

End-functionalized Polystyrene을 반응 상용화제로 사용한 비결정성 나일론과 Polystyrene의 계면접착력 향상에 관한 연구

이연수 · 안병인 · 차국현[†] · 김정안* · 이미경* · 박태석* · 김광웅*

서울대학교 화학공학과

(1994년 4월 8일 접수)

A Study on the Enhancement of the Interfacial Adhesion between Amorphous Polyamide and Polystyrene Using End-functionalized Polystyrene as a Reactive Compatibilizer

Yeonsoo Lee, Byeong In Ahn, Kookheon Char[†], Jungahn Kim*, Mikyung Lee*,
Tae Seok Park*, and Kwang Ung Kim*

Dept. of Chem. Eng., Seoul National Univ., 56-1 shinlim-dong, kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

*Div. of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology,

P. O. Box 131 Chungrang, Seoul 130-650, Korea

(Received April 8, 1994)

요 약 : 반응상용화 (reactive compatibilization)에 의한 계면접착력 향상기구를 알아보기 위해 모델 고분자로서 분자 끝에 무수 말레인산 (MAH) 기능기를 하나씩 갖는 Polystyrene(PS)인 end-functionalized PS(ef-PS)를 비상용인 비결정성 나일론과 PS 계면에 투입하여 연구하였다. ef-PS는 음이온 중합에 의해 수평균 분자량 60,000(60K)과 100,000(100K)의 두가지를 합성하였으며, 접착력의 측정을 위해 asymmetric fracture test를 이용하였다. 190℃, 2시간의 접착조건에서 60 K와 100 K의 ef-PS 모두 상업용 SMA 공중합체의 경우보다 계면에 훨씬 많은 양을 투입하여야 접착 효과를 나타냈으며 접착력의 값도 낮았다. 이것은 MAH 기능기의 절대량이 작아서 계면에서 반응할 확률이 낮기 때문이며, 비결정성 나일론의 T_g 와 근접한 150℃에서는 이 효과가 더욱 중요함을 알았다. 또한 60 K의 ef-PS는 100 K보다 계면에 투입하는 양이 작은 값에서부터 접착 효과를 나타냈으나, 계면에 투입되는 기능기의 양에 비례하는 두께/분자량으로는 같은 값에서 접착효과가 나타남으로써 계면에서의 기능기의 절대량이 접착효과에 중요함을 알 수 있었다. 계면에 투입한 양이 많은 경우에는 분자량이 큰 100 K가 접착력이 더 큰 값으로 증가하였다. 이것의 원인으로는 파괴에너지에 대한 분자량의 영향과 확산기구 차이에 의한 계면에서의 반응량의 차이를 고려하였다.

Abstract : The enhancement of the interfacial adhesion between immiscible amorphous polyamide and polystyrene(PS) by the addition of a model reactive compatibilizer was investigated. The model reactive compatibilizer, which were maleic anhydride(MAH) terminated PS with two different molecular weights(60K and 100K), were prepared by anionic polymerization. Fracture toughness of the interface was measured by employing the asymmetric fracture test. Under the annealing condition of 190℃ for 2 hrs the amount of the reactive compatibilizer required to see any adhesion improvement was increased to large extent and the toughness value remained low compared to the commercially available styrene-maleic anhy-

drude random copolymer. This is due to the small amount of the functional groups(MAH) which are able to react with amine end-groups of the amorphous polyamide to form in-situ copolymers in case of the end-functionalized PS(ef-PS). It was noted that the smaller amount of the 60K ef-PS was required to improve the interfacial adhesion when compared with the 100K ef-PS. When the amount(thickness) of the ef-PS was replotted with thickness/molecular weight, which is proportional to the amount of the functional group, the two different molecular weight ef-PS data were superimposed implying that the amount of the functional group at the interface is a crucial factor. The difference in the plateau value of the fracture toughness for two different molecular weight ef-PS was interpreted in terms of either the molecular weight dependence of the fracture energy or the residence time of the ef-PS at the interface during diffusion.

서 론

비상용 고분자들을 포함하는 다성분계 고분자 블렌드나 엘로이의 제조에 있어서 비상용 고분자들을 위한 상용화제의 첨가가 블렌드의 최종물성의 발현에 필수적이다. 상용화의 방법으로는 여러 가지가 있으나, 대체로 블록공중합체를 상용화제로 하는 물리적 상용화 (physical compatibilization)와 반응성이 높은 기능기 짝을 이용하여 가공중에 공중합체를 형성하게 하는 반응 상용화(reactive compatibilization)가 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 상용화제는 블렌드내의 비상용 고분자들이 형성하는 10~100 nm 정도의 좁은 계면에서 상용화 효과를 나타내며, 또한 그 효과도 복합적으로 나타나기 때문에 기존의 많은 연구들은 상용화의 현상을 정성적으로 규명하는데 머물렀다.¹

