

## Polypropylene/CaCO<sub>3</sub> 복합재료에 있어서 입자 형태에 따른 물성

류 성 규 · 배 광 수\* · 서 길 수

영남대학교 화학공학 및 공업화학부, \*안동공업전문대학 환경공업과  
(1997년 5월 2일 접수, 1997년 9월 1일 채택)

## Properties of Polypropylene/CaCO<sub>3</sub> Composites from the Shape of Calcium Carbonate

S. G. Lyu, K. S. Bae\*, and G. S. Sur

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyoungsan 712-749, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Andong Technical College, Andong 762-830, Korea

(Received May 2, 1997, Accepted September 1, 1997)

**요약 :** 여러 형태의 탄산칼슘을 합성하였다. 이렇게 합성된 여러 형태의 탄산칼슘을 혼합기에 넣어 PP와 혼합하여 PP/CaCO<sub>3</sub> 복합재료를 제조하였다. 제조된 복합재료를 입자의 형태에 따른 결정화온도, 용융열, 구정의 크기 그리고 기계적성질에 미치는 영향을 조사한 결과 입자의 형태가 결정화온도와 용융열 그리고 구정의 크기에 많은 영향이 있음을 알 수 있었다. 특히, vaterite를 혼합하였을 경우 다른 입자에 비하여 구정의 크기는 적었으나 결정화도는 증가하였으며, 이로 인해 인장강도와 영율은 다른 입자에 비하여 높은 값을 나타내었다.

**Abstract :** The various shape of calcium carbonate were prepared. For the preparation of the PP/CaCO<sub>3</sub> composite, these synthetic calcium carbonate(cubic, spheric and needle type) and PP were mixed on a two roll mill and the mixture were pressed into plate. The effect of particle shape in the prepared composite on the crystallization temperature, heat of fusion, size of spherulite and mechanical properties were investigated. It was found that the former four were strongly influenced by that. When, especially, vaterite was mixed with PP, the size of spherulite was smaller and the degree of crystallinity was higher than others. Therefore, the tensile strength and Young's modulus were higher.

### 1. 서 론

많은 무기입자 중 탄산칼슘은 가격이 저렴하며, 플라스틱 재료 등 복합재료로 쓰일 경우 탄산칼슘의 물리적·화학적 특성이 우수하기 때문에 그 공업적인 수요가 지난 수십년간에 계속 증가하는 추세에 있다. 특히, 입자의 크기와 형태에 따라서 용도가 매우 다양 할 뿐만 아니라 가격차이도 많이 나기 때문에 탄산칼슘 입자의 크기조절과 형태조절은 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이와 같이 탄산칼슘은 결정형태에 따라서 calcite, vaterite, 그리고 aragonite로 나눌 수가 있으며, 각각의 형태는 반응조건에 따라서 합성 할 수 있다. 이미 본 실험실에서는 유화상태에서 입자를 합성함으로서 입자의 표면개질과 형태조절에 관하여 보고 하였으며[1], 단량체의 중합과 동시에 탄산칼슘을 합성함으로서 입자의 결정형태 중 가장 불안정하여 자연에서는 거의 존재하지 않는 구형의 vaterite 합성에 관하여 보고 하였다[2]. 그리고 개질된 탄산칼슘 존재하에서 styrene를 분산중합 할 경우 구형의 polystyrene의 표면과 내부에 입자가 혼재되어 있음을 보고하였다[3], 이 들 존재하에서 MMA를

유화중합 시킨 결과 입자의 주위에 PMMA로 덮혀져 있음을 보고하였다[4]. 또한 탄산칼슘 입자의 표면을 친유성으로 개질하기 위하여 유화상태에서 탄산칼슘을 합성하여 개질된 탄산칼슘을 LDPE에 혼합하였을 경우 유기고분자와의 친화력이 개선됨을 보고한 바가 있다[5].

