



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

탄소섬유를 이용한 PE pipe의 전기융착과  
Nano TiO<sub>2</sub>가 에폭시의 열적 특성에 미치는  
영향에 관한 연구



2011年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

河 侑 成

工學碩士 學位論文

탄소섬유를 이용한 PE pipe의 전기융착과  
Nano TiO<sub>2</sub>가 에폭시의 열적 특성에 미치는  
영향에 관한 연구

指導教授 文昌權

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2011年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

河 侑 成

河侑成의 工學碩士 學位論文을  
認准함

2010年 12月



主 審 工學博士 金 富 安 (印)  
委 員 工學博士 崔 僖 洛 (印)  
委 員 工學博士 文 昌 權 (印)

# 목 차

## 제 1부 탄소섬유를 이용한 PE pipe의 전기융착

### Abstract

1. 서	론	1
2. 이론적 배경		3
2.1. Polyethylene		3
2.2. Carbon fiber		5
2.3. Fusion		9
2.3.1 전류에 의한 발열		9
2.3.2 융착		11
2.3.3 전기융착		15
3. 재료 및 실험방법		16
3.1. 재료		16
3.2. 시험편 제작		16
3.3. 실험방법		18
3.3.1 소켓의 발열실험		18
3.3.2 파이프의 융착에 따른 발열실험		19
3.3.3 인장시험		21
3.3.4 현미경 촬영		21
4. 결과 및 고찰		22
4.1. 전류에 따른 소켓의 발열온도		22
4.2. 전류에 따른 파이프의 융착온도		25
4.3. 융착된 파이프의 인장강도		29
4.4. 미세조직 관찰		32
5. 결	론	35

## 제 2부 Nano TiO<sub>2</sub>가 에폭시의 열적 특성에 미치는 영향 연구

### Abstract

<b>1. 서</b>	<b>론</b>	<b>39</b>
<b>2. 이론적 배경</b>		<b>41</b>
2.1. 에폭시 수지		41
2.2. 경화제와 촉매		43
2.3. TiO <sub>2</sub> 나노입자		44
2.4. Nanocomposites의 Model		45
2.5. 열분석법		47
2.5.1 열경화 반응		48
2.5.2 DSC(Differential Scanning Calorimetry)		49
<b>3. 재료 및 실험방법</b>		<b>50</b>
3.1. 재료		50
3.2. 시험편 제작		54
3.3. 열분석		56
3.3.1 발열 반응		56
3.3.2 DSC		56
3.4. 인장시험		58
<b>4. 결과 및 고찰</b>		<b>59</b>
4.1. 경화열 측정		59
4.2. DSC 측정		64
4.3. 기계적 물성		67
<b>5. 결</b>	<b>론</b>	<b>72</b>

### [참고 문헌]

## **Chapter 1. The development of electro fusion fittings using carbon fiber**

Yoo-Sung Ha

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School*

*Pukyong National University*

### **Abstract**

Polyethylene(PE) has become the leading polymeric material for gas and water pipelines due to its many advantageous properties over metal such as lower weight, higher chemical and corrosion resistance, ease of bonding and low delivery, construction and maintenance costs. The electro fusion technique for joining polyethylene pipe, which makes use of wires embedded in the joint and melts the PE pipe by electric resistance heating, is one of the common joining methods. This method is easy to use and safe, also is available for poor work environment. It doesn't need well-trained and certified welding operators. But copper, is used for electric heat wire at electro fusion, takes a long time during the fusion because of low electric resistance, high incidence of defective and it is difficult to joining large sized pipe.

So, this study is to reduce the fusion time and to improve for production of large sized pipe joining, also to decrease of incidence of defective by carbon fiber better than copper wire because of high electric resistance.

To electro fusion welding, we made the joint that embedded carbon fiber inside. Then, it was measured to temperature and time when currents are transmitted to 0.8 A, 0.9 A, 1.0 A, 1.1 A and 1.2 A at each joint. Also, temperature and time was measured until the internal pipe is expandable through test for welding temperature of pipes according to currents.

As increasing to current intensity, internal PE around carbon fiber was melted faster and reaches high temperature for short time. As results of pipe's welding test, the more increase to current intensity, the higher at pipe's internal temperature during welding process. The pipe's inside expanded for very short time of welding, so we stopped current supply after expansion was performed. But temperature was increased continuously. It was thought because it did not have enough time to transfer heat, so lots of heat was supplied to the joint. Cases of 1.1 A and 1.2 A, particularly, external joint was expanded due to over heat as well as internal joint. As results of tensile test to welded pipe, these are high tensile strength than general PE pipe except welded pipe by 0.8 A. Fracture zone of 1.0 A and 1.2 A was the pipe section, not the joint section. That means joint section was stronger than pipe section, so welded pipe by 1.0 A and 1.2 A was good welding.

In conclusion, we confirmed that carbon fiber can replace the copper wire. When mechanical property and welding condition were considered, the most appropriate amount of current was 1.0 A because welded time was faster and tensile strength was higher, also it wasn't transformation of external joint.

# 1. 서 론

대형 선박, 해양플랜트 송수관, 상/하수도관, 공업용수관 원유수송관, 가스관, LNG 운송관 등에 금속파이프 대신 고분자재료를 이용한 파이프가 많이 대체되고 있다.<sup>1)</sup> 이들은 타 재질에 비해 내화학적, 내부식성, 위생성, 유연성, 경량성 등이 우수하고, 특히 전식 및 부식이 전혀 없어 반영구적 사용이 가능하다는 점이 크게 부각되고 있으며 접합이 용이하여 낮은 생산비용과 유지비가 드는 이점으로 외국에서는 사용이 보편화되어 있다.<sup>2)</sup> 특히 일본의 경우는 1995년 고배지진으로 폴리에틸렌관의 장점이 입증된바 있어 그 사용이 급속도로 확산되고 있다. HDPE 파이프의 경우 특정분위기에서 steel 파이프보다도 1/4~1/3 정도 수명이 오래 가는 경향이 있으며 불활성기체에 대한 반응에 있어서는 축매의 보호가 필요 없는 특징이 있다.<sup>3)</sup>

그러나 전형적으로 사용되는 PVC파이프와 달리 HDPE 파이프<sup>4-5)</sup>는 용매를 사용하여 조인트(이음) 사용이 불가능하기 때문에 용착 기술로써 접합 된다.

고분자의 열용착에 대한 열 공급원으로는 heated tool, gas, light beam, ultrasonic, friction과 high frequency heating 등이 있다.<sup>6)</sup> polymer welding의 시작은 1935년에 열가소성 수지인 polyvinylchloride(PVC)가 180 °C에서 열가소성 상태, 일정한 압력 하에서 welding이 성공을 이루게 되었고 그 이후 1938년에는 gas열을 이용한 welding이 특허 출원되었다. 1950년대 후반에 들어서는 자동화된 polymer welding의 기술개발과 제작이 시작되었다. 지난 10년간 welding에 대한 새로운 기술과 polymer의 새로운 재료의 발전으로 인해 polymer welding에 관한 연구가 더욱 조명되어졌다. 그 결과로 laser welding과 laser와 다른 열원을 동시에 사용하는 hybrid polymer welding과 같은 기술이 개발되고 있다. PE는 1953년에 PE 63 제품이 개발되면서 파이프에 관한 연구가 시작되었다. 하지만 최대허용압력이 4 bar에 불과하였기에 고압이 요

구되는 자동차 가스관, 선박 밸러스트관, 수도관, 가스관 등에는 사용할 수 없었다. 이후 PE 100 제품이 개발되어 실질적으로 사용되고 있지만 현재 사용되는 구리선보다 더 개선된 접합기술이 필요하다. 특히 고분자파이프의 접합 공정에 사용되는 전기융착과정에서 융착 결합은 품질에 큰 영향을 미친다.<sup>7~10)</sup>

고분자파이프의 접합기술로 국내·외적으로는 열융착에 의한 butt 융착, socket 융착 및 saddle 융착이 적용되고 있다. 특히 HDPE 파이프의 융착 이음에는 여러 가지 방법이 제시되고 있다. 직선 파이프의 경우 핫플레이트 기술을 이용한 버트 융착이 일반화되고 있지만 기술자의 숙련도에 따라 그 정도가 달라진다. 이와 같이 전기융착은 제품 제조 시 불량률 발생이 높고, 대형 이음관의 제작이 힘들며, 융착 시에 작업 소요시간이 길다. 또한 유사 접합 방식으로 기계적으로 조임식 소켓을 이용한 접합방법과 플랜징이 적용되고 있다. 그러나 기계식은 접합부의 이탈 등이 문제가 되며 내약품성이 불량하다. 이에 전기융착 방식의 적용이 우선시 된다. 특히 소켓 융착(electro-fusion)<sup>11)</sup>의 경우 직선 파이프 등에 사용되는 또 다른 방법으로서 조인트에 함침된 와이어에 의해 전기 저항 열을 발생시켜 플라스틱을 녹인 후 융착시키는 방법이다. 그러나 구리선을 이용한 전기융착은 제품 제조 시 불량률 발생이 높고 대형 이음관 제작의 어려움이 있으며 전기저항이 낮아서 융착 작업 시 소요시간이 긴 결점이 있다. 또한 금속의 특성상 오랜 기간 물이나 가스에 노출될 경우 쉽게 노후하는 경향이 있다.

따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌(PE)관의 열선 재질을 구리선보다 전기저항이 훨씬 커서 발열량이 큰 탄소섬유를 대체 사용하여 융착 시간을 감소시키고, 접합강도를 개선하기 위한 접합기술의 필요성을 만족하도록 개발하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. Polyethylene

폴리에틸렌(polyethylene, PE)<sup>12~14)</sup>은 5대 범용수지들(LDPE, HDPE, PP, PS, PVC) 중 대표적인 것으로서 고분자 중에서 가장 간단한 구조를 가진 열가소성 수지로서, 우수한 화학 저항성, 유연성, 내수성, 내약품성, 전기절연성 등을 가지고 있다. 또한 가볍고 부식이 없으며 낮은 가격으로 주방용품, 컨테이너, 플라스틱 박스, 코팅, 파이프와 튜브, 장난감 포장재 등의 산업 전반에 널리 사용되고 있다.

폴리에틸렌은 밀도와 화학적 특성에 따라 여러 가지로 분류되는데, 다음 Table 1.1에 폴리에틸렌의 밀도와 성질과의 관계를 나타내었다. 가지화 되는 종류, 결정 구조, 분자량 등에 의해 기계적 특성이 측정된다. 대표적으로 결정화도가 높고(~95%) 단단한 성질을 가진 고밀도 폴리에틸렌(high density PE, HDPE) 및 분지(graft)가 있고 그 길이가 짧고 길음에 따라서 결정성이 낮은 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density PE, LLDPE)과 저밀도 폴리에틸렌(low density PE, LDPE) 등이 있다. LLDPE의 결정화도는 50~55%이고 LDPE의 결정화도는 45~50%이다. 유리 전이온도는 HDPE는 -20 °C 정도, LDPE는 -60 °C 정도이다. 폴리에틸렌은 전형적인 무극성 고분자이며 분자 사이의 힘이 약하여 비교적 부드러운 성질을 나타낸다.

본 연구에서는 HDPE로 만들어진 파이프와 펠릿 형태의 HDPE를 사용하였다. HDPE는 매우 큰 분자량을 가진다는 측면에서 파라핀 왁스(paraffin wax)와 구분된다. 파라핀 왁스의 분자량은 수백에서 수천이지만 HDPE의 분자량은 수천에서 수백만까지 분포한다. HDPE의 분자량이 커지면 충격강도, 인열강도, 내환경 응력균열성, 신율 등 물리적 성질은 향상되지만 용융 점도는 증가하여

가공성이 차차 저하된다. 어떤 임계 분자량 이상에서는 물성의 분자량 의존성이 거의 없어지며 따라서 분자량을 높여도 물성은 그다지 향상되지 않고 다만 가공성만 저하되는데 물성과 가공성의 측면에서 적당한 분자량을 지니는 것이 중요하다. HDPE의 밀도는 0.941~0.965이며, 항복 응력은 통상 밀도에 비례한다. 또한 밀도가 커질수록 연신율과 충격강도는 감소한다. HDPE의 결정화도(밀도)가 커질수록 표면경도가 증가하고, 내마모성은 밀도에 영향을 받지만 중량평균분자량에 주로 의존하는데 밀도가 클수록, 중량평균분자량이 클수록 내마모성은 증가하며 3,000,000정도 되면 철(steel)이 가진 정도의 내마모성을 지닌다. HDPE의 밀도가 증가하면 내환경 응력균열성은 낮아지며, 분자량이 클수록 내환경 응력균열성이 높아진다.

**Table 1.1 Densities-properties Relation of Polyethylene<sup>12)</sup>**

density \ properties	0.92	0.935	0.95	0.965
결정화도(%)	65	75	85	95
경도의 상대치	1	2	3	4
연화온도(°C)	100	110	120	130
인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )	140	180	250	400
신장율(%)	500	300	100	20
1,000개의 -CH <sub>2</sub> -결합당의 CH <sub>3</sub> 의 수	34~40	10~15	4	1~1.5
열변형 온도(°C)	45~50	~65	~80	~85

## 2.2. Carbon fiber

### 2.2.1. 탄소섬유의 특성

탄소섬유<sup>12, 15)</sup>는 거의 100% 탄소원자(탄소원소의 질량 함유율이 90% 이상)로 구성된 무기섬유로, 미세한 흑연 결정구조를 가진 섬유상의 탄소 물질을 말한다. 일반적인 탄소섬유의 직경은 5~7  $\mu\text{m}$  정도로 미세하므로 유연성이 있고 여러 가지 가공성이 있으며 섬유 축방향과 직각방향의 이방성을 나타내어 섬유 축방향은 강하고 섬유축과 직각방향은 약한 것도 있다. 물리적·화학적 성질로는 내열성, 화학적 안정성, 전기 열전도성, 저열팽창성에 따른 치수안정성, 저밀도, 마찰 마모 특성, X선 투과성, 윤활성, 전자파 차폐성, 생체친화성 등의 우수한 특성을 지니고 있으며 고온에서 환원성이 강하고 금속에 용해된다. 또한 탄소섬유의 내약품성은 일반 탄소재료와 거의 같으며, 대부분의 약품에 견디고 매우 안정한 재료이다.

탄소섬유의 대표적인 특성은 가볍고 강하며 높은 탄성률에 있다. 최근 수년간에 걸쳐서 기계적 물성의 향상이 이루어졌는데 인장강도는 대략 5,600 MPa, 인장탄성률은 500 GPa를 지닌 탄소섬유가 판매되고 있다. 이렇게 뛰어난 기계적 특성의 원인으로서는 탄소섬유의 기본적인 구조인 리본상의 미세구조에 기인한다. 탄소섬유의 열적 특성 중에 가장 뛰어난 것으로는 선팽창계수를 들 수 있다. 대략  $-0.7 \sim -1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 로서 음의 값을 보이면서 온도 상승에 따라 수축하며, 섬유직경방향으로는  $5.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 로 보고되고 있다. 탄소섬유의 비열은 약 0.7 kJ/kg로서 고강도, 고탄성률 간의 차이는 별로 없으며, 금속과 비슷한 수치를 보이며 수지보다는 약간 작은 수치를 가진다. 탄소섬유의 열전도율을 직접 측정하는 예는 극히 드물며, 대부분 복합재료의 열전도율을 측정한 값으로부터 추정한다. 고탄성률의 경우, 85 W/mK으로 금속에 비견되는 값을 보인다. 탄소섬유의 열적특성을 여러 종류의 재료와 비교하여 정리한 것을

Fig. 1.1에 나타내었다.

탄소섬유는 일반적으로 소성온도가 1,000 °C이상일 때 전기전도성이 양호해지며 결정성에 의존하므로 흑연화 섬유가  $1.5\sim 3.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로, 탄소섬유의 경우인  $0.5\sim 0.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 보다 높은 전기전도율을 보인다. 전자파도 인체에 무해한 수준인 3 mG로 적게 방출된다.

탄소섬유는 철보다 1/5 가볍고 강도는 10배 강하며 내충격성 및 내열성이 뛰어난 고강도/고탄성 첨단소재로서, 항공우주 등 고부가가치 복합재료 핵심소재로 사용되어왔다. 그리고 스포츠·레저산업뿐만 아니라 최근에는 건재, 콘크리트 구조물·내진 보강 등의 토목·건축 분야, CNG 탱크, 풍력 발전용 블레이드, 원심 부리 로터, 플라이 호일 등의 대체 에너지·클린 에너지 분야, 선박, 차량 등의 고속 운송 기기 분야, 해양 개발·심해저 유전 채굴 분야, 기기의 고성능화, 의료 복지 기기, 전기 전도도 용도, 초내열 용도, 환경산업 등 다양한 산업분야에 대해 적용 가능하다.



Fig. 1.1 Thermal properties of carbon fiber<sup>15)</sup>

### 2.2.2. 구리 열선과 탄소섬유의 비교

구리 열선은 기존의 joining에서 사용되어 왔다. 구리의 장·단점은 다음과 같다.

#### (1) 장점

- ① 전기·열전도성이 양호하다.
- ② 변형가공성, 성형가공성이 좋다.
- ③ 대기, 수중에서 내식성이 좋은 편이다.
- ④ 저온취성이 없고 비자성이다.
- ⑤ 용융점이 비교적 낮아 주조가 어렵지 않고, 용접성이 좋다.

#### (2) 단점

- ① 비중이 커서 비강도가 작다.
- ② 강도에 비해 내력이 낮다.
- ③ 매장량이 비교적 적어 값이 비싸고 값의 변동이 쉽다.

이에 비해 탄소섬유의 특성을 정리하면 다음과 같다.

#### (1) 화학·물리적 성질

- ① 대부분 탄소원소로 구성되어 있다.
- ② 불연성이며 내열성, 내충격성, 내화학성이 뛰어나다.
- ③ 화학적으로 안정하며 산, 염기 용매에 강하다.

#### (2) 기계적 성질

- ① 밀도가 금속보다 작다.
- ② 인장강도, 인장 탄성률이 크다.
- ③ 내마모성, 윤활성이 우수하다.

