

PP/MMT 복합체의 분산특성에 관한 연구

김규남 · 김형수[†]

단국대학교 화학공학과
(1999년 11월 19일 접수)

A Study on the Dispersion Characteristics of PP/MMT Composites

Kyu-Nam Kim and Hyungsu Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : hkim@ns.dankook.ac.kr

(Received November 19, 1999)

요약: Polypropylene (PP)과 중간층이 유기성분으로 치환된 montmorillonite (org-MMT)의 복합체를 회분식 혼련기에서 용융혼련하여 org-MMT의 구조, 연속상의 점도, 그리고 혼련시간이 복합체의 상구조 형성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 혼련조건과 연속상의 점도가 일정할 때 PP사슬이 여러 가지 org-MMT의 중간층으로 삽입되는 정도는 org-MMT자체의 구조 인자에 의하여 결정되었다. 즉, 특정한 상호인력이 존재하지 않는 경우에는 삽입과정에 발생하는 고분자 사슬의 엔트로피 감소를 보충할 수 있는 환경의 조성이 필수적이며 이러한 조건은 최적의 중간층높이와 packing density가 유지될 때 만족되었다. 열역학적으로 삽입이 가능한 org-MMT의 분산 상태는 연속상의 점도가 증가할수록 호전되었으나 그렇지 못한 경우는 연속상의 점도상승이 분산상태의 향상을 유도하지 못하였다. 본 연구에서 고려된 PP/org-MMT 복합체들은 혼련 시간이 증가함에 따라 뭉침 현상에 의하여 상구조가 변하는 불안정성을 나타내었다.

ABSTRACT: Composites of polypropylene (PP) and organically modified montmorillonite (org-MMT) were prepared by melt mixing in an intensive mixer. Three grades of PP's having different melt viscosities were employed to investigate the dispersion characteristics of the composites with various org-MMT's. Depending on the matrix viscosity and nature of the interlayer in org-MMT, significant variations of the phase structure were found. Under the constant mixing condition and matrix viscosity, intercalation of PP chains into the interlayer of org-MMT was possible when initial interlayer distance and packing density were maintained in the optimum range; by which the loss in entropy associated with the confinement of polymer chains was compensated. The state of org-MMT particle dispersion was improved by increasing the matrix viscosity only in the case that dispersed phase is suitable for intercalation process thermodynamically, otherwise little variation was occurred regardless of the matrix viscosity. Due to the lack of specific interaction between PP and org-MMT considered here, although the intercalation was possible for an appropriate org-MMT, the composites revealed unstable phase structure upon increasing the mixing time, which was characterized by agglomeration of the org-MMT domains.

Keywords: polypropylene, montmorillonite, clay, intercalation, dispersion.

서 론

고분자 물질이 산업 분야와 일상 생활 속에 도입된 이후에 고분자 재료의 용도 확장을 위하여 성능 향상 측면에서 많은 노력이 이루어져 왔다. 새로운 고분자의 합성, 고분자 블렌딩, 그리고 고분자와 무기물질과의 복합화 등으로 인하여 고분자 재료의 성능은 지속적으로 향상되어가고 있는 것이 사실이고, 특히 무기 물질의 도입에 따라서 고분자의 강성이 비약적으로 증가되기는 하였으나 그 외의 기계적인 물성들의 저하가 불가피하게 발생하기 때문에, 보다 고차원적인 구조 재료로서의 역할에 대한 기대감과 더불어 탁월한 수준의 강성과 충격강도가 겸비된 고분자 재료의 개발에 대한 필요성이 더욱 커지고 있다.

최근 들어 이러한 기존의 문제점을 획기적으로 개선할 수 있는 재료로서 열가소성 수지와 clay와의 복합체가 주목받고 있으며 학문적인 관심과 산업적인 유용성으로 인하여 매우 활발히 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁵

