

난연제가 첨가된 Chlorosulfonated Polyethylene의 방사선 열화에 관한 연구

논문
12-10-5

A Study on the Irradiation Aging of Chlorosulfonated Polyethylene Containing Fire Retardant Additives

김기엽*, 김 경**, 김규백***, 류부형***

(Ki-Yup Kim*, Kyung Kim**, Gyu-Baek Kim***, Boo-Hyung Ryu***)

Abstract

Aging effects of ⁶⁰Co γ -ray irradiation on fire retardancy, mechanical and electrical properties of chlorosulfonated polyethylene(CSPE) containing various fire retardant additives such as PbO, Sb₂O₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ were investigated. The fire retardancy improved when the fire retardants are added to the CSPE, the extent of which decreases with an increase of irradiation dosage. It was also found that both mechanical elongation and electrical insulation properties decreases with an increase of irradiation dosage. However, the additives such as Sb₂O₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂ improved high frequency dielectric properties, Sb₂O₃ was found to be the most effective fire retardant in fire retardation of CSPE under ⁶⁰Co γ -ray irradiation environment.

Key Words(중요용어) : Chlorosulfonated Polyethylene(CSPE), Fire Retardants, Irradiation Aging, γ -ray

1. 서 론

원자력 발전소의 주요 안전계통의 케이블에 쓰이는 전기절연용 고분자 물질은 고온 또는 고열과 방사선에 도 쉽게 노출될 수 있어, 전기적 특성 및 내방사선 특성이 우수해야 함은 물론이고[1], 화재가 발생하였을 경우 화재의 파급을 억제할 수 있도록 난연성의 확보에 대해서도 충분히 고려하여야 미국의 Browns Ferry 원자력 발전소의 경우와 같은 케이블 화재로 인한 중대한 원자력 발전소 사고를 예방할 수 있다[2].

난연성을 지닌 고분자 물질 중 Chlorosulfonated Polyethylene(이하 CSPE라 함, 상품명 :

Hypalon-40*)은[3, 4] 폴리에틸렌에서 수소원자의 일부를 Cl과 SO₂Cl로 치환한 것으로 다른 고분자 절연재료에 비하여 난연성과 내방사선성이 비교적 우수하고 가공성이 양호하기 때문에 열과 화염을 직접적으로 받을 수 있는 많은 위험한 장소, 예를 들면 발전소의 배전반과 케이블이 한곳으로 집중되어 있는 지역 특히, 난연성과 내방사선성이 동시에 요구되는 원자력 발전소의 케이블 피복재로 많이 사용되고 있다. 그러나, 원자력 발전소의 주요 안전계통의 전력 케이블은 고선량의 방사선 구역에 설치되어 사용되기 때문에 방사선 피폭에 의한 재료의 열화가 급속히 진행되어 난연성의 저하를 촉진시킬 수 있다[5, 6]. CSPE의 난연성에 관한 현재까지의 연구에서는 일반적으로 재료표면의 착화와 연소의 용이성을 나타내주는 산소지수(Limited Oxygen Index : LOI)만을 분석, 평가하였으나 열분해 안정성의 지표가 될 수 있는 분해개시온도(Decomposition Onset Temperature : DOT)를 포함하여 평가하지 않았으며, 방사선 조사에 따른 CSPE의 표면 난연성과 열분해 안정성의 열화를 평가한 연구는 미흡한 실정이다.

* : 한국원자력연구소 방사선용융연구팀
** : LG전선주식회사 연구소
*** : 동국대학교 자연과학대학 안전공학과
(경북 경주시 석장동 707번지, Tel : 0561-770-2254, Fax : 0561-770-2525, E-mail : bhryu@mail.donguk.ac.kr)
1999년 8월 16일 접수, 1999년 10월 7일 심사완료

따라서, 본 연구에서는 일반적으로 사용되는 난연성 절연재료인 CSPE 중 염소함량이 35%인 Hypalon-40[®]에 난연성을 갖는 무기난연제인 PbO, Sb₂O₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂를 각각 첨가하여 염소(Cl) 및 황(S)과 무기난연제의 공동상승효과(Synergy effect)로 인한 난연성의 향상을 피한 후, Co⁶⁰-γ선을 조사하여 무기난연제를 첨가한 CSPE의 표면 난연성 및 열분해 안정성과 전기, 기계적 특성의 열화에 미치는 방사선 조사 영향을 평가하여 내방사선성을 갖는 난연성 절연제의 개발을 위한 기초 자료로 제공하고자 하였다.