일반적으로 Polypropylene(이하, PP) 복합재료에 있어서 재료의 열안정성과 modulus를 개선하기 위하여 많은 무기입자를 PP에 첨가하여 왔다[6-9]. 특히, 입자의 종류, 입자의 표면을 개질하기 위한 coupling agents 등에 따라서 고분자 복합재료의 기계적성질과 물리적성질에 관하여 많은 보고가 있는데, Mitsuishi[10] 등은 PP에 많은 양의 탄산칼슘을 첨가하기 위하여 phosphate ester oligomer로 부터 탄산칼슘 표면개질하였으며, Sharma[11] 등은 titanate coupling제를 탄산칼슘 표면에 처리하여 PE matrix에 혼합할 경우 용융지수(melt index)와 충격강도가 향상된다고 보고하고 있다. 그러나 탄산칼슘 입자 형태가 고분자 물성에 끼치는 영향에 관한 연구는 거의 발표되지 않고 있으며 특히, 입자의 모양에 따라서 고분자 매트릭스에서의 분산성에는 많은 영향이 있기 때문에 이에 대한 연

구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 탄산칼슘 각각의 입자 형태를 PP에 혼합하여 PP 복합재료의 열적성질과 기계적성질에 관하여 연구하였다. 즉, cubic 형태의 calcite, spherical 형태의 vaterite, 그리고 needle 형태의 aragonite를 합성하여 PP에 혼합하여 입자의 형태에 따른 PP 복합재료의 결정화 거동과 기계적 성질에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 시약

본 실험에 사용한  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  등은 덕산화학의 일급시약을 사용하였으며, PP는 대한유화사의 5014를 사용하였는데 용융지수는  $3.5 \text{ g}/10\text{min}$ 이며, 밀도는  $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이었다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 탄산칼슘 합성

cubic 형태의 calcite는  $0.2 \text{ mol/l}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  용액  $500 \text{ mL}$ 와  $0.2 \text{ mol/l}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $500 \text{ mL}$ 를 혼합하여 합성하였다. spherical 형태의 vaterite는 메탄을  $200 \text{ g}$  속에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $12.5 \text{ g}$ 을 carbonation 반응으로 합성하였다[12]. 그리고 needle 형태의 aragonite는  $0.2 \text{ mol/l}$ 의  $\text{CaCl}_2$  용액  $200 \text{ mL}$ 를  $85^\circ\text{C}$ 로 유지하면서  $85^\circ\text{C}$ 의  $0.2 \text{ mol/l}$ 의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액  $200 \text{ mL}$ 에 서서히 1시간 동안 혼합하면서 반응하였다.

#### 2.2.2. 필름제작

탄산칼슘을 PP에 대하여 부피비로 각각 0, 5, 그리고 10%를 혼합기에 넣고  $200^\circ\text{C}$ 에서 8분간 혼합하였다. 이 혼합에 사용된 혼합기는 Bench Kneader(Model PBV-03, Tri Shokai Co.)로 two-roll mill이다. 혼합이 끝난 다음 혼합된 시료를 냉각수를 이용하여 냉각시키고, 잘게 잘라서 스테인레스 금형( $50 \text{ mm} \times 120 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ )에 넣고 압축기로  $200^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 1분간 압축성형 후, 냉각수로 급냉하여 평균 두께가  $0.3 \text{ mm}$ 인 필름을 제조하였다.

#### 2.2.3. 분석

탄산칼슘 입자의 형태는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, HITACHI S-4100)으로 관찰하였으며, 입자의 결정형태를  $5^\circ/\text{min}$ 의 속도로 하여  $2\theta$ 의 값을  $15\text{--}75^\circ$ 의 범위에서 XRD(X-Ray Diffraction, RIGAKU D-MAX 3C)로 측정하였다. 그리고 용융열과 결정화 온도(crystallization temperature)는 DSC(differential scanning calorimeter, 모델 PL DSC-700)를 사용하여 냉각속도를  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 조사하였다. 인장실험은 KS M3006(Type 2)으로 시편을 만든 후, 인장시험기(Testometric Micro 350)를 사용하여 strain rate를  $50 \text{ mm}/\text{min}$ 으로 변화시켜 가며 실험하였으며, 각 측정값은 6개의 시료로부터 평균하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

