

MMT(Montmorillonite)를 적용한 Chopped Strand Glass Fiber-Vinylester 복합재의 인장특성 연구

정용화*, 구자호*, 이위로⁺, 이경엽⁺⁺

(Manuscript received: Dec, 28, 2011 / Revised: Mar, 13, 2012 / Accepted: Mar, 15, 2012)

A Study on Tensile Property of MMT (Montmorillonite) Reinforced Chopped Strand Glass Fiber/Vinylester Composites

Yong Hwa Jung*, Ja Ho Ku*, Wi Ro Lee⁺, Kyong Yop Rhee⁺⁺

Abstract

In this study, MMT/fiber/polymer composites were fabricated by impregnating chopped strand glass mat into a vinylester resin mixed with clay. Tensile tests has been performed by using a universal testing machine to determine the effect of MMT addition on the tensile properties of MMT/chopped strand glass fiber/vinylester composites. And some pictures which are magnified cross section of breaking parts are has been taken by using a FE-SEM to confirm the behavior at breaking. The contents ratio of MMT applied in the composites were 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 wt% respectively. It has been found that the tensile strength and elastic modulus of MMT/chopped strand glass fiber/vinylester composites were improved at a proper content of MMT. Tensile strength and elastic modulus were maximized at a content of 1.0 wt% due to most effective dispersion of MMT. On the contrary, the failure strain was increased as MMT content was increased.

Key Words : Chopped strand glass(유리섬유), MMT(MMT), Vinylester(비닐에스터), MMT/Glass/Vinylester composites(MMT/유리섬유/비닐에스터복합재)

1. 서론

섬유 보강 플라스틱(FRP)은 내부식성, 내마모성 및 절연성 등이 우수하고, 큰 인장강도와 내충격성을 갖는다. 일반적으로 금속재료에 비해 무게를 50%이상 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 제작 방법 및 보강 재료에 따라 기계적 특성을 조절할 수 있으며, 성형성이 용이하여 자동차, 항공, 선박 등 고부가가치 산업에 활용되고 있다. 그러나 산업이 고도화 되고, 제품의 경량

화가 요구되면서 기존의 섬유 보강 플라스틱으로는 얻을 수 없는 강도, 인성 및 강성 등이 요구되고 있는 실정이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 1987년 일본의 Toyota 연구진은 나일론 단량체를 실리카이트 층 사이에 삽입을 시켜 층간거리가 증가하는 박리 현상을 이용한 MMT/고분자 나노복합재를 소개하였고 이 후 많은 연구자에 의하여 연구되고 있다^(1~3).

MMT/섬유/고분자 복합재는 기존의 섬유강화 복합재에 비해 소량의 MMT 보강재를 첨가함으로써 훨씬 좋은 기계적 물성

* 경희대학교 일반대학원 기계공학과

+ 기술표준원

++ 교신저자, 경희대학교 공과대학 기계공학과 (Rheeky@khu.ac.kr)

주소: 449-701, 경기도 용인시 기흥구 서천동 1번지

을 얻을 수 있다. 그 이유는 MMT의 큰 종횡비로 인하여 MMT 나노 보강재와 기지재의 접촉면이 아주 넓기 때문에, 첨가량 대비 보강효과가 크다. 또한, MMT 입자가 고분자 기지재 내에서 나노미터 간격으로 균일하게 분산 되고, 각 MMT 층 사이에 고분자가 삽입 및 swelling되어 MMT와 고분자 기지재의 접촉 면적이 매우 커져 표면에너지가 증가되기 때문이다.

