

# 블록 공중합체에 의한 비상용 비결정성 고분자 계면의 접착력 향상 기구

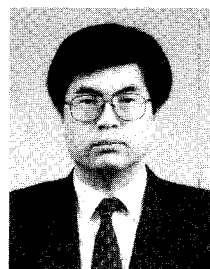
차 국 현 · 이 연 수

## 1. 서 론

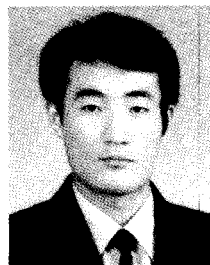
고분자를 포함하는 계면의 접착력 문제는 고분자/금속, 고분자/무기재료, 고분자/고분자 등의 형태로서 많은 산업 분야에서 접하는 문제들 중의 하나이다. 특히 다성분계 고분자 엘로이나 블렌드의 제조에 있어서는 블렌드의 기계적 최종 물성에 지대한 영향을 주는 취약한 비상용 고분자/고분자 계면이 존재하기 때문에 물리적 상용화제(physical compatibilizer) 또는 반응성 상용화제(reactive compatibilizer) 등의 제 3의 물질을 통한 상용화(compatibilization)가 필수적인 공정이 되고 있다.<sup>1</sup> 상용화의 대표적인 효과<sup>2</sup>로는 비상용 고분자 간의 계면장력을 줄여 주어 분산상의 크기를 줄여주고, 기계적으로 취약한 계면의 접착력을 향상시키며, 가공중에 블렌드내의 분산상들의 응집(coalescence)을 막아주는 것 등이 있는데, 이 효과들은 상용화제의 선택에 따라 전혀 다른 양상을 보인다. 비상용인 Polystyrene(PS)/Poly(2-vinyl pyridine)(PVP) 블렌드에 분자량이 다른 몇가지의 PS-b-PVP 이중 블록 공중합체를 투입하면 공중합체의 분자량에는 관계없이 계면장력을 줄여주는 효과가 나타났으나, 공중합체 각 블록의 길이가 entanglement molecular weight( $M_c$ ) 보다 작은 경우에는 매우 낮은 계면 접착력을 나타내는 것이 정성적으로 관찰된 바 있다.<sup>3</sup> 또한 제조된 블렌드의 최종 물성에 대한 이 효과들의 상대적 중요성, 정량적 기준 등도 아직 미흡한 실정이다. 따라서 상용화에 대한 학문적 이론 정립이나 상용화 공정의 최적화를 통한 블렌드 제조의 경제성 확보를 위해서는 상용화 효과에 대한 미시적 수준에서의 정량적인 이해가 선행되어야 하고 이를 기본으로 여러 효과들의 상대적 중요성 및 연관성 등을 파악해야 한다. 이러한 관점에서 상용화에 의한 고분자 계면의 접착력 향상에 관한 연구도 필수적인 정보가 될 것이다.<sup>4</sup> 최근에 진행된 많은 연

구들<sup>5-22</sup>은 고분자 계면의 접착력 향상에 관한 정량적인 정보를 제공 함으로써 상용화 효과에 대한 이해의 틀을 마련하였다.

본 고에서는 이 연구들 중 비상용 비결정성 고분자 계면에 물리적 상용화제로 알려진 블록 공중합체를 투입하는 경우에 국한하여 블록 공중합체의 구조 혹은 계면의 미시구조 변화에 따른 계면 접착력의 변화를 정량적으로 파악한 논문들을 중심으로 사용된 실험방법, 미시구조와 파괴에너지와의 관계, 블록 공중합체의 영향 등에 대해 다루고자 한다.



**차국현**  
1977~ 서울대학교 화학공학과(공학사)  
1981  
1981~ 한국과학기술원 화학공학과  
1983 (공학석사)  
1984~ 미국 Stanford대학교 화학공학과  
1989 (공학박사)  
1991~ 서울대학교 화학공학과(조교수)  
현재



**이연수**  
1987~ 서울대학교 화학공학과(공학사)  
1991  
1991~ 서울대학교 화학공학과  
1993 (공학석사)  
1993~ 서울대학교 화학공학과  
현재 (박사과정)

### On the Mechanism of the Enhancement of Adhesion between Immiscible Amorphous Polymers Reinforced with Block Copolymers

서울대학교 화학공학과(Kooheon Char and Yeonsoo Lee, Department of Chemical Engineering, Seoul National University Shinlim-dong Kwanak-ku Seoul 151-742, Korea)

## 2. 고분자 계면의 접착력 연구에 사용되는 실험 방법들

본 절에서는 고분자 계면의 접착력 측정에 사용되는 접착력 측정방법과 이와 관련된 계면 구조분석에 쓰이는 실험장치에 대해 간단히 소개하기로 한다.

블렌드 내에 존재하는 비상용 고분자의 계면은 주로 구형의 복잡한 형태이기 때문에 접착력의 연구를 위해서는 샌드위치 형태의 단순화된 평면 구조를 선택하고 있다. 서로 다른 고분자들로 이루어진 계면의 접착력을 기존의 compact tension test와 같은 역학 시험 방법으로 측정할 경우에는 경우에 따라서는 시편을 형성하는 두 고분자의 물성 차이로 인해 crack이 계면으로 진행하지 못하고 craze stress가 낮은 쪽의 고분자 쪽으로 파괴가 일어나는 현상이 발생하여 실제의 계면 접착력을 측정할 수가 없다.<sup>10</sup> 따라서 이러한 단점을 보완하는 접착력 측정 방법으로 그림 1에 보인 바와 같이 asymmetric test,<sup>10</sup> asymmetric double cantilever beam test,<sup>15</sup> wedge cleavage test<sup>13</sup> 등이 있다. 이 방법들은 모두 시편의 파괴기구를 mode I과 mode II의 혼합형태로 하는 방법으로서 파괴를 상대적으로 약한 계면에서 일어나도록 하는 것으로서 asymmetric test, asymmetric double cantilever beam test는 craze stress가

낮은 쪽의 고분자(예를 들어 PS/Poly(methyl methacrylate)(PMMA)의 경우에는 PS)의 시편의 두께를 더 두껍게 하거나 단단한 지지대를 부착하여 craze stress가 낮은 쪽의 시편의 휨(bending)을 상대적으로 작게하는 방법이다. 실제의 측정값을 비교해 보면, 비상용인 PS와 PMMA의 상용화제를 첨가하지 않았을때 계면접착력은 compact tension test로 측정된 경우에는  $\sim 200 \text{ J/m}^2$ 인데<sup>9</sup> 반해 asymmetric test<sup>10</sup> 또는 wedge cleavage test<sup>13</sup> 등으로 측정된 경우는  $10 \text{ J/m}^2$  이하인 것으로 나타난다.

