

폴리아미드/유리섬유 복합재료의 물성에 대한 연속반응 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스의 영향

김효철 · 김형일[†] · 한원희* · 홍민혁* · 이현우*

충남대학교 응용화학공학과, *(주)라이온켄텍
(2018년 12월 31일 접수, 2019년 1월 28일 심사, 2019년 1월 29일 채택)

Effect of Acrylic Acid-modified Polyethylene Wax Using Sequential Reaction on Properties of Polyamide/Glass Fiber Composite

Hyochul Kim, Hyung-Il Kim[†], Won-Hee Han*, Min-Hyuk Hong*, and Hyunwoo Lee*

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

*Lion Chemtech Co., Ltd., 36, Daedeok-daero 1277 beon-gil, Daedeok-gu, Daejeon 34303, Republic of Korea
(Received December 31, 2018; Revised January 28, 2019; Accepted January 29, 2019)

초 록

고분자 복합재료는 높은 기계적 물성을 요구하는 산업용 소재로 널리 사용되고 있다. 이러한 고분자 복합재료에 사용되는 유리섬유나 무기충전제는 불균일한 분산 및 고분자와 충전제 간의 계면 접착력 저하에 의해 강도 저하와 같은 문제점이 상존한다. 본 연구에서는 열분해 반응을 통해 제조되는 비극성 폴리에틸렌 왁스에 대해 열분해 반응과 함께 연속적으로 극성 아크릴산 단량체를 그래프트 반응시켜 극성개질의 효율을 향상시킨 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스를 합성하여, 이를 폴리아미드 매트릭스와 무기충전제인 유리섬유의 고분자 복합재료에 적용하여 폴리아미드 기반 고분자 복합재료의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract

Polymer composites are widely used as industrial materials requiring high mechanical properties. Glass fibers and fillers, which are used as a reinforcement in composites, usually have some problems such as nonuniform dispersion and poor interfacial adhesion. In this study, an acrylic acid-modified polyethylene wax was synthesized by the sequential reaction of pyrolysis of polyethylene followed by grafting with a polar acrylic acid. The acrylic acid-modified polyethylene wax was applied to polymer composites of the polyamide matrix and glass fiber reinforcement. The effect of acrylic acid-modified polyethylene wax on physical properties of polyamide based composites was thoroughly investigated.

Keywords: Polyamide, Glass fiber, Acrylic acid-modified polyethylene wax, Composite, Physical property

1. 서 론

고분자 복합재료는 고분자 수지 연속상(matrix)에 유리섬유 또는 수 십에서 수백 마이크로미터 크기 무기충전제 등의 분산상(filler) 소재를 혼합한 재료를 통칭한다. 이러한 고분자 복합재료는 순수한 고분자 물성보다 우수한 특성을 나타내어 비교적 낮은 기계적 물성과 내열성 등의 한계를 나타내는 플라스틱을 대신하여 높은 기계적 물성을 요구하는 산업용 소재로 널리 사용되어지고 있다. 그러나 불균일한 분산 및 고분자와 충전제간의 계면 간 접착력 저하에 의한 강도 저하

와 같은 단점을 지니고 있다[1-3]. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 고분자 재료 본연의 고유물성을 향상시키거나 충전제를 적용하여 기계적, 열적, 광학적, 자기적 성질 등과 같은 물리적 특성의 향상을 도출하는 연구들이 보고되고 있다[4-6]. 특히 충전제와 고분자 연속상간의 계면인력 및 충전제의 함량, 형태는 복합재료의 물성에 주요한 영향을 미친다[7].

폴리아미드(polyamide)는 대표적인 엔지니어링 플라스틱 소재로서 열적, 기계적 물성을 향상시키기 위하여 왁스 및 흑연의 함침, 고분자 가교에 의한 물성 향상, 축중합에 의한 폴리아미드 합성 등의 다양한 연구가 지속적으로 진행되고 있다[8-12]. 그러나 폴리아미드와 같은 결정성 고분자의 경우 칫수 불안정성과 낮은 충격강도를 보완해야만 전기전자 부품산업, 자동차 부품산업 및 우주 항공 산업 등의 첨단 분야에 적용될 수 있다[13-19]. 유리섬유는 우수한 내열성 및 기계적 성질을 부여하는 보강재로 많은 연구가 진행되어 있다. 전기절연 등의

[†] Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, College of Engineering, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-6694 e-mail: hikim@cnu.ac.kr

목적으로는 저알카리 조성의 E-glass가 주로 사용된다[19]. 왁스는 다양한 산업분야에 널리 적용되는 첨가제로서 평균 분자량 500~10,000 g/mol을 갖는 가스성 재료이다[20-23]. 폴리에틸렌 왁스는 다양한 범용 플라스틱에 적용되는 첨가제로서 내후성 및 전기절연성이 우수하여 생산량과 소비량이 꾸준히 증가하고 있다[24]. 그러나 왁스 사슬 내 작용기가 전혀 존재하지 않는 비극성 소재이므로 낮은 표면 에너지로 인하여 프린팅 잉크, 점착제, 의료분야 등의 용도에는 적합한 물성을 발현하기 어렵다[25,26]. 따라서 비극성 폴리에틸렌 왁스를 극성으로 변성하는 것이 필요한데, 일반적인 변성방법으로는 에틸렌 중합 단계에서 극성 단량체를 공중합시키거나, 제조된 폴리에틸렌 왁스에 대해 극성 단량체를 그래프트 반응시키는 방법이 있다. 이 중에서 그래프트 중합법은 기본 중합체의 주사슬 골격을 거의 변화시키지 않아 소량 다품종의 첨가제를 제조하는 공업적 방법으로 장점이 있다[27]. 그래프트 중합방법은 크게 용액법 및 용융법으로 구분된다[22]. 용액법은 용매를 사용하므로 반응 조절이 용이하며 부반응을 제어하기 용이하지만 용매회수 등 추가 과정이 필요하다. 반면, 용융법은 왁스를 용융시켜 그래프트 반응을 시키므로 반응 시간이 짧다는 장점이 있다. 최근 본 연구진은 폴리에틸렌 왁스에 아크릴산을 그래프팅 시키는 반응을 진행할 때 그래프트 효율을 향상시키기 위해서 폴리에틸렌 수지의 열분해 반응과 용융 상태의 폴리에틸렌 왁스에 대한 그래프팅을 연속으로 진행하는 연구를 수행하여 부반응이 최소화된 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스를 합성하였다[28].

