

저밀도 폴리에틸렌의 내방사선성 향상을 위한 산화방지제 첨가효과

김기엽*, 김평중*, 이 청*, 김진아*, 류부형**
한국원자력연구소*, 동국대학교**

The Effects on Antioxidants for Improving to Radiation Resistance of LDPE

Ki-Yup Kim*, Pyeong-Jong Kim*, Chung Lee*, Jin-Ah Kim*, Boo-Hyung Ryu**
KAERI*, DongGuk Univ.**

Abstract

Many of the physical and chemical properties of polymer materials can be altered by high energy radiation. In the present work the exposure to radiation of low density polyethylene(LDPE) included antioxidants was carried out at various doses up to 600kGy at a dose rate of 5kGy/hr in the presence of air at room temperature. The study of the irradiation effects on the material properties has been make by different methods in an integrated way. The experimental data indicate that the decomposition onset temperature(DOT), the crystallinity and the thermoluminescence(TL) with radiation dose. DOT, crystallinity and TL analysis from irradiated PE samples provides useful data for the characterization of radiation-induced oxidation effects on these samples.

1. 서 론

일반 산업시설과 마찬가지로 원전시설에는 많은 부분에 유기고분자 재료들이 사용되고 있으며, 그 중 고분자 피복재로 쓰이는 Polyethylene(PE)은 전기적 절연성 및 내방사선이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 원전에서 사용되는 고분자 재료들은 적은 선량의 방사선에 오랜 시간에 걸쳐 노출되거나 불의의 사고로 높은 선량의 방사선에 노출되는 경우나, 대기 중의 산소의 영향으로 산화작용이 일어날 수 있으므로 상용되는 고분자 재료의 방사선에 의한 산화특성을 우선적으로 파악해야 한다[1]. 이러한 산화작용으로 인해 고분자 물질의 분해가 이루어져 탈색이나 물리·화학적 성질의 손상 등의 여러 변화가 초래된다. 이러한 산화작용을 방지하기 위하여 사용되는 물질을 산화방지제를 첨가하여 사용하는 실정이며, 산화방지제는 그 작용 메커니즘에 따라 1차 산화방지제와 2차 산화방지제로 구분된다. 1차 산화방지제는 산화작용으로 생성된 불안정한 자유 라디칼을 안정한 형태로 만들어 줌으로서 라디칼 정지제(radical terminator)의 작용을 하게되며, hindered phenol계와 secondary arylamine계가 있다. 2차 산화방지제는 자유 라디칼 형성의 원인인 과산화물을 안정한 불활성화물로 전환시키고 자신은 산화되어 다른 종류의 라디칼로 확산되는 것을 방지하는 역할을 함

으로서 과산화물 분해제(hydroperoxide decomposer)의 작용을 하는 phosphite계와 thioester계가 있다.

본 연구에서는 1,2차 산화방지제를 각각 두 개씩 선정하여 LDPE에 고착시키고 각각의 산화방지제가 함유된 LDPE에 방사선을 조사하였을 때 방사선 선량에 따른 산화방지제를 첨가한 LDPE의 열화에 관하여 조사하였다. 방사선에 의해 조사된 시료는 열분석법을 이용하여 분해개시온도와 결정화도를 측정하였고, 열발광법을 이용하여 산화반응의 화학적 변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 (주)한화종합화학의 LDPE (low density polyethylene)인 LD830을 사용하였다. 시편제작에 첨가된 산화방지제는 (주)송원산업에서 제공받아 사용하였으며 산화방지제의 구조는 그림 1에 나타내었다. 시편제작에 첨가된 산화방지제의 첨가량은 LDPE를 기준으로 5phr을 첨가하였다. 산화방지제를 첨가하지 않은 PE 시편을 PE1이라 하였고, songnox 1035, songnox 1680, songnox 1010, songnox 6260을 첨가한 시편을 각각 PE2, PE3, PE4, PE5라고 하였다. 시편은 Banbury mixer(Moriyama)를 이용하여 180℃에서 혼합하였

고, hot press를 이용하여 130℃에서 10분간 가공하여 0.2mm 두께의 필름 형태로 성형하였다. 가공된 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co⁶⁰ γ-ray 선원을 사용하여 실온, 공기 중에서 5kGy/hr의 선량율로 각각 200, 400, 600kGy의 선량으로 조사하였다.

