

일반논문

폴리프로필렌의 내방사선성에 미치는 산화방지제와 열처리의 영향

박성현 · 김형일[†] · 강필현* · 노영창*

충남대학교 공업화학과, *한국원자력연구소 방사선 이용연구부
(2005년 6월 14일 접수, 2006년 1월 6일 채택)

Effects of Antioxidant and Thermal Treatment on the Radiation Resistance of Polypropylene

Sung Hyun Park, Hyung-Il Kim[†], Phil Hyun Kang*, and Young Chang Nho*

Department of Industrial Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Radiation Application Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 14, 2005; accepted January 6, 2006)

초록 : 의료용 등급의 폴리프로필렌 수지에 감마선을 조사한 후 내방사선성에 대한 산화방지제와 열처리의 효과에 대해 연구하였다. 폴리프로필렌과 여러 종류의 산화방지제를 혼합하고 이를 시이트 형태로 제작하여 질소분위기에서 25 kGy로 감마선 조사하였다. 감마선을 조사한 폴리프로필렌 시이트에 대해 산화방지제 종류 및 함량에 따른 색도 변화와 기계적 강도 변화를 조사하였으며 감마선 조사 후의 열처리 조건에 따른 라디칼 잔존량과 산화지수의 변화를 측정하였다. 페놀계 및 아민계 산화방지제보다는 인계 산화방지제를 폴리프로필렌에 혼합하였을 때 감마선 조사 후 색도 변화를 최소화할 수 있었다. 130 °C에서 30분 동안의 열처리에 의해 산화의 원인이 되는 자유라디칼을 충분히 제거할 수 있어 열처리하지 않은 폴리프로필렌보다 낮은 산화지수를 얻을 수 있었다.

Abstract : The effects of antioxidants and thermal treatment on the radiation resistance of the gamma-ray irradiated polypropylene (PP) were studied. The PP was blended with various antioxidants and was fabricated into a sheet. The PP sheet was irradiated with gamma-ray to a dosage of 25 kGy in the nitrogen atmosphere. The differences in both color and mechanical strength were investigated for the gamma-ray irradiated PP depending on the kind and the content of antioxidant. The residual amount of free radical and the variation of oxidation index were investigated for the gamma-ray irradiated PP with thermal treatment after irradiation. The PP having phosphite antioxidant showed little difference in color after gamma-ray irradiation compared with the PP having phenolic or amine antioxidant. Sufficient amount of free radical could be removed from the gamma-ray irradiated PP by the thermal treatment at 130 °C for 30 min. Thermally treated PP showed lower oxidation index than the PP without thermal treatment.

Keywords : gamma-ray, irradiation, antioxidant, thermal treatment, polypropylene

서론

폴리프로필렌(PP)은 사출 성형품, 섬유, 포장 필름, 로프, 각종 가정 용기, 자동차 부품 등에 사용되는 등 그 용도가 매우 다양하다.¹ 또한 독성이 없고, 투명성과 물리적 성질도 우수하여 의료제품의 원료로서 가장 많이 이용되고 있는 재료중의 하나이다.² 의료용구로 사용되는 PP는 성형 후 사용하기 이전에 멸균이 필수적으로 이루어져야 한다. 이러한 의료용구에 대한 멸균은 다양한 방법으로 이루어지고 있다.

고압증기 멸균법은 가열하여 멸균하는 방법이며, 에틸렌옥사이드(EO) 멸균법은 일정한 습도(40~100% RH) 및 온도(40~60 °C)의 에틸렌옥사이드 가스분위기 중에서 수 시간 이상 노출시켜 멸균시

키는 방법으로서 대부분의 고분자 재료에 적용되고 있지만 강한 독성을 가지고 있어 멸균후의 고분자 재료에 남아있는 EO와 EO 가스 반응생성물의 처리가 필요하다.³ 이에 대한 대체방법으로 의료용구 제조공정의 자동화와 멸균 정도를 관리하기 위하여 방사선 멸균방법 적용이 확대되고 있다.^{4,5}

