

에폭시수지의 물성에 미치는 나노입자의 영향

Nanoparticle effect on the mechanical properties of polymer composites

문창권*[†] · 김부안**

Chang-Kwon Moon*[†] and Bu-Ahn Kim**

(Received 15 October 2014, Revision received 06 July 2015, Accepted 06 July 2015)

Abstract : TiO₂ nanoparticle can be used for the improvement of performance of the epoxy resin composites. In this study, the effect of the size of TiO₂ nanoparticle on the mechanical properties for the epoxy resin composites was investigated. The size of TiO₂ nanoparticle was easily controlled by heat treatment. The heat treatment of TiO₂ nanoparticle was conducted between 700 °C and 900 °C. The obtained size of TiO₂ nanoparticle was 20 nm, 100 nm and 200 nm respectively. As the diameter of TiO₂ nanoparticle is smaller, the epoxy resin composite specimen showed higher tensile strength. It was also found that Vickers hardness of epoxy resin was increased by the addition of TiO₂ nanoparticle. But the size of TiO₂ nanoparticle did not strongly affected to the Vickers hardness of this material. The fracture surface of epoxy resin showed clear difference by the size of TiO₂ nanoparticle.

Key Words : TiO₂ nanoparticle, Epoxy resin, Heat treatment, Tensile strength, Vickers hardness

1. 서 론

복합재료용 매트릭스 수지로 사용되고 있는 에폭시 수지는 열경화성 고분자로서 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 전기적, 기계적 열적 성능도 우수하여, 접착제, 코팅제, 전기 전자재료 및 성형 재료 등으로 널리 사용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 에폭시 수지는 촉매나 경화제에 의하여 삼차원적 망목구조를 갖는 수지로 변하며 경화된다. 단점으로는 가용성이 없고 황색으로 착색되어 있으며, 열경화 온도가 낮으며 내자외선이 약간 떨어진다는 점이다.⁵⁻⁸⁾ 한편, 분산상의 크기가 1~100 nm의 이종 물질을 매트릭스에 분산시켜 복합화한 제품을 나노 복합재

료라고 하며, 이는 단일 소재로는 충족시키기 어려운 점을 극복하기 위한 또 다른 하나의 재료물성 향상 방법으로 사용되고 있다. 고분자 나노 복합재료는 나노 크기의 무기 충전제와 유기매트릭스인 고분자로 이루어져 있으며, 이때 사용되는 무기 충전제의 대표적인 예로는, 층상 실리케이트(layered silicate), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 티타니아(TiO₂)와 같은 무기물질 또는 금속의 나노입자 등이 사용되고 있다.

그 중에서 TiO₂의 적당한 분산은 에폭시 수지의 기계적 물성 및 열적성질, 마찰저항을 우수하게 만들어 주로 투명 디스플레이, 능동형 유기 발광 다이오드, 태양전지 필름, 박막 트랜지스터로의

*[†] 문창권 (교신저자) : 부경대학교 재료공학과
E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356
** 김부안 부경대학교 재료공학과

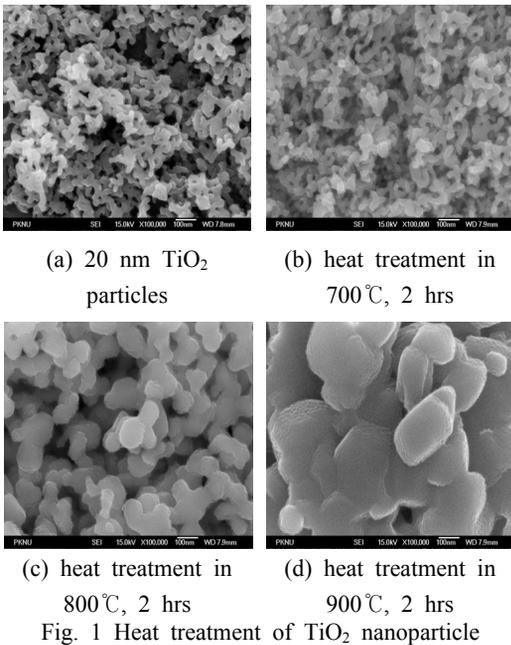
*[†] Chang-Kwon Moon(corresponding author) : Department of Material Science & Engineering, Pukyong National University.
E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356
** Bu-Ahn Kim : Department of Material Science & Engineering, Pukyong National University.

