

수분환경에서 탄소섬유강화 에폭시수지의 내구성에 대한 나노입자의 영향

Study of Nanoparticle Effect on Durability of Carbon fiber/Epoxy Resin Composites in Moisture Environment

안석환* · 최영민** · 문창권***†

Seok-Hwan Ahn*, Young-Min Choi**, Chang-Kwon Moon***†

(접수일 : 2013년 07월 24일, 수정일 : 2014년 02월 06일, 채택확정 : 2014년 02월 09일)

Abstract: This study has been investigated on the durability of carbon fiber/epoxy composites (CFRP) in moisture environment. The carbon fiber/epoxy composites were modified to use the nanoparticles such as carbon nanotubes and titanium oxide. These hybrid composites were exposed to moisture environment for a certain period of time. Weight gain according to immersion time, quasi-static tensile test and micro-graphic characterization were investigated on the samples exposed to moisture environment. Consequently, the weight gains increased with increasing immersion time and weight gain of the hybrid composites was lower than the one of CFRP through the whole immersion time. The tensile strengths decreased with increasing immersion time and tensile strengths of the hybrid composites were higher than the one of CFRP through the whole immersion time. The CFRP were observed more degraded than hybrid composites in moisture environment. Therefore, it was concluded that the addition of nanoparticles in CFRP could lead to improve the durability in moisture environment.

Key Words : Nanoparticles, Carbon Fiber, CFRP, Durability, Degraded, Moisture Environment

1. 서 론

섬유강화 고분자 복합재료(fiber reinforced polymer composites)의 사용은 전 세계적으로 다방면에서 점점 증가하고 있는 추세이다. 그 중에서도 탄소섬유강화 플라스틱 복합재료(carbon fiber reinforced plastics, CFRP)는 가볍고, 내구성이 높으며

내식성을 겸하고 있어 첨단소재로써 각광을 받고 있다. 특히, 환경적인 영향을 많이 받는 선박, 항공 및 우주항공, 구조용 재료 그리고 스포츠 용품 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있다.

고분자 나노복합재료(polymer nanocomposites)는 유기 매트릭스 고분자와 나노입자의 충전 재료로 이루어진 복합재료를 의미하며, 이에 사용되는 충

***† 문창권(교신저자) : 부경대학교 재료공학과

E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356

*안석환 : 부경대학교 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업단

**최영민 : 부경대학교 재료공학과

***† Chang-Kwon Moon(corresponding author) : Department of Materials Engineering, Pukyong National University.

E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356

*Seok-Hwan Ahn : Leaders in INdustry-university Cooperation, Pukyong National University.

**Young-Min Choi : Department of Materials Engineering, Pukyong National University.

진제는 점토(clay), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 티타니아(TiO₂) 등 금속 또는 무기물의 나노입자들이 사용되고 있다.

그러나 일반적으로 고분자 복합재료는 주변의 온도와 습도, 자외선 및 강한 산염기성 환경에서 열화(degradation)되는 성질을 가진다. 그 중, 수분 환경에서는 복합재료의 매트릭스 수지를 가소화(plasticization)시키고, 체적을 팽창시켜 균열을 발생시킨다. 또한, 팽윤(swelling)된 매트릭스 수지는 섬유와 수지 간 계면결합력을 약화시켜 결과적으로 복합재료의 기계적 물성을 저하시킨다(1-5). 이와 같이 수분 환경에서의 섬유강화 고분자 복합재료의 내구성 향상은 해결되어야 할 매우 중요한 문제로 인식되고 있다.

그래서 본 연구에서는 탄소섬유강화 에폭시 수지 복합재료에 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 티타니아(TiO₂) 등의 나노입자를 첨가하여 수분환경에 대한 CFRP의 내구성에 미치는 나노입자의 영향을 비교 검토한다.

2. 실험

2.1 재 료

본 연구에서 사용된 매트릭스 수지는 비스페놀 A형의 에폭시 수지가 사용되었고, 경화제는 고온 경화제인 NMA(Methyl nadic anhydride), 경화촉진제로 BDMA(Benzyl dimethyl amine)가 사용되었다. 보강용 섬유로는 12k 탄소섬유가 사용되었으며, 충전 재료로는 평균직경 10nm, 길이 10 μ m의 탄소나노튜브(MWCNT) 및 평균입도가 10nm의 산화티타늄(TiO₂) 분말이 사용되었다.