현재까지 MMT 강화 복합재에 대한 연구는 고분자 기지와 MMT 나노복합재의 강도 및 기지재 종류에 따른 인장 강도 변화에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다. 예를 들면, Ha 등⁽⁴⁾은 순수 에폭시와 MMT가 첨부된 MMT/에폭시 나노복합재를 제작하여 인장강도가 증가하는 것을 발표하였으며, Daniel 등⁽⁵⁾은 순수 에폭시보다 MMT/에폭시 나노복합재를 제작하였을 때, 탄성계수가 50%이상 증가함을 발표하였다. 또한 Tjong 등⁽⁶⁾은 MMT/폴리아미드 나노복합재의 경우 기지재인 폴리아미드의 변화에 따라 탄성계수가 116%까지 증가한다는 것을 발표하였다. 하지만 이에 비해 기존의 섬유강화 복합재에 MMT가 강화된 다중크기의 복합재에 대한 기계적 특성에 대한 연구는 미흡한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 현재 산업적으로 많이 사용되고 있는 chopped strand glass mat 보강재와 vinylester 기지재로 되어있는 기존의 섬유강화 복합재에 나노 보강재인 MMT를 적용하여 다중크기의 복합재를 제작하였으며, 그에 따른 인장특성 개선 효과에 대해 연구하였다. 이를 위해 chopped strand glass/vinylester 복합재를 본 연구의 기준시편으로 하고, MMT 첨가는 각각 함유량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0wt% 등 4단계로 나누어 제작한 복합재를 비교 군으로 하여, 인장 테스트를 수행하였다. 이로부터 MMT/chopped strand glass/vinylester 복합재의 MMT 함유량에 따른 인장강도 변화 및 파단시의 거동에 대하여 검토 하였다.

2. 시편제작 및 실험방법

2.1 시험재료

본 연구에 사용된 재료는 MMT(Southern Clay社, Na+MMT)

Table 1 Characteristics of Na+MMT used in this study

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

Table 2 Characteristics of vinylester used in this study

Name of product	SR 830
Viscosity (Poise/25°C)	1.5~1.7
Life time (min/25°C)	25~30
Hardner type	BPO

와 chopped strand glass mat(Owens corning社, 380g/m²), Vinylester(세원화성社)를 사용하였다. Vinylester 수지의 경화제로는 BPO(Benzoyl Peroxide, Chon Ya Fine Chemical社)가 사용되었다. MMT의 양이온 교환능력 및 층간거리 등의 특성 및 vinylester 수지의 점도 및 가사 시간 등의 특성이 각각 Table 1과 Table 2에 나타나 있다.

2.2 시편제작

MMT의 질량비를 vinylester 수지 대비 4단계(0.5wt%, 1.0 wt%, 1.5wt%, 2.0wt%)로 하여 복합재를 제작하였다. 시편제작을 위해 각각 MMT를 질량 비 별로 vinylester 수지에 첨가한 후 MMT의 분산이 잘 이루어지도록 1시간 동안 충분히 교반하였다. 그 후 분말형 경화제인 BPO를 vinylester 질량대비 1.0 wt% 첨가하여 다시 10분간 교반하였다. 몰드에 chopped strand glass mat 5ply를 적층한 후, MMT와 vinylester 및 경화제가 혼합된 수지를 몰드 내에서 적층된 chopped strand glass mat에 함침 시켰다. 이때 vinylester는 chopped strand glass mat의 중량대비 약 55%가 되도록, 비교적 다량 사용하였다. Vinylester의 함량은 여분의 수지가 배출되어, 성형 후 약 25%로 감소하게 된다. 따라서 섬유-수지 간 충분한 함침을 유도하기 위하여 초기에 다량의 vinylester 를 사용하였다. 여기서 충분한 함침은 육안으로 확인하였으며, 시편내에 섬유가 직접적으로 표면에 노출되었는지를 확인하였고, 시편의 투명도를 통해 충분한 함침여부를 판단하였다. 함침이 불충분 한 경우 시편의 투명도가 떨어지게 된다. 한편, 시편은 press 몰드로 성형하였으며, 4bar의 압력 하에서, 110°C, 10분 조건으로 성형 하였다. 이 과정을 통해 MMT/chopped strand glass/vinylester 복합재를 제작하였다.

2.3 인장시험

인장시험은 ASTM D638⁽⁷⁾ 표준 시험 규격에 따라 수행하였다. 인장시편은 좁은 영역의 폭이 13.0mm, 넓은 영역의 폭은 19.0mm으로 가공하였으며, 그림간의 거리는 115.0mm로 하였다. 시편의 두께는 상기 시편제작과정에 따라 편차가 발생하였으나, 측정 결과 1.4±1mm 이었다. Fig. 1는 본 연구에 사용된 시편

