

에폭시수지 복합재료의 기계적 · 열적 성질에 대한 TiO₂ 나노입자의 영향

Effect of TiO₂ Nanoparticle on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Composites

문용재 · 최정영 · 김부안 · 문창권

Y. J. Moon, J. Y. Choi, B. A. Kim and C. K. Moon

(접수일 : 2010년 5월 7일, 수정일 : 2010년 8월 2일, 채택확정 : 2010년 8월 11일)

Key Words : TiO₂ Nanoparticle(TiO₂ 나노입자), Epoxy Resin(에폭시 수지), Mechanical and Thermal Properties (기계적 · 열적 성질), Dispersion Agent(분산제), Nanocomposites(나노복합재료)

Abstract : The effect of dispersion agent, the content and size of nanoparticle on the mechanical and thermal properties has been investigated in TiO₂ nanoparticle/epoxy resin composites(nanocomposites). The weight fraction of fabricated nanocomposites were 0, 1, 3, 5%, respectively. The glass transition temperature was lower than pure epoxy resin and decreased with the increasing of nanoparticle content. This is considered that the cross link of epoxy resin during solidification was hindered by the presence of nanoparticles. Nanocomposites of 3wt% content with dispersion agent showed the best tensile strength. The tensile strength of 20nm TiO₂ nanocomposites were higher than one of 200nm TiO₂ nanocomposites.

1. 서 론

최근 나노기술은 많은 학문 분야에서 적극적인 관심을 가지며 연구를 수행하고 있는 분야이며, 가까운 미래에 정보전자, 소재, 의약, 환경 및 에너지 등의 모든 응용분야에서 기술적 진보의 방향을 획기적으로 바꿀 수 있는 돌파구로 인식되어지고 있다. 첨단 소재로서의 나노복합재료는 단일소재가 가진 재료물성의 한계점을 극복하기 위해 각 재료의 장점만을 부각시킬 수 있도록 나노크기의 재료를 복합화하며, 그에 따라 나노소재분야 및 나노기술의 중요성이 대두되고 있는 가운데 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁾

한편 TiO₂는 유전성, 반도체성 및 광굴절성이 매우 뛰어나 고주파 전력용 콘덴서, 산소 및 습도센서, 인공보석 등 그 이용분야가 매우 많은 세라믹스이다.²⁻⁷⁾ 그리고 TiO₂를 에폭시 수지에 적당량 분산시키면 기계적 물성, 열적 성질 및 마찰저항을 우수하

게 만들어 주며, 이를 이용한 복합재료는 주로 투명 디스플레이, 능동형 유기발광 다이오드, 박막 트랜지스터 및 태양전지필름으로의 사용이 기대된다.⁸⁾

본 연구에서는 TiO₂ 나노입자(nanoparticles)⁹⁾와 에폭시 수지 복합재료(epoxy resin composites)¹⁰⁾의 기초 연구로서 나노입자의 크기와 함량 그리고 분산제의 유무가 복합재의 기계적, 열적 성질 등에 미치는 영향에 대하여 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시험편

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 Diglycidyl ether of Bisphenol-A (DGEBA) (YD-128, 국도화학(주))를 사용하였고, 경화제는 Jeffamine D-230 (국도화학(주))을 사용하였다. 나노입자는 AEROXIDE TiO₂ (P90, NIPPON AEROSIL Co.Ltd)로, 약 14 nm의 입자를 사용하였으며, 분산제로는 BYK-D180을 사용하였다. 이 때 에폭시 수지에 대한 TiO₂의 함량을 0, 1, 3, 5 wt%로 혼합하여 상온에서 12시간 경화시킨 후 80 °C에서 2시간, 125 °C에서 3시간 후경화

문창권(교신저자) : 부경대학교 신소재공학부
E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356
김부안 : 부경대학교 신소재공학부
문용재, 최정영 : 부경대학교 대학원

처리를 실시 하였으며, 시험편의 형태는 드로-다운 (drawdown) 기법을 사용하여 제작된 필름(film)¹¹⁾과, 실리콘 몰드(silicone mold)를 이용한 독본(dog-bone)¹²⁾, 1제작하였다.

2.2 인장시험

기계적 성질을 평가하기 위해서 소형인장 시험기 (MICRO 350, load cell 500 Kg, Testometric)을 사용하였고 crosshead speed는 1.0 mm/min로 하였다.

시험편의 형상으로는 독본 형태와 필름 형태 두 가지로 나누어 실험하였다. Fig. 1 왼쪽이 독본 형태이고 오른쪽이 필름 형태의 시험편이다. 필름형태의 시험편의 크기는 각각 두께 0.06 mm, 폭 5 mm, 길이 80 mm이고 미끌림 방지를 위하여 시험편 양 끝단에 10 mm의 탭(tab)을 부착하였다.