2.2 시험편 제작

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 스트란드형(strand type)의 복합재료 시험편을 제작하는 과정을 나타낸 것이다. 사용된 에폭시 수지의 점도를 저하시키기 위해서 아세톤을 용매로서 사용했으며, 에폭시 수지에 정해진 양의 나노입자를 첨가하여 1시간 동안 1000 rpm으로 물리교반을 시킨다. 이 후 초음파 분산기를 이용하면서 1시간 동

안 추가적으로 분산교반을 하였다. Fig. 1과 같이 나노입자가 혼합된 에폭시 수지 내에 보강섬유인 탄소섬유를 침지시켜 하이브리드 복합재료를 제작하였다. 나노입자를 각각 MWCNT 0.01, 0.05, 0.10 wt.%, TiO₂ 0.50, 1.00, 3.00 wt.%를 사용하였다. 제작된 시험편은 80 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 경화를 시킨 뒤, 140 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 후경화 열처리를 통해 완전경화 시켰다.

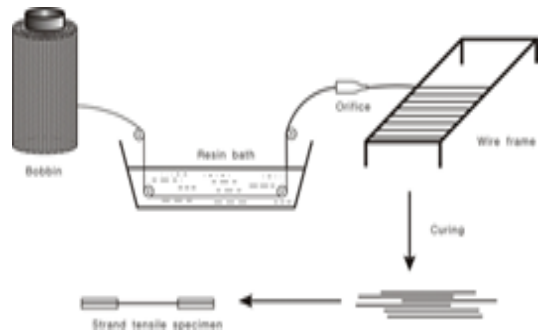


Fig. 1 Schematic of the process of the specimen

2.3 무게 변화를 측정

기존의 CFRP와 나노입자로 CFRP를 강화시킨 하이브리드 복합재료 시험편을 수분환경에 노출시킨 후 일정시간에 따라 무게 변화율을 측정하였다. 수분환경은 실온과 고온(80 $^{\circ}$ C)의 증류수 두 분위기였다. 무게 변화율은 수분환경에 일정시간 침지시킨 시험편을 표면의 수분을 제거한 후 0.0001g의 정밀도를 가진 전자저울을 사용하였으며, 식 (1)을 이용하여 무게변화율을 계산하였다.

$$weight\ gain(\%) = \frac{w_i - w_o}{w_o} \times 100(\%) \quad (1)$$

상식에서 W_i 는 수분환경에 일정시간 침지 후의 시험편 무게이고 W_o 는 수분환경에 침지 전 72시간 60 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 시험편의 원래의 무게를 나타낸다.

2.4 인장 실험

본 연구에서 각 시험편의 내구성 평가를 위해 시험편을 일정시간 수분환경에 침지시킨 후에 인

장시험을 실시하였으며, 500kgf의 load cell로 crosshead speed 1 mm/min으로 인장시험을 행하였다. 그리고 스트랜드 형 시험편의 시험기에 고정시에 손상을 방지하기 위하여 시험편 양 끝에 Fig. 1에서 알 수 있듯이 tap을 부착하여 시험을 행하였다.

2.5 파단면 관찰

수분환경에서의 침지시간에 따른 각 시험편의 인장과단 양식 및 섬유와 수지간의 계면 열화정도를 알아보기 위해 침지 전후 시험편을 인장시험 후에 파단면을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

2.6 섬유 체적함유율(V_f)

Table. 1은 열처리로에서 복합재료를 350°C에서 연소한 후에 섬유 무게를 측정하여 시험편의 섬유 체적 함유율을 나타낸 것이다. 각 시험편을 5개 사용하여 평균 섬유 체적 함유율을 구하였다. 섬유 체적 함유율은 Fig.1에서 알 수 있듯이 유리 오리피스의 직경으로 조절을 하였고 약 56%였다.

