

폴리프로필렌/몬모릴로나이트 나노복합체의 제조 및 물성

이상욱 · 오인환 · 이재흥 · 최길영 · 이성구[†]

한국화학연구원 고분자나노소재연구팀

(2005년 1월 27일 접수, 2005년 3월 23일 채택)

Preparation and Characterization of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites

Sang-Uk Lee, In-Hwan Oh, Jae Heung Lee, Kil-Yeong Choi, and Sung-Goo Lee[†]

Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,

Daejeon 305-600, Korea

(Received January 27, 2005; accepted March 23, 2005)

초록 : 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)과 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT)의 나노복합체를 용융 혼합 방법으로 제조하였다. MMT는 dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium으로 개질된 MMT(Cloisite 15A)를 사용하였다. 상용 화제로는 telechelic OH 그룹을 갖는 폴리올레핀 올리고머를 사용하였다. X선 회절 패턴의 분석과 TEM 사진을 통해 MMT의 박리 정도를 조사하였다. 상용화제의 함량이 25 phr일 경우 MMT의 박리가 잘 일어나는 것을 알 수 있었다. 열중량분석법(TGA)으로 측정된 열안정성은 MMT의 함량이 5 phr까지 증가할수록 우수해짐을 확인하였다. 복합전단 점도와 저장 탄성률은 상용화제의 함량이 감소할수록, MMT의 함량이 증가할수록 우수해지는 것으로 나타났다.

Abstract: Polypropylene (PP)/montmorillonite (MMT) nanocomposites were prepared by melt mixing methods. MMT modified by dimethyl hydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium (Cloisite 15A) was used. Polyolefine oligomer with telechelic OH groups was used as a compatibilizer. The degree of dispersion of MMT in the nanocomposites was measured by X-ray diffractometer and transmission electron microscope (TEM) images. MMT was well exfoliated when the contents of compatibilizer was 25 phr. The thermal stability that observed by thermogravimetric analysis (TGA) increased with the contents of MMT increased up to 5 phr. The complex viscosities and storage moduli of PP nanocomposites enhanced as the contents of compatibilizer decreased and those of MMT increased.

Keywords: nanocomposite, PP, montmorillonite, compatibilizer, polyolefine oligomer.

1. 서론

고분자와 층상 실리케이트의 나노복합체는 기존의 복합체에 비해 훨씬 적은 양의 충전제를 사용하여 신도와 충격강도의 저하를 최소화하면서 높은 보강효과를 가진다. 또한 여러 가지 기체에 대한 투과 특성 감소를 나타내고 우수한 열적 안정성과 자기 소화기능을 보여준다.¹ 고분자/층상 실리케이트 나노복합체에 관한 연구는 Blumstein이 1961년에 비닐 단량체를 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)의 층 사이에 삽입시킨 실험에 대한 발표가 최초이다. 최근에는 나일론 6을 기질로 사용한 고분자 나노복합체에 관한 연구들^{2,3} 시작으로, 학계 및 산업계의 활발한 연구의 결과로부터 많은 논문과 특허가 발표되고 있다.

MMT를 사용하여 제조한 나노복합체의 모폴로지는 크게 삽입(intercalation)과 박리(exfoliation)의 두 가지 종류가 있다. 삽입이란 잘 정돈된 다층의 구조로서 고분자 사슬이 개개의 MMT 층간에 삽입되어 MMT의 층간 간격이 어느 정도 멀어져 있는 상태를 말한다. 박리란 고분자 사슬의 층간 침투가 더욱 진행되어 MMT의 각 층에 있는 양이온이 인접한 층의 양이온과 상호작용을 하지 못할 정도로

MMT 층이 멀어져 있는 상태를 말한다. X선 회절 패턴을 분석하여 MMT 층간의 거리를 나타내는 d-spacing (basal spacing)을 측정하여 삽입과 박리를 판단할 수 있다. 삽입의 경우에는 낮은 각도의 범위에서 고분자가 삽입된 실리케이트 층간의 거리를 나타내는 피크가 나타나며, 박리가 된 경우에는 고분자 층간의 거리가 멀어져(>10 nm) 피크가 사라진다.⁴

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 전반적인 산업에 걸쳐서 용도가 매우 다양하기 때문에 미립자, 섬유 또는 층상무기물을 이용하여 보강된 PP 복합체에 대한 관심이 매우 커지고 있다.^{5,6} 층상무기물로는 활석(talc)이나 운모(mica)가⁷ 주로 이용되었지만 최근에는 MMT를 이용한 PP/MMT 나노복합체에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁸