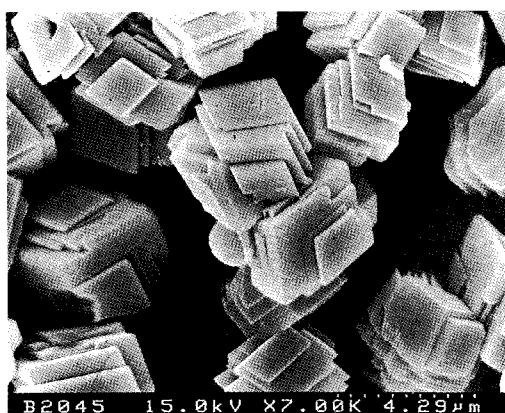
### 3.1. 탄산칼슘 합성

일반적으로 탄산칼슘 경정형태 중 vaterite는 가장 불안정하여 자연상태에서는 거의 존재하지 않으며 합성에 의하여 생성된다. 그러나 calcite는 일명 방해석으로서 자연상태에서 존재하는 석회석의 90%가 calcite이며, 나머지 10%는 aragonite이다. 본 실험에서는 각각의 입자를 합성하였으며, Fig. 1은 합성한 입자의 형태를 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 각각 cubic 형태, spherical 형태, 그리고 needle 형태의 입자가 합성되었음을 알 수 있다. Fig. 2는 XRD로 관찰한 결과로서 JCPDS로[13] 비교한 결과 a)는  $2\theta$  값이  $29.4^\circ$ 와  $39.3^\circ$ , 그리고  $43.1^\circ$ 에서 피크가 나타나는 calcite 입을 알 수 있으며, b)는  $2\theta$  값이  $27.0^\circ$ 과  $32.72^\circ$ , 그리고  $24.87^\circ$ 에서 주요 피크로 나타나는 vaterite 입을 알 수 있다. 그리고 c)는  $2\theta$  값이  $26.1^\circ$ 과  $45.8^\circ$ , 그리고  $27.08^\circ$ 에서 주요 피크나 나타나는 aragonite 입을 확인할 수 있었다. 이상으로부터 서로 다른 형태의 탄산칼슘의 합성을 확인하였으며, 이를 입자를 PP에 혼합하였다.

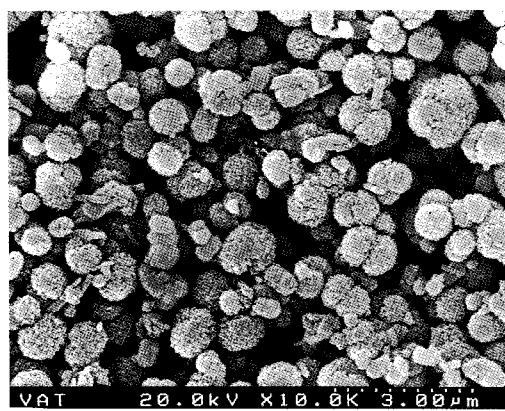
### 3.2. 열적성질

PP에 대한 부피비로 각각 0, 5, 그리고 10%로 혼합하여 입자의 형태와 양에 따른 복합재료의 용점과 결정화온도, 그리고 용융열을 비교하기 위하여 DSC로부터 계산하였다. 우선 입자의 양과 형태에 따른 복합재료의 용점은  $162^\circ\text{C}$ 로 일정함을 알 수 있다. Fig. 3은 결정화온도의 결과를 나타낸 것으로서, 시료를  $200^\circ\text{C}$ 에서 냉각시킬 경우 발열반응 피크에서 최고값을 나타낸 것이다.

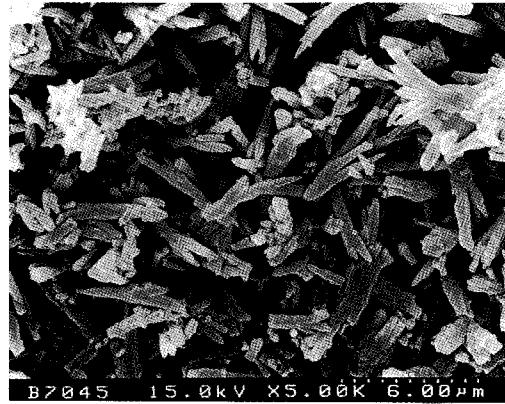
결정핵자는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스터 등 결정성 플라스틱의 결정 일차핵으로 결정화 속도를 빠르게 하고 결정을 미세균질화 함으로서 플라스틱 종류별 특성을 향상시키는 개질제이다. 이와 같은 결정핵자는 무기계와 유기계로 나눌 수 있다. 무기계 핵재로서 탄산칼슘을, 유기핵재로서 소비톨(D-sorbitol)를 PP에 혼합하여 복합재료의 결정화온도를 관찰한 결과 탄산칼슘의 경우 결정화온도가  $1\text{--}2^\circ\text{C}$ 로, 소비톨의 경우  $14\text{--}17^\circ\text{C}$ 로 증가하였다고 보고하고 있다[14]. 위와 같이 결정화온도에는 무기계 핵재는 많은 영향이 없는 것으로 보고하고 있다. 본 실험의 결과에서도 보는 바와 같이 결정화온도의 상승은 크지 않지만 입자 형태는 결정화온도에 많은 영향이 있음을 알 수 있는데, 특히 vaterite를 약 10%로 혼합하였을 경우 결정화온도가  $123.33^\circ\text{C}$ 로서 순수한 PP 보다 약  $4^\circ\text{C}$ 가 증가하였음을 알 수 있다. 또한 입자의 양에 의한 결정화온도 영향은 vaterite의 경우 많은 영향이 있지만 다른 두 입자의 경우 거의 없음을 알 수 있었다. 입자의 형태에 따른 결정화도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 시료의 용융열을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 입자의 형태가 vaterite의 경우 용융열에 많은 영향이 있을 뿐만 아니라 입자의 양이 증가함에 따라서 용융열이 증가함을 알 수 있으나, calcite와 aragonite의 경우는 오히려 감소함을 보였다. 이것은 입자의 형태에 따른 PP의 결정에 미치는 영향이 매우 크다고 판단되는데, 이는 아래의 편광현미경으로 관찰한 결과에