Table 1 Volume fraction of fiber

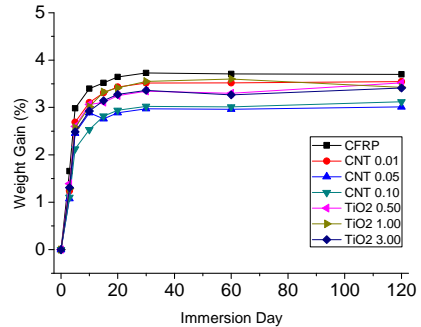
	CFRP	CFRP + CNT	CFRP + TiO ₂
Fiber(g)	0.3357	0.2585	0.3223
Matrix(g)	0.1700	0.1300	0.1700
V_f (%)	56.21	56.38	55.20

3. 결과 및 고찰

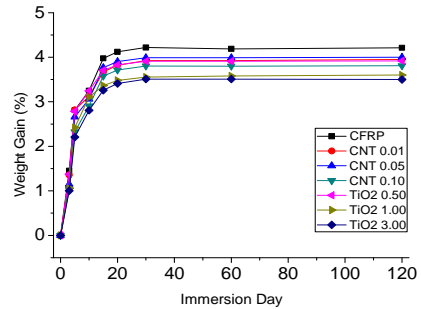
3.1 무게 변화율

Fig. 2는 실온과 고온에서의 수분환경에 일정시간 침지시킨 각 시험편의 무게 변화율을 나타낸 것이다. 실온과 고온 모두 무게 변화율은 침지시간이 20일까지는 급격히 증가하다가, 그 후는 완만하게 증가하며 침지시간이 60일 이상 되면 거의 포화상태인 것을 알 수 있다. 특히, 실온과 고온 모두 전 침지시간에서 기존의 CFRP 시험편의 무게증가율이 나노입자를 첨가시킨 하이브리드

시험편에 비해 더 높았다. 그리고 실온보다는 고온의 수분환경에서의 무게 증가율이 전 침지시간에 있어서 더 높은 것으로 나타났다. 이것은 고온에서는 저온에서보다 더 활발한 분자운동에 의해서 매트릭스 수지내의 자유체적의 증가 때문에 매트릭스 수지내로 실온보다 수분침투가 용이함에 기인하는 것으로 생각된다.



(a) room temp.



(b) 80°C

Fig. 2 Weight gains according to immersion time of specimen in distilled water

3.2 인장 실험

Fig. 3은 수분환경에 침지시키기 전 각 무게분율로 나노 입자를 첨가하여 제작한 복합재료 시험편의 인장강도를 나타낸 것으로, 나노입자를 첨가시킨 모든 하이브리드 복합재료 시험편이 기존의 CFRP에 비해 더 높은 인장강도 값을 나타내고 있다. 이것은 나노 입자의 첨가로 인한 crack deflection 또는 crack pinning 효과로 균열의 진전을 방해하거나, 나노입자의 첨가로 섬유와 수지

간에 계면 결합력의 향상에도 영향을 준 것의 결과로 판단된다. 특히, CNT는 0.05 wt.%를 첨가한 것과, TiO₂는 3.00 wt.%를 첨가한 것이 각각 가장 높은 인장강도 값을 나타내었다.

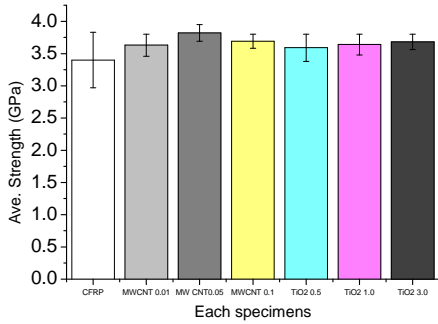
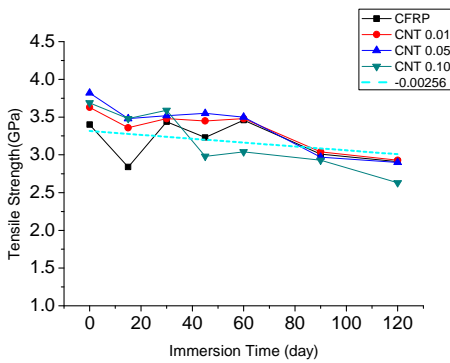
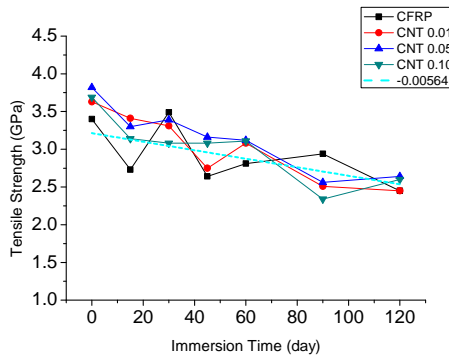


Fig. 3 Tensile strength of the each specimen



(a) room temp.



