

Potassium Titanate Whisker 充填複合材의 機械的 性質에 關한 研究

김 원 택 · 노 시 태 · 정 창 남 · 윤 종 규

한양대학교, 공과대학, 공업화학과

(1985년 12월 26일 접수)

Studies on the Mechanical Properties of Potassium Titanate Whiskers Reinforced Plastics

W. T. Kim, C. T. Noh, C. N. Jeong, and C. K. Yoon

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133, Korea

(Received December 26, 1985)

Abstract: Mechanical properties such as tensile strength, tensile modulus, Izod impact strength, flexural strength, flexural modulus, heat deflection temperature and abrasion resistance of ABS and Nylon composites filled with potassium titanate whiskers were investigated with respect to the effect of filler content, surface treating agent and grafting modification of filler. The surface treating agent used in this study was KBC-1003 silane coupling agent (with vinyl silane). For tensile and flexural properties of ABS and Nylon filled with whiskers either surface treated with silane coupling agent or untreated, the treated whisker was more effective in the filling effect than the untreated whisker due to the increase in interfacial adhesion between the filler and the matrix. Particularly the highest was obtained when the composites were filled with styrene grafted potassium titanate whiskers. In addition, the effectiveness of various modifications in enhancing the Izod impact strength was in the following order: styrene grafted potassium titanate whisker filled composites > MMA grafted potassium titanate whisker filled composite > coupling agent treated potassium titanate whisker filled composite > untreated potassium titanate whisker filled composite. The heat deflection temperature, when ABS and Nylon were filled with potassium titanate whiskers, was increased slightly. The abrasion resistance, however, showed remarkable increase when ABS and Nylon were filled with surface treated potassium titanate whiskers.

서 론

whisker는 single crystal을 형성할 수 있는 조건에서 성장된 극히 가는 fiber로 이들의 아주 작은 반경은 자체의 뛰어난 강도와 아울러 현재 널리 사용되고 있는 유리섬유, 탄소섬유, 아라미드섬유 등의 섬유상 보강재보다 보강 효과가 크며 섬유상보강재와 같은 큰 결정에서 일어나는 결점을 보완할 수 있다¹.

whisker는 다른 충전재들과 달리 자체의 원자구조가 극도로 공간배열이 체계적으로 되어서 거의 이론적인 강도를 낼 수 있는 그러한 특성이 있다. 이와 같은 특성으로 해서 인장강도, 인장탄성율, 굴곡강도, 굴곡탄성율에 있어 앞으로 가장 우수한 역학적 성질을 갖는 복합재료의 보강재료가 될 수 있다. 이 특성 때문에 whisker에 대한 연구가 활발히 진행되었으며,

1960년대에 silicon carbide whisker가 생산, 판매되기 시작하였고, 그 후 많이 발전되었다.

whisker의 이와 같은 뛰어난 효능에도 불구하고 보강재로써 보편화되지 못한 이유는 그 복잡한 생산공정과 고가인데 주된 이유가 있다. 그러나 최근에는 그 일부가 낮은 가격으로 순도 높은 whisker의 생산이 가능하게 되어 이들에 대한 연구가 활기를 띠게 되었다^{2,3}.

whisker에는 silicon carbide whisker, aluminum oxide whisker등 여러가지가 있으나 특히 이 중에서 1948년에 발견된 potassium titanate whisker는^{4~7} 이론강도에 가까운 고강도 단결정 섬유이다. 근래에 Du Pont사에서 보강재로서 응용성이 연구되었으나 뚜렷한 성과를 거두지 못했다^{8,9}. 그러나 최근에 들어와서 자동차 brake, 알칼리 배터리막, 전해용막 등 새로운 용도 개발이 시작되었다¹⁰. 본 실험

에서는 공정상의 개발에^{11~13} 의해 가격이 저렴하게 된 potassium titanate whisker에 관해서 범용적인 구조재료용 보강재료로서의 그 기능을 검토하였고, 충전재와 기재 간의 계면접착력의 차이에 따른 충전효과를 살피기 위해 충전재를 실란 결합제로 처리한 경우와 그라프트시킨 경우를 ABS와 나일론을 기재로 하여 충전시켰을 때의 기계적 물성을 측정, 검토하였다.

