

Filler 표면에서의 Polypropylene Transcrystallization.

양 성 식 · 안 원 술 · 노 익 삼* · 김 정 업
한국과학기술원 고분자재료연구실 · *인하대학교 고분자공학과
(1987년 11월 5일 접수)

Polypropylene Transcrystallization on the Surface of a Filler.

S. S. Yang, W. S. Ahn, I. S. Noh*, and C. Y. Kim.

Polymer Materials Lab., KAIST, P.O.Box 131, Cheongyang, Seoul 131-650, Korea

*Dept. of Polymer Engineering, College of Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea.

(Received November 5, 1987)

요 약 : 표면처리를 하지않은 mica와 혼합된 용융 Polypropylene이 냉각될 때 mica와 관계 없이 spherulite가 생겨났으나 표면처리를 한 시료에서는 mica 입자의 측면에서 transcrystallization 현상이 관찰되었다. Transcrystalline 폭은 120°C, 123°C, 125°C 및 127°C 등온상태에서 직선적으로 증가하였다. 결정화온도에 따른 결정성장 속도로부터 구한 활성화 에너지는 1차결정화때 85.0kcal/mol이며 재결정화때는 83.1kcal/mol로 나타났다. Transcrystalline growth rate는 1차결정화때보다 재결정화때가 높게 나타났으며 각 온도에서 나타난 1차결정 growth rate (r_1)와 재결정 growth rate (r_2)의 비(r_2/r_1)는 1.11로서 모든 온도에서 일정한 값을 나타내었다. 한편 mica 표면을 제외한 PP matrix 에서 나타나는 spherulite의 수는 재결정화때가 1차결정화때보다 적게 나타났다.

Abstract : Polypropylene mixed with untreated mica showed spherulites growing randomly when the polymer was kept at a crystallization temperature after being melted at 200°C. However, transcrystallization occurred on the side of the mica which was treated with a silane coupling agent. The width of the transcrystalline region grew linearly when the polymer was kept at 120°C, 123°C, 125°C and 127°C after being melted. The activation energies calculated from the slope of the growth rate-crystallization temperature are 85.0 kcal/mol for the initial crystallization and 83.1kcal/mol for the second crystallization, respectively. The growth rate of the crystalline region at the second cooling is larger than that at the initial cooling, and the ratio(r_2/r_1) of the growth rate between the initial cooling(r_1) and the second (r_2) is always 1.11. The number of spherulites appeared in the bulk of the polymer at the second cooling was always smaller than that at the initial cooling.

서 론

지금까지 여러분야에서 연구 개발되어온 고분자의 복합재료는 물성의 다양화, 재료의 고부가

가치 및 자재의 적절한 이용등 여러관점에서 많은 주목을 받고 있다. 그러나 이같은 고분자 복합재료는 유기고분자 화합물과 무기화합물을 적절히 선택하여 활용함으로써 가능하지만 대부분

의 경우 각 물질이 보유하고 있는 성질을 제대로 발휘하지 못하는 경우가 많다. 이것은 유기고분자와 무기화합물 계면에서의 분자간 인력의 크기와 무기화합물의 분산상태가 복합재료의 물성을 결정하는 중요한 요인으로 작용하기 때문이다.^{1~3}

따라서 복합재료가 보다 나은 물성을 갖기 위해서는 위와같은 요인들을 최적화 해야하며 대부분의 경우 무기재료의 표면을 유기표면처리제로서 처리하여 무기화합물과 유기화합물의 계면 접착력을 증대시켜 보다 우수한 물성을 갖는 복합재료를 얻는다.^{4~7}

본 연구에서는 무기충전재로 많이 사용하는 mica를 silane계 표면처리제로 처리하여^{8,9} polypropylene (PP) 필름에 충전시킨 뒤 처리하지 않은 mica와 함께 온도조절이 가능한 hot stage가 부착된 편광현미경을 통하여 일정온도에서 고분자와 무기충전재의 계면에서 일어나는 결정화 현상을 관찰하였다.^{10~13} 주어진 온도에서 mica 입자의 측면에 생성되는 transcrystalline region의 두께와 성장율을 1차결정화 및 재결정화 때 각각 관찰하였으며 mica 표면을 제외한 PP matrix 에서 생성되는 spherulite 수 역시 1차결정화 및 재결정화하면서 관찰 하였다.

