

유기클레이의 선택적 분산에 의한 폴리프로필렌/아이오노머/클레이 나노복합체의 유변학 및 형태학적 특성 연구

김두현 · 옥현근 · 안경현[†] · 이승중

서울대학교 화학생물공학부
08826 서울시 관악구 관악로 1
(2015년 5월 26일 접수, 2015년 7월 22일 수정본 접수, 2015년 8월 1일 채택)

Rheology and Morphology of PP/ionomer/clay Nanocomposites Depending on Selective Dispersion of Organoclays

Doohyun Kim, Hyun Geun Ock, Kyung Hyun Ahn[†] and Seung Jong Lee

School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Process, Seoul National University,
Gwanak-ro 1, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

(Received 26 May 2015; Received in revised form 22 July 2015; accepted 1 August 2015)

요 약

본 연구에서는 폴리프로필렌/아이오노머/클레이 삼상 복합체에서 클레이의 분산 및 위치에 따른 복합체의 구조변화와 물성을 연구하였다. 폴리프로필렌 90 wt%, 아이오노머 10 wt%의 블렌드에 클레이를 0~10 wt% 첨가하면서 물성변화를 관찰하였다. 클레이 함량 3%이하의 복합체에서 클레이는 아이오노머 상의 내부에 존재하는 반면, 클레이 함량이 증가하면서 분산상에 클레이가 채워져 견고한 구조가 형성되며 추가적인 클레이는 계면에 존재하게 된다. 이에 따라 계면에서의 상호작용은 폴리프로필렌과 아이오노머로부터 폴리프로필렌-클레이와 아이오노머-클레이의 상호작용으로 변화하며 이에 따라 미세구조 및 유변물성이 변화한다. 복합체의 저장 모듈러스(G')는 클레이가 분산상의 내부에 존재할 때는 거의 영향을 받지 않지만 클레이가 계면에 위치하면서부터 크게 증가한다. 또한 과단면의 모폴로지 역시 클레이가 복합체의 내부에만 존재할 경우에는 분산상의 상 경계가 뚜렷하게 관찰되고 분산상의 크기가 증가하지만, 클레이가 계면에 위치할 때는 분산상의 크기가 줄어들고 과단면의 모폴로지 역시 상의 경계가 뚜렷하게 관찰되지 않는 상용화된 모폴로지를 보인다. 우리는 복합체의 유변물성의 변화를 통하여 분산상 내부구조의 변화에 따른 클레이의 위치변화와 계면에서의 상호작용의 변화를 정량화 하였다. 또한 고체상태에서의 계면 접촉량 측정을 통하여 계면에서의 상호작용의 증가함에 따라 접착력이 증가하고, 미세구조상 클레이 입자가 계면에 존재할 때 결정화도가 낮아짐을 확인하였다.

Abstract – In this study, structural developments of polypropylene / ionomer / clay ternary composites were investigated depending on the dispersion and localization of clay. The changes in physical properties were observed adding organoclays 1~10wt% to 90% polypropylene and 10% ionomer blends. The organoclays were localized inside of the dispersed phase under the composition of 3wt%, however, over that composition, clay particles formed stiff network structure in the dispersed phase and additional clays were localized at the interface between two phases. According to the developments of microstructure, the interaction of ternary composites changed from polypropylene-ionomer to polypropylene-ionomer and ionomer-clay which affected rheological properties. The storage modulus (G') of the composites was similar to the blends when clays were localized inside of dispersed phase but increased when clays were localized at interface. Also, the fractured morphology of the composites showed phase boundary and growing radius of dispersed phase depending on addition of fillers when clays were found inside. However, when fillers found at the interface between blends, the radius of the dispersed phase decreased and compatibilized morphology were observed. The interfacial interaction of the ternary composite was quantified depending on the structural development of dispersed phase and localization of clay particles by the rheological properties. The interaction of composites at solid state which

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ahnnet@snu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

was measured through peel adhesion strength increased by growth of interfacial interaction of each component. Furthermore, the crystallinity of the composites was decreased when the clay particles were localized at the interface.

Key words: Nanocomposites, Selective Dispersion, Rheology, Organoclay, Interface

1. 서 론

고분자 블렌드에 무기 나노 필러를 첨가하여 다상의 나노복합체를 만드는 것은 다양한 산업적 요구에 대응하는 소재 특성을 얻기 위한 중요한 방법으로 떠오르고 있다. 나노 입자의 넓은 표면적이 기존의 마이크로복합체에 비하여 물성증가에 크게 영향을 미쳐 적은 함량으로도 뛰어난 물성 증가를 기대할 수 있으며, 고분자 블렌드를 이용하여 전체적인 물성을 증가시키는 시너지 효과를 보인다[1].

대부분의 고분자는 열역학적으로 섞이지 않는다. 이러한 블렌드의 모폴로지는 블렌드의 조성비, 블렌딩 이력, 점도비와 계면장력 등에 의해서 영향을 받고, 이에 따라 상이 분리된 모폴로지나 연속적인 모폴로지 그리고 피브릴 모폴로지 등이 관찰된다.

고분자 나노복합체는 첨가되는 나노필러의 분산 특성에 따라 복합체의 물성이 현저하게 달라지는데, 다상의 나노복합체에서는 나노입자의 크기, 모양, 고분자의 크기 등에 의하여 고분자와 나노입자의 상호작용, 흡착특성이 변하게 되며 그에 따라서 모폴로지의 발달, 유연학적 특성이 변화하게 된다.

고분자 블렌드 시스템에 나노필러가 첨가된 경우, 필러의 분산 특성은 주로 열역학적인 파라미터인 젖음계수(wetting coefficient)에 의해 결정 되는데 이는 첨가되는 필러와 각각의 고분자 성분 간의 화학적인 친화도를 나타낸 파라미터이다. W_u 는 계면장력을 다음과 같은 조화평균으로 제시하였다[2].

