

충진 입자 계면간 거리가 물성에 미치는 영향

돈 윤 승*, 심 미 자, 김 상 욱

서울시립대학교 공과대학 화학공학과

*제일모직주식회사 화성연구소

Effect of Distance Between Filler Particles on the Tensile Properties

Yoon Seung Don*, Mi Ja Shim, Sang Wook Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering

Seoul City University, Seoul 130-743

* R&D Center, Cheil industries Inc., Euiwang--shi 437-010

Abstract

Filler, popularly used in the polymer materials, was dispersed randomly and irregularly. For the study of dispersed behavior, the specimen which have two particles in polystyrene was prepared. And the tensile strength, modulus and SEM picture were measured. When the distance between particles increased, the tensile strength and modulus increased, but particle size did not affect the values. And when the ambient temperature increased, the tensile strength and modulus decreased, but the distance did not affect the tensile strength and modulus.

1. 서 론

고분자와 각종 충진제에 의한 입자 분산계 고분자재료는 플라스틱의 고성능화, 고기능화에 대한 하나의 유력한 방향이다. 이러한 입자 분산계 재료에 대하여 그 물리적 성질은 입자의 충전량 뿐만 아니라 분산 상태에도 큰 영향을 주게 된다. 일반적으로 고분자 matrix중의 충진제 분산 상태는 입자충진 고분자 재료의 유동특성 및 물리적, 역학적 성질에 대단히 큰 영향을 주는 것으로 잘 알려져 있다.¹⁻²⁾ 따라서 이런 종류의 재료 기능화는 기능성 입자를 고분자의 성질, 고분자/충진제의 상호작용을 이용하여 기능에 대한 입자의 분산구조를 설계해야 한다.

대체로 matrix중에 분산된 충진제의 분산은 그

입자의 형태, 첨가량, 종류에 따라 다르며 표면에너지, matrix 점도, 고분자/충진제간의 계면 화학적 성질, processing 방법에 의하여 달라진다. 또한 그때의 분산상 효과는 유동학적, 물리적, 역학적 특성과 복잡하게 연결된다. 입자경과 첨가량으로 결정되는 인접인자간의 계면간 거리³⁻⁶⁾는 matrix중 입자 주변 응력 분포에 영향을 미친다. 따라서 이러한 다상계 고차구조를 해석하는 것은 대체로 분산 입자의 형상과 면적 분포등을 살펴보는 방법이다. 이를 위해 입자의 분산 통계를 구하는 방법이 제시되고⁷⁾, 열가소성수지의 filler 집합도의 정량적 평가 방법이 제안⁸⁾되기도 하였다. 그러나 matrix중에 입자의 수와 그것이 점유하는 면적이 같다고 하더라도 규칙적 분포와 불규칙 분포는 그 분산 상태가 전혀 달라진다. 불규

칙 분포는 반드시 부분적으로 응집이 존재하게 되므로 아무리 완벽한 설비에 의한 혼련이 있다고 하더라도 완전 분산되지 못하고 입자들이 agglomeration이 되어 물성에 영향⁹⁾을 미치게 된다. 즉 agglomeration된 입자는 응력집중을 일으켜 물성이 감소하는 개시점으로 작용하게 된다. 통상적으로 이러한 계의 역학적 성질은 계 내의 충전입자의 평균적 parameter로 구해졌고 충전 입자 체적에 의존¹⁰⁻¹²⁾ 한다고 발표되었다. 그러나, 평균 parameter보다는 가장 취약한 agglomeration 입자에서의 역학적 성질을 파악하는 것이 실용적이기에 본 고에서는 이러한 agglomeration된 입자들과 기계적강도의 관계를 파악하는 방법

으로 glass bead를 하나의 입자로 하여 matrix내에 두개의 입자만 존재시키고 이들의 거리에 따른 역학적 성질을 관찰하였다.

2. 실험

실험에 사용된 matrix 수지는 Mitsubishi Monsanto사의 polystyrene(범용grade)을 사용하였으며, 충전 입자로 사용된 glass beads는 직경 1mm와 2mm의 2종을 선택 사용하였다.

