

ATR 분석법(FT-IR)을 활용한 고분자의 표면 열화분석

안 병 두

1. 서 론

고무나 플라스틱은 일반적으로 다른 재료에 비하여 초기물성은 좋으나 장기간 사용하면 얼마간의 물성저하를 초래한다. 일반적으로 금속재료의 경우 피로와 부식을 제외하고 열화라 부를 수 있는 현상은 적은편이며, 고분자 재료의 경우 빛, 열, 환경의 영향을 쉽게 받아서 금속이나 무기재료에 비해 내구성이 떨어지기 때문에 재료의 수명을 예측하는 것이 어렵다. 또한, 이들 재료로 만든 성형품의 일부는 일회용으로 사용되는 것이 많고, 고온, 다습, 자외선의 환경에서 열화가 빠르게 진행되기 때문에 극단적으로 수명이 단축되는 경우도 많다.

자연환경 중에 폭로되어 있는 가운데 물리적 또는 화학적인 작용을 받아 서서히 본래의 물성을 잃어버려 결국에는 사용할 수 없게 되어 붕괴 또는 분해에 이른다. 이것은 고분자재료의 강도를 나타내는 단분자쇄의 분자량과 그 집합상태가 여러 가지 요인에 의해서 열화하기 때문이며, 고분자재료는 수분, 자외선, 오존 그리고 대기 중의 질

소산화물(NOx)과 황산화물(SOx)에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 고분자의 열화를 방지하고 안전성과 내구성을 향상시키기 위해서 많은 노력을 경주하는 것도 중요하지만, 고무나 플라스틱은 “궁극적으로는 열화된다”라는 사실을 명확히 인식 할 필요가 있다.

2. 고분자 재료의 열화

고분자소재(고무나 플라스틱)는 일반적으로 수분이나 열과 같은 여러 가지 열화인자에 약하며, 열화가 진행되면 서서히 성능저하가 생겨 최후에는 파괴에 이르게 된다. 실제로는 하나의 인자만이 아니라 여러 개의 복합적인 인자가 고무나 플라스틱의 열화를 촉진시킨다. 고분자재료의 특성에 영향을 주는 이러한 인자 원료단계, 성형가공시, 상품의 운반이나 재고 중, 상품의 진열 중에까지 영향을 미치고 고분자재료를 열화 시킨다.

고분자소재에 있어서 성형품의 열화에 의한 일반적인 발현현상을 보면 첨가물의 표면석출, 블루밍(Blooming), 열 열화(熱劣化), 광 열화, 접촉오염, 가수분해에 의한 열화, 용제에 의한 열화, 금속

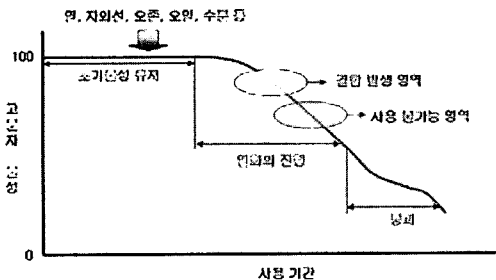
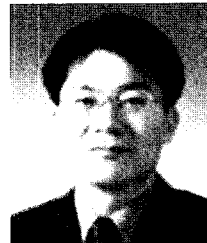


그림 1. 고분자재료의 열화 및 붕괴



안병두

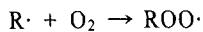
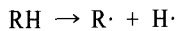
1988 경희대학교 화학과 이학석사
 1996 일본 물질공학공업기술연구소
 객원연구원
 2001 경희대학교 화학과 이학박사
 1992~ 한국화학시험연구원
 현재 고장원인분석팀장

촉매에 의한 열화, 오존에 의한 열화, 피로열화, 미생물에 의한 열화 등으로 나눌 수 있으며, 본 글에서는 열 열화와 광 열화를 위주로 열화거동을 살펴보고자 한다.