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 4(\gamma_i^D \gamma_j^D) / (\gamma_i^D + \gamma_j^D) - 4(\gamma_i^P \gamma_j^P) / (\gamma_i^P + \gamma_j^P) \quad (1)$$

- γ^{tot} : 전체 표면장력
- γ^d : 표면장력의 분산성 부분
- γ^p : 표면장력의 극성 부분

Young's equation을 바탕으로 나타난 고체 필러와 두 고분자 간의 젖음계수 ω_a 는 아래와 같이 계면장력의 함수로 표현되며 ω_a 값이 1보다 큰 경우 나노필러는 j 상에 친화도를 보이며 -1보다 작은 경우는 i 상에 친화도를 보인다. 반면 ω_a 의 절대값이 1보다 작은 경우는 두 상에 친화도가 비슷하여 나노필러는 계면에 존재한다.

$$\omega_a = \frac{\gamma_{particle-i} - \gamma_{particle-j}}{\gamma_{ij}} \quad (2)$$

이에 따라 복합체의 모폴로지 및 물성은 미세구조상에 존재하는 나

노필러의 위치에 강하게 의존한다[3,4]. 특히 나노입자가 블렌드의 계면에 위치하는 경우에는 고체 입자에 의해 블렌드의 모폴로지가 안정화되는 상용화 거동을 보인다[4-6]. 이러한 고체 입자에 의한 모폴로지 안정화는 에멀션에서 콜로이드 입자에 의한 안정화 효과로 Ramsden과 Pickering에 의해 최초 제안되었다[7,8]. 블렌드에서도 클레이, CNT 등을 이용하여 동일한 효과가 관찰되었는데, 고분자가 고체 표면에 강하게 흡착하여 분산을 안정화시키며 계면장력을 낮추고 믹싱 과정에서 합체(coalescence)를 방지하는 역할을 한다[9,10].

본 연구에서는 서로 특성이 다른 폴리프로필렌 / 아이오노머 블렌드에서 분산상에 강한 친화도를 보이는 나노필러의 함량에 따른 미세구조상의 위치특성의 변화와 그에 따른 나노복합체의 물성 변화를 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 재료

본 연구에 사용된 폴리프로필렌은 폴리미레(주)로부터 제공받은 HP562T를 사용하였으며, 아이오노머는 듀폰사의 poly(ethylene-co-methacrylic acid)로 상용화된 Surlyn®8945를 사용하였다. 폴리프로필렌의 용융지수는 196 °C/2.16 kg에서 60 g/10 min이며, Surlyn의 용융지수는 230 °C/2.16 kg에서 4.5 g/10 min이다. 폴리프로필렌의 밀도는 0.90 g/cm³이며 아이오노머는 0.95 g/cm³이다. 각 물질의 특성은 아래 Table 1에 나타내었다.

Table 2. Code name and composition for PP/ionomer/C20A

Code name	C20A mass fraction [%]	Blends	
		PP mass fraction [%]	ionomer mass fraction [%]
P90S1	0	90	10
P90S10C1	1	90	10
P90S10C3	3	90	10
P90S10C4	4	90	10
P90S10C5	5	90	10
P90S10C7	7	90	10
P90S10C10	10	90	10
P80S20	0	80	20
P80S20C6	6	80	20
P80S20C7	7	80	20
P80S20C8	8	80	20
P80S20C10	10	80	20

Table 1. Characteristics of materials

Materials	Polypropylene	Poly(ethylene-co-methacrylic acid)	Test methods
Grade	Moplen HP562T	Surlyn8945	-
Structure	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right] \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{COO}^- \text{NA}^+ \end{array} \right]$	-
MFR	60 g / 10 min (196 °C / 2.16 kg)	4.5 g / 10 min (230 °C / 2.16 kg)	ASTM D1238
Density	0.90 g/cm ³	0.95 g/cm ³	ASTM D792B

클레이는 dimethyl bis(hydrogenated-tallow)로 유기치환된 클레이 Cloiste20A(C20A, Southern clay)를 사용하였다.

2-2. 가공

모든 재료들은 가공 전에 80 °C, 진공 오븐(SW90DV, Sangwoo)에서 24시간 이상 건조하였다. 블렌딩은 믹서(Rheocomp®, MKE)를 이용하였고, 모든 공정은 190 °C, 8분으로 고정하였으며, 고분자의 총량은 45 g으로 일정하게 조절하였다. 혼합의 첫 번째 과정은 매트릭스 고분자를 투입하여 10 rpm에서 1분간 혼합한 후 100 rpm에서 1분간 혼합한다. 두 번째 과정은 분산상을 구성하는 고분자를 투입하고 100 rpm에서 1분간 혼합을 진행하고 마지막으로 클레이를 투입한 후 100 rpm에서 5분간 혼합하였다. 클레이의 함량은 0~10 wt%로 조절되었으며, 복합체의 코드명과 조성비는 Table 2에 명시하였다.

가공된 복합체는 프레스(Carver laboratory hot press)에서 온도 190 °C, 압력 7톤에서 7분간 두께 1 mm, 지름 25 mm의 디스크 형태로 몰딩하였다.

2-3. 분석기법

2-3-1. X-선 회절(XRD)

복합체 내의 클레이 구조변화를 관찰하기 위해 XRD 실험을 진행하였다. 광각 X-선 회절 데이터는 Rigaku D/MAX-2500 X-ray diffractometer를 이용하여 취득하였으며, 가속전압은 40 kV, 300 mA 조건에서 진행하였다.

2-3-2. 주사전자현미경(SEM)

복합체 파단면의 모폴로지는 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 분석하였다. 사용된 장비는 JEOL JSM-6700F으로 가속전압 5~10 kV에서 관찰하였다. 샘플은 액체 질소에서 파단 하였으며, 팔라디움으로 코팅하였다.

2-3-3. 투과전자현미경(TEM)

삼중 복합체의 미세구조는 전계방출 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석하였다. 사용된 장비는 JEOL JEM-2100F이며, 가속전압은 200 KV이다. 샘플은 액체질소에서 파단하여 사용하였다.

2-3-4. 유연물성측정

유연물성은 응력제어형 레오미터(DHR-3, TA Instruments)를 이용하여 대기 환경에서 측정하였으며, 측정은 180 °C에서 25 mm 평행판을 이용하여 진행하였다. 저장모듈러스(G'), 손실모듈러스(G'') 및 복소점도(η^*)를 측정하기 위하여 선형 점탄성 구간(strain 5%)에서 동적 주파수 스위프 실험을 진행하였다. 또한 점도(η)의 전단속도의존성을 파악하기 위해 정상속도스윙을 진행하였다.

