

열화시간에 따른 폴리에틸렌 파이프의 기계적 물성 거동

원종일 · 최길영[†]

한국화학연구원 신뢰성평가센터

(2009년 4월 6일 접수, 2009년 5월 4일 수정, 2009년 5월 29일 채택)

Mechanical Property Behaviors of Polyethylene Pipe due to Thermal-Degradation

Jong-Il Weon and Kil-Yeong Choi[†]

Reliability Assessment Center of Chemical Materials,

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305–600, Korea

(Received April 6, 2009; Revised May 4, 2009; Accepted May 29, 2009)

초록: 신뢰성 평가 시험법인 RS M 0042에 따라, 열화시간 경과에 따른 선형저밀도 폴리에틸렌 파이프의 신뢰성 평가를 수행하였다. 열화시간이 증가함에 따라, 인장강도는 250일 열화시점까지 비례적으로 증가하였고, 경도는 비교적 미소한 증가를 보였으며, 연신율은 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 열화시간이 증가함에 따른, 결정화도의 증가와 열산화에 의한 가교밀도의 증가, 사슬 전단 및 사슬 운동성의 감소 등에 기인한 것으로 판단된다. 장기정수압시험 결과는 초기의 연성파괴에서 차후 취성파괴로 전환되는 시점이 존재함을 확인하였다. 산화유도시간 측정은 선형저밀도폴리에틸렌 파이프의 열산화 정도를 관찰하기 위해 도입되었다. 측정 결과는 250일 이후 선형저밀도폴리에틸렌 파이프에 첨가된 산화방지제가 거의 고갈되었음을 보여준다. 100 °C 열화 조건에서 산화방지제의 잔존량을 계산할 수 있는 실험식을 열화시간의 함수로 표현하여 제안하였다. 적외선분광분석 결과는 열화된 선형저밀도폴리에틸렌 파이프 표면에 카르보닐 및 하이드록실 관능기가 증가하였음을 보여준다. 이는 선형저밀도폴리에틸렌 표면의 탄화수소 그룹의 산화가 국부적으로 발생하였음을 나타낸다.

Abstract: Reliability evaluations of linear low density polyethylene (LLDPE) pipe with respect of thermal exposure time have been investigated in accordance with RS M 0042, which is a reliability standard for polymer pipe. As the thermal exposure time is prolonged, a progressive increase, until 250 days, in tensile strength and a slight increase in hardness are observed, while a proportional decrease in elongation at break is showed. These results can be explained by the increase of crystallinity, followed by the increase of crosslinking density, chain scission and the decrease in chain mobility, due to thermal oxidation as the exposure time increases. Long term hydrostatic pressure test result implies the existence of transition point from ductile to brittle fracture. Oxidation induction time (OIT) test is employed to monitor the thermo-oxidative degradation of LLDPE pipe. This result shows that after the exposure time is 250 days, the depletion of antioxidants added in LLDPE pipe occurs. An empirical equation as function of exposure time, under 100 °C thermal-degradation condition, is proposed to assess the remaining amount of antioxidants owing to thermo-oxidative degradation. Fourier transform infrared spectroscopy results show the increase of carbonyl (C=O) and hydroxyl (O-H) function groups on the surface of thermally exposed LLDPE pipe. This result suggests that the hydrocarbon groups locally undergo the oxidation on the LLDPE surface due to thermal-degradation.

Keywords: reliability, linear low density polyethylene, thermal-degradation, oxidation induction time.

서 론

폴리에틸렌(polyethylene, PE) 소재는 1930년대에 영국에서 처음으로 저밀도폴리에틸렌(LDPE)을 합성한 이후, 2차 세계대전 중 레이더 등의 군사무기의 절연 재료로 사용되면서 본격적으로 생산되기

시작하였다. 1950년대에 들어서면서 석유화학의 발달과 더불어 미국과 독일에서 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 및 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 등이 개발되면서 다양한 산업분야에 대표적인 범용수지로 적용되고 있다.^{1,2}

특히, 폴리에틸렌 파이프는 물이나 유체가 이동하는 관으로 가격적인 이점과 더불어 가혹한 외부 환경 조건에 부식 저항성이 크다는 장점과 더불어 설치 용이성, 경제성, 내환경성의 장점을 지니고 있어 플라스