외국의 경우 내방사선성 PP에 대한 연구가 활발히 추진되어 내방사선성 PP가 의료용에 대량 적용되고 있으나 우리나라에서는 방사선멸균용 PP가 개발되지 않아 선진국에서는 사용이 금지되어 가는 EO 가스멸균에 의존하고 있다. 또한 PP는 방사선에 의한 분해성을 나타내기 때문에 방사선 조사 시 가교반응보다는 분해반응이 우세하여 방사선 조사 후에도 결정성 부분에 남아있는 라디칼이 공기 중의 산소와 반응, 즉 산화성 분해반응에 의해 재질의 열화가 지속된다.^{6,7} 감마선 조사 중 및 조사 후의 물성변화와 착색현상을 감

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: hikim@cnu.ac.kr

소시키기 위하여 여러 종류의 첨가제와 조사조건에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해 진행되어 왔다.⁸⁹

본 연구에서는 감마선 조사 후의 색도 및 기계적 물성이 저하되는 경향을 나타내는 PP의 내방사선성을 조사하였으며, 산화방지제의 형태 및 첨가량에 따른 PP의 내방사선성의 효과, 열처리 조건에서의 산화지수 및 자유라디칼의 거동을 종합적으로 조사함으로써 PP의 내방사선성을 향상하고자 하였다.

실 험

시약 및 시편의 제조. PP는 호남석유화학 제품으로 단독중합체인 J170S(용융지수 : 28 g/10 min)를 사용하였고, 산화방지제로 Ciba-Geigy사의 페놀계 산화방지제인 Irganox1010과 Irganox1076, 페놀계 산화방지제인 Irganox FS042과 인계 산화방지제인 Irgafos 168을 50%씩 혼합한 Irgastab FS301 FF, 인계 산화방지제인 Ethanox 398을 사용하였다.

PP에 이러한 산화방지제를 적당한 비율로 가하여 210 °C의 Brabender mixer에서 6분간 혼합하였다. 혼합된 수지를 210 °C의 실험실용 프레스기(Carver Co.)로 가압하여 시이트 형태의 시편을 제조하였다. 이렇게 제조된 시편은 질소 분위기, 상온에서 ⁶⁰Co선원으로부터 감마선을 25 kGy(선량률 1.0 kGy/hr, 그린피아기술(주))로 조사하였다. 질소분위기에서 조사된 시료를 공기분위기 하의 오븐에서 130 °C에서 30분간 열처리하였으며, 조사된 시료의 노화정도를 확인하기 위하여 60 °C로 고정된 오븐 안에서 조사 시료를 보관하였다.

시험 및 분석. 감마선 조사에 의한 시편의 색도 변화를 측정하기 위해서 Color/Color Difference Meter(Model CM3500d, Minolta Co. Ltd)를 이용하여 측정하였다. Hunter Scale에 의한 L(명), a(적색도), b(황색도)의 전체 색도 변화값인 ΔE 값을 측정하였다. 이때 사용한 표준 백판(standard plate)의 L, a, b값은 각각 90.6, 0.4, 3.3으로 하였다. 한 시료의 색도를 측정하는데 3개의 시편을 사용하였으며 3개 측정치의 평균을 그 시편의 색도로 하였다.

감마선 조사에 따른 기계적 성질의 변화를 알아보기 위해 인장강도를 측정하였다. 인장강도는 Instron model-4443의 인장강도 시험기를 이용하여 상온에서 측정하였다. 이때 cross head speed는 100 mm/min 이었다.

열처리 조건에 따른 자유라디칼 함량 측정을 위하여 전자스핀공명(ESR)분석을 이용하였다. 시편을 3×10×1 mm 크기로 자른 다음 ESR(EPR EMX, Bruker, Germany)을 이용하여 9.648 GHz의 극초단파(마이크로파)와 100 kHz 범위에서 분석하였다.

또한 감마선 조사 후 PP의 산화정도를 측정하기 위하여 FTIR (Tensor 37, Bruker, Germany)을 사용하였다. 이때 4 cm⁻¹의 분해능으로 scan수 32로 하여 500~4000 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. 산화지수는 1717 cm⁻¹에서 보이는 카보닐기의 흡수 피크의 크기를 기준으로 계산하여 구하였다.

