



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

에틸렌-옥텐 고무 강화 폴리케톤의
기계적 물성과 표면 특성

Mechanical and surface properties of
Polyketone toughened with ethylene-octene rubber

2015년 02월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 용 호

초 록

폴리케톤 (PK)은 에틸렌, 프로필렌, 일산화탄소를 공중합하여 만들어진 반결정성 고분자로서 강한 인장 강도, 산·염기에 대한 내화학적, 낮은 수분기체 투과성, 빠른 결정화 속도등의 우수한 특성을 갖는 고분자이다. 풍부하고 저렴한 원재료로부터 중합이 가능한 PK는 엔지니어링 플라스틱으로 널리 각광받는 나일론 (PA)을 대체할 수 있는 기대를 주는 차세대 엔지니어링 플라스틱이다. 그러나 PK는 비슷한 물성의 다른 반결정성 (semicrystalline) 고분자들과 같이 노치 (notch)나 이물질에 의해 취성파괴되며, 산업적 이용을 위해 강한 내충격성이 요구된다.

본 연구에서는 PK에 내충격제로써 흔히 쓰이는 maleic anhydride grafted ethylene-octene rubber (mEOR)을 처방하여 용융압출 방법을 통해 블렌드를 제작하였다. PK와 mEOR의 상용성을 높이기 위하여 나일론6 (PA6)를 도입하여 삼성분계 블렌드를 제작하였으며, 함량에 의한 기계적 물성과 이에 대한 형태학의 영향을 확인하였다. PA6가 도입됨에 따라 PK내부에 분산된 mEOR 입자의 크기 및 입자간 거리가 크게 줄어 들었으며, 이에 반비례 하여 충격강도가 크게 증가하는 것을 확인하였다. 파괴거동 관찰을 통해 입자간 거리가 임계값 이하로 줄어들면 취성-연성 전이가 일어나 파괴기구가 크레이징에서 전단항복으로 변화하는 것을 확인함으로써 충격강도 증가의 원인을 규명하였다.

다음으로 PK/mEOR 블렌드에 디아미노테칸 (DA)을 반응상용화제로 처방하였다. 앞서 PK/PA6/mEOR 블렌드 제작시 관찰된 용융점도 증가와 블렌드의 색 변화로부터 PA6의 아민기가 PK 및 mEOR과 반응성이 있다는것을 관찰하였으며, 이를 응용하여 반응상용화제로써 양 말단이 아민기로 이루어진 DA를 도입 하였다. 제작된 고분자 블렌드는 용융점도, 분광법, 형태학관찰을 통해 고분자 사슬간의 반응 여부를 확인하였다. DA 도입에 의해 PK 자체의

가교와 함께 PK-g-mEOR이 만들어져 상용성이 증가하였으며, 이에 따라 기계적 물성이 변하였는데, 특히 충격강도가 큰 상승을 보였다. 충격강도의 향상은 mEOR과 DA가 균형을 이룰 때 극대화되며, 이때의 임계 입자간 거리는 PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드에서 측정된 수치와 비슷했다.

마지막으로, PK/mEOR 블렌드의 표면에 분산상 제거를 통해 친수성인 블렌드 표면에 초소수성을 부여하는 새로운 접근법을 제시하였다. 산을 이용하여 표면이 거칠어진 알루미늄 (Al)평판으로부터 블렌드 평판에 미세 요철을 전사하여 거칠기와 접촉각의 큰 증가를 보였다. 전사된 블렌드 표면에 분포된 mEOR을 제거하여 보다 큰 거칠기와 μm 수준의 공동이 생기는 것을 확인할수 있었으며, 이를 통해 보다 큰 접촉각을 보여주었다. 접촉각이력 측정결과로부터 단순히 표면의 미세구조 전사만으로는 접촉각이력의 큰 감소를 보이지 못하였지만, 분산상 제거를 통해 초소수성에 가까운 낮은 접촉각이력을 갖는 표면을 만들수 있었다.

주요어: 폴리케톤, 폴리아마이드, 블렌드, 상용화, 충격강도, 파괴거동, 상분리, 초소수성

학번: 2008-21062

목차

초록	i
목차	iii
List of Figures	vi
List of Tables	viii
Abbreviation and nomenclature	xvii
I. 서론	1
1. 연구의 배경	1
1.1 폴리케톤의 개요	1
1.2 고분자 블렌드의 개요	2
2. 연구의 범위 및 목적	4
II. 폴리케톤/나일론6/에틸렌-옥텐 고무 삼성분계 고분자 블렌드의 강인화에 대한 연구	6
1. 서론	6
1.1 고분자 블렌드의 상용성과 형태학	6
1.2 고분자 블렌드의 상용성과 기계적 물성	11
1.3 폴리케톤 블렌드의 연구	15
1.4 실험의 개요	15
2. 실험	17
2.1 시약 및 재료	17
2.2 고분자 블렌드의 제작	17
2.3 분석	18
3. 결과 및 고찰	24
3.1 열적·동역학적 성질	24
3.2 기계적 성질	26
3.3 형태학	29
3.4 파괴 기구	33
4. 요약	37
III. 디아미노데칸을 이용한 폴리케톤/에틸렌-옥텐 고무 블렌드의 반	

응상용화에 대한 연구	62
1. 서론	62
1.1 고분자 블렌드의 반응상용화	62
1.2 실험의 개요	66
2. 실험	68
2.1 시약 및 재료	68
2.2 고분자 블렌드의 제작	68
2.3 분석	69
3. 결과 및 고찰	74
3.1 반응상용화 분석	74
3.2 열적·동역학적 성질	76
3.3 형태학	78
3.4 기계적 성질	82
4. 요약	86
IV. 폴리케톤/에틸렌-옥텐 고무 블렌드의 상분리를 이용한 초소수	
성 표면 제작	109
1. 서론	109
1.1 표면에너지와 젖음성	109
1.2 미세구조 표면과 젖음성	111
1.3 초소수성 표면 제작 방법	117
1.4 실험의 개요	118
2. 실험	120
2.1 시약 및 재료	120
2.2 고분자 블렌드의 제작	120
2.3 블렌드 표면 미세 구조 구현	121
2.4 분석	122
3. 결과 및 고찰	123
3.1 표면 분석	123
3.2 접촉각	129
3.3 접촉각 이력	134

4. 요약	137
V. 결론	172
참고문헌	175
Abstract	184

List of Tables

- Table 2.1.** Compounding Formulations of PK/PA6/mEOR blends.
- Table 2.2.** Thermal properties of the PK/PA6/mEOR blends.
- Table 2.3.** Tensile properties of the PK/PA6/mEOR blends with varying levels of total PA6 and mEOR.
- Table 2.4.** Rubber particle size for PK/PA6/mEOR blends.
- Table 2.5.** Volume fraction (ϕ_p) and number average diameter (\bar{d}_n) of the mEOR particle and the matrix ligament thickness (τ) as a function of blend compositions.
- Table 3.1.** Compounding formulations of PK/mEOR/DA blends.
- Table 3.2.** Thermal properties of the PK/mEOR/DA blends.
- Table 3.3.** Rubber particle size comparison for PK/mEOR/DA and PK/EOR/DA blends.
- Table 3.4.** A summary of the content of the functional groups in PK/mEOR/DA blends and the estimated content of PK-g-mEOR copolymer.
- Table 3.5.** Volume fraction (ϕ_p) and number average diameter (\bar{d}_n) of the mEOR particle and the interparticle distance (τ) as a function of blend compositions.
- Table 3.6.** The tensile properties and impact strength of the PK/rubber blends.

Table 4.1. Compounding formulations of PK/mEOR blends.

Table 4.2. Comparison between theoretically estimated and experimentally measured contact angle on the flat PK/mEOR blends surfaces.

Table 4.3. Comparison between theoretically estimated and experimentally measured contact angle on the PK/mEOR blends surfaces after removal of mEOR.

List of Figures

- Figure 2.1.** Schematic representation of the dependence of T_g on composition in binary polymer blends.
- Figure 2.2.** Possible morphologies in a ternary polymer blend composed of two minor phases A and C and one major phase B, as predicted by the spreading coefficient. (a) Polymer A encapsulated by polymer C. (b) A and C are two polymers dispersed in matrix B. (c) Polymer C encapsulated by polymer A. (d) Partial wetting morphology of polymers A and C.
- Figure 2.3.** Generalized property/composition behavior of polymer blends.
- Figure 2.4.** Relationship between particle size and impact behavior for a typical ‘super-tough’ thermoplastic blend. Points b and d mark lower (●) and upper (○) ductile– brittle transitions.
- Figure 2.5.** Schematic representation of surface-to-surface interparticle distance.
- Figure 2.6.** Chemical structure of (a) PK, (b) PA6, and (c) mEOR.
- Figure 2.7.** Geometry of the test specimens: (a) specimen for the tensile test, (b) specimen for the notched Izod impact test, and (c) schematic of the notched Izod impact test.

- Figure 2.8.** Schematic of the DN-4PB test specimen (a) used to evaluate fracture mechanism and (b) used for TOM and SEM observation.
- Figure 2.9.** (a) melting and (b) crystallization thermograms of PK, PA6, and their blends.
- Figure 2.10.** $\tan \delta$ curves as function of temperature for (a) PK/PA6 blends and (b) PK/PA6/mEOR blends.
- Figure 2.11.** Izod impact strength of rubber toughened PK blends as a function of PA6.; The K8A2-15 and K7A3-15 blend specimens did not break (N.B.) during the test.
- Figure 2.12.** SEM image of the cryofractured surface of (a) K-10 blend, (b) K9A1-10 blend, (c) K9A1-10 blend with mEOR phase extracted with hexane, and (d) K9A1-10 blend with PA6 phase extractacted using formic acid after mEOR phase extraction. (The inset image shows the same sample with a higher magnification)
- Figure 2.13.** mEOR particle size and impact strength of PK blends containg 10 phr mEOR as a function of PA6 concentration.
- Figure 2.14.** The dependence of the notched Izod impact strength on the interparticle matrix ligament thickness for samples of PK/PA6/mEOR blends. The solid line represents the regression curve.
- Figure 2.15.** TEM images of (a) K9A1 blend stained with RuO₄, (b) K9A1-10, (c) K8A2-10, and (d) K7A3-10 blend; all of

the blends are stained with RuO_4 for PA6 and OsO_4 for mEOR.; The PA6 is stained dark grey and the mEOR particles are stained less dark grey, and the PK matrix is stained light grey background.

Figure 2.16. Proposed schematic diagram of PK/PA6/mEOR ternary blends.

Figure 2.17. SEM images of impact fracture surfaces of (a) PK, (b) K-10, (c) K7A3, and (d) K7A3-10 blend under low magnifications. The inset images were observed at the arrow marking under high magnification. (The crack propagates upper direction.)

Figure 2.18. TOM images of the DN-4PB sub-fracture surface zone of (a) PK, (b) K-10, (c) K7A3, and (d) K7A3-10.; The crack propagates from right to left. (Scale bar, 500 μm)

Figure 3.1. Schematic illustrations of polymer-polymer interfaces: (a) between polymers A and B (non-reactive), (b) between microdomains of neat A-B block copolymer, (c) consisting of polymer A, polymer B, and A-B block copolymer, and (d) generated by reaction between polymers A and B.

Figure 3.2. Reaction mechanism of the typical reactive pairs.

Figure 3.3. Geometry of the test specimens: (a) specimen for the tensile test, (b) specimen for the Charpy impact test, and (c) Notched Charpy impact test.

- Figure 3.4.** Schematic representation of chemical structures and the reactions involved of PK, mEOR, and DA. (a) Covalent imine link between PK and DA, (b) Covalent imide links between mEOR and DA, and (c) Covalent imine and imide links among PK, DA, and mEOR.
- Figure 3.5.** Melt flow index of PK and PK/mEOR blends as a function of DA content.
- Figure 3.6.** FTIR spectra of the PK, M20, D0.2, and M20-D0.2 blends.
- Figure 3.7.** $\tan \delta$ curves as function of temperature for PK with varying DA content.
- Figure 3.8.** $\tan \delta$ curves as function of temperature for (a) E10 and (b) M10 blends with varying DA content.
- Figure 3.9.** SEM images of the cryofractured morphology of the PK/EOR and PK/mEOR blends. (a) E10 blend and (b) M10 blend.
- Figure 3.10.** SEM image of the cryofractured morphology of the E10-D0.2 blend
- Figure 3.11.** SEM images of the cryofractured morphology of the PK/EOR blends at various levels of DA. (a) E10, (b) E10-D0.05, (c) E10-D0.1, and (d) E10-D0.2. (EOR was etched out in hexane before SEM observation)
- Figure 3.12.** SEM image of the cryofractured morphology of the M10-D0.2 blend

Figure 3.13. SEM images of the cryofractured morphology of the PK/mEOR blends at various levels of DA. (a) M10, (b) M10-D0.05, (c) M10-D0.1, and (d) M10-D0.2. (mEOR was etched out in hexane before SEM observation)

Figure 3.14. Tensile modulus, strength and impact strength of PK/rubber blends as a function of DA content. (a) tensile modulus, (b) tensile strength, (c) elongation at break, and (d) impact strength: ●neat PK; ◆M5; ▲M10; ▼M20; □E10.

Figure 3.15. The dependence of the notched Charpy impact strength on the interparticle matrix ligament thickness for samples of PK/mEOR/DA blends. The solid line represents the regression curve.

Figure 4.1. Functional surface nanostructure observing in living organisms.

Figure 4.2. Schematics of a droplet on (a) a solid substrate showing the contact angle (CA, θ) and forces at the three-phase contact line.; (b) a tilted substrate showing advancing (θ_{adv}) and receding (θ_{rec}) contact angles. The difference between these angles constitutes the contact angle hysteresis (CAH).

Figure 4.3. The wetting behavior of a liquid droplet on flat and rough solid substrate. (a) A liquid drop on a flat substrate; (b) Liquid penetrates into the grooves (Wenzel state); (c) Liquid suspends on the spikes (Cassie-Baxter state); (d) Metastable state between the Wenzel and the Cassie-Baxter state.

- Figure 4.4.** Relationship of $\cos \theta_{rough}$ with $\cos \theta$. θ_c is the critical intrinsic contact angle. Inset figures are schematic representations of Wenzel, Cassie-Baxter, and metastable state.
- Figure 4.5.** Schematic illustration of the fabrication of polymer replicas having various surface structures from etched Al templates with micrometer-sized irregular steps and nanometer-sized hierarchical structures by using the heat- and pressure-driven polymer replication method.
- Figure 4.6.** SEM images of the Al templates etched for various lengths of times ((a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s) by using Beck's dislocation etchant; insets show high-magnification images (x10k).
- Figure 4.7.** 3DSP images of the Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s
- Figure 4.8.** (a) The average surface roughness parameter (R_a) and (b) the maximum height roughness parameter (R_t) for Al templates as a function of the etching time.
- Figure 4.9.** SEM images of the PK replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images (X10k).
- Figure 4.10.** SEM images of the M5 replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images (X10k).

