

# Comonomer 도입한 상용화제가 Polypropylene / clay 나노복합재료에 미치는 영향

남병욱<sup>1\*</sup>

## Effect of two compatibilizers having comonomer in polypropylene/clay nanocomposites

Byeong-Uk Nam<sup>1\*</sup>

**요약** 본 연구에서는 극성 monomer인 HEMA와 GMA 를 이용하여 PP를 개질한 상용화제를 제조하였고, 이를 이용하여 용융킵파운딩 방법에 의해 PP계 나노복합재료를 제조하였다. 제조한 나노복합재료는 comonomer 도입 유무에 따른 상용화제 효과를 관찰하고자 XRD를 이용하여 분산성을 확인하였고, UTM등을 통하여 기계적 성질을 측정하였다. XRD 분석 결과, comonomer가 도입된 상용화제를 이용하여 제조된 나노복합재료는 Clay의 층간삽입이 개선되어 분산성이 향상됨을 볼 수 있었다. 또한, 기계적 성질 평가 결과 GMA monomer로 개질된 상용화제를 사용하여 제조한 나노복합재료가 굴곡탄성률과 충격강도 측면에서 더 향상된 결과를 보여주었다. Comonomer를 도입하여 제조한 나노복합재료는 comonomer를 도입하지 않은 나노복합재료에 비해서 그라프팅 수율이 향상되었고, 반면에 용융지수가 감소되는 경향을 보였다. 본 연구에서 제조한 comonomer가 도입된 나노복합재료는 monomer 와 comonomer의 비율이 1:1 인 경우에 가장 향상된 기계적 성질과 분산성을 보임을 확인 할 수 있었다.

**Abstract** Nanocomposites prepared by PP(Polypropylene) based compatibilizers modified with GMA(Glycidyl methacrylate) and HEMA(Hydroxyethyl methacrylate) were used to investigate the clay dispersion and mechanical properties of them. XRD patterns showed the improvement of dispersion through clay intercalation according to the compatibilizers and comonomer. GMA modified polypropylene gave the best mechanical properties of the nanocomposite with respect to the balance of Flexural modulus (FM) and Notched izod impact strength(IS). Compatibilizers with comonomer commonly have higher grafting yield and lower melt flow rate than those of comonomer free. And they enhanced the clay dispersion and mechanical properties of nanocomposites. Optimum ratio of monomer to comonomer for nanocomposites having better mechanical properties is about 1 to 1 ratio.

**Key words** : Polypropylene, Organic clay, Comonomer, Nanocomposites, Compatibilizer, Mechanical property

### 1. 서론

폴리프로필렌은 가격이 저렴하고, 가벼우며, 재활용성이 우수하고 또한 가공성이 우수하여 필름, 섬유, 일반 사출물등에 광범위하게 실생활에 적용되고 있다. 특히 사출물에 있어서는 비교적 좋은 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 자동차 분야의 부품용 소재로 가장 많이 사용되고 있는 형국이다. 하지만 소재의 고성능화 및 경량화를 위해서는 엔지니어링 플라스틱 및 일부 금속소재의 대체를

이루어야 하고 이를 위해서는 폴리프로필렌의 기계적 성질을 더욱 개선해야하고 칫수안정성을 개선해야하는 과제가 남아있다.

따라서 이러한 요소를 극복하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔는데, 그 중 폴리프로필렌 / 클레이 나노복합재료는 클레이의 적은 함량의 첨가로 기계적 성질, 칫수안정성, 난연성, 열안정성 등이 기존의 단일 소재 혹은 통상의 마이크로복합재료 보다 우수한 결과를 보이고 비중도 20% 이상 경량화되는 성능이 있어서 많은 연구가 진행 중이다[1-5]. 이런 나노복합재료의 제조법에는 여러 가지가 있는데, 본 연구에서는 상업화에 기반을 두고 폴리

<sup>1</sup> 한국기술교육대학교 응용화학공학과  
\*교신저자: 남병욱(bunam@kut.ac.kr)

프로필렌/클레이 나노복합재료를 이축압출기를 이용한 2-단계 용융 컴파운딩법으로 제조하였다[6-8].

