

Co⁶⁰ γ線이 低密度폴리에틸렌의 各相에 미치는 照射效果

논문
23~5~2

Radiation Effect to Each Phase of Morphology on a Low Density Polyethylene Irradiated to C₀⁶⁰ γ Ray

金 鳳 洽* 姜 道 烈** 金 在 煥***
(Bong Heup Kim) (Dou Yol Kang) (Jae Hwan Kim)

Abstract

Proposals were made on how to differentiate radiation effects in morphological phases of polyethylene and discussions were developed with the results obtained on a low density polyethylene, SOCAREX, specified by number average molecular weight; $\bar{M}_n \approx 5,400$, density; 0.92, and degree of branch; 3.4/100 carbon atom, which was irradiated to Co⁶⁰γ ray at the dose rate of 0.5 Mrad/hr in ambient temperature under the pressure of 10⁻⁵ Torr. or 1 atm. respectively.

The effect to crystalline phase is possibly deduced from dose dependent variation of relative area between (110) and (200) peaks on X ray diffraction spectrum and that, the effects to amorphous phase can be understood through dose dependent relaxation behaviours of β peak on internal friction characteristics of the specimen.

The results obtained thus far indicate that, in crystalline phase, relative crystallinity shows a rather rapid decrease up to 20 Mrad with increasing dose, however, little change of crystallinity can be observed in the region between 20~200 Mrad, and degradation appears to be more predominant than crosslinking up to 60 Mrad. While in amorphous phase the indication also shows that degradation is only predominant up to 20 Mrad.

Furthermore several correlations can be seen with amenable explanation between dose dependent behaviours observed in both phases.

1. 서 론

放射線 영향에 대한 천연 또는 合成樹脂에 관한 연구는 그 物性에 대한 학술적 흥미에서 뿐만이 아니라, 입자가속기, 원자로연료 재생과정, 우주선등의 경우와 같이 강력한 방사능 場內에 놓여있는 機器의 部分材로서 적절한 안전조건을 구명하며 또한 照射에 의한 고무류의 vulcanization, 架橋誘發로써 polyethylene의 열특성 향상등, 重合, graft, 共重合등, 方法의 하나로써 材質改善을 목적으로 하여 추진되어 왔다. polyethylene은 합성 polymer중 최초의 산물로서 1934년에 Gibson에 의하여 개발된 이후 수많은 연구

가 이루어졌으나 이 재료에 대한 실용적 및 기초적인 연구는 근간 일층더 활발해져 가고 있다. polyethylene은 半結晶 조직으로서 Keller¹⁾에 의한 folding chain lamella구조가 제시된 이후 그 세부의 구조는 각종 실험을 통하여 점진적으로 구체화 되어가고 있으며 근간에는 缺陷領域을 별도로 구분하는 소위 三相 model²⁾의 필요성이 강조되고 있다. 본 연구에서는 일종의 低密度- polyethylene에 대하여 結晶과 非晶質의 二相 영역으로 나누어 Co⁶⁰ γ-선의 照射가 各相에 미치는 영향을 고찰하는 방법을 제시하고 그 결과를 검토하고자한다. 이와 같은 연구는 polyethylene에 放射能照射를 함으로써 이터나는 誘電特性的 變化등을 고찰하는데 先行되어야 할 기초연구 과제이다. (본 연구결과가 誘電特性的 變化에 미치는 영향은 別稿로 發表할 예정임) 일반적으로 방사능이 polymer에 미치는 영향은 架橋와 崩壞(degradation) 또는 불포화 형성을 고

* 正會員: 漢陽大學校工科學部 教授 (工學博士)
** 正會員: 弘益大學校理工大學 助教授
*** 正會員: 弘益工業專門學校 專任講師

려하는 것이 상폐이나 재질의 종류에 따라서는 상당량의 gas발생이 수반되며 照射時 분위기와외의 접촉은 산화를 촉진한다. 이와 같은 작용은 결과적으로 架橋과정이나 붕괴 결과에 영향을 미치게 되며 관측된 결과의 해석을 어렵게 한다. polyethylene은 이런 종류에 속하는 대표적인 예로서 시료를 준비할 때 이와 같은 영향이 가급적 들어오지 않도록 유의 할 필요가 있다.

