

高分子 複合材料의 接着强度에 關한 研究(V)

粒狀充填 高分子 複合材料의 力學的 性質

金源澤·盧時台·崔大晟

漢陽大學校 工科大學 工業化學科

(1978년 11월 24일 접수)

Studies on Adhesive Strength of Polymer Composites (V)

Mechanical Properties of Glass-beads Unsaturated Polyester Composites.

Won Taik Kim, Si Tae Nho, Dae Sung Choi.

*Department of Industrial chemistry, College of Engineering, Hanyang
University, Seoul 133, Korea.*

(Received November 24, 1978)

要約: 不飽和 Polyester matrix 에 각각의 半徑 (\bar{R}) 을 갖는 glass beads 를 充填시켜 粒狀 分散系 複合系를 製作하고 物理的 性質을 검토한 결과 充填材의 同一體積分率에서 glass beads 의 表面을 coupling agent 로 處理했을 때 複合系의 彈性率과 引張强度는 이론값 보다 큰 값을 표시했고, 充填材의 體表面積增加率과 比例의으로 增加했다. 이와 같은 比例的 關係를 充填含量 15%에서 Kerner 와 Nielson 의 理論式에 面積係數 S 를 도입하여 實驗的으로 산출하여 다음과 같은 關係를 얻었다. 彈性率에서 $\log(\bar{R}^{-1}) = aS_m - b$, 引張强度에서 $\log(\bar{R}^{-1}) = a' \log S_t + b'$. 여기서, (S_m 및 S_t 는 각각 彈性率과 引張强度에서의 面積係數), (\bar{R}^{-1}) 은 充填材의 體表面積增加率, a, b 와 a', b' 는 Polymer matrix 와 充填材의 種類 및 界面接着力에 의해 決定되는 實驗定數이다.

Abstract: The mechanical propertises of particulate filler composites prepared from the glass beads having the average radius (\bar{R}) and unsaturated polyester matrix were investigated. The results show that, when glass beads were treated with the coupling agent, the experimentally derived Young's modulus and tensile strength of the composites were increased higher than those theoretical values at the same volume fraction of glass beads, and then experimental values were increased proprtionally to the increasing ratio of surface area. By applying the coefficient of surface area S to the Kerner and Nielsen's equation at 15% of filler content, the following relations were derived experimentally;

$$\log(\bar{R}^{-1}) = aS_m - b, \text{ in Young's modulus.}$$

$$\log(\bar{R}^{-1}) = a' \log S_t + b', \text{ in tensile strength.}$$

1. 序 論

工業化되어 있는 粒狀·纖維狀 三成分混合系 高分子複合材料의 分散相으로 사용되는 粒狀充填材의 種類¹는 다양하며 각각의 物理的, 力學的인 特性을 나타내나^{2~5} 그 特性의 定量的 考察은 매우 어렵다. 그러나 glass beads나 glass baloon과 같은 球狀充填材는 分散系의 理論的 考察에 있어서 그 model의 選定이 단순한 點에서 편리하여 그 應用도가 높다. 粒狀分散系 複合材料의 力學的 性質을 나타내는 代表的 理論式으로서는 Kerner⁶의 式이 있으나 이는 分散系의 彈性率을 分散相과 matrix相의 彈性率 및 poisson's ratio와 充填材의 體積分率만으로 표시하고 있어서 充填材粒子的 크기의 영향이 반영되고 있지 않다⁷.

한편 實驗的 結果로 볼 때 粒狀分散系의 力學的 性質이 粒子的 크기에 분명한 의존성을 나타내고 있다^{7~8}. 이와 같이 彈性率에 있어서 實驗值가 理論值와 差異를 나타내는 원인을 Ziegel^{7~10}은 不動層의 形成으로 보고 充填材와 高分子 matrix相 사이에 結合力이 作用할 때 充填粒子 表面에 形成되는 微細한 不動層의 두께를 計算하여 實驗的으로 增加되는 分散相의 體積分率을 修正係數 B로 補正하였으며, 또한 Nielson은^{11~13} 分散相의 粒子크기가 작아지는데 따라 測定誤差가 減少하는 이른바 Skin effect, 最大充填體積의 減少 및 高分子 matrix와 接着할 수 있는 充填材의 表面增加를 提案하여 其中 最大充填體積의 減少에 따른 表面增加率의 修正係數 ϕ_m 을 도입하고 있다. 그러나 最大充填體積의 減少效果는 充填材의 體積分率이 높은 때의 巨視的 考察이므로 粒狀·纖維狀 三成分混合系에서와 같이 球狀充填材의 含量이 적은 경우는 定量的으로 설명할 수 없으나 粒子半徑의 減少에 따른 表面積 增加率은 充填材의 平均半徑에 逆比例하므로 體積分率의 낮은 경우에도 상호간의 表面積比는 크다. 또한 不動層의 두께는 充填材와 matrix간의 界面接着力이 重要な 因子가 되므로 粒狀分散系 複合材料 彈性率의 充填粒子 依存性을 有效接着 表面積과의 관계로 나타내는 것이 합리적이다.

