HWAHAK KONGHAK Vol. 38, No. 5, October, 2000, pp. 691-697
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체의 제조 및 물성에 관한 연구

김미정 · 최민호* · 구종민* · 김상욱* · 정인재*†

한국과학기술연구원, 촉진수송분리막 연구단
*한국과학기술원 화학공학과
(2000년 4월 29일 접수, 2000년 6월 15일 채택)

Study on the Preparation and the Properties of PP-g-MA/Layered Silicate Nanocomposites

Mi-Jung Kim, Min-Ho Choi*, Chong-Min Koo*, Sang Ouk Kim* and In-Jae Chung*†

Center for Facilitated Transport Membranes, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
**Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Kusong-dong, Yusung-gu, Taejon 305-701, Korea*
(Received 29 April 2000; accepted 15 June 2000)

요 약

고상 그라프트 공정을 통해서 maleic anhydride(MA)로 개질된 polypropylene(PP-g-MA)과 octadecyl ammonium ion으로 치환된 montmorillonite(C18M)를 용융법을 이용하여 PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체를 제조하였다. PP-g-MA의 MA 그라프트율은 원소분석과 ^{1}H NMR로 측정한 결과 약 2.0% 였다. XRD와 TEM을 이용하여 나노복합체가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체의 인장강도와 인장탄성률이 PP나 PP-g-MA보다 높았고, 특히 인장탄성률의 경우 실리케이트의 함량이 3 wt%까지는 실리케이트의 함량에 따라 크게 증가하다가 5 wt% 이상에서는 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 동적 저장 탄성률과 complex viscosity의 경우도 실리케이트의 함량이 1 wt%에서 PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체가 PP-g-MA보다 훨씬 증가했으며, 그 이상의 함량에서는 천천히 증가함을 보였다. DSC를 이용하여 PP-g-MA 층상 실리케이트 나노복합체의 결정화 거동을 측정한 결과 PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체의 결정화 속도가 PP-g-MA의 결정화 속도보다 빠름을 확인할 수 있었다.

Abstract – PP-g-MA/layered silicate nanocomposites were prepared by melt intercalation method using PP modified with maleic anhydride (PP-g-MA) by solid-phase grafting process and montmorillonite modified with octadecyl ammonium ion (C18M). The graft level of PP-g-MA was about 2.0% when measured by ^{1}H NMR and elemental analysis. XRD patterns and TEM micrographs showed that PP-g-MA was successfully intercalated into C18M. A PP-g-MA/layered silicate nanocomposite had higher tensile strength and modulus than PP and PP-g-MA. Especially, it showed a dramatically increased tensile modulus up to the silicate content of 3wt% and the constant modulus over silicate content of 5wt%. Dynamic storage modulus and complex viscosity of the nanocomposites were higher than those of PP-g-MA. They increased considerably up to silicate content of 1wt%, but increased slowly over this content like the tensile modulus. It was found that the nanocomposites showed the faster crystallization than PP-g-MA.

Key words: Polypropylene, Maleic Anhydride, Montmorillonite, Nanocomposite

1. 서 론

고분자/층상 실리케이트 나노복합체(polymer/layered silicate nanocomposite)는 기존의 복합체에 비해 소량의 충진제(filler)로도 인장 강도, 인장 탄성률, 치수 안정성 그리고 기체 투과 감소도 등의 향상을 기대할 수 있으며, 이외에도 열적 안정성과 자기 소화기능(self-extinguishing characteristics) 등이 뛰어난 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 장점들과 함께 소량의 충진제 사용으로 인한 경량성, 경제성의 특성으로 인해 상업적인 활용가능성에 대한 연구들이 진행되어지고 있으며, 다양한 특허들이 출원되었다. Toyota Motor Company에서는 나일론/실리케이트 나노복합체[2-4]로 제조된 자동차용 타이밍-벨트 커버를 성공적으로 개발했고, Ube Industry는 Toyota와 합작으로 food packaging 및 다른 응용들을 위해 나노복합체 barrier film을 개발하고 있으며, 그 외 미국 및 일본의 여러 회사들이 연구를 진행하고 있다. 이러한 고분자/실

†E-mail: chung@cais.kaist.ac.kr

리케이트 나노복합체는 앞서 열거한 예들 뿐만 아니라 비행기 내장재, 연료 탱크, 전기 전자 부품, 브레이크 그리고 타이어 등 다양한 분야에 응용될 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

폴리올레핀계 나노복합체에 대하여 고분자를 용액 혹은 용융상태에서 층상 실리케이트 층간에 밀어넣는 직접삽입법에 의한 제조 방법들이 모색되고 있다. 직접삽입법에 의해 나노복합체를 제조할 때 고분자가 층상 실리케이트 층간으로 잘 삽입되도록 하는 것이 가장 중요한 과제이다. 변성시키지 않은 실리케이트는 강한 친수 특성을 가지므로 친수성 단위를 포함하고 있는 고분자들은 나노복합체의 제조가 용이하다. 그 예로 epoxy[5-7], poly(ethylene oxide)[8] 등의 고분자는 직접삽입법에 의해서 성공적으로 나노복합체를 제조할 수 있다. 그러나 대부분의 폴리올레핀 고분자들은 상업적인 응용 요구에도 불구하고, 대부분 친유기성을 보이므로 직접삽입법에 의한 제조가 용이하지 않다. 또한 위에서 예를 든 극성 고분자들의 경우에도 모든 층상 실리케이트 충진제들에 대해 만족할 만한 삽입을 기대하기는 어렵다. Giannelis 등은 이러한 문제점을 해결하기 위해, 고분자가 실리케이트 층간에 잘 삽입되도록 하기 위해 고분자의 삽입전에 이온 교환 반응에 의해 실리케이트 층사이에 있는 금속이온을 알킬암모늄 이온으로 치환시켜 실리케이트를 변성시킨 후, 고분자를 삽입하여 고분자 나노복합체를 성공적으로 제조하였다[9]. Kurokawa 등은 위의 친유기성 실리케이트를 이용하여 폴리프로필렌(PP) 나노복합체의 제조를 시도하였으나 만족할 만한 성과를 얻지 못했다. 또한, Okada 등은 PP 나노복합체를 제조하기 위해서 maleic anhydride로 개질된 PP 올리고머(PP-g-MA 올리고머)를 제조하여 실리케이트에 삽입한 후, PP와 혼합하여 PP/PP-g-MA 올리고머/실리케이트 나노복합체를 제조하였으나 고분자와 올리고머의 상분리 현상으로 인해 우수한 기계적 물성을 가진 나노복합체를 얻지는 못했다[10].

