Journal of Radiation Industry 9(2) : 57~62(2015)

전자선 조사된 폴리프로필렌 부직포의 그라프트에 있어 보관조건이 미치는 영향

이진영[1] · 전준표[1,*] · 강필현[1]

[1]한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

Effect of Storage Conditions on Graft of Polypropylene Non-woven Fabric Induced by Electron Beam

Jin Young Lee[1], Joon-Pyo Jeun[1,*] and Phil-Hyun Kang[1]

[1]*Radiation Research Dvision for Industry and Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea*

Abstract - In this study, we fabricated effect of storage conditions on graft of polypropylene (PP) non-woven fabric induced by electron beam. The electron beam irradiations on PP non-woven fabric were carried out over a range of irradiation doses from 25 to 100 kGy to make free radicals on fabric surface. The radical measurement was established by electron spin resonance (ESR) for confirming the changes of the alkyl radical and peroxy radical according to effect of storage time, storage temperature and atmosphere. It was observed that the free radicals were increased with irradiation dose and decreased with storage time due to the continuous oxidation. However, the radical extinction was significantly delayed due to reduced mobility of radicals at extremely low temperature. The degree of graft based on the analysis of ESR was investigated. The conditions of graft reaction were set at a temperature: 60°C, reaction time: 6 hours and styrene monomer concentration: 20 wt%.

Key words : Polypropylene, Graft, g value, Electron beam, Free radical

서 론

그라프트 중합법은 그라프트 물질에 따라 생체 적합성, 이온교환 그리고 감온성 등에 적합한 특성을 제공할 수 있어 고분자 표면의 물리 · 화학적 특성 개질을 위해 유용하게 사용되어 왔으며, 현재 플라즈마, 자외선, 화학적 개시제 그리고 방사선 조사를 이용한 그라프트 중합법에 대한 연구가 계속 이루어지고 있다(Nho *et al*. 1998). 이중 방사선 그라프트 중합은 고분자 혹은 단량체 간의 결합에 적용되어 사용될 수 있고 그라프트 반응을 위한 개시제를 사용하지 않으며, 상온에서 수행하기 효과적이고 편리한 방법이기 때문에 사용되는 방법 중 하나이고, 방사선 그라프트 중합은 동시조사(simultaneous irradiation)법과 전조사(preirradiation)법으로 크게 나누어진다(Nasef and Hegazy 2004; Gubler *et al*. 2005). 동시조사법은 액상으로 이루어진 반응용액에 기저 고분자를 침지시킨 후 방사선을 조사하는 것으로 고분자의 라디칼 형성과 그라프트 반응을 동시에 진행시키는 방법이며 감마선을 주로 사용하고 공정이 단순하여 신속하게 그

* Corresponding author: Joon Pyo Jeun, Tel. +82-63-570-3063, Fax. +82-63-570-3098, E-mail. jpjeun@kaeri.re.kr

라프트 반응을 수행할 수 있는 장점이 있으나 과량의 단일 중합체가 형성되어 단량체의 소비가 많은 단점이 있다. 전조사법은 크게 트랩 라디칼(trapped radical)법과 과산화물(peroxide)법으로 나뉘어지고 기본적인 메카니즘은 반응용액에 침지하기 전 라디칼 생성을 위해 진공 혹은 불활성 분위기에 존재하는 기저 고분자에 방사선 조사를 하는 것으로 라디칼 생성과 그라프트 중합 과정을 분리시켜 진행하는 방법이다. 전자선을 주로 사용하며 조사와 그라프트 단계가 분리되어 있어 처리 공정이 늘어나는 단점이 있지만 단일 중합체가 거의 형성되지 않고 규모에 대한 제약이 적어 대량 생산이 가능한 장점이 있다(Lee *et al*. 2011). 현재 방사선 그라프트 중합법은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리카보네이트, 에틸렌비닐아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트 그리고 불소수지 같은 여러 종류의 고분자에 널리 사용되고 있으며, 폴리프로필렌의 그라프트에 사용되는 대표적인 단량체는 스타이렌, 아크릴산, 아크릴아마이드, 메틸메타아크릴레이트, 2-비닐피리딘 등이 있다.

