

TiO₂/Epoxy 나노복합재의 발열 특성에 관한 연구

안석환* · 하유성** · 문창권**

*부경대학교 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업단

**부경대학교 재료공학과

A Study on Exothermic Properties of TiO₂/Epoxy Nanocomposites

Seok-Hwan Ahn*, Yoo-Sung Ha** and Chang-Kwon Moon**

*Leaders in INdustry-university Cooperation, Pukyong National University, Busan, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

KEY WORDS: Nano TiO₂ 나노 TiO₂, Polymer nanocomposites 고분자 나노복합재료, Exothermic reaction 발열반응, Tensile strength 인장강도, Curing behavior 경화거동

ABSTRACT: Recently, various nanoparticles have been used for filler in polymer matrices. The particles of nano size are whether high or not crosslink density in polymer affects the thermal and mechanical properties of one. The properties change as a result of chemical reactions between the nanoparticles and the surface of the polymer. There are two models for nanocomposites: "repulsive interaction" and "attractive interaction" between the nanoparticles and matrix. In this study, the variation in the curing mechanism was examined when nano-size TiO₂ was dispersed into an epoxy (Bisphenol A, YD-128) with different curing agents. The results of this study showed that the exothermic temperature and T_g in the case of the nanoparticles used (Jeffamine) (D-180) at room temperature were reduced by an increase in the TiO₂ contents because of the "repulsive interaction" between the nanoparticles and the matrix. The tensile strengths were increased by increasing amounts of TiO₂ until 3 wt% because of a dispersion strengthening effect caused by the nanoparticles, because of the repulsive interaction. However, such tensile properties decreased at 5 wt% of TiO₂, because the TiO₂ was agglomerated in the epoxy. In contrast, in the case of the nanoparticles that used NMA and BDMA, the exothermic temperature and T_g tended to rise with increasing amounts of TiO₂ as a result of the "attractive interaction." This was because the same amounts of TiO₂ were well dispersed in the epoxy. The tensile strength decreased with an increase in the TiO₂ contents. In the general attractive interaction model, however, the cross-link density was higher, and tensile strength tended to increase. Therefore, for the nanoparticles that used NMA, it was difficult to conclude that the result was caused by the "attractive model."

1. 서 론

에폭시 수지는 가장 중요한 열경화성 고분자 중의 하나로 우수한 열 안정성, 내부식성, 내화학성, 전기 절연성, 접착 특성 및 기계적 특성으로 인하여 코팅을 포함한 고성능 접착제, 전기·전자재료, 성형재료 그리고 복합재료용 매트릭스 수지 등 여러 기술 분야에서 널리 사용되어 왔다(Ciprari et al., 2006; Kim, 1999). 또한 내부식성 및 경량화에 있어서 우수하기 때문에 최근 레저용 보트나 소형어선, 해양 부품소재 등 해양분야의 부품소재에 많이 사용되어지고 있다. 게다가 에폭시 레진을 가지는 첨단복합재료(Advanced composite materials, ACM)는 그 화학적 성질이 우수하여 해양구조물, 선박, 철도, 스포츠용품, 의료기구, 기계기구 등에 많이 사용되어지고 있다(Moon and Nam, 2009).

최근의 나노기술은 물리학, 화학, 공학 및 의학 등 모든 학문 분

야에서 초미의 관심사로써 가까운 미래에 정보전자, 소재, 의약, 환경 및 에너지 등의 전 응용분야에서 기술적 진보의 방향을 획기적으로 바꿀 수 있는 돌파구로 인식되어지고 있다. 첨단소재로서의 나노복합재료는 단일 소재로는 달성되어질 수 없는 고질적인 단점을 극복하기 위한 또 다른 하나의 나노소재 분야 및 나노기술로써 중요성이 대두되고 있는 가운데 많은 연구가 이루어지고 있다. 분자레벨이나 나노미터 스케일의 이종 물질을 분산시켜 복합화한 것으로 분산상의 크기가 1~100nm 정도의 복합재료로 정의되는 나노복합재료는 용이한 프로세스, 넓은 응용 범위, 나노사이즈의 초미립자 분산 소재라는 특징을 갖기 때문에 고분자 나노복합재료가 과학과 기술계에 큰 주목을 받고 있는 상황이라 할 수 있다.

