

고밀도폴리에틸렌 소재의 열 열화 특성: 기계적 · 열적 거동 및 장기 수명 예측

정원영 · 원종일[†]

동국대학교 안전공학과

(2015년 4월 26일 접수, 2015년 6월 2일 수정, 2015년 6월 12일 채택)

Characterization of Thermal Degradation for High Density Polyethylene: Mechanical and Thermal Behaviors and Long-Term Lifetime Prediction

Won-Young Jung and Jong-Il Weon[†]

Department of Safety Engineering, Dongguk University, 707 Seokjang-dong, Gyeongju, Gyeongbuk 780-714, Korea

(Received April 26, 2015; Revised June 2, 2015; Accepted June 12, 2015)

초록: 옥외 환경에서 플라스틱 팔레트로 사용되는 고밀도폴리에틸렌 소재의 열 열화시간에 따른 기계적 · 열적 물성 거동을 조사하였다. 인장강도는 열화시간이 경과함에 따라 36주까지 비례적으로 증가하였고, 충격강도는 열화 초기에는 증가하는 경향을 보였지만, 27주 이후부터 급격히 감소하였다. 이는 열화 초기 시점에서 사슬의 얽힘밀도의 증가와 더불어 결정화도의 증가가 선행되고, 열화 후반으로 갈수록 열 산화에 의한 가교밀도의 증가, 사슬전단 및 사슬 운동성의 감소 등이 지배적인 열화 메커니즘으로 작용하기 때문이라 판단된다. 현미경을 이용한 관찰 결과, 열화가 진행됨에 따라 고밀도폴리에틸렌 표면에서 미세한 균열과 거칠기의 증가를 관찰할 수 있었다. 적외선분광분석 결과는 열화된 고밀도폴리에틸렌 소재의 표면에 카보닐 지수가 증가하였음을 보여준다. 이런 결과는 고밀도폴리에틸렌 표면의 탄화수소가 열화되었음을 의미한다. 아레니우스 모델을 이용하여 가속수명시험법을 수행하여 고밀도폴리에틸렌 소재의 장기 수명을 예측하였다. 또한 다양한 사용온도에서 고장시간을 추정할 수 있는 수명식을 제안하였다.

Abstract: The effect of thermal exposure time on mechanical and thermal property behaviors of high density polyethylene (HDPE) used for plastic pallet under an outdoor environment condition has been investigated. As the thermal exposure time is increased, a proportional increase until 36 weeks in tensile strength is observed, while an increasing tendency in impact strength at the early stage of thermal degradation and then a drastic decrease after 27 weeks are shown. These results can be explained by the increases of chain entanglement and crystallinity at the early stage, followed by the increase of crosslinking density, chain scission and the decrease in chain mobility at the late stage of degradation, due to thermal oxidation. Microscopic observation using digital microscope indicates the increases of micro-crack and surface roughness as thermal oxidation makes a progress. Fourier transform infrared spectroscopy result suggests the increase of carbonyl index value on the surface of thermally exposed HDPE, indicating that the hydrocarbon groups on the HDPE surface undergo the thermal oxidation. The long-term life time of HDPE could be predicted by carrying out an accelerated life test using Arrhenius model. In addition, the lifetime equation of HDPE is suggested in order to estimate the failure time at various operating temperatures.

Keywords: high density polyethylene, thermal degradation, oxidation, accelerated life test, lifetime prediction.

서 론

폴리에틸렌(polyethylene) 소재는 기계적 · 열적 물성이 우수할 뿐 아니라 가격 경쟁력 및 재활용이 가능하다는 장점을 지니고 있어 다양한 산업분야에 범용적으로 사용되고 있다.¹⁻⁶

폴리에틸렌 소재는 주사슬에 연결되어 있는 가지의 수와 길이에 따라 구조적이 차이를 보인다. 이러한 가지 형태의 사슬 구조의 존재는 결정화도와 결정 크기를 감소시키는 역할을 한다.⁷ 예를 들어, 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)은 매우 적은 수의 짧은 가지가 가진 분자사슬을 지닌 반면, 선형저밀도폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)은 비교적 많은 수의 짧은 가지의 분자사슬로 구성되어 있다. 이러한 가지 사슬들의 영향으로 HDPE 소재는 보통 60-80% 정도의 높은 결정화도와 약

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jiweon@dongguk.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

