

## 플라스틱 소재의 탈변색 열화 메커니즘 분석

윤형준<sup>1</sup> · 정원욱<sup>1</sup> · 변두진<sup>2</sup> · 최기대<sup>3</sup>

현대자동차<sup>1</sup> · 한국화학연구원<sup>2</sup> · LG화학<sup>3</sup>

### A Study for Degradation Mechanism of Plastic Materials

Youn, Hyung Joon<sup>1</sup> · Jung, Won Wook<sup>1</sup> · Byun, Doo Jin<sup>2</sup> · Choi, Gi Dae<sup>3</sup>

Hyundai Motors<sup>1</sup> · KRICT<sup>2</sup> · LG Chemical<sup>3</sup>

#### ABSTRACT

Out door exposure to daylight and weather climate conditions can cause adverse effect on the properties of automotive plastic materials. The effects of sunlight exposure, especially ultra violet (UV) radiation, can break down the chemical bonds in a polymeric material. This degradation process is called photo-degradation and ultimately leads to color changes, cracking, chalking, the loss of physical properties and deterioration of other properties. To explore the effect of sunlight exposure on the automotive materials, this study investigated photo-oxidation degree and surface property change of molding parts by analytical methods. For the further study, accelerated weathering test methods are proposed, which can correlate with out door weathering, to predict long term performance of automotive plastic materials.

**Key Word** : Polymer, Photo-degradation, Oxidation, Failure Mode, Light Stabilizer, Acceleration Test

## 1. 서론

자동차 산업에서 경량화와 디자인 자유도 향상을 위한 노력으로 플라스틱 소재의 사용이 지속적으로 늘어나고 있다. 또한, 근래의 고유가, 연비 규제 강화, 환경 Issue 증대 및 조립 부품 감소를 통한 제조 경비 절감 노력은 플라스틱 사용량 증대로 이어지고 있다. 그러나, 외장재로 사용되는 플라스틱 부품은 장기간에 걸친 다양한 사용환경 (온도, 습도, 자

외선 등)에 노출될 경우 탈변색, 표면 광택저하, 크랙 발생 등의 감성 품질에 민감한 특징이 있다. 이러한 사용조건에서의 장기 탈변색 수명 예측은 분석적 방법을 통한 광열화 메커니즘(mechanism)의 이해 및 실사용 조건을 대표할 수 있는 가속수명시험법(accelerated life test: ALT)의 확립을 통한 수명-가속 조건 관계식 추정을 통해 이루어질 수 있다.

본 연구에서는 고분자 소재의 열, 수분 및 자외선에 의한 장기 탈변색 열화 메커니즘을 이해하고, 재현 가속 시험(acceleration test)에 의한 필드 고품과 신품의 재현분석법 확립에 대해 알아보기로 한다. 이러한 가속 시험 및 재현법의 확립은 궁극적인 변색 수명 예측을 가능케 할 뿐 아니라, 목표 수명을 만족하는 최적 감성 품질 설계를 경제적으로 이룰 수 있게 한다.

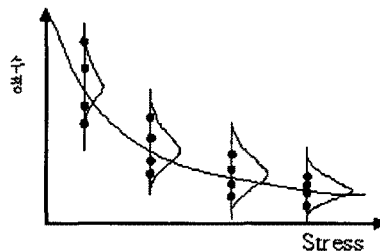
## 2. 본론

### 2.1 가속 수명 시험

가속수명시험(acceleration test)은 사용조건보다 가혹한 스트레스 (온도, 습도, 자외선 등) 수준에서 시험하여 고장발생을 가속시키고 가속조건에서 관측된 수명 데이터를 수명 분포와 수명-스트레스 관계식을 이용하여 분석하여 사용조건에서의 수명을 예측하는 시험 방법이다. 즉 고장에 이르는 열화 속도를 가속화 시켜 고장시간을 단축시키는 것으로 아래와 같은 가속 계수 (acceleration factor: AF)에 의해 결정된다.

$$A_f = t_d / t_a \quad (1)$$

가속계수는 사용 조건에서 수명( $t_d$ )와 가속 조건에서의 수명( $t_a$ )의 비에 의해 결정되며 일반적으로 Figure 1 과 같은 형태로 주어진다.

