

산화열화과정 중 가교폴리에틸렌 파이프의 분자구조 및 인장 특성 변화

박성규 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2009년 2월 26일 접수, 2009년 3월 20일 수정, 2009년 7월 7일 채택)

Molecular Structure and Tensile Properties Change of Crosslinked Polyethylene Pipes during Oxidative Degradation Process

Sung Gyu Park and Dae Su Kim[†]

Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University

410 Sunbong-ro, Kaesin-dong, Chuongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received February 26, 2009; Revised March 20, 2009; Accepted July 7, 2009)

초록: 가교 폴리에틸렌 파이프의 산화 열화가 진행되는 동안 인장 특성의 변화 및 화학적 구조의 변화를 조사하여 산화 열화가 파이프의 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 가교 폴리에틸렌 파이프의 산화 열화를 유도하기 위하여 고온 열처리 및 UV 조사 방법을 이용하였으며 파이프 생산 시 다이 온도가 파이프의 산화 열화에 미치는 영향도 조사하였다. 산화 열화 과정 중 파이프의 인장 특성 변화는 만능재료시험기로, 화학적 구조의 변화는 적외선분광기로 각각 조사하였다. 열에 의한 산화 열화가 진행됨에 따라 파이프의 인장 강도는 서서히 감소하였으나 파단 신율은 급격히 감소하였고, 파이프 내부로 도입된 산소 분자로 인해 화학적 구조도 변화하였다. 이러한 결과는 가교 폴리에틸렌 파이프의 생산 및 저장 중 산화 열화에 따른 성능 저하를 평가하는데 유용하게 사용될 것이다.

Abstract: The effects of oxidative degradation on the performance of crosslinked polyethylene pipes were analyzed by the investigation of tensile properties and chemical structure change of the pipes during oxidative degradation. Annealing at high temperatures or UV irradiation method was used to induce the oxidative degradation of the crosslinked polyethylene pipes and the effects of the die temperature on the oxidative degradation of the pipes were also investigated. The tensile properties and chemical structure change of the pipes were investigated by universal testing machine and FT-IR, respectively. With the progress of thermo-oxidative degradation the tensile strength of the pipes slowly decreased but the elongation at break rapidly decreased, and the chemical structure of the pipes also changed considerably because of the introduced oxygen molecules. These results would be useful in estimating the performance deterioration of the crosslinked polyethylene pipes due to the oxidative degradation during production and storage.

Keywords: crosslinked polyethylene pipes, oxidative degradation, tensile properties, chemical structure.

서 론

가교 폴리에틸렌은 선상 폴리에틸렌 사슬 사이에 가교 반응을 통한 화학적 공유결합을 갖게 함으로써 만들어지며 물리적인 분자구조는 망상구조를 갖게 된다. 가교 폴리에틸렌은 망상구조를 갖기 때문에 열에 대한 저항성이 향상되어 사용가능온도가 높고, 외부 응력에 대한 저항성도 높으며 화학약품에 대한 저항성, 마찰력에 대한 저항성, 저온 충격 저항성 등도 좋다.¹ 이러한 가교 폴리에틸렌은 1960년대 전선 회사에서 전선의 내열성을 향상시키기 위해 개발되었으며, 1967년 독일의 Thomas Engel은 내구성이 향상된 파이프를 생산하기 위해 가교 폴리에틸렌을 사용하였다. 가교 폴리에틸렌 파이프는 1970년대 후

반 국내에 처음으로 도입된 이래 저렴한 가격 및 시공 편의성 등의 이점으로 인해 현재 온수용 파이프 시장의 60% 이상을 차지하고 있다. 가교 폴리에틸렌의 제조는 가교 방법에 따라 과산화물을 이용한 화학 가교, 폴리에틸렌 사슬에 실란을 그래프팅한 후 물을 이용하는 수 가교, 빛을 이용한 방사선 가교의 세 가지로 나눌 수 있는데 각각의 가교방법은 나름대로의 장단점을 갖고 있어 최종 가교 폴리에틸렌 제품의 적용 분야에 따라 최적의 가교 방법이 적용된다.²⁻⁸