시편제작은 polystyrene판을 제작한 후 두판 사이에 두개의 glass bead를 삽입하여 compression mold(성형온도 ; 200°C)로 탈포시키며 성형하고 인장 시험용(ASTM D-638)으로 절단 가공하였다. 또한 matrix에 충전된 입자간의 거리에 대한 효과만을 살펴보기 위하여 다른 환경요소를 최대한 억제하는 방법으로 파단후에 두 glass beads가 파단면에 대칭적으로 위치하도록 그림 1과 같이 시편 중앙부의 양쪽에 V-notch를 주었다.

이렇게 제작된 시편은 Instron(Model : 6022) 시험기에서 tension speed 5mm/min으로 tensile modulus와 strength를 측정하였다.

이때, 환경온도는 상온(23°C)과 60°C에서 수행하였다. Tensile property를 측정할 시편은 그 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 두 입자간 거리에 대한 탄성율의 변화

그림 2 와 3은 각각 직경 1mm, 2mm의 glass bead를 사용하여 두 입자간 거리 L에 대한 tensile modulus의 변화를 나타내었다.

두 입자가 tension 방향과 동일하게 위치하였을 때를 "MD", 직각방향 일 때를 "TD"라 하고, MD, TD 모두 두 입자 사이의 거리가 멀수록 탄성율이 증가하는 경향을 나타내었으며, MD의 경우 약 3mm까지 급격한 증가를 보이는 반면 TD에서는 8mm 이후에서 급격히 증가함을 나타내고 있다. 일반적으로 섬유상 충전 복합재에서 섬유의 배열방향과 그에 대한 직각방향에 대한 탄성율의 차이는 현저하게 나는 것¹³⁾으로 보고되어 있다. 즉 섬유의 배열방향이 그의 직각 방향에

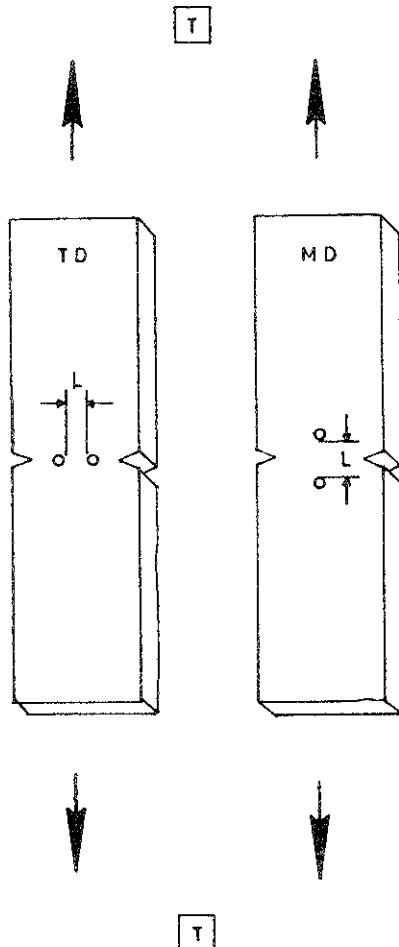


Fig. 1. Schematic shape of test specimen.

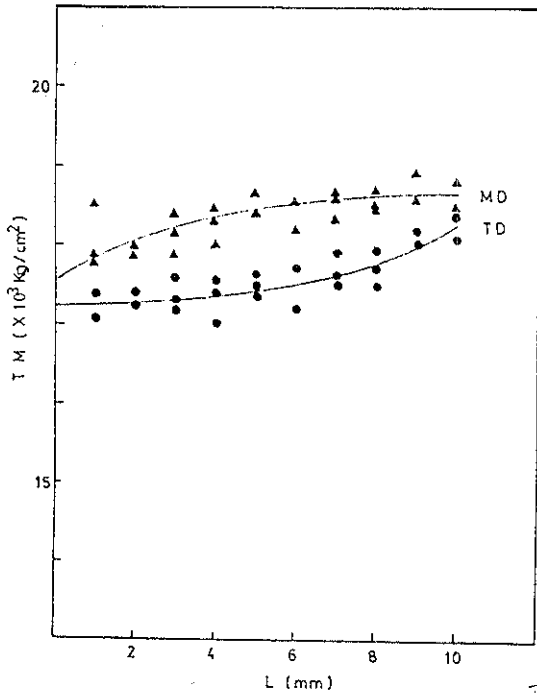


Fig. 2. Tensile modulus vs. distance between 1mm-beads at room temperature.

