



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2024년 2월
석사학위 논문

고압력 수소 가스 처리에 의한 고밀도 폴리에틸렌의 수소화

조선대학교 대학원

화학공학과

김민아

고압력 수소 가스 처리에 의한 고밀도 폴리에틸렌의 수소화

**Hydrogenation of High Density Polyethylene by
High Pressure Hydrogen Gas Treatment**

2024년 2월 23일

조선대학교 대학원

화학공학과

김민아

고압력 수소 가스 처리에 의한 고밀도 폴리에틸렌의 수소화

지도교수 이창훈

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2023년 10월

조선대학교 대학원

화학공학과

김민아

김민아의 석사학위논문을 인준함

위원장 이중현 (인)

위원 이창훈 (인)

위원 최병상 (인)

2023년 12월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VI
제1장 서론	1
제2장 시료의 준비 및 실험 방법	4
제1절 High Density Polyethylene	4
제2절 수소 압력 처리	5
제3절 실험 측정 장치	6
1. 부피 측정법에 의한 수소 함량 및 확산도 측정	6
2. 표면 분석을 위한 현미경	6
3. Fourier transform infrared spectroscopy	6
제3장 결과 및 논의	9
제1절 부피 측정법	9
제2절 표면 분석을 위한 현미경	11
제3절 ATR-FTIR	15
제4장 결론	26

References27

List of Tables

Table 3. 1. Functional groups assigned to wavenumbers of ATR-FTIR 18

List of Figures

Figure 1. 1. Cross-section illustrating high-density polymer liner and carbon fiber composite in a typical type-4 hydrogen storage pressure vessel	2
Figure 1. 2. Liner molecular structure of HDPE	3
Figure 1. 3. Spherulite structure of HDPE featuring both crystalline and amorphous regions	3
Figure 2. 1. HDPE beads	4
Figure 2. 2. The device used for hydrogen pressure treatment	5
Figure 2. 3. Illustration of the apparatus for measuring hydrogen diffusivity using the volumetric method	7
Figure 2. 4. Microscopy equipment employed in the experiment	8
Figure 3. 1. Hydrogen emission graph generated using a diffusion analysis program with data acquired through volumetric measurement of HDPE exposed to hydrogen pressure at 90 MPa	10
Figure 3. 2. SEM image of HDPE before and after hydrogen treatment	12
Figure 3. 3. OM images of acquired at room temperature	13
Figure 3. 4. The representative POM image revealing chain scission following the rapid hydrogen gas decompression in H ₂ -HDPE	14
Figure 3. 5. <i>In-situ</i> ATR-FTIR spectra of H ₂ -HDPE	15

Figure 3. 6. ATR-FTIR spectra of neat HDPE 16

Figure 3. 7. Enlarged plot of the *in-situ* ATR-FTIR of H₂-HDPE in the range of 3030~2750 cm⁻¹ corresponding to the -CH₂- group 20

Figure 3. 8. Time dependence of the normalized area of the -CH₂- group in H₂-HDPE compared to HDPE after decompression 21

Figure 3. 9. **(a)** Deconvolution of peaks in the range of 3030 to 2730 cm⁻¹ for H₂-HDPE using four different Lorentz functions; **(b)** Time dependence of each peak intensity obtained from the four different types of Lorentz functions in (a) 22

Figure 3. 10. Time dependence of peak intensity newly observed in H₂-HDPE after decompression 23

Figure 3. 11. Schematic representation of four different types of hydrogenation mechanisms following chain scission in H₂-HDPE 25

ABSTRACT

Hydrogenation of High Density Polyethylene by High Pressure Hydrogen Gas Treatment

Kim Mina

Advisor : Prof. Lee Chang Hoon, Ph.D.

Department of Chemical Engineering,

Graduate School of Chosun University

To investigate the alterations in the chemical and physical properties of high-density polyethylene (HDPE) following the rapid release of hydrogen gas at a pressure of 90 MPa, a variety of characterization techniques were employed. These included scanning electron microscopy, optical microscopy, polarized optical microscopy, volume measurement for hydrogen content and diffusivity, and in-situ attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. Microscopic observations confirmed the occurrence of chain scission and channel formation during hydrogen release. Volumetric measurements yielded a hydrogen diffusivity of 2.41×10^{-9} m²/s and a total hydrogen content of 714 wt • ppm in hydrogen-treated HDPE.

Chemically, hydrogenation occurred post-chain scission, involving the addition of hydrogen atoms to the polymer chains. An increase in -CH₃ end termination and elevated double and triple bonds between carbon atoms, along with crosslinking, were also observed. These findings suggest that chemical modifications and structural transformations took place in HDPE upon the rapid release of hydrogen gas.

제1장 서론

현재, 지구 온난화 및 기후 변화를 완화하기 위한 탄소 중립화 노력이 전 세계적으로 진행되고 있다. 온실가스 배출을 크게 줄일 수 있는 가장 직접적인 방안 중의 하나로서 내연기관을 전기자동차(electric vehicle)나 수소 연료전지 자동차(fuel cell electric vehicle, FCEV)로 전환하는 것이 있다. FCEV의 경우 수소 기체는 에너지 밀도가 높기에 70 MPa 압력을 견디는 수소 압력 용기에 가스 상태로 저장해야 한다. 이를 위해 수소 저장 용기 type-IV에서 Figure 1. 1과 같이 탄소섬유 복합체(carbon fiber composite)로 구성된 외피는 수소와 직접 접촉하지 않으며 70 MPa의 수소 압력에서 필요한 기계적 강도를 유지해야 한다. 내부는 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE) liner로 수소와 직접 접촉하며 수소 압력 용기 내외의 압력 차이로 인한 수소 누출을 방지하는 역할을 해야 한다 [1-8].

고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE)은 대표적인 범용 고분자로서 그 화학식은 $(C_2H_4)_n$ 이다. Figure 1. 2과 같이 대부분 선형 분자로 이루어져 있고, Figure 1. 3과 같이 선형 $-(CH_2)-$ 사슬이 구의 지름과 수직을 이루며 평행하게 겹친 여러 개의 라멜라 층이 구의 중심으로부터 지름 방향으로 부챗살처럼 퍼지는 구정(spherulite) 구조 형태를 이룬다. 각 라멜라 층 사이는 무작위로 얽혀 있는 $-(CH_2)-$ 사슬로 매워져 있고, 여기서 라멜라 부분은 접힌 사슬이 있는 고분자의 영역으로 결정질 구조(crystalline)에 대응하고 $-(CH_2)-$ 사슬이 무작위로 얽혀 있는 부분이 비정질 구조(amorphous)에 대응하는 것으로 알려져 있다 [9-11]. 또한 열가소적 특성을 가지며 기계적으로 유연하고, 화학적 내구성이 높아 다양한 분야에 널리 쓰이고 있다. 비닐봉지, 플라스틱병, 파이프, 절연체 등 흔히 볼 수 있는 제품뿐만 아니라 의료 기기의 일부 부품 및 소재로 사용되고 있다. 게다가 재활용될 수 있어 환경과 에너지 분야에서 활발히 활용되고 있다 [12-14].

사실 수소 충전하는 동안 수소의 HDPE 침투와 수소 방전 중의 방출 과정에서 발생할 수 있는 수소의 용해가 HDPE에 기계적, 물리적 및 화학적 약화를 유발할 수 있다 [7, 15-17]. Figure 1. 3의 구정 구조를 고려할 때 수소의 충/방전 시 수소 기체는 주로 비정질 구조로 드나들기 쉬울 것으로 판단된다 [18, 19]. 이전 연구에 따르면, 급격한 수소 방출 과정에서 고분자 내에 용해된 수소가 기포를 형성하고 팽창함으로써 HDPE를 포함한 고분자는 비가역적인 형태 변형을 겪게 되어, 영구적인 보이드 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다 [20-22].

열을 가하거나 촉매를 사용한 고분자의 수소화에 대한 연구는 상대적으로 많이 있지만 [23-26], 높은 수소 압력으로 이루어 낸 수소화 반응은 많이 다뤄지지 않았다. 본 연구에서는 HDPE에 90 MPa의 수소 압력에 HDPE를 노출시킨 후, 수소를 급격하게 방출시키는 과정에서 수소 기체의 확산도를 부피 측정법을 사용하여 측정하였다. 더불어 수소의 급격한 방출로 인한 HDPE의 형태학적 변화를 다양한 현미경을 사용하여 관찰하고, 수소 기체의 방출 과정에서의 일어날 수 있는 분자 수준에서의 화학적 변화는 실시간 ATR-FTIR을 사용하여 측정하고, 그 결과를 HDPE의 사슬 절단 후 발생하는 자유라디칼과 반응하여 형성된 고분자 사슬의 수소화와 관련하여 설명하였다.