2. 원 리

저밀도 polyethylene의 내부마찰 緩和特性에 있어서 0°C 전후에서 나타나는 폭넓은 β peak은 lamella 사이를 차지하고 있는 非晶質 부분에 들어있는 側鎖의 운동에 기인하고 있으며³⁾ 側鎖의 90%는 이 領域內에서 lamella표면 부근에 모여있다⁴⁾. 방사능조사로서 分子鎖切斷이 일어나 methyl鎖端이 完結되면 β peak의 緩和強度는 증대 할 것이며 架橋가 일어나면 完熟특성은 지연(retardation)될 것이다. 따라서 照射된 線量에 대한 이 특성의 거동을 고찰하여 非晶質內의 照射효과를 推定할 수 있다.

結晶領域內에 照射효과는 X-線廻折 특성에서 (110) 및 (200) peak下에 면적비의 변화를 관측함으로써 추정 가능하다. polyethylene結晶의 단위격자는 底心斜方系에 속하며 a,b면상의 potential분포는 그림 1과 같고 같은 면상에서 본 탄소와 수소원자들의 공간적 배치는 그림 2로 표시된다. 지금 붕괴에 의하여 methyl鎖端이 형성된다면 그림 2에서 X로 표시되어 있는 수

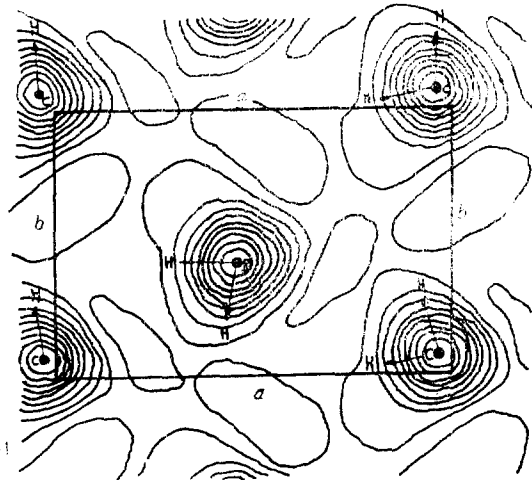


그림 1. C軸上 1/4 되는 점에 위치 한 軸의 수직평면에 대한 電子密度의 分布

Fig. 1. Distribution of electron density on plane perpendicular to C-axis at (1/4) C(After Bunn, 1960).

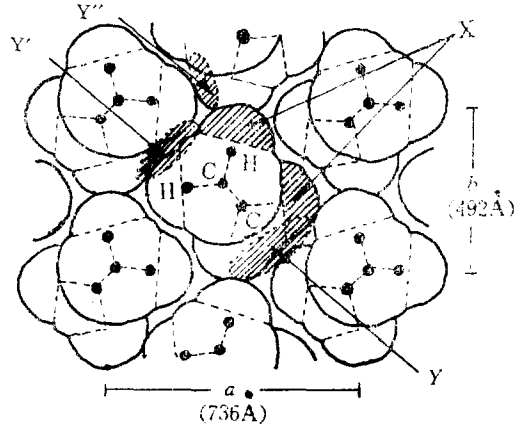


그림 2. (a,b)평면에서 본 에틸렌 단위의 격자배치도

Fig. 2. Configuration of the ethylene unit in the lattice viewed from (a,b) plane (After Bunn, 1960)

소원자의 위치에 부피가 큰 methyl鎖端이 드러와야 되므로 (200)면상의 methylene 단위들은 면에 수직방향(a축방향)으로 밀려 나가게 되며 이와같은 변위가 (110)면의 수직방향에 대한 기여는 그 부분적 成分에 지나지 못한다.

한편 一定平面內의 격자원자가 그 평면을 이탈함이 없이 변위하는 한 구조인자(structure-factor)가 불변함을 용이하게 증명할 수 있다⁵⁾. 고로 앞에 말한 methylene 단위의 변위는 X-선회절 spectrum에서 (110)평면에서 보다 (200)평면에서 X-선 散亂能을 더 약화시켜 결국 (110)peak下의 면적에 대한 (200)peak下의 면적비를 증대하는 결과가 된다. 다음 架橋나 불포화가 형성되는 경우 主鎖上의 탄소원자간의 거리에 변화가 일어날 것이며 이때에 주위 potential분포의 영향을 받아서 탄소원자간의 bond角의 회전이 일어남을 짐작할 수 있다. 지금 그림 2의 potential분포를 참조하여 보면 그림 1에서 Y위치에 있는 methylene 단위는 bond角의 회전에 의하여 Y'의 위치보다 Y'' 및 potential분포가 이점과 대등한 위치로 오게 되어 결과적으로 (110)면상의 散亂能은 감소하고 (200)면의 산란은 상대적으로 증가하게 된다. 따라서 (110)에 대한 (200)peak下의 면적비는 감소하는 결과가 된다. 上述한바와 같이 bond角의 회전으로 얻어지는 主鎖上의 부분적 缺陷의 형태는 "비틀린 cis."모형이라 불수 있으며 Schatzki의 Crankshaft 모형이나 Boyer의 cis.⁶⁾ 모형과 비교하여 보면 이와같은 추리의 타당성을 수증할 수 있다. 즉 Schatzki⁵⁾의 모형은 반대로 비틀린 두개의 cis. 모형을 결합한 것이며 Boyer의 모형⁶⁾은 비틀리지 않았을 따름이다. 또 상술한 면적비