2.1 열 열화

산화과정은 주로 고분자 내에서의 산소의 확산 속도와 온도에 의한 두 가지 인자에 의해서 진행된다. 산화속도는 고온 분위기에서 급격히 증가한다. 열가소성 플라스틱은 온도가 높아짐에 따라 물성이 떨어지게 되며 용해하게 된다. 용해 후에는 산화가 급격히 진행하게 되는 산화개시온도 (Initial Oxidation Temperature: IOT/OIT)가 나타나게 되고, 온도가 더 상승하게 되면 산화반응 도중에 ROOH가 나타난다. 하이드로퍼옥사이드는 라디칼 (RO·/·OH)로 분해되어 자동적으로 산화반응을 진행시키는 원인이 된다. 고무의 열 노화는 새로운 가교결합의 형성, 사슬의 절단, 극성그룹의 형성을 수반하며, 포화 고무보다는 불포화 고무에서 더 빨리 일어난다.

가황고무의 열 열화에는 고무분자가 열에 의해 절단되어 계속해서 연하게 되는 연화열화와 고무 분자끼리 결합한 경화열화의 두가지의 열화현상을 나타나게 된다. 열화의 원인은 라디칼의 생성에 기인하며, 열화반응은 다음과 같은 메카니즘으로 반응한다.



R·은 공기 중의 산소에서 공급되어 ROO·가 되고, ROO·는 고무분자를 공격해 고무분자의 ROOH를 절단 시켜서 고분자 라디칼로 변화시킨

다. ROOH는 다시 ROO·로 되어 고무의 열화를 진행시킨다.¹⁻⁶

고분자 라디칼의 형태로는 IR형과 BR형이 있으며, IR형은 메칠기의 효과로 라디칼이 비교적 안정화 되어 있기 때문에 절단되어진 대로 분자량을 유지한다. 이러한 형태를 연화 열화라고 하며, 점착제 형상으로 변화한다. 이러한 종류의 고무로는 이소프렌고무(IR), 천연고무(NR), 부틸고무(IIR), 아크릴고무(ACM)가 있다. 플라스틱으로는 PC, PMMA, ABS 등이 있다. BR형은 라디칼은 불안정한 형태로 전자가 다른 분자 등에 이동해 결과적으로 많은 가교가 이루어져 단단하게 되어 경화 열화를 일으키며, SBR(styrene butadiene rubber)이나 BR(butadiene rubber)이 이러한 형태가 된다.

2.2 광 열화

일반적으로 고분자(고무나 플라스틱)는 열에 약하지만, 빛(자외선)에도 상당히 취약하다. 광 열화는 고분자의 표면에서 반응하여 나타나고, 어느 특정파장의 광만을 고분자 내에 흡수하여 생긴다.

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

E: 에너지, h: Plank상수, ν : 광의 파장수, c: 광속도, λ : 광의 파장

광 파장, 광 에너지, 고분자의 결합해리에너지에서 나타낸 것과 같이 단파장 영역의 광이 고분자재료의 열화에 영향이 큰 것을 알 수 있다. 고분자의 열화는 태양광 에너지가 큰 300~400 nm의 파장에서 열화되기 쉽고, 이 파장 영역의 빛을 흡수하기 쉬운 고분자의 종류가 많기 때문에 상대적으로 광 열화 영향을 많이 받게 된다. 300 nm부근의 광 에너지는 95 kcal/mol로 단파장으로서 에너

표 1. 고분자소재의 열 산화열화의 현상

외 관	광택의 감소, 변색, 백화, 균열, 박리, blooming, chalking
물 성	인장강도, 신율, 박리, 열적 성질, 광학특성, 전기절연성 등의 저하
분자구조의 변화	주쇄절단(분자량의 저하), 가교반응(분자량의 증가) 및 산소가 부가된 관능기의 생성(>C=O, ROOH, -OH, -C=C-)

