

LDPE 광분해 반응의 속도 상수 결정

김 현 주 · 정 일 현 · 홍 인 권 · 이 재 동*

단국대학교 공과대학 화학공학과

*경원전문대학 환경공학과

(1994년 2월 27일 접수, 1994년 6월 22일 채택)

Determination of Photodegradation Rate Constant of LDPE

Hyoun Joo Kim, Il Hyun Jung, In Kwon Hong, and Jae Dong Lee*

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Envi. Eng., Kyungwon College, Songnam 461-702, Korea

(Received February 27 1994, Accepted June 22, 1994)

요 약 : 254nm 이상의 파장을 갖는 자외선 램프가 설치된 광조사장치를 이용하여 상용성 저밀도 폴리에틸렌을 100 시간 동안 광분해시켰다. 20여 단계가 넘는 복잡한 광분해 반응단계 중에서 필름의 물성을 크게 저하시키는 중요 3단계로 정하고 간단하게 변수를 정의하여 반응 모델식을 설정하였으며, IR 스펙트럼을 이용하여 광분해 과정에서 생성되는 과산화물과 카르보닐기의 흡광도를 시간의 함수로 해석하여 각 단계에서의 속도상수와 활성화 에너지를 구하였다. 이들 자료로부터 논란이 되고 있는 반응 메커니즘을 정리할 수 있었으며 속도 결정 단계를 정하였다.

Abstract: The LDPE films were photolyzed for 100 hours in UV apparatus with 400-W medium pressure mercury lamp radiating wavelengths longer than 254nm. A simple kinetic model was introduced and was applied to interpret the FT-IR absorbance of carbonyl and hydroperoxide bonds as a function of UV exposure time. From these data, the reaction mechanism and the rate determining step of photodegradation were determined.

1. 서 론

초기 고분자의 광분해에 대한 연구는 고분자의 물성 약화 요인을 규명하고 광이나 열 등 외부 환경에 잘 견딜 수 있는 보다 기능이 강화된 고분자를 개발하기 위한 목적으로 시작되었다. Peachy[1]와 Backstrom[2]는 고분자의 물성을 저하시키는 요인이 공기중의 산소함수에 있으며, 이로 인하여 분해과정 중에 과산화물이 중간체로 생성됨을 밝혔다. Burgess[3]는 고분자 물질을 옥외 노출시켰을 때 물성이 크게 저하되는 요인이 자외선 때문이라고 최초로 제안

했고 313nm 파장의 복사선으로 폴리에틸렌을 광분해시키는 실험을 통해 카르보닐기와 하이드록실기(hydroxyl group) 그리고 비닐기(vinyl group) 등의 변화를 관찰하였다. 또한 광분해로 인한 카르보닐기의 생성 효율이 250~350nm 파장에서 최대임을 밝혀 폴리올레핀의 광분해 연구에 적당한 분해 파장 지표를 설정하였다.

1970년 이후부터는 전세계적으로 페비닐에 의한 환경오염 문제가 심각하게 대두되었고 Guillet[4]와 Scott[5] 등은 사용 후 처분할 수 있는 분해가능한 고분자 제품의 필요성을 제안하였다. 이로써 광분해

연구 초점이 일정기한 수명(life time)을 다한 후 분해되는 분해성 고분자 개발로 옮겨져 가게 되었다.

Amin 등[6]은 광분해 초기단계에 과산화물의 농도가 감소되면서 카르보닐기의 농도가 자동가속형태(autoaccelerating mode)로 증가하게 되고 카르보닐기 농도가 매우 낮을 경우에는 과산화물이 개시단계를 유도한다고 하였으며, Chew와 Scott[7] 등은 여러 종류의 폴리에틸렌에 대한 광분해 메카니즘의 비교 연구에서, 폴리에틸렌의 열적 성형과정 중에 생성되는 과산화물의 광분해로부터 카르보닐기의 농도가 증가되고 이 산화물들이 광분해 개시제 역할을 하며 최종적으로는 카르복시산(carboxylic acid)이 생성된다고 설명했다. 한편 광산화를 유도하는 가장 영향력 있는 작용기는 카르보닐기이며 Norrish 반응을 거쳐 연속적인 광반응을 수반하므로 개시제로써의 중요성이 크다고 밝혀진 바 있다[8]. 고분자의 광분해에서 개시종의 상대적인 중요성 규명은 아직도 논란이 되기는 하나 Ginhaç[9]과 Lemaire 등[10]은 IR 스펙트럼 분석을 이용하여 산화물들에 대한 개시제로써의 중요성 규명에 한층 접근을 보였다. 그들은 다양한 종류의 과산화물의 생성을 관찰하였고 1720cm⁻¹에서 Norrish반응을 유도하는 카르보닐기의 흡수띠를 관찰했다. 또한 양 옆에 나타나는 1710cm⁻¹와 1735cm⁻¹에서의 흡수띠가 카르복시산임을 밝혔다.

