

Talc로 충전된 폴리프로필렌의 기계적 물성 : 커플링제 효과

김주성 · 최미애* · 박태욱* · 김덕준†

성균관대학교 화학공학과, *기술표준원 유기화학과

(2000년 4월 7일 접수)

Mechanical Properties of Talc-Filled Polypropylene: Coupling Agent Effect

Ju-Sung Kim, Mi Ae Choi*, Tae Wook Park*, and Dukjoon Kim†

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Chemistry, Agency for Technology & Standards, Kwacheon 427-010, Korea

†e-mail : djkim@yurim.skku.ac.kr

(Received April 7, 2000)

요약: 비반응성 커플링제의 도입에 따라 talc가 충전된 폴리프로필렌의 기계적, 열적 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 커플링제로서 stearic acid와 이와 화학적으로 유사한 구조를 가지는 oleic acid를 사용하였으며 커플링제의 종류 및 농도에 따라 talc로 충전된 폴리프로필렌의 인장강도, 굴곡강도, 충격강도 및 열적안정성, 용융전이점 등을 측정, 분석하였다. 인장강도와 굴곡강도는 커플링제의 종류에 관계없이 커플링제의 도입에 따라 증가하였으며, talc 대비 3 wt%의 농도에서 최대값을 보였다. 인장강도와 굴곡강도에서는 oleic acid로 처리한 시편의 강도가 stearic acid로 처리한 시편의 강도보다 높은 값을 나타내었으나, 충격강도에서는 그 반대의 결과를 나타내었다. 전자주사현미경 (SEM)을 이용하여 각 시편의 모폴로지를 관찰함으로써 이러한 결과에 대한 원인을 유추해 보았다.

ABSTRACT: The effect of unreactive coupling agent on mechanical and thermal properties of talc-filled polypropylene (PP) composites was studied. Stearic and oleic acids were introduced as coupling agents, and tensile, flexural, and impact strength, thermal stability and melting transition temperature were measured and analyzed according to the types and concentration of coupling agents. Tensile and flexural strength were enhanced by introduction of coupling agent and the maximum effect was observed at the concentration of 3 wt% of coupling agent. Tensile and flexural strength of PP treated with oleic acid were higher than those of PP treated with stearic acid, but impact strength vice-versa. The reasons for these results were postulated by analyzing morphologies of talc-filled PP observed by SEM.

Keywords: polypropylene, talc, stearic acid, oleic acid, coupling agent.

서 론

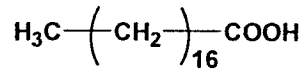
고분자 매트릭스에 여러 형태의 무기 충전제를 충전시킴으로써 새로운 기능성을 부여하는 기술은 오랫동안 관심을 끌어 왔다. 이렇게 제조된 고분자 복합재료는 수년 동안 넓은 영역에서 다양하게 응용되어 왔으며, 현재에 이르러서도 그 사용량은 계속해서 증

가하고 있는 추세이다.

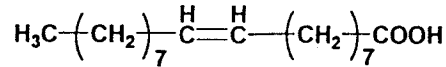
올레핀계 고분자인 폴리프로필렌 (PP)은 비중이 적고, 화학적 안정성과 성형가공성이 우수하며, 가격 또한 매우 저렴한 장점이 있어 다른 수지에 비해 복합재료의 매트릭스로서 많이 사용되고 있다. 일반적으로 PP에 많이 사용되어지는 충전제로서는 CaCO_3 , talc, mica, 유리섬유 등¹⁻⁴ 다양한 형태와 조성이 있

으며, 자동차 부품, 전기, 전자부품, 포장재 등 넓은 분야에서 그 용도가 점점 증가되고 있다. 그 중에서도 talc는 여타의 충전제와 마찬가지로 플라스틱, 페인트, 고무, 제지, 화장품 산업 등에서 다양하게 사용되고 있으나, talc와 같은 미분체 제품이 플라스틱 및 페인트 수지에 충전제 및 물성 개량제로 사용되는 경우에는 분체의 혼화성 뿐만 아니라 PP, 폴리에틸렌 (PE) 등 매트릭스 고분자 물성에 미치는 영향을 정확히 평가할 필요가 있다. 고분자 복합재료의 성질은 매트릭스와 충전제 두 성분의 자체성질 뿐 아니라 계면에서의 상호작용에도 크게 영향을 받는다. 즉 매트릭스와 충전제 계면에서의 상호작용이 없으면 대부분의 충전제는 기계적 성질에 큰 영향을 미치지 못하여 중량제 (extender)의 효과밖에 나타내지 않게 된다.

