

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2016.40.2.139>

ISSN 1226-4873(Print)
2288-5226(Online)

나노클레이/에폭시 나노-복합재료의 기계적 및 흡습 특성에 관한 연구[§]

김도형* · 김정규** · 김학성*†

* 한양대학교 융합기계공학과, ** 한국과학기술정보연구원 ReSEAT 전문연구위원

Study of Mechanical and Hygroscopic Characteristics of Nanoclay/Epoxy Nanocomposites

Do Hyoung Kim*, Jung Kyu Kim** and Hak Sung Kim**†

* Dept. of Mechanical Engineering, Hanyang Univ.,

** Retreated Scientists and Engineers for Advancement of Technology,
Korea Institute of Science and Technology Information

(Received February 2, 2015 ; Revised August 10, 2015 ; Accepted August 12, 2015)

Key Words: Nanoclay(나노클레이), Epoxy(에폭시), Nanocomposites(나노복합재), Molecular Dynamics(분자동역학)

초록: 본 연구에서는 나노클레이 함량에 따른 나노클레이-에폭시 나노복합재료의 흡습 특성 및 기계적 특성을 실험을 통해 분석하였다. 나노복합재료의 흡습 시험, 인장시험 및 접착조인트를 나노클레이 함량에 따라 구성하였으며 이를 통해 수분 포화도, 수분 확산 계수, 인장 강도 및 접착 강도와 같은 특성을 파악 할 수 있었다. 또한 나노클레이 및 에폭시 재료를 분자단위로 모델링하여 재료의 흡습 특성변화의 매커니즘을 분석할 수 있는 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였으며 그 결과를 실험결과와 비교하여 고찰하였다. 본 연구에서 제안된 분자동역학 시뮬레이션 기법은 흡습특성의 변화를 성공적으로 예측할 수 있었으며, 추후 다른 나노-복합재료의 연구에도 널리 활용될 것이라 기대된다.

Abstract: In this study, the moisture related hygroscopic characteristics and mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites were investigated by experiments as a function of the weight fraction of nanoclay. The hygroscopic and mechanical properties including the moisture saturation amount, moisture diffusivity, adhesive strength, and tensile properties were obtained by moisture absorption test and various tensile tests, respectively. Also, the molecular dynamics (MD) simulation was devised to study of hygroscopic characteristics of nanocomposites and the results were compared to experimental results as a function of the nanoclay content. It was demonstrated that the proposed MD simulation technique can be successfully used for the prediction of the effects of the nanoclay on the moisture diffusion characteristics.

- 기호설명 -

D : 수분 확산 계수
 h : 흡습 시험 시편의 두께
 t : 시간

\bar{M} : 시편에 흡수된 수분 비율
 M_{∞} : 시편에 포화된 수분 흡수 비율
 R_i : 분자 질량 중심의 위치
 n : 분자의 개수

§ 이 논문은 대한기계학회 2014년도 추계학술대회(2014. 11. 11.-14., 김대중컨벤션센터) 발표논문임.

† Corresponding Author, kima@hanyang.ac.kr

© 2016 The Korean Society of Mechanical Engineers

1. 서론

에폭시(Epoxy)재료는 여러 산업에 활용되기에 좋은 특성을 갖고 있기 때문에 최근 매우 다양한

분야에서 사용되고 있다. 특히 에폭시를 모재로 하는 탄소/유리 섬유 복합재료는, 전자회로 패키징(Packaging)분야나 접착조인트(Adhesive joint) 등의 분야에서 널리 적용되고 있다. 하지만 에폭시 재료의 성능은 사용되는 주변의 습도 환경에 큰 영향을 받으므로, 에폭시 재료에 수분이 흡수되게 되면 에폭시 자체의 기계적 성질이 약화되고 부피가 팽창되며, 유리전이온도가 저하되는 성질이 있다. 따라서 에폭시로 구성된 구조물이 다습 환경에 노출될 경우 외부에서 하중에 걸리지 않아도 응력을 받을 수 있으며, 낮은 접착 강도를 지니게 되면서 구조의 신뢰성이 크게 감소하게 된다.⁽¹⁾ 하지만 실제 구조물에 사용되는 에폭시 소재의 경우 습도의 변화가 심한 환경에 오랜 시간 노출될 수 있으므로, 이러한 문제를 해결하기 위한 연구가 진행되어야 한다.