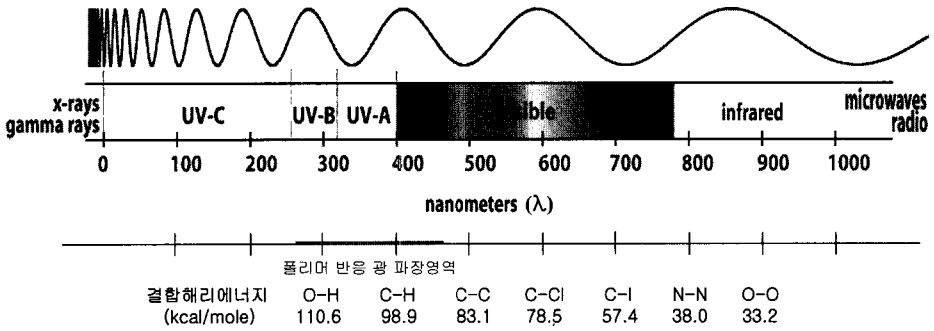


그림 2. 광 파장, 에너지 및 고분자의 결합해리에너지

지 값이 크기 때문에 고분자 표면을 공격하기가 용이하게 되고, 상대적으로 고분자의 결합에너지보다 흡수되어진 빛 에너지가 크게 되어 고분자의 결합분자사슬을 절단시켜 열화, 붕괴로 진행하게 된다. 240 nm 이하의 단파장에서는 산소도 해리되어, 부근의 산소와 결합하여 오존(O₃)을 만들어낸다.

광(자외선)에 의한 고분자의 열화는 Norrish 반응 I (자유라디칼 생성반응)이나 Norrish 반응 II (자유라디칼 무생성 반응)에 의하여 진행하게 되나, 실제 고분자의 열화는 광과 열의 동시열화에 의해 진행되는 경우가 많다.⁷⁻¹⁰

광과 열의 동시열화는 고분자의 활성화된 라디

칼을 생성함으로써 산소와의 결합에 의한 자동산화반응을 거쳐 열화가 진행하게 된다. 흡수된 광 에너지에는 직접적으로 분자사슬을 절단하는 것만이 아니고, 분자의 일부를 여기시켜 일정시간 경과 후에는 산화에 도달하게 되며, 고분자 내부의 중합 시 잔류촉매, 성형과정 중의 열이나 첨가제의 금속이온 등이 하이드로퍼옥사이드, 퍼옥사이드기, 카보닐기, 불포화기 등의 관능기를 생성시켜 활성 라디칼이 됨으로서 광열화를 촉진시키게 된다.

가황 천연고무(NR)는 500~400 nm에서 열화가 시작되며, 특히 400~300 nm에서 열화가 급격히

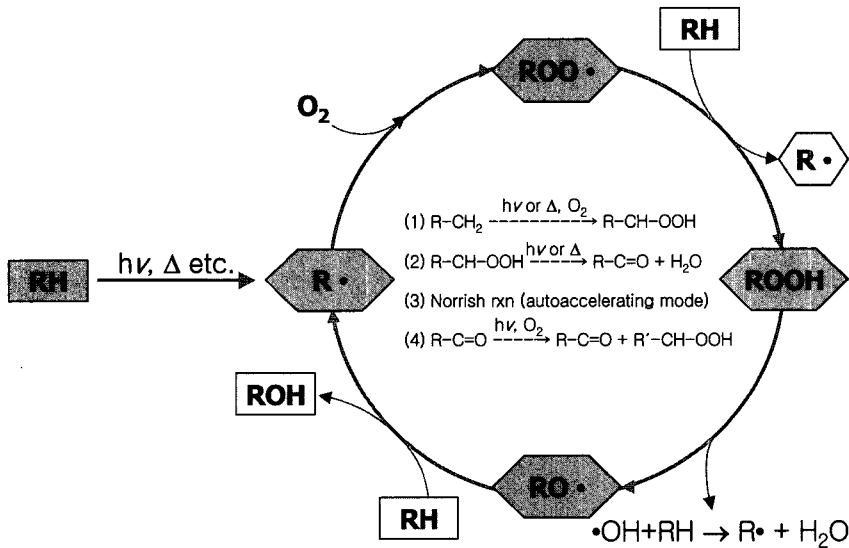


그림 3. 고분자 소재의 광·열 열화 메카니즘

일어나게 된다. NR의 경우에는 어느 정도 산화가 진행되면 표면에 산화 막이 형성되어지고, 표면산화 막은 NR내부에 그 이상의 산소의 침투확산을 방지하여, 열화의 진행을 지연시키는 역할을 하게 된다. 따라서 NR의 경우 표면열화가 심하게 진행되었어도 표면에서 200~300 μm 이상의 깊이에서는 열화 진행이 일어나지 않음을 알 수 있다.

