

PVC의 방사선 가교와 열수축 특성

노 영 창

한국원자력연구소 방사선응용연구실
(1992년 4월 6일 접수, 1992년 5월 1일 채택)

Radiation Crosslinking and Shrinkable Properties of PVC

Young Chang Nho

Department of Radiation Application, Korea Atomic Energy
Research Institute, P.O.Box 7, Cheong Ryang, Seoul 130-650, Korea

(Received April 6, 1992, Accepted May 1, 1992)

요 약 : PVC에 acrylonitrile butadiene rubber(NBR), 가교제, 가소제를 첨가하여 블렌딩하고 난 다음 방사선 조사하여 이들의 겔화율, 신장률, 열변형률 및 열수축 특성을 검토하였다. 가교제의 종류에 따른 겔화율은 단위중량당 불포화도가 높은 가교제일수록 컸으며, PVC에 NBR을 혼합하면 가교제나 가소제의 종류에 관계없이 NBR을 혼합하지 않은 것에 비해 월등히 향상되었다. 겔화율과 열변형률과의 관계에서 겔화율은 방사선 조사량의 증가에 따라 증가하였고 열변형률은 현격히 감소하였다. 열수축률은 연신온도가 낮을수록 또한 annealing 온도가 높을수록 증가하는 경향을 보였다.

Abstract : PVC was compounded with various crosslinking agents, plasticizers and acrylonitrile butadiene rubber(NBR) to evaluate their effects on the radiation gel percent, elongation at break, heat distortion and heat shrinkage. Gel yield of PVC increased with increasing unsaturation levels per molecular weight of crosslinking agents while PVC containing NBR was more sensitive to crosslinking than PVC itself regardless of the types of crosslinking agents and plasticizers. It was found that gel percent was increased with increasing radiation dose, while heat distortion was decreased with increasing gel percent. Heat shrinkage was increased with decreasing stretching temperature and increasing annealing temperature.

1. 서 론

일반적으로 방사선조사에 의하여 가교되는 고분자물질은 방사선을 이용하여 분자를 가교 [1, 2]시킴으로서 열적 특성 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있어서 이 기술은 가교전선, 열수축성 튜브생산[3] 등 공업적으로 많이 이용되고 있다.

열수축 튜브는 전선 및 통신케이블 terminal [4]의 절연보호, 고무 roller의 대체, 가스 및

석유 등의 수송 파이프라인 부식방지[5] 목적으로 사용되거나 컨테이너, 건전지 절연포장, 차량절연, 식품포장 등에 이용되고 있다[6-11]. 열수축성 튜브를 제조하는데 사용되는 고분자 재료에는 PVC, polyethylene, polyester, silicone rubber, EPDM 및 불소수지 등이 사용되고 있는데, 이 중에서 PVC가 일찌기 널리 이용되어 왔다. 그 이유는 적당한 경도와 유연성을 갖고 있으며 내약품성, 난연성이 우수하고 가공이 용이하기 때문이다. 그러나 PVC 튜브의 사용은

도가 높으면 열에 의한 PVC의 분해가 촉진되어 전기적, 기계적 특성이 저하될 수 있을 뿐만 아니라, 전기배선기판에 마운트하거나 뿔질을 하는 경우에 유기용제로 세정하여 건조시키는 과정에서 열수축성 튜브가 균열을 일으키거나 부분 용해되는 문제가 발생한다. 따라서 열수축성 튜브의 내열성과 내용매성을 향상시키는 것은 매우 중요하다. 이러한 내열성과 내용매성은 고분자물질을 가교시켜주면 크게 향상될 수 있다.