고분자/실리케이트 나노복합체를 제조하는 방법에는 단량체를 먼저 삽입시킨 후 중합하는 방법과^{9,10} 고분자를 직접 삽입하는 방법¹¹이 있다. 폴리올레핀계 나노복합체는 고분자를 용액 혹은 용융 상태에서 층상 실리케이트 층간에 밀어 넣는 직접삽입법에 의해서 제조할 수 있다. PP의 경우에는 적절한 용매가 없으며, 주사슬에 극성 그룹도 포함하고 있지 않으므로 MMT를 완전히 박리시키는 것이 어렵다고 알려져 있다.¹² 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 MMT의 층간에 있는 금속이온을 알킬암모늄 염으로 치환시킨

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: sglee@kricr.re.kr

변성 실리케이트를¹³ 이용하고 있다. 또한, PP와 MMT의 상용성을 높이기 위해 상용화제로 무수말레인산이 그래프트된 PP를 사용하여 PP 나노복합체를 제조하는 방법이¹⁴ 소개되었다.

본 연구에서는 상용화제(compatibilizer, C)로서 분자사슬의 양쪽 끝에 OH 그룹을 갖는 폴리올레핀 올리고머를 사용하여 다양한 조성을 갖는 PP/MMT 나노복합체를 제조하였으며, MMT의 박리 정도와 복합체의 열안정성 및 유연학적 성질을 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료

PP/MMT 나노복합체의 기질로 호남석유화학(주)의 폴리프로필렌(polypropylene, PP, $M_w = 190000$ g/mol, 상품명 KOPLENE J-370)을 사용하였다. 충상 무기물인 몬토릴로나이트(montmorillonite, MMT)는 미국 Nanoclay사의 Cloisite 15A(dimethyl dihydrogenated tallow 2-ethylhexyl ammonium)로 개질된 MMT, MMT-15A)를 사용하였다. MMT-15A의 이온교환용량은 125 meq/100 g이다. 상용화제로 사용된 폴리올레핀 올리고머는 Mitsubishi Chemical사의 폴리올레핀 다이올(Polytail H)을 사용하였다.

2.2 PP/MMT 나노복합체의 제조

PP/MMT 나노복합체는 다음과 같이 제조하였다. PP와 MMT, 상용화제를 조성에 맞게 무게를 잰 후, 200 °C로 온도가 조절된 Brabender사의 internal mixer에 동시에 투입하여 회전수 60 rpm으로 10분 동안 용융 혼합하였다. 다양한 조성의 나노복합체를 제조하였는데 그 조성은 Table 1과 같다.

2.3 MMT의 분산성 분석

PP/MMT 나노복합체의 조성에 따른 MMT의 분산정도를 확인하기 위하여 Rigaku사의 DIMAX-III B X-ray diffractometer(XRD)를 이용하였다. 시료는 3 mm 두께의 시트를 제작하여 가로, 세로 각각 1 cm 크기로 잘라서 측정하였으며, 측정된 2 θ 의 범위는 2~10°이었다.

X선 원으로는 니켈로 필터된 $\text{CuK}\alpha$ 선이 이용되었으며, 40 kV, 25 mA

Table 1. Various Compositions of PP/MMT Nanocomposites

| Sample | PP | Compatibilizer | MMT |
|------------|----|----------------|-----|
| P90/C10/M5 | 90 | 10 | 5 |
| P80/C20/M5 | 80 | 20 | 5 |
| P75/C25/M1 | 75 | 25 | 1 |
| P75/C25/M3 | 75 | 25 | 3 |
| P75/C25/M5 | 75 | 25 | 5 |
| P75/C25/M7 | 75 | 25 | 7 |

에서 작동되었다. Scanning speed는 0.016/sec, step size는 0.02°이다. 나노복합체 중에 함유되어 있는 MMT의 분산 정도는 Philips사의 투과 전자현미경(TEM CM-30)을 사용하여 관찰하였다. 시편은 NOVA사의 CM-20 ultramicrotome으로 두께가 약 70 nm인 박편을 제작하여 사용하였다.

