

폴리에틸렌 필름의 광가교에 의한 옥타데칸의 고정화

윤득원 · 장진호[†]

금오공과대학교 신소재시스템공학부 나노바이오텍스타일공학과

Octadecane Fixation via Photocrosslinking of Polyethylene Film

Deuk-Won Yun and Jinho Jang[†]

Department of Nano-Bio Textile Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Korea

(Received: July 28, 2010/Revised: September 8, 2010/Accepted: September 9, 2010)

Abstract— Polyethylene(PE) films were photocrosslinked by continuous UV irradiation. Benzophenone addition as low as 1wt% into the PE film increased the gel fraction up to 96%. The photocrosslinking was attributed to the recombination of PE radicals generated upon UV irradiation, which was enhanced by the hydrogen abstraction of the added benzophenone. Also the crosslinked PE showed higher thermal stability and decreased crystallinity with increasing UV energy as shown by TGA, XRD and DSC analysis. It was also possible to fix 5.4% octadecane into PE by the photocrosslinking. The crosslinked PE film containing octadecane showed lower tensile strength and modulus coupled with higher extension compared to that without octadecane, which can be used as a new plasticizing method for the crosslinked PE film.

Keywords: polyethylene(PE), photocrosslinking, gel fraction, octadecane, plasticizer

1. 서 론

일반적인 폴리에틸렌(Polyethylene, PE)은 에틸렌 단량체의 기상 라디칼 반응으로 중합되며 평균 분자량은 대부분 50,000~200,000이다¹⁾. CH₂만으로 구성되기 때문에 유연하고 전기절연성이 우수하여 식품용기, 가정용기, 포장용 필름 및 고주파 절연재료로도 사용된다.

LDPE(Low-density Polyethylene)은 고압 하 라디칼 중합으로 만들어지며 주쇄에 긴 분지가 존재하므로 결정화도가 낮고 연화점과 인장강도가 낮으며, 투명성이 우수한 것이 특징이다. 가교된 PE는 기계적, 열적, 전기적 특성 및 가공성이 우수하여 전력 케이블의 절연재료로 널리 사용되어 지고 있다. 또한 성능 향상을 위해 절연체 내의 이물, 보이드 억제와 같은 전기적 특성에 직접적인 영향을 미치는 인자들을 조절하여 절연두께의 저감 혹은 초고압 전력케이블 절연재료로의 활용이 가능하게 되었다²⁻⁵⁾. 가교는 고분자의 주 사슬이 서로 연결되어 네트워크 구조를 이루는 것을 말하며 고분자 가

교가 형성되면 인장강도, 신장율, 영구 변형 등 물리적 성질과 내용제성 등이 향상된다. 일반적인 PE의 가교 방법으로 과산화물을 이용한 가교, 조사법에 의한 가교, silane 가교 등이 있다. 과산화물을 이용한 가교는 dicumyl peroxide 나 di-tert-butyl peroxide같은 과산화물을 가능한 낮은 온도에서 압출기를 이용하여 혼합한 후 라디칼 반응으로 가교된다. 조사에 의한 가교는 용융점 이상 또는 이하에서 가교가 되는데, 일반적으로는 고체상에서 가교가 이루어지고 비결정영역의 가교가 주로 이루어진다. Silane 가교는 vinyl silane이 그래프트되어져 사용되는 데 이 silane 그룹이 수분과 함께 반응하여 가교가 형성된다. 또한 dibutyltin dilaurate같은 촉매를 첨가하여 가교 반응을 촉진 시킬 수도 있다⁶⁻⁸⁾. 한편 자외선 조사에 의한 가교는 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 등 다양한 고분자에 적용될 수 있으며 기존 가교법에 비해 최근 활발히 연구되는 분야이다⁹⁻¹²⁾.

