Journal of Radiation Industry 6 (3) : 211~215 (2012)

감마선 조사에 의하여 가교된 폴리에틸렌 발포 시트의 제조

이동훈 · 최준호 · 심기형[1] · 정찬희 · 황인태 · 최재학*

한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부, [1]영보화학(주)

Preparation of Polyethylene Foam Sheets Crosslinked by Gamma-ray Irradiation

Dong-Hoon Lee, Jun-Ho Choi, Ki-Hyung Shim[1], Chan-Hee Jung, In-Tae Hwang and Jae-Hak Choi*

Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea
[1]*Youngbo Chemical Co., Ltd.*

Abstract - In this study, crosslinked polyethylene (PE) foam sheets were prepared through gamma-ray irradiation. PE foam sheets were prepared through a foaming process using sodium bicarbonate as a blowing and foaming agent. The prepared PE foam sheets were then crosslinked through gamma-ray irradiation. The crosslinking degree was increased to 86.0% with an increase in the absorption dose. The tensile strength of the crosslinked PE foam sheets was increased with an increase in the absorption dose. However, the elongation-at-break of the crosslinked PE foam sheets was decreased. The thermal decomposition temperature of the crosslinked PE foam sheets was increased to 421.2°C with an increase in the absorption dose. The SEM analysis revealed that the morphology was not changed significantly after the crosslinking through gamma-ray irradiation.

Key words : Gamma-ray irradiation, Foam sheet, Crosslinking, Polyethylene

서 론

방사선을 이용한 고분자 가공은 기존 화학적, 열적 방법과 비교하여 가교제 등이 필요없으며 상온이나 저온에서도 화학반응을 일으킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 매우 짧은 시간에 반응을 일으킬 수 있어 에너지 소비도 매우 적어 현재 많은 산업에서 이용되고 있다. 방사선을 이용하여 제조되는 대표적인 제품들로는 자동차 타이어, 내열전선, 고분자 휴즈, 폴리올레핀 발포체, 하이드로겔 등이 있으며 이외에도 의료바이오, 에너지, 환경, 전기전자 등 다양한 분야에 응용을 위한 연구들이 진행되고 있다 (Clough 2001; Cleland *et al*. 2003; Chmielewski *et al*. 2004; 최 등 2007).

폴리올레핀 (폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등) 발포체는 영보화학(주) 등에서 전자빔 조사에 의한 가교를 이용하여 제조되고 있으며 자동차, 레저, 건축, 전자 등 다양한 산업에서 사용되고 있다. 일반적으로 고분자 가교 발포시트는 전자빔 조사에 의하여 먼저 가교된 고분자 시트

* Corresponding author: Jae-Hak Choi, Tel. +82-63-570-3062, Fax. +82-63-570-3090, E-mail. jaehakchoi@kaeri.re.kr

를 고온에서 발열 발포제를 이용하여 발포시켜 제조된다. 이렇게 전자빔 가교에 의하여 제조된 발포 시트는 화학 가교제를 이용한 발포 시트에 비하여 발포된 셀의 구조가 균일한 장점이 있다. 그리고 무가교 발포 시트와 비교하여 가교 발포 시트는 고온에서의 이차 열성형이 가능한 장점을 가지고 있어 일반적으로 산업 부품 소재(자동차, 건축, 전자 등)로 이용되고 있으나 무가교 발포 제품은 일반 단순 포장재로만 사용되고 있다(영보화학(주) 홈페이지; 황 등 2000; 임 등 2009; Cardoso *et al.* 2012; Parejo Calvo *et al.* 2012; Sabet *et al.* 2012).

전자빔 혹은 화학 가교 발포 공정에 사용되는 대표적인 화학적 발포제인 azodicarbonamide (ADCA)는 고온에서 열분해에 의하여 분해되어 질소, 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소 등의 가스가 발생된다. 이러한 가스들은 유해하며 공정 중 장치에 부식 등의 문제를 일으킬 수 있는 단점이 있다. 무가교 발포 시트의 경우 주로 부탄, 프로판, 알콜, 이산화탄소, 질소 등의 기체를 발포제로 이용하여 제조된다. 이러한 발포제는 압출 공정 중 고온 고압의 초임계 상태에서 수지와 균일하게 혼합되어 발포 공정이 진행된다. 이러한 발포제의 경우 대부분 무해한 이산화탄소, 물, 알콜 등을 이용하여 발포체가 형성되므로 ADCA 등과 같은 발포제의 문제점을 해결할 수 있다. 그러나, 이러한 무가교 발포 제품이 산업 소재로 적용되기 위해서는 이차 열성형 과정을 반드시 거쳐야하나, 무가교 발포의 경우 수지의 용융 강도(melt strength)의 약화로 성형성이 좋지 않고 발포체의 형상을 유지하는데 문제점이 있어 현재 산업 소재로 적용되지 못하고 있다(임 등 2009).