이를 위해 최근 에폭시 재료에 관한 연구에서는 나노클레이를 첨가하여 제작된 나노클레이/에폭시 복합재료의 특성들이 실험적으로 보고되고 있는데, 기계적/열적 성능 그리고 수분 및 기체의 투과를 방지해주는 특성 등이 문헌으로 보고되고 있다.^(2,3) 하지만 나노클레이/에폭시 재료는 이러한 뛰어난 특성과 잠재성에도 불구하고 아직 널리 상용화되지 못하고 있는데, 그러한 이유는 아직 나노클레이와 에폭시 재료와의 상호관계 및 특성 향상의 매커니즘이 제대로 연구되지 못하였기 때문이다. 특히, 기계적 특성의 향상과 흡습 방지 특성의 경우 산업적으로 매우 유용한 특성임에도 불구하고 연구가 충분히 이루어지지 못해 그 사용에 대해 큰 제한을 받고 있다. 본 연구에서는 나노클레이/에폭시 나노복합재료의 나노클레이 함량에 따라 흡습시험과 벌크재료 및 접착조인트의 인장시험을 통해 흡습 특성 및 기계적 특성의 변화를 파악하였다. 또한 나노클레이 및 에폭시 재료를 분자단위로 모델링하여 재료의 흡습 특성변화의 매커니즘을 분석할 수 있는 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였으며 그 결과를 실험결과와 비교하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시편 제작 방법

본 연구에서는 산업에서 많이 사용되고 있는 구조용 에폭시(YD-128/G1034, 국도화학)를 사용하였으며, 나노클레이로는 에폭시 내부에서 분산

이 잘 이루어지도록 표면 처리된 몬모릴로 나이트(Montmorillonite Nanoclay, Nanomer 1.30E, Surface modified with octadecylamine, Aldrich)를 사용하였다. 나노클레이의 양에 따른 에폭시의 특성변화를 비교하기 위해 각 실험을 위한 모든 시편은 1%, 3%, 5%의 질량분율을 사용하여 제작하였다. 먼저 각 분율별로 에폭시 수지에 첨가된 나노클레이 입자들을 교반기(Mechanical stirrer)를 이용하여 15분 동안 기초 분산을 수행하였고, 25분의 초음파처리(Ultrasonication)를 통해 분산도를 증가시켜 최적의 성능을 낼 수 있도록 하였다.⁽⁴⁾ 그 후 처리된 혼합물에 경화제를 혼합시켜 10분 동안 다시 교반시킨 뒤 80°C의 온도에서 3시간 동안 열풍 순환식 오븐에서 경화시켰다.

2.2 수분 흡수 시험

나노클레이 함량에 따른 에폭시 재료의 흡습 특성변화를 비교하기 위해 수분 흡수율 측정 시편을 제작하였다. 시편은 ASTM D 570-81에 의거하여 지름 50.8mm, 두께 3mm의 원판형태로 제작하였다. 또한 상온에서 수분흡습을 측정하려면 많은 시간이 필요하기 때문에, 항온수조를 이용하여 물의 온도를 80°C의 고온으로 유지하여 가속 시험을 수행하였다. 물속에 담긴 시편은 시간이 지나면서 수분을 흡수하게 되고, 시편에 흡수된 수분에 따라 질량이 변화하게 된다. 본 실험에서는 일정 시간마다 물속에 담긴 시편의 질량변화를 측정하여 수분 흡수량을 계산하였다. 이 때 얻어진 수분 흡수량으로부터 에폭시 내부에서의 수분 확산계수 D 를 다음과 같은 수식으로부터 계산할 수 있다.⁽⁵⁾

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{\overline{M}/M_{\infty}}{\sqrt{t}/h} \right)^2 \quad (1)$$

