



다양한 농도의 카본블랙을 함유하는 폴리스티렌 및 폴리부틸메타크릴레이트 복합체 입자의 유동성

박 문 수

수원대학교 신소재공학과

(2009년 7월 27일 접수, 2009년 8월 19일 수정 및 채택)

Flow Behavior of Polystyrene and Poly(butyl methacrylate) Composite Particles Filled with Varying Concentrations of Carbon Black

Moonsoo Park

Department of Polymer Engineering, University of Suwon

San 2-2, Wawu-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-city, Kyunggi-do, 445-743 Korea

(Received July 27, 2009, Revised & Accepted August 19, 2009)

요약 : 1.0 wt% 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합에 의하여 75 °C에서 개시제의 농도를 변화하며 합성한 폴리스티렌 (PS) 및 폴리부틸메타크릴레이트 (PBMA) 입자의 점도를 모세관 레오미터 (capillary rheometer)를 이용하여 측정하였다. 중량평균분자량이 66,500 g/mol인 PS 입자는 190 °C에서 측정할 경우 낮은 전단속도에서는 뉴턴 (Newtonian) 거동을 나타내었다. PS 입자의 경우 분자량이 증가할수록 전단속도 전 영역에서 전단 묽어짐 (shear thinning) 거동을 보였다. PBMA 입자는 170 °C에서 점도를 측정하였으며 중량평균분자량이 156,700 g/mol인 경우 낮은 전단속도에서만 뉴턴 거동을 나타내었다. 분자량의 증가에 따라 전단 묽어짐 거동이 관찰되었으며, 이러한 변화의 형태는 PS 입자와 유사하였다. 카본블랙을 충전제로 합성한 고분자 복합체 입자의 전단점도는 PS 및 PBMA 둘 다 170 °C에서 측정하였다. PS 및 PBMA 복합체 입자의 점도변화는 카본블랙의 증가에 따라 점진적으로 증가하였으나, 충전제의 증가에 따른 점도의 증가는 분자량의 증가 효과에 비교하여 미약하였다. 내부혼합기를 이용하여 제조한 카본블랙을 함유하는 PS 복합체의 점도변화는 현탁중합법으로 합성한 카본블랙을 함유하는 PS 복합체 입자의 점도변화에 비하여 작았으며 이는 향상된 분산으로 인하여 발생한 것으로 추정된다. 이 실험에서 선택한 분자량 및 카본블랙의 농도에서 yield 거동은 관찰되지 않았다.

ABSTRACT : We measured shear viscosity of polystyrene (PS) and poly(butyl methacrylate) (PBMA) particles, with a capillary rheometer, prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer by varying the initiator concentration at 75 °C. PS particles with weight average molecular weight of 66,500 g/mol displayed a Newtonian behavior at low shear rates at 190 °C. With increasing molecular weight, PS particles showed shear thinning over the entire range of shear rates. For PBMA particles, steady shear measurement was carried out at 170 °C. PBMA particles with weight average molecular weight of 156,700 g/mol showed a Newtonian behavior only at low shear rates. PBMA particles also showed shear thinning with an increase in molecular weight and its pattern similar to that of PS. When carbon black was incorporated into PS and PBMA polymers, steady shear measurement was conducted at 170 °C. An increase in carbon black concentration in PS and PBMA composite particles exhibited a progressive increase in shear viscosity. The increase in shear viscosity, however, was less pronounced compared to an increase as a function of molecular weight. Preparing PS composites containing carbon black by internal mixing resulted in an increase in shear viscosity. Its increase, however, was found to be less than that shown in PS composite particles. We speculate that this is caused by an enhanced dispersion of carbon black particles with an internal mixer. Yield behavior was not observed in any of the samples we selected in this experiment.

Keywords : capillary rheometer, polymeric particles, carbon black, polymer composite particles, shear thinning

I. 서 론

고분자-무기물 충전제로 이루어지는 고분자복합체는 강도, 열적 및 기계적 안정성, 불연성 등의 물성을 향상시킨다. 특히 최근에는 고분자-유기클레이의 나노 복합체 (nano composites)는 많은 연구의 대상이 되고 있다.^{1,2} 이러한 종류로는 폴리스티렌,³ 폴리에틸렌테레프탈레이트,⁴ 폴리에틸렌,⁵ 폴리프로필렌,^{6,9} 폴리카프로락톤¹⁰ 등을 들 수 있다. 충전제는 상업용 고분자 및 고무의 물성을 향상시키기 위하여 널리 이용되고 있다. 충전제의 유입으로 복합체의 점도가 증가하고 이는 재료의 공정에 변수로 작용하게 된다. 이러한 충전제를 함유하는 복합체의 유변학에 대한 정확한 이해와 원인 규명은 과학적인 의미뿐만 아니라 실제적인 응용이란 측면에서도 매우 중요하다.

