

# $^{60}\text{Co}$ $\gamma$ -선 조사에 따른 클로로프렌 고무의 열적 특성

김기엽 · 이 청<sup>†</sup> · 류부형<sup>\*</sup>

한국원자력연구소 · 동국대학교 안전공학과  
(2003. 9. 25. 접수 / 2003. 11. 28. 채택)

## Thermal Properties of Chloroprene Rubber with $^{60}\text{Co}$ $\gamma$ -ray Irradiation

Ki-Yup Kim · Chung Lee<sup>†</sup> · Boo-Hyung Ryu<sup>\*</sup>

Korea Atomic Energy Research Institute

<sup>\*</sup>Department of Safety Engineering, Dongguk University

(Received September 25, 2003 / Accepted November 28, 2003)

**Abstract** : The thermal properties of chloroprene rubber (CR) with  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation has been investigated. The prepared CR was irradiated up to 1000kGy radiation dose by  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -ray and the radiation degradation of CR was investigated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Dynamic mechanical properties measurement and FT-IR observation are carried out as well. From these analyses results, the glass transition temperature( $T_g$ ), decomposition onset temperature(DOT), oxidative induction time(OIT), the peak temperature of loss modulus and mechanical  $\tan \delta$  values were compared for the radiation degradation level of CR. The tendency between  $T_g$  and peak temperature of loss modulus and mechanical  $\tan \delta$  agreed well with radiation doses. Decomposition temperature, OIT and DOT showed the same tendencies as increasing radiation doses. It was verified that these analyses are available to estimate the degradation level of CR.

**Key Words** : chloroprene rubber, radiation degradation, thermogravimetric analysis, oxidative induction time, decomposition onset temperature

### 1. 서 론

원전 시설에는 일반 산업시설과 마찬가지로 많은 부분에 유기 고분자 재료가 사용되고 있다. 핵반응 시설의 실링재와 전력 케이블의 절연체, 피복재는 유기 고분자 재료들의 중요한 용도들 중의 하나이다<sup>1)</sup>. 원전에서 사용되는 고분자 재료들은 저선량의 방사선에 오랜 시간에 걸쳐 노출되거나 불의의 사고로 높은 선량의 방사선에 노출되는 경우가 발생할 수 있으므로 사용되는 고분자 재료의 방사선에 대한 안정성이 우선적으로 파악되어야 한다<sup>2)</sup>. 본 연구에서는 원전에서 사용되고 있는 전선 피복재인 클로로프렌 고무(chloroprene rubber)의 방사선에 의한 가속 열화와 열화에 따른 클로로프렌 고무의 변화를 열 분석법을 통해 관찰하였다. 클로로프렌 고무는 염화 비닐수지(PVC)와 같이 주쇄에 염소를 함

유하고 있는 고분자 재료로 난연성과 내유성이 우수한 고분자 재료이다. 클로로프렌 고무는 주 반복 구조인 trans-1,4 외에 cis-1,4, 1,2 그리고 3,4의 네 가지 반복 구조를 가지고 있으며, 이 반복 구조들의 특성과 농도가 클로로프렌 고무의 열 안정성과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 방사선 조사에 따른 클로로프렌 고무의 열화는 공기 중의 산소에 의한 산화 반응에 의해 주로 발생하며, 반응의 정도에 따라 열적, 동역학적 물성변화가 발생한다<sup>4)</sup>. 열화의 주원인이 되는 클로로프렌 고무의 산화는 방사선 조사에 의해 라디칼의 형태로 수소가 분해된 뒤, 공기 중의 산소와 반응하여 과산화 라디칼 형성에 의해 이루어지며, 이 산화반응에 의해 카르보닐기 및 다양한 과산화수소 생성물을 형성하게 된다<sup>5)</sup>. 클로로프렌 고무의 열적 열화에 따른 물성 변화에 관한 보고는 현재까지 비교적 많이 이루어졌으나<sup>5-9)</sup>, 방사선 열화에 따른 물성변화에 관한 연구는 많지 않은 실정이다. 본 연구에서는 방사선 열

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
nsx1002@chol.com

화에 따른 클로로프렌 고무의 열화 평가를 위하여, Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -ray 조사시설을 이용하여 클로로프렌 고무를 가속 열화시키고 열화에 따른 열적 특성변화를 열중량분석, 시차주사열량분석 동적 기계적 특성 및 FTIR 분광 스펙트럼 등으로 관찰하였다.