독본 형태 시험편의 크기는 두께가 1.5 mm, 전체 길이 60 mm, 평형부의 길이 25 mm, 평형부의 폭이 4 mm으로 제작하였다.

인장 시험편의 개수는 각 조건마다 5개씩이며 인장 강도의 평균값은 다음의 식을 사용하여 구하였다.

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (\sigma: \text{인장강도}, P: \text{하중}, A: \text{단면적})$$

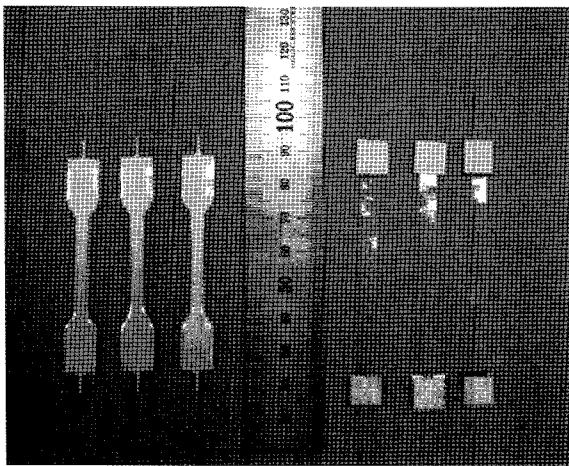


Fig. 1 Shape of dogbone (Left) and film(Right)

2.3 열적 성질 평가

시험편의 경화도 및 유리전이 온도를 측정하기 위해 DSC를 사용하였다. DSC (Differential Scanning Calorimetry)란 시료와 불활성 기준물질에 동일한 온도프로그램을 가하여 시료로부터 발생하는 열유속의 차이를 측정하여 유리전이온도를 측정하는 방법이다. 본 실험에서는 질소 분위기 하에서 분당 10°C로 승온하면서 20°C ~150°C까지의 열량변화를 측정하였

다. 그리고 모든 시험편은 실험의 오차를 줄이기 위하여 0.5~1.5 mg정도로 작게 잘라서 사용하였다.¹²⁾

2.4 파단면 관찰

나노복합재료 시험편은 인장시험 후 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL Ltd), BEI 디텍터, 및 Compo 등으로 파면을 관찰하였고, 색깔의 차이 등으로 나노입자의 분산을 비교 검토하였다. 이 때 BEI (Back scattered Electron Image) 디텍터란, 시료의 표면으로부터 산란되어 다시 시료의 표면 밖으로 방출되는 후방산란 전자를 검출하는 장치이며, 이 장치에서 조합된 Compo(Composition) 즉, 조성적 이미지를 얻을 수 있다.

또한 EDS 분석을 실시하였다. EDS (Energy Dispersive Spectrometer)는 1차 전자빔을 시험편에 주사하여 발생된 특정 X선의 세기를 검출하여 원소의 분포도를 측정하기 때문에 정성 또는 정량분석을 할 수 있는 장치로써, 본 연구에서 분산된 TiO₂ 성분 여부를 판별하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 인장시험

상온에서 12시간동안 경화하고 80°C에서 2시간, 125°C에서 3시간 후경화한 나노복합재료의 필름형 시험편에 대한 인장강도를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 2에서 분산제 없이 TiO₂의 나노분말을 1 wt%첨가한 나노복합재료 시험편의 인장강도가 가장 낮았으며, 분산제의 첨가와 함께 TiO₂ 나노분말의 첨가량을 3 wt%로 하였을 때 인장강도가 가장 높게 나타났다.

분산제가 첨가되지 않은 TiO₂ 1 wt%의 경우에 에폭시보다 인장강도가 낮은 이유는 TiO₂가 고무 분산되지 않고 오히려 응집하는 경향을 띄게 되어 복합재료의 강도저하에 큰 영향을 준 것으로 판단된다.

반면, 분산제를 첨가한 시험편에서 3 wt%까지 인장강도가 증가하는 것은 TiO₂ 나노분말의 분산강화 효과에 인한 것으로 생각된다. 그리고 5 wt% 첨가한 시험편의 강도가 저하하는 것은 비교적 많은 TiO₂ 나노분말의 응집 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 독본형 시험편의 인장강도 시험결과이다. 전체적으로는 시험편의 인장강도가 큰 차이를 보이고 있지는 않지만, TiO₂ 나노분말의 첨가량을 3wt%

로 하였을 때, 인장강도가 가장 높게 나타났으며, TiO₂ 나노분말의 첨가량을 5 wt%로 하였을 때, 인장강도가 약간 저하하는 경향을 보인다. 그리고 분산제 없이 TiO₂ 나노분말의 첨가량을 1 wt%로 하였을 때의 인장강도는 TiO₂ 나노분말을 첨가하지 않은 에폭시의 인장강도보다 약간 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

