

충전제 함량 및 형태에 따른 PP복합체의 열팽창계수 변화에 대한 실증적 연구

황효연 · 정선경* · 심제현** · 김재민 · 이기운†

충남대학교 고분자공학과, *자동차부품연구소, **LG화학

(2010년 2월 5일 접수, 2010년 2월 25일 수정, 2010년 2월 26일 채택)

Empirical Study for the Effects of Filler Shape on the Thermal Expansion Coefficient of PP Composites

Hyo Yeon Hwang, Sun Kyoung Jeoung*, Je Hyeon Shim**, Jae Min Kim, and Kee Yoon Lee†

Department of Polymer Science and Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Automotive Technology Institute, Chonan 333-910, Korea

**LG Chem., Ltd., Daejeon 305-343, Korea

(Received February 5, 2010; Revised February 25 2010; Accepted February 26, 2010)

초록: 2개의 종횡비에 의해 특징지어진 3차원 타원체를 사용하여 PP복합체의 충전제 형태와 함량이 열팽창률에 미치는 영향에 대해 Lee와 Paul에 의해 제안된 이론적인 값과 실험적인 결과값이 비교분석되었다. 충전제의 형태는 구형에 황산바륨을, 섬유형에는 유리섬유를, 판상형에는 운모를 사용하였다. 실험의 결과로서 구형을 갖는 황산바륨은 종횡비가 1의 값을 갖고 이론과 같이 열팽창률이 감소하였다. 유리섬유의 경우 함량증가에 따라 종횡비는 42, 37, 25, 20으로 감소하였으며 종단방향에선 열팽창률이 감소하였지만 수직방향에서는 증가하였다. 운모의 경우 그 함량증가에 따라 모두 종단방향과 횡단방향에서 감소하고 수직방향에서 증가하였다. 종횡비의 값은 각각, $\rho_a=13.5$, $\rho_b=1.8$ 이었다.

Abstract: The effects of the filler shapes and contents on the coefficient of thermal expansion (CTE) for polypropylene (PP) composites which included three dimensional ellipsoids ($a_1>a_2>a_3$), as determined by two aspect ratios ($\rho_a=a_1/a_3$ and $\rho_b=a_1/a_2$) were analyzed by the theoretical approach proposed by Lee and Paul and compared with the experimental results. The shapes of fillers in the composites were various, such as spherical, fiber, disc, and ellipsoid, using barium sulfate, glass fiber, and mica. The longitudinal CTE of barium sulfate whose shape was sphere ($\rho_a=\rho_b=1$) decreased. For the glass fiber, primary aspect ratio decreased with the filler content, and longitudinal CTE decreased as filler contents increased. Normal CTE initially increased in the lower filler content. For the mica, longitudinal and transverse CTE decreased but normal CTE increased in the lower filler content like predicted values.

Keywords: coefficient of thermal expansion, aspect ratio, PP composite, filler.

서 론

고대시대 건축물의 재료인 벽돌에 짚과 진흙을 혼합하여 사용하면 서부터 복합재료는 발전되어 왔으며, 최근의 진보된 기술은 고성능을 요구하는 특수한 목적의 재료에까지 적용하고 있다. 일반적으로 시멘트가 첨가된 골재형태, 철재 구조물이 사용된 아스팔트 콘크리트가 흔하게 쓰이는 복합 재료기술이다. 모조 화강암이나 세련된 인조 대리석 세면대 그리고 주방용 조리대같은 재료들도 샤워실이나 목욕통같이 생활에 밀접한 편의시설로 우리의 삶의 질을 향상시키는데 널리 이용되고 있다.

복합재료의 이론적 발전과¹⁻⁵ 더불어 열적 특성을 예측하기 위해 에너지고찰에 중점을 둔 열탄성 원리를 사용한 Schapery와⁶ Wakashima,⁷ 그리고 충전된 고분자에 기계적인 특성과 열팽창에 유한함량과 함께 입자 모양의 영향을 고찰하고자 한 Chow는⁸ 충전된 에폭시의 배열된 타원형 유리섬유 충전제를 포함하는 고분자에 선형과 부피열팽창계수로부터 종횡비(길이/두께)와 함량에 따른 영향을 보았다.

