

무수말레인산과 스티렌이 그래프트된 폴리프로필렌 제조 및 이를 상용화제로 사용한 PP/클레이 나노 복합재료에 관한 연구

윤관한 · 엄진화* · 김동학* · 손영곤**†

금오공과대학 화학공학과, *순천향대학교 공과대학 나노화학공학과

**공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2017년 3월 31일 접수, 2017년 5월 31일 수정, 2017년 5월 31일 채택)

Fabrication of Maleic Anhydride and Styrene Grafted Polypropylene and Study of Its Performance as a Compatibilizer in PP/Clay Nanocomposites

Kwan Han Yoon, Jin Hwa Um*, Dong Hak Kim*, and Younggon Son**†

Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Kyungbuk 39177, Korea

*Department of Nano Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan, Chungnam 31538, Korea

**Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan, Chungnam 31080, Korea

(Received March 31, 2017; Revised May 31, 2017; Accepted May 31, 2017)

초록: 본 그룹에서는 폴리프로필렌(PP)에 무수말레인산(MA)과 스티렌(St)을 동시에 투입하면 라디칼 개시제에 의한 사슬 절단을 방지할 수 있고 이렇게 제조한 PP-g-MA-St(무수말레인산과 스티렌이 그래프트된 폴리프로필렌)을 PP/클레이 나노복합재료에 상용화제로 사용하였을 때 복합재료의 인성과 강성 모두를 증가시킬 수 있음을 밝힌 바 있다. 이 연구에서는 이렇게 제조된 PP-g-MA-St의 결정화 거동을 관찰하였다. 지난 연구에서는 MA의 범위가 다소 높은 범위에서 PP-g-MA-St 제조하였는데 이 연구에서는 PP-g-MA-St 제조 시 MA의 투입량을 줄여 더 높은 인성을 가진 상용화제를 제조하였다. 또한 PP/클레이 복합재료 제조 시 상용화제의 양을 이전의 연구에 비해 대폭 줄여 복합재료를 제조하였고 제조한 복합재료의 충격강도를 상온과 저온에서 측정하였다. 복합재료의 충격강도는 상용화제의 양이 10 phr에서 가장 높은 값을 보였다. 또한 MA의 투입량은 0.5 phr에서 가장 높은 효율을 나타냈다.

Abstract: In our previous study, we investigated the performance of a PP grafted with maleic anhydride (MA) and styrene (PP-g-MA-St) as compatibilizers in PP/clay nanocomposites. We found that the incorporation of styrene prevents molecular weight reduction of the PP main chain upon high loading of a radical initiator for high graft degree of MA. The compatibilizers (PP-g-MA-St) thus obtained show good compatibilizing performance in PP/clay nanocomposites for both stiffness and toughness. In this study, we investigated the crystallization behavior of the PP-g-MA-St. In previous study, we fabricated PP-g-MA-St with high MA loading. PP-g-MA-St with high MA becomes more brittle. In this study, more tough PP-g-MA-St with reduced MA loading was prepared and the compatibilizing effect of the PP-g-MA-St thus prepared was evaluated. Izod impact of PP/clay/PP-g-MA-St nanocomposites was measured at 25 and -10 °C. Izod impact strength was highest at the 10 wt% of compatibilizer (PP-g-MA-St) and 0.5 phr of MA loading.

Keywords: PP/clay nanocomposites, PP-g-MA-co-styrene, melt grafting.

서 론

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 범용고분자로서 저가격, 우수한 물성과 꾸준한 물성 개선을 통해 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene), HIPS(high impact polystyrene) 및 일부

엔지니어링 플라스틱을 대체하면서 그 사용량이 계속 늘어나고 있다.¹ PP는 전자제품, 잡화, 일상 용품 등 다양한 응용 분야에서 사용되고 있으나, 고성능 고분자에 비해 낮은 강성(stiffness)은 용도 확대에 큰 걸림돌이 되고 있다. 고분자의 강성은 나노 클레이(nano clay)를 혼합하여 균일하게 분산시키는 경우 크게 개선되는 것으로 알려져 있다.²

PP는 극성이 매우 낮고 클레이는 극성이 높은 친수성 물질이기 때문에 두 물질의 혼화성(compatibility)은 낮다. 그 결과 PP에 클레이를 균일하게 분산시키는 것은 매우 어렵다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sonyg@kongju.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

많은 연구자들이 극성이 높은 단량체를 라디칼 개시제(radical initiator)를 이용하여 PP에 그래프트시켜 PP의 극성을 높이고 이를 통하여 클레이와의 혼화성을 높이려는 시도를 해왔다. 아민,³ 실란,⁴ 이타코닉산(itaconic acid), 아크릴산(acrylic acid), 글리시딜 메타아크릴레이트 등 수많은 극성 단량체들이 시도되었고 이런 방식으로 개질된 PP들은 어느 정도 클레이와의 혼화성 증가를 보였다. 현재까지 PP에 대해서는 거의 모든 가능한 극성 단량체들이 시도되었는데^{5,6} 그 중에 무수말레인산(MA, maleic anhydride)이 그래프트된 PP(PP-g-MA)가 가장 우수한 개질 효과를 보였다.

