

전자스핀공명을 이용한 저밀도 폴리에틸렌의 방사선 열화 검지

김기엽 · 이 청[†] · 류부형*

한국원자력연구소 · *동국대학교 안전공학과
(2004. 9. 7. 접수 / 2005. 3. 10. 채택)

Detection of Radiation Degradation of LDPE by ESR Spectroscopy

Ki-Yup Kim · Chung Lee[†] · Boo-Hyung Ryu*

Korea Atomic Energy Research Institute

*Department of Safety Engineering, Dongguk University

(Received September 7, 2004 / Accepted March 10, 2005)

Abstract : This study has investigated radiation degradation of low density polyethylene(LDPE). Samples were irradiated up to 800kGy using a Co⁶⁰ γ -ray at a dose rate of 5kGy/hr in the presence of air atmosphere at room temperature. After irradiation, storing for 2 weeks, free radical measurement of LDPE has established by electron spin resonance(ESR). ESR measurement showed that free radical concentration(FRC) was increased with radiation dose and decreased with the time. The radical types showed alkyl, allyl, and peroxy radical with the irradiation, these changed to peroxy radical with the time.

Key Words : LDPE, irradiation, degradation, ESR

1. 서 론

1952년 영국의 Charesby에 의하여 Polyethylene(PE)에 방사선 조사를 하면 가교가 진행된다는 것이 발견된 이래 PE는 화학적, 물리적 견지에서 다양하게 연구되어 왔다. PE는 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 되며¹⁾, 열화의 진행에 따라 가교반응과 주변의 분위기에 따라 산화반응도 수반된다. 방사선 열화에 따른 가교와 산화반응 메커니즘은 자유 라디칼을 통해 진행되며, 조사 후 초기에는 알킬 라디칼(alkyl radical; $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$)과 알릴 라디칼(allyl radical; $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CH}_2$)이 생성된다^{2,3)}. 조사에 의해 생성되는 초기 자유 라디칼의 농도는 방사선의 조사선량과 조사 분위기에 의

존하며 저장 시간에 따라 라디칼의 농도와 종류에 변화를 일으킨다^{4,5)}. 고분자 라디칼은 산소가 존재하는 환경 하에서 조사를 하거나, 조사 후에 일정 기간 동안 저장하게 되면 산화된 형태의 과산화 라디칼(peroxy radical; PO_2^{\cdot})로 전환된다⁶⁾. 그러므로 조사 분위기의 산소 존재 유무에 따라서, 또한 조사 후의 저장 시간에 따라서 자유 라디칼의 농도와 종류는 변화하게 된다. 이러한 방사선 열화에 따라 고분자 재료의 구조 및 형상 변화가 수반되어 기계적, 열적, 전기적 물성에 변화를 주게 되며, 일반적으로 물성 측정으로 열화 정도를 예측하는 방법이 사용되고 있다. 그러나 방사선 조사로 인한 생성물 등의 검지 방법에는 TL (thermoluminescence)⁷⁾, ESR (electron spin resonance) spectroscopy¹⁾ 등의 분석기기를 이용하는 물리적 방법이 제시되고 있다. ESR은 낮은 조사선량으로부터 높은 조사선량에 이르기까지 생성되는 라디칼의 종류와 양을 측정하기에 매우 유용한 도구로서, 방사선 조사로 인해 유발된 고분자 라디칼은 일반적으로 ESR을 이용하여 측정한다.

본 연구에서는 원전 내 절연재료로 사용되는 가교폴리에틸렌의 모재로 사용되는 LDPE의 방사선

[†]To whom correspondence should be addressed.
cleec@kaeri.re.kr

조사에 따른 라디칼의 생성과 시간에 따른 라디칼의 퇴화 및 변화를 알아보기 위하여 ESR, ATR-FTIR 등을 방사선 조사 직후와 조사 2주 후 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시편 및 방사선 조사

본 실험에서는 밀도 0.92g/cm^3 , 용융지수 $2.0\text{g}/10\text{min}$ 인 LDPE(한화종합화학, 830)를 사용하였다. 시편의 가공은 130°C 에서 10분간 hot press를 이용하여 0.2mm 두께의 필름 형태로 가공하였다. 가공된 시편은 방사선 열화를 모의하기 위하여 실온, 공기 중에서 각각 200, 400, 600, 800kGy의 선량으로 조사하였으며, 방사선 조사 중 열화에 수반되는 산화반응 등의 시간을 고려하여 IEEE Std. 383 규정에 의거, 5 kGy/hr 의 선량율로 조사하였다. 선원은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} γ -ray (반감기: 5.27년)를 이용하였다.

