

디비닐벤젠을 이용한 분지화 PP 제조 및 유변학적 특성 연구

김준석 · 김연철[†]

공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공
(2022년 4월 14일 접수, 2022년 6월 16일 수정, 2022년 7월 17일 채택)

Study on the Rheological Properties and Fabrication of Branched PP with Divinylbenzene

Jun Seok Kim and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, 1223-34 Cheonan way, Cheonan 31080, Korea
(Received April 14, 2022; Revised June 16, 2022; Accepted July 17, 2022)

초록: 분지화 PP(branched polypropylene, BPP)를 이축압출기를 이용하여 반응압출을 통해 제조한 후 분지화에 따른 구조적 변화를 유변학적 특성을 이용하여 분석하였다. 분지제로는 divinylbenzene(DVB)을 사용하였으며, dicumyl peroxide(DCP)를 개시제로 사용하였다. 유변학적 특성을 이용하여 구조적 변화, 분지화 정도, 분자량, 완화시간 등을 분석하였다. 분지화 PP의 결정화온도는 증가하였고, Avrami 분석을 통해 결정화속도 및 결정 성장과정이 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: After preparing branched polypropylene (BPP) through reaction extrusion using a twin-screw extruder, structural changes due to branching were analyzed using rheological properties. Divinylbenzene (DVB) was used as a branching agent, and dicumyl peroxide (DCP) was used as an initiator. Structural change, degree of branching, molecular weight, and relaxation time were analyzed using rheological properties. The crystallization temperature of BPP increased, and it was confirmed that the crystallization rate and crystal growth process were changed through Avrami analysis.

Keywords: polypropylene, rheological properties, branched polypropylene, divinylbenzene.

서 론

최근 고분자 복합소재의 경우 친환경화에 대한 관심이 높아지고 있으며, 기존의 탄소나노튜브, 나노 클레이, 실리카, 그래핀 등 무기계 나노 물질을 이용한 소재들^{1,3} 자연에서 얻을 수 있는 소재로 대체하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 자연에서 얻을 수 있는 소재들은 대부분 셀룰로오스 계열의 섬유상 소재가 많으며, 자동차 내장재용 복합소재의 경우 경량화를 위해 합성수지 중 비중이 가장 낮은 폴리프로필렌(polypropylene, PP)이 베이스 수지로 주로 적용 중에 있다. PP에 극성 소재인 셀룰로오스 계열의 천연섬유를 분산시키기 위해서는 PP의 개질이 필수적이며, 개질에 따른 구조적인 변화를 확인하여야 한다. 천연섬유의 분산성 향상을 위해 PP를 분지화하여 용융 강도를 증가시키고 천연섬유와 용융 혼합 시 강한 전단 응력이 작용하게 하여 물리적 분산을 향상

시키는 방법이 이용되기도 한다. 분지화 PP(branched PP, BPP)의 경우 분지화된 사슬들에 의하여 사슬 간의 물리적 얽힘이 증가하여 용융 강도가 증가하게 된다. 자유 라디칼에 의한 분지화 과정은 과산화물 분해에 의해 생성된 자유 라디칼이 PP 사슬의 3차 탄소의 수소를 공격하여 PP 사슬에 라디칼을 생성하고 PP 사슬은 β -절단에 의한 분해 반응과 사슬 접목에 의한 분지화가 일어나는 것으로 알려져 있다. 분지화는 대부분 전자빔 조사나 상대적으로 분해 온도가 낮은 과산화물을 사용하여 용융 상태에서 선형 PP 사슬에 긴 가지를 접목하여 생성된다.^{4,5} 이외에 메탈로센 촉매를 사용하거나 공액 디엔 단량체를 사용하여 BPP를 직접 합성하는 연구도 진행되고 있다.^{6,7} 이들 개질 PP를 산업적으로 적절히 응용하기 위해서는 분지화 PP의 제조 및 이들 개질 PP의 구조적 특성, 분자량 특성 등의 파악이 매우 중요하다.

