

폴리에틸렌/수산화마그네슘의 방사선 가교 특성

Characteristics on Radiation Crosslinking of Low Density Polyethylene/Magnesium Dihydrate

김기엽*, 이청*, 김평중*, 김진아*, 류부형**

* 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

** 동국대학교, 경북 경주시 석장동 707

요약

수산화마그네슘의 함량과 방사선 가교시 분위기에 따른 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 물성 변화를 방사선 가교특성을 조사하였다. LDPE에 첨가형 난연제인 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 각각 10, 20, 30 phr의 함량으로 변량 첨가하여 시료를 제조하였다. 그리고 이들 시료를 질소, 산소, 공기 분위기에서 Co^{60} γ -ray 조사시설을 이용하여 방사선 가교하였다. 난연제의 함량과 기체 환경에 따라 제조된 PE 시료의 난연제의 함량이 증가할수록 연신율이 감소하였으며, 난연제의 함량이 증가할수록 산소지수가 증가하였다. 방사선 조사 분위기에 따른 가교도 및 난연특성의 변화를 검토하였다.

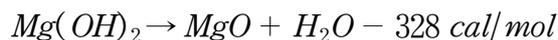
Abstract

This study has investigated the flame retardant properties of polyethylene with addition of flame retardant and gaseous conditions. It is Sample that PE was blended with Magnesium dihydrate to 10, 20, 30phr. The samples were irradiated using a Co^{60} γ -ray in nitrogen, oxygen and air atmosphere. Elongation at break of PE was made up of various gaseous conditions, decreased by Magnesium dihydrate content increase. And we measured LOI(limited oxygen index) for flame retardant property, LOI increased by Magnesium dihydrate content increase. the flame retardant property was improved.

1. 서 론

원전 시설에는 일반 산업시설과 마찬가지로 많은 부분에 유기 고분자 재료가 사용되고 있다. 핵반응 시설의 실링재와 전력 케이블의 절연체, 피복재는 매우 중요한 용도로 사용되고 있다[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. 고분자 피복재료 중 PE은 전기적 절연성 및 내방사선성이 좋으나 난연성이 결여되어 있는 단점이 있어 재료에 대한 난연성의 개선이 필요하다. 난연성의 개선을 위해 첨가되는 난연제는 연소하기 쉬운 성질을 가진 고분자 재료의 발화를 늦추고 연소의 확대를 막아주는 첨가제지만 단순히 난연 효과만을 발휘해서는 실제 제품으로서 사용하기가 어렵다. 또한 연소 시 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, 수산화 금속 화합물, 안티몬계 난연제로 구분할 수 있다. 인계 난연제는 분리반응으로 탄소가 표면층(char)을 형성하여 물리적으로 재료와 산소를 차폐해 버리고[3,4], 할로젠계 난연제는 기상에서 기능을 발휘하며 발생된 불연성 가스는 분해하여 발생하는 가연성 가스를 열과 산소로부터 차단해 버린다. 또한 수산화 금속 화합물은 가열시에 결정수를 방출하여 분해 상변화에 의해서 대량으로 열을 흡수하고 열전도율을 올려 열의 분산을 도모한다. 아래는 수산화 금속 화합물인 수산화마그네슘의 반응을 나타낸 것이다.



안티몬계 난연제는 연소 초기에 안티몬이 용융되면 재료의 표면에 피막을 형성하여 산소를 차단하여 내부 흡열반응에 의해서 착화온도를 올려 자기 소화성을 발휘한다.

1999년 독일에서 다이옥신에 대한 법안이 강화됨에 따라 비할로젠화 기술이 중요시되고 있으며, 비할로젠화 연구는 일본의 전선케이블 화재사고에 의해 전선재료 분야에 처음 시도되었다.