2.2. ESR의 측정

시편은 가공한 필름 형태의 시편을 $0.5 \times 3\text{cm}$ 크기로 절단하여 사용하였다. ESR의 측정은 X-band ESR spectroscopy(Bruker EPR 300 spectroscopy, Bruker Instruments Inc., Germany)를 이용하였다. ESR spectroscopy의 측정조건은 Table 1에 나타내었다.

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 증가시키면서 측정하였다. 방사선 조사로 생성된 라디칼의 변화와 검지 여부를 알아보기 위하여, 방사선 조사 직후의 시료를 상온, 공기 중에서 2주간 보관한 후에 각각 ESR 측정을 실시하였다. ESR 측정 결과는

Table 1. Parameters for the measurement of ESR spectrum

Parameters	Value
Number of scans	2
Receiver gain	2.83×10^3
Mod. frequency	100kHz
Mod. amplitude	5.00G
Sweep width	450.00G
Microwave frequency	9.665GHz
Microwave power	2.012mW

Bruker Win-EPR의 소프트웨어 프로그램을 이용하여 기록하였으며, ESR 신호는 적용자장에 대한 흡수곡선의 일차미분으로 나타내었다. ESR 신호의 강도, 즉 라디칼 농도는 이차적분 분광곡선의 피크 면적으로 정량하여 나타내었다.

2.3. ATR-FTIR의 측정

ATR-FTIR은 JASCO FT/IR-600 spectrometer(ATR-500/M-fixed angle ATR)를 이용하여 $4000\text{--}700\text{cm}^{-1}$ 의 파수 범위에서 측정하였다. 측정된 spectrum은 JASCO의 spectra manager 소프트웨어 프로그램을 이용하여 기록한 후 특성 피크의 면적을 구하여 비교하였다.

2.4. 가교도(crosslinking degree)의 측정

방사선 조사에 따른 시료의 ESR, ATR-FTIR 결과와 함께 구조적 변화를 확인하기 위하여 가교도를 측정하였다. 가교도는 시료를 약 20mg 씩 4개로 나누어 200 메쉬의 철망으로 감싼 후, 각각의 무게를 측정, 자일렌 추출법을 이용하여 측정하였다^{8,9)}. 자일렌에 시료를 넣고 150°C 에서 20시간동안 환류 교반하여 미가교 LDPE를 추출하였다. 추출 후, 시료를 진공오븐에서 80°C 의 온도로 5시간 동안 건조시켜 용매와 수분을 제거한 후, 추출 전 시료의 질량과 비교하여 가교도를 측정하였다.

$$\text{Crosslinking degree (\%)} = \frac{W_d}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

W_d : 추출 전 시료의 질량

W_i : 추출 후 시료의 질량

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 조사선량에 따른 ESR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 일차 미분한 ESR 신호는 조사선량이 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하고 있다. 미조사 시료에서 거의 ESR 신호가 없는 반면 200kGy 선량으로 조사한 시료부터는 뚜렷하게 ESR 신호가 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 1의 ESR 신호를 이차 적분하고 곡선의 피크 면적으로 정량화하여 구한 자유 라디칼의 상대농도(relative free radical concentration)를 Fig. 2의 곡선(a)로 나타내었다. 방사선 조사 직후 측정된 자유 라디칼의 상대농도는 조사선량이 증가함에 따라 점차