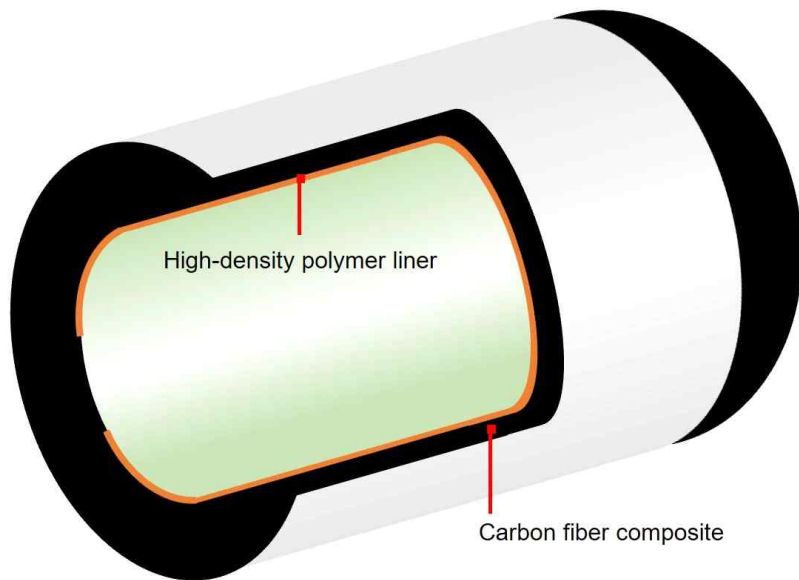


Figure 1. 1. Cross-section illustrating high-density polymer liner (pale green) and carbon fiber composite (black) in a typical type-4 hydrogen storage pressure vessel

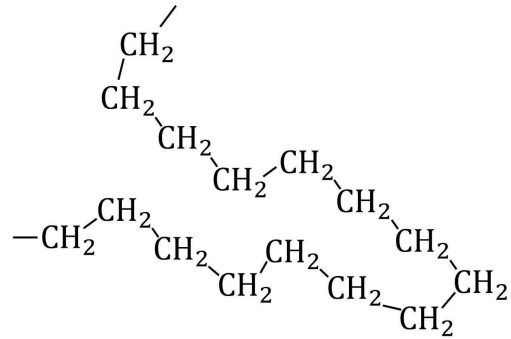


Figure 1. 2. Linear molecular structure of HDPE

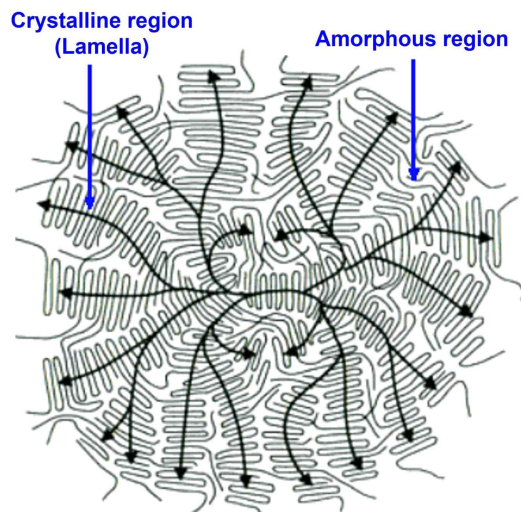


Figure 1. 3. Spherulite structure of HDPE featuring both crystalline and amorphous regions

제2장 시료의 준비 및 실험 방법

제1절 High Density Polyethylene

실험을 위해 LG 화학으로부터 HDPE 비드를 구입하였다. 구입한 HDPE 비드의 밀도는 0.955 g/cm^3 , melt flow index는 0.028 g/min 이다.



Figure 2. 1. HDPE beads

제2절 수소 압력 처리

한국 유수압의 H₂ BOOSTER UNIT으로 수소 장입을 시도하였다. 준비된 시료를 외경 130mm, 내경 54mm의 체임버에 넣어 이중으로 잘 밀폐한 후 H₂ gas vent를 잠가 준다. 수소 통을 열고 Air pump를 열어주면 게이지가 올라가기 시작한다. Pressure control을 high로 돌려주며 Out-let pressure가 원하는 압력에 다다를 때까지 수소를 가해준다. 거의 다다랐을 때 수소 통을 잠근 후 Air pump를 잠가 준다. 90 MPa에서 90분 유지한 후 H₂ gas vent를 천천히 열어주어 수소를 감압시킨다. 감압 시 약 1.5 MPa/s의 속도로 진행하였다. Out-let pressure가 0 MPa이 된 순간부터 시간을 측정한다.

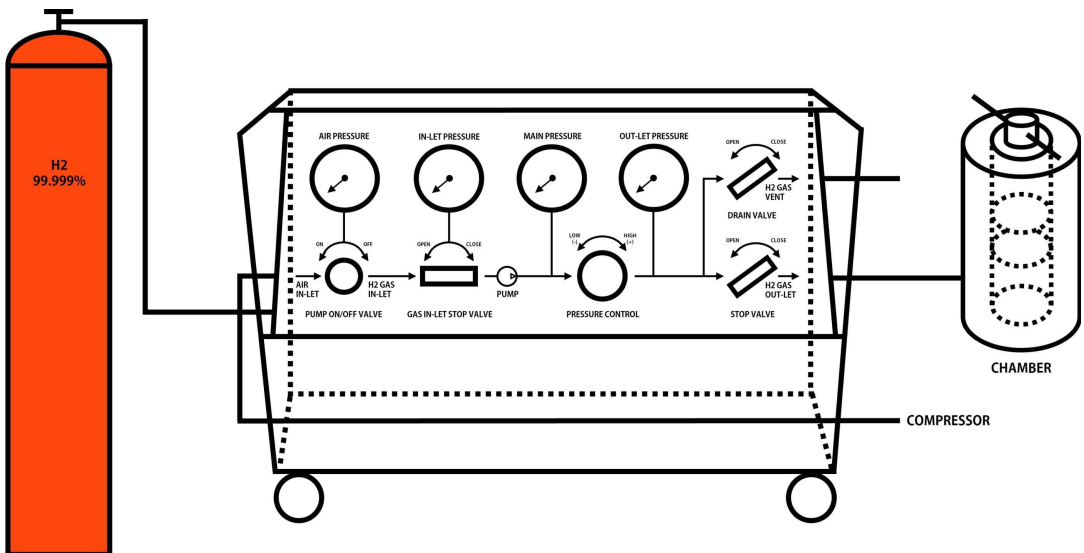


Figure 2. 2. The device used for hydrogen pressure treatment; from left to right, represents hydrogen pressure vessel, hydrogen pressure booster, and hydrogen pressure chamber

제3절 실험 측정 장치

1. 부피 측정법에 의한 수소 함량 및 확산도 측정

수소 압력 처리한 시료를 제작된 눈금실린더에 넣고 밀봉한 후 시간 경과에 따른 증류수의 수위 변화를 디지털카메라로 촬영한다. (Figure 2. 3)

2. 표면 분석을 위한 현미경

시료의 표면을 자세히 관찰하여 표면 특성 및 미세구조를 파악하기 위해 주사전자 현미경 (S-4800, HITACHI, Japan), 광학현미경 (ECLIPSE MA200, Nikon, Tokyo, Japan), 편광현미경 (Zenalab^{pol}; ZEISS, Oberkochen, Germany)을 25배율 렌즈로 사용하여 관찰하였다. (Figure 2. 4)

3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

분자 구조 및 화학적 화합물의 특성을 분석하기 위한 푸리에 변환 적외선 분광법 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)은 Thermo-Fisher 사의 6700/continuum 로 측정하였다. HDPE 비드는 attenuated total reflection (ATR) 모드에서 파수 4,000-650 cm^{-1} 범위, 분해능은 4 cm^{-1} , 스캔 수 32회로 수행하였다.

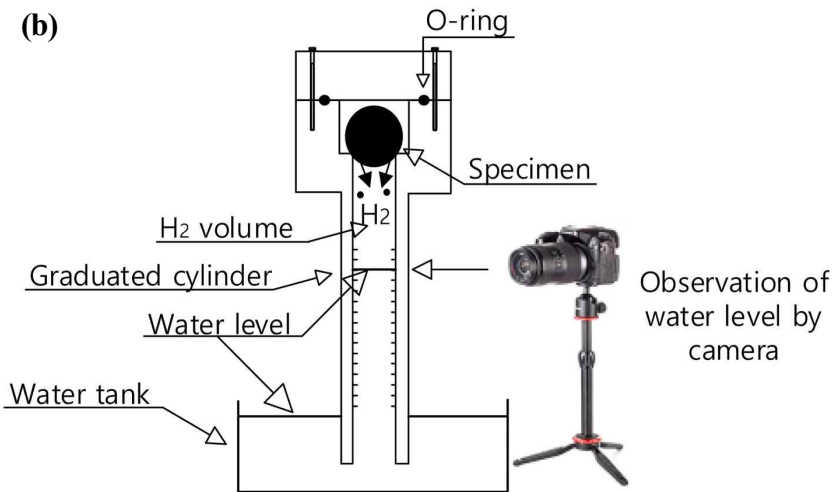


Figure 2.3. Illustration of the apparatus for measuring hydrogen diffusivity using the volumetric method. **(a)** The graded cylinder apparatus quantifies the released hydrogen gas from HDPE after depressurizing at 90 MPa. The upper-left digital timer records the elapsed time post-hydrogen gas decompression, while the upper-right digital gauge monitors temperature and pressure; **(b)** Schematic representation of the upper volumetric apparatus [27]