2.3 인장 시험

본 실험에서는 먼저 나노클레이 함량에 따른 나노클레이/에폭시 복합재료의 강도변화를 측정하기 위해 ASTM D 638-03에 의거한 인장시편을 제작하였다. 제작된 인장시편은 만능인장시험기(INSTRON-5960)를 이용해 5mm/min의 속도로 인장시험을 수행하여 강도와 강성을 측정하였다. 또한 에폭시 재료의 접착 강도를 평가하기 위해 Fig. 1과 같이 구성된 튜브형 강철 접착 조인트를

제작하였으며, 튜브형태의 바깥쪽 피접착체와 실린더 형태의 안쪽 피접착체 사이에 나노클레이/에폭시 재료를 구성하였다. 구성된 접착조인트 시편 또한 만능인장시험기를 이용하여 0.7mm/min의 속도로 인장시험을 수행하여 접착 강도를 평가 하였다. 추가적으로 접착 조인트 인장 시편은 수분흡습에 따른 접착 강도의 변화를 비교하기 위해 일정 시간 간격 동안 최대 24시간 80°C의 물 속에 넣어 둔 후 인장 시험을 수행하였다.

3. 분자 동역학 시뮬레이션

본 연구에서는 나노클레이/에폭시 재료의 수분 흡습 특성 거동을 분자 단위에서 분석하기 위해 분자동역학 시뮬레이션 기법을 사용하였다. 이를 위해 상용 분자 시뮬레이션 프로그램(Material Studio 5.0, Accelrys Inc.)를 사용하였으며, 분자 거동 묘사를 위한 분자력 장(Force field)으로는 여러 논문에서 타당한 시뮬레이션 결과로 보고되고 있는 COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)를 사용하였다.⁽⁶⁾

3.1 나노클레이/에폭시 분자구조 모델링

나노클레이/에폭시 복합재료 분자 구조를 구축하기 위해, 에폭시 및 나노클레이 단위 구조를 모델링 하였다. 나노클레이는 2층의 규토 구조를 참조하여 모델링 하였으며, 에폭시 레진 DGEBA (diglycidyl ether bisphenol A)과 경화제 MDA (4,4'-methylenedianiline)를 2:1의 분자 비율로 모델링 하였다. Fig. 2는 각 분자의 구조를 나타낸다. 최종적으로 나노클레이/에폭시 단위 구조는 80개의 에폭시 분자, 40개의 경화제 분자와 1%, 3%, 5%의 질량 비율을 갖는 나노클레이 분자로 구성되었으며 Wu와 Xu가 제안한 방법을 이용하여 에폭시 시스템이 경화되어⁽⁷⁾ Fig. 3과 같이 모델링되

었다. 모든 구조는 모델링 후에 5,000 번의 에너지 최소화(Energy minimization) 과정을 거쳐 평형 상태로 안정화 시키는 작업이 수행되었다.