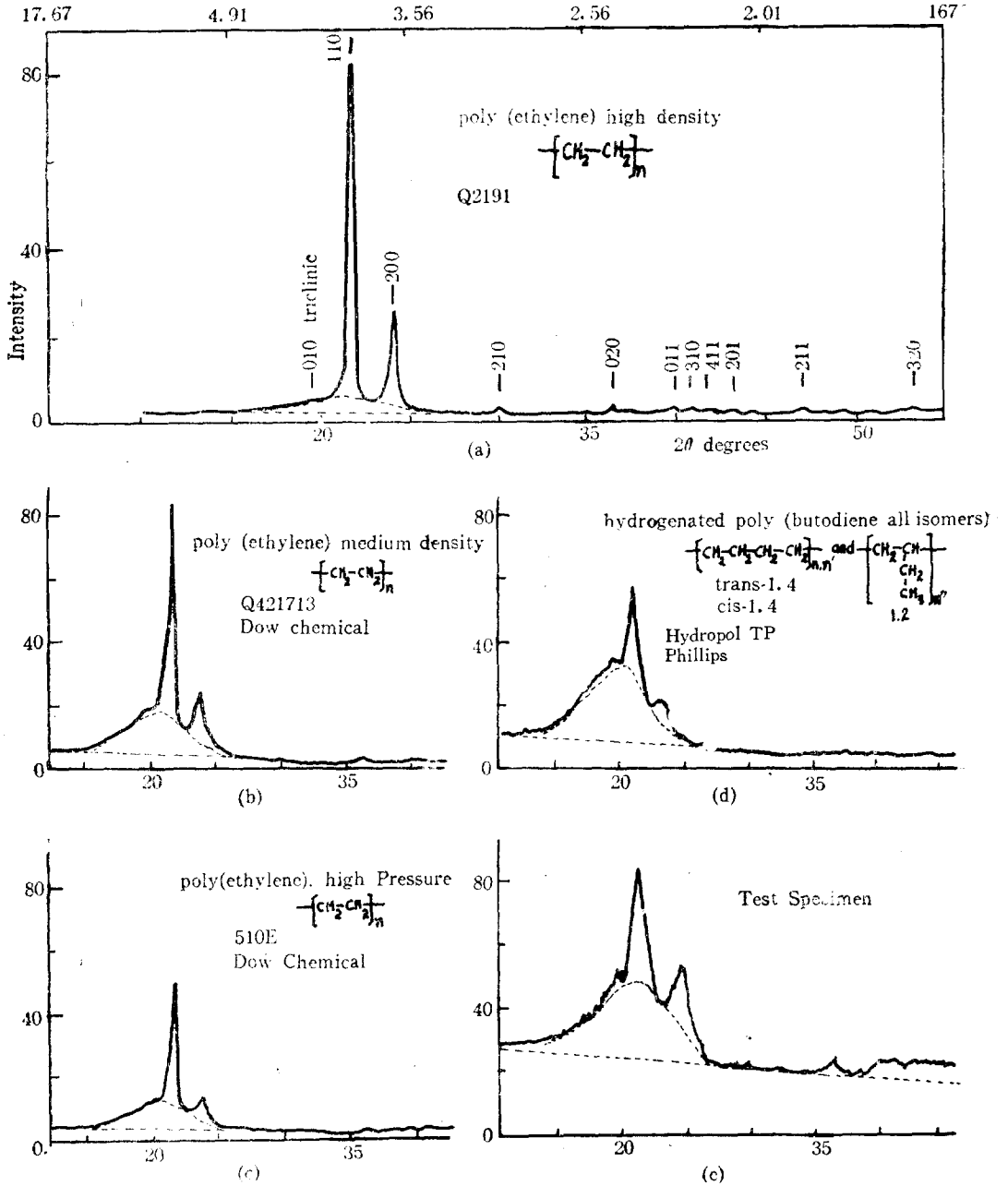


그림 3. 여러 폴리에틸렌시료에 대한 X-선회절 스펙트럼

a) 코밀도 P.E.