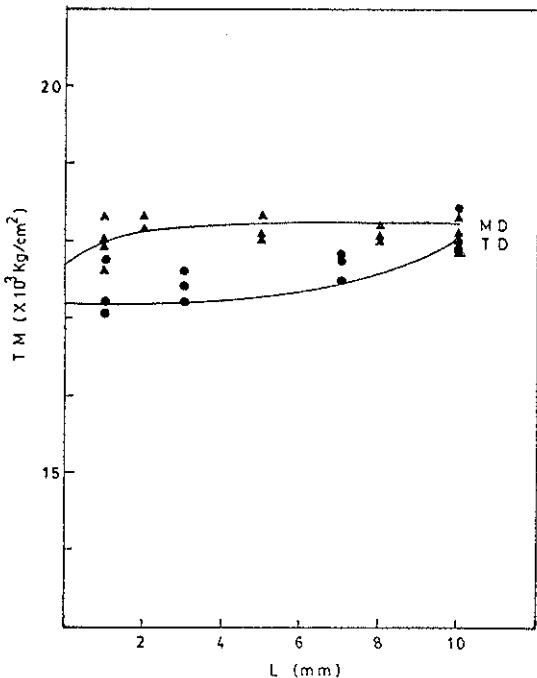


Fig. 3. Tensile modulus vs. distance between 2mm-beads at room temperature.

비하여 탄성율이 높게 보고되어 있다. 그러나 섬유상의 경우에도 matrix 자체의 방향에 대한 의존성은 없이 섬유의 배열 방향에 의존하고 섬유계면이 받는 응력 집중¹⁴⁾이 어떻게 발생되느냐에 영향을 받게 된다. 본 실험에서는 구형 glass bead를 사용하였으므로 섬유상과 같이 그 배열 방향에 따라 응력 집중 분포가 달라지지 않고, matrix에 함유된 충진 입자의 함량이 상당히 작으므로 탄성율에 영향을 미칠 인자는 crack가 시작되는 시점과 그 crack이 전개되는 방향, 그리고 glass bead계면에서 발생하는 응력 집중 분포의 간섭 정도등에 의존된다. 따라서 notch 선단부에서 발생되어 성장하는 crack가 glass bead의 표면을 따라 진행되기 때문에 방향에 무관하게, 입자 계면간 거리가 작으면 glass bead 주위에서 발생하는 응력 집중 분포가 서로 간섭을 일으켜 취약점으로 나타나 탄성율을 감소시킨다. 반면 TD에서는 L이 클수록, 즉 bead가 notch 가까이 있을수록 notch 선단에서의 응력집중은 근접해 있는 bead에 의해 완화된다. 이는 광탄성학적 고찰에 의해서도 기 보고되어 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 또한, 입자계면에서의 응력집중은 서로 간섭할 수 없는 거리에 존재하게 되므로 여기에 가해지는 응력의 차이로 탄성율이 증가된 것으로 해석할 수 있다. MD에서는 두 beads가 tension에 의한 계면 응력집중이 서로 간섭을 일으킬수 없는 거리 이상일 때는 bead와는 상관없이 matrix수지 자체의 파괴 거동을 나타내고 있다.

그림 2와 3을 비교하여 glass bead의 크기에 관한 영향을 살펴보면 입자 계면간 거리에 대한 경향은 동일하다.

주위 환경온도에 따른 영향은 그림 4에 60°C에서의 결과를 나타냈다.

60°C에서의 탄성율의 변화는 상온(그림 2)과는 달리, bead와 bead 사이의 거리와 무관하게 일정하게 나타났고, 탄성율은 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 matrix수지가 상온에 비하여 유리전이온도에 접근하면서 저점도를 형성하게 되어, tension시 notch선단에서 발생된 crack진행을 matrix 자신이 일부 흡수하고 상온에 비하여 저 점도 matrix와 bead계면에서의 wetting이 증가하여 glass bead의 영향을 거의 받지 않는 matrix의 효과만 나타난다고 설명할 수 있다.

