

## 무기입자 충전 Polypropylene의 기계적 및 유성학적 성질

최 규 석 · 김 척 기\*

한양대학교 공업화학과 · \*호남석유화학(주) 개발부  
(1987년 1월 6일 접수)

### Mechanical and Rheological Properties of Particulates Filled Polypropylene

Kyu Suck Choi and Chuck Ki Kim\*

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

*\*Dept. of New Products Development, Honam Petrochemical Corporation*

(Received January 6, 1987)

**Abstract** : An experimental study was carried out to investigate the mechanical and rheological properties of particulates filled polypropylene (PP). In order to improve the reinforcement of various fillers (Perlite,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaCO}_3$ ) for polypropylene, polypropylene was grafted with acrylic acid, in the presence of radical initiator by melt-mixing method in an extruder. The fillers were also treated with acrylic acid. The tensile strength, flexural strength and heat distortion temperature of AA(acrylic acid)-treated sample were higher than untreated on while steady state viscosity of AA-treated sample was much smaller than that of the untreated one except the perlite filled PP. Die swell ratio was decreased with increasing filler content and die swell ratio of AA-treated sample was smaller than the untreated one.

### 서 론

최근 고분자 matrix에 여러가지 형태의 무기충전제를 충전시켜 새로운 기능성을부여하는 고분자 복합재료에 대하여 많은 관심이 기울어져 오고있다. 특히 polyolefine계인 polypropylene (이하 PP)은 비중이 적고 화학적 안정성과 성형가공성이 우수한 범용성수지로 복합재료의 matrix로서 많이 사용되고 있다.

고분자 복합재료의 성질은 matrix와 충전제 두 성분의 성질 뿐 아니라 계면에서의 성질에도 크게 영향을 받는다.<sup>5,6</sup>

즉 matrix와 충전제 계면에서의 상호작용이 없으면 대부분의 충전제는 거의 혹은 전혀 보강효

과를 나타내지 못하고 다만 증량제<sup>7,8</sup> (extender)의 효과밖에 나타내지 않는다.

특히 무극성인 PP에 충전제를 첨가하면 계면에서의 접착이 불량하여 충전제의 함량이 증가함에 따라 강도는 크게 저하한다.

이러한 강도저하를 막기 위하여 계면에서의 접착을 향상시키는 방법에는 크게 두가지가 있는데 그 한가지는 무기충전제에 coupling agent를 처리하여 사용하는 방법이며 다른 하나는 PP에 극성기를 도입하는 방법이다.

전자는 일반적으로 많이 사용되고 있는 방법이지만 이는 충전물의 종류에 따라 그 효과가 크게 상이하여 물성향상은 크게 기대하기 어렵다.

후자인 경우 이제까지는 무수말레인산을 이용한 예가 대부분으로 실제 새로운 기능성을 부여한 복합재료에도 널리 사용되고 있다. 이와같이 PP에 극성기를 도입하는 방법은 방사선법<sup>9</sup> 용액 반응법<sup>10</sup> 및 용융혼련법 등이 알려져 있다. 용융혼련법은 고온반응이며 PP와 같은 pololefine계는 열열화성(熱劣化性)수지의 경우 장시간 혼련하면 열화에 의해 강도저하가 현저하게 발생하며 또 단시간 혼련하면 극성기의 도입이 불충분하게 된다. 한편 방사선법이나 용액반응법은 열열화도 적고 극성기의 도입도 충분하지만 polymer의 회수등의 점에서 공정이 복잡하여 공업적인 측면에서 보면 효율적으로 graft polymer를 얻는 것은 현실적으로 어려운 방법이다.

따라서 본 연구에서는 polymer의 가공시 일반적으로 사용되고 있는 압출기를 이용하여 불포화 칼본산을 PP에 graft함으로서 몇가지 상이한 형상의 무기 filler의 보강효과를 역학적인 성질, 열적인 성질, 유성학적 성질 (rheological properties) 등의 측면에서 고찰하여 보았다.

## 실 험

### 원 료

Matrix로는 호남석유화학의 polypropylene grade J-350 powder (ethylene-propylene block copolymer로 MI : 8) 를 사용하였다.

충전제로는 전부 국내에서 생산되는 무기 물질을 사용하였으며 그 종류는 일신산업제의 CaCO<sub>3</sub> (平均粒度 10 μ), 三友化學 제품인 CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O (平均粒度 11 μm).

### 충진제의 표면처리 및 Compounding

무기충진제 100 PHR에 대하여 AA 3PHR를 첨가하여 henshel mixer 내에서 고르게 혼합시켰다. 이렇게하여 얻어진 무기충진제를 PP와 coupling 시 PP 100PHR에 대해 BPO를 0.5 PHR 첨가하여 무기충진제에 三漚퍼라이트사 제품인 expanded perite (平均立度 7 μ) 를 사용하였는데 perlite의 화학조성은 SiO<sub>2</sub>가 75%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가

약 13% 이고 기타 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 등을 소량 함유하고 있다.

