

가전제품용 플라스틱 재료의 열분해 거동 및 신뢰성 평가

임창규 · 김준영 · 김성훈[†]

한양대학교 공과대학 섬유고분자공학과
(2005년 8월 3일 접수, 2005년 9월 22일 채택)

Thermal Degradation Behavior and Reliability Analysis of Plastic Materials for Household Electric Appliances

Chang Gyu Im, Jun Young Kim, and Seong Hun Kim[†]

Department of Fiber and Polymer Engineering, Center for Advanced Functional Polymer,
Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received August 3, 2005; accepted September 22, 2005)

초록 : 가전제품용 플라스틱 재료의 열화 거동과 신뢰성을 고찰하기 위해 열분해에 따른 동역학적 매개변수를 결정하기 위하여 동역학적 열중량 분석기법을 사용하였고, 촉진 열화시험을 수행하였다. 또한, 플라스틱 재료의 내후성을 고찰하고자 제논 아크 광원을 사용하여 촉진 열화시험을 하였고, 가속 열화시험 후 시료의 색차를 컬러 아이 3010 색차분석기를 이용하여 측정하였다. 재료는 중량감소율이 증가함에 따라 열분해 활성화 에너지도 증가하는 경향을 보였다. 플라스틱 재료의 열분해에 관한 기술은 Kim-Park 법이 가장 효과적인 분석법으로 나타났다. 플라스틱 재료는 빠른 열화를 진행시키는 자외선에 아주 민감하게 반응하였다.

Abstract: The thermal degradation behavior and reliability analysis were investigated using dynamic thermogravimetric analysis (TGA) and accelerated degradation test (ADT) to characterize the dynamic parameters related to thermal degradation of plastic materials for household electric appliances. In addition, the weathering of the plastic were performed by ADT using Xenon arc, and the color difference of the samples after ADT were measured with Color Eye 3010 spectrophotometer. The activation energy for thermal degradation of the samples increased with increasing the rate of weight loss. The Kim-Park method was found to be more effective analysis in describing thermal degradation of plastic materials. Plastic materials were very sensitive to ultra-violet rays in faster degradation.

Keywords: activation energy, plastics, reliability, thermal degradation.

1. 서론

플라스틱을 장기간 사용하게 되면 열과 환경인자에 의해 물리화학적 영향을 받아 고유의 특성을 잃게 되고 여러 단계를 거쳐 복잡하게 진행되는 열화현상이 발생한다.

고분자로 이루어진 플라스틱은 열에 의해서 변형, 연화, 유동 등의 물리적인 변화와 고분자 주사슬 및 결사슬의 절단, 가교, 산화 등의 화학적인 변화가 일어난다.¹ 또한 플라스틱은 대부분 주위 환경에 노출되어 사용되기 때문에 태양광 중의 자외선 및 대기 중의 질소, 산소, 오존 등에 의해 빠르게 진행되는 열화 현상도 발생한다.¹ 현재 이용되고 있는 대부분의 플라스틱 제품의 성능 및 품질의 저하는 주로 고분자 물질에서 일어나는 이러한 열화현상에 기인하여 발생하는 것으로 알려져 있다.

플라스틱 재료를 구성하는 고분자들의 열화기구는 종류에 따라 다르고, 열화거동에 영향을 미치는 열-환경 인자에 따른 변화 또한 서로 다르게 일어난다. 그리고, 플라스틱 재료의 열화거동은 최종 제품의 사용온도, 형태 안정성 및 성능에 많은 영향을 미치기 때문에,

실제 플라스틱 제품 제조공정시 고려해야 할 중요한 요소 중의 하나로 인식되어오고 있다. 그러므로, 플라스틱 재료의 장기적인 신뢰성을 확보하기 위해서는 열화에 따른 플라스틱 재료의 물리 및 화학적 특성 변화, 열화기구의 규명 및 열화현상에 영향을 미치는 인자에 따른 플라스틱 재료의 열화거동에 관한 심층적인 분석이 반드시 필요하다. 그러나, 현재까지 플라스틱 재료의 열화에 따른 제품의 수명 및 직접적으로 관련된 열-환경에 따른 신뢰성 평가 기술에 대한 심층연구가 진행되지 않은 실정이므로, 열-환경에 따른 플라스틱 재료의 신뢰성 평가에 관한 연구개발은 향후 첨단 플라스틱 재료 산업분야에서의 국제 기술경쟁력의 증진을 위해서는 반드시 수행되어야 할 필수적인 연구 분야 중의 하나라고 판단된다.

플라스틱 재료의 열화현상에 영향을 미치는 인자들 중에서 대표적인 것이 열과 자외선에 의한 재료의 성능 저하 및 변색 또는 균열현상이다. 폴리프로필렌은 고분자 중에서 가장 간단한 구조를 지닌 폴리에틸렌의 구조에 메틸기의 결사슬을 가지고 있어서 폴리에틸렌과 같은 불규칙 사슬절단 현상이 나타난다. 또한 결사슬의 메틸기는 분자간 수소의 이동을 용이하게 하여 폴리에틸렌보다 열화가 더 쉽게 일어난다.² 폴리카보네이트의 경우, 이소프로필리덴(isopropylidene)보다 약한 결합인 카보네이트(carbonate)가 먼저 절

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: kimsh@hanyang.ac.kr

단된다. 카보네이트 기의 절단은 이소프로필리덴의 메틸기와 벤젠링의 수소의 제거를 유도하는데, 이때 중량감소율이 현저하게 증가한다.³ 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌은 성분 중 폴리부타디엔이 열화에 가장 민감하고, 다음으로 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴의 순으로 분해가 일어난다. 따라서 폴리부타디엔의 비율이 증가할수록 열안정성은 감소하게 된다.⁴ 내충격 폴리스티렌의 경우, 고무성분인 폴리부타디엔의 성분이 열화 및 산화의 주요원인이 되며, 초기의 열에너지는 대부분 폴리부타디엔의 절단에 투입된다.⁵

이같은 고분자로 구성된 플라스틱 재료의 열 안정성과 열화거동을 고찰하기 위해 동역학적 열중량 분석기법(dynamic thermogravimetric analysis)을 사용할 수 있다. 일반적으로 동역학적 열중량 분석기법을 이용하여 고분자 열화거동의 분석 및 동역학 매개변수를 결정하는 방법은 크게 다음의 두 가지로 구분할 수 있다. 첫째, 단일 승온속도법은 고분자를 단일 승온속도로 열에너지를 부여하면서 고분자의 열화 거동에 관해 분석하는 방법으로 Friedman 법,⁶ Freeman-Carroll 법,⁷ Coats-Redfern 법,⁸ Chang 법⁹ 등이 있다. 반면, 다중 승온속도법은 승온속도를 변화시켜 고분자의 열화거동에 관해 분석하는 방법으로서, Flynn-Wall 법,¹⁰ Reich 법,¹¹ Friedman 법,⁶ Kim-Park 법,¹² Kissinger 법,¹³ Hernandez-Sanchez 법¹⁴ 등이 있다. 일반적으로 다중 승온속도법을 이용하여 고분자의 열화거동에 관한 동역학적 분석방법이 열화거동에 관한 동역학 매개변수 결정시 단일 승온속도법보다 오차범위가 더 적고, 정확한 방법으로 보고되어 있으나,^{15,16} 다중 승온속도법을 이용한 플라스틱 재료의 열화거동 및 동역학 매개변수 결정에 관해서는 현재까지 많은 연구가 진행되지는 않았다. 그리고, 실제 플라스틱의 제조공정은 비등온 조건에서 이루어지고 있기 때문에 산업적인 측면에서, 비등온 조건하 플라스틱 재료의 열화거동에 관한 동역학적 분석방법은 매우 유용한 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

이러한 정보를 이용하여 열분해 활성화 에너지를 결정할 수 있고, 이를 토대로 플라스틱 재료의 열화거동에 관한 속도론적 고찰이 가능하게 된다. 본 연구에서는 동역학적 분석 방법을 적용하여 열·환경에 따른 플라스틱 재료의 열화거동 분석과 촉진 열화시험법 (accelerated degradation test)을 적용하여 플라스틱 재료의 내후성 및 열화수명에 관한 연구를 하고자 한다.