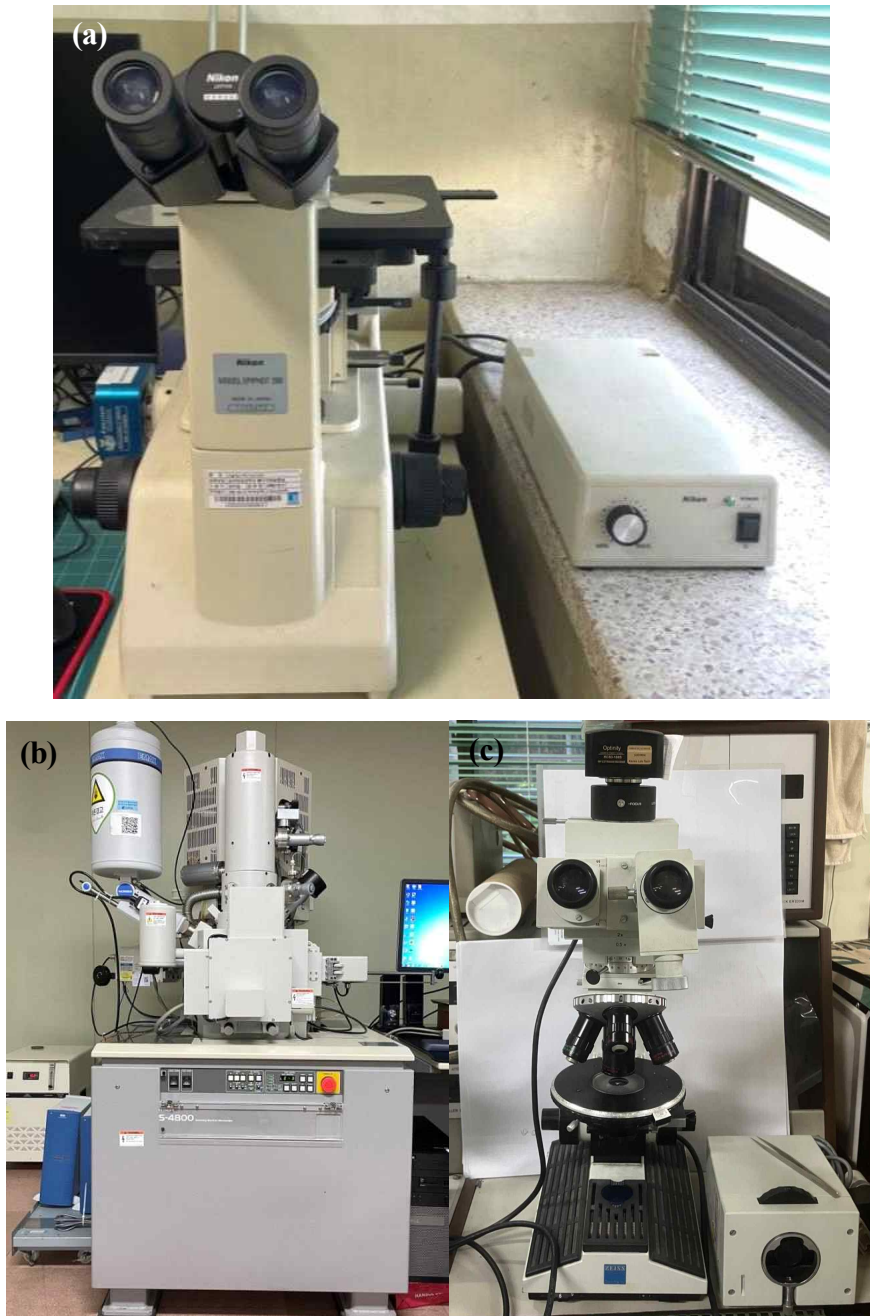


Figure 2. 4. Microscopy equipment employed in the experiment: (a) Optical Microscopy (OM); (b) Scanning Electron Microscopy (SEM); (c) Polarized Optical Microscopy (POM)

제3장 결과 및 논의

제1절 부피 측정법

Figure 3. 1은 90 MPa의 수소 압력 하에서 90분 동안 장입한 HDPE를 감압 후 지체 없이 부피 측정법을 실행한 후 디지털카메라로 얻어진 데이터를 수치화시켜 Diffusion analysis 프로그램을 통해 얻은 시간에 따른 수소 방출량 그래프이다. 이는 수소의 방출량을 이상 기체 상태 방정식을 따른다고 가정하면 식 (1)을 통해 수소 기체의 몰 수 변화를 알 수 있다. 이렇게 얻은 수소 기체의 몰 수 변화는 식 (2)를 사용하여 방출된 수소 기체의 질량으로 변환할 수 있다.

$$\Delta n = \frac{(P_0 - \rho gh) \Delta V(t)}{RT} \quad (1)$$

(P_0 : 실린더의 외부 대기압, ρ : 증류수 밀도, g : 중력가속도, h : 실린더 바깥의 수조와 실린더 내부 수위의 높이 차, ΔV : 기체의 부피 차, R : 기체 상수, T : 절대온도)

$$C(t)[wt \cdot ppm] = \Delta n[mol] \times \frac{m_{H_2}[\frac{g}{mol}]}{m_{sample}[g]} \times 10^6 \quad (2)$$

(m_{H_2} : 수소 기체의 몰 질량; 2.018 g/mol, m_{sample} : HDPE의 질량)

또한 식 (3)은 구 형태에 대한 식으로 반경이 a 인 시료에서 빠져나간 비율로 $C(t)$ 는 시간 t 에서의 수소 방출량이다. C_∞ 는 무한히 긴 시간 동안 포화되어 있는, 즉 시료에서의 수소 흡수의 총 방출량이며, D 는 확산도 이다. 이를 컴퓨터의 수치해석을 통해 시료에 용해된 수소 농도 및 시료 내 수소 분자 확산 상수를 얻을 수 있다.

$$\frac{C(t)}{C_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{a^2}\right) \quad (3)$$

수소 감압 후 부피 측정법 시작하기까지 약 130초의 시간이 소요되는데, 이 프로그램을 통해 초기에 측정하지 못한 수소 방출량을 예측할 수 있다. 검정 x 표가 실제

데이터, 검정 실선은 식 (3)을 사용하여 회귀 분석한 결과를 나타낸다. 여기에 Figure 2. 2의 수소 압력 চে임버에서 Figure 2. 3의 부피 측정 기구까지 옮기는 시간 동안 방출된 수소의 전체 양을 상수 보정 하면 노란색 실선으로 표현된다. 그래프 초반의 기울기가 가파른 것으로 보아 HDPE에 녹아있던 수소 가스는 초기에 빠르게 방출되며, 압력 차이로 인한 팽창 또한 동반되었을 것으로 예상된다. 이렇게 얻은 HDPE의 확산도는 $2.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 수소 방출량은 $714 \text{ wt} \cdot \text{ppm}$, 97%의 수소가 방출되기까지 걸리는 시간은 1588.1 s 이었다. 상대적으로 낮은 값으로 판단되며, HDPE가 type-IV 수소탱크의 liner로 적절할 수 있음을 보여준다 [28].

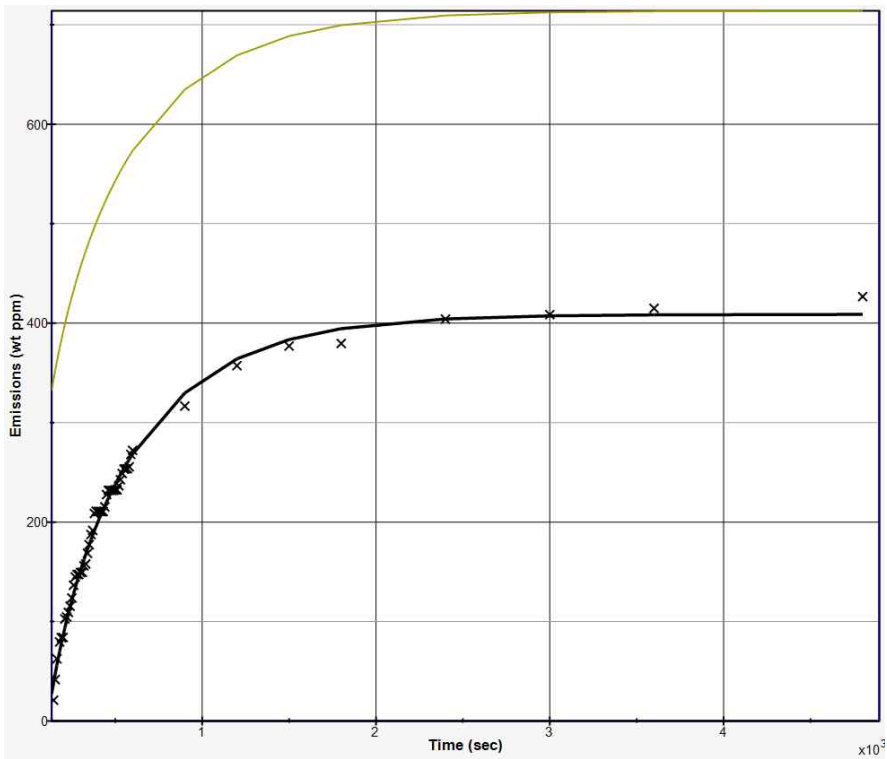


Figure 3. 1. Hydrogen emission graph generated using a diffusion analysis program with data acquired through volumetric measurement of HDPE exposed to a hydrogen pressure of 90 MPa (x-axis: actual date, black line: fitted graph, yellow line: adjusted graph)

제2절 표면 분석을 위한 현미경

고압 수소 처리한 HDPE의 표면 형태 변화를 분석하기 위해 (이후 H₂-HDPE로 지칭) 표면을 Au로 코팅한 후 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 수행하였다. Figure 3. 2a에 볼 수 있듯이 수많은 tone-burst 구조가 보인다. Figure 3. 2a에서 빨간 동그라미로 표시된 부분을 Figure 3. 2b와 같이 확대하여 보면, tone-burst 구조의 방향이 라멜라 두께와 거의 평행하고 고분자 사슬의 방향과 일치함을 알 수 있다. HDPE 내부에서 발생한 형태 변화를 관찰하기 위해 수소 처리 전/후 HDPE에 대한 광학현미경(optical microscopy, OM)을 이용하였다. 내부 형태 변화를 노출하기 위해 각 HDPE는 단계적 연마를 거쳤으며, 연마 후 결과는 Figure 3. 3에 도시하였다. 각 현미경 결과에서 직선으로 관측된 무늬는 최종 연마에 사용된 사포의 모래알 때문에 발생한 형태이다. 따라서 직선형 형태 변화는 수소 방출 과정에서 발생한 결과로 볼 수 없다. 이를 염두에 두면 수소 처리 전 HDPE 고분자의 내부 형태는 매끈한 편이다. 그러나 수소 처리 후 얻은 H₂-HDPE의 경우는 기포 같은 형태가 파열된 모양을 보여준다. 이들은 급격한 수소 감압 과정에서 팽창 후 파열을 거쳤음을 보여준다. 다른 연구에서도 수소 처리하기 전과 비교하였을 때 수소를 처리하는 횟수가 많아지면서 편광현미경(polarized optical microscopy, POM)으로 관찰한 표면의 구멍 개수와 크기가 증가하는 것으로 나타난 바 있다 [15, 16]. 이러한 파열 현상은 고분자 사슬의 절단을 동반할 수 있으므로 이를 검출하기 위해 편광현미경을 사용하였다. 결과적으로 Figure 3. 4와 같이 고분자 사슬의 절단이 이루어졌음을 알 수 있었다. 이러한 변화는 수소 가스의 급격한 감압 후 시료에 녹아있던 수소 가스의 방출로 인한 고분자 구조의 상당한 인장 및 팽창을 나타내며, 고분자 모양의 변화와 사슬의 재배치를 시사한다 [29]. 즉, 시료가 수소 방출 중에 높은 기계적 스트레스와 변형, 그리고 사슬의 절단을 겪었음을 의미한다.