Clay는 자연계에서 가장 풍부하게 얻을 수 있는 무기 물질로서 가격이 저렴하며 동시에 우수한 기계적 강도와 내화학성을 보유한다. Clay의 우수한 특성이 고분자와 접목되었을 때 최대한 그 성능이 발휘되도록 유기적으로 개질된 층상 규산염으로 일컬어지는 OLS (organically-modified layered silicate)의 형태로 공급되며 이러한 clay가 적절한 방법으로 열가소성 수지 내에 nanometer 크기로 균일하게 분산되면 이른바 열가소성 나노 복합체 (thermoplastic nanocomposite)가 형성된다. 이때 훨씬 적은 양의 투입으로 보통 분산상의 크기가 수 mm 또는 수백 μm 에 달하는 전통적인 복합체에서 얻기가 힘들었던 물리적인 성질의 향상과 균형을 가능케 하여 고성능을 보유한 신소재로서의 커다란 잠재성을 가지고 있다. 열가소성 나노 복합체를 형성하는 방법은 크게 중합 과정에 clay를 투입하는 중합형과 기존의 압출기 등을 이용한 용융 상태에서 혼련시켜 형성하는 용융삽입형 (melt intercalation)으로 나누어 볼 수 있는데, 이 두 가지 방법 모두에 있어서 성공적인 나노 복합체의 형성에 있어서 필요한 여러 가지 조건이 만족되어야 하며 주어진 조성에서 가공조건과 친화도의 정도에 따라 현저한 구조적인 차이가 생기게 된다. 즉,

clay가 분산되지 못하고 뭉쳐있으면 phase separated structure가 되며, 단량체 또는 고분자가 clay의 중간층으로 확산되어 삽입이 이루어져 층간의 벌어진 정도가 2~3 nm이면서 층들이 규칙적으로 배열되면 intercalated structure가 된다. 한편, 중합 또는 용융혼련 중에 clay의 규칙적인 층상구조가 완전히 와해되어 층간거리가 수십~수백 nm에 이르러 매우 임의적으로 고르게 분산되어 exfoliated 또는 delaminated structure를 형성하기도 하는데, 이 세 종류의 구조 중에서 물리적인 성질 측면에서 선호되는 경우는 exfoliated structure이다. 한편, 방법론적인 측면에서는 용융삽입형의 경우가, 중합형과 비교했을 때, 무엇보다도 다양한 물성 조절이 용이하고, 압출기나 intensive mixer 등의 기존 가공 설비에 적용이 가능하며, 용매의 사용이 배제되므로 환경 친화적인 장점이 있다. 이러한 이유로 인하여 여러 가지 열가소성 수지에 대한 용융 삽입이 시도되고 있으며 그 대표적인 예로써 polystyrene (PS), polypropylene (PP), 그리고 nylon6 등을 들 수 있으며 이들 연구의 대부분이 모체 고분자와 clay와의 친화도에 초점을 맞추어 styrene-co-acrylic acid (SAA)를 포함하는 styrene계 공중합체나 PP에 극성의 단량체를 도입하여 진행되었다.⁶⁻¹⁰ 본 연구에서는 점도가 다른 세 가지 PP를 연속상으로 하여 일련의 clay와 용융혼련될 때 연속상의 점도와 clay의 구조가 PP/clay 복합체의 분산특성과 기계적 성질의 변화에 미치는 영향을 조사하였다. Clay는 중간층이 유기물질로 개질된 montmorillonite (org-MMT)계열을 사용하였다. 물론, 기본적으로 순수한 PP와 clay사이에는 특별한 상호작용이 존재하지 않기 때문에 위에서 언급한 바람직한 상태의 구조형성이 다소 제한적이라고 예상할 수 있다. 그러나 나노 복합체의 형성이전에 base 수지의 점도가 변함에 따라서 복합체가 어떠한 거동을 보이는가에 대한 정보는 현실적으로 매우 다양한 grade의 PP가 존재하는 것을 고려할 때, PP계 나노 복합체의 생산에 있어서 기본적인 grade의 선정 뿐만 아니라 실제 용도 개발 시에 발생하는 다양한 문제에 탄력적으로 대응하기 위하여 대단히 중요하다.

실 험

시 료. 본 연구에 사용된 PP는 대림산업에서 생산된 세 가지 grade를 적용하였는데 용융점도가 커지는 순서에 따라 각각 PP-L (저점도), PP-M (중점도), PP-H (고점도)로 표기하였으며 이들의 용융지수 (g/10분, ASTM D1238 기준)는 각각 820, 200, 그리고 60으로 보고되었다. 복합체 형성을 위하여 도입된 org-MMT는 미국 Southern Clay사의 Cloisite series를 사용하였으며 그들의 약어와 특성을 Table 1에 요약하였다. 각 grade의 중간층을 형성하는 물질의 구조와 초기 층간 거리 (initial interlayer distance), 그리고 packing density의 지표로서 clay 100 g을 기준으로 silicate layer 사이에 이온교환 반응에 의하여 치환된 유기물질의 물수를 나타내었다. Table 1에 포함된 치환된 유기물질의 물수는 제조회사에서 제공한 무게감량시험 결과에 의거하여 감량된 무게를 각 중간층 형성 물질의 분자량으로 나눈 값을 의미한다.