그래서 本 實驗에서는 粒狀-不飽和 폴리에스테르 成分系 複合材料의 力學的 性質에서 分散相의 影響을 檢討하기 위해 球狀充填材를 각각의 半徑別로 選別한 後 無處理 glass beads와 silane系 coupling agent로 表面處理된 glass beads를 體積分率 18~19%까지 각각 分散시켜서 粒狀充填複合材料를 成形하였으며, coupling agent處理效果와 glass beads의 有效接着體表面積 變化에 따른 粒狀分散系의 彈性率, 引張彈度를 Kerner 및 Nielson의 理論式과 比較 檢討하여 充填材의 體積分率에 修正係數를 도입하고 修正係數와 充填材의 平均體表面積 增加率과의 關係를 實驗的으로 算出하였다.

2. 實 驗

1) 試料 및 試藥

本 實驗에서 사용한 試料 및 試藥은 다음과 같다.

polymer matrix로 사용한 不飽和 polyester樹脂는 서울미원(주) 製品 G-713BP를 減壓下에서 (1mmHg-60°C) 濃縮하여 (Resin content 82~85%) 사용했고, 分散相인 glass beads는 指南産業社製品(無處理)으로 alkali含量 約 7%인 것을 사용했다. 硬化劑로서 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO)는 日本觸媒化學社 製品(特級)을 사용했고 離型劑 silicon oil은 Dow coming社製品(特級 粘度 350 cps)를, coupling agent로서 γ -methacryl-oxy propyltrimethoxy silane (KBM-503) [構造式: $\text{CH}_2=[\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)]_n$]은 日本信越社(株) 製品(特級)을, Poisson's ratio 測定 gauge의 接着劑로는 α -cyanoacrylate系를 사용했다. glass beads 및 不飽和 polyester의 物理的 性質은 Table I⁷과 같다.

2) 機器

本 實驗에서 사용한 機器는 press (Shimazu, 加熱板 附着)와 CM-10型 thickness tester (stimazu), homogenizer (100 V, 180 R/M, Seiki), Strain gauge, strain indicator (Toyo Baldwin Co. Model MS-307T)와 Universal test instrument (Model TM-SM)을 사용했다. glass

Table I Properties of Materials

Materials	Tensile strength (dyne/cm ²)	Young's modulus (dyne/cm ²)	Poisson's ratio	Specific gravity
Unsaturated polyester	3.84×10 ⁸	2.67×10 ¹⁰	0.31	1.25
Glassbeads	2.81×10 ¹⁰	8.75×10 ¹¹	0.23	2.74

beads의 粒徑撰別은 sieve(日本東洋科學社)와 shaker를 사용했다.

3) 實驗

a. Glass beads의 撰別 및 表面處理^{14~17}

glass beads를 sieve로 걸러 4段階直徑群으로 나누어서 黃酸-窒酸 混酸溶液(體積比率1:1)로 洗滌하여 不純物을 最大限으로 除去하고 silane系 coupling agent (KBM-503)의 0.5% 醋酸溶液(醋酸濃度 1%)에 48時間 浸漬시키고, 風乾後 110°C에서 24時間 乾燥했다. glass beads의 平均卒徑은 Table II와 같다.