본 실험에서는 PVC의 내열성을 향상시키기 위해 PVC에 종류가 다른 가소제 및 가교제를 첨가하거나 여기에 NBR을 블렌딩한 다음 전자선을 조사하여 겔화율, 열변형률, 신장률 및 열수축성 등을 측정하여 이들의 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

본 실험에서 사용한 PVC는 주식회사 럭키제품으로 grade는 LS-100이며 평균중합도는 약 1000이다. NBR은 일본 합성고무에서 구입한 것으로 grade는 SH 220(AN content 40%)이다. 가소제 dioctylphthalate(DOP)는 주식회사 럭키에서 구입하였고, tricresyl phosphate(TCP)는 Junsei Chemical사, di(2-ethylhexyl)sebacate(DEHS)는 동경화성공업사 제품이다. 안정제 tribasic lead sulfate는 송원산업(주), 가교제(Table 1)는 Junsei Chemical사의 합성용이다.

2.2. 배 합

PVC, NBR, 가소제, 단량체 및 안정제(5 phr)를 정량하여 polyethylene bag에 넣어서 혼합한 후, 이것을 150 °C의 roll mixer에서 가열 용융하여 PVC와 NBR 및 첨가제가 균일하게 분산될 수 있도록 5분간 mixing하였다. 이것을 약 150 °C의 hot press를 이용하여 절취한 혼합시료를 약 3분간 예열한 후 20kg/cm²로 가압한 상태로 2분간 유지시킨 후 물에 급냉하여 두께 0.2mm의 film을 제조하였다.

2.3. 방사선 조사

ICT형 전자선가속기(High Voltage Engineering Co.)를 이용하여 실온, 공기중에서 다음과 같은 조건으로 조사시켰다. 방사선조사는 각각 1회, 5회, 11회 및 27회 통과시켜 실시하였다.

- 전 압 : 300 kV
- 전 류 : 5 mA
- Conveyor 속도 : 29.2 cm/sec
- 선량률 : 3.02 Mrad/sec
- 1회 통과시 선량 : 0.93 Mrad

2.4. 가교율의 측정

가교율의 측정은 실험의 편의상 겔화백분률로 대체하였다. 즉 조사한 PVC film 70~100mg을 절단하여 정확히 편량한 후 200mesh 스텐렌스망에 삼입시키고 이것을 끓은 tetrahydrofuran(THF) 용액에서 24시간 추출시킨 다음 vacuum oven에서 10시간 건조시켜 칭량하였다. NBR이 함유된 시료에 대해서는 THF 용액으로 추출한 다음 methylethylketone으로 다시 추출하였다. 겔화백분률은 가소제와 안정제를 제외한 추출전 무게에 대한 추출후 무게비를 백분률로 표시하였다.

2.5. 열변형률 측정

폭 10mm, 두께 0.2mm의 필름형태의 시료 양쪽 끝에 grip을 채운다. 이때 grip과 grip의 간격이 정확히 5cm가 되도록 하고 한쪽 grip에 50g(시료 단면적당 하중 2.5kg/cm²)의 추를 매단 다음, 120 °C로 미리 예열된 oven의 상단에 다른 한쪽의 grip을 매달고 30분간 그대로 유지시켰다. 초기 길이에 대한 변형된 길이의 비를 백분률로 하여 열변형률을 측정하였다.

2.6. 신장률 측정

신장률은 Instron 1130으로 실온하에서 측정하였으며 이때의 cross head speed는 20mm/min.였다.

2.7. 필름의 연신 및 열수축성 측정

본 실험에서는 자체에서 고안 제작한 간이 일축연신 장치를 이용하였다. 0.2mm ± 0.02 두께의 필름을 폭 1cm, 길이 7cm로 잘라 중심부분

에 표점 거리로 정확히 3cm의 눈금을 표시하고 일정온도의 항온수조에서 연신시간을 10초로 일정하게 하고 원하는 연신배율로 연신하여 연신된 상태에서 약 10°C의 물로 급냉하였다. 연신배율은 표점내에 있어서 연신전에 대한 연신후의 길이 비율을 나타낸다. 열수축율의 측정은 연신된 시료를 일정온도에서 3분간 침지시켜 표점내의 연신후 길이에 대한 수축된 길이의 비율을 백분율로 나타냈다.