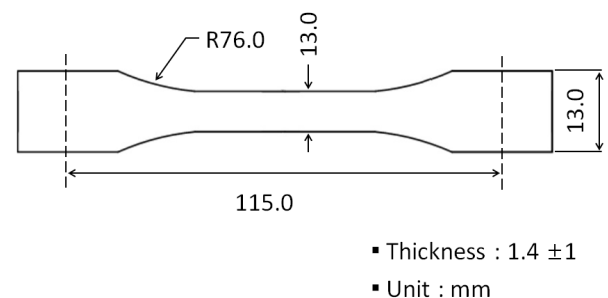


Fig. 1 Schematic diagram of tensile specimen

의 모양 및 크기를 나타낸다. 인장시험은 만능재료시험기(INSTRON 8871)를 사용하였으며, 그리프의 이동 속도를 20mm/min의 속도로 하여 인장 하중을 부가하였다. 본 연구에서는 실험결과와 신뢰성을 위해 최소 3회 이상의 반복 실험을 수행하였다. 인장시험 후, 전자주사현미경 통하여 시편의 파단면을 관찰함으로써 파단 거동을 확인하였다.

3. 결과 및 검토

Fig. 2는 본 연구에서 얻은 응력-변형률 선도의 기본적인 형태이다. Fig. 2에서 응력-변형률 선도를 보면, 탄성 변형에서 소성 변형 영역으로 넘어가는 항복점이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이는 고분자인 수지와 보강재인 섬유간의 재료 특성으로 볼 수 있다. 초기의 하중이 가해질 때는 고분자인 vinyl ester에 의해 탄성 영역이 형성되고, 이후 소성영역을 거쳐 섬유보강재로 하중이 집중되는 응력 집중 영역을 볼 수 있다. 즉, 응력-변형률 선도를 크게 3부분으로 나누어 볼 수 있는데, 각각 매트릭스가 탄성적인 제1단계, 응력-변형률 관계가 직선에서 이탈하여 소성영역으로 진입하는 제2단계, 섬유의 전면적인 하중 집중부터 응력-변형률 관계

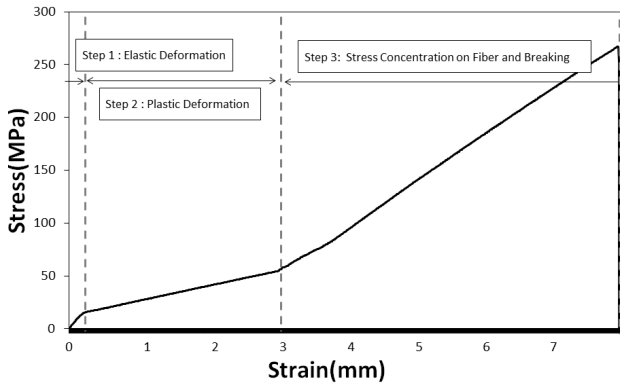


Fig. 2 The shape of Stress-Strain Curve

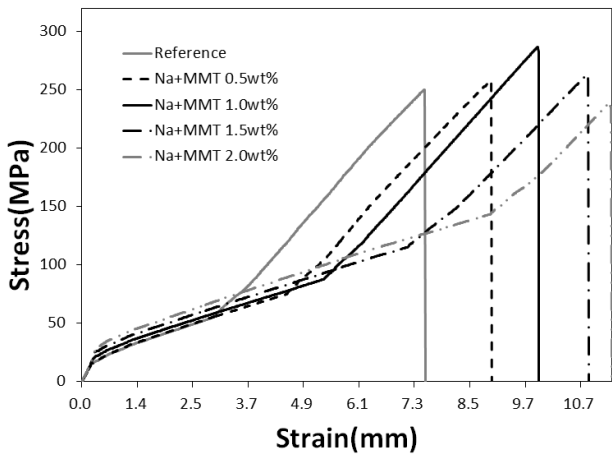


Fig. 3 Comparison of Stress-Strain curve

가 피크를 나타낸 후(파단)까지의 제3단계로 볼 수 있다. Fig. 3는 각각 함유량별 응력-변형률 선도를 비교한 결과이다. 그래프에서 알 수 있듯이, MMT/chopped strand glass/vinylester 복합재의 물성은 MMT의 함유량에 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 이들을 각각 MMT 함유량에 따른 파단시의 최대 인장강도, 파단시의 신율, 재료의 탄성계수로 나누어 비교 분석 하였다.