135 °C의 녹는점을 가지고 있다. 반면, LLDPE 소재는 40-60%의 결정화도와 약 125 °C의 녹는점을 보인다. 이런 가지 사슬에 존재하는 제 삼급탄소원자(tertiary carbon atom)는 자체 수소 원자를 잃어버릴 경우, 더욱 안정화된 라디칼을 형성하려고 하기 때문에 외부의 자유 라디칼(radical)의 공격을 받기 쉽다. 따라서 카보닐(carbonyl) 및 하이드로과산화물(hydroperoxide) 그룹이 분자사슬 내에 쉽게 존재할 수 있다.⁷

최근 들어 고밀도폴리에틸렌은 패키징, 어린이 장난감 및 놀이시설, 폐기물용 봉투 그리고 플라스틱 배관 등으로 널리 적용되고 있다. 최근 물류산업의 급속한 성장에 따라, HDPE 소재는 제품 적재를 위한 플라스틱 팔레트(pallet)용으로 사용된다.⁸ HDPE 팔레트는 기존의 나무 팔레트에 비해 가볍고 내구성이 우수할 뿐 아니라 위생적이고 친환경적이라는 장점을 지니고 있다. 하지만, 이러한 특성에도 불구하고, 장기간 외부 환경(outdoor)에 노출됨에 따라 기계적 물성의 저하를 수반하는 열화(degradation)가 진행된다.^{1,7,8} 고분자 소재가 열화 환경에 장기간 노출되면 결정화도, 분자량, 분자사슬의 절단, 하이드록실/카보닐 그룹 등의 증가를 초래하고 결국에는 파손이나 고장으로 이어지게 된다. 따라서 외부 환경에서 사용중인 HDPE 팔레트의 열화 메커니즘을 이해하고 장기 관점의 수명을 예측할 수 있는 신뢰성을 확보하는 것은 최초 설계적 측면과 보수·유지 측면에서 중요한 일이라 판단된다.⁹

본 연구에서는 HDPE 플라스틱 소재의 열화 특성을 조사하고, 이에 따른 신뢰성을 확보하기 위해서, 장기간 열화에 따른 물리적·열적 물성 변화를 관찰하였다. 또한 열화 메커니즘을 규명하기 위하여 적외선분광분석(FTIR), 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC)을 수행하였다. 또한 아레니우스 모델을 이용한 가속수명시험을 수행하여 열화시간에 따른 HDPE 소재의 장기 수명을 예측하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 수지는 (주)LG화학의 고밀도폴리에틸렌(LUTENE-H ME6000, 밀도: 0.961 g/cc, 용융흐름지수: 5.5 g/10min, 내후안정제: hindered amine light stabilizer계 1%미만)으로 옥외 팔레트(pallet)용으로 사용된다. 펠릿(pellet)을 사출·성형(injection-molding)하여 기계적 물성 측정에 필요한 시험편을 표준규격에 준하여 준비하였다.

열화. 사출·성형된 HDPE 시험편을 JISCO사의 공기치환형 노화시험 장비를 이용하여 열 열화 환경에 노출시켰다. 공기치환율은 150회/h로 설정하였다. 열화조건은 RS M 0042에 따라, 100 °C에서 최대 39주까지 열 열화를 진행하였다.

기계적 물성 측정. 인장 강도: 열화가 진행된 HDPE 시험편을 이용하여 인장시험을 수행하였다. 만능재료시험기(Instron, UTM 4482)를 이용하여 50 mm/min의 속도로 정적 하중이

부하되도록 설정하였다. 최소 5개의 시험편이 시험된 후 평균값과 표준편차 값을 계산하였다.

충격 강도: 아이조드(Izod) 충격 시험은 진자 충격 시험기(TMI 43-02)를 이용하여 ASTM D 256에 따라 진행되었다. 시험 전 시험편의 두께 및 폭을 측정하였다. 최소 5개의 시험편을 측정 후 평균값과 표준편차 값을 계산하였다.

열적 물성 측정. TGA 분석: TA사 Q500 열중량분석기로 질소 분위기하에서 상온에서부터 600 °C까지 승온속도 10 °C/min로 설정하였다. HDPE 시험편을 이용하여 열화시간에 따른 열적 거동을 확인하였다.

DSC 분석: TA Instrument사의 시차주사열량계(TA 2910)를 사용하여 열화된 HDPE 소재의 녹는점(T_m), 결정화도(χ) 및 결정화온도(T_c)를 조사하였다. 약 10 mg의 샘플을 질소 분위기하에서 상온에서 250 °C까지 승온속도 10 °C/min로 측정하였다. 다양한 시간 동안 열화된 HDPE 시험편의 결정화도는 100% 결정의 용해열인 290 J/g을 사용하여 결정하였다.¹³

적외선분광 분석. Thermo Electron사의 Nicolet 5700 적외선분광 분석기를 사용하여 HDPE 시험편의 열화시간에 따른 특성 피크의 변화를 관찰하였다.