(a)



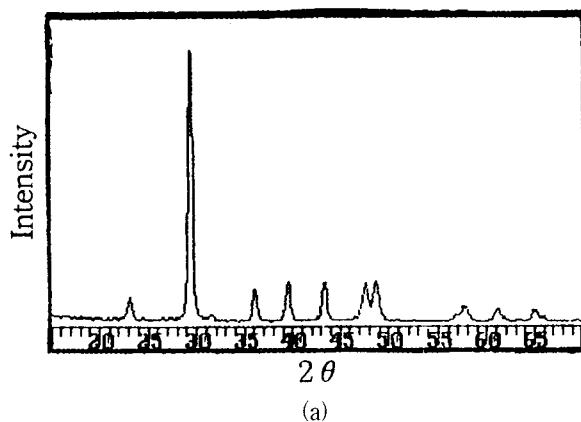
(b)



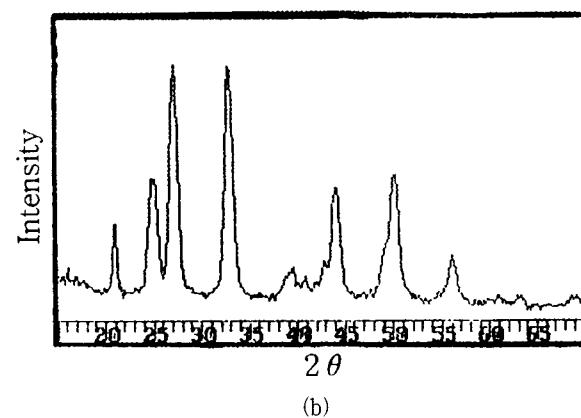
(c)

Fig. 1. Scanning electron microscopy of various shape of calcium carbonate; a) calcite, b) vaterite, c) aragonite.

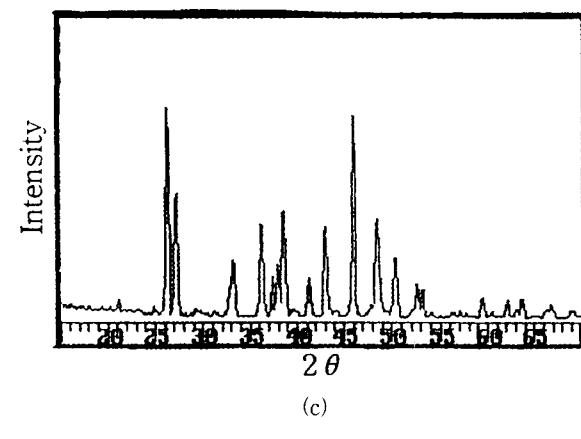
서 잘 보여주고 있다. Fig. 5는 130°C에서 결정화시켰을 경우로서 순수한 PP의 경우 보다 vaterite의 경우 결정이 많이 성장되어 있음을 알 수 있는 반면 calcite와 aragonite의 경우는 결정성장이 낮음을 알 수 있었다. 이것은 위의 용융열의 결과와 일치하는 것으로서 vaterite를 혼합하였을 경우 PP의 결정화속도는 가장 빠를 뿐만 아니라 결정화도도 증가함을 알 수 있었다. Fig. 6은 127°C에서 입자의 양을 10%로 혼합하였을



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. X-ray diffraction of various shape of calcium carbonate;  
a) calcite, b) vaterite, c) aragonite.

