

방사선가교에 의한 열수축성 PVC 튜브의 제조에 관한 연구

A Study on Radiation Crosslinking of PVC for Preparation of Heat Shrinkable Tube

김 기 업*
Ki-Yup Kim

요 약

열수축성 튜브 제조에 적합한 조성을 얻기 위하여 PVC의 방사선가교에 대하여 검토하였다. 중합도가 각각 다른 PVC에 가소제, 가교제를 변화시켜 배합한 혼합물을 방사선 가교시켰을 때 가교도는 가교제, 가소제, 중합도 및 조사선량이 증가됨에 따라 증가되었다. 가교제로서는 삼관능성 단량체가 높은 가교효율을 나타내었다. 가교 PVC 필름의 열수축성은 연신배율과 수축(shrinking) 온도를 높여줌으로써 증가 되었으나 가교제 및 가소제의 증가량에 의한 열수축성의 증가는 나타내지 않았고 저중합도 PVC의 열수축성은 극히 저조하였다.

Abstract

Radiation crosslinking of PVC was investigated with the aim of obtaining a suitable formulation for heat-shrinkable tubes.

The gel percent of PVC was measured as a function of dose in formulations containing various amounts of plasticizer, crosslinking agents, and PVC of different degree of polymerization. The gel percent of PVC increased with the amount of crosslinking agent, plasticizer, the degree of polymerization of PVC, and radiation dose. The high gel percent of PVC was obtained when trifunctional monomer was used as crosslinking agent. The heat-shrinkage percent of the crosslinked PVC films was proportionally increased with stretch ratio and shrinking temperature, but not with the amount of crosslinking agent and plasticizer.

The crosslinked PVC of low degree of polymerization showed poor shrinkage property and not stretched over 200% ratio.

1. 서론

열수축성 튜브는 전선 및 케이블의 연결 피복재, 기기용 전선의 터미널가공, 철파이

프 용접부분 및 배관의 부식방지, 기기용 배선의 집약화 및 제진화, 식품포장 등 여러분야에 이용되고 있다. 열수축성 튜브의 재료로서 PVC [poly vinyl chloride]는 특유의 유연성과 경제성으로 인하여 널리 이용되고 있으나, 열가소성이기 때문에 열수축과정 중에 용융되는 단점을 가지고 있는

* : 한국원자력연구소 방사선응용연구실
接受日字: 1993年 4月 26日

며 열수축을 일으키기 위한 가열은 PVC의 분해를 촉진시켜 전기적 특성 및 기계적 특성의 저하를 일으킬 뿐만 아니라 화재에 대한 위험성이 상당히 높으며 또한 프린트배선기판에 마운트하거나 뿔질을 하는 경우와 유기용제로 세정하여 건조시키는 가혹한 공정(약 260°C)에서 균열을 일으키거나 부분 용해되는 문제 등으로 용도가 한정되고 있다¹⁾.

이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 열가소성 PVC를 열경화성 PVC로 전환시키는 가교방법이 이용되고 있다. 그러나 일반적인 열처리 가교방법은 PVC의 낮은 반응성을 높이기 위하여 고온에서 PVC를 분해시켜 생성된 염소를 이용하기 때문에 심한 착색과 물성의 저하를 일으킴으로 실용적인 방법이 되지 못하고 있다²⁾. 따라서 현재 상온, 상압에서 가교시킬 수 있는 방사선 가교방법이 유망시 되고 있다^{3, 4)}.

본 연구에서는 내열성을 가진 가교구조의 열수축성 PVC 튜브를 개발하기 위하여 방사선가교와 열 수축율의 관계를 국산 PVC 수지의 종류, 가교제의 종류 및 양, 가소제의 양, 방사선 조사선량 등에 대하여 체계적으로 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

가. PVC 수지 : 평균 중합도 700, 1000, 1300인 럭키사 제품 (LS-700, LS-1000, LS-1300)

나. 가소제 : dioctylphthalate(DOP); 송원산업사(공업용)

다. 안정제: zinc-stearate, calcium-stearate; Hayashi Pure Chem.사 (공업용)

라. 가교제

- ° ethyleneglycol dimethacrylate(EGDMA); Polyscience사 (시약용)
- ° diethyleneglycol dimethacrylate(DEGDMA); Junsei Chem.사 (시약용)
- ° tetraethyleneglycol dimethacrylate(TTEGDMA); Junsei Chem.사 (시

