

# PP/talc 컴파운드의 talc 분산성 및 유변학적 특성 연구

유영철<sup>1\*</sup>, 김연철<sup>1</sup>

<sup>1</sup>공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공

## Study on the talc dispersion and rheological properties of PP/talc compound

Young Chul You<sup>1\*</sup> and Youn Cheol Kim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Major in Polymer Science & Engineering, Kongju National University

**요 약** 폴리프로필렌(polypropylene, PP)/talc 컴파운드를 talc의 조성을 20wt%로 하여 마스터배치(master-batch, MB)와 사출기를 이용한 직접 제조법으로 각각 제조하였다. MB는 talc 함량을 50wt%로 하여 소형 혼합기(mini compounder)로 200℃에서 제조하였다. SEM-EDS를 이용하여 PP/talc 컴파운드의 talc 분산정도를 평가하였다. MB를 이용하여 제조한 컴파운드의 talc 분산성이 우수하게 나타났다. PP/talc 컴파운드의 유변학적 특성을 동적유변측정기를 이용하여 측정하였다. MB를 이용한 MB-PP 컴파운드가 직접 제조한 컴파운드보다 shear thinning과 탄성특성이 증가하였다. G'-G'' plot의 기울기 변화로부터 talc 분산성 정도를 확인하였고, 탄성특성 증가를 확인하기 위해 Van Gorp-Palmen 분석을 이용하였다.

**Abstract** Polypropylene (PP)/talc compounds with talc content of 20wt% were fabricated by master-batch (MB) and direct compounding method using injection molding. The MB was prepared by mini compounder at 200℃ and the content of talc was 50wt%. The talc dispersion of the PP/talc compound was investigated by SEM-EDS. The talc was well dispersed within PP matrix in case of the MB-PP compound using MB. The rheological properties of the PP/talc compounds were measured by dynamic Rheometer. The MB-PP compound indicates higher shear thinning and elastic property than direct compound. The dispersion of talc was certified by G'-G'' plot, and Van Gorp-Palmen analysis was applied in order to certify an increase in elasticity.

**Key Words** : Polypropylene, Talc, Mater- batch, Dispersion, Rheological Properties

### 1. 서론

폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 분자구조가 탄소와 수소만으로 이뤄져 있기 때문에 리사이클링시 폴리머의 성능 저하가 없다는 점과 소각시에도 유해 독성 가스를 발생시키지 않는다는 점 등 다양한 친환경적 요소를 갖추고 있어 환경문제를 중요시하는 선진국 시장에서는 이미 친환경 소재로서 그 용도를 확대하고 있다. 또한, PP소재는 모든 고분자 소재 가운데 가장 가볍기 때문에 경량 소재로 주목을 받고 있다. 이와 같은 환경적 특성과

여러 가지 기술적 특성으로 인해 PP는 범용 및 산업용 소재로서의 시장 규모를 확대해 나가고 있다. 그러나 PP의 경우 강도 및 열팽창계수 등이 열세하여 자동차용 소재와 같은 산업용 소재로 활용되기 위해서는 이들 물성의 개선이 요구되고, 물성 개선을 위해 무기필러(inorganic filler)가 혼입된 컴파운드(compound)의 첨가제 분산성과 이에 따른 유변학적 특성 및 수축율 등의 특성 평가가 필요하다. 이에 대한 많은 연구들이 진행되었다[1-7].

이와 같은 무기필러가 함유된 PP 컴파운드는 현재 컴파운드 제조업체에서 구매하여 사용하는데, 이는 원가 상

본 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2010-0022015)과 지식경제부 지정 공주대학교 자동차의장 및 편의부품 지역혁신센터의 지원에 의한 것입니다.

\*교신저자 : 김연철(youngkim@kongju.ac.kr)

접수일 11년 08월 03일

수정일 11년 08월 26일

게재확정일 11년 09월 08일

승의 원인으로 작용하고 있다. 복합 PP의 비용 절감을 위해 컴파운드 업체의 복합 PP를 구매하지 않고, 생산현장에 설치된 사출기에서 직접 컴파운딩(In Line Compounding, 이하 ILC)하는 기술을 적용하기 위한 방편으로 ILC에 따른 무기필러(예 talc 등)의 분산성을 확보하고, 선팽창계수 및 유연학적 특성 등을 평가하여, 최종적으로 자동차용 부품 소재로 적용이 가능한 ILC형 복합 PP의 formulation을 최적화하려는 노력이 부품 업체를 중심으로 진행되고 있다[8]. 여기서 ILC 방식은 PP, 엘라스토머(elastomer), talc 및 기타 첨가제등을 각각 직접 정량공급 계량장치를 통해 사출기에 공급하여 부품을 제작하는 방식을 말한다. ILC 제조기술 적용시 무기 첨가제의 직접 공급은 분산성의 불량을 가져와 최종적인 컴파운드의 물성에 영향을 주기 때문에 MB 도입을 통한 분산성의 개선 및 기계적, 유연학적 특성에 대한 고찰이 요구된다.