일반적으로 충전제의 유입은 용융고분자의 점도를 증가시킨다. 충전제의 농도가 낮은 경우 낮은 전단속도에서는 뉴턴 거동을 유지하나 충전제의 농도가 증가하며 낮은 전단속도에서도 비뉴턴 (non-Newtonian) 거동을 나타내게 된다. 충전제와 매트릭스의 상호작용은 커플링제 (coupling agents)와 표면처리가 유변학에 미치는 영향으로부터도 알 수 있다. 커플링제는 충전제와 매트릭스 사이에 집중적으로 위치하여 둘 사이의 접착력을 향상시키는 것으로 추정된다. 커플링제는 복합체의 점도를 감소시키고 접착력을 증가시키는 데 이용되고 있다. 예를 들어 titanium 계통의 커플링제는 폴리프로필렌과 무기물 충전제 사이의 상용성을 향상시키고, 충전제 입자의 분산을 균일하게 하여 점도를 감소시킨다.¹¹

한편 무기물 충전제의 표면처리는 유변학적인 물성 변화에 영향을 미친다. 표면의 처리로 충전제 입자의 표면이 젖고 충전제의 분산이 향상되면 점도는 감소한다. 탄산칼슘입자의 표면처리를 통하여 폴리스티렌 복합체의 점도와 yield stress를 감소시킨 것으로 보고되고 있다.^{9,11,12} 충전제 입자들은 응집하는 경향을 나타내고 이는 용융점도의 증가 및 yield stress의 경향을 나타내는 요소로 작용한다. 카본블랙입자들의 접착력으로 이들이 응집하면 yield stress를 나타내게 된다.¹³ Yield stress는 충전제의 농도가 증가하거나 입자의 직경이 감소, 혹은 용액 내에서의 고분자의 농도가 증가하면 더욱 쉽게 관찰된다. 이러한 요소들은 입자-입자간의 상호작용을 증가시키거나 입자의 응집을 유도하는 요소들이다.

고분자의 물성과 분자량의 변화 역시 고분자복합체의 유변학적인 물성에 영향을 미친다. 충전제의 영향은 매트릭스의 분자량을 감소시키면 더욱 분명해진다.¹⁴⁻¹⁷ 매트릭스의 극성은 interacting 입자의 비뉴턴 거동에 영향을 미친다.^{18,19} 본 연구에서는 일반적으로 알려진 복합체의 제조방법인 용융 고분자에 충전제입자를 용융혼합하는 방식에서 벗어나 단량체와 충전제를 미리 혼합한 후 이들을 현탁중합법으로 합성하여 고분자 복합체입자를 제조하였다. 이들을 이용하여 분산에 따른 고분자 복합체의 용융거동을 조사하고 분산 및 분자량이

유변학적인 물성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

II. 실 험

1. 재 료

단량체로 사용한 스티렌 (ST), 뷰틸메타크릴레이트 (BMA) 및 개시제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)은 순정화학제품이다. 소수성실리카는 Degussa 사의 소수성 계열의 dimethyldichlorosilane인 Aerosil R972를 사용하였다. 카본블랙은 Mitsubishi Chemical 사의 MA77 제품으로 입경은 23 nm이며 BET 표면적은 130 m²/g이다. 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하였다.

2. 중합반응

폴리스티렌 (PS) 및 폴리뷰틸메타크릴레이트 (PBMA)는 실험실에서 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 제조하였다.^{20,21} 개시제의 농도를 단량체에 대하여 0.13 중량%에서 3.0 중량%까지 증가하며 분자량의 변화를 시도하였다. 카본블랙을 함유하는 입자의 경우 단량체와 카본블랙을 볼밀에 유입한 후 50 rpm에서 24 시간 교반한 후 물을 투입하고 고속교반기 (homogenizer)를 이용하여 예비입자를 형성한 다음 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 고분자복합체입자를 합성하였다.