실 험

본 실험에 사용한 mica는 캐나다 Repco사의 phlogopite 계 S-60 이고 그 특성은 Table 1에 나타내었으며 PP는 호남석유화학(주)의 J-150을

Table 1. Characteristics of Mica-S-60.

Screen analysis							Flake diameter (μm)	Flake thickness (μm)	Average aspect ratio
-850	-420	-210	-105	-65					
+850									44
+420	+210	+105	+63	+44					
Trace	3%	40%	81%	91%	96%	4%	190	3.3	80

사용하였다.

표면처리제는 Table 2에 나타난 것과 같이 Union Carbide사의 A-174인 silane계 화합물이며 표면처리방법은 methanol 수용액(MeOH:H₂O=9:1)에 1.0 wt% silane 결합제를 첨가하여 용해시킨 후 아세트산으로 pH를 3.4로 조절하여 약 30분간 가수분해 시켰다. 처리한 mica 는 여과하여 증류수로서 3~4 회 세척한 후 140℃ oven에서 4시간 동안 충분히 건조하여 사용하였다. 사용한 PP 필름은 0.1mm의 두께로서 180℃ hot press 에서 약 1000kg/cm² 압력으로 2분동안 가압하여 얻었다.

결정화 현상을 관찰하기 위한 실험장치는 Fig.1에서 나타난 것과 같이 온도조절이 가능한 hot stage와 polaroid 카메라가 부착된 Leitz Ortholux II 편광현미경 위에 mica 1개를 PP 필름표면에 올려놓고 200℃로 온도를 올려 PP가 충분히 녹게한 뒤 각각 120°, 123°, 125° 및 127℃의 등온상태가 될 때까지 25℃/min 속도로 냉각시킨 후 시간에 따라 나타나는 결정화 현상을 관찰하였고 재결정화 현상은 1차결정화 실험때 사용한 같은 sample을 위와같은 방법을 반복하면서 관찰하였다.

Table 2. Coupling Agent.

Maker	Nomenclature	Formula
Union Carbide A-174	r-Methacryloxy-propyltrimethoxysilane	CH ₃ O CH ₂ =C-C-OC ₂ H ₅ Si- (OCH ₃) ₃

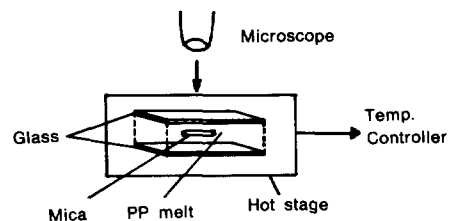


Fig. 1. Schematic diagram for the sample preparation.