약용)

° polyethyleneglyco 400-dimethacrylate (PEGDMA); Polyscience사 (시약용)

° polypropyleneglycol dimethacrylate (PPGDMA); Junsei Chem.사 (시약용)

° trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA); Junsei Chem.사 (시약용)

마. 용 매: tetrahydrofuan; Merck사(GR 급)

2-2. 실험방법

가. 시편의 제조

PVC, DOP, 가교제 및 안정제를 정량하여 open roll로 150±2°C에서 10분간 혼합한 다음 알루미늄판 (0.16 x 120 x 120 mm)사이에 넣고 hot press로 150±2°C에서 2분간 예열한 다음 10 kg/cm²로 3분간 가압시켜 시편(0.25±0.02 mm)을 만들었다.

나. 방사선조사

ICT형 전자선가속기(300 keV, 5 mA)를 이용하여 선량을 0.302 kGy/sec로 1회 통과시 흡수선량이 0.093 kGy가 되도록 조절한 컨베이어를 사용하여 공기중 실온에서 소요 선량이 될 때까지 반복 조사하였다.

다. 가교도 측정

가교도는 실험의 편의상 겔(gel) 백분율을 측정하여 나타냈다.

조사한 PVC필름을 약 0.1 g 취하여 정확히 칭량한 후 200 mesh의 stainless steel 망으로 싸서 tetrahydrofuran 용액에서 24시간 추출시킨 다음 실온에서 12시간 건조시키고 진공건조기에서 일정한 무게에 이르기까지 건조시켜 칭량하였다. 시료에 대한 가교도는 안정제와 가소제를 제외한 추출전 무게와 추출후 무게비를 백분율 즉 gel %로 표시하였다.

라. 연신및 열수축을 측정

연신은 일축연신장치를 이용하여 propylene glycol 욕중에서 행하였다. 시료를 일정한 크기(0.25 mm x 10 mm x 60 mm)로 잘라 중심부분에 표점거리로서 정확히 2

cm의 눈금을 표시하고 110±0.2℃의 propylene glycol 욕중에서 2분간 침지한 다음 일정한 연신속도를 유지하기 위하여 연신시간을 약 10초로 일정하게 하고, 원하는 연신배율로 연신하여 10℃의 물로 급냉하였다. 연신배율은 표점내에 있어서 연신전에 대한 연신후의 길이의 비율을 말한다.

열수축율의 측정은 연신된 시료를 각각 110±0.2℃와 140±0.2℃의 propylene glycol 욕중에서 5분간 평형 수축시킨 다음, 10℃의 물로 1분간 냉각시켜 표점내의 연신후 길이에 대한 수축된 길이 비율을 백분율로 나타냈다.

$$\text{열수축율 (\%)} = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

L₀ = 수축전 표점거리

L = 수축후 표점거리

3. 결과 및 고찰

3-1. PVC의 방사선가교

방사선에 의한 PVC의 가교는 가교제 등의 첨가없이 실용상의 가교도를 얻기가 어려우며 또한 방사선에 의한 탈염화수소 반응, 즉 제품의 착색 및 전기적 특성의 저하를 초래하므로 실용상의 견지에서 조사선량 200 kGy 이하의 저선량에서 충분한 가교도를 얻을 수 있도록 가교제를 비롯하여 가교효율을 높여 주는 가소제, 안정제 등의 첨가에 대한 검토가 필요하다. 특히 가교제는 PVC의 분자에 그래프트 하여 가교를 형성하는 다관능성 단량체(monomer)로서 방사선 조사선량과 가교물의 특성에 상당한 영향을 주기 때문에 가교쇄의 길이, 가교제의 분자운동성 및 PVC와의 상용성은 중요한 인자로 되고 있다.⁵⁾ 우선 각종 가교제의 가교촉진 효과를 비교 검토하기 위하여 가소제 50 phr, 안정제 3 phr을 기본조성으로 하고 여기에 가교제의 종류를 달리하여 5 phr씩을 첨가하여 만든 중합도 1000의 PVC 시료에 대해 조사선량에 따른 가교도를 측정하여 그림 1에 나타냈다. 여기서 가교도는 가교제의 종류에 관계없이 조사선량의

