***Polymer*(*Korea*)**. Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 8, No. 5, 1984

마이카—폴리프로필렌 복합재료의 경계특성

김상욱 · 김덕찬 · 조성일 · A. Garton*

서울市立大學 化學工學科
*National Research Council of Canada

(1984년 9월 12일 접수, 1984년 9월 29일 심사완료)

요약 : mica와 폴리프로필렌(PP) composites의 제조시, 폴리프로필렌에 소량의 염소처리가 된 탄화수소를 혼합시키면 이 고분자물질과 강화재의 경계면에서 분해된 염소화탄화수소층이 생성되는 것을 볼 수가 있다. mica는 염소화탄화수소의 열분해를 가속시켰고, 염소화탄화수소 혹은 이 물질의 분해생성물은 고분자의 analogue인 탄화수소와는 반응하는 것을 알 수 있다. 또한 염소화탄화수소의 분해층은 경계면의 화학적 성질을 변화시킬 뿐만 아니라 용해된 pp의 결정화 핵을 형성시키는 mica의 능력을 방해하여 경계면의 morphology를 변화시킨다.

1. 서 론

mica는 높은 강도와 우수한 열안정성, 그리고 좋은 내부식성 등의 성질을 가지고 있고 천연적으로 값이 싸고 풍부한 광물이다. 적절한 연마와 입도결정 기술로 높은 aspect-ratio를 갖는 mica platelets(직경 : 두께 ≥50)을 얻을 수 있으며, 이 platelets는 고율의 플라스틱용 보강재로 유용하게 사용할 수 있어 그 추세가 증가하고 있다[1-3]. 또한 mica로 보강한 폴리프로필렌(PP)은 높은 剛性, 저렴한 가격, 양호한 치수 안정성과 알맞은 온도 성능 때문에 특별한 관심의 대상이 되어 왔다[1,4-7].

최근 일정량의 염소처리한 탄화수소(chlorohydrocarbon)를 수지와 1% 이내로 혼합하거나 혹은 같은 양으로 mica에 피막을 입히면, mica와 폴리프로필렌 그리고 mica와 폴리에틸렌(PE) 複合材料의 강도(强度), 강성(剛性), 열변형온도가 크게 증가되는 결과가 보고되었다[5-7]. 이런 작용 때문에 물론 잘 알려진 실란커플링제와는 그 화학적 성질과 작용방법은 다르지만 이들 역시 커플링제의 역할을 잘하고 있음을 알 수 있다. 염소화탄화수소는 실란 커플링제보다 비용면에서 크게 유리하기 때문에 단독으로 사용할 수 있고[5,6], 기존의 실란 커플링제의 성능을 개선하려고 할 때는 과산화 개시제와 함께 사용할 수 있다[7].

본 연구에서는 이 새로운 염소화탄화수소 커플링제를 다른 많은 재료와 엔지니어링 플라스틱으로의 새로운 응용을 시도하기 위해 우선 마이카와 폴리프로필렌에서의 거동 메카니즘을 규명하고자 한다.

2. 실 험

본 研究에서 사용한 폴리프로필렌은 분자량이 400,000이고, 주로 이소탁틱이며 어떤 가공 산화방지제도 첨가하지 않은 분말형태였다. 습윤 실험에서는 상품용 모울드 수지(Shell 550)의 입자형태를 이용했고 용해된 PP가 필요한 경우에는 비결정성 고분자(Hercules A-FAX)를 톨루엔과 데카하이드로나프탈렌(toluene/decahydronaphthalene)의 용매 혼합물에서 비용매인 메탄올을 이용하여 두번의 재침전을 시킨 후 사용하였다. 염소화탄화수소 제품은 $C_{20}-C_{26}$ 범위의 70%의

염소를 갖는 것(Chlorez 700, Dover Chemical Company)이다. 필요시 염소화탄화수소를 디클로로메탄(dichloromethane)의 용액 형태로 고분자 물질과 혼합시켰다. 완전혼합 후에는 용매를 진공증발로 제거했다. mica sample들은 H 200 (platelet의 직경이 75∼150μm 범위)과 325HK (platelet의 직경이 45μm 이하) 등 여러 등급의 Suzorite종(Marietta Resources International Ltd.)을 사용하였다. 모든 시편은 사용하기 전에 120°C에서 한 시간 동안 건조시켰고, 모델 연구에는 Muscovite mica를 박판으로 만들어 사용하였다. 불순물을 제거하기 위해서 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane(TMPD, Eastman)을 실리카-알루미나 컬럼 속으로 통과시켰고, 모든 용매는 시약용으로 사용전에 재증류시켰다.

그리고 IR Spectra는 Nicolet 7199 Fourier Transform(FTIR)을 이용하여 얻었고[9], 게르마늄 혹은 KRS-5 reflection element를 가지고 Internal reflection spectroscopy(IRS) 방법으로 시편의 표면을 관찰하였다[9~11].

