



## Improvement of the Wear Resistance of PP using Montmorillonite

Jae June Kim, Sung Hun Ryu, and Jin Young Oh<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yongin, Kyuggi-Do 17104, Republic of Korea

(Received April 11, 2022, Revised April 16, 2022, Accepted April 21, 2022)

**Abstract:** The effects of maleic-anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MAH) and montmorillonite (MMT) on the wear resistance of polypropylene (PP) were investigated. The surface of MMT was modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, and the interfacial interaction between PP and MMT was improved using PP-g-MAH. Fourier-transform infrared spectroscopy was used to confirm that silane was grafted on the surface of MMT. The Taber abrasion test and scanning electron microscopy were used to determine the wear resistance and observe the surface morphology of PP, respectively, after wear testing. Energy-dispersive X-ray spectroscopy was used to compare the effects of PP-g-MAH and silane modification of MMT on the dispersion of MMT. The results indicated that silane was successfully grafted onto the surface of MMT. Moreover, the wear resistance of PP was improved by the addition of MMT. The wear resistance of PP composites comprising silane-modified MMT and PP-g-MAH was higher than those of other PP composites. This was attributed to silane improving the interfacial interaction between MMT and PP.

**Keywords:** wear, montmorillonite, polypropylene, PP-g-MAH

### Introduction

Polypropylene (PP)는 저렴한 가격, colourability, 내화학성, UV 안정성 등 균형 잡힌 기계적 물성과 쉬운 가공성으로 차량용 내/외장재로 역시 널리 활용되고 있으나,<sup>1,2</sup> 이를 차량용 부품인 instrument panels나 door panels로 사용할 경우 잦은 사용으로 인한 마모가 쉽게 일어나게 되어 내마모성 측면에서 개선이 필요하다.<sup>3,4</sup>

고분자의 마모성을 향상시키기 위하여 MoS<sub>2</sub>, montmorillonite (MMT), whisker 등 다양한 미네랄 필러가 많이 이용되고 있다.<sup>5-7</sup> Xue는 polyphenylene sulfide에 MoS<sub>2</sub>를 첨가하면 마모 저항을 크게 향상시킬 수 있다고 보고하였으며, Wang은 in-situ 합성된 polyoxymethylene (POM)/MoS<sub>2</sub> nanocomposite이 순수한 POM에 비하여 낮은 마모깊이를 가진다는 것을 보였다. 또한 Amini는 in-situ 합성한 MoS<sub>2</sub>/UHMPE의 경우 분산된 MoS<sub>2</sub>으로 내마모성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. Dasari는 organo-MMT/나일론-6은 MMT/나일론-6에 비하여 향상된 내마모성을 보고하였으며, 이는 organo-MMT의 균형 있는 분산과 향상된 organo-MMT와 나일론 간의 계면작용에 기인하는 것으로 판단하였다.<sup>8</sup> 또한 Lin은 에폭시에 organo-MMT를 4 중량% 첨가할 때 까지는 마모계수가 향상되었으나, 그 이상으로 첨가할 경우 오히려 감소한다고 보고한 바 있다.<sup>9</sup> Gatos는 MMT와 organo-MMT에 따른 HNBR과 EPDM

의 내마모성을 연구한 결과 EPDM에 organo-MMT를 첨가한 경우 내마모성이 향상되었으나, HNBR의 경우 오히려 내마모성이 악화됨을 보고하였다. 이와 같은 반대되는 결과는 컴포지트 내에서 MMT의 방향성과 층간 삽입/박리 현상에 기인하는 것으로 보고하였다.<sup>10</sup>

PP는 비극성 특성으로 인해 필러를 첨가할 경우 필러와 PP 간의 계면작용을 기대하기 어려워 물성저하 등이 나타나며, 이를 극복하기 위하여 무수말레이산이 그래프트된 PP (PP-g-MAH)와 같이 극성을 지닌 상용화제를 첨가하기도 한다. PP-g-MAH의 경우 PP 사슬에 그래프트된 무수말레이산과 MMT 표면의 극성기들과의 상호작용에 의해 상용성을 높일 수 있으며 또한 PP chain의 층간 삽입을 향상시킬 수 있다.<sup>11</sup> Quintanilla는 PP/PP-g-MAH/org-MMT nanocomposite에서 org-MMT와 PP-g-MAH를 같이 사용했을 때 MMT 분산도와 계면접착이 증가하여 기계적 물성이 상승함을 보고하였다.<sup>12</sup> 특히 Xu는 PP/PP-g-MAH/org-MMT composite에서 PP-g-MAH가 특정 함량 이상 존재해야 층간 삽입이 원활하게 일어난다는 것을 보였으며, 적은 양을 사용할 경우 PP-g-MAH의 거대분자가 org-MMT를 감싸 오히려 층간 삽입이 일어나지 않는다고 보고한 바 있다.<sup>13</sup>

실란 커플링제는 2개 이상의 반응기를 가지고 있어 유기재료와 무기재료를 연결하는 중개역할로서 용이한 물질로 이를 사용하여 필러의 계면에 특정 작용기를 기능화시키거나, 특성을 변화시키는데 사용된다. 추가된 알킬 체인으로 인해

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [jjoh@khu.ac.kr](mailto:jjoh@khu.ac.kr)

organic한 수지와 반응성을 증가시키거나, 특정 작용기의 화학적 반응을 통해 결합을 생성하기도 한다.<sup>14</sup> Raji는 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), triethoxyvinylsilane (VTMS) 등을 MMT 표면에 결합시켰을 때 PP nanocomposite의 Young's 모듈러스를 증가시킨다는 점을 보인 바 있으며 이는 organosilane이 clay와 PP수지 사이의 계면접착을 증가시켰기 때문이라고 설명되었다.<sup>15</sup> 또한 최윤영은 3-aminopropyltriethoxysilane으로 MMT 표면을 개질한 경우 에폭시에서 기계적 성질 등이 증가한 것을 보였으며 이는 APTES 개질된 MMT와 에폭시와의 반응 때문이라고 설명되었다.<sup>16</sup>

본 연구에서는 PP 수지에 APTES로 개질된 MMT와 PP-g-MAH를 함께 첨가한 복합재료를 제조하고 MMT의 실란개질 및 MMT 첨가량에 따른 내마모성의 변화를 조사하였다.

