

無機系 充填 말레酸 無水物로 그라프트된 폴리프로필렌의 力學的 特性(I)

김원택 · 노영창 · 송자량

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1983년 11월 10일 접수, 1984년 1월 4일 심사완료)

요약 : 폴리프로필렌의 充填特性을 向上시키기 위해서 말레酸 無水物(MAH)을 溶液重合法으로 폴리프로필렌에 그라프트 共重合시킨 말레산 無水物—그라프트 폴리프로필렌과 순수 폴리프로필렌에 充填材로서 순수 탄산칼슘, 雲母 및 결합제 處理 탄산칼슘과 雲母를 充填하여 각각의 物性向上效果를 比較·檢討하였다. 말레酸 無水物—그라프트 폴리프로필렌에 탄산칼슘을 充填할 때 그라프트率의 變化에 따른 引張強度를 檢討한 結果, 그라프트率 增加에 따라 充填材와 基材(matrix)間的 相互接着力 增加로 引張強度가 向上됨을 확인했다. 또한 無處理 充填材와 結合제 處理 充填材를 각각 充填한 結果, 結合제로 處理한 充填材를 말레酸 無水物—그라프트 폴리프로필렌에 充填시켰을 때 充填效果가 컸으며 特히, A-1100 結合제 및 TTS 結合제 處理 充填材를 말레酸 無水物—그라프트 폴리프로필렌에 充填시켰을 때 최대의 強化效果를 나타냈고, 引張彈性率에 있어서도 引張強度와 비슷하게 結合제 處理 充填材를 말레酸 無水物—그라프트 폴리프로필렌에 充填시켰을 때가 比較的 높은 값을 유지했다.

1. 序 論

최근 플라스틱 材料의 效率的 利用을 目的으로 여러가지 補强材나 充填材를 플라스틱에 充填하여 效用을 극대화시켜 나가고 있다. 뿐만 아니라 플라스틱 材料의 가격 상승에 따라 저렴한 充填材를 充填시킴으로써 價格을 낮추려는 노력도 계속되고 있다¹⁻³. 그러나 充填材의 含量이 增加함에 따라 引張強度 및 衝擊強度와 같은 物性이 현저하게 下落하여 材料로서 特性을 充足시키기 어려운 면이 있다. 特히 無極性 올레핀系의 폴리프로필렌에 充填材로서 탄산칼슘과 aspect ratio가 낮은 雲母(mica)를 充填하였을 때는 相互間에 界面接着力이 약해서 充填材의 含量이 增加함에 따라 強度가 현저하게 떨어지는 것을 알 수가 있다. 이러한 強度低下를 해소시킨 目的으로 充填材를 結合제로 處理하여 어느 정도 相溶성과 強度를 向上시켜 나가는 것이 지금까지의 一般的

추세였다⁴⁻⁷.

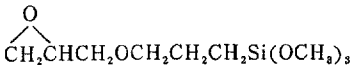
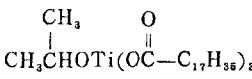
本 實驗에서는 充填材의 充填效果를 向上시키기 위하여 無極性 올레핀系 중합체인 폴리프로필렌에 極性 모노머인 말레산 무수물을 그라프트 共重合시켜 이것을 複合材料의 基材로 使用하고, 여기에 無處理 充填材와 結合제 處理 充填材를 각각 充填시켰을 때, 이들 相互間의 作用效果, 引張強度 및 引張彈性率 등에 미치는 영향 뿐만 아니라 순수 폴리프로필렌에 無處理 充填材와 結合제 處理 充填材를 充填시켰을 때의 引張強度 및 彈性率의 變化를 比較·檢討하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試料

複合材料의 基材로 使用한 폴리프로필렌은 湖南石油化學 製品으로서 Grade가 J-150(粉末 type), Melt Index가 8.0g/10min인 것을 使用하였고 grafting用 모노머로서는 말레酸 無水物

Table 1. Molecular Formula of Coupling Agents

| | Nomenclature | Formula |
|--------|--|--|
| A-172 | Vinyltri(2-methoxyethoxy) silane | $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ |
| A-187 | gamma-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane |  |
| A-1100 | gamma-Aminopropyltri-ethoxysilane | $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ |
| TTS | isopropyl triisostearoyl-titanate |  |

(Shinyo Chemicals, Co. 試藥特級)을 精製하여 使用하였으며 開始劑로서는 벤조일 퍼옥사이드를 使用하였다.

充填材로서는 矽강성 탄산칼슘(Shinyo Chemicals, Co. 一級 矽徑: 0.2-2 μ)를 使用하였고 雲母는 粒度 3,000mesh, aspect ratio 10~20인 The English Mica社 製品을 使用하였다. 탄산칼슘과 雲母를 表面處理하기 위해 使用한 결합제는 商品명이 A-1100, A-187 및 A-172인 Union Carbide社 製品의 실란系 結合제 3종류와 티타네이트 結合제(商品명 KR-TTS) 1종류였다. 각 結合제의 構造式은 Table 1에 表示한다.