Table II Average Radius of Glassbeads (×10⁴)

No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Average radius (mm)	27	53	97	192

b. glass beads分散系 不飽和 polyester plate의 製造

不飽和 polyester를 1mmHg-60°C에서 不飽和 polyester 含量 82~85%로 濃縮하여 coupling agent處理 glass beads와 無處理 glass beads를 각각의 volume percentage로 混合한 다음 homogenizer로 5分間 均一分散시켰다. 그後 減壓下25°C에서 氣泡를 除去하고 여기에 硬化劑 MEKPO를 1 weight percentage 混合하여 5分間 다시 均一混合시킨 後 減壓下 25°C에서 氣泡를 完全히 除去한다. 脫泡後 成形機에 注入하고 glass beads의 均一分散을 위해 成形機를 一定速度로 回轉시키면서 60°C에서 1時間 硬化시킨다. 그後 室溫까지 冷却시키고 70°C에서 24時間 後 硬化시킨다. 以上과 같은 方法에 의해 glass beads 充填粒子의 分散이 均一하고 氣泡가 없는 粒狀 充填高分子複合材料板을 얻을 수 있었다.

c. 試片의 製作 및 測定

成形된 glass beads 不飽和의 polyester plate의 中心部에서 試片을 採取하였으며 Nielson이 提案한 skin effect를 무시할 수 있도록 이 試片 兩面을 充分히 研磨하여 임의의 斷面에서 表面과 內部の 充填粒子 分散이 均一하게 되도록 했다. 彈性率은 微細한 變形을 觀察하기 위하여 universal test instrument (Model TM-SM)에 의해 chart speed 40 cm/min, cross head speed 6.25%/min로 flexural test에 의해 測定하고 引張強度는 引張速度 13%/min로 하여 測定했다. 이때의 測定溫度는 20°C이며 각각의 粒徑 및 體積分率에 따라 5回 반복 測定하였다.

3. 實驗結果 및 考察

Kerner⁶는 充填材가 matrix와 完全히 接着하고 그 形狀이 球狀일 경우 그 粒狀分散系 複合材料의 彈性率 E_c를

$$E_c = E_m \left[\frac{G_f V_f / (7-5\nu_m) G_m + (8-10\nu_m) G_f + (1-\nu_f) / 15(1-\nu_m)}{G_m V_f / (7-5\nu_m) G_m + (8-10\nu_m) G_f + (1-\nu_f) / 15(1-\nu_m)} \right] \dots\dots\dots (1)$$

다만, $G_m = \frac{E_m}{2(\nu_m+1)}$, $G_f = \frac{E_f}{2(\nu_f+1)}$

로 표시하고 있다. 여기서 E_m은 Polymer matrix의 彈性率, G_f, G_m은 각각 充填材와 polymer matrix의 剪斷彈性率, V_f는 粒狀 充填材의 體積分率, ν_m 및 ν_f은 각각 polymer matrix와 充填材의 poisson's ratio이다.

Figure 1에 無處理 glass beads를 充填시킨 不飽和 polyester 複合材料의 彈性率 E_{cu}와 充填材의 體積分率과의 關係를 표시했고 Figure 2에 glass beads의 表面을 coupling agent로 處理한 複合材料의 彈性率 E_{ca}와 充填材의 體積分率과의 關係를 표시했다. Figure 1 및 Figure 2의 點線은 Table 1에 표시한 E_f의 값과 E_m의 값을 式(1)에

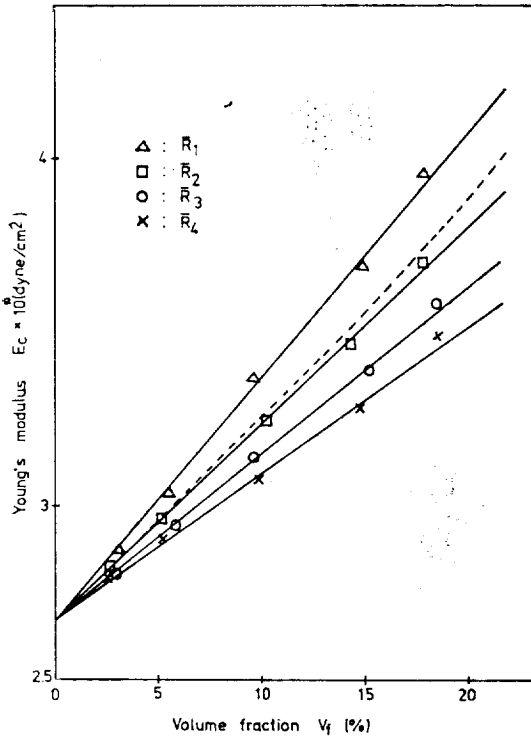


Figure 1. Relation between the volume fraction of glassbeads (untreated) and Young's modulus for glass beads-unsaturated polyester composite

