

접착제의 물성해석과 응용실례 (제10회)

김현중¹ · 김대준² 공역

¹서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실

²삼성전기(주) 생산기술연구소 생산기술팀
(2006년 2월 25일 접수)

제 5 장 폴리머알로이의 표면 편석과 접착 물성 제어-1

해설하겠다.

2. 폴리머알로이의 표면편석

1. 서 론

최근 폴리머알로이를 이용한 고성능·!기능의 새로운 복합재료 개발이 많은 진전을 이루고 있으며, 특히 구조제어나 이중재료(무기재료, 금속재료)와의 복합화에 관한 연구들도 각광을 받고 있다. 필자 등은 각종 폴리아크릴산 에스테르와 불소 코폴리머[폴리(불화 비닐리텐-co-헥사플루오로아세톤): P(VDF-HFA)] 와의 블렌드에 중점을 두고 제 4장에서 설명한 경사 도메인 접착제의 제조(제4장에 기재된 문헌번호22~ 5) 및 표면 편석과 점착성 제어[1-15]에 관한 연구를 진행해왔다. 폴리아크릴산 에스테르는 그 측쇄 길이에 의해서 유리전이온도 T_g 나 표면장력 γ_s 쉽게 제어할 수 있으므로 섬유, 플라스틱 필름, 접착제의 주성분 등 여러 분야에서 이용되고 있다. 한편 P(VDF-HFA)는 표면장력이 낮고 발수성이나 미끄럼성·!리성이 뛰어나다. 표 5-1에 각종 폴리아크릴산 에스테르와 P(VDF-HFA)과의 상용성, 형성되는 구조 및 기능 발현을 정리하였다. 이러한 폴리아크릴산 에스테르/P(VDF-HFA)의 특징은 에스테르 측쇄 길이에 의해서 상용성을 제어할 수 있고 경사 구조나 표면편석 구조를 형성하는 것이다. 필자 등은 폴리아크릴산 에스테르/P(VDF-HFA) 블렌드가 기재없는 접착 테이프, 환경 대응형의 접착제, 광기록 재료 등의 개발 연구 및 점착성 발현 인자의 구명과 그 제어에 관한 기초 연구에 있어서 매우 유익한 계라는 것을 보고해 왔다.

본 장에서는 먼저 폴리머 블렌드의 표면편석에 관한 연구를 소개하기로 한다. 다음에 폴리아크릴산 에스테르/P(VDF-HFA) 블렌드로 형성되는 표면편석과 점착물성 제어에 대해서 필자 등이 진행해 온 연구 결과를

최근 표면분석 장치의 진보에는 눈부신 것들이 있다. 그 이유는 접·!착 현상을 이용한 첨단 기술의 분야에서 표면·!면에 관한 문제가 크게 관여하고 있기 때문일 것이다. 현재 여러 가지의 표면·!면 분석 장치가 개발되고 있다. 이들은 방법에 의해서 구조, 형태, 조성, 전자상태로 분류되어진다[16].

일종의 접착제인 폴리머알로이의 표면·!면에 대한 연구도 활발히 진행되어 왔다. 예를 들면 X선 광전자분광법(XPS)[17]이나 2차이온 질량분석법(SIMS)[18] 등의 표면분석 장치는 표면에서 수 nm 깊이의 조성에 관한 정보를 감지할 수 있다. 폴리머알로이의 표면에 있어서 나노 레올로지[19]가 원자간력 현미경(AFM)이나 광음향적외분광법(PAS-FTIR)이 유효하다는 것이 알려져 있다[20]. 또 접착 계면에 있어서 상호작용에 대해서는 현미경 FTIR법이 실용적이다[21].

이러한 표면분석법의 발전에 따라서 폴리머블렌드(polymer blend)나 블록공중합체 등의 폴리머알로이(polymer alloy)에 있어서 표면편석 현상이 보고되었다. 표면 절편은 성분간의 표면장력차에 의해서 저표면장력 성분이 표면에 편석하는 현상이다. 최근에서는 의용, 표면개질, 접착, 도료 및 고분자 성형기공의 분야에서 표면편석이 응용되어지고 있다. 표 5-2에 표면편석을 나타내는 폴리머알로이의 조합과 그 표면해석 방법을 요약하였다[22]. 여기서는 폴리머알로이에 발현하는 표면편석을 XPS에 의해서 해석하고 있는 연구 예를 소개하겠다.

2.1. XPS란?

폴리머알로이의 표면조성이나 depth profile을 평가하는 방법으로서 X선광전자분광법(XPS)이 있다. 본절에서는 XPS의 기본적인 원리를 설명한다. 고진공 하에서 일정 에너지(hv)의 연X선을 시료에 조사하면 시료 속의 원소에 고유한 내곡궤도에서 광전자를 방출한다. 이

† Corresponding author: e-mail: hjokim@snu.ac.kr

* 이 내용은 加納義久(古河電氣工業(株)) 및 일본 고분자간행회의 허락에 의해 번역된 것입니다.

표 5-1. 각종 폴리(아크릴산 에스테르)/P(VDF-HFA)블렌드의 상용성과 형성되는 구조 및 발현하는 기능

폴리(아크릴산 에스테르)	상용성	도메인구조	기능(응용)
P(2EHA-AA-VAc) T _g ; -50°C, γ 28.3 dyn/cm	상분리계	경사구조, 다층구조 표면편석, 해도구조	기재없는 접착 테이프 튜브형 접착제
P2EHA T _g ; -60°C, γ 35.1 dyn/cm	상분리계	경사구조, 다층구조 표면편석, 해도구조	기재없는 접착 테이프 튜브형 접착제
PBA T _g ; -54°C, γ 40.0 dyn/cm	LCST T _c <100°C	표면편석, 해도구조 변조구조	접착성제어, 발수성 표면의 환경대응성
PEA T _g ; -20°C, γ 40.8 dyn/cm	LCST T _c =100°C	표면편석, 해도구조 변조구조	접착성제어, 발수성 광기록재료
PMA T _g ; 15°C, γ 72.8 dyn/cm	LCST T _c =160°C	표면편석, 해도구조 변조구조	발수성, 광기록재료