본 연구에서는 이렇게 합성된 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스에 의한 폴리아미드/유리섬유 복합재료의 기계적 물성 변화를 조사하였다. 특히 폴리에틸렌 주쇄의 특성을 유지하면서 극성기를 주쇄에 도입한 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 폴리아미드/유리섬유 복합재료의 내충격성에 미치는 영향을 중점으로 연구를 진행하였다. 또한 에틸렌 단량체와 아크릴산 단량체를 공중합하여 제조한 기존의 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스는 주쇄에 에틸렌 및 아크릴산의 구조를 불규칙적으로 가지고 있으므로 이러한 왁스를 사용한 폴리아미드/유리섬유 복합재료의 물성변화와 비교하여 다양한 복합재료의 물성조절에 미치는 영향을 바탕으로 산업적 응용 가능성을 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

저밀도 폴리에틸렌(한화케미칼, LDPE 963)을 열분해 반응에 사용하였다. 극성 단량체로는 아크릴산(AA, Aldrich, 99%)을 사용하였으며, 개시제로는 DCP (dicumyl peroxide, Aldrich, 98%)를 사용하였다. 그래프트 반응 후 부반응물을 제거하기 위한 용매로는 자일렌(Samchun, 99%)을 사용하였고 침전용 용매로는 메탄올(Samchun, 99.5%)을 사용하였다. 아크릴산 변성 왁스 용액을 적정하기 위해 사용한 0.1 N의 KOH 에탄올 용액은 Sigma-Aldrich사의 시약급(Titripur[®])을 사용하였다. Nylon 6는 BASF사의 Ultramid[®] B3U를 사용하였고, Nylon 6,6는 Ultramid[®] A34를 사용하였다. 유리섬유로는 Owens Corning사의 Cem-FIL[®] 제품을 사용하였다. 본 연구의 열분해/그래프트 연속반응에 의해 합성된 왁스와 비교분석하기 위해 사용한 중합공정으로 합성된 왁스로는 Honeywell사의 AC[®] 540A를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 제품, 시약 및 용매는 추가적인 정제 없이 사용하였다.

2.2. 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스의 합성

열분해/그래프트 연속 반응에 의한 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스

의 합성은 본 연구진의 프로토콜에 따라 진행하였고, 양산연구에서 최적화된 물성을 나타내는 왁스의 합성법을 적용하였다[28]. 압출기가 장착된 열분해 반응기를 490 °C로 예열한 후 저밀도폴리에틸렌(LDPE 963) 2 kg을 넣고 1 h 동안 열분해 반응을 진행하였다. 제조된 왁스의 점도가 600 cps가 되었을 때 온도를 155 °C까지 낮추었다. 냉각된 열분해 폴리에틸렌 왁스를 압출기를 통해 연속적으로 5 L 반응기로 이동하고 이때 반응기는 155 °C 질소 분위기를 유지하였다. 개시제로 DCP를 왁스 대비 0.6 wt% 함량으로 정량 펌프를 통해 투입하였다. 극성 단량체인 아크릴산은 왁스 대비 5 wt%의 함량으로 별도의 정량펌프로 투입하면서 그래프트 반응을 진행시켜 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스를 합성하였다. 그래프트 반응시간은 60 min으로 고정하였고, 아크릴산 주입 시간을 60 min으로 고정하였다. 반응 부산물을 제거하기 위하여 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스 100 g을 자일렌 300 g에 넣어 120 °C에서 용해시켰다. 이후 80 °C로 냉각한 후 메탄올 300 mL를 천천히 적가하며 교반하여 그래프트 왁스를 침전시키고 이를 진공 여과하였다. 정제과정을 2회 거친 후 정제된 왁스를 70 °C에서 1일간 건조하였다.

2.3. 폴리아미드/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스/유리섬유 복합재료 제조

혼합공정은 기계식 교반형 혼합 전용 장비(Super Mixer; Shinhwa)를 사용하였다. 혼합 장비에 Nylon 6 또는 Nylon 6,6를 각각 14 kg을 투입하였고, 유리섬유는 각각 6 kg을 투입하였다. 여기에 합성된 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스를 전체 중량 대비 1 wt% 투입하고 800 rpm으로 5 min 동안 혼합하였다. 혼합 이전에 Nylon 6 및 Nylon 6,6은 약 120 °C로 8 h, 유리섬유는 약 90 °C에서 8 h 진공 건조 후 사용하였다. 혼합 완료 후 직경 30 mm, L/D 40의 이축 압출기(twin screw extruder) TEK-45 (SM Engineering)를 사용하여 245 °C(Nylon 6 복합재료) 또는 270 °C (Nylon 6,6 복합재료)에서 screw 분당 회전수(rpm)는 450, 25 kg/h 및 73% loading으로 압출하였다. 압출된 폴리아미드/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스/유리섬유 복합재료는 시편 사출기 IDE 75EN을 이용하여 노즐온도 250 °C (Nylon 6 복합재료) 또는 275 °C (Nylon 6,6 복합재료)에서 온도 60 °C 시편 금형에 동일한 조건으로 사출 후 상온(약 25 °C)에서 자연 냉각하여 시편을 제작하였다. 사출된 시편은 48 h 동안 숙성(aging) 후 용융 흐름성 및 기계적 물성 분석을 하였다. 또한 중합법에 의해 합성된 AC[®] 540A 왁스도 상기의 제조방법과 동일하게 적용하여 시편을 제작하였다.

