전자선 조사에 따른 산화방지제 및 자외선안정제 첨가 HDPE의 변색 영향과 열적 특성 분석

전준표* · 정승태 · 김현빈 · 오승환 · 강필현

한국원자력연구원 공업환경연구부

The Effect of Electron Beam Irradiation on Discoloration and Thermal Property of HDPE Filled with Antioxidants and UV Stabilizers

Joon Pyo Jeun*, Seung Tae Jung, Hyun Bin Kim, Seung Hwan Oh and Phil Hyun Kang

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

Abstract - In this study, we fabricated high density polyethylene (HDPE) composites filled with antioxidants and UV stabilizers. The electron beam irradiation on the fabricated composites was carried out over a range of absorbed doses from 50 to 200 kGy to confirm the changes of discoloration. The changes of discoloration were characterized using a color difference meter and FT-IR for confirming the changes of the color difference and structural change. It was observed that the color difference of IRGANOX 1010-, IRGAFOS 168-, and TINUVIN 328- added HDPE was higher than that of the control HDPE by electron beam irradiation. The melting temperature of UV stabilizer-added HDPE was not significantly changed by electron beam irradiation. However, the melting temperature of phenol-containing antioxidant-added HDPE was increased with increasing the absorbed dose. And the melting temperature of phosphorus-containing antioxidant-added composite was decreased with increasing the absorbed dose.

Key words : HDPE, Electron beam, Discoloration, Melting temperature

서 론

플라스틱 첨가제란 플라스틱 또는 합성수지의 가공을 용이하게 하고 최종제품의 성능을 개량하기 위해 가공이나 중합과정에서 첨가되는 화학물질로 플라스틱의 취약성을 보완하고 특성을 살리기 위해 보조재료로 사용하고 있다. 이러한 플라스틱 첨가제에는 가소제, 열안정제, 산화방지제, 자외선안정제, 난연제, 대전방지제, 활제, 충격보강제 등이 있으며, 플라스틱의 품질개량과 성형품의 가공성, 물성향성, 장기적 안정성 유지 등을 위해 주로 사용된다. 최근에는 첨가제가 본래의 보조재료라는 의미를 초월하여 플라스틱 제품의 최종성능에 결정적인 영향을 미칠 수 있는 특수소재로 인식되고 있다. 그 중 산화방지제와 자외선안정제는 공기, 열, 빛에 의한 분해

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

를 최소화하는 역할로 성형품의 내후성 및 내구성을 향상시키기 위한 목적으로 사용되고 있다. 폴리올레핀 수지와 같은 플라스틱은 열, 빛, 방사선에 노출되면 고유의 색이 변하는 변색 현상이 발생하게 되는데, 공유결합을 형성하기 쉬운 기본 골격을 가진 수지는 자외선 및 방사선에 의해 쉽게 변색이 일어난다고 알려져 있다. 이러한 변색 현상을 해결하기 위해 자외선 등의 빛에너지를 흡수하거나 라디칼을 보충하는 성질을 가지고 수지의 열화를 억제할 수 있는 산화방지제 및 자외선안정제 등을 폴리올레핀 수지에 첨가하여 변색에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 근래 들어 플리스틱을 포함한 폴리올레핀 수지를 이용하여 제조되는 복합재료들의 가공에 대한 연구에 전자선, 감마선, 이온빔 등 방사선 조사를 많이 사용하고 있다(정 등 2011). 그 중 가장 보편적인 전자선 조사를 통하여 고분자 물질을 가공할 경우 다른 물리적, 화학적 가공에 비해 휘발성이 높은 용매와 유해한 촉매 등의 첨가제 사용을 최소화할 수 있으며 친환경적이고 고체 상태나 저온, 상온 상태에서도 화학반응을 일으킬 수 있는 장점이 있어 상업적으로 매우 효과적인 가공 방법으로 널리 알려져 있다(Im *et al.* 2010). 또한, 짧은 시간에 반응이 진행되어 공정 시간을 단축할 수 있으며 공정의 단순화 및 자동화가 용이한 장점을 갖는다(Shin *et al.* 2009). 방사선을 통하여 물성을 향상시킬 수 있는 고분자 물질 중에서도 폴리에틸렌(polyethylene, PE)은 전자선 조사에 의해 고분자 사슬 내에 라디칼의 생성이 용이하고 라디칼 간의 가교 결합으로 물성 및 열적 특성을 향상시킬 수 있다(Shin *et al.* 2011). 그러나 전자선에 의한 변색 현상은 물성 및 열적 특성 저하를 야기시키기 때문에 본 연구에서는 첨가제에 따른 변색 현상과 그로 인한 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)의 열적 특성 변화에 대해 연구하였다.

