고분자소재의 고장 원인 분석

변 두 진

1. 서 론

플라스틱, 고무, 필름, 접착 및 코팅 재료의 주성분을 구성하는 고분자소재는 생활용 소비제품에서 항공우주용 첨단기기에 이르는 다양한 제품 및 부품을 구성하는 기초소재로써 폭넓게 사용되고 있으나, 석유화학 원재료부터 인공적으로 합성된 소재가 갖게 되는 환경적합성의 부족함을 태생적으로 갖고 있다. 여기에서의 환경적합성은 친환경성을 의미하는 생물학적 안전성 외에 환경적 열화에 대한 내구성을 포함하는 것으로써, 고분자소재를 사용하는 많은 제품 고장의 70% 정도가 고분자소재 자체의 환경적 열화가 원인이 되는 것으로 파악되고 있다. 소재의 열화가 부품의 고장에 미치는 영향은 이미 오래 전부터 연구된 분야이지만 부품의 고장은 단순히 소재의 열화에 의해서만 유발되는 것이 아니며, 열화와 관계없이 소재간 조화의 부족, 또는 소재에 포함된 첨가제에 의한 발생 등이 원인이 되는 경우도 많으므로 이러한 고장들은 특정한 부품의 구조 및 사용 환경이 고려된 개별적인 고장 원인분석을 통해서 만 파악될 수 있게 된다. 최근에는 이러한 고장의 각 사례를 계통화하여 하나의 기술분야로 정리해 나가자 하는 시도들이 이루어지고 있다.

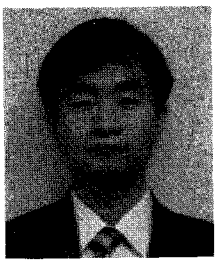
1.1 고장분석의 정의

고장(failure)은 아이템이 요구 기능을 수행하지 못하게 되는 사건으로 정의되며, 결함(fault)은 아이템의 고장에 의한 결과로 요구기능을 수행할 수 없는 상태로 정의하고 있다(IEC 60050). 또한 열화(degradation)는 소재가 사용 환경에 노출되어 고유의 성질이 물리화학적으로 변질되어 가는 현상으로 정의하며, 고장분석(failure analysis)은 아이템의 잠재적 또는 나타난 고장 메커니즘 · 발생률 및 고장의 영향을 검토하여 시정조치를 검토하기 위한 계통적인 조사연구로 정의되거나(JIS Z 8115), 아이템의 고장 및 잠재고장의 고장 · 열화기구를 규명 · 분석하는 행위로 정의한다.[1]

2. 고분자소재의 고장 원인과 열화

고분자소재는 일반적으로 단량체라 일컫는 저분자량 단위 화합물의 연속 결합 구조체로서의 특징을 갖는다. 이는 화학적으로는 기본 단위인 단량체의 구조에 의존하게 되고, 물리적으로는 단량체의 결합 크기인 분자량에 의존하게 됨을 의미하게 된다.

고분자소재의 파괴는 외부 환경 하에 주어지는 광, 열, 피로 하중, 변형, 약품 등의 지속적인 부하에 의하여 화학적 변화 과정에 의한 분자량의 변화를 수반하게 되는 경우가 대부분으로 제품의 고장



변두진
1989 아주대학교 화학공학과 학사
1989 한국화학연구원 연구원
1999 과학기술원 화학과 박사
2002~2003 일본 NAIST Postdoc.
현재 한국화학연구원 신뢰성평가센터 책임연구원

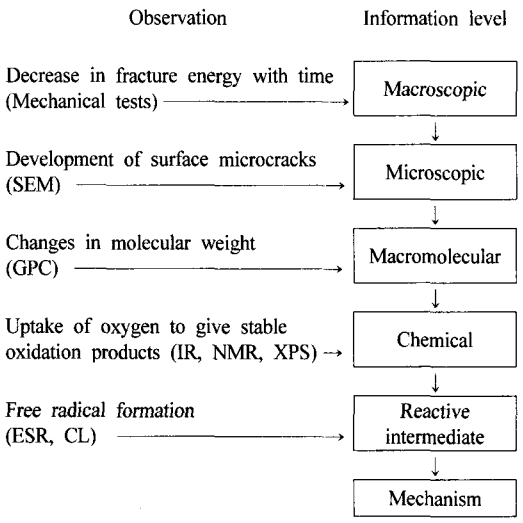


Figure 1. General procedure of failure analysis for polymeric materials.