3.2 흡습 특성 분자 시뮬레이션

먼저 나노클레이/에폭시 복합재료 분자구조의 수분 최대 포화량을 구하기 위해, 흡습 시뮬레이션을 수행하였다. 정확한 계산을 위해 각 단위

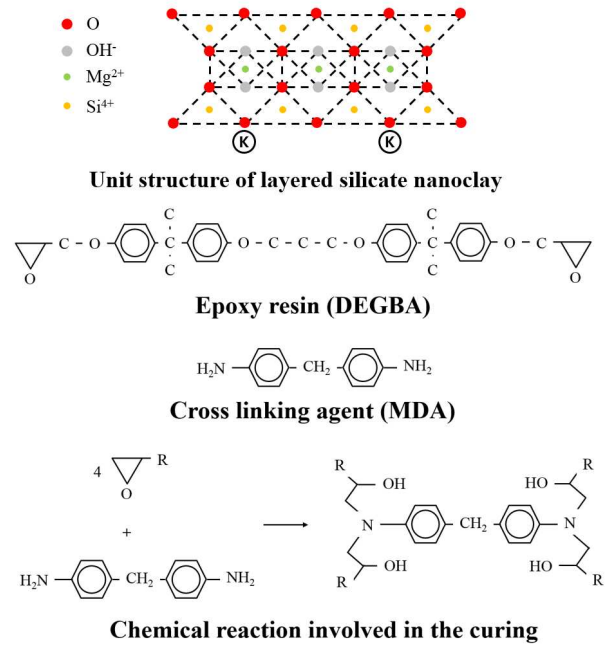


Fig. 2 Chemical structure of nanoclay/epoxy

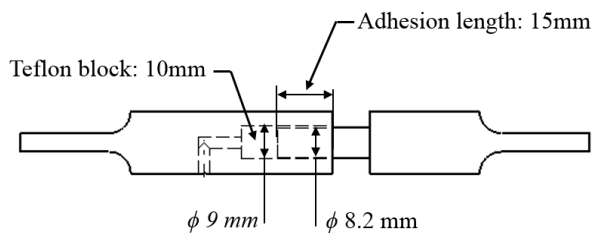


Fig. 1 Adhesively bonded joint specimen

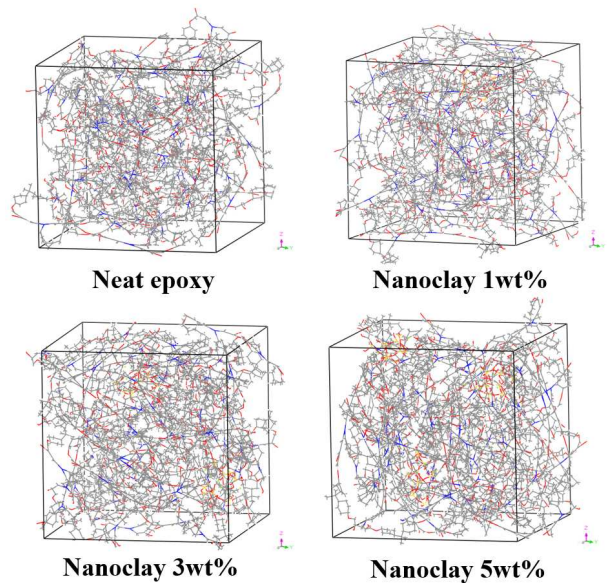
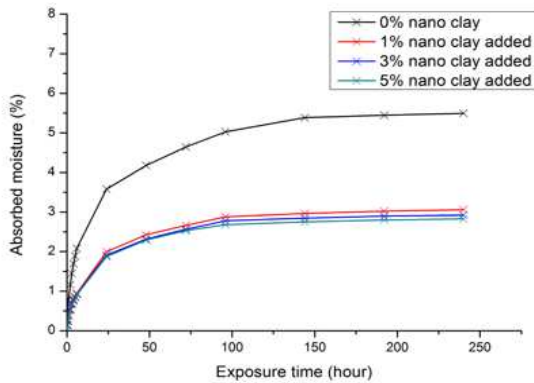
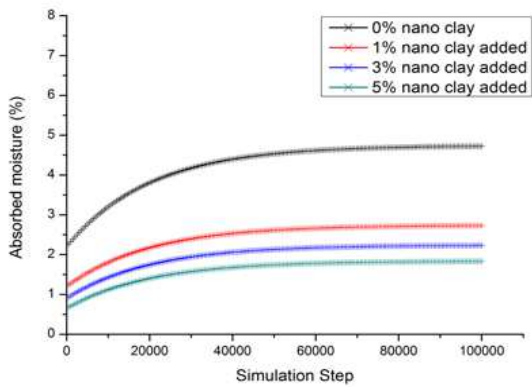


