

PVDF/Carbon Fiber 복합재의 유성학적 성질

문 탁 진 · 최 형 도

고려대학교 재료공학과
(1989년 9월 4일 접수)

Rheological Properties of PVDF/Carbon Fiber Composite

Tak Jin Moon and Hyung Do Choi

Department of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received September 4, 1989)

요약 : 본 연구에서는 PVDF에 탄소섬유를 충전시킨 고분자 복합재에 있어서 섬유의 농도, 전단 속도 및 온도가 전단 점성과 die 팽창에 미치는 영향을 고찰하였다. 유성학적 성질은 Instron Capillary Rheometer를 사용하여 측정하였고 flow curve는 cross head speed를 0.2에서 20cm/min으로 변화시키면서 210°C~290°C 온도범위에서 얻었다. PVDF/carbon fiber 복합재의 겔보기 점성도는 온도가 증가함에 따라 감소하였고 탄소섬유의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 일정한 전단속도하에서 상대점성도는 복합재의 탄소섬유 첨가량과 온도가 증가함에 따라 증가하고, 전단속도가 증가함에 따라 감소하였다. 상대점성도는 부피분율 뿐만 아니라 온도와 전단속도의 함수이었다. 활성화에너지는 전단속도가 증가함에 따라 감소하였고 복합재의 탄소섬유 양이 증가함에 따라 감소함을 보였다. 그러나 die의 팽창비는 냉각매체에 영향을 받지 않았으며 탄소섬유의 양, 온도 및 전단속도가 증가함에 따라 감소하였다.

Abstract : The effects of fiber concentration, shear rate and temperature on shear viscosity and die swell have been investigated for carbon fiber-filled polyvinylidene fluoride melt. The rheological properties were measured by using Instron capillary rheometer. Flow curves were obtained from 210°C to 290°C over the cross head speed 0.2 to 20cm/min. The apparent viscosities of PVDF/carbon fiber melts decreased with an increase in temperature and increased with increasing the amount of carbon fiber. The relative viscosities at constant shear rate was increased with increasing carbon fiber content of composites and increasing temperature, and decreased with an increase in shear rate. It can be, therefore, concluded that relative viscosity was a function of temperature and shear rate as well as fiber volume fraction, as one might expect. The activation energy was found to decrease with increasing shear rate and increasing carbon fiber content of the composites. However the die swell ratio was not affected by the various medium. and the die swell ratio was decreased with increasing the amount of carbon fiber, temperature, and sheat rate.

서 론

열가소성 플라스틱에 섬유를 첨가하여 인장강도, 충격강도등의 기계적 강도와 heat distortion temperature를 향상시켜 공업용 재료로 많이 이용하고 있다.¹ 그러나 충전제가 첨가되었기 때문에 재료의 유성학적 성질은 매우 복잡하게 된다. 유성학적 성질을 고분자 가공시 그 조건(즉 온도, flow rate, 충전제 농도)을 규명하는데 매우 중요하며 가공조건을 결정하는데 결정적 역할을 하게된다.

본 실험에서는 polyvinylidene fluoride(PVDF)와 여기에 탄소섬유를 첨가하여 충전제가 충전되었을 때와 그렇지 않은 경우의 유성학적 성질을 비교하였다. 이때 matrix로 사용된 PVDF는 68%의 결정성을 포함하고 있으며 polytetrafluoroethylene(PTFE) (melting temperature : 327°C)에 비해 화학, 물리적 성질과 전기적 성질은 떨어지나 용점이 160~180°C이고 용융점도가 PTFE에 비해 약 절반가량 낮기 때문에 가공하기 쉽다.^{2,3} PVDF에 탄소섬유를 첨가하면 충격강도와 압축강도가 향상되며 내마모성, 열전도도가 우수하여 진다. 이런 재료를 가공할때 섬유의 영향과 점성 및 탄성에 대한 온도와 섬유의 농도 그리고 전단속도의 영향을 고찰하여 가공조건을 얻어야 할 것이다. 그러므로 본 연구에서는 capillary rheometer를 사용하여 전단속도에 대한 전단응력을 측정하여 온도와 탄소섬유 함량에 대한 겉보기 점성도를 계산함으로써 점성도에 대한 온도와 섬유의 효과를 살펴보고, 점성도와 온도의 관계에서 활성화 에너지를 구하였다. die swell을 측정하여 탄성적 성질에 있어서 섬유의 농도와 온도의 효과를 고찰하였다. 그리고 이를 바탕으로 순수한 PVDF와 탄소섬유를 첨가한 PVDF 복합재의 몇가지 유성학적 성질을 비교 검토하였다.