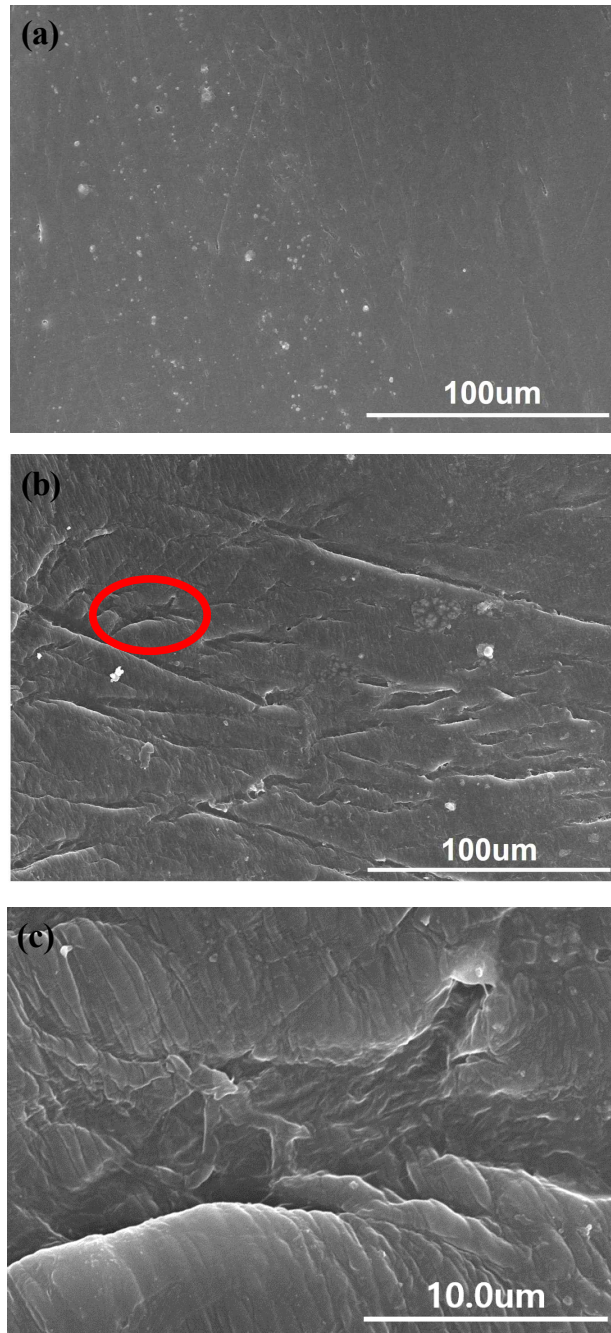


Figure 3. 2. SEM images of HDPE before and after hydrogen treatment: (a) Surface of HDPE prior to hydrogen treatment; (b) Tone-burst structures observed on the surface of H₂-HDPE; (c) Enlarged view of the red circle, depicting one representative tone-burst structure from (b)

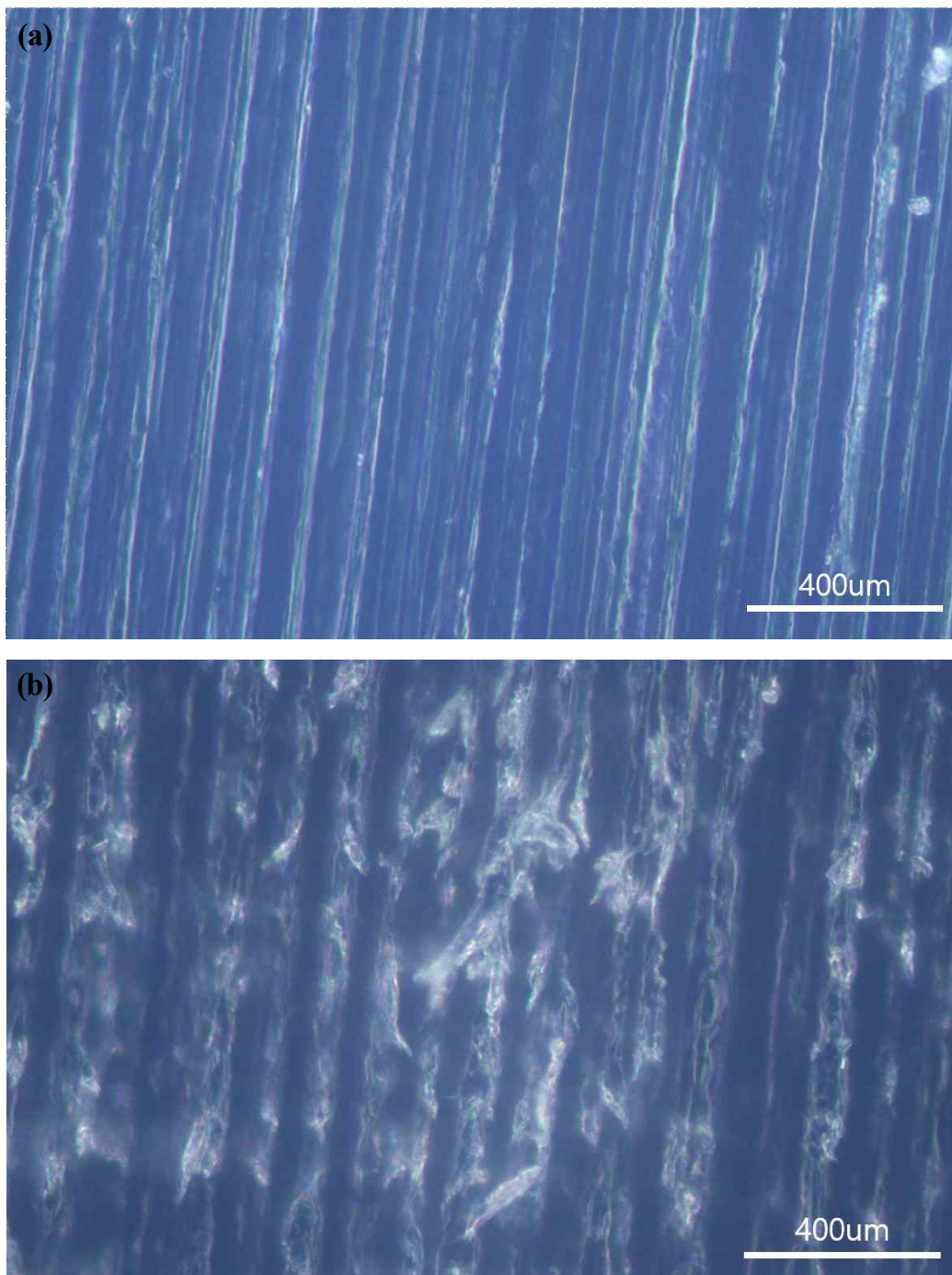


Figure 3. 3. OM images of acquired at room temperature (a) Neat-HDPE; (b) H₂-HDPE

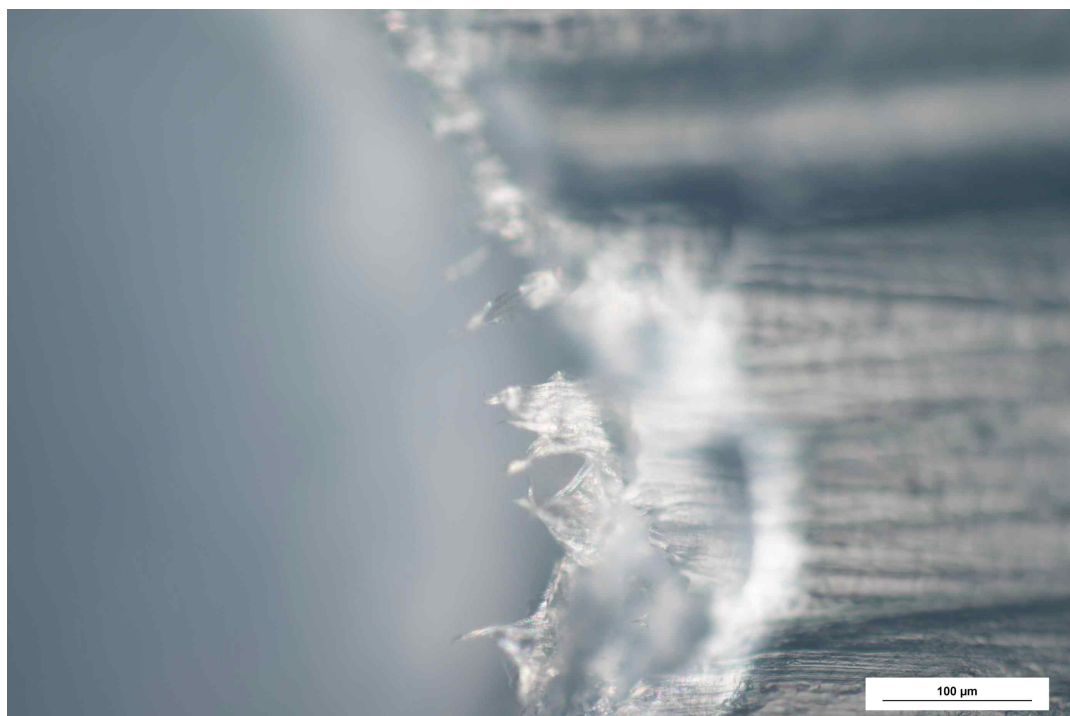


Figure 3. 4. The representative POM image revealing chain scission following the rapid hydrogen gas decompression in H₂-HDPE

