

## 미세다공필름 물성에 분산성이 개선된 이산화티타늄이 미치는 영향

김문선 · 정재관<sup>†</sup>

성균관대학교 화학공학과  
(1999년 10월 4일 접수, 2000년 7월 5일 채택)

### The Effects of Titanium Dioxide Improved Dispersion Property on Microvoided Film Properties

Moon-Sun Kim and Jaygwan G. Chung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea  
(Received 4 October 1999; accepted 5 July 2000)

#### 요 약

종이와 같이 가볍고 백색도가 높으면서 기계적 특성이 우수한 미세다공필름을 제조하기 위하여 폴리에틸렌테레프탈레이트수지와 폴리프로필렌수지, 이산화티타늄을 혼합하여 필름내부에 미세한 공간들이 균일하게 생성할 수 있는 조건에 대해 연구하였다. L/D비가 40인 투원스크류 압출기를 사용하여 압출량 20 kg/h, 스크류의 회전속도가 400 rpm인 비처리량이 0.05 kg/h·rpm 조건에서 인장강도가 가장 높았으며 폴리에틸렌테레프탈레이트수지 88 wt%와 폴리프로필렌수지를 12 wt% 조건으로 혼합하는 것이 우수한 기계적 특성과 낮은 밀도를 동시에 만족할 수 있는 최적 조건이다. 이산화티타늄의 분산성은 미세다공필름의 밀도와 기계적 특성에 영향을 미쳤으며 이산화티타늄 표면에 올소인산이 분산제로 사용된 15 mgPO<sub>4</sub><sup>-3</sup>/g이 가장 좋은 효과가 있었다.

**Abstract** – We have studied on the conditions to make uniform microvoids inside a film by blending with polyethyleneterephthalate, polypropylene and titanium dioxide in order to produce microvoided films with light weight like paper, high whiteness and brilliant mechanical properties. In twin screw extruder with length to diameter ratio(L/D), 40, it was possible to get the highest tensile strength at specific throughput of 0.05 kg/h with the extrusion amount of 20 kg/h and screw rotational speed of 400 rpm, and to satisfy the good mechanical properties and low density at the blending conditions of polyethyleneterephthalate, 88 wt% and polypropylene, 12 wt%. It was found that the dispersion property of titanium dioxide affected the density and mechanical properties of microvoided films and the effect was best at the condition of 15 mgPO<sub>4</sub><sup>-3</sup>/g as the surfactant on titanium dioxide surfaces.

Key words: Titanium Dioxide, Microvoided Film, Orthophosphates Adsorption, Polyethyleneterephthalate, Polypropylene

#### 1. 서 론

고분자수지를 이용한 혼합기술은 새로운 기능을 갖는 고분자소재를 개발하기 위한 방법 중의 하나로 합성기술보다 경제성이 높고 간단하기 때문에 여러 분야에서 많이 사용되고 있다[1, 2]. 일상생활에서 많이 사용되고 있는 종이는 사용량이나 용도가 점차 넓어지고 있으나 산림 훼손에 따른 환경문제, 공급수요의 불균형으로 인한 가격상승, 내습성, 항균성 등이 약해 장기간 보관이 어렵다는 단점이 있어[3] 이를 해결하기 위한 대안으로 종이와 같이 가볍고 백색도가 높은 고분자소재 개발에 대한 연구가 이루어지고 있다. Boutevin 등[2]은 PP수지와 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET)를 혼합하면서 발생하는 물성의 변화에 대해 연구했으며 Sambaru와 Jabarin[4]은 PET수지와 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)의 혼합에

따른 결정화도의 변화에 대해 연구했다. Halder 등[5]은 PET수지와 PP수지, 비스-A-폴리카보네이트(bis-A-polycarbonate)의 혼합에 따른 열적 특성 및 기계적 특성의 변화에 대해 연구했다. Wilfong 등[6]은 PET수지에 올레핀수지를 저농도로 혼합하여 선형저밀도폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)이 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)이나 PP수지보다 PET수지의 결정화를 억제시키는 효과가 더 있다는 연구결과를 발표했다. 또 Bataille 등[1]은 PET수지와 PP수지를 혼합시키면서 사용한 아크릴계 커플링제가 고분자수지의 기계적 특성을 개선시키는데 효과가 있다는 연구결과를 발표했다. Traugott 등[7]과 Dagli와 Kamdar[8]는 PET수지와 HDPE수지 간의 혼합에 상용화제(compatibilizer)를 사용하여 생산성(productivity)과 물성을 개선했다는 결과를 발표했다.

이러한 고분자수지의 혼합만으로는 은폐성과 백색도 개선에 한계가 있어 이산화티타늄, 황산바륨, 실리카, 탄산칼슘 등과 같은 백색 무기첨가제를 사용하고 있으며 특히 이산화티타늄의 효과가 높아 범용적으로

<sup>†</sup>E-mail: jgchung@yurim.skku.ac.kr

사용되고 있다[3, 9]. 이산화티타늄과 같이 입경이 작은 무기입자들은 표면에너지가 높은 특성때문에 고온고압의 조건에서 쉽게 응집하려는 경향이 있으므로[10] 흡착 등과 같은 표면 개질기술을 이용하여 이산화티타늄의 표면에너지를 낮추는 연구가 검토되고 있다. 무기분체 표면에 대한 올소인산( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 흡착에 대한 연구가 여러 분야에서 이루어지고 있는데 Hemwall[11]은 산화알루미늄에 대한 올소인산의 흡착효과를 비교 연구하였고 Chen 등[12]은 고령토보다 산화알루미늄의 인화합물 흡착 효과가 좋다는 연구결과를 발표했고 Nakatsuka 등[13]과 Sawada[14]는 탄산칼슘에 인커플링제를 흡착처리하여 제타포텐셜값을 낮추는 효과를 얻었다고 발표했다.