## 2. 실험

클로로프렌 고무의 원재료로는 Du Pont사의 Neoprene W를 사용하였고, MgO와 ZnO를 경화제로 하여 140℃에서 약 20분간 경화시켜 사용하였다. 클로로프렌 고무는 네 가지 종류의 구조 이성체를 가지고 있으며 각각의 이성체 단위들을 Fig. 1에 나타내었다. 혼합된 이성체 단위들의 특성과 혼합 정도는 클로로프렌 고무의 경화나 안정성과 밀접한 관계를 가진다. 본 연구에서 사용된 클로로프렌 고무의 혼합비를 Table 1에 나타내었다. 클로로프렌 고무를 Co<sup>60</sup>에서 방사되는  $\gamma$ -선을 이용하여 5kGy/hr의 선량율로 최대 1000kGy까지 가속 열화시켰다. 클로로프렌 고무의 열화에 따른 열적 변화를 관찰하기 위해 열중량분석, 시차주사열량분석을 실시하였고, 동적 기계적 특성분석, 적외선 분광 등의 부수적 분석을 통해 열화를 확인하였다. 열중량분석은 TA Instruments사의 Thermogravimetric Analyzer(Model 2950)을 사용하여 측정하였으며, 측정조건은 질소 분위기에서 5℃/min의 승온 속도로 800℃까지 가열하였다. 열중량분석을 통해 방사선 조사량에 따른 클로로프렌 고무의 분해온도 변화를 관찰하고자 하였다. 시차주사열량분석은 TA Instruments사의 Differential Scanning Calorimeter(Model Q1000)을 사용하였으며, 방사선 열화에 따른 클로로프렌 고무의 유리전이 온도, 분해개시온도와 산화유발시간을 측정하였다. 클로로프렌의 유리전이온도는 5℃/min의 승온속도로 -90℃부터 200℃까지 질소 분위기에서 온도를 변화시켜 가며 유리전이 상태에서의 열량 변화를 측정하였다. 분해개시온도(Decomposition onset temperature; DOT)는 가열에 따른 고분자의 산화와 분해 온도를 측정하는 실험이므로 유리전이온도의 측정과 다르게 산소 분위기에서 실시되었으며, 상온(25℃)에서 5℃/min의 승온속도로 가열하여 산소에 의한 분해가 시작되는 온도를 측정하였다. 또한 고분자 재료의 산화 경향성을 측정하기 위해 많이 이용되는 산화유발시간(Oxidative induction time) 측정은 질소 분위기에서 20℃/min의 승온속도로 160℃

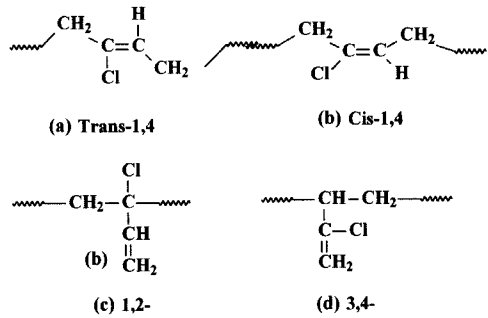


Fig. 1. Main structural units of CR<sup>3</sup>

Table 1. Mixing contents of CR

(Unit : phr)	
Composition	Content
Gum (Neoprene W; Dupont Co.)	100
MgO	4
ZnO	5
Process Oil	10
Stearic acid	0.5

