

폴리아미드 66 복합소재의 열 열화 특성: 수명 예측과 활성화 에너지의 상관관계

정원영 · 원종일[†]

동국대학교 안전공학과

(2012년 4월 26일 접수, 2012년 6월 11일 수정, 2012년 6월 12일 채택)

Characterization of Thermal Degradation of Polyamide 66 Composite: Relationship between Lifetime Prediction and Activation Energy

Won-Young Jung and Jong-Il Weon[†]

Department of Safety Engineering, Dongguk University, 707 Seokjang-dong, Gyeongju, Gyeongbuk 780-714, Korea

(Received April 26, 2012; Revised June 11, 2012; Accepted June 12, 2012)

초록: 광학현미경분석, 주사전자현미경분석 및 적외선분광분석을 이용하여, 열화시간 경과에 따른 유리섬유가 보강된 폴리아미드 66 복합소재의 열 열화 특성을 조사하였다. 열화시간이 증가함에 따라, 인장강도는 열화 초기 약간의 증가 후 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 열 열화가 진행됨에 따라 결정화도의 증가, 가교밀도의 증가, 사슬 전단 및 사슬 운동성의 감소 등에 기인한 것으로 판단된다. 적외선분광분석을 통하여, 폴리아미드 66 복합소재 표면에 열화에 기인한 케톤 피크와 규소 피크의 증가를 관찰하였다. 또한 세 가지 승온속도에서 측정된 열중량분석 결과를 이용하여 폴리아미드 66 복합소재의 열 분해 반응동역학을 분석하였다. 통계학적 기법, UL 746B, Ozawa 및 Kissinger 등 여러 방법을 통해 계산된, 폴리아미드 66 복합소재의 활성화 에너지와 수명 예측간의 상관관계를 조사하였다. 열중량분석으로부터 계산된 활성화 에너지는 가속시험으로 구한 값보다 상대적으로 큰 값을 나타내며, 이는 폴리아미드 66 소재의 수명을 과대 평가하는 결과를 초래하였다. 본 연구에서는 다양한 사용 온도에서의 활성화 에너지를 외삽하여 계산 가능한 지수 패턴의 표준곡선을 개발하였다.

Abstract: Thermal degradation for glass fiber-reinforced polyamide 66 composite (PA 66) with respect of thermal exposure time has been investigated using optical microscopy, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. As the thermal exposure time was prolonged, a slight increase in tensile strength for only initial stage and afterward, a proportional decrease of tensile strength was observed. These results can be explained by the increase of crystallinity, followed by the increase of crosslinking density, chain scission and the decrease in chain mobility, due to thermal oxidation with the exposure time. Fourier transform infrared spectroscopy results showed the increase of ketone peak and silica peak on the surface of thermally exposed PA 66. In addition, the thermal decomposition kinetics of PA 66 was analyzed using thermogravimetric analysis at three different heating rates. The relationship between activation energy and lifetime-prediction of PA 66 was investigated by several methodologies, such as statistical tool, UL 746B, Ozawa and Kissinger. The activation energy determined by thermogravimetric analysis had a relatively large value compared with that from the accelerated test. This may result in over-estimating the lifetime of PA 66. In this study, a master curve of exponential fitting has been developed to extrapolate the activation energy at various service temperatures.

Keywords: polyamide 66, thermal oxidation, lifetime prediction, activation energy, thermal degradation.

서 론

높은 열 변형 온도(heat distortion temperature)와 우수한 기계적 물성을 지닌 폴리아미드(polyamide) 복합소재는 고온 환

경의 플라스틱 부품으로 널리 사용되고 있다.¹⁻³ 최근 들어 연비 절감을 위한 자동차 부품으로써의 적용이 점점 증가하는 추세에 있다.³ 특히 유리섬유(glass fiber)가 보강된 폴리아미드 복합소재는 자동차 부품 중 대표적인 고온 환경용 플라스틱 소재 중의 하나인 실린더 헤드 커버(cylinder head cover)에 사용되고 있다. 하지만, 이들 폴리아미드 복합소재는 유기 고분자 소재로서 장시간 고온 환경에 노출됨에 따라, 열화

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jiweon@dongguk.ac.kr

(degradation)에 의한 변색과 더불어 기계적 물성이 감소하는 한계성을 지니고 있다.^{4,5}

플라스틱 소재를 실린더 헤드 커버용 부품으로 적용하기 위해서는 130 °C 이상의 고온에서 장기간 물성을 보유하는 것이 필수적이다.² 따라서 이러한 소재의 고유 물성을 장기간 지속할 수 있는지에 대한 수명평가시험은 완성차의 내구성(durability) 및 신뢰성(reliability) 향상과 직·간접적으로 연관이 있다. 현재까지 폴리아미드 소재의 열화 메카니즘(degradation mechanism)을 기술한 공개된 참고문헌이나 연구결과는 다수 존재한다.⁶⁻¹⁴ 하지만, 고온 운전 조건하에서 열화에 의한 이들 소재의 사용 수명 예측과 이와 관련된 열 열화 속도(thermal degradation kinetics) 등을 고찰한 연구 결과는 미흡한 실정이다.^{15,16}

아레니우스 모델(Arrhenius model)을 이용한 가속 시험 시, 활성화 에너지(activation energy)는 시험 온도에 의존하는 경향을 보인다. 즉, 가속시험 온도가 높아질수록 실제보다 큰 활성화 에너지가 산출된다. 이는 실제 사용 수명보다 긴 수명을 추정하는 오류를 초래한다. 따라서 활성화 에너지의 온도에 대한 비선형 거동을 이해하는 것은 플라스틱 제품의 가속 수명을 정확히 예측하기 위한 필수 조건이 될 것이다.