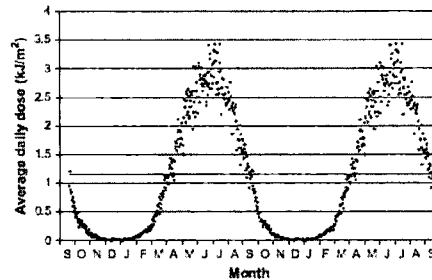


<Figure 1> 가속 수명 스트레스 관계

### 2.2 광열화 (Photo-degradation)

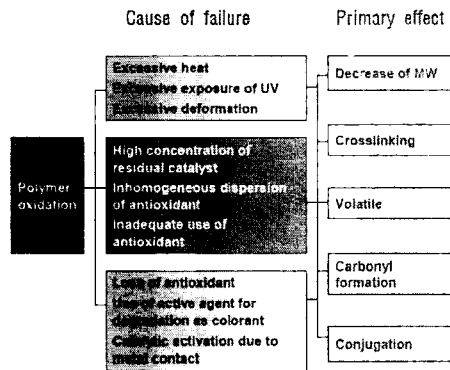
#### 2.2.1 광열화 가속 시험법

광열화 가속시험은 평균 광 조사량에 해당하는 광량을 빠른 시간 동안 인공적으로 부여하는 방법으로 인공광원의 특성에 따라 장비 및 시험법의 특성이 변화하는 문제점이 있다.



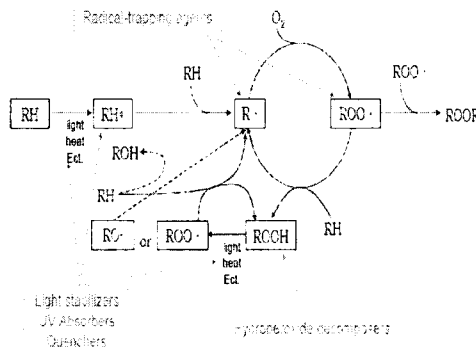
<Figure 2> 연도별 및 월별 광 조사량 변화

고분자 소재는 구성 성분의 화학구조(chemical structure)와 거시 및 미세 구조에 따라 독특한 특성을 가지며 Figure 3은 다양한 열 및 광산화 변색 메커니즘을 나타낸다.



<Figure 3> 고분자의 열 및 광산화 메커니즘

플라스틱의 광산화에 있어 중요한 요소로는 실사용 조건에서의 열, 광 및 수분 노출에 의한 영향으로 고분자의 화학 구조에 따라 달라지게 된다. 또한 자동차에 쓰이는 플라스틱은 제품화 과정 중 다양한 첨가제 도입을 통한 안정화 과정을 거치게 되어, 노출 환경에 따라 복합적인 상호작용으로 다양한 거동을 보이게 된다.



<Figure 4> 고분자의 열화 및 안정화

Figure 4는 고분자의 자동 산화와 안정화 과정을 도식적으로 나타낸 것으로 불안정한 형태인 활성 라디칼(radical)의 발현과 첨가제의 작용을 나타내고 있다.

고분자 열화는 자동산화 기구(auto-oxidation mechanism)에 의해 열, 열과 산소, 광, 광과 산소 등에 의해 라디칼 연쇄 반응 및 이온 반응 과정으로 일어난다. 이러한 작용은 재료의 열화로 이어져 물성 변화, 외관 특성 변화 (변색, 균열, 광택저하) 등의 현상으로 나타난다.

