

응력완화 거동해석에 의한 지오멤브레인의 내구성 및 장시간 거동의 평가 Assessment of Long-Term Durability of Geomembrane by Analysis of Stress Relaxation Behaviours

유중조¹⁾, Jung-Jo Yuu, 김정효²⁾, Jeong-Hyo Kim, 전한용³⁾, Han-Yong Jeon

¹⁾ 전남대학교 섬유공학과 석사과정, Graduate student, Dept. of Textile Eng., Chonnam National Univ.

²⁾ 전남대학교 섬유공학과 학부과정, Under graduate student, Dept of Testile Eng., Chonnam National Univ.

³⁾ 전남대학교 부교수, Associate Professor, Dept. of Textile, Chonnam National Univ.

SYNOPSIS : The long-term durability of HDPE geomembrane was assessed by analysis of stress relaxation behaviours. The experimental conditions to examine stress relaxation behaviours are as follows: initial elongation is 6%, ambient temperatures are 50, 62, 70 and 82°C, test period is 10⁸ minute. HDPE geomembrane specimens are prepared according to ASTM D638 type IV. And testing results are estimated by Arrhenius model and time-temperature superposition principle for predicting the long term durability of geomembrane. From these results, it is concluded that 10³ minute is appropriate as a testing interval of stress relaxation and the long-term performance at 10⁸ minute is predicted by time-temperature superposition principle. The stress relaxation behaviours at low-temperatures are estimated by use of the Arrhenius theory.

KEYWORDS : Geomembranes, Stress relaxation, Long-term durability, Superposition principle.

1. 서론

토목, 건설공사에 사용되는 다양한 고분자재료(Geosynthetics)의 경우 '사용된 재료가 사용기간 동안 (service life-time) 고유 성능을 유지하면서 얼마나 오랫동안 시스템내에 존재할 것인가'에 관심이 집중되고 있다. 선진 외국의 경우, 이러한 토목용 고분자재료의 내구성과 장시간 거동을 평가하는 방법들에 대해 지속적인 연구가 진행되고 있다(Koerner,1994). 특히 쓰레기 매립지의 라이너로 사용되는 지오멤브레인의 경우 침출수에 대한 화학적 내구성과 장시간 거동의 예상에 연구가 집중적으로 이루어지고 있다(Koerner, 1990). 그리고 대부분의 연구에서는 Arrhenius이론을 이용한 내구성 평가 및 시간-온도의 중첩원리에 의한 장시간 거동의 예측이 진행되어왔다. 첫 번째로 Arrhenius이론은 식 (1)과 같이 표현되며,

$$K_r = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1)$$

여기서 K_r : 반응속도상수, A : 상수항(온도에 무관, 반응속도에 영향을 주는 인자들의 항), R : 이상기체상수, T : 절대온도 ($^{\circ}\text{K}$), E_{act} : 활성화에너지이다. 그리고 식(1)의 양변에 자연로그를 취하면 식(2)와 같이되며,

$$\ln K_r = \ln A - \frac{E_{act}}{RT} \quad (2)$$

이식으로부터 사용온도보다 고온인 2개 이상의 온도에서의 반응속도를 측정하여 얻은 값을 온도의 역수에 대해 플롯하고(Arrhenius plot), 외삽을 통해 저온에서의 반응속도의 변화를 예측할 수 있다. 다음으로 '온도-시간 중첩의 원리'를 사용하여 반응속도의 온도의존성을 시간의존성으로 환산한 다음 장시간이 거동을 예측할 수 있다(Koerner, Lord & Hsuan, 1992).

즉, 특정 노출조건과 서로 다른 2개 이상의 온도조건에서, 지오멤브레인을 일정기간 처리한 후, 처리 전 물성치의 1/2의 값을 보이는 시간($t_{1/2}$)을 구하고 이값의 역수($1/t_{1/2}$)를 온도의 역수($1/^{\circ}\text{K}$)에 대해 플롯하면, 선형의 회귀곡선이 얻어진다. 이 회귀곡선을 상온으로 외삽하면 상온에서 주어진 화학환경에서 물성치가 1/2로 감소하는데 걸리는 시간을 구할 수 있다. 일반적으로 고분자재료의 주위 환경과의 반응속도를 실험적으로 직접구하는 것은 매우 어려우므로, Arrhenius 플롯을 위해 반응속도에 의해 결정되는 값-특정시간($t_{1/2}$)-를 반응속도와 같은 값으로 간주하고 있다(T. M. Allen, 1991)