결과 및 고찰

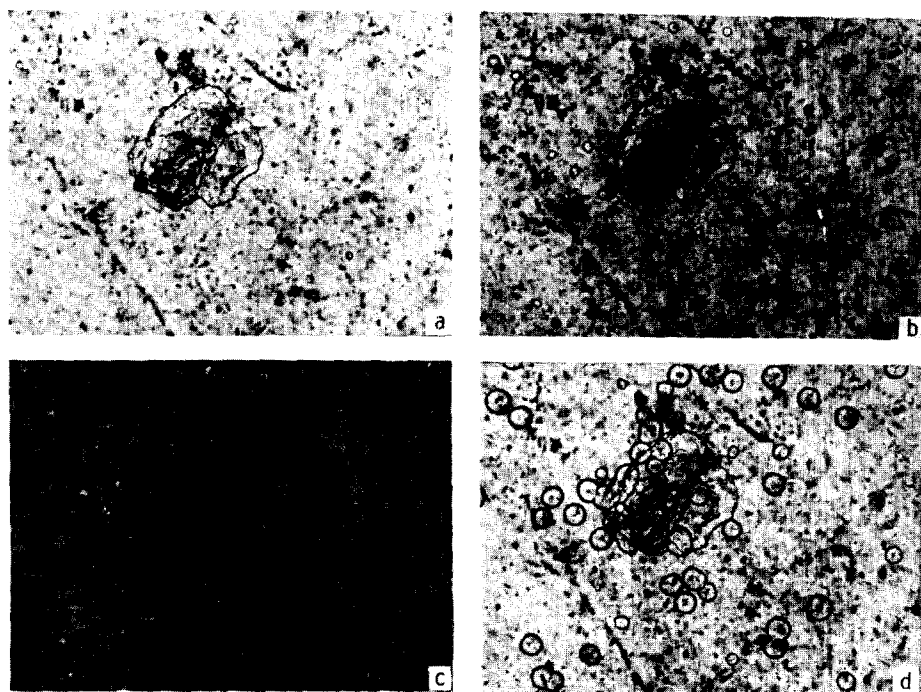
Mica 표면에서의 Transcrystallization의 관찰

Fig. 2와 3은 표면처리를 하지 않은 mica와 표면처리를 한 mica를 PP 필름위에 올려 놓고 200℃에서 PP를 충분히 녹인뒤 25℃/min로 125℃까지 냉각하여 등온상태에서 시간에 따라 나타난 결정화 현상들을 관찰한 그림이다. Fig. 2에서는 mica와는 관계없이 PP matrix 전반에 걸쳐 spherulite가 무질서하게 생성되어 성장하는 반면 mica 표면을 coupling agent로 처리하면 Fig. 3에서와 같이 mica 입자의 측면에서 transcrystallization 현상이 일어남을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 mica 표면에서 silane 결합제가 결정핵으로서 작용했기 때문인 것으로 밝혀지고 있다.^{12~14}

결정화온도에 따른 Transcrystallization

Fig. 4에서는 25℃/min로 시료를 냉각하여 주어진 온도에 도달한 후 25min 후에 표면처리한 mica 입자의 측면에 생성된 transcrystalline 부분의 1차결정화를 나타낸 것으로 결정화 온도에 따라서 결정의 크기가 각각 다르게 나타난 사실을 알 수 있었다. Fig. 4-a 에서와 같이 127℃ 등온 결정화에서는 mica 입자의 측면에 원형의 spherulite가 성장하고 있지만 Fig. 4-b에서와 같이 120℃ 등온 결정화에서는 transcrystalline 부분과 PP matrix 내의 spherulite들이 서로 만나게되고 그 경계면은 시간이 더 지나가도 변하지 않는다. 이와같은 현상은 Fig. 5에서와 같이 시료를 같은 방법으로 재결정화하여도 같은 결과를 얻었다.

또한 Fig. 4-a 에서는 결정화온도가 127℃로



500μm

Fig. 2. The appearance of PP spherulites in the melt containing an untreated mica particle at 125℃ with the crystallization time of a) 5min ; b) 10min ; c) 15min ; d) 20min.

