



<Research Article>

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Surf. Sci. Eng.

Vol.55, No.6, 2022.

<https://doi.org/10.5695/JSSE.2022.55.6.383>

폴리카보네이트 소재의 자연폭로와 실내축진 내후성 영향

문정미, 장호진, 김창환*

한국건설생활환경시험연구원 기후환경실증센터

Influence of natural and accelerated weathering of polycarbonate

Jung-mi Moon, Ho-Jin Jang, Chang-Hwan Kim*

Climate&environmental real-scale testing center, Korea Conformity Laboratories, Jincheon, 27872, Korea

(Received 14 November, 2022 ; revised 21 November, 2022 ; accepted 26 November, 2022)

Abstract

Natural(outdoor) and accelerated(artificial) weathering tests were performed to investigate their influence on polycarbonate. The polycarbonate materials were prepared of various formulations divided into three batches, with existing, development materials1, development materials2, containing mixture of UV additives. Weathering tests were carried out as outdoor weathering(Seosan, South Korea) and accelerated weathering(xenon-arc), and the results analysis were evaluated based on yellow-index(YI), scanning electron microscope(SEM/EDS), energy dispersive x-ray spectroscopy(XRD), and gel permeation chromatography(GPC). Among the three materials, processing method development materials1 with UV stabilizer was excellent in weathering. This study can provide basic data for standardization of development and performance evaluation on livestock barn roof.

Keywords : Outdoor weathering; Accelerated weathering; Yellow-index; Polycarbonate.

1. 서 론

축사용 지붕재는 가축 환경과 가장 밀접한 요소로 이는 가축 물의 생산성과 직결된다. 정부에서는 축사용 지붕재 재료에 대한 건축법 시행령을 개정하여 기존 축사용 가설 건축물의 벽과 지붕 재질인 비닐하우스 또는 천막에서 폴리카보네이트 합성수지를 사용할 수 있도록 제도를 개선하였다. 폴리카보네이트는 비스페놀 A가 카보네이트와의 결합으로 이어져서 만들어진 열가소성 플라스틱으로 가시광선에 높은 투과율을 가지고 있으며, 분자량에 따라 유리전이 온도가 145~150℃로 높은 내열성과 강성을 가지고 있다. 따라서 최근 많은 축산 농가에서는 폴리카보네이트 채광 판을 적용하고 있

다. 그러나 일반 투명 폴리카보네이트는 가볍고 채광 효과가 우수한 대신 자외선 및 내화화성이 취약하다.[1-2] 이로 인한 황변 발생, 축사 내 발생한 암모니아 가스로 인한 부식 및 깨짐이 발생하여 복합적인 요인들에 의해 지붕재의 유지보수 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

폴리카보네이트는 광분해의 근간이 되는 Photo-Fries rearrangement와 Photo-oxidation 두 가지 메커니즘으로 열화가 진행되며, 이 메커니즘은 조사 파장에 따라 달라진다. Photo-oxidation은 290-350nm 범위의 파장에서 열화가 일어나고, Photo-Fries rearrangement는 파장이 310nm보다 짧은 빛에 의해 발생된다. Photo-Fries rearrangement는 산화 반응을 통해 ortho-dihydroxybenzophenone과 diphenoquinone 등의 물질을 생성하고 이는 소재의 황변의 원인이 된다.[3] 따라서 짧은 파장(<310nm)에 의해 표

*Corresponding Author: Chang-Hwan Kim
Korea Conformity Laboratories
Tel: +82-43-753-3145 ; Fax: +82-43-753-3129
E-mail: kch@kcl.re.kr

면에 열화를 일으키고, 더 긴 파장에서는 Photo-oxidation에 의해 열화가 일어난다.[4]