이 논문에서는 기본적인 이론을 제안한 Lee and Paul, 그 외 연구자들의⁹⁻¹¹ 열팽창 이론을 사용하였다. 등방성 복합재료의 2차원과 3차원적 열팽창특성을 이 논문은 Chow와는 달리 2개의 종횡비(1차종횡비, ρ_a 와 2차종횡비, ρ_b)에 의해 특징지어진 구형, 섬유형, 타원형 충전제를 포함하는 복합체의 열팽창 거동을 이론적인 접근과¹³ 실험적인 결과값을 비교하였다. 실험으로는 polypropylene (PP)를 연속상의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@cnu.ac.kr

기질로 정하였고 무기 충전제를 형상에 따라 구형태로 황산바륨을, 섬유형태로 glass fiber(GF, 유리섬유)를, 판상형태로 운모를 사용하여 충전제의 함량과 형상에 따라 열팽창계수가 어떻게 변하는지에 대해 연구하였다.

실 험

이 실험에 사용된 PP는 대한유화공업의 CB5230을 사용하였다. 충전제는 Figure 1에서 보듯이 (a)구형태로써 Koch사에서 만들어진 황산바륨을 (b)디스크 형상을 보여주며, (c)실린더 형태로 Green chemical에서 만들어진 480 유리섬유를, (d) 3차원으로 해석되는 타원체로는 Suzorite M200S 운모를 사용하여 실험하였다. 실험에 사용한 각 물질의 밀도와 열팽창계수 등의 물성을 Table 1에 나타내었다. Figure 2에서는 1차 종횡비 $\rho_\alpha = a_1/a_3$ 와 2차 종횡비 $\rho_\beta = a_1/a_2$ 를 타원형 모델로 하여 그림으로 도식화하였다. 이는 Kim과 연구자들의¹² 모

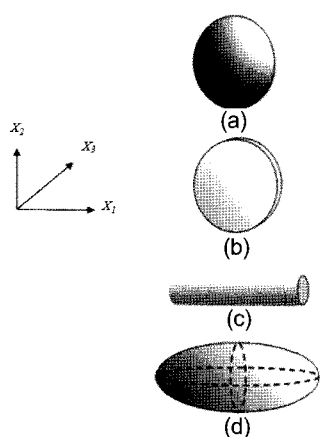


Figure 1. Schematic views of inclusions with the shape of a sphere (a); disc (b); fiber (c); ellipsoid (d) with their orientation relative to sample axes.

Table 1. Material Properties of Polymer Matrix and Various Fillers¹⁷⁻¹⁹

Materials	Density Kg/cm ³ (g/cm ³)	Linear CTE × 10 ⁻⁶ (K ⁻¹)	Poisson's ratio
PP	910(0.91)	105	0.38
BaSO ₄	4430(4.43)	20.7	0.33
Glass fiber	2600(2.6)	5.0	0.2
Mica	2700(2.76)	8.0	0.25

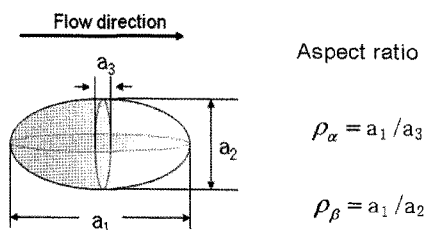


Figure 2. Aspect ratio views of inclusion with the shape of ellipsoid.

듈러스 논문과 같이 사용하였다.