## Experimental

### 1. Materials

연구에 사용된 고분자로는 melt flow index가 8.5 g/10 min인 PP(Korea petrochemical IND, 4017)를 사용하였으며, 상용화제로서 melt flow index가 70 g/10 min인 PP-g-MAH (Irubond 130, Iruchem Co)를 사용하였다. 필러로는 Na-MMT (Southern Clay Products, Cloisite Na+)를 사용하였으며, MMT개질에 사용된 실란 커플링제는 (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES, 99%, Mw 221.37 g/mol, Aldrich)를 사용하였다. 에탄올은 대정화금사의 94.5%, Extra pure 제품을 사용하였다.

### 2. APTES를 이용한 Na-MMT 개질

Na-MMT 5 g을 90°C 진공오븐에서 12시간 건조 후 sieve (mesh size 140  $\mu$ m)를 이용하여 균일한 사이즈를 골라낸 이후 개질을 진행하였다. 삼구플라스크를 이용하여 MMT 5 g과 에탄올 500 mL을 70°C에서 10분간 교반하여 분산시킨 후 APTES 5 g을 천천히 드롭 형태로 떨어뜨려 첨가한 후 1시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 개질된 MMT를 에탄올을 이용하여 5회 세척한 후 90°C 진공오븐에서 12시간 건조시켰으며, 이후 sieve를 이용하여 균일한 크기의, 아민기로 개질된 APTES-grafted MMT (A-MMT)를 회수하였다.

### 3. PP/MMT 복합재료 제조 및 내마모테스트 시편 제조

Internal mixer를 이용하여 PP, MMT, PP-g-MAH를 5분 간격으로 넣어 총 15분간 190°C에서 컴파운딩을 진행하였다. 이때 상용화제인 PP-g-MAH는 3 phr, MMT는 5-30 wt.%로 배합하였다. 이후 hot press (190°C, 5 min)을 이용하여 시트 형태로 압축한 후, 상온에서 천천히 냉각시켜 시편을 만들었으

며 이를 Taber 마모측정기의 규격에 맞게 가공하여 마모시편을 제작하였다. 마모시편의 초기 무게는 2 g으로 동일하다.

## 4. Characterizations

MMT의 APTES 개질 여부 확인 및 컴파운딩시 APTES와 MAH의 반응 확인을 위하여 FTIR-ATR (Perkin Elmer, Spectrum One system, 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ , Scan number 32)을 사용하였다. 개질에 따른 MMT의 층간 거리 변화는 Cu target (40 kV, 40 mA,  $K\alpha 1 = 1.54 \text{ \AA}$ )을 갖춘 XRD (D8 Advance, Bruker)를 이용하여 6 deg/min 조건으로 측정하였으며 Bragg's law를 이용하여 층간거리를 계산하였다. 내마모성능을 측정하기 위하여 Taber 마모측정기(T5135 abraser, Taber Industries)을 사용하였다. 마모륜은 H-18을 사용하였으며 500N load, 72 rpm 조건으로 5000회까지 마모시험을 진행한 후 마모량을 측정하였다. 마모시험 종료 후 FE-SEM (Emcraft, Genesis 2020)을 이용하여 마모면의 모폴로지를 분석하였으며, EDS (X-Max, Oxford) 분석을 통해 MMT의 분산성을 파악하였다. 열적 특성은 시차주사열량계(DSC, NETZSCH, DSC214)를 이용하였으며, 승온속도는 10 K/min, 온도범위는 상온~250°C로 하였다.

## Results and Discussion

Figure 1은 APTES로 개질된 MMT (A-MMT)와 기존 MMT (Na-MMT)의 FT-IR spectra를 나타내고 있다. MMT와 A-MMT 모두 3628  $\text{cm}^{-1}$  그리고 MMT는 3400  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 broad한 피크가 관찰되는데 이는 silicate와 물의 O-H stretching으로 인해서 나타난 것이다.<sup>17</sup> A-MMT와 MMT 모두 공통적으로 1632-35  $\text{cm}^{-1}$  피크가 관측되며 이는 흡수된 물에 의한 -OH bending mode로 인해 나타난 것이다.<sup>18</sup> 1118  $\text{cm}^{-1}$ , 998

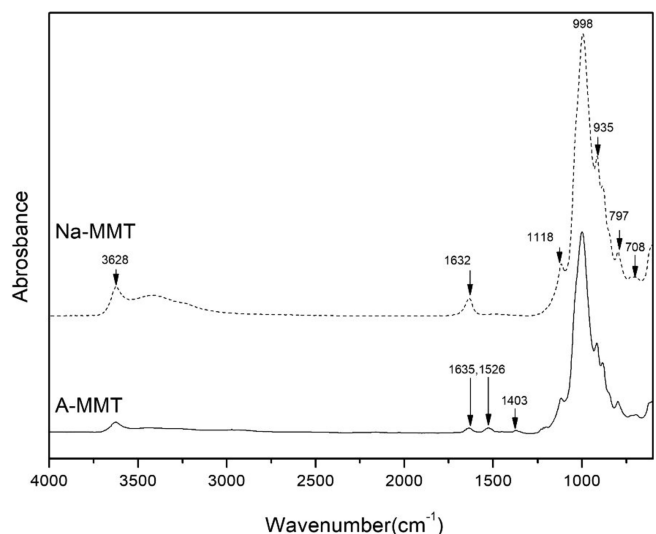


Figure 1. FT-IR spectra of MMT and A-MMT.