실험 및 실험방법

시 료 고분자기재로는 ABS 및 나일론을 사용하였으며 충전재로 사용한 potassium titanate whisker(이하 PTW라 칭함)는 Otsuka Chem. Co.의 Tismo-D type으로 분자식은 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 이며 구조는 8면체인 TiO_6 가 tunnel 구조로 K^+ 이온을 중간에 고정시킨 구조를 이루고 있으며 K^+ 이온이 용이하게 다른 양이온

Table 1. Materials

A. Matrix

Matrix	ABS	Nylon
Maker	Han Nam Chem.	Tongyang Nylon
Grade	ABS-720	1021(N-6)
Specific gravity	1.05	1.14
Tensile strength(kg/cm ²)	436	776
Izod impact strength(kg-cm/cm ²)	6.8	7.5
Flexural strength(kg/cm ²)	720	864
Flexural modulus(kg/cm ²)	24,000	22,430

B. Coupling agents

Name	Formula
Shinetsu KBC 1003 Vinyltris(2-methoxyethoxy) silane	$CH_2=CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$

C. Potassium titanate whisker(Maker: Otsuka Chem., Grade: Tismo-D).

Properties	Value	Properties	Value
Color, Shape	White needle crystal	Moisture content (%)	below 0.7
Chemical composition	$K_2O \cdot 6TiO_2$	Melting point (°C)	1,300~1,350
Average length(μm)	10~20	Tensile strength(kg/cm ²)	500~700
Dia(μm)	0.2~0.5	Elastic modulus(kg/cm ²)	28,000
True specific gravity	3.1~3.3	Specific heat(cal/g·°C)	0.22
Apparent specific gravity	below 0.2		

및 H^+ 이온과 교환이 가능하게 된다¹⁴. PTW는 단열성, 내산성, 내알칼리성이 우수하고 PTW의 평균 aspect ratio는 60:1이며 반경은 0.2~0.5 μm 이고 PTW의 제반 물리적 성질은 Table. 1(C)와 같다. Photo. 1은 PTW를 전자현미경으로 찍은 것이다. PTW의 표면처리제로 사용한 결합제는 Table 1(B)와 같은 grade를 사용하였고, 그래프트용 모노머로서 사용한 메틸메타크릴레이트(MMA)와 스티렌(St) (Sin Yo Pure Chem Co.)은 중합금지제를 제거하기 위하여 6~8% NaOH 수용액으로 씻어 제거한 다음, 물로 씻어 알칼리분을 제거한 후 감압 증류하여 사용하였다. 그래프트중합 개시제로는 벤조일퍼옥사이드를 재결정 후 사용하였다.

PTW의 표면처리 PTW를 표면처리하기 위해 사용한 결합제는 비닐 및 아크릴 실란이며 표면처리 방법은 메탄올 수용액($MeOH:H_2O=9:1$)에 1wt%의 실란 결합제를 용해시켜 PTW를 1시간 동안 침적, 상온하에 방치하여 처리하였다. 이때 아세트산으로 pH를 3.5로 조절한 후에 PTW를 처리하였다.

이렇게 처리한 PTW는 각각의 실험조건에 따라 건조시킨 후 사용하였다.

PTW상의 그래프트 중합 PTW표면에 개시제의 라디칼에 의해 MMA와 St을 피상중합법으로 그래프트 중합시킨 후 아세톤과 벤젠을 각각 용매로 하여 Soxhlet추출장치로 72시간 호모폴리머를 제거하였다. 아울러 건조 후에 TGA의 온도변화에 따른 무게감량에 의거 그래프트율 및 효율을 산출하였다.

시편제작 기제가 ABS분말수지인 경우 충전재인 St-grafted PTW, MMA-grafted PTW, 실란처리 PTW 및 무처리 PTW를 무게분율로 하여 벤버리 혼합기로 6분간 예비 혼합한 후 195℃로 혼합하였다. 그 다음 2시간동안 90℃로 건조한 후 가열대의 온도분포가 C1/C2/C3/N=190℃/210℃/220℃/220℃, 사출압은 50 kg/cm²로 30초간 숙성시간으로 하여 나사식 사출기로 사출성형하였다. 또한 나일론수지인 경

우 C1/C2/C3/N=250℃/250℃/250℃/245℃로 20초간 숙성시간으로 하여 사출성형하였다.

