이 합성 고분자 물질이 많이 사용되고 있다. 그러나, 합성 고분자 물질은 대부분 유기 화합물로서 어떠한 경우 예전의 절연재료보다 가연성이 더 크게 될 수도 있다[2]. 따라서 합성 고분자 물질을 사용할 경우 이러한 고분자 물질의 가연성 때문에 작은 화재에서도 화염을 확산시켜서 경제적으로 막대한 피해를 유발할 수 있으므로 전기절연용 재료로 쓰이는 합성 고분자 물질은 그 자체의 전기적 특성이 우수해야 할 뿐만 아니라 난연성을 부여할 필요가 있다.

화재경보기, 스프링 쿨러 등과 같은 화재 경보, 진압 계통과 관련된 전선의 피복재로 쓰이는 고분자 절연재료는 화재가 발생되었을 경우 화염으로부터 직접적인 영향을 받을 수 있기 때문에 난연성의 부여는 필수적이라 할 수 있고, 특히 원자력발전소에서 쓰이는 전기절연용 고분자 물질은 고온 또는 고열과 방사선에도 쉽게 노출될 수 있어, 전기적 특성 및 내방사선 특성이 우수해야 함은 물론이고 난연성에 대해서도 고려하였을 경우에만 미국의 Brown Ferry 원자력발전소의 경우와 같은 cable 화재로 인한 중대한 원자력발전소 사고를 예방할 수 있다.

2.3 난연성 고분자 절연재료의 종류

현재 많이 쓰이고 있는 고분자 절연재료로는 Hypalon, Neoprene 및 Teflon 계열의 불소수지 등이 있다. Chlorosulfonated polyethylene (CSPE: 상품명 Hypalon)은 미국 Dupont사에서 개발한 것으로 polyethylene 을 chlorosulfone화 한 것이다[3]. Hypalon은 전기적, 기계적 성질이 우수하고 난연성도 함께 가지고 있어 난연성이 요구되는 장소에 사용되는 cable의 피복재료로 많이 쓰이고 있으며, 그 외에도 염소의 함량에 따라 여러 용도의 제품으로 응용되고 있다. Neoprene은 Polychloroprene으로 이미 여러 회사들에 의해 상품화되어 난연성 cable과 wire로 많이 쓰이고 있지만 저온특성과 자외선, 오존에 대한 저항성은 좋은 반면 최고사용온도가 약 116°C 정도이고 체적저항율이 $10^{11} \Omega\text{cm}$ 정도로 낮아 다른 고분자 물질에 비해 전기적 특성이 크게 뒤떨어지며 난연성을 가지기 위해서는 난연특성을 갖는 첨가제를 첨가하는 등의 특별한 조치가 필요하다

[4,5]. 테프론과 같은 불소수지들은 쇠상 고분자여서 매우 뛰어난 난연성을 가지고 있지만 가공하기가 어려울 뿐만 아니라 비용이 많이 들고, 특히 방사선이 조사되었을 경우 낮은 선량에서도 불소와 탄소의 결합이 쉽게 절단될 수 있어 원자력발전소에서는 사용이 곤란하다[6].

2.4 고분자 재료의 일반적 성질과 난연성 향상 방법

고분자 화합물이란 분자량이 1만 이상이거나 또는 수백에서 1000 이상의 기능성 화합물이 반응하여 수만에서 수십만의 분자량을 갖는 합성물로 구성된 화합물이다. 한편 고분자 화합물은 무질서하게 원자나 분자가 존재하고 있는 것은 아니고, 어떤 구조의 단위가 규칙적으로 반복된 것 같은 구조를 갖고 있다. 이러한 고분자는 분자량의 증대로 인해 저분자 물질에 비해 비점과 용점이 높고 완전한 결정체가 되지 않으며 분자 사슬 상호간에 엉킴과 이차적인 결합으로 결정화 부분을 높일 수 있어 강한 성질도 가질 수 있고 다른 첨가제의 첨가에 의해 기계적, 물리적, 전기적 특성을 향상시킬 수도 있으며 가공성이 뛰어난 장점도 가지고 있다. 또한 대부분의 고분자 물질은 부도체의 특성을 가지고 있어 전선의 피복용에 가장 많이 쓰이고 있다[1].

일반적으로 고분자 물질의 체적저항율은 표 2-1에 기술한 바와 같이 대부분 큰 값을 가지고 있으며, 허용온도는 표 2-2에 나타낸 바와 같이 대부분 허용온도범위가 매우 한정되어 있다[3].

표 2-1. 고분자 재료의 체적저항율

| 종류 | 체적저항율 [Ωcm] |
|-------------|-----------------------------|
| 천연고무 | $10^{10} \sim 10^{15}$ |
| 폴리에틸렌 (저밀도) | $> 10^{18}$ |
| 폴리에틸렌 (고밀도) | $> 10^{18}$ |
| 폴리염화비닐 | $10^{13} \sim 10^{15}$ |
| 폴리스티렌 | $> 10^{16}$ |
| 테프론 | $> 10^{18}$ |

표 2-2. 고분자 재료의 허용온도

| 종 류 | 허용온도 |
|----------------------------------|----------|
| Polyethylene | 105~120℃ |
| Polystyrene | 60~80℃ |
| Polyvinyl chloride (PVC) | 70~80℃ |
| Polyvinyl formal (PVF) | 50~70℃ |
| Polytetrafluoroethylene (PVDF) | 280℃ |
| Polyethylene terephthalate (PET) | 150℃ |

특히, 합성 고분자는 화재의 위험성이 가장 큰 물질 중 하나인데 그 이유는 고분자 재료의 연소과정이 그림 1-1과 같이 진행되기 때문이다[2]. 이러한 고분자 물질은 주위온도가 200℃ 이상일 경우 물질 내의 휘발성 물질이 방출되는 휘발성 범위가 만들어지며 또한 매우 큰 가연성을 갖는 부산물들이 열적인 열화에 의해 산출되어지고 이것들의 연소로 인해 발생한 열은 다시 물질의 표면을 가열하게 된다. 이와 같은 과정이 반복되므로 고분자 물질의 연소가 촉진되어 심각한 화재가 발생하게 되는 것이다.

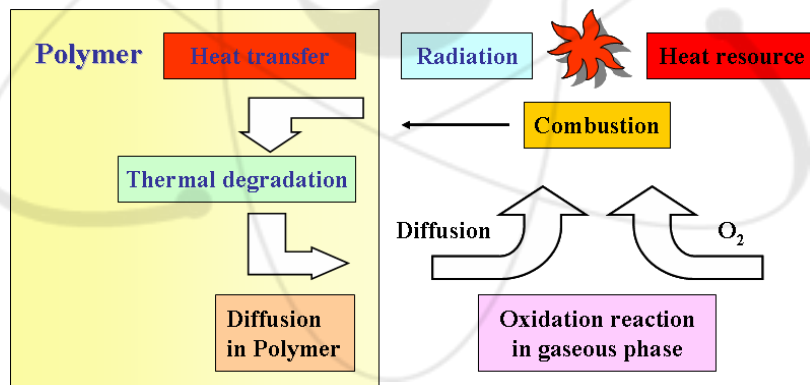


그림 2-1. 고분자 재료의 연소과정

그림 2-1 및 2-2와 같은 과정이 이루어지기 위해서는 일단 외부에서 가해진 열이 고분자 물질을 분해하여 고분자 물질에서 휘발성과 연소성을 가진 물질이 방출되어야 한다. 또 이 부산물이 연소할 때 발생하는 연소열은 다시 고분자를 열화, 분해하는 열로 작용하게 되어 이 사이클을 계속 유지하게 된다.

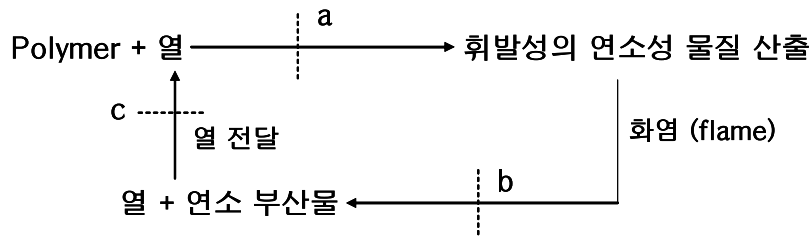


그림 2-2. 고분자 재료의 연소 억제 경로

이상의 과정에서 열 열화는 고분자 가연 메커니즘에서 가장 기초가 되는 과정으로 여기서 생성되는 부산물은 고분자의 종류 즉, 기본 성질에 따라 다르게 된다. 위와 같은 연소과정에서 열분해 작용을 억제하거나 열분해 또는 연소과정을 전환하는 기능을 하는 성질이 난연성(Flame retardancy)이다. 여기서, 난연성 첨가제의 역할은 그림 2-2의 과정 a, b, c 중 하나 또는 그 이상을 아래 방법으로 억제하거나 전환하는 것이다.

- 1) 열 열화 과정 변경
- 2) 화염의 축소
- 3) 고분자 쪽으로 되돌려지는 화염의 열을 감소

일반적으로 반응의 억제는 화재 시작을 더 어렵게 하여 화재의 초기상태를 확실히 억제하는 방법을 채택한 것이고, 다른 방향으로 연소과정을 전환하는 방법은 휘발성의 가연성 부산물을 줄이는 것이다.

고분자 재료에 난연특성을 부여하거나 난연성을 향상시키는 방법 중 대표적인 것으로 난연특성을 지닌 첨가제 즉, 인, 질소, 할로젠을 함유하고 있는 난연제를 가연성 고분자에 첨가하는 것이다. 일반적으로 폭넓게 사용되는 난연제는 유기할로젠 화합물, 유기 인 화합물과 유기 할로젠 인 화합물이다. 유기 할로젠 화합물이 난연제로 사용될 때는 첨가제, 반응제 및 흡수제의 형태로 사용된다. 불꽃에서의 방재효과는 $I = Br > Cl \gg F$ 의 순서로 나타난다는 것이 여러 실험결과로 널리 알려져 있으며 가장 중요한 할로젠은 브롬과 염소이다. 또한 난연성 시험 결과 지방족 할로젠 화합물이 방향족 할로젠 화합물보다 난연효과가 크고 브롬인 경우 염소보다 약 2배 정도 뛰어난 난연효과가 있다는 것도 알려져 있다. 유기 할로젠 화합물은 독립적으로 첨가될 때도 어느 정도 난연성을 나타내지만 다른 난연제를 동시에 첨가할 때에 높은 공동상승효과(Synergy effect)를 발휘

하여 우수한 난연성을 나타내게 된다. 공동상승효과가 가장 우수한 경우는 할로젠-안티모니의 조합에서 나타나는 것으로 알려지고 있다. 할로젠화 유기 인 화합물은 인과 할로겐의 공동상승효과 때문에 그 난연효과가 유기 인 화합물보다 월등하게 좋게 나타나 있다[6].

난연 메커니즘은 복잡하고 이 메커니즘을 완전히 설명할 수 없기 때문에 대부분의 난연제의 개발은 실험을 통한 연역적인 방법으로 설명되고 있다. 난연효과를 나타내고 있는 화합물에 대해 종류별로 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 고분자의 난연화 방법에는 첫째, 분자 구조의 변경을 통한 내열성 수지의 제조, 둘째, 난연 성분을 고분자 구조 내에 화학적으로 결합시키는 것(반응형 난연제), 셋째, 난연제를 고분자 내에 물리적으로 첨가시키는 것(첨가형 난연제), 넷째, 기타 난연제 코팅 또는 페인팅을 하거나 제품 디자인 변경을 통한 내열성 향상을 도모하는 것 등을 들 수 있으며, 본 연구에서 선정, 실험한 첨가형 난연제를 사용하는 것이 대표적으로 알려진 방법이다.

일반적으로 널리 사용되고 있는 난연제는 크게 첨가형과 반응형으로 나뉘고 첨가형은 다시 유기와 무기 난연제로 구분된다. 첨가형은 물리적으로 고분자에 난연제를 첨가해서 난연성을 향상시키지만 반응형은 수지를 제조할 때 일부에 난연제를 첨가해서 화학반응을 시키고 난연성을 향상시키는 방법이다. 구성성분에 따라서는 유기계와 무기계로 분류되는데, 유기계는 주로 인계, 브롬계, 염소계 등으로 분류되고, 무기계는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 안티몬계 등으로 분류된다. 현재 브롬계 난연제는 사출시 가스발생과 소각시 다이옥신 발생 가능성으로 관련업계에서는 비할로젠계 난연제에 대한 연구를 계속 진행 중이며, 향후 10년 이내에 대체물질이 개발될 것으로 기대되고 있다. 국내에서도 비브롬계 난연제 연구동향에 따라 여러 업계에서 인계 난연제 개발에 성공하여 상업화한 예가 있으나 특정 모델에만 적용되고 있고, 물성문제로 일부 고분자에는 적용이 어려운 것으로 알려져 있다. 향후에도 당분간 브롬계 난연제 사용량이 늘어날 것이지만 저유해성, 저발연성, 저부식성, 내열성을 겸비한 인계 및 비할로젠계 난연제의 기술 개발이 계속될 것이며, 국내 수지 및 가공업체들의 난연성 수지 생산 증가에 따른 적극적인 대응이 있을 것으로

예상된다. 네덜란드 환경청에 따르면, 난연제에는 약 350종류가 있으며, 다음의 몇 개의 소그룹으로 분류하고 있다[7,8].