실 험

시편준비 및 측정

PVDF(Penwalt Co. Kynar 460)와 탄소섬유(BASF Co. Celion C-6S)를 Table 1과 같이 평량

Table 1. Compositions of the Samples

Sample #.	PVDF Weight %	Fiber Weight %	Fiber Volume %
1	100	—	—
2	95.5	4.5	4.47
3	93	7	6.93
4	90	10	9.85

Table 2. Capillary Dimension

Number	Diameter	Length	L/D
1	0.0301 in	1.0061 in	33.4
2	0.0601 in	2.0021 in	33.3
3	0.0501 in	1.0073 in	20.1
4	0.0601 in	1.0024 in	16.7

하여 서독 Brabender사의 PLE 330 plastic-corder를 사용하여 혼련시켰다. 혼련시킬때 온도를 230°C로 하여 압출시켰고 이 압출시킨 시료는 pelletizing machine을 사용하여 pellet형태로 만들어 75°C에서 3시간 건조시켰다. 준비된 시료된 시료를 Instron Capillary Rheometer(Model 3211 USA)를 사용하여 유성학적 성질을 측정하였는데 여기서 사용된 capillary의 크기는 Table 2와 같다. 실험온도는 210°C부터 290°C까지 간격으로 변화시키면서 측정하였고 Capillary Rheometer의 cross head speed는 0.2, 0.6, 2.0, 6.0, 20cm/min으로 하였으며 load cell에 걸리는 힘이 2000kg이 넘지 않도록 하였다.

팽창비 측정방법은 먼저 압출되는 것을 die로 부터 깨끗하게 잘라내고 새로 압출되는 것을 공기중에 냉각시키고 지름의 측정은 잘라낸 끝에서 1cm정도 떨어진 곳에서 행하며 중심부분에서 0.01mm까지 젤수 있는 micrometer로 측정하였다. 그리고 측정된 값과 capillary지름과의 비로서 팽창비를 정하였다.

전단속도와 전단응력을 위에서 측정한 값을 가지고 다음식에 의해 계산하였다.

$$\dot{\gamma} = \frac{2V_c \cdot D_p^2}{15 \cdot D_c^3} \quad (1)$$

$$\tau = \frac{F}{4A_p(L_c/D_c)} \quad (2)$$

여기서 V_c 는 cross head speed (cm/min), D_p 는 plunger의 지름 D_c 는 capillary 지름 A_p 는 plunger의 단면넓이, L_c 는 capillary 길이이며 rheometer의 barrel 지름은 0.375in(9.525mm)이다.

결과 및 고찰

Capillary에서의 점성도 측정

Capillary rheometer에서 측정되는 전단응력과 전단속도의 관계에서 유체의 거동을 예측하고 고분자 melt에 충전제가 첨가됨에 따라 겔보기 점성도의 변화와 전단속도에 따른 겔보기 점성도의 변화를 고찰하였다.

Ostwald-de Waele model 에 따르는 유체는 power law를 만족하는 유체로 다음식에 의한 보정이 필요하다.⁴

$$\log\left(\frac{R\Delta P}{2L}\right) = n \log\left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) + \log k \quad (3)$$

이때 위의 식에 의해 보정된 진짜 벽에서의 전단속도는 다음과 같다.

$$\gamma_{true} = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4)$$

여기서 R 은 capillary의 반지름, ΔP 는 관을 지나 는 전체압력강하, L 은 capillary의 길이, Q 는 volumetric flow rate, n 은 power law index, K 는 상수를 나타낸다.

Fig. 1은 power law index와 온도와의 관계를 탄소섬유의 함량별로 나타낸 그림이다. 탄소섬유가 함유되어 있지 않은 경우 온도가 증가함에 따라 power law index는 증가하며, 탄소섬유의 함량이 증가함에 따라 온도가 증가할때 점차 기울기가 감소하는 경향을 보였다. 즉 4.5% 탄소섬유가 첨가된 시료의 경우 순수한 PVDF와 같이 온도가 증가함에 따라 power law index는 증가하나, 7%에서는 온도가 증가함에 따라 0.317, 0.302, 0.304, 0.302, 0.304로 거의 변화가 없다. Fig. 2는 capillary 3에서 온도를 250°C로 하였을 때 탄소섬유의 함량이 0, 4.5, 7, 10%일때 그림이