1980년대 초까지는 공중합체의 각 블록이 계면에서 어떻게 분포되어 있는가를 측정하는 것은 거의 불가능하였다. 이는 공중합체가 계면에 분포하는 영역이 수백nm 이내이므로 분석기기의 거리 분해능(depth resolution)이 이에 상응하지 않으면 공중합체의 계면 거동에 관한 정보를 전혀 얻을 수 없기 때문이다. 최근에는 분석 기술의 발달로 인해 이것이 가능하게 되었고, 이들 분석 장치로 얻어지는 정보들은 미시구조와 계면 접착력의 관계를 규명하는데 큰 도움을 주고 있다. 표 1에 접착연구와 관련된 계면 구조 분석 장치들을 열거하였다. Forward Recoiling Spectroscopy (FRES)는 거리 분해능이 우수하지는 않으나 계면에서의 공중합체의 분포를 정량적으로 분석할 수 있는 장점이 있고, 이와는 반대로 Secondary Ion Mass Spectroscopy

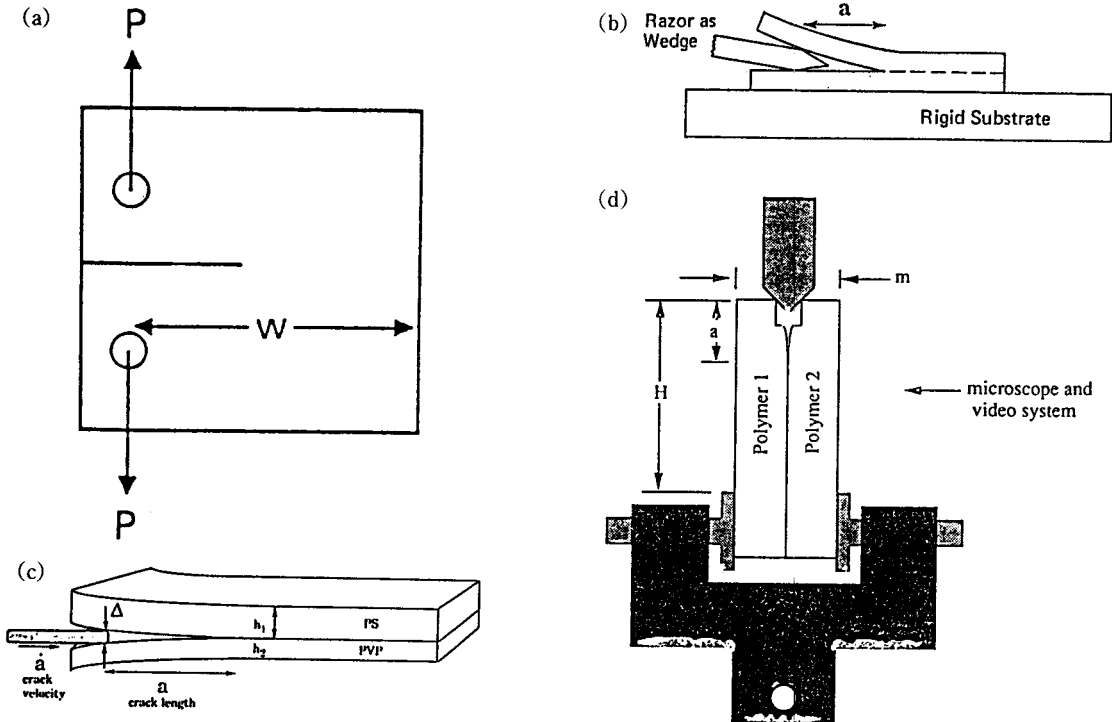


그림 1. 계면 접착력 측정 방법들에 대한 개략도. (a) compact tension test, (b) asymmetric test, (c) asymmetric double cantilever beam test, (d) wedge cleavage test

표 1. 고분자 접착 연구를 위한 분석 기기들

Instrument for surface/interface characterization	Depth resolution
Forward Recoil Spectroscopy(FRES)	80 nm~30 nm
Secondary Ion Mass Spectroscopy(SIMS)	10 nm
Rutherford Backscattering Spectroscopy(RBS)	30 nm
X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)	0.1 nm(top 5 nm)

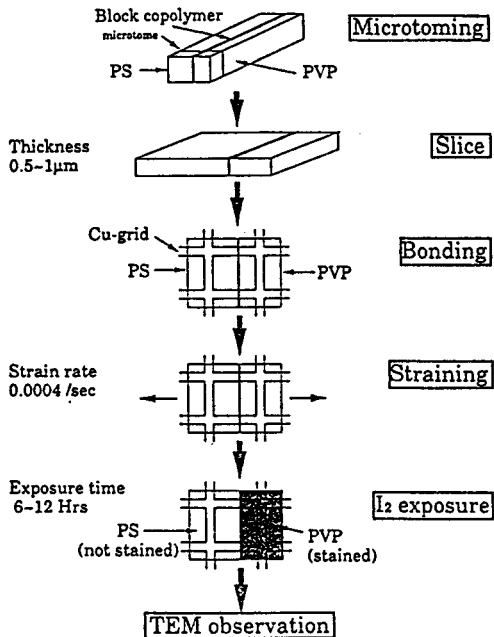


그림 2. TEM을 이용한 계면 구조 관찰을 위한 시편 제조 방법 개략도.