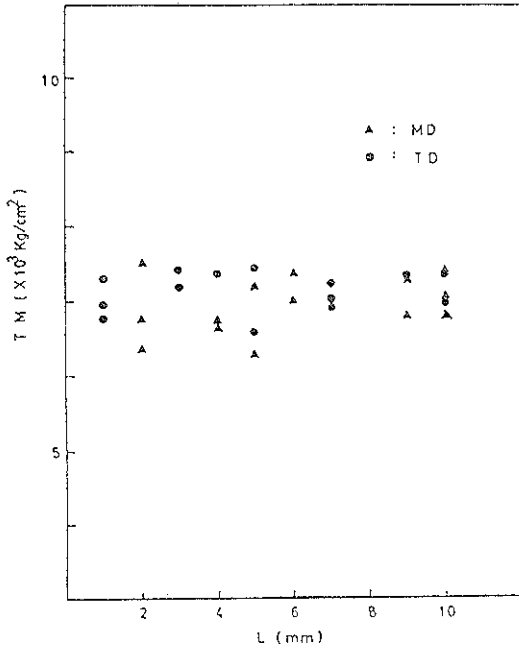


Fig. 4. Tensile modulus vs. distance between 1mm-beads at 60°C.

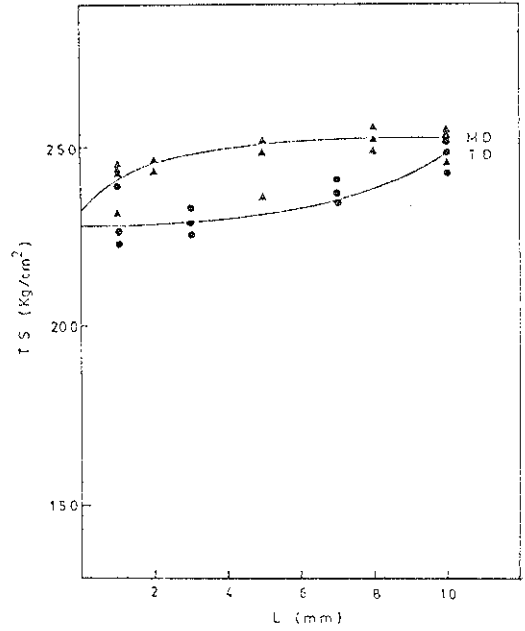


Fig. 6. Tensile strength vs. distance between 2mm-beads at room temperature.

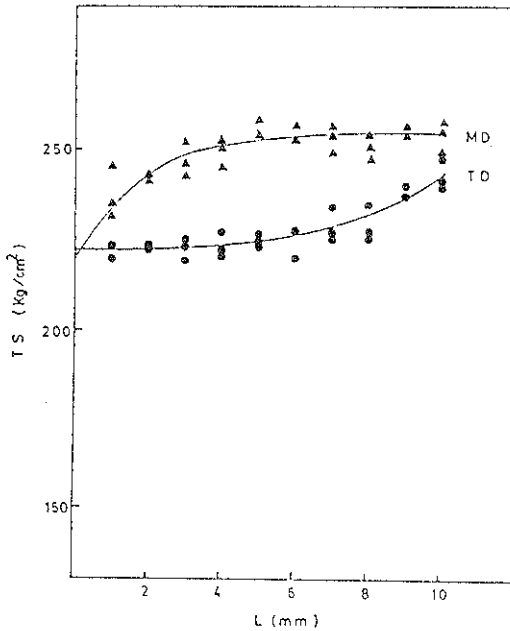


Fig. 5. Tensile strength vs. distance between 1mm-beads at room temperature.