결과 및 토론

색도변화 특성. 산화방지제를 추가로 혼합하지 않은 PP 수지로 시이트를 제조하고 감마선을 조사한 후 색도변화를 측정하였다. Figure 1은 PP를 평균선량인 25 kGy로 감마선 조사하고 열처리한

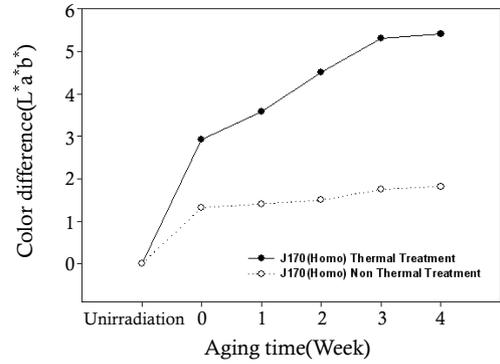


Figure 1. Color difference of PP vs. aging time at 60 °C after irradiation of 25 kGy and thermal treatment at 130 °C for 30 min.

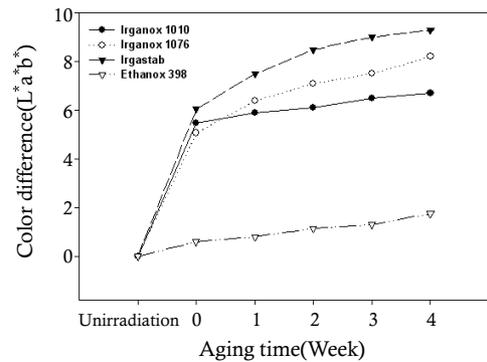


Figure 2. Color difference of PP with various antioxidant (0.1 wt%) vs. aging time at 60 °C after irradiation of 25 kGy and thermal treatment at 130 °C for 30 min.

후의 aging에 따른 색도변화를 나타낸 것이다. Figure 1에서 확인할 수 있듯이 PP는 방사선 조사 후 전체적으로 색도변화가 나타남을 알 수 있었다. 방사선 조사 후 열처리 조건에서 색도변화가 더 크게 증가하였다. 열처리를 하지 않은 조건에서는 육안으로 판별되지 않을 정도였지만 열처리 조건에서는 열산화에 따른 색상변화를 육안으로도 분명히 확인할 수 있었다. 또한 열처리 유무에 관계없이 aging에 따라 색도변화가 증가하는 것을 알 수 있었다.

Figure 2에 PP에 추가로 혼합되는 산화방지제 종류에 따라 감마선 조사 후의 전체 색도 변화값을 나타내었다. PP에 페놀계 산화방지제인 Irganox1010과 Irganox1076, 페놀계 산화방지제인 Irganox FS 042와 인계 산화방지제인 Irgafos 168을 50 : 50으로 섞은 Irgastab FS 301 FF, 인계 산화방지제인 Ethanox 398을 각각 0.1 wt%씩 혼합하여 제조한 시편에 대해 질소 분위기하에서 감마선을 25 kGy로 조사한 후 130 °C에서 30분간 열처리해서 aging시켰을 때의 전체 색도변화 값을 나타내었다. Irganox1010, Irganox1076 및 Irgastab FS 301 FF와 같은 페놀계 산화방지제가 첨가된 시편이 인계 산화방지제인 Ethanox 398이 첨가된 시편보다 더 많은 색상변화를 보였다. 이것은 페놀계 산화방지제를 사용하였을 때는 산화에 대해 안정한 페녹실 라디칼이 생성되고, 이 페녹실 라디칼이 PP의 피옥시 라디칼과 반응하여, 피옥시사이클로헥사디엔과 퀴논계 화합물을 생성하여, 가시영역의 스펙트럼을 흡수하여 PP의 색상이 변하게 되기

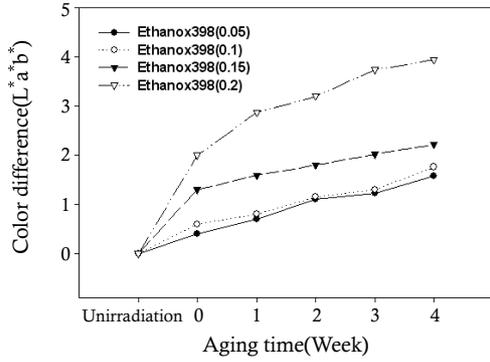


Figure 3. Color difference of PP with various content of Ethanox 398 vs. aging time at 60 °C after irradiation of 25 kGy and thermal treatment at 130 °C for 30 min.

