

Poly(dimethylsiloxane) 변성 Maleated Polyethylene의 제조와 그 특성

이병철 · 강두환[†]

고차구조형 유기산업재료 연구센터 및 단국대학교 고분자공학과

(2006년 1월 11일 접수, 2006년 5월 11일 채택)

Preparation and Characteristics of Maleated Polyethylene Modified with Poly(dimethylsiloxane)

Byoung Chul Lee and Doo Whan Kang[†]

Hyperstructured Organic Materials Research Center,

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140–714, Korea

(Received January 11, 2006; accepted May 11, 2006)

초록 : 3-Aminopropyldimethylethoxysilane (AS)과 methyl iodide를 이용하여 4차 암모늄 실란을 제조하고 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)과 methyl iodide 및 요오드화 리튬을 이용하여 Li^+TCNQ^- 를 제조하였다. 제조한 4차 암모늄 실란에 Li^+TCNQ^- 를 가하여 4차 암모늄 실란-TCNQ adduct(ST)를 제조하고 이를 말단에 OH기를 갖는 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)과 축합반응시켜 poly(dimethylsiloxane)-ST adduct(PST)를 제조하였다. PST 변성 말레화 폴리에틸렌(PST-*g*-MPE)은 말레화 폴리에틸렌과 PST를 internal mixer(Rheomix 600P)를 사용하여 용융중합으로 제조하였으며 여기에 카본블랙(CB)의 함량을 변화시켜 PST-*g*-MPE/CB 및 MPE/CB 복합체를 제조하였다. 제조한 복합체의 열적 특성을 측정한 결과 유사한 열분해 온도를 나타내었다. PST-*g*-MPE/CB 복합체의 인장강도는 카본블랙의 함량 증가에 따라 200~308 MPa로 증가하였으며 모폴로지를 측정한 결과 MPE/CB 복합체보다 PST-*g*-MPE/CB 복합체의 경우에서 카본블랙의 분산이 보다 더 잘 이루어졌음을 확인하였다.

Abstract : Quaternary ammonium salt terminated silane was prepared from aminopropyldimethylethoxysilane with methyl iodide and ionized 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (Li^+TCNQ^-) was prepared from TCNQ with methyl iodide and lithium iodide. Quaternary ammonium salt silane-TCNQ adduct (ST) was prepared by reacting quaternary ammonium salt terminated silane with Li^+TCNQ^- solution. Poly(dimethylsiloxane)-ST adduct (PST) was prepared by condensation of α,ω -hydroxyl group terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS) with ST. Maleated polyethylene modified with PDMS (PST-*g*-MPE) was prepared by melt polymerization of maleated PE and PST in internal mixer and PST-*g*-MPE/carbon black (CB) and MPE/CB composites were prepared by compounding PST with MPE and PST-*g*-MPE, respectively. The thermal and mechanical properties of the composites were measured and dispersion characteristics of CB in matrix resins show that the dispersion of CB in PST-*g*-MPE/CB was better than that of MPE/CB composite.

Keywords : quaternary ammonium salt silane, maleated polyethylene, 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, carbon black.

서 론

Positive temperature coefficient (PTC)의 특징은 재료에 큰 전류가 흐르면 재료자체에 온도가 상승하고 이에 따라 특정한 온도에서 저항이 급격하게 증가하여 전류의 흐름이 감소하는 현상을 일컫는다.¹ 이러한 성질은 온도 센서, 과열보호, 히터, 마이크로 스위치, 멀티퓨즈 및 과전류보호용으로 다양한 제품과 부품에 응

용되고 있다.² 일반적으로 PTC 세라믹 재료에는 BaTi계의 화합물이 사용되고 있으며^{3,4} Curie 온도(T_c)라는 특정온도에서 이러한 현상이 나타난다고 알려져 있다.^{5,6} 그러나 이들은 낮은 전기 전도도와 높은 공정단가, 자유로운 형태로의 제조에 제약을 가지고 있어 이를 해결하고자 하는 많은 연구가 시도되어 왔다. 이중 절연 물질로 알려져 있는 고분자 화합물에 전도성 입자를 고르게 분산 시킴으로써 PTC resister (PTCR) 재료를 제조할 수 있다고 알려져 있으며^{7,8} 특히 카본블랙의 전기 전도성을 이용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 결정성 고분자의 경우 T_m 에서 PTC 현상이 나타나며 이 온도는 세라믹 재료의 T_c 에 해당된다. 저밀도 폴리에