제3절 ATR-FTIR

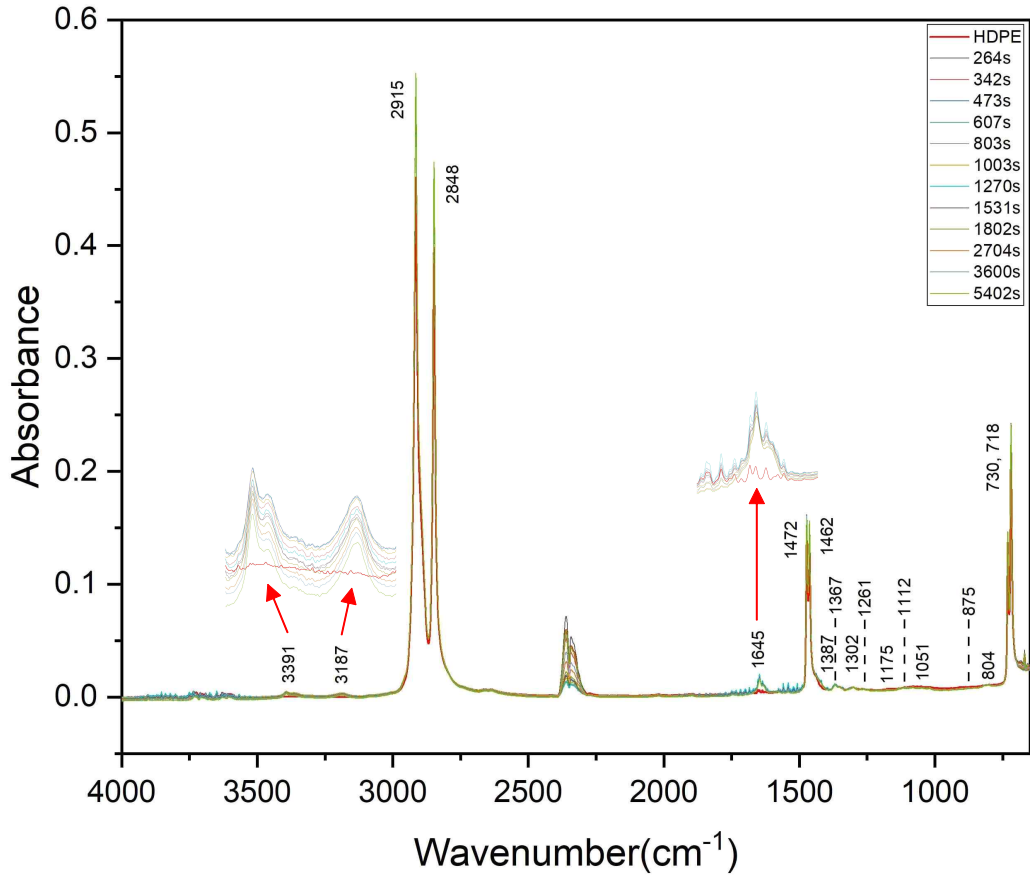


Figure 3. 5. *In-situ* ATR-FTIR spectra of H₂-HDPE (numerical values indicate the wavenumber of the respective signal; inset data provides an enlarged view of the corresponding signal)

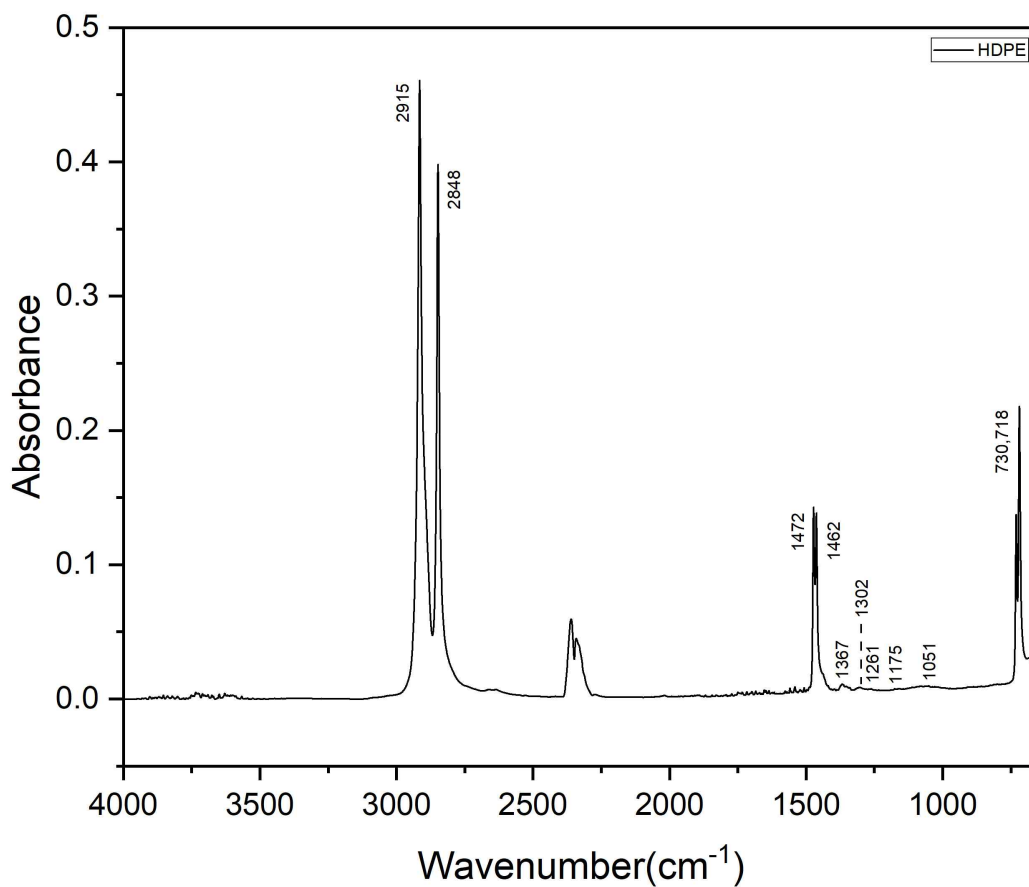


Figure 3. 6. ATR-FTIR spectra of neat HDPE (numerical values indicate the wavenumber of the respective signals)

고분자 사슬의 절단은 sp^3 혼성화를 갖는 탄소 원자에 매우 불안정한 자유라디칼을 형성하기 때문에 고분자 사슬에 새로운 화학적 변화를 유발할 수 있다. 따라서 이를 확인하기 위해 Figure 2. 3의 부피 측정법에서와 같은 실험 sequence를 *in-situ* ATR-FTIR에도 적용하여 보았다. Figure 3. 5는 그 결과를 나타낸 것이며, 수소 처리 전 HDPE의 ATR-FTIR 스펙트럼과 그 신호 할당은 Figure 3. 6에 도시하였다. HDPE 고유의 methylene ($-CH_2-$) 그룹은 네 가지 다른 영역에서 신호로 식별하는데, 가장 눈에 띄는 2915 및 2848 cm^{-1} 에서의 신호는 각각 methylene 그룹의 asymmetric 및 symmetric stretching 진동에 해당한다. 1472 및 1462 cm^{-1} 에서의 신호는 methylene 그룹의 bending 변형을 나타낸다 [30, 31]. 또한 methylene 그룹의 rocking 진동이 800-700 cm^{-1} 범위에서 관찰된다 [31-33]. 더불어, 작지만 명확한 신호로서 1367 및 1302 cm^{-1} 의 신호는 $-CH_3$ 그룹의 wagging과 twisting을 의미하며, [31] 이는 고분자 사슬 내의 말단 $-CH_3$ 그룹 수에 비례한다.

흥미롭게도 수소 압력 처리 후 H_2 -HDPE는 새로운 신호의 발생과 더불어 기존의 신호가 증가하거나 감소하는 변화를 보여주었다 (Figure 3. 5). 먼저 새롭게 나타난 신호로써 3391, 3187, 1645, 1387, 1112, 875 및 804 cm^{-1} 등이 있다. 3391 cm^{-1} 에서의 신호는 alkyne $R-C\equiv C-H$ 그룹에, 3187, 1645 및 875 cm^{-1} 의 쌍의 신호는 vinyl $R-CH=CH_2$ 그룹에 [34, 35], 1387 cm^{-1} 과 804 cm^{-1} 는 고분자 말단 $-CH_3$ 의 bending 진동에, 그리고 1112 cm^{-1} 는 C-O 결합 사이의 stretching에 대응한다 [36-38]. 여기서 새롭게 형성된 alkyne이나 vinyl 그룹은 HDPE 고분자가 부분적으로 수소화가 되었음을 의미한다. 그림 3.4에서 도시 하였듯이 수소 방출 과정에서 고분자 사슬이 절단되기 때문에 화학적으로 매우 불안정한 자유라디칼의 형성이 가능하다. 결국 이러한 자유라디칼들이 수소 압력 처리로 도입된 수소 기체와 반응하여 수소화된 alkyne이나 vinyl 그룹의 형성을 초래하는 것으로 설명할 수 있다.

기존 신호에 증/감은 2915, 2848, 1472, 1462, 1367, 1302, 1261, 1175, 1051, 730 및 718 cm^{-1} 에서 볼 수 있다. 수소 압력 처리 전의 HDPE에서 관측된 CH_2 신호(2915, 2848, 1472, 1462, 730 및 718 cm^{-1})와 말단 $-CH_3$ 의 신호(1367 및 1302 cm^{-1})의 경우 초기 시간에서는 증가세를 보이지만, 특정 시간이 지난 후 다시 감소하는 경향을 보였다. 각각 $-CCH$ 그룹의 symmetric 및 asymmetric bending에 해당하는 1261 및 1175 cm^{-1} 에서의 신호는 [32] HDPE에서 가교 형성 시 나타나는 tertiary carbon으로 인한 것이다. 1051 cm^{-1} 에서의 신호는 C-O stretching으로 alcohol 그룹에 해당한다 [36]. 따라서 수소 방출 과정에서 각 신호들의 신호 세기가 증가하거나 감소한다면 HDPE 내에

-CH₂- 그룹이나 말단 -CH₃ 또는 가교 -CCH- 그룹의 증가하거나 감소를 의미한다고 볼 수 있다. 고압 수소 처리 이후 H₂-HDPE에서는 새로운 기능 그룹의 도입과 가교 및 말단 -CH₃ 그룹 수의 증가를 포함한 여러 화학적 변화의 발생은 Table 3. 1에 요약되어 있다.