유변학적 특성은 고분자 재료의 구조적 변화에 매우 민감하여 고분자의 구조적 변화와 밀접한 연관을 가진다. PP의 화학적 개질(분지화 등)에 대한 구조적 변화는 화학구조 분석이나 기타 분석방법 등을 통해 예측하는 것이 쉽지 않다. PP의 화학적 개질은 상대적으로 긴 완화시간을 갖는 분자구

[†]To whom correspondence should be addressed.
younkim@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-1094-7460
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

조를 생성하기 때문에, 유사한 분자량을 갖는 선형 고분자와 비교하여 영점 전단 점도(η_0)와 면찰 담화(shear thinning) 등에서 큰 차이를 보인다.⁸ Han plot은 폴리에틸렌의 분지화 연구 및 고분자 블렌드 혼합성 연구에^{9,10} 사용되며, Feng-Hua,¹¹ Jinghua 등에¹² 의하여 분지화 PP의 말단 영역 기울기가 감소 되는 것을 확인하였으며, 이를 완화시간 증가로 설명하고 있다. van Gurp-Palmen plot(vGP)은 복합 탄성률(complex modulus)과 위상각을 이용한 플롯으로 일반적으로 위상각이 90°에 가까운 값을 나타낼수록 점성을 나타내며, 위상각이 0°에 가까운 값을 나타낼수록 탄성 특성을 나타낸다.¹³ 분지화 PP의 경우 분지화 사슬에 의한 물리적 얽힘의 증가로 탄성 특성을 보이며 vGP plot에서 낮은 위상각을 보여준다. vGP plot의 그래프가 반원의 형태를 보이면 분지화에 의한 물리적 가교 및 부분 가교 구조를 가지는 것으로 해석할 수 있다.¹⁴ 또한 이들 유변학적 특성을 이용하여 분지화도, 분자량 및 완화시간을 정량적으로 수치화하려는 연구가 진행되었다.¹⁵ BPP가 천연섬유 등과 복합화하여 산업적으로 응용되기 위해서는 사출성형시 금형온도 선정을 위해서는 결정화 거동에 대한 분석이 필수적이다. 결정화 속도론적 분석은 Avrami 방정식을 이용한 연구가 가장 많이 사용되고 있으며¹⁶ 본 연구에서도 Avrami 방정식을 이용하여 결정화 거동을 분석하였다. 본 연구실에서는 BPP와 말레인산 무수물이 혼합 적용된 PP/cellulose nanofiber 복합체의 물성이 향상됨을 확인하였으나,¹⁷ BPP의 제조 조건에 따른 분지화도, 분자량 및 완화시간 등의 체계적인 분석이 필요하여 추가적인 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 PP에 분지제로 divinylbenzene(DVB)을 사용하고 개시제로 dicumyl peroxide(DCP)를 이용하여 개질 PP를 제조한 후, 유변학적 특성을 이용하여 구조적 변화를 관찰하고 비등온 결정화 실험결과를 이용하여 결정화 거동을 분석하고자 하였다.

실 험

재료. PP는 SK Chemical사(대한민국)의 용융흐름지수(Melt Index: MI) 2 g/min인 H220P를 사용하였고, 개시제인 DCP와 분지제인 DVB는 시그마 알드리치사(USA)의 제품을 사용하였다.

BPP 제조. BPP는 DCP를 0.05, 0.10, 0.15 wt%로 하고 DVB의 함량을 1, 1.5, 2, 2.5, 3 wt%로 변화하여 제조하였다. 모든 조성의 시료는 시료 100 g 기준으로 아세톤 100 mL에 투입하여 2시간 교반한 뒤 상온에서 건조시켜 압출하였다. 압출기는 바우테크의 이축압출기(BA-11, L=400 mm, D=11 mm L/D=36, 대한민국)를 이용하였으며 입구 온도 170 °C/다이온도 180 °C, 70 rpm 조건에서 압출하였다. 모든 시료는 압출 후 미반응물을 제거하기 위하여 자일렌 100 mL당 시료

Table 1. Composition of BPP

Sample	DCP (wt%)	DVB (wt%)	Melt Index (X=0.05/0.1/0.15) (g/10 min)
BPP-X-1		1	5.5/5.2/6.5
BPP-X-1.5		1.5	2.6/2.3/1.9
BPP-X-2	X(0.05, 0.1, 0.15)	2	1.9/1.6/1.2
BPP-X-2.5		2.5	1.5/1.1/0.8
BPP-X-3		3	1.3/0.8/0.8

2 g을 투입하여 125 °C 온도 조건에서 2시간 가열교반하여 용해시킨 뒤 90 °C까지 냉각한 후 아세톤에 부어 석출시켰다. 석출된 시료는 여과 후 아세톤에 투입한 뒤 30분 교반하여 세척하였으며 이 과정을 3회 반복하였다. 세척 후 80 °C 오븐에서 건조하였다. Table 1은 BPP의 조성을 요약한 것이며, X는 DCP의 함량을 의미하는 것으로 0.05, 0.10, 0.15 wt%로 구분된다.

