

온도와 나노 첨가제 함량이 나노복합소재의 흡습거동에 미치는 영향

이평찬[†] · 하진욱 · 김수영 · 엄찬혁 · 김상훈 · 정선경 · 신동혁^{***} · 정우석^{*}

자동차부품연구원 경량화소재연구센터, ^{*}(주)우성케미칼 R&D센터, ^{**}한국기술교육대 응용화학공학과
(2019년 3월 7일 접수, 2019년 4월 2일 수정, 2019년 4월 2일 채택)

Effects of Temperature and Nano-filler Content on Water Uptake in Nanocomposites

Pyoung-Chan Lee[†], Jin Uk Ha, Su Young Kim, Chanhyeok Um, Sang Hoon Kim, Sun Kyoung Jeoung, Donghyeok Shin^{***}, and Wooseok Jung^{*}

Lightweight Material R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

^{*}R&D Center, Woo-Sung Chemical Co., Ltd., Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

^{**}Department of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan-si, Chungnam 31253, Korea

(Received March 7, 2019; Revised April 2, 2019; Accepted April 2, 2019)

초록: 본 연구에서는 흡습 분위기 온도에 따른 폴리아미드 6(PA6) 기반의 나노복합소재의 흡습 특성을 연구하였다. 나노복합소재의 수분 흡습의 초기 거동은 시간의 제곱근에 선형적으로 비례한다는 것을 확인하였다. 나노복합소재의 흡습 거동을 연구한 결과, MMT 함량이 증가할수록, 흡습 분위기 온도가 감소할수록 확산계수가 감소하는 경향을 보였다. 확산계수에 미치는 영향은 MMT 함량보다 흡습 분위기 온도가 더 크다는 것을 확인하였다. 또한 MMT 함량이 증가할수록 저장탄성률이 증가하였으며, 이는 고온 하에서 수분에 의한 복합소재의 이완현상을 감소시키는 역할을 하였다.

Abstract: In this study, water absorption behavior of metal-feeling composite based on polyamide 6 and polyamide 6/montmorillonite (MMT) was investigated under various humidity conditions. The initial behavior of water absorption of the nanocomposites was linearly proportional to the square root of time. As a result, the diffusion coefficient decreased with increasing MMT contents and decreasing the condition temperature. It was confirmed that the water absorption temperature played more significant role than MMT content for the diffusion coefficient. Furthermore, as MMT content increased, storage modulus was increased. This reduced humidity-induced relaxation of nanocomposite at the high temperature.

Keywords: water absorption, polyamide, nanocomposite, montmorillonite, diffusion coefficient.

서 론

대표적인 엔지니어링 플라스틱 중 하나인 폴리아미드 (polyamide, PA)는 다양한 산업 분야에 활용되고 있다. PA는 합성 원료인 단분자에 따라 다양한 형태가 있으며, 그 중 PA6는 우수한 기계적 특성 및 내환경 특성으로 인해 자동차 산업에서 그 사용량이 증가하고 있는 추세이다.¹⁻⁵

대부분의 고분자는 대기 중의 수분을 흡수하는 특성으로 인해 기계적 물성에 큰 영향을 받는다.^{4,6} 특히, 극성의 관능

기를 보유한 고분자는 수분 흡습률이 높으며, 분자 구조에 친수성의 아미드기를 가지고 있는 PA6의 경우 수분에 취약한 것으로 알려져 있다.^{4,5} 이렇게 수분에 민감한 특성을 개선하기 위해서 다양한 연구가 진행되고 있다. 그 중 대표적인 연구 사례를 들자면, 첫 번째로는 PA와 비극성의 고분자와의 혼합을 통해 수분 흡수율을 감소시키는 연구이다.⁷ 비극성 고분자로는 대부분 폴리올레핀계 고분자가 사용된다. 이 경우, PA 대비 기계적 특성이 떨어지는 폴리올레핀계 고분자를 사용하기 때문에 물성 감소가 일어나게 된다. 두 번째로는 판상형 나노첨가제를 혼합한 복합소재 개발이다.^{4,5,8} 고분자의 배리어 특성은 물 분자의 확산 경로를 변경하기에 충분한 중첩비를 갖는 무기계 판상형 첨가제를 혼합함으로써 변경될 수 있다.⁹ 또한 나노복합소재는 기계적, 열적 특성을 비롯한 물성을 향