물성시험 인장 및 굴곡시험은 ASTM에 의해 제작하고, instron(Autograph AG-2000A)으로 측정하였으며 이때 load speed는 50mm/min이다. 충격강도는 Izod impact machine (Toyoseiki)으로 측정하였고, 이의 파단면을 주사전자현미경(ETEC Co.)으로 관찰하였다. 열변형온도는 ASTM에 의거 분당 2℃씩 상승시켜 측정하였다. 내마모성은 KS에 의거 William 법으로 측정하였다.

결과 및 고찰

PTW표면에서의 MMA와 St의 그래프트중합 그래프트중합한 PTW의 열분석 그림을 Fig. 1에 도시하였다. 이 그림의 (b), (c)와 (d)에서 흡착된 유기물이 350℃ 부근에서 분해되어 제거되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 실란으로 처리한 PTW와 그래프트

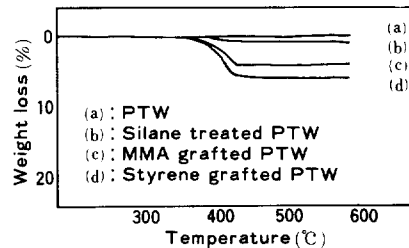


Fig. 1. Thermograms of potassium titanate whisker.

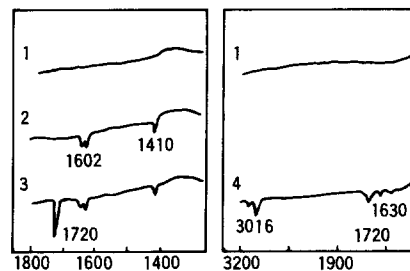


Fig. 2. FT-IR spectra of PTW(1), KBC1003-treated PTW(2), MMA-grafted PTW(3), and styrene grafted PTW(4).

중합한 PTW의 후리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR)의 그림을 도시하였다. Fig. 2의 (2)는 비닐실란 결합제 1wt% 수용액으로 처리한 PTW의 스펙트럼으로 1602cm^{-1} 와 1410cm^{-1} 에서 비닐기의 특성 흡수대를 볼 수 있으며 (3)은 MMA를 그래프트중합 시킨 후의 스펙트럼으로 1720cm^{-1} 의 C=O 기의 흡수대를 확인할 수 있었다. (4)는 St을 PTW에 그래프트중합 시킨 후의 스펙트럼으로 3010cm^{-1} 에서 방향족 흡수대를 확인할 수 있었다.

역학적 성질 불연속 단섬유가 무배향으로 기재중에 있는 경우 복합재료의 강도 이론은 Holister¹⁹ 등의 이론으로 설명할 수 있으며 복합재료의 인장강도(σ_{ct})는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{ct} = \frac{1}{2} \sigma_f V_f \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1)$$

$$L_c = \frac{\sigma_f d}{2 \tau_i} \quad (2)$$

여기서 σ_f 는 섬유의 인장강도, V_f 는 섬유의 부피혼합율, L 은 섬유길이, L_c 는 임계섬유길이, σ_m 은 섬유의 전단에 대응하는 기재의 인장강도, d 는 섬유반경, τ_i 는 기재와 섬유 간의 전단접착강도이다. σ_{ct} 의 추정에는 τ_i 를 실험적으로 구하여 식 (2)로부터 결정하여 식 (1)로부터 구하는 것이 일반적이다. 그러나 여기서는 τ_i 를 실험적으로 구하는 것이 곤란하여서 실험치 σ_{ct} 와 식(1)로부터 임계섬유길이 L_c 를 산출하였다. 기제가 ABS인 경우 L_c 값은 $37\mu\text{m}$ 이고 식 (2)로부터 파단접착강도는 135kg/mm^2 을 얻었으며 기제가 나일론인 경우는 L_c 는 $38\mu\text{m}$, 파단접착강도는 131.6kg/mm^2 이다. 여기서 d 는 $0.2\mu\text{m}$, L 은 $20\mu\text{m}$, σ_f 는 500kg/mm^2 , σ_m 은 ABS 경우 4.36kg/mm^2 , 나일론 경우 7.76kg/mm^2 이다.