각각의 충전제와 기질 PP를 혼합하기 위해 이축 압출기(L/D=40)를 사용하였다. 압출조건은 공급부부터 압출기 헤드까지 균일하게 150 °C에서 200 °C로 설정하였고 다이온도는 220 °C, 스크류 회전 속도는 300 rpm으로 고정하였고 전체적인 토출량은 30 kg/h로 설정하였다. 시편은 응고된 복합체 펠렛을 Engel사 70톤 직압식 사출기를 사용하여 제작하였다. 사출온도는 200 °C, 사출압력 및 보압은 40 bar, 사출속도는 40 mm/sec로 설정하였다.

시편의 형상 분석을 위해 앞서 발표한 Kim과 연구자들의¹² 모듈러스 논문에서처럼 HVIS시편 중앙부분을 취했다. 그 시편들은 흐름방향 즉 longitudinal direction(LD, x₁ 방향), 평면으로는 transverse direction(TD, x₂ 방향)-normal direction(ND, x₃ 방향)으로 표현 가능하다. 횡단방향은 TD와 LD-ND 평면으로, 수직방향은 ND와 LD-TD 평면으로 표현할 수 있으며,^{15,16} 그 충전제의 종류에 따라 그 형태는 각각 다르게 나타났다.

결과 및 토론

각 충전제의 구조적 특성을 Figure 3에서 표현하였다. Figure 3(a)는 복합체 내에서 가장 간단한 구의 형태로 모든 방향에서 원의 형태를 나타내어 황산바륨을 도식화할 수 있으며, Figure 3(b)는 유리섬유와 같이 실린더 형태를 보인다. Figure 3(c)는 판상형상의 타원체로 2개의 종횡비를 나타내며 운모를 도식화하였다.

충전제의 종횡비는 충전제의 형상을 결정하는 가장 중요한 인자로¹⁴ 복합체 물성에 지대한 영향을 주므로 복합체 내에서 열적 특성에 대한 연구가 진행되었으며, 복합체 내에 충전제의 두께와 길이에 대한 통계적인 분석이 세 방향(LD, TD와 ND)에서 실험적으로 진행되었다.

Table 2는 Kim과 연구자들에서¹² 언급한 실험값으로 PP/BaSO₄, PP/GF, PP/mica 복합체의 충전제 함량에 따른 종횡비를 나타낸 것이다.

이론적인 모델은 Lee and Paul이⁹ 제시한 것으로 열팽창률에 적용되어 발표된 문헌을⁹⁻¹¹ 토대로 계산되었으며 3차원의 타원체를 적

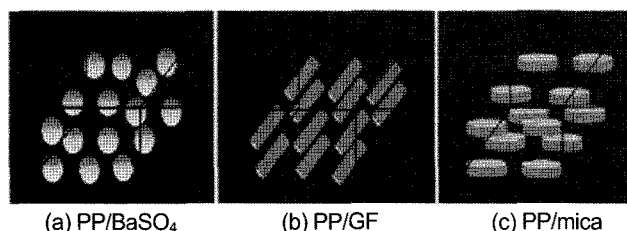


Figure 3. Schematic views of the shapes of filler particles (a) PP/BaSO₄; (b) PP/GF; (c) PP/mica.

Table 2. Aspect Ratios of Various Fillers

Materials	Aspect ratio	Filler content (wt%)				Average
		5	10	20	30	
BaSO ₄	Primary	1.2	1.1	1.2	1.0	1.1
Glass fiber	Primary	42	37	25	20	-
Mica	Primary	14.9	13	15.7	10.3	13.5
	Secondary	1.5	1.7	2.1	2.1	1.8

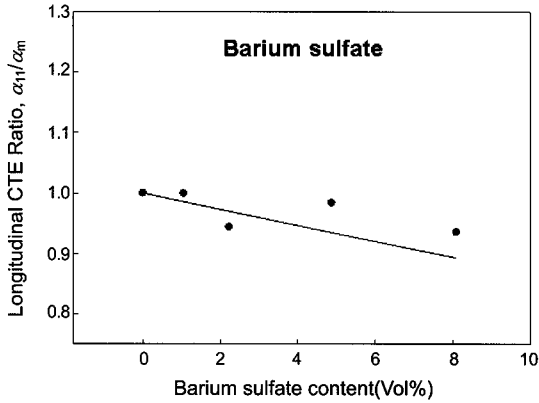


Figure 4. Comparison of longitudinal CTE ratio, α_{11}/α_m , of experimental data with theoretical prediction as a function of the content of barium sulfate.