代한 理論值이다. 이 두 그림을 比較하여 보면 無處理 glass beads의 경우는 理論值보다 낮은 彈性率을 나타내나 coupling agent로 表面을 處理하여 界面接着力을 增加시켰을 때는 理論值보다 높은 彈性率을 나타낸다. 또한 두 그림 모든 경우에 있어서 平均半徑이 減少함에 따라 彈性率 이 增加하며 그 增加量은 glass beads를 表面處理했을 때가 보다 明確하여 그 複合材의 彈性率 增加에 充填材와 polymer matrix 사이의 接着力과 接着面積이 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 따라서 充填材가 polymer matrix와 完全 接着할 경우 Nielson이 提案하고 있는 것과 같이 分散相과 polymer matrix 사이의 接着面이 增加하면 複合材의 彈性率도 增加한다. 그런데 充填材의 同一體積分率에서 充填粒子的 半徑이 작아짐에 따라 充填材가 polymer matrix와 接着할 수 있는 體表面積은 $\frac{1}{R}$ (球狀充填粒子的 平均半徑을 R 비중을 D (일정)라 할 때 임의의 充填材量 W 에

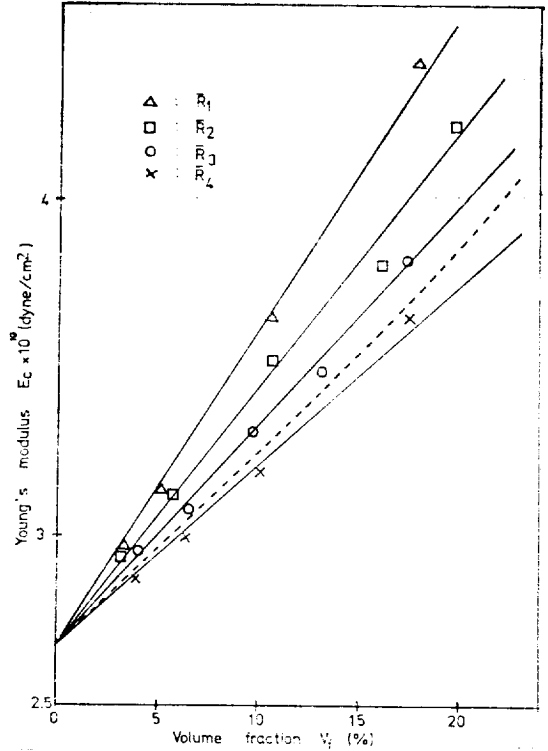


Figure 2. Relation between the volume fraction of glass beads (treated) and Young's modulus for glass beads-unsaturated polyester composite

서의 充填材 全體의 表面積은 $\frac{1}{R} \cdot \frac{D}{W}$ 로 표시된다)로 增加한다. 따라서 同一體積分率에서 粒狀分散系複合材의 彈性率은 充填材의 體表面積 增加率 $\frac{1}{R}$ 과 比例的 關係를 갖어야 한다.

(1)式에 充填材 體表面積 增加에 따른 面積係數 S_m 을 도입하면 實質적으로 粒狀分散系의 彈性率에 기여하는 充填材의 體積分率 V_f' 는 (2)式으로 표시된다.

$$V_f' = S_m V_f \dots\dots\dots (2)$$

한편 (1)式을 變換시켜 간단히 표시하면

$$E_c = E_m (1 + ABV_f / 1 - BV_f) \dots\dots\dots (3)$$

로 된다. 여기서 $A = \frac{7-5\nu_m}{8-10\nu_m}$, $B = \frac{(G_f/G_m) - 1}{(G_f/G_m) + A}$ 이다.

Figure 2에서 實驗値와 理論値를 比較하기 위해 (2)式을 (3)式에 代入하면

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + ABV_f'}{1 - BV_f'} \right] \dots\dots\dots (4)$$

로 된다. (2)식과 (4)식에 coupling agent 處理 glass beads 를 充填한 複合材料의 E_c 값 (Figure 2)과 Table I 의 값을 代入해서 修正係數 S_m 을 구하고 이 값과 體表面積增加率 $\frac{1}{R}$ 의 代數值와 의關係를 구하면 거의 直線의 關係를 나타낸다. Figure 3 에 體積含量 15%에서 修正係數 S_m 과 $\log\frac{1}{R}$ 과의 關係를 표시했으며 그 關係式은 (5) 식과 같이 표시할 수 있다.

$$\log\left(\frac{1}{R}\right) = aS_m - b \dots\dots\dots(5)$$

여기서 a, b 는 充填材와 polymer matrix 의 種類에 따른 界面接着에 關한 實驗定數이다. 充填材의 體積含量이 15%일 때의 a, b 의 값을 Table III 에 표시했다.

