

친유성 탄산칼슘과 저밀도 폴리에틸렌 복합재료의 열적 및 기계적 성질

류 성 규·박 영 해*·서 길 수†

영남대학교 화학공학 및 공업화학부, *영남전문대학 화학공업과
(1996년 8월 19일 접수)

Thermal and Mechanical Properties of Hydrophobic Calcium Carbonate/Low Density Polyethylene Composites

S. G. Lyu, Y. H. Park*, and G. S. Sur†

School of Chem. Eng. and Tech., Yeungnam University

*Dept. of Chem. Indus., Yeungnam Junior College

(Received August 19, 1996)

요약: 유화상태에서 합성한 탄산칼슘 표면은 친유성이었으며, 합성한 친유성 탄산칼슘과 LDPE 복합재료를 입자의 부피비에 따라 열적 성질과 기계적 성질을 조사하였다. 탄산칼슘의 입자 표면이 친유성이므로 복합재료에 있어서 LDPE와 친화력이 우수한 것으로 관찰되었다. 친유성 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 LDPE의 결정화온도와 결정화도가 증가하였고, 인장강도와 신도는 친유성 탄산칼슘을 사용하였을 경우가 탄산칼슘을 사용하였을 경우보다 증가하였다. 인장강도($\sigma \sim \phi^{2/3}$)와 신도($\epsilon \sim \phi^{1/3}$)에 대한 입자의 부피비 영향을 이미 보고된 식과 비교한 결과 잘 일치하였으며, 직선의 기울기의 절대값은 감소하였다.

ABSTRACT: The surface of calcium carbonate, which was prepared in an emulsion state, was found to be hydrophobic. Thermal and mechanical properties of composites, containing the calcium carbonate in a low density polyethylene (LDPE) matrix, were studied by varying the amount of the calcium carbonate. Due to the hydrophobic nature of the modified calcium carbonate, the interfacial adhesion of the composite turned out to be good. Results indicated that the crystallization temperature and crystallinity of the composites increased in proportion to the volume fraction of the hydrophobic calcium carbonate. Tensile strength and elongation of the hydrophobic calcium carbonate composites were found to be higher than those of the calcium carbonate composite. Furthermore, the dependence of the elongation ($\epsilon \sim \phi^{1/3}$) and tensile strength ($\sigma \sim \phi^{2/3}$) agrees with theoretical predictions, although the proportionality constants were less negative than theoretical values.

Keywords: calcium carbonate, crystallization temperature, crystallinity, elongation, tensile strength.

서 론

무기입자는 플라스틱 재료의 영율 (Young's modulus), 강성도 (stiffness) 그리고 충격강도 (impact strength)와 같은 기계적 성질과 열적 성질을 개선하기 위하여 많이 사용되고 있다. 그러나, 변형속도

(strain rate)나 연신 (drawing) 온도 등의 실험조건 뿐만 아니라, 무기물의 양, 입자의 크기, 그리고 무기물과 유기물과의 친화력 등은 재료의 기계적 성질에 많은 영향을 미치고 있다. 특히, polyethylene (PE)와 polypropylene (PP)과 같은 비극성 고분자의 경우에는, 무기물의 혼합시 무기물과 유기고분자 사이의 표

면에 친화력이 없기 때문에, 무기충진제의 양이 증가함에 따라 복합재료의 충격강도와 신도 (elongation)는 감소한다. 따라서, 무기입자와 유기고분자 사이의 친화력을 증가하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다.¹⁻⁵ Mitsubishi 등은⁶ PP에 많은 양의 탄산칼슘을 첨가하기 위하여 phosphate ester oligomer로부터 탄산칼슘을 표면개질하였으며, Sharma 등은⁷ titanate coupling제를 탄산칼슘 표면에 처리하여 PE 매트릭스에 혼합할 경우 용융지수 (melt index)와 충격강도가 향상된다고 보고하고 있다. 또한 Sasaki 등은⁸ PP에 maleic acid와 acrylic acid와 같은 불포화 카르복실산을 graft하였을 경우 기계적 물성이 개선되었다고 보고하고 있다. 한편, Willett은⁹ ethylene-co-acrylic acid copolymer를 상용화제로 사용하여 제조한 low density polyethylene (LDPE)과 granular starch의 복합재료의 경우, 신도와 인장강도 (tensile strength)는 거의 영향을 받지 않으나, 탄성율은 크게 증가한다고 보고하고 있다.