용하였으므로 충전제의 형상에 의한 효과가 잘 나타난다.

Figure 4는 PP 기질에 대한 황산바륨 복합체의 열팽창계수 (longitudinal direction의 열팽창계수와 수직 열팽창계수의 비율로 표시, α_{11}/α_m)를 황산바륨 함량에 따른 함수로써 나타낸 그림이다. 황산바륨 함량 증가에 따라 이론적인 값과 실험적인 값이 약간의 차이가 있지만 점차 감소하는 유사한 경향을 볼 수 있다.

Figure 5는 PP 기질에 대한 유리섬유가 충전된 복합체의 열팽창계수를 유리섬유 함량에 따른 함수로써 나타낸 그림이다. Figure 5(a)는 실험적인 값과 이론값 모두 점점 감소하는 유사한 경향을 보이거나 실험값이 이론값보다 더 높게 나타났다. 이는 종단방향으로 완전히 배향이 이루어지지 않았기 때문에 완전히 배향이 이루어졌다고 가정한 이론값 보다 충전제의 배향효과가 실험상으로 충분하지 못해 높게 나타나는 것으로 판단된다. 이는 이미 발표된 모델리스에 관한 논문에서도¹² 같은 경향을 보였다. Figure 5(b)는 PP 기질에 유리섬유가 충전된 복합체의 수직 열팽창계수(normal direction의 열팽창계수와 수직 열팽창계수의 비율로 표시, α_{33}/α_m)를 유리섬유 함량에 따른 함수로써 나타낸 그림이다. 유리섬유 함량이 증가함에 따라 열팽창률은 증가한 후에 다시 감소하는 경향을 보인다. 이는 상대적으로 열팽창계수가 매우 작은 충전제가 온도의 증가에 따라 팽창하려는 수지를 방해하고 그 팽창을 억제하는데 억제된 팽창은 반대로 이를 보상하기 위해 수직방향(ND)으로는 팽창하려는 성질을 나타낸다. 따라서 복합체의 수직방향 열팽창계수는 오히려 증가하는 경향을 보이며 심지어 기질 수지의 열팽창계수보다 더 크게 증가하는 현상을 일시적으로 보이는 것이다. 유리섬유로 충전된 복합체의 경우 x_2 방향과 x_3 방향의 길이가 같은 ($a_2=a_3$) 2차원적 형태를 취하므로 종단방향(TD) 열팽창계수와 수직방향(ND)의 열팽창계수가 같다. 부피 열팽창계수 γ 은 α_{11} , α_{22} , α_{33} 의 합으로 계산되는데 Figure 5(c)에서 유리섬유 함량 증가에 따른 부피 열팽창계수($\gamma/3\alpha_m$)를 나타내었다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 일률적으로 감소하는 경향을 보인다. 또한 부피 열팽창계수는 선형 열팽창계수의 합이므로 종단방향과 횡단방향의 감소하는 경향과 수직방향의 증가하는 경향의 합이므로 서로 상쇄되어 종횡비에 따른 효과는 상대적으로 감소되어 나타난다.

