

고분자 블렌드의 상용성과 공간전하와의 관계

이 형제, 한 재홍, 서 광석, 이 대수*
고려대학교 재료공학과, * 전북대학교 공업화학과

Compatibility and charge accumulation of polymer blends

Hyung J. Lee, Jae H. Han, Kwang S. Suh, and Dae Soo Lee*
Department of Materials Science, Korea University
Department of Chemical Technology, College of Engineering, Chonbuk N. University

1. 서론

최근 전기절연에 사용되는 재료 중에서 고분자 블렌드의 사용이 증가하고 있다. 대표적인 예로서 지중배전용 전력케이블의 절연체료를 들 수 있는데, 이는 폴리에틸렌을 기본수지로 하고 여기에 폴리에틸렌과 성질이 비슷한 고분자를 블렌딩하여 폴리에틸렌 단독으로 사용될 때의 단점을 보완하고 있다.

고분자 블렌드를 전기적 목적에 사용할 경우 가장 큰 관심사는 블렌드를 이루는 각 성분간의 상용성이 전기적 성질에 미치는 영향이다. 전압이 높을 경우 전극으로부터 전하가 주입되는데 이 주입된 전하의 일부는 절연체 내에 축적된다. 고분자 절연체의 경우 가장 중요한 전하저장장소는 비정질과 결정질간의 계면이라고 할 수 있다. 그러나 블렌드의 경우에는 이들 전하저장장소 이외에 각 성분간의 계면이 전하를 저장할 수 있는 자리로 작용할 수 있다. 이때 계면의 상태는 블렌드의 전하축적을 결정짓는 매우 중요한 요소라고 할 수 있다.

각 성분간의 계면에서의 결합력의 차이는 각 성분의 상용성을 결정짓는 중요한 요소라고 할 수 있다. 계면에서의 결합력이 좋을 경우 이는 상용성이 좋다고 할 수 있겠으며 상용성이 좋은 경우 블렌드의 인장강도 또는 충격강도 등의 기계적 특성은 비상용성인 경우에 비하여 좋다고 할 수 있다. 마찬가지로 이유때문에 블렌드의 상용성은 블렌드의 전하축적 현상에 큰 영향을 미친다고 할 수 있으므로 전하축적이 억제되는 고분자 블렌드의 설계를 위해서는 고분자 블렌드의 상용성과 공간전하 형성과의 관계에 대한 명확한 지식이 필요할 것이다.

따라서 본 연구에서는 고분자 블렌드의 상용성이 공간전하 축적특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 각 성분의 조성범위에 따라 상용성과 비상용성을 보이는 Polycarbonate (PC) / Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) / Poly(ϵ -caprolactone) 블렌드의 각 조성에 따른 상용성과 전하축적 현상에 대하여 알아보

았다. 여기에서 PCL은 compatibilizer의 역할을 하는 성분이다.

2. 실험

본 연구에서는 PC (General Electric, Lexan 141), SAN (Hannam Chemical, Hanasan-300)과 PCL (Union Carbide, Tone-70) 등을 사용하였으며 SAN에 들어 있는 AN (acrylonitrile) 함량은 25%이다.

Shah 등은 50% PC/50% SAN 블렌드를 용해시키는데 필요한 PCL의 함량이 25% PC/75% SAN이나 75% PC/25% SAN을 용해시키는데 필요한 PCL의 함량보다 높아야 한다고 하였다 [1]. 따라서 본 연구에서는 50% PC/50% SAN을 기준시료로 하여 여기에 PCL의 함량을 5% - 33% 범위에서 변화시켰다. 50% PC/50% SAN은 비상용성의 블렌드이고, PC/PCL 블렌드와 SAN/PC 블렌드는 각각 서로 상용성이 있는 고분자 블렌드계이다 [2,3].

위 블렌드의 인장시험 및 충격시험 등의 기계적 특성은 ASTM D638과 D256에 따라 행하였으며 3.2mm 두께의 시편을 사용하여 hazemeter를 이용하여 광투과성을 측정하였다. 또한 DSC를 사용하여 블렌드의 열적성질을 알아보았다.

