

실란처리 된 MMT/에폭시 나노복합재의 인장특성

하성록*, 정협재*, 이경엽#

Tensile Characteristics of Silane-modified MMT/epoxy Nanocomposites

Sung Rok Ha*, Hyup Jae Chung* and Kyong Yop Rhee#

ABSTRACT

It is well-known that the mechanical properties of MMT (montmorillonite) nanocomposites are better than those of conventional composites. In this study, tensile tests were performed to determine the effect of silane modification of MMT and its weight ratio on the tensile properties of MMT/epoxy nanocomposites. It was found that the tensile strength and the elastic modulus of MMT/epoxy nanocomposites increased with increasing weight ratio of MMT. The elastic modulus of silane-modified MMT/epoxy nanocomposites was higher than that of untreated MMT/epoxy nanocomposites, irrespective of weight ratio.

Key Words : Hardness(경도), MMT/epoxy nanocomposites (MMT/에폭시 나노복합재), MMT(몬트모릴로나이트), Silane(실란), Tensile properties(인장특성)

1. 서론

고분자기지 복합재는 금속재료에 비해 내부식성 및 절연성 등이 우수하고 무게를 50% 이상 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 제작방법에 따라 기계적 특성을 조절할 수 있으며 가공이 용이해 자동차, 항공, 선박 등 고부가가치 산업에 폭넓게 활용되고 있다. 그러나 산업이 고도화되면서 기존의 고분자기지 복합재에서는 얻을 수 없는 강도, 인성 및 강성 등이 요구되고 실정이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 1987년 일본의 Toyota 연구진은 나일론 단량체를 실리케이트 층 사이에 삽입, 층간거리를 증가시킴으로써 MMT/고분자 나노

복합재를 제조한 바 있다. 이 후 MMT/고분자 나노복합재의 제조에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해 이루어지고 있다.¹⁻⁴ 이와 더불어 MMT/고분자 나노복합재에 대한 인장특성 연구가 상당히 이루어졌다.

MMT/고분자 나노복합재에 대한 인장특성 연구는 주로 기지재 변화와 MMT 중량 변화가 MMT/고분자 나노복합재의 강도 및 탄성계수에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구로 이루어졌다. 예를 들면 Daniel 등⁵은 MMT (MMT, Montmorillonite)의 중량비를 5 wt%로 하여 MMT/에폭시 나노복합재를 제작하였을 때 탄성계수가 순수에폭시 보다 50% 이상 증가함을 발표하였다. Tjong 등⁶은 MMT/폴

접수일: 2006년 5월 3일; 게재승인일: 2006년 9월 25일

* 경희대학교 기계공학과

교신저자 : 경희대학교 테크노공과대학 · 산학협력기술연구원

E-mail rheeky@khu.ac.kr Tel. (031) 201-2565

Table 1 Characteristics of Na⁺-MMT used in this study

| Treatment/ Properties: | Organic Modifier | Cation Exchange Capacity | D-spacing |
|---------------------------------------|------------------|--------------------------|-----------|
| Cloisite [®] Na ⁺ | None | 92.6meq/100g clay | 11.7Å |

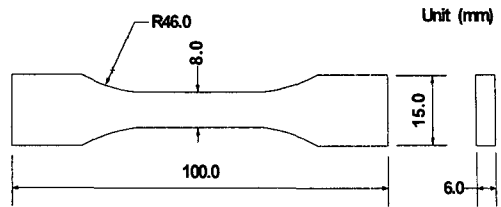


Fig. 1 Schematic diagram of tensile specimen

리아미드(PA) 나노복합재 있어 기지재인 폴리아미드의 변화에 따라 탄성계수가 110% 이상 증가한다는 것을 발표하였다.