[†]To whom correspondence should be addressed.
pclee@katech.re.kr, ORCID[®]0000-0002-3725-0412
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

상시킬 수 있으며, 나노 크기의 필러 입자를 소량 적용하여 일반 복합소재 대비 나노복합소재의 밀도가 낮아지는 장점이 있다.¹⁰

지난 연구에서는,⁵ PA6 기반의 메탈감 복합소재의 높은 흡습률을 개선시키기 위해 제조된 나노복합소재의 75 °C 분위기 하에서 흡습 거동을 분석하였다. 본 연구에서는 다양한 흡습 온도 분위기 조건에서의 메탈감 나노복합소재의 흡습 거동을 측정하였으며, 이를 통해 나노첨가제가 수분 흡습에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 수분 흡습에 따른 유연학적 특성을 분석하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 원소재 및 복합소재 배합은 지난 연구와⁵ 동일하게 진행되었다. 효성사의 PA6(R.V 2.7 grade)를 사용하였으며, 메탈릭 안료는 Siberline사(USA)의 알루미늄 페이스트(평균 입자 34 μm)를 (주)우성케미칼을 통해 제공받아 본 연구에 활용하였다. 판상형 나노 첨가제인 montmorillonite(MMT)는 Southern Clay Product사(USA)의 Cloisite 20A(a bis-hydrogenated tallow alkyl dimethyl ammonium bentonite salt; 90% of dry particles having size <13 μm; cation exchange capacity=95 meq/100 g clay)를 사용하였다. 메탈감 나노복합소재 배합은 이축압출기(L/D=40/1)로 배합하였으며, 압출 온도는 280 °C 내외, 스크류 속도는 500 rpm으로 진행하였으며, 알루미늄 페이스트는 1.5 wt%로 배합하였다. MMT는 3, 5, 그리고 7 wt%로 배합하였으며, MMT가 첨가되지 않은 샘플을 Metallic으로 명명하였다.

흡습 거동. 흡습률 측정 역시 지난 연구와⁵ 동일하게 진행되었으며, ASTM D570의 시험 방법을 참조하였다. 준비된 시편은 흡습된 수분을 제거하기 위해 흡습 실험 전에 완전 건조(120 °C, 48시간)하여 건조 중량(W_{dry})을 측정하였다. 그리고 수분 흡습 실험은 45, 60, 그리고 75 °C, 50%RH 조건 하에서 일정시간 방치하였으며, 특정 시간에 시편의 흡습 중량(W_{wet})을 측정하였다. 건조 중량(W_{dry}) 및 흡수 중량을 이용하여 흡습률(M_t)을 식(1)과 같이 계산하였다.^{5,11}

$$M_t = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

특성분석. 수분 흡습에 따른 유연 특성은 DMA(dynamic mechanical analysis, GABO사, EPLEXOR 25N)를 이용하여 측정하였다. 이때에 0에서 200 °C까지 승온속도 2 °C/분, 10 Hz로 측정하였으며, static load(strain) 0.2%, dynamic load (strain) 0.1%로 진행하였다. 샘플은 굴곡강도 측정용 시편을 4.5(W)×3.0(T)×40(L) mm 크기로 절단 후 흡습률 측정 실험과 동일한 조건으로 수분을 흡수시킨 후 평형상태에 도달한

샘플로 측정하였다. 승온 중에 수분증발을 최대한 억제하고자 시편의 표면을 실리콘으로 코팅하였다.^{5,12} 복합소재의 결정화도는 DSC(differential scanning calorimeter, PerkinElmer사)를 통해 분당 승온 속도 10 °C, 질소 분위기 하에서 분석하였다.