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

틸렌(LDPE)을 이용한 PTC 현상은 관심의 대상이 되지 못하였으나 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)/카본블랙을 사용하여 PTC 현상을 처음으로 밝힌 Kohler⁹ 연구 이후에 많은 연구자들에 의해 여러 종류의 고분자 화합물들이 PTCR 재료로 이용되어져 왔다.¹⁰⁻¹⁴ PTCR 고분자재료의 전도성은 고르게 분산된 전도성 입자에 의한 전자의 tunneling 현상으로 설명되어지며 PTC 현상의 원인에 대하여 많은 연구자들은 열팽창계수의 차이에 의한 부피변화,⁹ T_m 부근에서 전도성 입자들간의 간격 변화들에 의하여 전자의 tunneling 현상을 방해하기 때문이라고 설명하고 있다.¹⁵ 또한 고분자의 용융이 진행됨에 따라 전도성 입자인 카본블랙의 자유로운 재배열이 가능해져 다시 저항이 감소하는 negative temperature coefficient(NTC) 현상이 나타나며 이는 카본블랙과 고분자 화합물인 HDPE의 약한 계면 결합력, 또는 각각 내부의 강한 화학적 결합력에 기인한다고 알려져 있다.¹⁶ 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.^{17,18} HDPE를 사용하는 경우 가공온도가 높고 또한 카본블랙을 다량 사용하게 됨에 따른 가공 공정상의 문제점이 제기되고 있다. 따라서 본 연구에서는 polyorganosiloxane을 HDPE에 그래프트시켜 HDPE 수지보다 유연한 화합물을 얻고 또한 적은량의 카본블랙을 혼합해 주어도 우수한 PTC 특성을 나타내는 소재의 개발에 연구 목적이 있다. 양 말단에 OH기를 갖는 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)과 aminosilane(AS) 및 전기 전도도가 매우 우수한 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(TCNQ)을 이용하여 말레화 폴리에틸렌(MPE)을 변성시킨 다음 여기에 카본블랙을 compounding하여 PDMS 변성 MPE/카본블랙 복합체를 제조하였다. PDMS 변성 MPE의 구조를 FTIR과 NMR로 확인하였으며 DSC와 TGA 및 UTM을 이용하여 PDMS 변성 MPE/CB 복합체의 열적, 기계적 특성을 측정하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 매트릭스 수지는 Aldrich사의 말레화 폴리에틸렌(무수말레산 1% 이하)을, 전도성 충전제로는 Mitsubishi Chem.사의 전도성 카본블랙인 KETJEBBLACK EC 600JD(비표면적 : 1270 m²/g, DBP 흡수율 : 480 mL/100 g)를 사용하였으며 TCNQ는 TCI사의 제품을 정제하여 사용하였다. 3-Aminopropyltrimethylethoxysilane(AS)은 Gelest사의 제품을 그대로 사용하였으며 양말단에 OH기를 갖는 poly(dimethylsiloxane)($\overline{M}_n$: 1000)은 (주)해룡실리콘의 제품을 사용하였다. 그 밖의 용매는 Aldrich사의 제품을 정제하여 사용하였다.

4차 암모늄염 실란-TCNQ 착화합물(ST)의 제조. 4차 암모늄 실란-TCNQ adduct(ST)의 제조는 Allcock와¹⁹ Vygodskii 등의²⁰ 방법을 참고로 제조하였다. 이를테면, 4차 암모늄염 실란은 NMP 50 mL와 AS 9.05 g을 환류냉각기, 질소도입기 및 교반기가 부착된 200 mL 3구 플라스크에 가하고 질소 기류 하, 상온에서 24 시간 동안 교반해 준 다음 methyl iodide 7.05 g을 가하여 동일한 조건에서 12시간 반응시켰다. 반응 생성물을 80 °C에서 진공

건조하여 말단에 4차 암모늄염을 갖는 실란을 얻었다. 이온화된 TCNQ는 아세토니트릴 160 mL에 TCNQ 2.04 g을 200 mL 3구 플라스크에 가하여 질소기류 하, 상온에서 12시간 교반시킨 다음 methyl iodide 6 g과 요오드화 리튬 1.34 g을 가하고 동일한 조건에서 12시간 반응시켜 암록색의 Li⁺TCNQ⁻ 용액을 제조하였다. 이온화된 Li⁺TCNQ⁻ 용액 80 mL에 4차 암모늄염 실란 25 mL를 가하고 동일한 조건에서 24시간 반응시킨 다음 85 °C에서 감압 건조하여 점조상의 반응생성물 ST를 얻었다(수득률 : 82%).