을 일으키는 거시적 열화는 필연적으로 고분자소재의 분자 수준의 열화와 관련되게 된다. 따라서 고분자소재의 고장분석은 제품형태의 거시적 고장을 분자 수준에서 고분자 열화 또는 불량과 연관지어 설명하고자 하는 일련의 분석법 및 분석 절차를 의미하게 된다.[2]

플라스틱 및 고무 등의 고분자소재는 다양한 모양과 가능을 갖도록 부품화하는 것이 용이한 대량생산 체계의 산업용 소재이지만, 금속 및 세라믹과 같은 타소재에 비하여 다음과 같은 약점을 갖게 되며, 종종 고분자소재를 사용한 부품의 고장 원인은 이에 기인하게 된다.

고분자소재는 내열성이 낮은 경우가 많고, 고온에서는 대부분 물성이 저하된다. 또한 상온에서도 큰 하중이 부여되면 크립 변형이 유발되며, 금속소재에 비하면 강혁성과 연성이 낮다. 타 재료와의 접촉 시 큰 열팽창 계수(금속소재 대비 8~10배) 가 문제가 되는 경우가 있고, 저온에서는 충격에 약해지는 저온 취성이 나타나는 경우가 많다. 외에 유기용제가 문제가 되는 경우가 흔하고 물을 흡습하는 것에 의하여 문제가 생길 수 있다. 대부분 플라스틱이 소수성인 것으로 인식되고 있으나 금속에 비하면 수분에 대한 침해에 취약하고, 특히 열화된 고분자소재는 대부분 친수성이 증가하게 된다. 자외선에 의하여 열화가 되는 경우가 많으므로 옥외폭로에 취약하고 연소되기 쉽다.

2.1 고분자소재의 일반적 열화 메커니즘

고분자소재의 열화는 소재가 사용 환경에 노출되어 고유의 성질이 물리화학적으로 변질되어 가는 현상으로 정의되는데,[3] 상기한 사용 환경에 의한 변질 유발 인자를 열화 스트레스라 칭하며, 흔히 광(대부분 자외선을 의미), 열, 기계적 하중, 전기적 자극, 방사선 조사, 약품 및 수분의 침해, 미생물 및 오존 등의 대기 오염물질 등을 의미하게 된다.

최종적으로는 부품의 고장을 유발케 하는 고분자소재의 열화는 상기한 여러 환경적 스트레스에 의하여 진행되는데 이를 크게 나누면 그림 2와 같은 물리적 열화 과정(relaxation) 및 물리화학적 열화 과정(ageing)으로 분류할 수 있다.

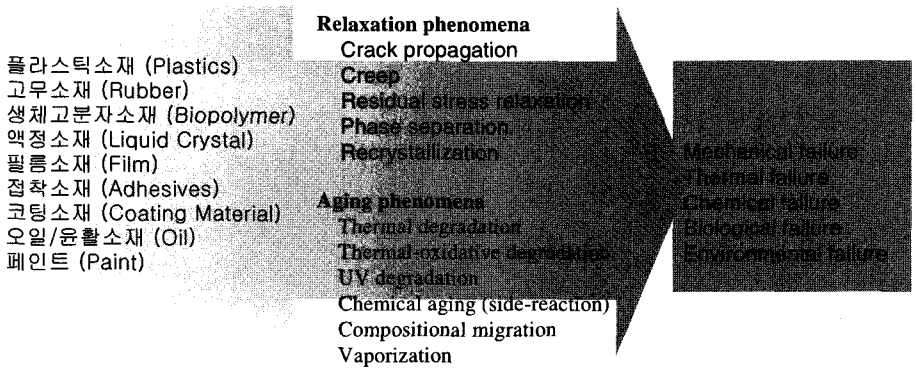


Figure 2. Degradation mechanism and phenomena in polymeric materials.