결과 및 토론

나노복합소재의 흡습 거동. Figure 1은 시간에 따른 나노복합소재의 무게 변화를 식 (1)에 따라 흡습률로 나타낸 그래프이다. 고분자 수분 흡습 거동에 대한 연구는 확산 지배 방정식인 Fick's 2nd law를 활용하여 다양하게 진행되었다.^{4,6,11,12} 수분 흡습은 확산 계수(D , diffusion coefficient)를 시간의 함수에 따른 소재 내 수분의 누적으로 설명한다. 또한 확산 지배 방정식을 Crank는¹³ 삼각함수를 기반으로 한 단순화된 수학 솔루션을 개발했으며, 두께 h 를 갖는 큰 평판에 대하여 임의의 시간 t 에서 흡수된 물의 양 $M_t(\%)$ 는 식 (2)에 의해 계산될 수 있다.^{5,6}

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2(2n+1)^2 t}{h^2}\right) \quad (2)$$

여기서, M_∞ 는 최대 흡습률(%), D 는 확산 계수($m^2 \text{ min}^{-1}$), h 는 샘플의 두께(m)를 나타낸다.

Figure 1에서 보는 바와 같이, 나노 복합소재의 흡습율은 시간이 증가함에 따라 증가하다가 일정량의 수분을 흡수한 후 평형 상태에 도달하는 것을 확인할 수 있다. 또한 앞선 연구를^{5,6,11-13} 살펴보면, 흡습 초기 단계에서는 시간의 제곱근에 비례한다고 알려져 있으며, Figure 1(d)-(f)에서 보는 바와 같이 본 연구에서도 초기 흡습 거동이 시간의 제곱근에 선형적으로 비례하는 것을 확인할 수 있다. 흡습 분위기 온도의 영향을 살펴보면, 흡습 분위기 온도가 증가할수록 평형 상태에 도달하는 시간이 짧은 것을 알 수 있다. 분위기 온도가 75 °C인 경우 약 20000분이 필요한 반면, 45 °C인 경우 약 80000분이 필요한 것으로 확인되었다.

각 소재의 최대 흡습률을 살펴보면 기본 수치인 PA6의 최대 흡습율이 가장 높은 것으로 나타나며, MMT의 함량이 증가할수록 최대 흡습률이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞선 연구에서 밝혀진 바와 같이 MMT가 나노 복합소재 내부 수분 확산에 대한 장애물로서의 영향이 증가하기 때문이다.^{5,8} 또한 나노 복합소재에서 수분은 PA6의 비결정성 부분과 MMT 내 관능기의 비결정성 부분을 포함하는 총 비결정성 매트릭스에 분포되어 있을 가능성이 있다.⁴ 이로 인해 나노 복합소재 내의 결정 부분과 같은 고정화 영역의 존재도 수분 확산의 장애물로 작용하여 수분 흡습률이 감소