Fig. 4는 MMT 함유량별 파단 인장강도 변화를 나타낸 그래프이다. 특히, 1.0wt%에서 가장 우수한 인장강도를 갖는다. MMT의 함유량이 0~1.0wt%일 때는 인장강도가 증가하는 추세이나, 1.0wt%를 정점으로 MMT의 함유량이 1.0~2.0wt%일 때는 인장강도가 감소하는 추세이다. 특히 1.0wt%인 경우 chopped strand glass/vinylester 복합재 보다 약 5% 가량의 인장강도 증가를 보였다.

Fig. 5는 MMT 함유량 변화에 따른 탄성계수 변화를 나타낸 그래프 이다. 그래프는 인장강도의 변화와 비슷한 거동을 나타내어 MMT의 함유량이 1.0wt% 일 때 가장 큰 값을 가지며, 0~1.0wt%에서는 증가를, 1.0~2.0wt%에서는 감소하였다.

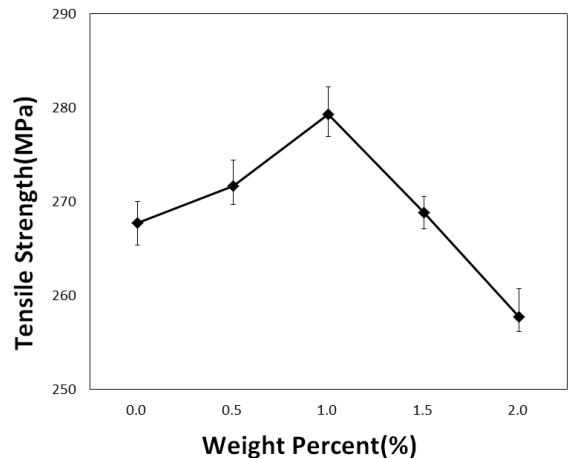


Fig. 4 Comparison of Tensile strength at breaking

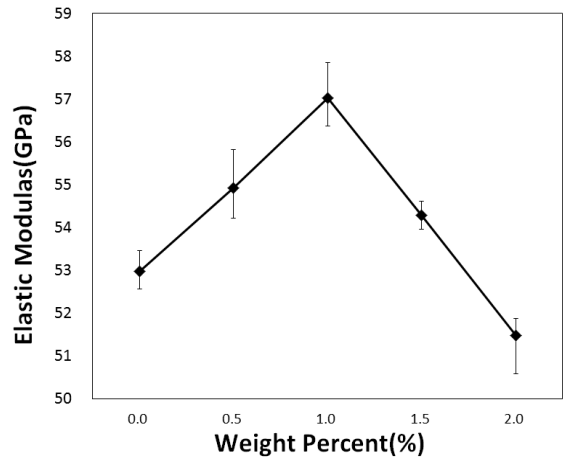


Fig. 5 Comparison of Elastic Modulus at breaking

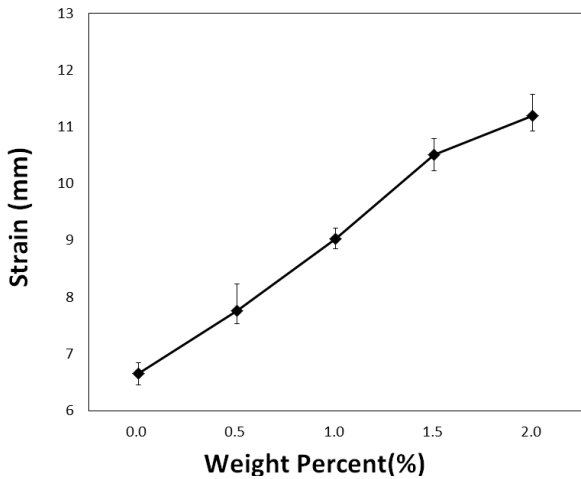


Fig. 6 Comparison of Strain at breaking

이와 같이 MMT 함유량에 따라 인장강도가 증가하는 현상은, 시편에 가해지는 하중이 지지재인 vinylster를 통하여 보강재인 chopped strand glass와 나노보강재인 MMT에 분산되었기 때문이다. 특히 1wt%인 경우 MMT에 분산되는 하중이 가장 크게 작용하였으며, 이는 나노 재료가 효율적으로 분산 되었기 때문이다. 즉, MMT의 함유량이 1wt% 일 때, 가장 효율적인 하중 분배가 이루어질 수 있도록 MMT/chopped strand glass/vinylester 복합재 내에 분산이 된 것으로 판단된다.