Relaxation 과정은 외부응력 및 잔류된 내부 응력에 의한 변형 및 파손과정과 상분리 및 결정화 등의 열동력학적 변화과정에 의한 변형 및 파손과정의 메커니즘에 대한 것이며, ageing은 화학구조상의 변화를 수반하는 열 및 자외선, 약품 등에 의한 산화 및 분자절단, 가교형성 및 조성분의 변화에 의한 파손과정의 메커니즘을 설명하는 것이다. 따라서 relaxation 과정에 의한 열화 고장은 소재 자체의 잘못된 선택 및 사용 상의 부주의가 고장의 원인이거나 잘못된 성형 과정에 그 원인이 있는 경우가 많으나, 최근에는 고분자소재의 기본적인 물리화학적 데이터가 구축됨에 따라서 이러한 유형의 고장 빈도는 낮아지고 있다.

고분자소재의 수명 특성 및 고장 현상에 있어 좀 더 중요시 되는 열화 과정은 ageing 열화로 이를 억제하기 위하여 사용 환경을 변화시키는 것은 근본적으로 불가능하거나 지나치게 경제적 비용이 증가하게 되는 대책이므로, 보다 관심을 갖게 되는 향상 대책은 주어진 환경 또는 주어진 스트레스 수준에서 파악된 열화를 억제시켜 고장에 이르는 경과와 수명을 연장시키는 기술을 얻는 것이다. 고분자소재의 경우 유리전이온도 이상의 온도에서 마이크로브라운 운동을 시작하다가 온도가 좀 더 올라가면 마크로브라운 운동을 하게 되며, 좀 더 온도가 올라가면 연화 및 용융 상태에까지 이르게 된다. 이때 분자 전체의 유동성이 나타나며 이 온도 이상에서는 고분자소재를 구성하는 가장 기본결합 중의 하나인 탄소-수소결합의 해리에 의한 탈수소 반응이 활성화되므로 이상의 이온도 이상에서는 급격한 열산화 반응이 진행된다.

그러나 고분자소재의 고장과 관련한 열화 과정은 장기간의 정상상태 열화를 중시하기 때문에 대부분의 고장분석에서는 고분자소재의 연화점 이하 또는 유리전이온도 이하에서의 점진적인 장기간의 열화에 주목하게 된다.

고분자소재의 열산화는 기본적으로 탈수소가 쉽게 일어나는 위치에서 공기 중의 산소와 라디탈 반응에 의한 하이드로퍼옥사이드, 카르보닐, 카르복실 결합기의 형태로 구조화 된다. 따라서 광, 열, 피로하중, 전자선 및 방사선 등의 환경적 스트레스에 의하여 유발되는 대부분의 열화는 탈수소가 열화기구의 개시반응 형태로 나타나게 되며 공기 중의 산소와 접촉이 이루어지는 소재 표면부에는 열산화가 주된 열화과정이 되고, 산소가 차단된 소재 내면 또는 소재간 계면부에는 산소가 열화기구에 개입하지 않는 순수한 열열화 과정이 주된 열화과정이 된다.

따라서 일반적으로 탄소-수소 결합(72 kcal/mol)보다 약한 화학적 결합구조를 갖고 있는 폴리염화비닐(탄소-염소 결합, 68 kcal/mol)은 환경적 스트레스에 의한 열화에 보다 민감하게 되며, 고분자소재가 고온에서 사용되는 경우에는 탄소-탄소 결합(82 kcal/mol)이 파괴 될 수 있기 때문에 이러한 경우에는 고분자의 주쇄 절단에 의한 급격한 분자량의 변화와 물리적 특성의 붕괴를 수반하게 된다.