P(2EHA-AA-VAc) : 폴리(아크릴산2-에틸헥실-co-아크릴산-co-초산비닐), P2EHA : 폴리(아크릴산2-에틸헥실), PBA : 폴리(아크릴산 부틸), PEA : 폴리(아크릴산 에틸), PMA : 폴리(아크릴산 메틸), P(VDF-HFA) : 폴리(불화 비닐리덴-co-헥사플루오로아세톤) (T_g : -25°C, T_m : 130°C, γ 20 dyn/cm)

광전자의 운동에너지E_k와 궤도의 속박에너지E_b는 에너지 보존법칙에 의해서 다음 식으로 나타낸다.

$$h\nu = E_k + E_b + \Phi \tag{1}$$

여기서 Φ : 분광기의 일함수이다. 따라서 E_k를 측정하는 것에 의해서 E_b를 산출할 수가 있다. 속박에너지는 각 원소에서 고유의 값을 가지므로 그 값으로부터 표면에 존재하는 원소종이나 원소농도를 알 수가 있다. 또 원자에 인접하는 원자의 전기음성도에 의해서 E_b의 이동이 관찰되어지므로 관능기의 정성·량분석도 가능하다.

측정 깊이는 광전자의 평균자유공정 λ₁ 이용해서 산출할 수 있다. 여기서 λ₁ : 수 nm 정도이기 때문에 시료의 심부로부터 발생하는 광전자를 검출할 수 없다. 그래서 표면 부근만의 정보를 얻을 수가 있다. 측정 깊이는 시료를 회전시키는 것으로 제어할 수 있고 95%의 신호가 검출되어지는 깊이를 z로 하면 다음 식에 의해서 산출할 수가 있다.

$$z = 3\lambda_1 \theta \tag{2}$$

따라서 측정 깊이는 탈출각 θ₁ 증가함에 따라 짧아진다. 실제로 XPS의 θ₁ 의존성으로부터 측정 깊이를 산출하기 위해서는 λ₁ 값이 필요하다. Ashley[23]은 유기고체 속에 있어서 λ₁ 다음 식에 의해서 구하고 있다.

$$\lambda_1 = \rho \cdot M^n / (136 \ln E_k - 176 - 21000/E_k) \tag{3}$$

여기서 M 및 n는 모노머단위의 가전자수와 분자량, ρ는 밀도이다. λ₁ 값은 시료의 밀도나 E_k에 크게 의존

하는 것을 알 수 있다. XPS | 있어서 측정 깊이는 식(2), (3)에 의해서 산출할 수 있다.

2.2. XPS에 의한 표면편석의 해석

Pan 등[24,25]은 폴리스티렌(PSt)/폴리비닐메틸에테르(PVME)블렌드에 대해서 표면편석에 미치는 상용성의 영향을 검토하였다. 그들은 실온에서 톨루엔 용액을 이용한 캐스트 필름 및 하한임계공용온도; LCST 온도(154°C) 이상에서 10분간 열처리 후 급냉한 필름에 대해서 XPS에 의한 표면조성을 구했다. 상용·비상용 PSt/PVME 블렌드의 PVME 벌크중량분률과 θ₁(측정 깊이 ~) Å⁻¹에서의 PVME 표면중량분률과의 관계를 그림 5-1에 나타내었다. PVME 표면분률과 벌크중량분률과의 관계는 위에凸|곡선을 나타내고 있고 PVME성분이 표면에 편석하고 있는 것을 알 수 있다. 또 상용에서 비상용이 되면 PVME 표면중량분률이 더욱 더 증가하여 상용성의 차이가 표면편석의 정도에 영향하고 있다는 것을 알 수 있다. 그들은 PSt/PVME 상용블렌드에서 발현하는 표면편석은 성분간의 임계표면장력차(PSt=36, PVME=29(dyn/cm))에 의해서 형성된 것이라고 설명하고 있다.

Sakellariou[26]은 폴리(메타크릴산메틸-co-스티렌)(MMAS)/폴리에틸렌옥사이드(PEO)블렌드에 대해서 상용성이 표면편석에 미치는 영향을 보고하고 있다. PEO는 PMMA와는 상용하지만 PSt와는 비상용이다. 그래서 그는 조성비가 다른 St와 MMA과의 랜덤공중합체를 이용하면 PEO에 대한 상용성을 제어할 수 있어 표면편석에 미치는 상용성의 영향을 의론할 수 있다고 생각했다. 그림 5-2에 PEO/MMAS 블렌드에 있어서 벌크 속에서의 MMAS 중량분률(W₂^B)와 표면에서의 MMAS 중량분률(W₂^S)와의 관계를 나타내었다. PSt 함유량이 많을수록 MMAS

표 5-2 표면분석을 나타내는 폴리머 알로이

System	Surface Analysis	Ref.
Polystyrene-Poly(ethylene oxide) diblock copolymers	XPS	1
Polystyrene-Poly(ethylene oxide) triblock copolymers	XPS	2
Polystyrene/Poly(ethylene oxide) blends	XPS	3
Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) blends	XPS, Contact Angle	4,5
Bisphenol A Polycarbonate/Poly(dimethyl siloxane) blends	ATR-FTIR	6-8
Bisphenol A Polycarbonate-Poly(dimethyl siloxane) block copolymers	XPS, ISS	9
Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinyl chloride)blends	XPS, ISS	10,11
Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(vinyl chloride) blends	XPS, ATR-FTIR	12
Deuterated Polystyrene/Protonated Polystyrene blends	XPS, ATR-FTIR	13,14
Protonated Polystyrene/Perfluorohexane	FRES	15
End-Capped Deuterated Polystyrene blends	XPS, SIMS	16
Amine-Terminated Poly(dimethyl siloxane)	XPS, SIMS	16
Polystyrene-Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylated)block copolymers	XPS	17
Poly(α methylstyrene)-Poly(dimethyl siloxane)block copolymers	XPS	18
Polystyrene-Poly(dimethyl siloxane)block copolymers	XPS, TEM	19
Poly(dimethyl siloxane)/Poly(dimethyl siloxane)-Polystyrene block copolymer blends	XPS	20,21
Poly(dimethyl siloxane)/Poly(dimethyl siloxane)-Poly(α methylstyrene) block copolymer blends	XPS	22
Poly(dimethyl siloxane)/Poly(dimethyl siloxane)-Bisphenol A Polycarbonate block copolymer blends	XPS	22
Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/Tackifier Resins/Wax blends	XPS	23
Polystyrene-Poly(methyl methacrylate) block copolymers	XPS	24,25
Polysulfone/Polysulfone-Polysiloxane block copolymer blends	XPS	26
Poly(vinyl chloride)/Poly(methyl methacrylate)-Poly(dimethyl siloxane) graft copolymer blends	XPS	27
Hydroxyethyl methacrylategrafted onto silicone elastomer-Polystyrene block copolymers	XPS	28
Poly(butylene terephthalate)-Poly(tetramethylene oxide) block copolymers	XPS	29
Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinylidene fluoride) blends	SIMS	30
Poly(α methylstyrene)-Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) block copolymers	XPS, Contact Angle	31
Poly(vinyl chloride)/Siloxane-Urethane-Ethyleneoxide oligomer blends	XPS	32
Nylon-6/Poly(cis-1,4-butadiene) blends	XPS	33
Poly(dimethyl siloxane)-Polyamide block copolymers	XPS	34
Polystyrene-Poly(methoxy poly(ethylene glycol)methacrylate) block copolymers	XPS	35
Amino-terminated Poly(dimethyl siloxane)/Epoxy Resin blends	XPS	36
Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinyl acetate) blends	XPS	37
Epoxy resin/Poly(methyl methacrylate)-Poly(glycidyl methacrylate)-Poly(dimethyl siloxane methacrylate) block copolymer blends	XPS	38
Poly(dimethyl siloxane)-Nylon-6 diblock copolymers	XPS	39
Fluorinated Poly(amide urethane) block copolymers	XPS	40
Poly(styrene-co-methyl methacrylate)/Poly(ethylene oxide)blends	XPS	41
Deuterated Polystyrene-Polyisoprene diblock copolymer with fluorinated side chain	FRES	42
Poly(ethylenepropylene)/Poly(ethyle)	SIMS	43
Poly(ethylene-co-(1-dodecane))/Poly(ethylene)	SIMS	43