$\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 Navratilova에 의해 MMT의 Si-O stretching으로 인해 보고된 바가 있으며,<sup>19</sup> 935, 797, 708  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 Al-Al-OH, Al-Mg-OH bending vibration에 의해 나타난 것으로 MMT의 기본 구조로부터 공통적으로 나타나는 피크라는 것을 확인할 수 있다.<sup>20</sup> A-MMT에서는 추가적으로 1562, 1403  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 나타나는데, 이는 각각 APTES의 아민기와 APTES의 Si-CH<sub>2</sub> 결합으로 인해 나타난 피크이며<sup>21,22</sup> 1635  $\text{cm}^{-1}$  피크위치에 아민으로 인한 피크는 흡수된 물의 -OH bending으로 인한 피크와 겹쳐 관측할 수 없었다.<sup>23</sup> A-MMT의 경우 3400  $\text{cm}^{-1}$  근처의 broad한 피크가 사라진 것을 확인할 수 있는데, 이는 개질이 진행됨에 따라 O-H group이 사라지고 실란이 붙으며 생기는 현상으로 Raji가 MMT를 APTES와 vinyltrimethoxysilane(VTMS)로 표면 개질을 진행함에 따라 이와 같은 현상을 보고한 바 있다.<sup>15</sup> 이를 통해 APTES가 Na-MMT에 결합하였음을 알 수 있었다.

Figure 2는 실란개질에 따른 MMT 층간간격의 변화를 알아보기 위한 XRD 분석결과이다. A-MMT의 2 theta 값은 7.1005로 Na-MMT의 값이 8.0476인 것에 비해 확연한 차이를 보인다. Bragg's law에 따라 층간 거리를 계산한 결과 Na-MMT와 A-MMT의 층간거리는 각각 11 Å와 12.4 Å를 나타내었다. 즉 실란개질에 의해 층간거리가 증가함을 알 수 있었다. Shanmugaraj는 MMT를 APTES로 개질할 시 silane이 용매의 표면에너지에 따라 4가지 형태- 물리적 흡착, intercalated, 표면 그래프트, clay platelets간의 화학적 그래프트로 존재한다고 설명한 바 있다. MMT의 표면에너지인 44  $\text{mJ/m}^2$  보다 용매의 표면 에너지가 낮거나 같을 경우 MMT가 용매에 의해 wet 되기 쉬워 실란이 MMT 표면의 edge 부분에 존재하는 hydroxyl group과 결합하기 쉽지만, 물과 같이 표면에너지가 더 큰 경우 표면흡착이 잘 일어나지 않으며, intercalated되는 경우가 많다고 보고되었다.<sup>24</sup> 에탄올의 표면에너지는 22  $\text{mJ/m}^2$ 로 MMT에 비해 낮은 값을 띄고 있으며, 이에 따라 실란이 일부 intercalated 되었거나, 표면 edge에 실란이 결합하

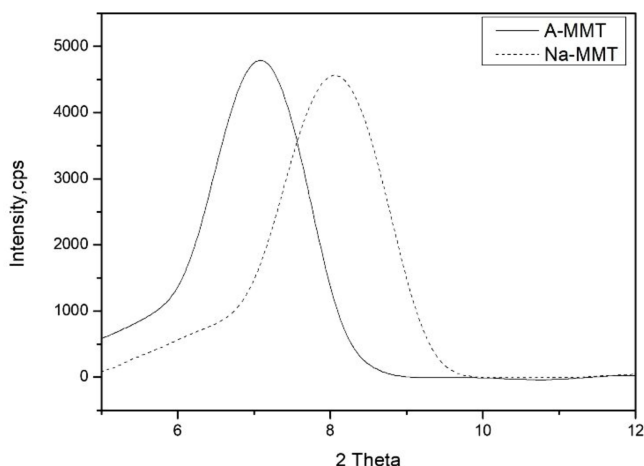


Figure 2. XRD of MMT and A-MMT.

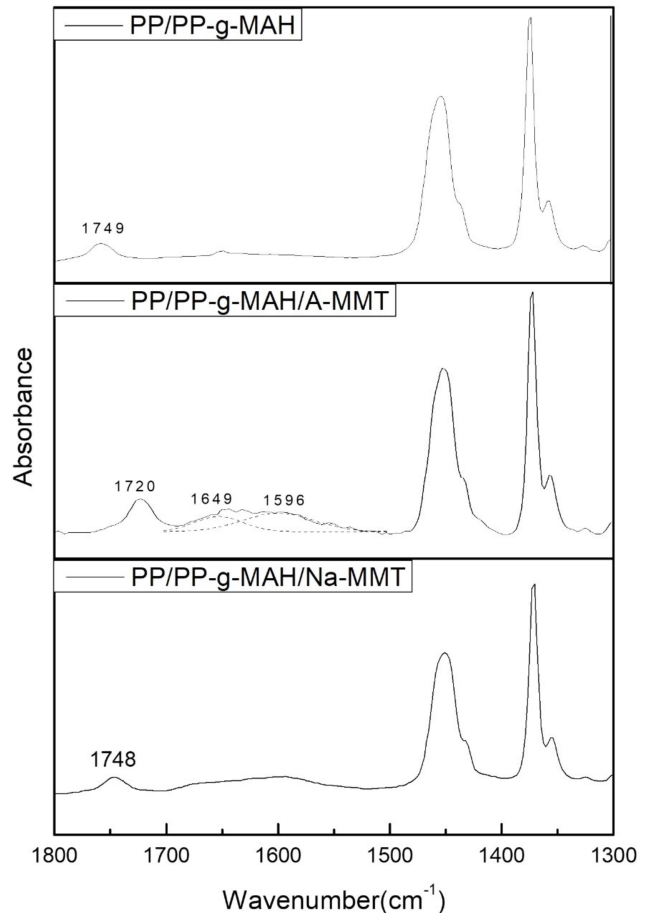


Figure 3. FT-IR spectra of PP/PP-g-MAH/A-MMT Composite.

며 층간거리가 증가한 것으로 해석할 수 있다.