가소제(Plasticizer)란 플라스틱의 취성을 감소

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

©2010 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2010-09/214-219

시켜 가공하기 쉽게 하는 물질을 말하며, 이러한 현상을 가소화(Plasticization)이라고 한다. 플라스틱은 분자 간 인력이 강할수록 딱딱해진다. 이 때 분자 사이에 가소제를 첨가하면 고분자 사이의 인력이 유연하게 된다. 가소화는 탄성 계수, 인장강도, 경도, 유리전이온도, 대전방지성 등이 감소하는 동시에, 유연성, 인성, 유전성, 영률이 향상된다. 이상적인 가소제는 고분자와의 상용성이 좋아야 한다¹³⁾.

LDPE는 가소제가 필요 없는 정도로 유연하고 가공도 쉽지만 이를 가교하면 분자 간의 공유결합으로 딱딱해지게 된다. 이러한 점을 보완하기 위해 가소제를 사용하는데, 가소제로 선택한 옥타데칸은 PE와 탄화수소로서 PE와 함께 광가교도 이루어지는 장점을 가지고 있어 가소제로서의 역할을 기대 할 수 있다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 시약은 LDPE pellet, benzophenone(BP), xylene, octadecane 등은 모두 Aldrich에서 구입하였다. PE의 분자량은 27,000이고 BP는 PE의 광개시제로 사용하였으며 가교된 PE의 겔화율 측정을 위하여 추출용매로 xylene를 사용하였다. 그리고 가소제로서 octadecane을 사용하였다.

2.2 PE의 가교

2.2.1 PE 필름의 제조

PE pellet을 갈아 powder형태로 만든 후 BP와 섞고 hot press를 이용하여 150°C에서 4분간 3MPa의 압력을 가한 후 급냉하여 약 300µm의 PE필름을 제작하였다.

2.2.2 자외선 조사

UV처리는 연속식 자외선 조사기를 사용하였다. 램프는 금속할로겐 화합물이 첨가된 D-bulb를 사용하였으며, 처리시간을 달리하여 UV에너지를 조절하여 적당한 가교 처리 조건을 조사하였다.

2.3 겔화율(Gel fraction) 측정

자외선 조사에 의한 PE 필름의 가교도를 평가하기 위하여 용매인 xylene에 대한 용해성을

평가하였다. 조사된 PE필름을 xylene에 50분 동안 100°C 조건에서 녹인 후 미용해 필름을 진공 건조하여 겔화율을 계산하였다.

$$\% GF = \frac{\text{Xylene에 녹인 후 필름의 무게}}{\text{Xylene에 녹기 전 필름의 무게}} \times 100$$

2.4 가교된 PE의 특성 분석

2.4.1 FT-IR 분석

UV 처리된 필름표면의 화학조성의 변화를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였으며 FT-IR 분광분석기 (Tensor 27, Bruker)를 사용하여 처리필름의 스펙트럼에서 미처리시료의 스펙트럼을 차감하여 처리된 시료의 차감 스펙트럼을 얻었다.

2.4.2 XRD 분석

PE필름의 결정 구조 변화를 확인하기 위하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 하였으며 X-선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, SWXD, Rigaku)를 사용하였다.

2.4.3 DSC 분석

가교된 필름의 열적 특성을 알아보기 위하여 열분석 장치(Perkin-Elmer DSC)를 사용하여 용융점, 결정화온도, 용융열 등을 조사하였다.

2.4.4 TGA 분석

UV 처리된 필름의 열분해 거동을 확인하기 위하여 TGA 분석을 하였으며 열중량 분석기(TGA Q500, TA)를 사용하였다. 분석 조건은 질소 기류 하에서 승온속도를 20°C/min으로 하여 상온에서 600°C까지 측정하였다.