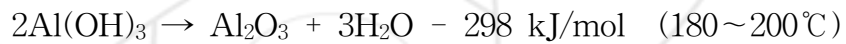
2.4.1 할로젠계 난연제

할로젠계 난연제는 브롬계와 염소계로 나눌 수 있지만, 브롬계 난연제 압도적으로 많다. 브롬계 난연제는 난연화 효과가 뛰어나며, 비용대비 성능면에서 뛰어난 난연제로 전기기기나 OA 기기의 하우징 재료, ABS 수지나 PS, PBT, PET, 에폭시 수지 등의 주요 난연제로서 사용되고 있다. 현재 환경문제로 가장 큰 압박을 받고 있으나, 난연특성이 매우 우수하고 아직까지는 브롬계 난연제를 대체할만한 난연제가 개발되지 않아 국내외에서 계속되고 있는 대체제에 대한 연구와는 별도로 브롬계 난연제의 수요가 해마다 늘고 있다. 이는 난연성 규제가 정립된 미국, 일본, 유럽 지역으로의 수출시장을 확보하기 위해 TV, VCR 등 전자기기 외장재를 비롯해 가구, 섬유 등으로 적용범위가 점차 넓어지고 다양해지고 있기 때문이다. 할로젠계 난연제의 난연 메카니즘은 가스상에서 라디칼 트립 효과에 의한 활성 OH라디칼의 안정화이다. 연소의 추진역할을 하는 활성 OH와 활성 H가 라디칼 HX에 의해 트랩되어 안정화되는데, HX는 불연성이고 희석효과와 함께 산소를 차단하는 효과도 있다[9].

2.4.2 무기계 난연제

무기계 난연제는 종류가 많지만 주로 고분자용으로 생산되는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화안티몬, 주석산아연, 인제품, 구아니딘계, 폴리브덴산염, 지르코늄 등이 무기계 난연제에 포함된다. 이러한 난연제들은 각각 특성이 다르고 첨가하는 양에 따라 많게는 수지 양의 50배 이상에서 소량 첨가하는 것까지 다양하다. 무기계의 주요제품은 수산화알루미늄, 안티몬계로 수산화알루미늄은 값이 싸고 첨가량이 많아 일본에서 연간 4만톤 이상의 수요를 보이고 있다. 수산화알루미늄은 무기계의 대표적인 난연제로 난연제 전체의 30%를 차지하고 있다. 수산화알루미늄은 무독성(할로젠 비함유), 저발연성으로 가공기계의 부식성이 적고 전기절연성도 우수하며 가격이 싸기 때문에 자동차, 전선, 케이블 등의 분야에 난연

충진제로 사용되고 있다. 수산화알루미늄은 기본적으로 흡열량이 470 kcal/kg으로 높고, 고분자의 온도가 낮도록 연소를 억제한다. 한편 분해도는 200℃ 이상이고 고분자의 성형가공 온도범위에 안정적이기 때문에 사용이 가능하다. 난연제로서 삼산화안티몬은 시너지효과가 크기 때문에 보통 연소계, 브룸계 등의 할로겐 난연제와 함께 사용되고 있다. 난연제 대상은 각종 범용합성수지와 고도의 난연효과가 요구되는 각종 엔지니어링 플라스틱까지 광범위하게 사용되고 있지만 투명성을 요구하는 MMA 수지 등에는 아직 적용되지 않고 있다. 수산화마그네슘은 각종 산화마그네슘의 원료, 중간체로서 사용되고 있는데, 배합량당 난연효과는 수산화알루미늄보다 우수한 것으로 알려지고 있다[8,10,11]. 특히 적인, 카본블랙 등과 병용하면 난연효과가 상당히 향상되는 것으로 알려져 있다. 수산화마그네슘은 폴리올레핀, 나일론, PVC 등과 일부 합성고무 등에도 사용되고 있다. 현재 가격이 싸고 유독가스 및 연기발생을 억제하는 등의 특징을 가지고 있기 때문에 향후 안정적인 수요가 예상된다.



2.4.3 인계 난연제

인계 난연제는 크게 무기계와 유기계로 나눌 수 있다. 무기계로는 크게 적인, 암모늄 포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 등이 사용되고 있다. 적인은 응축상에서의 분해를 방해하고 탄화율을 높여서 난연작용을 하며 주로 나일론 에폭시 수지 등에 쓰인다. 암모늄 포스페이트는 셀룰로스, 직물, 종이 등에 사용되고 있으며, 암모늄 폴리포스페이트는 탄화 촉진을 통한 난연작용으로 폴리엔, 에틸렌-비닐 아세테이트, 우레탄 탄성중합체로 첨가되어 사용된다. 유기계에는 지방족 유기인 첨가제 및 할로알킬 포스페이트 등이 있으며, 이 때 chloroalkyl 작용기는 난연제가 증발하거나 물에 녹아 씻기는 것을 막아준다. 방향족 포스페이트 중 트리아릴 포스페이트는 80년 전에 처음으로 합성되어, 가연성인 셀룰로스 나이트레이트나 아세테이트의 난연제로 사용되어 왔으며, PVC가 양산되면서부터는 비닐가소성 난연제로서 사용되고 있다. 주 용도는 차량 내장재, 전선 절연체,

컨베이어 벨트, 비닐 폼 등이며, 최근에는 폴리 브롬 첨가제와 함께 유연성이 있는 폴리우레탄 폼에 쓰이고 있다. 수산화기를 갖는 유기 인 화합물은 빌딩과 운송용 차량에 쓰이는 강화 우레탄 폼의 가연성이 큰 위험으로 대두되면서 난연제 개발을 위한 노력이 많이 있었고, 그 중 하나가 수산화기를 갖는 인 화합물을 도입하려는 맥락에서 개발되었는데 상용화된 것은 그다지 많지 않다. 인을 포함하는 메틸올 화합물은 면이나 혼방 등의 직물에 주로 쓰이며, 산업용 의복, 군복, 병원 용품, 커튼 침구류, 잠옷 등에 이미 상용화되어 있다. 난연메카니즘은 열분해에 의해 인산 메타인산 폴리메타인산을 생성해, 인산층에 의한 보호층의 형성과 폴리메타인산에 의한 탈수작용으로 생성된 char에 의한 차단효과가 주로 작용한다.[12]

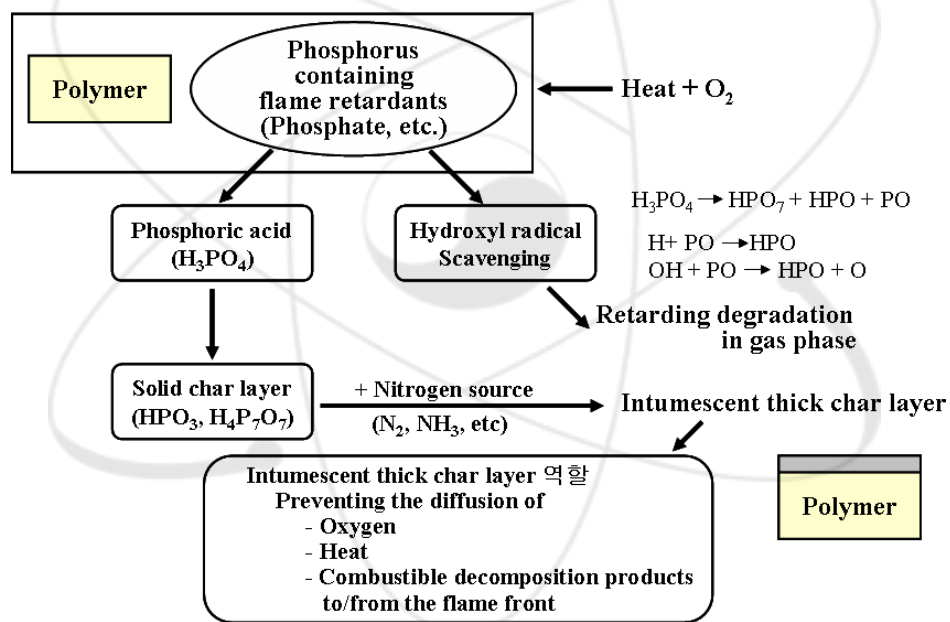


그림 2-3. 인계 난연제의 난연 메커니즘

2.4.4 멜라민계 난연제

할로젠계 대체 난연제로서 새로운 난연제 개발의 요구가 증가함에 따라 인계, 무기계와 더불어 주로 서유럽에서 사용량이 증가하고 있다. 할로젠계보다 독성이 적으며, 취급이 용이한 특성이 있다. 특히, 멜라민을 함유한 연질 폴리우레탄 폼 제품의 열분해시 독성기체의 발생이 없으며, 다른

난연제보다 연기의 발생이 적다. EPA는 멜라민은 환경에 대한 독성의 위험 정도가 낮으며, 인간의 건강 및 환경에 역행하는 영향을 주는 증거가 없다는 연구결과를 발표하였다. 따라서 멜라민은 독성화학물질의 분류인 SARA의 Title III. 313 조항에 포함되지 않는다. 멜라민계 난연제의 우선 적용 가능성이 있는 분야로는, 대표적으로 나일론, 폴리우레탄 등이 있으며, 에폭시, 폴리에스테르, PBT, 폴리프로필렌 등도 가능성이 제시되고 있다. 현재 국내에서는 나일론의 일부 용도에 난연제로 멜라민 시아누레이트가 사용되고 있으며, 다른 분야에서는 멜라민계 난연제에 대한 정보 부족으로 최근에는 적용실험이 시도되고 있는 상황이다.

대표적인 난연제인 멜라민 시아누레이트는 다음과 같은 특징이 있다.

- 열안정성이 우수하다. (weight loss %)
 - TGA isotherm 275℃ ~0.40
 - TGA isotherm 300℃ ~0.75
- 물에 대한 용해성이 낮다. (< 0.01g/100ml)
- 사용 중 혹은 화재 시에도 독성이 없다.
- 취급 및 가공이 용이하다.
- 열적, 화학적으로 안정하며, 재활용이 용이하다.

포스페이트계로는 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트의 세 가지가 상용화되어 있는데, 잘게 잘라져 있는 고체로서 코팅이나 열가소성 수지에 분산시키는 데 적절하며, 최근에는 폴리올레핀 엔도 쓰이고 있다. 지금까지의 연구결과로는 열이 가해지면 멜라민이 분해되면서 멜라민과 인산이 각각 응축되며, 난연 작용은 주로 흡열반응과정과 응축상에서의 메커니즘 등에 기인하는 것으로 알려져 있다[13].

2.5 고분자 절연재료의 방사선 조사효과

2.5.1 방사선에 의한 고분자 조직의 변화

고분자 물질은 고에너지를 갖는 방사선 조사의 정도에 따라 여러 가지 반응을 일으킨다. 일반적으로 방사선 조사는 고분자 물질에 가교 및 그래프트(graft) 반응이나 공중합 및 중합의 개시 등의 수단으로 이용된다. 이

와 같은 반응을 통해 친화성의 증대, 접착성, 인쇄성, 염색성 등을 개선하는 실질적인 목적으로도 이용되고 있고 또 방사선 조사는 고분자 내에서 조직양상의 변화에 관한 정보를 얻기 위한 수단으로도 이용된다. 그러나 고분자 물질에 대한 이러한 가교나 그래프트와 같은 반응은 임의의 조사량에서 가교결합반응이 절단반응보다 상대적으로 큰 경우에 이루어질 수 있다. 만일, 절단반응이 가교결합반응보다 더 크게 되는 방사선에 노출되면 주쇄의 절단과 같은 구조의 변화가 일어날 것이고 이 결과 이들 물질의 물리적, 화학적인 변화가 발생하여 전기적, 기계적 수명에 큰 영향을 미친다. 이러한 손상의 정도는 조사형태, 세기 등에 크게 의존하고 조사효과도 물질에 따라 서로 다르게 되는데, 일반적으로 고분자 구조 중에 방향족 화합물을 포함하는 경우 우수한 내방사선 특성을 갖게 되고 또한, 무기질 충전제, 카본블랙 등의 방사선 보호제를 첨가하는 방법으로써 재료의 내방사선 특성을 다소 개선시킬 수 있다[14,15].

높은 에너지의 방사선이 고분자 물질에 조사되었을 경우 분자쇄에 일어나는 반응으로는 자유기(free radical)에 의한 것과 이온(ion)에 의한 것으로 구분되는데 결합의 절단으로 생성된 라디칼이 고분자 쇠의 열운동 과정에서 재결합하는 가교 및 불포화 또는 분열의 일종인 붕괴, 가스 발생 등 내부변화 뿐만 아니라, 분위기와의 접촉반응으로 산화 등의 외부적 변화가 유발된다. 이와 같은 변화양상은 다음과 같은 6가지로 나눌 수 있다.

① 2개의 고분자 쇠 사이의 화학적 결합의 상태를 가교(cross-linking)라 한다.

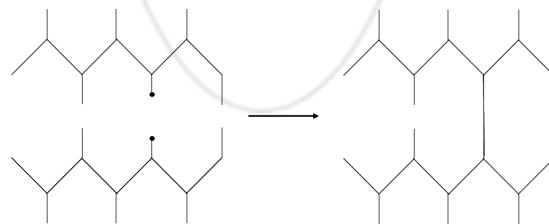


그림 2-4. 고분자의 방사선 조사효과 - cross-linking

② 고분자 쇠에서 2중 결합의 형태를 불포화(unsaturation)라 한다.

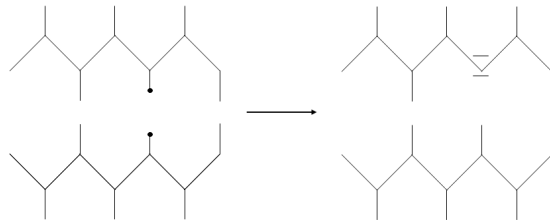


그림 2-5. 고분자의 방사선 조사효과 - unsaturation

③ 고분자의 분열을 붕괴(degradation)라 한다.