한편, MMT의 함유량이 1wt% 이상일 때는 MMT의 분산성이 나빠지게 되어, 시편의 인장강도에 영향을 미치게 된다. 특히 함유량이 2.0wt% 이상일 경우 chopped strand glass/vinylester 복합재보다 인장강도가 낮아지게 되는 결과를 얻었다. 이는 분산되지 않은 MMT가 시편 내에서 크랙으로 작용하였기 때문이다. 즉 일정량 이상의 나노 재료가 함유 될 경우, 입자간의 간섭으로 인해 나노 재료의 효율적인 분산을 방해 하게 된다.

Fig. 6은 MMT 함유량에 따른 변형률 변화를 나타낸 그래프이다. 변형률의 변화는 MMT 함유량이 증가하는 것에 비례하여 함께 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 앞의 Fig. 3에서 세부적인 그래프를 볼 때, 변형률의 변화는 응력-변형률 선도의 2단계 부분의 차이로 인한 변화가 주요인이다. 즉, 2단계는 재료의 소성 변형영역으로 하중이 보강재로 직접적으로 전달되기 전까지의 범위를 말하는데, MMT의 함유량이 많아질수록 이 영역의 비중이 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 본 연구범위 내에서 MMT가 vinylster 수지에 함유됨에 따라 vinylster 수지의 소성 변형 능력을 증가시키기 때문이다. 하지만, 하중이 섬유-MMT에 직접적으로 전달되는 3단계 이후로는 상기 설명과 같이, 과다한 양의 MMT는 시편 내에서 크랙으로 작용하게 되어 1.0wt% 이후로 그 값이 감소되는 결과를 나타낸다. 추후 테스트에서는 수지의 함유량을 높여 최대 소성영역을 찾는 연구가 추가적으로 필요할 것이다.