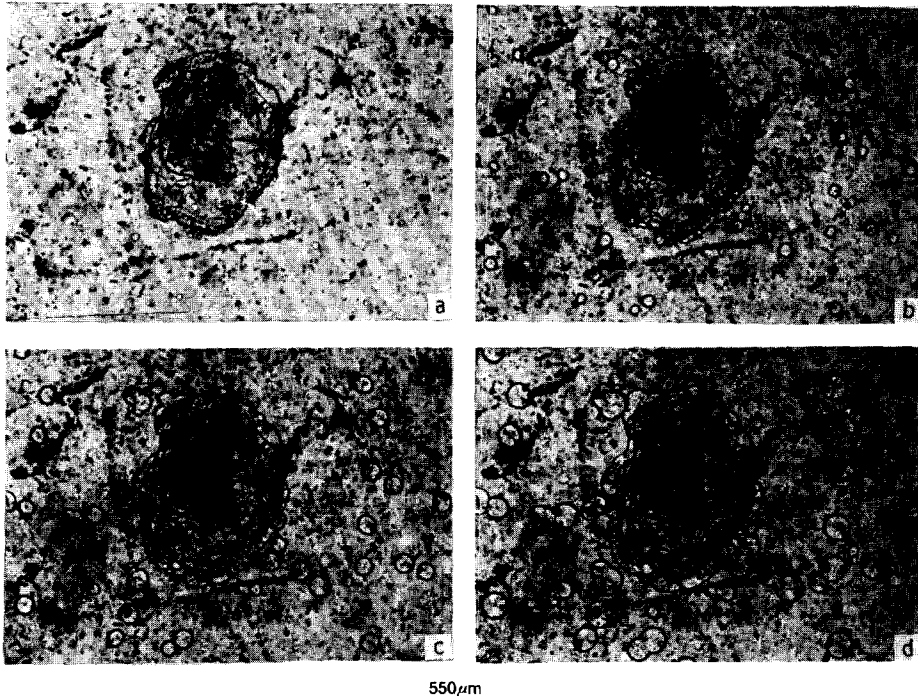


Fig. 3. The appearance of PP spherulites in the melt containing a treated mica particle at 125°C with the crystallization time of a) 5 min : b) 10 min : c) 15 min : d) 20 min.

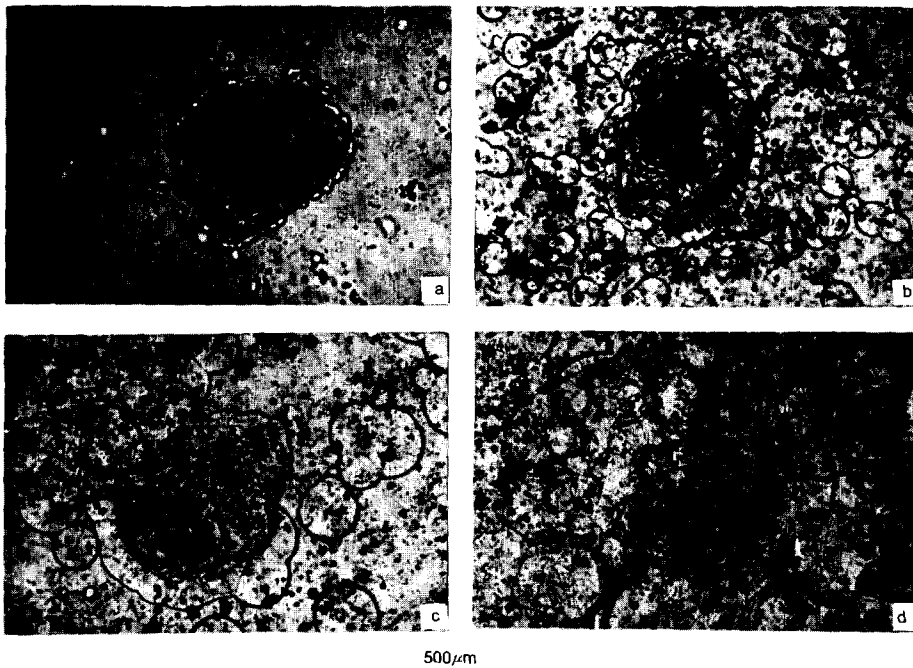


Fig. 4. The growth of transcrystalline region of the initial cooling for 25 min at different crystallization temperatures of a) 127 °C : b) 125 °C : c) 123 °C : d) 120 °C.