최근에는 비상용 고분자 계면의 계면접착력 향상에 대한 블록 공중합체의 영향을 정량적으로 해석하였다.²⁻⁶ 계면접착력 향상은 상용화를 통해 나타나는 중요한 효과중의 하나로서, 이 연구들은 분자 크기 수준의 계면에서 일어나는 물리적 현상과 이것이 거시적 물성에 미치는 영향을 연관 짓는 새로운 연구방법을 정립하였다. 한편, 실제 다성분계 고분자 블렌드의 제조시 경제적이고 시간적인 장점으로 인해 각광받고 있는 반응상용화의 경우는 계면 접착력 향상에 대한 정량적인 해석이 아직 이루어지지 않고 있었으나, 최근 Lee와 Char는 물리

적 상용화에 의한 계면 접착력 연구에서 정립된 연구 방법을 도입하여 반응 상용화에 의한 비결정성 나일론과 Polystyrene(PS)의 계면 접착력 향상에 대해 연구하였다⁷. 비결정성 나일론과 Polystyrene(PS)의 계면 접착력이 매우 작은 값을 갖는 것으로부터 두 고분자가 비상용성임을 확인하였고, 계면에 반응 상용화제로 상업적으로 사용되는 Styrene-Maleic Anhydride(SMA)를 투입한 결과 그 계면의 접착력이 현저히 증가하였으며, 계면 접착 기구에 대한 정성적인 모델을 제시하였다. 또한 일반적으로 상업적인 SMA를 반응 상용화제로 사용할때 PS내에 상당량(5wt% 이상)의 Maleic Anhydride(MAH) 기능기를 포함하게 되는데, MAH 도입으로 인해 파괴 강도⁸나 craze stress 등의 SMA의 물성이 PS의 물성과 크게 다르게 되어서 비결정성 나일론과 SMA의 계면 혹은 SMA가 과량 투입된 비결정성 나일론과, PS의 계면 접착력이 낮게 나타남이 관찰되었다.⁹

이상의 두 결과로부터 반응 상용화에 의한 계면 접착력의 연구에서 정량적인 해석을 하기 위해서는 몇 가지 문제점이 나타난다. 우선 상업용 SMA를 사용함으로써 상용화제의 분자량에 의한 계면접착력의 영향을 관찰할 수 없으므로, 계면의 미시적 구조(areal density 등)를 파악할 수 없으며, 각각의 SMA 사슬에 MAH의 양이 고르게 분포되어 있는가 하는 문제점이 생긴다. 또한 랜덤 공중합체인 경우는 한 사슬내에서 반응에 참가하는 기능기

의 위치와 갯수를 정확히 알 수 없으며, comonomer를 이루는 기능기의 비율에 따라 상용화제의 물성이 계면을 이루는 다른 고분자와 현저히 달라진다는 문제점이 생긴다. 따라서, 계면에서의 상용화제의 미시구조와 계면 접착력과의 정량적인 관계를 해석하기 위해서는 상용화제의 미시구조가 정확히 파악된 모델 고분자를 이용하여야 한다.

본 연구에서는 음이온 중합의 방법으로 PS 사슬 끝에 MAH 기능기를 하나씩만 갖는 모델 고분자(end-functionalized PS, ef-PS)를 합성한 후, 비결정성 나일론과 PS의 계면에 조절된 양을 투입하여 계면 접착력의 향상을 연구하였다. 본 실험에 사용된 ef-PS는 분자량이 일정하고 MAH 기능기의 위치를 정확히 알고 있으며, 물성도 PS와 큰 차이가 없으므로 앞에서 언급한 상업용 SMA의 사용으로 인한 몇가지 문제점을 극복할 수 있다. ef-PS를 이용한 연구는 Park과 Paul¹⁰이 nylon 6와 PS의 반응상용화 연구에서 시도한 바 있으나, 이들의 실험에서는 계면에서의 ef-PS의 양을 조절하지 못하였고, 접착력 측정방법으로 lap shear test를 이용하여서 정확한 계면 접착력의 향상 기구를 밝히지 못한 것으로 생각된다. 본 연구에서는 서로 다른 물질로 이루어지는 비상용 고분자 계면

의 접착력 측정이 용이한 asymmetric fracture test¹¹를 이용하였다.

실 험

시 료. 실험에 사용된 ef-PS는 음이온 중합으로 합성하였다. 먼저 고진공(10^{-5} mmHg)하에서 living PS를 중합하기 위하여 용매로는 벤젠을 사용하고 THF를 소량 첨가하였고, 개시제로는 n-butyl lithium을 사용하였다. Fig. 1에 나타낸 것처럼 음이온 중합 방법으로 living PS를 합성한 후 1,1-diphenyl ethylene을 living PS 몰수의 10 배로 과량 넣은 후 24 시간 반응시켜서 living PS 말단에 diphenyl ethylene을 붙이고, 다시 trimellitic acetic anhydride (TMAC)를 몰비로 10 배 투입하여 24 시간 반응시키고 메탄올로 반응을 종료시켰다. 이 용액을 메탄올에 3번 침전시켜서 미반응 TMAC를 제거하였다. ef-PS의 분자량은 60K와 100K의 두가지를 합성하였고, 이것을 GPC로 분석하여 확인한 결과 polydisperse index (P.I.)가 1.1 이하인 사슬 길이가 일정한 ef-PS를 얻었다. 한편, ef-PS 사슬 끝에 붙은 MAH는 긴 사슬에서는 MAH의 양이 전체 ef-PS에 비해서