한편 분해성 고분자의 개발을 위해 필수적으로 선결되어야 하는 광산화 메카니즘의 속도론적 해석은 아직 미흡한 상태이다. Scott와 Chew[7]는 저밀도 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌의 광분해 속도론적 연구에서 자유 라디칼반응을 광분해 속도 결정단계로 설정하고, 분해율이 가시적인 광반응 분해 지표인 카르보닐기 지수의 1/2승에 비례한다고 보고했다. 그리고 최근 Pinto[11]는 전체 반응단계를 고분자 물질의 물성을 크게 저하시키는 과잉인 과산화물 생성과정, 카르보닐기 생성반응, 그리고 Norrish반응 등 3단계로 나누어 반응과정 중에 생성되는 카르보닐기와 과산화물의 농도변화와 시간과의 관계로부터 속도상수를 구하였다. 그는 카르보닐기 지수와 분해율이 비례관계가 있음을 밝혔으며 광분해 단계 중에서 카르보닐기에 의해 유도되는 Norrish형 반응이 연속적인 광분해를 유도한다고 보고했다.

본 연구에서 사용한 시료인 저밀도 폴리에틸렌은 전세계적으로 가장 많이 사용되는 범용수지 중 하나이다. -120℃의 유리전이 온도와 105℃~115℃의

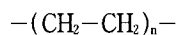
용점을 가지므로 유연성과 내충격성이 있으며 용이한 가공성을 갖고 있어 농업용 필름이나 포장재로 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 근래에는 환경오염차원에서 폴리에틸렌에 의한 폐가물 문제가 심각하게 인식되어지고 있다.

본 연구에서는 254nm 이상의 파장을 갖는 자외선 램프가 설치된 회전식 광조사장치를 이용하여 저밀도 폴리에틸렌에 100시간 동안 자외선을 조사시켜 광분해시킨 후 IR 스펙트럼에 의한 지수의 변화로 각 작용기의 농도를 정의하였다. 이때 복잡한 광분해 단계 중에서 가장 중요한 단계를 설정하여 반응식을 모델링하였다. 실험치를 Runge-Kutta 4차식을 이용하여 각 단계에서의 속도상수와 활성화 에너지를 수치해석적 방법으로 계산하고, 활성화 에너지를 기준하여 광분해 과정중에 가장 영향력 있는 속도단계를 결정하였다.

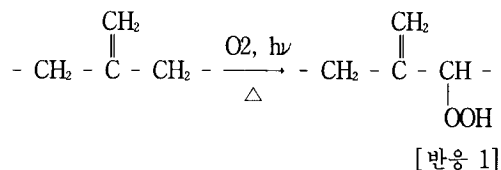
2. 이 론

2.1. 광분해 메카니즘

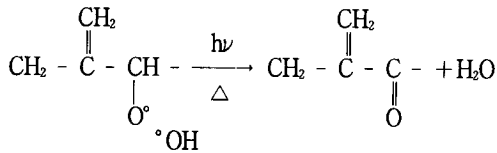
일반적으로 폴리에틸렌은 다음과 같은 알칸 사슬의 연속적인 형태로 구성되었으며 균일한 단일 결합이므로 열이나 광에 대한 공격으로부터 안정하다고 생각하기 쉽다.



그러나 상용성 저밀도 폴리에틸렌은 고온 성형과정을 거치면서 비닐리덴(vinylidene), 비닐(vinyl) 그리고 비닐렌(vinylene)과 같은 불포화 결합기들이 소량 포함된다. 이러한 불포화 결합기들이 외부로부터 광을 흡수하여 분해의 시작점이 되는 발색단(chromophore)으로 작용한다. [반응 1]에서와 같이 저밀도 폴리에틸렌에 자외선을 조사시키면 비닐리덴기의 위치에 과산화물이 형성된다[9]. Amin 등[12]은 비닐리덴기의 과산화로부터 생성되는 allylic 과산화물이 열적 처리과정을 거친 폴리 올레핀의 경우에 광분해 초기에서 가장 중요한 광반응개시제라고 지적한 바 있다.

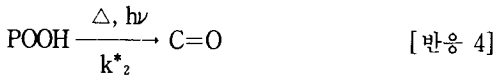


α -과산화물은 매우 불안정해서 광이나, 열 그리고 자유 라디칼이 존재할 때 쉽게 카르보닐기와 물을 생성하며 분해된다.



[반응 2]

[반응 1]과 [반응 2]로부터 초기반응에 진행되는 과산화물을 개시종으로 규정하기에는 많은 한계가 있다. α -과산화물은 광에 불안정하여 짧은 시간에 대부분 다른 종류의 과산화물, 즉 제2차 과산화물(secondary hydroperoxide)과 제3차 과산화물(tertiary hydroperoxide)로 진행된다. 그런데 치환된 과산화물 중에 제2차 과산화물은 광에 안정하므로 광반응을 연속적으로 진행시킬 수 없고 제3차 과산화물은 생성되는 농도가 너무 적어 연속적인 광반응을 유도하지 못한다[8]. 이러한 이유때문에 과산화물은 광개시종으로써의 중요성이 비교적 적다고 볼 수 있다. 위의 두 반응, [반응 1]과 [반응 2]를 총괄적으로 나타내면 다음과 같다.