본 연구에서는 폴리아미드 66 복합소재의 사용수명을 예측하기 위하여, 열 가속(thermal-acceleration)을 통한 가속수명 시험(accelerated life testing)을 수행하였다. 이러한 가속수명 시험에 얻어진 실험 결과로부터 아레니우스 모델을 적용하여 수명을 예측하였다. 열 열화에 의한 폴리아미드 66 복합소재의 분해 속도(decomposition kinetics)를 조사하기 위해 열중량분석(TGA)을 도입하였다. 그리고 아레니우스 모델 기반의 수명 예측 시, 발생되는 활성화 에너지의 온도 의존성에 관해 토의하였다. 또한 이를 보완하기 위해, 가속온도에 따른 활성화 에너지의 비선형(nonlinear) 거동을 예측할 수 있는 표준 곡선(master curve)을 제안하였다.

이론적 배경

가속시험에 의한 수명 예측. 가속수명시험 모델: 아레니우스(Arrhenius) 모델은 고분자 소재의 열 열화에 의한 수명 예측에 널리 사용된다. 사용환경 보다 가혹한 환경에서 시험하여 고장을 촉진시키고, 가속조건에서의 관측된 결과를 분석하여 수명-스트레스 관계를 추정한다. 이를 실제 사용환경으로 외삽(extrapolation)하여 실제 사용조건에서의 수명을 예측하게 된다.¹⁷⁻¹⁹ 아레니우스 모델은 온도에 의한 가속수명시험을 통하여 사용 수명을 예측하는 모델로서 식 (1)과 같다.²⁰

$$k = A' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서, k : 화학반응률, E_a : 활성화 에너지(kJ/mol), R : 기체 상

수, T : 절대온도(K), A' : 재료와 시험조건에 따른 상수

아레니우스 모델은 화학 반응률이 임계치(critical point)에 도달하면 고장이 발생한다고 가정한다. 따라서 고장시간(t_f)은 반응량에 반비례하므로 식 (2)와 같이 표현된다.

$$t_f(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\ln t_f(T) = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

식 (3)은 $\ln t_f$ 와 $1/T$ 사이 선형 관계가 있음을 나타내는 식이며, 고온에서 가속열화시험 결과를 이용하여 실제 사용 온도(operating temperature)에서의 고장 시간을 예측할 수 있다. 또한 식 (4)와 같이 수명 예측선의 기울기(E_a/R)로부터 열 열화 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다.²¹

$$E_a = R \left[\frac{\partial \ln t_f}{\partial (1/T)} \right] \quad (4)$$

실제 사용 조건에서의 수명 $t_f(T_o)$ 와 가속 조건에서의 수명 $t_f(T_a)$ 의 비(ratio)를 나타내는 가속계수(α)는 식 (5)와 같다.

$$\alpha = \frac{t_f(T_o)}{t_f(T_a)} = \exp\left[\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_a}\right)\right] \quad (5)$$

수명분포 모델: 고분자 소재의 열 열화에 의한 수명 예측에 대표적으로 사용되는 수명분포 모델인 와이불 분포는 1937년 Waloddi Weibull에 의해 고안된 확률분포로, 식 (6)과 같다.

$$f(t) = \frac{m}{\theta} \left(\frac{t}{\theta}\right)^{m-1} \exp\left(-\left(\frac{t}{\theta}\right)^m\right) \quad (6)$$

여기서, m : 형상모수(shape parameter), θ : 척도모수(scale parameter)

열분석에 의한 수명 예측.^{22,23} 열분석에 의한 수명 예측 기법은 비교적 단시간 안에 사용 환경 온도하의 수명 예측이 가능하다는 장점이 있다. 일정한 승온속도를 유지하면서 고분자 소재의 무게 변화를 측정한다. 열분해가 n 차 반응이라 하면, 전환율(c)의 시간적 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$dc/dt = k(1-c)^n \quad (7)$$

식 (7)에 식 (1)을 대입하여 식 (8)을 구할 수 있다. 따라서 열분해 곡선에서 구한 전환율로부터 분해반응의 특성치를 구할 수 있다.

$$dc/dt = A'(1-c)^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

Ozawa 법: $dc/dt = (dc/dT)(dT/dt) = \beta(dc/dT)$ 이므로, 식 (8)을 적분하면,

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (9)$$

여기서, β : 승온속도($=dT/dt$)

A' , $(1-c)^n$ 및 E_a 는 온도(T)에 독립적이고, A' 및 E_a 는 반응율(c)에도 독립적이라 가정하고, 양변에 대수를 취하면 식 (10)과 같다.

$$\log\left(\frac{A'E_a}{R}\right) - \log\beta + \log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

Doyle 근사법을 적용하면,

$$\log\left(\frac{A'E_a}{R}\right) - \log\beta - 2.315 - 0.4567\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

일정한 전환율에서 미분하면 다음과 같다.

$$E_a \approx -\frac{R}{0.4567} \left[\frac{\partial(\log\beta)}{\partial(1/T)} \right] \quad (12)$$

Kissinger 법: 열중량곡선에서 최대 미분값을 가지는 온도를 T_m 이라고 정의하고, 이를 이용하여 활성화 에너지를 구하는 방법이다.

식 (8)을 시간(t)에 대해 미분하면,

$$E_a \beta / RT_m^2 = A' n (1-c)_m^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (13)$$

$n(1-c)_m^{n-1}$ 이 β 에 독립적이고 $n=1$ 이라 가정하고, 양변에 대수를 취하면 다음과 같다.

$$E_a = -R \left[\frac{\partial(\ln\beta/T_m^2)}{\partial(1/T_m)} \right] \quad (14)$$

실 험

재료. 본 연구에서는 듀폰사의 24%의 glass fiber와 16%의 탈크(talc)가 첨가된 열 안정화 폴리아미드 66 복합소재(Zytel EFE 6053, 유리전이온도: 65 °C, 녹는점: 263 °C)를 사용하였다. 상기 소재의 열 열화 시간에 따른 기계적 물성을 측정하기 위해서 ASTM D 638 I형에 해당하는 인장강도 시험편을 사출 성형하여 사용하였다.

열 열화. 준비된 인장 시험편을 TOYOSEIKI사 열 노화시험기(gear ageing oven, ACR 60UL)를 이용하여 열 열화 환경에 노출시켰다. 150회/h의 공기 치환율을 설정하였다. 열화

조건은 RS M 0013에²⁴ 따라, 150, 170, 180 °C에서 최대 16주까지 열 열화를 시켰다.