중합성 단량체로는 acylic acid (A·A), 유기과산화물로는 benzoyl peroxide (BPO)를 특급시약 용으로 정제하지 않고 사용하였다. 혼합되어있는 AA가 압출시 PP에 graft 되도록 하였다. 이때 추출기는 1단 dulmage type의 screw를 이용하여 70rpm에서 barrel adapter 및 die의 온도는 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>/A/D=180°C/210°C/210°C/200°C/190°C/190°C로 하여 압출하여 pellet를 만들었다.

### 시편제작 및 물성시험

이와같이 만든 pellet를 MEIKI사의 사출성형기 (일본제 model 60A 3.5 ONZ)로 50 rpm으로 C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/N=190/210/200/220°C 온도하에서 규형의 온도를 50°C로 하여 A.S.T.M에 준하는 test 시편을 (tensile heat distortion temperature, flexural test-용) 제작하였고 물성시험 또한 A.S.T.M에 준하여 시험하였다.

### Steady Shear Flow Properties :

유성학적인 성질 (rheological properties)은 capillary rheometer를 사용하여 각각의 성질을 측정하여 보았다. 사용한 기기는 Instron 사의 capillary rheometer 로 nozzle diameter 0.03 inch, L/D=33인 capillary를 사용하여 점도는 (1)식에 의하여 구하였다.

$$\eta = \tau_w / \dot{\gamma}_w \quad (1)$$

여기서,  $\tau_w = (-\partial p / \partial r) R / 2$ 는 capillary 내에서 축방향 압력곡선의 기울기, R은 capillary 반경,  $\dot{\gamma}_w$ 는  $[(3n+1)/4n]\dot{\gamma}_a$ ,  $n = d \ln \dot{\gamma}_w / d \ln \dot{\gamma}_a$ 는 power-law 유체에서의 흐름의 거동지수,  $\dot{\gamma}_a = 32Q / \pi R^3$ 는 겉보기 전단속도, Q는 체적흐름속도이다.

### 압출물의 Die Swell 측정

Matrix 수지, filler 충전시편 각각의 탄성거동을 실험하였다. 사용한 측정기는 유성학적 성질에서의 실험기와 같은 Instron Capillary Rheometer를 사용하였으며 die는 0.05 inch, L/D : 40, 온도는 210~250°C 범위에서 전단속도 (shear rate)에 따른 die swell 변화거동을 실험하였다.

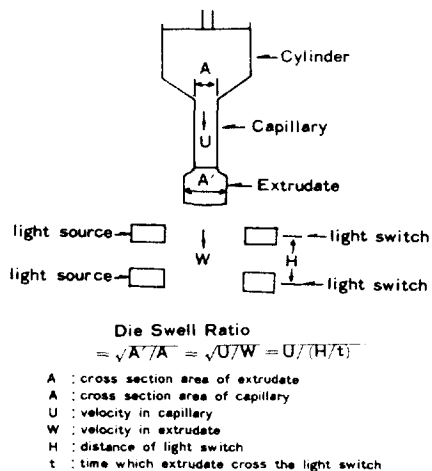


Fig. 1. Schematic diagram of die swell measurement.

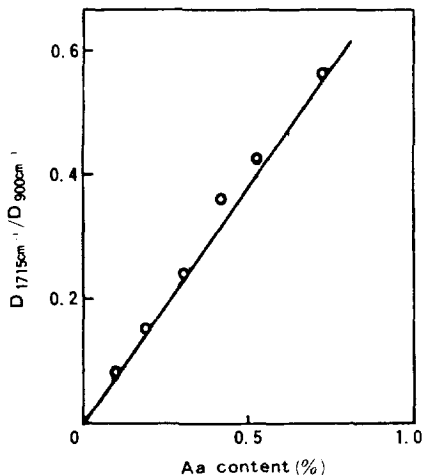


Fig. 2. Calibration curve for determining acrylic-acid content in graft polymer.

이의 측정방법은 Fig.1에 나타냈으며 이는 capillary diameter와 extrudate diameter의 비를 각각의 흐름의 속도에 의해 간접적인 방법으로 측정하게 되었다.