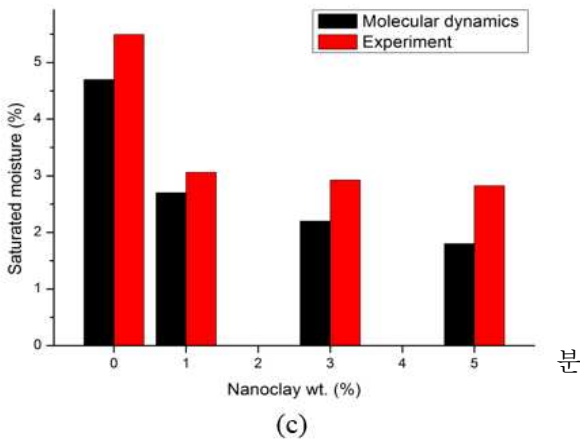
Fig. 3 Molecular structures of cured epoxy system with respect to the nanoclay content



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 Absorbed Moisture weight: (a) from experiment; (b) from molecular dynamics; (c) amount of saturated moisture amount

자 구조에 형상 최적화 과정을 수행한 후, 실험 결과 값과의 비교를 위해 80°C의 온도가 NVT 조건(계의 분자수 N, 부피 V, 온도 T가 일정하게 유지됨)의 분자시물레이션을 통해 부여되었다. 시물레이션은 1.0 fs의 단위로 총 5,000번의 단계로 수행되었으며, 그 후 대기압(101.3 kPa)조건에서

100,000번의 단계를 거쳐 흡습 시물레이션을 수행하였다.⁽⁸⁾ 이 과정을 통해 단위 분자 구조에 포화된 물 분자의 개수가 결과로 얻어지며, 총 물 분자의 질량을 초기 질량으로 나누어 최대 수분 포화율을 계산할 수 있다.

수분 확산계수 D 의 경우 나노클레이/에폭시 복합재료분자 구조에 물 분자를 추가한 후 일정 에너지 조건에서 물 분자의 거동을 바탕으로 계산할 수 있다.⁽⁹⁾ 먼저 기존 모델의 1% 질량 비율에 해당하는 24개의 물 분자를 물 분자에 포함시킨 뒤, 총 5,000번 단계에 걸친 NVT 조건의 분자시물레이션을 통해 80°C의 온도가 적용되었다. 그 후 NVE 조건의 시물레이션이 50,000번의 단계로 부여되었으며 그 과정에서 매 100단계 마다 물 분자의 제곱 평균 평방 변위(Mean square displacement)를 얻어내었다. 이 결과로부터 확산계수 D 는 다음과 같은 관계식을 통해 계산된다.⁽⁹⁾

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} [\{R_i(0) - R_i(t)\}^2] \quad (2)$$

4. 결과 및 고찰

4.1 흡습 특성 분석

Fig. 4(a)는 수분흡습 시험에서 시간이 지남에 따라 각각의 시편이 흡수한 수분의 질량 비율을 나타낸다. 수분이 계속 흡수되면서 시간이 지남에 따라 점점 포화되는 것을 확인할 수 있었으며 약 150시간이 지난 후 전부 포화상태에 이르렀다. 포화 상태에서 시편에 흡수된 수분의 양은 에폭시에 첨가된 나노클레이의 함량에 따라 감소하였으며, 특히 아무 처리도 하지 않은 에폭시에 비해 단 1%의 나노클레이를 첨가한 경우에도 흡습 비율이 44.3% 감소되었다. Fig. 4(b)는 흡습 시물레이션 과정에서 단위 분자 구조에 흡수되는 물 분자의 비율을 보여준다. 약 70,000번의 단계 이후 모든 경우에서 흡습량이 포화된 것으로 보아 시물레이션이 충분히 수행되었다는 것을 판단할 수 있었다. 흡습 실험과 시물레이션에서 얻어진 흡습 포화량을 Fig. 4(c)에 나타내었다. 시물레이션의 결과에서도 나노클레이 함량에 따라 흡습 포화량이 감소하였으며, 마찬가지로 단 1%의 나노클레이가 포함되었을 때도 그 포화량이 크게 감소하였다. 이는 Fig. 5의 단위 분자 구조에 포

