

폴리에틸렌의 방사선 가교반응에 있어서 Triallyl Cyanurate 유도체의 영향

윤병목 · 변형직 · 김태린* · 진정일*

한국에너지연구소

*고려대학교 이과대학 화학과

(1983년 1월 12일 접수, 1983년 2월 22일 심사완료)

요약 : 폴리에틸렌을 감마선에 의하여 방사선 가교시킬 때 triallyl cyanurate (TAC) 유도체가 가교반응과 가교폴리에틸렌의 산화안정성에 미치는 영향을 검토하였다. 사용한 TAC 유도체는 N,N'-bis-(2,4-dialloxy-s-triazine-6)-diaminoethane (TED)과 N,N'-bis-(2,4-dialloxy-s-triazine-6)-piperazine (TP)이다. 이들 다기능성 단위체는 모두 TAC와 같이 가교촉진 효과가 있었으며 그 순서는 TP>TAC>TED이었다. 가교폴리에틸렌의 산화 안정성은 가교도에 따라 향상되나 이들 첨가제에 의하여 더욱 증가하였으며 TP>TED>TAC순의 효과를 보였다.

1. 서 론

고분자류의 가교촉진제로 다기능성 단위체를 사용하는 방사선 가교에 관한연구는 poly(vinyl chloride)¹⁻³, cellulose acetate⁴, poly(methyl methacrylate)⁵ 등과 같이 방사선 조사시 분해되거나 분해하기 쉬운 고분자를 가교할 목적으로 많이 연구되었다.

그러나 가교촉진제는 정상적으로 방사선에 의해 가교되지 않는 고분자를 가교시킬 수 있을 뿐만 아니라 방사선 가교형 고분자류에 있어서도 낮은 선량에서 높은 가교도를 얻을 수 있으므로 많은 관심을 가지게 되었다.

폴리에틸렌(PE)에 대한 방사선 영향은 50년대 초기 Charlesby⁶의 보고가 있는 이후 상세하게 많은 연구가 진행되어 왔다^{7,8}.

PE는 가교에 대한 G 값이 1-2.5로 보고된 전형적인 가교형 고분자이다⁹⁻¹⁵. 가교촉진제를 이용한 PE의 방사선 가교반응은 Lyons¹⁶의 연구 결과가 처음으로 발표되었으며 그 후 Odian과 Bernstein^{17,18}이 이 연구에 많은 공헌을 하였다. 모든 고분자와 같이 PE에 방사선이 조사되면 가

교반응과 함께 분해반응도 일어나게 되며 이는 조사선량에 따라 증가된다. 즉 가교도를 높이기 위하여 많은 선량을 조사시키면 분해반응도 증가하며^{19,20} 이 분해반응으로 말미암아 수소 및 저급 탄화수소가 발생되어 가교 PE에 기공을 형성하게 되며 이러한 기공은 가교 PE의 물성을 크게 저하시킨다. 이에 따라 쉽게 중합될 수 있는 가교촉진제를 PE와 함께 혼합한 후 조사시켜서 낮은 선량에서 높은 가교도를 얻는 연구가 활발하게 되었다²¹⁻²⁷.

이러한 가교촉진제를 PE와 혼합하여 성형시켜 방사선을 조사시키는데까지는 여러가지 문제점이 있다. 특히 비극성인 PE와 비교적 극성을 가지는 이들 가교촉진제와의 혼합성이 좋지 못하며 혼합하는데도 문제가 있고 또 일단 섞어 성형품을 만들어 조사공정까지 이르는 동안에 PE로 부터 다시 분리되어 그 손실이 크다. 이러한 현상은 가교촉진제들의 비교적 낮은 녹는점으로 인하여 크게 증가한다. 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 가교촉진제중의 하나인 triallyl cyanurate (TAC)의 경우도 이와같은 단점이 알려져 있으며²⁸ 다음과 같은 결점도 밝혀지고 있다.