가교 폴리에틸렌의 산화 열화는 발생 및 진행 원인에 따라 열에 의한 산화 열화와 햇빛의 UV에 의한 산화 열화로 구분할 수 있다.⁹⁻¹² 산화 열화 메커니즘은 폴리에틸렌 사슬에 가해지는 열 또는 UV에너지에 의해 사슬로부터 떨어져 나오는 수소 라디칼이 공기 중의 산소와 반응하여 과산화물 형태의 라디칼을 형성하고 이 라디칼이 다시 다른 폴리에틸렌 사슬을 공격하여 수소 라디칼이 떨어져 나오게 하는 형

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

태로 진행되며 그 결과 폴리에틸렌 사슬이 절단된다. 이러한, 산화 열화를 기술적으로 방지하기 위해 가교 폴리에틸렌 파이프 생산현장에서는 가공 시 발생하는 열에 의한 산화를 방지하기 위한 열안정제 및 햇빛 노출 시 UV에 의한 산화를 방지하기 위한 UV안정제를 첨가한다. 가교 폴리에틸렌의 산화 열화는 산화 생성물 및 저분자량 화합물을 생성하며 결과적으로 용융온도, 용융열, 결정화도, 유리전이온도 등의 물리적 성질에 영향을 미친다.¹³⁻¹⁸

온수용 파이프로 널리 사용되고 있는 가교 폴리에틸렌 파이프는 사용 조건에 따라 50년의 수명을 보장해 주어야 한다. 그러나, 가교 폴리에틸렌 파이프의 생산 및 저장 조건에 따라 산화 열화가 발생할 경우 파이프의 물성이 크게 저하되며 이러한 불량 파이프로 시공을 하는 경우에는 시공 후 누수가 발생하는 등의 사고가 발생하게 되므로 막대한 경제적 손실을 초래하는 문제점이 발생한다. 그러므로, 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 산화 열화가 진행된 가교 폴리에틸렌 파이프의 인장 특성 및 화학적 구조 분석을 통해 산화 열화가 파이프의 성능 변화에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 살펴보았다. 그리하여 생산 및 저장 후 가교 폴리에틸렌 파이프의 산화 상태를 분석 및 평가하여 파이프의 성능을 판단할 수 있는 기초 자료를 마련하고자 하였다.

실 험

시약 및 가교 폴리에틸렌 파이프 제조. 가교 폴리에틸렌 파이프 (외경: 20 mm, 내경: 16 mm, 벽두께: 2 mm)는 고밀도폴리에틸렌 (LG석유화학, LUTENE-H XL1800)과 화학 가교제인 di-tert-butyl-peroxide (DTBP)를 사용하여 램식 압출기를 이용하여 다이온도 245 °C 조건으로 제조하였다. 산화방지제로는 octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamate (Ciba-Geigy, IRGANOX 1010)를 사용하였다. 파이프 생산 과정에서 산화 열화 진행 정도를 알아보기 위하여 압출기의 다이 온도를 245, 265, 285 °C로 바꿔 가며 파이프를 제조하였다. 산화방지제의 역할을 알아보기 위하여 산화방지제를 넣지 않은 가교 폴리에틸렌 파이프도 제조하였다.

열처리 및 UV 조사 파이프 제조. 열에 의한 가교 폴리에틸렌 파이프의 산화 열화를 인위적으로 유도하기 위해 180 °C의 전기 오븐 내에서 파이프 시편을 각각 1~8시간 열처리하였다. 또한, 보다 높은 온도인 270 °C에서 3, 6, 12분 동안 열처리된 시편도 각각 제조하였다.

UV에 의해 인위적으로 산화 열화된 파이프 시편은 xenon arc weatherometer (ARC-6, ATLAS 1, USA)를 이용하여 102분 UV 조사와 8분 수분 노출 과정을 반복적으로 100~500시간 동안 수행하여 각각 제조하였다. 대단한 인연이다.

측정 및 분석. 만능재료시험기 (H10K-T, Hounsfield, UK)를 이용하여 ASTM D638에 따라 가교 폴리에틸렌 파이프 시편의 인장 강도 및 파단 신율을 측정하였다. Crosshead speed를 50 mm/min으로 하여 인장 실험을 진행하였으며 각각의 시편당 5개의 시편에 대해 인장 특성을 측정 후 평균 값을 취하였다.

