

## 無機系 充填 폴리프로필렌의 力學的 特性(Ⅱ)

김원택 · 노영창

한양대학교 공과대학 공업화학과  
(1984년 5월 9일 접수, 1984년 5월 31일 심사완료)

**요약** : 플라스틱의 충전재로 사용하는 점토와 탄산칼슘을 폴리프로필렌(PP)에 충전시켰을 경우, 충전재의 표면처리 및 기재(matrix)의 개질효과에 대하여 고찰하였다. 표면처리제로는 기재와 충전재의 계면접착력을 향상시킬 수 있는 실란계 결합제와 계면간의 충격을 완화시킬 수 있는 장쇄의 스테아르산과 TTS(isopropyl triisostearoyl titanate)를 사용하였으며, 기재의 개질방법으로는 말레산무수물을 PP에 용액중합으로 그래프트시켜서 PP에 극성기를 부여시켰다. 상기와 같은 표면처리제로 처리한 충전재와 무처리 충전재를 PP와 말레산 무수물로 그래프트된 PP에 충전시켰을 때의 인장강도, 인장탄성을 및 충격강도를 측정하였다. 인장강도와 인장탄성율은 말레산 무수물로 그래프트된 PP에 무처리 충전재를 충전시켰을 때 가장 좋은 특성을 나타냈고, TTS나 스테아르산과 같은 표면처리제로 처리하여 충전시켰을 때 비교적 낮은 강도치를 나타냈다. 한편, 충격강도에 있어서는 충전재와 기재 간의 충격을 완화시킬 수 있는 비교적 장쇄의 스테아르산과 TTS와 같은 표면처리제를 충전재에 처리함으로써 충격강도를 향상시킬 수 있었다.

### 1. 서 론

열가소성 수지의 일종인 폴리올레핀계 수지는 취급이 용이하고 재생이 가능한점 등 각종의 우수한 특성 때문에 대량으로 사용하게 되었다. 이와 같이 사용량이 증가함에 따라 고도의 물리적 화학적 성질이 요구되게 되었는데, 특히 폴리올레핀에 값싼 무기계 충전재를 충전하여 복합소재의 가격을 낮추려는 노력에서 부터 최근에는 각종의 충전재를 충전하여 고유한 복합재료의 물리적 특성을 살려 나가려는 노력이 추진되고 있다<sup>1-3</sup>.

복합재료의 충전재로는 탄산칼슘<sup>4</sup>, 점토, glass bead<sup>5</sup>, 실리카 등이 사용되고 있는데, 이들 충전재를 플라스틱에 충전할 때 나타나는 충전효과를 충전재의 크기<sup>6</sup>, 형태<sup>7</sup>, 계면접착력<sup>8</sup> 및 응집상태에 따라 각기 다르며, 특히 기재와 충

전재 간의 계면작용<sup>9,10</sup>에 따라 큰 영향을 받게 된다. 본 실험에서는 기재로서 PP를 사용하고 충전재로서 점토와 탄산칼슘을 사용하여 복합재료를 성형했을 때 나타나는 인장강도, 인장탄성율 및 충격강도 거동을 고찰했다. 충전재와 기재 간의 접착력을 향상시키기 위해 충전재를 실란결합제(Silane coupling agent)로 처리하여 PP에 충전했을 때의 충전효과 뿐만 아니라 비극성인 PP에 말레산 무수물을 그래프트시켜 극성을 부여시킨 다음 충전재를 이것에 충전시켰을 때의 충전효과도 검토하였다. 또한 실란계 결합제보다 분자쇄가 긴 TTS와 스테아르산을 충전재에 처리했을 때의 충전효과도 검토하였다.

### 2. 실험방법

#### 2-1. 시 료

기재로는 호남석유화학사의 grade가 J-150인

분말 PP를 사용하였고 충전재로는 한국산 하동 점토를 분쇄하여 100~150mesh 것을 선별하여 사용하였다. 또한 탄산칼슘은 침강성 형태인 시약용(Shinyo Chemicals Co.)으로 0.2~2 $\mu$ 의 것을 사용하였다. 그라프트용 모노머로서는 말레산무수물(Shinyo Chemicals Co.)을 벤젠에 의한 재결정방법으로 정제하여 사용하였고 개시제로는 벤조일퍼옥사이드를 사용하였다.

## 2-2. PP의 그라프트 중합방법

300g의 PP와 120g의 말레산무수물을 크실렌에 용해시키고 이것에 15g의 벤조일퍼옥사이드를 적하하여 전보<sup>11</sup>와 같이 중합시켰다<sup>12~13</sup>.