본 연구에서는 친환경 무가교 발포체와 가교 발포체의 장점을 동시에 갖고 있는 새로운 가교 발포체를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 압출가공 중 무가교 발포제를 이용하여 발포 시트를 제조한 후 감마선을 조사하여 가교된 발포 시트를 제조하였다. 이렇게 감마선 조사에 의하여 가교된 발포 시트의 가교율, 기계적, 열적, 형태학적 물성들에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

본 실험에서는 매트릭스 수지로 폴리에틸렌(저밀도 폴리에틸렌, LG화학 FB-0800)를 사용하였다. 발포제는 동진세미켐(주)의 중탄산나트륨(sodium bicarbonate, 0.4 phr)을 사용하였다.

2. 폴레에틸렌 발포 시트 제조 및 감마선 조사에 의한 가교

폴리에틸렌 발포 시트(두께: 100～150 μm)는 압출가공(single screw, L/D 45, screw diameter 75 mm)을 이용한 중공 성형(blowing) 방법으로 시트(폭: 120 cm)를 제조하였다. 이때 압출 실린더의 온도는 feeding zone 95°C, compression zone 160°C, metering 1 zone 180°C, metering 2 zone 160°C, blowing head zone 130°C이었다. 발포 시트는 blowing 방식에 의하여 제조되었으며, blowing die에서 압출 공정 중에 열분해된 발포제와 수지가 균일하게 혼합된 상태에서 제조된 시트가 blowing 공정 중 핵화 과정을 거쳐 발포 셀이 성장하여 제조되며, 제조된 발포 시트의 발포율은 1.8배였다. 제조된 발포 시트(두께: 150 μm)를 한국원자력연구원 첨단방사선연구소에서 감마선을 조사하여 가교된 발포 시트를 제조하였다. 이때 감마선은 10 kGy h^{-1}에서 총 150 kGy까지 조사하였다.

3. 분석

감마선 조사된 발포 시트의 가교율을 측정하기 위하여 필름을 철망에 넣고 xylene으로 140°C에서 10시간 동안 추출한 후 무게를 측정하여 아래와 같은 식에 의하여 가교율을 계산하였다.

가교율(crosslinking degree (%)) = $W_2/W_1 \times 100$,

여기서 W_1과 W_2는 각각 xylene으로 추출 전과 후의 발포 시트의 무게이다.

폴리에틸렌 가교 발포 시트의 기계방향(machine direction, MD)과 교차방향(transverse direction, TD) 방향에서

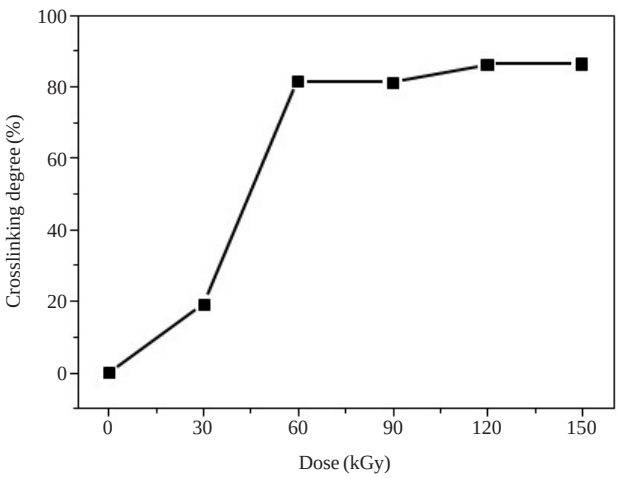

Fig. 1. Crosslinking degree of polyethylene foam sheets as a function of the absorption dose.