방사선 그라프트 중합의 기본적인 메커니즘은 고분자 사슬에 활성점의 형성에 의해 일어나며, 이 활성점은 중합반응을 개시하기 위한 라디칼 혹은 이온성 화학 그룹으로서, 방사선 조사에 의해 고분자 사슬에 형성된 라디칼이 다른 비대칭 전자까지 이동하면 이것들과 가교반응을 일으킬 뿐만 아니라 가교반응이 발생하기 전 단량체가 포함된 반응용액에 침지시키게 되면 그라프트 중합이 발생하게 된다. 고분자의 결정영역에 형성된 라디칼은 불안정한 활성종이지만 액체질소 혹은 드라이 아이스 온도와 같은 극저온으로 냉각하게 되면 장기간 동안 라디칼 상태로 존재하게 된다. 반대로 적당히 가열하면 결정입자로의 이동이 촉진되어 여러 가지 화학반응에 활용할 수 있다(Nho and Han 1995). 방사선에 의해 형성된 라디칼을 분석하는 방법으로는 방사선 조사 식품의 검지에 널리 사용되고 있는 전자스핀공명(Electron Spin Resonance, ESR) 분석이 있다. ESR 분석법은 조사선량에 관계없이 생성되는 라디칼의 종류와 양을 분석하기에 매우 유용한 방법으로서, 상자기성을 이용하여 자기장을 걸어주어 Zeeman effect에 의한 에너지 차이를 만든 후 같은 에너지를 가진 전자기파를 흘려주어 자장에 의하여 전자가 공명한 후 방출하는 에너지의 차이를 측정하는 물리학적 검지기법의 하나로서, 전처리 과정이 없고 단시간에 측정이 가능하다는 장점이 있으며, 뼈, 셀룰로오스 및 결정형 당을 함유한 식품에 사용할 수 있는 국제식품규격위원회(CODEX)의 방사선조사식품의 표준검사방법으로 채택되어 사용되고 있다. ESR에서는 시료 고유의 값을 가지는 g value를 분석에 이용하는 것으로 알려져 있다(Kim *et al*. 2005; Woon *et al*. 2010).

본 연구에서는 전조사법으로 폴리프로필렌 부직포를 질소 혹은 산소 분위기에서 전자선을 조사하고 스타이렌 반응용액에 침지시켜 그라프트 중합을 실시하였다. 흡수선량, 스타이렌 농도, 반응온도, 반응시간 그리고 전조사된 샘플의 보관 환경에 따른 보관 시간이 폴리프로필렌 부직포 표면의 라디칼 생성과 소멸에 미치는 영향을 ESR을 이용하여 분석하고 이에 따른 스타이렌의 그라프트율을 평가하였다.

실 험 방 법

1. 실험재료

폴리프로필렌 부직포는(NP130, 밀도 0.964 g cm^{-3})는 ㈜남양부직포에서 구입하여 기저 고분자로 사용하였다. 스타이렌, 메탄올은 각각 Sigma-aldrich에서 구입하였고, 세척용매는 아세톤과 에탄올은 사용하였고 SK Chemical에서 구입하였다. 본 실험에서 사용한 시약은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

2. 전자선 조사

PP 부직포는 10 cm * 10 cm 크기로 자른 후 지퍼백에 넣고 바늘을 통하여 15분간 질소를 불어넣어 PP에 형성된 라디칼과 반응할 수 있는 산소를 제거한 후 밀봉하였으며, 준비된 부직포는 선형전자선 가속기(ELV-8 type, EBtech Co., Korea)를 사용하여 1.5 MeV, 18 mA의 조건에서 10 m min^{-1}의 컨베이어 이동속도로 25 kGy $scan^{-1}$으로 선량을 유지한 후 100 kGy의 선량으로 전자선 조사를 진행하였다. 전자선 조사 후 부직포는 그라프트 반응 전까지 최대 72시간 동안 보관 온도(실온, −4°C 그리고 −70°C) 및 보관 분위기(N_2 또는 Air)를 달리하여 보관하였다.