2.4 열안정성 측정

제조된 나노복합체의 열안정성은 TA Instruments사의 열중량분석기(TGA 2950)를 사용하여, 질소 분위기로 상온에서 800 °C까지 승온 속도 10 °C/min으로 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

2.5 유연학적 특성 측정

PP와 PP/MMT 나노복합체의 유연학적 특성은 Rheometrics사의 rheometric dynamic spectrometer(RDS-II)를 이용하여 복합 전단 점도(complex viscosity, η^*)와 저장 탄성률(storage modulus, G')을 측정하였다. 주파수에 따른 유연학적 특성은 질소 분위기에서, 변형률 10%, 온도를 200 °C로 고정하고 주파수를 0.1~500 rad/sec 범위에서 변화시키면서 측정하였다. 시료는 열 프레스로 직경 25 mm, 두께 2 mm인 시트를 제작하여 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 PP/MMT 나노복합체의 층간간격

일반적으로 X선 회절 패턴을 통해 MMT의 층간 간격을 측정함으로써 고분자가 MMT의 층간에 삽입되었는지 여부를 판단할 수 있다.

상용화제가 MMT의 분산에 미치는 영향을 살펴보기 위해 MMT의 함량을 5 phr로 동일하게 사용하고 PP와 상용화제의 조성비를 변화시켜 제조한 나노복합체의 X선 회절 패턴과 TEM 사진을 Figure 1과 2

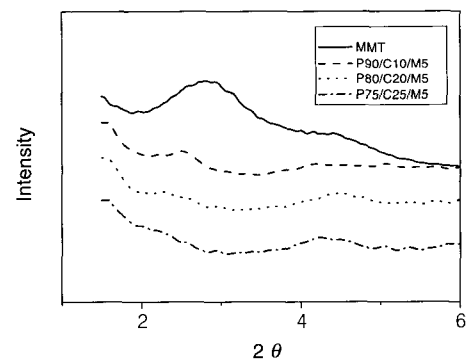


Figure 1. XRD patterns of MMT and PP nanocomposites.

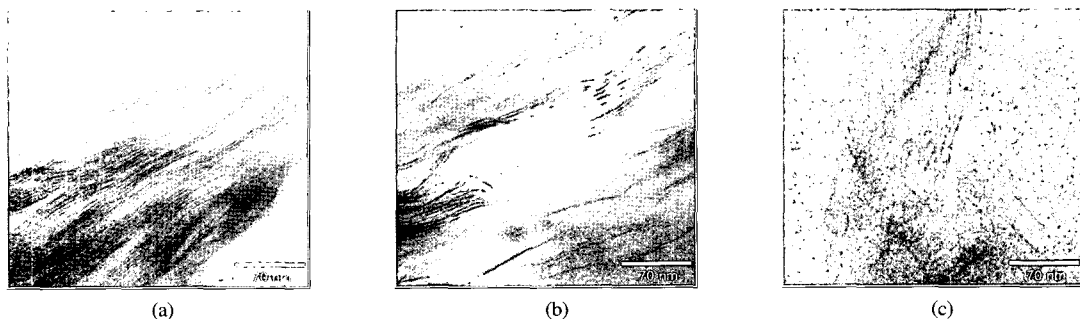


Figure 2. TEM photographs of PP nanocomposites; (a) P90/C10/M5, (b) P80/C20/M5, and (c) P75/C25/M5.

에 나타내었다.

MMT의 특성 피크는 $2\theta=2.8^\circ$ ($d=31.5 \text{ \AA}$)에서 나타나고 있다. PP/MMT 나노복합체의 경우에는 상용화제의 함량이 증가할수록 MMT의 (001) 피크가 낮은 각도로 이동하였으며, $2\theta=4.3^\circ$ 부근에서 새로운 피크가 나타났다. P90/C10/M5의 경우에는 $2\theta=2.5^\circ$ 에서 피크가 강하게 나타나며, $2\theta=4.3^\circ$ 에서 피크가 약하게 나타났다. P80/C20/M5의 경우에는 $2\theta=2.3^\circ$ 에서 약한 피크와 $2\theta=4.4^\circ$ 에서 강한 피크가 나타났다. 한편, P75/C25/M5의 경우에는 $2\theta=2.3^\circ$ 부근의 피크가 거의 사라졌으며, $2\theta=4.4^\circ$ 부근에서 피크가 나타났다. 이와 같이 상용화제의 함량이 증가함에 따라 MMT의 특성 피크가 왼쪽으로 이동하는 것으로부터 본 연구에 사용한 상용화제가 기질인 PP와 MMT의 인력을 증가시켜 층간 거리가 점점 넓어졌다는 것을 알 수 있다.