실험 방법

1. 재료

HDPE (밀도 0.964 g cm^{-3})는 (주)호남석유화학에서 제조된 pellet 형태의 HIVOREX를 사용하였다. 첨가제로 사용된 산화방지제와 자외선안정제는 (주)BASF에서 생산하는 제품인 페놀계 산화방지제(IRGANOX 1010)와 인계 산화방지제(IRGAFOS 168) 등 산화방지제 2종류, 아민계 자외선흡수제(TINUVIN 328)와 HALS (hindered amine light stabilizer)계 자외선안정제(TINUVIN 622LD) 등 자외선 안정제 2 종류를 사용하였다.

2. 복합재료의 제조

HDPE에 첨가제인 산화방지제 및 자외선안정제를 혼합하기 위하여 mixer (Brabender, USA)를 사용하여 160°C에서 50 rpm의 속도로 15분간 혼합하였다. 산화방지제 및 자외선안정제는 각각 0.1 phr (part per hundred resin)을 첨가하였다. 상기 복합재료는 hot press를 이용하여 플레이트 형태의 틀에 (150 mm × 150 mm × 2 mm) 넣어 190°C에서 5분간 가압한 후 압력을 풀어 시트상에 존재하는 가스를 제거한 후 다시 5분간 가압한 다음 냉각프레스를 이용하여 시트를 제조하였다. 제작된 복합재료는 전자선 가속기를 사용하여 공기 중에서 1.14 MeV, 7.46 mA의 조건에서 전자선 조사를 수행하였으며, 이때 흡수선량은 각각의 시료에 대하여 50, 100, 200 kGy가 되도록 하였다.

3. 복합재료의 분석

첨가제와 전자선 조사에 따른 HDPE의 변색 정도를 알아보기 위해 색차계 (SpectraMagic NX)를 이용하여 색상변화 차이를 측정하였고, Hunter scale에 의한 L (명도), a (적색도), b (황색도)의 전체 색도 변화 값인 ΔE값을 측정하였다.

첨가제와 전자선 조사에 따른 HDPE의 가교도를 알아보기 위해 ASTM D2765-01에 따라 겔화율을 측정하였다. 속슬렛 (soxhlet) 장비를 사용하여 용매인 xylene에서 약 140°C로 24시간 추출하였으며, 추출 후 진공 오븐에서 80°C로 12시간 동안 건조하였다.

또한, 첨가제와 전자선 조사가 HDPE의 열적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 DSC분석을 하여 용융점 (T_m)을 비교하였다. DSC는 10°C/min의 승온속도로 200°C까지 질소분위기에서 분석하였다.