유변특성 시편 제작. 유변 물성 측정을 위한 시편은 가열 프레스(오션과학, COAD. 1006, 대한민국)를 이용하여 180 °C, 10 MPa, 20 MPa 조건에서 총 7분간 압축하여 제작하였다.

분석 및 측정. 개질 PP의 화학구조는 푸리에 변환 적외선 분광기(fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR, Perkin Elmer, Spectrum Two, USA)을 이용하여 측정하였으며, 열적 특성은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC, TA Instrument, DSC Q20, USA)를 이용하여 승온과 냉각속도를 10 °C/min으로 heating/cooling/heating 순서로 질소분위기에서 측정하였다. 동적유변학 특성 측정을 위해 동적 유변 측정기(Anton paar, MCR301, Austria)를 사용하였다. 25 mm의 parallel plate를 사용하여 200 °C, 변형(strain) 5%, 주파수(frequency) 0.01-100 Hz 조건으로 측정하였다. 용융흐름지수(오션과학 COAD1001, 대한민국)는 230 °C, 2.16 kg 조건으로 측정하였다.

결과 및 토론

분지화 PP의 기초특성 분석. 반응압출에 의한 BPP의 화학구조 변화를 분석하기 위해 FTIR을 측정하였다. PP와 비교 시 BPP의 경우 분지제로 사용한 DVB의 특성 피크인 708 cm⁻¹ 부근의 벤젠링 피크 확인을 통해 분지화가 진행됨을 예측하였다. 708 cm⁻¹ 피크 이외에 PP와 차이가 없어 낮은 파수의 스펙트럼을 분지화 반응 메커니즘과 함께 Figure 1에 나타내었다.

분지화 반응에 따른 분자량 변화를 살펴보기 위해 폴리프로필렌의 상대적 분자량 측정에 사용되는 용융지수(Melt Index, MI)를 측정하여 Table 1에 나타내었다. BPP 제조시 DCP 함량 0.1 wt%을 기준으로 할 때 DVB 함량이 2 wt% 이상일

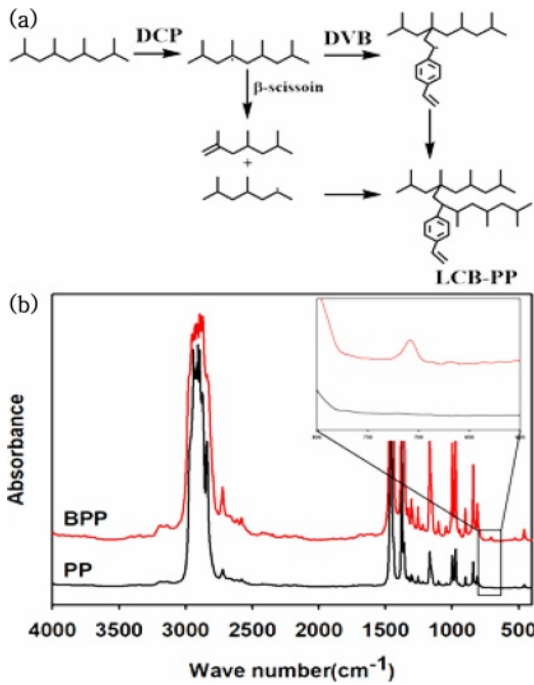


Figure 1. (a) Reaction mechanism; (b) IR spectra of BPP.

때부터 순수 PP의 MI(2.0 g/10 min)보다 낮은 수치를 보였으며 DVB 함량이 높아지면 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다. 이는 반응압출 과정 중 DVB의 그래프트 반응과 β -절단 반응이 경쟁적으로 일어나며 그래프트된 DVB으로 옮겨간 활성점에 β -절단된 PP사슬이 반응하여 분지화가 진행된다. DVB의 함량이 낮은 경우 PP사슬에서 옮겨간 DVB의 활성점이 적기 때문에 β -절단이 더 우세하여 분지화가 진행되지만 분자량은 작아지는 것으로 판단된다.