2. 반응속도론적 분석 이론

2.1 이론적 배경^{13,17}

동역학적 열중량 분석기법(dynamic TGA)은 고분자의 열화거동에 관한 동역학 매개변수를 결정하는데 사용되는 실험방법 중의 하나이다. 동역학 매개변수는 실험환경 뿐만 아니라 실험결과의 수학적 해석에 따라 다르게 결정될 수도 있지만, 동역학적 열중량 분석기법은 고분자의 열화거동에 관한 매개변수, 특히 활성화 에너지를 추정할 수 있는 가장 중요한 방법으로 알려져 있다. 일반적으로 고분자 물질의 열화과정 중에서 중량감소율(α)은 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \quad (1)$$

여기서, W , W_0 , W_f 는 각각 측정 시료의 실제, 초기 및 최종 중량

이다. 열화속도는 온도 의존성 함수 $k(T)$ 와 중량감소율 의존성 함수 $f(\alpha)$ 의 형태로 식 (2)와 같이 표현할 수 있고, 일정한 승온속도 $q(q = dT/dt)$ 에서의 열화속도는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

열화거동이 일반적인 Arrhenius 식을 따른다고 가정하면, 식 (2)와 (3)의 온도 의존성 함수 $k(T)$ 는 반응속도에 따라 일정하게 되므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서 A 는 지수앞자리 인자, E_a 는 동역학적 활성화 에너지, R 은 기체상수를 나타낸다.

중량감소율 의존 함수 $f(\alpha)$ 는 일반적으로 매우 복잡하여, 실험 조건의 일정한 범위 내에서만 유효한 것으로 알려져 있다. 그러나, 중량감소율 의존성 함수가 n 차의 동역학적 관계식을 따른다고 가정하면 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

여기서, 중량감소율 의존성 함수 $f(\alpha)$ 는 α 의 함수로 나타낼 수 있는 메커니즘과 관련된 반응모델이고, n 은 반응차수이다. 그러므로, 식 (4)와 (5)를 식 (3)에 대입하면 다음과 같은 고분자의 열화 거동에 관한 일반적인 식을 유도할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} = (1 - \alpha)^n A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

유도된 식 (6)과 (7)을 이용하여 도시한 직선의 기울기와 y 절편으로부터 동역학 매개변수들을 결정할 수 있으며, 이로부터 고분자의 열화거동에 관한 제반 이론식들이 유도될 수 있다.

2.2 Friedman 법⁶

이 분석방법은 주어진 중량감소율에서의 열화속도 da/dt 는 서로 다른 승온속도에서, 반응차수 n 은 $(1 - \alpha)$ 의 함수형태로 변환함으로써 다음과 같이 유도될 수 있다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln Z + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

여기서, Z 는 주파수 인자, T 는 절대온도, E_a 는 열분해 활성화 에너지를 나타낸다. 일정한 중량감소율에서 $\ln(d\alpha/dt)$ 와 $1/T$ 에 관한 그래프의 선형적인 기울기로부터 E_a 를 결정할 수 있다.

2.3 Flynn-Wall 법¹⁰

열화거동에 관한 동역학 매개변수들은 식 (6)의 적분형태로부터 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\log q = \ln\left(\frac{ZE_a}{R}\right) - \ln f(\alpha) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

일정한 중량감소율에서 $\log q$ 와 $1/T$ 에 관한 그래프의 기울기로부터 E_a 를 결정할 수 있다.

2.4 Kissinger 법¹³

Kissinger는 TGA 측정시의 승온속도를 이용하여 열화거동에 관한 일반적인 식으로부터 식 (10)을 유도하고, 중량감소율이 최대일 때, 즉 $d[da/dt]/dt=0$ 일 때의 온도(T_{dm})를 이용하여 동역학 매개변수 중 $n(1-\alpha_m)^{n-1}$ 변수가 승온속도 q 에 독립적이라는 가정을 하고, 식 (11)과 (12)를 유도하여 고분자의 열화거동을 분석하였다.

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E_a}{RT^2} - \frac{Zn}{\gamma} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^{n-1} \right] \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{q}{T_{dm}^2}\right) = \ln\left[n(1-\alpha_m)^{n-1} \left(\frac{ZR}{E_a}\right)\right] - \left(\frac{E_a}{RT_{dm}}\right) = I - \frac{E_a}{RT_{dm}} \quad (11)$$

$$n = \left[(1-\alpha_m) E_a \exp(I) \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{dm}}\right) \right] / \left[R \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_m \right] \quad (12)$$

여기서, T_{dm} 은 최대 분해속도에서의 절대온도, α_m 는 최대 분해속도에서의 중량감소율, $(da/dt)_m$ 은 최대 분해속도, n 은 반응차수를 나타낸다. E_a 는 $\ln(q/T_{dm}^2)$ 과 $1/T_{dm}$ 에 관한 그래프의 선형적인 기울기로부터 결정할 수 있으며, 반응차수 n 은 y 절편과 E_a 를 이용하여 결정할 수 있다.

2.5 Kim-Park 법¹²

Kissinger법과 유사한 방법 중의 하나로, 최대 분해속도($(da/dt)_m$), 최대 분해속도에서의 열분해 온도(T_{dm}), 그리고, 최대 분해속도에서의 중량감소율(α_m)을 이용하여 열화거동을 분석하였다.

$$\ln q = \ln Z + \ln\left(\frac{E_a}{R}\right) + \ln\left[1 - n + \left(\frac{n}{0.994}\right)\right] - 5.3305 - 1.0516\left(\frac{E_a}{RT_{dm}}\right) \quad (13)$$

$$n = \frac{E_a(1-\alpha_m)}{RT_{dm}^2 (da/dt)_m} \quad (14)$$

그러므로, E_a 는 $\ln q$ 와 $1/T_{dm}$ 에 관한 그래프의 선형적인 기울기로부터 결정할 수 있으며, 반응차수 n 은 앞서 구한 E_a 와 식 (14)를 이용하여 결정할 수 있다.

3. 실험

3.1 재료

본 연구에서는 국내 가전제품용으로 가장 널리 사용되고 있는 범용성 고분자 재료로서 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 내충격성 폴리스티렌(high-impact polystyrene, HIPS), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC)를 사용하여, 가전제품용 플라스틱 재료의 열화거동에 관한 동

Table 1. Physical Properties of PP, ABS, HIPS, and PC

	HIPS	PC	ABS	PP
Specific gravity	1.04	1.20	1.04	0.91
Melt flow index (g/10 min)	3.8 (200 °C/5kg)	20 (250 °C/10 kg)	4.3 (200 °C/5 kg)	118 (230 °C/2.16 kg)
Tensile strength (MPa)	29 (20 mm/min)	64 (5 mm/min)	41 (5 mm/min)	24 (50 mm/min)
Notched Impact strength (J/m)	108 (1/8 inch)	588 (1/8 inch)	294 (1/8 inch)	29 (1/8 inch)
Heat distortion temperature (°C)	79 (18.56 kg/cm ²)	130 (18.56 kg/cm ²)	85 (18.56 kg/cm ²)	65 (18.56 kg/cm ²)

* () : testing condition.

