Journal of Radiation Industry 5 (2) : 145~149 (2011)

전자선 가교된 PBT의 충격 특성 및 내마모 특성 연구

신범식 · 고금진 · 전준표 · 김현빈 · 오승환 · 강필현*

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

The Impact Properties and Wear Resistance of Polybutylene terephthalate (PBT) Cross-linked by Electron Beam Irradiation

Bum Sik Shin, Keum Jin Ko, Joon Pyo Jeun, Hyun Bin Kim,
Seung Hwan Oh and Phil Hyun Kang*

Radiation Research Division for Industry and Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Poly(butylenes terephthalate) have made large strides in applications of injection, extrusion, and molding material due to their excellent thermal resistance and appropriate mechanical properties. However, PBT was not hard polymer but a soft polymer which caused low absorption of external energy and the defect of being easily broken with the strong impact. Thus, the electron beam irradiation was carried out over a range of irradiation doses from 100 to 1,000 kGy for enhancing the properties. The decreases of T_m, T_c, and enthalpy were observed as increasing the absorbed dose in the results of DSC analysis. The improvement in the impact strength of PBT was clearly observed as the absorbed dose was increased. This was probably due to the 3-dimensional network structures, resulting in increasing the absorption of impact energy. In addition, the wear properties had increased at higher than 300 kGy. The negative deviation of weight loss confirmed the improvement of the wear properties of PBT, as evidenced by SEM observation on the wear surfaces.

Key words : PBT, Electron beam, Impact property, Wear property

서 론

열가소성 플라스틱의 한 종류인 폴리에스테르는 엔지니어링 플라스틱 뿐만 아니라 범용 고분자로도 우리 주변에서 흔히 사용되는 고분자이다 (Kim *et al.* 2005). 그 중에서 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (Polybutylene terephthalate, PBT)는 내열성과 기계적 특성이 우수하며, 사출, 압출 및 섬유 가공 소재로서 널리 사용되고 있다 (Kim *et al.* 2004). 하지만 일반적으로 연질 고분자가 아닌 경질 고분자로 외부 충격 에너지를 크게 흡수하지 못하고 강한 충격에 잘 깨지는 특징을 가지고 있다. 이러한 플라스틱의 물성 향상을 목적으로 다양한 연구가 진행되고 있는데, 첫번째로는 두 가지 혹은 그 이상의 고분자를 블렌드하여 새로운 물성의 고분자를 제조하는 방법 (Utracki *et al.* 1984), 두번째로는 첨가제 혼합에 의한 물성 향상 방법 (Maysa *et al.* 2011), 마지막으로 다양한 가교 방법에 의해서 플라스틱의 물성을 향상시키는 방법이 다양하게 연구되고 있는 실정이다 (Pramanik *et al.* 2009).

이 중에서 전자선 가교는 다양한 고분자의 물성 향상

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

을 위한 상업적으로 매우 유용한 가공 방법으로(Glauser *et al.* 2000) 전자선 가속기의 초기 설비 투자 비용이 고가이나, 순간적으로 강한 에너지를 주입하여 가교 반응이 순식간에 일어나 공정시간이 매우 단축되고, 공정 간에 수분 침투가 없으며, 모든 반응을 상온에서 진행할 수 있기 때문에 매우 친환경적인 공정으로 알려져 있다(Crivello *et al.* 1997). 또한 전자선에 의해서 가교된 고분자는 높은 기계적 특성을 나타내며, 내열성, 내화학성 및 내마모성이 매우 향상되어 절연케이블, 자동차 내장재/엔진 부품 등의 다양한 분야에서 그 사용 영역을 넓혀가고 있다(Clough *et al.* 2001).

일반적으로 고분자 제품에 전자선이 조사될 경우 고분자 사슬 내에 라디칼을 형성시키며, 그 라디칼들의 결합에 의해서 상온에서 3차원 망상 구조를 형성되는 것으로 알려져 있다(Birkinshaw *et al.* 1987). 따라서 이러한 전자선 가교 방법을 이용하여 열가소성 플라스틱을 효과적으로 가교 시킬 수 있을 것으로 기대되며, 고분자 물성 향상에 매우 유용하게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 PBT 수지의 기계적 특성 및 내마모 특성을 증가시키기 위해서 전자선 가교 방법을 이용하여 고분자의 가교 반응을 유도하여, 그 변화에 대해서 고찰해보고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