까지 가열하고, 약 5분 동안 등온상태를 유지하고, 산소 분위기로 바꾼 뒤 클로로프렌이 산화(발열반응)되기 시작하는 시점까지의 시간을 측정하였다. 열화에 따른 동적 기계적 특성의 측정은 TA Instruments사의 Dynamic Mechanical Analyzer(Model 2980)를 이용하여 자체 제작한 클로로프렌 고무의 방사선 열화에 따른 손실탄성을 및 기계적 tan  $\delta$ 를 측정하였다. 시료의 형상은 직육면체로 15mm×7mm×5mm의 크기로 single cantilever clamp에 장착한 후 진폭 50 $\mu$ m의 주기 하중을 주파수 1Hz로 인가하여, -150℃부터 100℃사이의 범위에서 3℃/min의 속도로 승온시키면서 측정하였다. 방사선 조사에 따른 클로로프렌 고무의 화학적 성분상의 변화를 확인하기 위하여 ATR (Attenuated total reflection) 방식의 FTIR (Fourier transform infra-red spectrometer, Jasco Model. FT/IR 680)을 사용하여 화학 성분의 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열중량분석

열중량분석을 통한 방사선 열화의 평가는 일정량의 분해 정도에 따른 5% 중량감소온도, 10% 중량감소온도 등으로 평가되며, 이것은 파단시 연신율

과 잘 대응됨이 기존의 연구에서 밝혀졌다<sup>10,11)</sup>. 클로로프렌 고무의 방사선 조사에 따른 열분해 특성으로 질소 중 5°C/min의 속도로 승온시킨 열중량분석 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 열중량분석에 의한 클로로프렌 고무의 열분해 특성확인 결과, 조사선량의 증가에 따라 열분해가 더 낮은 온도에서 나타나는 결과를 보였다. 클로로프렌 고무의 열분해는 크게 두 단계로 나타나는데 첫 번째 단계는 270°C 이상에서 빠르게 발생하는 탈염화수소 반응이며, 두 번째 단계는 370°C에서 시작되는 반응으로 클로로프렌 고무가 열분해되어 탄화수소를 생성하는 반응이다<sup>12)</sup>. 첫 번째 단계의 주 반응인 탈염화수소 반응은 반응을 통해 쉽게 이중결합을 형성할 수 있는 염화 비닐수지의 경우와 달리 주성분을 이루는 trans-1,4(Fig. 1)처럼 이중결합에 염소가 결합된 형태에서는 발생하기 어렵고, 1,2와 같은 다른 구조의 반복단위에서 발생하게 된다<sup>12)</sup>. 첫 번째 단계의 탈염화수소 반응에 의해 분해가 가능한 염소의 약 90% 정도가 분해된다. 방사선을 조사하지 않은 클로로프렌 고무의 열분해 곡선을 보면 100°C 전후에서 서서히 중량이 감소되기 시작하여, 260°C에서 빠르게 진행되었다. 첫 번째 열분해 반응에 의한 분해 속도는 320°C에서 감소하였으며, 전체 클로로프렌 고무 중량의 약 30%가 감소하였다. 200 kGy의 방사선을 조사한 클로로프렌 고무의 열분해는 약 230°C에서 빠르게 진행됨으로써, 방사선을 조사하지 않은 클로로프렌 고무보다 더 낮은 온도에서 분해됨을 확인하였다. 방사선의 조사량이 증가할수록 클로로프렌 고무의 첫 번째 열분해 온도는 낮아졌으며, 열분해에 따른 중량감소량도 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. 앞에서 언급했던 바와 같이 파단시 연신율과 잘 대응되는 중량감소온도를 비교해 보면, 미조사 클로로프렌 고무의 10% 중량감소온도 266°C와 비교할 때 조사량에 따라 낮아지는 것으로 나타나 방사선 조사에 따른 열화를 확인할 수 있었다.

