Journal of Radiation Industry 9(1) : 9~13(2015)

전자선에 의해 제조된 나노 clay 함유 에폭시 수지의 특성

박종석[1,*] · 이승준[1] · 임윤묵[1] · 정성린[1] · 권희정[1] · 신영민[1] · 강필현[1] · 노영창[1]

[1]한국원자력연구원 정읍 방사선과학연구소

Characterization of Epoxy Resin Containing Nano Clay Prepared by Electron Beam

Jong-Seok Park[1,*], Seung-Jun Lee[1], Youn-Mook Lim[1], Sung-In Jeong[1], Hui-Jeong Gwon[1], Young-Min Shin[1], Phil-Hyun Kang[1] and Young-Chang Nho[1]

[1]*Research Division for Industry & Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea*

Abstract - Epoxy resin is widely used as aerospace, automobile, construction and electronics due to their good mechanical and electrical properties and environmental advantages. However, the inherent flammability of epoxy resin has limited its application in some field where good flame retardancy is required. Nano clay can enhance the properties of polymers such as flames retardancy and thermal stability. In this study, we have investigated the nanoclay filled epoxy composite, which has good flame retardancy while maintaining high mechanical properties. The cured epoxy resins were obtained using an electron beam curing process. The nano clays were dispersed in epoxy acrylate solution and mechanically stirred. The prepared mixtures were irradiated using an electron beam accelerator. The composites were characterized by gel content and thermal/mechanical properties. Moreover, the flammability of the composite was evaluated by limited oxygen index (LOI). The flame retardancy of nano clay filled epoxy composite was evidently improved.

Key words : Radiation curing, Epoxy, Nano clay, Flammability, Mechanical property

서 론

에폭시 수지는 우수한 접착성 및 내열성, 내화학성, 내수성, 전기절연성 등의 우수한 물성으로 인하여 항공우주, 자동차, 건축, 전기 · 전자 소재 등으로 광범위하게 사용되고 있다 (Lee *et al*. 2002; Levchik and Weil 2004; Zhang *et al*. 2014).

* Corresponding author: Myung Jai Song, Tel. +82-63-570-3067, Fax. +82-63-570-3079, E-mail. jspark75@kaeri.re.kr

에폭시 수지의 경화방식으로 기존에는 열경화법이 많이 연구되었으나, 최근에는 경화속도가 빠르고 공정제어가 쉬우며, 환경 친화적인 장점을 가진 전자선 경화법이 각광을 받고 있다 (Park *et al*. 2003). 특히, 전자선 별도의 개시제를 필요로 하지 않으며, 기계적 물성면에서도 기존의 수지보다 매우 우수한 특성을 갖는 것으로 알려져 있다 (Lopataa *et al*. 1999; Alessia *et al*. 2007; Chen *et al*. 2010; Shin *et al*. 2013).

하지만, 에폭시 수지는 난연성이 취약하여 이를 건축자재 및 전기 · 전자 소재로 활용하기에는 제한이 있다 (Yu *et al*. 2011). 기존에는 에폭시 수지를 할로겐화 하여 난연성을 부여하였으나, 연소 시 발암성 물질 배출로 인한 환경성 문제

로 인하여 사용이 규제되었다 (Chun *et al*. 2013).

최근 고분자의 난연성 및 기계적/열적특성을 개선하기 위하여 나노 clay가 고분자 첨가제로 각광받고 있다 (Khan *et al*. 2010). 나노 clay는 층상의 층상 형태를 가지고 있어 고분자에 첨가제로 사용되면 나노크기의 판상으로 분산이 용이하다 (Yu *et al*. 2011). 나노 clay가 첨가된 고분자복합재는 고분자 매트릭스와 clay 간의 계면의 넓이와 그에 따른 계면 상호작용의 크기가 기존의 마이크로미터 수준의 복합재와는 비교할 수 없을 정도로 크다. 그 결과로 기존의 마이크로복합재의 물성과 비교하여 기계적, 열적 특성뿐만 아니라 난연성, 내화학성, 내마모성 등에서 우수한 특성을 보여주는 것으로 알려져 있다 (Cho and Lee 2006; Wang *et al*. 2006; Helmy and Hoa 2014).