본 연구에서는 우수한 기계적 물성의 PP 나노복합체를 제조하기 위하여 고분자량의 PP를 maleic anhydride로 개질시킨 후, 나노복합체를 제조하여, 결정화 거동, 기계적 물성 및 유변학적 성질 등을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 물질

본 연구에 사용된 시료들이 Table 1에 열거되어 있다. PP/PP-g-MA는 PP(62.5 wt%), MA(10 wt%), trially cyanurate(5 wt%), benzene(10 wt%), benzoyl peroxide(12.5 wt%)를 120 °C의 온도에서 15분 동안 반응시켜 제조하였다. 미반응된 MA를 제거하기 위하여 증류수로 72시간 이상 추출한 후, 100 °C의 진공하에서 충분히 건조하였다. 연구에서 사용한 층상 실리케이트는 octadecyl ammonium ion으로 치환된 montmorillonite (C18M)였다. Cation exchange capacity(CEC)는 108 meq/100 g이다. PP-g-MA와 C18M을 200 °C의 질소분위기에서 15분 동안 용융혼합하여 나노복합체를 제조하였다. C18M의 함량은 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 및 10 wt%였으며, 충진제의 무게비로부터 C1PPMA, C3PPMA, C5PPMA 그리고 C10PPMA라고 명명하였다.

2-2. 측정

PP와 제조한 PP-g-MA의 분자량은 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 사용하여 GPC(Waters 150CV)측정을 통해 확인하였다. PP-g-MA에서 MA의 그라프트률은 IR(Bomem-MB-100), ^{1}H NMR(Bruker-AMX-500), 그리고 원소 분석(HERAEUS; CHN-O-Rapid)을 이용하여 측정하였다. 나노복합체의 제조여부와 결정구조의 변화는 Rigaku X-ray generator (CuKα radiation, λ=0.15406 nm)를 사용하여 관찰하였다. 또한 충진제의 분산상태는 TEM(Philips CM-20)를 사용하여 확인하였다. PP-g-MA/C18M 나노복합체의 열기계특성(thermomechanical property)을 분석하기 위해서 DMA(Universal V2.5H TA Instruments) 측정을 하였으며, Frequency는 1 Hz, 승온 속도는 3 °C/min였다. 인장물성은 ASTM D 1708에 따라 측정하였다. 유변학적 특성은 Parallel-plate(지름: 25 mm)가 장착된 ARES Rheometer를 이용하여 220°C의 온도에서 측정하였고, 선형 점탄성 영역안에서 수행하였다. 나노복합체의 결정화 거동은 DSC(Du Pont model 910 thermal analyzer)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PP-g-MA의 특성화

Table 2에 PP와 PP-g-MA의 특성을 명시하였다. 분자량을 살펴보면 PP-g-MA의 경우 PP보다 소량 감소하였음을 알 수 있다. PP-g-MA의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1(c)에서 MA는 1,860 cm^{-1}과 1,780 cm^{-1}에서 C=O의 anti-symmetric stretching band와 symmetric stretching band를 각각 나타내고, Fig. 1(a)의 PP는 C=O band가 없으며, Fig. 1(b)의 PP-g-MA의 경우에는 1,850 cm^{-1}과 1,770 cm^{-1}에서 C=O의 anti-symmetric stretching band와 symmetric stretching band를 각각 나타낸다. 이는 MA의 C=C bond가 깨지면서 PP에 그라프트 되므로서 PP-g-MA의 경우에는 C=O band들이 약간씩 wavenumber가 낮은 쪽으로 이동한 것이며, 이것으로 PP-g-MA에서 미반응 MA가 거의 존재하지 않음을 알 수 있다.

PP-g-MA의 MA 그라프트율을 구하는 방법에는 NMR, 원소분석 적정법과 FT-IR[9] 등 여러 가지가 있다. FT-IR을 이용하여 PP-g-MA의 그라프트율을 구하는 방법[11]이 가장 간편하기 때문에 실제로는 많이 사용되고 있으나 정확도가 떨어지기 때문에 본 연구에서는 NMR 및 원소분석 결과를 정량화하였다.

^{1}H NMR에 의하여 PP-g-MA에 그라프트된 MA의 양을 계산하는 방법은 MA에 있는 methine proton의 peak 면적을 propylene에 있는 methine

Table 2. Basic properties of PP and PP-g-MA

	PP	PP-g-MA
T_m^a (°C)	163.1	159.1
T_c^b (°C)	110.3	110.8
M_n	36,479	32,894
M_w	225,778	185,163
PDI(M_w/M_n)	6.19	5.63
Graft level(%) ^{1}H NMR	-	2.4
Elemental analysis	-	1.9

[a]Values obtained from second heating scan with heating rate of 10 °C/min.
[b]Values obtained from cooling scan with cooling rate of 10 °C/min.

