

수분 및 온도가 폴리아미드66/유리섬유 복합소재의 재결정화 및 물성변화에 미치는 영향

김성민 · 김광재[†]

DTR Co.

(2015년 4월 28일 접수, 2015년 7월 27일 수정, 2015년 8월 15일 채택)

Effects of Moisture and Temperature on Recrystallization and Mechanical Property Improvement of PA66/GF Composite

Sung Min Kim and Kwang-Jea Kim[†]

DTR Co., Yangsan-si, Gyeongsangnam-do 626-120, Korea

(Received April 28, 2015; Revised July 27, 2015; Accepted August 15, 2015)

초록: 수분 및 온도가 폴리아미드66/유리섬유 복합소재의 재결정화 조건 및 물성에 미치는 영향을 관찰하였다. 시편을 수분에 노출 후 건조온도(23, 100, 150, 200 °C)와 시간(0~7 hrs)을 변수로 기계적 물성변화를 측정하였다. 인장과 굴곡특성은 수분노출 후 감소하였지만 건조온도와 시간이 증가할수록 수분함량이 감소하면서 기계적 물성이 회복되는 것을 관찰하였다. 이는 소재가 수분을 흡수하였을 시, 수분이 소재 내에서 분자 사슬간의 결합력을 감소시켜서 첫째, 가소제 역할을 하여 분자 사슬의 유동성이 증가하고, 둘째, 아미드 사슬의 재결정화에 유리하게 작용하여 물성을 증가시킨 것으로 판단된다. 이에 대해 폴리아미드66/유리섬유 복합소재의 재결정화에 있어서 건조온도와 수분이 작용하는 메커니즘에 대하여 논의하였다.

Abstract: The mechanical properties of PA66/GF composite were investigated with respect to moisture exposure, drying temperature (23, 100, 150, 200 °C), and drying time (0~7 hrs). The tensile and flexural strength of the composite decreased after moisture exposure; however, they were recovered as the drying temperature and time increased, respectively. The sorption of moisture on amide chain reduced the interfacial interaction between amide chains, and then first, acted as a softening agent, which resulted in increased mobility of the amide chain, and second, helped recrystallization of amide chain, which resulted in increased mechanical property. We discussed the mechanism of recrystallization of PA66/GF composite with respect to drying temperature and moisture exposure.

Keywords: polyamide66, glass fiber, moisture, mechanical property, recrystallization.

서 론

폴리아미드의 사슬구조는 아미드(-CONH-)단량체가 연결된 중합체로, 주사슬의 구성에 따라 aliphatic polyamides, polyphthalamides, aromatic polyamides(aramides) 등으로 분류된다.^{1,2} 또한 폴리아미드는 대표적인 엔지니어링 플라스틱 소재로서 높은 결정성을 나타내며 가공성, 내마모성, 내약품성, 기계적 물성 등이 우수하여 다양한 산업분야에 활용되고 있다.³

그 중 aliphatic polyamide의 한 종류로 1935년 W. Carothers에 의해 최초로 개발된 폴리아미드66(PA66)는

hexamethylenediamine과 아디프산(adipic acid)의 중합에 의해 제조되며 각 반복단위에 12개의 탄소원자를 가지고 있다. 폴리아미드66은 높은 결정화도와 내열성, 뛰어난 내마모성, 우수한 기계적 강도 등의 장점을 가지고 있어 고온 즉, 100~150 °C 환경에서 연속사용이 가능한 5대 엔지니어링 플라스틱 소재인 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 변성 폴리페닐렌옥사이드들과 함께 널리 사용되고 있다.⁵⁻⁷ 이 같은 장점으로 인해 특히 폴리아미드66에 대한 연구는⁸⁻¹⁰ 활발히 이루어져 왔으며, 최근 CAFE(corporate average fuel economy) 규정에 의한 연비 절감을 위한 자동차 부품의 주소재로서의 적용 또한 증가하는 추세에 있다.⁷

또한 폴리아미드66의 기계적 물성 향상을 위하여 첨가되는 섬유보강제로서 유리섬유, 탄소섬유, 아라미드섬유 등이 사용되는데, 그 중 유리섬유(glass fiber, GF)는 복합소재의 강도,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kwangjea.kim@dtrkorea.co.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

내열성 등을 향상시키고 기타 다른 보강제들에 비해 가격 경쟁력이 우수한 경제적 이점으로 인해 최근에 널리 사용되고 있다.¹¹ 유리섬유의 주성분은 실리카와 같은 화학구조인 이산화 규소(SiO_2)로 이루어져 있으며 고분자 수지의 물성을 증가시키기 위한 충전제로 널리 사용되고 있다. SiO_2 는 특히 실란과 같은 화학물질에 반응하여 고분자수지와 상용성을 증가시킬 수 있다. 실란과 화학결합 시 수분, 반응온도 및 기타 조건에 영향을 받는다.¹²⁻¹⁸

반면, 폴리아미드66는 사슬구조 내 산소(O) 및 질소(N) 원자가 반응하여 수분을 흡수하는 특성으로 인해 수분 흡수량에 비례해서 기계적 물성이 감소하는 것으로 알려져 있다.^{19,20} 따라서 소재의 물성을 유지하기 위해서는 가공 중 철저한 수분관리가 요구된다. 가공 후 수분에 의한 물성저하를 상쇄시키고 물성을 증가시키기 위한 방법들 중 하나는 건조 혹은 열처리를 통해 반결정(semicrystalline) 폴리머인 폴리아미드66의 결정화도를 증가시키는 것이다.

본 연구에서는 수분에 노출되어 기계적 물성이 감소된 폴리아미드66/유리섬유 복합소재에 대해 건조온도와 시간 즉, 재결정화 조건을 변화시켜 건조 후 복합소재의 물리적 특성, 열적 특성, 모폴로지 변화 등을 관찰하였다. 그리고 폴리아미드66에 대한 수분흡수 메커니즘과 열처리 등 재결정화 조건에 따른 물성 변화에 대해 논의하였다.