고분자 재료의 유연학적 특성은 고분자 재료의 성형가공시 중요한 변수중 하나일 뿐만아니라 낮은 전단영역에서의 용융점도로부터 탄성특성 및 heterogeneous 용융체에 대한 정보를 유추할 수 있기 때문에 많은 연구들이 진행되어 왔다[9-13]. 이들 연구 결과를 요약해 보면, 고분자/무기필러 복합체에서 무기필러의 분산이나 계면접착 특성이 좋아지면 용융상태에서 무기필러에 의한 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 미쳐 용융점도에 있어서 shear thinning 효과가 두드러지게 나타나고, 낮은 전단영역에서의 용융점도가 큰 폭으로 증가하는 결과들로 요약할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 PP/talc 컴파운드를 사출기를 이용한 직접방법과 talc MB를 mini compounder를 이용하여 제조한 후 컴파운드를 제조하는 방법으로 PP/talc 컴파운드를 각각 제조하여 talc의 분산성 및 유연학적 특성을 평가하고, 제조방법에 따른 talc의 분산성과 유연학적 특성의 상관관계를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

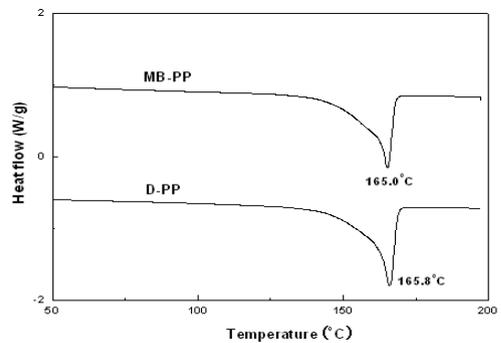
### 2.1 실험재료

실험에 사용된 PP는 대한유화의 용융지수(melt index, MI) 30g/10min의 블럭 PP를 사용하였고, Talc (Magnesium silicate hydrous, 3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)는 용융온도 800℃, 분자량 379.28 g/mol의 삼전화학 제품을 사용하였다. 상업용 PP 컴파운드는 talc 함량 20wt%, 용융지수 21g/10min의 제품을 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 PP/talc 컴파운드의 제조

PP 컴파운드는 PP에 talc를 20 wt% dry blend하여 일축 사출기(대창기계공업(주) DC-90-PP)에 바로 투입하여 제조한 시료(direct compound)와 자체 제작한 mini compounder를 이용하여 talc 50wt% 마스터배치(masterbatch, MB)를 제조한 후 일축 사출기를 이용하여 20wt% 컴파운드를 200℃에서 제조하였다. 그림 1에 각각의 시료에 대한 DSC thermogram을 나타내었다.



[그림 1] D-PP와 MB-PP의 DSC thermograms/  
[Fig. 1] DSC thermograms of the compounded PP

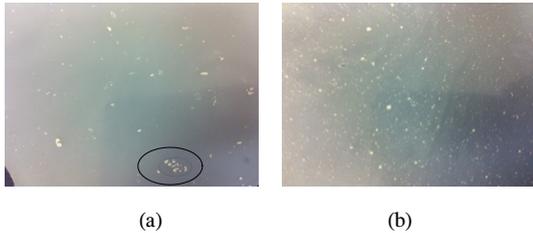
### 2.2.2 측정

시차주사열용량(DSC)의 측정은 TA Instruments 10을 이용하였으며, 승온속도는 10 °C/min로 고정하였다. 모든 열분석은 질소분위기하에서 수행하였다. SEM-EDS 측정은 Tescan의 SEM(MIRA LMH)을 이용하여 분석하였다. 유연학적 특성을 측정하기 위해서 동적 유연측정기를 사용하였다. 동적 유연측정기는 Anton Parr사의 ARES를 사용하여, strain 10%, 주파수 0.05 - 500Hz, Gap size 1.0mm의 조건으로 180℃에서 측정하였다. 직경 25mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였다. 시편은 1800℃ 가열프레스를 이용하여 제작하였고, 시료를 10 0℃ 진공오븐에서 10시간 이상 건조 후 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