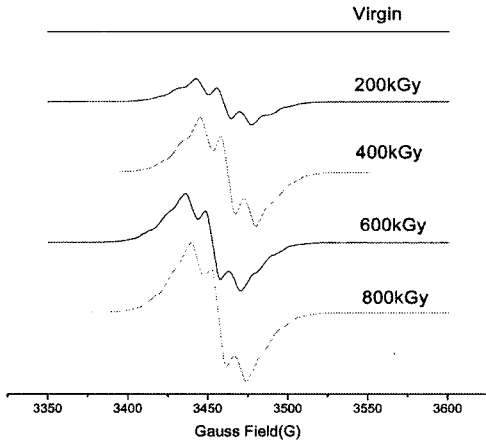


Fig. 1. ESR spectra of γ -ray irradiated LDPE

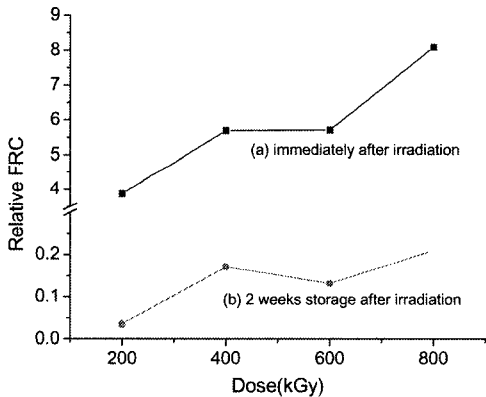
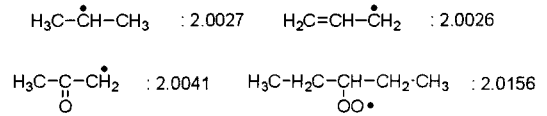


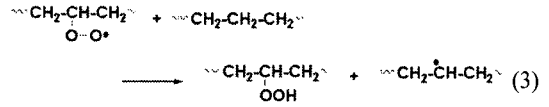
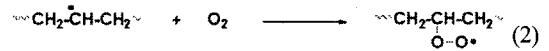
Fig. 2. Relative FRC of γ -ray irradiated LDPE

적으로 높게 나타났다. 방사선 조사 2주 후의 자유 라디칼 농도는 조사 직후 측정결과와 유사하게 조사선량 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만 자유라디칼의 농도가 감소하였다. 이것은 공기 중 시료의 저장기간 동안 발생한 라디칼의 과산화 라디칼로 전환 및 소멸에 기인한 것으로 보인다. 방사선을 조사한 PE 내부에서 생성되는 라디칼 종류의 변화를 알아보기 위해 g-factor를 분석하였다. g-factor는 걸어준 자장(magnetic field)과 극초단파(microwave frequency)의 값들의 비로 물질마다 고유의 값을 갖고 있다. 자장(H)에서 스펙트럼의 중앙 위치에 공명이 일어나며 g값을 계산할 수 있다.

자유전자스핀(free electron spin)은 $g=2.0$ 의 값을 갖고 있다. 그러나 실제 물질에 있어서, g값은 스핀과 오비탈 각운동량에 영향을 받아 다양한 값을 가지게 되며, 기존의 연구에서 밝혀진 몇 개 유기 라디칼의 g-factor 값을 다음에 나타내었다¹⁰⁾.



만약 산소가 존재한다면 PE 라디칼은 산소를 포함하는 라디칼 형태로 산화될 것이고, g-factor 값은 산소를 포함하지 않는 PE 라디칼보다 더 높은 g-factor 값을 가질 것이다²⁾. 이전의 문헌에서, 다음과 같은 알킬 라디칼의 라디칼 산화에 대한 메커니즘을 제안하였다¹¹⁾.



(2)번 반응에서 알킬 라디칼은 산소와 반응하여 과산화 라디칼을 생산하고 (3)번 반응에 의해서 생성된 과산화 라디칼과 알킬 사슬이 반응하여 다시 알킬 라디칼을 재생산한다. (3)번 반응에서 생성된 과산화물 형태의 구조는 (4)번 반응에 나타난 것과 같이 축합반응을 하면서 카르보닐(carbonyl)을 형성한다.

