Journal of Radiation Industry 15 (2) : 125 ~ 130 (2021) https://doi.org/10.23042/radin.2021.15.2.125

방사선에 의해 제조된 폴리에틸렌/폴리우레탄 블랜드의 고온 내열성 및 기계적 특성

박종석[1,*] · 이장건[1] · 김동섭[2] · 정성린[1] · 최재학[2] · 노영창[3]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소, [2]충남대학교 유기재료공학과, [3]이비테크(주)

High Temperature Heat Resistance and Mechanical Properties of Polyethylene/Polyurethane Blends Prepared by Radiation

Jong-Seok Park[1,*], Jang-Gun Lee[1], Dong-Sub Kim[2], Sung-In Jeong[1], Jae-Hak Choi[2] and Young-Chang Nho[3]

[1]*Korea Atomic Energy Research Institute, Advanced Radiation Technology Institute, 29 Geumgu-gil, Jeongup-si, Jeollabuk-do 56212, Republic of Korea*
[2]*Department of Polymer Engineering, Chungnam National University, Daehak-ro 99, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea*
[3]*EB Tech Co., Ltd. 170-9, Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34028, Republic of Korea*

Abstract - Polymer blending is a technology that physically/chemically mixes two or more polymer blends to improve light weight, strength, impact resistance, chemical resistance, ozone resistance, and flame retardancy than conventional single polymers. In this study, the polymer composites prepared by radiation crosslinking technology with polyurethan (PU) and clay were performed to improve the heat resistance of polyethylene (PE). The interfacial adhesion between hydrophobic PE and hydrophilic PU was improved due to the addition of a compatibilizing agent, and the clay having a plate-like structure has improved mechanical properties by enhancing the filling effect. As a result of thermal stability evaluation at 150°C, pure HDPE showed a shrinkage of about 24%, whereas HDPE/PU blend (HEU5R3 0) mixed with PU showed a shrinkage of about 5%, resulting in a thermal stability increase of about 5 times. In addition, the heat shrinkage of the HDPE/PU blend (HEU5R3100) irradiated with a 100 kGy is less than 2.5%, indicating a sharp increase in thermal stability.

Key words : Polymer blending, Radiation crosslinking, Polyethylene, Polyurethane, Heat resistance

서 론

고분자 블랜드는 2개 이상 고분자의 혼합물을 지칭하며, 고분자 블랜딩 기술은 고분자 블랜드를 물리/화학적으로 혼합하여 기존 단일 고분자보다 경량, 강도, 내충격성, 내화학성, 내오존성, 난연성 등의 향상을 목적으로 하는 고분자 가공 기술을 의미한다(Barick *et al*. 2010; Xu *et al*. 2014; Jia *et al*. 2015). 고분자 블랜딩 기술의 핵심은 고분자 블랜드의 상

* Corresponding author: Jong-Seok Park, Tel. +82-63-570-3067, Fax. +82-63-570-3079, E-mail. jspark75@kaeri.re.kr

용성으로, 균질하게 혼합되지 않은 고분자 블랜드는 계면 접착력의 저하로 인하여 물성의 향상을 기대할 수 없으며, 심지어 단일 고분자보다 오히려 저하되는 물성을 나타내기도 한다(Maji *et al*. 2010; Aurillia *et al*. 2011). 하지만, 상용성 고분자 블랜드는 분산성 향상으로 계면 접착력이 촉진되기 때문에 기계적, 열적 특성을 기대할 수 있다(Bajsic *et al*. 2014; Jeong *et al*. 2017).

폴리에틸렌(polyethylene, PE)은 가볍고 강도, 내화학성, 절연성, 내후성, 가공성이 우수하고 가격이 저렴하기 때문에 전선 케이블, 와이어, 파이프뿐만 아니라 일상 생활의 다양한 플라스틱 제품으로 사용되고 있다(De Faria *et al*. 2015; Li *et al*. 2019). 하지만, 내열성이 떨어져 100°C 이상의 고온에서는 열수축 현상 발생과 기계적 물성이 저하되는 문제점을 가지고 있다(Kim *et al*. 2010).

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 분자 사슬 내에 우레탄 결합(-NHCOO-)을 골격으로 하며 우수한 탄성체 성질뿐만 아니라 고온/저온 특성, 내화학성, 내마모성, 내구성이 우수하여 건축, 자동차 등 산업용 소재부터 각종 생활용품 소재로 다양하게 사용되고 있다(Kim and Kim 2002; Hayashi *et al*. 2005; Duong and Buford 2006; Zia *et al*. 2007; Tanobe *et al*. 2009; Kim and Lee 2012; Simon *et al*. 2013; Jeong *et al*. 2017).