Polyorganosiloxane(PDMS)-ST Adduct(PST)의 제조. Poly(dimethylsiloxane)-ST adduct(PST)의 제조는 축합반응 장치에 말단에 OH기를 갖는 PDMS 60 g과 ST 4.32 g을 가하고 질소 기류 하, 85 °C에서 반응시켰으며 반응의 종결은 축합되어 얻어진 에탄올의 양으로 하였다. 반응생성물을 톨루엔으로 세척하여 미반응물의 PDMS를 제거하고 진공 건조하여 갈색 점조상의 반응생성물(PST)을 얻었다(수득률 90%).

PST 변성 말레화 폴리에틸렌(PST-*g*-MPE)의 제조. PST 변성 말레화 폴리에틸렌(PST-*g*-MPE)은 Hakke사의 internal mixer(Rheomix 600P)를 사용하여 용융중합으로 제조하였다. MPE/PST의 무게 조성비는 98.5/1.5로 취하고 혼련기 내의 온도는 150 °C로 하였으며 40 rpm에서 20분간 혼련하여 PST-*g*-MPE를 얻었다.

PST-*g*-MPE 공중합체/CB 복합체의 제조. 카본블랙(CB)은 150 °C에서 3시간 동안 진공 건조시킨 후 사용하였다. MPE와 카본블랙 그리고 PST-*g*-MPE와 카본블랙의 무게비를 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20로 변화를 주어 MPE/CB, PST-*g*-MPE/CB 복합체를 제조하였으며 카본블랙의 함량에 따라 MPE-0~20, PST-*g*-MPE-0~20으로 각각 나타내었다. 이들 화합물들을 주어진 비율에 따라서 Hakke사의 internal mixer(Rheomix 600P)에 취하고 150 °C, 60 rpm에서 20분간 혼련하여 제조하였다.

시편제조. 생성물인 MPE/CB 및 PST-*g*-MPE/CB 복합체를 hot press에 취하고 180 °C, 1000 psi의 압력으로 성형하여 1 및 2 mm 두께의 시험편을 제조하였다.

기기분석

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

핵 자기 공명 분석 : ¹H-NMR은 Varian사제 200 MHz EM-360을 사용하여 측정하였으며 시료는 기준물질인 트리메틸실란이 0.03% 함유된 DMSO-d₃ 용액에 용해시켜 측정하였다.

열중량 분석 : TGA는 Mettler사의 TG 50를 사용하였다. 시료 6~8 mg을 Al₂O₃ 팬에 넣고 질소기류 하 20~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

시차주사열량 분석 : DSC는 TA사의 DSC를 사용하였으며 시료 7~9 mg을 알루미늄 pan에 넣고 상온에서 200 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 질소기류 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 시편을 제작하여 시편 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 MPE/CB, PST-*g*-MPE/CB compound를 침지시켜 냉각된 sheet를 파단하고 그 파단면의 해상도를 증가시키기 위하여 gold coating하여 측정하였으며 측정 시 배율은 8000배, 가속전압은 8 kV 이었다.

결과 및 토론

4차 암모늄염 실란-TCNQ 착화합물(ST)의 제조 TCNQ는 금속이나 유기 전자 공여체로부터 전자를 받아 $M^{n+}(TCNQ^-)_n$ 의 단순염으로 되고 여기에 중성의 TCNQ를 가하면 $M^{n+}(TCNQ^-)_n \cdot TCNQ$ 의 복합염으로 되며 이의 전기 전도성은 $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 정도가 된다는 것은 이미 잘 알려져 있다.¹⁹ Li^+TCNQ^- 염은 Allcock의 방법을 참고하여 TCNQ와 요오드화 리튬을 아세트니트릴 용매에 가하고 반응시켜 제조하였다. 4차 암모늄 실란의 제조는 Vygodskii 등의 방법을 이용하여 NMP에 AS와 methyl-iodide를 가하여 반응시켰으며 반응생성물을 확인하기 위하여 FTIR과 NMR을 측정하고 그 결과를 Figure 1(a) 및 Figure 2(a)

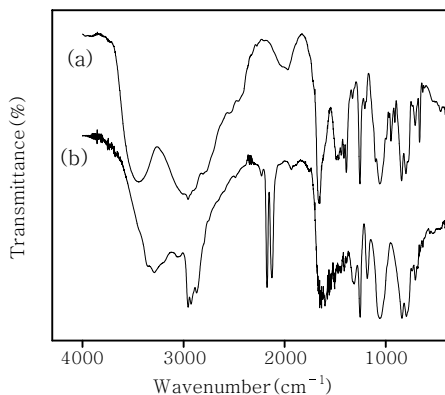


Figure 1. FTIR spectra of reaction products. (a)quaternary ammonium salt silane and (b)ST.