현미경 관찰. 열 열화가 진행된 HDPE 시험편의 표면 morphology 변화를 관찰하기 위하여 하이록스사의 KH-8700 디지털 현미경(digital microscope)을 이용하였다.

가속수명시험. 가속수명시험은 사용 환경보다 가혹한 환경에서 시험하여 고장을 촉진시키고, 가속조건에서의 관측된 결과를 분석하여 수명-스트레스 관계를 추정하기 위해 수행하였다.¹⁰ HDPE 시험편의 열 열화에 의한 고장수명(t_f)을 예측하고자 식 (1)과 같이 아레니우스(Arrhenius) 모델을 적용하였다.^{11,12}

$$t_f(T) = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서, E_a : 활성화 에너지(kJ/mol), R : 기체 상수, T : 절대온도(K), A : 재료와 시험조건에 따른 상수

HDPE 소재의 가속수명시험을 위해, 각각 100 및 120 °C 온도에서 최대 39주 동안 시험편을 열 열화 환경에 노출시켰다. HDPE 소재의 고장 기준은 RS M 0042에 제시된 초기 충격강도의 80%인 56.3 J/m로 정의하였다.

결과 및 토론

기계적 물성 변화. Table 1은 HDPE 소재의 열 열화에 의한 기계적 물성 변화를 나타내었다. 열화시간이 증가함에 따라 점진적인 인장강도의 증가를 관찰할 수 있었다. 36주 동안 열화된 시험편은 최고 18.5%의 인장강도 증가를 보였다. 반면, 충격강도의 경우, 초기 열화 전 시험편은 명백하게 파

Table 1. Effect of Thermal Degradation on Mechanical Properties of HDPE Samples

Exposure time (week)	Tensile strength (MPa)	Impact strength (J/m)
0	27.0±0.9	70.4±1.4
9	30.1±0.4	Non-break
18	31.1±0.4	Non-break
27	31.3±0.3	Non-break
33	-	32.5±6.9
36	32.0±0.5	26.4±6.2
39	-	25.8±2.9

All specimens experienced thermal degradations at 100 °C for a given time.

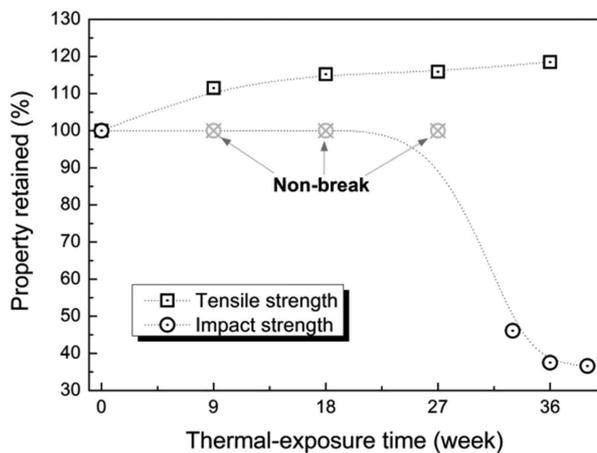


Figure 1. Mechanical properties retained vs. thermal exposure time.

단이 발생하였지만, 9, 18, 27주 동안 열화된 시험편들은 완전히 파단되지 않았다. 이는 내충격성이 향상되었음을 짐작할 수 있었다. 하지만, 33주 열화된 시험편에서는 초기 충격강도의 약 46%로 급격한 감소를 보였고, 36주에는 37.5%, 39주에는 36.5%로 감소하였다. Figure 1은 열 열화시간에 따른 기계적 물성의 변화율을 보여준다. 인장강도의 증가율은 열화시간에 따라 완만한 증가를 보이는 반면, 충격강도는 열화시간 27주 이후 매우 급격한 감소 현상을 보인다. 따라서 HDPE 소재의 열 열화는 인장강도의 변화보다 충격강도의 변화에 더욱 민감하게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

열 열화 노출시간의 증가에 따른 인장강도의 증가는 다음과 같은 이유로 설명될 수 있다. 첫째, 열화조건인 100 °C 온도는 열화 초기에는 폴리에틸렌의 사슬 운동력(chain mobility)을 증가시키고 분자사슬들이 손쉽게 규칙적으로 배열되면서 결정화를 유도할 것이다. 즉, 분자 수준에서 관찰하면, 온도가 증가하게 되면 분자운동이 증가하여 보다 쉽게 분자사슬