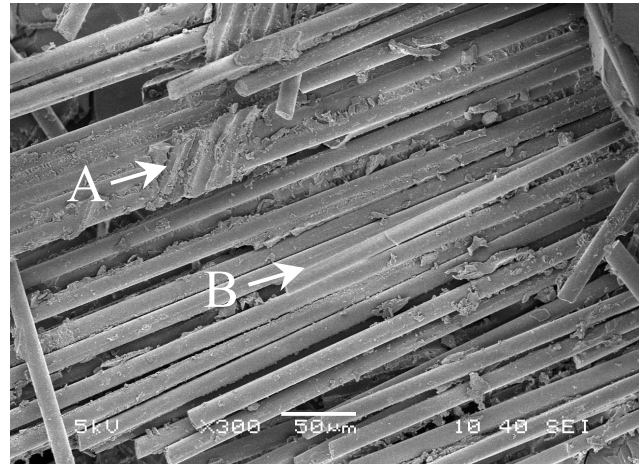


Fig. 7 FE-SEM of Reference specimen

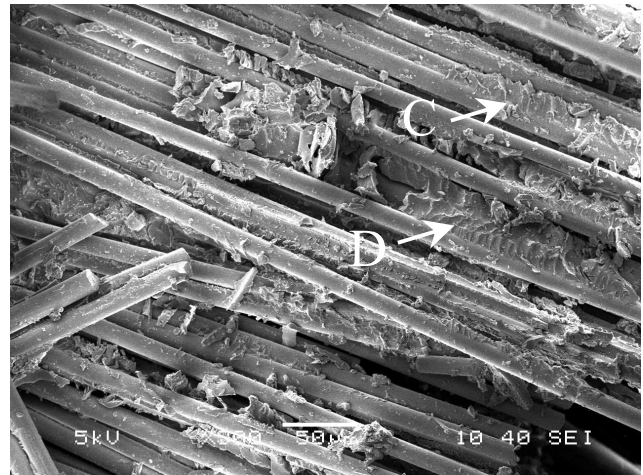


Fig. 8 FE-SEM of MMT 1.0wt% specimen

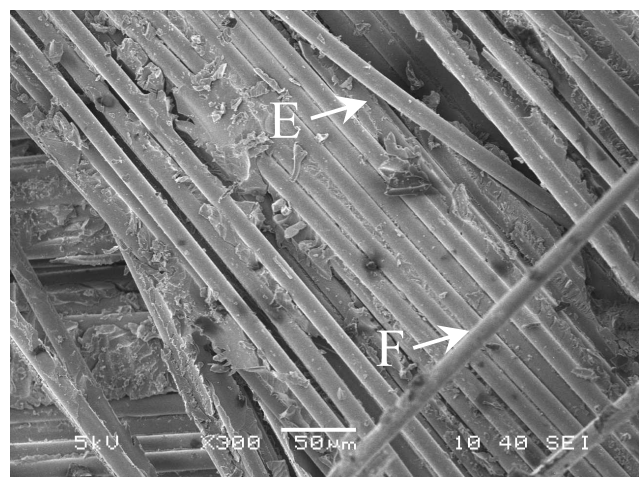


Fig. 9 FE-SEM of MMT 2.0wt% specimen

Fig. 7, 8, 9는 각각 0wt%, 1.0wt%, 2.0wt% 시편 파단면의 FE-SEM 사진이다. 이는 시편 파단 시 거동을 확인하기 위해 실

시하였다. 여기서 일반적으로 MMT의 함유 유무, 또는 함유량에 따른 섬유-수지 간 접착력은 관계가 없다고 볼 수 있다. 이에 따라 섬유-수지 간 큰 하중이 부가될 경우 섬유-수지의 박리가 발생하게 될 것이고, 섬유-수지 간 하중이 적게 부가될 경우 섬유-수지 간의 박리는 덜 발생하게 된다. Fig. 7, 9와 Fig. 8을 비교해 보면, Fig. 8에서는 수지가 섬유와 접촉되어 있는 것을 더 많이 볼 수 있다. 특히 C와 D지점을 보면 섬유와 수지가 박리되지 않고 섬유 표면에 남아있는 것을 볼 수 있다. 하지만, Fig. 7 및 Fig. 9에서는 섬유가 접촉되어 있었으나 섬유가 박리되어 수지위에 섬유 자국만 남아 있는 흔적 및 섬유 표면으로부터 수지가 박리되어 수지가 접촉되어 있지 않은 섬유 등이 더 많이 관찰된다. 특히 A지점에서는 섬유가 박리되고 섬유가 있던 자국을 볼 수 있으며, B, E, F 지점에서는 수지와 완전히 박리된 섬유를 볼 수 있다. 즉, 상기 설명한 것과 같이 하중이 섬유-수지에 적게 가해진 것을 알 수 있다. 이는 가해진 하중이 섬유-수지와 함께 MMT-수지에 분산되었기 때문이다.

본 연구에 따른 추후 구 방향은, 시편 내 MMT의 분산성을 확인 할 수 있는 TEM 촬영 및 분석이 실시되어야 할 것이며, 또한 인장 강도 외에 굽힘 강도 및 마모테스트 등 기타 기초적인 기계적 물성 검토가 추가적으로 진행 되어야 할 것이다. 나아가 최근 연구되고 있는 것과 같이 MMT의 표면처리 및 기타 전처리 등을 통하여 기지재 내에서 MMT의 분산성 개선하여, 이에 따른 섬유-고분자-나노재료 복합체에 대한 물성 개선의 연구가 지속되어야 한다.

4. 결론

나노재료인 MMT로 강화된 MMT/chopped strand glass/vinylester 복합체의 인장특성 및 MMT의 함유량이 인장특성에 미치는 영향을 이해하기 위해 chopped strand glass/vinylester 복합체 및 MMT/chopped strand glass/vinylester 복합체를 제작하였다. 또한 MMT의 함유량을 4 단계로 변화를 주어 인장 시험을 수행하였다. 다음은 본 연구로부터 얻은 결론이다.

- (1) MMT 함유량에 따라 MMT/chopped strand glass/vinylester 복합체의 인장특성은 영향을 받는다. 구체적으로 MMT의 함유량이 0%에서 1.0wt%로 증가할 때, 인장강도 및 탄성계수는 증가하며, 1.0wt%에서 2.0wt%로 증가할 때, 인장강도 및 탄성계수는 감소한다.
- (2) MMT 함유량이 1wt% 함유되었을 때 인장강도와 탄성계수는 각각 5% 및 8% 증가한다.
- (3) MMT가 첨가됨에 따라, 인장강도가 증가하는 원인으로, 가해지는 하중이 일반 보강재인 chopped strand glass와 나노보강재인 MMT에 분산되기 때문이다.