2-2. 폴리프로필렌의 그라프트 重合方法

폴리프로필렌과 같은 올레핀系 중합체의 그라프트 重合方法은 크게 放射⁸, hot melting^{9,10} 및 溶液^{12,13} 그라프팅 重合으로 나눌 수 있다.

本 實驗에서는 위의 3가지 方法中에서 溶液重合法을 選擇하여 實驗을 行하였다. 우선 300g의 폴리프로필렌과 140g의 말레酸 無水物을 크실렌에 溶解시킨 후, 開始劑로서 소량의 크실렌에 溶解시킨 BPO를 서서히 적하시켜 重合을 시켰다. 이때 反應溫度는 110°C로 一定하게 유지하였고 反應時間은 5時間으로 하였다. 이렇게 反應시킨 것을 아세톤 中에 析出시키고 말레酸 無水物の 단일중합체와 미반응 모노머를 제거시키기 위해 순수 크실렌에 다시 溶解시킨 것을 아세톤 中에서 반복 析出시켜 순수 말레酸 無水物-그라프트 폴리프로필렌을 얻었다.

2-3. 말레酸 無水物-그라프트 폴리프로필렌의 構造解釋

말레酸 無水物-그라프트 폴리프로필렌의 확인

은 赤外線吸收 스펙트럼(I.R)을 利用 1,750cm⁻¹ 부근에서 카르보닐基의 吸收 peak로서 확인하였고(Fig. 1) 그라프트率은 말레酸 無水物-그라프트 폴리프로필렌을 크실렌에 溶解시킨 후, 여기에 물을 加하여 24時間 동안 加水分解시킨 다음, 0.1N-NaOH 메탄올 溶液으로 滴定하여 그라프트率을 測定하였다. 이때 指示藥으로서 페놀프탈레인 溶液을 使用하였다.

$$\text{Graft率}(\%) = \frac{\text{Graft된 MAH量}}{\text{PP量}} \times 100$$

2-4. 充填材의 Coupling agent 處理

2-4-1. 실란系 Coupling agent

150 part의 메탄올 水溶液(메탄올:물=9:1)에 1 part의 실란系 結合제를 添加시키고 초산으로 pH를 3.5로 조절한 후에 탄산칼슘과 雲母를 浸漬하여 12時間 常溫·放置하여 處理하였다. 이렇게 處理한 充填材를 試片製作時 水分의 영향을 없애기 위해 眞空 오븐에서 80°C로 48時間 減壓·乾燥시켜서 使用하였다.

2-4-2. 티타네이트系 Coupling agent

150 part의 n-헥산液에 1 part의 TTS를 溶解시킨 후, 탄산칼슘과 雲母를 浸漬, 12時間 常溫·放置하여 處理하였다. 이렇게 處理한 充填材를 위와 마찬가지로 方法으로 減壓·乾燥시켜서 使用하였다.

2-5. Sample 製作 및 物性測定

순수 粉末 PP와 粉末狀 말레酸 無水物-그라프트 PP를 充填材와 混合하고 180°C-190°C, 300kg/cm²의 壓力下에서 壓搾·成形하여 ASTM에 의거 dumbbel type의 sample을 제작하였다. 이것을 Instron(Model TM-SM)으로 引張強度와