2.4. 물성 측정 및 분석

아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스의 그래프트율은 산가와 동일한 특성을 나타내므로 아크릴산 그래프트 왁스 적용분야에서 널리 적용되는 산가 측정법을 이용하여 산가를 측정하고 이를 그래프트 변성의 척도로 사용하였다[29]. 아크릴산 변성 왁스의 연화점을 측정하기 위하여 환구법을 이용하였다. 두 개의 링에 아크릴산 변성 왁스 2.5 g을 넣고 굳힌 후 링 거치대에 체결하고 체결된 링에 볼 및 볼 고정기를 체결하였다. 글리세린 용기에 링 거치대를 설치해 일정 속도로 승온시키면서 왁스가 링 거치대 아래에 도달할 때의 온도를 측정하여 시료의 연화점을 측정하였다. 아크릴산 변성 왁스의 점도를 측정하기 위해 Brookfield사의 Thermosel HT-220A-DP을 이용하여 왁스를 140 °C에서 용융시켰다. 이후 점도계(Brookfield, Brookfield analog viscometer model LVT)로 온도 39.900 ± 0.001 °C에서 점도를 측정하였다. 점도 측정에는 No.31 스피ndl을 이용하였고, 회전수는 30 rpm으로

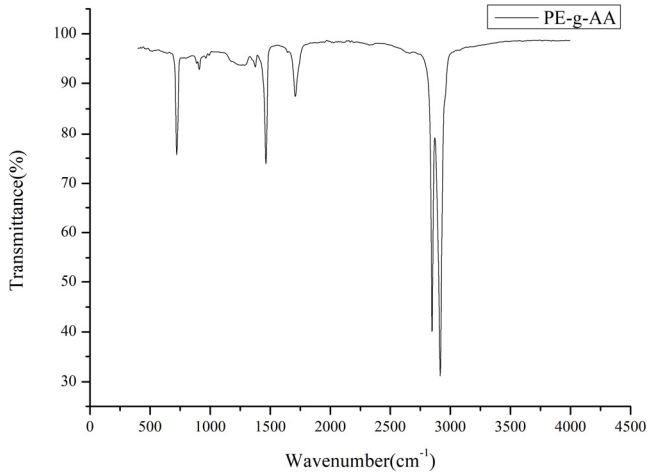


Figure 1. FT-IR spectrum of acrylic acid-modified polyethylene wax.

하였다. FT-IR 적외선 분광 분석은 Thermo Scientific사의 iD5 ATR을 사용하여 600~4,000 cm^{-1} 에서 분석하였다. 유리전이온도 및 용융온도 등의 열적 분석은 TA Instruments사의 TGA/DSC1 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 사용하여 질소분위기에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1차 스캔하여 열이력을 제거하고 동일 온도범위에서 다시 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 2차 스캔하여 측정하였다.

고분자 복합재료의 용융 흐름 지수(melt flow index)는 ASTM D1238에 따라 온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하중 2.16 kg으로 melt index tester (Extrusion Plastometer, Toyoseiki)로 측정하였다. 인장강도(tensile strength)는 ASTM D638 규격에 따라 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 만능 인장시험기(UTM, Instron)로 측정하였으며, 시편에 대한 인장속도는 5 mm/min로 하였다. 굴곡강도(flexural strength)는 ASTM D790 규격에 따라 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 만능 인장시험기로 측정하였고, span 50 mm, 하중속도 4 mm/min을 적용하였으며, 시편의 항복점에서의 하중으로부터 계산하였다. 충격강도(impact strength)는 ASTM D256 규격에 따라 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 아이조드(Izod)형 충격시험 장비(impact tester, Toyoseiki)를 이용하여 측정하였으며, 60 kg의 충격하중을 적용하였다. 나노복합재료의 파단에 대한 형태학적 분석을 위해 앞서 언급한 충격강도 시험 시편 파단면의 모폴로지 분석을 low voltage field emission scanning electron microscope (FE-SEM, 저전압형 장방출 주사 전자현미경) Merlin Compact (Zeiss)으로 분석하였으며, 시료에 탄소 페이스트 코팅을 하여 15 kV의 가속전압을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스 합성

연속반응으로 합성된 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스의 산가는 40.74 \pm 0.21 mg KOH/g, 연화점은 103.9 $^{\circ}\text{C}$, 점도는 490 cps를 나타내었다. 이러한 기본 물성은 비교분석대상인 중합공정으로 합성된 Honeywell사의 AC[®] 540A 왁스의 물성[30]과 전반적으로 유사한 특성을 나타냄을 확인하였다.