복합체의 제조. PP/Org-MMT의 용융혼련을 위하여 Haake intensive mixer (Rheomix 600)를 사용하였다. Org-MMT의 함량은 5% (무게비)로 고정하였고 용융 온도는 200 °C로 설정하여 혼련시간을 10분에서 90분까지 다양하게 적용하였다. Mixer내에 용융된 수지가 차지하는 부피는 80%를 유지하였으며 회전수는 120 rpm으로 고정하였다.

분산성 평가. 복합체의 조성과 혼련 조건 변화에 따른 분산성의 평가를 위하여 X-ray회절기와 투과전자현미경 (TEM, JEOL JEM-2000X)이 이용되었다. 사용된 X-ray회절기는 RINT2000 wide angle goni-

ometer이었으며 X-ray beam은 $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0.154$ nm)였다. 측정은 상온에서 이루어졌으며 운전 조건으로 40 kV, 40 mA에서 1.2°에서 50°까지 분당 4°씩 증가시켰다. 측정을 위하여 혼련 제조된 시료를 프레스를 사용하여 180 °C에서 12 ton의 힘을 가해 두께 3 mm의 시편을 제조하였고, TEM촬영을 위하여 제조된 시편은 Reichert-Jung 극세 마이크로톰으로 절단한 후 별도의 착색과정을 거치지 않고 관찰되었다.

결과 및 고찰

Figure 1에 PP/Org-MMT (C6A)복합체와 C6A 자체에 대한 X-ray회절 실험을 통하여 얻은 결과의 대표적인 경우를 제시하였다. 그림에서 2θ 가 10°미만의 영역이 clay의 특성 피크를 나타내며 그 이상의 영역은 PP의 특성 피크에 해당하는데 org-MMT가 PP와 복합화가 되면 org-MMT단독으로 존재하는 경우보다 고유 피크의 강도가 감소하며 앞서 설명된 복합체의 여러 가지 상구조의 변화에 따라 피크의 모양과 그 위치가 변하는 것이 관찰된다.

Mixer 또는 압출기를 이용하여 형성된 복합체의 상 구조는 서로 다른 고분자들의 블렌드 또는 알로이의 제조에서와 마찬가지로, 혼련 조건과 구성 물질들

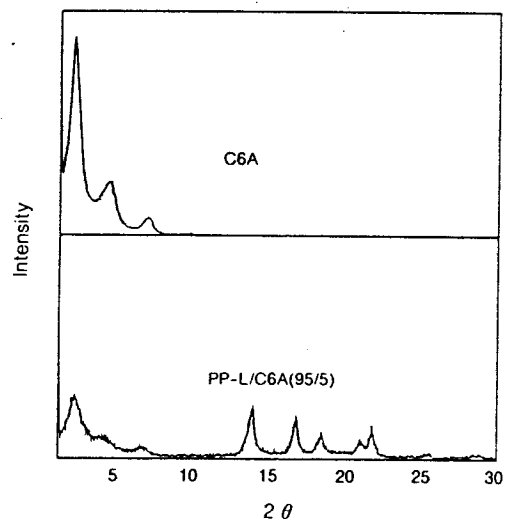


Figure 1. X-ray diffraction pattern for C6A and PP-L/C6A.

Table 1. Org-MMT Used in This Study

designa- tion	structure	d_{001} of org-MMT	moles of organic chain
C6A	dimethyl dihydrogenated tallow ammonium	35.94 Å	0.085 mol/100 g
C20A	dimethyl dihydrogenated tallow ammonium	25.41 Å	0.069 mol/100 g
C25A	dimethyl hydrogenated tallow ammonium	20.19 Å	0.083 mol/100 g
C30A	methyl tallow bis-2hy- droxy ethyl ammonium	18.66 Å	0.086 mol/100 g