이러한 내구성 및 장시간 거동의 예상에서 평가되어지는 특성치는 두께, 질량 등의 물리적 성질, 일축인장성질, 파열강도, 인열강도 등의 역학적인 성질 그리고 DSC를 통한 열용량, 분광학 분석에 의한 화학적 결합 등으로 다양하며, 화학적 또는 역학적 처리기간에 대해 그 변화정도를 나타내어 평가하고 있다(Koerner, 1989). 또한 점탄성성질의 시간의존성을 나타내는 크리프에 대해서 이러한 내구성 및 장시간 거동의 평가 특성치로서 많은 연구가 이루어 졌다. 그러나 응력완화에 대한 시험은 온도조절의 어려움과 평가방법에 대한 어려움으로 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이므로, 본 연구에서는 이러한 점을 감안하여 토목용 고분자재료의 점탄성 성질의 시간의존성을 나타내는 응력완화거동의 해석을 통한 화학적 내구성을 평가, 고찰하였으며 그 타당성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 응력완화

2.1.1 시료의 준비

카본블랙(carbon black) 및 다른 첨가제가 약 2~3%포함되어 있는 두께 1.5mm의 고밀도 폴리에틸렌 지오멤브레인을 제조, 사용하였으며, 밀도는 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 이고, XRD(X-Ray Diffraction analysis)를 통한 결정화도 분석결과 약 60%의 결정화도를 나타내었다.

2.1.2 응력완화실험

지오멤브레인이 가지고 있는 기본적인 일축 인장성질-항복응력, 항복변형률, 파단응력, 파단변형률 등을 파악하여 응력완화에 필요한 초기변형률을 설정하였고, 시료를 ASTM D638의 형태 IV에서 제시한 크기로 절단한 후, 50mm/min의 속도(strain rate)로 일축 인장성질을 측정하였다. 일축 인장시험의 결과를 토대로, 같은 형태의 시료에 초기 변형률을 약 6%(4mm)로 설정하여, 일축인장에 대한 응력완화시험을 실시하였는데, 이는 항복응력의 약 78%에 해당하는 값이었다. 이때 인장속도(strain rate)는

4mm/min으로 설정하였으며, 측정시간을 1000분으로 하였고, 온도조건은 50, 62, 70, 82°C로 하였다.

사용된 응력완화 측정장치는 Shimadzu 사에서 제조된 heating chamber인 TCL-C220이 부착된 AGS-500D 시리즈 만능시험기를 이용하였다.

2.2 화학저항성 실험

지오멤브레인의 화학저항성을 측정하기 위하여 pH=3.5의 아세트산(CH₃COOH, acetic acid)수용액을 선택하였는데, 이는 대부분의 매립지에서 침출수는 약한 산성을 나타내고 있기때문이며, 노출조건에서 변화를 빨리 유발시키기 위해서 3개의 아세트산 수용액 옥조를 만들어 50, 70, 90°C에서 처리하였다. 그리고, 각 조건마다 매 30일 단위로 시료를 꺼내 응력완화시험을 실시하였으며, 이는 EPA에서 제시한 기간을 참고로하여 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 일축인장성질

ASTM D638에 의거하여 실시하여 얻은 고밀도 폴리에틸렌 지오멤브레인의 일축 인장성질의 측정치를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The uni-axial tensile properties

	Yield stress (MPa)	Yield strain (%)	Break stress (MPa)	Break strain (%)
Values	21.14	7.9	43.7	750

3.2 응력완화

3.2.1 응력완화 곡선 및 합성곡선(master curve)

처리된 시료에 대한 응력완화곡선은 Figure 1(a)에 나타내었다. 여기서 응력완화곡선이 지오멤브레인 분자구조가 갖는 불균일성에 의해 거친 곡선의 형태를 보이고 있으나, 응력이 충분히 완화된-100분 부근- 지점에서부터는 거의 선형을 나타내고 있다. 또한, 시간-온도 중첩의 원리에 따라 합성곡선[Figure 1(b)]을 얻을 수 있었으며, 합성곡선을 통하여 화학적 처리를 하지 않은 대기상태에서 10⁸분 이상의 거동을 예측할 수 있었다. 그리고, 모든 처리조건에서 구한 합성곡선은 대부분 Figure 1과 같이 전체적으로 거의 선형의 거동을 보였으나 82°C에서 얻어진 응력완화곡선은 선형을 나타내지 않았다. 이것은 DSC 평가로부터 그 원인을 확인할 수 있었으며, 질소조건에서 행한 DSC 분석에서는 용융거동(DSC곡선에서 흡열피크부분이 시작되는 점)을 보이는 온도가 90°C 부근이었으나 대기조건에서-산소가 존재하는 조건-는 용융거동을 보이는 점이 약 82~92°C에서 나타났다. 이로부터 82°C에서 구한 응력완화곡선은 화학적 환경에 의한 HDPE 지오멤브레인의 분해에 의한 영향뿐아니라 고온에서 실험에 의한 열분해