- (4) 일정 함유량 이상일 때, 인장강도가 감소하는 이유는 분산성이 감소하기 때문이고, 이 때문에 시편 내에서 분산되지 않은 MMT가 크랙발생 요인으로 작용하였기 때문이다.
- (5) 추후 연구 방향으로 MMT에 여러 가지 표면처리를 통한 분산성 개선을 연구하고, 그에 따른 최대 인장강도를 갖는 함유량을 확인하여 나노 재료가 일반 복합체에 효율적으로 적용될 수 있는 방법에 대하여 연구 할 것이다.

후 기

이 논문은 2011년도 경희대학교 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- (1) Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., Simmons, M., and Rauges, B., 2004, *Nanotechnology : Basic Science and Emerging Technologies*, CHAPMAN&HALL, Korea, pp. 36~90.
- (2) Shin, S. S., Park, S. H., Lee Y. S., Jung, M. J., and Choi, H. K., 2009, "Preparation and Mechanical Properties of Nylon/Clay Nanocomposite," *J. Korean Society of Industrial Application*, Vol. 12, No. 1, pp. 5~10.
- (3) Moet, A. S., and Akelah, A., 1993, *Polymer-clay Nanocomposites : Polystyrene Grafted onto Montmorillonite Interlayers*, Materials Letters, North Holland, pp. 97~102.
- (4) Ha, S. R., and Rhee, K. Y., 2006, "Fracture Properties of MMT/Epoxy Nanocomposites," *Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 23, No. 11, pp. 527~528.
- (5) Daniel, I. M., Miyagawa, H., Gdoutos, E. E., and Luo, J. J., 2003, "Processing and Characterization of Epoxy/Clay Nanocomposites," *Society for Experimental mechanics*, Vol. 43, No. 3, pp. 348~354.
- (6) Tjong, S. C., and Bao, S. P., 2004, "Preparation and Nonisothermal Crystallization Behavior of Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, No. 15, pp. 2878~2891.
- (7) ASTM, 2005, *Section 8-Plastic-Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic, D638*, ASTM international, USA.
- (8) Lyu, S. G., Lee, Y. C., and Sur, G. S., 2000, "Preparation of Polypropylen/Montmorillonite Exfoliated Nanocomposite," *J. Korean Ind. Eng. Chem*, Vol, 11, No. 5, pp. 512~516.

-
- (9) Liu, X., and Wu, Q., 2011, "PP/Clay Nanocomposites Prepared by Graftingmelt Intercalation," *Polymer*, Vol. 42, No. 25, pp. 10013~10019.
- (10) Zerda, A. S., and Lesser, A. J., 2001, "Intercalated Clay Nanocomposites : Morphology, Mechanics, and Fracture Behavior," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. 11, pp. 1137~1146.
- (11) Pluart, L. L., Duchet, J., and Sautereau, H., 2005, "Epoxy/Montmorillonite Nanocomposites : Influence of Organophilic Treatment on Reactivity, Morphology and Fracture Properties," *Polymer*, Vol. 46, No. 26, pp. 12267~12278.
- (12) Lee, H. S., Jeong, H. S., Seo, J. H., and Park, J. C., 2009, "Core-shell Nanoparticles," *KIC News*, Vol. 12, No. 3, pp. 23~37.
- (13) Yasmin, A., Abot, J. L., and Daniel, I. M., 2003, "Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites With a Three-Roll Mill Machine," *Materials Research Society symposia proceedings*, Vol. 740, pp. 75~80.
- (14) Kim H. G., 2008, "A Study on the Stress Analysis of Discontinuous Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites," *Transaction of the Korean Society of Machine Tool Engineers*, Vol. 17, No. 3, pp. 101~107.
- (15) Ha, S. R., and Rhee, K. Y., 2008, "The Variation of Tensile Properties of Clay Reinforced Polymer Nanocomposites by Temperature," *Journal of the Korean Society of Machine Tool Engineers*, Vol. 17, No. 2, pp. 168~171.