적극적 응용이 기대된다.^{9), 10)}

본 연구에서는 TiO₂ 첨가량이 3 wt.%일 때 가장 좋은 강도특성이 나타났다는 선행연구 결과를 참고로 하여 열처리에 따른 TiO₂ 나노분말의 크기 변화를 조사하였다. 그리고 여러 가지 크기의 TiO₂를 에폭시 수지에 첨가시키고 이에 따른 시험편의 인장강도와 경도의 변화를 조사하였다. 또한 전자현미경에 의한 파면검사도 실시하여 나노분말의 크기와 에폭시 수지의 물성과의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험재료 및 시험편

2.1 TiO₂ 분말



섬유강화 복합재료의 물성향상을 위하여 첨가하는 나노분말은 20 nm 크기의 티타니아 (AER OXIDE P90, AEROSIL)를 사용하였다. Fig. 1은 20 nm 크기의 티타니아 분말을 700°C, 800°C 그리고 900°C에서 열처리한 결과이다. 먼저, 700°C로 소결한 경우 입자크기가 열처리전과 거의 같은 것으로 나타났지만 800°C(~100 nm) 및 900°C(~200 nm)에서는 입자가 크게 성장되어 있음을 알 수

있다. 이러한 결과에 따라서 본 실험에서는 20 nm 크기의 티타니아 분말과 800°C, 900°C에서 열처리한 분말을 에폭시수지의 충전제로 사용하였다.

2.2 에폭시 수지 인장시험편

독본형 시험편의 제작은 strand type 시험편의 제작과 동일하게 나노입자 분산 수지 혼합용액의 제조과정을 통해 에폭시 수지에 각각의 TiO₂ 나노입자를 첨가하고 독본 제작을 위한 실리콘 몰드에 주사기로 수지를 주입한다. 이 과정에서 몰드의 온도는 적정온도, 약 50°C를 유지시키기 위해 열판(hot plate) 위에서 진행하였다. 이는 나노입자가 첨가된 에폭시 수지의 점도를 낮추기 위한 것이므로 몰드 뿐만 아니라 혼합된 수지도 50°C에서 보관하였다.

2.3 티타니아 나노분말의 혼합

아세톤을 첨가하여 YD-128의 점도를 떨어뜨린 후, 열처리 등에 의해 준비된 세 종류 크기의 티타니아 나노 분말을 각각 3 wt.% 첨가하여 750 rpm으로 1시간 동안 물리 교반을 시킨 다음, 혼(horn)형 초음파 파쇄기를 이용하여 2시간 동안 분산 교반을 시켰다. 충분히 혼합된 나노 입자 혼합 용액은 2시간 동안 진공오븐에서 탈포시킨 후, 전술한 배합비로 시험편을 제작하였다.

2.4 인장시험 및 파면관찰

인장 시험은 1 ton 용량을 가진 Testometric의 인장 시험기 M350-10CT에서 실시하였으며, 이때 cross head speed는 2 mm/min로 실온에서 실시하였다. 수지의 단면적을 구하여 계산하였다.