전하분포의 측정은 펄스폭이 30 ns이고 펄스크기가 -2 kV인 전기펄스를 사용하는 방법인 PEA (pulsed electroacoustic) 방법을 사용하였다. 0.7 mm 두께의 시편에 22 kV까지의 직류전압을 4 kV 간격으로 단계적으로 가하였다. 각 단계에서 전압을 30분간 가하고 난 후 전압을 제거하였다. 전압을 제거한 후 시편에 남아 있는 전하를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 compatibilizer로서 사용된 PCL의 함량에 따른 블렌드의 인장강도 (tensile strength)와 연신율 (elongation at

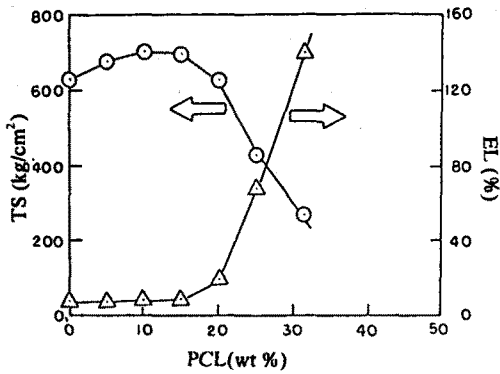


Fig. 1. Tensile strength(TS) and elongation at break (EL) versus PCL content for the PC/SAN(50/50) blends

break)이 나와 있다. 그림에 나와 있는 바와 같이 PCL의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 낮은 PCL 함량에서는 어느 정도 증가하나 높은 PCL 함량에서는 결국 감소하며, PCL의 함량이 15%를 기준으로 연신율은 증가하는 것으로 관찰되었다. 인장강도의 경우 MacKnight et al.이 보고한 바와 같이 약 15% 정도의 PCL에서 최대값을 보였다 [4]. 이는 두 성분간의 상용성이 증가하고 또한 PCL 성분에 의하여 분자적층 (molecular packing)이 좋아졌기 때문으로 생각된다. 그림 2에 블렌드의 충격강도가 나와 있는데, 그림에서도 알 수 있듯이 PCL의 함량이 20%를 기준으로 PCL의 함량이 증가할수록 충격강도가 증가하는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상도 마찬가지로 두 성분간의 상용성이 증대되었기 때문으로 생각된다. 이때 PCL의 함량이 증가함에 따라 PC와 SAN 성분간의 점착력이 증가하는 것으로 보인다.

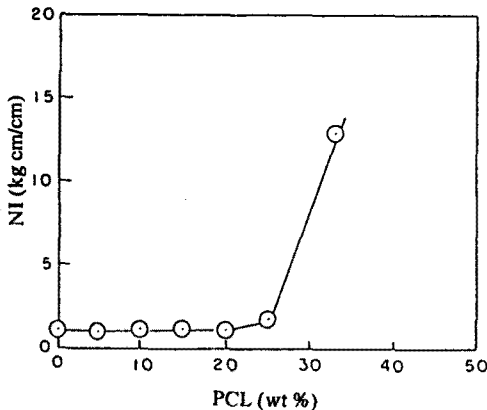


Fig. 2. Notched Izod impact strength(NI) versus PCL content for the PC/SAN(50/50) blends

그림 3에 사출성형된 블렌드 시편의 광투과성 결과가 나와 있다. 그림에서 알 수 있듯이 PCL의 함량이 증가함에 따라 광투과성이 점차로 증가하여 PCL 함량이 20%일때 최대값을 보이다가 PCL 함량이 그 이상일 경우에는 광투과성이 오히려 감소하

는 것으로 관찰되었다.

