

실록산 변성 에틸렌프로필렌 고무/고밀도 폴리에틸렌/카본블랙 복합체의 제조와 물성

이병철 · 강두환[†]

고차구조형 유기산업재료 연구센터 및 단국대학교 고분자공학과
(2006년 10월 27일 접수, 2007년 1월 17일 채택)

Preparation and Properties of Siloxane Modified EPDM/HDPE/Carbon Black Composite

Byoung Chul Lee and Doo Whan Kang[†]

*Hyperstructured Organic Materials Research Center,
Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received October 27, 2006; accepted January 17, 2007)*

초록 : Maleic anhydride(MA)와 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)를 용액중합으로 말레화 EPDM(MEPDM)을 제조하고 이를 quaternary ammonium silyl polydimethylsiloxane-TCNQ adduct(PST)와 internal mixer(Rheomix 600P)를 사용하여 용액중합으로 MEPDM-*g*-PST 공중합체를 제조하였다. 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 MEPDM-*g*-PST 공중합체 및 카본블랙(5, 10, 15 및 20 phr)을 배합하여 MEPDM-*g*-PST/HDPE/CB 복합체(MPEC)를 제조하였고 HDPE와 카본블랙(5, 10, 15 및 20 phr)을 배합하여 HDPE/CB 복합체(PEC)를 각각 제조하였다. MEPDM-*g*-PDMS 공중합체의 구조는 FTIR을 이용하여 확인하였으며 MA의 최대 그래프트율은 2.35%이었다. 제조한 복합체의 열적 특성을 측정한 결과 MPEC와 PEC는 유사한 열분해 온도를 나타내었다. MPEC의 인장강도는 카본블랙의 함량이 5에서 20 phr로 증가함에 따라 240에서 372 MPa로 증가하였으며 모폴로지를 분석한 결과 PEC보다 MPEC의 경우에서 카본블랙의 분산이 보다 더 잘 이루어졌음을 확인하였다.

Abstract : Maleic anhydride (MA) modified ethylene-propylene-diene terpolymer (MEPDM) was prepared from solution polymerization. MEPDM-*g*-PST copolymer was prepared by melt polymerization of maleated EPDM and quaternary ammonium silyl polydimethylsiloxane-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) adduct (PST) in internal mixer and MEPDM-*g*-PST/HDPE/CB (MPEC) was prepared by compounding HDPE, MEPDM-*g*-PST copolymer and carbon black (CB, 5, 10, 15, and 20 phr), and HDPE/CB(PEC) by compounding HDPE and CB (5, 10, 15, and 20 phr), respectively. The structure of MEPDM-*g*-PST copolymer was confirmed by measuring the FTIR. The maximum grafting ratio of MA onto EPDM was 2.35%. The thermal and mechanical properties of the composites were measured and dispersion characteristics of CB in matrix show that CB in MPEC was better dispersed than that in PEC composite.

Keywords : quaternary ammonium silyl polydimethylsiloxane, maleated EPDM, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, carbon black.

서 론

일반적으로 BaTi 계의 화합물을 혼합하여 얻은 세라믹계 전도성 재료에 큰 전류가 흐르면 재료 자체에 온도가 상승하고 이에 따라 Curie 온도(T_c)라는 특정한 온도에서 저항이 급격하게 증가하여 전류의 흐름이 감소하는 PTC(positive temperature coefficient)의 현상을 보이고 있으며 이와 반대현상을 NTC(negative temperature coefficient)라 한다. 이러한 성질을 이용한 PTC 소재는 온도 센서, 과열보호, 히터, 마이크로 스위치, 멀티퓨즈 및 과전류보호용으로 다양한 제품과 부품에 응용되고 있다.¹ 그러나 이들은 낮은 전

기 전도도와 높은 공정단가, 자유로운 형태로의 제조에 제약을 가지고 있어 이를 해결하고자 하는 많은 연구가 시도되어 왔다. 이들 연구에서 Frydman은 절연물질로 알려져 있는 고분자 화합물에 전도성입자를 고르게 분산시킴으로써 PTC 현상이 나타나는 것을 처음으로 발견하였다.²

PTC 고분자재료의 전도성은 고르게 분산된 전도성 입자에 의한 전자의 tunneling 현상으로 절연성 고분자가 전도성을 갖는 이유를 설명하였으며 PTC 현상의 원인에 대하여 많은 연구자들은 열팽창 계수의 차이에 의한 부피변화,³ T_m 부근에서 전도성 입자들간의 간격 변화들에 의하여 전자의 tunneling 현상을 방해하기 때문에 저항의 급상승 현상이 일어난다는 것을 설명하였다.⁴ 또한 고분자의 용융이 진행됨에 따라 전도성 입자의 자유로운 재배열이 가능해져