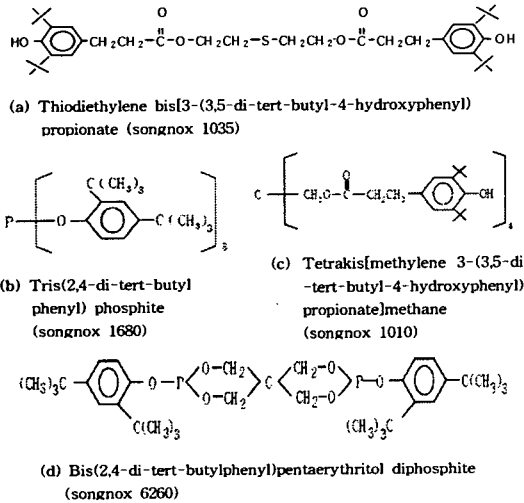


Fig. 0. Molecular structures of antioxidants.

2.2 시차주사열량측정

방사선 조사에 따른 PE 시편들의 분해개시온도 (Decomposition onset temperature, DOT)와 결정화도(Crystallinity)를 TA Instruments사의 Differential scanning calorimeter (DSC, Model Q1000)를 사용하여 측정하였다. DOT의 측정은 상온에서 20℃/min의 승온 속도로 가열하며 관찰하였다. 분해개시온도는 가열에 따른 고분자의 산화와 분해 온도를 측정하는 실험이므로 산소 분위기에서 실시되었다. 결정화도는 질소 분위기에서 10℃/min의 속도로 -10℃에서 150℃까지 승온 시킨다. 150℃까지 승온 시킨 후, -10℃까지 냉각을 시켜 재결정하고 다시 이차 승온 시키면서 이차 승온에 나타난 흡열곡선의 면적을 측정하여 결정화도(%)를 구하였다. 시편의 퍼센트 결정화도는 완전한 PE 결정의 용해열이 289.7J/g이라 가정하고 계산하였다[2].

2.3 열발광법측정

TL(Thermoluminescence) 측정은 linear heating system(℃/sec)이 부착된 TL 판독기(TLD 3500, Harshaw, Germany)를 이용하여 측정하였다. 열발광 곡선을 얻기 위해 광물질이 있는 디스크를 TL 판독기의 작은판에 고정시키고 50℃에서 300℃까

지 5℃/sec씩 승온 가열하였다. 가열이 시작된 후 빛의 강도는 광증폭기에 연결된 광감응 검출기로 측정되었으며 일정한 온도구간이 자동적으로 적분되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분해개시온도

방사선 조사에 의한 고분자의 열화는 고분자 재료에 자유 라디칼을 발생시킨다. 이렇게 생성된 자유 라디칼은 공기 중의 산소에 의한 산화반응을 통해 고분자 재료의 분해, 가교, 변색 등을 발생시킨다. 고분자 재료의 분해작용을 통해 산소와 반응하여 산화반응이 일어나는 과정을 그림 2에 간략하게 나타내었다[3].

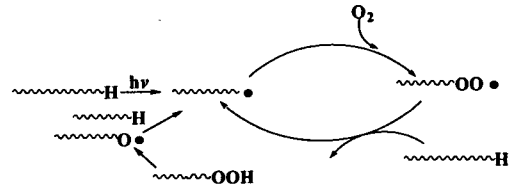


Fig. 2. Oxidative kinetic chain reaction for the degradation of polyolefins.