본 연구에서는 에폭시 수지에 층상구조를 가진 나노 clay를 첨가하여 전자선 경화 후, 에폭시 수지의 난연성 및 기계적/열적 특성을 향상시키기 위한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에 사용된 에폭시 아크릴레이트 수지는 비스페놀 A 타입으로 국도화학의 KDU-651TP75 (viscosity : 5,000 ~ 10,000 cP)를 이용하여 실험을 진행하였고 감점제로는 Showa의 styrene monomer를 사용하였다. Nano clay는 Sigma-aldrich의 kaolin을 사용하였다.

2. 에폭시 수지 제조

상용 에폭시 수지인, 국도화학의 KDU-651TP75 수지에 styrene 20 wt%를 첨가하여 감점제 이용하였고, 상온에서 mechanical stirrer를 이용하여 250 rpm의 속도로 2시간 동안 교반하였다. 제조된 에폭시 compound에 kaolin을 혼합한 후, 250 rpm의 속도로 2시간 동안 교반 후 전자선 가속기 (EBtech, ELV-8)를 이용하여 방사선 조사하여 난연성 에폭시 compound를 제조하였다. 이때 조사조건은 beam energy 1 Mev, beam current 17.6 mA, 선량률 25 kGy $scan^{-1}$으로 25 ~ 100 kGy 조사하였다.

3. 특성 분석

전자선 조사를 통한 에폭시 아크릴레이트의 경화율은 겔화율 측정 방법을 이용하여 측정하였다. 겔화율은 ASTM D 2765-01을 기준으로 측정을 실시하였다. 용매는 아세톤을 이용하여 ~80°C에서 12시간 동안 extraction을 실시하였다. Extraction 후, 진공 오븐을 사용하여 12시간 동안 용매를 제거한 후 무게를 측정하였다.

난연성은 ASTM D 2863에 의하여 6.5 mm × 120 mm × 3 mm로 시편을 제작하여 limiting oxygen index (LOI)를 FESTEC 사의 LOI tester를 사용하여 측정하였다.

TA instrument의 DMA Q800을 이용하여 young's modulus를 측정하였다.

시료의 인장강도는 만능재료시험기 (Universal Testing Machine, UTM; Instron 5569)를 이용하여 측정하였다. 측정조건으로 ASTM D683에 따라서 샘플의 크기를 30 mm × 6 mm × 3 mm로 제작하고, 제작된 시료를 크로스 헤드 속도를 10 mm/min로 하였다. 측정 결과는 각각의 시료당 7개를 측정하여 최대값과 최소값을 제외하고 평균값을 구하였다. 측정 결과는 시료당 7개를 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 후 평균값을 구하였다.

Kaolin 첨가에 따른 고분자의 면간 거리를 측정하기 위하여 Bruker AXS사의 D8 ADVANCE모델을 이용하여 XRD 분석을 실시하였다.

결과 및 논의

1. 에폭시 수지의 전자선에 의한 영향성 평가

본 연구에서는 상용 에폭시 수지인, epoxy acrylate 80 wt%에 styrene monomer 20 wt%를 첨가하여, 상온에서 mechanical stirrer를 이용하여 250 rpm의 속도로 2시간 동안 교반 후, 전자선 조사에 따른 영향성을 평가하였다.

Fig. 1은 전자선 경화된 순수 에폭시 수지의 조사선량에 따른 겔화율 및 인장강도를 나타냈다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 에폭시 수지의 겔화율은 조사선량이 25 kGy에서 거의 100%에 가까운 겔화율을 나타냈으며, 100 kGy에서도 약 100% 수준의 겔화율을 유지했다. 반면에 인장강도는 25 kGy에서 약 56 MPa, 50 kGy에서 약 60 MPa 정도를 나타내며 인장강도가 증가하였다. 하지만, 75 kGy에서 58 MPa, 100 kGy에서 56 MPa을 나타내며 인장강도가 점점 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 50 kGy 이상의 전자선 조사선량은 에폭시 수지의 경화반응뿐만 아니라 분해반응도 일어나 기계적 물성 감소를 유도하였다 (Fig. 1(b)) (Park *et al*. 2009).

고분자의 연소반응은 일반적으로 공기 중의 산소에 의해서 활성화되는데, 임계산소지수 (LOI)는 어떤 물질이 스스로 불이 붙은 상태를 유지하는 데 필요한 산소량을 백분율로 나타낸 것으로 고분자의 난연특성을 나타내는 지표로 사용된다 (Shin *et al*. 2012).