인장강도 측정. RS M 0013에 따라 열화된 시험편을 이용하여 인장시험을 수행하였다. 만능재료시험기(instron model 5567)를 이용하여 50 mm/min의 속도로 시험하였다. 최소 5개의 시험편을 사용하여 측정한 평균값을 사용하였다.

열적 물성 측정. TA Instrument사의 Thermal analyzer 2950 열중량분석기로 질소 분위기하에서 25 °C에서부터 600 °C까지 5, 10 및 20 °C/min로 승온하며 측정하였다. 열화된 인장 시험편의 표면을 이용하여 열화시간에 따른 열적 거동을 관찰하였다.

현미경 관찰. 열 열화가 진행된 폴리아미드 66 복합소재의 표면 모폴로지(morphology)를 관찰하기 위하여 썬택비전사의 SV-305B 비디오 현미경(video microscope)을 이용하였다. 또한 좀더 자세한 관찰을 위해, 전계 방사형 주사전자현미경(Jeol JSM-6700F)을 이용하였다. 이때 가속전압은 5 kV이며, 시료를 백금 코팅처리 후 관찰하였다.

적외선분광 분석. Thermo Electron사의 Nicolet 5700 적외선분광 분석기를 사용하여 열화 시험편의 특성 흡수 피크를 관찰하였다.

결과 및 토론

현미경 관찰. Figure 1은 180 °C의 열 노화 시험기에서 열 열화가 진행된 시험편 표면의 모폴로지를 보여준다. 열화시간이 증가함에 따라 폴리아미드 66 복합소재 표면에서 미세한 균열 및 거칠기가 증가하는 경향을 보인다. 또한 표면의 색상이 검정색에서 짙은 황색으로 변색되는 것을 관찰할 수 있었다. 180 °C에서 열화 시, 8주 후 시각적으로 확인할 수 있는 표면 균열을 관찰할 수 있었다.

SEM 관찰은 좀더 자세한 모폴로지를 조사하기 위해 도입하였다(Figure 2). Figure 2(a)는 열에 노출되지 않은 초기 조건의 표면 상태를 보여준다. 폴리아미드 66 복합소재 표면상에 미세한 균열이나 모재와 유리섬유 사이에 균열과 박리 현상은 관찰되지 않았다. 하지만, 열 열화가 진행됨에 따라 폴리아미드 66 복합소재 표면에서 미세한 균열(microcrack) 및 모재와 유리섬유간의 박리 현상이 뚜렷하게 증가하는 경향을 보인다. 그리고 열화가 진행됨에 따라, 보다 많은 유리섬유와 탈크입자가 표면으로 노출되는 것으로 보인다.²⁵ 특히 16주 동안 열화 후, 폴리아미드 복합소재 표면에는 연속되는 모재와 유리섬유간의 박리가 이어져 비교적 큰 균열(macrocraack)이 생성됨을 알 수 있다.

적외선분광 분석. 폴리아미드의 열화는 사용 환경하의 열과 산소에 의해서 발생하며, 이러한 열화현상은 폴리아미드 66의 주요 물성들의 저하 요인으로 작용한다. 일반적으로 폴리아미드의 열화는 질소에 근접한 탄소 주사슬의 산화에 의해

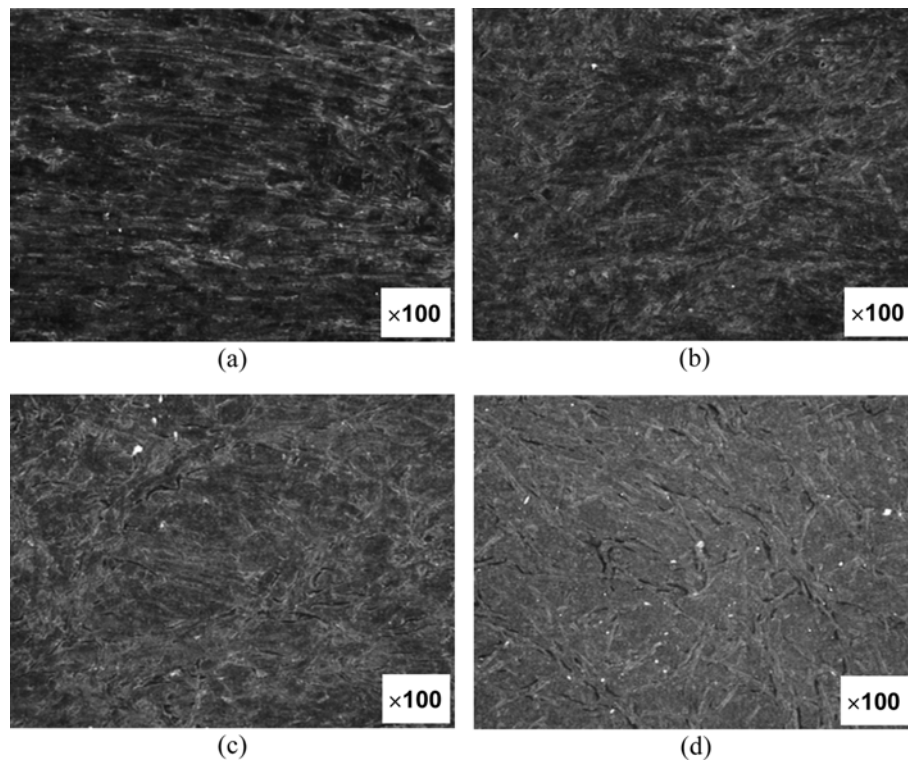


Figure 1. Optical micrographs of the differently thermal-aged polyamide 66 composite (PA 66) surfaces at 180 °C: (a) neat PA 66; (b) PA 66 for 1 week; (c) PA 66 for 8 weeks; (d) PA 66 for 16 weeks.