PBT (m.p: 224˚C specific gravity: 1.3, KP210, KOLON) 수지는 수분을 제거하기 위해서 60˚C 진공 오븐에서 12시간 건조 후 사용하였다. 일반적인 폴리에스테르 수지는 유연한 구조를 가지고 있으나, PBT 수지는 hard segment를 가지는 방향족 에스테르로 분류된다. 전자선에 의해서 가교가 발생하는 부분은 hard segment 부분이 아닌 에스테르 구조를 포함하는 soft segment 부분에서 가교 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다(El Fray *et al.* 2010). 이러한 PBT의 화학 구조는 Fig. 1에 도시하였다. 특별한 반응 첨가제는 사용하지 않았다.

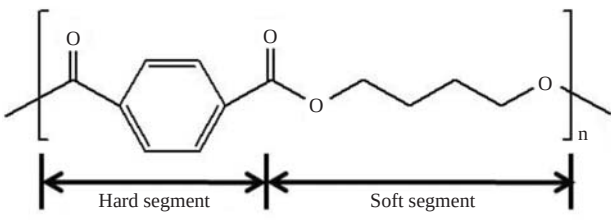

Fig. 1. The chemical structures of polybutylene terephthalate (PBT).

2. 전자선 가교

PBT 수지를 brabender mixer (USA)를 이용하여 260˚C에서 50 rpm의 속도로 녹인 후, 260˚C에서 고온 프레스에서 150×150×2 mm 크기의 SUS 형틀 크기의 분석용 시트를 제작하였다. 제작된 PBT 시트를 전자선 가속기(KAERI)를 사용하여 1 kGy scan^{-1}으로 조사선량을 유지한 후 질소 분위기에서 전자선 가교 반응을 진행하였다. 이 때 흡수선량은 100 kGy를 시작으로 1,000 kGy까지 조사하였고, 조사 후 생성되는 잔여 라디칼에 의한 추가적인 산화 반응을 억제하기 위해서 120˚C오븐에서 1시간 정도 열처리 과정을 거쳤다.

3. 분석

전자선 가교에 의한 PBT 수지의 용융 거동 및 결정화 거동을 확인하기 위해서 DSC (DSC Q100, TA ins., USA)를 사용하여 측정하였다. 승온 속도는 10˚C min^{-1}로 40~300˚C의 온도 범위에서 분석을 진행하였다. 충격강도는 ASTM D256-10의 기준에 의거하여 IZOD 방식을 이용하여 측정하였다. 내마모 특성은 ISO 5470, IEC 60068-2 기준에 의거하여 TABER 직선형 마모시험기 (5750 model, TABER ins., USA)를 사용하여 측정하였다. 마모 하중은 9.8 N, 상대 습도는 50%로 유지하였고, 마모륜은 H-18을 사용하였고, 75 cycle min^{-1}의 마모속도로 10,000 cycle에 도달할 때까지 분석을 진행하였다. 마모시험이 끝난 시료의 전 후 무게를 기록하고, 무게 차이를 이용하여 내마모 특성을 확인하였다.

결과 및 논의

1. 전자선 흡수 선량에 따른 용융 및 결정화 거동

전자선 흡수선량에 따른 PBT의 용융 및 결정화 거동은 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었고, 그 수치를 Table 1에 표시하였다. 일반적으로 PBT는 전자선 흡수선량이 증가할수록 T_m과 T_c 값은 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 PBT는 전자선에 의해서 연질부분의 고분자 사슬이 깨지면서 라디칼이 생성되고, 이렇게 생성된 라디칼에 의해서 가교 및 분해 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다. DSC 결과를 통해서는 가교 및 분해에 대한 정확한 결론을 도출할 수는 없으나, 결정성 부분에 결함, 혹은 내부 변화가 발생하는 것으로 사료된다. 이는

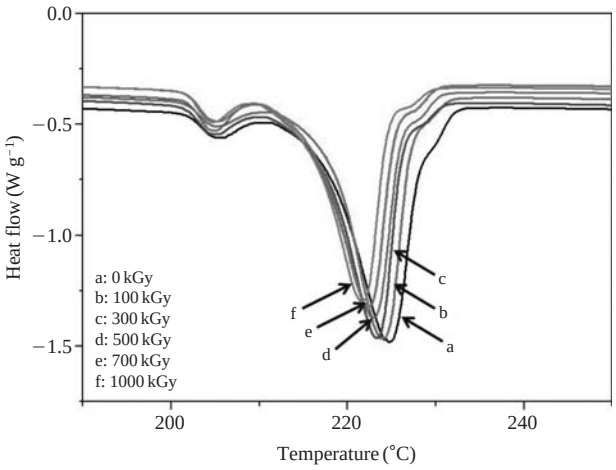

Fig. 2. Melting behavior of PBT depending on the irradiation dose.