$$\text{열수축률}(\%) = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

L_0 = 연신후 수축전 표점간 거리

L = 연신후 수축후 표점간 거리

3. 결과 및 고찰

3.1. PVC의 방사선가교

고분자에 방사선을 조사하면 이온화, 여기종 및 radical이 생성되며 이들 개시종에 의하여 고분자쇄의 절단, 측쇄의 해리, 고분자간의 가교 등이 일어나는데 대상물이 액체상태이나 고체상태이냐에 따라 고체상태에서도 결정구조인지 또는 비결정구조인지에 따라 영향을 받는다 [12, 13]. 일반적으로 고분자는 방사선에 의해 주쇄의 절단과 가교가 병행하여 일어나지만 주쇄의 절단이 우선적으로 일어나는 고분자와 분해가 우선적으로 일어나는 고분자가 있다. 만약 분해형 구조인 고분자를 방사선 조사하면 점차 분자의 절단으로 분자량이 감소하여 결국 저분자화할 것이고, 반대로 가교형 구조인 고분자를 조사하면 망상구조가 되어 3차원 거대분자로 되며, 열에 의해 거의 용융되지 않는 열경화성 수지화한다.

PVC는 분자의 형태로 보아서 방사선조사에 의하여 가교가 되는 소위 방사선 가교형에 속하나 진공하에서의 방사선가교에 있어서도 가교속도와 분해속도의 차이가 크지 않다. 따라서 물리적 및 화학적 성질의 변화를 가져올 만큼의 가교도를 얻기 위하여는 많은 방사선량이 필요하며 설사 가교제품을 만들었다해도 조사 중 동반된 분자주쇄의 심한 절단(분해)으로 우수한 제품을 얻기 곤란하다.

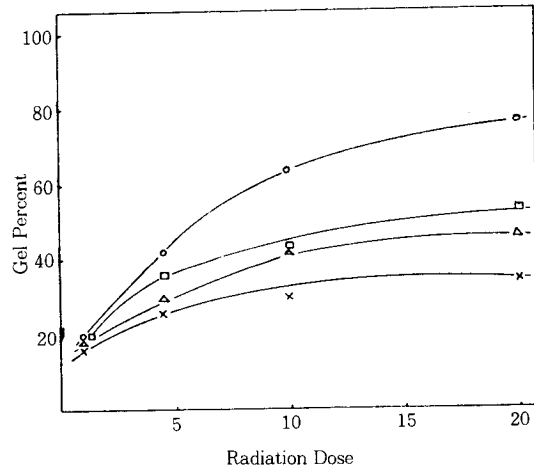


Fig. 1. Gel percent vs. radiation dose for PVC containing DOP 40 phr and crosslinking agent 10 phr:

(○)TMPTMA, (□)DEGDMA, (△) TTEGDMA, (×)PPGDMA.

본 실험에서는 PVC에 종류가 다른 가교제 및 가소제를 첨가하거나 여기에 NBR 을 블렌딩한 다음 전자선 조사하여 겔화율의 변화를 검토하였다. Fig. 1은 종류가 다른 가교제를 PVC에 첨가하여 방사선 조사선량에 따른 겔화율의 변화를 나타낸 것이다. 겔화율은 가교제의 종류에 관계없이 0~10 Mrad에서 급격히 상승하였다. 이들 가교제의 종류에 따른 겔화율의 증가는 TMPTMA>DEGDMA>TTEGDMA>PPGDMA순이었다. 이것으로 보아 이들의 가교효과는 분자량당 불포화도(Table 1)와 직접적인 관계가 있음을 나타내고 있음을 보여주고 있다. 즉 분자량당 불포화도가 높은 가교제가 겔화율이 높았다.