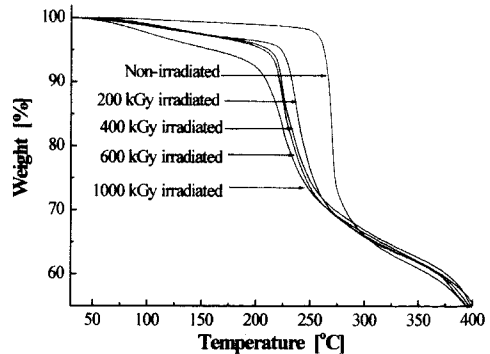


Fig. 2. TG thermograms of  $\gamma$ -ray irradiated CR (Heating rate : 5°C/min)

### 3.2 시차주사열량분석

유기 고분자 재료의 유리전이온도는 경화방법과 시간에 따라 다르며, 원재료로 사용한 Neoprene W는 약 45°C 정도에서 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>13,14)</sup>. 일반적으로 고무를 포함한 고분자 재료는 낮은 온도에서는 유리상태의 단단한 고체의 특성을 나타내고, 고온에서는 고무상태의 특성을 나타낸다. 이러한 두 종류의 상태가 공존하는 온도영역, 즉 유리상태에서 고무상태로 전이하는 온도를 유리전이 온도라고 부르며 고무의 저온특성을 나타내는 척도로 사용되고 있다. Fig. 3은 클로로프렌 고무의 방사선 가속 열화에 따른 유리전이온도의 변화를 나타낸 것이다. 미조사 클로로프렌 고무의 유리전이온도는 -42.07°C에서 나타났으며, 방사선 조사량이 증가할수록 -36.72, -34.22, -32.84, -24.23°C로 상승하였다. 1000kGy의 방사선이 조사된 클로로프렌 고무는 미조사 클로로프렌과 비교하여 약 18°C 정도 더 높아진 것을 확인하였다. 방사선 조사에 따른 유리전이 온도의 상승은 Fig. 4(a)에 나타낸 것과 같이 클로로프렌 고무의 방사선 가교반응에 기인한 것으로 사료된다. 방사선 조사에 의한 고분자의 열화는 가교 반응에 의한 경화와 함께 공기 중의 산소에 의한 산화반응에 의해 복합적으로 이루어진다. 고분자의 일반적인 사용에서도 열화가 공기 중의 산소에 의한 산화에 기인하기 때문에 고분자의 내 산화성을 평가하기 위해 주로 산화유발시간을 측정하게 된다. 클로로프렌 고무의 등온상태에서의 산화특성을 관찰하기 위한 산화유발시간(Oxidative induction time; OIT)과 산화반응이 시작되는 온도인 분해개시온도(Decomposition onset temperature; DOT) 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 160°C에서 측정된 미조사 클로

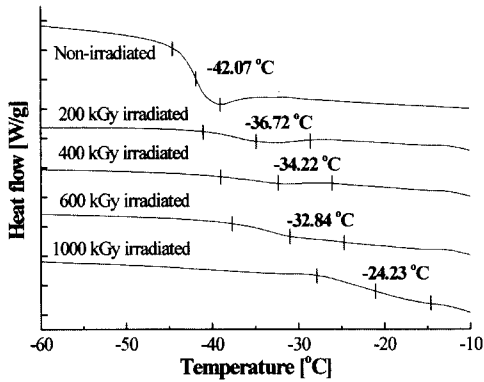


Fig. 3. Glass transition temperatures of γ-ray irradiated CR (Heating rate: 5°C/min)