Figure 6은 PP 기질에 대한 운모가 충전된 복합체의 계산된 열팽창계수를 운모 함량에 따른 함수로써 나타낸 그림이다. 운모는 판

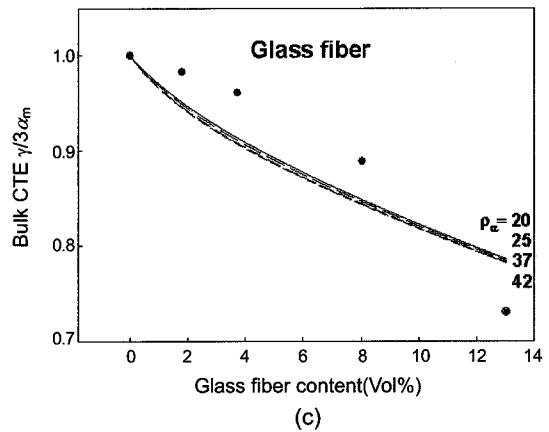
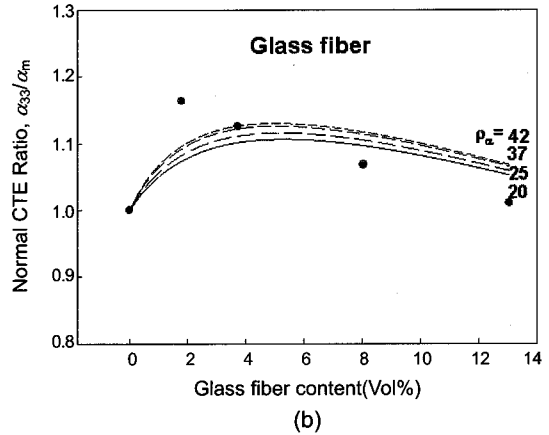
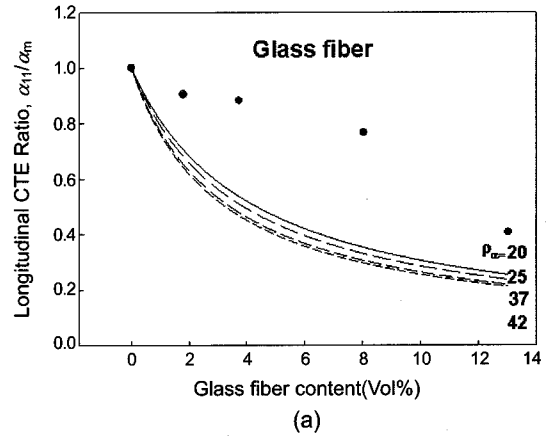


Figure 5. Comparison of longitudinal CTE ratio, α_{11}/α_m (a); normal CTE ratio, α_{33}/α_m (b); bulk CTE ratio, $\gamma/3\alpha_m$ (c) of experimental data with theoretical prediction as a function of the content of glass fiber.

상이나 2차 종횡비(ρ_p)가 1이 아니므로 3차원 해석이 필요했다. 형상 분석에 의해 측정된 종횡비가 1차 종횡비는 13.5, 2차 종횡비는 1.8이었으며 이론모델은 1차 종횡비를 13.5에 고정된 값을 2차 종횡비는 1.8과 3.6을 적용하여 그래프로 나타내었다. Figure 6(a)는 종단방향(LD) 열팽창계수(α_{11}/α_m)를 나타내었고 운모 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 보이며 이론값인 $\rho_a=13.5$, $\rho_b=1.8$ 과 실험값이 유사함을 볼 수 있다. Figure 6(b)는 PP 기질에 대한 운모가 충전된 복합체의 횡단방향(TD) 열팽창계수(transverse direction의 열팽창계수와

