탄산칼슘 분말을 충전시킨 열가소성 탄성체 복합재의 제조 및 차음 특성

최정우 · 황 연[†]

서울산업대학교 신소재공학과, 친환경소재제품인력양성센터

Preparation and Sound Insulation Properties of Thermoplastic Elastomer Composites with CaCO₃ Filler

Jung-Woo Choi and Yeon Hwang[†]

Department of Materials Science & Engineering, Eco-Product & Materials Education Center,
Seoul National University of Technology, Seoul 139-743

(2010년 8월 22일 접수 : 2010년 8월 30일 최종수정 : 2010년 8월 30일 채택)

Abstract Composites of ceramic powders and an elastomer-based matrix were prepared by mixing CaCO₃ powders with polyethylene and polypropylene elastomers, and their mechanical and sound insulation properties were measured. CaCO₃ powders with 0.7 μ m and 35 μ m particle size were added to elastomers up to 80 wt%. Scanning electron microscopy photographs showed uniform distribution of the CaCO₃ powders in the matrix. While density and surface hardness increased, melt index, tensile strength and elongation of the composites decreased as the amount of added CaCO₃ powders increased. As more CaCO₃ powders were added sound transmission loss of the composites increased owing to the increase of density. Addition of 0.7 μ m sized CaCO₃ powders resulted in a slightly higher transmission loss than the addition of 35 μ m sized powders because of the increased interface area between the elastomer matrix and the CaCO₃ powders. Composites with a polyethylene matrix showed higher transmission loss than those with a polypropylene matrix because the tensile strength and hardness of the polyethylene-based composites were low and their elongation was high.

Key words sound insulation, CaCO₃ powder, polypropylene, polyethylene.

1. 서 론

산업문명의 발달로 생활 여건이 향상되면서 보다 조용한 환경에서 살고 싶어 하는 요구는 커져 가는데 반해 경제활동으로 인한 인공소음의 발생은 더 늘고 있다. 일반적으로 주택이나 자동차에는 쾌적한 환경을 제공하기 위하여 차음재 및 흡음재를 사용하고 있다. 차음재는 실내로 유입되는 소음 및 진동음을 차단하거나 제진 및 흡음하여야 하며 차량의 주행 중이나 주택에서 발생하는 소음의 저주파 및 고주파의 복합에너지를 실내 공간으로 전달되지 않도록 하여야 한다.¹⁾

자동차용 차음 조성물 및 차음재는 차음, 제진 및 흡음 특성을 나타내기 위해 일정 수준 이상의 비중을 유지해야 하기 때문에 경질의 충전제와 같은 무거운 소재를 수지 혼합물에 혼합하여 사용하였다. 그러나 종래의 차음 조성물은 무기재료를 높은 비율로 충전 시 2차 성형

성이 좋지 않으며, 첨가된 아세테이트 성분으로 인한 불쾌한 냄새의 유발과 같은 감성품질상의 문제점이 있고, 재료에 의한 구조적 특성에 의해 상대적으로 제진 및 차음 특성이 좋지 못하며 내열 노화성 내충격강도가 좋지 못한 문제점들이 있다. 또한 물리적 및 기계적 성질과 성형성이 뛰어난 폴리비닐클로라이드(PVC) 소재의 차음재는 소각 시 다이옥신 및 환경호르몬이 발생하는 문제점과 높은 잔류 염도 농도지수에 의해 인체에 유해성이 크기 때문에 국제적으로 사용이 제한되고 있다.

차음재를 제조하기 위한 고분자 수지의 조건은 비교적 낮은 온도(130°C이하)에서 시트 몰드(sheet mold) 가공이 가능해야 하고 탄산칼슘 같은 무기 충전제를 많이 충전할 수 있는 미세 분자 구조를 가져야 하는데, 본 연구에서는 PVC 소재보다 친 환경적이며 재활용이 가능하고 기계적 물성이 우수한 폴리올레핀 계인 폴리에틸렌 계 및 폴리프로필렌 계 탄성체에 탄산칼슘을 배합하여 자동차용 차음재를 제조하고 이의 기계적 물성과 차음 특성을 측정하였다. 올레핀계 열가소성 탄성체의 경우 고분자의 구조가 단순한 탄소와 수소의 조합으로만 구성되어