2-3-5. 시차주사열량계(DSC)

복합체의 열적 특성은 시차주사열량계(DSC Q1000, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 샘플은 50 °C부터 230 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하였으며, 최고 온도에서 열이력을 제거하기 위해 5분간 유지하였다. 이후 냉각은 같은 속도로 진행하였다. 가공 상의 열이력을 배제하기 위하여 측정은 두번에 걸쳐서 진행하였으며 데이터는 두번째 사이클에서 측정된 데이터를 이용하였다.

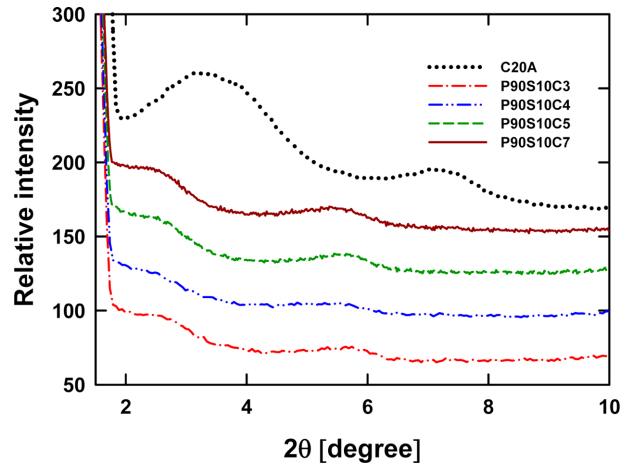


Fig. 1. Wide-angle XRD patterns of PP/ionomer/C20A composites with different C20A concentration.

2-3-6. 점착력 테스트

블렌드의 점착력은 UTM을 이용하여 측정하였다. 점착력 테스트를 위해 폴리프로필렌 및 아이오노머/클레이 복합체를 프레스에서 온도 190 °C, 압력 7톤에서 7분간 두께 0.2 mm, 폭 100 mm의 시트 형태로 몰딩하였다. 이후 폴리프로필렌 시트와 아이오노머/클레이 복합체의 시트를 겹쳐서 동일한 온도조건인 190 °C에서 작은 압력(0.1톤) 하에 1분간 눌러주었다. 눌러준 복합체는 점착력 테스트를 위해 폭 20 mm 길이 100 mm 형태로 자르고, 0.5 mm/s로 당기면서 점착력을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

폴리프로필렌/아이오노머/클레이 복합체에서 클레이의 함량에 따른 복합체의 X-선회절 패턴을 분석한 결과는 Fig. 1과 같다.

클레이의 함량에 관계없이 복합체에서 클레이의 2θ 피크는 작은 각도로 이동한 것을 알 수 있는데, 이로부터 복합체 내에서 클레이는 층간 간격(d_{001})의 증가에 따른 층간 삽입 구조를 형성함을 알 수 있다. 이는 아이오노머에 의한 현상으로 클레이에 친화도를 갖는 아이오노머의 산기에 의해 클레이의 층간에 고분자가 침투하면서 intercalate 구조를 형성하게 된다[11-14]. 또한 함량에 따른 피크의 변화가 없는 것으로 보아, 클레이 함량에 따른 복합체의 물성변화가 클레이의 구조변화와는 관계가 없음을 알 수 있다.

삼중 복합체의 냉동 파단면의 모폴로지는 Fig. 2에 나타내었다. 클레이가 첨가되지 않은 폴리프로필렌 90%/아이오노머 10% 블렌드는 분산상과 고분자 매트릭스의 경계가 뚜렷하게 관찰되는 상분리된 모폴로지를 보인다. 또한 클레이가 블렌드에 질량비 3% 이하로 첨가되었을 때도 뚜렷한 상 경계가 동일하게 관찰되었으며, 분산상인 아이오노머상은 그 크기가 커지는 것을 알 수 있다. 반면에 클레이 함량 5% 이상에서는 파단면의 상 경계가 뚜렷하게 관찰되지 않는데, 이렇게 클레이에 의해 상 경계가 뚜렷하게 관찰되지 않는 것은 클레이가 블렌드의 계면에 위치하여 상용화 효과를 보이는 것과 동일한 양상으로 보인다[4,15].

복합체의 유연물성은 모폴로지 변화와 유사한 거동을 보인다. (Fig. 3) 복합체 파단면의 모폴로지가 상 분리된 모폴로지를 보이는 경우에는 유연물성의 변화 특히 저장모듈러스(G')의 변화가 거의 없

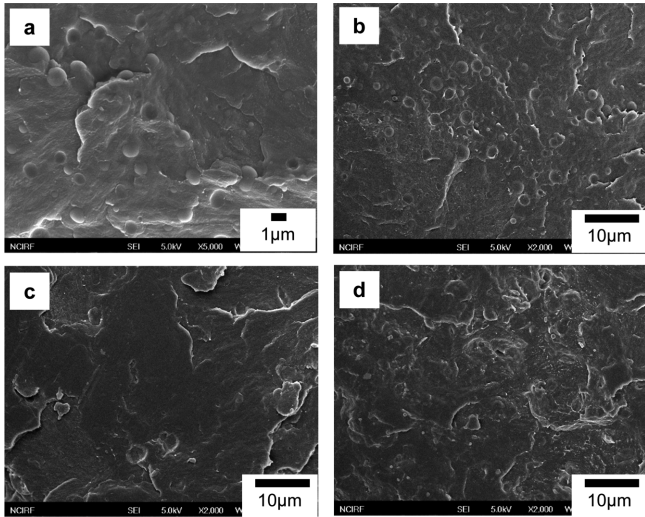


Fig. 2. Cryo-fractured SEM images of PP/ionomer/C20A composites: (a) 90/10/0 (b) 90/10/3 (c) 90/10/5 (d) 90/10/7.