b) 중밀도 P.E.

c) 저밀도 P.E.

d) 수소첨화 폴리부타디엔 (모든 이성체 포함)

e) 본실험에 사용한 시료

Fig. 3. X-ray diffraction spectrum of different polyethylene specimens

a) linear P.E.

b) medium P.E.

c) branched P.E.

d) hydrogenated polybutadiene including all isomera

e) the test specimen

의 고찰방법에 대한 타당성을 검토해보기 위하여 그림 3에 표시되어 있는 바와 같은 高, 中, 및 低密度的 polyethylene과 polybutadiene에 水素添加로 얻어진 hydrogenated polybutadiene — cis. 형태의 결합이 많이 들어있는 polyethylene — 및 본시료에 대한 X-선 회절특성에서 상대적결정도와 (110)/(200)의 peak면

표 1. 여러종류의 폴리에틸렌에 대하여 X-선 회절스펙트럼으로부터 계산된 상대적 결정도 및 (110)와 (200)피크사이의 면적비

Table. 1. Relative crystallinity and ratio of peak area between(110) and(200) calculated from X-ray diffraction spectrum on several kinds of polyethylene.

specimen	item	relative crystallinity	ratio of peak area: (110)/(200)
high density P.E.		0.67	3.0
medium density P.E.		0.46	3.6
high pressure P.E.		0.39	4.6
hydrogenated polybutadiene		0.19	2.8
test specimen		0.36	4.4

적비를 계산하여 표 2.에 일괄하여 나타내었다. 高, 中, 低密度 Polyethylene 및 본 시료에 있어 밀도의 감소와 더불어 methyl鎖端을 갖인 側鎖의 수는 늘어남으로서 結晶領域內에 鎖端이 끼어 들어가는 기회도 증가되므로 상대적결정도가 감소하는 것은 잘 알려진 사실이나 면적비 (110)/(200)의 값이 증가하고 있는 것은 提案된 면적비에 대한 고찰방법이 타당함을 입증하여 주는 것으로 간주된다. hydrogenated polybutadiene에 있어서 상대적결정도는 저하되어 있음에도 불구하고 면적비도 감소되어 있는것은 결정의 파괴가 methyl鎖端보다는 “비틀린cis. 형태”의 결합에 의하여 많이 이루어져 있다는 증거라 볼 수 있다.

3. 실험 및 결과

i) 시료준비

시료는 I.C.I. (Imperial chemical Industry회사) 제조과정에 의한 밀도 Ca. 0.92의 低密度polyethylene (상품명 : SOCAREX)이며 이 시료의 I.R. spectrum 중 非晶質 부분의 methyl scissoring을 나타내는 1377cm⁻¹의 흡수계수를 측정하여 分子鎖의 分岐度 (degree of branch) 및 分子量의 개요를 計定한 결과 分岐度 3.4/100 Carbon atom 및 수평균분자량 $\bar{M}_n \approx 5,400$ 임을 알았다. 준비된 6개의 시료는 10⁻⁵ Torr.의

진공으로 유리관내에 봉입하여 C⁶⁰의 γ -선으로 5, 10, 20, 60, 150, 200, Mrad로 각각 照射하였으며 照射時의 環境온도는 50°C를 넘지 않는 것으로 推定된다. 이 시료들은 室溫下에서 약 1년동안 보관되었으며 이 기간중 照射로 인하여 시료내부에 발생되어있던 gas는 자연 배출된 것으로 간주하였다.

ii) X-선 회절특성의 관측

각 시료에 대한 회절 spectrum에서 background선을 결정하고 非晶質部分을 표시하는 halo의 윤곽을 결정 한 후 background선과 halo사이의 면적 A, halo윤곽과(110)및 (200)peak사이의 면적 B,C,를 각각 측정하여 상대적결정도 및 (110)/(200)의 면적비를 산출하였으며 각각 5회씩의 관측 결과에서 얻어진 평균치를 표 2에 나타내었고 그림 4에 이 값을 도시하였다.