BPP의 유변학적 특성 분석. Figure 2는 순수 PP와 분지화 PP의 복소점도(complex viscosity)를 BPP의 제조 조성에 따라 나타낸 것이다. 모든 BPP 시료에 대해 낮은 주파수 영역에서 PP 대비 높은 복소점도를 보이며 이로 인해 PP에 분지화가 진행되었음을 간접적으로 확인할 수 있다. DCP의 함량이 높을수록 낮은 주파수에서의 복소점도와 면찰 담화 현상이 크게 나타남을 알 수 있는데, DCP가 0.05 wt%일 때는 반응 압출 과정에서 개시제의 라디칼이 DVB과 반응할 확률이 높아져 PP 사슬에 활성점이 생성되는 것을 방해하기 때문으로 유추된다. DCP의 함량이 0.1, 0.15 wt%인 경우에는 DCP에 의해 활성점이 어느정도 유지되기 때문에 분지화가 진행되어 낮은 주파수에서의 복소점도와 면찰담화가 증가하는 것으로 해석된다. DCP 0.15 wt%와 DVB 1 wt% BPP의 경우 PP보다도 복소점도가 낮게 나타남을 알 수 있는데, 이는 개시제인 DCP의 함량이 높아 반응 압출 과정 중 분해 반응이 분지화 반응 보다 우세하기 때문으로 해석할 수 있다. 선형 고분자와 분지형 고분자에 전단력이 작용하면 서로

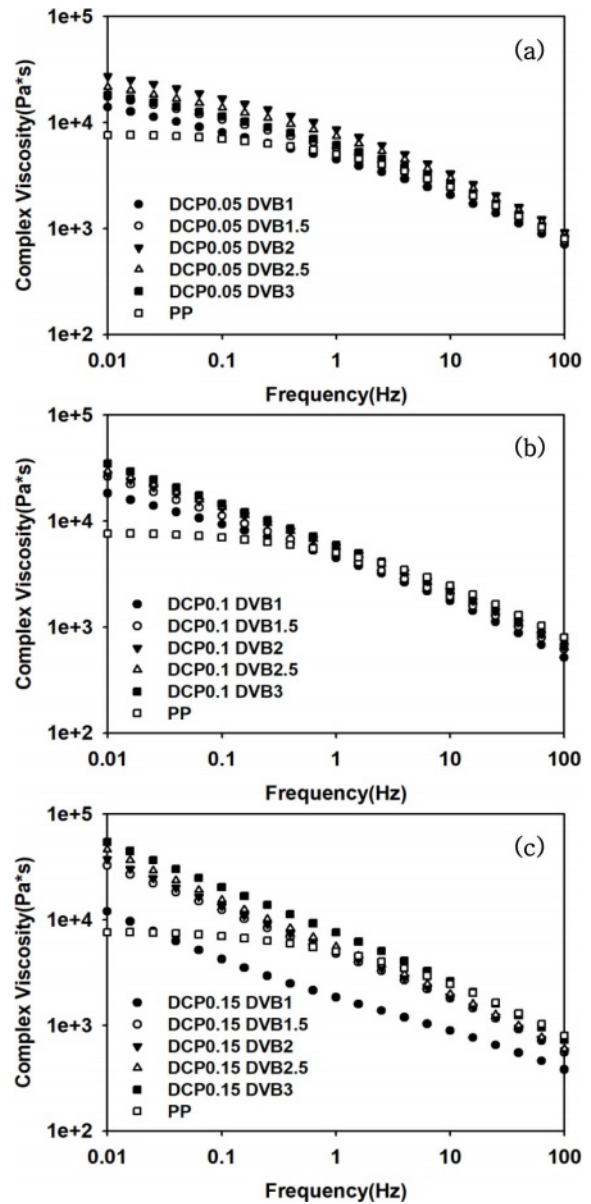


Figure 2. Complex viscosity of BPP: (a) DCP 0.05 wt%; (b) DCP 0.1 wt%; (c) DCP 0.15 wt%.