나노복합재료를 제조하기 위해서 먼저 극성 모노머인 HEMA와 GMA를 사용하여 폴리프로필렌을 개질한 상용화제를 제조하였다. 개질은 이축압출기를 이용하여 반응압출 방법을 이용하여 수행하였다. 또한 상용화제 제조 시 극성 모노머의 그래프팅 수율을 올리고 폴리프로필렌의 분자량 저하를 최소화하기 위해 Comonomer인 Styrene을 도입하여 Comonomer의 첨가에 따른 기계적 성질 및 분산성에 미치는 영향을 관찰 하고자 하였다[9, 10]. 제조된 상용화제를 클레이와 혼합하여 마스터 배치를 제조하였으며, 마스터 배치와 폴리프로필렌과 엘라스토머를 혼합하여 최종 나노복합재료를 제조하였다[11]. XRD 분석을 통하여 나노복합재료의 모폴로지를 분석하여 폴리프로필렌 내에 클레이의 분산도를 확인 하였으며, Instron 4202 UTM 과 Izod impact Tester 를 이용하여 인장강도, 신장율, 굽곡탄성율, 충격강도 등의 기계적 성질을 분석하였다.

본 연구에서는 극성 모노머를 이용하여 제조한 상용화가 분산성 및 기계적 성질에 미치는 영향에 대해 분석하였으며, 또한 comonomer를 사용하여 그래프팅 수율을 향상 시켜 코모노머가 나노복합재료의 분산성 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에선 Homo-PP와 Block-PP를 사용하였는데, Homo-PP 는 GS Galtex Co.의 H32P<sup>®</sup> (MI=2.0g/10min, Density=0.905g/cm<sup>3</sup>)와 H540<sup>®</sup>(MI=8.0g/10 min, Density=0.905g/cm<sup>3</sup>)의 두 가지를 사용하였으며, PP 매트릭스로 사용된 Block-PP 는 폴리미래(주)의 EP641P<sup>®</sup>(MI=20g/10min, Density=0.905g/cm<sup>3</sup>)를 사용하였다. 본 연구에 사용한 클레이는 Southern Clay Products Inc.에서 유기화 처리된 클레이인 Cloisite<sup>®</sup> 20A(CEC=95meq/100g)를 사용하였다. 상용화제 제조 시 사용한 극성 모노머인 Glycidyl methacrylate(GMA), Hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 그리고 Comonomer인 Styrene은 Aldrich 에서 구입하여 사용하였다. 충격보강제로 사용된 Engage<sup>®</sup> 8200(MI=5.0g/10min @190℃, Density=0.870g/cm<sup>3</sup>)은 Dupont-Dow Elastomer Co.에서 구입하여 사용하였으며, 개시제는 Akzo-Nobel의 Perkadox-14<sup>®</sup>(PK-14)를 사용하였다.

### 2.2 상용화제 제조

본 연구에 사용된 상용화제는 이축압출기를 이용하여 반응압출법으로 그래프팅하여 제조하였다. 먼저, 극성 모노머인 GMA와 HEMA를 각각 2wt%와 5wt%의 함량으로, Comonomer인 styrene과 Perkadox-14(0.25-0.5 phr)를 사용하여 Homo-PP(MI=2.0g/10min) 와 혼합하였다. 여기서 사용된 Styrene은 표 1과 같이 2.0 wt%, 3.0wt% 그리고 7.5wt%를 첨가하여 모노머와 Styrene의 비율이 0 -1.5 가 되도록 혼합하였다. 이 혼합물을 이축압출기(W&P25φ, L/D=40)를 통하여 반응압출 하였으며, 제조된 상용화제의 용융지수(MI)도 표 1에 나타내었다. 이를 진공오븐에서 80℃로 8시간 동안 건조한 후 마스터배치 제조에 사용하였다.

표 1. 상용화제 제조 처방 및 용융지수

Sample code	HEMA (phr)	GMA (phr)	PK-14 (phr)	Styrene (phr)	MI(g/10min)	Absorbance ratio (Carbonyl/methyl peak)
NCC-14	2.0	-	0.25	2.0	23.9	0.450
NCC-16	-	2.0	0.25	2.0	28.5	0.312
NCC-18	2.0	-	0.25	3.0	16.8	0.285
NCC-20	-	2.0	0.25	3.0	17.6	0.187
NCC-23	5.0	-	0.5	7.5	6.4	0.667
NCC-24	-	5.0	0.5	7.5	16.5	0.577
NCC-21	2.0	-	0.25	0	82.1	0.105
NCC-22	-	2.0	0.25	0	85.2	0.112