Fig. 3은 ABS복합재에서 St-grafted PTW, MMA-grafted PTW, KBC 1003 실란처리 PTW 및 무처리 PTW를 충전재 함량에 따른 인장강도를 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 그

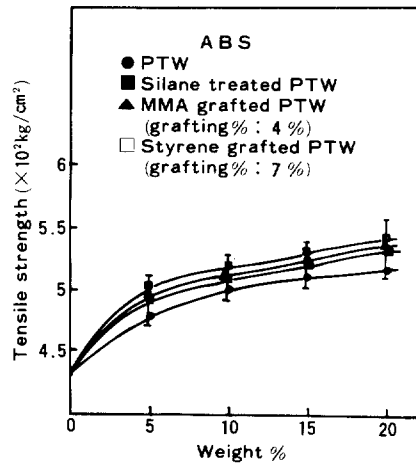


Fig. 3. Comparison of tensile strength of ABS filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

라프트시킨 경우가 제일 높은 강도를 나타내는데 St그래프트 경우가 MMA 그래프트 경우보다 높게 나타난다. 이것은 그래프트율의 증가에 의해 St를 그래프트시킨 경우 더 많은 쌍결속이 일어나 더 좋은 물성값을 나타낸 것으로 생각된다. 또한 무처리 PTW를 충전했을 때 강도가 가장 낮았으며 실란처리 PTW를 충전했을 때가 무처리 PTW의 경우보다 약간 높은 강도값을 나타내었다. 이와 같은 강도 차이는 충전재와 기재간의 계면접착력 차이에 의한 것으로 PTW에 실란제 결합제를 처리하거나 모노머를 그래프트 시킴으로써 PTW와 기재간의 접착력이 증가된 것으로 생각된다. 즉 MMA나 St은 실란층과 결합을 이루어 PTW에 그래프트화되며 이렇게 얻어진 PTW복합재는 가공온도에서 분자쇄의 유동성이 증가되고 냉각에 의하여 쌍결속이 일어나며 소위 이러한 쌍결속으로 인해 의사IPN을 형성한다. 따라서 기재와 충전재간의 결합력이 증가되며 그 결과로 보강성이 향상된다고 생각되어진다. 20wt% St-grafted PTW를 충전한 경우 무충전 ABS보다 22% 향상하였으며 이들 인장강도 값은 복합재료의 이론적인 인장강도를 추정한 식 (1), 및 (2)로부터

구한 값과 거의 비슷한 값을 나타내었다.

Fig. 4는 인장탄성율을 인장강도를 측정할 때와 같은 조건에서 10회 측정한 것으로 그림에서와 같이 St-grafted PTW때가 가장 큰 탄성율을 나타냈다. 이때 실란처리 경우와 그래프트시킨 경우가 무충전 ABS보다 1.4~1.6 배정도

증가하였다.

Fig. 5는 ABS복합재의 Izod 충격강도를 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있듯이 PTW 함량이 증가함에 따라 충격강도는 현저히 떨어졌다. 그러나 충격강도 값도 St-grafted PTW를 충전한 경우가 다른 PTW때보다 가장 큰 값을 나

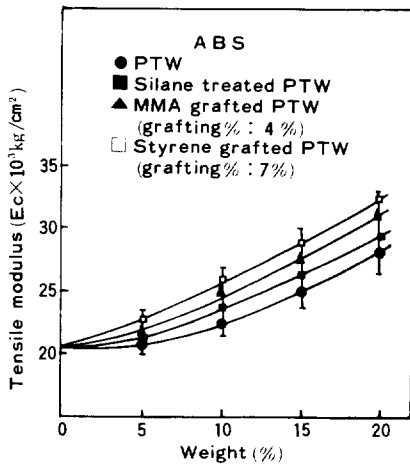


Fig. 4. Comparison of tensile modulus of ABS filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