[†]Corresponding author
E-Mail : yhwang@snut.ac.kr (Y. Hwang)

보다 친환경적이고, 120°C 내외에서 가공온도를 가지며, 무기 충전제의 고충전이 가능한 분자구조를 가지고 있다. 여기에 0.7 μm 및 35 μm 크기의 CaCO_3 분말을 20~80 wt% 혼합하여 기계적 물성 및 차음특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

열가소성 탄성체로 폴리올레핀 계 고분자인 폴리에틸렌계(ENGAGE EG8180, DOW Chemical)와 폴리프로필렌계(VERSIFY DE2300, DOW Chemical)를 사용하였다. 여기에 평균입경이 0.7 μm 인 탄산칼슘(Hydrocarb 95T, OMYA) 및 35 μm 인 탄산칼슘(NAC-400, OMYA)을 20, 40, 60, 80 wt%로 첨가하였다.

레진 시트의 제조를 위해 일정량으로 칭량된 고분자 수지를 시편 제작용 twin-roll을 이용하여 분당 20회의 회전속도로 120°C에서 용융 시켰다. 계면활성제로 스테아르산(stearic acid)을 0.2 wt% 첨가하였다. Twin-roll에 용융되어 시트 형태로 만들어진 고분자 수지에 일정량으로 개량된 탄산칼슘을 첨가하여 혼련 하였다. 혼련된 재료를 핫프레스(JJH-MDR-02, 주현테크)로 압력을 가해 1.0 mm의 두께로 압축하여 기계적 물성 측정을 위한 시편을 제작 하였다. 압축 시의 온도는 140°C, 압력은 1 kg/cm²으로 하였다.

시편의 용융유동성은 melting index (QM-280, 큐머시스)를 이용하여 측정하였고(ASTM D1238), 표면경도는 shore A 경도계로 측정 하였다(ASTM D2240). 파단점에서의 인장강도와 연신율은 universal test machine (OIU-900MHA, 대경)을 이용하여 측정하였으며(ASTM D638), 밀도는 ASTM D1505 시험 규격을 따랐다. 각 측정은 시료 당 3번씩 실시하여 평균값을 구하였다.

재료의 차음성을 측정하기 위하여 니더 및 T-DIE 압출기(홍광기계, 180 Φ , L/D=13)를 사용하여 크기 840×840 mm, 두께 1 mm인 시트를 제조한 후 Apamat (APAMAT-II, Unikeller)으로 측정하였다. 재료의 혼련 및 압출 특성을 향상을 위해 고분자 수지에 5 wt%의 process oil (P3 yellow, 미창석유공업)을 첨가하였다. 보다 균일한 투과손실 데이터를 얻기 위해 차음 성능 측정용 시편에 20 mm의 두께, 830 g/m²의 면밀도를 가진 PET felt (SK)를 접합하여 측정하였다.

주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL)을 사용하여 탄산칼슘 입자의 크기 및 형태와 각기 다른 배합 조성으로 조합된 폴리올레핀 탄성체의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 CaCO_3 분말의 주사전자

현미경 사진이다. 평균입경이 35 μm 인 분말은 입도분포가 매우 넓어서 매우 작은 크기의 분말도 포함되어 있음을 알 수 있다. 큰 입자일수록 상대적으로 불규칙한 입자 모양을 나타내고 있다. 그 반면에 0.7 μm 크기의 분말은 비교적 균일한 크기를 가지고 있다. Fig. 2는 두 가지 크기의 CaCO_3 분말을 폴리프로필렌 탄성체에 혼합한 복합체의 미세구조 사진이다. Fig. 2(a) 및 (b)는 35 μm 인 분말을 각각 20 및 80 wt% 혼합한 경우이고, (c) 및 (d)는 0.7 μm 인 분말을 각각 20 및 80 wt% 혼합한 경우이다. (a) 및 (b)에는 각진 형태의 큰 분말과 작은 분말이 관찰되며, (c) 및 (d)에는 0.7 μm 인 분말이 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

Table 1 및 2는 각각 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 계 열가소성 탄성체에 입경이 다른 CaCO_3 분말을 혼합하여 제조한 복합체 시트의 물성을 나타낸 것이다. 기지재료인 열가소성 탄성체의 물성을 비교하면 폴리프로필렌 탄성체의 용융유동성, 인장강도, 표면경도 등의 물성이 폴리에틸렌 탄성체보다 높고 연신율은 낮은 것으로

Fig. 1. SEM photographs of CaCO_3 powders. (a) 35 μm and (b) 0.7 μm size powders.