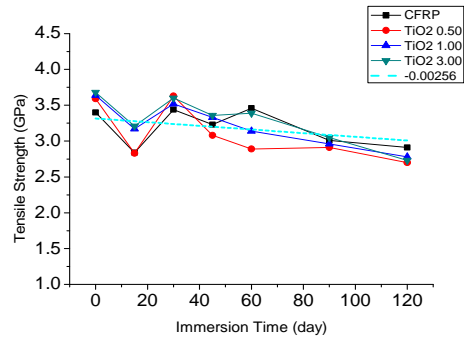
(b) 80°C

Fig. 4 Tensile strength of CNT/CFRP composites as a function of the immersion time in distilled water

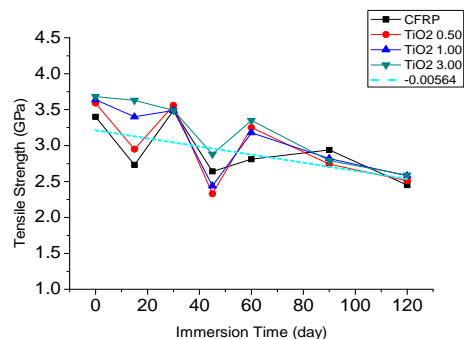
이것은 Fig.2에 서 알 수 있듯이 고온에서는 저온에서보다 수분 흡수율이 높아 섬유와 수지간의 계면의 열화가 더욱 가속화된 결과라 판단된다.

그리고 나노입자를 첨가한 하이브리드 복합재료가 기존의 CFRP보다 인장강도가 전 침지구간에 있어서 크게 나타나 있는 것을 알 수 있다. 이것으로 CFRP에 나노 입자를 첨가함으로써 수분 흡수율을 저하시키고 그로 인해 섬유와 수지의 계면 결합력을 좋게 유지한 결과라고 판단되어 진다.

Fig. 4는 CNT입자강화 CFRP 복합재료 시험편을 실온과 고온의 증류수의 수분환경에서 일정시간 침지시킨 후 침지시간에 따른 인장 강도의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 전체적으로 수분환경에서 침지시간이 길어질수록 인장강도가 감소하는 경향으로 보이며, 실온 보다는 고온에서의 인장강도의 감소폭이 더 큰 것으로 나타났다.



(a) room temp.



(b) at 80°C

Fig. 5 Tensile strength of TiO₂/CFRP composites as a function of the immersion time in distilled water

Fig. 5는 TiO₂입자강화 CFRP 복합재료 시험편을 실온과 고온의 증류수의 수분환경에 일정시간 침지시킨 후 침지시간에 따른 인장 강도의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 전체적으로 수분환경에서 침지시간이 길어질수록 인장강도가 감소하는 경향으로 보이며, 실온 보다는 고온에서의 인장강도의 감소폭이 더 큰 것으로 나타났다. 이것은 Fig. 4에서와 거의 동일한 경향으로 나타났다. 하지만 침지시간의 전 구간에 있어서 TiO₂/CFRP 복합재료의 인장강도는 CNT/CFRP 복합재료보다 는 조금 적은 값을 나타내고 있다.

따라서 수분환경에 침지시킨 모든 복합재료의 시험편은 침투된 수분으로 인한 매트릭스 수지 및 계면의 열화로 복합재료의 인장강도는 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 CFRP에 나노 입자를 첨가함으로써 수분 흡수율을 저하시켜 섬유와 수지의 계면 결합력을 좋게 유지하여 수분환경에서 인장강도의 감소의 정도를 줄일 수 있는 것으로 판단되어 진다.⁶⁻⁷⁾

3.3 현미경 관찰

현미경 관찰에는 CNT는 0.05 wt.%를, TiO₂는 3.00 wt.%를 첨가한 표준 시험편을 사용하였다.

Fig. 6은 수분환경에 노출시키기 전 각 표준 시험편의 인장파단 양상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 나노입자를 첨가시킨 하이브리드 복합재료에 비해 기존의 CFRP의 pull-out된 섬유의 길이가 더 길게 나타났다. 또한 하이브리드 복합재료의 경우 섬유 주위로 수지의 부착상태가 기존의 CFRP에 비해 더 양호한 것으로 관찰되었다. 이사진에서 정성적으로 나노 입자를 첨가한 시험편이 수지와 섬유의 계면결합력이 나노 입자를 첨가하지 않는 시험편에 비해서 우수하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 실온의 수분환경에 60일간 노출시킨 후 각 표준 시험편의 인장파단 양상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 모든 시험편에서 pull-out된 영역이 전체적으로 나타난 것으로 수분환경에 노출시키기 전보다 섬유와 수지간의 계면결합력이 좀 열화된 것을 알 수 있다.