산화 열화가 진행된 가교 폴리에틸렌 파이프의 화학적 구조 변화를 살펴보기 위해 FT-IR (Bomem MB 100, Hartmann & Braun)을 이용하였다. 4000~400 cm⁻¹의 wavenumber 영역에 대해

서 파이프 시편의 적외선 흡수 특성을 조사하였다.

결과 및 토론

열에 의한 산화 열화. Figure 1은 180 °C에서의 가열 시간 변화에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프 표면의 색 변화를 나타내고 있다. 가열 시간이 늘어남에 따라 점점 더 진한 갈색을 나타내고 있는 것으로 보아 열에 의한 산화 열화가 빠르게 진행되는 것을 육안으로도 확인할 수 있다. Figure 2는 열에 의한 산화 열화의 진행에 따른 인장 강도 및 파단 신율 값의 변화를 가열 시간의 증가에 따라 나타낸 것으로 가열 시간이 증가할수록 인장 강도는 비교적 서서히 감소하지만 파단 신율은 가열 1시간 만에 급격하게 떨어지는 것을 알 수 있다. 인장 강도보다는 파단 신율이 시편의 표면 상태에 더 많은 영향을 받기 때문에 이러한 결과가 나타나는 것으로 판단되었다. 본 연구 결과는 과산화 화합물에 의해 화학 가교된 가교 폴리에틸렌에 대한 것이지만, 전자선에 의해 가교된 가교 폴리에틸렌의 경우에도 열에 의한 산화 열화에 의해 인장 강도 및 파단 신율이 크게 떨어지는 것으로 알려져 있다.¹⁹

Figure 3은 270 °C의 고온 조건에서 열에 의해 산화 열화된 가교 폴리에틸렌 파이프 표면의 색 변화를 가열 시간의 변화에 따라 나타내고 있다. 가열 시간이 늘어남에 따라 열에 의한 산화 열화가 진행되므로 점점 더 진한 갈색을 띠고 있는데, 특히 12분 가열한 파이프의 경우에는 아주 진한 갈색을 나타내고 있어 열에 의한 산화 열화가

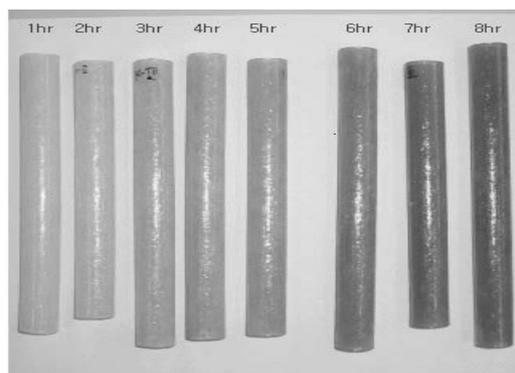


Figure 1. Color change of the crosslinked PE pipes with heating time at 180 °C.

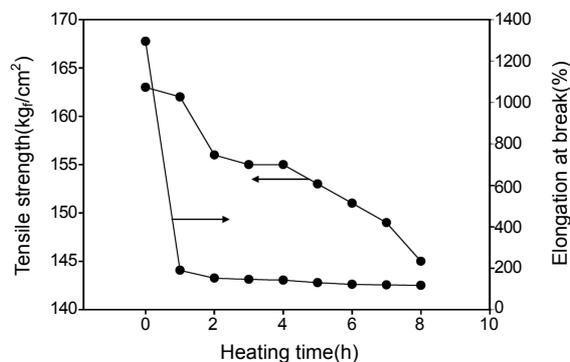


Figure 2. Tensile properties change of the crosslinked PE pipes with heating time at 180 °C.

심하게 진행되었다는 것을 육안으로도 쉽게 확인할 수 있다.

