

방사선 열화에 따른 Polychloroprene의 산화특성

김기엽, 강현구, 류부형*, 이청**, 임기조**

한국원자력연구소, 동국대학교 안전공학과*, 충북대학교 전기공학과**

Oxidation Properties of Polychloroprene by Irradiation Degradation

Ki-Yup Kim, Hyun-Koo Kang, Boo-Hyung Ryu*, Chung Lee**, and Kee-Joe Lim**

KAERI, Dongkuk Univ., Chungbuk National Univ.**

Abstract

Polychloroprene(CR) is well known as elastomer commonly utilized in the electrical. It is mainly used for cable jacket and insulator. The irradiation degradation property of polymer materials is very important to prevent unexpected accidents in the Nuclear Power Plant(NPP). The irradiation degradation is caused by the oxidation of polymer materials, and this oxidation is occurred by oxygen radical produced from air. In this study, we evaluate the oxidation properties of CR. CR is irradiated for 200, 400, 600, 1000 kGy radiation dose. The oxidation properties of irradiated CR are investigated by differential scanning calorimetry, dynamic mechanical properties and FT-IR/ATR. Glass transition temperature(Tg), decomposition onset temperature(DOT), loss modulus and mechanical tan δ values are compared together. The irradiation limit of CR in the NPP, is known for 500 kGy, and this is exactly matched with investigated results.

Key Words : NPP, radiation, polychloroprene, degradation, oxidation

1. 서론

원전 시설에는 일반 산업시설과 마찬가지로 많은 부분에 유기 고분자 재료가 사용되고 있다. 핵반응 시설의 실링재와 전력 케이블의 절연체, 피복재는 매우 중요한 용도들 중의 하나이다[1]. 하지만 원전에서 사용되는 고분자 재료들은 적은 선량의 방사선에 오랜 시간에 걸쳐 노출되거나 불의의 사고로 높은 선량의 방사선에 노출되는 경우가 발생할 수 있으므로 사용되는 고분자 재료의 방사선에 의한 산화특성을 우선적으로 파악해야 한다[2]. 폴리클로로프렌(polychloroprene 이하 CR)은 주쇄에 염소와 불포화 탄화수소를 함유하고 있는 고분자 재료로 난연성과 내유성이 우수하여, 원전 시설의 전선이나 전력 케이블의 절연재와 피복재로 많이 사용되고 있다[2]. CR은 네 가지 종류의 구조 이성체를 가지고 있으며 각각의 이성체 단위들은 그림 1에 도시하였다. 혼합된 이성체 단위들의 특성과 혼합 정도는 CR의 경화나 안정성과 밀접한

관계를 갖는다. 특히 CR의 열분해에 따른 탈염화수소 반응은 이런 특성과 매우 관련이 깊은 것으로 보고되었다[3]. 우수한 절연체와 피복재료인 CR의 열적 열화에 따른 산화특성에 관한 보고는 비교적 활발히 이루어졌으나, 방사선 열화에 따른 특성의 연구는 많지 않은 실정이다. 본 연구에서는 한국원자력연구소 대단위 방사선 조사시설의 Co⁶⁰

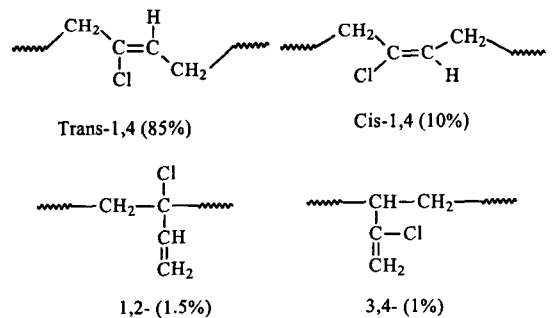


그림 1. CR의 주 반복단위

γ -ray 조사시설을 이용하여 방사선 가속열화에 의한 CR의 산화특성을 연구하였다. 방사선 가속열화는 5 kGy/hr의 선량율로 최대 1000 kGy까지 실시되었으며, 방사선에 의해 열화된 CR은 시차주사 열량분석, 동적 기계적 특성, FT-IR 분광 등을 통해 열화에 따른 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 원재료

CR의 원재료로는 Dupont사의 Neoprene W를 사용하였고, MgO와 ZnO를 경화제로 하여 140°C에서 경화시켜 사용하였다. CR의 경화제 혼합비는 표 1과 같다.