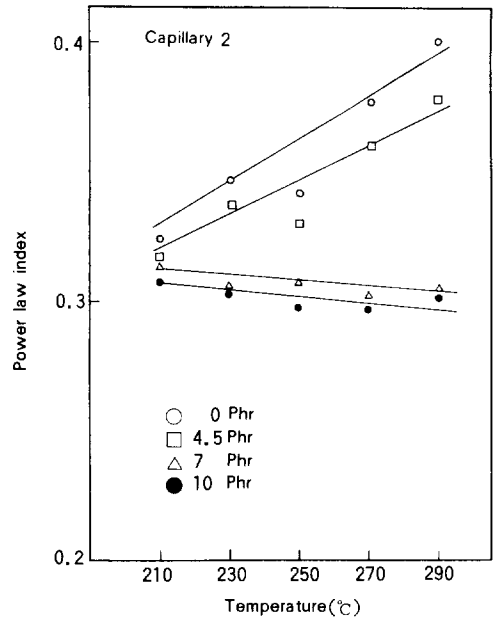


Fig. 1. Power law index as a function of temperature for various carbon fiber content.

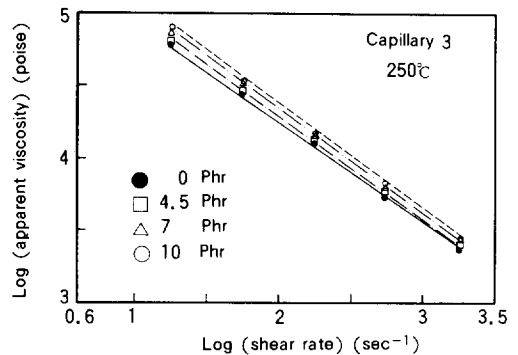


Fig. 2. Apparent viscosity as a function of shear rate for various carbon fiber content (capillary 3, 250°C).

다. 탄소섬유 첨가량이 증가함에 따라 섬유와 섬유의 충돌가능성이 더욱 커져 결과적으로 겔보기 점성도가 증가하고, 전단속도가 증가함에 따라 감소하였다. 낮은 전단속도에서 전단흐름에 따라 섬유는 무질서하게 있어 섬유와 섬유사이에 충돌가능성은 커진다. 그러므로 섬유의 함량이 증가함에 따라 충돌가능성은 더욱 커지고 흐름에 대한 저항이 증가하게 된다. 반면 높은 전단속도에서는 섬유가 관의 측방

향으로 강하게 정렬되고 섬유와 섬유의 충돌가능성도 매우 희박하고 전단속도가 증가함에 따라 점성에 비해 탄성효과가 지배적으로 되어 점성곡선이 한점으로 모이게 된다.

지금까지는 capillary die의 입구에서 생기는 압력저하는 고려하지 않았다. 그러나 실제로 있어서 capillary로 향하는 입구근처에서 속도분포에 의한 점성손실에너지, 사슬의 coil의 풀림등에 의하여 압력저하가 생긴다. 그러므로 진짜벽에서의 전단응력을 구하기 위해 end correction을 고려해 주어야 한다.⁵ 다음의 식에 의해 ΔP 를 L/D 에 대해 그려주면 L/D 의 절편이 end correction이다.

$$\tau = \frac{\Delta P}{4(L/D + e)} \quad (5)$$

Fig. 3은 4.5% 탄소섬유, 230°C에서 volume flow

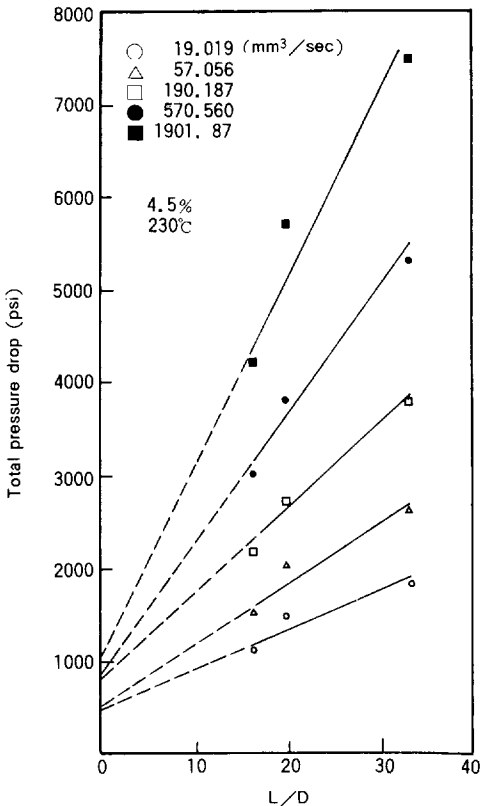


Fig. 3. Total pressure drop as a function of L/D for various volume flow rates.

