

## ESR을 이용한 저밀도 폴리에틸렌의 방사선 열화에 관한 연구

김기엽\*, 김진아\*, 이 창\*, 김평중\*, 류부형\*\*

\* 한국원자력연구소, \*\* 동국대학교

### A study on radiation degradation of LDPE by using ESR

Ki-Yup Kim\*, Jin-Ah Kim\*, Chung Lee\*, Pyeong-Jong Kim\*, Boo-Hyung Ryu\*\*

KAERI, Dongguk Univ.\*\*

#### Abstract

This study has investigated radiation degradation of low density polyethylene(LDPE). Samples were irradiated using a Co<sup>60</sup> γ-ray and ray up to 800 kGy at a dose rate of 5 kGy/hr in the presence of air atmosphere at room temperature. After irradiation, free radical measurement of LDPE has established by electron spin resonance(ESR). Then, each sample was stored for 2 weeks. ESR measurement showed that free radical concentration(FRC) was increased with radiation dose and changed from alkyl, allyl radical to peroxy radical with time.

**Key Words** : LDPE, radiation, degradation, ESR

#### 1. 서 론

Polyethylene(PE)은 전기적 절연특성과 기계적 유연성(flexibility)이 우수하며, 가공이 용이하고 가격이 싼 유기 고분자 재료로 일반 산업시설 뿐만 아니라 원전과 같은 특수한 용도에서도 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 고분자 재료는 방사선 열화에 특히 취약한 단점을 가지게 되며[1], 열화의 진행에 따라 가교반응과 주변의 분위기에 따라 산화반응도 수반된다. 방사선 가교의 반응 메커니즘은 free radical을 통해 진행되며, 조사 후 초기에는 alkyl(-CH<sub>2</sub>-CH·-CH<sub>2</sub>)과 allyl(-CH<sub>2</sub>-CH=CH·-CH<sub>2</sub>-) radical이 생성된다[2]. 조사에 의해 생성되는 초기 free radical의 농도는 방사선의 조사량에 의존하며 저장시간에 따라 radical의 농도와 종류에 변화를 일으킨다[3,4]. 고분자 radical은 산소가 존재하는 환경 하에서 조사를 하거나, 조사 후에 일정 기간 동안 저장하게 되면 산화된 형태의 peroxy radical(PO<sub>2</sub>·)로 전환된다[5]. 이 산화적 열화(oxidative degradation)는 PE의 물리적인 성질을 변화시키고 물성을 저하시킨다. 이러한 라디칼 농도의 변화와 종류의 분석은 ESR(electron spin resonance)로 하였다. ESR은 낮은 조사량으로부터 높은 조사량에 이르기까지 방사선으로 인

해 유발된 라디칼의 종류와 양을 측정하기에 아주 유용한 도구이다.

본 연구에서는 방사선 조사선량에 따른 radical의 생성과 시간에 따른 radiacal의 퇴화와 변화를 ESR을 이용하여 알아보고자 하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 Sample의 제조

본 연구에서는 한화종합화학의 LDPE(low density polyethylene)인 LD 830을 사용하였다. 시편의 가공은 130℃에서 10분간 hot press를 이용하여 0.2mm 두께의 필름 형태로 가공하였다. 가공된 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co<sup>60</sup> γ-ray 선원을 사용하여 실온, 공기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 200, 400, 600, 800 kGy의 선량으로 조사하였다.

##### 2.2 ESR의 측정

시편은 가공한 필름 형태의 시편을 0.5×3cm 크기로 절단하여 사용하였다. ESR의 측정은 X-band ESR spectroscopy(Bruker EPR 300 spectroscopy, Bruker Instruments Inc., Germany)를 이용하였다. ESR spectroscopy의 측정조건은 표 1에 나타내었

다.

Table 1. Parameters for the measurement of ESR spectrum.

