

加速老化에 의한 高分子物質의 長期劣化 推定에 關한 研究

許 炳 琪 · 崔 炯 千 · 陸 榮 一

亞洲工大, 綜合研究所

(1979년 7 월 13일 접수)

Prediction of Property Degradation in Polymeric Systems by Means of Accelerated Aging

Hur Byung Ki, Choi Hyung Chun, Mok Young Il

Research and Development Center, Ajou Institute of Technology

(Received July 13, 1979)

要約: 高分子製品의 老化速度와 溫度와의 函數關係를 反應速度論의 側面에서 考察하여, 物性變化, 溫度 및 時間과의 相關關係를 記述하는 半實驗的 모델 (semi-empirical model) $t_2/t_1 = \exp [B(T_1 - T_2)/T_1 T_2]$ 를 導出하였다. 여기서 $B(^{\circ}K)$ 는 高分子物質이 保有하는 固有한 常數로 그 數値는 物質에 따라 다르며 通常 數千에서 數萬 $^{\circ}K$ 사이의 값을 가진다.

이 모델은 높은 實驗溫度에서 數週日間 加速老化시킨 測定資料로부터 2年内지 30年の 經時效果를 豫測하는데 있어서 좋은 成果를 보였으며 豫測値와 實驗値의 平均誤差는 約 30% 이었다. 이 모델의 合理性과 汎用性은 몇 가지의 高分子製品의 老化資料에 適用하여 實測値와 比較檢討함으로써 例證되었다.

ABSTRACT: Factors affecting useful storage and in-service life of polymeric and rubber products and how these can be related kinetically to property degradation are discussed. From kinetic considerations, a new semi-empirical expression has been derived for prediction of long term behavior of polymeric materials, in which a new parameter B, "modified activation energy" was introduced in order to account for differences in property degradation rates of variety of polymeric systems. The equation proposed is of the form $t_2/t_1 = \exp [B(T_1 - T_2)/T_1 T_2]$. The values of B were found to range from a few thousands to tens of thousands in degrees Kelvin for the systems one frequently encounters. Error analysis indicates that the prediction by use of the proposed model in conjunction with accelerated aging data is in good agreement, allowing an average error less than 30%, with respect to actual measurements in the field. Experimental design in accelerated and subsequent data reduction procedure are illustrated to help the designers and analysts make of the proposed equations.

1. 緒 論

合成高分子物質은 재래의 無機, 天然, 有機, 窯業 및 金屬材料에 비해 많은 有用한 特性을 지니고 있다. 이로 인해 高分子物質의 用途는 최근 급격히 증가되었으며, 오늘날에는 生必品, 奢侈品은 물론 産業軍事材料로서 그 應用範圍가 여러 種類의 物質들중에서 最高의 位置를 차지하고 있다. 高分子材料의 重要性은 金屬材料에 匹敵하여, 이미 부피로 볼 때 年間 生産量에 있어서 金屬을 능가하고 있으며 앞으로의 成長도 계속 증가할 것으로 展望된다.

高分子科學者들은 現在까지 開發된 技術에 만족하지 않고 보다 有用한 폴리머 開發과 그 應用에 전념하고 있다. 그 結果 새로운 材料로서의 새로운 폴리머가 지금은 전혀 使用되지 않는 現狀이 發生하게 되었다. 이러한 상황에 대처해야 함은 물론, 한편 그들의 用途의 特殊性으로 말미암아 開發된 폴리머나 그들을 利用한 複合材料의 長期經時特性(long-term Behavior)에 대한 豫測은 現代에 와서 특히 必須不可缺하게 되었다.

오랜 기간 계속 使用되는 材料에 대한 長期經時特性은 그 材料가 處해져있는 그 狀態에서 그의 老化現象을 觀察하고 調查하는 것이 가장 바람직하나¹, 새로운 폴리머가 危險한 用途로 使用되거나 극도의 信賴度나 安全度를 要求하는 産業 또는 軍事材料로 使用될 경우에는 時間의 경과에 따른 物性變化를 迅速히 또한 正確히 豫測하여야 할 必要가 생긴다. 이러한 경우 時間의 制限性 때문에 새로운 폴리머의 長期經時特性은 加速老化方法에 의하여 豫測되고 있다^{1,2,3,7}.

