

고분자 복합재료의 기계적 물성에 미치는 질소기압의 영향 Effect of Nitrogen Gas Pressure on the Mechanical Properties of Polymer Composite Materials

김부안* · 황현영** · 강석준** · 문창권*†
Bu-An Kim* Hyun-Young Hwang** Suk-Jun Kang** and
Chang-Kwon Moon*†

(Received 11 April 2016, Revision received 28 September 2016, Accepted 28 September 2016)

Abstract: This study is about the effect of nitrogen gas pressures during manufacturing process on the mechanical properties of composite materials. TiO₂/epoxy resin nanocomposites and carbon fiber reinforced epoxy resin(CFRP) composites were fabricated under various nitrogen gas pressures. Tensile strength test, vicker's hardness test and fracture surface observation were carried out to investigate the effect of nitrogen gas pressure. As a result, the tensile strength of nanocomposite and CFRP composites showed clearly increasing tendency by a change in the nitrogen gas pressure up to 3.0 atm and then the tensile strength decreased a little.

However, the vicker's hardness of TiO₂/epoxy nanocomposites showed same hardness values regardless of the nitrogen gas pressures.

Key Words : TiO₂/Epoxy Resin Composite Material, Nitrogen Gas Pressure, Vickers Hardness, Tensile Strength, Fracture Surface

1. 서 론

에폭시 수지(epoxy resin)는 복합재료(polymer composites)의 제조에 있어서 매트릭스로 사용되는 중요한 열경화성 고분자 재료로서 내화학적 특성, 전기 절연적 특성 그리고 인장강도와 같은 기계적 특성이 매우 우수할 뿐 아니라 그 접착성질도

상당히 뛰어나다. 또한 열에 대해 안정성도가지고 있으므로 접착제, 코팅제, 전기 전자재료 및 성형 재료 등으로 널리 사용되고 있다.¹⁾

분산상의 크기가 1~100 nm의 이종 물질을 매트릭스에 분산시켜 복합화한 제품을 나노복합재료(nanocomposites)라고 말하며, 이는 단일 소재로는 충족시키기 어려운 재료물성을 향상시키기 위한

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

*김부안 : 부경대학교 재료공학과

**황현영 : 부경대학교 기계공학학연합동과정

**강석준 : 부경대학교 기계공학학연합동과정

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

*Bu-An Kim : Department of Materials Science & Engineering, Pukyong National University.

**Hyun-Young Hwang : Graduate School, Pukyong National University.

**Suk-Jun Kang : Graduate School, Pukyong National University.

또 하나의 재료제조법으로 이용되고 있다. 특히 고분자 나노복합재료는 나노크기의 무기충진제와 유기 매트릭스인 고분자로 이루어져 있으며, 사용되는 무기 충진제의 대표적인 예로는 층상 실리케이트, 탄소 나노튜브, 티타니아 등 무기물 또는 금속의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용되고 있다.²⁻⁷⁾

티타니아는 주로 투명 디스플레이, 능동형 유기 발광 다이오드, 태양전지 필름, 박막 트랜지스터로 사용되고 있을 뿐만 아니라 티타니아 분말의 적당한 분산은 에폭시 수지의 인장강도 등의 기계적 성질과 함께 열적성질 및 마찰저항도 향상시키는 특성을 가지고 있다.

선행연구결과⁸⁾에서 복합재료 제조 시, TiO₂를 3 wt.%를 첨가해 주었을 때가 가장 높은 기계적 물성향상 효과를 얻었다는 연구결과를 근거로 하여, 본 연구에서는 TiO₂가 3 wt.% 첨가된 에폭시 수지 및 섬유상의 강화재와 에폭시 모재로 구성된 섬유강화 복합재료(fiber reinforced composites)를 경화과정에서 여러 가지 질소 가스 압 분위기에서 제조하여 질소 가스 압이 이들 복합재료의 인장강도와 경도의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 인장강도 시험 후, 파면관찰을 실시하여 TiO₂ 나노입자가 첨가된 에폭시 수지 복합재료 및 섬유강화 복합재료의 계면 상태의 변화와 기계적 성질의 상호관계에 대해서도 고찰해 보았다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서 복합재료의 제조에 사용한 매트릭스는 에폭시 수지 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) [YD-128, 국도화학(주)]이다.