2.5 옥타데칸의 고정화

옥타데칸의 고착 효율을 알아보기 위하여 실험 조건은 세 가지 방법으로 나누어 실험을 하였다. 그 실험조건은 자외선 조사 한 PE 필름을 옥타데칸에 침지하는 경우, PE 필름을 옥타데칸에 침지 한 후 자외선 조사를 한 경우, 그리고 자외선 조사를 하지 않고 PE 필름을 옥타데칸에 침지한 경우이다. PE 필름의 옥타데칸 침지는 40°C에서 6시간까지 10%의 부가량을 갖도록 침지한 후 70J/cm²의 자외선 에너지로 조사하였다. 광가교에 의한 고착 효율 향상을 평가하기 위하여 100°C에서 40분간 유지하여

미고착 옥타데칸을 제거하였다. 옥타데칸이 고정화된 필름은 DSC 분석을 통해 열적 거동을 확인하였고 옥타데칸이 고정화된 PE 필름의 탄성계수변화를 알아보기 위해 DMA 분석(DMA-Q800)을 하였다. 분석조건은 constant frequency를 1.0Hz로 하고, 온도 범위는 -60°C~80°C로 하여 분당 2°C의 조건으로 탄성계수를 측정하였다. 또한 인장시험의 경우 인장시험기(Instron 4467, England)로 실온에서 측정하였다. 두께 0.3mm의 필름(50 × 5mm)을 파지거리 30mm, 인장속도 20mm/min에서 인장하여 얻어진 응력-변형곡선으로부터 인장강도 및 신도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PE의 자외선 가교

Fig. 1은 자외선 조사에너지와 광개시제 첨가에 따른 PE 필름의 겔화율 변화를 나타낸 것이다. 광개시제 1wt%의 벤조페논을 첨가하였을 경우 70J/cm²의 자외선 에너지 조사조건에서 96%의 최대 겔화율을 보여 PE의 광가교를 확인하였다. 광개시제 없이도 자외선 조사에너지가 70J/cm²까지 조사량이 증가할 때 겔화율도 증가하였다. 또한 광개시제 함량이 1wt%까지는 겔화율이 향상하였지만 그 이상의 농도에서는 오히려 겔화율이 저하됨도 확인하였다. 자외선을 과량 조사한 경우 고분자 라디칼 생성 뿐 아니라 고분자 사슬의 절단 또는 산화 반응도 수반하기 때문에 지나치게 많은 자외선 에너지는 기형성된 가교 결합의 파괴도 초래하는 것으로 보인다. 또한 광개시제는 자외선을 흡수하여 수소치환반응을 통해 고분자 라디칼을 형성하지만, 과량의 광개시제는 광차폐 효과를 통해 PE 필름의 자외선 흡수를 방해하거나, 수소치환반응에 의해 생성된 케틸 라디칼이 고분자 라디칼과 재결합하는 반응도 수반하기 때문으로 추정된다.

3.2 FT-IR 분석

Fig. 2는 PE필름의 광개시제 첨가와 UV조사에 따른 극성기의 변화를 나타내는 IR 스펙트럼이다. 미처리 LDPE는 2962cm⁻¹과 2808cm⁻¹에서 CH₂에 의한 비대칭/대칭 C-H 신축진동, 1458cm⁻¹와 1365cm⁻¹에서 CH₂ 및 CH₃ 굽힘진동, 752cm⁻¹에서 CH₂ Rocking 진동은 보이나, 벤조

페논을 1% 함유한 경우 벤조페논의 C=O 신축진동을 1666cm⁻¹에서 확인할 수 있다. UV가 조사된 경우 전체적으로 미처리와 유사한 스펙트럼을 보이지만 벤조페논의 C=O 신축진동이 사라져 벤조페논의 수소치환반응에 의해 PE 고분자라디칼을 형성하고 재결합함으로써 가교반응이 일어남을 암시하며, 차감스펙트럼에서 벤조페논의 방향족 환의 C=C 신축진동 등 고유 피크도 함께 감소함을 확인하였다. 또한 CH₂에 의한 대칭 C-H 신축운동이 과조사 후 약간 증가하였는데 이는 결사슬의 CH₃에서 수소치환에 의한 가교가 생성되어 새로운 메틸렌 가교를 형성할 수 있기 때문으로 추정된다.