이와 같이 coupling agent나 상용화제를 사용하여 무기입자와 유기고분자 사이의 친화력을 향상시키기 위한 많은 연구가 보고되고 있다. 이를 바탕으로 본 연구에서는, 무기입자 중에서 충진제로 많이 사용하고 있는 탄산칼슘의 표면을 친유성으로 개질하여 LDPE와 혼합한 복합재료의 물성에 관하여 조사하였다. 즉, 유화상태에서 탄산칼슘을 합성함으로써 입자의 표면을 친유성으로 개질하고자 시도하였다. 이렇게 개질된 탄산칼슘을 충진제로 사용하여 LDPE에 혼합하여 파탄점 (break point)에서의 강도와 신장율을 각각 Nicolais식¹⁰ 및 Nielsen식과¹¹ 비교하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 용매로 사용한 벤젠, 유화제로서 사용한 span60과 tween80, 그리고 염화칼슘과 탄산칼슘 등의 시약은 Junsei사의 일급시약이다. 그리고, 물은 이온이 제거된 1차 증류수를 사용하였다. LDPE는 현대석유화학사의 BF 500을 사용하였으며 용융지수는 3.2 g/10 min이고 밀도는 0.9213 g/cm³이다.

탄산칼슘 합성. 탄산칼슘 (이하, CaCO₃)은 각각 0.1 mol/L의 염화칼슘과 탄산칼슘 수용액을 20 °C에

서 반응시켜 합성하였으며, 개질된 탄산칼슘 (이하, M-CaCO₃) 합성법에 관하여 이미 보고되었으나, 이를 간단히 요약하면¹² 다음과 같다. 유기용매 벤젠 50 g에 유화제 span60 (용매에 대하여 2 wt%, HLB 4.7)과 tween80 (용매에 대하여 4 wt%, HLB 15.0)을 완전히 녹인 후, 염화칼슘 수용액 (3 mol/L) 600 mL를 가하여 O/W형 유화상태로 만들었다. 유화된 용액에 탄산칼슘 (0.2 mol/L) 20 mL를 20 °C에서 bulk-mix.반응으로 45분 동안 반응하였다. 이렇게 반응이 끝난 후 침전된 탄산칼슘을 여과하여 여러번 물로 세척하였다. 이후 이를 다시 아세톤으로 세척하고 난 다음 건조시켜 상온에서 시료병에 보관하였다.

필름 제작. 탄산칼슘을 LDPE에 대하여 부피비로 각각 0.0, 0.5, 2.2, 4.4, 그리고 8.9를 혼합기에 넣고 180 °C에서 8분간 혼합하였다. 이 혼합에 사용된 혼합기는 Bench Kneader (Model PBV-03, Trie Shokai Co.)로 two-roll mill이다. 혼합이 끝난 다음 혼합된 시료를 냉각수를 이용하여 냉각시키고, 잘게 잘라서 스테인레스 금형 (50 mm × 120 mm × 0.3 mm)에 넣고 압축기로 180 °C, 500 Kg/cm²의 압력으로 1분간 압축성형 후, 냉각수로 급냉하여 평균 두께가 0.3 mm인 필름을 제조하였다.

분석. 결정화도 (crystallinity)와 결정화 온도 (crystallization temperature)는 DSC (differential scanning calorimeter, 모델 PL DSC-700)를 사용하여 승온속도를 10 °C/min으로 하여 조사하였다. 인장실험은 KS M3006 (Type2)으로 시편을 만든 후, 인장시험기 (Testometric Micro 350)에 load cell은 25 Kg을 사용하여 strain rate를 5, 10, 50 그리고 100 mm/min으로 변화시켜 가며 실험하였으며, 각 측정값은 6개의 시료로부터 평균하여 구하였다.