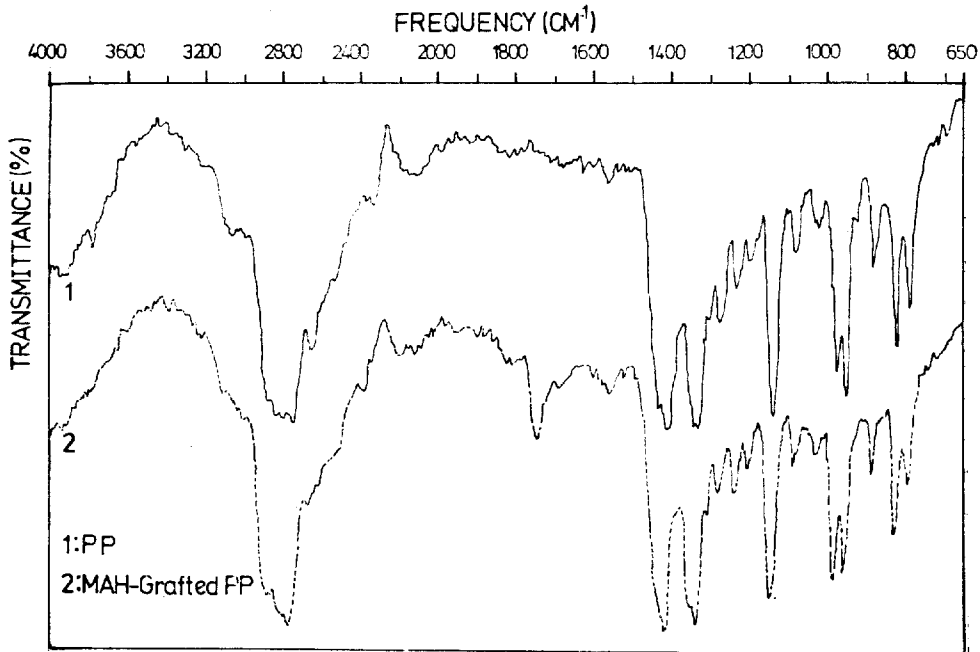


Fig. 1. Infrared spectra of PP and MAH-grafted PP.

引張彈性率을測定하였다. 이때 cross head speed 는 20mm/min이었다.

3. 結果 및 考察

溶液重合法으로 말레酸無水物을 폴리프로필렌에 그래프트시킬 경우, 반응온도를 110°C로 일정하게 유지하고, 반응시간의變化에 따른 그래프트率을 檢討해 보면 5時間까지는 반응시간에 따라 점점 그래프트率이 增加하는 傾向을 나타내

었지만 5時間 以後부터는 그래프트率이 거의 變化하지 않았다. 그래서 本 實驗에서는 반응시간을 5時間으로 일정하게 유지하여 實驗을 行하였다. 이때의 反應 메카니즘을 살펴보면 아래와 같은 메카니즘으로 進行될 것으로 생각된다.

110°C 下에서 5時間 동안 그래프트 重合시켰을 때의 그래프트率은 1.1%이었다.

本 實驗에서는 그래프트率에 따른 充填特性을 測定하기 위해 Table 2에 表示한 바와 같이 1.1%

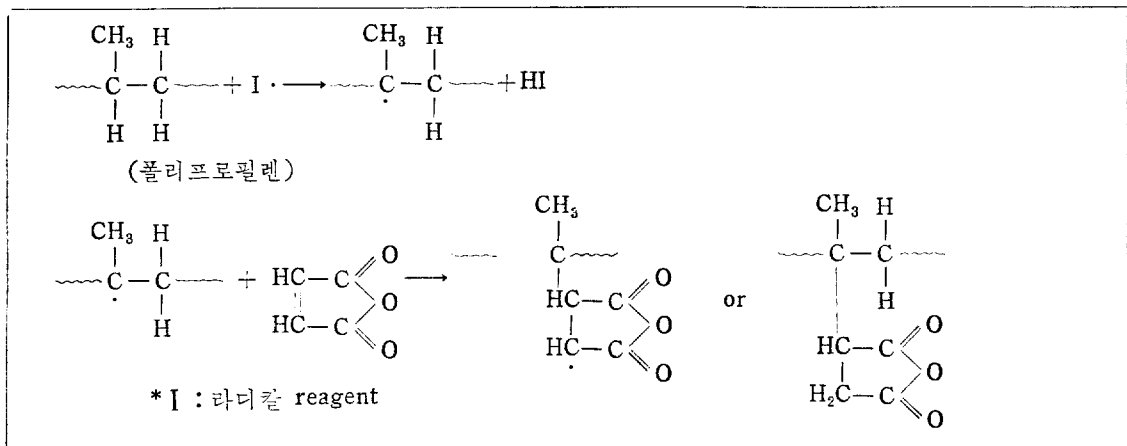


Table 2. Tensile Strengths of Composites(Unmodified and MAH-Grafted PP Filled with 10 Vol. % CaCO₃)

| MAH-Grafting(%) | Unmodified | | 0.25 | | 0.55 | | 1.1 | |
|--|------------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| | Ma-trix | Com-posite | Ma-trix | Com-posite | Ma-trix | Com-posite | Ma-trix | Com-posite |
| Tensile Strength (kg/cm ²) | 320 | 272 | 325 | 290 | 333 | 307 | 350 | 330 |

말레酸 無水物-그래프트 폴리프로필렌과 순수 폴리프로필렌을 混合하여 그래프트 %를 각각 0.25 및 0.55로 조절해서 순수 PP, 0.25% 말레酸 無水物-그래프트 PP, 0.55% 말레酸 無水物-그래프트 PP 및 1.1% 말레酸 無水物-그래프트 PP로 된 4種의 基材를 만들고, 이들에 각각 10 vol%의 탄산칼슘을 充填했을 때의 引張強度를 測定하였다.