(SIMS)의 경우에는 거리 분해능은 FRES에 비해 우수하나 계면에서의 각 블록의 분포를 정성적으로만 얻을 수 있다. X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)는 거리 분해능은 매우 우수하나 표면에서 50Å 정도 깊이 까지 밖에 분석할 수 없어서 파괴가 pull-out 과정에 의해 진행될 때 원하는 공중합체의 위치 분석에 이용될 수 있다.<sup>23</sup>

또한 Scanning Electron Microscopy(SEM)이나 Transmission Electron Microscopy(TEM)을 이용하여서도 계면 구조와 파괴 거동을 관찰할 수 있는데 TEM을 이용하는 경우<sup>17</sup>는 그림 2에서 보는 바와 같이 PS/PVP 계면에 PS-b-PVP 블록 공중합체를 투입한 접착시편을 세로 방향으로 얇게 시편을 잘라서 grid위에 부착하여 파괴 거동 및 구조를 분석할 수 있는 것으로서 고분자 craze의 미시구조를 관찰하는 실험방법<sup>8</sup>과 유사하다. 이 방법으로는 필름에 생기는 crack의 크기를 측정함으로써 계면의 접착력도 간접적으로 측정할 수가 있다.

### 3. 계면의 미시구조와 파괴에너지

대부분의 비결정성 고분자의 파괴강도는 파괴과정 중에 crack의 앞부분에 형성되는 craze가 어느정도의 크기까지 자라나면서 소모되는 소성 변형 에너지의 양에 따라 결정된다.<sup>8</sup> 비상용 고분자 계면의 경우에는 계면의 두께가 수십 Å 이내로 매우 얇아서 계면을 가로지르면서 두 고분자를 연결하는 고분자 사슬이 거의 없기 때문에 이러한 crazing이 파괴과정 중에 발생하지 못하여서 매우 낮은 파괴강도를 보이게 된다. 따라서 craze의 성장에 관계되는 미시구조와 파괴강도의 관계를 정확히 파악해야만 블록 공중합체와 같은 상용화제를 계면에 투입한 경우의 계면접착력 향상과정을 이해할 수 있다. 본 절에서는 craze의 크기를 결정하는 미시구조에 관한 연구들 중 두 가지 접근방법<sup>12,14</sup>에 대해 다루고자 한다.

첫번째는 craze의 크기는 고분자 사슬의 길이(contour length)에 관계될 것이라는 가정이다. 이것은 주어진 고분자의 분자량이  $M_e$ 보다 작은 경우에 pull-out 현상이 관찰되는 실험결과와 잘 일치하는 것으로서 파괴에너지는 주로 사슬이 뽑혀져 나오면서 소모되는 단분자의 마찰력에 의한 일로서 표현된다. Xu 등<sup>14,16</sup>은 블록 공중합체의 한쪽 블록만이  $M_e$ 보다 작아서 파괴과정 중에 이 블록만이 pull-out이 일어나는 one-sided pull-out의 경우에 파괴에너지  $G_c$ 를 다음과 같이 표현하였다.

$$G_c \sim f_{\text{mono}} N^2 \Sigma \quad (1)$$

여기서  $f_{\text{mono}}$ 는 단량체의 friction coefficient,  $N$ 은 블록의 중합도,  $\Sigma$ 는 chain area density이다. 그러나 이 모델에 의하면 분자량이  $M_e$ 보다 훨씬 큰 경우에도 파괴에너지는 분자량이 클수록 증가하는데, 이것은 분자량이 매우 큰 경우에 파괴에너지가 일정한 값에 접근하는 일반적인 실험결과 들을 설명하지 못하고 있다.

두번째 모델<sup>12</sup>은 crack의 앞부분에 형성된 craze의 형태가 그림 3에서와 같이 cross-tie fibril로 연결된 그물망(network) 구조라는 점에 착안한 것으로 이 경우에는 craze fibril이 끊어진 후에도 cross-tie fibril에 의해 힘을 받게 되어서 응력이 crack tip에 집중되는 효과를 나타낸다. 따라서 파괴가 일어나는 기준은 가장 많은 힘을 받는 crack tip의 craze fibril에서 고분자 사슬이 끊어지는 힘으로 간단히 나타낼수 있으며 이것을 파괴에너지  $G_c$ 와 관련된 식으로 나타내면

$$G_c = \left( \frac{1}{A_c^2} \right) \frac{\Sigma^2 f_b^2 (2\pi D)}{\sigma_d} \left( \frac{S_{22}}{S_{12}} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2)$$

$$G_c \sim \Sigma^2 \quad (3)$$

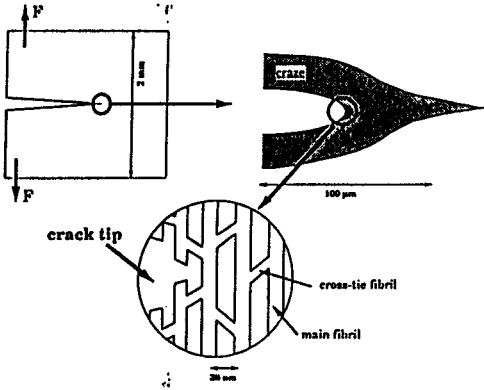


그림 3. Crack의 전단에 형성된 craze의 구조.

의 형태가 된다. 여기서  $A_c$ 는 상수,  $f_b$ 는 고분자 사슬이 끊어지는 힘,  $D$ 는 craze fibril diameter,  $\sigma_d$ 는 craze stress,  $S_{12}$ 과  $S_{22}$ 는 각각 fibril의 shear modulus와 tensile modulus,  $\lambda$ 는 fibril extension ratio이다. 이 모델은 사용하는 고분자의 분자량이  $M_e$ 보다 훨씬 큰 영역에서의 파괴 메커니즘을 잘 설명해주는 모델이 된다.

#### 4. 이중 블록 공중합체 투입에 따른 접착력 향상기구

이중 블록 공중합체를 비상용인 두 고분자의 계면에 투입하는 경우에는 고분자 쌍의 종류에 따라 계면에 존재하는 블록 공중합체의 구조가 달라지게 되고, 접착력 향상 효과도 전혀 다른 양상을 보인다. 그림 4는 비상용인 PS와 PMMA 사이에 각 블록의 길이가 거의 같은(symmetric) PS-b-PMMA 이중 블록 공중합체를 투입하여 블록 공중합체 양 변화에 따른 접착력 변화를 나타낸 그림이고, 18 그림 5는 같은 블록 공중합체를 PMMA와 Poly(phenylene oxide)(PPO) 사이에 투입하였을 경우의 접착력 변화<sup>20</sup>를 나타낸 것이다. PS/PMMA의 경우는 이중 블록 공중합체의 양을 늘림에 따라 접착력이 현저하게 증가하며 주어진 접착 실험 조건(150°C, 2시간) 하에서 이중 블록 공중합체의 분자량을 84,000에서 900,000까지 변화시켜도 최대 접착 강도는 거의 변하지 않았다. 이에 반해 PMMA/PPO의 경우에는 공중합체의 분자량을 증가시키기에 따라 최대 접착 강도가 감소하고 있다.