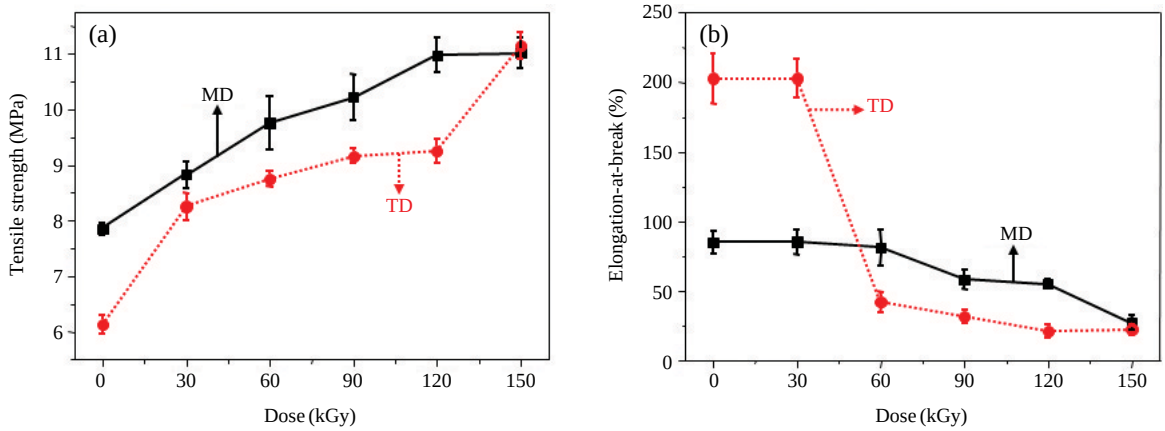

Fig. 2. Tensile strength (a) and elongation-at-break (b) of crosslinked polyethylene foam sheets as a function of the absorption dose (MD: machine direction; TD: transverse direction).

의 인장특성 (tensile strength and elongation-at-break)들은 ASTM D638에 따라 만능시험기 (Model 4210, Instron Engineering Co., USA)를 이용하여 측정하였다. 폴리에틸렌 가교 발포 시트의 열분해 온도는 열중량분석기 (thermogravimetric analyzer, TGA, Model 2950, TA Instruments, USA)를 이용하여 측정하였다. 폴리에틸렌 가교 발포 시트의 단면 구조는 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM, Jeol 6390, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 논의

본 연구에서는 압출 가공을 이용한 blowing 공정으로 발포 시트를 제조한 후 감마선을 조사하여 가교된 가교 발포 시트를 제조하였다. 감마선 조사에 의한 폴리에틸렌 발포 시트의 가교율 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 폴리에틸렌 발포 시트의 가교율은 감마선 조사선량 (Dose)이 증가함에 따라서 60 kGy까지 급격히 증가하다가 그 이상의 감마선량에서는 거의 일정하게 유지되었으며, 120 kGy의 조사량에서는 최대 86.2%이었다. 이는 방사선에 의해 가교구조가 잘 형성되는 것으로 알려진 폴리에틸렌으로 제조된 발포 시트에 감마선 조사에 의해 효율적으로 가교구조가 형성되었기 때문이다 (Gheysari *et al.* 2001; Suarez *et al.* 2002).

감마선 조사에 의한 폴리에틸렌 발포 시트의 인장강도 및 연신율 변화를 분석하기 위해서 만능시험기를 이용하여 분석 하였고, 그 결과들을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)의 발포시트의 인장강도에서 볼 수 있듯이, 감마선 조사 전에는 MD와 TD 방향의 인장강도는 각각 7.8과 6.1 MPa 나타내었다. 이해 반해, 감마선 조사 후에는

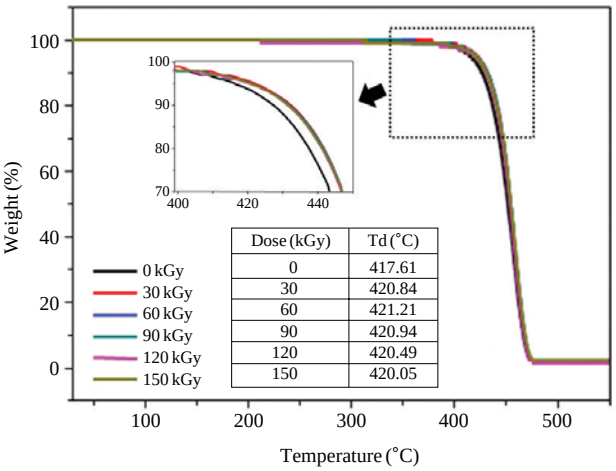

Fig. 3. TGA curves of crosslinked polyethylene foam sheets as a function of the absorption dose.