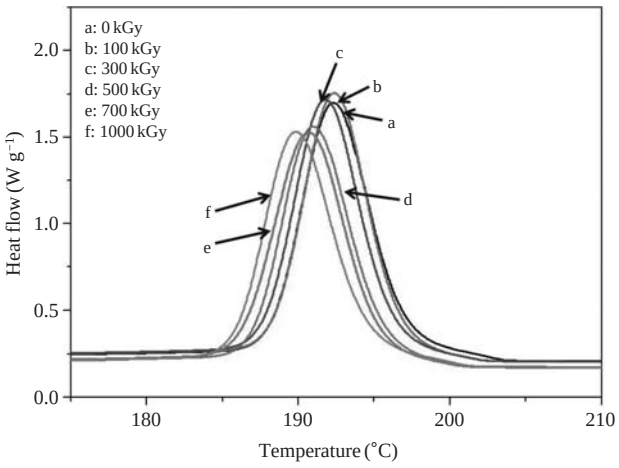

Fig. 3. Crystallization behavior of PBT depending on the irradiation dose.

Table 1. Result of the DSC measurements

Samples	T_m (°C)	ΔH_m (J g^{-1})	T_c (°C)	ΔH_c (J g^{-1})
a	224.75	62.98	192.30	56.27
b	223.77	59.16	192.39	53.66
c	223.34	58.36	191.75	52.75
d	222.86	57.21	190.97	49.79
e	222.35	56.61	189.88	47.79
f	221.66	54.37	190.75	47.61

이전에 다른 연구에서 보고된 감마선 조사된 PBT와 비슷한 경향성을 가지는 것으로 확인되었다(Buttafava *et al.* 2005).

용융 및 결정화 엔탈피도 전자선 흡수선량이 증가할수록 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 500 kGy 조사된 PBT까지는 그 변화폭이 크게 나타나나, 그 이상의 흡수선량에서는 그 변화의 폭이 점점 감소되는 것을 확

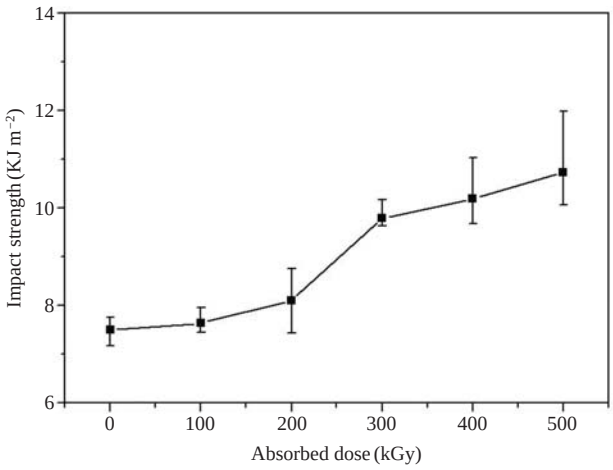

Fig. 4. Impact strength of PBT depending on the irradiation dose.

인할 수 있었다. 이는, PBT는 500 kGy에서 고분자 내부의 변화가 가장 크게 일어나는 것으로 사료된다. 전자선 조사되지 않은 PBT의 결정화도는 약 43%이며 조사가 진행될수록 결정화도가 서서히 감소하여 1,000 kGy 조사된 PBT는 37%로 총 6% 정도 감소되는 것으로 확인되었다. 이러한 엔탈피의 감소는 전자선 조사에 의해서 라디칼이 생성되기 위해서 고분자 사슬이 깨지거나, 혹은 새로운 사슬이 생성되거나 가교를 통해서 불규칙적으로 고분자 사슬의 생성에 의한 것으로 사료된다(Spadaro *et al.* 2000).