결과 및 고찰

열적성질. 탄산칼슘의 양에 따른 LDPE 복합재료의 결정화온도 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이, M-CaCO₃ 경우 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라 LDPE의 결정화온도가 증가함을 알 수 있으나, CaCO₃ 경우는 입자의 양에 따른 결정화온도가 감소함을 알 수가 있다. 입자의 양에 따른

LDPE의 결정화도의 영향은 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 여기에서 결정화도는 열적 측정에서 얻어진 용융열로부터 아래와 같이 계산되었으며 294 J/g의 값을 100% 결정인 LDPE의 용해열로 사용하였다.¹³

$$\% \text{ Crystallinity} = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ \times 100 \quad (1)$$

여기에서 ΔH_f 은 시료의 용융열이며, ΔH_f° 는 100% 결정고분자의 용융열을 의미한다. M-CaCO₃의 경우 입자에 의한 영향은 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 증가하다가 입자의 양이 4.4%에 이르러서 결정화도가 약 15%로 최고점을 나타내고 있음을 알 수 있으며, CaCO₃의 경우는 거의 영향이 없음을 알 수 있다. 고분자 매트릭스에 무기입자의 일부는 핵제(nucleating agent)로서 사용되고 있으며,¹⁴ 특히, Mitsubishi 등은¹⁵ 무기입자의 화학적 성질에 의하여 고분자 결정화온도에 많은 영향이 있는 것으로 보고되고 있다. 앞의 보고에서¹⁶ M-CaCO₃는 물에 분산되지 않았으며, styrene을 분산중합한 결과 고분자 내부와 외부에 탄산칼슘 입자가 혼재되었는데, 이것은 M-CaCO₃의 표면이 친유성 때문인 것으로 보고하였다. 따라서 M-CaCO₃의 양이 증가함에 따라 입자 표면이 친유성으로 개질되어 고분자 매트릭스에 균일하게 분포되어 개질된 탄산칼슘이 핵제로 작용하여 고분자 결정화 속도를 증가시켜 결정화온도가 상승하며, 결정화도도 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 입자의 양이 4.4% 이상에서는 고분자 결정화도가 감소하였는데, 이것은 어느 이상으로 입자의 양이 증가함에 따라 고분자 결정화 거동에 장애를 주기 때문으로 사료된다.

기계적 성질. 변형속도와 입자의 부피비에 따른 인장강도와 신도의 상관관계를 조사하여, M-CaCO₃의 경우에는 Fig. 3과 4에, 그리고 CaCO₃의 경우에는 각각 Fig. 5와 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 두 입자 모두 입자의 양이 증가함에 따라서 인장강도와 신도가 감소함을 알 수가 있으며, 이것은 Nicolais과¹⁰ Nielsen식과¹¹ 잘 일치함을 알 수가 있다. 또한, 변형속도가 증가함에 따라서 인장강도는 증가하나 신도에는 거의 영향이 없음을 알 수가 있으며, M-CaCO₃를 사용하였을 경우가 CaCO₃를 사용한 경우에 비하여 인장강도와 신도가 높음을 알 수가

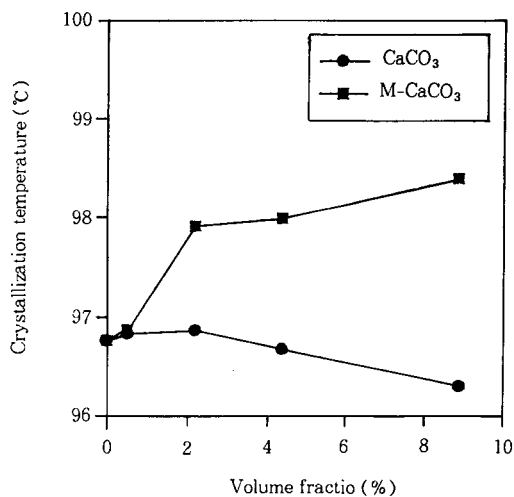


Figure 1. Crystallization temperature of composites as a function of the CaCO₃ volume fraction(ϕ).

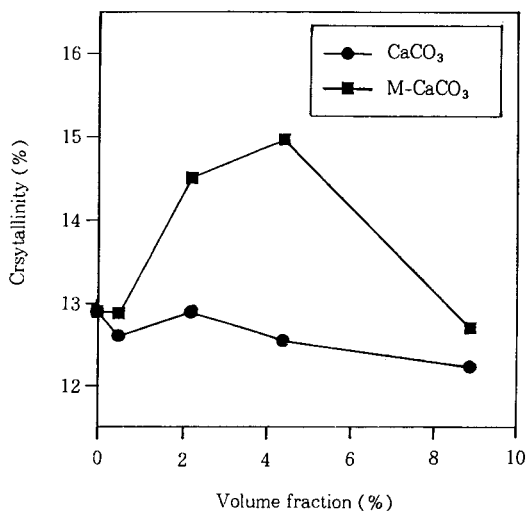


Figure 2. Crystallinity of composites as a function of the CaCO₃ volume fraction(ϕ).