Pellet의 구조해석

AA로 흡착된 충전제를 PP에 10 wt%로 혼합 및 압출하여 얻은 pellet를 120°C xylene 용액에 완전히 용해하여 메탄올로 침전시켜 이 침전물을 다시 메탄올로 24시간 추출하여 AA monomer 및 homopolymer를 완전히 제거한 후 약 80μ의

Table 1. Graft Yield of Various Sample

wt%	Filler CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Perlite
10	0.17	0.11	0.17
30	0.255	0.245	0.3

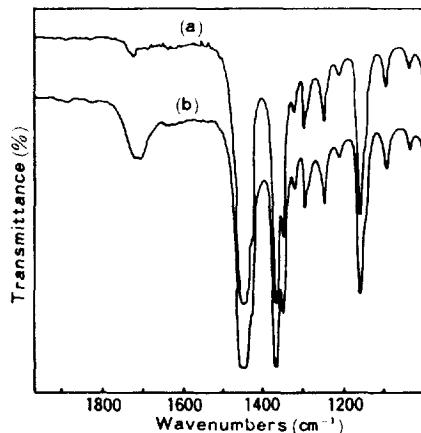


Fig. 3. Infrared spectra of PP : (a) virgin PP : (b) treated PP.

film으로 만들어 IR 구조해석용 시편으로 사용하였다. AA의 반응량은 IR spectrum에서 1715cm<sup>-1</sup>의 carboxyl기의 흡수 peak와 900cm<sup>-1</sup>의 CH 面外變角攔動에 의한 흡수의 흡광도 비로부터 구한 Fig.2와 같은 검량선에 따라서 산출하였다.

한편 검량선에 표시된 AA 함량은 압출 pellet를 xylene-methanol (2 : 1)혼합용액에 환류하여 0.1N KOH-methanol 용액에 의하여 알칼리적으로 구하여 Table 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

Fig. 3은 virgin PP 및 처리 CaSO<sub>4</sub>를 충전한 PP의 IR spectra를 나타낸 것으로 처리 CaSO<sub>4</sub> 충전 PP의 경우 1720cm<sup>-1</sup> 부근에서 carboxyl 흡수 peak를 나타냄으로서 흡착되어 있던 AA가 압출시 PP에 graft되어 있음을 확인하였다. 한편 충전제의 종류에 따른 graft율은 Table 1에서와 같이 처리시의 경우 충전제 함량이 증가할수록

Table 2. Relative Tensile Strength ( $\sigma f / \sigma o$ ) of Perlite,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaCO}_3$  Filled PP

Filler	Untreated			Treated		
	10	20	30	10	20	30
Perlite	0.93	0.85	0.74	1.01	1.08	1.16
$\text{CaSO}_4$	0.96	0.91	0.85	0.98	0.99	0.97
$\text{CaCO}_3$	0.97	0.91	0.85	0.97	0.97	0.90

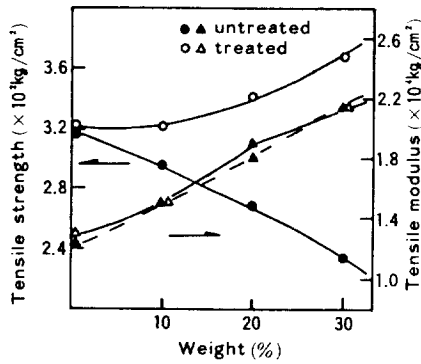


Fig. 4. Tensile strength and modulus of PP filled with perlite.

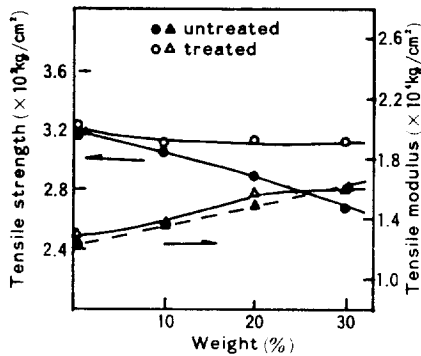


Fig. 5. Tensile strength and modulus of PP filled with  $\text{CaSO}_4$ .

graft율이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4~6은 각각 perlite,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ 의 인장강도 및 인장탄성율을 나타낸 것이다.

인장강도의 경우 미처리시에는 충전제의 함량이 증가함에 따라 강도는 현저하게 감소하는 것을 볼 수 있으나 처리시에는 perlite의 경우 반대로 함량이 증가 할수록 강도는 증가하고 있으며  $\text{CaSO}_4$ 와  $\text{CaCO}_3$ 의 경우는 함량이 증가하여도 강

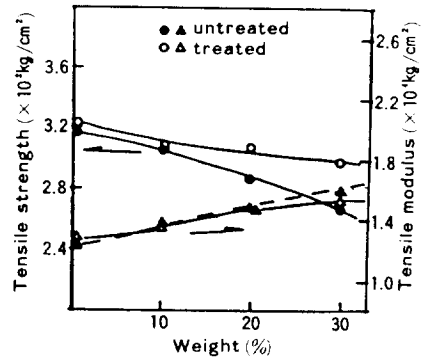


Fig. 6. Tensile strength and modulus of PP filled with  $\text{CaCO}_3$ .

