

## Chlorosulfonated Polyethylene의 난연성 향상에 관한 연구(I)

김규백, 이 청, 신희경, 류부형  
동국대학교 안전공학과

### 1. 서론

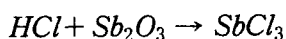
난연성을 지닌 고분자 물질중 Chlorosulfonated Polyethylene(CSPE; Hypalon)은 Polyethylene에 염소와 황을 첨가한 것으로 염소를 첨가함으로써 기름과 화염에 대한 저항성을 향상시키고, 황 또한 기름, 화염에 대한 저항을 향상시킬 뿐 아니라 인장강도를 크게 해서 기계적 강도를 향상시킨 것이다.

CSPE는 염소량의 등급에 따라 Coating재료, 호스 구조재, Wire와 Cable의 피복재료등 여러 가지 용도로 많이 쓰이고 있으며 특히 염소함량이 35%인 CSPE(Hypalon-40)의 경우 열저항과 압출 특성이 우수하기 때문에 Cable의 피복재료로 많이 쓰이고 있다.

본 연구에서는 일반적으로 사용되는 난연성 절연재료인 CSPE(Hypalon-40)에 난연제인 PbO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>를 각각 첨가하여 염소, 황과 무기질 첨가제의 상승(동반)효과로 인한 난연성의 향상을 꾀하였으며, 첨가제 종류에 따른 난연성 뿐만 아니라 전기적, 기계적 특성변화를 비교 평가하여 전기절연용 CSPE의 난연성 향상에 가장 우수한 첨가제를 선정하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

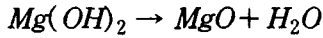
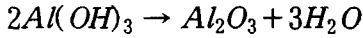
### 2. 관계 이론

고분자 재료에 난연특성을 부여하거나 향상시키는 방법중 대표적인 것으로 난연특성을 지닌 첨가제, 즉 인, 질소, 할로젠을 함유하고 있는 난연제를 가연성 고분자에 첨가하는 것이다. 또한, 할로젠을 함유하고 있는 첨가제와 다른 첨가제를 동시에 첨가하면 첨가제들 사이의 상승효과(Synergy Effect)로 인해 더욱 우수한 난연특성을 나타내게 된다. 이러한 상승효과를 얻을 수 있는 대표적인 것이 할로젠-안티몬을 동시에 첨가한 경우이다. 그 예로 Polyethylene에 염소와 안티몬이 함께 첨가될 경우 다음과 같은 반응을 하여 상승효과를 나타낸다.



Cl만이 첨가될 경우 HCl에 의해 연소를 차단하는 막을 형성하지만 안티몬이 첨가될 경우 SbCl<sub>3</sub>와 같은 더욱 무거운 기체를 생성하여 연소를 차단하는 막을 형성하게 된다. 이러한 막은 Polyethylene의 표면에 증착하여 산소를 차단하는 역할을 한다.<sup>1)</sup> 그러나, 할로젠 원소를 함유한 난연제는 난연효과는 크지만 연소

과정에서 인체에 유해한 독성을 가진 다량의 유독성 부식 가스를 발생시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법 중 하나가 금속수화물을 첨가하는 것이다. 난연제로 사용되는 대표적인 금속 수화물은  $Al(OH)_3$ , 와  $Mg(OH)_2$ 이다. 이 금속 수화물의 반응 과정은 다음과 같다.