한편, $2\theta=4.4^\circ$ 부근에서 나타난 새로운 피크는 나노복합체 제조

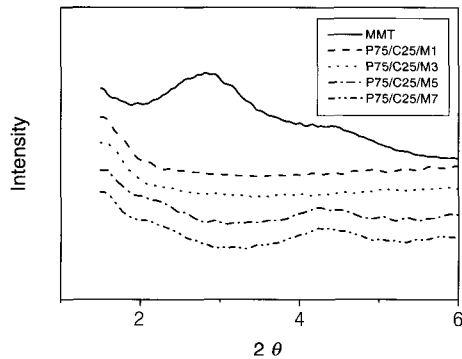


Figure 3. XRD patterns of MMT and P75/C25 nanocomposites with various MMT contents.

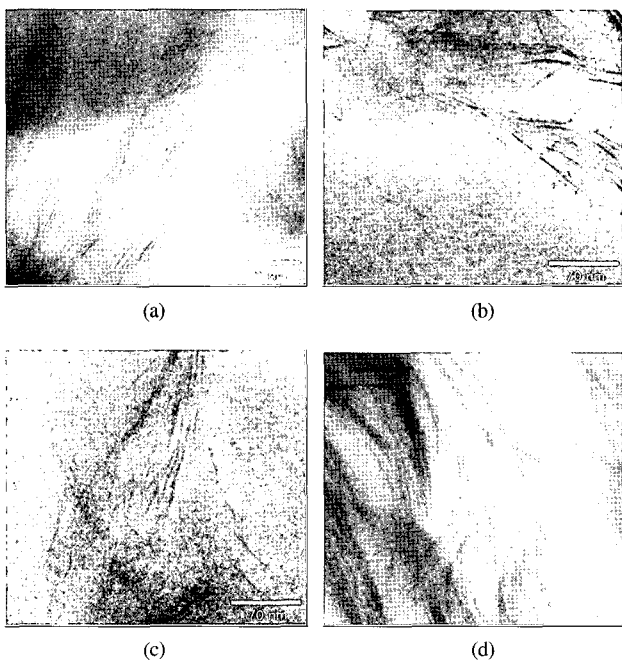


Figure 4. TEM photographs of P75/C25 nanocomposites with various MMT contents. (a) 1 phr, (b) 3 phr, (c) 5 phr, and (d) 7 phr.

에 사용한 개질된 MMT의 알킬 암모늄 중 일부가 용융 가공 시에 가해진 열에 의해 분해되어 MMT 층 밖으로 이탈되었기 때문에 층간 거리가 짧아진 것으로 해석된다.¹⁵

X선 회절 패턴과 Figure 2의 TEM 사진으로부터 상용화제의 함량이 증가할수록 MMT는 기질인 PP에 박리된 형태가 점차 증가하였으며, 삽입의 형태로 남아있는 것도 일부 확인되었다.

Figure 3과 4에는 수지와 상용화제의 조성비를 75/25로 고정된 상태에서 MMT의 함량을 변화시키며 제조한 나노복합체의 X선 회절 패턴과 TEM 사진을 각각 나타내었다. Figure 3으로부터 MMT의 함량과 무관하게 모든 조성의 나노복합체는 회절각 $2\theta=2.8^\circ$ 에서 나타났던 MMT의 (001) 피크가 사라졌다. 그러나, 5 phr 이상을 사용하여 제조한 나노복합체는 $2\theta=4.4^\circ$ 부근에서 나타난 새로운 피크가 나타났으며, Figure 1과 동일한 원인으로 해석할 수 있다.

X선 회절 패턴과 Figure 4의 TEM 사진으로부터 MMT의 함량이 증가할수록 MMT는 기질인 PP에 박리보다는 삽입된 형태가 점차 증가하였다. 이와 같은 결과는 MMT의 함량이 증가함에 따라 상용화제의 비율이 점차 감소하기 때문이다.

그러나, MMT의 삽입과 박리의 정도를 X선 회절패턴과 TEM 사진만으로 정량화하는 것은 불가능하였으며, 향후 이에 관한 연구를 수행할 예정이다.