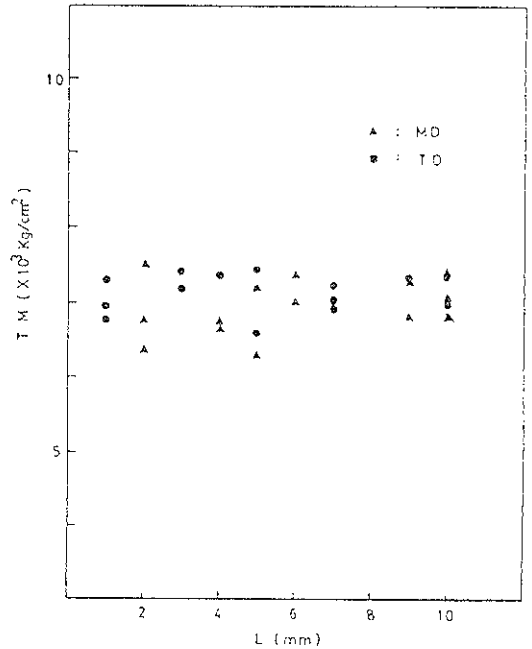


Fig. 7. Tensile strength vs. distance between 1mm-beads at 60°C.

3. 2. 투입자간 거리에 대한 강도의 변화

그림 5와 6에는 각기 직경 1mm와 2mm, 환경 온도 상온에서의 입자간 거리에 따른 인장 강도를 나타내었고, 그림 7에는 직경 1mm, 환경온도 60°C에서의 입자간 거리에 따른 인장강도를 나타내었다.

인장강도는 glass bead 입자 주위의 응력 집중으로 인하여 충진되지 않았을 때에 비하여 강도가 감소하는 경향이거나 입자간 거리의 영향은 입자계면에서의 응력집중 간섭 및 crack 선단부에서의 응력집중이 bead에 의해 완화되는 정도에 따라 차이가 있음을 보여주고 있다. TD방향에서 $L=7\text{mm}$ 까지는 tension에 의해 notch 선단에서 생성된 crack가 glass bead에 계면을 따라 전개되는 거동이 유사하나 그 이상에서는 notch 선단에서의 응력집중이 근접된 bead에 의해 완화되기 때문에 강도가 높아지는 것으로 예측된다. 그러나 MD에서는 $L=3\text{mm}$ 까지는 glass bead주위의 응력집중이 서로 간섭하여 강도가 작아지나, 그 이상의 거리에서는 glass bead와는 무관한 matrix만의 파단강도를 나타내고 있다. 따라서 현재와 같은 계에서 bead의 응력 집중 간섭은 $L=3\text{mm}$ 이내이다.

입자크기에 대한 영향은 무관하게 나타났으며, 온도에 대한 영향은 탄성율과 같이 온도가 상승함에 따라 유리전이온도 부근으로 접근하게 되고 이에 matrix의 점도는 감소되므로 강도도 감소하게 된다. 그러나 입자간 거리에 관계없이 인장강도의 값이 일정한 것은, glass bead 충진 복합재에서 그 강도가 epoxy수지를 matrix로 할 때 가장 비강도가 높은 이유인 glass bead와 epoxy수지가 완전한 접촉을 이루고 있는 것처럼, 저점도 matrix수지가 glass bead와 충분히 wetting되어 더 취약한 matrix가 파단되기 때문으로 해석할 수 있다.

3. 3. 파단표면의 형상

그림 8은 glass bead가 첨가되지 않은 polystyrene의 파단면을 SEM으로 촬영한 것으로 위의 사진은 notch와 notch사이의 중앙부를 나타내며, 아래의 사진은 notch 가까운 부분을 나타낸다. 그림 9, 10, 11은 MD방향의 시편 파단면

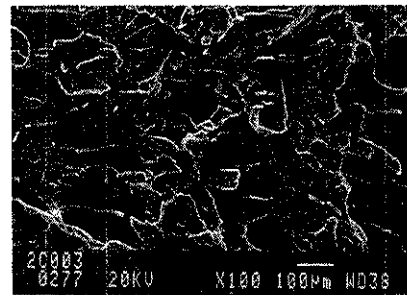
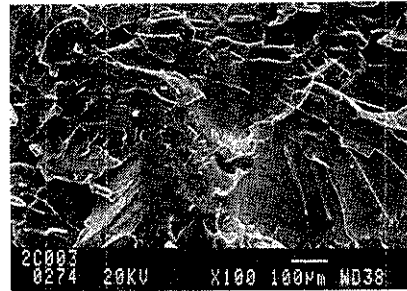


Fig. 8. SEM photograph of tensile fracture surface of unfilled polystyrene.