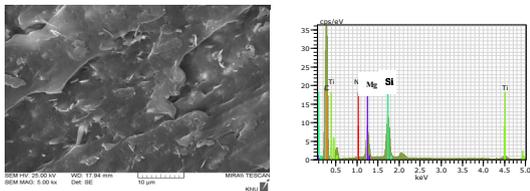
D-PP와 MB-PP의 talc 분산성을 비교하기 위해 일반사진과 SEM 사진을 이용하였다. 그림 2는 두 시료의 일반 사진 결과를 보여주는 것이다. D-PP(그림 1 (a))의 경우는 talc가 없는 부분과 뭉쳐 있는 부분(원형)이 존재하는 것을 알 수 있는 반면 MB-PP의 경우(그림 2 (b)) talc가

고르게 분산되어 있는데, 이로부터 MB-PP의 분산성이 보다 우수함을 알 수 있다.



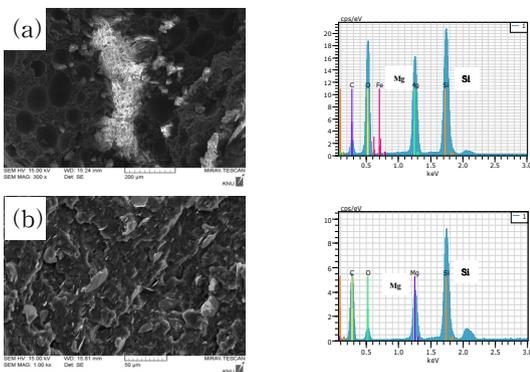
[그림 2] MB-PP(a) 와 D-PP(b)의 일반사진  
[Fig. 2] Photos of MB-PP(a) and D-PP(b)

Talc의 분산정도를 보다 자세히 분석하기 위해 EDS가 부착된 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 실험을 수행하였다. 아래 그림 3은 상업화 PP 컴파운드의 SEM-EDS 결과를 나타낸 것이다. SEM 사진에서 입자로 나타나는 부분의 원소분석 결과 Si, Mg 등의 성분이 검출되었고, 이로부터 무기물로 talc가 첨가된 컴파운드임을 확인할 수 있다.



[그림 3] 상업화 PP 컴파운드의 SEM 결과  
[Fig. 3] SEM results of commercial PP

다음 그림 4는 D-PP와 MB-PP의 talc 분산성을 비교하기 위해 SEM-EDS 분석결과를 나타낸 것이다.

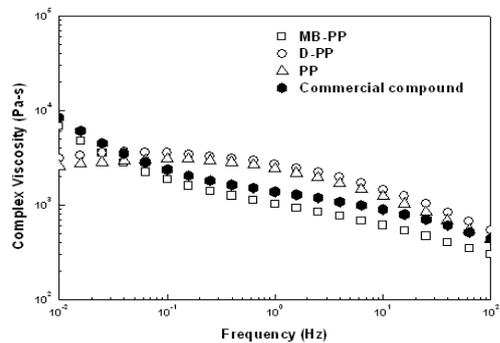


[그림 4] D-PP (a)과 MB-PP (b)의 SEM 결과  
[Fig. 4] SEM results of D-PP(a) and MB-PP(b)

D-PP의 경우 위 그림에서 보여주는 것과 같이 일부가 뭉쳐있는 것을 알 수 있다. 반면 MB-PP의 경우는 전체적으로 분산이 양호함을 알 수 있고, SEM 사진의 흰색 부분을 원소 분석한 결과 Si, Mg 등의 성분이 검출되어 talc임을 확인할 수 있다.