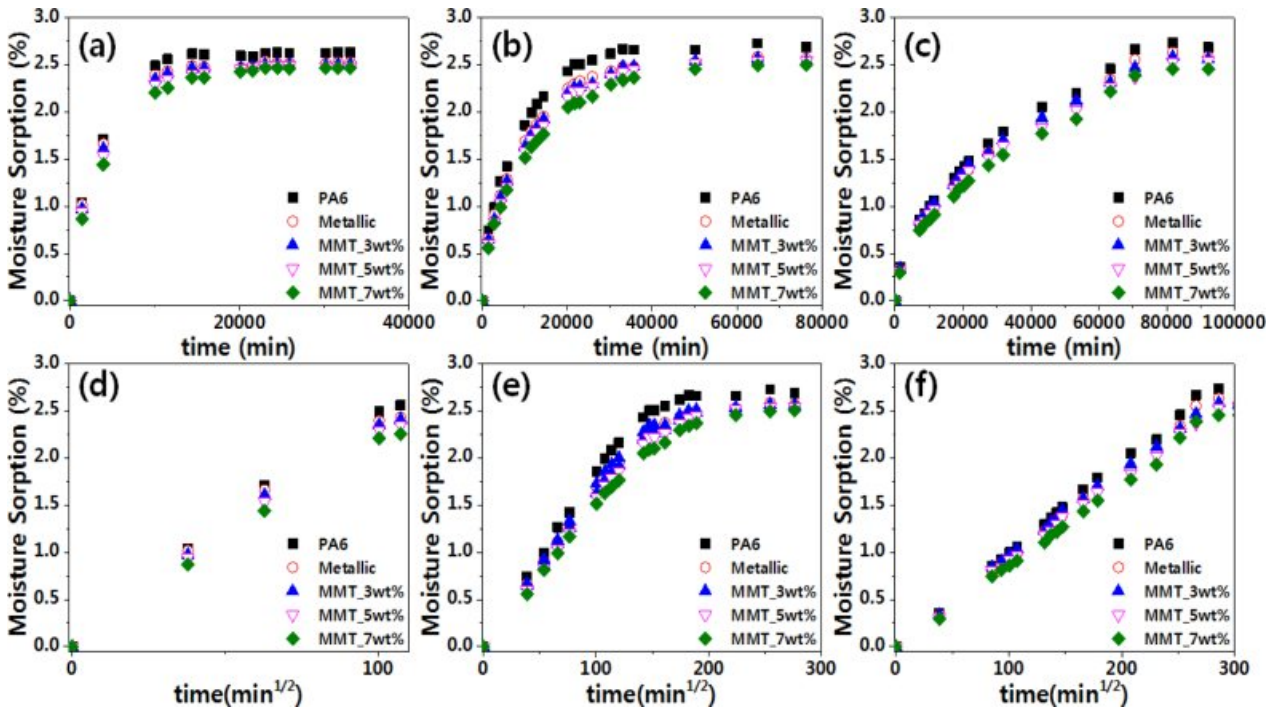


Figure 1. Moisture sorption (M_t) at various MMT contents plotted as function of time: (a) 75 °C; (b) 60 °C; (c) 45 °C; and time^{1/2}; (d) 75 °C; (e) 60 °C; (f) 45 °C.

하는 것으로 판단된다.^{4,8} 고정화 영역이 수분 확산 및 수분 흡습률에 영향을 미친다는 것은 결정화에 영향을 미치는 고분자 매트릭스의 분자량, MMT의 함량, 나노복합소재 배합 조건 등이 수분 흡습에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.⁸ 하지만, 나노첨가제의 함량이 증가할수록 첨가제 내 비결정성 부분도 동시에 증가하기 때문에 나노첨가제의 함량 증가가 수분의 함량 감소를 의미하지는 않는다.⁴ Figure 2는 MMT 함량에 따른 나노복합소재의 녹는점에서의 엔탈피를

나타낸다. Figure 2에서 보는 바와 같이, MMT 첨가로 인해 엔탈피가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 기존 연구와 동일한 경향이며, MMT가 결정 성장 방해 요소로 작용하기 때문이다.⁸ 이러한 MMT 함량이 증가함에 따른 매트릭스의 결정화도 감소와 MMT의 수분 확산 장애물 영향 증가가 복합적으로 수분 흡습에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.

또한 Figure 1(a)-(c)에서 보는 바와 같이 수분 흡습 분위기 온도에 따른 최대 흡습량은 큰 차이를 보이고 있지 않다. 이는 수분을 함유할 수 있는 총 비결정성 부분이 유리전이온도 (77-79 °C) 이하의 흡습 분위기 온도에 따라 큰 변화를 보이지 않기 때문이다.

Figure 1의 각 소재별 흡습 그래프를 식 (2)를 이용하여 curve fitting을 수행함으로써 확산 계수를 도출할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 각 나노복합소재마다 확산지배 방정식에 따라 흡습 거동을 보여주고 있기 때문에 curve fitting 방법의 조정 결정계수(adj. R^2)가 0.97-0.99로 매우 높은 정확도를 보이고 있다. Figure 3은 curve fitting을 통해 도출된 확산 계수를 보여준다. Figure 3에서 보는 바와 같이, MMT 함량이 증가할수록 큰 차이는 아니지만 확산 계수가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 배리어 특성을 갖는 분산된 나노 첨가제의 양이 증가함에 따라 수분 흡습 속도가 감소하기 때문이다.⁴ 또한 흡습 분위기 온도가 증가함에 따라 확산 계수 역시 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 확산 계수에 대한 온도

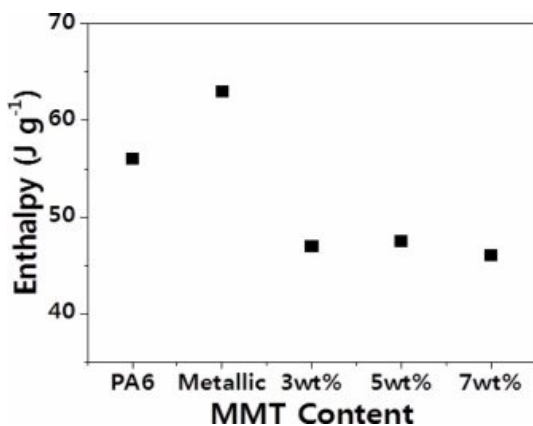


Figure 2. Enthalpies of transitions of nanocomposite plotted as function of MMT contents.

