

TMPTA 첨가에 따른 LDPE의 가교효율과 난연특성에 관한 연구

정상호 · 김규백 · 류부형 · 김민 · 이청* · 김기엽*

동국대학교 안전공학과 · *한국원자력연구소

1. 서론

폴리에틸렌(polyethylene)은 전기적 특성이 우수하고, 기계적인 가공이 용이하여 전기 절연재료로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 폴리에틸렌은 유기재료이기 때문에 쉽게 연소되는 문제점을 가지고 있으므로, 재료의 난연성이 중요한 문제로 대두되고 있는 실정이다. 난연성의 향상을 도모하는 방법으로서 연소 메커니즘을 차단 혹은 전환시키는 것으로 ①화학적 반응에 의한 난연화, ②물리적 첨가에 의한 난연화, ③방사선 가교 등이 있다. 그 중 무기질 충전제의 첨가는 탈수반응에 의한 흡열에 의해 연소를 지연·저지하는 특성을 가지고 있다. 그러나, 난연 특성의 부가를 위해서는 60phr 이상의 첨가량을 요구하는데, 이러한 많은 양의 첨가는 전기적 특성과 기계적 특성을 저하시키는 원인이 되고 있다¹⁾. 또한, 방사선 조사에 의한 폴리에틸렌의 가교는 열적인 안정성과 기계적 강도 등이 개선될 뿐만 아니라 난연성 향상의 효과를 나타내어 왔다. 특히, 화학적 가교와는 달리 방사선 가교는 조사된 방사선의 에너지에 의해 고분자 쇠에 라디칼을 생성시켜서 이들 사이에 가교반응이 일어나도록 하는 것으로 성형상태의 상온에서도 가교반응이 일어난다. 또한, 가교촉진제를 첨가할 경우 낮은 조사선량에서도 뛰어난 가교효과를 얻을 수 있다^{2,3)}.

따라서, 본 연구에서는 LDPE(low density polyethylene)의 난연 특성의 향상을 위해서 $Mg(OH)_2$ 를 첨가함과 동시에, 방사선 가교 효율을 높이기 위하여 TMPTA(tirmethylolpropane triacrylate)를 2, 5, 7, 10phr 첨가하고, $Co^{60}\gamma-ray$ 를 각각의 시편에 100kGy의 선량으로 조사하여 가교하였으며, 이에 따른 겔화율과 산소지수, 절연 파괴강도를 측정하여 무기질 첨가제와 TMPTA 첨가량에 따른 재료의 난연 특성의 변화를 고찰하고자 한다.

2. 시편의 제작 및 방사선 조사

2.1 시편의 제작 및 방사선 조사

본 연구에서는 표 1의 조성에 따라 LDPE와 $Mg(OH)_2$, TMPTA를 첨가하여 130℃, 60rpm, 6분간 mixer(Brabender Instrument)에서 혼합하였다. 혼합된 수지를 130℃의 hot press(Fuse MP-50)에서 5분간 15MPa의 압력을 가하여 160×160×1mm의 sheet 형

태로 가공하였고, 제조된 시편을 실온, 공기 중에서 $Co^{60}\gamma-ray$ 를 이용하여 10kGy/hr의 선량율로, 겔화율의 뚜렷한 향상을 나타내는 100kGy 조사하였다³⁾.

Table 1. Formulations of LDPE / Mg(OH)₂ / TMPТА

code 배합제	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5
LDPE	100	100	100	100	100
Mg(OH) ₂	30	30	30	30	30
TMPТА	0	2	5	7	10

* 단위 : phr(part per hundred resin)

2.2 실험방법

2.2.1 겔화율 측정

준비된 시료를 3개로 나누어 무게를 측정 후 xylene 추출법을 이용하여 겔화율을 측정하였다. xylene에 시료를 넣고 140°C에서 15시간 이상 끓이면서 추출하고, 추출 후에 진공 오븐에서 50°C로 2시간 이상 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후, 추출 전의 무게와 비교하였다.

2.2.2 난연성 시험

난연성 시험 방법으로는 착화의 용이성을 평가하는 산소지수법(LOI, limited oxygen index)을 사용하였다. 산소지수법은 연소용기에 임의의 혼합비를 갖는 산소-질소 혼합 기체를 유동시켜 시료를 연소함과 동시에 연소를 지속하는데 필요한 최저 농도를 구하는 방법으로서, 측정된 값의 평균을 구하였다.