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdoowh@dankook.ac.kr

다시 저항이 감소하는 NTC 현상이 나타나며 이는 전도성 입자와 고분자 화합물의 약한 계면 결합력, 또는 각각 내부의 강한 화학적 결합력에 기인한다고 알려져 있다.⁵ 이러한 NTC 현상은 PTC 소재의 응용에 제한요소가 되기 때문에 NTC 현상을 제거하기 위하여 고분자 화합물을 가교시키거나 전도성 입자의 표면처리에 따른 고분자 화합물과의 계면 결합력을 증가시키는 다양한 방법들이 제시되고 있다.^{6,7}

Mayer는 무정형 고분자보다 결정성 고분자에서 PTC 현상이 두드러진다고 제시하였으며 결정성 고분자의 경우 T_m 에서 PTC 현상이 나타나며 이 온도는 세라믹 재료의 T_c 에 해당된다. 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 이용한 PTC 현상은 관심의 대상이 되지 못하였으나 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)/카본블랙을 사용하여 PTC 현상을 밝힌 Kohler³ 연구 이후에 많은 연구자들에 의해 여러 종류의 고분자 화합물들이 PTC 재료로 이용되어져 왔다.⁸⁻¹² 전도성 입자로 주로 사용되는 카본블랙의 함량은 10~40 wt%로 다량 사용함으로써 전기 전도도는 높아지나 입자의 응집현상이 발생할 수 있으며 또한 가공 공정상 크랙이 발생하는 등의 문제점이 발생할 수 있다.

본 저자는 polydimethylsiloxane(PDMS) 변성 말레화 HDPE를 제조하고 여기에 카본블랙을 분산시켜 이를 PTC 재료로 사용할 수 있는 가능성에 대하여 보고한 바 있다.¹³ 본 연구는 전보의¹³ HDPE 수지를 기초로 하여 제조한 것보다 유연한 화합물을 얻고 전도성의 TCNQ를 도입하고 카본블랙의 균일한 분포를 유도하고자 주사술에 실록산이 도입된 PDMS 변성 말레화 EPDM을 제조한 다음 이를 HDPE, 카본블랙과 고무상의 복합체를 만들었으며 또한 적은 량의 카본블랙을 혼합해 주어도 우수한 PTC 특성을 나타낼 수 있는 소재를 개발하는데 목적을 두고 있다. HDPE 및 전도성 충전제인 카본블랙과 배합하여 MEPDM-*g*-PST/PE/카본블랙 복합체를 제조하고 카본블랙 함량에 따른 열적, 기계적 특성과 모폴로지를 측정하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 매트릭스 수지는 호남석유화학의 HDPE 2210J(밀도 : 0.959 g/cm³, 용융지수 : 7 g/min), EPDM은 금호폴리켐의 KEP 570P(ethylene/propylene/ENB : 69.6/25.9/4.5 wt%)로 Mooney viscosity(ML 1+4, 125 °C)가 48.5인 것을 구입하여 50 °C에서 6시간 이상 건조하여 사용하였다. 무수 말레산(MA, Fluka Co.)과 TCNQ(TCI Co.) 및 개시제로 사용한 benzoyl peroxide(BPO, Junsei Chemical Co.)는 정제하여 사용하였으며 충전제로는 Mitsubishi Chem.사의 전도성 카본블랙인 KETJEBBLACK EC 600JD(비표면적 : 1270 m²/g, DBP 흡수율 : 480 mL/100 g)을 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 3-Aminopropyltrimethylethoxysilane(AS, Gelest Co.)은 그대로 사용하였으며 양말단에 OH기를 갖는 polydimethylsiloxane(PDMS, $\overline{M}_n$: 4000)은 (주)해록실리콘의 제품을 사용하였다. 그 밖의 용매는 사용하기 전에 정제하여 사용하였다.

말레화 EPDM(MEPDM)의 제조. 말레화 EPDM은 Martin의¹⁴ 방법을 참고로 하여 용액중합으로 제조하였다. 이를테면, 크실렌

200 mL와 40 g의 EPDM을 교반기, 환류냉각기 및 질소도입기가 부착된 500 mL 3구 플라스크에 가하고 질소 기류 하, 60 °C에서 서서히 용해시켰다. EPDM이 완전히 용해된 후, 크실렌 40 mL에 녹인 MA 4 g과 BPO 0.2 g을 각각 반응기내에 적가하고 온도를 110 °C로 유지시키면서 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결된 후, 반응용액을 아세톤에 적가하여 반응물을 침전시키고 침전 생성물을 메탄올로 수차례 세척한 다음 80 °C에서 24시간 동안 진공 건조하였다.