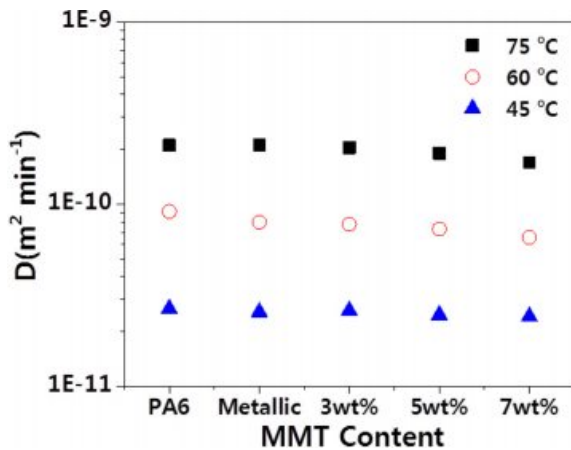


Figure 3. Diffusion coefficients at various temperatures plotted as function of MMT contents.

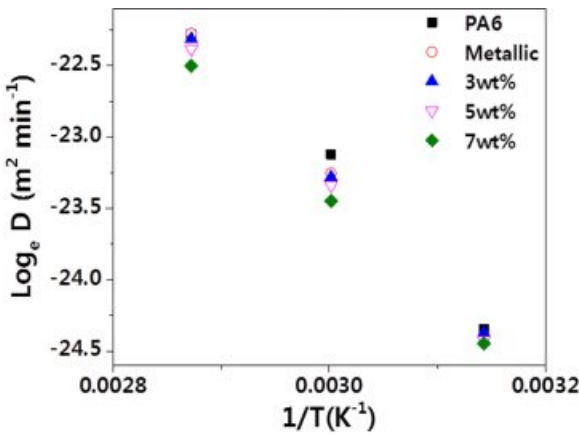


Figure 4. Diffusion coefficients in absorption process complying with Arrhenius equation.

의 영향은 나노 첨가제의 영향보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 복합소재의 수분에 대한 확산 계수는 기본적으로 에너지 활성화 과정으로 해석하며, 확산 계수는 활성화 에너지와 함께 기하급수적인 온도 의존성을 갖는 아레니우스 관계식으로 표현되고 있다.^{4,6}

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

여기서, D_0 는 확산 상수($m^2 \text{ min}^{-1}$), E_a 는 활성화 에너지($J \text{ mol}^{-1}$), R 은 이상기체상수($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 는 절대온도(K)를 나타낸다.

Figure 4는 흡습 분위기 온도에 따른 확산 계수를 아레니우스 식에 따라 나타낸 그래프이다. Figure 4의 그래프를 선형 근사 방법(liner fitting, adj. $R^2=0.99$)을 통해 도출된 기울기로부터 활성화 에너지 및 확산 상수를 구할 수 있으며, 이를 Table 1에 정리하였다. 활성화 에너지는 MMT 함량이 증

Table 1. Activation Energy and the Diffusion Constant of Various MMT Contents According to Arrhenius Equation

Sample	E_a (kJ mol^{-1})	D_0 ($\text{m}^2 \text{ min}^{-1}$)
PA6	63.49	0.744
Metallic	64.89	1.167
MMT_3 wt%	63.26	0.638
MMT_5 wt%	62.73	0.494
MMT_7 wt%	59.80	0.158