고분자 나노복합재료(Chatterjee and Islam, 2008; Jasiuk et al., 2005; Niihara et al., 1996; de Pablo et al., 2005; Richard et al., 2001; Wu et al., 2009)는 유기매트릭스인 고분자와 나노크

Received 31 July 2013, revised 1 October 2013, accepted 10 October 2013

Corresponding author Chang-Kwon Moon : +82-51-629-6356, moonck@pknu.ac.kr

© 2013, The Korean Society of Ocean Engineers

기(Nanosize)의 무기 충전제로 이루어진 복합재료를 의미하며, 이에 사용되는 무기 충전제는 층상 실리케이트(Layered silicate), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 금속 또는 무기물의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용되고 있는데 현재 가장 활발히 적용되고 있는 입자는 층상 실리케이트이다. 분자단위로 화학반응을 하는 고분자와 달리 충전제인 무기물을 나노크기로 만들기란 굉장히 힘들고 만들더라도 많은 비용이 소요된다. 그래서 충전제를 먼저 자연물질에서 찾게 되었고, 이중 가장 경제적이고 나노 구조적인 특성을 잘 지닌 물질이 층상 실리케이트에 사용되는 점토(Clay)이다. Clay silicate를 이용한 나노복합재료는 강도 향상, 난연성, 가스 차단성, 내마모성, 저수축화 등의 장점이 있어 자동차 소재 및 포장재 등에 우선적으로 적용되고 있다(Dmitry et. al., 2006; Chen, 2007; Yuan and Su, 2004). 또한 최근에는 해양분야의 부품소재로서도 그 적용 범위가 확대되고 있는 경향이다.

나노 크기의 TiO₂에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있는데, TiO₂를 적당량 분산시키면 에폭시 수지의 기계적 물성, 열적 성질, 마찰저항을 우수하게 만들어 주며 이를 이용한 복합재료는 주로 투명디스플레이, 능동형 유기발광다이오드, 박막트랜지스터, 태양 전지필름으로 사용되며(Dmitry et. al., 2006; Chen, 2007; Yuan and Su, 2004), 최근에는 해양 부품에도 많이 적용되어지고 있다.

본 연구에서는 TiO₂ 나노입자 강화 에폭시 레진 복합재료에 관한 보다 기초적이며 심층적인 연구로서 에폭시 수지의 경화 거동에 있어 경화제의 종류에 따른 나노복합재료의 발열 형태를 비교·분석하고, 열적 성질에 대해 알아봄으로써 나노입자가 에폭시 수지에 미치는 영향을 실험적으로 살펴보았다. 독본 형태의 시험편 제작은 시험편의 소형화를 피하고 비용의 절약과 치수효과에 의한 신뢰도를 향상시킬 수 있으므로 독본 형태로 나노 복합재료를 제작하여 기계적 물성을 측정하고 열적 성질의 변화에 대해 알아보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료 및 시험편

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 주재 Diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA) [YD-128, 국도화학(주)]를 사용하였고, 경화제는 Jeffamine[D-230, 국도화학(주)]과 Nadic methyl anhydride (NMA) [KBH-1085, 국도화학(주)]를 사용하였다. 경화 촉진제로는 Benzyl dimethyl amine(BDMA) [KBH-1086, 국도화학(주)]를 사용하였다.

나노입자는 AEROXIDE TiO₂ P90(Nippon Aerosil Co. Ltd)를 사용하였으며 계면 활성제로는 BYK-D180 을 사용하였다.

이때, TiO₂의 함량은 각각 1, 3, 5 wt%로 하여 독본(Dog-bone) 형태(Moon and Takaku, 2005)로 제작하였다.