MMT/고분자 나노복합재가 기존의 입자강화 복합재보다 우수한 기계적 특성을 가지기 위해서는 MMT 층간에 고분자 기지재를 적절히 삽입시키는 것이 중요하며 이는 MMT의 분산성에 영향을 받는다. 따라서 MMT 층간 분산성 향상을 위해 다양한 연구가 이루어진 바 Yasmin 등⁷은 Twin screw 사출기를 이용하여 에폭시를 MMT 층간에 삽입하였고, Liu 등⁸은 정수압을 이용하여 MMT 층간에 에폭시를 삽입하는 HPM 방법을 발표하였다. 그러나 위와 같은 기계적인 방법은 많은 시간과 비용이 소비될 뿐만 아니라 소량의 제조만이 가능한 단점이 있다.

본 논문에서는 MMT의 표면을 실란처리하여 고분자기지와의 반응성을 향상시킴으로써 MMT 층간에 고분자기지의 삽입 및 계면접착이 용이하도록 하였다. 또한 MMT의 중량비가 인장특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 이를 위해 실란으로 MMT 표면을 개질하였으며 중량비를 3 단계로 변화시켜 MMT/에폭시 나노복합재를 제조한 후 경도 및 인장시험을 수행함으로써 MMT의 실란처리 및 중량비에 따른 나노복합재의 인장특성 변화에 대해 검토하였다.

2. 시편제작 및 실험방법

2.1 재료 및 표면개질

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 분자량이 180~190g/eq인 DGEBA (Diglycidyl Ether of Bis-phenol A, YD-115 국도화학) 계열이고, 경화제는 분자량이 95~115g/eq인 PAA (Poliamidoamine) 계열이다. 또한 강화제로 사용된 MMT (Na⁺-MMT)

는 Southern Clay 사의 Cloisite series를 사용하였다. MMT의 양이온 교환능력 및 층간거리 등의 특성은 Table 1에 나타나 있다.⁹ 본 연구에서는 MMT의 표면개질 효과를 규명하기 위해 Shanmugaraj 등이 사용한 방법을 적용하여 MMT의 표면을 실란 (3-Aminopropylethoxysilane, Aldrich)처리 함으로써 표면개질 하였다.¹⁰

2.2 MMT/에폭시 복합재 제조

MMT/에폭시 나노복합재 제작을 위해 에폭시 (DGEBA)와 경화제(PAA)의 비율을 2:1로 하였으며, 전체무게 대비 20 %의 아세톤을 추가로 첨가하여 교반하였다. 이후 실란처리된 MMT를 수지 대비 2 wt%, 6 wt%, 10 wt%의 중량비로 하여 첨가한 후 교반기를 이용하여 25 °C에서 3 시간 동안 혼합하였다. 이와 같이 교반된 혼합물을 3 시간 동안 -760 mmHg 압력의 진공오븐에 넣어 아세톤과 기포를 제거한 후 이를 PTFE 몰드에 붓고 110°C 온도를 유지한 상태에서 12시간 동안 오븐에서 경화시켜 나노복합재를 제작하였다.

2.3 경도 및 인장시험

나노복합재의 경도 및 인장특성을 살펴보기 위해 경도 및 인장시험을 수행하였다. 경도시험은 마이크로 경도시험기를 이용하여 ASTM E92¹¹에 따라 25 gf의 작용하중으로 비커스 경도시험을 수행하였다. 인장시험은 성형된 나노복합재를 ASTM D638¹²에 따라 두께 3.0 mm, 양끝단 및 가운데 폭이 각각 15.0 mm, 8.0 mm의 인장시편으로 가공한 후 만능재료시험기를 이용하여 일정한 변형률 속도 (0.2 mm/min)로 수행하였다. 본 연구에서는 실험결과와 유사성을 위하여 최소한 다섯 번이상의 실험을 반복 수행하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 인장시편의 형상을 나타낸 것이다.