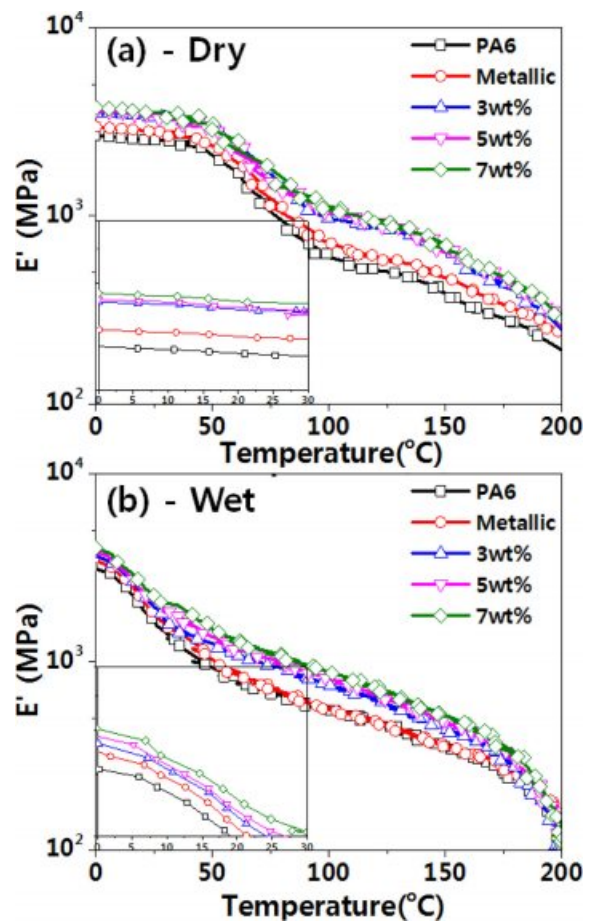


Figure 5. Temperature dependence of storage modulus (E') of dry sample (a); wet sample (b).

가할수록 감소하는 경향을 보이고 있으나, 확산 상수 대비 그 변화가 미미한 것으로 판단된다. 즉, 본 연구에서 나노복합소재의 확산 계수에 큰 영향을 미치는 변수는 확산 상수로 판단되며, 확산 상수는 MMT의 함량이 증가할수록 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 확산 상수는 매트릭스의 결정성과 같은 변수에 의존한다.⁴ 앞서 설명한 바와 같이 MMT의 함량과 그에 따른 고정화 영역이 수분 흡수에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.

DMA는 고분자 매트릭스에 필러가 미치는 영향성을 분석

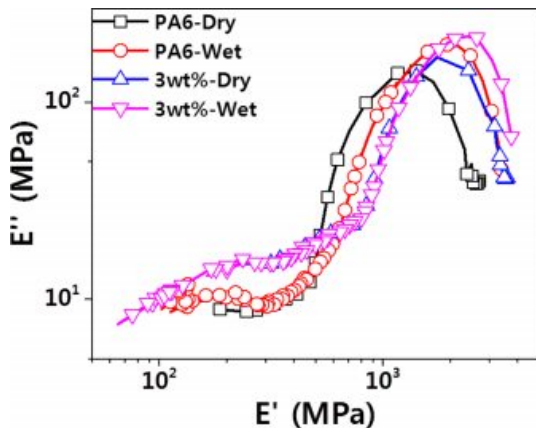


Figure 6. Loss modulus plotted as a function of storage modulus for specimens with different water uptake.

하는데 있어 좋은 방법 중 하나이다. 고분자-필러 상호 작용의 결과는 DMA 분석시 동적 저장 탄성률의 변화로 나타난다.^{14,15} Figure 5에 수분 흡습 여부 및 첨가제 함량에 따른 저장 탄성률의 변화를 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이, 나노복합소재는 측정 온도 범위에서 기존 PA6 대비 저장 탄성률이 향상되었으며, 이는 나노첨가제가 PA6의 탄성 특성에 강한 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 또한 나노첨가제의 함량이 증가할수록 저장 탄성률 역시 증가하는 결과를 나타내었다.