아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스의 적외선 분광분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. 721 cm^{-1} 범위에서 결정형 알케인의 대표적인 왁스 피크, 1,464 cm^{-1} 범위의 -CH- 진동 피크, 2,848 cm^{-1} 및 2,915 cm^{-1} 의 탄화수소 흡수피크를 확인하였다[31]. 또한 1,708 cm^{-1} 범위에서는 매

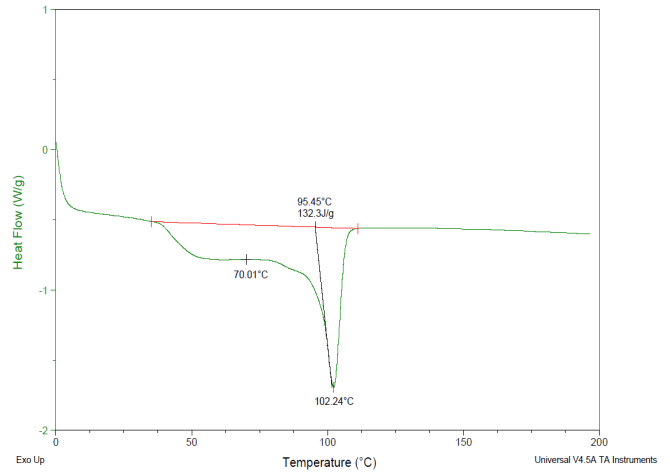


Figure 2. DSC thermogram of acrylic acid-modified polyethylene wax.

우 선명하게 나타나는 카르복실산 그룹의 카르보닐 C=O 신축운동 피크를 확인할 수 있었다. 따라서 저밀도 폴리에틸렌의 열분해/그래프트 연속반응에 의한 아크릴산 단량체의 중합이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다.

DSC 열 분석에 의한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 중합공정으로 합성된 Honeywell사의 AC[®] 540A 왁스의 열적 특성[30]과 비교해보면 유리전이온도는 4.46 $^{\circ}\text{C}$ 더 낮고 용융온도는 0.16 $^{\circ}\text{C}$ 더 낮아 유사한 열적 특성을 나타내면서 가공에 유리한 결과를 나타내었다.

3.2. 폴리아미드/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스/유리섬유 복합재료의 물성

아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 폴리아미드/유리섬유 복합재료의 물성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 용융흐름지수, 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도를 조사하였다. 컴파운딩에 의해 제조된 복합재료 시편은 가공 도중의 기계적 응력에 의한 분자 재배열, 분자 사슬의 팽배치 및 고압 압출응력에 의한 결정형 치밀화에 의한 결정도 증가 등에 의해 물성향상에 유리한 것으로 알려져 있다[32]. 흐름성 및 기계적 물성을 고려하였을 때 최적의 첨가제 함량은 기본 수지, 유리섬유 함량 및 공정 조건에 따라 결정된다. 일반적으로 극성 첨가제는 고분자 소성 상태에서 매트릭스 수지 표면에 용해되거나 강하게 결합된다. 이로 인해 팽창으로 인한 연화 온도의 감소, 용융점도의 감소 및 고분자 입자간 마찰감쇄 등의 효과가 나타날 수 있다[33].

Nylon 6/유리섬유, Nylon 6/유리섬유/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스, Nylon 6/유리섬유/Honeywell사 AC[®] 540A 등 서로 다른 복합재료의 기계적 물성 변화를 Table 1 및 Figure 3에 나타내었다. 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 첨가된 복합재료는 Nylon 6/유리섬유 복합재료에 비해 인장강도 및 충격강도는 크게 증가하는 반면 굴곡강도 및 굴곡탄성률은 소폭 감소하였다. 이는 유연성이 우수한 폴리에틸렌 기반의 첨가제를 사용한 결과 기계적 물성 중에서 굴곡강도에 관련된 물성이 감소한 것이라고 판단되었다. 이러한 현상은 Honeywell사 AC[®] 540A을 적용한 복합재료 시편에서도 동일하게 나타났으나 인장강도 및 충격강도 상승폭은 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 첨가된 시편이 AC[®] 540A 첨가 시편 대비 더 우수한 특성을 나타내었다. 반면 굴곡강도 및 굴곡탄성률은 AC[®] 540A 대비 감소되는 정도가 더 크게 나타났다. 반면 충격강도에서는 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 첨가된 시편이 훨씬 우수한 특성을 나타내었다.

Table 1. Mechanical Properties of Various Nylon 6/glass-fiber Composites

	Unit	Nylon 6/GF ^(a)	m-Nylon 6/GF ^(b)	H-Nylon 6/GF ^(c)
Melt flow index	g/10 min (230 °C/2.16 kg)	3.63	2.54	2.62
Ash content (GF)	%	31.04	30.15	30.95
Tensile strength	Mpa (5 mm/min)	163.16	177.71 [+ 8.91%]	175.12 [+ 7.33%]
Flexural strength	Mpa (4 mm/min)	282.86	278.50 [- 1.55%]	279.87 [- 1.06%]
Flexural modulus	Mpa (4 mm/min)	9,083	9,006 [- 0.85%]	9,054 [- 0.32%]
Izod impact strength	kgfcm ² /cm ²	17.1	20.4 [+ 19.30%]	19.9 [+ 16.37%]

^(a) Nylon 6 and glass-fiber composite, ^(b) (a) and acrylic acid-modified polyethylene wax composite, ^(c) (a) and AC[®] 540A (Honeywell) composite

