

전자빔 조사 LLDPE 절연체의 산화에 미치는 구리의 영향

정승태^{1,3}, 김유리¹, 김진규¹, 박종석², 최재학³, 노영창^{1,*}

¹이비테크(주), ²한국원자력연구원, ³충남대학교

Effect of Copper on the Thermal Degradation of EB-irradiated LLDPE Insulation

Seung-tae Jung^{1,3}, Yu-ri Kim¹, Jin-Kyu Kim¹, Jong-Seok Park², Jae-Hack Choi³
and Young-Chang Nho^{1,*}

¹EB Tech Co., Ltd. 170-9, Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34028, Republic of Korea

²Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geumgu-gil, Jeongeup-si 56212, Republic of Korea

³Chung Nam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

Abstract Polymer materials in contact with copper, such as wires and cables, are oxidized or decomposed during irradiation, manufacturing, or use. In the case of using linear low-density polyethylene(LLDPE) as a polymer material, and copper and aluminum foils as the metals, we tried to analyze how the metal material in contact with the polymer affects the oxidation of the polymer. When an electric wire or cable is irradiated with an electron beam, it is crosslinked, but oxidation occurs when the polymer radicals formed by electron beam irradiation react with oxygen in the air. In addition, the wire and cables undergo aging due to heat or oxygen in the air during long-term use. In this study, linear low-density polyethylene with or without antioxidants was laminated with copper or aluminum foils, followed by thermal aging after electron beam irradiation. The degree of degradation of the linear low-density polyethylene in contact with the metal was evaluated after irradiation and thermal aging by analyzing the physical properties of the linear low-density polyethylene using FTIR, DSC, and tensile testing.

Key words: Electron beam, Irradiation, Oxidation, LLDPE, Copper

1. 서론

전선과 케이블은 두 개 이상의 장치를 연결하거나 한 장치에서 다른 장치로 전기 신호나 전력을 전송하는 데 사용된다. 전선은 일반적으로 전력을 공급하는 전력선부터 데이터를 주고받는 데이터용, 통신을 주고받는 통신용, 산업 기기를 제어하는 제어용 등 다양한 부분에 사용되고 있다. 일반적으로 전선과 케이블은 크게 도체 코어와 이를 둘러싼 외부 절연피복재(절연체, 시스)로 구성된

다. 절연피복재로는 절연특성이 우수한 폴리에틸렌, PVC, EPM, EVA 등이 주로 사용된다.

이들 고분자는 온도가 상승하면 녹아 흘러내리거나 기름이나 화학약품에 용해되는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 가교(crosslinking) 방법을 이용한다. 일반적으로 고분자를 가교시키면 내열성, 내유성, 내균열성, 내마모성 등의 물성을 향상시킬 수 있다. 특히 전선케이블을 가교시키면 단락(short circuit) 시에 생성되는 열 또는 엔진이나 배기 파이프에서 발생하는 열원에 접하여도

<http://www.ksri.kr/>

Copyright © 2022 by
Korean Society of Radiation Industry

*Corresponding author. Young-Chang Nho

Tel. +82-42-930-7503 Fax. +82-42-930-7500 E-mail. ycnho@eb-tech.com

Received 25 May 2022 Revised 27 May 2022 Accepted 28 June 2022

녹거나 흐르지 않는다. 그리고 납땀 작업 시 전선과 케이블의 절연체를 보호한다. 한편 전기장비에서 화재가 발생할 경우 화염 전파 위험을 줄이며, 고온에서 내마모성, 응력 균열 내성 및 내용제성이 증가한다. 그 이유는 고분자 사이에 화학적 결합이 일어나 고분자는 3차원의 불용성 망상구조가 되기 때문이다[1].

고분자 절연체의 가교 방법에는 과산화물, 실란 및 전자빔의 세 가지 유형이 있다. 전자빔(EB) 조사에 의한 가교법은 과산화물 가교법 또는 실란 가교법보다 공정이 빠르고 공정 제어가 쉬운 장점이 있다. 최근에는 고에너지 가속기(3 MeV)의 가격이 저렴해짐에 따라 전자빔 조사에 의한 가교 방법이 두꺼운 케이블의 가교에도 사용된다.

전자가속기를 이용하여 전선을 조사하여 가교시킬 때 전자빔 조사된 재질의 열적 특성에 따라 온도 상승 속도가 다르다. 전선에서 도체 코어로는 주로 구리가 사용되고, 절연체로는 첨가제가 함유된 고분자가 사용된다. 재질의 조사량에 대한 온도 상승과 비열(specific heat)은 구리의 경우 $2.63^{\circ}\text{C kGy}^{-1}$, $0.385 \text{ J g}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 이며, 폴리에틸렌의 경우 $0.52^{\circ}\text{C kGy}^{-1}$, $2.3 \text{ J g}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 으로 알려져 있다. Zimek[2] 등은 단열상태라고 가정하고 일반적인 전선케이블을 전자빔 조사하면, 선량에 따라 전선케이블 내부 온도가 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 까지 상승할 수 있고, 조사과정에서 급격한 온도 상승은 고분자 소재의 분해 및 변형을 가져올 수 있다.

고분자는 금속과 접촉한 상태에서 사용되는 경우가 많다. 특히 구리와 접하는 고분자의 경우 고분자가 구리에 의해서 산화가 촉진되는 것으로 알려져 있다[3]. 본 연구에서는 전선케이블의 절연체재료로 사용되는 선형저밀도 폴리에틸렌을 핫프레스를 이용하여 필름으로 성형한 후, 구리 포일(또는 알루미늄 포일)과 다시 핫프레스로 압착하여 라미네이트(laminate)를 제조하였다. 이것을 전자빔 조사, 가속열화(accelerated thermal aging) 후 구리와 접촉하는 LLDPE의 열화정도를 FTIR, DSC 및 인장시험으로 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 제조

고분자절연체 소재로서 롯데케미칼(주)의 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), UF414 (MI=2.0, 밀도=0.9201)를

사용하였고, 산화방지제는 페놀계와 thioester계 각각 1종을 사용하였다. 페놀계 산화방지제로는 송원산업(주)의 SONGNOX 1010, tetrakis [methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]methane을 선택하고, thioester 산화방지제로는 SONGNOX DSTDP (distearyl thiodipropionate)를 사용하였다.