PS-b-PMMA가 PS와 PMMA 사이에 있을 때는 블록 공중합체의 양이 많은 경우 블록 공중합체는 단일 중합체의 거동과 유사하게 계면에 분포하여 계면 접착력을 높여 주는데 PS를 PPO로 대체하면 PS는 PPO와 매우 잘 섞이므로 PS블록은 PPO 단일 중합체 내에서 enthalpically favorable interaction을 갖는다. 이것의 영향은 앞절에서 언급한

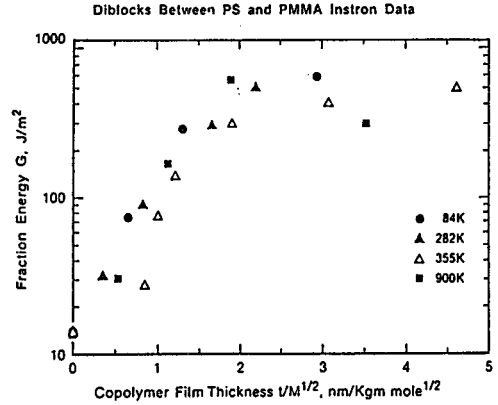


그림 4. PS-b-PMMA 블록 공중합체 양에 따른 PS/PMMA 계면 접착력 변화.

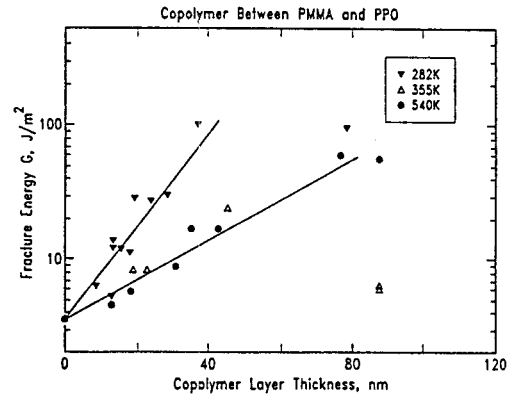
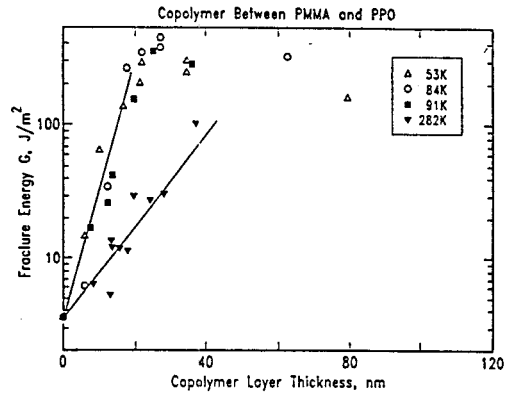


그림 5. PS-b-PMMA 블록 공중합체 양에 따른 PPO/PMMA 계면 접착력 변화.

dynamic SIMS의 방법을 이용하여 공중합체의 계면 거동을 관찰함으로써 알수 있다. 동일한 PS-b-PMMA를 PS/PMMA와 PPO/PMMA 계면에 각각 투입하였을 경우의 계면 근처의 각 블록의 분포를 dynamic SIMS를 이용해

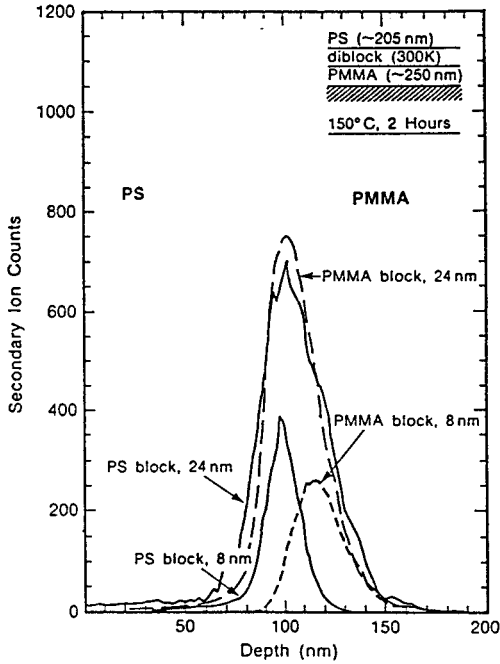


그림 6. dynamic SIMS를 이용한 PS/PMMA 계면에서의 PS-b-PMMA의 분포.

분석한 결과를 그림 6과 그림 7에 도시하였다. PS/PMMA의 경우 블록공중합체의 양이 적을때는 각 블록이 각각의 단일 중합체 쪽으로 분리가 일어났으나, 블록 공중합체의 양을 증가시키면 블록의 분리가 거의 일어나지 않고, 단지 계면에 국한되어 있음을 알 수 있다. PPO/PMMA의 경우는 블록 공중합체의 양에 관계없이 각 블록의 분리가 일어났으며, PS 블록의 PPO 내에서의 분포가 PMMA 블록의 PMMA 내에서의 분포보다 더 stretching이 일어나 brush 형태의 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

PPO/PMMA 계면에서 PS-b-PMMA는 PS 블록의 PPO 쪽으로의 stretching으로 인해 계면에서 각 블록당 1개의 *stitch* 만을 제공하게 되며 계면에 포화되는 공중합체의 양은  $M^{0.6}$ 에 비례하는 것을<sup>24</sup> 고려하면 그림 7의 경향을 이해할 수 있다. 즉 분자량이 커질수록  $\Sigma$ 의 양이 작아지기 때문에 최대접착력이 감소한 것이다. 그림 7의 결과를 공중합체의 양 대신  $\Sigma$ 의 값으로 나타내면 그림 8과 같이 분자량에 관계없이  $G \sim \Sigma^2$ 의 관계를 갖는 것<sup>20</sup>을 알 수 있으며, 이것은 앞서의 Brown의 모델<sup>12</sup>의 예측과 정확히 일치하는 것을 알 수 있다. 한편 PS/PMMA 시스템의 경우에는 PS-b-PMMA의 양이 증가할수록 각 블록의 분리가 일어나지 않고, 단지 계면에 존재하여 PS와 PMMA를 stitching 해주는 역할을 하므로 이 경우에는 블록 공중합체의 분자량에는 관계없이 최대 접착강도는 일정하며 접착력은 블록 공중합체의 양에만 관계된다. 또한 계면의 블록 공중합체