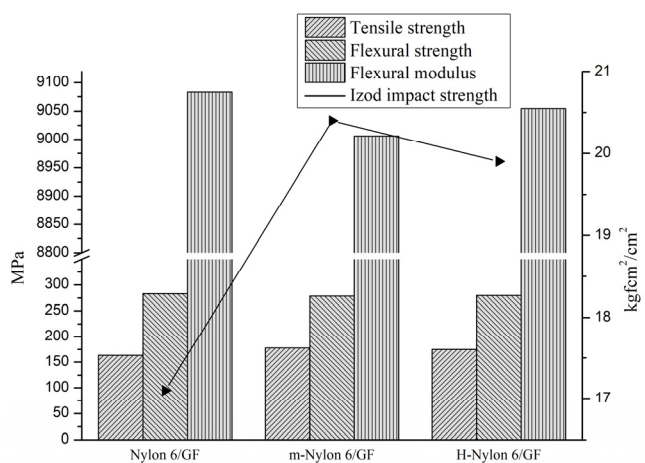


Figure 3. Comparison of various mechanical properties of Nylon 6/GF, m-Nylon 6/GF, and H-Nylon 6/GF composites.

폴리아미드 결정의 형성은 최대 수소결합이 가능한 사슬 방향과 수소결합에 의한 사슬 간의 방향으로 접힌 고분자 사슬(folded polymer chain)이 정렬하여 단 분자 두께의 판상(sheet)을 형성하고 이 판상들이 쌓여서 결정(crystallite)으로 성장함으로써 이루어진다[34,35]. 결정 생성 초기에는 띠(ribbon) 형태로 성장해서 직경 50 μm 정도의 구형 입자(spherulite)를 형성하기[36] 때문에 불규칙적이거나 수소결합을 갖는 무정형 영역에 의해 연결된 녹는점이 높고 단단하며 견고한 결정 단위로 구성된다[37].

폴리아미드의 특성 중 하나는 흡습성이다. 이는 소재의 기계적 물성을 감소시키는 반면 연성을 증가시킨다[38]. 이는 폴리아미드의 주사슬 내에 친수성이 강한 amide group이 수분을 흡수하여 물 분자간의 미끄러짐을 용이하게 하여 물 분자가 폴리아미드 복합소재 내에서 가소제(plasticizer)의 역할을 하기 때문이다[39]. 고분자의 흡수는 amide-amide 수소 결합이 amide-water 수소 결합으로 치환됨으로써 이루어지고 전체 amide group의 농도에 많은 영향을 받는다. 수분이 폴리아미드 복합소재의 기계적 강도를 감소시키는 역할을 하지만 취성의 감소로 인해 연성은 증가시킨다. 이와 같은 수분에 의한 연성 특성을 이용하여 타 부품과의 조립 가공시 취성에 의한 파괴를 방지하는 용도로 응용하기도 한다.

본 연구에서 유리섬유 강화 폴리아미드 복합소재에 첨가제로 사용

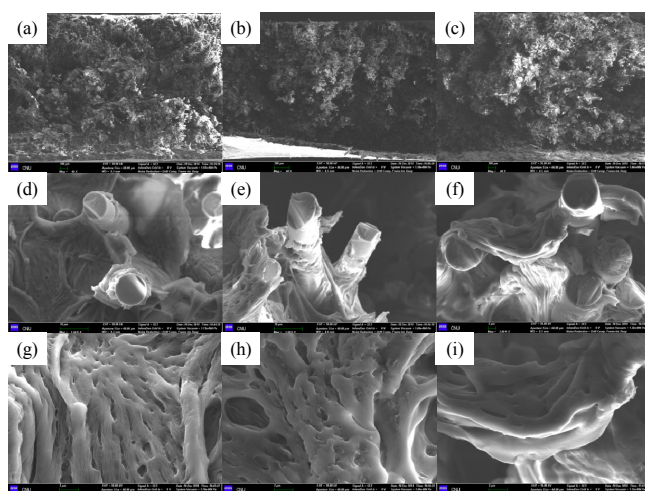


Figure 4. SEM micrographs of fracture surface of (a), (d), (g) Nylon 6/GF; (b), (e), (h) H-Nylon 6/GF; (c), (f), (i) m-Nylon 6/GF composites.

된 저분자량의 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스는 상기의 내용들과 비교했을 때 비슷한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 즉, 폴리에틸렌 왁스 내에 그래프트된 아크릴산의 카르복실 관능기에 의해 폴리아미드의 알킬 아마이드 그룹과 수소결합을 형성하게 되고, 이는 폴리아미드의 amide-amide 수소결합이 왁스의 아크릴산 관능기에 의해 amide-carboxyl 수소결합으로 치환될 수 있다고 판단된다. 그런데 이러한 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스는 탄화수소 골격의 주사슬 및 카르복실 관능기를 포함하고 있기 때문에 유리섬유와의 상용성도 개선된다. 따라서 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스를 사용하는 경우 매트릭스-섬유 계면 간 응력전달능력(stress transfer capability)의 저하현상이[40] 발생하지 않을 것으로 판단된다. 매트릭스와 섬유의 접착력 강화로 인해 매트릭스는 적용된 하중을 효율적으로 인접한 섬유에 분배할 수 있게 되고, 형태학적 관점에서 살펴보면 섬유 파단은 더 발생하지만 매트릭스의 파괴변형은 감소한다고 알려져 있다[41].

Figure 4에 파단된 충격시편의 단면을 SEM으로 조사한 결과를 나타내었다. Figure 4에서 (a), (d), (g)는 Nylon 6/유리섬유 복합재료 파단면을 나타내고, (b), (e), (h)는 AC[®] 540A가 적용된 Nylon 6/유리섬유 복합재료 파단면을 나타내고, (c), (f), (i)는 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 첨가된 Nylon 6/유리섬유 복합재료 파단면을 나타낸다.