우수한 절연체와 피복 재료인 PE의 열적 열화에 따른 산화 특성에 관한 보고는 비교적 활발히 이루어졌으나[5-9], 방사선 열화에 따른 특성의 연구는 많지 않은 실정이다. 또한 난연제가 첨가된 PE가 방사선 열화에 어떠한 거동을 하는지와 방사선 열화시 주변의 기체 환경에 따른 PE의 방사선 열화에 관한 연구도 부족하다. 따라서 본 연구에서는 한국원자력연구소 대단위 방사선 조사시설의 ^{60}Co γ -ray 조사시설을 이용하여 난연제로 수산화 금속 화합물인 수산화마그네슘을 첨가하여 난연성이 부여된 PE를 제조하

고 각기 다른 기체 환경에서 방사선 열화를 실시하였을 때 나타내는 PE의 거동 특성을 연구하였다. 난연제 함량과 방사선 가교의 분위기에 따른 연신율 등의 물리적 특성과 산소지수 분석을 통하여 난연성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 원재료

본 연구에서 사용한 PE는 한화종합화학의 LD 830을 사용하였다. 난연제는 수산화 금속 화합물인 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 사용하였으며, 각각의 시료는 PE 무게 100에 대하여 수산화마그네슘이 각각 10, 20, 30 phr의 조성이 되도록 하였으며 재료의 혼합은 twin-screw extruder(Brabender)를 이용하여 $160^\circ C$ 에서 10분간 혼합하였고, 시편의 가공은 $130^\circ C$ 에서 10분간 hot press를 이용하여 0.2mm 두께로 가공하였다. 가공된 시편은 서로 다른 기체 환경에서의 방사선 열화 특성을 알아보기 위해 N_2 , O_2 그리고 Air로 실링된 상태에서 5 kGy/hr의 선량율로 50 kGy까지 조사하였다.

2.2. 측정

2.2.1. 겔화율 측정

겔화율은 각각의 열화별로 준비된 시료를 0.2 g씩 5개로 나누어 무게를 측정한 후 톨루엔 추출법을 이용하여 측정하였다[8]. 톨루엔에 시료를 넣고 증발하지 않도록 냉각시키면서 톨루엔의 융점보다 높은 $140^\circ C$ 에서 24시간 이상 끓이면서 미가교 성분이 추출되도록 하였다. 미가교 성분이 추출된 시료를 진공오븐에서 $50^\circ C$ 의 온도로 2시간 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후, 추출 전의 무게와 비교하여 겔화율을 산출하였다.

2.2.2. 산소지수 측정

산소지수법에 의한 난연성 평가는 KS M 3032 및 ISO 4589의 시험방법에 따라 측정하였다[10-11]. 투명한 통 안에 산소의 농도를 설정하여 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지한 다음 수직으로 시험편을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 갈 때의 산소 농도를 측정하였고 아래의 관계식을 이용하여 산소지수를 구하였다.

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

$[O_2]$: 산소유량(l/min)

$[N_2]$: 질소유량(l/min)

2.2.3. 파단시 연신율 측정

방사선 열화에 따른 PE-Mg(OH)₂의 파단시 연신율의 측정은 인장시험기(Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 638 규정에 의거하여[7] dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10⁵ MPa의 압력으로 고정시킨 후 시편이 파단할 때까지 인장시켜 아래의 식과 같이 시편의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다. PE-Mg(OH)₂의 인장실험시 Load cell은 500 kg으로 하였으며, Crosshead speed는 50 mm/min으로 하여 시료의 파단시까지 인장시켰다.

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

ε : 파단시 연신율 (%)

L : 파단 후의 길이

L₀ : 초기 길이

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔화율

방사선 가속열화에 따른 PE-Mg(OH)₂의 겔화율 변화를 그림 1에 나타내었다. 방사선 미조사 시료는 그림에서 보다시피 수산화마그네슘의 함량이 증가하더라도 겔화율의 변화가 거의 없는 것으로 보인다. 그러나, N₂, O₂, Air 분위기에서 각각 조사한 시료에서는 수산화마그네슘의 함량이 증가할수록 겔화율이 증가한 것으로 보이지만, 이것은 함량이 높아질수록 수산화마그네슘만큼의 무게 증가로 인한 오차로 볼 수 있다. 따라서 수산화마그네슘의 함량은 겔화율에 큰 영향을 미치지않는 것으로 사료된다.

그러나, 그림 1에서 나타낸 것과 같이 어떠한 분위기 하에서 조사를 수행하는가에 따라 겔화율이 현저하게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. PE에 조사시 라디칼이 생성되어 가교될 때, 질소 분위기 하에서는 생성된 라디칼이 산소와 결합하지 못하고 다시 결합, 가교 하여 더욱 단단한 구조를 만들게 되지만, 산소 분위기 하에서는 생성된 라디칼이 산소와 활발히 결합하여 가교율이 낮아지게 되고, 따라서 질소 분위기보다 겔화율이 낮아지게 되는 것으로 생각된다. 또한, 질소와 산소를 모두 포함하고 있는 공기중에서는 질소와 산소 사이의 값을 갖는 것으로 나타났다.