에폭시 수지 시험편과 TiO₂/Epoxy나노 복합재료(1, 3, 5wt%) 시험편을 만들기 위해 50°C온도에 맞춰진 핫플레이트 위에 에폭시 수지 주재인 YD-128과 TiO₂를 Table 1과 같이 각각의 무게 비율로 넣은 것을 교반기로 1시간 교반을 시켰다. 이때 계면활성제는(BYK D-180)은 TiO₂입자와 2:1의 비율로 넣었다. 경화제에 따라 에폭시의 무게 차이를 둔 이유는 발열량 측정 비교를 위해 전체 무게를 거의 동일하게 하기 위해서였다. 교반이 끝난

Table 1 Components of TiO₂/Epoxy resin nanocomposites

TiO ₂ wt%	Curing agent (g)		YD-128 (g)	Hardener BDMA (g)	TiO ₂ (g)	BYK (g)
	NMA	Jeffamine				
0	40	·	50	0.5	·	·
	·	21.85	68.25	·	·	·
1	40	·	50	0.5	0.91	·
	·	21.85	68.25	·	0.90	·
1	40	·	50	0.5	0.91	1.81
	·	21.85	68.25	·	0.90	1.80
3	40	·	50	0.5	2.72	5.43
	·	21.85	68.25	·	2.70	5.41
5	40	·	50	0.5	4.53	9.05
	·	21.85	68.25	·	4.51	9.01

Table 2 Curing condition

Curing agent	Curing	Post curing
Jeffamine	Room temperature, 12h	80°C, 2h 125°C, 3h
NMA+BDMA	120°C, 1h	150°C, 3h

후에 50°C 분위기의 진공 탈포기에 3시간 탈포를 시켜 충분히 기포를 제거해 주었다. 탈포가 종료되면 상온경화제인 Jeffamine D-230을 넣고, 고온경화제일 경우 NMA와 경화촉진제 BDMA을 넣고 주재, 경화제, TiO₂가 골고루 혼합되도록 5~7분간 잘 저었다. 진공 탈포기로 30분간 탈포하여 기포를 제거한 직후 경화열을 측정하였다.

기계적 물성 비교를 위해, 동일한 과정을 거친 후 독본형태로 시험편을 제작하여 Jeffamine의 경우 상온에서 12시간 경화한 후에 80°C에서 2시간, 125°C에서 3시간 경화시키고, NMA의 경우 120°C 1시간, 150°C에서 3시간 경화시켰다. 후 경화 까지 완료된 시험편은 열분석의 조건에 맞춰 DSC(Differential scanning calorimetry)를 사용하여 Tg(유리전이 온도)를 측정하였다 (Table 2).

2.2 발열반응

시험편의 경화열을 직접적으로 측정하기 위해 경화 과정이 진행 중일 때 발열 온도와 그에 따른 시간을 측정하였다.

Fig. 1과 같이 일정한 온도를 유지할 수 있는 오븐에 들어가는 강화유리에 열전대가 들어갈 크기만큼만 구멍을 뚫고 열전대를 넣은 다음, 열이 세지 않도록 남은 틈새를 메운다. 그리고 각 조건에 따라 각각 수지와 경화제, TiO₂를 1wt%, 3wt%, 5wt% 첨가한다. 때에 따라 분산제와 경화촉진제를 넣었다. 상온경화제를 사용하였을 경우에는 경화 온도인 상온(26°C) 분위기 하에서 준비된 시료 내의 중앙에 열전대를 삽입하여 경화 반응이 진행됨에 따라 발열 온도와 그에 따른 시간을 측정하였다. 고온 경화제를 사용하였을 경우, 경화 온도인 120°C의 분위기에서 경화 중 발열 온도와 그에 따른 시간을 측정하였다. 측정된 온도는 바깥으로 연결된 컨트롤러로 확인하였다.

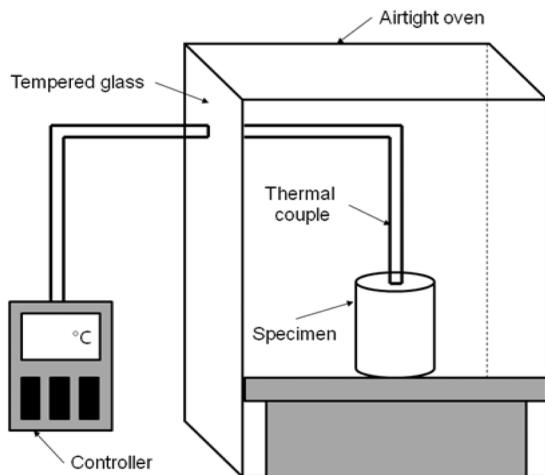


Fig. 1 Schematic of measuring equipment to temperature of exothermic reaction

2.3 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석

시험편의 경화의 정도와 그 T_g를 측정하기 위하여 DSC (DSC-60, Shimadzu Co.)를 사용하였으며, 질소분위기 하에서 상온~200°C까지 승온 속도 3°C/min으로 하였다. 모든 시험편의 무게는 그 오차를 줄이도록 하기 위하여 약 0.3mg 정도로 거의 일정하게 하였다.