에폭시 수지는 촉매 또는 경화제 존재 하에서 실온 혹은 가열하면 삼차원적 망목구조로 된다. 경화제 혹은 촉매를 가지지 않고 가열하면 경화하지 않으며, 이점이 다른 열경화성 수지와는 다른 점이다. 특징으로는 성형품에서 강도가 크고 치수 안정성이 우수하며 내수성이 양호하여 흡수

율이 비교적 적다. 이 밖에 내약품성 전기 절연성이 특히 우수하다. 결점으로는 가용성이 없고 황색으로 착색되어 있으며 열 경화 온도가 비교적 높지 않고, 내자외선이 약간 떨어진다는 점이다. 경화제는 고온경화제인 methyl nadic anhydride (MNA) [KBH-1085, 국도화학(주)]을 사용하였다. 경화촉매제는 산무수물계인 benzhyll dimethyl amine(BDMA) [KBH- 1086, 국도화학(주)]을 사용하였다.

강화용 나노입자는 티타니아(TiO₂) [AEROXIDE P90, AEROSIL]를 사용하였으며, 표면적 90~100 m²/g, 직경 14 nm, 그리고 결정 형태는 anatase 90% + rutile 10%로 이루어져 있다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 TiO₂ 나노입자를 FE-SEM으로 찍은 것으로, 입자의 형태와 크기가 비교적 일정하게 이루어져 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 TiO₂ 나노입자를 3 wt.% 첨가할 때 복합재료의 기계적 물성이 가장 우수하다는 실험 결과를 참고로 하여 본 연구에서는 강화용으로 첨가하는 나노 티타니아 입자는 모두 3 wt.%로 고정하였다.⁹⁾ 한편, 섬유강화 복합재료의 제조에 사용한 탄소섬유는 mitsubishi사의 MR 40 12M (직경 6.02 μm)를 사용하였다.

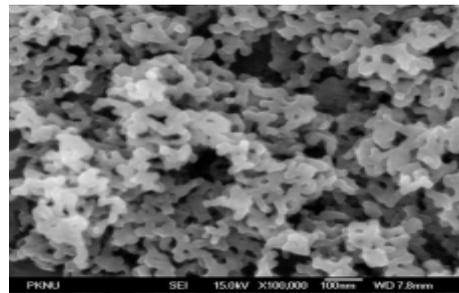


Fig. 1 FE-SEM images of TiO₂ nano particle

2.2 시험편 제작

2.2.1 Dog-bone형 시험편 제작

TiO₂가 3 wt.% 첨가된 에폭시 수지의 경화 시, 질소 분위기 중에서의 기압 차에 따른 물성 변화를 확인하기 위해 dog-bone형 인장 시험편을 제작하였다. 이 복합재료 시험편은 YD-128, MNA,

BDMA의 배합 비를 100 : 90 : 2.5의 중량비로 하여 혼합하였다.

나노입자는 주재인 YD-128에 경화제인 MNA, BDMA를 혼합하기 전에 혼합 분산시켰다. 이 때 YD-128에 아세톤을 첨가하여 점도를 떨어뜨린 후 나노입자 3 wt.%를 첨가하여 750 rpm으로 1시간 동안 물리 교반을 시킨 후, 혼(horn)형 초음파 파쇄기를 이용하여 2시간 동안 분산 교반을 시켰다. 충분히 혼합된 나노입자 혼합 용액은 2시간 동안 진공오븐에서 탈포시킨 후 경화제와 교반하여 제작하였다. 그 전반적인 과정을 Fig. 2에 보인다.