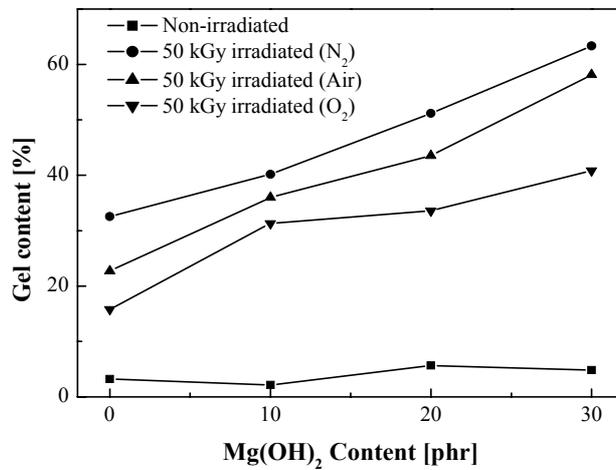


Figure 1. Gel contents of PE-Mg(OH)₂ Mixture Blends.

3.2. 산소지수

난연제를 첨가하지 않은 순수한 PE의 산소지수는 17.1%를 나타내었다. PE에 난연제로 수산화마그네슘을 함량별로 첨가하고 각각의 기체상태에서 조사한 시료들의 산소지수를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에 나타난 산소지수를 살펴보면 기체의 종류에 상관없이 난연제의 함량이 증가하면 산소지수가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 시료의 연소시 난연제로 첨가된 수산화마그네슘의 함량이 증가할수록 수산화마그네슘이 방출하게 되는 결정수의 양이 증가하게 되며 흡수하는 열도 증가하기 때문에 산소지수가 증가하는 것이라

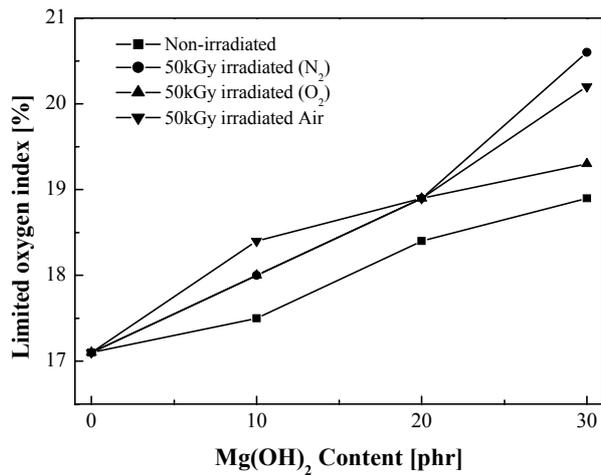


Figure 2. LOI of PE-Mg(OH)₂ Mixture Blends.

할 수 있다. 또한 기체환경에 따른 산소지수의 변화를 살펴보면, 질소분위기와 공기중에서의 산소지수가 산소분위기에서 측정한 산소지수보다 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 질소분위기 하에서 조사한 것보다 산소분위기나, 산소가 포함되어 있는 공기중에서 조사하였을 때 시료의 산화반응이 더 촉진되고, 이로 인하여 활발한 연소반응이 일어나 낮은 산소지수를 나타내는 것으로 사료된다.

3.3. 파단시 연신율

방사선 열화에 따른 PE의 파단시 연신율의 변화를 그림 3에 나타내었다. 수산화마그네슘의 함량이 0에서 20phr로 증가할수록 열화에 따른 파단시 연신율이 급격히 감소하였으며, 30 phr에서는 큰 변화를 보이지는 않았다.

PE의 방사선 열화에 따른 연신율의 감소는 열화에 따라 발생한 측쇄의 절단으로 인해 가교반응을 하여 망상구조를 형성하였으며, 이로 인한 탄성 감소인 것으로 사료된다.