3.2 PP/MMT 나노복합체의 열안정성

고분자에 층상 무기화합물인 MMT를 분산시켜 제조한 나노복합체는 열안정성이 증가한다고 알려져 있다.¹⁶ Figure 5와 6은 PP와 조성

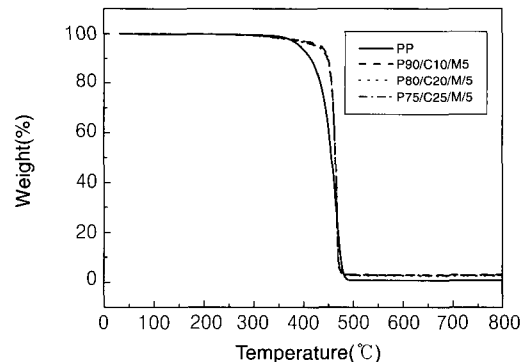


Figure 5. TGA thermograms of PP and PP nanocomposites with various compositions.

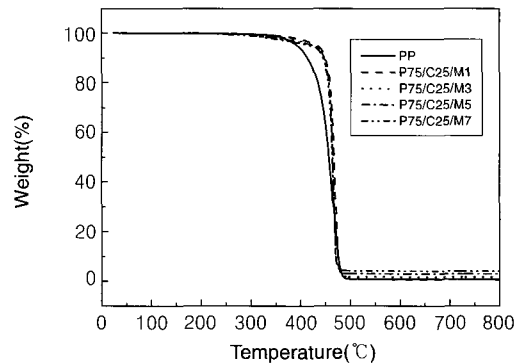


Figure 6. TGA thermograms of PP and P75/C25 nanocomposites with various MMT contents.

Table 2. Thermal Properties of PP/MMT Nanocomposites

| Sample | Temperature at 5% weight loss(°C) |
|------------|-----------------------------------|
| PP | 393 |
| P90/C10/M5 | 434 |
| P80/C20/M5 | 431 |
| P75/C25/M1 | 433 |
| P75/C25/M3 | 428 |
| P75/C25/M5 | 428 |
| P75/C25/M7 | 419 |

이 다른 PP/MMT 나노복합체의 TGA 곡선을 비교하여 나타내었다. 나노복합체의 조성에 따른 열안정성을 확인하기 위하여 5% 무게 감량 시의 온도를 비교하여 Table 2에 나타내었다. MMT를 5 phr 사용한 나노복합체의 열안정성은 상용화제의 함량이 증가함에 따라 감소하였지만, 순수한 PP보다 35~41 °C 정도 증가하였다. 나노복합체의 내열성이 분자량이 낮은 상용화제를 사용했음에도 불구하고 PP보다 증가한 것은 가열 시에 기질 중에 박리 형태로 존재하는 MMT가 휘발성 물질의 확산을 억제하기 때문이며, Gilman 등의 연구와¹⁷ 잘 일치하고 있다. 즉, 내열성의 증가로부터 간접적으로 MMT가 기질로 사용된 PP 중에 박리되어 존재하는 것이 많다는 것을 확인할 수 있다.

그러나, MMT를 7 phr 사용한 나노복합체는 PP보다 26 °C 정도로 다른 조성에 비해 소폭으로 증가하였는데 이는 MMT가 박리보다는 삽입의 형태로 고분자 내부에 존재하기 때문에 발생하는 현상으로 해석할 수 있으며, XRD와 TEM의 실험 결과와 잘 일치하고 있다.

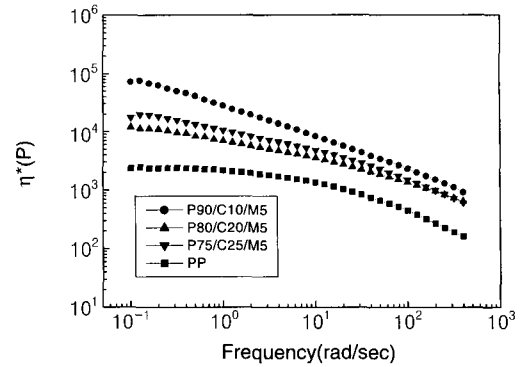
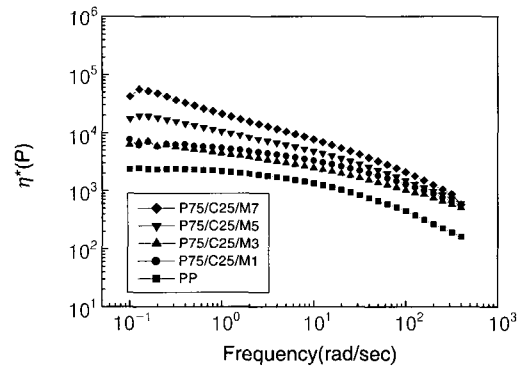
3.3 PP/MMT 나노복합체의 유변학적 특성