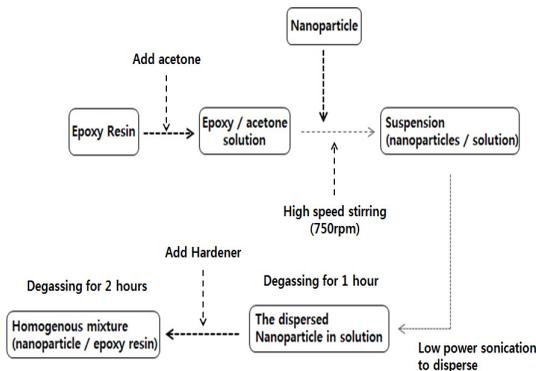


Fig. 2 Schematic diagram of process of nano-particle reinforced composites

상기의 과정으로 제작된 복합재료는 시험편 형상이 제작되어 있는 실리콘 몰드에 주입하였다. 이 과정에서 나노입자가 첨가된 에폭시 수지의 점도를 낮추기 위해서 몰드 및 작업 분위기 온도는 약 50℃로 유지하였다. 그리고 나노입자가 첨가된 에폭시 수지가 주입된 몰드는 진공오븐 내

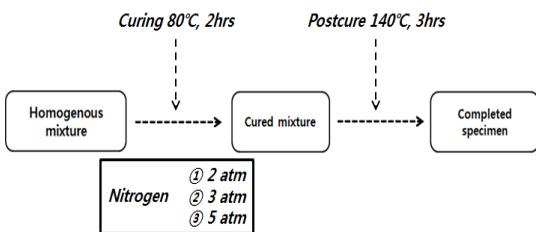


Fig. 3 Curing process of nanoparticle reinforced composites

에서 경화시켰으며, 이 때 질소 가스 분위기압은 각각 0, 2, 3, 5기압으로 변화시켰으며, 온도는 80℃, 경화시간은 2시간으로 하였다. 그 이후 140℃, 3시간의 후 경화 처리를 실시하였다. 그 과정을 Fig. 3에 보인다.

2.2.2 Strand형 시험편 제작

질소 가스 압에 의한 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 물성 변화를 조사하기 위하여 strand형 시험편을 제작하였다. TiO₂가 3 wt.% 첨가된 에폭시 수지의 제작 과정은 앞서 제작하였던 dog-bone 시험편 제조과정과 동일하지만, strand형 시험편의 경우에는 실리콘 몰드에 주입하지 않고, Fig. 4에 보인 바와 같이 탄소섬유를 에폭시에 침지시킨 후 오리피스에 통과시키고 건조시키는 과정으로 제작하였다. 경화 시의 온도와 시간은 dog-bone형 시험편 제작조건과 동일하게 하였으며, 질소 가스 압은 3기압으로 하였다.

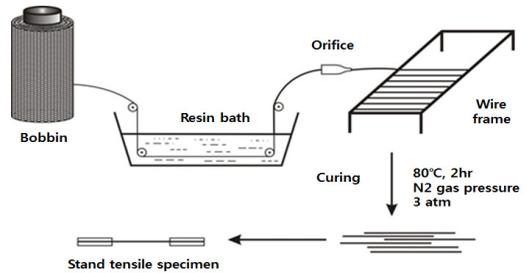


Fig. 4 Making processes of strand type specimen

3. 결과 및 고찰

3.1 인장 시험

3.1.1 입자강화 복합재료의 인장강도

Fig. 5는 TiO₂가 3 wt.% 첨가된 에폭시 수지의 질소 가스 압에 따른 인장강도의 변화를 보인 것이다. 인장시험은 1,000 kgf의 용량을 가진 Testometric의 인장 시험기 M350-10CT에서 실시하였으며, 이 때 cross head speed는 2.0 mm/min로 하였다. 이에 의하면, 경화 과정에서 압력을 가하지 않은 시험편의 인장강도에 비해 질소 가스 압