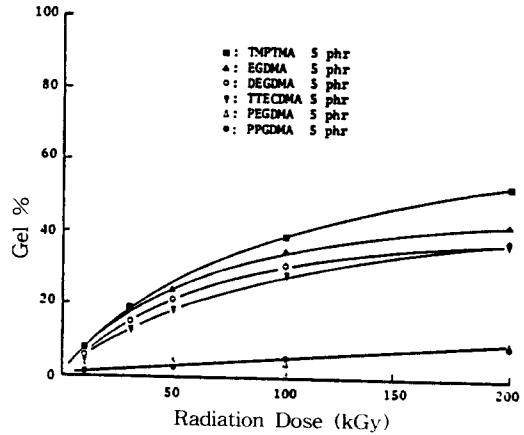


그림 1 가교제의 종류와 조사선량에 따른 가교도(gel %)

Fig. 1 Gel percent with radiation dose and various types of crosslinking agents at LS-100/DOP 50 phr.

증가와 함께 증가하는 경향을 나타내며, 이들 가교제의 종류에 따른 가교효과는 TMPTMA > EGDMA > DEGDMA, TTEGDMA > PEGDMA, PPGDMA 순으로 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이들 가교제의 가교효과는 분자량의 역비례로 나타내고 있는 것으로 불포화도와 직접적인 관계를 가지고 있음을 보여주고 있다. 즉 2관능성인 가교제에서 높은 가교효과를 나타내고 있는 EGDMA는 단위중량당 불포화도가 10.1(m. moles per gr.)이며 가장 낮은 가교효과를 나타내고 있는 PPGDMA의 불포화도는 1.72(m. moles per gr.)로 계산되며, 3관능성인 가교제 TMPTMA의 불포화도는 8.88(m. moles per gr.)로 2관능기인 EGDMA 보다 낮으나 그림 1에서 TMPTMA의 가교촉진 효과가 EGDMA보다 큰 것으로 보아 같은 불포화도의 밀도라도 분자내 관능기의 수에 의존되는 것으로 판단할 수 있다. 이들 가교제중 가장 가교효과가 큰 TMPTMA의 첨가량과 조사선량 증가에 따른 가교도를 보면 그림 2와 같으며, TMPTMA의 가교효과는 조사선량에 크게 의존되고 있음을 보여주고 있다.

가소제 함량과 가교도의 관계들을 검토하

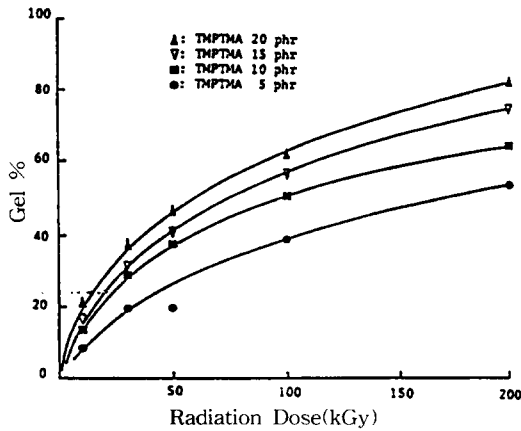


그림 2 TMPTMA의 양과 조사선량에 따른 가교도(gel %)

Fig. 2 Gel percent with radiation dose and TMPTMA contents at LS-100/DOP 50 phr.

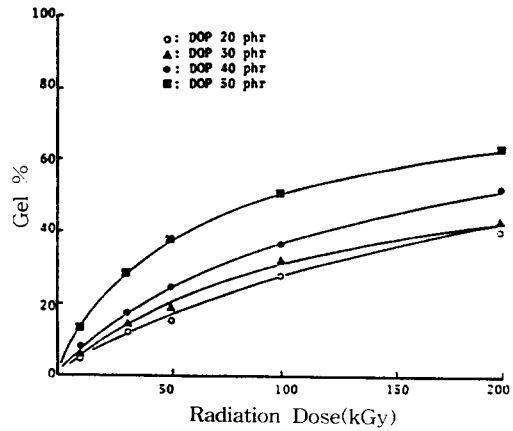


그림 3 가소제의 양과 조사선량에 따른 가교도(gel %)

Fig. 3 Gel percent with radiation dose and DOP contents at TMPTMA 10 phr/LS-100

기 위하여 DOP에 첨가하고 여기에 TMPTMA 10 phr, 안정제 3 phr을 각각 첨가하여 제조한 시료의 가교도가 가소제 함량의 증가에 따라 증가되고 있음을 볼수 있다(그림 3). 이것은 가소제가 PVC 세그먼트(segment)를 자유롭게 해 주는 역할 즉 가소화 효과가 커짐에 따라 라디칼과 라디칼이 서로 만나 가교반응을 일으킬 확율이 증대되므로 가교율이 커진 것으로 생각된다.