일반적으로 고분자에 무기물이 첨가되면 유변학적 특성에 큰 변화를 가져오게 된다. 우선 용융체내에 점탄성 특성 중에 탄성 특성이 증가하게 되고, 무기물 충전제는 낮은 전단장에서 비뉴턴 거동을 나타내는 원인을 제공하여 zero shear viscosity를 큰 폭으로 증가시키고 동시에 power law index의 감소를 가져오는 것으로 알려져 있다. Power law index의 감소는 가공영역에서의 용융점도 감소를 가져오기 때문에 가공성 향상을 기대할 수 있다. 무기물 충전제가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우 고분자 사슬에 전단장(shear stress field)이 걸리게 되면 서로 다른 유변학적 특성을 나타내게 된다. 무첨가 고분자의 경우 낮은 전단장에서 사슬의 신장이 발생하지 않기 때문에 전단속도가 증가하여도 용융점도의 감소폭이 매우 좁다. 반면 무기물 충전제를 가지는 컴파운드의 경우는 낮은 전단장에서 고분자 용융체 내에서 고체와 같은 역할을 하기 때문에 전단속도가 감소함에 따라 용융점도가 증가하게 되고, 이와 같은 현상을 shear thinning effect라 한다.

그림 5는 PP 컴파운드의 주파수(frequency)에 따른 복합점도(complex viscosity,  $\eta^*$ )를 나타낸 것이다.

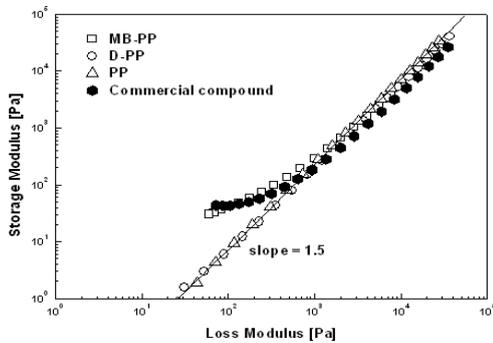


[그림 5] PP 컴파운드의 복합점도 곡선  
[Fig. 5] Complex viscosity of PP compounds

순수 PP의 복합점도는 고분자 용융체의 전형적인 형태로 낮은 주파수에서는 뉴턴 거동을 보이다가 주파수가 증가하면서 고분자 사슬의 배향이 발생하여 점도가 감소하는 shear thinning 현상을 보여주고 있다. 반면 talc를 포함하는 상업화 PP 컴파운드의 경우는 낮은 주파수 영역에서도 shear thinning 현상을 나타내고 있는데, 이는 앞

에서 설명한 바와 같이 무기물 충전제에 의해 고체 특성이 나타나기 때문에 해석할 수 있다. MB50을 이용하여 제조한 컴파운드 (MB-PP)의 경우 상업화 PP 컴파운드와 유사한 복합점도 거동을 보이는 반면 D-PP의 경우는 PP와 유사한 복합점도 pattern을 보이고 전체적으로 높은 복합점도 값을 나타내고 있다. 복합점도의 증가는 사출가공시 흐름성이 약화되어 여러 가지 문제를 야기할 수 있는 가능성이 있다. 이와 같은 현상은 direct compound의 경우 talc가 PP 수지용융체내에 적절하게 분산되어 있지 못해 무기 충전물의 역할(미세구조 변화)을 하지 못해 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

많은 연구자들이 고분자의 미세구조 변화에 G'-G'' 곡선을 이용하였다. 일반적으로 isotropic homogeneous 고분자 용융체에서 terminal zone 기울기가 2를 나타내는 반면, mesophase와 블록공중합체 같은 heterogeneous 고분자 용융체의 경우 2보다 작은 값을 나타내는 것으로 설명하고 있으며[14,15], 분지형 폴리프로필렌 연구에 있어서 기울기의 감소를 보여주는데, 이는 완화거동의 변화로 설명하고 있다. 그림 6은 PP 컴파운드들의 200 °C에서의 저장탄성률(storage modulus, G')과 손실탄성률(loss modulus, G'') 곡선을 나타낸 것이다.