즉, 폴리카보네이트 소재의 열화가 일어나기 위해서는 분자에 의하여 흡수되는 에너지가 분자 간의 결합에너지보다 강해야 하며, 단파장이 높은 에너지를 가지고 있기 때문에 자외선이 태양광 중에서 가장 중요한 부분이다. 단파장의 복사가 장파장의 복사에 비하여 소재의 화학적 성질에 영향을 주는 에너지를 더 많이 포함하고 있기 때문에 소재의 화학적 성분의 분광에 대한 민감도의 정보를 확보해야 하며, 이것은 내후성 시험설계에 있어 가장 중요한 핵심이다. 본 연구에서는 이러한 소재의 서로 다른 파장을 기준으로 시험조건을 설정하였으며, 시험 결과는 축사 지붕의 개발 및 성능평가 표준화를 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 실험방법

2.1. 재료

본 연구에서는 기존의 폴리카보네이트 단층 구조 1종(이후 기준)과 기준에서 내후성, 내화학적, 내충격성 등의 성능이 개선되고 Fig 1의 3-layer 구조로 개발한 2종(이후 개발소재1, 개발소재2)을 시험 재료로 선정하였다. 개발소재1과 개발소재2는 가공되는 과정이 다르며, 재료의 크기는 350mm × 600mm이다.

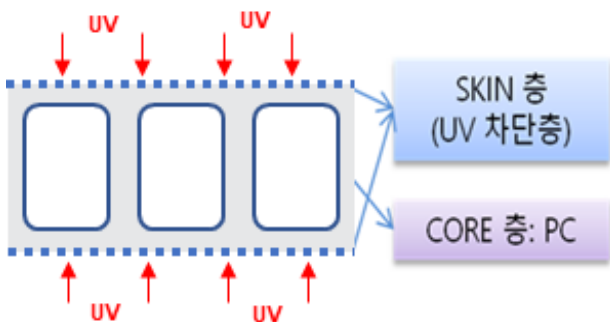


Fig. 1. Developed product form of 350mm × 600mm.

2.2. 내후성 시험

외부 환경에 노출된 폴리카보네이트 소재 및 구조물(복층 소재 골판)은 다양한 환경인자의 영향으로 품질 및 성질 저하를 유발하기 때문에, 온도, 습도, 일사량 등의 기후인자를 측정하는 것이 매우 중요하다. 이러한 열화현상을 파악하고자 Fig 2과 같이 옥외 폭로시험과 실내 축진시험을 진행하였다. 옥외폭로시험은 지역 및 시험 시간대에 따라 시험 결과가 달라지고, 계절에 따른 광량 및 기온의 변화 때문에 통산 1년 단위 시험을 수행하는 것이 일반적이며, 보통 장기간 시험을 통한 열화 거동을 파악하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 옥외 폭로시험의 지역을 서산으로 선정하였다. 이는 전국 축사 농가 환경이 대한민국 위도 약 37도 경도 약 126도에 위치하여 서산지역과 동일한 범위내에 위치하기 때문이다. 실내 축진시험은 ASTM G154에 준하여 KS F 2274 WX-A 방법에 의해 제논 아크 광원에 의한 노출 시험방법 조건으로 진행하였다(Table 1).

2.3. 황색도

BYK Gardner 사의 분광색차계를 이용하여 ASTM E313 규격을 따라 노출된 재료의 세 부분을 측정하여, 그에 따른 황변의 평균값을 계산하였다. 을 측정하여, 그에 따른 평균값을 계산하였다.

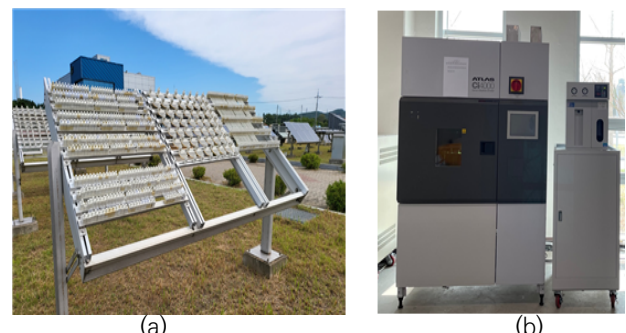


Fig. 2. Weathering test, (a)outdoor exposure and (b) accelerated weathering.