결과적으로 PBT는 전자선에 의해서 내부 구조의 변화가 발생하는 것을 DSC 분석을 통해서 확인할 수 있었으며, 흡수선량에 따른 자세한 변화는 아래의 다른 분석을 통해서 확인하였다.

2. 전자선 흡수선량에 따른 충격강도 변화

충격 에너지는 고분자 내에서 분절의 진동수와 하중속도의 진동수가 일치할 때 흡수되므로, 일정한 시간 내에 흡수된 충격 에너지가 클수록 van der Waals 결합을 보다 쉽게 깨뜨릴 수 있으며, 이 때 에너지의 흡수력은 분자간의 결합, 분자 구조 등에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다(Lin *et al.* 1996). 그리고 PBT는 일반적으로 연질 고분자가 아닌 경질 고분자로 외부 충격 에너지를 크게 흡수하지 못하고 강한 충격에 잘 깨지는 특징을 가지고 있다.

Fig. 4는 전자선 흡수선량에 따른 충격강도 변화를 나타내었다. 전자선 흡수선량이 증가할수록 충격강도가 서서히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 전자선 조사에 의해서 연질부분의 에스테르 부분에서 고분자 가교 반응이 발생하면서 3차원 망상 구조를 이루게 되고, 이로 인해

고분자의 사슬간의 결합력이 강하게 유지되어 효과적으로 충격 에너지를 흡수하기 때문이다. 이전의 다른 연구와 마찬가지로 PBT 역시 전자선 조사에 의해서 가교 반응이 진행되어 충격강도가 상승되는 것으로 확인할 수 있었다 (Li *et al.* 1996).

3. 전자선 흡수선량에 따른 내마모 특성 연구

일반적으로 마모 거동은 상대적으로 움직이는 두 재료의 내부 성질, 표면 특성, 접촉 형태와 실험 환경 등의 여러 가지 요인에 의해서 발생되는 복합적인 현상이다. 마모도는 재료 자체의 물성보다는 마모 표면의 물리적인 특성이 매우 높은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 그리고 마모 시험 간 마모 표면의 온도 상승으로 인하여 고분자의 화학적인 변화가 초래될 경우 마모율이 변하게 되므로 열적으로 안정된 고분자를 사용해야 정확한 마모 수치를 측정할 수 있다. 또한 고분자가 가교 반응을 일으키는 경우 무정형 고분자의 결정성이 작아지며, 결정입자의 크기가 줄어 마모 표면이 단단해지는 것으로 알려져 있다 (Park *et al.* 2006).

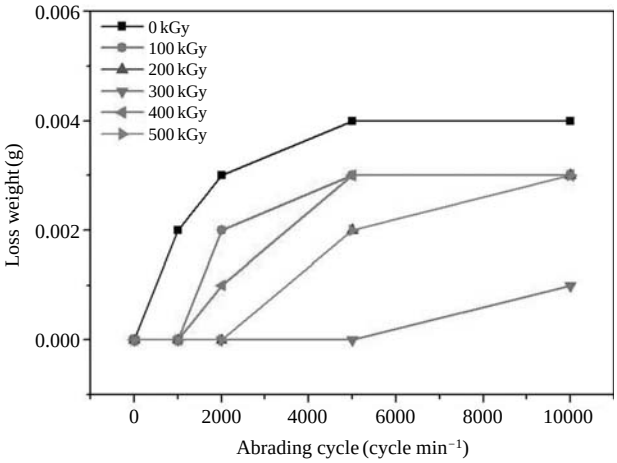

Fig. 5. Wear resistance of PBT depending on the irradiation dose.

Fig. 5는 전자선 흡수선량에 따른 PBT의 마모량의 변화를 나타낸 그래프이다. 조사되지 않은 PBT의 경우에는 10,000 cycle 마모 종료 시 약 4 mg의 마모량을 나타내었다. PBT 수지 자체가 마모 특성이 우수한 재료이기 때문에 전자선 흡수선량에 따라서 마모량의 변화가 크지는 않으나, 전자선 흡수선량이 증가할수록 낮은 마모량을 나타내는 것으로 확인되었다. 그 중 300 kGy 조사된 PBT의 경우에는 1 mg 미만의 최소 마모량을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 전자선 가교에 의한 결정입자의 크기를 직접 확인할 수 없었으나, 전자선 가교에 의해서 PBT가 가교되어 내마모 특성이 향상되는 것으로 사료된다. 하지만 400, 500 kGy의 높은 선량에서 다시 마모량이 증가하는 이유는 전자선에 의해 라디칼 생성시 가교와 사슬 절단이 경쟁적으로 일어나게 되는데, 가교 반응을 완