고분자의 일반적인 사용에서도 열화가 공기 중의 산소에 의한 산화에 기인하기 때문에 고분자의 내산화성을 평가하기 위해 분해개시온도를 측정한다. 공기 중에서 방사선 조사하기 전과 조사 후, PE 시편들의 분해개시온도 측정결과를 그림 3에 나타내었다. 분해개시온도의 경우 산화방지제 미첨가 시편인 PE1이 약 196~211℃ 사이의 온도에서 분해가 일어나기 시작하였다.

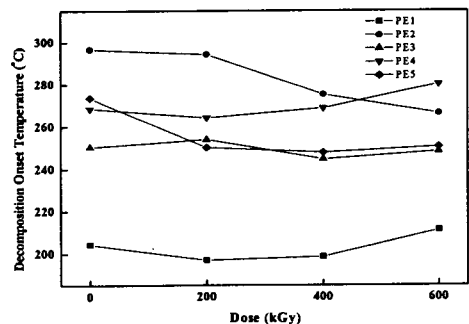


Fig. 3. DOT of PE containing various antioxidants as a function of the radiation dose.

그러나 산화방지제가 첨가된 시편들은 미조사된 시편의 경우뿐만 아니라 고선량 방사선에서 조사한 시편 모두가 정도의 차이는 보이지만 산화방지제 미첨가 시편인 PE1보다 높은 온도인 240℃ 이상에서 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분자 재료에 방사선 조사가 일어나는 과정에서 산화방지제가 라디칼의 발생을 억제하여 줌으로서 고분자 재료의 분해반응을 최소화하여 분해개시온도가 높아진 것이라 생각된다.

3.2 결정화도

방사선 조사에 따른 PE 시편들의 결정화도 변화를 그림 4와 표 1에 나타내었다. 표 1를 보면 109-101℃ 범위에서 흡열 곡선이 나타나고 조사선량이 증가할수록 용융점은 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 조사선량이 증가함에 따라 결정화 온도와 결정화도도 같이 감소하였다. 이는 PE 시료에 방사선이 조사되면 가교반응이 활성화되어 결정화도가 증가하지만, 가교반응과 동시에 PE 시료의 절단과 산화반응도 같이 발생하게 되어 가교반응으로 인한 결정화도 증가를 상쇄시키고 시료의 분해에 의한 결정화도의 감소를 확인할 수 있었다 [4-7].

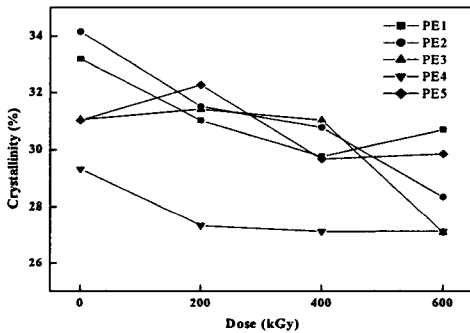


Fig. 4. Crystallinity of the PE containing various antioxidants as a function of the radiation dose.

3.3 열발광법분석

재료의 분해 과정에서 발생하는 라디칼의 발열적 소멸 반응을 검출한 결과인 TL을 측정된 결과를 그림 5와 그림 6에 나타내었다. 그림 5는 600kGy까지 방사선 조사된 PE1의 TL 측정값을 온도에 따른 발광량을 연속적으로 나타낸 그래프이며, 그림 6은 그래프의 면적을 통해 구한 각 시편들의 총 발광량을 나타낸 그래프이다.

Table 1. Melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) of PE containing various antioxidants.

	Dose (kGy)	Melting temperature, T_m (°C)	Crystallization temperature, T_c (°C)
PE1	0	108.70	101.98
	200	103.76	94.33
	400	101.95	90.87
	600	101.69	88.99
PE2	0	109.41	101.58
	200	107.04	89.50
	400	105.94	95.76
PE3	0	108.76	101.56
	200	106.59	98.40
	400	105.33	96.00
PE4	0	108.25	101.89
	200	104.96	95.16
	400	102.87	92.79
PE5	0	108.78	101.95
	200	106.59	98.40
	400	106.24	95.64
	600	104.13	93.33