Table 2에서 表示된 바와 같이 그래프트率이 增加함에 따라 基材의 強度가 增加했을 뿐만 아니라 탄산칼슘을 充填했을 때의 複合材料의 強度 또한 그래프트率이 增加함에 따라 尙上되 었다. 0.55% 말레酸 無水物-그래프트 PP와 이것의 탄산칼슘 充填 複合材料의 強度가 각각 333 및 307kg/cm²이고 1.1% 말레酸 無水物-그래프트 PP일 경우는 350 및 330kg/cm²으로 이들 兩者間에 充填效果 面에 있어서 큰 差異가 없었기 때문에 本 實驗에서는 모든 sample을 그래프트率이 0.55%인 말레酸 無水物-그래프트 폴리프로필렌을 使用하여 sample을 제작하였다.

이와 같이 말레酸 無水物-그래프트 PP가 순수 PP보다 그래프트率의 增加에 따라 強度가 크게 尙上되는 原因은 無極性 올레핀系 PP에 極性 모노머인 말레酸 無水物을 도입시킴으로써 充填材와 基材間에 相互接着力이 크게 尙上되기 때문인 것으로 고려된다.

Fig. 2는 아미노 官能基를 가진 실란 결합제 (A-1100)로 處理한 탄산칼슘을 순수 PP와 말레酸 無水物-그래프트 PP에 充填시켰을 때와 無處理 탄산칼슘을 순수 PP와 말레酸 無水物-그래프트 PP에 充填시켰을 때의 引張強度를 表示한 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 A-1100결합제

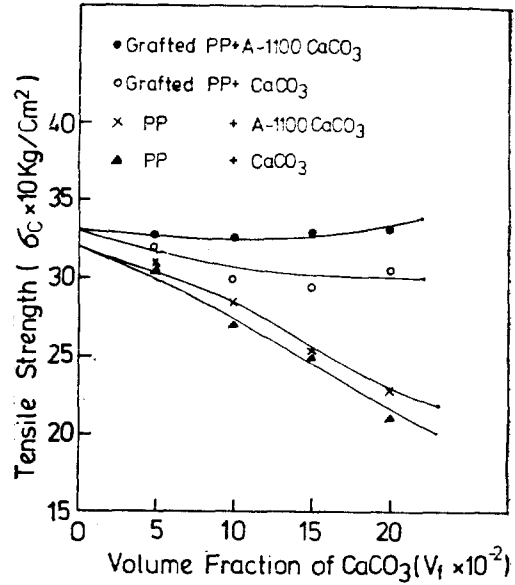


Fig. 2. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with CaCO₃ and A-1100 coupling agent-treated CaCO₃.

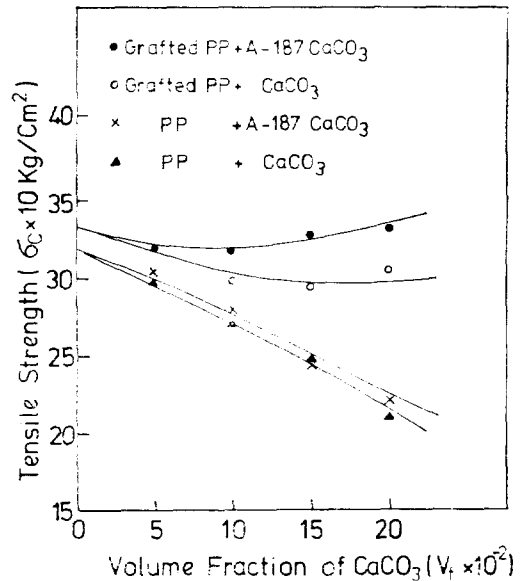


Fig. 3. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with CaCO₃ and A-187 coupling agent-treated CaCO₃.

합제로 處理한 탄산칼슘을 말레酸 無水物-그래프트 PP에 充填했을 때의 引張強度가 가장 컸으

며, 말레산 無水物-그라프트 PP에 無處理 탄산칼슘을 充塡시켰을 때의 強度가 그 다음이었고, 결합제 處理 탄산칼슘을 순수 PP에 充塡시켰을

때의 強度는 無處理 탄산칼슘을 순수 PP에 充塡시켰을 때의 強度보다 약간 높은 값을 나타내었다.

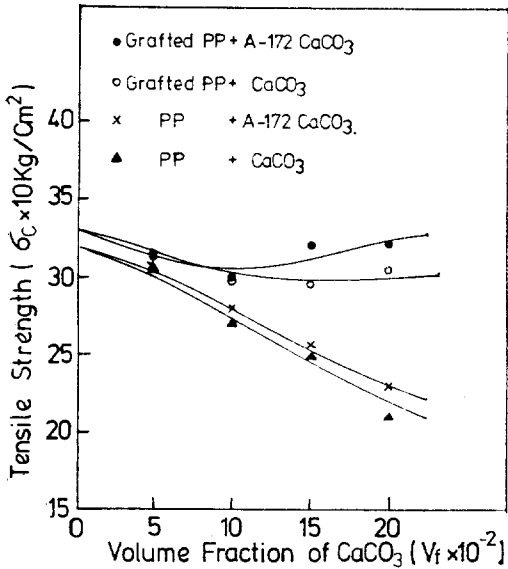


Fig. 4. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with CaCO_3 and A-172 coupling agent-treated CaCO_3 .