- Figure 4.11.** SEM images of the M10 replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images (X10k).
- Figure 4.12.** SEM images of the M20 replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images (X10k).
- Figure 4.13.** (a) The average surface roughness parameter (R_a) and (b) the maximum height roughness parameter (R_t) for PK and PK/mEOR blends as a function of the etching time.
- Figure 4.14.** SEM images of (a,c,e) the flat surface of (a) M5, (c) M10, and (e) M20 blends, and the rough surface of (b) M5, (d) M10, and (f) M20 blends after etched with hexane.
- Figure 4.15.** SEM images of the (a) M5-5s, (b) M5-60s, (c) M10-5s, (d) M10-60s, (e) M20-5s, and (f) M20-60s replicas after etched with hexane.
- Figure 4.16.** Schematic illustration of the change in the surface topology by using the microstructure replication and removal of minor phase.
- Figure 4.17.** (a) The average surface roughness parameter (R_a) and (b) the maximum height roughness parameter (R_t) for PK and PK/mEOR blends after etched with hexane as a function of etching time.

- Figure 4.18.** (a, b, c, e, g,) Optical images of a water droplet on the flat PK, mEOR, M5, M10, and M20 blend surfaces; (d, f, h) Optical images of a water droplet on the M5, M10, and M20 blend surfaces after removal of mEOR.
- Figure 4.19.** Water contact angles of the PK and PK/mEOR blends before and after etched with hexane to remove mEOR.
- Figure 4.20.** Schematics showing the shape of a local meniscus for (a) hydrophobic and (b) hydrophilic materials and the interplay between internal and Laplace pressures.
- Figure 4.21.** The cross-sectional profiles of water in contact with a solid indent consisting of overhanging structures. (a) When $\theta_{\text{overhang}} >$ the intrinsic water contact angle (θ_0), the net force (F_s) generated by the meniscus at the water-air interface is toward the inside of the indent. (b) When $\theta_{\text{overhang}} > \theta_0$, the water-air interface is flat and stays at a circular intersection of the indent. (c) When $\theta_{\text{overhang}} < \theta_0$, F_s is toward the outside of the indent, which prevents water from entering into the indent.
- Figure 4.22.** Water contact angles of the PK replicas having microstructure as a function of etching time.
- Figure 4.23.** Water contact angles of the M5 replicas before and after etched with hexane.
- Figure 4.24.** Water contact angles of the M10 replicas before and after etched with hexane.

- Figure 4.25.** Water contact angles of the M20 replicas before and after etched with hexane.
- Figure 4.26.** Water contact angle hysteresis of the PK replicas having microstructure as a function of etching time.
- Figure 4.27.** Water contact angle hysteresis of the M5 replicas before and after etched with hexane.
- Figure 4.28.** Water contact angle hysteresis of the M10 replicas before and after etched with hexane.
- Figure 4.29.** Water contact angle hysteresis of the M20 replicas before and after etched with hexane.
- Figure 4.30.** Overlap images of the contact angle hysteresis test for (a) PK-60s, (b) K20-60s, and (c) minor phase removed K20-60s blends.

ABBREVIATION AND NOMENCLATURE

3DSP	non-contact 3D surface profiler
ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene
CA	contact angle
CAH	contact angle hysteresis
CB	cassie-baxter
DA	1, 10-diaminodecane
DMA	dynamic mechanical analysis
DN-4PB	double-notch four-point-bend
DSC	differential scanning calorimetry
E	Young's modulus
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy
IS	impact strength
MA	maleic anhydride
mEOR	maleic anhydride grafted ethylene-octene-rubber
MFI	melt flow index
PA	polyamide
PC	polycarbonate
PET	poly(ethylene terephthalate)
PK	polyketone
POM	polyoxymethylene
PP	polypropylene
SEM	field emission scanning electron microscopy

TEM energy filtered transmission electron microscopy

UTM universal testing machine

I. 서론

1. 연구의 배경

1.1 폴리케톤의 개요

폴리케톤 (Polyketone, PK)은 새로운 종류의 반결정성 고분자로서, 불포화 탄화수소 단량체와 일산화탄소를 공중합하여 만들어 진다. 최초의 PK는 1941년 Farbenfabriken Bayer에 의하여 고온·고압 (230 °C, 2000 atm) 조건하에서 에틸렌과 일산화탄소의 공중합을 통해 만들어졌다 [1]. 이후에 좀더 온화한 조건에서의 중합방법이 보고되어 왔으며 [2], 1980년대에 Shell 사에서 두자리 리간드와 팔라듐(II) 촉매 및 Brønsted 산을 공촉매로 이용하여 일산화탄소와 에틸렌이 완벽하게 교대 중합된 이원 공중합체를 개발하여 새로이 관심을 받게 되었다 [3]. 이원 공중합물로 구성된 PK 고분자는 257 °C의 녹는점과 15 °C의 유리전이 온도를 갖으며, 높은 결정성 때문에 외부충격에 대하여 취성파괴거동을 보이고, 250 °C 부근에서 열에 의한 열화 (degradation) 현상이 나타난다 [4-6]. PK 고분자 주사슬간의 열화현상은 주로 가교반응 (crosslinking)으로 일어나며, 용융점도를 크게 높여 압출 및 사출을 통한 상업적 이용에 제한을 주었다 [1, 7, 8]. 최근 Shell 사는 가공성을 높이기 위하여 일산화탄소와 에틸렌의 반응에 프로필렌이 참여한 PK 삼원공중합체를 Carilon 이라는 이름으로 상업화하는데 성공하였다. 삼원공중합물로 구성된 PK 고분자는 225 °C의 녹는점과 15 °C의 유리전이 온도를 갖으며, 가공조건에서의 열화현상을 어느정도 해결할 수 있었다 [9]. 이렇게 만들어진 PK 고분자는 주사슬의 높은 대칭성과

카르보닐기간의 쌍극자 상호작용에 의해 빠른 결정화 속도, 강한 인장강도, 산·염기에 대한 내화학성, 그리고 낮은 수분·기체 투과성등의 우수한 특성을 갖는다 [1, 10-12]. 이러한 특성은 나일론 (Polyamide, PA)이나 아세탈 (Polyacetal, POM)에 비견되며, 중합에 이용되는 단량체들의 가격이 저렴하고, 풍부하기 때문에 PK는 차세대 엔지니어링 플라스틱으로서 크게 각광을 받고 있다.

PK는 비슷한 물성의 나일론6 (PA6)보다 높은 균열 개시 에너지 (crack initiation energy)를 갖으며, 노치 (notch)나 이물질과 같은 응력 집중자 (stress concentrator)가 없는 경우에는 연성 파괴 거동을 보인다. 하지만, PK는 다른 반결정성 고분자와 같이 낮은 균열 진행 에너지 (crack propagation energy)를 갖기 때문에, 노치나 이물질에 민감한 취성-연성 전이 (brittle-ductile transition)를 보인다 [13]. 그러므로, PK의 내충격성 향상은 차세대 엔지니어링 플라스틱으로써 산업적 이용을 위해 필수적으로 고려되어야 할 것이다 [14-17].

1.2 고분자 블렌드의 개요

최근 수십년 간 고분자과학분야는 금속등의 무기물을 대체하기 위해 질적·양적으로 눈부신 발전을 해오고 있다. 초기에는 산업으로의 다양한 적용을 위해 새로운 단량체의 개발, 공중합체의 합성 및 중합등에 의해 고분자 자체의 물리적, 화학적 성질을 바꾸어 왔다. 하지만, 보다 우수한 특성을 부여하기 위한 순수 고분자 자체의 개발은 많은 시간적 노력과 경제적인 부담이 요구된다는 한계점이 있다. 따라서 최근에는 이종의 고분자나 무기물등과의 물리적인 혼합 방법에 의한 물성 개량에 역점이 주어지고 있다 [18-20].

고분자 블렌드의 기원은 합성 고분자의 이용전부터 시작되어 왔다. 최초의 고분자 블렌드는 1800년대 중반 nitrocellulose에

shellac수지를 섞어 만든 코팅제와 같이 자연계에서 얻을 수 있는 고분자를 혼합한 형태였다. 1900년대 초반에는 딱딱한 페놀계 열경화성 수지에 가황고무를 섞어 만든 고분자 블렌드를 축음기 레코드로 제작하며 합성 고분자 블렌드의 막을 올렸다 [21]. 합성 고분자의 산업적 이용이 대두됨에 따라 현대 우리의 삶에서 고분자 블렌드 기술의 역할은 지대하다. 고분자 블렌드 기술은 강인화된 고분자 블렌드의 자동차, 전자제품, 타이어 등의 이용부터 올레핀계 블렌드의 내투과성 필름으로의 이용에 이르기까지 다양한 산업에서 요구하는 각각의 특정 물성을 보다 쉽게 만족 시켜줄 수 있다. 이러한 장점 때문에 우수하고 특별한 물성을 갖는 고분자 블렌드를 만들기 위해 다양한 고분자들의 조합이 연구되고 있다.

고분자 블렌드는 분자 구조가 서로 다른 두가지 이상의 고분자들이 물리적으로 혼합되어 각 성분간의 화학적 결합 없이 2차 결합력에 의한 상호 작용 만이 존재하는 계로 정의될 수 있다. 고분자 블렌드는 새로운 특성을 가진 고분자를 만들어 내는 간단하고 상업적으로 유리한 방법이며, 그 최종 물성은 블렌드에 이용된 물질의 종류와 블렌드 내부의 형태학 (morphology)이 큰 영향을 미친다. 혼합 후 블렌드를 이루고 있는 순물질들의 혼합 상태에 따라 상용성 (miscible) 계와 비상용성 (immiscible) 계로 나누어지며, 열역학적으로 표현될 수 있다. 혼합할때의 자유에너지 (ΔG)의 변화가 영이나 음수가 되어 두 고분자 사슬이 분자 차원에서 잘 섞이는 것을 상용성이 있다고 말하며, 이 경우에 속하지 않는 것을 비상용성이라고 한다. 고분자 블렌드는 분자량이 큰 고분자끼리의 혼합이므로 자유에너지의 변화에 기여하는 엔트로피 (ΔS)의 증가가 매우 작기 때문에, 분자간의 상호작용이 크지 않을 경우 열역학적으로 비상용성을 보인다. 이러한 고분자 블렌드계는 상분리에 의한 물성의 저하가 초래되어 대부분의 경우 공업적으로 이용가치가 없다 [19, 20]. 그러므로, 비상용성 고분자 블렌드계의 상용화에 대한 연구는 학술적·산업적 측면에서

오랫동안 연구되어 오고 있다.

결정성 플라스틱의 경우 유리전이온도 (T_g)이하의 온도에서 충격강도가 낮으며 취성파괴거동을 보이기 때문에 응용의 제한을 받게 된다. 이 때문에 고무와의 블렌드를 통한 반결정성 플라스틱의 파괴인성 (fracture toughness) 증가는 이미 오래전부터 이용되어 왔다 [18, 22-26]. 최근 높은 내충격성을 갖는 엔지니어링 플라스틱 (PA, POM, PC, PET, etc.)의 개발이 요구되고 있으므로, 내충격성이 우수한 에틸렌-프로필렌 공중합체 (ethylene-propylene copolymer, EPM) 및 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체 (ethylene-propylene-diene terpolymer, EPDM) 고무가 블렌드 되어 이용되어왔다 [27-29]. 일반적인 고무의 경우 극성이 없어 극성의 엔지니어링 플라스틱과의 큰 극성 차이에 의해 상용성이 좋지 않다. 이를 극복하기 위해 고무에 다양한 관능기를 부여하거나, 블렌드를 이루는 각각의 고분자와의 상용성이 뛰어난 블록 혹은 그래프트 공중합체를 도입하여 블렌드의 상용성을 향상시키려는 노력이 계속 되어오고 있다 [30-32].

2. 연구의 범위 및 목적

PK는 아직 상업화가 이루어지지 않은 차세대 엔지니어링 플라스틱으로서 그 응용에 관한 연구는 최근에 활발히 진행되고 있으며, 그 응용 범위도 다양하게 확대되고 있다. 하지만, 일반적으로 사용되는 충격 강화용 고무의 경우 PK의 충격강도를 높이는데 적합하지 않으며, 상용성을 증가시키기 위한 상용화제 또한 거의 보고되지 않았다.

본 연구에서는 PA6에 비견되는 물성을 지니는 PK에 기존의 고무보다 충격강도 향상에 효과적인 무수 말레산(maleic anhydride, MA)이 도입된 에틸렌-옥텐 고무 (maleic anhydride grafted ethylene-octene rubber, mEOR)를 블렌드 하여 충격강도를 향상시키고,

상용성을 증가시키기 위한 다양한 방법을 제시하였다.

II장에서는 PK와 mEOR 블렌드에 상용화제로 PA6를 처방하여 블렌드 내부 형태학 변화에 의한 물성과 파괴기구 (fracture mechanism)의 변화를 보았다.

III장에서는 PK와 mEOR의 상용성을 증가시키기 위하여 디아미노데칸 (diaminodecane, DA)을 처방하여 반응상용화 (reactive compatibilization)를 통한 내부 형태학과 물성의 변화를 확인하였다.

마지막으로 IV장에서는 상분리 (phase separation)된 블렌드 표면의 분산상의 제거를 통해 표면 거칠기를 향상시키고, 이를 이용하여 블렌드 표면에 초발수성을 부여할 수 있는 새로운 접근법을 제시 하였다.

II. 폴리케톤/나일론 6/에틸렌-옥텐 고무 삼성분계 고분자 블렌드의 강인 화에 대한 연구

1 서론

1.1 고분자 블렌드의 상용성과 형태학

순물질 고분자의 물성과 가공성향상, 그리고 경제적인 이점을 위해서 고분자간의 블렌드를 이용한다. 하지만, 고분자 화합물은 상호간의 제한된 상용성으로 인하여 대부분의 경우 비상용성을 보이며, 대개의 경우 용융 상태에서 높은 계면 장력 (interfacial tension) 을 지니므로 형태학적으로 분산상이 쉽게 응집 (coalescence) 되어 연속상 내의 분산상이 불안정한 상태로 존재한다 [33]. 또한 계면 접착력이 약하기 때문에 상용성 블렌드 혹은 출발물질에 비하여 오히려 저하된 기계적 물성을 보이게 된다. 이처럼 여러상으로 이루어진 블렌드의 기계적 물성은 상용성에 기인한 분산상들의 형태학과 계면 접착력에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [20, 33, 34].