가교효율을 높이기 위해 분자내에 이중결합을 갖고 있는 NBR과 TMPTMA를 PVC에 혼합하여 조사한 후, 겔화율을 측정하여 NBR이 가교효율에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 가소제가 가교율에 미치는 영향을 평가하기 위해 DOP, TCP 및 DEHS를 PVC 및 PVC/NBR blend에 혼합하여 가소제 종류에 따른 겔화율을 측정하여 보았다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 어떠한 가소제가 PVC에 존재하든지 관계없이 NBR을 PVC에 블렌딩하면 전 조사범위

Table 1. Chemical Properties of Crosslinking Agents

Crosslinking agent	Number of functional group	Molecular weight	Millimoles unsaturation per gram
Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)	3	338	8.88
Diethyleneglycol dimethacrylate (DEGDMA)	2	242	8.27
Tetraethyleneglycol dimethacrylate (TTEGDMA)	2	330	6.08
Polypropylene glycol dimethacrylate (PPGDMA)	2	1,161	1.72

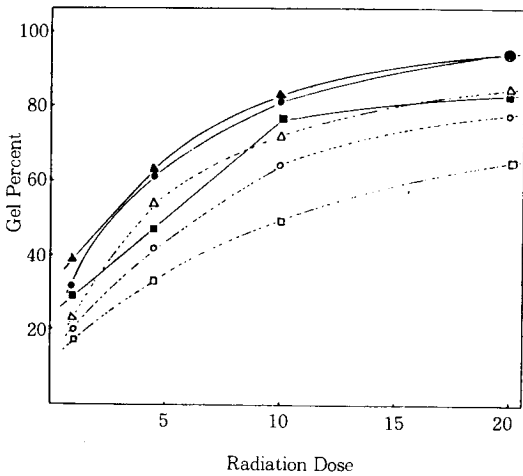


Fig. 2. Gel percent vs. radiation dose for PVC /NBR or PVC containing TMPTMA 10 phr and different type of plasticizers 40 phr ; with NBR ; (▲)DEHS, (●)DOP, (■)TCP without NBR ; (△)DEHS, (○)DOP, (□)TCP.

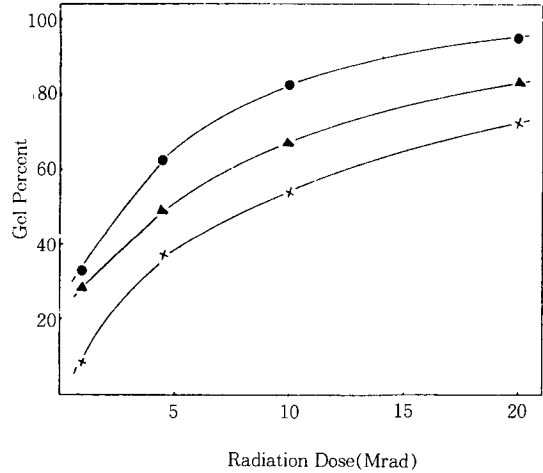


Fig. 3. Gel percent vs. radiation dose for PVC /NBR blend containing different type of crosslinking agents 10 phr and DOP 40 phr ; (●)TMPTMA, (▲)DEGDMA, (×)Control.

내에서 월등히 겔화율이 상승하였다. 이와 같은 상승 원인은 PVC 분자에서 수소원자나 염소원자가 떨어져 나가 생성되는 PVC 주쇄 라디칼보다 NBR내의 butadiene 분자중에서 라디칼형성이 보다 용이하여, 사용되는 가교제 TMPTMA가 쉽게 NBR 분자에 그라프트되는 것으로 추정된다.

가소제가 가교에 주는 영향을 보면, 3가지 가소제 중 DEHS가 가장 우수하고, 그 다음으로 DOP, TCP의 순이었다. 즉 지방족 화학구조를 갖는 가소제가 방향족 구조를 갖는 가소제보다 높은 겔화율을 보여 주었다. 이와 같은 원인은 방향족 화합물의 경우에 방사선에너지를 흡수하여 그 에너지를 자체에서 분산시키기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 3은 NBR 15 phr를 PVC에 혼합하고 여기에 종류가 다른 가교제를 혼합하였을 경우 겔화율을 표시한 것이다. PVC에 단순히 NBR을 블렌딩한 것보다는 가교제를 첨가한 시료의 겔화율이 높았고, 가교제 중에서 3관능기 가교제 TMPTMA가 2관능기 가교제보다 겔화율이 우수하였다.