고분자의 전자선 가교 방법은 고분자 재료에 전자선을 조사하면 분자 사슬에 라디칼 형성을 유도하여 분자 구조 내 가교 구조를 형성하는 방법으로 가교제나 개시제 사용 없이 고체나 상온에서도 가교 반응이 가능하며 가교밀도가 균일한 장점을 가지고 있다(Park *et al*. 2016; Jeong *et al*. 2017; Park *et al*. 2017).

점토(clay)는 판상 구조를 가지고 블랜딩 과정에서 고분자와의 접촉면적이 넓어서 충진 효과를 높일 수 있어 적은 양으로도 고분자 복합체의 기계적 물성과 내열성을 향상시킬 수 있다(Choi and Chung 2008).

본 연구에서는 PE의 내열성 향상을 위해 방사선 가교 기술과 PU, clay를 이용하여 제조한 고분자 복합체의 고온 특성에 관한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용된 PE는 롯데케미칼의 High density polyethylene (HDPE) 5305E (Lotte chemical Co., Ltd., Yeosu, Korea) 제품을 사용하였고, PU는 송원산업(Songwon Industrial Co., Ltd., Ulsan, Korea)의 P-7185A 제품을 구입하여 사용하였다. Clay는 Min-U-Gel® 400 (Floridin Industrials, Inc. Quincy, USA)을 사용하였으며, 가교 촉진제로 trimethylpropane trimethacrylate (TMPTMA) SR-350을 Sartomer (Pennsylvania, USA)에서 구입하였다. 상용화제 Sukorez®(SU-640, Su)은 코오롱인더스트리(Gumi, Korea)에서 구입하였다.

2. 고분자 복합제 제조

High Density Polyethylene (HDPE)를 Brabender mixer (Brabender D-47055, Brabender, Duisburg, Germany)를 이용하여 180°C에서 20분 동안 170 rpm의 조건으로 Table 1의 조성으로 제조하였다. 혼합된 시료는 190°C에서 30 MPa의 조건으로 15분 동안 hot press를 이용하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 가교를 위해 2.5 MeV 전자선 가속기를 이용하여 16 mA에서 25 kGy·cycle^{-1}의 조건으로 50, 75 및 100 kGy를 조사하였다.

3. 특성 분석

3.1. 가교율 측정

전자선을 이용하여 가교한 고분자 복합소재의 가교율을 측정하기 위해 Soxhlet 추출법을 통해 가교율을 측정하였다. 시료의 무게를 측정한 후 xylene에 담지하여 140°C에서 8시간 동안 가열 후 진공 오븐을 이용하여 12시간 동안 건조하여 시료의 무게를 측정하였다.

$$\text{가교율}(\%) = (\text{반응 후 무게} / \text{반응 전 무게}) \times 100$$

3.2. 인장강도 측정

복합재의 인장강도는 만능시험기(UTM, Instron 5982, Nor-

Table 1. Chemical composition of HDPE/PU/Clay composites

	HDPE (HE)	PU (U)	Sukorez® (R)	TMPTMA (T)	Clay (Cl)
HE	100 phr	–	–	–	–
HEU3R3	100 phr	3 phr	3 phr	–	–
HEU5R3	100 phr	5 phr	3 phr	–	–
HEU7R3	100 phr	7 phr	3 phr	–	–
HEU5R1	100 phr	5 phr	1 phr	–	–
HEU5R5	100 phr	5 phr	5 phr	–	–
HEU5R3T3	100 phr	5 phr	3 phr	3 phr	–
HEU5R3T3Cl5	100 phr	5 phr	3 phr	3 phr	5 phr

