*Journal of Radiation Industry* 13(3) : 295~303(2019)

Industrial Paper

# 전자선이용 가교 폴리에틸렌(PE-X) 파이프 제조기술

노영창[1,*] · 유승화[2] · 김유리[1] · 강원구[1] · 정승태[1] · 이지현[2] · 이동목[2] · 김진규[1]

[1]이비테크㈜, [2]한국생산기술연구원

# Processing Technology of Crosslinked Polyethylene (PE-X) by Electron Beam

Young-Chang Nho[1,*], Seung Hwa Yoo[2], Yu-ri Kim[1], Won-Gu Kang[1], Seung-tae Jung[1], JiHyeon Lee[2], Dong-Mok Lee[2] and Jin-Kyu Kim[1]

[1]*EB Tech Co., Ltd.170-9, Techno 2-ro, Yuseong-gu, Daejon 34028, Republic of Korea*
[2]*Korea Institute of Industrial Technology 59, Yangho-gil, Yeongcheon-si, Gyeongsangbuk-do 38822, Republic of Korea*

**Abstract - Plastic pipes are usually made by polybutylene (PB), poly(vinyl chloride) (PVC), ethylene propylene rubber (EPR), linear low density polyethylene (LLDPE), polypropylene (PP), crosslinked polyethylene (PE-X), etc. Especially PE-X pipes have toughness to withstand high temperature and high pressure, and have long-term usable features. For example, the maximum service temperature and pressure of PB are known to be 90°C and 0.4 MPa, respectively, whereas PE-X pipes withstand 110°C, and the maximum service temperature and pressure are 95°C and 0.65 MPa. PE-X has very good toughness, environmental crack resistance, slow crack grip resistance, and also has resistance to electrolysis, corrosion and chemicals. Its advantages over competing materials such as steel and copper pipes include speed and ease of installation, low cost of materials, durability and flexibility. In general, PE pipes are divided into non-crosslinked and crosslinked ones. PE-X pipes are used in large quantities in plumbing pipes that circulate hot water because of their high heat resistance, and the market is growing rapidly. The technology and status of PE-X pipe processing are discussed in this article.**

**Key words : Plastic pipe, Radiation crosslinking, Polyethylene, High density polyethylene, Electron beam**

## 서 론

파이프 제조에 사용되는 고분자로는 polybutylene (PB), poly(vinyl chloride) (PVC), ethylene propylene rubber (EPR), linear low density polyethylene (LLDPE), polypropylene (PP) 등이 있으며, 특히 crosslinked polyethylene (PE-X) 파이프는 높은 온도와 높은 압력에서도 견디는 강인성을 갖고 있고 장기 사용이 가능한 특징이 있다. 예를 들어 내열성이 우수한 것으로 알려져 있는 PB의 최대 사용 온도는 90°C, 최대 사용압력은 0.4 MPa인데 반하여 PE-X 파이프는 110°C에서도 견디고, 최대 사용 온도와 압력은 95°C, 0.65 MPa에 이른다. 그 이외에 가교구조를 갖고 있어서 환경크랙저항성(environmental crack resistance), slow crack growth 저항성을 갖고 있으며, 내전해성, 내침식성, 내약품성, 내저온성(resistance to freeze damage) 및 내마모성을 갖고 있다. 동파이프나 스텐파이프에 비하여 설치하기가 용이하고, 가격이

* Corresponding author: Young-Chang Nho, Tel. +82-42-930-7503, Fax. +82-42-930-7500, E-mail. ycnho@eb-tech.com

저렴하며, 부식이 적으며, 내구성이 우수하다. 그리고 겨울철 동파의 가능성이 적다는 특징이 있다. 이런 PE 파이프는 강관이나 주철관에 비해 강성은 낮지만 시공이 용이하고 염소에 대한 내약품성도 우수하여 시장 규모가 커지고 있다.

일반적으로 PE 파이프는 가교화되어 있는 파이프와 비가교 파이프로 나뉘며, 가교 파이프는 PE이 가교화되어 있어 화학적 안정성이 높아서 화학 물질을 이송하는 용도에 사용된다. 또한 내열성이 높아서 고온의 물을 순환시키는 배관용 파이프에도 다량 사용되고 있다. 유럽국가를 중심으로 전자선을 이용한 PE-X 파이프가 대량 생산되고 있고, 산업, 건축 분야에서 광범위하게 이용되고 있음에도 불구하고 국내에서는 관련 기술 현황 파악도 되어 있지 않아서 본 고에서는 PE-X 제조 기술 및 현황에 대해 다루고자 한다.

## PE-X 파이프 제조기술

### 1. PE-X 파이프 제조법 및 각각의 장단점

난방/급수용 PE 파이프를 제조하기 위해 PE을 가교시키면 3차원 망상구조를 가지게 되며, 높은 온도에서도 고무와 같은 탄성을 나타내면서 녹지 않는 성질을 갖게 된다 (LyondellBasell, Fig. 1).

산업적으로 PE-X 파이프 제조공정은 크게 과산화물가교법, 실란가교법, 방사선가교법, 3가지로 분류된다(Fig. 2). 각각 PE-Xa, PE-Xb, PE-Xc로 명명한다(Poschet *et al*. 1987).