2. 시편의 제작 및 실험

1. 시편의 제작 및 방사선 조사

1) 시편의 제작

본 연구에서는 CSPE에 난연성 첨가제인 금속수산화물 등을 첨가했을 때, 난연성 및 전기, 기계적 특성의 방사선 조사에 의한 열화효과를 금속수산화물의 종류에 따라 검토하기 위해, 현재 전력 케이블의 난연성 절연재료로 많이 사용되고 있는 CSPE(Cl : 35wt%, S : 1wt% 함유, 상품명 : Hypalon-40[®])에 Table 1의 조성에 따라 산화방지제인 Poly [2,2,4-tri-methyl]-1,2-dihydroquinoline(상품명 : Kumanox RD[®]), 가교제와 가교촉진제로 MgO와 Dibenzothiazyl-disulfide(상품명 : DM[®])을 첨가하고 여기에 각종 난연제(금속수산화물 등)를 50phr(parts per hundred resins)씩 첨가하여 로울러 밀(Roller-mill)을 사용해서 40℃에서 30분간 혼합하고 상온에서 약 6시간동안 안정시킨 후, 가교제의 분해와 가교반응이 충분히 일어나도록 하기 위해 170±2℃의 프레스에서 20분간 가교시켜서 두께 1mm의 sheet형태로 가공하였다.

가교시킨 두께 1mm의 sheet를 사용하여 난연특성, 전기적 특성, 기계적 특성 측정용 시편을 각각 다음과 같이 제작하였다.

산소지수(LOI) 측정용 시편은 120×60mm의 장방형, 분해개시 온도(DOT) 측정용은 시차주사열량계(DSC)의 pan의 크기를 고려하여 중량 2mg 정도로 절단하여 시편으로 사용하였다. 전기특성 중 체적저항률 측정용은 지름 70mm의 원형, 교류 절연내력과 고주파 유전특성 측정용은 각각 30×30mm로 절단하고 고주파 유전특성 측정용 시편에는 실크스크린 인쇄를 통해 양면에 20×20mm로 Silver Paste를 인쇄하여 전극을 형성하였다. 기계적 특성인 인장강도와

파단시 연신율을 측정하기 위한 시편은 ASTM Standard D638의 [7] 기준에 따라 가공하였다.

Table 1. Formulation of CSPE specimens [phr]

번호 배합제	CSPE 1	CSPE 2	CSPE 3	CSPE 4	CSPE 5	CSPE 6
Hypalon-40 [®] (Cl:35, S:1)	100	100	100	100	100	100
PbO	-	50	-	-	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	50	-	-	-
Al(OH) ₃	-	-	-	50	-	-
Mg(OH) ₂	-	-	-	-	50	-
Ca(OH) ₂	-	-	-	-	-	50

*All specimens containing : KumanoxRD[®] of 2phr, DM[®] of 2.5phr and MgO of 20phr

2) 방사선 조사

시편의 방사선 조사는 한국원자력연구소 대단위조사시설의 10,000 Ci Co⁶⁰-γ 선원을 사용하였으며, 실온, 공기 중에서 일정한 선량률로 조사하여 각각의 시편에 100, 200, 400, 600, 800, 1000kGy의 선량이 조사되도록 조사시간을 조절하였다.

2. 실험 장치 및 방법

1) 난연특성 시험

고분자 재료의 난연특성을 시험하는 방법은 산소지수법, 표면연소성 시험법, 매연밀도 측정법 등 재료의 연소성을 시험하는 방법[6, 8]과 시차주사열량(DSC) 분석을 통해 산화유발온도(OIT) 및 분해개시온도(DOT)를 측정하여 재료의 열분해 및 산화 특성을 분석하는 열분석법[9, 10] 등의 방법이 사용되고 있으나, 본 연구에서는 시편의 화학 용이성과 열분해 특성을 측정하여 첨가제의 종류에 따른 CSPE의 난연특성을 분석하기 위해 산소지수(LOI)와 분해개시온도(DOT)를 측정하였다.

산소지수 측정장치(Yasuda Seiki, Model : 214)의 연소원통 내에 시편을 고정시키고, 질소-산소의 유량을 조절하여 시편의 연소를 지속시키는 데 필요한 최소의 산소유량과 질소유량을 측정하여 다음식(1)에 따라 산소지수를 계산하였으며, 3회의 측정치를 평균하여 그 시편의 산소지수(LOI)로 하였다.

$$\text{산소지수(LOI)} = \left(\frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \right) \times 100 \quad (1)$$

DOT는 열 분석기인 시차주사열량(DSC) 분석기(TA Inst., Model : TherMold DSC 4000)의 Oxidized Copper Pan에 CSPE시편(약 2mg 정도)을 장치하고 10°C/min의 속도로 50~300°C까지 온도를 상승시키면서 열 산화, 분해가 시작되는 온도를 측정하였다.