결과 및 논의

1. 수지 변색에 대한 전자선의 영향

Fig. 1은 전자선 흡수선량의 증가에 따른 HDPE와 산화방지제 및 자외선안정제가 첨가된 HDPE의 변색 정도를 나타낸 사진이다. 사진에서 나타나는 것처럼 HDPE는 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 점점 변색이 되는 것을 볼 수 있었다. 산화방지제인 IRGANOX 1010과 IRGAFOS 168을 첨가한 HDPE 역시 전자선 흡수선량이 증가할수록 산화방지제를 첨가하지 않은 HDPE와 비슷하게 변색되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 자외선흡수

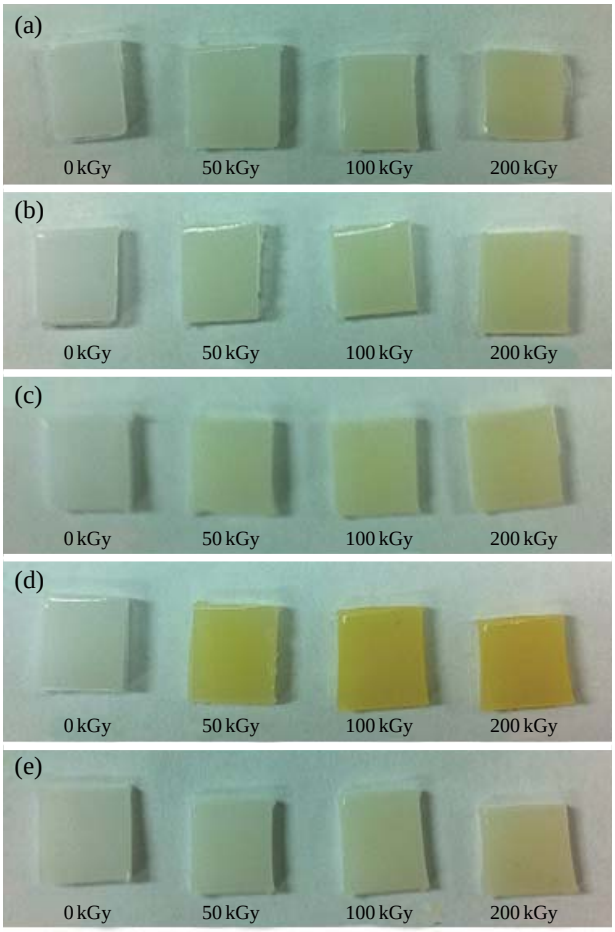

Fig. 1. Discoloration photographs of HDPE filled with various antioxidants as a function of absorbed dose: (a) HDPE; (b) HDPE filled with IRGANOX 1010; (c) HDPE filled with IRGAFOS 168; (d) HDPE filled with TINUVIN 328; (e) HDPE filled with TINUVIN 622LD.

제인 TINUVIN 328을 첨가한 HDPE는 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 색이 노랗게 변하는 것을 쉽게 관찰할 수 있었다. 자외선안정제인 TINUVIN 622LD를 첨가한 HDPE도 전자선 흡수선량이 증가할수록 첨가제를 첨가하지 않은 HDPE와 비슷하게 변색되는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 변색정도의 정량적 수치와 전자선 조사에 따른 HDPE 구조변화를 색차계의 색변화값(Fig. 2) 비교와 FT-IR 분석(Fig. 3)을 통해 더욱 구체적으로 알아보았다. 색차계 분석 결과, 첨가제가 없는 HDPE의 경우, 50 kGy의 조건에서 1.4 L*a*b* 수준을 보였으며, 전자선 흡수선량이 100, 200 kGy로 증가함에 따라 3.0, 4.8 L*a*b* 수준으로 전자선 흡수선량의 상승과 함께 거의 선형적으로 색도변화가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전자선 조사에 의해 HDPE 주쇄에 알킬 라디칼이 생성된