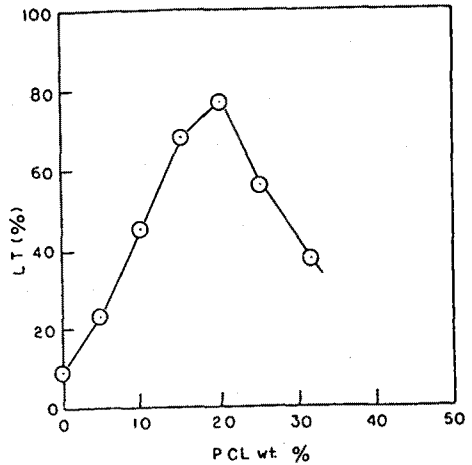


Fig. 3. Light transmittance(LT) versus PCL content for the PC/SAN(50/50) blends

블렌드의 광투과성은 domain 크기와 각 성분의 굴절율 차이에 따라 결정된다. Rosen은 Heterogeneous 블렌드에서의 일계 domain 크기는 $0.1 \mu\text{m}$ 라고 하였는데 [5] SEM을 통한 domain 크기에 대한 실험결과 광투과율이 최대인 조성에서의 domain 크기는 $0.1 \mu\text{m}$ 보다 월등히 큰 것으로 나타났다. 따라서 블렌드의 광투과율이 증가한 것은 domain 크기의 변화와는 무관한 것으로 보인다. Bohn에 따르면 블렌드가 투명하기 위해서는 굴절율의 차이가 0.01보다 작아야 한다고 하였다 [6]. PC의 굴절율은 1.585이고 SAN의 굴절율은 1.570이므로 두 성분의 굴절율의 차이는 0.01을 넘는다. 그러나 PCL의 함량이 20%까지 증가함에 따라 굴절율의 차이가 감소하기 때문에 블렌드의 광투과율이 증가하는 것으로 생각된다.

그림 3을 보면 PCL 함량이 20%가 넘으면 광투과율이 다시 감소하는 것으로 관찰되었다. 이는 PCL에 의하여 PC 성분이 결정화되었기 때문으로 생각된다. 두 성분의 결정화는 그림 4에 나와 있는 DSC 결과로서 확인할 수 있는데, 그림 4를 보면 PCL

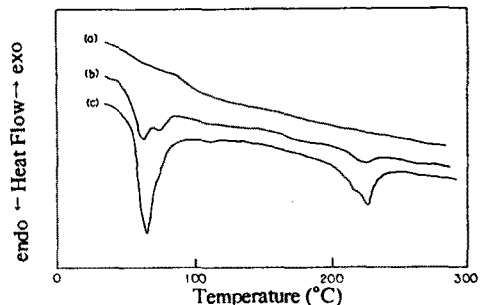


Fig. 4. DSC thermogram of PC/SAN(50/50) blends containing various amount of PCL (% by wt) : (a) 20 ; (b) 25 ; (c) 33

함량이 20%인 경우 결정질의 존재를 나타내는 흡열피크가 없는 반면 PCL 함량이 25%와 33%인 경우 65°C와 225°C에서 흡열피크가 나타남을 알 수 있다.

그림 5에 PC/SAN/PCL 블렌드의 각 조성에 대한 전하분포도가 나와 있다. 먼저 PCL이 없는 (PCL 함량: 0%) 경우 두 전극 쪽에 양전하가 유도되고 시편의 내부에는 음전극쪽에 음전하가 축적됨을 알 수 있다. 그리고 PCL의 함량이 15%까지는 PCL 함량이 증가할수록 블렌드 시편에 남아 있는 전하의 양이 감소하는 반면 PCL의 함량이 15%를 넘을 경우 블렌드에 축적되는 전하의 양이 다시 증가하는 것으로 관찰되었다.