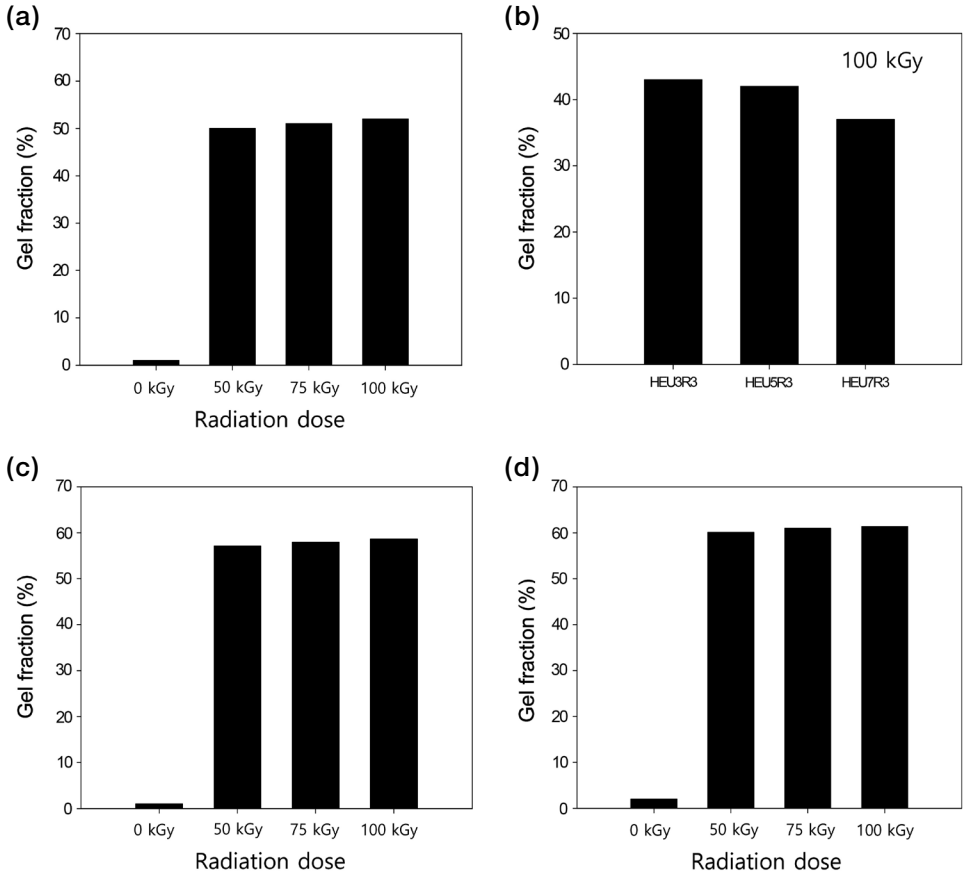

Fig. 1. Gel content of HDPE/PU composites; (a) HE, (b) HEUR3 at various content of PU, (c) HEU5R3T3, (d) HEU5R3T3Cl5.

folk, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 시료는 ASTM D638 규격에 따라 제작하였으며, 100 kN의 로드범위와 50 mm·min^{-1}의 조건으로 측정하였다.

3.3. TGA 측정

열 중량 분석기(TGA, SDT Q600, TA Instrument, New castle, USA)를 이용하여 열적 특성을 확인하였다. 10°C·min^{-1}의 승온 속도로 상온에서 600°C까지 측정하였다.

3.4. 고온 내열성 평가

고온 내열성을 확인하기 위해 샘플을 10 cm×1 cm의 크기로 제조한 후 100°C의 오븐에서 2시간 동안 보관하였다. 상온에서 1시간 방치 후 길이를 측정하여 수축율을 계산하였다.

수축율(%)
=((가열 전의 길이×가열 후의 길이)/가열 전의 길이)×100

또한, 같은 방법으로 125, 150°C에서 수축율을 계산하여 고온 내열성을 평가하였다.

3.5. 고온 인장강도

고온(125°C)에서의 기계적 물성을 확인하기 위해, 만능시험기(UTM, AG-250kNX, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D638 규격에 따라 제작하였으며, 1 kN의 로드 범위와 50 mm·min^{-1}의 조건으로 측정하였다.

결과 및 고찰

전자선을 이용하여 가교한 고분자 복합소재의 가교율을 측정하기 위해 Soxhlet 추출법을 통해 가교율을 측정하였다. 140°C의 xylene에 시료를 담지하여 8시간 동안 가열 후 건조하여 가교율을 측정하였다(Fig. 1). 순수 HDPE는 전자선 선량이 증가할수록 가교율이 증가하였다. 전자선이 조사되지 않은 시료는 xylene에 거의 녹아서 가교율이 제로에 가깝게 나타났다. 반면에 50 kGy 조사된 시료에서는 약 50% 정도의 가교율을 나타냈으며, 100 kGy의 선량에서는 약 52%의 가교율을 나타냈다(Fig. 1(a)). 전자선의 고에너지에 의하여 HDPE 주사슬의 탄소와 수소 사이의 공유결합이 절단되어 라디칼이 생성되고, 생성된 라디칼들의 결합 반응으로 가교 구조가 형성된 것으로 사료된다.