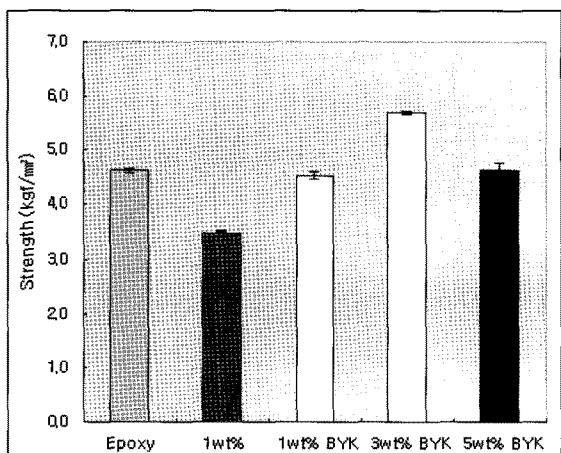


Fig. 2 Tensile strength of film type Nanocomposites

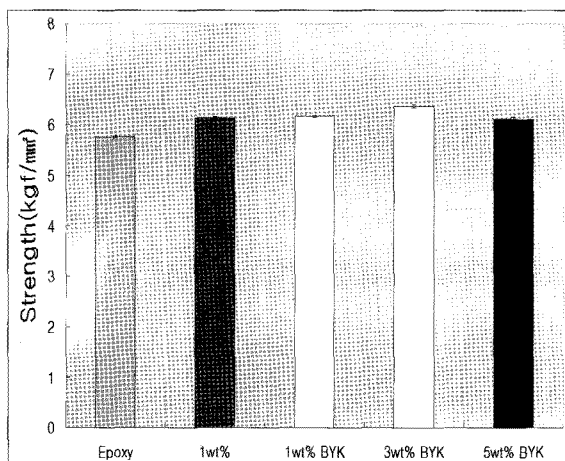


Fig. 3 Tensile strength of dongbone type Nanocomposites

Fig. 2와 3에서 필름형 보다 독본형의 강도가 전체적으로 크게 나타난 것은, 독본형 시험편의 경우 TiO₂ 나노분말의 응집효과에 의한 강도저하보다 분산강화효과가 크게 나타났기 때문으로 판단된다.

3.2. DSC 분석

Table 1은 TiO₂ 함량에 따라 상온에서 12시간 경화 후에 80 °C 2시간, 125 °C 3시간으로 후경화 시켜 제작된 필름형 복합재료의 유리전이온도(glass

transition temperature)인 Tg가 변화하는 것을 나타내었다. 표에 기재된 BYK는 분산제 BYK D-180를 사용한 시험편을 나타낸 것이다. 나노분말의 함량이 클수록 Tg의 온도가 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 나노분말이 고루 분산되면서 에폭시 수지의 cross-link를 방해하기 때문에 불완전 경화가 일어난 것으로 추정되며, TiO₂의 함량이 증가함에 따라 그 정도가 더 높다는 것을 나타내고 있다.

Table 1 Glass transition temperature according to particle content (°C)

Final Hardening Temp.	Epoxy	1wt%	1wt% BYK	3wt% BYK	5wt% BYK
125 °C	85.97	85.96	83.19	73.86	61.34

Fig. 4는 나노입자 함량에 따라 상온에서 12시간 경화 후에 80 °C 2시간, 125 °C 3시간으로 후경화 시켜 제작된 필름형 복합재료의 DSC 분석 결과이다.

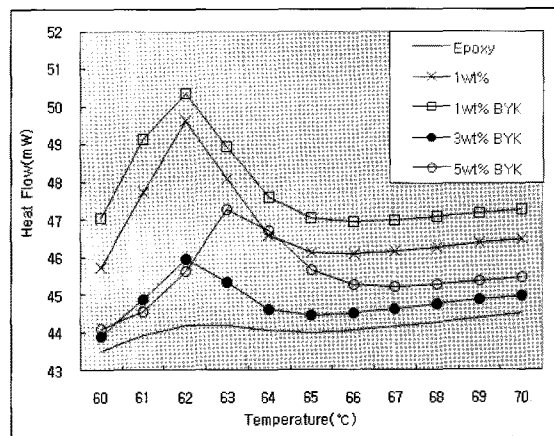


Fig. 4 DSC results according to particle content

단순 에폭시 수지의 경우는 발열량이 거의 없으므로 완전하게 경화되었다는 것을 알 수 있지만, 나노입자 복합재료의 경우는 함유량에 상관없이 모두 발열량이 있는 것으로부터 불완전 경화를 했다는 것을 확인할 수 있다.