## 2-3. 충전재의 표면처리

충전재를 표면처리시키기 위해 사용한 표면처리제는 A-172[CH<sub>2</sub>=CH Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], A-CH<sub>3</sub> 1100[H<sub>2</sub>N C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], TTS[CH<sub>3</sub>CHOTi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], 스테아르산[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH]이었으며, A-1100 표면처리 방법은 메탄올 수용액(메탄올:물=9:1)에 1wt%의 A-1100을 첨가하여 용해시킨 후, 충전재를 10시간 침지한 다음, 이것을 여과, 건조하여 사용하였으며, A-172도 A-1100과 같은 방법으로 메탄올 수용액에 1wt%의 A-172를 첨가하여 용해시킨 다음 아세트산으로 pH를 3.5로 조절하여 충전재를 처리하였다. TTS 처리방법은 n-헥산에 TTS를 용해시킨 다음 충전재를 침지하여 처리하였고, 스테아르산 처리는 메탄올에 스테아르산을 용해시킨 다음 충전재를 침지하여 처리하였다.

## 2-4. Sample 제작 및 물성측정

분말 PP와 말레산무수물-그라프트 PP를 충전재와 압출기로 혼합하고 200~210°C, 300kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 압축성형하여 ASTM에 의거 Sample을 제작하였다. 이것을 Instron(UTM-4-100)으로 인장강도와 인장탄성율을 측정하였는데, 이때의 cross head speed는 30mm/min이었다. 충격강도는 ASTM기준에 의거 sample을 제작하였고 충격기(Y.S.S. Tester)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PP와 말레산무수물을 크실렌에 용해시키고 개시제로 벤조일퍼옥사이드를 적하하여 반응온도 110°C에서 5시간 반응시킬 때 PP에 대한 말레산무수물의 그라프트율은 1.1%이었다. 이때 반응한 후 모노머와 호모폴리머를 제거하기 위해 수회 반복하여 아세톤에 석출시킨 다음, 가수분해하여 0.1N KOH 메탄올 용액으로 그라프트율을 측정하였다. 그라프트의 확인 여부는 IR로 carbonyl peak를 확인하여 알 수 있었다.

본 실험에서 그라프트 PP는 상기와 같이 합성한 1.1wt% 말레산무수물로 그라프트된 PP와 순수 PP를 1:1로 혼합하여 만든 0.55wt% 말레산무수물로 그라프트된 PP를 사용하였다.

Fig.1은 0.55wt% 말레산무수물로 그라프트된 PP와 순수 PP에 무처리 점토를 충전시켰을 때 및 PP에 A-1100, A-172 실란계 결합제 처리한 점토를 충전시켰을 때의 충전재 함량증가에 따른 인장강도를 표시한 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 말레산무수물로 그라프트된 PP에 무처리 점토를 충전시켰을 때 가장 높은 강도를

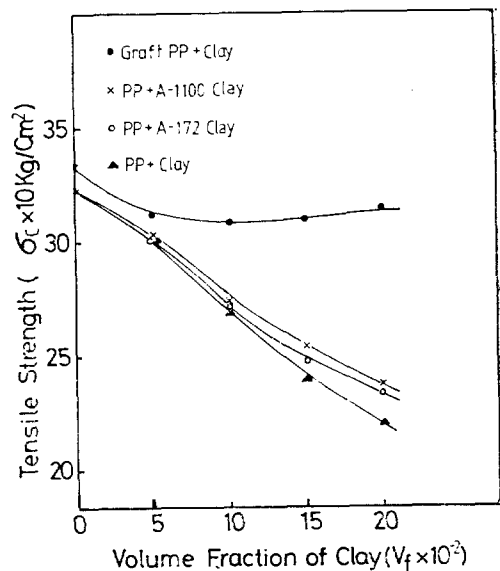


Fig. 1. Relation for tensile strengths of PP filled with virgin and coupling agents-treated clay, and MAH-grafted PP filled with virgin clay.

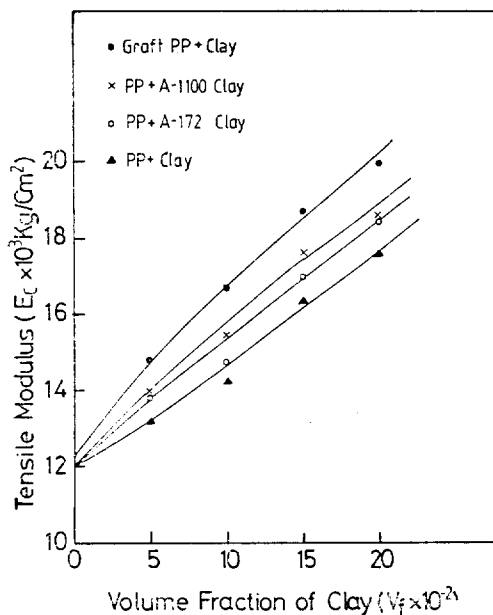


Fig. 2. Relation for tensile moduli of PP filled virgin and coupling agents-treated clay, and MAH-grafted PP filled with virgin clay.