실 험

재료. 폴리아미드66 복합소재는 폴리아미드66에 유리섬유가 50% 충전되어 있는 DTR Co.의 DTRamid® AG50TB grade를 사용하였다. 사용 소재에 대한 공인된 물성은 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Polyamide66/Glass Fiber Composite(DTRamid® AG50TB) Properties

	Test items	ISO Standard	Unit	Measured value
1	Ash	ISO 3451-1 ISO 3451-4	%	49.8
2	Density	ISO 1183-1 ISO 1183-2	g/cm^3	1.57
3	Flexural modulus	ISO 178	MPa	13300
4	Tensile modulus	ISO 527-1 ISO 527-2	MPa	16766
5	Tensile stress at break	ISO 527-1 ISO 527-2	MPa	265
6	Moisture content	ISO 15512	%	0.07
7	Unnotched charpy impact (23 °C)	ISO 179-1	KJ/m^2	120
8	Notched charpy impact (23 °C)	ISO 179-1	KJ/m^2	12
9	Melting temperature	ISO 3146	°C	261
10	HDT (heat deflection temperature under load)	ISO 75	°C	≥250

Table 2. Operation Conditions of Injection Molding Process

	Rear zone	Middle zone	Front zone	Nozzle	Mold
Temperature (°C)	275	285	290	295	85

가공조건. 펠렛 소재는 사출 전에 90 °C에서 4시간 열풍건조 과정을 통해 소재 내의 수분 함량이 0.05% 이하가 되도록 건조하였다. 건조된 소재는 ISO 시험시편 제작을 위해 최대 사출압이 1920 kg/cm^2 인 Ø30 injection molding machine을 사용하였고, 충분한 퍼지(purge)를 통해서 소재의 오염을 방지하였다.

가공시 각 부분별 온도 조건은 Table 2와 같으며, 금형에 온조기를 장착하여 금형온도를 상승시켰다.

계량시 배압은 10 bar로 설정하였고, 사출시 최대 사출압은 70 bar, 보압은 55 bar로 진행하였다. 냉각시간은 25초로 충분하게 냉각이 이루어질 수 있도록 시간 설정을 하였다.

수분 함침. 플라스크형 반응조에 증류수와 시편을 넣고 90 °C에서 30분간 침지시킨 후 물성을 측정하였다.

수분 함량 측정. 시편의 수분 함량 변화는 TA instruments사의 TGA(제품명: Q-50)를 사용하여 측정하였다. 함침 전·후의 파단된 시료(10~13 mg)를 TGA의 가열로에 넣고 산소 분위기에서 실온으로부터 20 °C/min로 승온시켜 130 °C에 도달하면 추가로 20분간 등온과정을 수행하여 질량변화를 관찰하였다.

건조. 열풍순환식 건조기(제품명: DAT-300, 제조사: Daekyung engineering)를 사용하여 각 23, 100, 150, 200 °C에서 7시간 동안 시편에 대한 건조작업을 수행하였다. 1시간 간격으로 건조기에서 시편을 꺼내어 각 시편들의 물성을 측

정하였다.

기계적 물성. 인장특성: ISO 527-1, 2 방법에 따라 시편의 인장강도(tensile strength)와 인장탄성률(tensile modulus)을 만능재료시험기(universal testing machine, 제조사: Instron)를 이용하여 측정하였다. 인장시편을 클램프에 고정시킨 후 50 mm/min의 속도로 인장시편의 인장강도 및 인장탄성률을 측정하였으며, 각 조건당 5개의 시편을 반복 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

굴곡특성: ISO 178 방법에 따라 시편의 굴곡강도(flexural strength)와 굴곡탄성률(flexural modulus)을 만능재료시험기(universal testing machine, 제조사: Instron)를 이용하여 측정하였다. 굴곡시편을 클램프에 고정시킨 후 2 mm/min의 속도로 굴곡시편의 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였으며, 각 조건당 5개의 시편을 반복 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

열특성. 결정화도(Crystallinity, X_c): ISO 11357 방법에 따라 결정화도(X_c)의 측정은 시차 주사 열량측정기(differential scanning calorimetry(DSC), 제품명: DSC131 evo, 제조사: Setaram)를 사용하였다. 시험은 10 °C/min 승온 속도로 23~280 °C의 범위에서 측정하였으며 2회 반복 시험(2 cycle)으로 진행하였다. 용융점(T_m), 결정화 온도(T_c), 용융 엔탈피(ΔH_m), 결정화 엔탈피(ΔH_c) 등의 결과값을 얻었으며 결정화도(X_c)는 다음 식과 같이 측정된 용융 엔탈피(ΔH_m) 값을 사용하여 얻었다. 식 (1)에서²¹ Glover는 ΔH_m^* 의 순수 물질(PA)의 용융 엔탈피 값을 188 J/g으로 계산하였다.²² 식 (1a)를 유리섬유 50%의 폴리아미드66 복합소재에 적용하였을 시 식 (1b)와 같이 표현할 수 있다.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100(\%) \quad (1a)$$

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100(\%) \times \frac{1}{0.5} \quad (1b)$$

모폴로지 관찰. 주사 전자 현미경(scanning electron microscope(SEM), 제품명: S-3400N, 제조사: Hitachi)을 이용하여 x500 배율로 폴리아미드66/유리섬유 복합소재의 파단면

을 관찰하였다. 파단면은 SEM으로 촬영하기 전에 ion sputter (제품명: E-1010, 제조사: Hitachi)를 이용하여 팔라듐(Pd)/금(Au)으로 코팅시켰다.

결과 및 토론

수분 함량. Table 3에 건조온도와 시간에 따른 폴리아미드 66 복합소재의 수분 함량(%)을 나타내었다.

침지 전 복합소재의 수분 함량은 평균 0.32% 였으나, 침지 후 평균 1.90%로 증가하였다. 23 °C를 제외한 나머지 조건(100, 150, 200 °C)에서 건조시간이 증가할수록 복합소재의 수분 함량이 감소하여 본 실험조건에서 수분이 더 이상 감소하지 않는 상태(0.03% 이하)에 도달하였다. 23 °C에서 건조시간에 따른 수분 함량 변화의 특별한 경향성은 관찰할 수 없었으며, 침지 후 건조하는 동안 측정된 모든 수분 함량은 침지 전 값에 비해 모두 증가하였다. 또한 100 °C에서는 건조 2시간, 150, 200 °C에서는 건조 1시간만에 침지 전 수분 함량에 비해 작은 값을 나타냈다.