3.3 XRD 분석

Fig. 3은 UV조사량에 따른 PE필름의 결정구조에 대한 영향을 조사한 것이다. 미처리 PE의 경우 21.5°에서 특성 피크가 나타나지만 UV조

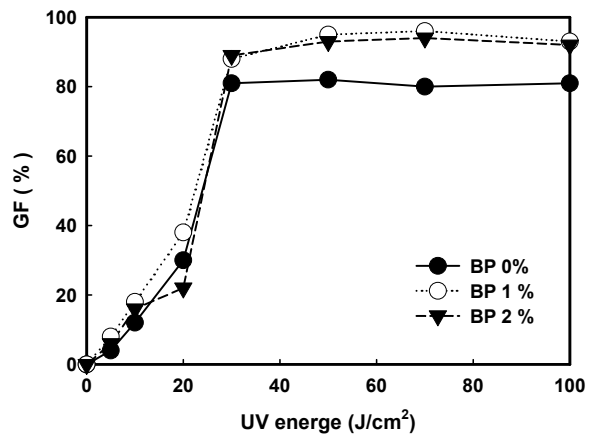


Fig. 1. Effects of UV energy on the gel contents of PE.

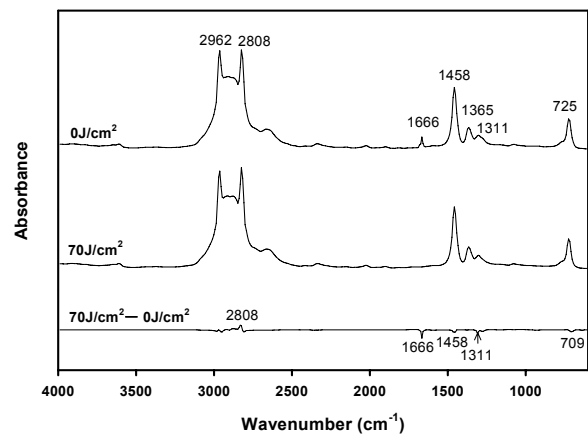


Fig. 2. FT-IR spectra of the crosslinked PE films containing 1wt% BP.

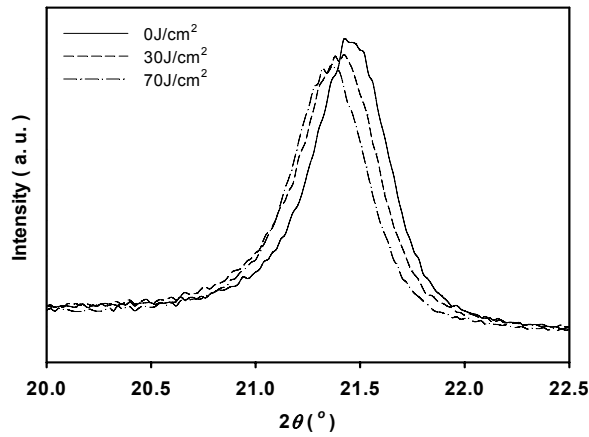


Fig. 3. XRD spectra of the crosslinked PE films containing 1wt% BP.

사량이 증가할수록 회절각도와 피크면적이 감소하였다. 이는 UV조사로 광가교에 의해 LDPE의 비결정 영역뿐 아니라 결정 영역의 일부도 가교되어 결정 두께 및 결정화도의 감소를 초래하기 때문으로 보인다.

3.4 TGA 분석

가교된 고분자의 경우 미가교된 고분자에 비해 내열성의 향상을 기대할 수 있는데 열중량 분석을 통해 가교된 PE 필름의 열적 거동을 조사하였다(Table 1). UV 조사에너지가 증가할수록 분해시작온도와 열분해온도가 약간 증가하였다. 미처리 필름의 경우 최대 열분해 온도가 494.4°C이었지만 70J/cm²로 처리한 경우 495.9°C로 약간 상승하여 자외선 조사에 의해 가교 구조가 도입되어 PE의 내열성이 약간 향상되었음을 알 수 있다.