을 가한 경우의 시험편의 인장강도가 점점 증가하고 있는 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 그 중에서도 특히, 3기압의 질소 가스 분위기에서 경화시킨 시험편의 인장강도가 대기 중에서 경화시킨 시험편보다 15 MPa 높은 약 90 MPa로 약 20% 향상된 값을 보였다. 따라서 TiO₂가 포함된 에폭시 수지의 경화 과정에서의 질소 가스 압은 강화제로 첨가한 입자와 에폭시 사이의 계면에 직접적인 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다. 그러나 일정 질소 가스 압력 이상에서는 오히려 인장강도가 약간 저하하는 경향을 보인다. 이것은 과도한 압력으로 인한 인장잔류응력 내지 입자끼리의 응집현상 등으로 입자에 의한 강화효과가 감소한 결과로 생각된다.

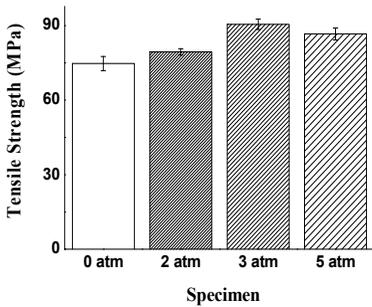


Fig. 5 Tensile strength according to a nitrogen gas pressures (dog-bone type)

3.1.2 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도

Fig. 6은 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도에 미치는 질소 가스 압의 영향을 조사한 결과로서, 질소 가스 압이 0기압일 때와 TiO₂ 입자강화 복합재료에서 가장 두드러진 효과를 보이는 3기압의 질소를 주입하여 제조한 시험편 2종에 대해서 인장강도를 서로 비교해 본 것이다. 이에 의하면, TiO₂ 입자강화 복합재료에서의 실험결과와 마찬가지로 탄소섬유강화 복합재료에서도 질소 가스 압에 의한 인장강도의 상승은 확실해 보이며, 본 실험의 경우에는 3기압의 질소 가스 압에 의하여 약 11.7%의 인장강도 향상이 이루어진 것을 알 수 있었다. 그리고 이 결과는 입자강화 복합재료의 인장강도에 미치는 질소 가스압과 마찬가지로

복합재료의 경화 시에 강화입자와 탄소섬유의 계면접착력을 향상시킨 결과로 인장강도의 향상이 나타난 것으로 판단된다.

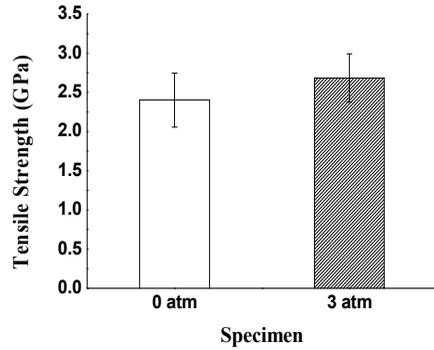


Fig. 6 Tensile strength according to a nitrogen gas pressures (strand type)

3.2 경도 시험

Fig. 7은 TiO₂입자강화 복합재료의 비커스 경도와 질소 가스 압력과 관계의 관계를 조사한 결과이다. 일반적으로 재료의 경도와 강도는 매우 밀접한 관계가 있는 것이 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 본 실험에서는 질소 가스 압력에 따른 경도의 변화는 거의 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 물성강화를 위하여 첨가한 TiO₂분말과 질소 가스 압력이 모재인 에폭시 재료의 원자결합보다는 분말과 모재의 계면에 보다 큰 영향을 미친 것을 의미한다고 생각된다.