PU 함량에 따른 가교율은 3, 5, 7 phr에서 43%, 42%, 38%로 가교율이 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 1(b)). 이의 결

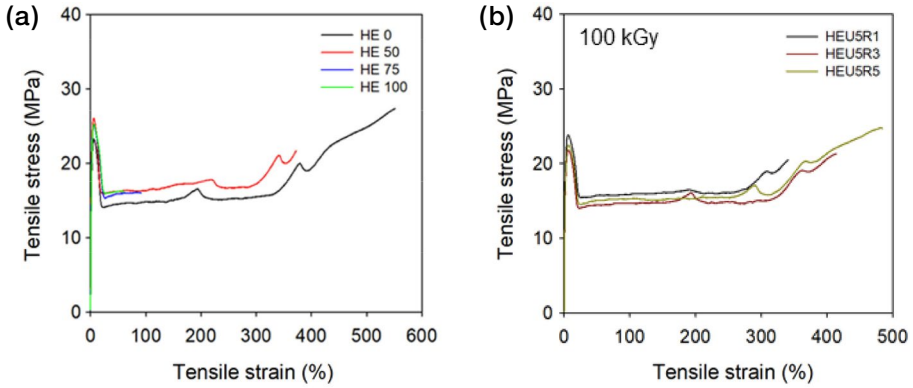

Fig. 2. Strain-stress curves of HDPE/PU blends; (a) HE at various radiation dose, (b) HEU5R at various content of compatibilizer.

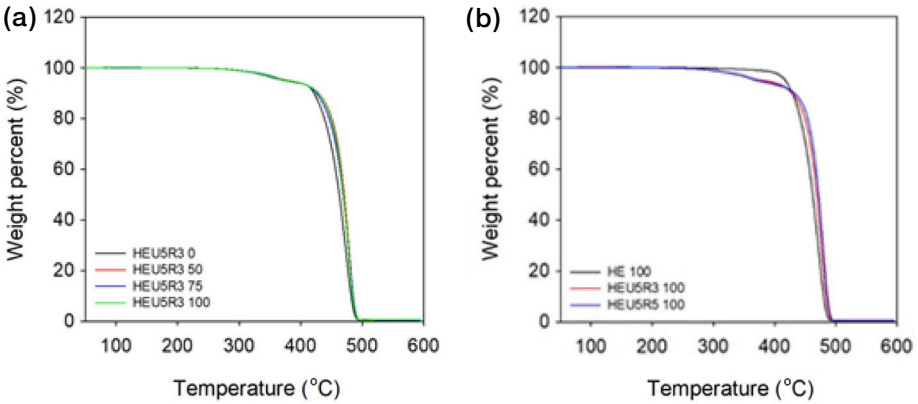

Fig. 3. TGA curves of HDPE/PU blends; (a) HEU5R3 at various radiation dose, (b) HEU5R at various content of compatibilizer.

과는 상용화제에 의한 PE와 PU의 상용성 향상으로 그라프팅 반응이 진행되어 PE의 가교 반응이 저하된 것으로 사료된다.

가교 촉진제로 사용된 TMPTMA를 3 phr 첨가하여 전자선 선량에 따른 가교율을 확인하였다(Fig. 1(c)). Fig. 1(a)와 같이 전자선을 조사하지 않은 시료는 TMPTMA 첨가에도 불구하고 가교율이 제로에 가깝게 나타났다. 반면에 50, 75, 100 kGy 조사된 시료는 57~59%의 가교율을 나타냈다. 이의 결과는 Fig. 1(b)의 결과와 비교하여 TMPTMA의 첨가(3 phr)로 인하여 가교율이 약 20% 이상 향상된 결과를 나타냈다. Clay를 혼합하여 제조된 HEU5R3T3Cl5는 치료가 첨가되지 않은 HEU5R5 및 HEU5R3T3보다 높은 가교율을 나타냈다(Fig. 1(d)).