인장강도. Figure 1에 건조온도와 시간에 따른 폴리아미드 66 복합소재의 인장강도(MPa)를 나타내었다.

침지 전의 257 MPa에서 침지 후 건조하기 전에 측정된 값은 233~237 MPa의 범위를 보였다. 이는 수분에 노출된 폴리아미드66/유리섬유 복합소재가 수분의 영향으로 인해 인장강도 값이 감소하는 것을 보여준다. 23 °C에서 건조하는 동안 측정된 값은 건조시간이 증가하여도 비슷한 값을 유지하였다. 이는 23 °C 온도조건과 23 °C에서의 건조시간 증가가 인장강도의 증감에 영향을 미치지 못한 것을 의미한다. 100 °C에서 건조한 경우 건조시간이 증가함에 따라 인장강도 값 또한 증가하였으나, 침지 전 수치에는 미치지 못하였다. 3시간 건조 이후 물성 증감이 더 이상 나타나지 않고 250~251 MPa 값에서 변화를 보이지 않았다. 150 °C에서 건조한 경우 2시간 건조 이후의 인장강도 값들은 모두 침지 전 측정치보다 큰 값을 나타냈다. 5시간 건조일 때 최고값(265 MPa)을 보였으며, 6, 7시간 건조 시 263~264 MPa를 보였으며 더 이상의 물성 증가 및 감소가 보이지 않았다. 또한 200 °C에서 건조한 경우 1시간 건조 이후의 인장강도 값들이 모두 침지 전

Table 3. Moisture Level of PA66/GF 50% Composites with respect to Drying Time and Temperature

	Moisture level (%)							
	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h
23 °C		1.58	1.57	1.88	1.59	1.17	0.91	0.95
100 °C	1.90	0.39	0.27	0.10	0.05	-	0.03	-
150 °C		-	0.04	-	-	-	-	-
200 °C		-	-	-	-	-	-	-

※Average moisture level before immersion: 0.32%.

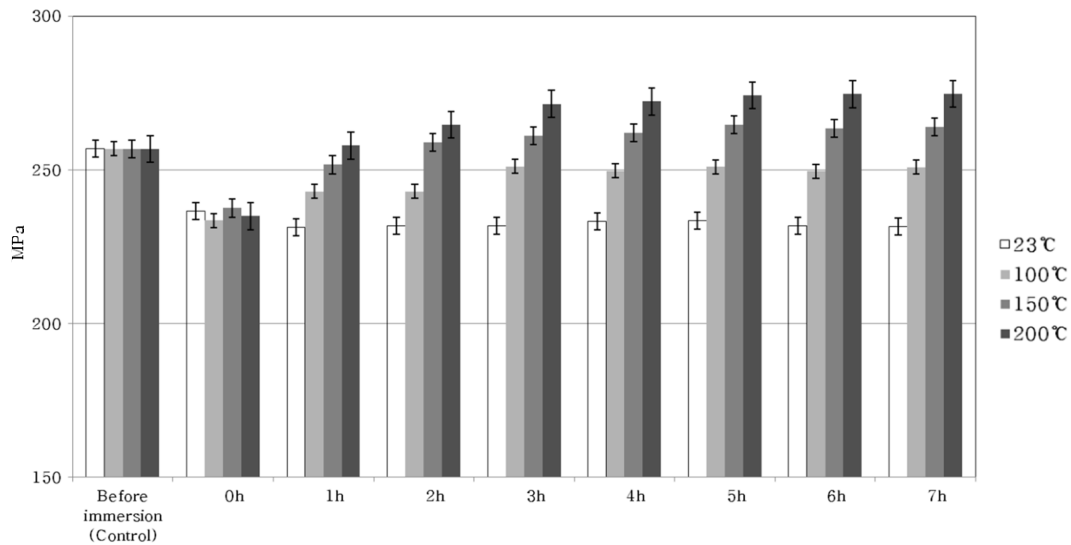


Figure 1. Tensile strength of PA66/GF 50% composites with respect to drying time and temperature.

Table 4. Tensile Modulus of PA66/GF 50% Composites with respect to Drying Time and Temperature

	Before immersion (MPa)	Tensile modulus (drying)							
		0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h
23 °C	17098	15872	17055	16996	15976	16128	15784	15800	16277
100 °C	17098	16045	17741	17621	17943	17718	19114	16687	19012
150 °C	17098	15442	16391	16422	16661	15737	16057	16126	16227
200 °C	17098	14474	16526	16093	16676	16091	16838	16619	16952

※Error: ±5%.

측정치보다 큰 값들을 나타냈고, 6, 7시간 건조일 때 최고값 (275 MPa)을 기록하였다. 모든 온도 및 시간 조건에서 200 °C, 6, 7시간일 때 가장 큰 인장강도값(275 MPa)을 나타냈다. 전체적으로 100, 150, 200 °C에서 건조온도와 시간이 증가할수록, 인장강도가 증가하였다. 즉, 23 °C를 제외한 나머지 조건 (100, 150, 200 °C)에서는 건조시간이 증가할수록 인장강도 또한 전체적으로 증가하는 경향을 보였다.

인장탄성률. Table 4에 건조온도와 시간에 따른 폴리아미드66 복합소재의 인장탄성률(MPa)을 나타냈다.

침지 후 건조하기 전에 측정 한 값들(0시간)은 14474~16045 MPa 범위를 나타냈으며, 침지 전 측정 한 값에 비해 6~15% 감소하였다. 이와 같은 인장탄성률의 감소는 수분흡수 때문인 것으로 판단된다. 100 °C를 제외한 온도조건(23, 150, 200 °C)에서 건조시간에 따라 측정 한 인장탄성률 값들은 모두 침지 전 값에 비해 작았으며, 100 °C에서는 1시간 건조 이후 전반적으로 침지 전에 비해 큰 인장탄성률 값들을 나타냈다. 전체 측정값들 중 최고값(19114 MPa)은 100 °C, 5시간 건조일 때 기록하였다. 각 온도조건에서 건조시간이 인장탄성률의 증감에 미치는 특이한 경향성은 나타나지 않았으며, 건조온도에 따른 인장탄성률 변화의 일관된 경향성 역시 관

찰되지 않았다.