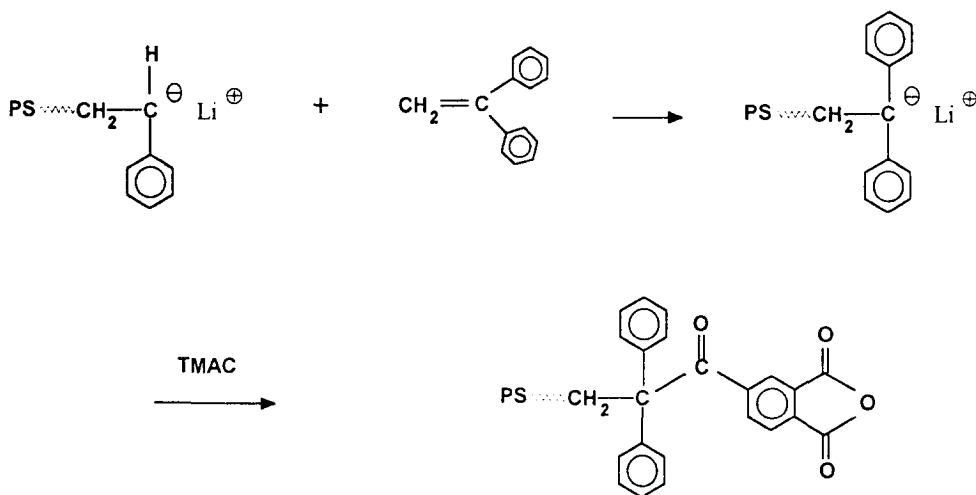


Fig. 1. Schematic of the synthesis of MAH end-functionalized PS.

극히 소량이기 때문에 확인할 수 없기 때문에 oligomer의 ef-PS를 합성하여 MAH의 존재 여부를 확인하였다. Fig. 2의 FT-IR spectrum에서 보듯이 1799cm^{-1} 와 1733cm^{-1} 에서 나타나는 MAH의 특성 피크로부터 MAH가 PS 사슬 끝에 붙었다는 것을 정성적으로 확인하였다. 또한 oligomer 상태의 ef-PS를 ^1H NMR로 분석한 결과 MAH의 graft율은 20% 이하인 것으로 나타났다.

비상용 계면을 이루는 비결정성 나일론은 Dynamic Nobel사의 Trogamid-T이고, PS는 한남 화학의 HC-II로서 $M_n=130\text{K}$, $M_w=300\text{K}$ 이다.

접착력 측정 실험. 계면 접착력의 측정 실험은 물리적 상용화의 연구들에서 정립된 방법과 유사하게,²⁻⁷ 두 비상용 고분자의 계면이 무한 평면의 구조를 갖도록 비결정성 나일론과 PS를 유리 전이 온도 이상에서 압축 성형의 방법으로 평판($6.5 \times 4.5 \times 3\text{mm}$)을 제조하였다. 평판 제조 전후에 수분등의 흡수를 방지하기 위해 80°C 진공 오븐에서 보관 하였다. 특히 두 고분자가 접촉하는 평판면은 평판에 다른 이물질이 묻지 않도록 주의 하였다.

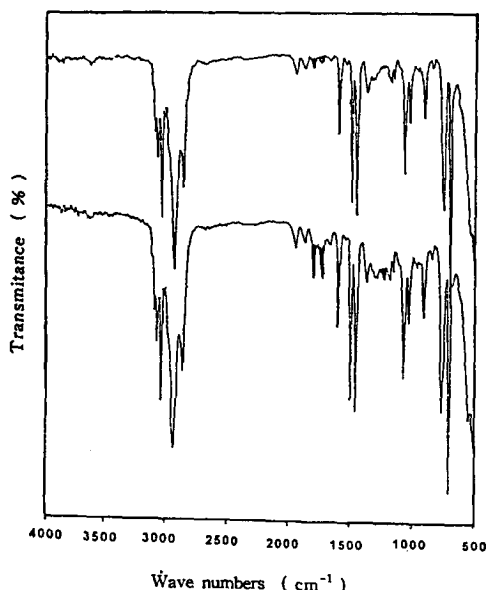


Fig. 2. FT-IR spectrum of the synthesized ef-PS.