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

ATR-FTIR : Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy

ISS : Ion scattering spectroscopy

FRES : Forward recoil spectrometry

SIMS : Secondary ion mass spectroscopy

Ref : 문헌22참조

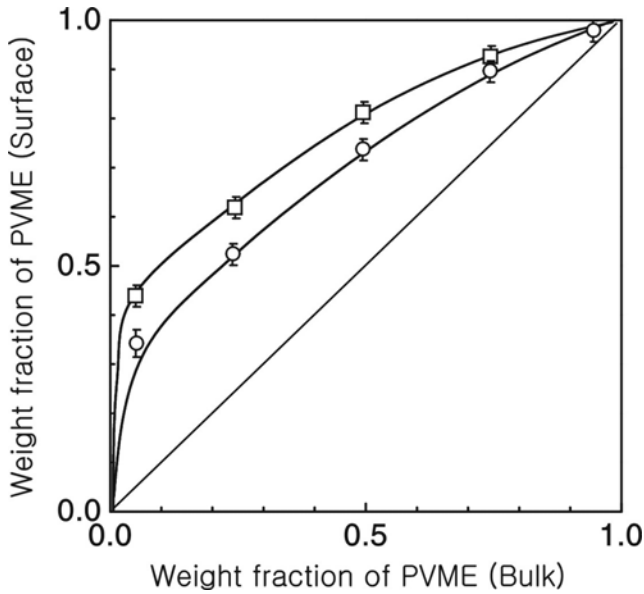


그림 5-1. PS/PVME 블렌드에 있어서 PVME 표면중량분률과 벌크중량분률과의 관계[24] ○ 상용계, □ 상분리계.

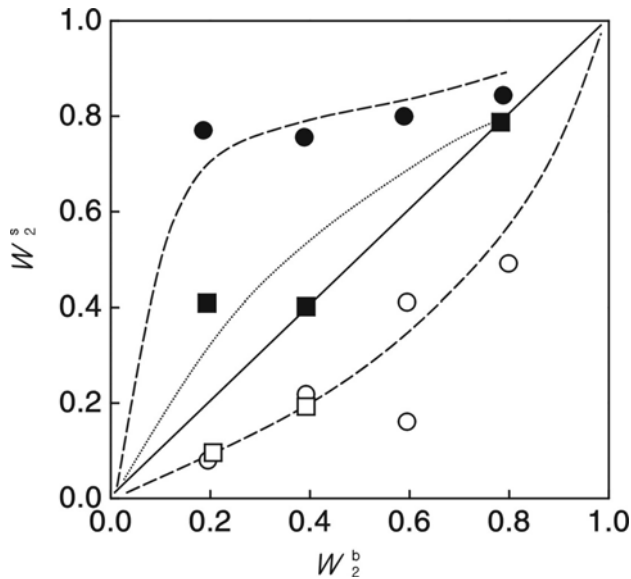


그림 5-2. 20%MMA(○ ●) 및 80%MMA(□ ■)를 공유하는 MMAS공중합체와 PEO와의 블렌드의 깊이 69 Å | 있어서 비교[26] (○ □ : 열처리전, (● ■ : 열처리후.

의 표면편석의 정도가 높다. 170°C 3시간 열처리하면 MMAS 성분이 표면에 풍부한 상태가 되고 있다. 이 결과들은 상분리하기 쉬운 정도, 표면편석이 일어나기 쉽다는 것을 시사하고 있다. PEO/MMAS (20% MMA)에 있어서 depth profile을 그림 5-3에 나타내었다. 열처리 전 후에서 depth profile의 형상은 다르지만 MMAS농도는 깊이 방향에 대해서 지수함수적으

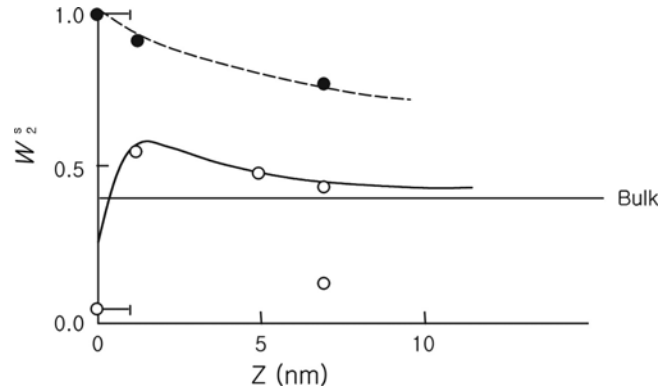


그림 5-3. 열처리전(○) 후(●)에 있어서 PEO/MMAS(60/40) 블렌드의 depth profile [26].