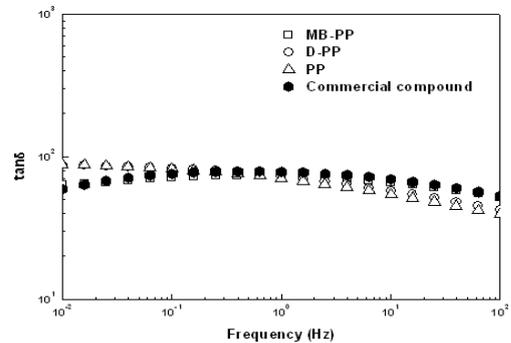


[그림 6] PP 컴파운드의 G'-G'' 곡선  
[Fig. 6] G'-G'' plots of PP compounds

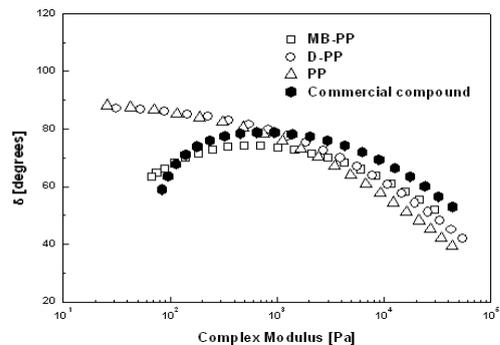
PP의 경우 직선의 형태를 나타내고 있는데, 선형회귀 분석 결과 기울기가 1.5를 나타내고 있다. 이는 사용한 PP가 block PP로 용융상태에서 block들이 다른 상을 형성하는 heterogeneous system을 나타내어 기울기가 2보다 작은 값을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. D-PP의 경우 talc의 분산성이 충분하지 못해 PP와 유사한 기울기를 나타내고 있는 반면 MB-PP의 경우 높은 탄성률 영역에서는 PP와 유사한 거동을 나타내지만 낮은 탄성률(주파수) 영역에서는 탄성특성(고체특성)이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 talc가 고분자 용융체에 첨

가되어 분자구조가 완화되는 시간을 증가시켜 나타나는 현상으로 유추할 수 있다.

D-PP 대비 MB-PP의 유변학적 특성 변화를 보다 자세히 관찰하기 위해 폴리올레핀에서 주로 사용하는 손실계수( $\tan\delta=G''/G'$ )와 Van Gorp-Palmen 분석[15]을 사용하였다. 그림 7은 PP/talc 컴파운드의 주파수에 따른 손실계수를 보여주는 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 PP의 손실계수가 주파수에 크게 의존하지 않는 것을 알 수 있고, 곡선의 형태 또한 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있다.



[그림 7] PP 컴파운드의 손실계수  
[Fig. 7]  $\tan\delta$  of PP compounds



[그림 8] PP 컴파운드의 복합탄성률과 위상차 곡선  
[Fig. 8] Plots for complex modulus vs.  $\delta$  of PP compounds

다음은 PP compound들의 Van Gorp-Palmen 분석 결과를 살펴보기 위해 복합탄성률( $\sqrt{G'^2 + G''^2}$ )과 위상차( $\delta$ )를 계산하여 그림 8에 나타내었다. PP와 D-PP의 위상차는 낮은 복합탄성률에서  $\pi/2$ 에 가까워지고, 복합탄성률에 따라 점차적으로 감소하는 곡선 형태를 보여주고 있다. 반면 상업화 PP 컴파운드와 MB-PP의 위상차는 복합탄성률이 낮아질수록 0에 가까운 값으로 접근하는 것을 볼 수 있다. 완전 점성체의 위상차는  $\pi/2$ , 완전 탄성체의

위상차는 0으로 위상차가 작을수록 탄성체에 가까운 특성을 가지게 된다. 즉, 상업화 PP 컴파운드 그리고 MB-PP과 같이 무기 충전제의 분산성이 우수할수록 초기 영역에서의 탄성특성이 두드러지게되고 이로 인해 위상차가 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 이들 결과로부터 Van Gurp-Palmen 분석은 무기 충전제-PP compound에서 충전제의 분산성을 확인하는데 효과적이라 할 수 있다.

#### 4. 결론

폴리프로필렌에 20wt%의 talc를 첨가하여 마스터벡취와 사출기를 이용한 직접 제조법으로 각각 PP/talc 컴파운드를 제조하고 분산성과 유변학적 특성을 평가하였다. SEM 분석결과 MB-PP의 talc 분산성이 우수하였다. PP/talc 컴파운드의 복합점도 거동은 D-PP의 경우 PP와 유사한 거동을 보이는 반면 MB-PP의 경우 낮은 주파수 영역에서도 shear thinning 현상을 나타내었고, 이는 PP내의 talc 분산성과 연관된 것으로 해석할 수 있다. PP나 D-PP와 비교할 때 MB-PP의 G'-G'' plot의 기울기와 형태가 변화하였는데 이는 talc 분산성이 향상되어 heterogeneous 용융체 특성을 나타내기 때문으로 판단된다. 탄성 특성 변화를 확인하기 위해 Van Gurp-Palmen 분석을 적용하였다. 분석결과 MB-PP의 경우 낮은 주파수 영역에서 위상차가 낮은 값을 보여주었고, 이는 탄성 특성의 증가를 나타내는 것이며, talc에 의한 고체특성이 고분자 용융체에 영향을 주어 나타나는 것으로 해석할 수 있다. D-PP의 경우 talc 분산성이 열세하여 PP의 기계적 물성의 개선효과를 나타내지 못하는 것으로 판단된다.