표 1. CR의 혼합 조성표.

[단위 : phr]

성분	함량
Gum (Neoprene W; Dupont Co.)	100
MgO	4
ZnO	5
Process Oil	10

2.2 시차주사열량분석

방사선 열화에 따른 CR의 유리전이 온도, 분해개시온도와 산화유발시간을 TA Instruments사의 Differential Scanning Calorimeter Model Q1000을 사용하여 측정하였다. CR의 유리전이온도는 경화방법과 시간에 따라 다르며, CR의 원재료로 사용한 Neoprene W는 약 -45°C 정도에서 나타나는 것으로 알려져 있다[4]. CR의 유리전이온도는 5°C/min의 승온속도로 -90°C부터 200°C까지 질소 분위기에서 측정하였다. 또한 분해개시온도(Decomposition Onset Time, DOT)의 측정은 상온(25°C)에서 5°C/min의 승온속도로 가열하며 관찰하였다. 분해개시온도는 가열에 따른 고분자의 산화와 분해 온도를 측정하는 실험이므로 유리전이온도의 측정과 다르게 산소 분위기에서 실시되었다.

2.3 동적 기계적 특성

동적 기계적 특성의 측정은 Dynamic mechanical analyzer (TA instrument, Model 2980)를 이용하여 방사선 열화에 따른 CR의 저장탄성율, 손실탄성율, $\tan \delta$ 를 온도 -150°C부터 10

0°C사이의 범위에서 3°C/min의 속도로 승온시키며, 주파수 1 Hz에서 측정하였다.

2.4 FT-IR/ATR

방사선 조사에 따른 CR의 구조적 변화를 확인하기 위하여 ATR (Attenuated total reflection) 방식의 FT-IR (Fourier transform infrared) spectrometer (Jasco Model. FT-IT 600)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시차주사열량분석

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 유리전이온도라고 부르며 고무의 저온특성을 나타내는 척도로 사용되고 있다. 그림 2는 방사선 가속 열화에 따른 유리전이온도의 변화를 나타낸 것이다. 미조사 CR의 유리전이온도는 -42.7°C에서 나타났으며, 방사선 조사량이 증가할수록 상승하는 경향을 보였다. 1000 kGy의 방사선이 조사된 CR의 경우 미조사 CR과 비교하여 약 18°C 정도 더 높아진 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 방사선 조사에 의해 CR의 분해반응과 가교반응이 함께 발생하여, 가교된 CR에 의해 유리전이온도가 상승했기 때문으로 보인다. CR의 산화에 의한 분해개시온도 또한 열화가 진행될수록 낮아지는 경향을 보였으며, 이는 방사선 조사로 인해 열화된 CR로부터 산화분해반응에 의해 HCl의 제거반응이 빠르게 발생하고, 분해되기 때문으로 알려져 있다[5].

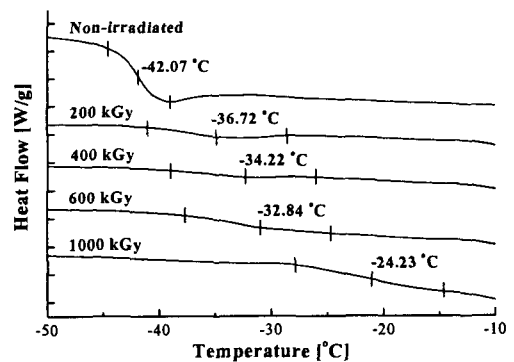


그림 2. 가속열화에 따른 유리전이온도의 변화.

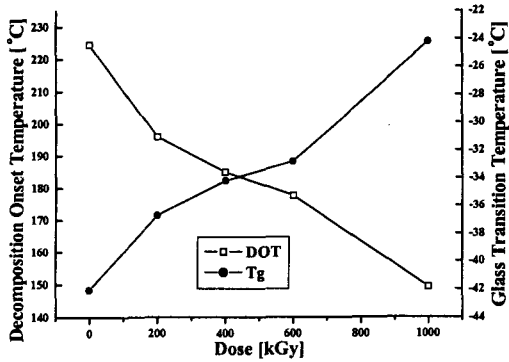


그림 3. 조사선량에 따른 분해개시온도와 유리전이온도의 변화 비교.