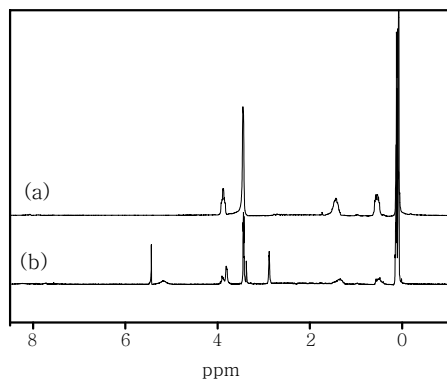
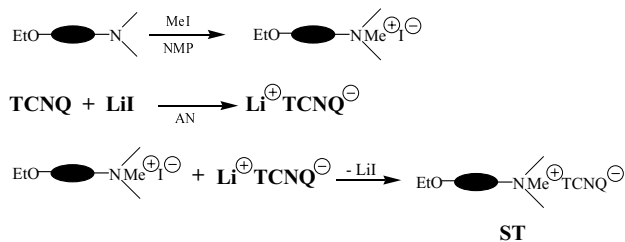


Figure 2. ^1H -NMR spectra of reaction products. (a) quaternary ammonium salt silane and (b)ST.

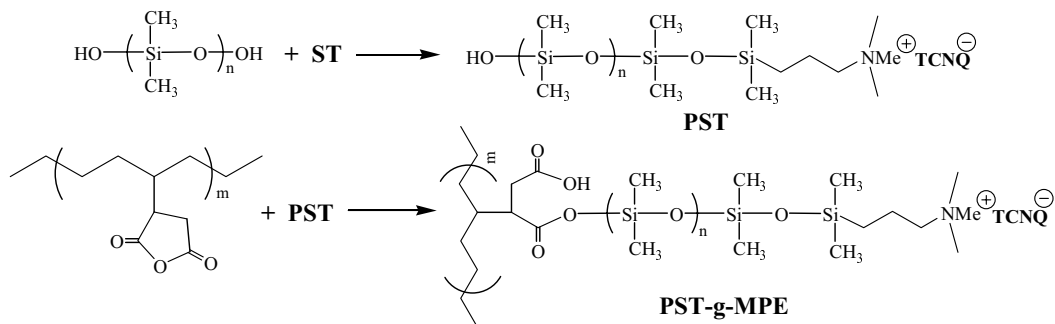
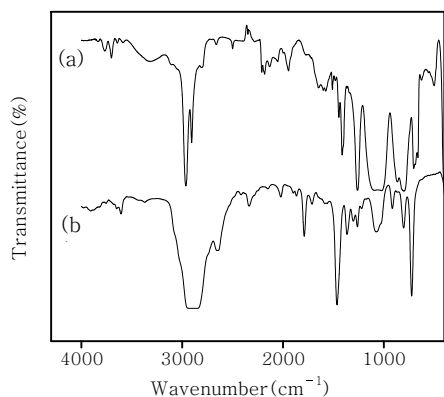
에 각각 나타내었다. Figure 1(a)에 나타난 FTIR 측정결과를 보면 1640 cm^{-1} 에서 $\equiv \text{N}^+\text{CH}_3$, 1100 cm^{-1} 에서 $-\text{SiOC}-$, 850 cm^{-1} 에서 $-\text{SiCH}_3$ 에 기인한 흡수 피크가 나타났다. Figure 2(a)에 나타난 NMR 측정결과를 보면 0.1 ppm에서 $\text{Si}-\text{CH}_3$, 1.35 ppm에서 $-\text{CH}_2-$, 3.85 ppm에서 에톡시기에 기인한 피크가 나타났으며 2.32 ppm에서 나타난 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 에 기인한 피크가 4차 암모늄염으로 이온화됨에 따라 3.43 ppm에서 나타나는 것으로 보아 4차 암모늄염 실란이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

