

Mica-Flake 強化플라스틱의 力學的 性質

金 源 澤 · 盧 時 台 · 成 文 鏞

漢陽大學校 工科大学 工業化學科

(1979년 6월 25일 접수)

Mechanical Properties of Mica-Flake Reinforced Plastics

Kim Won Taik, Nho Si Tae, Soung Moon Young.

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

(Received June 25, 1979)

Abstract : In applying to engineering structural materials, the mechanical properties of mica flake reinforced plastics, which now used extensively as dielectric and insulation materials, were experimented. Mica flake was classified in three groups according to their average aspect ratio and pregnated in epoxy and unsaturated polyester resin. Mica flake reinforced composites were molded by compression molding technique, then, flexural modulus and tensile strength of the composites were tested with respect to the aspect ratio and volume fraction of flake.

Compared with experimental results and theories we obtained; The practical factor, K , that reflect the departure from theoretical behavior can be evaluated as

$$K_f = 0.4 \sim 0.5 \text{ (in flexural modulus)}$$

$$K_t = 0.6 \sim 0.8 \text{ (in tensile strength)}.$$

The major factor which reduce the mechanical strength in flake reinforced composites by compression technique is considered as flake-flake lapping and reduction rate of aspect ratio, L_p , caused from the lapping is

$$L_p = 1/4 - 1/2$$

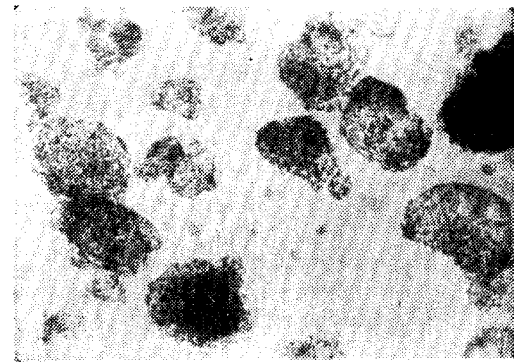
1. 序 論

複合材料의 力學的 性質에 관한 研究에 있어
서 纖維狀強化材에 의한 補強效果는 많이 報告
되어 있으나 不連續板狀充填材인 flake는 形態的

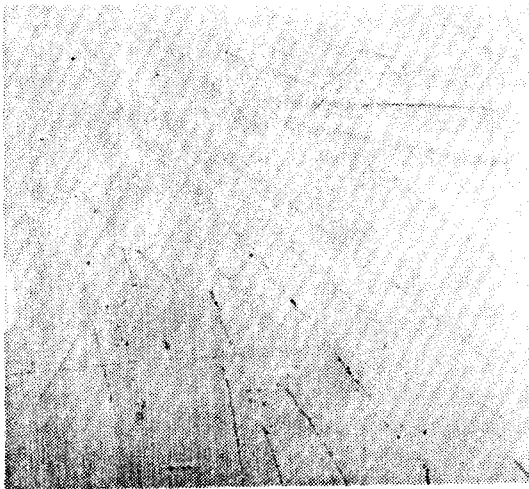
不均一性으로 그의 補強效果에 對한 理論的 考
察이 비교적 적다. 그러나 flake狀 充填材는 短纖
維가 全方向으로 集束되어 있는 狀態로 看做할
수 있으므로 異等方性(anisotropic property)를 갖
는 纖維狀充填材와는 달리 film이나 paper와 같

은 連續板狀充填材와 같이 等方性(isotropic property) 複合系를 形成하는 特性을 갖는다.

Flake強化플라스틱에 對한 研究로서 Padawer & Beecher¹는 Cox², Dow³등의 短纖維充填複合系 理論強度式을 修正하여 不連續板狀材의 理論的 補強效果를 體系化하고 Al_2B_3 -SiC-flake에 있어서 補正因子를 求하였으며, Piggot^{4,5}는 Riley⁶의 fibre-fibre interaction效果를 修正하여 flake-flake interaction과 metal flake의 shape effect에 對하여 研究하였고, Shepherd⁷와 Maine⁸은 ductile matrix에서 flake의 補強效果和 複合材料의 衝擊強度에 對한 fibre-flake의 最適混合條件에 對해서, Lusis⁹는 板狀充填複合系의 力學的性質에 있어서



(a)



(b)

Photo. I (a) Optical photomicrograph of mica flake (100x).