이러한 연유로 고분자소재의 열화기구에 대한 연구는 열화의 활성물질인 탄소 라디칼의 구조 및 생성량에 대한 연구를 통하여 이루어지는데, 흔히 전자스핀공명분광기(ESR)를 통하여 연구가 이루어지고 있으며,[4~8] 라디칼 발생 이후 산소가 관여하여 생성되는 열산화의 반응열(DSC에의한 IOT분석)[9~10] 및 열산화의 발광 현상(화학발광, CL)[11] 등을 통하여 연구가 이루어지기도 한다.

흔히 고분자소재의 열화에 의한 황변은 수소 탈취반응이 일어나서 형성된 4~5개의 교차 이중결합 구조를 갖는 폴리엔 구조의 발색에 의한 것으로 대부분의 경우 산소 접촉이 이루어지는 부분에서는 산소의 결합에 의한 카르보닐 및 카르복실 결합 등을 수반하는 경우가 많다. 보다 고온에서 급격한 열열화가 진행되는 경우에는 탄화에 의해 흑화가 일어날 수 있는데, 이 또한 탈 수소가 일어난 결과로서 생각할 수 있다.

이러한 열화의 과정은 고분자소재의 소재적 수명과 밀접하게 관련되어 있기 때문에 이미 오래 전부터 많은 연구가 이루어져 왔으며,[12~15] 대부분의 경우 예측된 또는 예측할 수 있는 고장의 유형으로 나타나게 된다. 이러한 장기간의 열화과정의 열화시간에 대한 의존성을 예측 평가하는 기술을

내구성평가 또는 신뢰성평가 기술이라 하며, 대부분의 경우에는 주 열화 스트레스에 한 두 개의 보조적 스트레스를 고려하여 설계된 가속시험에 의하여 수행된다.

2.2 부품의 고장분석을 위한 열화 메커니즘

최근 고분자소재의 고장분석에 있어 주된 관심은 예측하지 못한, 그렇기 때문에 해당 제품의 현장 전문가로서도 원인 추정이 불가능한 고장에 대한 원인 분석으로 집중화되는 경향이 나타나고 있다. 이러한 고장은 고분자소재의 순수한 열화가 원인이 되기 보다는 고분자소재와 함께 사용된 각종 첨가제 또는 접촉이 이루어지고 있는 타 소재로부터의 오염 및 이행, 용출 등에 의하여 열화 및 고장이 예기치 못한 속도로 가속화되어 형태로 나타나게 된다.

타 소재 및 타 부품과의 접촉 및 조립 형태를 피할 수 없는 대부분의 정밀 부품에서 사용되는 각종 고분자소재에 있어, 단일 소재로 사용되는 것을 전제로 설계되거나 평가된 배합 및 첨가제의 구성이 인접 부품과 소재에 예기치 않은 문제를 유발하게 되는 것이 최근의 주목할 만한 고장 현상으로, 이러한 추세는 부품의 소형 정밀화가 진행될수록, 금속소재 및 타 고분자소재를, 예를 들어 고무소재에 플라스틱소재 등, 혼용해서 함께 접촉시키거나 조립하게 될수록 더욱 빈번하게 발생될 것이다.

예를 들어 폴리카보네이트 수지로 성형된 부품에 NBR 고무 O-링이 끼워진 공압 부품의 고장분석에 대한 보고는[16] 고무 O-링에 사용된 아민계 산화방지제가 접촉된 폴리카보네이트의 가수분해 열화를 촉진하는 촉매로 작용하게 된 고장 메커니즘을 규명하였는데, 폴리카보네이트 수지의 가수분해에 의한 저분자량체의 생성 및 비스페놀-A 단량체의 생성은 알려져 있는 사실이지만 대개 10년 이상의 제품에서 일부 일어날 수 있는 열화 고장을 수개월 이내에 급격하게 진행시켜 비스페놀-A의 석출에 의한 백화 현상에까지 이르게 된 것은 예측하지 못한 첨가제 성분의 촉매 작용이 열화를 가속