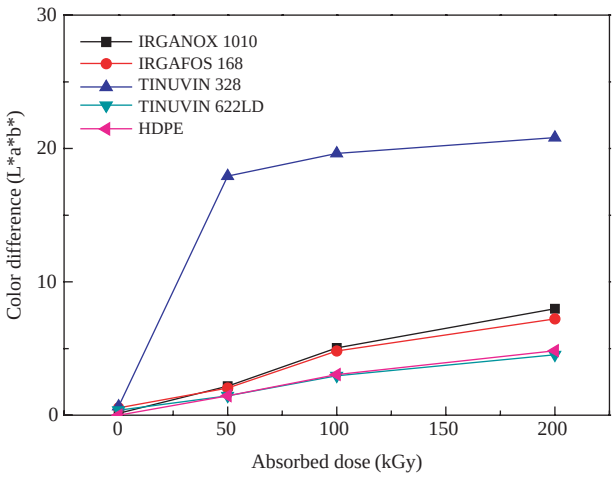

Fig. 2. Color difference of HDPE filled with various antioxidants as a function of the absorbed dose.

후 산소와의 반응에 의해 형성된 하이드로퍼옥사이드와 알콕시 라디칼의 β-붕괴에 의해 형성된 카보닐기에 의한 영향으로 판단된다. 페놀계 산화방지제인 IRGANOX 1010을 첨가한 HDPE는 50 kGy가 조사되었을 때 2.18 L*a*b* 수준을 보였으며, 전자선 흡수선량이 100 kGy, 200 kGy로 증가함에 따라 5.04, 7.98 L*a*b* 수준으로 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 인계 산화방지제인 IRGAFOS 168을 첨가한 HDPE는 50 kGy가 조사되었을 때 2.03 L*a*b* 수준을 보였으며, 전자선 흡수선량이 100 kGy, 200 kGy로 증가함에 따라 4.82, 7.22 L*a*b* 수준으로 증가하는 것을 확인하였다. 페놀계 산화방지제의 경우, Fig. 4에서와 같이 전자선 조사에 의해 산화에 대해 안정한 페녹실 라디칼이 생성되고, 이 페녹실 라디칼이 공기와 반응하여 생성된 HDPE의 퍼옥시 라디칼과 반응하여 가시영역의 스펙트럼을 흡수하기 때문에 색상이 변하는 것으로 판단된다(박 등 2006). 반면 인계 산화방지제의 경우, 수지의 변색을 방지하는 역할을 하며 과산화물을 분해하기 때문에 전자선 조사 중 발생된 과산화물을 일부 흡수하여 페놀계 산화방지제에 비해 색 변화가 적은 것으로 판단된다(Pinto *et al.* 1998). 또한, IRGAFOS 168이 전자선 조사로 분해되면서 퀴논계 화합물을 생성하긴 하지만, 주로 C-O 결합으로 이루어진 1088～920 cm^{-1}의 P-O-C stretch가 점점 증가하고, 990～885 cm^{-1}의 Ph band가 증가함을 통해 라디칼을 흡수하여 변색을 방지하는 것으로 사료된다. TINUVIN 328이 첨가된 HDPE는 50 kGy의 조건에서 17.93 L*a*b* 수준을 보였으며, 전자선 흡수선량이 100, 200 kGy로 증가함에 따라 19.63, 20.81 L*a*b* 수준으로 전자선 조사에 의해 색도변화가 크게 증가하는 것을 확인하였다. 일반적으로 자외선안정제는