rate를 변화시키면서 ΔP 와 L/D 의 관계를 그려준 그림으로 L/D 가 증가하면 주어진 전단속도를 얻기 위해 더 큰 압력이 필요하게 됨을 알수 있다. 여기서 얻어진 end correction을 가지고 진짜 전단응력을 구하여 점성도를 계산하고 이것을 전단속도에 대해 그린 그림이 Fig. 4이다.

$\eta(\phi)/\eta(o)$ 으로 정의되는 상대점성도는 충전제가 충전되어 있을때의 점성도를 나타내는 중요한 인자이다. 여기서 $\eta(\phi)$ 는 충전제가 충전되어 있을때의 점성도이고 $\eta(o)$ 는 충전되어 있지 않았을 경우의 점성도이다. Einstein⁶은 충전제의 부피분율이 증가함에 따라 상대 점성도는 증가한다고 하였다. 낮은 전단속도에서는 점성도 차이가 크고 전단속도가 증가할수록 충전제가 들어있는 경우와 없는 경우의 점성도 차이는 크지 않다. Fig. 5는 Capillary 2에서 전단속도가 6.801 sec⁻¹일때 탄소섬유 함량에 따라 그 값이 증가하였고 온도에 따라 상대점성도가 차이를 보임을 알수 있었다.

Fig. 6은 상대점성도를 탄소섬유 함량에 대한 전단속도의 함수로 나타낸 그림이다. 탄소섬유의 무질서도는 전단속도에 강하게 의존하고, 전단속도가 증가함에 따라 점성 함수 곡선은 한점으로 향하게되므로 탄소섬유 첨가에 대한 효과는 높은 전단속도보다 낮은 전단속도에서 더욱 크다. 위에서 알수 있듯이 상대점성도는 탄소섬유의 부피분율의 함수일 뿐만 아니라 온도 및 전단속도의 함수임을 그림을 통해서

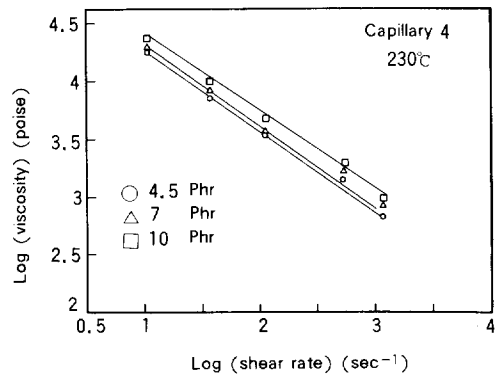


Fig. 4. Viscosity as a function of shear rate for various carbon fiber content (capillary 4, 230°C).

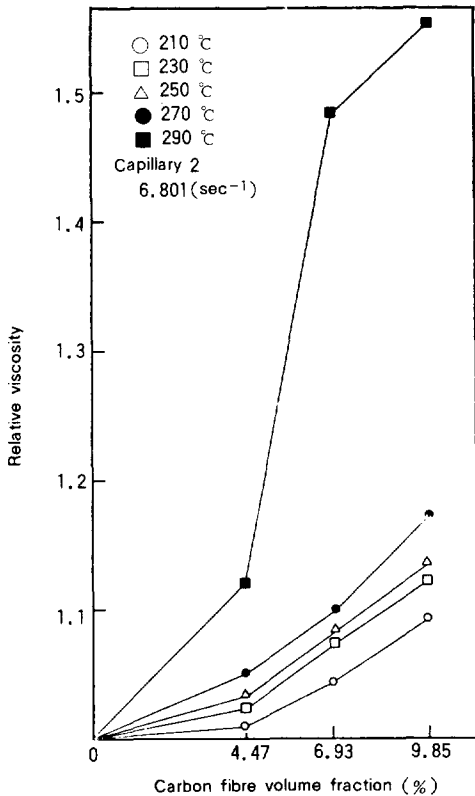


Fig. 5. Relative viscosity as a function of carbon fiber content.