상용화제로 쓰이는 ef-PS는 THF를 용매로 하여 용액을 만든 후 spin coater를 이용하여 THF에 불용성인 비결정성 나일론위에 얇게 spinning 하였다. 상용화제의 양을 조절하기 위해서는 용액의 농도와 spin coater의 회전수를 변화시켰으며, 두께의 측정은 같은 농도, 회전수에서 실리콘 wafer위에 코팅하여 용매를 날린 후 ellipsometer (Rudolph Auto EL II)를 이용하여 측정하였다. 비결정성 나일론 위에 코팅한 ef-PS는 용매를 완전히 날린 후, 그 위에 PS 평판을 다시 얹어서 hot press에서 일정 시간 일정 온도 동안 annealing을 한 후 계면 접착력을 측정하였다. 계면 접착력을 측정하기 위해서 asymmetric fracture test를 이용하였는데, Brown은 PS/PMMA의 계면 접착력 연구에서 기존의 접착력 실험에서는 PMMA에 비해 craze stress가 낮은 PS 쪽으로 crack이 진행하여서 실제 계면 접착력보다 큰 계면 접착력을 나타내는데 비해 craze stress가 낮은 PS에 알루미늄 판과 같은 단단한 지지대를 붙여 PS 판의 변형이 거의 없게 한 asymmetric test의 경우는 대체로 crack을 계면으로 진행시킬 수 있음을 확인하였다.¹¹ 또한 이 실험 방법은 Instron과 같은 별도의 장치 없이도 비교적 정확한 측정값을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

결과 및 고찰

계면에 투입한 ef-PS의 양을 800 nm 정도까지 조절하고 190°C 에서 2시간 동안 annealing한 후 계면 접착력을 측정한 결과를 Fig. 3에 log-log plot으로 나타내었다. 경향의 비교를 위해서 SMA 공중합체(Dylark[®] 232)를 상용화제로 한 결과⁷를 함께 나타내었다. ef-PS의 경우, SMA 공중합체에 비해 훨씬 양이 많은 ($\sim 100\text{nm}$) 영역에서 $\sim 10\text{J}/\text{m}^2$ 이상의 계면 접착력이 나타나기 시작하였다. ef-PS의 경우 계면에 투입한 상용화제의 양이 어느 값 이하에서 계면 접착력의 향상이 나타나지 않는 것은 처음에 투입한 상용화제의 대부분이 계면

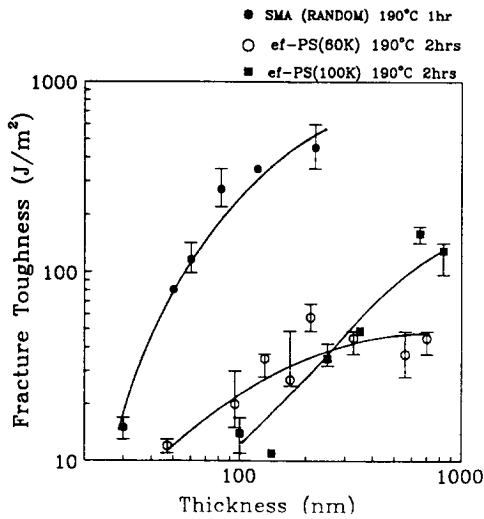


Fig. 3. Fracture toughnesses of interface between amorphous polyamide and PS joined with ef-PS at 190°C for 2 hrs.

에서 반응을 하기전에 PS 쪽으로의 확산으로 인해 계면에서 공중합체를 형성하지 못하기 때문이다. 즉 계면에서의 반응보다는 PS 쪽으로의 확산이 지배적이라고 할수 있으며 이것은 계면에서의 기능기의 양에 따라 좌우된다⁷. ef-PS의 경우가 SMA 공중합체보다 확산이 지배적인 영역이 넓은 것은 ef-PS의 경우, 계면에 존재하는 MAH 기능기의 농도가 SMA 공중합체에 비해 훨씬 낮기 때문인데, MAH 기능기의 양을 무게 분율로 계산할 때 SMA 공중합체가 8wt% 인데 비해서, ef-PS의 경우는 100% graft 되었다고 할때 0.0016wt%로서 SMA 공중합체에 비해 확산 효과가 더욱 확대된 것으로 볼수 있다. 또한 SMA 공중합체의 경우 계면에 투입하는 양이 증가함에 따라 계면 접착력이 PS의 cohesive failure 값인 450 J/m²와 비슷한 값으로 증가하였으나 ef-PS의 경우는 이보다 훨씬 낮은 값들을 보인다. Brown¹²과 Creton 등⁵은 계면접착력이 계면에서의 고분자 사슬의 areal density(Σ)의 제곱에 비례함을 이론과 실험으로 확인하였고, Char 등⁴은 Poly(methyl methacry-