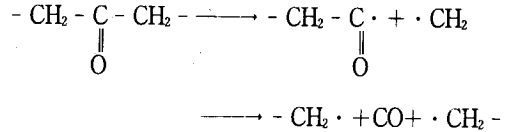


여기서 총괄 반응 속도 상수 k^*_{11} , k^*_2 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$k^*_{11}[\text{PH}] = k_{1m}[\text{PH}]_m + k_{1v}[\text{PH}]_v + k_{1d}[\text{PH}]_d \quad (1)$$

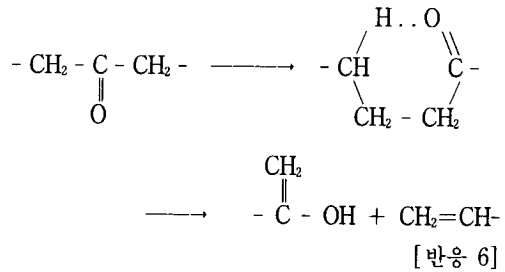
$$k^*_2 = k_{2s} + k_{2c} \quad (2)$$

식 (1), (2)에서 $k_{1m}[\text{PH}]_m$, $k_{1v}[\text{PH}]_v$, $k_{1d}[\text{PH}]_d$ 는 각각 제1차 과산화물, 제2차 과산화물 그리고 제3차 과산화물을 나타내며 k_{2s} 와 k_{2c} 는 사슬 절단 반응과 카르보닐기 형성과정을 나타낸다. [반응 2]에서 생성되는 카르보닐기는 [반응 5]와 [반응 6]과 같이 Norrish I형 반응[13]과 Norrish II형 반응을 거친 후 광산화반응을 가속화시킨다[14]. Norrish I형 반응을 통해 카르보닐기의 α 위치에서 결합이 절단되어 분자량이 감소하게 되며 반응단계는 [반응 5]와 같다.



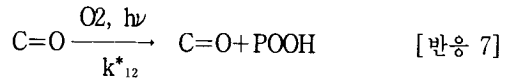
[반응 5]

Norrish II형 반응을 나타내는 [반응 6]은 분자내에 6원환 중간체가 생성되고 이로 인하여 사슬이 절단되고 말단에 비닐기가 생성된다.



[반응 6]

[반응 5]와 [반응 6]에서 카르보닐기의 연속적인 광반응의 유도가능성을 다음과 같이 나타낼 수 있다 [11].



[반응 7]은 카르보닐기의 자동 가속 형태로 증가하는 것을 나타내며 과산화물은 연속적인 광반응을 유도한다.

2.2. 속도식의 모델

광산화 반응 단계를 세부적으로 본다면 20여 단계가 넘는다. 각 단계를 모두 고려할 경우 속도상수와 각 변수들을 모델링하고 해석하는데 많은 어려움이 따른다. 따라서 Pinto[10]는 (1)식과 (2)식처럼 다른 활성화도를 갖는 비슷한 화학종을 중심으로 복잡한 광분해 단계를 중요 3단계의 총괄반응만을 주시하여 다음과 같이 간단히 나타내었다.

1) 비닐리덴기에 존재하는 CH 결합에 광화학적 공격으로 인한 개시반응, 즉 제 1차 과산화물 생성 단계 [반응 3]

2) 과산화물이 광에 의해 쪼개짐 반응 후 카르보닐기를 생성시키는 반응단계 [반응 4]

3) 분자량 저하를 유도하는 Norrish형 반응단계 [반응 7]

반응이 시작되는 위치인 [PH]의 농도를 일정하고 가정한다면 전체적인 반응 속도식은 시간에 따른

과산화물의 농도변화와 카르보닐기의 농도변화로 다음과 같은 (3)식과 (4)식의 미분방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = k_{11} + k_{12}[\text{CO}] - k_2[\text{POOH}] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_2[\text{POOH}] \quad (4)$$

(3), (4) 식으로부터 [POOH]에 대한 2차 미분방정식의 해는 다음과 같다.

$$[\text{POOH}] = C_1' \text{EXP}(a_1 t) + C_2' \text{EXP}(a_2 t) \quad (5)$$

$$[\text{CO}] = [\text{CO}]_0 + k_2 \left[\frac{C_1'}{a_1} (\text{EXP}(a_1 t) - 1) + \frac{C_2'}{a_2} (\text{EXP}(a_2 t) - 1) \right] \quad (6)$$

경계조건으로 t=0일 때 [POOH]=[POOH]₀, [CO]=[CO]₀이므로

$$C_1' = \left[\frac{k_{11} + k_{12}[\text{CO}]_0 + a_1[\text{POOH}]_0}{k_2 \sqrt{1 + \frac{4k_{12}}{k_2}}} \right] \quad (7)$$

$$C_2' = [\text{POOH}]_0 - C_1' \quad (8)$$

여기서 C₁' , C₂'는 상수이다.

2차 방정식의 두 근을 a_{1,2}라 하면

$$a_{1,2} = \frac{k_2}{2} \left[-1 \pm \sqrt{1 + \frac{4k_{12}}{k_2}} \right]$$

Lambert Beer법칙에 의해 광 조사로 인해 시료 내에 생성되는 산화물의 농도 변화를 계산할 수 있으며 IR 흡광도의 상대적인 값인 I_{POOH}와 I_{CO}는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$I_{\text{POOH}} = \epsilon_{\text{POOH}} \delta ([\text{POOH}] - [\text{POOH}]_0) \quad (9)$$

$$I_{\text{CO}} = \epsilon_{\text{CO}} \delta ([\text{CO}] - [\text{CO}]_0) \quad (10)$$

여기서 ε는 몰흡광계수 [dm² mole⁻¹] 이고 δ는 시료의 두께 [m]이다.