Figure 3은 PP/PP-g-MAH/Na-MMT와 PP/PP-g-MAH/A-MMT의 FT-IR 결과를 나타내고 있다. PP/PP-g-MAH 컴포지트와 PP/PP-g-MAH/Na-MMT 컴포지트에서는 1749  $\text{cm}^{-1}$ 에서 anhydride의 C=O 피크가 관찰되었으며, PP/PP-g-MAH/A-MMT에서는 1649  $\text{cm}^{-1}$ , 1596  $\text{cm}^{-1}$  그리고 1720  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 관측되었다. 이로부터 A-MMT의 아민 피크였던 1635  $\text{cm}^{-1}$ , 1526  $\text{cm}^{-1}$  피크가 PP/PP-g-MAH/A-MMT 컴포지트에서는 1649  $\text{cm}^{-1}$ , 1596  $\text{cm}^{-1}$ 으로 이동하였으며, 또한 MAH의 1749  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 없어지고 1720  $\text{cm}^{-1}$ 에서 카르복실산의 C=O 피크가 나타나는 것을 관측할 수 있었다. Jin은 maleic anhydride와 아민이 반응하여 개환반응이 일어나면 1769  $\text{cm}^{-1}$  근처의 cyclic anhydride의 C=O 피크가 1720  $\text{cm}^{-1}$ 의 carboxyl acid C=O stretching 피크로 이동한다고 보고하였으며, Wang은 나일론과 MAH blend에서 나일론의 아민피크가 보다 높은 wave number로 이동함을 측정하여 둘 간의 화학반응이 일어남을 알 수 있다고 보고한 바 있다.<sup>25,26</sup> Lester는 90°C 조건에서 아민과 maleic anhydride가 반응한다는 것을 보인 바가 있다.<sup>27</sup> 따라서 Figure 3의 결과를 통하여 PP/PP-g-MAH/A-MMT의 경우 A-MMT와 PP-g-MAH가 컴파운딩하는 동안 화

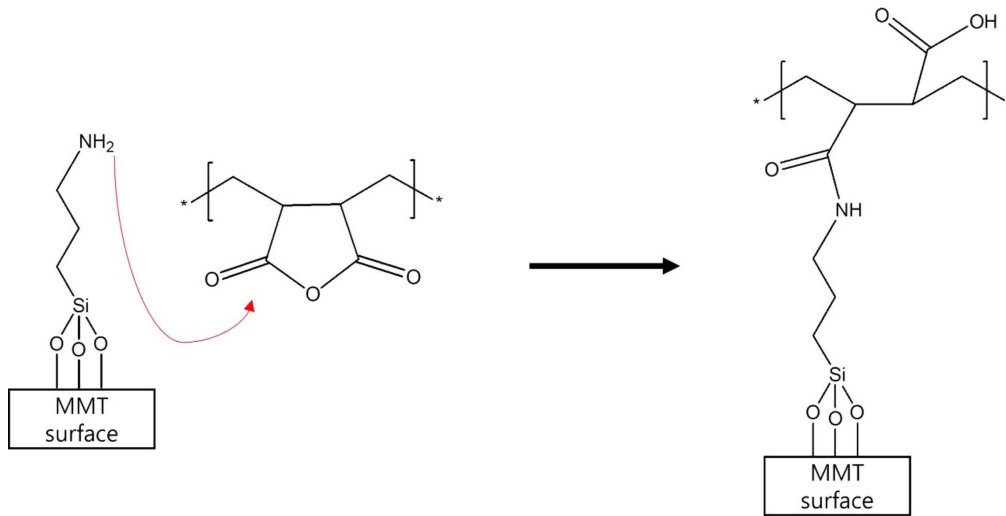


Figure 4. Reaction schematic of A-MMT and PP-g-MAH.

학반응이 진행되었음을 알 수 있다. Figure 4에 PP-g-MAH와 A-MMT 간의 반응모식도를 나타내었다.

Figure 5는 마모 cycle에 따른 손실량을 나타내고 있다. PP 또는 PP/PP-g-MAH의 경우 마모 cycle이 증가함에 따라 마모량 선형적으로 증가하는 모습을 보인 반면 MMT가 첨가된 경우 3000 cycle이 이후에는 수평현상을 나타냈으며, 특히 개질된 MMT의 경우 수평현상이 더 눈에 띄었다. PP에 PP-g-MAH 3 phr를 첨가한 경우 손실량 증가, 즉 내마모성이 감소함을 알 수 있는데, 이는 PP-g-MAH가 PP에 비해 분자량이 상대적으로 작고 부드러기 때문이다. PP/PP-g-MAH에 MMT를 첨가한 경우 MMT의 개질여부에 상관없이 내마모성이 증가하는 현상을 나타내었다. PP/PP-g-MAH에 Na-MMT를 5 wt% 첨가한 경우 5000 cycle 후 약 33%의 마모량 감소를 나타냈으나, PP와 대비해서는 5-10%의 마모량 감소만을 나타냈다. 반면에 A-MMT를 첨가한 경우에는 PP/PP-g-MAH와 PP 대

비 각기 68%와 55% 현저한 내마모성 향상을 나타내었다. 내마모성 차이는 마모 사이클이 증가할수록 현저하게 나타남을 알 수 있다. 이는 organosilane의 결합으로 인한 고분자와의 상용성 증가<sup>15</sup>와 더불어 APTES가 PP-g-MAH의 maleic anhydride와 반응함으로써 고분자 수지와 더 단단하게 결합했기 때문이라고 설명할 수 있다. MMT 첨가에 따른 내마모성 증가는 다양한 수지에서 보고된 바 있다. Wang은 불포화 폴리에스테르에 MMT를 첨가하면 내마모성능이 증가한다고 보고한 바 있고, Mu는 나일론-66과 poly(butylene terephthalate)에서 유사한 현상을 보고하였다.<sup>28-30</sup> Figure 6은 A-MMT 함량 변화에 따른 마모량 변화를 나타낸 것이다. A-MMT 함량이 5 wt% 일 때 가장 높은 내마모성능을 보이다가 그 이후에는 오히려 함량이 늘어남에 따라 내마모성능이 감소하는 모습을 관찰할 수 있었다. 이는 Brostow가 PMMA에서 clay의 함량이 늘어날수록 응집이 일어나 내마모성이 감소한다고 보고했던 바와