高分子物質의 長期에 걸친 機械的 性質의 變化에 대한 研究는 이 物質들의 出現과 더불어 시작되었고 그 試驗方法은 이미 BS, ASTM 등에 標準化되어 있다. Creep Test나 Stress Relaxation Test에 대한 試驗節次는 ASTM 674, BS 4618에, 고무의 加速老化 試驗方法은 BS 903에 상세히 언급되어 있다^{2,3}.

대체로 加速老化試驗은 比較的 높은 溫度에서 (통상 65.5°C, 100°C, 204°C 등) 一定한 物性

變化($P_t - P_0$ 또는 P_t/P_0)를 짧은 時間(1個月以內)에 일으켜 그 結果를 外挿함으로써 製品이 處해져 있는 條件에서 長時間의 經時效果를 推定하는데 그 目的이 있다. 加速老化試驗에 의한 長期에 걸친 機械的 性質變化의 豫測에 대한 研究는 理論的 實驗的 方法에 의해 시도되어 많은 結果가 發表되었으며, Carey⁴, Goldfein^{5,6} 및 Picard⁷는 Arrhenius形式의 方程式을 使用하여 加速老化에 의한 機械的 性質의 長期的 變化를 數學的으로 취급하였다.

이중 代表的인 Picard의 모델을 소개하면 式 1과 같다.

$$\frac{t_1}{t_2} = r_{10}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \dots\dots\dots 1$$

t_1 : 溫度 T_1 에서 一定量의 物性變化를 일으키는데 소요되는 時間

t_2 : 溫度 T_2 에서 溫度 T_1 의 物性變化和 同一한 變化를 일으키는데 소요되는 時間

r_{10} : 溫度差異가 10°C인 두 溫度에서 같은

物性變化를 일으키는데 소요되는 時間의 比 이 모델을 使用하기 위해서는 加速老化 溫度를 正確히 等間隔으로 維持시켜야 하며, 또한 等間隔으로 測定된 資料이외는 適用할 수 없고, 物性的 一定한 變化量(例: 10% 劣化)에 대한 加速老化 測定資料를 利用하여 다른 變化量(例: 20%, 30% 劣化)에 대한 自然老化 時間을 豫測할 수 없는 不便을 內包하고 있어 設計者나 解析家가 利用을 忌避하는 수가 많다.

또한 이 r_{10} 法을 利用하기 위해서는 많은 實驗資料가 필요하다.

本 研究에서는 加速老化 現象을 反應速度論的으로 考察하여 老化速度의 準實驗的 모형을 導出하였으며, 여러가지 폴리머를 原材로 하여 製造된 高分子製品들과 nitrocellulose와 nitroglycerin을 原材로 하여 製造된 推進 燃料에 適用하였다. 즉 上記 物質의 長期的 經時效果를 導出된 모델로 算出한 豫測値와 長期間에 걸쳐 얻은 實測値를 比較함으로써 提案된 모델의 타당성을 合理化하였다.

2. 理 論

物質間の化學反應速度는 참여 物質의 濃度와 溫度에 의하여 支配된다. 高分子物質의 老化 또는 劣化 역시 一連의 化學反應으로서 空氣, 水分, 박테리아, 자외선을 包含한 참여物質의 濃도와 그 物質이 處해져 있는 溫度에 의하여 그 速度가 支配된다. 加速老化方法은 (accelerated aging) 저장 또는 사용중인 어떤 物質이 통상 處해 있는 여건을 인위적으로 만들어주고 (simulate) 溫度를 급격히 상승시켜줌으로써 上記 一連의 化學反應을 촉진시켜 劣化時間을 測定 가능한 範圍로 단축시키는 것에 불과하다. 高分子物質의 老化는 그 物質이 生成될 때의 反應速度가 溫度와 濃도의 函數인 것처럼, 高分子物質의 構成粒子的 分解速度, 連鎖의 熱分解速度 등이 역시 溫度와 濃도의 函數인 것을 利用한 것이다.