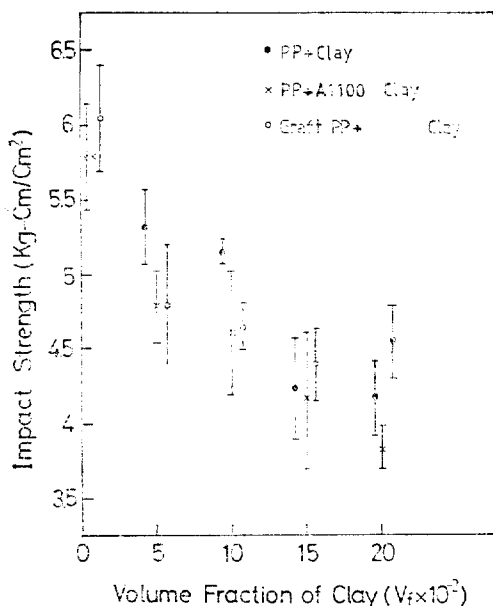


Fig. 3. Relation for impact strengths of PP filled with virgin and A-1100 coupling agent-treated clay, and MAH-grafted PP filled with virgin clay.

유지했고 PP에 무처리 점토를 충전했을 때 강도가 낮았으며 A-1100, A-172 실란계 결합제로 처리한 점토를 충전했을 때는 무처리 점토를 충전했을 때 보다는 약간 높은 인장강도 값을 나타냈다. 이와 같은 강도차이는 충전재와 기재 간의 계면접착력 차이에 의한 것으로 실란계 결합제를 처리하거나 PP에 말레산무수물을 그래프트함으로써 충전재와 기재 간의 접착력이 크게 증가된 것으로 볼 수 있다. 특히, 말레산무수물로 그래프트된 PP를 기재로 사용하였을 때 이와 같은 계면접착력 증가경향이 현저한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 Fig. 1과 같은 조건에서 인장탄성율을 측정된 것인데, 여기에서도 인장강도에서와 같이 말레산무수물로 그래프트된 PP에 점토를 충전했을 때 가장 큰 탄성율을 나타냈고, 실란계 결합제 처리 점토를 PP에 충전시켰을 때 그 다음 탄성율을 나타냈으며, PP에 무처리 점토를 충전했을 때 가장 낮은 탄성율을 나타냈다. 이들 경향은 인장강도에서와 비슷한 거동을 나타냈는데, 인장탄성율에 있어서도 인장강도와 마찬가지로 충전재와 기재 간의 계면접착력 차이로 인해 크게 달라지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 PP에 무처리 점토와 A-1100 처리점토를 충전시켰을 경우 및 말레산무수물로 그래프트된 PP에 무처리 점토를 충전시켰을 경우의 충격강도를 표시한 것이다. 인장강도와 인장탄성율에서와는 달리 A-1100 실란계 결합제처리 점토를 PP에 충전시킬 경우와 무처리 점토를 말레산무수물로 그래프트된 PP에 충전시켰을 경우는 충전재 함량 증가에 따라 충격강도 값이 더욱 크게 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 원인은 응력이 기재에서 섬유로 연속적으로 전달될 수 있는 섬유강화플라스틱의 경우와는 달리 응력전달이 거의 일어나지 않는 입상충전계에서는 충전재와 기재 간의 접착력이 증가하면 이로 인해 plastic deformation이 억제되기 때문인 것으로 고려된다.

Fig. 4, 5 및 6은 무처리 점토를 PP에 충전시켰을 때 및 TTS의 농도를 0.5wt%, 1wt% 및 1.5wt%로 변화시켜 점토에 처리한 것을 PP에

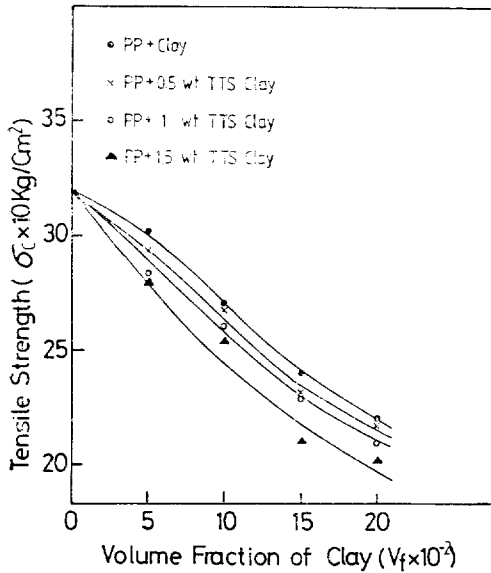


Fig. 4. Relation for tensile strengths of PP filled with virgin and TTS coupling agents treated clay.