Parameters	value
Number of scans	2
Receiver Gain	$2.83 \times 10^3$
Mod. Frequency	100kHz
Mod. Amplitude	5.00G
Sweep width	450.00G
Microwave Frequency	9.665GHz
Microwave power	2.012mW

각각의 시료를 spectrometer 내 필요한 자장을 걸어줄 수 있는 전자석의 양극 사이에 있는 공명기에 넣은 다음 일정한 파장의 마이크로웨이브에서 에너지 흡수가 관찰될 때까지 자장 강도를 올려서 측정하였다. 조사 후 즉시 측정을 한 후, 일정 시간 후에 방사선 조사로 생성된 radical의 변화를 알아보기 위하여 시료를 상온, 공기중에서 2주간 보관하여 ESR 신호를 다시 측정하였다. ESR 측정 결과는 Bruker Win-EPR의 소프트웨어 프로그램을 이용하여 기록하였으며, ESR 신호는 적용자장에 대한 흡수곡선의 일차미분으로 나타내었다. ESR 신호의 강도, 즉 radical 농도는 이차적분 분광곡선의 peak 면적으로 정량하여 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 공기 중에서 방사선 조사한 PE의 조사선량에 따른 ESR spectrum을 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 일차미분한 ESR 신호는 조사선량이 증가함에 따라 ESR 신호가 증가하고 있다.

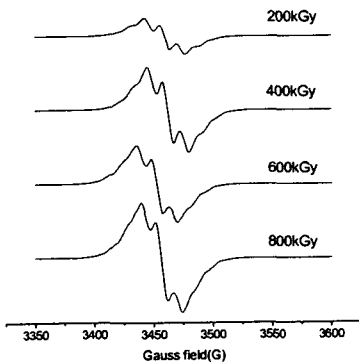


Fig 1. ESR spectra of  $\gamma$ -ray irradiated LDPE.

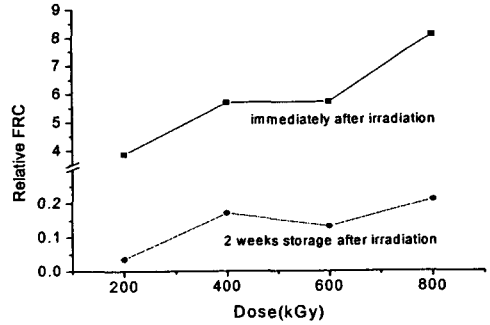


Fig 2. Relative FRC of  $\gamma$ -ray irradiated LDPE.

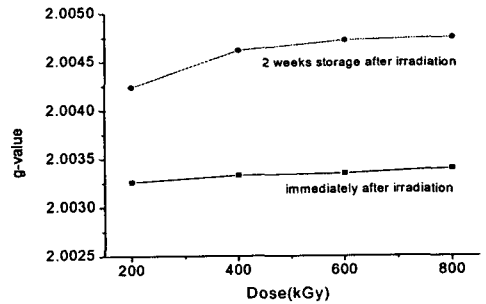
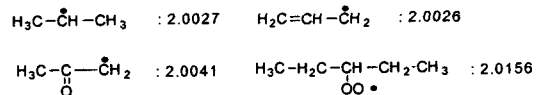


Fig 3. g-values of  $\gamma$ -ray irradiated LDPE.

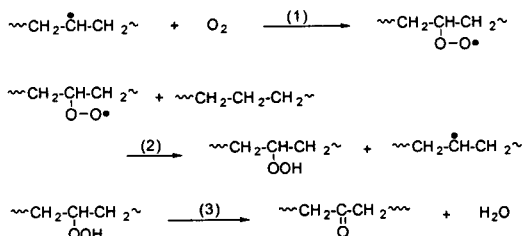
그림 1의 ESR 신호의 강도를 이차적분하여 곡선의 peak 면적으로 정량하여 그림 2에서 비교하였다. 상대적인 free radical 농도(relative FRC)는 조사량이 증가함에 따라 점차적으로 높게 나타났다.