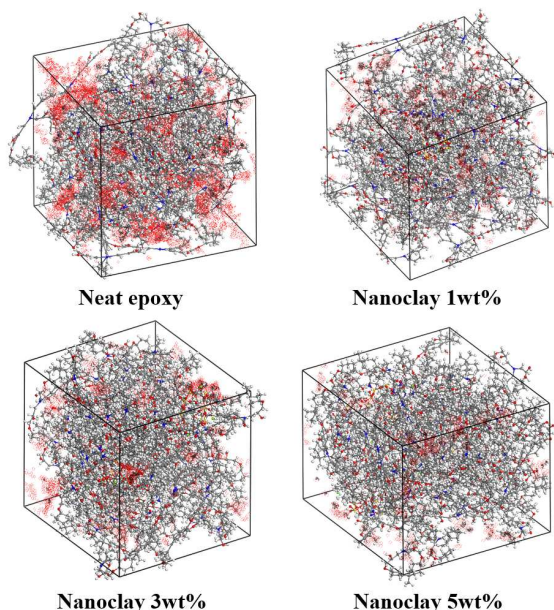


Fig. 5 Density field of saturated water molecules in nanoclay/epoxy structure

화 흡수된 물 분자들의 밀도분포를 통해 확인이 확인할 수 있다. 순수 에폭시의 경우 단위 분자 구조의 내부 및 외부 전체에 걸쳐 물 분자들이 흡수되어 있지만, 내부에 나노클레이가 있을 경우에는 거의 대부분의 물 분자들이 내부까지 흡수되지 못하고 분자 구조의 외곽 쪽에만 머물러 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 에폭시 내부에 나노클레이 입자가 포함되면서 생기는 입체 장해효과(Steric hindrance effect)에 의한 것으로, 분자 구조 안에서 다른 원자단이 서로 접근하여 존재 할 때 생기는 효과로서 주변에서 새로운 물질의 접근을 방해하거나 반응이 일어나기 어렵게 하는 효과를 말한다.⁽¹⁰⁾ 또한 나노클레이 입자들이 주변 에폭시 분자 사슬의 움직임을 제한한다는 결과가 보고된 바 있는데,⁽¹¹⁾ 이와 같은 요인들로 인해 단 1%의 나노클레이가 포함되었을 때도 흡습량이 크게 감소하게 됨을 알 수 있다 (Fig. 4 와 Fig. 5).

Fig. 6은 실험과 분자동역학 시뮬레이션으로부터 얻어진 수분 확산 계수 D 의 결과를 보여준다. 수분 흡수량의 경우와 마찬가지로 시험과 시뮬레이션 결과 모두 나노클레이 함량에 따라 입체 장해 효과와 에폭시 분자의 구속에 의해 물 분자의 확산계수가 낮아진 것을 알 수 있다. 흡습시험과 확산계수 두 경우 모두 시뮬레이션에서 얻어진 결과가 실험 결과보다 다소 낮은 것을 알 수 있