高分子製品의 老化和 關係되는 어떤 物性을 P라고 하고 이 物性이 時間에 따라서 變化하는 物性函數를 $f(p)$ 라고 하면 老化速度는 式 2로 表示될 수 있다.

$$r = -\frac{dp}{dt} = f(p)g(\text{non-p}) \dots\dots\dots 2$$

式 2는 物性變化速度를 두 函數의 積, 즉 物性自體의 函數 $f(p)$ 와 時間(t)을 除外한 그외의 物性變化에 關係되는 모든 因子를 한 函數에 吸收시켜, 函數 $g(\text{non-p})$ 로 表示한 것이다. 微分方程式 2를 物性變化 區間 P_0, P 사이에서 定積分하면 式 3과 같다.

$$\int_{P_0}^P \frac{dp}{f(p)} = -g(\text{non-p}) \int_0^t dt \dots\dots\dots 3$$

函數 $g(\text{non-p})$ 를 편의상 Arrhenius形式의 指數函數로 나타내면

$$\int_{P_0}^P \frac{dp}{f(p)} = -Ae^{-\frac{B}{T}} \cdot t \dots\dots\dots 4$$

여기서 A와 B는 實驗의 常數이다. 溫度 T_1, T_2 에서 同一한 物性變化를 일으키는데 必要한 時間을 t_1, t_2 라고 하면 式 4는 式 5 및 6과 같이 된다.

$$\int_{P_0}^{P_1} \frac{dp}{f(p)} = -Ae^{-\frac{B}{T_1}} \cdot t_1 \dots\dots\dots 5$$

$$\int_{P_0}^{P_1} \frac{dp}{f(p)} = -Ae^{-\frac{B}{T_2}} \cdot t_2 \dots\dots\dots 6$$

式 5 및 6에서 物性函數 $f(p)$ 는 同一한 物質에 대해서는 同一한 函數이기 때문에 같은 積分區間 P_0 및 P_1 에서 式 5와 6의 左邊은 같다. 式 5와 6으로부터

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp(B(T_1 - T_2) / T_1 T_2) \dots\dots\dots 7$$

物性函數 $f(p)$ 는 p의 어떠한 任意的 函數라도 무방하다. 式 7에서 常數 B를 알 수 있다면, 物性函數에는 關係없이 任意的 한 溫度에서 一定한 物性變化에 소요되는 時間 t_1 으로부터 溫度 T_2 에서 같은 物性變化를 일으키는데 必要한 時間 t_2 를 計算할 수 있다.

3. 數值解析

高分子製品의 物性이 一定量 變化하는데 소요되는 時間의 實測値과 앞에서 誘導한 式 7로부터 計算된 理論値와 比較檢討하기 위해서 必要한 資料를 文獻 1 및 7에서 인용하여 Table I, Table II와 Fig. 1, Fig. 2에 收錄하였다.

Table I. Loss of Stabilizer of Nitrocellulose-Nitroglycerin Composite (7)

Temp	90°C	80°C	70°C	60°C	R. T. (20°C)
Loss %					
10%	0.42 D	1.67 D	6.67 D	21 D	14YR
20%	0.79 D	3.1 D	12.5 D	36.67 D	—
30%	1.2 D	4.6 D	19.58 D	67.92 D	—
40%	1.59 D	6.11 D	26.92 D	112.5 D	—
50%	2.26 D	7.62 D	37 D	—	—

Note : D-Days, M-Months, YR-Years
R. T. -Room Temperature

Table I과 Fig. 1은 nitrocellulose-nitroglycerin을 原料로 한 複合材에 있어서 安定劑의 含量이 加速老化 溫度와 常溫(20°C)에서 初期 濃度로부터 10%, 20%, 30%, 40% 및 50% 減少하는데 소요되는 時間을 나타내고 있다.

Table II 및 Fig. 2는 여러가지 高分子 製品
Polymer (Korea) Vol. 3, No. 6, November, 1979

Table II. Loss in Elongation of Elastomers(1)

NO.	Elastomers Type	Approximate Time to Percent Loss							
		10%		25%		50%		75%	
		26°C	100°C	26°C	100°C	26°C	100°C	26°C	100°C
1	SBR 1500	6 M	1 D	1 YR	2.5D	4 YR	5.5 D	10YR	> 14D
2	Nitrile-Butadiene	6 M	1.5 D	1 YR	4.5 D	7 YR	13.5 D	>10YR	> 14D
3	Isoprene, Synthetic	1 YR	1.5 D	5.5YR	4.5 D	10YR	>14 D	>10YR	—
4	Ethyle Acrylate-Chloroethyl Vinyl Ether	1.5YR	2 D	6 YR	7 D	10YR	>14 D	—	—
5	70/30 SBR 1500/Ethylene-Propylene Terpolymer B Blend	1 YR	3 D	2.5YR	12 D	>6 YR	>14 D	—	—
6	70/30 Nitrile-Butadiene Ethylene-Propylene Terpolymer B Blend	6M	3 D	1.5YR	5.5 D	6 YR	>14 D	—	—