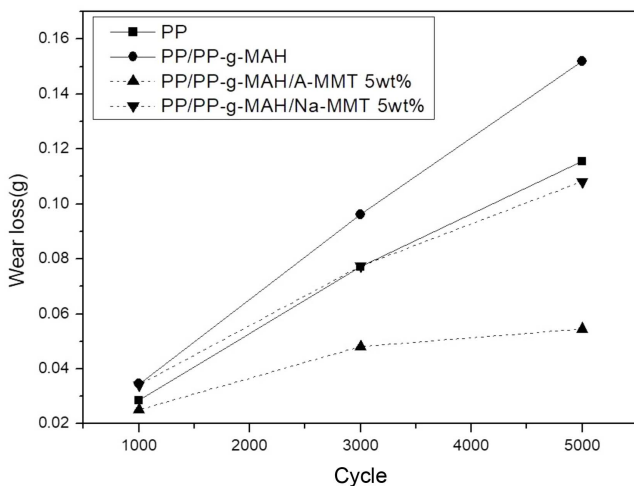


Figure 5. Wear loss after 5000 cycle wear experiment.

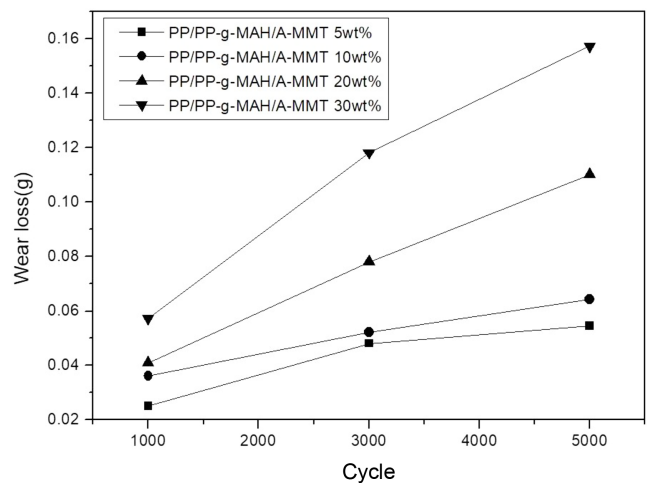
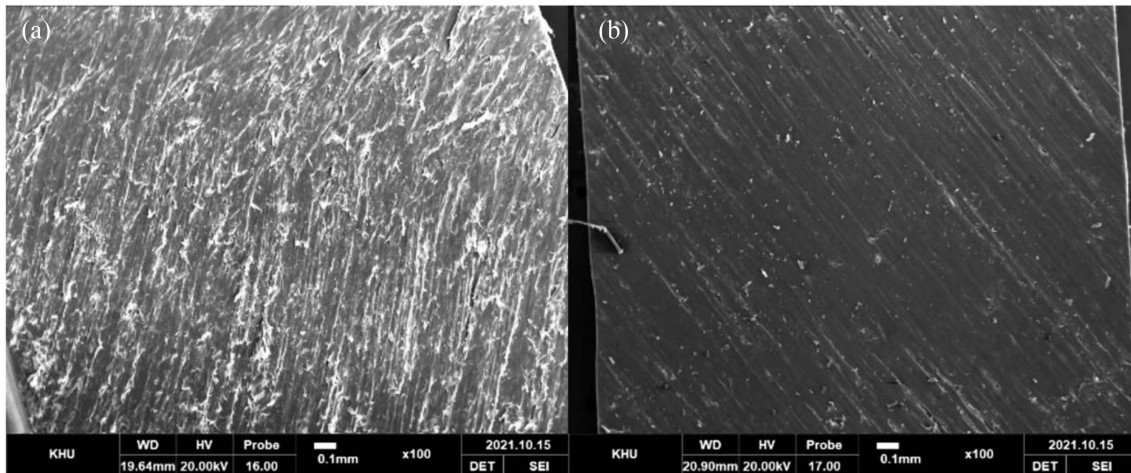


Figure 6. Effect of filler content on the wear loss of PP composites.





**Figure 7.** SEM micrographs of (a) PP/PP-g-MAH/Na-MMT and (b) PP/PP-g-MAH/A-MMT wear surface after 5000 cycle wear test.

동일하게 해석할 수 있다.<sup>33</sup>

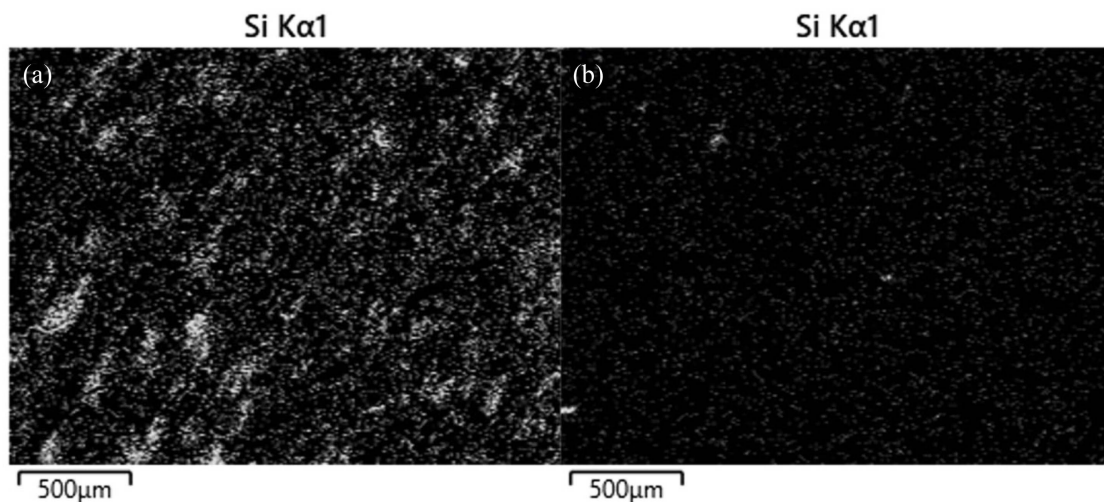
Na-MMT 또는 A-MMT를 함유한 PP/PP-g-MAH 컴포지트에 대하여 5000회 마모테스트를 진행한 후 마모면을 SEM을 통해 관찰한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7a와 7b를 비교해 보았을 때 Na-MMT를 함유한 7a의 경우 A-MMT를 함유한 7b에 비하여 실처럼 길게 늘어난 부분이 많음을 알 수 있다. 이는 마모테스트 동안 마모면의 온도가 상승하여 PP 또는 PP/PP-g-MAH의 고분자가 늘어났기 때문으로 판단된다. Figure 7b의 경우 A-MMT와 PP-g-MAH간의 반응으로 A-MMT에 고정된 고분자의 영향으로 늘어나는 현상이 감소하였기 때문으로 판단된다. Figure 8은 EDS를 이용하여 마모면을 Si mapping한 결과이다. PP/PP-g-MAH/A-MMT (Fig. 8b)의 경우 PP/PP-g-MAH/Na-MMT (8a)보다 응집크기가 훨씬 적고 고르게 분포한 사실을 확인할 수 있었다. Raji는 PP/clay 컴포지트에서 clay를 organosilane으로 표면개질하였을 때 clay nano-particles와 PP 수지간의 계면접착이 강해져 응집이