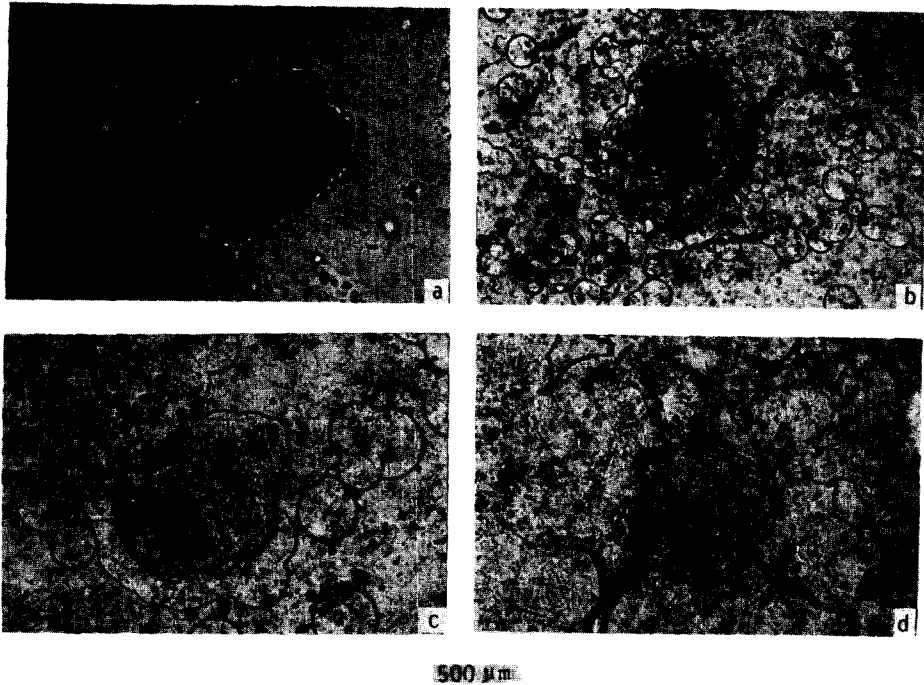


Fig. 5. The growth of the transcrystalline region of the second cooling for 25 min. at different crystallization temperatures of a) 127 °C ; b) 125 °C ; c) 123 °C ; d) 120 °C.

서 mica와 접촉한 곳에서 결정이 주로 생기고 그 이외의 곳에서는 spherulite가 몇개 생기지 않았다. 그러나 결정화온도가 125 °C 인 Fig. 4-b 에서는 mica 측면에 transcrystallinity가 잘 발달되었을 뿐만 아니라 mica와 접촉하지 않은 곳에서도 Fig. 4-a 때와는 달리 상당히 많은 spherulite가 발생하였다. 결정화온도가 123 °C 및 120 °C인 Fig. 4-c와 4-d 에서도 transcrystallinity가 잘 발달되고 그리고 spherulite도 Fig. 4-a와 4-b에서 보다 훨씬 커졌다.

그러나 Fig. 4-a와 4-b가 나타내는 특징은 결정화온도가 낮아져도 spherulite의 수는 크게 증가하지 않는다는 것이다.

또한 Fig. 4-b 및 4-c 그리고 Fig. 5-b 및 5-c 에서 transcrystalline width는 mica와 접촉하지 않은 곳에서 생긴 spherulite중 가장 큰 것의 반지름의 크기와 거의 같다는 것을 확인할 수 있었

다. 이것은 핵의 생성과 성장이 결정화 초기에는 주로 mica 주변에서 일어나고 결정이 끝날 때 까지 계속 성장함을 뜻한다. 한편 Fig. 6에는 일차

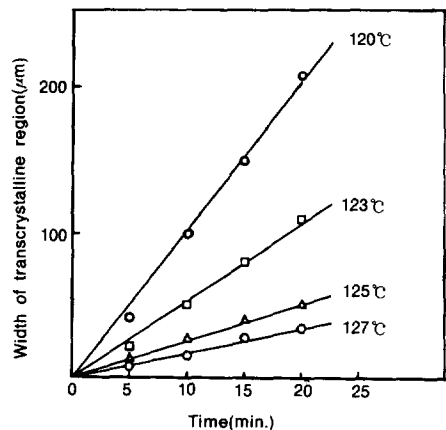


Fig. 6. Increase in the width of transcrystalline region at the initial cooling with the crystallization time at different temperature.

결정을 할때 transcrystalline width가 주어진 결정화온도에서 시간에 따라 증가하는 현상을 나타내었으며 Fig. 7 은 재결정했을때의 transcrystalline width의 증가 현상이다. 여기서 transcrystalline width는 주어진 온도에서 시간이 지남에 따라 선형으로 증가하였다.