굴곡강도. Figure 2에 건조온도와 시간에 따른 폴리아미드66 복합소재의 굴곡강도(MPa)를 나타내었다.

침지 전 351 MPa에서 침지 후 건조 전에 측정 한 값은 303~307 MPa의 범위를 보였다. 이는 인장강도와 유사하게 수분에 노출된 폴리아미드66/유리섬유 복합소재가 수분의 영향을 받아서 굴곡강도 값이 감소하는 것을 보여준다. 23 °C에서 건조하는 동안 측정 한 값은 건조시간이 증가하여도 비슷한 값을 유지하였다. 이는 23 °C 온도조건과 23 °C에서의 건조시간 증가가 굴곡강도의 증감에 영향을 미치지 못한 것을 의미한다. 100 °C에서 건조한 경우 건조시간이 증가함에 따라 굴곡강도 값 또한 증가하였으나, 침지 전 수치에는 미치지 못하였다. 5시간 건조 이후 345~346 MPa 값을 보였다. 150 °C에서 건조한 경우 2시간 건조 이후의 굴곡강도 값들은 모두 침지 전 측정치보다 큰 값을 나타냈으며, 그 범위는 353~362 MPa를 보였다. 또한 200 °C에서 건조한 경우 1시간 건조 이후의 굴곡강도 값들이 모두 침지 전 측정치보다 큰 값들을 나타냈고, 3시간까지는 증가하는 경향을 보이다가 3시간 이후에는 비슷한 수치를 나타냈다. 전체적으로 건조온도가 증가할수록, 23 °C를 제외한 나머지 조건(100, 150,

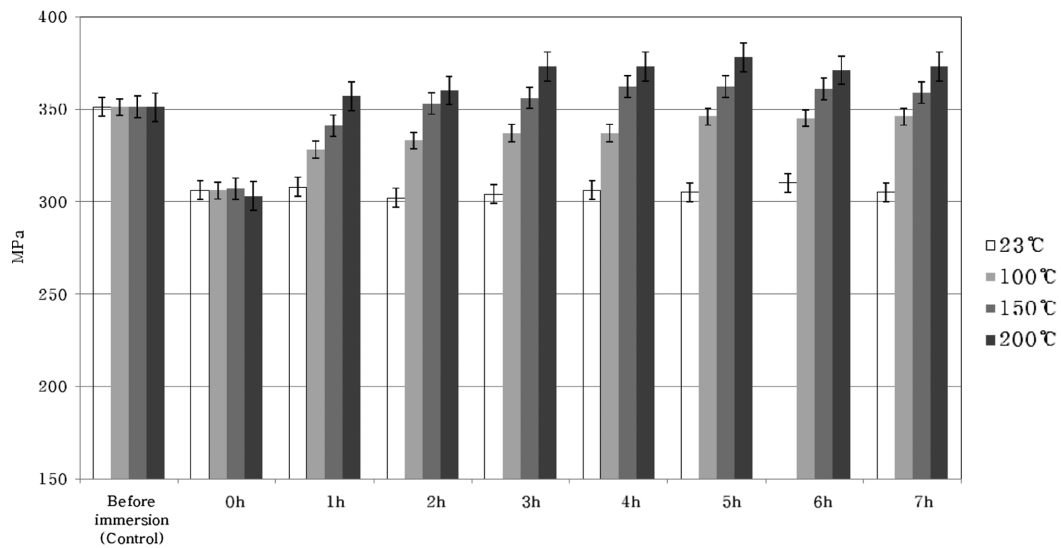


Figure 2. Flexural strength of PA66/GF 50% composites with respect to drying time and temperature.

Table 5. Flexural Modulus of PA66/GF 50% Composites with respect to Drying Time and Temperature

	Before immersion (MPa)	Flexural modulus (drying)							
		0 hr	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	5 hr	6 hr	7 hr
23 °C	14051	10723	11412	11302	11489	11490	11844	11767	11916
100 °C	14051	11229	13392	13730	14446	14147	13970	14120	14397
150 °C	14051	11029	13772	13734	13801	13768	13975	13592	13948
200 °C	14051	11554	14360	14068	14723	14295	14170	14478	14634

※Error: $\pm 5\%$.

200 °C)에서는 건조시간이 증가할수록 굴곡강도 또한 증가하는 경향을 보였다. 이는 인장강도와 유사한 결과를 나타낸다.

굴곡탄성률. Table 5에 건조온도와 시간에 따른 폴리아미드66 복합소재의 굴곡탄성률(MPa)을 정리하였다.

침지 후 건조하기 전(0 hr)에 측정 한 값들은 10723~11554 MPa 범위를 나타냈으며, 침지 전 측정 한 값에 비해 18~24% 감소하였다. 이와 같은 굴곡탄성률의 감소는 수분의 영향 때문인 것으로 판단된다. 100, 200 °C를 제외한 온도조건(23, 150 °C)에서 측정 한 굴곡탄성률 값들은 모두 침지 전 값에 비해 작았다. 100 °C에서는 3시간, 200 °C에서는 1시간 건조 이후 전반적으로 침지 전에 비해 큰 굴곡탄성률 값들을 나타냈다. 각 온도조건에서 건조시간이 굴곡탄성률의 증감에 미치는 경향성은 나타나지 않았으며, 건조온도에 따른 굴곡탄성률 변화의 경향성 역시 관찰되지 않았다.

수분이 폴리아미드66의 물성감소에 미치는 영향. 수분은 폴리아미드의 산소, 질소원자와 반응하여 수소결합을 형성하고 분자 사슬들간 미끄러짐 현상을 발생시키는 가소제와 같은 역할을 하며, 폴리아미드 분자 사슬과 섬유간 쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)을 약화시키는 것으로 알려져 있다.²³ 이는 수분이 분자 사슬의 부피(volume)와 이동성

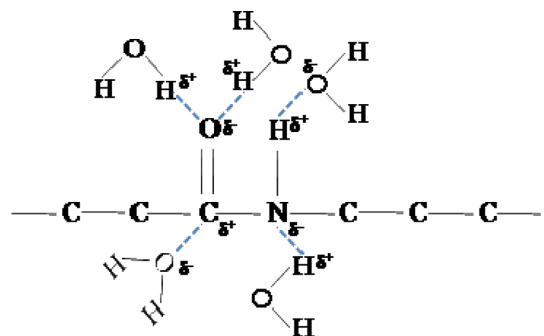


Figure 3. Interaction of polyamide molecule with water molecule.²³

(mobility)을 증가시켜서 분자들 사이의 얽힘(entanglement)과 결합(bonding)을 감소시키기 때문인 것으로 설명되었다(계 내의 무질서도 증가).^{24,25}

위의 설명에 의한 수분이 폴리아미드66 분자 사슬의 극성 관능기와 결합하는 형태를 Figure 3에 표현하였다.