무기물로 충전된 고분자 복합재료의 강도저하를 막기 위해서는 계면의 접착력을 강하게 할 필요가 있는데 그 방법으로서 커플링제를 이용한 표면처리를 고려해 볼 수 있으며, 이 경우 사용될 수 있는 표면처리제 (커플링제)는 반응성 처리제와 비반응성 처리제로 나눌 수 있다. 반응성 처리제는 고분자 매트릭스와 충전제 사이의 화학적 반응을 유도하여 두 성분사이의 결합력을 향상시키는 역할을 하는 물질로서 silane계 처리제, maleic acid, acrylic acid, titinate 등을⁵⁻⁸ 그 예로 들 수 있다. 비반응성 처리제는 고분자 매트릭스와 충전제 사이의 화학적 반응보다는 물리적 인력에 의해 두 성분 사이의 결합력을 향상시키는 역할을 하는 물질로서 일반적으로 극성그룹을 보유하고 있는 긴 지방족 사슬의 양쪽성 계면활성제가 이에 해당된다. 비반응성 처리제는 주로 충전제의 표면을 먼저 처리한 후 고분자 물질과 블렌딩함으로써 그 효과를 기대하고 있는데 이러한 용도로 오랫동안 자주 사용되어 온 간단하며 효과적인 유기화합물로서 stearic acid를⁴ 들 수 있다. 본 연구에서는 탄소의 갯수와 작용기가 stearic acid (Figure 1-a)와 같으며, 이중결합 구조를 가지고 있는 oleic acid (Figure 1-b)를 커플링제로 사용해서 talc를 표면처리하였으며, 그 처리된 talc로 충전된 PP복합재료의 기계적 물성에 미치는 효과를 처리하지 않은 PP복합재료와 비교하여 보았다. 또한 그 결과를 기존의 커플링제로서 많이 사용되어온 stearic acid를 이용하여 제조된 PP복합재료의 물성과 함께 비교해 보았



(a)



(b)

Figure 1. Chemical structure of (a) stearic acid and (b) oleic acid, respectively.

다. Oleic acid는 상온에서 고체인 stearic acid에 비해 액체로 존재하여 가공이 손쉬우며, 가격도 더욱 저렴한 장점이 있어 기술적으로 PP나 기타 범용수지에 커플링제로서 응용될 수 있다면 추후 상당한 상업적 응용가능성이 있다고 할 수 있다.

실 험

시 약. 본 실험에서 사용한 PP수지는 호남석유화학에서 생산 시판중인 5 wt%에틸렌으로 공중합된 펠렛형태의 JI-360 PP수지이며, 충전제로서는 화학적 조성이 MgO (32 wt%), SiO₂ (60 wt%)이며, 평균입자 크기가 약 8 μm인 flake 형태의 파우더 상태인 talc를 사용하였다. 한편 talc의 입자크기의 변화에 따라 커플링제가 PP 물성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 평균입자 크기가 약 6 μm인 같은 종류의 talc를 도입하였다. 커플링제로서는 stearic acid (Junsei Chemical, Japan)와 oleic acid (Junsei Chemical, Japan)를 각각 사용하였다.

표면처리 및 시편제조. 본 실험에서 수행한 talc의 표면처리는 stearic acid 또는 oleic acid를 희석 용제인 200 mL 메탄올에 녹인 후, hot plate에서 talc와 함께 70 ℃에서 기계적 교반기로 15분간 교반하고 이후 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 talc를 표면처리 하였으며, 이때 커플링제의 조성은 talc 질량대비 2, 3, 6, 그리고 9 wt%이었다. PP와 커플링제로 표면처리된 talc를 twin screw형태의 압출기 (Plasticoder PL2000, Brabender Corp, Germany)를 이용하여 용융혼련하였으며, 이때 압출은 배럴온도 180, 190, 200 ℃, 다이온도 210 ℃로 각각 고정된 다음 스크류 속도 27 rpm의 작업조건하에서 수행

되었다. PP와 표면처리된 talc의 함량비는 90:10으로 고정하였으며 커플링제 농도별로 혼련하였다. 물성 측정을 위한 시편은 실험실용 사출성형기 (injection molding machine, FANUC model 100B, Milacron Corp, USA)를 이용하여 220-230 °C의 온도에서 제조되었다.