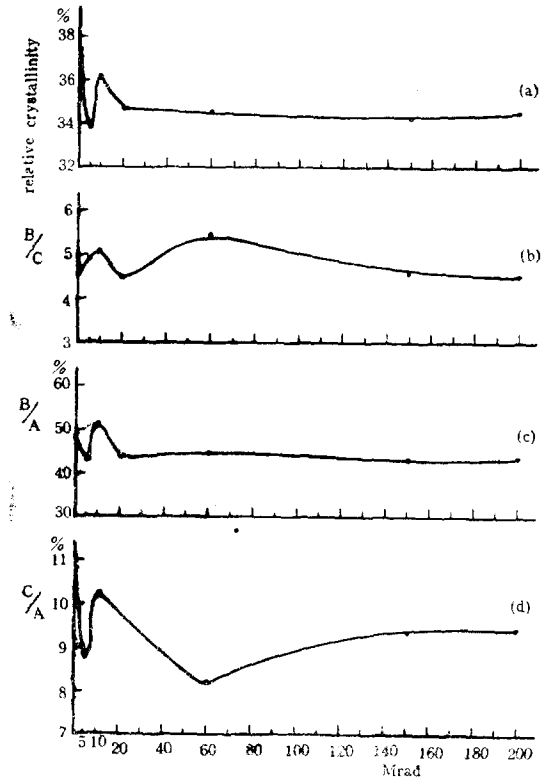


그림 4. 표 2에 의한 相對的 結晶度 및 主피크에 대한 相對的 面積比의 照射量 의존도.

Fig 4. Dose dependence of relative crystallinity and relative ratio of peak area plotted from data on Tab. 2.

iii) 내부마찰의 온도특성

같은 시료에 대하여 상이한 線量으로 照射하여 수개월 후 k ϵ 형 “비틀림진자” (ca. 1 Hz) (1952년에 Schmi-eder와 Wolf가 고안한 기계적 tan δ 측정장치)¹⁴⁾로 내부마찰의 緩和특성을 관찰한 결과중 β 및 γ 영역을 그림

표 2. 低密度 폴리에틸렌에 대하여 X-선 회절 스펙트럼으로 부터 계산된 相對的 結晶度 및 主피크에 대한 相對的 面積比의 照射의존도

Table 2. Dose dependence of relative crystallinity and relative ratio of peak area calculated from X-ray diffraction spectrum on low density polyethylene.

item	dose in Mrad	0	5	10	20	60	150	200
relative crystallinity(%)		37.23	33.87	36.28	34.77	34.78	34.26	34.42
ratio of area: B/C		4.49	4.84	5.08	4.45	5.50	4.58	4.59
B/A (%)		48.51	42.44	51.95	43.53	45.14	42.78	43.10
C/A (%)		10.80	8.77	10.22	9.77	8.20	9.35	9.39