덜 발생한다고 보고한 바 있으며,<sup>15</sup> Jesionski 역시 PBT에서 실리카를 APTES로 개질하였을 때 agglomerate 갯수가 감소하였다고 보고하였다.<sup>31</sup> 또한 Yuan는 표면에 NH<sub>2</sub> 그룹이 있는 실리카 나노입자가 PP-g-MAH와 같이 반응하여 PP 안에서 고르게 분산되었음을 보였다.<sup>32</sup> 따라서 Figure 8의 결과는 결합된 실란의 organic한 부분으로 인해 증가된 A-MMT와 PP의 상용성 증가와 함께, PP-g-MAH와 아민의 화학적 결합이 진행됨에 따라 PP에서 더 잘 분산된 것임을 알 수 있다.

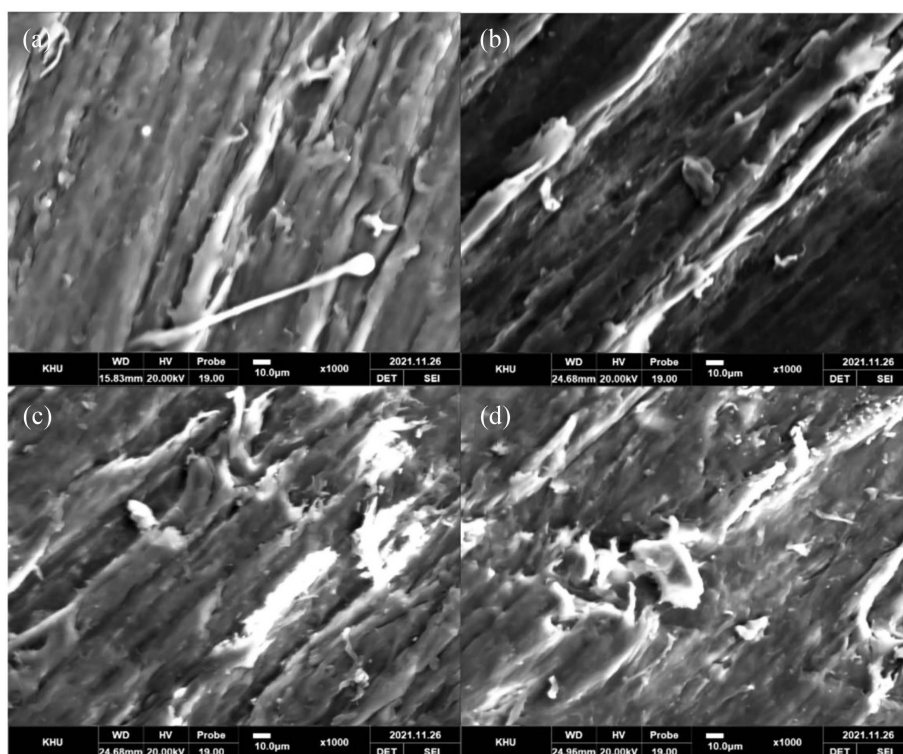
Table 1은 컴포지트의 열적 특성을 나타내고 있다. PP/PP-

**Table 1.** Melting and Crystallization Enthalpy of Composites.

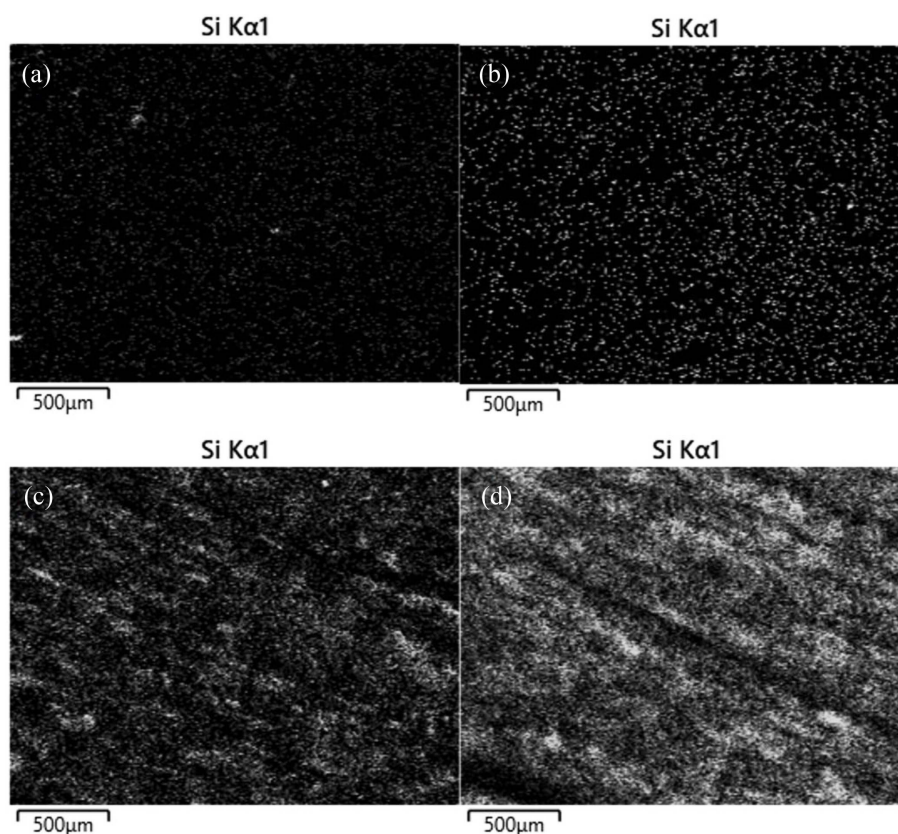
Sample	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PP/PP-g-MAH/ Na-MMT 5 wt%	168	79.86	115	84.4
PP/PP-g-MAH/ A-MMT 5 wt%	168	72.51	115	80.05



