

무기입자 충전 폴리프로필렌의 응력완화 거동에 관한 연구

최 규 석 · 김 척 기*
한양대학교 공업화학과 · *호남석유화학(주)
(1989년 1월 27일 접수)

Stress Relaxation Behavior of Particulates Filled Polypropylene

Kyu Suck Choi and Chuck Ki Kim*

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

**Honam Petrochemical Corporation.*

(Received January 27, 1989)

요 약 : 폴리프로필렌을 matrix polymer로 하고 성분과 형상이 다른 무기입자 즉 관상인 perlite, 입상인 CaCO_3 에 acrylic acid를 graftomer로 하여 표면처리하여 제조한 composite과 미처리하여 제조한 composite에 대한 응력완화거동을 -25°C 에서 85°C 사이에서 각각의 충전물에 대하여 실험하였다. 이 실험결과를 토대로 합성곡선(master curve)과 응력완화 스펙트럼을 작성하여 각각의 충전물에 대하여 처리시와 미처리시를 비교하여 보았다. 그 결과 응력완화 탄성률은 충전계가 matrix pp보다 상승 하였으며 충전계에 있어서는 처리시가 미처리시보다 크게 나타나고 있었다. 특히 고온에서 처리효과가 크게 나타남을 알 수 있었다. 응력완화 거동으로부터 완화스펙트럼을 작성하였으며 그모양은 wedge type distribution이나 box type distribution을 확실하게 나타내고 있지 않으나 부분가교고부의 형상과 결정성 폴리머의 형상 중간에 위치함을 알 수 있었다.

Abstract : An Experimental study was carried out to investigate the stress relaxation behavior of particulates (Perlite, CaCO_3) filled Polypropylene. In order to improve the effect of interfacial adhesion, PP was melt-extruded with filler which was treated with acrylic acid (AA), in the presence of radical initiator, BPO. By this method, PP was grafted with AA which was treated onto filler. Stress relaxation modulus of treated composite was higher than that of untreated one. This result was greater at high temperatures particularly. Relaxation spectrum was described from stress relaxation behavior. Its shape was not clearly described by wedge type distribution or box type distribution but it was between the shape of a crystalline polymer and that of a rubber.

서 론

고분자 물질의 응력완화거동에 관한 연구는 이들의 점탄성 연구와 연계된 연구로서 이는 재료가 외부로부터 장시간 주어진 힘에 의해 야기되는 변화의 정도를 알 수 있으며, 특히 외부 힘에 의한 치수안정성(dimensional stability)을 추정하는데 중요한 실험중의 하나이다. 일반적으로 고분자 물질 중에서도 단일성분일 경우 응력완화 현상에 있어 변형은 이들의 분자량, 분자량분포 및 결정화도 등에 영향을 받게되나 고분자 복합재료의 경우는 상술한 바와 같은 Matrix 고분자 자체의 물성 뿐만 아니라 충전제의 함량, 충전물의 성질 및 충전배향은 물론 이들 계면에서의 접착성에도 상당한 영향을 받게된다.^{1,2}

고무와 같은 탄성체인 고분자 물질의 경우 이들의 가공성이나 물성을 개선하기 위하여 대부분 충전물을 배합 즉 compounding 과정을 거쳐 사용하게 되어 이러한 충전제의 응력완화 연구가 많이 행하여지고 있으며,^{1,2} 그 일례로 고무에 흔히 충전하는 카본블랙이나 안료등을 충전한 복합체의 경우 이들은 compounding 방법에 따라서도 물성이 상당히 변함을 알 수 있었다.^{3,4}

한편 결정성 고분자를 matrix로 하여 강성을 갖는 무기물질을 충전한 composite에 대한 응력완화 현상에 관한 연구는 일찌기 G. R Cotten⁵이나 E. G. Bolalek⁶ 등에 의해 많은 연구가 행하여 졌었으며, 이와 같은 무기물질을 충전한 복합재료의 응력완화 현상은 충전입자의 크기, 형상 등에 일차적인 영향을 받으나 그 다음으로 이들과 matrix 고분자간의 계면 접착성에 더 큰 영향을 받게되어 실제로는 상당히 복잡한 형상을 나타낼 경우가 많다.