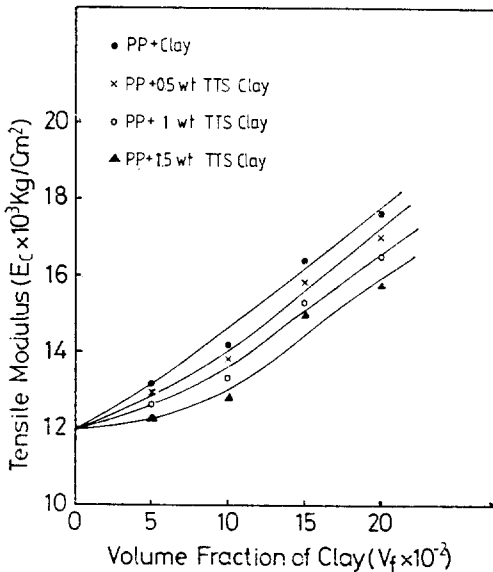


Fig. 5. Relation for tensile moduli of PP filled with virgin and TTS coupling agents-treated clay.

충전시켰을 때의 인장강도, 인장탄성률 및 충격강도를 나타낸 것이다. Fig.4의 인장강도에 있어서는 무처리 점토를 PP에 충전시켰을 때가 TTS 처리 점토를 PP에 충전했을 때 보다 큰 강도를

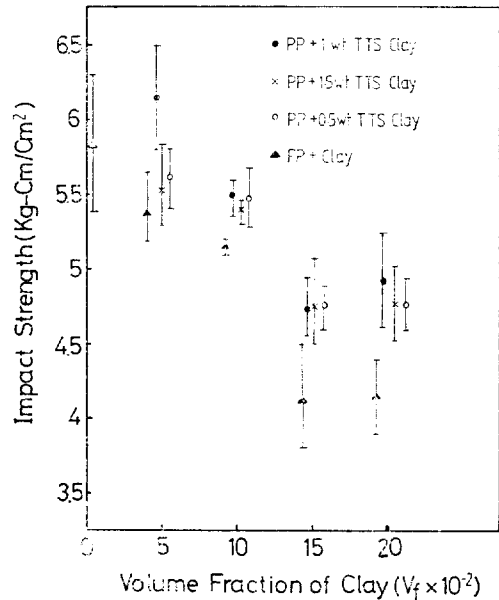


Fig. 6. Relation for impact strengths of PP filled with virgin and TTS coupling agents-treated clay.

나타냈으며, TTS처리 농도의 증가에 따라 인장강도는 점점 감소하는 경향을 보였다. 특히 TTS의 농도가 1.5wt%인 경우는 0.5wt%와 1wt% 경우보다 상당히 낮은 값을 나타냈다. 이와 같이 TTS를 점토에 표면처리함으로써 인장강도가 저하하는 이유는 TTS가 실란제 결합제와 달리 분자쇄가 상당히 길기 때문에 가소화효과를 주기 때문인 것으로 생각된다. 인장탄성률에 있어서는 인장강도에서와 같이 TTS의 처리 농도 증가에 따라 인장탄성률은 감소하는 경향을 보였다. 충격강도에 있어서는 인장강도와 인장탄성률에서와는 달리 TTS를 점토에 처리함으로써 무처리 점토를 PP에 충전했을 때 보다 상당히 크게 충격강도가 향상됨을 알 수 있었다. 특히 1wt% 농도의 TTS로 점토를 처리하여 PP에 충전했을 때 가장 높은 충격강도를 유지했다. TTS로 점토를 처리하여 PP에 충전시킬 때 충격강도가 향상되는 원인은 TTS의 유연한 분자쇄에 의해 충전재와 기재 사이에 충격흡수층이 생성됨으로써 충격흡수가 계면에서 이루어지는 것으로 볼 수 있다.