ST의 제조는 Li^+TCNQ^- 용액과 4차 암모늄염의 말단기를 갖는 실란을 반응시켜 제조하였으며 반응 중 무색의 Li가 석출되었다. 생성된 ST의 구조확인을 위하여 FTIR과 NMR을 측정하였으며 그 결과를 Figure 1(b) 및 Figure 2(b)에 각각 나타내었다. Figure 1(b)에 나타난 FTIR 측정결과를 보면 TCNQ의 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 에 의한 흡수피크가 2200 cm^{-1} 에서 나타났으며 그 밖의 흡수 피크들은 4차 암모늄염 실란과 동일하게 측정되었다. Figure 2(b)에 나타난 NMR 측정결과를 보면 4차 암모늄염 실란에 의한 피크와 5.43, 2.87 ppm에서 TCNQ-에 의한 피크가 그대로 나타나는 것으로 보아 ST가 제조되었음을 확인할 수 있었으며 이들 합성에 대한 반응기구를 Scheme 1에 나타내었다.

PST 변성 말레화 폴리에틸렌(PST-*g*-MPE)의 제조 양말단에 hydroxyl기를 갖는 PDMS와 말단에 에톡시기를 갖는 silane⁺ TCNQ^- (ST)를 85°C 에서 4시간 동안 반응시켜 말단에 silane⁺ TCNQ^- 가 도입된 PDMS(PST)를 제조하였다. 이를 MPE에 그래프트 반응시켜 PST-*g*-MPE를 제조하기 위하여 MPE와 PST를 98.5 : 1.5로 internal mixer에 취하여 150°C 에서 용융중합시켜 PST-*g*-MPE 공중합체를 제조하였으며 이에 대한 반응기구를 Scheme 2에 나타내었다. 이들 화합물을 확인하기 위하여 FTIR을 측정하고 PST에 대한 것을 Figure 3(a) 및 PST-*g*-MPE에 대한 것을 Figure 3(b)에 각각 나타내었다. Figure 3(a)에 나타난 PST의 FTIR 측정결과를 보면 1640 cm^{-1} 및 2200 cm^{-1} 에서 나타났던 ST의 특성 피크가 약화되어 나타났음을 확인하였고 $-\text{SiOSi}-$ 에 기인한 흡수 피크가 1090 cm^{-1} 에서 나타남을 확인할 수 있었으며 NMR 측정결과 에톡시기에 의한 피크가 사라지고 그 밖의 피크들은 ST와 유사한 것으로 보아 PST가 제조되었음을 확인할 수 있었다. Figure 3(b)에 나타난 PST-*g*-MPE의 FTIR의 측정 결과를 보면 PST의 OH기와 MPE에 있는 무수말레인산의 반응에 의한 에스테르기의 흡수 피크가 1750 cm^{-1} 에서 나타났으며 1100 cm^{-1} 에서 Si-



Scheme 1. Synthesis of quaternary ammonium salt silane-TCNQ adduct.

Scheme 2. Synthesis of PST-*g*-MPE.Figure 3. FTIR spectra of reaction products. (a)PST and (b) PST-*g*-MPE.

O-Si 결합에 기인한 피크가 약하게 나타나는 것으로 보아 PST-*g*-MPE가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

열적 특성. PST-*g*-MPE/CB 복합체에 대하여 TGA와 DSC를 측정하고 그 결과를 Figures 4 및 5에 나타내었다. Figure 4는 PST-*g*-MPE/CB 복합체에서 CB의 함량에 따른 TGA 측정 결과로 카본블랙의 함량에 따른 무게 잔존율 및 분해곡선은 MPE/CB 복합체에서 카본블랙의 함량에 따른 무게 잔존율과 분해곡선과 유사하게 나타났으며 카본블랙의 함량에 따라서도 분해가 시작되는 온도에는 큰 영향이 없었다. 또한 510 °C에서 50%의 무게 잔존율을 보이고 있으며 초기 분해온도는 420 °C에서 나타나고 있어 PST의 그래프트로 인한 열적 특성은 크게 변화되지 않는 것으로 관측되었다. Figure 5는 DSC 결과를 나타낸 것으로 MPE-0인 경우 132 °C에서 T_m 에 의한 흡수 피크가 나타나며 냉각에 의한 재결정 온도 T_c 는 118 °C에서 나타났다. 반면 PST-*g*-MPE-0의 경우 MPE-0보다 낮은 130 °C 부근에서 T_m 에 의한 흡수 피크와 재결정은 116 °C에서 나타났으며 적분에 의한 흡수 피크의 ΔH_m 역시 174.4 J/g으로 MPE-0보다 낮은 값을 나타냈다. MPE-0 및 PST-*g*-MPE-0, 5, 20의 T_m , T_c 및 ΔH_m 을 Table 1에 나타내었다. Table 1을 보면 카본블랙의 함량이 5에서 20 wt%로 증가함에 따라 MPE/CB와 PST-*g*-MPE/CB 복합체 모두 T_m 및 ΔH_m 의 감소가 일어났으며 이는 무정형인 PST가 함유됨에 따른 결정화도의 감소 때문으로 판단된다. 특히 카본블랙의 함량 증가와 PST의 유·무에 따라 결정화를 방해하