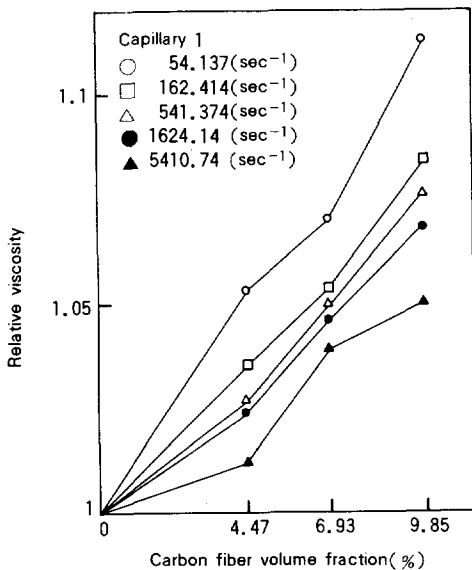


Fig. 6. Relative viscosity as a function of shear rate for various carbon fiber (capillary 1).

알수 있다.

점성도에 대한 온도의 변화

점성도에 미치는 영향과 Arrhenius 식에서 활성화에너지를 조사하였다. Fig. 7은 capillary 3, 탄소 섬유 함량 7%에서 $\ln(\text{viscosity})$ 와 $1/T$ 에 대한 그림으로 둘사이의 관계가 직선적이었고 이 직선의 온도가 증가함에 따라 감소함을 알수 있다. 온도에 의한 점성도의 의존성을 Arrhenius식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\eta = Ae^{(E_a/RT)} \quad (6)$$

여기서 A는 상수이며 R은 기체상수, T는 절대온도이고 E_a 는 활성화에너지이다.

활성화에너지가 전단속도와 탄소섬유 함량에 따라 어떻게 변하는가는 Fig. 8을 통해 알 수 있는데 Fig. 8은 capillary 4에서 전단속도가 변화함에 따라 탄소 섬유 함량에 대한 활성화에너지의 관계를 나타낸 것이다. 탄소섬유가 증가함에 따라 활성화에너지는 감소하였고, 전단속도가 증가함에 따라 감소하였다.

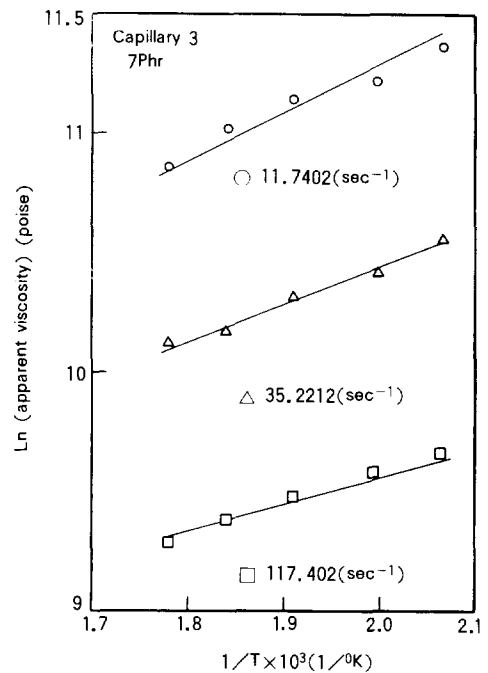


Fig. 7. Temperature dependence of apparent viscosity at various shear rates (capillary 3, sample 3).

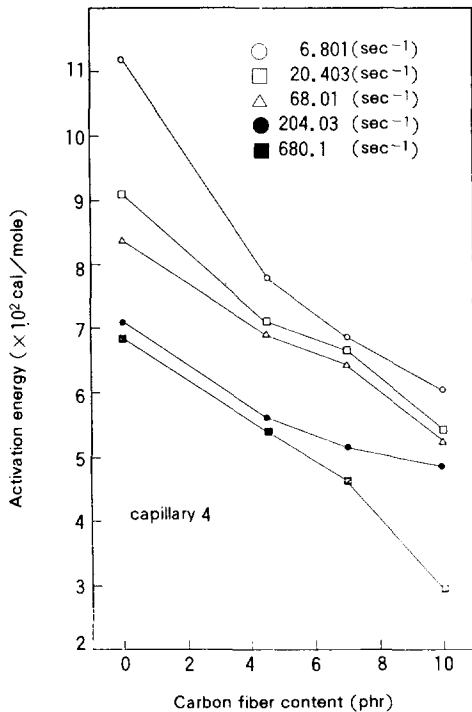


Fig. 8. Activation energy as a function of carbon fiber at various shear rates.