본 실험에서는 에틸렌 8% 함유한 폴리프로필렌 block copolymer를 고분자 matrix로 하고 서로 다른 형상의 무기입자 즉 perlite 및 CaCO₃에 acrylic acid를 표면처리하여 개시제로서 benzoyl peroxide를 사용하여 이들 무기물질표면에 acrylic

acid를 흡착시킨 상태에서 extruder내에서 반응하여 계면접착성을 향상시킨 composite(이하 처리시라함)의 역학적 및 동력학적 성질에 관한 연구에 이어 이들 각각에 대한 응력완화거동을 PP Matrix의 거동과 비교하여 이들의 표면처리 효과를 연구하였다.

실 험

원료 및 시편제작

본 실험에서 사용한 고분자 matrix는 호남석유회사의 폴리프로필렌 block copolymer인 J-350 (에틸렌 8% Melt Index 8)을 사용하였고 무기물 충전제는 perlite (평균입경 7 μ m) 및 CaCO₃ (평균입경 10 μ m)를 사용하여 전회^{18,19}에 실험한 방법과 동일한 compounding 방법으로 시료를 만들었다.^{7,8}

시편은 각각이 충전물의 함량을 10wt.%와 30wt.%를 첨가하여 제조한 pellet을 oven에서 105℃로 2시간 건조시킨 다음 hot press 성형기를 사용 230℃에서 10분간 용융시키고 이를 120kg/cm² 압력을 가하여 sheet 상태로 성형한 후 120℃에서 2시간 annealing하여 이를 50×2.34×1mm의 크기로 절단하여 제작하였다.

응력완화 실험

본 실험에서는 일본 Iwamoto사의 viscoelastic spectrometer(Model VES HF-Ⅲ)를 사용하여 온도 -25℃에서 85℃범위에서 10℃ 간격으로 각각의 시편에 대하여 5%변형(2.5mm변형에 해당)을 주어 시간은 0~1000초 사이에서 온도별로 응력완화 거동을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Matrix PP에 대한 응력완화 실험은 온도 -25℃에서 10℃간격으로 85℃까지 시간변화에 따른 응력 modulus 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 결과 저온에서와 고온에서의 modulus는 약 10%

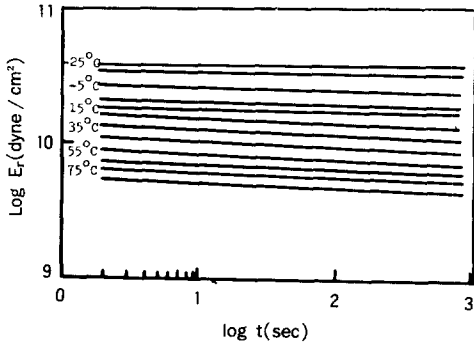


Fig. 1. Stress relaxation modulus vs. time for PP.

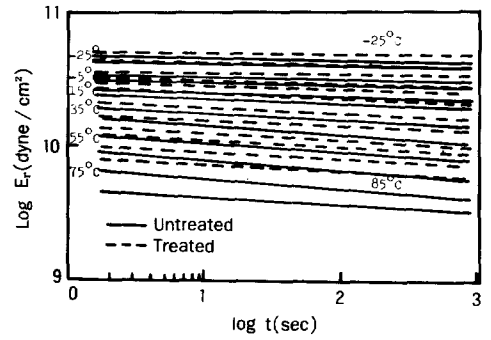


Fig. 3. Stress relaxation modulus vs. time for CaCO₃ filled PP.

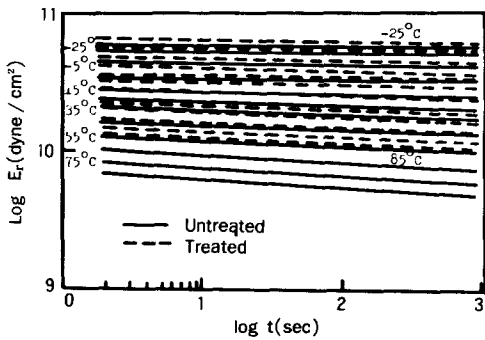


Fig. 2. Stress relaxation modulus vs. time for perlite filled PP.