2.2.3 교류절연파괴강도 측정

1차 전압 100V, 2차 전압 0~50kV, 60Hz 정격의 교류 내압시험장치(YPS-55M)를 사용하여 silicon유 속에서 구대구 전극을 이용하여 각 시편의 두께 및 절연파괴전압을 3회씩 측정하여 평균값을 구하였으며, 절연파괴전압을 구한 후 $V = Ed$ 의 관계를 이용하여 전계의 세기를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 겔화율

그림 1은 Mg(OH)₂를 일정하게 첨가한 LDPE의 방사선 조사 전, 후의 겔화율 측정 결과를 가교촉진제 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 방사선 가교 이전의 시편에서는 TMPТА의 첨가량에 관계없이 겔화율은 10% 정도를 나타내고 있는데, 이는 blending과 hot press의 공정 과정에서 가열, 가압으로 인해 일부 가교된 것으로 보인다. 방사선 가교 이후에는 TMPТА 첨가량의 증가에 따라 겔화율이 75~90%까지 증가하였다.

이는 방사선 조사에 의해 TMPTA의 단독중합이 일어나고, 단독중합체에 남아있는 acrylate와 방사선 조사에 의해 생성된 LDPE의 라디칼이 반응하여 3차원 망상구조를 형성함으로써 가교도의 증가에 기여하기 때문에 겔화율이 증가된 것으로 보여진다^{4,5)}.

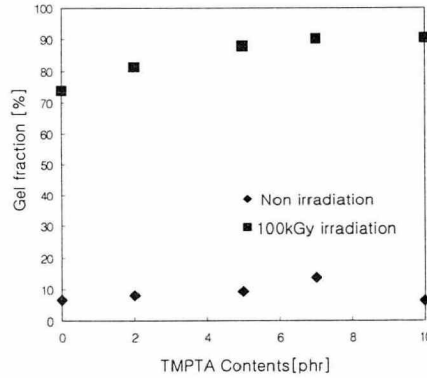


Fig. 1. Radiation effects on gel fraction of LDPE/Mg(OH)₂ as a function of TMPTA concentrations

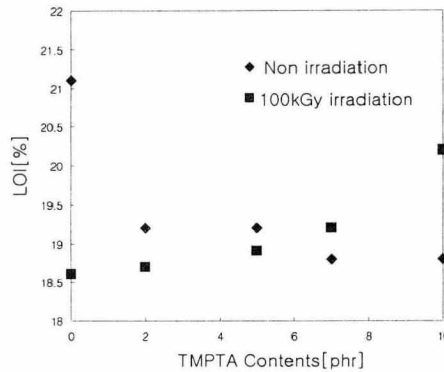


Fig. 2. Radiation effects on LOI of LDPE/Mg(OH)₂ as a function of TMPTA concentrations

3.2 산소지수

그림 2는 TMPTA 첨가량에 따라 일정한 양의 Mg(OH)₂를 첨가한 LDPE의 방사선 조사 전, 후의 산소지수 측정 결과를 나타낸 것이다. 방사선 가교 이전의 시편에서는, 17.3 정도의 산소지수를 가지는 순수 LDPE에 비해 산소지수가 증가하였는데, 이것은 연소시 Mg(OH)₂의 난연 효과 때문으로 사료된다. 그러나, TMPTA의 첨가량이 증가함에 따라 산소지수가 감소되는 현상을 나타내었는데, 이것은 낮은 인화점을 가지는 TMPTA가 가연성 물질로 작용했기 때문으로 사료된다.

한편, 방사선 조사에 의한 가교 이후의 산소지수는 순수 LDPE에 비하여 약간 증가하였으나, TMPTA 첨가량 0~7phr 범위에서는 방사선 가교 이전의 산소지수보다 떨어짐을 알 수 있었다. 이것은 첨가량이 낮은 범위에서는 가교반응에 비해 방사선 조사로

인한 $Mg(OH)_2$ 의 분해 반응이 우세하여 연소시 $Mg(OH)_2$ 의 난연 효과가 감소되었기 때문에 사료된다. 그러나, TMPTA를 7phr 이상 첨가할 경우, 겔화율 측정결과에서 볼 수 있는 것과 같이 가교도가 90% 정도로 향상되어 난연효과가 개선됨으로써 산소 지수가 증가하였음을 알 수 있다⁵⁻⁷⁾.

3.3 교류절연파괴강도

그림 3은 TMPTA 첨가에 따른 방사선 조사 전, 후의 교류절연파괴강도의 측정 결과를 나타내었다. 방사선 가교 전의 시편은, 52.6kV/cm 정도의 절연파괴강도를 가지는 순수 LDPE에 비해 절연파괴강도가 낮아졌으며, 이것은 $Mg(OH)_2$ 와 TMPTA의 첨가로 인한 도전성 이온의 증가 때문으로 사료된다. 또한, TMPTA의 첨가량 증가에 따라 교류절연파괴강도가 감소하였는데, 이러한 현상 역시 TMPTA의 첨가량이 증가함에 따라 도전성 이온이 증가되었기 때문으로 사료된다⁸⁾.