각각 LLDPE에 대하여 각각 0.01wt%, 0.05wt%, 0.1wt% 산화방지제를 첨가하고, 블렌더(blender)로 150°C 에서 5분간 균일하게 혼합하였다. 블렌딩 수치로부터 $200 \mu\text{m}$ 의 필름을 성형한 다음 $300 \mu\text{m}$ 구리 포일(또는 $300 \mu\text{m}$ 알루미늄 포일)과 130°C 에서 핫프레스로 융합시켜 라미네이트를 만들었다. 전자빔조사는 2.5 MeV (ELV-8) 전자가속기로 50, 100, 150, 200 kGy로 조사하였다. 그리고 조사 후 이들 시료를 100°C 에서 24시간, 48시간, 72시간 가속열화시켰다.

2.2. 특성 분석

LLDPE 필름과 LLDPE/금속포일 라미네이트를 각각 전자빔 조사한 후, 가속열화(accelerated thermal aging)하고 구리(또는 알루미늄)와 접촉하는 LLDPE의 열화정도를 FTIR (Thermoscientific-NICOLET iS5), DSC (PerkinElmer, 4000) 및 인장시험기(QM100TM Qmesys)로 평가하였다. LLDPE의 산화 정도(C=O peak)는 FTIR를 이용하여 확인하였다. 결정화도 측정을 위한 DSC 가열속도는 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 인장시험을 위한 cross head speed는 50 mm min^{-1} 으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

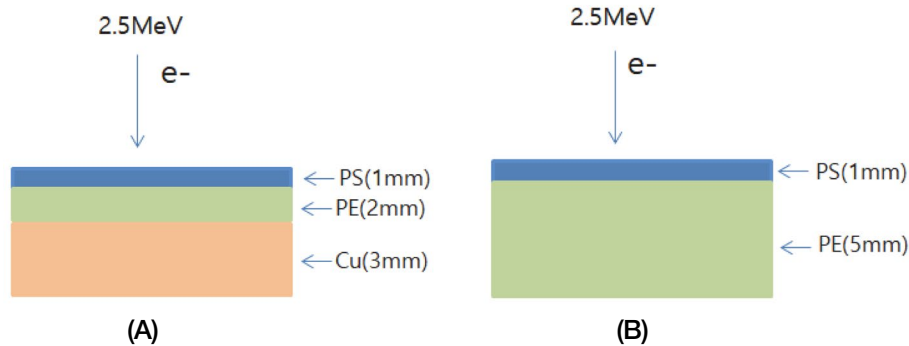
3.1. 전자빔 조사 중 시료의 온도 상승

전자 가속기를 이용하여 전선케이블을 조사하여 가교시키는 과정은 가속된 전자를 이용하여 전선에 에너지를 전달하는 것이며, 적절한 전자 에너지, 전류, 조사전선의 통과 속도 등이 전선케이블 고분자의 가교 정도를 결정하게 된다. 이 과정에서 전달된 전자에너지는 최종적으로 열에너지로 변환되며, 전자빔 조사된 재질의 열적 특성에 따라 온도의 상승 속도가 다르다.

케이블 내부는 도체로 구리나 알루미늄이 일반적이고, 외부는 도체를 절연시키기 위한 절연체 및 케이블을 보호

Table 1. Temperature on the surface of LLDPE sheet and LLDPE sheet/copper laminate after electron beam irradiation

Absorbed dose per pass (kGy pass ⁻¹)	Pass of irradiation (pass)	Absorbed dose rate (kGy sec ⁻¹)	PE (°C)	PE/Cu (°C)
10	20	11.11	94.8	92.2
25	8	13.89	100.7	97.4
50	4	27.78	105.2	102.3

**Fig. 1.** Arrangement of LLDPE/Cu sheet (A) and LLDPE sheet (B).

하기 위한 시스(sheath)로 구성되어 있는데 대체로 절연체나 시스는 절연 기능이 뛰어난 고분자가 사용된다. 전선이나 케이블을 가교시키기 위해서는 전자빔이 이용되는데 선량이 증가하면 케이블에 전자빔에너지 흡수가 증가된다. 특히 도체와 접하고 있는 고분자의 에너지 흡수가 심하다. 금속의 비열이 절연체인 고분자의 비열보다 훨씬 낮기 때문에 방사선 조사 결과로 생성된 열은 금속 도체에서 고분자 절연체로 전달되어 절연 손상뿐만 아니라 일부 금속, 특히 구리는 산화 환원 반응에 매우 민감한 촉매이기 때문에 절연체와 접촉하여, 후속 라디칼 유도 공정을 촉진함으로써 산화 분해를 유발하는 것으로 알려져 있다[4,5]. 본 실험에서는 조사과정에서 급격한 온도 상승은 고분자 소재의 분해 및 변형을 가져오기 때문에 조사과정에서 실제 어느 정도의 온도가 상승하는지 확인하였다. 전자빔 조사 중 구리와 접하고 있는 LLDPE의 온도 상승 효과를 측정하기 위해 4각 폴리스틸렌 페트리디쉬(12cm×12cm×1.4cm, wall thickness 1mm)에 LLDPE 시트(5mm), LLDPE 시트(2mm)/구리시트(3mm) 라미네이트를 각각 넣고 단열시킨 다음 뚜껑을 닫았다. Table 1과 같이 선량을 11.11, 13.89, 27.78 kGy sec⁻¹로 변화시켜 전자가속기(에너지 2.5 MeV)로 200 kGy 조사하였다. 조사한 후, 페트리디쉬 뚜껑을 열고 곧바로 LLDPE 시트

와 구리/LLDPE 라미네이트의 LLDPE 표면온도를 측정하였다.