그림 2-6. 고분자의 방사선 조사효과 - degradation

④ 고분자 쇠의 분자포획에 의한 방출을 가스방출(gas evolution)이라 한다.

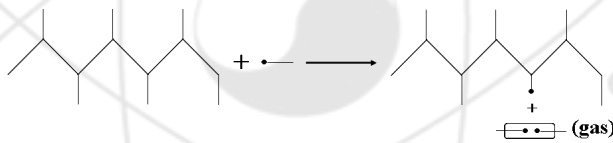


그림 2-7. 고분자의 방사선 조사효과 - gas evolution

⑤ 산화물 중의 산소나 벤젠 화합물 중의 벤젠 등과의 결합을 분위기와의 반응(reaction with environment)이라 한다.

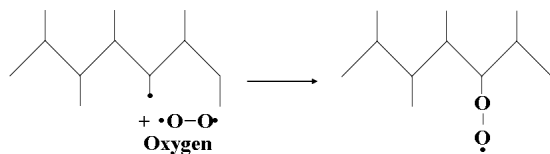


그림 2-8. 고분자의 방사선 조사효과 - Reaction with environment

⑥ 분리된 고분자 쇠의 재결합을 복귀(restoration)라 한다.

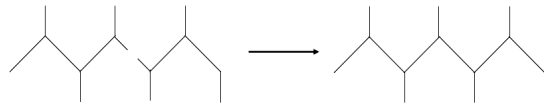


그림 2-9. 고분자의 방사선 조사효과 - restoration

이들 반응 중 가교와 붕괴과정은 고분자 물질의 거시적 성질에 미치는 영향이 서로 상반적이고 대기 중의 산소, 습기, 온도 등의 환경조건이나 고분자 쇠 고유의 조직양상에 의해서도 그 성질은 크게 달라진다.

2.5.2 방사선 조사와 전기적 특성의 변화

방사선 조사로 인한 위와 같은 화학적인 변화는 절연내력, 유전손실, 체적 및 표면 저항율 등의 많은 전기적 요소에 영향을 미치게 된다.

(1) 방사선 조사에 의한 절연내력의 변화

절연내력은 절연체의 중요한 성질 중 하나로 고전계에서 절연체가 절연능력을 유지할 수 있는 정도를 의미한다. 방사선 조사 후의 절연파괴강도는 고분자의 종류와 조사강도에 따라 증가하거나 감소함을 보이게 되는데 이러한 효과는 방사선 조사시에 일어나는 가교 또는 붕괴반응에 의한 것이다. PE의 경우 고온에서 2×10^6 Gy의 강도로 전자빔을 조사한 경우가 같은 환경에서 1.5×10^6 Gy로 조사한 것보다 절연파괴강도가 2배로 증가하는 것을 보이는데 이는 전자빔이 분자쇄에 도달할 때 라디칼이 생성되어 가교 결합반응을 하는 것이 붕괴로 인한 절단반응보다 크게 되기 때문이다[16]. 반면에 Polystyrene의 절연파괴강도는 전자빔을 조사하기 전과 비교해 3.6×10^7 Gy로 전자빔을 조사한 경우 $63\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 $51\text{V}/\mu\text{m}$ 로 감소한다.

(2) 방사선 조사에 의한 유전손실의 변화

유전손실은 방사선이 조사될 경우 조사량의 증가에 따라 거의 모든 고분자 절연재료에서 증가하는 경향을 보인다. 이러한 변화는 방사선을 조사하는 동안 고분자 물질 내에 이온생성, 영구쌍극자의 생성, 공간전하 형성, 불활성 가스의 생성 등에 의한 것이다.

(3) 방사선 조사에 의한 도전율의 변화

X-ray, γ -ray와 같은 이온화 방사선 조사에서 얻어지는 에너지 흡수는 많은 고분자의 도전율을 변화시킨다. 방사선 조사에 의한 도전율의 변화는 일반적으로 3가지 형태로 이루어진다.

- ① 이온화에 의한 이온, 전하(carrier)의 생성
- ② 확산과 drift에 의한 carrier의 이동
- ③ 트래핑이나 다른 재결합과정에 의한 이동의 정지

이러한 carrier의 자유이동, drift, 트래핑, 재결합이 모두 물질의 분자구조 내부의 이물질, 구조 결함에 의한 것이고 이로 인해 도전율의 변화가 발생한다. 많은 고분자 물질에서 도전율의 변화는 일시적인 것이 많은데 이것은 방사선 조사가 끝난 직후에는 carrier들이 트랩되어 더 이상 이동하지 못하지만 시간의 경과와 함께 주위 환경으로부터의 에너지 흡수로 인해 이들이 여기되어 탈트랩, 재결합하기 때문이다.

(4) 방사선 조사에 의한 전기적 저항율의 변화

방사선 조사선량이 10^6 Gy 이상일 경우 필름이나 절연유의 체적저항율이 심각하게 감소한다. 절연물질에 있어 이러한 변화는 제조과정, 조사에 의한 붕괴나 가스기포의 발생, 불순물 등에 의한 것이다. 또한 조사선량의 증가에 따라 이온 생성물과 전하 carrier가 생기고, 그 결과 체적저항율이 감소한다.

2.6 난연성 절연재료의 특성 평가

고분자 절연재료의 물성을 평가하는 방법으로는 화학적, 물성 분석 외에 열적, 기계적, 전기적 특성의 평가 등 여러 가지 방법이 사용되고 있지만 여기서는 난연성 고분자 절연재료의 특성 평가에 널리 사용되는 난연성 시험법과 기계적 특성 및 전기적 특성 시험법에 대하여 고찰해 보기로 한다. 특히, 고분자 재료의 연소성을 평가하는 시험방법으로는 다음과 같은 6종류가 있다.

- ①착화의 용이성 ②표면연소성 ③열량 ④발연성 ⑤연소생성기체의 유독성

⑥연소의 지속성

실제 시험에서는 ①과 ②의 시험으로 충분한 경우가 많지만 연소성은 여러 가지 요소가 결합된 복잡한 특성이기 때문에 시험법도 위에서 분류한 연소특성 시험과 같이 단순히 분류되지 않으며, 실용상 다음과 같은 시험 방법 중 한 가지 또는 그 이상을 적용하여 평가하는 것이 일반적이다.

2.6.1 난연특성 평가

(1) 산소지수법

위에서 언급한 6종류의 시험법 중착화의 용이성을 평가하는 대표적인 시험법이 산소지수법(Limited oxygen index; LOI)이다. 산소지수법은 원통형의 연소용기에 임의의 혼합비를 갖는 산소-질소 혼합기체를 유동시켜 시료를 연소함과 동시에 연소를 지속하는데 필요한 최저 산소농도를 구하는 방법이다. 산소지수는 산소의 유량을 $[O_2]$, 질소의 유량을 $[N_2]$ 로 나타내어 혼합가스에 대한 산소의 유량을 백분율로 나타낸다[6].

시험장치는 기체공급부, 연소부, 측정부 및 점화기로 구성되며 JIS D1201에서는 산소지수로부터 연소성을 표 3과 같이 구분하고 있다. 보통 가연물과 난연물의 경계는 산소지수 26%을 기준으로 하여 26% 이상을 난연성 물질, 그 이하를 가연성 물질로 정의한다.

표 2-3. 산소지수에 따른 난연등급 (JIS D1201)

| 구분 | 산소지수 |
|-------|--------------------|
| 난연 1급 | 산소지수 30% 이상인 것 |
| 난연 2급 | 산소지수 27%~30% 미만인 것 |
| 난연 3급 | 산소지수 24%~27% 미만인 것 |
| 난연 4급 | 산소지수 21%~24% 미만인 것 |

(2) 표면 연소성 시험 (DOC FF 3-71법)

이 시험법은 미국 상무성(DOC)이 제정한 난연성 측정 방법으로 수직으로 걸어 놓은 시료에 아래에서부터 착화하여 연소시키는 방법으로 시험장치

는 시험용기, 시험편 홀더 및 버너로 구성된다. 이 시험법에서의 합격 기준은 5개 시료의 평균 탄화길이가 17.8cm 이하이어야 하고, 최대 탄화길이가 25.4cm를 넘지 않아야 하며 이를 초과시 불합격이 된다. 많은 섬유 시료의 연소결과로부터 이 시험에 합격한 것은 산소지수 ≥ 26 으로 볼 수 있다.

(3) 매연밀도(Smoke density rate) 측정

매연밀도 측정은 여러 가지 직물의 매연밀도를 측정함으로써 그 직물들의 연소 특성을 알기 위한 것이다. 이 방법은 시편을 시험기간 동안 불꽃에 노출하여 연소시키면서 시험장비 내에 발생하는 매연을 계속 모으는 것이다. 25×25×6 mm의 시편을 금속으로 된 지지 그물 위에 놓고 시험장치 내에서 연소시키며 이때 연소를 위해 2.8 kg/cm²의 압력으로 작동하는 프로판 버너를 사용하여 불꽃을 계속적으로 유지시킨다. 300×300×790 mm의 시험장비는 빛 방출장치, 광전관 및 빛의 흡수율을 측정하는 계기 등이 부착되어 있으며 이 실험장비는 밑바닥에 25 mm의 통풍구를 제외하고는 시험기간(4분) 동안 밀폐되어야 한다.

측정할 물질의 시편을 3개씩 취하여 이들 3개에 대한 빛 흡수율을 15초 간격으로 측정하여 그 값을 평균한 후 이 평균값을 시간에 대한 함수로 표시한다. 이 때 빛 흡수율과 시간에 대한 곡선 중 곡선의 가장 높은 점이 최고매연밀도이고 곡선 아래 면적을 측정하여 생성된 전체 매연의 양을 결정하며 매연밀도는 4분 동안 시험장치 내에 모여진 매연의 전량을 말한다[6].

(4) 시차주사열량법

시차주사열량법은 시료물질과 기준 물질을 온도변화 프로그램으로 가열하면서 이 두 물질에 흘러 들어간 열량의 차이를 시료온도의 함수로 측정하는 열분석 방법으로 갑작스러운 열반응과 전체적인 열적 거동에서 기준 물질이 흡열반응 또는 발열반응을 하는지 분석 할 수 있다. 또한 시차주사열량법은 에너지의 차이를 측정하는 것이어서 온도의 차이를 기록하는 시차 열분석법과는 근본적으로 차이가 있으며 전력보상 DSC법, 열 흐름

DSC법을 이용하여 데이터를 얻을 수 있다.

(5) 분해개시온도(Decomposition onset temperature; DOT)

분해개시온도 측정은 고분자 절연재료의 내산화 안정성을 상대적으로 평가할 수 있는 방법으로서 산화방지제 또는 Copper deactivator의 잔존 유무와 효과를 평가하는 것이다. 즉 시료물질을 산화되기 쉬운 가혹한 조건 하에 두고 산화가 유발되기까지의 온도를 측정하여 시료가 지닌 내산화성 정도를 상대적으로 평가하는 수단이다. 분해개시온도는 가혹한 환경 하에서 물질이 산화되는 온도를 측정하는 것이다. 분해개시온도는 열분석기인 시차주사 열분석기를 이용하여 측정하며 일반적으로 산화되기 쉬운 가혹한 조건에서 실시한다. 시료물질을 Oxidized copper pan에 넣고 10°C/min으로 50~300°C까지 온도를 상승시켜 산화가 시작되는 온도를 측정한다 [17].

2.6.2 전기적 특성의 평가

고분자 절연재료의 전기적 특성에 관한 시험법으로는 절연내력 시험, 유전손실, 체적 및 표면 저항율의 측정 등이 있다.

(1) 절연내력 (Dielectric strength)

절연내력은 일반적으로 절연파괴시의 전계(V/mil 또는 V/cm)로 표시되고 시료를 통하는 아크가 지속되기 위한 전압의 세기를 말한다. 절연내력을 정확히 측정하기 위해서는 측정 시료의 형상과 주위 환경이 같아야만 하고 만일 실험 중의 수분함량과 온도 등의 환경요인이 각각 다를 경우 시편의 두께가 증가하여도 절연파괴전계가 감소하는 역효과를 보인다. 시편은 평행한 평판 형태이고 연면방전을 방지하기 위한 충분한 크기를 가진 얇은 판(sheet)이어야 하며 규정된 크기의 전극 사이에 놓이게 된다. 이와 같은 절연내력 시험을 수행하기 위해 다음과 같은 두 가지 방법이 적용된다[5].

1. Short-time test : 전압을 0에서 파괴전압까지 0.5~1 kV/sec로 일정하게 상승시키는 방법

2. Step-by-step test : 초기에 가하는 전압을 short-time 시험에서 정의된 파괴전압의 50%를 가한 상태에서 절연파괴가 발생할 때까지 정해진 비율로 증가시키는 방법

(2) 체적저항율과 표면저항율

전기적 저항은 크기를 Ohm으로 표시하고 높은 저항값을 가질 때 절연체는 좋은 특성이 된다. 이 특성은 실험실 환경이 높은 온도와 습도를 가지거나 시편의 수분함량이 증감됨에 따라 역효과를 보인다. 시편의 표면상태도 저항값에 영향을 주는 중요한 요소 중의 하나이다. 따라서 정확하고 믿을만한 결론을 얻기 위해서는 측정환경을 정확하게 조절해 주어야 한다.

절연저항(Insulation resistance)은 전극 사이에 놓인 시험 물질에 가해지는 충전류에 대한 직류전압의 비율로 체적과 표면의 요소를 모두 포함하고 있다. 고체의 내부전류만을 고려한 것을 체적저항, 표면에 흐르는 전류만을 고려한 것을 표면저항이라 한다.