Fig. 2는 순수 에폭시 수지의 전자선 조사선량에 따른 임계산소지수 (LOI) 및 TGA 결과를 나타냈다. Fig. 2(a)에서

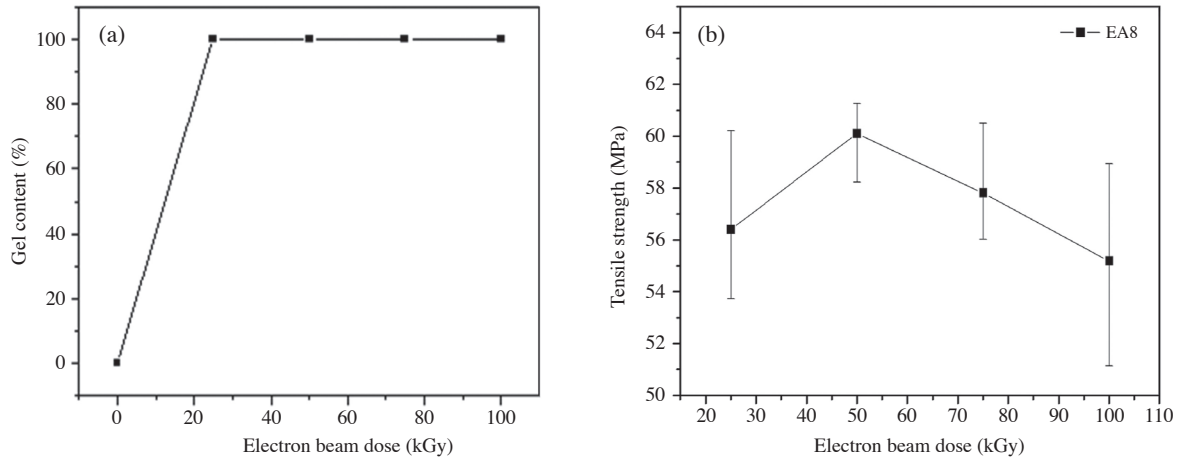

Fig. 1. (a) Gelation and (b) tensile strength of Epoxy resin with increasing electron beam radiation.

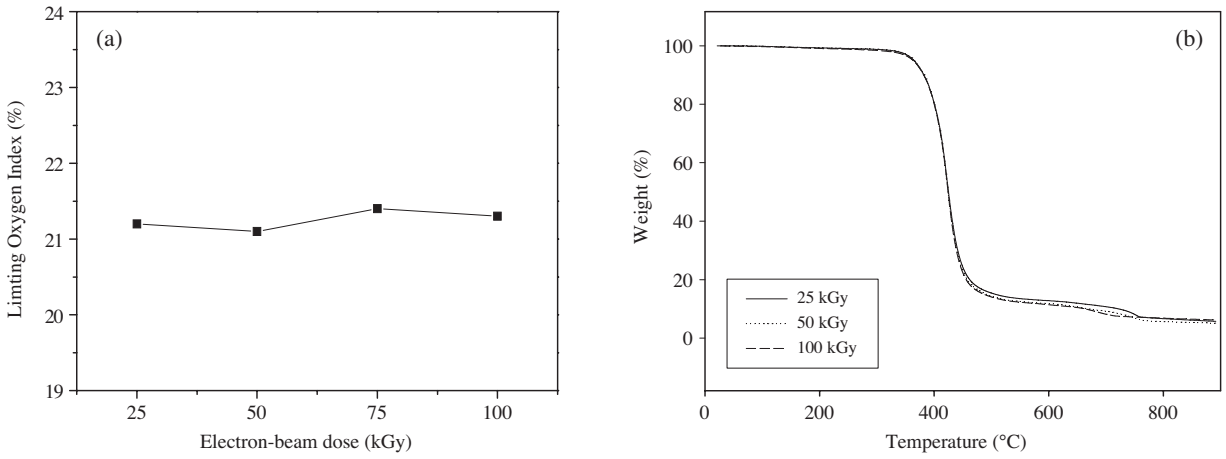

Fig. 2. (a) LOI and (b) TGA curves of Epoxy resin with increasing electron beam radiation.