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kychoi@kricr.re.kr

틱 파이프에 가장 보편적으로 사용된다.^{1,3,4} 최근 들어, 폴리에틸렌 파이프는 금속관을 대체하여 대형의 상/하수도관 및 가스관, 그리고 비교적 소형의 정수기용 플라스틱 관까지 광범위하게 사용되고 있다. 현재까지 플라스틱 파이프에 관한 연구는 파손 메커니즘(failure mechanism), 외부 환경적 효과(environmental effect), 내부 잔류응력(residual stress), 기계적 물성(mechanical property), 사용수명(operating lifetime) 등 다양한 방향으로 연구가 진행되고 있다.⁵⁻¹⁴ 특히, 폴리에틸렌 파이프의 내구성능과 관련된 물성평가는 시스템 설계 시 중요한 정보를 제공해 줄 것이다. 폴리에틸렌 플라스틱 파이프의 파손 모드를 분류하여 보면, 작용하중과 작용환경에 대하여 비교적 단기간에 안정적인 크랙 성장을 보이는 연성(ductile) 파괴와 장시간에 걸쳐 소재가 열화(degradation)된 후 급격히 크랙이 성장하는 취성(brittle) 파괴로 구분될 수 있다. 현재까지 이러한 폴리에틸렌 파이프의 파손을 미연에 방지 혹은 예측할 수 있는 신뢰성(reliability)/내구성(durability)에 관한 연구결과를 기술한 관련 문헌은 전무한 상태이다. 사용환경하에서 폴리에틸렌 파이프의 신뢰성 평가는 최초 설계 면에서나 사후 보수/유지 측면에서 매우 중요한 일이라 판단된다.

본 연구에서는 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 플라스틱 파이프의 내구성 및 신뢰성을 확보하기 위해 장기 열화(degradation)에 따른 물리적, 기계적 물성 변화를 관찰하였다. 또한, 앞에서 관찰된 열화 메커니즘을 규명하기 위하여 적외선분광분석(FT-IR), 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC)과 더불어 산화유발시간(oxidation induction time, OIT)을 측정하였다. 또한, 열화시간에 따른 선형저밀도폴리에틸렌 파이프의 파손모드를 조사하기 위해, 장기정수압 실험을 실시하였다.

실 험

재료. 본 연구에서는 한화석유화학(주)의 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE HS 1100, 밀도: 0.9 g/cc)을 사용하였다. 제공된 펠렛(pellet)을 사출-성형(injection-molding)하여 기계적 물성 측정에 필요한 수지 시험편을 준비하였다. 또한, 동일 소재로 제조된 1/4 인치 폴리에틸렌 파이프(외경: 6.4±0.04 mm, 두께: 1.1±0.05 mm) 시험편을 (주)굿센으로부터 제공받았다.

열화. 제조된 수지 시험편과 파이프 시험편을 Toyoseiki사의 gear aging oven(ACR45A)를 이용하여 열 열화 환경에 노출시켰다. 열화 조건은 RS M 0042에¹⁵ 따라, 100 °C에서 30, 100, 250 및 300일 동안 놓아두었다.

기계적 물성 측정.

인장 실험: RS M 0042에 따라 열화된 수지 시험편을 이용하여 인장시험이 수행되었다. 만능재료시험기(Instron model 5567)를 이용하여 50 mm/min의 속도로 시험하였다. 최소 5개의 시험편이 시험된 후 평균값과 표준편차 값이 표시하였다.

경도 실험: 경도 측정은 MGF사의 Shore durometer hardness를 이용하여 KS M ISO 868에 따라 진행되었다. 최소 5개의 시험편이 시험된 후 평균값과 표준편차 값이 계산하였다.

단기파괴수압 실험: RS M 0042에 따라, RA사의 내압시험기(RPCS-Master2)를 이용하여 실험하였다. 300 mm 길이의 파이프 시험편을 가지고 한 쪽을 막고 다른 한 쪽으로 압력을 부가할 수

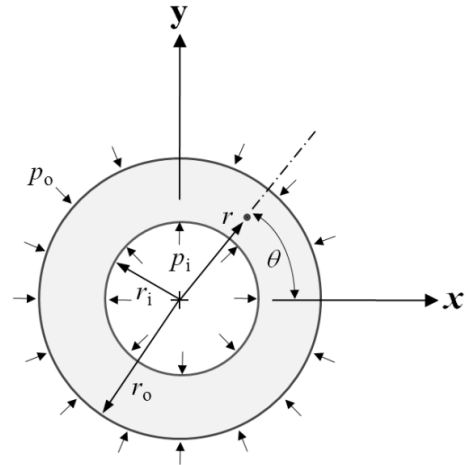


Figure 1. Schematic diagram of pressurized pipe.

있는 장치(fitting)를 한 후 파이프 내부를 물로 채웠다. 23 °C 물속에서 최소 1시간 이상 대기 후 실험을 진행하였다. 파이프가 파괴될 때까지 선형적(linear)으로 압력을 증가시켰다. 파괴시점의 수압과 시간을 기록하였다.