선량이 클수록 LLDPE의 표면온도가 상승하는 경향을 보였다. 27.78 kGy sec⁻¹로 200 kGy로 조사할 경우 LLDPE 시트 표면의 온도는 105.2°C까지 상승하고, 구리와 접하는 LLDPE의 표면온도는 102.3°C까지 상승하였다. 선량이 증가하면 할수록 LLDPE의 표면온도는 상승하였다.

LLDPE 시트의 표면온도가 구리와 접하는 LLDPE 시트의 표면온도보다 높은 결과가 나타났다. 일반적으로는 구리의 비열이 낮기 때문에 구리와 접하고 있는 LLDPE의 표면온도가 이론상으로는 높아야 하나, 낮은 온도를 갖는 이유는 전자빔에너지가 2.5 MeV이기 때문에 LLDPE의 경우는 전자에너지가 LLDPE 두께(5mm)를 통과하지만 구리의 경우는 밀도가 8.92 g cm⁻³로서 높기 때문에 전자빔이 전체를 통과하지 않고 구리의 상층부에만 조사되기 때문이다.

전자에너지가 시료에 조사될 때 흡수에너지 분포를 Monte Carlo n-particle (MCNP) 프로그램을 이용하여 시뮬레이션하였다. Fig. 1은 시뮬레이션에 적용할 시료의 배치를 나타낸 것으로, A시료는 폴리스틸렌(케이스)/LLDPE/구리의 순서로 배치하였고, B시료는 폴리스틸렌

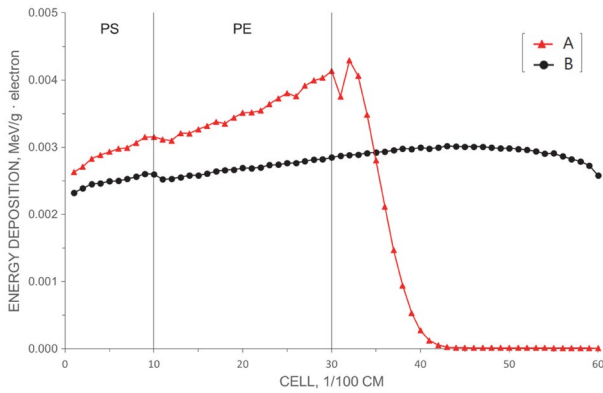


Fig. 2. Energy deposition of LLDPE/Cu laminate (A) and LLDPE sheet (B).

(케이스)/LLDPE로 배치시켰다. Fig. 2는 2.5 MeV 전자 가속기의 해당 재료에 대한 투과 깊이별 흡수에너지 분포를 MCNP 시뮬레이션한 것이다. LLDPE의 경우는 두께 5 mm까지 흡수에너지 변화가 크지 않지만, LLDPE/구리 라미네이트의 경우는 구리의 전자에 대한 후방산란(backscattering) 효과 및 낮은 비열 때문에 LLDPE과 구리의 계면에서 높은 에너지 흡수가 일어났다. 하지만 구리의 밀도가 높기 때문에 전자빔의 투과는 단지 구리의 표층영역에 한정되었다. 따라서 LLDPE와 접하는 구리판의 상층부는 전자빔에너지의 흡수에 의해 온도가 높겠지만 전자빔이 미치지 못하는 곳은 낮은 온도를 유지한다. 구리의 열전도도가 높기 때문에 발생된 열이 구리판 하층부 또는 외부로 열을 빠르게 전달하기 때문으로 구리와 접해 있는 LLDPE의 온도가 오히려 낮다고 볼 수 있다.

본 실험을 통하여 전자빔 조사중에 발생하는 열은 100°C 정도로 LLDPE의 산화에 큰 영향 미치지 않은 것으로 평가되었다.

3.2. 전자빔 조사에 의한 고분자 절연체의 산화

Fig. 3은 LLDPE 필름을 공기 중에서 50, 100, 150, 200 kGy 각각 조사한 후, FTIR로 산화정도를 평가한 것이다. 조사량이 증가함에 따라 1,720 cm⁻¹ 영역에서 카르보닐(C=O) 피크의 intensity가 증가하였다[6].

많은 경우 고분자내에 있는 산소뿐만 아니라 조사과정 또는 조사 후 외부 공기 중의 산소가 고분자로 확산되어 고분자의 산화반응이 일어난다[7,8]. 전자빔 조사에 의해 퍼옥시라디칼(ROO·), 하이드로퍼옥사이드(ROOH) 및 퍼옥사이드(ROOR)가 생성된다. 전자빔조사에 의해서 고

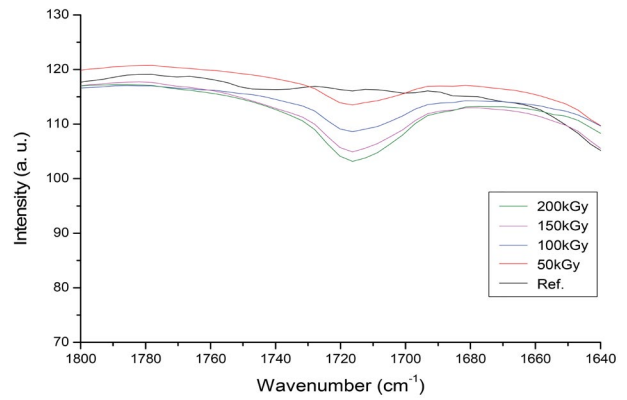


Fig. 3. FTIR spectrum of LLDPE film after electron beam irradiation.

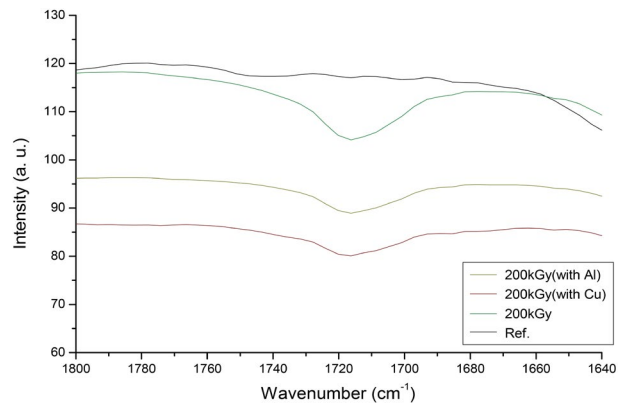
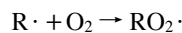
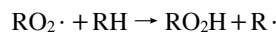


Fig. 4. FTIR spectrum of LLDPE films contacting with Al or Cu foils after electron beam irradiation.