### 2.2.3 고분자 첨가제의 열화 메커니즘

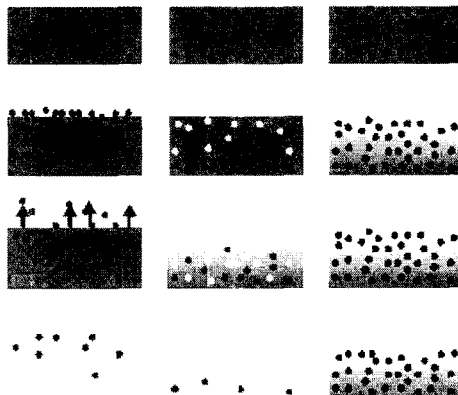
플라스틱은 다양한 첨가제의 조합으로 이루어 지는데, 외부 환경 인자에 의한 다양한 경로를 통한 열화(deterioration)가 진행된다. Figure 5는 고분자 표면을 통한 다양한 열화 진행 과정을 모식적으로 나타내고 있다.

## 2.3 자동차 부품 탈변색 고장분석

### 2.3.1 카울탑 커버 필드 고품 분석

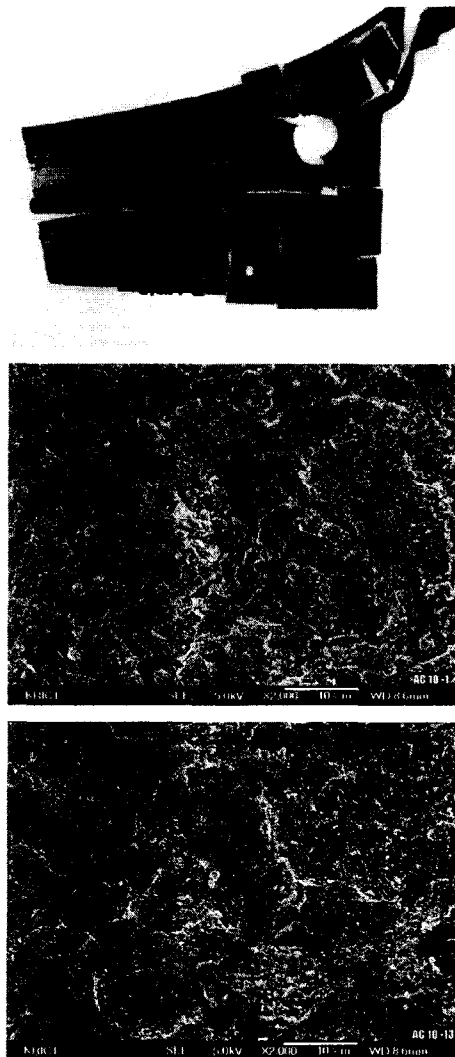
자동차의 카울탑 커버 (cowel top cover) 부품의 변색 현상을 기기 분석적 방법으로 고찰 하였다. 대상 차종의 탈 변색 고장 (failure) 부위와 정상부위를 비교 하였으며, 상대 분석을 위한 비교 차종의 분석도 행하였다.

시각적 탈변색 정도를 색차를 기준으로 변색 부위와 정상부위를 구분하여 나타냈으며, 전자현미경(SEM), 원소함량 분석(EDS), 조성 이미지 분석(EPMA), 화학발광 분석기(CL), 산화 지연시간 (IOT), 열화 표면 분석(ATR) 및 산소/탄소 비율 분석(ESCA) 등의 기법으로 열화 정도에 의한 상관성을 분석 하였다. 다양한 분석 기법의 활용을 통해 대상 부품과 비교 부품의 열화 진행 과정을 관찰 할 수 있다.



