

# TiO<sub>2</sub> 나노입자의 크기와 함량이 TiO<sub>2</sub>/Epoxy 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향 Effect of TiO<sub>2</sub> Particle Size and Content on the Mechanical Properties of TiO<sub>2</sub> /Epoxy Composites

김부안\* · 문창권\*†  
Bu-An Kim\* and Chang-Kwon Moon\*†

(Received 22 July 2016, Revised 08 February 2017, Accepted 08 February 2017)

**Abstract:** This study is about the mechanical properties of epoxy composite reinforced with nano TiO<sub>2</sub> particle. Tensile strength, fracture toughness, vicker's hardness and Izod Impact test were carried out to investigate the effect of particle size and content of TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites. The results showed that the strength of the TiO<sub>2</sub>/epoxy composites were higher than that of the pure epoxy. The best improvement of tensile strength was achieved in case of the particle size was 21 nanometer and the content was 3 weight percent. However, the Izod Impact value and the Vicker's hardness of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites showed no clear tendency.

**Key Words :** TiO<sub>2</sub>, Nanoparticle, Epoxy, Nanocomposites, Fracture toughness, Tensile Strength, Charpy Impact Value, Vickers hardness

## 1. 서 론

복합재료(composite materials)란 간단히 두 종류 이상의 소재를 복합화한 재료를 말하지만, 개념적으로는 두 종류 이상의 소재를 복합화한 후에 물리적, 화학적으로 각각의 소재가 원래의 상을 유지하면서 원래의 소재보다 우수한 성능을 갖도록 한 재료를 말한다.<sup>1)</sup>

일반적으로 복합재료라 하면 섬유 또는 입자 등의 강화제가 모재 속에서 균일하게 분산되어 전체적으로는 한 개의 조직 구조를 형성시키는

것으로 요구되는 용도에 성능의 최적화를 시킨 재료이다.

이때 복합재료용 매트릭스로 사용되는 에폭시 수지는 중요한 열경화성 고분자로서 내부식성과 내화학성이 우수하며 전기 절연성, 기계적 물성 및 접착 특성이 우수하다. 또한 열에 대해 안정성을 가지므로 접착제, 코팅제, 전기 전자재료 및 성형 재료 등으로 널리 사용되고 있다.<sup>2)</sup>

한편, 분산상의 크기가 1~100 nm의 이종 물질을 매트릭스에 분산시켜 복합화한 제품을 고분자 나노 복합재료라고 하며, 이는 단일 소재로는 충

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

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

족시키기 어려운 점을 극복하기 위한 또 다른 하나의 방법으로 주목받고 있다. 고분자 나노 복합재료는 나노 크기의 무기 충전제와 유기매트릭스인 고분자로 이루어져 있으며, 이때 사용되는 충전제로는 층상 실리케이트(layered silicate), 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 티타니아(TiO<sub>2</sub>)와 같은 무기물 또는 금속의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용되고 있다. 나노 복합재료는 섬유강화 복합재료와 더불어 다양한 산업 분야에서 쓰이고 있으며, 기계적 특성 향상, 난연성, 가스 차단성, 내마모성, 저수축화 등의 강점을 가지고 있다.<sup>3-7)</sup>

특히 TiO<sub>2</sub>의 적당한 분산은 에폭시 수지의 기계적 물성 및 열적성질, 마찰저항을 우수하게 만들어 주로 투명 디스플레이, 능동형 유기 발광 다이오드, 태양전지 필름, 박막 트랜지스터로 사용되는 것으로 알려져 있다.

선행 연구<sup>8)</sup>에서 5기압 이하의 질소기압을 주어 경화시킨 시험편이 물성향상 효과가 나타났다는 연구결과를 근거로 하여 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 에폭시 수지를 질소분위기에서 경화시키면서 에폭시 수지에 TiO<sub>2</sub>의 크기와, 첨가량을 변화시켜 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

시험편 제조에 사용한 에폭시 수지는 Diglycidyl ether of Bisphenol-A(DGEBA) [YD-128, 국도화학(주)]을 사용하였고, 경화제로는 고온경화제인 Methyl Nadic Anhydride(MNA) [KBH-1085, 국도화학(주)]을 사용하였다. 복합화에 의한 기계적 물성 강화를 위한 충전제로는 티타니아 나노분말 [AEROXIDE P25, AEROSIL]을 사용하였다.