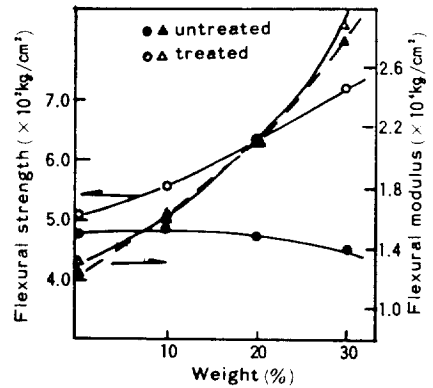


Fig. 7. Flexural strength and modulus of PP filled with perlite.

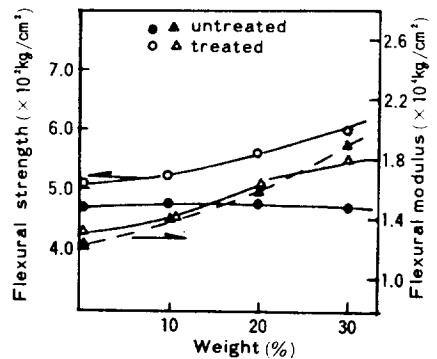


Fig. 8. Flexural strength and modulus of PP filled with  $\text{CaSO}_4$ .

도의 저하는 거의 관찰되지 않았다.

Table 2에 표면처리 여부에 따른 인장강도의 변화를 미충전 PP에 대한 상대값으로 나타내었

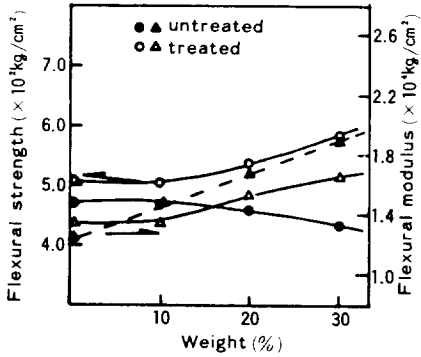


Fig. 9. Flexural strength and modulus of PP filled with  $\text{CaCO}_3$ .

Table 3. Relative Flexural Strength of Perlite,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaCO}_3$  Filled PP

Filler	Wt.(%)	Untreated			Treated		
		10	20	30	10	20	30
Perlite		1.03	0.98	0.94	1.17	1.33	1.52
$\text{CaSO}_4$		1.01	1.01	1.00	1.11	1.18	1.16
$\text{CaCO}_3$		0.98	0.96	0.91	1.06	1.13	1.10

다. 이와같이 처리시 인장강도의 상승은 충전제에 흡착되어 있는 AA가 압출시 PP에 graft 됨으로서 충전제와 PP계면에서의 접착이 향상되어 충전제의 강도가 matrix에 잘 전달되어 강도가 증가하는 것으로 생각된다. 한편 인장탄성율은 처리시에도 미처리시와 별차이가 없었다.

Fig.7~9는 각각 perlite,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ 에 대한 굴곡강도 및 굴곡탄성율을 나타낸 것이다. 여기서도 인장시험과 마찬가지로 굴곡강도는 처리시에 크게 증가하였으며 perlite가 30% 충전시에는 처리시가 미처리한 것보다 60% 이상 증가하였다.

Table 3에 표면처리 여부에 따른 굴곡강도의 변화를 미충진 PP에 대한 상대값으로 나타내었다. 굴곡탄성율은 인장탄성율의 경우와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig.10~12는 각각의 perlite,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ 에 대한 열변형온도(heat distortion temperature)를 나타낸 것인데 처리시에는 미처리시보다 열변형온도가 증가하였으며 filler 함량이 증가 할수록

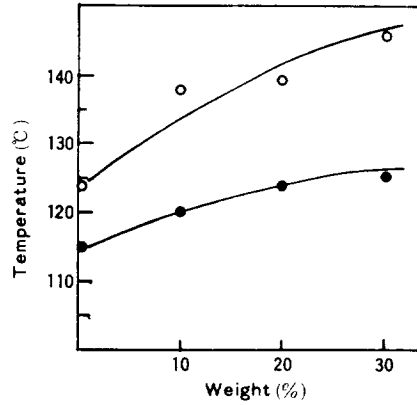


Fig. 10. Heat distortion temperature of PP filled with perlite. ●, untreated ; ○, treated.

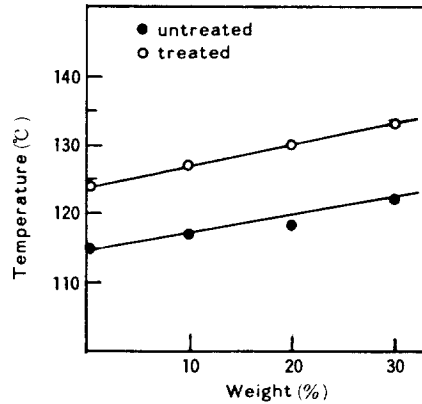


Fig. 11. Heat distortion temperature of PP filled with  $\text{CaSO}_4$ .