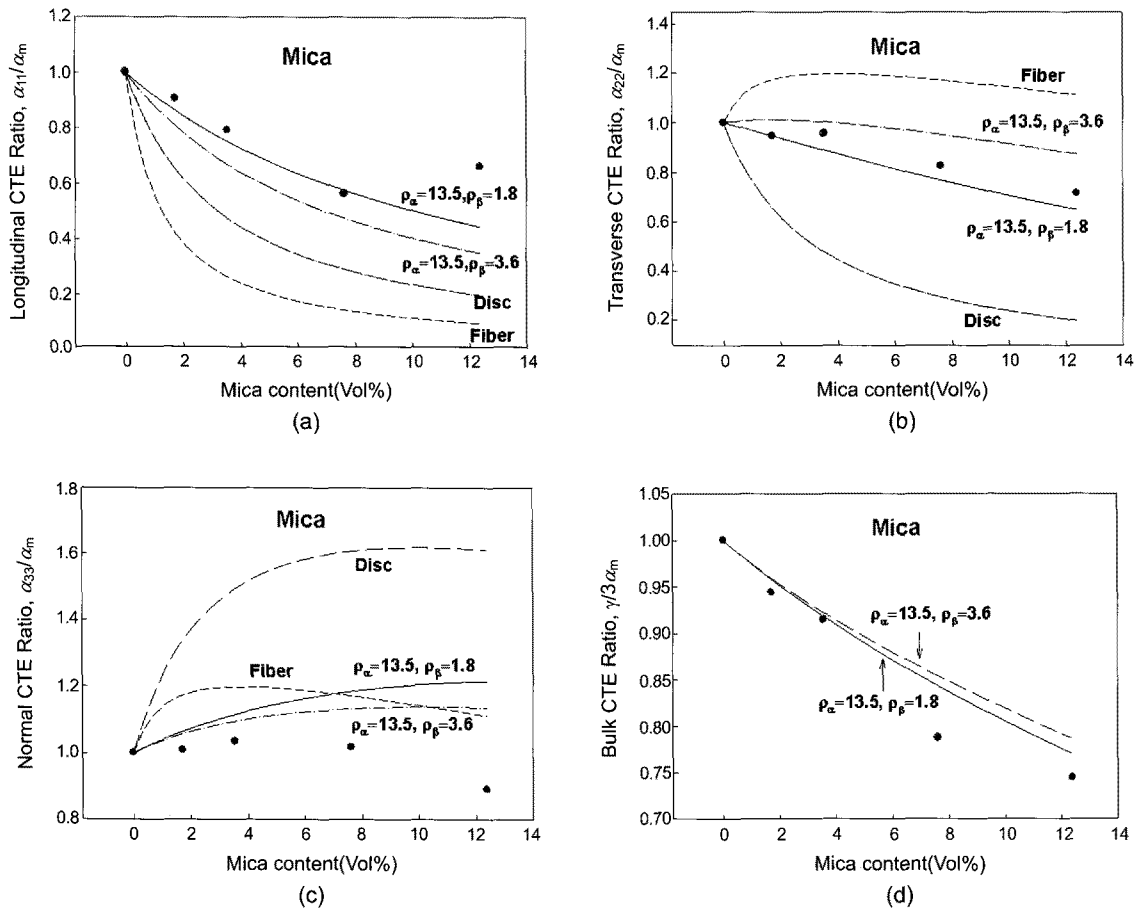


Figure 6. Comparison of longitudinal CTE ratio, α_{11}/α_m (a); transverse CTE ratio α_{22}/α_m (b); normal CTE ratio, α_{33}/α_m (c); bulk CTE ratio, $\gamma/3\alpha_m$ (d) of experimental data with theoretical prediction as a function of the content of mica.

수지 열팽창계수의 비율로 표시, α_{22}/α_m)를 운모 함량에 따른 함수로써 나타낸 그림이다. 이론모델이 실험 결과값과 유사한 경향을 보이며 운모 함량증가에 따라 종단 열팽창계수보다 좀 더 완만하게 감소함을 나타내고 있다. 또한 판상형상을 갖는 운모의 특성상 2차 종횡비가 1.8로 그 값이 1인 판상에 가까운 실험값을 얻었다. Figure 6(c)는 PP 기질에 대한 운모가 충진된 복합체의 수직방향의 열팽창계수 (α_{33}/α_m)를 운모 함량에 따른 함수로써 나타낸 그림이다. 앞서 발표한 모델러스 논문과는¹² 달리 수직방향에서 열팽창계수의 측정이 가능하였기 때문에 실험할 수 있었다. 열팽창률이 일시적으로 증가하는 경향은 Figure 5(c)의 유리섬유복합체의 수직방향 실험치와 동일한 경향으로, 흐름방향의 열팽창 억제효과가 수직방향에서의 보상적인 효과로 인해 나타난 결과이다. 실험값과 이론값의 차이는 있었으나 기질인 고분자 연속상의 열팽창계수보다 더 증가하는 것을 4 vol%에서 뚜렷이 볼 수 있었다. Figure 6(d)는 운모 함량증가에 따른 부피 열팽창계수 ($\gamma/3\alpha_m$)를 나타내었다. 부피 열팽창계수는 운모 함량증가에 따라 감소하는 경향을 보이며 이론값과 실험값이 잘 일치함을 볼 수 있었다.

