

건식코팅장치를 이용하여 제조한 NH₂-HNT를 충전재로 응용한 에폭시 복합체의 기계적 물성 향상

Improvement of Mechanical Properties of Epoxy Composites Using NH₂-HNT Manufactured by Dry Coating Device as Filler

김문일*

Moon il Kim*

〈Abstract〉

Epoxy resins are widely used in various fields due to their high adhesion, mechanical strength, and solvent resistance. However, as the volume decreases during the hardening process and the cooling process after hardening, stress is generated and when an external force is applied, the brittle material exhibits destruction behavior. To complement this, research has been conducted using inorganic nanofillers such as halloysite nanotube(HNT). HNT has a nanotube structure with the chemical formula of Al₂Si₂O₅(OH)₄· nH₂O and is a natural sediment of aluminosilicate. It has been used as additive to improve the mechanical properties of epoxy composites with exchange of amine group as a terminal functional group. In order to simplify complicated procedures of common wet method, a dry coating machine was designed and used for amine group exchange in previous research. In this study, they were applied as filler in epoxy composites, and mechanical properties such as tensile strength and flexural strength of composites were examined.

Keywords : Epoxy Composite, Filler, Tensile Strength, Flexural Strength, Halloysite Nanotube (HNT), Amine Group Exchange, Dry Coating Device

* 정회원, 교신저자, 부산가톨릭대학교 환경행정학과
E-mail: mikim@cup.ac.kr

* Dept. of Environmental Administration, Catholic University in
Pusan

1. 서론

에폭시 수지는 열경화성 고분자 수지로써 경화제와 반응으로 3차원 망상구조를 이루게 된다. 에폭시 수지는 높은 접착력, 기계적 강도 그리고 용매저항성 때문에 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다 [1]. 하지만 경화과정 및 경화 후 냉각 과정에서 부피가 감소하면서 응력이 발생하여 외력이 가해지면 취성재료의 파괴거동을 나타낸다 [2].

이를 보완하기 위해 카본 나노튜브(Carbon nanotube, CNT), 그래핀(Graphene), 실리카 (SiO₂) 등과 같은 무기 나노 필러를 사용하는 연구가 진행되어왔다[3]. 복합체의 물리적 특성은 매트릭스에서의 나노 입자 분산의 정도에 크게 의존한다는 것이 많은 연구에 의해 이미 입증되었다. 강한 결합이 매트릭스로부터 충전제로 효과적으로 전달될 수 있기 때문에, 분산과 관련이 있는 폴리머와 입자 사이의 화학 결합이 없으면 복합 재료의 기계적 특성에 영향을 줄 수 있다. 할로이사이트 나노튜브 (Halloysite nanotube, HNT)는 CNT를 대체할 수 있는 나노 소재로 주목 받고 있다. CNT의 응용처럼 HNT는 고분자에 첨가제로 사용하여 복합체의 기계적, 열적 물성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. HNT와 고분자의 상호작용을 발생시키기 위해 아민기 치환과 같은 표면처리를 통해 에폭시 복합체의 기계적 특성을 향상시키는 연구가

많이 진행되었다[4]. 최근에 기존 습식 치환법의 유기용매 사용량과 제조시간을 줄이기 위해 건식기 계장치를 설계하여 HNT 표면에 아민기를 치환하는 연구를 하였고, 결과물이 기존 습식법에 의해 만들어진 것과 큰 차이가 없음을 알아냈다[5].

이 논문에서는 이 건식코팅장치를 이용하여 매개변수 별로 제조한 NH₂-HNT를 에폭시 복합체의 충전재로 응용 후, 복합체의 굴곡강도와 인장강도와 같은 기계적 특성을 조사하였다.

2. 연구방법

에폭시 복합체의 물성을 향상시키기 위한 충전재를 건식코팅장치를 이용한 이전 연구[5]에서 제조한 NH₂-HNT를 사용하였고, 각 충전재의 제조조건과 N의 함량을 Table 1에 나타내었다.

에폭시 복합체는 다음과 같이 제조하였다. 에폭시 수지 200 g 및 NH₂-HNT를 3-roll-mill 장비를 이용하여 잘 분산시킨 다음, 에폭시와 충전재의 혼합물을 반응기에서 80°C의 진공에서 400 rpm으로 30분간 교반하여 기포제거 후, 충전제와 경화제를 첨가하여 400 rpm으로 30분간 교반하였다. 교반 후, 금형 몰드를 이용하여 170°C에서 30분, 190 °C에서 2시간동안 경화하여 제조하였다.