Figure 4는 고온 조건에서 열에 의해 산화 열화된 파이프의 인장 특성의 변화를 가열 시간의 변화에 따라 나타내고 있다. 가교 폴리에틸렌 파이프가 고온 조건에 노출되는 시간이 증가하여도 본 연구의 실험 영역인 12분까지 인장 강도는 크게 변화가 없는 것으로 나타났다. 그렇지만 12분 동안 고온에 노출된 파이프의 경우에는 파이프의 표면이 아주 진한 갈색으로 변한 것으로 보아 표면 부분이 심하게 손상된 것으로 판단할 수 있으며 이로 인해 파단 신율이 급격하게 떨어지는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 결과는 인장 강도의 경우 단위 면적에 작용하는 힘의 크기로 표면 상태가 조금 변하여도 물성 값에 큰 차이를 보이지 않고 열화 중 가교밀도의 증가로 약간 상승할 수 있는 반면 파단 신율의 경우에는 표면 상태 변화에 의해 크랙이 쉽게 발생하고 발달하는 등의 요인으로 인해 상대적으로 민감하게 영향을 받을 수 있다는 점에 기인한다고 판단할 수 있다.

열에 의해 산화 열화된 가교 폴리에틸렌 파이프 표면의 화학적 구조의 변화를 알아보기 위해 FT-IR 분광기를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼에서도 알 수 있듯이 제조하자마자 채취한 기준 파이프 시편의 경우에는 알데히드 또는 케토 그룹의 카르보닐 기에 의한 흡수 피크가 1740 cm^{-1} 부근에서 크게 나타나고 있지만 열에 의한 산화 열화가 진행된 파이프 시편의 경우에는 산화가 더욱 더 진행되어 더 많은 산소분자가 도입됨으로 인해 생성되는 화학 그룹인 에스터 또는 카르복실 그룹의 카르보닐 기에 의한 흡수 피크가 1720 cm^{-1} 에서 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.²⁰ 기준 파이프 시편의 경우에도 1720 cm^{-1} 영역에서 흡수 피

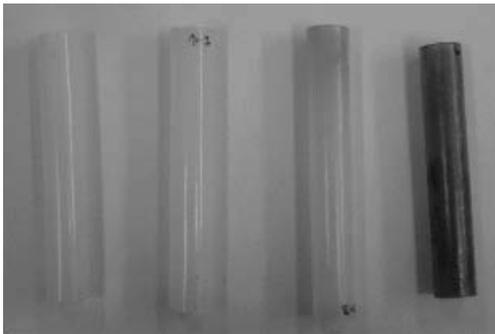


Figure 3. Color change of the crosslinked PE pipes with heating time (from the left 0, 3, 6, 12 min) at 270 °C.

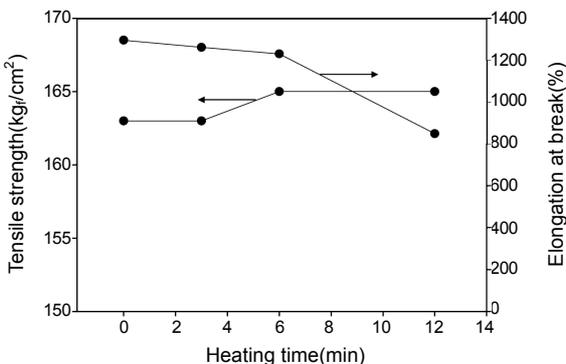


Figure 4. Tensile properties change of the crosslinked PE pipes with heating time at 270 °C.

크가 관측되는 이유는 파이프 제조과정에서 열에 의해 진행된 산화 열화에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과로부터 가교 폴리에틸렌 파이프의 산화가 진행되면 1740 cm^{-1} 에서의 흡수피크보다 1720 cm^{-1} 에서의 흡수피크가 상대적으로 점점 더 커지는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 $1720\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 관측되는 전체적인 흡수피크의 크기는 가열 시간이 증가되어 산화되는 정도가 증가함에 따라 점점 더 커지는 것도 Figure 5에서 확인할 수 있다.

