

중질 탄산칼슘의 입자 크기와 첨가량 변화에 따라 제조된 수지 조성물의 강도 및 열변형온도

이윤주 · 허 석 · 김영희 · 김수룡 · 권우택[†]
에너지소재본부, 한국세라믹기술원

Strength and Heat Deflection Temperature of Resin Compounds Prepared Using Different Size and Content of Ground Calcium Carbonate

Yoonjoo Lee, Seck Heo, Younghee Kim, Soo-Ryong Kim and Woo-Teck Kwon[†]

Energy Environment division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Jinju 52851, Republic of Korea

(Received March 10, 2016 : Revised May 31, 2016 : Accepted June 1, 2016)

Abstract Mineral filler is used for resin compounds, because it increases the stiffness and thermal stability of a resin compound, and it also cuts down the cost. Calcium carbonate, silica, magnesium oxide, and others are used as filler materials in general, and the type of filler material, the size, and content can affect the physical properties of compounds. Those factors also influence the viscosity of resin mixtures and the workability, and should be adjusted by changing the contents of the filler, which depends on the size. In this study, five kinds of ground calcium carbonate, which were different in size, were used to produce polyester compounds; the physical properties were compared with the filler size and contents. The mechanical properties were measured by bending strength and tensile strength, and the heat deflection temperature was obtained for thermal stability.

Key words SMC, mineral filler, ground calcium carbonate, CaCO₃, thermal property.

1. 서 론

시트몰딩 컴파운드(SMC, Sheet molding compound)는 글라스 섬유를 강화재로 하는 복합소재(FRP, fiberglass reinforced plastics) 중 하나로, 액상 수지에 섬유 보강재를 첨가하여 제조되는 성형물 또는 가공방법을 말한다. SMC는 기본적으로 세단 섬유(chopped fiber)를 사용하고 있으며, 기지재로 사용되는 수지는 충전재, 증점제, 이형제, 경화제, 저수축제 등의 첨가제를 혼합하여 얇은 판형으로 가열, 가압하여 성형한다.¹⁾ 이 때, 충전재로 미네랄 입자를 사용하게 되는데, 미네랄 충전재는 수지의 사용량을 줄여 경제적 효과를 높일 수 있을 뿐 아니라,

공정상에서 요구되는 수지의 점도 특성을 유지하고 성형체의 비중 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.²⁻⁴⁾ 일반적인 미네랄 필러는 탄산칼슘, 실리카 분말, 산화 마그네슘 등이 사용되는데, 이들 필러는 SMC 공정에만 사용되는 것은 아니며, 다양한 플라스틱 composite을 형성하는데 사용되고 있다.

SMC에서 fiber의 특징에 따른 복합체의 물성 평가는 이미 다양한 시각에서 연구되어 왔는데, 대표적으로는 세단 섬유의 크기, 방향성 등이 성형제품의 기계적 특성에 미치는 영향에 관한 것이다.⁵⁻⁸⁾ 필러의 경우에는 필러의 종류, 함량, 크기, 수지와 필러 사이의 계면특성 여부가 공정 적합성과 제품의 품질을 결정하기도 하는데,^{3,9-10)} 탄

[†]Corresponding author

E-Mail : wtkwon@kicet.re.kr (W. -T. Kwon, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

산칼슘 역시 크기, 표면특성 등이 제품의 기계적 특성에 기여 한다.¹⁰⁻¹²⁾ 탄산칼슘은 제조 방법에 따라 중질 탄산칼슘과 경질 탄산칼슘으로 구분되는데, 그 중 중질 탄산칼슘이란 석회석 광물을 분쇄한 것으로 공업용 필러로 가장 많이 사용된다.