굴곡강도와 인장강도 시험편을 제작하기 위해서

Table 1. Exchange conditions with various parameters for manufacturing NH₂-HNT using Dry coating device (at 80 oC, Rotation speed: 60 rpm, Jet velocity : 200 ml/min) and N contents [5]

Sample	Wet	A2	A3(B3)	A4	B1	B3	B4	S1	S2
HNT (g)		200	250	250	250	250	250	1000	2000
Buffer solution (ml)		100	100	100	100	100	100	400	800
Exchange solution		7.8g + 20 ml	7.8g + 20 ml	7.8g + 20 ml	3.9g + 10 ml	15.6 g + 40 ml	31.2 g + 80 ml	31.2 g + 80 ml	62.4 g + 160 ml
Reaction time (h)		24	24	48	24	24	24	24 h	48 h
N content (%)	1.89	1.04	0.86	0.86	0.34	1.10	1.10	0.67	0.87

금형 몰드에 우레탄 이형제를 뿌리고 120℃ 오븐에 넣어 예열하였다. 배합한 에폭시 조성물을 예열한 금형 몰드에 붓고 170℃에서 30분 190℃에서 2시간동안 경화시켰다. 굴곡강도 시험편은 ASTM D790M 규격인 맞추어 60 mm × 25 mm × 3 mm (길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제작하였고 2.54 mm 적용하였고 인장강도 시험편은 ASTM D 638 규격인 150 mm × 13 mm × 3 mm (길이 × 폭 × 두께)의 크기로 제작하였다. 굴곡강도와 인장강도는 만능재료시험기 (UTM, 5982, Instron)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

건식 코팅 기계장치를 통해 제작한 NH₂-HNT를 에폭시에 분산시켜 제작한 에폭시 복합체와 기존 습식법을 통해 제조한 NH₂-HNT를 에폭시에 분산시켜 제조한 에폭시 복합체의 물성을 UTM을 통해 굴곡강도와 인장강도를 측정하여 비교분석 하였다.

3.1 NH₂-HNT를 사용한 에폭시 복합체의 굴곡강도

HNT의 양과 시간에 따른 NH₂-HNT를 사용한 에폭시 복합체의 굴곡강도 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 충전재를 넣지 않은 에폭시(neat epoxy)와 아무런 처리를 하지 않은 HNT에 비해 굴곡강도가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 HNT 표면에 개질된 아민기와 에폭시 수지의 개환반응에 의하여 HNT가 에폭시-아민 경화물의 3차원 그물망 구조에 참여하여 단단히 결합하여 나타난 효과로 보인다.

치환액 농도에 따른 NH₂-HNT를 사용한 에폭시 복합체의 굴곡강도 결과를 Fig. 2에 나타내었

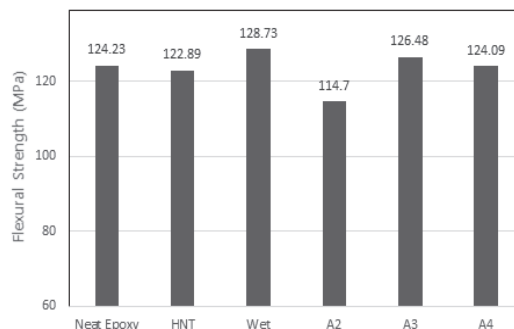


Fig. 1 Flexural strength of epoxy composites with NH₂-HNT with different amount of HNT and time

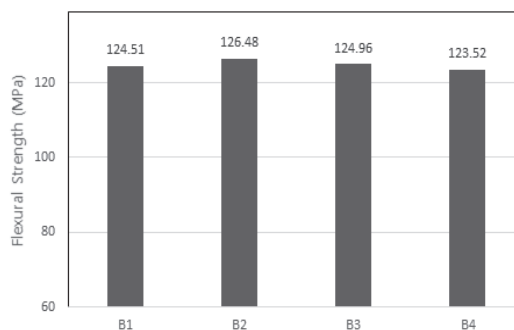


Fig. 2 Flexural strength of epoxy composites with NH₂-HNT with different concentration of exchange solution

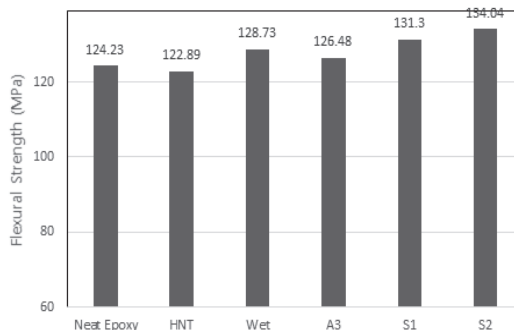


Fig. 3 Flexural strength of epoxy composites with NH₂-HNT with scale-up settings

다. Table 1을 보면 치환액 농도의 증가에 따라 치환된 N의 함량이 어느정도 비례하였으나, Fig. 2에서는 굴곡강도의 경향성이 비례 하지 않았다. 이는 N의 치환량이 증가하더라도 매우 소량이기 때문에 물성에 큰 영향을 주지 않아 비슷한 강도를 나타내었고 또한 습식법과 비슷한 강도를 나타내었다. 마지막으로 scale up 후 증량에 따른 에폭시 복합체의 굴곡강도 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 습식, A3와 비슷한 강도를 가졌다. 따라서 scale up 후 증량 실험 결과 HNT 2 kg 까지 개질 가능한 것으로 판단된다.