(3) 열적 성질

- ① 선팅창계수가 작고, 치수 안정성이 우수하다.
- ② 고온 하에서도 기계적 특성이 저하되지 않는다.
- ③ 극저온 영역에서 열전도성이 작다.

(4) 전기·전자적 성질

- ① 전도성이 우수하다.
- ② 전파를 반사하며, 전파 시일성이 우수하다.
- ③ X선 투과성이 양호하다.

구리와 탄소섬유 간의 차이점은 여러 가지가 있지만 특히 열적 특성에 관해 탄소섬유의 최대 장점인 열팽창계수가 낮고, 높은 저항으로 인한 발열이 큰 이유 때문에 구리 열선의 대용으로 사용되는 것에 부족함이 없다. 탄소섬유는 습기에 대한 부식이 없기 때문에 금속에 비해 저항의 변화 없이 지속적인 발열에도 발열을 유지할 수 있으며 반영구적으로 사용 가능하다. 또한 쾌속 발열에 의한 발열 도달시간이 유사 발열체보다 7~10배 빠르기 때문에 전기 요금 절감될 수도 있다.

**Table 2.2 Comparison of physical properties between copper and carbon fiber**

	Copper	Carbon fiber
density	8.92 g/cm <sup>3</sup>	1.5~1.8 g/cm <sup>3</sup>
specific gravity	8.96	1.5~2.1
coefficient of linear expansion	16.5 * 10 <sup>-6</sup> /K	-0.7~ -1.2 * 10 <sup>-6</sup> /K
specific heat	0.38 J/gK	0.7 kJ/kg
thermal conductivity	401 W/mK	85 W/mK
electronegativity	1.9	2.55
electrical conductivity	59.6 * 10 <sup>6</sup> S/m	0.06 * 10 <sup>6</sup> S/m
electric resistance	1.71 μΩ.cm	10 <sup>-2</sup> Ω.cm
tensile strength	약 216~245 MPa	약 5,600 MPa

## 2.3. Fusion

### 2.3.1 전류에 의한 발열

모든 물질에는 전류가 흐를 때 전류의 흐름을 방해하는 작용이 있는데, 이 작용을 전기저항(electric resistance)또는 간단히 저항이라고 부른다.<sup>16)</sup> 다음 식 (1)의 옴의 법칙과 같이 도체에 전압이 가해졌을 때 흐르는 전류의 크기는 도체의 저항에 반비례<sup>8, 17)</sup>하기 때문에, 가해진 전압을  $V(V)$ , 전류를  $I(A)$ , 도체의 저항을  $R(\Omega)$ 이라고 하면 세 가지 인자 사이의 식이 성립하게 된다.

$$V = I \cdot R \dots\dots\dots (1)$$

도체의 전기저항은 그 재료의 종류, 온도, 길이, 단면적 등에 의해 결정된다. 같은 온도, 같은 재료의 도체를 생각할 때, 길이가 길수록, 단면적이 작을수록 저항이 커져 전류가 흐르기 어렵다. 도체는 같은 모양이라도 재료가 다르면 저항이 다른데, 이를 고유저항(specific resistance,  $\Omega \cdot m$ )라고 하며, 여러 가지 물질의 고유저항과 금속의 고유저항과 %전도율, 온도계수를 각각 Fig. 1.2와 Fig. 1.3에 나타내었다.

전열기에 전압을 가하여 전류를 흘리면 열이 발생하는데, 이것을 전류의 발열작용이라고 한다. 이러한 현상은 전열기 내에 있는 비교적 큰 저항을 가진 전열선에 전류가 흐를 때 열이 발생하기 때문이다.

저항에 전류가 흐를 때 발생하는 열량과 관련하여  $I(A)$ 의 전류가 저항이  $R(\Omega)$ 인 도체를  $T(s)$ 동안 흐를 때 그 도체에 발생하는 열에너지는 다음 식 (2)의 줄의 법칙과 같이 나타낸다.

$$Q = I^2 \cdot R \cdot T \dots\dots\dots (2)$$

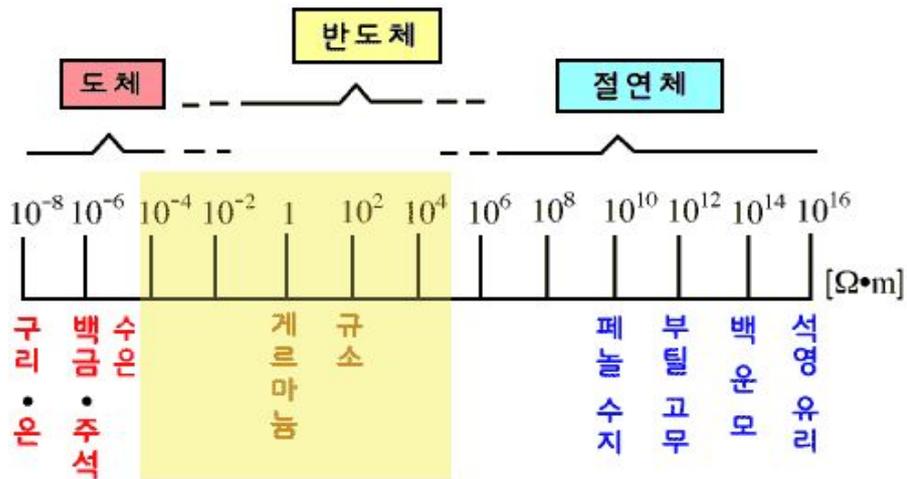


Fig. 1.2 Resistance values of various material

물 질	고유저항	%전도율	온도계수
순동	1.7241	100	0.00393
경동선	1.7774	97	0.00381
아연도금철선	13.262	13	-
순알루미늄	2.733	63.3	0.0042
순니켈	7.500	23.1	0.0054
은	1.585	109	0.00405
니크롬1	109.0	1.57	0.00019
니크롬2	112.0	1.54	0.000172

온도:20(°C) 고유저항 ρ(μΩ·cm)

Fig. 1.3 Thermal properties of metal

### 2.3.2 용착

용착이란 접합 부위의 모재 자체를 용융시켜 일정 압력으로 압착 연결하는 것을 말한다. 폴리에틸렌은 열가소성 수지로서 열을 가하면 녹는 성질이 있기 때문에 PE 파이프를 연결할 때는 용착 방법을 이용하여 관을 이음하게 된다.

용착의 종류에는 크게 열용착(heat fusion)과 전기용착(electro-fusion)으로 구분되는데, 우선 열용착은 외부의 열원(heater)을 사용하여 연결하고자 하는 부위를 용융 후 압착하여 접합하는 방법으로, 일정시간 용착부에 히터기로 가열하여 용융시킨 후, 히터를 제거하고 용융된 부분을 서로 부착시켜 냉각하여 접합하는 방법이다. 관의 두께에 따라 사용 범위가 제한되는 단점이 있으며, 가열하는 형태에 따라 관의 단면과 단면을 직접 접합하는 butt 용착, 소켓부의 내면과 관 말단의 외면을 일정시간 용융시켜 삽입하는 socket 용착, 관의 외면과 새들 인장 부분을 용융시켜 접합하는 saddle 용착이 있다(Fig. 1.4).

전기용착은 전열선(heating coil)을 이음관 내부에 삽입 제작하여 용착기의 전원을 이음관의 열선에 가함으로 발생하는 저항 열을 이용하여 연결하고자 하는 부위를 용융하여 연결하는 용착 방법으로, Fig. 1.5와 같이 전기 소켓용착과 전기 새들용착으로 구분된다. 전기용착은 이음관 내의 열선에 전기를 공급하여 그 발열로서 관 및 이음관을 용융하여 부피 팽창으로 접합하는 공정이므로 별도의 용착 공정은 필요 없으며 전기용착 이음관의 사양에 따라 작업을 진행하면 된다.

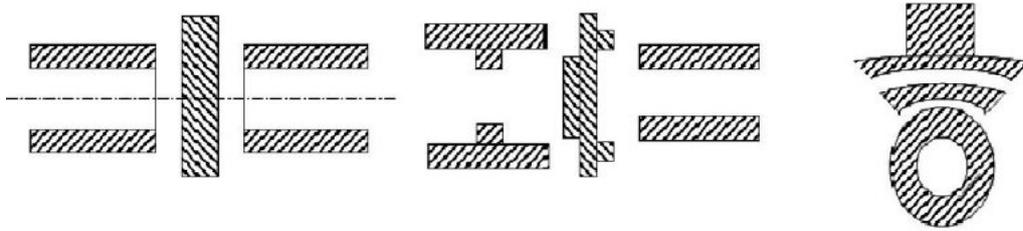
특히 전기용착의 경우 사용이 간편하고 안전하기 때문에 열용착보다 보급 속도가 빨라 국내외적으로 그 사용량은 급속도로 증가하고 있는 추세이다. 전기용착의 장점은 열용착에 비해 사용 장비가 작고 가벼워 좁은 공간이나 열악한 작업환경에서도 용착이 가능하고, 원료 grade(PE 80, PE 100) 및 SDR(standard dimension ratio:외경/두께)에 관계없이 사용이 가능하며, 공정이 간단하여 작업자의 숙련이 크게 필요하지 않다. 또한 접합부 면이 넓고 견

고하여 용착부위의 안전성 및 기밀성능이 보장된다. 열용착의 경우 별도의 이음관(fitting) 비용이 없으나 전기용착의 경우 coupler 비용이 추가되는 점이 있다.

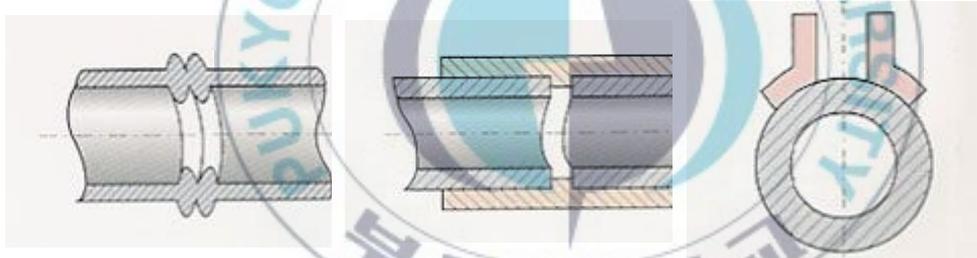
본 연구에 사용된 원리와 같은 전기용착의 장점과 그 제조방법, 전기용착 시 발생할 수 있는 불량(Fig. 1.6)에 대해 다음 절에서 구체적으로 설명한다.



**Heating with heater**



**After heating**

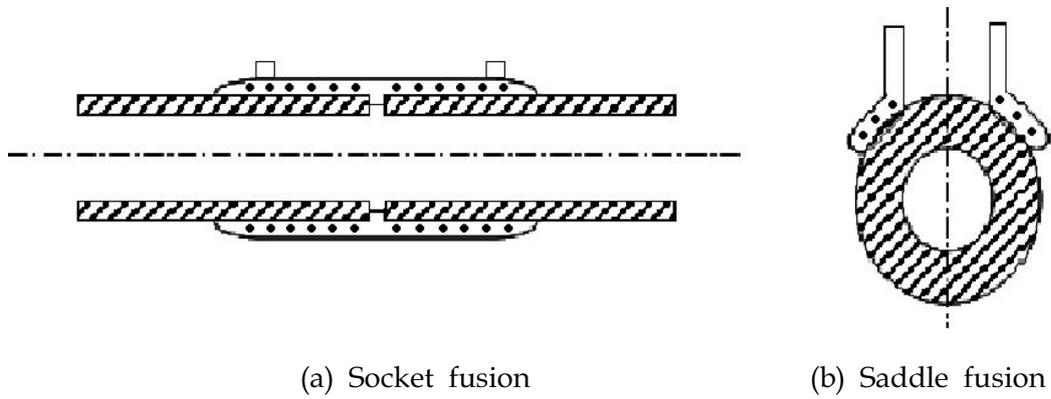


(a) Butt fusion

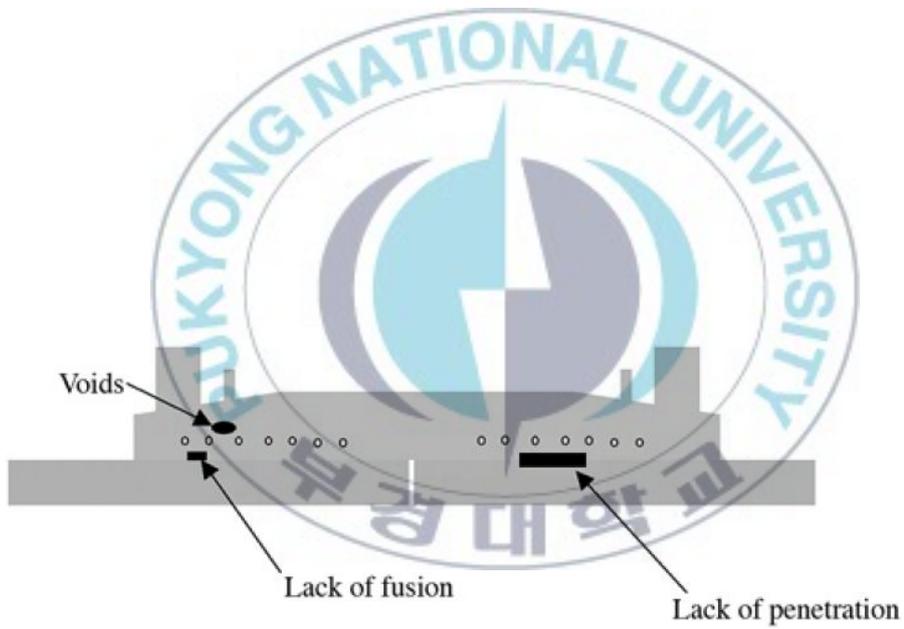
(b) Socket fusion

(c) Saddle fusion

**Fig. 1.4 Types of heat fusion**



**Fig. 1.5 Types of electro-fusion**



**Fig. 1.6 Locations of electro-fusion joint flaw<sup>8)</sup>**

### 2.3.3 전기용착

#### (1) 전기용착의 특징

- ① 열선 폭이 넓어 용착면이 넓고 완벽하며 기밀성능이 우수하다.
- ② One touch 방식으로 시공이 간편하고 장비운용이 쉽다.
- ③ 용착 장비가 작고 가벼워 좁은 공간이나 어려운 작업환경에 유익하다.
- ④ 타배관에 비해 중량이 가볍고 유연성이 좋아 작업이 편리하다.
- ⑤ 사용수명이 반영구적이다. (50년 이상 사용가능)
- ⑥ 자재비 및 시공비용이 저렴하여 타배관에 비해 경제적이다.

#### (2) 전기용착 제조방법

- ① 피복열선을 사용하여 core에 권선하여 사출하는 방법
- ② Core에 직접 coil을 감아 사출하는 방법
- ③ 압축 혹은 사출한 관(pipe) 안쪽에 홈을 내고 coil을 삽입하는 방법
- ④ 원통 ring을 사출한 후 그 위에 coil을 감은 후 2번 사출하는 방법

#### (3) 전기용착의 불량 원인

##### ① 작업자에 의한 불량(사람)

작업자가 사전에 오염물을 제거하지 않아 결함이 발생할 수 있다.

##### ② 용착기 및 전원에 의한 불량(기계)

입력전압의 심한 변동으로 인한 용착기의 오동작, 전기공급 상의 문제 등으로 인해 용착 온도에 도달하지 못하거나 너무 많은 열을 가하여 불량이 일어날 수 있다.

##### ③ 전기용착 fitting 자체의 불량(제품)

Coil 또는 control 저항 관이 부러진 상태이거나 이음관의 내경 사이즈가 너무 적어 파이프를 끼우기 어려울 경우, 이음관 내경 사이즈가 너무 커서 충분한 용착이 어려울 경우 불량이 발생한다.

### 3. 재료 및 실험방법

#### 3.1. 재료

본 연구에서 사용된 파이프는 폴리에틸렌 수도 2층관[KS M3408-2, 동원프라스틱(주)]이고, joining을 위한 소켓을 제작하기 위해 사용된 폴리에틸렌은 펠렛 형태의 HDPE[SK Chemical, co.]이다. 구리 열선을 대응으로 할 탄소 섬유 [AS4-W-12K, HERCULES]를 사용되었다. 슬라이덱스[2-5-6816, 부산전기]를 사용하여 전압을 조절하였고, 탄소섬유의 저항값과 전압값을 측정하기 위해 멀티메타[CD800a, Sanwa], 온도 측정을 위해 접촉식 온도계[Model 2455, Yokogawa]를 각각 이용하였다.

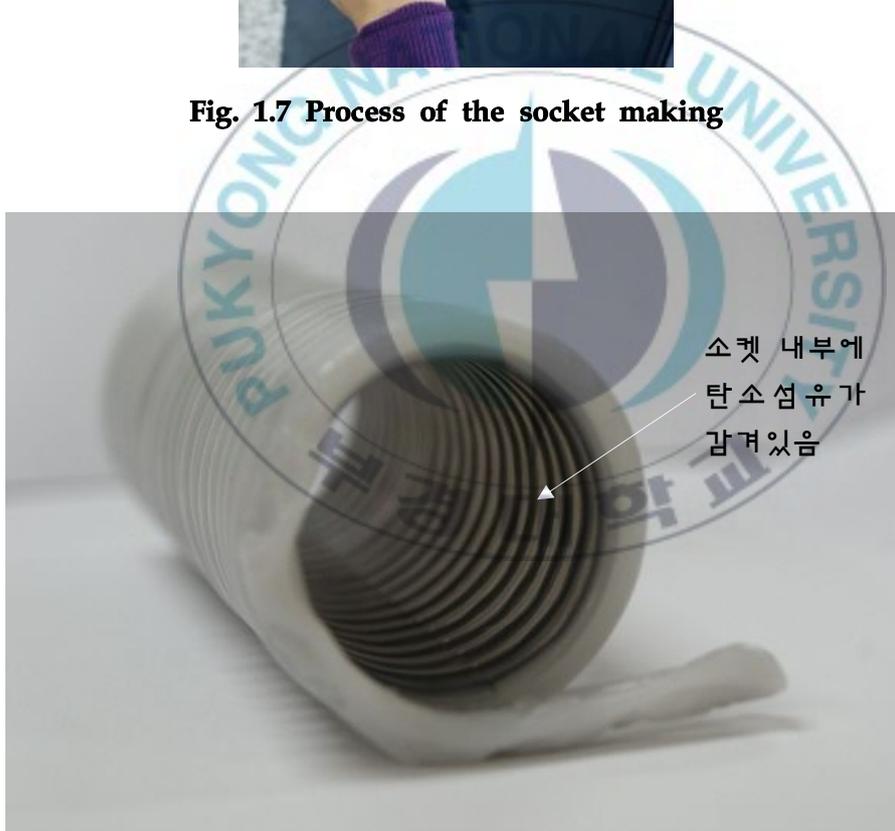
#### 3.2. 시험편 제작

PE관의 접합에 적용할 전기용착을 위한 소켓을 제작한다.