내압과 외압을 동시에 받으며 z축에 대칭(symmetry)인 파이프를 도식화하면 Figure 1과 같다. 여기서, θ 방향으로 작용하는, 즉 원주(circumferential)방향의 후프(hoop)응력(σ_θ)과 r 방향으로 작용하는 응력(σ_r)은 식 (1)과 같이 r의 함수로 표현된다.¹⁶ 전단응력(τ_θ)은 z축에 대칭인 관계로 존재하지 않는다.

$$\sigma_\theta = \frac{p_i r_i^2 - p_o r_o^2 - (r_i r_o / r)^2 (p_o - p_i)}{r_o^2 - r_i^2} \quad (1a)$$

$$\sigma_r = \frac{p_i r_i^2 - p_o r_o^2 + (r_i r_o / r)^2 (p_o - p_i)}{r_o^2 - r_i^2} \quad (1b)$$

여기서, $p_o = 0$ 이면 식(2)와 표현된다.

$$\sigma_\theta = \frac{p_i r_i^2 + (r_i r_o / r)^2 \cdot p_i}{r_o^2 - r_i^2} \quad (2a)$$

$$\sigma_r = \frac{p_i r_i^2 - (r_i r_o / r)^2 \cdot p_i}{r_o^2 - r_i^2} \quad (2b)$$

장기정수압 실험: 정수압 조건하의 LLDPE 파이프의 장기내압강도 실험은 RS M 0042에 준하여 수행하였다. 가속시험 조건으로 80 °C에서, 임의의 압력을 가한 후 파손시간과 파손모드를 기록하였다. 마개로부터 길이의 10% 이내에서 파손이 일어나면 그 결과는 버리고 재실험하였다.

열적 물성 측정.

TGA 분석: TA사 Q500 열중량분석기로 질소 분위기하에서 상온에서부터 600 °C까지 10 °C/min로 승온하며 측정하였다. 파이프 시험편을 이용하여 열화시간에 따른 열적 거동을 확인하였다.

DSC 분석: TA Instrument사의 시차주사열량계(TA 2910)를 사용하여 열화된 LLDPE 파이프의 녹는점(T_m)과 결정화도(χ)를 조사하였다. 약 10 mg의 샘플을 질소 분위기하에서 상온에서 250 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 각각의 열화된 시험편의 결정화도(crystallinity)는 100% orthorhombic 결정의 용해열인 293 J/g을 사용하여 계산하였다.^{17,18}

산화유도시간 측정: TA Instrument사의 시차주사열량계 DSC 2910을 사용하여, 산화유도시간(OIT)을 측정하였다. 25~180 °C까지 10 °C/min 속도로 승온시키며 N₂로 분석 후, 180 °C 등온상태에서 O₂ 가스로 바꾸어서 100분간 시험하여 발열피크 시간을 기록하였다. 산화유도 개시점(onset point)은 발열반응으로 ISO/TR 10837에 따라 측정된 기준선(baseline)과 발열피크의 접선과의 교차점으로부터 구해진다.⁴

적외선분광 분석: Thermo Electron사의 Nicolet 5700 적외선 분광 분석기를 사용하여 열화시간에 따른 화학성분 변화를 관찰하였다.

결과 및 토론

열 열화 후 기계적 특성. 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 파이프의 열화에 따른 기계적 물성 변화를 조사하였다(Table 1). 열화시간이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였는데, 250일에서 최대 26%까지 증가 후 감소하는 경향을 보였다. 반면, 연신율은 열화시간이 증가함에

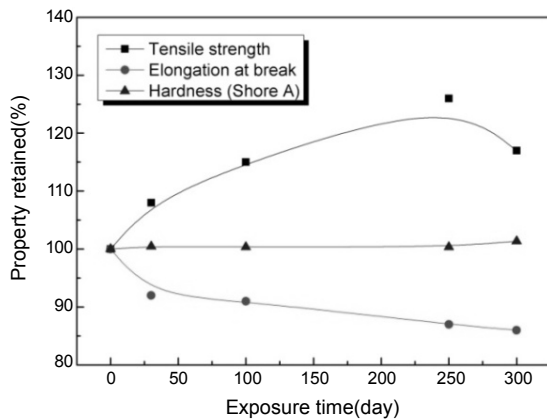


Figure 2. Mechanical properties retained vs. thermal-exposure time.

Table 1. Effect of Thermal-Degradation on Mechanical Properties

Exposure time (day)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness
0	14.6 ± 2.1	335 ± 46	56.4 ± 1.1
30	15.7 ± 2.9	309 ± 54	56.7 ± 1.0
100	16.8 ± 2.7	304 ± 54	56.6 ± 0.9
250	18.4 ± 1.9	292 ± 43	56.8 ± 0.8
300	17.1 ± 1.6	287 ± 52	57.2 ± 0.8

All specimens experienced thermal-degradation at 100 °C for a given time, according to RS M 0042.

따라 점진적인 감소를 보여 최고 14% 감소를 보였다. 열화시간에 따른 경도 변화율은 최고 1.4%로 실험오차 범위 내에서 거의 유사한 값을 유지하였다. 열화시간에 따른 기계적 물성의 변화율을 Figure 2에 나타내었다. 인장강도의 증가율이 연신율의 감소폭보다는 다소 높게 나타났다. 열 열화는 연신율의 변화보다 인장강도의 변화에 더욱 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한, 열화시간이 경도의 변화에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단된다.