보는 바와 같이 에폭시 수지의 LOI는 약 21.1～21.4 정도로 조사선량에 따라서 크게 변하지 않았다. 이는 방사선 조사에 의한 에폭시 수지의 경화가 난연성에는 크게 영향을 미치지 않기 때문이다. Fig. 2(b)는 방사선 조사선량에 따른 에폭시 수지의 TGA 결과를 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이, 조사선량에 따라서 에폭시 수지의 열분해 특성에는 큰 차이를 나타내지 않았다.

2. 무기물질 (alumin silicate) 첨가에 따른 에폭시 수지의 영향성 평가

나노 alumino silicate (kaolin)을 에폭시 수지에 혼합하였을 때의 영향성을 평가하였으며, 실험조성은 Table 1과 같다.

Table 2는 에폭시/kaolin 복합재의 XRD 결과를 나타냈다. 2 theta 값이 12.3°와 24.9°에서 복합재의 d-space 값은 kaolin 첨가량과 관계없이 거의 동일 값을 나타냈으나, 순수 kaolin의 값과 비교해서는 감소하는 결과를 나타냈다. 이는 Kaolin에 의해 epoxy 복합재가 일부 exfolinated 구조를 나타냈기 때문이다.

Table 1. The composition of Epoxy resin compound containing alumino silicate

No.	Epoxy resin	Kaolin content (phr)	Electron-beam dose (kGy)
1	Epoxy acrylate : Styrene monomer = 8 : 2 (EA8)	0	50
2		10	
3		20	
4		30	
5		50	

Kaolin의 첨가량에 따른 전자선 경화된 에폭시 수지의 열분해 온도와 잔여물의 양을 알아보기 위하여 열 중량 분석을 실시하였다. 온도범위는 30°C에서 700°C까지 실시하고, 승온 속도는 분당 10°C로 질소분위기에서 실험을 실시하였

Table 2. Different XRD reflection observed for Epoxy resin compound containing alumino silicate

	2 Theta (degree)	d-Space (Å)	2 Theta (degree)	d-Space (Å)
Kaolin	12.33	7.173	24.87	3.577
EA8/kaolin 10 phr	12.54	7.144	25.11	3.576
EA8/kaolin 20 phr	12.38	7.144	24.88	3.576
EA8/kaolin 30 phr	12.38	7.144	24.88	3.576
EA8/kaolin 50 phr	12.38	7.144	24.91	3.572

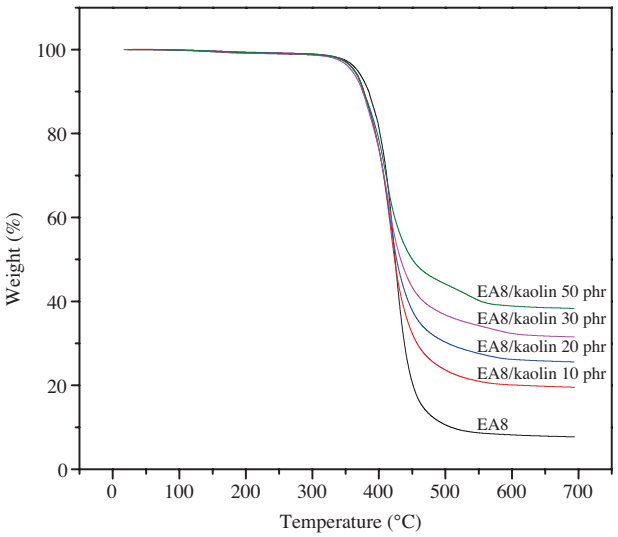

Fig. 3. TGA curves of Epoxy resin containing alumino silicate.

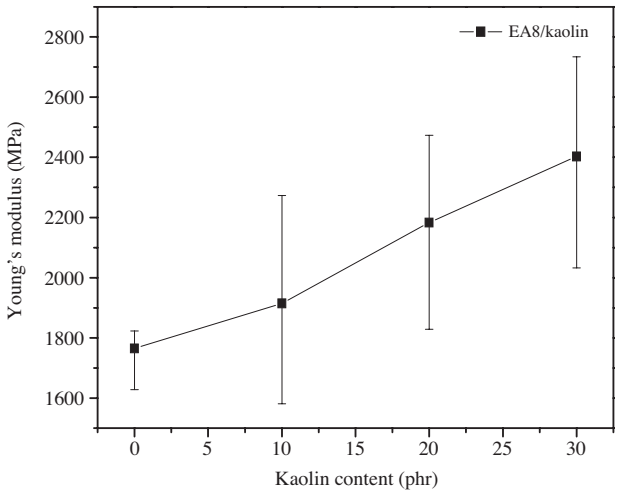

Fig. 4. Young's modulus of Epoxy resin containing alumino silicate.