2.5 경도 시험

경도 시험은 비커스 경도기(Wolpert Wilson, 432 SVD)를 사용하였으며, 압자 압입하중은 500 g으로 하였다. 이때 경도값은 측정치의 편차를 고려하여 각 시험편당 10번씩 진행하여 그 평균값으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인장 강도

다음 Fig. 2는 에폭시 수지와 나노입자를 첨가한 에폭시 수지 복합재료의 시험편의 입자 크기에 따른 인장강도의 변화를 조사한 결과이다. 이에 의하면 에폭시 수지만으로 만든 시험편보다 20 nm 크기의 티타니아 입자가 첨가된 시험편의 인장강도가 5 MPa 정도의 높은 강도를 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 에폭시 수지에 첨가한 티타니아 입자가 100 nm, 200 nm로 커질수록 인장강도는 오히려 감소하는 경향이 나타났으며, 심지어 200 nm의 입자가 첨가된 시험편은 단일 에폭시 수지 시험편의 인장강도에 비해 약 15 MPa 정도 하락하는 경향을 보였다. 그리고 인장강도의 편차 또한 다른 시험편에 비해 매우 크게 나타났다. 이것은 에폭시 수지에 첨가하는 티타니아 나노입자가 충분히 작을 때는 복합화로 인한 강도 등의 물성향상이 나타나지만 입자의 크기가 어느 정도 이상으로 커질수록 강도의 향상 효과보다는 오히려 첨가된 나노입자가 결함으로 작용하여 인장강도 값이 하락하는 결과를 보인 것으로 생각된다.^{11)~13)}

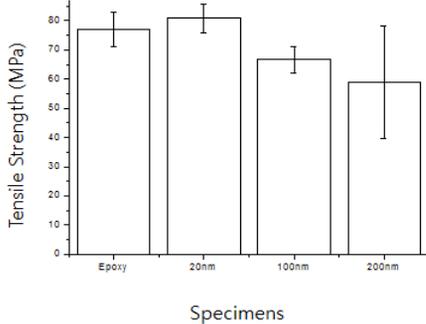


Fig. 2 Tensile strength of polymer composite with TiO₂

3.2 경도 시험

다음 Fig. 3은 비커스 경도기의 압자압입 하중을 500 g으로 하여 경도시험을 진행한 결과이다.

이에 의하면, 본 실험에 사용한 에폭시 수지의 경우, TiO₂ 나노분말의 첨가에 의하여 경도가 향상되는 결과를 보인 것을 알 수 있다. 그러나 인장 시험 결과와는 달리 TiO₂ 나노분말의 입자 크기에 따른 차이는 나타나지 않았으며, 측정치의 편차도 매우 작게 나타났다. 이것은 경도의 경우, 에폭시 수지에 나노분말이 첨가되면 경도는 향상되지만, 나노분말의 입자크기에는 그다지 큰 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다고 생각된다.¹⁴⁾

3.3 현미경 관찰

다음 Fig. 3-6은 여러 가지 크기의 나노입자가 첨가된 에폭시 수지로 만든 시험편의 인장시험 후의 파면을 보인 것이다. 파면은 모두 파괴 기점에서 약 500 μm 떨어진 곳을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 이에 의하면 나노입자가 첨가되지 않은 시험편(Fig. 3)은 비교적 평탄하고 깨끗한 파면이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이에 비하여 20 nm 크기의 티타니아 나노분말이 첨가된 시험편의 파면은 전반적으로 비늘 같은 모양으로 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

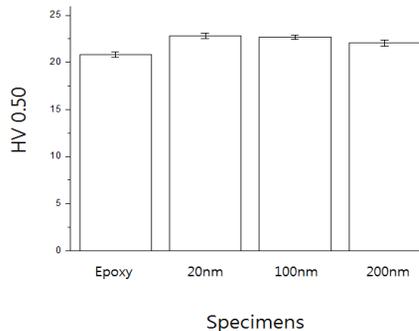


Fig. 3 Hardness of polymer composite with TiO₂

따라서 20 nm 크기의 티타니아 분말의 첨가에 의해 에폭시 수지 시험편의 강도가 증가된 것은 시험편이 파괴될 때 측정된 파괴에너지가 해방될 때, 이러한 복잡한 형상의 파면을 추가적으로 형성하기 위한 에너지가 소비됨으로써 강도의 향상 효과를 가져왔기 때문으로 생각된다. Fig. 5는 100nm 크기의 티타니아 분말을 첨가한 시험편의