Table 2. Accelerated Degradation Testing Conditions

Type	Conditions	
	Dark cycle	Light cycle
Lamp type	3.5 kW Xenon	3.5 kW Xenon
Irradiance	0.55Wm ² / 340nm	0.55 Wm ² / 340 nm
Panel temp.	38±3 °C	89±3 °C
Bulb temp.	38±3 °C	62±2 °C
Humidity	95±5%	50±5%
Cycle duration	1 hour±6 min	3.8 hour±6 min

역학적 분석과 촉진 열화시험을 수행하였다. 사용된 가전제품용 플라스틱 재료 중 PP(HJ-550P)는 삼성중합화학으로부터, PC(PC-1023)와 HIPS(HI00-HR-1360P02) 및 ABS(HG-0760GP)는 제일모직으로부터 각각 구입하였으며, 각 재료의 특성을 Table 1에 요약하였다.

3.2 동역학적 열중량 분석

가전제품용 플라스틱 재료의 열화거동을 분석하기 위해 열중량 분석기(TA Instrument사 SDT Q600 TGA)를 이용하여 동역학적 열중량분석을 수행하였다. 이때, 각 시료에 대하여 약 13 mg씩 일정량을 취하여 질소 및 공기 분위기하 30~800 °C 온도 범위에서 서로 다른 승온속도 5, 10, 20 °C/min으로 측정하였다. 얻어진 TGA 곡선으로부터 각 시료의 열적 특성을 관찰하였고, 제반 이론식을 이용하여 활성화 에너지를 결정하였다.

3.3 촉진 열화시험

가전제품용 플라스틱 재료는 CARVER 4125 압축 프레스(Fred S. CARVER Inc.)를 이용하여 각각 가로 40 mm, 세로 50 mm, 두께 1 mm의 판상형태로 압축성형하였다. 이때, PP, ABS, HIPS 및 PC는 각각 185, 175, 185 및 220 °C의 온도에서 8분 동안 완전히 용융시키고, 2500 psi의 압력을 가한 상태에서 4분간 유지한 후, 압축성형하여 촉진 열화시험용 시편을 제작하였다.

극한 환경에서 제품의 열화량을 관찰하는 촉진 열화시험법을 이용하여 환경조건에 따른 가전제품용 플라스틱 재료의 열화수명에 관한 분석을 하였다. 가전제품용 플라스틱 재료의 촉진 열화실험은 Atlas사의 CI 5000 내후성 시험기를 이용하여 Society of Automotive Engineers(SAE) 규격 J2412의 시험방법에 따라 수행하였다. 그리고, 촉진 열화실험후 GretagMacbeth사의 Color Eye 3100 분석기기를 이용하여 열화 시편의 색차 분석을 수행하였다. 본 연구에서 수행한 촉진 열화실험 조건을 Table 2에 요약하였다.

4. 결과 및 토론

4.1 플라스틱의 열화 거동 및 동역학적 분석

질소 및 공기 분위기하 승온속도에 따른 PP와 PC의 TGA-DTA 곡선을 Figures 1과 2에 나타내었고, 사용된 4가지 가전제품용 플라스틱 재료의 TGA 결과를 Tables 3와 4에 요약하였다. PP의 경우, 질소와 공기 분위기에서 열분해 과정이 한 단계로 이루어져 있었고, 일정 온도 이상에서 완전히 열분해가 진행되었다. 그러나, PC의 경우, 질소 분위기와는 달리, 공기 분위기에서 열분해 과정이 2단계로 이루어져 있었고, 일정 온도 이상에서도 완전히 열분해가 진행되지 않고, 잔량이 거의 남지않았다. ABS와 HIPS는 Figures 3과 4에 나타난 것처럼 PC와 유사한 경향을 나타내었다. 사용된 가전제품용 플라스틱들은 모두 승온속도가 증가함에 따라 초기 분해온도, 최대 중량감소율에의 분해온도 등 TGA 변수들이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 승온속도가 증가함에 따라 고분자내 분자들이 열을 흡수하거나 소모할 충분한 시간이 없어서 열분해 속도를 감소시킨 것으로 판단된다.¹ 그리고, ABS, HIPS 및 PC의 경우, 질소보다 공기 분위기에서 잔량이 더 적었는데, 이는 산소의 존재로 인한 열산화반응이 발생하여 플라스틱의 중량 감소를 더욱 증가시킨 것으로 판단된다. 또한 승온속도가 증가함에 따라 잔량이 조금 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 열분해 활성화 에너지는 고분자가 열 등 외부 에너지에 의해 분자 결합이 파괴될 때 요구되는 에너지를 나타내는 수치이다.^{17, 18} 질소 분위기에서 측정한 PP의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을

Table 3. TGA Results of PP, ABS, HIPS, and PC at Various Heating Rates in Nitrogen

	Heating rate(°C/min)	T_i^a (°C)	T_{dm}^b (°C)	W_{700}^c (%)
PP	5	353.4	446.3	0.0
	10	368.7	458.8	0.0
	20	397.0	469.9	0.0
ABS	5	264.9	407.2	4.0
	10	281.4	420.6	5.4
	20	307.5	434.1	6.3
HIPS	5	273.2	415.0	0.7
	10	302.1	427.5	0.9
	20	328.3	440.6	1.4
PC	5	426.1	500.2	21.7
	10	439.2	520.2	23.6
	20	460.7	534.2	23.7

^a Initial decomposition temperature. ^b Decomposition temperature of the maximum rate.

^c Residual yield in TGA at 700 °C.

Table 4. TGA Results of PP, ABS, HIPS, and PC at Various Heating Rates in Air

	Heating rate(°C/min)	T_i^a (°C)	T_{max}^b (°C)	W_{700}^c (%)
PP	5	224.2	334.0	0.0
	10	240.4	362.7	0.0
	20	261.3	418.5	0.0
ABS	5	257.2	404.0	3.7
	10	282.3	418.0	4.0
	20	310.6	433.9	4.3
HIPS	5	276.2	405.2	0.2
	10	283.2	422.4	0.3
	20	302.1	433.9	0.6
PC	5	387.0	484.4	0.4
	10	405.8	506.0	0.9
	20	438.0	530.0	1.2

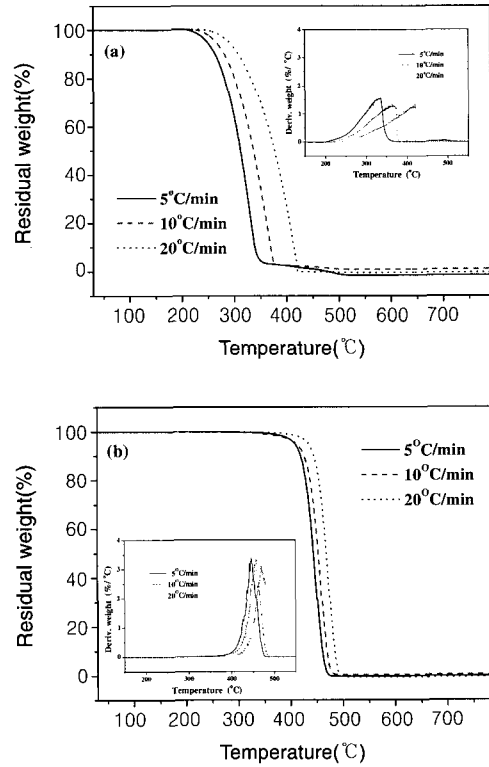


Figure 1. TGA-DTA curves of PP at various heating rates in (a) air and (b) nitrogen atmospheres.