차이를 나타내고 있으며 온도상승에 따른 modulus 값도 거의 일정하게 저하되고 있으나 -15°C 에서 5°C 사이는 변화율이 다소 크게 나타나고 있는데 이는 이 부근의 PP의 유리전이온도에서의 유리전이 현상 때문이다. 또한 시간이 경과함에 따라 직선적으로 modulus 값이 감소하고 이의 감소율도 여타 충전제와 비교하여 현저하게 변하고 있음을 확인할 수 있었다. 이와같은 유사한 실험결과는 결정성고분자인 폴리에틸렌에서도 얻어진 바와 유사한 현상을 나타내고 있다.¹⁰⁻¹² 한편 무기물 충전제인 composite의 경우 실험결과는 Fig. 2, 3과 같다. 여기서 modulus는 처리시가 미처리시보다 높은 값을 가지며 perlite의 경우 처리효과는 처리시 85°C modulus값이 미처리시 55°C 값과 거의 같은 값을 나타내었다. 또한 시간

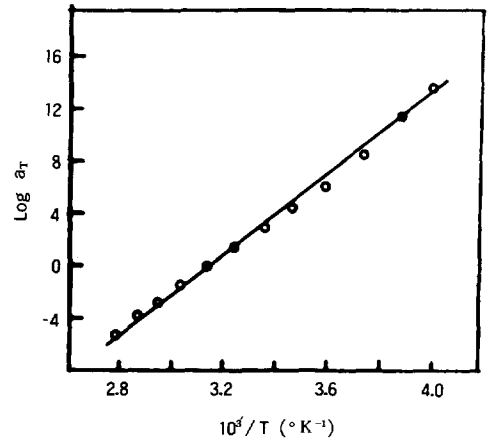


Fig. 4. Temperature dependency of shift factor for composing the master stress relaxation modulus of PP. Reference Temp. : 45°C .

이 경과함에 따라 미처리시의 경우 처리시 보다 낮은 상태에서 점차 감소하고 있었으며 이는 matrix PP와 거의 유사한 변화율을 나타내고 있어 계면 접착력이 응력완화에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

이상의 실험 결과를 토대로 중첩원리를 이용하여 합성곡선을 작성하였다. 합성곡선으로부터 shift factor a_T 를 구하여 Table 1에 나타내었으며 여기서 기준온도 (reference temperature)는 각각의 충전물에 대하여 동일한 318°K (45°C)로 하였다. 또한 shift factor a_T 의 온도의존성에 대한 관

Table 1. Shift Factor Calculated from Stress Relaxation Modulus for Each Particulates Filled PP

Temp. (°C)	Filler Matrix PP	Perlite				CaCO ₃			
		Untreated		Treated		Untreated		Treated	
		10 %	30 %	10 %	30 %	10 %	30 %	10 %	30 %
-25	12.8	12.5	14.3	15.3	13.8	14.4	14.1	15.7	15.5
-15	10.0	10.5	12.8	13.8	11.8	12.4	12.4	13.7	12.5
-5	7.6	7.9	10.2	11.9	9.5	10.4	8.3	11.4	10.0
5	6.0	6.4	7.5	8.9	7.5	8.1	7.25	9.4	7.5
15	4.6	4.6	5.1	6.6	5.5	5.4	5.25	6.6	5.5
25	3.2	3.3	3.5	3.6	3.8	3.4	4.25	4.9	4.3
35	1.7	1.6	2.0	1.8	1.9	1.7	1.78	2.6	2.0
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	-1.5	-2.0	-1.8	-0.95	-0.8	-1.0	-1.9	-2.0	-1.7
65	-2.9	-3.7	-3.0	-2.95	-2.4	-2.78	-3.6	-2.9	-3.18
75	-4.1	-5.2	-4.5	-4.25	-3.7	-4.08	-5.3	-4.5	-4.88
85	-5.6	-7.9	-5.8	-4.85	-4.7	-5.38	-7.1	-5.1	-5.9

* Figure are calculated from stress relaxation modulus for each particulates filled PP at reference temp. 45°C (318° K).