즉, TAC 분자내의 세개의 allyl기중 두개는 방사선에 의해 쉽게 반응되나 나머지 한개는 실용적으로 한계선량인 30 Mrad 이상에서도 반응되지 않고 남아있는 것이 확인되었다²⁹. 따라서 불필요한 allyl기는 가교 PE의 산화반응만 촉진시킬 것으로 생각된다. 한편 가교 PE은 carbonyl기, trans-vinylene기, 3차 탄소가 가교반응중 생성되므로 산화되기가 용이해지며 내후성이 약해진다³⁰⁻³². 그러므로 본 연구에서는 가교촉진제로서의 상술한 TAC의 단점을 보완할 수 있다고 생각되는 TAC 유도체 N,N'-bis-(2, 4-dialloxy-s-triazine-6)-diaminoethane 및 N,N'-bis-(2, 4-dialloxy-s-triazine-6)-piperazine을 합성하여 이들이 PE의 방사선 가교반응에 미치는 영향과 가교 PE의 산화안정성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

실험에 사용한 PE는 국내의 한양화학주식회사의 규격번호 5301의 저밀도 PE(PE-5301)이며 필요에 따라 규격번호 301의 PE(PE-301)도 사용하였으며 이들의 물리적 화학적 특성치는 Table 1과 같다.

TAC유도체를 합성하는데 사용한 TAC는 일본 Wako 사제 시약용을 메탄올 (Merck사제 E. P.)로 3회 재결정하여 사용하였다³³. ethylenediamine은 일본 Shinyo 사제의 1급 시약을 그대로 사용

하였으며 그 밖의 시약 및 용매는 Merck사제 시약용을 사용하였다.

2.2 TAC 유도체의 합성

TAC 유도체는 Ahne 등²⁸의 방법으로 합성하였다. 즉 TAC (99.72g, 0.4mol)를 30°C의 물중탕에서 용해시킨 후 잘 저어주면서 ethylenediamine (12.05g, 0.2mol)을 가하여 30°C에서 약 16시간 반응시켜서 거의 정량적으로 백색분말의 N,N'-bis-(2, 4-dialloxy-s-triazine-6)-diaminoethane(TED)을 얻었다. N,N'-bis-(2, 4-dialloxy-s-triazine-6)-piperazine (TP)은 piperazine을 사용하여 TED와 비슷한 방법으로 합성하였다. 합성된 이들 TAC 유도체들은 톨루엔 또는 에테르로 3회 재결정한 후 50°C에서 감압건조시킨 후 냉장고에 보관하였다. 이들의 녹는점과 수율은 Table 2와 같다.

2.3 PE의 특성치 측정

PE의 점성도 분자량은 고유 점성도 $[\eta]$ 를 phenyl- α -naphthyl-amine이 0.5wt. % 포함된 70°C cis-decalin중에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하고 Mark-Houwink식에 의하여 계산하였다³⁴. PE의 methyl기와 불포화기 농도는 PE의 IR 스펙트라를 얻은 다음 Bryant³⁵와 Cross³⁶ 등이 사용한 식에 의해 계산하였다.

2.4 TAC 유도체 혼합 PE필름의 제조

약 120°C로 유지된 roll mixer를 사용하여 PE 입자를 녹인후 TAC 유도체를 천천히 가하면서 균일하게 혼합한 후 ASTM D 1928에 준해서 실험실용 press에 의해 125°C에서 60kg/m²의 압력을 가하여 약 0.25mm 두께의 필름을 제조하였다.

2.5 방사선조사

PE필름을 넣은 시료용기를 감압(약 0.1mmHg)과 질소가스 충전을 3회 반복하여 산소를 완전히 제거한 후 질소가스 1기압 하에서 밀봉하여

Table 1. Properties of Polyethylene Used in the Investigation.

Prop's.	PE Grade No.	5301	301
Viscosity Molecular Weight		48,000	39,000
Melt Index		0.3	0.5
Density, g/cm ³		0.924	0.913
Amount of Methyl Groups per 1,000 Carbon Atoms		34.6	31.6
Total Amount of Double Bonds per 1,000 Carbon Atoms		0.60	0.55
Contents, %			
RR'C=CH ₂ (888cm ⁻¹)		52.0	69.1
RCH=CH ₂ (908cm ⁻¹)		36.2	18.8
RCH=CHR'(964cm ⁻¹)		11.7	12.1

Table 2. Melting Points and Yields of Triallyl Cyanurate Derivatives

TAC derivatives	mp, °C (lit)	Yields, %
T E D	120(120) ²⁸	90
T P	113(114) ²⁸	85

조사용 시트로 하였으며 한국 에너지연구소의 약 5,000 Ci의 Co-60 감마선 조사장치를 이용하여 조사선량을 1.7×10^5 rad/hr로 약 20°C에서 조사시켰다. 선량측정에는 Fricke 선량계³⁷를 사용하였다.