공기 중에서 조사한 직후 측정된 LDPE의 g-factor 값의 선량 증가에 따른 변화를 Fig. 3의 곡선(a)로 나타내었다. 그림에서 조사선량의 증가에 따라 g-factor 값은 서서히 증가하고 있으며, 이것은 위에서 살펴본 바와 같이²⁾¹¹⁾ 방사선을 조사한 LDPE 내부에서의 산소의 확산에 기인하는 것으로 보인다. 방사선 조사 2주 후 측정된 LDPE의 g-factor 값은 Fig. 3의 (b)에 나타낸 것과 같이 조사선량 증가에 대해서는 조사 직후의 경우와 동일하게 g-factor 값이 증가하는 경향을 보이고 있지만 더욱 큰 g-factor 값을 가졌다. 이것은 방사선 조사 2주 후에도 산소를 포함한 라디칼이 다수 존재하고 있으며, 2주 동안 산화반응이 여전히 진행되어 더 큰 값을 나타낸 것으로 해석된다.

상기의 결과를 확인하기 위하여 조사선량에 따른 LDPE의 ATR-FTIR을 측정하였다¹²⁾. Fig. 4에서 미조사 시편부터 800kGy까지의 IR 스펙트럼을 선량별로

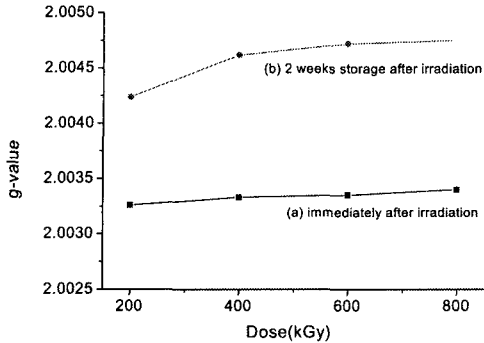


Fig. 3. g-values of γ -ray irradiated LDPE

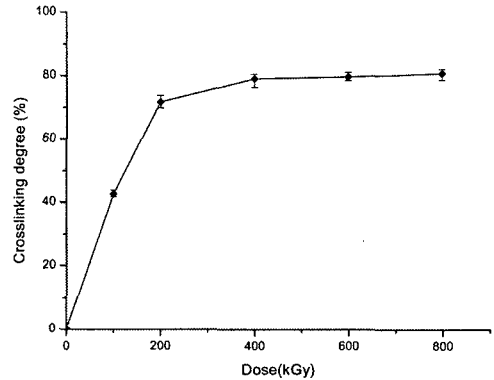


Fig. 5. The crosslinking degree of γ -ray irradiated LDPE

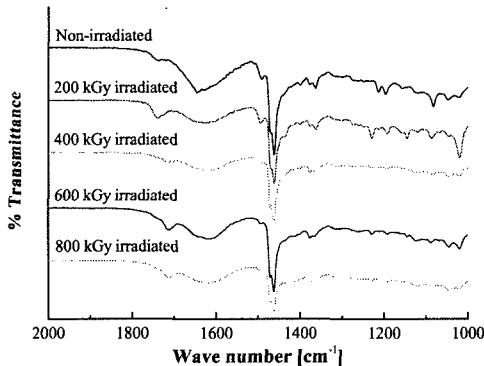


Fig. 4. FT-IR spectra of γ -ray irradiated LDPE

Table 2. Peak variation of experimental absorption peaks and standard peaks of γ -ray irradiated LDPE and the variation of these peak areas after normalization

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

비교했을 때, 카르보닐(carbonyl; C=O)과 탄소이중결합(C=C) 피크의 크기와 면적이 조사선량이 증가할수록 현저하게 변화하였다. 각 조사량별로 C-H 피크 면적에 대한 카르보닐과 탄소이중결합의 피크 면적 비를 계산하여 Table 2에 나타내었다. C=O와 C=C의 면적을 합하여 1515-1835 cm^{-1} 사이의 피크 면적으로 계산하였고 이를 C-H 피크인 2699-3023 cm^{-1} 사이의 면적으로 나누어 표준화하였다. Table 2

에서, 조사량이 증가함에 따라 C=O와 C=C의 피크 면적 비가 증가하는 것을 볼 수 있으며 이것은 조사량이 증가할수록 산화 및 가교 반응이 활발하게 진행되는 것으로 이해할 수 있다.

조사선량에 따른 가교 반응 진행을 보기 위하여 각 시편을 자일렌 추출법을 이용하여 가교도를 측정하여 Fig. 5에 표시하였다.