2) 기계적 특성 시험

CSPE의 기계적 특성 변화는 ASTM D638의 [7] 기준에 따라 시편의 파단시 인장강도(Tensile Strength)와 연신율(Elongation at Break)을 측정하였다. 시편 양끝을 인장시험기(Instron Testing, Model 6022)의 Pneumatic Jaw에 공기압력 $3 \times 10^5 \text{Pa}$ 로 장착시킨 후, 500mm/min의 속도로 인장시험을 하여 파단시 인장강도를 측정하고 이때의 시편의 길이(l_1)와 초기 길이(l_0)를 적용하여 식(2)에 의해 연신율(Percentile Elongation)을 구하였다.

$$\text{연신율(\% Elongation)} = \left(\frac{l_1 - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

3) 전기적 특성 시험

난연제가 첨가된 CSPE의 방사선 조사에 따른 전기적 특성 변화를 검토하기 위해 각각의 시편에 대하여 체적저항률(Volume Resistivity : ρ_v), 교류 절연파괴전계(AC Breakdown Strength : E_{BD}), 고주파 정전용량(C_{HF}) 및 유전손실계수(D_{HF})를 측정하였다.

체적저항률(ρ_v)은 지름 70mm로 절단한 시편을 Resistivity Test Fixture (Keithley, Model 8009)의 상·하부전극(직경=60mm)사이 에 장치하고 실온에서 Electrometer & High Resistance Meter (Keithley, Model 6517A)를 사용하여 측정하였다. 교류 절연파괴 전계(E_{BD})는 1차전압 : 100V, 2차전압 : 0~50kV, 60Hz 경계의 교류 내압시험장치(京南電氣(日), Model YPS-55M)를 사용하여 연면방전의 영향을 최소화하기 위해 Silicone Oil 중에 시편을 장치하고 절연 파괴전압과 두께를 측정하였으며, 각각의 시편에 대하여 5회씩 측정하여 평균을 취하였다.

Impedance/gain-Phase Analyzer(Hewlett-Packard, Model 4194A)를 사용하여 실온에서의 고주파 정전용량(C_{HF})과 유전손실계수(D_{HF})를 측정하였으며, 측정시 $1.5 \times 10^{-2} \text{V}$ 의 교류신호(Vosc)를

두께 1mm, 전극면적이 400mm²인 시편에 인가하고 주파수를 100Hz~10MHz로 변화시키면서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

1. 난연특성의 변화

Fig. 1은 Hypalon-40[®]에 산화방지제와 가교제만을 첨가하여 가교시킨 시편[CSPE-1]과 무기난연제인 PbO[CSPE-2], Sb₂O₃[CSPE-3], Al(OH)₃[CSPE-4], Mg(OH)₂[CSPE-5], Ca(OH)₂[CSPE-6]를 각각 50phr씩 첨가한 CSPE시편의 방사선 조사에 따른 산소지수(LOI) 변화를 측정된 결과이며, Fig. 2는 동일한 시편들의 분해개시온도(DOT) 변화를 측정된 결과이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 Ca(OH)₂가 첨가된 [CSPE-6]을 제외한 난연제 첨가 시편들에서는 미첨가 시편에 비해 산소지수(LOI) 값이 크게 나타나고 있다. 그러나, [CSPE-6]은 LOI값이 방사선 조사 선량의 증가에 크게 영향을 받지 않고 비교적 일정한 경향을 보이고 있지만 방사선 조사전의 측정결과 [11]와 같이 난연제 미첨가 시편에 비해 낮은 값을 나타내고 있다. 조사선량 200~300kGy까지는 선량의 증가에 따라 LOI가 6~10% 정도의 증가를 보이다가 400[kGy] 이후에서 포화하거나 약간 저하하는 경향을 보였지만 선량 증가에 따른 LOI저감 비율이 미첨가 시편에 비해 현저히 감소하였다.

일반적으로 방사선 조사선량이 증가하면 CSPE의 축쇄 절단과 절단된 유기성분의 휘발량이 증가하여 LOI값이 낮아지므로 표면 연소가 용이할 것으로 생각할 수 있지만, 무기질 난연제인 PbO[CSPE-2], Sb₂O₃[CSPE-3], Al(OH)₃[CSPE-4], Mg(OH)₂[CSPE-5]를 첨가한 CSPE시편에서 0~200kGy까지 산소지수가 급증하는 경향을 나타내는 것은 첨가된 난연제가 분자쇄에 결합되어 있거나, 축쇄로부터 절단되어도 휘발하지 않고 잔류하는 양이 상대적으로 다른 시편에 비해 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 이해할 수 있다[12].

200[kGy] 이상의 조사선량에서 [CSPE-1]과 Ca(OH)₂를 첨가한 시편[CSPE-6]을 제외한 시편의 LOI 값이 포화하는 경향을 보이는 이유는 난연제 미첨가 시편[CSPE-1] 또는 [CSPE-6]에서는 조사선량 증가에 따라 축쇄 또는 주쇄의 절단이 증가하는 반면에 이들의 시편에서는 첨가된 무기성분들의 영향으로 분자쇄 절단을 억제하는 효과가 강하게 나타나기 때문으로 생각된다[13].

