

속 보

전하분포 측정기술을 이용한 고분자 블렌드의 상용성 연구

서광석[†] · 이대수* · 강창균**

고려대학교 재료공학과, *전북대학교 공업화학과, **제일모직 화성연구소
(1994년 11월 15일 접수)

Study of Polymer Miscibility by Space Charge Profiling Technique

Kwang S. Suh[†], Dai Soo Lee*, and Chang Gyun Kang**

Korea University, Department of Materials Science, Seoul, Korea

*Chonbuk National University, Department of Chemical Technology, Chonju, Korea

**Cheil Industries, Inc., R & D Center, Euiwang, Korea

(Received November 15, 1994)

요 약 : 전하분포 측정장치를 이용한 전하축적 현상에 대한 연구결과, PC/SAN/PCL 블렌드의 상용성이 증가함에 따라 블렌드 내에 남아 있는 잔류전자량이 감소한다는 사실을 알았다. 이는 PCL 함량이 증가함으로써 PC/SAN 계면에서 PCL을 통한 결합이 이루어져, 전자가 자유롭게 이동할 수 있기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 PCL 함량이 더욱 증가하여, 본 연구의 경우 20% 이상, PCL로 인한 결정화가 이루어지므로 전자가 비정질·결정질 계면에 다시 축적되어 잔류전자량이 많아진다는 것을 알았다.

Abstract : As a result of study on the charge formation using space charge profiling technique, it was found that the residual electron density decreases with increasing polycaprolactone (PCL) content in polycarbonate (PC)/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN)/polycaprolactone (PCL) blends. This feature was attributed that the PCL encourages the chemical interaction between PC and SAN at their interphase interface through which the electrons could move freely. It is speculated that the PCL acts as a bridge for electrons to hop. However, the crystallization of PCL and PCL-induced crystallization of PC enhances the trapping of electrons at the interface between amorphous and crystalline phases and thus the residual electron density increases at higher PCL content, i.e., higher than 20% of PCL in this particular case.

Keywords : PC/SAN blend, polymer compatibility, space charge, profiling technique.

서 론

고분자 블렌드의 상용성은 그 블렌드의 각종 특성을 결정할 수 있는 중요한 요소이기 때문에 오랜 동안 많은 연구자의 관심이 되어 왔으며 아직도 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 블렌드의 연구에 있어서 블렌드의 상간계면에 대한

정보가 블렌드의 상용성 연구에 있어서 중요하다고 할 수 있다. 고분자 블렌드의 상용성에 대한 연구는 각 상의 경계면의 상태에 대한 보다 깊은 연구가 필요하다.

고분자 블렌드의 상용성과 전하, 특히 전자의 거동은 밀접한 관련이 있을 것으로 기대된다. 블렌드 내에는 미시적이기는 하지만 상간계면이 존재

하고 이 계면은 전자의 이동을 방해하는 역할을 하여 결국 블렌드 내에 많은 양의 전자, 즉 음전하가 축적된다. 이때 계면상태는 전자의 이동능력을 결정하는 중요한 요인이 될 것으로 생각된다. 예를 들어 전자가 이동할 수 있는 다리가 생기면 전하는 이 계면을 따라 이동할 수 있고 이런 경우 블렌드 내에 축적되는 전자밀도는 낮아질 것으로 생각된다. 고분자 절연체의 경우 전자는 무한한 거리를 이동할 수 있는 것이 아니라 단지 수 내지 수십 Å 정도만을 움직일 수 있기 때문에 전하축적 현상을 이용하면 계면상태를 기존 방법보다 좀 더 미시적으로 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 위에서 언급한 가설을 증명하기 위하여 기존에 발표된 고분자 블렌드 중에서 본 연구에 가장 적합하다고 판단되는 polycarbonate (PC)/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN)/poly(caprolactone) (PCL) 블렌드를¹ 선정하여 이 블렌드의 전하축적 현상을 알아보았으며 이를 통하여 이 블렌드의 상간계면상태를 예측하였다. PC/SAN/PCL 블렌드는 (1) PC와 SAN이 비정질 고분자이므로 비정질/결정질 계면에서의 전하트랩의 영향을 배제할 수 있으며, (2) 이 블렌드의 상용성은 PCL 함량에 의존하기 때문이다.

