

폴리에틸렌 파이프의 용착 특성에 미치는 표면 산화의 영향

이종화 · 김형일[†]

충남대학교 공과대학 공업화학과

(2016년 8월 29일 접수, 2016년 9월 26일 수정, 2016년 10월 1일 채택)

Effect of Surface Oxidation on Welding Properties of Polyethylene Pipe

Jong-Hwa Lee and Hyung-II Kim[†]

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received August 29, 2016; Revised September 26, 2016; Accepted October 1, 2016)

초록: 가스 수송용 폴리에틸렌 파이프의 표면 산화가 견고한 용착 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 폴리에틸렌 파이프의 적재 보관 및 용착 과정에서 적용되는 열화 산화 및 자외선 산화에 의해 카보닐기와 같은 산화 관능기가 형성되었다. 표면 산화가 증가할수록 폴리에틸렌 파이프 용착 계면에서의 사슬엉킴이 불량하여 맞대기 용착부의 접합 강도는 크게 감소하였다. 폴리에틸렌 파이프의 산화도가 증가할수록 용착부 파단면에서의 변형이 현저히 감소하여 접합 강도가 낮게 나타났다.

Abstract: The effect of surface oxidation of polyethylene on the secure fusion of pipe was investigated. Oxidative functional group such as carbonyl group was formed on polyethylene pipe by both thermal and ultraviolet oxidation conditions which were usually applied during storage and fusion process. The bonding strength of fusion part of polyethylene pipe decreased significantly due to the poor chain entanglement at the fusion interface as the degree of surface oxidation increased. The deformation on debonded fracture surface of fusion part was reduced significantly as the degree of surface oxidation increased.

Keywords: polyethylene pipe, butt fusion, oxidation, bonding strength, interface.

서 론

가스 수송용 배관은 대부분 중밀도 폴리에틸렌을 피복시킨 피복 강관을 사용하였지만 피복 코팅의 손상에 의한 배관의 부식 등 많은 문제점이 발견되었으며, 응력 부식과 열화 현상에 의해 가스가 외부로 누출될 위험성 등 안전성의 문제가 제기되었다. 따라서 시공 편리성, 내구성, 유연성, 안전성, 경제성 등의 장점을 바탕으로 국내에서는 1982년 폴리에틸렌 배관 및 이음관이 가스 수송에 적용된 이후 현재는 대부분의 가스 수송용 배관으로 사용되고 있다. 특히 1995년 일본 고베지소에서 폴리에틸렌 배관의 장점이 입증된 바 있어 그 사용이 빠르게 확산되고 있다.¹⁻³

이에 따라 배관 및 이음관을 연결해 주는 용착부의 안전성 및 기계적 특성을 확보하는 것이 대단히 중요하게 되었다. 따라서 폴리에틸렌 파이프의 용착과 관련하여 1980년대 말부

터 많은 연구들이 수행되었는데 대부분 용착 조건들인 온도, 압력, 용착 시간의 변화에 따른 용착부의 기계적 특성 변화에 대한 연구들이었다.^{4,14} 하지만, 실제 폴리에틸렌 파이프를 가스 배관용으로 적용하는 시공 과정을 전반적으로 살펴보면 용착이 이루어지는 파이프 표면의 화학적 상태에 따라 동일한 용착 조건에서도 용착부의 기계적 특성이 크게 달라지는 결과들이 나타나고 있다. 특히 폴리에틸렌 파이프를 야외에 적재 보관하는 과정에서의 표면산화가 많은 영향을 미치는 것으로 파악되고 있다.

폴리에틸렌 배관의 안전성은 파이프 몸체 자체보다는 파이프를 연결한 용착 면의 기계적 강도가 훨씬 낮으므로 용착부의 성능에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 결과적으로 가스 수송용 폴리에틸렌 파이프의 용착 불량은 가스 누출로 인하여 중대한 사고를 유발할 수 있으므로 용착공정의 작업조건뿐만 아니라 폴리에틸렌 파이프 용착부위의 화학적 상태가 용착특성에 미치는 영향에 대한 연구가 안전성 제고 측면에서 시급한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌 파이프가 열 및 자외선 조사 조건에서 산화에 의해 나타나는 화

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hikim@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

학적 상태 변화를 확인하고 이러한 표면 산화가 파이프 용착부의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하여 소재 특성면에서 가스 수송용 폴리에틸렌 배관의 용착 특성에서 신뢰성을 향상시키는 결과를 제시하고자 하였다.