UTM 분석을 통해 전자선 조사량에 따른 인장강도를 측정하였다. HDPE의 인장강도는 24~27 MPa 정도를 나타냈으며, 연신율은 전자선 조사선량이 증가할수록 급격하게 감소되는 경향을 나타냈다. 방사선을 조사하지 않은 HDPE는 약 550% 정도의 연신율을 나타냈으나 50, 75, 100 kGy로 선량이 증가할수록 397, 98 및 72%로 연신율이 급격하게 감소하였다(Fig. 2(a)). 이의 결과는 전자선 조사에 의한 가교 구조 형성으로 분자 사슬의 운동성이 감소되었기 때문이다.

100 kGy 선량에서 상용화제가 첨가된 HDPE/PU 블랜드의 인장강도를 확인하였다. 상용화제로 사용된 Sukorez®는 hydrogenated hydrocarbon 수지로 치환족계 성분을 중합 및 수소첨가 반응을 거쳐 제조된 water-white계 수지이다. PU를 함유하지 않은 HDPE의 경우 72%의 연신율을 나타냈지만, 상용화제와 PU를 함유한 복합재는 약 260%의 높은 연신율을 나타내어 100 kGy 조사된 HPDE보다 약 3.6배 정도 향상된 결과를 나타냈다(Fig. 2(b)).

TGA를 이용하여 열적 특성을 확인하였다(Fig. 3).

HEU5R3의 경우, 350°C에서 첫 번째 분해가 일어났으며, 430°C에서 두 번째 분해가 되어 500°C에서 완전히 연소되는 것을 확인하였으며 전자선 조사선량이 증가할수록 열적 안정성이 증가하였다(Fig. 3(a)).

100 kGy로 조사한 HDPE의 경우, 약 450°C에서 분해가 시작되는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 PU가 함유된 시료의 경우 HDPE와 PU의 상용성 향상을 위해 첨가된 상용화제의 분해로 인하여 350°C에서 분해가 시작되었다. 하지만, 450°C