다른 유변학적 특성을 나타낸다. 선형 고분자의 경우 전단력이 작용하면 전단력 방향으로 사슬이 일부 신장하여 전단 속도가 증가에 따른 점도 감소 폭이 작은 반면, 분지형 고분자의 경우 전단력이 작용하면 결사슬의 엉킴이 풀리면서 전단력 방향으로 배향하게 되고, 따라서 전단 속도가 증가함에 따라 점도가 크게 감소하게 된다. 즉 분지화가 진행된 고분자는 선형 고분자에 비해 shear thinning 효과가 더 낮은 주파수 영역에서 시작하며 크게 나타난다. 이후 유변학적 특성은 각 DCP 함량에서 낮은 주파수에서 높은 복소점도와 큰 면찰 담화 거동을 보이는 BPP 0.05-2, BPP 0.1-3, BPP 0.15-3을 비교하여 고찰하였다.

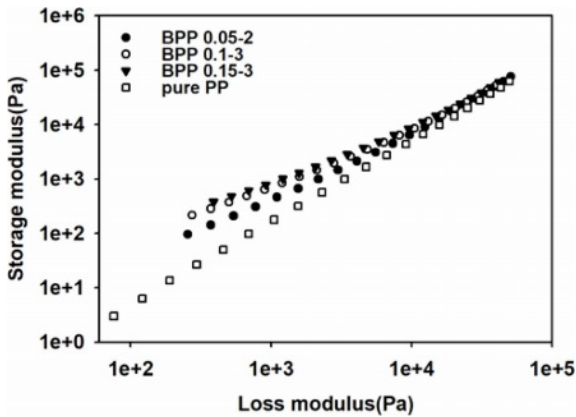


Figure 3. Han plot of PP and BPP.

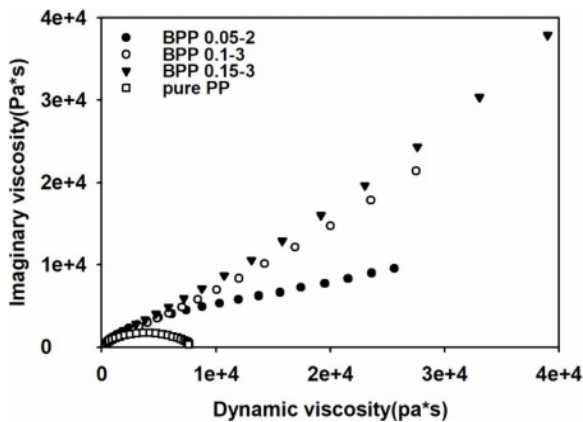


Figure 4. Cole-Cole plot of PP and BPP.

Figure 3은 PP와 분지화 PP의 Han plot($\log G' - \log G''$)을 나타낸 것이다. Feng-Hua 등,¹¹ Jinghua 등에¹² 의하여 분지화 PP의 말단 영역 기울기가 감소되는 것을 확인하였으며, 이를 완화시간 증가로 설명하였다. PP의 말단 영역 기울기와 비교하여 모든 분지화 PP의 기울기가 작아진 것을 확인할 수 있으며, BPP의 경우 DCP의 함량이 증가할수록 PP의 거동에서 많이 벗어나 기울기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 PP에 분지화가 진행되면서 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

Figure 4는 PP와 BPP의 Cole-Cole plot을 나타낸 것이다. Cole-Cole plot은 real(dynamic) viscosity($h' = G'/f$)와 imaginary viscosity($h'' = G''/f$)를 이용한 플롯으로 선형 고분자의 경우 반원 형태의 그래프를 보이며 반원의 크기에 따라 상대적인 분자량을 비교할 수 있다. BPP의 경우 완화시간의 증가로 인해서 반원 형태에서 벗어나 낮은 주파수영역에 해당하는 높은 점도 영역에서 점도가 증가하는 형태를 보인다.¹⁴ 반면, PP의 경우 반원 형태로 선형 고분자의 거동을 보여주고 있으며, BPP의 경우 모든 시료가 PP 반원 위에 위치하며 DCP 함량이 증가할수록 그래프가 높은 영역쪽으로 증가하는 형태를 보이며 이를 통하여 BPP의 경우 DCP 함량이 증가함에

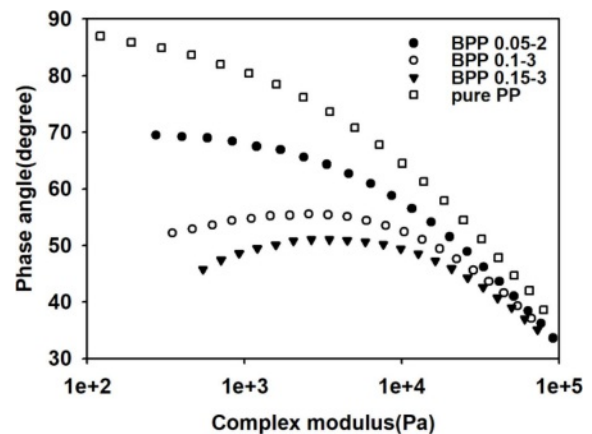


Figure 5. van Gorp-Palmen plot of PP and BPP.