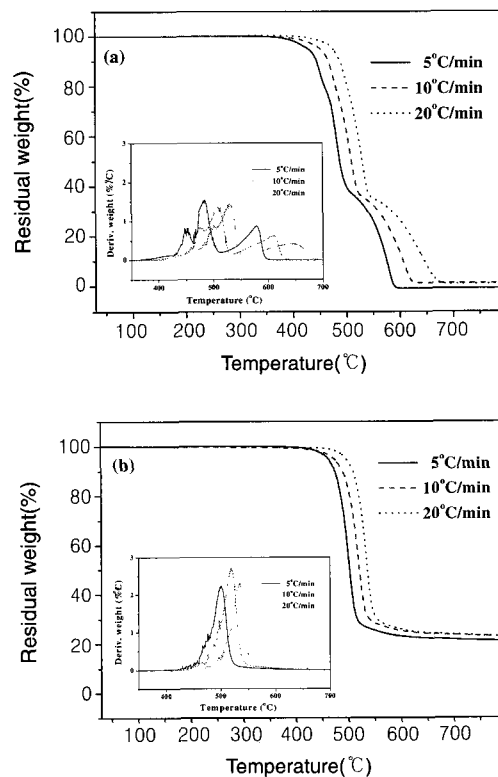


Figure 2. TGA-DTA curves of PC at various heating rates in (a) air and (b) nitrogen atmospheres.

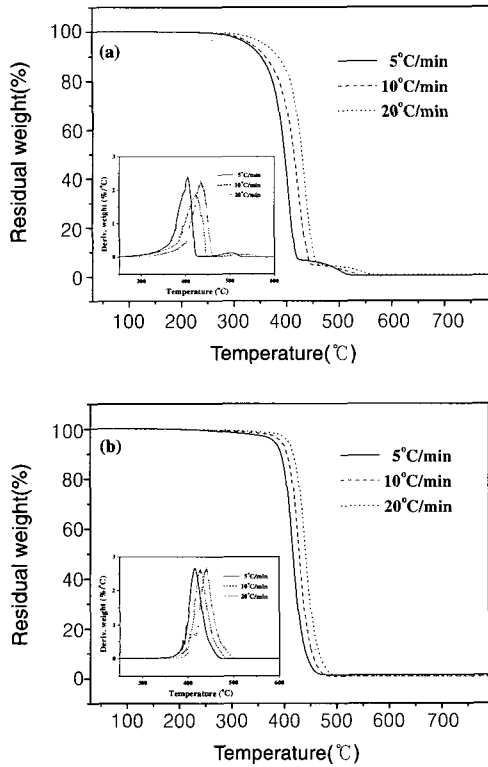


Figure 3. TGA-DTA curves of HIPS at various heating rates in (a) air and (b) nitrogen atmospheres.

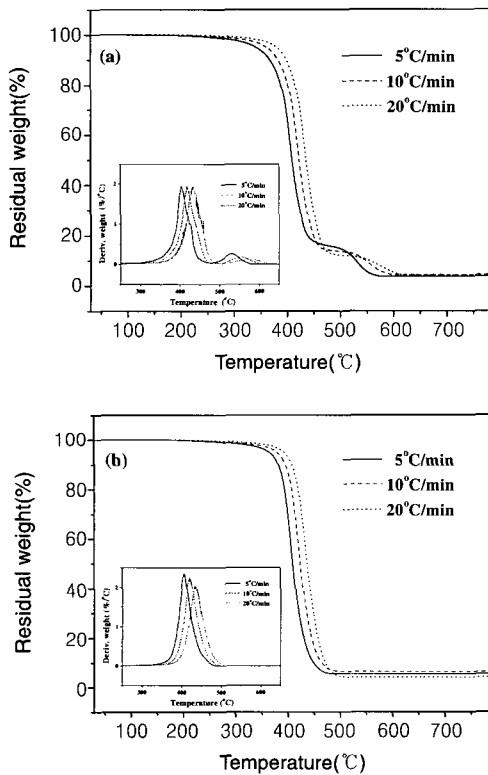


Figure 4. TGA-DTA curves of ABS at various heating rates in (a) air and (b) nitrogen atmospheres.

Friedman 법과 Flynn-Wall 법을 이용하여 분석한 결과를 Figures 5와 6에 나타내었는데, 비교적 선형적인 관계를 나타내고 있음을 관찰할 수 있었다. PP의 경우, 중량감소율이 증가함에 따라 열분해 활성화 에너지가 증가하는 경향을 나타내었다. 공기 분위기에서도 비교적 선형적인 기울기의 그래프를 얻을 수 있었으나, 중량감소율에 따른 열분해 활성화 에너지는 특정한 경향성을 나타내지는 않았다. 그리고, 질소와 공기 분위기 모두 Friedman 법에 따라 계산된 활성화 에너지 값이 대체적으로 Flynn-Wall 법보다 다소 큰 경향을 나타내었다.

질소와 공기 분위기가 PP의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을 Kim-Park 법과 Kissinger 법을 이용하여 분석한 결과를 Figures 7과 8에 나타내었다. 질소 및 공기 분위기에서 두 가지 방법을 이용하여 도시

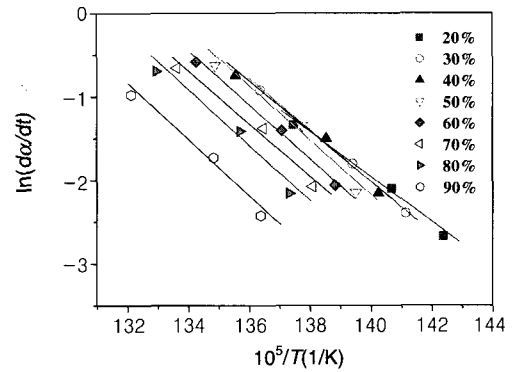


Figure 5. Friedman plot of $\ln(da/dt)$ versus $1/T$ for PP in nitrogen.

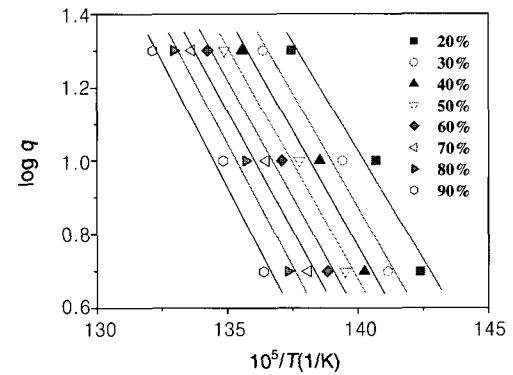


Figure 6. Flynn-Wall plot of $\log q$ versus $1/T$ for PP in nitrogen.

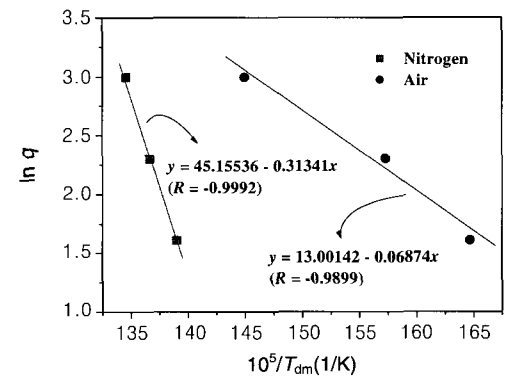


Figure 7. Kim-Park plot of $\ln q$ versus $1/T_{dm}$ for PP in nitrogen and air.