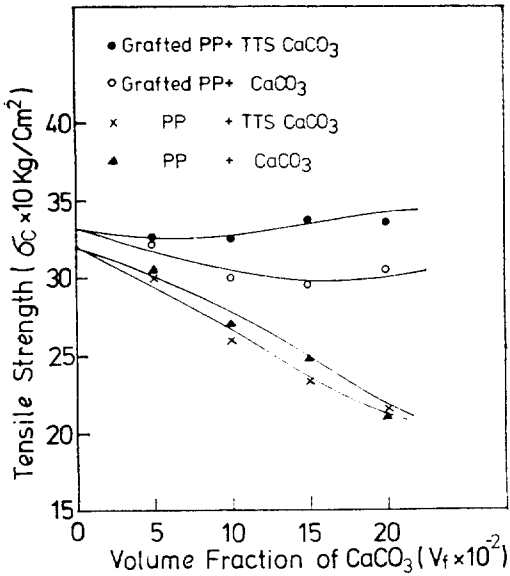


Fig. 5. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with CaCO_3 and TTS coupling agent-treated CaCO_3 .

Fig. 3과 4는 에폭시 官能基(A-187)와 비닐 官能基(A-172)를 가진 실란系 결합제로 각각 탄산칼슘을 處理하여 基材에 充塡한 경우로 Fig. 2와 같은 조건으로 sample을 제작했을 때의 引張強度를 나타낸 것인데 充塡特性的 傾向은 Fig. 2와 비슷하였다.

Fig. 5는 티타네이트系 결합제(TTS)로 탄산칼슘을 處理하여 Fig. 2, 3 및 4와 같은 조건으로 基材에 充塡시켰을 때의 引張強度 값을 表示한 것인데, 실란系 결합제의 경우와는 달리 순수 PP에 TTS處理 탄산칼슘을 充塡시켰을 때의 強度가 순수 PP에 無處理 탄산칼슘을 充塡시켰을 때의 強度보다 오히려 낮은데 이것은 TTS 결합제가 실란系 결합제보다 chain의 상당히 길기 때문에 可塑化 效果를 나타내기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 A-1100, A-187, A-172 및 TTS 결합제 處理 탄산칼슘을 말레산 無水物-그라프트 PP에 充塡시켰을 때의 引張強度를 比較하여 表

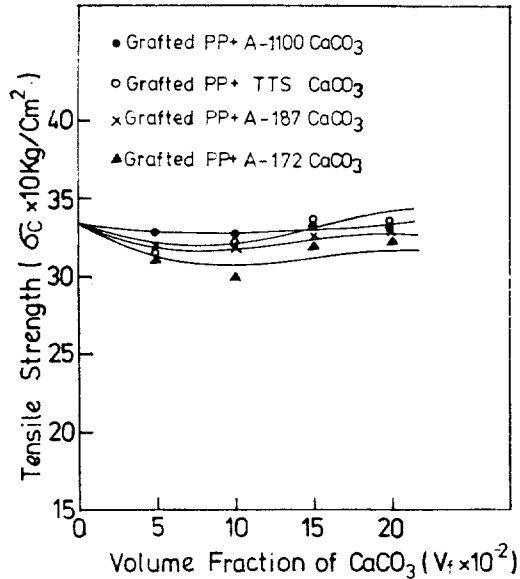
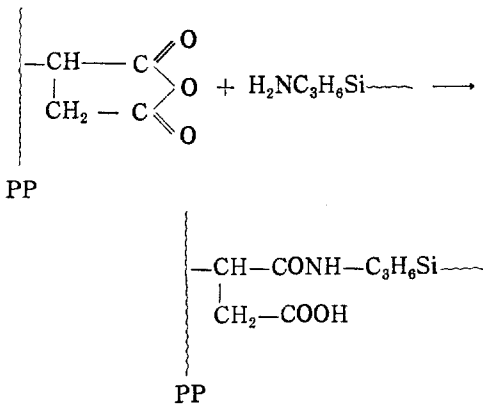


Fig. 6. Relation for tensile strengths of MAH-grafted PP filled with A-1100, A-187, A-172 and TTS coupling agents-treated CaCO_3 .

示한 것으로서 아미노 基를 가진 A-1100과 긴 chain을 가진 TTS가 强度向上效果가 비교적 크게 나타난 것을 볼 수 있는데, 그 理由는 A-1100의 아미노基와 말레酸 無水物-그라프트 PP中的 말레酸 無水物이 成形中에 反應을 일으켜 充填材와 基材間 結合力이 증대되기 때문인 것으로 생각된다. 이 때의 反應 메카니즘을 表示하면 다음과 같다.