고분자 절연재료의 저항성 평가를 위해 이러한 체적, 표면저항을 고려한 체적저항율과 표면저항율 값이 주로 이용되고 있다. 체적저항율은 고분자 절연재료의 저항 특성평가에 많이 이용되는 값으로 재료의 내부전류 방향의 전위경도를 그 전류밀도로 나눈 값이며 한 면이 1m²되는 입방체의 체적저항값과 같으며, 표면저항율은 재료의 표면전류 방향의 전위경도를 표면의 단위 폭당 전류로 나눈 값으로 정사각형의 마주보는 변 사이의 표면저항과 같다.

2.6.3 기계적 특성의 평가

고분자의 기계적 특성치는 금속에 사용되는 것과 동일하게 탄성율, 인장, 충격 및 피로강도 등의 변수로 정의된다. 대부분의 고분자 재료의 경우 기계적 특성변수는 단순한 응력-변형률 시험으로 결정한다.

고분자의 경우 세 가지 유형의 응력-변형률 곡선이 관찰되는데, 이 모식도를 그림 10에 나타내었다.

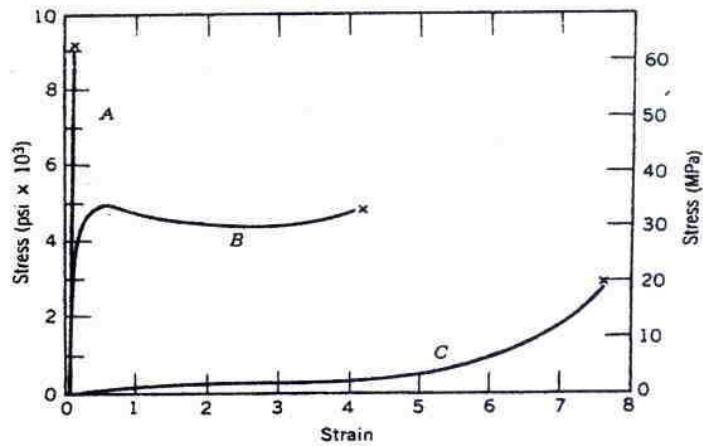


그림 2-10. 고분자 재료에 따른 응력-변형을 거동

그림 2-10에서 곡선 A는 취성이 강한 고분자의 응력-변형을 특성으로서 파괴가 탄성적으로 변형되는 과정에서 발생한다. 곡선 B는 가소성 고분자 재료의 거동으로 많은 금속재료의 거동과 유사하다. 즉, 초기에는 탄성적으로 변형하고, 다음으로 항복이 발생하여 소성변형 영역이 존재하게 된다. 곡선 C의 경우에는 완전한 탄성적인 거동을 나타내고 고무와 같이 낮은 응력에서 회복이 가능한 매우 큰 변형을 일으키는 탄성변형이 이와 같은 거동을 하며, 이러한 특성을 가진 고분자를 탄성체라 한다. 표 4는 일반적인 고분자의 상온에서의 기계적인 특성을 나타낸 것이다[18].

표 2-4. 고분자 재료의 기계적 특성 (상온)

| 재 료 | 비 중 | 인장강도 [MPa] | 과단시 연신율 |
|----------------------------|-------------|------------|---------|
| Polyethylene(low density) | 0.917~0.932 | 8.3~31.7 | 100~650 |
| Polyethylene(high density) | 0.952~0.965 | 22~31 | 10~1200 |
| Polyvinyl chloride | 1.30~1.58 | 41~52 | 40~80 |
| Polytetrafluoroethylene | 2.14~2.20 | 14~34 | 200~400 |
| Polypropylene | 0.90~0.91 | 31~41 | 100~600 |
| Polystyrene | 1.04~1.05 | 36~52 | 1.2~2.5 |
| Polymethyl methacrylate | 1.17~1.20 | 48~76 | 2~10 |
| Phenol-formaldehyde | 1.24~1.32 | 34~62 | 1.5~2.0 |
| Nylon66 | 1.13~1.15 | 76~94 | 15~300 |
| Polyester | 1.29~1.40 | 48~72 | 30~300 |
| Polycarbonate | 1.20 | 66 | 110 |

제 3 장 원전케이블의 가속열화에 의한 물성평가

3.1 실험 방법

3.1.1 시편의 제작 및 방사선 가속열화

(1) 시편의 제작

원전케이블 피복재료로 클로로프렌 고무를 모재로 사용하였으며 사용한 클로로프렌 고무는 Du Pont사의 Neoprene W로 하였고 난연특성을 향상시키기 위한 첨가제로 암모늄 폴리포스페이트, 수산화마그네슘[Mg(OH)₂], 탄산칼슘[CaCO₃], 수산화알루미늄[Al(OH)₃], 삼산화안티몬[Sb₂O₃]을 각 30 phr 씩 첨가하여 80℃에서 Bunbury mixture로 20분간 혼합한 후, MgO와 ZnO를 경화제로 하여 170℃에서 약 20분간 경화시켜 시편 제작하였다. 클로로프렌 고무는 네 가지 종류의 구조 이성체를 가지고 있으며 각각의 이성체 단위들을 그림 3-1에 나타내었다. 혼합된 이성체 단위들의 특성과 혼합 정도는 클로로프렌 고무를의 경화나 안정성과 밀접한 관계를 가진다.

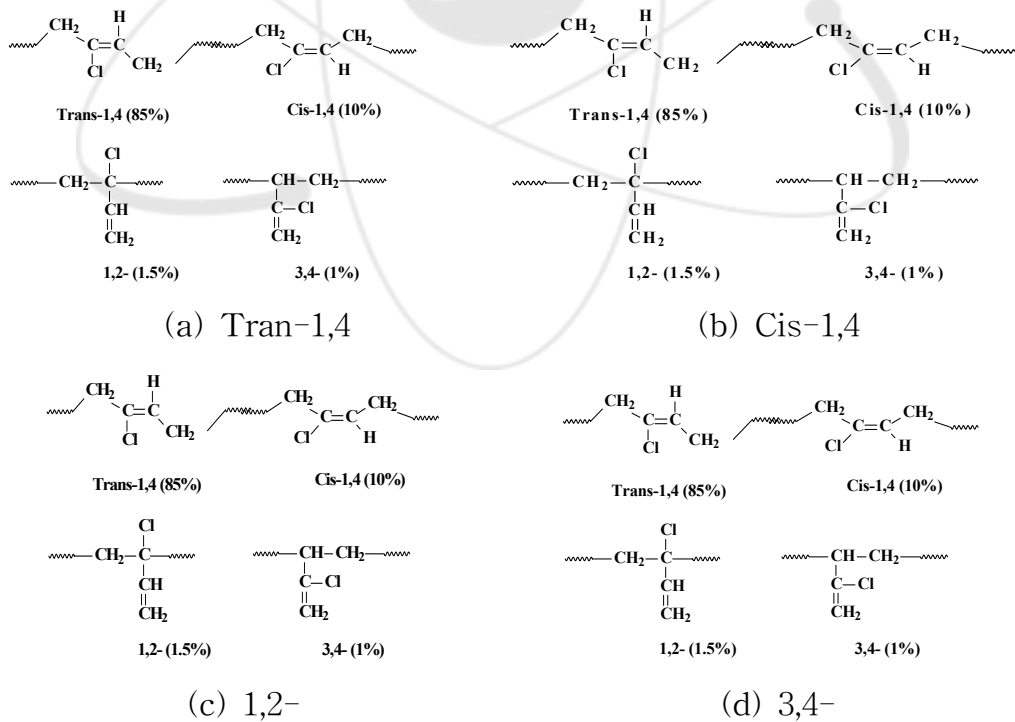


그림 3-1. 클로로프렌 고무의 이성체

배합시편의 조성 및 명칭은 표 3-1에 나타난 것과 같이 순수한 클로로프렌 고무는 CR-1로 하였으며, 첨가제 종류별로 암모늄 폴리 포스페이트, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 삼산화안티몬을 30 phr 씩 첨가한 것을 CR-2~CR-6으로 명명하였다.

표 3-1. 클로로프렌 고무의 조성

| Sample Composition | Contents (phr) | | | | | |
|----------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|
| | CR-1 | CR-2 | CR-3 | CR-4 | CR-5 | CR-6 |
| Base polymer (Neoprene W) | 100 | | | | | |
| MgO | 4 | | | | | |
| ZnO | 5 | | | | | |
| Process oil | 10 | | | | | |
| A m m o n i u m polyphosphate | - | 30 | - | - | - | - |
| Magnesium hydroxide | - | - | 30 | - | - | - |
| Calcium carbonate | - | - | - | 30 | - | - |
| Aluminum trihydroxide | - | - | - | - | 30 | - |
| Antimony trioxide | - | - | - | - | - | 30 |

(2) 방사선 가속열화

원전 케이블 재료의 정상 또는 비정상 상태에서의 가장 큰 열화 요인은 방사선과 열에 의한 열화이다. IEEE standard에서는 원전용 Class 1E 등급의 케이블 재료는 정상상태에서 Co^{60} γ -ray에 0.5 MGy의 선량에, 냉각재 상실 사고 시에는 1.5 MGy의 선량에서도 제 기능을 수행하도록 지침하고 있다.

본 연구에서는 이에 따라 난연제를 첨가한 케이블 재료의 내방사선성을 시험하기 위하여 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} γ -ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 100, 250, 500, 1000, 1500, 2000 kGy의 선량으로 방사선 조사하였다.

3.1.2 난연특성 시험방법

(1) 산소지수

방사선 조사한 클로로프렌 고무의 산소지수 측정은 JIS D1201 규정에 의거하여 측정하였다. 먼저 시료를 공기 중에서 연소시키면서 연소속도를 파악하여 대략의 산소농도를 추정하며 본 실험의 경우 산소농도 추정치 27%에서 시작하였다. 시편은 각각 120 × 60 mm의 크기로 재단한 후 연소 원통 내의 총 유량을 11.4 l/min으로 하고 농도에 대응하는 산소 및 질소의 유량을 유량계를 보면서 밸브로 조절한 후 시편을 그림 3-2의 받침대 사이에 끼우고, 연소 원통 내에 똑바로 세운다. 점화기에 착화하여 불꽃의 길이를 6~25 mm로 조절하여 시편의 상단을 착화하고 충분히 착화되었는 지를 육안으로 확인한 후에 점화원을 제거하였다. 그리고 즉시 연소시간과 연소된 길이의 측정을 시작하였다. 최소산소농도는 시편의 연소시간이 3분이 넘는 경우에 있어서는 점차적으로 산소농도를 내리고 반면 시료에 점화한 화염이 3분 이내에 꺼지는 경우에는 산소농도를 높이면서 최소산소농도를 구하였다. 3회의 측정치를 평균하여 그 시편의 산소지수로 하였다.

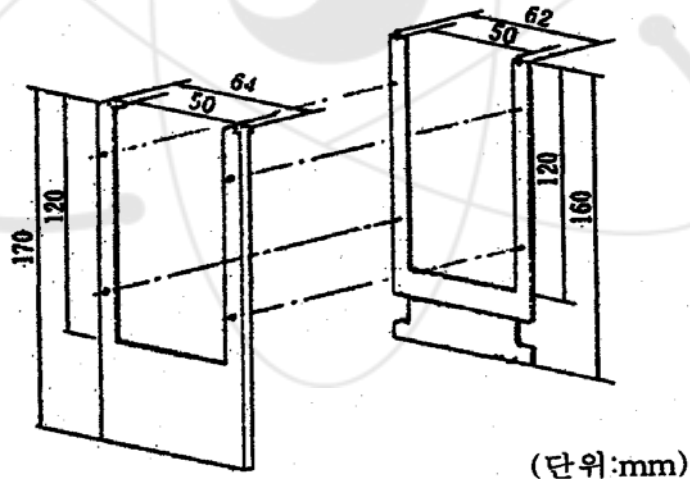


그림 3-2. 산소지수 측정용 시편 받침대

(2) 분해개시온도

방사선 열화에 따른 난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 산화유발시간과 분해개시온도는 TA Instrument사의 Differential scanning calorimeter

(Model. Q1000)을 사용하여 측정하였다.

분해개시온도(DOT; Decomposition onset temperature)는 가열에 따른 고분자의 산화와 분해온도를 측정하는 실험이므로 산소 분위기에서 측정하였으며, 상온(25℃)에서 5℃/min의 승온속도로 가열하여 산소에 의한 분해가 시작되는 온도를 측정하였다.

3.1.3 전기적 특성 및 기계적 특성 시험방법

(1) 체적저항율 및 표면저항율

난연제 첨가에 따른 클로로프렌 고무의 체적저항율과 표면저항율은 실온에서 Electrometer & High Resistance Meter(Keithley, 6517A)와 Test Fixture(Keithley, 8009)를 사용하여 1 kV의 전압을 인가하면서 측정하였다. 체적저항율 및 표면저항율의 측정 개략도와 결선을 그림 3-3에 나타내었다.