Note : D-Days, M-Months, YR-Years

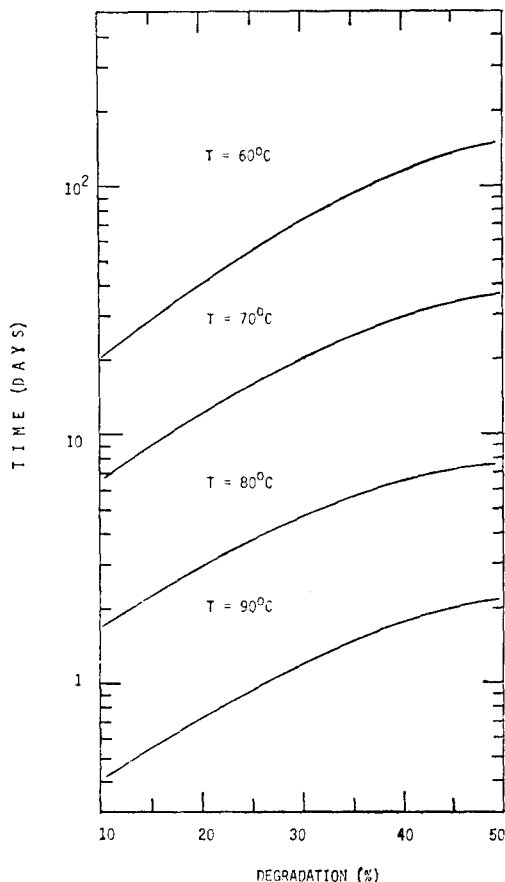


Figure 1. Degradation of stabilizer vs. Time: Case of nitrocellulose-nitroglycerin composite (source : 7).

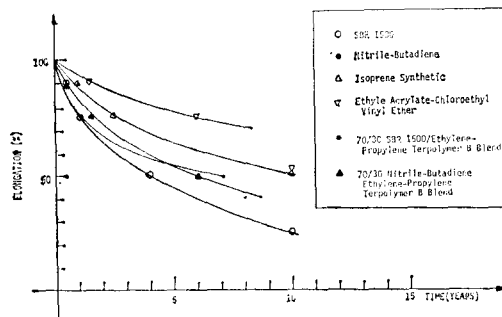


Figure 2. Loss of elongation vs. Time : Case of elastomers (source : 1).

의 伸張率이 年平均 氣溫이 26°C인 panama와 加速老化 溫度가 100°C인 air aging oven에서 10%, 25%, 50% 및 75% 減少하는데 소요되는 時間을 나타내고 있다.

式 7을 利用하기 위해서는 먼저 高分子 製品의 物性의 劣化反應에 必要한 “老化 活性化 에너지(modified activation energy)” B 를 求해야 한다. 式 4의 兩邊에 對數를 취하여 整理하면 式 8을 얻을 수 있다.

$$\log t = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{B}{T} + \log \left[\int_p^{\infty} \frac{dp}{f(p)} \right] - \log A$$

.....8

Table III. Comparison of Calculated Time Versus Measured Time : Case of Nitrocellulose-Nitroglycerin Composite(7)

Temp Percent Loss	90°C	80°C	70°C	60°C	R. T. (20°C)	
					Theoretical	Measured
10%	0.42D	1.67D	6.67D	21 D	12.5 YR	14YR
20%	0.79D	3.1 D	12.5 D	36.67D	23.5 YR	—
30%	1.2 D	4.6 D	19.58D	67.92D	35.69YR	—
40%	1.59D	6.11D	26.92D	112.5 D	47.29YR	—
50%	2.26D	7.62D	37 D	—	67.21YR	—