(b) Electron photomicrograph of cross section of mica flake(1000x).

flake의 aspect ratio의 影響에 對하여 報告하였다. 本 研究에서는 絶緣材로서 널리 使用되고 있고 또한 安價이면서 力學的性質이 우수한 天然產 mica flake와 複合材料의 母材로서 主軸을 이루는 Epoxy resin과 不飽和 polyester resin을 選定하여 不連續板狀充填二成分 複合材를 壓縮成形하고 構造材料의 側面에서 mica flake充填材의 補強效果를 理論式과 比較하고 力學的性質의 低下를 일으키는 實驗的 因子를 考察하였다.

2. 實 驗

工業적으로 生産되는 天然產 mica (muscovite)를 乾式으로 grinding하여 微細한 粉末狀 flake로 만들고 vibrating sieve에 依해서 좁은 範圍의 值徑을 갖는 三群으로 分類하고 水中沈降法에 依해서 沈降速度가 中間範圍의 것을 返復 操作에 依해서 選取하여 一定範圍의 크기를 갖도록 再分類했다. Photo. 1(a)는 分類된 mica flake粒子를 光學顯微鏡으로 擴大(倍率 $\times 10^2$)한 寫眞이고,

Table I. Dimensions of Mica-flakes

Sample number	Average flake thickness(μ)	Average flake diameter(μ)	Average aspect ratio($\bar{\alpha}$)
1	1.2	41	34
2	1.7	90	53
3	1.8	228	127

(b)는 epoxy resin에 flake粒子를 分散시켜 그 斷面을 電子顯微鏡으로 擴大(倍率 $\times 10^3$)한 寫眞이다. 寫眞에서와 같이 flake粒子의 形象이 不均一하므로 幅方向과 길이 方向의 크기를 測定하여 (1)式에 依해서 平均 aspect ratio, $\bar{\alpha}$,를 算出했다.

$$\bar{\alpha} = \bar{l} / \bar{d} \quad (1)$$

여기서 $\bar{l}$ 은 mica flake 粒子의 平均 길이, $\bar{d}$ 는 平均 두께 이다. Table I 에 이와같은 方法으로 算定한 mica flake의 平均 aspect ratio를 表示했다. Polymer matrix로써 epoxy resin은 (株)國都(YD-128) 製品을, 不飽和 polyester는 (株)味元

Table II. Properties of Materials

Materials	Density	Flexural modulus (kg/mm ²)	Shear modulus (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Shear strength (kg/mm ²)
U-Poly-ester	1.21	262.1	100.8	4.06	1.13
Epoxy	1.1	318.7	122.6	5.61	1.20
Mica	2.7	17.5 × 10 ³	—	26.1	—

(713-Bp) 製品를 사용했으며 物理的 性質은 Table II에 表示했다. Table中 shear stress는 前報^{10, 11}와 同一한 方法에 依해서 算出했으며 試片製作는 mica flake를 polymer matrix에 均一 分散시키고 氣泡除去와 flake의 完全한 含침을 위해서 2~5mmHg 眞空裝置內에서 壓縮成形했다. Epoxy의 成形條件은 85°C에서 60分, 不飽和 polyester는 40°C에서 40分이며 後硬化는 各各 100°C와 70°C에서 7日間 行하였다. Flexural modulus와 tensile strength는 universal testing instrument (model TM-SM)에 依해서 5回 返復 測定했다.

3. 結果 및 考察

複合材料의 力學的 性質에서 連續板狀充填材나 不連續板狀充填材의 補強效果는 纖維狀充填材의 理論強度式에서 誘導된다.

Padawer & Beecher³는 Cox⁴의 短纖維 補強效果에 關한 理論式을 修正하여 不連續板狀充填材의 補強效果를 體系化했다.