있다. 그리고 Fig. 3과 5에서 보는 것과 같이 CaCO₃의 경우보다 M-CaCO₃의 경우가 직선의 기울기가 증가하는 것으로 보아 변형속도에 따른 인장강도의 의존성이 큼을 알 수가 있다. 이것은 M-CaCO₃의 표면이 친유성으로 개질되었으며, 변형속도가 증가함에 따라서 고분자 매트릭스와 무기입자 사이의 계면에 응력전달이 잘 되지 않아서 고분자와 입자의 계면이

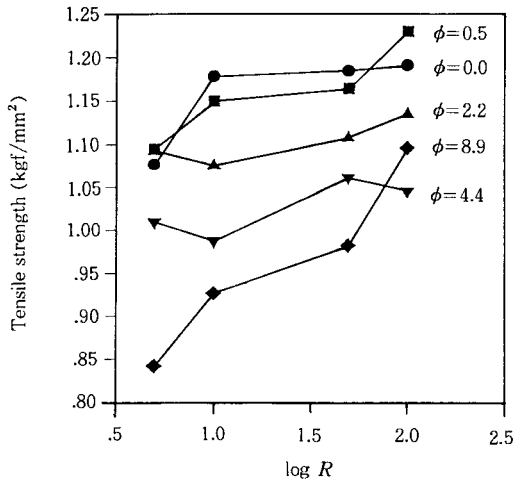


Figure 3. Tensile strength of hydrophobic calcium carbonate/LDPE composites against logarithmic strain rate ($\log R$). Φ : volume fraction.

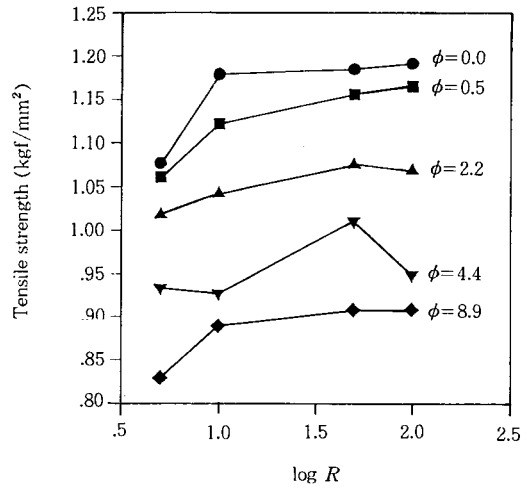


Figure 5. Tensile strength of calcium carbonate/LDPE composites against logarithmic strain rate ($\log R$). Φ : volume fraction.

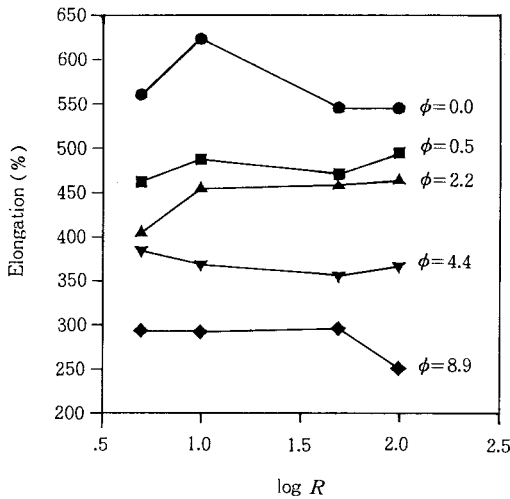


Figure 4. Elongation of hydrophobic calcium carbonate/LDPE composites against logarithmic strain rate ($\log R$). Φ : volume fraction.