로 감소하고 있다. z=0에서의 MMAS농도는 표면장력측정으로부터 구한 것이다.

Gardella 등[27]은 폴리메타크릴산 메틸(PMMA)/폴리염화비닐(PVC)블렌드에 대해서 XPS를 이용하여 표면해석을 하였다. 그들은 PMMA/PVC 블렌드 필름은 THF로 캐스트하면 비상용, MEK로 캐스트하면 상용한다는 것에 주목하였다. 더욱이 양 성분의 표면장력은 PMMA=41.2(dyn/cm), PVC=42.0(dyn/cm)로 매우 비슷하기 때문에 만약 표면편석의 경우가 상용, 비상용으로 다르다면 표면편석에 미치는 상용성의 영향을 평가할 수 있기 때문에 매우 흥미 깊은 계라고 말할 수 있다. 그림 5-4에 XPS로부터 얻어진 PMMA성분에 있어서 표면중량분률과 벌크중량분률과의 관계를 나타내었다. 측정깊이는 약 100 Å이다. 비상용계에서는 분명하게 PMMA성분의 표면편석이 관찰되지만 상용계에서는 표면편석의 정도가 현저히 작았다. 이 결과도 앞의 PS/PVME블렌드와 같이 상용성의 차이가 표면편석에 영향하고 있다는 보고의 하나이다. 그 외에 많은 블렌드계에서 표면편석이 확인되고 있다. Chen 등[28]은 비스페놀A 폴리카보네이트(BPAC)-폴리디메틸실록산(PDMS) 블록공중합체에 대해서 표면조성에 대한 열처리의 영향을 XPS에 의해서 검토하였다. 그들은 열처리하면 PDMS성분이 보다 표면에 편석한다고 보고하였다. 지면 관계상 생략하지만 관심이 있는 분들은 이미 총설[29]에 정리해놨으므로 참고하길 바란다.

3. PEA/P(VDF-HFA) 블렌드의 표면편석

폴리아크릴산 에스테르와 불소수지와와의 블렌드는 LCST형의 상태도를 나타내고 그 임계온도 Tc는 폴리아크릴산 에스테르의 측쇄가 짧아지면 고온 측에 Shift하고 상용영역이 넓어지는 것이 알려져 있다. 성분간의 수소결합의 하기 쉬움이 상용성에 영향하고 있는 것이라고

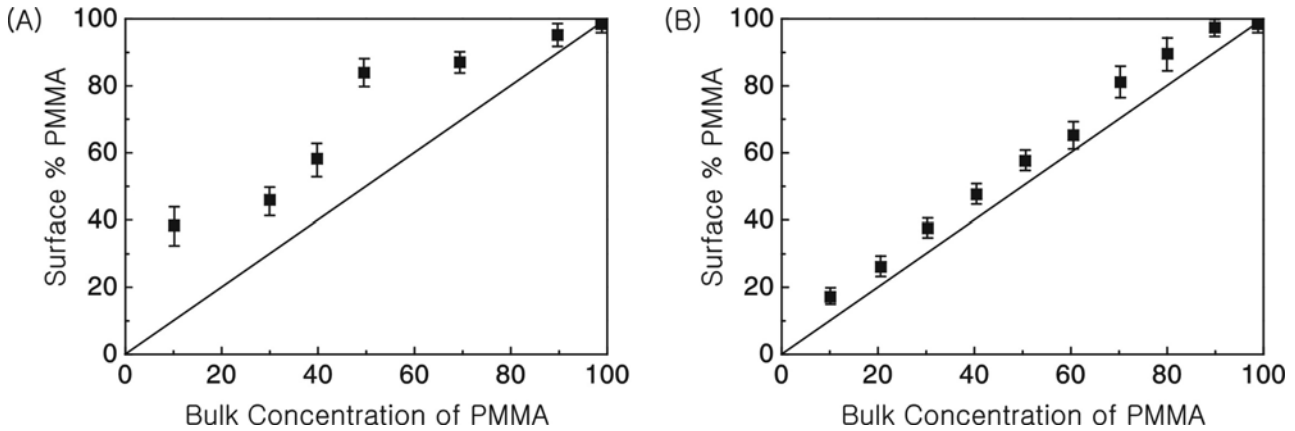


그림 5-4. PMMA/PVC 블렌드에 있어서 표면조성과 벌크조성과의 관계 (A) THF 캐스트 블렌드, (B) MEK 캐스트 블렌드[27].

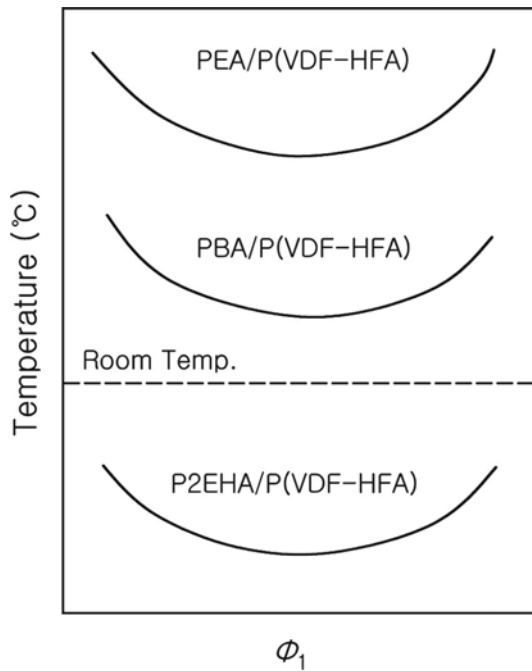


그림 5-5. 폴리아크릴산 에스테르/P(VDF-HFA)블렌드에 있어서 LCST형 상도의 모식도.