앞에서 관찰된 열화시간의 증가에 따른 인장강도의 증가는 다음과 같은 두 가지 원인으로 설명될 수 있다. 첫째, 고온 열화조건에 따른 LLDPE 수지내의 결정화도 증가에 기인한다. 즉, 열화조건인 100 °C 온도는 초기에는 어닐링(annealing) 효과를 유발시켜 LLDPE의 결정화도 상승을 일으킬 수 있다. 특히, 선형폴리머의 경우, 분자 구조상 사슬 정렬에 큰 제약이 없기 때문에 결정화는 보다 용이하게 이루어진다. 분자 수준에서 생각해 보면, 온도가 증가하게 되면 분자 운동(mobility)이 증가하여 보다 쉽게 분자 사슬들이 정렬되어 결정화되고, 이에 따라 라멜라의 두께도 증가할 것이다. 이러한 결과는 분자 사슬간의 2차 결합력을 향상시켜 인장강도의 증가를 유도할 것이다.¹⁹⁻²¹ 두 번째 원인은 가교(crosslink) 밀도의 증가를 들 수 있다. 열화시간이 증가함에 따라 열에 의한 산화(oxidation)가 LLDPE의 표면에서부터 진행된다. 이러한 산화로 인하여 폴리머 사슬 주변에 자유라디칼이 생성된다. 그런 다음, 공기중의 산소와 반응하여 과산화물 및 하이드로퍼옥시드 형태의 라디칼을 형성한다. 이런 반응은 인접 사슬의 라디칼들이 서로 결합하는 가교반응을 유도한다. 이러한 가교결합은 폴리머 분자의 상대 운동을 방해하여 강도를 증가시킨다. 하지만, 이러한 가교반응은 사슬 절단(chain scission) 등과 같은 기계적 물성에 부정적인 효과를 동반하는 경우가 많다.²² 그 결과 고분자 소재는 취성화(brittle)되게 된다. 앞서 설명하였듯이 열 열화가 진행되면서 분자 사슬이 끊어져 사슬 단락(segment)의 감소를 유발하게 된다. 이는 사슬의 얽힘 밀도(density of entanglement)를 감소시킬뿐 아니라 소재의 탄성력을 크게 감소시키게 된다. 더불어 사슬 운동성이 감소하여 노치 민감도를 더욱 높일 것이다. 이러한 결과는 앞에서 관찰된 열화시간에 따른 연신율 감소의 원인으로 설명될 수 있다.

LLDPE 파이프의 열화에 따른 단기파괴수압 실험결과는 Table 2에 정리하였다. 열화 전의 LLDPE 파이프 시험편을 이용하여 파괴가 60 초~70초 사이에 일정속도로 압력을 선형적으로 증가시키며 파괴압력을 측정하였다. 그리고, 파괴시간 비교를 위해서, 열화된 파이프 시험

Table 2. Short-term Hydrostatic Pressure Test, DSC and OIT Results of Thermally Exposed LLDPE Pipe

Exposure time (day)	Failure pressure (MPa)	Failure time (s)	T_m (°C)	T_c (°C)	χ (%)	OIT (min)
0	5.6 ± 0.4	68 ± 3	125.9	107.5	39.2	50
30	6	80 ± 7	126.4	108.0	40.9	25
100	6	110 ± 8	127.2	108.4	41.7	19
250	6	201 ± 11	130.4	111.7	46.7	1.5
300	6	338 ± 19	130.3	112.3	47.5	0.5

T_m : peak melting temperature. T_c : peak crystallization temperature. χ : wt% crystallinity. OIT: oxidation induction time of thermally exposed LLDPE pipes at 100 °C. All specimens experienced thermal-degradation at 100 °C for a given time, according to RS M 0042.

편은 일정 압력을 선형적으로 증가시키다가 6 MPa에서 고정 후, 파괴 시까지의 시간을 측정하였다. 열화 전 시험편은 5.6 MPa의 내압 (internal pressure)에 약 68초 만에 파괴되었다. 열화된 파이프 시험편은 열화시간이 증가될수록 파괴시간은 점진적으로 증가하였다. 이런 결과는 앞선 열화에 따른 인장강도의 증가와 연관이 있어 보인다. 여기서, 응급되어야 할 흥미로운 사실은 250일까지 열화된 시험편에서는 연성(ductile) 파괴가 주를 이루었지만, 300일 열화된 시험편에서는 취성파괴 혹은 연성과 취성이 혼합된 파괴가 관찰되었다. 이는 열 열화가 진행됨에 따라 LLDPE 파이프 소재는 취성화되어 가고 있음을 보여준다.