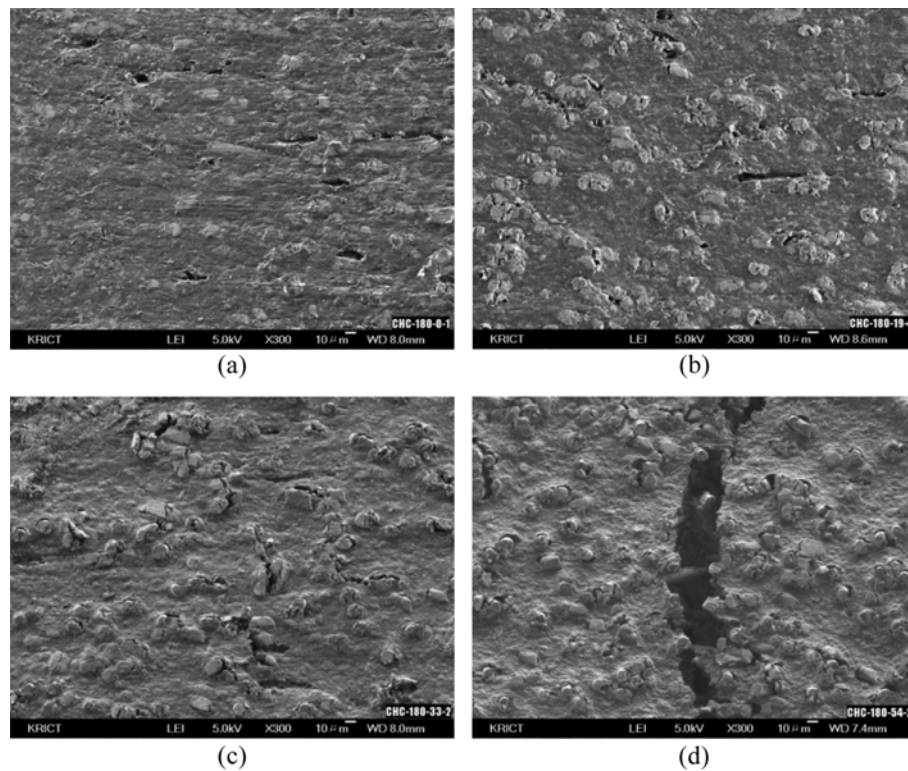


Figure 2. SEM micrographs of the differently thermal-aged polyamide 66 composite (PA 66) surfaces at 180 °C: (a) neat PA 66; (b) PA 66 for 1 week; (c) PA 66 for 8 weeks; (d) PA 66 for 16 weeks.

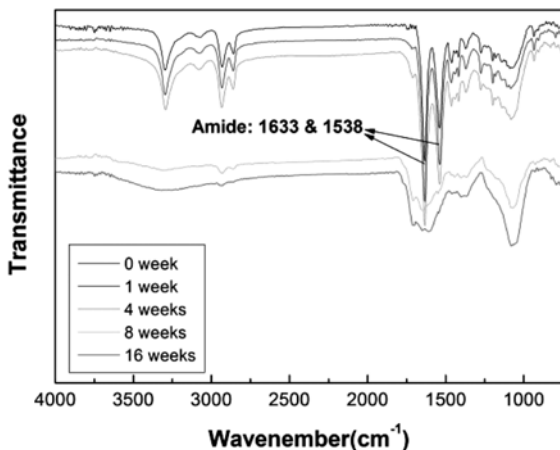


Figure 3. FTIR profiles of the differently thermal-aged polyamide 66 composite surfaces.

형성되며, 이렇게 형성된 하이드로 과산화물(hydro-peroxide)을 형성하는 열화 메커니즘을 유도한다.^{1,2} 이는 주사슬의 분해를 유도하며, 또한 폴리아미드 분자량과 기계적 강도의 저하를 초래한다.

Figure 3은 180 °C에서 열화시간의 경과에 따른 폴리아미드 66 복합소재의 ATR-FTIR 스펙트럼을 보여준다. 여기서, 3296 cm⁻¹의 피크와 1633 및 1538 cm⁻¹ 피크는 각각 N-H의 stretching과 아미드 결합의 전형적인 흡수 밴드를 나타낸다. 열화시간이 경과함에 카르복실(carboxyl) 그룹에서 기인한 -C=O 결합에 해당하는 1710~1760 cm⁻¹(ketones: ~1715 cm⁻¹, aldehydes: ~1725 cm⁻¹, aliphatic carboxylic acids: ~1750 cm⁻¹) 피크가 점진적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다.^{2,16} 또한 8주 경과 후, N-H의 stretching과 아미드 피크의 감소와 1100 cm⁻¹ 부근의 Si 특성 피크(i.e., 유리섬유 및 탈크)가 증가한다. 이는 앞서 기술한 현미경 관찰 결과와도 잘 일치한다. 즉, 열화가 진행됨에 따라 유리섬유 및 탈크가 표면으로 노출됨을 의미한다.

가속수명시험. 인장강도 변화: Figure 4는 폴리아미드 66 복합소재의 열화시간에 따른 인장강도 변화를 나타낸다. 모든 열화온도인 150, 170 및 180 °C 조건에서 열화시간이 증가함에 따라 인장강도가 초기에는 증가하였다가 일정 시점 이후 급속히 감소하는 경향을 보인다. 즉, 150 °C 열화조건에서는, 2주 경과 후 인장강도 잔류율은 112.8%로 증가한 후, 16주 시점에서는 78.5%로 감소하였다. 170 °C의 경우 1주일 후 115.4%로 증가한 후, 16주 후에는 64.7%로 감소하였고, 180 °C의 경우에는, 1주 경과 후 108.1%로 증가한 후, 16주 후에는 63.0%로 급격히 감소하였다.

앞서 관찰된 초기 열화 조건에서 보여지는 인장강도의 변화는 다음의 두 가지 원인으로 설명될 수 있다.^{26,27} 첫째, 고온 열화조건에 따른 폴리아미드 66 수지의 결정화도 증가에

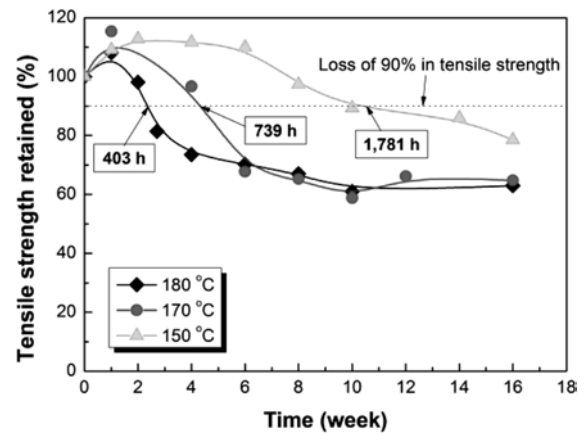


Figure 4. Tensile strengths retained vs. thermal exposure time, and curve fit and time to failure determined by UL746B method upon accelerated temperature.