우선 소켓을 제작하기 위하여 소켓 제작용 압출기의 실린더1, 실린더2와 노즐 1, 노즐2를 설정온도 165 °C로 맞추어 예열한다. 압출기의 호퍼(hopper)에 폴리에틸렌 펠렛을 넣고 충분히 가열하여 녹인 후, 압출기를 작동시켜 스크루로부터 용융되어 나오도록 한다. 이 때 노즐에 맨 끝 노즐에 장착된 오리피스 를 따라 탄소섬유를 삽입하여 최종적으로 Fig. 1.7, 1.8과 같이 탄소 섬유가 PE 내에 함침되어 나온다. 소켓 내부에 들어갈 파이프 위에 종이를 덧대고 탄소 섬유가 함침된 PE를 감아, 내경이 파이프의 외경인 34 mm 보다 0.2 mm 정도 크도록 하는 소켓을 제작한다. 종이를 덧댄으로써, 제작단계에서 PE가 용융되어 나온 직후의 열로 인해 파이프가 녹지 않게 하고, 종이 두께만큼의 작은 틈을 주어, 완성 후 소켓 내부에 파이프가 잘 들어가도록 하였다.



**Fig. 1.7 Process of the socket making**



소켓 내부에  
탄소섬유가  
감겨있음

**Fig. 1.8 Inner part of socket**

### 3.3. 실험방법

#### 3.3.1 소켓의 발열실험

동일한 저항의 소켓으로 전류에 따른 탄소 열선의 발열 온도를 측정하여 적정한 전압, 전류를 알아내기 위해 소켓의 발열실험을 실시하였다.

다음의 Table 1.3과 같이, 고정된 값으로 전류를 제어하고 식 (1)에 대입하여 얻어진 전압의 양을 슬라이더스로 조절할 수 있다.

소켓의 내부, 외부의 발열 온도를 재기 위해 2개의 접촉식 온도계를 사용한다.

각각의 전류를 공급하였을 때 발열하는 온도를 조사하고, 시간에 따라 소켓 내부에 있는 탄소섬유의 주위에서 폴리에틸렌이 녹기 시작하는 시점의 시간과 온도와 소켓 내부의 모든 폴리에틸렌이 녹은 시점의 시간과 온도를 기록하였다.

**Table 1.3 Current values of each socket**

Specimen	1	2	3	4	5
Current	0.8 A	0.9 A	1.0 A	1.1 A	1.2 A

### 3.3.2 파이프의 용착에 따른 발열실험

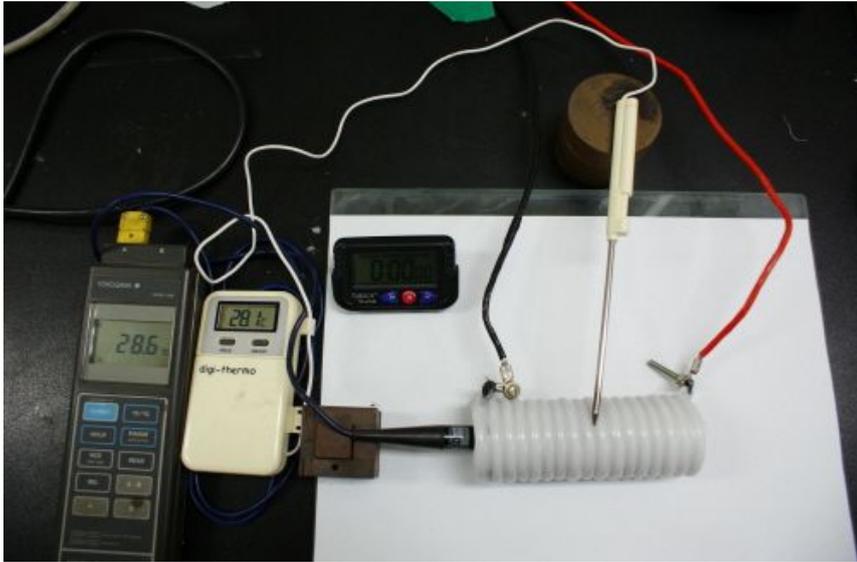
소켓 내부에 파이프 2개의 양끝단을 삽입한 다음, Table 1.3의 조건에 맞는 전류의 양이 되도록 전압을 넣어 용착을 실시한다.

용착 과정에서 시간에 따라 삽입한 파이프의 내부와 소켓의 외부의 온도를 측정한다.

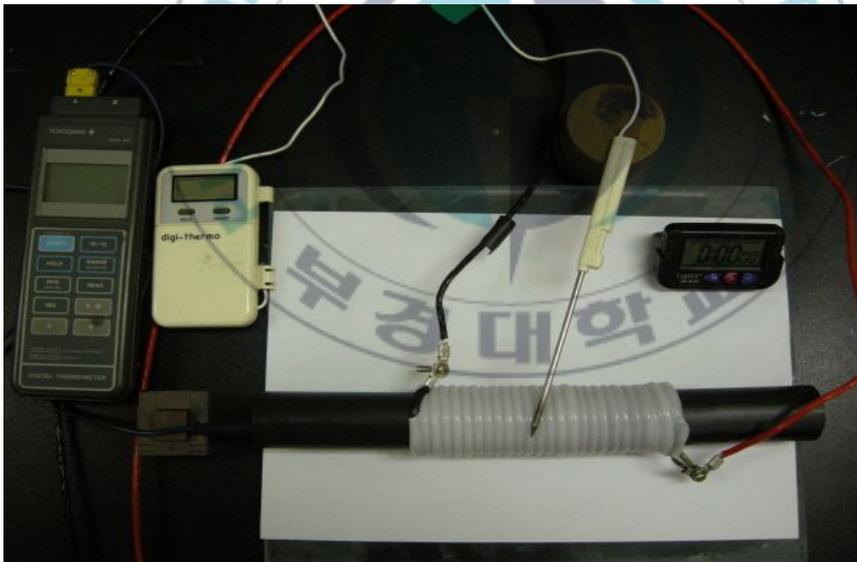
파이프 내부가 소켓의 탄소섬유 열선 모양으로 변형을 시작하는 시점과 파이프 내부가 팽창되기 시작하는 시점의 시간과 온도를 각각 기록하였다. 제작된 소켓마다 조금씩 저항값이 다르기 때문에 각각의 소켓이 가지는 저항값을 정확히 측정한 후, 다음 Table 1.4와 같이 제시된 전류값에 맞는 전압을 가하였다.

**Table 1.4 Current and voltage values according to resistance value of each socket**

Current (A)	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Resistance( $\Omega$ )	98.3	93.9	95.4	99.3	92.4
Voltage (V)	78.6	84.5	95.4	109.2	110.9



**Fig. 1.9** Socket setting to measure temperature change according to time



**Fig. 1.10** Figure of specimen setting to measure temperature change according to time

### 3.3.3 인장시험

제작된 파이프의 기계적 특성을 조사하기 위하여 만능시험기 [UH-F100A, Shimadzu Co.]를 이용한 인장 시험을 하였다. 이때 cross head speed는 1 mm/min으로 실시하였다.

융착하지 않은 본래의 PE 파이프와 각 조건에 맞게 융착한 파이프를 인장하여 원래의 PE 파이프의 물성과 비교하였으며, 인장 시 파이프의 환봉 형태를 지지할 수 있도록 하는 금속 지그를 제작하여 Fig. 1.11과 같이 파이프 내에 삽입한다. 그리고 이 상태에서 인장 시험기에서 인장하게 되면 파이프의 형태를 유지하면서 길이방향으로의 인장이 가능하다.

### 3.3.4 현미경 촬영

융착부에 가해진 열확산을 관찰하기 위해 현미경 촬영을 하였다.

우선 거시적으로 관찰하기 위해 각각 횡단면과 종단면으로 절단하여 그 팽창된 부분을 관찰하고, 마이크로미터 크기로 얇게 절단하여 편광 현미경으로 미소 관찰을 하였다.



Fig. 1.11 Steel pipe jig for tensile test of PE pipe

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 전류에 따른 소켓의 발열온도

소켓의 발열 실험에 대한 실험결과, 저항값 R인 68.5  $\Omega$ 인 소켓에 식 (1)에 따라 계산된 전압으로 조절하여 Table 1.3과 같은 조건의 전류를 가하여 탄소 섬유를 발열시켰을 때, 섬유 주변의 폴리에틸렌이 모두 녹았을 때까지의 시간과 그에 따른 내부의 발열온도를 Fig. 1.12에 나타내었다.

그래프와 같이 전류의 양이 증가할수록 소켓 내부에서 발열체 주변의 폴리에틸렌이 모두 녹는 시간이 점점 단축되었고, 짧은 시간 안에 높은 온도까지 도달하는 경향이 나타났다.

섬유가 녹기 시작하는 시점과 모두 녹았을 때까지의 시간차와 그 온도를 자세히 알아보기 위하여 관찰한 결과를 Table 1.5에 기록하였다.

전류의 양이 증가할수록 탄소섬유 주변의 폴리에틸렌이 녹기 시작한 후부터 모두 녹을 때까지의 시간차가 점점 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 발열체에 높은 전류가 흐르면서 저항에 의해 발열하는 양이 급격히 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 전류의 양이 높아질수록 녹기 시작할 때와 완료 후 소켓의 외부 온도가 점점 낮아지는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 내부에서 일어난 많은 양의 열이 외부로 미처 모두 확산되지 못한 채 내부의 폴리에틸렌이 녹았기 때문인 것으로 판단된다. 소켓의 내부 자체에서도 이러한 현상이 미세하게 발생한다.

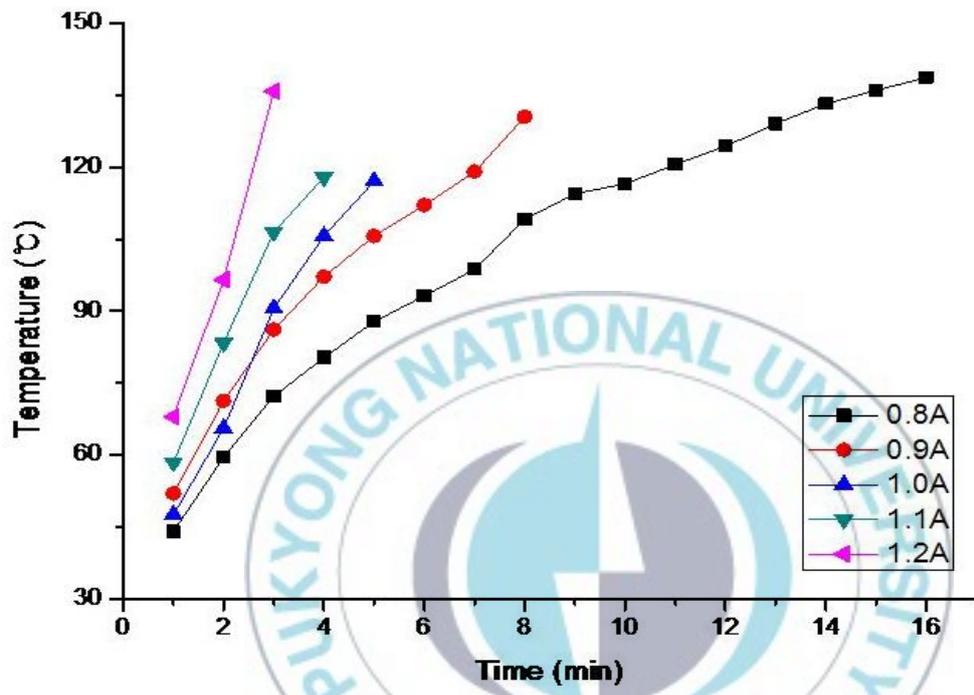


Fig. 1.12 Graphs of internal temperature and time of socket according to current

**Table 1.5 Test results of internal temperature change  
according to time and current**

Current		Time (min)	Position	Temperature (°C)
0.8A	Melting start	8	Outside	81.7
			Inside	109.1
	Melting finish	16	Outside	96.1
			Inside	138.7
0.9A	Melting start	5	Outside	71.6
			Inside	105.6
	Melting finish	8	Outside	82.7
			Inside	130.5
1.0A	Melting start	3:48	Outside	73.7
			Inside	103.6
	Melting finish	5	Outside	82.6
			Inside	117.1
1.1A	Melting start	2:22	Outside	58.1
			Inside	103.5
	Melting finish	4	Outside	76.9
			Inside	117.9
1.2A	Melting start	2:10	Outside	59.2
			Inside	103.1
	Melting finish	3	Outside	69.3
			Inside	135.8

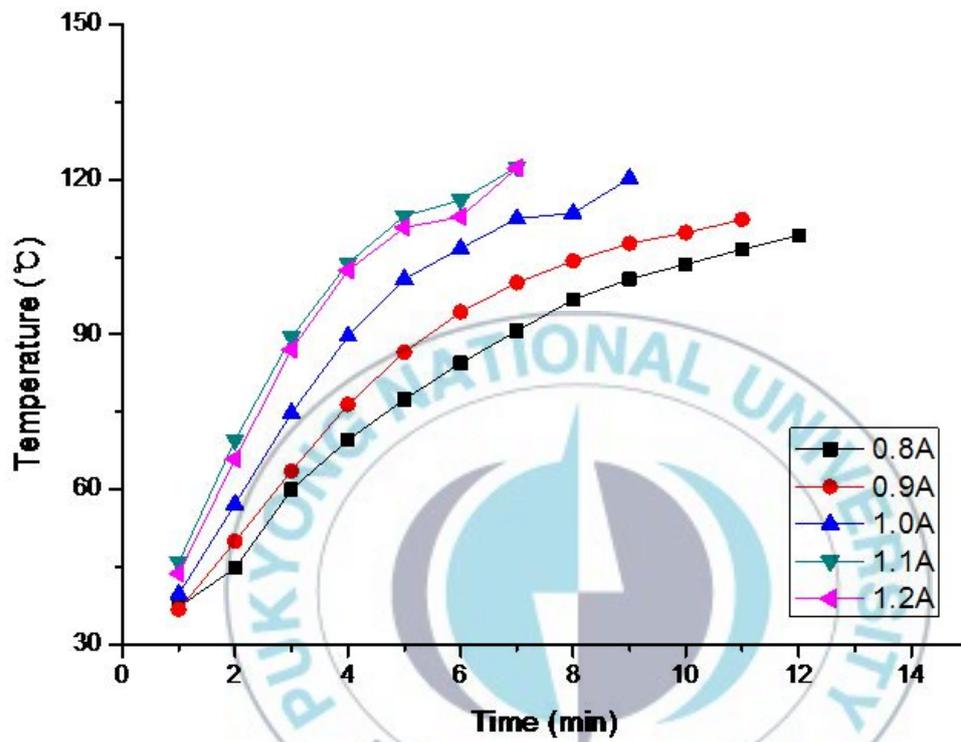
## 4.2. 전류에 따른 파이프의 용착온도

파이프에 전기용착을 실시하였을 때 발열실험 결과이다. 소켓의 내부에 2개의 파이프를 각각 삽입하여 Table 1.4와 같은 전압을 주었을 때, Fig. 1.13과 같은 그래프의 경향이 나타났다. 이것은 소켓의 발열온도 실험과 동일한 현상으로, 전류의 양이 높아질수록 용착되는 파이프의 내부 온도가 점점 높아지는 경향을 보였다.

각 조건에서 파이프 내부가 변형하는 시점과 팽창을 시작하는 시점의 내부 온도와 외부 온도 변화를 Table 1.6과 같이 기록하였다.

실험 결과로부터 소켓 내에 파이프를 삽입하여 발열 온도를 측정하였을 때, 소켓의 발열실험과 비교하여 파이프의 열전달에 따른 시간과 온도차가 있음을 확인하였다. 또한 전류의 양이 높아짐에 따라 용착 시간은 점점 줄어들고 온도는 파이프의 내부, 외부 모두 거의 증가하는 경향을 나타내었다.

실험에서 팽창이 시작되어 전류를 더 이상 공급하지 않았음에도 불구하고 이후에도 계속 내부의 온도는 증가하였는데 그 값을 다음 Table 1.7에 나타내었다. 이는 열전달의 시간이 충분하지 않고 많은 열이 공급되었기 때문에 전류 공급을 중단 하였음에도 계속 발열한 것으로 생각된다. 특히 1.1 A와 1.2 A의 전류가 통했을 때에는 파이프 내부뿐만 아니라 소켓의 바깥까지 열이 전달되어 소켓 외부가 팽창된 것을 관찰하였다. (Fig. 1.14) 이에 따라 파이프의 내, 외부가 팽창하지 않고 충분한 열전달을 할 수 있는 시간차를 가지면서도 전체 용착 공정이 길지 않도록 고려하기 위해서는 0.9 A와 1.0 A에서 용착하는 것이 가장 적절한 것으로 판단된다.