경우의 결정화시킨 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 calcite와 aragonite 입자를 혼합하였을 경우 고분자 자체에서 성장한 결정과 입자를 중심으로 성장한 결정이 서로 혼재되어 있음을 알 수 있으며, vaterite를 혼합하였을 경우는 입자를 중심으로 일차핵이 생성 된 후 이를 중심으로 결정이 성장하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 vaterite는 다른 형태의 입자와 비교 할 때 표면적과 용해도, 그리고 분산성이 크다고 보고하고 있다[15]. 따라서 vaterite를 사용하였을 경우 구조크기가 적으며, 결정화도는 증가하는 것은 다른 입자에 비하여

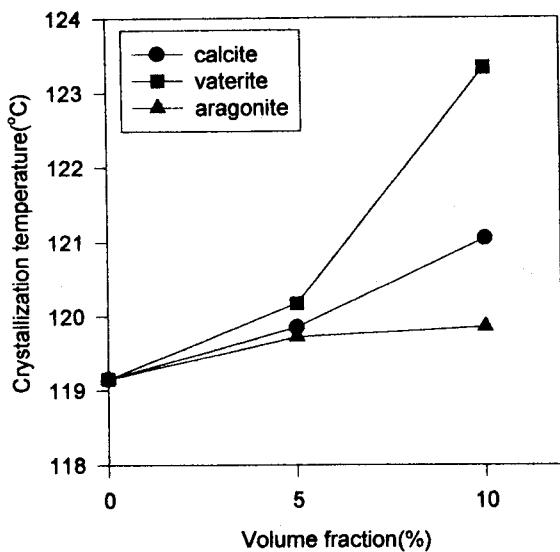


Fig. 3. Crystallization temperature of composites as a function of the  $\text{CaCO}_3$  volume fraction.

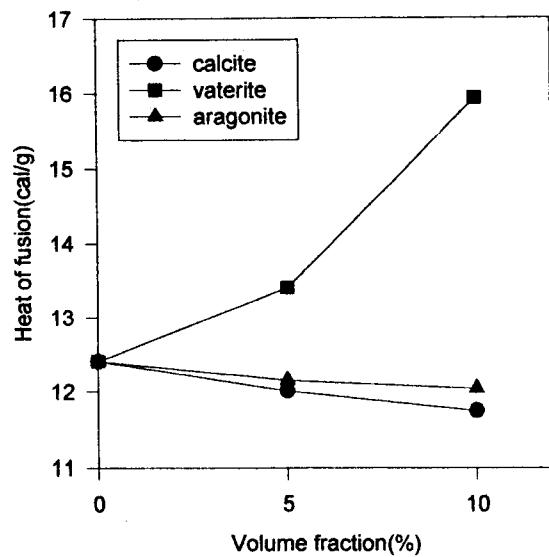
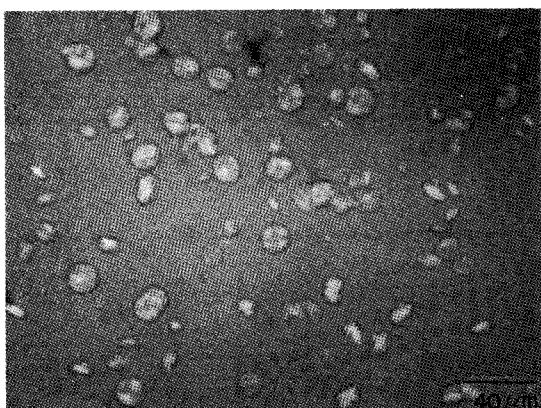
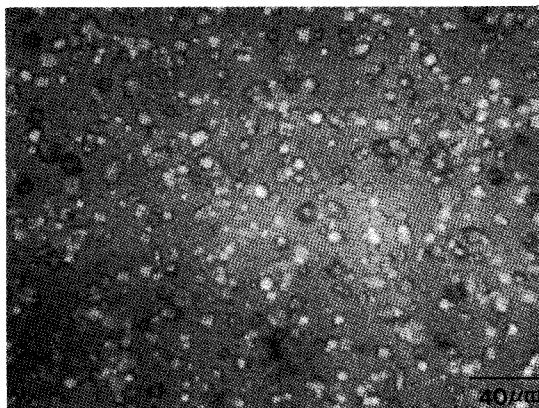


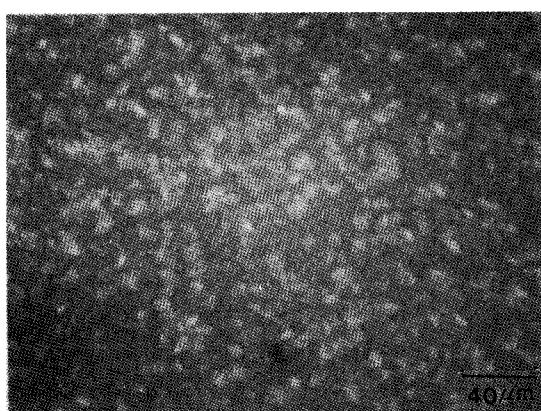
Fig. 4. Heat fusion of composites as a function of the  $\text{CaCO}_3$  volume fraction.