PP-g-MA가 PP/클레이 나노 복합재료의 상용화제로서의 효과가 매우 뛰어나기 때문에 수많은 연구가 이루어져 왔으나 PP-g-MA 제조에는 몇 가지 문제점이 있다.⁷⁻¹¹ PP의 maleation (grafting of maleic anhydride)은 일반적으로 라디칼 개시제(radical initiator)와 함께 용융상에서 수행된다. 라디칼 개시제는 PP의 분자에 라디칼을 형성시키기도 하지만 PP의 주사슬을 절단시키기 때문에 제조된 PP-g-MA의 분자량은 원료인 PP와 비교하여 크게 낮아지게 된다. MA 그래프트량을 늘리기 위하여 개시제와 MA의 투입량을 높일수록 분자량은 더욱 낮아진다. 이렇게 제조된 PP-g-MA는 낮은 분자량으로 인해 높은 취성(brittleness)의 문제를 가지게 된다. 또한 개시제는 PP간의 가교를 촉진시키기 때문에 개시제의 양이 많은 경우 압출 가공이 불가능한 정도의 가교된 PP-g-MA가 형성되기도 한다. 이렇게 제조된 PP-g-MA는 상용화제로 사용할 수 없다. 따라서 개시제를 사용한 용융 그래프트(graft) 방법에는 그래프트량에 한계가 있다.

최근의 연구에 의하면 폴리 올레핀의 maleation 시 스티렌(St, styrene)을 동시에 투입하면 라디칼 형성에 의한 사슬 절단을 방지할 수 있고 MA와 스티렌이 교대로 중합되면서 PP 사슬에 그래프트되어 MA 그래프트량을 높일 수 있다고 한다.¹² 이에 본 연구실에서는 스티렌을 공단량체(comonomer)로 동시 투입하여 MA와 스티렌이 그래프트된 PP(PP-g-MA-St)를 제조하고 이를 PP/클레이 나노 복합재료의 상용화제로 사용하여 그 특성을 연구한 바 있다.¹³ 그 결과 스티렌의 투입량을 높일수록 그래프트되는 MA의 양이 증가하는 것과 PP 주사슬의 사슬 절단이 방지되어 MA 그래프트량이 많고 분자량이 높은 PP-g-MA-St를 얻을 수 있음을 보였다. 또한 제조된 PP-g-MA-St를 PP/클레이 나노 복합재료의 상용화제로 사용한 결과 스티렌의 투입량을 높일수록 제조된 복합재료의 기계적인 물성이 증가하는 것을 관찰하였고 이는 높은 분자량과 그래프트된 MA의 양이 높기 때문인 것임을 보고 하였다.

본 연구팀의 PP-g-MA-St에 관한 이전 연구에서는 MA의 투입량을 다소 높은 범위인 1, 2, 4 phr(part per hundred resin)으로 하였는데 이 범위에서는 MA의 투입량이 증가할수록 그래프트된 MA의 양은 증가하였지만 생성된 PP-g-MA-

St의 취성이 증가하여 이를 상용화제로 사용한 PP/클레이 복합재료가 brittle한 결과를 나타냈다. 이번 연구에서는 PP/클레이 복합재료의 인성(toughness) 증가를 목적으로 상용화제인 PP-g-MA-St 제조에 투입되는 MA의 투입량을 1.0 phr 이하의 범위에서 연구하여 최적의 물성을 나타내는 MA 투입량을 찾고자 하였다. 또한 제조된 PP-g-MA-St의 결정화 거동을 관찰하여 MA 투입량에 따른 기계적 변화의 상관관계를 설명하였다.

실 험

재료. 개시제는 dicumyl peroxide(DCP, Sigma-Aldrich사 98%)를 사용하였고, 무수말레인산(99%, maleic anhydride, MA)은 Junsei 제품을, 스티렌(styrene, Sigma-Aldrich 사 순도 99%)은 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3 , 삼전 순약) 분말이 충전된 칼럼을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. PP의 maleation에 사용된, iPP는 한화 토탈의 BB110(MFI=0.5 dg/min)을 사용하였다. 미반응 MA 제거를 위해 사용된 용매인 xylene과 chloroform은 삼전순약의 99.5%급 시약을 사용하였다. 복합 재료에 쓰인 엘라스토머는 Dow Chemical의 EG8200 (density=0.87 g/cm³, MFI=5 g/10 min)를 사용하였다. 이 고분자는 메탈로센으로 중합된 poly(ethylene-*r*-octene)으로 공중합체인 옥텐의 양은 9.8 mol%이다. 복합재료에 사용된 유기화 클레이는 Southern Clay사의 Cloisite 20A였다.

PP-g-MA-St의 제조. PP의 maleation은 동회전 이축압출기(Bautek BA-11, L/D=30)를 이용하여 스크류 회전 속도 50 rpm, 압출온도 190/190/190/190/160/130 °C의 조건에서 수행되었다. 시료 명은 PP-g-MAxSty로 표시하였다. 여기에서 x와 y는 각각 MA와 스티렌의 투입량을 phr(part per resin)으로 나타낸 것이다. 개시제인 DCP는 MA의 1/10이었다. 예를 들어 PP-g-MA1.0St1.5는 PP 100 g, MA 1.0 g, 스티렌 1.5 g 및 DCP 0.1 g을 압출기에서 maleation한 시료를 나타낸다.