수분을 흡수한 소재는 복합 탄성률에서 미세한 변화를 보여주기도 한다. 본 연구에서는 저장 탄성률과 손실 탄성률의 관계 그래프로부터 수분 흡수의 영향을 관찰하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 수분을 흡수한 PA6 시편은 저장 탄성률과 손실 탄성률이 고온 부근(낮은 저장탄성률 부근)에서 새로운 이완 현상을 보여주는 것을 확인할 수 있다.¹² DMA 측정 중에 시편이 가열되어 유리전이온도를 지나면 시편의 탄성이 감소하기 때문에 흡수된 수분이 왕성하게 증발하거나 반응할 수 있는 요건이 만들어지는데, 이로 인해 이완현상을 발생하는 것으로 추측된다.¹² 하지만, 나노복합소재의 경우 수분 흡수에 따른 이완 현상이 두드러지게 관찰되지 않고 있는 것으로 보아, PA6 대비 수분에 의한 탄성 감소가 적기 때문으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 폴리아미드 기반의 나노복합소재의 흡습 분위기 온도에 따른 흡습 거동을 살펴보았다.

나노복합소재의 흡습 거동은 시간의 제곱근에 대해 초기 흡습률이 선형적으로 증가하는 것을 확인하였으며, MMT의 함량이 증가할수록 수분 흡습률 및 확산 계수가 감소하는 것

을 확인하였다. 이는 MMT 도입에 따른 나노복합소재 내 수분이 분포할 수 있는 총 비결정성 매트릭스 부분이 감소했기 때문이다. 그리고 확산 계수에 미치는 영향은 MMT의 함량 보다는 흡습 분위기 온도가 더 큰 것으로 확인되었으며, 온도가 증가할수록 확산 계수가 크게 증가하였다.

또한 MMT의 함량이 증가할수록 저장 탄성률이 증가하였다. 고온에서 수분에 의한 매트릭스의 이완 현상이 PA6에서는 관찰되는 반면, 나노복합소재에서는 관찰되지 않는 것으로 보아 MMT 도입에 따라 탄성 특성이 증가한 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 중소벤처기업부에서 지원하는 2018년도 창업성장기술개발사업(과제번호: S2621367)의 연구 수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

- B. Herzog, M. I. Kohan, S. A. Mestemacher, R. U. Pagilagan, and K. Redmond, "Polyamides", in *Ullmann's Polymers and Plastics*, B. Elvers, Editor, Wiley-VCH, Germany, 2016.
- P.-C. Lee, J. U. Ha, B.-R. Kim, S. K. Jeoung, W. Jung, D. Shin, J. H. Han, and Y.-K. Bang, *Polym. Korea*, **42**, 568 (2018).
- S. M. Kim and K.-J. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 880 (2015).
- D. P. N. Vlasveld, J. Groenewold, H. E. N. Bersee, and S. J. Picken, *Polymer*, **46**, 12567 (2005).
- P.-C. Lee, B.-R. Kim, C. Um, S. H. Kim, H. U. Lee, J. U. Ha, S. K. Jeoung, D. Shin, and W. Jung, *Polym. Korea*, **43**, 139 (2019).
- Y. W. Kim, B.-R. Kim, Y. Y. Ko, S. K. Jeoung, S. Y. Lee, J. Kim, J. H. Lee, and P.-C. Lee, *Transact. KSAE*, **26**, 638, (2018).
- J. Roeder, R.V. B. Oliveira, M. C. Goncalves, V. Soldi, and A. T. N. Pires, *Polym. Test.*, **21**, 815 (2002).
- S.-C. Park, H.-G. Kim, and K.-E. Min, *Polym. Korea*, **37**, 113 (2013).
- D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**, 3187 (2008).
- D. O. Kim, J.-H. Lee, T. Hwang, J. S. Oh, J. Hong, P.-C. Lee, J. C. Seferis, and J.-D. Nam, "Nanofillers", in *Wiley Encyclopedia of Composites*, Second Edition, L. Nicolais and A. Borzacchiello, Editors, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2012.
- H. Mrad, S. Alix, S. Migneault, A. Koubaa, and P. Perré, *Measurement*, **115**, 197 (2018).
- D.-W. Suh, M.-K. Ku, J.-D. Nam, H. Choi, K.-M. Chung, and K. Ahn, *Polym. Korea*, **21**, 1029 (1997).
- J. Crank and G. S. Park, *Diffusion in polymers*, Academic Press Inc., London, 1968.
- B. K. Satapathy, R. Weidisch, R. Pötschke, and A. Janke, *Comp. Sci. Tech.*, **67**, 867 (2007).
- S. S. Ray, K. Okamoto, and M. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 777 (2006).