Table 1. Weather resistance test method design and conditions.

시험항목	평가주기(MJ/m ²)	노출조건	관련 표준
옥외폭로	30, 60, 90, 120, 150, 210, 240, 270	충남 서산 옥외폭로시험장 (대산읍 독곶리 일원)	KS D0060
실내축진	60, 120, 180, 240, 360, 480, 600, 720, 780	실내축진시험(ATLAS Ci-4000) 분광조도 : (290 ~ 800)nm, 방사조도 : 550W/m ² , 블랙패널온도 : (63±3)°C, 상대습도 : (50±5)% R.H.	ASTM G154/ KS F 2274:Xe lamp

2.4. 전계방출형 주사전자현미경(SEM/EDS)

FEI 사의 SEM(Apreo S HiVac)을 이용하여 재료의 표면 morphology 변화를 관찰하고, 표면에 존재하는 원소성분을 정량적으로 분석하기 위해 EDS 분석을 진행하였다.

2.5. 적외선 분광기(FHIR-ATR)

Bruker Optik GmbH 사의 적외선분광기(Vertex-70V)로 사용하여 열화시간에 따른 특정 피크 변화를 관찰하였다.

2.6. 겔침투크로마토그래피(GPC)

Waters사의 겔침투크로마토그래피(ACQUITY APC)를 전처리 용액 THF, 주입량 10uL, 유량 속도 0.5mL/mn으로 재료의 분자량 측정을 진행하였다. 분석을 통해 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)을 확인하고, Polydispersity index(PDI)의 계산은 다음 식(1)을 이용한다.

$$PDI = Mw/Mn \tag{1}$$

2.7. X-ray 회절(XRD)

Panaltical B.V사의 X선회절분석기(EMPYREAN)를 통해 재료의 함유된 결정화도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면 특성 평가

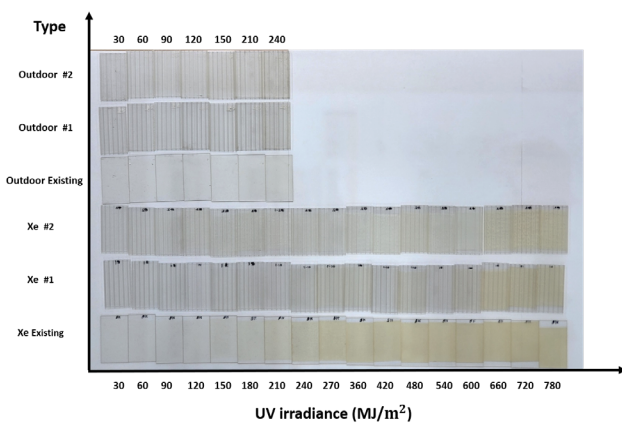


Fig. 3. UV irradiance for 3 types of specimens.

Fig 3은 옥외 폭로와 실내 축진시험 방법으로 각 3종의 재료를 광량에 따라 나열하였다. 옥외 폭로 240~270MJ은 1년 정도의 폭로 기간과 유사하며, 240MJ 노출된 재료는 눈에 띄게 황변이 일어나지 않았다. 반면 실내 축진에서는 210MJ부터 황변이 관찰되었으며 옥외 폭로보다 빠른 황변이 오는 것을 확인하였다. 실내 축진 기존 재료 210MJ을 기준으로, 개발된 개발소재1, 개발소재2 보다 50% 이상 Yellow Index(YI)가 높은 값을 가진다는 것을 알 수 있다(Fig 4). 개발된 개발소재1, 개발소재2는 자외선 안정제로 인한 내후성이 좋은 것으로 판단된다. YI의 편차는 기존에 비해서 3-layer로 제작된 개발소재에서 누적 광량이 증가함에 따라 커진다. 이는 구조상 샘플 세척에 예러가 있어 정확한 데이터 확보하는 데 어려움이 있을 것으로 판단된다.