### 2.2 시험편 제작 및 물성시험

에폭시 수지를 질소 분위기하에서 경화시킬 때, TiO<sub>2</sub> 나노입자의 크기와 첨가량에 따른 입자강화 복합재료의 기계적 물성 변화를 확인하기 위해 여러 가지 형태의 복합재료 시험편을 제작하여

물성시험을 실시하였다. Fig. 1은 복합재료 시험편의 제작에 있어서, 경화를 실시하기 전의 공정을 보인 것이다. 우선, TiO<sub>2</sub> 나노입자를 에폭시 수지 YD-128에 첨가한 다음, 1000 rpm으로 2시간 동안 물리 교반을 시켰으며, 이때 온도는 80℃로 유지하였다. 그리고 TiO<sub>2</sub>의 첨가량은 각각 0.50, 1.00, 3.00, 5.00 wt.%로 하였다. 그 후 혼(horn)형 초음파 파쇄기를 이용하여 2시간 동안 분산 교반을 한 번 더 실시하였다. 충분히 교반된 나노입자 혼합액은 1시간 동안 80℃ 진공오븐에서 탈포시킨 후, 경화제 및 경화 촉진제를 혼합한 후 2시간 동안 4℃의 진공오븐에서 추가적인 탈포를 시킨 다음, 시험편 금형에 주입하였다. 이때 YD-128, MNA, BDMA의 배합비는 100 : 90 : 2.5의 중량비로 하였다. Fig. 2는 복합재료 시험편 제작에 있어서 경화 과정을 보인 것이다. 상기의 탈포 후, 금형에 주입된 복합재료를 1 atm의 질소 가스 압에서 18시간으로 경화 처리를 하였다. 이때 온도는 40℃로 유지하였다. 그 후, 125℃, 2시간의 후경화 처리를 실시하였다.

물성시험에서 인장시험은 1,000 kg 용량을 가진 Testometric의 인장 시험기( M350-10CT)에서 실시하였으며, 이 때 cross head speed는 Dog-bone형 시험편의 경우 5 mm/min로 하였다. CT 시험편의 경우는 ASTM E1820규격에 따라 제작하였으며,

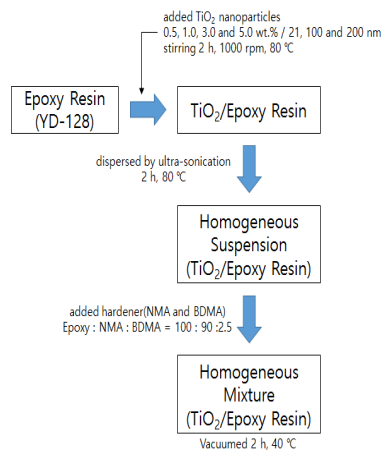


Fig. 1 Schematic diagram of mixing process of TiO<sub>2</sub> nano powder and epoxy

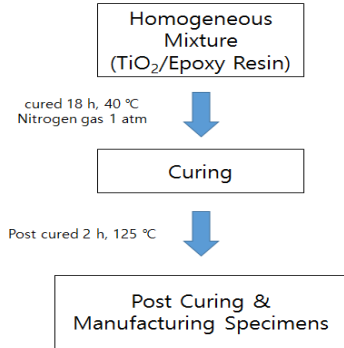


Fig. 2 Curing process of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites

cross head speed는 1 mm/min로 하였다. 충격시험편은 ASTM D6110의 규격으로 제작하였으며, 시험기는 Izod impact tester OTI-60을 사용하였다. Vicker's 경도 시험 시 압자의 압입하중은 500 g으로 하였다. 그리고 파단면 관찰은 HITACHI사의 S-2700, 전자현미경 (scanning electron microscope)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Dog-bone형 시험편의 인장시험