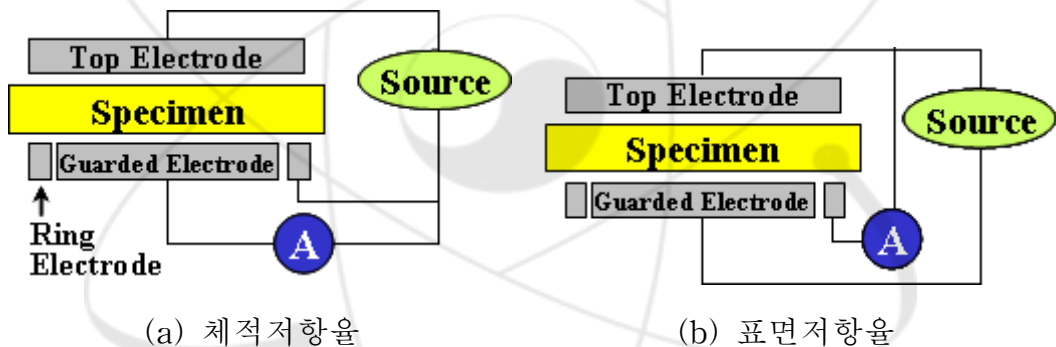


그림 3-3. 저항율 측정의 개략도

(2) 인장강도 및 파단시 연신율

난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 열화에 따른 인장강도 및 파단시 연신율의 측정은 인장시험기(Zwick, Model. Z010)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D638 규정에 의거하여 dumbbell 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10^5 MPa의 압력으로 고정시킨 후 재료에 따른 load cell, crosshead speed를 ASTM 규정에 의해 정하여 시편이 파단될 때까지 인장시켜 시편의 초기길기와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다.

3.1.4 열중량 분석 및 표면특성 시험방법

(1) 열중량 분석

난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 열화에 따른 중량감소를 측정하기 위하여 열중량 분석을 TA Instrument사의 Thermogravimetric analyzer (Model. TGA 2950)를 사용하여 질소 분위기에서 50°C로 평형을 유지한 후, 5°C/min의 승온속도로 측정하였다. 또 열화에 따른 재료의 분해 정도를 비교, 분석하기 위하여, 시료 중량의 5% 감소시 온도를 측정하였다.

(2) 적외선 흡수 분광 스펙트럼

방사선 열화에 따른 원전 케이블 재료의 구조적 변화를 확인하기 위하여 ATR (Attenuated total reflection) 방식의 FT-IR (Fourier transform infrared) spectrometer를 사용하여 분석하였다. 이때 시편의 표면은 방사선 조사시 공기와의 접촉이 있었을 것이므로 시료 내부에 비해 산화가 더 많이 되었을 것으로 생각되어, 정확한 측정을 위해 두께 0.2 mm 시트형태 시편의 가장자리를 제거하였다.

3.2 실험결과 및 고찰

3.2.1 난연특성

그림 3-4는 방사선 조사시 난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 한계산소지수를 측정한 결과이다. 미조사 상태의 클로로프렌 고무 CR-1은 약 31%의 한계산소지수를 나타내고 있는데 이것은 염소를 함유하고 있는 클로로프렌 고무에서 연소시 일어나는 화학반응이 역행 또는 완료되고 염소를 함유하는 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 억제하기 때문에 클로로프렌 고무 자체의 우수한 난연특성을 나타내고 있다. 반면 난연제를 첨가한 경우 CR-6를 제외한 모든 경우 CR-1보다 더욱 우수한 난연특성을 보이고 있으며 이것은 금속수화물이 흡열, 분해반응을 하여 연소를 지연시키고 수분의 방출을 동반하여 기상에서 가연성 기체를 희석시키기 때문인 것으로 사료된다. 그림 3-5에서 나타낸 것과 같이 CR-6를 제외하고 난연제를 첨가한 경우 난연제를 첨가하지 않은 클로로프렌 고무(CR-1)보다 높은 한계산소지수 값을 나타내어 난연성이 향상된 것으로 보인다. 또 방사선 조사선량의 증가에 대해 한계산소지수는 저선량 영역에서 일부 감소하는 경우를 나타내었으나 전반적으로 한계산소지수 값의 증가를 나타내며, 약 1000 kGy의 고선량 영역에서는 포화하는 경향을 나타내고 있다. 삼산화안티몬[Sb₂O₃]을 첨가한 CR-6은 클로로프렌 고무의 난연특성을 저하시키고 있으며, 방사선 조사 후에도 조사선량에 상관없이 가장 나쁜 특성을 나타내었다. 한계산소지수 측정결과에서 가장 우수한 특성을 나타낸 시편은 수산화마그네슘[Mg(OH)₂]을 첨가한 CR-3로 나타났으며, 암모늄 폴리 포스페이트와 탄산칼슘[CaCO₃]을 첨가한 CR-2와 CR-4 역시 우수한 난연특성을 나타내었다. CR-1과 CR-2는 1000 kGy의 조사선량까지 한계산소지수가 증가하다가 이후 포화하는 경향을 나타내었으며 CR-6의 경우도 250 kGy 이후 포화하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 방사선 조사에 의해 클로로프렌 고무 측쇄의 절단현상과 유기성분의 휘발량이 증가하여 상대적으로 무기성분의 양이 증가하기 때문에 나타나는 현상이며 난연특성은 조사선량의 증가로 인해 향상된 것처럼 보인다. 한계산소지수의 측정결과에서 내방사선성이 가장 우수한 시편은 수산화 마그네슘을 첨가한

CR-3로 확인되었다.

난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 조사에 따른 분해개시온도 (Decomposition onset temperature; DOT) 측정결과를 그림 3-5에 나타내었다. 방사선 미조사시 분해개시온도는 난연제를 첨가한 경우 모두 CR-1에 비해 더 낮은 수치를 보였다. 난연제 첨가시편이 더 낮은 분해개시온도를 나타낸 것은 시편의 배합과정에서 난연제 첨가 과정에서 클로로프렌 고무의 열화가 진행되어 산화가 일부 발생하였기 때문인 것으로 사료된다. 방사선 조사에 따른 분해개시온도의 경향은 모든 시편에서 전반적으로 조사선량의 증가에 대해 저선량 영역에서는 급격한 감소를 보이다가 선량의 증가에 대해 약간의 저하 및 포화하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 방사선 조사선량이 증가하면서 클로로프렌 고무 측쇄의 절단으로 인해 대부분의 유기성분이 이미 주쇄에서 떨어져 있어 분해가 쉽게 발생되기 때문인 것으로 사료된다. 난연제를 첨가하지 않은 CR-1의 경우 방사선 조사 영향에 대해 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 수산화마그네슘과 탄산칼슘을 첨가한 CR-3과 CR-4에서 우수한 내방사선 특성을 나타내었다. CR-4는 저선량 영역의 방사선 조사에 대해 우수한 특성을 나타내었으나 500 kGy 이상의 영역에서는 급격한 감소 후 낮은 분해개시온도를 유지하였으며, CR-3는 선량의 증가에 따라 분해개시온도가 크게 감소하지 않으면서 일정한 수치를 유지하여 가장 우수한 내방사선 특성을 나타내고 있다.

방사선 조사에 따른 한계산소지수와 분해개시온도의 측정 결과로 난연특성이 가장 우수한 시편은 수산화마그네슘을 첨가한 CR-3로 나타났다.

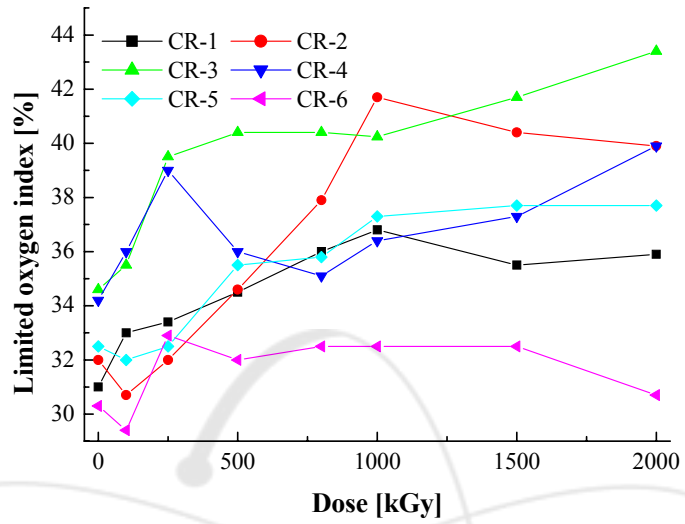


그림 3-4. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 한계산소지수

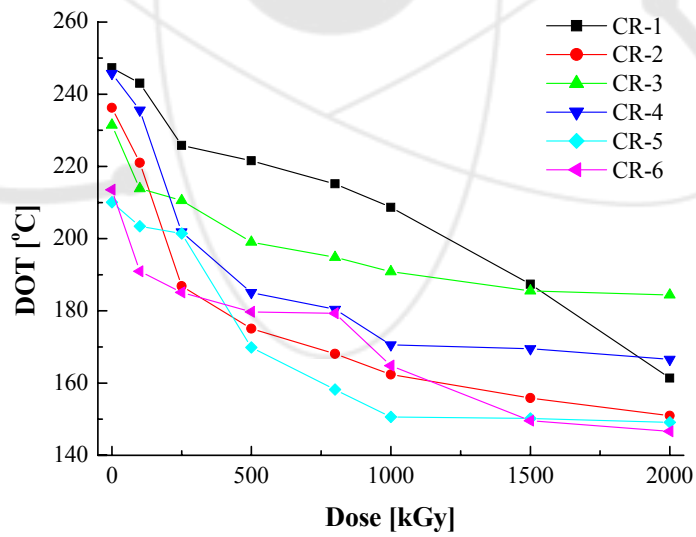


그림 3-5. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 분해개시온도

3.2.2 전기적 특성 및 기계적 특성

그림 3-6과 그림 3-7은 난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 조사에 따른 체적저항율과 표면저항율의 변화를 나타낸 것이다. 체적저항율은 초기 100 kGy와 250 kGy의 저선량 영역에서 미조사 시편에 비해 급격한 감소를 보이다 그 후 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 저선량 영역에서 방사선 조사에 의한 측쇄나 주쇄의 붕괴, 절단 작용과 함께 생성된 가스기포, 불순물, 도전성 이온 등의 급격한 증가로 체적저항율이 급격히 감소하는 것으로 보이며, 이후 지속적으로 서서히 감소하는 경향이 나타나는 것은 방사선 조사에 의해 생성된 도전성을 지니는 이온들의 재결합으로 인하여 생성 캐리어의 수가 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 경우, CR-1에 비해 높은 체적저항율을 나타내고 있으며 수산화마그네슘을 첨가한 CR-3가 가장 우수한 체적저항율을 보이며, 방사선 조사에 따른 특성의 변화도 가장 우수한 것으로 나타났다. CR-3와 CR-1의 체적저항율 차이는 현저하게 크게 보이고 있으며, CR-3를 제외한 다른 종류의 난연첨가제를 첨가한 경우는 모두 유사한 수치 보였으며, 방사선 열화에 따른 체적저항율의 경향도 유사하게 나타났다. 기존의 연구에서 고분자 재료에 금속 수화물을 첨가하여 열화시킨 경우 고분자 재료에서 측쇄의 절단과 도전성 이온이 증가하기 때문에 미첨가 시편에 비해 낮은 체적저항율을 보였지만, 본 연구에서는 반대의 경향을 보이고 있다.

난연제 첨가 클로로프렌 고무의 표면특성의 측정으로 표면저항율을 측정 한 결과를 그림 3-7에 나타내었으며, 표면저항율의 크기는 체적저항율의 경우와 유사하게 순수 클로로프렌 고무의 경우 가장 낮은 수치를 나타내었으며, 수산화마그네슘과 암모늄 폴리포스페이트를 첨가한 CR-3와 CR-2는 높은 값을 보였다. 그러나 CR-2는 방사선 조사에 대해 급격한 표면저항율의 감소를 보이고 있으며, CR-3도 체적저항율 결과와는 달리 1000 kGy 이후 급격한 감소를 나타내고 있다. 이것은 방사선 조사 후 시편의 상온보관으로 인하여 시편의 표면에서 공기 중 산소와 반응하여 급격한 산화반응이 발생하기 때문인 것으로 생각된다.