시료는 사용하기 전에 80 °C로 유지되는 진공 건조기에서 12시간 이상 건조하였다. 조성에 맞추어 계량한 시료를 폴리에틸렌 bag에서 dry blend한 후 압출기에 투입하여 maleation 하였다. 스티렌은 휘발성이 높은 액체로 압출기에 투입됨과 동시에 증발되기 때문에 사용된 PP는 스티렌을 흡수하여 비교적 오랫동안 머무를 수 있는 분말형태를 사용하였다.

분석(Characterization). PP-g-MA-St에서 그래프트된 MA의 양을 분석하기 위하여 FTIR(Perkin Elmer, Spectrum 1000)을 사용하였다. 그래프트에 참여하지 않은 미반응 MA 및 스티렌과 MA에 의하여 생성될 수 있는 PS(polystyrene)과 SMA(styrene-maleic anhydride copolymer)를 제거하기 위해 190 °C에서 PP-g-MA-St(2 g)을 xylene 200 mL에 2시간 동안 용해시킨 후 200 mL chloroform에 부어 침전물을 여과시켜 분리하였다. 침전물을 다시 원통형 여과지에 넣고 속슬렛(soxhlet)

추출기를 이용하여 chloroform으로 제거되지 않은 MA, PS 및 SMA를 완전히 제거하였다. 이렇게 얻은 PP-g-MA-St를 필름 형태로 압축 성형하여 FTIR 스펙트럼을 얻었다. Resolution 2 cm⁻¹에서 24회 스캔하여 4000~400 cm⁻¹ 영역에서 스펙트럼을 얻었다.

열적 특성은 시차 주사 열용량 분석기(differential scanning calorimetry, DSC)를 사용하여 수행하였다. 사용된 DSC는 TA instrument DSC Q20였다. 등은 결정화 실험을 위하여 200 °C에서 시료를 3분간 유지하여 완전히 용융시켰다. 그 후 시료를 분당 -200 °C의 속도로 130 °C까지 급랭시켜 등은 결정화 실험을 하였다. 비등은 결정화 실험을 위하여 200 °C에서 시료를 3분간 유지하여 완전히 용융시켰다. 그 후 시료를 분당 -20 °C의 속도로 30 °C까지 냉각시켜 비등은 결정화 실험을 하였다. 이 과정에서 결정화 피크 온도를 측정하였다. 그 후 시료를 다시 200 °C까지 분당 20 °C의 속도로 승온하여 용융 온도(*T_m*) 및 용융 엔탈피(ΔH_m)를 측정하였다.

등온 결정화 과정에서 핵의 생성 및 구정의 성장 속도를 관찰하기 위하여 heating stage(LINKAM THMSE600)와 광학 현미경(Olympus BX41M-LED)을 이용하였다. Slide glass 사이에 소량의 시료를 넣은 후 heating stage에 놓고 200 °C에서 3분 가량 유지시켜 완전히 용융시켰다. 그 후 분당 -100 °C 속도로 원하는 온도로 급랭시킨 후 결정화 과정을 광학현미경으로 관찰하였다.

인장 시험은 만능 재료 시험기(Qmesys QM100T, 한국)를 사용하여 수행하였다. 시편은 ASTM D638에 따라 사출 성형으로 제작하였으며 crosshead의 속도는 50 mm/min의 조건으로 상온에서 실험하였으며 시편은 각 재료를 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

노치 아이조드 충격 시험은 Qmesys 사(한국)의 QM700을 이용하여 ASTM D256 규격에 의하여 측정하였다. 고분자의 유동지수(melt flow index)는 Qmesys 사의 QM280을 이용하여 230 °C, 2.16 Kg 하중에서 ASTM D1238 규격에 의거하여 측정하였다. 광각 x선 회절(wide angle x-ray diffraction) 데이터는 리가쿠 D/MAX-IIIC x선 회절 분석기에서 얻었다 (Cu K α radiation, wavelength=1.5418). 가속 voltage는 40 kV였다. 회절 스펙트럼은 2 θ 범위 1.28-10° 범위에서 얻었다.

결과 및 토론

그래프트 반응에 의하여 PP에 MA가 도입되었는지를 확인하기 위하여 FTIR 분석을 수행하였고 몇 가지 시료에 대하여 Figure 1(a)에 그 결과를 나타냈다. MA의 존재 여부는 1784 및 1856 cm⁻¹의 두 피크로 확인할 수 있다. 미반응 MA, 개시제 및 독자적으로 중합될 수 있는 PS와 SMA는 속삭렛 장치에서 클로로포름을 이용하여 완전히 제거하였기 때문에 두 피크는 MA가 PP에 그래프트되었음을 의미한다. 1784과