<Figure 5> 고분자 및 첨가제 열화 메커니즘  
(migration, deactivation and matrix degradation)

주사전자 현미경(SEM)을 통한 관찰에서 고장 부위의 경우 표면의 갈라짐(crack)현상과 열화에 의한 변형(deformation)을 관찰 할 수 있다. 반면, 정상 부위의 경우 일부 변형은 관찰되나, 갈라짐 및 급격한 변형은 나타나지 않고 있다. Figure.6에 나타난 전자현미경 관찰과 더불어 동일한 위치에서의 원소 함량 분석(EDS)과 조성 이미지 (EPMA) 분석을 병행한 경우 더욱 명확히 관찰할 수 있는데, 포함된 충전제 (additive and/or mineral filler)의 드러남 정도에 확연한 차이를 볼 수 있다.



<Figure 6> 변색 부위(위)와 정상 부위의 전자현미경(SEM) 사진 (2,000 배율)

화학 발광 분석기 (chemical luminescence: CL) 발광 및 산화 지연시간 (IOT) 관찰은 표면 성분 변화를 관찰 할 수 있는 유효한 방법으로 성분 변화를 나타낸다. 다양한 분석법에 의한 고품 분석 결과로부터 노출 시간과 잘 비례하는 결과는 산화 지연시간 (IOT)이며, 제품의 색차와 잘 비례하는 결과는 조성 이미지 (EPMA) 결과에 의한 충전제 성분의 드러남 정도이다. Figure. 7에 나타난 바와 같은 탈변색 색차 변화 추이는 전자현미경 (SEM)과

원소함량 분석 (EDS) 표면관찰, 조성이미지(EPMA)에 의한 노출정도, 발광 분석에 의한 열화물질 축적정도 및 표면 분석(ESCA)에 의한 산소 성분 비의 변화와 복합된 상관성을 갖는다.

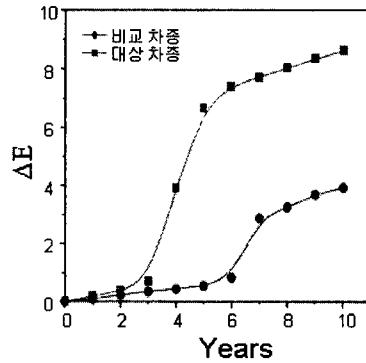
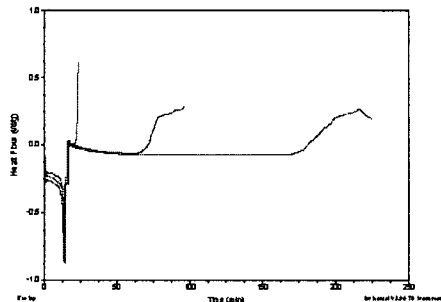
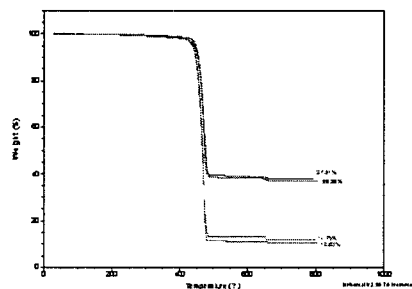


Figure 7 색차 지수 변화 추정 곡선

노출 시간에 의한 열화와 연관성이 뛰어난 분석법은 산화지연 시간 (IOT)이며, 이는 산화방지제 (antioxidant) 또는 라디칼 포착 (radical scavenger) 능력이 있는 일부 광안정제의 잔류 농도에 의존하는 것으로 해당 소재의 열화정도를 나타낸다고 할 수 있다. 이는 사용 중의 UV 및 수분 등의 외부 인자로부터 열화(deterioration)에 의한 안정제의 소모를 나타내는 지표가 될 수 있으나, 변색 정도를 전부 설명하는 데는 한계가 있다.