즉, 不連續板狀充填複合系의 彈性率 E_c 는

$$E_c = E_f V_f (MRR) + E_m (1 - V_f) \quad \cdots \textcircled{a}$$

$$(MRR) = 1 - \tanh[u] / [u] \quad \cdots \textcircled{b} \quad (2)$$

$$[u] = \alpha [G_m V_f / E_f (1 - V_f)]^{1/2} \quad \cdots \textcircled{c}$$

로 表示되며, 여기서 (MRR)은 modulus reduction ratio, E_f, E_m 은 各各 板狀充填材와 polymer matrix의 彈性率, G_m 은 matrix의 shear modulus, V_f 는 板狀充填材의 體積分率, α 는 板狀充填材의 aspect ratio이다.

또한 實質的인 flake 強化 plastics의 破壞形態는 flake pull-out mode이므로, 不連續板狀充填複合系의 引張強度 σ_c 는

$$\sigma_c = \tau_m (MPR) + \sigma_m (1 - V_f) \quad \cdots \textcircled{a}$$

$$(MPR) = V_f \cdot \frac{\alpha}{[u]} \left[\frac{1}{\tanh[u]} - \frac{1}{[u]} \right] \quad \cdots \textcircled{b} \quad (3)$$

이며, 여기서 (MPR)은 matrix performance ratio, σ_f, σ_m 은 板狀充填材와 polymer matrix의 引張強度이고, τ_m 은 matrix의 shear stress이다.

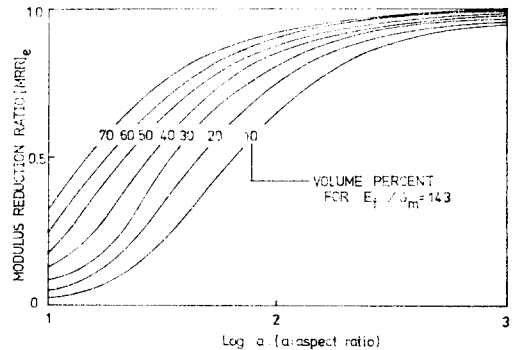


Figure 1. Theoretical modulus reduction ratio, (MRR)_e, vs mica-flake aspect ratio, α , for mica flake-epoxy composites.

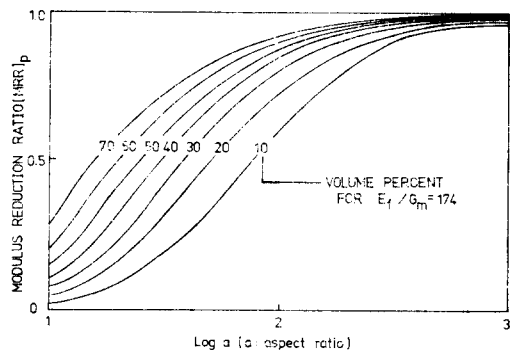


Figure 2. Theoretical modulus reduction ratio, (MRR)_p, vs mica-flake aspect ratio, α , for mica flake-polyester composites.

Fig. 1과 Fig. 2에 polymer matrix가 各各 epoxy와 不飽和 polyester인 경우에 Table II의 값을 (2)式에 代入하여 mica flake의 體積分率과 aspect ratio에 따른 理論的 彈性低下率(MRR) 값의 變化

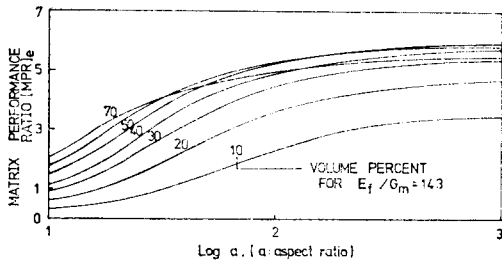


Figure 3. Theoretical matrix performance, ratio, (MPR)_e, vs mica-flake aspect ratio, α , for mica flakeepoxy composites.