3. 열분석

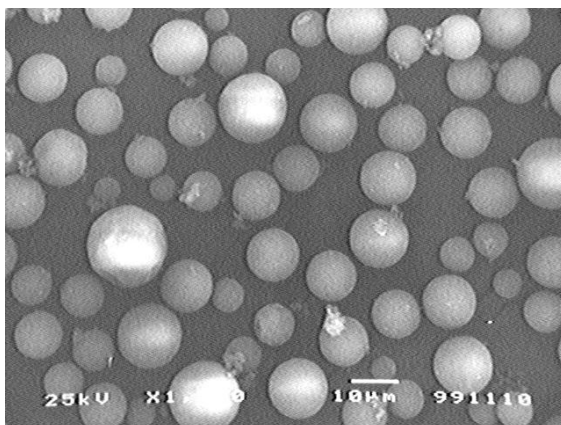
유리전이온도는 Perkin-Elmer 사의 Pyris 6 DSC를 이용하였다. 최대의 정확성을 기하기 위하여 Indium standard로 반복하며 보정을 실시하였다. 시료는 상온에서 20 °C/분의 속도로 200 °C까지 온도를 상승시킨 후 20 °C로 급냉하였다. 5분 후에 10 °C/분으로 승온하며 변곡점이 나타나는 지점을 유리전이온도로 판단하였다. 열무게분석은 Netzsch 사의 STA409 TGA를 이용하였다. 측정은 질소기체 하에서 20 °C에서 시작하여 10 °C/분의 속도로 600 °C까지 승온하며 이루어졌다.

4. 전단점도 측정

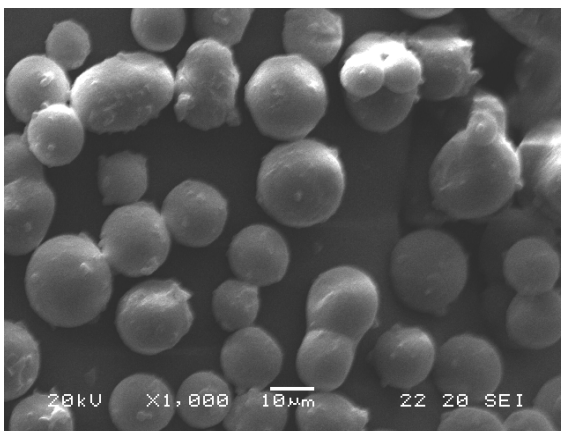
고분자 수지 및 복합체입자의 용융거동을 관찰하기 위하여 Kayeness사의 모세관 레오미터 Galaxy를 이용하였다. Barrel의 내부직경은 9.550 mm이고, plunger의 직경은 9.515 mm이다. 모든 측정은 170 및 190 °C에서 실시하였으며, 직경 0.03 in (0.762 mm) 길이 1 in (25.4 mm)의 다이 (die)를 사용하였다. Barrel의 온도가 측정온도에 도달하면 시료를 적충한 후 충분히 용융될 수 있게 2분 동안 방치한 후 측정을 실시하였다. 전단속도는 13.96 sec⁻¹로부터 802.3 sec⁻¹ 사이까지 변화하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구팀은 소수성실리카를 안정제로 이용하여 폴리스티렌 (PS) 및 폴리부틸메타크릴레이트 (PBMA) 입자의 합성법에 대하여 보고하였다.^{20,21} 수용액의 pH를 조절하며 소수성실리카의 표면을 개조하여 안정제로 사용한 현탁중합법으로 75-95 °C에서 제조한 입자의 입경은 PS의 경우 5-20 μm (Figure 1(a)), PBMA의 경우 5-30 μm 로 관찰되었다 (Figure 1(b)). 75 °C에서 개시제의 농도를 변화하면서 GPC로 측정된 분자량의 변화는 Table 1에서 보는 바와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 개시제의 양이 증가하면서 PS 및 PBMA의 분자량은 이론식에 근접하며 감소하고 있다. 분자량은 PBMA의 경우 PS에 비하여 높은 값을 나타내고 있다. 이는 입체장애가 상대적으로 높은 PS의 구조로 인하여 30 °C에서의 BMA의 $k_p/\sqrt{k_t}$ 값 (0.0693)에 대한 스티렌의 $k_p/\sqrt{k_t}$ 값 (0.016)을 비교한 경우 약 4배의



(a)



(b)

Figure 1. SEM photographs of polymeric particles after suspension polymerization for 6 h with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C: (a) PS, (b) PBMA ($\times 1,000$).