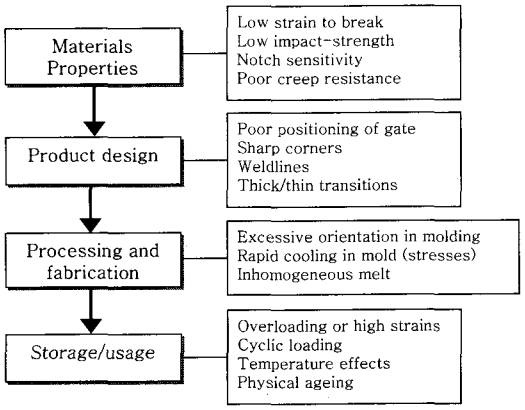


Figure 3. Some important factors that can contribute to the mechanical failure of polymers.

화시키고 부품을 고장 상태에 이르게 한 좋은 사례라 할 수 있다.

그러므로 사용 환경 및 사용 연한이 고려된 일반적인 열화의 고장 메커니즘으로는 원인 추정이 불가능한 경우에는 고분자소재의 열화 정도를 열화 스트레스의 수준과 연관하여 설명하고자 하는 통상적인 추정 방법으로는 원인의 규명이 불가능하므로, 열화를 촉진하게 할 수 있는 여러 촉진 매체(acceleration agent for abnormal degradation)의 개입 가능성이나 가공 및 성형 중의 첨가제 배합의 문제점에 대한 엄밀한 조사를 폭넓게 진행해야 한다.

예를 들면, 실리콘 고무 부품의 경우에 실리콘 고무로부터 초산이나 실록산이 용출되어 인접한 전자부품의 금속 부식에 의한 접점 및 전기 도선 불량이 유발될 수 있다거나, 고밀도 폴리에틸렌 성형 부품의 경우에는 금속 재질의 부품과 접촉이 이루어질 경우 특히 동(copper)의 촉매 작용에 의한 열화 촉진이 이루어진다는 등의 사례가 알려져 있다.[17,18]

이외에 클로로프렌 고무 부품의 경우 소량의 염산이나 염화수소 및 산화 방지제가 용출되어 인접한 전자부품의 접점 접촉불량이나 프린트 배선기판의 부식을 야기시킬 수 있으며, 가황고무 부품의 경우에는 소량의 유산 가스가 용출되어 접점의 접촉 불량, 금속 부품의 부식, 모터 접점 불량 등을 야기할 수 있고, 연질 PVC 수지의 경우에는 소량

의 염화수소 가스가 발생하거나 가소제가 용출되어 인접 금속부품의 부식에 의한 불량이나, 인접 ABS수지 또는 폴리카보네이트 수지 부품의 환경응력균열(ESC)를 유발하게 되는 것이 알려져 있다.

3. 결 론

고분자소재는 금속소재와 함께 가장 중요한 산업용 소재 중의 하나로, 화학적 합성 방법에 따라 다양한 성질을 갖는 기초 소재의 창출이 가능하며, 각종 첨가제 및 배합제, 개량재의 사용에 따라 기초 소재가 갖는 물리화학적 성질과 기능을 개량하여 사용할 수 있다.

이러한 소재 설계의 다양성과 유연성은 고분자소재가 산업용 소재로서 갖춘 가장 매력적인 특성 중의 하나임에는 틀림이 없으나 그만큼 부품화되어 사용될 때 나타날 수 있는 문제점과 고장 현상에 대한 예측을 어렵게 하는 요소가 되고 있다. 새로운 제품의 설계에서 중요하게 고려되는 소재의 선택을 위한 데이터 정보는 대개 기계적 물성 및 열물성과 관련된 기본 정보에 그치게 되며, 소재에 포함된 세부적인 첨가제나 배합제에 대한 정보는 제공되지 않거나 파악이 불가능한 경우가 많아 고분자소재 분야의 관련 전문가라 할지라도 예측할 수 없었던, 그래서 설계에서 반영하지 못한 고장에 대한 대응은 고장 후의 원인 규명에 의존할 수 밖에 없게 된다.