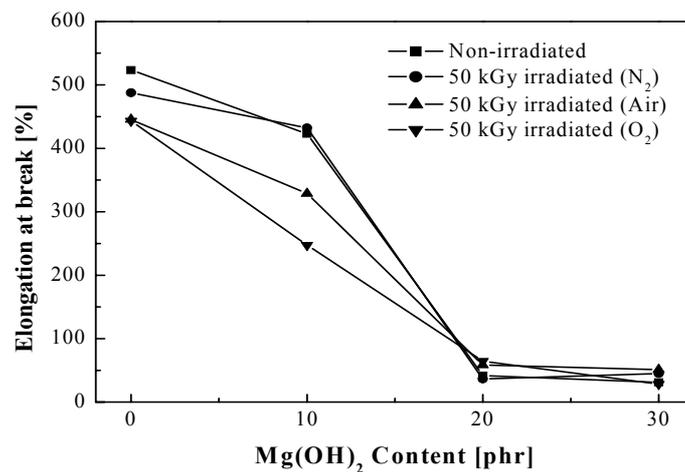


Figure 3. Elongation at break of PE-Mg(OH)₂ Mixture Blends.

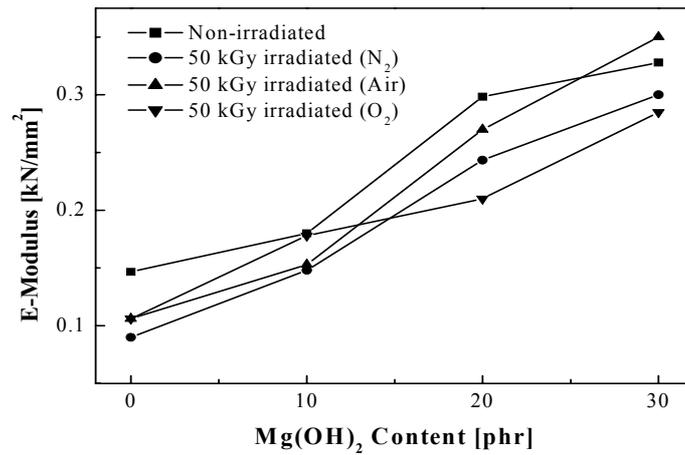


Figure 4. E-Modulus of PE-Mg(OH)₂ Mixture Blends.

4. 결론

본 보고서에서는 고분자 피복재료인 PE에 난연제인 수산화마그네슘을 첨가하여 조사시, 기체 환경과 수산화마그네슘의 함량에 따른 방사선 열화에 대하여 겔화율과 산소지수, 연신율, 탄성율을 측정하여 그 특성을 기술하였다.

PE에 수산화마그네슘의 함량은 겔화율에 크게 영향을 미치지 않지만, 기체 환경에 따라서는 겔화율이 현저하게 변화하는 것을 볼 수 있었다. 질소 분위기에서는 생성된 라디칼이 산소와 반응하지 못하고 다시 가교되어 겔화율이 높아지고, 따라서 라디칼이 산소와 반응 할 수 있는 공기중과 산소분위기에서는 겔화율이 낮아짐을 알 수 있었다.

또한, 산소지수는 수산화마그네슘을 첨가했을 때, 그 함량이 증가할수록 높아지고 질소 분위기 하에서 조사하였을 때 높은 산소지수를 나타내고, 산화반응이 일어날 수 있는 공기중과 산소분위기 하에서는 낮은 산소지수를 나타내었다.

각 기체 환경 하에서 조사한 시료의 연신율을 측정하였다. 방사선 열화를 하였을 때 일어나는 가교반응으로 인하여 PE는 망상구조를 형성하게 되므로, 수산화마그네슘의 함량이 0에서 20phr로 증가하였을 때 연신율이 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

방사선 열화에 대한 PE의 수산화마그네슘 첨가 효과에 대하여 기계적 특성을 관측한 결과, 우수한 난연특성을 갖고 있는 것으로 나타났으며 향후, 더욱 다양한 수산화마그네슘의 함량에 대한 연구를 진행하여야 할 것으로 사료된다.

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. 3-7, Aug. 1985.
- [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 ¹³C 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, '988.
- [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, Modern Plastics, 44 (3), 141, 1966.
- [11] C. P. Fenimore and F. J. Matin, Combustion Flame, 10, 135-139, 1966.