2.6 PE의 가교율 및 중량팽윤비 측정

PE의 가교율은 ASTM K 6547에 준해서 측정하였다. 즉 시료 약 0.1g을 정확히 칭량한 후 200 Mesh 스펀렉스 철판에 싸서 2,6-di-t-butyl cresol이 0.5wt.% 첨가된 끓는 크실렌 중에서 48시간 추출한 다음 50°C 감압건조기에서 말린 후 추출전의 무게에 대한 추출후 남아있는 겔 무게

의 비율로 표시하였다. 중량팽윤비는 녹지않은 겔 부분만을 실온의 크실렌 중에서 꺼내서 여과지로 표면을 닦은 후 칭량하여 완전 건조시킨 겔분의 무게에 대한 겔분에 칭투한 크실렌 무게비율로 표시하였다.

2.7 산화안정성 측정

산화안정성은 일정온도에서 산소분위기하에서 고분자의 산소흡수량을 측정하는 방법을 사용하여 측정하였다³⁸⁻⁴¹. 본 실험에서는 Hawkins 등⁴¹이 사용한 장치를 약간 변형하여 사용하였으며 140°C, 1기압 하에서 시간에 따라 PE단위 무게당 흡수한 산소부피를 측정한 후 25°C 부피

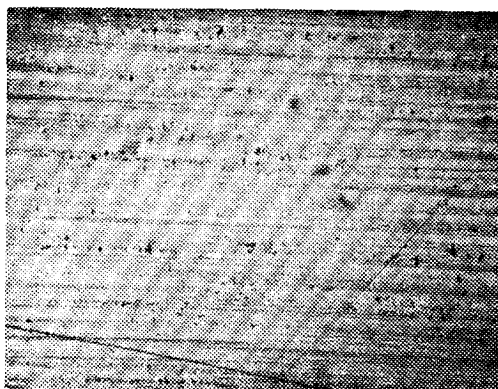


Fig. 1-1. Photographic picture of polyethylene film surface (magnification 100X).

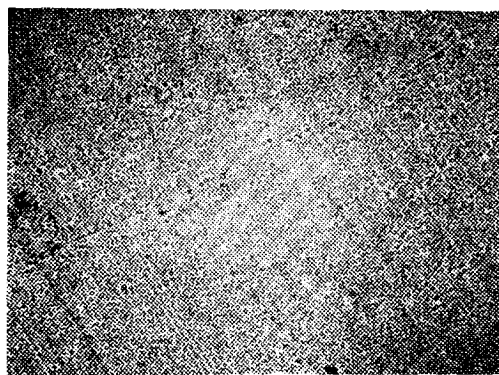


Fig. 1-2. Photographic picture of polyethylene film mixed with triallyl cyanurate (magnification 100X).

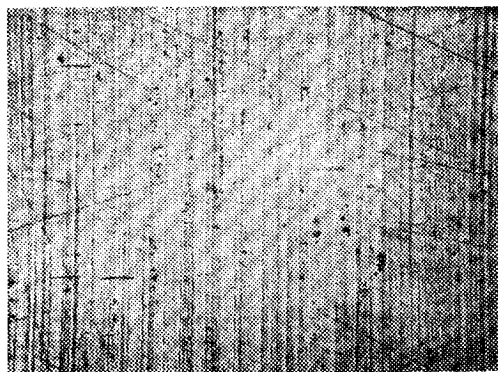


Fig. 1-3. Photographic picture of polyethylene film mixed with N,N'-bis-(2,4-dialloxy-s-triazine-6)-diaminoethane (magnification 100X).