과산화물가교법은 고밀도폴리에틸렌 분말과 과산화물, 산화방지제를 균일하게 혼합하고 압출기 내에서 과산화물 분해온도 이상으로 올려서 가교하는 방식이다. 일반적으로 램(ram) 압출로 수행되며, 가교는 압출기의 최종 끝단에서 이루어진다. 사용되는 PE의 분자량이 매우 높아 용융상태에서의 흐름성이 좋지 않아서 스크류방식은 거의 사용되지 못한다. 그리고 압출기 내부에 수지가 달라붙는 성질이 있어서 내부를 특수 코팅하여 사용하고, 코팅층이 벗겨지기 쉽기 때문에 자주 압출기 내부를 불소코팅 처리해야 한다. 16 mm 파이프 생산 시 압출속도는 분당 4~5 m로 매우 느리다. 반면에 가교도가 높은 특징이 있다. 가교반응 메커니즘은 우선 과산화물이 고온에서 분해되고, 분해해서 생성한 라디칼이 PE의 수소 원자를 탈리시키고, 최종적으로 PE 분자 간 결합으로 가교구조를 형성한다 (Fig. 3). 우리나라에서는 주로 과산화물 방법을 이용하고 있다 (Suyama *et al*. 1995).

2번째 가교방법으로 실란가교방식이 있는데, 이 방식은 2가지 기술로 분류된다. 첫 번째는 고밀도PE에 과산화물과 비닐실란을 혼합하고, 이 혼합물을 압출기 내에서 직접 비닐실란을 그라프트(graft) 반응시키면서 파이프를 가공하고, 최종적으로 고온의 물 또는 스팀과 접촉하여 가교하는 방식이고, 두 번째 방식은 고밀도PE에 과산화물을 개시제로 하여 비닐실란을 압출기에서 그라프트시켜, 펠릿을 만들고, 주석이 함유된 마스터배치와 그라프트 펠릿을 압출기에서 혼합하고 파이프를 성형한 다음, 고온의 물이나 스팀과 접촉시켜 가교파이프를 제조하는 방식이다(Kumar Sen *et al*. 1992).