기인한다.^{4,5} 즉, 사용된 열화온도는 폴리아미드의 분자 운동력(mobility)을 상승시켜 분자 사슬(molecular chain)들이 보다 쉽게 정렬되면서 결정화가 유도될 것이다. 이러한 결과는 분자 사슬간의 2차 결합력을 향상 및 인장강도의 증가를 유도할 것이다. 또한 이러한 분자 수준의 재정렬을 통하여, 제 2의 성분인 유리섬유와의 표면 결속력을 향상시키는 효과를 유도할 것으로 판단된다.²⁵

둘째, 열화에 의한 폴리아미드 66의 가교 밀도(crosslinking density)의 증가를 들 수 있다.¹ 열화 시간이 증가함에 따라 열에 의한 산화(oxidation)가 폴리아미드 66의 표면에서부터 진행된다. 이러한 산화로 인하여 폴리머 사슬 주변에 자유 라디칼의 생성이 촉진되고, 공기중의 산소와 반응하여 과산화물 및 하이드로퍼옥시드 형태의 라디칼을 형성한다. 이런 반응은 인접 사슬의 라디칼들이 서로 결합하는 가교 반응을 유도한다. 이와 같이 열화에 따른 폴리아미드 66 소재의 가교 반응 메커니즘에 대한 자세한 내용은 참고문헌에서^{1,28} 찾아볼 수 있다. 이러한 가교결합은 폴리머 분자의 상대 운동을 방해하여 강도를 증가시킨다. 하지만, 이러한 가교 반응은 사슬 절단(chain scission) 등과 같은 기계적 물성에 부정적인 효과를 동반하는 경우가 많다.^{4,29} 앞서 설명하였듯이 열화가 진행되면서 분자 사슬이 끊어져 사슬 단락(segment)의 감소를 유발하게 된다. 이는 분자 사슬의 얽힘 밀도(density of entanglement)를 감소시킬 뿐 아니라 폴리아미드 66의 인장강도를 크게 감소시킨다. 이러한 결과는 앞에서 관찰된 장기간의 열 열화 후 인장강도를 감소시키는 원인으로 설명될 수 있다.

가속수명시험: RS M 0013에 따라, 폴리아미드 66 복합소재를 가속 열화시켰다. 가속시험은 각각 150, 170, 180 °C 온도에서 최대 16주 동안 시험편을 열 열화 환경에 노출하였다. 폴리아미드 66 복합소재의 고장 기준은 RS M 0013에 제

시된 초기 인장강도(137.4 MPa)의 90%인 123.7 MPa로 정의하였다.

수명 예측. 수명모델을 이용한 추정: 가속수명시험 후 폴리아미드 66 복합소재의 수명 예측은 상용 통계프로그램인 Minitab 16를 이용하였다. 데이터 입력 조건은 가속수명시험에서 구한 실험 데이터 중 고장으로 정의된 초기 인장강도의 90% 미만의 데이터만을 입력하였다. 가속변수는 온도(150, 170, 180 °C)로 설정한 후, 90% 신뢰구간에서 와이불(Weibull) 분포로 수명 예측을 수행하였다.³⁰

수명 예측 결과를 보면, 각각의 가속 변수(온도)별, 즉 150, 170, 180 °C에서의 형상모수(shape parameter)는 각각 1.9, 1.7, 1.5이고, 척도모수(scale parameter)는 각각 1792, 1670, 1107임을 보였다. 또한 세 종류의 가속온도에서의 가속수명시험 결과를 바탕으로 가속성의 성립여부와 공통형상모수(equal shape parameter)를 산출하기 위해, 세 온도에서 형상모수의 동일성 검증을 실시하였다. 검정통계량인 P 값이 0.59로 유의수준 0.1보다 크므로 세 가지 형상모수는 동일하다고 볼 수 있다. 즉, 형상모수가 다른 가속 온도조건에서 동일하므로 가속성이 성립됨을 확인하였다.

Figure 5는 가속성이 성립한다는 전제하에 가속변수(온도)에 따른 적합화된 직선을 나타낸다. 여기서 구한 공통형상모수 값은 1.65이며, 우측부분의 세 개의 직선은 실제 폴리아미드 66 복합소재의 사용온도인 130 °C에서의 추정직선과 신뢰구간(confidence interval, CI) 90%을 나타낸다. Figure 6은 온도와 백분위수(5, 10, 63.2%)의 관계를 나타낸다. 10% 백분위수(percentile), 다시 말해 B_{10} 수명의 90% 신뢰구간을 표시하였다. 폴리아미드 66 복합소재의 실제 사용온도인 130 °C에서 수명을 예측한 결과, 5661시간임을 확인하였다. 이는 공인 연비측정방식 FTP75 모드의 주행평균속도(34.1 km/h)를 고려했을 때, 주행거리 193040 km에 해당한다. 또한 가속시

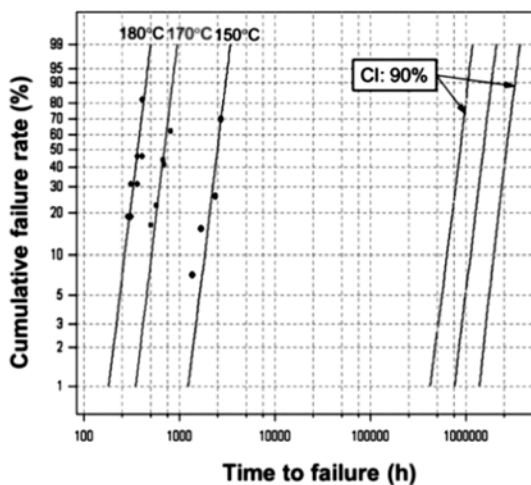


Figure 5. Weibull probability plot displaying an estimated line at 130 °C and confidence interval.