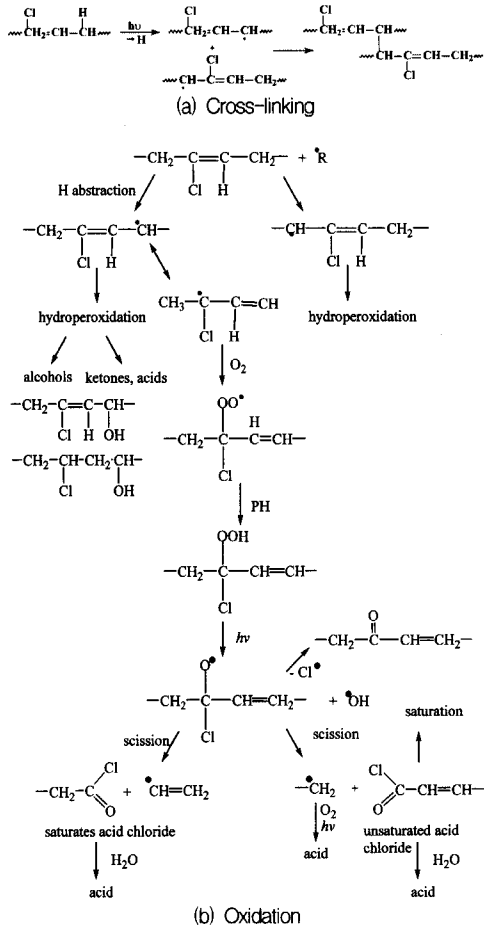


Fig. 4. Mechanism of CR degradation<sup>15)</sup>

로프렌 고무의 산화유발시간은 약 312분 정도였으며, 1000kGy 조사한 클로로프렌 고무의 경우 산화유발시간은 약 15분 정도였다. 분해개시온도의 경우

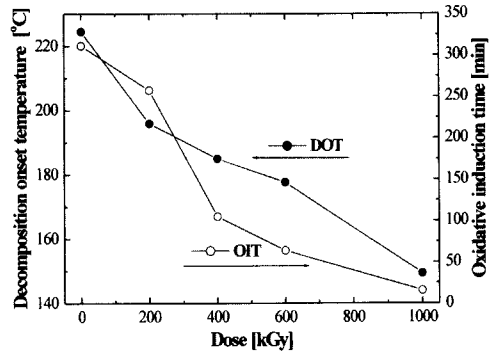


Fig. 5. Oxidative induction time and decomposition onset temperature of γ-ray irradiated CR

도 미조사 클로로프렌이 약 225°C에서 분해되기 시작하여 조사량이 증가할수록 196, 184, 178, 149°C로 분해개시온도가 낮아지는 유사한 경향을 보였다. 이 결과로부터 방사선 조사량이 증가할수록 산화가 쉽게 발생하게 되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 방사선 조사에 의해 클로로프렌 고무의 표면이 이미 산화되어 탄소 주쇄의 결합을 절단하거나 주쇄 내에 카르보닐기를 형성하기 때문이다<sup>3,16)</sup>. 또 방사선 조사에 의해, 일정량의 산소가 클로로프렌 고무의 내부로 침투, 확산되기 위해 필요한 시간을 단축시키는 것도 한 요인으로 보인다<sup>16)</sup>. 방사선 열화된 클로로프렌 고무의 열 안정성을 수치적으로 확인하기 위하여 600kGy까지 조사한 클로로프렌 고무의 열분해 활성화에너지를 계산하였다. 열분해 활성화에너지는 열중량분석을 이용하여 승온속도를 변화시키며 측정된 결과로부터 계산하는 Kissinger method를 이용하였다<sup>17)</sup>. 미조사 클로로프렌 고무의 열분해 활성화에너지는 184.6kJ/mol이며, 조사선량이 증가함에 따라 활성화 에너지가 각각 124.8, 77.2, 73.8kJ/mol로 감소하였다. 위 결과들로부터 방사선 조사에 의해 클로로프렌 고무의 산화반응이 진행되며, 이로 인해 산소가 존재하는 환경에서의 열 안정성이 저하됨을 확인하였다.