ESR의 측정결과로부터 조사량이 증가함에 따라 자유 라디칼의 농도가 증가함을 확인하였고 이와 더불어, Fig. 5에서 보는 것처럼 선량증가에 따라 가교 반응 또한 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다. 가교 반응과 LDPE의 사슬 절단 반응은 조사하는 동안 동시에 일어나게 되며¹³⁾, 이 두 가지 반응은 조사량이 증가할수록 경쟁적으로 증가하게 된다. 조사량이 높아질수록 라디칼의 농도는 높아지고 사슬 절단 반응도 증가하게 된다. 즉, 가교도는 200kGy 이상의 조사량을 넘게 되면 더 이상 증가하지 않고 포화하는 경향을 보이게 된다. 방사선 조사에 따른 ATR 관측에서 Table 2에서 나타난 것과 같이, C=O와 C=C 피크 면적은 200kGy까지 방사선 조사시 미조사 경우와 유사하게 나타났으나 200kGy 이후의 선량에서는 급격하게 증가하고 있으며, 가교도는 200kGy 이후의 선량에서 포화하는 경향을 나타내므로 200kGy까지는 가교와 산화반응이 경쟁적으로 발생하다가 200kGy 이후는 산화반응이 더욱 우세하게 발생하는 것으로 나타났다. 열발광 전하량을 이용한 LDPE의 방사선 열화에 관한 이전 연구¹⁴⁾에서도 방사선 조사선량 200kG까지는 분자쇄의 절단으로 생성된 도전성, 이온, 가스 등의 캐리어로 인하여 발광량의 증가가 현저하게 나타났으나, 200kGy 이후의 선량에서는 포화하는 것으로 유사한 특성을 보였다.

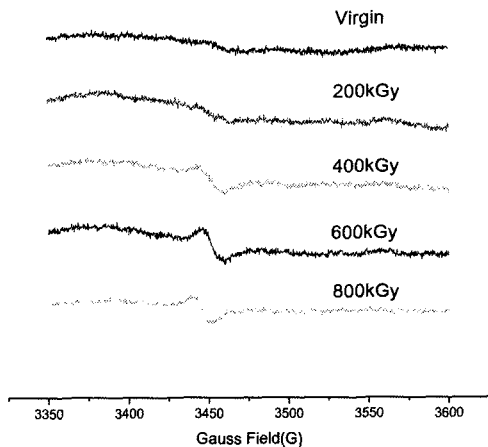


Fig. 6. ESR spectra of 2 weeks stored LDPE after γ -ray irradiation

방사선 조사로 인한 LDPE 내에 생성된 자유 라디칼의 시간에 따른 변화를 보기 위하여 2주일동안 상온 공기 중에 저장한 후에 다시 ESR로 측정하여 2주 후의 라디칼의 변화를 조사선량별로 분류하여 Fig. 6에 나타내었다. 방사선 조사 2주 후에 측정한 Fig. 6의 ESR 결과를 Fig. 1의 결과와 비교해볼 때, 알킬 라디칼과 알릴 라디칼은 거의 소멸되고 상온에서 좀더 안정한 과산화 라디칼만이 남아있는 것으로 나타났다. 미조사 시료는 조사 직후와 마찬가지로 ESR 신호가 거의 나타나 있지 않다. 한편, 200 kGy 조사 시편의 2주 저장 후 ESR 결과에서도 과산화 라디칼이 거의 대부분 소멸되어 피크가 거의 나타나지 않았다. 따라서 200kGy 이하의 저선량으로 조사한 시편의 경우에는 방사선 조사 후 2주 정도의 기간이 지나게 되면 ESR을 이용한 라디칼의 검지가 어려울 것으로 사료된다. 조사량이 높을수록 ESR 곡선 중앙부에 단일 피크(singlet peak)의 형태로 과산화 라디칼의 신호가 선명하게 나타나서 방사선 조사에 대한 ESR의 검지가 가능하였다.