따라서 나노입자의 함량이 있는 경우는 경화온도를 높여야 완전하게 경화할 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.3 파단면 관찰

BEI 디텍터에서 COMPO로 촬영을 할 때 흰색을 띄는 경우는 크게 두 가지가 있는데, 그 중 한 가지는 조성이 다른 즉 원자 번호에 따른 차이 즉, 최외

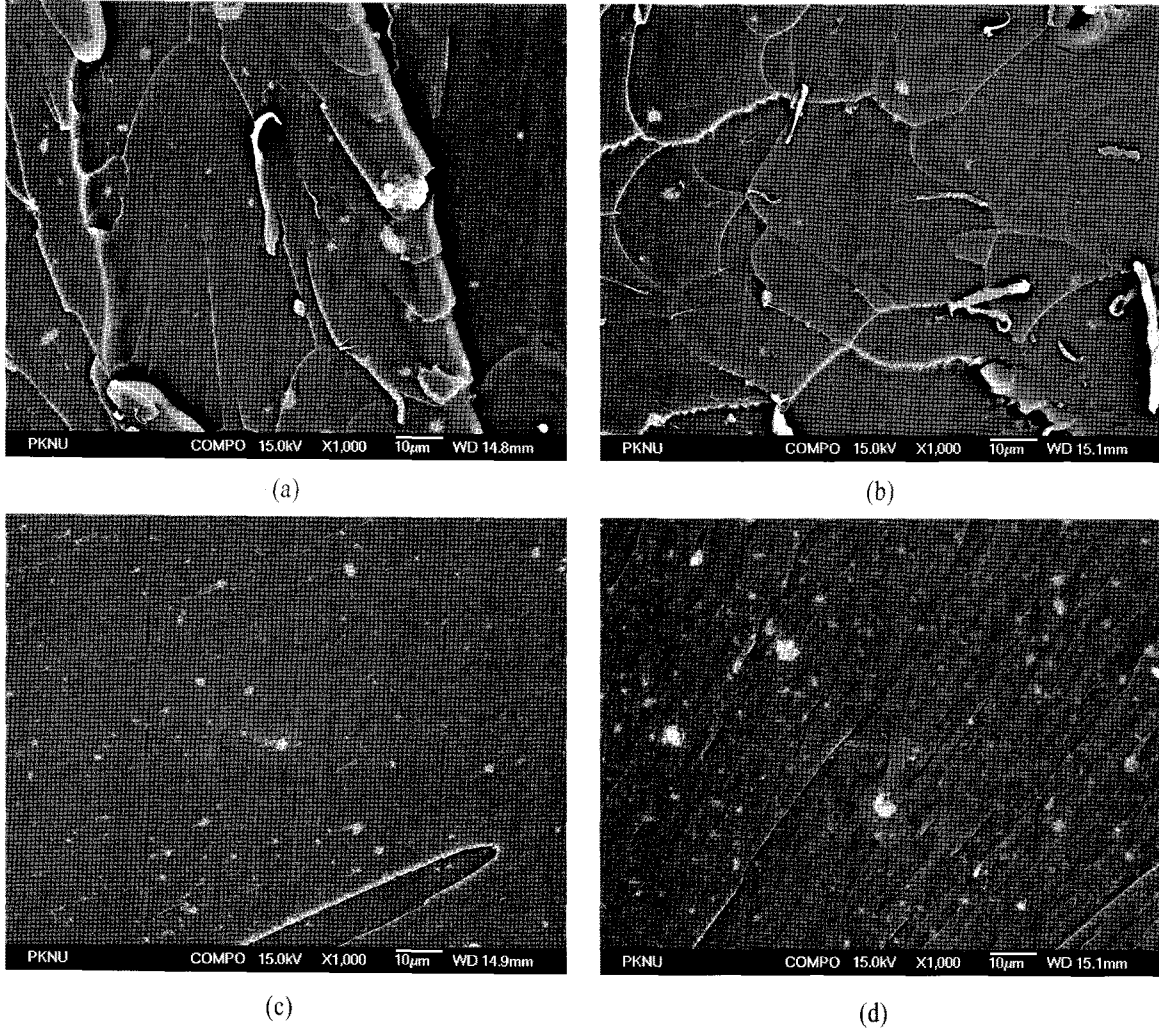


Fig. 5 Tensile fracture surface of epoxy resin/TiO₂ nanoparticle composites
 (a) TiO₂ 1 wt%, (b) TiO₂ 1 wt% BYK, (c) TiO₂ 3 wt% BYK, (d) TiO₂ 5 wt% BYK

각 전자수 차이에 의해서 희게 보이는 경우이고, 다른 한 가지는 파면의 요철에 의하여 희게 보이는 경우이다.

Fig. 5에서 (a), (b)는 TiO₂를 1 wt% 함유시킨 나노복합재료의 파면사진이다. 여기서 (a)는 분산제 (BYK-D180)를 첨가하지 않은 파면이며, (b)는 분산제 (BYK-D180)를 첨가한 파면이다. 사진에서 알 수 있듯이, 분산제를 사용한 파면과 분산제를 사용하지 않은 파면에서 TiO₂ 나노분말의 분산 차이가 나타남을 알 수 있다.