이와 같은 반응에서 금속 수화물의 탈수 반응이 흡열 반응이므로 이 과정에서 연소열이 소모되어 고분자 물질이 냉각되고 열분해를 감소시킨다. 그리고, 산화하여 표면에 생성된  $Al_2O_3$ 나  $MgO$ 가 불꽃에 대한 보호층으로 작용하여 불꽃을 차단하는 역할을 하고 연소열을 흡수하여 증발하는 수분도 가연성 기체들을 희석하여 산소를 차단하는 보호층을 형성하므로 난연 특성이 향상 되는 것이다. 금속 수화물의 종류에 따라 불꽃차단정도, 흡수열과 수분 증발량에 차이가 있으므로 난연성에 차이가 생긴다. 그리고, 이러한 무독성 난연특성을 부여하기 위해서는 금속 수화물의 충전제의 첨가량이 증가되는데 이에 따라 기계적, 전기적 특성이 저하하므로 그 함량에는 한계가 있다.<sup>2),3)</sup>

### 3. 실험

#### (1) 시편의 제작

본 연구에서 사용된 시편은 표 1의 구성에 따라 각종 충전제와 난연제(금속수화물)를 CSPE에 첨가하여 로울러 밀(Roller mill)을 사용하여 95℃에서 20분간 혼합하고 약 6시간동안 방치한 후 Hot Press에서  $170 \pm 2^\circ C$ 로 20분간 경화시켜서 Film형태로 가공하였다. 그리고 경화 가공한 시편을 난연특성, 전기적 특성, 기계적 특성 측정에 알맞은 형태로 각각 제작하였다.

표 1 Formulations of CSPE sample(phr)

번호 배합제	CSPE-1	CSPE-2	CSPE-3	CSPE-4	CSPE-5	CSPE-6	CSPE-7
Hypalon-40 (Cl:35 S:1)	100	100	100	100	100	100	100
Kumanox RD	2	2	2	2	2	2	2
DM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-
MgO	20	20	20	20	20	20	-
PbO	-	50	-	-	-	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	50	-	-	-	-
Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	-	50	-	-	-
Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	50	-	-
Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	50	-

\*Kumanox RD : Antioxidant (poly[2,2,4-tri-methy]-1,2-dihydroquinoline)

\*DM : 가교촉진제 \*MgO : 가교제

## (2) 난연특성 시험

각 시편의 난연 특성은 ASTM D2863<sup>1),4)</sup>에 따른 산소지수법(Limited Oxygen Index)을 이용하였다. 산소지수법은 원통형의 연소용기에 임의의 혼합비를 갖는 산소-질소 혼합기체를 흐르게 하여 시료를 연소시켜, 연소를 지속하는데 필요한 최저 산소농도를 구하는 방법이다. 산소지수는 산소의 유량을  $[O_2]$ , 질소의 유량을  $[N_2]$ 로 나타내면 다음 식과 같이 주어진다.

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

## (3) 전기특성 시험

각 시편의 전기적인 특성을 이해하기 위해 절연내력, 절연저항, 유전손실을 실온에서 측정하였다.

절연내력 측정은 YPS-55M형식(1차전압 100V, 2차 전압 : 0~50KV, 60Hz)의 절연유 내압시험장치를 사용하여 일정한 전압상승율로 전압을 증가시키면서 시편의 절연 파괴전압을 측정하였다. 한 시편에 5번씩 파괴전압을 측정하고 측정된 곳의 두께를 측정하여 그 평균을 구한 후  $V = Ed$ 의 관계를 이용하여 전기의 세기를 구하였다. 시편의 저항은 High Resistance Meter(KEITHLEY 6517A)를 사용하여 체적 저항율을 측정하였고 정전용량(Capacitance;  $C_{HF}$ )과 유전손실계수(Dissipation factor;  $D_{HF}$ )는 Impedance/gain-Phase Analyzer (HP Model 4194A)를 사용하여 측정하였으며 측정 시편은 2×2cm의 전극을 증착하여 사용하였다.

## (4) 기계 특성 시험

기계적 특성은 ASTM D638<sup>5)</sup>에 따라 Instron Testing Model 6022를 사용해 시료의 인장강도와 파단시 연신율을 측정하였다. 시편 양끝을 Instron의 Pneumatic Jaw에 공기 압력  $3 \times 10^5$ MPa로 장착시킨 후 500mm/min의 속도로 파단할 때까지 인장시킨다. 파단시 강도를 측정하여 인장강도로 하고 이때의 시편의 치수와 원래의 시편의 치수를 비교해 연신율을 구한다.