수분 분자들은 여러 형태의 수소결합(hydrogen-bond)으로 이루어져 있다.²⁶ Lasagabaster 등은²⁵ PP(polypropylene)/EVOH(ethylene vinyl alcohol) 필름 내에서 수분 분자의 stretching vibration을 FTIR의 파장 값에 따라 관찰하였고, 수

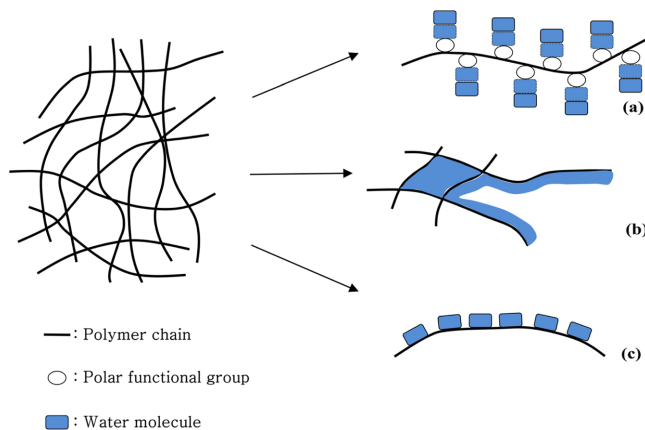


Figure 4. Interaction between water and polymer molecules (a) water molecules strongly attached to the polar groups of the polymer chains by hydrogen-bonds in two layers (b) microscopic voids inside the polymer filled with excess water (c) individual water molecules attached to the non-polar region of the polymer by weak interaction forces [redrawn from 20].

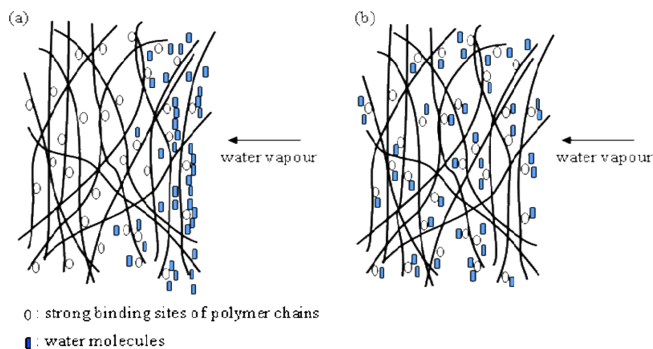


Figure 5. Mechanisms of water vapour absorption into hydrophilic amorphous polymers at the initial stage of water absorption (a) water attached by clusters of molecules to polymer chains simultaneously absorbing to binding sites of different strengths (b) water molecules first bounded to the strongest binding sites of the polymer chains [redrawn from 20].

분 분자들간의 결합형태를 i) non hydrogen-bonded, ii) weakly hydrogen-bonded, iii) medium hydrogen-bonded, iv) strongly hydrogen-bonded로 구분하였다. 또한 각각의 결합형태에 의해 존재할 수 있는 폴리머 분자 사슬과 수분 분자들의 상호관계를 Figure 4로 표현하였다. 즉, (a) 수분 분자들이 수소결합에 의해 폴리머 분자 사슬의 극성 관능기에 2개 층으로 결합된 형태, (b) 폴리머 안의 미세 공극에 수분 분자들이 채워진 형태, (c) 각각의 수분 분자가 약한 상호작용에 의해 폴리머의 비극성 부분에 존재하는 형태이다.

이와 같이 수분의 폴리머 분자 사슬 수착(sorption)은 고분자 사슬의 구조가 규칙적으로 배열되어 밀도가 높은 결정형(crystalline) 부위보다는 사슬의 구조가 불규칙적인 비결정

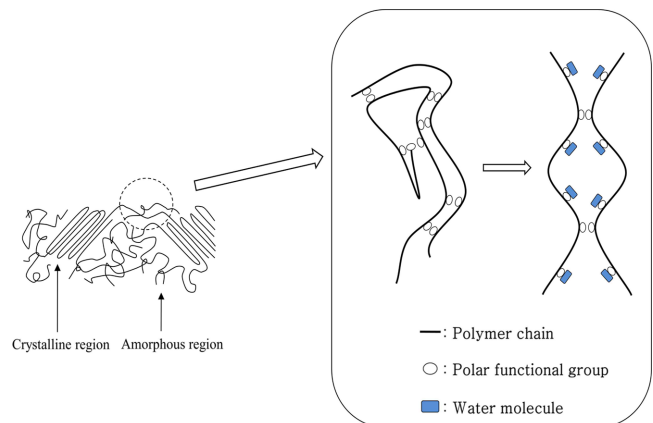


Figure 6. Effect of water sorption on the free volume of polyamide [redrawn from 20].

(amorphous) 부위에서 더 잘 나타난다. 흡습성을 띠는 비결정 폴리머 분자 사슬에 수분 분자가 첨가되면 초기에 수분 분자는 즉시 분자 사슬에 흡착되고 그 후 분자 사슬의 가장 강한 결합 부위(binding sites)에 결합한다.²⁷ Figure 5는 수분 흡수 초기 단계에서 폴리머의 친수성 비결정 부위에 수분이 흡착되는 메커니즘을 나타낸다. 즉, (a)수분이 폴리머 분자 사슬에 무리 형태로 붙은 후 다른 세기의 결합부위에 흡수, (b) 폴리머 분자 사슬의 가장 강한 결합부위부터 수분 분자의 결합이다.