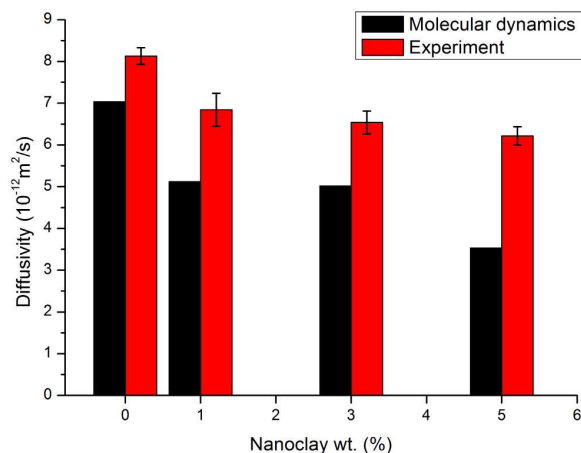


Fig. 6 Moisture diffusivity of PCN system at the 80°C of temperature

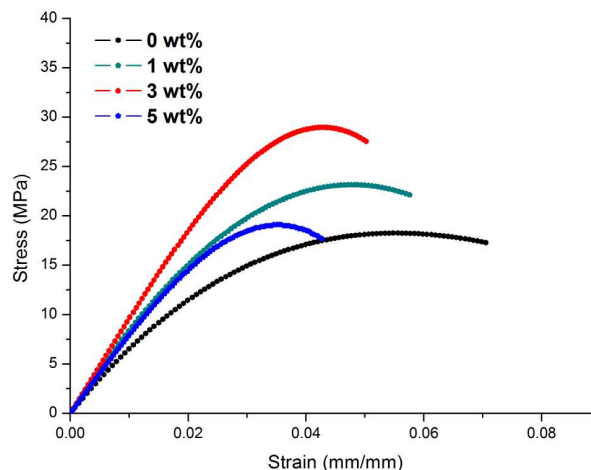


Fig. 7 Stress-Strain curves of nanoclay/epoxy

는데, 이것은 분자 동역학 모델이 실제 시편의 경우와 달리 나노클레이와 에폭시 분자의 완벽한 분산과 어떠한 결함도 없는 완전한 구조로 모델링되어 있다는 점을 감안한다면 신뢰할 수 있는 시뮬레이션 결과가 얻어졌다고 볼 수 있다.⁽¹²⁾

4.2 기계적 특성 분석

Fig. 7은 나노클레이/에폭시 복합재료의 인장시험 결과를 나타낸다. 나노클레이가 첨가되었을 때 에폭시의 강도와 강성이 향상된 것을 알 수 있었으며, 특히 3%의 함량에서 가장 높은 강도와 강성을 나타내었다. 이러한 이유는 나노클레이 입자 높은 강성과 강도에 의해 전체 재료의 기계적 성질이 향상되었기 때문이다.⁽¹³⁾ 하지만 5%의 경우 강도와 강성이 다시 감소하는 현상을 보였는데, 이는 과도한 양의 나노클레이가 섞이면서

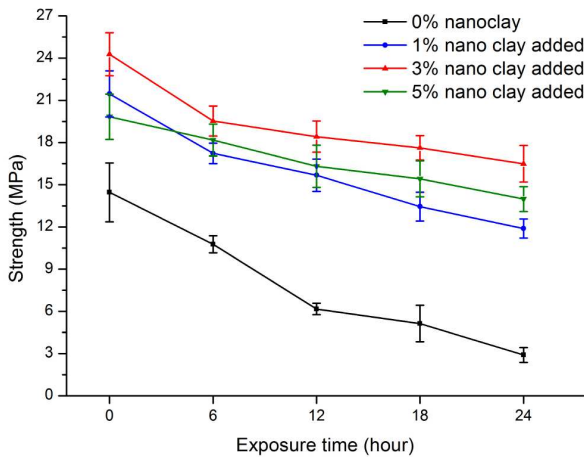


Fig. 8 Adhesive strength of nanoclay/epoxy

잘 분산되지 않아 남겨진 집합체들이 오히려 에폭시의 결합을 밀도를 저하시켰기 때문이다.⁽¹⁴⁾

Fig. 8는 접착조인트 시편의 인장시험 결과를 나타낸다. 나노클레이 함량에 따라 접착강도가 상승하였으며, 특히 3% 첨가의 경우 초기 접착강도가 68% 상승하였다. 이것은 나노클레이에 의해 나노클레이/에폭시 재료 자체의 강도와 강성이 향상되었기 때문이며, 마찬가지로 5% 첨가의 경우 벌크재료의 강도와 강성이 감소한 것과 마찬가지로 접착강도가 감소한 것을 알 수 있다(Fig. 7). 수분환경에 노출된 후 감소되는 접착강도의 양은 나노클레이 함량이 증가할수록 감소하였으며, 아무 처리도 하지 않은 접착조인트의 경우 24시간 후 접착강도가 79.9% 감소한 반면, 5%를 첨가하였을 때는 단 29.5% 만이 감소하였다. 이 결과를 바탕으로 나노클레이에 의해 재료 자체의 강도 및 강성이 향상되었고, 흡습시험에서 밝혀진 대로 나노클레이 입자가 포함되면서 재료 내부에 수분이 침투되는 것을 방지해주었기 때문에 긴 수분 노출 시간에도 높은 접착 강도를 유지한 것을 알 수 있다.