# 4. 실험 결과 및 고찰

## (1) 난연특성

그림 2는 CSPE에 여러 가지 무기 충전제를 함유한 시편의 산소지수 값을 보여준다. 그림 2에서 CSPE-7은 가교제와 무기질 첨가제를 첨가하지 않은 것으로 산소 지수는 23로 측정되어 산소지수 17.3인 PE보다 향상되었다. 즉, 염소로 인한 난연효과로 인해 산소지수가 높아진 것이다. CSPE-7의 시료에 가교제와 가교촉진제를 첨가한 CSPE-1은 CSPE-7보다 산소지수가 약 1.5정도 향상되었고 CSPE-2~6의 시편들은 각기 다른 종류의 무기질 첨가제를 첨가한 것으로  $Ca(OH)_2$ 를 제외하고 모두 난연성이 향상되었다. 특히,  $Sb_2O_3$ 를 첨가한 CSPE-3가 산소지수 33.5로 가장 우수한 난연특성을 나타내었는데 이는  $Sb_2O_3$ 와 Cl의

공동상승작용(Synergy Effect)으로 인한 것으로 사료된다.

금속수화물을 첨가한 CSPE-4~6의 경우에도 각각 32, 31.5로 산소지수가 크게 향상되었는 것을 볼 수 있으며 이것은 염소의 난연효과 뿐만 아니라 금속 수화물의 수분방출 및 연소시 반응으로 생긴  $Al_2O_3$ 나  $MgO$ 가 보호층으로 작용하기 때문이다. 반면,  $Ca(OH)_2$ 의 경우에는 오히려 CSPE-7보다 난연성이 더욱 약해짐을 볼 수 있다.

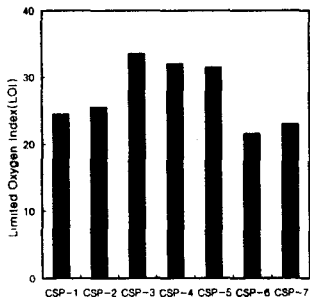


그림 2 무기질 첨가제에 따른 산소지수의 변화

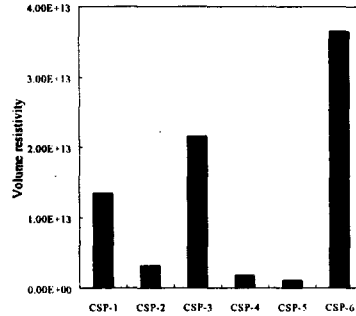


그림 3 무기질 첨가제에 따른 체적 저항율의 변화

## (2) 전기적 특성

그림 3, 4, 5는 무기질 난연제를 첨가한 시편의 체적 저항율, 유전 특성, 절연 내력을 보여준다. 그림 3에서 체적 저항율은  $Sb_2O_3$ 와  $Ca(OH)_2$ 를 첨가한 CSPE-3과 CSPE-6을 제외하고 모두 감소하는 경향을 보였다. 가장 우수한 체적 저항율을 보인 것은 CSPE-6이었고 가장 낮은 것은 CSPE-4와 CSPE-5였다. 그림 4에서와 같이 모든 시편에서 1MHz에서의 유전손실계수는 모두 감소하는 특성을 보였다. 특히, CSPE 3, 4, 5는 무기질 첨가제를 첨가하지 않은 것에 비해 크게 유전손실계수가 감소함을 보였다. 그림 5에서 절연내력은 무기질 첨가제를 첨가하지 않은 것보다 첨가한 것이 저하하는 경향을 보이고 있다. 특히 난연 특성 향상에 뛰어난  $Al(OH)_3$ 와  $Mg(OH)_2$ 을 첨가한 시편은 절연내력의 심각한 감소를 보이고 있고 반면  $Sb_2O_3$ 와  $Ca(OH)_2$ 를 첨가한 CSPE-3과 CSPE-6이 상대적으로 우수한 절연 내력을 보였다. 이러한 결과는 그림 3의 체적 저항율에서도 유사한 결과를 보인다. 이러한 절연내력과 체적 저항율의 감소는 금속 수화물을 첨가함으로써 CSPE에서 측쇄(Side Chain)의 절단과 도전성 이온이 증가하기 때문으로 사료된다.