SIMS Results on Distribution of Diblock Copolymer near PPO/PMMA Interface  
diblock: PS-b-PMMA(300K)  
thickness: 24nm  
annealing: 190 °C, 1 day

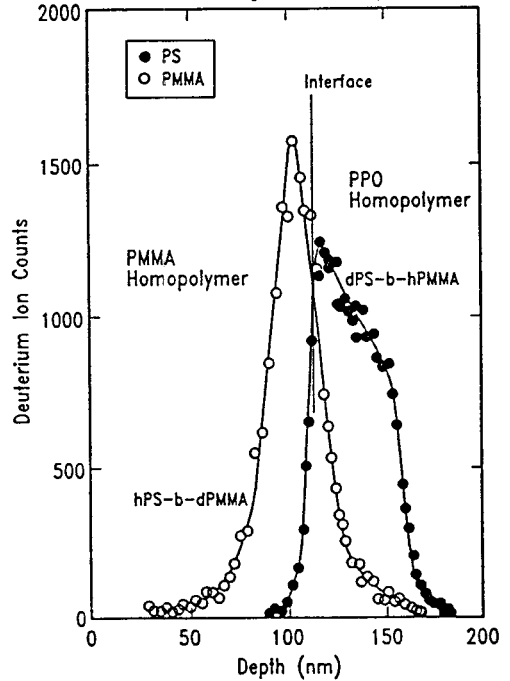


그림 7. dynamic SIMS를 이용한 PPO/PMMA 계면에서의 PS-b-PMMA의 분포.

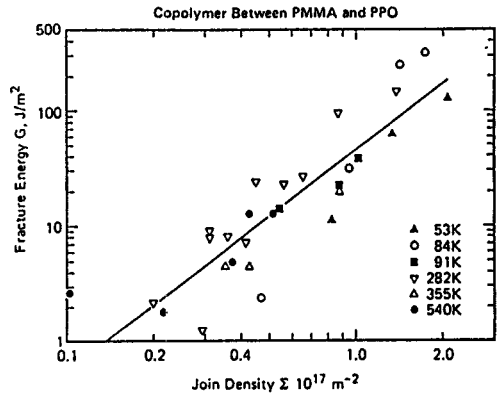


그림 8. PS-b-PMMA의  $\Sigma$ 의 변화에 대한 PPO/PMMA의 계면 접착력 변화.

1개당 제공하는 *stitch*의 갯수를 정확히 파악할 수 없기 때문에 PMMA/PPO 경우와 같이 직접적인  $\Sigma$ 의 값을 알 수 없다. 계면에서의 블록 공중합체의 분포에 대한 self-consistent field(SCF) 이론<sup>25</sup>을 이용하면, PS/PMMA에서 PS-b-PMMA와 같이 athermal interaction이 있는 경우에 ef-

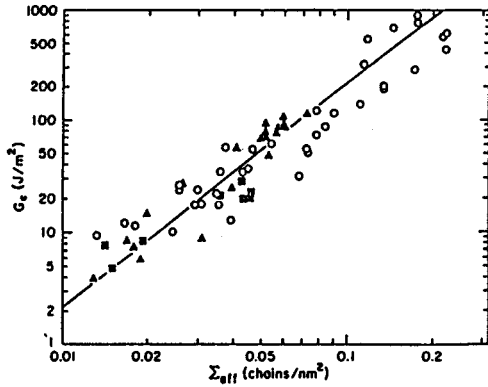


그림 9. 블록 공중합체로 보강된 계면에서의  $\Sigma_{\text{eff}}$ 에 대한 접착력의 변화. (▲) PS/PVP 계면에 PS-b-PVP 공중합체를 투입한 경우: PS의 중합도( $N_{\text{PS}}$ )=510, PVP의 중합도( $N_{\text{PVP}}$ )=540. (■) PS/PV 계면에 PS-b-PVP 공중합체를 투입한 경우:  $N_{\text{PS}}$ =800,  $N_{\text{PVP}}$ =870. (○) PS/PMMA 계면에 PS-b-PMMA 공중합체를 투입한 경우(그림 4의 측정값)

fective entanglement density( $\Sigma_{\text{eff}}$ )에 대한 정보를 얻을 수 있는데 PS/PVP 계면에 PS-b-PVP 블록 공중합체를 투입한 경우에 블록공중합체의 양에 대한  $\Sigma_{\text{eff}}$ 를 이론으로 예측한 결과 그림 9에서 알 수 있듯이 역시  $G \sim \Sigma_{\text{eff}}^2$ 임을 알 수 있다.<sup>15</sup> 그림 9에서 함께 도시한 PPO/PMMA 시스템의 접착력 값들은 PS/PVP 시스템과 비교를 위해서 실제로 구한 접착력 값에

$$\frac{\sigma_d(\text{PMMA})}{\sigma_d(\text{PS})} \frac{(1 - \frac{1}{\lambda_{\text{PS}}})}{(1 - \frac{1}{\lambda_{\text{PMMA}}})}$$

의 값을 곱한 값으로서 이에 대한 설명은 뒤에서 하기로 한다. 그러나, Brown의 모델은 파괴시에 충분한 crazing이 발생한 것을 가정하는 것으로서, 블록공중합체가 없거나, 양이 매우 작은 경우의 계면은 crazing이 발생하지 않기 때문에 이와는 다른 파괴메카니즘을 예상할 수 있다.<sup>2</sup> 앞서 언급한 FRES나 dynamic SIMS의 방법을 이용하면 이 현상을 실험적으로 확인할 수 있는데, PS/PVP 시스템에 PS 블록이 deuteration된 PS-b-PVP 블록 공중합체를 투입한 경우의 PS 및 PVP 각각의 파괴 면에 존재하는 d-PS를 FRES를 이용하여 정량적으로 측정하면 그림 10에서 보는 바와 같이 계면에 투입한 블록 공중합체의 양이 ( $\Sigma$ ) 0.03 이하일 때는 d-PS블록이 80% 이상 PS 쪽에 존재하는 것을 알 수 있다.  $\Sigma$ 의 양이 이보다 증가하면 PS쪽에서의 crazing으로 인해 파괴후에 PS 쪽에 존재하는 PS 블록의 양이 20% 이하로 급격히 줄어들고 있음을 알 수 있다.<sup>15</sup> PS/PMMA 시스템에 대해서 dynamic SIMS로 확인한 결과에서도 블록공중합체의 양이 작은 경우에 PS블록은 PS쪽에, PMMA 블록은 PMMA 쪽에 대부분 존재하였다. 따라서