SMC 뿐만 아니라 대부분의 수지 조성물은 미네랄 필러에 의하여 비중, 강도, 탄성률, 열변형 온도, 흡수율 등이 영향을 받게 되는데, 기존 연구에서는 충전재로 사용되는 중질 탄산칼슘의 크기에 따른 수지 조성물의 굴곡강도 변화를 확인하기 위하여 섬유 보강제를 제외한 수지 조성물을 실험실 규모의 SMC 공정으로 성형체를 제조한 바 있다.¹³⁾ 본 연구에서는 탄산칼슘의 크기 및 첨가량 변화가 성형체의 기계적 특성 및 열변형 온도에 미치는 영향을 확인하고자 하였으며, 이를 위하여 5종의 중질 탄산칼슘을 이용하여 기존과 동일한 공정 방법으로 성형체를 제조하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 폴리에스테르 수지 조성물은 (주)한국에이씨엠에서 제공받았으며, 충전재로 사용되는 중질탄산칼슘은 (주)성신미네필드의 5종 제품을 사용하였다. SMC 공정은 기본적으로 혼합 - 증점(aging) - 압축성형(compression molding) 과정을 거치는데, 본 연구에서는 상기 공정들을 실험실 규모에 맞게 축소하였다. 먼저, 혼합과정은 원심믹서(centrifugal mixer)를 이용하되 탈포 단계를 거치는데, 이 때 탄산칼슘의 기준 첨가량은 전체 수지 조성물의 61%가 되도록 하였다. 상기 혼합 수지 조성물은 성형틀에 부어 약 1주일간 증점단계를 두어 시트 형태의 프리폼을 제조하였으며, 이 프리폼은 200-225 °C로 설정한 hot-press에서 4 MPa의 압력으로 압축하여 평가 규격에 맞는 시편으로 성형하였다. 크기에 따른 탄산칼슘의 제품명은 SSM-10, SSM-20, SSM-50, SHC-300, SHC-100 이며, 이들을 이용한 수지 조성물 시편 역시 탄산칼슘의 제품명에 따라 그대로 표기하였다.

굴곡강도와 인장강도는 각각 ASTM D790와 ASTM D638의 규정을 따르되 시험속도는 1.3 mm/min, 5 mm/min 조건으로 하였으며, 열변형 온도는 ASTM D648의 방법에 의하여 측정하되 하중은 1.82 MPa로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 5 종의 상용 중질 탄산칼슘에 대한 입도분석 결과이다. 그림에서 보이는 바와 같이 각 탄산칼슘은 0.8 μm 를 기준으로 두 개의 peak로 나타나는데, 그 중 main peak는 3-16 μm 범위에서 나타난다. 특히, 미분 입

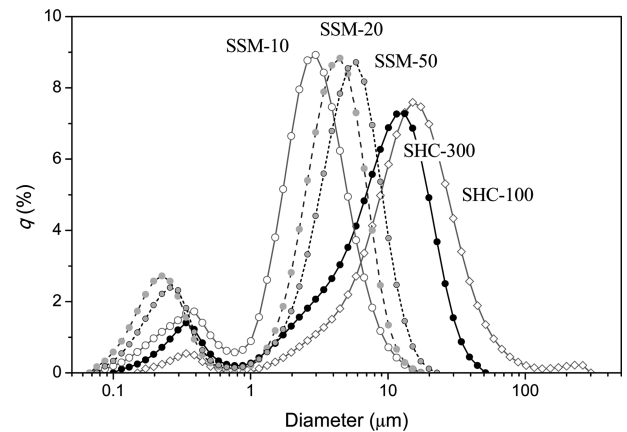


Fig. 1. Particle size distribution analysis of 5 kinds of CaCO_3 .

자는 탄산칼슘의 평균 입경뿐만 아니라 비표면적에 영향을 미치는데, 비표면적은 수지 혼합물과 증점 단계를 거친 프리폼의 점도 변화를 수반하게 된다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서는 입자의 크기를 mode particles size 보다는 평균 입자크기(mean particle size)로 표기하였다.

먼저 입자크기에 관계없이 탄산칼슘의 첨가량을 수지 조성물의 전체 중량에서 61%가 되도록 혼합하여 성형체를 제조하고, 이의 곡강도를 측정하여 Fig. 2에 도시하였다. 이에 따르면 수지 조성물의 평균 강도는 25-32 MPa 범위로 나타났다. 상대적으로 작은 크기의 입자(2.8-6.4 μm)를 사용한 경우가 큰 입자(> 9 μm)를 사용한 조건에 비하여 높은 값을 나타냈는데, 그 중에서도 평균 입경 6.4 μm 인 SSM-50 조건의 평균 강도가 32 MPa로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 크기에 관계없이 필러의 첨가량을 동일하게 적용한 조건에 대한 결과이다. 필러의 입자 크기에 따라 비표면적이 다르며 이는 수지 조성물에서 무기 입자의 충전 밀도에 차이를 보이게 되므로 동일 첨가량에 대해서는 필러의 크기에 따라 기계적 특성이 달라지는데, 입자의 크기가 작은 경우가 레진과의 접촉 면적이 크고 충전 밀도 또한 높아 높은 강도 값을 나타낸 것으로 보인다. 다만 Fig. 2의 결과에서처럼 작은 크기의 입자인 경우라도 6.4 μm 크기의 경우가 가장 높은 평균값을 나타낸 것은 최적 배합비가 입자의 크기에 따라 다르기 때문인 것으로 예상된다.