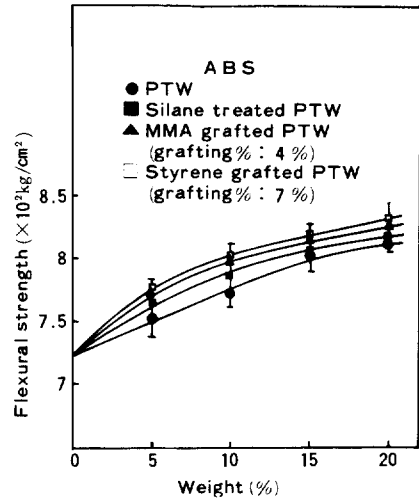


Fig. 6. Comparison of flexural strength of ABS filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

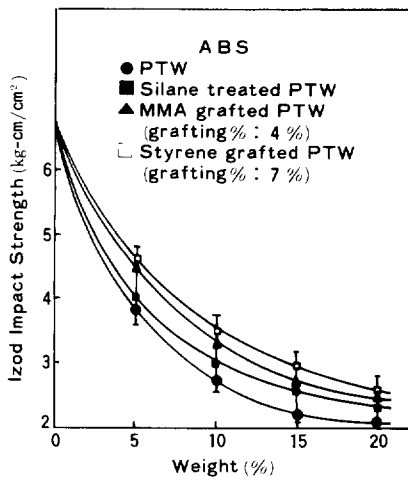


Fig. 5. Variation of Izod impact strength of ABS filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

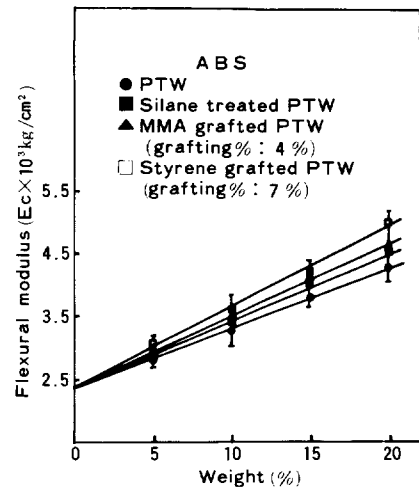


Fig. 7. Comparison of flexural modulus of ABS filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

타내었다.

Fig. 6은 ABS복합재의 굴곡강도를 나타낸 것이다. 20wt% St-grafted PTW를 충전한 경우 무충전 ABS보다 15% 향상하였으며 실란처리 PTW를 충전한 경우는 14%, 순수 PTW를 충전한 경우는 11% 향상되었다.

Fig. 7은 ABS복합재에 있어서 굴곡탄성율을 굴곡강도를 측정할 때와 같은 조건에서 측정 한 것으로 무처리 PTW를 충전시킨 경우와 실란처리 및 20wt%의 MMA와 St을 그래프트시킨 PTW를 충전시켰을 때 무충전 ABS보다 약 1.8~2 배정도 향상하였다.

Fig. 8은 나일론복합재의 인장강도 값을 도시한 것이다. St-grafted PTW를 20wt% 충전시킨 경우 무충전 나일론보다 20% 향상되었으며 MMA grafted PTW와 실란처리 PTW를 충전시킨 경우는 14% 향상되었고 무처리 PTW를 충전시킨 경우는 9% 향상되었으며 이들 실험치는 ABS 경우와 마찬가지로 이론강도 값과 거의 비슷한 값을 나타내었다.

Fig. 9는 인장탄성율을 나타낸 것으로 St-grafted PTW를 충전시킨 경우 무충전 나일론보다 1.5배 향상되었으며 무처리 PTW, 실란

처리 PTW 및 MMA-grafted PTW 경우 1.3~1.4배 향상되었다.

Fig. 10은 충격강도 값으로 St-grafted PTW를 충전한 경우가 가장 좋은 충격 강도값을 나타냈으며 실란처리 PTW나 무처리 PTW가 거의 비슷한 충격강도 값을 나타냈다.