UV에 의한 산화 열화. 가교 폴리에틸렌 파이프가 출하 및 시공되기 전 방지되는 과정에서 햇빛에 노출될 경우 UV에 의한 산화 열화가 진행될 수 있으므로 이를 확인하기 위하여 xenon arc weatherometer를 이용하여 102분 UV 조사 및 8분 수분 노출 조건을 반복적으로 500시간 동안 진행하면서 각 100시간 간격으로 파이프의 인장 특성을 조사하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 파이프의 인장 강도는 UV 조사 시간이 증가함에 따라 증가하여 300시간에서 최고점을 보인 후 다시 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 UV 조사 시간이 증가함에 따라 인장 강도가 증가하는 이유는 UV 조사에 의해 생긴 고분자 라디칼 사이의 재결합으로 인해 가교밀도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.²¹ 반면, 파단 신율은 초기에 급격한 감소를 보인 후 서서히 감소하다가 다시 200~300시간을 기점으로 급격히 감소하는데 이는 UV 조사에 의해 생긴 고분자 라디칼 사이의 재결합으로 인한 가교밀도의 증가뿐만 아니라 300시간 시점에서부터 파이프 표면이 손상될 정도로 심하게 진행되는 산화 열화에 기인한다고

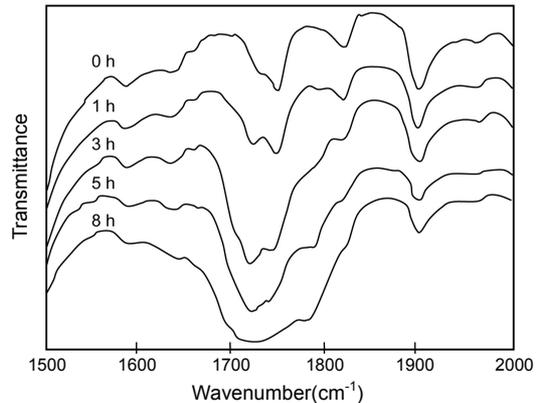


Figure 5. FT-IR spectra for the crosslinked PE pipes with heating time at 180 °C.

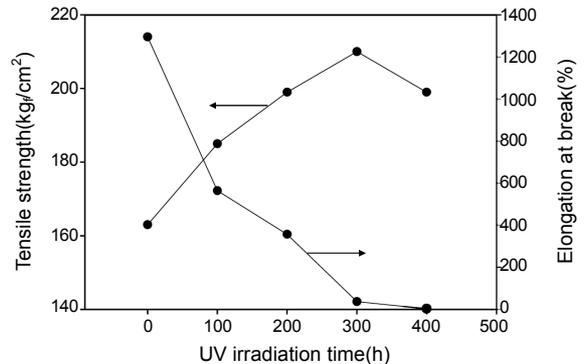


Figure 6. Tensile properties change of the crosslinked PE pipes with UV irradiation time.

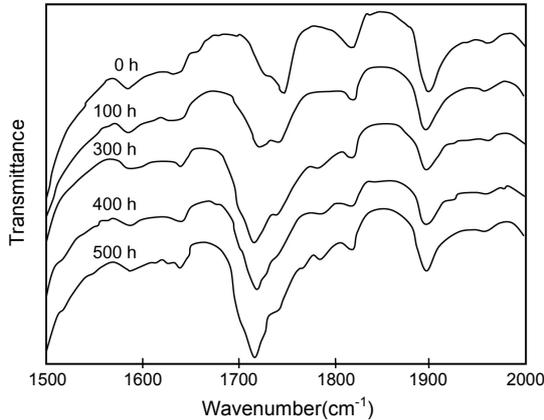


Figure 7. FT-IR spectra for the crosslinked PE pipes with UV irradiation time.

볼 수 있다. 이러한 결과를 산화방지제의 역할과 연계시켜 보면 산화 열화는 파이프 내부에 잔류하고 있는 산화방지제가 산화방지 역할을 수행하면서 소모되고 산화방지제가 완전히 소모되면 파이프 산화가 급격히 진행되어 표면이 손상될 정도까지 산화가 진행된다는 것을 나타낸다.