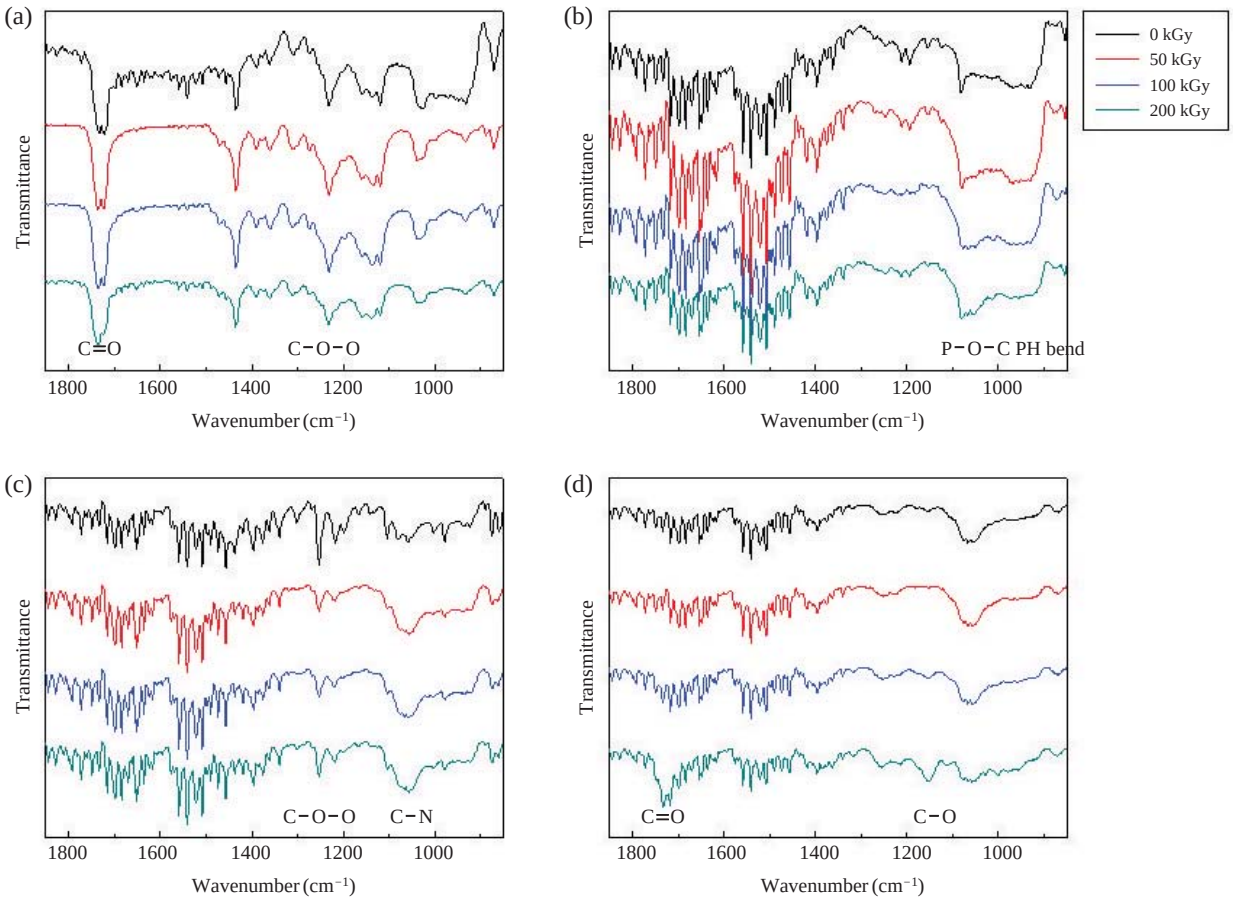

Fig. 3. The FT-IR spectra of HDPE filled with various antioxidants as a function of the absorbed dose: (a) HDPE filled with IRGANOX 1010; (b) HDPE filled with IRGAFOS 168; (c) HDPE filled with TINUVIN 328; (d) HDPE filled with TINUVIN 622LD.

태양광선 중 자외선을 선택적으로 흡수하여 열에너지로 바꾸거나 자외선으로부터 분해되어 생성된 자유라디칼을 소멸시킴으로써 자외선으로부터 플라스틱이 분해되는 것을 미연에 방지해주는 역할을 수행한다. 그러나 TINUVIN 328의 경우 전자선 조사에 의해서 1250～1265 cm^{-1}에서 나타나는 C-O-O 결합의 과산화물이 감소하기는 하지만, 1025～1100 cm^{-1}에 나타난 지방족 C-N 결합이 증가함을 나타낸다. C-N 결합의 증가는 TINUVIN 328이 전자선에 의해 분해되는 것을 의미하며 페놀계 구조가 공기 중의 산소와 반응하여 퀴논계 형태로 변하기 때문에 변색이 심하게 나타나는 것으로 판단된다.