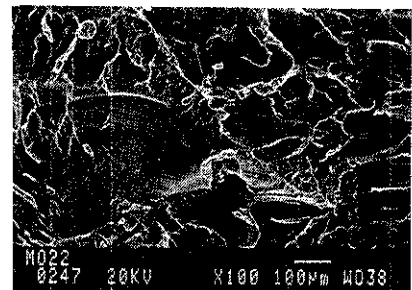
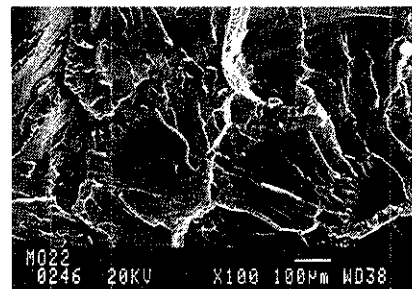


Fig. 9. SEM photograph of tensile fracture surface of $L_{MD}=1\text{mm}$ at room temperature.

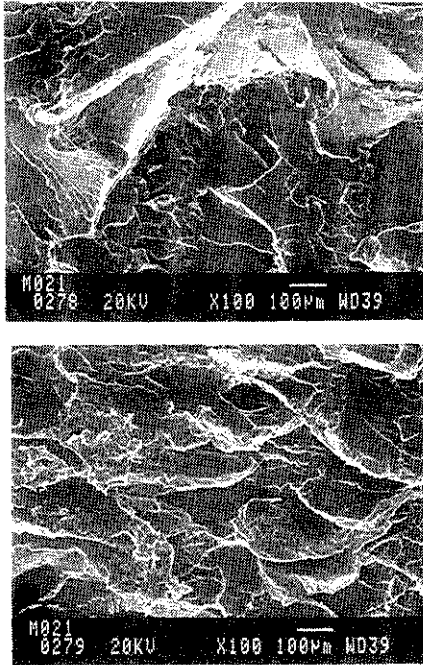


Fig. 10. SEM photograph of tensile fracture surface of $L_{MD} = 1\text{mm}$ at 60°C .

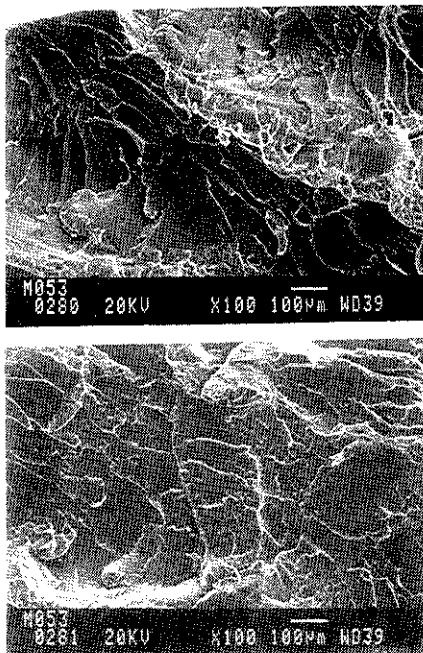


Fig. 11. SEM photograph of tensile fracture surface of $L_{MD} = 4\text{mm}$ at room temperature.

을, 그림 12, 13, 14은 TD방향의 시편 파단면을 나타낸다. 그림 9와 10은 동일 직경(1mm)과 동일 거리($L=1\text{mm}$)를 갖는 시편이나, 인장파단시의 환경온도가 그림 9는 상온에서, 그림 10은 60°C 에서 파단시킨 것을 촬영한 것이다. 이 두 사진에서 볼 때 파단면의 형상은 크게 차이가 있음을 알 수 있다.

상온하에서 파단된 시편의 파단면은 notch가 가까운 부위에서의 파단골격이 불규칙한데 비하여 60°C 에서는 규칙적으로 보인다.