Fig. 8은 transcrystalline width와 결정화온도

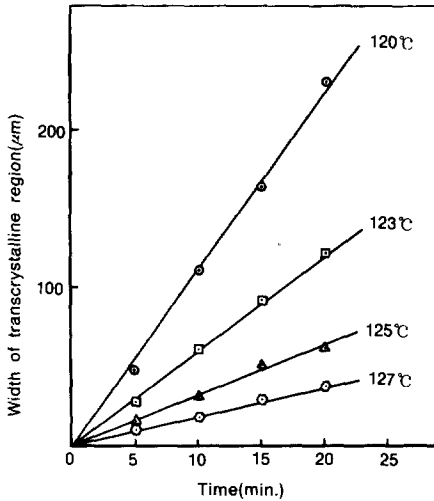


Fig. 7. Increase of the width of transcrystalline region at the second cooling with the crystallization time at different temperature.

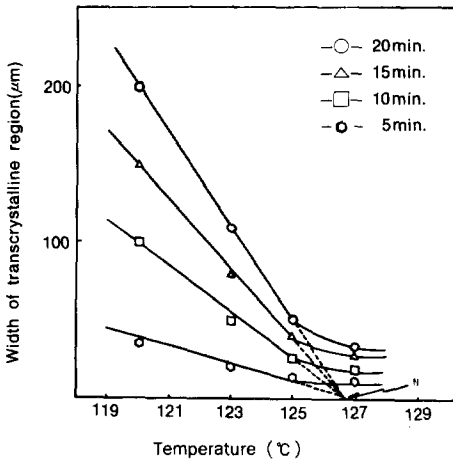


Fig. 8. Plot of the transcrystalline width at the initial cooling against the crystallization temperature.

와의 관계를 나타낸 것이다. 125°C 이하의 온도에서 결정화시키면 transcrystalline width는 결정화 온도가 낮아짐에 따라 직선적으로 증가한다. 그러나 127°C에서는 다른 온도때보다 결정이 훨씬 빨리 자라나 있음을 알 수 있다. 125°C 이하에서의 결정 성장직선을 외삽시키면 모두 한점, N에서 만나게되고 이때의 transcrystalline width는 모두 영으로 나타난다. 이 결과에 의하면 핵은 고온 즉 127°C에서 생성되어 안정은 되지만 이 온도에서는 여전히 강한 분자운동 때문에 결정에 참여하는 분자의 수가 125°C 및 그 보다 낮은 온도때에 비해 적다는 것이다.

Fig. 9는 등온결정화 때의 각 온도에 대한 transcrystalline region의 growth rate를 Arrhenius plot 한 것으로 실선은 1차 결정화때이며 점선은 재결정화 시켰을 때이다. 결정화에 필요한 활성화에너지는 1차 결정화때 85.0 kcal/mol 이고 2차결정화때 83.1 kcal/mol 로 나타났다. 이 그림에서 알 수 있는 것은 transcrystalline region의 growth rate는 재결정화때가 1차결정화때보다 높은 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이와같은 현상은 1차 결정화때 transcrystalline 이나 spherulite가 성장하

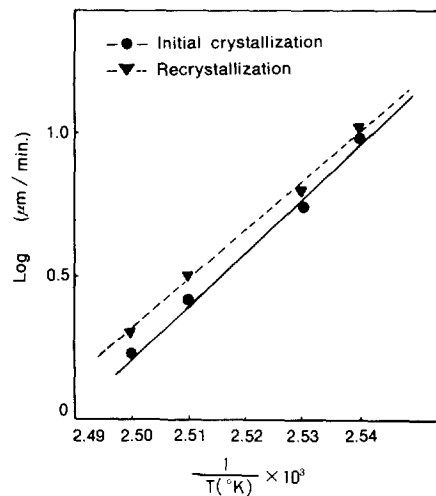


Fig. 9. Arrhenius plot of the growth rate of the transcrystalline region against the reciprocal temperature.