TiO<sub>2</sub> 나노입자의 크기와 첨가량을 여러 가지로 변화시킨 독본형 시험편의 평균 인장강도를 Fig. 3, 4 그리고 5에 보인다. 이에 의하면 전체적으로는 순수한 에폭시의 인장강도에 비해 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 복합재료 시험편의 인장강도가 더 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 강도에 미치는 영향을 살펴보면, 3 wt.%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 시험편의 인장강도가 가장 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub>가 3 wt.%까지는 강화입자의 복합화에 의한 강도가 향상되고 있지만 그 이상으로 과도하게 첨가될 때에는 4시간 동안 교반시켰음에도 불구하고 강화입자의 응집(agglomeration)현상이 나타나 순수 에폭시에 비해서 강도의 향상은 있으나 3 wt.%에 비해서는 강도가 떨어지는 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 6에서 TiO<sub>2</sub>의 크기가 복합재료의 인장강도에 미치는 영향을 비교해 보면, 그 크기가 21 nm의 직경을 가지는 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 시험

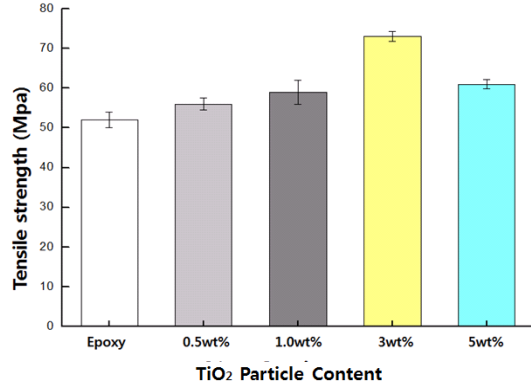


Fig. 3 Tensile strengths of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 21 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

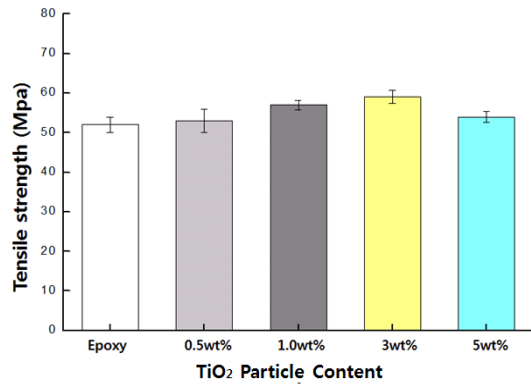


Fig. 4 Tensile strengths of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 100 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

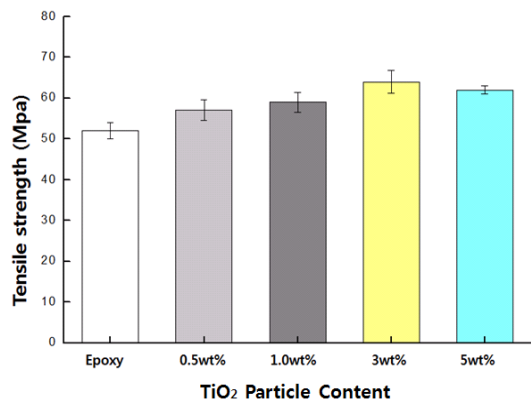


Fig. 5 Tensile strengths of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 200 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

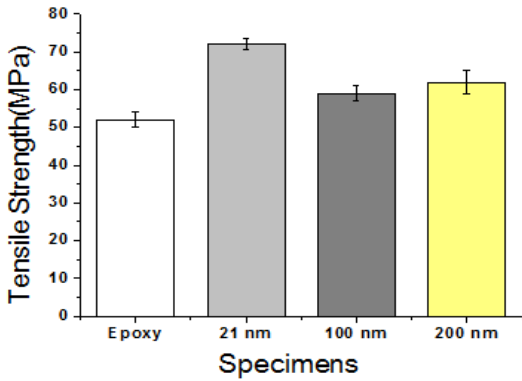


Fig. 6 Tensile strengths of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 3wt.% content according to the particle size

편에서의 인장강도가 100, 200 nm의 직경을 가지는 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 시험편보다 더 높게 측정되었다. 이것은 나노 입자크기가 적어지면 비표면적이 크게 되어 입자와 수지사이의 계면 접착강도가 향상되어 인장강도가 크게 나타났다고 판단된다.