### 2.3 폴리프로필렌/클레이 마스터배치의 제조

본 연구에선 이축압출기를 이용하여 2-단계 용융컴파운딩법으로 나노복합재료를 제조하였다. 첫 단계로, 제조한 상용화제와 클레이를 7:3의 비율로 혼합하고 산화방지제를 소량 첨가한 후 이축압출기를 사용하여 마스터배치를 제조 하였다. 마스터배치 처방은 표 2에 나타내었다. 이축압출기는 상용화제 제조 시 사용했던 이축압출기를 동일하게 사용하였고, 제조 조건은 각 배럴의 온도를 170-200℃에서, 250rpm 회전속도로 컴파운딩 하였다. 제조된 마스터배치는 진공오븐 80℃에서 8시간 동안 건

조시킨 후 다음 과정인 나노복합재료 제조에 사용하였다.

표 2. 마스터배치 제조위한 처방

Sample code	Compatibilizer (wt%)	Cloisite20A (wt%)	21B (phr)
NMB-11	NCC-14, 70	30	0.15
NMB-12	NCC-16, 70	30	0.15
NMB-13	NCC-18, 70	30	0.15
NMB-14	NCC-20, 70	30	0.15
NMB-20	NCC-23, 70	30	0.15
NMB-21	NCC-24, 70	30	0.15
NMB-16	NCC-21, 70	30	0.15
NMB-17	NCC-22, 70	30	0.15

### 2.4 마스터 배치, 폴리프로필렌과 엘라스토머를 이용한 나노복합재료의 제조

건조시킨 마스터배치를 Block-PP (EP641P), 충격보강제 (ENGAGE 8200)와 혼합하고 산화방지제를 0.2phr 첨가하여 용융컴파운딩 하였고 이를 표 3에 나타내었다. 이축압출기는 마스터배치 제조 시 사용했던 이축압출기를 이용하여 170-200℃에서 250rpm 회전속도로 컴파운딩 하였다. 제조된 나노복합재료는 앞에서와 같은 건조 조건으로 건조시킨 후 기계적 성질 측정을 위하여, ASTM 규격으로 시편을 사출하였다.

표 3. 나노복합재료 제조위한 원부원료 조성

Sample code	Master batch (wt%)	B-PP (wt%)	EG8200 (wt%)	21B (phr)
NEX -11	NMB-11, 50	35	15	0.2
NEX -12	NMB-12, 50	35	15	0.2
NEX -13	NMB-13, 50	35	15	0.2
NEX -14	NMB-14, 50	35	15	0.2
NEX -20	NMB-20, 50	35	15	0.2
NEX -21	NMB-21, 50	35	15	0.2
NEX -16	NMB-16, 50	35	15	0.2
NEX -17	NMB-17, 50	35	15	0.2

### 2.5 분석

나노복합재료의 유기화 클레이의 분산 상태를 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 확인하였다. 분석 조건은 40kV 전압, 30mA 전류에서 1°/min의 주사 속도로  $2\theta = 1.0^{\circ} \sim 10^{\circ}$  범위에서  $0.02^{\circ}$  간격으로 측정하였다. 인장특성과 굴곡탄성율은 Instron 4202 만능 시험

기 (Universal testing machine, UTM) 로 측정하였으며, 충격강도는 Izod Impact Tester 를 사용하여 아이즈드(Izod) 충격 시험을 실시하였다. Bio-rad 적외선 분광 분석 (Fourier transform infrared spectrum, FT-IR)을 통해선 Comonomer를 도입하여 제조한 상용화제의 그래프트 수율을 분석하였다.

## 3. 결과

### 3.1 나노복합재료의 분산성

본 연구에선 GMA와 HEMA를 이용하여 제조한 상용화제로 나노복합재료를 제조하였으며, XRD를 통해 분산성을 분석하여 그 결과를 그림 1에 나타내었다. NEX-16과 NEX-17은 comonomer가 도입되지 않은 상용화제를 사용하여 제조된 나노복합재료이고, 나머지 시료들은 comonomer의 효과를 관찰하기 위해 comonomer의 함량을 다르게 하여 제조한 시료들이다. XRD 분석 결과, NEX-16과 NEX-17 보다 comonomer를 함유한 다른 시료들이 조금 더 왼쪽으로 피크가 이동하여 분산성이 더 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 표 1에서와 같이 comonomer의 도입에 따라 FT-IR 흡수비가 증가하는 것을 보여준다. 즉, 상용화제의 극성 모노머 그래프팅 수율이 증가하게되어 유기화 클레이와의 상용성이 증가한 것에 기인한다. 하지만 comonomer를 도입한 나노복합재료의 분산성은 그림 1에서 볼 때 monomer/styrene의 비율이 1:1 인 NEX-11과 NEX-12에서 가장 우수한 분산성을 보였고 comonomer가 그 이상으로 첨가 되었을 때는 분산성이 다소 감소되는 경향을 보였다.