분자에 형성된 고분자라디칼(R·)이 산소와 반응하여 퍼옥시라디칼이 생성된다[9-11].



반면 하이드로퍼옥사이드는 아래와 같이 퍼옥시라디칼이 다른 고분자로부터 수소를 떼어낼 때 생성된다.



상기 반응의 2개의 퍼옥시라디칼의 반응으로 아래의 퍼옥사이드를 생성한다.



LLDPE를 전자빔 조사하면 알데하이드, 케톤과 같은 카보닐 화합물, H₂O, CO₂, 과산화물, 알코올, 카르복실 화합물 등이 형성된다. 대부분의 화합물 형성 메카니즘은 다음과 같다.

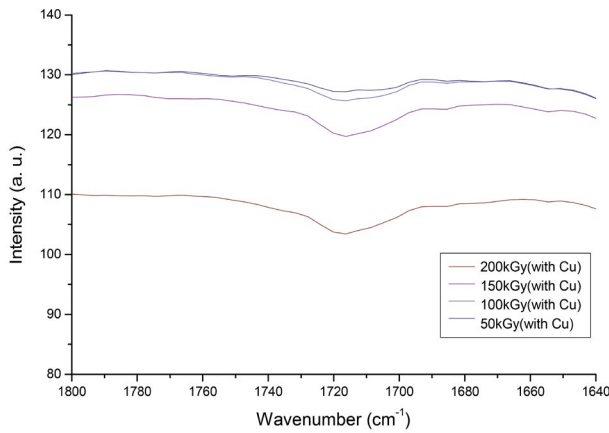
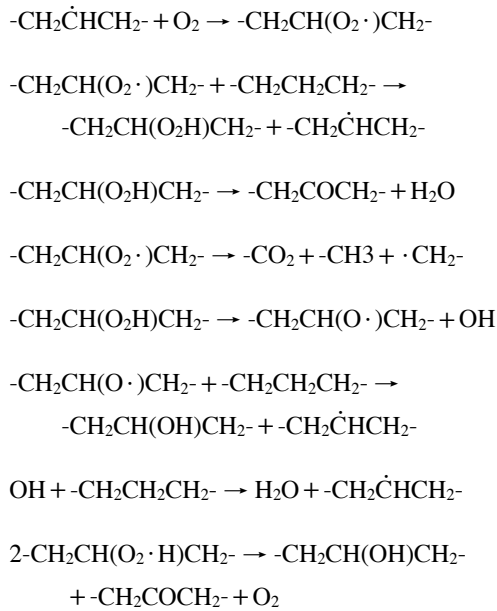


Fig. 5. FTIR spectrum of LLDPE films contacting with Cu foils after electron beam irradiation.

산화속도는 고분자 내에 존재하는 산소의 농도에 의존하는데, 이때 산소농도는 고분자에 대한 산소의 용해도 및 투과도에 의해서 결정된다. 이러한 특성은 고분자의 구조적 특징, 무정형과 결합영역(defect region), 시료 두께, 산소압력, 방사선 선량을 및 조사 온도에 의존한다. LLDPE의 경우 결정영역에서는 산소 투과가 어렵다. 결정영역에서 형성된 알킬, 아릴 고분자 라디칼은 산소와 반응할 수 없어서, 산소의 소비는 감소하고 산화물 생성은 결정화도 증가에 따라 감소한다.

전자빔을 고분자에 조사하면 고분자의 결정 구조 안에 고분자 라디칼이 갇혀있는데 반하여 무정형 영역에 있는 고분자라디칼은 서서히 확산·침투해 들어가는 산소와 쉽게 반응하여 퍼옥시 라디칼을 형성한다.

3.3. 금속/LLDPE 라미네이트의 열화 거동

전선, 케이블과 같이 구리와 접하고 있는 고분자물질은 전자빔 조사과정, 성형과정 또는 사용 중에 발생하는 열 등에 의해 산화나 분해되는 성질이 있다. 고분자 재료로 LLDPE를 사용하고, 이것과 접하는 금속으로 구리 포일(foil)과 알루미늄 포일을 사용하는 경우, 고분자와 접하고 있는 금속 물질이 고분자의 산화에 어떠한 영향을 미치는지 분석하고자 하였다.

우선 LLDPE를 핫프레스로 200 μm의 필름을 만들고, 구리 포일(300 μm) 또는 알루미늄 포일(300 μm)에 제작한 필름을 용착하여 고분자필름/금속 포일 라미네이트를 제작하였다. LLDPE필름/금속 포일 라미네이트를 2.5 MeV 전자가속기로 50, 100, 150, 200 kGy로 조사 후 LLDPE 필름이 금속포일과 접한 면의 LLDPE 필름 각각

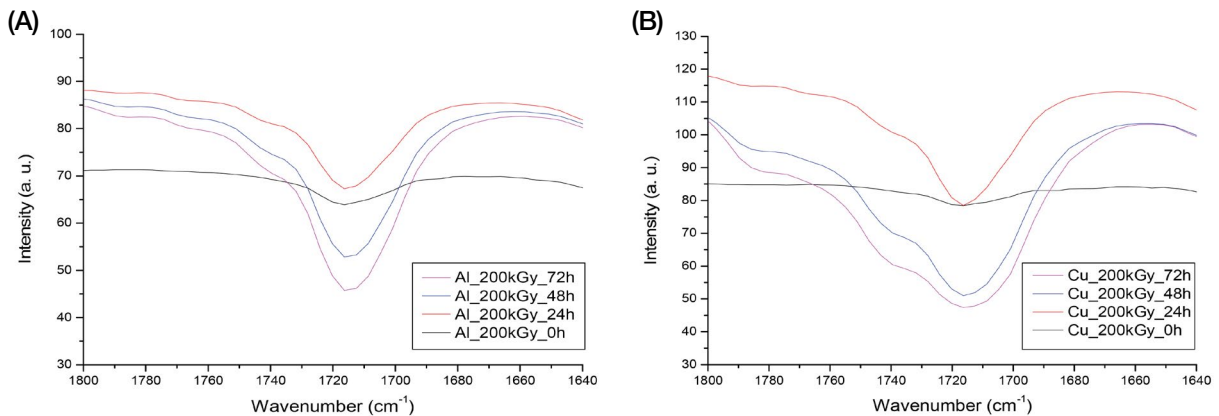


Fig. 6. FTIR spectrum of LLDPE/Al foil (A) and LLDPE/Cu foil (B) after electron beam irradiation and aging at 100°C.