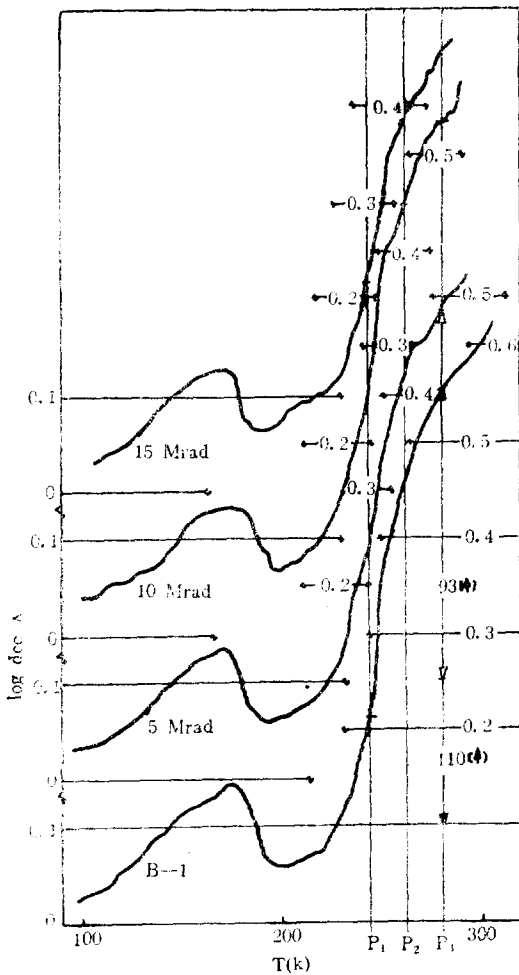


그림 5. 低密度 폴리에틸렌에서 대수감쇠율의 線量의존도

Fig. 5. Dose dependence of logarithmic decrement on low density polyethylene

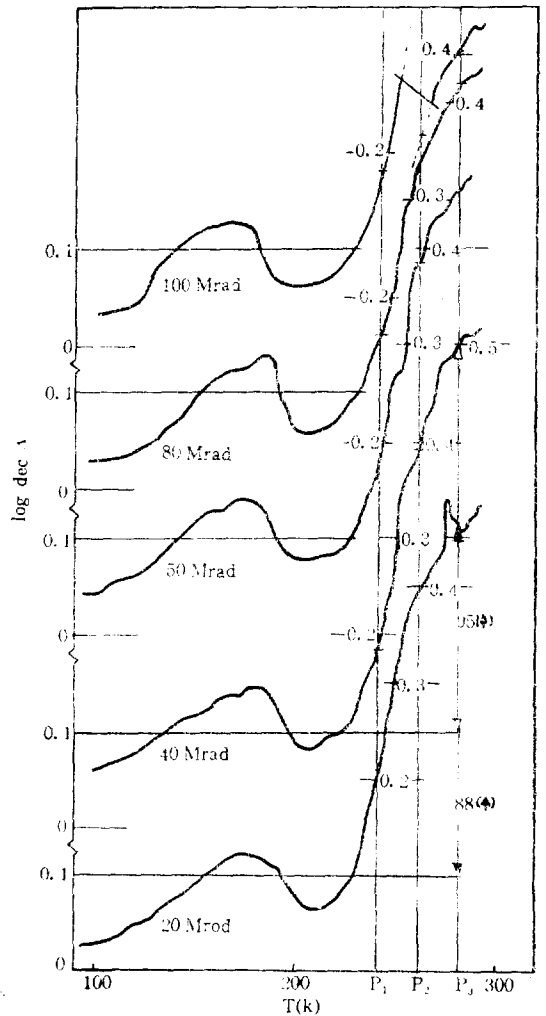


그림 6. 그림 5와 같음
그림 6. refer to Fig 5.

5 및 그림 6에 표시하였다. β peak은 광범위한 분산영역을 갖으므로 이 영역을 3등분한 242k, 263k, 282k, 에 P_1, P_2, P_3 점을 정하고 각 점에서 완화강도의 線量

에 따른 변화를 log. dec., $A=0.1$ level을 기준으로 하여 표시한것이 그림 7이다. 그림에서 종축은 mm로 표시되어 있으나 1mm를 $A=0.004$ 로 환산하면 된다.

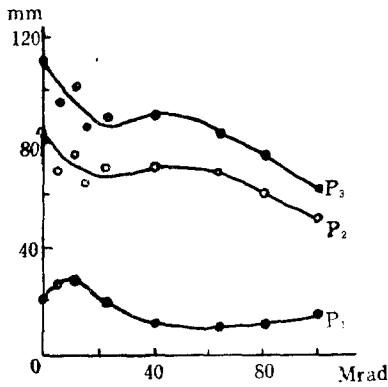


그림 7. 低密度 폴리에틸렌에 대한 내부마찰의 β 피크 상 P_1, P_2, P_3 점에서緩和特性的 線量의 존도

Fig. 7. Dose dese dependence of mechanical relaxation at $P_1, P_2,$ and P_3 on β peak region of low density polyethylene.

4. 고 찰

i) 結晶領域內的 照射效果

그림 4의 (a)를 보면 상대적결정도는 낮은 照射量에서 급격히 감소한 후 20Mrad 이후에서는 변하지 않는다. 같은 시료의 내부마찰에 관한 γ peak—結晶領域內, 主鎖上에 있는 crankshaft형 결합의 운동에 기인한다. —에 대한 經時回復特性的 高찰을 하면 結晶도는 40Mrad까지는 급속히 줄어드나 그 이상의 線量에서는 거의 변하지 않는 것으로 결론이 내려지며⁷⁾ 또한 K.C. Wang et al⁸⁾은 照射된 polyethylene의 粘彈性관측을 통하여 기계적 특성의 온도변화를 高찰하는 과정에서 %結晶도의 변화는 30Mrad~2.000Mrad의 범위에서 대단히 근소하다고 발표하고 있다. 이와 같은 사실은 본 실험에서 관측한 결과와 대체로 일치된다. 다만 10Mrad부근에 나타난 적은 peak에 대하여는 같은 線量에서 非晶質領域에 대한 (110) 및 (200) peak의 면적비를 표시하는 특성 (c), (d)에서 같은 線量에서 極値를 나타내고 있는 사실로 보아 방사능조사에 의한 結晶도의 부분적 회복과정이라 추정되나 polyethylene에 대하여는 아직 이런 보고가 없어 결론을 내리기에는 다른 방법에 의한 관측이 더 필요하다고 생각된다. (110)과 (200)의 면적비를 표시하는 특성 (b)에서 60Mrad까지 이 값은 대체로 증가하고 있다. 이 사실로써 結晶領域안에서는 이 線量까지 붕괴가 架橋보다 더욱 우세하게 일어나며, 그 이후 점진적으로 架橋가 우세하여진다고 생각된다. 이것과 같은 결론은 (c), (d)의 高찰에서도 얻을 수 있다.