late) (PMMA)/Poly(phenylene oxide) (PPO) 계면에 PS-PMMA 블록 공중합체를 투입한 경우에 PS 블록과 PPO가 음의 χ 값을 갖게 되므로 PS 블록이 계면에서 PPO 쪽으로 brush의 형태의 분포가 얻어지면서 각각의 블록이 PMMA와 PPO로 거의 완전하게 분리됨을 보였으며, 이때에는 계면 단위 면적당의 고분자의 갯수 Σ 는 $\Sigma \sim$ 두께 (t)/분자량 (M)으로 정확히 표현 할 수 있음을 밝혔다. 그러나, PS 블록과 PS, PMMA 블록과 PMMA 등의 경우에 일반적인 접착 실험 조건에서 각 블록이 완전히 원하는 고분자 쪽으로 분포되었다고 보장할 수 없으므로 ($\chi \approx 0$) 앞의 PMMA/PPO 경우와는 달리 블록 공중합체의 분자량에 따른 표현을 정확히 할수가 없다. Creton 등⁵은 PS/PVP 계면에 PS-PVP 블록 공중합체를 투입한 경우에 mean field 계산으로 부터 계면에 존재하는 블록 공중합체의 양을 추정하여 Σ 를 예측하기도 하였다. 한편, Brown 등³은 PS/PMMA 계면에 PS-PMMA 블록 공중합체를 분자량을 바꾸어 투입한 경우에 각 블록의 형태를 Gaussian chain으로 가정하여 $t/M^{0.5}$ 으로 표현한 결과 측정된 계면 접착력을 분자량에 관계없이 대체적으로 한개의 곡선으로 중첩시킬 수 있음을 보였다. 본 반응 시스템에서 Σ 는 계면에서 반응하여 공중합체를 형성한 기능기의 갯수와 상응하는 값이나 그 값을 물리적 상용화의 경우와 같이 정량적으로 파악하기는 어려우며, 정성적으로는 계면에 투입하는 기능기의 양이 많을수록 상대적으로 반응한 양도 많을 것으로 예상할 수 있다. 따라서 ef-PS는 앞서 언급한 바와 같이 SMA 공중합체에 비해 계면의 기능기의 양이 작으므로 반응한 양도 상대적으로 작아서 Σ 값이 작고 결국의 계면접착력도 낮은 값을 보이는 것으로 해석할 수 있다.

한편 분자량이 다른 60K와 100K의 ef-PS의 두께에 따른 계면 접착력에서는 다음과 같은 두가지 특징을 관찰할 수 있다. 첫째, 60K의 경우가 100K의 경우보다 더 작은 양인 ~ 40 nm에서부터 10 J/m² 이상으로 계면 접착력이 증가하기 시

작하였다. 둘째, 계면에 투입된 ef-PS의 양이 300 nm 이상이 되면 60K는 40~50 J/m²의 값으로 증가하는 반면, 100K의 경우는 더 급격히 증가하여 약 100 J/m²의 값으로 증가하였다.

물리적 상용화에 의한 계면접착력 연구²⁻⁶에서는 블록 공중합체의 경우 블록의 chemical junction point가 열역학적인 인자에 의해 계면에 존재하고 각 블록이 확산을 통해 사슬이 상용성이 있는 고분자 쪽으로 이완(relax)할 뿐이다. 그러나 반응 상용화의 경우에는 확산과정 중에 반응이 진행되어 계면에 공중합체를 형성하기 때문에, 계면에 투입하는 기능기의 양과 확산 속도가 동시에 공중합체의 형성과 계면 접착력 향상에 영향을 미치게 된다.

확산속도의 영향을 알아보기 위해 Reptation에 의한 확산¹³을 고려하면 확산계수 D 는 $D \sim M^{-2}$ 로서 분자량이 증가할수록 감소하기 때문에 100K의 경우가 60K보다 확산이 느리게 진행된다. 따라서 100K의 경우가 계면에서 머무르는 시간이 더 오래될 것이고, 투입한 상용화제가 같은 양에서 반응할 확률도 높을 것이므로, 60K의 경우보다 더 작은 ef-PS의 양에서 10 J/m² 이상의 계면접착력이 나타나기 시작할 것으로 예상할 수 있다. 그러나, 앞서 언급한 바와 같이 계면에 투입하는 기능기의 양도 공중합체 형성에 영향을 미치므로 기능기의 양을 같게하여 계면 접착력을 비교할 필요가 있다. 본 실험의 ef-PS는 분자 하나당 1개의 기능기를 가지므로 계면에 존재하는 분자의 갯수를 기능기의 갯수로 볼 수 있다. 단위 부피(두께)당 존재하는 고분자 사슬의 갯수는 두께(t)/분자량(M)에 비례하므로, Fig. 4의 가로축에 t/M 으로 투입된 반응상용화제(ef-PS)의 기능기의 양을 이용하여 계면 접착력의 변화를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 두 경우 모두 t/M 이 약 0.001 정도의 값에서부터 계면 접착력이 증가하는 것으로 보아 계면에서 기능기의 양이 어느 정도의 값 이상이 되어야 계면 접착의 효과가 있다는 것을 시사하고 있다. 즉, 본 연구의 실험 조건에서