생각되어진다. P(VDF-HFA)와의 상도는 그림 5-5와 같이 된다고 기대되어진다. 여기서 PEA는 폴리아크릴산 에틸, PBA는 폴리아크릴산 부틸 및 P2EHA는 폴리아크릴산 2-에틸헥실을 나타내고 있다. 만약 상용성이 표면편석에 크게 영향하고 있다면 표면편석의 정도를 폴리아크릴산 에스테르의 측쇄길이에 따라서 제어할 수 있을 가능성이 있다. 바꾸어 말하면 표면편석의 정도를 열역학적인 인자에 의해서 정량화할 수 있다. 본 절에서는 PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 발현하는 표면편석에 대해서 상용성 및 표면해

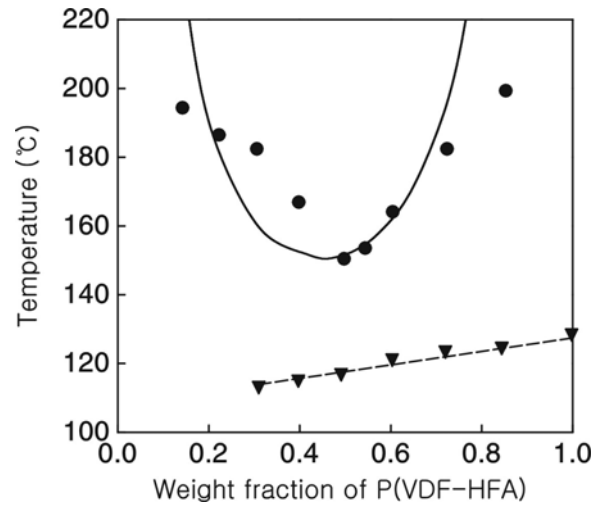


그림 5-6. PEA/P(VDF-HFA)블렌드의 상도[12] 클라우딩 포인트(T_d ; ● ≡ 투과광 강도의 온도의존성에 의해서 평가. 실선은 Flory-Huggins식을 이용해서 계산한 바이노달 곡선, 융점(T_m ; ▼ 은 DSC에 의해서 구해짐.

석결과를 설명함과 동시에 표면편석의 시뮬레이션 시험 결과를 함께 해설하겠다.

3.1. PEA/P(VDF-HFA)블렌드의 상용성과 표면편석

그림 5-6에 나타낸 바와 같이 PEA/P(VDF-HFA)블렌드는 LCST형상거동(임계온도 $T_c=150^{\circ}C$)를 나타내고 그 상용으로부터 비상용으로의 전이온도 T_d 는 융점($T_m=110\sim 30^{\circ}C$)보다 높다는 것이 알려졌다[12]. 블렌드 필름이 용매 캐스트법에 의해서 만들어질 때에 성분폴리머의 T_g 및 T_m 이 캐스트 온도보다 높으면 폴리머 세그먼트는 용매 증발시에 동결되어진다. 더욱이 캐스트법에 의해서 만들어진 블렌드 필름의 표면조성은 열역학적인 평형조건(T_g 또는 T_m 보다 높은 온도에서의 열처

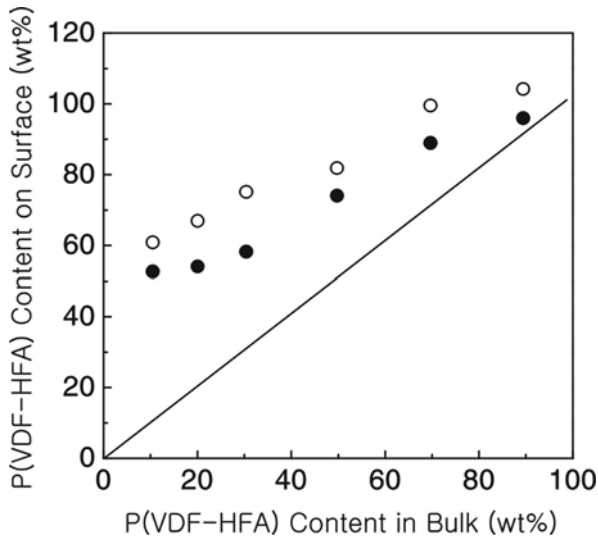


그림 5-7. 탈출각 15°에서의 PEA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서 표면조성과 벌크조성과의 관계[14] ○ 열처리 필름, ● 캐스트필름.

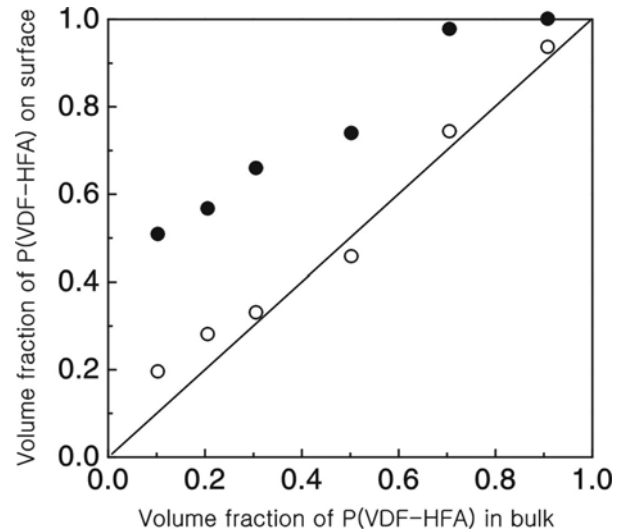


그림 5-8. PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 있어서 표면조성과 벌크조성과의 관계[13] 탈출각 ; ● 15°, ○ 90°.

리) 로 만들어진 필름의 표면조성과 다를 가능성이 있다.

탈출각 15°의 XPS 측정으로부터 얻은 PEA/P(VDF-HFA) 블렌드의 표면조성과 벌크조성과의 관계를 그림 5-7에 나타내었다[14]. 이 때 열처리는 140°C로 1시간 이루어졌다. 모든 블렌드에 있어서 표면에서의 PEA/P(VDF-HFA) 중량분율은 벌크중량분율보다 높아졌다. 특히 P(VDF-HFA)의 벌크중량분율이 낮아지면 표면분석의 정도가 증가하고 이 계는 소량의 P(VDF-HFA)를 블렌드함에 의해서 쉽게 PEA의 표면개질이 가능하다는 것을 시사하고 있다. 열처리한 블렌드 필름의 표면에서의 P(VDF-HFA) 중량분율은 캐스트 필름의 값 보다 높았다. PEA/P(VDF-HFA) 블렌드의 캐스트 필름은 T_m 이하의 온도에서 만들어지므로 용매증발속도의 영향이 크다고 생각된다. 한편 T_m 이상에서 열처리한 블렌드필름은 폴리머의 세그먼트 운동이 활발해져 폴리머 사슬도 완화하기 때문에 열역학적인 평형상태에 도달한다. 즉 열처리에 의한 표면조성에 미치는 용매증발속도의 효과를 무시할 수 있다.