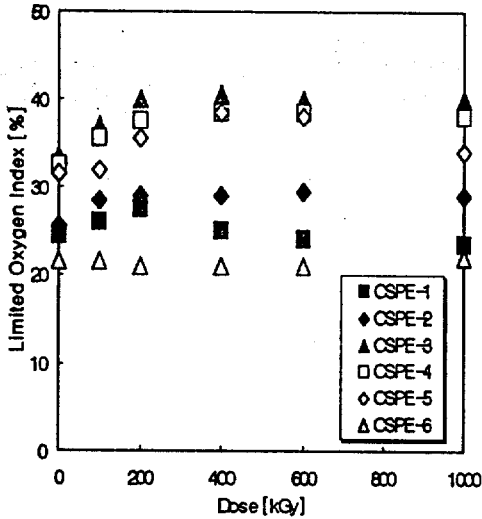


Fig. 1. Irradiation effect of LOI for various CSPE

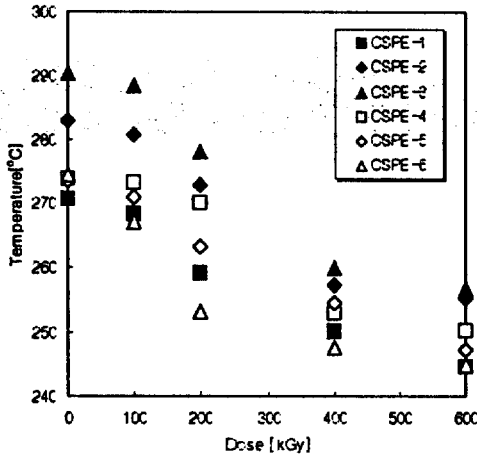


Fig. 2. Irradiation effect of DOT for various CSPE

Fig. 1의 LOI 측정결과만을 비교해보면 일반적으로 난연제를 첨가한 시편에서는 조사선량 증가에 따라 LOI가 증가하여 난연성이 향상된 것과 같이 보이지만 Fig. 2에서 보는 바와 같이 분해개시온도(DOT)가 낮아져서 열에 의한 고분자 재료의 산화 및 분해 안정성이 낮아지므로, 난연성의 종합적인 평가는 LOI 특성과 함께 분해개시온도(DOT) 특성도 동시에 평가하여야 한다.

Fig. 2에서 난연제가 첨가된 [CSPE-2, 3, 4, 5]는 Fig. 1의 산소지수(LOI) 특성의 경우와 같이 전반적으로 난연제 미첨가 시편에 비해 DOT 값이 크게 나타나고 있지만, 400kGy까지는 조사선량의 증가에 따라 DOT가 현저하게 감소하는 경향을 보이고 400kGy 이후에서는 포화되는 경향을 나타내고 있다.

이것은 조사선량의 증가에 따라 CSPE 축쇄의 절단, 붕괴량의 증가로 유기성분의 발생량이 증가하여 휘발, 분해가 쉽게 되기 때문에 낮은 온도에서 분해개시가 일어나지만, 400kGy 이후에서는 절단된 유기성분의 량이 포화되는 반면에 첨가된 무기성분들의 효과로 분자쇄의 절단이 억제되기 때문으로 생각된다[12, 13].

Fig. 1의 LOI 특성과 Fig. 2의 DOT 특성에 대한 방사선 조사효과를 복합적으로 고려할 경우, 무기난연제가 첨가된 CSPE에서는 방사선 조사선량의 증가에 따라 LOI가 증가하여 재료의 표면 착화 및 연소용이성은 어느 정도 저하하지만 열에 의한 산화 및 분해 개시온도가 현저하게 낮아지므로 전체적인 난연 특성은 저하하는 것으로 이해할 수 있다.

그러나, 방사선 조사에 따른 난연특성의 열화가 가장 적은 즉, 가장 우수한 난연효과를 나타내는 무기질 첨가제는 Sb_2O_3 인 것으로 확인되었다.

2. 인장특성의 열화

CSPE의 기계적 인장특성을 평가할 수 있는 요소인 인장강도와 연신율에 대한 방사선 조사열화 효과를 첨가제의 종류별로 나타낸 것이 Fig. 3과 Fig. 4이다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 모든 시편에서 인장강도가 0~200kGy까지는 급격히 증가하고 200~400kGy에서 급격한 감소한 후, 400kGy 이상의 선량에서는 대체로 포화하는 경향을 보이고 있다. 특히, 무기난연제를 첨가한 시편[CSPE-2~CSPE-6]의 인장강도가 200kGy 이하의 저선량 영역에서는 미첨가 시편[CSPE-1]에 비해 낮은 값을 나타내고 있지만 200kGy 이상의 고선량 영역에서는 비교적 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

따라서, 조사선량의 전 영역에 대한 인장강도의 변화를 고려해 볼 때 Sb_2O_3 [CSPE-3], $Al(OH)_3$ [CSPE-4], $Mg(OH)_2$ [CSPE-5]를 첨가한 시편이 비교적 방사선 조사에 따른 인장강도의 저하가 적은 것으로 볼 수 있다.