Table 2. Mechanical Properties of Various Nylon 6,6/glass-fiber Composites

	Unit	Nylon 6,6/GF ^(a)	m-Nylon 6,6/GF ^(b)
Melt flow index	g/10 min (230 °C/2.16 kg)	3.32	2.31
Ash content (GF)	%	31.04	30.15
Tensile strength	MPa (5 mm/min)	206.23	197.20 [- 4.38%]
Flexural strength	MPa (4 mm/min)	293.22	284.59 [- 4.48%]
Flexural modulus	MPa (4 mm/min)	9,552	9,125 [- 4.47%]
Izod impact strength	Kgfc ² /cm ²	10.1	13.4 [+ 32.67%]

(a) Nylon 6,6 and glass-fiber composite

(b) (a) and acrylic acid-modified polyethylene wax composite

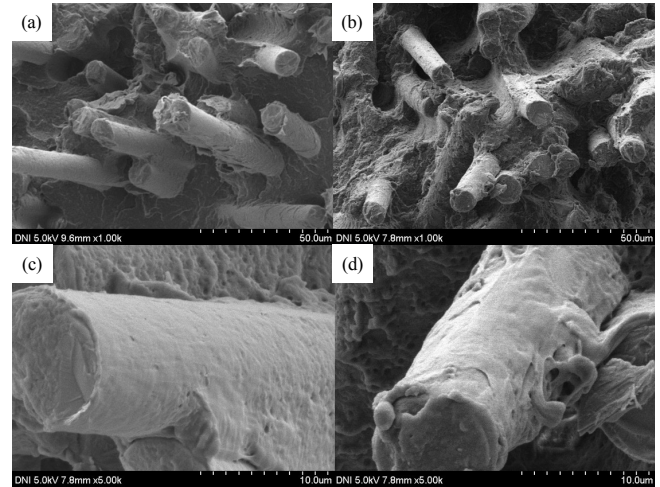


Figure 6. SEM micrographs of fracture surface of (a), (c) Nylon 6,6/GF; (b), (d) m-Nylon 6,6/GF composites.

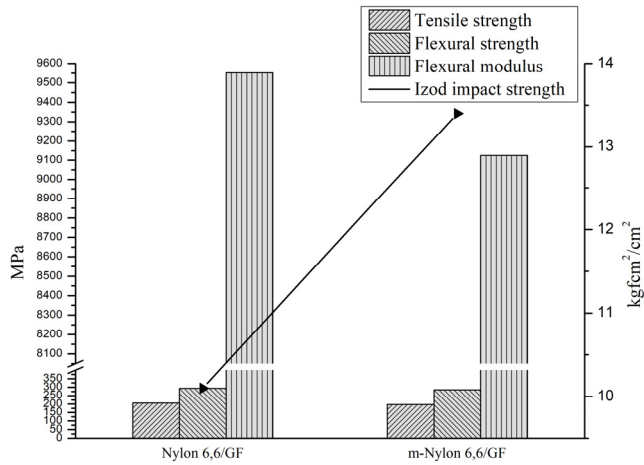


Figure 5. Comparison of various mechanical properties of Nylon 6,6/GF and m-Nylon 6,6/GF composites.

또한 (a)~(c)는 파단면 전체를 동일 낮은 배율로 나타낸 것이고, (d)~(f)는 유리섬유 파단 형태 및 매트릭스와의 결합 상태를 나타낸 것이고, (g)~(i)는 매트릭스의 파괴변형을 나타낸 것이다. 결과적으로 그림 (a)~(c)에서는 (a) < (b) < (c)의 순서로 충격파괴에 의해 형성된 파단면의 표면적이 증가하였다. 충격 파단면의 표면적이 증가한다는 것은 파단이 발생할 때까지 고분자 매트릭스 및 보강재 섬유와의 계면에서 변형이 많이 진행되었다는 것을 의미한다. 이는 응력이 고분자 매트릭스에서 보강재 섬유까지 중간에 끊임없이 연속적으로 전달되어 crack의 경로가 2차원 평면 보다는 훨씬 더 3차원적으로 형성된다는 의미로서, 매트릭스-섬유 계면 간 응력전달능력이 향상되었음을 나타내는 것이다. 그림 (d)~(f) 중 (d)에서는 유리섬유의 파단면에서 (e) 및 (f)의 경우와는 다르게 섬유 중간이 파단된 것이 아니라 유리섬유 끝부분이 매끈하게 빠져나온 것을 확인할 수 있었다. 이는 매트릭스와 섬유의 접착력 약화로 인해 매트릭스는 적용된 하중을 효율적으로 인접한 섬유에 전달할 수 없게 되고, 형태학적 관점에서 보면 섬유 파단은 덜 발생하고 매트릭스 파괴변형은 증가한 것을 확인할 수 있었다[41]. 또한 섬유 표면에 부착되어 있는 고분자 매트릭스의 형태가

(e)보다 (f)에서 더욱 응력을 견딘 형태로 나타났다. 이는 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 폴리아미드/유리섬유 복합재료의 상용화제로서 효과적인 역할을 하고 있는 것이라고 판단된다.