그리고 (c)와 (d)는 TiO₂ 나노분말을 각각 3 wt%와 5 wt% 함유시켜 분산제를 사용한 나노복합재료의 파면이다.

3 wt%를 함유시킨 나노복합재료의 파면에는 TiO₂ 나노분말이 비교적 균등하게 분산되어 있음을 알 수 있지만, 5 wt%를 함유시킨 나노복합재료의 경우에는 분산제의 사용에도 불구하고 과포화되어 부분적

으로 응집되어 있는 양상을 보이고 있다.

3.4 EDS분석

상기 파면에서 희게 보이는 부분이 TiO₂ 나노분말인지 확인하기 위하여 성분 조사를 실시하였다.

EDS분석을 통해 파단면을 측정하였으며, 다음의 Fig. 6과 같은 데이터를 얻었다.

Fig. 6은 TiO₂ 나노분말을 각각 1 wt%, 3 wt% 함유시킨 나노복합재료의 독본형을 파단시켰을 때, 그 파단면의 EDS분석 결과이다.

파면 사진에서는 EDS분석을 실시한 위치를 보이고 있으며 배율은 5000배로 하였다. EDS 분석결과 TiO₂의 피크가 강하게 나타나 파면의 흰 부분이 TiO₂임을 확인할 수 있다.

3.5 강화 온도가 보정된 시험편의 인장시험

앞서 상온 12시간 경화하고 80 °C 2시간, 125 °C에

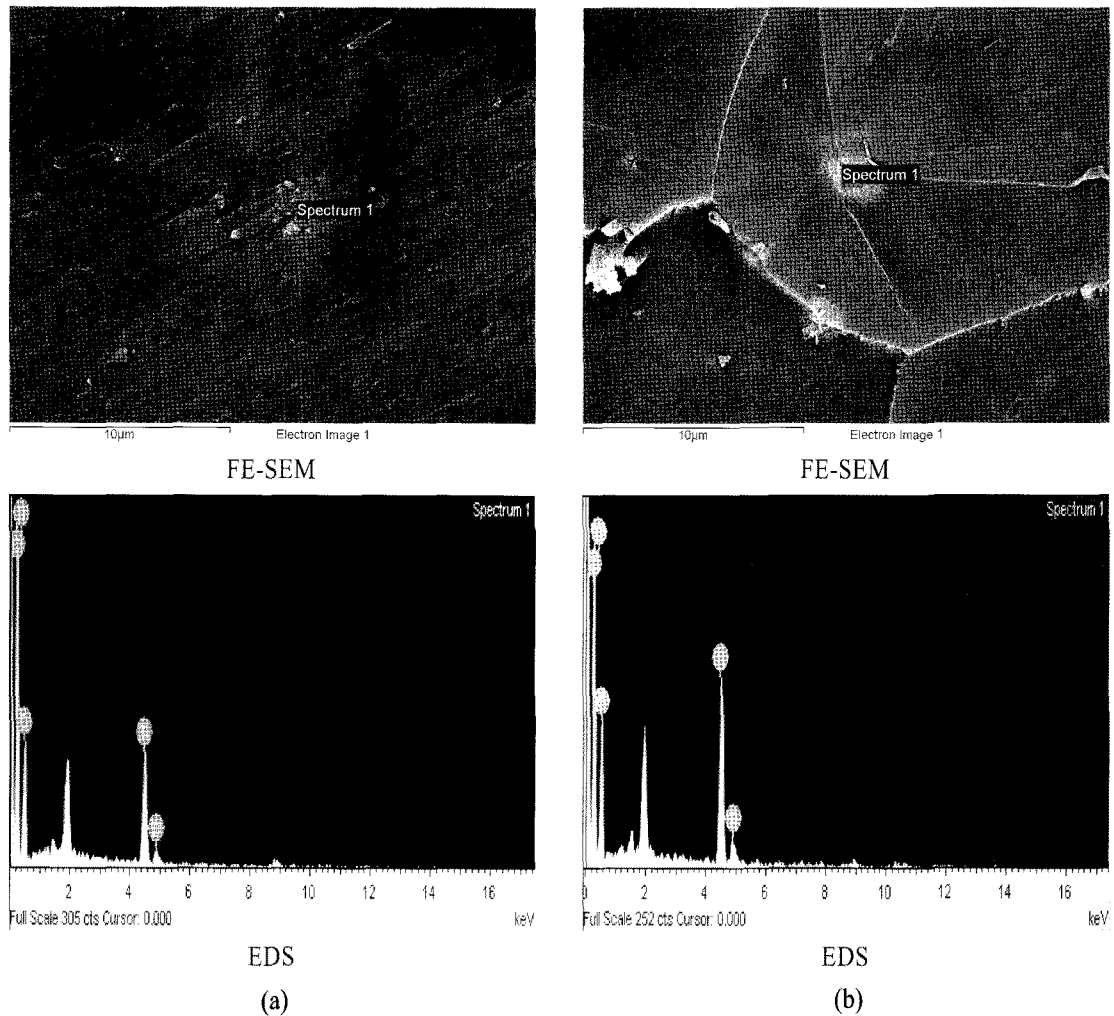


Fig. 6 EDS of tensile fracture surface of epoxy resin/TiO₂ nanoparticle composites
 (a) Results of TiO₂ 1 wt% BYK, (b) Results of TiO₂ 3 wt% BYK