들이 정렬되어 결정화되고, 이에 따라 라멜라의 두께도 증가하게 될 것이다. 이러한 결과는 분자사슬간의 2차 결합력을 향상시켜 인장강도의 증가를 유도할 것이다.^{1,3,13-15} 두 번째 원인으로서는 가교밀도의 증가를 들 수 있다. 열화시간이 증가함에 따라 열에 의한 산화가 HDPE 소재의 표면에서부터 진행된다. 이러한 산화로 인하여 폴리머 사슬 주변에 자유라디칼이 생성된다. 이 때 공기 중의 산소와 반응하여 과산화물 및 하이드로퍼옥시드 형태의 라디칼이 생성된다.^{7,8} 이런 반응은 인접 사슬의 라디칼들이 서로 결합하는 가교반응을 유도하고, 이러한 가교결합은 폴리머 분자의 상대 운동을 방해하여 인장강도를 증가시킨다.^{3,15}

앞서 관찰된 열 열화 초기에 관찰되는 내충격성의 상승은 다음과 같이 설명될 수 있다. 고온의 열화조건은 초기에는 어닐링(annealing) 환경을 부여하여 분자사슬의 성장에 영향을 준 것으로 보인다. 앞서 설명한 바와 같이 HDPE의 분자 구조는 비교적 가지 사슬의 수가 적은 구조로서 긴 사슬로 성장하기 쉽다. 이러한 사슬의 성장은 사슬의 얽힘밀도(density of entanglement)의 증가를 초래한다. 이러한 얽힘밀도의 상승은 변형경화(strain hardening) 및 탄성률의 증가를 동반함으로써 파괴인성이 증가하는 것으로 판단된다.¹⁵ 따라서 열화 초기의 인장강도의 증가의 한 원인으로 얽힘밀도의 증가도 영향을 미친다고 판단된다. 하지만, 계속적으로 열 열화가 진행되면서 사슬절단이 발생하게 된다. 이는 사슬의 얽힘밀도를 감소시킬 뿐 아니라 소재의 탄성력을 크게 감소시킨다.^{16,17} 더불어 사슬 운동성(mobility)이 감소하여 노치 민감도(notch sensitivity)를 크게 상승시킬 것이다.

이러한 결과는 열화시간 27주 이후 시험편에서 관찰된 급격한 충격강도 감소의 주요 원인으로 설명될 수 있다.

표면 모폴로지 변화. Figure 2는 광학현미경을 이용하여 100 °C에서 열 열화가 진행된 HDPE 시험편의 표면 모폴로지를 보여준다. 열화시간이 증가함에 따라 HDPE 소재 표면에서 미세한 균열 및 거칠기가 증가하는 경향을 보인다. 또한 표면의 색상이 백색에서 황색으로 변색되는 것을 관찰할 수 있었다. 100 °C에서 열 열화 시, 27주 후 시간적으로 확인할 수 있는 미세한 균열을 관찰할 수 있었다. 그리고 열 열화 9주 이상 진행된 모든 시험편에서 육안으로 확인할 정도로 색상의 변화가 인지되었다. 이는 열화 환경에 노출됨에 따라 선회되지 않는 변색(discoloration)이 진행된 것으로 판단된다.¹⁸

열적 물성 변화. Table 2는 HDPE 시험편의 열화 노출시간에 따른 녹는점(T_m), 결정화온도(T_c) 및 결정화도(χ)의 변화를 보여준다. Figure 3에 나타낸 바와 같이 36주 열화 후 녹는점은 약 2 °C, 결정화도는 약 8% 증가하였다. 하지만, 결정화온도는 거의 변화가 없었다. HDPE의 경우, 분자 구조상 사슬 정렬이 용이하고 온도 증가 시 분자운동도 자유롭다. HDPE의 열적 물성(IE., 유리전이온도, 결정화온도)과 분자사슬의