ii) 非晶質領域에서의 照射效果

polyethylene의 내부마찰에서 β 領域은 單一緩和特性이 아니다 Oaks and Robinson⁹⁾은 branched polyethylene의 β peak영역에서 여러 副 peak의 흔적을 관측하고, 이것은緩和現象에 참여하는 側鎖의 길이의 차이에 기인한다는 견해를 제안하였다. 이러한 견해는 自由體積의 이론으로 分子鎖의 完化현상을 논한다면 쉽게 그 타당성을 수긍할 수 있다. 즉, 이 이론¹⁰⁾에서는 자유체적은 온도 T의 3/2승에 비례하고 完化현상에 참여하는 分子鎖片의 크기는 자유체적의 크기와 비슷하다고 한다. 따라서 온도의 상승과 더불어緩和에 참여하는 分子鎖片의 크기는 커져야 한다. 이런 관점에서 그림 7의 P_1, P_2 및 P_3 의 각 점에서緩和에 참여하는 側鎖分子의 길이는 점점 커져 있다고 볼수 있다. 지금 0~20Mrad사이에서 P_2, P_3 의 특성은 감소하고 있고 P_1 특성은 증가하고 있다. 이런 사실로서 비교적 긴 側鎖가 照射로 인하여 절단됨으로써 짧은 側鎖의 수가 늘어났다고 해석할 수 있다. 이와같은 견해는 lamella 표면부근에 있는 긴 側鎖의 절단으로 結晶秩序의 파괴가 일어난다고 보면 20Mrad부근까지 相對的 結晶度의 급속한 감소가 일어난다는 사실과도 부합한다. 또 P_2, P_3 특성에서 50Mrad부근에서 極値를 이루는 이유는 lamella 표면부근에 극히 가까운 結晶領域에서 절단된 主鎖分子片이 完化과정에서 비교적 긴 側鎖의 역할을 하고 있다고 해석되며, 이 사실은 結晶領域內에서 60 Mrad부근까지 붕괴과정의 우세하다는 결론과 일치한다. 50Mrad이상에서 P_2, P_3 특성은 급속히 감소함에도 불구하고 P_1 은 거의 일정한 값을 유지하고 있는 것은 架橋로 인해 긴 側鎖의 운동이 지연되기 때문이라고 생각된다.

polyethylene의 非結晶領域內에서 分子鎖의 붕괴가 일어난다는 결론은 다른 논문을 분석검토하여 봄으로써도 얻을 수 있다. 그림 8의 (a)는 松原¹¹⁾氏등이 일종의 高密度 polyethylene에 대하여 굴림 마찰력(820 gr의 荷重下에서)을 照射量에 따른 변화를 관측한 것이며 (b)는 같은 시료에 대한 내부마찰 측정으로 산출된 기계적 $\tan\delta$ 와 前斷彈性率 G로부터 $\tan\delta/G^{1/2}$ 의 照射量에 대한 변화를 확인한 것이다. 굴림마찰력¹²⁾은

$$F \propto \frac{\tan\delta}{G^{1/2}} W^{3/2} \quad W: \text{荷重}$$

의 관계가 있으므로 저자들은 (a) (b)가 相似한 변화를 하는 사실로부터 굴림마찰력의 線量에 대한 변화는 내부마찰의 변화에 의한 것이라고 추론하고 있다. 지금 실험온도를 상온 부근이라고 가정한다면 그들이 관측한 내부마찰은 β 영역임이 확실하며 20Mrad에서 최대로 되어있는 것은 線量에서 非晶質領域內에 照射로 인

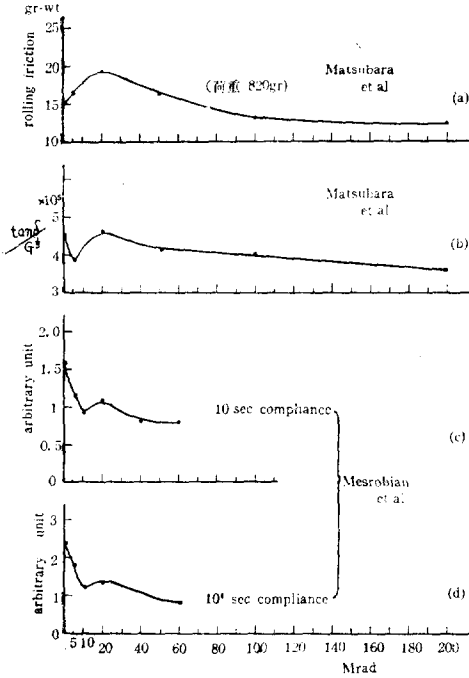


그림 8. 照射된 폴리에틸렌에 관하여 松原氏 및 Mesrobian등에 의해 관측된 굴림마찰 —(a), (b)— 및 콤프라이언스 —(c), (d)—에 관한 선량의존도