물성측정 및 모폴로지.

입도분석. 사용된 talc의 입자크기와 입자분포를 측정하기 위해 5~600 μm 사이의 입도 측정범위를 가진 입도분석기 (Malven, U.K)를 이용하였다.

인장강도 및 굴곡강도. 커플링제 농도별로 제조된 PP시편에 대한 인장강도와 굴곡강도를 KS M 3006의 시험방법에 따라 크기는 1호형 시험편으로 항온 (20 °C) 항습 (습도20%) 분위기에서 만능 재료시험기 (Universal Testing Machine SFM-20, United Calibration, USA)를 사용하여 crosshead 속도 10mm/min로 측정하였으며, 각 조성별로 5개씩의 시편에 대하여 측정하고 평균값을 구하였다.

충격강도. 커플링제 농도별로 제조된 PP시편에 대한 충격강도를 아이조드 충격시험방법 (KS M3055)에 따라 크기는 2호형 시험편으로 충격시험기 (U.S. S. impact tester, Yasuda Seiki Seisakusho LTD, Japan)를 사용하여 20 °C의 온도에서 측정하였으며, 각 조성별로 5개씩의 시험편에 대하여 측정하고 그 평균값을 구하였다.

모폴로지. 커플링제 농도별로 제조한 PP시험편의 형태학적 특성을 관찰하기 위하여 충격강도 측정 후 시험편의 파단면을 주사전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM, XL-30 Philips, Netherland)을 사용하여 관찰하였으며 배율은 1000 배로 하였다. 시편의 파단면은 ion coater (Eiko IB-3, Japan)를 이용하여 금으로 코팅하였다.

열적 특성. 커플링제 농도별로 제조한 PP시험편의 열적 특성을 살펴보기 위하여 농도별로 각각 5 mg의 시편을 취하여 TGA (thermogravimetric analyzer, Perkin Elmer, USA)와 DSC (differential scanning calorimetry, Perkin Elmer, USA)를 이용하였다. 열적거동은 질소분위기하에서 분당 10 °C의 승온 속도로 측정하였다.

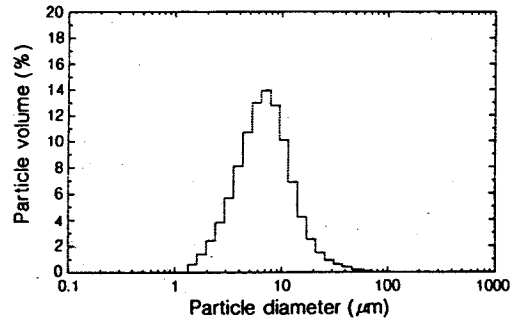


Figure 2. Size distribution of talc particles.

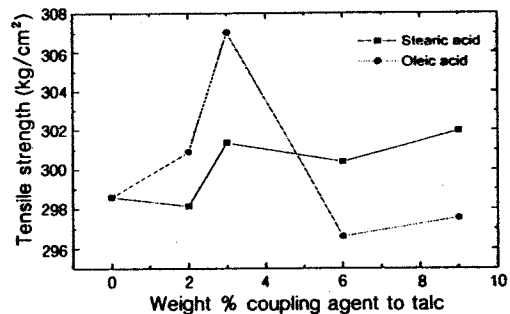


Figure 3. Coupling agent effect on the tensile strength of PP filled with talc.

결과 및 고찰

입도분석. 무기충전제로 충전된 고분자 복합재료는 충전제의 종류와 더불어 입자크기와 분포 또한 복합재료의 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Figure 2는 본 연구에서 사용한 talc의 입도분석 결과를 나타내고 있으며, 평균입자 크기는 8.26 μm 로 나타났다.

