

고분자 모체의 분자량과 충전제의 크기가 PP/Si 나노 복합체의 물리적 특성에 미치는 영향

단경식, 채동욱, 김병철
한양대학교 응용화학공학과

Effect of matrix molecular weight and particle size on the physical properties of PP/Si nanocomposites

Kyung Sik Dan, Dong Wook Chae, and Byoung Chul Kim
Division of Chemical Engineering, Hanyang University
#17 Haengdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea

Introduction

1987년 일본 도요다 연구진에 의해 나일론 나노 복합체가 발표된 후 최근까지 무기 나노 입자를 이용한 고분자 나노 복합체의 연구가 여러 분야에서 매우 활발하다. 현재까지 발표된 연구 결과에 따르면, 고분자 모체에 나노 크기의 물질을 첨가하면 기존 마이크로 사이즈의 충전재를 첨가한 복합체에 비하여 적은 양으로도, 고분자의 물리적인 특성이 개량될 수 있다고 알려져 있다[1,2]. 나노 복합체를 제조하는 방법에는 *in situ* polymerization[3], emulsion polymerization[4], sol-gel processing[5] 등이 일반적으로 사용되고 있다. melt compounding은 기존 마이크로 복합체를 만드는 설비에 적은 시설 추가 비용으로도 나노 고분자 복합체를 만들 수 있고, 친환경적이라는 장점을 가지고 있으나 많은 연구가 되어있지 않다. 최근들어 PP 복합체에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나, 함량이나 크기의 변화에 따른 물리적 특성의 변화와 충전재의 개질에 따른 복합체의 특성의 변화에 대한 연구가 대부분이다. 이에 비해서, 고분자 모체의 분자량과 충전제 크기에 따른 복합체의 특성에 관한 연구는 많지 않다. 본 연구에서는 melt compounding으로 고분자 복합체를 제조하였다. 고분자 모체로는 Polypropylene(PP)을 사용하였고, 나노 크기 충전재로는 fumed 실리카를 사용하였다. 일정한 함량의 나노 크기 실리카를 PP에 첨가하였을 때에, 분자량과 실리카 크기가 나노 복합체의 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Experimental

분자량과 첨가된 입자 크기가 다른 4종류의 나노 복합체를 제조하였다. 분자량 $M_w=340,000$ (Melt Flow Index=4)와 $M_w=250,000$ (Melt Flow Index=12)인 Isotactic PP(Aldrich Chemical Company, Inc.)를 고분자 모체로 사용하였다. 무기 충전재로는 7 nm 와 11 nm 크기의 fumed 실리카(Sigma Chemical Co.)를 사용하였다. PP에 대하여 1 wt%의 나노 실리카를 첨가한 나노 복합체는 internal mixer(Haake Rheomix 600)를 사용하여 용융 온도 190 °C, 로터 속도 60rpm으로 5분간 mixing 하여 제조하였다. 만들어진 나노 복합체들은 다음과 같이 코드화하였다.

Pure PP4	MFI 4(Mw=340,000)인 PP
PP4-Si7	Pure PP4에 7nm의 실리카를 첨가한 나노 복합체
PP4-Si11	Pure PP4에 11nm의 실리카를 첨가한 나노 복합체
Pure PP12	MFI 12(Mw=250,000)인 PP
PP12-Si7	Pure PP12에 7nm의 실리카를 첨가한 나노 복합체
PP12-Si11	Pure PP12에 11nm의 실리카를 첨가한 나노 복합체

ARES(Advanced Rheological Expansion System, Rheometric Scientific. Co.,USA)를 사용하여 190 °C에 0.05 ~ 500 rad/s frequency 영역에서 유변학적 특성을 측정하였다. 25 mm parallel plate를 사용하였고, gap은 1 mm, strain은 10%로 하였다. 나노 복합체의 용융 거동과 결정화 거동의 분석을 위하여 TA Instruments의 DSC2010을 사용하였다. 10 °C/min 속도로 190 °C까지 승온시켜 주었고, 190 °C에서 3분간 열 이력을 제거 해준 후, 10 °C까지 급냉시켰다. PP/Si 나노 복합체의 결정구조는 X-선 회절 분석장치(X-ray diffractometer, Rigaku Denki, Japan)를 이용하여 측정하였다. 이 때, 약 0.5mm 두께의 필름을 상온에서 결정화 시켜서 사용하였으며 X-선 광원은 Cu-K α (40kv, 100mA, Ni필터)를 사용하였다. 2 θ range는 10° 에서 30°까지 5°/min의 속도로 측정하였다.

Results and discussion

Fig. 1은 pure PP와 나노 복합체의 frequency에 따른 동적 점도의 변화를 보여주고 있다. 전단 속도의 증가에 따라 고분자의 동적 점도는 비뉴턴유동(non-Newtonian flow)을 나타내었다. 그리고, 나노 복합체의 분자량이 증가할수록 동적 점도가 증가하였다.