고분자 블렌드의 산업적 이용을 위해 친화성 (compatibility) 을 높이는 다양한 방법이 연구되어 오고 있다. 이때의 친화성이란 분자 차원이나 열역학적인 기준으로는 분명히 비상용성 (immiscible) 이지만, 상용성 (miscible) 블렌드에 준하는 기계적 물성을 나타낼 때를 의미한다 [20]. 상용화 방법에는 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있다. 물리적인 방법은 두가지 고분자 물질과

서로 상용성이 있는 상용화제 (compatibilizer) 로써 블록 및 그라프트 공중합체를 첨가하는 방법이 가장 잘 알려져 있다. 하지만, 물리적 상용화 방법은 상용화제를 제조하는 공정이 추가적으로 필요하다는 단점이 있다. 화학적인 상용화 방법은 두가지 고분자 모두와 반응할 수 있는 반응기를 가진 물질을 첨가하여 압출시의 높은 온도와 전단력 하에서 반응시키고, 이로써 생성된 블록 및 그라프트 공중합체를 상용화제로써 계면에 생성시키는 방법이다 [19, 20, 34]. 물리적 상용화 방법에 비해 상용화제 제조 공정이 별도로 필요가 없지만, 고분자 물질에 관능기를 붙이는 합성이 필요하고, 블렌드의 최종물성에 영향을 미치는 형태학, 유변학, 상간의 계면접착력등의 요소에 대한 연구가 부족한 상태이다. 블렌드 내부의 상용화제는 압출과정중에 계면에 집중되며, 계면장력을 낮추는 역할을 하여 응집을 막고 접착력을 높여 분산상의 크기를 줄이는 역할을 한다 [20, 34, 35]. 따라서 상용화제의 도입은 대부분의 고분자 블렌드의 기계적 물성을 향상시키는데 필수적이라고 할 수 있다.

고분자의 블렌드의 상용성을 알아보는에는 다양한 방법이 존재한다. 필름으로 제조된 블렌드의 투명성 여부, differential scanning calorimeter, DSC)등과 같은 열분석법, 유전율 (dielectric) 측정법, 동역학적 분석법 (dynamic mechanical analysis)등에 의한 단일 유리전이온도 (T_g) 여부, 저각-중성자 산란 (small-angle neutron scattering, SANS), 광산란 및 X-선 산란법과 같은 각종 산란 측정장치에 의한 블렌드 내의 미세상구조 (microstructure) 및 NMR, FTIR 및 Fluorescence spectroscopy 같은 분광학적 기법이 있다. 고분자 블렌드의 상용성은 블렌드의 제조 이력과 측정방법의 해상능력 (resolution)에 따라 다르게 관찰된다. 예를들어 비교적 간단하게 상용성을 판단할 수 있는 투명성 분석은 본래 상용성이 없는 블렌드도 두 성분 고분자의 굴절률이 비슷하거나, 굴절률이 모두 가시 광선 범위 안에 있는 경우 투명한 필름을 얻게 되어 상용성이 있는 것처럼 잘못된 결과를 낼 수가 있다. 또한, 고분자

블렌드의 제조시 고분자 블렌드를 용액상에서 제조하였는지, 용융 혼합하였는지에 따라 다른 상용성 결과를 보일 수 있고, 특히 용액상 블렌드 제작은 사용된 용매에 따라서 블렌드의 상용성이 달라질 수 있다. 그러므로 고분자 블렌드를 만들 때, 출발물질들과 상용화제의 효과를 확인하기 위해서는 다양한 방법을 통해 분석되어야 한다.

고분자 블렌드의 열적 성질은 고분자의 사용과 가공 온도의 결정을 알려주는 중요한 특성 중의 하나로, 블렌드 쌍의 상용성과 그 영향을 확인하는데 가장 기본적으로 사용되는 방법이다. 특히, 고분자는 유리-고무상 전이와 결정의 녹는점은 고분자의 상태 변이를 가장 두드러지게 나타내며, 그 중 유리전이온도 (T_g)는 고분자의 유리-고무상 전이 온도를 의미한다. T_g 온도구간에서 고분자는 무정형 (amorphous) 영역에서 전체분자가 병진운동 (transition motion)을 해서 흐르거나, 약 40~50 개의 탄소들로 이루어진 분자의 굽힘, 고분자 주사슬의 몇개의 원자나 곁사슬의 운동등을 보이기 시작한다 [36]. 고분자 블렌드의 T_g 를 측정하고 이를 블렌드 성분 각각의 T_g 와 비교하여 분석을 하면, 상용성이 있는 고분자 블렌드는 각각의 성분들 T_g 사이에 하나의 T_g 가 나타남을 관찰할 수 있다. 그러나, 상용성이 없는 고분자 블렌드는 성분 물질들의 특성을 그대로 가지고 있으므로, 성분 물질들의 T_g 에 해당하는 두 개의 T_g 를 관찰할 수 있다. 특히, 부분적으로 상용성을 나타내는 블렌드에 대해서는 두 성분의 T_g 사이에 중간을 향하여 이동된 두개의 T_g 가 나타난다 (Figure 2.1.).

앞서 설명한바와 같이 고분자 블렌드의 산업적 이용에 있어 블렌드간의 상용성은 고분자 블렌드의 형태학을 결정하고, 이것은 블렌드의 최종 기계적 물성을 결정짓는다. 이성분계 고분자 블렌드의 형태학은, 압출시 용융된 고분자 유체 내부에서 분산상 입자의 파괴 (break-up)와 응집 (coalescence)의 경쟁 결과라고 할 수 있다. 입자의 파괴에 의한 연속상 내부의 분산상의 파괴는 점도와 계면장력의 비가 특정 임계 값 (critical capillary number, C_a^{crit}) 을

넘을 때 일어난다고 보고된 바 있다 [37]. 비록 이 이론은 연속상이 newtonian 유체이며 블렌드계에서 분산상의 부피분율이 작을때에만 적용되지만, 고분자 블렌드와 같은 복잡한 점탄성 유체장 구조의 분산상에 대해서도 설명할 수 있다. 입자의 크기는 다음과 같은 관계식으로부터 계산이 가능하다.

$$C_a = \frac{\text{deforming stress}}{\text{interfacial stress}} \\ = (\eta_m G)/(\gamma_{12}/d) \dots\dots\dots \text{Eqn. 2-1}$$

γ_{12} : Interfacial tension

G : Shear rate

η_m : Matrix viscosity

d : Radius of particle

만약 다른 인자가 같다면 분산상의 지름은 계면장력에 비례 관계에 있다는 것을 알 수 있다. 또한, C_a 는 분산상과 연속상의 점도비에 비례하므로 점도비가 고분자 블렌드의 형태 변화를 결정하는데 있어서 중요한 역할을 한다는 점도 알 수 있다 [38]. 고분자 블렌드의 분산상의 크기는 분산상의 농도에도 영향을 받는다. 전체 고분자 블렌드에서 분산상이 차지하는 부피 분율이 높아짐에 따라 입자들의 충돌 확률이 높아지며, 이것은 다음과 같은 관계식을 따른다.

$$\text{probability of collision} = \exp(-\pi/(8G\phi t_{res})) \dots\dots \text{Eqn. 2-2}$$

ϕ : Volume fraction of minor phase

G : Shear rate

t_{res} : Residence time

결과적으로 고분자 블렌드가 보다 작은 분산상을 갖기 위해서는, 두 고분자의 계면장력이 낮고 점도가 비슷하며 분산상의 농도가 감소해야 한다는 것을 알 수 있다.

고분자 블렌드의 압출조건 (체류시간, 스크류 속도, 압출기의 종류) 또한 블렌드 내부의 분산상의 크기와 형태를 결정하는데 영향을 미친다. Macosko 등은 비상용성 고분자 블렌드계의 변화를 다음과 같이 4단계로 설명한다 [39]. 1) 분산된 펠렛의 시트 형성, 2) 시트에 구멍 생성, 3) 구멍의 발달과 실 모양의 형성, 그리고 4) 실의 파괴와 작은 분산상의 형성이다. 이들 형태변화의 단계는 주로 압출기 내에서의 혼합공정 초기에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 압출기 내에서의 혼합효과는 수지가 겪는 전단속도와 체류시간의 함수로 표시되며 각각의 정도가 클수록 혼합효과가 커지는 것으로 여겨지고 있다.

$$\hat{S} \propto \dot{\gamma} \bar{t} \dots \dots \dots \text{Eqn. 2-3}$$

\hat{S} : Mixing intensity

$\dot{\gamma}$: Shear rate

\bar{t} : Residence time

Favis 등은 polycarbonate (PC)/polypropylene (PP) 블렌드 제작시 압출공정 조건을 바꾸어 가며 분산상의 변화를 관찰하였다 [40]. PC/PP 블렌드의 경우 압출기 내부에서 블렌드의 혼합이 2분 이내에 완료되는 것을 관찰하였으며, 체류시간이 증가함에 따라 입자크기의 추가적인 감소는 발견되지 않았다. 또한 압출기의 스크류의 속도가 증가함에 따라 입자의 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 30 rpm 이상에서 입자의 크기의 큰 감소는 관찰되지 않았고, 스크류의 속도가 증가함에 따라 전단물어짐에 의해 연속상의 점도가 낮아져 입자의 크기가 소폭 커지는 것 또한 관찰되었다. 그러므로, 압출공정이 분산상의 크기에 영향을 미치나,

그 영향은 앞서 보았던 계면장력이나 점도에 비해 작은것을 알 수 있었다.

최근 들어 다양한 방면에 고분자 블렌드가 쓰이며 이성분계 고분자 블렌드 뿐만 아니라 삼성분계 고분자 블렌드 또한 개발되어 이용되고 있다. 이성분계 고분자 블렌드에서와 같이 삼성분계 고분자 블렌드 또한 형태학이 그 물성에 지대한 영향을 미친다. 하지만 삼성분계 고분자 블렌드는 이성분계 고분자 블렌드의 경우와는 달리 두개의 분산상의 연속상내 배열 형태 또한 최종 블렌드의 기계적 물성에 영향을 미친다. 평형상태에서 두종류의 분산상의 배열을 좌우하는 요소는 세가지 고분자 사이의 계면장력이다. 세가지 고분자의 계면장력은 다음과 같은 확산 계수 (spreading coefficient)를 구성하는 함수로 표현할수 있다 [41].

$$\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) \dots\dots\dots \text{Eqn. 2-4}$$

λ_{ABC} : Spreading coefficient of ABC polymer

γ_{ij} : Interfacial tension between polymer i and j

Hobbs 등은 다성분계 고분자에서 위의 확산 계수의 값에 따라 고분자 내부의 형태학이 보이는 복합구조가 실제 Figure 2.2. 과 같이 나타남을 확인했다 [42].

1.2 고분자 블렌드의 상용성과 기계적 물성

고분자의 내충격성 향상은 결정성을 갖는 고분자의 응용분야를 넓히기 위해 필수적으로 고려되어야 한다. 열가소성 고분자의 내충격성 향상을 위해 많은 연구들이 진행되어 왔다. [18, 25, 26, 43]. 이러한 시도중 가장 성공적인 방법은 해당 고분자에 적절한 고무를 선택하여 연속상에 고르게 분포하도록 도입하는

것이다 [18, 25-27, 43-46]. 고무상 도입에 의한 열가소성 고분자의 기계적 물성은 다양한 입자에 크게 영향을 받으며, 이것은 고분자 연속상과 분산상의 상용성에 직접적으로 관계되어 있다. Figure 2.3. 은 고분자 블렌드의 함량에 따른 일반적인 물성의 변화를 보여주고 있다. 고분자 블렌드의 최종 물성은 블렌드를 이루고 있는 순물질들의 함량과 그들의 상용성에 영향을 받는다. 비상용성 블렌드일수록 'rule of mixture' 아래의 물성을 보이며, 상용성이 높아짐에 따라 두물질의 중간값 혹은 그 이상의 값 (synergistic) 을 갖는 것을 보여준다 [19-21]. 이처럼 상용성에 직접적으로 영향을 받는 형태학과 기계적 물성의 상관관계를 밝히기 위해 수많은 연구가 진행되어 왔다 [47, 48].

고분자의 탄성률 (modulus)은 인장 시험의 유연성 단계 (elastic stage) 에서의 단단함을 의미한다. 그리고 첨가된 물질의 탄성률에 의해 강화와 약화가 결정된다. 고분자 블렌드에 원형 분산상이 분산되어 있을 경우, epoxy, polyester, polyimide 등의 고분자 연속상에 대하여 분산상의 크기가 큰 영향을 미치지 않는 것이 보고 되어 있다 [49-53]. 다만 분산상의 크기가 30 nm 이하 수준의 특정 크기 이하로 감소할 경우, 블렌드의 탄성률은 입자의 크기 감소에 따라 점점 더 커지는 결과를 얻을 수 있었다 [54, 55]. 또한, 고분자 블렌드의 탄성률은 상대적으로 변형률이 적은 구간을 측정하기 때문에 계면 접착력이 탄성률 자체에 거의 영향을 미치지 않는다 [56].

고분자의 인장강도는 물질이 이축 연신될 때 물질이 나타내는 최대 응력을 말한다. 마이크로 혹은 나노 수준의 입자가 도입된 블렌드 혹은 복합체 (composite)의 인장강도는 연속상에서 분산상으로의 응력전달과 분산상의 형태학에 크게 영향을 받는다. PP/CaCO₃ 복합체의 경우 입자의 크기가 작아짐에 따라 인장강도가 증가하는 것을 알 수 있는데, 작은 분산상은 연속상 내부에서 큰 표면적을 갖게 되고 연속상으로부터 더욱 효과적으로 응력전달이 일어나게 되기 때문이다 [57]. 또한, 연속상과 분산상의 계면

접착력 또한 인장강도에 영향을 미치는 가장 중요한 요인이라고 할 수 있다.

고분자 블렌드의 충격강도는 시험 조건 (온도, 시험편 규격, 충격량) 혹은 물질의 상태 (고무함량, 입자 크기, 입자간 거리)에 의해 변화한다. 이러한 사실은 수십년간 다양한 고분자 블렌드의 이용의 토대가 되어왔다. 충격강도에 영향을 미치는 가장 중요한 역할을 한다고 알려진 것은 입자의 크기이다. PP의 경우 외부의 충격이 가해질때, 입자의 크기 (weight average diameters, \bar{d}_w)가 0.2 ~ 0.4 μm 이면 전단 항복의 파괴거동이 우선시 되며, 입자의 크기가 2 μm 이상 커지게 되면 집단적인 크레이즈 발생의 파괴거동이 우선시 나타난다. 고분자 블렌드는 함량이 일정할때, 분산상의 크기에 따라 강인함 (toughness)이 변하며 최대 강인함은 분산상 크기가 특정 범위일 때 나오게 된다. Figure 2.4. 는 PA6/mEOR 블렌드의 입자크기에 의한 아이조드 충격강도를 보여주며, b 와 d 부분은 최소와 최대 임계입자크기 (critical particle size)를 보여준다 [58]. 수많은 연구에 의해 나일론 종류는 좀더 넓은 범위의 임계 크기를 갖으며, polyester 종류는 더 좁은 임계 크기 범위를 갖는 것이 보고되었다. 많은 고분자 블렌드에서도 비슷한 곡선의 그래프를 보여주며, 오랫동안 충격강도에 대한 입자크기의 영향이 연구되어 왔다.