실 험

본 연구에서는 General Electric 사의 PC (Lexan 141), 한남화학의 SAN (Hanasan 300) 그리고 Union Carbide사의 PCL (Tone 700)을 사용하였다. 먼저 PC/SAN의 무게비를 50/50 wt%로 고정시킨 뒤 PCL의 함량이 5, 10, 15, 20, 33 wt%가 되도록 제조하였다. 이때 사용된 가공기는 일본 Steel Workers 사의 twin screw extruder (TEX-30)이다.

이와 같이 제조된 블렌드의 상용성은 기계적 방법과 광학적 방법을 사용하였는데, 기계적 방법의 경우 인장강도 (ASTM D 638)와 Izod 충격강도 (ASTM D 256)를 측정하였으며 광학적 성질로는

3.2 mm두께의 시편을 이용하여 빛투과도 (Hazemeter, Toyoseiki Seisakusho)를 측정하였다.

블렌드의 전하축적 특성은 전기음향파(Pulsed Electroacoustic, PEA)방법을 사용하였다. 이 방법은 전압을 가하여 시료내에 전하를 형성시킨 뒤 이 시편에 전기펄스를 가하여 전하분포를 측정하는 방법이다. 이 방법의 원리는 다음과 같다. 전하를 가지고 있는 시편에 전기펄스를 가하면 전하가 있는 위치에서 펄스형태의 전기력이 발생된다. 이는 압력과의 일종인 음향파로서 이 음향파는 시료내를 전파되다가 압전소자로 이루어진 탐지기에 의하여 다시 전기신호로 변환되고 digitizing oscilloscope로서 감지한 뒤 이 신호를 보정하면 전하분포를 얻을 수 있다.^{2,3}

결과 및 고찰

PC/SAN/PCL 블렌드의 기계적 특성이 Fig. 1에 나와 있다. PCL 함량이 증가함에 따라 인장강도는 처음에는 약간 증가하다가 PCL 함량이 약 20% 이상일 때부터는 급격히 감소하고 파단점에서의 신장율은 PCL 함량이 약 20% 이상일 때 급격히 증가한다. Notched Izod 충격강도(Fig. 2)는 인장강도 및 신장율과 마찬가지로 PCL 함량이 약 20% 이상이면 증가하는 것으로 관찰되었다. 빛투과도는 Fig. 3에 나와 있는 바와 같이 PCL

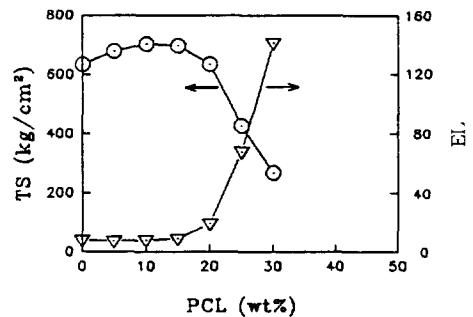


Fig. 1. Tensile strength (TS) and elongation at break (EL) with different PCL content for the PC/SAN (50%/50%) blends.

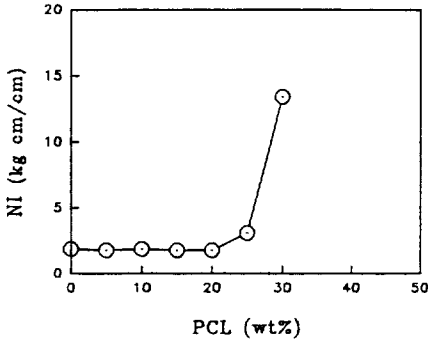


Fig. 2. Notched Izod impact strength (NI) with different PCL content for the PC/SAN(50%/50%) blends.

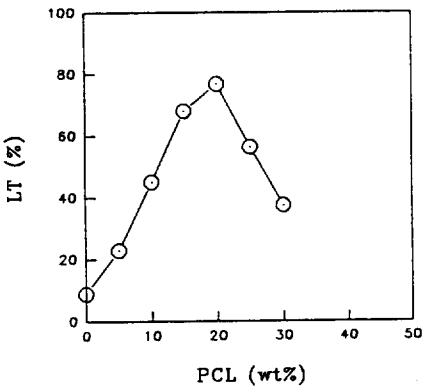


Fig. 3. Light transmittance (LT) with different PCL content for the PC/SAN (50% 50%) blends.