때문이다.¹⁰

PP에 인계 산화방지제인 Ethanox 398의 혼합량을 변화시켜가며 첨가하고 감마선 조사 후 130 °C에서 30분간 열처리하고 난 후 aging 조건에서 각각의 전체 색도값을 Figure 3에 나타내었다. 페놀계 산화방지제나 아민계 산화방지제에서 나타났던 폴리에닐 라디칼이나 알킬 라디칼의 퍼옥시 라디칼로의 변형에 따른 산화를 많이 유발하지 않음으로써, 페놀계 산화방지제나 아민계 산화방지제를 혼합했을 때보다 전체 색도변화가 크게 나타나지 않아 감마선 조사시 색상변화에 안정한 산화방지제로 이용될 수 있음을 확인하였다. 혼합량에 따라 색상변화가 가속화 되며 0.2 wt% 이상의 혼합량에서는 그 색도값의 변화가 크게 가속화되는 것으로 미루어 0.15 wt% 이하의 첨가량이 효과적인 것으로 확인되었다.

기계적 특성. 산화방지제의 혼합과 감마선 조사에 따라 PP의 기계적 특성 변화를 평가하기 위해서 Universal Testing Machine(UTM)을 이용하여 인장강도를 측정하였다. 일반적으로 색도변화가 산화에 따른 반응으로 알려져 있기 때문에 물리적 성질과 색도변화는 상관관계를 가질 것으로 판단되었다. Figure 4에 나타난 바와 같이 감마선 조사를 했을 때 PP의 인장강도는 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 감마선 조사 전 PP의 인장강도는 3.13 kg/mm²이었고 감마선 조사 후 비열처리 시의 인장강도는 1.98 kg/mm²이었는데 이는 감마선 조사 시 발생하는 분해물인 퍼옥사이드 끼리의 분해반응으로 PP의 물성을 저하시켜 장시간 경과 후 부스러지는 문제점을 야기시킨다는 것을 보여주었으며 감마선 조사후 60 °C에서 aging한 결과 인장강도가 거의 0에 가깝도록 산화가 급격히 일어남을 알 수 있었다. 이에 반해 감마선 조사 후 열처리한 조건 하의 인장강도는 2.53 kg/mm²을 나타내었다. 이는 감마선 조사 후의 열처리조건이 감마선 조사로 인해 생성된 라디칼들과 첨가된 산화방지제의 반응을 촉진시켜 결과적으로 급격한 물성저하를 유발시키는 라디칼들의 잔존량을 억제해 주고, 또한 이로 인해 PP의 산화를 유발하는 산화지수를 감소시킴으로써, aging 조건에서 나타나는 인장강도의 저하를 방지하기 때문으로 사료되었다. 일반적으로 의료용구로 사용되는 PP의 경우 평균 조사선량인 25 kGy로 조사한 후 상온에서 보관하면 6개월 정도 후에 급격한 물성의 저하가 나타나 부스러지는 성질이 가속화됨으로써 상품성이 없어지는 단점이 발생되었는데, 본 연구결과 이와 같은 인장강도의 저하는 감마선 평균조사 후

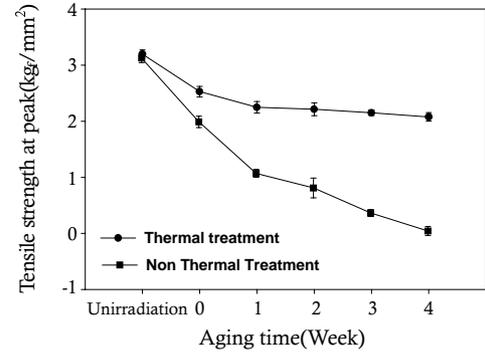


Figure 4. Tensile strength of PP vs. aging time at 60 °C after irradiation of 25 kGy and thermal treatment at 130 °C for 30 min.

