

난연제가 첨가된 Polychloroprene의 방사선 열화 특성

김기엽 · 이 청 · 김평중 · 김진아 · 류부형*

한국원자력연구소 · *동국대학교 안전공학과

1. 서 론

원전 시설에는 일반 산업시설과 마찬가지로 많은 부분에 유기 고분자 재료가 사용되고 있다. 핵반응 시설의 실링재와 전력 케이블의 절연체, 피복재는 매우 중요한 용도들 중의 하나이다[1,2]. 하지만 원전에서 사용되는 고분자 재료들은 적은 선량의 방사선에 오랜 시간에 걸쳐 노출되거나 불의의 화재사고로 높은 선량의 방사선에 노출되는 경우가 발생할 수 있으므로 사용되는 고분자 재료의 방사선에 의한 산화특성을 우선적으로 파악해야 한다. 클로로프렌 고무(Chloroprene rubber, 이하 CR)는 난연성과 내유성이 우수하여, 원전 시설의 전선이나 전력 케이블의 절연재와 피복재로 많이 사용되고 있다. 그러나 CR 자체만으로 내방사선과 내열성을 견디기는 어려우므로 원전 시설에 적합한 물성이 발현되도록 개선해야 할 것이다. 고분자 물질의 난연성을 개선하는 방법으로는 분자구조설계를 통한 열적으로 안정한 수지의 합성, 기존 고분자의 화학적 개량, 난연제의 블렌딩이나 컴파운딩을 통한 물리적 첨가, 난연제 코팅과 페인팅 방법 등이 있다. 하지만 분자구조설계를 통한 수지의 합성은 고내열성으로 인해 가공이 어려우며 고가로 인해 경제성이 없어 특수 분야에만 적용이 되고, 기존 고분자의 화학적 개량은 열경화성 수지와 직물에 주로 사용된다. 난연제의 물리적 첨가가 열가소성 고분자에 가장 많이 사용된다. 난연성의 개선을 위해 첨가되는 난연제는 연소하기 쉬운 성질을 가진 고분자 재료의 발화를 늦춰주고 연소의 확대를 막아주는 첨가제지만 단순히 난연 효과만을 발휘해서는 실제 제품으로서의 사용이 어렵고 또한 연소시 연기 및 독성가스를 적게 발생하고, 이와 혼합되는 고분자와의 상용성과 혼합성도 좋아야 하며, 제품의 기계적 물성을 저하시키지 않아야 하는 등의 여러 가지 요구 조건을 만족 시켜야 한다.

현재 많이 사용되는 난연제의 종류로는 크게 인계, 할로젠계, 무기 수화물계, 안티몬계 난연제로 구분할 수 있다. 인계 난연제는 분해 및 연소반응으로 탄소가 표면층(char)을 형성하여 물리적으로 재료와 산소를 차단해 버리고[3,4], 할로젠계 난연제는 분해과정에서 불연기체 또는 무거운 기체를 생성시켜 재료가 분해하면서 발생하는 가연기체를 열과 산소로부터 차단해 버린다. 또한 무기 수화물계 난연제는 연소반응에서 탈수가 일어나고 이때 생성된 물의 증발 잠열로 인해 열을 흡수하고 열전도율을 올려 열을 분산시킨다. 안티몬계 난연제는 연소 초기에 안티몬이 용융되면 재료의 표면에 피막을 형성하여 산소를 차단하여 내부 흡열반응에 의해서 착화온도를 올려 자기소화성을 발휘한다. 또한 산화안티몬 난연제는 할로젠계 난연제와 함께 사용할 경우 시너지

효과를 나타내게 된다.

우수한 절연체와 피복 재료인 CR의 열적 열화에 따른 산화 특성에 관한 보고는 비교적 활발히 이루어졌으나[5-9], 방사선 열화에 따른 특성의 연구는 많지 않은 실정이다. 또한 난연제가 첨가된 CR이 방사선 열화에 어떠한 거동을 하는지에 관한 연구도 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 한국원자력연구소 대단위 방사선 조사시설의 Co^{60} γ -ray 조사시설을 이용하여 첨가형 난연제인 Ammonium polyphosphate, Magnesium dihydrate, Antimony trioxide 등이 첨가된 CR의 방사선 열화에 따른 난연 특성을 연구하였다. 방사선 열화는 최대 2000kGy를 조사하였다. CR의 방사선 열화에 따른 열중량 분석을 이용한 분해온도, 시차주사열량 분석을 이용한 분해개시온도의 변화를 확인하였으며, 동적 기계적 특성 및 과단시 연신율과 같은 기계적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 원재료