의 영향도 포함된 것으로 사료된다.

이러한 실험결과와 고찰을 통해 응력완화 거동을 해석하는 온도는 80°C 미만의 조건에서 행하여야 함을 확인할 수 있었으며, 단순히 합성곡선을 통해 장시간의 거동을 예측하기에는 시험온도구간이 너무 좁음을 알 수 있었다. 즉 HDPE 지오멤브레인의 사용온도가 50°C로 설정하였을 때 합성곡선을 얻기 위한 온도구간을 용융거동이 일어나지 않은 범위에서 설정하는 것은 무리한 시험방법이다. 용융거동이 발생한 후의 온도-용점이상의 온도-에서 응력완화거동을 해석하여 합성곡선을 만들기 위해서는 이동인자를 가로축 이외에 세로축에 대한 이동인자도 고려하여야 하기 때문에 작업이 난해해지고 오랜 시간을 요구하므로 타당성이 작아진다.

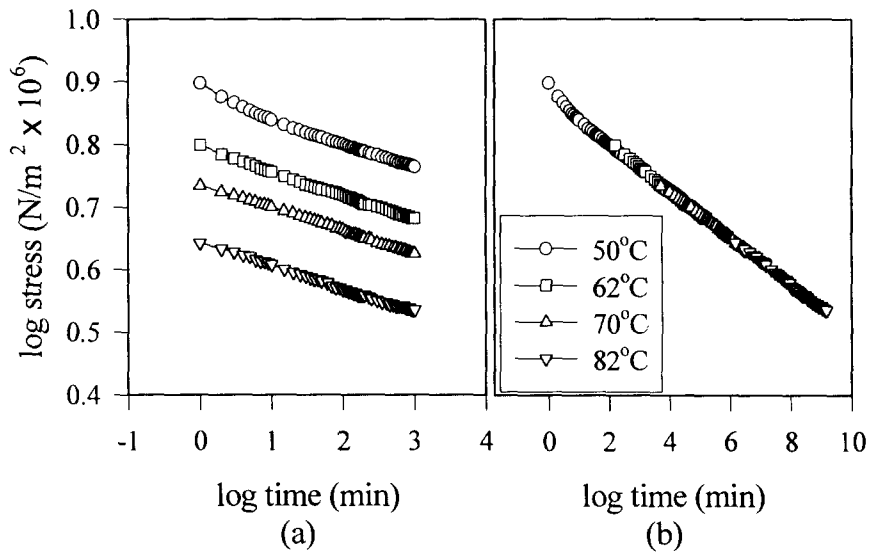


Figure 1. (a) Stress relaxation curves at various temperatures
(b) master curve (untreated)

3.2.2 상대응력($\sigma_{rel} / \sigma_{(0)}$)

응력완화 시험과정중에서 시료 두께의 의한 초기응력변화의 분산을 확인할 수 있었으며, 이러한 두께의 영향을 제거하기 위해 상대응력($\sigma_{rel} = \sigma_{(t)} / \sigma_{(0)}$)-표준화시킨 응력-으로 완화거동을 해석하였다. 이로부터, 초기응력에 대해 몇 %정도 응력완화가 이루어졌는지를 파악할 수 있으며, Figure 2의 (a)와 (b)에 각 화학처리를 거친 지오멤브레인의 응력완화거동중 50°C와 70°C에서의 상대응력 완화곡선을 나타내었다.