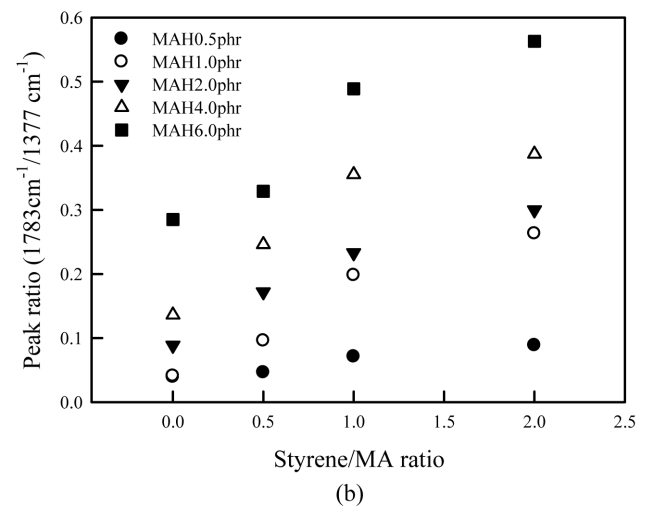
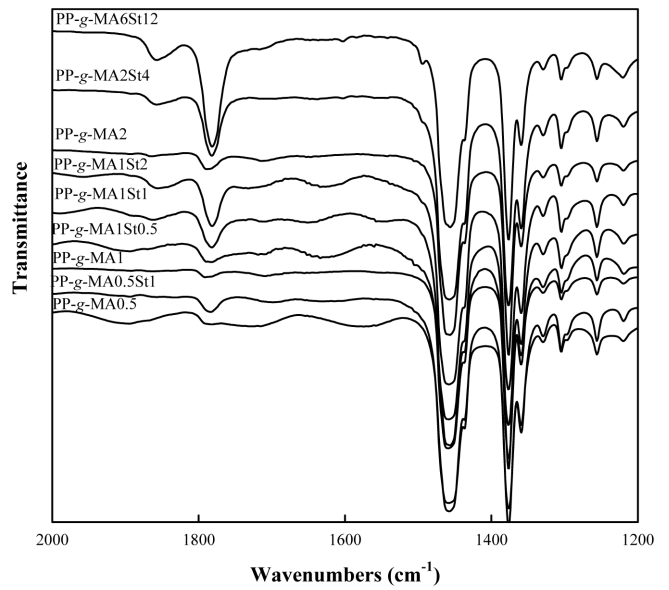


Figure 1. (a) FTIR spectra of PP-g-MA-St for the selective samples; (b) peak ratio of 1784 cm⁻¹/1377 cm⁻¹ of PP-g-MA-St.

1856 cm⁻¹에서 나타난 흡수 띠는 MA에 존재하는 -C=O의 대칭과 비대칭 stretching에서 기인한 스펙트럼 결과이다. 또한 FTIR 피크에서 MA에서 기인하는 1784 cm⁻¹의 피크를 -CH₃에서 기인한 1377 cm⁻¹의 피크로 나눈 값을 Figure 1(b)에 나타냈다. 1784/1377 비는 PP에 그래프트된 MA의 양을 나타낸다고 볼 수 있다. 투입된 MA의 양이 늘어날수록 그래프트된 MA의 양이 늘어난 것을 볼 수 있다. 또한 같은 MA투입량에서는 공단량체인 스티렌의 투입량이 늘어날수록 그래프트된 MA 양이 늘어난 것을 볼 수 있다.

Figure 2에 PP의 maleation 시 형성되는 것으로 알려진 그래프트 공중합체의 구조를 나타냈다.¹³ 스티렌없이 MA만 단독으로 그래프트시킬 때는 MA가 하나씩만 주사슬에 붙게 된

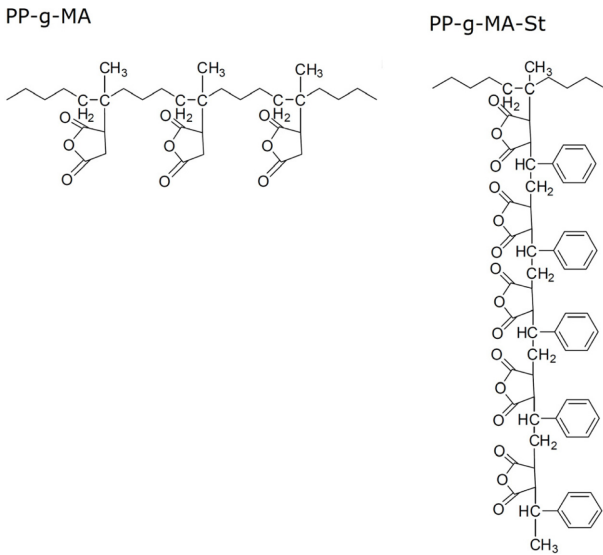


Figure 2. Schematic structure of PP-g-MA and PP-g-MA-St.

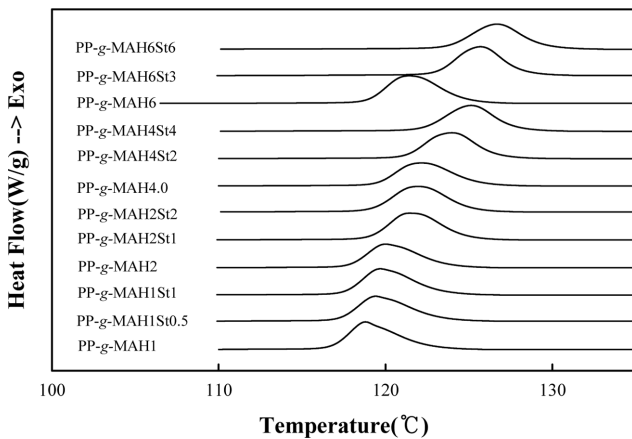


Figure 3. DSC cooling thermograms for PP-g-MA and PP-g-MA-St. Samples were heated to 180 °C (heating scan) with a heating rate of 20 °C/min, stayed at 180 °C for 3 min and cooled to 30 °C (cooling scan) with a cooling rate of 20 °C/min.