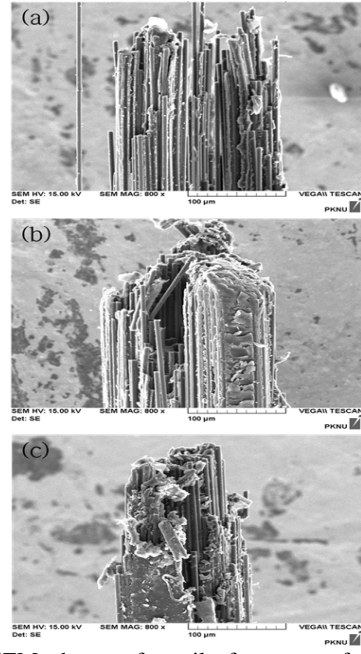


Fig. 6 SEM photos of tensile fracture surface of the strand type specimen (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) TiO₂/CFRP

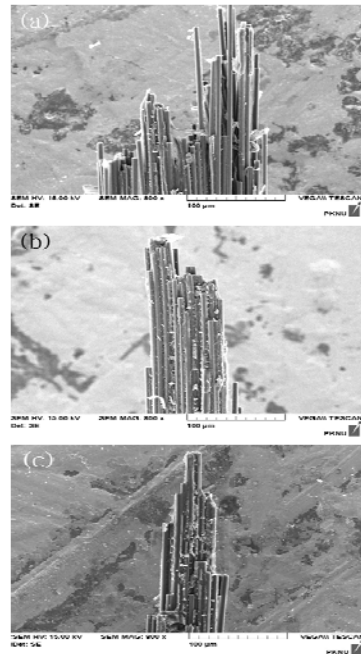


Fig. 7 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 60 days at room temp in distilled water (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) TiO₂/CFRP

그리고 나노입자를 첨가시킨 시험편은 기존의 CFRP 시험편에 비해 pull-out된 섬유길이로부터 계면결합력이 보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 고온의 수분환경에 60일간 노출시킨 각 표준 시험편의 인장파단 양상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 7의 실온과 비교하면 다소 체적팽창이 된 모습을 보이고 있다. 특히, 기존의 CFRP의 경우 실온과 비교하면 pull-out된 부분이 현저하게 나타났다. 이것은 전술한바와 같이 고온에서는 저온에서보다 더 활발한 분자운동에 의해서 매트릭스 수지내의 자유체적의 증가 때문에 매트릭스 수지내로 실온보다 수분침투가 용이하여 섬유와 수지간의 계면이 더욱 열화된 결과로 생각된다.⁸⁻⁹⁾

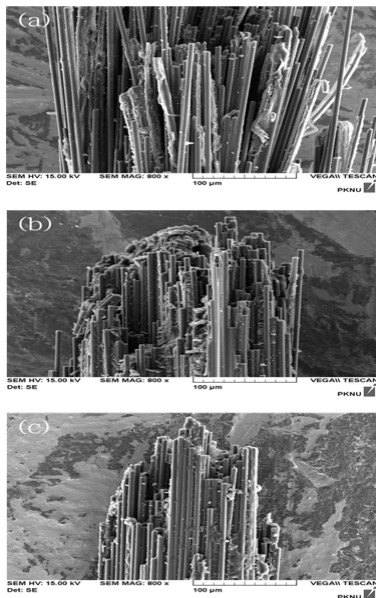


Fig. 8 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 60 days at 80 in distilled water °C (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) TiO₂/CFRP

Fig. 9는 고온의 수분환경에 120일 동안 침지시킨 각 표준 시험편의 인장파단부의 미소영역을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 기존의 CFRP는 매끈한 섬유표면을 가지고 있으며, 나노입자를 첨

가시킨 하이브리드 복합재료는 섬유 주위에 수지의 부착상태가 양호한 것으로 나타났다. 이것은 인장 파단 시 저항의 흔적이 보이며, 나노입자의 영향으로 섬유와 수지 간 계면결합강도가 기존의 CFRP보다는 많이 개선되었다는 것을 나타낸다.¹⁰⁻¹²⁾