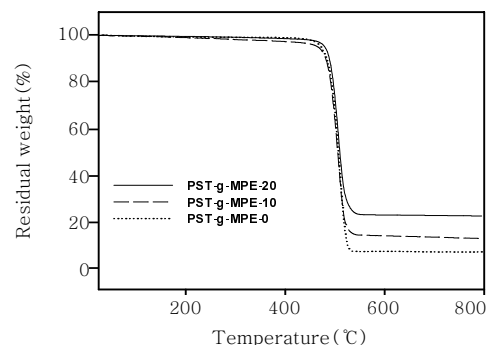
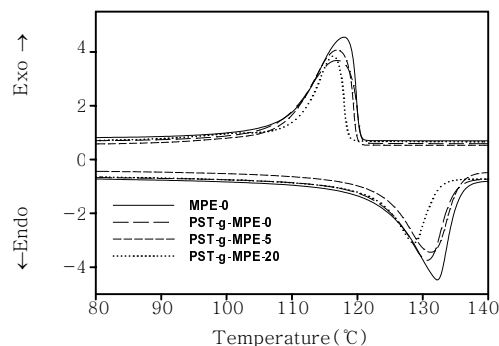
Figure 4. TGA curves of PST-*g*-MPE/CB composite.Figure 5. DSC curves of PST-*g*-MPE/CB composite.

Table 1. Various Values of Thermal Properties

	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
MPE-0	132	117	194.5
PMPE-0	131	116	174.4
PMPE-5	130	115	166.2
PMPE-20	128	114	115

는 원인으로 작용하여 ΔH_m 감소가 더 크게 되는 것으로 나타났다.

기계적 특성. PST-*g*-MPE/CB 복합체에 대하여 인장강도를 측정하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에서 MPE/CB 복합체의 경우 카본블랙의 함량이 0에서 20 wt%로 증가함에 따라 최대 인장강도는 232에서 325 MPa로 일정하게 증가됨을 나타내었으며 PST-*g*-MPE/CB 복합체의 경우도 200에서 308 MPa로 증가함을 나타내었다. 인장강도의 차이를

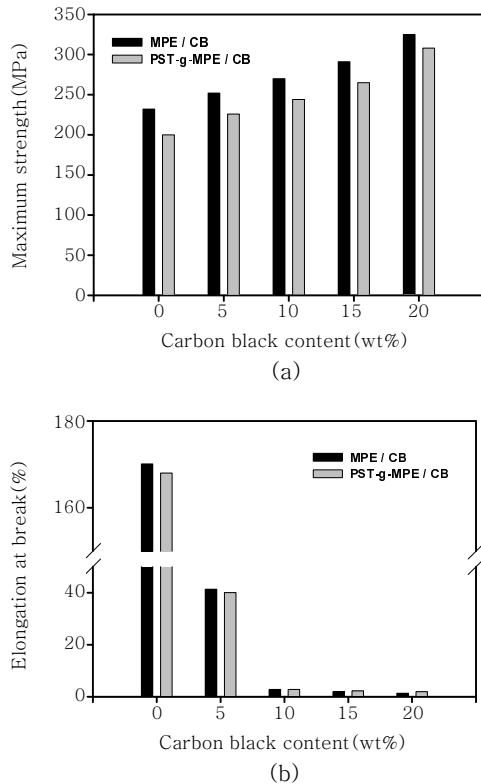


Figure 6. Mechanical properties of MPE/CB and PST-*g*-MPE/CB composite. (a) Tensile strength and (b) Elongation at break.