혼합은 크게 분산혼합(dispersion blend)과 단순혼합(distribution blend)으로 구분하며 단순혼합은 단순히 위치변경으로 균일한 조성을 얻는 혼합이며 분산혼합은 고형물의 표면에너지보다 큰 외력을 가하여 물성의 균일성까지 얻을 수 있는 혼합방법을 말한다[10]. 분산혼합은 스크류의 종류, 형태, 공정조건 등에 의해 결정되며 분산성을 높이기 위해서는 고분자수지 간의 계면장력을 낮출 수 있는 조건이 필요하다[15].

본 연구에서는 종이와 같이 가벼운 필름을 얻기 위하여 내열성이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트수지와 밀도가 낮은 폴리프로필렌수지를 혼합하여 물성변화를 비교하고 분산제로서 이산화티타늄 표면에 흡착된 올소인산이 미세다공필름 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 원료

실험에 사용한 PP수지는 제품명 H221P(한국 SK사, melting index: 2.0

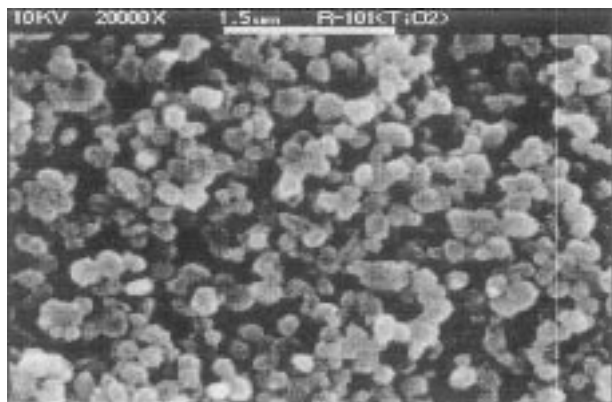


Fig. 1. Electron micrographs of rutile type titanium dioxide by scanning electron microscopy(magnification 20,000).

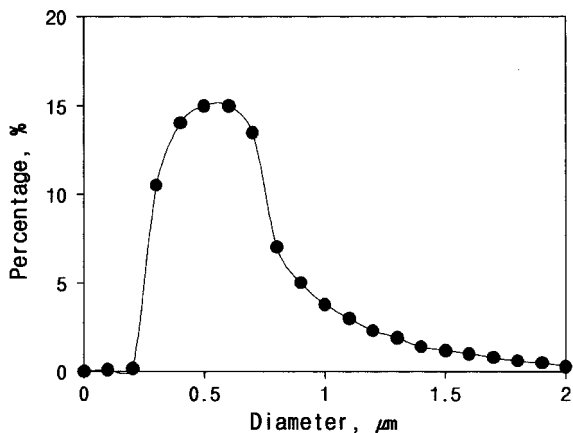


Fig. 2. Average diameter of rutile type titanium dioxide by Malvern Instrument.

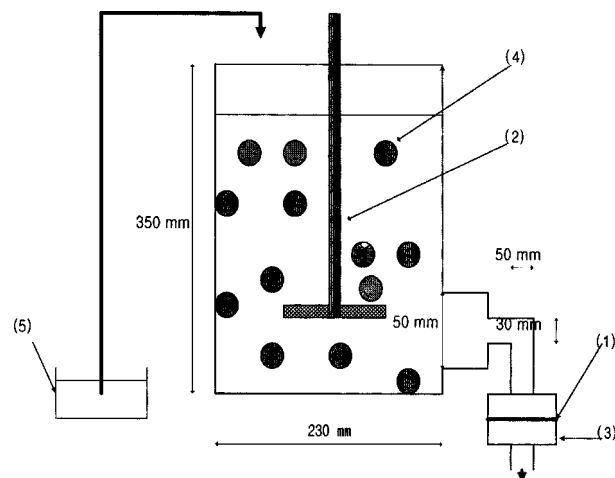


Fig. 3. Diagram of experimental reactor for orthophosphates adsorption on titanium dioxide.

1. Stainless steel screen with 1000 mesh
2. Agitator with controller
3. Holding frame with clamp
4. Titanium dioxide
5. Supplying tank with pump

±0.1 g/10분)를 사용했으며 PET수지는 DDW00(한국 SKC사, intrinsic viscosity: 0.65±0.01 dl/g)을 사용했다. 특히 고휘칩(chip)형태로 되어있는 고분자수지 들은 부분별로 용융점이 달라 용융혼합에서 불균일상을 형성할 우려가 있어 입경 30-50 μm 크기의 분말형태로 저온에서 분쇄해서 사용했다. 이산화티타늄은 루타일(rutile)형인 제품명 R101(미국 Dupont Co.)을 사용했으며 주사형 전자현미경(scanning electron microscopy)으로 관찰한 입자형상은 Fig. 1과 같이 균일했고 평균입경은 Fig. 2와 같이 0.5±0.05 μm였다.

### 2-2. 실험방법

#### 2-2-1. 이산화티타늄 표면에 대한 올소인산 흡착

일본 Shinyo사 제품인 무수칼륨인화합물(anhydrous monobasic potassium phosphate,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )을 수용액에 용해시켜 Fig. 3과 같은 반응기에서 이산화티타늄 표면에 올소인산을 흡착시킨 다음 100 °C의 건조기에서 교반을 하면서 서서히 건조시켰다. 이때 너무 높은 온도에서 급속히 건조시키면 이산화티타늄 간의 2차 응집이 발생하거나 표면에 흡착된 올소인산의 열분해가 일어날 가능성이 있다. 건조된 이산화티타늄과 석영비드(glass bead)를 부피비 70:30으로 넣고 10-15분간 분쇄공정을 거쳐 입경 0.6-0.7 μm의 이산화티타늄만을 선택해서 실험에 사용했다.