3. 2. 겔화율과 열변형률과의 관계

본 실험에서는 열에 대한 기계적 내구성 평가의 한가지 방법으로서 열변형률을 측정하여 겔화율과의 관계를 검토하였다.

우선 DOP 40 phr를 기본 조성으로 하고 여기에 여러가지 가교제를 10 phr 첨가하여 겔화율과 열변형률을 측정하여 Table 2에 표시하였다. 열변형률은 겔화율과 직접적인 관계를 갖고 있었다. 즉 조사량의 증가에 따라 겔화율은 증가하였고 열변형률은 감소하였다. 가교가 진행됨에 따라 열에 의한 변형률이 현저히 감소하는 것을 보여준다. 가교제 중에서 겔화율이 가장 높은 TMPTMA가 열변형률이 가장 낮고 겔화율이 낮은 PPGDMA와 TTEGDMA가 열변형률은 크다. 겔화율과 열변형률과의 관계를 Fig. 4에 표시하였는데 이들의 관계가 완전한 직선상으로 되어있지 않고 약간 산만한 분포를 보이는 것은 같은 겔화율을 가졌더라도 가교제를 함유하는 가교는 고분자간의 가교길이 및 가교밀도 등이 다르기 때문으로 해석해 볼 수 있다.

PVC에 NBR이나 종류가 다른 가소제를 첨가시 겔화율과 열변형률과의 관계를 Table 3에 표시하였다. 가소제의 종류에 관계없이 PVC에 NBR을 혼합하면 겔화율이 증가하고 따라서 열변형률은 상당히 감소하는 것을 볼 수 있는데 (Fig. 5), 이러한 실험수치를 통해서 NBR을 PVC에 소량 혼합하여 조사하면 월등히 열에 대한 기계적 내구성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 가소제 종류가 가교율과 열변형률에 미치는 영향을 보면 NBR이 혼합되지 않은 상태에서는 겔화율은 DEHS>DOP>TCP이고 열변형률은 TCP>DOP>DEHS이나, NBR이 첨가된 경우 겔화율은 DOP와 DEHS가 거의 비슷하면서 높은 값을 갖고 있고 TCP가 낮으며, 열변형률은 TCP가 가장 높고, DOP와 DEHS가 거의 같은 낮은 값을 나타냈다(Table 3).

Table 4는 NBR 15 phr와 종류가 다른 가교제를 혼합시 겔화율과 열변형률과의 관계를 나타낸 것이다. 즉 PVC에 단순히 NBR을 블렌딩한 것보다는 NBR과 가교제를 첨가한 sample의 열에 대한 내구성이 우수하였고, 가교제 중에서 3관능기 가교제인 TMPTMA가 2관능기 가교제 DEGDMA보다 열에 대한 내구성이 양

Table 2. Gel Percent and Heat Distortion vs. Radiation Dose for PVC Containing Different Types of Crosslinking Agents

Composition	Gel Percent/Heat Distortion			
	0.93Mrad	4.6Mrad	10Mrad	20Mrad
TMPTMA	20/90	42/56	64/37	77/29
DEGDMA	20/96	36/85	43/65	53/63
TTEGDMA	18/100	30/85	41/84	46/82
PPGDMA	17/107	26/80	30/76	34/70

* PVC compounds contained crosslinking agent 10phr, and DOP 40phr. Distortion temperature 120°C, Retention time 2hrs, Load 2.5kg/cm².