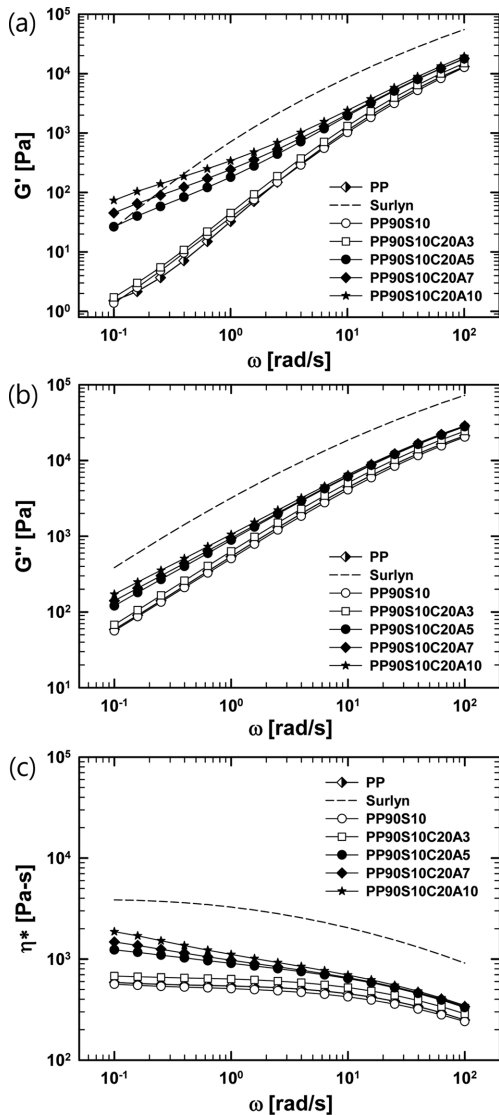


Fig. 3. Rheological data of PP/ionomer/C20A hybrids at 180°C: (a) storage modulus (G') of 90/10/x hybrids, (b) Loss modulus (G'') of 90/10/x hybrids, (c) complex viscosity (η^*) of 90/10/x hybrids.

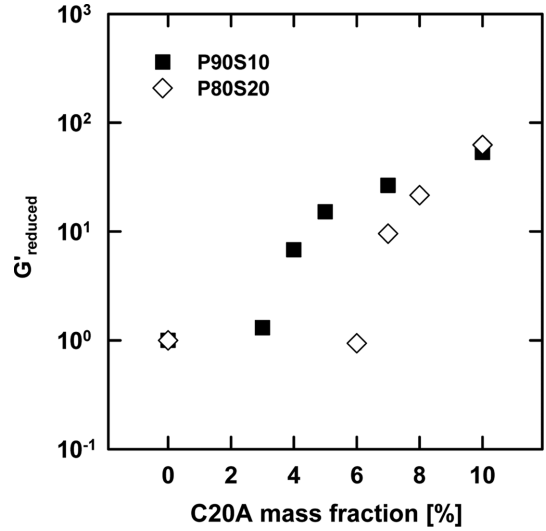


Fig. 4. Reduced storage modulus ($\frac{G'_{composites}}{G'_{blends}}$) of PP/ionomer/C20A composites depending on C20A mass fraction ($\omega=1$ rad/s).

으나, 상용화된 모폴로지를 보이는 조성비부터 저장모듈러스가 크게 증가하는 모습을 보인다. 유변물성 및 모폴로지의 변화 양상은 블렌드의 조성비를 변경한 폴리프로필렌 80%/아이오노머 20% 블렌드에서도 동일한 양상을 보이며, 변화 양상은 아이오노머와 클레이의 조성비에 의존한다(Fig. 4).

다상의 복합체에서 미세구조 상 필러의 위치 특이성은 주로 고분자와 고분자, 고분자와 고체 필러간의 젖음 특성에 의해 좌우된다. 젖음계수의 절대값이 1보다 크면 고체 필러는 하나의 고분자 상에 만 친화도가 있고, 절대값이 1보다 작으면 두 고분자와의 친화도가 비슷하기 때문에 필러는 주로 계면에서 관찰된다. 이를 위해 표면장력을 계산한 결과는 아래와 같다. 아이오노머의 표면장력은 아래의 식 (3)으로부터 공중합체의 표면장력을 이용하여 계산하였다. (Table 3) 아이오노머에서 methacrylic acid 기의 함량은 15.2%이므로 $\chi=0.152$ 이다.

$$\gamma_{ionomer} = \chi_{PE} \gamma_{PE} + \chi_{PMAA} \gamma_{PMAA} \quad (3)$$

계면장력은 표면장력으로부터 식 (1)을 이용하여 조화평균 값으로 계산하였으며, 이를 통해 계산된 젖음계수는 -1.21로 식 (2)에 의해 고체 필러인 C20A 클레이가 아이오노머 상에 친화도를 갖는다는 것

Table 3. Surface tension of materials

Material	γ^{tot} (mJ/m ²)	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)
C20A ^[6]	26.08	19.71	6.37
Ionomer ^[6]	28.68	25.70	1.20
PP ^[6]	20.82	20.82	0

Table 4. Calculated interfacial tension and wetting coefficients of PP/ionomer/C20A composites

Components	Interfacial tension γ_{ij} (mJ/m ²)	Wetting coefficient ω_a (mJ/m ²)
$\gamma_{ionomer-C20A}$	4.32	
$\gamma_{PP-ionomer}$	1.71	-1.21
$\gamma_{PP-C20A}$	6.40	

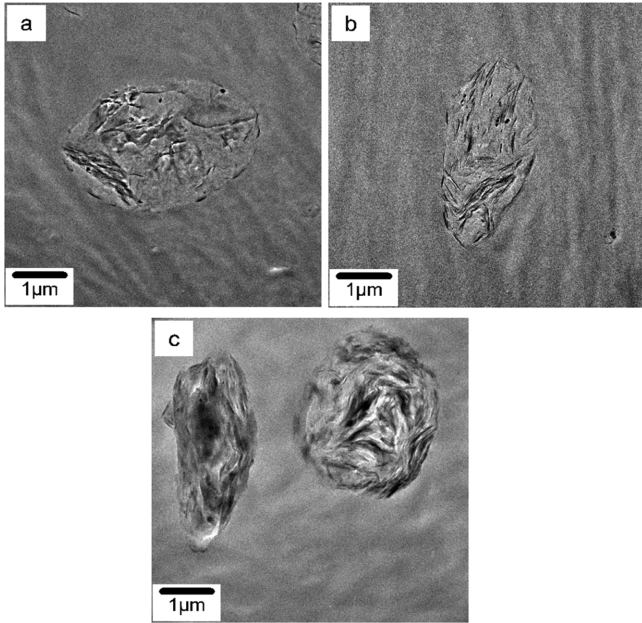


Fig. 5. TEM micrographs of PP/ionomer/C20A hybrids: (a) 90/10/3 (b) 90/10/5 (c) 90/10/7.