RS M 0042에 따라, 선형저밀도폴리에틸렌 플라스틱 파이프의 장기정수압(long term hydrostatic pressure) 실험을 수행하였다. Figure 3에 나타난 바와 같이 플라스틱 파이프의 열화시간에 따른 파손모드를 분류하여 보면, 비교적 초기시점인 Stage I에서 보여지는 연성(ductile) 파괴, Stage II에 해당되는 취성(brittle) 파괴, 그리고 소재가 열화(degradation)된 후 급격히 크랙이 성장하는 Stage III 구분될 수 있다. 가속온도인 80 °C에서 수행된 실험결과는 처음 일정시간 동안은 부풀음과 같은 연성 파손모드가 나타났지만, 일정시간 경과 후 소재의 열에 의한 열화 및 취화(brittleness)가 진행되면서 취성 파손모드로 전환됨을 보였다. 가속시험 조건으로 80 °C에서, 임의의 압력을 가한 후 파손될 때의 파손시간과 파손모드를 기록한 결과를 Figure 4에 나타내

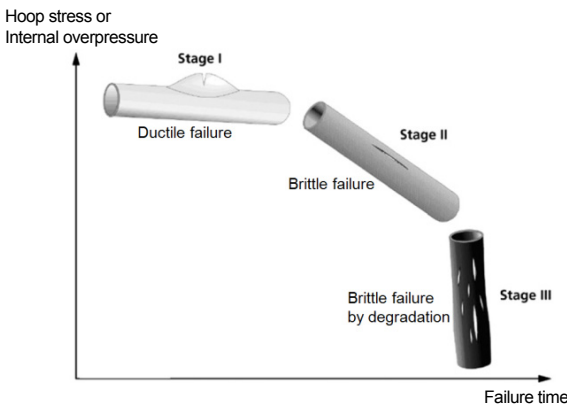


Figure 3. Schematic of failure modes for thermally exposed LLDPE pipe. ⁴

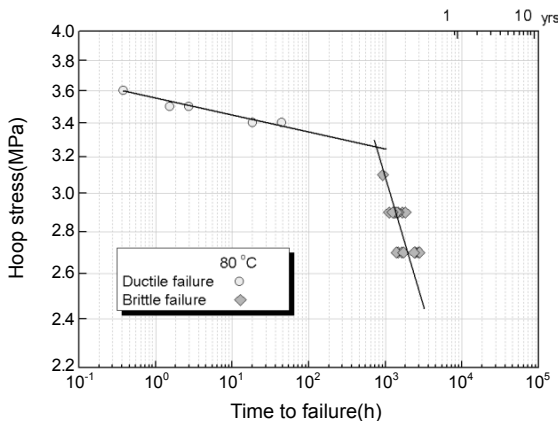


Figure 4. Long-term hydrostatic pressure test result showing hoop stress vs. time-to-failure for LLDPE pipe.

었다.

열 열화 후 열적 특성. 시차주사열량계를 이용하여 LLDPE 파이프 시험편의 열화에 따른 녹는점(T_m), 결정화온도(T_c) 및 결정화도(χ)의 변화를 관찰하였다(Table 2). 열화시간이 증가함에 녹는점, 결정화온도, 결정화도는 점진적으로 증가하였다. 300일 열화 후 녹는점과 결정화온도는 약 5 °C, 결정화도는 약 21% 정도 증가하였다. LLDPE의 경우, 분자 구조상 사슬 정렬이 용이하고 온도 증가 시 분자운동도 자유롭다. 여기서, 열화온도인 100 °C는 LLDPE 파이프의 결정화온도 (~107 °C)를 고려해 볼 때, 결정화도(χ) 상승을 유발시키는 좋은 어닐링 환경으로 작용하는 것으로 보인다. 따라서, 이러한 결정화도 증가는 열화된 시험편에서 관찰되는 인장강도 증가의 주요 원인으로 판단된다.

응급되어야 할 중요한 점은 열화 후 시험편에서는 융점을 나타내는 주요 피크 이외 90–118 °C 부근에 추가적인 흡열(endothermic) 피크가 관찰된다. 참고문헌에²³ 의하면, 큰 주요 흡열피크(T1으로 명명)는 큰 분자량을 가진 폴리머 사슬의 결정화에 의한 것인 반면, 비교적 작은 추가적인 흡열피크(T2로 명명)는 작은 분자량을 가진 폴리머 사슬의 결정화에 의한 것으로 설명된다. 특히, T2 흡열은 계면 결정(interfacial crystal) 혹은 전이층(transition layer)에 기인한 것으로 본다. 이러한 T2 흡열피크는 열화에 의한 중간 결정상(crystal phase)의 생성을 의미한다. 특히, 115 °C 부근에 관찰되는(Figure 5에 화살표로 표시) 흡열피크는 중간 결정상의 존재함을 나타낸다.²³ 열화 후, 하나 이상의 결정상이 존재하게 되며, 열화 이후 생성된 결정상은 열화 전 존재하던 결정상보다 열적 안정성이 낮은 것으로 판단된다.