Table 3. 1. Functional groups assigned to wavenumbers of ATR-FTIR

Assigned Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional Group and Vibration Mode	New/Existing	Reference
3391	C≡C-H (C-H stretching)	New	[35]
3187	C=C-H (C-H stretching)	New	[34]
2915	-CH ₂ - (Asymmetric C-H stretching)	Existing	[31]
2848	-CH ₂ - (Symmetric C-H stretching)	Existing	[31]
1645	C=C (stretching)	New	[34]
1472, 1462	-CH ₂ - (bending)	Existing	[33]
1387	-CH ₃ (Symmetric C-H bending)	New	[38]
1367	-CH ₃ (wagging)	Existing	[31]
1302	-CH ₃ (twisting and wagging)	Existing	[31]
1261	Asymmetric CCH bending	Existing	[32]
1175	Symmetric CCH bending	Existing	[32]
1112	-COH(CH ₃)- (C-O stretching)	New	[36]
1051	-CHOH- (C-O stretching)	Existing	[36]
875	-CH=CH ₂ (C-H bending)	New	[38]
804	-CH ₃ (bending)	New	[31]
730,718	Split -CH ₂ - (rocking)	Existing	[31]

Figure 3. 7은 수소 압력처리를 거친 H₂-HDPE의 *in-situ* ATR-FTIR의 시간의존성이
 다. 수소 방출 시간에 따른 변화를 극대화해 보이기 위해 가장 강한 신호가 관측되는
 3000~2730 cm⁻¹ 범위만 확대하였다. 2915 및 2848 cm⁻¹를 보면 신호의 경우 신호 세
 기의 변화가 있음을 알 수 있다. 보다 정량적 접근이 가능하도록 각 시간에 대응하는
 신호를 적분하여 신호 세기를 구하여 보았다. Figure 3. 8에서 볼 수 있듯이 신호 세
 기가 약 1000 s에 이르는 동안은 급격히 감소하지만, 이후 3000 s까지 다시 완만히
 증가하여 일정한 값으로 수렴함을 알 수 있다. 잘 알려져 있듯이 3030~2730 cm⁻¹의
 영역의 FTIR 신호는 -CH₂- 그룹의 asymmetric, symmetric C-H stretching 진동(2915 및
 2848 cm⁻¹), 3차 탄소 원자(tertiary carbon)의 aliphatic C-H stretching(2895 cm⁻¹), 그리
 고 sp² 탄소(-C=C)와 이웃한 CH₂ 그룹의 symmetric C-H stretching(2819 cm⁻¹)에 의한
 것이므로 [39] 4개의 Lorentz 함수를 사용하여 회귀분석 하여 신호를 분리하였다 [39]
 (Figure 3. 9a). 이렇게 얻은 결과는 감압 후 시간의 함수로 Figure 3. 9b에 도시하였
 다. CH₂ asymmetric, symmetric 신호와 3차 탄소에 대응하는 신호는 감소하다가 증가
 하는 경향을 보이지만, sp² 탄소와 근접한 CH₂ 그룹의 신호는 지수함수적 감소를 보
 인다. 이로부터 Figure 3. 8에서의 전체 신호의 시간 의존성이 주로 sp³ 혼성화를 갖는
 탄소 원자에 의한 것임을 예측할 수 있다. 다만 sp³ 혼성화 탄소가 특정 시간에서 최
 소치를 갖게 되는지는 알지 못한다. 더불어 sp² 탄소와 근접한 CH₂ 그룹의 신호 세기
 만이 시간의 흐름에 대하여 지수함수적 거동을 보이는 결과 또한 현재 설명이 어려운
 상태다.

In-situ ATR-FTR 그래프에서 수소화 반응에 의한 C≡C (3391 cm⁻¹), C=C (3186
 cm⁻¹), 그리고 CH₃ (804 cm⁻¹)들에 대하여도 신호 세기의 감압 후 시간 의존성을 각
 신호의 적분을 통하여 구하고, 그 결과를 Figure 3. 10에 나타내었다. C≡C, C=C,
 CH₃의 면적은 증가하다 약 1000초 부근에서 감소하는 모습으로 Figure 3. 8과 반대
 거동을 보인다. 이해를 돕기 위해 Figure 3. 9a에서 분리한 신호 중 가교 지점을 나타
 내는 3차 탄소 신호인 2895 cm⁻¹을 포함한 시간의 흐름에 따른 신호 세기의 변화를
 병합하여 나타내었다. 수소화 반응이 고분자 사슬이 절단된 후에 진행될 것으로 보면,
 Figure 3. 8에서 CH₂의 개수가 줄어들 때 수소화 반응을 대표하는 신호들은 증가하고,
 3차 탄소의 개수가 약 1000초에서 증가하는 것은 CH₂가 다시 증가하는 원인으로 볼
 수 있다. 이는 사슬이 끊긴 후 생긴 라디칼에 수소와 반응하거나, 탄소와 탄소끼리 불
 포화 결합을 하여 CH₂의 개수가 줄어들었다가 이들의 반응이 더 이상 생성되기 힘들
 때 다른 결합을 하는 것을 예측할 수 있다. 수소나 탄소끼리의 결합이 아닌 가교 결

합을 하는 3차 탄소의 생성으로 볼 수 있다.

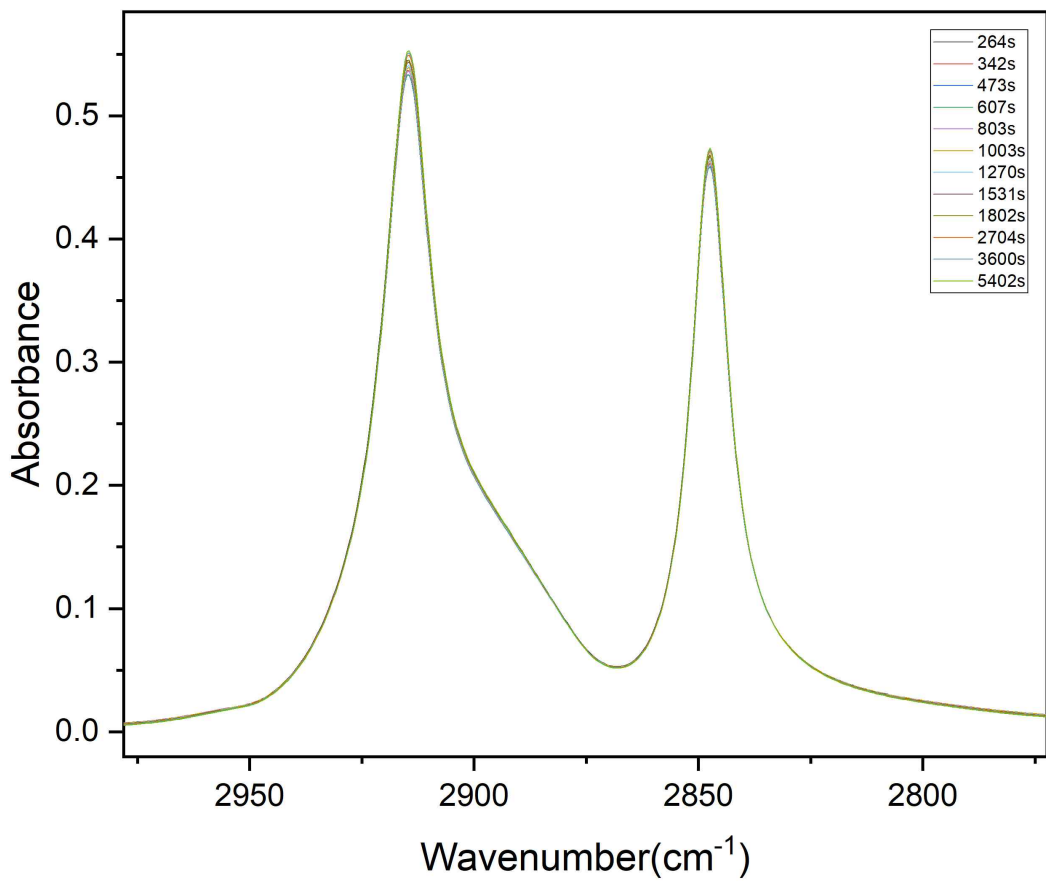


Figure 3. 7. Enlarged plot of the *in-situ* ATR-FTIR spectrum of H₂-HDPE in the range of 3000~2750 cm⁻¹ corresponding to the -CH₂- group.

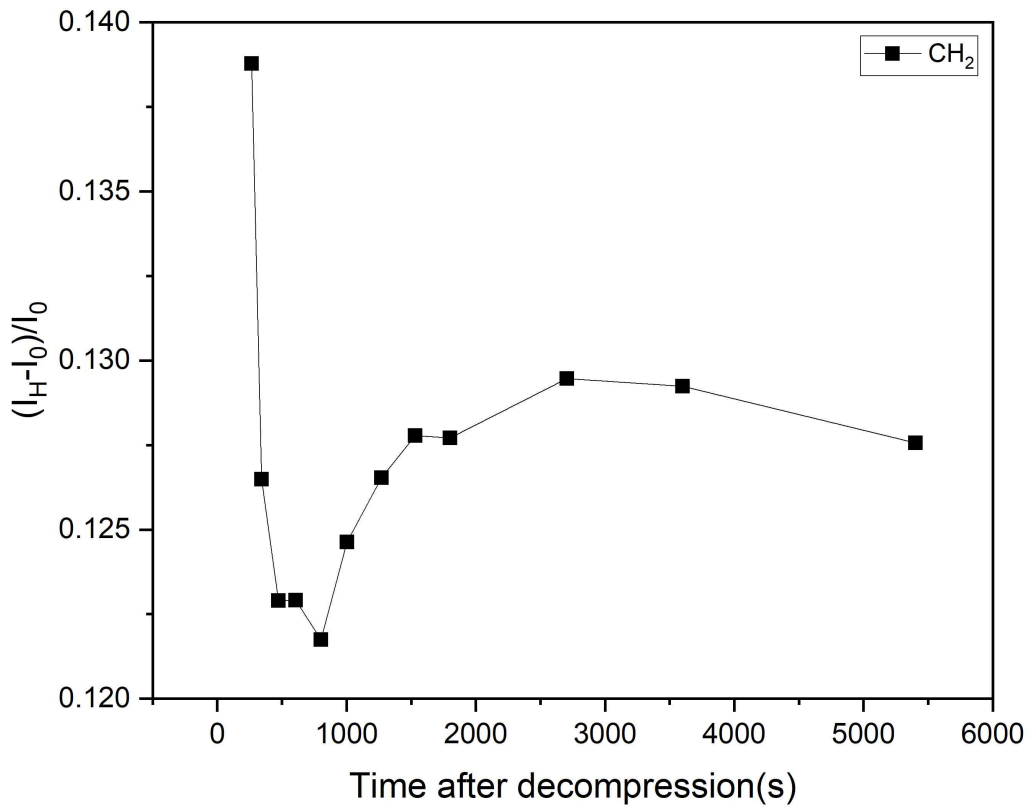


Figure 3. 8. Time dependence of the normalized area of the -CH₂- group in H₂-HDPE compared to HDPE after decompression (I_H : H₂-HDPE, I_0 : HDPE before hydrogen treatment)