Note : D-Days, M-Months, YR-Years,
R. T. -Room Temperature

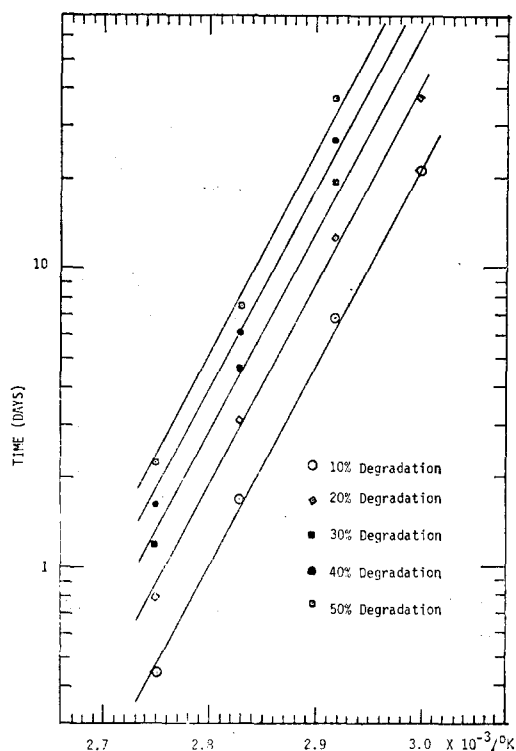


Figure 3. Reciprocal of accelerating temperature vs. Time: Case of nitrocellulose-nitroglycerin composite (source: 7).

式 8은 $\log t$ 와 $1/T$ 의 直線的인 函數關係를 나타내므로 半對數 座標軸에서 t 와 $1/T$ 을 옮겨 놓으면 기울기로부터 B 를 計算할 수 있다.

Fig. 3은 nitrocellulose-nitroglycerin의 安定劑의 含量이 각 溫度에서 10%, 20%, 30%, 40% 및 50% 減少하는데 소요되는 時間과 溫度($^{\circ}K$)의 逆數와의 函數關係를 나타내고 있다.

이 그래프의 기울기로부터 式 8의 “老化活性化 에너지” B 는 安定劑의 減少量에 無關한 一定한 값으로 物質固有의 값인 것을 알 수 있다. 구해진 B 값과 加速老化 溫度 90°C에서 安定劑의 量이 10%, 20%, 30%, 40% 및 50% 減少하는데 소요되는 時間을 式 7에 代入하여 常溫(20°C)에서 같은 濃度만큼 變化하는 時間을 計算하면 Table III과 같다.

B 의 값은 物性的 變化量에 相關없는 常數이므로 Table II의 高分子 製品의 伸張率이 10% 變化하는데 소요되는 時間으로부터 각 製品의 B 값을 計算하여 이 값과 100°C에서 加速老化시킨 時間을 式 7에 代入하여 각 製品의 伸張率이 25%, 50% 減少하는데 소요되는 時間을 算出하면 Table IV와 같다. Fig. 4는 각 製品의 B 값을 計算하기 위한 時間 t 와 溫度의 逆數 $1/T$ 의 函數關係를 나타내는 그래프이다.

本 研究에서 考察한 物質들의 B 値는 Table V와 같다. 여러가지 物質에 대한 B 値의 考察을 통하여, 우리가 흔히 접촉하는 고무제품이나 플라스틱 제품들은 數千에서 數萬까지의 B 値를 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 方程式에서 명백한 바와같이 B 値가 높으면 그 製品의 平均 壽

Table IV. Comparisons of Calculated Time Versus Measured Time : Case of Elastomers(1)

NO	Elastomer Type	Approximate Time to Percent(26°C)					
		25%			50%		
		Calculated (A)	Measured (B)	$\frac{ (A)-(B) }{(A) \times 100 (\%)}$	Calculated (A)	Measured (B)	$\frac{ (A)-(B) }{(A) \times 100 (\%)}$
1	SBR 1500	1.27 YR	1 YR	27	3 YR	4 YR	25
2	Nitrile-Butadiene	1.54 YR	1 YR	54	4.62YR	7 YR	34
3	Isoprene, Synthetic	3.1 YR	5.5YR	44	9.6 YR	10 YR	4
4	Ethyle Acrylate-Chloroethyl Vinyl Ether	5.42 YR	6 YR	10	10.8 YR	10 YR	8
5	70/30 SBR 1500/Ethylene-Propylene Terpolymer B Blend	4.1 YR	2.5YR	64	>4.8 YR	>6 YR	20
6	70/30 Nitrile-Butadiene Ethylene-Propylene Terpolymer B Blend	0.935YR	1.5YR	38	>2.4 YR	>6 YR	60
7	Average			40			25