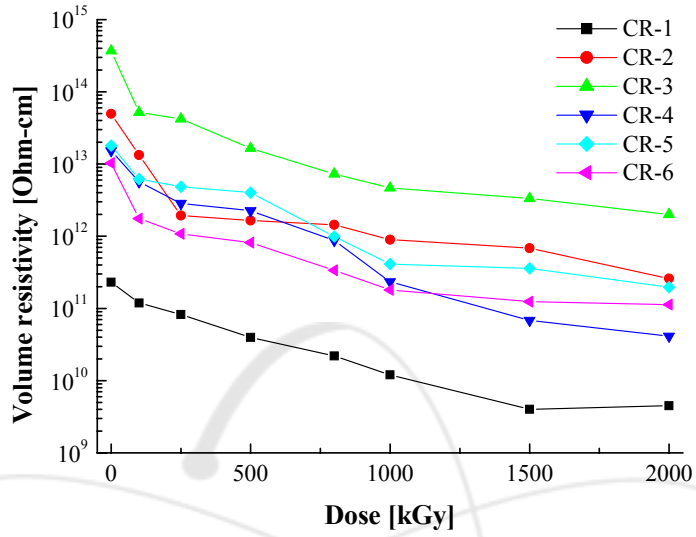


그림 3-6. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 체적저항율의 변화

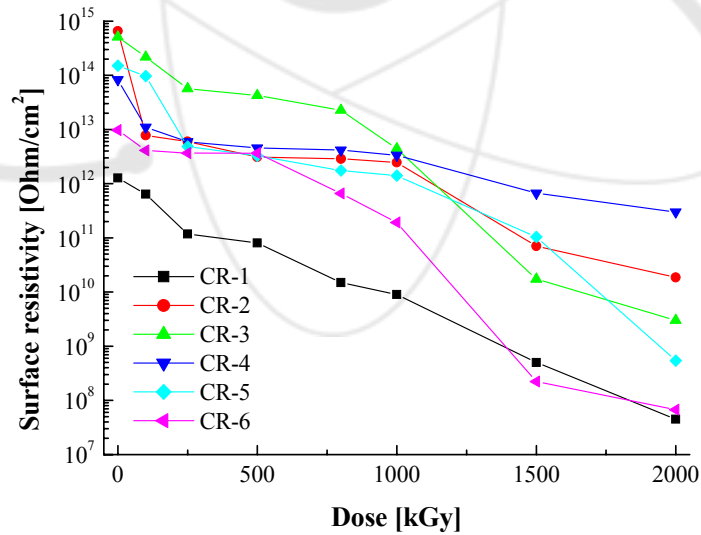


그림 3-7. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 표면저항율의 변화

그림 3-8과 3-9는 난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 조사에 따른 기계적 특성 변화로 파단시 연신율과 인장강도를 측정된 결과이다. 케이블 절연재료로 파단시 연신율과 인장강도는 초기치의 50% 감소치를 열화에 대한 수명의 한계로 규정하고 있으며, 케이블 절연재료로 적합한 파단시 연신율의 초기치는 대략 500% 이상의 것을 사용하고 있는 실정이다. 본 연구에서 사용한 클로로프렌의 연신율은 건전상태에서 550% 이상의 파단시 연신율을 나타내고 있으며, 난연제를 첨가하지 않은 경우 약 750%로 우수한 유연성을 가지는 것으로 나타났다. 난연제 첨가에 따라 파단시 연신율은 CR-1의 경우보다 모두 감소하는 것으로 나타났으며, 이것은 무기질 충전제 역할을 하는 난연제의 첨가로 시편 내부에서 유기질의 상대적 감소에 기인하는 것으로 해석된다. 방사선 조사에 따른 변화는 500 kGy까지 급격하게 감소하다가 이후 선량에서 포화하는 경향을 나타내었다. 이러한 연신율의 저하는 방사선 조사로 인해 시편이 취성으로 변하면서 시편의 탄성을 잃게 되고 500 kGy 이후의 선량에서는 시편의 주쇄절단으로 인하여 더 이상의 감소가 나타나지 않은 것으로 보인다. 연신율의 결과에서 CR-1, CR-4, CR-6이 250 kGy의 선량에서 다른 시편에서보다 연신율의 감소 정도가 적게 나타나 우수한 내방사선 특성을 나타낸 것으로 볼 수 있다. 인장강도의 경우도 그림 3-9에 나타난 바와 같이 초기치에 대해 250 kGy의 방사선 조사선량에서 급격한 감소를 보이다 다시 약간의 증가와 함께 포화하는 경향을 나타내고 있다. 본 연구결과에서 파단시 연신율과 인장강도의 방사선에 대한 경향은 유사하게 나타나고 있으나, 방사선 미조사시 인장강도와 초기 100 kGy에서는 연신율 측정결과에서 보여주는 바와 같이 파단시 급격히 시편이 늘어난 상태이므로 파단되는 부분의 단면적이 초기 단면적에 비해 현저히 감소하여 단면적에 대한 힘으로 나타나는 인장강도의 수치가 급격히 증가한 것으로 보인 것으로, 실제 인장강도는 그림 3-9에 나타난 것보다 적을 것으로 사료된다.

기계적 특성 측정결과에서 가장 우수한 내방사선성을 가지는 난연제는 탄산칼슘과 삼산화안티몬을 첨가한 CR-4, CR-6으로 나타났으며, 이것은 난연제를 첨가하지 않은 순수한 클로로프렌 고무와 유사한 유연성을 보였다.

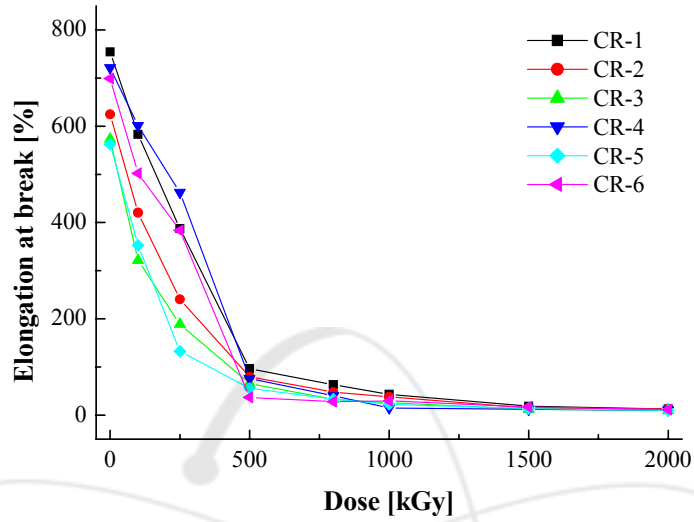


그림 3-8. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 파단시 연신율

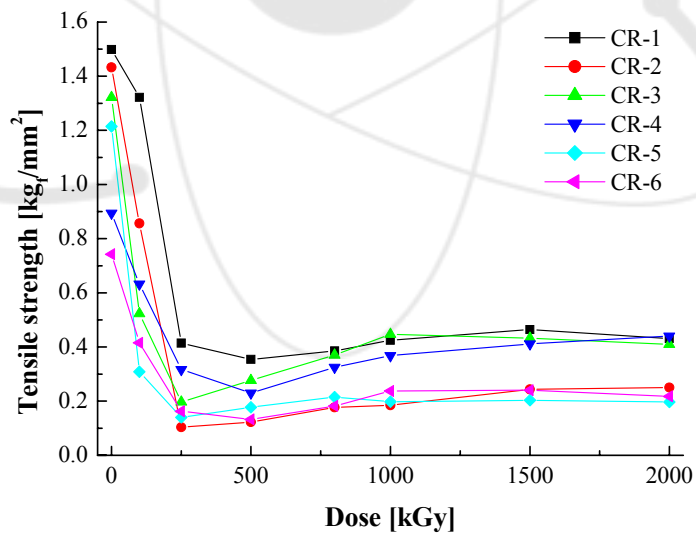


그림 3-9. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 인장강도

3.2.3 열중량 분석 및 표면특성

난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 미조사시 열중량 분석 결과를 그림 3-10에 나타내었다. 열중량 분석에 의한 클로로프렌 고무의 열분해 특성은 두 단계로 나타났다. 첫 번째 단계는 270°C 이상에서 빠르게 발생하는 탈염화수소 반응이며, 두 번째 단계는 370°C에서 시작되는 반응으로 클로로프렌 고무가 열분해 되어 탄화수소를 생성하는 반응이다[19]. 첫 번째 단계의 주반응인 탈염화수소 반응은 반응을 통해 쉽게 이중결합을 형성할 수 있는 염화비닐 수지의 경우와 달리 주성분을 이루는 trans-1,4처럼 이중결합에 염소가 결합된 형태에서는 발생하기 어렵고, 1,2-와 같은 다른 구조의 반복단위에서 발생하게 된다. 첫 번째 단계의 탈염화수소 반응에 의해 분해가 가능한 염소의 약 90%가 분해되는 것으로 알려져 있다. 그림 3-10에 나타난 것과 같이 수산화마그네슘을 첨가한 CR-3를 제외한 다른 난연제들의 첨가에서는 첫 번째 단계의 분해가 시작되는 온도가 CR-1에 비해 현저히 증가하고 있으며, 500°C 이상의 고온에서 남아있는 시료의 잔류량도 증가하였다. 특히, 탄산칼슘을 첨가한 CR-4는 우수한 열안정성을 나타내고 있으며 700°C까지 서서히 분해가 진행되고 있는 반면 CR-3는 약 100°C부터 서서히 분해되기 시작하여 300°C 이후 CR-1과 유사한 분해 경향을 나타내었다.

난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 조사에 따른 열분해 거동은 그림 3-11 ~ 그림 3-16에 나타내었다. 그림 3-10의 방사선 미조사시 CR-1의 열분해는 100°C 부근에서 서서히 중량이 감소되기 시작하여, 260°C에서 빠르게 진행되었다. 첫 번째 열분해 반응에 의한 분해속도는 320°C에서 감소하였으며, 전체 클로로프렌 고무 중량의 약 30%가 감소하였다. 500 kGy의 방사선을 조사한 클로로프렌 고무의 열분해는 약 230°C에서 빠르게 진행됨으로써, 방사선을 조사하지 않은 클로로프렌 고무보다 더 낮은 온도에서 분해됨을 확인하였다. 방사선의 조사선량이 증가할수록 클로로프렌 고무의 첫 번째 열분해 온도는 낮아졌으며, 열분해에 따른 중량 감소량도 작아졌다. 방사선을 조사한 클로로프렌 고무의 열분해 곡선에서 두 번째 단계의 경우 조사선량에 따른 차이가 매우 작게 나타났다. 이것은 방사선 조사에 의한 열화가 클로로프렌에 포함되어 있는 염소의 제거

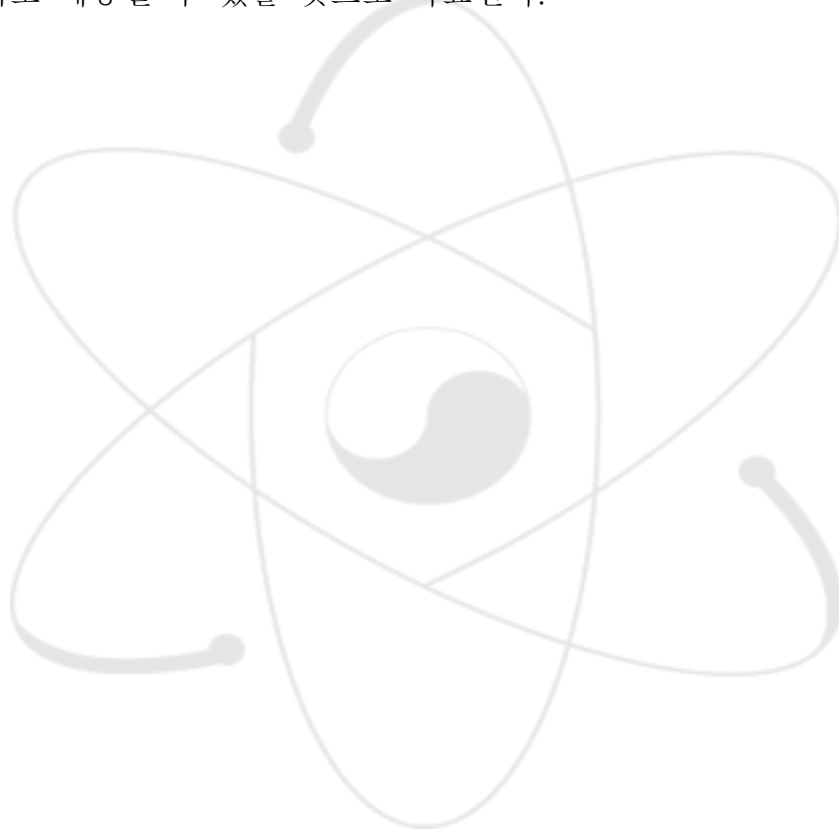
반응에 더 큰 영향을 미치기 때문으로 보이며, 분해되어 탄화수소를 형성하는 두 번째 단계에는 거의 영향을 미치지 않기 때문으로 보인다.

난연제를 첨가한 클로로프렌의 방사선 열화에 따른 열분해 거동은 모두 순수한 클로로프렌 고무 CR-1의 경우에서와 같이 방사선 열화가 진행될수록 첫 번째 분해 단계가 시작되는 온도가 감소하였다. 암모늄 폴리포스페이트와 수산화마그네슘을 첨가한 경우는 방사선 조사선량의 증가에 따라 미조사 경우와 큰 차이를 보이지 않았으나, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 삼산화안티몬을 첨가한 경우, 조사선량 증가에 따른 열분해의 개시가 현저하게 감소하였다. 상기 열중량 분석의 결과로 방사선 열화에 따른 열적 안정성이 우수한 난연첨가제는 암모늄 폴리포스페이트와 수산화 마그네슘으로 나타났다.

그림 3-17에서와 같이 초기 중량에 대해 5%의 중량감소가 발생하는 시점(5%중량감소온도)을 방사선 조사선량에 대해 측정한 결과 CR-2와 CR-4는 CR-1보다 낮은 온도에서 분해가 발생하였고, 나머지 난연제를 첨가한 경우는 모두 CR-1보다 높은 온도로 측정되었다.

그림 3-18에 난연제를 첨가하지 않은 클로로프렌 고무의 FTIR/ATR 분광 스펙트럼을 조사선량에 대해 나타내었다. 난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 방사선 열화에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화는 CR-1의 경우와 유사하게 나타났다. 그림에서 2915cm^{-1} 의 피크는 C-H 결합의 비대칭 신축운동에 의해 나타나며, 1655cm^{-1} 피크는 C=C 결합의 신축운동에 의해 나타나는 특성피크이다. $1445, 1306, 1213, 1115, 1010\text{cm}^{-1}$ 피크들은 다중 C-H와 C-C 결합의 굽힘 및 신축 진동에 의해 나타나며, C-Cl 결합의 신축진동은 830cm^{-1} 의 위치에서 나타난다[20]. 본 실험의 FTIR 관측 결과에서 1000 kGy 조사한 클로로프렌 고무의 스펙트럼은 방사선 조사에 따른 시료의 변색으로 인하여 저선량 조사한 경우에 비해 투과율이 낮게 나타났다. 따라서 특성 피크들의 면적을 계산하여 정규화한 값을 표 3-2에 나타내었다. 방사선 조사에 따른 피크들의 변화를 살펴보면, 조사선량이 증가하면서 과산화물의 형성에 의한 산화로 3380cm^{-1} 의 위치에서 -OH의 피크가 증가하며, 탈 염화수소 반응이 발생하여 C-Cl의 피크가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. $-\text{CH}_2-$ 와 C=C의 피크는 500 kGy 또는 그 이상의 선량에서도 큰

변화를 보이지는 않으나, C=C 피크의 경우 산화반응에 의한 C=O 결합의 형성으로 피크들이 중첩되어 정확한 확인이 어렵다. 표 3-2에서 나타낸 것과 같이 C=C 피크와 C=O 결합의 피크에 해당하는 면적을 합산하여 조사선량에 따른 클로로프렌 고무의 변화를 보면, 500 kGy 이상의 조사선량에서 급격한 증가를 보이고 있으며, 이 같은 사실은 조사선량 500 kGy 이상에서는 클로로프렌 고무의 화학적 변화가 급속하게 진행되는 것을 추측할 수 있게 한다. 따라서, 이와 같은 사실은 원전에서 사용되는 클로로프렌 고무의 내방사선 한계를 500 kGy로 규정하고 있는 연구결과[20]에 대한 근거로 제공될 수 있을 것으로 사료된다.