실 험

재료. 폴리에틸렌 파이프는 중밀도 폴리에틸렌으로서 TR 418Y/L [Daelim Poly, 밀도 0.938 g/cm³, melt flow rate 0.86 g/min], 고밀도 폴리에틸렌으로서 TR 480B/L [Daelim Poly, 밀도 0.954 g/cm³, melt flow rate 0.40 g/min]를 사용하였다.

표면 산화 및 용착 시편 제조. 폴리에틸렌 파이프 표면에 산화가 진행되는 정도를 열분석 방법으로 예비 실험한 결과 공기 중에서 210 °C부터 산화가 본격적으로 진행되었으므로 폴리에틸렌 파이프 시편을 공기 중 열화 온도 210 °C에서 30 분간 열처리하였고, 이를 플라스틱 파이프 내후성 시험기(UV Chamber, 380 V, 8 kw)를 이용하여 자외선에 의한 열화 조건으로 폴리에틸렌에 일반적으로 적용되는 조건으로서 45 °C에서 0~500시간 동안 자외선 조사하여 표면 산화를 유도하였다.

폴리에틸렌 파이프의 용착을 위하여 Figure 1에 나타난 바와 같이 가스 수송용 배관에서 가장 널리 사용되는 맞대기 용착(butt fusion) 방식을 적용하였다. 용착부 접합 강도 측정을 위하여 용착된 부위가 가운데 위치하도록 하여 밀링 기계 가공으로 KSM 3514:1995 규격에서 규정한 형태의 시편을 제조하였다. 맞대기 용착은 파이프의 단면을 가열한 후 용융 부위를 서로 용착하는 것으로써 열용착 연결 방법 중 가장 우수한 방법이며 용융을 시키는 온도, 용융 부위 접합 시 가해지는 압력 및 시간이 용착 결과에 중요하게 작용되는 요소들이다. 용착 온도는 210 °C, 용착 가열 유지 시간은 180초, 용착 후 냉각 시간은 1140초, 용착 압력은 34 bar를 사용하였다.

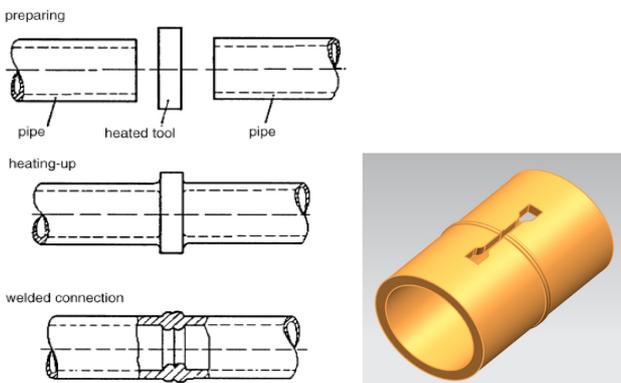


Figure 1. Butt fusion process of polyethylene pipe and preparation of specimen for measuring mechanical property of fusion part.

특성분석. 표면을 산화시킨 폴리에틸렌 파이프 시료의 화학적 성분 및 화학적 구조 변화를 살펴보기 위해 Thermo Electron사의 Nicolet 6700 적외선 분광 분석기를 사용하여 4000~400 cm⁻¹ wavenumber 영역에서 적외선 흡수 특성을 조사하였다.