3. 전자스핀공명법 측정

전자선이 조사된 부직포는 내경 4 mm의 ESR quartz tube에 질소 혹은 공기와 함께 주입하여 분석 전까지 정해진 온도에 보관 한 후, 보관 시간에 따라 부직포 표면 라디칼 변화를 분석하였다. ESR 스펙트럼은 X-band ESR spectrometer (JES-TE300, JEOL Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 실온에서 2회 반복측정 하였다. 분석조건은 central field 323.265 mT, microwave frequency 9.434 GHz, sweep width 50 mT, time constant 0.03 s, Mod width 1.0 mT, sweep time 1 min, microwave power 10 mW, amplitude 100으로 설정하였다.

4. 그라프트 중합

반응기에 그라프트 중합을 실시할 스타이렌 단량체와 메탄올을 1/9, 2/8 and 3/7 비율로 혼합한 후, 고무마개로 막고 바늘을 통하여 15분간 질소를 주입시켜 용액 안에 녹아있

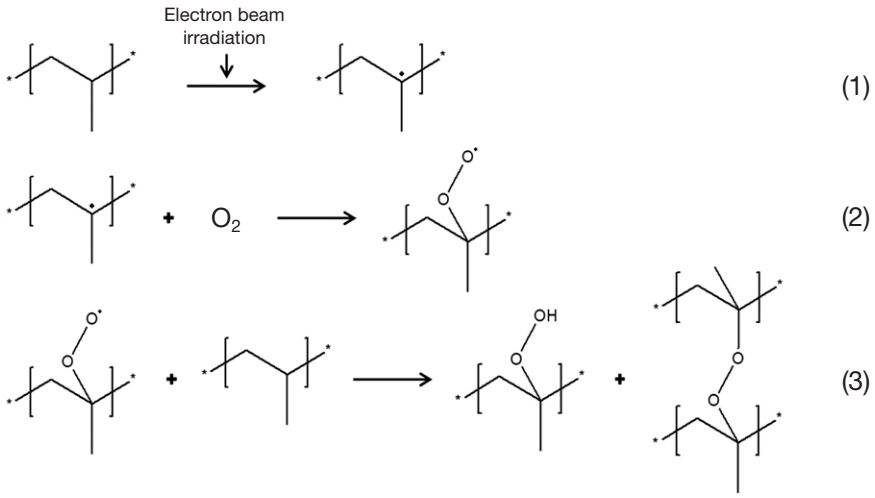

Fig. 1. Radical oxidation mechanism of electron beam irradiated PP.

는 산소를 제거하였다. 전자선 조사된 PP 부직포를 각각의 반응기에 담은 후 산소를 제거한 스타이렌 반응 용액을 질소 분위기하에서 바늘을 이용하여 옮긴 후 60°C 항온조에 넣어 주어진 시간 동안 그라프트 반응을 진행하였다. 반응 종료 후, 용액 내 존재하는 과량의 단량체와 반응 중 형성된 단일중합체를 제거하기 위하여 그라프트 된 부직포를 아세톤과 에탄올에 번갈아 담가주면서 세척하였고 12시간 동안 오븐에서 건조하였다.

그라프트율은 식(1)로 계산하였다. Wg는 그라프트된 PP 부직포의 건조 후 무게이며, Wo는 그라프트 전 PP 부직포의 무게이다.

$$DOG\,(\%) = [(Wg - Wo)/Wo] \times 100 \quad (1)$$

결과 및 논의

1. 전자선 조사량에 따른 ESR spectra의 특성

일반적으로 자유전자스핀의 g value는 2.0으로서 알킬 혹은 알릴 라디칼은 2.0000 ~ 2.0040 사이의 값을 가지며 라디칼 생성 후 시간이 지남에 따라 산소를 포함하는 형태로 산화되어 과산화 라디칼을 형성한다. 과산화 라디칼의 g value는 2.0040 이상에서 나타나며 산소가 포함되지 않은 알킬 혹은 알릴 라디칼에 비해 높을 뿐만 아니라 고분자 사슬에 존재하는 과산화 라디칼의 양이 증가할수록 g value 역시 증가한다고 알려져 있다(Nakamura *et al*. 1998; Jahan and King 2001). 앞선 연구에서 전자선이 조사된 PP 부직포를 공기 중에 보관하였을 때, 전자선 조사에 의해 생성된 PP표면의 알킬라디칼은 산소와 빠르게 반응하여 과산화 라디칼을 형성하고 이는 다시 알킬 사슬과 서서히 반응하여 과산화물