### 3.2 CT 시험편에 의한 파괴인성시험

Fig. 7, 8 및 9는 여러 가지 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 크기와 첨가량의 변화에 따른 CT 시험편의 파괴인성치를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 이에 의하면, 기존의 에폭시 수지의 파괴인성 치에 비해 모든 조건에서 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 시험편의 파괴인성치가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 독본형 인장시험의 결과와는 다르게 CT형 파괴인성 시험에서는 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가할수록 파괴인성도 증가하는 경향을 보였다. 이것은 복합재료에 있어서, 균열의 진전 내지 성장에 저항하는 입자는 많으면 많을수록 유리하다는 것을 의미한다. 그러나 TiO<sub>2</sub>의 입자가 커질수록 전체적으로 파괴인성치가 약간 저하하는 경향도 보였다. 이것은 앞에서의 인장강도의 경우와 같은 현상으로, 강화용으로 첨가한 분말이 클수록 입자와 에폭시 사이의 계면에는 보다 큰 결함이 생성되기 쉽고, 그 결과 강도는 오히려 나빠지기 때문으로 추측된다.

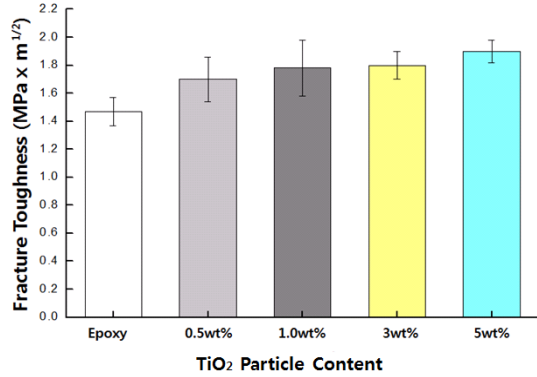


Fig. 7 Fracture Toughness of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 21 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

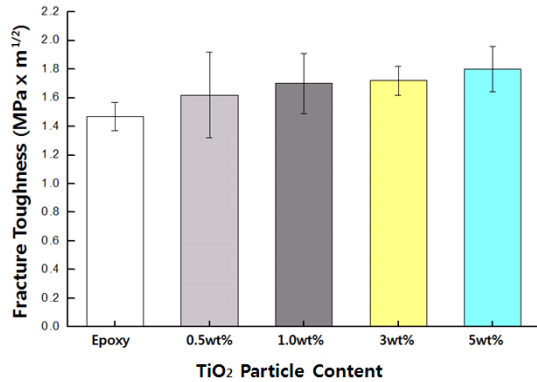


Fig. 8 Fracture Toughness of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 100 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

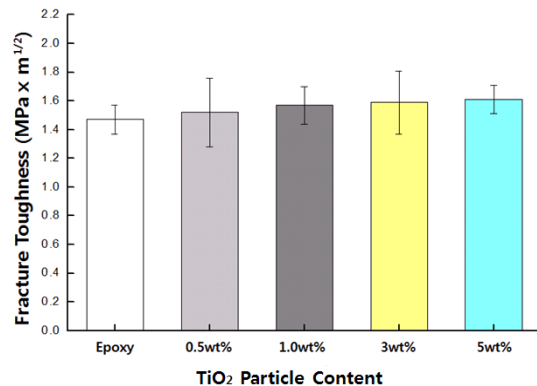


Fig. 9 Fracture Toughness of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 200 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

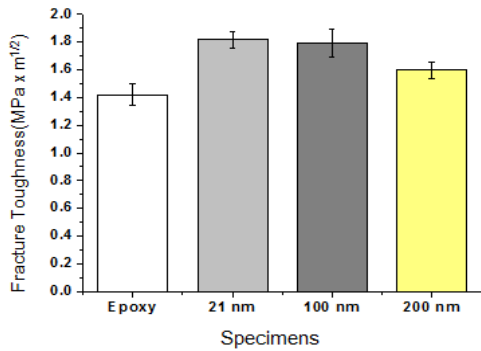


Fig. 10 Fracture Toughness of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 5wt.% content according to the particle size