PVC의 중합도에 따른 가교도의 차이를 보기 위하여 중합도가 각각 다른 700, 1000, 1300의 PVC에 TMPTMA 10 phr, DOP 50 phr 및 안정제 3 phr 씩을 첨가하여 만든 시료의 가교도를 비교해 본 결과는 그림 4와 같으며 중합도가 커짐에 따라 가교효과도 상승됨을 알 수 있다. 이것은 중합도와 선량과의 관계를 나타내는 식⁶⁾ Dosage (roentgen) = $1/P \times 10^8$ (P = 중합도)과 관련지어 같은 조사선량에서 중합도가 큰 것이 가교효과가 큰 것으로 설명할 수 있다.

3-2. 가교 PVC의 열수축성

가교제의 종류와 열수축율과의 관계를 검토하기 위하여 중합도 1000인 PVC에 가소제(50 phr), 안정제(3 phr), 가교제(5 phr)를 배합하여 방사선조사(200 kGy) 가교시킨

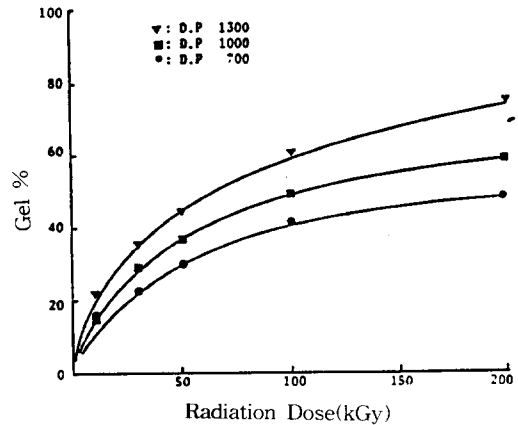


그림 4 중합도와 조사선량에 따른 가교도 (gel %)

Fig. 4 Gel percent with various degree of polymerization and radiation dose at TMPTMA 10 phr/LS-100/DOP 50 phr.

시료를 110°C 및 140°C에서 열수축율을 측정하여 표 1에 나타냈다.

표 1에서 열수축율은 가교제의 종류에 관계없이 거의 같은 값을 나타내고 있으며, 수축온도를 110°C에서 140°C로 증가시켰을 경우에도 가교제의 종류에 관계없이 약 30% 향상된 열수축율의 값을 나타내고 있다.

표 1 가교제의 종류에 따른 열수축율 (%)

Table 1 Effect of the type of crosslinking agents and shrinking temperature on the shrinkage(%) at stretching ratio 300%, and radiation dose 200 kGy.

crosslinking agent	Shrinking temp.	
	110 °C	140 °C
EGDMA	51	65
DEGDMA	52	67
TTEGDMA	51	66
PEGDMA	50	64
PFGDMA	51	65
TMPTMA	51	64

* PVC(n=1000) compounds contained DOP(50 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate (3 phr), and crosslinking agent(5 phr)

가교제의 양과 열수축율의 관계를 연신배율에 대하여 검토하기 위하여 가교효율이 우수한 가교제 TMPTMA를 10 phr에서 20 phr로 변화시켜 표 1의 조건으로 처리한 방사선가교시료의 열수축율을 연신배율(100%~300%)에 대하여 측정하여 표 2에 나타냈다.