Fig. 2. SEM photographs of polypropylene elastomer and calcium carbonate powder composites. (a) 20 wt% of 35 μm CaCO_3 powders, (b) 80 wt% of 35 μm CaCO_3 powders, (c) 20 wt% of 0.7 μm CaCO_3 powders and (d) 80 wt% of 0.7 μm CaCO_3 powders.

Table 1. Mechanical properties of the composite of polypropylene elastomer and calcium carbonate powders.

Properties	Polypropylene Elastomer/ CaCO_3 Weight Ratio					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	
Density (kg/m^3)	866	990	1180	1430	1850	(35 μm)
	866	980	1170	1440	1860	(0.7 μm)
MI (g/10min)	2.0	1.8	1.5	1.1	0.4	(35 μm)
	2.0	1.8	1.5	1.1	0.4	(0.7 μm)
Tensile Strength at Break (MPa)	8.5	7.1	5.7	4.3	1.5	(35 μm)
	8.5	7.4	6.3	5.1	2.1	(0.7 μm)
Elongation at Break (%)	850	700	560	420	100	(35 μm)
	850	720	620	500	210	(0.7 μm)
Surface Hardness (Shore A)	88	91	93	95	98	(35 μm)
	88	92	93	96	99	(0.7 μm)

Table 2. Mechanical properties of the composite of polyethylene elastomer and calcium carbonate powders.

Properties	Polyethylene Elastomer/ CaCO_3 Weight Ratio					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	
Density (kg/m^3)	863	990	1170	1440	1850	(35 μm)
	863	990	1160	1430	1860	(0.7 μm)
MI (g/10min)	0.5	0.5	0.4	0.3	0.1	(35 μm)
	0.5	0.5	0.4	0.3	0.1	(0.7 μm)
Tensile Strength at Break (MPa)	6.3	4.9	3.7	2.6	0.4	(35 μm)
	6.3	5.3	4.3	3.2	1.0	(0.7 μm)
Elongation at Break (%)	910	730	550	370	90	(35 μm)
	910	780	650	530	250	(0.7 μm)
Surface Hardness (Shore A)	63	65	69	72	82	(35 μm)
	63	64	68	71	82	(0.7 μm)

Fig. 3. Transmission loss of the composites. (a) The effect of the CaCO₃ powder particle size and (b) the effect of elastomer matrix materials on the transmission loss.

나타났다. 밀도는 두 가지 탄성체에서 비슷한 값을 보였다.

각각의 탄성체에 CaCO₃ 분말을 첨가하면 밀도 및 표면경도는 증가하였고, 용융유동성, 인장강도 및 연신율은 감소하였다. 첨가량의 증가에 따른 밀도의 증가율은 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 계에서 동일하였다. 한편 표면 경도는 폴리에틸렌 탄성체에서 현저히 증가하였는데, 80 wt%의 CaCO₃ 분말을 첨가하였을 때 폴리에틸렌 계는 +30.2%의 증가를 그리고 폴리프로필렌 계는 11.4%의 증가를 보였다. 또한 CaCO₃ 분말의 첨가는 레진의 가공특성을 좌우하는 대표적 인자인 용융유동성을 낮추는 인자로 작용하였는데, 그 감소율은 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 계에서 80 wt% 첨가할 때 -20%로 동일하게 나타났다. 이상의 밀도, 표면경도 및 용융유동성의 변화는 CaCO₃ 분말의 크기에 무관하였다. 한편 CaCO₃ 분말의 입자 크기는 판단점에서의 인장강도 및 연신율에 영향을 미치고 있음을 알 수 있는데, 0.7 μm 크기의 분말을 첨가한 시편의 인장강도와 연신율이 35 μm 분말보다 현저하게 높았다.