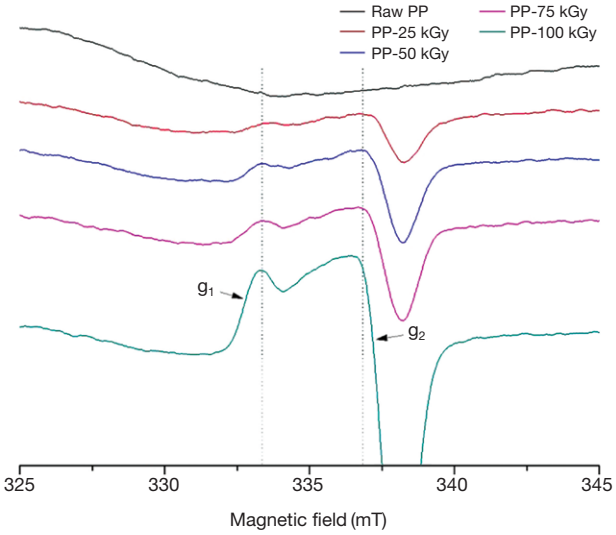

Fig. 2. ESR spectra of non-irradiated and irradiated polypropylene non-woven fabric by electron beam.

또는 가교결합을 형성하는 것으로 확인되었다(Fig. 1). 이전 연구에서 밝혀진 산화 메커니즘은 다음과 같다(Rätzsch *et al*. 2002).

PP 부직포에 25, 50, 75 그리고 100 kGy의 조사량으로 전자선을 조사한 후, 5시간 뒤 전자스핀공명분석법(electron spin resonance, ESR)을 이용하여 분석한 결과 조사 선량에 관계없이 조사시료에서는 좌측에서 이중피크(g_1, g_2) 나타나는 비대칭형으로 이루어져 있고 조사선량 증가에 따라 스펙트럼이 뚜렷해지고 100 kGy에서는 스펙트럼이 매우 선명하게 나타남을 확인한 반면, 조사되지 않은 부직포는 아무런 스펙트럼이 나타나지 않는 것으로 분석되었다(Fig. 2).

전자선 조사 5시간 후 과산화 라디칼의 g_1 value와 24시간 후에 나타나는 g_1 value의 변화를 분석하여 Table 1에 나

Table 1. Effect of electron beam irradiation on the g_1 values of irradiated polypropylene non-woven fabric.

Dose (kGy)	g_1 value	
	After 5 hours	After 24 hours
25	2.0223	2.0230
50	2.0224	2.0230
75	2.0225	2.0235
100	2.0229	2.0245

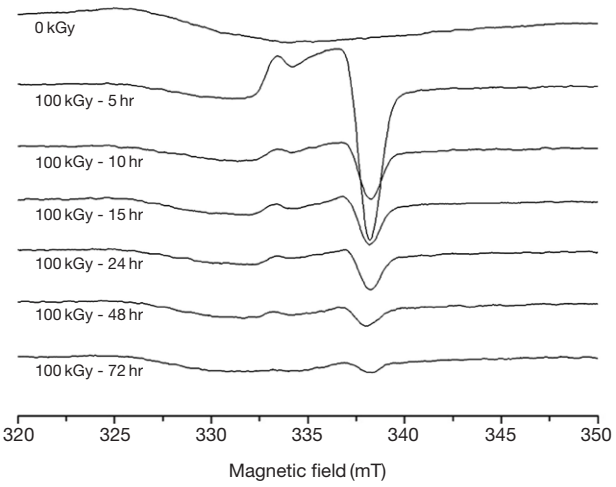

Fig. 3. ESR spectra of irradiated PP non-woven fabric stored for 72 hours at room temperature.