(3), (4)식과 (9), (10)식의 관계로부터 과산화물의 농도와 카르보닐의 농도를 I_{POOH}와 I_{CO}의 관계를 이용하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dI_{\text{POOH}}}{dt} = \epsilon_{\text{POOH}} \delta \left[k_{11} + k_{12} \frac{I_{\text{CO}}}{\epsilon_{\text{CO}} \delta} - k_2 \left[\frac{I_{\text{POOH}}}{\epsilon_{\text{POOH}} \delta} + [\text{POOH}]_0 \right] \right] \quad (11)$$

$$\frac{dI_{\text{CO}}}{dt} = k_2 \epsilon_{\text{CO}} \delta \left[\frac{I_{\text{POOH}}}{\epsilon_{\text{POOH}} \delta} + [\text{POOH}]_0 \right] \quad (12)$$

3. 실험

3.1. 장치

저밀도 폴리에틸렌을 광분해시키기 위하여 영국제 Annular Photoreactor(Model APQ 40) 광분해 장치를 사용하였으며 이를 Fig. 1에 나타냈다. 254nm 이상의 광이 복사되는 400W Medium Pressure Hg Lamp를 사용했다. 램프 주위를 이중 석영관으로 두르고 그 내부에 냉각수를 흘려 온도 상승을 방지하였다. 냉각수 내의 불순물에 의한 산란효과를 제거하기 위해 필터를 설치해서 깨끗한 물이 통과할 수 있게 하였으며 필름은 광분해 장치내에 고리를 설치해서 매달았다.

3.2. 시료 및 전처리

본 연구에 사용한 시료는 산화방지제를 첨가하지

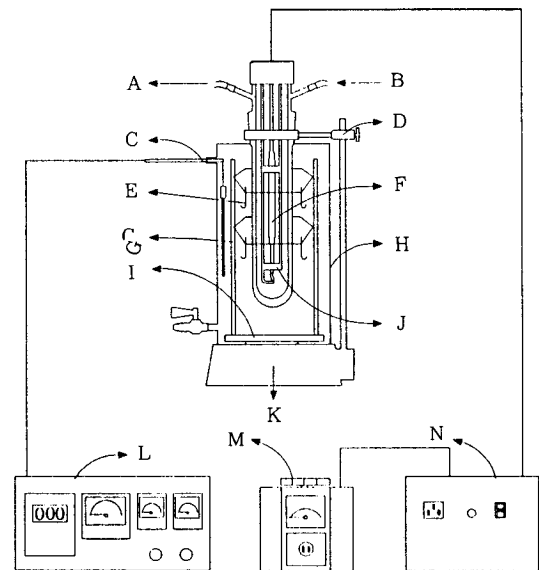


Fig. 1. Scheme of photoreactor for photolysis.

- A : water out
- B : water in
- C : thermocouple
- D : support ring
- E : sample hanger
- F : lamp
- G : Irradiation tube
- H : out casing
- I : support disc
- J : carousel assembly
- K : motor drive(in base)
- L : temperature controller
- M : transformer
- N : power supply

얇은 순수 저밀도 폴리에틸렌(두께 $30\mu\text{m}$) 필름을 $3\times 5\text{cm}$ 로 일정하게 자른 후 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤으로 깨끗이 닦았다. 사용한 시료의 밀도는 0.920g/cc (KS M3016)이며 Melt Index는 0.3(KS M3012)이다.

3.3. 광분해 및 분석

광분해 장치에 설치한 고리에 저밀도 폴리에틸렌 필름을 1cm 간격으로 매달고 자외선을 균일하게 조사시키기 위해 시료를 회전시켰다. 장치 내에 온도를 일정하게 유지시키기 위해 열전대에서 온도를 감지하고 그 신호를 받은 솔레노이드 밸브를 통하여 냉각수를 통과시키도록 하였다. 온도를 $70^\circ\text{C} \pm 1$, $80^\circ\text{C} \pm 1$, $90^\circ\text{C} \pm 2$ 로 변화시키면서 254nm 이상의 파장을 갖는 자외선을 각각 100시간씩 조사시켰다. 90°C 에서는 냉각수와 장치 내부의 온도차가 크기때문에 장치 내부의 온도가 정상상태에 도달하기까지는 약간의 시간이 필요하므로 온도 편차가 2°C 정도되었다. 광분해 장치에 일정한 전력을 공급하기 위하여 전원공급 장치를 연결하였다. 조사시간에 따른 저밀도 폴리에틸렌 내의 카르보닐기와 과산화물의 농도변화를 측정하기 위해 20시간 간격으로 시료를 채취하여 FT-IR (Bruker, Model IFS 66, Germany)로 분석했다. 광분해로 인한 어떤 영향도 받지 않는 1880cm^{-1} 에서의 흡수띠를 기준으로 하여 상대흡광도를 구하였다. 카르보닐기의 상대 흡광도[15, 16, 17]는 $1500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 구간에서 흡수띠와 기준 흡수띠의 비로 구하였으며, 같은 방법으로 $3200\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 구간에서 과산화물의 상대 흡광도를 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. FT-IR 분석

고온에서 가공처리한 순수한 저밀도 폴리에틸렌 필름을 254nm 이상 파장의 자외선으로 100시간 동안 광조사시킨 후 광에 의해 고분자 내부에 미치는 변화를 알아보기 위해 IR 스펙트럼을 이용하여 1717cm^{-1} (카르보닐기) 그리고 3440cm^{-1} (과산화물)에서의 흡수띠를 관측했다. Fig. 2 (a)는 광조사장치 내부의 온도를 80°C 로 일정하게 유지시킨 상태에서 100시간 동안 자외선을 조사시킨 후 광분해된 저밀도 폴리에틸렌의 IR 스펙트럼을 광조사 시간에 따라 비교했다. 자외선을 조사하기 전 순수 저밀도 폴리에틸렌에서는