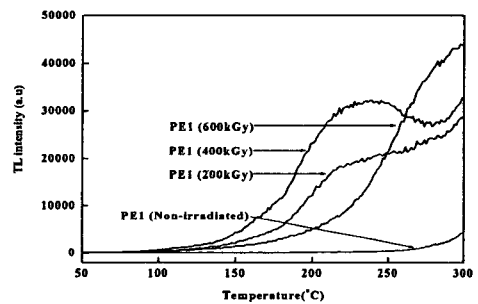


Fig. 5. TL intensity of the pure PE. (heating rate : 5°C/sec)

TL 측정결과를 보면, 각각의 PE 시료들은 조사선량이 증가함에 따라 TL intensity도 증가하였고, PE1의 TL intensity가 다른 PE 시편들보다 높은 값을 나타내었다. 조사선량에 따른 TL intensity의 증가는 조사선량이 증가함에 따라 산화반응의 정도가 증가하기 때문인 것으로 보여진다. PE2-PE5

시료들도 유사한 경향을 나타내었고 PE1의 intensity보다 작은 값을 나타내었다. 그리고 산화방지제가 첨가된 PE의 TL intensity는 순수 PE인 PE1보다 방사선 조사에 의한 산화작용에 영향을 적게 받았다. 200kGy의 조사선량에서는 PE2 시편의 TL intensity가 가장 낮으므로 가장 적은 라디칼이 발생되어 낮은 선량에서의 성능이 우수하였다. 조사선량이 높아질수록 PE5 시편의 라디칼 발생 억제력이 우수하게 나타내었다.

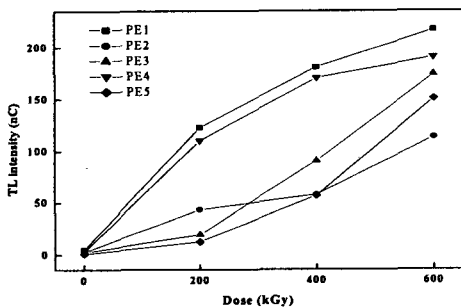


Fig. 6. TL intensity of the PE containing various antioxidants a function of the radiation dose.

그러나 방사선 조사에 의한 시편의 변색이 일어났고 PE2의 경우가 가장 심하게 변색되었다. PE5 시편은 변색이 거의 일어나지 않았는데 이는 시편에 첨가된 산화방지제가 orgarnophosphate 계열로서 변색물질인 Quinoidal 구조의 형성을 방해하여 색안정제의 효과를 나타내는 것으로 판단된다.

4. 결론

산화방지제가 첨가된 LDPE의 방사선 열화에 대한 영향을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫 번째는 방사선의 조사선량이 증가함에 따라 조사된 LDPE의 상대적 자유 라디칼의 농도가 증가하였다. 두 번째는 방사선 조사로 인해 발생하는 라디칼의 농도가 산화방지제를 첨가함으로써 라디칼의 농도를 감소시킬 수 있었으며, 산화작용을 억제할 수 있는 능력은 Songnox 1035 제품이 가장 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 지

원을 받았기에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] F. Bouquet, "Radiation data for design and qualification of nuclear plant equipment", EPRI Report Summary, No. S-1, pp. 3-1~3-34, 1985.
- [2] Wunderlich B, Cormier CM, J Polym Sci: Part A-2, p. 987, 1967.
- [3] S. Ding, A. Khare, M. T. K. Ling, C. Sandford, L. Woo, "Polymer durability estimates based on apparent activation energies for thermal oxidative degradation", *Thermochemica Acta* 367-368, p. 107, 2001.
- [4] Patel GN, Keller A. J Polym Sci: Polym Phys Ed, p. 303, 1975.
- [5] Pope DP. J Polym Sci: Polym Sci: Polym Phys, p. 811, 1976.
- [6] Pospisil J, Horak Z, Krulis Z, Nespurda S, Kuroda Si. *Polym Degrad Stab*, p. 65, 1999.
- [7] Ohnishi S-I, Sugimoto S-I, Nitta I, J Polym Sci: Part A, p. 605, 1963.