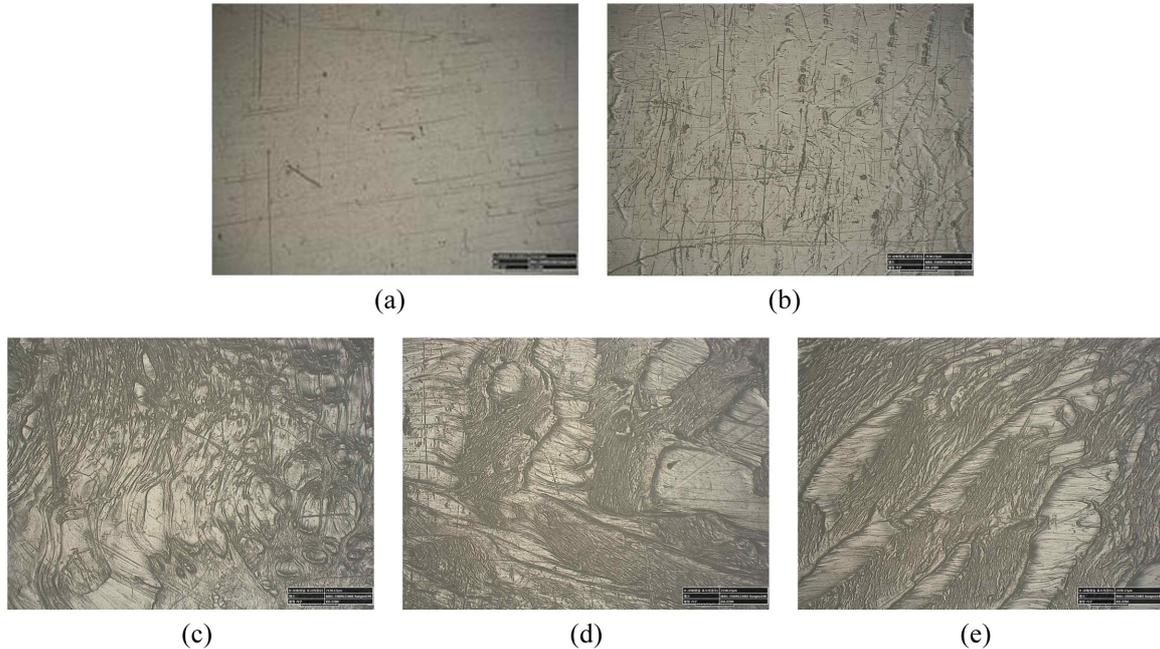


Figure 2. Optical micrographs of the differently thermal degraded HDPE surfaces: (a) neat HDPE; (b) HDPE for 9 weeks; (c) HDPE for 18 weeks; (d) HDPE for 27 weeks; (e) HDPE for 36 weeks. All micrographs are magnified with a 140 times.

Table 2. DSC and TGA Results of Thermally Exposed HDPE Samples

Exposure time (week)	T_m (°C)	T_c (°C)	χ (%)	T_{peak} (°C)
0	133.5	121.5	55.4	455.3
9	133.9	121.5	56.1	460.5
18	134.5	121.8	57.0	464.6
27	134.7	122.0	59.8	468.0
36	135.3	122.1	60.0	468.5

T_m : peak melting temperature; T_c : peak crystallization temperature; χ : wt% crystallinity; T_{peak} : peak temperature from derivative thermogravimetric curve.

All specimens experienced thermal degradations at 100 °C for a given time.

구조를 고려하였을 때, 장기간 100 °C의 열화 환경에 노출은 사슬의 얽힘밀도와 결정화도 상승을 유발시키는 어닐링 환경으로 작용하는 것으로 보인다. 따라서 결정화도 증가는 열화된 시험편에서 관찰되는 인장강도 증가의 주요 원인으로 사료된다.

Figure 4는 열화시간에 따른 열중량분석 결과로써 각각의 시험편의 열분해 거동을 보여준다. 열화시간이 증가함에 따라 시료의 중량 감소 시점이 늦어지는 것을 관찰할 수 있다 (Table 2). 이는 열화가 진행됨에 따라 분자사슬간에 가교결합이 발생하여 수평균분자량(M_n)이 증가한 것으로 보인다.¹⁵

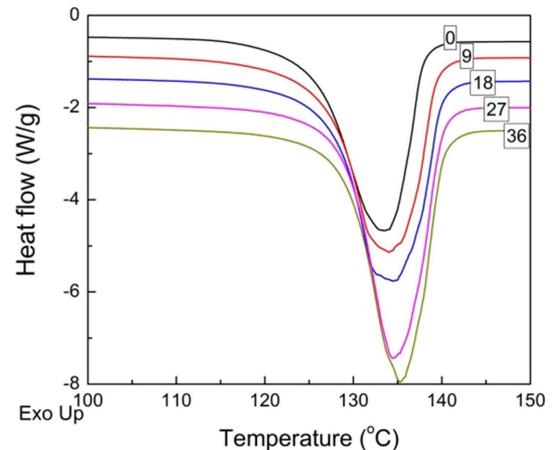


Figure 3. DSC spectra of thermally exposed HDPE sample.