이 결과는 phillipoff와 Gaskin⁸의 전단속도가 증가함에 따라 활성화 에너지는 감소한다는 것과 일치하고, Crown과 Folkes⁹의 PP에 대한 실험결과와도 일치하고 있다.

Die Swell 측정

고분자 melt이 탄성현상으로 압출되는 과정에서 die swell현상이 나타나고, 압출되는 지름이 capillary의 지름보다 큰 것이 일반적이며 고분자에 충전제를 첨가하면 melt elasticity가 감소하여 팽창비는 감소한다.¹⁰

Recoverable shear strain은 shear가 일어나고 있는 재료에 의해 축적되는 elastic energy의 정도를 나타내며 충전제의 존재로 인해 recoverable energy의 양이 감소한다. 따라서 유체는 탄성적 성질이 적어져 팽창비가 감소한다. 충전제로 섬유가 첨가되었을 때도 역시 die swell은 감소한다.^{11,12}

순수한 PVDF의 경우 plunger의 cross head speed가 6.0cm/min, 20cm/min일 때 압출되어 나오

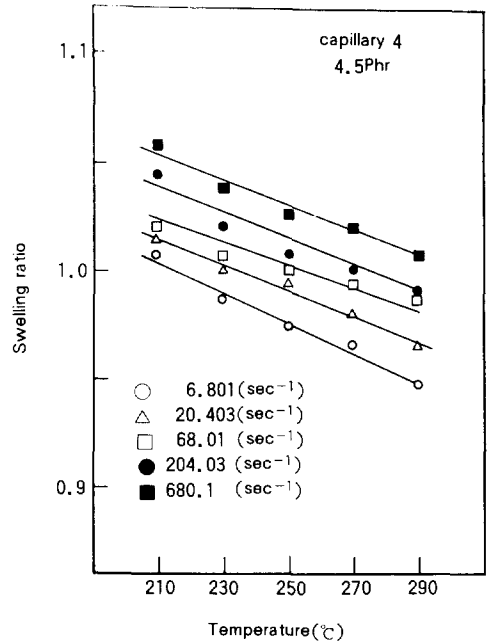


Fig. 9. Swelling ratio as a function of temperature at various shear rates.

는 시료의 표면에 melt fracture인 sharkskin이 나타났고 온도가 떨어짐에 따라 그 경향이 두드러졌다. Kalika와 Denn¹³에 의하면 melt fracture는 melt/금속 계면에서의 adhesion의 실패로 일어난다고 하였다. Melt fracture는 파잉의 elastic strain energy가 surface free energy로 전환되어 일어나는 것이다.^{14,15} Melt fracture가 일어나면 elastic strain energy가 커지고 recoverable shear strain은 증가한다.

탄소섬유를 충전시키면 sharkskin현상은 나타나지 않고 0.2cm/min, 0.6cm/min의 cross head speed에서 표면이 거칠게 나타나고, 이 이상의 cross head speed에서는 표면이 매끄러웠다. 그리고 0.2cm/min, 0.6cm/min에서 탄소섬유의 함량이 증가할 때, 압출되어 나오는 시편이 꼬이면서 압출되었는데 이것은 disoriented된 탄소섬유가 흐름을 방해하기 때문인 것 같다. 그러나 높은 전단속도에서 섬유는 distortion이 일어나는 것을 지연하는 효과가 있다고 하였다.^{16,17} 본 실험에서도 2, 6, 20cm/min의 cross head

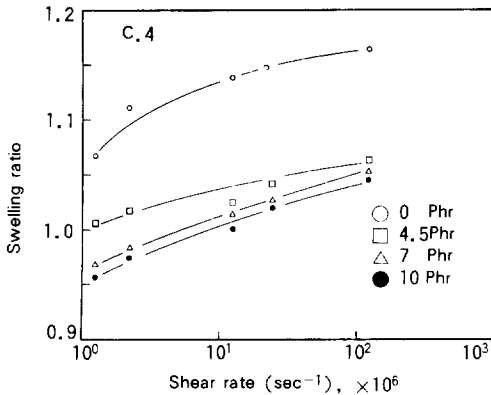


Fig. 10. Swelling ratio as a function of shear rate for various carbon fiber content (capillary 4, 210°C)

speed에서는 전혀 distortion이 일어나지 않았고 표면도 매끄러웠다.