3. 고분자의 열화 분석 및 FT-IR(ATR법) 분석법

3.1 고분자의 열화 분석

고분자소재(플라스틱/고무)에 있어서 열화는 여러 가지 인자에 의해서 서서히 성능저하가 생기고, 최후에는 붕괴에 도달하게 된다. 실제로 한가지 인자에 의해서 발생하는 경우는 드물고 여러가지 인자가 복합적으로 작용해 열화를 촉진시키는 경우가 많다. 따라서 고분자소재의 고장원인을 분석하기 위해서는 기본적으로 화학분석 및 기기분석에 대한 이해가 필요하며, 특히 분석결과에 대한 해석능력이 요구되기 때문에 고장 현상 및

제품을 취급하는 일반의 기술자들이 이를 활용함에 있어 장애가 되고 있다. 반대로 해당 고장 제품에 대한 이해가 부족한 화학분석이나 기기분석 전문가들은 분석결과만으로 해당 제품 고장의 원인과 분석결과 간의 인과관계를 유도하기에는 소재의 열화기구나 고장기구에 대한 이해와 경험이 부족한 한계를 갖기 때문에 결과적으로 논리적인 고장원인의 규명에 실패하는 경우가 많다.

분석적 측면에서 고분자재료는 금속 또는 무기화합물에 비해 탄소, 수소, 헤테로원자, 할로젠 원자 등이 공유결합된 유기화합물의 종류가 아주 다양하기 때문에 분석평가의 대상 범위가 광범위하고, 분석방법도 대단히 복잡하다. 따라서 플라스틱·고무의 고장원인 분석과 평가를 위해서는 화학물질과 분석목적에 맞는 적절한 분석기기 및 분석방법을 채택하는 것이 중요하다.

3.2 FT-IR(ATR법)의 원리

ATR(Attenuated Total Reflection)법은 복사선이 굴절률이 다른 두 매질의 경계를 지날 때 두 매질이 갖는 굴절률의 차이에 의해 일어나는 Total re

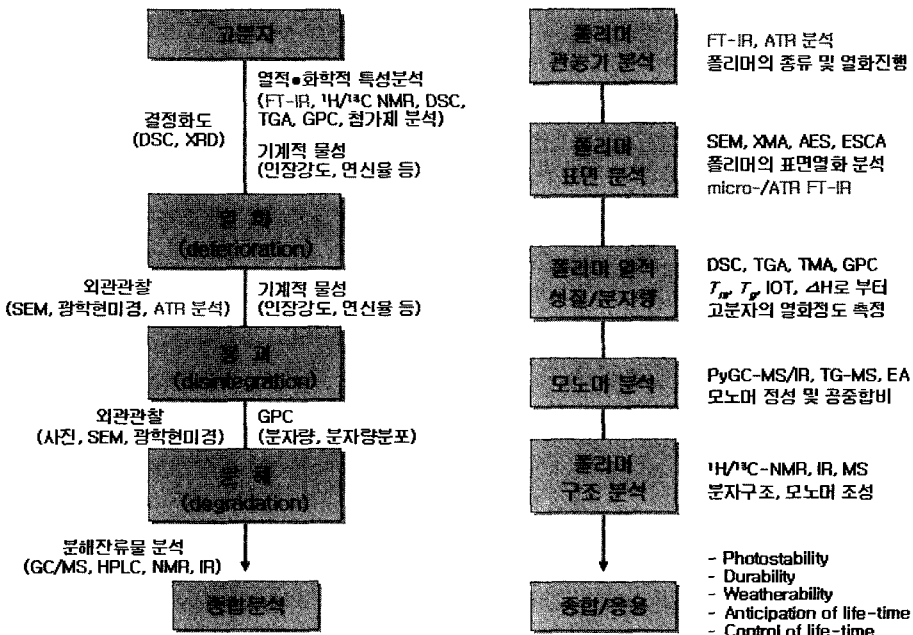
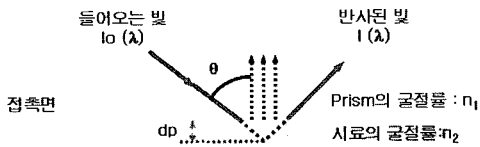