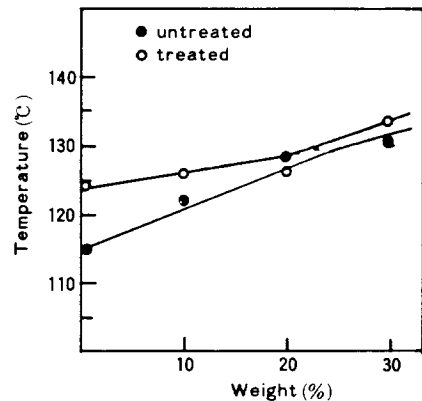


Fig. 12. Heat distortion temperature of PP filled with  $\text{CaCO}_3$ .

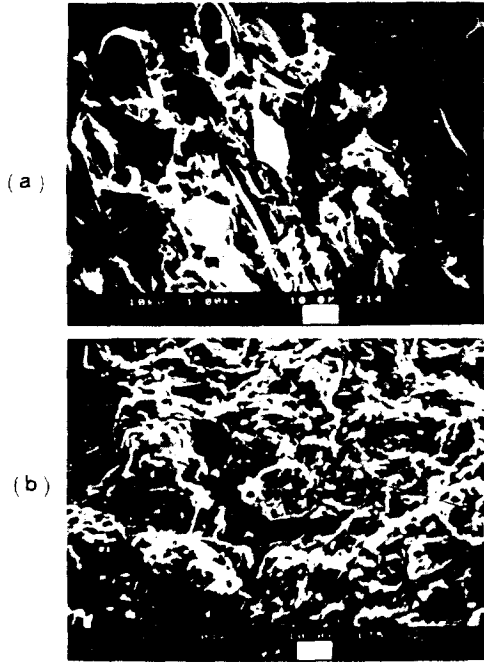


Fig. 13. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of perlite filled PP. (a) untreated (b) treated (X1000).

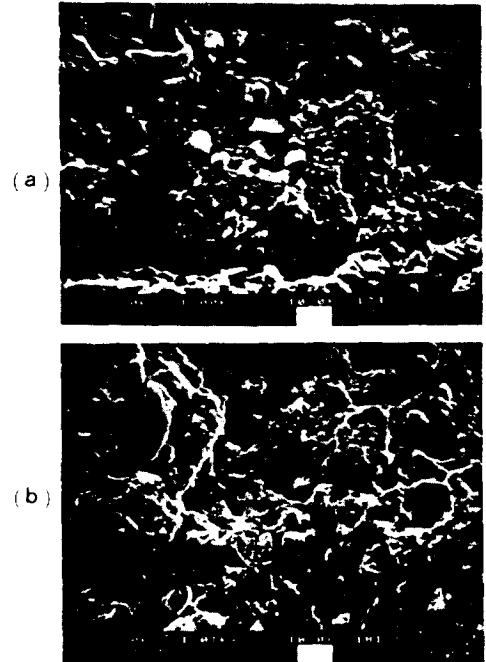


Fig. 15. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of CaCO<sub>3</sub> filled PP. (a) untreated, (b) treated (X1000).

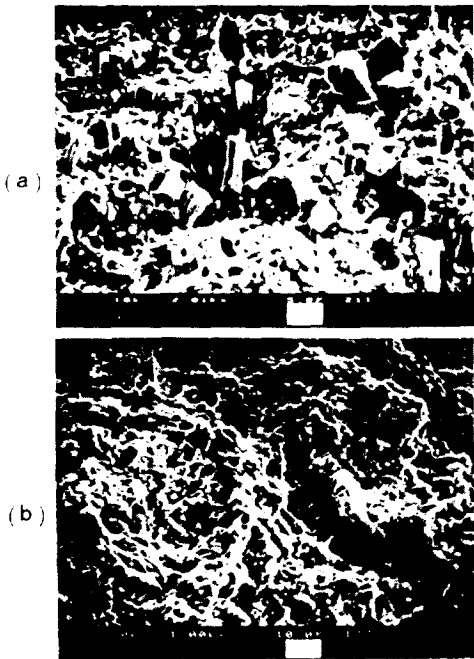


Fig. 14. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of CaSO<sub>4</sub> filled PP. (a) untreated, (b) treated (X1000).

상승하였다. 특히 perlite 경우 현저한 증가현상을 나타냈다.