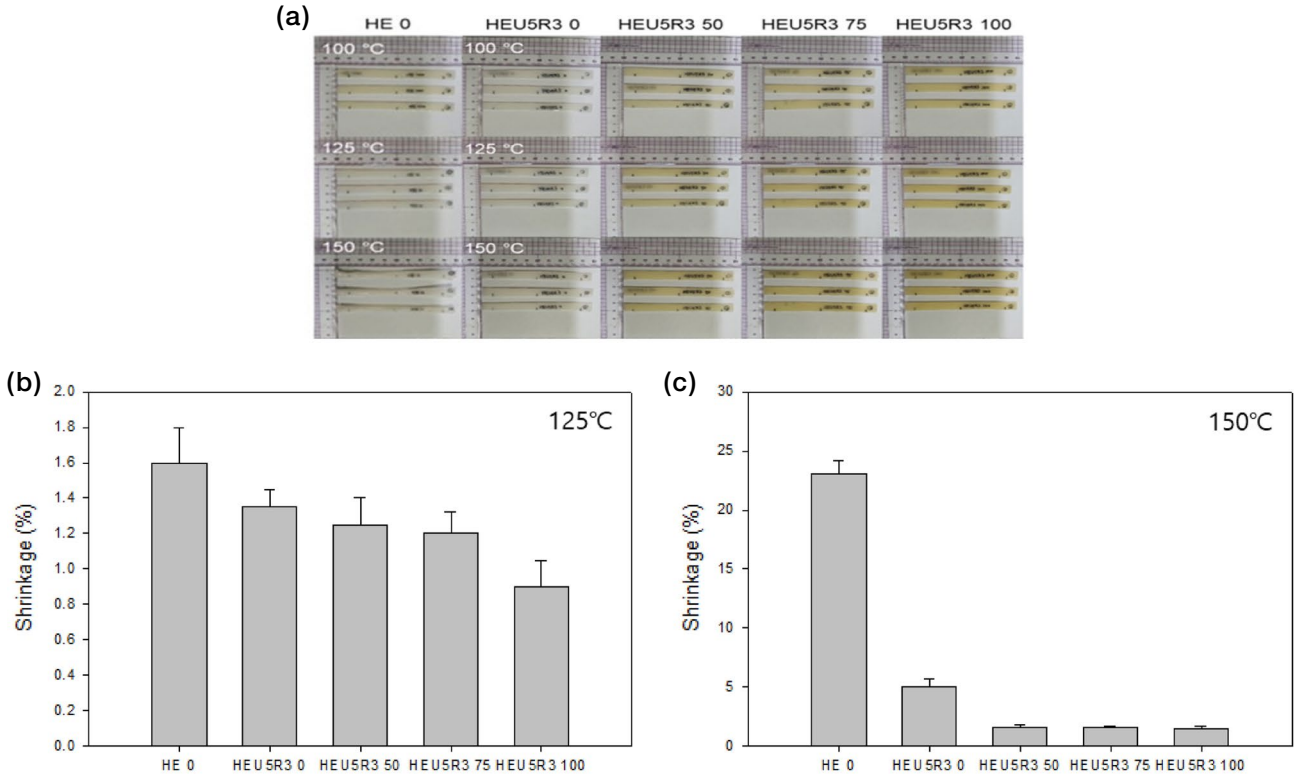

Fig. 4. (a) Thermal shrinkage images of HDPE/PU blends at 100, 125 and 150°C, (b) graph of thermal shrinkage at 125°C, (c) graph of thermal shrinkage at 150°C.

이상에서는 열 안정성이 HDPE와 비교하여 증가하였다. 이는 HDPE보다 열적 특성이 우수한 PU에 의하여 열 안정성이 향상된 것으로 사료된다. 특히, 상용화제의 함량이 3 phr에서 5 phr로 증가함에 따라 열적 특성이 증가되었는데, 이는 상용화제에 의하여 HDPE와 PU의 계면 접착력이 향상되었기 때문이다(Fig. 3(b)).

고온 내열성을 확인하기 위해 100, 125와 150°C의 오븐에서 2시간 동안 보관 후 시편의 수축율을 계산하였다(Fig. 4). 100°C에서는 시료의 수축현상이 발생하지 않았다. 125°C에서 수축율 확인 결과, 전자선을 조사하지 않은 HDPE (HE 0)의 경우 약 1.6%의 수축율을 나타냈다. 하지만 HEU5R3는 전자선 조사량이 0, 50 및 100 kGy로 증가할수록 1.37, 1.24 및 0.95%의 수축율을 나타내어 열안정성이 증가하였다. 150°C 열 안정성 평가 결과, HE 0는 약 24%의 수축율을 나타냈지만, PU가 혼합된 HEU5R3 0는 약 5% 정도의 수축율을 나타내어 열 안정성이 약 3배 정도 증가된 결과를 나타냈다. 이의 결과는 TGA 결과(Fig. 3)와 같이 상용화제에 의하여 HDPE와 PU의 계면 접착력이 증가되어 열 안정성이 향상된 것으로 사료된다. 또한 전자선 조사로 인하여 고분자 구조 내 가교 구조가 형성되어 열 수축율은 2.5% 이하로 더욱 감소하였다.

고온(125°C)에서 인장강도를 측정하였다(Fig. 5). 전자선이 조사되지 않은 HE 0는 약 1.8 MPa 정도를 나타냈으나, 100 kGy 조사된 HE 100은 약 3.8 MPa 정도를 나타내어 전자선 조사에 의한 가교 구조 형성으로 약 2배 정도 향상된 결과를 나타냈다. 또한, 100 kGy 전자선 조사선량에서 HEU5R3T3는 약 6.5 MPa을 나타냈으며, HEU5R3T3Cl5는 약 7.5 MPa로 HE 0과 비교하여 약 4배 정도 향상되었다. 이의 결과는 열적 안정성이 우수한 친수성 PU가 상용화제에 의하여 소수성 HDPE와의 계면 접착력의 향상되어 열적 특성이 향상되었으며, 판상 구조를 가진 clay의 충진 효과로 기

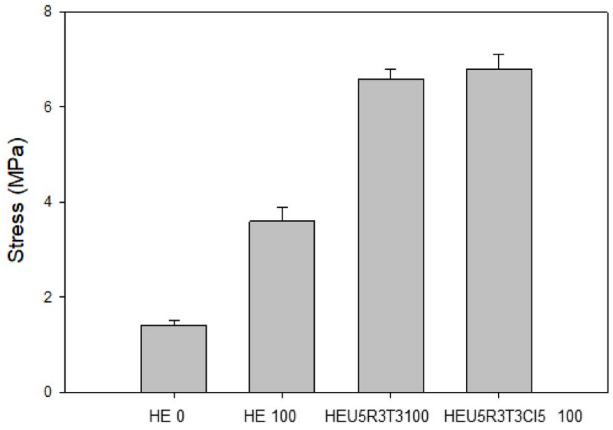

Fig. 5. Tensile strength of HDPE/PU/clay composites at 125°C.