Fig 5는 SEM을 이용하여 열화가 진행된 재료의 표면 morphology의 변화를 보여준다. 옥외 폭로 시험에서는 기존 재료뿐만 아니라 개발소재1에서 표면의 균열이 확인되지 않았고, 개발소재2는 미세한 균열이 보였다. 반면 실내 축진시험은 240MJ에서 기존, 개발소재2에서 표면의 균열이 나타나고, 개발소재1은 600MJ부터 균열이 발생된다(Fig 6, 7). 누적 광량이 증가할수록 열화현상이 가속화되는 것을 알 수 있다. 이는 Fig 8에서 EDS 성분 분석을 통해 탄소 함량으로 확인하였다. 옥외 폭로의 시험을 진행한 기준은 0.0059, 개발소재1은 0.0098, 개발소재2은 0.0168의 기울기가 나타났고, 실내 축진시험의 기준은 0.0279, 개발소재1은 0.0053, 개발소재2는 0.0287의 기울기를 가진다. 실내 축진이 옥외 폭로보다 빠른 열화가 나타난 것을 알 수 있다. 또한 개발된 개발소재2가 대체로 기울기가 크게 나타났다. 즉, 광량이 증가할수록 광 열화가 일어나면서 고분자 사슬 절단으로 인한 탄소 함량

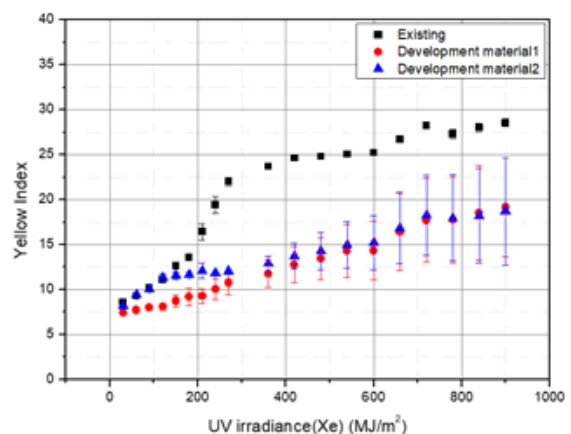


Fig. 4. Yellow Index(YI) of Accelerated weathering.

이 줄어들고 산소투입의 증가함을 알 수 있다.

3.2. 물리화학적 특성

Fig 9, 10은 FTIR-ATR의 스펙트럼을 통해 재료의 특정 피크의 변화를 보여준다. 재료의 모든 스펙트럼에서 CH_3 2950cm^{-1} , C=O 1780cm^{-1} , C-O 1230cm^{-1} , C-O-C 1004cm^{-1} 와 같은 분자 구조를 형성하는 폴리카보네이트의 주요 결합을 확인했

다.[4] 재료 3종의 분자구조를 형성하는 주요 결합을 확인함으로써, 개발된 개발소재1, 개발소재2의 구조가 다르다는 것을 알 수 있다. CH_3 2950cm^{-1} 의 흡광도는 광산화 반응으로 수소 원자가 추출되어 감소하게 된다. 또한 다수의 주요 흡광도의 피크도 조사 광량에 따라 감소하였다. 폴리카보네이트는 자외선에 노출됨에 따라 photo-fries 및 photo-oxidation의 두 가지 반응을 한다. photo-fries 반응으로 carbonate 1767cm^{-1} 피크가 감소

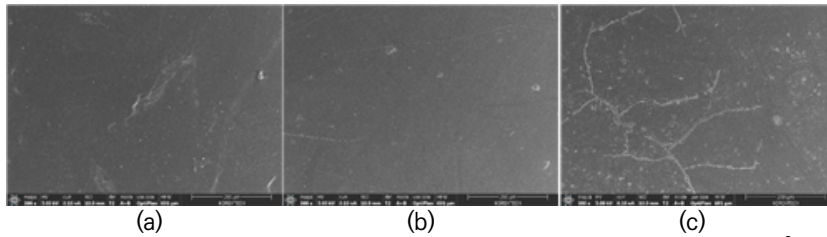


Fig. 5. SEM images(x300) of outdoor weathering samples at 270MJ/m^2 , (a) existing, (b)development materials1, (C)development materials2.