면서 결정에 참여하지 못하는 분자들을 결정 밖으로 밀어내게 되고 따라서 재결정화 할 때는 1차결정화때보다 결정 속도가 빨라지는 것으로 생각된다.

Table 3에서는 각기 다른 온도에서 1차 결정화 및 재결정화때에 transcrystalline region의 growth rate 크기를 Fig. 6과 7의 기울기로부터 구하였고 1차결정화때의 growth rate(r_1)에 대한 재결정화때의 growth rate(r_2)의 비(r_2/r_1)도 함께 나타내었다. 각 온도에서 나타난 r_1 과 r_2 의 값은 온도가 낮을수록 큰 값을 나타내었고 제일 낮은 온도인 120℃와 제일 높은 온도인 127℃를 비교하여 볼 때 120℃의 경우가 약 6배 이상 빠른속도로 성장한 사실을 알 수 있으며 r_2 가 r_1 에 비하여 전 온도에 걸쳐 약 10%이상 증가된 값으로 나타났다.

Table 3. Growth rate of Transcrystallinity at Different Temperatures.

Temperature(℃)	120	123	125	127
Growth rate(μm/min)				
Initial crystallization(r_1)	10.10	5.44	2.66	1.70
Recrystallization(r_2)	11.25	5.88	3.16	1.90
r_1/r_2	1.11	1.08	1.11	1.11

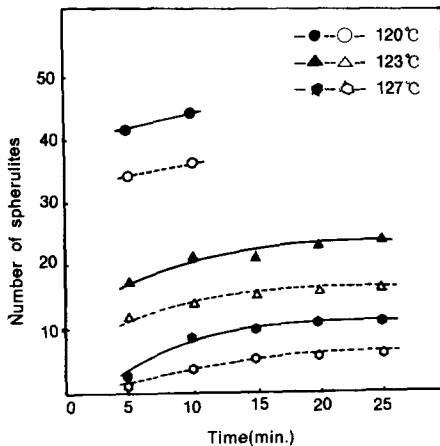


Fig. 10. Change of the number of spherulite appeared in the PP melt not contacting the mica particle with growing time (—initial, crystallization,recrystallization).

이것은 재결정화일때가 1차결정화때보다 약 10% 빠른 growth rate로 성장한 사실을 말해준다. 그러나 r_2/r_1 비는 온도와 무관하게 일정한 값을 나타내었다.

결정화온도에 따른 PP Martrix의 Spherulite수

Fig. 4 및 5에 의하면 처리된 mica에접촉하여 생성된 transcrystalline region을 제외한 PP matrix에서 발생한 spherulite는 대부분 크기가 서로 비슷하지만 일부는 그 크기가 작게 나타나있다. 이것은 핵이 동시에 발생하여 시간이 경과함에 따라 spherulite가 성장한 것이 아니고 서로 다른 시점에서 핵이 발생하여 성장한 것으로 해석할 수 있다. Fig. 10은 120°, 123° 및 127℃ 등은 상태에서 시간에 따라 생성한 PP matrix중의 spherulite수를 나타낸 것이다. 여기서 실선은 1차결정화 때의 spherulite 수의 변화이며 점선은 재결정화때의 spherulite수의 변화로서 결정핵은 5분 이내의 초기에 대부분 생성되고 그 후에는 훨씬 느린 속도로 그 수가 증가하는 현상을 볼 수 있으며 127℃ 에서는 결정화가 시작된 후 5~10분 사이에 가장 많은 핵이 발생하였다.

이와같은 현상은 재결정화 시킬때도 같은 현상을 보이나 1차 결정화 때와의 차이점은 어떤 온도에서나 재결정화를 시키면 1차결정화때 생성한 spherulite 수보다 반드시 적게 나타난다.

이것은 같은 시료에서 1차결정화때 결정핵으로 작

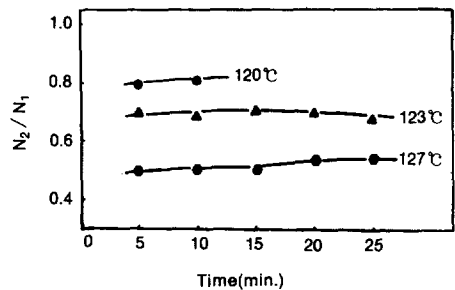


Fig. 11. Ratio of N_2/N_1 with growing time at different temperatures(N_1 : Number of spherulites at initial crystallization : N_2 :Number of spherulites at recrystallization).