표 2에서 가교제 양의 증가에 따른 열수축율의 증가는 거의 없는 것으로 나타내고 있으나, 연신배율은 가교제의 양을 증가시키기에 따라 감소됨을 보여주고 있다. 가교제 15 phr의 경우 100% 이하의 연신배율만을 나타내고 있으며 가교제 20 phr의 경우는 연신성이 전혀 없는 것으로 나타내고 있다. 가교제의 양을 증가시키기에 따라 연신배율이 감소되는 것은 가교제의 양에 의하여 PVC 가교밀도가 증가되어 연신성과 직접 관련있는 PVC 세그먼트 운동이 억제되는 것으로 생각된다. 수축온도 110°C에서 연신배율에 의한 열수축율은 연신배율 100%의 경우 약 40%로 나타내고 있으며 연신배율 200% 및 300%의 경우는 거의 같은 약 50%의 값을 나타내고 있다. 수축온도 140°C에서 열수축율은 연신배율 100%의 경우 약 40%, 연신배율 200%이상에서는 거의 같은 약 60%의 값을 나타내고 있다. 즉 열수축율의 증진에 대한 수축효과는 연신배율 200% 이상에서 현저히 나타내고 있음을 볼 수 있다. 연신

표 2 TMPTMA의 양에 따른 연신배율과 열수축율(%)

Table 2 Effects of the content of TMP TMA, the stretching ratio and shrinking temperature on the shrinkage(%) at radiation dose 200 kGy.

Crosslinking agent*	Stretching ratio (%)		200		300	
	Shrinking temp.		110 °C	140 °C	110 °C	140 °C
TMPTMA 10 - DOP 50	41	43	50	59	51	64
TMPTMA 15 - DOP 50	37	43	-	-	-	-
TMPTMA 20 - DOP 50	-	-	-	-	-	-

* PVC compounds contained DOP(50 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr), trimethylolpropane trimethacrylate(5-20 phr)
- : non-measurable data

배율과 조사선량의 관계는 표 3에서 가교제 20 phr의 경우 100% 연신배율을 나타낼 수 있는 최대 조사선량은 30 kGy으로 나타내고 있으며, 열수축율은 34%로 낮은 값을 나타내고 있다. 조사선량의 증가는 가교제의 경우와 마찬가지로 PVC의 가교밀도를 증가시켜 연신성을 저하시키는 것으로 판단된다.

가소제의 양과 열수축율의 관계를 검토하기 위하여 가교제 10 phr로 고정시키고 가소제의 양을 20 phr에서 40 phr로 변화시켜 제조한 시료를 30 kGy에서 200 kGy로 방사선 조사한 후 300% 연신시켜 측정된 열수축율의 값을 표 4에 나타냈다.

표 4에서 가소제의 양에 의한 열수축율의 변화는 거의 없는 것으로 나타내고 있으며 단지 수축온도의 증가에 의해서만 열수축율이 증진되고 있음을 볼 수 있다.

중합도에 따른 연신배율과 열수축율의 관계를 검토하기 위하여 중합도 700, 1000 및 1300의 PVC를 표 2의 조건으로 방사선가교 처리한 시료의 열수축율을 수축효과가 현저히 나타내는 연신배율 200% 및 연신배율 300%에서 측정하여 표 5에 나타냈다.

방사선가교시 중합도의 증가에 의한 열수축율의 증가는 거의 없는 것으로 나타내고 있으나 연신배율은 증가됨을 보여 주고 있다. 특히 중합도 700에서 방사선 가교 전

표 3 TMPTMA의 양과 조사선량에 따른 연신배율과 열수축율(%)

Table 3 Effect of the content of TMPTMA and radiation dose on the shrinkage(%) with 100% of stretching ratio at shrinking temperature 110°C.

Radiation Dose (kGy)	Crosslinking agent*				
	0.1	0.3	0.5	1	2
TMPTMA 15 - DOP 50	40	38	38	38	37
TMPTMA 20 - DOP 50	35	34	-	-	-

* Refer footnote given in Table 2.

표 4 가소제의 양에 따른 열수축율(%)

Table 4 Effect of the content of plasticizer, shrinking temperature and radiation dose on the shrinkage (%) at stretching of ratio 300%

Radiation dose (kGy)	30		100		200	
	110 °C	140 °C	110 °C	140 °C	110 °C	140 °C
TMPTMA 10 - DOP 20	53	63	52	62	52	63
TMPTMA 10 - DOP 30	53	62	53	63	52	63
TMPTMA 10 - DOP 40	54	63	52	62	50	63

* Refer footnotes given in Table 2.

과 후의 연신배율 및 열수축율은 상당한 차이를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이것은 중합도 700인 시료는 110°C 이상에서는 용융되어 연신배율이 나타나지 않았으나 200 kGy 방사선 조사후에는 내열성의 증가가 생겨 140°C에서도 용융되지 않는 것으로 연신배율을 나타내고 있다.