#### References

[1] M.i Fujiyama and T. Wakino, "Crystal orientation in injection molding of talc-filled polypropylene", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **42**, 9-20, 1991.

[2] J. I. Velasco, J. A. De Saja, and A. B. Martínez1, "Fracture behavior of untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites", *Fatigue & Fracture of Eng. Mat. & Structures*, **20**, 659-670, 1997.

[3] Y. Zhou and P. K. Mallick, "Effects of temperature and strain rate on the tensile behavior of unfilled and talc-filled polypropylene. Part I: Experiments", *Polym. Eng. & Sci.*, **42**, 2449-2460, 2002.

[4] R. S. Hadal, A. Dasari<sup>2</sup>, and R. D. K. Misra, A

"Microstructural study of sequence of events leading to fracture of wollastonite-reinforced polypropylene composites during tensile loading", *Microscope and Microanalysis*, **10**, 670-671, 2004.

[5] Y. Zhou and P. K. Mallick, "Effects of melt temperature and hold pressure on the tensile and fatigue properties of an injection molded talc-filled polypropylene", *Polym. Eng. & Sci.*, **45**, 755-763, 2005.

[6] K. Shelesh-Nezhad and A. Taghizadeh, "Shrinkage behavior and mechanical performances of injection molded polypropylene/talc composites", *Polym. Eng. & Sci.*, **47**, 2124-2128, 2007.

[7] H. Azizi and J. Faghihi, "An investigation on the mechanical and dynamic rheological properties of single and hybrid filler/polypropylene composites based on talc and calcium carbonate", *Polym. Compo.*, **30**, 1743-1748, 2009.

[8] J. M. Cormont, "In line compounding and extrusion of PP with talc and chalk", *Adv. in Polym. Techno.*, **5**, 139-152, 1985.

[9] D. C. Goel, "Effect of polymeric additives on the rheological properties of talc-filled polypropylene", *Polym. Eng. & Sci.*, **20**, 198-201, 1980.

[10] Y. C. Kim and J.-C. kim, "Study on the Silicate Dispersion and Rheological Properties of PP/Starch-MB/Silicate Composites", *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1029-1034, 2007.

[11] S. Duquesne1, F. Samyn1, S. Bourbigot, P. Amigouet, F. Jouffret, and K. Shen, "Influence of talc on the fire retardant properties of highly filled intumescent polypropylene composites", *Polym. for Adv. Techno.*, **19**, 620-627, 2008.

[12] Y. Jahani and M. Ehsani, "The rheological modification of talc-filled polypropylene by epoxy-polyester hybrid resin and its effect on morphology, crystallinity, and mechanical properties", *Polym. Eng. & Sci.*, **49**, 619-629, 2009.

[13] Y. Jahani, "Comparison of the effect of mica and talc and chemical coupling on the rheology, morphology, and mechanical properties of polypropylene composites", *Polym. for Adv. Techno.*, **22**, 942-950, 2011.

[14] C. D. Han, D. M. Baek, and J. G. Kim, "Effect of microdomain structure on the order-disorder transition temperature of polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene copolymers", *Macromolecules*, **23**, 561-570, 1990.

[15] D. J. Lohse, S. T. Milner, L. J. Fetters, and Xenidou, "Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene.

2. Melt Rheological Behavior”, *Macromolecules*, **35**, 3066-3075 2002.

---

**김 연 철**(Youn Cheol Kim)

[정회원]



- 1994년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 2월 ~ 1996년 12월 : 삼성종합화학연구소 선임연구원
- 1997년 7월 ~ 1998년 9월 : 일리노이대학교 재료공학과 박사 후 연수
- 1999년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학전공 교수

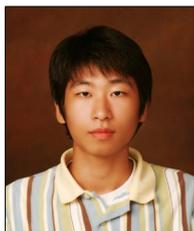
<관심분야>

고분자 구조 및 물성, 고분자 가공, 폴리올레핀

---

**유 영 철**(Young Chul You)

[정회원]



- 2005년 2월 : 남대전 고등학교 졸업
- 2005년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학전공 학부4년