파면이다. 파면은 20nm 크기의 티타니아 분말을 첨가한 시험편의 파면에 비해 보다 단순하면서 평탄한 양상을 보이고 있으며, 이러한 경향은 200 nm의 티타니아 분말을 첨가한 시험편의 파면(Fig. 6)에서 더욱 많아지고 있다. 따라서 티타니아 나노 분말의 첨가와 그 크기는 균열의 진전 저항에 직접적으로 영향을 미치며, 그 결과 에폭시 수지의 기계적 강도의 향상에 미치는 중요한 요인으로 작용하고 있다는 것으로 사료된다.¹⁵⁾⁻¹⁷⁾

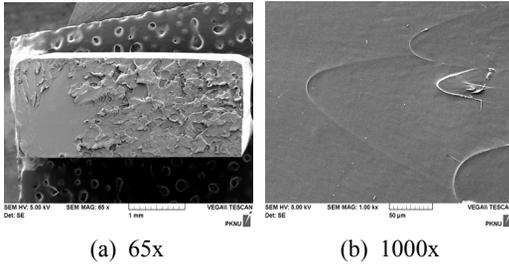


Fig. 3 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin

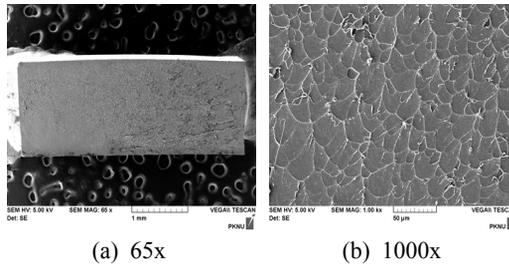


Fig. 4 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin with 20 nm

4. 결론

본 연구에서는 TiO₂ 나노분말의 입자크기와 에폭시 복합재료의 기계적 물성에 미치는 효과에 대해 알아보기 위한 것으로 여러 종류의 시험편에 대한 인장강도의 측정 및 경도 측정, 그리고 SEM 기기에 의한 파단면을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.^{18), 19)}

1. TiO₂ 입자는 800℃ 이상, 2시간 정도의 열처리에 의하여 상당한 입자 성장이 나타나며, 이러한 열처리에 의하여 TiO₂ 입자의 크기 조절이 가능하였다.
2. 20 nm 크기의 TiO₂ 나노입자를 에폭시 수지에 첨가했을 때 그 인장강도의 상승효과가 가장 크게 나타났다. 그리고 첨가하는 TiO₂ 나노입자가 100 nm 이상으로 커지게 되면 인장강도의 향상 효과가 거의 나타나지 않거나 오히려 저하하였다.
3. 오히려 첨가된 나노입자가 결함으로 작용하여 인장강도 값이 하락하는 결과를 보인 것으로 생각된다.¹¹⁾⁻¹³⁾
4. TiO₂ 나노분말을 에폭시 수지에 첨가함에 따라 재료의 인장파면 형상의 뚜렷한 변화가 나타났으며, 나노분말의 입자 크기에 따라서도 그 양상이 다르게 나타났다.

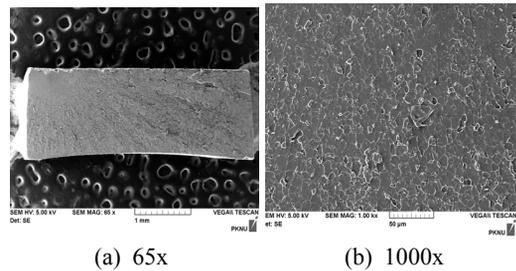


Fig. 5 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin with 100nm

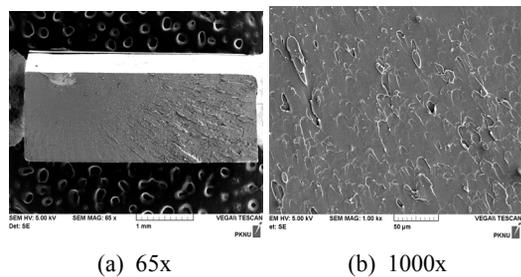


Fig. 6 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin with 200 nm

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비 (2015)에 의하여 연구되었음.