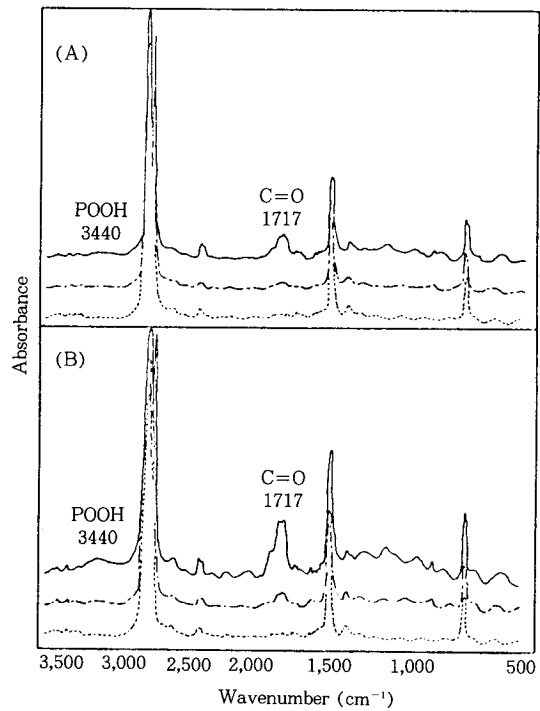


Fig. 2. FT-IR spectra of LDPEs degraded at 80°C (a), 90°C (b), (.....) before irradiation, (-·-·-) after 40hr irradiation, (—) after 90hr irradiation.

과산화물과 카르보닐기의 흡광도가 기준선에 있다가 조사시간이 경과되면서 두 작용기들의 흡광도가 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 과산화물의 변화를 관측할 수 있는 3440cm^{-1} 에서는 약간 부드러운 흡수띠가 나타나는 반면 1717cm^{-1} 에서는 예리한 카르보닐기의 흡수띠가 보인다. 그림에서 나타나듯이 과산화물의 농도증가에 비해 카르보닐기 농도가 광조사 시간에 따라 크게 증가하는 것이 확인된다. 이 사실로부터 광분해로 인한 카르보닐기의 생성이 전체 메카니즘에서 중요한 단계라는 것이 입증될 수 있다. Fig. 2 (b)는 장치 내부의 온도가 90°C 로 유지될때 광분해 후 광 조사 시간에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 IR 스펙트럼이다. Fig. 2 (a)에서와 마찬가지로 시간이 경과됨에 따라 과산화물과 카르보닐기의 흡광도가 증가하며 증가도는 80°C 에 비해 크다. Fig. 2로부터 고분자 물질을 광분해시킬 때 자외선의 조사시간과 함께 조사장치 내부의 온도도 분해율을 증가시키는 큰 요인을 알 수 있다. Fig. 3은 자외선 조사 시간과 온

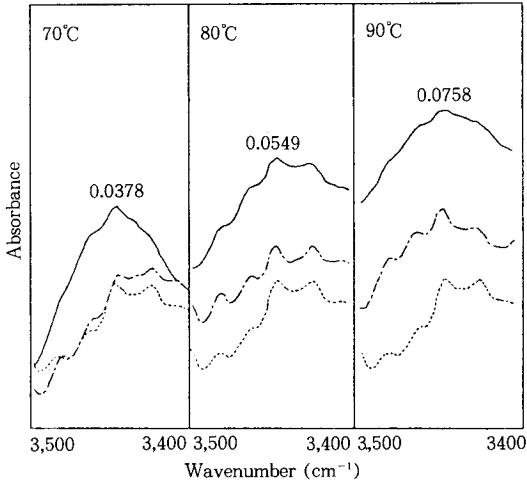


Fig. 3. Change of FT-IR spectrum peak characteristic to a hydroperoxide in LDPEs by irradiation of UV. (.....) before radiation, (-·-·-) after 40hr irradiation, (—) after 90hr irradiation.

도가 과산화물 농도 변화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 구간을 확대했다. 광조사 시간의 경과에 따라, 그리고 반응기 내부온도가 높을수록 과산화물의 농도가 증가하는 사실을 관측할 수 있었다. Fig. 4는 광분해 단계중에서 고분자의 분자량을 급격히 감소시키며 물성을 저하시키는 Norrish 형 반응을 유도하는 카르보닐기의 생성농도의 변화와 반응기 내의 온도 그리고 광 조사 시간과의 관계를 알아보기 위해 $1700\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 구간을 확대했다. 조사시간이 경과할수록, 그리고 반응기 내부의 온도가 높고 유지될수록 광분해로 인해 생성되는 카르보닐기의 농도가 증가하고 특히 40시간 이후에는 증가율이 급격히 상승하였다. 이와 같은 현상으로 시간경과에 따라 가속단계가 있음을 나타내었고 카르보닐기의 농도 증가로부터 광분해가 상당히 진척되었음을 확인할 수 있었다.