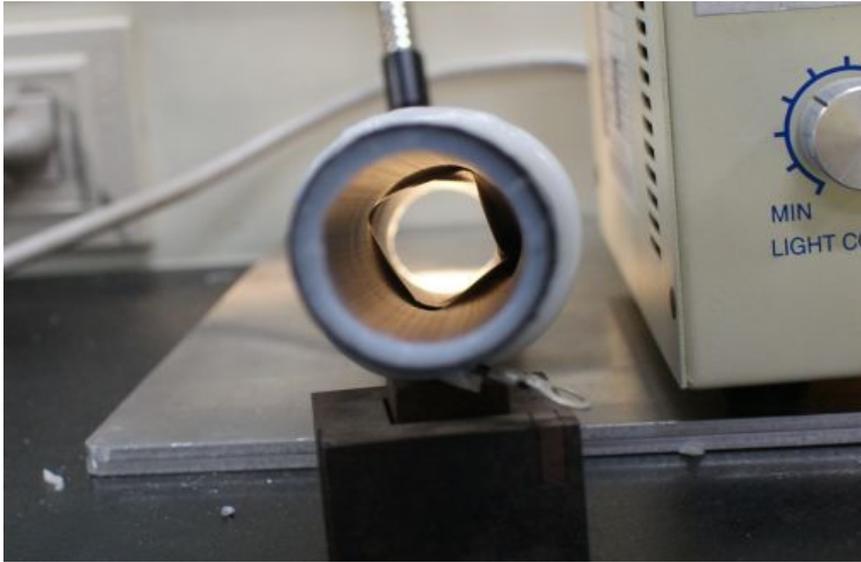
**Fig. 1.13** Graphs of internal temperature and time of pipe according to current for electro fusion

**Table 1.6 Test results of internal temperature change  
according to time and current**

Current	State	Time (min)	Position	Temp. (°C)
0.8 A	Transformation at inside	6	Outside	61.5
			Inside	84.4
	Expansion of inside	12:31	Outside	90
			Inside	112.5
0.9 A	Transformation at inside	5	Outside	76.6
			Inside	86.5
	Expansion of inside	9:31	Outside	90.2
			Inside	109.7
1.0 A	Transformation at inside	4	Outside	76.2
			Inside	89.6
	Expansion of inside	7:21	Outside	87.3
			Inside	113.5
1.1 A	Transformation at inside	3	Outside	71.8
			Inside	89.5
	Expansion of inside	5:39	Outside	87.2
			Inside	116.0
1.2 A	Transformation at inside	3	Outside	71.8
			Inside	87.0
	Expansion of inside	5:19	Outside	89.4
			Inside	112.8

**Table 1.7 Max internal temperature and time of pipe according to current**

Current (A)	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Maximum temperature (°C)	–	112.2	120.2	122.4	122.2
Time (sec)	–	679	578	510	525



**(a) Expansion of inner PE pipe**



**(b) Expansion of outer socket**

**Fig. 1.14 Swelled pipe by electro fusion**

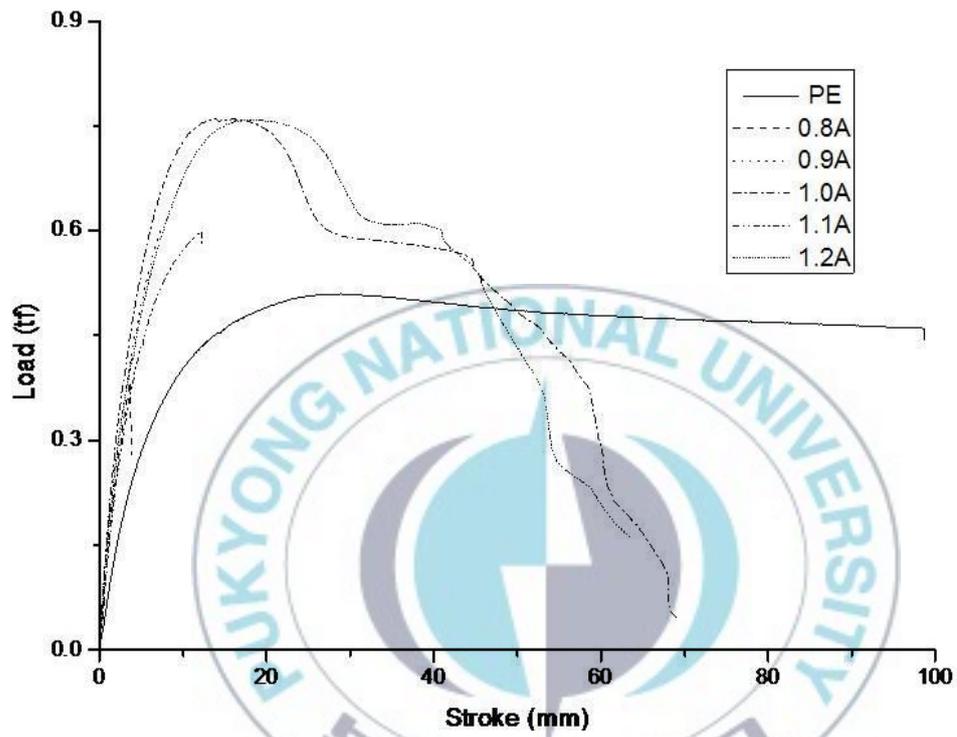
### 4.3. 용착된 파이프의 인장강도

소켓을 이용하여 용착시킨 파이프의 인장시험 결과를 다음 Fig. 1.15의 그래프로 나타내고, 그 값을 Table 1.8에 기록하였다.

인장시험 결과, 용착하지 않은 원재료인 PE 파이프의 인장강도보다 용착한 파이프의 인장강도가 대체적으로 높은 최대 인장강도 값을 가졌다. 0.8 A의 전류로 용착한 파이프는 본래의 PE 파이프보다 더 낮은 인장강도 값이 측정되었는데, 이것은 용착 시 전류의 값이 너무 낮아 용착부의 조직이 너무 조대해지고 결함으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 또한 0.8 A와 0.9 A, 1.1 A로 용착한 시험편의 파단 부분은 용착부 중앙으로, 파이프보다 용착부가 더 취약하다는 것을 보여준다.

한편, 1.0 A와 1.2 A의 전류를 공급한 시험편의 경우 용착 시간도 줄어들고 파단 부분 또한 용착부가 아닌 파이프 부분에서 파단하였다. 이것은 파이프 부분보다 용착부의 강도가 더 높다는 것을 가리키며, 용착이 잘 되었다고 판단된다. 그러나 1.2 A의 시험편은 앞서 서술한 바와 같이, 열이 너무 많이 공급되어 소켓의 외부까지 팽창하였다. 이것은 강도 측면이 아니라 하더라도 외부 결함을 야기할 수 있기 때문에 1.0 A의 조건이 가장 적절한 것으로 생각된다.

Fig. 1.16은 파단한 시험편의 형상이다.



**Fig. 1.15 Tensile load and stroke curves as a function of current**

**Table 1.8 Tensile strengths and fracture parts according to current after tensile test**

Specimen	Maximum load (kgf)	Maximum stress (kgf/mm <sup>2</sup> )	Fracture zone
PE	510.0	1.45	Pipe
0.8 A	385.2	1.10	Socket-pipe
0.9 A	607.2	1.73	Socket-pipe
1.0 A	760.0	2.16	Pipe
1.1 A	598.8	1.70	Socket-pipe
1.2 A	758.8	2.16	Pipe



**Fig. 1.16 Tensile fractured specimens after electro fusion**

#### 4.4. 미세조직 관찰

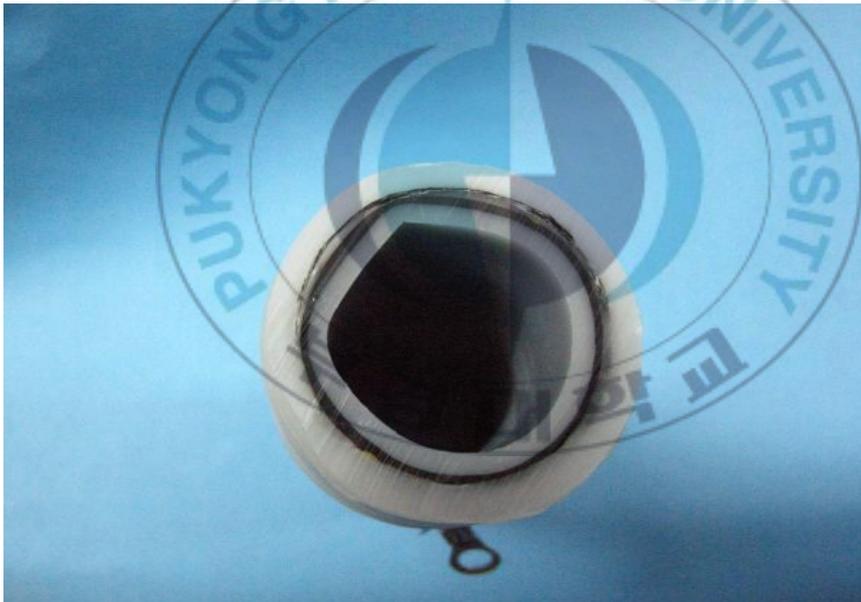
용착한 파이프의 접합상태를 관찰하기 위해 Fig. 1.17과 같이 횡단면과 종단면으로 각각 절단하여 거시적으로 관찰하였다. 탄소섬유의 발열에 의해 파이프의 PE와 소켓의 PE가 용융하여 용착된 것을 확인할 수 있다. 파이프 겉면의 검은 부분이 용융하여 모양이 편평하지 않은 것이 관찰된다.

파이프의 횡단면을 마이크로미터 얇기로 잘라 관찰한 것을 Fig. 1.18에 나타내었다. 사진은 발열하는 섬유 근처의 단면부로, 열이 확산되는 방향을 따라 결정이 형성되어지는 것을 확인할 수 있다. 열영향부의 결정 크기는 파이프 내부에 가까워질수록 조금 조대화된 것을 알 수 있는데, 이것은 파이프 내부에서 최종적으로 열이 방출되어 입자의 성장을 방해할 방해물이 없기 때문인 것으로 생각된다.

파이프의 종단면의 미소 관찰 사진이 Fig. 1.19에 나타나 있다. 종단면도 횡단면과 마찬가지로, 세로 방향으로 열의 확산이 진행됨에 따라 결정이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 소켓의 외부 단면의 결정 또한 파이프 내부의 조직과 마찬가지로 열이 방출되는 최외각부이기 때문에 조대화된 것을 확인할 수 있다.

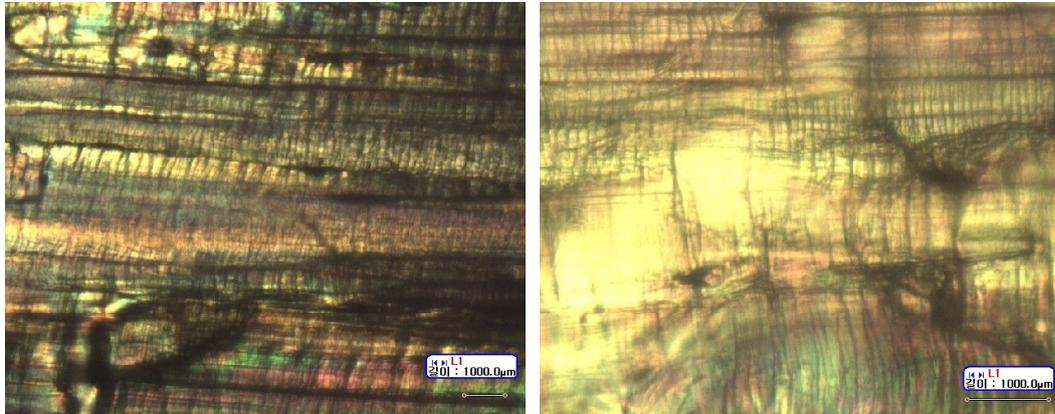


(a)



(b)

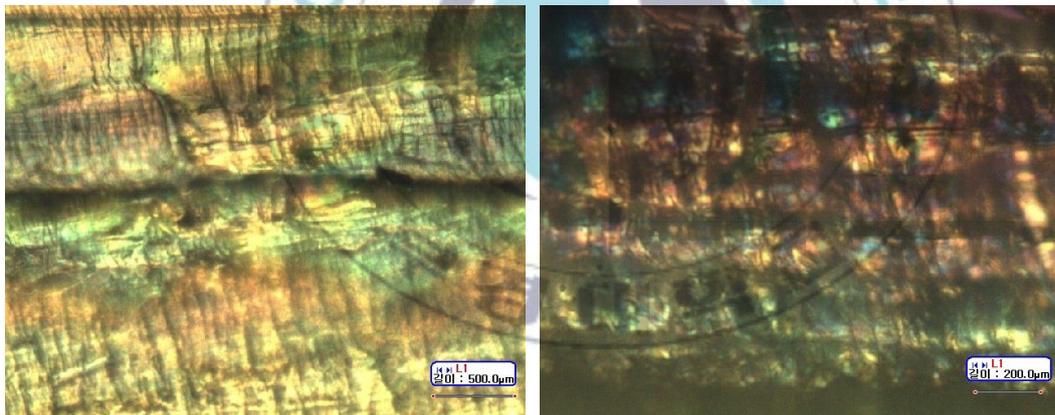
**Fig. 1.17 (a)Logitudinal section, (b)transverse section of pipe with electro fusion**



(a)

(b)

**Fig. 1.18 Micro structure of longitudinal section; (a) X50, (b) X100**



(a)

(b)

**Fig. 1.19 Micro structure of transverse section; (a) X200, (b) X400**

## 5. 결 론

본 논문에서는 기존의 구리 열선보다 저항이 큰 탄소 섬유를 발열체로 사용한 소켓의 개발에 중점을 두고 발열 실험을 하였으며, 기계적인 물성 평가를 위한 인장 실험을 통해 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 파이프의 용착에 있어, 기존의 구리 열선을 대체할 재료로써 탄소섬유를 이용한 용착실험을 하였을 때 용착 소요시간이 훨씬 줄어드는 것을 알 수 있었다.

(2) 전압을 조절하여 전류값을 각각 0.8 A, 0.9 A, 1.0 A, 1.1 A, 1.2 A로 정한 후, 소켓의 발열실험을 한 결과, 전류가 클수록 소켓 내부의 PE 가 녹는 시간이 짧아지고 용융 시작과 용융 완료의 시간차 역시 줄어들었다.

(3) 소켓의 발열실험을 바탕으로 소켓 내에 파이프를 넣고 용착 실험을 행하였을 때, 소켓 내부가 서서히 가열 팽창되어 파이프의 외부를 용융하는 시간이 짧을수록 좋지만, 너무 많은 양의 전류를 가할 경우 열전달이 용이하지 않아 크게 팽창하고 전류를 더 이상 공급하지 않아도 계속 발열하였으며 파이프 내부의 팽창뿐만 아니라 소켓 외부까지도 팽창하는 것을 관찰하였다. 또한 낮은 전류에서는 발열이 너무 서서히 일어나기 때문에 개발 목적에 맞지 않다는 것을 알 수 있었다.

(4) 인장 실험을 실시한 결과, 낮은 전류인 0.8 A를 가했을 때를 제외하고는 용착하지 않은 PE 파이프보다 더 높은 인장 강도가 나왔다. 1.0 A와 1.2 A의 전류에서 용착한 경우 최대 인장강도 값이 PE 파이프보다 약 49% 증가하였고, 파

이프 부분에서 연성 파단하였다. 결과적으로 1.0 A의 전류로 용착하였을 때 발열 후 파이프 상태와 인장강도가 가장 좋은 것으로 판단된다.

(5) 소켓의 모양이 파단 진전에 영향을 미친다고 판단되기 때문에 향후 소켓의 표면을 편평하게 제작하면 더 우수한 강도를 나타낼 것으로 예상된다.



## Chapter 2. Study on thermal properties of epoxy/TiO<sub>2</sub> nano composites

### Abstract

What makes change to curing mechanism was experimented when nano TiO<sub>2</sub> was dispersed into epoxy(Bisphenol A, YD-128) with different curing agents.

There are two different models in nano composites.

One is attractive model, which has chemical attraction between nano particles and matrix. This model decreases the mobility of composites because distance between each polymer become shorter. Properties of attractive model are high modulus and tensile strengths, high T<sub>g</sub> due to high cross-linked density.

The other model is repulsive model, which hasn't chemical attraction between nano particles and matrix. So its distance between each polymer is long, their mobility increases. That's why T<sub>g</sub> was reduced and also tensile strengths, modulus were decreased.

Nano TiO<sub>2</sub>(P90, AEROXIDE) was dispersed into epoxy, and was mixed with Jeffamine(D-180), at room temperature for its curing condition. The exothermic temperature and T<sub>g</sub> was reduced, and as increasing amounts of TiO<sub>2</sub>. Also, properties of tensile strengths and strains were increased as increasing amounts of TiO<sub>2</sub> until 3 wt.%. Because it was dispersion strengthening effect caused nano particles. However, there properties were decreased at 5 wt.% of TiO<sub>2</sub>, because TiO<sub>2</sub> was agglomerated in epoxy.

Same amounts of TiO<sub>2</sub> was dispersed into epoxy, and was mixed with

NMA and BDMA, hardener, at high temperature for its curing condition. The exothermic temperature and  $T_g$  rises as increasing amounts of  $TiO_2$ . Also, tensile strengths and strains were decreased as increasing amounts of  $TiO_2$ . But their values are higher than pure epoxy except 5wt.% of  $TiO_2$ . The results of curing epoxy using two different curing agents, epoxy/ $TiO_2$  nanocomposites using Jeffamine were estimated repulsive model. On the other hand, epoxy/ $TiO_2$  nanocomposites using NMA were considered for attractive model. The chemical interaction of nanocomposites will be researched continuously more detail.



# 1. 서 론

에폭시 수지는 가장 중요한 열경화성 고분자 중의 하나로 우수한 열 안정성, 내 부식성, 내화학적, 전기 절연성, 접착 특성 및 기계적 특성으로 인하여 코팅을 포함한 고성능 접착제, 전기 전자재료, 성형재료 그리고 복합재료용 매트릭스 수지 등 여러 기술 분야에서 널리 사용되어왔다.<sup>18)</sup>

최근의 나노기술은 물리학, 화학, 공학 및 의학 등 모든 학문 분야에서 초미의 관심사로써, 가까운 미래에 정보전자, 소재, 의약, 환경 및 에너지 등의 전용응용분야에서 기술적 진보의 방향을 획기적으로 바꿀 수 있는 돌파구로 인식되어지고 있다. 첨단소재로써의 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 1~100 nm 정도의 복합재료로 정의되는 나노복합재료는 용이한 프로세스, 넓은 응용 범위, 나노사이즈의 초미립자 분산 소재라는 특징을 갖기 때문에 고분자 나노복합재료가 과학, 기술계에 큰 주목을 받고 있는 상황이라 할 수 있다.