고분자 수지의 산화 유도 시간(oxidative induction time, OIT)은 고분자 수지의 산화 분해에 대한 상대적인 저항 정도를 나타내는 항목이다. TA Instrument사의 시차주사 열량계를 사용하여, OIT를 측정하였다. N₂ 분위기에서 25~200 °C까지 10 °C/min 속도로 승온시킨 후, 200 °C 등온상태에서 O₂ 가스로 치환하여 산화에 따른 발열피크가 나타나는 시간을 기록하였다. 산화유도 개시점은 발열 반응에서 ISO/TR 10837에서 규정한대로 측정된 기준선과 발열 피크의 접선과의 교차점으로부터 구하였다.

용착부 접합 강도 측정을 위해 Instron사의 4484 Series Testing System 만능재료시험기를 이용하였다. 시험절차는 KS M 6259에 명시된 절차를 준수하였고 시험 속도는 10 mm/min으로 하였다.

폴리에틸렌 파이프 맞대기 용착부의 파단 후 단면은 주사 전자현미경(SEM, XL-30S FEG, Philips Co.)을 사용하여 조사하였다. 시편은 이온 코팅기(Cressington sputter coater 108, Jeol Ltd.)로 10 mA 하에서 120초간 파단면을 백금 코팅한 후 분석하였다.

결과 및 토론

폴리에틸렌 파이프 표면 산화. 공기 중 다양한 가열 온도 조건에서 폴리에틸렌 파이프에 산화 열화를 인위적으로 진행시켜 산화된 폴리에틸렌 표면의 화학적 성분 변화를 조사하기 위해 푸리에변환 적외선 분광분석을 수행하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 가열 온도가 210 °C 이상의 조건에서는 열에 의한 산화가 뚜렷이 진행되어 1680~1780 cm⁻¹ 범위에서 카보닐 그룹으로부터 기인한 특성 피크의 형성이 관찰되었다. 또한 열화 온도가 증가함에 따라 산화가 심화되면서 1680~1780 cm⁻¹에서의 흡수 피크가 더 증가하는 것이 확인되었다. 비극성 폴리에틸렌의 용착부 표면에 산화가 진행됨에 따라 카보닐 관능기와 같은 극성기의 증가로 인하여 화학적 특성이 크게 변화함을 확인할 수 있었다.

폴리에틸렌 파이프를 실제 적용하는 과정에 부합하는 산화 조건으로 공기 중 자외선에 의한 산화의 영향을 확인하기 위하여 자외선에 의한 산화 시간에 따라 폴리에틸렌의 OIT가 어떻게 변화하는지 조사하였다. OIT는 ISO TR 10837에 따라 N₂ 조건에서 25~200 °C까지 10 °C/min 속도로 승온시킨 후, 200 °C 등온 조건에서 O₂ 가스로 치환한 상태에서 발열 피크가 나타나는 시간으로 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 자외선 산화를 거치지 않은 시료는 OIT가 95.5분

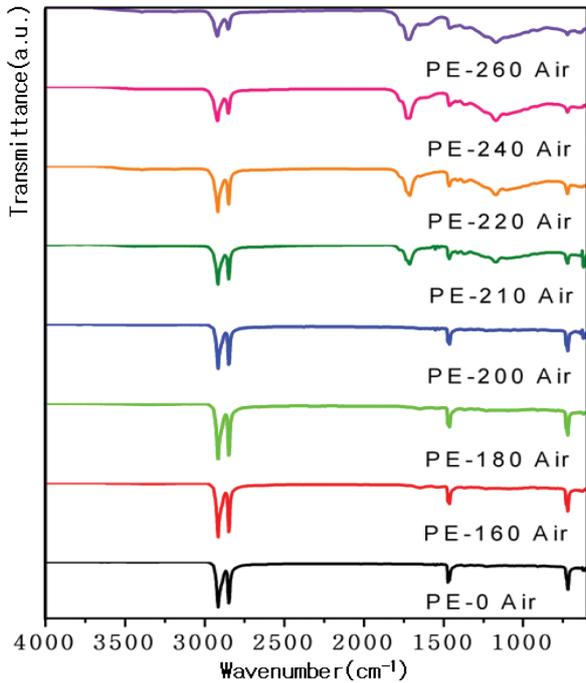


Figure 2. FTIR spectra of polyethylene pipe heat-treated at various temperatures in air.