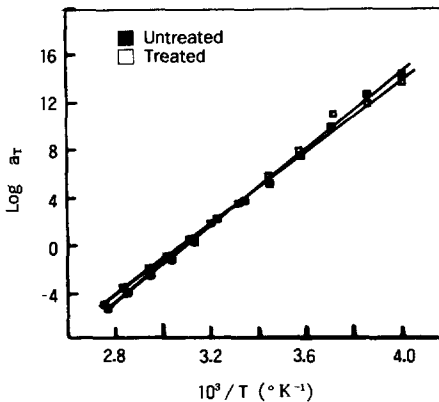


Fig. 5a. Temperature dependency of the shift factor for composing the master stress relaxation of perlite filled PP. Perlite content modulus : 10 %, Reference temp. : 45°C.

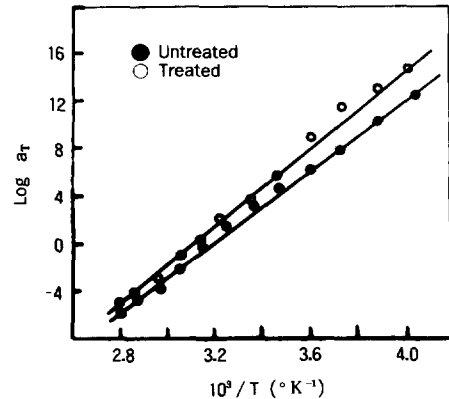


Fig. 5b. Temperature dependency of the shift factor for composing the master stress relaxation modulus of perlite filled PP. Perlite content : 30 %, Reference temp. : 45°C.

계는 Fig. 4~6에 나타내었다. 그림에서와 같이 각각의 충전물의 shift factor의 온도의존성은 거의 같은 구배로 직선형을 이루고 있으며 이는 Arrhenius의 활성화에너지가 온도변화에 따라 거의 직선적으로 변하고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 7~9는 각각의 충전물에 대한 응력완화

거동의 합성곡선(master curve)이다. 그림에서 응력완화 거동은 Matrix PP의 경우 시간이 경과함에 따라 그 변화율은 충전제와 큰 차이가 있음을 알 수 있으며, 충전제의 경우 처리사가 미처리시보다 항상 높은 상태에서 시간이 경과함에 따라 완만하게 변하고 있으며, 처리효과는 perlite가

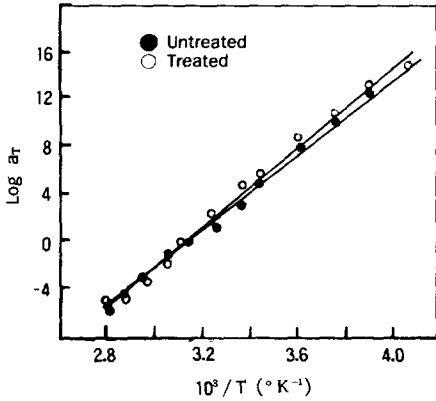


Fig. 6a. Temperature dependency of the shift factor for composing the master stress relaxation modulus of CaCO_3 filled PP. CaCO_3 content %, Reference temp. : 45°C .

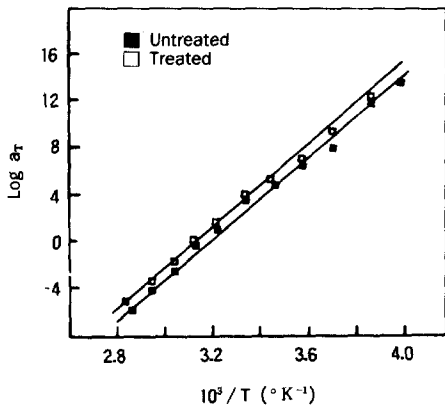


Fig. 6b. Temperature dependency of the shift factor for composing the master stress relaxation modulus of CaCO_3 filled PP. CaCO_3 content, Reference temp. : 45°C .

CaCO_3 보다 큰것으로 나타나고 있다.