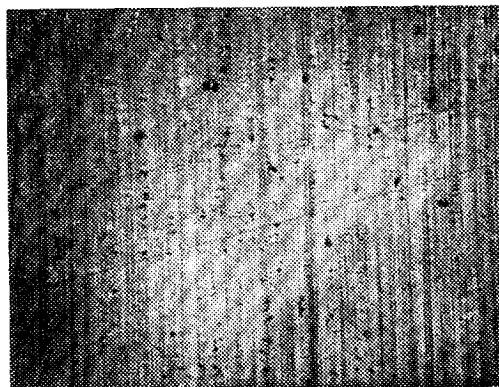


Fig. 1-4. Photographic picture of polyethylene film mixed with N,N'-bis-(2,4-dialloxy-s-triazine-6)-piperazine (magnification 100X).

로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TAC 유도체의 PE와의 혼합성

TAC 및 그 유도체를 PE와 혼합하여 만든 필름의 표면에서 이들이 빠져나오는가를 필름표면의 현미경 사진으로 알 수 있다(Fig. 1-1, 1-2, 1-3, 1-4). 즉, 아무것도 첨가하지 않은것의 Fig. 1-1과 비교하여 볼 때 TAC가 첨가된 Fig. 1-2의 경우는 TAC가 필름표면으로 빠져나옴을 확인할 수 있으나, TED, TP가 혼합된 Fig. 1-3, 1-4의 경우는 Fig. 1-1과 거의 같은 것으로 보아 TED, TP는 PE필름 표면으로 거의 빠져나오지 않음을 알 수 있다.

3.2 화합물의 구조와 가교축진효과

TAC 및 그 유도체인 2차, 3차 아민의 다기능성 단위체 TED 및 TP를 PE의 방사선 가교반응의 가교축진제로 사용하였을 때 이들이 미치는 영향을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 이들 중 TAC는 한 분자에 allyl기가 3개, TED, TP는 4개를 포함하고 있기 때문에 불포화기 농도를 같게한 양을 첨가하여 비교 검토하였다. 여기에서 이들을 첨가한 경우가 아무것도 첨가하지 않은 경우보다 같은 조사선량에서 훨씬 가교율이 높음을 볼 수 있으며 그 차이는 낮은 조사선량에서 매우 커서 겔을 형성하는 데에 필요한 최소의 선량인 겔화 선량이 훨씬 낮아짐을 볼 수 있다.

이러한 사실은 Odian 등^{17,18)} PE-allylmet-hacrylate제의 방사선가교시와 비슷하게 설명될 수 있다. 먼저 다기능성 단위체들이 방사선에 의해 단독중합이 일어나고 뒤따라서 이 단독중합체에 남아있는 allyl기와 방사선에 의해 생성된 PE 라디칼과 반응에 의해 3차원의 망사구조를 형성하므로써 가교반응에 기여하기 때문에 가교효율이 높아진다고 설명될 수 있다. 그런데 주목할 점은 가교축진 효과의 순서가 TP>TAC>TED라는 사실이다. 이는 방향족 1차, 2차 아민화합물은 페놀과 같이 수소 이동에 의해 가교반응을 억제한다는 사실로 설명될 수 있다⁴². 즉 2차 아민인 TED는 질소원자에 결합된 이동하기 쉬운 수소원자에 의해 가교반응에 참여할 수 있는 라

디칼이 소멸되어 가고 반응이 억제되지만, 3차 아민인 TP는 이동하기 쉬운 수소원자가 없으므로 가교억제 반응이 없다. 그리고 TAC가 TP보다 가교축진 효과가 작은 것은 같은 불포화기 농도에서 triazine 고리에 결합된 3개의 allyl기중 한 개는 반응되기 어렵다는 데서 기인된다고 설명할 수 있다²⁹. 가교축진 효과의 순서가 TP>TAC>TED라는 실험적 사실은 조사선량에 따른 중량팽윤비를 보여주는 Fig. 3에서도 뒷받침되고 있다. 즉 실험오차가 비교적 적은 4 Mrad 이상의 조사선량에서 가교도가 가장 높은 TP의 경우가 겔의 중량팽윤비에서는 가장 낮음을 볼 수 있다. 가교도가 높으면 용매의 침투가 어려워진다는 일반적인 사실과 일치되는 결과이다.