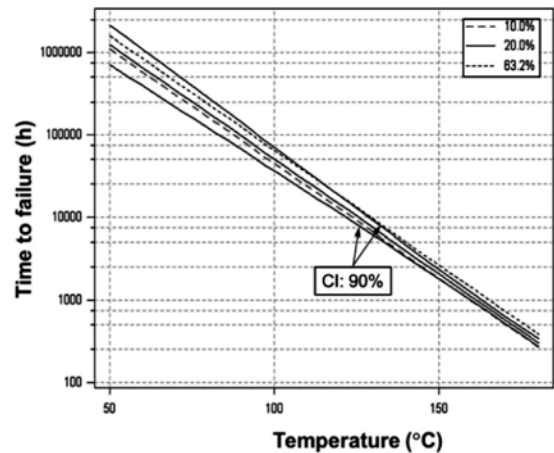


Figure 6. Prediction of lifetime at 130 °C for the polyamide 66 composite.

Table 1. Time to Failure and Acceleration Factor of the Polyamide 66 Composite Estimated Using Minitab Software

Accelerated temperature(°C)	Time to failure (h)	Acceleration factor
150	1639	3.4
170	493	11.5
180	298	19.0

험조건에서 구한 온도별 추정된 고장시간 및 가속계수는 Table 1과 같다.

UL 746B에 의한 추정: UL 746B³¹ 시험법은 고분자소재의 장기(long term) 열화 조건 및 열화 방법에 관한 시험 지침을 규정하고 있으며, 열화에 따른 고분자소재의 물성 변화 및 사용 수명을 평가하는 방법을 제공한다. 따라서 UL 746B 시험법에 따라, 폴리아미드 66 복합소재의 열화 온도별 인장강도의 변화를 가속시간의 함수로 도식화하여 나타내었다(Figure 4). 즉, 폴리아미드 66 복합소재의 온도와 시간에 따른 인장강도의 변화는 삼차 다항식으로 외삽(extrapolation)하여 수명을 추정하였다. 고장시간은 추정선을 이용하여 검지하였다. 앞에서 구한 수명모델을 기초로 추정한 온도별 고장시간과 비교하였을 때(Figure 4와 Table 1), 수명모델에 의한 수명 예측이 다수 보수적인 추정치를 나타냄을 알 수 있다.

활성화 에너지 vs. 수명 예측. 활성화 에너지는 아레니우스 식으로부터 각각의 가속온도에서 고장시간($\ln t_f$)과 가속온도의 역수($1/T$) 사이에 선형 관계로부터 계산된다(식 (3)). Figure 7은 앞선 Minitab과 UL 746B에 의해 구해진 인장강도 데이터의 아레니우스 도식화(Arrhenius plot)를 보여준다.

Weibull 수명 모델을 기초로 한 Minitab 해석 및 UL 746B 시험법으로부터 계산된 수명식은 각각 식 (15)와 (16)과 같이 표현된다.

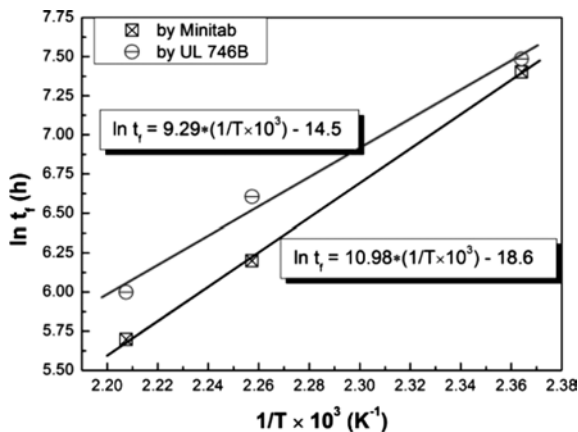


Figure 7. Arrhenius plots for tensile test data of the polyamide 66 composite.

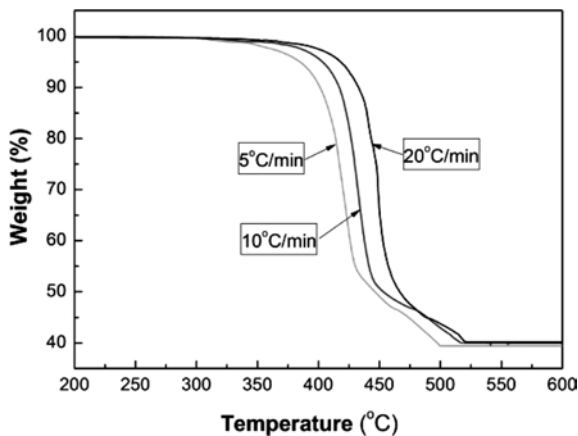


Figure 8. Typical TGA spectra of the polyamide 66 composite at three different heating rates.

$$\ln t_f = 10.98(1/T \times 10^3) - 18.6 \quad (15)$$

$$\ln t_f = 9.29(1/T \times 10^3) - 14.5 \quad (16)$$

여기서, 활성화 에너지는 식 (15)와 (16)의 기울기로부터 계산될 수 있으며, 그 값은 각각 91.3와 77.2 kJ/mol이다.