결정형 부위는 수분 분자에 대한 상호인력보다 아미드기간의 결합력이 더 강하기 때문에 수분이 침투할 공간이 없어 수분에 의한 분자 사슬의 분리가 쉽게 진행되지 않는다.²⁸

Figure 6은 수분 수착이 폴리머의 자유부피(free volume)에 미치는 영향을 도식적으로 표현하였다.

폴리머 내 친수성 관능기와 수분 분자의 결합은 폴리머 분자 사슬간 인력을 약화시키고, 분자 사슬간 거리가 증가되면 분자운동에 이용할 수 있는 자유부피 또한 늘어난다.²⁰

복합소재 내 수분 증가는 하중을 받고 있는 복합소재의 거동에도 영향을 미친다. 즉, 강도(strength), 강성(stiffness), 고유 주파수(natural frequency)를 감소시키는 반면에, 에너지 흡수와 연성(ductility)을 증가시킨다.²⁹ Thomason은 수분 처리된 복합소재에서 인장강도 및 인장탄성률 감소와 관련하여 수분에 의한 매트릭스-섬유 계면의 응력전달능력(stress transfer capability) 저하를 그 원인으로 설명하였다.³⁰ 매트릭스와 섬유의 접착력 약화로 인해 매트릭스는 적용된 하중을 더 이상 효율적으로 인접한 섬유에 분배할 수 없게 된다. 그러므로 섬유 파단은 덜 발생하고 오히려 매트릭스의 파괴변형이 증가한다.³¹ 또한 수분 처리된 폴리아미드의 유리전이온도(T_g)는 낮아지는데, 이와 같은 원인은 수분 분자가 분자 사슬들간의 수소결합을 방해하기 때문이다. T_g 가 낮아진 폴리아미드의 비결정 영역의 탄성률은 감소하고 그 결과 전체 탄성률 역시

감소한다.²⁹ 또한 매트릭스와 섬유의 계면 결합력이 약화되어 전달된 하중이 효율적으로 분배되지 못한다. 그 결과 섬유의 보강성이 저하되어 복합소재의 강도 및 탄성률은 수분처리 전에 비해 감소하는 것으로 알려져 있다.³⁰

본 실험에서도 이와 유사한 결과를 보였다. 즉, 물리적 특성 측면에서 침지 후 건조 전에 측정된 복합소재의 인장강도 및 인장탄성률 값이 침지 전 측정한 것에 비해 6~15% 감소하였고, 또한 굴곡강도 및 굴곡탄성률 값은 14~24% 감소하였다.

건조조건이 폴리아미드66의 물성증가에 미치는 영향. 열처리 후 노화(ageing)효과는 물리적, 화학적 메커니즘에 의해 구별된다. 물리적 노화는 화학구조의 변화 없이 물리적 구조(결정화도, 모폴로지, 배향)에 영향을 미친다.³² 화학적 노화는 분자 사슬의 화학구조에 영향을 미치고, 온도, 산소농도, 소재의 화학구조 등에 의존한다.^{33,34} 또한 물리적 노화는 분자들의 재배열과 연관있는 가역/비가역적 과정인 반면 화학적 노화(사슬 파단)는 비가역적 과정이다.³⁵ 본 실험에서 수행한 열풍 건조기를 이용한 열처리는 어닐링 효과에 의한 사슬의 재배열을 포함한 재결정 시 물리적 구조의 변화와 관계있는 것으로 판단된다. 일반적으로 반결정(semi-crystalline) 폴리머에서 결정화도의 증가는 인장강도와 강성을 증가시키고 연성을 감소시키며,³⁶ 열처리는 결정화도 증가에 기여하는 것으로 알려져 있다.³⁷ 본 실험에서도 건조온도와 시간이 증가할수록 기계적 물성 또한 증가하는 것으로 나타났다.

열특성(결정화도). Table 6에서 수분침지 후 침지온도 및 수분에 의하여 비결정 영역의 분자사슬 결합은 분리되지만 사슬의 이동성이 증가하고, 특히 200 °C 건조조건에서 시간이 지남에 따라 재결정화 값이 34.66에서 41.66%로 증가하는 것을 보여주었다. 결정화도가 증가하는 원인은 분자사슬 접힘(chain folding)에 따른 결정화가 수반되고 소재 표면 및 내부의 수분이 증발함에 따라 계 내의 무질서도(분자사슬의 이동성(mobility))가 점차 감소하는 것으로 해석된다. Figure 1의 150 °C 및 200 °C의 건조조건에서 인장강도 값은 초기에 침지 전 물성보다 낮은 값을 보인다. 하지만, 노출시간이 증가하면서 최종적으로 침지 전 물성보다 높은 값을 보이는데, 이는 재결정화가 진행되어 침지전보다 더 높은 수준의 재결정화가 이루어졌음을 보여주는 것이고 Table 6의 결정화도 값의 결과와 일치하는 경향을 보인다. 하지만, 23 °C와 100 °C 조건에서의 물성변화는 미비하였는데 이는 반결정성 소재의 물성을 증가시키기 위해서는 그 소재의 재결정화에 필요한 특정한 온도조건이 존재한다는 것을 의미한다. 요약하면 결정화가 이루어지려면 고분자 사슬의 이동성이 높은 상태의 환경이 조성되어야 한다. 즉, 높은 온도 및 수축에 의한 분자 사슬의 부피와 이동성이 증가되어 분자사슬 사이의 얽힘과 결합을 감소시켜 계 내의 무질서도가 높아져야 함을 의미한다.