Philips의 X-ray fluorescene (XRF) Spectrometer로 염소의 XRF 분석을 했으며, HCl의 evolution 속도는 Dupont 990 thermogravimetric analysis(TGA)로 측정하였다. 용해 상태의 고분자 물질을 미시적으로 관찰하기 위해서 Mettler thermostatted hot stage를 이용하였다. 그리고 contact angle meter를 이용하여 mica와 폴리프로필렌 표면의 수적(水滴) 접촉각을 측정하였고, Hewlett-Packard 8450A를 사용해서 자외, 가시 스펙트럼을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TMPD Model System

고체 고분자 물질인 경우 화학적 변화를 규명하는 데에는 어려움이 따르기 때문에 mica의 작용을 염소화탄화수소를 포함하는 PP와 같은 액상 TMPD에서 우선적으로 관찰하였다. Mica sheet (2×2cm)를 염소화탄화수소 3%를 함유하는 TMPD에 담그고 6분동안 200°C까지 가열한 후 냉각을 시켜서 압출시킨 복합물과 유사한 열특성을 갖게 했다. 그 다음 mica를 꺼내어 iso-octane으로 세척하고 mica 표면에 어떠한 물리적 혹은 화학적 변화가 생겼는지를 관찰하였다. 참고로 또 다른 mica시편을 TMPD와 염소화탄화수소 용액중에서 같은 시간동안 100°C까지만 가열시켜 동일한 방법으로 냉각 세척하였다.

XRF 분석실험 결과(Fig. 1) 200°C로 가열시킨 시편은 iso-octane으로 세척한 후에도 표면에 염소 함유층을 갖고 있는 것으로 밝혀졌고 알고 있는 양의 염소화탄화수소로 피막을 입힌 mica 시편과 비교한 결과 표면층의 염소 함량은 약 100nm 두께의 염소화탄화수소층과 같았다. 100°C로 가열한 참고시편은 표면에 부착된 염소함유량이 훨씬 적었다(Fig. 1).

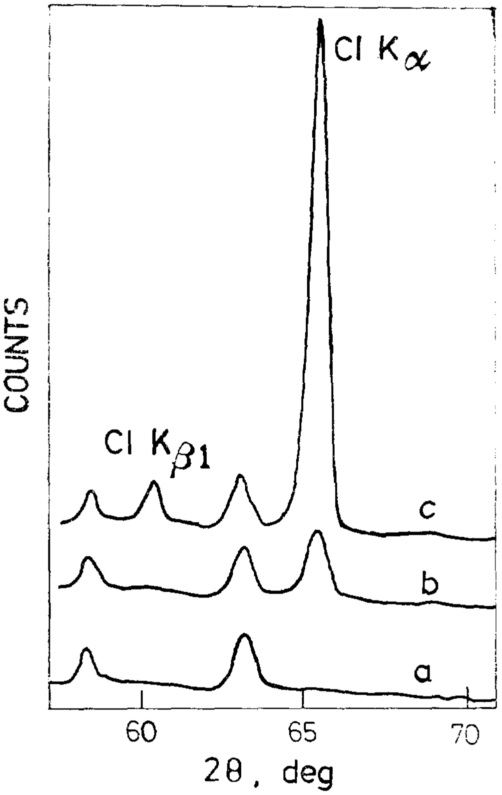

Fig. 1. X-ray fluorescence spectra of mica samples.
(a) Untreated Mica
(b) 100°C clhorohydrocarbon-treated mica
(c) 200°C chlorohydrocarbon-treated mica

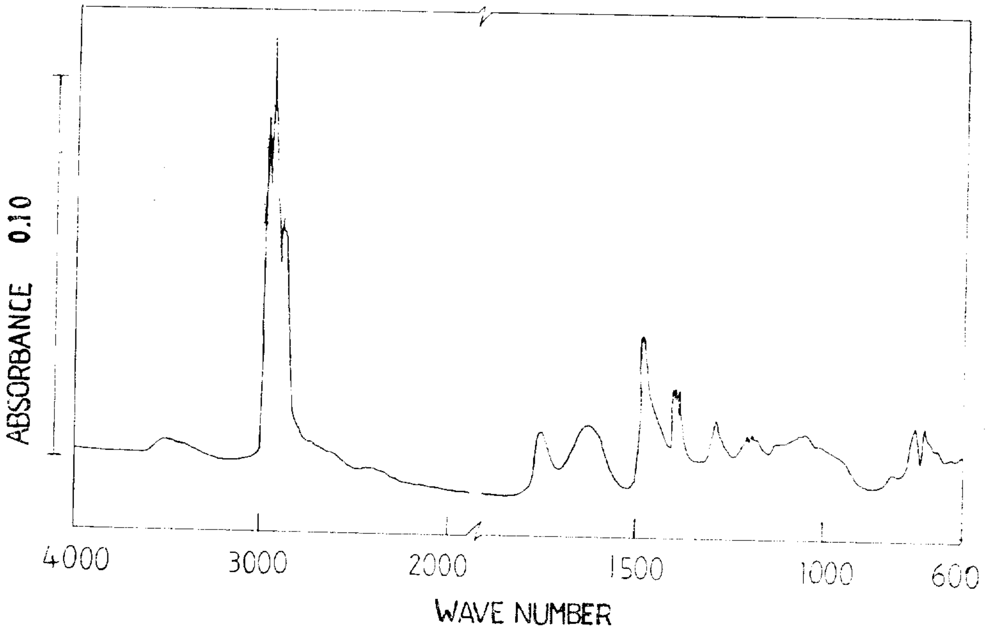

Fig. 2. IR spectrum of dichloromethane soluble component of mica surface coating.