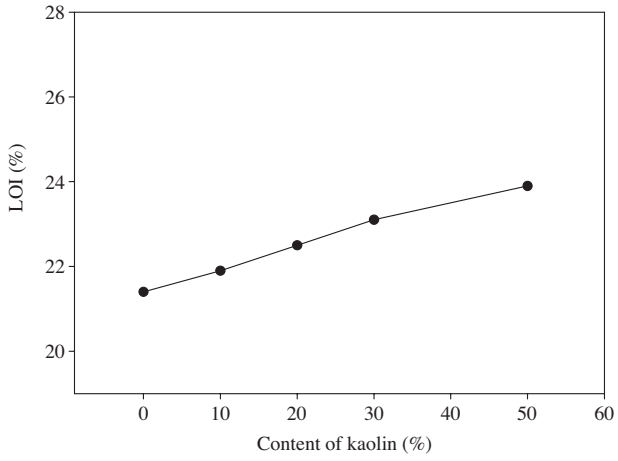

Fig. 5. LOI of Epoxy resin containing alumino silicate.

다.

Fig. 3은 kaolin이 첨가된 고분자나노복합재의 TGA curve를 나타냈다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 순수 에폭시 수지의 50% 분해 온도는 약 423°C인 반면에, kaolin이 50 phr 첨가된 고분자나노복합재의 열분해 온도는 450°C 정도를 나타내어 약 30°C 정도 증가하여, kaolin의 첨가에 따라서 고분자나노복합재의 내열성이 급격히 증가하였다. 또한, 500°C 이후 고분자나노복합재의 char 형성양도 kaolin 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 난연 특성상 고온 연소 시 char 형성 능력이 우수할수록 고분자 수지의 난연 특성은 증가한다 (Jang and Choi 2009). Kaolin의 첨가에 따라서 탄화반응에 의하여 char 형성이 촉진되고, 연소 시 표면에 불연층을 형성함으로써 표면에 고분자 수지 내부로의 열전달과 연소영역으로의 연료공급을 물리적으로 차단하기 때문이다.

Fig. 4는 kaolin이 첨가된 고분자나노복합재의 young's modulus를 나타냈다. Kaolin이 첨가되지 않은 순수 에폭시 수지의 modulus는 약 1,800 MPa 정도를 나타냈으나, kaolin의 함량이 20 phr에서 약 2,200 MPa, 30 phr에서 약 2,400 MPa 정도를 나타내어, kaolin의 함량이 증가할수록 기계적 강도가 증가하였다. 본 실험의 결과는 첨가된 kaolin과 에폭시 수지 간의 강한 정전기적 인력과 동시에 박리된 kaolin이 에폭시 수지의 segmental motion을 억제하여 기계적 특성과 열분해 정도를 개선시켰기 때문이다 (Choi and Chung 2008).

Fig. 5는 kaolin이 첨가된 고분자나노복합재의 LOI를 나타냈다. Kaolin이 10 phr 첨가된 고분자나노복합재의 임계산소지수는 21.9, 30 phr에서 24로 나타나, 순수 에폭시 수지 (LOI 21.4)보다 매우 우수한 난연특성을 나타냈다. 이는 적층 구조를 가진 kaolin에 에폭시 수지가 삽입되어 연소과정

에서 에폭시 수지의 표면에 형성된 kaolin의 적층구조가 절연층으로 작용하여 에폭시 수지의 열전달과 산소공급을 차단하여 난연성이 증가되었다 (Dai and Mishnaevsky 2013).

결 론

본 연구에서는 나노 clay인 kaolin과 전자선을 이용하여 에폭시 수지의 열적, 기계적 특성과 난연성을 향상시키기는 연구를 수행하였다.

전자선 조사에 의하여 에폭시 수지는 50 kGy에 최고 약 60 MPa 정도의 인장강도를 나타냈으나, 50 kGy 이상의 조사량에서는 강도가 점점 감소하는 경향을 나타냈으며, 열분해성과 난연성은 전자선 조사에 영향을 받지 않았다.