인장강도 및 굴곡강도. 커플링제의 종류와 농도에 따라 표면처리되어진 talc-충전 PP의 인장강도와 굴곡강도를 Figure 3과 4에 나타내었다. 5개 시편의 오차범위는 각각 인장강도는 0.25%이었고 굴곡강도는 2.5%였다. 인장강도와 굴곡강도 모두 동일하게 5 wt % 농도이하의 커플링제로 talc를 처리했을 때의 강도가 커플링제로 처리하지 않았을 때의 경우보다 전체적으로 증가함을 알 수 있었다. Talc대비 5 wt % 이하의 농도에서 커플링제로 처리하였을 경우 stearic acid보다 oleic acid로 처리했을 때가 높은 강도를

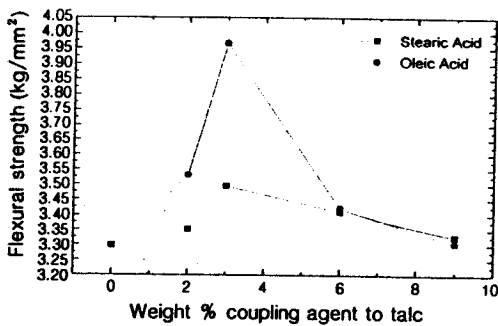


Figure 4. Coupling agent effect on the flexural strength of PP filled with talc.

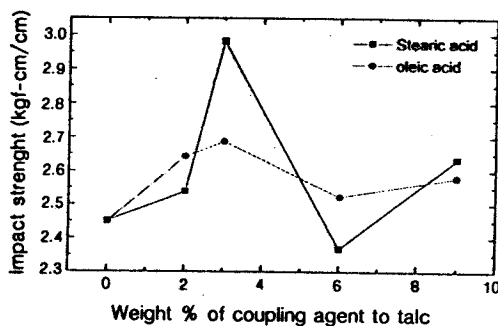


Figure 5. Coupling agent effect on the impact strength of PP filled with talc.

나타내고 있으며 oleic acid의 경우 3 wt% 농도로 처리시 인장강도와 굴곡강도가 최대값을 나타내었다. 이는 3 wt%까지는 oleic acid와 stearic acid 동일하게 계면접착력을 증가시키는 커플링제로서 역할을 하지만 oleic acid는 특히 상온에서 액상으로 존재하기 때문에 그 이상에서는 양이 많아짐에 따라 커플링제로서의 역할보다 가소제로서의 역할을 하게 되어 오히려 액상으로서의 존재가 강도를 저하시키기 때문으로 생각된다. 반면 stearic acid는 상온에서 고체상태로 존재하며 이러한 이유로 3 wt%이상의 농도에서도 인장 및 굴곡강도 변화에는 oleic acid에 비해 크게 나쁜 영향을 주지 않았다.

충격강도. 아이조드 충격강도 결과를 Figure 5에 나타내었다. 5개의 아이조드 충격강도 오차범위는 2.0%였으며 평균값을 취하여 충격강도를 결정하였다. Talc 대비 3 wt%에서 최대값을 나타내고 있으나, 인장·굴곡강도와는 반대로 oleic acid로 처리했을 때의 강도보다 stearic acid로 처리했을 때의 강도가

더 높은 값을 나타내었으며, 이 이유는 다음 부분에 나오는 모폴로지 부분에서 언급될 것이다.