Fig. 8. Dose dependence of rolling friction—(a), (b)— and compliance characteristics —(c), (d)— on polyethylene observed by Matsubara et al. and Mesrobian et al.

한 붕괴가 우세하게 일어나 側鎖의 數가 늘어난 탓이며 그 이상의 線量에서 마찰력이 줄어든 것은 架橋로 인하여 緩和過程이 지연된 탓으로 해석된다. 또한 그림 8의 (c), (d)는 Mesrobian et al.¹²⁾에 의한 방사선으로 照射된 polyethylene의 架橋에 대한 논문중에서 발췌한 data의 일부이다. 照射量의 증가와 더불어 전체적으로 일정한 시간에 대한 creep量이 급격히 감소하고 있음은 架橋로 인한 지연효과에 틀림없으나, (c)에서 20Mrad부근에 작은 peak이 나타나 있는것은 일시적으로 이 線量에서 붕괴가 우세하게 일어난다는 증거로 볼 수 있다.

(d)의 10⁴sec compliance특성에서 상술한 peak이 줄어들어 있는것은 creep완화에 있어 붕괴로 인한 짧은 分子鎖片들의 완화시간은 비교적 짧아서 긴 완화시간을 가진 分子鎖片들의 영향만이 주로 나타나 있다고 보면 남득이 같다.

5. 결 론

polyethylene은 방사선 照射에 의하여 架橋되는

polymer임은 잘 알려져 있는 바이나 架橋와 붕괴는 線量과 morphology內的 相에 따라 경쟁적으로 일어나며 이와같은 양상은 X-선 회절특성의 (110) 및 (200) peak의 면적비의 검토와 내부마찰특성의 β peak에 대한 거동의 고찰로써 추정이 가능하다. 照射효과로써 結晶領域內에서는 60Mrad부근까지, 非結晶領域內에서는 20Mrad부근까지 붕괴가 우세하게 일어난다. 상대적 結晶度는 20Mrad부근까지는 급격히 저하하나 그 이후는 변화가 근소하여 15Mrad부근에서 結晶度의 부분적 회복이 일어나는 것으로 추정된다. 또한 타인의 논문을 분석 검토하여 봄으로써 非晶質領域에서 20Mrad부근에 붕괴가 일시적으로 우세함을 알 수 있다.

(본 연구는 과학기술처원조의 일부로써 이루어진 것이며 당처에 실심한 사의를 표한다).

참 고 문 헌

1. A. Keller: Phil. Mag. [8] 2, 1171 (1957).
2. F. C. Stehling, and L. Mandelkern: Macromolecules, 3, 3(2) (1970).
3. D.E. Kline, J.A. Saurer, and A.E. Woodward: J. Polymer Sci. 22, 455 (1956).
4. A. Keller and D.J. Priest,: J. Macromol. Sci-Phys. B2(3), 479 (Sept., 1968).
5. T.F. Schatzki: J. Polymer Sci. 57, 496 (1962).
6. R.F. Boyer: Rubber Rev. 34, 1303 (1963).
7. Kim Bong-Heup: "An Internal Friction study of Morphology and Radiation Effects in Low Density polyethylene" 134 (1972) —thesis submitted to université Libre de Bruxelles.
8. Ko-Chiang Wang, et al.: Bestrahlungsverhalten Von Kunststoffen by Kernforschungsanlage Julich, Vol. (1970) 16, No.54,
9. W.G. Daks, D.W. Robinson: J. Polymer Sci. 14, 505 (1954).
10. F. Bueche: "Physical Properties of Polymer" Interscience Publisher, John Wiley and Sons, New York, p. 87 (1962).
11. 渡邊眞, 松原清: "潤滑" 15, 2 99 (1970).
12. D.G. Flom, A.M. Bueche: J. Appl. phys. 30, 1725 (1959).
13. D.S. Ballenline, G.B. Diens, and R.B. Mesrobian: J. polymer Sci. Part B. 13, 410 (1954).
14. N.G. McCrum, et al.: "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", John Wiley and Sons, New York, 192 (1967).