인장강도는 모든 방향에서 감마선 조사량이 증가함에 따라 증가하였지만, TD 방향에 비해 MD 방향에서 보다 크게 향상되었으며 150 kGy의 조사량에서는 MD와 TD 방향에서 각각 11.1 MPa과 11.0 MPa로 비슷한 인장강도를 나타내었다. 이러한 결과는 감마선에 조사에 의해 폴리에틸렌 발포시트에 가교구조가 형성되어 120 kGy의 이하의 조사량에서는 고분자 사슬이 배열되어 있는 MD 방향에서 보다 큰 인장강도의 향상이 나타나고 그 이상의 조사량에서는 가교밀도가 보다 증가하여 TD와 MD 방향에서 모두 비슷한 인장강도를 나타내는 것으로 해석된다 (Sabet *et al.* 2012). 이와 더불어, Fig. 2 (b)의 연신율의 경우, 감마선 조사 전에는 MD와 TD 방향의 연신율은 각각 84%와 202% 나타내었다. 감사선 조사 후에는 연신율은 감마선 조사량이 증가함에 따라 고분자 사슬이 배열되어 있는 MD에서 작은 감소율을 나타내었지

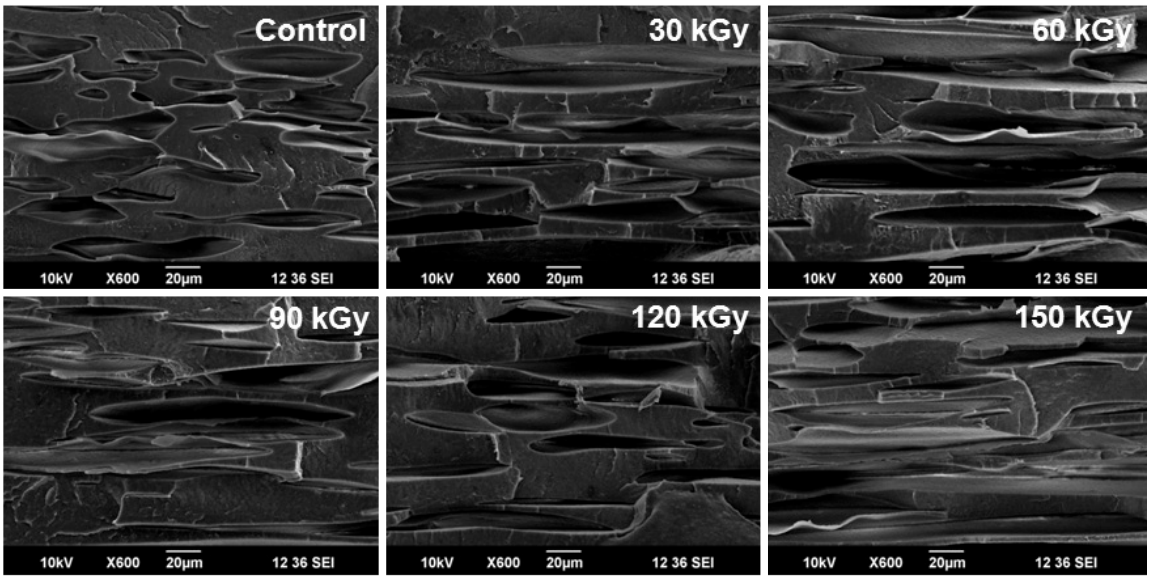

Fig. 4. Cross-sectional morphology of polyethylene foam sheets crosslinked at various absorption doses.

만 MD와 TD 방향에서 모두 각각 감마선 조사량이 증가함에 따라 급격히 감소함을 보였다. 이러한 연신율의 감소는 감마선 조사에 의해 발포 시트에 가교 구조가 형성됨으로 인하여 외부 인장에 대해 연신될 수 있는 사슬의 수가 감소하고 사슬의 감소는 감마선 조사량에 따른 가교정도에 의존하기 때문이다(Sabet *et al.* 2012).