3.5 DSC 분석

자외선 조사에너지와 광개시제의 첨가에 따른 열적 특성변화를 알아보기 위하여 DSC 분석을 하였다. Fig. 4에서 미처리 PE 필름은 T_m이 121.8°C이고 T_c가 106.8°C, ΔH_f가 38.7J/g이었는데,

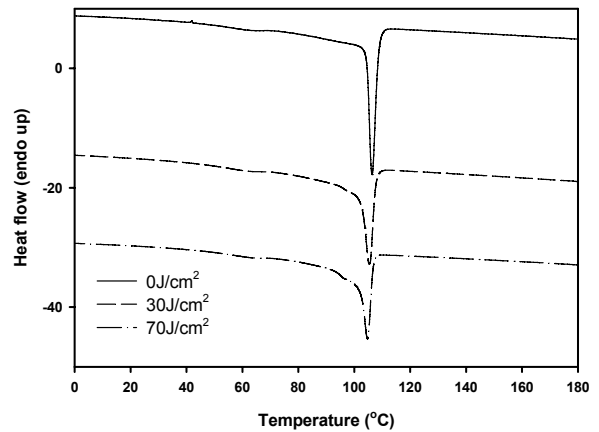
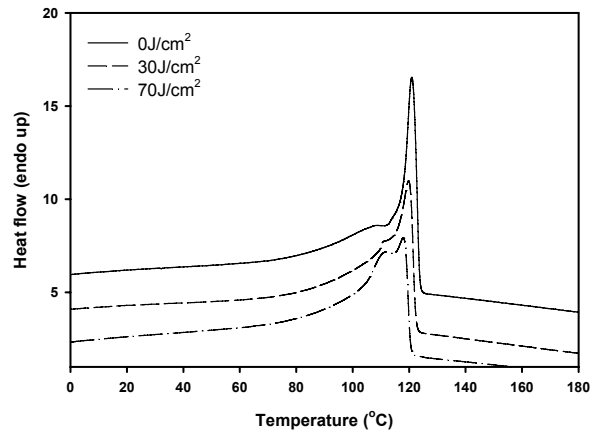


Fig. 4. DSC diagrams of the crosslinked PE films containing 1wt% BP.

광개시제가 1% 함유된 경우 T_m이 120.5°C, T_c가 106.2°C, ΔH_f가 38.5J/g로 큰 차이가 없었다. 하지만 자외선 조사 에너지가 70J/cm²로 광가교하면 T_m, T_c, ΔH_f가 각각 117.8°C, 104.7°C, 35J/g로 감소하였는데 이는 PE의 비결정 영역뿐 아니라 결정영역도 일부 광가교되기 때문으로 사료된다.

옥타데칸이 고정화된 PE를 DSC로 분석한 경우(Fig. 5) 미처리 시료에 비해 옥타데칸이 함유된 필름의 경우 29°C에서 흡열피크가 나타나 PE 필름 내에 옥타데칸이 고정화되었음을 확인하였다.

Table 1. TGA analysis data of crosslinked PE films containing BP

Photoinitiator (wt%)	UV energy (J/cm ²)	GF (%)	T ₉₅ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₅ (°C)	DTGA peak (°C)
0	0	0	437.7	484.0	506.4	494.4
1	30	88	440.4	485.1	507.8	494.8
1	70	96	506.4	507.8	508.1	495.9