서 3시간 후경화 한 시험편의 열분석 결과, TiO₂의 첨가로 불완전 경화한 것을 확인하였다. 이를 통해 최종 경화 온도를 10 °C 높여 경화시킨 시험편을 제작하여 그 인장강도를 측정하였다. 즉, 보정된 경화 조건은 상온에서 12시간 경화하고 80 °C에서 2시간, 135 °C에서 3시간 후경화 처리이다.

Table 2에서 기재된 BYK는 Table 1마찬가지로 분산제인 BYK-DI80을 첨가한 시험편을 나타낸 것이다. Table 2는, Table 1과 비교했을 때 전체적으로 Tg의 온도가 상승한 것으로 나타난다. 이것은 최종 후경화 온도를 올리므로써 cross-link를 더 많이 형성시키므로 경화도를 높여주는 효과인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 80 °C에서 2시간, 135 °C에서 3시간동안 후경화 처리한 필름형 시험편의 인장 강도를 보여주고 있다. Fig. 1과 마찬가지로 경향을 띄고 있으나, 복합재의 인장강도의 값이 더 크게 나타나 있는 것

을 알 수 있다.

Fig. 8은 80 °C에서 2시간, 135 °C에서 3시간동안 후경화 처리한 독본형 시험편의 인장강도를 나타내었다. Fig. 3 보다 인장강도가 0.05~0.5kgf/mm² 정도가 전반적으로 증가한 것을 알 수 있다.

이는 나노 입자가 cross-link를 방해하여 경화가 완전히 되지 않은 복합재료가 후 경화를 통하여 완전 경화 되어 인장강도가 증가한 것으로 추정된다.

Table 2 Glass transition temperature with changed Final Curing Temperature according to particle content (°C)

Final Hardening Temp.	Epoxy	1wt%	1wt% BYK	3wt% BYK	5wt% BYK
135 °C	87.25	88.47	84.99	82.32	82.19

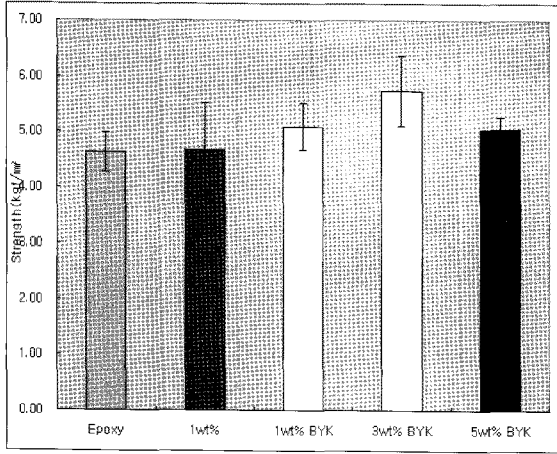


Fig. 7 Tensile strength of film type nanocomposites with high final curing temp.

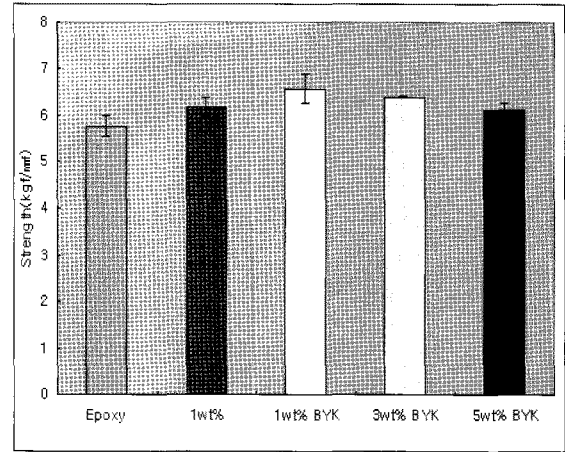
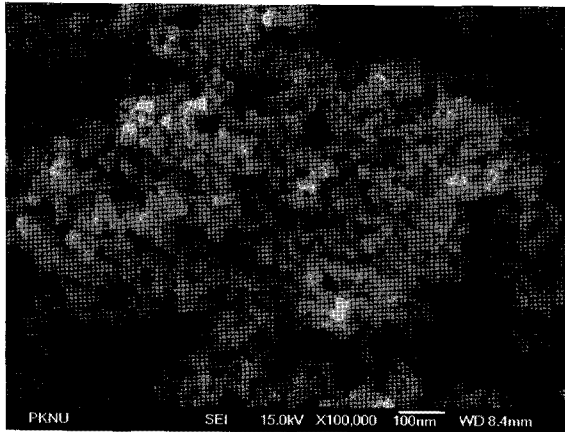


Fig. 8 Tensile strength of dogbone type nanocomposites with high final curing temp.