고분자 나노복합체의 유변학적 거동은 용융상태의 모폴로지와 함께 연구되어야 이해될 수 있으며, 물성은 용융 가공시 흐름에 의한 모폴로지 변화와 잔류응력의 분포에 크게 좌우된다. 고분자/MMT 나노복합체의 유변학적 특성은 제조과정에 가해지는 전단력과 MMT의 분산상태에 큰 영향을 받는다.

Figure 7과 8은 PP와 PP/MMT 나노복합체의 복합전단 점도를 주파수를 변화시키면서 200 °C에서 용융상태로 측정된 결과이다. 나노복합체의 복합전단 점도는 측정된 주파수의 전 영역에서 PP보다 높은 값을 나타내었다. PP에서 나타났던 낮은 주파수 영역에서의 Newtonian plateau가 사라졌으며, 높은 주파수 영역(10 rad/sec 이상)에서는 고분자의 대표적인 현상인 shear thinning 현상이¹⁸ 일어났다. PP/MMT 나노복합체의 복합전단 점도가 기질인 PP보다 높고 Newtonian plateau가 사라진 것은 첨가한 MMT가 기질인 PP에 삽입 또는 박리 형태로 분산된 경우에 나타나는 현상으로 해석할 수 있으며, Solomon 등의 연구 결과와¹⁹ 잘 일치하고 있다.

상용화제를 10 wt% 사용하여 제조한 복합체(P90/C10/M5)의 점도가 가장 높게 나타났으며, 상용화제의 함량이 증가할수록 낮은 값을 나타내었다. 이는 상용화제로 사용한 분자량이 수 천 정도의 올리고머인 폴리올레핀 다이올이 기질인 PP의 가소제로 작용하였기 때문에 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.²⁰ 즉, 나노복합체의 복합전단 점도는 MMT의 분산 상태뿐만 아니라 분자량에도 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

Figure 8은 PP와 상용화제의 조성을 75/25로 고정한 상태에서 MMT의 함량에 따른 나노복합체의 복합전단 점도의 측정 결과이다. 나노복합체의 복합전단 점도는 MMT의 함량이 증가함에 따라 전 주파수 영역에서 증가하였으며, 높은 주파수 영역(10 rad/sec 이상)에서

**Figure 7. Complex viscosity vs. angular frequency for PP and PP nanocomposites.****Figure 8. Complex viscosity vs. angular frequency for PP and P75/C25 nanocomposites with various MMT contents.**

는 고분자의 대표적인 현상인 shear thinning 현상이 일어났다. 복합전단 점도는 낮은 주파수 영역에서 높은 주파수 의존성을 나타냈지만 높은 주파수 영역에서는 MMT의 함량과 무관하게 모든 조성에서 주파수에 큰 영향을 받지 않는 전형적인 고분자 나노복합체의 경향을 나타내었다. MMT의 함량이 3 phr 이하인 나노복합체는 낮은 주파수 영역에서 Newtonian plateau를 갖는 기질로 사용한 PP와 유사한 스펙트럼을 나타냈으며, 5 phr 이상에서는 Newtonian plateau가 사라졌다.

Figure 9와 10은 PP와 PP/MMT 나노복합체의 저장 탄성률을 주파수를 변화시키면서 200 °C에서 용융상태로 측정된 결과이다. Figure 9에 나타난 바와 같이 PP/MMT 나노복합체의 저장 탄성률은 측정된 주파수의 전 영역에서 PP보다 높은 값을 나타내었다.