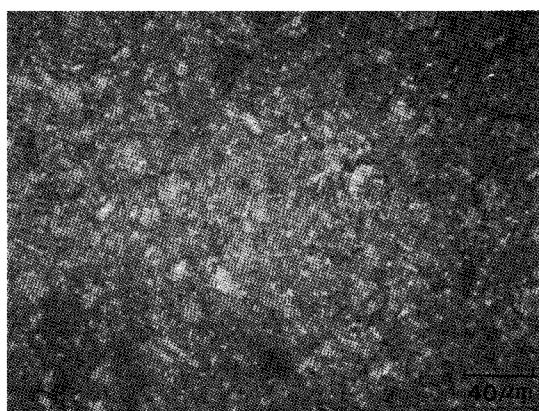
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Spherulite of composites with 10%  $\text{CaCO}_3$  at 130°C(x 256); a) PP, b) calcite, c) vaterite, d) aragonite.

고분자 매트릭스에서의 분산성이 우수하기 때문에 사용된다. 일반적으로 결정핵제를 사용한 PP에서 결정화온도는 증가하

며, 결정핵제를 사용하지 않을 경우보다 구정크기가 적다는 보고가 있는데[16], 본 실험의 결과와 일치하는 것으로서 vaterite

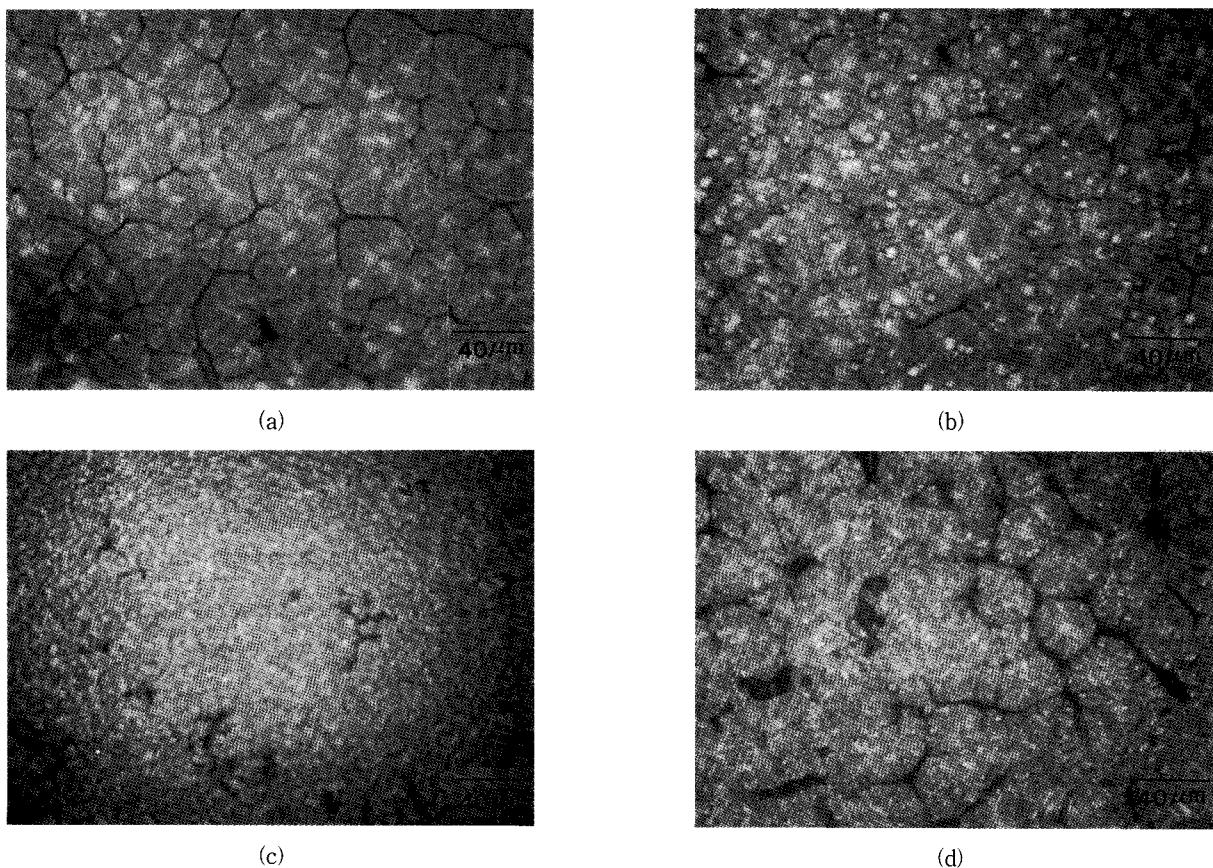


Fig. 6. Spherulite of composites with 10% CaCO<sub>3</sub> at 127°C(x 256); a) PP, b) calcite, c) vaterite, d) aragonite.

를 PP에 혼합할 경우 핵제로서 작용되어 구정크기가 다른 입자에 비하여 적으며, 따라서 결정화온도가 상승하는 것으로 사료된다.

### 3.3. 기계적 성질

입자의 형태에 따른 PP의 기계적 성질에 대하여 관찰하였는데, Fig. 7은 파단점에서의 인장강도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 대체적으로 입자의 양이 증가함에 따라서 인장강도가 감소한다는 Nicolais[17]식과 잘 일치함을 알 수 있다. 