의 점도 비율과 같은 유연학적 인자와 각 성분 사이에 작용하는 열역학적인 인자에 의하여 민감하게 변한다. 그러므로 혼련 조건과 연속상의 점도를 일정하게 유지하면 열역학적인 기여도의 평가가 가능해 질 것이며, 이와 관련하여 용융삽입 거동에 대한 열역학적인 해석이 Vaia에¹¹ 의하여 mean field model을 근간으로 매우 잘 정립되어 있다. 일반적으로, org-MMT의 중간층으로 고분자 사슬이 삽입되어 층간 거리가 증가된 하이브리드(hybrid)를 형성하려면, 이 과정과 관련된 Gibbs free energy 변화가 음의 값을 가져야 한다. 그런데, 본 연구에서 다루고자 하는 PP/org-MMT 복합체에 있어서 PP는 포화된 탄화 수소만으로 구성되어 있기 때문에 org-MMT와의 특정한 상호작용을 기대할 수 없고, 다만 엔트로피의 기여에 의하여 삽입이 가능해 지리라고 판단된다. 삽입이 이루어지는 동안에 고분자 사슬들은 상대적으로 자유로운 환경으로부터 org-MMT의 규산염 층에 의하여 제한된 공간에 놓이게 되는 반면 중간층에 치환되어 있던 유기물질들은 층간 거리가 증가됨에 따라서 그 움직임이 보다 자유로워질 수 있다. 따라서, PP/org-MMT계의 엔트로피 변화는 i) 고분자 사슬의 엔트로피 손실과, ii) 중간층의 엔트로피 증가를 포함하는 두 가지 효과가 복합되어 나타나게 된다. 이러한 기준으로 볼 때, PP/org-MMT의 성공적인 하이브리드 형성을 위하여 중요하게 고려되어야 할 조건은 org-MMT의 초기 구조가 고분자가 경험하는 엔트로피 감소를 보충해 줄 수 있는 환경을 제공해야 한다는 점이며, 이러한 조건은 초기 중간층 거리와 유기 물질의 packing density와 같은 구조적 인자들과 밀접한 관계가 있다. 우선적으로 org-MMT 자체의 초기 중간층 거리가 용융 삽입 거동에 미치는 영향을 평가해 보고자 일정한 혼련 조건(혼련시간=10 min, 회전수=120 rpm)에서 연속상을 이루는 PP를 PP-L로 고정하여 Table 1에 나열된 네 가지 org-MMT와의 복합체를 제조하였다. 이러한 조건에서 생성된 일련의 복합체에서 나타난 org-MMT의 중간층 거리 변화를 d-spacing으로 나타내어 Table 2에 요약하였다. 표에서 나타난 바와 같이, 적용된 org-MMT중에서 C20A의 경우에서만 삽입이 이루어져 d-spacing이 약 7.34 Å 정도 증가되고 나머지의 경우 오히려 d-spacing이 감소되는 것

로 확인되었다. 앞서 기술한 바와 같이 효율적인 삽입이 이루어지려면 고분자의 엔트로피 감소를 최소화해야 하는데 이 효과는 org-MMT의 초기 중간층 거리가 클수록 유리하게 작용할 수 있다. 이러한 측면에서, 초기 중간층 거리가 가장 큰 C6A에서 삽입이 가장 잘 이루어져야 하지만 실제로는 그보다 작은 C20A에서 층간 거리가 증가되었다. 순수한 org-MMT에서 중간층에 치환되어지는 유기물질의 사슬 길이와 packing density가 증가할수록 그 거리도 증가하게 되어 중간층 거리 자체의 효과는 유효할 수 있으나, 한편으로는 단위 면적당 존재하는 유기물질의 물수가 증가하면 보다 조밀한 환경을 형성하여 중간층의 거리가 증가해도 충분한 엔트로피 증가를 기대하기가 어렵다. 따라서 Table 2에 나타난 결과는 중간층 거리와 packing density의 두 가지 효과가 균형을 이루어 나타난 것으로 효과적인 삽입에는 이 두 가지 인자들의 최적 값이 존재하는 것으로 해석된다. 이에 대한 보다 명확한 해석은 중간층의 구조가 같고 packing density가 다른 C20A와 C6A를 각각 포함하는 복합체의 X-ray 회절 결과 비교를 통하여 가능해 지는데, Figure 2에 나타난 바와 같이 중간층 거리는 크지만 packing density가 높은 C6A의 경우 d-spacing의 변화가 거의 없다.

한편, 삽입이 이루어지지 못한 org-MMT들의 d-spacing은 오히려 감소하는 결과가 나왔다고 앞서 언급하였는데 이러한 경향은 혼련 시간을 증가시키거나 연속상의 점도가 증가될 때 더욱 심화되었다. 대표적으로 C25A를 포함하는 복합체에 대하여 얻은 결과를 Figure 3과 Figure 4에 각각 제시하였다. Figure 3는 연속상이 PP-H인 복합체를 혼련시간을 90분까지 변화시키면서 시간별로 시편을 채취한 후 d-spacing을 측정한 결과이고, Figure 4는 혼련시간이 90분으로 고정되었을 경우 연속상의 용융지수 감소(또는 용융점도 증가)에 따른 d-spacing의 변화