3.2 동적 기계적 특성

일반적으로 고무를 포함한 고분자 재료는 온도 및 주파수에 따라 탄성율이 변화하는데 대표적인 선형, 비정형 고분자의 온도에 대한 탄성율의 변화를 관찰하면 저장탄성율은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 유리전이온도 전후에서 급격히 감소하여 재료의 기계적 특성이 크게 변화된다. 이때 손실탄성율의 변화도 수반되며, 손실탄성율은 유리전이온도 부근에서 최대값을 나타내며 $\tan \delta$ 값도 유리전이온도 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 [6]. 즉 손실탄성율-온도 곡선의 최대점은 측정시의 존재성을 가지게 되어 인가하는 하중의 주파수에 따라 주파수에 따라 다른 값을 나타내게 되며, 특정 주파수에서의 나타내는 손실탄성율의 최대점이 재료의 유리전이온도에 해당하는 것은 아니다. 본 연구에서는 1 Hz의 주파수로 하중을 인가하여 방사선 열화에 따른 CR의 저장탄성율, 손실탄성율 및 $\tan \delta$ 의 변화를 측정하였다. 시차주사열량 분석에서 열화가 진행될수록 CR의 유리전이온도는 증가하였으며, 동적 기계적 특성에서도 같은 경향을 나타내었다. 그림 4와 5는 방사선 열화에 따른 손실탄성율과 $\tan \delta$ 의 변화를 도시한 그림이며, 그림 6은 조사선량에 따른 손실탄성율과 $\tan \delta$ 의 증가 경향을 정리한 그림이다.

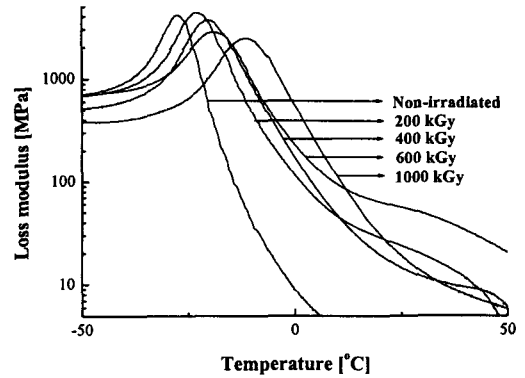


그림 4. 방사선 열화에 따른 손실탄성율.

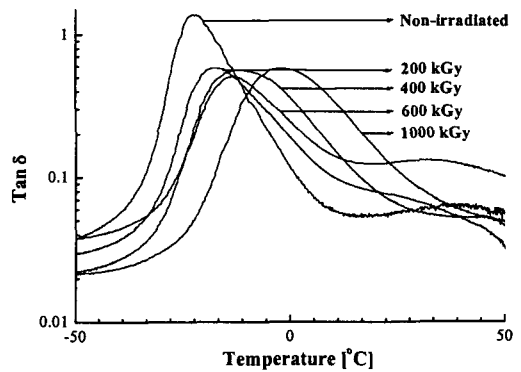


그림 5. 방사선 열화에 따른 $\tan \delta$ 값의 변화.

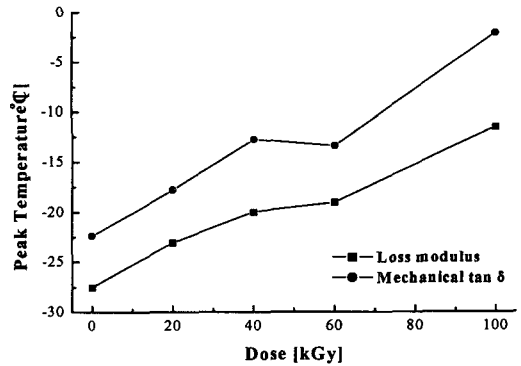


그림 6. 조사선량에 따른 손실탄성율과 $\tan \delta$ 값의 증가.