3.3 가교 PE의 산화안정성

PE에 방사선을 조사하면 라디칼, trans-vinylene기, 3차 탄소원자의 증가로 인하여 이의 산화안정성이 저하된다³¹. 그러므로 가교된 PE의 산화안정성을 간접적으로 고온에서의 산소흡수량을 측정하므로써 살펴보았다. Fig. 4는 140°C에서 아무런 첨가제가 혼합되지 않은 방사선 조사전의 PE의 산소흡수속도를 측정한 결과이다. PE-5301의 경우 똑같은 실험조건에서 반복실험을 하였을 때의 실험오차를 표시하고 있는데 실험오차가 매우 작은것을 알 수 있다. PE-5301과 PE-301을 비교하여 볼 때는 PE-5301이 쉽게 산화됨을 알 수 있다. 이는 불포화기는 물론 겔가지가 쉽게 산화된다는 사실이 알려져 있으므로⁴³ PE-5301의 불포화기 농도와 methyl기 농도가 큰데서 (Table 1 참조) 연유된다고 생각할 수 있다. Fig. 5는 5.3 Mrad, Fig. 6은 16.2 Mrad의 선량을 조사시켰을 때 TAC 및 그 유도체인 TED와 TP를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교한 결과이다. 먼저 방사선 조사량이 다른 Fig. 4, 5, 6에서 아무것도 첨가하지 않은 PE-5301의 산소흡수속도를 비교해 보면, 조사선량이 증가됨에 따라 산소흡수속도가 늦어짐을 볼 수 있다. 이는 조사선량이 증가됨에 따라 trans-vinylene기, 3차 탄소원자들의 증가로 인하여 산화가 쉽게 된다³¹는 사실과는 모순되는 결과처럼 보인다. 이러한 실험적 경향은 Leshtchenko 등⁴⁴의 보고에서도

나타나고 있다. 이는 실온에서 PE의 산화는 산소확산 메카니즘에 의해 지배된다는 사실과 비슷하게 설명될 수 있다. 즉 140°C의 고온이라도

방사선 조사에 의한 겔의 생성으로 산소확산이 어려운데서 나타나는 결과라 해석된다. 그러므로 가교된 PE의 산소흡수와 이로인한 산화는 산소확산 메카니즘에 의해 일어난다고 추측될 수 있다.

한편 TAC, TED 및 TP를 첨가한 경우의 산소흡수속도는 5.3 Mrad의 Fig. 5와 16 Mrad의 Fig. 6에서 모두 TAC>TED>TP의 순서로 낮아지고 있다. 이를 같은 조사선량에서 가교물의 순서 TP>TAC>TED (Fig. 2 참조)와 비교하여 볼 때 반드시 가교도의 증가에 의해서만 산소흡수속도가 낮아지는 것이 아니고 첨가제인 이들 단위체에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 즉, TAC의 경우가 TED의 경우보다 가교물이 높으면서 산소흡수속도에서는 더 빠름을 볼 수 있다. 이는 TAC의 경우 30 Mrad 이상의 조사선량에서도 반응되지 못하고 남아있는 allyl기 한 개가²⁹ 산소와의 반응을 촉진하는 반면에 TED의 경우는 triazine 고리에 각각 두 개의 allyl기를 가지고 있어서 이들은 낮은 조사선량에서도 거의 반응이 되고, 질소원자에 결합된 이동하기 쉬운 수소가 가교반응에서와 유사하게 산화방지 효과를 주기 때문에⁴² 나타나는 결과라고 설명할 수

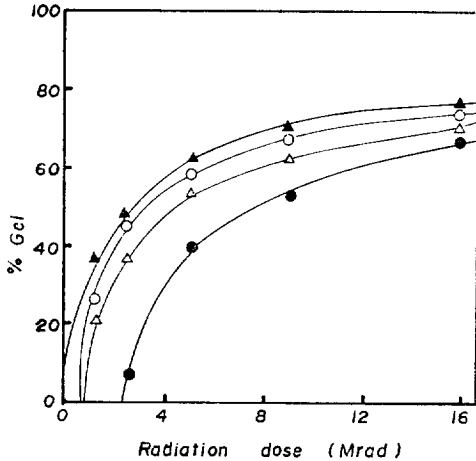


Fig. 2. Effects of radiation dose and crosslinking agents on the crosslinking of polyethylene
▲ : with TP (2.0×10^{-2} mole/kg), ○ : with TAC (2.7×10^{-2} mole/kg), △ : with TED (2.0×10^{-2} mole/kg), ● : without additives.