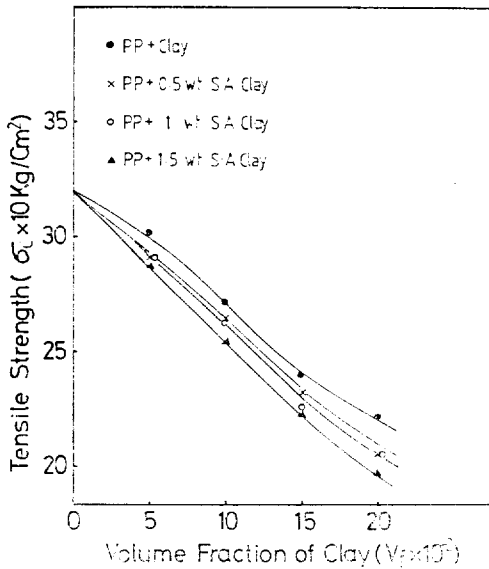


Fig. 7. Relation for tensile strengths of PP filled with virgin and stearic acid treated-clay.

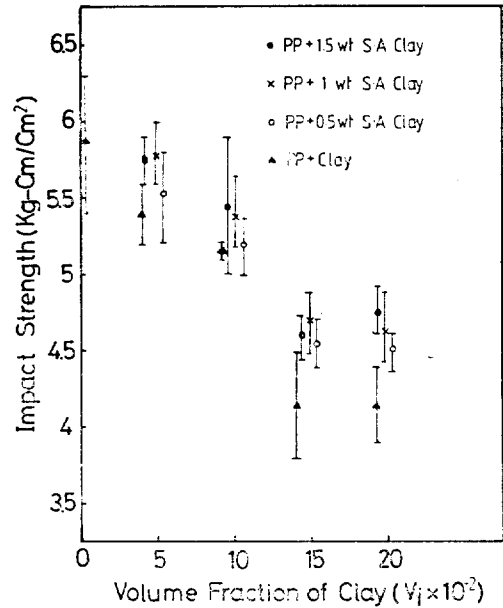


Fig. 9. Relation for impact strengths of PP filled with virgin and stearic acid-treated clay.

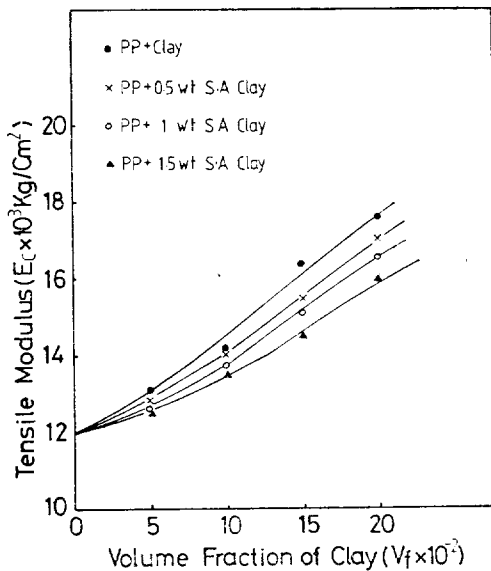


Fig. 8. Relation for tensile moduli of PP filled with virgin and stearic acid treated clay.

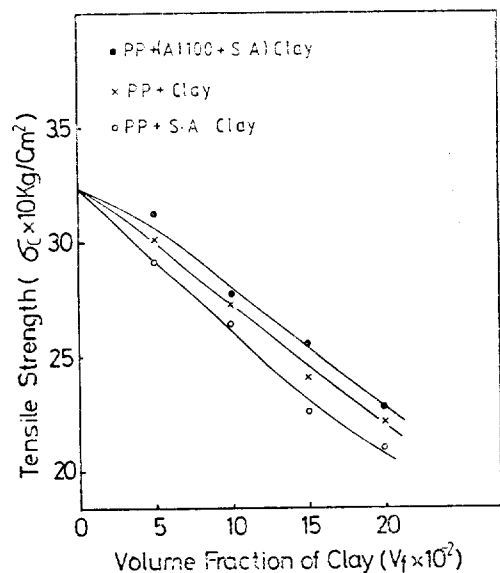


Fig. 10. Relation for tensile strengths of PP filled with virgin clay, stearic acid-treated clay and A 1100+stearic acid-treated clay.

Fig. 7, 8 및 9는 상기의 TTS 대신에 비교적 장 섬유구조로 되어 있는 스테아르산의 농도를 0.5wt %, 1wt% 및 1.5wt%로 변화시켜 점토에 처리하여 충전할 때와 무처리 점토를 PP에 충전했을

때의 인장강도, 인장탄성율 및 충격강도를 비교하여 각각 표시한 것이다. TTS 처리 때와 비슷

하게 인장강도와 인장탄성율에 있어서는 스테아르산의 충전재 처리 농도의 증가에 따라 무처리 때 보다 감소하는 경향을 보였으나 반대로 충격 강도에 있어서는 처리농도의 증가에 따라 충격 강도값이 증가함을 보였다. 이 원인도 TTS와 비슷한 현상으로 보여진다.