3.3 방사선 조사에 따른 CR의 화학적 변화

그림 7은 방사선 조사에 따른 CR의 관능기 변화를 FT-IR/ATR을 통해 관찰한 그림이다. 600 kGy 이상의 조사선량에서 대부분의 관능기들이 분해되어 사라지는 것을 볼 수 있는데 이것은 원전에서 사용되는 CR의 방사선 조사선량 한계가 500 kGy

로 보고되는 것과 일치한다[7]. peroxide에 의한 산화로 3500cm^{-1} 의 위치에서 -OH의 피크가 증가하며, 방사선 조사에 의해 C-Cl의 피크가 빠르게 사라지는 것을 확인할 수 있었다. -CH₂-와 C=C의 피크는 600 kGy의 선량까지 유지되다 1000 kGy의 선량에서 분해됨을 확인하였다.

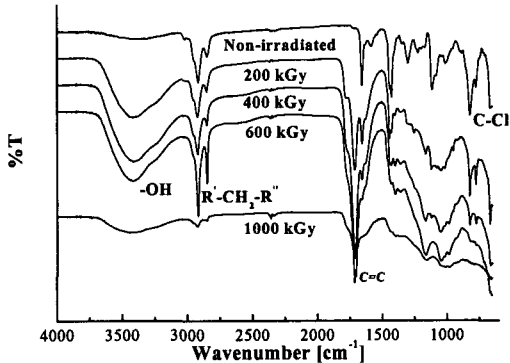


그림 7. 열화에 따른 CR의 FT-IR/ATR 분광.

4. 결론

전선의 피복 및 절연재로 사용되는 CR의 방사선 가속 열화에 의한 산화특성을 시차주사열량분석, 동적 기계적특성, FT-IR/ATR 등을 통하여 검토하였으며, 고분자의 산화반응에 따른 특성변화의 관계를 검토한 결과 다음과 같았다.

- 방사선 조사선량이 증가할수록 CR의 유리전이온도는 상승하였으며 1000 kGy의 선량을 조사한 CR의 경우 미조사 CR보다 약 18℃ 정도 증가하였다.
- 분해개시온도는 열화가 진행될수록 CR의 구조 불안정화로 인해 낮아지는 경향을 보였으며 1000 kGy 선량에서 급격히 감소하였다.
- 방사선 열화의 증가에 따른 CR의 저장탄성율의 분산과 손실탄성율로 측정된 에너지의 흡수가 발생하는 온도는 증가하였으며, 유리전이온도의 변화와 같은 경향을 나타내었다.
- 열화에 따른 CR의 화학적 변화를 보기 위한 FT-IR/ATR 분광에서 1000 kGy 선량에서 관능기의 분해가 급격히 일어남을 확인하였다.
- 파단시 연신율을 통해 측정된 원전용 CR의 방사선 사용 한계는 500 kGy 정도로 1000 kGy의 선량이 조사된 CR이 큰 물성변화를 보여준 것

과 잘 부합되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] D. C. Phillips *et al.*, "Irradiation Effects on Polymers", Elsevier Science Publishing Co., pp. 346.
- [2] F. Bouquet, "Radiation Data for Design and Qualification of Nuclear Plant Equipment", EPRI Report Summary, S-1, 3-7, Aug. 1985.
- [3] Y. Miyata *et al.* "Spectroscopic studies on the initial stages of thermal degradation of polychloroprene", *J. Polym. Sci., Part a: Polym. Chem.*, Vol. 26, 2561-2572 (1988)
- [4] R. M. Kell *et al.* "Transition behavior of polychloroprene and polychloroprene/styrene-butadiene blends", *J. App. Polym. Sci.*, Vol. II, ISSUE NO. 4, 8-13 (1959)
- [5] B. Iván *et al.*, "Characterization of Polychloroprene and Cationically Modified Polychloroprenes by Thermal Dehydrochlorination", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, Vol. 18, 1685-1692 (1980)
- [6] C. Y. Park, "Cure Behaviour, Compression set and Dynamic Mechanical Properties of EPDM/NBR Blend Vulcanizates", *Polymer (Korea)*, Vol.25, No.2, pp.233-239, (2001)
- [7] F. Bouquet, "A review of equipment aging theory and technology", EPRI Final Report, 7-44, sep. 1980