을 알 수 있다(Table 4).

젖음계수로부터 클레이가 분산상인 아이오노머에 친화도를 갖는다는 것을 알 수 있으며, 이로부터 클레이 함량에 따른 분산상의 내부 구조변화를 TEM을 이용하여 분석해보았다(Fig. 5). 클레이는 분산상과의 강한 친화도로 인하여 탄성중합체인 아이오노머가 클레이를 둘러싸고 클레이가 분산상의 내부에만 존재하는 캡슐형 구조를 형성한다[17]. 이는 아이오노머가 블렌드에서 이온성 응집체를 형성함에 따라 이온그룹이 형성하기 때문에 이온그룹과 상호작용이 강한 클레이 역시 분산상의 내부에 위치 하는 것으로 해석된다[12]. 이렇게 중심에 위치한 클레이는 함량이 늘어날수록 중심으로부터 주변부를 채우게 되며, 폴리프로필렌 90%/아이오노머 10% 블렌드에서 C20A 클레이 함량이 5% 이상이 되면 계면에서 클레이가 관찰된다.

클레이의 함량이 증가함에 따라 분산상의 구조가 변화하는데, 이를 파악하기 위해 분산상인 아이오노머와 클레이 복합체의 유연물성을 측정된 결과는 Fig. 6과 같다. 각 점은 주파수 1 rad/s, strain 5%에서 측정된 G' 과 G'' 으로 분산상에 위치한 클레이의 함량이 증가함에 따라 3% 이후에 G' 의 값이 G'' 보다 커지는 고체 거동을 보인다. 고체 거동을 보이는 영역에서 분산상 내의 클레이는 필러와 필러, 필러와 고분자간의 상호작용은 약하지만 과량의 클레이가 투입됨에 따라 분산상 내에서 딱딱한 구조를 형성하게 되는 잼구조(jammed structure)를 형성한다[18]. 이렇게 과량의 클레이에 의해 잼구조가 형성된 이후에 추가되는 클레이는 매트릭스인 폴리프로필렌에 위치하지 않고 계면에 존재하게 된다.

고분자 블렌드에서 나노필러의 이동은 분산상의 크기 및 계면장력의 변화에 영향을 주어 유연물성 및 고체상태의 기계적 물성이 변화하게 된다. 크게 나누어 보면 섞이지 않는 블렌드에서 제 3상이 투입됨으로 인하여 영향을 받는 것은 분산상의 크기와 계면장력이다. 일반적으로 계면장력이 변화함에 따라 분산상의 크기가 변화하지만, 분산상의 구조 형성 과정도 분산상의 크기에 영향을 미친다. 분산상 지름의 변화는 산술 평균(식 (4))과 부피 표면적 평균(식 (5))으로 나

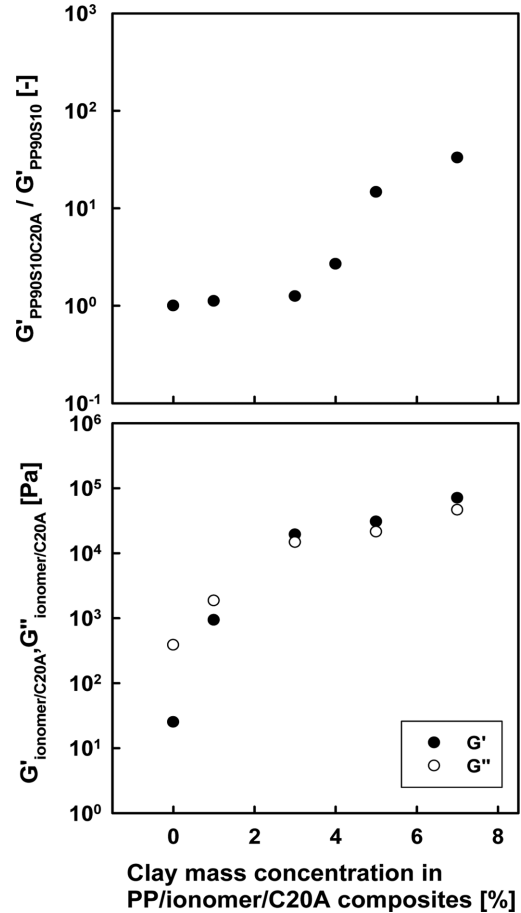


Fig. 6. Rheological properties of PP/ionomer/C20A hybrids and ionomer/C20A hybrids with different C20A concentration in ternary composites at 180 °C.

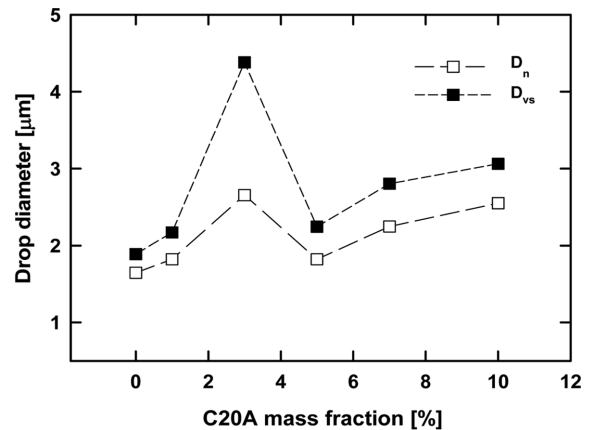


Fig. 7. Number average droplet diameter (D_n) and volume to surface area droplet diameter (D_{vs}) of PP/ionomer/C20A hybrids.