결론

구형, 섬유형, 판상형에 충진제를 함유하는 복합체의 열팽창계수를 Lee와 Paul의 3차원 이론적 모델값과 측정된 실험값을 비교 분석하

였다. 황산바륨은 구의 형태로서 함량증가에 따라 열팽창계수는 감소하였다. 유리섬유의 경우 종단방향에서의 열팽창계수는 함량증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었고 수직방향에서는 종단방향에서 억제된 열팽창계수가 수직방향으로는 반대로 보상효과에 의하여 팽창하려는 성질을 나타내기 때문에 낮은 함량에서 일시적으로 증가하여 수지 자체의 열팽창률보다 더 큰 값을 갖는 경향을 보였다. 실험장치의 한계 때문에 이론값과 실험값이 완전히 일치하지는 않았지만 그 경향성은 유사함을 보였다. 운모의 경우 판상형상의 타원체로 형상분석에서 1차 종횡비는 13.5, 2차 종횡비는 1.8의 값으로 측정되었다. 함량증가에 따라 종단방향과 횡단방향에서는 감소하였으나 수직방향에서는 열팽창의 증가하는 경향이 유리섬유의 경우와 같았으며 복합재료의 열팽창효과에 대해 방향성에 의한 큰 차이를 보여주는 실험 결과였다.

감사의 글: 이 논문은 지식경제부 화학소재정보은행 구축 사업의 지원을 받아 연구하였습니다(2010).

참고 문헌

1. J. D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A241**(1226), 376 (1957).
2. R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, **12**, 199 (1964).
3. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*, **21**, 571 (1963).

4. J. C. Halpin, *Primer on Composite Materials Analysis*, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster, 1992.
5. G. P. Tandon and G. J. Weng, *Polym. Compos.*, **5**, 327 (1984).
6. R. A. Schapery, *J. Compos. Mater.*, **2**, 380 (1968).
7. K. Wakashima, M. Otsuka, and S. Umekawa, *J. Compos. Mater.*, **8**, 391 (1974).
8. T. S. Chow, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **16**, 967, (1978).
9. K. Y. Lee and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 9064 (2005).
10. K. Y. Lee, K. H. Kim, S. K. Jeoung, S. I. Ju, J. H. Shim, N. H. Kim, S. G. Lee, S. M. Lee, J. K. Lee, and D. R. Paul, *Polymer*, **48**, 4174 (2007).
11. K. Y. Lee, S. R. Hong, S. K. Jeoung, N. H. Kim, S. G. Lee, and D. R. Paul, *Polymer*, **49**, 2146 (2008).
12. J. M. Kim, S. K. Jeoung, J. H. Shim, H. Y. Hwang, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **34**, 346 (2010).
13. T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, 2nd Ed., The Hague, Martinus Nijhoff, p 74 (1987).
14. C. L. Tucker and E. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 655 (1999).
15. P. J. Yoon, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 6727 (2002).
16. H. S. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Eodgers, and D. R. Paul, *Polymer*, **46**, 11673 (2005).
17. D. V. Howe and J. E. Mark, *Polymer data handbook*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
18. G. Mavko, T. Mukerji, and J. Dvorkin, *The Rock Physics Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
19. J. M. Margolis, *Advanced Thermoset Composites Industrial and Commercial Applications*, Van Nostrand Reinhold Co., NY, 1986.