하지만, 이러한 가교밀도의 증가가 열화된 시험편의 인장강도 증가에 주는 영향은 크지 않아 보인다. 인장강도 증가의 주원인은 열화시간의 증가에 따른 사슬의 얽힘밀도 증가 및 결정화도 증가로 사료된다. 다시 말해, 얽힘밀도의 증가는 열화 환경 초기에 주로 발생하고 후반부로 갈수록 그 효과는 미미해진다. 반면, 결정화도의 증가는 열화시간 전반에 걸쳐 충분히 이루어지고, 그 이후 계속되는 열화 환경에 의해 결정화되지 못한 비정질(amorphous) 부분에서 산화로 인한 가교반응이 발생한다.^{16,17} 이러한 열화 메커니즘에 대한 명확한 검증을 위한 추가 연구가 필요하다고 사료된다.

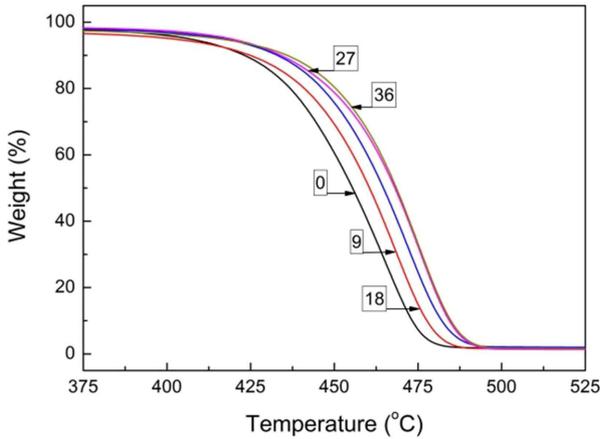


Figure 4. TGA spectra of thermally exposed HDPE sample.

적외선분광 특성. Figure 5는 열화 전 · 후 HDPE 소재의 적외선분광분석의 특성 피크를 보여준다. 모든 시험편에서 C-H stretching(2900 cm^{-1}) 그리고 CH_2 deformation bending (1460 cm^{-1}) 및 CH rocking bending(717 cm^{-1}) 등을 나타내는 피크가 관찰되어 시험편이 폴리에틸렌임을 확인하였다. 열화 시간이 증가함에 따라 카보닐 그룹으로부터 기인한 $1680\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ 범위의 특성 피크의 변화가 관찰된다. 즉, HDPE 시험편의 열 산화는 카보닐($\text{C}=\text{O}$) 관능기의 증가를 유발시킨다. 이러한 관능기 생성은 열화 정도를 정량화할 수 있는 지표로 사용되고 있다.⁷ 추가적으로, 하이드록실 그룹으로부터 유도된 O-H 결합에 해당하는 $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ 범위의 특성 피크가 관찰된다. 이들 피크는 열화 시간이 증가함에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 보인다. 앞서 설명된 결과들은 HDPE 시험편의 표면에 존재하는 탄화수소(hydrocarbon) 그룹이 열에 노출됨에 따라 열화되었음을 증명한다.

Figure 6은 HDPE 소재의 열 열화시간에 따른 산화 정도를 정량화할 수 있는 카보닐 지수(carbonyl index)를^{7,19} 보여준다.

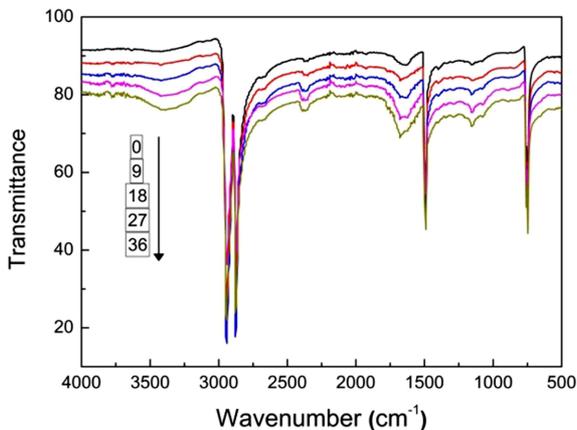


Figure 5. FTIR spectra of thermally exposed HDPE sample.

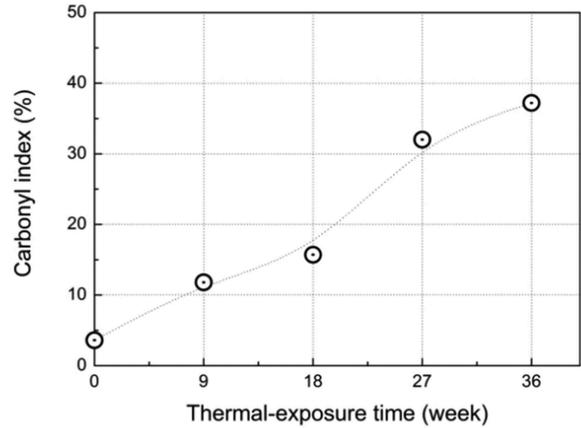


Figure 6. The variation of carbonyl index measured with FTIR of thermally exposed HDPE sample.