그림 5-8에 나타낸 바와 같이 140°C로 열처리한 블렌드필름에 있어서 탈출각 15°(측정깊이 ~ nm)에서의 P(VDF-HFA)의 표면용적분율은 벌크용적분율보다 높아진다[13]. 한편 탈출각 90°(측정깊이 6~ nm)에서의 P(VDF-HFA)의 표면용적분율은 벌크용적분율과 거의 일치하고 있다. 즉 6~ nm의 측정깊이에서는 PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 있어서 표면분석은 관찰되지 않는다. 앞 장에서 P(2EHA-AA-VAc)/P(VDF-HFA) 비상용블렌드는 표면에서 이면까지 조성이 구배하는 경사구조

를 형성함을 설명하였다. PEA/P(VDF-HFA) 상용블렌드에서는 표면분석은 표면으로부터 6~ nm 정도의 깊이에서 일어나고 있어 표면분석의 정도는 분명히 비상용블렌드에서 크게 나타난다. 더욱이 상용성이 표면분석에 크게 영향한다면 표면분석의 정도를 폴리 아크릴산 에스테르의 측쇄길이에 의해 제어할 수 있다고 예상된다. 이하에 PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 대해서 표면분석이나 그 depth profile을 시뮬레이션한 결과를 보고한다.

3.2. PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 있어서 표면분석의 시뮬레이션

Kammer[30]은 열역학적인 이론을 가지고 상용성폴리머블렌드에 있어서 표면장력의 평가방법을 제안하고 있다. 그는 표면분석을 나타내는 PS/PVME 상용블렌드의 표면장력을 계산했다. 이 이론을 적용하면 벌크용적분율에 대한 표면분석거동의 변화를 시뮬레이션 할 수 있다. 아래에 이 이론적 배경과 PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 있어서 표면분석의 시뮬레이션 결과를 소개한다.

3.2.1. Kammer의 이론

벌크 및 표면에 있어서 열역학적인 특성은 다음 식과 같이 정의되어진다.

$$\sum_{i=1}^n \Phi_i d\mu_i = 0, \quad A d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Phi_i^S d\mu_i \quad (4)$$

여기서 A는 몰표면적, γ : 표면장력, μ_i 는 성분 i의 화학포텐셜 Φ_i 는 성분 i의 용적분율 및 Φ_i^S 는 표면영역

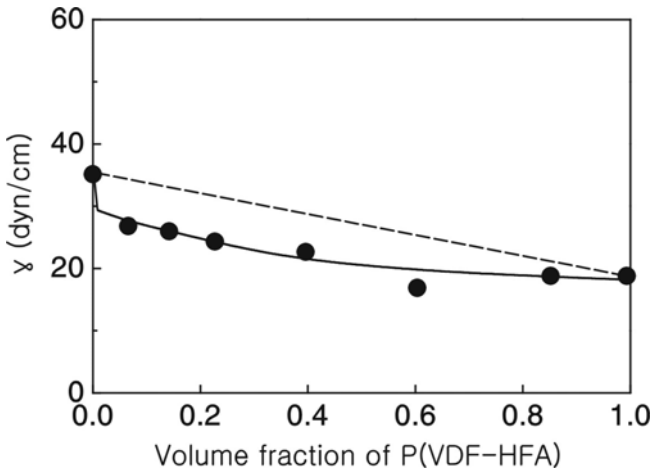


그림 5-9. 표면장력 γ 는 탈출각 15° 의 XPS 결과를 이용해서 산출되어짐. 실선은 열역학적인 이론으로부터 산출되어진 표면장력($k=10^{40}$, $X=200$), 파선은 가소성을 나타냄[13]

에 있어서 성분 i 는 다음 식처럼 조합할 수가 있다. (4)

$$A d\gamma = \sum_{i=1}^n (\Phi_i - \Phi_i^S) d\mu_i \quad (5)$$

별크농도에 있어서 화학포텐셜의 변화는 다음 식으로 나타내진다.

$$d\mu_i = \sum_{k=1}^{n-1} G_{ik} d\Phi_k \quad (6)$$

G_{ik} 는 조성 Φ_i 및 Φ_k 에 관계하는 Gibbs 자유에너지를 나타내고 있다. 식(5)에 식(6)을 대입하는 것에 의해서 식(7)이 얻어진다.

$$A d\gamma = \sum_{i,k=1}^{n-1} (\Phi_i - \Phi_i^S) G_{ik} d\Phi_k \quad (7)$$

2성분혼합계에 있어서 식(7)은 다음 식과 같이 간략화할 수 있다.

$$A d\gamma = (\Phi_1 - \Phi_1^S) G_H d\Phi_1 \quad (8)$$

여기서 Kammer는 Φ_S 가 Langmuir-type의 함수라는 것을 가정했다.

$$\Phi_S = k\Phi [1 + (k-1)\Phi] \quad (9)$$

여기서 k 는 정수이다. 또 그는 G_H 가 2성분 폴리머블렌드에 있어서 자유에너지의 Flory-Huggin 타입의 식으로 나타낼 수 있는 것을 제안했다[31].

$$G_H / RT = 1/[r_1\Phi + 1/r_2(1-\Phi) - 2X] \quad (10)$$

여기서 X 는 자유에너지 파라미터[31]이고 벌크의 PVT 파라미터로부터 구할 수가 있다. r_i 는 성분 i 의 중합도이다. 식(8), 식(9)를 식(10)에 대입하면 적분되어진 식은 다음과 같이 된다.

$$A(\gamma - \gamma_2)/RT = B \ln \frac{1-(1-k)\Phi}{(1/r_1 - 1/r_2) - X\Phi} \quad (11)$$

$$B = -(r_1-r_2k)/[r_1r_2(1-k)] - 2Xk/(1-k)^2 \quad (12)$$

또 블렌드의 표면장력은 다음 식으로부터 산출할 수가 있다.

$$\gamma = \gamma_1\Phi + \gamma_2(1-\Phi) + \Delta\gamma \quad (13)$$

결국 Kammer는 상용폴리머블렌드의 표면장력을 다음 식으로 결정할 수가 있었다.

$$A\Delta\gamma / RT = B \ln \left\{ \frac{1-(1-k)\Phi}{(1/r_1 - 1/r_2) - X\Phi} \right\} \quad (14)$$