Figure 6은 열화시간에 TGA 결과로서 각각의 시험편의 열분해 거동을 보여준다. 열화시간이 증가함에 무게가 감소하는 시점이 증감함을 관찰할 수 있다. 이는 열화가 진행됨에 따라 분자사슬간에 가교 결합이 발생하여 수평균분자량(M_n)이 증가한 것으로 보인다. 하지만, 이러한 가교밀도의 증가가 열화된 시험편에서 보여지는 인장강도의 증가에 주는 영향은 적어 보인다. 인장강도 증가의 주요 원인은 열화시간의 증가에 따른 결정화도의 증가로 판단된다. 다시 말해, 열화시간 동안 충분한 결정화도의 증가가 이루어지고, 그 이후 계속되는 열화 환경에 의해 결정화되지 못한 비정질(amorphous) 부분에서 산화로 인한 사슬 절단과 가교 반응이 발생하는 것으로 보인다.

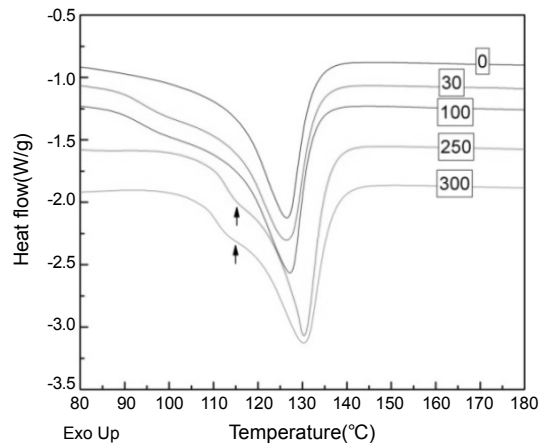


Figure 5. DSC spectra of thermally exposed LLDPE pipe on the melting curve.

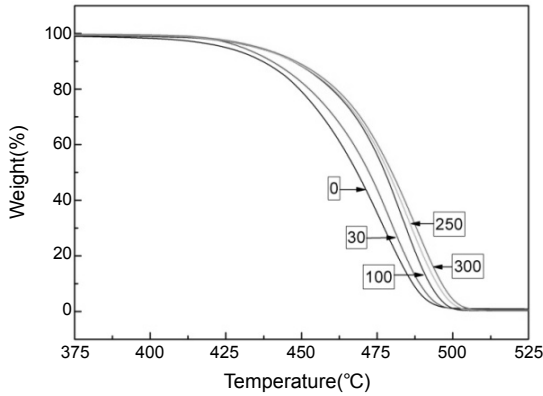


Figure 6. TGA spectra of thermally exposed LLDPE pipe.

LLDPE 시험편의 열 산화 저항성을 확인하기 위해 열화시간에 따른 파이프 시험편의 산화유도시간(OIT)을 측정하였다. 180 °C에서 산소(O₂) 환경에서 측정한 OIT 실험 결과, 열화 전 시험편은 50분에 발열 피크가 나타났다. 그리고 30, 100, 250, 300일 열화된 시험편의 경우에는 각각 25, 19, 1.5분과 30초쯤에서 발열피크를 확인할 수 있었다(Table 2). 산화유도시간은 폴리에틸렌계 수지의 산화 안정성을 평가할 수 있는 중요 지표로서, LLDPE 파이프 시험편의 열화에 따른 산화방지제의 고갈(depletion) 정도를 모니터링할 수 있는 분석기술이다.⁴ 확인 결과, 본 연구에 사용된 LLDPE 파이프에는 octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamate와 tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate 등 두 가지 산화방지제가 사용되었다. Figure 7에는 RS M 0042에 따라 100 °C에서 열화된 파이프 시험편의 OIT 값을 열화되지 않은 초기 파이프의 OIT 값에 대한 퍼센트 값으로 표현하였다. 열화시간이 증가함에 따라 OIT 값은 비선형적으로 급격히 감소하다가 산화방지제의 95%가 소실된 시점에서는 완만한 감소 경향을 보인다. 250일 열화 경과 후 산화방지제는 거의 고갈되는 것으로 판단된다. 이러한 산화방지제의 고갈은 급격한 기계적 물성의 저하를 초래한다. 250일 이후 300일 열화된 시험편에서 인장강도의 감소는 산화방지제 고갈에 의한 물성 감소를 잘 설명해 준다.