PE의 radical 종의 변화를 알아보기 위해 g-factor를 이용하였다. g-factor는 걸어준 자장(magnetic field)과 microwave frequency의 값들의 비로 물질마다 고유의 값을 갖고 있다. 자장(H)에서 spectrum의 중앙 위치에 공명이 일어나며 g값을 계산할 수 있다. Free electron spin은  $g=2.0$ 의 값을 갖고 있다. 그러나 실제 물질에 있어서, g값은 스핀과 오비탈 각운동량에 영향을 받아 다양한 값을 가지게 되며, 기존의 연구에서 밝혀진 몇 개 유기 radical의 g값을 다음에 나타내었다[6].



만약 산소가 존재한다면 PE radical은 산소를 포함하는 radical 형태로 산화될 것이고, g값은 산소를 포함하지 않는 PE radical보다 더 높은 g값을 가

질 것이다[2]. 이전의 문헌에서, 다음과 같은 alkyl radical의 radical의 산화에 대한 메카니즘을 제안하였다[7].



(1)번 반응에서 alkyl radical은 산소와 반응하여 peroxy radical을 생산하고 (2)번 반응에 의해서 생성된 peroxy radical과 alkyl 사슬이 반응하여 다시 alkyl radical을 재생산한다. (2)번 반응에서 생성된 peroxide 형태의 구조는 축합반응을 하면서 carbonyl을 형성한다.

그림 3에서 공기 중에서 조사한 후 바로 측정된 LDPE의 g값의 변화에 대하여 나타내었다. 조사선량의 증가에 따라 g값은 서서히 증가하고 있으며, 이것은 방사선을 조사한 LDPE 내부에서의 산소의 확산에 기인하는 것으로 보인다.

상기의 결과를 확인하기 위하여 조사선량에 따른 LDPE의 FT-IR을 측정하였다. 그림 4에서 미조사 시편부터 800 kGy까지의 IR spectrum을 선량별로 비교했을 때, 미조사 시편의 carbonyl(C=O)과 carbon 이중결합(C=C) peak의 형태와 면적이 조사량이 증가할수록 변화하였다. 각 조사량별로 C-H

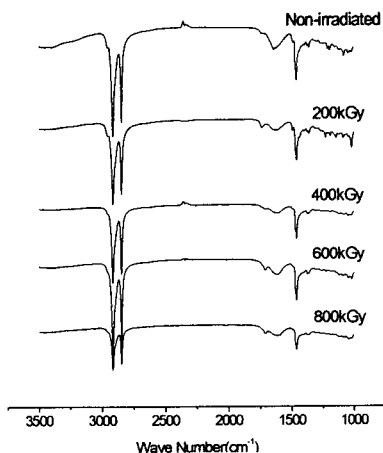


Fig 4. FT-IR spectra of  $\gamma$ -ray irradiated LDPE.

Table 2. C=O and C=C peak area rate of  $\gamma$ -ray irradiated LDPE.

Radiation dose [kGy]	Peak areas of experimental peaks		Normalized peak areas
	Peak position 2699-3023	Peak position 1515-1835	Peak position (1515-1835) / (2699-3023)
Virgin	11.8243	3.2828	0.2776
200	9.0992	2.0390	0.2241
400	7.3144	2.7848	0.3807
600	9.9420	6.4172	0.6455
800	7.1815	7.2330	1.0072

peak 면적에 대한 carbonyl과 carbon 이중결합의 peak 면적 비를 표 2에서 나타내었다.

C=O와 C=C의 면적은 합하여 1515-1835cm<sup>-1</sup> 사이의 peak 면적으로 계산하였고 이를 C-H peak인 2699-3023cm<sup>-1</sup> 사이의 면적으로 나누어 표준화하였다. 표 2에서, 조사량이 증가함에 따라 C=O와 C=C의 peak 면적 비가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 조사량이 증가할수록 산화 및 가교 반응이 활발하게 진행되는 것으로 보인다.