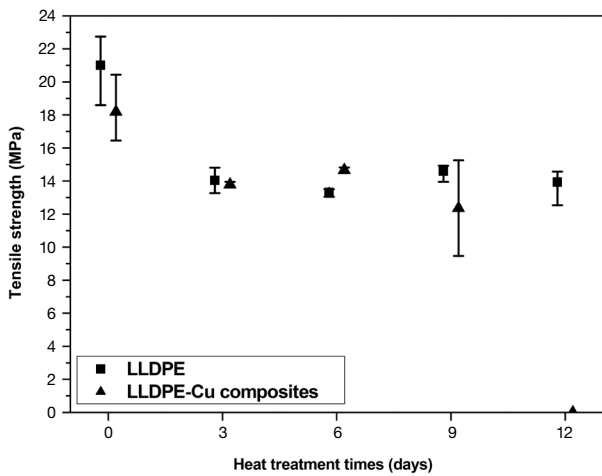


Fig. 7. Tensile strengths of LLDPE film and LLDPE film contacting with Cu foil after electron beam irradiation (200 kGy) and aging at 100°C.

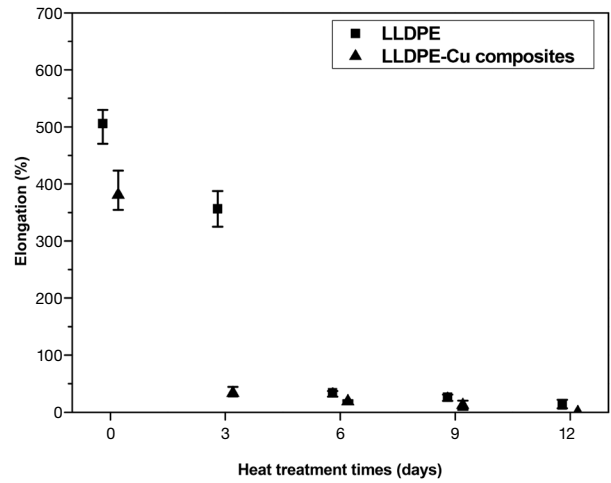


Fig. 8. Elongation percent of LLDPE film and LLDPE film contacting with Cu foil after electron beam irradiation (200 kGy) and aging at 100°C.

에 대해 산화 상태를 FTIR로 확인하였다.

LLDPE 필름 단독으로 조사한 것 뿐만 아니라 금속 포일과 접한 LLDPE 필름 모두 전자빔 조사량이 증가할수록 LLDPE의 산화에 의해 발생하는 카보닐 피크(1,720 cm⁻¹)가 증가하는 경향을 보였다. LLDPE 필름 단독 시료는 금속 포일과 접하고 있는 LLDPE 시료보다 전자빔 조사 과정에서 필름의 양면에서 공기 중 산소와 접하고 있어서 산화가 더 많이 진행되는 것을 확인할 수 있었다(Figs. 4, 5). 금속 포일과 접하고 있는 부분으로는 산소의 확산이 억제되고 단지 금속포일과 접하지 않는 부분으로만 산소가 확산되기 때문에 산화가 덜 되는 것으로 해석된다. 이 실험을 통해서 구리가 일반적으로 폴리올레핀 고분자를 분해하는 촉매로 작용한다고 하지만 전자빔 조사 중에는 LLDPE의 산화에 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.

실제 전자빔으로 2.5 MeV, 27.78 kGy sec⁻¹로 200 kGy 조사하였을 때 LLDPE 시트/Cu 라미네이트에서 LLDPE의 온도는 102.3°C로 올라갔다(Table 1). 짧은 조사시간 동안에 발생하는 열은 LLDPE 필름이나 LLDPE 필름/Cu 라미네이트의 산화에는 영향을 미치지 않고, 전자빔 조사만이 LLDPE의 산화에 영향을 미친다고 해석할 수 있다.

전선케이블은 사용하는 과정에서 열이 발생하고 사용 중에 열화가 진행되기 때문에 가교 목적으로 200 kGy 전자빔 조사한 후, 추가로 가속열화시험을 수행하여 보았다. 100°C에서 24시간, 48시간, 72시간까지 조사하고 산화상태를 확인했다. LLDPE 필름이나 LLDPE 필름/Al 라

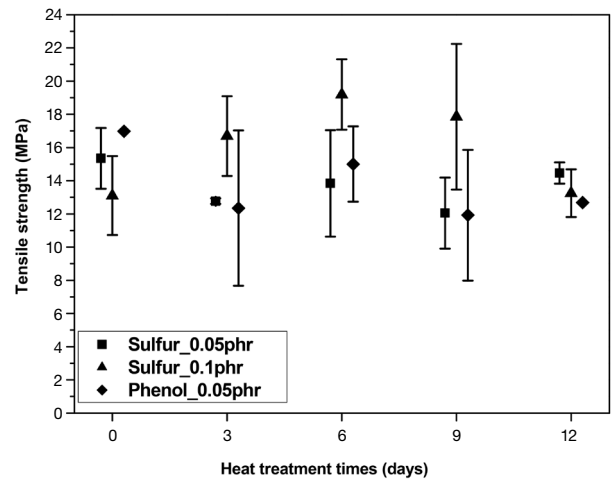
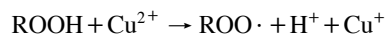


Fig. 9. Tensile strength of LLDPE films contacting with Cu foils after electron beam irradiation (200 kGy) and aging at 100°C when two types of antioxidants were added into LLDPE films.