3.2.2. 표면편석의 시뮬레이션

Kammer의 이론에 의하면 $\gamma - \Phi$ 의 관계는 파라미터 X, k 를 이용해서 식(11)~ (14)로 나타낼 수가 있다. 우리들은 이 이론에 기초하여 PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 있어서 $\gamma - \Phi$ 의 관계를 시뮬레이션했다. PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 대해서 140°C 에서의 PVT 특성에서 산출한 γ : P(VDF-HFA) 용적분률의 증가에 대해서 단조하게 감소하고 다음 식의 직선에 맞추어 졌다.

$$\gamma = \Phi_1 + 35.96 \quad (15)$$

여기서 Φ_1 은 P(VDF-HFA)의 용적분률을 나타내고 있다. $\gamma - \Phi_1$ 에 비례하고 있으므로 PVT특성으로부터 계산되어진 $\gamma - \Phi_1$ 를 판단할 수 있다. 탈출각 15° 의 XPS 결과로부터 식(15)를 이용해서 산출되어진 γ : P(VDF-HFA) 용적분률과의 관계를 그림 5-9에 나타내었다[13]. 여기서 실선은 Kammer의 이론으로부터 산출하고 $k=10^{40}$, $X=200$ 으로 했다. 실선은 γ vs. Φ_1 플롯에 잘 맞추어 지고 있다. k 가 현저하게 작은 것은 Kammer가 지적하는 것과 같이 성분간의 표면

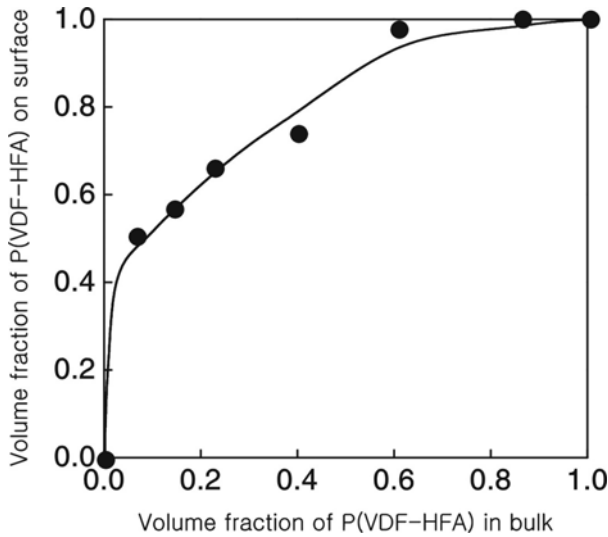


그림 5-10. 탈출각 15°에서의 P(VDF-HFA) 표면용적분률과 P(VDF-HFA) 벌크용적분률과의 관계. 실선은 γ 데이터를 이용해서 평가되어진 시뮬레이션곡선[13]

장력차가 크기 때문이라고 추측된다. 5-10 : 탈출각 15°에서의 P(VDF-HFA) 표면용적분률과 P(VDF-HFA) 벌크용적분률과의 관계를 나타내었다[13]. 여기서 실선은 시뮬레이션곡선이다. PEA/P(VDF-HFA)블렌드에 있어서 표면편석거동은 시뮬레이션곡선에 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 게다가 2성분 폴리머블렌드에 있어서 표면편석거동은 Kammer의 이론에 따라서 표면장력 γ 을 이용해서 시뮬레이션 할 수 있다는 것이 기대된다. 다만 이후의 과제로서 파라미터 X, k의 평가가 필요하다.

3.2.3. PEA/P(VDF-HFA) 블렌드에 있어서 Depth Profile

표면편석을 나타내는 폴리머블렌드에 대해서 그 depth profile에 관한 이론적인 접근치는 몇 가지 있다[32-36]. PEA/P(VDF-HFA)블렌드의 depth profile의 해석에는 Schmidt와 Binder의 평균장 근사에 의한 모델계산 [34]을 적용했다. 표면농도의 depth profile은 벌크상 관장 ζ_b 를 이용해서 지수적 감쇠[36]로서 나타낼 수가 있다.

$$\Phi_1(d) = \Phi_1^b + (\Phi_1^S - \Phi_1^b)\exp(-d / \zeta_b) \quad (16)$$

여기서 b, S는 벌크, 표면을 나타내고 $\Phi_1(d)$ 는 측정깊이 d에 있어서 저표면장력성분의 체적분율이다. 벌크상 관장 ζ_b 는 다음 식으로부터 산출되어진다.

$$\zeta_b = (a \Phi_1^b (1-\Phi_1^b)(X-XS)^{-0.5} \quad (17)$$

여기서 X는 이종고분자간의 상호작용 파라미터, XS는

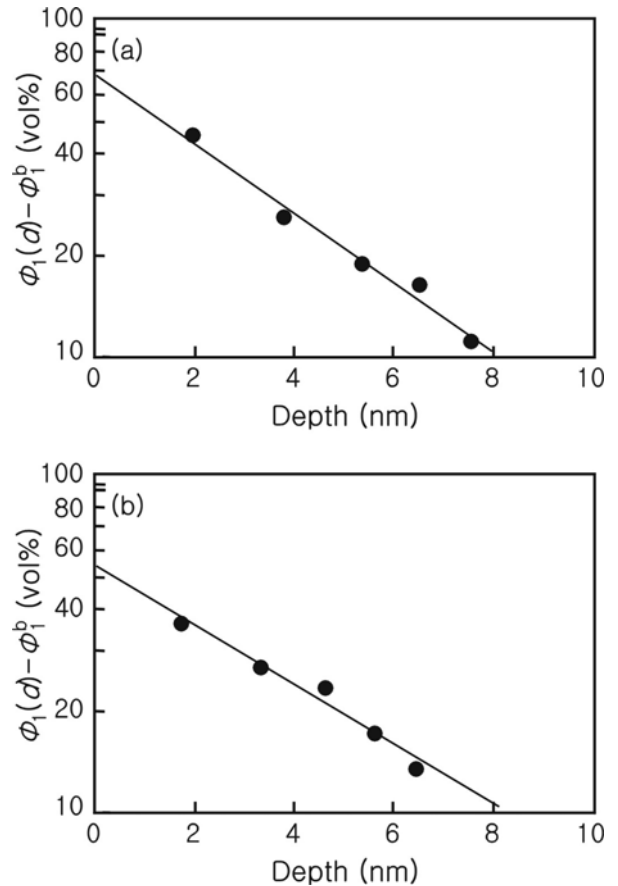


그림 5-11. XPS표면분석에 의해서 얻어진 PEA/P(VDF-HFA) 블렌드의 depth profile ($\ln(\Phi_1(d)-\Phi_1^b)$) vs. 측정깊이 (d) 플롯[14] P(VDF-HFA)중량분률(wt%) : a) 30, b) 70.