mica의 염소를 함유하는 surface coating은 dichloromethane에 부분적으로 용해되었고 200°C로 처리한 mica를 세척 전후에 XRF로 분석한 결과 상온에서 디클로로메탄은 염소처리한 물질을 표면으로부터 약 75%정도 용해시켰다. Fig. 2는 용액을 salt disk 위에 놓고 용매를 증발시켜 얻은 용해성분(디클로로메탄에 대한)의 IR스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 1,600-1,800cm^{-1} 범위에 있는 다량의 α-할로겐화 카르보닐 화합물(1,740cm^{-1})과 올레핀 불포화물(1,630cm^{-1}) 그리고 2,900cm^{-1}에서의 강한 CH신장(伸張) 흡착을 제외하고는 염소화탄화수소의 스펙트럼과 유사하다. 이는 압출시와 같은 조건으로 열처리를 시키면 mica 표면의 부착층은 주로 다량의 염소화탄화수소의 분해물질로 구성된다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결론은 디클로로메탄에 용해된 성분의 자외, 가시스펙트럼에 의해 뒷받침되는데, 이 용해성분은 넓은 범위의 흡착이 가시부까지 계속되는(Fig. 3) conjugated 올레핀 불포화물의 특징을 갖는다. 놀라운 사실은 아니지만 mica의 수적 접촉각은 염소화탄화수소 용액으로 처리하면 훨씬 증가하여 200°C로 처리한 mica에서의 접촉각은 주로 60~80°였다.

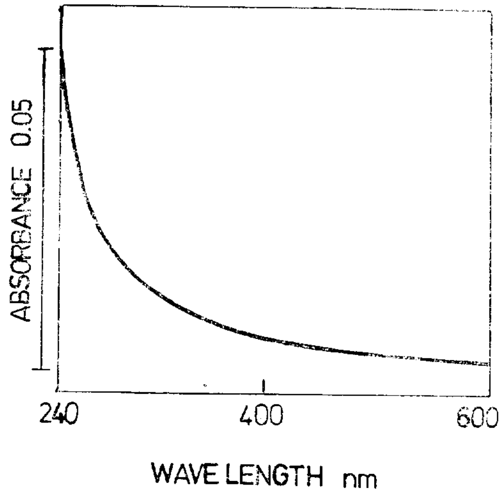

Fig. 3. UV/visible spectrum of dichloromethane soluble component of mica surface coating.

3-2. Mica에 의한 염소화탄화수소 분해의 가속화

PVC 분해가 수많은 무기화합물에 의해 가속화된다는 사실은 잘 알려져 있다[13]. 그러므로 mica

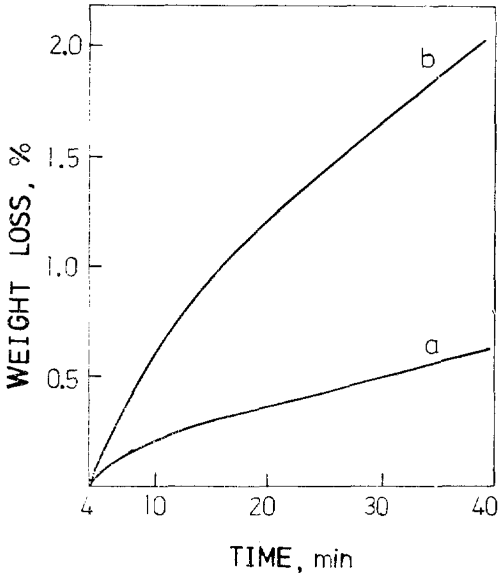

Fig. 4. Weight loss by the chlorohydrocarbon at 200°C in air by TGA.
(a) chlorohydrocarbon alone
(b) chlorohydrocarbon with an equal weight of mica

도 염소화탄화수소 첨가제의 열분해에 영향을 줄 수 있다고 생각할 수 있다. 실제로 염소화탄화수소분해에 대한 mica flakes(Suzorite 325HK)의 가속효과는 200°C, 공기중에서 thermogravimetric analysis(TGA)로 규명하였다(Fig. 4). HCl의 발생 때문에 생길 것으로 추정하는 염소화탄화수소의 무게 감소율은 같은 양의 mica가 있을 때는 눈에 띄게 현저히 가속되었다. 무게 손실 데이타는 염소화탄화수소의 일정무게로 환산했으며 원하는 온도에 도달하도록 시편을 가열하고, 휘발성물질(예 : 물 혹은 저분자량의 유기물질)이 방출되도록 4분이 지난 후의 무게를 100%로 보았다. 물과 쉽게 분리되는 물질이 초기에 급속히 방출된 실험에서는 200°C 공기 중에서 mica의 무게감소는 없는 것을 다른 실험을 통해 알아냈다.