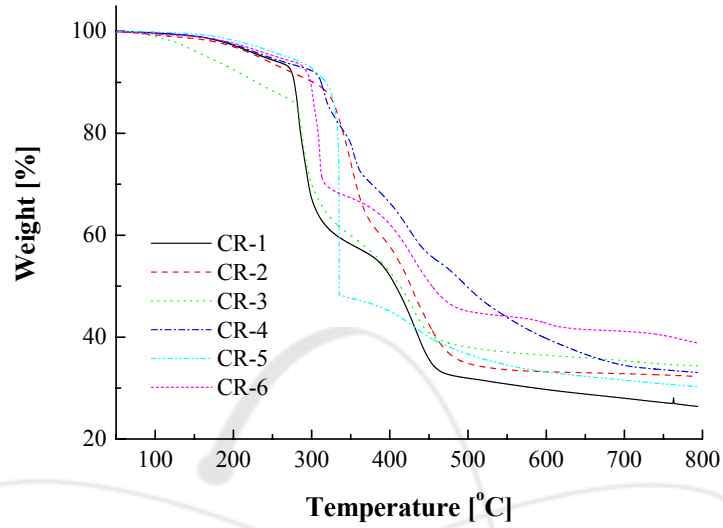


그림 3-10. 난연제 종류에 따른 클로로프렌 고무의 열중량 분해 곡선

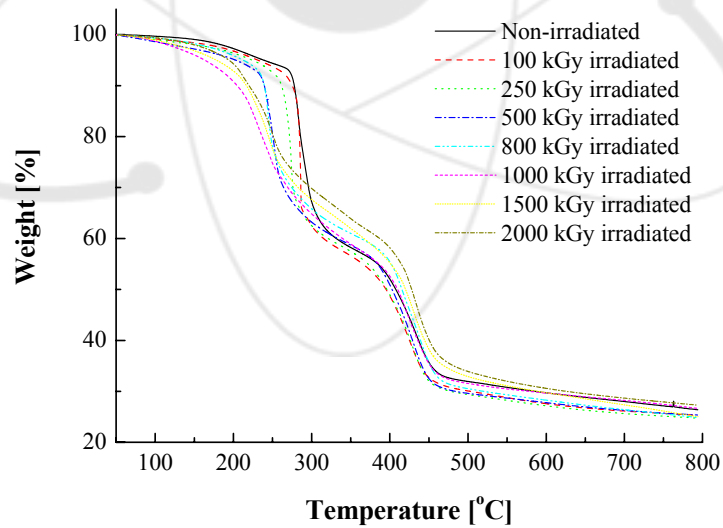


그림 3-11. 방사선 조사에 따른 CR-1의 열중량 분해 곡선

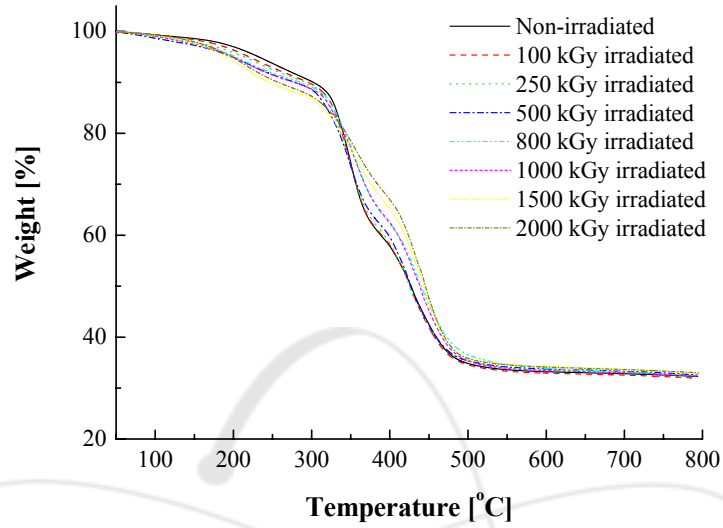


그림 3-12. 방사선 조사에 따른 CR-2의 열중량 분해 곡선

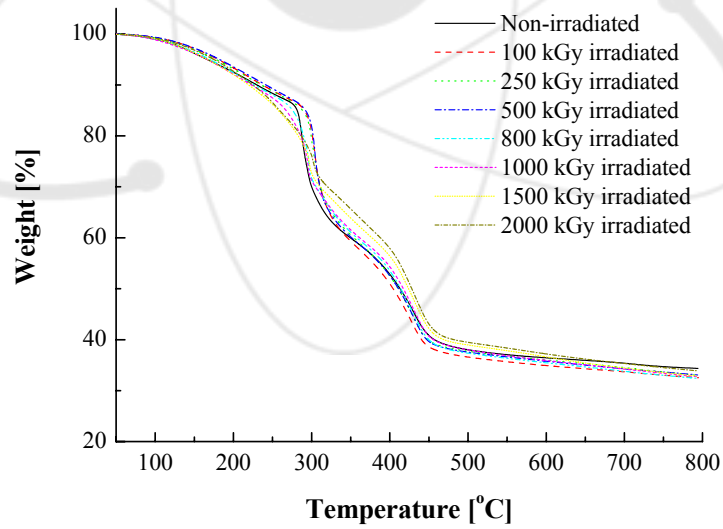


그림 3-13. 방사선 조사에 따른 CR-3의 열중량 분해 곡선

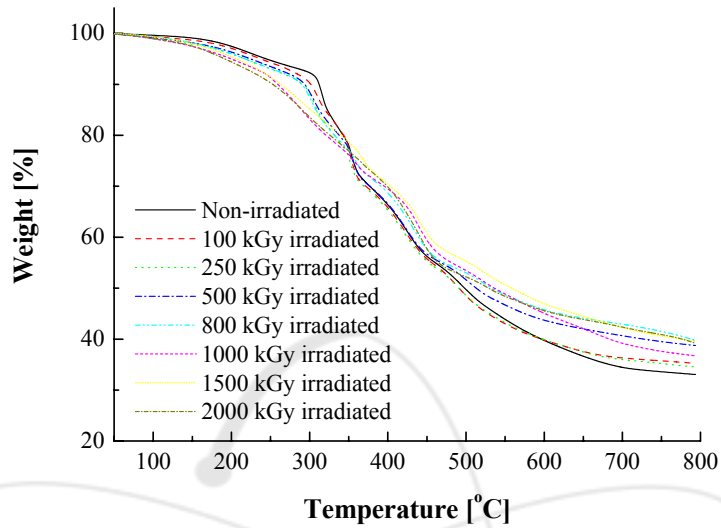


그림 3-14. 방사선 조사에 따른 CR-4의 열중량 분해 곡선

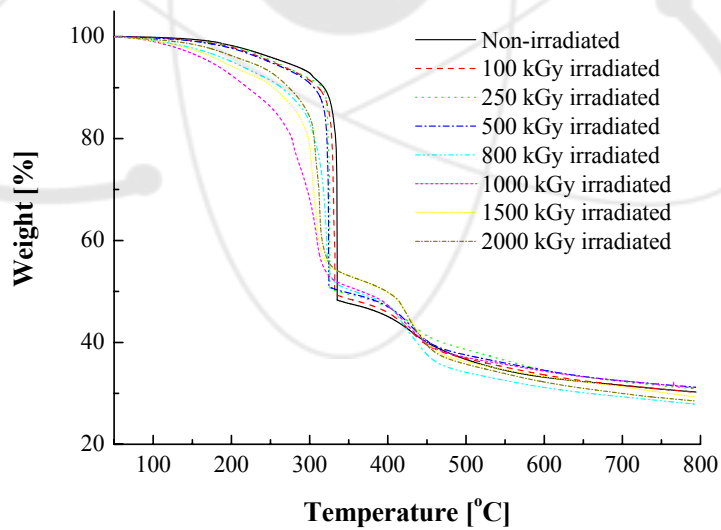


그림 3-15. 방사선 조사에 따른 CR-5의 열중량 분해 곡선

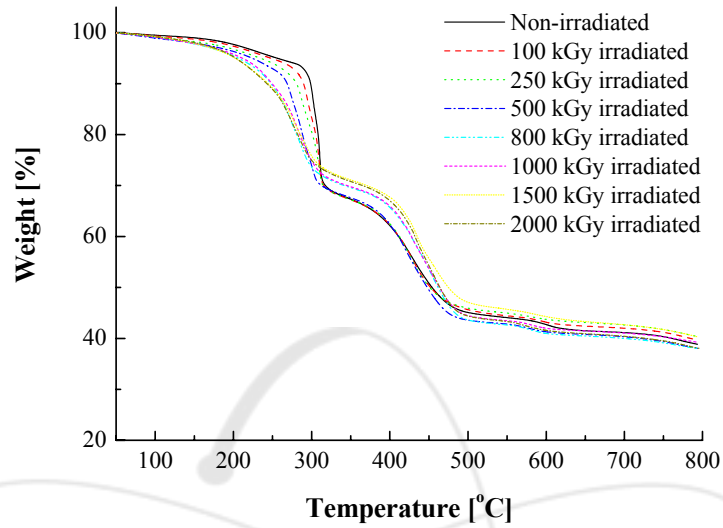


그림 3-16. 방사선 조사에 따른 CR-6의 열중량 분해 곡선

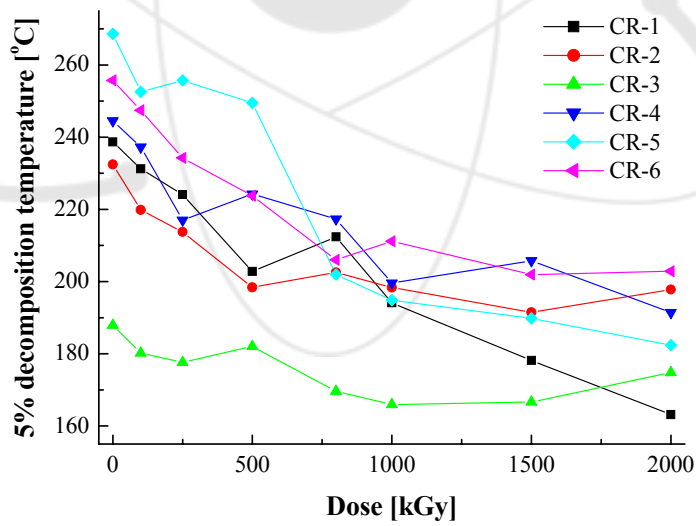


그림 3-17. 난연제를 첨가한 CR의 방사선 조사에 따른 5% 분해개시온도 변화

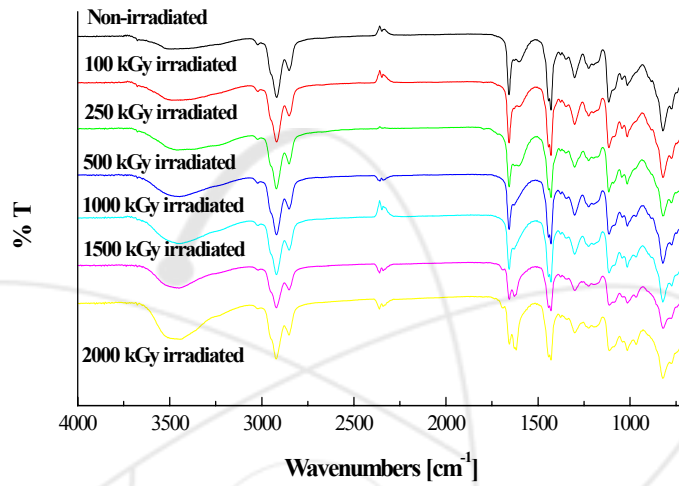


그림 3-18. 방사선 조사에 따른 CR-1의 적외선 분광 흡수 스펙트럼

표 3-2. 방사선 조사에 따른 CR-1의 FT-IR 특성피크의 정량분석

| Radiation Dose | | Non | 200 kGy | 400 kGy | 600 kGy | 1000 kGy |
|----------------------------------|---------------------------------------|-------|---------|---------|---------|----------|
| Peak areas of experimental peaks | Peak Position 3380 | 2.143 | 14.939 | 18.736 | 21.642 | 4.54 |
| | Peak Position 2915+2849 | 3.169 | 2.671 | 2.754 | 3.185 | 0.567 |
| | Peak Position 1655+1587 | 2.572 | 6.12 | 15.3 | 18.742 | 4.03 |
| Normalized peak areas | Peak Position 3380/(2915+2849) | 0.676 | 5.593 | 6.803 | 6.795 | 8.007 |
| | Peak Position (1655+1587)/(2915+2849) | 0.812 | 2.291 | 5.556 | 5.884 | 7.108 |

제 4 장 결 론

방사선 열화 환경에서 케이블 절연재의 난연성 향상을 위해 클로로프렌 고무와 난연첨가제로 암모늄 폴리포스페이트, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 삼산화안티몬을 30 phr 씩 첨가한 시편의 연소시험, 전기적 특성, 기계적 특성, 열중량 분석 및 표면특성을 방사선 조사 전, 후에 대하여 검토하였다.