다.¹⁴ PP에 MA를 그래프트시킬 때에는 MA끼리는 중합이 되지 않기 때문이다. 그러나 스티렌이 같이 투입되면 PP 주사슬에 붙은 MA에 스티렌이 결합하고 다시 교대로 MA-스티렌-MA와 같이 PP 주사슬에 SMA가 그래프트되는 것으로 알려져 있다. 따라서 스티렌의 같이 투입되면 훨씬 더 많은 양의 MA가 PP에 도입될 수 있다.

Figure 3에 제조된 PP-g-MA-St의 DSC 냉각 thermogram을 나타냈다. 결정화 피크 온도(crystallization peak temperature, T_c)는 대체적으로 그래프트된 MA양이 많을수록 더 높게 나타났다. T_c 가 높다는 것은 기핵 속도가 빠르다는 것을 의미한다.

Table 1에 PP-g-MA 및 PP-g-MA-St의 DSC 분석 결과를 요약하였다. 결과를 보면 MA의 투입량이 많을수록 130 °C에서

Table 1. Thermal Properties from DSC Experiments for PP-g-MA and PP-g-MA-St

Samples	T_c (°C)	T_m	ΔH_m (J/g)	$t_{1/2}$ (min)
Pristine PP	119.4	166.0	75.5	14.8
PP-g-MA1	118.8	161.3	82.3	6.9
PP-g-MA1St0.5	119.4	161.7	78.3	-
PP-g-MA1St1	119.7	162.3	80.6	5.4
PP-g-MA2	120.0	161.7	71.4	4.9
PP-g-MA2St1	121.5	162.7	82.7	-
PP-g-MA2St2	122.0	163.1	84.3	3.1
PP-g-MA4	122.1	162.0	82.8	2.7
PP-g-MA4St2	123.9	163.0	78.5	-
PP-g-MA4St4	125.1	163.6	76.9	1.7
PP-g-MA6	121.2	161.2	79.9	3.5
PP-g-MA6St3	125.7	162.9	87.5	-
PP-g-MA6St6	126.7	163.6	81.5	1.0

T_c : Non-isothermal crystallization peak temperature, T_m : Melting temperature, ΔH_m : Heat of melting, $t_{1/2}$: Isothermal crystallization half time at 130 °C.

의 등은 결정화 속도는 빨라졌고 결정화도(ΔH_m 로 유추)는 비슷한 수준을 유지하는 것을 알 수 있다. 결정성 고분자의 주사슬에 다른 종류의 화학성분이 그래프트되면 입체적인 규칙성이 낮아지기 때문에 결정화도가 낮아지고 결정화 속도가 느려지는 것이 더 일반적이지만 PP-g-MA의 경우에는 MA의 도입에 의하여 결정화 속도는 빨라진 반면 결정화도는 크게 변하지 않은 결과를 나타냈다.

Maleated PP에서 MA의 도입에 따라 결정화 속도가 빨라지는 것은 보고된 결과이며 이는 MA가 기핵 작용을 하기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁵ 다른 종류의 화학 성분인 MA의 도입에도 불구하고 결정화도가 크게 변하지 않은 것은 MA 그래프트에 의하여 결정화도가 낮아지는 것과 기핵 작용에 의하여 결정화도가 높아진 것이 상쇄되어 나타난 결과라 생각된다. 또한 기존 연구에 의하면 PP의 용융 말레이션에 의하여 도입된 MA의 양은 최대 2% 이하로 그리 높지 않음을 생각하면 MA의 도입에 의하여 결정화가 거의 변하지 않은 것을 이해할 수 있다. 결정화도가 낮아지지 않음은 기계적 물성 및 내화학성에는 긍정적인 영향을 미칠 것으로 기대된다.

Figure 4에 몇몇 PP-g-MA-St의 등은 결정화 과정을 광학 현미경으로 관찰한 결과를 나타냈다. MA의 그래프트량이 많아 질수록 구정의 숫자가 많아진 것으로 보아 핵 형성 속도가 MA에 의해 빨라진 것을 알 수 있다. 사진에 표시된 숫자는 구정의 성장 속도를 나타낸 것인데 구정의 성장 속도는 MA의 양과 관계없이 일정한 것으로 보아 MA는 기핵 속도에만 영향을 주는 것을 알 수 있다.

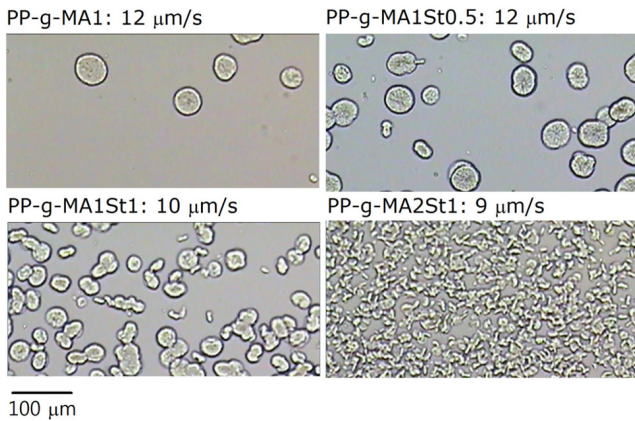


Figure 4. Optical micrographs of isothermally crystallized PP-g-MA-St. The crystallization temperatures were 8 °C above T_c for each samples indicated in Table 1. Time after the initiation of the isothermal crystallization experiments was 30 s.