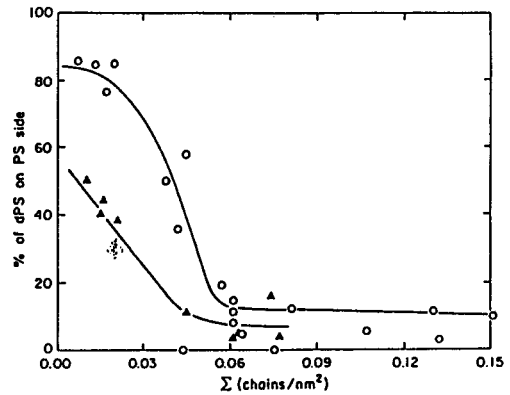


그림 10. PS-b-PVP를 투입한 PS/PVP 계면에서 파괴 후에 FRES로 측정된 PS 쪽에 존재하는 d-PS의  $\Sigma$ 에 대한 변화. (○)  $N_{\text{PS}}$ =800,  $N_{\text{PVP}}$ =870, (▲)  $N_{\text{PS}}$ =510,  $N_{\text{PVP}}$ =540

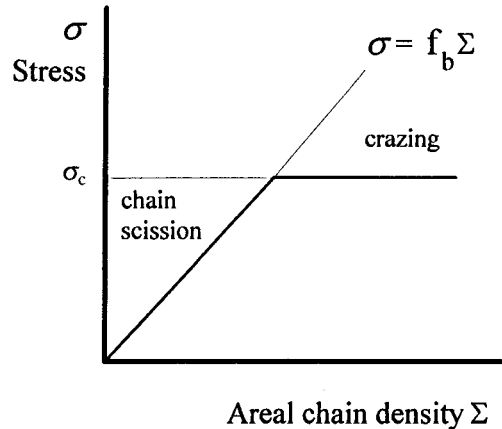


그림 11. 분자량이  $M_c$  보다 큰 블록을 갖는 블록공중합체에 의해 보강된 계면의 파괴기구에 대한 개략도.

블록 공중합체의 양이 작은 경우에는 crazing보다는 블록 공중합체의 junction 부분이 끊어지는 chain scission이 일어났음을 알 수 있다.<sup>6, 18</sup> Xu의 모델에 의하면 계면이 지탱할 수 있는 최대 응력은 계면에서의 사슬의 areal density ( $\Sigma$ )에 비례한다. 따라서 그림 11에서와 같이 블록공중합체의 각 블록의 분자량이  $M_c$ 보다 큰 경우에 계면에서의  $\Sigma$ 와 응력의 크기에 따라 파괴메카니즘이 다른 두 영역으로 구분할 수 있다. 즉 사슬이 끊어지는 힘( $f_b$ )과  $\Sigma$ 의 곱으로 표현되는 계면의 응력이 craze stress( $\sigma_c$ )보다 작은 경우에는 chain scission이 일어나고,  $\Sigma$ 가 커져서  $f_b \cdot \Sigma > \sigma_c$ 인 경우에는 crazing이 수반된 파괴가 발생하게 되며 이때에는 Brown의 모델이 적용된다.<sup>14</sup> 여기서 사용된 craze stress 값은 계면을 이루는 두 고분자 중 craze stress가 더 낮은 쪽의 값을 사용한다. 앞서 설명한 그림 9에서 PS가 PVP

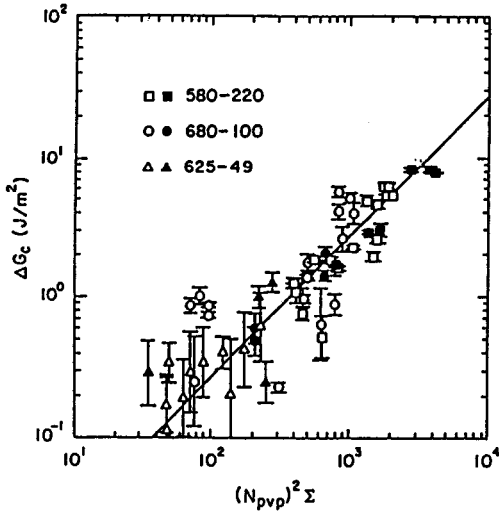


그림 12. 분자량이  $M_e$  보다 작은 블록을 갖는 블록공중합체에 의해 보강된 계면의 접착력의  $N_{pvp}^2$ 에 대한 변화. (○) PS/PVP 계면에 PS-b-PVP 공중합체를 투입한 경우, (●) PS-PPO mixture/PVP 계면에 PS-b-PVP 공중합체를 투입한 경우

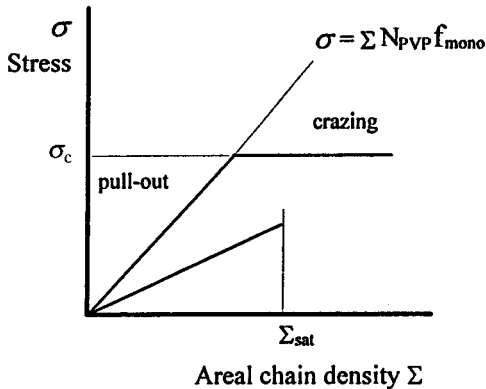


그림 13. 분자량이  $M_e$  보다 작은 블록을 갖는 블록공중합체에 의해 보강된 계면의 파괴 기구에 대한 개략도.