본 연구에서 수행된 100 °C에서 열화된 LLDPE 파이프 시험편의 열화시간에 따른 산화방지제의 잔존량을 예측할 수 있는 수식을 지수함수의 형태로 표현하였다(Figure 7). 이를 이해가 쉬운 일차함수로 표현하기 위해, OIT 값에 자연로그(ln)를 취해 표현하면 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln(\text{OIT}) = A_{100} \cdot t + \ln(\text{OIT}_i) \quad (3)$$

여기서, OIT는 열화시간(*t*)에 따른 OIT값, A₁₀₀은 100 °C에서 열화된 LLDPE 파이프 시험편의 산화방지제의 감소비율, OIT_i는 초기 열화 전의 OIT값(*t*=0)을 나타낸다. OIT 값에 자연로그를 취한 그림은 Figure 8과 같다. Figure 8에 제안된 식에 의하면, 100 °C에서 LLDPE 파이프 시험편을 열화시킬 경우, 7740시간 이후에는 산화방지제가 전혀 존재하지 않음을 알 수 있다.

열 열화 후 적외선분광 특성. 열화 전·후 시험편의 특성 피크를 비

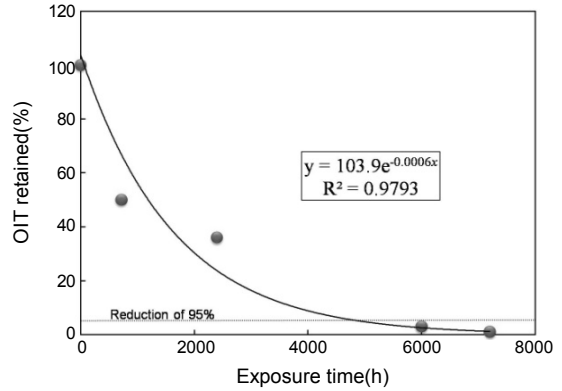


Figure 7. OIT data expressed as percentage of initial OIT value of thermally exposed LLDPE pipe: Exponential fit to the data was plotted for 100 °C and the following equation and regression coefficient were obtained ($y=103.9e^{-0.0006x}$; $R^2=0.9793$).

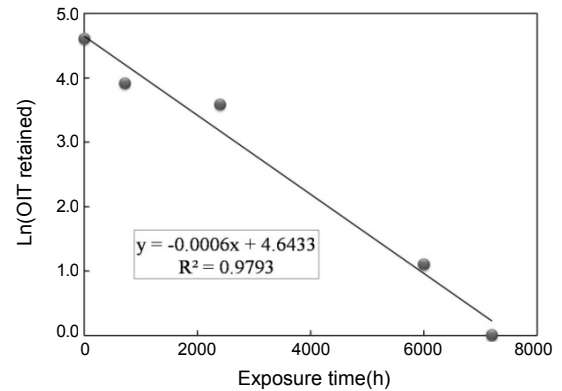


Figure 8. Logarithmic plot of OIT data of thermally exposed LLDPE pipe: Linear fit to the data was plotted for 100 °C and the following equation and regression coefficient were obtained ($y=-0.0006x+4.6433$; $R^2=0.9793$).

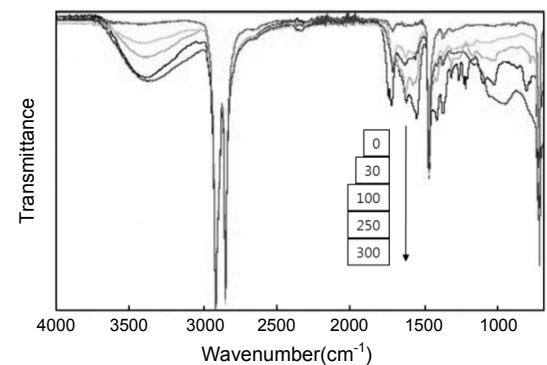


Figure 9. FT-IR spectra of thermally exposed LLDPE pipe.

교하기 위하여 적외선분광분석을 수행하여 Figure 9에 나타내었다. 모든 시험편에서 C-H stretching (2900 cm⁻¹) 그리고 CH₂ deformation bending (1460 cm⁻¹) 및 CH rocking bending (717 cm⁻¹) 등을 나타내는 피크가 관찰되어 소재가 폴리에틸렌임을 확인하였다. 열화시간이 증가함에 따라 카르보닐(carbonyl) 그룹(e.g., acid, ketone, aldehyde, ester, lactone, α-,β-unsaturated ketone)으

로부터 기인한 1680–1780 cm^{-1} 범위의 특성피크의 변화가 관찰되었다. 즉, LLDPE 파이프의 열 산화(oxidation)는 카르보닐(-C=O) 관능기의 증가를 유발시킨다. 이러한 관능기 생성은 열화 정도를 정량화할 수 있는 지표로 사용되고 있다. 열화 정도의 차이는 열화로 인한 카르보닐 그룹의 스트레칭-진동(stretching vibration)과 관련된 쌍극자 모멘트에서의 변화를 감지함으로써 측정할 수 있다. 추가적으로, 히드록실 그룹으로부터 유래한 O-H 본드에 해당하는 3200–3400 cm^{-1} 범위에 넓은 피크가 관찰된다. 이들 피크는 열화시간이 증가함에 따라 비례적으로 증가하는 경향을 보인다. 이런 결과는 LLDPE 파이프 시험편 표면에 존재하는 탄화수소 그룹이 열에 노출됨에 따라 열화되었음을 증명한다. 이러한 열화현상은 초기에는 파이프 표면에 국부적으로 발생하다가 시간이 지날수록 내부로 전파되며 전반을 열화시킨다.