스피노달에서의 이종고분자간의 상호작용 파라미터이고 다음 식을 이용해서 산출할 수 있다.

$$X_S = 0.5\{[N_1\Phi_1]^{-1} + [N_2(1-\Phi_1)]^{-1}\} \quad (18)$$

N은 중합도이다. 격자공간 a, σ_1, σ_2 는 각각 관성반경의 2승평균평방근 $\langle R_{gyr}^2 \rangle^{0.5}$ 에 의해서 구해진다.

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma = \langle R_{gyr}^2 \rangle^{0.5} (6/N)^{0.5} \quad (19)$$

$$a = (\sigma_1^2\Phi_1 + \sigma_2^2\Phi_2)^{0.5} \quad (20)$$

게다가 2성분 폴리머블렌드의 depth profile은 X, XS, a 등의 파라미터를 이용해서 시뮬레이션할 수 있다. 그런데 식(16)은 이하와 같이 변환할 수 있다.

$$\ln[\Phi_1(d)-\Phi_1^b] = (-1/\zeta_b) \cdot d + \ln(\Phi_1^S - \Phi_1^b) \quad (21)$$

$\ln[\Phi_1(d)-\Phi_1^b]$ vs. d 플롯의 기울기로부터 ζ^b 를 평가할 수 있다. PEA/P(VDF-HFA)블렌드에서 depth profile을 $\ln[\Phi_1(d)-\Phi_1^b]$ vs. d 플롯으로부터 만들고 ζ^b 를 구하는 것을 시도했다.

그림 5-11에 XPS 표면분석에 의해서 구해진 PEA/P(VDF-HFA) (70/30), (30/70)블렌드의 depth profile ($\ln[\Phi_1(d)-\Phi_1^b]$ vs. d 플롯)을 나타내었다[14]. $\ln[\Phi_1(d)-\Phi_1^b]$ vs. d 플롯은 최소좌승법에 의해서 구해진 직선에 맞추어지고 있고 타당한 ζ^b 를 기울기로부터 산출할 수가 있다. 이상의 결과로부터 PEA/P(VDF-HFA)블렌드의 표면농도 맵스 프로파일의 해석에는 Schmidt와 Binder의 평균장 근사에 의한 모델계산이 유효하다고 말할 수 있다.

참고 문헌

1. Y. Kano, S. Akiyama, and Y. Fujita, *Polym. Networks and Blends*, **6**, 105 (1996).
2. Y. Kano, S. Akiyama, T. Kasemura, and S. Takahashi, *Polym. Networks and Blends*, **6**, 151 (1996).
3. Y. Kano and S. Akiyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 309 (1997).
4. Y. Kano, S. Akiyama, and T. Kasemura, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 407 (1997).
5. Y. Kano, S. Akiyama, and T. Kotake, *Polym. Networks and Blends*, **7**, 167 (1997).
6. Y. Kano, S. Akiyama, and Z. Miyagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 727 (1998).
7. Y. Kano, N. Sato, and S. Akiyama, *Polym. J.*, **23**, 1489 (1991).
8. Y. Kano and S. Akiyama, *Polym. Networks and Blends*, **2**, 113 (1992).
9. Y. Kano and S. Akiyama, *Polym. Bull.*, **29**, 97 (1992).
10. Y. Kano and S. Akiyama, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 1251 (1992).
11. Y. Kano, S. Akiyama, and T. Kasemura, *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **31**, 152 (1995).
12. Y. Kano, S. Akiyama, and T. Kasemura, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **15**, 219 (1995).
13. Y. Kano and S. Akiyama, *Polymer*, **37**, 4497 (1996).
14. Y. Kano, S. Akiyama, and T. Kasemura, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **17**, 207 (1997).
15. Y. Kano, S. Akiyama, and T. Kasemura, *Polym. Networks and Blends*, **7**, 97 (1997).
16. 表面分析圖鑑 日本表面科學學會編 共立出版 (1994).
17. H. R. Thomas and J. J. O'Malley, *Macromolecules*, **14**, 1316 (1981).
18. R. Chujo, T. Nishi, Y. Sumi, T. Adachi, H. Naito, and H. Frenzel, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.*, **21**, 487 (1983).
19. K. Nakajima, H. Yamaguchi, J.-C. Lee, M. Kageshima, T. Ikehara, and T. Nishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 3850 (1997).
20. 寺前紀夫 日本接着學會誌 **27**, 35 (1991).
21. a)西岡利勝 西川孜 寺前紀夫 高分子論文集 **46**, 801 (1989); b)西岡利勝 寺前紀夫 高分子論文集 **48**, 563 (1991).
22. 加納義久 學位論文 東京農工學大 (1997).
23. J. C. Ashley, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **28**, 177 (1982).
24. D. H. K. Pan and W. M. Prest Jr., *Appl. Phys.*, **58**, 2861 (1985).
25. Q. S. Bhatia, D. H. Pan, and J. T. Kobaerstein, *Macromolecules*, **21**, 2166 (1988).
26. P. Sakellariou, *Polymer*, **34**, 3408 (1993).
27. J. J. Schmidt, J. A. Gardella Jr., and L. Salvati Jr., *Macromolecules*, **22**, 4489 (1989).
28. X. Chen, H. F. Lee, and J. A. Gardella Jr., *Macromolecules*, **26**, 4601 (1993).
29. 加納義久 秋山三朗 高分子加工 **44**, 120 (1995).
30. H. W. Kammer, *Polym. Networks and Blends*, **4**, 145 (1994).
31. H. W. Kammer, J. Kressler, and C. Kummerloewe, *Adv. Polym. Sci.*, **106**, 31 (1993).
32. J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3667 (1997).
33. H. Nakanishi and P. Pincus, *J. Chem. Phys.*, **79**, 997 (1983).
34. I. Schmidt, K. Binder, and J. Physique, **46**, 1631 (1985).
35. R. A. L. Jones, E. J. Kramer, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, and S. A. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 280 (1989).
36. K. Binder and H. L. Frisch, *Macromolecules*, **17**, 2928 (1984).