Table 1. Starting materials and their sources

	Reagent	Company	Molecular weight
Polymer	Polypropylene	Samsung Co.	Mn=36,479, Mw=225,778
Comonomer	Maleic anhydride	Aldrich	98.06
Free radical initiator	Benzoyl peroxide	Aldrich	242.23
Catalyst	Triallyl cyanurate	Aldrich	249.27
Interfacial agent	Benzene	Katayama chemical	78.11

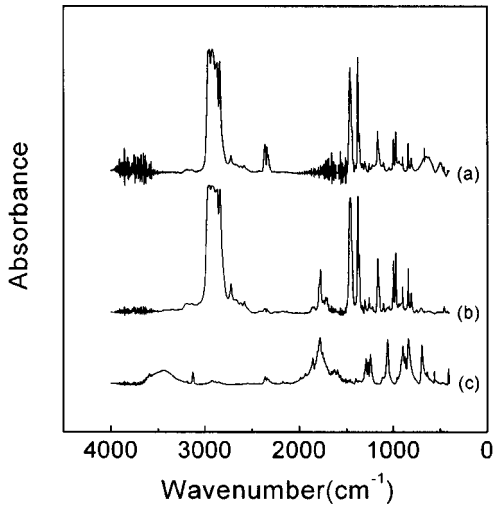

Fig. 1. FT-IR spectra of (a) PP, (b) PP-g-MA and (c) maleic anhydride.

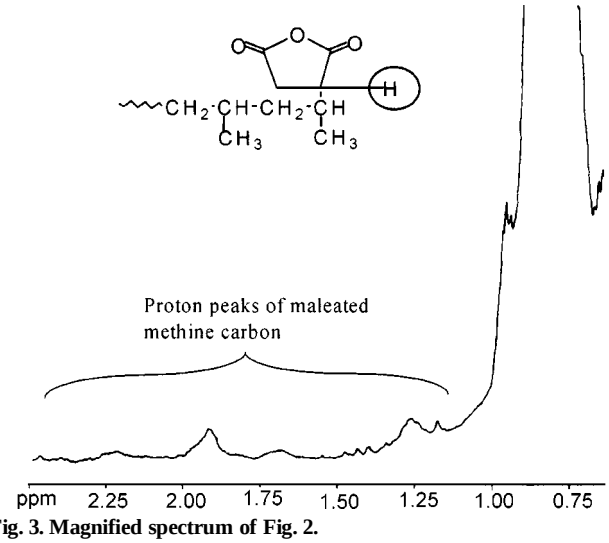

Fig. 3. Magnified spectrum of Fig. 2.

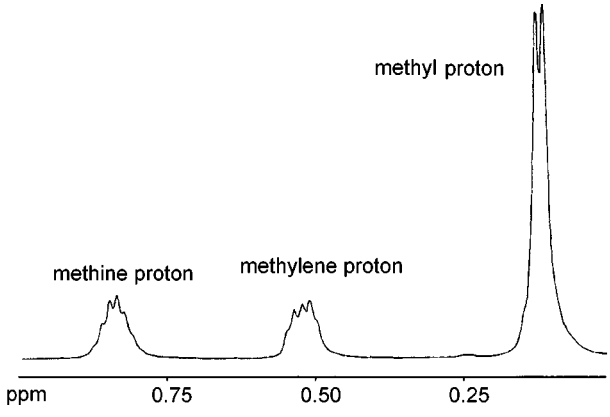

Fig. 2. ^{1}H NMR spectrum of PP-g-MA.

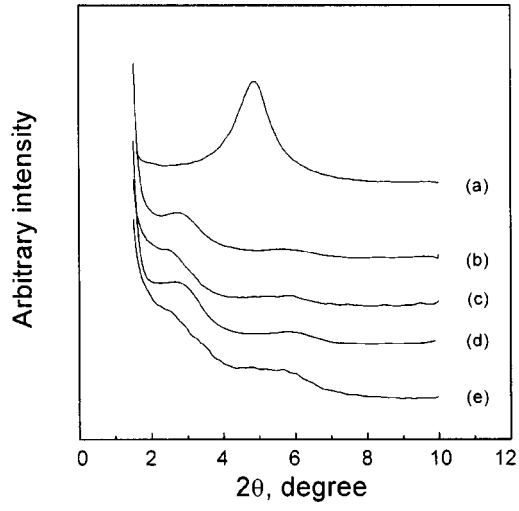

Fig. 4. XRD patterns of (a) C18M, (b) C1PPMA, (c) C3PPMA, (d) C5–PPMA, and (e) C10PPMA.

proton의 peak 면적과 비교하여 무게 분율로 환산하는 것이다[12]. Fig. 2에 PP-g-MA의 ^{1}H NMR 스펙트럼이 나타나 있는데, 실제 그라프트된 MA에 해당하는 peak는 PP에 비해 너무 작은 양이고 ppm 범위가 맞지 않아 Fig. 2에서는 보이지 않는다. 그러나 Fig. 2를 확대한 Fig. 3에 나타난 것처럼 2.2 ppm, 1.9 ppm, 1.7 ppm 및 1.3 ppm 근처에 MA의 methine proton peak가 작게 보이는데 이 면적들을 propylene에 해당하는 peak의 면적과 비교하여 무게 분율로 환산하여 MA의 그라프트양을 계산하였다. 그 결과 PP-g-MA의 MA 그라프트율은 2.4로 나타났다.

원소 분석을 통한 PP-g-MA 내의 MA 함량은 아래의 수식에 의하여 계산하였다[12].

$$\text{MA의 그라프트률(w\%)} = \text{O wt\%} \times \frac{98}{3 \times 16} \quad (1)$$

여기서 O w%는 원소 분석을 통해 측정한 PP-g-MA에 존재하는 산소의 함량이고, 16은 산소의 원자량이고, 98은 MA의 분자량이며 3은 MA에 존재하는 산소 원자의 개수를 나타낸다. MA의 그라프트율은 Table 2에서와 같이 1.9였다. NMR을 이용한 결과와 정확히 일치하지는 않지만 실험오차를 고려할 때 거의 비슷한 결과로, MA의 그라프트율은 약 2.0% 정도임을 알 수 있다.