mica가 pp와 효과적으로 커플링을 하기 위해서는 적절한 열적 변화가 요구된다[5,6]. 본 연구에서 입증된 mica의 가속효과는 경계면에서 분해의 초기 localization이 큰 비중을 차지하고 있다. 그러나 이런 분해물질이 경계면에 남아 있는 것은 분해된 염소화탄화수소가 mica 표면과 친화력(흡착)을 갖거나 혹은 고분자물질에 대한 용해도의 감소로 인해 침전이 경계면에서 생기기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 복잡한 계에서 두 과정(흡착과 침전)을 분리하기는 어렵다. 할로겐화 카르보닐 화합물은 이온화된 mica 표면과 친화력을 가지리라고 생각할 수 있고 분해과정에서 생성되는 무수 HCl은 높은 습기 흡수성으로 mica 표면의 수분을 쉽게 제거하여 용이한 흡착을 한다.

3-3. 고분자물질과 염소화탄화수소의 반응

고체 고분자물질 중에서는 반응물의 추출과 분석이 힘들기 때문에 본 논문에서는 두 가지 계의 모델을 사용하여 연구하였다. 20cm³의 decahydronaphthalene(DHN)에 2g의 염소화탄화수소를 첨가한 용액을 10분동안 공기중에서 환류시켰다(195°C). DHN을 TMPD보다 먼저 사용하였는데, 이는 차후에 TMPD를 증류하기가 어렵기 때문이다. 용매를 진공증류로 제거한 후 비휘발성 물질을 수집했다(3.4g). 초기의 염소화탄화수소와 잔류물 사이의 무게 차이는 염소화탄화수소와 탄화수소 용매 사이에서 반응한 비휘발성 반응물의 양과 일치를 해야만 하는데 이는 이들 조건하에서 DHN만을 가열시키면 어떠한 비휘발성 잔류물도 생성되지 않기 때문이다. 원소분석을 해본 결과 초기 원래의 염소화탄화수소에는 탄소가 27.8%, 수소가 2.8%, 그리고 염소가 69.4%인데 비해 잔류물에는 탄소가 48.6% 수소가 6.7%, 염소가 41.0% 그리고 4%가 산소로 되어 있었다. 그러므로 이치에 맞는 PP모델, 즉 탄화수소와 염소화탄화수소 사이에서는 광범위한 반응이 일어났을 것으로 확신된다.

이와 같은 조건하에서 염소화탄화수소가 고분자 사슬과 grafting을 했는지를 밝히기 위하여 비결정성 PP(점도를 줄이고 용이한 혼합을 위하여 TMPD와 동등한 양을 사용함)에 4%의 염소화탄화수소를 혼합한 혼합물을 10분간 195°C로 가열하였다. 그 다음 25°C에서 톨루엔으로 세척하기 전에 이 고분자물질을 톨루엔과 DHN 용매 혼합물(에탄올을 비용매로 사용) 중에서 두번 재

침전시켰다. XRF로 분석한 결과 이 재침전된 고분자물질은 0.03% 이하의 염소를 포함하고 있는 것을 알아 냈다. 이것으로 고분자물질에 대한 염소화탄화수소의 grafting은 거의 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다. 그러므로 염소화탄화수소와 고분자 사이의 반응은 hydrogen abstraction, backbone scission 혹은 낮은 분자량의 fragments와의 반응과 같은 process들로 한정지을 수 있을 것 같다.

3-4. Mica-PP Composites의 특성

액체계의 모델에서 얻은 자료의 상관성을 알기 위해서는 정성적으로 유사한 과정들이 mica-PP composites에서 일어난다는 사실을 규명할 필요가 있다. 직접 화학분석을 하기에 알맞은 composites system은 새로 절단한 두개의 mica plate 사이에 두께가 100μm 정도 되는 PP층을 성형해서 만든 샌드위치 구조다. 4분간 200°C로 유지시킨 후 press에서 급냉시켜 얻은 후 샌드위치 구조를 냉수에 넣어 구성성분을 분리시키고, 이렇게 해서 드러난 PP 표면을 상온에서 진공 건조시킨 후 IRS 방법으로 관찰했다. 이 방법 중에는 45° 입사각을 이용한 분광학적 관찰을 위해서 시편을 germanium IRS element에 압착시키기 위해 청동모울드를 제작하여 사용했다. 시편의 깊이는 IR광선의 파장에 따라 다르나 중간 적외선부에서는 약 0.5μm가 보통이다[11].