그림 4. 고분자 재료의 열화분석을 위한 시험·분석 방법 및 절차

표 2. 프리즘의 종류, 파장범위 및 굴절률

프리즘	사용 범위 (cm ⁻¹)	굴절률 (RI)	특 성
KRS-5	16,500~250	2.4	1. 좋은 투과율과 가장 많이 사용 2. 시료와의 접촉면이 넓음 3. 입사각 45도에서 큰 dp 값을 가짐 4. 산염기, 염소계 유기용제 등에 사용불가
ZnSe	20,000~650	2.4	1. KRS-5와 Ge의 단점을 보완한 프리즘 2. Mid IR 영역에서 좋은 에너지 값 3. 반사 횟수가 많아지면 에너지 값이 감소 4. 용제, 수용액의 분석에 많이 사용
Ge	5,000~850	4.0	1. 비교적 약한 투과율 2. 높은 굴절률 3. 얇은 필름/CB 함유 시료에 유용
AgCl	25,000~440	2	시료, 사용범위 및 굴절률의 특성에 따라 응용
Si	9,000~1,550	3	
CdTe	10,000~450	2.8	



$$\sin\theta \geq \text{시료의 굴절률}(n_2) / \text{프리즘의 굴절률}(n_1)$$

그림 5. 입사각과 반사

reflection의 원리를 이용한 방법으로 IRS(Internal reflection spectroscopy), MIR(multiple internal reflectance)라고도하며 고분자소재의 표면분석기술로 유용한 방법이다. ATR 설비는 입사각을 조절할 수 있는 variable ATR과 입사각이 고정되어 있는 fixed ATR로 나뉜다.^{11~14}

복사선은 굴절률이 다른 두 매질의 경계면을 지날 때 반사를 일으키며, 이 반사의 정도는 두 매질의 굴절률의 차이와 입사각에 의존한다. 반사의 세기는 입사각이 커질수록 점차적으로 증가하다가 일정한 각(Critical Angle)에 이르면 모든 복사선이 반사하는 Total Reflection이 일어난다.

$$\sin\theta \geq \{ \text{시료의 Refractive index}(n_2) / \text{프리즘의 Refractive index}(n_1) \}$$

Total reflection이 일어나기 위한 입사각 θ 는 위의 식을 통하여 얻어지며, 식에서 $\sin\theta$ 는 1보다 클 수 없으므로 Total Reflection은 복사선이 굴절률이 큰 물질에서 작은 물질로 진행할 때만 일어날 수 있다는 것을 알 수 있다.

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1} [\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{-1/2}$$

dp: 침투 깊이, n_1 : 프리즘의 굴절률, n_2 : 시료의 굴절률, λ : 복사선의 파장 (μm), θ : 복사선의 입사각

복사선이 침투하는 깊이(dp)는 위의 공식과 같이 나타낼 수 있으며, 침투깊이(dp)는 복사선의 파장, 입사각 및 시료와 프리즘의 굴절률에 의해 결정된다. 따라서 침투깊이(dp)는 입사각이 감소할수록, 굴절률의 차가 작을수록, 파장이 증가할수록 증가하게 된다.

3.3 ATR 프리즘

프리즘을 선택할 때는 프리즘의 굴절률, 측정영역, 내구성 등을 고려해야하며 사용하는 시료의 흡수도와 시료 크기에 따라 프리즘의 반사 횟수, 크기 등도 고려되어야 한다. 프리즘 내에서 일

어나는 반사의 횡수가 많아질수록 흡수도가 증가하므로 흡수가 약한 시료에는 유리하나 시료의 흡수가 강한 경우는 피이크의 분리가 어려워지며, 프리즘의 크기가 증가하면 복사선의 세기가 감소하므로 시료에 따라 적절한 프리즘을 선택해야 한다.