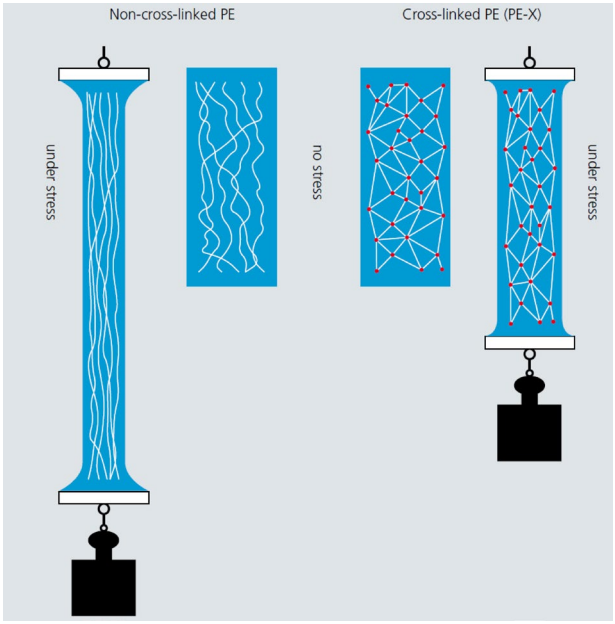



**Fig. 1.** Schematic comparison of non-crosslinked and crosslinked polyethylenes.

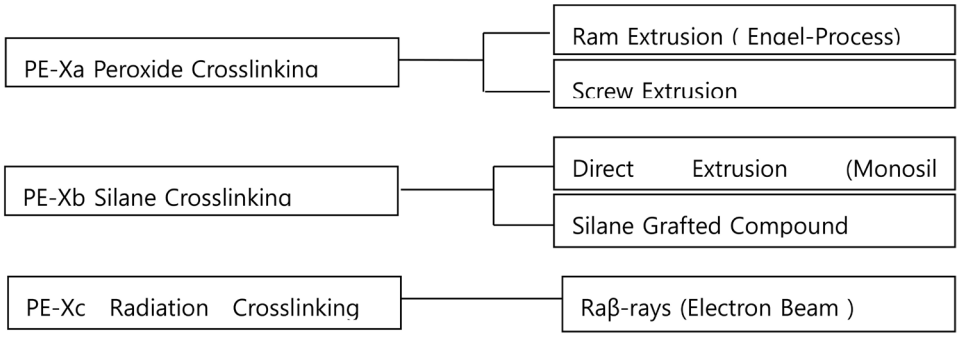



**Fig. 2.** Types of polyethylene crosslinking.

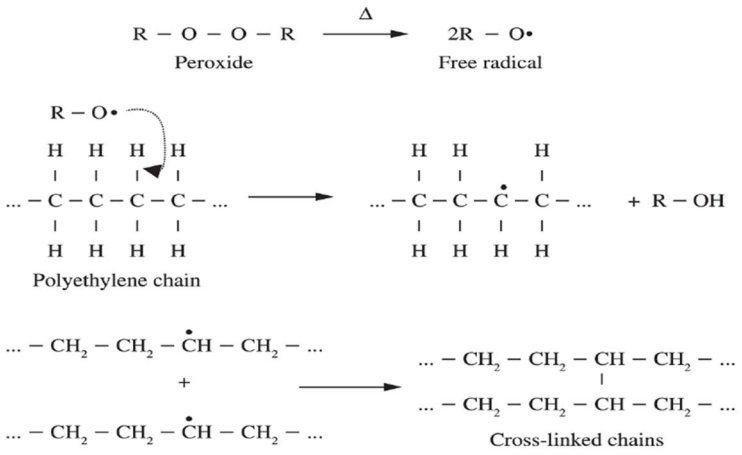



**Fig. 3.** Crosslinking mechanism of polyethylene by peroxide.

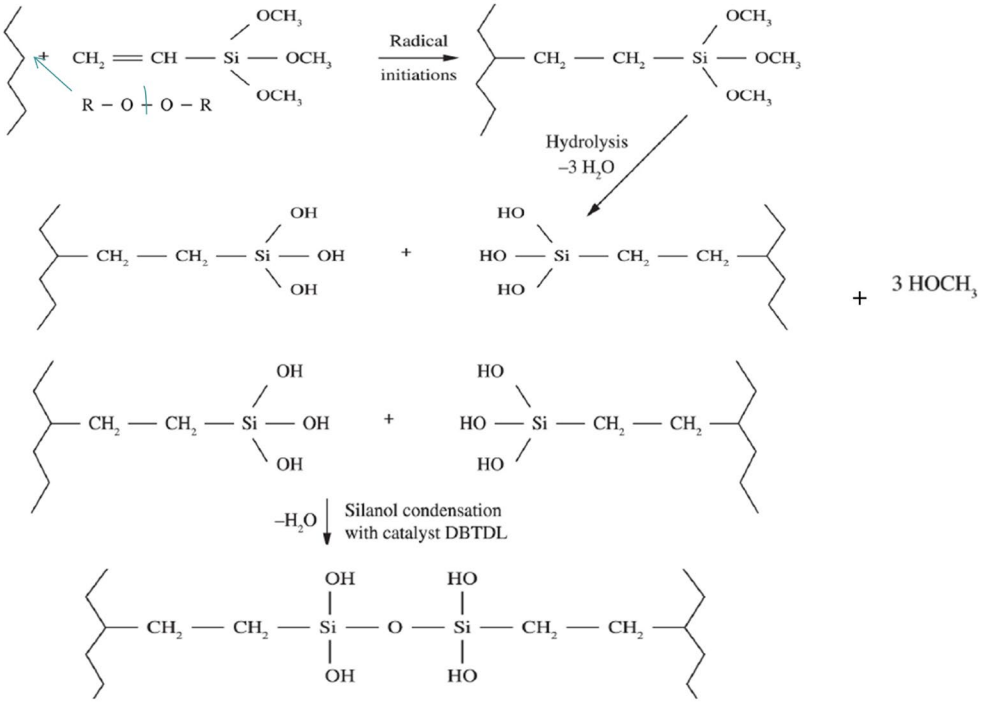



**Fig. 4.** Crosslinking mechanism of polyethylene by silane.

가교반응 메커니즘을 보면 비닐실란[-Si- $(OCH_3)_3$]이 우선 PE에 그라프트되고, 그리고 3개의 메톡시기는 가수분해하여 [-Si- $(OH)_3$]로 전환되며, 메탄올(3 $CH_3OH$)은 떨어져 나온다. 최종적으로 축합반응으로 가교반응이 진행되어 가교구조를 갖게 된다(Fig. 4).

실란가교법은 과산화물가교법보다 비교적 높은 용융지수(MFI)를 가진 PE을 선택할 수 있고, 펠릿 형태의 PE을 사용할 수 있다. 하지만 이 방법은 1차적으로 그라프트시킨 파이프를 2차적으로 고온의 수분과 접촉시켜 가교해야 하는 번거로움이 있다. 실란화합물 및 유기주석(organo tin)의 유가화합물을 사용함에도 불구하고 전 세계적으로 가장 많이 사용하는 기술이다. 우리나라의 경우, 전선 피복재 가교에 실란가교법이 이용되고 있지만, 파이프 생산에는 실란가교기술이 이용되지 않고 있다. Single screw를 이용하는 경우, 압출속도는 분당 30~35 m로 높다.

과산화물이나 실란가교법의 경우, 과산화물 분해 생성물에서 나오는 냄새가 발생하면 별도의 특수 처리단계를 거치지 않으면 안된다.

3번째 가교기술이 전자선가교기술인데, 과산화물가교법이나 실란가교법에 비하여 전자선가교법이 가지는 장점은

화학첨가제를 첨가하지 않고 전자선만 조사하여 가교시키기 때문에 냄새가 없으며, 장기 안정성이 우수하며, 신속하게 가교파이프를 생산할 수 있는 장점을 가진 반면, 단점으로는 가교시키는 데 비교적 고가의 전자선가속기가 필요하다는 점이다.

전자선 가교 파이프의 품질은 전자선 조사 후 파이프 전체의 겔화율 균질성에 크게 좌우된다. 파이프 사이즈가 큰 경우는 전자빔의 투과력 한계 때문에 부득이 감마선을 사용해야 하는 경우도 있다. 전자선으로 파이프를 조사하는 방법에는 2가지 방법이 있는데, 하나는 조사할 파이프를 양면에서 조사하는 static method이고, 다른 하나는 파이프를 회전시키면서 조사하는 dynamic method이다(Ponomarev 2016). 고밀도폴리에틸렌 파이프(밀도: 0.95 $g \cdot cm^{-3}$)를 5 MeV, 10 MeV 전자선으로 각각 회전 조사할 경우, 최대 두께는 각각 18 mm, 35 mm이다. 양면조사법은 회전조사보다 전자빔 투과도가 높아야 되기 때문에 파이프 두께(wall thickness)가 작은 것에 유리하다(3 MeV의 경우, 4 mm wall thickness). Φ110 × 10 mm 파이프를 10 MeV 전자선가속기로 처리할 경우 양면조사로 하면 선량균일도(dose uniformity)는 1.9인데 반하여 회전방법을 사용하면 선량균일도는 1.2로 향상된다(Gunthard *et al*. 2000).