입자의 크기와 첨가량은 성형물의 기계적 물성뿐만 아니라 수지 혼합물의 점도를 결정하게 된다. 이는 성형 단계에 이르기까지의 작업성 또는 공정 조건에도 영향을 미치게 되는데, 입자의 크기가 큰 SHC-300과 SHC-100의 경우 낮은 점도의 수지 혼합물을 만들어내며 비교적 저온에서 경화가 가능하다. 반면 작은 입자인 SSM-10, SSM-20, SSM-50를 필러로 사용하는 경우에는 높은 비표면적으로 인해 상대적으로 높은 점도의 수지 혼합

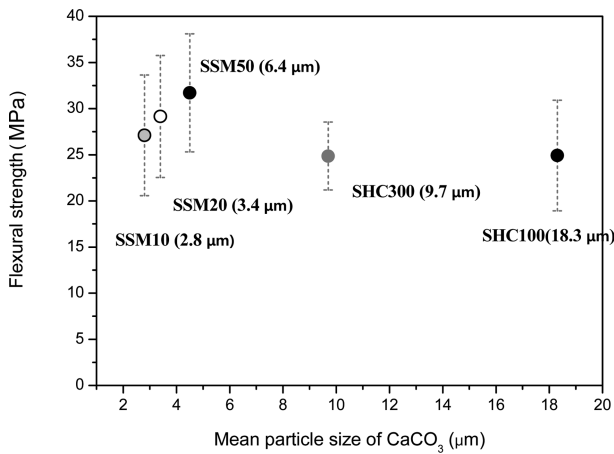


Fig. 2. Bending strength of resin compounds by particle size of CaCO₃.

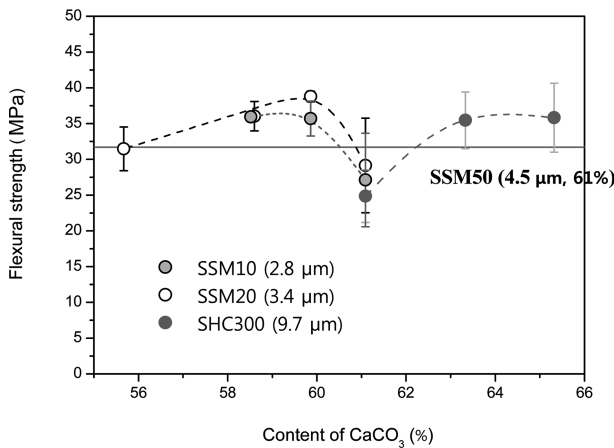


Fig. 3. Bending strength of resin compounds prepared using different content of CaCO₃.

물을 형성하는데, 필러의 첨가량을 높일 수록 제조되는 프리폼의 점도 또한 더욱 높아지게 되므로 작업성을 확보하기 어려울 뿐만 아니라 웬만큼 높은 온도에서도 쉽게 경화되지 않는 특징을 보인다. 뿐만 아니라 이러한 특징은 성형체의 다른 물성에도 영향을 미칠 수 있어 최적 배합 조건을 확인하기 위해서는 크기와 함량이 함께 고려되어야만 한다.

이에 SSM-10, SSM-20, SHC-300 세 종의 탄산칼슘에 대하여 첨가량을 조절하여 성형체를 제조하고 이를 SSM-50과 비교하였다. 기준으로 삼은 SSM-50의 탄산칼슘 첨가량은 61%로 하였는데, SSM-10과 SSM-20은 낮은 입도의 분말이므로 첨가량을 60% 이하로 낮추었으며, SHC-300의 경우는 63% 이상 조건으로 첨가하였다. 각 탄산칼슘에 대하여 첨가량 변화에 따른 곡강도 변화 그래프는 Fig. 3에 나타내었다. 비교를 위하여 SSM-50 시편의 평균 곡강도 값을 실선으로 표기하였는데, 이들 그래프에 따르면 함량 변화만으로도 시편의 강도가 변화함을