Table 2. Change in the Interlayer Distance of PP/Org-MMT after Melt Mixing

org-MMT	d_{001} of PP/Org-MMT	Δd_{001}
C30A	17.83 Å	-0.83 Å
C25A	19.39 Å	-0.80 Å
C20A	32.75 Å	7.34 Å
C6A	34.27 Å	-1.67 Å

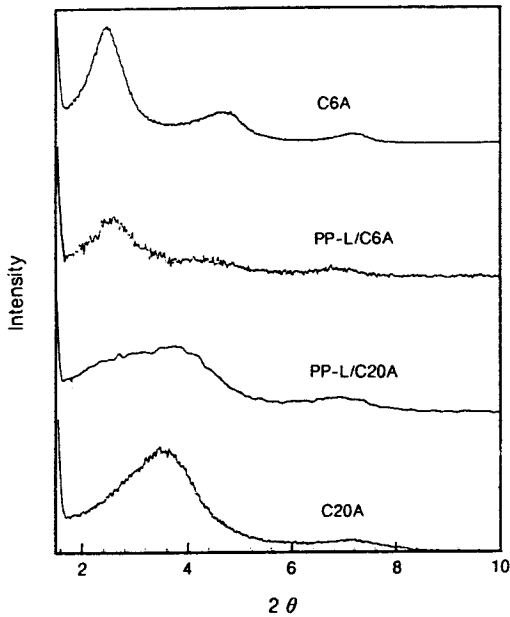


Figure 2. Comparison of X-ray diffraction pattern for PP-L/C6A and PP-L/C20A.

를 측정한 결과이다. 전체적으로 연속상의 점도가 증가할수록 그리고 혼련 시간이 증가할수록 d-spacing은 혼련에 투입되기 전 상태에서 org-MMT자체가 가지는 d-spacing인 20.19 Å보다 작게 나타났으며 특히 점도가 가장 높은 PP-H와 본 실험에서 적용한 가장 긴 혼련 시간인 90분간 혼련하였을 경우 d-spacing이 가장 작은 17 Å을 나타내었다. 이는 org-MMT자체가 삽입에 필요한 열역학적인 조건을 만족시키지 못할 경우에, 혼련시간을 증가하거나 연속상의 점도를 높이어 전단응력을 증가시켜도 삽입이 촉진되지 못하며 전체적인 분산 혼련 (dispersive mixing)의 상태도 역시 개선되지 않는다. 분산혼련과 연속상의 점도와 관계는 후반부에서 좀더 다루고자 한다. Figure 3과 Figure 4에서 나타난 d-spacing의 감소에 대한 원인은 mixer 내부에서 지속적으로 가해지는 여러 가지 형태의 응력에 의하여 중간층의 유기물질들이 이탈되어 나오거나 또는 그들의 공간상의 배치 구조 변화에 기인한 것으로 추측해 볼 수 있다. Org-MMT의 중간층의 구조변화는 Vaia에 의하여 여러 가지 종류의 alkyl 사슬을 clay에 도입하여 사슬의 길이와 온도 변경에 따라서 FTIR과 X-

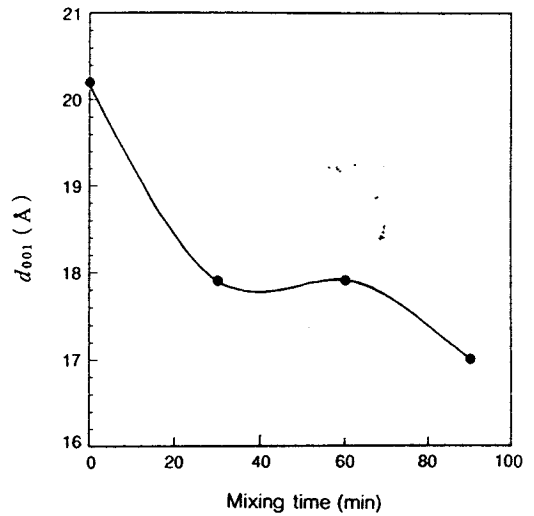


Figure 3. Effect of mixing time on the variation of d-spacing in PP-H/C25A.