카보닐 지수는 1714 cm^{-1} 주변 카보닐 피크의 면적 대 1470 cm^{-1} 주변 폴리에틸렌 특성 피크의 면적의 비율로 정의된다.¹⁹ 열화시간이 증가함에 따라 카보닐 지수도 점진적으로 증가하는 경향을 보이며, 36주 열화된 시험편에서는 열화 전 시험편 대비 약 40% 증가하였다.

가속수명시험 및 장기 수명 예측. RS M 0042에²⁰ 제시된 방법에 따라, HDPE 소재를 고온 조건에서 가속화하여 열화시켰다. 가속시험은 각각 100 와 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서 최대 39주 동안 충격시험편을 열화 환경에 노출하였다. HDPE 소재의 고장 기준은 RS M 0042에 제시된 초기 충격강도(70.4 J/m)의 80%인 56.3 J/m 로 정의하였다. 가속수명시험 후 HDPE 소재의 장기 수명 예측을 위해 상용 통계 프로그램인 Minitab 16를 사용하였다. 데이터 입력 조건은 가속수명시험에서 구한 실험 데이터 중 고장으로 정의된 초기 충격강도의 80% 미만의 데이터만을 입력하였다.

가속변수는 온도로 설정한 후, 90% 신뢰구간에서 와이블(Weibull) 분포로 수명 예측을 실시하였다.^{5,21} 수명 예측 과정을 살펴보면, 먼저 두 가속온도에서 형상모수의 동일성 검증을 실시하여, 두 가지 온도조건에서 가속성이 성립됨을 확인하였다. Figure 7은 가속성이 성립한다는 전제 하에 가속변수(온도)에 따른 적합화된 직선을 나타낸다. 여기서 구한 공통형상모수 값은 2.92이며, 우측부분의 세 개의 직선은 실제 HDPE 소재의 사용온도인 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 추정된 고장시간(time to failure)과 신뢰구간(Confidence Interval, CI) 90%을 나타낸다. Figure 8은 온도와 B 수명(10, 20%)의 관계를 나타낸다. 예를 들어, 10% 백분위수(percentile)는 B_{10} 수명을 의미하는 것으로 누적고장률이 10%가 되는 시간을 의미한다. HDPE 소재의 실제 사용온도인 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 수명을 예측한 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 사용 환경에서 추정된 HDPE 소재의 B_{10} 수명은 448주, 즉 8.6년으로 예측되었다.

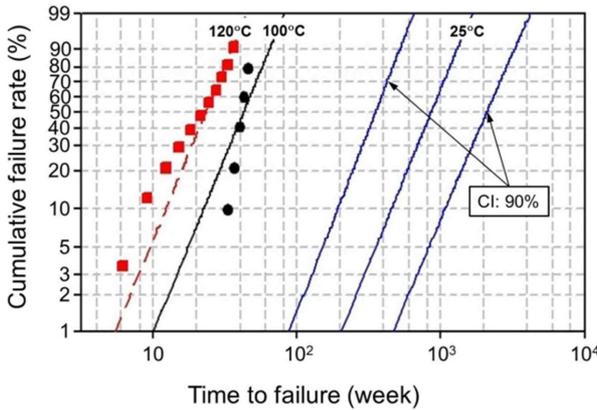


Figure 7. Weibull probability plot displaying an estimated line at 25°C and confidence interval (CI).

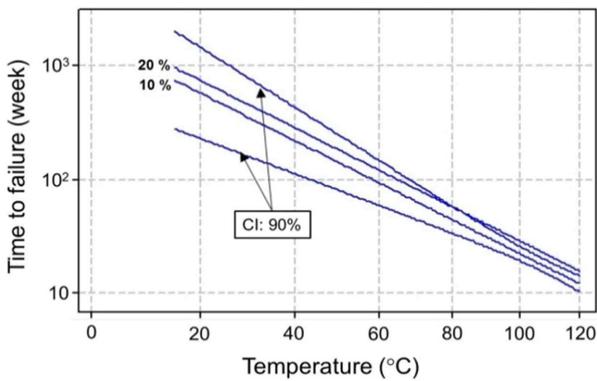


Figure 8. Prediction of lifetime at a given operating temperature for the HDPE sample.