Fig. 5를 보면 2%의 염소화탄화수소를 고분자물질에 처리하여 성형했을때, 표면에 IRS 스펙트럼이 생긴 것을 알 수 있고 이 스펙트럼을 관찰하면 1,740cm^{-1}에서는 shoulder를 갖고, 1,650 cm^{-1}에서는 강한 흡수를 나타내는 것은 각각이 올레핀 불포화물과 할로겐화 카르보닐기와 관련이 있기 때문으로 사료된다(Fig. 2와 비교)

굴절율이 보다 낮은 IRS element를 사용할 때는(KRS-5), 보다 깊이가 깊은 시편을 만들었으며(~5μm) 분해생성물의 흡수는 PP에 비해서 훨씬 떨어졌다(자료는 싣지 않았음). 고분자 film을 transmission IR로 관찰하면(이때는 전체 두께를 시편으로 함) 분해생성물은 고분자 물질의 흡수에 비해 거의 흡수되지 않았다(Fig. 5 오른쪽 위의 그림). 이와 같은 관찰결과, 분해된 염

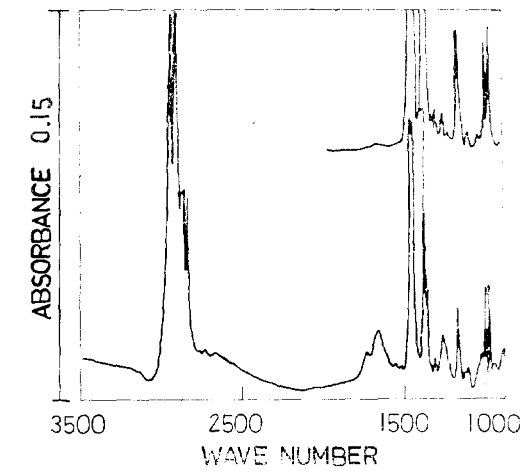

Fig. 5. IRS spectrum of PP surface exposed by cleaving mica/PP interface. Inset is the transmission spectrum of the same sample, scaled such that the PP absorptions are similar to those in the IRS spectrum.

소화탄화수소는 mica 표면에 인접한 고분자물질에 주로 있었다(0.5μm안). 국부적인 분해생성물의 농도를 정확히 계산하려면 올레핀 불포화 물질의 성질에 대해 보다 정확한 지식이 필요하나 모델에 대한 스펙트럼을 비교해 본 결과 5μm 두께층의 불포화물질의 농도는 1mole/kg 이상이었고 고분자 bulk의 농도에 10배 이상이었다. 염소화탄화수소를 포함하지 않는 동일한 시편에서는 고분자 표면의 IRS 스펙트럼이 고분자물질의 thermal oxidation 작용과 관계가 있는 것으로 보이는 1,720cm^{-1}에서 약간 흡수된 것을 제외하고는 PP에서 예상한 결과와 비슷했다. 경계면의 화학적 변화는 폴리프로필렌 표면 위에서 수적 접촉각을 측정함으로써 간접적인 관찰을 할 수 있는데 mica와 인접한 폴리프로필렌 표면의 수적 접촉각은 용해물질 중에 염소화탄화수소가 존재함으로써 눈에 띄게 감소하고 있음을 Fig. 6에서 알 수 있다. 또한 비교를 하기 위해 mica 대신에 깨끗한 현미경 파이렉스 슬라이드를 사용하여 glass-pp composites를 같은 형태로 만들어서 PP표면 위의 수적 접촉각을 측정한 결과 고분자물질 중에 염소화탄화수소가 존재함에 따라 약

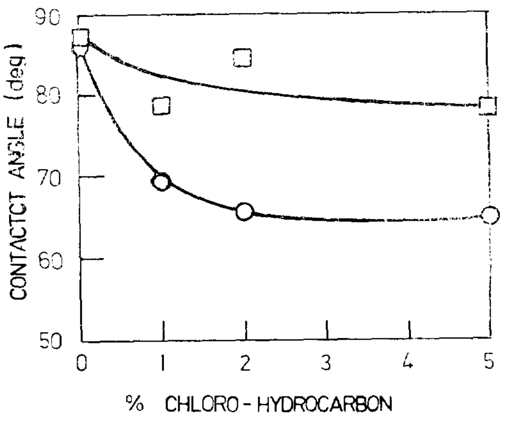

Fig. 6. Water droplet contact angles on polypropylene:
(□) Interfacial polymer originally in contact with glass
(○) Interfacial polymer originally in contact with mica

간 감소했다(Fig. 6).