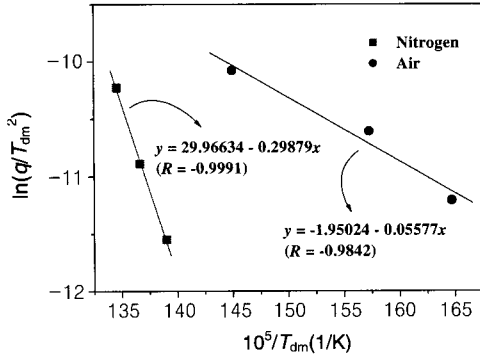


Figure 8. Kissinger plot of $\ln(q/T_{dm}^2)$ versus $1/T_{dm}$ for PP in nitrogen and air.

Table 5. Activation Energy of Thermal Degradation for PP, ABS, HIPS, and PC under Nitrogen Obtained by Kim-Park and Kissinger Methods

	Kim-Park method		Kissinger method	
	E_a (kJ/mol)	R	E_a (kJ/mol)	R
PP	247.8	0.99918	247.8	0.99918
ABS	195.8	0.99995	194.4	0.99996
HIPS	210.2	0.99999	209.3	0.99999
PC	198.4	0.99331	195.5	0.99244

Table 6. Activation Energy of Thermal Degradation for PP, ABS, HIPS, and PC under Air Obtained by Kim-Park and Kissinger Methods

	Kim-Park method		Kissinger method	
	E_a (kJ/mol)	R	E_a (kJ/mol)	R
PP	56.0	0.98990	45.2	0.98417
ABS	175.4	0.99961	172.9	0.99967
HIPS	180.9	0.99139	178.7	0.99235
PC	145.9	0.99986	140.4	0.99989

한 그래프는 상관계수(R)가 0.99 이상의 매우 선형적인 관계를 잘 나타내고 있음을 관찰할 수 있었다. 이 그래프의 선형적인 기울기를 이용하여 PP의 열분해 활성화 에너지(E_a)를 계산하여 Tables 5와 6에 요약하였다. 질소보다 공기 분위기에서의 두 가지 방법 모두 PP의 열분해 활성화 에너지 값이 훨씬 작음을 확인할 수 있었다. 이는 공기 분위기에서 열-산화 반응이 쉽게 일어나 PP 내 고분자 물질의 중량 감소를 더욱 크게 증가시켜 PP의 열화가 더욱 용이하게 진행되었기 때문으로 판단된다. 그리고, Kim-Park 법에 의해 계산된 열분해 활성화 에너지 값이 Kissinger 법보다 조금 크게 나타났음을 확인할 수 있었다.

질소 분위기하 ABS의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을 Friedman 법과 Flynn-Wall 법을 이용하여 분석한 결과, PP와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나, 공기 분위기하 ABS의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을 Friedman 법과 Flynn-Wall 법을 이용하여 분석한 결과는 조금 다르게 나타났으며, 이를 Figures 9와 10에 나타내었다.

ABS의 경우, 공기 분위기하 중량감소율에 따른 열분해 활성화 에너지는 특정한 경향성을 나타내지 않았고, Friedman 법보다는 Flynn-Wall 법을 이용하여 도시한 그래프에서 조금 더 선형적인 관계를 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고, 열분해 활성화 에너지는 질소 분위기와 마찬가지로 Friedman 법에 따라 계산된 활성화 에너

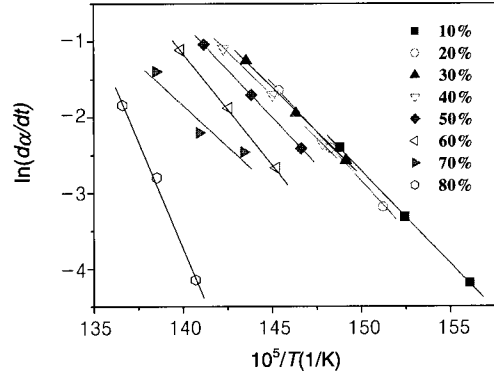


Figure 9. Friedman plot of $\ln(da/dt)$ versus $1/T$ for ABS in air.

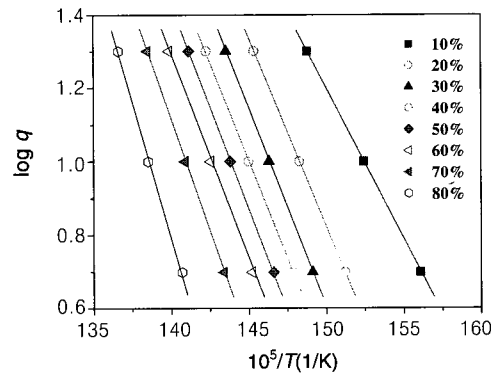


Figure 10. Flynn-Wall plot of $\log q$ versus $1/T$ for ABS in air.

지 값이 대체적으로 Flynn-Wall 법보다 크다는 것을 확인할 수 있었다. Kim-Park 법과 Kissinger 법을 이용하여 분석한 결과, 질소 및 공기 분위기 모두에서 그래프는 상관계수가 0.99 이상으로 매우 선형적인 관계를 나타내었다. 그리고, ABS의 열분해 활성화 에너지 및 상관계수 또한 Tables 5와 6에 요약하였다. PP의 경우와 유사하게 질소보다 공기 분위기에서 ABS의 열분해 활성화 에너지 값이 다소 작고, Kim-Park 법에 의해 계산된 ABS의 열분해 활성화 에너지 값이 Kissinger 법에 의해 계산된 값보다 크다는 것을 확인할 수 있었다.

질소 분위기하 HIPS의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을 Friedman 법과 Flynn-Wall 법을 이용하여 분석한 결과를 Figures 11과 12에 나타내었다. 또한 두 가지 방법 모두 질소 및 공기 분위기에서 선형적인 관계의 그래프로 나타나는 것을 관찰할 수 있었고, HIPS의 중량감소율에 따른 열분해 활성화 에너지 값은 ABS의 경우와 유사하게 특정한 경향성을 나타내지는 않았다. 그러나, PP는 ABS의 경우와는 달리, Flynn-Wall 법에 의해 계산된 열분해 활성화 에너지 값이 Friedman 법에 의해 계산된 값보다 다소 큰 경향을 나타내었다. 질소 및 공기 분위기하 HIPS의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을 Kim-Park 법과 Kissinger 법을 이용하여 분석한 결과를 Tables 5와 6에 나타내었다. 질소 및 공기 분위기에서 두 가지 방법 모두 0.99 이상의 상관계수를 가지는 매우 선형적인 관계의 그래프를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, PP와 ABS의 경우와 유사하게 질소보다 공기 분위기에서 HIPS의 열분해 활성화 에너지 값이 작은 것을 관찰할 수 있었다. 이는 공기 분위기하에서 HIPS 재료내 열-산화 반응이 발생하고 고분자의 중량 감소가 증가되어 HIPS의 열화 현상을

가속화시키기 때문이다. 즉, 활성화 에너지의 감소로 인한 열분해 속도의 증가로 플라스틱 재료의 열화현상이 더욱 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 그리고, Kim-Park 법에 의해 계산된 열분해 활성화 에너지 값이 Kissinger 법보다 조금 큰 것을 확인할 수 있었다.

공기 분위기하 PC의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을 Friedman 법과 Flynn-Wall 법을 이용하여 분석한 결과를 Figures 13과 14에 나타내었다. 두 가지 방법 모두 비교적 선형적인 관계를 나타내었으나, Flynn-Wall 법을 이용한 경우가 Friedman 법보다 더 선형적인 관계를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 그래프의 기울기로부터 PC의 열분해 활성화 에너지 값을 계산하였는데, PC의 중량감소율에 따른 열분해 활성화 에너지는 질소와 공기 분위기에서 모두 특정

한 경향성을 나타내지 않았고, 두 가지 방법에 의해 계산된 열분해 활성화 에너지 값 또한 비교하는 것은 어려운 것으로 판단되었다.