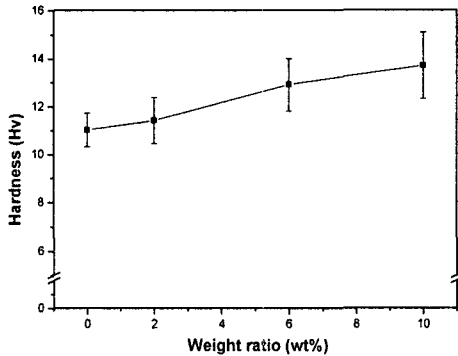


Fig. 2 Hardness change of silane-modified MMT/epoxy nanocomposites as a function of MMT weight ratio

3. 결과 및 검토

MMT는 입자의 크기가 매우 작아 수소결합과 같이 입자 표면 사이의 상호작용이 매우 크기 때문에 입자가 서로 뭉치며 고분자 수지 내에서 분산이 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그러나 MMT의 표면을 개질하여 고분자 수지와의 결합력을 증가시킴으로써 이를 해결할 수 있다. Fig. 2는 순수한 에폭시 경우와 실란으로 처리된 MMT의 중량비에 따른 MMT/에폭시 나노복합체의 비커스 경도값의 변화를 에러바 (error bar)로 나타낸 것이다. Fig. 2에 나타나 있듯이 MMT의 중량비가 증가함에 따라 경도 값이 증가함을 알 수 있다. 특히 실란처리된 MMT의 중량비가 2 wt%일 때의 평균 경도 값은 11.4 Hv이었으며 10 wt%일 때의 평균 경도 값은 13.7 Hv로써 MMT의 중량비가 2 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 MMT/에폭시 나노복합체의 평균 경도 값은 최대 20.1 %이상 증가함을 알 수 있다. MMT의 중량비가 증가함에 따라 경도 값이 증가하는 이유는 Hall-Petch 관계식 (Hall-Petch relationship)¹³으로 설명할 수 있다. 에폭시에 분산되어 있는 MMT는 외부에서 가해지는 힘에 의해 에폭시 표면의 결정이 파괴되는 것을 방해하고 에폭시 안에 존재하는 미소균열이 표면까지 성장하는 것을 방해하기 때문이다.

MMT의 실란처리에 따른 MMT/에폭시 나노복합체에 있어 MMT의 중량비의 증가가 인장강도에 미

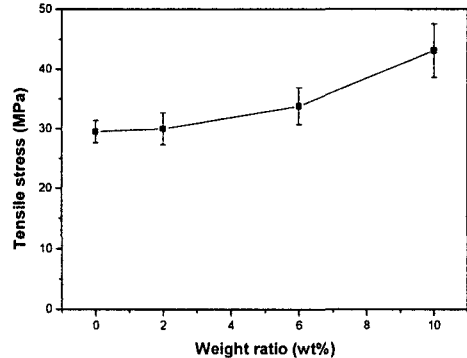


Fig. 3 Tensile strength change of silane-modified MMT/epoxy nanocomposites as a function of MMT weight ratio

치는 영향을 알아보기 위해 MMT 중량비에 따른 인장강도 변화를 측정하였다. 각 중량비에 따른 인장강도 값은 응력-변형률 선도에서 응력이 증가하다가 감소하기 시작하는 점, 즉 최대 응력값으로 결정하였다. Fig. 3은 MMT의 중량비 증가에 따른 실란처리된 MMT/에폭시 나노복합체의 인장강도 값의 변화를 나타낸다. Fig. 3에 나타나 있듯이 MMT의 중량비가 증가함에 따라 인장강도 값도 증가함을 알 수 있다. 특히 중량비가 2 wt% 경우 순수 에폭시 경우와 나노복합체 경우의 인장강도 값이 크게 차이가 나지 않으나 중량비가 6 wt% 이상으로 증가하면 두 경우의 인장강도 값은 차이가 커짐을 알 수 있다. 구체적으로 MMT/에폭시 나노복합체에서 MMT의 중량비가 2 wt%와 10 wt%인 경우의 평균 인장강도 값은 각각 29.9 MPa 및 43.1 MPa로 약 44.1 % 이상 증가하였다.