또한 TTS 결합제로 充填材를 處理하여 充填했을 때 引張强度가 크게 나타난 이유는 TTS의 긴 chain과 말레酸 無水物-그라프트 PP中的 말

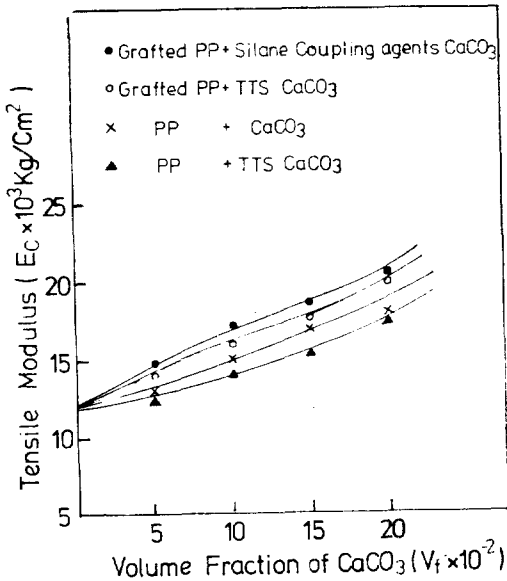


Fig. 7. Relation for tensile moduli of PP and MAH-grafted PP filled with silane and titanate coupling agents-treated CaCO_3 .

레酸 無水物 chain 사이에 interlocking 現象 및 相互間의 良好한 相溶性 때문인 것으로 解釋된다.

Fig. 7은 실란系 및 티타네이트系 결합제로 處

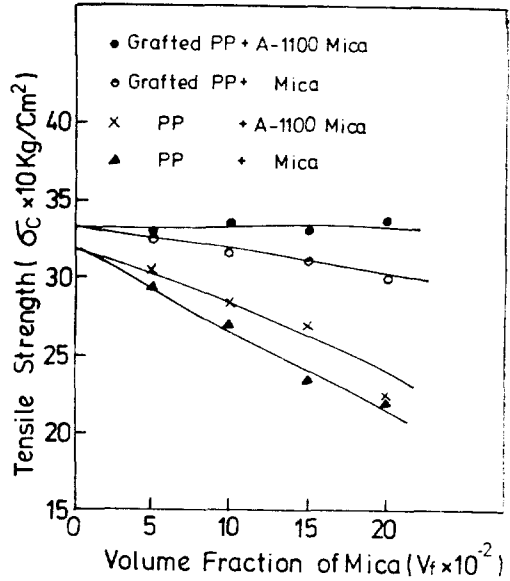


Fig. 8. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with mica and A-1100 coupling agent-treated mica.

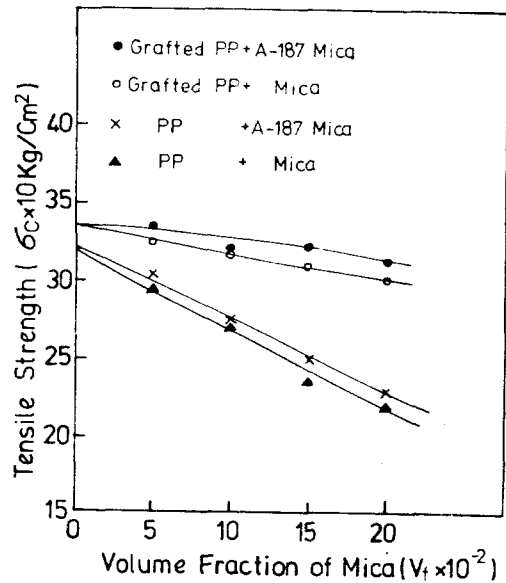


Fig. 9. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with mica and A-187 coupling agent-treated mica.

理한 탄산칼슘을 말레酸 無水物-그라프트 PP와 순수 PP에 充墳시켰을 때의 彈性率을 表示한 그림인데, 실란系 결합제로 處理한 탄산칼슘을 말레酸 無水物-그라프트 PP에 充墳시켰을 때가 彈

性率 값이 가장 컸으며, TTS 결합제 處理 탄산칼슘을 말레酸 物水物-그라프트 PP에 充墳시켰을 때가 그 다음이었고 순수 PP에 TTS 결합제

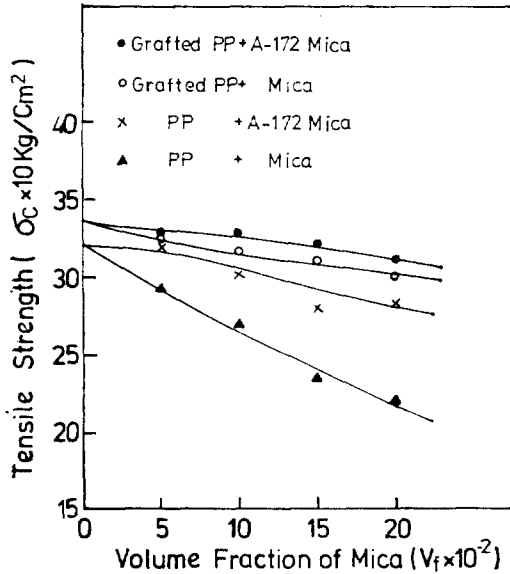


Fig. 10. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with mica and A-172 coupling agent-treated mica.