3-2. PP-g-MA 층상 실리케이트 나노복합체의 특성화

일반적으로 고분자가 층상 실리케이트의 층간에 잘 삽입되었는지의 여부를 확인하기 위해 X-ray와 TEM을 이용한다. Fig. 4는 본 연구에서 사용한 층상 실리케이트와 PP-g-MA/C18M의 X-ray 회절 패턴을 보여준다. 본 연구에서는 octadecyl ammonium ion으로 치환된 montmorillonite(C18M)를 사용하였는데 Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 2θ=4.87°에서 (001) peak를 보여주고 있다. Bragg's law를 이용하여 C18M의 층간 거리를 계산하여 18.13 Å의 값을 얻었다. 층상 실리케이트 층간에 치환된 alkyl chain은 길이에 따라 실리케이트 층 사이에서 mono- 또는 bi-layer를 형성하면서 실리케이트 층과 평행, 수직 혹은 기울어진 형태로 배열한다. 보통 octadecyl ammonium ion으로 치환되었을 경우 alkyl chain들은 bi-layer로 실리케이트와 평형하게 놓여있는 것으로 알려져 있다[13, 14]. 고분자가 층상 실리케이트의 층간으로 삽입되었는지의 여부는 basal spacing의 크기로 알 수 있는데, Fig. 4(b-d) 그리고 (e)는 각각 실리케이트의 함량에 따른 X-ray 회절 패턴이다. 모든 경우에 (*001*) peak이 낮은 각도로 이동하였음을 확인할 수 있다.

Fig. 4(d)는 C5PPMA의 X-ray 회절 패턴인데, C5PPMA의 경우 2θ=2.66°로 C18M의 (*001*) peak이 왼쪽으로 이동하였고 2θ=5.78°에서 (*002*) peak을 보여주고 있다. 이때의 basal spacing은 33.19 Å이고 이로써 층간의 거리가 약 15.06 Å 정도 벌어졌음을 알 수 있다. Fig. 4와 같이 모든 나노복합체의 경우 (*001*) peak이 왼쪽으로 이동하였으나 peak이 남아

Table 3. Basal spacings of C18M and PP-g-MA layered silicate nanocomposites

Sample	2θ, degree	Basal spacing
C18M	4.87°	18.13 Å
C1PPMA	2.74°	32.22 Å
C3PPMA	2.50°	35.31 Å
C5PPMA	2.66°	33.19 Å
C10PPMA	2.45°	36.03 Å

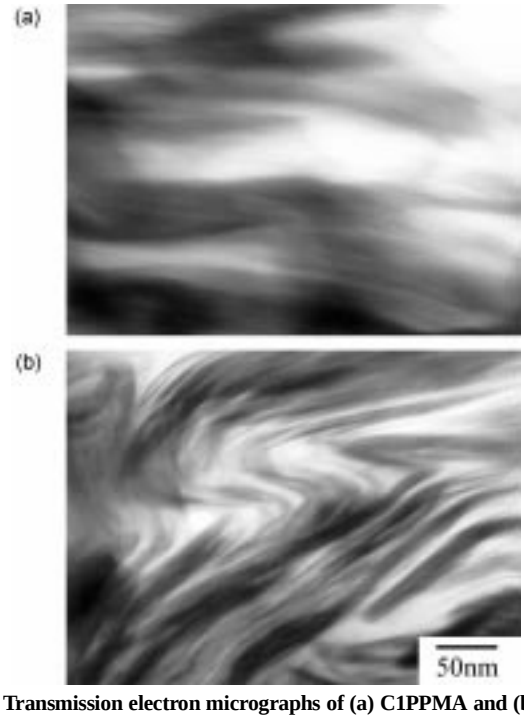

Fig. 5. Transmission electron micrographs of (a) C1PPMA and (b) C10-PPMA.

있는 것으로 보아, 삽입형 나노복합체(intercalated nanocomposite)가 형성됨을 알 수 있다. Table 3에 실리케이트 함량에 따른 PP-g-MA의 삽입 정도를 열거하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 실리케이트 함량과 basal spacing 사이에는 상관관계가 없음을 알 수 있다.

Fig. 5는 PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체의 TEM 사진을 보여준다. Fig. 5(a)는 1 wt%의 C18M을 함유한 경우이고 Fig. 5(b)는 10 wt% C18M을 함유한 경우의 TEM 사진이다. 각 사진에서 보면 검은 부분은 실리케이트를 나타내고 밝은 부분은 PP-g-MA를 나타내는데, 실리케이트 층간에 PP-g-MA가 삽입되어져 있음을 볼 수 있다. 결과적으로, X-ray 패턴과 TEM 사진을 통해서 C18M의 양에 관계없이 나노복합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

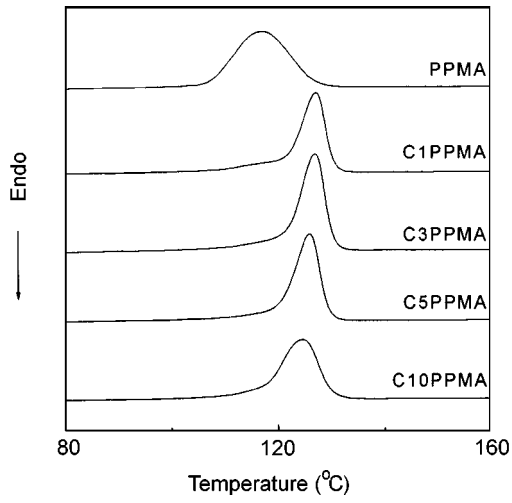

Fig. 6. DSC cooling scans of PP-g-MA and PP-g-MA/layered silicate nanocomposites with cooling rate of 5 °C/min.