References

1. C. K. Moon and J. S. Goo, 1997, "Study on The Durability of Fiber Reinforced Plastics by Moisture Absorption", Journal of Korean Ocean Engineering and Technology, Vol. 11, pp. 48-56.
2. J. H. Kim and C. K. Moon, 1998, "Effect of Long-term Water Absorption on the Mechanical Properties of E-Glass Fiber/Epoxy Resin Composites", Journal of Korean Fiber Society, Vol. 35, pp. 301-308.
3. S. H. Seo, D. B. Lee, and C. K. Moon, 2004, "A Study on Degradation in the Moisture Environment and Recovery of Carbon Fiber Reinforced Composites", Journal of Korean Society Composites Materials, Vol 17, pp. 8-14.
4. E. P. Gellert and D. M. Turley, 1999, "Seawater Immersion Ageing of Glass-fiber Reinforced Polymer Laminates for Marine Applications" Composites: Part (A), Vol. 30, pp. 1259-1265.
5. L. Wu, K. Murphy, V. M. Karbhari and J. S. Zhang, 2002, "Short-term Effect of Seawater on E-glass/Vinylester Composites", Journal of Application Polymer Science, Vol. 84, pp. 2760-2767.
6. A. Kootsookos and A. P. Mouritz, 2004, "Seawater Durability of Glass- and Carbon-Polymer Composites", Composites Science Technology, Vol. 64, pp. 1503-1511.
7. A. Hammami and N. A. Ghuilani, 2004, "Durability and Environment Degradation of Glass-Vinylester Composites", Polymer Composites, Vol. 25, pp. 609-616.
8. C. K. Moon, H. Y. Kim and Y. H. Park, 2005, "A Study on the Durability of Glass Fiber Reinforced Plastics Rebars", Journal Korean Society for Power System Engineering, Vol. 9, pp. 50-56.
9. F. Leblainvaux and P. J. Madec, 1985, "Study of Step-growth Polymerizations Using Epoxy-Carboxy Reaction", Polymer bulletin, Vol. 13, pp. 237-244.
10. B. S. Rao and P. J. Madec, 1986, "Synthesis of Vinylester Resins", Polymer bulletin, Vol. 16, pp. 153-157.
11. M. A. Abanilla, Y. Li and V. M. Karbhari, 2005, "Durability and Environmental Degradation of Glass-vinylester Composites" Composites: Part(B), pp. 1-13.
12. C. K. Moon, 1996, "The Interface and Mechanical Properties of A Fiber Reinforced Composites", Journal of Korean Ocean Engineering and Technology, Vol. 10, pp. 5-16.
13. C. K. Moon, K. W. Nam and Y. S. Eom, 1992, "Statistical Analysis of Interfacial Shear Strength on Fiber-Matrix", The Korean Society of Mechanical Engineers, Vol. 16, pp. 200-206.
14. B. A. Kim and C. K. Moon, 2014, "Nanoparticle effect on Durability of Carbon fiber-Epoxy Composites in Water Environment", Journal of Korean Ocean Engineering and Technology, Vol. 28, pp. 64-68.
15. H. L. Lee, 1990, "Engineering Ceramics", Bando, pp. 99-112.
16. J. K. Lee, 1994, "Sintering of Ceramics", Jesung Munwha, pp. 138-146.
17. B. A. Kim and D. W. Shin, 2003, "Fracture Characteristic of Ceramics", Wonchang, pp. 79-83.
18. C. K. Moon and A. Takaku, 2010, "Polymer Matrix Composites", Sigma Press, pp. 116-153
19. Robert J. Young, 2013, "Polymer Engineering", Jayoo Academi, pp. 158-211.