고분자 나노복합재료<sup>19~24)</sup>는 유기매트릭스인 고분자와 나노 크기(nanosize)의 무기 충전재료 이루어진 복합재료를 의미하며, 이에 사용되는 무기 충전재는 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 충전재인 무기물을 나노크기로 만들려면 굉장히 힘들고 만들더라도 많은 비용이 소요된다. 그래서 충전재를 먼저 자연물질에서 찾게 되었고, 이중 가장 경제적이고 나노 구조적인 특성을 잘 지닌 물질이 층상 실리케이트

에 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.

나노 크기의  $TiO_2$ 에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있는데,  $TiO_2$ 를 적당량 분산시키면 에폭시 수지의 기계적 물성, 열적 성질, 마찰저항을 우수하게 만들어 주며 이를 이용한 복합재료는 주로 투명디스플레이, 능동형 유기발광다이오드, 박막트랜지스터, 태양전지필름으로 사용된다.

본 연구는  $TiO_2$  Nano Particles/Epoxy Resin Composites에 관한 보다 심층적인 연구로서 에폭시 수지의 경화 거동에 있어 경화제의 종류에 따른 나노복합재료의 발열 형태를 비교 분석하고, 열적 성질에 대해 살펴봄으로써 나노입자가 에폭시 수지에 미치는 영향을 살펴볼 것이다. 그리고 독본 형태로 나노복합재료를 제작하여 기계적 물성을 측정하여 열적 성질의 변화에 대한 이유를 설명할 것이다. 독본 형태의 시험편 제작은 시험편의 소형화를 피하고, 비용의 절약과 치수효과에 의한 신뢰도를 향상시킬 수 있다.



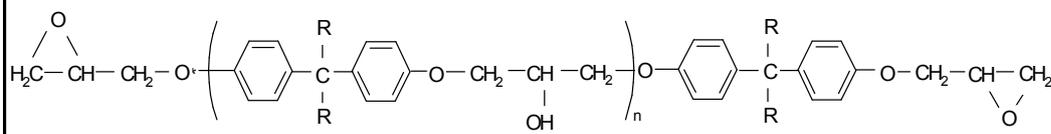
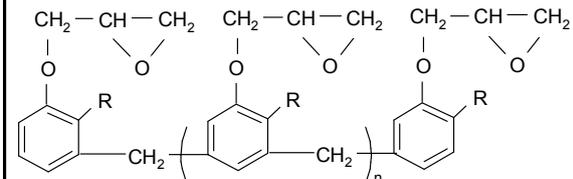
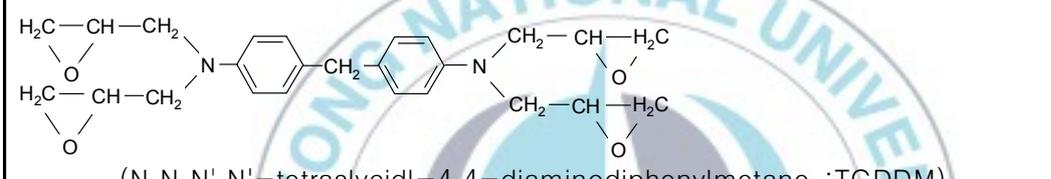
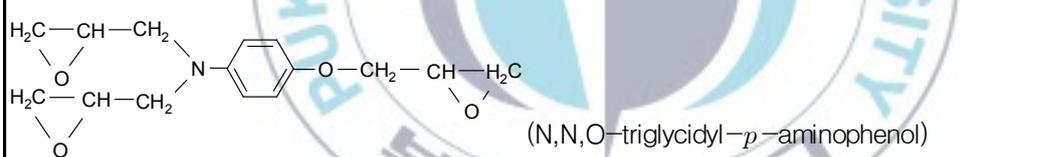
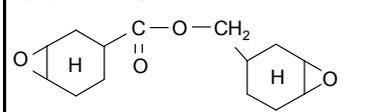
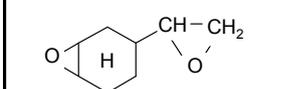
## 2. 이론적 배경

### 2.1. 에폭시 수지

에폭시 수지<sup>12)</sup>라는 것은 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 올리고머상의 화합물을 말한다. 이 에폭시 화합물(수지)은 에폭시기를 개환 중합용(開環 重合用)촉매 또는 경화제를 배합해서 열경화성 수지로 만들어 사용한다. 경화제는 에폭시기에 개환부가(開環附加) 반응하는 1급, 2급 아민류 및 산무수물 등이 사용된다. 에폭시 수지, 촉매, 경화제의 조합에 의해 경화온도나 경화물의 물성을 용이하게 넓은 범위로의 조절이 가능하다.

대표적인 에폭시 수지로서는 Table 2.1에 나타낸 바와 같은 비스페놀형 (a), 노볼락형 (b), 방향족 아민형 (c), 지환형 (d) 등이 있다. 비스페놀 A형 에폭시 수지는 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 넓게 사용되고 있다. 반복 단위 수  $n=0$ 의 수지는 상온에서 액상이지만,  $n=2$  정도 이상에는 고상 형태로 된다.  $n$ 값이 크게 됨에 따라 단위 에폭시기 당의 분자량(에폭시 당량)이 크게 되며, 에폭시기의 반응에 의해 달성 가능한 최대 가교밀도가 낮게 된다. 이 때문에 에폭시 당량이 큰 수지에서 얻어지는 경화물은 높은 인성을 나타내지만, 내열성은 저하하는 경향이 있다. 노볼락형의 에폭시 수지는 2개 이상의 에폭시기를 갖고 분자량이 크게 됨에 따라 액상에서 고상으로 된다. 그러나 분자량에 의해서 경화 후의 수지의 내열성은 거의 변화하지 않는다. 방향족 아민의 에폭시 수지는 3~4개의 에폭시기를 갖는다. 질소원소를 포함하고 있기 때문에 노볼락형에 비교해서 흡습성이 높다. 비교적 점도가 낮은 액상이고, 또한 다관능이기 때문에 가교밀도가 높은 경화수지가 얻어진다. 이 때문에 내열성을 필요로 하는 용도의 수지로서 잘 사용된다.

**Table 2.1 Typical epoxy resins<sup>12)</sup>**

<p>(a) Bisphenol형</p>  <p style="text-align: right;">R=H(bisphenol F) CH<sub>3</sub>(bisphenol A)</p>
<p>(b) Novolac형</p>  <p style="text-align: right;">R=H (phenol novolac) CH<sub>3</sub>(cresom novolac))</p>
<p>(c) 방향족 amine형</p>  <p style="text-align: center;">(N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane :TGDDM)</p>  <p style="text-align: center;">(N,N,O-triglycidyl-<i>p</i>-aminophenol)</p>
<p>(d) 지환형</p>  <p>(3,4 -epoxy cyclohexyl methyl - 3,4 - epoxy cyclohexane carboxylate)</p>  <p>(4 -vinyl-1-cyclohexenediepoxy)</p>

## 2.2. 경화제와 촉매

에폭시 수지를 불용, 불용의 3차원 가교구조로 경화시키기 위해서는 경화제가 필요하다.<sup>25, 26)</sup> 아민계의 경화제에는 지방족계와 방향족계의 것이 있다. 지방족계의 경화제는 방향족계의 것에 비해서 아민의 염기성이 높다. 이 때문에 경화반응 속도가 빠르고 실온 경화용으로 잘 사용된다. 그러나 공기 중에서 탄산가스를 흡수하기 쉽고, 또한 독성이 높은 점 등의 취급상 난점이 있다. 이들 난점을 피하기 위해 아민계 경화제를 산과 화합물로 해서 사용할 때도 있다. 방향족계 경화제는 고온 경화용으로 사용되며, 그래서 지방족계보다 내열성이 높은 에폭시 수지를 형성시켜 준다. 고상이 많기 때문에 혼합작업이 어렵고 혼합할 때에 에폭시 수지에 균일하게 분산하도록 유의하지 않으면 안 된다. 수지혼합의 작업성을 향상시키기 위해서 두 종류의 아민을 사용하고 용점이 낮은 공용 조성물로 해서 사용하기도 한다. 방향족계 경화제에는 아민의 부대전자(不對電子)가 방향 환과 함께 작용하기 때문에 염기성이 저하된다. 유황원자(s)를 포함한 DDS (diamino diphenyl sulfone)는 이런 종류의 대표적인 경화제이다. DDS를 경화제로서 사용한 에폭시 수지는 경화에 비교적 고온·장시간을 필요로 하지만, 저장 안정성은 비교적 높다. 산무수물계 경화제는 촉매가 존재하지 않는 경우에는 아민계 경화제보다도 비교적 반응이 늦고 경화에 고온·장시간을 요한다. 그러나 발열반응을 억압하면서 경화를 행하는 것이 가능하고, 경화물의 기계적 성질이 우수하기 때문에 filament winding용 수지의 경화제로서 잘 사용된다. 촉매로서는 Lewis 산형과 Lewis 염기형의 화합물이 대표적이다. 이들 중에서도 Lewis 산형의 3불화 붕소 monoethylamine은 잠재성을 갖춘 단독 중합촉매로서 잘 사용되는 촉매의 하나이다. Lewis 염기형의 화합물에는 3급 아민이나 imidazole 화합물이 단독 중합용 촉매 또는 산무수물의 경화 촉진용 촉매로서 사용된다.

### 2.3. TiO<sub>2</sub> 나노입자

티타늄은 지각에서 9번째로 많은 원소로서 TiO<sub>2</sub>와 같은 산화물 형태로 발견된다. TiO<sub>2</sub><sup>18, 27~37)</sup>는 백색도/착색력이 우수한 재료로 예전부터 많은 용도에 사용되어 왔으며, 사용 용도에 따라 다르지만 대략 순도는 약 98% 이상, 입자크기는 0.25~0.35 μm 정도의 분말이 사용되었다. TiO<sub>2</sub>는 환경오염물질의 분해·제거에 가장 유망한 물질이며, 무독성 물질로 폐기과정에서 발생하는 공해에 대한 문제가 없다. 또한 자원이 풍부하고 제품가격 면에서도 경쟁력이 있어 실용성 면에서 많은 장점을 가지고 있다. TiO<sub>2</sub>는 다양한 티탄-산소비를 가지고 있어 종류도 다양하지만, 실용적으로 가장 중요한 것은 산화티탄(IV)[TiO<sub>2</sub>]이다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>에 한정하여, 이것을 산화티탄이라고 부르고 있다. TiO<sub>2</sub>는 온도와 압력에 따라 3가지 결정상이 존재하는데 anatase, rutile, brookite이며 사방정계 구조를 가지는 brookite상은 고압의 특수한 경우만 생성되므로 자연계에 일반적으로 존재하는 상은 anatase상과 rutile상이다. 둘 다 광촉매 기능이 있으나 anatase상이 더 분해효율이 우수하다고 알려져 있다.

Anatase와 rutile의 구조는 티타늄이온(Ti<sup>4+</sup>) 주위에 6개의 산소이온(O<sup>2-</sup>)이 둘러싸고 있는 TiO<sub>6</sub> 팔면체의 체인은 동일하지만 서로 다른 구조를 가지고 있다. Rutile형은 산소이온 팔면체가 비규칙적이며 미세하게 뒤틀린 사방정계이지만, anatase형은 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진 구조이다. 또한 티탄-티탄간의 거리는 anatase가 rutile보다 짧으며, rutile 구조에서는 결정단위가 모서리(선접촉)끼리 연결되어 있는 반면 anatase 구조는 결정단위가 꼭지점(점접촉)으로 연결된 형태이다. 이러한 구조에서 rutile이 anatase에 비하여 결정구조가 안정되어 있어 경도, 비중 등이 높고 광학적 특성이 차이가 나며 빛의 굴절 정도가 차이가 나서 눈으로 볼 때 색의 차이가 발생한다.

## 2.4. Nanocomposites의 Model

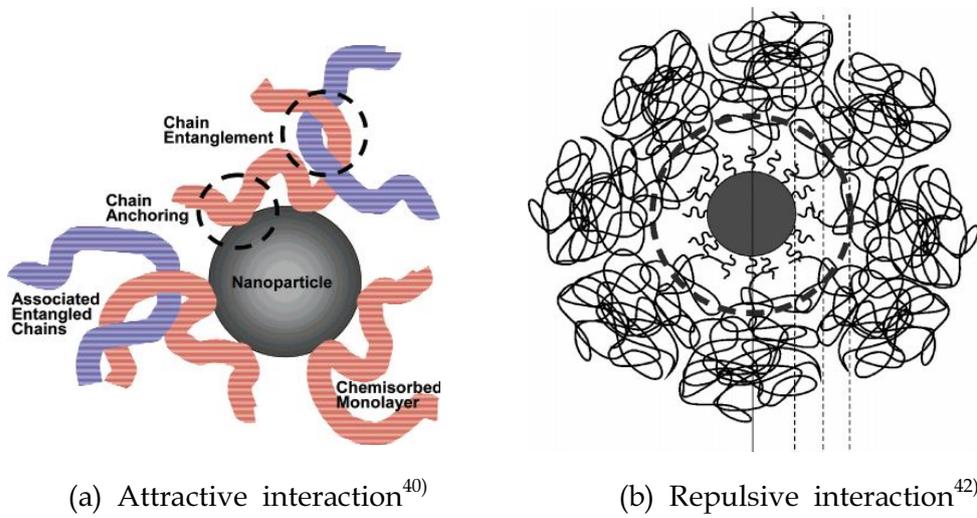
Nano크기의 입자는 polymer 내에서 가교 밀도를 높여주거나 낮게 하여 그 열적, 기계적 성질에 영향을 미친다.<sup>38~42)</sup> 나노 입자와 polymer 표면의 화학적 작용에 따라 그 성질이 달라지는데, 다음 2가지 모델로 나눌 수 있다.

### ① Attractive interaction<sup>40)</sup>

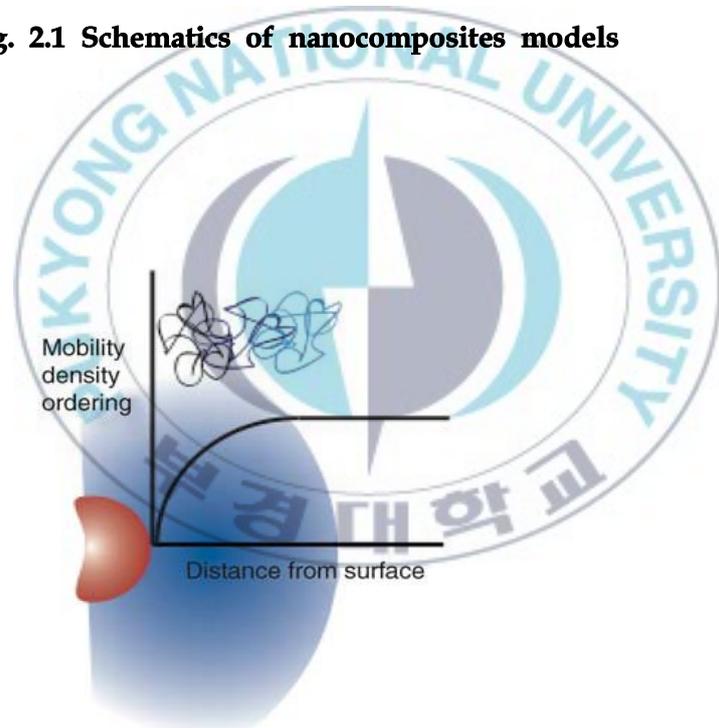
첨가된 nano particle과 polymer 사이가 attractive할 경우, Fig. 2.1 (a)와 같은 구조를 가진다. 일반적인 attractive interaction의 특성은 입자와 polymer의 결합력이 높아지면서 cross-linked density가 상승하는 것이라고 할 수 있다. 입자와 polymer의 거리가 점점 좁아지면서 Fig. 2.2와 같이 그 이동성이 감소<sup>25)</sup>하며, 가교 밀도가 높아짐에 따라 유리전이 온도(Tg)가 증가하는 현상이 나타난다. 높은 경화도 보이며 인장강도, modulus 등의 기계적 물성 또한 증가한다.

### ② Repulsive interaction<sup>42)</sup>

Nano particle과 polymer 사이가 repulsive할 경우에는 Fig. 2.1 (b)와 같은 반응이 일어난다. 이 경우, 입자가 polymer 사이의 cross-link를 방해하는 역할을 하며 가교 밀도가 낮아진다. 또한 Fig. 2.2에서처럼 입자 표면과 polymer의 거리가 멀어지면서 이동성이 증가하는 경향을 띤다. 이에 따라 유리전이 온도가 낮아지는 결과가 나타난다.



**Fig. 2.1 Schematics of nanocomposites models**



**Fig. 2.2 Schematic of the molecular mobility as a function of distance from the particle surface<sup>41)</sup>**

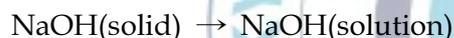
## 2.5. 열분석법

열분석법은 ICTAC(international confederation for thermal analysis and calorimetry)에 의하면 일정압력 하에서 온도를 일정비율로 승·하강 시킬 때 시료의 물리적 화학적 변화를 시간 또는 온도의 함수로써 측정하는 방법을 말한다. 온도에 따른 시료의 변화는 열의 흡수와 방출을 통해 발생하는데 이 열의 변화를 측정하는 것을 calorimeter라 한다. 이 단열체계(adiabatic system)에서는 열에너지 보존의 법칙에 의해 새로 생성되거나 없어지지 않으므로 반응에 의해 흡수된 열은 calorimeter가 잃은 열과 같고 방출된 열은 calorimeter가 얻은 열과 같다. 또 열의 흐름은 enthalpy( $\Delta H$ , cal/mol, kcal/mol)와 같다 즉, 열분석법은 다음과 같이 반응 시 발생하는 에너지 변화와 관련이 있다.<sup>12)</sup>

### 1) 생성열



### 2) 물질의 상태변화



### 3) 연소열



### 4) 중화열 : 산과 염기의 반응



### 5) Specific Heat (cal/g/°C)

흡수열 또는 방출열 = 물질의 질량  $\times$  specific heat  $\times$   $\Delta T$  (Dulong and Perit law)

: specific heat로 대략적 원자량 측정 가능

대표적인 열 분석법에는 TGA, DTA, DSC, TMA, DMA 등이 있으나 아래에서는 이번 연구에 사용된 DSC에 대해서 기술하고자 한다.