3-3. 결정화 거동 측정

PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체의 결정화 특성을 DSC를 이용하여 살펴보았다. Fig. 6은 5 °C/min 냉각속도에서의 DSC 결과들을 보여주고 있다. Table 4에 냉각속도에 따른 결정화 온도와 10 °C/min으로 가열할 때 얻은 용융열을 열거하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 PP-g-MA와 PP-g-MA 층상 실리케이트 나노복합체 모두 하나의 발열 전이를 보인다. 그러나, 전이과정이 나타나는 온도 영역이 나노복합체의 경우 PP-g-MA와 다름을 알 수 있다. Fig. 6에서 PP-g-MA의 T_c는 117.9 °C인데 비해서, C1PPMA의 T_c는 126.5 °C로 약 9 °C 정도 높아졌음을 알 수 있다. 이는 나노복합체에 존재하는 실리케이트가 핵제로 작용하여 과냉각 현상을 약화시킨 것으로 해석할 수 있다[15]. 또한 나노복합체의 경우 PP-g-MA보다 발열 전이의 폭이 더 좁아짐을 알 수 있는데, 이는 결정화 속도가 증가하는 현상으로 실리케이트 충진제의 핵제(nucleating agent) 역할로 인하여 더 많은 핵생성이 유도되기 때문으로 여겨진다. 냉각속도가 1 °C/min, 2 °C/min, 10 °C/min과 15 °C/min의 경우에도 같은 경향을 보임을 Table 4를 통해서 알 수 있다. Fig. 7은 C3PPMA의 냉각속도에 따른 결정화 온도의 변화를 보여주고 있는데, 냉각속도가 커짐에 따라 과냉각 효과가 커져 결정화 온도가 감소함을 알 수 있다.

Fig. 8은 PP-g-MA와 PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체의 wide angle X-ray 회절 패턴을 보여주고 있는데 이 회절 패턴은 각각의 시료를 130 °C에서 30분 동안 annealing하여 얻은 것이다. 모든 시료들이 전형적인 PP의 α form 결정구조의 특성 peak(2θ=14.15°, 16.95°, 18.66°, 21.25°, 21.88°)들을 나타내고 있다. 이로부터 실리케이트에 의한 결정구조의 변화는 없음을 알 수 있다. Table 4에서 같은 냉각속도에 대해

Table 4. Crystallization temperature, melt temperature and the heat of fusion of PP-g-MA and PP-g-MA/layered silicate nanocomposites with various cooling rates

Sample	T_c(°C) at different cooling rate					$T_m(\Delta H)^a$ [°C(J/g)]
	15(°C/min)	10(°C/min)	5(°C/min)	2(°C/min)	1(°C/min)	
PPMA	107.3	112.3	117.9	123.2	126.2	159.1 (92.5)
C1PPMA	120.3	123.0	126.5	130.4	132.8	157.1 (92.6)
C3PPMA	120.5	123.1	126.7	130.6	133.1	157.2 (90.2)
C5PPMA	119.0	121.7	125.4	129.4	132.0	157.2 (90.7)
C10PPMA	116.8	119.8	123.9	128.4	131.3	157.4 (86.0)

[a]Obtained from 2nd scan with heating rate of 10 °C/min.

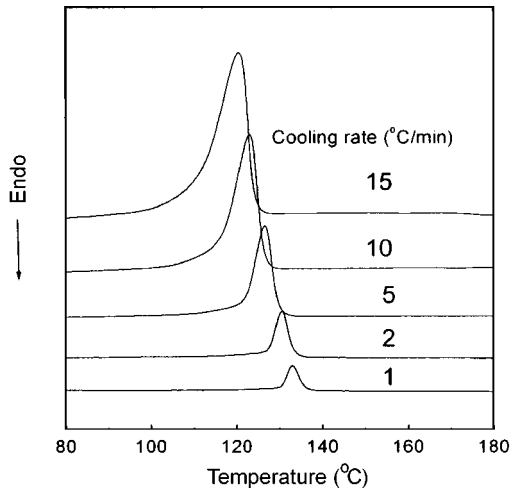

Fig. 7. DSC cooling scans of C3PPMA with various cooling rate.

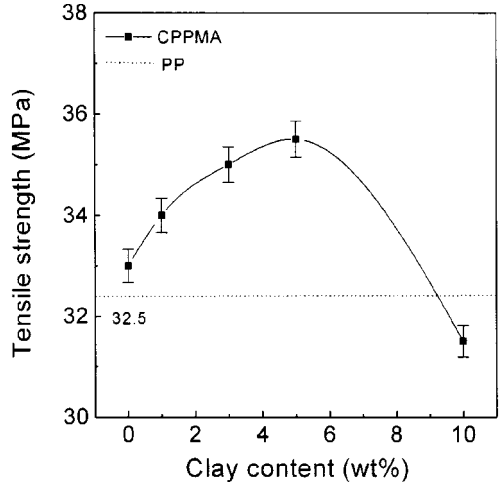

Fig. 9. Tensile strength of PP-g-MA/layered silicate nanocomposites as a function of clay content.

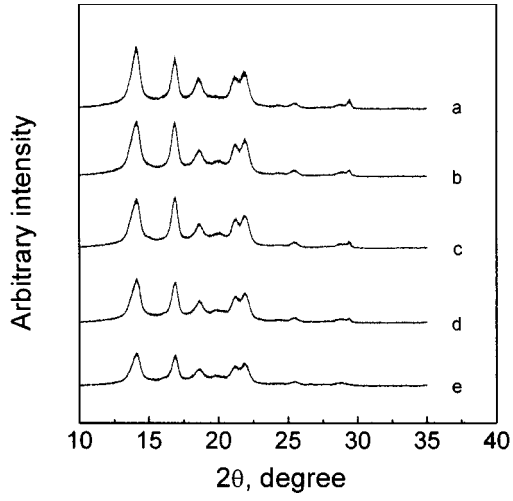

Fig. 8. Wide angle XRD patterns of (a) PPMA, (b) C1PPMA, (c) C3PPMA, (d) C5PPMA and (e) C10PPMA.