MEPDM-*g*-PST 공중합체의 제조. 4차 암모늄 실란-TCNQ adduct (ST)와 PDMS-ST adduct (PST)는 전보에서¹³ 제조한 방법으로 제조하여 사용하였다. 용액중합으로 제조된 MEPDM 50 g에 4 g의 PST를 150 °C에서 1시간 동안 Hakke사의 internal mixer (Rheomix 600P)를 사용하여 MEPDM-*g*-PST 공중합체를 제조하였다.

MEPDM-*g*-PST/HDPE/카본블랙 복합체(MPEC)의 제조. 카본블랙은 150 °C에서 3시간 동안 건조시킨 후 사용하였다. HDPE와 MEPDM-*g*-PST 공중합체를 90/10으로 하고 180 °C에서 15분 동안 Hakke사의 internal mixer를 사용하여 MEPDM-*g*-PST/HDPE 배합물을 제조하였다. 제조한 배합물과 카본블랙의 무게비를 100/0, 100/5, 100/10, 100/15, 100/20로 변화를 주어 MEPDM-*g*-PST/HDPE/CB 복합체(MPEC)를 제조하였다. 또한 HDPE와 동일한 무게비의 카본블랙을 이용하여 HDPE/CB 복합체(PEC)도 제조하였으며 카본블랙의 함량에 따라 MPEC-0~20, PEC-0~20으로 각각 나타내었다. 이들 화합물들은 Table 1에 나타난 비율에 따라 Hakke사의 internal mixer (Rheomix 600P)에 취하고 180 °C, 60 rpm에서 20분간 혼련하여 제조하였다.

시편제조. 생성물인 MPEC 및 PEC를 hot press에 취하고 210 °C, 1000 psi의 압력으로 성형하여 1 및 2 mm 두께의 시험편을 제조하였다.

적외선 분광 분석. Perkin Elmer Spectrum GX를 이용하여 시료를 KBr 셀에 직접 도포하거나 필름을 제작하여 400~4000 cm⁻¹ 범위 하에서 측정하였다.

MEPDM의 그래프트율 측정. 측정시료 일정량을 크실렌에 녹인 다음 0.1 N KOH/이소프로필 알코올 용액으로 적정하는 중화 적정

Table 1. Formulation of MPEC and PEC Composites

(phr)			
Compound	HDPE	MEPDM- <i>g</i> -PTS	CB
Sample			
PEC-0	100	0	0
PEC-5	100	0	5
PEC-10	100	0	10
PEC-15	100	0	15
PEC-20	100	0	20
MPEC-0	90	10	0
MPEC-5	90	10	5
MPEC-10	90	10	10
MPEC-15	90	10	15
MPEC-20	90	10	20

Compounding condition : 180 °C, 60 rpm, and 20 min in internal mixer.

법으로 EPDM에 그래프트된 MA의 그래프트율을¹⁴ 측정하였으며 이때 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하고 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Grafting ratio (wt\%)} = \frac{M_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}}}{2 \times \text{sample weight}} \times 98.06 \times 100$$

여기서, M_{KOH} =KOH/이소프로필 알코올 용액 중 KOH의 몰농도
 V_{KOH} =소비된 KOH/이소프로필 알코올 용액의 부피

열중량 분석. TGA는 Mettler사의 TG 50를 사용하였다. 시료 6~8 mg을 알루미늄 팬에 넣고 질소기류 하 20~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

시차주사열량 분석. DSC는 Mettler사의 DSC-822°를 사용하였으며 시료 7~9 mg을 알루미늄 팬에 넣고 25~200 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 질소 기류 하에서 측정하였다.

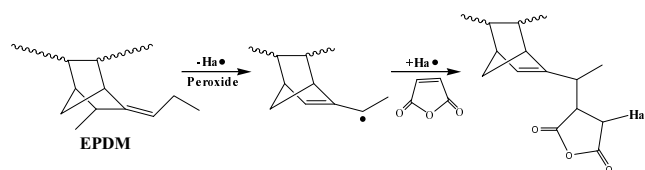
기계적 특성. 기계적 특성은 Llyod사제 모델 LR10K인 만능인장 시험기를 이용하여 ASTM D 412의 아령형 3호로 시험편을 제작하여 측정하였다. 10 KN의 load cell을 사용하여 폭 10, 길이 50 mm인 시험편을 제작하여 시험 길이를 20 mm로 하여 분당 20 mm의 속도로 하여 인장강도를 측정하였다. 이때 동일 시료에 대해 10회 반복한 평균값을 나타내었다.