본 실험의 결과, 유전손실계수는 무기질 충전제를 포함하므로써 감소하였지만 절연 내력과 체적 저항이 크게 감소하여 전체적인 전기적 특성은 무기질 충전제를 첨가하지 않은 것 보다 크게 저하하는 경향을 보였다.

시편 중  $Sb_2O_3$ 를 첨가한 CSPE-3은 절연 내력과 체적 저항율이 증가하고 유전손실은 감소하여 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다.

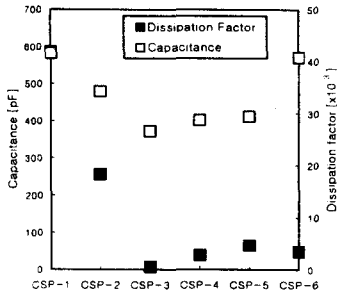


그림 4 무기질 첨가제에 따른 유전특성의 변화

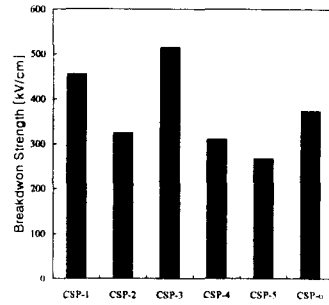


그림 5 무기질 첨가제에 따른 절연내력의 변화

### (3) 기계적 특성

그림 6과 7은 첨가제별 CSPE 시편의 인장강도와 과단시 연신율을 측정된 결과이다. 그림 6에서 무기질 난연제의 첨가로 인한 인장강도는 대부분의 첨가제에 대해 감소하는 경향을 보였지만 PbO를 첨가한 시편은 인장강도  $1.80\text{kg/mm}^2$ 로 무기질 충전제를 첨가하지 않은 것 보다 우수한 인장강도를 보였다.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 CSPE는 인장강도가 감소하는 경향을 보였는데 이중  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 CSPE-6의 시편이 가장 큰 감소량을 보여 주었으며 이러한 경향은 첨가량이 증가할수록 두드러지게 나타날 것이다. 그림 7에서 모든 시편의 연신율은 무기질 충전제가 첨가됨에 따라 모두 감소하는 경향을 보였다. CSPE-1에 비해 연신율의 감소가 가장 큰 것은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 함유한 CSPE-6임을 볼 수 있었고 변화량이 가장 작은 것은 PbO를 첨가한 CSPE-2로 나타났다.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 시편은 무기질 충전제를 첨가하지 않은 CSPE-1 시편에 비해 인장강도는 약간 증가하는 경향을 보였으나 연신율이 608%로 감소하여 전체적인 기계적 특성은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 무기질 첨가에 의한 기계적인 특성의 감소는 금속 수화물이 CSPE에 첨가되어 Polyethylene의 주쇄 및 황성분을 가진 Polyethylene의 측쇄의 연결이 약해지거나 절단되기 때문으로 사료된다. PbO를 첨가한 시편이 인장강도는 증가하고 연신율의 감소가 가장 작아 기계적 특징이 가장 우수함을 보였다.