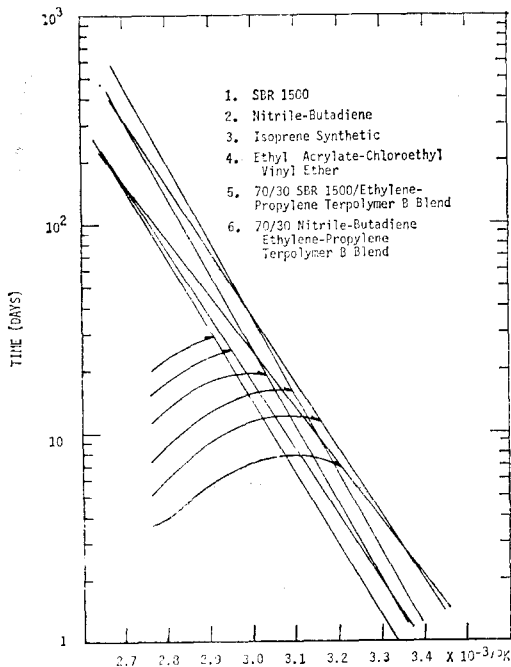


Figure 4. Reciprocal of accelerating temperature vs. Time: Case of elastomers (source : 1).

Table V. B-Values (°K) of Elastomers

NO.	Material	B(°K)
1	SBR 1500	7830
2	Nitrile-Butadiene	7210
3	Isoprene Synthetic	8260
4	Ethyle Acrylate Chloroethyl Vinyl Ether	8440
5	70/30 SBR 1500/Ethylene-Propylene Terpolymer B Blend	7210
6	70/30 Nitrile-Butadiene Ethylene Terpolymer B Blend	6170

壽命이 길다. 그러나 分子量이 낮은 有機物質의 경우에는 B值가 10萬을 초과한다는 것도 알 수가 있었다.

위의 計算結果를 살펴보면, 式 7에 의한 推定值가 實測值에 상당히 접근한다는 것을 알 수 있다. 특히 Table II의 資料는 그 測定의 正確度 및 精密度가 B值를 精確히 계산하기에는 부족한 資料임에도 불구하고 이를 利用하여 상

당히 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

위의 7가지 事例中 Table IV의 6번을 除外하고는 理論的인 推定値가 모두 實測値보다 적게 나타나 있다. 이것은 晝夜 및 季節的인 溫度變化(temperature cycling and fluctuations) 때문에 劣化速度가 일층 加速된 데 기인한다고 思慮된다.

實測値를 利用한 數值的 解析을 통하여 여기에 提案된 假定과 B의 定義는 妥當하다는 것을 알 수 있다.

4. 實驗設計

本 研究의 結果인 加速老化方法을 利用하여 새로운 ポリ머 製品이나 現在 使用되고 있는 製品이 處해져 있는 溫度에서의 物性變化를 豫測할 경우에 대하여 다음에서 한 例를 들어 설명함으로써 本 研究의 結果를 利用하는데 便宜를 도모하고자 한다.

1. 高分子 物質이 保有하는 여러 特性(例; 伸張率, 引張強度, 탄성, cross-linking density 등) 중 하나나 둘의 特性에 착목하고 加速老化 實驗을 시작할 때의 그 物性を 測定하여 그 값을 初期物性으로 한다.

2. 加速老化에 使用할 air aging oven 또는 기타 加熱, 내후시험장치의 溫度를 最少한 2點以上 選擇하여 고정시킨다(통상 65.5°C, 100°C,

204°C). 老化實驗할 試片을 각각 Oven 및 기타 장치에 넣고 加速老化시킨다. 물론 加速老化 溫度는 便宜에 따라 任意로 選擇할 수 있다.

3. 時間이 경과함에 따라 각 oven 및 장치에서 試片을 취하여 物性を 測定하여 Fig. 5와 같은 그래프를 얻는다.

4. 각 溫度에서 一定한 物性變化, $\Delta P = P_k - P_0$ 를 일으키는데 소요되는 時間과 溫度와의 函數關係를 半對數 그래프의 對數軸에 時間 t , 等分軸에 $1/T$ 로 하여 plot한다. 式 8의 B값을 이 그래프의 기울기로부터 구한다.

5. 加速老化 溫度 T_1 을 選擇하고 이 溫度에서 物性이 $\Delta P (=P_k - P_0)$ 만큼 減少하는데 소요되는 時間 t_1 을 구한다.

6. 高分子 製品이 處해 있는 溫度 T_2 를 測定한다. T_1, T_2 및 t_1 의 값을 式 7에 代入하여 溫度 T_2 에서 高分子製品의 初期物性이 $\Delta P (=P_k - P_0)$ 만큼 減少하는데 소요되는 時間 t_2 를 計算한다.