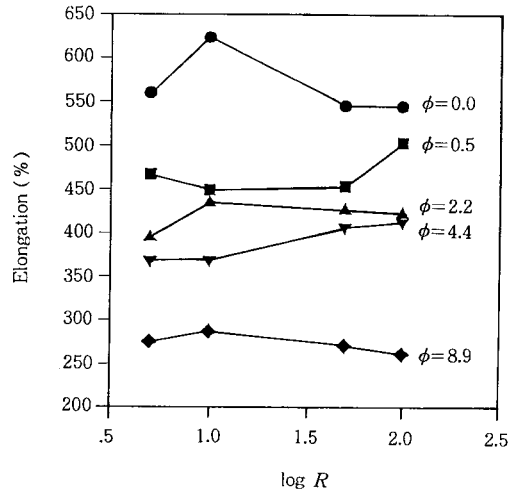


Figure 6. Elongation of calcium carbonate/LDPE composites against logarithmic strain rate ($\log R$). Φ : volume fraction.

서서히 분리되지 않고 어느 순간에 분리되어 파탄되기 때문에 변형속도가 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 것으로 사료된다.

입자의 부피비(Φ)에 따른 복합재료의 기계적 물성의 의존성에 관한 많은 연구 보고가 있으며, 특히, Nielsen은¹¹ Φ 와 ϵ 와의 상관관계를 아래의 식과 같이

표현하였다.

$$\epsilon_b = \epsilon_0(1 - \Phi^{1/3}) \quad (2)$$

여기서 ϵ_b 는 복합재료의 신도이며, ϵ_0 는 순수한 고분자의 신도를 나타낸다. Fig. 7은 탄산칼슘의 양에

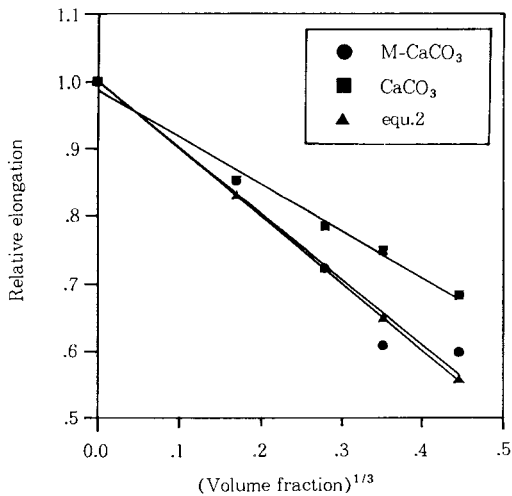


Figure 7. Relative elongation of composites as a function of the CaCO₃ volume fraction. strain rate : 50 mm/min.

따른 과단점에서의 신도 (ϵ_b) 변화를 나타낸 것이다. 부피비에 따른 신도를 (2)식과 비교할 때 M-CaCO₃의 경우에는 (2)식과 거의 일치함을 알 수 있으나, CaCO₃의 경우에는 (2)식으로부터 벗어남을 알 수 있다. (2)식은 고분자 매트릭스와 무기물 사이에 친화력이 있다는 가정을 전제로 유도된 식이다. 한편, Willett은⁹ starch와 LDPE와의 복합재료에서 과단점에서의 신도를 (2)식과 비교한 결과, 직선 기울기의 절대값이 감소하는 것은 LDPE와 starch가 친화력이 없기 때문이라고 보고하고 있다. 따라서, M-CaCO₃의 결과가 (2)식과 일치하는 것은 M-CaCO₃의 표면이 친유성으로 개질되어서 LDPE와 친화력이 높기 때문이며, CaCO₃의 경우는 고분자 매트릭스와 무기 입자 사이에 친화력이 낮기 때문에 (2)식으로부터 벗어나는 것으로 사료된다.

Nicolais 등은¹⁰ 무기입자의 부피비에 따른 복합재료의 인장강도의 상관관계식을 다음과 같이 보고하고 있다.

$$\sigma_b = \sigma_0(1 - B\phi^{2/3}) \quad (3)$$

여기에서, σ_b 는 복합재료의 인장강도를, σ_0 는 순수 고분자만의 인장강도를 의미한다. 무기입자와 유기 고분자 매트릭스 사이에 친화력이 전혀 없는 경우에

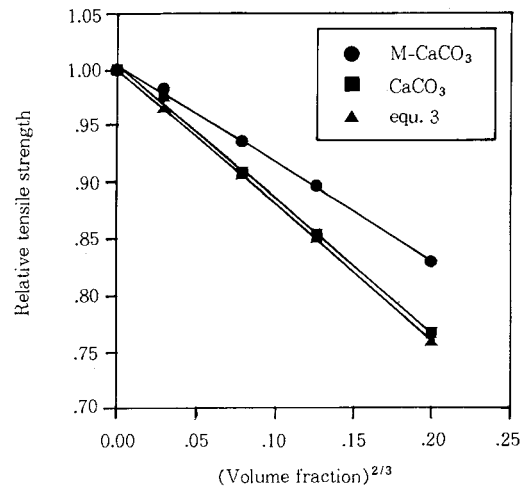


Figure 8. Relative tensile strength of composites as a function of the CaCO₃ volume fraction. strain rate : 50 mm/min.