미네이트는 가속열화 시간이 증가함에 따라 산화가 선형적으로 증가하며, 비슷한 거동을 나타냈다. 반면 LLDPE 필름/Cu 라미네이트는 열처리시간의 증가에 따라 산화가 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 6). 이것은 고분자와 접하고 있는 구리가 아래와 같이 자유라디칼(free radical) 생성을 촉진하고 자유라디칼과 분자쇄 간에 반응을 높이기 때문으로 해석된다[12,13].



LLDPE 필름 단독, 그리고 LLDPE/구리 라미네이트를 전자빔 조사한 후, 100°C에서 가속열화시켰다. 구리와 접촉시키지 않은 LLDPE 필름과 LLDPE/구리 라미네이트에서 분리한 LLDPE 필름에 대해 인장시험을 하였다(Fig. 7). 열화가 계속됨에 따라 2개 필름에서 공통적으로 인장강도가 서서히 감소하다가 12일째에는 구리와 접촉시킨 필름의 강도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 원인은 구리가 LLDPE의 산화를 촉진시키기 때문인 것으로 해석된다. 신장률 시험에서는 열화현상이 더욱 두드러졌다. 라미네이트에서 분리한 필름은 3일째부터 급격히 신장률이 감소하는 데 반하여 접촉시키지 않은 필름은 6일간 열화시킨 후부터 신장율이 급속히 감소하였다

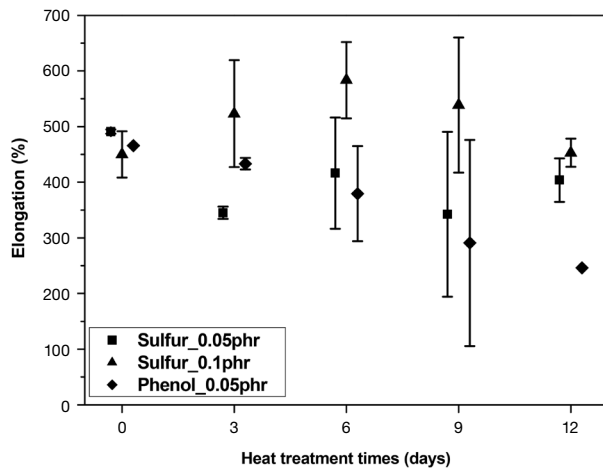


Fig. 10. Elongation percent of LLDPE films contacting with Cu foils after electron beam irradiation (200 kGy) and aging at 100°C when two types of antioxidants were added into LLDPE films.

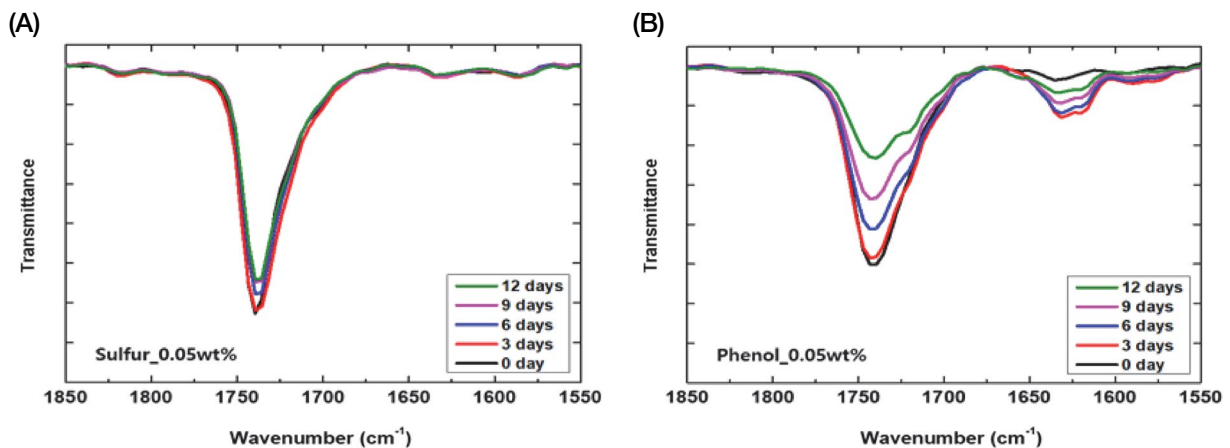


Fig. 11. FTIR spectrum of LLDPE films contacting with Cu foils after electron beam irradiation (200 kGy) and aging at 100°C when two types of antioxidants were added into LLDPE films (A: thioester type antioxidant, B: phenol type antioxidant).

(Fig. 8).

페놀계 산화방지제와 치오에스테르(thioester)산화방지제에 대한 산화억제 효과를 조사해 보았다. LLDPE/구리 라미네이트를 전자빔조사한 후, 100°C에서 가속열화시켰다. LLDPE/구리 라미네이트에서 LLDPE 필름을 분리하고 인장시험을 하였다. 산화방지제를 첨가한 필름의 인장강도는 산화방지제 종류에 따라 큰 차이를 보이지 않았지만, 신장률에서는 치오에스테르 산화방지제를 첨가 시료가 페놀계 산화방지제[14]를 첨가한 시료보다 우수하였다(Figs. 9, 10).

Fig. 11의 FTIR 피크를 보면 두 개의 산화방지제가 공통적으로 분자에 카보닐기를 포함하고 있어서 가속열화전에도 산화방지제 자체의 관능기로부터 나오는 카르보닐 피크($1,720\text{ cm}^{-1}$)가 나타난다. 치오에스테르 산화방지제가 포함되어 있는 LLDPE는 열화시간이 증가함에도 산화방지제의 관능기가 크게 변화하지 않지만 페놀계 산화방지제를 첨가한 경우는 열화시간의 길어짐에 따라 산화방지제의 감소 속도가 빨랐다. 이것으로 보아 페놀계 산화방지는 가속열화가 진행됨에 따라 빠르게 감소되는데 반하여 치오에스테르 산화방지제는 소모가 적어 장기 열화를 억제하는데 효과적인 것으로 판단되었다(Fig. 11).