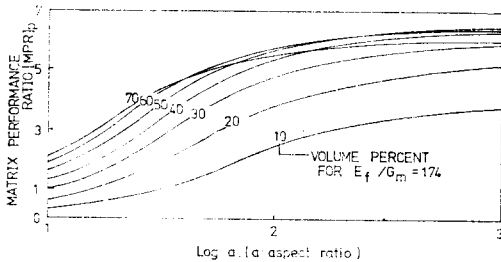


Figure 4. Theoretical matrix performance ratio, (MPR)_p, vs mica-flake aspect ratio, α , for mica flakeunsaturated polyester composites.

를 表示했고, Fig. 3 및 Fig. 4에는 Table II 와 (3) 式에 依해서 matrix 形成率(MPR) 값의 變化를 表示했다. Flake 強化 複合材料에서 複合材料의 彈性率은 flake의 體積含量과 aspect ratio에 依存하며 特히 aspect ratio에 크게 依存하여 $\alpha=1000$ 에 가까울 때는 (MRR) 값이 1 에 수렴해서 連續 板狀 充填材와 같은 補強效果를 가지는 것을 알 수 있다. 또한, matrix가 서로 다른 경우에 있어서 (MRR)_e (epoxy base)와 (MRR)_p (polyester base)의 差異가 極히 적어 複合系의 彈性率은 主로 flake 補強材의 彈性率에 依해서 支配됨을 알 수 있다.

그러나 (MPR) 값은 flake의 aspect ratio에 對한 依存性이 (MRR)의 경우 보다 적고 體積分率 30%以上에서 增加幅도 적지만 (MPR)_e와 (MPR)_p의 差異가 크므로 flake 補強材의 引張強度는 polymer matrix의 寄與度가 크다는 것을 알 수

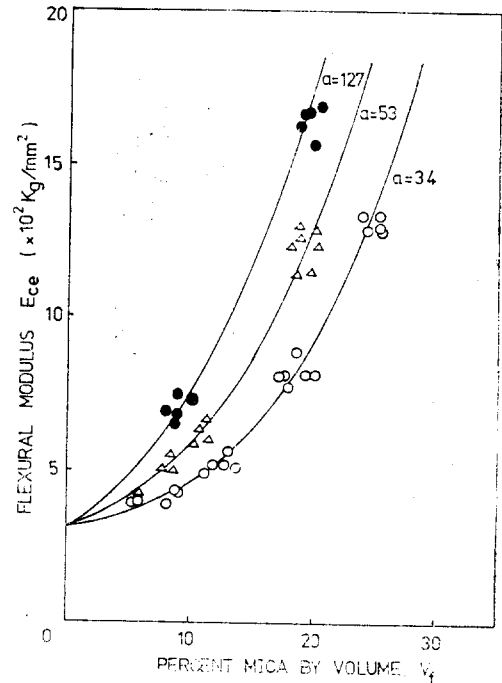


Figure 5. Experimental flexural modulus of mica flake-epoxy composites.

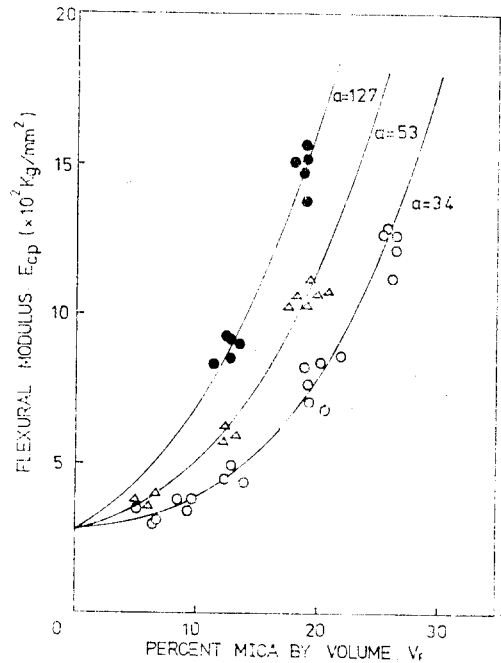


Figure 6. Experimental flexural modulus of mica flake-polyester composites.