그러나 입자의 형태에 따른 인장강도를 비교할 때 vaterite가 가장 높은 인장강도를 나타내고 있음을 알 수 있으며, calcite가 가장 낮은 강도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 영율을 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었는데 vaterite의 경우 영율이 가장 높으며, aragonite의 경우가 가장 낮음을 알 수 있다. 일반적으로 구정크기만으로 영율을 비교하면 구정의 크기가 클수록 영율이 증가하지만, 본 실험의 결과에서는 vaterite를 첨가제로 사용하였을 경우 구정의 크기가 적지만 영율이 다른 입자에 비하여 증가한 것은 결정화도가 다른 입자보다 비교적 높기 때문이며, 이로 인해 인장강도와 영율이 증가하는 것으로 사료된다. Fig. 9는 입자의 형태에 따른 신도를 나타낸 것으로서 Nielsen[18]식에서와 같이 입자의 양이 증가함에 따라서 감소하는 것과 같이 잘 일치함을 알 수가 있다. 결과에서 보듯이 aragonite가 다른 형태의 입자 보다 신도가 높음을 알 수가 있으며, vaterite의 경우 신도가 아주 적음을 알 수 있다. 이와 같

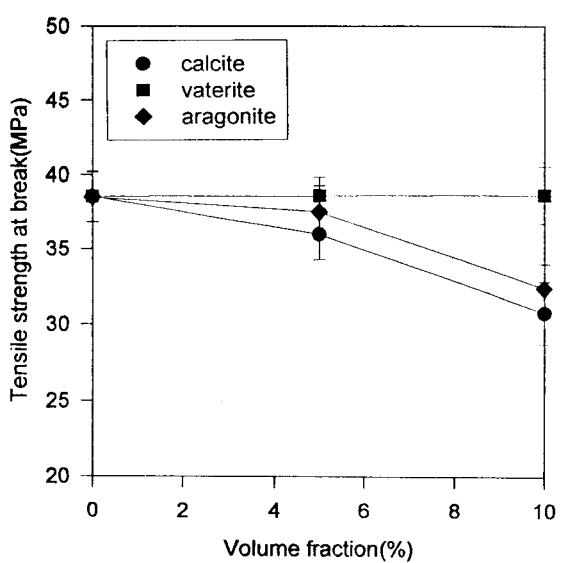


Fig. 7. Tensile strength of composites as a function of the CaCO<sub>3</sub> volume fraction at break.

이 aragonite를 혼합하였을 경우 신도가 가장 높은 것은 입자의 길이와 많은 상관관계가 있는 것으로 사료되며, 즉 needle 형태의 aragonite를 혼합하였을 경우 힘의 받는 방향으로 재배열되기 때문으로 사료된다.