직접 화학분석을 하기에는 mica flakes을 이용하여 만든 composites가 위에서 설명한 샌드위치 composites보다는 적당하지 않은 데 이는 경계면을 분리시켜서 관찰할 수 없기 때문이다. 그러므로 경계면에서의 물리적, 화학적 변화는 간접적으로, 예를 들면 특수한 처리를 하면 pp의 crystallization kinetics에 어떤 영향을 주는가를 살펴보고 추정해야만 한다. 본인은 mica flakes가 pp의 결정화 핵을 형성할 수 있는 고에너지 표면의 기하형태를 만들어 주는 현상에 대해서는 전에 보고[9]를 했는데 본 연구에서는 mica pp 경계면의 변화에 대한 기준을 mica surface nucleation의 존재유무로 관찰했다. 이와 같은 관찰을 하면 미분해된 염소화탄화수소는 mica 표면에 아주 소량 존재한다는 것을 알 수 있다. (3-1과 비교) H 200 mica 시편은 디클로로메탄 용액의 2% 염소화탄화수소로 피막을 입히고 소량을 과량의 PP와 함께 혼합시켜서, 현미경의 hot stage 속에서 180°C까지 가열한다. 그 다음 crystallization을 이루기 위해 125°C까지 시편을 냉각시키면 피막을 입히지 않은 mica에서와 같이 PP crystallization의 nucleation이 주로 mica 표면에서(Fig. 7 a.b) 생성된다[9,10]. 아마 염소화탄화수소는 과량의 PP로 용해가 되고 분해된 표면층은 생성되기 전에 극히 소량으로 희석이 되었을 것이다. 만일 분해된 표면층이 PP와 혼합되기 전에 mica 표면에 생긴다면(막을 형성한 mica를 15분간 200°C 공기중에서 혼합하므로써) mica는 PP의 crystallization을 더 이상 nucleation하지 못하고(Fig. 7 c.d) 결국은 적어도 비교적 온화한 180°C와 Zero Shear 조건하일지라도 분해된 염소화탄화수소는 과량의 PP가 존재할 때 그 경계면에 그대로 남아 있다고 볼 수 있다. mica 표면에서 분해된 염소화탄화수소의 localization은 mica와 PP 사이의 접착력에 커다란 효과를 줄 수 있고, 이와 같은 localization과 그 결과에 대한 메카니즘을 보다 정확히 고찰해 볼 필요가 있다. 경계면에 분해된 염소화탄화수소가 집중되는 현상은 염소화탄화수소와 mica와의 반응에 의해서 또는 mica에 의한 염소화탄화수소(혹은 이것의 분해물)의 단순흡착 혹은 경계면에서의 침전이나 염소화탄화수소(혹은 이것의 분해물)의 상분리에 의한 것으로 볼 수 있다. 염소화탄화수소와 mica 사이의 화학반응은 일반적으로 알려진 이들의 화학적 작용이나 mica-pp 경계면이 쉽게 물로 분열되는 것 같지는 않다. 어느 정도의 내수성은 실란 커플링제에서 밝혀진 바와 같이 화학결합에 의한 것으로 기대된다[14].

이와 같이 염소화탄화수소 분해층의 생성으로 몇가지 중요한 결과를 얻을 수 있었다. mica와 염소화탄화수소 사이에 1차 화학결합은 일어나지 않았으나, 분해된 표면층이 극성(고분자 물질의 경계면에 대한 수적 접촉각에서 밝혀졌듯이)인 것으로 보아 mica 표면과 2차결합(극성상호작용)을 증가시키고 있음을 생각할 수 있다.

또한 경계면에서 고분자 물질의 화학적 상태의 변화는 경계면에서의 morphology 변화를 설명할 수 있다. 고농도로 분해된 염소화탄화수소를 함유하면서 또한 염소화탄화수소와의 반응으로 크게 변화된 PP는 결정화될 정도로 충분한 구조적 규칙성을 갖지 못한다. 그러므로 mica 표면에서는 비결정성 고분자물질의 개입으로 PP의

결정화 핵 형성이 어렵게 된다. 비록 몇몇 사람들은[15,16] 표면의 핵형성력(상호결정화작용)은 경계면 고분자물질의 modulus를 증가시켜서 고분자물질과 보강재 사이의 접착력를 개선시켜 준다고 주장해 왔지만 이 경우에서는 상호결정화작용의 효과(경계면에 극성, 비결정성 고분자물질의 보유와 수축응력에 미치는 효과)가 경계면 고분자물질의 modulus효과보다 더 크게 작용한다. 이 점에 대해서는 보다 정확히 다른 문헌에서 설명되고 있다[9,10].

3-5. PP에 의한 mica 표면의 wetting

mica와 PP 사이에 만족스러운 접착이 일어나도록 하려면, 우선 용해된 PP가 mica 표면을 먼저 습윤시켜야 한다. R.T Woodhams이 제안한