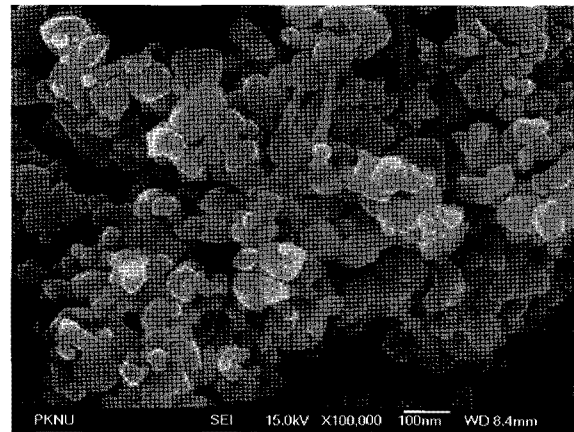
즉, 나노 입자의 함량이 많을수록 경화도가 떨어지기 때문에 후 경화 시 열처리 온도를 높게 해주어 완전 경화할 수 있도록 해 주어야 한다는 것을 알 수 있다. 필름형의 Fig. 2와 Fig. 7, 독본형의 Fig. 3과 Fig. 8을 비교하면, 필름형은 온도를 높이므로 강도

가 많이 향상 되었지만, 독본형은 6.5 %정도로 약간 상승한 것을 알 수 있다.

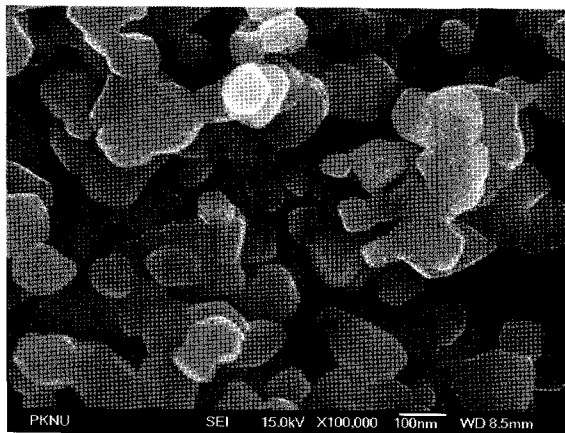
이것은 에폭시 수지가 가교반응을 할 때, 독본형과 필름형은 에폭시 수지의 사용된 양의 차이 때문에 가교반응 시에 발생하는 발열온도가 다르기 때문인



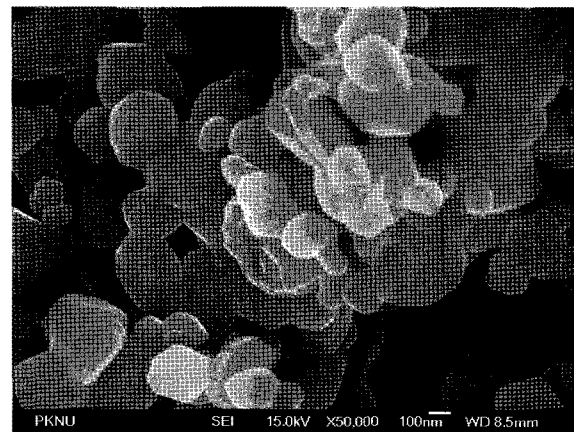
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9 The growth of nano particles through heating
 (a) TiO₂ P90 as recieved, (b) 700 °C 2 hr, (c) 800 °C 2 hrs, (d) 900 °C 2 hrs

것으로 생각된다.

즉, 독본형은 필름형에 비해서 발열이 고온이므로 필름형에 비해 더 경화되기 때문에, 후경화 온도가 125 °C에서 135 °C로 올렸을 때의 향상효과가 미미한 것으로 판단된다.

3.6 열처리에 의한 TiO₂ 입자크기와 인장강도

나노 입자의 크기 효과를 검토하기 위해서 P90보다 큰 나노 입자가 필요하였으나 같은 표면 조건의 더 큰 TiO₂의 입자를 구하기 어려웠다. 일반적으로 입자를 열처리 하면 입자성장이 일어나는 것을 고려하여 본 실험에 사용한 TiO₂ P90 분말의 열처리를 통해 큰 사이즈의 나노 입자를 얻을 수 있었다.

TiO₂ P90 분말을 대기압 분위기에서 각각 700 °C, 800 °C, 900 °C, 2시간씩 열처리를 실시한 TiO₂ P90의 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 이에 의하면 20 nm 크기의 TiO₂ 분말이 900 °C에서 2시간 동안 열처리하는 것에 의해 거의 200 nm이상으로 매우 크게 입자가 성장되어 있는 양상을 볼 수 있다.