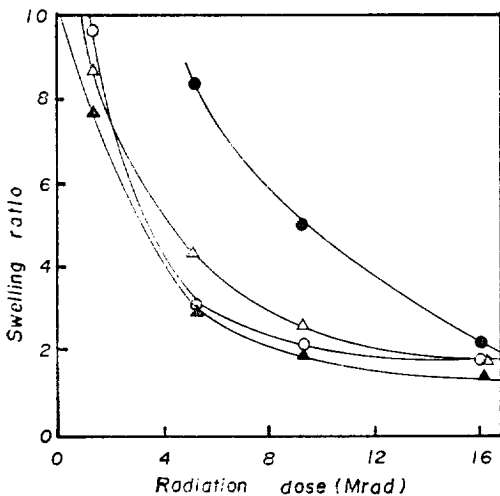


Fig. 3. Effects of radiation dose on the swelling ratios of crosslinked polyethylenes. ● : without additives, △ : with TED (2.0×10^{-2} mole/kg), ○ : with TAC (2.7×10^{-2} mole/kg), ▲ : with TP (2.0×10^{-2} mole/kg).

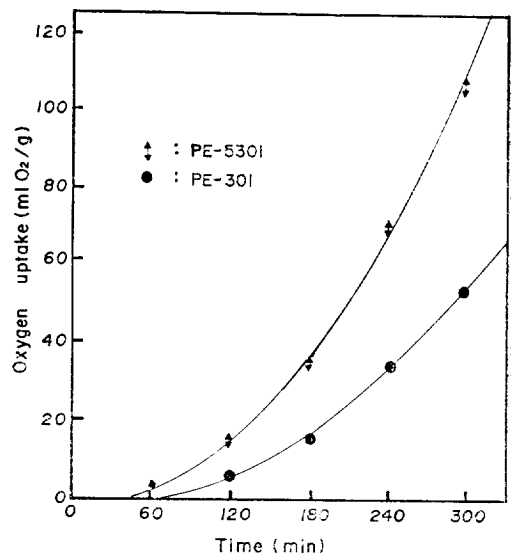
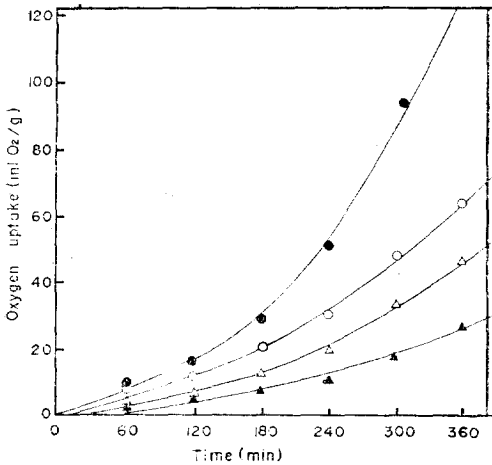
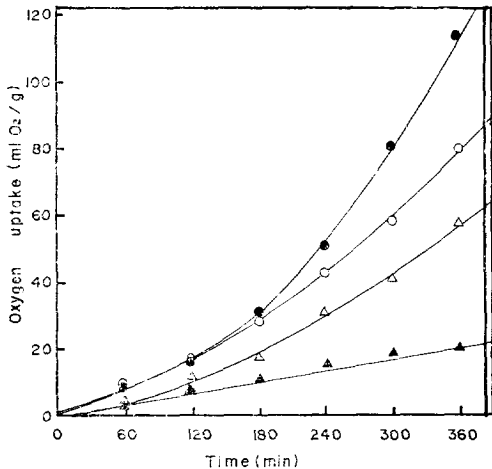


Fig. 4. Oxygen uptake of non-irradiated polyethylenes without additives at 140°C.



- : without additives
- : with TAC (2.7×10^{-2} mole/kg)
- △ : with TED (2.0×10^{-2} mole/kg)
- ▲ : with TP (2.0×10^{-2} mole/kg)

Fig. 5. Oxygen uptake of radiation-crosslinked (5.3 Mrad) Polyethylenes with and without additives at 140°C.