Fig. 10은 중량 함유량이 5 wt.%일 때 입자크기에 따른 파괴인성 치를 나타낸 것으로, 입자크기가 적은 것이 파괴인성 치가 크게 나타나 있는 것을 나타내고 있다. 이것으로 입자 크기가 입자와 수지에 계면접착에 영향을 미치어 결국 파괴인성 치에도 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

### 3.3 충격시험

ASTM D6110의 규격에 따라 실시한 TiO<sub>2</sub> 입자 강화 복합재료 시험편의 Izod 충격시험 결과를 Fig. 11, 12 및 13에 나타내었다. 이에 의하면 순수한 에폭시 시험편의 충격치에 비해서 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 시험편의 충격치가 다소 높게 나타나고

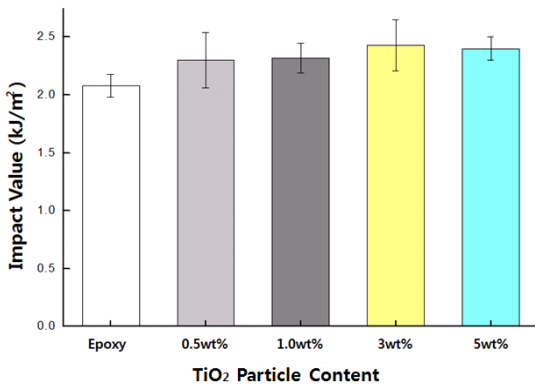


Fig. 11 Impact value of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 21 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

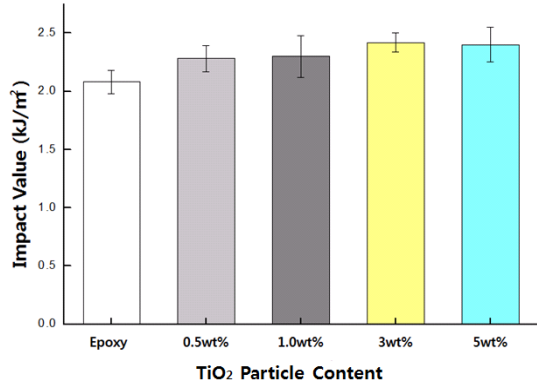


Fig. 12 Impact value of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 100 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

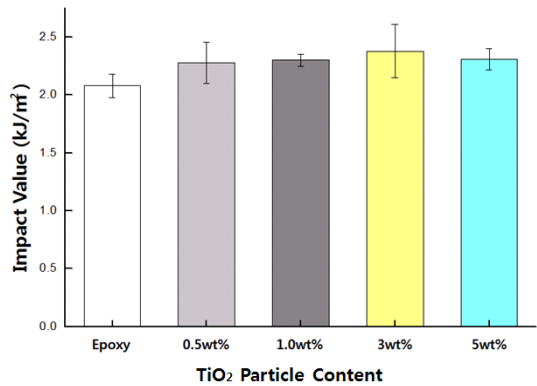


Fig. 13 Impact value of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 200 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

있는 것을 알 수 있다. 그리고 TiO<sub>2</sub> 분말의 크기와 첨가량이 복합재료 시험편의 충격치에 미치는 영향은 전체적으로 CT 시험의 결과와 비슷한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

### 3.4 경도시험

TiO<sub>2</sub> 입자 강화 복합재료 시험편에 대해서 실시한 Vicker's 경도시험의 결과를 Fig. 14에 보인다. 이것은 인장강도 등의 물성향상 효과가 가장 현저하였던 21 nm 크기의 TiO<sub>2</sub> 입자를 첨가한 시험편을 대상으로 한 것이다. 이에 의하면, 전체적으로는 순수한 에폭시 시험편의 경도에 비해 TiO<sub>2</sub> 입자를 첨가한 시험편의 경도가 약간 높은 경향

을 보였지만, TiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 뚜렷한 경향은 보이지 않으며, 실험적 오차 정도로 생각된다.