모폴로지. 매트릭스와 충전제의 계면에서 커플링제의 효과를 형태학적으로 살펴보기 위하여 커플링제 종류 및 농도에 따라 충격강도를 측정한 뒤 그 파단면을 1000배 확대하여 SEM으로 관찰하였으며, 커플링제 농도별로 살펴본 그림을 Figure 6(a)~(f)에 나타내었다. 그 중 Figure 6(b)는 커플링제로 처리하지 않은 talc만을 첨가하여 블렌딩한 PP복합재료의 사진이며, 충전제를 첨가하지 않은 순수한 PP인 Figure 6(a)와 비교했을 때 flake상태의 talc들의 존재를 확인할 수 있다. 또한 3 wt% 커플링제로 처리한 Figure 6(c)와 Figure 6(d)를 보면 커플링제로 처리하지 않았을 때보다 계면의 접촉면이 고르며 매트릭스와 talc간의 공극 또한 talc로 채워져 있음을 알 수 있다. 이러한 모폴로지의 변화로부터 커플링제로 talc의 표면을 처리한 경우 처리하지 않았을 때보다 PP복합재료의 인장·굴곡강도가 높은 이유를 유추할 수 있으며, stearic acid (Figure 6(c))로 처리했을 때보다 oleic acid로 처리한 경우 (Figure 6(d)) 더욱 고른 접촉면을 보이고 있는데 이러한 결과 또한 oleic acid로 처리한 시편의 인장·굴곡강도가 stearic acid로 처리했을 때의 강도보다 높은 이유라 생각된다. 6 wt%의 oleic acid로 처리한 Figure 6(f)에서는 oleic acid의 양이 많아짐으로 인해 talc들이 oleic acid와 좀 더 응집한 모습을 보이고 있다. 이는 앞의 인장·굴곡강도의 결과에서 언급한 것처럼 액상으로 존재하는 oleic acid 특성상 양이 많아지면 커플링제 역할보다는 가소제로서의 역할을 하고 있음을 확인해 주고 있으며, 결국 인장강도와 굴곡강도를 떨어뜨리는 주요 이유가 되고 있다. 그러나 앞의 충격강도에서 언급했듯이 3 wt% 농도의 커플링제로 처리했을 때 오히려 oleic acid로 처리했을 때가 stearic acid로 처리했을 때보다 낮은 값을 나타내었는데 그림에서 보이듯이 커플링제로 처리하기 이전에 존재하는 충격을 흡수할 수 있는 talc와 매트릭스 사이의 공극이 oleic acid로 처리됨으로 인해 talc와 매트릭스 사이의 충격을 흡수할 공극이 줄어들었기 때문으로 유추된다.