먼저 Figure 2. (a)를 보면, 50°C에서 처리하여 30일 경과한 시료의 완화곡선은 처리전 시료의 완화곡선에 비해 가장 큰 상대응력의 차이($\Delta \sigma_{rel}$)를 나타내고 있다. 점차 시간의 지날수록 $\Delta \sigma_{rel}$ 는 감소하여 90°C에서 90일간 처리한 지오멤브레인의 경우 처리전 시료의 응력완화곡선보다 작은 상대응력을 보임을 확인할 수 있다. 이 내용을 분자구조적 관점에서 고찰하면, 처음 30일동안에 HDPE 지오멤브레인의 영겨져있는 tie-molecules중에서 약한 결합을 하거나, 화학조건에 쉽게 노출된 분자쇄의 분해에 의해 초기에 가해진 외력이 이러한 분자쇄의 slip발생으로 소모되어 탄성을 보이는 결정영역에서의 전달을 완전하게 이루지 못함으로써 처리전 시료에 비해 낮은 응력완화거동을 보이는 것으로 사료된다. 그리고, 점차

시간과 온도가 증가할수록 화학조건에 의한 분해정도는 커지고, 더 많은 수의 tie-molecules가 분해, 절단되어 분자쇄의 slip현상을 나타나지 않게되어 남아있는 강한 tie-molecules에 의해 외력이 결정영역에 정확히 전달되어 큰 응력완화현상을 보이는 것으로 사료된다.

또한, Figure 2. (b)의 경우 상당히 거칠고 일정한 경향을 보이지 않은 응력완화곡선이 얻어졌는데 이는 지오멤브레인이 가지는 재료의 불균일성에 기인한 것으로 사료되며, 화학적 분해에 의한 $\Delta \sigma_{rel}$ 의 변화는 figure 2. (a)와 유사하나 변화폭은 더 작게 나타났다. 이것은 응력완화 시험온도가 높아 분자쇄(tie-molecules)의 유동성이 증가 Slip이나 엉켜진 분자쇄의 퍼짐등이 빠른시간에 이루어져 외력의 전달이 50°C에서에 비해 잘 이루어 졌다고 생각되어진다.

다른 관점에서 위의 현상을 고찰하여보면, HDPE 지오멤브레인의 분자구조중에 결정은 아니지만 잘 배향된 무정형영역이 존재한다는 meso-phase이론을 적용하면 화학분해가 이러한 잘 배향된 meso-phase영역에서 나타나 외력의 전달이 감소되어 이루어진다고 해석이 가능하다. 어쨌든 이러한 해석에 대한 검증은 NMR, FTIR 등의 기법을 이용하여 어느정도 추론이 가능하나, 정확한 분자구조의 변화를 해석한다는 것은 매우 어렵다.

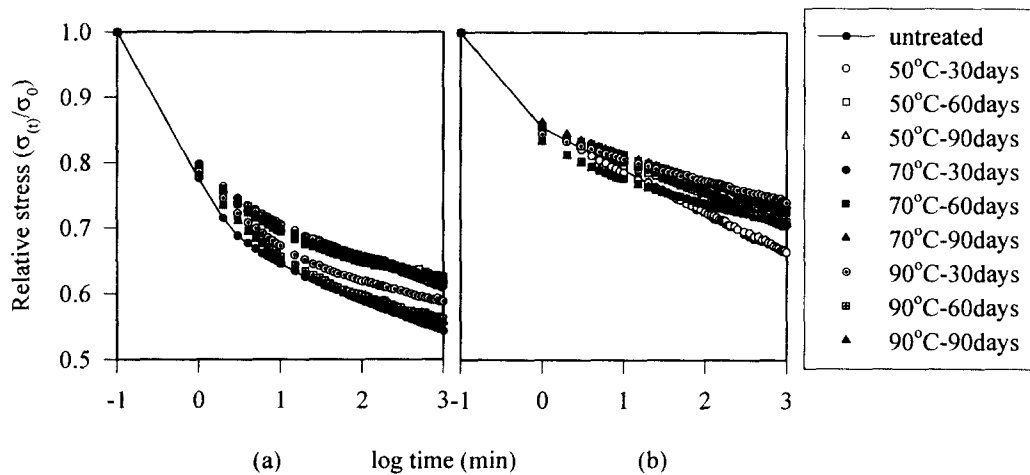


Figure 2. Relative stress relaxation curves
 (a) stress relaxation curves at 50°C
 (b) stress relaxation curves at 70°C

이상과같이 응력완화를 통한 내구성을 평가할때는 응력완화값의 표현을 상대응력($\Delta \sigma_{rel}$)으로 표현하는 것이 응력완화거동의 변화를 상대적으로 비교하기 용이하므로, 동일한 표현에 의한 해석이 타당하다.