열역학적으로 표현하면(식 2a, b 참조) 고온(150, 200 °C)에

Table 6. Crystallinity of PA66/GF 50% Composites with Respect to Drying Time

	Before immersion	Crystallinity (drying)		
		0 h	3 h	6 h
ΔH_m (J/g)	33.18	32.57	35.32	39.15
ΔH_c (J/g)	24.82	24.46	28.01	26.20
X_c (%)	35.30±2.26	34.66±1.12	37.58±2.16	41.66±2.1

서의 수분의 첨가는 계 내에서 부피팽창(swelling)에 의해 엔트로피 변화(ΔS)가 높아지며 결정화가 일어나기 쉬운 환경이 조성되는 것으로 표현할 수 있다.²

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2a)$$

(ΔG : 깁스 자유에너지(Gibb's free energy) 변화, ΔH : 엔탈피 변화, T : 온도, ΔS : 엔트로피 변화)

$$H = U + pV \quad (2b)$$

(H : 엔탈피, U : 내부 에너지, p : 압력, V : 부피)

즉, 결정화시 분자 사슬이 접힘(folding) 때 필요로 하는 내부 자유에너지(internal free energy)의 증가가 결정이 형성되면서 방출되는 에너지의 감소에 의해 보상되기 때문이다(엔트로피와 specific volume의 감소).³⁸ 이는 수분이 분자 사슬 사이에 수축되어 고분자 사슬간의 이동성이 증가하면서 계 내의 무질서도(ΔS)가 증가하고 깁스 자유에너지가 감소되는 것으로 해석된다.

열처리 동안 분자들간 결합은 분리될 수 있으며, 짧은 길이의 분자 사슬의 재배열이 일어나 안정적인 결합을 형성시킨다. 이런 재결정화 작용 시 본 실험에서 관찰한 결과를 대입해서 해석하면 수분의 영향에 의해 비결정 영역의 분자 사슬의 이동성이 증가하여 부분적으로 규칙적인 배열의 증가에 도움을 주어서 결정화도가 증가한 것으로 판단된다. 또한 임계 온도까지는 열처리 온도가 증가할수록 어닐링 효과에 의해 결정화도 또한 증가하는 것으로 알려져 있다.³⁹ 이는 본 실험결과에서 보여주었듯이 건조온도와 시간이 증가할수록 결정화도가 증가하면서, 물성 또한 증가하는 것을 설명해준다. 즉, 수분에 의해 분자 사슬간 이동성이 증가된 상태에서 건조온도 및 시간이 증가할수록 재결정화 작용에 의해 결정화도가 증가하기 때문에 인장 및 굴곡강도가 증가하는 것으로 판단된다.

모폴로지 관찰. Figure 7은 파단된 충격시험의 단면을 SEM으로 측정한 사진을 나타낸다. 수분이 폴리아미드66 복합소재에 미치는 영향을 명확하게 관찰하기 위하여 시험을 수행하였다. 수분 침지를 한 경우(24시간), 수분흡수에 의한 폴리아미드66 사슬의 유동성이 증가하여 연성이 증가하면서 파단된 형태의 단면(d)이 관찰되었으며, 폴리머 매트릭스에서

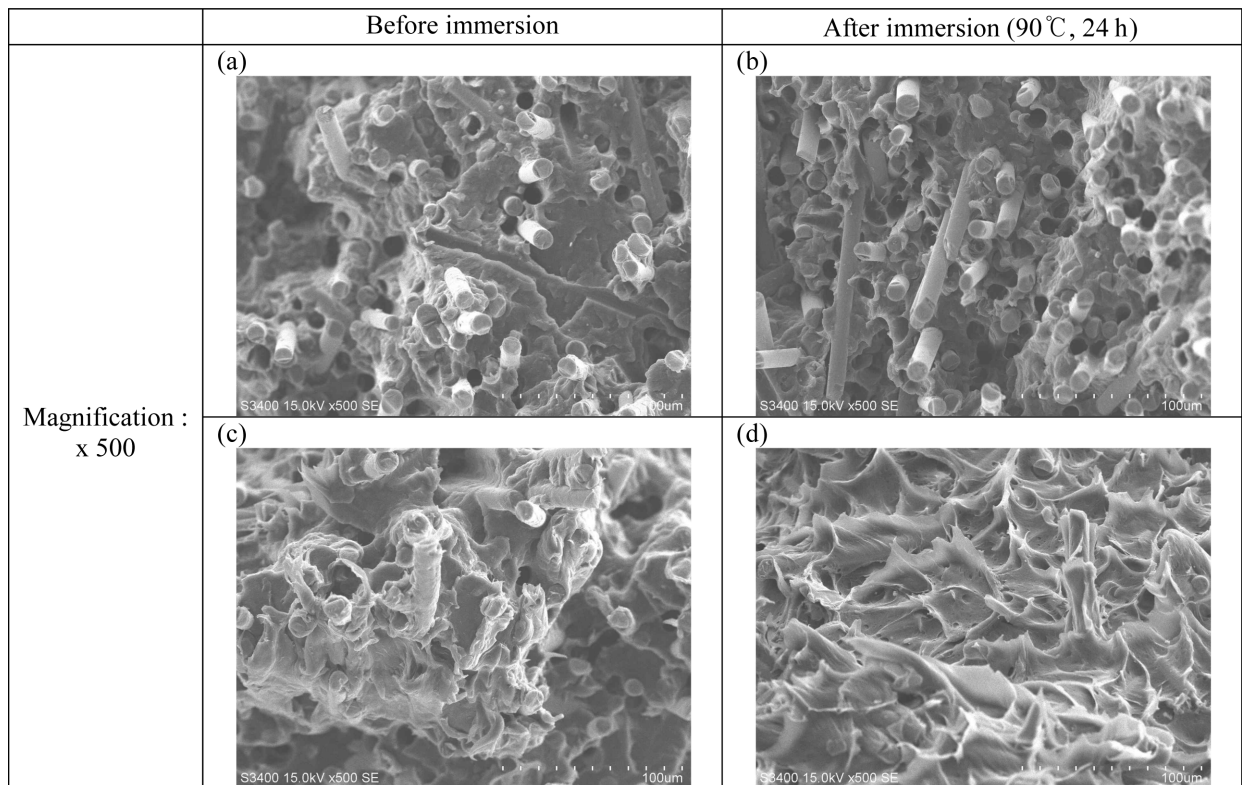


Figure 7. SEM photographs of fracture surfaces of PA66/GF 50% composites: (a), (c) no immersion/ (b), (d) immersion in water.