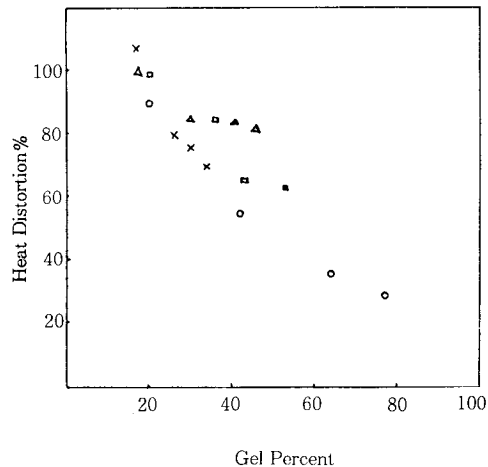


Fig. 4. Relations between gel percent and heat transformation for PVC containing DOP 40phr and crosslinking agent 10phr ; (○)TMPTMA, (□)DEGDMA, (△)TTEGDMA, (×)PPGDMA.

호하다는 것을 나타내 준다.

3. 3. 신장률

가교제가 신장률에 미치는 영향을 검토하기 위해 PVC에 여러 종류의 가교제를 첨가하여 신장률을 측정하였다(Table 5). 신장률은 대체로 조사량에 따라 감소하였으며, 겔화율과는 반

Table 3. Gel Percent and Heat distortion vs. Radiation Dose for PVC and PVC/NBR Blend Containing Crosslinking Agent and 3 Different Types of Plasticizers

Composition	Gel Percent/Heat Distortion			
	0.93Mrad	4.6Mrad	10Mrad	20Mrad
TMPTMA -DOP	20/90	42/56	64/37	77/29
TMPTMA -TCP	17/118	33/85	49/54	65/53
TMPTMA -DEHS	23/82	54/41	72/26	85/22
NBR(15P) -TMPTMA	33/70	62/29	82/14	95/10
" -DOP	29/81	47/38	67/29	81/14
" -TCP	39/70	63/34	83/20	94/13

* PVC compounds contained crosslinking agent (TMPTMA) 10phr, plasticizer 40phr. Distortion temperature 120°C, Retention time 2hrs, Load 2.5kg/cm².

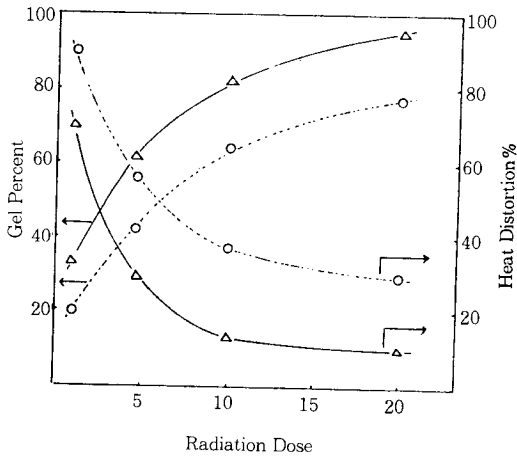


Fig. 5. Gel percent and heat distortion vs. radiation dose for PVC/NBR or PVC containing TMPTMA 10phr and DOP 40phr ; (Δ)NBR + TMPTMA, (○)TMPTMA.

Table 4. Gel Percent and Heat Distortion vs. Radiation Dose for PVC Containing NBR

Composition	Gel Percent/Heat Distortion			
	0.93Mrad	4.6Mrad	10Mrad	20Mrad
PVC NBR(15P)	9/220	38/80	54/46	72/27
PVC NBR(15P) + TMPTMA (10P)	33/70	62/29	82/14	95/10
PVC NBR(15P) + DEGDMA (10P)	29/96	49/47	67/29	83/24

* PVC compounds contained crosslinking agent 10phr, DOP 40phr and NBR 15phr. Distortion temperature 120°C, Retention time 2hrs, Load 2.5kg/cm².