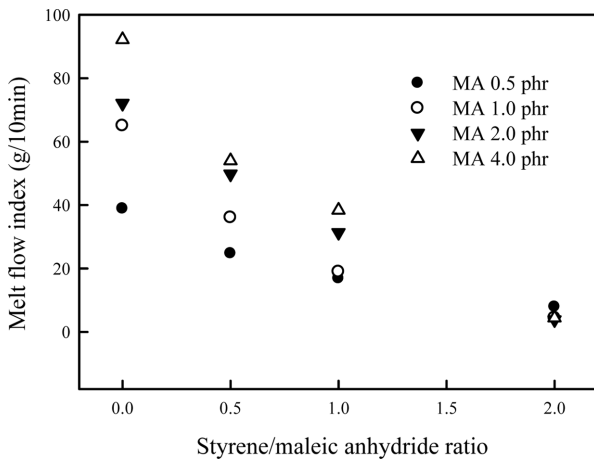


Figure 5. Melt flow index of PP-g-MA and PP-g-MA-St at 230 °C, 2.16 Kg.

제조된 PP-g-MA-St의 유동지수(melt flow index, MFI)를 Figure 5에 나타냈다. 제조 시 투입된 MA의 양이 많을수록 PP-g-MA-St의 MFI가 커지는 것을 볼 수 있는데 이것은 전술한 바와 같이 라디칼 개시제의 작용으로 PP 주사슬의 절단에 의한 분자량 감소 때문이다. 공단량체인 스티렌의 양을 증가시킬수록 MFI는 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있는데 스티렌이 라디칼 개시제와 작용하여 PP의 분자량 감소를 막아주는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 스티렌을 공단량체로 투입하는 것은 PP의 분자량 감소에 의한 자체 물성 손실을 막을 수 있는 좋은 방법이라는 것을 알 수 있었다.

제조된 PP-g-MA-St이 PP/클레이 나노 복합재료의 상용화제로서 효과가 있는지 조사하기 위하여 PP/클레이/PP-g-MA-St 나노 복합재료를 제조하였고 복합재료의 충격시험과 인장시험 결과를 Figure 6과 Table 2에 나타내었다. 나노 복합재

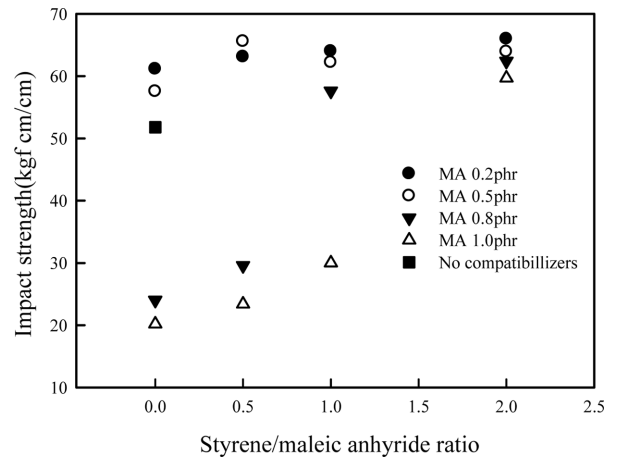


Figure 6. Izod impact strength of PP/clay/PP-g-MA-St/elastomer (36/9/40/15) nanocomposite at room temperature.

Table 2. Tensile Properties of PP/Clay/Compatibilizer (PP-g-MA or PP-g-MA-St) Nanocomposites. Compositions for the Composites are PP/Clay/PP-g-MA or PP-g-MA-St/Elastomer=36/9/40/15 by Weight

Sample	TS (MPa)	TM (MPa)	EB (%)	d (nm)
Pristine PP	22.7	610	859	-
PP-g-MA0.2	23.3	603	835	2.54
PP-g-MA0.2St0.1	24.6	615	1076	-
PP-g-MA0.2St0.2	24.5	599	1113	2.68
PP-g-MA0.2St0.4	24.6	638	1117	-
PP-g-MA0.5	24.0	630	730	2.27
PP-g-MA0.5St0.25	23.0	526	580	2.36
PP-g-MA0.5St0.5	24.0	620	543	2.51
PP-g-MA0.5St1	24.6	648	1066	2.67
PP-g-MA0.8	23.2	494	406	3.16
PP-g-MA0.8St0.4	24.4	568	312	-
PP-g-MA0.8St0.8	24.6	619	610	3.31
PP-g-MA0.8St1.6	25.1	670	1026	-
PP-g-MA1	24.4	593	551	2.38
PP-g-MA1St0.5	24.5	580	653	2.65
PP-g-MA1St1	24.5	633	613	2.80
PP-g-MA1St2	25.0	638	839	3.07

TS: Tensile strength, TM: Tensile modulus, EB: Elongation at break, d: d-spacing calculated by Bragg's law from 2θ in small angle XRD data.