CSPE의 인장강도 변화가 위와 같이 나타나는 이유는 0~200kGy에서는 가교로 인한 분자쇄의 결합으로 결정화도가 높아지므로 시편이 연성에서 취성으로

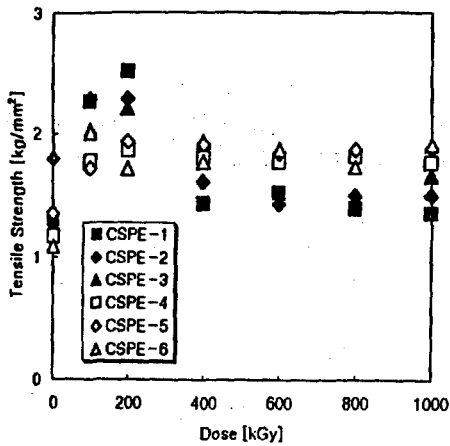


Fig. 3. Irradiation effect of tensile strength for various CSPE

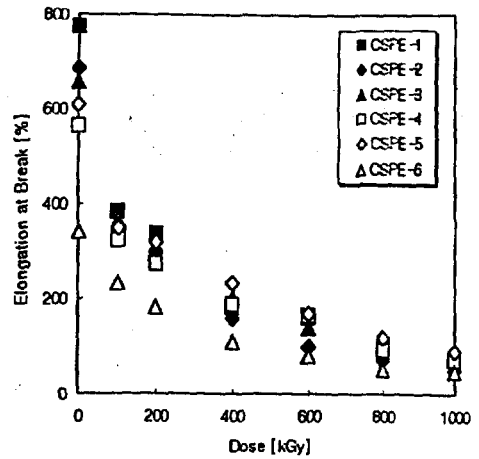


Fig. 4. Irradiation effect of elongation at break for various CSPE

로 변화하여 인장강도가 크게 증가하지만 200~400 [kGy]의 영역에서는 조사선량의 증가에 따라 가교 결합되었던 측쇄와 주쇄의 붕괴와 절단현상이 증가하므로 인장강도가 급격히 감소하며 400[kGy] 이상에서는 분자쇄 붕괴, 절단현상의 포화로 인해 인장강도의 감소 비율이 급격히 줄어든 것으로 사료된다[14].

방사선 조사에 따른 CSPE의 파단시 연신율을 변화는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 0~100[kGy]까지 연신율이 급격하게 감소한 후, 선량 증가에 따라 거의 일정한 비율로 연신율이 저하하여 800[kGy] 이후부터는 포화하기 시작하는 경향을 나타내고 있다. 한편, 난연제를 첨가한 시편의 연신율이 대체적으로 미첨가 시편에 비해 작은 값을 갖는 것으로 나타나고 있지만 Sb_2O_3 [CSPE-3], $Al(OH)_3$ [CSPE-4], $Mg(OH)_2$ [CSPE-5]를 첨가한 CSPE시편에서 방사선 조사에 따른 연신율의 감소 정도가 상대적으로 적은 것을 확인하였다. 이러한 연신율의 저하현상은 방사선 조사에 따라, 시편이 가교되어 취성으로 변하면서 탄성을 잃게 되거나 분자쇄 절단현상으로 인한 탄성의 상실 특히, CSPE에 탄성을 부여하던 Cl과 SO_2Cl 성분의 절단에 따른 탄성의 상실이 원인이 되어 일어나는 것으로 볼 수 있다[15].

인장강도 및 연신율의 변화를 종합해보면, 방사선 조사시 CSPE의 기계적 인장특성 열화가 비교적 적은 무기난연제는 Sb_2O_3 , $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ 이며, 이 중에서 $Mg(OH)_2$ 가 가장 양호한 내방사선 효과를 나타내는 것으로 확인되었다.

3. 전기적 특성의 변화

방사선 조사에 의한 CSPE(Hypalon-40*)의 절연 및 유전특성 열화에 대한 무기난연제 첨가 효과를 고찰하기 위하여, 난연제 미첨가 시편과 첨가제의 종류가 다른 각각의 시편에 대하여 조사선량과 체적저항률(ρ_v), 고주파정전용량(C_{HF}) 및 유전손실계수(D_{HF}), 절연파괴 전계(EBD)의 관계를 측정, 분석하였다.