4. 2. 지수의 변화

Fig. 5(a), (b), (c)는 각각 70°C , 80°C , 90°C 에서 과산화물과 카르보닐기의 상대 흡광도 변화를 시간 경과에 대해 도시했다. 카르보닐기의 상대 흡광도는 정의에 따라 광조사 후에도 특성 흡수띠가 변화하지 않는 1880cm^{-1} 에서의 흡수도를 기준으로 하여 카르

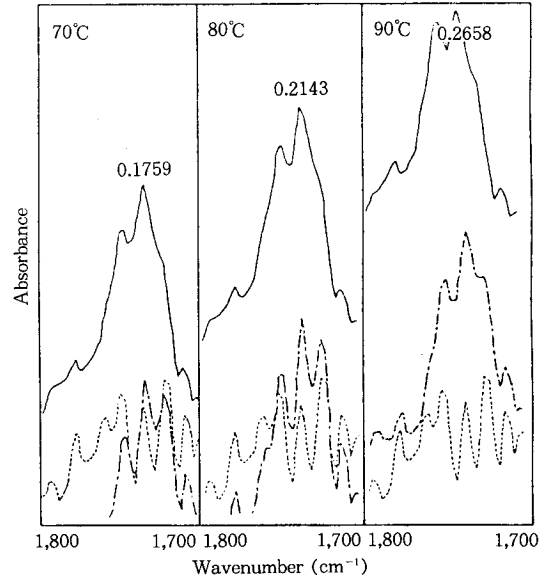


Fig. 4. Change of FT-IR spectrum peak characteristic to a carbonyl group in LDPEs by irradiation of UV. (.....) before radiation, (-·-·-) after 40hr irradiation, (—) after 90hr irradiation.

보닐기의 흡수도가 나타나는 1717cm^{-1} 에서의 흡수도의 비로 나타내며 같은 방법으로 과산화물의 상대흡광도, $I_{\text{POOH}} = A^{3440\text{cm}^{-1}} / A^{1880\text{cm}^{-1}}$ 로 나타낼 수 있다[7]. 그림에서 선은 모델링한 반응속도식 (11)과 (12)에 의해 실험측정 지점을 최적화시켜 수치해석적 방법으로 구한 값을 나타내었다. Pinto는 그의 연구에서 카르보닐기의 초기농도를 0으로 두고 모델링했으나 본 연구에서는 광을 조사시키기 전 저밀도 폴리에틸렌 내에 포함되어 있는 카르보닐기의 초기 농도를 IR 스펙트럼으로 측정하여 상대 흡광도 나타내었다. 그래서 70°C 와 같은 낮은 온도에서는 최적화된 값과 실험치간에 약간의 오차가 나타났다. 그러나 80°C , 90°C 에서는 실험치와 계산값이 거의 일치함을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서 나타나듯이 과산화물의 상대 흡광도와 카르보닐기의 상대 흡광도 모두 반응기 내부의 온도가 높을수록 그리고 자외선 조사시간이 길수록 증가했다. 그러나 과산화물의 상대 흡광도에 비해 카르보닐기의 상대 흡광도의 증가율이 더 크게 나타났다. (b)에서는 조사 시간에 따라 전체적으로 비슷한 증가율을 보인 반면 내부온도가 90°C 로 높게 유지되는 상태에서 상대 흡광도의 변화를 도시한

(c)에서는 40시간 이후 증가율이 급격히 커진다. Fig. 6에서는 조사시간에 따라 온도별로 과산화물 상대 흡광도를 나타냈다. 장치내부 온도가 70°C일 때의 과산화물 상대 흡광도는 조사시간에 따른 변화가 거의 나타나지 않았으나 온도가 높게 유지될수록 증가하는 경향을 보여 과산화물의 농도가 온도효과에 의해 증가됨을 보였다. Fig. 7에서는 광조사시간에 따라 카르보닐기의 상대 흡광도를 온도별로 도시하였다. 카르보닐기의 상대 흡광도는 각 온도에서 조사시간이 경과될수록 증가하는 경향을 보였다. 이 경향

성은 과산화물의 상대 흡광도와 비슷하기는 하지만 상대 흡광도값은 훨씬 크므로 분해가 진행되는 동안 과산화물에 비해 카르보닐기가 더 많이 생성된다는 것을 알 수 있다. 장치 내부의 온도가 70°C일 때 20시간 광조사시킨 후 카르보닐기의 상대 흡광도 값이