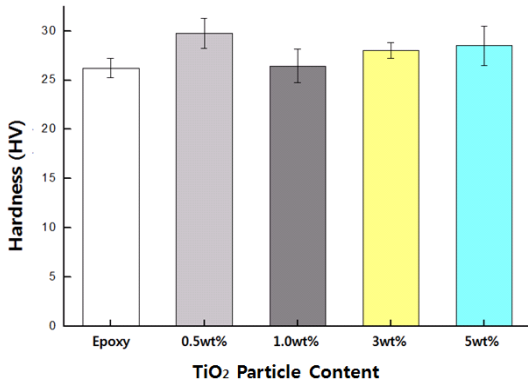


Fig. 14 Vicker's hardness of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 21 nm according to the TiO<sub>2</sub> content

### 3.5 TiO<sub>2</sub> /Epoxy 입자분산 및 파면 특징

Fig. 15 는 나노 입자 크기가 200 nm인 복합재료의 입자분산을 나타낸 현미경 사진이다. 입자함량이 3 wt.%인 경우는 분산이 잘되어 있지만, 5 wt.%인 경우는 입자의 응집이 많이 나타난 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 3, 4 및 5에서 인장강도가 3 wt.%에서 가장 크고 5 wt.%에서 오히려 강도가 저하한 것의 이유라고 생각된다.

TiO<sub>2</sub> 첨가량을 3 wt%로 하고 그 입자 크기를 여러 가지로 변화시킨 복합재료 인장시험편 및 CT 시험편에 대해서 파면을 관찰한 결과를 Fig. 16과 17에 보인다. 여기서 전자현미경 사진은 시험편의 파괴 기점으로부터 1.5 mm 위치의 동일한 거리에서 관측한 결과이다.

먼저 Fig. 16은 인장시험편의 파단면으로서, 순수 에폭시 재료의 파단면(a)과 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가한 복합재료의 파단면[(b), (c), (d)]을 보인 것이다. 이에 의하면, 순수한 에폭시 시험편의 파면에서는 균열이 비교적 큰 저항 없이 진전한 모습을 보이고 있다. 그러나 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가한 복합재료의 파단면에서는 균열이 덩플과 비슷한 형상의 요철을 형성하면서 진전한 양상을 보이고 있다. 그리고 그러한 요철의 정도는 크기가 200

nm의 TiO<sub>2</sub> 분말을 첨가한 (d)에서 다시 줄어드는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 파단면의 이러한 양상은 균열의 진전에 대한 저항력으로 생각될 수 있으며, 결과적으로는 인장강도를 증가시키는 요인이 될 수 있었던 것으로 판단된다.

Fig. 17은 CT 시험편의 파단면으로서, 순수 에폭시 재료의 파단면 (a)와 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가한 복합재료의 파단면[(b), (c), (d)]을 보인 것이다. 이에 의하면 CT 시험편의 각각의 파단면은 인장시험편의 파단면과는 그 양상이 조금 다른 것을 알 수 있다. 이것은 두 시험편의 응력 상태가 다르기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 그러나 균열진전에 대한 저항성의 관점에서 보면 전체적으로는 인장시험편의 파단면의 형성 과정과 큰 차이가 없으며, TiO<sub>2</sub> 나노입자의 첨가가 균열진전에 대한 저항성을 높게 하고, 그 결과 강도가 상승하는 효과가 나타난 것으로 판단된다.

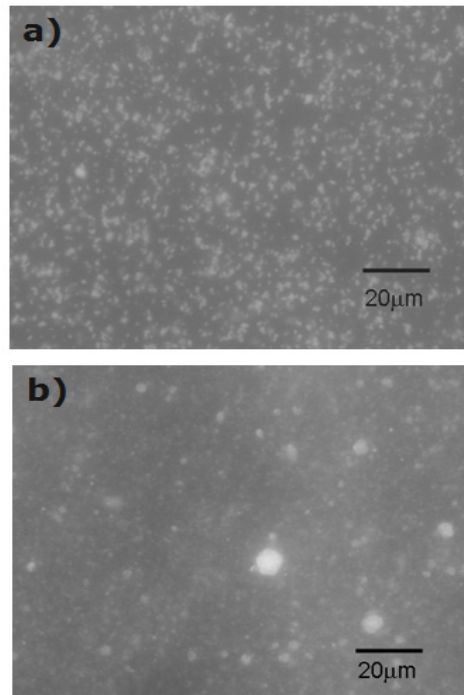


Fig. 15 Optical particle dispersion images of TiO<sub>2</sub>/Epoxy composites with 200 nm (a) 3 wt.% (b) 5 wt.%