CR의 원재료는 Dupont사의 Neoprene W를 사용하였고, MgO와 ZnO를 경화제로 하여 140℃에서 약 20분간 경화시켜 사용하였다. 첨가형 난연제로 사용된 Ammonium polyphosphate(이하 APP), Magnesium dihydrate, Antimony trioxide 등을 모두 Aldrich에서 공급받아 사용하였다. 재료의 혼합은 twin-screw extruder(Brabender)를 이용하여 140℃에서 30분간 혼합하였고, 시편의 가공은 170℃에서 20분간 hot press를 이용하여 0.3mm 두께로 가공하였다. CR의 경화제 혼합비와 첨가형 난연제의 첨가비는 표 1과 같다. 방사선 가속열화는 5 kGy/hr의 선량율로 최대 2000 kGy까지 실시하였다.

Table 1. Mixing content of Polychloroprene

	CR-1	CR-2	CR-3
Base polymer (Neoprene W; Dupont Co.)		100	
MgO		4	
ZnO		5	
Process Oil		10	
Ammonium Polyphosphate*	30	-	-
Magnesium dihydrate	-	30	-
Antimony trioxide	-	-	30

* $(NH_4)_{n-2}P_nO_{3n+1}$ (n=1000~3000) (phr)

2.2. 산소지수 측정

산소지수(Limited Oxidation Index, LOI)에 의한 난연성 평가는 ISO 4589의 시험방법에 따라 측정하였다[10]. 투명한 통 안에 산소의 농도를 설정하여 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지한 다음 수직으로 시험편을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타

들어 갈 때의 산소 농도를 측정하였고 아래의 관계식을 이용하여 산소지수를 구하였다.

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

[O₂] : 산소유량(ℓ/min), [N₂] : 질소유량(ℓ/min)

2.3. 분해개시온도 측정

방사선 열화에 따른 CR의 분해개시온도(Decomposition Onset Temperature, DOT)를 TA Instruments사의 Differential Scanning Calorimeter(Model Q1000)을 사용하여 측정하였다. 각각의 방사선 조사 시료를 작은 조각으로 잘라 알루미늄 팬에 넣고 산소 분위기에서 20°C/min으로 승온시켜 흡열반응이 나타날 때까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소지수

난연제가 포함된 CR 시료들의 LOI 값을 그림 1에 나타내었다. LOI 측정값을 보면, 첨가된 난연제의 종류에 관계없이 조사선량이 증가할수록 LOI 값이 증가함을 볼 수 있는데 이는 시료에 첨가된 난연제가 조사선량의 증가에 따라 CR이 연소하는데 필요한 산소의 최소농도를 증가시키기 때문인 것으로 사료된다.

APP는 수증기와 phosphorus oxides 형태로 분해되는데, 이는 분해된 탄화수소와 반응하여 고분자와 열원사이의 계면에서 매우 용점이 높은 차르를 생산한다. 차르는 빠르게 열에너지를 분산시키고 열을 감소시킨다. phosphates의 이러한 내열성은 난연제로서의 효과에 기여한다. Magnesium dihydrate는 분해과정에서 수증기를 생성하게 되며, 이 수증기는 연소과정에서 연소물질이 연소하는데 필요로 하는 열을 흡수하여 연소반

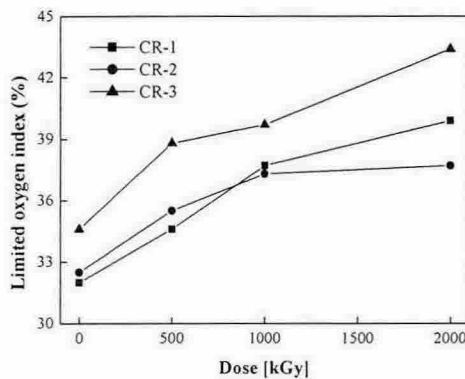


Figure 1. Limited oxygen index of the CR containing fire retardants as a function of the radiation dose

응을 억제하게 된다. Antimony trioxide는 CR에 포함된 염소와 같은 할로젠족과 반응하여 상승작용을 일으키며 난연효과를 나타내지만, 할로젠족과 함께 사용하지 않을 때는 난연제로서의 효과가 거의 없다.