타내었다. 조사량의 증가에 따라 g_1 value값은 서서히 증가하여 100 kGy에서 2.0229에 도달하였으며, 24시간 후 분석한 g_1 value값은 조사량에 관계없이 큰 폭으로 증가하였다. 이는 부직포 조사량이 증가할수록 표면에 생성된 라디칼 양 증가에 의한 산화반응이 가속화되고 24시간이 흐른 뒤에도 라디칼의 산화반응이 지속되어 value값이 크게 증가하는 것으로 보여진다.

2. 보관 환경에 따른 ESR spectra의 특성

전자선 조사로 부직포 표면에 생성된 자유 라디칼의 농도 변화를 보관 온도(−70°C, −4°C, 그리고 실온)에 따라 확인하기 위해 72시간 동안 저장하였고 정해진 시간에 ESR 분석을 실시하여 보관 온도별로 Figs. 3-5에 도시하였다. 각 그림의 결과를 볼 때, 실온 보관 상태에서는 5시간까지 일부 라디칼이 소멸되지 않고 남아있었으나 10시간 후부터는 거의 나타나지 않고 72시간에서는 완전히 소멸되었다. 그리고 −4 보관은 15시간 정도의 시간이 흐른 후 대부분의 라디칼이 소멸되어 피크가 매우 약화되었고 실온보관과 마찬가지로 72시간 후에는 피크가 거의 나타나지 않았다. 극저온 상태(−70°C)에서의 부직포 표면의 라디칼은 전자선 조사 후 5시간에서 15시간까지 거의 일정하게 유지되고 그 이

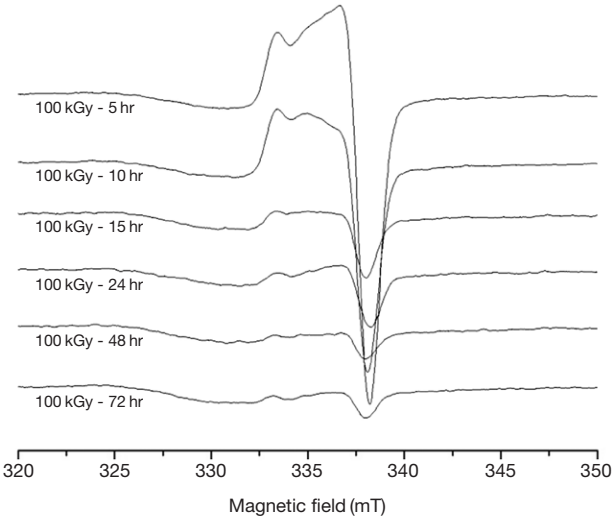

Fig. 4. ESR spectra of irradiated PP non-woven fabric stored for 72 hours at −4°C.

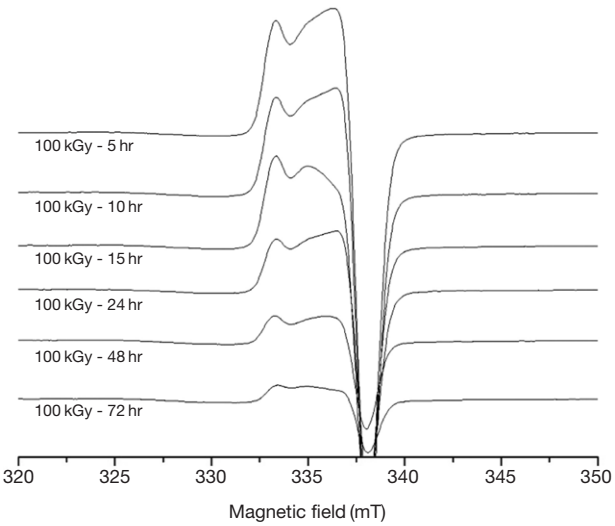

Fig. 5. ESR spectra of irradiated PP non-woven fabric stored for 72 hours at −70°C.