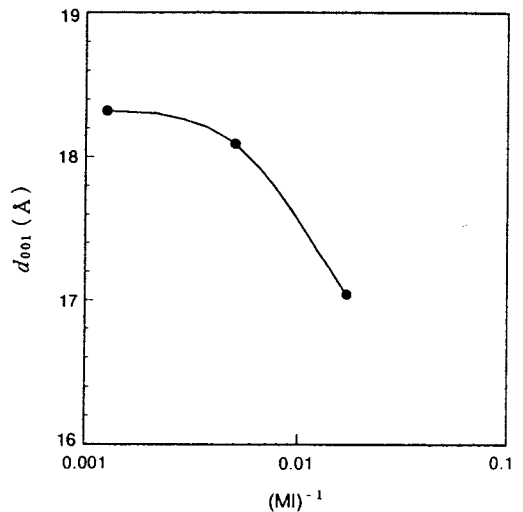


Figure 4. Effect of matrix viscosity on the variation of d-spacing in PP/C25A.

ray를 사용하여 상세하게 고찰하였다.¹¹ 그의 연구에 따르면, 사슬의 길이가 C₆에서부터 증가하여 C₁₈이 되면 사슬의 축이 clay층과 평행하게 유지되는 단층의 lateral layer 구조로부터 clay층과 사슬의 축이 일정한 각도의 경사각을 유지하는 paraffin type의 이중 (bilayer) 구조로 전환되며 중간층의 거리가 0.5 nm에서 약 1.5 nm로 증가하는 것으로 보고하였다. 물

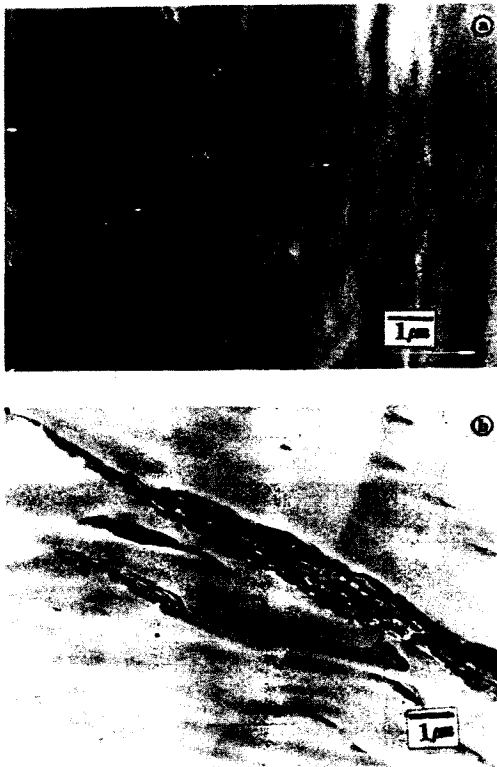


Figure 5. TEM micrographs for PP/C25A composites. (a) PP-L and (b) PP-H.

론 본 연구에서 고려되는 복합체들에 있어서는 FTIR 상에서 PP의 특성 피크와 org-MMT의 특성 피크가 겹쳐져서 CH_2 group의 stretching과 bending mode의 특성 피크의 변화를 명확하게 구분하기가 어려운 관계로 정확한 분석이 미흡하지만, 용융 혼련 후에 d-spacing이 감소하는 것은 mixer 내부에서 clay에 부과되는 응력에 의하여 사슬의 축과 clay 층 사이의 각도가 줄어들어서 paraffin type의 구조가 완전한 lateral layer의 형태는 아니지만 그러한 경향으로 중간층의 내부 구조가 변형이 되는 것으로 이해할 수 있다. 그러므로, 이러한 효과는 PP연속상이 고정될 경우에 혼련 시간이 증가할수록, 그리고 동일한 혼련 시간에서는 PP의 점도가 증가하여 응력의 크기가 증가할수록 심화될 수 있을 것이라고 사료된다.

Figure 5에는 C25A와 저점도 그리고 고점도 PP를 각각 10분 동안 혼련하여 얻은 시편의 TEM 사

진을 제시하였다. 앞서 간단히 언급하였듯이 삽입이 이루어지지 않는 복합체의 경우는 전체적으로 org-MMT 덩어리들이 깨어지지 못하고 커다란 분산상의 형태로 존재하게 되며 이러한 상황은 주어진 점도 범위 내에서 연속상의 점도를 증가시켜도 거의 개선되지 않는 것을 볼 수 있다. 그러나 비교적 삽입이 효과적으로 이루어지는 C20A와의 복합체의 경우는 연속상의 점도에 따라서 복합체의 분산상태가 매우 민감하게 변하는 것으로 확인되었는데 Figure 6에 나타난 바와 같이 연속상의 점도가 증가할수록 전체적인 분산 상태도 매우 양호해 지게 된다. 다시 말해서, 열역학적인 조건을 충족시키는 경우에만 유변학적인 조건 변화가 복합체 형성에 효과적으로 작용할 수 있다는 의미가 된다.