2.4 인장시험

각각 다른 경화제의 나노 TiO₂ 첨가를 달리 하였을 때, 열적 특성에 따라 기계적 물성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 인장시험을 행하였다. 소형인장 시험기(MICRO 350, LOAD CELL 500kg, Testometric Co.)을 사용하였고, 실온에서 Cross head speed는 1mm/min으로 하였다. 이 때 시험편의 형상은 Fig. 2와 같이 독본(Dog-bone)형태로 제작하였다. 시험편의 두께는 1.5mm, 폭은 4mm, Gauge length는 25mm이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Jeffamine을 사용한 나노복합재의 발열반응

상온 경화제인 Jeffamine을 넣었을 때의 나노복합재의 발열

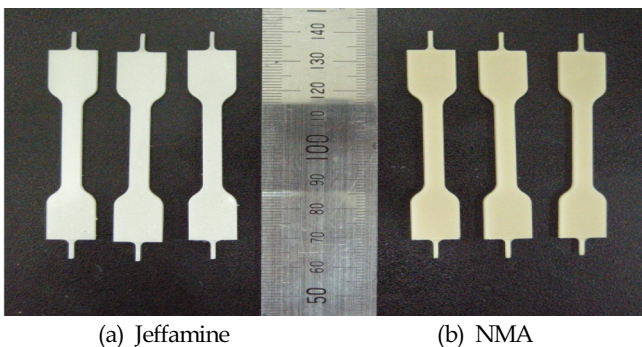


Fig. 2 Shapes of dog-bone specimens; TiO₂/epoxy nanocomposites cured by Jeffamine(a) and NMA(b)

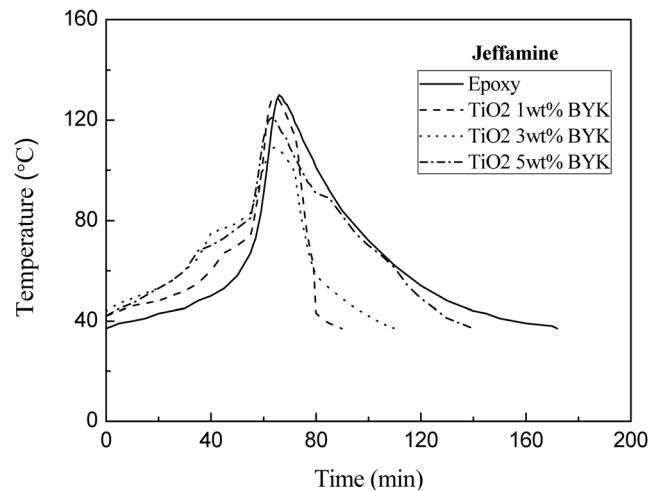


Fig. 3 Exothermic temperature for curing process used Jeffamine

Table 3 Max temperature and time according to component of specimens used Jeffamine

Specimen	Max Temperature (°C)	Time (min)
Epoxy	130	66
TiO ₂ 1 wt% BYK	129	55~56
TiO ₂ 3 wt% BYK	109	51~53
TiO ₂ 5 wt% BYK	121	47~48

거동에 있어서는 Fig. 3과 같이 TiO₂의 양이 증가함에 따라 3wt% 까지는 최대 발열 온도 감소하는 경향을 보인다. 그러나 나노입자의 양이 더 많이 증가하여 5wt%가 되었을 때에는 최대 발열 온도가 다시 약간 증가한 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 3과 Table 3에 각각 나타내었듯이 Repulsive interaction model에 따라 분산입자가 폴리머의 가교역할을 방해하여 나타난 결과라고 판단된다.