Kaolin을 첨가하여 50 kGy 조사된 고분자나노복합재의 열적, 기계적 특성은 kaolin의 첨가에 의해 크게 향상되었으며, 30 phr이 첨가된 고분자나노복합소재의 LOI는 24로 순수 에폭시 수지 (LOI 21.4)와 비교하여 매우 우수한 난연특성을 나타냈다.

사 사

본 연구는 한국연구재단을 통해 미래창조과학부의 방사선기술개발 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Alessia S, Dispenzaa C, Fuochib PG, Cordab U, Lavalleb M and Spadaro G. 2007. E-beam curing of epoxy-based blends in order to produce high-performance composites. *Radiat. Phys. Chem.* **76**:1308-1311.

Chen X, Song L and Hu Y. 2010. Flammability and Thermal Degradation of Epoxy Acrylate Modified with Phosphorus-Containing Compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* **115**:3332-3338.

Cho MS and Lee YK. 2006. Polymer nanocomposites using nano clay. *Prospective Industrial Chem.* **9**:22-36.

Choi YS and Chung IJ. 2008. Comprehending polymer-clay nanocomposites and their future work. *Korean Chem. Eng. Re.* **46**:23-26.

Chun HA, Tak SY, Kim YJ, Park SJ, Park SY, Kang KN and Park SH. 2013. The epoxy resin for the semiconductor packaging. *Polym. Sci. Technol.* **24**:10-16.

Dai G and Mishnaevsky L. 2013. Damage evolution in nanoclay-reinforced polymers: A three-dimensional computational study. *Compos. Sci. Tecnol.* **74**:63-77.

Hemly S and Hoa SV. 2014. Tensile fatigue behavior of tapered glass fiber reinforced epoxy composites containing nanoclay. *Compos. Sci. Technol.* **102**:10-19.

Jang BN and Choi JW. 2009. Research trends of flame retardant and flame retardant resin. *Polym. Sci. Technol.* **20**:8-15.

Khan SU, Munir A, Hussain R and Kim JK. 2010. Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclays. *Compos. Sci. Technol.* **70**:2077-2085.

Lee JR, Heo GY and Park SJ. 2002. A comparative study on electron-beam and thermal curing properties of epoxy resin. *Polym-Korea* **26**:80-87.

Levchik SV and Weil ED. 2004. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins-a review of the recent literature. *Polym. Int.* **53**:1901-1929.

Lopataa VJ, Saundersa CB, Singhb A, Jankec CJ, Wrennc GE and Havensd SJ. 1999. Electron-beam-curable epoxy resins for the manufacture of high-performance composites. *Radiat. Phys. Chem.* **56**:405-415.

Park JS, Gwon SJ, Lim YM and Nho YC. 2009. Effects of a radiation crosslinking on a drawing microporous HDPE film with a nucleating agent. *Macromol. Res.* **17**:580-584.

Park SJ, Heo SJ, Lee JR and Seo DH. 2003. Effect of cationic initiator content on electron-beam curing of difunctional epoxy resin. *J. Korean Chem. Soc.* **47**:250-256.

Shin BS, Jung SS, Jeun JP, Kim HB, Oh SW and Kang PH. 2012. A study on flammability and mechanical properties of HDPE/EPDM/Boron carbide/Triphenyl phosphate blends with compatibilizer. *Polym-Korea* **36**:549-554.

Shin T, Lee I, Lee J, Hwang J, Chung H, Shin K, Seo Y and Kim J. 2013. Electron beam curing of acrylated epoxy resins for anisotropic conductive film application. *Thin Solid Films* **547**:246-249.

Wang L, Wang K, Chen L, Zhang Y and He C. 2006. Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite. *Compos. Part A* **37**:1890-1896.

Yen YY, Wang HT and Guo WJ. 2012. Synergistic flame retardant effect of metal hydroxide and nanoclay in EVA composites. *Polym. Degrad. Stabil.* **97**:863-869.

Yu HR, Jeong EG, Kim JH and Lee YS. 2011. Influence of fluoro-illite on flame retardant property of epoxy complex. *Polym. Korea* **35**:47-51.

Zhang W, He X, Song T, Jiao Q and Yang R. 2014. The influence of the phosphorus-based flame retardant on the flame retardancy of the epoxy resins. *Polym. Degrad. Stabil.* **109**:209-217.

Received: 30 January 2015
Revised: 10 February 2015
Revision accepted: 14 February 2015