전자선을 이용하여 고밀도폴리에틸렌을 가교하여 온돌파이프나 온수용 파이프에 오랫동안 사용되어 왔고, 주로 직경 40 mm, 두께(wall thickness) 4 mm 이내에 국한하여 사용되었는데, 최근에는 10 MeV 가속기를 이용하여 직경 450 mm, 두께 40 mm, 길이 12 m의 제품도 생산하기에 이르렀다.

PE-X 파이프는 주로 고밀도폴리에틸렌을 가교시켜 제조하는데, 일단 고분자가 가교되면 열가소성에서 열경화성 형태로 전환된다. 가교도는 60 이상이 요구되며, 가교도가 너무 높으면 부스러지기 쉽고, 스트레스 크랙 형성을 가져올 수 있으며, 가교도가 너무 낮으면 내열성이 낮아서 높은 온도에서 물성이 급격히 저하한다(Table 1).

산소 차단효과가 매우 높은 EVOH 또는 알루미늄 층을 PE-X 파이프에 적용하여 내구성을 높인 파이프도 생산되고 있다(Zyball 2000; Park *et al*. 2009). PE-X 파이프는 바닥 난방이나 급수시스템에 적합하고, 높은 온도와 압력(95°C, 10 기압)에서 사용 가능하다. 유럽표준으로 ISO/FDIS 15875-1 (edition 2002-11 “Plastic Pipe Systems for Hot and Cold Water Installation - Cross-linked Polyethylene (PE-X)”- Part 1,2,3,5 and 7)이 있으며, 유럽 각국은 이 규정을 따르고 있다.

파이프의 기계적 성질 이외에 냄새나 맛(taste)도 파이프 선정의 중요한 요소 중의 하나인데, 3가지 방법 공통적으로 필요한 것은 온수에 유해성분이 녹아 나오지 않으며, 파이프가 염소나 구리에 저항성을 가져야 한다.

Table 1에 PE 가교기술별 최소겔화율 및 시장 점유율을 표시하였다. 과산화물로 가교할 경우, 최소가교율은 75%, 실란가교법에서는 65%, 전자선가교법에서는 60% 이상으로

**Table 1.** Gel percent and market share of PE-Xa, PE-Xb and PE-Xc

| | PE-Xa | PE-Xb | PE-Xc |
|---|---|---|---|
| Crosslinking method | peroxide | silane | radiation |
| Minimum gel content (%) | 75 | 75 | 60 |
| Share in the world (%) | 25 | 60 | 15 |
| Share in Europe (%) | 30 | 45 | 25 |

**Table 2.** Polyethylene properties used for crosslinking

| **General** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Technology | PE-Xa Ram | PE-Xa Ram | PE-Xa, Screw Extrusion | PE-Xb, Monosil Process | PE-Xb, Monosil Process | PE-Xc, EB |
| Supply Form | Powder | Powder | Powder | Pellets | Pellets | Pellets |
| Color | Natural | Natural | Natural | Natural | Natural | Natural |
| **Physical** | | | | | | |
| Density ISO 1183 ($g \cdot cm^{-3}$) | 0.954 | 0.954 | 0.953 | 0.955 | 0.953 | 0.946 |
| Bulk density ISO 60 | 500 | 480 | 480 | 500 | 500 | 500 |
| Average particle size ISO 4610 | 750 | 850 | 850 | – | – | – |
| **Melt flow rate (MFR)** | | | | | | |
| 190°C/21.6 kg ISO 1133 | 2.0 | 3.0 | 10.0 | – | – | 8.5 |
| 190°C/5.0 kg ISO 1133 | – | – | 0.5 | 12.5 | – | 0.5 |
| 190°C/16 kg ISO 1133 | – | – | | 4.0 | 6.8 | – |
| **Mechanical** | | | | | | |
| Tensile modulus ISO 527 (23°C, v = 50 mm $min^{-1}$) MPa | 1100 | 1100 | 1100 | 1100 | 1100 | 850 |
| Tensile stress at Yield ISO527 (23°C, v = 50mm/min) MPa | 27 | 27 | 28 | 26 | 28 | 24 |
| Shore hardness ISO 88 (Shore D (3 sec)) | 65 | 65 | 64 | 62 | 62 | 62 |

규정되어 있다(Makuuchi *et al*. 2012).

전 세계적으로 실란가교법과 과산화물가교법이 많이 이용되고 있지만, 유럽 선진국에서는 가교 시 어떤 화합물도 첨가하지 않는 청정 파이프 제조에 전자선을 다수 활용하고 있다.

PE을 가교할 때 가교방법에 따라 거기에 적합한 PE을 선택하는 것이 중요하다.