료의 기계 물성은 같은 MA량에서 스티렌의 투입에 따라서 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. MA량이 증가할수록 인장강도와 인장 탄성률은 증가한 반면, 충격 강도와 파단 신율과 같은 인성은 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 클레이 나

노 복합재료에서 나노 클레이의 분산도는 기계적 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 우리는 기계적 물성을 측정된 나노 복합재료의 XRD 분석을 하였고 diffractogram의 피크 위치로부터 나노 클레이의 층간 거리를 계산하여 Table 2에 나타냈다. 분석 결과 나노 클레이의 층간 거리는 PP-g-MA-St에 그래프트된 MA의 양이 많을수록 증가한 것을 볼 수 있다. 따라서 MA의 양이 많을수록 상용화제로서의 역할은 잘 수행한다고 볼 수 있다.

보고에 의하면 PP-g-MA 제조 시 투입된 MA의 양이 많아질수록 나노 복합재료의 인성이 감소하는 원인은 PP-g-MA의 분자량 감소가 주원인으로 알려져 있다.^{7,9} 그러나 이 연구에서는 스티렌의 투입으로 PP의 분자량 감소는 일어나지 않았음을 MFI 결과로부터 확인할 수 있다. 그 원인을 파악하기 위하여 PP-g-MA-St에 5 wt%의 클레이를 혼합하여 인장 시험 결과를 Table 3에 나타냈다. MA의 투입량이 많아질수록 인장 강도와 인장 탄성률은 증가하지만 파단 신율은 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 같은 MA 투입량에서는 스티렌의 투입이 모든 물성을 증가시키는 것으로 보아 공단량체의 투입이 효과가 있다는 것은 이 실험에서도 확인할 수 있다. MA의 양이 많아질수록 파단 신율이 급격히 감소하는 것은 PP-g-MA-St 자체의 물성감소가 그 원인인 것으로 추정된다. 이는 분자량 감소가 원인이 아니라 라디칼 개시제에 의한 가교화가 원인으로 추정된다. 자세한 원인을 알기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

상용화제로 쓰인 PP-g-MA-St의 자체 물성 손실로 나노 복합재료의 물성이 저하된 것으로 추정되기 때문에 PP-g-MA-St의 양을 크게 줄인 복합재료를 제조하여 충격강도를 측정하였고 결과를 Figures 7과 8에 나타내었다. 상용화제인 PP-

Table 3. Tensile Properties of Compatibilizer (PP-g-MA or PP-g-MA-St)/Clay Nanocomposites. Compositions for the Composites are PP-g-MA or PP-g-MA-St/Clay=95/5 by Weight

Sample	TS (MPa)	TM (MPa)	EB (%)
PP-g-MA0.2	22.5	531	179
PP-g-MA0.2St0.3	25.8	492	480
PP-g-MA0.5	24.4	568	26.4
PP-g-MA0.5St0.75	33.9	675	44.8
PP-g-MA0.8	25.8	611	17.6
PP-g-MA0.8St1.2	31.5	626	41.0
PP-g-MA1	24.2	519	28.8
PP-g-MA1St1.5	33.7	699	29.9
PP-g-MA2	29.2	672	13.0
PP-g-MA2St3	34.0	765	16.2
PP-g-MA4	27.0	601	7.9
PP-g-MA4St6	32.1	610	12.3

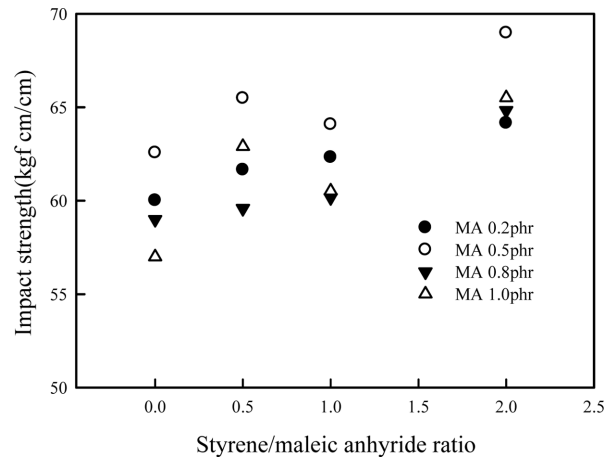


Figure 7. Izod impact strength of PP/clay/PP-g-MA-St/elastomer (66/9/10/15).