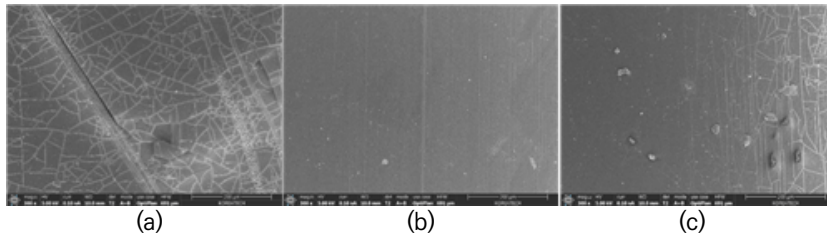


Fig. 6. SEM images(x300) of accelerated weathering samples at 240MJ/m^2 , (a)existing, (b)development materials1, (C)development materials2.

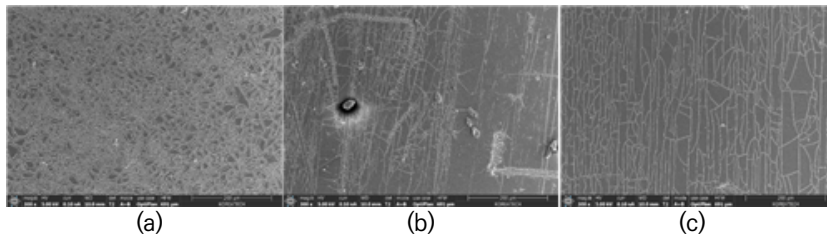


Fig. 7. SEM images(x300) of accelerated weathering samples at 600MJ/m^2 , (a)existing, (b)development materials1, (C)development materials2.

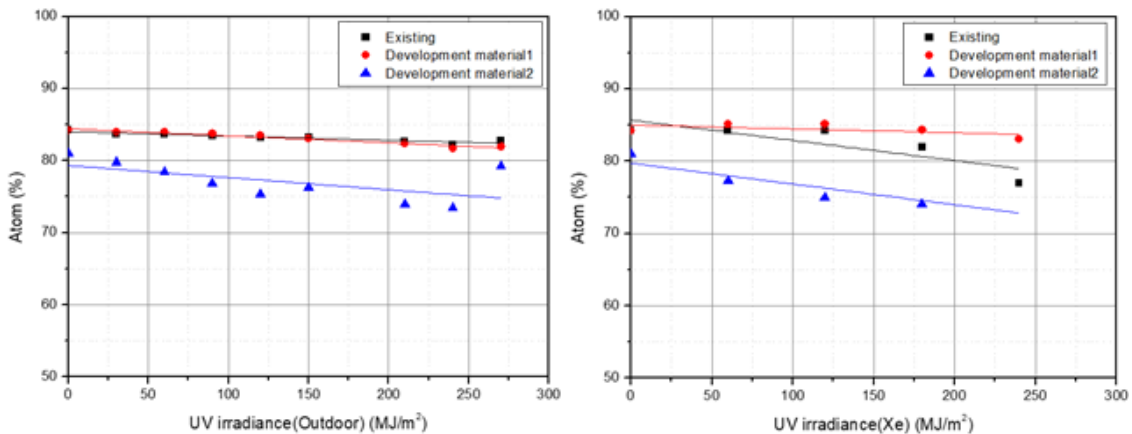


Fig. 8. Carbon atom(%) with UV irradiance, (a)outdoor weathering, (b)accelerated weathering.