#### 2-2-2. 분산혼합

본 실험에서 사용한 투원스크류 압출기(Werner & Pfleider Co., 모델명 ZSK-25)는 L/D비(length to diameter ratio)가 40(직경: 25 mm)으로 두 개의 스크류가 동방향으로 회전하도록 설계되었다. PP수지와 PET수지 그리고 이산화티타늄을 전처리혼합기(premixer)에 넣어 50-60 °C 온도에서 30분간 교반시킨 후 호퍼를 통해 스크류 압출기에 공급했다. 이산화티타늄은 상온상태에서 표면에 많은 수분을 가지고 있어 고온에서 응집이 쉽게 이루어지므로 분산혼합하기 전에 충분히 제습을 했으며 PET수지도 수분에 의해 용융과정에서 분해현상이 일어나는 것을 최소화시키기 위해 110 °C에서 1시간, 180 °C에서 2시간씩 진공조건에서 건조해서 사용했다. PP수지는 건조공정을 거치지 않고 그대로 사용했다. 투원스크류 압출기의 공정온도조건은 예열부분은 280-285 °C, 호퍼에서 고분자수지와 이산화티타늄이 유입되는 부분은 270-275 °C로 했으며 최종 압출되는 온도는 270 °C로 했다[3]. 압출부의 온도가 높아

저 공기와의 온도차가 클수록 이산화티타늄 간의 응집현상이 심해지므로 [9] 압출부의 필터에 부하를 주지 않는 범위에서 최저온도로 운전하는 것이 좋다.

### 2-2-3. 시편제조

수분이 있는 고분자수지를 그대로 용융시키는 경우 점도가 낮아져 정상적인 시편을 제작할 수 없기 때문에 PET수지와 PP수지, 이산화티타늄이 분산혼합된 칩은 용융하기 전에 건조공정을 거쳤다. 단계적으로 120 °C에서 1시간, 150 °C에서 2시간씩 진공상태에서 건조시킨 칩을 280 °C에서 용융시켜 15 °C의 냉각롤 표면온도 조건에서 냉각고화된 무결정상태의 쉬트(sheet)를 만들었다. 쉬트를 다시 9배의 면적배율로 120 °C의 온도에서 종방향과 횡방향으로 동시에 배향(orientation)시킨 후 15 °C의 공기로 표면을 냉각시켜 평균두께가 100  $\mu\text{m}$ 인 필름(film) 형태의 시편을 제조했다[3].

## 2-3. 분석방법

### 2-3-1. 백색도

필름의 백색도는 JIS-L-1015에 나타난 조건을 이용하여 측정했다[3]. 직경 2.5 cm의 시료를 파장 450 nm의 반사율(B %)과 파장 550 nm의 반사율(G %)을 측정 한 후 다음과 같은 식에 의해 백색도를 계산했다.

$$\text{백색도} = 4B - 3G$$

### 2-3-2. 분산성

분산혼합된 칩을 시간당 30 kg의 조건으로 용융압출시키면서 1000 메쉬 필터를 통과할 때 측정되는 압력을 비교하였으며 20분 동안 증가한 압력의 변화( $\Delta P$ )를 측정하여 이산화티타늄의 분산성을 평가했다.

### 2-3-3. 밀도

밀도는 사염화탄소와 노말헵탄으로 구성된 밀도구배관을 이용하여 25 °C의 온도조건에서 측정했다[3].

### 2-3-4. 기계적 특성

기계적 특성은 연신기(미국 U.T.M.사, 모델 Instron 4206)를 사용하여 인장강도(tensile strength)로 평가했다. 시편은 부위별 측정편차를 줄이기 위해 상온에서 3일 이상 충분히 경화시켜[4] 필름의 결정상태를 안정시킨 후 종방향으로 측정했다. 길이 50 mm, 폭 20 mm, 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 형태로 시편을 제작한 후 25 °C, 60%의 상대습도 조건에서 200 mm/min의 속도로 시편을 인장시키면서 측정했으며 동일조건에서 5회 측정 후 평균값을 구했다.

## 3. 결과 및 고찰

미세다공 필름의 물성은 PET수지와 PP수지, 그리고 이산화티타늄 간의 상용성을 높여 물성을 개선할 수 있으며 상용성은 혼합비율로 나타낼 수 있다[16]. 혼합비율에 영향을 미치는 요소로는 공정조건, 폴리프로필렌의 함량, 이산화티타늄의 함량, 올소인산의 흡착량 등을 고려할 수 있다.

### 3-1. 공정조건

투윈스크류 압출기의 공정조건은 분산상태를 결정하는 중요한 요소 중의 하나이다[16]. Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 공급량(feed rate, Q)이 증가할수록 인장강도는 감소했으며 스크류 회전속도(screw speed, N)가 증가할수록 인장강도는 증가했다. 공급량이 증가하면 압출기내의 체류시간분포(residence time distribution)가 좁아지면서 분산성이 떨어지게 되므로 [15] PP수지와 PET수지 그리고 이산화티타늄 간의 상용성을 개선하고 인장강도를 향상시키기 위해서는 스크류의 마모가 일어나지 않고 균일한 공정이 유지되는 범위내에서 공급량을 적게 하는 것이 좋다. 또 스크류 회전속도가 증가할수록 고분자수지의 점도가 낮아지면

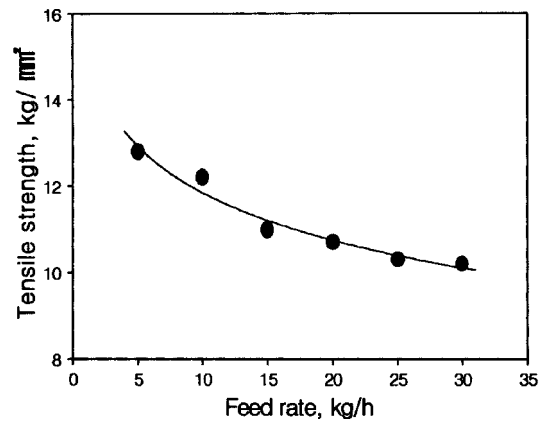


Fig. 4. Relationship between tensile strength and feed rate.