이에 비해 TINUVIN 622LD는 50 kGy의 조건에서 1.46 L*a*b* 수준을 보였고, 전자선 흡수선량이 100, 200 kGy로 증가함에 따라 2.95, 4.53 L*a*b* 수준으로 다른 첨가제들에 비해 증가폭이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 일반 HDPE보다 색도변화가 적은 것을 알 수 있었다. 이는 전자선 조사에 의해서 1720 cm^{-1}에 나타난 C=O 결합과 1150～1175 cm^{-1}에 나타난 C-O 결합이 증가하게 되면서 HDPE의 변색을 방지한 것으로 보이며, 다른 첨가제들과 비교하여 퀴논계 화합물의 생성이 없기 때문에 색도변화가 적은 것으로 사료된다(Maria *et al.* 2001).

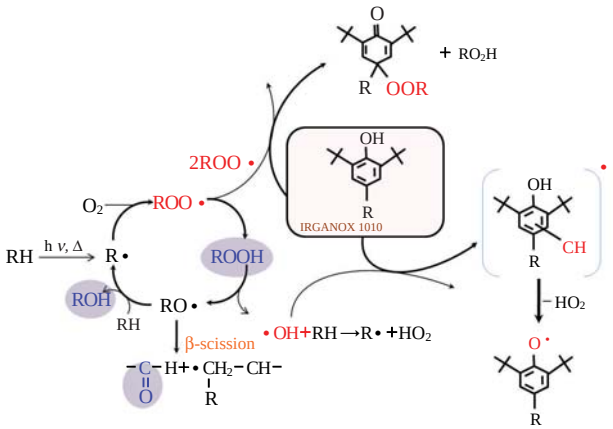

Fig. 4. Possible mechanism for the degradation of IRGANOX 1010.

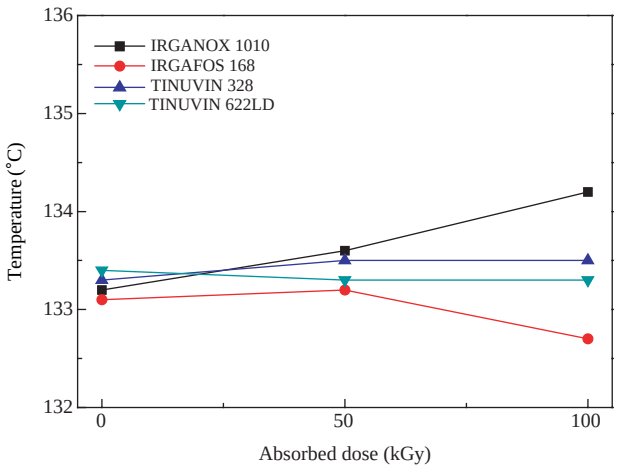

Fig. 5. T_m curves of HDPE filled with antioxidants as a function of the absorbed dose.

2. 열적 특성 분석

Fig. 5는 첨가제의 종류와 전자선 흡수선량에 따른 열적 특성을 알아보기 위해 DSC를 분석하여 T_m을 비교해 놓은 그래프이다. 전자선 흡수선량이 증가할수록 IRGANOX 1010이 첨가된 HDPE의 T_m은 조금씩 상승하지만, IRGAFOS 168이 첨가된 HDPE의 T_m은 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있다. 그에 반해 자외선안정제인 TINUVIN 328과 TINUVIN 622LD가 첨가된 HDPE의 T_m은 전자선 흡수선량이 증가하여도 크게 변하지 않았다. 이는 산화방지제가 공기의 접촉과 열의 발생에 산화하여 라디칼을 발생시킬 수 있기 때문에 T_m에 영향을 미치는 것을 사료되며, 자외선안정제의 경우 자외선만 선택적으로 흡수하여 분해를 막는 역할이기 때문에 T_m에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. IRGANOX 1010의 경우 페닐기 등의 방향족 고리가 IRGAFOS 168보다 구조적으로 많이 있으며, 선형의 구조도 더 많이 분포되어 있다. 또한, 전자선 조사에 의해서 페녹실 라디칼이 생성되어 퀴논계 화합물이 새롭게 생성되기 때문에 T_m이 증가된 것으로 사료된다 (Allen *et al.* 2001; Bharel *et al.* 1992).