Table 1. Number Average and Weight Average Molecular Weights Prepared by Suspension Polymerization with 1.0 wt% Hydrophobic Silica as a Stabilizer by Varying Concentrations of AIBN Initiator at 75 °C

Initiator (wt%)	PS			PBMA		
	ID	Mn	Mw	ID	Mn	Mw
0.13	PS01	180,900	573,400	PB01	-	-
0.25	PS02	120,300	458,300	PB02	279,000	688,200
0.50	PS03	80,000	304,100	PB03	185,100	533,700
1.0	PS04	52,300	190,300	PB04	117,900	331,800
2.0	PS05	32,100	111,400	PB05	94,900	220,800
3.0	PS06	21,700	66,500	PB06	65,900	156,700

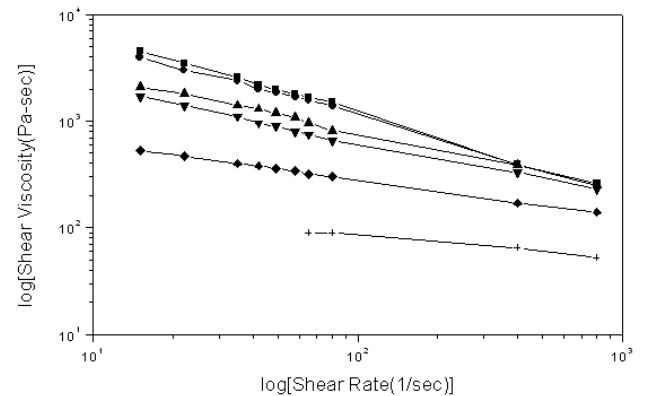


Figure 2. Steady shear viscosity against shear rate at 190 °C for PS particles prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer with varying molecular weights: ■ PS01, ● PS02, ▲ PS03, ▼ PS04, ◆ PS05, + PS06.

차이를 나타냄으로부터도 분자량의 차이를 예상할 수 있다.²² 분자량은 종결반응의 메카니즘과도 직접적인 관계를 나타내므로 분자량의 직접적인 비교는 어려우나 본 연구에서 사용한 안정제인 소수성 실리카를 이용한 현탁중합에서 형성된 PBMA 입자의 분자량은 PS의 분자량²⁰에 비하여 2배에서 3배 사이에서 관찰되었다.

점도는 증량평균분자량과 밀접한 관계를 나타낸다. PS의 경우 측정은 유리전이온도인 100 °C보다 90 °C 높은 온도인 190 °C를 선택하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 PS의 경우 증량평균분자량이 66,500 g/mol의 경우 (PS06) 낮은 전단속도에서는 뉴턴 거동을 나타내고 있다 (Figure 2). 이 경우 낮은 점도로 인하여 전단속도가 62.83 sec^{-1} 에서부터 전단점도를 측정할 수 있었으며, 제로 전단점도 (zero-shear viscosity)는 90 $\text{Pa} \cdot \text{sec}$ 로 관찰되었다 (Figure 2). 분자량이 증가하면서 용융 점도는 큰 폭으로 상승하였으며, 전단속도에 대한 전단점도의 기울기는 점차적으로 증가하여 증량평균분자량이 458,300 g/mol (PS02) 및 573,400 g/mol (PS01)에 이르면서 각각 -0.62

및 -0.67을 보이고 있다. 한편으로, 전단속도가 증가하여 398.0 sec⁻¹에 이르면서 전단점도는 거의 근접하고 있다. 이는 높은 전단속도에서는 사슬들의 얽힘이 풀어지면서 나타나는 일반적인 현상이다.

PS에 비교하여, 중량평균분자량이 156,700 g/mol 인 PBMA의 경우 (PB06) 유리전이온도인 25 °C보다 90 °C 높은 온도를 선택하여 전단점도를 측정할 결과 높은 점도로 측정이 불가능하였다. 비극성인 PS에 비하여 약한 극성을 나타내는 고분자의 경우 사슬간의 상호작용으로 인하여 유사한 분자량이라도 동일한 측정온도에서 높은 점도를 나타낸다.²³ PBMA 온도를 증가하며 전단점도의 변화를 관찰한 결과 PBMA의 유리전이온도보다 145 °C 높은 온도인 170 °C에서 PS06의 체로 전단점도에 근접하는 값을 나타내었다. 이 온도에서 PB06는 낮은 전단속도에서는 뉴턴 거동을 나타내며 체로 전단점도는 350 Pa·sec를 보이고 있다 (Figure 3). 분자량이 증가하면서 전단 묽어짐 (shear thinning) 거동을 나타내며 그 경향은 분자량이 증가하면서 더욱더 분명하여짐을 알 수 있다. 중량평균분자량이

533,700 g/mol (PB03) 및 688,200 g/mol (PB02)에 이르면서 전단속도에 대하여 전단점도는 각각 -0.61 및 -0.79을 나타내고