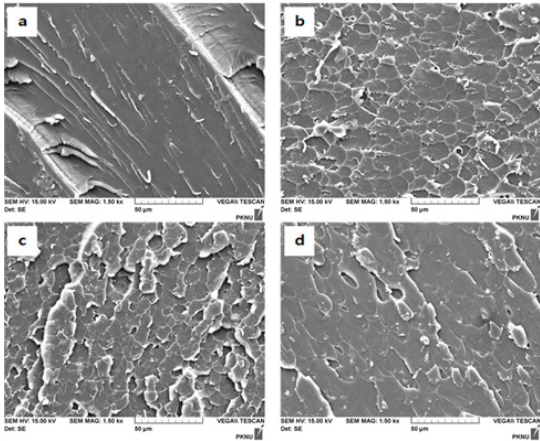


Fig. 16 SEM images of tensile fracture surface of TiO<sub>2</sub>/epoxy composites with 3wt.% Epoxy (b) 21nm (c) 100nm (d) 200nm

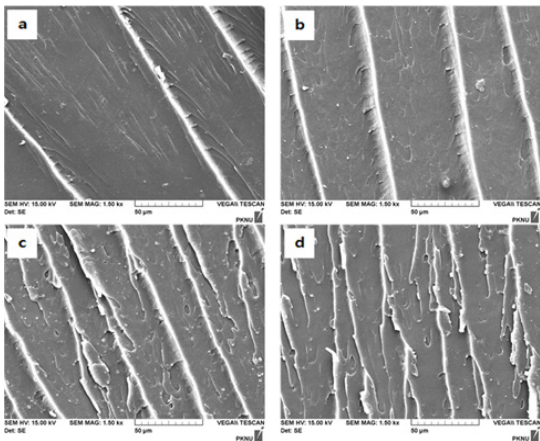


Fig. 17 SEM images of tensile fracture surface of CT specimen (a) Epoxy, (b) 21 nm TiO<sub>2</sub>/Epoxy, (c) 100 nm TiO<sub>2</sub>/Epoxy, (d) 200 nm TiO<sub>2</sub>/Epoxy

#### 4. 결 론

TiO<sub>2</sub>의 크기와, 첨가량이 인장강도 충격강도 그리고 Vicker's 경도에 미치는 영향에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

순수한 에폭시 수지에 비해서 nano 크기의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 시험편의 인장강도 및 충격 강도 및 Vicker's 경도가 더 높게 나타났다.

TiO<sub>2</sub>의 크기는 21 nm일 때, 그리고 첨가량 3 wt.%일 때 각 인장강도 및 충격강도가 가장 높게 나타났다.

Vicker's 경도의 경우에는 TiO<sub>2</sub>의 크기와 첨가량의 변화에 대한 명확한 차이는 나타나지 않았다.

순수 에폭시 재료의 파단면과 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 첨가한 복합재료의 파단면에서는 금속재료의 덩플이나 세라믹스 재료의 핵클과 비슷한 형상의 파면이 관찰되었으며, 이러한 파면은 균열진전에 대한 저항성의 결과라고 생각된다.

#### 후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비 (2016년)에 의하여 연구되었음.

#### References

1. C. K. Moon and A. Takaku, 2010, "Polymer composite materials", Sigmappress.
2. 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.
3. A. Chatterjee and M. S. Islam, 2008, "Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposites", Materials science and Engineering A, Vol. 487, pp. 574-585.
4. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf and I. Jasiuk, "Experimental trends in polymer nanocomposites-a review", Materials Science and Engineering A, Vol. 393, pp. 1-11.
5. 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.
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.