질소와 공기 분위기하 PC의 TGA-DTA 곡선과 TGA 변수들을 Kim-Park 법과 Kissinger 법을 이용하여 분석한 결과를 Figures 15와 16에 나타내었는데, 두 가지 방법 모두 상관계수가 0.99 이상의 매우 선형적인 관계를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그래프의 기울기로부터 계산된 PC의 열분해 활성화 에너지 및 상관계수를 Tables 5와 6에 요약하였다. 본 연구에 사용된 다른 가전제품용 플라스틱 재료와 마찬가지로, 질소보다 공기 분위기에서 두 가지 방법으로 계산된 PC의 열분해 활성화 에너지 값이 더 작은 것을 관찰할 수 있

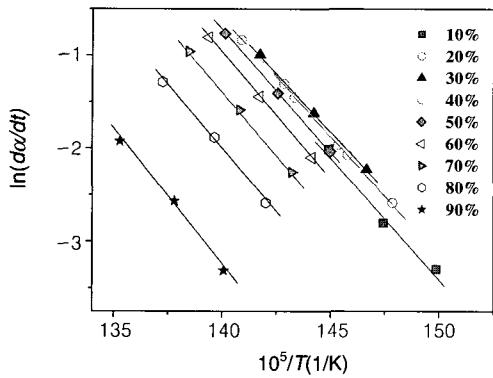


Figure 11. Friedman plot of $\ln(da/dt)$ versus $1/T$ for HIPS in nitrogen.

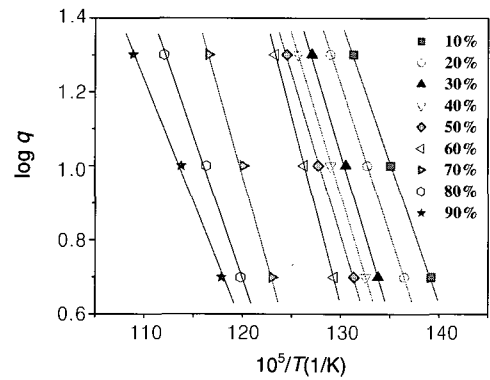


Figure 14. Flynn-Wall plot of $\log q$ versus $1/T$ for PC in air.

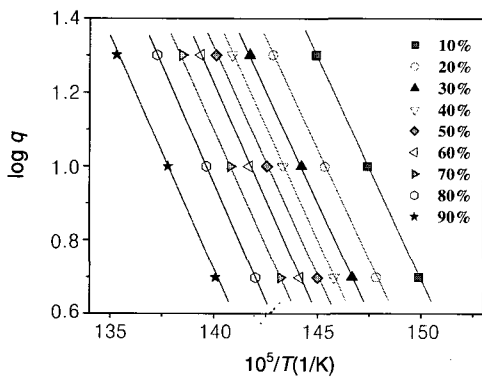


Figure 12. Flynn-Wall plot of $\log q$ versus $1/T$ for HIPS in nitrogen.

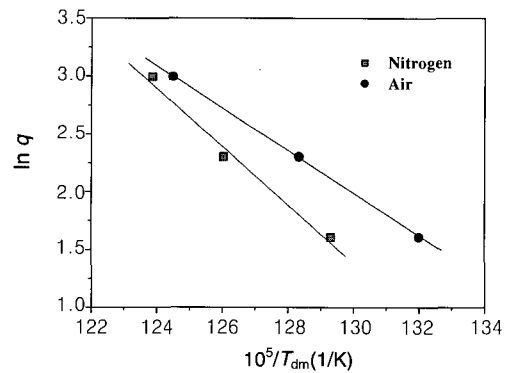


Figure 15. Kim-Park plot of $\ln q$ versus $1/T_{dm}$ for PC in nitrogen and air.

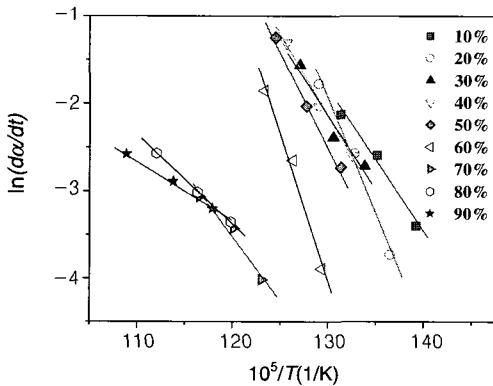


Figure 13. Friedman plot of $\ln(da/dt)$ versus $1/T$ for PC in air.

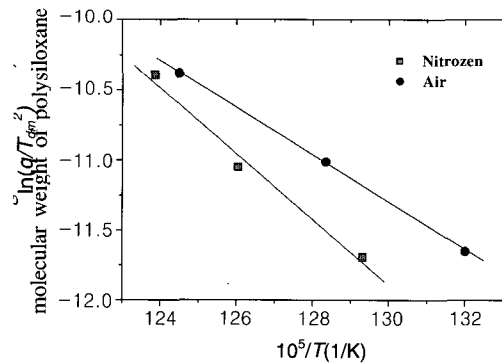


Figure 16. Kissinger plot of $\ln(q/T_{dm}^2)$ versus $1/T_{dm}$ for PC in nitrogen and air.

었다. 이는 공기 분위기하에서 열산화 반응이 동시에 일어나 PC 내 고분자 물질의 중량 감소를 더욱 증가시켜 PC의 열화 현상이 더욱 용이하게 진행되었기 때문이다. 즉, 활성화 에너지 감소로 인한 고분자의 열분해 속도가 증가하여 플라스틱 재료의 열화현상이 더욱 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 그리고, Kim-Park 법에 의해 계산된 PC의 열분해 활성화 에너지 값이 Kissinger 법에 의해 계산된 활성화 에너지 값보다 다소 크다는 것을 확인할 수 있었다.

4.2 플라스틱의 내후성 및 열화 수명¹⁸

외부 환경 조건이 플라스틱의 열화현상에 미치는 영향을 고찰하기 위해, 제논 아크를 광원으로 사용하는 내후성 시험기를 이용하여 촉진 열화시험을 수행하였고, 촉진 열화실험 후의 시편을 Color Eye 3100 색차 분석기를 사용하여 색차를 분석하였다. $L^*a^*b^*$ 색공간(CIE Lab)에서 명도를 나타내는 L^* 과 red에서 green까지의 색영역을 표시하는 a^* 및, yellow에서 blue까지의 색영역을 표시하는 b^* 를 바탕으로 하여 다음과 같은 식 (15)에 의해서 색차(ΔE^*)를 결정하였다.¹⁹

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (15)$$

일반적으로 ΔE^* 값의 정도로 색차 범위를 판단할 수 있다. 촉진 열화시험 및 내후성 시험후 표면색의 변화를 Figures 17~20에 나타내었으며, 색차의 평가결과들을 Table 7에 나타내었고, 이를 토대로 가전제품용 플라스틱 재료의 내후성 및 열화 수명을 평가하였다.