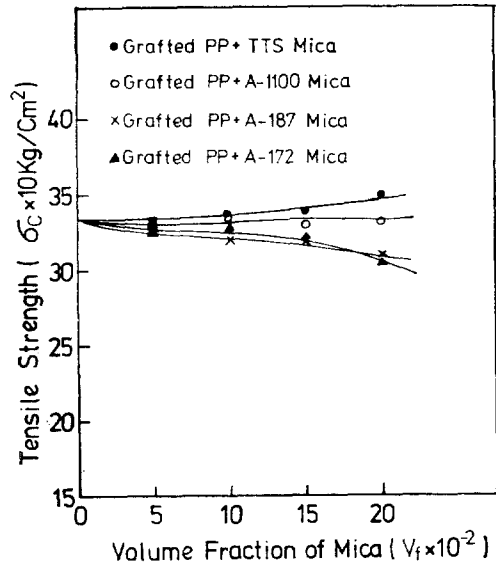


Fig. 12. Relation for tensile strengths of MAH-grafted PP filled with A-1100, A-187, A-172 and TTS coupling agents-treated mica.

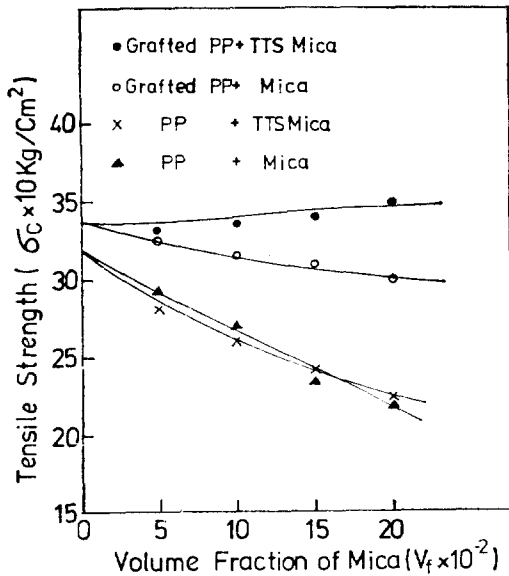


Fig. 11. Relation for tensile strengths of PP and MAH-grafted PP filled with mica and TTS coupling agent-treated mica.

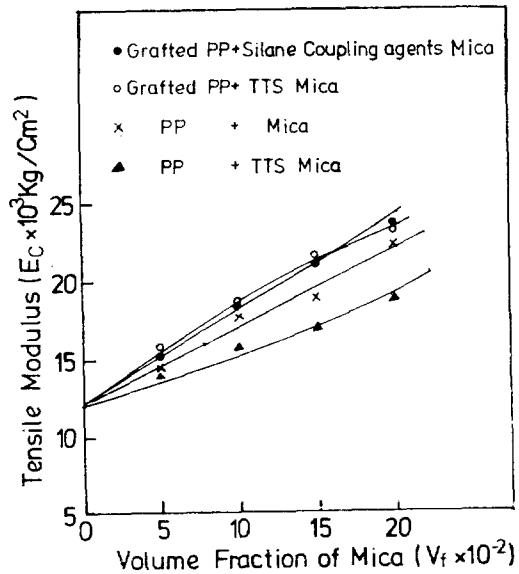


Fig. 13. Relation for tensile moduli of PP and MAH-grafted PP filled silane and titanate coupling agents-treated mica.

處理 탄산칼슘을 充填했을 때가 가장 낮은 彈性率 값을 나타내었다.

Fig. 8은 aspect ratio가 아주 낮은 無處理 雲母를 말레酸 無水物-그라프트 PP와 순수 PP에 充填했을 때의 強度 및 A-1100 결합제로 處理한 雲母를 말레酸 無水物-그라프트 PP와 순수 PP에 充填시켰을 때의 強度를 表示한 것이다. 雲母를 充填시켰을 때도 탄산칼슘을 充填시켰을 때와 비슷한 傾向을 나타내었다.

Fig. 9, 10 및 11은 A-187(에폭시基), A-172(비닐基) 실란系 결합제와 티타네이트系 결합제인 TTS로 雲母를 處理해서 基材에 充填시켰을 때의 強度를 表示한 그림인데, 이 경우도 탄산칼슘을 充填시켰을 경우와 비슷한 傾向을 보였다.