4. ATR 분석기법 및 해석법

ATR법을 사용할 경우 시료의 전처리가 필요하지 않으므로 시료를 파괴하지 않고 측정하는 비파괴 측정이 가능하다. 비파괴 측정의 장점은 다양한 형태의 시료를 측정할 수 있으며 시료의 전처리가 필요 없으므로 시료를 준비하는 시간이 짧은 점이다. 또한 프리즘과 접촉하는 면에 따라 각기 다른 스펙트럼의 측정이 가능하므로 특정물질의 분포를 분석할 수 있다.

4.1 Ge과 KRS-5프리즘을 이용한 PET위의 Nylon coating 측정

ATR 측정법에서 복사선이 시료를 침투하는 깊이는 시료의 굴절률, 프리즘의 굴절률, 복사선의 파장에 의존하므로 굴절률이 다른 프리즘을 이용하면 복사선의 침투깊이를 변화시킬 수 있다.

서로 다른 굴절률을 가지는 KRS-5와 Ge 프리즘을 이용하여 PET위의 Nylon coating을 측정한 스펙트럼이다. Ge 프리즘을 사용한 측정은 Nylon coating의 스펙트럼만을 보여주는데 반해서 KRS-5를 사용한 경우는 Nylon coating과 PET의 스펙트럼을 같이 보여줌을 알 수 있다.

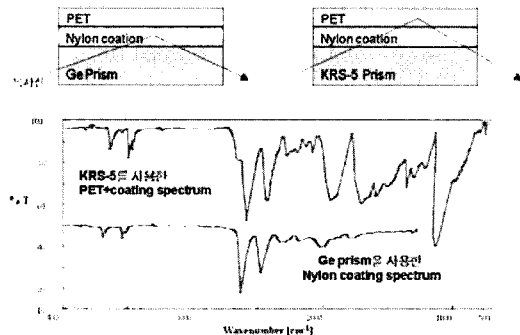


그림 6. KRS-5와 Ge 프리즘을 이용한 다층 필름의 분석¹⁵

4.2 FT-IR ATR법에 의한 고분자소재의 열 열화 분석

일반적으로 고무소재는 분자 내에 이중결합 구조를 가지고 있기 때문에 산소의 영향을 받기 쉬워 열 열화도 쉽게 일어난다. 131 °C의 조건에서 시간대별로 열 열화시킨 SBS를 FT-IR의 ATR법으로의 측정해 각 피이크 별로 열 열화 거동 및 열

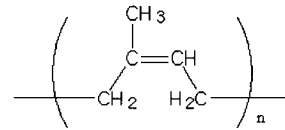
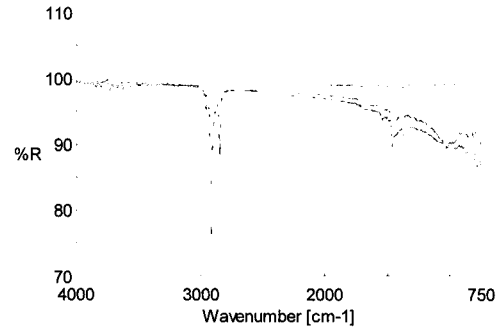


그림 7. 열 열화시킨 NR의 화학구조와 FT-IR 스펙트럼 (green: blank, blue: 144시간, brown: 240시간)

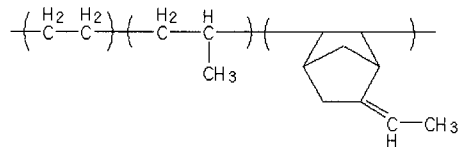
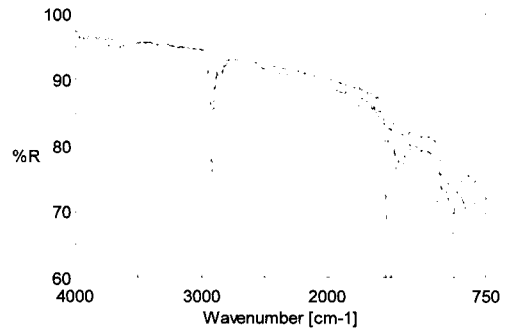