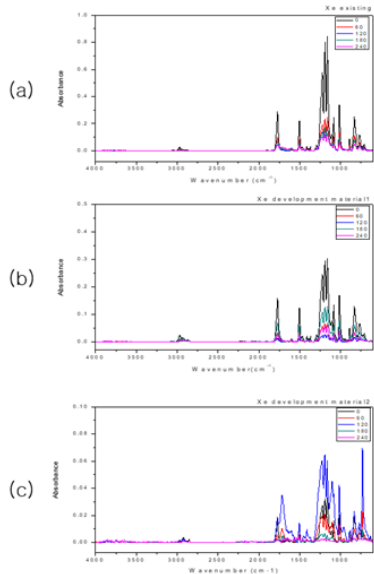


Fig. 9. FTIR-ATR peak analysis of outdoor weathering samples, (a)existing, (b)development materials1, (c)development materials2.

하면서 carbonyl 피크 $1760\text{cm}^{-1} - 1550\text{cm}^{-1}$ 흡수 피크가 증가한다고 알려져 있다.[5] 이러한 이유로 개발소재2의 경우 옥외 폭로 60MJ, 실내 축진 120MJ에서 흡광도의 증가 일어났다고 판단된다. 이러한 열화 메커니즘에 대한 명확한 검증을 위해 추가적인 연구를 진행해야 한다고 사료된다.

다분산지수(Polydispersity, PDI)는 중량 평균분자량과 수평균분자량의 비(M_w/M_n)로서 분자량

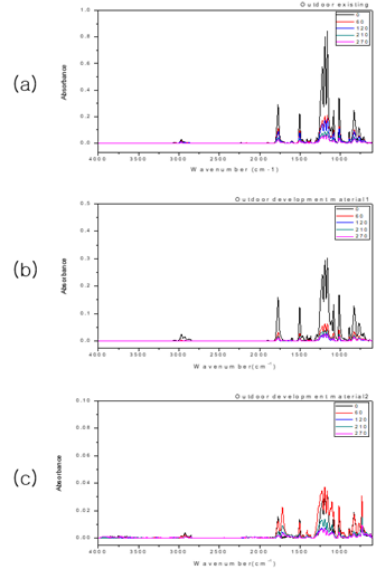


Fig. 10. FTIR-ATR peak analysis of accelerated weathering samples, (a)existing, (b)development materials1, (c)development materials2.

분포 정도를 수치로 표현할 수 있다. 옥외 폭로시험에서 재료 3종은 Fig 11에서 PDI 값이 약 2.0에서 유지되며 중량 평균분자량(M_w)은 광량이 증가함에 따라 무작위적인 사슬 절단으로 감소하는 경향을 보인다. 기존에 대비 개발소재1, 개발소재2의 중량 평균분자량의 감소 폭이 더 크지만, PDI 값의 변화는 크게 변하지 않았다. 우세한 사슬절단 반응으로 사슬의 이동성이 커짐에 따라 재배열되었다