과산화물가교법에 사용되는 PE은 MFI가 낮고 밀도가 높은 것이 바람직하며, 실란가교법에서는 과산화물법보다는 MFI가 높은 것이 좋다. 주로 펠릿 형태의 PE을 사용한다. 전자선가교법은 과산화물과 실란가교법의 중간에 해당하는 PE을 선택하면 무난한 것으로 알려져 있다(Table 2).

## 2. PE-X 파이프 표준

가교파이프의 국내 표준은 KS M 3357-2015에 기술되어 있고, 급수용/난방용으로 사용되는 물의 이송을 위한 건물 내의 냉수 및 온수 설비를 목적으로 PE-X로 제조한 관의 특성에 대하여 규정하고 있다.

이 표준은 '차단층의 유무와 상관없이 적용할 수 있고, 빛의 투과와 기체의 확산을 방지하거나 획기적으로 줄이기 위해 얇은 차단층이 플라스틱 관으로 설계되어 있는 경우, 설계 응력 요구조건은 기본 고분자(PE-X)와 완전히 일치하여야 한다'라고 기술하고 있다.

PE의 가교법으로 과산화물, 실란, 전자선, 아조화합물이 포함되어 있고, PE의 과산화물 가교를 위해 요구되는 PE의 물성을 기술하고 있다.

KS M 3357-2015에는 기술된 관의 평균 바깥지름($d_{em}$)과 관벽 두께($e_{min}$)를 Table 3에 표시하였고, 허용 관벽 두께를 Table 4에 표시하였다.

가교 파이프로 적합하기 위해서는 Tables 5, 6의 기준을

**Table 3.** Average outer diameter and wall thickness of polyethylene pipes (Unit: mm)

| Nominal size DN/OD | Nominal outer diameter, $d_n$ | Average outer diameter | | Standard dimension ratio (SDR) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $D_{em,\ min}$ | $D_{em,\ max}$ | S 6.3 | S 5 | S 4 | S 3.2 |
| | | | | Wall thickness, $e_{min}$, $e_n$ | | | |
| 12 | 12 | 12.0 | 12.3 | – | 1.3 | 1.4 | 1.7 |
| 16 | 16 | 16.0 | 16.3 | 1.3 | 1.5 | 1.8 | 2.2 |
| 20 | 20 | 20.0 | 20.3 | 1.5 | 1.9 | 2.3 | 2.8 |
| 25 | 25 | 25.0 | 25.3 | 1.9 | 2.3 | 2.8 | 3.5 |
| 32 | 32 | 32.0 | 32.3 | 2.4 | 2.9 | 3.6 | 4.4 |
| 40 | 40 | 40.0 | 40.4 | 3.0 | 3.7 | 4.5 | 5.5 |
| 50 | 50 | 50.0 | 50.5 | 3.7 | 4.6 | 5.6 | 6.9 |
| 63 | 63 | 63.0 | 63.6 | 4.7 | 5.8 | 7.1 | 8.6 |
| 75 | 75 | 75.0 | 75.7 | 5.6 | 6.8 | 8.4 | 10.3 |
| 90 | 90 | 90.0 | 90.9 | 6.7 | 8.2 | 10.1 | 12.3 |
| 110 | 110 | 110.0 | 110.0 | 8.1 | 10.0 | 12.3 | 15.1 |
| 125 | 125 | 125.0 | 126.2 | 9.2 | 11.4 | 14.0 | 17.1 |
| 140 | 140 | 140.0 | 141.3 | 10.3 | 12.7 | 15.7 | 19.2 |
| 160 | 160 | 160.0 | 161.5 | 11.8 | 14.6 | 17.9 | 21.9 |

**Table 4.** Tolerance of wall thickness of polyethylene pipes

| Minimum wall thickness $e_{min}$ | | Tolerance[a] X | Minimum wall thickness $e_{min}$ | | Tolerance[a] X |
|---|---|---|---|---|---|
| > | ≤ | | > | ≤ | |
| 1.0 | 2.0 | 0.3 | 11.0 | 12.0 | 1.3 |
| 2.0 | 3.0 | 0.4 | 12.0 | 13.0 | 1.4 |
| 3.0 | 4.0 | 0.5 | 13.0 | 14.0 | 1.5 |
| 4.0 | 5.0 | 0.6 | 14.0 | 15.0 | 1.6 |
| 5.0 | 6.0 | 0.7 | 15.0 | 16.0 | 1.7 |
| 6.0 | 7.0 | 0.8 | 16.0 | 17.0 | 1.8 |
| 7.0 | 8.0 | 0.9 | 17.0 | 18.0 | 1.9 |
| 8.0 | 9.0 | 1.0 | 18.0 | 19.0 | 2.0 |
| 9.0 | 10.0 | 1.1 | 19.0 | 20.0 | 2.1 |
| 10.0 | 11.0 | 1.2 | 20.0 | 21.0 | 2.2 |
| | | | 21.0 | 22.0 | 2.3 |

Tolerance[a] is shown as X mm, and is regulated in KS M ISO11922-1, grade V.

**Table 5.** Mechanical properties of polyethylene pipes

| Aspect | Requirement | Requirements for PE-X pipes | | | | Test method |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Internal pressure (MPa) | Temperature (°C) | Time (h) | No of specimens | |
| Creep test | No rupture in test | 12.0[a] | 20 | 1 | 3 | KS M ISO 1167-1 |
| | | 4.8 | 95 | 1 | 3 | |
| | | 4.7 | 95 | 22 | 3 | |
| | | 4.6 | 95 | 165 | 3 | |
| | | 4.4 | 95 | 1000 | 3 | |
| | | Common test | | | | |
| | | Specimen selection procedure | | [a] | | |
| | | End cap | | Shape a) | | |
| | | Orientation of specimen | | No regulation | | |
| | | Test method | | Water pressure | | |

[a]Reference: ISO/TS 15875-7.