보이는 것은 유연한 성질을 가지는 PDMS가 주사슬인 MPE에 그래프트되므로써 작용한 결과로 사료된다. 또한 MPE-0~15와 PST-*g*-MPE-0~15 복합체는 카본블랙 함량 증가에 따라 두 복합체간 인장강도의 차이는 일정하게 측정되었으나 카본블랙 함량이 20 wt%인 경우 인장강도의 차이는 감소함을 확인할 수 있었다. 이것은 소량으로 도입된 PDMS의 영향보다 충전제로 가해진 카본블랙의 함량 증가에 대한 영향이 더 크게 작용하여 나타난 결과로 사료된다. Figure 6(B)는 신율을 측정한 결과로 PST-*g*-MPE/CB 및 MPE/CB 복합체 모두 카본블랙 함량이 증가함에 따라 168에서 2.0%, 170에서 1.4%로 급격한 신율의 감소를 나타내고 있으며 동일한 카본블랙 함량에서 복합체간의 신율 차이는 거의 나타나지 않는 것으로 나타났다.

모폴로지 측정. PTCR 고분자재료의 경우 전자의 tunneling 현상에 의한 전류의 흐름이 발생하게 되고 고온, 과전류에 의한 온도상승으로 인한 고분자 화합물의 결정에서 비결정 상태로 전이과정 중에 부피 및 충전제 입자간격의 변화로 저항이 증가하게 되는 것은 결정성 고분자에 전도성 충전제가 고르게 분산되어야 가능하다. 이러한 분산정도를 확인하기 위하여 MPE/CB와 PST-*g*-MPE/CB 복합체의 카본블랙 함량에 따른 모폴로지를 측정하고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7의 (a)와 (c)는 MPE-5, -10의 측정결과이며 (b)와 (d)는 PST-*g*-MPE-5, -10의 측정결과이다. MPE-5의 경우 5~6개 정도의 카본블랙이 응집되어있는 형태를 보이고 있으나 PST-*g*-MPE-5의 경우 2~3개 정도로 응집되어 분산효과가 월등히 좋게 나타났으며 또한 이의 응집된 입자의 평균 크기는 50 nm를 나타내었다.

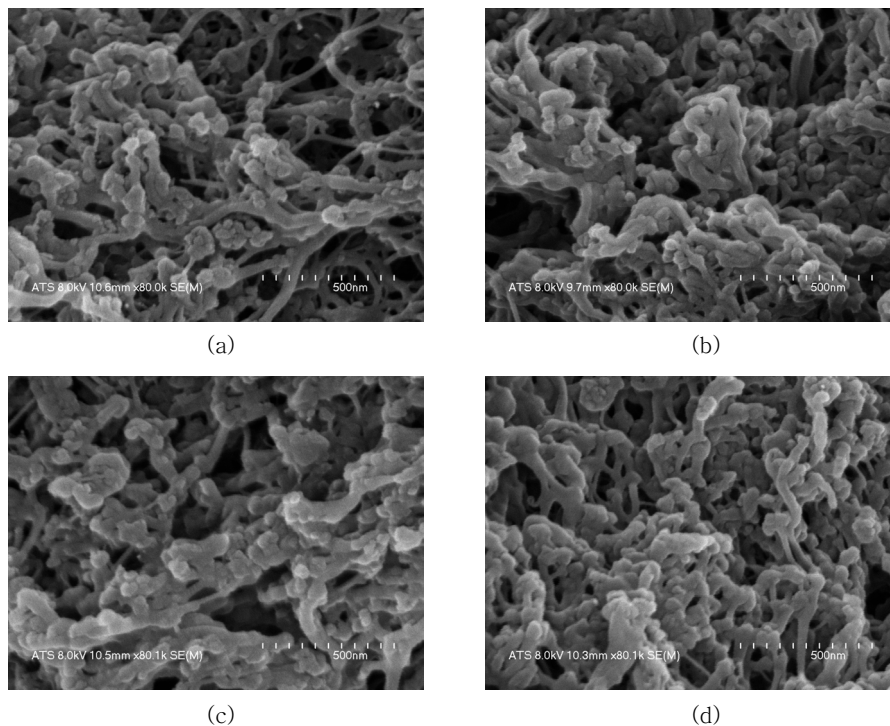


Figure 7. SEM images of the cross-section of MPE/CB and PST-*g*-MPE/CB composite. (a) MPE-5, (b) PST-*g*-MPE-5, (c) MPE-10, and (d) PST-*g*-MPE-10.