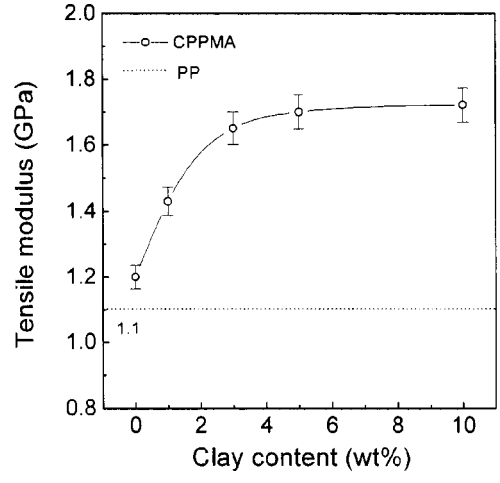

Fig. 10. Tensile modulus of PP-g-MA/layered silicate nanocomposites as a function of clay content.

모든 시료들이 실리케이트의 양에 관계없이 비슷한 용융열량을 보이고 있는데, 이들의 결정 형태가 동일하므로, 실리케이트 함량이 증가해도 결정화도는 거의 변화를 보이지 않음을 알 수 있다.

3-4. 기계적 물성 측정

나노복합체에 대한 인장 실험의 결과를 Fig. 9와 10에 도시하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 PP와 PP-g-MA의 인장 강도는 각각 32.5와

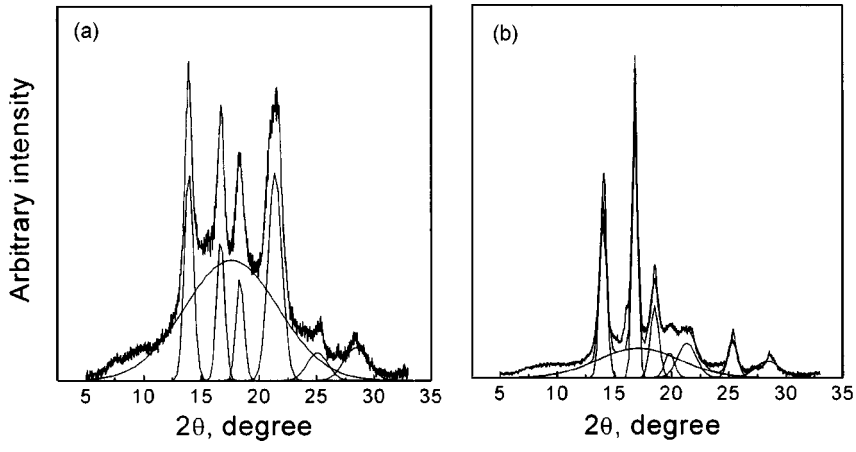

Fig. 11. Curve fitting for XRD patterns of (a) PP and (b) PP-g-MA.

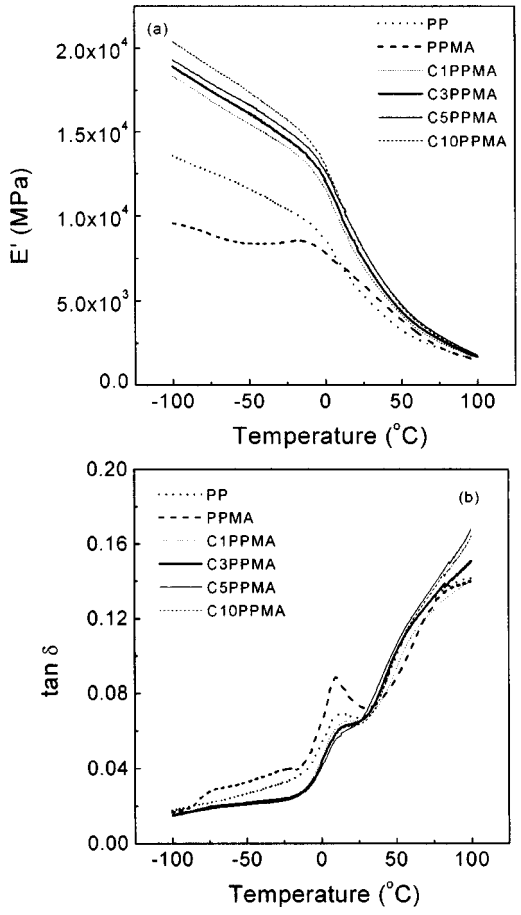

Fig. 12. (a) Dynamic storage moduli(E') and (b) tan δ of PP, PP-g-MA and PP-g-MA/layered silicate nanocomposites as a function of temperature.

33 MPa이었다. 이는 MA가 PP에 그라프트될 때 오히려 분자량 감소에 의해서 결정화 속도가 증가하여 결정화도도 증가하였기 때문인 것으로 보인다. PP와 PP-g-MA의 결정화도를 비교해 보기 위해 인장 실험 후의 시료를 X-ray 분석을 통해 결정화도를 비교해 보았다. Fig. 11에 PP와 PP-g-MA의 XRD 패턴에 대한 curve fitting 결과를 도시하였다. PP-g-MA의 결정화도는 0.67이고 PP의 결정화도는 0.42로 PP-g-MA가 PP보다 결정화도가 높음을 확인할 수 있다.