이것은 앞서서도 설명된 것과 같이 점도가 감소될수록 glass bead입자와는 무관하게 matrix 자체만의 crack이 진행되기 때문이다. 입자간 거리의 영향은 그림 9가 $L=1\text{mm}$, 그림 11이 $L=4\text{mm}$ 로, 그림 11은 입자를 첨가하지 않은 그림 8과 같은 파단면을 나타낸다.

즉 MD에서 입자간 거리가 커지면 입자사이의 영향은 감소하게 된다.

그림 12와 그림 13은 동일 직경(1mm)과 동일 거리($L=5\text{mm}$)로 환경 온도가 각각 상온 및 60°C 로 MD에서와 같이 현저한 차이를 갖지 못

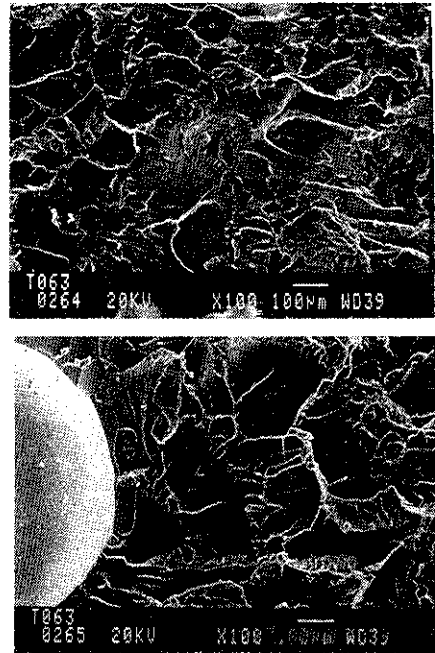


Fig. 12. SEM photograph of tensile fracture surface of $L_{MD} = 5\text{mm}$ at room temperature.

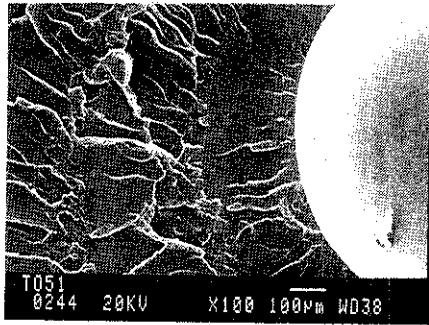
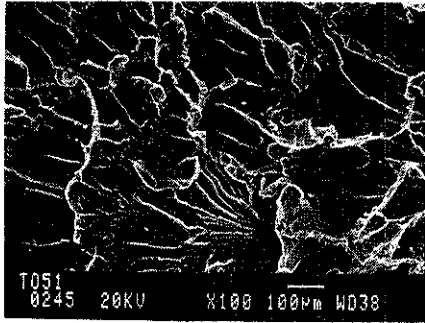


Fig. 13. SEM photograph of tensile fracture surface of $L_{TD} = 5\text{mm}$ at 60°C .

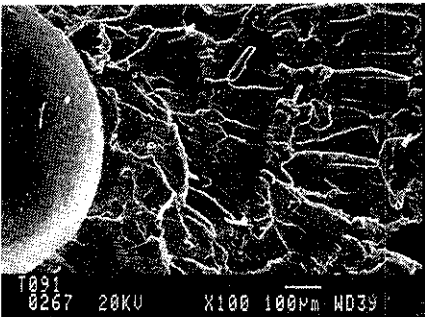
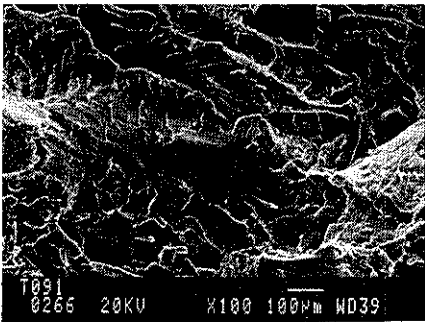


Fig. 14. SEM photograph of tensile fracture surface of $L_{TD} = 9\text{mm}$ at room temperature.