후부터 서서히 감소되기 시작하여 72시간 후에 피크의 강도가 눈에 띄게 약해져 대부분의 라디칼이 소멸되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 앞서 Fig. 1에서 설명한 바와 같이 전자선 조사에 의해 PP 부직포 표면에 활성화된 라디칼은 산소와의 산화반응에 의해 소멸되는데, 보관 온도가 상대적으로 높을수록 유동성이 향상되어 라디칼의 붕괴가 가속화되는 반면, 온도가 낮아질수록 라디칼의 유동성이 감소하여 산화반응이 지연됨을 알 수 있었다.

3. 그라프트율 최적화

상기 ESR 분석결과를 바탕으로 하여 PP 부직포에 대한

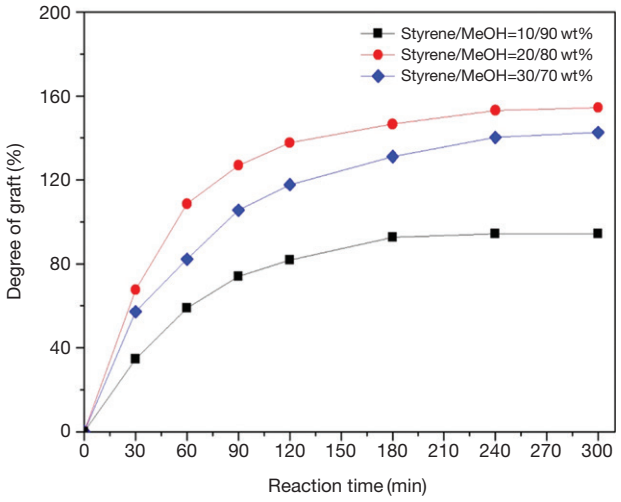

Fig. 6. Effect of monomer content on degree of graft onto 100 kGy irradiated PP non-woven fabric.

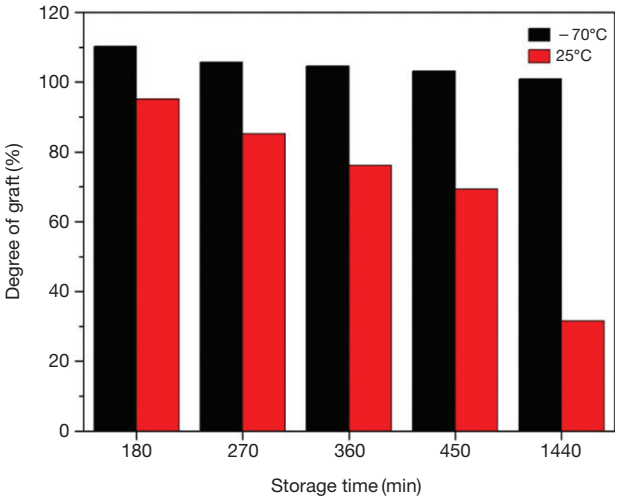

Fig. 8. Effect of storage temperature on degree of graft onto 100 kGy irradiated PP non-woven fabric.

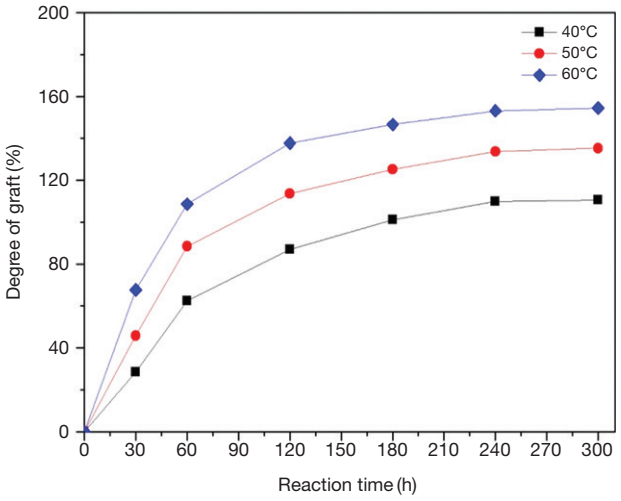

Fig. 7. Effect of reaction temperature on degree of graft onto 100 kGy irradiated PP non-woven fabric.