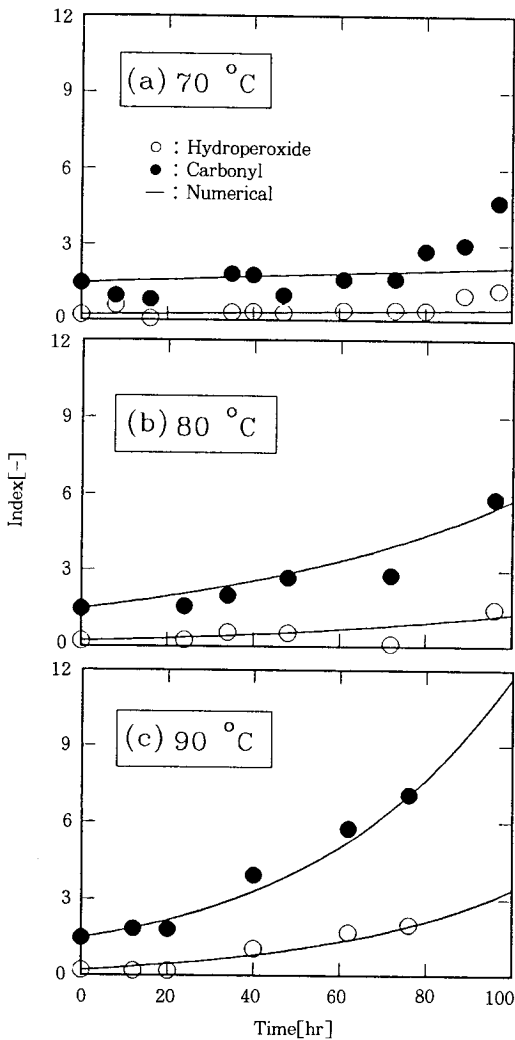


Fig. 5. Variation of IR absorbance as a function of expose time at 70°C (a), 80°C (b), 90°C (c).

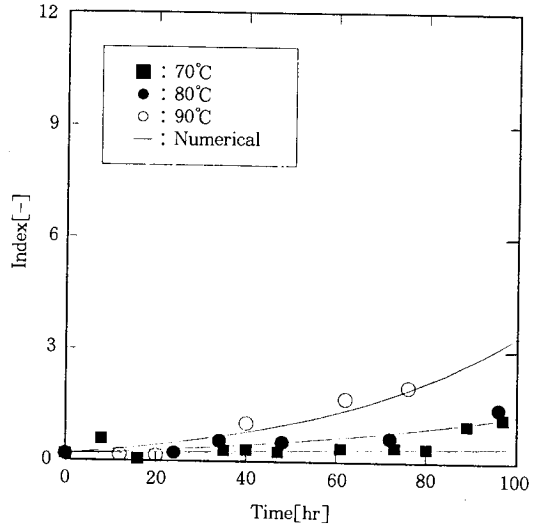


Fig. 6. Variation of IR absorbance for hydroperoxide group as a function of expose time at respective temperatures.

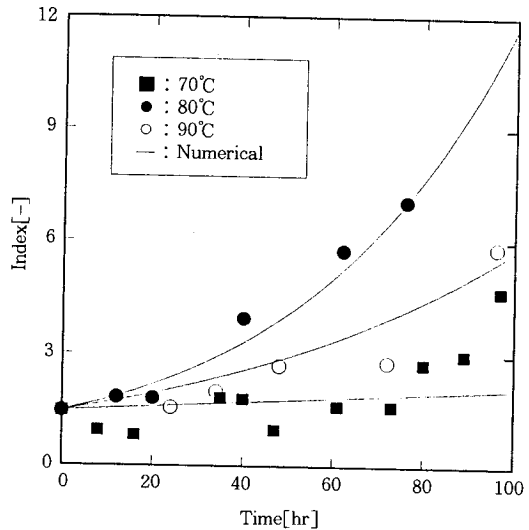


Fig. 7. Variation of IR absorbance for carbonyl group as a function of expose time at respective temperatures.

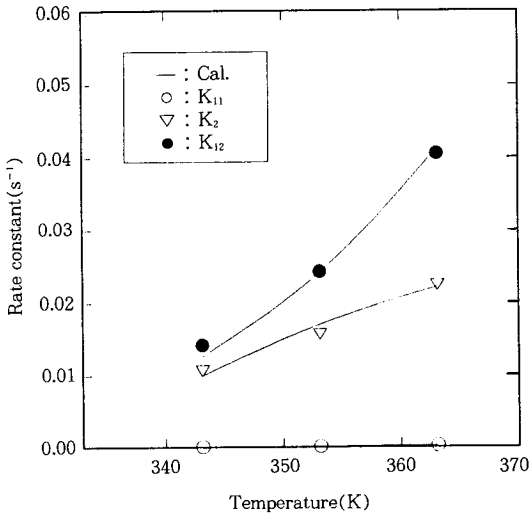


Fig. 8. Degradation rate constant (k) of LDPE as a function of temperature.

초기치보다 적은 것은 실험적 오차라고 생각된다.

4.3. 속도 상수 결정

Fig. 8은 복잡한 광반응 단계중에서 고분자의 물리적 성질 변화에 크게 영향을 미치는 세 단계, 즉 제1차 과산화물 생성 단계, 카르보닐기 형성단계 그리고 Norrish형 반응으로 총괄 메카니즘을 설정하고 모델링한 바를 수치해석적으로 접근하여 시간과 각 단계의 속도상수의 관계를 도출했다. 그림에서 나타나듯 광반응 직후 비닐라텐의 α 위치에 과산화물이 생성되는 제1차 과산화물 생성단계의 속도상수 k_{11} 는 거의 온도와는 무관함을 보여준다. 이 사실로부터 초기 광분해에서는 조사된 광에 의한 영향에 비해 반응기내 온도에 의한 영향은 거의 무시해도 좋을 정도로 작다고 할 수 있다. 계속적인 자외선 조사로 인해 α 과산화물에서 생성되는 카르보닐기의 형성단계의 속도상수 k_2 는 반응기내의 온도에 따라 비교적 일정한 증가율을 나타낸다. 연속적인 광분해의 개시단계로 여겨지는 Norrish형 반응 단계의 속도상수 k_{12} 는 다른 반응단계의 속도상수에 비해 온도에 민감하다. 이러한 결과로 연속적인 광반응을 유도하는데 있어서 조사된 광과 함께 반응기 내부의 온도도 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이렇게 구해진 속도상수와 온도와의 관계로부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며 그