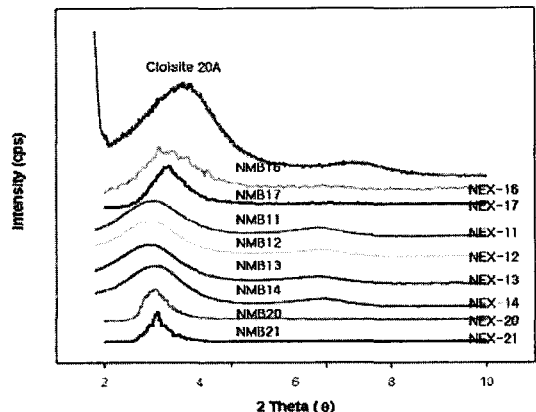


그림 1. 코모노머(NEX-11, 12, 13, 14, 20, 21)와 코모노머가 없는(NEX-16, 17) 상용화제에 따른 나노복합재료의 XRD 패턴

이는 comonomer의 과도한 첨가는 표 1에서와 같이 그래프팅 수율이 감소하여 극성 저하가 야기되는 것과 일부 comonomer의 자체 증합에 따른 소수성 증가로 인해 상용화제와 유기화 클레이간의 친화도를 약화시키기 때문이다. 결과적으로, 폴리프로필렌의  $\beta$ -scission을 줄이고 그래프팅 수율을 향상시키기 위해 첨가된 styrene은 monomer와 1:1의 비율로 혼합하였을 때, 그래프팅 수율이 가장 높았고 유기화 클레이의 가장 높은 분산성을 확보 할 수 있었다. 한편 용융지수는 감소하여 분자량이 상승함을 알 수 있었는데 이는  $\beta$ -scission이 감소하는 것에 기인한다.

### 3.2 기계적 성질

본 연구에서 제조한 Comonomer를 도입한 나노복합 재료에 대해 인장실험, 굴곡실험, 충격실험 등을 통하여 상용화제와 Comonomer가 기계적 성질에 미치는 영향에 대해 분석하였으며, 그 결과는 표 4에 나타내었다. 분석 결과, GMA 타입의 상용화제를 사용하여 제조된 나노복합재료가 굴곡탄성률과 충격강도의 발란스 측면에서 HEMA 타입의 상용화제를 사용한 경우보다 더 우수한 결과를 보였다. 또한, Comonomer 도입에 따른 효과를 알아보기 위해 comonomer가 도입되지 않은 NEX-16, NEX-17을 비교해본 결과, Comonomer가 함유된 나노복합재료가 NEX-16과 NEX-17 보다 용융지수를 제외한 대부분의 기계적 성질에서 더 우수한 결과를 보여주었다. 결과적으로, 모노머와 Comonomer의 함량비가 1:1인 경우, 굴곡탄성률, 신장율과 충격강도의 발란스 측면에서 가장 우수한 기계적 성질을 보였으며, 용융지수를 제외한 다른 모든 물성에서도 상대적으로 향상된 결과를 보였다.

표 4. 나노복합재료의 기계적성질

Sample code	NEX-16	NEX-17	NEX-11	NEX-12
MI (g/10min)	5.7	5.2	0.06	0.03
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.958	0.959	0.959	0.960
Tensile Strength (MPa)	22	23	27	27
Elongation (%)	97	115	137	141
Flexural Modulus (MPa)	1562	1600	1903	1925
Impact Strength (J/m)	64	91	210	228
	HEMA = 2.0 Styrene = 0	GMA = 2.0 Styrene = 0	HEMA = 2.0 Styrene = 2.0	GMA = 2.0 Styrene = 2.0

Sample code	NEX-13	NEX-14	NEX-20	NEX-21
MI (g/10min)	0.03	0.02	0.1	0.03
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.960	0.959	0.962	0.962
Tensile Strength (MPa)	25	25	24	24
Elongation (%)	139	177	155	130
Flexural Modulus (MPa)	1660	1573	1462	1395
Impact Strength (J/m)	251	257	240	271
	HEMA = 2.0 Styrene = 3.0	GMA = 2.0 Styrene = 3.0	HEMA = 5.0 Styrene = 7.5	GMA = 5.0 Styrene = 7.5