5. 결과 및 고찰

본 연구에서는 나노클레이/에폭시 복합재료의 나노클레이 함량에 따라 흡습시험과 벌크재료 및 접착조인트의 인장시험을 통해 흡습 특성 및 기계적 특성의 변화를 고찰하였다. 실험 결과 에폭시 재료에 나노클레이를 첨가하였을 때 수분흡습 비율이 높게 감소하였으며, 강도 및 강성 그리고 접착강도가 향상되었다. 또한 분자동역학 시뮬레이션 결과를 통해 흡습특성의 변화를 성공적으로

예측할 수 있었다.

후 기

본 논문은 복권기금을 조성한 미래창조과학부 과학기술진흥기금으로 수행하는 KISTI ReSEAT 프로그램 지원으로 이루어진 것으로 이 지원에 감사드립니다.

참고문헌 (References)

- (1) Dodiuk, H., Sharon, G. and Kenig, S., 1990, "Hygrothermal Properties of Adhesively Bonded Joints and Their Correlation with Bulk Adhesive Properties," *Journal of Adhesion*, Vol. 33, pp. 45~61.
- (2) Edelstein, A. S. and Cammaratra, R. C., 1998, "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications," CRC Press, pp. 303~343.
- (3) Emmanuel, P. G., 1996, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites," *Advanced Materials*, Vol. 8, No. 1, pp. 29~35.
- (4) Lam, C. K. and Lau, K. T., 2006, "Localized Elastic Modulus Distribution of Nanoclay/Epoxy Composites by Using Nanoindentation," *Composite Structures*, Vol. 75, pp. 553~558.
- (5) Crank, J., 1975, "The Mathematics of Diffusion." 2d ed. Oxford, Eng: Clarendon Press.
- (6) Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. and Okamoto, K., 2002, "New Poly(lactide)/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays," *Chem Mater*, Vol. 14, No.11, pp. 4654~4661.
- (7) Wu, C. F. and Xu, W. J., 2006, "Atomistic Molecular Modelling of Crosslinked Epoxy Resin," *Polymer*, Vol. 47, pp. 6004~6009.
- (8) Frenkel, D. and Smit, B., 2002, "Understanding Molecular Simulation : from Algorithms to Applications," 2nd ed. San Diego: Academic Press.
- (9) Lin, Y. C. and Chen, X., 2005, "Investigation of Moisture Diffusion in Epoxy System: Experiments and Molecular Dynamics Simulations," *Chemical Physics Letters*, Vol. 412, pp. 412~322.
- (10) Yang, Q. Y., and Zhong, C. L., 2005, "Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks," *J Phys Chem B*, Vol. 109, pp. 11862~11864.
- (11) Wang, K., Liang, S., Deng, J. N., Yang, H.,

- Zhang, Q., Fu, Q., Dong, X., Wang, D. and Han, C. C., 2006, "The Role of Clay Network on Macromolecular Chain Mobility and Relaxation in Isotactic Polypropylene/Organoclay Nanocomposites," *Polymer*, Vol. 47, pp. 7131~7144.
- (12) Tocci, E., Hofmann, D., Paul, D., Russo, N. and Drioli, E., 2001, "A Molecular Simulation Study on Gas Diffusion in a Dense Poly(Ether-Ether-Ketone) Membrane," *Polymer*, Vol. 42, pp. 521~533.
- (13) Sancaktar, E. and Kuznicki, J., 2011, "Nanocomposite Adhesives: Mechanical Behavior with Nanoclay," *Int J Adhes Adhes*, Vol. 31, pp. 286~300.
- (14) Khalili, S. M. R., Tavakolian, M. and Sarabi, A., 2010, "Mechanical Properties of Nanoclay Reinforced Epoxy Adhesive Bonded Joints made with Composite Materials," *J Adhesion Science and Technology*, Vol. 24, pp. 1917~1928.