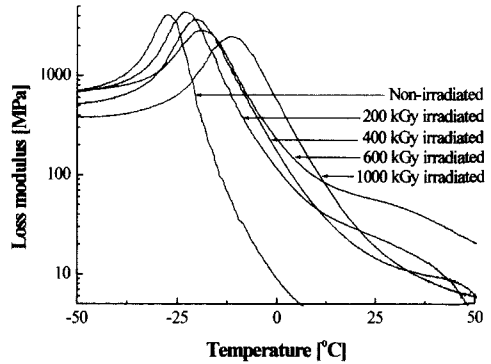
### 3.3 동적 기계적 특성

일반적으로 고무를 포함한 고분자 재료는 온도 및 주파수에 따라 탄성율이 변화하는 데 대표적인 선형, 비정형 고분자의 온도에 대한 탄성율의 변화를 관찰하면 저장탄성율은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 유리전이온도 전후에서 급격히 감소하여 재료의 기계적 특성이 크게 변화된다. 이때 손실

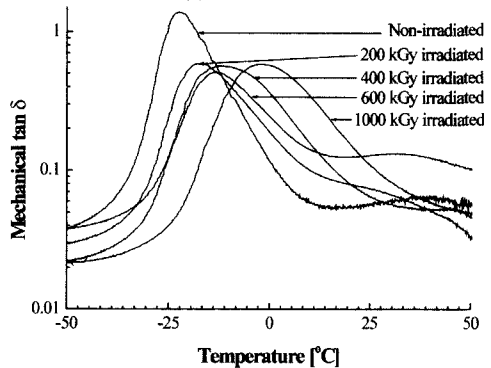
탄성율의 변화도 수반되며, 손실탄성율은 유리전이 온도 부근에서 최대값을 나타내며  $\tan \delta$  값도 유리전이 온도 부근에서 피크를 나타낸다.  $\tan \delta$ 의 피크는 항상 손실탄성율의 피크보다 높은 온도에서 나타나게 된다. 일반적인 선형, 비정형 고분자 재료의 손실탄성율-온도 곡선에서 최대점에 해당하는 온도는 체적변화로 측정된 유리전이온도 값과 유사한 값을 가지게 되며, 이 온도에서는 외부 힘의 주기와 고분자 사슬의 운동에 의한 이완이 거의 동일한 시간에 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>18)</sup>. 즉 손실탄성율-온도 곡선의 최대점은 측정시 주파수 의존성을 가지게 되어 인가하는 하중의 주파수에 따라 다른 값을 나타내게 되며, 특정 주파수에서의 나타내는 손실탄성율의 최대점이 재료의 유리전이온도에 해당하는 것은 아니다. 본 연구에서는 1Hz의 주파수로 하중을 인가하여 방사선 열화에 따른 클로로프렌 고무의 손실탄성율과  $\tan \delta$ 의 변화를 측정하였다. 방사선 열화에 따른 클로로프렌 고무의 손실탄성율과  $\tan \delta$ 는 특정 온도에서 최대값을 나타내었으며, 조사선량에 대한 손실탄성율의 최대값 및  $\tan \delta$ 의 최대값을 나타내는 온도를 Fig. 6에 도시하였다. 시차주사열량 분석에서 열화가 진행될수록 클로로프렌 고무의 유리전이온도가 증가하는 결과와 동적 기계적 특성의 손실탄성율과  $\tan \delta$ 의 최대값이 나타나는 온도는 서로 유사한 경향을 나타내었다.