Fig. 8은 capillary 4, 탄소섬유량이 4.5%인 시료의 다양한 전단속도에서 온도에 따른 팽창비를 측정하여 그린 것이다. 전단 속도가 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다. 전단 속도가 증가함에 따라 전단응력이 증가하고 이때 recoverable shear strain 또한 증가한다. Recoverable shear strain이 커진다는 것은 die swell이 커진다는 의미로 해석할 수 있기 때문에 전단 속도가 증가하면 팽창비도 증가함을 알 수 있다. Fig. 9는 capillary 4에서 탄소섬유 함량을 다양하게 변화시킬 때의 그림으로 탄소섬유의 함량이 증가하면 팽창비는 감소하였다. 이는 탄소섬유가 첨가되어 섬유가 사슬이 풀리는 것을 방지하여 recoverable energy의 양을 감소시켜 swelling ratio가 감소한 것이다. Han¹⁸에 의하면 팽창비가 충전제가 충전되었을 때 감소하는 것은 elastic memory가 감소하기 때문이라 하였다.

위에서 논의된 바와 같이 팽창비는 온도와 탄소섬유의 함량이 증가함에 따라 감소하여 전단응력과 전단속도의 증가에 따라 증가하였다.

결 론

이상과 같이 capillary rheometer를 사용한 순수한 PVDF와 여기에 탄소섬유를 충전시킨 복합재의 유성

학적 특성은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. PVDF/carbon fiber melt에서 탄소섬유의 첨가량이 증가함에 따라 섬유와 섬유사이의 충돌가능성이 더욱 증가하게 되어 겔보기점성도가 증가하였고, 온도가 증가함에 따라 감소하였으며 전단속도가 증가함에 따라 점성변형에 비해 탄성변형이 지배적으로 되어 점성 함수곡선이 한점으로 향하게 된다.

2. 상대점성도는 탄소섬유의 부피분율함수로 부피분율이 커짐에 따라 상대점성도는 증가하였고, 본 실험을 통하여 상대점성도는 부피분율의 함수 뿐만 아니라 온도 및 전단속도의 함수임을 알 수 있었다.

3. 일정한 전단속도하에서 구해진 활성화에너지는 전단속도가 증가함에 따라 감소하였고 탄소섬유 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

4. PVDF에 탄소섬유를 충전시키면 압출되어 나오는 시편에 melt fracture가 감소됨을 알 수 있었고, 팽창비는 온도와 탄소섬유 함량이 증가함에 따라 첨가되면 전단속도가 증가함에 따라 증가하였다. 탄소섬유가 감소되었고 섬유가 사슬이 풀리는 것을 방지하여 회복할 수 있는 에너지의 양을 감소시켜 팽창비는 감소된다.

감사의 글 : 본 연구는 1988년도 문교부지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 이루어졌으며 학술진흥재단에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. W. V. Titow and B. J. Lanham, "Reinforced Thermoplastic", Appl. Sci., Pub., London, 1975.
2. K. Kircher, "Chemical Reactions in Plastics Processing", Hanser, New York, 1987.
3. H. F. Mark, et al., Eds., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 14, p. 606, Wiley-Interscience, New York, 1988.
4. M. R. Kamal and H. Nyun, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 109 (1980).
5. E. B. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).

6. A. Einstein, *Ann. der Phys.*, **19**, 289 (1960).
7. R. J. Crowson and M. J. Folkes, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 925 (1980).
8. W. Philipoff and F. H. Gaskin, *J. Polym. Sci.*, **21**, 205 (1956).
9. R. J. Crowson and M. J. Folkes, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 934 (1980).
10. E. B. Bagley, S. H. Storey, and D. C. West, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1661 (1963).
11. S. Newman and Q. A. Trementozzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3071 (1965).
12. Y. Chan, J. L. White and Y. Dyunagi, *Polym. Sci. and Eng. Report*, No. 102 (1977).
13. D. S. Kalika and M. M. Denn, *J. Rheology*, **31**, 815 (1987).
14. J. D. Tordella, *Rheology Acta.*, **1**, 216 (1958).
15. C. D. Han and R. R. Lamonte, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 385 (1971).
16. J. L. White and J. W. Crowder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1013 (1974).
17. N. Minagawa and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 501 (1976).
18. C. D. Han, *Polym. Eng. Reviews.* **1**, 363 (1981).