이상의 결과에서 방사선 가교 PVC의 열수축율은 가교제 또는 가소제의 양에 관계없이 연신배율과 수축온도의 증가에서만 증진됨을 볼 수 있었다. 일반적으로 열수축은 연신 동결시켜 형성된 배향성 고분자쇄를 연화온도 이상으로 가열하였을 경우 원래의 무배향 상태로 돌아가려는 성질에 기인한다⁷⁾. 따라서 연화온도에서 불규칙적으로 배열된 비결정성 PVC 분자쇄는 연신시킨 만큼 배향성 PVC 분자쇄가 생성되어 열수축율을 증가시키며, 또한 수축은 분자쇄의 엔트로

표 5 중합도에 따른 연신배율과 열수축율(%)

Table 5 Effect of the degree of polymerization of PVC and the stretching ratio on the shrinkage(%) at 200 kGy and shrinking temperature.

Stretching ratio (%)	200		300	
	110 °C	140 °C	110 °C	140 °C
PVC*				
TMPTMA 10 - LS 130	53	60	53	64
TMPTMA 10 - LS 100	50	59	51	64
TMPTMA 10 - LS 70	48	56	-	-
LS 70	-	-	-	-

* LS 130 : the degree of polymerization PVC is 1300
 LS 100 : the degree of polymerization PVC is 1000
 LS 70 : the degree of polymerization PVC is 700

- : non-measurable data

PVC compounds contained DOP(50 phr), Zn/Ca(2/1)-stearate(3 phr) and trimethylolpropene triethacrylate (10 phr).

피 (entropy)적인 탄성회복력에 의한 것이기 때문에 수축온도가 증대됨에 따라 탄성회복력이 증가되어 열수축율이 증진된 것으로 판단된다.

4. 결론

국산 PVC를 기본수지로 한 열수축성 재료의 제조에 대하여 검토한 결과는 다음과 같다.

- 가. 가교제 종류에 의한 가교도의 촉진효과는 단위중량당 불포화도 보다 관능기수에 의존되었으며 3관능기를 가진 TMPTMA가 우수한 것으로 나타났다.
- 나. 가교제와 가소제는 가교도를 촉진시키나 열수축율 증진효과는 거의 없었다.
- 다. 방사선가교에 의한 열수축율의 증진은 특히 저 중합도에서 효과적으로 나타내고 있었다.
- 라. 가교제의 종류나 양 또는 가소제의 양에 의한 열수축율의 증진효과는 거의 없었으나, 연신배율과 수축온도가 증가됨에 따라 열수축율이 현저히 증가됨을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. K.Ueno, "Heat shrinkable tube" ,U.S. Pat 4,452,838(1984)
2. K.Mori and Y.Nakamura, "Properties of crosslinked poly(vinylchloride)" ,Kobunshi Ronbunshu 35(5),pp.353-360(1978)
3. W.A.Salmon, "Radiation crosslinking of poly(vinylchloride) with acrylic monomers" ,Polym.Prepr.(Am.Chem.Soc.,Div. Polym.Chem.), 15(1),pp.111-117(1974)
4. T.J.Szymczak and J.A.Manson, "Effects of cross-linkable monomers in irradiated poly(vinylchloride)" ,West. Elect.Eng.18(1),pp.26-30(1974)
5. G.G.A.Bohm, D.S. Pearson, and J.O. Tveekrem, "Radiation crosslinked poly(vinylchloride) and process therefor" ,U.S.Pat.3, 998, 715(1976)
6. M.Carenza, N.Gligo, G.Palma, and L.Busulini, "Contributions to radiation crosslinking and degradation of PVC-based mixtures" , Eur.Polym.J., 20(9),pp. 915-922(1984)
7. T.Matsumura and S.Hoshino, "Mechanism of tubular blown low density polyethylene film" ,Kobunshi Ronbunshu , 33(1), pp.28-35(1976)

著者紹介



김기엽

1949년 3월 3일생. 1972년 2월 인하대학 화학공학과 졸업. 1974년 2월 인하대학 대학원 화학공학과 석사. 1990년 2월 인하대학 대학원 고분자공학과 박사. 1993년 현재 한국원자력 연구소 선임연구원.