### 2.5.1 열경화 반응

열경화성 수지 성형재료를 가열하여 화학반응(축합중합 또는 부가중합)을 진행하면, 반응물은 가교구조를 갖는 중합체를 형성한다. 이것을 경화(curing)라고 한다. 경화의 과정에서 수지는 유동성이 있는 액체에서 고체로 변화하고, 이 변화의 과정에서 수지는 겔화(gelation)와 유리화(vitrification)라는 두 가지의 특징적인 현상을 나타낸다. 통상 겔화는 유리화보다도 먼저 일어난다.

승온 또는 등온과정에서 수지가 겔화에 가까워지면, 수지의 수평균 분자량은 작지만 중량 평균 분자량은 상당히 크게 되고, 점성이 현저히 증대한다. 겔화상태의 수지는 가용·용융성의 졸 성분과 불용·불용의 겔 성분(가교 폴리머)으로부터 형성된다. 이 상태에서는 화합물이 전부 하나의 망상구조로 되어 있는 것만은 아니지만, 망상구조는 중합체 전체로 넓게 퍼져 있다고 생각할 수 있는 것으로 겔화는 “무한망목(無限網目)”의 생성으로서 이해되고 있다. 경화반응이 진행함에 따라 수지의 가교밀도가 증가하고 경화수지의 역학적 성질은 향상된다. 복합재료의 매트릭스로서는 경화반응의 진행 정도, 결국 경화도는 일반적으로 높은 것이 요구된다.

불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지 등의 경화반응은 다량의 발열을 동반한다. 일반적으로 경화반응은 발열을 동반하지만 수지의 열전도성은 일반적으로 낮다. 그렇기 때문에 발열속도와 열 이동의 균형에 따라서는 성형재료의 중심부의 온도가 표면보다도 높게 되는 경우가 있다. 온도가 급속히 상승하면 반응은 점점 촉진되어 발열하고, 반응은 급속하게 일어난다. 이러한 상태로 되면, 중심부는 열분해 영역에 달하고 그 결과, 복합재료로서 성능이 떨어진다.

본 연구에서는 나노 입자를 첨가한 수지<sup>43~48)</sup>를 사용하여 등온 분위기의 경화반응에서 발생하는 발열의 온도와 그 시간을 직접적으로 측정하여, 그 경화거동을 파악하도록 하였다.

## 2.5.2 DSC(Differential Scanning Calorimetry)

DSC<sup>49-51)</sup>는 가열, 냉각 또는 일정한 온도를 유지하는 동안 시료가 흡수 또는 방출하는 에너지를 측정하는 방법으로 이때 시료의 온도를 정확히 조절하면서 동시에 조절된 온도를 정확히 측정한다.

DSC에서는 시료와 기준물질을 각각의 가열로에 넣고, 일정한 속도로 온도를 올렸을 때 시료가 흡열을 하면 그와 같은 양의 전기에너지를 시료의 가열로에 공급하며 발열을 하면 발열에 해당되는 만큼의 에너지가 냉매에 흡수되어 두 개의 가열로 안의 시료접시의 온도를 항상 같게 한다. 이때 기록계에는 단위 시간당 열의 흐름이 온도 또는 시간의 함수로 기록된다. 여기서 열이란 시료에 들어가는 열에서 기준물질에 들어가는 열량을 뺀 것이고 온도는 시료접시와 기준물질 접시 온도의 평균값이다.

DSC에서는 시료와 기준물질의 가열로에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 데이터로 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있다. 또한 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 시료를 정성적으로 확인할 수 있고, 피크의 면적은 시료가 변성할 때의 엔탈피 변화에 관계되므로 시료 중에 반응을 일으키는 물질이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있다.

고분자 물질은 주위온도에 따라 결정화, 용융 및 유리 전이점을 나타내며 분해를 하게 된다. 따라서 온도변화에 따르는 열에너지 변화를 측정할 수 있는 DSC는 고분자 물질 연구에 많이 이용되고 있다. 특히 고분자 물질은 다른 물질에 비해 대체로 낮은 온도와 좁은 온도범위 내에서 물리적 변성이 일어난다. DSC는 온도변화에 대한 물질의 상태를 매우 빠르게, 또 높은 정밀도를 가지고 해석할 수 있으므로 물질의 물성연구에 제일 먼저 사용되는 것이기도 하다.

### 3. 재료 및 실험방법

#### 3.1. 재료

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 주재가 Fig. 2.3과 같은 Diglycidyl ether of Bisphenol-A(DGEBA) [YD-128, 국도화학(주)]를 사용하였고, 경화제는 Jeffamine[D-230, 국도화학(주)]와 Nadic Methyl Anhydride(NMA) [KBH-1085, 국도화학(주)]를 사용하였다. 경화 촉진제로는 Benzyl Dimethyl Amine (BDMA) [KBH-1086, 국도화학(주)]를 사용하였다.

경화제와 경화촉진제가 각각 Fig. 2.4와 Fig. 2.5에 나타나있다.

상온 경화제인 Jeffamine polytheramines는 Huntsman제품의 확산계의 한 종류이고 polyether 중추의 끝에 붙은 1차 아미노군들을 포함한다. Polyether 중추는 보통PO(propylene oxide), EO(ethylene oxide)또는 PO와EO가 혼합된 것을 기본으로 하기 때문에 polyetheramines라고 불리기도 한다. 역사적으로 Jeffamine polytheramine계는 모노아민, 다이아민 그리고 트리아민을 기본으로 하는 코어구조로 이루어져 있다. 최근 제 2류의 첨가, 구속, 변환율과 polytetramethylene 글리콜의 polyetheramines는 이 유일한 제품군의 실용성을 증가시켜 왔다. Jeffamine polytheramines는 특정 아미노 반응을 하고, 보통 증가된 연성, 강도, 낮은 점도, 옅은 색도를 제공하며, 광범위한 분자량, 아민과 상관관계, 반복되는 Unit형태와 배열은 새로운 복합물 또는 혼합물의 디자인에서 유연성을 제공한다. 이번 실험에 사용한 상온경화제인 Jeffamine의 종류 중 D-230과 같이 D시리즈 제품들은 아민기 반응이 끝난 대표적인 구조의 PPG (predominately polypropylene glycol)들이다.

고온 경화제인 NMA는 산무수물계로, 범용 및 고강도용으로 많이 쓰이는 amine계 경화제보다 인체에 대한 독성이 적고 가사시간(pot life)이 길어 작업

성이 우수하고, 또한 흡수 저항성이 매우 우수한 특성을 가지고 있다.

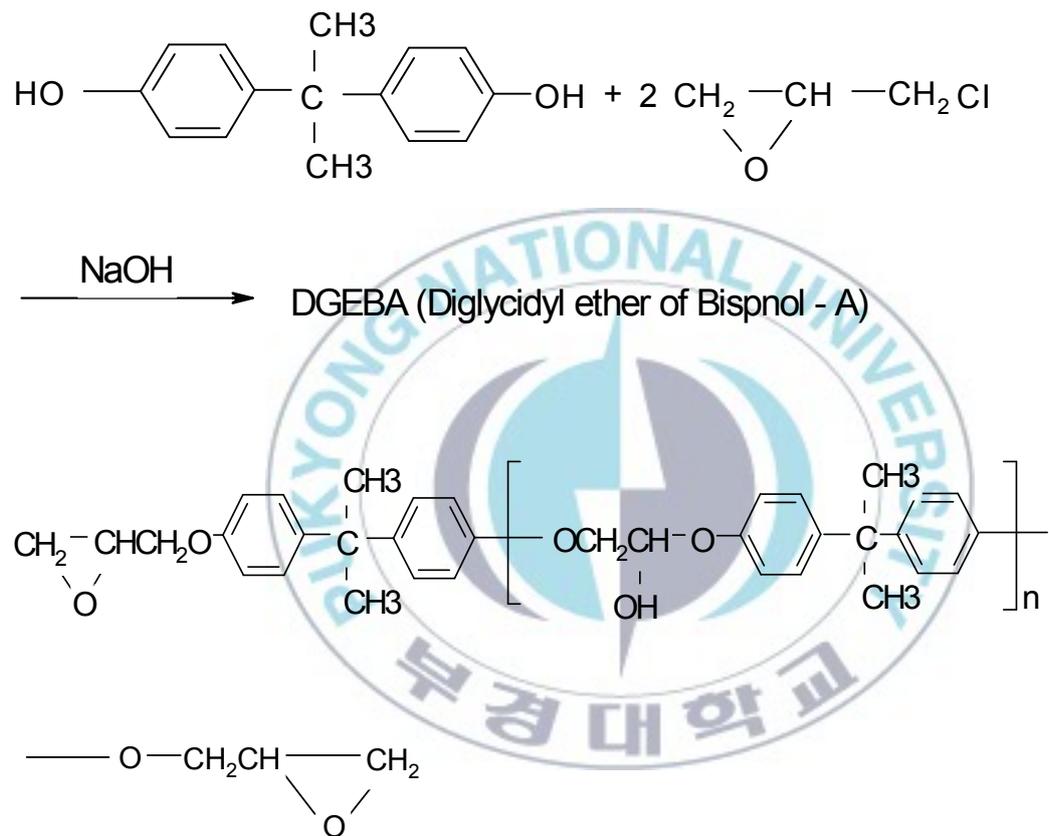
Nano particle은 AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P90[NIPPON AEROSIL CO.LTD]를 사용하였으며 계면 활성제로는 BYK-D180 을 사용하였다.

이때, TiO<sub>2</sub>의 함량은 각각 0, 1, 3, 5 wt.%로 하여 독본(dog-bone)형태<sup>52)</sup>로 제작하였다.

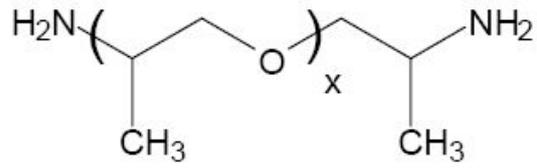


## Resin

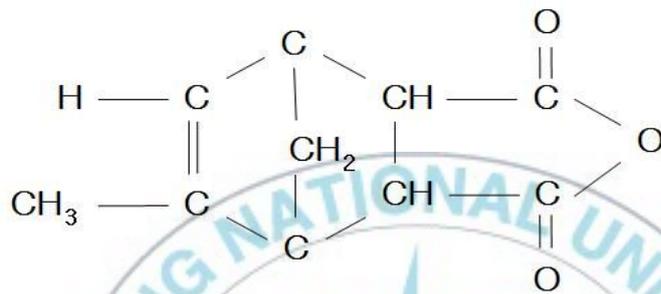
BPA(bisphenol-A) + ECH(Epichlorohydrine)



**Fig. 2.3 Chemical formula of epoxy resin**

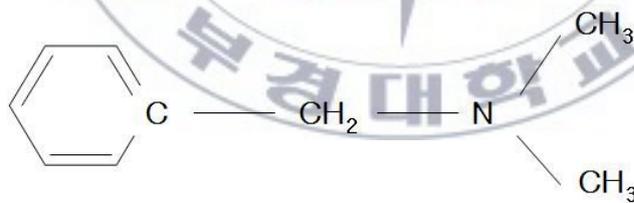


**Jeffamine D-230(X=~2.5, Mw=230)**



**NMA(Nadic Methyl Anhydride)**

**Fig. 2.4 Chemical formulas of curing agents**



**BDMA(Benzyl Dimethyl Amine)**

**Fig. 2.5 Chemical formula of catalyst**

### 3.2. 시험편 제작

에폭시 수지 시험편과 Epoxy/TiO<sub>2</sub> 나노 복합재료(1, 3, 5 wt.%) 시험편을 만들기 위해 50 °C 온도에 맞춰진 핫플레이트 위에 에폭시 수지 주재인 YD-128 과 TiO<sub>2</sub>를 Table 2.2와 같이 각각의 무게 비율로 넣은 것을 교반기로 1시간 교반을 시킨다. 이때 계면활성제는(BYK D-180)은 TiO<sub>2</sub>입자와 2:1의 비율로 넣어준다. 경화제에 따라 에폭시의 무게 차이가 나는 이유는 발열량 측정 비교를 위해 전체 무게를 거의 동일하게 하기 위해서이다. 교반이 끝난 후에 50 °C 분위기의 진공 탈포기에 3시간 탈포를 시켜 충분히 기포를 제거해 주어야 한다. 탈포가 종료되면 상온경화제인 Jeffamine D-230을 넣고, 고온경화제일 경우 NMA와 경화촉진제 BDMA을 넣고 주재, 경화제, TiO<sub>2</sub>가 골고루 혼합되도록 5~7분간 잘 저어준다. 그리고 진공 탈포기로 30분간 탈포하여 기포를 제거한 직후 경화열을 측정한다.

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 °C 3시간 경화시킨다.

후 경화 까지 완료된 시험편은 열분석의 조건에 맞춰 DSC를 측정하고 인장 실험을 행한다.

**Table 2.2 Components of TiO<sub>2</sub>/Epoxy resin nanocomposites**

TiO <sub>2</sub> wt. %	Curing agent(g)		YD-128 (g)	Hardener BDMA(g)	TiO <sub>2</sub> (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

### 3.3. 열분석

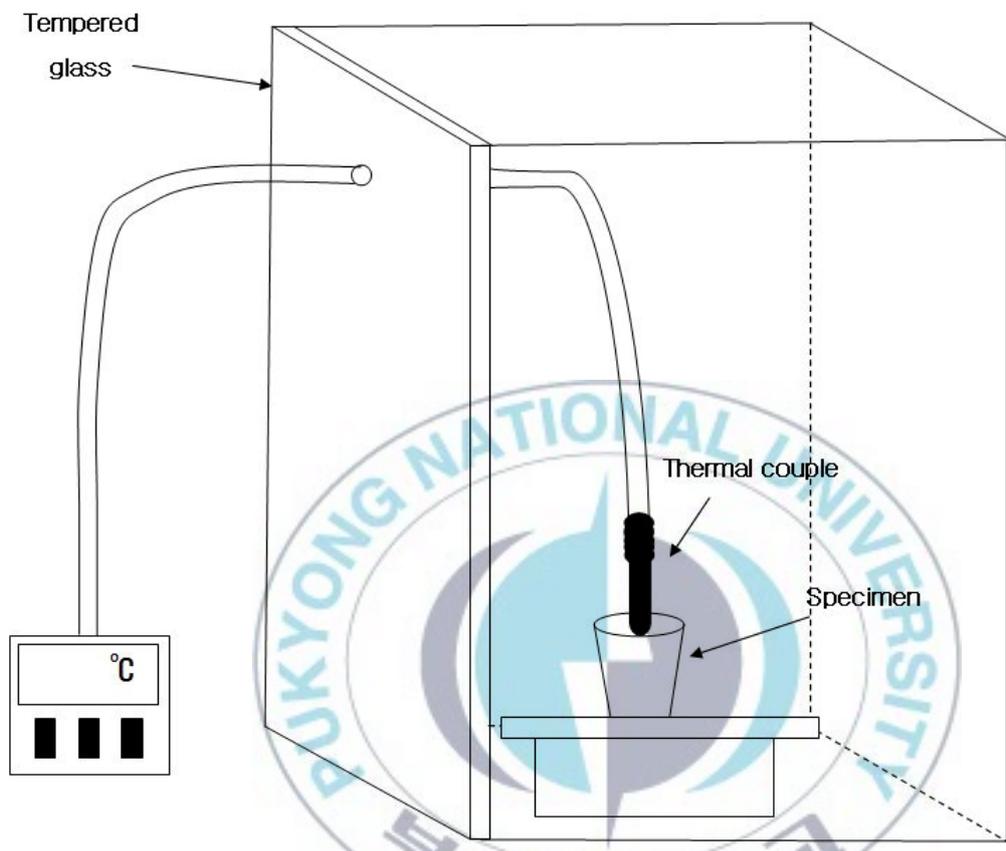
#### 3.3.1 발열 반응

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

Fig. 2.6과 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,  $TiO_2$ 를 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.% 첨가한다. 때에 따라 분산제와 경화촉진제 또한 넣는다. 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 측정한다. 측정된 온도는 바깥으로 연결된 컨트롤러로 확인 할 수 있다.

#### 3.3.2 DSC

시험편의 경화의 정도와 그  $T_g$ 를 측정하기 위하여 DSC[DSC-60, SHIMADZU. Co]를 사용하였으며, 질소분위기 하에서 상온~200 °C까지 승온 속도 3 °C/min으로 측정하였다. 모든 시험편의 무게는 그 오차를 줄이도록 하기 위하여 약 0.3 mg 정도로 거의 일정하게 하였다.



**Fig. 2.6 Schematic of measuring equipment to temperature of exothermic reaction**

### 3.4. 인장시험

각각 다른 경화제의 nano TiO<sub>2</sub> 첨가를 달리 하였을 때, 열적 특성에 따라 기계적 물성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 인장시험을 행하였다.

소형인장 시험기[MICRO 350, LOAD CELL 500kg, TESTOMETRIC]을 사용하였고, cross head speed는 1 mm/min으로 하였다.

이 때 시험편의 형상은 Fig. 2.7과 같이 독본(dog-bone)형태로 제작하였다.



**Fig. 2.7 Shape of dog-bone; TiO<sub>2</sub>/Epoxy nanocomposites cured Jeffamine(Left) and NMA(Right)**

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 경화열 측정

#### 4.1.1 Jeffamine으로 경화한 TiO<sub>2</sub>/Epoxy nanocomposites

상온 경화제인 Jeffamine을 넣었을 때의 nanocomposite의 발열 거동에 있어, Fig. 2.8과 같이 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 3 wt.%까지는 최대 발열 온도가 점차 감소하는 경향을 보인다. 그러나 nano particle의 양이 더 많이 증가하여 5 wt.%가 되었을 때에는 최대 발열 온도가 다시 약간 증가한 것을 알 수 있다.