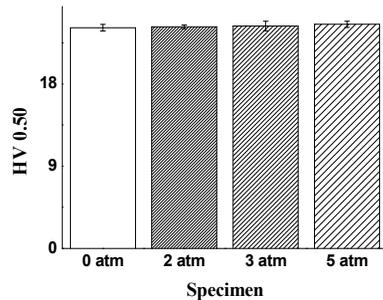


Fig. 7 Vicker's hardness of epoxy composites with TiO₂ manufactured by various nitrogen gas pressure

3.3 파단면

3.3.1 입자강화 복합재료의 파단면

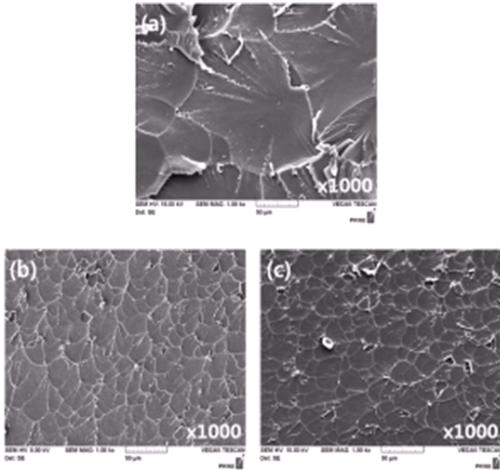


Fig. 8 Tensile fracture surface of epoxy composites with TiO₂ nano powder

Fig. 8은 TiO₂ 입자강화 복합재료의 인장시험편의 파단면을 SEM으로 1,000배의 배율로 관찰한 사진이다. (a)는 순수 에폭시 시험편의 파단면이며, (b)는 질소 가스 압을 가하지 않은 상태에서 제조된 TiO₂가 3 wt.% 첨가된 에폭시 시험편의 파단면이며, (c)는 질소 가스 압을 3기압 가한 상태에서 제조된 시험편의 파단면이다. (a)를 보면, 순수한 에폭시 시험편의 전형적인 인장파면이 보이고 있다. 이에 반해, TiO₂가 3 wt.% 첨가된 에폭시 복합재료의 인장파면 (b)와 (c)는 파면 내부의 평탄한 면이 훨씬 작게 형성되어 있는 양상을 보이고 있다. 이러한 파면 차이는 균열이 진전할 때 보다 많은 파괴에너지를 소비하게 되어, 그 결과 인장강도의 증가에 기여한 것으로 생각된다. 한편 본 실험의 경우, TiO₂ 입자강화 복합재료의 제조 시에 가한 질소 가스 압력에 의한 파면의 차이는 뚜렷하게 관찰되지는 않았다(b)와 (c).

3.3.2 섬유강화 복합재료의 파단면

Fig. 9는 탄소섬유강화 복합재료의 제조 시에 증가한 질소 가스 압력이 strand형 인장시험편의

파면에 미친 영향을 조사하기 위하여 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 여기서 (a)와 (b)는 질소 가스 압을 가하지 않은 상태에서 제조된 탄소섬유강화 복합재료이며, (c)와 (d)는 3기압의 질소 가스 압을 가한 상태에서 제조된 탄소섬유강화 복합재료이다. 이에 의하면, 질소 가스 압을 가하지 않은 파면에 비해 3 기압의 질소 가스 압을 가한 시험편의 파면에서의 섬유와 섬유 사이의 간격이 보다 좁게 형성되어 있을 뿐만 아니라, 에폭시 수지도 섬유와 섬유 사이에 잘 스며들어 있는 양상을 보이고 있다. 따라서 탄소섬유강화 복합재료의 제조 시에 가한 질소 가스 압은 탄소섬유와 에폭시의 계면접착 강도 내지 시험편의 인장강도를 증가시키는데 직접적으로 기여한 것으로 판단된다.