Fig. 10, 11에는 각각의 충진물에 대한 완화스펙트럼을 나타내었다. 완화시간에 따른 각각의 변화가 여러개의 maxwell 모형에서 연속적인 분포를 한다고 가정하면 완화 modulus $E_r(t)$ 와 완화스펙트럼 $H(\tau)$ 사이에는 다음과 같은 식이 성립한다.¹⁴

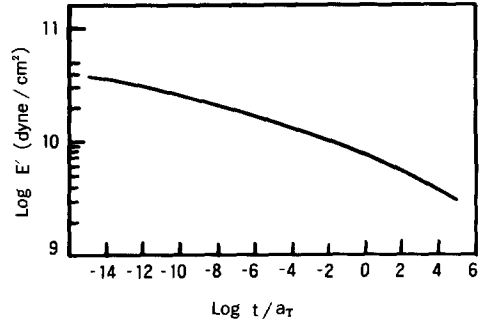


Fig. 7. Master curves of stress relaxation modulus for matrix PP.

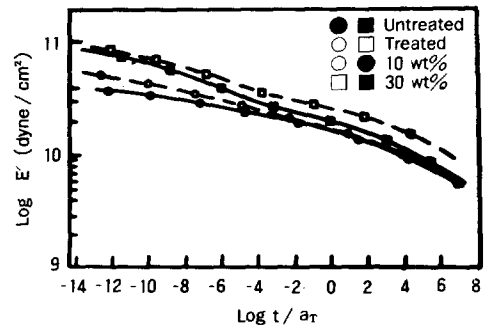


Fig. 8. Master curves of stress relaxation modulus for perlite filled PP.

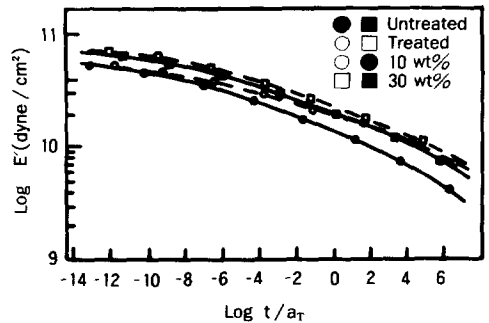


Fig. 9. Master curves of stress relaxation modulus for CaCO_3 filled PP.

$$E_r(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n E_i \text{Exp}(-t/\tau_i) \quad (1)$$

$$= \int_0^\infty E(\tau) \text{Exp}(-t/\tau) d\tau + E_\infty \quad (2)$$

그런데 여기서 E_r 는 Relaxation Modulus이며 τ 는 Relaxation time을 나타낸다. 또한 시간과 응력완화와의 관계에서 시간축을 대수로 취할 경우

$$H(\log \tau) = \tau E(\tau) \quad (3)$$

으로 되며 따라서 (2)식은

$$E_r(t) = \int_{\log \tau = -\infty}^{\infty} \frac{H(\log \tau) \exp(-t/\tau)}{d \log \tau + E_{\infty}} \quad (4)$$

여기서 정수 E_{∞} 는 점탄성 유동이 없는 아주 장시간에서의 rubber equilibrium modulus이고 $H(\log \tau)$ 는 log scale에 대한 완화시간분포 spectrum이다. 그러나 (4)식에서 $H(\log \tau)$ 를 계산하기는 어렵기 때문에 식(5)와 같은 Alfrey 근사식을 이용하여 완화스펙트럼을 작성하였으며¹⁵

$$H(\log \tau) \approx -E_r(t) \cdot \frac{d E_r(t)}{d \log \tau} \quad (5)$$

(Alfrey 근사식)

그 결과는 Fig. 10, 11과 같다. 그런데 이러한 완화스펙트럼에 대한 검토는 A. V. Tobolsky가 polyisobutylene에 대하여 상세하게 검토한 바 있는데 이의 응력완화 현상에 대한 완화스펙트럼과

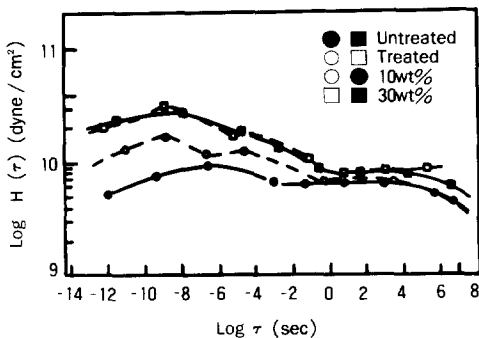


Fig. 10. Stress relaxation spectra for perlite filled PP.