조사 직후와 조사 2주 후의 상대적인 자유 라디칼의 농도를 Fig. 2에서 비교하였다. 조사 직후 라디칼의 농도(곡선 a)에 비하여 2주 후의 라디칼 농도(곡선 b)가 급격히 감소한 것을 확인할 수 있다. 시간에 따른 라디칼 종의 변화를 보기 위해서 조사 직후와 조사 2주 후에 g-factor 값의 변화를 Fig. 3에서 그래프로 나타내었다. 조사 직후 시편의 g-factor 값(곡선 a)보다 2주 후의 g-factor 값(곡선 b)이 훨씬 큰 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 따라서 2주 동안 공기 중에서 저장한 시편은 산소와 접촉하여

산소를 포함하는 과산화 라디칼과 카르보닐로 반응이 진행된 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 LDPE의 방사선 열화에 대한 열화 검지 수단으로 ESR의 유용성을 조사하기 위하여 방사선 조사선량에 따른 조사 직후 LDPE의 자유라디칼 농도와 공기 중 2주 저장 경과 후 재측정에 의한 라디칼 변화를 살펴보았다.

방사선 조사 직후는 알킬, 알릴 라디칼의 농도가 조사선량에 비례하여 증가하였으나 미조사 및 200 kGy 조사 후 공기 중에서 2주를 경과한 경우는 라디칼이 완전 소멸되어 LDPE의 방사선 열화 검지가 불가능하였다. 그러나 400 kGy 이상의 고선량 조사에 대해서는 알킬, 알릴 라디칼로부터 전환된 과산화 라디칼이 공기 중 2주 경과 후에도 소멸되지 않았으며, 이러한 과산화 라디칼의 측정을 이용하면 열화가 발생한 일정 시간경과 후에도 LDPE의 방사선 열화에 대한 검지가 가능한 것으로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 지원을 받았기에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) T. Yamazaki, and T. Seguchi, "EzSR study on chemical Crosslinking Reaction Mechanism of Polyethylene Using a Chemical Agent - II. The effect of Phenolic Antioxidants", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 35, pp. 2431~2439, 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, Vol. 62, Issue 1. pp. 141~144, 2001.
- 3) Seguchi, T., Tamura, N., "Mechanism of decay of alkyl radicals in irradiated polyethylene on exposure to air as studied by electron spin resonance", Journal of Physical chemistry, Vol. 77, No. 10, pp. 40~46, 1973.
- 4) P. O'Neill, "The role of long lived free radicals in the ageing of irradiated ultra high molecular weight polyethylene", Polymer Degradation and

- Stability, Vol. 63, Issue 1, pp. 31~39, 1999.
- 5) M. S. Jahan, and 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, No.185, pp. 323~328, 2001.
 - 6) 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 Section B, Vol. 208, pp. 204~209, 2003.
 - 7) Araki, Katsumi, Endo, Michitada, Yahagi, Kichinosuke, "On thermoluminescence in polyethylene at low temperature due to electrical field", Japanese journal of applied physics, Vol. 13, pp. 1787~1795, 1974.
 - 8) D. Jiang, "Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene", Polymer Degradation and Stability, Vol. 68, Issue 1, pp. 75~82, 2000.
 - 9) Amal Elzubair, Joao Carlos, "Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene", Polymer Testing, Vol. 22, Issue 6, pp. 647~649, 2003.
 - 10) K. Nakamura, S. Ogata, Y. Ikada, "Assessment of heat and storage conditions on v-ray and electron beam irradiated UHMWPE by electron spin resonance", Biomaterials, Vol. 19, pp. 2341~2346, 1998.
 - 11) Matsuo H, Dole M, "Irradiation of polyethylene IV. Oxidation effects", Journal of Chemical Physics, Vol. 63, pp. 837~840, 1959.
 - 12) O'Neill P, Birkinshaw C, "Distribution of oxidation products irradiated ultra high molecular weight polyethylene", Polymer Degradation and Stability, Vol. 49, Issue 2, pp. 239~244, 1995.
 - 13) Jahan MS, Wang C, "Combined chemical and mechanical effects on free radicals in UHMWPE joint during implantation", Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 25, pp. 1005~1011, 1991.
 - 14) K. Y. Kim, C. Lee, B. H. Ryu and K. J. Lim, "The improvement of radiation characteristics of low density polyethylene by addition of treeing inhibitors", Trans. KIEE., Vol. 49C, No. 8, pp. 455~462, 2000.