MMT의 실란처리에 따른 MMT/에폭시 나노복합체에 있어 MMT의 중량비의 증가가 탄성계수에 미치는 영향을 알아보기 위해 MMT 중량비에 따른 MMT/에폭시 복합체의 탄성계수를 측정하였다. 탄성계수는 잘 알려져 있듯이 응력-변형률 선도에서 초기의 선형구간에서의 기울기를 나타내며 이를 측정함으로써 재료의 인장특성을 살펴볼 수 있다. Fig. 4는 MMT의 중량비 증가에 따른 MMT/에폭시 나노복합체의 탄성계수의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 4에 나타나 있듯이 인장강도 경우와 마찬가지로 MMT의 중량비가 2 wt% 경우 탄성계수의 증가

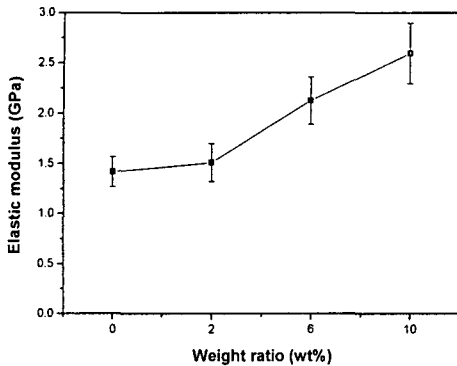


Fig. 4 Elastic modulus change of silane-modified MMT/epoxy nanocomposites as a function of MMT weight ratio

가 크지 않으나 중량비가 더욱 증가하면 탄성계수 값의 증가량도 더욱 증가함을 알 수 있다. 구체적으로 MMT/에폭시 나노복합재에서 MMT의 중량비가 2 wt%와 10 wt%인 경우의 평균 탄성계수는 각각 1.51 GPa와 2.59 GPa로 약 71.5% 이상 증가하였다.

MMT의 중량비가 증가함에 따라 MMT/에폭시 나노복합재의 인장특성이 향상되는 주된 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 나노복합재에 하중이 작용하면 가해진 힘이 기지재인 에폭시를 통해 탄성계수가 높은 MMT로 전달된다. 이때 MMT는 전달된 힘에 저항하여 나노복합재를 강화시키고 결과적으로 나노복합재의 변형을 억제하는 역할을 한다. 즉 MMT의 중량비가 증가할수록 변형에 대한 억제효과는 증가하게 된다.

한편 MMT의 중량비가 2 wt%와 같이 적을 때는 순수한 에폭시와 비슷한 인장특성을 나타내는 이유는 다음과 같이 판단된다. MMT/에폭시 나노복합재에 있어 MMT와 에폭시 계면에서는 계면분리 현상이 발생할 수 있고 이는 미소균열 또는 기공 등으로 작용해 인장특성을 감소시키는 요인으로 작용한다. 따라서 MMT의 중량비가 적을 때에는 이러한 감소요인으로 인한 인장특성의 감소와 MMT의 강화작용으로 향상되는 인장특성 향상효과가 비슷해 MMT가 인장특성에 미치는 영향이 미미하게 나타나게 되는 것이다. 그러나 MMT 중량비가 더욱 증가하면 MMT와 수지간의 계면분리에 따른 인장특

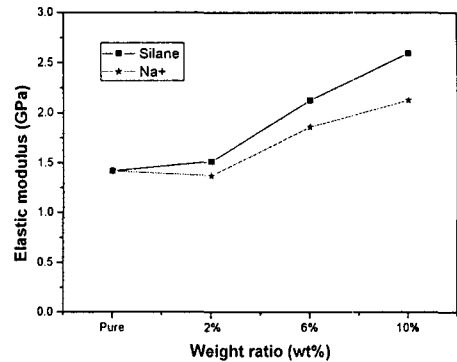


Fig. 5 Variation of elastic modulus affected by the weight ratio under pure MMT and silane-modified MMT nanocomposites

성 감소 효과보다는 강화효과가 더 커져서 인장특성이 향상되는 것으로 판단된다.