따라 분지화도가 증가한 것으로 예측할 수 있다.

Figure 5는 PP와 BPP의 van Gorp-Palmen plot(vGP)을 나타낸 것이다. vGP plot은 복합 탄성률(complex modulus, $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$)과 위상각($\delta = \tan^{-1}(G''/G')$)을 이용한 플롯으로 일반적으로 위상각이 $\pi/2(90^\circ)$ 에 가까운 값을 나타낼수록 점성을 나타내며, 위상각이 0° 에 가까운 값을 나타낼수록 탄성 특성을 나타낸다. BPP의 경우 분지화 사슬에 의한 물리적 얽힘의 증가로 탄성 특성을 보이며 vGP plot에서 낮은 위상각을 보여준다. vGP plot의 그래프가 반원의 형태를 보이면 분지화에 의한 물리적 가교 및 부분 가교 구조를 가지는 것으로 해석할 수 있다.¹⁴

순수 PP의 경우 전형적인 선형 고분자의 거동을 보여주고 있으며, BPP의 경우 DCP의 함량이 증가할수록 낮은 위상각을 확인할 수 있었는데, 이는 분지화 정도가 크기 때문으로 예측할 수 있다. DCP 함량이 0.1 wt% 이상부터는 반원에 가까운 구조를 보이고 있는데, 이는 분지화에 의한 물리적 가교가 발생했기 때문으로 해석된다. 제조한 BPP를 자일렌에 끓인 후 겔 함량을 측정했을 때 대부분이 측정되지 않았고 일부 시료에서 1 wt% 미만으로 측정되어 화학적 가교는 일부 존재하여도 미미한 수준으로 해석하였다.

고분자의 분지화도는 반응 중 발생하는 복잡한 메커니즘으로 인하여 결정하기 어렵다. Tsenoglous와 Gotsis는¹⁵ peroxy-carbonate를 사용하여 개질된 PP의 분지화도를 유백학적 특성을 통하여 수치적으로 나타내는 것을 시도하였다. 이 방법은 하나의 사슬에 하나의 분지점만 가지며 분지화된 사슬의 길이는 원래 사슬에 1/2인 3-arm 구조의 분자를 가지는 것으로 가정한다. 또한 분지화 시료가 선형 사슬과 분지화 사슬의 블렌드로 가정하였고 따라서 분지화 사슬의 중량 분율을 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$Bn = \frac{\ln(\eta_{BL}/\eta_L)}{\alpha(M_L/M_C - 1) - 3\ln(M_L/M_C)} \quad (1)$$

여기서 Bn은 분지화 사슬의 중량 분율, η_{BL} 은 분지화 및 선형 사슬 블렌드의 영점 전단 점도이고, η_L 과 M_L 은 선형 사슬의 영점 전단 점도와 중량 평균 분자량이며, α 는 매개 변수 ($\alpha=0.42$)이다. M_c 는 분자 사이의 얽힘이 시작되는 분자량으로 PP의 경우 대략 11.2 kg/mol이다. 영점 전단 점도와 선형 PP의 분자량은 Carreau-Yasuda 식 (2)와 Mark-Houwink 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + (\lambda\dot{\gamma})^2)^{\frac{1-n}{2}}} + \eta_\infty \quad (2)$$

$$\log \eta_0 = -15.4 + 3.5 \log M_w \quad (3)$$

여기서 η_0 는 영점 전단 점도, η_∞ 는 무한 점도, λ 는 완화시간, n 은 power-law index, M_w 는 중량 평균 분자량을 나타낸다. 위 식을 통해 계산한 PP의 M_w 는 3.16×10^6 g/mol이었다. 위 식은 η_{BL} 이 η_L 보다 높을 때만 사용할 수 있으며, BPP에서 DCP의 함량이 0.1 wt% 이상에서는 낮은 주파수 영역에서도 복수점도의 기울기가 낮아지지 않고 유지되어 기울기가 0으로 수렴하는 값을 구할 수 없기 때문에 Anton paar에서 제공하는 분석 프로그램 상으로 영점 전단 점도를 구할 수 없었다. 따라서 DCP 함량이 0.05 wt%인 BPP에서만 분율을 나타내었다.