모폴로지 측정. Hitachi사 FE-SEM(S-800)을 사용하였으며 액체질소에 MPEC 및 PEC 시험편을 침지시켜 냉각된 sheet를 파단하고 그 파단면의 해상도를 증가시키기 위하여 gold coating하여 측정하였으며 측정 시 배율은 30000배, 가속전압은 8 kV이었다.

라만 분석. Raman spectrometer는 Jobin Yvon사의 LabRam HR800을 이용하여 1000~2000 cm^{-1} 의 범위에서 15 mK의 laser-power와 633 nm의 wavelength의 조건 하에서 측정하였다.

결과 및 토론

MEPDM의 제조. EPDM에 무수말레산이 결합되는 반응기구를 Scheme 1에 나타내었다. Scheme 1에서 보면 과산화물에서 생성된 라디칼이 EPDM의 알릴수소와 결합하여 EPDM에 라디칼이 생성된다.¹⁵ 여기에 무수말레산이 부가되며 무수말레산이 부가된 EPDM이 생성되리라 예상된다. 용액중합으로 제조한 말레화 EPDM의 화학적 구조를 FTIR을 이용하여 측정하였으며 1860 cm^{-1} 에서 EPDM에 그래프트된 MA의 C=O기에 기인한 피크가 나타나는 것으로 보아 EPDM에 MA가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다. 또한 MEPDM을 제조하는데 있어서 반응시간에 따른



Scheme 1. Preparation of maleated EPDM.

그래프트율을 중화적정법으로 측정하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. MA의 그래프트율은 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으나 최대 그래프트율이 2.35 wt%였으며 5시간 반응시킨 이후로는 더 이상 그래프트율은 증가하지 않았다. 용액중합법으로 제조된 MEPDM의 경우 EPDM에 함유된 EBN에 대하여 약 53 mol% 정도의 MA가 부가된 것으로 판단된다.

MEPDM-*g*-PST 공중합체의 제조 전보에서¹³ 양말단에 hydroxyl기를 갖는 PDMS와 말단에 에톡시기를 갖는 silane⁺TCNQ⁻를 85 °C에서 4시간 동안 반응시켜 말단에 silane⁺TCNQ⁻가 도입된 PDMS(PST)를 제조하였다. 이를 MPDMS에 그래프트시켜 MEPDM-*g*-PST를 제조하기 위하여 MEPDM 50 g과 PST 4 g을 internal mixer에 취하여 150 °C에서 1시간 동안 반응시켜 MEPDM-*g*-PST 공중합체를 제조하였으며 이에 대한 반응기구를 Scheme 2에 나타내었다. 이들 화합물을 확인하기 위하여 FTIR을 측정하고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 FTIR 측정결과를 보면 PST의 OH기와 EPDM에 결합되어 있는 무수말레산의 반응에 의하여 생성된 에스테르기의 흡수 피크가 1740 cm^{-1} 에서 나타나 있으며 1000~1100 cm^{-1} 에서 Si-O-Si 결합에 기인한 피크가, 그리고 TCNQ의 CN의 흡수 피크가 2000~2100 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 MEPDM-*g*-PST가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

열적 특성. MPEC에 대하여 TGA와 DSC를 측정하고 그 결과를 Figures 3, 4에 각각 나타내었다. Figure 3은 MPEC에서 카본블랙의 함량에 따른 TGA 측정결과를 나타낸 것으로 카본블랙

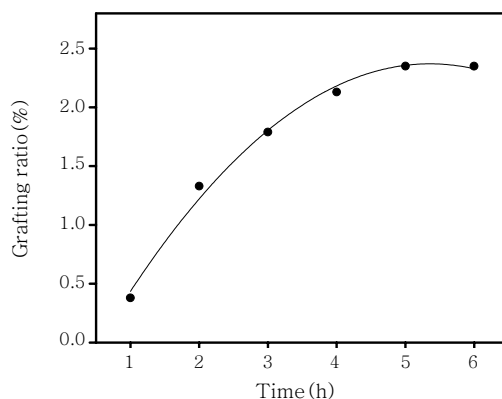
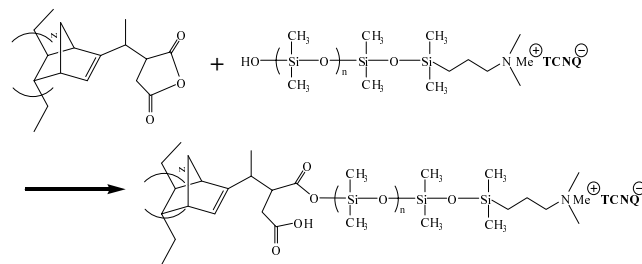


Figure 1. Grafting ratio according to the reaction time in maleation of EPDM.