고장의 원인이 완전히 새로운 메커니즘에 의한 것으로 밝혀지는 것은 매우 드물어서, 대개의 경우에는 기본적으로는 알려져 있는 열화 또는 고장의 메커니즘을 따르되 그를 촉진하거나 가속화시킨 새로운 매체 및 오염원의 개입 방식이 추가적으로 밝혀지게 된다. 따라서 고분자소재의 고장분석은 제품 고장의 상태에 이르게 된 경위를 소재적 분자 수준에서의 미시적 관점으로 열화 및 고장이 가속화된 메커니즘으로 규명하는 작업이라 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 김윤광, 안현호, 안병만, 최우석, 이두면, 신필수 외, "신뢰성용어 해설서" 산업자원부 기술표준원 (2003).
2. J. Scheirs, "Textbook: Compositional and failure analysis of polymers" (1999).
3. 大澤善次郎, "Textbook: 高分子の劣化と安定化" 武藏野クリエイト, 日本 東京 (2000).
4. W. Sakai, T. Sadakane, W. Nishimoto, M. Nagata, N. Tsutsumi, "Photosensitized degradation and crosslinking of linear aliphathic polyesters studied by GPC and ESR", *Polymer*, **43**, 6231 (2002).
5. A. Yu. Orlov, V. I. Feldman, "Effect of phase condition on the low-temperature radiation-induced degradation of polycarbonate as by spectroscopic techniques", *Polymer*, **42**, 1987 (2001).
6. J. C. M. Suarez, R. S. de Biasi, "Effect of gamma irradiation on the ductile-to-brittle transition in ultra-high molecular weight polyethylene", *Polym. Deg. & Stab.*, **82**, 221 (2003).
7. M. V. Motyakin, S. Schlick, "Thermal degradation at 393 K of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) containing a hindered amine stabilizer: a study by 1D and 2D electron spin resonance imaging(ESRI) and ATR-FTIR", *Polym. Deg. & Stab.*, **76**, 25 (2002).
8. K. Schierholz, U. Lappan, K. Lunkwitz, "Electron beam irradiation of polytetrafluoroethylene in air: investigations on the thermal behaviour", *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, **B151**, 232 (1999).
9. W. Camacho, S. Karlsson, "Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of milti-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof", *Polym. Deg. & Stab.*, **78**, 385 (2002).
10. N. S. Allen, S. J. Palmer, G. P. Marshall, J. L.-Gardette, "Environmental oxidation processes in yellow gas pipe: implications for electrowelding", *Polym. Deg. & Stab.*, **56**, 265 (1996).
11. P. K. Fearon, D. J. Whiteman, N. C. Billingham, S. W. Bigger, "The second time derivative analysis of chemiluminescence emission profiles and its application to the accurate determination of oxidative induction times", *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1986 (2001).
12. H. Stutz, "Lifetime assessment of epoxies by the kinetics of thermal degradation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1881 (2004).
13. Y. N. Gupta, A. Chakraborty, G. D. Pandey, D. K. Setua, "Thermal and thermooxidative degra-

dation of engineering thermoplastics and life estimation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1737 (2004).
14. L. Nunez, F. Fraga, M. R. Nunez, M. Villanueva, "Lifetime prediction of the epoxy system badge n = 0/1,2 DCH by thermogravimetric analysis", *J. Appl. Polym. Sci.,Macromolecules*, **78**, 1239 (2000).
15. Y. R. Shashoua, "Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly(vinylchloride)", *Polym. Deg. & Stab.*, **81**, 29 (2003).
16. 大武義人, 古川睦久, "Textbook: 材料トラブル調査ファイル", 日本工業新聞社 (1999).
17. S. Sack. S. Schär, E. S. Wagner, "Studies on the mechanism of the copper-catalyzed thermal oxidation of low-density polyethylene", *Polym. Deg. & Stab.*, **7**, 193 (1984).
18. L. M. Gorghiu, S. Jipa, T. Zaharescu, R. Setnescu and I. Mihalcea, "The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes", *Polym. Deg. & Stab.*, **84**, 7 (2004).