결 론

선형저밀도폴리에틸렌 파이프의 열화에 따른 신뢰성 평가를 수행하여, RS M 0042에 제시된 모든 물성 기준을 만족하는 것을 확인하였다. 열화시간의 증가에 따른 인장강도의 증가의 주요 원인은 선형폴리에틸렌 수지내의 결정화도의 증가에 기인한다. 열화조건인 100 $^{\circ}\text{C}$ 온도는 어닐링 효과를 발생시키는 것으로 보이며, 이로 인한 결정화도(χ)의 증가가 발생하였다. 지속적인 열화환경에 노출은 사슬 절단과 사슬 운동성을 감소시켜 소재의 취성화를 유도한다. 이러한 열화시간에 따른 소재의 취성화는 연신을 감소의 원인으로 설명된다. 장기정수압 실험 결과는 열화시간의 증가에 따라 초기의 연성과파괴에서 취성과파괴로 전이되는 것을 명백히 보여준다. 시차주사열량계와 열중량분석 등의 열분석을 통하여, 열화시간의 증가에 따라 결정화도가 증가하고, 계속되는 열화환경에 의해 결정화되지 못한 비정질 부분에서 산화로 인한 사슬 절단과 가교 반응이 발생하는 것으로 판단된다. 열 산화 저항성을 보여주는 산화유도시간 측정 결과는 250일 열화 후에는 첨가된 산화방지제가 거의 소실되는 것으로 보인다. 열화된 시험편에 대한 적외선분광 분석은 열 산화로 인한 카르보닐(-C=O) 및 히드록실(O-H) 관능기의 증가를 보여준다. 이런 결과는 파이프 시험편 표면에 존재하는 탄화수소가 열에 의해 열화되었음을 나타낸다.

참 고 문 헌

1. M. Raynaud, "A view of the European plastic pipes market in a global scenario", *Proc. Plast. Pipes XII*, Milan, Italy (2004).
2. R. H. Boyd, *Polymer*, **26**, 323 (1985).
3. R. K. Krishnaswamy, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 516 (2007).
4. E. M. Hoang and D. Lowe, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1496 (2008).
5. U. Andersson, *Proc. Plast. Pipes XI*, 311 (2001).
6. M. Ifwarson and K. Aoyama, *Proc. Plast. Pipes X*, 691 (1998).
7. T. S. Gill, R. J. Knapp, S. W. Bradley, and W. L. Bradley, *Plast. Rubber Compos.*, **28**, 309 (1999).
8. J. P. Dear and N. S. Mason, *Polym. Polym. Compos.*, **9**, 1 (2001).
9. J. Hassinen, M. Lundback, M. Ifwarson, and U. W. Gedde, *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, 261 (2004).
10. J. P. Dear and N. S. Mason, *Proceedings of IMechE 220 Part L: J. Materials: Design and Applications*, 97 (2006).
11. X. Colin, L. Audouin, J. Verfu, M. Rozental-Eveque, F. Martin, and F. Bourguine, *Proc. Plast. Pipes XIII*, 1 (2006).
12. E. Kramer, A. G. Oertli, and G. Markus, Patent WO 03/064511 A2 (2003).
13. T. H. Ho, P.-M. Cham, D. Shramm, and K. Sehanobish, Patent WO 2005/056657 A2 (2005).
14. J.-I. Weon, Y.-K. Chung, S.-M. Shin, and K.-Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **28**, 309 (1999).
15. "Tubing for Water Purifier", RS M 0042 (2008).
16. R. G. Budynas, *Advanced Strength and Applied Stress Analysis*, 2nd edition, McGRAW-HILL, 1999.
17. W. Qiu, J. Sworen, M. Pyda, E. Nowak-Pyda, A. Habenschuss, K. B. Wagener, and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **39**, 204 (2005).
18. L. Ragnarsson and A.-C. Albertsson, *Biomacromolecules*, **4**, 900 (2003).
19. W. D. Callister, *Materials science and engineering*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
20. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
21. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd Edition, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
22. H. R. Allcock, F. W. Lampe, and J. E. Mark, *Contemporary Polymer Chemistry*, 3rd Edition, Pearson Education Inc., 2004.
23. S. Watanabe, N. Sano, I. Noda, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 3385 (2009).