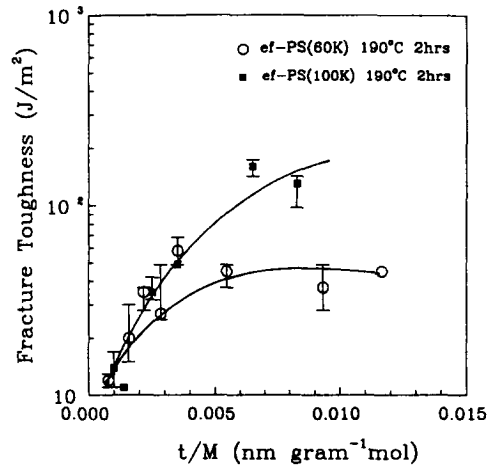


Fig. 4. Fracture toughnesses of the interface between amorphous polyamide and PS as a function of t/M of the ef-PS annealed at 190°C for 2 hrs.

계면 접착력이 증가하기 시작하는 점에서는 확산 속도의 영향보다는 계면에서의 기능기의 농도가 더 중요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

확산 속도는 분자량보다는 온도의 변화에 의존도가 더 크다는 것이 알려져 있다. Lee와 Char⁷는 SMA 랜덤 공중합체를 상용화제로 한 경우에 접착 온도를 150°C와 190°C로 바꾸었을 때, 확산 효과로 인해 190°C의 계면접착력이 150°C의 계면 접착력보다 낮아지는 영역이 있음을 관찰하였다. 본 실험에서도 이 효과를 관찰하기 위해 150°C에서 실험하였다. Table 1에서 보는 바와 같이, SMA 랜덤 공중합체의 경우와는 달리 60K와 100K의 ef-PS 모두 190°C의 경우보다 더 두꺼운 영역에서 계면 접착력이 나타나기 시작하였다. 또한 150°C의 경우에 100K의 ef-PS가 60K에 비해서 계면 접착력이 더 낮은 경향을 보이는데 그 차이가 ~10 J/m² 정도이므로 접착력 측정값의 오차를 고려하면 거의 같은 값으로 생각된다. 결과적으로 온도에 의한 확산효과를 관찰할 수 없는데 이것은 본 실험에서 사용한 ef-PS의 경우에 계면접착력이 증가하기 시작하는 두께에서 온도에 의한 확산효과보다는 계면에서의 기능기의 농도에 의한 효과가

Table 1. Fracture Toughness Values of the Interface Between Amorphous Polyamide And PS, Joined with ef-PS at 150°C for 2 hrs

60 K ef-PS		100 K ef-PS	
Thickness (nm)	Fracture Toughness (J/m ²)	Thickness (nm)	Fracture Toughness (J/m ²)
47	< 5	140	< 5
130	32 ± 5	250	21 ± 3
328	32 ± 5	700	23 ± 5
700	23 ± 5	830	21 ± 3

더 크기 때문으로 생각된다. 또한 비결정성 나일론 분자들의 유동성도 190°C 에서와 비교할때 유리전이온도에 가까운 150°C 에서는 훨씬 떨어질 것이므로 SMA Dylark 232 보다 MAH의 양이 훨씬 작은 본 실험의 경우에는 이러한 유동성의 효과도 나타나기 때문에 낮은 계면접착력 값을 보이는 것으로 예상된다.

일반적으로 bulk 고분자의 파괴 에너지는 분자량에 의존하는 것으로 알려져 있고, 계면 접착력의 경우에는 앞서 언급한 바와 같이 계면에 존재하는 공중합체의 양에도 의존하는 것으로 알려져 있다. 이러한 사실에 근거하면 본 실험에서 반응 상용화제의 양이 많이 (300 nm 이상) 투입 되었을 경우 분자량이 큰 100K의 ef-PS의 접착력이 60K의 접착력보다 큰 값을 갖는 것에 대한 두가지 설명이 가능하다.

첫째로 파괴에너지의 분자량 의존성을 고려해 볼 수 있다. 파괴의 주된 메커니즘이 주로 crazing으로 진행되는 비결정성 고분자의 분자량에 대한 파괴 에너지의 의존성에 대한 지금까지의 실험과 이론적 접근들^{14, 15}은 분자량에 따른 분자간의 entanglement의 존재 유무에 따라 분자량의 의존도가 다른 세가지 영역으로 구분하였다. de Gennes¹⁴은 PS의 경우 100K 이상이 되면 분자량의 영향이 없어지는 것으로 대략 추정하였으나, Wool 등¹⁵의 실험결과는 100 K 이상에서도 파괴에너지는 증가하였다. 특히 본 실험에서 사용한 ef-PS의 경우에 60K와 100K는 파괴기구가 pull-out 과정에서 cr-