Table 2는 BPP의 η_0 , M_w , Bn, λ 를 나타낸 것이다. 유변학적 특성에서 나온 결과로 복소점도와 같이 BPP 0.05-2에서 Bn 값이 0.64로 가장 높은 분지화 비율이 보였으며, 분지화 비율이 높아지면 완화시간 또한 높아지는 경향을 보였으며 유변학적 특성에서 예측한 결과와 일치했다. 다만, DCP의 함량이 0.1, 0.15 wt% 시료에 대해서는 낮은 주파수 영역에서도 면찰 담화를 나타내 영점 전단 점도를 구할 수 없어 Bn 값을 계산할 수 없었으나, 유변학적 거동에 비추어 볼 때 더 높은 분지화도가 나타났을 것으로 예상된다.

BPP의 결정화 거동 분석. Table 3은 각 DCP 함량에서 복소점도가 높았던 BPP의 Avrami 지수, k_t , $t_{1/2}$, T_c 를 나타낸 것이다. 분지화 PP의 결정화 온도가 순수 PP의 결정화 온도보다 높은 것을 알 수 있다. 이는 분지화된 가지가 이중의 핵

Table 2. η_0 , M_w , Bn, λ of PP and BPP

Sample	η_0 (10^4 Pa·s)	Bn	λ (s)
PP	0.71	-	8.35
BPP 0.05-1	1.23	0.30	49.47
BPP 0.05-1.5	1.52	0.42	53.64
BPP 0.05-2	2.28	0.64	118.2
BPP 0.05-2.5	1.80	0.51	75.63
BPP 0.05-3	1.57	0.43	66.47

Table 3. n , k_t , $t_{1/2}$, T_c of BPP and BMAPP

Sample	n	k_t	$t_{1/2}$ (min)	T_c (°C)
PP	3.04	0.268	0.97	115.31
BPP 0.05-2	2.90	0.286	0.9	126.45
BPP 0.1-3	2.87	0.300	0.85	129.72
BPP 0.15-3	2.79	0.314	0.84	129.07

제로 작용하여 PP 사슬의 결정화 과정을 촉진하였기 때문이며, 기존결과와 일치한다.¹⁶ 결정화 거동을 보다 구체적으로 분석하기 위해 Avrami 지수(exponent, n)를 분석하였다.

$$\log[-\ln(1-X(t))] = n \log t + \log k \quad (4)$$

여기서 $X(t)$ 는 결정화 시간 t 에서 상대 결정화도, n 은 Avrami 지수, k 는 결정화 속도 상수이다. 결정화 시간 t 는 $t=(T_0-T)/c$ 이며, 여기서 T_0 는 초기 결정화 온도, c 는 냉각 속도이다. Avrami 식은 등온 결정화 거동을 분석하는 방법이지만 Herrero 등에¹⁸ 의해서 비등온 결정화 거동을 분석에도 적용하였다. 일반적으로 Avrami 지수가 3을 나타내면 계면에서 성장조절이 일어나고 구형 혹은 원반형의 성장형태를 보여준다. PP가 여기에 해당되며, BPP의 경우 3에 근사한 값을 보여주지만 분지화 정도에 따라 3보다 낮은 값을 나타낸다. 이는 분지화에 따른 가지 사슬이 이중의 핵을 형성하고 성장 조절의 일부가 확산 거동을 나타내고 막대형, 원반형 결정형태를 보이기 때문으로 알려져 있다.¹⁹

결론

DVB와 DCP의 함량을 변화시키며 BPP를 제조하였고, FTIR 스펙트럼의 벤젠링 특성화 피크를 이용하여 화학반응이 진행됨을 확인하였다. 순수 PP와 비교 시 BPP의 결정화 온도 및 결정화 속도 상수가 증가하였고, 불균일 핵생성에 의해 성장속도 및 과정에 변화가 확인되었다. BPP의 유변학적 특성 분석 결과 순수 PP 대비 복소점도의 증가, 면찰 담화 증가, Han plot 기울기 감소, van Grap-Palmen plot의 위상각 감소 등이 확인되었으며 이들은 분지화에 의한 변화에 기인한 것으로 해석될 수 있다. 유변학적 특성을 이용하여 분자량, 분지화도, 완화시간 등을 예측하였고, DCP 함량이 0.05 wt%일 때 DVB 함량 2 wt%에서 최적의 분지화도가 생성됨을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 환경부의 폐자원에너지화 전문인력 양성사업으로 지원되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