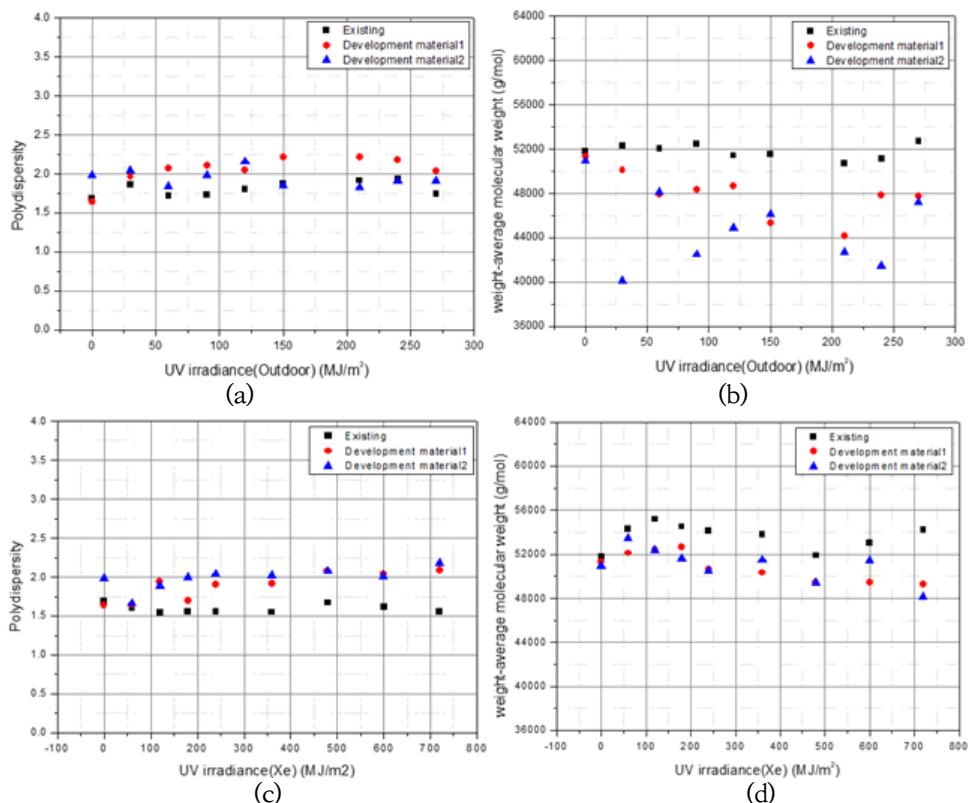


Fig. 11. Molecular weight with UV irradiation, outdoor weathering (a)polydispersity index(PDI), (b)weight-average molecular weight(M_w), accelerated weathering, (c) polydispersity index(PDI), (d)weight-averaged molecular weight(M_w).

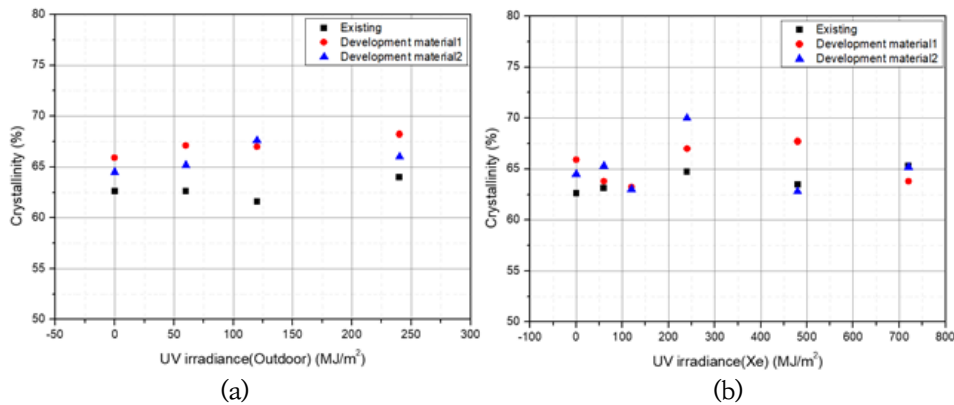


Fig. 12. Crystallinity with UV irradiation, (a)outdoor weathering, (b)accelerated weathering.

는 것을 알 수 있다. 이는 Fig 12에서 확인할 수 있다. 옥외 폭로 시험을 진행한 3종 재료의 결정화도는 변화가 거의 없었다. 개발소재1, 개발소재2의 실내 촉진시험에서 초기 광량 노출 시 결정화도가 감소하다가 증가하는 거동이 나타났다. 결정화도의 감소는 가교결합의 생성으로 판단된다. photo-fries 반응은 단파장의 방사선에 의해 촉진되며 탄산염 결합의 절단을 촉진한다. 또한 photo-fries는 가교반응을 일으키는 특성이 있으며 PDI 값이 증가하면 가교가 많이 일어났다고 할 수 있다.