azing fracture로 전이되는 중간영역(분자량 40K ~ 100K)에 해당하는 분자량으로서 이 영역에서는 분자량 증가에 따라 파괴에너지가 증가한다. Wool 등¹⁵의 PS의 cohesive fracture energy 값은 60K일때 ~ 50 J/m²이고 100K일때 ~ 100 J/m²로서 본 실험의 최대 접착력들과 대체로 일치한다. 그러나 본 실험에서 ef-PS는 계면에서 형성된 공중합체의 한쪽 블록이 되어, PS 블록과 bulk PS와의 entanglement를 형성하기 때문에 이에 상응하는 homo PS의 분자량은 각각 120K(60K × 2), 200K(100K × 2)로서 파괴에너지 값은 훨씬 큰 값이 되어야 할 것으로 예상된다. 이것은 PS/PMMA에 PS 블록의 분자량이 42K인 PS-PMMA 이중 블록 공중합체를 투입한 경우에 계면에 투입한 공중합체의 양에 따라 계면의 접착력이 200 J/m² 이상으로 증가한 것으로서 확인할 수 있다.³ 따라서 본 실험에서도 분자량의 효과가 영향이 있을 것으로 예상되나 그 효과는 크지 않을 것으로 예상된다.

둘째, 계면의 접착력은 $G \sim \Sigma^2$ 의 관계로 계면에 존재하는 공중합체의 양에 따라서도 변화하므로 60K와 100K의 두 경우에 같은 접착 조건에서 확산 기구의 차이로 인한 계면에서 반응한 공중합체의 양의 차이 유무에 대해서 고려해 볼 필요가 있다. Fig. 3에 나타난 60K와 100K의 계면 접착력 변화를 Σ 에 직접 관계되는 계면에서 반응한 양으로만 설명하면, 계면에 투입한 반응 상용화제가 300 nm 정도의 두께까지는 60K의 접착력이 100K보다 크므로 60K의 반응량이 더 많고, 계면의 ef-PS가 300 nm 이상으로 많아지면 100K의 접착력이 60K보다 크므로 반응량이 더 많아진다는 것으로 볼 수 있다. 본 실험에서 계면에 투입되는 ef-PS의 양을 과량으로 하면, annealing을 하기 전에는 Fig. 5(a)와 같이 ef-PS가 비결정성 나일론과 PS와 각각 경계를 갖는 층을 형성하고 있으며 annealing을 하게 되면 Fig. 5(b)와 (c) 같이 ef-PS 층은 PS로의 확산과정을 통해 점차 순수한 ef-PS 층의 두께가 줄어들게 되

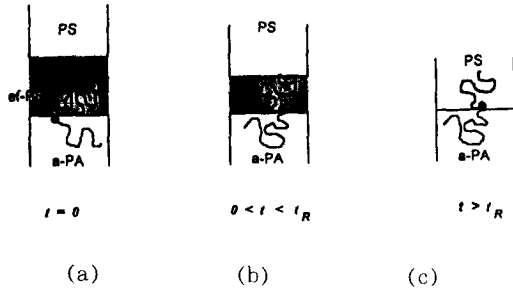


Fig. 5. Schematic showing the change in thickness of ef-PS layer during annealing.

어 결국은 비결정성 나일론/PS의 계면만이 존재하게 된다. 이때 반응은 ef-PS와 비결정성 나일론의 계면에서만 일어나게 되고, PS가 상호 확산에 의해 ef-PS 층으로 침투해 들어오게 되면 계면에 존재하는 ef-PS의 절대량이 줄어들게 되어 그 양이 어느값 이하가 되면 더 이상의 반응은 어렵게 된다. 여기서 ef-PS 층이 존재하는 시간(체류시간) 또는 비결정성 나일론과 ef-PS의 계면이 존재하는 시간을 고려할 수 있는데 이 시간이 길수록 계면에서 반응할 확률이 높을 것이다. 60K와 100K의 두 경우에 대해서 투입한 양(두께)을 같게 한 경우와 Fig. 4에서와 같이 분자량 차이를 고려한 양(두께/분자량)을 같게 한 경우에 대해서 체류시간은 잘 알려진 확산이론¹³을 이용하여 정성적으로 구할수 있다. 확산에 의한 침투깊이 S 는 다음과 같이 주어진다.

$$S = \sqrt{Dt} \quad (1)$$

여기서 체류시간을 구하기 위해서는 침투깊이, S 가 투입한 양(두께)이 되므로 체류시간, t_R 은

$$t_R = \frac{S^2}{D} \quad (2)$$

이다. reptation에 의한 확산의 경우에 확산계수는 분자량에 대해 $D \sim M^{-2}$ 이므로

$$t_R \sim S^2 M^2 \quad (3)$$

이다. 같은 두께의 60K와 100K의 경우를 비교하면

$$\frac{t_{R,100}}{t_{R,60}} \sim \frac{S^2 M_{100}^2}{S^2 M_{60}^2} \sim \left(\frac{M_{100}}{M_{60}} \right)^2 \sim 2.8\text{배} \quad (4)$$