타내었다(Fig. 7). 필러가 투입됨에 따라 분산상 내부에 존재하는 필러의 부피에 의해 분산상의 크기는 커지게 된다. 이는 아이오노머가 클레이를 내부로 끌어당기는 인력이 상대적으로 강하기 때문에 나타나는 현상으로, 캡슐형 구조를 형성함에 따라 분산상 내부에 위치하는 클레이의 부피만큼 분산상의 크기가 커지게 된다. 이러한 현상은 클레이가 계면에 위치하지 않는 조성비까지 동일한 양상을 보이며, 분산상의 크기는 클레이의 함량에 따라 커지게 된다. 그러나, 클

레이가 계면에 위치하는 함량에서는 분산상의 크기가 크게 감소하였다가 다시 커지는 모습을 보이는데, 이는 계면에 위치한 필러의 표면에 아이오노머 고분자가 흡착되어 계면장력을 낮춘 결과로 해석할 수 있다. 이에 따라서 가공과정을 거치는 중 클레이에 의해 아이오노머 분산상간의 응집력이 상대적으로 약해지고 분산상 드랍의 크기가 줄어드는 효과를 보이게 된다[9,10].

$$D_N = \frac{\sum D_i}{N} \tag{4}$$

$$D_{VS} = \frac{\sum D_i^3}{\sum D_i^2} \tag{5}$$

복합체의 유변물성의 변화를 통하여 미세구조 상 필러의 위치에 따른 계면 상호작용의 변화를 정량화 할 수 있는데, 클레이 함량 7% 이하에서는 대부분의 나노필러가 분산상인 아이오노머 상에 위치하기 때문에 3상의 복합체를 폴리프로필렌과 아이오노머/클레이의 2상의 블렌드로 간주할 수 있다[12]. 이를 이용하여 블렌드의 혼화성을 파악할 수 있는 식인 아래 식 (6) [19]에 대입하여 계산한 점도와 실제 측정된 점도의 차이를 파악한 결과가 Fig. 8에 주어져 있다. 식 (6) 으로부터 이상적으로 섞이는 블렌드의 영전단점도는 각각의 성분의 영전단점도의 분율의 로그합으로 나타낼 수 있으며, 이에 따라 각 성분의 분율의 합으로 계산한 이상적인 점도 η_{cal} 와 실제 점도 η_{exp} 의 차이가 커질수록 블렌드의 혼화정도가 낮아지는 경향성을 보이게 된다.

$$\log(\eta_m, cal) = \sum \phi_i \log(\eta_i) \tag{6}$$

클레이가 첨가됨에 따라 계산식으로부터의 차이가 양에서 음으로 변화하며 그 절대값이 커지는 것을 알 수 있다. 이는 분산상이 아이오노머/클레이 복합체를 형성함에 따라 점도값은 증가하지만 3상 복합체 내 계면에서의 상호작용은 여전히 폴리프로필렌과 아이오노머의 상호작용 및 클레이와 아이오노머의 상호작용만 존재하기 때문에 나타나는 현상이다. 또한 클레이가 계면에 위치하는 조성비에서는 다시 양으로 복귀하고 절대값이 작아지는 것을 알 수 있는데, 이는 계면에 위치한 나노필러에 의해 유변물성이 분산상의 내부구조의

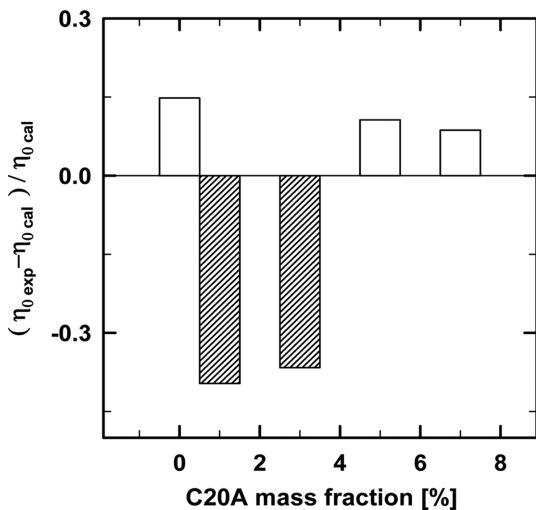


Fig. 8. Viscosity ratio of calculated viscosity and measured viscosity of PP/ionomer/C20A hybrids depending on mass concentration of C20A.

변화를 반영하면서 폴리프로필렌과 클레이의 상호작용에 의해 나타난 결과로 해석할 수 있다.

복합체의 상호작용의 변화 양상은 분산상의 유효부피의 변화로부터 파악할 수 있다. 이를 위해 에너지 소산을 이용한 복합체의 모델식 (7)를 이용하여 투입된 클레이의 함량에 따른 유효부피의 변화를 살펴 보았다[20].

$$\frac{E''_{composites}}{E''_{matrix}} = (1 - \Phi_e)^{-1} = (1 - \Phi B)^{-1} \tag{7}$$

제안된 식은 고체상태의 손실모듈러스(E'')을 이용하여 유도된 모델식이나, 유체상태에서의 손실모듈러스(G'')로 상사성을 이용하여 도입하였다.

$$\frac{G'_{composites}}{G'_{matrix}} = (1 - \Phi_e)^{-1} = (1 - \Phi B')^{-1} \tag{8}$$

Φ_e 는 유효부피이며 B는 고체상태에서 B'는 유체상태에서 입자 하나가 갖는 유효부피이다. 본 실험에서는 클레이 입자들이 아이오노머 상에 갇혀 있기 때문에 아이오노머/클레이 복합체를 하나의 입자로 가정을 하였으며, B'은 분산상의 유효부피이다. 클레이 함량이 낮은 1% 복합체의 경우에 B'의 값은 0.42이고 이는 클레이 조성비가 높아짐에 따라 증가하는데 클레이의 첨가에 따라 캡슐형 구조 형성에 의한 분산상 자체 부피의 증가에 따른 유효부피의 증가로 해석할 수 있다(Fig. 9). 클레이 함량 5%에서 B' 값의 큰 증가는 계면에 존재하는 클레이의 표면에 폴리프로필렌이 흡착하여 유효부피가 증가한 것으로 5%에서 높은 증가율을 보인 이후에는 거의 일정한 값을 보인다. 이는 작은 유동을 가하였을 때 투입된 클레이의 양에 따라 분산상의 부피인 Φ 가 증가함에도 불구하고 클레이 표면에 폴리프로필렌이 흡착되어 나타나는 유효부피가 거의 일정한 것으로 해석할 수 있다.