본 연구에 사용된 가전제품용 플라스틱 재료들은 촉진 열화시험 시간이 증가함에 따라 색차가 증가함을 관찰할 수 있었다. PC와 ABS의 경우, 108시간의 촉진 열화시험 시간에 각각 1.85와 1.12의 근소한 색의 변화를 나타내었다. ABS는 그 이후에도 색차는 크게 증가하지 않고 252시간의 촉진 열화시험 시간 후에도 2.98 정도로 다른 플라스틱 재료에 비해 색차의 변화가 크지 않았음을 알 수 있었다. PC의 경우, 촉진 열화시험 시간이 증가함에 따라 색차의 변화가 조금씩 크게 증가하여 252시간의 촉진 열화시험 후에는 ABS보다 약 2.9배 정도 높은 8.55의 색차를 나타내었다. PP의 경우, 108시간의 촉진 열화시험 시간에 3.47의 색차를 보여 PC와 ABS보다 높은 경향

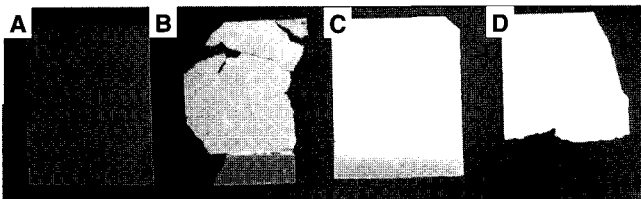


Figure 17. Photographs of the PP with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

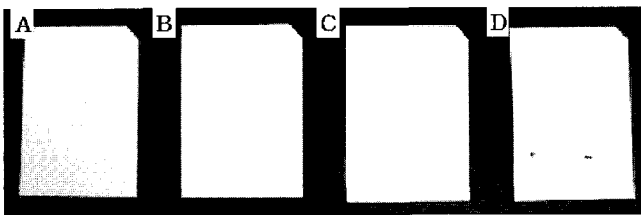


Figure 18. Photographs of the ABS with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

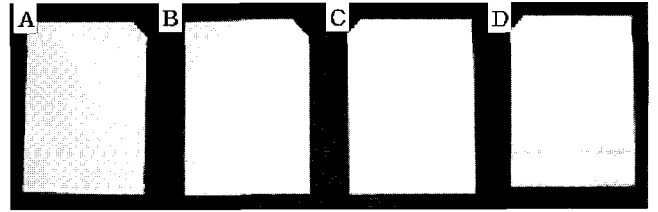


Figure 19. Photographs of the HIPS with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

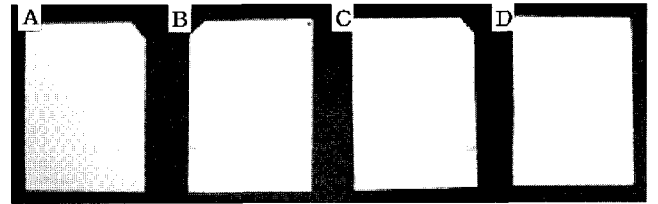


Figure 20. Photographs of the PC with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

Table 7. Change of ΔE^* for PP, ABS, HIPS, and PC with Accelerated Degradation Time

	Accelerated degradation time(hours)		
	108	180	252
PP	3.47±0.1	5.68±0.2	7.1±0.1
ABS	1.12±0.3	1.38±0.3	2.98±0.3
HIPS	9.95±0.4	15.56±0.7	22.3±0.8
PC	1.85±0.1	3.85±0.2	8.55±0.4

이 있었으나, 촉진 열화시험 시간이 증가하여 252시간에 이르렀을 경우에는 PC보다 낮은 7.1의 색차를 나타내었다. 그러나, HIPS의 경우, 108시간의 촉진 열화시험 시간에서 다른 플라스틱 재료에 비해 현저하게 높은 9.95의 색차를 나타내었으며, 이후 촉진 열화시험 시간이 증가함에 따라 색차 또한 급격하게 증가하여, 252시간의 촉진 열화시험 시간에서 22.3의 색차를 나타내었는데, 이는 PC의 약 2.6배, ABS의 약 7.5배, 그리고 PP의 약 3.1배에 해당하는 가장 높은 수치를 나타내었다. HIPS의 경우, 다른 플라스틱 재료에 비해 모든 촉진 열화시험 시간에서 매우 큰 색차를 나타내었으며, 자외선에 의한 열화에 대해 가장 민감한 것으로 관찰되었다.

4.3 촉진 열화시험에 따른 재료의 열적 특성

내후성 시험에 따른 플라스틱 재료의 열적 특성을 DSC와 사용하여 실험하였고, 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 본 연구에 사용된 가전제품용 플라스틱 재료는 촉진 열화시험 후, 유리전이 온도가 조금 감소하는 경향을 나타내었다. PP의 경우, 용융온도와 결정화 온도는 166.5 °C와 107.2 °C에서 143.9 °C와 104.9 °C로 크게 감소하였고, 엔탈피 또한 유사한 경향을 나타내었다. 이는 촉진 열화시험시 광원으로 사용된 제논 아크로 인한 PP의 자외선에 의한 열화 현상에서 기인한 것으로, 자외선에 의해 도입된 에너지에 의해 PP는 고분자 사슬의 절단, 산화 등에 의하여 열화현상이 발생하게 되고, 온도 및 주위 환경에 열화현상이 가속화되어, 고분자 물질의 저분자량화 현상이 나타난 것으로 사료된다.

Figures 21~24은 가전제품용 플라스틱 재료의 촉진 열화시간에

Table 8. Thermal Properties of PP, PC, HIPS, and ABS Before and After the Accelerated Degradation Testing

		T_g^a (°C)	T_m^a (°C)	ΔH_m^a (J/g)	T_c^b (°C)	ΔH_c^b (J/g)
Before ADT	PP	21.7	166.5	96.9	107.2	94.6
	PC	146.5	-	-	-	-
	HIPS	102.6	-	-	-	-
	ABS	108/139	-	-	-	-
After ADT	PP	21.4	143.9	90.8	104.9	94.8
	PC	144.7	-	-	-	-
	HIPS	101.1	-	-	-	-
	ABS	106/138	-	-	-	-

^aValues obtained from the DSC heating trace at a heating rate of 10 °C/min.

^bValues obtained from the DSC cooling trace at a cooling rate of 10 °C/min.

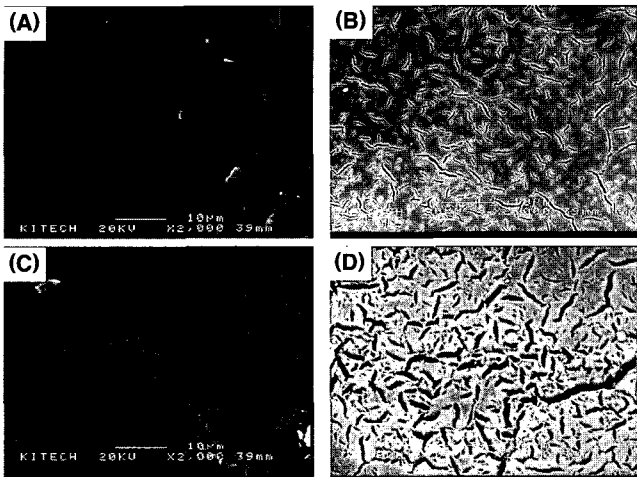


Figure 21. SEM microphotographs of the PP with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

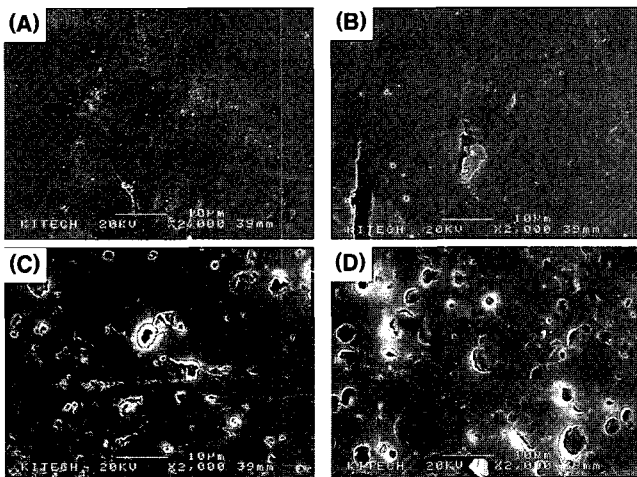


Figure 22. SEM microphotographs of the HIPS with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