MMT를 실란으로 표면처리 할 경우 얼마나 탄성계수가 향상되는가를 정량화하기 위해 표면처리하지 않은 MMT와 표면처리된 MMT를 적용한 MMT/에폭시 나노복합재의 탄성계수를 비교하였다. Fig. 5는 표면처리 유·무에 따른 MMT/에폭시 나노복합재의 평균 탄성계수를 비교한 그림이다. 예상했던 바와 같이 MMT 중량비에 상관없이 실란으로 표면처리 한 경우가 탄성계수가 높음을 알 수 있다. 이는 실란처리로 인해 MMT의 분산성 향상 및 에폭시와의 계면분리가 감소하는데 주원인이 있는 것으로 판단된다. 그러나 실란처리로 인한 MMT의 분산성 향상 및 계면분리 감소를 정확하게 해석하기 위해서는 XRD 해석 및 파단면에 대한 SEM 해석이 필요하다. 이는 추후의 논문에서 다룰 예정이다.

4. 결론

MMT의 실란 표면처리 및 중량비가 MMT 나노복합재의 인장특성에 미치는 영향을 규명하기 위해 순수에폭시 및 실란처리된 MMT/에폭시 나노복합재를 중량비를 3 단계로 변화시켜 MMT/에폭시 나노복합재를 제작하였고 이로부터 경도 및 인장시험을 수행하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) MMT의 중량비가 증가할수록 인장강도와 탄성계수는 증가한다. 중량비가 10wt%인 경우 MMT/에폭시의 인장강도 및 탄성계수 값은 2 wt% 경우에 비해 각각 20.1% 및 71.5 % 이상 증가한다.
- 2) MMT 중량비가 증가함에 따라 탄성계수 값이 증가하는 원인으로는 MMT가 강화재로 작용하여 나노복합재의 변형을 억제하고 이러한 현상은 MMT 중량비가 증가할수록 MMT의 강화작용이 더욱 증가되는 것으로 판단된다.
- 3) MMT 중량비에 상관없이 MMT를 실란처리 할 경우 표면처리 하지 않은 경우에 비해 탄성계수가 증가한다. 이는 MMT 표면을 실란처리 함으로써 분산성이 향상 되고 MMT와 에폭시 계면의 계면분리현상이 억제되는 현상에 기인하는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (과제번호 R01-2005-000-10388-0)의 지원으로 연구되었으며, 이에 사의를 표합니다.

참고문헌

1. Liu, X. and Wu, Q., "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation," *Polymer*, Vol. 42, pp. 10013-10019, 2001.
2. Zerda, A. S. and Lesser, A. J., "Intercalated clay nano-composites: morphology, mechanics, and fracture behavior," *J. polymer science:part B*, Vol. 39, pp. 1137-1146, 2001.
3. Pluart, L. L., Duchet, J. and Sautereau, H., "Epoxy/ montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties," *Polymer*, Vol. 46, pp. 12267-12278, 2005.
4. Yasmin, A., Abot, J. L. and Daniel, I. M., "Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites With a Three-Roll Mill Machine," *Materials Research Society symposia proceedings*, Vol. 740, pp. 75-80, 2003.
5. Daniel, I. M., Miyagawa, H., Gdoutos, E. E. and Luo, J. J., "Processing and Characterization of Epoxy/Clay Nanocomposites," *Experimental mechanics*, Vol. 43, pp. 348-354, 2003.
6. Tjong, S. C. and Bao, S. P., "Preparation and non-isothermal crystallization behavior of polyamide 6/montmorillonite nanocomposites," *Journal of polymer science Part B*, Vol. 42, pp. 2878-2891, 2004.
7. Yasmin, A., Abot, J. L. and Daniel, I. M., "Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing," *Scripa Materailia*, Vol. 49, pp. 81-86, 2003.
8. Liu, W., Hoa, S. V. and Pugh, M., "Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites," *Composites Sci. Technol.*, Vol. 65, pp. 2364-2373, 2005.
9. <http://www.nanoclay.com>
10. Shanmugaraj, A. M., Rhee, K. Y. and Ryu, S. H., "Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltiethoxysilane in swelling clay materials," *J. Colloid and Interface Sci.*, In Press.
11. ASTM E92, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials," 1982.
12. ASTM D638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics," 2003.
13. Ohring, M., "Materials science of Thin film," Academic Press, 1992.