Fig. 12은 Cu와 접하고 있는 LLDPE의 열화시간에 따른 결정화도를 DSC를 통해 측정된 결과이다. 열화시간이 증가하면서 결정화도는 감소하는 경향을 보였다.

LLDPE, LLDPE/구리 라미네이트 및 산화방지제가 첨가된 LLDPE/구리 라미네이트 시료에 대해 가속열화시킨 다음 외관 상태를 확인하였다(Fig. 13). 구리가 없는 단독

의 LLDPE는 외관상 큰 변화는 없었지만, LLDPE/구리 라미네이트에서 분리된 LLDPE는 열화시간이 지속됨에 따라 균열이 심하게 나타났다. 산화방지제가 첨가한 경우는 산화억제 효과가 있었으며, 치오에스테르 산화방지제가 첨가된 경우는 황에 의한 황변현상이 발견되었지만 형태상의 변화는 크지 않았다.

LLDPE의 전자빔 조사후, 가속열화가 진행되는 동안의

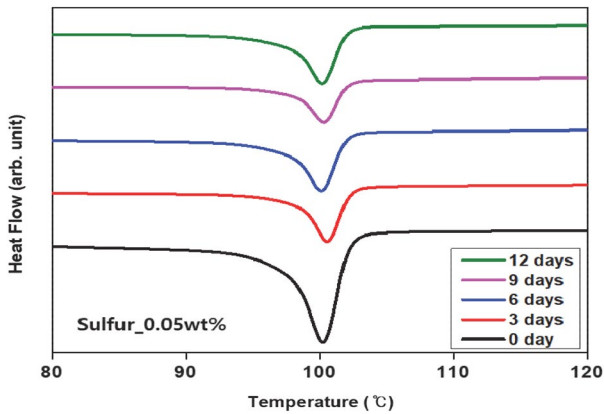


Fig. 12. DSC scans LLDPE films contacting with Cu foils after electron beam irradiation (200 kGy) and aging at 100°C when sulfur type antioxidant was added into LLDPE films.

산화 및 산화방지 메커니즘을 Scheme 1에 표시하였다. 산화에 의한 열화과정에서 퍼하이드레이트(perhydrate), 알킬(alkyl)/알콕실(alkoxy) 라디칼, 하이드록시(hydroxy) 라디칼이 주요 성분이다. 분자세그먼트는 산화되어 퍼하이드레이트가 생성되고, 이것이 분해되면 다시 자유라디칼로 분해될 수 있다. 이러한 라디칼은 다른 주쇄로부터 수소원자를 떼어내게 되고 다른 퍼하이드레이트와 자유라디칼을 생성하게 된다. 위 반응의 퍼하이드레이트와 라디칼이 교대로 산화반응에 순차적으로 참여하여 연속적으로 진행된다. 구리와 같은 전이금속이온은 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)를 분해시켜 알콕시 라디칼을 만들거나 산소를 활성화시켜 산화를 촉진한다[15]. 치오에스테르 산화방지제를 LLDPE에 첨가하면 금속-리간드 상호작용으로 구리이온의 촉매작용은 억제시키면서 하이드로퍼옥사이드를 안정화시켜 산화반응을 억제하는 것으로 해석된다(Scheme 1).

4. 결론

고분자 재료로 LLDPE를 사용하고, 이것과 접하는 금

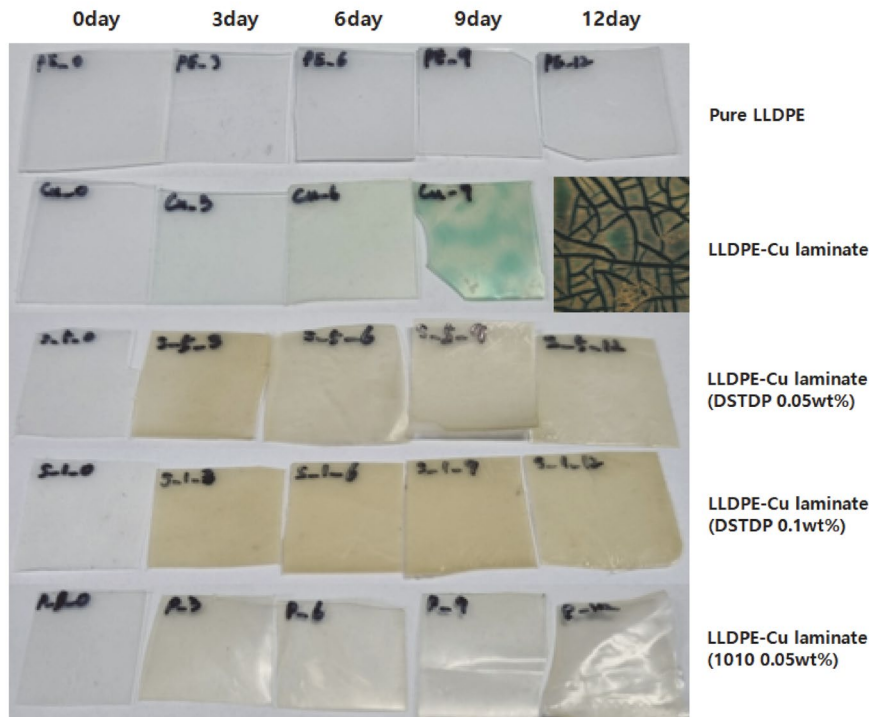
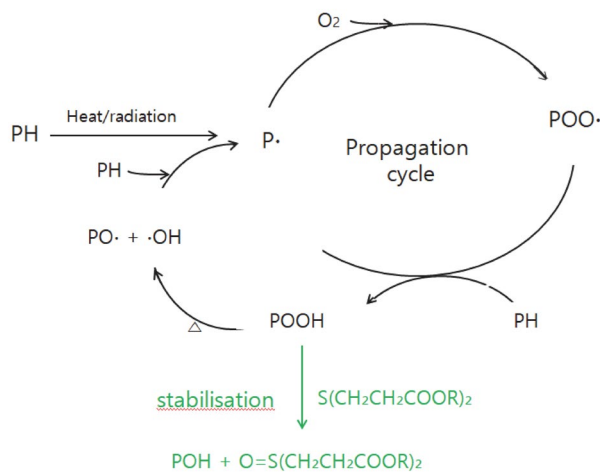


Fig. 13. Photograph of LLDPE, LLDPE-Cu laminate after irradiation (200 kGy) and thermal aging at 100°C.