다른 시료표면의 열화상태를 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. PP의 경우, 촉진 열화시험 전 깨끗하고 평활하게 나타났던 표면이 촉진 열화시험 시간이 증가함에 따라 거칠어지고 균열이 심해지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 PP 재료의 표면이 촉진 열

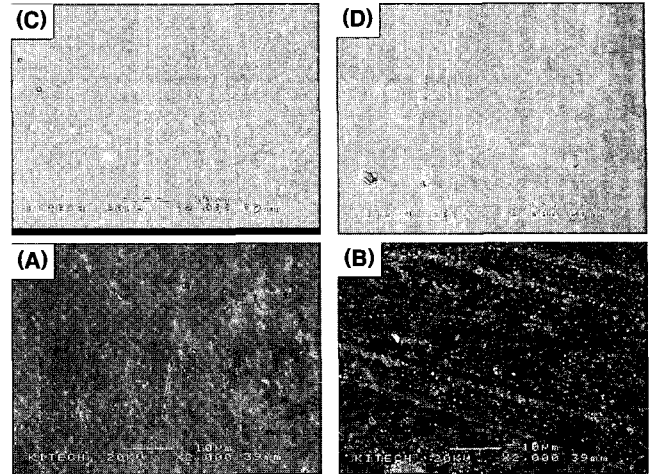


Figure 23. SEM microphotographs of the ABS with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

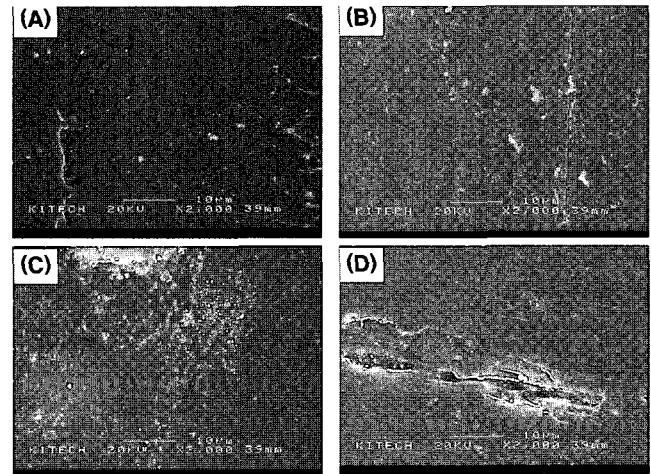


Figure 24. SEM microphotographs of the PC with accelerated degradation time : (A) before, (B) after 108 h, (C) after 180 h, and (D) after 252 h.

화시험시 광원으로 사용된 제논 아크에 기인한 자외선에 의해 열화되면서 PP를 구성하고 있는 고분자 사슬의 화학결합이 절단, 산화 등과 같은 화학결합 구조변화에 따라 시료 표면의 균열이 증가한 것으로 판단된다. HIPS의 경우도, PP와 유사하게 촉진 열화시간이 증가함에 따라 표면의 거칠어짐과 균열현상이 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나, PC의 경우, 촉진 열화시간이 증가함에 따라 거칠어짐과 균열현상이 PP와 HIPS의 경우처럼 발생하지 않았고, 촉진 열화 시간이 252시간에 이르렀을 때 시료 표면의 균열현상이 나타났다.

5. 결론

본 연구에서는 가전제품용 플라스틱 재료의 열화거동의 동역학적 분석, 그리고 주위환경에 따른 내후성 및 수명 예측에 관한 기초 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

5.1 가전제품용 플라스틱의 열분해 거동

Kim-Park 법과 Kissinger 법을 이용하여 도시한 그래프에서 확인할 수 있듯이, 사용된 가전제품용 플라스틱 4가지 모두 상관계수 0.99 이상의 매우 선형적인 관계의 그래프를 얻을 수 있었다. 그리고, Kim-Park 법에 의해 계산된 열분해 활성화 에너지 값이 Kissinger 법에 의해 계산된 값보다 크다는 것을 확인할 수 있었다. 사용된 모든 가전제품용 플라스틱 재료는 질소 분위기에서 보다 공기 분위기에서 더욱 작은 열분해 활성화 에너지 값을 나타냈는데, 이는 공기 분위기하에서 열산화 반응이 발생하여 고분자 물질의 중량 감소를 더욱 증가시켜 플라스틱 재료의 열화현상을 가속화시키기 때문이다. 즉 활성화 에너지 감소로 고분자의 열분해 속도가 증가하여 플라스틱 재료의 열화현상이 더욱 빠르게 진행된 것으로 판단된다.

5.2 가전제품용 플라스틱의 내후성

사용된 모든 가전제품용 플라스틱 재료는 촉진 열화시험 시간이 증가함에 따라 색차가 모두 증가하는 경향을 나타내었다. PC와 ABS의 경우, 초기 촉진 열화시험 시간에서는 유사한 색차를 나타내었으나, 촉진 열화시험 시간이 252시간에 도달하였을 때는 PC의 색차가 크게 증가하여 ABS의 약 2.9배 정도의 색차를 나타내었다. HIPS의 경우, 다른 가전제품용 플라스틱 재료에 비해 모든 촉진 열화시험 시간에서 매우 큰 색차를 나타내었으며, 자외선에 의한 열화에 대해 가장 민감한 것으로 관찰되었다. SEM 분석 결과, PP와 HIPS는 촉진 열화시간이 증가함에 따라 표면의 거칠어짐과 균열현상이 매우 크게 증가하였는데, 이는 자외선에 의해 열화되면서 PP를 구성하고 있는 고분자 사슬의 화학결합이 절단, 산화 등과 같은 화학결합 구조 변화에 따른 것으로 사료된다. 그러나 PC의 경우, 촉진 열화시간이 252시간에 이르렀을 때, 표면의 균열현상이 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 지정 한양대학교 신뢰성분석연구센터 사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. R. Hamid, M. b. Amin, and A. G. Maadhah, *Handbook of Polymer Degradation*, Marcel Dekker, New York, 1992.
2. Z. Gao, T. Kaneko, I. Amasaki, and M. Nakada, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 269 (2003).
3. X. G. Li and M. R. Huang, *Polym. Int.*, **48**, 387 (1999).
4. M. Suzuki and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **47**, 217 (1995).
5. E. Serrano, A. Zubeldia, M. Larranaga, P. Remiro, and I. Mondragon, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 495 (2004).
6. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci. C.*, **6**, 183 (1964).
7. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
8. A. W. Coats and J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).
9. W. L. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1759 (1994).
10. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **4**, 329 (1966).
11. L. Reich, *J. Polym. Sci. C.*, **6**, 183 (1964).
12. S. Kim and J. K. Park, *Thermochim. Acta*, **264**, 137 (1995).
13. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1072 (1957).
14. F. Hernandez-Sanchez and R. Vara-Graziano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 571 (1992).
15. X. G. Li and M. R. Huang, *Polym. Int.*, **46**, 289 (1998).
16. Z. S. Petrovic and Z. Z. Zavargo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4353 (1986).
17. T. Ozawa, *J. Thermal. Anal.*, **2**, 301 (1970).
18. A. Nelson, *Accelerated Testing-Statistical Models, Test Plans, and Data Analysis*, Wiley, New York, 1990.
19. F. W. Billmeyer and M. Saltzman, *Principle of Color Technology*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1981.