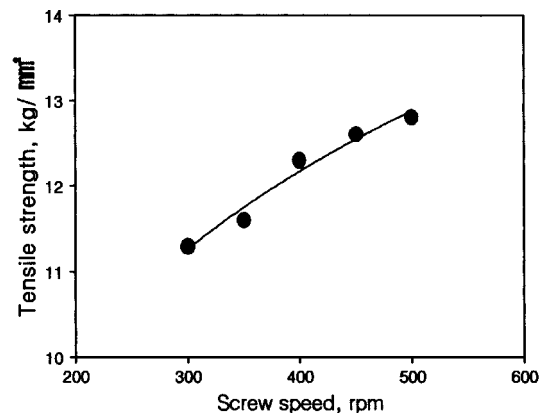


Fig. 5. Relationship between tensile strength and screw speed.

서 혼합비율이 높아지기 때문에 인장강도는 올라가게 된다[3].

동일한 온도조건에서 혼합된 고분자수지의 강도에 영향을 주는 인자는 공급량과 스크류 회전속도이므로 공급량을 회전속도로 나눈 값(Q/N)을 비처리량(specific throughput)이라고 정의하며 투윈스크류 압출기의 공정조건을 결정하는 인자로 사용할 수 있다[15]. Fig. 6에서는 비처리량이 0.05 kg/h · rpm인 조건에서 인장강도가 가장 높은 것으로 나타났으며 본 실험에서는 압출량 20 kg/h이고 스크류의 회전속도가 400 rpm일 때의 공정조건이 압출량을 크게 유지하면서 분산성과 인장강도를 최대로 할 수 있는 최적 조건이었다. 0.05 kg/h · rpm인 조건에서 스크류의 회전속도가 500 rpm이라고 하면 압출량이 25 kg/h이 된다. Fig. 4에서 압출량 25 kg/h일 때의 인장강도는 압출량 20 kg/h일 때의 인장강도보다 작다. 또 비처리량 조건 0.05 kg/h · rpm에서 스크류의 회전속

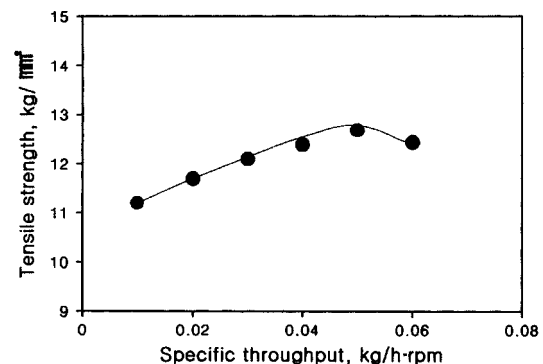


Fig. 6. Relationship between tensile strength and specific throughput.

도가 300 rpm이라고 하면 압출량이 15 kg/h이 되어 인장강도는 높아지지만 압출량이 너무 적어 균일한 공정관리가 어려웠으며 본 실험의 트윈스크류 압출기를 사용하는 경우 비처리량이 0.05 kg/h · rpm인 조건에서 인장강도가 가장 높은 공정조건은 압출량 20 kg/h, 스크류의 회전속도 400 rpm임을 알 수 있었다.

혼합이 이루어지는 투윈스크류 압출기는 온도가 올라갈수록 혼합지수는 올라가지만[16] 이산화티타늄 간의 2차 응집현상을 발생시키므로[10] 주의해야 한다.

### 3-2. 폴리프로필렌 함량

PP수지(밀도:  $0.9 \text{ g/cm}^3$ )의 함량은 필름의 밀도와 기계적 특성에 직접적인 영향을 주기 때문에 중요하다. Fig. 7과 8은 PP수지의 함량에 따른 필름의 인장강도와 밀도의 변화를 나타낸 것으로 PP수지의 용융온도는  $160\text{--}170^\circ\text{C}$ 로 PET수지의 용융온도,  $254\text{--}250^\circ\text{C}$ 보다 낮기 때문에 PET수지에 PP수지 함량을 15% 이상 혼합시켜 용융시킬 수 없었다[3].

Fig. 7과 8에서 보는 바와 같이 PP수지의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 밀도는 작아졌으며 높은 인장강도와 낮은 밀도를 동시에 만족할 수 있는 PP수지의 최적함량은 12 wt%임을 알 수 있다. Fig. 9는 PET수지와 PP수지를 분산혼합시켜 만든 칩을 유기용매에 용해시켜 다시 추출해낸 PP수지로 압출할 때 받은 응력의 영향으로 길쭉한 형상이 된 것으로 추정된다.

Fig. 10과 11은 PET수지 88 wt%와 PP수지 12 wt%가 혼합된 쉬트 상태의 단면과 표면사진으로 Fig. 10에서는 PET수지와 혼합되지 않고 분리되어 구형으로 존재하고 있는 PP수지의 형상이 보이며 Fig. 11에서는 PP수지와 PET수지 간의 불균일한 혼합으로 반점이 존재하고 있는 표면이 보이고 있다.

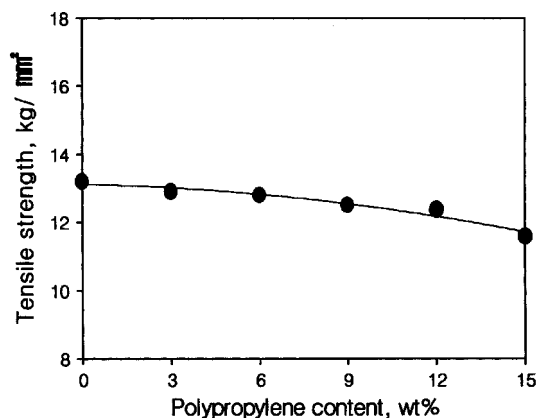


Fig. 7. Relationship between tensile strength and polypropylene content.

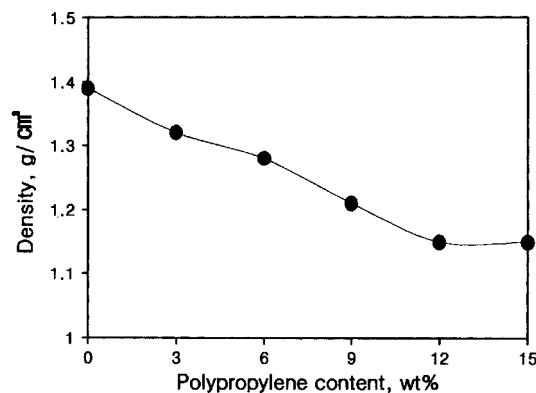


Fig. 8. Relationship between density and polypropylene content.