Scheme 2. Preparation of maleated EPDM-*g*-PST copolymer (MEPDM-*g*-PST).

의 함량에 따른 무게 잔존율 및 분해곡선은 PEC에서 카본블랙의 함량에 따라 측정된 무게 잔존율 및 분해곡선을 측정된 결과와 유사하게 나타났으며 카본블랙의 함량에 따라서는 분해가 시작되는 온도에는 큰 영향이 없었다. 또한 MPEC의 경우 510 °C에서 50%의 무게 잔존율을 보이고 있으며 초기 분해온도는 480 °C에서 나타나고 있어 그래프트된 PST와 EPDM에 의한 열적 특성은 크게 변화되지 않는 것으로 관측되었다.

Figure 4는 DSC 결과를 나타낸 것으로 MPEC-5인 경우 138 °C에서 T_m 에 의한 흡수 피크가 나타나며 냉각에 의한 재결정 온도 T_c 는 111 °C에서 나타났다. 반면 PEC-5의 경우 MPEC-5보다 낮은 137 °C 부근에서 T_m 에 의한 흡수 피크와 재결정 온도

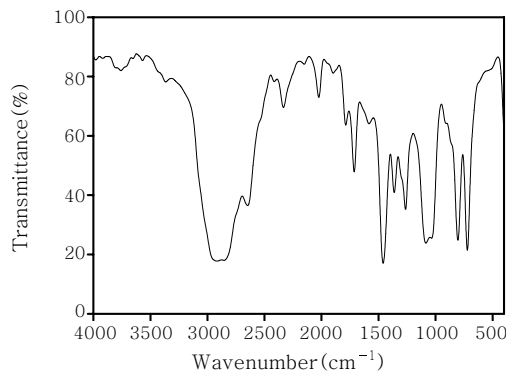


Figure 2. FTIR spectrum of maleated EPDM-*g*-PST co-polymer (MEPDM-*g*-PST).

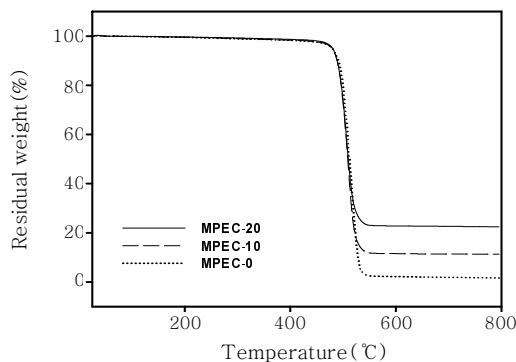


Figure 3. TGA curves of MPEC composite.

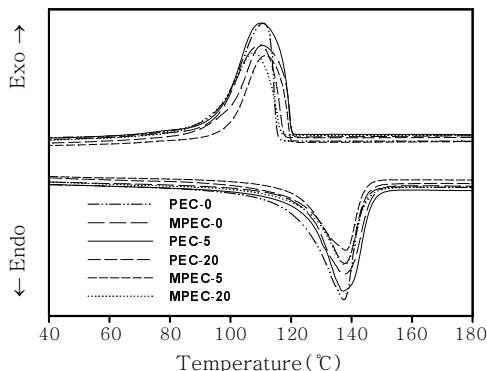


Figure 4. DSC curves of MPEC composite.

T_c 는 110 °C에서 나타났다. 또한 적분에 의한 흡수 피크의 ΔH_m 및 재결정 ΔH_c 는 MPEC-5의 경우 181.6과 198.4 J/g를 나타냈으며 PEC-5의 경우 193.8과 211.8 J/g로 MPEC-5의 경우보다 높은 값을 나타내었다. 이는 EPDM의 구조적인 특성에 기인된 영향으로 MPEC의 경우 PEC보다 결정화 정도가 떨어지기 때문으로 사료된다. MPEC-0, 5, 20와 PEC-5, 20의 T_m , T_c , ΔH_m 및 ΔH_c 를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 카본블랙의 함량이 5에서 20 phr로 증가함에 따라 MPEC와 PEC 복합체 모두 ΔH_m 이 감소되었으며 특히 카본블랙의 함량 증가와 EPDM이 함유되었거나 되어 있지 않음에 따라 결정화를 방해하는 원인으로 작용하여 ΔH_c 감소가 더 큰 것으로 나타났다.