**Table 6.** Physical and chemical properties of polyethylene pipes

| Aspect | Regulation | Requirement | | Test method |
|---|---|---|---|---|
| | | Test parameter | Values | |
| Change of length | ≤3% | Temperature | 120°C | KS M ISO 2505, method B (oven) |
| | | Test time | | |
| | | $e_n \leq 8$ mm | 1 h | |
| | | 8 mm < $e_n \leq 16$ mm | 2 h | |
| | | $e_n > 16$ mm | 4 h | |
| | | No of specimen | 3 | |
| Creep test | No rupture in test | Specimen selection procedure | [a] | KS M ISO 1167-1 |
| | | End cap | Shape a) | |
| | | Orientation of specimen | No regulation | |
| | | Test method | Water pressure | |
| | | Pressure | 2.5 MPa | |
| | | Test temperature | 110°C | |
| | | Duration of time | 8760 h | |
| | | No of specimen | 1 | |
| Gel percent | | KS M ISO 10147 | | KS M ISO 10147 |
| Peroxide | ≥70% | | | |
| Silane | ≥65% | | | |
| Electron beam | ≥60% | | | |
| Azo compound | ≥60% | | | |

[a]No regulation of collecting specimens. Reference: ISO/TS 15875-7 [2]

만족하도록 규정하고 있다.

PE 파이프의 물성을 표시하는 방법으로 자주 접하는 것이 PE80, PE100인데, 여기에서 PE80은 20°C에서 50년 사용 시 8.0 MPa의 최소필요강도(MRS, Minimum Required Strength) 값을 가지는 것을 말하며, PE100은 20°C에서 50년 사용 시 10.0 MPa의 값을 가지는 것을 말한다. MRS (아래 σ)는 다음 공식으로 계산된다(Zhang *et al*. 2016).

$$\sigma = P(d - t)/2t$$

p = internal pressure (MPa)

t = minimum wall thickness (mm)

d = mean external diameter (mm)

σ = circumferential hoop stress in wall of pipe (MPa)

PE100은 PE80보다 높은 성능의 PE을 나타내기 위해 사용되며, 장기스트레스에 잘 견딜 뿐만 아니라 크랙에 대한 저항성도 높은 PE을 나타낸다. 따라서 PE100을 이용하여 파이프를 제조하면 수지가 적게 소요되며, 더 큰 구경의 파이프를 제조할 수 있다. 또한 주어진 파이프 크기에 용액의 유량을 높일 수 있다. 더욱이 PE100을 이용하면 동일한 가동압력 하에서 PE80으로 제조한 파이프보다 파이프의 두께를 적게 할 수 있고, 유속을 높일 수 있어서 상당한 원가 절감을 가져올 수 있다.

## 3. PE-X 물성

### 3.1 PE 가교 후 물성 변화

고분자소재의 장점은 가볍지만 기계적 강도가 높고, 화학안정성이 좋아서 다방면에 사용되지만 열안정성이 금속에 비하여 낮은 단점이 있다. 고분자재료의 내열성을 높이기 위해 전자선, X-선, 감마선이 활용될 수 있지만 전자선은 처리속도가 빠르고, 청정기술이면서 제어가 정교한 특징이 있다. 단순히 전자선 흡수선량을 조절함으로써 가교도를 조정할 수 있다.

고분자는 방사선조사에 의해서 분해가 우선하는 고분자와 가교가 우선하는 고분자로 구분되며, 가교가 우선하는 고분자일지라도 가교율이 낮을 경우는 가교제(crosslinking agent)를 혼합하여 사용하는 때가 많다. PE은 방사선에 의해서 가교되는 대표적인 고분자소재 중의 하나이며, 펠릿, 분말, 필름, 성형품, 전선/케이블 등의 형태로 조사될 수 있으며, 방사선 조사에 의해 가교되면 내약품성, 내열성, 내마모성 등의 물성이 향상된다.

고밀도폴리에틸렌(Melt index: 25 g·10 $min^{-1}$, 190°C·2.16 $kg^{-1}$, 밀도: 0.953 g·$cm^{-3}$)을 이용하여 0~198 kGy까지 조사하여 겔화율, 기계적 특성 및 열적 특성을 알아봤다(Mizera *et al*. 2012).

PE 시료를 75 kGy까지 조사해도 겔이 형성되지 않는다(Table 7). 하지만 20°C, 100°C에서의 인장강도 측정치를 보면 15 kGy에서부터 강도변화(Fig. 5)를 보이고 있다(Mizera *et al*. 2012). 그 이유는 고분자가 겔은 형성은 되지 않지만 PE에 LCB (long chain branch)가 형성되어 있기 때문으로 해석된다(Sheve *et al*. 1986; Chen *et al*. 2009; Chen *et al*. 2006).