Nylon 6,6/유리섬유 및 Nylon 6,6/유리섬유/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스 복합재료의 기계적 물성 변화를 Table 2 및 Figure 5에 나타내었다. Nylon 6,6/유리섬유/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스 복합재료의 경우 충격강도는 크게 증가하는 반면 인장강도 및 굴곡강도는 소폭 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Table 1의 Nylon 6/유리섬유/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스 복합재료의 충격강도 향상보다도 한층 더 크게 효과가 나타난 것임을 알 수 있었다. 이는 이미 보고된 바 있는[42] 고충격용 폴리스타이렌(high impact polystyrene; HIPS) 복합재료의 기계적 물성 관련 연구 등에서와 같이 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 복합재료의 Nylon 6,6 매트릭스 내에서 가소제 역할을 함에 따라, 취성을 감소시키고 연성을 증가시키게 되어 일부 기계적 물성의 감소가 수반되기는 하지만 매우 큰 폭의 충격물성 상승을 유도할 수 있음을 나타낸다.

Figure 6에 파단된 충격시편의 단면을 SEM으로 조사한 결과를 나타내었다. Figure 6에서 (a), (c)는 Nylon 6,6/유리섬유 복합재료 파단면을 나타내고, (b), (d)는 Nylon 6,6/유리섬유/아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스 복합재료 파단면을 나타낸다. Figure 6의 결과도 대체적으로 Figure 4의 결과와 유사한 특성을 나타내었다. 그림 (a)에서보다는 (b)에서 고분자 매트릭스의 충격에 의한 파단면 3차원 면적이 증가한 것과 그림 (a)에서 유리섬유 표면이 더욱 많이 노출되어 있는 결과에 기초하여 매트릭스-섬유 계면 간 응력전달능력의 향상에 의해 (b) 시편에 인가된 응력이 고분자 매트릭스에서 섬유로 고르게 분배되어 crack의 경로가 다차원으로 형성되었음을 확인하였다. 그림 (c) 및 (d)에 나타난 고배율 사진에서도 Figure 4에서와 마찬가지로 섬유 표면에 부착되어 있는 고분자 매트릭스의 형태가 그림 (c)보다는 (d)에서 더 응력을 견딘 형태임이 관찰되었다. 이는 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 Nylon 6,6/유리섬유 복합재료의 계면에서 아크릴산 관능기에 의해 amide-carboxyl 수소결합으로 치환되고 유리섬유와의 상용성도 개선되어 충격계질제와 같은 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 열분해 반응을 통해 제조되는 비극성 폴리에틸렌 왁스에 대해 열분해 반응과 함께 연속적으로 극성 아크릴산 단량체를 그래프트 반응시켜 극성개질의 효율을 향상시킨 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스를 합성하여, 이를 폴리아미드 매트릭스와 무기충진제인 유리섬유의 고분자 복합재료에 적용하여 폴리아미드 기반 고분자 복합재료의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

열분해 및 그래프트 연속반응에 의해 합성된 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스에 의해 Nylon 6/유리섬유 복합재료의 인장강도 및 충격강도가 크게 향상되는 것을 확인하였다. 또한 중합공정으로 합성된 Honeywell사의 AC[®] 540A 변성 왁스를 적용한 Nylon 6/유리섬유 복합재료의 기계적 물성 수치와 유사한 물성을 나타내어 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스가 Nylon 6/유리섬유 복합재료의 상용화제로서 효과적인 역할을 하는 것을 확인하였다. 또한 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스는 Nylon 6,6/유리섬유 복합재료의 충격강도를 대폭 향상시키는 것을 확인하였다. 본 연구에서 사용한 유리섬유 조성 30 wt%를 기준으로 보면 Nylon 6,6/유리섬유 복합재료의 충격강도 개선 목적의 첨가제로서 현재까지 보고된 내용[19] 중 가장 높은 상승폭을 나타내었다. 따라서 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스는 Nylon 6,6/유리섬유 복합재료의 충격개질제로서 매우 효과적임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력관산업육성사업(과제번호: R0005753)으로 수행된 연구결과로 이에 감사드립니다.

References

1. J. Kim, S. Hwang, Y. S. Hong, W. Huh, and S. Lee, Real-time XRD analysis of polystyrene/clay nanocomposites by in-situ polymerization, *Polymer (Korea)*, **29**, 87-90 (2005).
2. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185-1189 (1993).
3. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid, *J. Polym. Sci. A*, **31**, 2493-2498 (1993).
4. C. Saujanya and S. Radhakrishnan, Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite, *Polymer*, **42**, 6723-6731 (2001).
5. Y. T. Lee, Preparation of specialty organic-inorganic materials by sol-gel process, *Polym. Sci. Technol.*, **4**, 444-451 (1993).
6. H. Zou, S. Wu, and J. Shen, Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.*, **108**, 3893-3957 (2008).
7. C. C. Park, C. K. Kim, E. Y. Kim, H. D. Kim, and B. K. Kim, Viscoelastic properties of SAN/PPTA, SAN/Kevlar, and SAN/carbon fiber reinforced composites, *Polymer (Korea)*, **13**, 76-82 (1989).
8. B. Shin, J. Jeun, H. Kim, and P. Kang, Thermal behavior and abrasion properties of glass fiber reinforced Nylon 12 crosslinked by electron beam irradiation, *Polymer (Korea)*, **35**, 30-34 (2011).
9. D. W. Chung and S. C. Kang, Study on the frictional properties of nylons synthesized by varying catalyst content, *Polymer (Korea)*,