있다.

Mica flake를 體積含量 25%까지 aspect ratio別로 充填시켰을 때 實驗的인 複合系의 flexural modulus의 變化를 Fig.5 Fig.6에 表示했고 Fig.7에는 tensile strength 變化를 aspect ratio에 대해 表示했다. 彈性率에서 flake의 含量과 flake aspect ratio 증가에 따라 複合系의 탄성율이 증가하지만 aspect ratio가 큰쪽이 보다 顯著하여 (2)式에서 豫測한 바와 같이 aspect ratio에 크게 依存함을 알 수 있으나 引張強度는 比較的 完滿한 增加와 data의 散漫한 分布를 나타낸다. Flake強化複合材料에 있어서 實驗的 因子를 考察

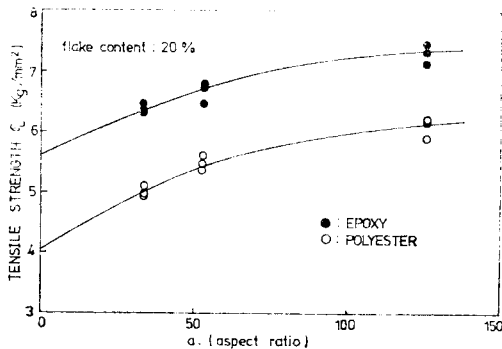


Figure 7. Experimental tensile strength of mica flake filled composites.

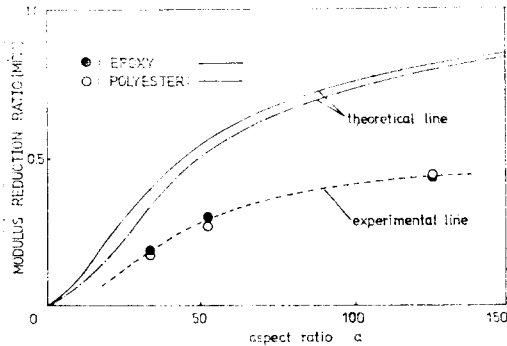


Figure 8. Theoretical and experimental modulus reduction ratio, (MRR), vs aspect ratio of mica flake.

하기 위해서 Fig.8과 Fig.9에 各各 (MRR) 및 (MPR)의 理論값과 實驗結果를 比較 表示했다. 工業的인 側面에서 充填材의 一般的인 使用範圍

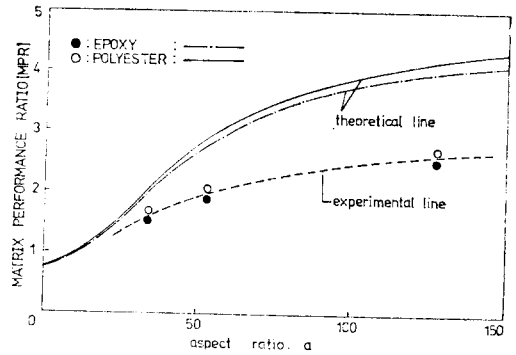


Figure 9. Theoretical and experimental matrix performance ratio, (MPR), vs aspect ratio of mica flake.

는 重量으로 30~40% 이므로 Fig.8, Fig.9에서 比較値는 flake의 體積含量 20% 값을 택했다. Fig.8과 Fig.9로 부터 理論값과 實驗値의 差異를 practical factor, k ,로 表示하면,

彈性率에서

$$K_e = (\text{MRR})_{\text{practical}} / (\text{MRR})_{\text{theoretical}} \approx 0.4 \sim 0.5 \quad (4)$$

引張強度에서

$$K_t = (\text{MPR})_{\text{practical}} / (\text{MPR})_{\text{theoretical}} \approx 0.6 \sim 0.8 \quad (5)$$

範圍의 값을 갖는다. (4)式과 (5)式같이 實驗結果가 理論값보다 顯著하게 낮은 理由로서는

1. 複合系에 內存하는 氣泡
2. Flake 形象의 不均一性
3. 成形 또는 加工時 flake粒子的 破斷
4. Matrix속에서 flake의 不完全한 配向(misalignment).
5. 不完全한 分散으로 因한 flake-flake lapping 등을 들 수 있다.