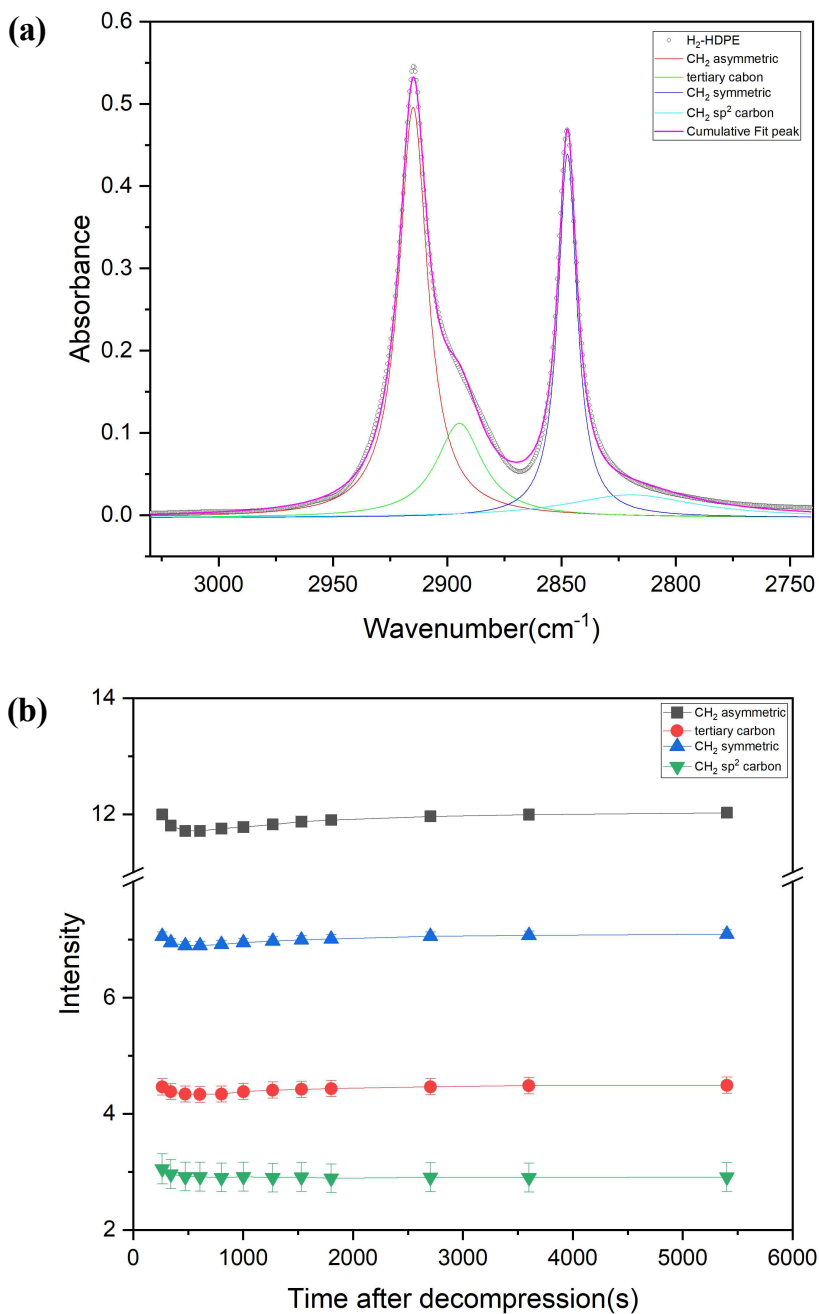


Figure 3. 9. **(a)** Deconvolution of peaks in the range of 3030 to 2730 cm⁻¹ for H₂-HDPE using four different Lorentz functions; **(b)** Time dependence of each peak intensity obtained from fitting to the four different types of Lorentz functions in (a).

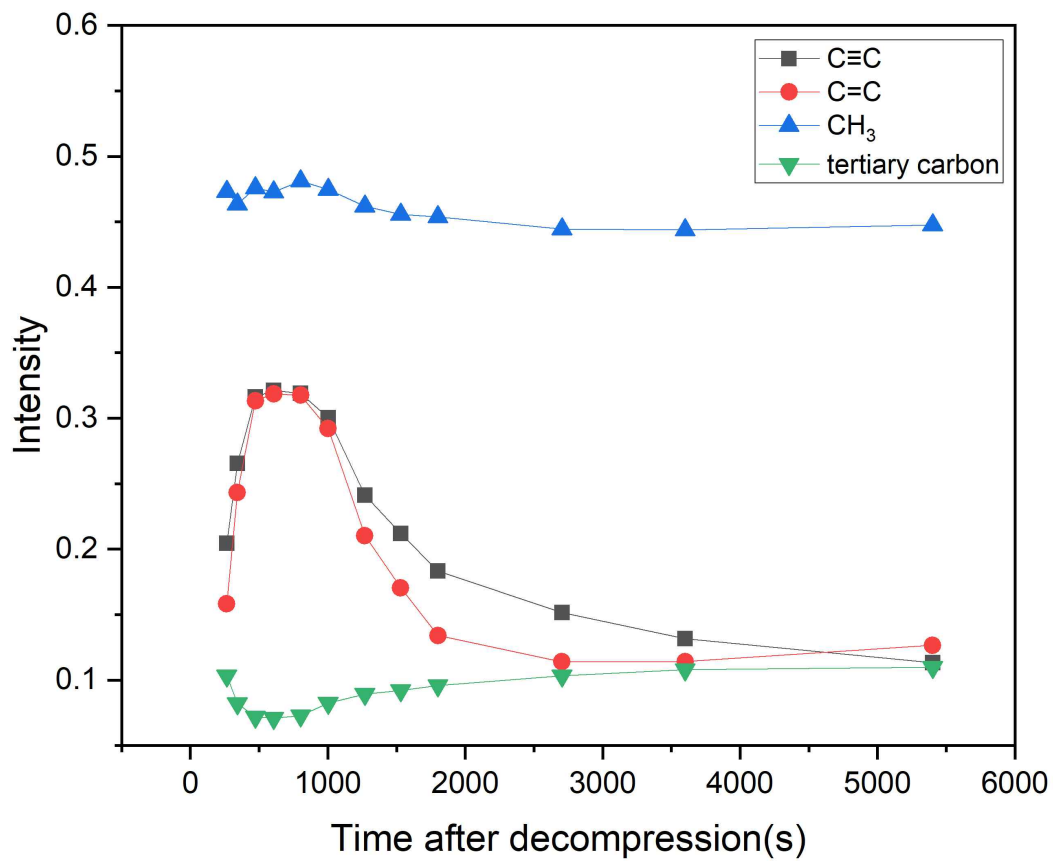


Figure 3. 10. Time dependence of peak intensity newly observed in H₂-HDPE after decompression.

따라서 수소 압력처리 후 감압 과정에서 발생하는 HDPE의 화학적 변화는 다음과 같이 요약할 수 있다. 첫 번째로는 사슬이 끊긴 그대로 수소와 반응하여 $-CH_3$ 가 생성되는 것, 두 번째로는 수소가 붙지 않고 탄소와 결합하여 이중 또는 삼중 결합을 형성하는 것이다. 하나의 사슬이 끊어지면서 라디칼을 형성하는데, 이때 라디칼은 불안정하기에 수소와 결합하거나 탄소와 불포화 사슬을 만든다 [40]. 이 두 경우는 CH_2 신호가 감소하면 증가하는 신호가 명확하게 나타난다. 마지막은 3차 탄소로 간주하며 spherulite 구조의 HDPE에서 고압 수소 가스 압력을 가했을 때 수소는 비정질 영역으로 흡착될 것이며 급격한 감압 과정에서 HDPE는 폭발적으로 팽창될 것이다. 이때 팽창은 사슬의 파괴와 더불어 사슬 간 거리의 압착을 일으키는데, 이때 탄소-탄소 가교 결합을 형성하기에 충분히 가까운 거리에 있어 사슬 절단에서 생긴 라디칼은 가교 결합을 할 수 있다. 결과를 분석하기 위한 메커니즘은 Figure 3. 11에 나타냈다.