Fig. 11은 나일론복합재의 굴곡강도 값을 나타낸 것이다. 이 굴곡강도값도 ABS 복합재와 같이 St-grafted PTW를 충전한 경우가 충전재와 기재간의 계면접착력의 향상으로 인해 실란처리 및 무처리 PTW를 충전한 경우보다 높은 값을 나타내었다. 20wt% St-grafted PTW를 충전했을 때 무충전 나일론보다 22%의 향상을 나타냈으며 MMA-grafted PTW, 실란처리 PTW 및 무처리 PTW를 충전시킨 경우에는 17% 향상을 보였다.

Fig. 12는 굴곡탄성율을 나타낸 것으로 St을 그래프트시킨 PTW를 20wt% 충전시킨 경우 1.6배의 향상을 나타냈으며 MMA-grafted PTW 및 실란처리 PTW를 20wt% 충전시킨 경우는 약 1.4배정도의 향상을 나타냈다.

Table 2는 PTW를 ABS 및 나일론에 충전시켰을 때의 열변형온도를 나타낸 것이다. 기재

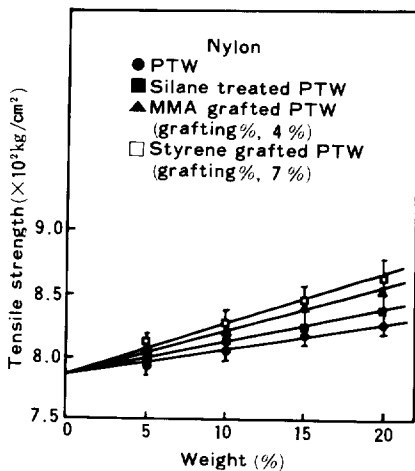


Fig. 8. Comparison of tensile strength of Nylon filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

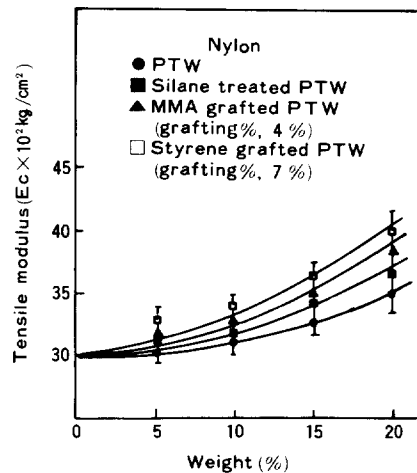


Fig. 9. Comparison of tensile modulus of Nylon filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

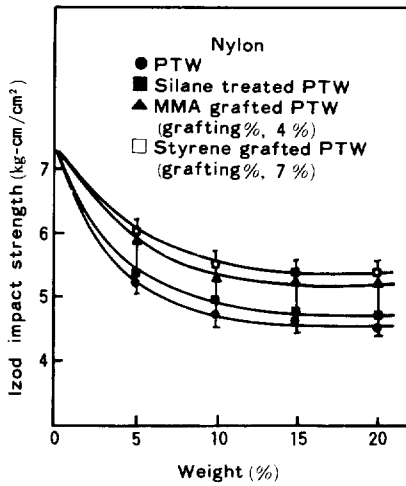


Fig. 10. Variation of Izod impact strength of Nylon filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

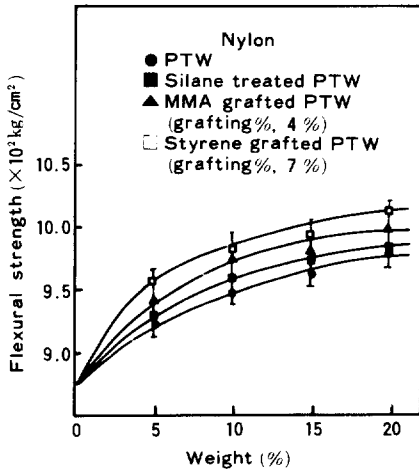


Fig. 11. Comparison of flexural strength of Nylon filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

가 ABS인 경우 수지자체의 열변형온도는 85.7℃이고 St-grafted, PTW를 20wt%로 충전시킨 경우 열변형 온도는 96℃로 약 10℃정도 증가하였으며, 기재가 나일론인 경우에는 St-grafted PTW를 충전시킨 경우가 수지자체 보다 약 18℃ 정도 높아진다.