그림 8. 열 열화시킨 EPDM의 화학구조와 FT-IR 스펙트럼 (green: blank, blue: 144시간, brown: 240시간)

화 메커니즘을 분석하여 보고하였다.^{1,3} 열 열화에 의해 하이드록실기, 카르보닐기, 젤 성분 피이크가 증대하고, 1,4 이중결합의 피이크가 감소하며, 라디칼반응에 의한 가교로 젤 성분이 생성된다. 1,4 이중결합의 경우가 열화를 받기 쉽기 때문에 열 열화에 의한 이중결합의 감소는 1,4 이중결합의 경우가 1,2 이중결합보다 크게 나타난다.

시료 NR 및 EPDM 고무를 열풍 챔버(80 °C) 내에 144시간, 240시간 동안 열 열화시킨 후 Ge 프리즘을 이용해 ATR 방법으로 측정하였다.

4.3 FT-IR ATR법에 의한 고분자소재의 광 열화 분석

1,2-부타다이엔 고무의 광 열화 분석결과 3450 cm^{-1} (-OH), 1720 cm^{-1} (>C=O)의 흡수가 증가되어 광산화반응이 일어났음을 알 수 있다. 또한, 1,2-부타다이엔 고무에는 반응성이 큰 비닐기가 존재하기 때문에 C=C가 광에 의해 여기 되어 가교나 환상구조가 생성됨을 예측할 수 있다.¹⁰

시료 NR 및 EPDM 고무를 UV A 340 램프를 사용한 챔버(50 °C) 내에 24시간, 120시간 동안 자외선을 조사시킨 후 Ge 프리즘을 이용해 ATR 방법으로 측정하였다.

4.4 CO Index

고분자의 광 열화에 의한 화학구조변화는 고분자재료의 표면열화에 의해 진행되기 때문에 ATR

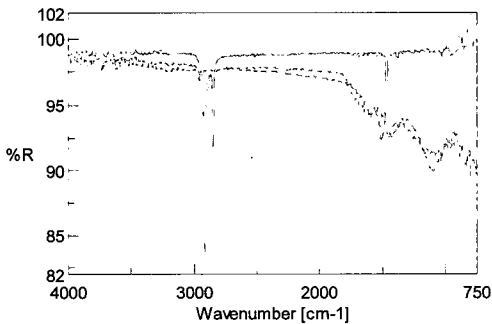


그림 9. 자외선 열화시킨 NR의 화학구조와 FT-IR 스펙트럼 (green: blank, blue: 24시간, brown: 120시간)

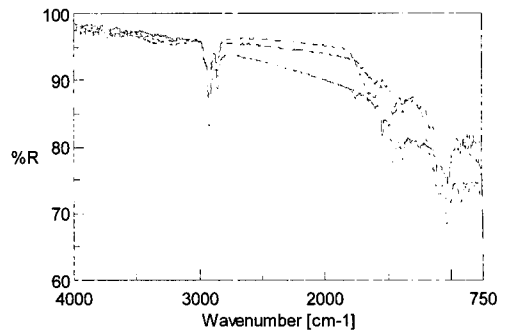


그림 10. 자외선 열화시킨 EPDM의 화학구조와 FT-IR 스펙트럼 (green: blank, blue: 144시간, brown: 240시간)

법을 이용한 FT-IR분석에 의해 화학구조를 분석하는 것이 유용하다. 고분자의 광 열화에 의한 FT-IR분석에서의 일반적인 특징은 카르보닐기(>C=O, 1,720 cm^{-1}) 및 수산기(-OH, -COOH, 3,300~3,400 cm^{-1})가 광 조사 시간에 비례해서 증가하게 된다.