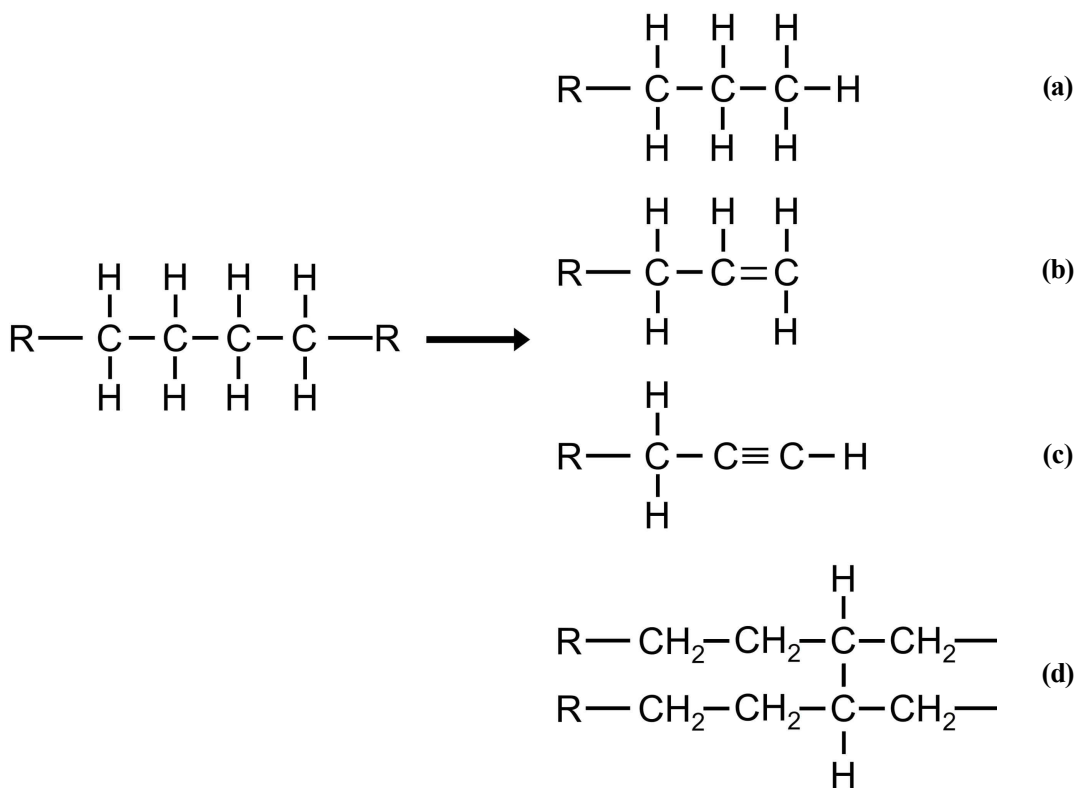


Figure 3. 11. Schematic representation of four different types of hydrogenation mechanisms following chain scission in H₂-HDPE: **(a)** Formation of terminal -CH₃; **(b)** Carbon-carbon double bonds; **(c)** Carbon-carbon triple bonds; **(d)** Interchain crosslinking formation.

제4장 결론

결론적으로, 고압 수소 가스의 급격한 감압에 노출된 HDPE에서 물리적 변화와 화학적 변화가 나타남을 알 수 있었다. 부피 측정법을 사용하여 측정된 수소 확산도는 HDPE 내에서 $2.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. 또한 spherulite 구조의 팽창으로 인해 발생한 다수의 기공 및 붕괴 구조, 그리고 사슬 절단이 현미경을 통해 확인되었다. *In-situ* ATR-FTIR 분광법을 통해 사슬 절단 후에는 말단 $-\text{CH}_3$ 그룹의 증가, 탄소-탄소 이중 및 삼중 결합의 상승, 그리고 사슬 절단 이후 가교(-CCH 및 3차 탄소) 등이 새롭게 형성되었음을 확인하였다.

이러한 변화에 대한 더 자세한 메커니즘 및 HDPE 소재의 특성 및 성능에 미치는 영향을 탐구하기 위해서는 추가 연구가 필요할 것으로 보인다. 이는 수소 연료전지 차량의 압력 용기 내구성을 설계하고 이해하는 데 활용될 수 있는 분자 수준의 통찰력을 제공할 수 있을 것이다.

References

- [1] Barthelemy, H., M. Weber, and F. Barbier, Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42(11): p. 7254-7262.
- [2] Moradi, R. and K.M. Groth, Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(23): p. 12254-12269.
- [3] Berro Ramirez, J.P., et al., 700 bar type IV high pressure hydrogen storage vessel burst - Simulation and experimental validation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(38): p. 13183-13192.
- [4] Melnichuk, M., et al., Temperature effect in cavitation risk assessments of polymers for hydrogen systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. 45(43): p. 23020-23026.
- [5] Hu, Z., M. Chen, and B. Pan, Simulation and burst validation of 70 MPa type IV hydrogen storage vessel with dome reinforcement. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. 46(46): p. 23779-23794.
- [6] Su, Y., et al. Review of the Hydrogen Permeability of the Liner Material of Type IV On-Board Hydrogen Storage Tank. *World Electric Vehicle Journal*, 2021. 12, DOI: 10.3390/wevj12030130.
- [7] Yersak, T.A., et al., Predictive model for depressurization-induced blistering of type IV tank liners for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42(48): p. 28910-28917.
- [8] Rivard, E., M. Trudeau, and K. Zaghbi Hydrogen Storage for Mobility: A Review. *Materials*, 2019. 12, DOI: 10.3390/ma12121973.
- [9] Callister, W.D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 2007, John Wiley & Sons.
- [10] Toda, A., Spherulitic Growth in Crystalline Polymers, in *Encyclopedia of Polymers and Composites*, S. Palsule, Editor. 2021, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-12.
- [11] Siódmiak, J. and A. Gądomski Spherulites: How Do They Emerge at an Onset of

Nonequilibrium Kinetic-Thermodynamic and Structural Singularity Addressing Conditions?Entropy, 2022. 24, DOI: 10.3390/e24050663.

[12] Ghatge, S., et al., Biodegradation of polyethylene: a brief review.Applied Biological Chemistry, 2020. 63(1): p. 27.

[13] Pereda, M., et al., How to Evaluate Post-consumer Polyolefin Recyclates in Cosmetic Packaging?2021.

[14] Juan, R., et al., Incorporation of recycled high-density polyethylene to polyethylene pipe grade resins to increase close-loop recycling and Underpin the circular economy.Journal of Cleaner Production, 2020. 276: p. 124081.

[15] Ono, H., et al., Influence of repetitions of the high-pressure hydrogen gas exposure on the internal damage quantity of high-density polyethylene evaluated by transmitted light digital image.International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(41): p. 23303-23319.

[16] Kulkarni, S.S., et al., Damage evolution in polymer due to exposure to high-pressure hydrogen gas.International Journal of Hydrogen Energy, 2021. 46(36): p. 19001-19022.

[17] Zheng, Y., et al., A review on effect of hydrogen on rubber seals used in the high-pressure hydrogen infrastructure.International Journal of Hydrogen Energy, 2020. 45(43): p. 23721-23738.

[18] Marano, S., et al. Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications. Polymers, 2022. 14, DOI: 10.3390/polym14081626.

[19] Lee, J.H., et al., Determination of CO₂ solubility in semi-crystalline polylactic acid with consideration of rigid amorphous fraction.International Journal of Biological Macromolecules, 2022. 204: p. 274-283.

[20] Yuan, K. and X. Luo, A density functional theory study of the structural and electronic properties of pure and H₂ doped polyethylene under high pressure and high temperature conditions of earth layers.AIP Advances, 2020. 10(6): p. 065326.

[21] Voyiatzis, E. and A. Stroeks, Atomistic Modeling of Hydrogen and Oxygen Solubility in Semicrystalline PA-6 and HDPE Materials.The Journal of Physical Chemistry B, 2022. 126(32): p. 6102-6111.

- [22]Pawlak, A., Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene.Polymer, 2007. 48(5): p. 1397-1409.
- [23] Zhang, L., et al., Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms.Chemical Reviews, 2020. 120(2): p. 683-733.
- [24] Kamei, Y., et al., Silane- and peroxide-free hydrogen atom transfer hydrogenation using ascorbic acid and cobalt-photoredox dual catalysis.Nature Communications, 2021. 12.
- [25] Morales, M.V., et al., Tunable selectivity of Ni catalysts in the hydrogenation reaction of 5-hydroxymethylfurfural in aqueous media: Role of the carbon supports.Carbon, 2021. 182: p. 265-275.
- [26] Zhou, Y., et al., Boosted photothermal hydrogenation of acetylene on an efficient Au-Fe alloy catalyst.Catalysis Science & Technology, 2023. 13(1): p. 41-46.
- [27] Jung, J.K., et al., Evaluation techniques of hydrogen permeation in sealing rubber materials.Polymer Testing, 2021. 93: p. 107016.
- [28] Lee, J.-H., Y.-W. Kim, and J.-K. Jung Investigation of the Gas Permeation Properties Using the Volumetric Analysis Technique for Polyethylene Materials Enriched with Pure Gases under High Pressure: H₂, He, N₂, O₂ and Ar. Polymers, 2023. 15, DOI: 10.3390/polym15194019.
- [29] Pennings, A.J. and A. Zwijnenburg, Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. VI. Melting behavior of continuous fibrillar polyethylene crystals.Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1979. 17(6): p. 1011-1032.
- [30] Keller, A. and G. Ungar, Radiation effects and crystallinity in polyethylene.Radiation Physics and Chemistry (1977), 1983. 22(1-2): p. 155-181.
- [31] da Silva, D.J. and H. Wiebeck, ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric Methods for the Classification of Polyethylene Residues Containing Different Contaminants.Journal of Polymers and the Environment, 2022. 30(7): p. 3031-3044.
- [32] Charles, J. and R. G R, Qualitative Analysis of High Density Polyethylene Using FTIR Spectroscopy.Asian Journal of Chemistry, 2009. 21: p. 4477-4484.
- [33] Alsabbagh, A., et al., Effects of gamma irradiation on 3D-printed polylactic acid (PLA) and high-density polyethylene (HDPE).Polymer Bulletin, 2021. 78(9): p.

4931-4945.

[34] Smith, B., The infrared spectroscopy of Alkenes. *Spectroscopy*, 2016. 31(11): p. 28-34.

[35] Winter, A. How to Identify Carbonyls, Alkenes, Alkynes, and Aromatics in the ir Spectrum. *Dummies*. 2020. Available online:

<https://www.dummies.com/article/academics-the-arts/science/chemistry/how-to-identify-carbon-yls-alkenes-alkynes-and-aromatics-in-the-ir-spectrum-146413/> (accessed on 26 March 2016).

[36] Pagès, P., Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC. 2005.

[37] Yang, R., Y. Li, and J. Yu, Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 88(2): p. 168-174.

[38] Motawie, M., et al., Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2015. 24(3): p. 353-361.

[39] Komorek, J., Internal structure of vitrinite and sporinite in the view of micro-FTIR spectroscopy using the example of coal from the seam 405 of the Upper-Silesian Coal Basin (USCB). *Archives of Mining Sciences*, 2016. 61(4): p. 729--748.

[40] Ueno, T., E. Nakashima, and K. Takeda, Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(9): p. 1862-1869.