보다 craze stress가 더 낮기 때문에 PS 쪽에서 craze가 발생하였다. 한편 PMMA/PPO 시스템에서는 craze stress가 더 낮은 PMMA 쪽에서 crazing이 발생하기 때문에 그림 9에서의 접착력 값들은 craze stress와 fibril extension ratio를 보정한 것이다.<sup>15</sup>

한편 블록의 길이가  $M_e$ 보다 작은 pull-out의 경우에 앞 절에서 식 (1)를 제시하였는데, PS/PVP와 PS-PPO mixture/PVP 계면에 PVP의  $M_e$ 보다 작은 PVP 블록과 PS의  $M_e$ 보다 큰 PS 블록을 갖는 PVP-b-PS 블록 공중합체를 투입한 결과 그림 12과 같이 두 가지 다른 시스템의 craze stress에 무관함을 알 수 있다.<sup>22</sup> pull-out의 경우에도 파

괴메카니즘에 대한 판별도를 그릴 수 있다.<sup>16</sup> 그림 13에서 계면이 견딜수 있는 응력은 단분자의 마찰계수  $f_{mono}$ 와 분자량  $N_{pvp}$  및 areal density  $\Sigma$ 의 곱으로 표시되며 이 값이 craze stress 보다 작게 되는 영역에서는 pull-out이 발생하게 된다. 또한 이값이  $\sigma_c$  보다 크게 되면 pull-out이 발생하기전에 crazing에 의해서 파괴가 진행된다. 따라서  $\Sigma$ 를 크게 하거나 분자량을 크게 하면 pull-out에서 crazing으로 전이가 일어나는 것을 알 수 있는데  $\Sigma$ 를 크게 하기 위해서 블록 공중합체의 양을 늘리게 되면  $\Sigma_{sat}$  이상에서는 블록 공중합체가 micelle을 형성하게 되어서  $\Sigma$ 는 더이상 증가하지 않는다. 따라서 분자량이 작은 경우에는 전이현상을 관찰할수가 없다. 분자량을 크게하면 그림 13의 기울기가 증가하므로  $\Sigma_{sat}$  이하에서 전이 현상을 관찰할 수 있지만 이 경우에도 분자량은  $M_e$  보다 작아야 한다.<sup>22</sup> PS/PVP 시스템에서 PS-b-PVP의 PVP 블록의 분자량이  $N=220(N_e=255)$ 인 경우에 이 현상이 관찰되었는데 그림 14에서 보는 바와 같이  $\Sigma \sim 0.04$ 에서  $10 J/m^2$  이상의 급격한 접착력의 증가가 나타나는 것이 pull-out에서 crazing으로의 전이현상으로 인한 것으로 간주할 수 있으며, FRES로 확인한 결과도  $\Sigma \sim 0.04$ 의 값에서 PS 파괴면의 PS 블록의 양이 급격히 줄어드는 것을 확인하였다.<sup>17</sup>

한편 위에서 언급한 바와 같이 블록 공중합체를  $\Sigma_{sat}$ 의 이상으로 과량 투입하게 되면 micelle이 형성되는데 이때 계면 접착력은 micelle을 형성하는 블록 공중합체의 구조에 영향을 받는다.<sup>21</sup> 그림 14에서 보는 바와 같이 PS 블록의 중합도가  $N=580$ , PVP 블록의 중합도가 220인 asymmetric 블록 공중합체를 PS/PVP 계면에 투입하였을 경우에는 계면에서 포화된 이후에도 접착력은 일정한 값을 보이는 반면, 블록의 길이를 같게(symmetric) 한 두 경우(그림 14(b)와 (c))에는 포화된 이후에 계면 접착력이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. FRES를 이용한 파괴 단면의 관찰과 TEM을 이용한 계면의 관찰로부터 그림 15와 같은 파괴 경로에 대한 개략도가 제시되었다.<sup>21</sup> 즉 비대칭(asymmetric) 블록 공중합체의 경우에는 PVP 블록이 더 짧기 때문에 구형 micelle이 PS 쪽에 형성되어서 접착력에는 큰 영향을 미치지 못하고 파괴는 PS 블록과 PS 단일 중합체 사이에서 일어나는 반면, 계면에서 라멜라(lamella) 구조의 micelle을 형성하게 되는 대칭 블록 공중합체의 경우에는 라멜라 내의 PS 블록과 PS 블록 사이에서 파괴가 일어나서 접착력에 변화를 주었다. 라멜라 내의 PS 블록과 PS 블록 사이의 파괴에너지가 작은 것은 라멜라 내의 블록의 분포 형태가 PS 단일 중합체가 침투하지 못하는 dry brush의 구조가 되기 때문이다. 대칭인 블록 공중합체를 사용한 경우의 접착력 감소현상은 PS/PMMA 시스템에서도 관찰되었는데 접착 실험 조건을  $150^\circ C$ , 2시간 annealing으로 하였을 때는 접착력의 감소가 없었으나, 접착 온도를 증가 시킴에 따라 접착력의 감소 현상을 관찰할 수가 있었다.

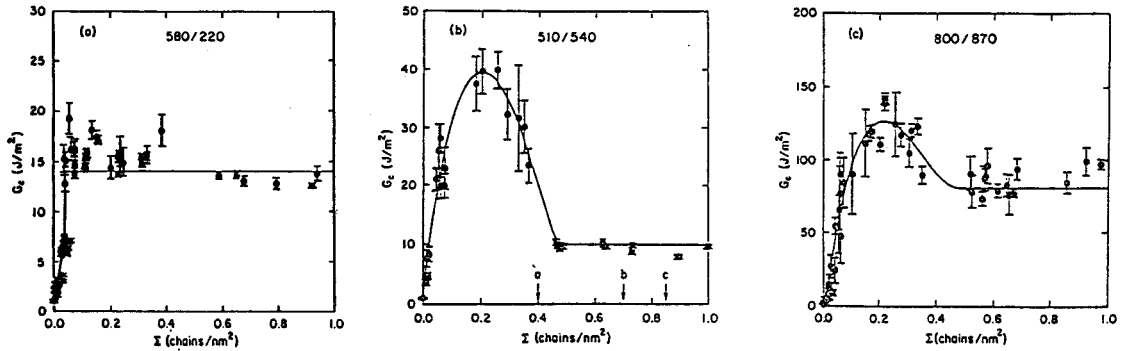


그림 14. PS/PVP 계면에 PS-b-PVP 공중합체를  $\Sigma_{sat}$  이상으로 투입한 경우의 계면의 접착력 변화. (a)  $N_{PS}=580$ ,  $N_{PVP}=220$ , (b)  $N_{PS}=510$ ,  $N_{PVP}=540$ , (c)  $N_{PS}=800$ ,  $N_{PVP}=870$