Fig. 2(a)와 (b)는 PP4와 PP12의 나노 복합체의 결정화 거동을 각각 나타내고 있다. PP4에 나노 실리카를 넣어준 고분자 복합체의 경우 Tc가 순수 PP4보다 5 °C 가량 증가하였으며 피크의 크기가 커지고 피크의 폭이 좁아진 것을 볼 수 있다. 7 nm의 실리카를 첨가한 나노 복합체는 결정화 에너지가 실리카를 넣지 않은 것에 비하여 증가하나 11 nm의 실리카를 첨가한 경우에는 결정화 에너지가 감소하였다. Fig. 2(b)에서 보듯이 PP12/Si 나노 복합체도 PP4/Si 나노 복합체와 같이 Tc가 5 °C 가량 증가한 것을 보여준다. 결정화 에너지도 PP4/Si 나노 복합체와 비슷한 경향을 보이고 있다.

Fig. 3(a)와 (b)는 상온에서 결정화시킨 PP4/Si와 PP12/Si 나노 복합체의 광각 X-ray diffraction(WAXD) pattern을 각각 보여주고 있다. Pure PP4와 PP4 나노 복합체는 새로운 피크의 생성없이 α -monoclinic과 β -pseudo-hexagonal 형태의 결정만을 보여주고 있다. 그러나 나노 실리카의 크기가 증가할수록 β -pseudo-hexagonal 형태의 결정을 나타내어주는 피크의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. Pure PP12와 PP12/Si 나노 복합체도 PP4/Si 나노 복합체와 마찬가지로 새로운 결정구조의 생성없이 α -monoclinic과 β -pseudo-hexagonal 형태의 결정만을 보이고 있다. 그러나, PP12-Si7의 경우 피크의 intensity가 많이 줄어들었고 PP12-Si11의 intensity는 PP12-Si7보다 증가하였다.

References

- 1) M. Sumita, T. Ookuma, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3059(1982).
- 2) Idem, *J. Mater. Sci.* **17**, 2869(1982).
- 3) F. Yang, Y. Ou, and Z. Yu, *J Appl Polym Sci*, **69**, 355(1998).
- 4) D.C. Lee, L.W. Jang, *J Appl Polym Sci*, **61**, 1117-22(1996).
- 5) M. In and F. Ribot, *Mater Sci Forum*, **152(5)**, 313(1994).

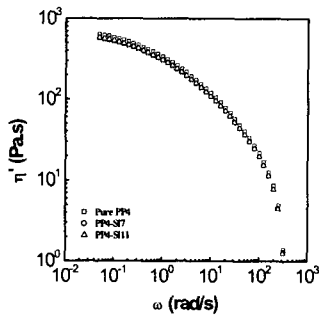


Fig. 1(a) Flow curve for Pure PP4 and PP4/Si nanocomposites at 190 °C.

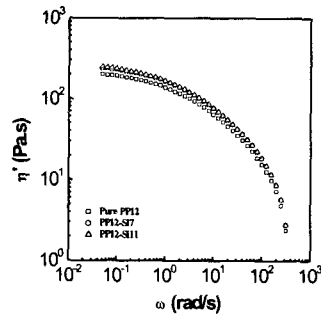


Fig. 1(b) Flow curve for Pure PP12 and PP12/Si nanocomposites at 190 °C.

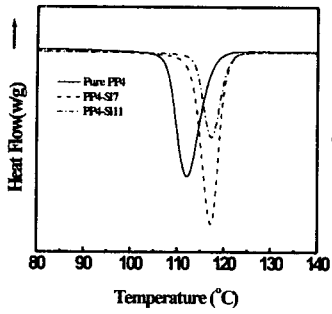


Fig. 2(a) cooling curves of Pure PP4 and PP4/Si nanocomposites.

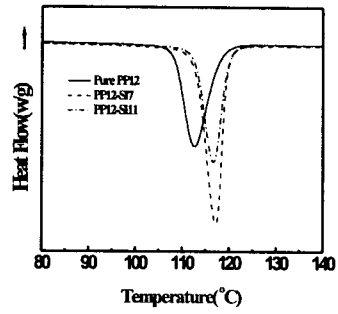


Fig. 2(b) cooling curves of Pure PP12 and PP12/Si nanocomposites.

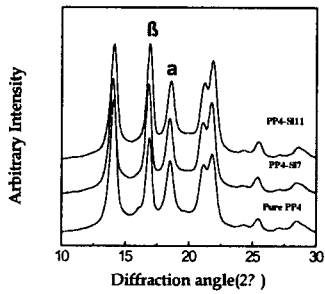


Fig. 3(a) WAXS patterns of Pure PP4 and PP4/Si nanocomposites.

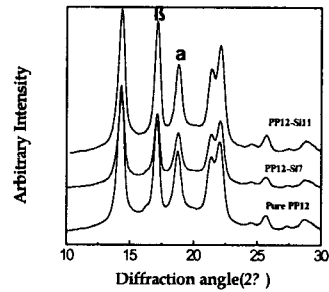


Fig. 3(b) WAXS patterns of Pure PP12 and PP12/Si nanocomposites.