Wu는 PA66에 polyolefin 고무를 도입하여 입자의 크기와 충격강도의 관계에 대해 임계입자크기 이하에서의 강인화 메커니즘을 PA66 연속상의 전단 항복에 의한 충격 에너지 흡수라고 밝혔다 [59, 60]. 하지만, 예상과는 다르게 고무의 함량에 따라 임계 입자 크기가 변화하는 것을 확인하였고, Wu는 입자의 크기가 충격강도에 영향을 미치는 가장 우선하는 인자가 아니라고 결론내렸다 [59]. 실험결과를 기초로 급격한 취성-연성 전이는 입자간 거리 (τ)가 임계 입자간 거리 (τ_c)보다 작을 때 일어나고, τ 가 PA/고무 블렌드의 강인화를 결정짓는 중요한 인자라고 보고했다. 입자간의 거리는 모든 입자가 같은 지름 (d)을 갖으며,

입방체에 균일하게 들어 있을 때 (Figure 2.5.), 다음과 같은 관계식으로 표현될 수 있다.

$$\tau = d \left\{ \left(\frac{\pi}{6\phi_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \dots\dots\dots \text{Eqn. 2-5}$$

ϕ_p : Volume fraction of rubber particles

Wu는 입자간 거리를 ‘matrix ligament thickness’ 라고 명명하였으며, Borggreve 등은 또다른 실험을 통해 입자간 거리가 작을 때 평면 변형에서 평면응력으로 전이하여 충격강도가 증가한다고 보고하였으며, 입자간 거리와 충격강도의 관계를 공고히 하였다 [24].

Hobbs, Sue, Yee 등은 연속상 내부 분산상에 의한 파괴기구에 대한 해석을 제시하였다. 그들의 결과는 연속상 내부의 분산상 주변에 집중적으로 크레이즈나 공동 (void)이 형성되어 있으며, 이것은 입자간의 응력장 집중 (stress field overlap) 때문이라고 보고되었다 [42, 61, 62]. Wu 의 이론과 더하여 강인화 현상을 살펴보면, 충격파괴시 가해진 충격에너지는 분산상 주위에 생기는 공동에 의해 탄성률을 이완하고, 분산상 주변에 집중된 응력에 의해 연속상 내에 광범위하게 플라스틱 흐름이 발생하며, 연속상 내에 전단 항복 (shear yielding)을 강화하고 커다란 크레이즈에 의한 파괴를 늦추게 한다. 또한, 입자간 거리가 좁아져 삼축 응력 (triaxial stress)이 완화되고 평면변형 (plane strain)에서 평면응력 (plane stress)으로 전이가 일어나 입자 사이에서 전단 항복이 형성되고 블렌드는 강인해 진다.

1.3 폴리케톤 블렌드의 연구

차세대 엔지니어링 플라스틱으로 기대되는 PK 역시 산업적 이용을 위해, 이종의 고분자 혹은 무기물과의 블렌드가 연구되어 왔다. PK의 우수한 내투과성을 향상하기 위해 PP와의 반응상용화를 통한 블렌드를 제작하여 산소 투과율을 크게 낮춘 PK/PP 블렌드가 보고되어 있다 [63]. PK의 낮은 균열 진행 저항을 높이기 위해 재활용 타이어 고무 (recycling ground tire rubber, GTR)의 표면에서 직접 PK를 중합하여 만든 PK/GTR 블렌드와 내충격제로써 core-shell 고무와 블렌드 하여 충격강도를 향상시킨 연구가 보고된 바 있다 [64, 65]. 또한, 다른 결정성 고분자인 PA6와의 블렌드시 우수한 상용성을 보이며 충격강도의 향상을 보이는 결과가 보고되었다 [66-68]. 비단 부드러운 물질뿐만 아니라 딱딱한 CaCO₃ 입자 또한 PK 연속상에 도입되어 충격강도를 높인 사례 또한 보고된 바 있다 [69].

1.4 실험의 개요

본 연구에서 우리는 무수 말레산 (maleic anhydride, MA)기가 그래프트 되어있는 에틸렌-옥텐 고무 (mEOR)을 내충격제로써 PK에 도입하여 충격강도를 높이고자 하였다. EOR은 다양한 열가소성 수지의 내충격제로써 분자량, 구조, 공중합 물의 함량 조절이 정확하여 기존의 내충격제보다 더욱 우수한 강인성을 부여한다 [70, 71]. 하지만 PK와 mEOR로 제작된 블렌드는 비상용성을 보이기 때문에 상용화제의 도입을 필요로 한다. 기존의 연구 보고에 의하면, PA6는 자체의 아마이드기와 PK의 카르보닐기 사이에 수소 결합이 가능하여 큰 상용성을 갖으며 [66-68, 72], PA6와 mEOR은 용융압출중 PA6말단의 아민기와 mEOR의 MA기 사이의 화학반응에 의해 큰

상용성을 갖게 된다 [70, 71]. 그러므로 PK과 mEOR의 친화성을 높이기 위한 상용화제로써 PA6를 도입하여 삼성분계 고분자 블렌드를 제작하였다. 제작된 블렌드의 기계적 물성과 형태학을 통해 PA6 도입에 의한 기계적 물성과 형태학의 관계를 살펴보았다. 또한, 상용성 향상에 의한 파괴기구의 변화를 확인하였다.

2 실험

2.1 시약 및 재료

블렌드에 사용한 Polyketone (PK)은 6 mol%의 propylene기를 함유하고 있는 ethylene / propylene / carbon monoxide 삼원공중합체 (terpolymer)로 효성에서 공급받은 것을 사용하였다, PK는 밀도가 1.24 g/mL, 용점은 225 °C, 용융지수 (Melt flow index, MFI)는 60 (g/10 min)인 것을 사용하였다. 블렌드에 상용성을 주기 위하여 사용한 Polyamide6 (PA6)는 밀도가 1.13 g/mL, 용점은 220 °C로 상품명인 1011BRT인 것을 효성에서 공급받아 사용하였다. 블렌드의 내충격제로 사용한 maleic anhydride (MA)가 그래프트된 ethylene-octene rubber (mEOR)은 11 wt%의 octene기와 0.5 wt%의 MA기를 포함하는 공중합체 (copolymer)로 밀도가 0.87 g/mL, 용융지수는 1.2 (g/10 min)이다. DuPont Dow Elastomer사의 상품명 Fusabond MN493D를 사용하였다. 블렌드에 사용된 세가지 고분자의 구조는 Figure 2.6.과 같으며, 모두 사용전 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2 고분자 블렌드의 제작

PK/mEOR 블렌드는 이축압출기 (Hankook E.M Ltd., L/D = 36, Φ = 32 mm)를 이용하여 제작하였다. 이때, 압출조건은 압출속도는 200 rpm이고, 토출량은 20 kg/h 이며, 압출기 내부에서 블렌드의 체류시간은 약 1분이었다. 압출온도는 호퍼에서 다이까지는 5구역으로 나뉘며, 각 구간의 온도는 210/220/230/230/230 °C이었다. 압출후 얻어진 블렌드는 pelletizing한 뒤 60 °C에서 24시간 동안

진공오븐에서 건조하였다. 블렌드의 압출 조성비는 Table 2.1에 나타내었다. 샘플의 이름은 PK와 PA6를 나타내기 위해 K와 A를 썼으며, 각각의 알파벳뒤의 숫자는 무게분율 (wt%)을 의미하고, 하이픈 (-) 뒤의 숫자는 블렌드에 phr 단위로 포함된 mEOR의 함량을 의미한다. 예를들어, K7A3-5는 PK와 PA6가 70:30의 비율로 혼합되어 있고, 5 phr의 mEOR이 포함된 블렌드를 의미한다.

2.3 분석

2.3.1 인장 시험

인장 물성과 충격 강도를 측정하기 위한 시편 제작을 위하여, 압출하여 얻은 펠렛은 한국엔지니어링플라스틱 (KEP)의 플라스틱 사출성형기 (injection machine, 150-ton Engel Victory)를 이용하여 제작하였다. 인장 물성 측정용 시편은 ASTM D638 Type I의 규격에 따라 총길이 165 mm, 좁은 폭 12.7 mm, 두께 3.2 mm 로 제작하였다. 시편의 모양과 치수를 Figure 2.7.(a)에 나타내었다.

인장물성을 측정하기 위하여 만능실험기구 (UTM)를 이용하였다. Cross-head speed를 50 mm/min으로 하여 한 종류의 시료에 대해서 7회 시험하여 최대·최소값을 제거하고 5개 값을 평균내어 항복응력 (yield stress), 파단신율 (elongation at break), 탄성률 (Young's modulus)등의 값을 얻었다. stress-strain 곡선의 선형 부분에서 탄성률을 구하였고, 항복응력은 stress-strain 곡선에서 항복점에서의 응력을 취하였다. 또한 파단신율은 인장시험중 시편이 파단될때의 연신율을 취하였다.

2.3.2 아이조드 충격 시험

아이조드 충격 시험용 시편은 ASTM D256 규격에 따라 길이

63.5 mm, 폭 12.7 mm, 두께 6.4 mm 로 제작하였다. 시편의 모양과 치수를 Figure 2.7.(b) 에 나타내었다. 노치를 내는 과정에서 생성되는 마찰열의 영향을 최소화 하기 위해 시편을 얼음배스에 10분 정도 담근 후 꺼내어 반지름이 250 μm 인 노치 커터를 갖는 Tinius-Olsen Model 899 전자동 플라스틱 절단기를 이용하여 2.54 mm의 깊이와 45°의 각도를 갖는 노치를 내었다.

아이조드 충격강도를 측정하기 위해 Tinius-Olsen Model 92T 충격 시험기를 사용하여 상온에서 시험을 수행하였다 (Figure 2.7.(c)). 무게가 2.085 kgf 인 망치를 이용하였고, 망치의 초기각은 135°로 하였으며 공진각은 133.5°였다. 한 종류의 시료에 대해서 7회 시험하여 최대·최소값을 제거하고 5개 값을 평균내어 충격강도 값을 구하였으며, 충격강도는 다음과 같은 식으로 계산되었다.

$$IS = \frac{R \times W}{T} \left[\left\{ \cos\left(\frac{\pi \times \theta}{180}\right) - \cos\left(\frac{\pi \times I}{180}\right) \right\} - \frac{I + \theta}{I + F} \left\{ \cos\left(\frac{\pi \times F}{180}\right) - \cos\left(\frac{\pi \times I}{180}\right) \right\} \right] \dots \text{Eqn. 2-6}$$

R: Distance of center of impact

W: Weight of hammer

T: Specimen thickness

θ: Final angle after fracture

I: Initial angle

F: Resonance angle

2.3.3 2노치-4점 굽힘 시험

충격강도 시편과 같은 규격의 직사각형 시편을 이용하여 2노치-4점 굽힘 시험 (double-notch four-point-bend, DN-4PB) 시편을

제작하였다. 반지름이 250 μm 인 노치 커터를 갖는 Tinius-Olsen Model 899 전자동 플라스틱 절단기를 이용하여 2.54 mm의 깊이와 45°의 각도를 갖는 노치를 내었다. 두 노치 사이의 간격은 10 mm이며, 액체질소에 온도 평형이 될 때까지 담금 면도날을 이용하여 두 노치 부분에 같은 길이의 날카로운 균열 (sharp crack)을 생성시켰다. 시편의 모양과 치수를 Figure 2.8.(a)에 나타내었다. Cross-head speed 를 1 mm/min 속도로 준정적 하중 (quasi-static loading)을 부하하여 파단된 면은 버리고, 파괴가 일어나기 전에 내부적으로 미소한 균열 진전을 포함하고 있는 균열선단 (crack tip)의 손상면 (damage zone)을 제단한뒤, 예폭시 수지로 굳히고 두께방향 (out-of-plane)으로 약 50 μm 정도의 두께로 연마한 박편을 만들어 투과식광학현미경 (transmitted light optical microscopy, TOM)으로 관찰하였다 (Figure 2.8.(b)).

2.3.4 형태학 관찰

블렌드의 상구조 형태학 (phase morphology)과 충격 시험후 파단면 (fracture surface)관찰을 위하여 JEOL 사의 주사전자현미경 (Model JSM-6701F, SEM)이 사용되었다. 블렌드의 상구조 형태를 관찰하기위한 시편은 다음과 같은 과정을 통해 준비되었다. 사출성형시편에 액체질소에 담겨 두었던 면도칼로 미리 균열을 만들어 둔 뒤 액체 질소로 급랭시켜 파단하였다. 파단후 분산상의 형태가 잘 보이지 않는 경우, 각 분산상을 제거해 주었다. PA6는 포름산 (formic acid)에, mEOR은 헥산 (hexane)에 1시간동안 침지하고 초음파를 이용하여 제거해 주었다. 파괴 거동의 변화를 관찰하기 위하여, 상온의 아이조드 충격 시험을 행한 시편의 파괴단면을 이용하였다. 모든 시편은 40 °C의 진공오븐에서 4시간동안 건조 후, 표면을 백금으로 코팅하여 가속전압 10 kV 조건에서 관찰하였다.

SEM 이미지로부터 적어도 200개 이상의 입자를 선택하여

ImagePro Plus 6.2 소프트웨어를 통해 고무 분산상의 크기와 크기 분포분석을 수행하였다. 고무입자의 수평균크기 (number average particle size)와 무게평균크기 (weight average particle size)는 다음식들을 이용하여 계산하였다.

$$\bar{d}_n = \sum n_i d_i / \sum n_i \dots\dots\dots \text{Eqn. 2-7}$$

$$\bar{d}_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i \dots\dots\dots \text{Eqn. 2-8}$$

\bar{d}_n : Number average particle size

\bar{d}_w : Weight average particle size

n_i : Number of rubber particles with d_i of radius

PK/PA6/mEOR 블렌드 내부의 상구조를 확인하기 위하여 투과형 전자현미경 (Carl Zeiss-LIBRA 120, TEM)이 사용되었다. 극저온초박절편기 (RMC PT-PC, cryo-ultramicrotome)를 이용하여 각각 블렌드의 100 nm 두께의 박편을 얻었다. TEM 분석시 블렌드 내부의 상을 명확하게 구분하여 관찰하기 위하여 PA6는 RuO₄ (0.5 wt% in water, Acros Organics)를 이용하여, mEOR은 OsO₄ (4 wt% in water, Sigma-Aldrich)를 이용하여 염색 (staining) 하였다. 염색 조건은 각 박편이 올라간 TEM 그리드를 데시케이터 안에 위치시키고 상하좌우 1 cm 간격을 두고 착색액을 한방울씩 떨어뜨린다. PA6의 경우 1시간, mEOR의 경우 20분동안 상온의 데시케이터 안에서 착색 과정을 거친후 꺼내어 상온의 진공오븐에 보관하였다.