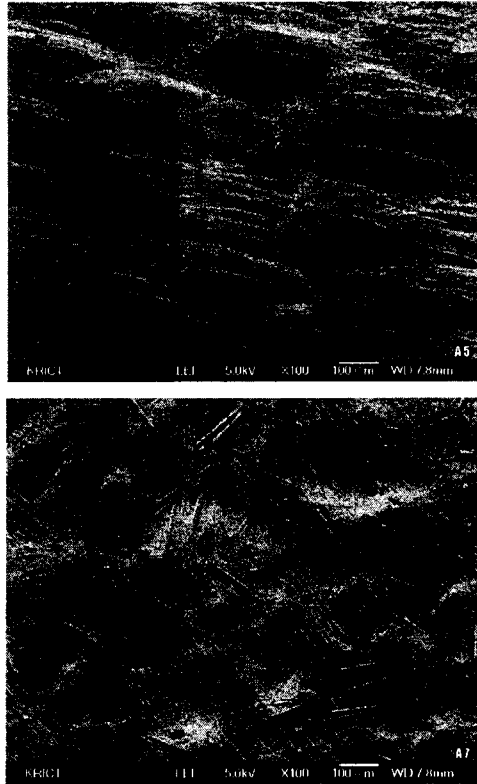


<Figure 8> 위치에 따른 산화 지연시간(IOT) 변화



<Figure 9> 부품의 열중량 분석(TGA)

탈변색은 고분자의 열화와 함께 충전 성분의 특성을 반영한 시각적 요소를 포함한다. 따라서 수지 조합이 다른 비교 부품을 단순 비교하는 경우에는 IOT 측정치 외에 전자현미경 (SEM) 및 조성 이미지 분석 (EPMA) 변화와 색차의 연관성 평가가 필수적이다



<Figure 10> Base Plate변색 부위(아래)와 정상 부위의 전자현미경(SEM) 사진

Figure 9의 열중량 분석 (TGA)에 의하면, 대상 부품과 비교 부품의 무기 충전제 (inorganic filler) 함량의 차이를 관찰 할 수 있다. 이러한 충전제 절대량의 차이가 있을 경우 연속상 (matrix)를 이루는 고분자 성분의 열화에 비해 시각적으로 관찰되는 변색의 정도는 달라지게 된다. 상대적으로 많은 함량의 무기 충전제를 함유하는 경우가 색차(delta E)변화가 크게 되어 육안으로 관찰되는 탈변색 정도가 심하게 된다. 이러한 분석 결과를 종합하면, 카울탑 커버의 열화 고장 메커니즘으로 수지 표면층 열화에 의한 충전제 노출 현상의 복합과정으로 이해 될 수 있다.

아웃사이드 미러 베이스 플레이트 (base plate) 부품의 분석을 통하여 탈변색 색차 변화와 표면 특성 변화를 조사 하였다.

전자 현미경 (SEM) 관찰 (Figure.10)에 의하면, 변색 부위의 경우, 제품 표면에 노출된 침상의 무기물을 관찰 할 수 있다. 탈 변색 부위의 경우 정상부위에 비해 열화가 심한 것을 분 수 있으며, 수지 성분에 의한 무기물 표면 차폐(covering)가 불충분함을 알 수 있다. 이는 열화에 의한 고분자의 분해가 침상 무기물의 드러남을 유발하여 시각적인 탈변색 현상으로 나타나게 된다. Table 1은 대상 부품의 표면 색차를 나타낸다. 환경 노출 정도에

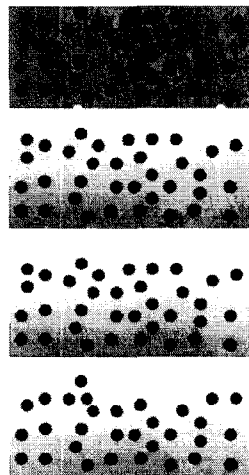
따른 색차 지수의 차이와 함께 동일 부품에서 위치별 차이도 확인 할 수 있다. 이는 실제 부품의 장착 상태 열화 현상은 부품의 형상과 위치에 따른 외부 인자의 영향도가 다름을 나타낸다.