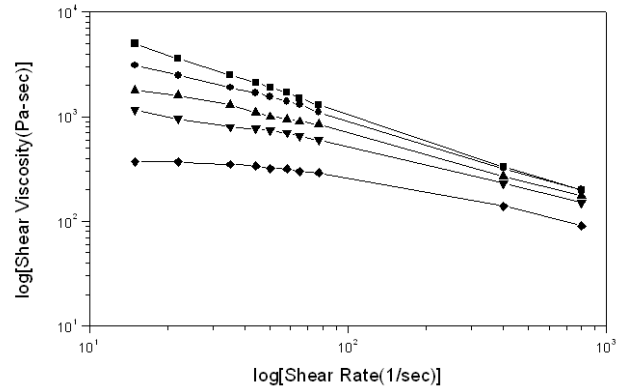


Figure 3. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for PBMA particles prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer with varying molecular weights: ■ PB02, ● PB03, ▲ PB04, ▼ PB05, ◆ PB06.

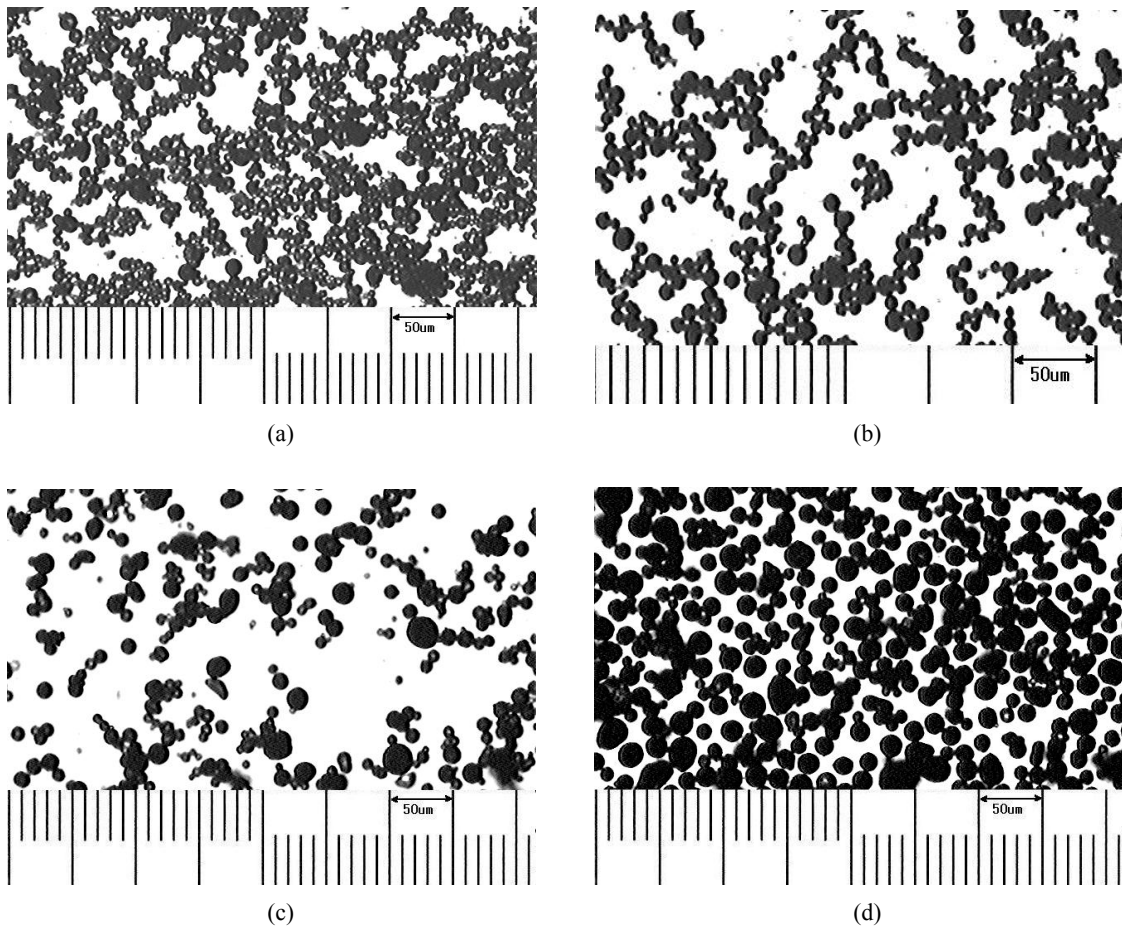


Figure 4. Optical microscopic photographs of polymeric particles with varying amounts of carbon black (CB) by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: (a) PS with 3 wt% CB, (b) PS with 7 wt% CB, (c) PBMA with 3 wt% CB, (d) PBMA with 7 wt% CB.