기능기의 양 즉, 두께/분자량을 같게한 경우에 대해서는

$$\frac{S_{60}}{M_{60}} \sim \frac{S_{100}}{M_{100}} \quad (5)$$

이므로

$$\frac{t_{R,100}}{t_{R,60}} = \frac{S_{100}^2 M_{100}^2}{S_{60}^2 M_{60}^2} = \left(\frac{S_{100}}{S_{60}} \right)^2 \left(\frac{M_{100}}{M_{60}} \right)^2 \quad (6)$$

식 (5)로 부터

$$\frac{t_{R,100}}{t_{R,60}} \sim \left(\frac{M_{100}}{M_{60}} \right)^4 \sim 7.7\text{배} \quad (7)$$

로서 두 경우 모두 100K의 체류시간이 더 큰 것을 알수 있다. 따라서 체류시간이 긴 100K의 경우가 반응 양도 훨씬 많을 것으로 예상할수 있으며 결과적으로 60K의 경우보다 계면접착력을 더 크게 하는 효과를 가져올 것이다. 위에서 고려된 사항은 100K의 접착력을 더 크게 하는 요소로서 실험의 결과와 일치하는 방향으로 설명할 수 있지만, ef-PS의 양이 300 nm 이하인 영역에서 100K의 ef-PS의 체류시간이 60K보다 더 큰 값임에도 불구하고 계면 접착력이 분자량에 관계없이 계면에 투입한 ef-PS의 양에 의존하는 결과를 설명하지 못한다. 따라서 ef-PS를 반응 상용화제로 한 경우 상용화제의 양에 따라서 계면에서의 기능기의 양이 접착력 향상에 중요하게 고려되는 영역과 반응 상용화제의 계면에서의 체류시간이 접착력 향상에 중요한 영역으로 나눌 수 있는 것으로 예상되며, 본 실험에서 사용한 60K와 100K의 경우 약 300nm 정도의 두께에서 전이가 일어난다고 할수 있다. 이

에 대한 좀 더 정확한 결론을 도출하기 위해서는 실제 계면에서 반응으로 형성된 공중합체의 양을 비교하여야 하며, 이것은 Scott와 Macosko¹⁶ 실험과 같이 FT-IR의 기법을 이용하는 것이 필요하다. 또한 앞서 언급한 바와 같이 본 실험에 사용된 ef-PS는 MAH graft율이 20% 이하로서 매우 낮기 때문에 보다 높은 graft율을 갖는 ef-PS를 상용화제로 한 접착 실험 결과와 비교하는 것이 필요하다.

결 론

ef-PS를 반응상용화제로 사용한 비결정성 나일론과 PS의 계면은 190°C의 접착온도에서 상업용 SMA를 반응 상용화제로 사용한 경우보다 계면접착력의 값들이 낮은 경향보였고 계면에 투입하는 상용화제의 양도 더 많아야만 접착력의 향상을 관찰할 수 있었다. 이것은 ef-PS가 갖는 MAH의 양이 적어서 이들이 계면에서 나일론의 말단기와 반응할 확률이 적기 때문이었다. 나일론의 움직임이 더 둔화되는 150°C에서는 이 효과가 확대되어 더 낮은 계면접착력을 보였다. 분자량을 변화시킨 60K와 100K의 ef-PS의 계면접착력의 비교에서는 계면에서의 기능기의 절대량이 접착력 향상에 중요하였고, 계면에 투입한 양이 많은 경우에 분자량이 큰 경우가 계면접착력의 최대값이 더 크게 나타났다. 이것의 원인으로는 파괴에너지에 대한 분자량의 영향과 확산기구 차이에 의한 계면에서의 반응량의 차이를 정성적으로 고려할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 (KOSEF 923-1000-004-2)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Oxford Univ. Press, New York, 1990.
2. K. Cho and H. R. Brown, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 16 (1990).
3. H. R. Brown, K. Char, V. R. Deline, and P. F. Green, *Macromolecules*, **26**, 4155 (1993).
4. K. Char, H. R. Brown, and V. R. Deline, *Macromolecules*, **26**, 4164 (1993).
5. C. Creton, E. J. Kramer, C. Y. Hui, and H. R. Brown, *Macromolecules*, **25**, 3075 (1992).
6. J. Washiyama, C. Creton, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **25**, 4751 (1992).
7. Y. Lee and K. Char, *Macromolecules*, **27**, 2603 (1994).
8. H. Kim, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 2372 (1991).
9. Y. Lee and K. Char, paper in preparation.
10. I. Park and D. R. Paul, *J. Appl. Poly. Sci.*, (1991).
11. H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2791 (1990).
12. H. R. Brown, *Macromolecules*, **24**, 2725 (1991).
13. P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
14. P. G. de Gennes, *Europhys. Lett.*, **15**, 191 (1991).
15. R. P. Wool, B. L. Yuan, and O. J. McGarrel, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1340 (1989).
16. C. Scott and C. Macosko, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 205 (1994).