기계적 특성. EPDM 중 프로필렌의 함량이 증가할 경우 유연한 특성을 나타내며 에틸렌의 함량이 70% 이상이 될 경우 고무상의 특성이 감소하는 경향이 된다. 또한 diene 함량의 증가와 Moony 점도가 증가함에 따라 탄성률은 증가하고 신장율은 감소하는 것으로 알려져 있다. MPEC의 기계적 물성 측정 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 복합체의 최대 인장강도 측정 결과를 나타낸 것으로 MPEC의 경우 카본블랙의 함량이 0에서 20 phr로 증가함에 따라 최대 인장강도는 248에서 390 MPa로 증가되었으며 PEC의 경우도 카본블랙의 함량을 0에서 20 phr로 증가시키기에 따라 230에서 340 MPa로 증가하였다. 인장강도의 차이를 보이는 것은 MPEC의 경우 탄성이 우수한 EPDM이 HDPE와 배합하여 제조된 복합체 때문으로 사료된다. 또한 PEC-0~20와 MPEC-0~20은 카본블랙 함량 증가에 따라 두 복합체간 인장강도의 차이가 증가하여 측정되었으며 카본블랙 함량이 20 phr인 경우 인장강도의 차이가 최대 나타났다. 이것은 EPDM의 도입으로 인하여 PEC보다 MPEC에서 카본블랙의 분산이 더욱 잘 이루어져 인장강도를 증가시키고 매트릭스와 필러간의 계면 접착력이 우수하여 나타난 결과로 사료되며 이는 고점도의 EPDM을 이용하여 복합체를 만들 경우 유연학적 특성에 의해 필러의 분산이 잘 이루어지는 것과 일치하는 결과이다. Figure 5(b)는 신율을 측정된 결과로서 카본블랙 함량이 0인 MPEC-0와 PEC-0인 경우 195%와 148%의 신율을 보이고 있으며 카본블랙의 함량이 20인 MPEC-20과 PEC-20인 경우 2.4%와 2.0%의 신율을 나타내고 있다. MPEC와 PEC 모두에서 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 급격한 신율의 감소를 나타내고 있으며 카본블랙 함량이 10 phr 이상에서는 복합체간의 신율 차이는 거의 나타나지 않는 것으로 나타났다.

모폴로지 분석. PTCR 고분자 재료의 경우 전자의 tunneling 현상에 의한 전류의 흐름이 발생하게 되고 고온, 과전류에 의한 온도 상승으로 인한 고분자 화합물의 결정에서 비결정 상태로 전이과정 중에 부피 및 충전제 입자간격의 변화로 저항이 증가하게 되는

Table 2. Thermal Properties for MPC and PEC Composites

	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
MPEC-0	137.5	110.1	187.7	206.9
MPEC-5	138.1	111.6	181.6	198.4
MPEC-20	137.6	107.6	149.8	149.7
PEC-0	136.1	110	201.8	219.4
PEC-5	135.3	109.9	193.8	211.8
PEC-20	137.6	110	162.9	154.6

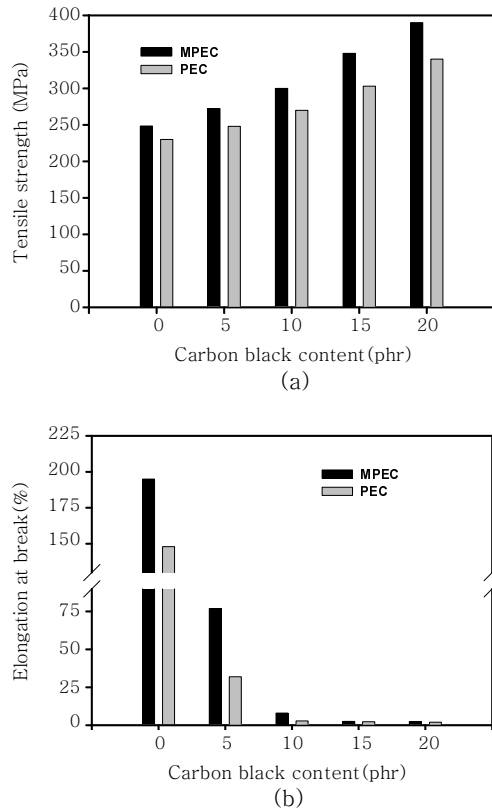


Figure 5. Mechanical properties of MPEC and PEC composite. (a) tensile strength and (b) elongation at break.