열적 성질. Figure 7은 TGA로 분석한 talc-충전 PP의 열적거동을 나타내고 있다. 커플링제의 종류와

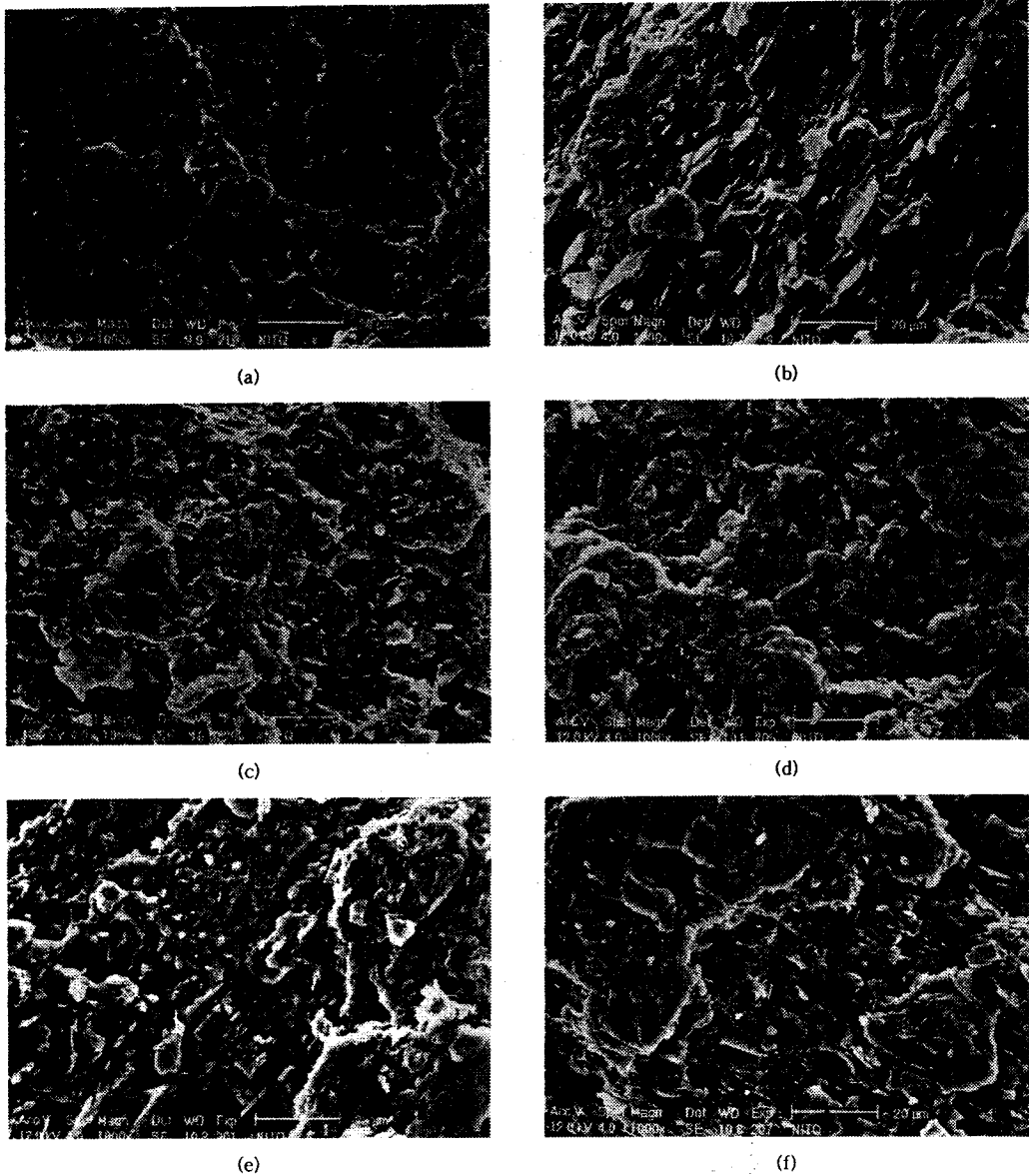


Figure 6. Microphotographs of (a) pure PP, (b) talc-filled PP without coupling agent, (c) talc-filled PP with 3 wt% ratio of stearic acid, (d) talc-filled PP with 3 wt% ratio of oleic acid, (e) talc-filled PP with 6 wt% ratio of stearic acid, and (f) talc-filled PP with 6 wt% ratio of oleic acid to talc, respectively.

도입여부에 관계없이 400 ℃ 부근까지 열적 안정성을 보이고 있다. Figure 8은 DSC로 분석한 PP의 용융전이온도를 나타내고 있다. 162 ℃ 부근에서 용융점이 관찰되었으며 충전제의 종류와 양의 변화가 용융전이온도에 미치는 영향은 매우 적음을 알 수 있

었다.

입자크기 효과. Talc의 입자크기 변화에 의해 커플링제가 PP의 기계적 물성에 미치는 영향을 평가하였다. 커플링제 농도를 2 wt%로 고정한 후 평균입자 크기 6 μm 의 talc로 충전된 PP의 인장 및 굴곡강도

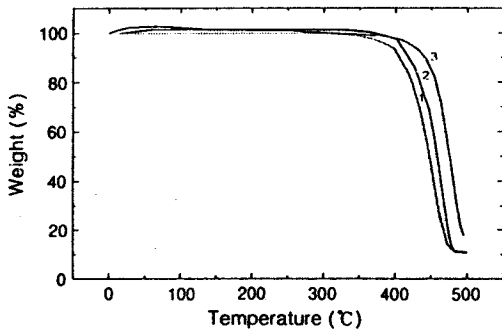


Figure 7. TGA thermograms of talc-filled PP with (1) 3 wt% ratio of stearic acid, (2) 0% of coupling agent, and (3) 3 wt% ratio of oleic acid to talc, respectively.

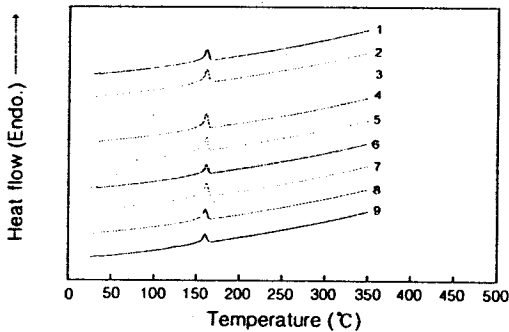
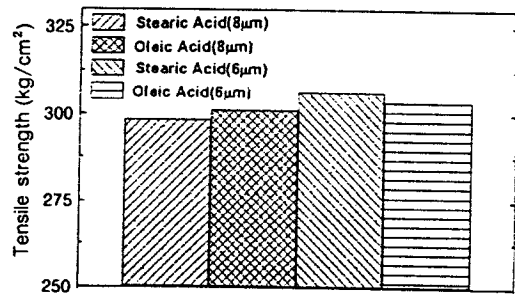
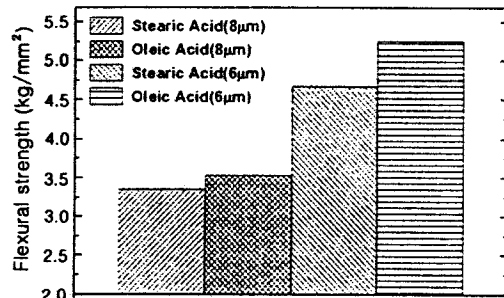