Table 1. Reaction Rate Constants Depending on Temperature

Temp.	Rate Const. K_{11} [s ⁻¹]	K_{12} [s ⁻¹]	K_2 [s ⁻¹]
70°C	2.112×10^{-6}	0.0126	0.009978
80°C	9.55×10^{-5}	0.0242	0.016935
90°C	3.142×10^{-4}	0.0412	0.022142

Table 2. Activation Energy of Photo Degradation Reaction

A_{11}	E_{11}	A_{12}	E_{12}	A_2	E_2
3.125×10^4	56.25826	2.957×10^6	54.6289	6.932×10^3	38.1419

값을 Table 1과 2에 나타냈다. 활성화 에너지는 결합력과 밀접한 관계가 있으므로 중요 반응단계로 설정한 반응중에서 두번째 반응 단계인 카르보닐기 형성단계에서의 활성화 에너지가 가장 낮은 값을 나타낸 사실로부터 이 단계가 가장 일어나기 쉬운 단계임을 알 수 있으며 아울러 광반응의 개시단계임을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

저밀도 폴리에틸렌 필름에 100시간 동안 자외선을 조사시켜 광반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 254nm 이상의 자외선으로 저밀도 폴리에틸렌을 광분해시킨 후 IR 스펙트럼 분석을 통해서 히드로과산화물 농도변화에 비해 카르보닐기의 농도변화가 자동 가속 형태로 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 이로써 카르보닐기가 광분해 반응에서 개시제로써 그 중요성이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

2. 분자량을 저하시키고 물성을 크게 변화시키는 Norrish형 반응 단계에서의 반응속도 상수 k_{12} 가 온도에 가장 큰 영향을 받는다는 결과로부터 연속적인 광반응의 유도는 자외선뿐만 아니라 열도 큰 역할을 한다는 사실을 알았다.

3. 총괄화시킨 3단계 반응 중에서 두번째 단계인 카르보닐기 생성 반응의 활성화 에너지가 가장 작은 값을 나타내었으므로 이 반응이 가장 쉽게 일어날 수 있으며 광반응의 개시단계임을 알 수 있었다.

사용기호

A_{11}	: Pre-exponential factor [mole dm ⁻³ s ⁻¹]
A_{12}, A_2	: Pre-exponential factor [s ⁻¹]
C_1', C_2'	: Coefficients
CO	: Carbonyl group
E_{a11}, E_{a12}, E_{a2}	: Activation energies [kJ mole ⁻¹]
I_{CO}	: Carbonyl Index
I_{POOH}	: Hydroperoxide Index
$k_{11}^*, k_{12}^*, k_2^*$: Rate constants [s ⁻¹]
k_{11}	: Apparent rate constant [mole dm ⁻³ s ⁻¹]
k_{12}, k_2	: Rate constants [s ⁻¹]
k_{1m}, k_{1v}, k_i	: Partial rate constants [s ⁻¹]
$k_{2\alpha}, k_{2\beta}$: Partial rate constants
PH	: Polymer labile hydrogen
PH_m, PH_v, PH_t	: Polymer labile hydrogen at methylene, vinylidene, and tertiary carbon sites
POOH	: Polymer hydroperoxide
R	: Gas constant [8.314 J mole ⁻¹ K ⁻¹]
t	: Time [s]
T	: Temperature [K]
[]	: Molar concentration [mole dm ⁻³]
β	: Coefficient
ϵ_{CO}	: Carbonyl molar extinction coefficient [dm ² mole ⁻¹]
ϵ_{POOH}	: Hydroperoxide molar extinction coefficient [dm ² mole ⁻¹]

참고문헌

1. S. J. Peachy, *J. Soc. Chem. Ind(London)* **31**, 1103 (1912).
2. H. L. J. Backstrom, *J. Phys. Chem. B.*, **25**, 122 (1934).
3. A. R. Burgess, *Chem. Ind(London)*, **78** (1952).
4. *Chem. Eng. News*, 48(20), May 11, 61 (1970).
5. *Chem. Eng. News*, 48(30), July 27, 11 (1970).
6. M. U. Amin, L. M. K. Tillekeratne, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **11**, 85 (1975).
7. C. H. Chew, L. M. Gan and G. Scott. *Eur. Polym. J.*, **13**, 361 (1977).
8. J. E. Guillet. *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 285 (1980).
9. J. M. Ginjac, J. L. Gardette, R. Arnaud, and J. Lemaire, *Makromol., Chem.* **182**, 1017 (1981).
10. J. Lemaire and R. Arnaud, *Polym. Photochem.*, **5**, 243 (1984).
11. M. E. S. Carvalho and J. J. C. Cruz-Pinto, *Polym. Eng. & Science*, **32**, 567 (1992).
12. M. U. Amin, L. M. K. Tillekeratne, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **11**, 85 (1976).
13. J. E. Gullet and R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc(London)*, **A233**, 153 (1955).
14. K. F. Wissbrun, *J. Amer. chem. Soc.*, **81**, 58 (1959).
15. G. Alay, T. Tincer and H. E. Ergoz, *Eur. Polym. J.*, **16**, 601 (1980).
16. G. Alay, T. Tincer and E. Ayddin, *Eur. Polym. J.*, **16**, 597 (1980).
17. G. Alay, T. Tincer, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 8 (1981).