이렇게 입자를 200 nm로 성장시킨 나노분말로 나노복합재료 시험편을 제작하였다. 시험편은 20 nm의 TiO₂ 분말의 경우, 3 wt% 첨가한 시험편이 가장 높은 인장강도를 보인 것을 고려하여 에폭시에 대한 200 nm TiO₂ 분말의 함량도 3 wt%로 하여 독본형 시험편으로 제작하였다. 후열처리 조건은 80 °C에서 2시간, 135 °C에서 3시간으로 하였다.

Table 3 Tensile strength of different sized TiO₂ with dog bone type

Particle (nm)	Strength (kgf/mm ²) (Ave ± STDev)
20	6.39 ± 0.02
200	6.04 ± 0.44

Table 3에서 TiO₂ 나노분말을 200 nm 크기로 에폭시 수지에 함유시킨 시험편의 인장강도는 20 nm 크기의 TiO₂ 분말을 이용한 시험편의 인장강도에 비해 약간 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 나노복합재료에서 나노입자 크기가 다를 경우 물성이 다르게 나타난다는 것을 알 수 있고, 입자크기가 다르면 비표면적이 차이가 나고 그것이 나노복합재료의 물성에 영향을 미친다고 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO₂ Nano Particles/ Epoxy Resin Composites의 기초 연구로서, 나노입자의 분산, 나노입자 함량과 크기에 따른 인장강도 그리고 열적 성질 등에 대하여 비교 검토하였으며 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

- 1) Disper BYK-180분산제는 TiO₂나노분말과 에폭시 수지의 복합재료의 제작에 있어 분산제로서의 효과가 있었다.
- 2) 나노 복합재료를 제작 시에 나노 입자의 분산으로 에폭시 수지의 가교를 방해하므로, 에폭시 수지의 경화온도는 제작사의 경화온도보다 높게 해주어야 한다.
- 3) 필름형 및 독본형 시험편의 인장강도는 TiO₂나노분말의 함량이 3 wt%일 때 가장 높게 나타났으며, 그 이상의 함량에서는 분말의 응집 등에 의한 인장강도의 저하현상이 나타날 수 있다.
- 4) 나노입자 표면이 같은 조건의 큰 크기의 입자를 구할 수 없어 20 nm 크기의 TiO₂ 분말을 900 °C 2시간 열처리 하여 200 nm의 TiO₂ 분말로 얻을 수 있었고, 나노복합재료를 제작하여 인장 시험한 결과 나노입자의 크기가 다르면 비표면적이 달라서 물성도 달라진다는 것을 알 수 있었다. 그리고 TiO₂ 나노복합재료는 자외선 차단용으로 사용될 것이 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. Y. Lee et al, 2007, "Impact of Surface-Modified Nanoparticles on Glass Transition Temperature and Elastic Modulus of Polymer Thin Films", *Macromolecules*, Vol. 40, No. 22, pp. 7755~7757.
2. 김종희, 박지연, 김도경, 1991, "최신 세라믹 공학", 반도체출판사, pp. 100-102.
3. R. Nathan Kats, 1986, "High Tech Ceramics", Elsevier 38, pp. 145-161.
4. 이홍림, 1990, "엔지니어링 세라믹스", 반도체출판사, pp. 99-112.
5. C. J Hwang and T. Y. Tien, 1989, "Microstructural Development in Silicon Nitride Ceramics", *Materials Science Forum*, Vol. 47, pp. 84-109.

6. Bu-Ahn Kim and Chang-Kwon Moon, 2001, "Acoustic Emission and Indentation Fracture Method for the Engineering Ceramics", J. of Ocean Engineering and Technology, Vol. 15, No. 2, pp. 61~65.
7. J. S. Kim, B. A. Kim and C. K. Moon, 1999, "Application of TiO₂ photocatalyst", J. of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 3, No. 1, pp. 9~15.
8. Schadler Linda S et al, 2007, "Designed Interfaces in Polymer Nanocomposites: A Fundamental Viewpoint", Mrs Bulletin, Vol. 32, pp. 335-340.
9. 이홍림, 이형직, 1999, "첨단구조세라믹스", 반도출판사, pp. 160-180.
10. 문창권, Takaku akira, 2005, "고분자 복합재료", 시그마 프레스, pp. 116-126.
11. X. Gu et al, 2004, "Advanced Techniques for Nanocharacterization Of Polymeric Coating Surfaces", JCT Research, Vol. 1, No. 3, pp. 191-200.
12. Chang-Kwon Moon, 1996, "Study on the Durability of Single Fiber Composite by Fragmentation Test", Polymer. Korea, Vol. 20, No. 1, pp. 106-115.