A-1100 실란 결합제로 점토를 처리하고 다시 그것에 1wt% 스테아르산을 처리하여 PP에 충전했을 때 및 1wt% 스테아르산 만을 점토에 처리하여 충전했을 때의 물성효과를 무처리 점토를 PP에 충전했을 때와 비교하여 Fig.10, 11 및 12에 표시하였다. 인장강도에 있어서는 Fig.10과 같이 스테아르산 처리 점토를 PP에 충전했을 때가 무처리 점토를 PP에 충전했을 때 보다 낮은 강도를 나타냈지만, A-1100을 점토에 처리하고 다시 스테아르산으로 처리하여 PP에 충전하였을 때는 강도가 가장 높은 값을 나타냈다. 또한, 인장탄성율에 있어서도 비슷한 현상을 보이는데 (Fig.11) 이같은 현상은 점토에 스테아르산 만을 처리했을 때 보다 A-1100 실란제 결합제를 처리하고 그 위에 스테아르산으로 처리함으로써 스테아르산이 충전재 주위에 전고하게 결합하여 PP와의 상용성을 향상시킬 뿐만 아니라 A-1100 실란 결합제에 의한 기재와의 접착력 향상에 기인한 것으로 추정된다. 충격강도에 있어서는 무처리점토를 PP에 충전하였을 때보다는 A-1100+스테아르산 처리 점토를 PP에 충전하였을 때 높은 값을 보였다(Fig.12).

Fig.13과 14는 지금까지 취급한 충전재의 표면 처리효과와 기재의 개질효과를 종합하여 표시한 인장강도와 인장탄성율을 나타낸 것이다. Fig.13에서 보는 바와 같이 말레 산무수물로 그래프트된 PP에 TTS 처리 점토를 충전시켰을 때 인장강도가 가장 크게 나타났으며, 장쇄의 스테아르산처리 점토를 PP에 충전하였을 때 가장 낮은 강도를 보였고, 실란제 결합제를 점토에 처리하면 무처리 때 보다 높은 강도를 유지했다. Fig.14에서와 같이 인장탄성율에서도 비슷한 현상을 보였다.

Fig.15는 점토와 스테아르산 처리 점토를 PP에 충전시켰을 때와 무처리 점토와 TTS 처리 점토

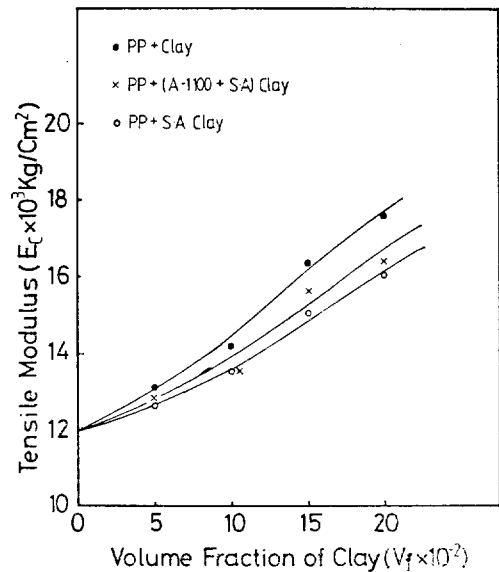


Fig. 11. Relation for tensile moduli of PP filled with virgin clay, stearic acid treated-clay and A 1100+stearic acid treated clay.

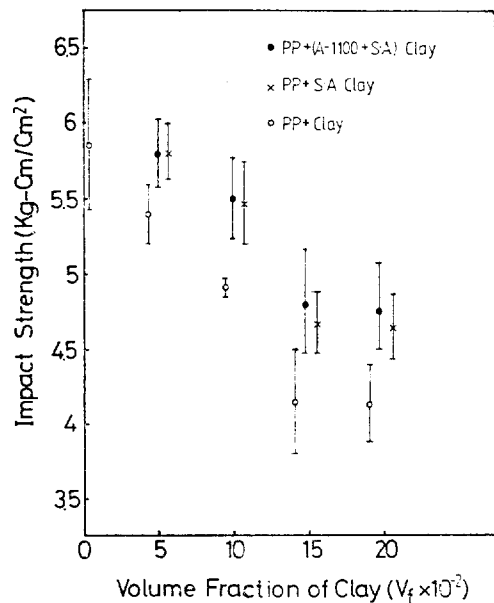


Fig. 12. Relation for impact strengths of PP filled with virgin clay, stearic acid-treated clay and A 1100-stearic acid-treated clay.