이러한 현상은 역시 처리시에는 계면에서의 접촉이 증가하였기 때문이라고 생각된다. 즉, 온도가 상승함에 따라 분자 chain의 mobility가 증가하여 변형이 일어나게 되는데 충전계에서는 처리시 계면에서의 접촉증가로 분자 chain의 mobility가 감소하고 따라서 열변형온도는 증가하는 것으로 생각된다. 특히 perlite 충전계의 열변형온도가 다른 것보다 높은 것은 각각의 충전물의 형상차이에 의한 것으로도 해석된다. 즉 입상인 CaCO<sub>3</sub> 나棒狀인 CaSO<sub>4</sub>보다 板狀인 perlite의 aspect ratio가 크기 때문에 perlite에 의한 분자체의 mobility가 구속을 크게 받아 열변형온도가 증가하는 것으로 사료된다. 이와같은 사실은 Fig. 13~15에 나타난 충전제 종류에 따른 인상과단면을 전자현미경으로 관찰한 결과와도 잘 일치한다. 사간에서 알 수 있듯이 미처리시에는 matrix와 충전제의 계면에서 파괴가 일어났으나 처리시의 경우에는 ad-

hesion의 증가로 계면에서 파괴가 일어나지 않고 matrix에서 파괴가 일어났음을 알 수 있다. 특히 perlite의 경우가 접착력이 좋음을 알 수 있다.

한편 처리한 충전제의 기계적 성질의 향상도 계면에서의 접착향상으로 부가된 응력이 matrix를 통해 충전제로 잘 전달되어지기 때문이라고 생각

된다.

이상과 같은 결과를 종합하면 기계적 성질과 열변형온도의 증가 순서는 perlite > CaSO<sub>4</sub> > CaCO<sub>3</sub>인데 이는 각각의 충전제와 matrix와의 계면접착력 뿐만 아니라 충전제의 aspect ratio 와도 밀접한 관계가 있음을 시사하는 것이다.

Fig.16~18은 각각 perlite, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>의 경우에 대한 Instron Capillary Rheometer에서 steady shear flow properties을 나타낸 것이다.

Capillary Rheometer에서 미처리의 경우 모두 충전제의 함량이 증가 할 수록 점도는 상승한다. 그러나, 처리시 CaSO<sub>4</sub>와 CaCO<sub>3</sub>는 충전제의 함량에 거의 무관하였다. 이는 일반적인 충전제의 점도가 충전제의 부피분율의 함수로 나타내는 여러가지 식들과<sup>14~17</sup> 크게 벗어난다. Fig.16에는 virgin PP와 AA와 BPO로 처리한 PP(처리조건은 filler함유 PP와 동일하게 처리)의 viscosity를 나타낸 것인데 virgin PP와 처리 PP의 점도가 거의 유사한 것으로 보아서 분자량 분포의 변화는 약간 있을 지 모르나 압출시 BPO에 의한 degradation은 없었다고 생각할 수 있다.

이와같이 점도가 크게 하락한 것은 matrix와 충전제 사이의 상용성 증가로 만든 해석할 수 없다. 이같은 현상은 충전제에 흡착되어 있던 AA가 압출시 PP에 graft되지 않고 미반응 monomer로 남든가, 혹은 homopolymer가 surface modifier (lubricant 혹은 surfactant)로서 작용하여 전단점성흐름 하에서 matrix와 충전제 사이의 마찰을 줄여주기 때문이라고 생각된다.

한편 perlite의 경우 20, 30 wt%에서는 오히려 증가 현상이 나타나고 있는데, 이같은 현상은 perlite 표면에 존재하는 silanol기와 AA가 정전기적인 힘(electro static force)에 의해 결합하고 있다. 가 압출시 AA의 일부는 충전제 표면에서 homopolymer로 존재하여 극성산기로 둘러쌓인 perlite가 상호 interaction을 갖는 입자로 되어 어떤 분율이상이 되면 응집하게 되어 점도는 오히려 상승하는 것으로 나타났다고 추측된다.

Fig.19~21에 압출물의 shear stress의 변화에

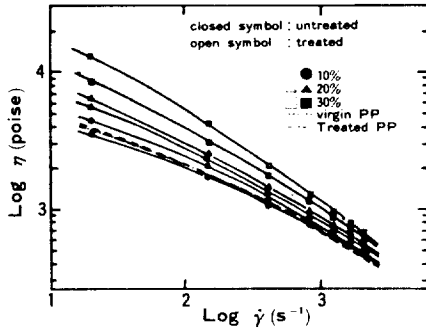


Fig. 16. Steady state viscosity as a function of shear rate for perlite filled PP at 240°C.

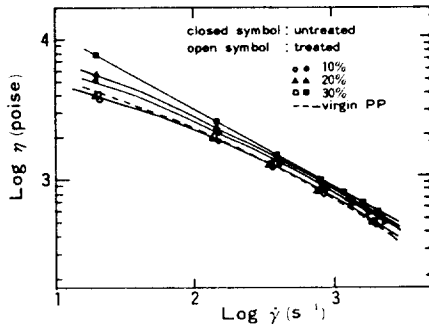


Fig. 17. Steady state viscosity as a function of shear rate for CaSO<sub>4</sub> filled PP at 240°C.