Table 3에 각 조건에서의 최대 발열 온도와 그 때의 시간을 수치적으로 정리하여 나타내었다.

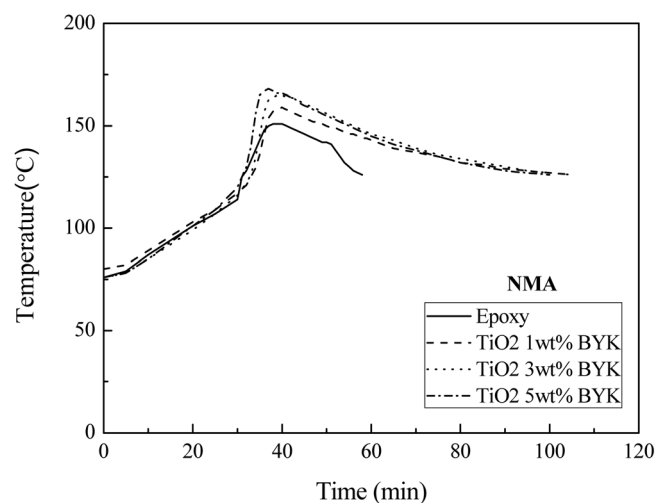


Fig. 4 Exothermic temperature for curing process used NMA

Table 4 Max temperature and time according to component of specimen used NMA

Specimen	Max Temperature (°C)	Time (min)
Epoxy	151	42~44
TiO ₂ 1 wt% BYK	159	40
TiO ₂ 3 wt% BYK	165	39~40
TiO ₂ 5 wt% BYK	168	37

3.2 NAM을 사용한 나노복합재의 발열반응

경화제 NMA와 경화촉진제 BDMA를 사용하였을 때의 경화 거동을 Fig. 4에 나타내었다. 그래프에 나타낸 것과 같이 경화제로 NMA를 사용하였을 때에는 Jeffamine과는 정 반대로 TiO₂의 양이 증가함에 따라 최대로 발열한 온도가 점차 증가하였다. 이는 경화제로 NMA를 사용하였을 경우 TiO₂의 함량 증가에 의한 Attractive interaction model의 경향을 나타내었기 때문으로 판단된다.

Table 4에 각 조건에서의 최대 발열 온도와 그 때의 시간을 수치적으로 정리하여 나타내었다.

3.3 DSC 분석에 의한 Tg

Jeffamine과 NMA로 경화한 TiO₂/Epoxy 나노복합재의 시료로 Tg를 DSC로 측정하여 등속으로 가열할 때의 결과값을 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Jeffamine의 경우, TiO₂의 함량이 증가할수록 그 Tg의 값도 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 앞선 열경화 반응의 분석 자료와 같이 TiO₂ 입자의 함량이 증가함에 따라 Cross-link의 밀도가 점점 낮아지는 것을 나타낸다.

그러나 NMA로 경화한 나노복합재는 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 3wt%까지는 점점 그 Tg의 값도 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 5wt%로 TiO₂의 함량이 많아지면 나노복합재의 Tg가 순수 에폭시 보다 더 낮은 값을 나타내었다.

경화제에 따른 차이도 나타나는데 입자 함량에 상관없이 NMA를 사용하여 경화한 경우가 Jeffamine으로 경화할 때보다 훨씬 높은 발열량과 Tg를 가지며, 앞선 등온 경화발열 반응에서도 NMA

로 경화하였을 때가 Jeffamine을 사용한 경우보다 높은 최고온도를 나타내었다.