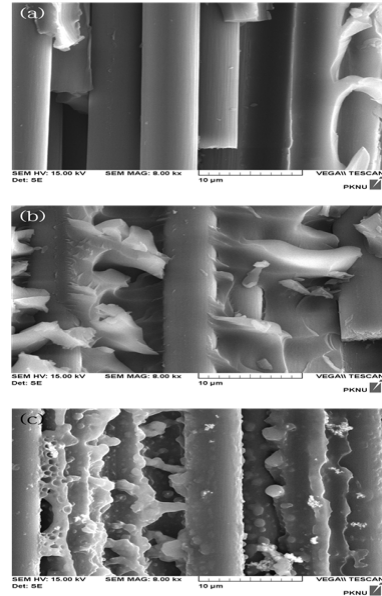


Fig. 9 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 120 days at 80°C in distilled water (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) TiO₂/CFRP

4. 결 론

탄소섬유강화 에폭시 수지 복합재료에 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 산화 티타늄(TiO₂) 등의 나노입자를 첨가하여 수분환경에 대한 내구성 향상에 나노입자의 영향을 비교 검토한 결과 다음과 같다.

(1) 무게 증가율은 모든 시험편이 수분 환경에 노출된 시간이 길어질수록 증가하였다. 그 중에서도 기존의 CFRP가 나노입자를 첨가한 하이브리드 복합재료보다 더욱 높았다.

(2) 인장 강도는 모든 수분 환경에서 침지 시간에 따라 감소하였다. 이는 시험편 단면은 물론, 계

면의 손상으로 이어진다. 하지만 나노입자를 첨가한 하이브리드 복합재료는 기존의 CFRP에 비해 다소 완만하게 감소하였다.

(3) 과단면 관찰 결과 수분 환경에 침지된 시간이 길어질수록 섬유와 매트릭스의 박리(debonding)가 현저하게 나타났다. 하지만 나노입자를 첨가한 하이브리드 복합재료는 양호한 계면 결합상태를 유지한다는 것을 알 수 있었다.

(4) 수분 환경에서 기존의 CFRP에 비해 나노입자를 첨가한 하이브리드 복합재료의 향상된 내구성을 관찰할 수 있었다.

후 기

본 과제(결과물)는 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과입니다.

Reference

1. H. Alamri and I. M. Low, 2012, "Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Nano-filler Reinforced Epoxy Nanocomposites" *Materials and Design*, Vol. 42, pp. 214-222.
2. Buehler FU and Seferis JC, 2000, "Effect of Reinforcement and Solvent Content on Moisture Absorption in Epoxy Composite Materials" *Composites*, Vol. 31, pp. 741-748
3. C. K. Moon and J. S. Goo, 1997, "Study on the Durability of Fiber Reinforced Plastics by Moisture Absorption" *Ocean Engineering and Technology*, Vol. 11, No. 5, pp 48-56
4. C. K. Moon and Takaku Akira, 2005, "Polymer Matrix Composites" Sigma Press, pp 116-126
5. K. H. Yu, 2008, "Effect on the Residual Stress of Cure Conditions in an Epoxy Resin System", The graduate school of Pukyong National University, PP. 53-63
6. Linda S. Schadler et al., 2005, "Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films", *Nature materials*, 4, pp 693-698
7. Dan Ciprari, Karl Jacop and Rina Tannenbaum, 2006, "Characterization of polymer nanocomposites interphase and its impact on mechanical properties", *Macromolecules*, 39, pp 6565-6573
8. Y. J. Moon, C. H. Park and C. K. Moon, 2008, "Study of the Durability of GFRP Composites in Alkaline Environment", *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 22, No.1, pp. 58-63
9. S. G. Prolongo, M. R. Gude and A. Urena, 2012, "Water uptake of epoxy composites reinforced with carbon nanofillers", *composites: part A*, Vol. 43, pp. 2169-2175
10. F. Musika, G. Vargas, J. Ibarretxe, J. D. Gracia and A. Arrese, 2012, "Influence of the modification with MWCNT on the interlaminar fracture properties of long carbon fiber composites", *composites: part B*, Vol. 43, pp. 1336-1340
11. M. T. Kim, K. Y. Rhee, J. H. Lee, D. Hui and Alan K. T. Lau, 2011, "Property enhancement of a carbon fiber/epoxy composite by using carbon nanotubes", *composites: part B*, Vol. 42, pp. 1257-1261
12. S. Rana, R. Alagirusamy and M. Joshi, "Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical and thermal properties", *composites: part A*, Vol. 42, pp. 439-445