### 3.3 그래프팅 수율

Comonomer를 도입하여 제조한 상용화제의 그래프팅 수율을 상대 비교하기 위해 적외선 분광 분석 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 통하여 분석하였다. 본 실험에서 사용한 monomer인 HEMA와 GMA는 공통적으로 아크릴레이트 관용기를 가지고 있어 그래프팅 정도를 상용화제 내의 카르보닐 (Carbonyl)기 피크의 흡수 강도로 판단할 수 있다. 그리고 폴리프로필렌의 경우는 반복단위 내에 있는 메틸 (methyl)기의 벤딩(bending) 피크가 1430 cm<sup>-1</sup>에서 고유한 특성으로 나타나는 성질을 이용하여 그래프팅 수율을 분석하였고, 그래프팅 조성과 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 분석 결과, comonomer인 styrene을 도입하였을 때 그래프팅 수율이 상대적으로 향상됨을 볼 수가 있었는데, 그 이유는 폴리프로필렌 주쇄의 Styryl 라디칼 형성반응이 폴리프로필렌 라디칼과 모노머간 반응보다 매우 빠르기 때문에 안정한 Styryl 매크로 라디칼을 형성하고 이것이 모노머와 반응하기 때문이다[10, 11]. 한편 NCC-23과 NCC-24의 경우, 흡수비가 높게 나타난 것은 과도한 모노머 및 코모노머의 도입으로 일부 자체 증합이 일어나서 저분자량 부가 생성물(adduct)가 형성되고 이것이 아세톤 용매로 미반응 물질 정제시 용이하게 제거되지 않은 결과에 기인하는 것으로 판단된다. 결과적으로, 본 실험 연구범위에서 모노머와 comonomer의 비율이 1인 경우에 가장 높은 수율을 나타냈으며, GMA와 HEMA계 상용화제는 comonomer를 도입한 것이 그렇지 않은 경우에 비해 그래프팅 수율이 상대적으로 증가하고 용융지수가 급격하게 감소되는 경향을 보였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 이축압출기를 이용한 2단계 용융컴파운딩을 통하여 나노복합재료를 제조하였다. 상용화제와 Comonomer의 효과를 관찰하고자 XRD 를 이용하여 분산성을 확인하였고, 그 결과 극성 모노머와 comonomer 를 가지는 상용화제로 나노복합재료를 제조 하였을 때 클레이가 층간삽입되면서 분산성의 향상을 보였다. 또한, 기계적 성질에 있어서 GMA 타입의 상용화제를 사용한 나노복합재료가 굴곡탄성율과 충격강도의 발란스 측면에서 HEMA 타입의 상용화제를 사용한 경우보다 좀 더 우수한 성질을 보였다. Comonomer를 도입한 나노복합재료는 모노머와 Comonomer의 비율이 1:1인 경우에 가장 높은 분산성을 나타냈으며, 용융지수를 제외한 대부분의 기계적 성질에서 향상된 결과를 보였다.

#### 참고문헌

- [1] Giannelis, E. P. *Adv. Mater.*, **8**, 29(1996)
- [2] Liu, L., Qi, Z., and Zhu, X., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133(1999)
- [3] Tien Y. I. and Wei K. H. *Macromolecules*, **34**, 9045 (2001)
- [4] Chen, L. F., *Polymer engineering and science*, **36**, 1594(1996)
- [5] F. Gao, *Materials Today*, **7**, 50(2004)
- [6] A. Usuki, M. Kato, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137(1997)
- [7] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333(1997).
- [8] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87(1998).
- [9] L. B. Canto and L. A. Pessan, *Polym.Int*, **21**, 35 (2000)
- [10] X. M. Xie, N. H. Chen, B. H. Guo and Song Li, *Polym.Int*, **49**, 1677(2000)
- [11] C.H.Hong, B.U.Nam and et al., *J.Ind.Eng.Chem.*, **11**, 76(2005)

#### 남 병 옥(Byeong-Uk Nam)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학(공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학(공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학 고분자재료(공학박사)
- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK (주) 대덕R&D센터 고분자연구소 수석연구원
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 부교수

<관심분야>

고분자블렌드, 고분자복합재료, 유무기하이브리드소재