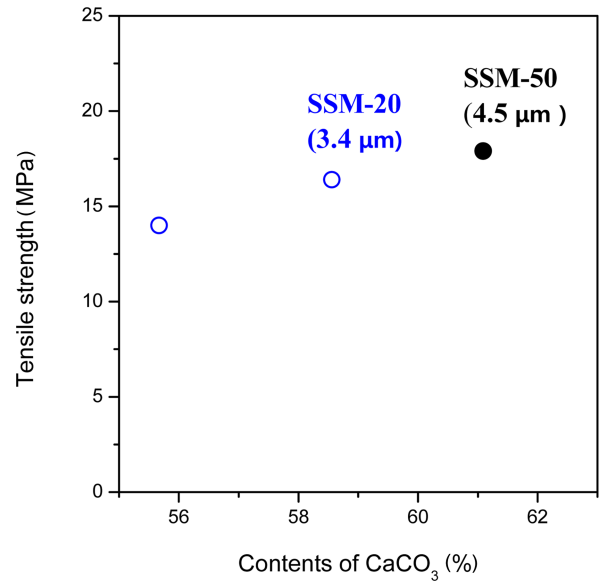


Fig. 4. Tensile strength of resin compounds prepared using 4.5 μm and 3.4 μm of CaCO₃.

확인하였을 뿐만 아니라 기준시편인 SSM-50의 조건과 비교해서도 높은 값을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있었다. 특히 SSM-20의 경우는 2% 미만의 함량 변화만으로도 약 10 MPa 증가를 나타냈다.

이에 다른 기계적 평가에서도 유사한 현상을 보이는지 확인하기 위하여 기준시편인 SSM-50의 곡강도 값과 유사한 값을 나타낸 SSM-20 - 56% 첨가 조건과 이보다 높은 값을 나타내는 조건인 SSM-20 - 59% 시편의 인장강도를 측정하였으며, 그 값을 Fig. 4와 같이 도시하였다. SSM-20은 탄산칼슘을 59% 첨가하였을 경우가 56% 조건에 비하여 높은 인장강도 값을 나타내었다. 그러나 SSM-50 시편에 비해서는 인장강도 값이 전반적으로 낮은 것으로 보아 입자의 크기에 따른 경향성이 곡강도와 인장강도가 일치하는 것은 아니었음을 확인하였다.

Fig. 5는 탄산칼슘 첨가량을 61%로 하였을 때, 입자 크기에 따른 열변형 결과이다. SSM-50의 경우가 160°C로 가장 높은 온도에서 변형이 발생하는 반면 다른 조건의 시편은 변형 온도가 100-120°C 범위에서 유사하게 나타났는데, 크기에 따른 경향성이 뚜렷하게 나타나지는 않았다(Fig. 5(a)). 탄산칼슘의 첨가량에 따른 결과는 Fig. 5(b)에 도시하였는데, 이 경우에도 탄산칼슘의 첨가량은 성형체의 열안정성에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 첨가량 변화에 의한 열변형 온도는 곡강도의 경우와 유사한 경향성을 보였는데, 그럼에도 불구하고 160°C 이상의 열 안정성을 확보하지는 못하였다.

앞서 설명한 바와 같이, 탄산칼슘의 입자 크기와 첨가량에 따라 수지 혼합물의 점도는 다르게 나타난다. 이

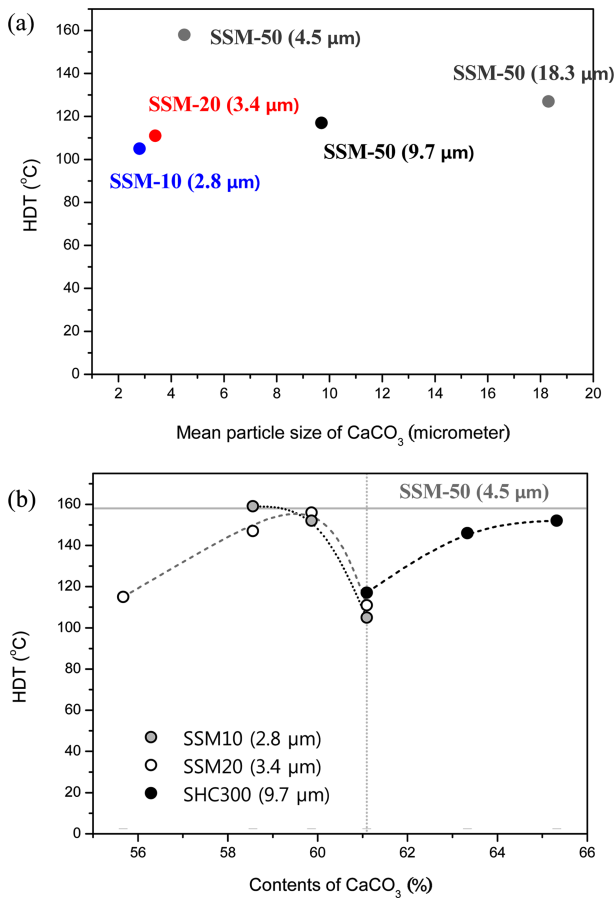


Fig. 5. Heat deflection temperature(HDT) of resin compound by (a) size and (b) content of CaCO₃.