FT-IR분석을 통한 광 열화 정량법으로는 CO Index 법이 대표적이며, CO흡광도/-CH₂흡광도 또는 CH흡광도의 비(1,720 cm^{-1} /2,920 cm^{-1} 또는 1470 cm^{-1} 의 흡광도 비)로 CO Index를 구한다.^{11,16,17}

HDPE 필름을 0.02 mm 두께로 조절하여 ASTM D 5208 Cycle A법에 따라 자외선 조사 시간별로 ZnSe 프리즘을 이용해 multiple reflection ATR 방법으로 측정하여 1,720 cm^{-1} /2,920 cm^{-1} 의 흡수도로 Carbonyl Index(I(CO))를 구하였다.

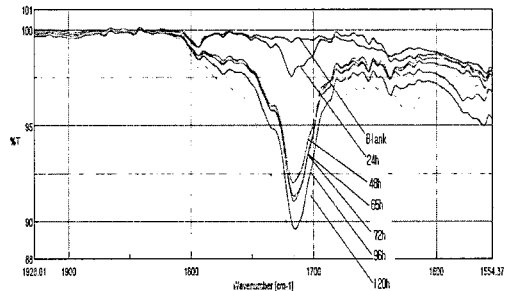


그림 11. 자외선 열화시킨 HDPE 필름의 광 조사 시간별 IR 스펙트럼

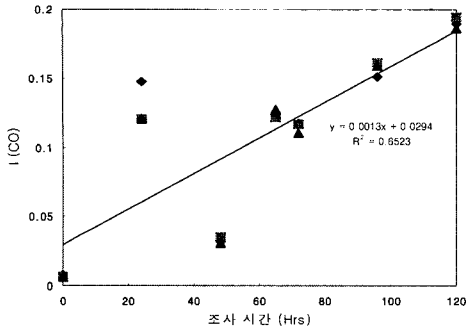


그림 12. HDPE 필름의 광 조사 시간별 CO Index 그래프

자외선 조사시간에 따라 광 열화가 진행된 시료의 경우 광 조사 시간이 늘어남에 따라 CO기의 흡광도가 증가해 데이터의 선형성이 좋은 것으로 나타났으며, 광조사 시간이 적은 시료의 경우 CO기의 흡광도가 낮아 I(CO) 데이터의 재현성이 낮은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. S. Wang and J. Chang, *Polym. Deg. & Stab.*, **52**, 51 (1996)
2. S. Fan and T. Kyu, *Macromolecules*, **33**, 9568 (2000)
3. N. S. Allen and M. Edge, *Polym. Deg. & Stab.*, **71**, 113 (2001)
4. J. Kubo, H. Onzuka and M. Akiaba, *Polym. Deg. & Stab.*, **45**, 27 (1994)

5. N. R. Choundhry and A. K. Bhowmick, *Polym. Deg. & Stab.*, **25**, 39 (1989)
6. 大武義人, 高分子材料の事故原因究明とPL法, 日刊工業新聞社 (1999)
7. B. Bernard, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 206 (1974)
8. J. F. Rab and R. Bengt, *J. Polym. Sci.*, **12**, 273 (1974)
9. V. V. Moiseev and Y. S. Kovshov, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **7**, 63 (1980)
10. Y. Nagai and T. Ogawa, *Polym. Deg. & Stab.*, **56**, 115 (1997)
11. E. L. Cheu and Z. Osawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2947 (1975)
12. John Scheirs, "Compositional and Failure Analysis of Polymers Vol 2", John Wiley and Sons(1999)
13. P. Farrington, D. Hill, J. O'Donnel and P. Pomery, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 901 (1990)
14. J. B. Huang and M. W. Urban, *Appl. Spectrosc.*, **46**, 16661 (1992)
15. M. R. Pereira and J. Yarwood, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **32**, 1881 (1994)
16. Z. Osawa, N. Krisu, K. Ngasima and K. Nkano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3583 (1979)
17. P. Blais, D. J. Carlsson and D. M. Wiles, *J. Polym. Sci. Chem.*, **10**, 1077 (1972)

한국화학연구원 신뢰성평가센터의 허락을 득하여, 화학소재 고장분석 요소기술 1에 수록된 논문을 부분 발췌하여 수록하였습니다.