1) 체적저항률

Fig. 5는 방사선 조사에 따른 CSPE의 체적저항률(ρ_v)의 변화를 첨가제의 종류별로 표시한 것이며, 그림에서 보는 바와 같이 $Al(OH)_3$ [CSPE-4]를 제외한 난연제 첨가시편들의 체적저항률이 미첨가 시편에 비해 크거나 비슷한 값을 나타내고 있어 무기성분의 첨가로 인해 CSPE의 체적저항률의 방사선열화 특성이 개선되었음을 알 수 있다.

난연제를 첨가하지 않은 [CSPE-1]과 난연제 첨가 시편 중 PbO [CSPE-2], $Ca(OH)_2$ [CSPE-6]를 첨가한 경우에는 조사선량의 증가에 따라, 0~200 [kGy]까지는 체적저항률의 감소 비율이 작지만 200~600[kGy] 사이에서는 체적저항률이 급격히 감소한 후 600[kGy]이상에서는 포화되는 경향을 나타내었다. Sb_2O_3 [CSPE-3]; $Mg(OH)_2$ [CSPE-5]가 첨가된 시편은 400[kGy]까지는 체적저항률의 감소가 다른 시편들에 비해 상대적으로 매우 적으며 400~600[kGy]이후 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같은 경향을 나타내는 것은 0~200[kGy]에

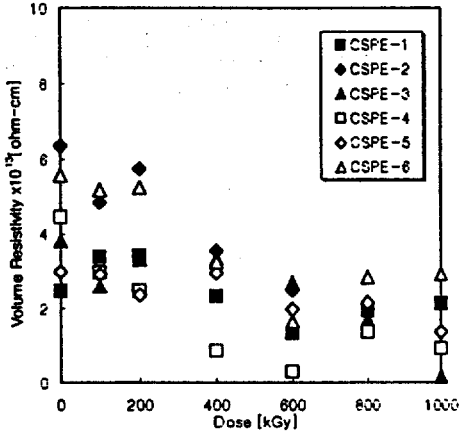


Fig. 5. Irradiation effect of ρ_v for various CSPE

서는 방사선 조사에 의한 축쇄나 주쇄의 붕괴, 절단보다 오히려 가교반응이 우세하거나 비슷하기 때문에 체적저항에 큰 변화를 보이지 않지만 조사선량이 200[kGy] 이상으로 증가함에 따라 절단 또는 붕괴의 정도가 가교현상에 비해 점점 증가하므로 시편 내부에 생성되는 Carrier, 가스 기포, 불순물, 도전성 이온의 급격한 증가로 체적저항이 크게 감소하며, 600[kGy] 이상의 영역에서는 분자쇄의 절단과 붕괴현상이 감소하거나 포화하기 때문에 체적저항이 포화되는 경향을 나타내는 것으로 이해할 수 있다[16].

그러나, $Al(OH)_3$ 를 첨가한 [CSPE-4]의 경우에는 400[kGy] 이하의 저선량 영역에서도 조사선량의 증가에 따라 체적저항이 급격히 감소하여 난연제 미첨가 시편에 비해 매우 낮은 값을 나타내고 있어 방사선 조사에 따른 열화가 매우 심한 것을 확인할 수 있다.

2) 고주파 정전용량 및 유전손실계수

Fig. 6은 방사선 조사에 따른 CSPE시편의 고주파(1MHz) 정전용량 및 유전손실계수의 변화의 측정 결과를 첨가한 난연제의 종류별로 표시한 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 난연제 첨가여부에 관계없이 조사선량의 증가에 따라 CSPE 시편들의 정전용량(C_{HP})은 증가하고 유전손실계수(D_{HP})는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 난연제 첨가로 인해 대부분의 시편들에서 미첨가 시편인 [CSPE-1]에 비해 정전용량이 증가하고 유전손실계수가 감소하는 고주파 유전특성의 개선 효과가 나타나고 있음을 알 수 있다.

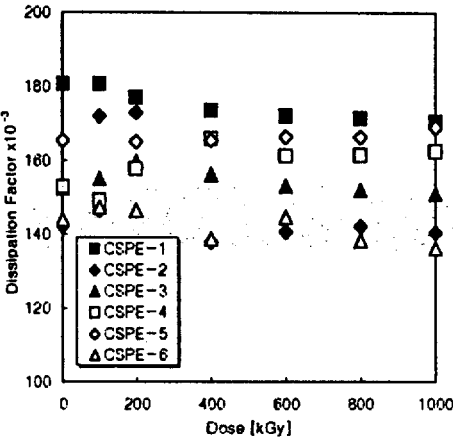
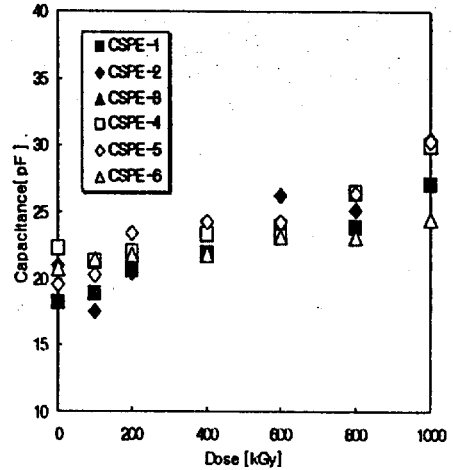