고분자에 방사선이 조사되면 저분자화합물에서와 마찬가지로 이온, 여기분자, 라디칼 등이 생성되어 복잡한 반응을 일으키지만 최종적으로는 두 종류의 변화 즉 주쇄의 분해와 주쇄간의 결합이 일어난다. 두 고분자의 중간에 형성된 라디칼이 H type으로 결합할 수도 있으며(가교구조), 고분자의 말단에 라디칼이 형성되어 Fig. 6과 같이 T type (또는 Y type, branched

**Table 7.** Gel percent of polyethylene after irradiation

| Irradiation dose (kGy) | Gel content (%) |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 15.3 | 0 |
| 30.3 | 0 |
| 45.8 | 0 |
| 73.2 | 0 |
| 111.4 | 54.8 |
| 146.2 | 56.4 |
| 183.9 | 59.7 |
| 219.6 | 65.3 |

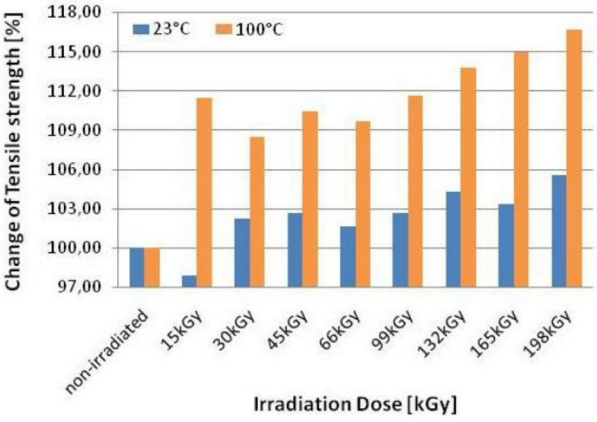



**Fig. 5.** Change of tensile strength at 23°C, 80°C after irradiation of polyethylene.

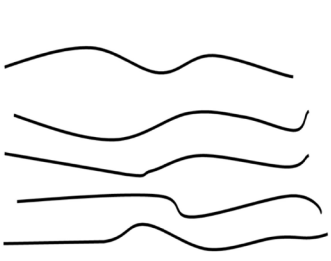
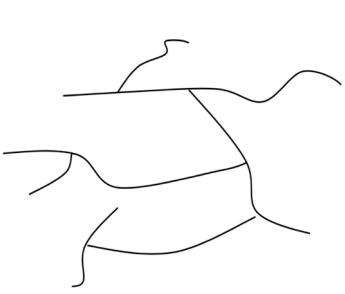
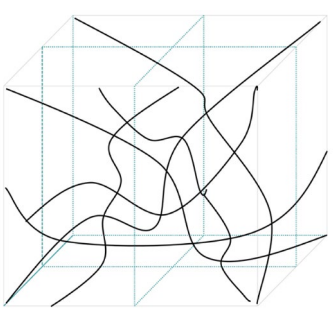
| Linear | Branched or loosely crossblinked | Tightly crosslinked |
|---|---|---|
| One-dimensional | Two-dimensional | Three-dimensional |
| One-dimensional | Flat or plane | Network |
|  |  |  |
| Poor processability | Better processability | Difficult to process |

**Fig. 6.** Molecular structure of polyethylene after irradiation.

or loosely crosslinked)도 형성될 수 있다(Wagner *et al*. 1999; Cheng *et al*. 2001; Auhl *et al*. 2004). 고분자의 겔을 형성하는 데 필요한 선량보다 적은 선량으로 조사하는 경우에는 분지(T, Y type)가 형성될 수 있다. 고분자가 분해된 후 짧은 분자쇄가 주쇄(main chain)에 결합되면 분지(branches)가 형성된다. 저선량에서 3차원 가교구조 대신에 2차원 분지구조가 형성된다( Lugao *et al*. 2000; Debras *et al*. 2006).

Fig. 5에서 전자선 조사(0~198 kGy)한 PE 시료의 인장강도를 20°C, 100°C에서 측정한 것이다(Mizera *et al*. 2012). 대체적으로 조사량이 증가함에 따라 인장강도도 비례하여 증가하는 경향을 보이며, 100°F에서 조사효과가 두드러지게 나타난다. 이것은 전자선 조사량의 증가로 PE 내에 LCB뿐만 아니라 가교구조가 형성되어 나타는 현상으로 볼 수 있다. 198 kGy를 PE 시료에 조사한 경우, 인장강도는 20°C에서는 5% 증가하였으며, 100°C에서는 15% 증가하였다.

고밀도PE의 열적 특성 변화를 TMA (thermo-mechanical analysis)를 이용하여 측정한 것을 보면, 15 kGy의 조사량으로 조사하면 연화점이 130°C에서 160°C로 높아지고, 198 kGy로 조사하면 250°C 이상으로 높아지게 된다(Mizera *et al*. 2012).

PE 시료를 157°C로 유지시킨 오븐에 넣고, 열변형률을 측정해 보면 198 kGy로 조사한 시료는 오븐에 넣기 전 형태를 유지하고, 적은 양만 변화하는 데 반하여 33 kGy 이하에서는 시료가 녹아 내리는 현상이 나타났다. 이러한 시험을 통하여 전자선조사에 의해 HDPE의 내열성이 크게 향상된다는 것을 알 수 있다.

### 3. 2 PE의 밀도와 MI가 가교에 미치는 영향

Gerald Billovits (Billovits *et al*. 2017) 등은 다양한 PE 필름에 전자선 조사하여 겔화율을 측정하였다. PE의 밀도, MFI (melt flow index)가 겔화율에 미치는 영향을 평가하기 위한 연구를 수행하였다.