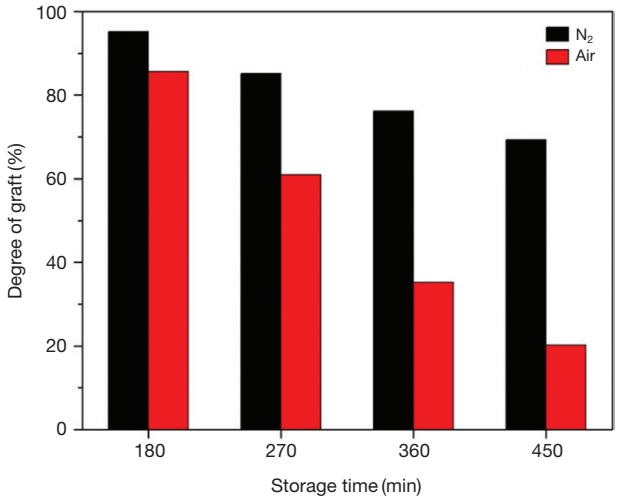

Fig. 9. Effect of storage atmosphere on degree of graft onto 100 kGy irradiated PP non-woven fabric (stored at room temperature).

전자선 조사량을 설정하고 스타이렌 그라프트 반응조건 최적화를 실시하였다. 앞선 ESR 분석에서 조사선량이 증가함에 따라 부직포 섬유 표면에 생성되는 라디칼 역시 증가함을 확인하였듯이 전자선 조사량은 100 kGy로 설정한 후, 스타이렌-메탄올 혼합용액의 비율(10/90, 20/80 그리고 30/70 wt%)과 반응 온도(40, 50 그리고 60°C) 변화에 따른 얻어진 그라프트율을 Figs. 6, 7에 나타냈다. 먼저 반응온도를 60°C로 고정한 후, 스타이렌-메탄올 혼합용액 비율을 각각 다르게 하여 5시간 동안 반응을 실시한 결과 스타이렌 농도 20 wt%에서 154.5%(30 wt%: 142.6%, 10 wt%: 94.4%)로 가장 높은 그라프트율을 획득하였고, 이때 가장 높은 그라프트율을 나타낸 스타이렌 농도 20 wt% 조건에서 반응온도에 따른 그라프트율(5시간 반응)을 다시 분석한 결과 40°C에서 110.5%, 50°C에서 135.3% 그리고 60°C에서 154.5%로 나타났다. 가장 높은 그라프트율(154.5%)을 나타낸 조사량 100 kGy, 스타이렌 농도 20 wt%, 반응온도 60°C 그리고 반응시간 5시간의 반응조건으로 설정하고 보관조건에 따른 그라프트율 변화를 분석하였다.

4. 보관조건에 따른 그라프트율

반응조건은 조사량 100 kGy, 스타이렌 농도 20 wt%, 반응온도 60°C 그리고 반응시간은 5시간으로 반응조건을 최적화하여 전자선 조사 후 부직포의 저장 환경에 따른 그라프트율의 변화를 보기 위하여 Fig. 8의 결과를 Figs. 3, 5의 ESR 분석 결과와 비교해 보았을 때, 보관 온도 −70°C에서

는 24시간 후에도 라디칼이 대부분 잔류하는 것으로 나타났다. 한편, 실온에서 24시간 동안 보관한 부직포 표면의 라디칼은 대부분 소멸되어 피크가 미약하게 나타났다. 결과적으로 −70°C에서 3시간 보관 후 그라프트 반응이 실시한 부직포의 그라프트율은 110.3%에서 24시간 후 그라프트율 100.9%로 8.5% 감소한 반면, 실온 보관된 부직포의 그라프트율은 3시간 후 95.1%에서 24시간 후 31.6%로 약 66.8% 감소하였다.