Figure 8. DSC thermograms of talc-filled PP with (1) 9 wt% ratio of oleic acid, (2) 9 wt% ratio of stearic acid, (3) 6 wt% ratio of oleic acid, (4) 6 wt% ratio of stearic acid, (5) 3 wt% ratio of oleic acid, (6) 3 wt% ratio of stearic acid, (7) 2 wt% ratio of oleic acid, (8) 2 wt% ratio of stearic acid to talc, and (9) 0% of coupling agent to talc, respectively.

를 측정하고 8 μm 의 talc로 충전된 PP의 물성과 비교한 결과를 Figure 9(a), (b)에 각각 나타내었다. 커플링제의 종류에 관계없이 작은 평균입자 크기를 갖는 talc를 사용한 경우 PP의 인장 및 굴곡강도가 증가하였으며, 이러한 결과는 talc 입자의 크기가 감소할 경우 talc의 표면적이 증가하게 되어 talc와 PP사이의 계면에서 작용하는 커플링제의 효과가 증가하는데 그 원인이 있다고 생각된다.



(a)



(b)

Figure 9. (a) Tensile and (b) flexural strength of talc-filled PP with 2 wt% ratio of coupling agent to talc, respectively.

결론

Stearic acid, oleic acid 등 커플링제의 도입으로 talc로 충전된 PP의 인장·굴곡강도가 증가하였으며, 5 wt%이하의 커플링제 농도에서는 전체적으로 oleic acid로 처리한 시편의 강도가 stearic acid로 처리한 시편의 강도보다 높게 나타났다. Oleic acid를 사용한 경우 talc대비 3 wt%의 농도에서 최대강도를 보였으며 3 wt%이상의 농도에서는 커플링제의 역할을 하지 못하고 오히려 가소제의 역할을 하게 됨에 따라 강도의 저하를 가져왔다. SEM을 이용한 모폴로지 분석으로부터 oleic acid를 첨가했을 때 충전제들과 계면 사이의 공극이 최소이고 연속상을 잘 이루는 모습이 관찰되었으며 이로부터 기계적 강도 변화의 원인을 유추할 수 있었다. 커플링제의 종류 및 첨가량의 변화가 PP의 열적거동에 미치는 영향은 거의 없었다. 같은 양의 커플링제를 사용한 경우 입자크기가 작은 talc로 충전된 PP가 입자크기가 큰 talc로 충전된

PP보다 기계적 물성향상에 많은 영향을 주었다.

참 고 문 헌

1. J. Jancar and J. Kucera, *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 714 (1990).
2. M. Fujiyama and T. Wakino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 9 (1991).
3. C. Busign and R. Lahtinen, *Polym. Eng. & Sci.*, **24**, 169 (1984).
4. W. Qui, K. Mai, and H. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1537 (1999).
5. S. S. Yang, W. S. Ahu, I. S. Noh, and S. Y. Kim, *Polymer(korea)*, **12**, 221 (1988).
6. X. Yuan, Y. Zhang, and X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 333 (1999).
7. W-Y Chiang and W-D Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 807 (1988).
8. P. Bajaj, N. K. Jha, and R. K. Jha, *Polym. Eng. & Sci.*, **29**, 557 (1989).
9. J. Karger-Kocsis, "Polypropylene Structure, Blend and Composites Composite", vol. 3, p. 1-70, Chapman & Hall, London, 1995.
10. R. G. Raj and B. V. Kokta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1987 (1989).
11. T. Kowalewski and Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2919 (1980).
12. B. E. Tiganis, R. A. Shanks, and Y. Long, ANTEC '96, 1744 (1996).
13. K. Mai, H. Zeng, and W. Qui, *J. Polym. Sci.*, **71**, 1537 (1999).