용한 것이 재결정화때에는 결정핵으로서 반드시 작용하지는 않으며 또한 1차결정때에 없었던 핵은 2차결정때에 새로 생기지 않는다는 사실도 알 수 있었다.

한편 Fig. 11은 1차 결정화때 나타난 spherulite 수 (N_1)와 재결정화때 생성한 spherulite 수 (N_2)의 비(N_2/N_1)를 결정화 시간에 따라 각각 다른 등온결정화온도에서 나타내었는데 결정화의 온도가 높을수록 낮은 값을 보이고 있다. 즉 120℃인 경우는 약 0.8로서 1차 결정화때 결정핵으로 작용했던 것들이 재결정화 할때도 대부분 작용하고 있으나 127℃인 경우는 약 0.5로서 거의 절반 정도만 작용하고 있다. 이와같은 현상은 과냉각상태의 PP를 200℃로 가열한 후 결정온도까지 내렸을 때 결정핵으로 작용했던 성분들이 재결정화때는 결정핵으로 작용하지 않으며 결정온도가 높을수록 이 현상이 더 뚜렷했다. 따라서 재결정화때 나타나지 않은 핵은 불순물에 의한 것 보다는 분자 자체에서 발생한 것이고 이 현상은 높은 결정화 온도에서 더욱 뚜렷이 나타나고 있다.¹⁵

결 론

1. Silane계 표면처리제로서 처리한 mica에서는 처리를 하지않은 mica에서와는 달리 Silane coupling agent가 mica 표면에서 nucleation agent로 작용하여 mica 입자의 측면에서 transcrystallization 현상이 일어났고 재결정화를 시켜도 동일한 현상이 나타났다.

2. 120°, 123°, 125° 및 127℃ 등온상태에서의 transcrystalline region의 성장은 시간이 경과함에 따라 직선적으로 증가하였으며 각 온도에서 1차결정화 growth rate (r_1)에 대한 재결정화 growth rate (r_2)의 비 r_2/r_1 값은 1.11로서 거의 일정하였다.

3. 온도에 따른 결정속도의 변화로부터 얻은 활성화 에너지는 1차결정때가 85.0 kcal/mol 이고 재결정때에는 83.1kcal/mol로 나타났다.

4. 1차결정화때의 결정핵은 재결정화때 그 일

부가 결정핵으로써 작용하지 않음을 알 수 있으며 2차결정때의 결정핵은 반드시 1차결정때도 결정핵으로서 존재하였다.

참 고 문 헌

1. G. E. Padawer and Beecher, *Polymer & Eng. Sci.*, **10**, 185(1970).
2. M. R. Piggott, *J. Mat. Sci.*, **8**, 1373(1973).
3. F. W. Maine and P. D. Shepherd, *Composites*, No. 10, 193(1974).
4. K. Okuno and R. T. Woodhams, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 308(1975).
5. J. Lusi, R. T. Woodhams, and M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 139(1973).
6. M. S. Boarra and C. E. Chaffey, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 715(1977).
7. C. Busign, G. M. Martinez, and R. T. Woodhams, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 766(1983).
8. B. D. Favis, L. P. Blanford, J. Leonard, and R. E. Praudhomme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1235(1983).
9. H. Ishido and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 555(1978).
10. Edward G. Lovering, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, **8**, 1967(1970).
11. D. R. Fitchman and Newman, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, **8**, 1545(1970).
12. D. G. Gray, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **12**, 509(1974).
13. A. Garton, S. W. Kim, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4179(1982).
14. M. R. Kantz and R. D. Corneliussen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 279(1973).
15. D. C. Bassett "Principles of Polymer Morphology" ed. by R. W. Chan and M. W. Thomson, p25, University of Cambridge, New York, 1981.