Ozawa 방법에 의한 활성화 에너지를 구하기 위하여 열중량분석(TGA)을 수행하였다. 열중량분석은 질소 분위기하에서 25에서 600 °C까지 5, 10, 및 20 °C/min의 승온속도로 측정하였다. Figure 8은 서로 다른 세 종류의 승온속도에서의 열중량분석 그래프를 보여준다. 열분해 곡선은 승온속도가 증가함에 따라 오른쪽으로 이동하는 경향을 보인다. 식 (12)를 이용하여, 각 전환율에 따른 승온속도(β)와 가속온도의 역수($1/T$) 사이의 관계를 선형 직선으로 표현할 수 있다(Figure 9). 각 전환율에 대한 활성화 에너지는 Table 2에 정리하였다. 수명 예측 시 사용된 활성화 에너지는 평균값인 168.9 kJ/mol이

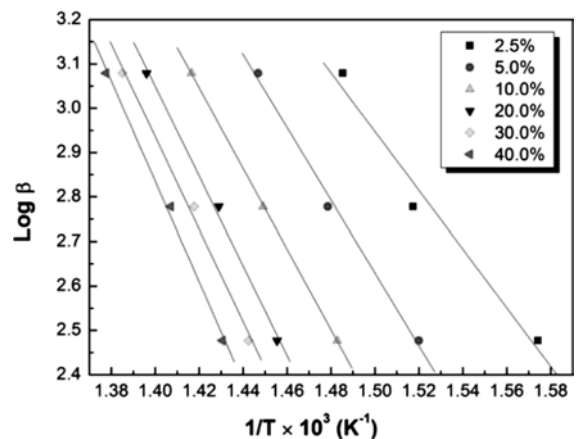


Figure 9. Ozawa plots of the polyamide 66 composite at various fixed conversions.

Table 2. Activation Energies (E_a) upon Fractional Decomposition of the Polyamide 66 Composite Determined by the Ozawa Method

Fractional decomposition (%)	Activation energy, E_a (kJ/mol)
2.5	120.3
5.0	148.9
10	165.1
20	183.9
30	189.5
40	205.6

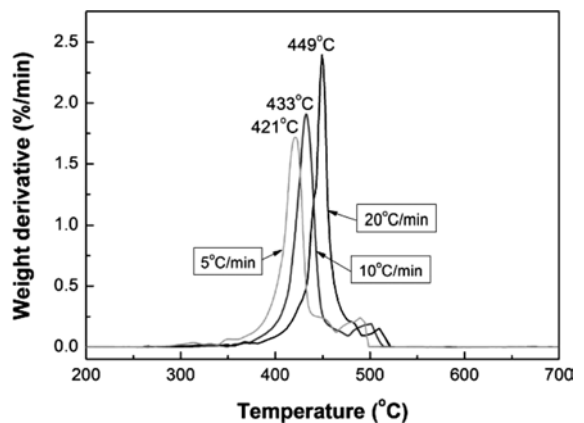


Figure 10. Typical DTG curves of the polyamide 66 composite at three different heating rates.

사용되었다.

Figure 10은 세 종류의 승온속도에서의 1차 중량 미분 곡선과 최대 미분값을 가지는 온도(T_m)를 나타낸다. 1차 중량 미분 곡선도 승온속도가 증가함에 따라 오른쪽으로 이동하는 경향을 보인다. 식 (14)를 이용하여, $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. ($1/T$)를 도식화하면 Figure 11과 같이 일차 직선으로 표현된다. 따라서

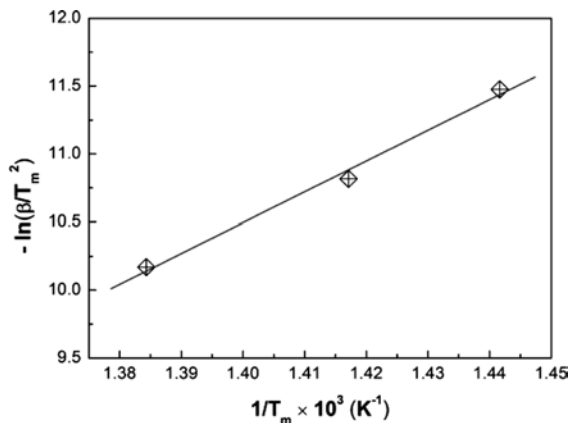


Figure 11. Kissinger plots of the polyamide 66 composite.

 Table 3. Summary of Activation Energies (E_a) and Estimated Lifetime for the Polyamide 66 Composite Determined by Different Methods

Method	Activation energy, E_a (kJ/mol)	Failure time at 130 °C (h)
Minitab	91.3	5661
UL 746B	77.2	5158
Ozawa	168.9	105060
Kissinger	187.9	196444

Kissinger법에 의한 활성화 에너지를 이 직선의 기울기로부터 구할 수 있으며, 그 값은 187.9 kJ/mol이다.

앞서 계산된 폴리아미드 66 복합소재의 활성화 에너지는 측정방법 및 가속온도 조건에 따라 비교적 큰 차이를 나타낼 수 있다(Table 3). 추가적으로 Ozawa 및 Kissinger 법에 의한 폴리아미드 66 복합소재의 수명 예측식을 결정하기 위하여, 식 (3)에 가속 열화온도 180 °C 및 이 때의 고장 시간 403 h를 대입하면, 각각 다음과 같은 수명식으로 표현된다.

$$\ln t_f = 20.31 \cdot (1/T \times 10^3) - 38.84 \quad (17)$$

$$\ln t_f = 22.6 \cdot (1/T \times 10^3) - 43.89 \quad (18)$$

식 (15)~(18)을 이용하여 폴리아미드 66 복합소재의 사용 온도인 130 °C에서의 수명을 예측하여 Table 3에 정리하였다. 계산된 활성화 에너지가 클수록 추정된 고장시간(수명)이 비선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 다음과 같은 원인에서 기인한다. 식 (1)의 아레니우스 모델에서 보여지듯, 활성화 에너지는 시험 온도에 의존하는 경향을 보인다. 즉, 화학반응률(k)이 일정하다라고 가정하면 가속시험 온도가 커질수록 해당 활성화 에너지도 비례적으로 커져야 한다. 따라서 열분석과 같이 높은 온도에서 산출된 활성화 에

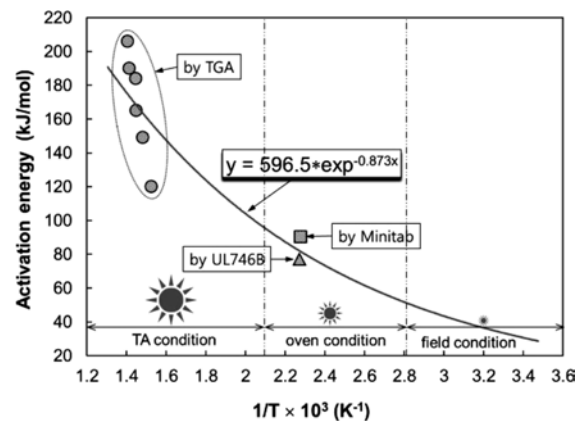


Figure 12. Activation energy data and exponential curve fitting of the polyamide 66 composite depending on accelerated temperature.