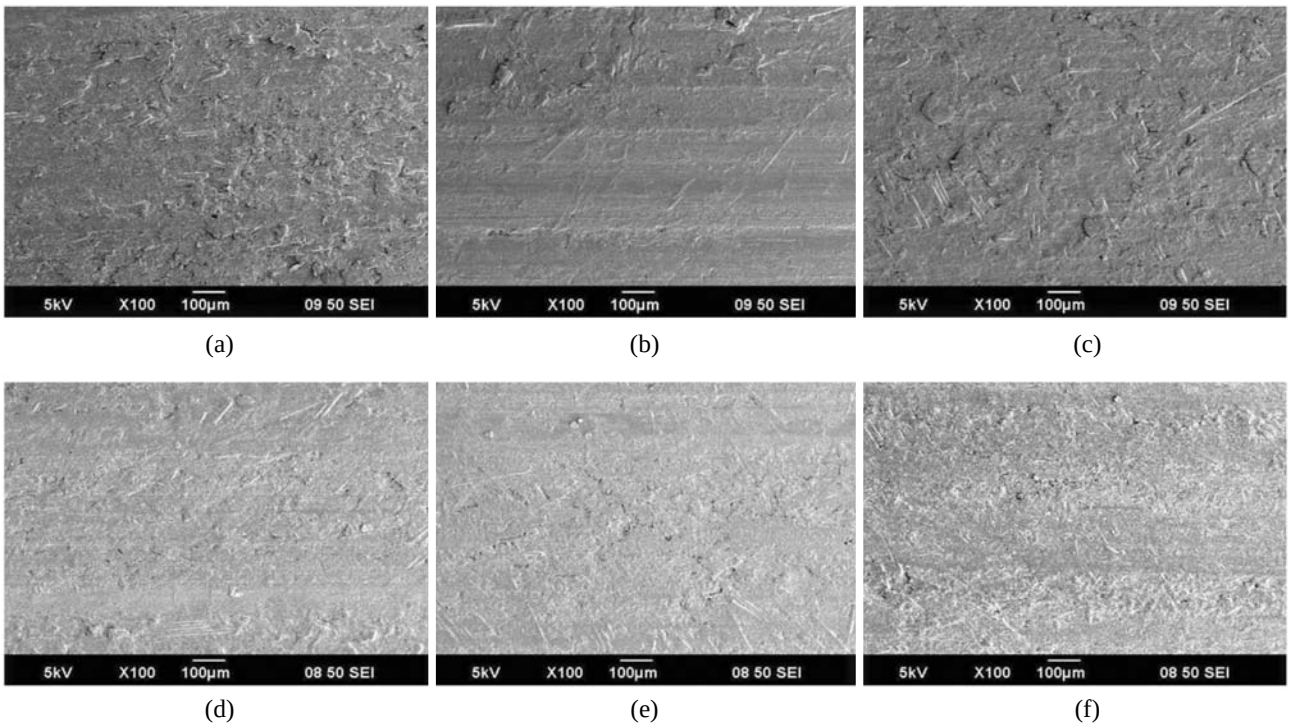

Fig. 6. SEM images of PBT depending on the irradiation dose; (a): neat, (b) 100 kGy, (c) 200 kGy, (d) 300 kGy, (e) 400 kGy, (f) 500 kGy.

료치 못한 잔여 사슬 들에 의한 마모량의 증가로 판단된다.