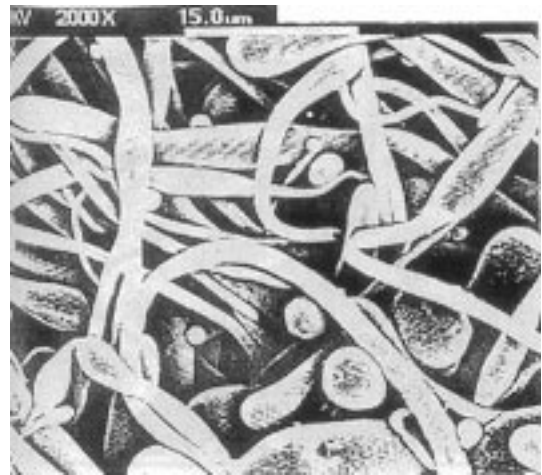


Fig. 9. Shape of polypropylene extracted from chips blended with PP/PET by scanning electron microscopy(magnification 2,000).

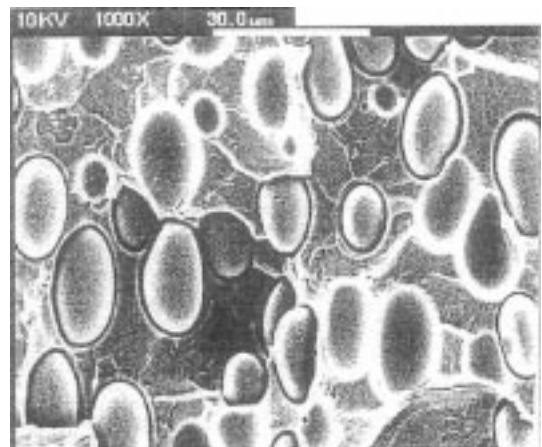


Fig. 10. Cross section of sheets blended with PP and PET by scanning electron microscopy(magnification 1,000).

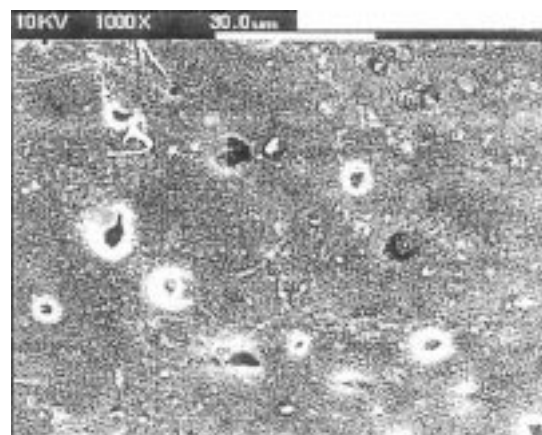


Fig. 11. Surface of sheets blended with PP and PET by scanning electron microscopy(magnification 1,000).

이 고형화(solidified)된 쉬트를 유기용매에 용해시켜 PP수지를 분리하면 PP수지는 Fig. 9와는 달리 Fig. 12와 같이 구형(sphere)으로 존재하는데 칩형태에서는 길쭉한 모습이었던 PP수지는 용융후 쉬트로 고형되면서 PET수지와 계면장력차이로 PET수지내에서 다시 구형으로 환

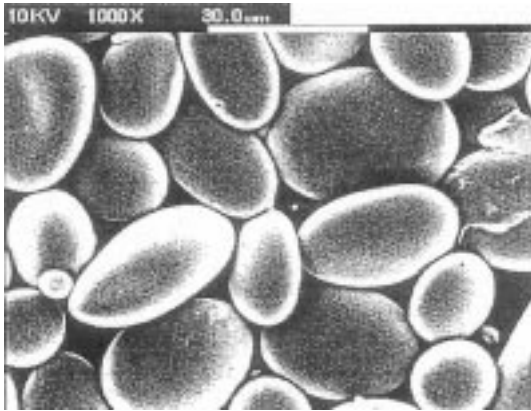


Fig. 12. Shape of polypropylene extracted from sheets blended with PP/PET by scanning electron microscopy(magnification 1,000).

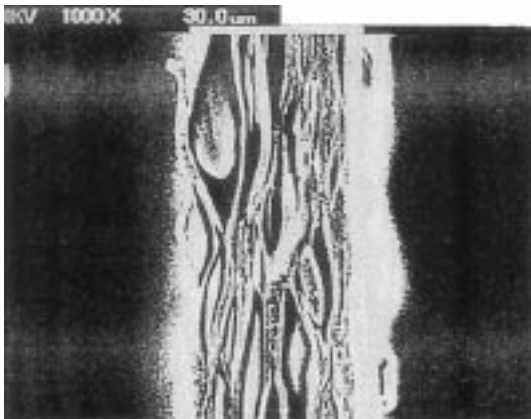


Fig. 13. Cross section of films without heat treatment by scanning electron microscopy(magnification 1,000).

원되어 존재하게 되는 것으로 예상된다.

Fig. 13과 15는 고형된 쉬트를 중방향과 횡방향으로 배향된 필름의 단면을 비교한 그림으로 Fig. 13에서는 PET수지는 배향할 때 발생한 응력의 영향으로 길쭉하게 변형되지만 PP수지는 응력과 관계없이 계속 구형상태로 남아있게 되는데 이 영향으로 형성된 공간이 보이며 Fig. 15에서는 열처리단계를 거치면서 구형으로 남아있던 PP수지는 용융되

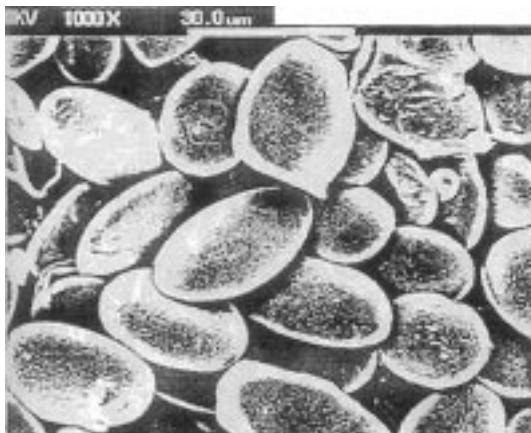


Fig. 14. Shape of polypropylene extracted from films without heat treatment by scanning electron microscopy(magnification 1,000).