- : without additives
- : with TAC (2.7×10^{-2} mole/kg)
- △ : with TED (2.0×10^{-2} mole/kg)
- ▲ : with TP (2.0×10^{-2} mole/kg)

Fig. 6. Oxygen uptake of radiation-crosslinked (16.2 Mrad) polyethylenes with and without additives at 140°C.

있다. TP 첨가의 경우는 같은 선량에서 가교율이 가장 높아서 이미 언급한 바와같이 가장 산소화산이 어려우므로 산소흡수속도가 가장 느릴 것으로 예상되지만 Fig. 5, 6에서의 TP의 경우를 비교해 보면, 여기에서도 가교율만 높은 것으로 산소흡수속도가 늦은것을 전부 설명할 수 없음을 알 수 있다. 즉 아무것도 첨가하지 않은것을 포함한 네가지 경우 모두가 조사선량이 증가됨에 따라 가교율의 차이가 점점 작아져서 16.2 Mrad의 조사선량에서는 가교율의 차이가 매우 작음에도 불구하고(Fig. 2 참조) TP의 경우와 그 이외의 것들과의 산소흡수속도의 차이는 5.3 Mrad의 경우보다 16.2 Mrad의 조사선량에서 더 큼을 볼 수 있다. 3차 아민인 TP가 N-oxide로 변화될 수 있다는 것을 고려하면 더욱 그러하다. 이러한 사실은 PE에 결합된 TP가 산화반응을 억제하고 있음이 분명하다. 그 이유를 3차 아민도 결합에 참여하지 않은 고립전자쌍에 의해 산화반응을 억제할 수 있다는⁴⁵ 이론으로 설명할 수 있으나 확실한 것은 이에 대한 보충실험으로 밝혀져야 할 것이다.

4. 결 론

쉽게 합성되는 TAC 유도체를 PE의 방사선 가교반응의 가교 촉진제로 사용할 경우 가교촉진제로서의 TAC 단점을 보완할 수 있었다. 즉, TAC는 PE와 혼합할 때 표면으로 빠져 나오나 TAC 유도체는 PE와의 혼합성이 양호하여 표면으로 거의 빠져나오지 않았으며 가교촉진 효과와 산화방지 효과에서도 매우 만족할만한 결과를 얻었다.

가교촉진 효과의 순서는 TP>TAC>TED로 3차 아민인 TP가 가장 우수하였으며 산화안정성에 대한 기여도는 TP>TED>TAC의 순서로 역시 TP가 우수하였다. 또한 PE의 방사선 가교는 산소화산을 방지하여 산화에 대한 안정성을 증가시켰다.

본 연구를 수행함에 있어서 많은 도움을 주신 이덕원 박사님과 한국 에너지연구소 방사선화학연구실원의 여러분께 진심으로 감사를 드립니다.