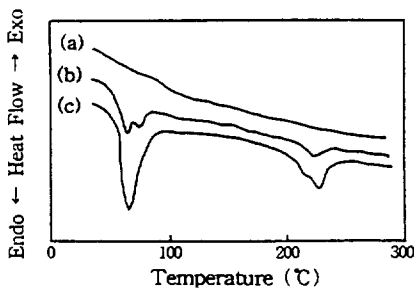


Fig. 4. DSC thermogram of PC/SAN(50%/50%) blends containing various amount of PCL(wt%):(a) 20, (b) 25, and (c) 33.

함량이 약 20% 정도까지는 증가하다가 그 이상의 함량에서는 오히려 감소하는 것으로 관찰되었다.

이러한 실험결과를 종합하면 PCL 함량이 증가할수록 PC/SAN/PCL 블렌드의 상용성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 즉, PC/SAN(50/50) 블렌드에 PCL의 함량이 증가하면 PCL은 PC-rich phase와 SAN-rich phase에 녹아 들어가 이들의 상용성이 향상되고 분산상태가 개선되며 계면 접촉력도 높아지기 때문에 기계적인 물성의 개선이 관찰되기도 하는 것으로 볼 수 있다. 다만 빛투과도의 경우 PCL 함량이 20% 이상일때 빛투과도가 오히려 감소하였다. 이에 대한 원인추정을 위하여 몇 개 시편에 대한 DSC 실험을 실시하였으며 그 결과가 Fig. 4에 나와 있다. PC/SAN(50/50) 블렌드에 PCL을 25% 이상 첨가할 때 60°C 및 230°C 부근에서 흡열피크가 관찰된 바, 이들은 PCL 및 PC의 결정 용융에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, PCL 첨가량이 증가함에 따라 블렌드 중의 PCL이 결정화됨은 물론 PC와 상용성을 가지는 PCL에 의하여 PC의 결정화가 일어난 것으로 볼 수 있다. 이와 같이 비정질 상태에서 결정화가 이루어지면 결정에 의한 빛의 산란 때문에 빛투과도가 감소한다고 할 수 있다. 이러한 결과로부터 PCL 함량이 높은 경우 결정질이 다시 생긴다는 것을 알 수 있다.

위 블렌드에 대한 전하분포 측정결과가 Fig. 5에 나와 있다. 이 결과는 dc 23 kV를 30분간 가하여 전자를 시료내로 주입시킨 뒤 방전시킨 직후에 측정한 결과로서 이는 결국 시료내에 남아 있는 잔류전하를 나타낸다. 이 결과에서 왼쪽 첫번째 피크는 전극에 유도된 유도전하이므로 시료내에 존재하는 잔류전하가 아니다. PCL이 0%이거나 5%인 경우에는 음전극쪽에 음전하, 즉 전자가 남아 있으며 15%인 경우에는 잔류전하가 거의 없으며 PCL의 함량이 20% 이상인 경우에는 잔류전하가 다시 존재함을 알 수 있다.

시료 내에 전자가 주입되면 전자는 두 가지 경로를 따르는데, 한 가지는 반대 전극쪽까지 이동하여

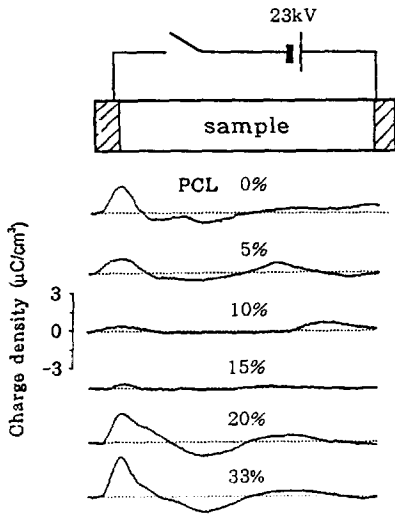


Fig. 5. Spatial charge distributions at 23 kV of PC/SAN blend at various PCL content.

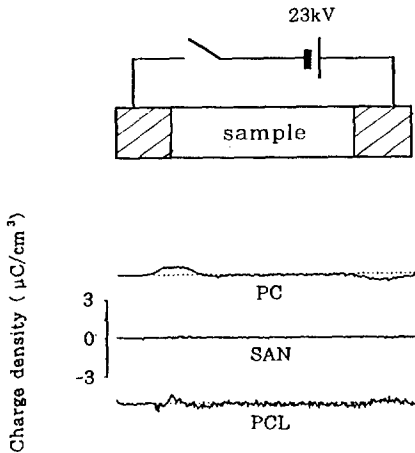


Fig. 6. Spatial charge distributions at 23 kV of parent polymers.