감마선 조사에 의한 폴리에틸렌 발포 시트의 열분해 온도(Td)의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열분해 온도는 감마선 조사에 의하여 417에서 420～421℃ 정도로 증가하였으나 감마선량에 따른 변화는 크지 않았다. 이러한 열분해 온도의 증가는 열분해를 지연 시킬 수 있는 보다 큰 거대 분자 사슬 네크워크 구조가 감마선 조사 동안에 발포 시트 내에 형성되었기 때문이다(Krupa *et al.* 2001).

감마선 조사에 의한 폴리에틸렌 발포 시트의 형태학적 변화를 관찰하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 감마선 조사에 의한 가교 구조 도입에 의하여 형태학적 변화는 크게 없는 것으로 나타났다. 따라서 발포 시트의 형태를 유지 하면서 감마선 조사를 통해 가교구조를 도입하여 발포 시트의 열적 및 기계적 특성들을 향상 시킬 수 있음을 의미한다.

결 론

본 연구에서는 압출가공 중 blowing 공정에 의하여 폴리에틸렌 발포 시트를 제조하였으며, 이를 감마선 조사에 의하여 가교된 폴리에틸렌 발포 시트를 제조하였다. 폴리에틸렌 발포 시트에 조사되는 감마선량이 증가함에 따라 가교율이 증가하였다. 폴리에틸렌 발포 시트의 인장강도는 감마선량이 증가함에 따라 증가하였으나, 연신율은 크게 감소하였다. 폴리에틸렌 발포 시트의 열분해 온도는 감마선 조사 후 약간 증가하였으나 감마선량 증가에 따라 크게 변하지는 않는 것으로 나타났다. 또한 감마선 조사에 의하여 발포 시트의 형태학적 구조는 크게 변하지 않는 것으로 확인되었다. 이러한 결과들로부터 감마선 조사에 의하여 제조된 폴리에틸렌 가교 발포 시트는 이차성형을 통한 산업 소재로 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단에서 지원되는 원자력연구개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

영보화학(주) 홈페이지. www.youngbo.com.

임석욱. 2009. 무가교발포 가공기술 소개. 플라스틱뉴스(한화석유화학) **170**:24-41.

최재학, 이윤종, 임윤묵, 강필현, 신준화, 노영창. 2007. 방사선

을 이용한 고분자 재료의 가공. 고분자과학과기술 **18**: 253-258.

황대영, 한갑동, 홍다윗, 이규일, 이기윤. 2000. 가교도와 공정 조건에 따른 폴리프로필렌 발포체 구조 변화. *Polymer* (Korea) **24**:529-537.

Cardoso ECL, Scagliusi SR, Parra DF and Lugao AB. 2012. Gamma-irradiated cross-linked LDPE foams: Characteristics and properties. *Radiat. Phys. Chem*. in press.

Chmielewski AG and Haji-Saeid M. 2004. Radiation technologies: past, present and future. *Radiat. Phys. Chem*. **71**:16-20.

Cleland MR, Parks LA, Cheng S. 2003. Applications for radiation processing of materials. *Nucl. Instrum. Meth. B* **208**: 66-73.

Clough RL. 2001. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. *Nucl. Instrum. Meth. B* **185**:8-33.

Gheysari D and Behjat A. 2001. Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams. *Eur. Polym. J.* **37**:2011-2016.

Kurupa I and Luyt AS. 2001. Thermal and mechnaical properties of LLDPE cross-linked with gamma irradiation. *Polym. Degrad. Stab*. **71**:361-366.

Parejo Calvo WA, Duarte CL, Machado LDB, Manzoli JE, Geraldo ABC, Kodama Y, Silva LGA, Pino ES, Somessari ESR, Silveira CG, Rela PR. 2012. Electron beam accelerators-trends in radiation processing technology for industrial and environmental applications in Latin America and the Caribbean. *Radiat. Phys. Chem*. **81**:1276-1281.

Sabet M, Hassan A, Ratnam CT. 2012. Mechanical, electrical, and thermal properties of irradiated low-density polyethylene by electron beam. *Polym. Bull*. **68**:2323-2339.

Suarez JCM, Monteiro EEDC, Mano EB. 2002. Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins-low-density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab*. **75**:143-151.

Manuscript Received: July 12, 2012
Revised: July 31, 2012
Revision Accepted: August 18, 2012