### 3.4. 방사선 조사에 따른 클로로프렌 고무의 화학적 변화

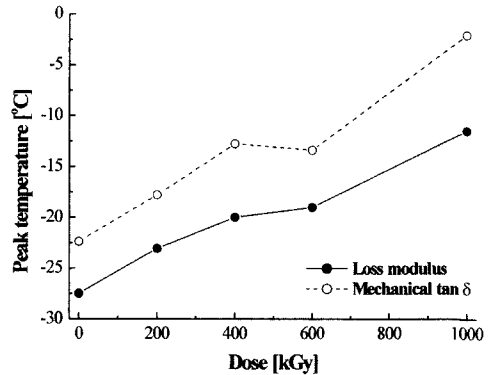
Fig. 7은 클로로프렌 고무의 FTIR/ATR 분광 스펙트럼이다.  $2915\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 C-H 결합의 비대칭 신축운동에 의해 나타나며,  $1655\text{cm}^{-1}$  피크는 C=C 결합의 신축운동에 의해 나타나는 특성 피크이다.  $1445, 1306, 1213, 1115, 1010\text{cm}^{-1}$  피크들은 다중 C-H와 C-C 결합의 굽힘 및 신축 진동에 의해 나타나며, C-Cl 결합의 신축 진동은  $830\text{cm}^{-1}$ 의 위치에서 나타난다<sup>5)</sup>. 본 실험의 FTIR 관측 결과에서 1000kGy 조사한 클로로프렌 고무의 스펙트럼은 방사선 조사에 따른 시료의 변색으로 인하여 저선량 조사한 경우에 비해 투과율이 낮게 나타났다. 따라서 특성 피크들의 면적을 계산하여 정규화한 값을 Table 2에 나타내었다. 방사선 조사에 따른 피크들의 변화를 살펴보면, 조사선량이 증가하면서 과산화물의 형성에 의한 산화로  $3380\text{cm}^{-1}$ 의 위치에서 -OH의 피크가 증가하며, 탈 염화수소 반응이 발생하여 C-Cl의 피



(a) Loss moduli



(b) Mechanical Tan δ



(c) Peak temperature of loss modulus and mechanical  $\tan \delta$   
 Fig. 6. Dynamic mechanical properties of  $\gamma$ -ray irradiated CR as a function of radiation doses

크가 줄어드는 것을 확인할 수 있다.  $-\text{CH}_2$ -와 C=C의 피크는 600kGy 또는 그 이상의 선량에서도 큰 변화를 보이지는 않으나, C=C 피크의 경우 산화반응에 의한 C=O 결합의 형성으로 피크들이 중첩되어 정확한 확인이 어렵다. Table 2에서 나타낸 것과 같이 C=C 피크와 C=O 결합의 피크에 해당하는 면적을 합산하여 조사선량에 따른 클로로프렌 고무의

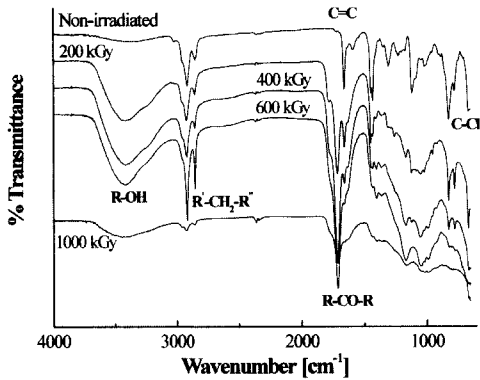


Fig. 7. FTIR/ATR spectra of  $\gamma$ -ray irradiated CR

Table 2. Peak variation of experimental absorption peaks and standard peaks of  $\gamma$ -ray irradiated CR and the variation of these peak areas after normalization

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

변화를 보면, 400kGy 이상의 조사선량에서 급격한 증가를 보이고 있으며, 이 같은 사실은 조사선량 400kGy 이상에서는 클로로프렌 고무의 화학적 변화가 급속하게 진행되는 것을 추측할 수 있게 한다. 따라서, 이와 같은 사실은 원전에서 사용되는 클로로프렌 고무의 내방사선 한계를 500kGy로 규정하고 있는 연구결과<sup>19)</sup>에 대한 근거로 제공될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

전선의 피복 및 절연재로 사용되는 클로로프렌 고무의 방사선 가속 열화에 의한 열화 정도를 열중량분석, 시차주사열량분석과 같은 열 분석법을 통해 측정하고자 하였고, 동적 기계적 특성과 FTIR/ATR의 분석을 통해 이를 확인하였다. 이와 같은 분석을 통해 관찰한 클로로프렌 고무의 열화 결과는 다음과 같다.