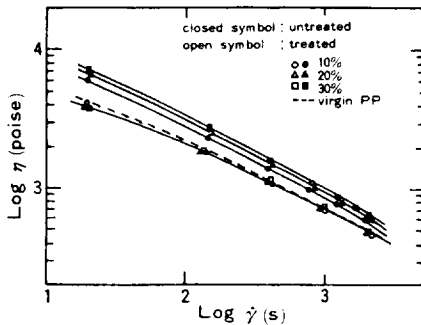


Fig. 18. Steady state viscosity as a function of shear rate for CaCO<sub>3</sub> filled PP at 240°C.

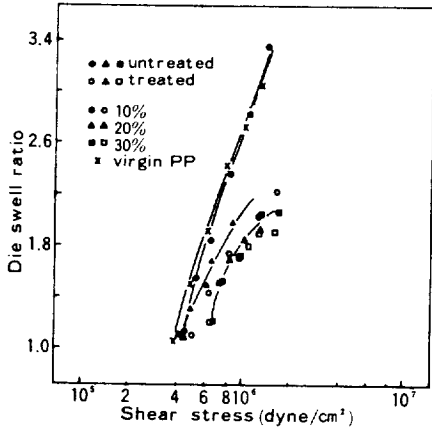


Fig. 19. Die swell ratio as a function of shear stress for perlite filled PP.

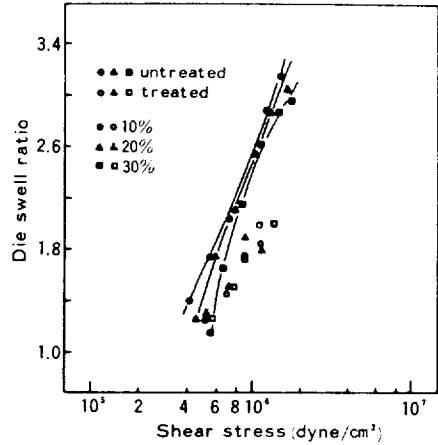


Fig. 21. Die swell ratio as a function of shear stress for CaCO<sub>3</sub> filled PP.

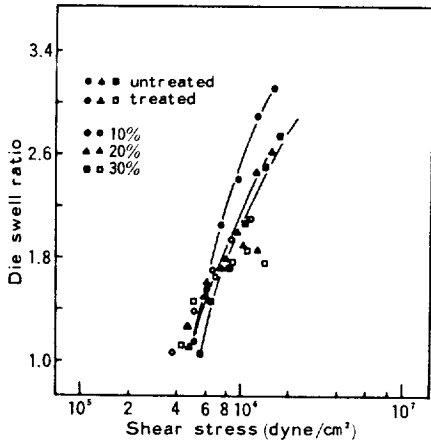


Fig. 20. Die swell ratio as a function of shear stress for CaSO<sub>4</sub> filled PP.

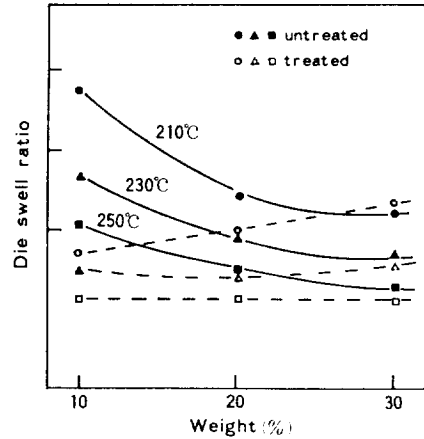


Fig. 22. Die swell ratio as a function of weight and temperature for perlite filled PP at shear rate 800 sec<sup>-1</sup>.

따른 die swell을 나타낸 것이다.

우선 shear stress 변화에 따른 swell ratio는 미처리된 perlite, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>의 모두 충전량이 증가할수록 약간씩 감소현상을 나타내며 shear stress가 증가함에 따라 die swell ratio도 증가하고 있으나 처리한 각각의 perlite, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>는 미처리에 비해 감소하였고 또한 shear stress의 증가에 따른 die swell ratio의 증가현상은 상당히 완화되어 미처리보다 탄성이 점차 감소함을 알 수 있다.

특히 처리시의 경우 shear stress 증가에 따른 die swell ratio의 증가폭은 충전제의 함량이 증가

할수록 감소현상을 나타내고 있는데 여기서는 perlite의 경우가 여타 충전 PP보다 낮은값을 갖고 있었다.

Fig.22는 perlite 경우 shear rate를 800sec<sup>-1</sup>로 동일한 조건하에서 각각의 온도 210, 230, 250°C에서의 die swell ratio를 나타낸 결과이다.