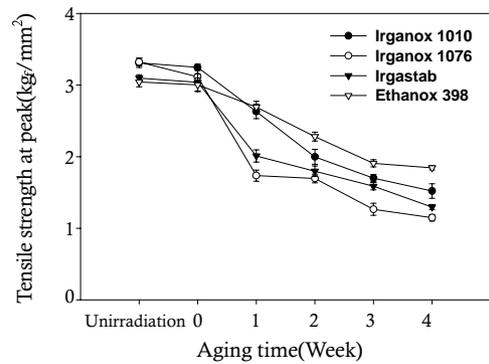


Figure 5. Tensile strength of PP with various antioxidant (0.1 wt%) vs. aging time at 60 °C after irradiation of 25 kGy and thermal treatment at 130 °C for 30 min.

에 적당한 열처리를 거치는 조건으로 방지할 수 있음을 확인하였다.

열처리 조건에 따른 산화지수의 감소는 IR 분석을 통해 알 수 있었다. Figure 5에 PP에 혼합되는 산화방지제 종류에 따른 인장강도의 변화를 나타내었다. 색도변화에서와 같이 인계 산화방지제인 Ethanox 398을 첨가하였을 때 페놀계 및 아민계 산화방지제를 첨가했을 때보다 aging 조건에서 인장강도의 저하가 적게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 하지만 산화방지제의 종류별 첨가로 인한 감마선 조사의 효과는 색도변화에는 큰 영향을 미치지만 기계적 성질변화에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

열처리에 따른 자유라디칼 거동. 감마선 조사 후 생성되는 자유라디칼 같은 PP의 산화 및 분해 반응을 촉진시켜 물성저하를 유발하는 것으로 알려져 있다. 따라서 감마선 조사 후 자유라디칼을 제거하는 후처리 공정이 PP의 물성을 장기간 유지하기 위해서 필수적이다. 감마선 조사 후 생성되는 자유라디칼은 열처리 온도 및 시간에 따라 그 제거속도가 달라진다. 60 °C에서는 41시간 이상 열처리할 경우 대부분의 자유라디칼이 제거되었으며, 130 °C에서는 60분 이내에 대부분의 자유라디칼이 제거되었다. 이러한 결과는 Figures 6과 7에 나타내었다.

산화방지제 함량 및 열처리에 따른 산화지수 변화. 페놀계 산화방지제인 Irganox 1076을 첨가하여 감마선 조사 후 질소분위기에서 130 °C, 30분간 열처리하고 60 °C에서 1~2주간 보관하였을 때의 산화지수를 비교하였다. Figure 8에 나타난 바와 같이 산화방지제의 첨가량이 증가함에 따라 산화지수는 작아졌다.

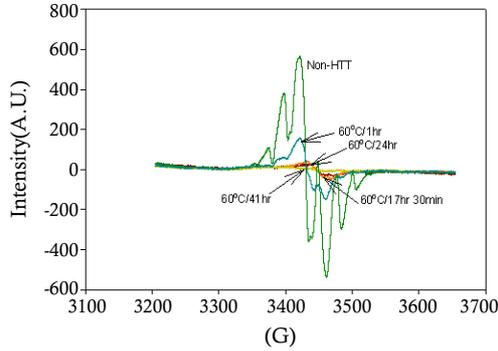


Figure 6. ESR spectra of PP radical species for both non-thermal treatment and thermal treatment at 60 °C.