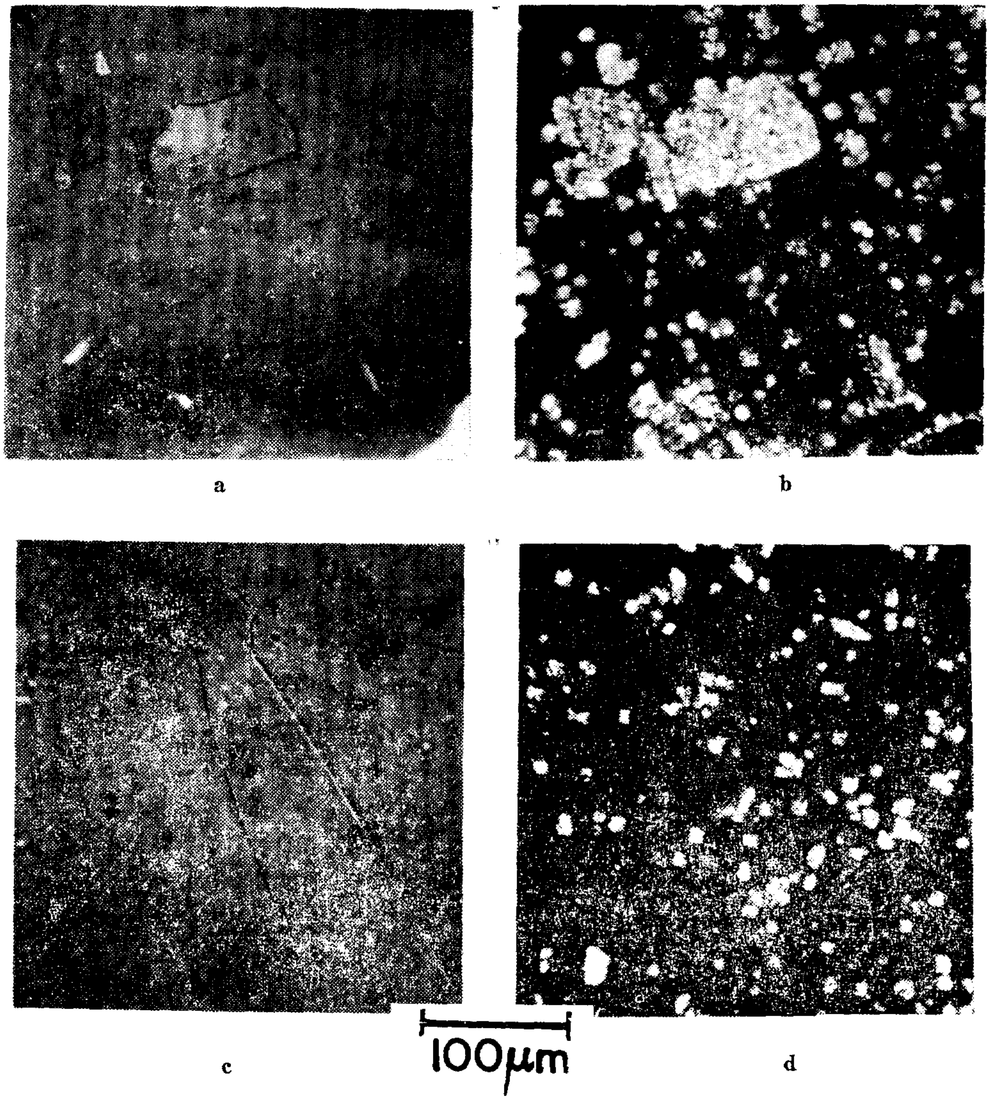

Fig. 7. Crystallization of PP in the presence of mica platelets: (a,b) mica coated with 2% chlorohydrocarbon; (c,d) mica coated with 2% chlorohydrocarbon and heat treated. Micrographs (a) and (c) were taken at 180°C to show location of mica platelets. Micrographs (b) and (d) correspond to the same areas as (a) and (c) but were viewed with crossed polarisers and show crystallization occuring at 125°C.

방법을 사용해서 습윤과정 중 염소화탄화수소가 미치는 영향을 관찰했다. 200°C 오븐에서 pellet 형태의 PP를 mica sheet의 표면 위에 놓고 가열 시간에 따라 접촉각을 측정했다. 접촉각은 습윤과정의 유용한 실험방법으로 습윤과정의 열역학과 동역학 그리고 점성유동의 동역학 등의 복잡한 결과로 표시된다. 이 실험에서 composites의 제조시 직면하기도 하는 mica 표면과 보다 유사하게 하기 위해 mica 표면을 물에 담그었다가 120°C에서 건조시켜 인공적으로 ageing을 시켰다. 200°C에서 20분이 지난 후, mica 표면과 PP droplet와의 접촉각은 대부분 80°였으나 2%의 염소화탄화수소를 함유한 PP pellet은 접촉각이 70°이었다. 40분 후에는 PP의 접촉각은 약 70°로 감소했으며 염소화탄화수소를 포함한 PP의 접촉각은 55°가 되었다. 분명히 염소화탄화수소는 습윤과정을 촉진시켰으나, 이 작용이 높은 전단조건하에서의 압출기의 습윤과정과 어떤 관계가 있는지는 확실하지 않다.

정성적인 습윤실험에서는 mica 표면이 미분해된 염소화탄화수소를 강하게 유지시키지 못하는 이전의 실험(3-1, 3-4)을 확실하게 해주었다. dichloromethane 용액으로 노화된 mica 표면에 염소화탄화수소의 얇은 막을 casting하여 이와 같이 생성된 막을 150°C까지 가열시키면 자발적으로 습기가 제거되는, 즉 접촉각이 30°정도 되는 조그만 구형 알갱이로 부서지는 것을 살펴볼 수가 있었다. 이 작용은 염소화탄화수소를 강하게 흡수하는 mica 표면의 작용과는 일치하지 않는다.