것은 결정성 고분자에 전도성 충전제를 고르게 분산되어야 가능하다. 이러한 분산정도를 확인하기 위하여 MPEC 및 PEC 복합체의 카본블랙 함량에 따른 분산도를 SEM으로 분석하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)는 카본블랙 함량이 0 phr인 PEC-0, (b)는 MPEC-0, (c)는 PEC-15에 대한 측정 결과이며 (d)는 MPEC-15에 대한 측정 결과이다. PEC-0와 MPEC-0은 수지 자체만을 나타낸 결과이며, PEC-15와 MPEC-15의 경우 카본블랙이 응집되어있는 형태를 보이고 있으나 분산정도를 살펴보면 MPEC-15의 경우 분산효과가 월등히 좋게 나타났으며 또한 이의 응집된 입자의 평균 크기는 PEC-15의 경우 50~100 nm를 나타내었으며 MPEC-15의 경우 50 nm 이하의 평균크기를 보이고 있다. 카본블랙 입자의 분포가 PEC-15보다 MPEC-15의 경우가 더 고르게 분포하는 것은 HDPE만을 이용하여 충전제와 혼합하는 경우보다 고점도의 EPDM을 도입함으로써 복합체 제조 시 torque가 저하되고 이로 인하여 base 수지에서 카본블랙의 분산이 더 잘 이루어진 결과로 사료되며 또한 주사술에 그래프트로 도입된 PDMS의 영향으로 판단된다.

라만 분석. 라만 산란은 매질이 가지고 있는 분자구조에 따라서 각각 다른 진동모드(vibration mode)를 가진다. 탄소를 원소로 하는 물질의 경우 RBM(radial breathing mode), G-band(graphite band) 및 D-band(disorder band)의 대표적인 세가지 진동모드를 가지고 있다. 이중 D-band는 graphene sheet에 vacancy와 같은 defect가 생기는 경우 나타나는 모드이다. 라만 스펙트럼에서

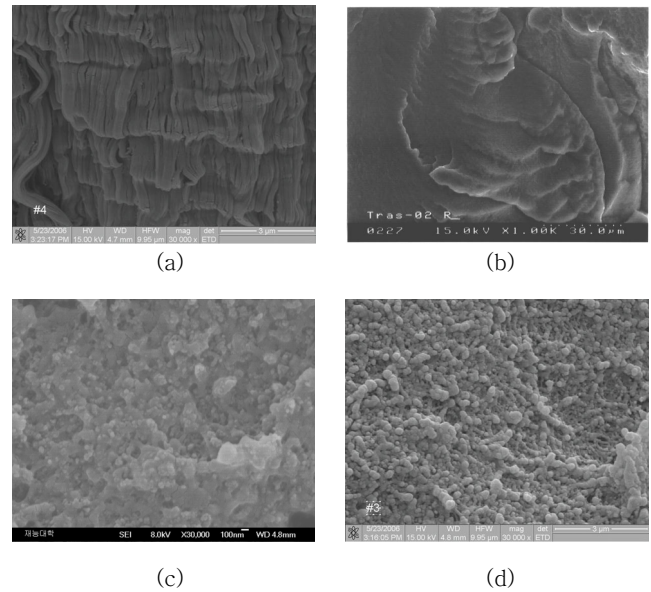


Figure 6. SEM images of the cross-section of MPEC and PEC composite. (a) : PEC-0, (b) MPEC-0, (c) PEC-15, and (d) MPEC-15.

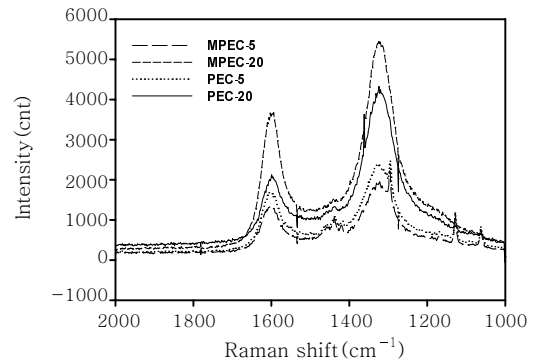


Figure 7. Raman spectroscopy of MPEC and PEC composite.

Table 3. I_D/I_G Values of MPEC and PEC Composites

	PEC-5	PEC-20	MPEC-5	MPEC-20
I_D/I_G	0.347	0.402	0.339	0.376

1330 cm⁻¹과 1590 cm⁻¹에 위치하고 있는 D band와 G band는 두가지 형태의 카본-카본 결합을 나타내며 이들의 상대적 강도 비율인 I_D/I_G 는 카본 동소체의 구조적 특성을 나타내고 있다는 것은 잘 알려져 있다.¹⁶ 또한 I_D/I_G 의 값이 증가할수록 카본의 구조적 결합도 증가하고 카본화의 정도는 감소하는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 라만 분석의 주 활용분야는 응력 변형, 결정화도, 상변화 및 반도체와 탄소계 필름의 구조분석 등이다. 라만산란의 세기 즉, 피크의 강도는 분광기의 성능 효율, 입사광의 주파수, 입사광의 세기 및 시료의 농도 등 몇 가지 요인에 의해 변화되며 본 연구에서는 D band와 G band의 흡수 피크의 강도를 비교함으로써 SEM에 의해 측정된 카본블랙의 분산정도를 확인하고자 하였다. MPEC 및 PEC의