Fig. 9에서와 같이 실리케이트의 함량이 증가함에 따라 인장 강도가 증가하다가 10 wt%인 경우 물성이 떨어짐을 볼 수 있다. Fig. 10에 PP와

Table 5. Dynamic storage moduli of PP, PP-g-MA and PP-g-MA/C18M nanocomposites at various temperatures and their glass transition temperature obtained from tan δ

Samples	Storage modulus, GPa				T_g^a(°C)
	–40 °C	0 °C	40 °C	80 °C	
PP	11.17	8.55	3.99	2.01	6.60
PPMA	8.34	7.79	4.64	2.03	9.21
C1PPMA	15.03	11.67	5.16	2.33	8.39
C3PPMA	15.58	12.04	5.39	2.47	9.27
C5PPMA	16.02	12.67	5.89	2.59	8.90
C10PPMA	16.79	13.03	5.87	2.68	10.10

[a]The glass transition temperatures were measured at the peak tops of tan δ.

PP-g-MA 나노복합체의 인장탄성률을 나타내었다. PP와 PP-g-MA의 경우 각각 1.1 GPa, 1.2 GPa로 PP-g-MA의 결정화도의 증가로 인해 인장탄성률이 증가했음을 알 수 있다. 실리케이트 함량이 1 wt%일 때의 인장탄성률은 1.43 GPa로 PP-g-MA 보다 0.23 GPa 정도가 증가하였고, 3 wt%의 실리케이트를 함유했을 경우는 1.65 GPa로 1 wt%일 때 보다 0.22 GPa 정도 증가했지만, 실리케이트 함량이 그 이상 증가하면 인장탄성률은 거의 일정하게 됨을 알 수 있다. 즉, 인장탄성률의 증가율은 실리케이트의 함량 증가에 따라 감소한다는 것을 알 수 있다. Burnside와 Giannelis는 실리케이트의 부피 분율이 증가될수록 고분자 매트릭스와 실리케이트 간의 계면이 상대적으로 증가하며, 계면에서의 접착이 완전하지 않은 특성에 의해 탄성률의 증가 속도가 완화되는 현상을 보고하였다[16-17]. 앞에서 결정화거동의 분석 결과, PP-g-MA와 PP-g-MA/C18M 나노복합체의 결정화도는 모두 비슷했으므로, 이러한 기계적 물성의 증가는 실리케이트 충진제에 의한 효과임을 알 수 있다.

3-5. 동적 탄성률 측정

PP, PP-g-MA 그리고 PP-g-MA/C18M 나노복합체의 온도에 따른 동적 저장 탄성률과 tan δ의 변화를 Fig. 12에 도시하였다. –40 °C, 0 °C, 40 °C 그리고 80 °C에서 dynamic storage moduli의 값과 유리 전이 온도를 Table 5에 열거하였다. 유리 전이 온도 이하에서는 PP-g-MA가 PP 보다 더 낮은 동적 저장 탄성률을 보이고 유리전이 온도 이상에서는 PP 보다 더 높은 값을 보임을 알 수 있다. 이것은 PP-g-MA가 유리 전이 온도에서 물성감소가 큰 무정형부분의 비율이 작기 때문에 나타나는 현상이다. 또한 –40 °C에서 PP-g-MA의 동적 저장 탄성률은 8.34 GPa인데 반해서 1 wt%의 실리케이트를 함유했을 경우에는 15.03 GPa로 약 두 배 정도 증가했음을 알 수 있다. 그러나, 실리케이트의 함량이 증가할수록 동적 저장 탄성률의 증가도가 감소하여 인장실험에서와 같은 경향을 보였다.

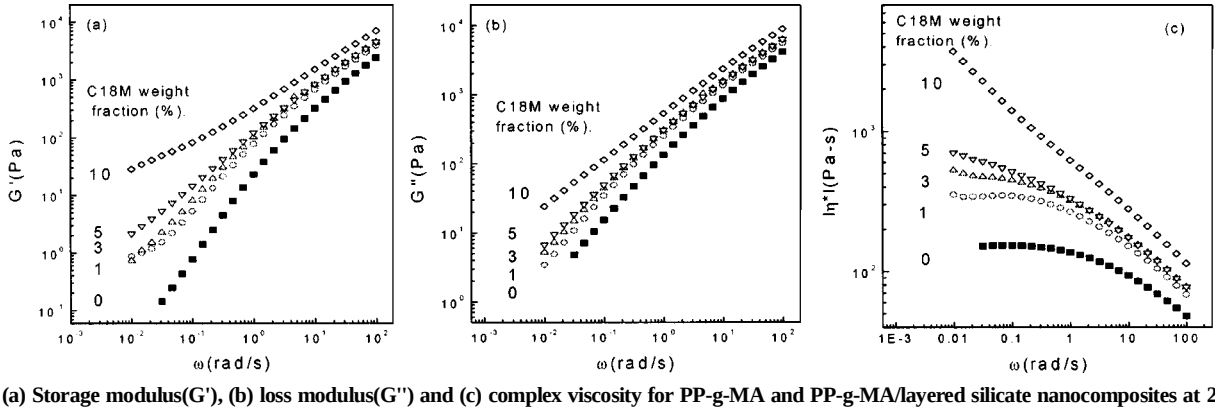

Fig. 13. (a) Storage modulus(G'), (b) loss modulus(G'') and (c) complex viscosity for PP-g-MA and PP-g-MA/layered silicate nanocomposites at 220 °C.

Table 6. Terminal slopes of G' and G'' vs ω for PP-g-MA/layered silicate nanocomposites

Sample	G'	G"
PP	1.72	1.00
PPMA	1.27	0.96
C1PPMA	1.00	0.82
C3PPMA	0.94	0.79
C10PPMA	0.64	0.68

3-6. 유변학적 물성(rheological properties) 측정

Fig. 13에 PP-g-MA와 나노복합체의 용융상에서의 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G") 그리고 복합점도(complex viscosity)를 나타내었다. 실리케이트 함량이 증가함에 따라 나노복합체의 탄성률과 복합점도가 증가하며, 특히 실리케이트 함량이 1 wt%인 경우에도 상당히 증가함을 알 수 있다. 이는 기존의 마이크로 수준의 무기 충진제 복합체의 경우와는 다른 양상이다. PS/calcium carbonate[18], PS/carbon black[19]과 PP/calcium carbonate[20] 같은 무기 충진제 복합체의 경우, 충진제의 함량이 상대적으로 높은 경우 고분자 매트릭스에 비해 상당한 저장 탄성률의 증가와 점도의 증가가 나타나는 반면에, PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체에서는 소량의 실리케이트의 함량에서도 상당한 저장 탄성률과 점도의 증가를 보인다.