결 론

본 연구에서는 전자선 조사된 PP 부직포에 보관 환경 변화와 보관 조건이 스타이렌 단량체의 그라프트율에 미치는 영향을 분석하였으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. ESR을 이용한 분석에서 전자선 조사량이 증가함에 따라 PP 부직포에 라디칼이 활성화되어 스펙트럼이 눈에 띄게 뚜렷해질 뿐만 아니라 g value 역시 증가하였다. 이러한 현상은 부직포 섬유 표면의 라디칼 증가와 함께 산화반응이 동시에 진행되어 과산화 라디칼을 형성시킴으로써 나타나는 결과이다.

2. 실온에서 보관된 부직포의 라디칼이 10시간 이후에 대부분 소멸된 것에 비해 −70°C에서는 72시간까지 보관된 라디칼은 완전 소멸되지 않고 존재함을 확인하였다. 이는 보관 온도가 감소할수록 전자선 조사에 의해 활성화된 라디칼의 유동성 감소로 인해 과산화물 형성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3. 전자선 조사량 100 kGy, 스타이렌 농도 20 wt%, 반응온도 60°C 그리고 반응시간을 5시간으로 하여 수행한 그라프트 반응에서 −70°C에서의 그라프트율은 24시간이 지나도 약 8.5%만 감소한 반면, 실온 보관 부직포의 그라프트율은 66.8% 감소하여 ESR 분석 결과와 일치함을 확인하였다.

4. 전자선 조사된 부직포를 각각 다른 분위기로 실온에서 보관 시, 보관한 지 6시간 30분 후의 그라프트율의 감소율은 3시간 보관 부직포 대비 질소분위기에서 27.2%, 공기 중에서는 76.5% 감소하였다. 이는 온도 조절에 의한 라디칼의 유동성 감소 대신 라디칼의 산소 접촉을 방지하여 과산화 라디칼 혹은 과산화물의 생성 억제가 가능함을 보여주는 결과이다.

사 사

본 연구는 방사선 기술개발 사업의 저가형 이온교환섬유 제조를 위한 전자선 조사기술 개발 사업의 과제 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

Gubler L, Gürsel SA and Scherer GG. 2005. Radiation Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells* **5**(3):317-335.

Jahan MS and King MC. 2001. A study of long-lived free radicals in gamma-irradiated medical grade polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.* **62**(1):141-144.

Kim KY, Lee C and Ryu BH. 2005. Detection of radiation degradation of LDPE by ESR spectroscopy. *J. KOSOS* **20**(1): 81-86.

Lee SY, Song JM, Sohn JY, Nho YC and Shin JH. 2011. Evaluation of the Effect of Solvent on the Preparation of PVBC-g-ETFE Film by a Pre-irradiation Method. *Polymer (Korea)* **35**(6):610-614.

Nakamura K, Ogata S and Ikada Y. 1998. Assessment of heat and storage conditions on γ-ray and electron beam irradiated UHMWPE by electron spin resonance. *Biomaterials* **19**(24):2341-2346.

Nasef MM and Hegazy ESA. 2004. Preparation and Application of Ion Exchange Membranes by Radiation-induced Graft Copolymerization of Polar Monomers onto Non-polar Films. *Prog. Polym. Sci.* **29**(6):449-561.

Nho YC and Jin JH. 1995. Graft polymerization of acrylic acid onto radiation-peroxide polyethylene film in the pre-sence of metallic salt and acid. The Fifth International Conference on Radiation Curing, Dec. 14-16. Thailand, p. 389.

Nho YC, Chen J and Jin JH. 1999. Grafting polymerization of styrene onto preirradiated polypropylene fabric. *Radiat. Phys. Chem.* **52**(3):317-322.

Rätzsch M, Arnold M, Borsig E, Bucka H and Reichelt N. 2002. Radical reactios on polypropylene in the solid state. *Prog. Polym. Sci.* **27**(7):1195-1282.

Woon JH, Park BR, Choi BK, Kim NY, Jeong HJ, Cheong KS, Kim HS and Kim CS. 2010. Detection of irradiated milk formulas using electron spin resonance. *Korean J. Dairy Sci. Technol.* **28**(2):13-18.

Received: 19 May 2015
Revised: 27 May 2015
Revision accepted: 28 May 2015