그러나 shape-effect에 對한 Piggot⁵의 實驗結果와 Shepherd & Maine^{7,8}의 flake強化 複合系의 成形方法別 力學的 性質 比較實驗結果로부터 좁은 範圍의 aspect ratio 分布를 갖는 flake를 液狀 polymer matrix에 分散시켜 壓縮成形하는 경우 flake의 不均一성과 破斷의 影響은 감소된다.

Photo. 2는 flake의 充填含量이 各各 5%, 10%, 20%일 때 그 斷面을 電子顯微鏡으로 擴大한 寫眞이다.

Flake의 充填含量이 增加함에 따라 flake의 lapping現狀이 顯著하며 flake의 配向에서도 misalignment를 확인할 수 있다.

Flake의 不完全한 合침으로 일어나는 flake-flake lapping은 flake와 flake가 直接接觸되어 있는 狀態이므로 應力傳達에 있어서 顯著的 減少를 招來하게 된다. 또한 flake-flake lapping은 結局 aspect ratio의 減少와 같으므로 flake의 平均應力의 減少와 같다. (4) 및 (5) 式의 practical factor 와 (2) 式과 (3) 式에서 flake-flake lapping에 依한 flake의 aspect ratio의 實質的 減少率, L_p 는

$L_p = \frac{\alpha'}{\alpha} \dots (6)$ 으로 표시되므로 (다만 α' 는 practical factor, K 와 (2) 式과 (3) 式에서 換算되는 flake의 aspect ratio)

flexural modulus의 경우

$$L_p = 0.35 \sim 0.45$$

teusile strength의 경우

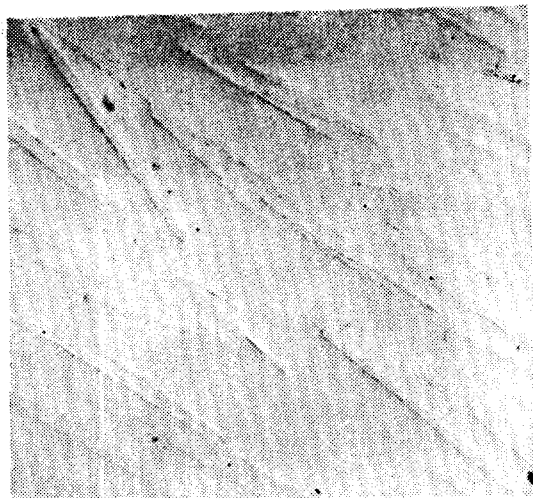
$$L_p = 0.28 \sim 0.41$$

으로 一定範圍, 즉

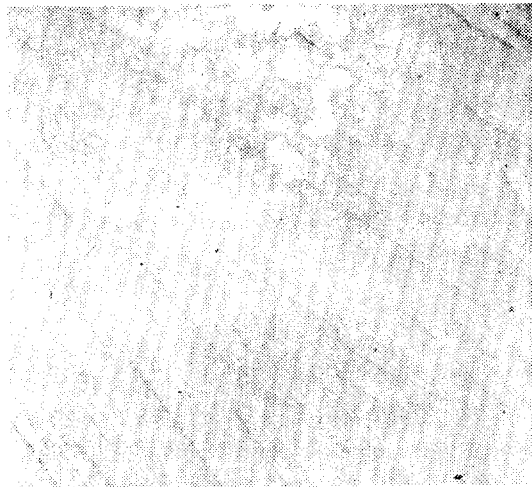
$$L_p \cong \frac{1}{4} \sim \frac{1}{2} \dots (7)$$

의 값을 갖는다.

補強纖維의 配向角에 따른 複合系의 破壞形態¹²는 fibre fracture mode와 shear failure mode 및 matrix failure mode로 分類되며 第一臨界角以上에서 急激한 強度의 低下가 일어난다.