B 의 값은 1.21이다. 응력이 무기입자에 전달되지 않기 때문에 실질적으로 복합재료에 있어서 고분자의 매트릭스에 받는 응력은 응력받는 부분의 면적 감소로 인하여 증가하기 때문에 무기입자의 양이 증가함에 따라서 복합재료의 강도는 감소한다. 이러한 (3)식의 결과는 몇몇의 실험 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.^{17,18} Fig. 8은 과단점에서의 인장강도의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이, 본 실험의 결과와 (3)식을 비교할 때 M-CaCO₃와 CaCO₃ 각각 B 의 값이 0.86과 1.19로 감소함을 알 수가 있으며, M-CaCO₃를 사용하였을 경우가 더욱 적은 값을 나타내고 있음을 알 수가 있다. 이것으로부터 알 수 있는 것은 (3)식과 비교할 때 M-CaCO₃와 CaCO₃은 고분자 매트릭스와 무기입자와의 친화력이 있음을 알 수가 있으며, M-CaCO₃가 CaCO₃에 비해 친화력이 보다 우수한 것으로 사료된다.

결 론

친유성 탄산칼슘을 합성하여 LDPE와의 복합재료를 제조하여 열적 성질과 기계적 성질을 조사하였다. M-CaCO₃을 사용하였을 경우는 입자의 양이 증가함에 따라 결정화온도와 결정화도가 증가하였으나, CaCO₃을 사용하였을 경우에는 결정화온도는 감소하

였고, 결정화도는 영향이 거의 없었다. 이것은 M-CaCO₃은 LDPE와의 친화력이 우수하기 때문에 고분자 매트릭스에 분산이 아주 용이하여 고분자의 결정속도를 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

그리고, M-CaCO₃을 사용하였을 경우 CaCO₃을 사용하였을 경우보다 인장강도와 신도가 증가하였으며, 입자의 부피비에 따른 영향을 Nicolais과 Nielsen 식으로부터 비교한 결과 잘 일치하였으나, 직선의 기울기 절대값은 감소하였다. Nicolais 식으로부터 입자의 부피비에 따른 인장강도 식에서 M-CaCO₃과 CaCO₃ 각각의 경우에 기울기값은 각각 0.86과 1.19로 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. G. Aoki, *Polymer Digest*, **32**, 52 (1980).
2. G. Aoki, *Polymer Digest*, **32**, 76 (1980).
3. T. Nakatsuka, H. Kawasaki, and K. Itadani, *J. Colloid Intf. Sci.*, **82**, 298 (1981).
4. Y. Hirata, *Gypsum & Lime*, **198**, 22 (1985).
5. J. Aoki, *Polymer Digest*, **37**, 68 (1985).
6. K. Mitsuishi, S. Kodama, and H. Kawasaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 434 (1987).
7. Y. N. Sharma, R. D. Patel, I. H. Dhimmar, and I. S. Bhardwaj, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 97 (1982).
8. I. Sasaki, K. Ito, T. Kodama, and F. Ide, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 162 (1976).
9. J. L. Willett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1685 (1994).
10. L. Nicolais and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194 (1971).
11. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", p. 386, Marcel Dekker, New York, 1974.
12. S. G. Lyu, G. S. Sur, and S. H. Kang, *HWAHAK KONGHAK*, to be submitted.
13. B. W. Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1980.
14. J. Menczel and J. Varga, *J. Therm. Anal.*, **28**, 161 (1983).
15. K. Mitsuishi, S. Ueno, and K. Kameyama, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **215**, 11 (1994).
16. S. G. Lyu and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **20**, 870 (1996).
17. L. Nicolais and L. Nicodemo, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 46 (1973).
18. L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 1237 (1975).