또한, 파이프의 파괴 형태를 비교 분석해본 결과 기준 파이프 및 200시간 이하 UV 조사된 파이프는 연성파괴(ductile failure)를 보이는 반면, 300시간 이상 UV 조사된 파이프는 취성파괴(brittle failure)를 보이는 것으로 관측되었다. 이러한 파괴 형태의 차이는 UV 조사에 의한 가교밀도의 증가 정도 및 파이프 내부에 포함된 산화방지제의 역할을 나타내는 지표로서 취성파괴에 의해 파이프가 파괴된다는 것은 가교밀도가 아주 높을 뿐만 아니라 파이프의 산화 열화가 상당히 진행되었다는 것을 나타낸다.

UV에 의해 산화 열화된 파이프의 FT-IR 분석 결과를 보면 Figure 7에 나타난 바와 같이 UV 조사 시간이 증가할수록 1740 cm⁻¹에서의 흡수피크가 상대적으로 점차 작아지고 1720 cm⁻¹에서의 흡수피크가 점차 커지는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 1720~1740 cm⁻¹ 영역에서 관측되는 전체적인 흡수피크의 크기는 UV 조사 시간이 증가되어 산화되는 정도가 증가함에 따라 점점 더 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 열에 의해 산화 열화된 파이프의 FT-IR 스펙트럼(Figure 5)에서도 잘 나타나 있다. 결과적으로 FT-IR 분석을 통해 열에 의한 또는 UV에 의한 산화도 관계없이 가교 폴리에틸렌의 분자구조가 산화에 의해 변해가는 과정은 유사하다는 것을 알 수 있다.

다이 온도의 영향. 기준 파이프에 대한 FT-IR 스펙트럼(Figure 5 또는 Figure 7)을 보면 파이프 제조 후 인위적으로 산화시키지 않은 경우에도 파이프 제조 과정에서 가공 열에 의해 진행된 산화에 기인하는 흡수피크가 1720~1740 cm⁻¹ 영역에서 비교적 뚜렷하게 관측되는 것을 알 수 있다. 그러므로, 다이 온도의 변화에 따라 제조 과정 중에 파이프의 산화가 얼마나 많이 진행되는가를 확인하였다. 또한, 파이프 제조시 첨가되는 산화방지제의 역할을 확실히 살펴보기 위해서 산화방지제가 배제된 가교 폴리에틸렌 원료를 사용하여 파이프를 제조하였다.

산화방지제가 첨가된 파이프의 경우 Figure 8에서 보여주는 바와 같이 FT-IR 분석 결과 다이 온도가 증가할수록 1740 cm⁻¹에서의

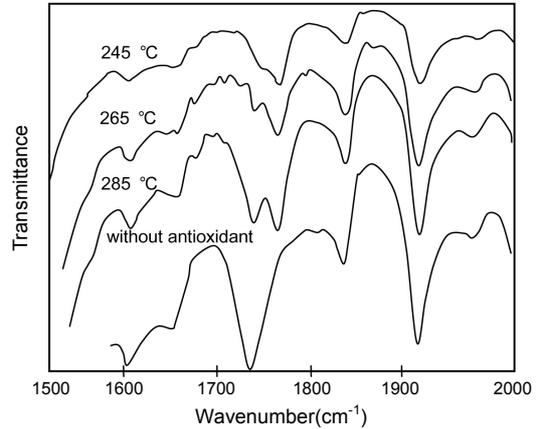


Figure 8. FT-IR spectra for the crosslinked PE pipes extruded at different die temperatures.

피크가 1720 cm⁻¹에서의 피크에 비해 점차 상대적으로 작아지는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 1720~1740 cm⁻¹ 영역에서 관측되는 전체적인 흡수피크의 크기는 다이 온도가 증가함에 따라 점점 더 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 파이프 제조 시 고온 가열 이력이 발생할 경우 산화가 더 많이 진행된다는 사실을 확인할 수 있었다.