너지를 이용하여 수명 예측 시 실제 사용 수명보다 과대 평가된 수명을 추정하는 문제점이 발생한다. 따라서 활성화 에너지의 시험 온도에 대한 비선형 거동을 이해하는 것은 가속 수명을 정확히 예측하기 위한 필수 조건이라 할 수 있다.

Figure 12는 본 연구에서 계산한 모든 활성화 에너지를 ($1/T$)의 함수로 나타낸 그래프이다. 그리고, 시험 온도에 따른 활성화 에너지의 비선형 거동을 이해하기 위해, 본 연구에서는 이들 활성화 에너지 데이터를 ($1/T$)에 대한 지수함수(exponential function)로 표현하였다. 다시 말해, 전 온도 범위에서 활성화 에너지의 비선형 거동을 손쉽게 파악할 수 있는 표준곡선(master curve)을 제안하였다. Figure 12에서 보여지듯이 열분석(thermal analysis) 온도에서 구한 활성화 에너지와 열노화시험기(gear ageing oven)에서 가속 열화하여 구한 활성화 에너지를 기반으로 식 (19)와 같은 표준곡선을 구하게 되면, 실제 임의의 사용 온도에서의 활성화 에너지를 쉽게 계산할 수 있다. 따라서 보다 정확한 소재의 수명 예측이 가능할 것으로 판단된다.

$$E_a = 596.5 \cdot \exp^{-0.873(1/T \times 10^3)} \quad (19)$$

결론

열화 시간에 따른 폴리아미드 66 복합소재의 열 열화 특성을 조사하였다. 이를 위해, 광학현미경분석, 주사전자현미경분석, 적외선분광분석, 열중량분석 및 가속수명시험을 수행하였다. 가속수명시험을 통하여 Weibull 분포의 형상모수를 추정하였고, 가속온도에서의 동일성 검증을 실시하여 가속성이 성립됨을 확인하였다. 아레니우스 모델을 적용하여 폴리아미드 66 복합소재의 실제 사용온도 130 °C에서 수명을 예측하였다. 통계학적 기법, UL 746B, Ozawa 및 Kissinger 등의 다양한 방법을 이용하여 폴리아미드 66 복합소재의 활성화 에

너지를 계산하고, 이를 이용하여 폴리아미드 66 복합소재의 수명을 예측하였다. 열중량분석에 의해 구한 활성화 에너지는 가속시험으로부터 구한 활성화 에너지보다 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과는 폴리아미드 66 소재의 수명을 과대 평가할 뿐 아니라, 사용 온도에서의 정확한 수명을 예측하지 못하는 문제점을 발생시킨다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하고 다양한 사용 온도에서의 정확한 활성화 에너지를 외삽하여 계산할 수 있는 지수함수 형태의 표준곡선을 개발·제안하였다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션 기술개발사업(412-112-011)”의 지원을 받았기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. J. Holland and J. N. Hay, *Polym. Int.*, **49**, 943 (2000).
2. W. Dong and P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1054 (2010).
3. D. Forsström and B. Terselius, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 69 (2000).
4. P. A. Eriksson and A. C. Albertsson, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 348 (1998).
5. P. A. Eriksson, P. Boydell, K. Eriksson, J. A. Manson, and C. Albertsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1619 (1997).
6. Y. Shu, L. Ye, and T. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 945 (2008).
7. P. Gijsman and F. Verdun, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 533 (2001).
8. O. Chiantore, S. Tripodi, C. Sarmoria, and E. Valles, *Polymer*, **42**, 3981 (2001).
9. M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 171 (2000).
10. L. Rongfu and H. Xingzhou, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 523 (1998).
11. V. N. Badoni, D. Srivastava, and G. N. Mathur, *J. Polym. Mater.*, **13**, 279 (1996).
12. J. R. Gonzalez-Velasco, J. A. Gonzalez-Marcos, J. A. Delgado, C. Gonzalez-Ortiz de Elguea, and J. I. Gutierrez-Ortiz, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1113 (1996).
13. A. A. Hamza, M. M. El-Tonsy, I. M. Fouda, and A. M. El-Said, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 265 (1995).
14. P. Gijsman, D. Tummers, and K. Janssen, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 121 (1995).
15. J.-I. Weon, Y.-K. Chung, S.-M. Shin, and K.-Y. Choi, *Polymer (Korea)*, **32**, 440 (2008).
16. J.-I. Weon and K.-Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **33**, 446 (2009).
17. W. Ahan and E. A. Elsayed, *Qual. Reliab. Engng. Int.*, **21**, 701 (2005).
18. E. Gouno, *Qual. Reliab. Engng. Int.*, **17**, 11 (2001).
19. K. Devarajan and N. Ebrahimi, *Naval Res. Logist.*, **45**, 629, (1998).
20. T. Trankner, M. Hedenqvist, and U. Gedde, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1581 (1994).
21. E. M. Hoàng and D. Lowe, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1496 (2008).
22. J. Y. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 479 (2001).
23. H. Wang, X. Tao, and E. Newton, *Polym. Int.*, **53**, 20 (2004).
24. “Cylinder Head-Cover Plastics for Automobiles”, RS M 0013, 2004.
25. J.-I. Weon, S.-M. Shin, and K.-Y. Choi, *J. Korean Eng. Ind. Chem.*, **20**, 511 (2009).
26. W. D. Callister, *Materials Science and Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
27. N.G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edition, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
28. P. N. Thanki and R. P. Singh, *Polymer*, **39**, 6363(1998).
29. H. R. Allcock, F. W. Lampe, and J. E. Mark, *Contemporary Polymer Chemistry*, 3rd edition, Pearson Education Inc., 2004.
30. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 58 (2000).
31. “Polymeric Materials - Long Term Property Evaluations”, UL 746B, 1996.