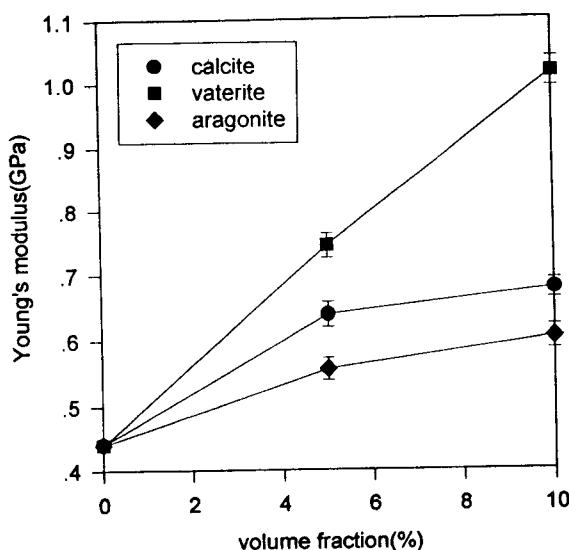


Fig. 8. Young's modulus of composites as a function of the  $\text{CaCO}_3$  volume fraction.

#### 4. 결 론

calcite, vaterite 그리고 aragonite를 합성하여 PP에 혼합하여 열적성질과 기계적 성질을 조사한 결과 입자의 형태에 따라서 많은 영향이 있는 것으로 관찰하였다. 특히, vaterite를 PP에 혼합하였을 경우 다른 입자를 혼합할 경우보다 PP 복합재료에 있어서 결정화온도와 용융열이 증가함을 알 수 있었다. 특히, vaterite를 사용할 경우 구정의 크기는 아주 미세하였으며 결정화도의 증가가 인장강도와 영율을 향상시키는 원인으로 관찰되었으며, 신도는 aragonite를 혼합할 경우가 가장 높음을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 영남대학교 자유공모과제 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- S. G. Lyu, G. S. Sur, and S. H. Kang, *HWAHAK KONGHAK*, 35, 186(1997).
- S. G. Lyu, H. Y. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(korea)*, 20, 769(1996).
- S. G. Lyu, G. S. Sur, *Polymer(korea)*, 20, 870(1996).
- S. G. Lyu, M. H. Bae, and G. S. Sur, *Polymer(korea)*, 19,

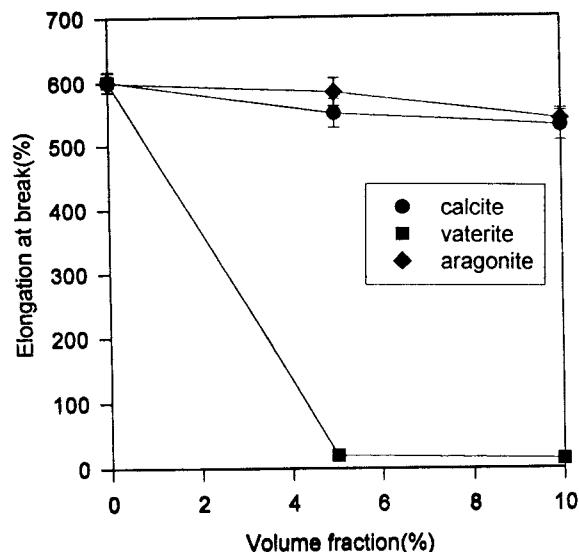


Fig. 9. Elongation of composites as a function of the  $\text{CaCO}_3$  volume fraction at break.

- 95(1995).
- S. G. Lyu, Y. H. Park, and G. S. Sur, *Polymer(korea)*, 21, 296(1997).
- L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, New York(1984).
- P. L. Fernando, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 806(1988).
- C. D. Han, C. Sanford, H. J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 849(1978).
- Q. Fu, G. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 94(1992).
- K. Mitsuishi, S. Kodama, H. Kawasaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6, 434(1987).
- Y. N. Sharma, R. D. Patel, I. H. Dhimmar, and I. S. Bhardwaj, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 97(1982).
- T. Yasue, Y. Kojima, and Y. Arai, *Gypsum Lime (Inorg. Mater.)*, 247, 471(1994).
- JCPDS, "Powder Diffraction File, Inorganic", No. 5-0586, 24-30, 5-0453(1975).
- 서길수, 류성규, 이종두, "산·학·연 공동기술개발 경북지역 컨소시엄 1차년도 최종보고서", (1994).
- I. Matsushita, Y. Hamada, T. Moriga, T. Ashima and I. Nakabayashi, *J. Cera. Soc. Jpn.*, 104, 1081(1996).
- H. N. Beck, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 673(1967).
- L. Nicolais and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, 11, 194(1971).
- L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, New York, 386(1974).