3.2 NH₂-HNT를 사용한 에폭시 복합체의 인장강도

HNT의 양과 시간에 따른 NH₂-HNT를 사용한 에폭시 복합체의 인장강도 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 기존 습식법으로 제조한 NH₂-HNT를 첨가한 복합체와 성능이 크게 다르지 않음을 확인할수 있었다. 치환액 농도에 따른 NH₂-HNT 사용한 에폭시 복합체의 인장강도를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과, 치환액 농도증가에 따른 N의 함량은 증가하였지만 비슷한 성능을 가졌고 습식법과 비슷한 강도를 나타내었다. 그리고 Scale up 후 HNT양, 치환액, 바탕액 양의 4배, 8배 증량에 따른 에폭시 복합체의 인장강도 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 여러가지 조건의 상황에서나 습식, scale up전 물성과 비슷한 강도를 나타내었다.

이 결과들을 통해, 건식 코팅 기계장치에 의해 제조된 NH₂-HNT는 습식법과 유사하거나 향상된 효율을 보인다는 것을 확인할 수 있었다.

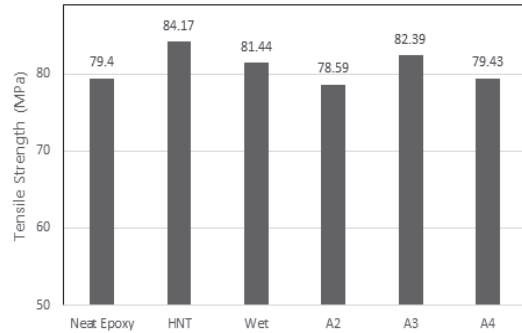


Fig. 4 Tensile strength of epoxy composites with NH₂-HNT with different amount of HNT and time

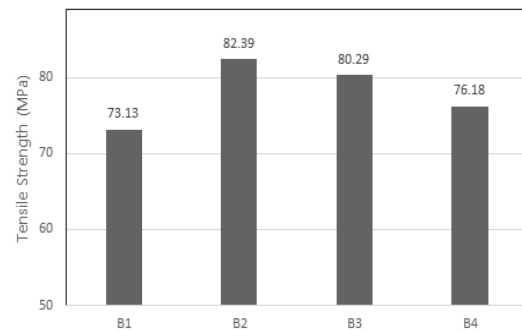


Fig. 5 Tensile strength of epoxy composites with NH₂-HNT with different concentration of exchange solution

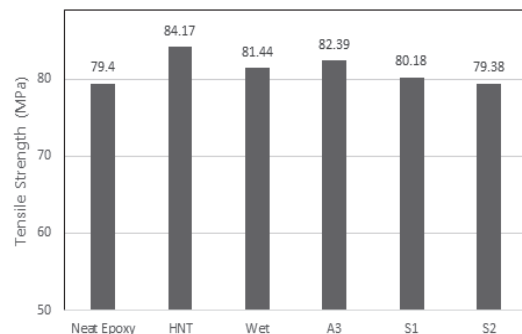


Fig. 6 Tensile strength of epoxy composites with NH₂-HNT with scale-up settings

4. 결론

다양한 매개변수에 따른 건식코팅기계장치를 이용하여 아민기로 개질된 HNT를 포함하는 에폭시 복합체의 기계적 특성을 기존의 습식법으로 아민기를 HNT의 표면에 치환시킨 충전재를 사용한 에폭시 복합체와 비교 분석 하였다. 굴곡강도는 neat epoxy(124.23 MPa)와 아무런 처리를 하지 않은 HNT를 사용한 복합체(122.89 MPa)에 비해 약간 증가하는 것(A3(=B2): 126.48 MPa)을 확인할 수 있었고, 인장강도 또한 습식법(81.44 MPa)과 비슷한 성능(A3(=B2): 82.39 MPa)을 나타냈다. 이를 통해 HNT의 표면 개질은 건식코팅기계장치를 이용하였을 때, 비슷한 성능을 보이면서, 습식법의 복잡한 절차를 간소화시킴으로써 많은 시간, 인력 그리고 비용을 절약할 수 있음을 확인 하였다.

사 사

이 논문은 2021년도 부산가톨릭대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] X. Wang, W. Xing, X. Feng, B. Yu, H. Lu, L. Song, Y. Hu, "The Effect of Metal Oxide Decorated Graphene Hybrids on the Improved Thermal Stability and the Reduced Smoke Toxicity in Epoxy Resins", *Chem. Eng. J.*, Vol 250, pp. 214-221, (2014).
- [2] A. Yasmin, J.J. Luo, J.L. Abot, I.M. Daniel, "Mechanical and Thermal Behavior of Clay/Epoxy Nanocomposites", *Composites Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 2415-2422, (2006).
- [3] G. Yang, S.C. Lee, J.K. Lee, "Reinforcement of Norbornene-based mposites with Norbornene functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes", *Chem. Eng. J.*, vol. 288, pp. 9-18, (2016).
- [4] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, "Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane", *J. Phys. Chem.*, vol. 112, pp. 15742-15751, (2008).
- [5] M.I. Kim, "Mechanical Device Design for Solvent Usage Reduction for Amine Group Substitution and Production of NH₂-HNT", *J. Environ. Sci. Int.*, vol. 32(6), pp. 477-482, (2023).

(접수: 2024.02.20. 수정: 2024.03.25. 게재확정: 2024.04.01.)