카본블랙 함량에 따른 라만 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 Figure 7에 나타내고 I_D/I_G 의 값을 Table 3에 나타내었다. Figure 7에서 보면 MPEC의 카본블랙 함량이 5에서 20으로 증가한 경우 흡수강도의 증가된 값이 PEC에서 증가된 흡수강도의 값보다 더 크게 나타났으며 이는 상대적인 비교값으로써 모폴로지 분석결과와 연관지어 볼 때 카본블랙의 분산정도가 MPEC에서 고르게 이루어졌다고 판단된다. 또한 카본블랙의 함량이 증가할수록 MPEC, PEC의 I_D/I_G 값도 증가하는 경향을 나타내고 있으나 PEC의 경우가 더 크게 나타나는 것으로 확인되었다.

결 론

전보에서 제조한 PDMS-ST를 MEPDM에 부가시켜 제조한 PDMS 변성 EPDM을 HDPE 및 카본블랙과 컴파운딩하여 복합체를 제조하고 카본블랙의 함량에 따른 열적 및 기계적 특성 그리고 모폴로지를 분석하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) MEPDM과 PST를 internal mixer에 가하여 PDMS 변성 MEPDM을 제조하고 이를 HDPE 및 카본블랙과 배합하여 카본블랙의 함량에 따른 MPEC를 제조하였다.

2) PST 및 EPDM을 도입하여 복합체 제조 시 mixer 내의 toque 값이 저하되는 것으로부터 분산이 효율적으로 이루어질 것으로 예상되었으며 실제 분석결과에서도 PEC보다 MPEC에서 카본블랙의 균일한 분포가 이루어졌고 카본블랙들간의 응집현상이 저하되는 것을 확인하였다. 또한 라만분석으로 각 복합체의 흡수강도를 비교하여 카본블랙들의 분산정도를 확인한 결과, PST를 도입하여 제조한 MPEC에서 분산이 더 고르게 이루어졌음을 확인하였다.

3) MEPDM과 PST의 도입 및 카본블랙의 함량 증가에 따라 ΔH_m 과 ΔH_c 는 크게 감소하는 것으로 보아 base 수지의 결정화도에 영향을 미치는 것으로 나타났으나 T_m 과 T_c 에 대한 영향은 나타나지 않는 것으로 확인되었다.

4) MPEC는 EPDM과 PST를 도입함으로써 카본블랙의 분산이 잘 이루어져 인장강도가 크게 향상되었으며 카본블랙의 함량이 증가할수록 신율은 급격히 감소하였다.

감사의 글 : 본 연구는 고차구조형 유기산업재료 연구센터 (HOMRC)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Chekanov, R. Ohnogi, S. Asai, and M. Sumita, *Polym. J.*, **30**, 381 (1998).
2. E. Frydman, UK Patent 604, 195 I718 14S (1945).
3. F. Kohler, US Patent 3,243,753 (1996).
4. K. Ohe and Y. Natio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 99, (1971).
5. H. Tang, Z. Y. Lio, J. H. Piao, X. F. Chen, Y. X. Lou, and S. H. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1159 (1994).
6. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **244**, 336 (2001).
7. S. J. Park and J. S. Jin, *J. Colloid Interf. Sci.*, **242**, 174 (2001).
8. T. J. Hall, US Patent 6,259,997 (2000).
9. O. Breuer, R. Tchoudakov, M. Nakkis, and A. Siegmman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1665 (1999).
10. K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6867 (1982).
11. Y. W. Liu, K. Oshima, T. Yamauchi, M. Shimomura, and S. Miyauchi, *Synthetic Metal*, **101**, 451 (1999).
12. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 7279 (2000).
13. D. W. Kang and B. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **30**, 224 (2006).
14. S. Cimmino, L. D'orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, and G. Racosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).
15. D. W. Kang, B. J. Kim, and D. S. Shim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 270 (2000).
16. J. Kastner, T. Pichler, and H. Kuzmany, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 53 (1994).
17. F. X. Wang, X. P. Gao, Z. W. Lu, S. H. Ye, J. Q. Qu, F. Wu, H. T. Yuan, and D. Y. Song, *J. Alloys Compd.*, **370**, 326 (2004).