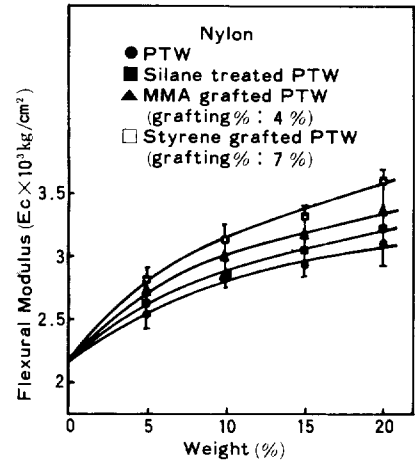


Fig. 12. Comparison of flexural modulus of Nylon filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

Table 2. Heat Deflection Temperature(℃)

Filler	Resin	
	ABS	Nylon
None	85.7	182
PTW	93.4	195
Silane treated PTW	94.2	196.5
MMA grafted PTW	94.4	199
Styrene grafted PTW	96.0	200

* Content : 20% weight

Table 3. Abrasion Resistance(%)

Filler	Resin	
	ABS	Nylon
None	1.00	1.00
PTW	1.009	1.052
Silane treated PTW	1.01	1.053
MMA grafted PTW	1.065	1.069
Styrene grafted PTW	1.07	1.085

* Content : 20% weight

* Resin abrasion decrease ratio

ABS : 24%

Nylon : 7.5%

Table 3은 내마모성을 나타낸 것으로 도표에서 나타난 것처럼 그래프트시킨 경우가 가장 좋게 나타났으며 실란처리 및 무처리 PTW를 충전시킨 경우에는 비슷한 값을 나타냈다. 이

도표에서 PTW를 충전시킨 경우가 수지보다 내마모성이 뛰어난을 알 수가 있다.

복합재료의 scanning electron microscopy

Photo 2는 ABS수지(a)와 이에 실란처리 PTW (b) 및 St-grafted PTW (c)를 충전시켰을 때 충격을 가하여 파단한 절단면을 20,000배로 확대하여 찍은 사진이다. 실란처리 PTW의 경우 실란처리 PTW와 기재 수지와의 강한 결합을 볼

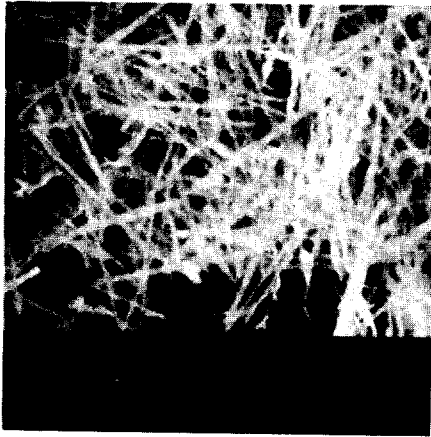


Photo 1. Scanning electron micrograph of PTW ($\times 2,000$).

수 있으며 스티렌을 그래프트시킨 (c)에서는 그래프트체를 확인할 수 있어 그래프트가 되었을을 육안으로 알 수가 있다.

결 론

ABS 및 나일론에 불연속섬유상 충전재인 PTW를 충전했을 때의 충전효과를 검토한 결과, 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 인장강도는 St-grafted PTW (그래프트율 7%) > MMA-grafted PTW (그래프트율 4%) $\geq$ 실란제 결합제 처리 PTW > 무처리 PTW 충전 순으로 나타났다.

2) 기재가 ABS인 경우 St-grafted PTW를 충전시켰을 때 무충전 ABS보다 인장탄성율에 있어서 1.6배, 굴곡탄성율에 있어서는 2배 정도 향상되었다.

3) 기재가 나일론인 경우 표면처리 PTW를 충전한 경우가 무충전 나일론보다 인장탄성율에 있어서는 1.3~1.5배, 굴곡탄성율에 있어서는 1.4~1.6배 정도 향상되었다.