3.4 인장강도

다음은 Jeffamine으로 경화한 TiO₂/Epoxy 나노복합재의 인장강도를 Fig. 7에 나타냈다. TiO₂의 양이 증가함에 따라 최대 인장강도가 증가하고 TiO₂의 함량이 5wt%에서는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

Repulsive model의 낮은 가교밀도로 인해 mobility는 증가하지만, 3wt%까지 인장강도가 약간 증가한 것은 나노입자가 Matrix 내에서 분산 강화 효과를 나타낸 것으로 판단되며, 5wt%에서는 많은 입자로 인해 응집현상이 일어나 불순물의 역할을 함으로써 인장강도가 저하한 것으로 생각된다. 이와 관련한 응집현상 사진을 Fig. 8에 나타낸다. Fig. 8의 (a)~(d)는 4종류의 조건에 따른 시험편을 FE-SEM을 이용하여 1000배로 관찰 한 것이다. (a)는 (b)와 (c)에 비교해서 TiO₂가 뭉쳐진 흰 점이 더 크고 많은 것을

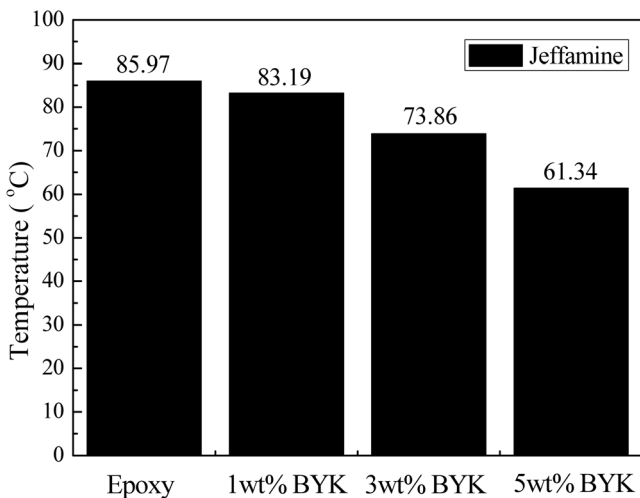


Fig. 5 Tg values of nanocomposites cured by Jeffamine

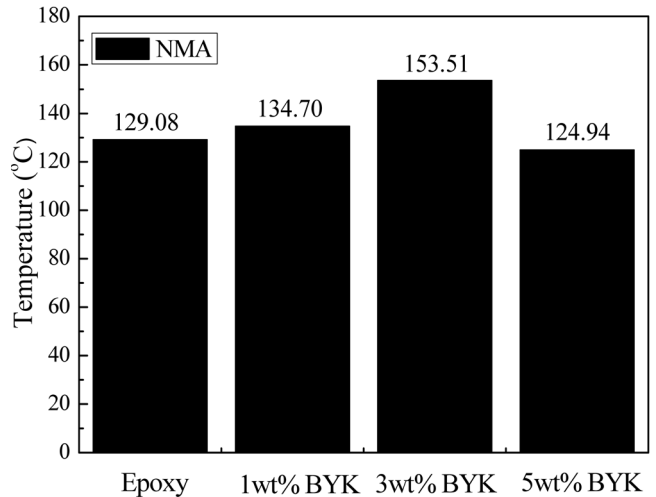


Fig. 6 Tg values of nanocomposites cured by NMA

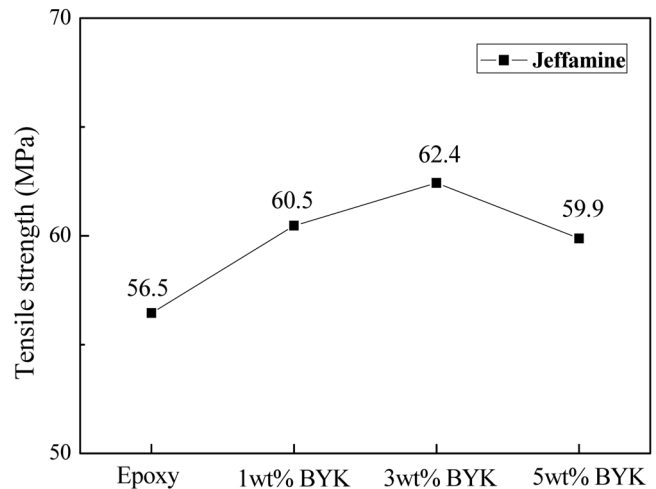