<Table 1> 대상 부품의 부위별 색차 비교

| 시<br>료 | 5년 고품 |       | 10년 고품 |       |
|--------|-------|-------|--------|-------|
|        | 색차지수  | 황색지수  | 색차지수   | 황색지수  |
| 1      | 2.96  | 9.67  | 7.09   | 12.12 |
| 2      | 1.22  | 4.06  | 7.15   | 12.57 |
| 3      | 1.03  | 1.49  | 3.64   | 4.13  |
| 4      | 0.44  | -1.93 | 1.37   | -0.63 |
| 5      | 0.40  | -1.91 | 0.51   | -0.25 |
| 6      | 0.48  | 1.90  | 47.40  | 7.64  |
| 7      | 1.00  | 0.25  | 17.34  | 12.83 |

### 2.3.2 열화(deterioration) 매커니즘

Figure 11은 부품의 열화 과정을 도식적으로 나타낸 것으로, 사용 시의 외부 환경에 의한 열, 수분, UV 등의 장기간에 걸친 영향에 의한 고분자의 열화와 이에 따른 무기물의 돌출에 의한 과정을 나타낸다.



<Figure 11> 부품의 외부 환경에 의한 열화 과정

부품에 따라 수지에 포함된 무기물의 형상과 종류가 다르므로 시각적인 탈변색은 다



른 양상을 보이게 된다, 또한, 각각의 경우에 연속상 고분자 성분과 충전제에 따라 적합한 분석방법의 선택이 중요하게 된다. 고분자의 열화 메커니즘 또한 연속상(matrix) 물질의 화학구조(chemical structure)에 따라 달라지게 되는데, 이의 분석은 다양한 분석기법의 선택적 채택이 필요한 부분이다.

### 3. 결 론

자동차 외장 부품의 분석을 통한 비교 결과로부터 무기물 함유 플라스틱 부품의 탈변색 과정과 전체 메커니즘을 연구하였다.

(1) 카울탑 커버의 경우는 고분자의 광열화에 의한 무기물 충전제의 드러남에 의한 백화(chalking effect)가 주요인임을 알 수 있었다.

(2) 대상 부품의 환경 노출 시간과 잘 비례하는 결과로는 산화 지연시간 (IOT) 분석결과이다.

(3) 시각적 색차 변화와 비례하는 결과는 표면 전자현미경(SEM) 및 조성 이미지 분석(EPMA)으로 무기물의 드러남 정도에 관계 된다. 이는 비교 제품과 대상 제품의 분석 결과에서도 탈변색 정도와 잘 일치 하였다.

(4) 미리 베이스 플레이트의 경우는 그 구성 고분자의 차이와 무기 충전제 형상의 차이로 탈변색 색차에 차이가 있음을 알 수 있었다. 연속상(matrix) 고분자의 광열화와 함께 외부 환경요인에 의한 침식이 침상의 무기물 드러남을 가속화 하는 요인으로 작용하였다.

(5) 차량의 외부에 사용되는 플라스틱 부품에 대한 옥외폭로 및 촉진 내후 시험(acceleration weathering test)이 자동차 메이커를 중심으로 활발하게 진행됨에 따라 자동차 용 외장 플라스틱 소재에 대한 가속 계수의 정량화 및 플라스틱 부품의 장기 신뢰성에 대한 기준 설정이 진행될 예정이다.

이를 통한 탈변색 최적 설계는 자동차의 실 사용조건 에서의 외관 변화를 단시간에 예측할 수 있게 하여, 개발기간 단축 및 경제적인 부품 설계를 가능케 할 수 있다.

### 4. 참고문헌

- [1] J. T. Lutz, Jr., "Polymer Additives", Ed., Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1989.
- [2] F. Castillo, et al., Polym. Degrad. Stab., 27, 1, 1990.
- [3] G. Scott and N. Grassie, "Polymer Degradation and Stability", Cambridge University Press, 1985.
- [4] N. S. Allen, Et al., Plastics and Rubber Processing, 5, 259, 1985.