References

1. S.H. Pinner, *Nature*, **183**, 1108 (1959).
2. A.A. Miller, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 388 (1961).
3. W.A. Salmon and L.D. Loan, *J. Appl. Polymer Sci.*, **16**, 671 (1972).
4. S.H. Pinner, T.T. Greenwood and D.G. Lloyd, *Nature*, **184**, 1303 (1959).
5. S.H. Pinner and V. Wychery, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 388 (1960).
6. A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 187 (1952).
7. A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Chap. IX, Wiley, New York, U.S.A., 1962.
8. A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Chap. 13, Pergamon Press, London, U.K., 1960.
9. A. Charlesby and N.H. Hancock, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A218**, 245 (1953).
10. A. Charlesby, von Arnim and L. Callaghan, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, **3**, 226 (1958).
11. A. Charlesby and S.H. Pinner, *Proc. Roy. Soc.*, **A249**, 367 (1959).
12. C.W. Deely, D.E. Kline, J.A. Sauer and A.E. Woodward, *J. Polymer Sci.*, **28**, 109 (1958).
13. C.W. Deely, J.A. Sauer and A.E. Woodward, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1415 (1958).
14. K. Schumacher, *Kolloid Z.*, **157**, 16 (1958).
15. F.B. Wassington, *J. Polymer Sci.*, **31**, 221 (1958).
16. B.J. Lyons, *Nature*, **185**, 604 (1960).
17. G. Odian and B.S. Bernstein, *J. Polymer Sci.*, **Pt. A-2**, 2835 (1964).
18. G. Odian and B.S. Bernstein, *J. Polymer Sci.*, **Pt. B-2**, 819 (1964).
19. S.H. Pinner and V. Wychery, *Plastic London*, **25**, 35 (1960).
20. A. Barlow, *Plastic Eng.*, **32**, 42 (1976).
21. L.L. Voldiserri and G.V. Reed, *Rubber World*, **August**, 40 (1974).
22. A. Zyball, *Kunststoffe*, **67**, 461 (1977).
23. D.W. Lee and D. Braun, *Angew. Makromol. Chem.*, **68**, 199 (1978).
24. M. Hagiwara, Japan Kokai, 51—68656 (1976).
25. M. Hagiwara, JAERI-M-6805, Japan Atomic Energy Research Institute (1976).
26. H. Hosoi, Japan Kokai, 52—26545 (1977).
27. K. Araki, Japan Kokai, 52—840 (1977).
28. H. Ahne, R. Wiedenmann and W. Kleeberg, *Ger. Pat.*, **2**, 308,611 (1974).
29. R. Wiedenmann, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 701 (1979).
30. K.L. DeVries, R.H. Smith and B.M. Fanconi, *Polymer*, **21**, 949 (1980).
31. V.P. Pleshanov and S.M. Berlyant, *Polymer Sci. USSR*, **A19**, 1917 (1977).
32. A. Barlow and L.A. Hill, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 783 (1979).
33. J.R. Dudley, J.T. Thurston, F.C. Schaefer, D. Holm-Hansen, C.J. Hull and P. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2383 (1951).
34. "Polymer Handbook", 2nd Ed., P.V.-13, J. Brandrup and E.H. Immergut, Wiley, New York, U.S.A., 1975.
35. W.M.D. Bryant and R.C. Voter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6113 (1953).
36. L.H. Cross, R.B. Richards, and H.A. Willis, *Discussions Faraday Soc.*, **8**, 235 (1960).
37. W.H. Niels and J.B. Roger, "Manual on Radiation Dosimetry", Marcel DeKKer, New York, U.S.A., 1970.
38. W.L. Hawkins, W. Matreyok and F.H. Winslow, *J. Appl. Polymer Sci.*, **41**, 1 (1959).
39. W.L. Hawkins, *J. Polymer Sci.*, **Pt. C-57**, 319 (1976).
40. C.F. Yelin, *Anal. Calorim.*, **4**, 51 (1977).
41. "Degradation and Stabilization of Polymers",

- p. 78, G. Geuskens, Appl. Sci. Pub., London, U.K., 1975.
42. "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers", p. 102, H.H.G. Jellinek, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, The Netherlands.
43. T.H. Meltzer et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 84 (1960).
44. S.S. Leshtchenko, ZH.D. Pavlova, Z.S. Egorova and V.L. Karpov, *J. Polymer Sci., Sym.* **42**, 1261 (1973).
45. J.R. Shelton, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**(6), 345 (1959).

Effects of Triallyl Cyanurate Derivatives on the Radiation Crosslinking of Polyethylene

Byung-Mok Yoon, Hyung-Chick Pyun, Tae-Rin Kim* and Jung-Il Jin*

Korea Advanced Energy Research Institute, Seoul 130-02, Korea

**Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea*

(Received January 12, 1983; Accepted February 22, 1983)

Abstract: Effects of triallyl cyanurate (TAC) derivatives on the radiation crosslinking of polyethylene and thermal oxidation stability of the irradiated products were examined. The TAC derivatives used were N,N'-bis-(2,4-dialloxy-s-triazine-6)-diaminoethane (TED) and N,N'-bis-(2,4-dialloxy-s-triazine-6)-piperazine (TP). The addition of these polyfunctional monomers increased the degree of crosslinking of polyethylene in the order of TP>TAC>TED. The oxidation stability of thus crosslinked polyethylene was influenced by both its degree of crosslinking and the nature of additives. The additives examined increased the oxidation stability of the crosslinked polyethylene in the order of TP>TED>TAC.