소멸되거나 시료 내의 전자저장장소에 저장된다. 다시 전압을 제거하고 방전시키면 재료 내에는 저장전자만 남아 전하분포를 측정하면 이들이 잔류전자로서 측정된다. 즉, 잔류전하가 많다는 것은 재료 내에 전자를 저장할 수 있는 장소가 많다는 것을 의미한다. 이때 중요한 것은 PC, SAN 및 PCL 자체의 전하저장 특성인데, Fig. 6에 나와 있는 바와 같이 이들 고분자에는 잔류전하가 거의 없

다. PC/SAN(50/50 wt%)의 경우 (즉, PCL 0%) 상당량의 잔류전하가 발견되었으므로 PC/SAN (50/50 wt%)에서 측정된 잔류전하는 PC/SAN 계면에 축적된 전자 때문이라고 할 수 있다. 즉, PC/SAN 계면은 부분적인 상용성이 있다고는 하나⁴ 전자가 자유롭게 이동할 수 있는 상태가 아니므로 전자가 PC/SAN 계면에 쌓인다고 할 수 있다. 그러나 PCL 함량이 증가하여 상용성이 증가하면서 전자가 PC/SAN/PCL 계면을 자유롭게 이동할 수 있으므로 전압제거시 잔류전하량이 작아진다. 그러나 PCL 함량이 더 증가하면서 결정화가 이루어지므로 전자가 다시 비정질/결정질 계면에 축적되어 잔류전하량이 증가한다. 이종재료간의 계면과 비정질/결정질 계면은 잘 알려져 있는 전자저장장소이다.⁵

고분자 재료는 반도체처럼 가전자대에서 전도전자대로 여기된 전자에 의하여 전도가 이루어지는 것이 아니고 국부적인 에너지 준위 (localized energy level)들 사이를 호핑에 의하여 이동한다고 알려져 있다.⁶ 이때 호핑거리는 전자가 이동할 수 있는 자리들의 평균거리이다. 만일 각 상간의 계면이 일종의 기공의 형태이고 그 거리가 전자의 호핑거리보다 크다면 전자는 그 계면을 통과할 수 없고 어느 한쪽 계면에 쌓이게 된다(Fig. 5-a, b). 반면에 이 계면에 전자가 이동할 수 있는 다리가 있다면 전자는 이를 통하여 쉽게 이동할 수 있을 것이다(Fig. 5-d). 전자의 평균이동거리는 통상 Å 정도의 거리이므로 각 상의 계면에서 다리역할을 하는 결합이 이루어지지 않고는 전자가 계면을 뛰어 넘지 못하므로 PCL의 함량이 증가함으로써 상용성이 증가했다는 것은 결국 PCL이 첨가됨으로써 PC/SAN 블렌드의 상용성이 증가하고 계면분자들의 상호작용으로 분자결합이 이루어졌다는 것을 의미한다.

본 연구는 비정질 고분자의 블렌드에 상용화제로서 semicrystalline 고분자가 사용된 경우에 해당하는 연구이다. 현재 다른 고분자 블렌드계에도 이러한 측정방법이 적용될 수 있는 가에 대한 연구를 진행 중에 있으며 이에 대한 결과는 추후 다시 보고할 예정이다.

결 론

전하분포 측정장치를 이용한 전하축적 현상에 대한 연구결과, PC/SAN/PCL 블렌드의 상용성이 증가함에 따라 블렌드 내에 남아 있는 잔류전하량이 감소한다는 사실을 알았다. 이는 PCL 함량이 증가함으로써 PC/SAN 블렌드의 상용성이 증가하고 계면에서의 분자결합이 이루어짐으로써 전자가 비교적 자유롭게 이동할 수 있기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 PCL 함량이 더욱 증가하여 PCL로 인한 결정화가 이루어지면 전자가 비정질/결정질 계면에 다시 축적되어 잔류전하량이 많아진다는 것을 알았다.

참 고 문 헌

1. W. Y. Kim and D. S. Lee, *Polymer Bulletin*, **26**, 701-707 (1991).
2. Y. Li, M. Yasuda, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 188-195 (1994).
3. K. S. Suh, S. J. Hwang, J. S. Noh, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 1077-1083 (1994).
4. R. E. Skochdopole, C. R. Finch, and J. Marshall, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 627-631(1987).
5. M. Ieda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-19**, 162-174 (1984).
6. T. J. Lewis, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **23**, 1469-1478 (1990).