Figure 7에는 C20A를 포함하는 복합체에서 혼련 시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라서 연속상이 저점도와 고점도 PP로 각각 유지될 때 X-ray 회절 패턴의 변화를 조사하여 나타내었다. 저점도 PP가 연속상인 복합체를 10분 동안 혼련하게 되면 순수한 C20A의 피크에 비하여 그 폭이 넓어진 것을 알 수 있는데 이는 앞서 묘사한 삽입으로 말미암아 생긴 작은 각도 영역에서 나타난 secondary peak에 의한 중첩효과에 기인하는 것으로 이해된다. 그러나 혼련시간이 연장되어 30분간 지속된 후에는 피크의 폭이 감소하여 C20A의 모양과 유사하게 변할 뿐만 아니라 그 위치는 C20A (약 3.6°)보다 더 큰 각도인 약 4.1° 에서 나타나는 것으로 관찰되었다. 반면에 고점도 PP의 경우에는 혼련시간이 증가되어도 피크의 위치와 모양에 큰 변화가 없이 혼련 초기의 상구조를 상대적으로 잘 유지하는 것으로 판단된다. 결국 Figure 7에 나타난 결과를 통하여 알 수 있는 사실은 PP/org-MMT 복합체의 상구조는 가공조건에 따라 민감하게 변할 수 있다는 것이며 이러한 현상은 완벽하게 상용화되지 못한 다성분계 고분자 블렌드에서 일어나는 공통적인 문제점이다. 다시 말해서 압출기나 mixer를 통하여 형성된 상구조는 그 후에 거치는 여러 가지 가공 공정을 거치면서 전혀 다른 상구조로 전환되어 물성이 저하될 수 있다는 의미이다. 이러한 예는 실제 상업적으로 이용되는 고분자 블렌드인 PC (polycarbonate)/ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene)에서 잘 관찰되는데 이 블렌드의 경우 사출

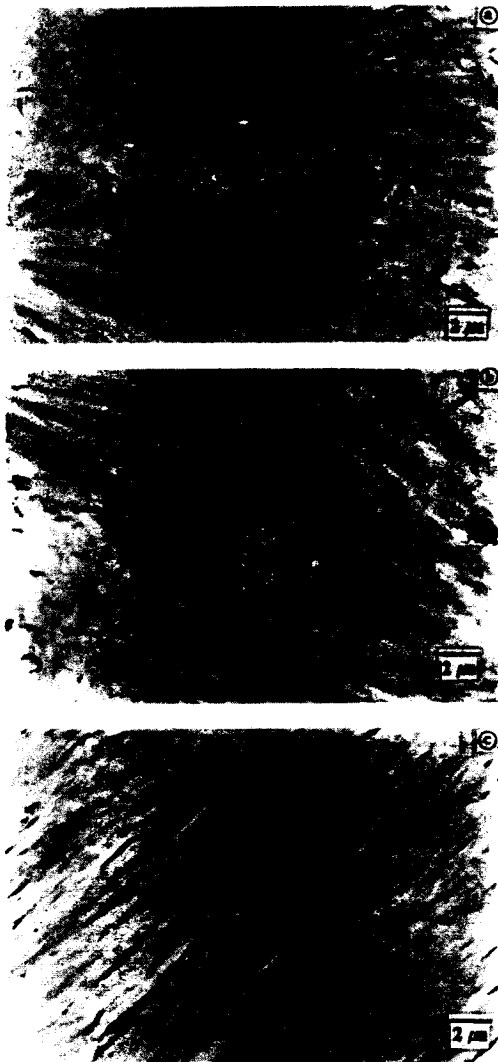


Figure 6. TEM micrographs for PP/C20A composite. (a) PP-L, (b) PP-M, and (c) PP-H.

후의 상구조와 압출 후의 형태학이 다를 뿐만 아니라 사출 온도가 증가함에 따라 블렌드의 충격강도가 현저하게 감소된다.¹² 이는 근본적으로 PC와 ABS의 상용성이 불완전하기 때문에 상구조가 안정하지 못하여 일어나는 분산상의 합체 (coalescence) 현상에 기인한 것인데 고분자 블렌드에서 발생하는 합체 현상은 Roland 등이 제안한 three-step mechanism에 의하여 잘 설명된다.¹³ 즉, 전단흐름이 주어질 때 합체가 일어나기 위하여는 무엇보다도 분산된 입자들간