Table 3. B Life and Lifetime Prediction at 25 °C of the HDPE Sample

B life	Percentile (week)	Confidence interval of 90%	
		Lower (week)	Upper (week)
B ₁₀	448	189	1059
B ₂₀	579	242	1385
B _{63.2}	969	394	2,383

HDPE 소재의 활성화 에너지(E_a)를 결정하기 위해 식 (1)의 양변에 자연로그(ln)를 취하면 식 (2)와 같이 유도된다.

$$\ln t_f(T) = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

식 (2)는 $\ln t_f$ 와 $1/T$ 사이에 선형 관계(일차 함수)가 있음을 나타내는 식으로써, 고온에서 가속열화시험 결과를 대입하여 일차직선의 기울기($=E_a/R$)로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 계산된 활성화 에너지는 0.38 kJ/mol이다.

최종적으로 본 연구에서 수행된 가속수명시험을 통해, HDPE

소재의 실제 사용온도에서 수명과 고장시간을 예측할 수 있는 수명식은 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln t_f(T) = 4442.6 \left(\frac{1}{T} \right) - 8.82 \quad (3)$$

결론

고밀도폴리에틸렌 소재의 열화 특성 및 열화 메커니즘을 관찰하였다. 열화시간의 증가에 따른 기계적 물성의 증가는 고밀도폴리에틸렌의 사슬의 얽힘밀도 및 결정화도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 지속적인 열화 환경에 노출은 사슬 절단과 사슬 운동성을 감소시켜 소재의 취성화를 유도하여 충격강도의 감소를 유발시킨다. 적외선분광 분석은 열 산화로 인한 카보닐 지수의 증가 및 카보닐(-C=O)과 하이드록실(O-H) 관능기의 증가를 보여줌으로써 고밀도폴리에틸렌 소재 표면의 탄화수소가 열에 의해 열화되었음을 확인할 수 있었다. 아레니우스 모델을 적용하여 고밀도폴리에틸렌 소재의 장기 수명을 예측하였다. 사용온도 25 °C에서 추정된 B₁₀ 수명은 약 8.6년이였다. 또한 다양한 사용온도에서 고장수명을 추정할 수 있는 일차함수 형태의 수명식을 제안하였다.

감사의 글: 본 연구는 (주)풍산 “위탁연구사업” 및 환경부 “차세대 에코이노베이션 기술개발사업(412-112-011)”의 지원을 받았기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J.-I. Weon, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 14 (2010).
2. R. K. Krishnaswamy, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 516 (2007).
3. J.-I. Weon and K.-Y. Choi, *Polym. Korea*, **33**, 446 (2009).
4. M. Raynaud, *A view of the European plastic pipes market in a global scenario, Proc. Plast. Pipes XII*, Milan, Italy, 2004.
5. J.-I. Weon, Y.-K. Chung, S.-M. Shin, and K.-Y. Choi, *Polym. Korea*, **32**, 440 (2008).
6. R. H. Boyd, *Polymer*, **26**, 323 (1985).
7. T. Ojeda, A. Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento, and F. Camargo, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 703 (2011).
8. L. C. Mendes, E. S. Rufino, Filipe O. C. de Pauula, and A. C. Torres, Jr., *Polym. Degrad. Stabil.*, **79**, 371 (2003).
9. W.-Y. Jung and J.-I. Weon, *Polym. Korea*, **36**, 712 (2012).
10. W. Ahan and E. A. Elsayed, *Qual. Reliab. Engng. Int.*, **21**, 701 (2005).
11. T. Trankner, M. Hedenqvist, and U. Gedde, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1581 (1994).
12. S. K. Seo, *Reliability Analysis Using MINITAB*, Eretec, Korea (2002).
13. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 2001.

14. N. G. McCrum, C.P. Buckley and C.B. Bucknall, *Principles of polymer engineering*, 2nd edition, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
15. W. D. Callister, *Materials science and engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
16. H. R. Allcock, F. W. Lampe, and J. E. Mark, *Contemporary polymer chemistry*, 3rd edition, Pearson Education Inc., United States, 2004.
17. J. Scheirs, *Compositional and Failure Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
18. J.-I. Weon, S.-M. Shin, and K.-Y. Choi, *J Korean Eng. Ind. Chem.*, **20**, 511 (2009).
19. J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, and L. Akcelrud, *Polym. Degrad. Stabil.*, **79**, 385 (2003).
20. *Tubing for Water Purifier*, RS M 0042, 2008.
21. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polym. Korea*, **24**, 58 (2000).