또한 Nielson 은 充填材가 polymer matrix 와 完全接着하고 그 形狀이 球狀일 경우에 粒狀分散系複合材料에 대한 伸張率比를 (6)식과 같이 표시하고 있다.

$$\epsilon_c/\epsilon_m = 1 - V_f^{1/3} \dots\dots\dots(6)$$

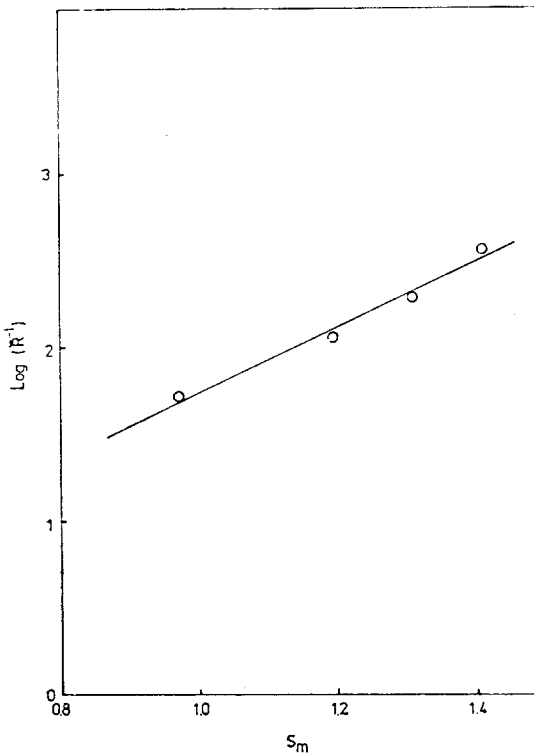


Figure 3. Relation between increase rate of surface area and coefficient for Young' modulus of the composites

Table III Experimental Values

Properties	a	b	a'	b'
Young's Modulus	1.95	0.15		
Tensile Strength			1.15	3.37

여기서 ϵ_c 및 ϵ_m 은 각각 粒狀分散系와 polymer matrix 의 伸張率이고 V_f 는 充填材의 體積分率이다. (6)식을 이용하여 (3)식을 引張強度에 關한 式으로 變換시키면 (7)식과 같이 표시할 수 있다.

$$\sigma_c = \sigma_m \left[\frac{(1 + ABV_f)(1 - V_f^{1/3})}{1 - BV_f} \right] \dots\dots(7)$$

여기서 σ_c 및 σ_m 은 각각 粒狀分散系複合材料 및 polymer matrix 의 引張強度이고 V_f 는 充填材의 體積分率, A 와 B 는 (3)식에서와 같은 값이다.

充填材와 polymer matrix 가 完全接着할 때 polymer matrix 와 結合하는 充填材의 表面積增加에 따른 引張強度의 變化를 考察하기 위해 각각의 充填材含量에서 glassbeads 充填 不飽和

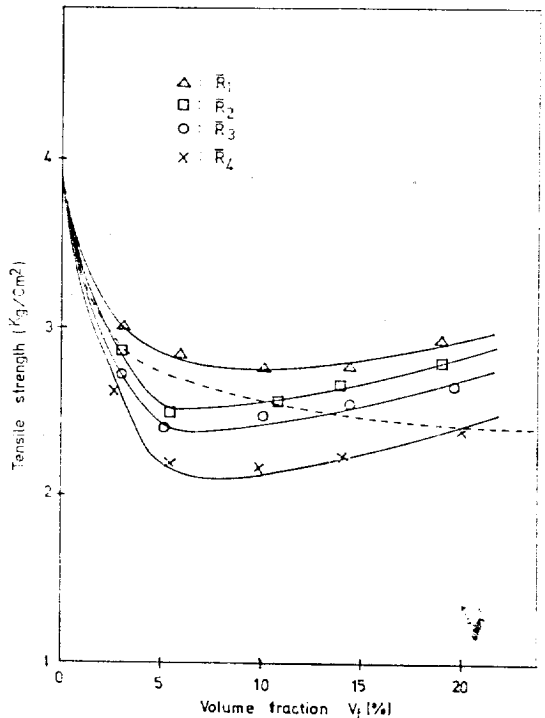


Figure 4. Relation between volume fraction of glassbeads (untreated) and tensile strength for glass beads-unsaturated polyester composites