방사선 조사에 의해 가교된 시편의 경우, 방사선을 조사하지 않은 시편에 비해 교류절연파괴강도가 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 이것은 $Mg(OH)_2$ 의 첨가에 의한 도전성 이온의 증가뿐만 아니라 방사선 조사에 의한 LDPE의 분해반응도 함께 수반되어 도전성 이온이 증가되었기 때문으로 사료된다. 그러나, TMPTA의 첨가량 증가에 따른 교류절연파괴강도의 감소현상은 나타나지 않았으며, 이러한 현상은 TMPTA가 방사선 조사에 따른 가교반응에만 기여하여 도전성 이온의 증가에는 영향을 미치지 않았기 때문으로 사료된다.

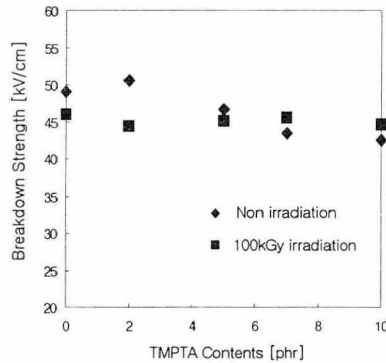


Fig. 3. Radiation effects on breakdown strength of LDPE/ $Mg(OH)_2$ as a function of TMPTA concentrations

4. 결론

본 연구에서는, $Mg(OH)_2$ 를 첨가한 저밀도 폴리에틸렌에 TMPTA를 첨가하여 가교시킨 후 방사선 조사 전, 후의 난연 특성과 전기적 특성을 분석하였다.

1) 방사선 조사 후의 겔화율은 TMPTA 첨가량의 증가에 따라 90%까지 증가하였다.

- 2) 방사선을 조사하지 않은 시편의 산소지수는 $Mg(OH)_2$ 의 난연 효과로 인하여 상승하였으나, TMPTA 첨가량 증가에 따라 감소하였다.
방사선 조사에 의해 가교된 시편의 산소지수는 $Mg(OH)_2$ 의 분해로 인해 감소되었으나, 7phr 이상의 TMPTA를 첨가한 시편은 첨가량 증가에 따라 증가하였다.
- 3) 교류절연파괴강도는 미조사 시편에서는 TMPTA 첨가량의 증가로 인해 감소하였으나, 가교된 시편에서는 TMPTA 첨가량 증가와 관계없이 거의 일정하였다.

TMPTA의 첨가량 증가에 따른 가교도의 증가에 따라 산소지수는 증가하였으나, 가교 반응에 비해 $Mg(OH)_2$ 의 분해반응이 우세하여 큰 폭의 상승효과는 없었다. 향후 가교에 따른 산소지수 증가와 $Mg(OH)_2$ 로 인한 산소지수 증가의 시너지 효과를 얻기 위해 TMPTA 첨가량 변화와 조사선량의 변화, $Mg(OH)_2$ 의 첨가량 변화에 따른 난연 특성 평가에 관한 연구가 추진되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 받았기에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) R. N. Rotheron and P. R. Hornsby, "Flame retardant effects of magnesium hydroxide", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 54, pp. 383~385, 1996.
- 2) A. A. Basfar, "Flammability of radiation cross-linked low density polyethylene as an insulation material for wire and cable", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 63, pp. 505~508, 2002.
- 3) 김정일, 박성현, 강필현, 노영창, " γ -선 조사에 의한 LDPE, LLDPE의 가교특성에 관한 연구", *Polymer*, Vol. 25, No. 5, pp. 657~664, 2001.
- 4) 윤병목, 변형직, 김태린, 진정일 "폴리에틸렌의 방사선 가교반응에 있어서 Triallyl Cyanurate 유도체의 영향", *Polymer*, Vol. 7, No. 2, pp. 115~122, 1983.
- 5) 이덕원, "저밀도 폴리에틸렌의 방사선가교에 관한 연구", *Polymer*, Vol. 4, No. 5, pp. 413~418, 1980.
- 6) Zhenzhong Li and Baojun Qu, "Effects of gamma irradiation on the properties of flame-retardant EVM/magnesium hydroxide blends", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 69, pp. 137~141, 2004.
- 7) 변형직, 노영창, "PVC/NBR Blend의 방사선가교", *Polymer*, Vol. 15, No. 4, pp. 425~430, 1991.
- 8) 家田正之 外 3人, 誘電體現象論, 電氣學會, 1975.