Fig. 6은 이러한 전자선 가교에 의해서 마모 특성이 향상된 PBT의 마모 표면에 대한 SEM 분석 사진이다. 전자선 흡수선량이 증가할수록 PBT 의 표면 박리 현상이 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 PBT는 기본적으로 높은 내마모성을 가진 고분자 재료로 전자선 가교에 의한 마모량의 변화가 크지 않기 때문에 흡수선량에 따른 마모 표면의 변화를 명확하게 구분하기는 어려우나, 조사되지 않은 PBT에 비해서 전자선 가교된 PBT의 마모 표면의 박리 마모 현상이 매우 적게 발생하는 것으로 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 PBT 수지의 전자선 가교 방법에 의한 기계적 특성과 내마모 특성을 분석하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1. DSC 분석을 통해서 가교 반응을 정확하게 예상할 수는 없었으나, 고분자 내부에서 전자선에 의해서 가교, 가지화 및 사슬 절단의 내부의 다양한 반응이 일어나는 것으로 확인되었다.
2. 전자선 흡수선량이 증가할수록 T_m, T_c, 용융 엔탈피, 결정화 엔탈피 모두 감소하였다.
3. 전자선 흡수선량이 증가할수록 충격강도가 상승하였다. 이는 전자선에 의해서 가교된 PBT는 3차원의 치밀한 망상 구조를 가지게 됨으로써, 효과적으로 충격에너지를 흡수한 결과로 사료된다.
4. 전자선 흡수선량이 300 kGy가 될 때 PBT의 내마모 특성이 가장 우수한 것으로 확인되었다.
5. 전자선 가교된 PBT 수지의 마모 표면이 조사되지 않은 PBT보다 마모 표면이 안정한 것으로 확인되었다.

사 사

본 연구는 원자력 기술개발 사업의 고유강점기술육성 분야의 방사선 융합 유기 신재료 기술 개발 사업의 과제 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Birkinshaw C, Buggy M and Daly S. 1987. The effect of sterilizing radiation on the properties of Nylon 66. *Mater. Chem. Phys.* **17**(3):239-248.

Buttafava A, Consolati G, Mariani M, Quasso F and Ravasio U. 2005. Effects induced by gamma irradiation of different polyesters studied by viscometry, thermal analysis and positron annihilation spectroscopy. *Polym. Degrad. Stabil.* **89**(10):133-139.

Clough RL. 2001. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. *Nucl. Instrum. Meth. B.* **185**(1):8-33.

Crivello JV, Walton TC and Malik R. 1997. Fabrication of epoxy matrix composites by electron beam induced cationic polymerization. *Chem. Mater.* **9**(5):1273-1284.

El Fray M, Przybytniak G, Piatek-Hnat M and Kornacka EM. 2010. Physical effects of radiation processes in poly(aliphatic/aromatic-ester)s modified with e-beam radiation. *Polymer* **51**(5):1133-1139.

Glauser T, Johansson M and Hult A. 2000. Electron-beam curing of thick thermoset composite matrices. *Polymer* **40**(19): 5297-5302.

Kim HG, Kim JK, Lim SH, Park M and Kang HJ. 2004. Effect of Lubricants on the Physical Properties of Poly(butylenes terephthalate). *Polymer* (*Korea*) **28**(3):239-244.

Kim SJ, Mun MK and Chang JH. 2005. Polyester Nanocomposite Fibers with Organoclay; Thermo-Mechanical Properties and Morphology of PBT, PET, and PTT. *Polymer* (*Korea*) **29**(2):190-197.

Li Y and Mao S. 1996. Study on the properties and application of epoxy resin/polyurethane semi-interpenetrating polymer networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **61**(12):2059-2063.

Lin ST and Huang SK. 1996. Synthesis and impact properties of siloxane-DGEBA epoxy copolymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **34**(10):1907-1922.

Mohamed MA, Shaltout NA and El Miligy AA. 2011. The effect of gamma irradiation and particle size fo $CaCO_3$ on the properties of HDEP/EPDM blends. *Arab. J. Chem.* **4**(3): 71-77.

Park SJ, Im SH, Lee JR and Rhee JM. 2006. Thermal, Frictional and Wear Behavior of Carbon Nanofiber/Poly(methyl methacrylate) Composites. *Polymer* (*Korea*) **30**(5):385-390.

Pramanik NK, Haldar RS, Bhardwaj YK, Sabharwal S, Niyogi UK and Khandal RK. 2009. Radiation processing of Nylon 6 by e-beam for improved properties and performance. *Radit. Phys. Chem.* **78**(3):199-205.

Spadaro G and Valenza A. 2000. Calorimetric analysis of an isotactic polypropylene gamma-irradiated in vacuum. *J. Therm. Anal. Calorim.* **61**(2):589-596.

Utracki LA. 1984. Polymer blends and alloys for molding applications. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **22**(1):27-54.

Manuscript Received: May 23, 2011
Revision Accepted: June 3, 2011