전자선 조사에 의해 가교가 일어나는 것은 무정형부분에서 일어나기 때문에 결정화도가 크면 가교에 불리하다고 발표하였다. 또한 MFI가 낮으면 분자량이 크다는 것을 의미하는데, 대체적으로 MFI가 낮으면 가교 형성에 유리하다고 하였다.

## 결 론

가교 PE 파이프를 제조하는 3가지 방법, 즉 과산화물가교법, 실란가교법, 방사선가교법에 대해 알아보았고, 각각의 기술에 대한 장단점을 기술하였다. 국내에서는 3가지 가교법 중에서 과산화물가교법만을 사용하고 있으며, 유럽에서 이용되고 있는 전자선가교법에 대한 기술이 확립되어 있지 않다.

전자선 조사공정 프로세스는 고분자 소재의 가교반응을 이용하는 경우가 많고, 화학적인 방법과는 달리 유해한 첨가제 등이 필요없는 친환경적인 방법임과 동시에 고체상태나 저온에서도 화학반응을 일으킬 수 있고, 단시간에 처리가 가능하기 때문에 에너지 소비도 적고, 방사선 조사량과 에너지를 손쉽게 조절할 수 있기 때문에 공정의 재현성이 뛰어나다는 장점이 있다. 이런 방사선 가공기술 특징을 이용하여 국내에서 가교전선, 자동차 타이어, 고분자 폼, 열수축 튜브, 고분자 휴즈, 하이드로겔, 정온전선 제조에 전자선이 활용되고 있지만, 가교파이프는 기술개발도 이루어지지 않았다. 전자선가교 PE 파이프 제조에 대한 기본 연구가 완료되면 난방용, 물질 이송용, 식수용 등으로 활용될 것으로 기대한다.

## 사 사

본 연구는 한국생산기술연구원 기관고유사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

Auhl D, Stange J and Munstedt H. 2004. Long-chain branched polypropylene by electron beam irradiation and their rheological properties. *Macromoleculs* **37**:9465-9472.

Billovits G, Spalding M, Barton B, Behr M, Hukkanen E and Peterson T. 2017. Crosslinking polyethylene resins via E-beam irradiation. *SPE ANTEC Anahein* **2017**:850-857.

Chen S, Phippips E and Parks L. 2009. Improving processability of polypropylenes by radiation-induced long chain branching. *Rad. Phys. Chem.* **78**:563-566.

Chen S and Phippips E. 2006. Rheological studies on radiation modified polyethylene resins, Paper presented at the Soc of Plast Eng ANTEC Conf, Charlotte. 2006.

Cheng S, Dehaye F, Bailly C, Biebuyck J, Legras R and Parks L. 2001. Studies on polyethylene pellets modified by low dose radiation prior to part formation, *Nucl. Instrum. and Meth. B.* **236**:130-183.

Debras G, Dupire M and Michel J. 2006. Production of polyolefins having improved properties. U.S. Pat. 7,019,044.

Gunthard C and Lee DW. 2000. New applications of 10 MeV electrons for reeled goods. *Rad. Phys. Chem.* **57**:641-645.

Kumar SA, Mukherjee B, Bhattacharyya AS, De PP and Bhowmick AK. 1992. Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene and ethylene propylene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **44**:1153-1164.

Lugao A, Hustzler B, Ojeda T, Tokumoto S, Siemens R, Makuuchi K and Villavicencio A. 2000. Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under var-

ious atmospheres. *Rad. Phys. Chem.* **57**:389-392.

LyondellBasell: Lupolen HDPE used in PE-X pipes, http://www.lyondellbasell.com > documents > lupolen.

Makuuchi K and Chen S. 2012. Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. A John Wiley & Sons, Inc. Pub. pp. 248-249.

Mizera A, Manas M, Holik Z, Manas D, Stanek M, Cerny J, Bednarik M and Ovsik M. 2012. *Int. J. Math. Comput. Simul.* **6**:584-591.

Park SG and Kim DS. 2009. Molecular structure and tensile properties change of crosslinked polyethylene pipes during oxidative degradation process. *Polymer* (*Korea*). **33**:520-524.

Ponomarev AV. 2016. Spatial dose distribution in polymer pipes exposed to electron beam. *Rad. Phys. Chem.* **118**:138-242.

Poschet, G. 1987. Relationship between degree of crosslinking and long-term strength in polyethylene tubes. *Kunstst. Ger. Plast.* **77**:28-31.

Sheve B, Mayfield J and DeNicloa A Jr. 1986. Polypropylene with free-end long chain branching, process for making it and use thereof. Eur. Pat:0,190,889.

Suama S, Ishigaki H, Watanabe Y and Nakamura T. 1995. Cross-linking of polyethylene by dicumylperoxide in the presence of 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene. *Polym. J.* **27**:371-375.

Wagner M, Bernnat A and Schulze V. 1998. The rheology of the Rheotens test. *J. Rheol.* **42**:917-928.

Xhang Y and Ben Jar PY. 2016. J. comparision of mechanical properties between PE80 and PE100 pipe materials. *Mater. Engineer. Performance* **25**:4326-4332

Zyball A. 2000. Production and crosslinking of multi-layer pipes (PE & metal) by E-beam. *Rad. Phys. Chem.* **57**:543-547.

Received: 31 July 2019
Revised: 17 August 2019
Revision accepted: 7 September 2019