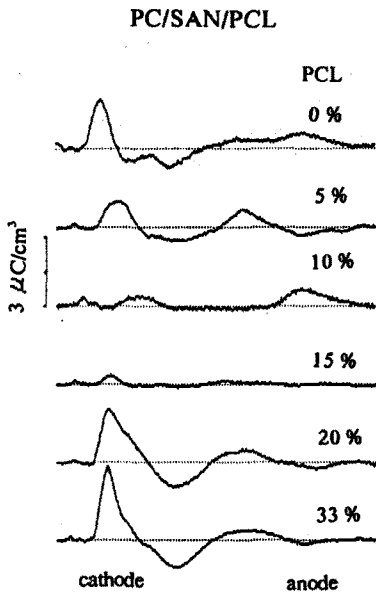


Fig. 5. Space charge profiles of PC/SAN/PCL blend at various composition

앞에서 PCL이 PC와 SAN 성분간의 계면에 존재하여 각 성분의 굴절율의 차이를 줄여준다고 언급한 바 있다. 블렌드에서 계면이 분명하게 존재하면 전하는 이 계면을 넘지 못하고 계면에 축적될 것이다. 따라서 계면에서의 접착력 또는 고분자 사슬간의 상호작용이 좋으면 계면에서 축적되는 전하의 양을 줄일 수 있다. 따라서 상용성이 좋아지면 블렌드 시편에 존재하는 전하의 양이 감소할 것이다. 즉 전하분포 결과를 바탕으로 해석하면 PCL의 함량이 증가함으로써 각 성분의 계면에는 전하를 이동시킬 수 있는 자리가 생겼다는 것을 의미한다. 전하는 반드시 hopping site를 통해서만 이동하고 각 성분의 사슬이 화학적으로 결합하여 이러한 hopping site를 제공하지 못한다면 계면을 통한 전하의 이동은 불가능하므로 PCL의 함량이 증가함으로써 각 성분의 계면에는 소위 interdiffusional interface가 생기며 이 지역에서는 두 성분이 서로 화학결합을 하고 있는 것으로 예측된다.

PCL의 함량이 높은 경우 블렌드에는 결정화가 발생하고 비정질과 결정질간의 경계지역은 좋은 trapping site이므로 이 자리에 전극으로부터 주입된 전하가 트랩되므로 블렌드에는 축적되는 전하량은 다시 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

그러나 광투과율에서는 PCL의 함량이 20%일때 상용성이 가장 좋은 것으로 나타났는데 전하분포 측정결과 PCL의 함량이 15%일때 블렌드에 축적된 전하량이 가장 작은 것으로 관찰되었다. 이는 실험방법상의 차이에 기인한다고 할 수 있겠으나 현재 정확한 이유를 찾기 위하여 연구 중에 있다.

4. 요약

고분자 블렌드의 상용성과 전하축적 현상과의 관계를 규명하기 위하여 PC/SAN/PCL 블렌드를 모델로 선정하여 전하축적 현상에 대하여 조사하였다. 연구결과, PCL의 함량이 증가함에 따라 PC/SAN 블렌드의 상용성은 증가하며 상용성이 증가할수록 블렌드에 축적되는 전하량이 감소하는 것으로 관찰되었다. 또한 PCL의 함량이 20% 이상으로 증가되면 광투과율은 다시 감소하며 또한 블렌드 내에 축적되는 전하량도 다시 증가하는 것으로 관찰되었는데, 이는 PC와 PCL 성분의 결정화가 이루어지고 따라서 비정질과 결정질간의 계면에 트랩되는 전하량이 증가하기 때문으로 생각된다. 따라서 본 연구를 통하여 고분자 블렌드의 상용성과 전하축적 현상과는 밀접한 관련이 있다는 것이 밝혀졌는데, 상용성이 좋은 경우 계면에서의 결합력의 증가로 인하여 전하의 축적이 감소하는 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

1. V. S. Shah, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, 3863, 1986.
2. R. E. Skochdopole et al., *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, 627, 1987.
3. S. G. Chiu and T. S. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, 1781, 1984.
4. W. J. MacKnight, et al., Chapter 5 in: D. R. Paul and S. Newman (ed.) *Polymer Blends Vol. 1.*, Academic Press, New York, 1978.
5. S. L. Rosen, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 7, 2, 1967.
6. L. Bohn, 111-21 in: J. Brandrup and E. H. Immergut (ed.) *Polymer Handbook*, Wiley Interscience, New York, 1975.