염소화탄화수소 분해층이 mica-PP composites의 rheology 거동에 미치는 효과는 단순한 정성적 습윤실험 외에는 본 연구에서 고려하지 않았다. 그러나 염소화탄화수소는 폴리올레핀의 점도를 감소시키기 위해서 사용될 수 있으므로[17], 경계면에서 분해된 염소화탄화수소의 localization이 경계면의 점도를 감소시키는 결과를 초래할 것이라는 기대는 해 볼 수 있다고 생각된다. 이런 현상으로 고분자 물질은 mica의 습윤화를 촉진시키고 mica platelets의 배열을 개선시켜 줄 것으로 사료된다. mica platelet의 배열이 개선되면 배열방향으로 복합물의 역학적 성질도 개선된다[4,18].

4. 결 론

실험 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

(a) 분해되지 않은 상태로서의 염소화탄화수소는 mica 표면에 약하게 남아 있고(3-1, 4, 5)

(b) 한편 압출시와 유사한 열변화를 주면 분해된 염소화탄화수소층은 인접한 mica 표면에서 형성된다. 이러 현상은 Semi-crystalline PP시편(3-4)이나 liquid analogues(3-1)에서 모두 일어남을 알 수 있고

(c) 또한 mica는 염소화탄화수소의 분해를 가속시키고 있음을 알 수 있다(3-2).

(d) 본 실험에서 선택한 조건하에서는 온도를 증가시키면 염소화탄화수소가 PP(혹은 모델)와 반응하나, 고분자 사슬과는 graft하지 않는다(3-3).

(e) 염소화탄화수소의 존재는 mica의 PP결정화, 핵 형성 능력을 저하시키는 방향으로 mica-PP interface를 변화시킨다(3-4).

(f) 염소화탄화수소를 PP에 첨가시키면 mica 표면에 대한 고분자 물질의 습윤작용을 촉진시킨다(3-5).

附記；이 論文은 韓國學術振興財團의 1983年度 硏究費支援에 의하여 硏究되었기에 심심한 謝意를 표한다.

References

1. R. T. Woodhams and M. Xanthos "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics", H. S. Katz and J. V. Milewski Eds., Van Nostrand, Princeton, N. J., (1978) Chapter 20.
2. P. D. Shepherd, F. J. Golemba and F. W. Maine, Adv. *Chem. Ser.*, **134**, 41 (1974).
3. M. Xanthos, G. C. Hawley and J. Antonacci, 33rd Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute,

Section 2D (1978).
4. K. Okuno and R. T. Woodhams, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 308 (1974).
5. F. J. Meyer and S. Newman, 34th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/ Composites Institute, Section 14-G (1979)
6. S. Newman and F. J. Meyer, *Polymer Composites* **1**, 37 (1980).
7. E. P. Plueddmann and G. L. Stark, 35th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, Section 20-B (1980).
8. D. J. Carlsson, A Garton and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2963 (1977).
9. A. Garton, S. W. Kim and D. M. Wiles. *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*,**20**, 273 (1982).
10. Ford Motor Company, European Patent Application 79302857. 2 (1979).
11. N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", Wiley, New York (1967).
12. P. Blais, D.J. Carlsson and D.M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 129 (1971).
13. Z. Myers, *J. Macromol. Sci.*, **C10**, 263(1974).
14. E. P. Plueddemann "Composite Materials" Vol. 6, Academic Press, New York, 1974.
15. H. Schonhorn and F. W. Ryan, *Adv. Chem. Ser.*, **87**, 140 (1968).
16. H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 105 (1969).
17. Dover Chemical Corp, Technical Information Bulletin, Number 562, (1981).
18. M. S. Boaira and C. E. Chaffey, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 715 (1977).

Interface Characteristics of Mica-Polypropylene Composites

Sang-Wook Kim, Dok-Chan Kim, Sung-Il Cho and A. Garton*

Dept. of Chemical Engineering, Seoul City University, Seoul, 131, Korea

**National Research Council of Canada*

(Received September 12, 1984 ; Accepted September 29, 1984)

Abstract: The incorporation of small amounts of a chlorinated hydrocarbon wax into polypropylene (PP) when making mica-PP composites is shown to produce a layer of degraded chlorinated hydrocarbon at the interface between the polymer and the reinforcement. Mica is shown to accelerate the thermal degradation of the chlorinated hydrocarbon, and the chlorinated hydrocarbon, or its degradation products, are shown to react with hydrocarbon analogues of the polymer. As well as modifying the chemical nature of the interface, the layer of degraded chlorinated hydrocarbon is shown to modify the morphology of the interface by inhibiting the ability of the mica to nucleate the crystallisation of PP from the melt.