polyester의 引張強度를 測定했다. 그러나 一般的으로 粒狀分散系에서 그 引張強度는 體積含量 10%부근에서 最少值를 나타내고 20~25% 범위에서 最大值를 표시하나 polymer matrix 自體의 強度에는 미치지 못한다¹⁸. Figure 4는 無處理 glass beads를 充填한 경우이고 Figure 5에는 silane系 coupling agent를 表面處理한 glass beads를 充填했을 경우의 引張強度의 變化를 표시했다. Figure 4 및 Figure 5 中의 點線은 (7)式에 Table I 값을 代入하여 充填材體積分率의 變化에 따른 理論值를 나타낸 것이다. Figure 4에서는 대부분의 半徑에서 理論值보다 낮은 값을 보이나 Figure 5의 경우는 대부분 理論值보다 높은 값을 나타내고 있으며 彈性率에서와 같이 粒子半徑이 減少함에 따라 引張強度 역시 增加함을 알 수 있다. 또한 充填材의 體積分率이 增加함에 따라 그 強度는 增加하며, 同一體積分率에서는 glass-beads의 半徑이 가장 적을 경우에 가장 높은 것을 나타내고 있어 有效接着 體表面積의 增加와 引張強度의 增加가 一致하고 있음을 알 수 있다.

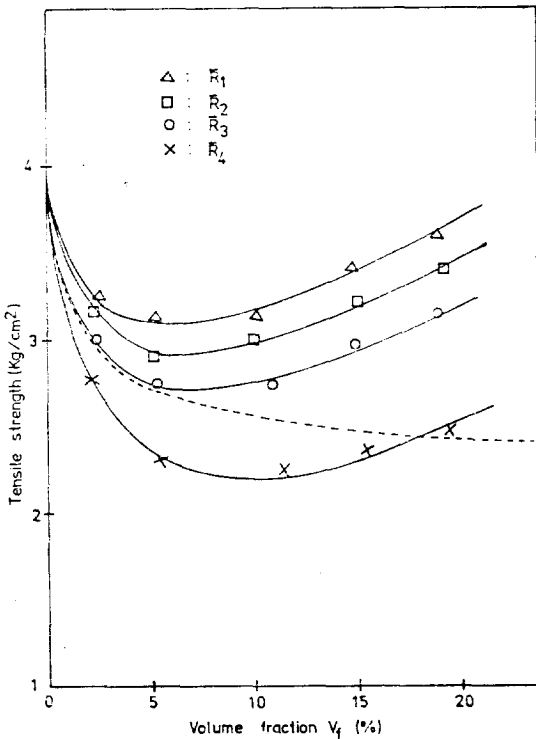


Figure 5. Relation between volume fraction of glassbeads (treated) and tensile strength for glass beads unsaturated polyester composites

따라서 彈性率의 계산에서와 같이 充填材의 表面積增加에 따른 面積係數 S_i 를 도입하면 實質的으로 粒狀分散系 複合材의 引張強度에 기여하는 充填材의 體積分率 V_f'' 는

$$V_f'' = S_i V_f \dots\dots\dots (8)$$

로 표시할 수 있다.

(8)式을 (7)式에 代入하면

$$\sigma_c = \frac{(1 + AB V_f'') (1 - V_f''^{1/3})}{1 - B V_f''} \dots\dots\dots (9)$$

로 된다.

引張強度의 증가범위에 들어가는 充填材含量 15%인 경우의 Figure 5의 實測值 σ_c 값과 Table I 값을 (8)式과 (9)式에 代入하여 시행오차법에 의해 S_i 값을 구하고 이 값과 體表面積增加率 $\frac{1}{R}$ 와의 관계를 나타내면 Figure 6과 같이 거의 直線的인 關係를 나타낸다. 이 때의 關係를 (10)式과 같이 나타낼 수 있다.