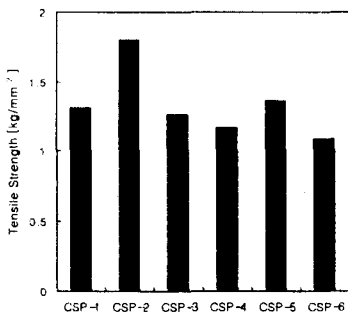


그림 6 무기질 첨가제에 따른 인장강도의 변화

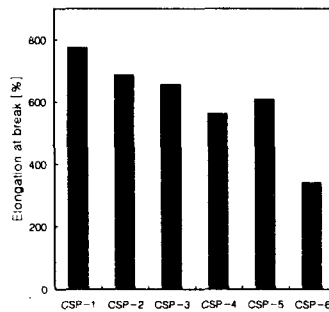


그림 7 무기질 첨가제에 따른 연신율의 변화

## 5. 결 론

이상의 결과에 의한 CSPE의 무기질 첨가제에 따른 난연특성 및 전기적, 기계적 특성의 변화는 다음과 같다.

1. 산소지수에 의한 난연성의 평가에 있어  $Sb_2O_3$ 를 포함하는 CSPE-3의 산소지수가 가장 높게 나타났고  $Al(OH)_3$ 과  $Mg(OH)_2$ 도 높은 산소지수를 나타내었다. 이것은 CSPE에 함유된 염소와 Sb, Al, Mg간의 우수한 상승효과 때문으로 사료된다.
2. 전기적 특성에 있어 체적 저항율과 절연내력은 무기질 금속 수화물을 첨가함으로써 대체로 감소함을 보였다. 이것은 금속 수화물을 첨가함으로써 CSPE의 내부에서 금속 수화물이 갖고 있던 이온과 Polyethylene 측쇄에 연결되어있던 라디칼이 붕괴되어 나온 이온의 양이 증가되기 때문으로 사료된다. 전기적 특성을 종합적으로 비교해 볼 때 가장 우수한 시편은  $Sb_2O_3$ 와  $Ca(OH)_2$ 를 첨가한 CSPE-3와 CSPE-6이었다.
3. 기계적인 특성에 있어 인장강도는  $PbO$ 와  $Mg(OH)_2$ 를 첨가한 CSPE-3와 CSPE-5가 가장 우수하였고 파단시 연신율은 모든 시편이 감소하는 경향을 보였다. 따라서, 무기질 금속 수화물을 첨가함으로써 기계적인 특성은 시편 모두 감소하는 경향을 보였고 이것은 금속 수화물을 첨가함으로써 Polyethylene의 주쇄의 붕괴와 측쇄에 연결되어있던 황성분이 절단되기 때문으로 사료된다. 기계적 특성이 가장 우수한 것은  $PbO$ 를 함유한 CSPE-2였고  $Sb_2O_3$ 와  $Mg(OH)_2$ 를 함유한 CSPE-3과 CSPE-5도 인장강도와 연신율의 감소가 CSPE-1에 비해 크지 않았다.

산소지수, 기계적, 전기적 특성의 변화를 종합적으로 비교해 볼 때  $Sb_2O_3$ 를 첨가한 CSPE-3가 가장 우수하였으며, 따라서  $Sb_2O_3$ 가 가장 우수한 첨가제임을 확인하였다.

본 연구에서는 1차적으로 첨가제의 종류에 따른 난연성 및 전기적, 기계적 특성을 비교하여 전기절연용 CSPE의 복합적 특성을 향상시키기 위한 첨가제를 선정하였고 앞으로 특성 향상을 위한 최적 첨가량의 설정과 열화 평가에 관한 연구가 추진되어야 할 것으로 사료된다.

### <참고 문헌>

1. Young-II Mok, A Review of the Flame Retardation of Flammable Polymer, 화학공학, Vol.15, No.4, 1977.
2. 배헌재, 전선절연재료의 기술동향, 金星電線技術, Vol.1 pp.10~20, 1989.
3. D. Sallet, V. Mailhos-Lefievre, Flame Retardancy of Polyamide 11 with a Decabromodiphenyl-Antimony Trioxide Mixture, Polymer Degradation and Stability, p.30, pp.29~39, 1990.
4. 洪允命, 鄭國 三, 안전공학실험, 동화기술, pp.37~46, 1991.
5. W. Tillar Shugg, Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials, pp.26~34, pp.121~122, 1986.