(a)



(b)



(c)

Photo 2. Electron photomicrograph (replica) showing the cross section of mica flake reinforced composites (1000x)

- (a) containing 5% by volume of mica flake,
- (b) containing 10% by volume of mica flake
- (c) containing 20% by volume of mica flake

이때 臨界角, $\theta_{critical}$ ^{13,14}은

$$\theta_{critical} = \tan^{-1} (\tau_m / \sigma_c) \dots (8)$$

로 表示된다. Table II 와 3 式에서 polymer matrix가 不飽和 polyester의 경우에 各各의 aspect ratio에 따른 臨界角은 (8) 式에 依해서

$$\theta_{critical} = 9^\circ (\bar{\alpha} = 127) \sim 12^\circ (\bar{\alpha} = 34) \dots\dots (9)$$

값을 갖는다.

Photo. 2에서 flake의 配向角은 (9)式的 값의範圍 안에 있고 實質的으로 flake強化複合系の破壞가 flake pull-out mode임을 考慮하면 flake強化複合系の 力學的 性質의 低下는 flake의 lapping 現狀이 主要因이라고 생각된다.

4. 結 論

Aspect ratio가 各各 34, 53, 127인 mica flake를 強化플라스틱의 主軸을 이루는 epoxy resin과 不飽和 polyester resin에 體積含量 25%까지 充填시키고 構造材料的 側面에서 理論式과 比較하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

Flexural modulus와 tensile strength는 mica flake의 含量과 aspect ratio 크기에 따라 直線的으로 增加하며 高含量에서는 增加率이 보다 더 높아지나 理論값과는 顯著한 差異를 나타낸다. 이와 같은 差異로부터 flake의 充填含量이 20%인 경우에 practical factor, K 는

flexural modulus에서 $K_f \cong 0.4 \sim 0.5$

tensile strength에서 $K_t \cong 0.6 \sim 0.8$

의 값을 갖는다.

射出成形材나 押出成形材에서는 flake-flake lapping의에 flake의 破斷과 misalignment 現狀이 力學的 性質에 많은 影響을 미치나 壓縮成形에 의한 flake強化複合系の 力學的 性質을 低下시키는 主要因은 flake-flake lapping 現狀이며, practical factor K_f 와 K_t 로부터 lapping에 의한 實質的인 flake의 aspect ratio 減少率, L_p , 는

$$L_p \cong \frac{1}{4} \sim \frac{1}{2}$$

로 一定範圍의 값을 갖는다.

5. 引 用 文 獻

1. G. E. Padawer and N. Beecher, *polym. Eng. Sci.*, **10**, 185, (1970).
2. H. L. Cox, *Brit. J. App. Phys.*, **3**, 72, (1952).
3. N. F. Dow, "Study of Stresses Near a Discontinuity in Filament Reinforced Composites Metals" General Electrical Space Sci. Lab. (1961).
4. M. R. Piggot, *J. Mat. Sci.*, **8**, 1373 (1973).
5. M. R. Piggot, *Acta Metallurgica*, **14**, 1429 (1966).
6. V. R. Riley, *J. Comp. Mat.*, **2**, 436 (1968).
7. P. D. Shepherd and F. W. Maine, *Composite*, **9**, 193 (1974).
8. P. D. Shepherd, and F. W. Maine, SPI 28th. (1973) paper 5-A.
9. J. Lusi, R. T. Woodham, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 139 (1973).
10. 山口章三郎, "複合材料", 日本化學會, 201 ~ 205, (1975).
11. W. T. Kim, S. W. Kim, and S. T. Nho, *polymer (korea)*, **2**, 63 (1978).
12. A. Kelly and G. J. Davies, *Metal. Rev.*, **10**, 1 (1965).
13. G. A. Cooper, *J. Mech. Phys. Solids*, **14**, 103 (1966).
14. P. W. Jackson and D. C. Ratchley, *J. Mech. phy. Solid.*, **14**, 49 (1966).