4) 충격강도는 PTW함량이 증가함에 따라 떨어지나 St-grafted PTW를 충전했을 때가

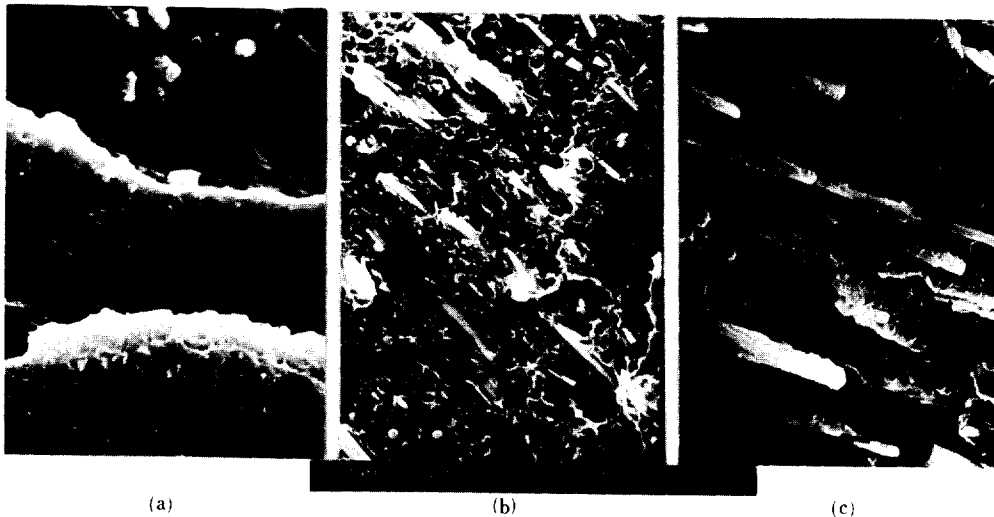


Photo. 2. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PTW reinforced ABS ($\times 20,000$)

* (a) ABS (b) Silane treated PTW
(c) Styrene grafted PTW (grafting = 7%)

저하율이 가장 적었다.

5) 열변형 온도에 있어서는 ABS 나 나일론 수지 모두 그다지 향상되지 않았다.

6) 내마모성은 공히 PTW를 수지에 충전시켰을 경우 상당히 향상되었다.

참 고 문 헌

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience, New York, 6, 743.
2. N.J. Parrott, *Composite* 1, 110 (1969).
3. N.J. Parrott, *Composite* 1, 141 (1970).
4. 高性能複合材料の最新技術, 植村益次八木裕臣, 田中淳-etc. CMC, JAPAN 1983, 118
5. 藤本良規, 千夕和史郎, 坂根講三, 工業材料, 27, 51(1979).
6. 千夕和史郎, 工業材料, 29, 44 (1981).
7. 藤本良規, 日本鑛業會誌, 100, 176(1984).
8. W.M. Speri and C.F. Jenkins, *Polym. Eng. Sci.*, 13, 409 (1973).
9. W.M. Speri and G.R. Patricle, *Polym. Eng. Sci.*, 15, 668 (1975).
10. 關口勇, 山口章三郎, 失澤豊, 佐野博章, 工學院大學研究報告 No. 52, 20 (1983).
11. 藤本根規, 泉富士夫, 窯業協會誌, 85, 115, 1977.
12. 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯業協會誌, 85, 567 (1977).
13. 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯業協會誌, 85, 84 (1980).
14. 藤本良規, 泉富士夫, 大坂俊明, 渡辺遵, 窯業協會誌, 85, 475 (1977).
15. P.K. Mallidc and L.J. Broutman, *Polym. Eng. Sic.*, 14, 656 (1974).
16. 山口章三郎, 佐藤貞雄, 天野晋式, 高橋英二, 鈴木資久, 白幡功夫, 工學院 大學研究報告 No. 54, 35 (1983).
17. 河口明義, 山口章三郎, 合成樹脂, 28, 2 (1982).
18. 河口明義, 山口章三郎, 土村和人, 鶴重矩光, 合成樹脂, 27, 28 (1981).
19. G.S. Holister and C. Thomas, C. Fiber Reinforced Materials, Els. Evier Co., 1966, 81.