카본블랙의 함량을 10 wt% 증가시켜 얻은 MPE-10 및 PST-*g*-MPE-10의 경우 (a), (b)의 경우보다 많은 입자들이 응집되고 있음을 보이고 있다. 카본블랙 입자의 분포는 MPE/CB를 나타낸 (a), (c)에서보다 PST-*g*-MPE/CB를 나타낸 (b), (d)의 경우가 더 고르게 분포하는 것을 확인하였다. 적당한 분산제를 이용하면 분산의 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 응집현상을 줄여 줄 것으로 기대된다.

결 론

Poly(dimethylsiloxane)-ST를 말레화 폴리에틸렌(MPE)에 그래프트시켜 PST 변성 MPE를 제조한 다음 카본블랙과 컴파운딩하여 MPE/CB, PST-*g*-MPE/CB 복합체를 제조하고 카본블랙의 함량에 따른 열적 및 기계적 특성 그리고 모폴로지를 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 4차 암모늄염을 갖는 실란을 이온화된 TCNQ와 반응시켜 4차 암모늄염 실란-TCNQ adduct(ST)를 제조하였다. 이를 PDMS와 반응시켜 말단에 OH기가 존재하는 poly(dimethylsiloxane)-ST adduct(PST)를 제조하였다.

2) MPE와 PST를 internal mixer에 가하여 실록산이 도입된 PST-*g*-MPE를 제조하고 이를 카본블랙과 컴파운딩하여 카본블랙의 함량에 따른 PST-*g*-MPE/CB 복합체를 제조하였다.

3) PST-*g*-MPE/CB 복합체에서 카본블랙의 함량이 0에서 20 wt%로 증가함에 따라 T_m 과 T_c 의 경우 $-1 \sim -2$ °C 변화량을 보이고 있으며 ΔH_m 의 경우 174.4에서 115 J/g로 크게 감소하였다.

4) PST가 도입된 PST-*g*-MPE/CB 복합체의 경우 카본블랙의 함량 증가에 따라 인장강도는 200에서 308 MPa로 증가하였으나 MPE/CB 복합체보다 낮은 인장강도를 보이며 카본블랙의 함량이 20 wt%인 경우 MPE/CB는 325 MPa, PST-*g*-MPE/CB 복합체는 308 MPa로 유사한 값을 가졌다.

5) MPE/CB와 PST-*g*-MPE/CB 복합체에서 응집된 카본블랙의 입자 크기는 평균 50 nm였고 응집된 입자수가 MPE/CB 복합체보다 작았으며 분산도 잘 이루어졌다.

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

참 고 문 헌

1. G. G. Hamman, *Phys. Rev.*, **106**, 1358 (1957).
2. Y. Chekanov, R. Ohnogi, S. Asai, and M. Sumita, *Polym. J.*, **30**, 381 (1998).
3. E. Andrich, *Philips Tech. Rev.*, **30**, 170 (1969).
4. W. Heywang, *Solid State Electron.*, **3**, 51 (1961).
5. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 462 (1973).
6. X. Yi, G. Wu, and D. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 131 (1998).
7. R. Strumpler, G. Maidorn, and J. Phyner, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6786 (1997).
8. Z. Z. Huang, R. Yue, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Polym. Composite*, **19**, 781 (1998).
9. F. Kohler, US Patent 3,243,753 (1996).
10. T. J. Hall, US Patent 6,259,997 (2000).
11. O. Breuer, R. Tchoudakov, M. Nakkis, and A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1665 (1999).
12. K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6867 (1982).
13. Y. W. Liu, K. Oshima, T. Yamauchi, M. Shimomura, and S. Miyauchi, *Synthetic Met.*, **101**, 451 (1999).
14. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 7279 (2000).
15. K. Ohe and Y. Natio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 99, (1971).
16. 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).
17. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **244**, 336 (2001).
18. S. J. Park and J. S. Jin, *J. Colloid Interf. Sci.*, **242**, 174 (2001).
19. H. R. Allcock, M. L. Levin, and P. E. Austin, *Inorg. Chem.*, **25**, 2281 (1986).
20. Y. S. Vygodskii, N. A. Churochkina, T. A. Panova, and Y. A. Fedotov, *React. Funct. Polym.*, **30**, 241 (1996).