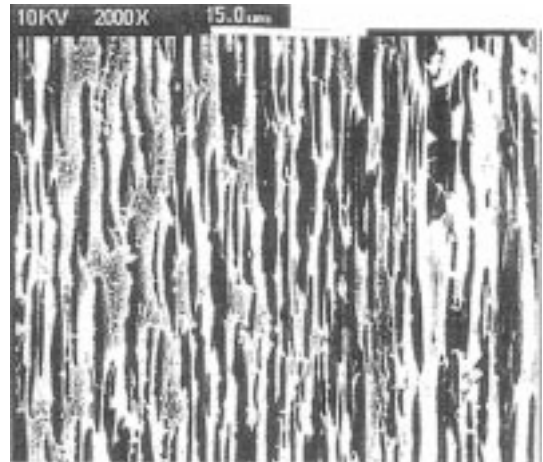


Fig. 15. Cross section of films with heat treatment by scanning electron microscopy(magnification 2,000).



Fig. 16. Shape of polypropylene extracted from bioriented films by scanning electron microscopy(magnification 1,000).

어 이동하고 PP수지가 차지하고 있던 부분은 공간으로 존재하게 된다. 이 영향으로 필름의 밀도는 작아지고 가벼워지게 되는데 두 고분자수지 간의 분산혼합이 잘 이루어질수록 밀도는 작아지고 기계적 특성은 높아지게 된다[17]. Fig. 14와 16과 같이 열처리를 한 필름과 하지 않은 필름에서 각각 분리해낸 PP수지의 형상은 전혀 다르게 나타난다. Fig. 14에 나타난 그림과 같이 열처리를 하지 않은 필름에서 분리해낸 PP수지는 Fig. 12의 쉬트에서 분리해낸 PP수지와 같은 구형을 유지하고 있으나 열처리를 거친 필름에서 분리해낸 PP수지는 Fig. 16과 같이 구형이 아닌 판형으로 존재한다. 열처리를 거친 필름의 표면은 Fig. 17과 같으며 표면에 나타나 있는 자국은 표면에 존재하던 PP수지가 용해되면서 형성된 것으로 추정된다.

PET수지와 PP수지를 혼합하여 높은 인장강도와 낮은 밀도를 동시에 만족하기 위해서는 작고 균일한 공간(void)을 필름내부에 많이 형성시켜야 한다. 이를 위해서는 PET수지내에 작은 입자로 존재하는 PP수지의 분산성을 향상시킬 수 있는 혼합조건이 필요하며 PP수지의 최적함량은 12 wt%였다.

### 3-3. 이산화티타늄 함량

고분자수지만으로는 백색도와 기계적 특성의 개선에 한계가 있기 때문에 백색 분체중 내열성이 우수한 이산화티타늄을 혼합하고 있다[3].

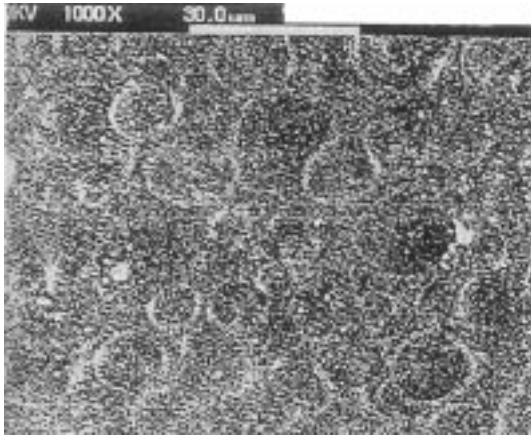


Fig. 17. Surface of films with heat treatment by scanning electron microscopy(magnification 1,000).

Fig. 18-20은 PET수지 88 wt%와 PP수지 12 wt%로 혼합된 고분자수지에 이산화티타늄의 함량농도에 대한 백색도, 밀도, 인장강도의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 18은 이산화티타늄의 첨가량과 필름의 백색도의 관계는 두 단계로 이루어지고 있다는 것을 보여주고 있다. 4 wt%까지는 첨가량에 따라 백색도가 일정하게 증가하는 경향을 보이는 단계이며 4 wt% 이상에서는 첨가량에 관계없이 일정한 백색도를 나타내고 있다. 이러한 현상은 4 wt%까지는 이산화티타늄의 농도가 낮아 분산상태에 관계없이 첨가량에 좌우되고 있으나 4 wt% 이상의 첨가량에서는 응집현상에 의해

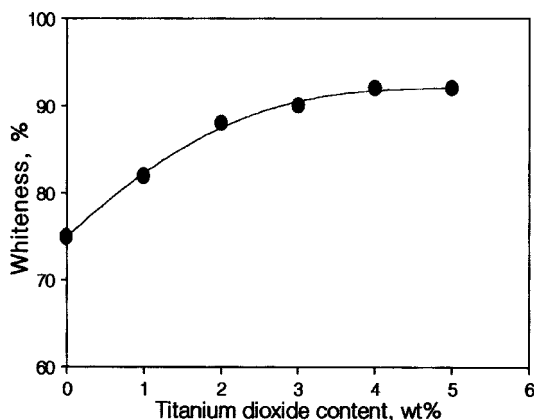


Fig. 18. Relationship between whiteness and titanium dioxide content.