3.2.3 상대응력값의 변화($\Delta \sigma_{rel}$)

Figure 2와 같은 곡선에 의한 응력완화거동의 해석은 화학적 분해의 영향을 파악하는데는 용이하나 정확한 수치를 원할때는 적당하지 않다. 이와같은 사실로부터 EPA9090에서 제시하는 결과값의 표현방법을 참고하여 응력완화거동중 특정시간에 나타나는 상대응력값의 변화를 백분율의 형식으로 표현하여 분해정도를 제시하는 것이 가능하며, 응력완화에서 설정가능한 특성치는 응력완화시간(τ)와 특정시간에서의 상대응력값이 있다. 한편, 응력완화시간은 이론적으로 초기응력의 37%에 해당하는 응력까지 완화되는데 걸리는 시간으로 각 재료를 이루는 원료에 따라 다르며, 실제 응력완화시험을 통하여 완화시간

을 구한다는 것은 장시간을 요하므로 내구성의 평가를 위한 특성치로서 타당성이 결여된다. 이러한 이유로 본 연구에서는 특정시간에서 나타나는 상대응력값의 변화를 특성치로 설정하여 내구성평가의 표현 방법으로 제시하고자 하였다. Figure 2의 경우, 보편 시간 10^3 분에서 상대응력의 변화는 충분히 구별되어 나타나므로 상대응력값의 변화를 측정하는 특정시간을 10^3 분으로 설정, 가능하고, Figure 3의 경우 10^3 분에서 상대응력값($\Delta \sigma_{rel} \cdot 10^3$)의 변화를 나타내었다.

여기서, 50, 70°C에서 화학적 처리한 시료의 경우 유사한 경향-최초 30일에서 가장 큰 변화값을 보임-을 보이거나 90°C에서 처리한 시료는 값들 불규칙한 경향을 보이고 있다. 또한 50, 62, 70°C에서 이루어진 응력완화시험에서 얻어진 데이터도 온도에 의존하는 경향을 확인할 수 있으나 역시 82°C에서의 응력완화거동은 매우 불규칙적인 경향을 띠고 있다. 이러한 결과는 앞서 설명한 HDPE 지오멤브레인의 DSC분석결과와도 관련이 있으며, 처리온도 90°C와 응력완화 온도 82°C는 지오멤브레인의 용융거동이 시작되는 부근에 존재하는 온도로 재료가 열적 영향에 의해 분자쇄의 배열상태가 변하였기 때문이라 생각된다. 이는 화학적 분해에 의한 영향보다는 주위 온도조건에 의해 지오멤브레인이 더 영향을 받기 때문이라 생각할 수 있다.

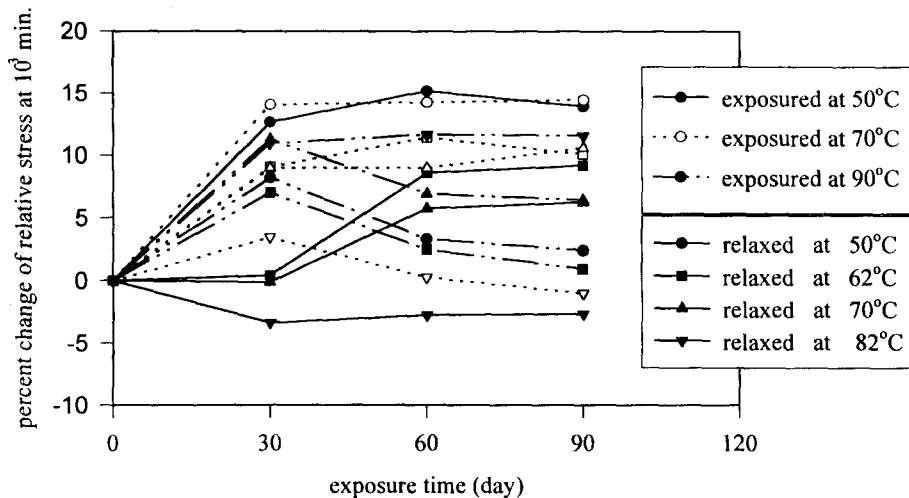


Figure 3. The percentage changes of relative stress at 10^3 minute.