Table 6에 층상 실리케이트의 함량에 따라 낮은 진동수 영역에서의 저장 탄성률과 손실 탄성률의 기울기 값을 표시하였다. Table 6에서 보는 바와 같이, PP-g-MA의 경우 G'의 기울기가 1.27, G"의 기울기는 0.96으로 분자량분포가 없는 고분자 용융체들의 전형적인 값인 각각 2와 1에 비해서 작게 나타남을 볼 수 있다. 이는 MA가 그라프트되어 있고 분자량분포도 넓기 때문으로 설명할 수 있다[21]. 실리케이트의 함량이 증가할수록 동적 저장 탄성률의 기울기가 점점 감소한다.또한 C5PPMA, C10PPMA는 저장탄성률과 복합점도에서 항복응력현상이 관찰된다(Fig. 13). 이런 항복응력현상은 보통 충진제간의 상호작용에 의해 나타나는 현상으로 알려져 있으며, 충진제의 농도가 높을수록, 충진제 자체의 크기가 작고 종횡비가 클수록 그리고 충진제의 탄성률이 클수록 확연하게 관찰되는 것으로 알려져 있다[22]. 기존의 충진제(유리섬유, 탄소섬유 등) 들을 사용할 경우 이러한 항복응력거동은 상대적으로 고농도의 충진제를 포함할 경우 관찰되는 것으로 알려져 있으나, 실리케이트가 exfoliation되어 있고 매트릭스가 실리케이트 층상내에 친환된 친유기 사슬에 화학반응으로 접착되어 있는 경우 소량의 충진제를 포함할 경우에도 나타나는 것으로 보고되었다[23]. 본 실험의 결과에서는 단지 고분자 사슬이 삽입된 형태인 경우에도 이러한 항복응력 현상을 보임을 알 수 있는데, 이것은 실리케이트 층상이 완전히 깨어지지 않더라고 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 실리케이트가 잘 분산되어 있고 실리케이트 입자의 종횡비가 높고 크기가 작은 효과가 유변학적 성질에 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

PP-g-MA를 매트릭스로 사용하여 층상 실리케이트 나노복합체를 제조한 후, 기계적 물성, 유변학적 거동 및 결정화 거동에 대해 연구하였다. PP-g-MA는 고분자량의 PP에 MA를 고상반응을 통해 그라프트시켜 제조하였으며 그라프트율은 약 2.0%였다. XRD와 TEM 측정을 통하여 나노복합체가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. PP-g-MA/층상 실리케이트 나노복합체의 결정화 온도가 PP-g-MA의 결정화 온도 보다 더 높아짐으로부터 실리케이트가 핵제의 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 실리케이트 나노복합체의 인장 강도 및 인장탄성률은 낮은 실리케이트 함량에서도 큰 증가를 나타내었으며, 용융상에서의 저장탄성률과 복합점도 역시 큰 증가폭을 보였다.

감 사

본 연구는 논문은 과학재단(KOSEF)을 통한 the Center for Advanced Functional Polymers와 2000년도 두뇌 한국 21사업에 의하여 지원되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Giannelis, E. P.: *Adv. Mater.*, **8**(1), 29(1996).
2. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983(1993).
3. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kurauchi, T., Kamigaito, O. and Kaji, K.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **32**, 625(1994).
4. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1179(1993).
5. Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.*, **6**, 1719(1994).
6. Lan, T., Kaviratna, P. D. and Pinnavaia, T. J.: *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005(1996).
7. Zilg, C., Mulhaupt, R. and Finter, J.: *Macromol. Chem. Phys.*, **200**(3), 661(1999).
8. Aranda, P. and Ruiz-Hitzky, E.: *Chem. Mater.*, **4**, 1395(1992).
9. Kurokawa, Y., Yasuda, H. and Oya, A.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1481(1996).
10. Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A.: *Macromolecules*, **30**, 6333(1997).
11. Garcia-Martinez, J. M., Laguna, O., Areso, S. and Collar, E. P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2837(1999)
12. Honam Chemical Co., Technical Report, "Study on the Development of Polymer Alloy by Nylon Polymer Blend," (1993).
13. Lagaly, G.: *Solid State Ionics*, **22**, 43(1986).
14. Vaia, R. A., Teukolsky, R. K. and Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.*, **6**, 1017(1994).
15. Liu, L., Qi, Z. and Zhu, X.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133(1999).
16. Burnside, S. D.: PhD thesis, Chapter 2, Cornell University, Ithaca, N.Y. (1996).
17. Shia, D., Hui, C. Y., Burnside, S. D. and Giannelis, E. P.: *Polym. Compos.*, **19**(5), 608(1998).
18. Tanaka, H. and White, J. L.: *Polym. Engng. Sci.*, **20**(14), 949(1980).
19. Lakdawala, K. and Salovey, R.: *Polym. Engng. Sci.*, **27**(14), 1035(1987).
20. Han, C. D., Sandford, C. and Yoo, H. J.: *Polym. Engng. Sci.*, **18**(18), 849(1978).
21. Ferry, J. D.: "Viscoelastic Properties of Polymer," John Wiley & Sons, Inc.(1980).
22. Aroon, V. S.: "Rheology of Filled Polymer Systems," Kluwer Academic Publishers(1999).
23. Krishnamoorti, R. and Giannelis, E. P.: *Macromolecules*, **30**, 4097(1997).