- 29**, 14-18 (2005).
10. S. C. Kang and D. W. Chung, The study on the improvement of friction properties of graphite/Nylon composite by oil-impregnation, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **19**, 114-122 (2002).
11. C. Pinto and L. G. Andrade e Silva, Study of ionizing radiation on the properties of polyamide 6 with fiberglass reinforcement, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1708-1710 (2007).
12. W. P. Ferro and L. G. Andrade e Silva, Ionizing radiation effect studies on polyamide 6.6 properties, *Radiat. Phys. Chem.*, **71**, 269-271 (2004).
13. O. Monticelli, Z. Musina, F. Ghigliotti, S. Russo, and V. Causin, On polyamide 6-montmorillonite nanocomposites obtained by in-situ polymerization, *e-Polymers*, **7**(1), 124 (2007).
14. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179-1184 (1993).
15. S. H. Wu, F. Y. Wang, C. C. M. Ma, W. C. Chang, C. T. Kuo, H. C. Kuan, and W. J. Chen, Mechanical thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites, *Mater. Lett.*, **49**, 327-333 (2001).
16. P. Uribe-Arocha, C. Mehler, J. E. Puskas, and V. Altstadt, Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection-molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites, *Polymer*, **44**, 2441-2446 (2003).
17. T. Kashiwagi, R. H. Harris Jr., X. Zhang, R. M. Briber, B. H. Cipriano, S. R. Raghavan, W. H. Awad, and J. R. Shields, Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites, *Polymer*, **45**, 881-891 (2004).
18. B. Mu, Q. Wang, T. Wang, H. Wang, and L. Jian, The friction and wear properties of clay filled PA 66, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 203-209 (2008).
19. J. Y. Lee and K. J. Kim, Overview of polyamide resins and composites: A review, *Elastomers Compos.*, **51**, 317-341 (2016).
20. A. A. Marek, J. Zawadiak, T. Piotrowski, and B. Hefczyc, A new efficient method for the processing of post-consumer polypropylene and other polyolefin wastes into polar waxes, *Waste Manag.*, **46**, 62-67 (2015).
21. S. W. Yu, J. S. Choi, and J. S. Na, A study on synthesis and hydrolysis of the maleated polyethylene wax, *Clean Technol.*, **19**, 393-400 (2013).
22. S. W. Yu, J. S. Choi, and J. S. Na, Effect of solvent on the grafting polymerization of polyethylene wax with maleic anhydride, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **23**, 48-57 (2014).
23. Y. Jia and L. Zhang, A process for preparing polyethylene wax microspheres and optimization of their dissolution precipitation by response surface methodology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1476-1483 (2013).
24. M. W. Jung, S. C. Kim, and E. Y. Yu, Pyrolysis and catalytic decomposition over HZSM-5 for recycle of the waste plastics, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **23**, 1537-1545 (2001).
25. G. Liang, J. Xu, S. Bao, and W. Xu, Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3974-3980 (2004).
26. B. R. Choi and Y. J. Park, Studies on oxidation modification of polyethylene wax, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 837-843 (1997).
27. G. Moad, The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive

- extrusion, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81-142 (1999).
28. J. Kim, J. Song, M. Im, J. Park, H. Kim, and H. I. Kim, Preparation of acrylic acid-modified polyethylene wax by sequential reaction of pyrolysis and grafting, *Polymer (Korea)*, **42**, 466-469 (2018).
 29. N. G. Gaylord and R. Mehta, Role of homopolymerization in the peroxide catalyzed reaction of maleic anhydride and polyethylene in the absence of solvent, *J. Polym. Sci. C (Polym. Lett.)*, **20**, 481-486 (1982).
 30. <https://www.additives-honeywell.com/performance-additives/tds/?pid=1409>.
 31. R. Snyder, M. Maroncelli, H. L. Strauss, and V. Hallmark, Temperature and phase behavior of infrared intensities: The poly(methylene) chain, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5623-5630 (1986).
 32. G. C. Kim, High Density Polyethylene, *Polym. Sci. Technol.*, **4**, 12-22 (1993).
 33. R. Wolf and B. L. Kaul, *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes. Volume 1, Plastics, Additives*, 527-580, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2016).
 34. C. De Rosa and F. Auriemma, *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*, 185-295, John Wiley & Sons, NY, USA (2013).
 35. H. Mitomo, Correspondence of lamellar thickness to melting point of nylon-6,6 single crystal, *Polymer*, **29**, 1635-1642 (1988).
 36. H. Mimoto, Estimation of lamellar thickness of nylon 66 single crystal by hydrolysis and gel permeation chromatography, *J. Polym. Sci. B*, **26**, 467-472 (1988).
 37. B. B. Burnett and W. F. McDevit, Kinetics of spherulite growth in high polymers, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1101-1105 (1957).
 38. S. M. Kim and K. J. Kim, Effects of moisture and temperature on recrystallization and mechanical property improvement of PA 66/GF composite, *Polymer (Korea)*, **39**, 880-888 (2015).
 39. M. T. Hahn, R. W. Hertzberg, J. A. Manson, and L. H. Sperling, The influence of temperature and absorbed water on the fatigue crack propagation in nylon 66, *Polymer*, **27**, 1885-1888 (1986).
 40. J. L. Thomason, The influence of fibre length, diameter and concentration on the impact performance of long glass-fibre reinforced polyamide 6,6, *Composites A*, **40**, 114-124 (2009).
 41. N. M. M. Abd. Rahman, A. Hassan, and R. Yahya, Plasticisation effect on thermal, dynamic mechanical and tensile properties of injection-moulded glass-fibre/polyamide 6,6, *J. Sci. Technol.*, **3**, 47-66 (2011).
 42. H. G. Jeoung, J. S. Park, D. S. Jang, and S. J. Lee, Effect of solvent content on morphology and rubber particle size distribution of high impact polystyrene, *Polymer (Korea)*, **26**, 307-315 (2002).