조사 후 ESR을 측정할 시편을 시간에 따른 free radical의 변화를 보기 위하여 2주일동안 상온 공기 중에 저장한 후에 다시 ESR로 측정하였다. 2주 후의 radical의 변화를 조사량별로 분류하여 그림 5에 나타내었다. 2주 후 측정된 ESR 결과에서 alkyl과 allyl radical은 거의 소멸되고 상온에서 좀 더 안정한 peroxy radical만이 남아있는 것으로 나타났다. 200 kGy 조사 시편의 2주 저장 후 ESR 결과는, peroxy radical 조차도 거의 대부분 소멸된 것으로 나타났다. 조사량이 높을수록 가운데 부분

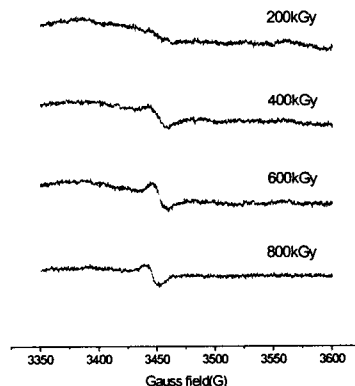


Fig 5. ESR spectra of 2 weeks stored LDPE after  $\gamma$ -ray irradiation.

의 singlet peak의 형태로 peroxy radical의 신호가 선명하게 나타났다.

조사 직후와 조사 2주 후의 상대적인 free radical의 농도를 그림 2에서 비교하였다. 조사 직후 radical의 농도에 비하여 2주 후의 radical 농도가 급격히 감소한 것을 확인할 수 있다. 시간에 따른 radical 중의 변화를 보기 위해서 조사 직후와 조사 2주 후에 g값의 변화를 그림 3에서 그래프로 나타내었다. 조사 직후 시편의 g값보다 2주 후의 g값이 훨씬 큰 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 따라서 2주 동안 공기 중에서 저장한 시편은 산소와 접촉하여 산소를 포함하는 peroxy radical과 carbonyl로 반응이 진행된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

LDPE의 방사선 열화에 대한 영향에 대하여 ESR을 이용하여 radical을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방사선의 조사량이 증가할수록 조사된 LDPE의 상대적인 free radical 농도가 증가하였다.
- 2) 산소가 존재하는 환경인 공기중에서 2주 동안 저장한 시편의 radical은 그 농도가 현저히 줄어들었고, 산소를 포함하는 peroxy radical로 전환되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 지원을 받았기에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

[1] Takanori Yamazaki, Tadao Seguchi, "ESR study on chemical Crosslinking Reaction Mechanism of Polyethylene Using a Chemical Agent", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 35, pp. 2431, 1997.

[2] M.S. Jahan, M.C. King, "A study of long-lived free radicals in gamma-irradiated medical grade polyethylene", Radiation physics and Chemistry, 62, pp. 141, 2001.

[3] P. O'Neill, "The role of long lived free radicals in the ageing of irradiated ultra high molecular weight polyethylene", Polymer Degradation and Stability, 63, pp. 31, 1999.

[4] M.S. Jahan, J.C. Stovall, "Observation of non-radical intermediate in the oxidation pathway of free radicals in gamma-irradiated medical grade polyethylene", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 185, pp.323, 2001.

[5] N.Naheed, M.S. Jahan, "Measurements of free

radicals over a period of 4.5 years in gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003.

[6] K. Nakamura, S. Ogata, Y. Ikada, "Assessment of heat and storage conditions on  $\gamma$ -ray and electron beam irradiated UHMWPE by electron spin resonance", Biomaterials, 19, pp. 2341, 1998.

[7] Matsuo H, Dole M, "Irradiation of polyethylene IV. Oxidation effects", Journal of Chemical Physics, 63, pp. 837, 1959.