Table 1. Variation in Oxidative Induction Time (OIT) of Polyethylene Pipe Depending on UV Exposure

Exposure time (h)	0	100	300	500
OIT (min)	95.5	40.7	20.1	7.7

으로 나타났지만 자외선 산화시간이 증가할수록 OIT가 급격히 감소하여 폴리에틸렌의 산화 안정성이 크게 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 따라서 공기 중 열 및 자외선에 의해 산화가 진행된 폴리에틸렌 파이프는 원래 처방되었던 산화방지제의 고갈에 의해 산화가 빠르게 진행되어 용착부의 화학 특성이 크게 변화하고 그 결과 용착 강도에 많은 영향을 미칠 수 있음을 예상하였다.

폴리에틸렌 파이프 용착부 접합 강도 변화. 폴리에틸렌 파이프 몸체 자체보다는 파이프를 연결한 용착 면에서의 접합 강도가 훨씬 낮으므로 폴리에틸렌 파이프 배관에서의 안전성은 용착부의 접합 강도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 폴리에틸렌 파이프를 공기 중 자외선 조사에 의해 인위적으로 산화시킨 후 맞대기 용착법으로 용착시킨 시료의 용착부 접합 강도를 자외선 조사 시간을 변화시켜가며 측정하였다. 용착부의 접합은 용융된 폴리에틸렌 수지가 용착 계면에서 상호 침투하여 사슬 엉킴이 진행될수록 최적의 용착이 이루어지고 따라서 용착 강도가 증가한다고 알려져 있다.^{4,15,16} 계면에서 진행되는 분자간 상호 침투에 의한 사슬 엉킴은 사슬의 표면 운동에 의존하므로 화학적 특성이 유사

Table 2. Variation in Fusion Strength of Butt Fusion Polyethylene Pipe Depending on UV Exposure

Exposure time (h)	0	100	300	500
Fusion strength (MPa)	16.9	15.7	14.7	13.6

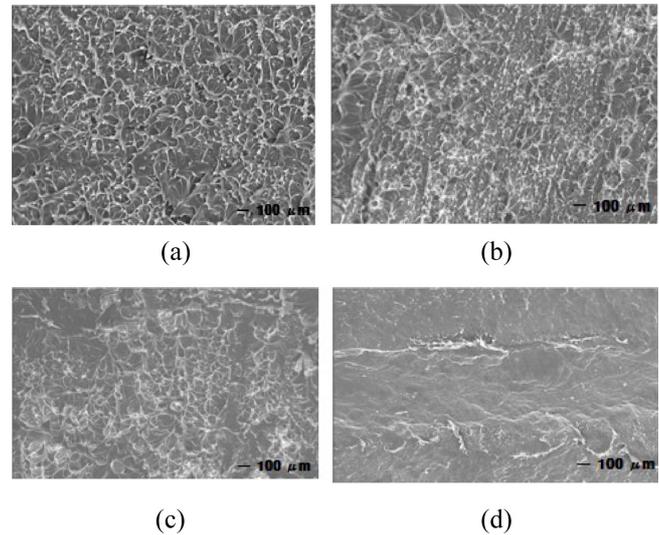


Figure 3. SEM micrographs of fractured surface of butt fusion polyethylene pipe oxidized by UV in air for (a) 0 h; (b) 100 h; (c) 300 h; (d) 500 h.

하여 상용성이 우수한 고분자 사슬의 경우 효과적인 사슬 엉킴이 가능하게 된다. 이상적인 용착은 계면에서의 사슬 엉킴 구조가 벌크에서의 상태와 구별되지 않을 때 이루어진다. Table 2에 나타난 결과를 보면 자외선 조사 시간이 증가하여 폴리에틸렌의 표면 산화가 많이 진행될수록 용착부의 접합 강도가 크게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 벌크 영역의 비극성 폴리에틸렌 수지와 용착부 표면의 산화 관능기를 포함하는 폴리에틸렌 수지간의 상용성이 저하된 결과 용융 상태에서 계면접촉이 이루어졌을 때 상호 침투에 의해 효과적인 사슬 엉킴 구조를 형성하는데 제한이 있었기 때문인 것으로 판단되었다.