Table 5. Influence of the Type of Crosslinking Agent on Elongation Percent at Break

Composition	Elongation(%)			
	0.93Mrad	4.6Mrad	10Mrad	20Mrad
TMPTMA -DOP	266	233	213	207
DEGDMA -DOP	307	286	286	280
TTEGDMA -DOP	270	260	286	286
PPGDMA -DOP	333	323	333	317

* PVC compounds contained crosslinking agent 10 phr and DOP 40 Phr.

비례 관계를 나타냈다.

신장률이 감소하는 원인은 방사선조사에 따라 PVC 분자쇄간에 새로운 공유결합이 형성되어 3차원 망상구조를 이루게 됨으로써 PVC 분자 segment 운동을 억제시키게 되며, 결과적으로 free volume이 적게 되어 분자유동성을 감

소시키기 때문이다. 가교제로 TTEGDMA를 사용한 경우 다른 가교제와는 달리 신장율이 10 Mrad이상에서 증가하는데, 그 이유는 TTEGDMA의 경우 겔화율이 낮고 TTEGDMA 분자의 chain이 길어서 가교가 진행되면서 PVC 분자쇄에 고무 탄성효과를 나타내게 하기 때문으로 보인다.

가소제가 신장률에 미치는 영향을 검토하기 위해 TMPTMA 10 phr를 기본조성으로 하고 DOP, TCP 및 DEHS를 PVC에 혼합하거나 또는 이것에 NBR을 블렌딩하여 조사시킨 시료의 신장률을 검토하였다. Table 6에서와 같이 신장율은 DOP>DEHS>TCP의 순서로 나타났다.

3. 4. 가교 PVC의 열수축성

PVC 분자쇄를 성형시 연신 또는 팽창시켜 배향(orientation)을 주거나, 연화고분자가 고화할 때 배향이 유지되게끔 동결시킨 PVC를 분자의 자유로운 운동이 가능한 온도 이상으로 가열하면 본래의 무배향상태로 돌아가는데, 이 때 발현되는 것이 열수축이며, 이와같은 현상은 PVC 분자쇄의 entropy적인 탄성회복력에 의한 것으로 고려된다.

가교제의 종류 및 연신온도가 열수축률에 미치는 영향을 평가하기 위해 Table 7과 같이 시료를 80°C, 110°C에서 연신배율 300%로 연신한 다음, 110°C에서 annealing시켜 열수축성을 측정하였다. 대부분의 경우에 연신온도가 낮은 것이 열수축률은 큰 것으로 나타났다.

가교제의 종류 및 annealing 온도가 열수축성에 미치는 영향을 검토하기 위해 110°C에서 연신배율 300%로 연신한 다음 annealing 온도 80°C, 110°C 및 140°C에서 수축률을 측정하였다. Table 8에서와 같이 가교제의 종류에 따른 열수축률의 차이는 대체로 크지 않았지만 가교제중에서 PPGDMA가 비교적 큰 편이었고, annealing 온도가 높을수록 열수축성은 증가하였다. 반면에 NBR의 첨가는 열수축성에 큰 영향을 미치지 않았다.

4. 결 론

가교제의 종류에 따른 겔화율은 단위중량당

Table 6. Influence of the Type of Plasticizer on Elongation Percent at Break

Composition	Elongation(%)			
	0.93Mrad	4.6Mrad	10Mrad	20Mrad
TMPTMA -DOP	266	233	213	207
TMPTMA -TCP	213	183	160	153
TMPTMA -DEHS	240	217	213	193
NBR- TMPTMA -DOP	260	333	313	200
NBR- TMPTMA -TCP	233	240	213	153
NBR- TMPTMA -DEHS	260	233	233	153

* PVC compounds contained TMPTMA 10phr, plasticizer 40phr and NBR 15phr.

불포화도가 높은 가교제 일수록 컸고, 사용된 가교제중에서 3관능기 가교제 TMPTMA가 가장 컸으며 PVC에 NBR을 블렌딩하면 가교제나 가소제의 종류에 관계없이 NBR을 블렌딩하지 않은 것보다 겔화율이 월등히 향상되었다. 그리고 가소제중에서는 지방족 구조의 DEHS가 방향족 구조의 DOP, TCP보다 효과적이었다.