2.3.5 열적·동역학적 물성 측정

시차주사열분석 (DSC)은 TA instrument DSC2920을 이용하였다. 7 ± 0.5 mg의 시료를 정량한 후 알루미늄 팬에 넣어 분석시편을 제작하였다. DSC는 10 °C/min의 승온 및 냉각 속도로 -50 °C에서

250 °C 구간 사이에서 실험을 진행하였으며, 최초 승온 이후 250 °C 에서 10분간 온도를 유지하여 시료의 열이력을 제거한 후 열흐름 (heat flux)으로부터 결정화 온도 (T_c), 녹는 온도 (T_m), 용융엔탈피 (ΔH_m)을 구하였다. 결정화도를 구하기 위하여 다음의 관계식을 이용하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{x \cdot \Delta H_{m,PK}^0 + (1-x) \cdot \Delta H_{m,PA6}^0} \times 100 \% \dots\dots \text{Eqn. 2-9}$$

$\Delta H_{m,PK}^0$: Heat of fusion of 100% crystalline PK (227 J/g, [73])

$\Delta H_{m,PA6}^0$: Heat of fusion of 100% crystalline PA6 (191 J/g, [74])

ΔH_m : Heat of fusion of specimen

여기서 PK/PA6/mEOR의 블렌드의 ΔH_m 은 결정성 고분자인 PK 및 PA6 부분만을 고려해 주어야 하기 때문에, 다음과 같은 식을 이용해서 블렌드 내부의 고무상을 제외하고 PK와 PA6만의 ΔH_m 를 구한다.

$$\Delta H_m = \frac{\Delta h_m}{x \cdot w} \dots\dots\dots \text{Eqn. 2-10}$$

x : Weight fraction of the PK and PA6 in the PK/PA6/mEOR blends

w : Weight of the PK/PA6/mEOR blends

PK/PA6/mEOR 블렌드의 상용성을 확인하기 위하여 DMA (Dynamic mechanical analyzer, Perkin Elmer, DMA8000)를 사용하였다. DMA 측정은 single cantilever mode로 5 X 40 X 4 mm³의 규격을 갖는 시편을 제작하여 이용하였다. DMA 측정 조건은 승온속도를 2 °C/min으로 하였고, 온도는 -90 °C ~ 80 °C까지 질소분위기 하에서 1Hz로 0.05 mm의 변위를 주었다. 이때 tan δ 값은 loss

modulus를 storage modulus로 나누어준 값으로, 유리 전이 온도를 결정하는데 이용되었다.

3 결과 및 고찰

3.1 열적·동역학적 성질

Figure 2.9.는 DSC로 측정된 PK/PA6 블렌드의 열적거동을 보여준다. 순수한 PK와 PA6의 결정화온도 (T_c)는 각각 183.3 °C와 182.8 °C에서, 녹는 온도 (T_m)는 각각 217.4 °C와 220.9 °C에서 나타났다. 두가지 고분자의 T_c 와 T_m 은 거의 비슷한 수준이었으며, 36.0%와 41.4%의 결정화도 (X_c)를 보여주었다. 두 고분자의 T_c 와 T_m 의 차이가 크지 않기 때문에, PK/PA6 블렌드는 하나의 T_c 와 T_m 을 보여주었으며, 이 때문에 PK/PA6 블렌드의 X_c 는 구해낸 용융엔탈피를 무게분율로 나누어 측정하였다. PK에 PA6가 도입됨에 따라 T_c 는 약간 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 PK와 수소결합을 갖으며, 부분적인 상용성을 보인다고 보고되어있는 PA6가 도입됨에 따라 PK 고분자 사슬의 결정화를 방해하는데 기인한다고 판단된다. T_m 과 X_c 의 경우 PA6 도입에 의한 경향성을 관찰할 수 없었으며, 큰 변화를 보이지 않았다.

PK 및 PK/PA6 블렌드에 mEOR이 도입됨에 따른 열적거동을 Table 2.2.에 요약하였다. 앞서 PK/PA6 블렌드의 경우와 마찬가지로, T_m 과 X_c 는 mEOR이 도입됨에 따라 큰 변화는 보이지 않았으며 경향성 또한 보이지 않았다. T_m 과 X_c 에서의 소폭의 변화는 mEOR 도입에 의한 영향보다 오히려 DSC의 측정시의 오차에 기인한다고 판단되었다. 다만, T_c 의 경우 mEOR이 도입됨에 따라 조금씩 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 고분자 내부의 이물질은 기핵제로써 결정화속도를 높이고 T_c 가 보다 높은 온도에서 나타나게 한다. 하지만, Martuscelli 등은 결정성 고분자에 도입된 고무상은 기핵제로써의 작용도 하지만, 동시에 고분자 블렌드 전체의 점도를 높여 고분자 결정의 성장속도를 낮추며

이로 인해 전체 결정화속도를 낮춘다고 보고하였다 [75]. 그러므로, 본 논문에서 PK에 도입된 PA6와 mEOR은 블렌드 전체의 열적거동에 큰 영향을 미치지 않는 않지만, 결정화 과정에서 기핵작용과 점도증가로 인한 결정방해가 경쟁적으로 일어나 T_c 를 소폭 하락시켰다고 판단할 수 있었다.

고분자 블렌드의 상용성은 DSC, DMA, SANS, NMR, 그리고 유변학적 분석기기등을 통해 T_g 를 분석함으로써 알 수 있다. T_g 값을 분석하기 위해 흔히 열물성 분석 장비들이 자주 이용 되는데, 본 실험에서는 보다 명확한 T_g 를 보여줄 수 있는 DMA를 통해 용융압출을 통해 만들어진 PK/mEOR 블렌드에 도입된 PA6의 상용화 효과를 알아보았다. Figure 2.10.은 DMA를 사용하여 각각의 조성별 블렌드의 $\tan \delta$ 를 나타내었다. PK는 23.1 °C, PA6는 63.0 °C에서 각각 하나의 T_g 가 관찰되었으나, PK/PA6 블렌드에서는 두 개의 T_g 가 관찰되었다. 순수한 PK의 T_g 는 PA6가 도입됨에 따라 약간 고온으로 이동하였으며, 순수한 PA6의 T_g 는 PK에 도입됨에 따라 약간 저온으로 이동하였다 (Figure 2.10.(a)). 일반적으로 블렌드계에서 두 물질 간 상용성이 전혀 없다면 각각의 T_g 는 전혀 변화가 없어야 하며, 상용성을 보인다면 하나의 T_g 를 보여야 한다. 본 PK/PA6 블렌드계에서 조성에 따라 두 T_g 가 약간 이동하였다는 것은 두 물질의 혼합시 비결정질 간에 상호작용에 의해 부분적인 상용성이 있다는 것을 뜻한다. 이러한 부분적인 상용성은 PK의 카르보닐기와 PA6의 아마이드기 사이의 수소결합이 가능하기 때문이라고 보고된바 있다 [66, 68, 72]. Figure 2.10.(b)는 PK 및 PK/PA6 블렌드에 mEOR 도입시의 $\tan \delta$ 변화를 보여준다. PK/mEOR 블렌드에서 PK와 mEOR은 -59.5 °C와 23.3 °C에서 각각의 T_g 를 보여주었으며, 큰 온도변화 없이 각각 본연의 T_g 를 그대로 보여주었다. 이는 두 고분자가 서로 비상용성을 갖는것을 의미한다. PK/PA6 블렌드에 mEOR이 도입된경우 PK와 PA6는 저온으로, mEOR은 고온으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 PK, PA6 두 고분자가 mEOR과 부분적인 상용성을 보인다는 것을 의미한다.

이러한 상용성 증가는 삼성분계 고분자 블렌드 내부의 PA6의 존재에 기인한다. PA6 말단의 아민은 mEOR의 무수 말레산기와 용융압출중 반응하여 PA6-g-mEOR 공중합체를 만드는 것이 보고되어 있으며, 이 공중합체는 PK 및 mEOR 모두와 우수한 상용성을 보이기 때문에 두 고분자 사이에서 상용화제로써 역할을 하게 된다 [71]. DMA 결과를 통해 PK/mEOR 블렌드에 PA6가 도입될 경우 상용성이 증가하게 되는 것을 알 수 있었다.

3.2 기계적 성질

3.2.1 인장 시험

실험부분에서 설명하였던 배합비를 따라서 다양한 배합의 PK/PA6/mEOR 블렌드를 준비하였다. 전체 블렌드의 조성에서 PA6가 30 wt% 가 넘어가게 되면 점도가 크게 증가하여 압출이 불가능하였다. PK와 PA6 사이에서 일어나는 반응에 대해서는 제 3장에서 자세히 설명하도록 하겠다.

인장 물성 측정 실험 결과는 Table 2.3 에 나타내었다. PK/PA6 블렌드 중 PA6의 함량이 증가함에 따라 탄성률과 항복강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 같은 경향은 보다 높은 탄성률과 항복강도를 갖는 고분자 수지를 블렌딩할 때 주로 나타나는데 (rule of mixing), 이 경우 블렌드에 포함된 PA6 자체의 높은 탄성률과 항복강도에 기인한다. PK에 mEOR이 도입됨에 따라 PA6에서와는 반대로 탄성률과 항복강도가 크게 감소하였다. 이것은 고무 혹은 탄성체를 유리상 수지에 블렌딩할 때 흔히 나타나는 연화 현상 (softening or diluting effect)으로, 고무상이 첨가됨에 따라 응력을 견딜 수 있는 연속상의 함량이 상대적으로 감소하기때문에 전체 블렌드의 탄성률과 항복강도가 감소하는 현상으로 설명할 수 있다 [76-78].

한편, 파단 신율은 주목할만한 현상을 보여 주었다. 비록 파단 신율의 경우 실험에 의한 표준 편차값이 상대적으로 컸지만, PK/mEOR 블렌드는 일반적인 고무상 첨가 블렌드와는 다르게, 고무상의 mEOR 함량이 증가함에 따라 파단신율이 감소하는 것을 보였다. 일반적으로 고분자 블렌드는 인장 시험시 신장 속도, 블렌드 내 이물질 혹은 결점, 상구조 형태학, 계면에서의 접착력등이 파단 신율에 큰 영향을 미친다고 보고된 바 있다 [79]. PK에 소량의 mEOR이 도입되면 외부의 인장힘에 대해 분산상인 mEOR은 응력집중자로서 힘을 받게 된다. 이때, PK와 mEOR의 낮은 상용성 때문에 계면의 탈착이 일어나게 되고 이것이 결점으로 작용하면서 조기파단을 일으켜 파단 신율을 크게 낮추게 된다고 판단된다. 또한, mEOR의 함량이 증가함에 따라 연화 현상에 의한 파단 신율을 높이는 효과와 mEOR의 입자 크기 증가에 따른 불균일한 응력집중자의 증가로 인해 파단 신율을 낮추는 효과가 경쟁적으로 영향을 미쳐 파단 신율에 영향을 미친것으로 생각된다. 이와 대조적으로, PK 에 PA6 가 도입됨에 따라 파단 신율이 크게 감소 하였지만, PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드에서 PK/PA6를 연속상으로, mEOR의 함량이 증가함에 따라 파단신율이 증가하였다. 앞서 DMA 관찰 결과를 통해 PA6의 도입이 PK/mEOR 블렌드의 상용성을 증가시켰다는 것을 알 수 있었고, 이로부터 블렌드 내 PA6의 존재가 PK내부의 mEOR의 고른 분산과 계면접착력을 증가 시켜 파단 신율을 증가시켰다는 것을 유추할 수 있다.

3.2.2 아이조드 충격 시험

Figure 2.11.는 충격 시험 결과를 보여준다. 순물질인 PK와 PA6 는 각각 51 과 41 J/m의 충격강도를 보여준다. PK/PA6 이성분계 블렌드의 경우 명확한 경향성은 확인할 수 없었지만, 순수 PK에 비하여 약간 높은 충격강도를 보여준다. Asano 그룹은 건조 상태와

습한 상태에서 PK/PA6블렌드의 충격강도 향상을 보고하였으며, PK/PA6 블렌드의 충격강도 향상의 원인은 명확하지 않으나, 두 고분자간의 친화성과 내부 형태학에 기인한다고 설명하였다 [66-68].

PK에 고무상인 mEOR을 소량 도입하여도 충격강도의 향상을 보이지 않았으며, mEOR이 최대 15 phr 까지 증가해도 충격강도는 큰 변화를 보이지 않았다. 이 결과는 비상용성 내충격체가 들어가 큰 분산상과 낮은 계면 접착력을 보이는 고분자 블렌드에서 주로 나타난다 [59]. 충격시험결과 또한 mEOR은 PK에 낮은 상용성을 갖는다는 것을 보여준다.

하지만 PK/PA6 이성분계 블렌드를 연속상으로 갖는 경우, mEOR이 도입됨에 따라서 충격강도가 큰폭으로 증가하였다. PK 에 오직 10 wt%의 PA6가 섞인 이성분계 블렌드의 경우, 충격강도가 62 J/m에서 15 phr의 mEOR이 도입된 후 147 J/m로 약 237%의 충격강도의 증가를 보여 주었다. PA6 함량이 증가함에 따라 mEOR이 15 phr포함된 PK/PA6/mEOR 삼성분계 고분자는, 본 실험에서 이용하는 충격강도 시험기로는 완전히 파괴가 되지 않고 오직 구부러 지기만 하였다.

고무가 처방된 고분자 블렌드의 충격강도 향상은 고무의 함량뿐만 아니라, 고무의 종류, 블렌드의 형태학, 분산상의 크기와 형태, 분산상간의 거리, 계면 접착력 등의 다양한 요소에 영향을 받는다 [59, 80-83]. 고분자가 비상용성 물질과 섞일 때 낮은 계면 접착력과 높은 계면 장력은 상분리를 유발하여 순물질의 물성을 개량하기 보다 오히려 악영향을 미치게 된다. 이러한 문제점은 두 고분자간의 친화성을 높이는 상용화제를 첨가하는 것으로 해결될 수 있다. 본 실험의 물성결과로부터, PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드 내부에서 PA6는 mEOR과 PK의 계면에 위치하여 PK와 mEOR의 계면 장력을 낮추고 계면 접착력을 높이는 상용화제로써 작용했음을 예측할 수 있다.

3.3 형태학

Figure 2.12.은 mEOR의 조성을 10 phr로 고정시키고 PA6의 함량을 각각 0, 10 wt% 첨가한 삼성분계 블렌드를 액체조건에 냉각시킨 뒤 파단한 단면의 SEM 이미지이다. Figure 2.12.(a)에서 PA6가 첨가되지 않은 K-10의 경우에는 두 성분 고분자간의 상용성이 좋지 않아 분산상을 제거 하지 않아도 PK 연속상 안에 mEOR의 분산상이 뚜렷하게 관찰되었다. mEOR 입자는 수 μm 의 크기로 PK연속상에서 돌출되어 있거나 연속상으로부터 빠져나와있었으며, K-10 블렌드 뿐만 아니라 모든 PK/mEOR 블렌드에서 동일한 형태의 파단면을 보였다. 입자가 빠져나와 공동이 된 부분은 매우 매끄러운 표면을 가졌는데, 이것은 PK와 mEOR 사이에 상호작용이 거의 없어 매우 약한 접착력을 갖기 때문이다.