4. 본 론

폴리카보네이트 소재 및 구조물을 외부 환경에 노출하면 온도, 습도, 일사량 등의 다양한 환경인자의 영향으로 품질 및 성질 저하를 유발한다. 이러한 내후성 및 내화학성에 취약한 기존 단층 구조의 폴리카보네이트와 3-layer 구조로 가공법을 다르게 제조한 2종의 표면과 물리화학적 특성 평가를 진행하였다.

표면 특성 평가를 통하여 황변을 측정된 결과, 기존 재료가 개발소재 2종보다 빠른 황변이 왔으며, YI 값 또한 약 50% 이상 높게 나타났다. 개발한 2종은 개발소재1 보다 개발소재2에서 더 빠른 표면 균열이 나타났으며 표면의 성분 또한 탄소 함량이 감소하고 산소의 침투가 많은 것을 알 수 있었다.

물리화학적 특성 평가를 진행한 결과, 조사 광량이 증가함에 따라 재료 3종의 FTIR-ATR 측정 시 열화현상으로 인하여 흡광도 스펙트럼이 줄어들었으며, 명확한 검증을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다. GPC, XRD 측정 결과, 기존 재료는 옥외 폭로시험보다 실내촉진시험에서 초기 광량 노출 시 중량 평균 분자량이 증가하였다. 결정화도는 옥외폭로와 실내촉진 모두 변화가 없었다. 개발

소재1, 개발소재2는 옥외 폭로시험에서 광량이 증가할수록 중량 평균분자량은 점진적으로 감소하였고 결정화도는 일정하게 나타났다. 실내 촉진시험 결과 초기 광량 노출 시 가교결합의 형성으로 중량 평균분자량이 증가하고, 결정화도는 감소하였다.

시험을 비교 분석한 결과로 옥외 폭로시험보다 실내 촉진시험의 열화현상이 더 빠르게 나타났다. 또한 기존보다 개발소재가 내후성 좋았고 개발소재1, 개발소재2의 차이가 나타났다. 개발소재1, 개발소재2의 물리화학적 특성에서는 차이가 없었으나, 표면 특성에서는 개발소재1의 가공법으로 제조된 재료가 내후성이 우수함을 알 수 있다. 본 연구 결과 동일한 성분이 들어있으나 가공 방법이 상이함에 따라 내후성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 이에 따른 다양한 재료의 내후성 데이터를 확보함으로써 측사용 지붕재의 개발 및 성능평가 표준화를 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 결과물은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원(축산현안대응산업화기술개발)의 지원을 받아 연구되었음(No. 121037032HD020).

REFERENCE

- [1] A. Rivation, D. Sallet, J. Lemaire, The photochemistry of bisphenol-a polycarbonate reconsidered, *Polym. Photochem.*, 3 (1983) 463.
- [2] A. Rivation, D. Sallet, J. Lemaire, The photochemistry of bisphenol-A polycarbonate reconsidered: part 2-FTIR analysis of the solid-state photo-chemistry in 'Dry'

- Conditions., *Polym. Degrad. Stab.*, 14 (1986) 1-22.
- [3] A. L. Andradý, N. D. Searle, L. F. E. Crewdson, Wavelength sensitivity of unstabilized and UV stabilized polycarbonate to solar simulated radiation, *Polym. Degrad. Stab.*, 35 (1992) 235-247.
- [4] G. Tjandraatmadia, L. Burn, M. J. Jollands, The effects of ultraviolet radiation on polycarbonate glazing effects of UV on polycarbonate glazing, *Mater. Sci.*, (1999).
- [5] S. Redjala, N. A. Hocine, R. Ferhoum, M. Gratton, N. Poirot, S. Azem, UV Aging Effects on Polycarbonate Properties, *J Fail. Anal. and Preven.*, 20 (2020) 1907-1916.