산화방지제가 배제된 원료를 사용하여 285 °C의 다이 온도에서 제조한 파이프의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 Figure 8의 맨 아래 부분에 나타내었다. 산화방지제가 포함된 원료를 사용하여 285 °C의 다이 온도에서 제조한 파이프의 FT-IR 흡수 스펙트럼과 비교해 볼 때 산화방지제가 배제된 파이프의 경우에는 1720 cm⁻¹에서의 피크가 훨씬 더 크게 부각되어 나타났으며 이로부터 더 심하게 산화가 진행되었다는 것을 알 수 있다. 이미 잘 알려진 사실이기도 하지만 가교 폴리에틸렌 파이프 제조 시 산화방지제의 첨가가 매우 중요하다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 산화방지제가 포함된 원료를 이용하여 파이프를 제조하는 경우에도 기준 가공 온도 조건을 철저히 지켜주어야 가공 과정에서의 산화에 의한 열화를 최소화할 수 있다는 것을 알 수 있다.

결론

고온 열처리 및 UV 조사 방법을 이용하여 산화 열화된 가교 폴리에틸렌 파이프의 인장 특성의 변화 및 화학적 구조의 변화를 조사하였다. 열에 의한 산화 열화가 진행됨에 따라 파이프의 인장 강도는 서서히 감소하였으나 파단 신율은 급격히 감소하였다. 반면, UV에 의한 산화 열화가 진행됨에 따라 파단 신율은 점차 감소하였지만 인장 강도는 서서히 증가 후 감소하는 것으로 나타났다. 열 또는 UV에 의한 산화 열화 방법에 상관없이 산화가 진행될수록 1740 cm⁻¹에서의 피크가 점차 상대적으로 작아지면서 1720 cm⁻¹에서의 피크가 점차적으로 커졌으며, 1720~1740 cm⁻¹ 영역에서 관측되는 전체적인 흡수피크의 크기는 점차적으로 커졌다. 다이 온도가 증가할수록 파이프 제조과정에서 더 심하게 산화가 진행되는 것으로 나타났다. 산화방지제가 배제된 파이프의 경우에는 1720 cm⁻¹에서의 피크가 훨씬 더 크게 부각되어 나타났다. 본 연구 결과는 가교 폴리에틸렌 파이프의 생산 및 저장 중 산화 열화에 따른 성능 저하를 평가하는데 유용하게 사용될 것이다.

감사의 글: 이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. C. Kim, *Polymer Engineering II*, Heejoongdang, Seoul, 1997.
2. A. Smedberg, T. Hjertberg, and B. Gustafsson, *Polymer*, **44**, 3395 (2003).
3. T. Yamazaki and T. Seguchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3383 (2000).
4. A. Smedberg, T. Hjertberg, and B. Gustafsson, *Polymer*, **38**, 4127 (1997).
5. P. J. Hendra, A. J. Peacock, and H. A. Willis, *Polymer*, **28**, 705 (1987).
6. B. Richard, *Radiation Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1984.
7. R. J. Woods and A. K. Picaev, *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, John Wiley, New York, 1994.
8. J. Barzin, H. Azizi, and J. Morshedian, *Polymer-Plastics Tech. Eng.*, **46**, 305 (2007).
9. M. Lee, C.-H. Kim, C.-S. Koo, B.-R. Kim, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **27**, 249 (2003).
10. B. Gongjian, W. Yunxuan, and H. Xingzhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2397 (1996).
11. C. Wanh and G. Hsiue, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1309 (1993).
12. M. Sen and A. A. Basfar, *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 247 (1998).
13. U. W. Gedde and J. F. Jansson, *Polym. Test.*, **1**, 303 (1980).
14. H. Arne and M. S. Erling, *J. Polym. Sci. Symp.*, **57**, 33 (1976).
15. S. O. Han, C. Kim, and D. S. Kwon, *Polym. Degrad. Stabil.*, **47**, 203 (1995).
16. S. A. Norman, *Degradation and Stabilization of Polyolefin*, Applied Science Publishers, London and New York, 1983.
17. H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, and R. Hassler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1654 (2007).
18. L. Amato, M. Gilbert, and A. Caswell, *Plast. Rubber Compos.*, **34**, 171 (2005).
19. S. Hassanpour, F. Khoylou, and E. Jabbarzadeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2346 (2003).
20. S. O. Han, D. W. Lee, and O. H. Han, *Polym. Degrad. Stabil.*, **63**, 237 (1999).
21. L. Mingguang, H. Richard, and E. Michael, *Polym. Degrad. Stabil.*, **49**, 151 (1995).