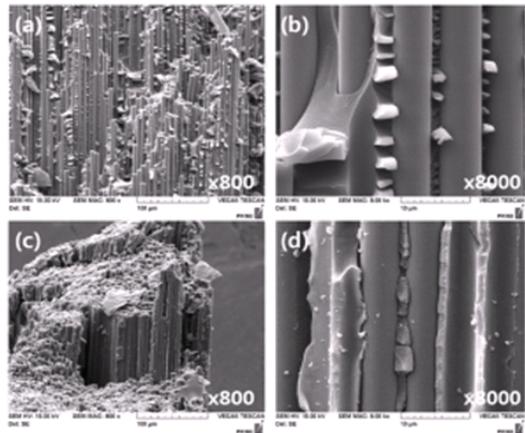


Fig. 9 Tensile fracture surface of CFRP

4. 결 론

TiO₂ 입자강화 복합재료 및 탄소섬유강화 복합재료의 제조 시에 가한 질소 가스 압력이 기계적 물성에 미치는 영향에 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

TiO₂ 입자강화 복합재료의 인장강도는 질소 가스 압력을 3기압으로 하였을 때 가장 양호한 결과를 보였다. 그러나 과도한 질소 가스 압력은 오히려 TiO₂ 입자강화 복합재료의 강도에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다고 판단된다.

제조 시에 가한 질소 가스 압력은 TiO₂ 입자강화 복합재료의 정도에는 큰 영향을 미치지 않았다.

질소 가스 압력은 탄소섬유강화 복합재료의 계면접착력을 향상시키며, 이로 인하여 약 11.7%의 인장강도 향상이 이루어졌다.

파면관찰에서, 탄소 섬유와 섬유 사이의 간격이 보다 치밀하며, 에폭시 수지도 섬유 사이에 잘 스며들어 있는 양상을 확인하였다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2015년)에 의하여 연구되었음.

References

1. J. Y. Choi, 2010, "Study on TiO₂ Nano Particles", Pukyong National University Material Engineering.
2. C. Amit and S. I. Muhammad, 2008, "Fabrication and Characterization of TiO₂-epoxy Nanocomposites", Materials science and Engineering A, Vol. 487, pp. 574-585.
3. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf and I. Jasiuk, 2005, "Experimental Trends in Polymer Nanocomposites-a", Review. Materials Science and Engineering A, Vol. 393, pp. 1-11.
4. G. J. Papakonstantopoulos, K. Yoshimoto, M. Doxastakis, P. F. Nealey and J. J. Pablo, 2005. "Local Mechanical Properties of Polymeric Nanocomposites", Physical review E, Vol. 72, No. 3, 091801.
5. M. Hussain, A. Nakahira, S. Nishijima and K. Niihara, 1996, "Fracture Behavior and Fracture Toughness of Particulate Filled Epoxy Composites", Materials Letters, Vol. 27, pp. 21-25.
6. M. L. Richard, J. W. Choi and I. H. Lee, 2001, "Organic-Inorganic Nanocomposites with Completely Defined Interfacial Interactions", Advanced Materials, Vol. 13, No. 11, pp. 800-803.
7. G. Sui, W. H. Zhong, M. C. Liu, and P. H. Wu, 2009, "Enhancing Mechanical Properties of an Epoxy Resin using Liquid Nano-reinforcements", Materials Science and Engineering A, Vol. 512, pp. 139-142.
8. C. K. Moon and B. A. Kim, 2015, "Nanoparticle effect on the mechanical properties of polymer composites", Journal of the Korea Society For Power System Engineering, Vol. 19, No. 5, pp. 12-16.
9. Y. J. Moon, J. Y. Choi, B. A. Kim and C. K. Moon, 2010, "Effect of TiO₂ nanoparticle on the mechanical and thermal properties of epoxy resin composites, Journal of the Korea Society For Power System Engineering, Vol. 14, No. 4, pp. 68-75.
10. M. Gasko, and G. Rosenberg, 2011, "Correlation between Hardness and Tensile Properties in Ultra-high Strength Dual Phase Steels", Materials Engineering, Vol. 18, pp. 155-159.