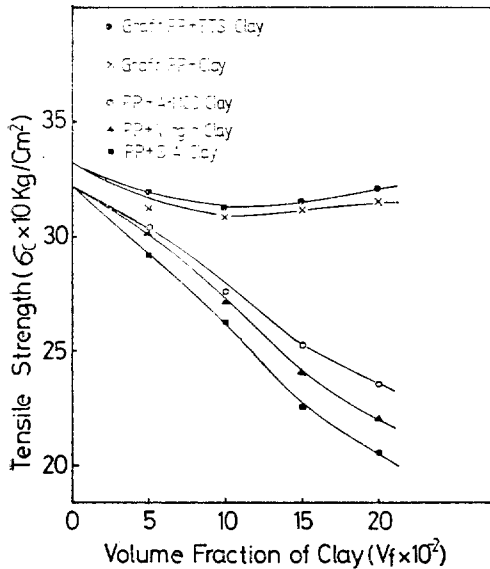


Fig. 13. Relation for tensile strengths of PP filled with virgin, stearic acid, A 1100 coupling agent-treated clay, and MAH-grafted PP filled with virgin and TTS-treated clay.

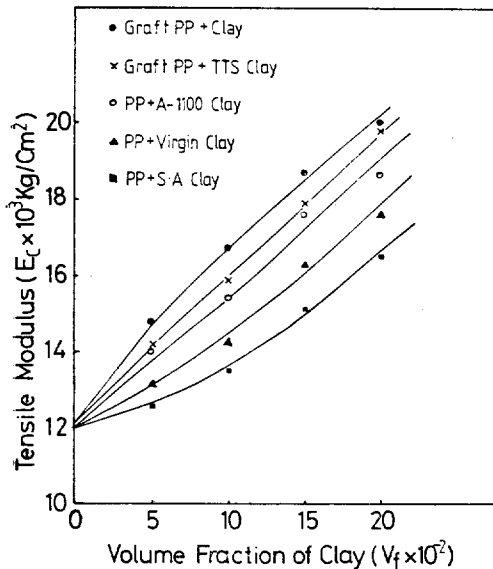


Fig. 14. Relation for tensile moduli of PP filled with virgin, stearic acid, A 1100 coupling agent-treated clay, and MAH-grafted PP filled with virgin and TTS-treated clay.

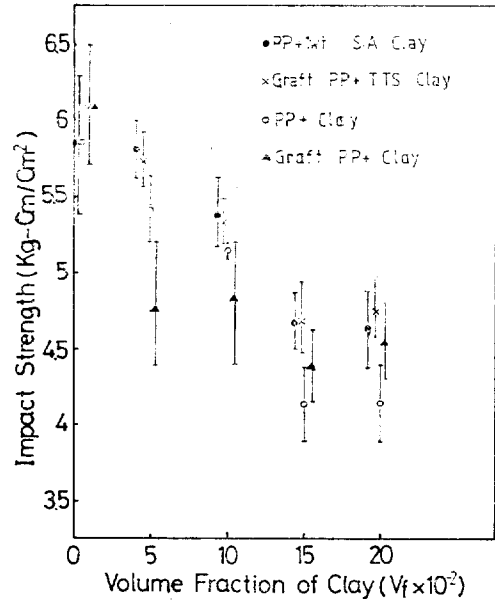


Fig. 15. Relation for impact strengths of PP filled with virgin and stearic acid treated-clay, and MAH-grafted PP filled with virgin and TTS treated clay.

를 말레산무수물로 그래프트된 PP에 충전하였을 때의 충격강도를 표시한 것이다. 충격강도에 있어서는 말레산무수물로 그래프트된 PP에 무처리 점토를 충전하였을 때 가장 낮은 값을 가졌으나 계면간의 충격완화 특성을 부여시키기 위해 TTS 처리한 점토를 충전하였을 때는 상당히 충격특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

Fig.16은 Fig.15와 같은 조건으로 탄산칼슘을 충전시켰을 때의 충격강도를 표시한 것으로 점토에서와 비슷한 현상을 보였다.