여기서 미처리의 경우 온도가 상승할수록 die swell비는 감소하였으며 처리시가 미처리의 경우보다 낮게 나타나고 있어 역시 고온에서는 탄성이 감소함을 알 수 있었다.



또한 충전물의 함량이 증가할수록 미처리시 점착 감소현상을 나타냈으나, 처리시는 210℃에서 약간 상승효과를 나타냈으나 230℃이상에서는 충전물의 함량증가에 관계없이 거의 일정하였다.

여기서 압출물의 die swell은 일반적으로 poi-seuilli flow<sup>19,20</sup>에서 제거되지 않는 상태로의 탄성회복현상으로 설명할 수 있으며 충전물을 함유한 물질의 경우는 일찌기 Newman과 Trementozzi<sup>21</sup>는 die swell 감소의 원인을 (1) 체적분율의 영향 (2) 충전물 존재하에서의 modulus 증가 (3) velocity profile (4) 충전제의 migration 등으로 구분 설명하였다. (1)과 (2)는 현상론적인 점탄성에 대한 충전제의 영향을 반영한 것으로 미처리시의 실험결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며, (3)의 효과는 아주 적으나 처리시에는 다른 인자를 고려해야함을 시사하고 있다. 한편(4)의 효과는 명확하지 않으나 특히 표면처리시에는 무시할 수 있다.

이상과 같은 현상을 종합하면 충전제가 분자쇄의 mobility를 방해하는 것이 큰 원인이므로 처리시가 미처리시보다 die swell비의 감소현상이 크게 나타나는 것은 처리된 충전제의 경우 충전제와 matrix 분자쇄 상호간의 interaction의 영향을 고려하여야만 설명이 가능하리라고 여겨진다.

## 결 론

무기충전제를 PP와 compounding시 압출기내에서 불포화칼본산의 개시제에 의한 graft 공중합은 충전제에의 coupling 효과가 있음을 알았다.

1) 처리시 인장강도 및 굴곡강도는 크게 증가하였으며 탄성율에는 변화가 없었다.

2) 열변형온도도 처리시가 미처리시 보다 높았으며 그 정도는 perlite>CaSO<sub>4</sub>>CaCO<sub>3</sub> 순으로 나타났다.

이의 주원인은 파단면의 전자현미경 관찰로 부터 알수 있는 바와 같이 표면처리 충전제와 PP와의 계면사이의 접착력이 증대되었기 때문이다.

3) 점도는 미처리시 충전제의 함량이 증가할수록 상승하였으나 처리시에는 virgin과 거의 유사하게 변하고 있다.

4) die swell ratio는 비처리 시나 처리시 공히 동일한 stress에서는 충전물의 함량이 증가할수록 감소하였으며 또한 동일한 shear rate 에서는 처리시가 비처리시보다 낮았으며 온도 상승에 따라서는 감소하였다.

## 참 고 문 헌

1. P. Yeung and L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 2, 62(1978).
2. J. Leidner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1639(1974).
3. Takuo Nakatsuka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1985(1979).
4. S. K. Brown, *The Brit. Polym. J.*, **12**, 24 (Mar 1980).
5. A. S. Kenyon, *J. Colloid and Int. Sci.*, **27**, 761 (1968).
6. J. L. Kordos, W. L. McDonnell, and J. Raison, *Macromol. Sci.*, **B6**, 397(1972).
7. B-L Lee and L. E. Hielsen, *J. Polym. Sci.*, **B15**, 683(1977).
8. T. B. Lewis and L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **B14**, 1449(1970).
9. E. E. Magot and I. K. Miller, *J. Polym. Sci.*, **C4**, 615(1963).
10. 井牛文雄 笹木勲, 高分子化學, **30**, 64(1974).
11. 井牛文雄 釜田和正, 長谷川章, 高分子化學, **25**, 167(1968).
12. 井牛文雄 笹木勲 特開昭 48-47937.
13. R. M. Nowak and G. D. Jones, U. S. Pat. 3177269 (1965).
14. A. Einstein, *Ann Phys.*, **19**, 289(1906), and **34**, 591(1911).
15. N. A. Frankel and A. Acrivos, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 847(1967).

무기입자 충전 Polypropylene의 기계적 및 유성학적 성질

16. M. Mooney *J. Colloid Sci.*, **6**, 162(1951).
17. P. G. Thomas, *J. Colloid Sci.*, **20**, 267(1965).
18. Nobuhiko Minagawa and James L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 501(1976).
19. N. Nakajima and M. Shida, *Trans. Soc. Rheol.*, **10**, 299(1966).
20. E. B. Bagley, S. H. Storey, and D. C. West, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1661(1963).
21. S. Newman and Q. A. Jrementozzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3071(1965).
22. K. W. Kim and B. C. Kim, *Polym (Korea)*, **9**, 557(1985).
23. J. L. White and J. W. Crowder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1013(1974).