있다. 높은 전단속도에서의 PBMA의 전단점도는, PS의 경우와 유사하게, 비뉴톤 거동을 보이면서 근접하는 경향을 나타내었다.

나아가서, 위에서 언급한 현탁중합법으로 3, 5 및 7 wt% 카본블랙을 함유하는 PS 및 PBMA 복합체 입자를 1.0 wt% 소수성 실리카 안정제 및 3.0 wt% AIBN 개시제를 이용하여 75 °C에서 합성하였다. 이들 중 광학현미경을 이용하여 3 wt% 및 7 wt% 카본블랙을 함유하는 PS 복합체 입자와 PBMA 복합체 입자를 비교하였다 (Figure 4). 여기에서 보는 바와 같이 카본블랙의 농도가 3 wt%에서는 PS 및 PBMA 복합체의 경우 동일하게 내부가 비어있는 상당수의 입자가 발견되고 있다 (Figure 4(a) 및 (c)). 카본블랙의 농도가 증가하여 7 wt%에 이르러서는 거의 대부분의 PS 및 PBMA 입자 내부가 카본블랙으로 채워져 있다 (Figure 4(b) 및 (d)). 여기에서 보는 바와 같이 카본블랙을 함유하는 고분자 복합체 입자의 경우에도 PBMA 복합체 입자는 PS 복합체 입자에 비하여 크게 관찰되고 있다. 이는 PBMA의 낮은 점도로 인하여 입자들이 응집하는 경향을 나타내기 때문에 발생하는 결과로 추정된다.

카본블랙을 함유하는 PS 복합체 입자를 이용하여 전단점도를 측정하였다. PS 복합체 입자의 유동성은 PBMA의 측정온도와 동일하게 170 °C를 선택하여 전단점도의 변화를 관찰하였다. 카본블랙을 함유하지 않는 수지(PS06)의 경우 측정온도가 190 °C에서 170 °C로 감소하면서 낮은 전단속도에서도 전단 묽어짐 거동을 나타내고 있다(Figure 5). 카본블랙의 농도가 3 및 5 wt%의 경우 전단점도는 거의 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다 (Figure 5). 한편으로 카본블랙의 농도가 7 wt%로 증가하면서 점도는 소폭 증가하였다. 이는 측정온도의 감소로 인하여 고분자 사슬의 이동이 저하하고 이로 인하여 매트릭스 고분자의 점도가 증가하면서 충전제의 농도에 의한 점도변화

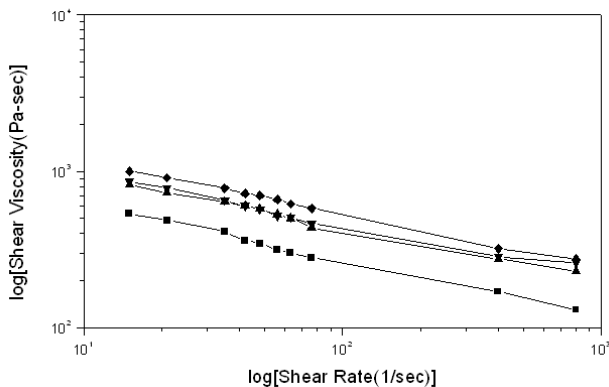


Figure 5. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for PS composite particles containing varying amounts of carbon black (CB) prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ PS06, ▲ 3 wt% CB, ▼ 5 wt% CB, ◆ 7 wt% CB.

가 최소화하며 일어난 결과로 생각된다. 전단속도에 대한 전단점도의 기울기는 카본블랙의 함유에 거의 무관하게 -0.42를 보이고 있다. 한편으로, 카본블랙의 충전효과를 점검하기 위하여 PS 수지 (PS06)에 카본블랙 5 및 7 wt%를 정량한 후 internal mixer를 이용하여 150 °C에서 용융혼합하여 PS 복합체로 제조한 후 점도를 측정, PS 고분자 복합체 입자의 용융점도와 비교하였다. Figure 6에서 볼 수 있는 바와 같이 internal mixing으로 제조한 5 wt% 및 7 wt%의 카본블랙을 함유하는 용융 복합체의 점도는 현탁중합법으로 합성한 복합체 입자의 점도에 비하여 전단 묽어짐의 경향은 유사하나 약간 낮게 측정되었다. 이는 현탁중합에 의한 복합체 입자에 비교하여 용융혼합으로 제조하는 복합체의 경우 분산이 보다 균일하게 이루어지며 발생한 결과로 추정된다.