위의 과정을 利用하여 任意의 物性變化 $\Delta P (0\% < \Delta P \leq 100\%)$ 를 일으키는데 高分子製品이 處해 있는 溫度에서 소요되는 時間을 計算할 수 있으며, air aging oven이나 기타 실험장치의 加速老化 溫度는 實驗 및 試驗의 便宜에 따라서 任意로 選擇할 수 있다. 加速老化 溫度 T_1 과 製品이 處해 있는 실제溫度 T_2 의 差異 ΔT 의 값에

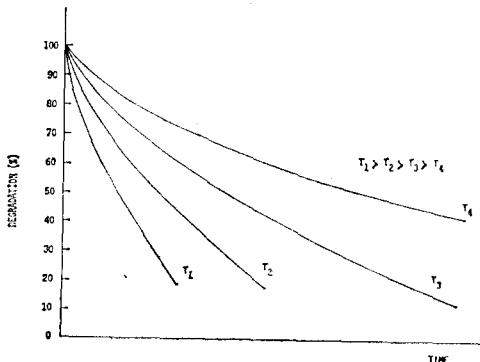


Figure. 5. Changes of chemical and physical properties vs. Time.

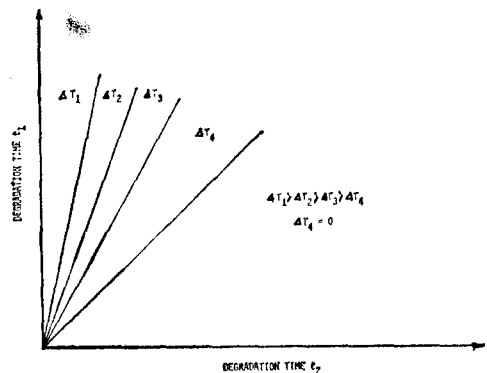


Figure. 6. Degradation time at temperature T_1 vs. Degradation time at temperature T_2 .

따라서 t_1 과 t_2 의 函數關係를 그래프로 나타내면 Fig. 6을 얻을 수 있다.

축에 다 應用될 수 있는 것이 그 長點이다.

5. 結 論

本 研究의 結果에 의하면

1. 高分子 製品이 處해져 있는 雰圍氣가 일단 固定되면 老化速度는 溫度의 指數函數로 표시될 수 있다는 것을 알게 되었다.

2. Table IV에 예시된 바와같이 각종 폴리머 製品의 物性變化 25%에 대한 本 研究의 計算値와 實測値 사이의 誤差는 最大 64%, 最小 10%였으며 그 平均誤差는 40%이었다.

3. 50%의 物性變化에 대하여 本 研究의 모델 을 適用했을 때의 計算値와 實測値사이의 誤差는 最大 60% 最小 4%를 나타내었으며, 平均誤差는 25%이었다.

4. 복잡한 實驗條件을 迂回하고 air aging oven 같은 단순한 장치를 이용하여 加速老化한 最少의 實驗資料(2, 3點의 데이타포인트)로서 長期間의 物性變化를 推定하는데 本 研究의 모델 을 이용할 수 있었다.

여기서 제안한 방법은 要求에 따라서 엄밀한 장기환경시험에는 물론 quick-and-dirty試驗 양

6. References

1. E. W. Bergstrom, *Environmental Aging of Elastomers, Elastomerics*, (Feb., 1977).
2. G. C. Ives, J. A. Mead and M. M. Riley, *Handbook of Plastics Test Methods*, Iliffe Books, pp 305 & 400 (1971).
3. ASTM D 674-56.
4. R. H. Carey and E. T. Oskin, *The Prediction of Long Time Stress Rupture Data from Short Time Tests. S. P. E. J.* **12**, NO. 3, 21 (March, 1956).
5. S. Goldfein, *Long Term Rupture and Impact Stresses in Reinforced Plastics, Bull. Amer. Soc. Test. Mat.* NO. 224, 38 (Sep. 1957).
6. S. Goldfein, *General Formula for Creep and Rupture Stresses in Plastics, Mod. Plast.* **37**, NO. 8, 127 (April, 1960).
7. J. P. Picard and N. S. Garman, *Prediction of Safe Life of Propellant, Picatinney Arsenal Report* (1965).