Fig. 6. Irradiation effect of C_{HP} and D_{HP} for various CSPE

이와 같은 개선효과는 무기난연제를 첨가함으로써 CSPE에서 방사선 조사에 의한 유기 휘발성분의 붕괴, 절단에 따라 생성되는 도전성 Carrier의 발생을 억제하거나 이들과 결합, 중화하기 때문으로 이해할 수 있다[17]. 특히, PbO 가 첨가된 [CSPE-2]를 제외한 Sb_2O_3 [CSPE-3], $Al(OH)_3$ [CSPE-4], $Mg(OH)_2$ [CSPE-5], $Ca(OH)_2$ [CSPE-6]와 같이 과산화기 또는 수산기(OH)를 포함하는 난연제를 첨가한 시편에서 고주파 유전특성의 개선효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

3) 교류 절연파괴 전계

방사선 조사에 따른 CSPE의 교류 절연파괴 전계 (EBD)의 변화를 Fig. 7에 첨가한 난연제의 종류별로 표시하였다.

첨가제의 종류 또는 첨가 여부에 관계없이 모든 시편에서 방사선 조사선량의 증가에 따라 절연파괴 전계의 크기가 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이와 같은 경향은 체적저항율의 변화에서 검토한 바와 같이 방사선 조사에 의해 CSPE의 분자쇄 절단 또는 붕괴에 기인하는 도전성 Carrier, 가스 기포, 불순물 및 이온 등의 생성량이 증가하기 때문으로 생각할 수 있다[16].

다만, 난연제 미첨가 시편인 [CSPE-1]과 PbO를 50phr 첨가한 [CSPE-2]에서는 200[kGy] 이하의 저선량 영역에서 가교현상이 분자쇄 절단현상보다 우세하여 절연파괴 전계의 크기가 증가하지만 200[kGy] 이상의 고선량 영역에서는 다시 감소하는 경향을 보였다.

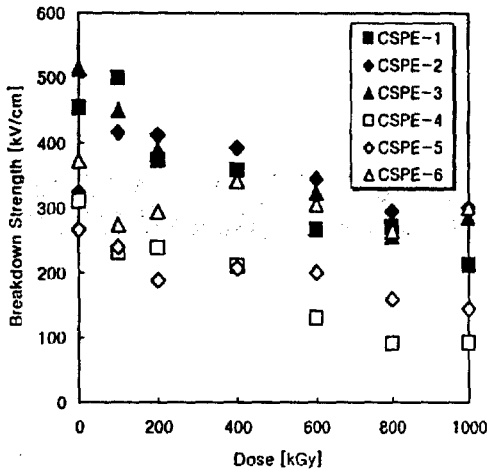


Fig. 7. Irradiation effect of EBD for various CSPE

무기난연제 중 PbO[CSPE-2], Sb₂O₃[CSPE-3]를 첨가한 시편은 선량에 관계없이 미첨가 시편에 비해 절연파괴 전계가 대체로 같거나 높은 값을 나타내고 있어 난연제 첨가로 절연특성 즉, 절연파괴 특성이 다소 개선되었음을 알 수 있다. 그러나, 수산기(OH)를 포함하는 난연제인 Al(OH)₃[CSPE-4], Mg(OH)₂[CSPE-5], Ca(OH)₂[CSPE-6]를 첨가한 시편은 미첨가 CSPE에 비해 절연파괴 전계가 낮은 값을 갖는 것으로 보아 수산기를 포함하는 난연제의 첨가는 절연파괴 특성을 저하시키는 효과를 나타

내는 것으로 사료된다.

Fig. 5, 6, 7에 나타난 CSPE의 전기적 특성의 열화에 미치는 방사선 조사효과를 비교해보면, Sb₂O₃[CSPE-3], Mg(OH)₂[CSPE-5]가 첨가된 시편은 체적저항율의 감소가 다른 시편들에 비해 상대적으로 매우 적고 PbO[CSPE-2], Sb₂O₃[CSPE-3]를 첨가한 시편은 난연제 첨가로 절연특성 즉, 절연파괴 특성이 개선되었으며, Sb₂O₃[CSPE-3], Al(OH)₃[CSPE-4], Mg(OH)₂[CSPE-5], Ca(OH)₂[CSPE-6]와 같이 과산화기 또는 수산기(OH)를 포함하는 난연제를 첨가한 시편에서 고주파 유전특성의 개선효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 위와 같은 검토 결과를 종합해 볼 때, 방사선 조사시 CSPE의 전기적 특성 열화를 가장 적게 하는 즉, 내방사선성이 가장 우수한 무기질 난연제는 Sb₂O₃인 것으로 확인되었다.