References

1. Paul, D. R.; Robeson, L. M., Investigation of the Electro-Mechanical Behavior of Hybrid Polyaniline/Graphene Nanocomposites Fabricated by Dynamic Interfacial Inverse Emulsion Polymerization. *Polymer* **2008**, 49, 3187-3204.
2. Roy, N.; Sengupta, R.; Bhowmick, A. K. Modifications of Carbon for Polymer Composites and Nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 781-819.
3. Kotal, M.; Bhowmick, A. K. Polymer Nanocomposites from Modified Clays: Recent Advances and Challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 51, 127-187.
4. Lagendijk, R. P.; Hogt, A.; Buijtenhuijs, H. A.; Gotsis, A. D. Peroxydicarbonate Modification of Polypropylene and Extensional Flow Properties. *Polymer* **2001**, 42, 10035-10043.
5. Rätzsch, M. Reaction Mechanism to Long-Chain Branched PP. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2007**, 36, 11, 1759-1769.
6. Weng, W.; Hu, W.; Dekmejian, A. H.; Ruff, C. J. Long Chain Branched Isotactic Polypropylene. *Macromolecules* **2002**, 35, 3838-3843.
7. Ye, Z.; AlObaidi, F.; Zhu, S. Synthesis and Rheological Properties of Long-Chain-Branched Isotactic Polypropylenes Prepared by Copolymerization of Propylene and Nonconjugated Dienes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2860-2870.
8. Malmberg, A.; Gabriel, C.; Steffl, T.; Münstedt, H.; Löfgren, B. Long-Chain Branching in Metallocene-Catalyzed Polyethylenes Investigated by Low Oscillatory Shear and Uniaxial Extensional Rheometry. *Macromolecules* **2002**, 35, 1038-1048.
9. Vega, J. F.; Santamaria, A.; Muñoz-Escalona, A.; Lafuente, P. Small-Amplitude Oscillatory Shear Flow Measurements as a Tool To Detect Very Low Amounts of Long Chain Branching in Polyethylenes. *Macromolecules* **1998**, 31, 3639-3647.
10. Han, C. D. Influence of Molecular Weight Distribution on the Linear Viscoelastic Properties of Polymer Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 167-213.
11. Su, F. H.; Huang, H. X. Rheology and Thermal Behavior of Long Branching Polypropylene Prepared by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113, 2126-2135.
12. Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. The Preparation and Rheology Characterization of Long Chain Branching Polypropylene. *Polymer* **2006**, 47, 7962-7969.
13. Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Fetters, L. J.; Xenidou, M.; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R. A.; García-Franco, C. A.; Lyon, M. K. Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 2. Melt Rheological Behavior. *Macromolecules* **2002**, 35, 3066-3075.
14. Su, F. H.; Huang, H. X. Influence of Polyfunctional Monomer on Melt Strength and Rheology of Long-Chain Branched Polypropylene by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 2557-2565.
15. Tsenoglou, C. J.; Gotsis, A. D. Rheological Characterization of Long Chain Branching in a Melt of Evolving Molecular Architecture. *Macromolecules* **2001**, 34, 4685-4687.
16. Nam, G. J.; Yoo, J. H.; Lee, J. W. Effect of Long-Chain Branches of Polypropylene on Rheological Properties and Foam-Extrusion Performances. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 1793-1800.
17. Kim, J. S.; Kim, Y. C. Effect of Polypropylene Branching and Maleic Anhydride Graft on CNF Dispersivity of Polypropylene (PP)/Cellulose Nanofiber (CNF) Composite. *Polym. Korea* **2020**, 44, 6, 861-867.
18. Herrero, C. R.; Acosta, J. L. Effect of Poly(epichlorhydrin) on the Crystallization and Compatibility Behavior of Poly(ethylene oxide)/Polyphosphazene Blends. *Polym. J.* **1994**, 26, 786-796.
19. Tian, J.; Yu, W.; Zhou, C. Crystallization Kinetics of Linear and Long-chain Branched Polypropylene. *J. Macromol. Sci., Part B* **2006**, 45.5: 969-985.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.