Fig. 7 Tensile strengths of nanoparticle-epoxy resin composites used Jeffamine

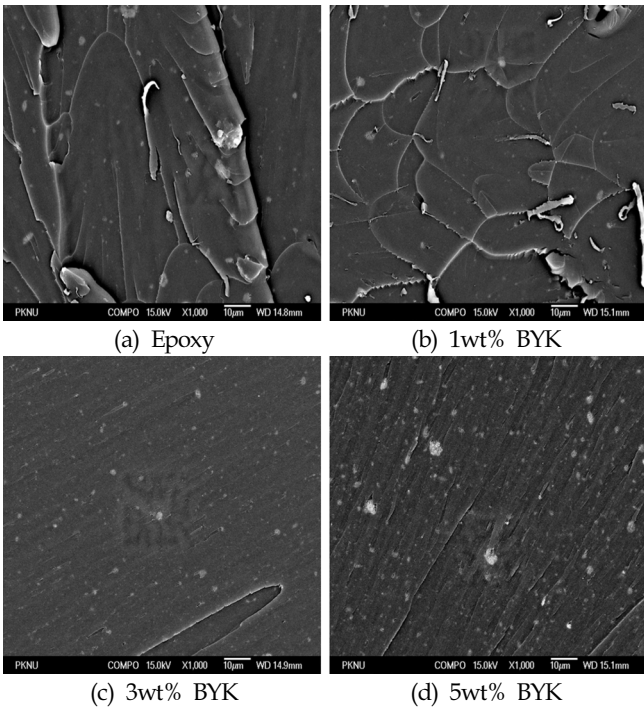


Fig. 8 FE-SEM photographs of tensile fracture surface of TiO₂ nano particle/epoxy resin composites ($\times 1000$)

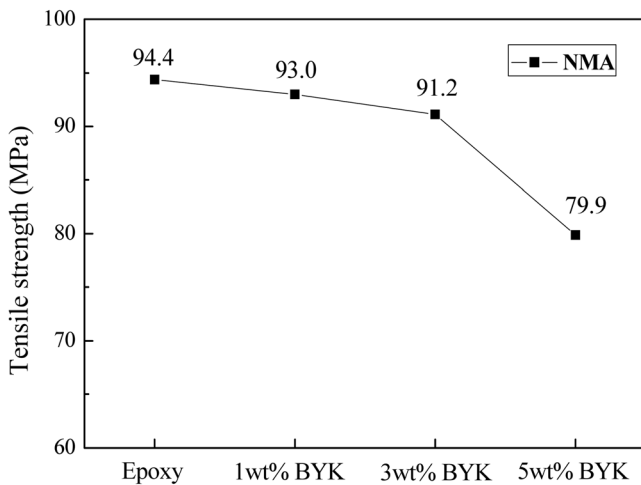


Fig. 9 Tensile strengths of nanoparticle-epoxy resin composites used NMA

알 수 있다. 이는 분산제를 사용하지 않아 나노입자간의 인력의 작용으로 인한 뭉침 현상으로 판단된다. (d)는 TiO₂ 입자들이 분산제를 쓰지 않을 때 보다 더 많이 뭉쳐 있는 것을 알 수 있는데, 이는 과포화 되어서 분산이 되지 않고 뭉쳐 있는 것으로 판단된다. Jeffamine의 경우에는 필름과 같이 얇은 시험편의 제작이 가능하고 특히 연성이 우수해지는 경향이 있으므로 상용화 단계에서 필요한 물성을 파악하여 경화제를 선택하는 것이 중요하다고 생각된다.

NMA로 경화한 독본 시험편의 인장강도는 Fig. 9에 나타난 것과 같이 Jeffamine으로 경화한 시험편의 결과값과 정 반대로

측정되었다. TiO₂가 첨가되는 양이 증가할수록 인장강도는 점차 감소하는 경향이 나타났다.