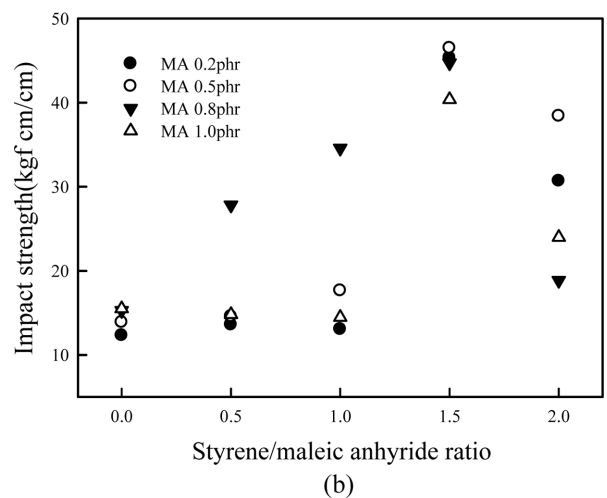
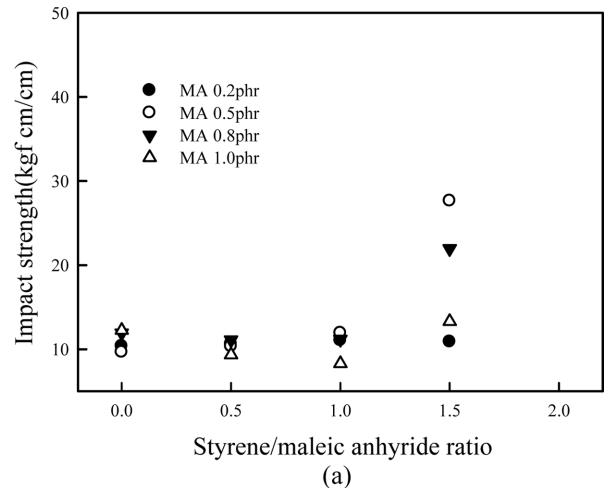


Figure 8. Izod impact strength of (a) PP/clay/PP-g-MA-St/elastomer (66/9/10/15); (b) PP/clay/PP-g-MA-St/elastomer (71/9/5/15) nanocomposite at -10 °C.

g-MA-St를 10 wt% 투입하였을 경우 충격강도가 가장 높았고 이 경우 상용화제의 양이 40 wt%인 복합재료와 달리 MA 투입량이 0.5 phr인 경우가 전체적으로 가장 높은 충격강도 값을 보였다(특히 스티렌을 공단량체로 같이 넣은 경우가). 또한 상용화제의 양이 5 wt%인 복합재료에서는 충격강도 값은 낮아졌지만 공단량체인 스티렌의 투입 효과가 있음을 역시 볼 수 있다. 스티렌의 양은 MA의 1.5배 정도 투입하였을 때 최적의 물성을 보이는 것으로 나타났다.

결 론

PP/클레이 복합재료에서 MA과 스티렌이 동시에 그래프트된 PP-g-MA-St가 상용화제로서 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. 특히 MA만 단독으로 그래프트되었을 때와 비교하여 스티렌을 동시에 투입하면 라디칼 개시제에 의한 PP 주사슬의 절단이 방지되어 인성이 높은 PP-g-MA-St를 제조할 수 있고 이를 상용화제로 사용할 경우 인성과 강성이 높은 PP/클레이 복합재료를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 스티렌을 공단량체로 같이 사용하는 경우에도 MA의 투입량이 높은 경우에는 PP-g-MA-St 자체가 brittle해지는 것을 피하기가 어려웠는데 이는 PP의 분자량 감소보다는 가교화에 의한 것으로 생각된다. 여러 범위의 MA 투입량을 조사한 결과 MA의 함량이 0.5 phr 스티렌이 1.5 phr에서 가장 우수한 특성을 보인 상용화제를 제조할 수 있었다.

PP-g-MA-St의 결정화 속도는 그래프트된 MA의 양이 높을수록 빨라지는 것을 관찰할 수 있었는데 광학 현미경 관찰 결과 MA가 기핵 작용을 하기 때문인 것으로 밝혀졌다. 그러나 결정화도는 결정화 속도가 빨라졌음에도 변하지 않았는데 다른 종류의 화학 성분인 MA의 도입에 의하여 결정화도가

낮아지는 것과 기핵 작용에 의하여 결정화도가 높아진 것이 상쇄되어 나타난 결과이다.

감사의 글: 이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(grant. No. 2010-0022397).

참 고 문 헌

1. H. Roder and O. Vogl, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1205 (1999).
2. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, *Chem. Mater.*, **13**, 3516 (2001).
3. L. Cui and D. R. Paul, *Polymer*, **48**, 1632 (2007).
4. J. H. Shim, J. H. Joo, S. H. Jung, and J. S. Yoon, *J. Polym. Sci. B*, **45**, 607 (2007).
5. J. Grodzinski, *J. Prog. Polym. Sci.*, **17**, 361 (1992).
6. R. P. Singh, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 251 (1992).
7. I. L. Dubnikova, S. M. Berezina, Y. M. Korlev, G. M. Kim, and S. M. Lomakin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3836 (2007).
8. Y. Wang, F. B. Chen, Y. C. Li, and K. C. Wu, *Composites Part B*, **35**, 111 (2004).
9. M. L. Lofez-Quintanilla, S. Sanchez-Valdes, L. F. Ramos De Valle, and R. G. Miranda, *Polym. Bull.*, **57**, 385 (2006).
10. Y. Wang, F. B. Chen, K. C. Wu, and J. C. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 289 (2006).
11. F. Perrin-Sarazin, M. T. Ton-That, M. N. Bureau, and J. Denault, *Polymer*, **46**, 11624 (2005).
12. Y. Li, X. M. Xie, and B. H. Guo, *Polymer*, **42**, 3419 (2001).
13. J. Lee, J. K. Kim, and Y. Son, *Polym. Bull.*, **68**, 541 (2012).
14. W. Heinen, C. H. Rosenmoller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, and J. Lugtenburg, *Macromolecules*, **29**, 1151 (1996).
15. K. Cho, F. Li, and J. Choi, *Polymer*, **40**, 1719 (1999).