**Figure 8.** EDS results of (a) PP/PP-g-MAH/Na-MMT and (b) PP/PP-g-MAH/A-MMT wear surface (Si mapping).



**Figure 9.** SEM micrographs of PP/PP-g-MAH/A-MMT wear surface with various amount of A-MMT after 5000 cycle wear test (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 wt%.



**Figure 10.** EDS results of PP/PP-g-MAH/A-MMT wear surface with various amount of A-MMT after 5000 cycle wear test (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 wt% (Si mapping).



g-MAH/Na-MMT composite의  $\Delta H_m$  값은 79.86 J/g, PP/PP-g-MAH/A MMT composite는 72.51 J/g으로 확연히 감소한 값을 보였으며,  $\Delta H_c$  값 역시 PP/PP-g-MAH/Na MMT composite은 84.4 J/g, PP/PP-g-MAH/A-MMT composite은 80.05 J/g으로 감소한 값을 보였다. Akinci A는 PP와 red mud composite에서 폴리머-필러간 반응으로 인해 용융 엔탈피가 감소함을 보고하였고,<sup>34</sup> Bertalan 역시 calcium carbonated filled polymer에서 유사한 현상을 설명하였다.<sup>35</sup> 폴리머 체인의 이동성 감소로 인한 결정화 엔탈피 감소현상은 많이 보고되어 왔고 Nofar 등은 Branched 정도가 다른 PLA와 talc를 통해 체인 이동성의 감소에 따른 결정화 엔탈피 감소와 더불어 용융 엔탈피 역시 동일한 경향성을 보이는 것을 보고한 바 있다. 앞서 설명했던 A-MMT의 아민이기와 PP-g-MAH와의 반응을 통해 폴리머 체인의 이동성이 감소하였고, 이를 통해 용융엔탈피와 결정화 엔탈피가 모두 감소하였다고 설명할 수 있다.<sup>36</sup>

## Conclusions

APTES를 이용하여 Na-MMT 표면개질을 진행한 결과 APTES가 성공적으로 표면에 결합되었으며, 이는 FT-IR, XRD를 통해 확인할 수 있었다. PP/PP-g-MAH/필러 컴포지트에서 필러로 Na-MMT를 사용할 시 순수한 PP 보다 내마모성능의 향상을 관찰할 수 있었으며, APTES로 개질한 A-MMT를 사용할 시 Na-MMT 보다 내마모성능이 급격하게 향상됨을 알 수 있었다. 이는 MAH-아민간의 반응으로 PP와 MMT간의 반응이 향상되었기 때문이며, 이는 SEM을 이용한 마모 테스트 후 표면 모폴로지 결과에서도 확인할 수 있었다. DSC 분석 결과 PP/PP-g-MAH/A-MMT composite에서 용융엔탈피와 결정화엔탈피의 감소를 확인할 수 있었으며, 이 역시 MAH-아민간의 결합으로 인해 폴리머-필러간의 상용성 증대로 인한 결과임을 확인할 수 있었다. 최선의 마모특성을 갖기 위해서는 적절한 필러 함량이 존재하며, 함량이 더 증가할 경우 응집으로 인해 내마모성능이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

## Acknowledgement

이 연구는 한국산업기술 평가관리원에서 주관하는 연구과제 (20012710)의 지원을 받아 수행되었습니다.