특히, 낮은 주파수 영역에서 PP/MMT 나노복합체의 저장 탄성률이 기질인 PP보다 높게 나타났는데 이는 MMT가 고분자 기질 내에 삽입 또는 박리 형태로 분산되는 경우에 보이는 현상으로 해석할 수 있으며, Krishnamoorti 등의 연구 결과와²¹ 잘 일치하고 있다. 복합전단 점도와 동일하게 상용화제를 10 wt% 사용하여 제조한 복합체(P90/C10/M5)의 저장 탄성률이 가장 높게 나타났으며, 상용화제의 함량이 증가할수록 낮은 값을 나타내었다. 이런 현상은 복합전단 점도와 동일한 현상으로 해석할 수 있다. 나노복합체의 저장 탄성률도 MMT의 분산 상태뿐만 아니라 분자량에도 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

Figure 10은 PP와 상용화제의 조성이 75/25이고 MMT의 함량이 다른 나노복합체의 저장 탄성률의 측정 결과를 나타내었다. 나노복합체의 저장 탄성률은 MMT의 함량이 증가함에 따라 전 주파수 영역에서 기질인 PP보다 높은 값을 나타내었다. 특히, 낮은 주파수 영역에서 PP/MMT 나노복합체의 저장 탄성률이 기질인 PP보다 높게 나타났다.

낮은 주파수 영역에서 나노복합체는 MMT의 함량이 증가함에 따라 G' 의 주파수에 대한 기울기는 0.55~1.06으로 기질인 PP의 1.18보다 낮은 값을 나타내었으며, solid like relaxation의 경향을 나타내었다(Table 3). 이와 같은 결과는 MMT가 삽입과 박리로 인해 실리케이트 층으로 존재하며 기질로 사용한 PP가 완벽하게 완화되지 못하였기 때문이다. 나노복합체에서 삽입과 박리 형태로 존재하는 실리케이트 층은 외부에서 전단력이 가해졌을 때 자유로운 회전 운

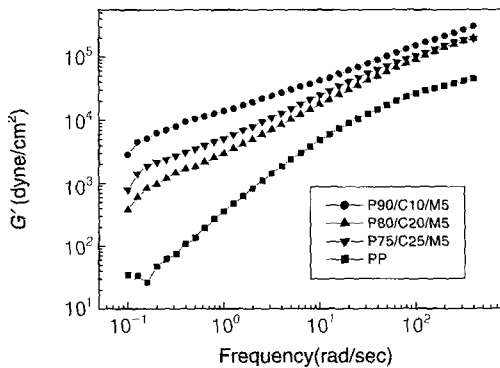


Figure 9. Storage modulus vs. angular frequency for PP and PP nanocomposites.

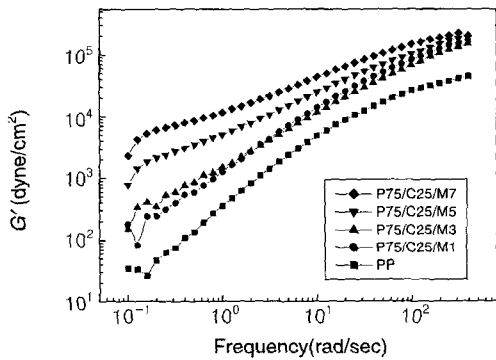


Figure 10. Storage modulus vs. angular frequency for PP and P75/C25 nanocomposites with various MMT contents.

Table 3. Low-Frequency Slope of G' vs. ω for PP and PP/MMT Nanocomposites

| Sample | G' |
|------------|------|
| PP | 1.18 |
| P90/C10/M5 | 0.47 |
| P80/C20/M5 | 0.76 |
| P75/C25/M1 | 1.06 |
| P75/C25/M3 | 0.87 |
| P75/C25/M5 | 0.66 |
| P75/C25/M7 | 0.55 |

동이 불가능하여 복합체의 완전한 완화를 방해한다. 이러한 불완전한 완화는 solid like 거동을 일으킨다.

주파수가 10 rad/sec 이하에서는 나노복합체의 저장 탄성률 G' 은 기질인 PP에 비해 주파수 의존성이 크게 낮았다. 또한, MMT의 함량이 5 phr 이상인 경우에 나노복합체의 저장 탄성률은 측정된 모든 주파수 영역에서 주파수 의존성이 감소하였으며, 낮은 주파수 영역에서는 $G'_{\infty\omega}^{0.66}$ 와 $G'_{\infty\omega}^{0.55}$ 인 plateau 상태를 나타내었다. 이와 같은 현상은 기질인 고분자와 실리케이트 층 사이에 밀접한 접촉이 일어나는 경우에 고분자의 완화 과정을 변화시키며 MMT의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률은 낮은 주파수 영역에서 plateau를 나타낸다.²² 즉, 상용화제인 폴리올레핀 다이올의 -OH기와 MMT 표면의 산소 또는 -OH와 같은 극성기와의 강한 인력에 기인한다.²³