그림 1의 LOI 측정값에서 CR-3의 값이 가장 높게 나타나는데 이는 CR-3에 첨가된 Antimony trioxide가 CR의 할로젠족 원소인 염소와 상승작용을 일으켜 가장 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.2. 분해개시온도 측정

방사선 조사에 의한 DOT의 변화를 그림 2에 나타내었다. 조사선량이 증가할수록 CR시료내의 분해와 가교반응에 의한 산화반응 때문에 DOT의 값들은 감소한다. 이 결과로부터, 조사선량이 증가할수록 산화가 쉽게 일어난다는 것을 확인할 수 있었다. 방사선 조사된 CR의 표면내부의 산화는 주쇄의 결합을 절단하거나 주쇄에 카르보닐그룹을 형성함으로써 발생된다고 추정된다. 조사선량과 DOT 사이의 관계는 방사선에 의해 시료의 내부로 산소가 침투하고 확산되는데 필요한 시간이 단축되어 진다는 것으로 설명되어 질 수 있다.

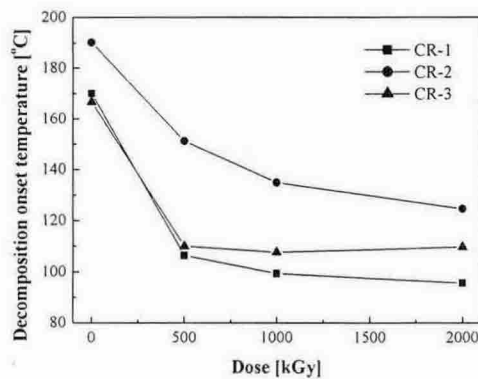


Figure 2. Decomposition onset temperature of the CR containing fire retardants as a function of the radiation dose

4. 결론

방사선 조사된 CR의 난연성 개선을 위해 인계, 수산화 무기화합물계, 안티몬계 난연제를 첨가한 CR을 제조하였다. 다양한 난연제가 첨가된 CR을 방사선 조사하여 LOI, DOT 등을 측정된 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

난연제가 첨가된 CR은 방사선 조사선량이 증가할수록 LOI 값이 증가하였다. 하지만 DOT 값은 산화반응과 탈염소화반응으로 인해 조사선량이 증가할수록 감소하였다. 특히 난연제가 첨가된 시료 중 CR-3는 방사선 분해가 일어나는 동안 CR로부터 분해되

어 나온 염소와 반응하여 상승효과를 일으켜 내방사선성과 내열성적 성질이 가장 좋은 것으로 나타났으며, CR에 첨가한 난연제 중 Antimony trioxide가 난연성 개선에 가장 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] F. Bouquet *et al*, "Radiation Data for Design and Qualification of Nuclear Plant Equipment", EPRI Report, NP-4172SP, 1985
- [2] D. W. Clegg and A. A. Collyer, "Irradiation Effects on Polymers", ISBN 1-85166-563-3, pp.360-370, Elsevier Science Publishers, 1991
- [3] W. C. Kuryl and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 3, pp. 29-30, Marcel Dekker, New York, 1980.
- [4] H. K. Kim, J. H. Keun, H. S. Hahm, M. S. Pyoun, and H. S. Park, "Preparation of Phosphate Type Softening Flame Retardant for Synthetic Fibers and Its Characterization", J. Kor. Fiber Soc., 30, 752, 1993.
- [5] C. M. Dick, J. J. Liggat, and C. E. Snape, "Solid state ^{13}C NMR study of the char forming processes in polychloroprene", Polymer Degradation and Stability, Vol. 74, pp. 397-405, 2001.
- [6] B. Ivan, J. P. Kennedy, S. S. Plamthottam, T. Kelen, and F. Tudos, "Characterization of polychloroprenes and cationically modified polychloroprenes by thermal dehydrochlorination", J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., Vol. 18, p. 1685-1692, 1980.
- [7] Y. Miyata and M. Atsumi, "Spectroscopic studies on the initial stages of thermal degradation of polychloroprene", J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem., Vol. 26, p. 2561, 1988.
- [8] D. D. Jiang, "Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene", Polymer Degradation and Stability, Vol. 68, pp. 75-82, 2000.
- [9] P. Budrugaec and E. Segal, "Thermal degradation of polychloroprene rubber under isothermal and non-isothermal conditions", Journal of Thermal Analysis, Vol. 53, pp. 441-447, 1998.
- [10] C. P. Fenimore and F. J. Matin, Combustion Flame, 10, 135-139, 1966.