클로로프렌 고무의 난연제 첨가에 대해 한계산소지수와 분해개시온도 측정 결과, 가장 우수한 특성을 나타내는 난연제는 수산화마그네슘과 탄산칼슘으로 나타났다. 방사선 열화의 진행에 대해서는 한계산소지수의 증가를 나타내었으며, 이것은 클로로프렌 고무 측쇄의 절단과 유기성분 휘발량의 증가에 의해 상대적인 무기성분의 양적 증가에 기인하는 것이나, 분해정도는 조사선량 증가에 따라 더 심하게 나타났다. 방사선 열화에 대하여 우수한 내방사선 특성을 나타낸 시편은 난연제를 첨가하지 않은 클로로프렌 고무와 수산화마그네슘을 첨가한 경우인 것으로 나타났다.

전기적 절연특성의 변화는 방사선 조사에 대해 전반적으로 저항율의 감소를 나타내었으며 난연제를 첨가하지 않은 경우보다 난연제 첨가시 더욱 높은 저항율을 나타내었다. 가장 우수한 절연저항을 보인 난연제는 수산화마그네슘과 암모늄 폴리포스페이트로 나타났으며, 두 경우 모두 방사선 열화에 대한 성능의 저하는 유사하게 나타났다.

방사선 열화에 대한 난연제를 첨가한 클로로프렌 고무의 기계적 특성의 변화는 열화의 진행에 따라 난연제의 종류에 관계없이 전반적인 감소를 나타내었지만, 500 kGy의 선량에서 심각한 성능 저하를 보였으며, 500 kGy 이상의 고선량 방사선 조사에 대해서는 포화하는 경향을 나타내었다. 기계적 특성 변화에서 첨가제 효과의 우수성은 미소한 차이를 나타내었으나, 순수한 클로로프렌 고무와 암모늄 폴리포스페이트, 수산화마그네슘, 삼산화안티몬을 첨가한 순서로 열화에 대한 연신율의 저하가 적게 나타났다. 방사선 열화에 대한 클로로프렌 고무의 난연제 첨가 효과를 난연특성, 전기적, 기계적 특성을 관측한 결과, 수산화마그네슘이 가장 우수한 결과를

나타내었으며, 본 연구에서는 난연제의 일정 함량만을 첨가한 경우로 측정하였으나, 향후 난연제의 최적 함량 선정에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

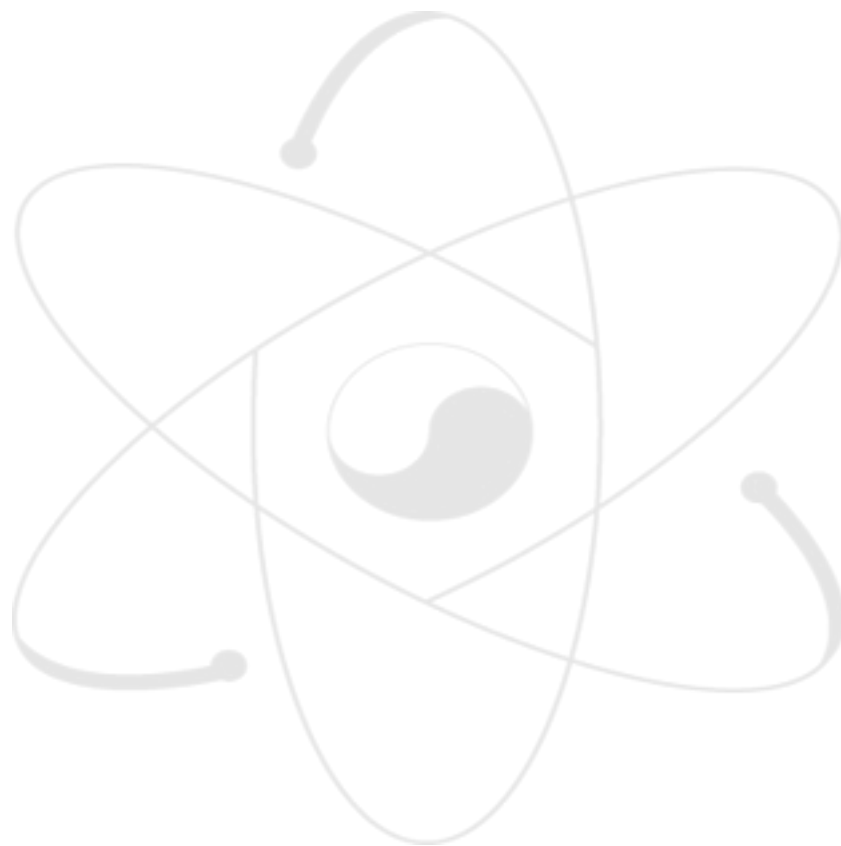


참고문헌

- [1] 陵演洙, 趙泰濟, 全成均, “化學安全工學”, 東和技術, pp.185-192, 1997
- [2] Norman Grassie, “Polymer Degradation and the Fire Hazard”, pp.3-12, 1990
- [3] 金鳳洽, “電氣·電子材料”, 文運堂, pp.36-46, 1985
- [4] Maurice Morton, “Rubber Technology”, pp.339-344, pp.360-370, 1987
- [5] W. Tillar Shugg, “Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials”, pp.26-34, pp.121-122, 1986
- [6] Young-II Mok, “A Review of the Flame Retardation of Flammable Polymer”, 화학공학, Vol.15, No.4, 1977
- [7] 고병열, 김은선, 박영서, “난연제”, 한국과학기술정보연구원 정보분석보고서, 2002
- [8] 김석준, “난연 플라스틱 현황”, Polymer Science and Technology, Vol.6, No.2, pp.118-127, 1995
- [9] A. Torikai, et al, “Photo-degradation of Polystyrene containing Flame Retardants: Wavelength Sensitivity and Efficiency of Degradation”, Polymer Degradation and Stability, Vol.50, pp.261-267, 1995
- [10] C.M. Tai and Robert K.Y.Li, “Studies on the Impact Fracture of Flame Retardant Polymeric Material”, Materials & Design, Vol.22, pp.15-19, 2001
- [11] U.Hippi, et al, “Compatibilization of Polyethylene/Aluminum Hydroxide (PE/ATH) and Polyethylene/Magnesium Hydroxide (PE/MH) Composites with Fucntionalized Polyethylenes”, Polymer, Vol.44, pp.1193-1201, 2003
- [12] U. Sorathia, et al, “Fire Safety of Composites in the US Navy”, Composites: Part A, Vol.30, pp.707-713, 1999
- [13] S.H. Chiu and W.K. Wang, “Dynamic Flame Retardancy of Polypropylene filled with Ammonium Polyphosphate, Pentaerythritol and Melamine Additives”, Polymer, Vol.39, No.10, pp.1951-1955, 1998
- [14] 박승협, “Co⁶⁰ γ 선으로 조사된 이축연신 폴리프로필렌 필름의 전기전도 및 열자격 전류 특성에 관한 연구”, 박사학위논문, 광운대학교, 1991
- [15] 김봉흡, “합성수지에 대한 방사능의 조사효과”, 대한전기학회 전기학회지, Vol.23, No.4, pp.28-31, 1971
- [16] J.R. Laghari, “A Brief Survey of Radiation Effects on Polymer Dielectrics”, IEEE Trans. on Nuclear Science, Vol.37, No.2, 1990
- [17] 배헌재, “電氣 電線 絶緣材料”, LG전선연구소, pp.138-140, 1987
- [18] D. William, and J. Callister, “Materials Science and Engineering”,

John Wiley & Sons Inc., pp.509-512, 1997

- [19] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, and R.L. Clough, "Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 68, pp. 171-184, 2000
- [20] C. M. Dick, J. J. Liggat, and C. E. Snape, "Solid state ¹³C NMR study of the char forming processes in polychloroprene", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 74, pp. 397-405, 2001
- [21] F. Bouquet, "A review of equipment aging theory and technology", EPRI Final Report, No. NP-1558, pp. 7-44~77-51, 1980



서 지 정 보 양 식

| | | | |
|----------------------|---|---------|----------------|
| 수행기관보고서번호 | 위탁기관보고서번호 | 표준보고서번호 | INIS 주제코드 |
| KAERI/TR-2742/2004 | | | |
| 제목 / 부제 | 클로로프렌 고무의 난연성 및 내방사선 특성 향상 | | |
| 연구책임자 및 부서명 (주저자) | 김기엽 (방사선이용연구부) | | |
| 연구자 및 부서명 | 이 청 (방사선이용연구부), 김평중 (종합안전평가부) 김재희 (종합안전평가부) | | |
| 출판지 | 대전 | 발행기관 | KAERI |
| 페이지 | 52 p. | 도표 | 있음(○), 없음() |
| 출판년 | 2004. 3. | 크기 | 21×29.7cm |
| 참고사항 | | | |
| 비밀여부 | 공개(○), 대외비(), — 급비밀 | 보고서종류 | 기술보고서 |
| 연구위탁기관 | | 계약번호 | |
| 초록 (15-20줄) | <p>클로로프렌 고무는 난연특성, 저온특성, 자외선, 오존 등에 대한 저항성이 우수하여 난연 특성이 요구되는 많은 장소에서 전기절연용 재료로 사용되며 특히, 원자력발전소와 같은 방사선 환경 하에서의 안전등급 케이블 절연재료로도 사용되고 있다.</p> <p>본 연구에서는 클로로프렌 고무의 난연성을 향상시키기 위하여 무기질 충전제로 금속수화물을 일정량씩 첨가한 후 난연특성과 함께 전기적, 기계적 특성을 비교, 평가하여 가장 우수한 첨가제를 선정하고자 하였다. 또한 Co⁶⁰ γ-선 조사에 따른 전기적, 기계적, 난연특성의 변화를 비교하여 무기질 충전제의 첨가가 클로로프렌 고무의 내방사선 특성에 미치는 영향을 분석하였다.</p> <p>무기질 충전제를 첨가한 클로로프렌 고무는 난연특성이 상당히 향상되었으나 전기적, 기계적 특성은 대체로 감소하는 경향을 보였고 종합적으로 비교해볼 때 가장 우수한 특성을 나타낸 시편은 수산화마그네슘을 첨가한 시편이었다. 무기질 충전제를 첨가한 시편의 난연특성은 방사선 조사선량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 전기적, 기계적 특성은 감소하는 경향을 나타내었다.</p> <p>방사선 조사 전, 후의 난연성, 내방사선 특성을 종합적으로 비교해볼 때 클로로프렌 고무의 특성 향상을 위해 가장 우수한 무기질 충전제는 수산화마그네슘으로 나타났다.</p> <p>본 연구에서는 무기질 충전제를 30 phr 첨가하였을 경우 각각의 특성과 방사선 조사에 의한 특성 변화를 고찰하였으나 향후 우수한 특성을 나타낸 첨가제를 대상으로 최적의 첨가량을 선정하기 위한 추진되어야 할 것으로 사료된다.</p> | | |
| 주제명키워드 (10단어내외) | 케이블, 난연성, 방사선, 열화 | | |

| BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET | | | | | |
|-----------------------------------|--|--|---|---------------------|------------------------|
| Performing Org. Report No. | | Sponsoring Org. Report No. | | Standard Report No. | INIS Code Subject |
| KAERI/TR-2742/2004 | | | | | |
| Title / Subtitle | | The Improvement for Fire Retardant and Radiation Resistance Characteristics of Chloroprene Rubber | | | |
| Project Manager and Department | | K. Y. Kim (Radiation Application Division) | | | |
| Researcher and Department | | C. Lee (Radiation Application Division), P. J. Kim (ISA team), J. H. Kim (ISA team) | | | |
| Publication Place | Daejon | Publisher | KAERI | Publication Date | 2004. 3. |
| Page | 52 p. | Ill. & Tab. | Yes(<input type="radio"/>), No (<input type="checkbox"/>) | Size | 21× 29.7cm |
| Note | | | | | |
| Classified | Open(<input type="radio"/>), Restricted(<input type="checkbox"/>), ___ Class Document | | Report Type | Technical Report | |
| Sponsoring Org. | | | | Contract No. | |
| Abstract (15-20 Lines) | | <p>In the report, in order to improve the fire retardancy better Chloroprene rubber (CR) after adding each fixed amount of inorganic metallic hydroxide, and then compared and assessed fire retardancy with electrical properties and mechanical properties we intended to choose the most excellent additives. Also according to Co⁶⁰ γ-ray irradiation, we compared electrical, mechanical and fire retardant characteristics to analyse to have the additives of inorganic filler effect on CR's antirad characteristic. In result, CR containing inorganic additive, advanced considerably fire retardant characteristics, but seems to be tended to declined electrical and mechanical characteristics on the whole. In syntherically comparison, the specimen viewed the most excellent characteristics is CR containing Magnesium hydroxide. As to Co⁶⁰ γ-ray irradiated Chloroprene rubber containing inorganic additives, fire retardant characteristic are improved, but electrical and mechanical properties are deteriorated as a function of radiation dose. Comparing before irradiation and after irradiation, the best inorganic filler into CR consider Magnesium hydroxide.</p> <p>In this report, in case of adding 30 phr of inorganic filler to CR we observed fire retardancy and radiation resistance characteristics change in according to the kinds of additives, but the research for choosing the optimum amount of additives is considered to progress from now on as adjusting the amount of additives presented excellent characteristics.</p> | | | |
| Subject Keywords (About 10 words) | | Cable integrity, Fire retaradancy, Radiation degradation | | | |