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## References

1. R. A. Gandhi, K. Palanikumar, B. K. Ragunath, and J. P. Davim, "Role of carbon nanotubes (CNTs) in improving

- wear properties of polypropylene (PP) in dry sliding condition", *Mater. Des.*, **48**, 52 (2013).
2. H. Karian, "Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded", ed. by H. Karian, 2<sup>nd</sup> de, CRC press, 2003.
3. J. I. Lee, B. J. Woo, S. L. Kim, J. E. Hong, and B. U. Nam, "Study on impact resistance, wear resistance and crystallization kinetics of polypropylene modified by complex cross-linkers", *Polym. Korea*, **44**, 603 (2020).
4. K. Palanikumar, R. AshokGandhi, B. K. Raghunath, and V. Jayaseelan, "Role of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) in improving wear resistance of polypropylene (PP) components used in automobiles", *Mater. Today Proc.*, **16**, 1363 (2019).
5. L. Yu, S. Yang, W. Liu, and Q. Xue, "An investigation of the friction and wear behaviors of polyphenylene sulfide filled wirh solid lubricants", *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1825 (2000).
6. J. Wang, K. H. Hu, Y. F. Xu, and X. G. Hu, "Structural, thermal and tribological properties of intercalated polyoxymethylene/molybdenum disulfide nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 91 (2008).
7. M. Amini, A. Ramazani, A. A. Varjouy, and M. Faghihi, "Effect of exfoliated molybdenum disulfide oxide on friction and wear properties of ultra high molecular weight polyethylene", *Polym. Adv. Technol.*, **1** (2018).
8. A. Dasari, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, G. H. Hu, and J. Varlet, "Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes", *CSTE*, **65**, 2314 (2005).
9. J. C. Lin, "Compression and wear behavior of composites filled with various nanoparticles", *Compos. Part B* **38**, 79 (2007).
10. K. G. Gatos, K. Kameo, and J. Karger-Kocsis, "On the friction and sliding wear of rubber/layered silicate nanocomposites", *EXPRESS Polym. Lett.*, **1**, 27 (2007).
11. P. Svoboda, C. Zeng, H. Wang, L. J. Lee, and D. L. Tomasko, "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1562 (2002).
12. M. L. López-Quintanilla, S. Sánchez-Valdés, L. R. De Valle, and R. G. Miranda, "Preparation and mechanical properties of PP/PP-g-MA/Org-MMT nanocomposites with different MA content", *Polym. Bull.*, **57**, 385 (2006).
13. W. Xu, G. Liang, W. Wang, S. Tang, P. He, and W. P. Pan, "PP-PP-g-MAH-Org-MMT nanocomposites. I. Intercalation behavior and microstructure", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3225 (2003).
14. S. K. Song, J. H. Kim, K. S. Hwang, and K. R. Ha, "Spectroscopic analysis of silica nanoparticles modified with silane coupling agent", *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 181 (2011).

15. M. Raji, M. E. M. Mekhzoum, D. Rodrigue, and R. Bouhfid, "Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites", *Compos. Part B: Eng.*, **146**, 106 (2018).
16. Y. Y. Choi, S. H. Lee, and S. H. Ryu, "Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite", *Polym. Bull.*, **63**, 47 (2009).
17. A. Qaiss, R. Bouhfid, and H. Essabir, "Characterization and use of coir, almond, apricot, argan, shells, and wood as reinforcement in the polymeric matrix in order to valorize these products", In *Agricultural biomass based potential materials*, Springer, Cham, 305 (2015).
18. X. I. E. Yu-shan, T. A. N. Shao-zao, L. Ma-hua, and L. I. U. Ren-fu, "Structure and antibacterial activity of modified montmorillonite", *Chem. Res. Chin. Univ.*, **26**, 509 (2010).
19. Z. Navratilova, P. Wojtowicz, L. Vaculikova, and V. Sugar-kova, "Sorption of alkylammonium cations on montmorillonite", *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, **4**, 59 (2007).
20. S. Bhattacharya and M. Aadhar, "Studies on preparation and analysis of organoclay nano particles", *Res. J. Eng. Sci.*, **2278**, 9472 (2014).
21. R. Pena-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Study of the hydrolysis and condensation of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy", *J. Mater. Sci.*, **42**, 595 (2007).
22. N. Majoul, S. Aouida, and B. Bessaïs, "Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations", *Appl. Surf. Sci.*, **331**, 388 (2015).
23. S. R. Culler, H. Ishida, and J. L. Koenig, "Structure of silane coupling agents adsorbed on silicon powder", *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 334 (1985).
24. A. M. Shanmugharaj, K. Y. Rhee, and S. H. Ryu, "Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials", *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 854 (2006).
25. Z. Jin, L. Du, C. Zhang, Y. Sugiyama, W. Wang, G. Palui, and H. Mattoussi, "Modification of poly(maleic anhydride)-based polymers with H<sub>2</sub>N-R nucleophiles: Addition or substitution reaction?", *Bioconjug. Chem.*, **30**, 871 (2019).
26. H. G. Wang, L. Q. Jian, B. L. Pan, J. Y. Zhang, S. R. Yang, and H. G. Wang "Mechanical and tribological behaviors of polyamide 66/ultra high molecular weight polyethylene blends", *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 738 (2007).
27. L. Coleman, J. Bork, and H. Dunn, "Reaction of primary aliphatic amines with maleic anhydride", *J. Org. Chem.*, **24**, 135 (1959).
28. L. X. Wang, J. F. Li, H. B. Zhang, and L. Ren, "Friction and wear behavior of unsaturated polyester/montmorillonite intercalated nanocomposites", *Mocaxue Xuebao (Tribology) (China)*, **23**, 197 (2003).
29. B. Mu, Q. Wang, T. Wang, H. Wang, and L. Jian, "The friction and wear properties of clay filled PA66", *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 203 (2008).
30. B. Mu, Q. Wang, T. Wang, H. Wang, L. Jian, and X. Pei, "Preparation and friction properties of PBT/MMT composites", *Polym. Compos.*, **30**, 619 (2009).
31. T. Jesionowski, K. Bula, J. Janiszewski, and J. Jurga, "The influence of filler modification on its aggregation and dispersion behaviour in silica/PBT composite", *Compos. Interfaces*, **10**, 225 (2003).
32. W. Yuan, F. Wang, Z. Chen, C. Gao, P. Liu, Y. Ding, and M. Yang, "Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO<sub>2</sub> nanocomposites", *Polymer*, **151**, 242 (2018).
33. W. Brostow, M. Dutta, J. Ricardo de Souza, and P. Rusek, A. Marcos de Medeiros and E. N. Ito, "Nanocomposites of poly (methyl methacrylate)(PMMA) and montmorillonite (MMT) Brazilian clay: A tribological study", *EXPRESS Polym. Lett.*, **4**, (2010).
34. A. Akinci, H. Akbulut, and F. Yilmaz, "The effect of the red mud on polymer crystallization and the interaction between the polymer-filler", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **46**, 31 (2007).
35. G. Bertalan, G. Marosi, P. Anna, I. Ravadits, I. Csontos, and A. Toth, "Role of interface modification in filled and flame-retarded polymer systems", *Solid State Ion.*, **141**, 211 (2001).
36. M. Nofar, W. Zhu, C. B. Park, and J. Randall, "Crystallization kinetics of linear and long-chain-branched polylactide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 13789 (2011).

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