- 1) 방사선 조사선량이 증가할수록 클로로프렌 고

무의 방사선 가교반응으로 인하여 유리전이온도는 상승하였으며, 유리전이온도는 동적 기계적 분석으로 측정된 손실탄성율의 에너지 흡수가 발생하는 온도 변화와 일치하였다.

- 2) 클로로프렌 고무의 방사선 열화가 진행됨에 따라 탈염화수소 반응과 산화반응으로 인하여 중량 감소온도, 산화유발시간, 분해개시온도는 모두 감소하는 경향을 나타내었다.

- 3) 본 연구에서 400kGy 이상의 조사선량에서 산화반응이 크게 증가하는 것은 일반적으로 알려진 클로로프렌 고무의 내방사선 사용 한계가 500kGy인 사실과 잘 부합되었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- 1) D. W. Clegg and A. A. Collyer, "Irradiation Effects on Polymers", pp. 346~381, Elsevier Science Publishers Ltd., 1991.
- 2) F. Bouquet, "Radiation data for design and qualification of nuclear plant equipment", EPRI Report Summary, No. S-1, pp. 3-1~3-34, 1985.
- 3) P. E. Mallon, W. J. McGill, and D. P. Shillington, "A DSC study of the crosslinking of polychloroprene with ZnO and MgO", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 55, p. 705, 1995.
- 4) R. L. Clough and K. T. Gillen, "Stabilizer additives in ionizing radiation environments under oxidizing condition", Polymer Degradation and Stability, Vol. 30, Issue 3, pp. 309~317, 1990.
- 5) C. M. Dick, J. J. Liggat, and C. E. Snape, "Solid state <sup>13</sup>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, 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) 김우철, "원전수명관리연구(I)-(요소기술개발)", 전력연구원 최종보고서, No. '96 전력연-단76, pp. 445~601, 1996.
- 11) 이 청 외 3인, "TGA를 이용한 가교폴리에틸렌의 방사선 열화 평가", 산업안전학회지, 제18권 제2호, pp. 50~55, 2003.
- 12) 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.
- 13) R. M. Kell, B. Bennett, and P. B. Stickney, "Transition behavior of polychloroprene and polychloroprene/styrene-butadiene blends", *J. App. Polym. Sci.*, Vol. II, ISSUE No. 4, pp. 8~13, 1959.
- 14) P. P. Kundu, D. K. Tripathy and S. Banerjee, "Studies on the miscibility of blends of polychloroprene and poly(ethylene-methyl acrylate) copolymer", *Polymer*, Vol. 37, pp. 2423~2431, 1996.
- 15) F. Delor, J. Lacoste, J. Lemaire, N. Barrois-Oudin and C. Cardinet, "Photo- and thermal ageing of polychloroprene: Effect of carbon black and crosslinking", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 53, pp. 361~369, 1996.
- 16) L. Woo, A. Khare, H. P. Blom, C. Sandford, and S. Y. Ding, "Application of the oxidative induction test to depolymerizing systems", *Thermochemica Acta*, Vol. 367-368, pp. 113~118, 2001.
- 17) Y. S. Cho, M. J. Shim, and S. W. Kim, "Thermal degradation kinetics of PE by the Kissinger equation", *Material Chemistry and Physics*, Vol. 52, pp. 94~97, 1998.
- 18) C. Y. Park, "Cure behaviour, compression set and dynamic mechanical properties of EPDM/NBR blend vulcanizates", *Polymer*, Vol. 25, No. 2, p. 233, 2001.
- 19) F. Bouquet, "A review of equipment aging theory and technology", EPRI Final Report, No. NP-1558, pp. 7-44~77-51, 1980.