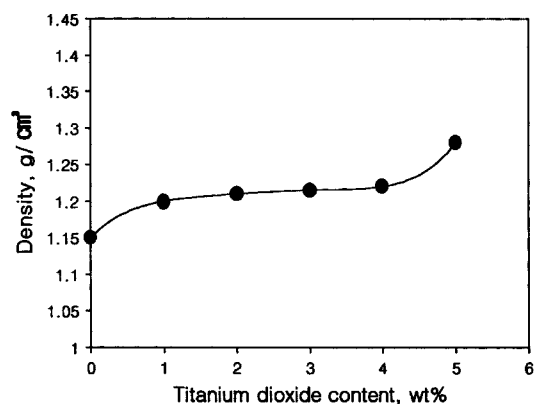


Fig. 19. Relationship between density and titanium dioxide content.

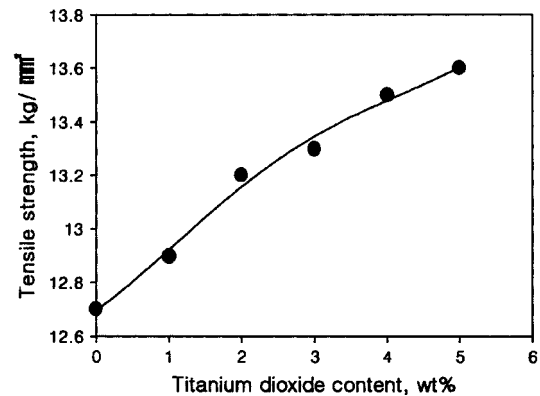


Fig. 20. Relationship between tensile strength and titanium dioxide content.

백색도 개선효과가 보이지 않고 있다. 더 높은 백색도를 얻기 위해서는 이산화티타늄을 4 wt% 이상 첨가량을 높이기 않고 분산성이 우수한 증백제(optical brightener)와 같은 기능성 첨가제를 사용하는 것이 효과적이다[3]. Fig. 19의 밀도는 이산화티타늄 4 wt%까지는 이산화티타늄의 첨가량이 증가함에 따라 완만히 증가하다가 4 wt%이상에서 급격히 증가하고 있으며 Fig. 20에서는 이산화티타늄의 첨가량에 따라 인장강도는 꾸준히 증가하고 있다. 이와 같이 이산화티타늄의 첨가량은 고분자수지 간의 분산성 개선효과가 있어 일정량까지는 백색도와 기계적 특성을 개선할 수 있으나 필름의 밀도를 높여 줄 우려가 있으므로 최적 조건의 설정이 필요하다. 서로 다른 물성을 가진 고분자수지와 이산화티타늄 간의 분산성은 혼합비수로 나타내며 혼합비수를 높이기 위해서는 전단응력을 높이거나 각 물질 간의 계면장력을 낮추어야 한다 [16]. 이 결과로부터 미세다공필름이 요구하는 백색도와 기계적 특성을 높이면서 낮은 밀도를 갖을 수 있도록 분산성을 높일 수 있는 이산화티타늄의 최적 함량은 4 wt%임을 알 수 있었다.

### 3.4. 몰소인산 흡착량

이산화티타늄을 사용하는 경우에 미세다공필름의 물성은 이산화티타늄의 분산성에 의해 영향을 받는다[3]. 이산화티타늄 간의 2차 응집은 입자간의 물리흡착에 의해 주로 이루어지므로 입자표면을 개질시켜 표면에너지를 낮추어 개선해야 하며 이산화티타늄의 입경이 작을수록 그리고 첨가량이 많을수록 무기입자 간에 응집경향은 더 높아진다[10].

본 연구에서는 이산화티타늄의 표면에너지를 낮추어 2차 응집현상을

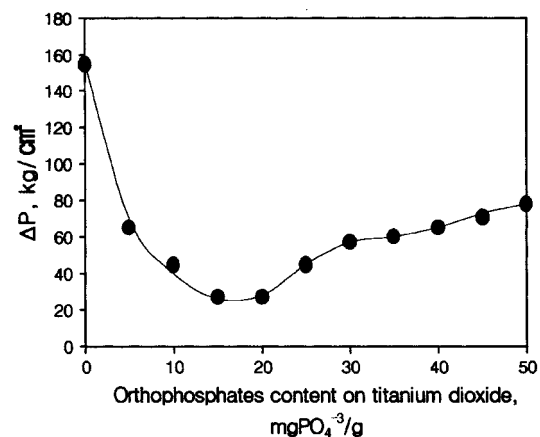


Fig. 21. Relationship between pressure rise( $\Delta P$ ) and orthophosphates amounts adsorbed on titanium dioxide.

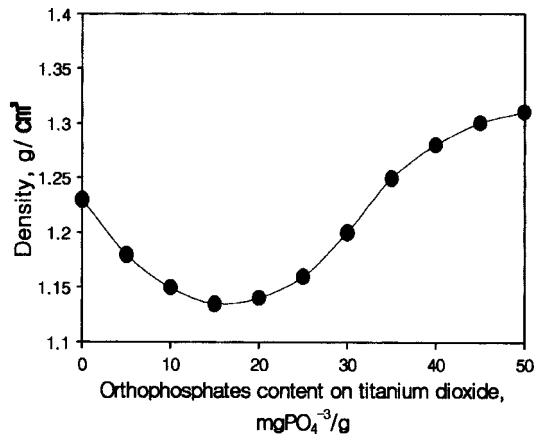


Fig. 22. Relationship between density and orthophosphates amounts adsorbed on titanium dioxide.

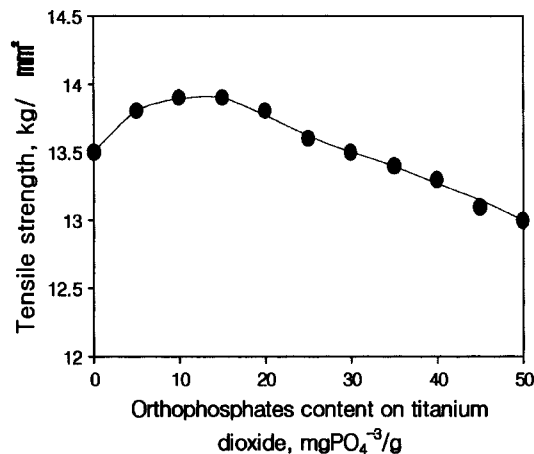


Fig. 23. Relationship between tensile strength and orthophosphates amounts adsorbed on titanium dioxide.