Figure 2.12.(b)에서 볼 수 있듯이, 소량 (10 wt%)의 PA6가 도입됨에 따라 파단면은 극적으로 다른 모습을 보여 주었다. Figure 2.12.(a)와 비교하였을때, 삼성분계 블렌드의 파단면은 상분리를 보이지 않았다. 연속상에서 입자가 빠져나오거나 돌출되지 않은 이유는 다음과 같다. 냉각된 상태에서의 외부충격에 의해 균열이 발생할 때, 계면 접착력이 낮을 경우 발생한 균열은 계면을 통해서 진행되지만, 계면 접착력이 높을 경우 균열은 진행경로의 회절 없이 분산상을 관통하거나 연속상을 통해서 지나간다. 그러므로 Figure 2.12.(b)는 PA6에 의해 PK와 mEOR의 계면 접착력이 강화되었음을 보여 준다.

K9A1-10 블렌드에서 mEOR 분산상의 분산 형태를 보기위하여 hexane을 이용하여 mEOR 부분을 제거한 뒤 관찰하였다 (Figure 2.12.(c)). 삼성분계 블렌드에 분산된 mEOR의 크기는 sub- μm 수준으로 65% 가량 크게 줄어 들었다. 동일시편을 포름산을 이용하여 PA6의 분산상을 제거 한뒤 관찰 하였다 (Figure 2.12.(d)). sub- μm 수준의 큰 입자와 200 nm 이하 수준의 작은 입자가 동시에 분포함

을 볼 수 있었다. Figure 2.12.의 파단면의 형태학을 비교해 보면 sub- μm 수준의 입자는 mEOR이며, 200 nm 이하의 입자는 PA6라는 것을 알 수 있다. 또한, PA6가 PK와의 계면장력이 낮아 상용성이 매우 우수하며, PK/mEOR 블렌드에 도입되어 mEOR 입자의 크기를 줄이며 실제 상용화제로써 역할을 하고 있는 것을 보여준다.

Table 2.4.은 블렌드 내부에 분산되어 있는 mEOR 입자의 크기를 분석한 결과를 보여준다. 입자 크기를 측정하기 위해 냉각후 파괴된 블렌드 시편들의 mEOR 입자를 핵산을 이용하여 제거한후 SEM 이미지로부터 무게 평균 입자크기 (\bar{d}_w)와 수 평균 입자크기 (\bar{d}_n)를 측정 하였다. \bar{d}_w/\bar{d}_n 는 mEOR 입자의 크기 분산도를 보여준다. PK/mEOR 블렌드는 mEOR의 함량이 증가함에 따라 \bar{d}_w 와 \bar{d}_n 는 각각 2.72에서 7.52 μm 로 2.10에서 5.25 μm 로 증가하였으며, \bar{d}_w/\bar{d}_n 또한 증가하였다. 이러한 경향성은 PK와 비상용성을 보여주는 분산된 mEOR 입자들의 응집때문이다. Eqn. 2-2의 관계식에서도 볼 수 있듯이, 블렌드 내부의 분산상의 부피 분율이 증가하면 분산상간의 충돌확률이 증가하게 된다. 이때 PK와 mEOR의 계면 장력이 크다면 Eqn. 2-1에서 보이듯이 C_a 값이 줄어들게 되고 임계 모관값 (C_a^{crit}) 보다 작아서 입자의 크기가 보다 커지게 된다 [84]. PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드는 동일한 함량의 mEOR을 포함하고 있는 PK/mEOR 이성분계 블렌드에 비해 급격한 입자 크기의 감소를 보인다. 입자 크기와 분산도는 블렌드의 PA6가 20 wt%가 될 때까지 급격하게 감소하다가 그 이상의 함량에서는 감소폭이 줄어들었으며 300 ~ 400 nm 수준을 유지하였다 (Table 2.4). PK/mEOR 블렌드에서와 달리, PA6가 20 wt%이상 포함되어 있을 때 mEOR의 함량이 증가하여도 입자의 크기와 분산도가 크게 증가하지 않았다. 이러한 결과는 20 wt% 이상의 PA6는 15 phr 정도까지의 mEOR에 대해 상용화제로써 유화제 효과 (emulsifying effect)를 보이기 충분한 양이라는 것을 말해 준다.

고분자 블렌드의 형태학과 기계적 물성, 특히 충격강도에 대한 연구는 수많은 연구를 통해 진행 되었다. Oshinski 와 Huang 은 PA

의 강인화를 부여하는 최적의 고무입자크기가 존재하며 입자크기의 상한선 ($1 \mu\text{m}$) 뿐만 아니라 하한선 ($0.2 \mu\text{m}$) 이 존재한다고 보고했다 [58]. Zuiderduin과 Bartczak은 PP와 PE 에 부드러운 고무상 뿐만 아니라 딱딱한 CaCO_3 의 경우도, 충격강도 향상에 효과적인 입자 크기의 상한선과 하한선이 존재하며, Wu의 이론인 Eqn. 2-5의 관계식을 따라 입자간 거리에 영향을 받는다고 보고하였다 [85, 86]. Figure 2.11.과 Figure 2.12.로부터, PK와 mEOR사이의 낮은 계면 접착력과 높은 계면 장력에 의해 생성된 큰 고무 입자는 충격강도 향상에 효과적이지 않다는 것을 알 수 있었다. 또한, PK 연속상 내부에 200 nm 이하로 분산되어 있는 PA6는 충격강도 향상에 영향을 미치지 못하였다. Figure 2.13.은 mEOR 입자 크기와 충격강도를 PA6 함량에 따라 도시한 것이다. 본 실험에서 실험군의 조성비가 제한되어 있으므로, 취성-연성 전이 (Brittle-ductile transition) 를 보이는 임계 입자 크기는 정확하게 구하기 어렵다. 하지만, mEOR 입자 크기가 줄어들수록 충격강도가 증가하는 명확하게 확인할 수 있으며, \bar{d}_w 가 $0.40 \mu\text{m}$, \bar{d}_n 이 $0.32 \mu\text{m}$ 이하에서 충격강도가 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. 블렌드 내부의 PA6 함량이 20 wt% 까지 증가함에 따라 충격강도 또한 급격하게 증가하였으며, 그 이후 큰 증가는 보이지 않았다. 파단면의 형태학 관찰을 통하여 PA6 도입에 의한 mEOR 분산상의 크기 변화가 PK의 충격강도를 높이는 주원인이라는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 입자간 거리 (τ)를 계산하였다. PK 내부에 200 nm 이하로 분산된 PA6는 충격강도에 거시적인 물성 변화를 주지 않았으므로, 앞서 Oshinski 등이 말한 최소 입자 크기의 하한선 이하라고 판단되며 이를 바탕으로 PK와 PA6가 거의 한 상 (one phase)의 형태로 이루어진 pseudo-binary 블렌드라고 가정하였다. 입자간 거리 계산에는 mEOR 분산상의 부피분율 (ϕ_p)과 \bar{d}_n 만을 이용하였다. 그 결과를 Table 2.5. 와 Figure 2.14. 에 나타내었다. τ 값이 $0.3 \mu\text{m}$ 이하에서 큰 충격강도의 향상을 보였으며, Figure 2.12. 그래프 내부의 강조 구간에 임계 입자간 거리 (τ_c)가 존재 할 것이라고 판단된다. Table 2.5. 와

Figure 2.14. 를 비교하면 PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드 내부의 PA6 함량이 20 wt% 이상일때 τ_c 값이 0.3 μm 이하를 보이며 큰 충격강도 향상을 확인할 수 있었다. 이를 통해 PK 블렌드의 τ_c 는 약 0.3 μm 일것이라고 판단하였다. Zuiderduin은 PK에 CaCO_3 입자들 도입하여 인장강도와 충격강도 향상을 보인바 있는데, 이 결과로부터 τ_c 는 0.33 μm 라는 것을 구할수 있었다 [69]. 이 수치는 본 연구에서 이루어진 τ_c 값과 거의 유사한 값을 보여준다. 그러므로 PK/mEOR 블렌드에 PA6 도입에 의한 상용성과 충격강도 향상은 PA6 가 20 wt% 이상에서 이루어진다고 판단된다.

삼성분계 고분자 내부에 PK, PA6, mEOR 을 좀더 명확하게 보기 위하여 TEM 을 이용하였다. Figure 2.15.(a)는 K9A1 블렌드의 TEM 이미지이다. 밝은 연속상의 PK에 수백 nm 수준의 어두운 회색의 둥근 PA6가, 소위 'island-sea' 구조라고 일컫어지는 형태로 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. Figure 2.15.(b)-(d)는 10 phr의 mEOR을 포함하고 있는 삼성분계 블렌드의 TEM 이미지이다. 삼성분계 블렌드를 이루는 각 고분자가 착색됨에 따라 어두운 회색은 PA6 영역을, 밝은 회색은 mEOR 영역을 각각 보여주고 있다. 이 그림들에서 보이듯이 PA6는 수백 nm 수준으로 분산되어 있는 동시에 mEOR 블렌드를 감싸며, 소위 'core-shell' 구조라고 일컫어지는 형태로 분산되어 있는 모습을 보인다. 이러한 형태의 구조는 계면장력에 의한 확산 계수가 Figure 2.2.(a) 의 조건을 만족할 때 가능하다. 삼성분계 블렌드에서 PA6 함량이 증가함에 따라 PA6의 분포 비율이 증가하고, mEOR을 감싸고 있는 PA6의 두께도 두꺼워진 것을 볼 수 있다. PA6의 함량이 20 wt%를 넘어감에 따라 PA6/mEOR/PA6와 같은 분산상을 가진 'salami' 구조 또한 나타났다. 고분자 블렌드에서 salami 구조의 분산상은 외부충격에 대해 발생하는 크랙의 진행을 막거나 회절 (crack tortuous) 시킬수 있어 충격강도를 높이는데 보다 우수한 성능을 보인다. 하지만, 본 실험에서 PK/PA6/mEOR 내부의 salami 형태의 분산상은 일부분이었으며, 충격강도 관찰결과로부터 충격강도향상에 salami 형태가 큰 도움을

주지 못했다는 것을 알 수 있었다. 형태학 관찰 결과를 기초로 PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드의 모식도를 Figure 2.16.에 나타내었다.

3.4 파괴 기구

위의 실험 결과들과 더불어 파단면들은 PA6가 PK/mEOR 블렌드의 파괴 거동에 미치는 영향을 보여준다. Figure 2.17.은 아이조드 충격 시험 후 시편의 파단면을 저배율 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 파단면은 노치선단 (notch tip)에 가까운 저속 균열 성장 지역 (slow crack growth region)과 균열 개시 후의 고속 균열 성장 지역 (fast crack growth region)으로 나뉜다. Wolock과 Newton은 균열 성장 지역의 파단 형태를 통해 외부 충격에 대한 크랙의 전파과정을 해석하였다 [87]. 고분자 블렌드는 외부로부터 충격이 가해지면 노치선단이 응력집중자로서 큰 힘의 집중이 일어나고 이것이 연속상의 항복강도보다 클 경우, 노치선단 앞에 블렌드의 연속상과 분산상의 분리에 따른 공동화 (cavitation)가 발생하게 된다. 이 부분은 저속 균열 성장 지역으로써 크랙이 임계길이 이하로 존재하며, 전단항복에 의한 충격에너지 흡수가 일어난다. 공동화가 광범위하게 진행됨에 따라 공동화된 부분간의 연결이 일어나고 크랙이 발생하게 되며, 크랙의 길이가 임계길이 이상 진행되면 빠른속도로 크랙이 전파된다. 고분자 블렌드 내부의 분산상들은 또한 각각이 응력집중자로서 크랙을 발생시키는데, 초기의 발생된 주 크랙 진행 속도 (main-crack-front velocity, v_m)가 이차 크랙 진행 속도 (secondary-crack-front velocity, v_s)보다 현격하게 클 경우 깃털모양의 자국 (V자)을 남기게 된다. 고분자 블렌드의 내충격성이 보다 큰 경우, v_m 가 v_s 보다 약간 큰정도이며, 파단 형태가 타원형을 보여주게 된다. v_m 가 v_s 와 거의 비슷한 경우, 파단형태가 포물선 (parabola) 모양을 보이며 이는 고분자 블렌드가

연성파괴과정을 통해 파괴되었다는 것을 의미한다.

Figure 2.17.(a)는 순수 PK의 충격 시험편의 파단면을 보여주는데, 저속 균열 성장 지역이 매우 좁고 매끈하며, 고속 균열 성장 지역은 깃털 모양의 자국을 보이는데, 이는 전형적인 취성파괴된 고분자의 파단면을 보인다 [88, 89]. PK에 10 phr의 mEOR이 도입됨에 따라 저속 균열 성장 지역은 보다 좁아지며, 전체 파단면의 표면은 구멍이 뚫린 (spongy) 모습을 보이지만, 깃털 모양을 보여주었다. 이는 표면의 모습은 소폭 바뀌었지만 PK/mEOR 블렌드가 여전히 취성파괴과정을 통해 파괴된다는 것을 의미한다 (Figure 2.17.(b)). 파단면의 저속 균열 성장 지역을 확대해 보면 (화살표 부분) 낮은 계면 접착력 때문에 분산상인 mEOR과 연속상인 PK가 분리되어 공동화 (cavitation) 를 일으킨 모습을 보이지만, 아주 제한적으로만 일어나있었다. 또한 구멍뚫린 형태의 표면은 mEOR 입자가 빠져나온뒤 남은 흔적으로써 PK와 mEOR 고분자간의 탈착 (pull-out)에 의해 생겨난것으로 판단된다. 이러한 파단면은 외부 충격에 의해 생겨난 크랙이 두 고분자사이의 계면을 통해 진행되었다는 것을 의미하며, 이는 두 고분자 사이의 약한 계면 접착력에 기인한다. 공동화나 탈착은 크레이즈나 전단 항복과 함께 충격에너지의 흡수 메커니즘의 하나로 알려져 있으나, PK 내부에 불균일하게 분산되어 있는 mEOR 은 오직 제한된 정도의 공동화만을 보였으며, 큰 mEOR 입자는 외부 충격에 대해 크랙 시작점으로 작용하여 충격강도를 오히려 낮추는 역할을 한 것으로 판단된다. 이러한 가정은 앞서 파단신율의 결과에 부합하며 타당성을 갖는다. K7A3 블렌드의 경우 또한, PK나 PA6와 마찬가지로 취성 파괴를 보여주는 좁고 매끈한 저속 균열 성장 지역과 고속 균열 성장 지역의 깃털 모양의 자국을 보여준다 (Figure 2.17.(c)). 앞서 입자의 크기는 충격강도에 영향을 미치며, 충격강도 향상에 영향을 주는 입자의 크기는 최대한계 뿐만아니라, 최소한계 또한 존재하는 것을 보인바 있다 [58, 79]. PK/PA6 블렌드의 경우 PA6가 200 nm 이하의 크기로 존재하며, 외부로부터