그러나 Jeffamine으로 경화한 경우와 단순히 수치적으로 비교해보면, NMA로 경화한 에폭시의 인장강도는 약 1.8배 증가하였고, TiO₂의 함량에 따라 인장강도가 감소함에도 최소 TiO₂ 5wt%에서도 인장강도의 값은 Jeffamine으로 경화하였을 때보다 더 높은 수치를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 TiO₂ 나노 입자 강화 에폭시 레진 복합재료의 열적 특성에 관한 것으로서, 경화제의 종류와 TiO₂ 나노입자의 함량에 따른 나노복합재료의 발열 경화 거동을 비교 분석하고, 이에 따른 기계적 물성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

(1) 상온 경화제 Jeffamine을 사용한 나노복합재는 TiO₂를 첨가할수록 발열량과 유리전이 온도가 점차 감소하는 경향을 보인다. 이것은 에폭시 수지와 나노입자 사이의 Repulsive interaction model로서, 입자와 폴리머의 거리 차에 따른 Mobility가 증가하고 Cross-link를 방해하는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

(2) 기계적 물성 파악을 위한 인장시험 결과, TiO₂가 증가함에 따라 인장강도 역시 점차 증가하는 경향을 보였다. 그러나 5wt%의 경우에는 많은 입자들의 첨가로 인한 응집현상의 발생으로 유리전이 온도는 여전히 감소하는 경향임에도 불구하고 Repulsive interaction의 완화에 의해 발열온도가 경미하게 증가하고 인장강도 역시 저하하는 것으로 판단된다.

(3) 고온 경화제 NMA와 경화촉진제 BDMA를 사용한 나노복합재는 TiO₂의 양이 많아질수록 경화 발열량과 유리전이 온도가 점차 증가하는 경향을 나타내므로, Cross-link density가 점점 높아졌다고 할 수 있다. 그러나 기계적 물성 측정의 결과, 인장강도는 TiO₂를 첨가할수록 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적인 Attractive interaction model의 경우, 가교밀도가 높아질수록 인장강도, 연신율이 증가하는 경향을 보이기 때문에 NMA를 사용한 나노복합재가 Attractive interaction model인지 확실히 단정하기는 어렵다. 그러므로 이에 대한 화학적 상호작용에 대한 심도 있는 연구가 추가적으로 필요하다.

(4) 경화제의 차이에 따른 나노복합재의 물성 비교결과, Jeffamine의 경화 발열량과 유리전이 온도는 NMA로 경화한 나노복합재료에 비해 대체로 낮은 온도를 나타내었고, 기계적 물성 역시 낮은 경향을 나타내었다.

References

- Chatterjee, A., Islam, M.S., 2008. Fabrication and Characterization of TiO₂-epoxy Nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 487, 574-585.
- Chen, X., 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959.

- Ciprari, D., Jacob, K., Tannenbaum, R., 2006. Characterization of Polymer Nanocomposite Interphase and Its Impact on Mechanical Properties. *Macromolecules*, 39, 6565-6573.
- de Pablo, J.J., Papakonstantopoulos, George, J., Yoshimoto, K., Doxastakis, M., Nealey, P.F., 2005. Local Mechanical Properties of Polymeric Nanocomposites. *Physical review E*, 72(3), 791-801.
- Bavykin, D.V., Friedrich, J.M., Walsh, F.C., 2006. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications. *Advanced Materials*, 18, 2807-2824.
- Jasiuk, I., Jordan, J., Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A., 2005. Experimental Trends in Polymer Nanocomposites - A Review. *Materials Science and Engineering A*, 393, 1-11.
- Kim, J.S., 1999. Application of TiO₂ Photocatalyst. *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, 3(1), 9-15.
- Moon, C.K., Nam, K.W., 2009. Effect on the Residual Stress of Cure Profiles, Fillers and Mold Constraints in an Epoxy System. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 23(4), 1-5.
- Moon, C.K., Takaku, A., 2005. *Polymer Composites*. Sigma Press.
- Niihara, K., Hussain, M., Nakahira, A., Nishijima, S., 1996. Fracture Behavior and Fracture Toughness of Particulate Filled Epoxy Composites. *Materials Letters*, 27, 21-25.
- Richard, M., Laine, R.M., Choi, J., Lee, I., 2001. Organic-Inorganic Nanocomposites with Completely Defined Interfacial Interactions. *Advanced Materials*, 13(11), 800-803.
- Wu, P.H., Zhong, W.H., Liu, M.C., 2009. Enhancing Mechanical Properties of an Epoxy Resin Using Liquid Nanoreinforcements. *Materials Science and Engineering A*, 512, 139-142.
- Yuan, Z.Y., Su, B.L., 2004. Titanium Oxide Nanotubes Nanofibers and Nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 241, 173-183.