#### 4. 결 론

충전재를 PP에 충전시킬 경우, 충전재의 표면 처리와 기재의 개질효과에 대하여 고찰해 본 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

① 실란계 결합제로 충전재를 처리하여 PP에 충전시킬 경우와 특히 말레산 무수물로 그래프트된 PP에 충전시킬 경우는 계면접착력 증가로 인하여 인장강도와 인장탄성율은 무처리 충전재를 PP에 충전시켰을 경우보다 높은 값을 나타냈으며, TTS와 스테아르산과 같은 장쇄를 가진 표

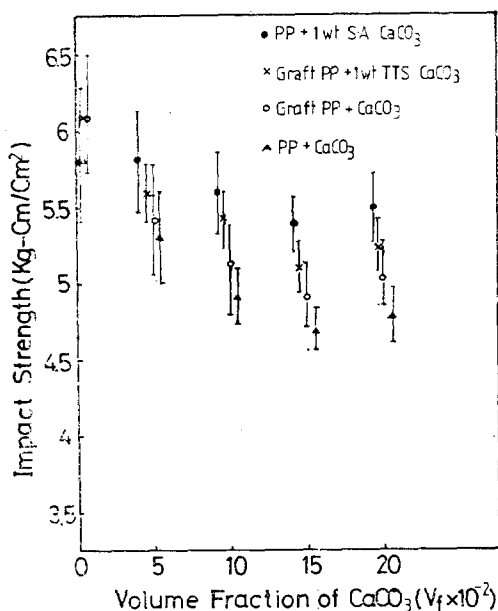


Fig. 16. Relation for impact strengths of PP filled with virgin and stearic acid-treated CaCO<sub>3</sub>, and MAH-grafted PP filled with virgin and TTS coupling agent-treated clay.

면처리제로 처리한 충전재를 PP에 충전시켰을 때의 인장강도와 인장탄성율은 무처리 충전재 충전 때 보다 낮은 값을 나타냈다.

② 충격강도에서는 인장강도와 인장탄성율에 서와는 반대로 계면접착력이 증가될 경우 강도가 저하하는 현상을 보였으며, 반면에 TTS와 스테아르산과 같은 비교적 장쇄의 표면처리제를 충전재에 처리함으로써 충격강도가 크게 향상되었다.

③ 말레산무수물로 그래프트된 PP에 TTS처리 충전재를 충전시킬 경우와 A-1100 결합제로 처리

한 충전재에 다시 스테아르산을 처리한 것을 PP에 충전하였을 경우, 인장강도와 충격강도 양자가 비교적 우수한 현상을 보였다. 이 결과로 볼 때 인장강도와 충격강도를 향상시킬 수 있는 방법은 충전재와 기재 사이에 접착력을 향상시키면서 계면간에 상용성 있는 장쇄의 표면처리제를 계제함으로써 효과를 얻을 수 있었다.

## References

1. B. M. Badran and A. Galeski, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 3663-3681 (1982).
2. R. Kalinski and A. Galeski, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 4047-4058 (1981).
3. W. J. McGill and J. Fourie, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 879-886 (1975).
4. 笹木 勲, 高分子論文集, **32**, 645-652(1975).
5. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 97-103 (1966).
6. Harvey Alter, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1525-1531 (1965).
7. Guth. E., *J. Appl. Phys.*, **16**, 20 (1945).
8. J. Leidner, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 1639-1654 (1974).
9. A. S. Kenyon, *J. Colloid and Interface Sci.*, **27**, 4, 761-771 (1968).
10. Takuo Nakatsuka, *J. Appl. Polymer Sci.*, **24**, 1985-1995 (1979).
11. 金源澤, 폴리머, **8**, 1, 60-68 (1984).
12. Wlodzimierz Gabara, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **5**, 1539-1545 (1967).
13. Ibid, **5**, 1562 (1967).

## Mechanical Properties of Polypropylene Filled with Inorganic Materials. (II)

W.T. Kim and Y.C. Nho

*College of Eng., Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ. Seoul 133, Korea*

(Received May 9, 1984 ; Accepted May 31, 1984)

**Abstract :** A experimental study was carried out to investigate the effect of surface treatment agents on mechanical properties of the particulate-filled polypropylene, and the effect of the grafting of polypropylene on the properties of blend polymer comprising polypropylene and clay or  $\text{CaCO}_3$ . The surface treatment agents used were TTS, stearic acid and silane coupling agents improving the interfacial bond between the filler and the polymer. The grafting reaction of polypropylene and maleic anhydride was carried out in a glass reactor containing the required amounts of maleic anhydride, PP, radical initiator and the solvent. Polypropylene and MAH-grafted polypropylene were filled with coupling agents-treated or untreated fillers to examine the properties such as tensile strengths, tensile moduli and impact strengths. The results showed that MAH-grafted polypropylene which were filled with untreated fillers had the highest tensile strength and tensile modulus. The highest impact strengths were obtained when polypropylene was filled with fillers treated with stearic acid or TTS which give an impact absorption property at the interface of matrix and filler.