충격이 가해졌을시 크레이즈 진행을 막지 못할 뿐 아니라, 공동화 현상 또한 일으킬수 없어 충격강도 향상에 도움이 되지 못한것으로 생각된다. K7A3 블렌드에 10 phr의 mEOR이 도입됨에 따라 파괴 거동은 크게 변하게 된다 (Figure 2.17.(d)). 저속 균열 성장 지역의 넓이가 넓어지고, 이곳에서 응력 백화 (stress-whitening)이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이부분을 확대해 보면 광범위하게 공동화와 연속상의 전단 항복이 일어나는 것이 관찰되었다. 이론적으로 분산상의 계면 탈착과 공동화는 주변 연속상의 응력 상태를 평면 변형에서 평면 응력 상태로 바꾸어 전단 항복을 유발한다. 그러므로 분산상과 연속상 사이의 강한 계면 접착력과 상호작용이 반드시 충격 강도를 높이지는 않는다 [90]. Vollenberg 등은 chalk/PP composite 의 경우 강한 계면 접착력에 의해 오히려 충격강도가 감소한다고 보고하였다 [91]. Wu 등은 고무상이 도입된 고분자 블렌드의 계면접착력이 Van der Waals 인력 수준이면 강인화 하는데 충분하다고 보고하였다 [59]. 따라서, 본 실험 결과로부터 PK/mEOR 사이의 상용화제로써 존재하는 PA6에 의해 계면 접착력이 올라갔지만, 충격 시험시 공동화가 일어날 수 있는 정도라는 것을 알 수 있다. 그리고 PK/mEOR 블렌드에 PA6가 30 wt% 이상 도입됨에 따라, 크게 낮아진 계면 장력에 의해 mEOR 분산상은 작고 고르게 분포하게 된다. 이때, 입자사이의 연속상은 평면변형에서 평면응력으로 응력상태가 바뀌어 전단 항복이 일어나 보다 많은 충격 에너지가 흡수 및 분산되어 충격 강도가 올라갔다고 판단된다. 고속 균열 성장 지역의 경우 테라스 (terrace) 형태의 파단형태를 보여주었다. 이러한 형태의 파단면은, 외부 충격에 대해 서로 다른 층에서 크레이즈가 발생하고 크레이즈가 발달하여 크랙이 되어 나타난다고 보고되어 있다. 이러한 표면 형태는 크랙 꺾임 (crack deflection)이 존재한다는 것을 의미하며 고분자 블렌드의 강인성을 소폭 높이는 역할을 한다 [92].

고분자 블렌드의 외부 충격에 대한 초기 크랙 생성 및 전파 거동을 보기 위하여, DN-4PB 시험후 노치선단 부근의 손상면을

관찰하였다. Figure 2.18.는 Figure 2.17.과 같은 조성비의 블렌드를 관찰한 것이다. Figure 2.18.(a)에서 보듯이 순수 PK의 경우 좁은 영역에서 주로 크레이즈에 의한 파괴 기구를 보여준다. 이는 PK의 두 노치간의 비대칭적인 균열에 의해 한쪽의 균열이 진행될 때 파괴 인성이 약해 쉽게 파단에 도달하기 때문이다. Figure 2.18.(b,c) 또한 노치선단의 손상면에서 비슷한 특징을 보이며 좁은 영역에서의 파괴 기구를 보여준다. Figure 2.18.(b)의 경우 mEOR 도입에 의한 공동화에 의해 보다 넓은 영역에서 파괴 인성 기구가 나타나리라 예상하였지만, 오직 비슷한 수준에 지나지 않았다. 이는 PK 내부의 mEOR의 공동화가 매우 적게 일어났음을 증명한다. 하지만 PA6가 포함된 삼성분계 블렌드는 노치선단 주변에 집단적인 크레이즈가 발생되었다. 편광 현미경에 의한 전단 밴드는 확인하지 못하였지만, 집단적인 크레이즈의 발생은 주변 연속상의 전단 항복을 쉽게 유발시키는 효과가 있으므로, 두가지 파괴기구가 동시에 나타났으리라고 판단된다 [59, 60]. 보다 넓은 범위에서 발생하는 파괴 인성 기구는 PA6 도입에 의해 PK/mEOR 블렌드의 내충격성이 크게 증가했음을 의미한다 [61, 62, 86].

4 요약

본 연구에서는 PK를 연속상으로 하는 고분자 블렌드의 물성과 형태학에 대한 실험을 수행하였다. PK의 내충격성을 향상 시키기 위하여 mEOR을 처방하였으나, 충격강도의 향상에 도움을 주지 못하였다. 그러나 상용성을 높이기 위하여 PK 및 mEOR과의 친화성이 보고된 PA6를 상용화제로써 도입함에 따라 다른 물성의 저하 없이 큰 폭으로 충격강도가 증가 하였다. 형태학 관찰을 통해, mEOR은 PK와 낮은 계면 접착력과 높은 계면 장력을 보이며, PK 연속상 내부에 수 μm 수준으로 분포해 있었다. 반면에, 적은양의 PA6 도입에 따라, 저온 과단면으로부터 상분리는 관찰되지 않았고 30 % 이하로 작아진 입자 크기와 좁은 분산도를 보여 주었다. 이것은 PA6의 아마이드 (-C=O-N-H-)기가 PK의 카르보닐 (-C=O-)기와 수소결합이 가능하고 mEOR의 MA와 화학적 공유결합이 가능하여 상용화제로써 작용을 했기 때문이다. PK/mEOR TEM 관찰 결과 PA6가 PK와 mEOR의 계면 사이에 위치하며 계면 장력은 낮추고 계면 접착력을 높인다는 것을 확인 하였다. 입자크기와 충격강도 결과로부터 블렌드에 PA6가 20 wt% 이상 도입됨에 따라 입자크기가 작아지고, τ 값이 τ_c (0.3 μm) 이하로 작아져 충격강도가 증가한다는 것을 알 수 있었다. PA6 가 20 wt% 이상 포함될 때 최대 함량인 15 phr의 mEOR에 대해 충분히 상용화 효과를 낸다는 것을 알 수 있었다.

충격 시험 과단면으로부터 PK, PK/PA6, PK/mEOR 블렌드 모두 좁고 매끄러운 저속 균열 성장 영역과 깃털모양의 자국을 보이는 고속 균열 성장 영역이 관찰된다. 이것은 전형적인 취성 고분자의 특징이다. 하지만, PK/PA6 블렌드에 mEOR이 도입되면 저속 균열 성장 영역이 넓어지고, 광범위한 공동화와 입자간 거리 감소에 의한 연속상의 전단 항복이 일어나는 것을 확인할 수 있었으며 고속 균열 성장 영역에서도 stress whitening이 일어나는 것을

관찰할 수 있었다.

DN-4PB법을 이용하여 관찰한 손상면으로부터, PK, PK/PA6, PK/mEOR 블렌드의 경우, 노치선단에서 오직 작은 영역에서만 파괴 인성 기구를 보인다. 하지만 PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드는 노치선단에서 보다 넓은 영역에 걸쳐 집단적인 크레이즈 발생을 보이며 강인화된 고분자의 전형적인 특징을 보였다.

본 연구는 기존에 내충격제로는 충격강도를 향상하기 어려웠던 PK의 충격강도를 PA6를 처방하여 상용성을 증가시켜, 최대 300 % 이상의 충격강도 향상을 보였다. 또한, PA6 도입에 따른 PK 내부의 mEOR 분산상의 크기 변화가 충격강도 및 파괴 기구에 미치는 영향을 확인 하였다.

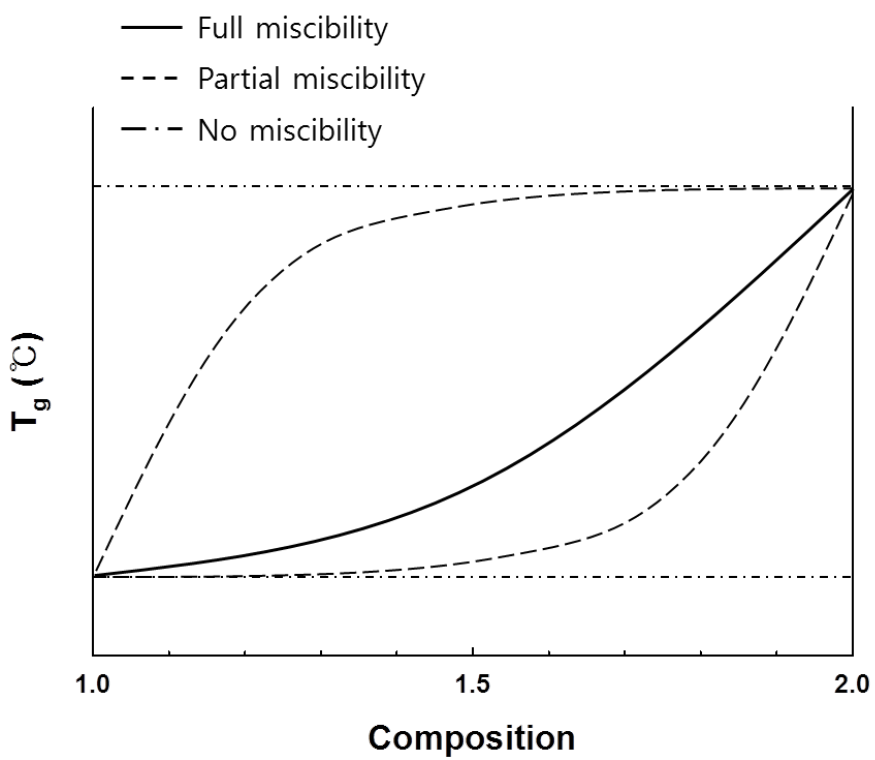


Figure 2.1. Schematic representation of the dependence of T_g on composition in binary polymer blends.

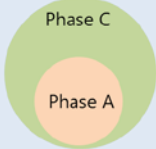
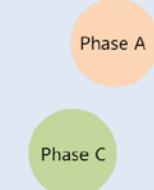
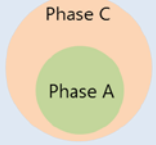
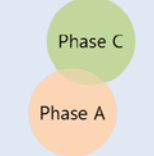
<p>Phase B</p> 	<p>(a)</p> $\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) < 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{AB} - (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) > 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) < 0$	<p>Phase B</p> 	<p>(b)</p> $\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) > 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{AB} - (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) < 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) < 0$
<p>Phase B</p> 	<p>(c)</p> $\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) < 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{AB} - (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) < 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) > 0$	<p>Phase B</p> 	<p>(d)</p> $\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{BC}) < 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{AB} - (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) < 0$ $\lambda_{ABC} = \gamma_{BC} - (\gamma_{AB} + \gamma_{AC}) < 0$

Figure 2.2. Possible morphologies in a ternary polymer blend composed of two minor phases A and C and one major phase B, as predicted by the spreading coefficient. (a) Polymer A encapsulated by polymer C. (b) A and C are two polymers dispersed in matrix B. (c) Polymer C encapsulated by polymer A. (d) Partial wetting morphology of polymers A and C.

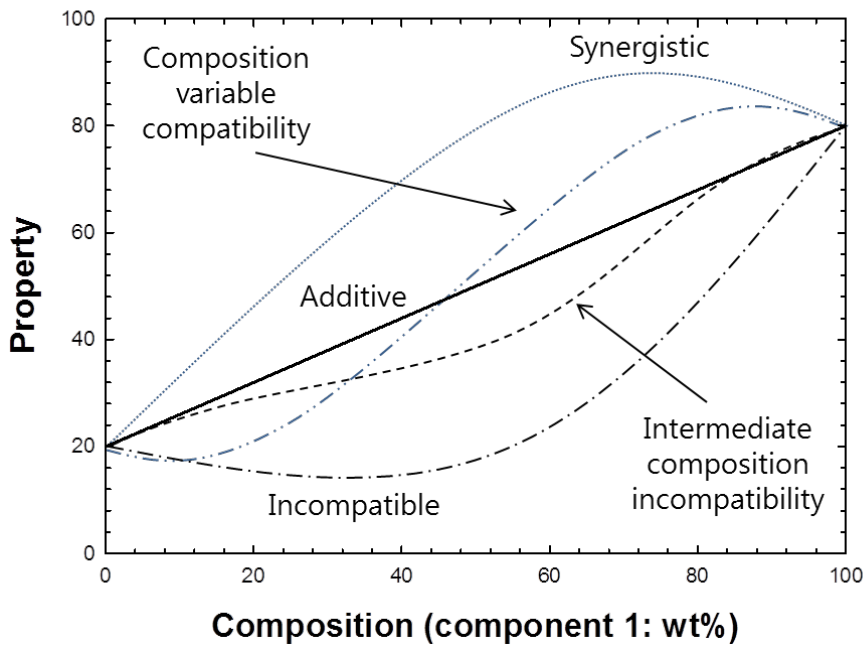


Figure 2.3. Generalized property/composition behavior of polymer blends.

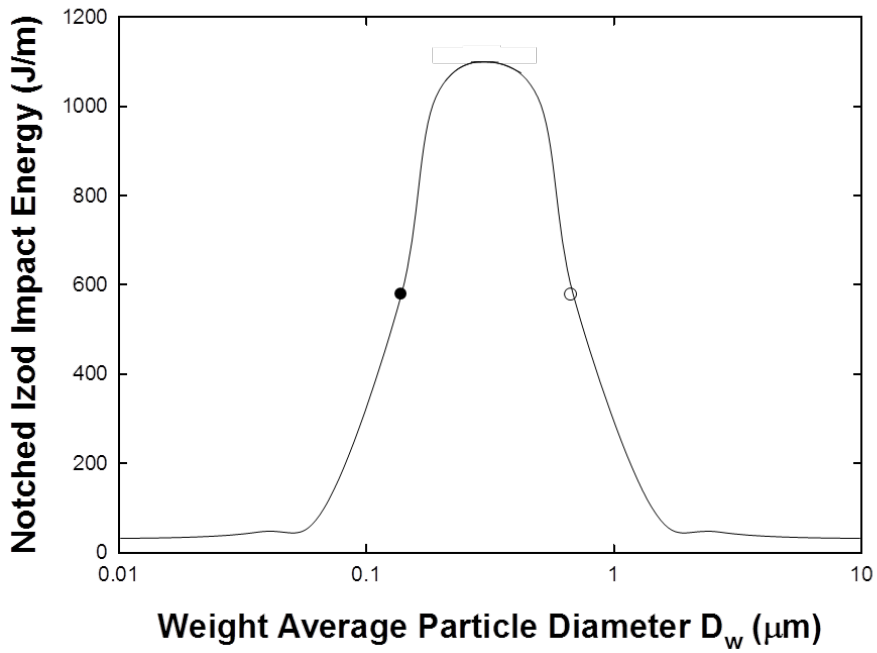


Figure 2.4. Relationship between particle size and impact behavior for a typical ‘super-tough’ thermoplastic blend. Points b and d mark lower (●) and upper (○) ductile– brittle transitions.