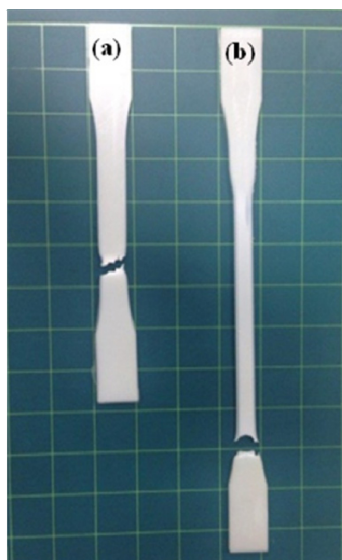


Figure 8. Elongation break of tensile specimens of PA66 resin: (a) no immersion; (b) immersion in water.

유리섬유가 빠져 발생된 공극이 수분 침지를 하지 않은 경우에 비해 상대적으로 많이 관찰되었다. 이 같은 현상은 수분에 의한 것으로 판단된다. 즉, 폴리아미드를 수분 처리한 경우, 수분 분자가 폴리아미드 분자 사슬의 극성기에 결합하여

분자 사슬간 결합을 약화시키고 자유부피를 증가시킨다. 이로 인해 분자 사슬의 이동성이 증가하여 폴리머의 강도 및 탄성률은 감소하고 연성은 증가한다.

Figure 8(a)와 (b)는 순수한 폴리아미드66 수지의 파단된 인장시험편 형태를 촬영한 사진이다. 수분 침지를 한 경우(b), 폴리아미드66 수지의 연성이 증가되어 파단된 인장시험편이 길게 늘어난 형태로 관찰되었다. 이는 폴리아미드66가 수분에 의해 연성이 증가하였다는 것을 보여준다.

결 론

본 연구에서는 건조온도 및 건조시간에 따른 수분 처리된 폴리아미드66/유리섬유 복합소재의 물성변화를 조사하였다. 수분에 노출시켰을 시 복합소재의 인장 및 굴곡특성은 노출 전에 비해 감소하였지만 건조온도와 시간이 증가할수록 인장 및 굴곡강도가 증가하는 경향이 나타났다. 즉, 고온(150, 200 °C) 및 건조시간이 증가할수록 결정화도 또한 증가하는 것을 DSC 실험결과에서 확인하였고 폴리아미드66와 유리섬유간 계면결합력은 수분흡수에 의해 감소하며, 폴리머 매트릭스 자체의 연성이 증가하는 것을 SEM 측정사진 및 실험에서 관찰하였다. 이는 수분에 의해 분자 사슬간 이동성이 증가된 상태에서 건조온도 및 시간이 증가할수록 재결정화 작

용에 의해 결정화도가 증가하기 때문에 인장 및 굴곡강도가 증가하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. R. J. Palmer, "Polyamides, Plastics", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H. Mork, Editor, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
2. J. L. White and K. J. Kim, *Thermoplastic and Rubber Compounds*, Hanser, Munich, 2007.
3. W. H. Jang and J. S. Go, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1136 (1999).
4. W. H. Carothers and G. J. Berchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5289 (1930).
5. B. D. Viers, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
6. B. J. Holland and J. N. Hay, *Polym. Int.*, **49**, 943 (2000).
7. D. Forsström and B. Terselius, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 69 (2000).
8. W. Y. Jung and J. I. Weon, *Polym. Korea*, **36**, 712 (2012).
9. J. H. Park, W. N. Kim, I. H. Kwon, S. H. Lim, M. B. Ko, and C. R. Choe, *Polym. Korea*, **23**, 681 (1999).
10. B. S. Yoon, D. J. Woo, M. H. Suh, and S. H. Lee, *Polym. Korea*, **24**, 701 (2000).
11. W. Watt and B. V. Perov, *Strong Fibres*, Elsevier Sci., Amsterdam, 1985.
12. P. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
13. S. M. Kim and K. J. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 107 (2014).
14. K. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 237 (2010).
15. K. J. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5119 (2013).
16. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
17. K. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2937 (2012).
18. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Composite Interfaces*, **11**, 471 (2004).
19. H. Domininghaus, *Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications*, Hanser, New York, 1993.
20. G. Szakonyi and R. Zekó, *Int. J. Pharm. Investig.*, **2**, 18 (2012).
21. X. Zhang, Y. Li, Y. Zuo, G. Lv, Y. Mu, and H. Li, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **38**, 843 (2007).
22. W. Howard, J. R. Starkweather, and A. Glover, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **3**, 467 (1981).
23. N. Sombatsompop and K. Chaochanchaikul, *Polym. Int.*, **53**, 1210 (2004).
24. M. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*, Hanser/Gardner, New York, 1995.
25. A. Lasagabaster, M. J. Abad, L. Barral, and A. Ares, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3121 (2006).
26. S. Cotugno, D. Larobina, G. Mensitieri, P. Musto, and G. Ragosta, *Polymer*, **42**, 6431 (2001).
27. A. M. Olsson and L. Salmén, *Carbohydr. Res.*, **339**, 813 (2004).
28. R. Thibert and B. C. Hancock, *J. Pharm. Sci.*, **85**, 1255 (1996).
29. N. Abacha, M. Kubouchi, and T. Sakai, *Express Polym. Lett.*, **3**, 245 (2009).
30. J. L. Thomason, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **40**, 114 (2009).
31. N. M. M. Abd. Rahman, A. Hassan, and R. Yahya, *J. Sci. Technol.*, **3**, 47 (2011).
32. D. Lévesque, A. Schieffer, A. Mavel, and J. F. Maire, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 395 (2005).
33. W. Schnabel, *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*, Hanser, Munich, 1982.
34. D. Ferrer-Balas, M. L. MasPOCH, A. B. Martinez, and O. O. Santana, *Polymer*, **42**, 1697 (2001).
35. J. L. Merino-Pérez, S. Ayvar-Soberanis, E. Mersonc, and A. Hodzic, *ECCM16 - 16th European Conference On Composite Materials*, Seville, Spain, 2014.
36. C. E. Majewski, H. Zarringhalam, and N. Hopkinson, *SFF 2008 - 19th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, p.45 (2008).
37. M. E. Cagiao, F. Ania, F. J. Balta Calleja, M. Hiramí, and T. Shimomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 636 (2000).
38. L. A. Dissado and J. C. Fothergill, *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, Peter Peregrinus Ltd., London, 1992.
39. V. B. Gupta and V. K. Kothari, *Manufactured Fibre Technology*, Chapman & Hall, London, 1997.