겔화율의 증가에 따라 신장률은 감소하는 것이 일반적인 경향이었다. 겔화율과 열변형률과의 관계를 측정한 결과 조사량의 증가에 따라 겔화율은 증가하였고 열변형률은 현격히 감소하였다. PVC에 NBR과 가교제를 혼합하면 겔화율은 NBR을 첨가하지 않은 것과 비교하여 상당히 증가하고 열변형률은 감소하여서, NBR의 첨가가 PVC의 내열성 향상에 매우 효과적이었다.

조사량, 가교제나 가소제 종류가 열수축률에 미치는 영향은 거의 없었으며, annealing 온도가 증가할수록 또한 연신온도가 낮을수록 열수축성은 증가하는 경향을 보였다.

Table 7. Influence of the Type of Crosslinking Agents, Radiation Dose and Stretching Temperature on Percent Shrinkage in Applying Stretching Percent 300 and Annealing Temperature 110°C

Composition	0.93 Mrad		4.6 Mrad		10 Mrad		20 Mrad	
	Stretching Temp.		Stretching Temp.		Stretching Temp.		Stretching Temp.	
	80°C	110°C	80°C	110°C	80°C	110°C	80°C	110°C
TMPTMA-DOP	51	45	52	46	47	46	45	46
DEGDMA-DOP	56	49	57	51	56	51	55	47
TTEGDMA-DOP	57	52	56	47	57	47	57	51
PPGDMA-DOP	53	50	51	51	50	51	53	51
NBR(15P)-TMPTMA-DOP	51	48	49	45	44	44	—	—

* PVC compounds contained crosslinking agents 10phr and DOP 40phr.

Table 8. Influence of the Type of Crosslinking Agents, Radiation Dose and Annealing Temperature on Percent Shrinkage in Applying Stretching Percent 300 and Stretching Temperature 110°C

Composition	0.93 Mrad			4.6 Mrad			10 Mrad			20 Mrad		
	Annealing Temp.(°C)			Annealing Temp.(°C)			Annealing Temp.(°C)			Annealing Temp.(°C)		
	80	110	140	80	110	140	80	110	140	80	110	140
TMPTMA-DOP	38	45	54	33	46	58	39	46	53	34	46	49
DEGDMA-DOP	38	49	53	38	51	55	36	51	52	35	47	49
TTEGDMA-DOP	34	52	57	34	47	53	32	47	53	31	51	55
PPGDMA-DOP	28	53	61	28	51	59	26	51	57	27	51	59
NBR(15P)-TMPTMA-DOP	33	48	50	31	45	45	32	44	45	—	—	—

* PVC compounds contained crosslinking agents 10phr and DOP 40phr.

참 고 문 헌

1. L.D. Loan, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 253–259(1977).
2. G. Palma et al., *Europ. Polym. J.*, **16**, 333 (1979).
3. P.M.Cook, British Pat. 1,161,259(1969).
4. D.O. Ash, I. Bagdzinski and R.J.T. Clabburm, *Proc. IEE*, **117**(7), 1365–1372 (1970).
5. 坂本 勇 等, 日新電氣技報, **17**(2), 90–96 (1973).
6. 町末男, 방사선화학, **14**(28), 12–17 (1979).
7. T. Nishizaki, Japan Kokai 126, 269(1976).
8. T. Nishizaki, Japan Kokai 35, 250(1975).
9. 日比野 豊, Japan Kokai 142, 775(1977).
10. P.M. Cook, U.S. Pat. 3,597,372(1971).
11. J.R. Hughes et al., U.S. Pat. 3,303,243 (1967).
12. F.F. Sukhov and N.A. Slovokhotoba, *J. Polym. Sci. : Symposium*(42), 147(1973).
13. G. De Hollain, *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 695 (1979).