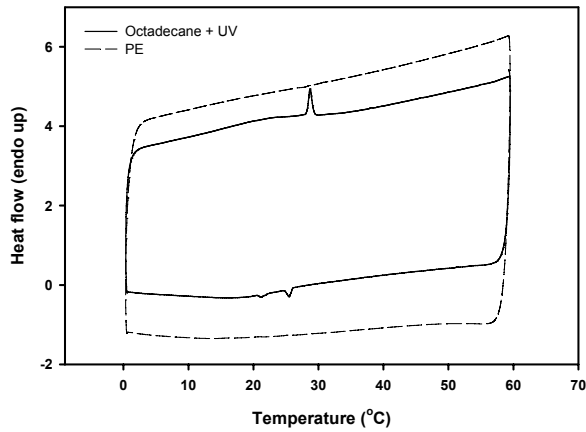


Fig. 5. DSC diagrams of the crosslinked PE films containing octadecane.

Table 2. Fixation of crosslinked PE films containing octadecane (PI 1wt%, UV energy 70J/cm², impregnation time 2h)

Treatment	Octadecane (%)	ΔH_f (J/g)
UV	0	-
Octadecane + UV	5.4	0.5
UV + Octadecane	2.7	0.2

Table 2에서 제시된 바와 같이 옥타데칸을 함유한 PE 필름을 광가교하면 옥타데칸을 5.4% 까지 고착화할 수 있음에 비해 광가교된 PE 필름에 옥타데칸을 침지하면 고착율이 2.7% 정도로 낮았다. 이는 PE 뿐 아니라 옥타데칸도 광가교 반응에 참여하여 고착율을 향상시키기 때문으로 사료된다.

3.6 DMA 분석

Fig. 6는 UV를 조사한 후 옥타데칸에 침지시킨 PE, 옥타데칸에 침지 후 UV를 조사한 PE, 그리고 옥타데칸을 침지하지 않은 PE의 탄성계수 변화를 보인 것이다. 자외선이 조사된 PE는 미조사 PE에 비해 저장탄성계수가 커 기계적 물성이 향상되었다. 또한 옥타데칸이 함유된 경우 -10°C이하에서는 가소화 효과를 보이지 않았지만 그 이상에서는 미함유 PE에 비해 탄성계수가 감소하여 가소화 효과를 지닌 것을 알 수 있다. 또한 옥타데칸이 고정화된 PE는 상온에서 옥타데칸이 가소제로 작용하여 미처리 PE와 유사한 탄성계수를 가짐을 알 수 있다.

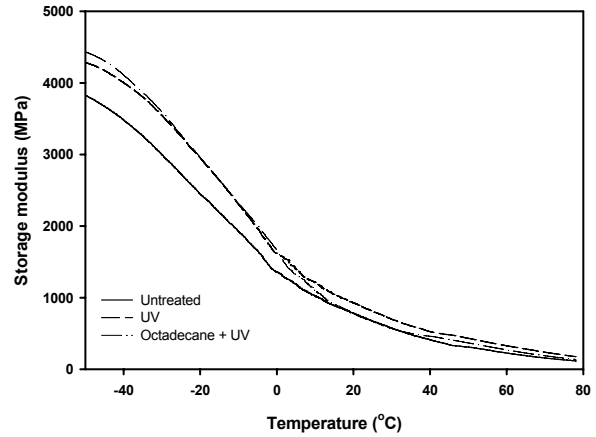


Fig. 6. DMA diagrams of the crosslinked PE films containing octadecane.

Table 3. Tensile properties of the crosslinked PE films

	Strength (MPa)	Elongation (%)
Untreated	17.1±1.6	302±3
UV	19.1±3.6	144±3
Octadecane + UV	15.3±1.9	226±2
UV + Octadecane	20.0±2.4	188±4

3.7 인장특성

Table 3은 UV를 조사한 후 옥타데칸에 침지시킨 PE와 옥타데칸에 침지 후 UV를 조사한 PE, 그리고 옥타데칸 처리를 하지 않은 PE의 인장시험 결과이다. 이 때 벤조페논은 1wt%, 조사에너지는 70J/cm²이고 침지시간은 2시간이다. 광가교된 PE는 미처리 PE에 비해 상대적으로 인장강도가 증가하고 신도는 감소하였는데, 옥타데칸을 첨가하고 UV조사한 경우 광가교된 PE에 비해 인장강도가 감소하고 신도가 증가하여 광가교된 PE에 대해 가소제로 작용함을 알 수 있다.