결 론

본 연구에서는 산화방지제 및 자외선안정제를 첨가한 HDPE의 전자선 조사에 의한 변색 현상을 분석하고 첨가제 종류와 전자선에 대한 열적 특성을 분석하였으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 자외선안정제인 TINUVIN 622LD를 제외한 산화방지제 및 자외선흡수제는 HDPE에 첨가되었을 때 전자선 조사에 의해 첨가제가 첨가되지 않은 HDPE보다 색도 변화가 증가되었다. 이는 전자선 조사를 통해 첨가제 내에서 분해가 일어나 공유결합의 생성이 많아져 쉽게 변색되는 것으로 판단된다.
2. 자외선안정제의 경우 T_m에 큰 영향을 미치지 않았지만, 페놀계 산화방지제는 전자선 흡수선량이 증가함에 따라 T_m이 조금씩 증가하였고, 인계 산화방지제는 조금씩 감소하였다. 이는 전자선 조사에 의해 페놀계 산화방지제에서 페녹실 라디칼이 생성되어 퀴논계 화합물을 더 많이 생성하기 때문에 T_m이 증가되는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 방사선기술개발 사업의 방사선이용 고성능 유무기 복합재료 제조기술개발 과제 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

박성현, 김형일, 강필현, 노영창. 2006. 폴리프로필렌의 내방사선성에 미치는 산화방지제와 열처리의 영향. Polymer (Korea). **30**(1):10-13.

정승태, 신범식, 김현빈, 김태욱, 전준표, 강필현. 2011. 전자선 가교에 의한 HDPE/α-Al_2O_3 복합재료의 기계적 특성 평가. 방사선산업학회지 **5**(2):131-135.

Allen NS, Hoang E, Liauw CM, Edge M and Fontan E. 2001. Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends. *Polym. Degrad. Stab*. **72**:367-376.

Bharel R, Anand RC, Choudhary V and Varma IK. 1992. Performance evaluation of antioxidants on polyethylene by DSC. *Polym. Degrad. Stab*. **38**:107-112.

Im JS, Sohn JY, Shin JH, Lim YM, Choi JH, Kim JS and Nho YC. 2010. A study on characterization of polyethylene separators irradiated at various electron beam current conditions. *Polymer (Korea)* **34**(1): 74-78.

Maria U, Marek S and Stanislaw K. 2001. Stabilization of LDPE cross-linked in the presence of peroxides II. FTIR study of chemical changes taking place in the LDPE-dicumyl peroxide-Irganox 1081 system. *Polym. Degrad. Stab*. **71**: 75-82.

Pinto AM and Taylor LT. 1998. Evolution of a method for quantitative supercritical fluid extraction of Ethanox 330

antioxidant from high-density polyethylene. *J. Chromatogr., A*. **811**:163-170.

Shin BS, Jeun JP, Kim HB and Kang PH. 2011. Thermal behavior and abrasion properties of glass fiber reinforced nylon 12 crosslinked by electron beam irradiation. *Polymer (Korea)* **35**(1):30-34.

Shin JW, Jeun JP and Kang PH. 2009. Fabrication and characterization of the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy resins by e-beam irradiation. *J. Ind. Eng. Chem*. **15**:555-560.

Manuscript Received: March 18, 2013
Revised: April 5, 2013
Revision Accepted: April 15, 2013