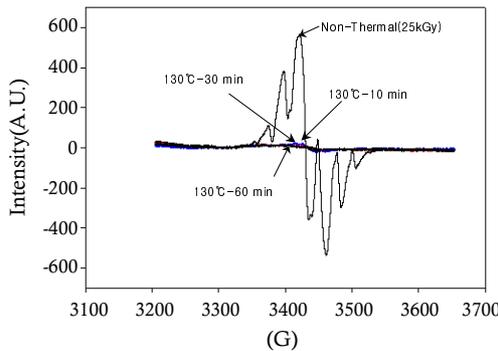


Figure 7. ESR spectra of PP radical species for both non-thermal treatment and thermal treatment at 130 °C.

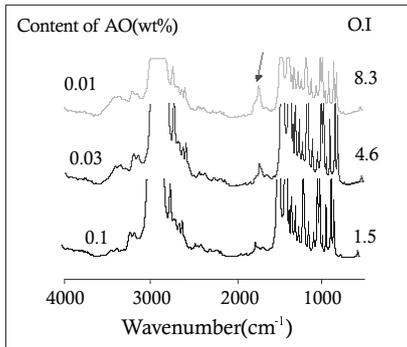


Figure 8. Oxidation index of PP with various content of Irganox 1076 after irradiation of 25 kGy and thermal treatment at 130 °C for 30 min and aging of 2 weeks.

결론

PP와 여러 종류의 산화방지제를 혼합하고 감마선 조사시킨 후 산화방지제의 종류, 함량, 열처리유무에 따른 색도, 기계적 강도에 대한 변화를 확인하였으며, 감마선 조사 후 열처리 유무에 대한 PP의 라디칼 거동, 산화지수의 변화를 조사하여서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화방지제를 추가로 첨가하지 않은 PP에 대한 감마선 조사 후 aging에 따른 색상변화가 크지 않은 것으로 미루어 산화방지제에 의한 색도변화가 나타남을 알 수 있었다. 페놀 및 아민계 산화방지제를 혼합한 PP에 대하여 감마선을 조사할 때 나타나는 페놀실 라디칼이 PP에서 생성되는 라디칼과 반응하여 발색단 혼합물을 생성시켜 색상변화를 유발함을 확인하였다.

2) PP의 감마선 조사시 발생하는 퍼옥시 라디칼이 PP의 물성저하를 유발하기 때문에 인계 산화방지제의 첨가가 물성저하 방지 및 색도 유지에 효과적임을 알 수 있었으며, 그 함량은 0.1~0.15 wt%가 가장 우수하였다.

3) 감마선 조사 후 열처리를 함으로써 PP의 산화 및 분해반응을 유발시키는 라디칼을 충분히 제거할 수 있어 색도 및 기계적 특성을 유지할 수 있었다. ESR분석을 통해 열처리 시간에 따른 라디칼의 제거 정도를 확인할 수 있었다.

4) PP 제조중에 첨가되는 산화방지제의 함량이 증가될수록 감마선 조사 후 산화지수를 감소시킬 수 있음을 IR 분석을 통해 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국산업기술평가원 지정 한밭대학교 환경 개선형신소재개발센터 및 21C 프론티어연구개발사업 자원재활용 기술개발사업단의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

1. I. Krupa and A. S. Luyt, *Polym. Degrad. Stab.*, 72, 505 (2001).
2. J. Bojarski, Z. Bulhak, G. Burlinska, I. Kaluska, Z. Zimek, and D. Szwojnica, *Radiation Phys. Chem.*, 46, 801 (1995).
3. K. Kereluk and R. S. Lloyd, *J. Hosp. Research*, 7, 7 (1969).
4. K. Sato, *Radioisotopes*, 32, 431 (1983).
5. R. Pourahmad and R. Pakravan, *Radiation Phys. Chem.*, 49, 285 (1997).
6. G. Burlinska, J. Bojarski, and J. Michalik, *Radiation Phys. Chem.*, 47, 449 (1996).
7. C. P. Sharma and M. Szycher, in *Perspective Towards the 21th Century*, Technomic Publishing, Lancaster, p 87 (1991).
8. A. Rivaton, D. Lalande, and J.-L. Gardette, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 222, 187 (2004).
9. G. Khang and H. B. Lee, *Bio-Medical Materials and Eng.*, 6, 323 (1996).
10. J. C. Westfahl, C. J. Carman, and R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, 402, 45 (1972).