Fig. 12는 A-1100, A-187, A-172 및 TTS 결합제로 處理한 雲母를 말레酸 無水物-그라프트 PP에 充填시켰을 때의 強度를 比較하여 表示한 것이다. 이 경우에는 TTS, A-1100, A-187 및 A-172 順으로 強度向上效果가 나타났다.

Fig. 13은 실란系(A-1100, A-187 및 A-172)와 TTS 결합제로 處理한 雲母를 말레酸 無水物-그라프트 PP와 순수 PP에 充填시켰을 때의 彈性率을 表示한 것인데, 실란系 및 TTS 결합제로 處理한 雲母를 말레酸 無水物-그라프트 PP에 充填시켰을 때 가장 큰 彈性率 값을 나타내었고 TTS 결합제 處理 雲母를 순수 PP에 充填했을 때 가장 낮은 彈性率 값을 보였다.

5. 結 論

올레핀系 無極性 중합체인 PP의 充填材 充填·補強效果를 向上시키기 위해 PP를 말레酸 無水物로 그라프트 共重合시켜 탄산칼슘과 雲母를 充填시킨 結果, 아래와 같은 結論을 얻었다.

① 말레酸 無水物の PP에 대한 그라프트率의 增加에 따라 基材의 引張強度와 彈性率 뿐만 아니라 充填材 充填時 複合材料의 引張強度와 彈性率도 向上되었는데 이 原因은 無極性 PP에 極性 모노머를 도입시킴으로써 PP와 탄산칼슘 사이에 接着力 및 相互作用力이 向上된 結果로 생각된다.

② 결합제 處理 充填材를 말레酸 無水物-그라프트 PP에 充填시켰을 때가 無處理 充填材를 말

레酸 無水物-그라프트 PP에 充填시켰을 때보다 더 큰 強度向上效果를 나타내었으며, 특히 결합제 中에서 아미노基를 가진 A-1100(실란系)과 긴 chain을 가진 TTS(티타네이트系)가 가장 큰 強度向上效果를 나타냈다.

③ 彈性率에 있어서는 말레酸 無水物-그라프트 PP에 充填材를 充填함으로써 순수 PP에 充填材를 充填했을 때보다 向上된 彈性率 값을 나타내었으며, 결합제 處理效果에 있어서는 티타네이트系 결합제인 TTS로 處理했을 때보다는 실란系 결합제로 充填材를 處理했을 때 比較的 큰 彈性率 값을 나타내었다.

REFERENCE

1. B. M. Badran and A. Galeski, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 3669-3681 (1982).
2. R. Kalinski and A. Galeski, *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 4047-405g. (1981)
3. W. J. McGill and J. Fourie, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 879-886 (1975).
4. S. Sahu and L. J. Broutman, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, No.2, 91-100 (1972).
5. K. Okuno and R. T. Woodhams, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, No4, 308-314 (1975).
6. Hiroshi Inoue and Shigemi Kohama, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 1939-1954 (1975).
7. Y. N. Sharma and R.D. Patel, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 97-104 (1982).
8. Shinzo Yamakawa and *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 3057-3072 (1976)
9. L. L. Khokhiova and B. V. Yarlykov, *Polymer Sci. U.S.S.R.* **22**, No7, 1676-1682 (1980).
10. Robert R. GALLucci and Roses Going, *J. Appl. Sci.*, **27**, 425-437 (1982).
11. Norman G. Gaylord, *J. Polymer Sci. Polymer Let. Ed.*, **20**, 481-486 (1982).
12. Włodzimierz Gabara, *J. Polymer Sci. Part A-1*, **5**, 1539-1545 (1967).
13. Ibid, Vol.5, 1547-1562 (1967).

Mechanical Properties of Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Filled with Inorganic Materials(I)

W.T. Kim, Y.C. Nho and J.R. Song

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ.

(Received November 10, 1983; Accepted January 4, 1984)

Abstract : Maleic anhydride(MAH) was graft-copolymerized to polypropylene in xylene solution with benzoyl peroxide as an initiator. The graft copolymer was then reprecipitated with acetone to remove MAH monomer and its homopolymer. Polypropylene and MAH-grafted polypropylene were filled with coupling agent-treated or untreated fillers such as calcium carbonate and mica to examine their reinforcing effects. The results showed that MAH-grafted polypropylene which was filled with calcium carbonate and mica treated with coupling agents, in particular, TTS and A-1100, had the highest tensile strength values. The highest modulus values were obtained when MAH-grafted polypropylene was filled with fillers treated with a silane coupling agent. It was concluded that polar substituents in MAH-grafted polypropylene could enhance the bonding ability between matrix and fillers.