카본블랙을 함유하는 PBMA 복합체 입자를 카본블랙의 농

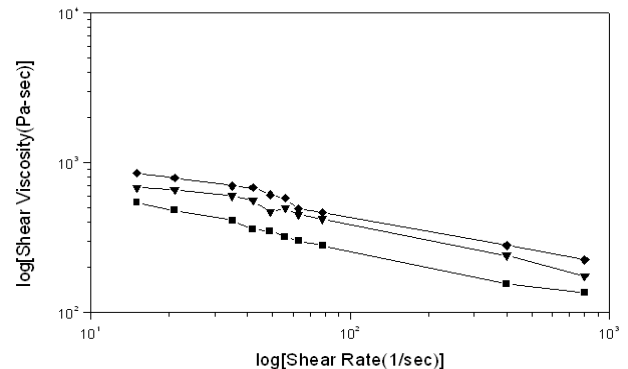


Figure 6. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for PS composites composed of PS06 resin containing varying amounts of carbon black (CB) prepared by internal melt mixing: ■ PS06, ▼ 5 wt% CB, ◆ 7 wt% CB.

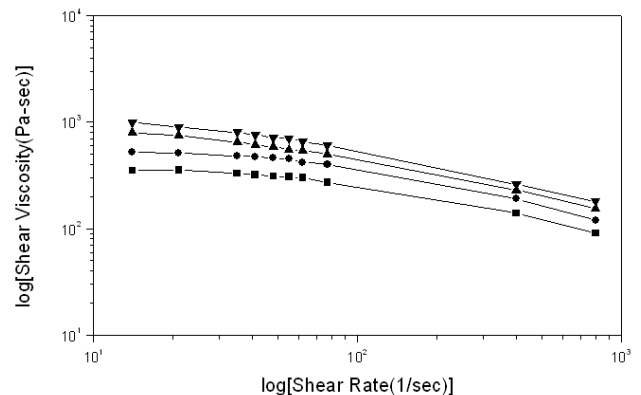


Figure 7. Steady shear viscosity against shear rate at 170 °C for PBMA composite particles containing varying amounts of carbon black (CB) prepared by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ PB06, ● 3 wt% CB, ▲ 5 wt% CB, ▼ 7 wt% CB.

도를 증가하며 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 합성하였다. 점도의 측정은 PS 복합체 입자와 동일하게 170 °C에서 이루어졌다. Figure 7에서 보는 바와 같이 카본블랙의 농도가 3, 5 및 7 중량%로 증가하면서 점도 역시 증가함을 알 수 있다. 충전제의 첨가는 일반적으로 흐름을 방해하고 이는 점도의 증가로 나타난다. 이 그림에서 보는 바와 같이 카본블랙을 3 wt% 함유하는 PBMA 복합체 입자의 경우 낮은 전단속도에서는 뉴턴 거동을 보이거나 전단속도가 증가하면서 전단 묽어짐 거동을 나타내고 있다. 5 wt% 및 7 wt%를 함유하는 PBMA 복합체 입자의 경우 전단점도는 전단 묽어짐 거동을 나타내면서 전단속도에 비례하여 감소하는 비뉴턴 거동을 보이고 있다.