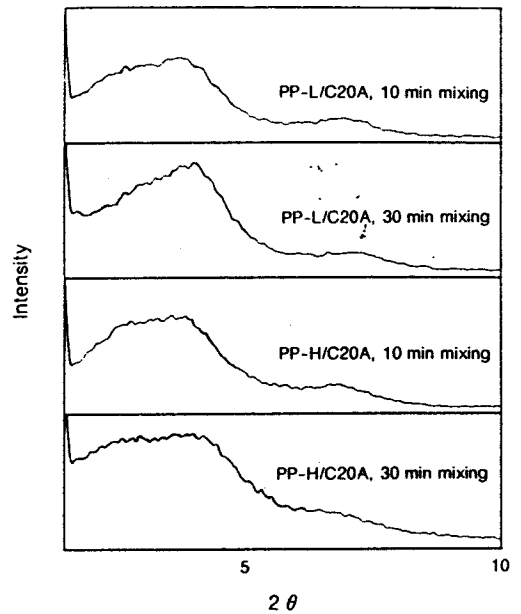


Figure 7. Effect of mixing time and matrix viscosity on the X-ray diffraction pattern of PP/C20A.

의 접근과 충돌이 선행되어야 하며, 이어서 가까워진 한쌍의 입자들이 흐름에 따라 회전할 때 입자 사이에 존재하는 연속상 성분의 배출 (draining)이 진행된다면 그 두께가 충분히 얇아지면 필름형태가 된 후 파열 (rupture)이 일어나 완전히 제거된 후 두 입자들의 합체가 완성된다. 이러한 일련의 단계들 중에서 속도 결정단계는 연속상의 배출단계로 간주되기 때문에 연속상의 용융점도가 합체의 정도를 결정하는 주요 인자중의 하나가 된다. 물론 본 연구에서 다루는 계는 무기물이 고분자 용융체에 분산되어 있기 때문에 액상과 액상사이에서 일어나는 합체현상과는 차이가 있으나, 전체적인 상구조의 불안정을 고려할 때 유사성을 찾아볼 수 있으리라고 사료된다. 연속상이 저점도인 복합체에서는 고점도인 경우보다 분산상들의 뭉침 현상이 활발히 진행될 수 있으며, 이로 인하여 분산상들이 커다란 덩어리를 형성하게 되고 혼련 초기에 삽입되었던 고분자들과 유기물질들의 이탈이 진행되어 Figure 7과 같은 결과를 초래한 것으로 생각된다.

결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때, PP/org-MMT 복합체의 분산상태의 상구조는 PP의 점도, 혼련조건, 그리고 org-MMT의 구조에 따라 현저하게 변화되는 것으로 확인되었다. 혼련조건이 일정할 때 효과적인 삽입은 org-MMT가 고분자의 엔트로피 손실을 최소화할 수 있도록 최적의 초기 중간층 거리와 packing density를 유지할 때 가능하였으며 이 때 연속상의 점도가 높을수록 양호한 분산상태를 나타내었다. 열역학적으로 삽입을 달성할 수 없는 org-MMT와의 복합체에서는 연속상의 점도가 증가하여 기계적인 분산 에너지를 증가시켜도 분산상태의 별다른 진전이 없었으며 전자와 후자의 경우 공통적으로 복합체의 상구조는 혼련시간에 따라 민감하게 변화되었다. PP와 org-MMT사이에 특정한 상호작용이 존재하지 않기 때문에 복합체의 상구조가 불안정할 수밖에 없으며 분산상들의 뭉침 현상으로 이어지는 이러한 불안정성은 연속상의 점도가 낮은 경우에 더욱 심화되었다. 기존의 고분자 블렌드에서 경험되었듯이, 열가소성 수지와 org-MMT의 복합체가 성공적으로 상업화되기 위해서는 기본적으로 nano-scale의 분산을 도달하는 것도 물론 중요하지만 계속되는 여러 가지 가공 공정에서 안정된 상구조를 유지하여 우수한 성능의 발현을 가능케 하는 노력이 병행되어야 할 것이다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특정기초 연구비 (과제번호: 98-0502-11-01-3)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
2. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 4097 (1997).
3. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
4. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Krammer, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **28**, 8080 (1995).
5. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Krammer, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
6. J. Solc, K. Nichols, M. Galobardes, and E. P. Giannelis, *ANTEC Technical Papers*, 1931 (1997).
7. A. Usuki, M. Kato, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
8. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
9. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
10. L. Liu, Z. Qi, and X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133 (1999).
11. R. A. Vaia, Ph. D. Thesis, Cornell University, 1995.
12. S. C. Lee and H. Kim, *The Korean J. of Rheology*, **8**, 177(1996).
13. C. M. Roland and G. G. A. Bohm, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 79(1984).