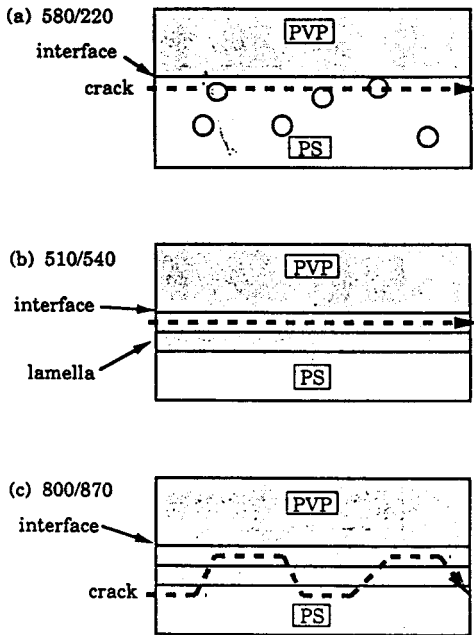


그림 15. FRES 분석 결과에 근거하여 추정된 PS/PVP 계면에 PS-b-PVP 공중합체를  $\Sigma_{sat}$  이상으로 투입한 경우 micelle 형성에 의한 파괴 경로 변화 개략도. (a)  $N_{PS}=580$ ,  $N_{PVP}=220$ , (b)  $N_{PS}=510$ ,  $N_{PVP}=540$ , (c)  $N_{PS}=800$ ,  $N_{PVP}=870$

이것은 150°C, 2시간 annealing의 조건에서는 micelle을 형성할 만큼의 확산이 일어나지 못하였으나 접착 온도를 증가시키에 따라 micelle을 형성하였음을 간접적으로 알 수 있다.<sup>18</sup>

## 5. 맺음말

블록 공중합체 투입에 따른 비상용 비결정성 고분자 계

면의 계면 접착 기구는 crazing, pull-out, chain scission 등의 다른 양상의 파괴기구를 갖게되며 이 파괴 기구에 따라 접착력 값들이 큰 차이를 보이는 것이 실험과 이론으로 확인되었다. 그리고 이 파괴기구들을 묘사하는 모델들은 계면 존재하는 블록 공중합체의 양, 구조(분자량, 상대적 길이 등), 계면을 이루는 단일 중합체의 물성 등 계면에서의 미시구조를 고려함으로써 실험 결과와 잘 부합되는 결과들을 도출하였다. 또한 FRES 나 SIMS와 같이 수십 nm에 불과한 좁은 영역의 계면을 관찰할 수 있는 분석 장치들을 이용한 연구들은 이러한 파괴 기구나 접착 기구에 대한 정량적인 해석을 가능하게 하는 실험 방법을 정립하였다.

서론에서도 언급한 바와 같이 앞으로 이러한 접착 기구에 대한 정량적인 해석을 바탕으로 하여 상용화의 다른 효과들과의 관련성, 상대적 중요성에 대한 연구가 진행된다면 블렌드 제조에 중요한 정보를 제공할 수 있을 것이다.

본고에서는 물리적 상용화에 의한 비결정성 비상용 고분자 계면 접착력 향상에 대해서만 알아보았다. 이밖에 고무 (rubber or elastomer)를 포함하는 비결정성 고분자 계면에 대한 연구 결과들<sup>5,19</sup>도 있으며, 널리 이용되는 또 다른 상용화 방법인 반응상용화에 대해서는 아직 뚜렷한 이론의 정립이 안된 상태이다.<sup>26</sup> 따라서 반응상용화에 의한 접착력 향상 연구도 앞으로 많이 진행될 것으로 예상된다. 또한 결정성/비결정성 또는 결정성/결정성<sup>11</sup> 고분자 시스템에 대한 접착 기구의 정량적인 정보가 필요하다고 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys & Blends", Oxford Univ. Press., New York, 1990.
2. H. R. Brown, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 463 (1991).
3. C. Creton, E. J. Kramer, and G. Hadziioannou, *Macromolecu-*



- les, **24**, 1846 (1991).
4. H. R. Brown, *APS News*, May, 1994.
  5. M. D. Ellul and A. N. Gent, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1953 (1984).
  6. H. R. Brown, V. R. Deline, and P. F. Green, *Nature*, **341**, 221 (1989).
  7. R. P. Wool, B. L. Yuan, and J. McGarel, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1340 (1989).
  8. E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 1 (1990).
  9. K. Cho and H. R. Brown, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1699 (1990).
  10. H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2791 (1990).
  11. B. L. Yuan and R. P. Wool, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1454 (1990).
  12. H. R. Brown, *Macromolecules*, **24**, 2752 (1991).
  13. K. L. Foster and R. P. Wool, *Macromolecules*, **24**, 1397 (1991).
  14. D. B. Xu, C. Y. Hui, E. J. Kramer, and C. Creton, *Mech. Mater.*, **11**, 257 (1991).
  15. C. Creton, E. J. Kramer, and C. Y. Hui, *Macromolecules*, **25**, 3075 (1992).
  16. C. Y. Hui, A. Ruina, C. Creton, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **25**, 3948 (1992).
  17. J. Washiyama, E. J. Kramer, and C. Creton, *Macromolecules*, **25**, 4751 (1992).
  18. H. R. Brown, K. Char, V. R. Deline, and P. F. Green, *Macromolecules*, **26**, 4155 (1993).
  19. W. F. Reichert and H. R. Brown, *Polymer*, **34**, 2289 (1993).
  20. K. Char, H. R. Brown, and V. R. Deline, *Macromolecules*, **26**, 4164 (1993).
  21. J. Washiyama, E. J. Kramer, and C. Y. Hui, *Macromolecules*, **26**, 2928 (1993).
  22. J. Washiyama, E. J. Kramer, C. Creton, and C. Y. Hui, *Macromolecules*, **27**, 2019 (1994).
  23. 차국현, *럭키코분자기술*, **17**, 32 (1991).
  24. L. Leibler, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **16**, 1 (1988).
  25. K. R. Shull and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **23**, 4769 (1990).
  26. Y. Lee and K. Char, *Macromolecules*, **27**, 2603 (1994).