계적 물성과 내열성이 더욱 향상된 것으로 사료된다(Choi and Chung 2008).

결 론

본 연구에서는 PE의 내열성 향상을 위해 방사선 가교 기술과 PU, clay를 이용하여 제조한 고분자 복합체의 고온 특성에 관한 연구를 수행하였다. 상용화제로 사용된 Sukorez®의 첨가로 인하여 소수성 HDPE와 친수성 PU의 계면 접착력이 향상되었으며 판상 구조를 가진 clay의 충진 효과로 기계적 물성과 내열성이 더욱 향상되었다.

사 사

이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 방사선고부가신소재개발사업(2020M2D8A1045967)으로 지원받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Aurilia M, Piscitelli F, Sorrentino L, Lavorgna M and Iannace S. 2011. Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite: the role of the interfaces. *Eur. Polym. J.* **47**:925-936.

Bajsic EG, Rek V and Cosic I. 2014. Preparation and characterization of talc filled thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. *J. Polym.* **289283**:1-8.

Barick AK and Tripathy DK. 2010. Preparation and characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites by melt intercalation technique: effect of nanoclay on morphology, mechanical, thermal, and rheological properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **117**:639-654.

Choi YS and Chung IJ. 2008. Comprehenading polymer-clay nanocomposites and their future works. *Korean Chem. Eng. Res.* **46**:23-36.

De Faria IP, Barreira Martinez ML and de Queiroz AAA. 2015. Electrical Performance Evaluation of Plasticized Polyolefin Formulation Developed for Manufacturing Surge Arresters Housings. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22**:3429-3441.

Duong HTT and Burford RP. 2006. Effect of foam density, oil viscosity, and temperature on oil sorption behavior of polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.* **99**:360-367.

Hayashi J, Yamamoto N, Horikawa T, Muroyama K and Gomes VG. 2005. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbon form K_2CO_3-treated waste polyurethane. *J. Colloid Interf. Sci.* **281**:437-443.

Jeong JO, Park JS and Lim YM. 2016. Development of Styrene-Grafted Polyurethane by Radiation-Based Techniques. *Materials* **9**(441):1-9.

Jia S, Zhu Y, Wang Z, Chen J and Fu L. 2015. Influences of PP-g-MA on the surface free energy, morphologies and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. *J. Polym. Res.* **22**:1-10.

Kim H, Abdala AA and Macosko C. 2010. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* **43**:6515-6530.

Kim HN and Lee DS. 2012. Recycling of Polyurethane Scraps. *Elastom. Compos.* **47**(2):104-110.

Kim JH and Kim SC. 2002. Controlling the morphology of polyurethane/polystyrene interpenetrating polymer networks for enhanced blood compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.* **84**:379-387.

Li D, Zhou L, Wang X, He L and Yang X. 2019. Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. *Materials* **12**(1746):3-13.

Maji PK, Das NK and Bhowmick AK. 2010. Preparation and properties of polyurethane nanocomposites of novel architecture as advanced barrier materials. *Polymer* **51**:1100-1110.

Park JS, Ahn SJ, Gwon HJ, Jeong SI, Nho YC and Lim YM. 2017. Degradation characteristics of waste polyurethane by radiation. *J. Radiat. Indus.* **11**(2):101-105.

Park JS, Lim YM and Nho YC. 2016. Radiation-Induced Grafting with One-Step Process of Waste Polyurethane onto High-Density Polyethylene. *Materials* **9**(13):1-8.

Simon D, Garcia MT, de Lucas A, Borreguero AM and Rodriguez JF. 2013. Glycolysis of flexible polyurethane waste using stannous octoate as the catalyst: Study on the influence of reaction parameters. *Polym. Degrad. Stab.* **98**:144-149.

Tanobe VOA, Sydenstricker THD, Amico SC, Vargas JV and Zawadzki SF. 2009. Evaluation of flexible postconsumed polyurethane foams modified by polystyrene grafting as sorbent material of oil spills. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**:1842-1849.

Xu Y, Chen M, Ning X and Chen XL. 2014. Influences of coupling agent on thermal properties, flammability and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic polyurethanes composites filled with expanded graphite. *Therm. Anal. Calorim.* **115**:689-695.

Zia KM, Bhatti HN and Bhatti IA. 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composite, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.* **67**:675-692.

Received: 26 May 2021
Revised: 7 June 2021
Revision accepted: 13 June 2021