멜트 상태가 아닌 고체상태에서 미세 구조 변화에 따른 계면에서의 물성 변화는 점착테스트를 이용하여 파악할 수 있다. 인장실험에는 복합적인 요소가 영향을 미치지만, 점착실험에서는 분산상과 매트릭스 고분자의 접착력 자체를 측정하기 때문에 계면 상호작용의 변

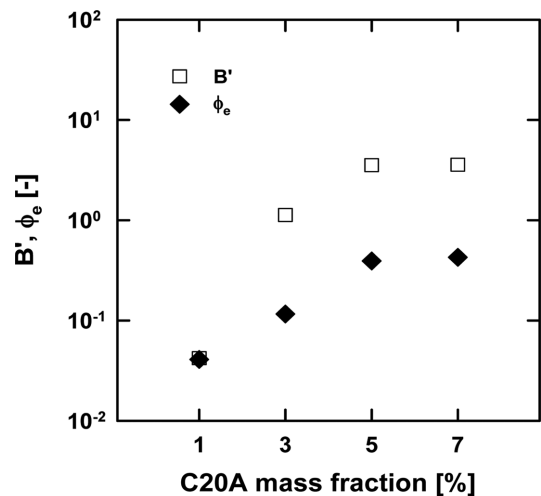


Fig. 9. Calculated effective volume per single dispersed phase parameter (B') and effective volume parameter (Φ_e) depending on C20A mass fraction.

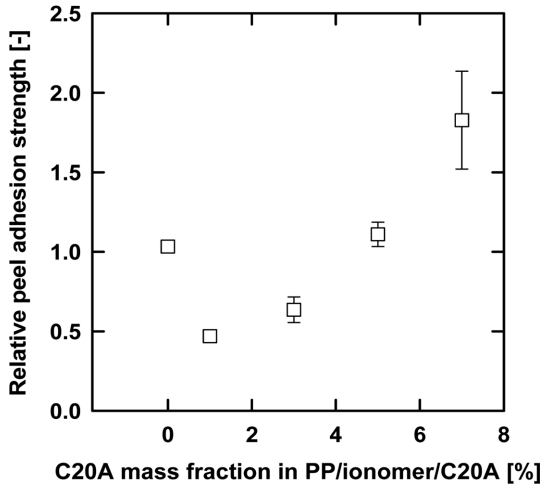


Fig. 10. Relative peel adhesion strength of polypropylene/ionomer/C20A composites depending on C20A mass fraction in ternary composites.

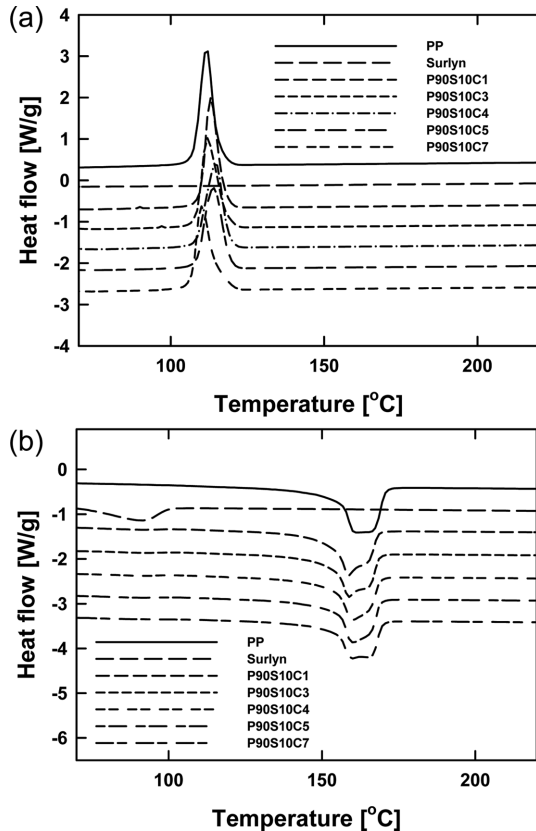


Fig. 11. DSC heating and cooling curves of PP/ionomer/C20A hybrids (exo up): heating rate=10 °C/min, cooling rate=10 °C/min: (a) cooling curves (b) heating curves.

Table 5. DSC crystallization data for PP/ionomer/C20A

Code name	C20A mass fraction [%]	T_c^{peak} [°C]	T_c^{onset} [°C]	Crystallinity [%]
P90S10	0	112.940	117.705	45.48
P90S10C3	3	111.983	118.467	45.82
P90S10C4	4	114.670	118.818	44.76
P90S10C5	5	113.933	119.163	44.66
P90S10C7	7	110.030	115.412	43.11

화를 직접적으로 측정하는 것이 가능하다[21].

Fig. 10에 클레이 함량에 따른 폴리프로필렌/아이오노머/클레이 복합체의 상대적인 접착력을 나타내었다.

$$\text{Relative adhesion strength} = \frac{\text{PP and ionomer/clay adhesion strength}}{\text{PP and ionomer adhesion strength}}$$

클레이가 첨가됨에 따라 접착력이 감소하는데 이는 분산상인 아이오노머/클레이 복합체의 모듈러스 증가에 따른 결과로 해석된다. 반면에 클레이가 계면에 위치하는 조성비에서는 접착력이 증가하는데 이는 계면에 위치한 클레이가 폴리프로필렌 필름과의 접착력에 영향을 미치는 것으로 해석된다.

DSC 분석을 통하여 미세구조의 변화에 따른 결정화도를 분석하였다. 일반적으로 클레이가 묻혀져있는 탁토이드(tactoid) 상태에서는 투입된 클레이가 결정화의 핵으로 작용하여 결정화도가 증가하는 양상을 보이는 반면에 박리된 구조를 형성하는 경우에는 결정화도가 감소하는 모습을 보인다. 클레이의 함량에 따른 3상 복합체의 결정화도 변화는 아래 Fig. 11 및 Table 5에 나타내었다.

캡슐형 구조를 형성하는 부분에서는 투입되는 클레이 양에 상관 없이 결정화도가 크게 변화하지 않거나 약간 증가하는 모습을 보인다. 반면에 클레이가 계면에 위치하는 함량부터는 결정화도가 감소하는 양상을 보이는데, 이는 완전히 박리된 구조를 형성하지는 않으나, 중간 삽입 구조를 형성함에도 불구하고 분산상과 매트릭스 고분자의 계면에 위치한 클레이가 결정화의 확산 장벽으로 작용을 하기 때문에 결정화도가 낮아진 것으로 해석된다[22].