Table 2.3에 각 조건에서의 최대 발열 온도와 그 때의 시간을 수치적으로 기록하였다.

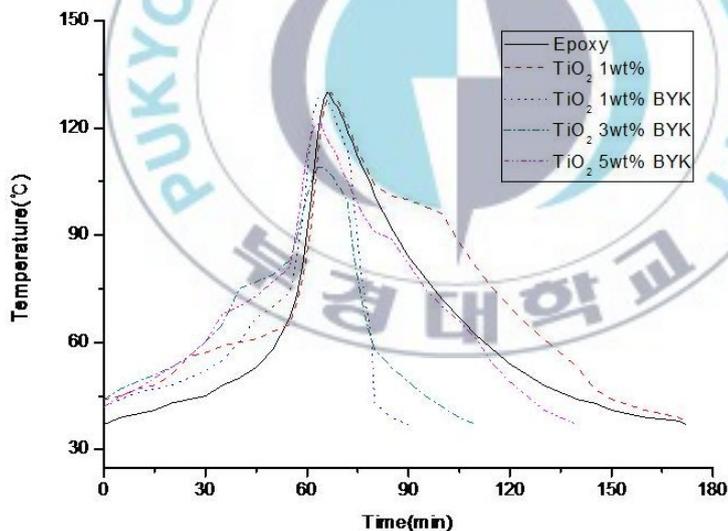


Fig. 2.8 Graphs to exothermic temperature for curing process using Jeffamine agent

**Table 23 Max temperature and time according to component of specimen**

Specimen	Max Temperature(°C)	Time(min)
Epoxy	130	66
TiO <sub>2</sub> 1 wt.%	130	43
TiO <sub>2</sub> 1 wt.% BYK	129	55~56
TiO <sub>2</sub> 3 wt.% BYK	109	51~53
TiO <sub>2</sub> 5 wt.% BYK	121	47~48

#### 4.1.2 NMA로 경화한 TiO<sub>2</sub>/Epoxy nanocomposites

경화제 NMA와 경화촉진제 BDMA를 사용하였을 때의 경화 거동을 Fig. 2.9에 나타내었다. 그래프와 같이, 경화제로 NMA를 사용하였을 때에는 Jeffamine과는 정 반대로, TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 최대로 발열한 온도가 점차 증가하였다.

Table 2.4에 각 조건에서의 최대 발열 온도와 그 때의 시간을 수치적으로 기록하였다.

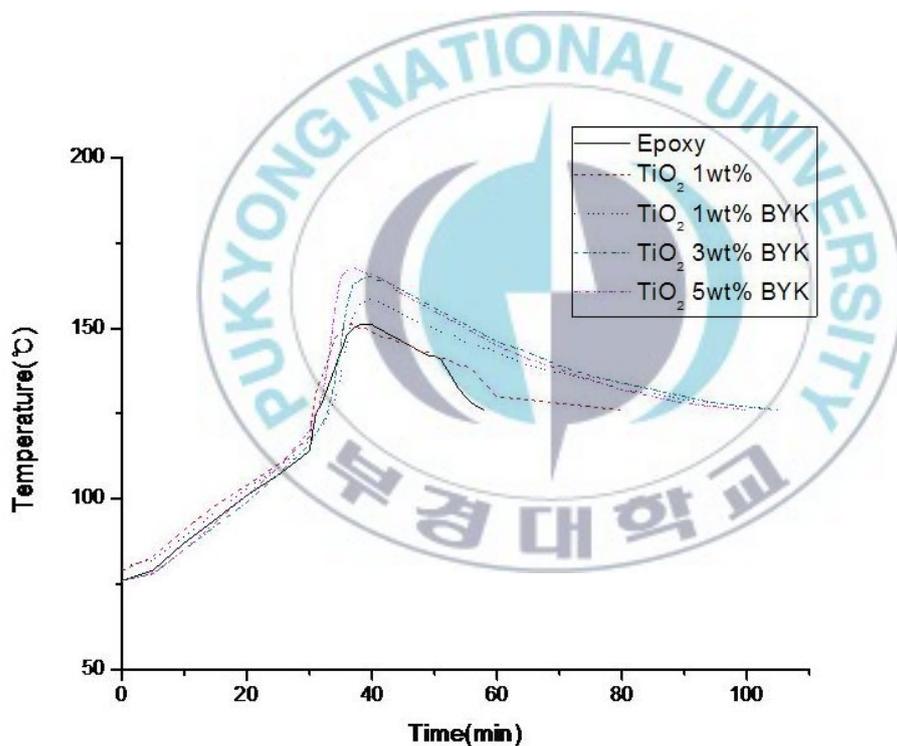
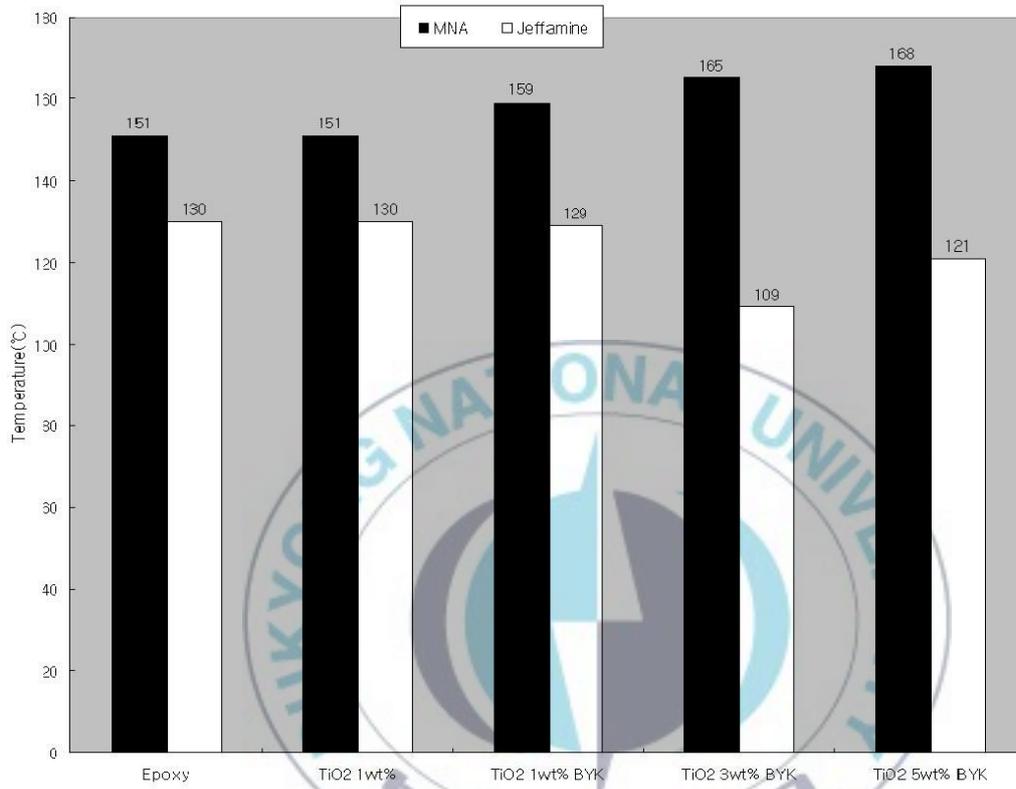


Fig. 2.9 Graphs to exothermic temperature for curing process using NMA agent

**Table 2.4 Max temperature and time according to component of specimen**

Specimen	Max Temperature(°C)	Time(min)
Epoxy	151	42~44
TiO <sub>2</sub> 1 wt.%	151	40~41
TiO <sub>2</sub> 1 wt.% BYK	159	40
TiO <sub>2</sub> 3 wt.% BYK	165	39~40
TiO <sub>2</sub> 5 wt.% BYK	168	37



**Fig. 2.10 Max temperatures of specimen each cured with NMA and Jeffamine as a function of TiO<sub>2</sub> wt.%**

## 4.2. DSC 측정

### 4.2.1 발열량 측정

Jeffamine과 NMA로 제작된 TiO<sub>2</sub>/Epoxy nanocomposites의 경화 반응 전 시료를 각각 DSC로 측정하여, 등속으로 가열할 때의 결과값을 Fig. 2.11에 나타내었다.

Jeffamine으로 경화한 nanocomposites의 경우, 앞선 등은 열경화 반응에서의 최대 온도값과 같이 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 발열량이 감소하는 경향을 보인다. 분산제 BYK를 사용하지 않은 1 wt.%에서는 현저히 낮아졌으며, 다른 조건에서도 모두 순수 에폭시보다는 낮은 발열량을 나타냈다. 이것은 repulsive model의 경우로, nano TiO<sub>2</sub> 입자의 함량이 증가함에 따라 nano 입자의 영향에 의해 cross-link의 밀도가 낮아졌기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 TiO<sub>2</sub>의 함량이 5 wt.%가 되면 앞선 등은 발열 반응의 온도 경향과 마찬가지로 3 wt.%보다 높은 발열량을 나타낸다. 이는 많은 양의 나노 입자로 인해 입자들이 polymer 내에서 응집현상을 일으켜 repulsive interaction의 작용이 감소하기 때문에 그 mobility가 다소 낮아진 결과로 생각된다.

반면, NMA로 경화한 nanocomposites의 경우에는 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 5 wt.%에서 현저히 낮아지는 것을 제외하고는 그 발열량 또한 증가한 것을 알 수 있다. 특히 순수 에폭시의 경우보다 대체로 높은 발열량을 가지는 것으로 나타난다.

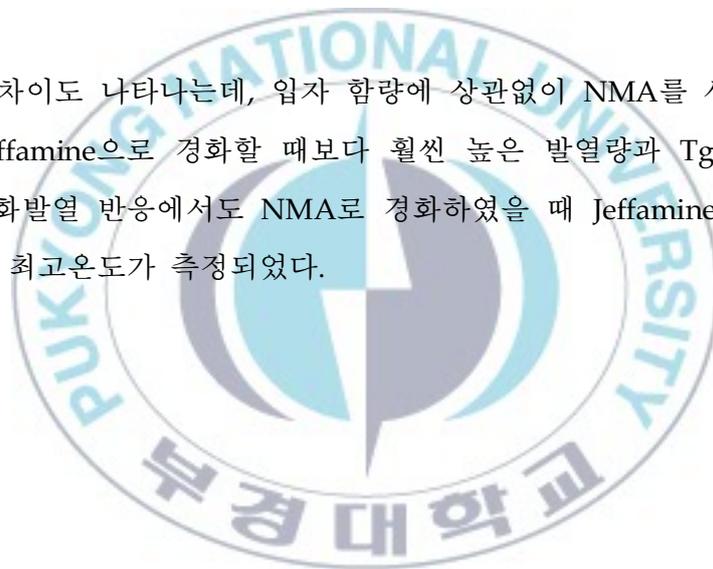
#### 4.2.2 유리전이 온도 측정

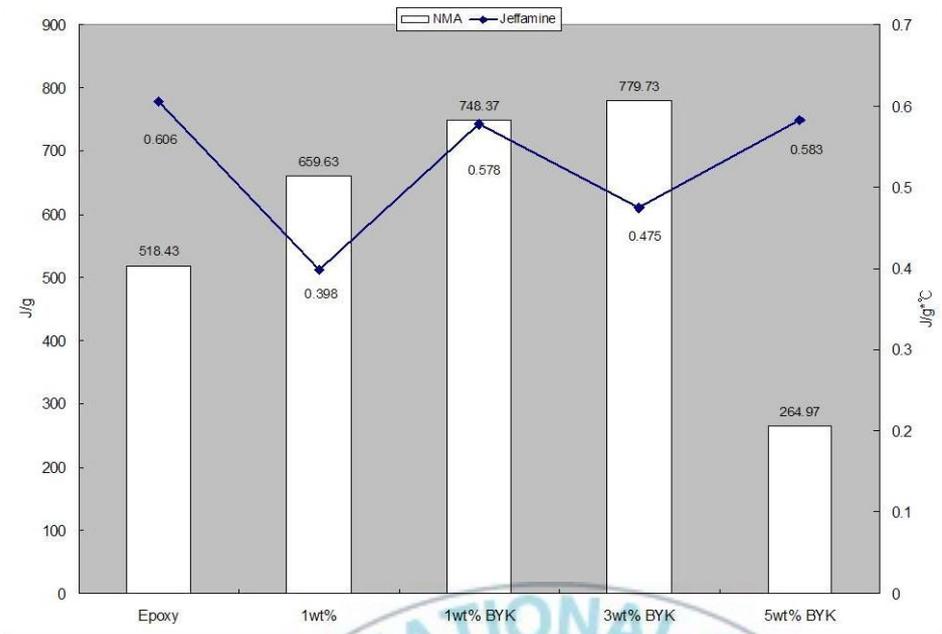
Jeffamine과 NMA로 경화한 TiO<sub>2</sub>/Epoxy nanocomposites의 시료로 Tg(유리전이 온도)를 DSC로 측정하여, 등속으로 가열할 때의 결과값을 Fig. 2.12에 나타내었다.

Jeffamine의 경우, TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 그 Tg의 값도 점점 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 앞선 열경화 반응의 분석 자료와 같이 TiO<sub>2</sub> 입자의 함량이 증가함에 따라 cross-link의 밀도가 점점 낮아지는 것을 나타낸다.

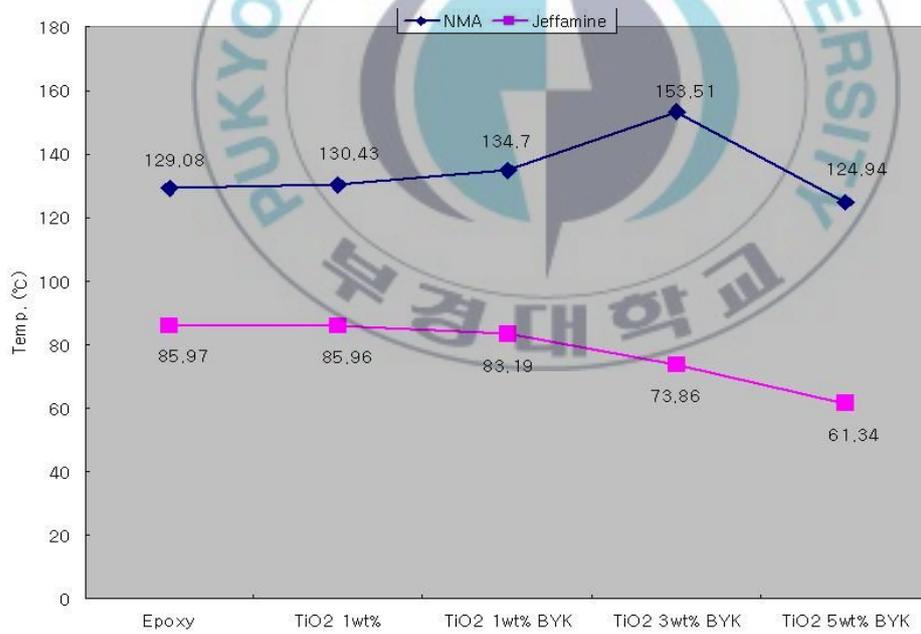
그러나 NMA로 경화한 nanocomposites는 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 3 wt.%까지는 점점 그 Tg의 값도 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 5 wt.%로 TiO<sub>2</sub>의 함량이 많아지면, nanocomposites의 Tg가 순수 에폭시 보다 더 낮은 값을 나타냈다.

경화제에 따른 차이도 나타나는데, 입자 함량에 상관없이 NMA를 사용하여 경화한 경우가 Jeffamine으로 경화할 때보다 훨씬 높은 발열량과 Tg를 가지며, 앞선 등은 경화발열 반응에서도 NMA로 경화하였을 때 Jeffamine을 사용한 경우보다 높은 최고온도가 측정되었다.





**Fig. 2.11 Heat values of cured NMA and Jeffamine**



**Fig. 2.12 Tg values of cured NMA and Jeffamine**

### 4.3. 기계적 물성

#### 4.3.1. 경화제에 따른 $\text{TiO}_2$ /Epoxy nanocomposites의 인장강도

다음은 Jeffamine으로 경화한  $\text{TiO}_2$ /Epoxy nanocomposites의 인장강도를 Fig. 2.13에 나타냈다.  $\text{TiO}_2$ 의 양이 증가함에 따라 최대 인장강도가 증가하고  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 5 wt.%에서는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

Repulsive model의 낮은 가교밀도로 인해 mobility는 증가하지만, 3 wt.%까지 인장강도가 약간 증가한 것은 nano 입자가 Matrix 내에서 분산 강화 효과를 나타낸 것으로 판단되며, 5 wt.%에서는 많은 입자로 인해 응집 현상이 일어나 불순물의 역할을 함으로써 인장강도가 저하한 것으로 생각된다.

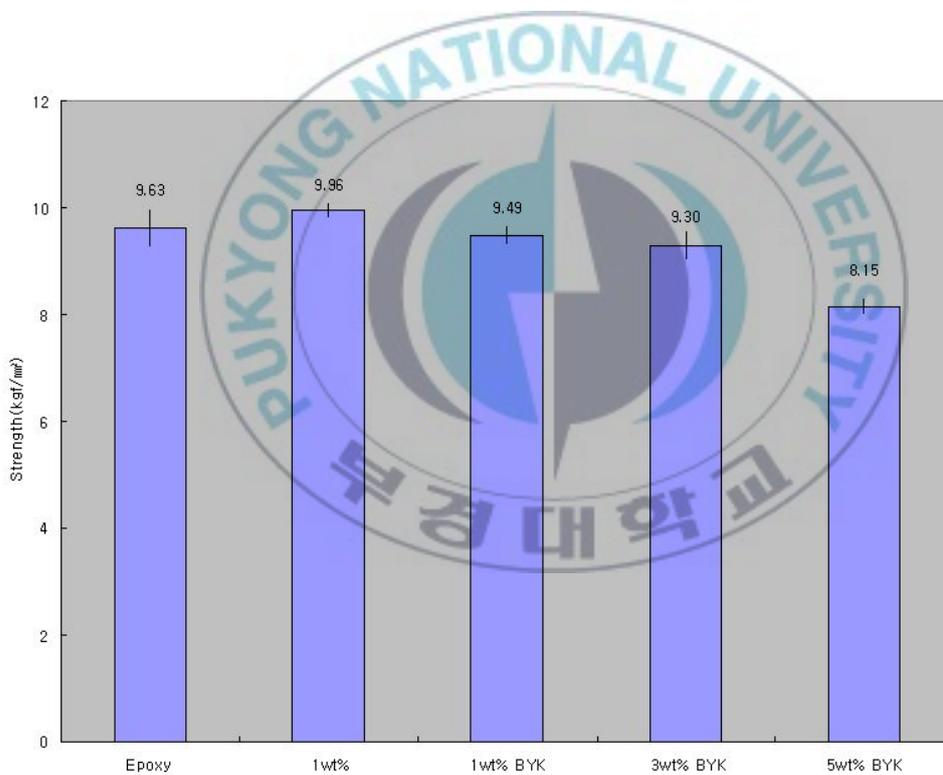


**Fig. 2.13 Tensile strengths of nano particle epoxy resin composites using Jeffamine as curing agent**

NMA로 경화한 독본 시험편의 인장강도는 Fig. 2.14와 같이, Jeffamine으로 경화한 시험편의 결과값과 정 반대로 측정되었다.