3.2.4 Arrhenius 모델에 의한 해석

Figure 4에 Arrhenius 플롯에 의해 고온에서 응력완화거동을 시험한 데이터를 상온으로 외삽하여 상온에서의 응력완화거동인 예상되는 실험결과를 나타내었다. 여기서 처리전 지오멤브레인의 응력완화 실험값을 나타내는 검은 원형 심벌의 플롯은 처리전 시료에 대한 Arrhenius 플롯으로, 기울기는 E_{act}/RT 이고 세로축과 만나는 절편은 $\ln A$ 를 나타내며, 선형회귀에 의해 상온으로 외삽을 하면 상온에서의 $\ln(\sigma_{(t)}/\sigma_{(0)})$ 을 구할 수 있다. 화학적 처리전의 HDPE 지오멤브레인의 경우 상온, 시간 10^3 분에서 나타나는 상대응력의 자연로그값은 -0.63임을 알 수 있었으며, 이는 상온(25°C), 10^3 분에서 상대응력이 약 0.53정도로 나타난다는 것을 의미한다. 위와같은 방법으로, 각 처리조건에서 얻어진 응력완화 시험결과로부터 Arrhenius 이론의 적용으로 실험온도 이외의 온도영역에서 응력완화거동을 예측할 수 있었다.

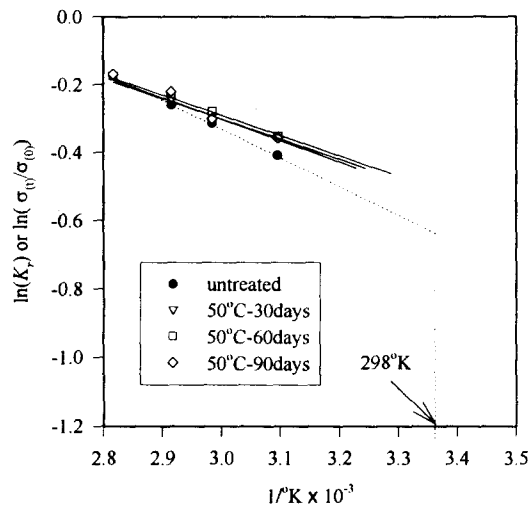


Figure 4. Arrhenius plot for predicting low-temperature behaviour

4. 결론

이상의 실험과 고찰을 통하여 아래와 같은 결론을 얻을수 있었다.

(1) 속성조건에서 나타나는 변화량의 증가로 HDPE 지오멤브레인의 응력완화 거동해석을 통한 내구성 및 장시간 거동의 평가를 위해서는 요구되는 응력완화 측정시간을 10³분으로 설정가능하였다.

(2) 응력완화거동의 해석에서 얻어지는 여러 물성치중에서 두께의 영향을 제거한 표준화시킨 상대응력 ($\sigma(t)/\sigma(0)$)을 특성치 설정하여 내구성의 평가가 가능하였다.

(3) 시간-온도 중첩의 원리를 이용하여 10⁸분 부근의 장시간에서 거동예측은 가능하였으나, 사용온도가 비교적 높은 온도(50°C)인 매립지 라이너용 HDPE 지오멤브레인의 경우, 사용온도 이상의 고온인 온도 조건의 설정시 용융거동이 나타나는 약82~92°C보다 낮은 조건을 채택하여야 하므로 온도조건의 한계성을 가짐을 확인할 수 있었다.

(4) HDPE 지오멤브레인의 온도의존성을 이용, Arrhenius 플롯을 통한 외삽으로 시험온도 이외의 온도 구간에서 응력완화거동을 구할 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 1996년도 환경부 G-7과제(2차년도) 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. L. Clough, N. C. Billingham and K. T. Gillen(1993), "Polymer Durability", American chemical Society, Chicago, Illinois, pp.555~682.
2. R. M. Koerner(1994), "Designing with Geosynthetics", 3rd Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp.426~623.
3. R. M. Koerner(1989), "Durability and Aging of Geosynthetics", Elsevier Applied Science, London, pp.293~329.
4. R. M. Koerner(1990), " Geosynthetics Testing for Waste containment Applications", ASTM, pp. 1~70.
5. R. M. Koerner, A. E. Lord & Y. H. Hsuan(1992), *Geotextiles and Geomembranes*, No. 11, pp.151~183..
6. T. M. Allen(1991), "Determination of long-term tensile strength of geosynthetics: A state-of-the- art review", Proc. of Geosynthetics'91 conference, Atlant, USA, pp.351~379.
7. T. S. Ingold(1994), "The geotextiles and geomembranes manual", 1st Ed., Elsevier Advanced Technology, London, pp.1~66, 203~230.