는 혼합물에 첨가된 탄산칼슘 입자가 혼합물에 충전되는 밀도 차이에 의한 것인데, 입자가 작을수록 수지 조성물에 포함된 탄산칼슘의 충전 밀도가 높아지므로 점도 또한 높아지게 된다. 뿐만 아니라 혼합물(또는 프리폼)의 점도는 작업성과 성형온도(경화온도)에도 영향을 미치게 되므로, 큰 입자를 첨가제로 쓰는 경우 낮은 밀도로 인하여 수지가 쉽게 연소될 수 있어 성형온도를 낮추어야 하는 반면 입자가 작은 경우에는 높은 성형 온도를 요구하게 된다. 이러한 조건들은 모두 성형체의 기계적 물성뿐만 아니라 열물성에도 영향을 미치게 되는데, 탄산칼슘 첨가량 조절에 따른 폴리에스테르 수지의 열안정성은 160 °C까지도 확보할 수 있었다.

4. 결 론

5종의 중질탄산칼슘을 이용하여 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하였으며, 탄산칼슘 입자의 크기와 첨가량에 따라 성형체의 강도와 열변형 특성을 확인하였다. 탄산

칼슘의 첨가량을 61 %로 제한하였을 경우 평균 입경이 4.5 μm(SSM-50)의 경우가 가장 높은 곡강도 특성을 나타냈으나, 첨가량 조절에 따라 이보다 높은 강도를 나타내는 성형체 제조가 가능하였다. 특히 평균 입경이 4.5 μm보다 작은 경우인 SSM-10과 SSM-20의 경우에는 첨가량을 2 % 가량 낮춘 경우가, 큰 입자인 SHC-300의 경우에는 첨가량을 높이는 경우에 모두 성형체의 강도가 상승하였다. 수지 조성물에 있어 탄산칼슘 필러는 성형체의 열물성에도 영향을 미치게 되는데, 본 연구에서는 160 °C의 열안정성을 확보할 수 있었다.

Acknowledgment

This research was supported by the Pioneer Research Center Program through the National Research Foundation of Korea funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning(No. NRF-2010-0019468) and by the Energy Efficiency & Resources of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning(KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Trade, Industry, and Energy(No. 2013T100100021).

References

1. B. G. Cho, Transactions of Materials Processing, **5**, 187 (1996).
2. P. Mareri, S. Bastide, N. Binda and A. Crespy, Compos. Sci. Technol., **58**, 747 (1998).
3. J. Móczó and B. Pukánszky, J. Ind. Eng. Chem., **14**, 535 (2008).
4. S. Ahmed and F. R. Jones, J. Mater. Sci., **25**, 4933 (1990).
5. K. L. Edwards, Mater. Des., **26**, 469 (2005).
6. S. S. Wang and E. S. -M. Chim, J. Compos. Mater., **17**, 114 (1983).
7. C. H. Park, W. I. Lee, Y. E. Yoo and E. G. Kim, J. Mater. Process. Tech., **111**, 233 (2001).
8. H. -T. Kau, Polym. Compos., **8**, 82 (1987).
9. Y. W. Leong, M. B. A. Baker, Z. A. M. Ishak, A. Ariffin and B. Pukanszky, J. Appl. Polym. Sci., **91**, 3315 (2004).
10. C. D. Han, J. Appl. Polym. Sci., **18**, 821 (1974).
11. H. He, K. Li, J. Wang, G. Sun, Y. Li and J. Wang, Materials & Design, **32**, 4521 (2011).
12. M. Shui, Appl. Surf. Sci., **220**, 359 (2003).
13. Y. J. Lee, Y. Kim, S. R. Kim, D. G. Shin, S. C. Oh and W. T. Kwon, Defect Diffus. Forum, **365**, 244 (2015).