TiO<sub>2</sub>가 첨가되는 양이 증가할수록 인장강도는 점차 감소하는 경향이 나타났다.

그러나 Jeffamine으로 경화한 경우와 단순히 수치적으로 비교해보면, NMA로 경화한 에폭시의 인장강도는 약 1.8배 증가하였고, TiO<sub>2</sub>의 함량에 따라 인장강도가 감소함에도 최소 TiO<sub>2</sub> 5 wt.%에서도 인장강도의 값은 Jeffamine으로 경화하였을 때보다 더 높은 수치를 나타내었다.



**Fig. 2.14 Tensile strengths of nano particle epoxy resin composites using NMA as curing agent**

### 4.3.2. 경화제에 따른 TiO<sub>2</sub>/Epoxy nanocomposites의 연신율

Jeffamine으로 경화한 경우의 연신율을 Fig. 2.15에 나타냈다.

TiO<sub>2</sub>의 함량에 따라 3 wt.%까지는 연신율이 증가하는 경향을 띤다. 이것은 nano 입자가 에폭시 수지의 cross-link를 방해하였기 때문에 mobility가 높아져 연신이 증가하는 것으로 판단되며, 5 wt.%에서는 입자들의 응집에 의해 많이 감소하는 모습을 보인다.

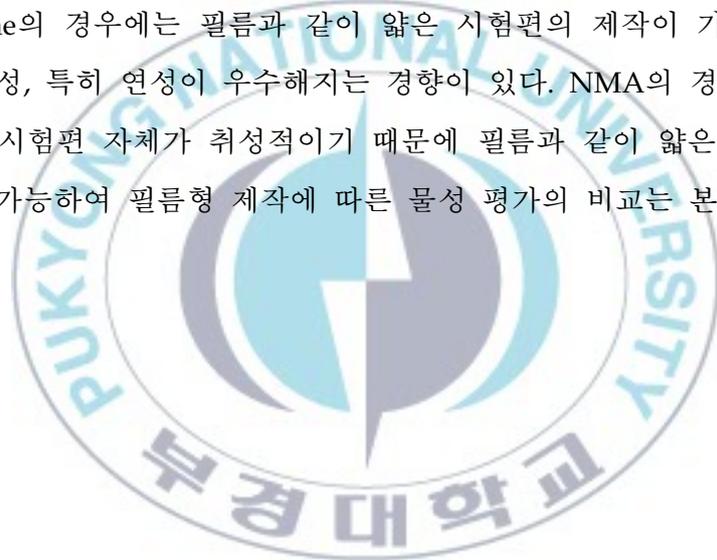


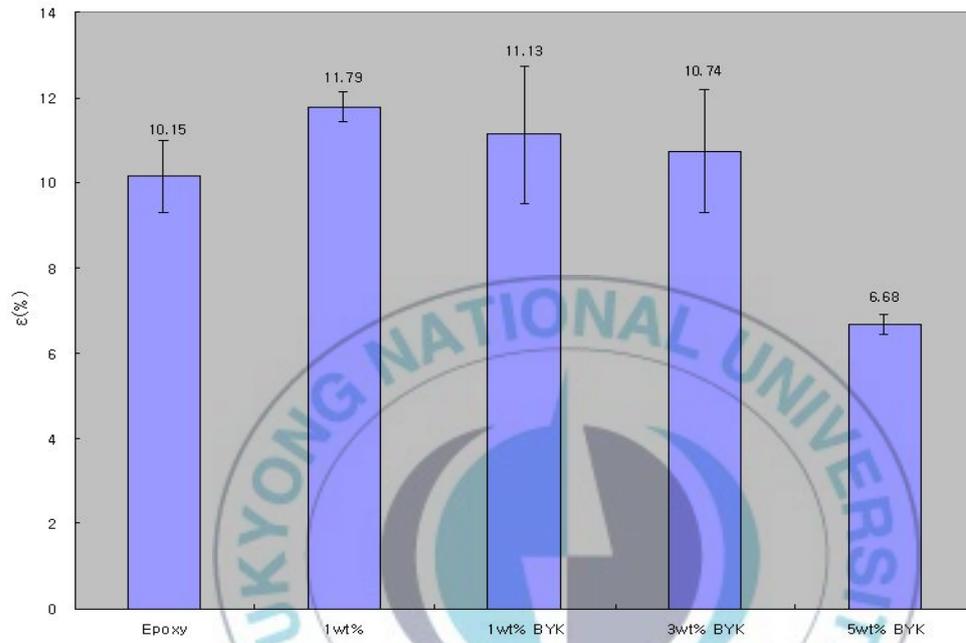
**Fig. 2.15 Tensile elongation of nano particle epoxy resin composites using Jeffamine as curing agent**

반면, NMA로 경화한 TiO<sub>2</sub>/Epoxy nanocomposites의 경우, TiO<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 대체로 연신율이 떨어지는 경향을 나타냈다(Fig. 2.16). 그러나 이 경우에 TiO<sub>2</sub>를 3 wt.%까지 첨가하면 순수 에폭시보다는 높은 연신율이 측정되었다. 5 wt.%에서는 연신율이 매우 감소한 경향을 나타낸다.

같은 에폭시 수지라 하더라도 경화제에 따라 기계적 물성에 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. TiO<sub>2</sub>를 첨가하였을 때의 경향 또한 반대로 나타났으며, 연신율의 경우에도 인장강도와 같이 NMA로 경화한 경우가 대체로 Jeffamine으로 경화한 경우보다는 높은 결과가 나타났다. 경화제에 따라 장단점이 있지만, 기계적 물성에는 NMA로 경화한 nanocomposite가 더 우수한 것으로 판단된다.

그러나 Jeffamine의 경우에는 필름과 같이 얇은 시험편의 제작이 가능하고, 이때에 기계적 물성, 특히 연성이 우수해지는 경향이 있다. NMA의 경우 고온 경화제의 특성상 시험편 자체가 취성적이기 때문에 필름과 같이 얇은 형태의 시험편 제작이 불가능하여 필름형 제작에 따른 물성 평가의 비교는 본 연구에서 다루지 않았다.





**Fig. 2.16 Tensile elongation of nano particle epoxy resin composites using NMA as curing agent**

## 5. 결 론

본 연구는  $\text{TiO}_2$  Nano Particles/Epoxy Resin Composites의 열적 특성에 관한 것으로서, 경화제의 종류와  $\text{TiO}_2$  nano particle의 함량에 따른 나노복합 재료의 발열 경화 거동을 비교 분석하고, 이에 따른 기계적 물성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

(1) 상온 경화제 Jeffamine을 사용한 nanocomposites는  $\text{TiO}_2$ 를 첨가할수록 발열량과 유리전이 온도가 점차 감소하는 경향을 보인다. 이것은 에폭시 수지와 nano particle간의 repulsive interaction model로서, 입자와 polymer의 거리 차에 따른 mobility가 증가하고 cross-link를 방해하는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 이에 따른 기계적 물성 파악을 위한 인장실험 결과,  $\text{TiO}_2$ 가 증가함에 따라 인장강도 역시 점차 증가하였으며 연신율 또한 증가하는 경향을 보였다. 그러나 5 wt.%의 경우에는 많은 입자들의 첨가로 인한 응집으로 인장강도와 연신율이 저하하였다.

(2) 고온 경화제 NMA와 경화촉진제 BDMA를 사용한 nanocomposites는  $\text{TiO}_2$ 의 양이 많아질수록 경화 발열량과 유리전이 온도가 점차 증가하는 경향을 나타내므로, cross-link density가 점점 높아졌다고 할 수 있다. 그러나 기계적 물성 측정의 결과, 인장강도는  $\text{TiO}_2$ 를 첨가할수록 점차 감소하였고 연신율 역시 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적인 attractive interaction model의 경우, 가교밀도가 높아질수록 인장강도, 연신율이 증가하는 경향을 보이기 때문에 NMA를 사용한 nanocomposites가 attractive model인지 확실히 단정하기는 어렵다. 그러므로 이에 대한 화학적 상호작용에 대한 심도 있는 연구가 추가적으로 필요하다.

(3) 경화제의 차이에 따른 nanocomposites의 물성 비교결과, Jeffamine의 경화 발열량과 유리전이 온도는 NMA로 경화한 나노복합재료에 비해 대체로 낮은 온도를 나타내었고, 기계적 물성 역시 낮은 경향을 나타내었다. 그러나 Jeffamine의 경우에는 필름과 같이 얇은 시험편의 제작이 가능하고 특히 연성이 우수해지는 경향이 있으므로, 상용화 단계에서 필요한 물성을 파악하여 경화제를 선택하는 것이 중요하다.



## 참 고 문 헌

1. Leskovic, K., Kollar, M. and Barczy, P., "A Study of Structure and Mechanical Properties of Welded Joints in Polyethylene Pipes", *Materials Science and Engineering A*, Vol 419, pp. 138-143 (2006).
2. Huo, L. et al., "Study on the Basic Mechanical Behaviors of High Density Polyethylene Electro fusion Welded Joints at Different Temperature", *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol 19, No 6, pp. 603-606 (2003).
3. Chen, H., Scavuzzo, R. J. and Srivatsan, T. S., "Influence of Joining on the Fatigue and Fracture Behavior of High Density Polyethylene Pipe", *J. of Mater. Eng. and Perfor.*, Vol 6, No 4, pp. 473-480 (1997).
4. Andrews, J. M. and Ward, I. M., "The Cold-Drawing of High Density Polyethylene", *J. of Mat. Sci.*, Vol 5, pp. 411-417 (1970).
5. Bowden, P. B. and Young, R. J., "Deformation Mechanisms in Crystalline polymers", *J. of Mat. Sci.*, Vol 9, pp. 2034-2051 (1974).
6. Runcev, D. and Dipl. Eng. Lj. Trpkovski, "Heated Tool Butt Welding Of PE Pipes", 8 International conference Advanced manufacturing operations, pp. 21-25 (2008).
7. Bowman, J., "A review of the Electro fusion Joining Process for Polyethylene Pipe Systems", *Polymer Engineering and Science*, Vol 37, No 4, pp. 674-691 (1997).
8. Caravaca, D. S., Bird, C. and Kleiner, D., "Ultrasonic Phased Array Inspection of Electro fusion Joints in Polyethylene Pipes", *NDT*, Vol 49, No 2, pp. 83-86 (2007).

9. Seong Hee Kil, Jeong Rock Kwon and Ji Hwan Jo, "Effect of Lack of Fusion Defects on Short-Term Performance of Polyethylene Electrofusion Joints", J. Of Energy Engineering, Vo. 14, No. 2, pp. 153-158 (2005).
10. Seiji Miyaki et. al, "Investigation of Appropriate Cooling Times for Electrofusion Jointing of PE Pipes for Gas Distribution", Polymer Engineering and Science, Vol. 42, No. 2, pp. 382-394 (2002).
11. M. Fujikake, M. Fukumura and K. Kitao, "Analysis of the electrofusion joining process in polyethylene gas piping systems", Computers and Structures, Vol. 64, No. 5/6, pp. 939-948 (1997).
12. 문창권, 타카꾸 아끼라, "고분자 복합재료", 시그마 프레스 (2005).
13. 정기현, "플라스틱: 이론과 실제", 보진재 (1996).
14. Selim Serkan Say, Abdulkadir Alper Akgungor, "Welding defects and their reasons observed in electrofusion welding of polyethylene pipes", 24<sup>th</sup> World Gas Conference, pp. 1-12 (2009).
15. 서민강, 박수진, "탄소섬유 제조방법 및 응용분야", Polymer science and technology Vo.21, No.2, pp. 130-140 (2010).
16. 사마키 다케오, "3일 만에 읽는 물리", 서울문화사 (2008).
17. 편집부, "전기이론", 한국고시회 (2010).
18. 최정영, 석사학위논문, 부경대학교 신소재공학부 (2010).
19. Koichi Niihara et. al, "Fracture behavior and fracture toughness of particulate filled epoxy composites", Materials Letters, 27, pp. 21-25 (1996).
20. Amit Chatterjee and Muhammad S. Islam, "Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposites", Materials science and Engineering A, 487, pp. 574-585 (2008).

21. Iwona Jasiuk et. al, "Experimental trends in polymer nanocomposites-a review", *Materials Science and Engineering A*, 393, pp. 1-11 (2005).
22. Juan J. de Pablo et. al, "Local mechanical properties of polymeric nanocomposites", *Physical review E*, Vol. 72, No. 3, pp. 091801 (2005).
23. Richard M. Laine, Jiwon Choi and Inhan Lee, "Organic-Inorganic Nanocomposites with Completely Defined Interfacial Interactions", *Adv. Mater*, 13, Mo. 11, pp. 800-803 (2001).
24. P. H. Wu et. al, "Enhancing mechanical properties of an epoxy resin using liquid nano-reinforcements", *Materials Science and Engineering A*, 512, pp. 139-142 (2009).
25. 유경희, 석사학위논문, 부경대학교 신소재공학부 (2008).
26. Jae-Hong Park and Young-Jo Shin, "A study on the Properties of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, Vol. 9, No. 1, pp. 58-65 (1998).
27. 김종희, 박지연, 김도경, "최신 세라믹 공학", 반도출판사, pp. 100-102 (1991).
28. R. Nathan Kats, "High Tech Ceramics", Elsevier **38**, pp. 145-161 (1986).
29. 이홍림, "엔지니어링 세라믹스", 반도출판사, (1990).
30. C. J Hwang and T. Y. Tien, "Microstructural Development in Silicon Nitride Ceramics", *Materials Science Forum*, Vol. 47, pp. 84-109 (1989).
31. Bu-Ahn Kim, Chang-Kwon Moon, "Acoustic Emission and Indentation Fracture Method for the Engineering Ceramics", *J. of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 15, No. 2, pp. 61~65 (2001).

32. J. S. Kim, B. A. Kim, C. K. Moon, "Application of TiO<sub>2</sub> photocatalyst", J. of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 3, No. 1, pp. 9~15 (1999).
33. Dmitry V. et. al, "Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications", Adv. Materials, 18, pp. 2807-2824 (2006).
34. Xiaobo Chen, "Titanium Dioxide Nanomaterials", Chemical Reviews, Vol. 107, No. 7, pp. 2891-2959 (2007).
35. Zhong-Yong Yuan, "Titanium Oxide nanotubes nanofibers and nanowires", Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 241, pp. 173-183 (2004).
36. 배창등 외, "산화물 나노튜브", 세라미스트, 제 10권, 제 2호, pp. 35-39 (2007).
37. KIST 외 (전략기술개발사업 최종보고서), "티타니아 나노분말소재 양산제조 및 응용기술 개발", 2007. 10.
38. B. C. Benicewicz, S. K. Kumar and L. S. Schadler, "Tailoring the Glass Transition Temperature of Polymer Nanocomposites", Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, Dec 4-6 (2006).
39. Linda S. Schadler et. al, "Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films", Nature materials, Vol. 4 pp. 693-698 (2005).
40. Dan Ciprari, Karl Jacob and Rina Tannenbaum, "Characterization of Polymer Nanocomposite Interphase and Its Impact on Mechanical Properties", Macromolecules, Vol. 39, pp. 6565-6573 (2006).

41. Linda S. Schadler et. al, "Designed Interfaces in Polymer Nanocomposites: A Fundamental Viewpoint", MRS Bulletin, Vol. 32, pp. 335-340 (2007).
42. J. Y. Lee et. al, "Impact of Surface-Modified Nanoparticles on Glass Transition Temperature and Elastic Modulus of Polymer Thin Films", Macromolecules, Vol. 40, No. 22, pp. 7755-7757 (2007).
43. L. B. Lurio et. al, "Dynamics and Internal Stress at the Nanoscale Related to Unique Thermomechanical Behavior in Polymer Nanocomposites", Physical Review Letters, week ending, 18 AUGUST (2006).
44. Emmanuel P. Giannelis et. al, "Effect of Nanoparticle Mobility on Toughness of Polymer Nanocomposites", Adv. Mater. Vol. 17, No. 5 (2005).
45. J. M. Nedeljkovic et. al, "Thermal Properties of PMMA/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization", Polymer Composites, Vol. 30, No. 6, pp. 737-742 (2009).
46. Kang Sick Seo and Dae Su Kim, "Curing Behavior and Structure of an Epoxy/Clay Nanocomposite System", Polymer engineering and science, Vol. 46, No. 9, pp. 1318-1325 (2006).
47. Giancarlo Rizza et. al, "Preparation and Characterization of Nanostructured TiO<sub>2</sub>/Epoxy Polymeric Films", Macromol. Mater. Eng. Vol. 291, pp. 517-523 (2006).
48. J. M. Lopez Cuesta et. al, "Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance

- of PMMA", Polym. Adv. Technol. 17, pp. 327-334 (2006).
49. 분석기기 DB, "DSC", 화학공학연구정보센터 자료.
50. J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1999).
51. James E. Mark, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press (1999).
52. Chang-Kwon Moon, "Study on the Durability of Single Fiber Composite by Fragmentation Test", Polymer. Korea, Vol. 20, No. 1, pp. 106-115 (1996).