폴리에틸렌 파이프 용착부의 접합 강도를 측정된 이후 파단된 용착부의 표면 상태를 주사전자현미경으로 조사하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 공기 중에서 자외선 산화를 진행시키지 않은 폴리에틸렌 파이프의 경우 파이프 용착 강도가 높게 발현되었으며 용착부가 견고하게 접합된 결과 용착 시편 파단 시 용착 부위가 늘어나면서 뜯기어 끊어지는 연성 변성 현상을 보였다. 하지만, 500시간 자외선 조사에 의해 산화가 진행되었던 폴리에틸렌 파이프의 경우에는 파이프 용착 강도가 낮게 발현되었고 용착부가 견고하게 접합되지 못하여 용착 시편 파단 시 용착 부위가 매끄럽게 떨어져 나가는 경성 변성 현상을 나타내었다. 결과적으로 폴리에틸렌

파이프의 맞대기 용착에서 고분자 수지의 표면 화학 상태가 약간 변하여도 용착부 접합 강도에 큰 차이를 초래하게 된다는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

폴리에틸렌 파이프의 표면 산화에 의해 맞대기 용착법으로 연결시킨 용착부의 접합 강도가 크게 영향을 받았다. 210 °C 용착 온도 및 장시간 자외선 조사와 같은 조건에 의해 폴리에틸렌 표면에 카보닐기와 같은 산화 관능기가 형성되었다. 폴리에틸렌의 산화도가 증가할수록 용착부 계면에서의 사슬 엉킴이 제한되어 접합 강도가 크게 감소하였으며 용착부 파단면의 형태학적 특성에서도 응력에 의한 파단면 변형이 현저히 감소하였다.

감사의 글: 본 연구는 충남대학교 2014년 CNU학술연구과제 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. L. K. Donald and L. L. Roberd, *Natural Gas Engineering Production and Storage*, McGraw-Hill, New York, 1990.
2. T. H. Striplin, *Ultrasonic Evaluation of Polyethylene Butt Fused Joint*, McElroy Manufacturing Inc., New York, 1990.
3. D. S. Rovre, D. Gueugnaut, and D. Robert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 147 (1989).
4. S. H. Kil, J. R. Kwon, and J. H. Jo, *J. Energ. Eng.*, **14**, 153 (2005).
5. E. Krempl and T. M. Miu, *J. Compos. Mater.*, **16**, 172 (1982).
6. H. W. Jun, Y. S. Kim, and S. H. Tae, *J. KIIS*, **17**, 16 (2002).
7. J. Bowman, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 674 (1997).
8. D. S. Caravaca, C. Bird, and D. Kleiner, *Insight*, **49**, 83 (2007).
9. K. Leskovics, M. Kollar, and P. Barczy, *Mater. Sci. Eng. A*, **419**, 138 (2006).
10. H. Chen, R. J. Scavuzzo, and T. S. Srivatsan, *J. Mater. Eng. Perform.*, **6**, 473 (1997).
11. L. Huo, L. F. Qi, Y. Zhang, H. Jing, and X. Yang, *J. Mater. Sci. Technol.*, **19**, 603 (2003).
12. C. B. Bucknall and P. Dumbleton, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 110 (1987).
13. R. Khelif, A. Chateaneuf, and K. Chaoui, *Meccanica*, **43**, 567 (2008).
14. J. S. Kim, Y. J. Lee, and Y. J. Oh, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, **39**, 11 (2015).
15. M. Bousmina, H. Qiu, M. Grmela, and J. E. Klemberg-Sapieha, *Macromolecules*, **31**, 8273 (1998).
16. M. R. Braga, M. Rink, and A. Pavan, *Polymer*, **32**, 3152 (1991).