4. 결 론

본 연구에서는 클레이의 함량에 따른 분산상의 구조와 그에 따른 계면 상호작용의 변화를 연구하였다. 폴리프로필렌/아이오노머/클레이 3상 복합체는 캡슐형 구조를 형성하며, 낮은 필러 함량에서는 젖음특성에 의해 클레이가 분산 상의 내부에 위치한다. 그러나 클레이 함량이 높아지면 분산상이 딱딱한 구조를 형성하고 내부에 침투하지 못하는 클레이가 계면에 위치하게 된다.

클레이 입자가 내부에만 존재하다가 계면에도 존재함에 따라 계면에서의 상호작용이 변화하여 과단면의 모폴로지가 상분리된 모폴로지에서부터 상 경계가 불분명한 모폴로지로 전환되며, 유연물성이 증가한다. 멜트 상태에서 계면 상호작용의 변화는 두 가지 모델식으로부터 클레이가 계면에 위치하였을 때 계면에서의 상호작용이 증가하는 것을 파악하였다. 고체상태에서는 접착력 분석을 통하여 미세구조상 클레이의 위치에 따라 계면현상이 변화하고, 결정화도에도 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 중견연구자지원사업(과제번호: 2013R1A2A2A07067387)에 의해 지원된 것입니다.

References

1. Wu, D., Lin, D., Zhang, J., Zhou, W., Zhang, M., Zhang, Y., Wang, D. and Lin, B., "Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/PCL Blends," *Macromolecular Chemistry and Physics*, **212**(6), 613-626(2011).
2. Wu, S., "Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **34**(1), 19-30(1971).
3. Shokoohi, S., Arefazar, A. and Naderi, G., "Compatibilized PP/EPDM/PA6 Ternary Blends: Extended Morphological Studies," *Polymers for Advanced Technologies*, **23**(3), 418-424(2012).
4. Sinha Ray, S. and M. Bousmina, "Compatibilization Efficiency of Organoclay in an Immiscible Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) Blend," *Macromolecular Rapid Communications*, **26**(6), 450-455(2005).
5. Sinha Ray, S., Pouliot, S., Bousmina, M. and Utracki, L. A., "Role of Organically Modified Layered Silicate as an Active Interfacial Modifier in Immiscible Polystyrene/polypropylene Blends," *Polymer*, **45**(25), 8403-8413(2004).
6. Taguet, A., Cassagnau, P. and Lopez-Cuesta, J. M., "Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (nano)fillers in Polymer Blends," *Progress in Polymer Science*, **39**(8), 1526-1563(2014).
7. Ramsden, W., "Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation). -- Preliminary Account," *Proceedings of the Royal Society of London*, **72**, 156-164(1903).
8. Pickering, S. U., "CXCVI.-Emulsions," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **91**(0), 2001-2021(1907).
9. Hong, J., Kim, Y., Ahn, K., Lee, S. and Kim, C., "Interfacial Tension Reduction in PBT/PE/clay Nanocomposite," *Rheologica Acta*, **46**(4), 469-478(2007).
10. Hong, J. S., Namkung, H., Ahn, K. H., Lee, S. J. and Kim, C., "The Role of Organically Modified Layered Silicate in the Breakup and Coalescence of Droplets in PBT/PE Blends," *Polymer*, **47**(11), 3967-3975(2006).
11. Sánchez-Valdes, S., López-Quintanilla, M. L., Ramírez-Vargas, E., Medellín-Rodríguez, F. J. and Gutierrez-Rodríguez, J. M., "Effect of Ionomeric Compatibilizer on Clay Dispersion in Polyethylene/Clay Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, **291**(2), 128-136(2006).
12. Lim, H., Liu, H., Ahn, K., Lee, S. and Hong, J., "Effect of Added Ionomer on Morphology and Properties of PP/organoclay Nanocomposites," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27**(2), 705-715(2010).
13. Liu, H., Lim, H. T., Ahn, K. H. and Lee, S. J., "Effect of Ionomer on Clay Dispersions in Polypropylene-layered Silicate Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, **104**(6), 4024-4034(2007).
14. Pandey, P., Mohanty, S. and Nayak, S. K., "Influence of Thermally Induced, Dehydroxylated Nanoclay on Polymer Nanocomposites," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **31**(8), 1480-1489(2014).
15. Wang, Y., Zhang, Q. and Fu, Q., "Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/Polystyrene Blends Using Clay," *Macromolecular Rapid Communications*, **24**(3), 231-235(2003).
16. Kooshki, R. M., Ghasemi, I., Karrabi, M. and Azizi, H., "Nanocomposites Based on Polycarbonate/poly (butylene terephthalate) Blends Effects of Distribution and Type of Nanoclay on Morphological Behavior," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **19**(3), 203-212(2013).
17. Pukánszky, B., Tüdös, F., Kolařík, J. and Lednický, F., "Ternary Composites of Polypropylene, Elastomer, and Filler: Analysis of Phase Structure Formation," *Polymer Composites*, **11**(2), 98-104(1990).
18. Shen, L., Lin, Y., Du, Q., Zhong, W. and Yang, Y., "Preparation and Rheology of Polyamide-6/attapulgitic Nanocomposites and Studies on Their Percolated Structure," *Polymer*, **46**(15), 5758-5766(2005).
19. Utracki, L. A. and Kanial, M. R., "Melt Rheology of Polymer Blends," *Polymer Engineering & Science*, **22**(2), 96-114(1982).
20. Sumita, M., Tsukihi, H., Miyasaka, K. and Ishikawa, K., "Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene Composites Filled with Ultrafine Particles," *Journal of Applied Polymer Science*, **29**(5), 1523-1530(1984).
21. Chen, J., Shi, Y.-Y., Yang, J.-H., Zhang, N., Huang, T. and Wang, Y., "Improving Interfacial Adhesion Between Immiscible Polymers by Carbon Nanotubes," *Polymer*, **54**(1), 464-471(2013).
22. Kim, B., Lee, S.-H., Lee, D., Ha, B., Park, J. and Char, K., "Crystallization Kinetics of Maleated Polypropylene/Clay Hybrids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(19), 6082-6089(2004).