Scheme 1. Simplified mechanistic scheme for radio-thermal oxidation of a polyolefin stabilised by a thiodipropionate antioxidant.

속으로 구리와 알루미늄 시트를 사용하는 경우, 고분자와 접하고 있는 금속 물질이 고분자의 산화에 어떠한 영향을 미치는지 분석하고자 하였다.

LLDPE 시트판 (5 mm), LLDPE 시트 (2 mm)/구리시트 (3 mm) 라미네이트를 각각 넣고 단열시킨 다음 선량율을 11.11, 13.89, 27.78 kGy sec⁻¹로 변화시켜 전자빔 2.5 MeV로 200 kGy 조사한 결과, 선량율이 클수록 LLDPE의 표면온도가 상승하는 경향을 보였다. 27.78 kGy sec⁻¹로 200 kGy로 조사할 경우 LLDPE 시트 표면의 온도는 105.2°C까지 상승하고, 구리와 접하는 LLDPE의 표면온도는 102.3°C까지 상승하였다. 선량률이 증가하면 할수록 LLDPE의 표면온도는 상승하였다.

LLDPE 필름 단독으로 조사한 것뿐만 아니라 금속박과 접한 LLDPE 필름 모두 전자빔 조사량이 증가할수록 LLDPE의 산화에 의해 발생하는 카보닐 피크(1,720 cm⁻¹)가 증가하는 경향을 보였다. LLDPE 필름 단독 시료는 금속박과 접하고 있는 LLDPE 시료보다 전자빔 조사 과정에서 필름의 양면에서 공기 중 산소와 접하고 있어서 산화가 더 많이 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

LLDPE 필름과 LLDPE/구리 라미네이트에 대해 전자빔 조사하고 가속열화시킨 다음 인장강도시험을 실시하였다. 인장강도의 경우 열화시간이 경과함에 따라 서서히 강도가 2개 필름 모두 감소하다가 12일째에는 구리와 접촉시킨 필름의 강도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 라미네이트에서 분리한 필름은 3일째부터 급격히 신장률이 감소하는 데 반하여 접촉시키지 않은 필름은 6일간 열

화시킨 후부터 신장율이 급속히 감소하였다.

페놀계 또는 치오에스테르 산화방지제를 각각 첨가한 LLDPE/구리 라미네이트를 전자빔조사한 후, 100°C에서 가속열화시켰다. LLDPE/구리 라미네이트에서 LLDPE 필름을 분리한 필름에 대해 인장시험을 하였다. 치오에스테르 산화방지제가 구리와 접한 고분자의 산화를 억제하는데 페놀계 산화방지제보다 효과가 컸다.

사 사

본 연구는 과학기술정보부의 재원으로 방사선고부가신소재사업(NRF-2020M2D8A1045973)에 의해 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Dadbin S, Frounchi M, Sadei MH and Gangi F. 2002. 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.
- Zimek Z, Przybytniak G and Nowicki A. 2012. Optimization of electron beam crosslinking of wire and cable insulation. *Radiat. Phys. Chem.* **81**: 1398-1403.
- Li H, Li JY, Ma YX, Yan QM and Ouyang BH. 2018. The role of thermo-oxidative aging at different temperatures on the crystal structure of crosslinked polyethylene. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **29**:3696-3703.
- Allara DL, White CW and Meek RL. 1976. Mechanism of oxidation at a copper-polyethylene interface. II. Penetration of copper ions in the polyethylene matrix. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.* **14**:93-104.
- Li J, Li H, Wang Q, Zhang X, Quyang B and Zhao J. 2016. Accelerated inhomogeneous degradation of XLPE insulation caused by copper-rich impurities at elevated temperature. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **23**(3):1789-1797.
- Chan MG and Allara DL. 1974. Infrared reflection studies of metal-polymer interfaces. *Polym. Eng. Sci.* **14**(1):12-15.
- Zorica KP, Kostoski D, Novakovic L, Miljevic N and Seccerov B. 2004. Influence of the irradiation conditions on the effect of radiation on polyethylene. *J. Serb. Chem. Soc.* **69**(12):1029-1041.
- Zenkiewicz M, Rauchfleiszb M and Czuprynska J. 2003. Comparison of some oxidation effects in polyethylene film irradiated with electron beam or gamma rays. *Rad. Phys.*

- Chem.* **68**:799-809.
9. Balasubramanian SS, Maruthamuthu AKN, Palanisamy VS, Muralidharan RRM, Kannan K and Navaneetha P. 2011. Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene. *J. Polym. Res.* **18**:2175-2184.
 10. Blivet C, Larche JF, Israeli Y, Bussiere PO and Gardette JL. 2021. Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures. *Polym. Test.* **93**:106913.
 11. Hawkins WL, Chan MG and Link GL. 1971. Factors Influencing the Thermal Oxidation of Polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* **11**(5):377-380.
 12. Li J, Li H, Zhou F, Wang S, Zhao J and Ouyang B. 2016. Copper-catalyzed oxidation caused by copper-rich impurities in cross-linked polyethylene cable insulation. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**:806-810.
 13. Lin DG and Vorobiev EV. 2001. On oxidation and adhesion of copper-filled PE. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**:2047-2052.
 14. Li J, Zhou C, Xu S and Shen L. 2020. Investigation of hindered phenol antioxidant effects on the aging performance of cross-linked LDPE in the presence of copper. *Sci. Rep.* **10**:10189.
 15. Sack S, Schar S and Steger E. 1984. Studies on the mechanism of the copper-catalyzed thermal oxidation of low-density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **7**:193-203.