하고 있다. 이것은 MD와는 달리 crack이 전달되는 경로에 glass bead가 위치하고, 환경온도 60°C 로 저점도가 되었으나 matrix의 T_g 에는 못미치므로 완전 wet상태가 되지 못하여 notch에서 전달되는 crack에 의한 파단면은 별차이가 없는 것으로 보인다. 입자간 거리에 대한 현상은 그림 12($L=5\text{mm}$), 그림 14($L=9\text{mm}$)에 나타내었고 또한 그림 15에는 $L=0.1\text{mm}$ 와 $L=1\text{mm}$ 를 나타내었다. 그림에서 보듯 입자 계면간 거리가 큰, 다시말하여 notch에 가까이 glass bead가 위치하는 그림 14가 입자 주위의 파단 단면적이

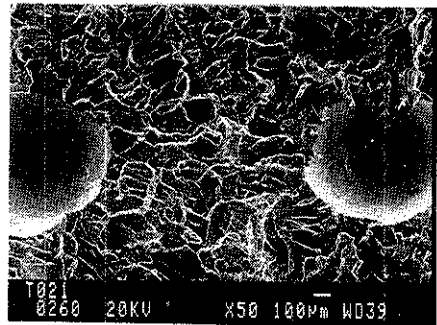
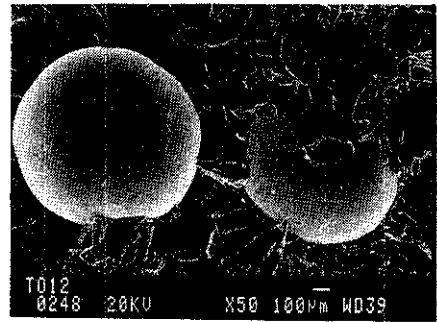


Fig. 15. SEM photograph of tensile fracture surface at room temperature, upper ; $L_{TD} = 0.1\text{mm}$, down ; $L_{TD} = 1\text{mm}$.

4. 결 론

두개의 glass bead만을 삽입한 PS matrix계에서 입자와 입자사이의 거리가 tension하에서 물성에 미치는 영향을 탄성율, 강도, morphology로 본 결론은 다음과 같다.

1. 입자와 입자사이의 거리가 클수록 탄성을 및 강도는 증가한다.
2. Tension시의 주위환경 온도가 상승하면 탄성을 및 강도는 감소하나, 입자간 거리의 영향을 받지않는다.
3. 입자의 크기와는 무관하게 일정한 경향을 갖는다.
4. 입자와 입자의 위치가 MD일때는 L이 작을때 영향을 많이 미치며, TD일때는 L이 클때 그 효과가 증가한다.

감사의 글

본 연구는 서울시 학술연구 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T.B. Lewis and L.E. Nielsen: J. Appl. Polym. Sci., 14(1970) 1449
2. 小野木重治: 高分子와 複合材料의 力學的性質, 化學同人 (1976)
3. S.Wu: J. Polym, Sci., 35(1988) 549
4. S.Wu: Polymer(Jap), 26(1985) 1855
5. S.Wu: J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 21(1983) 699
6. 成澤郁夫, 豊田昌志, 北村卓郎, 井上一成: 成形加工, 2(1990) 350
7. 住田雅夫: 日本 고무 協會誌, 62(1989) 438
8. Y. M. Tovmasyan, V. A. Topolkaev and A. A. Berlin: Kobunshi Ronbunshu, 46 (1989) 397
9. L. E. Nielsen: J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 17(1979) 1897
10. W. Chiang and W. Yang: J. Appl. Polym. Sci., 35(1988) 807
11. Y. Suetsugu and J. L. White: J. Appl. Polym. Sci., 28(1983) 148
12. S. Salman, D. Klempner and F. B. McGregor: Plast. Eng., 35(1979) 39
13. 田中勝敏, 山口宗明, 松下啓, 岡田正七: 高分子論文集, 45(1988) 903
14. 日本化學會: 複合材料, 學會出版CENTER, (1975) 214
15. K. Takahashi, M. Ikeda, K. Harakawa and K. Tanaka: J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 16(1978) 415
16. W. T. Kim, S. T. Noh and W. S. Hong: Polymer(Korea), 23(1980) 489
17. W. T. Kim, S. T. Noh and Y. S. Don: Polymer(Korea), 26(1981) 178