높은 주파수 영역에서 나노복합체의 저장 탄성률은 주파수 의존성이 MMT의 함량에 영향을 받지 않았다. 이는 나노복합체의 chain relaxation mode는 실리케이트 층의 존재에도 변하지 않는다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

상용화제로서 telechelic OH 그룹을 갖는 폴리올레핀 다이올을 사용하여 여러 가지 조성이 다른 PP/MMT 나노복합체를 제조하고, MMT의 분산성과 복합체의 열안정성 및 유연학적 성질을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

PP 나노복합체에 함유되어 있는 MMT를 X선 회절과 TEM 사진으로부터 관찰한 결과, 상용화제의 함량이 증가할수록 MMT는 기질인 PP에 박리된 형태가 점차 증가하였으며, 삽입의 형태로 남아있는 것도 일부 확인되었다. 또한, MMT의 함량이 증가할수록 MMT는 기질인 PP에 박리보다는 삽입된 형태로 존재하는 것이 점차 증가하였다.

PP 나노복합체의 열안정성은 상용화제의 조성에 따라 순수한 PP보다 35~41 °C 정도 증가하였으며, MMT의 함량이 5 phr까지 증가할수록 열안정성이 증가하였다. 한편, MMT의 함량이 7 phr인 경우에는 MMT가 박리보다는 삽입된 형태로 기질인 PP 내에 많이 존재함에 따라 열안정성이 MMT를 소량 사용한 나노복합체보다 오히려 감소하였다.

PP 나노복합체의 복합전단 점도는 상용화제를 사용한 경우에 모든 주파수 영역에서 PP보다 높은 값을 나타내었다. PP에서 나타났던 낮은 주파수 영역에서의 Newtonian plateau가 사라졌으며, 높은 주파수 영역(10 rad/sec 이상)에서는 shear thinning 현상이 일어났다. 복합전단 점도는 낮은 주파수 영역에서 높은 주파수 의존성을 나타냈지만 높은 주파수 영역에서는 MMT의 함량과 무관하게 모든 조성에서 주파수에 큰 영향을 받지 않는 전형적인 고분자 나노복합체의 경향을 나타내었다.

나노복합체의 저장 탄성률은 측정된 주파수의 전 영역에서 기질인 PP보다 높은 값을 나타내었으며, 상용화제의 함량이 증가할수록 낮은 값을 나타내었다. MMT의 함량이 증가함에 따라 높은 값을 나타내었으며, 낮은 주파수 영역에서 PP/MMT 나노복합체의 저장 탄성률은 solid like relaxation의 경향을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업기술연구회와 한국화학연구원의 기본연구사업(KK-0502-A0) 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
2. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983(1993).
3. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, and K. Kaji, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **32**, 625 (1994).
4. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 32 (1999).
5. B. Pukanszly, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis, Editor, Chapman and Hall, London, vol. 3, p 1 (1995).
6. P. F. Chu, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, H. G. Karian, Editor, Marcel Dekker, New York, p 263 (1999).
7. M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci., Eng. R: Reports*, **28**, 1 (2000).
8. E. P. Giannelis and R. K. Krishnamoorti, *Adv. Polym. Sci.*, **138**, 107 (1998).
9. D. C. Lee and L. W. Jang *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
10. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
11. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **23**, 456 (1999).
12. K. Masaya, H. Naoki, K. Makoto, U. Arimitsu, and O. Akane, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
13. G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **22**, 43 (1986).
14. S. M. B. Nachtigall, R. B. Neto, and R. S. Mauler, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 630 (1999).
15. M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
16. H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, M. Feng, M. Yang, Z. Shu, and S. Yang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **85**, 807 (2004).
17. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, and S. H. Phillips, *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
18. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
19. M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefelt, A. Somwangthanaroj, and P. Varadan, *Macromolecules*, **34**, 1864 (2001).
20. S. Li, P. K. Jarvela, and P. A. Jarvela, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1649 (1999).
21. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 4097 (1997).
22. N. Moussaif and G. Groeninckx, *Polymer*, **44**, 7899 (2004).
23. Y. T. Lim and O. O. Park, *Rheologica Acta*, **40**, 220 (2001).