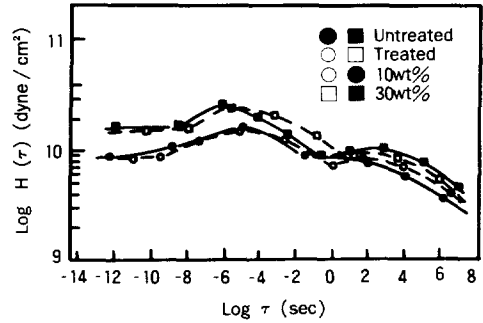


Fig. 11. Stress relaxation spectra for CaCO_3 filled PP.

비교하면 Fig 10, 11에서의 좌측 wedge type distribution 즉 glass transition region이나 우측의 rubbery flow region을 나타내는 box type distribution 현상은 뚜렷하게 나타나지 않으나 부분적으로 가교시킨 고무의 응력완화스펙트럼의 형태와^{14,16,17} 결정성 폴리프로필렌의 응력완화스펙트럼의 형태와 비교하여 이들 중간부분에 위치하고 있음을 알 수 있었다.

결론

결정성 폴리머인 폴리프로필렌을 matrix로 무기질 filler를 충전한 composite의 응력완화 거동은 본 실험의 결과로 요약하면 다음과 같다.

1) 각각의 충전물의 경우 동일한 온도하에서 시간에 따른 응력완화 거동은 처리시가 미처리시보다 항상 높은 상태로 장시간 유지하고 있어 처리 효과가 상당히 있었으며 계면접착력이 응력완화 거동에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

2) 중첩원리를 이용한 합성곡선 즉 master curve에서 storage modulus는 처리시가 항상크며 perlite의 경우가 큰 값을 나타내었다.

3) 응력완화 거동에서 relaxation spectrum은 그 모양에 있어서 wedge distribution이나 box distribution을 확실하게 나타내지는 않고 있으나 결정성고분자와 elastomer의 중간위치에 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Shen and D. H. Kaelble, *J. Polym. Sci*, **9**, 3395(1965).
2. N. Nakajima and E. R. Harrell, *Journal of Rheology*, **27**, 241-262(1983).
3. N. Nakajima, *Rubber Chem. Technology*, **54**, 266(1981).
4. N. Nakajima, *Rubber Chem. Technology, Rev.*, **55**, 935(1982).
5. G. R. Cotten and B. B. Boonstra, *J. Appl. Polymer, Sci*, **9**, 3395(1965).
6. E. G. Bobalek and R. M. Evans, *SPE Trans*, **1**, 93(1961).
7. K. S. Choi and C. K. Kim, *Polymer(Korea)* **11**, 148(1987).
8. C. K. Kim and K. S. Choi, *Polymer(Korea)*, **11**, 460(1987).
9. M. L. William, K. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Sci*, **77**, 3701(1955).
10. A. V. Tobolsky, *Properties and Structure of Polymer*, Wiley, New York, 1960.
11. S. Onogi, T. Asada and Y. Kukui, *J. Polym. Sci, A-2*, **5**, 1067(1967).
12. A. Takeuchi and R. S. Stein, *J. Polym. Sci, A-2*, **5**, 1079(1967).
13. R. Yamada and R. S. Stein, *J. Appl. Phys*, **36**, 3005(1965).
14. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymer 3rd edition", John Wiley & Son Inc. N. Y. 1980.
15. T. Aefrey Jr. P. Doty, *J. Appl. Phys*, **16**, 700(1945).
16. J. R. Cunningham and D. G. Ivey, *J. Appl. Phys*, **27**, 967(1956).
17. J. A. Faucher, *Trans Soc, Rheology*, **3**, 81 (1959).