Fig. 3은 복합체의 차음 특성을 나타낸 것이다. 첫째, CaCO₃ 분말의 첨가량이 증가할수록 차음 특성이 향상되었다. 일반적으로 차음 구조체의 질량이나 주파수가 두

배가 되면 투과손실이 6 dB씩 증가하는 질량법칙이 성립하므로^{1,2)} 위 현상은 CaCO₃ 분말을 첨가하여 시편의 밀도가 증가함에 기인한다.

둘째, 60%의 CaCO₃ 분말이 첨가된 시편의 경우 35 μm 크기의 분말보다 0.7 μm 분말이 분산된 시편의 차음 특성이 우수하였다. 음파는 재료 내에서 불균질 상과 만나면 산란되면서 재료에 신장-압축 변형을 일으켜 열에너지 형태로 변환되면서 흡수된다.³⁾ 분산된 입자의 크기가 작을수록 열가소성 탄성체와의 계면적이 증가하므로 재료에 입사된 음파는 계면에서 산란을 일으키거나 굴절되어 재료 내에서 진행하는 경로가 증가하게 된다. 즉 계면적이 클수록 음파의 손실이 증가하므로 작은 입자를 분산시킨 시편의 투과손실이 크게 나타난 것으로 판단된다. CaCO₃ 분말이 80% 첨가되면 분말끼리 서로 접촉하는 면적이 증가하여 위와 같은 계면효과가 뚜렷하지 않는 것으로 보인다.

셋째, 폴리프로필렌 보다 폴리에틸렌 기지상이 우수한 차음 특성을 보였다. 기계적 강성이 큰 재료는 일치 효과가 생기는 일정 주파수에서 차음 성능이 떨어지게 된다.^{4,5)} 폴리에틸렌의 인장강도와 경도는 폴리프로필렌보다 낮고 연신율은 높으며 이러한 경향은 CaCO₃가 첨가되어도 변하기 않기 때문에 더 높은 차음 특성을 나타냈다고 판단된다.

자동차용 차음재로서 응용 측면에서 살펴보면 0.7 μm의 CaCO₃ 분말을 복합시키는 것이 35 μm 분말보다 인장강도와 연신율이 높아서 유리하다고 보인다. 기지상으로서 폴리프로필렌은 유동성, 인장강도, 표면경도가 폴리에틸렌보다 우수하여 자동차용으로 적합하나 동일한 이유로 차음특성은 낮을 수밖에 없으므로 부품에 따라서 적합한 재료를 선정해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

폴리에틸렌 계 및 폴리프로필렌 계 탄성체에 0.7 μm 및 35 μm 크기의 CaCO₃ 분말을 20~80 wt% 혼합하여 차음재를 제조하고 이의 기계적 물성과 차음 특성을 측정하였다. 각 탄성체에 CaCO₃ 분말을 첨가하면 용융유동성, 인장강도 및 연신율이 감소하여 시트 성형성이 저하되었지만 밀도가 증가하여 차음 특성이 향상되었다. 0.7 μm 크기의 CaCO₃ 분말이 첨가된 시편의 차음 특성이 35 μm 분말보다 우수하였다. 폴리에틸렌 기지상이 낮은 인장강도와 경도, 높은 연신율로 인하여 폴리프로필렌보다 높은 차음 특성을 보였다.

참 고 문 헌

1. J. S. Kim, Noise and Vibration, (in Korean), p. 217-254, Sejin Publishing, Seoul, Korea (2007).

2. M. Iryo., Noise and Vibration Manual, (in Japanese), p. 96-98, Techno Consultant Inc., Tokyo, Japan (1978).
3. R. D. Corsaro and L. H. Sperling ed., Sound and Vibration Damping with Polymers, Chapter 10, American Chemical Society, Washington, DC, USA (1990).
4. F. Fahy and P. Gardonio, Sound and Structural Vibration: Radiation, Transmission and Response, p. 337-351, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2007).
5. K. Koyasu, J. Igarashi, K. Ishii, Y. Tokita, and G. Nishinomiya, Noise and Vibration: 1 (in Japanese), p. 181-192, Corona Publishing, Tokyo, Japan (1977).