4. 결 론

난연성 절연피복재인 Chlorosulfonated Polyethylene(CSPE)에 무기난연제를 첨가한 후 방사선 조사에 의한 난연특성과 기계, 전기적 특성의 열화 효과를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 무기난연제가 첨가된 CSPE에서는 방사선 조사시 축쇄 절단과 유기성분의 휘발로 인해 LOI가 증가하여 재료 표면의 착화와 연소의 용이성은 억제되지만 열에 의한 산화 및 분해 개시온도가 현저하게 낮아지므로 전체적인 난연특성은 조사선량의 증가와 더불어 저하하였다.
- 2) CSPE의 인장강도 및 연신율은 저선량 영역에서는 결정화도가 높아지므로 시편이 취성으로 변화하여 인장강도가 크게 증가하고 연신율이 감소하지만 조사선량의 증가에 따라 분자쇄의 붕괴, 절단 현상이 증가하여 인장강도와 연신율이 저하하였다.
- 3) 방사선 조사에 따른 축쇄나 주쇄의 붕괴, 절단으로 도전성 Carrier, 가스 기포, 불순물 및 이온 등의 생성량이 증가하기 때문에 조사선량의 증가에 따라 CSPE의 체적저항율과 교류 절연파괴 전계 값은 감소하지만 PbO와 Sb₂O₃를 첨가한 시편은 미첨가 시편에 비해 절연특성이 개선되었다.
- 4) Sb₂O₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂와 같이 과산화기 또는 수산기(OH)를 포함하는 난연제를 첨가한 시편에서는 무기난연제의 첨가로 고주파 유전특성에 대한 내방사선성의 개선효과

가 나타났다.

- 5) 내방사선성이 가장 양호한 무기난연제는 Sb_2O_3 인 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] IEEE Std. 383-1971, "IEEE Standard for Type Test of Class 1E Electric Cables, Field Splices, and Connections for Nuclear Power Generating Stations", IEEE, 1975.
- [2] U. S. Nuclear Regulatory Commission, "Fire Protection Guidelines for Nuclear Power Plants", US NRC Regulatory Guide 1.120, Rev. 1, Washington D.C., 1977.
- [3] 金鳳洽, 電氣·電子材料, 文運堂, pp. 36~46, 1985.
- [4] 睦演洙 외, 化學安全工學, 東和技術, pp. 185~192, 1996.
- [5] Noreman Grassie, *Polymer Degradation and the Fire Hazard*, 30, pp. 3~12, 1990.
- [6] Young-II Mok, A Review of the Flame Retardation of Flammable Polymer, *化學工學*, Vol.15, No.4, pp. 211~224, 1977.
- [7] ASTM Std. D638, "Standard Test Methods for rubber properties in tension", *Ann. Book of ASTM Standards*, Vol. 9, Sec. 9.02, ASTM, 1983.
- [8] 洪允命, 鄭國三, 안전공학실험, 동화기술, pp. 37~46, 1991.
- [9] 金勝在, 徐聖奎, 기기 분석, 동화기술, pp. 446~449, 1995.
- [10] 배현재, 電氣·電線·絶緣材料, LG전선연구소, pp. 138~140, 1987.
- [11] 류부형, 김기엽, "CSPE의 난연, 기계 및 전기적 특성에 미치는 무기질 첨가제의 효과", *동국논집*, 제18집, 자연과학편, pp. 119~138, 동국대학교, 1999, 8.
- [12] J. Rychly et. al., "Use of Thermal Methods in the Characterization of the High-Temperature Decomposition and Ignition of Polyolefines and EVA Copolymers Filled with $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, and $CaCO_3$ ", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 30, pp. 57~72, 1990.
- [13] J. T. Yeh et. al., "Combustion of Polyethylene Filled with Metallic Hydroxides and Crosslinkable Polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 50, pp. 229~234, 1995.
- [14] R. L. Clough, "Aging Effects on Fire-Retardant Additives in Polymers", *Journal of Polymer Science*, Vol. 21, pp. 767~780, 1983.
- [15] M. S. Karaivanona, K. M. Gjurova, "Non-Halogen-Containing Flame-Retardant Ethylene-Propylene Copolymer Compositions for Cable Insulation with Nitrogen and Sulfur-Containing Fire Retardants", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 63, pp. 581~588, 1996.
- [16] W. Tillar Shugg, *Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials*, pp. 26~34 and pp. 121~122, V. N. Reinhold, 1986.
- [17] J. R. Laghari, A. N. Hammoud, "A Brief Survey of Radiation Effects on Polymer Dielectrics", *IEEE Trans. on NS*, Vol. 37, No. 2, pp. 1076~1083, 1990.