IV. 결 론

소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합에 의하여 75 °C에서 합성한 PBMA 입자의 분자량은 동일한 개시제 농도에서 PS 입자에 비하여 2-3배 정도 높게 관찰되었다. 이는 입체장으로 인한 성장반응상수와 종결반응상수의 차이와 종결반응의 메커니즘에 기인한다. 중량평균분자량이 66,500 g/mol인 PS 입자의 경우 유리전이온도보다 90 °C, 중량평균분자량이 156,700 g/mol인 PBMA 입자의 경우 유리전이온도보다 145 °C 높은 온도에서 둘 다 낮은 전단속도에서는 뉴턴 거동을 나타내었다. PS 및 PBMA 입자의 분자량의 증가는 전단점도를 점차적으로 증가시켰으며, 전단속도에 대한 전단점도의 기울기의 절대값 역시 점차적으로 증가하였다. 카본블랙의 유입을 통한 PS 및 PBMA 복합체 입자는 카본블랙의 양이 증가하며 점도가 증가하는 현상을 보였으며 이는 충전제인 카본블랙의 양이 증가하면서 고분자의 흐름이 제약을 받아 발생하는 현상이다. 그러나, 카본블랙의 농도에 따른 점도변화는 분자량에 따른 점도 변화에 비교하여 미약하였다. PBMA와 같은 극성고분자의 경우 분자간의 높은 상호작용으로 분자량이 점도 변화에 더욱 밀접한 관계를 갖는 것으로 추정된다. 모세관 레오미터를 이용하여 높은 전단속도에서 측정한 실험을 Weissenberg Rheogoniometer와 같은 낮은 전단속도에서의 전단점도로 연결하면 복합체의 구조 파악이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *J. Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
2. J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodriguez, J. Vazquez-Torres, L. F. Garfias-Mesias, and D. R. Paul, "Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR", *Thermochimica Acta*, **457**, 92 (2007).
3. D. B. Zax, D. K. Ynag, R. A. Santos, H. Hegemann, E. P. Giannelis, and E. P. Manias, "Dynamical heterogeneity in nanoconfined polystyrene chains", *J. Chem. Phys.*, **112**, 2945 (2000).
4. C. H. Davis, L. J. Mathias, J. W. Gilman, D. A. Schiralof, R. Shields, P. Trulove, T. E. Sutto, and H. C. Delong, "Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate)montmorillonite clay nanocomposites", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 852 (2002).
5. C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, and M. Yang, Mechanical, "Thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites", *Polym. Degradation and Stability*, **87**, 183 (2005).
6. S. Hambir, N. Bulakh, and J. P. Jog, "Polypropylene/clay nanocomposites: Effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic Mechanical Behavior", *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1800 (2002).
7. S. Gu, J. Ren, and Q. Wang, "Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2427 (2004).
8. J. Shen, G. Ji, B. Hu, and Y. Huang, "Effect of filler size and surface treatment on impact and rheological properties of wollastonite-polypropylene composite", *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1344 (1993).
9. Z. Demjen, B. Pukanszky, and J. Nagy, "Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites", *Composites*, **29A**, 323 (1998).
10. G. N. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone)-clay blend", *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2221 (1997).
11. C. A. Wah, L. Y. Choong, and G. S. Neon, "Effects of titanate coupling agent on rheological behavior, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled propylene", *Euro. Polym. J.*, **36**, 789 (2000).
12. T. D. Lam, T. V. Hong, D. T. Quang, and J. S. Kim, "Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites", *Mat. Sci. Eng. A*, **501**, 87 (2009).
13. P. Ghosh and A. Chakrabarti, "Effect of incorporation of conducting carbon black as filler on melt rheology and relaxation behavior of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)", *Euro. Polym. J.*, **36**, 607 (2000).
14. M. Park and R. Salovey, "Rheological Behavior of Low Molecular Weight Polystyrene Composites Containing Monodisperse Crosslinked Polystyrene Beads", *Polym. Comp.*, **20**, 534 (1999).
15. M. P. Grosvenor and J. N. Staniforth, "The effect of molecular weight on the rheological properties of poly(ϵ -caprolactone)", *Inter. J. Pharm.*, **135**, 103 (1996).
16. A. Lazaridou, C. G. Biliaderis, and V. Kontogiorgos, "Molecular weight effects on solution rheology of pullulan and mechanical properties of its films", *Carbohydrate Polym.*, **52**, 151 (2003).
17. J. He, B. Yan, S. Wang, Y. Zeng, and Y. Wang, "The effect of molecular weight of polymer matrix on properties of polymer-dispersed liquid crystals", *Eur. Polym. J.*, **43**, 2745 (2007).

18. S. C. Tsai and B. Viers, "Effects of liquid polarity on rheology of noncolloidal suspensions", *J. Rheol.*, **31**, 483 (1987).
19. S. Peeterbroeck, L. Breugelcuans, M. Alexandre, J. Bnagy, P. Viville, R. Lazzaroni, and P. Dubois, "The influence of the matrix polarity on the morphology and properties of ethylene vinyl acetate copolymers-carbon nanotube nanocomposites", *Comp. Sci. Tech.*, **6**, 1659 (2007).
20. M. Park, "Preparation of polymer beads by suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer in aqueous solution", *Polymer(Korea)*, **30**, 498 (2006).
21. J. Moon and M. Park, "Preparation of poly(butyl methacrylate) composite beads containing carbon black by suspension polymerization", *Elastomer*, **43**, 157 (2008).
22. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook 3rd ed.", p. II-70 & 75, J. Wiley & Sons, New York 1989.
23. L. Sun, M. Park, and R. Salovey, "Model filler polymers VII. Flow Behavior of Polymers containing monodisperse crosslinked polymeric beads", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 777 (1992).