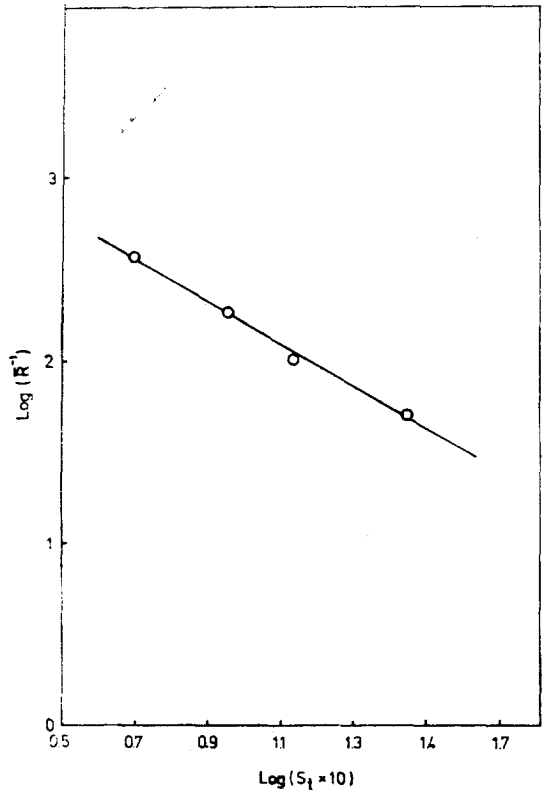


Figure 6. Relation between increase rate of surface area and coefficient for tensile strength of the composites

$$\log \left(\frac{1}{R} \right) = -a' \log S_t + b' \dots\dots\dots (10)$$

여기서 a', b' 는 充填材와 Polymer matrix 에 의 해 決定되는 實驗定數이고 Table 3에 a', b' 의 값 을 表示했다.

4. 結 論

分散相으로서 表面處理된 glass beads 를 充填 시킨 不飽和 polyester 複合材料에서 充填材의 體 表面積 增加에 따른 彈性率과 引張強度의 變化를 glass beads 體積含量 15%에서 考察하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 彈性率에 있어서

同一體積分率에서 充填材의 體表面積增加率과 充填材 體積分率의 修正因子인 面積係數 S_m 과의 關係는

$$\log \left(\frac{1}{R} \right) = a S_m - b$$

로 표시할 수 있으며

2) 引張強度에 있어서

充填材의 體表面積增加率과 面積係數 S_t 와의 關係는

$$\log \left(\frac{1}{R} \right) = b' - a' \log S_t$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 $\left(\frac{1}{R} \right)$ 은 充填材의 粒子半徑에 따른 體表面積增加率이고 a, b 및 a', b' 는 polymer matrix 와 充填材의 種類에 따른 界面換着力에 따라 決定되는 實驗定數이다.

引用文獻

1. 山口章三郎, 複合材料, 38 (1975).

2. 木村, 工業材料, 23, 43 (1975).
 3. 石井弘久, 工業材料, 20, 29 (1972).
 4. 福田辰彌, 工業材料, 23, 38 (1975).
 5. H. Hojo, *Pol. Eng. Sci.*, 14, 604 (1974).
 6. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc., London B* 69, 808 (1956).
 7. 三輪實, 大澤直志, 高分子論文集, 35, 125 (1978).
 8. K. D. Ziegel, *J. Colloid Interface Sci.*, 29, 72 (1969).
 9. K. D. Ziegel, *J. Appl. Pol. Sci.*, 17, 1119 (1973).
 10. K. D. Ziegel, *J. Appl. Pol. Sci.*, 17, 1133 (1973).
 11. L. E. Nielson, *J. Appl. Pol. Sci.*, 10, 97 (1966).
 12. 山口章三郎, 工業材料, 23, 87 (1975).
 13. L. E. Nielson, *J. Appl. Pol. Sci.*, 14, 1449 (1970).
 14. 大西俊次, 工業材料, 20, 8 (1972).
 15. 山口章三郎, 複合材料, 201 (1975).
 16. 井上夫, 工業材料, 23, 49 (1975).
 17. 加藤修, 工業材料, 22, 65 (1974).
 18. 金源澤, 盧時台, *폴리머*, 2, 83 (1978).

本研究에 많은 협조를 해 주신 서울味元社(주) 宋炳均 상무이사님, 한국잡화수출품 시험 검사소 吉翰植 소장님, 成文鏞學兄께 깊은 감사를 드립니다.