4. 결 론

용융법에 의해 제조한 PE 필름을 자외선 에너지와 광개시제 함량을 달리하여 처리하고 겔화율, 열적 거동, 결정구조 등을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 자외선 조사에 의해 PE의 가교도가 증가하였고, 70J/cm²의 조사에너지와 1wt%의 광개시제 첨가로 최대 96%까지 겔화율을 보였다. 또한 겔화율이 증가함에 따

라 T_m , 및 T_c 가 감소하고 결정화도도 감소하였다. 또한 광가교에 의해 초기 분해온도와 최대 열분해온도가 상승하여 열안정성이 증가하였다. 그리고 PE에 옥타데칸에 침지한 후 UV조사하면 PE 필름에 옥타데칸을 5.4%까지 고정화할 수 있고 고정화된 옥타데칸은 약한 상전이 현상을 보였지만 저장 탄성계수와 인장강도가 감소하고 인장 신장율이 증가하여 광가교된 PE 필름의 가소제로 작용할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 금오공과대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. Korean Fiber Society, "New Synthetic Fibers", Hyung Seol Publishing, Seoul, pp.338-340, 2001.
2. B. Srathi, Suprio Das, C. R. Anil Kumar and R. Velmurugan, Analysis of Failure of Crosslinked Polyethylene Cables Because of Electrical Treeing: A Physicochemical Approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2169-2178(2004).
3. L. H. U. Andersson, B. Gustafsson and T. Hjertberg, Crosslinking of Bimodal Polyethylene, *Polymer*, **45**, 2577-2585(2004).
4. B. Zong, Z. Wang, N. Lin, Y. Hu and G. Liao, Thermal Degradation Kinetics of Polyethylene and Silane-Crosslinked Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1172-1179(2005).
5. J. Yang, Z. Yao, D. Shi, H. Huang, Y. Wang and J. Yin, Efforts to Decrease Crosslinking Extent of Polyethylene in a Reactive Extrusion Grafting Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 535-543(2001).
6. S. Wilks, Ed., "Industrial Polymers Handbook", Wiley-VCH, Wilmington, Vol. 2, p.689, 2001.
7. Y. Shieh, J. Chen and C. Lin, Thermal Fractionation and Crystallization Enhancement of Silane-Grafted Water-crosslinked Low-density Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 591-599(2001).
8. S. Dadbin, M. Frounchi, M. H. Saeid, and F. Gangi, Molecular Structure and Physical Properties of E-Beam Crosslinked Low-Density Polyethylene for Wire and Cable Insulation Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1959-1969(2002).
9. Y. Sim, E. Seo, G. Choi, S. Yoon and J. Jang, UV-induced Crosslinking of Poly(vinyl acetate) Films Containing Benzophenone, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(4), 33-38(2009).
10. Q. Wu and B. Qu, Synthesis of Di(4-Hydroxyl Benzophenone) Sebacate and Its Usage as Initiator in the Photocrosslinking of Polyethylene, *Polymer Engineering and Science*, **85**, 1581-1586 (2002).
11. D. Yao, B. Qu and Q. Wu, Photoinitiated Crosslinking of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers and Characterization of Related Properties, *Polymer Engineering and Science*, **47**, 1761-1767 (2007).
12. Q. Wu and B. Qu, Photoinitiating Characteristics of Benzophenone Derivatives as New Initiators in the Photocrosslinking of Polyethylene, *Polymer Engineering and Science*, **41**(7), 1220-1226(2001).
13. M. Rahman and C. S. Brazel, The Plasticizer Market: An Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges, *Progress in Polymer Science*, **29**, 1223-1248(2004).