방지하기 위하여 울소인산을 이산화티타늄 표면에 흡착시켰다. PET수지와 PP수지 그리고 이산화티타늄 간의 분산성은 Fig. 21과 같이 용융 압출할 때 필드에 발생하는 압력변화량( $\Delta P$ )으로 평가할 수 있으며 압력변화량이 클수록 분산성이 떨어지는 것으로 평가했다.

Fig. 21과 같이 울소인산의 흡착량이 15 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g까지는 압력변화량이 감소하다가 그 이후에는 다시 증가하고 있으며 필름의 밀도도 Fig. 22와 같이 울소인산의 흡착량이 15 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g까지는 감소하다가 다시 증가하고 있다.

그러나 인장강도는 Fig. 23과 같이 울소인산의 흡착량이 15 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g까지는 증가하다가 그 이상의 농도에서는 완전히 감소하고 있음을 보여주고 있다.

본 연구에 사용한 루타일(rutile)형 이산화티타늄은 표면결정면이 주로 밀러지수 (110)면과 (101)면으로 이루어져 있어 표면상태가 불안정하고 표면에너지가 높아 이산화티타늄 간에 쉽게 응집하려는 경향이 있으며 흡이온인 울소인산을 표면에 흡착시켜 줌으로써 이산화티타늄의 2차 응집을 억제하고 열안정성을 개선하는 효과가 있다[18]. 이 결과로부터 이산화티타늄의 분산성은 필름의 밀도와 기계적 특성에 영향을 미치며 이산화티타늄 표면에 흡착된 울소인산은 흡착량이 15 mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g까지는 이산화티타늄 분산성을 개선하는 효과가 있으나 그 이상의 농도에서는 효과가 없는 것으로 나타났다. 이 현상은 상용화제를 적정량 이상의 과량으로 사용하면 오히려 분산성이 떨어져 상용성이 불량해지고[7, 8] 무기분체(inorganic powder)의 표면에 지나치게 많은 분산제를 흡착시키

면 오히려 응집이 발생하는 현상[14]과 유사한 결과로 추정된다.

## 4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) L/D비가 40인 투원스크류 압출기를 이용하여 고분자수지를 분산 혼합하는 경우 비처리량이 0.05 kg/h · rpm에서 인장강도가 가장 높았으며 압출량 20 kg/h, 스크류의 회전속도가 400 rpm일 때의 조건이 최적이었다.
- (2) 폴리에틸렌테레프탈레이트수지와 폴리프로필렌수지를 혼합한 미세다공필름의 높은 인장강도와 낮은 밀도를 동시에 만족할 수 있는 최적 함량조건은 폴리에틸렌테레프탈레이트수지 88 wt%, 폴리프로필렌수지 12 wt%이었다.
- (3) 미세다공필름이 요구하는 높은 백색도와 기계적 특성 그리고 낮은 밀도를 갖을 수 있는 이산화티타늄의 최적함량은 4 wt%이었다.
- (4) 이산화티타늄의 분산성은 미세다공필름의 밀도와 기계적 특성에 영향을 미치며 이산화티타늄 표면에 흡착된 울소인산 흡착량은 15 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g에서 이산화티타늄 분산성이 가장 좋았다.

## 사용기호

- B : reflectance in 450 nm of wave length [%]  
 G : reflectance in 550 nm of wave length [%]  
 N : screw speed [kg/h]  
 $\Delta P$  : pressure difference observed on screen filter [kg/cm<sup>2</sup>]  
 Q : feed rate [kg/h]

## 참고문헌

1. Bataille, P., Boisse, S. and Schreiber, H. P.: *J. Elastomers Plast.*, **18**, 228(1986).
2. Boutevin, B., Khamlichi, M., Pietrasanta, Y. and Robin, J. J.: *Polym. Bull.*, **34**, 117(1995).
3. Kim, M. S., Kim, S. I., Lee, Y. J., Kim, B. S. and Son, J. I.: U.S. Patent, 5, 660, 931(1997).
4. Sambaru, P. and Jabarin, S. A.: *Polym. Eng. Sci.*, **33**(13), 827(1993).
5. Halder, R. S., Deopura, B. L. and Misrak, A.: *Polym. Eng. Sci.*, **29**(24), 1766(1989).
6. Wilfong, D., Hiltner, A. and Baer, E.: *J. Mater. Sci.*, **21**, 2014(1986).
7. Traugott, T., Barlow, J. W. and Paul, D. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2947(1983).
8. Dagli, S. S. and Kamdar, K. M.: *Polym. Eng. Sci.*, **34**(23), 1709(1994).
9. Gravalos, K. G., Kallitsis, J. K. and Kalfoglou, N. K.: *Polym.*, **36**(7), 1393(1995).
10. Zloczower, I. M. and Tadmor, Z.: "Mixing and Compounding of Polymers," 1st ed., Hanser/Gardner Publications, Inc., New York, NY (1994).
11. Hemwall, J. B.: *Advances in Agronomy*, **9**, 95(1957).
12. Chen, Y. R., Butler, J. N. and Stumm, W.: *Environ. Sci. Technol.*, **7**(4), 327(1973).
13. Nakatsuka, T., Kawasaki, H. and Itadani, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 259(1982).
14. Sawada, K.: *Pure & Appl. Chem.*, **69**(5), 921(1997).
15. Matthews, G.: "Polymer Mixing Technology," 1st ed., Applied Sci-

- ence Publishers, Ltd., New York, NY(1982).
16. Cheremisinoff, N. P.: "Polymer Mixing and Extrusion Technology," 1st ed., Marcel Dekker, Inc., New York, NY(1987).
17. Ihm, D. J.: Ph. D. Dissertation, Akron Univ., U.S.A.(1994).
18. Kim, M. S. and Chung, J. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 38(2000).