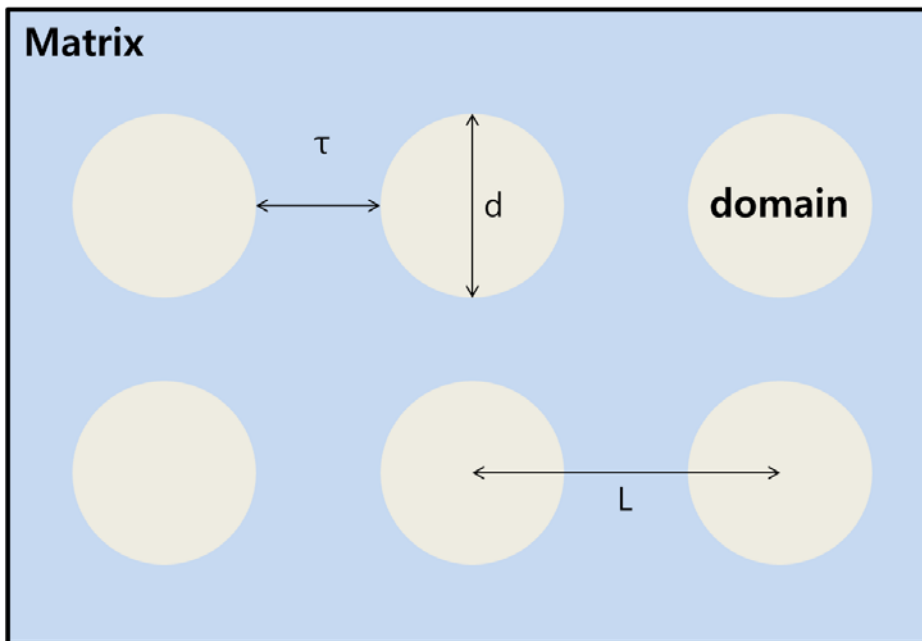


Figure 2.5. Schematic representation of surface-to-surface interparticle distance.

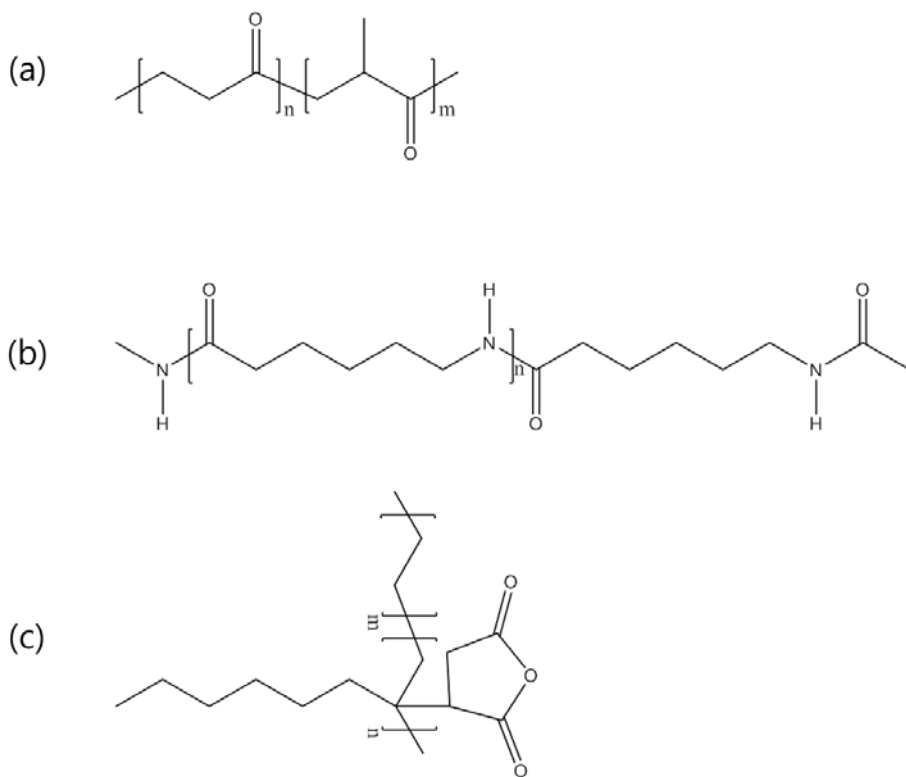


Figure 2.6. Chemical structure of (a) PK, (b) PA6, and (c) mEOR

Code	PK (wt%)	PA6 (wt%)	mEOR (phr)
PK	100	0	0
K-5	100	0	5
K-10	100	0	10
K-15	100	0	15
K9A1	90	10	0
K9A1-5	90	10	5
K9A1-10	90	10	10
K9A1-15	90	10	15
K8A2	80	20	0
K8A2-5	80	20	5
K8A2-10	80	20	10
K8A2-15	80	20	15
K7A3	70	30	0
K7A3-5	70	30	5
K7A3-10	70	30	10
K7A3-15	70	30	15
PA6	0	100	0

Table 2.1. Compounding Formulations of PK/PA6/mEOR blends.

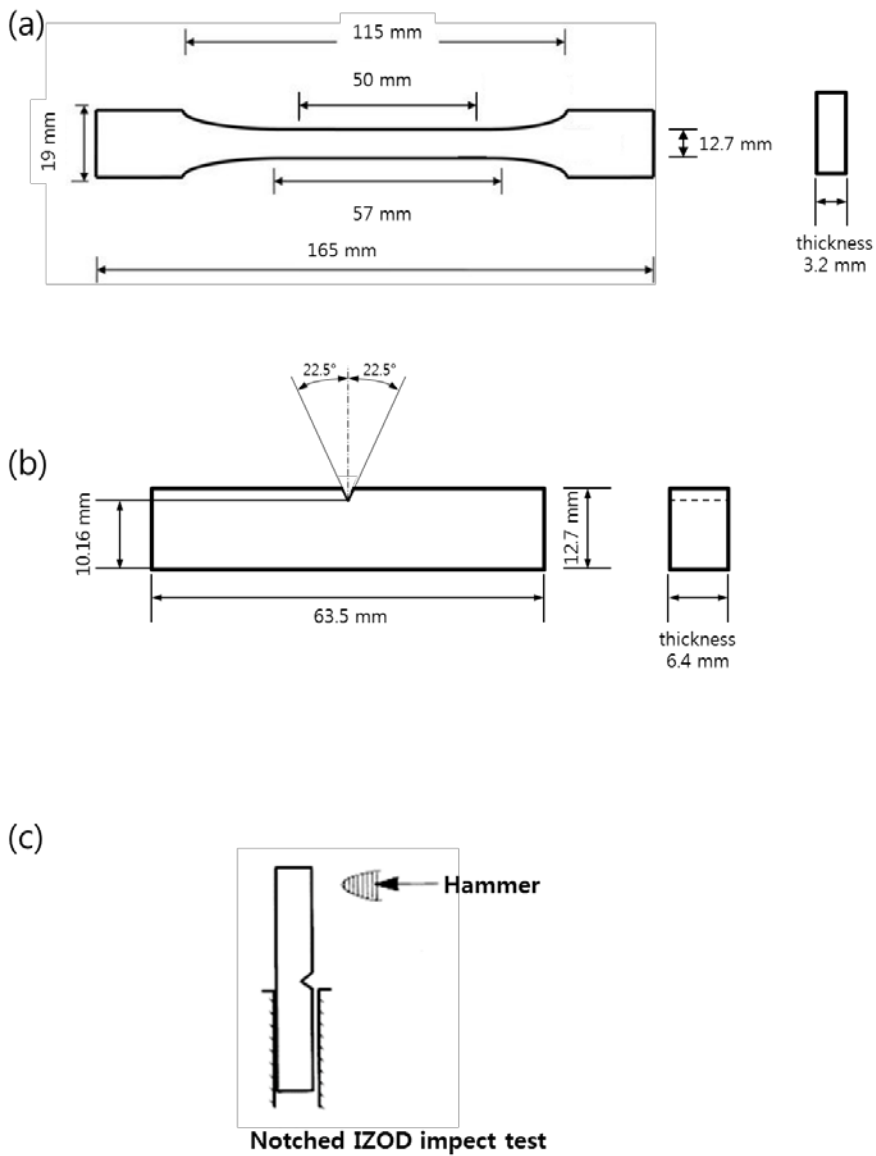


Figure 2.7. Geometry of the test specimens: (a) specimen for the tensile test, (b) specimen for the notched Izod impact test, and (c) schematic of the notched Izod impact test.

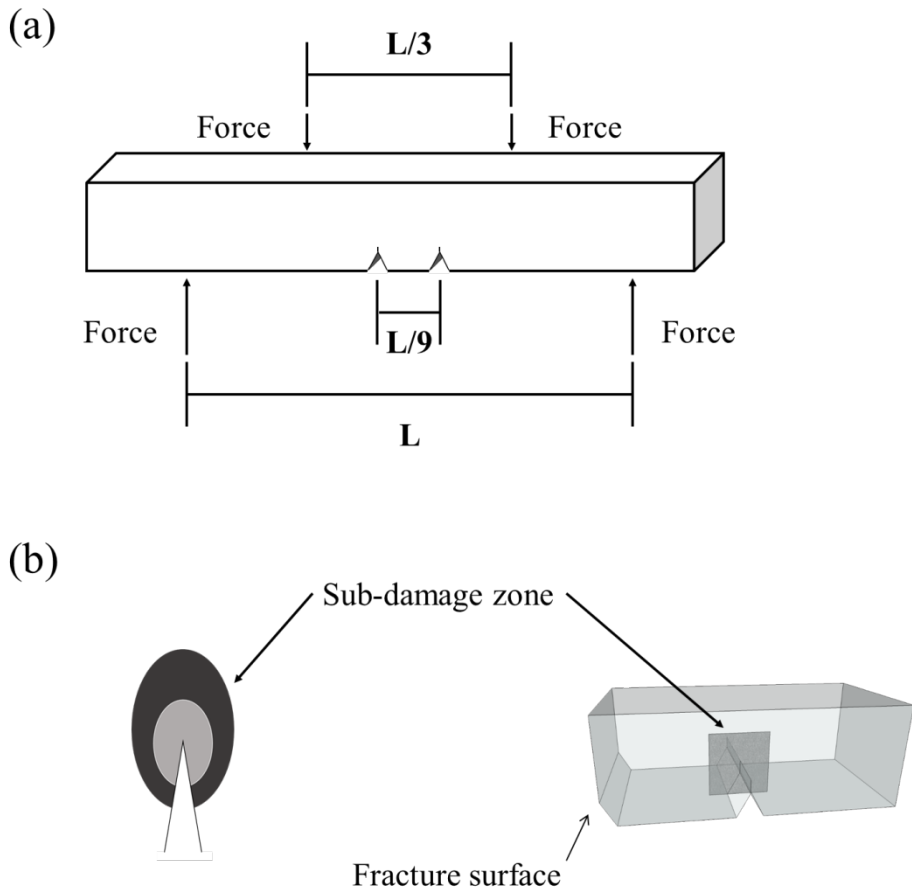


Figure 2.8. Schematic of the DN-4PB test specimen (a) used to evaluate fracture mechanism and (b) used for TOM and SEM observation.

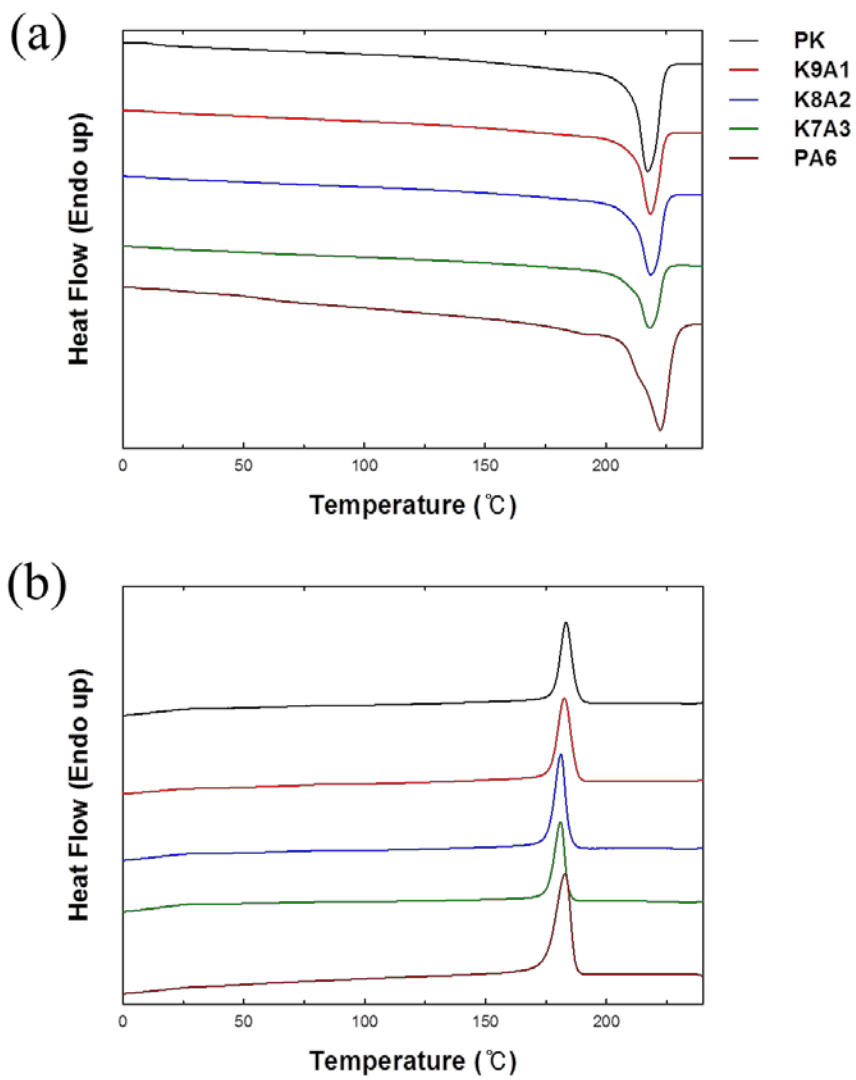


Figure 2.9. (a) melting and (b) crystallization thermograms of PK, PA6, and their blends.

Code	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
PK	183.3	217.4	36.0
K-5	181.2	215.5	34.1
K-10	179.8	214.1	33.6
K-15	179.0	214.1	33.0
K9A1	182.6	218.4	37.0
K9A1-5	182.5	218.9	38.0
K9A1-10	182.1	218.5	35.6
K9A1-15	181.7	217.9	35.7
K8A2	181.2	218.7	35.2
K8A2-5	181.1	218.4	34.8
K8A2-10	180.3	217.9	34.3
K8A2-15	180.2	218.2	34.7
K7A3	181.0	218.2	34.8
K7A3-5	180.6	218.9	34.5
K7A3-10	180.1	219.2	35.5
K7A3-15	179.3	218.8	34.9
PA6	182.8	222.6	41.4

Table 2.2. Thermal properties of the PK/PA6/mEOR blends.

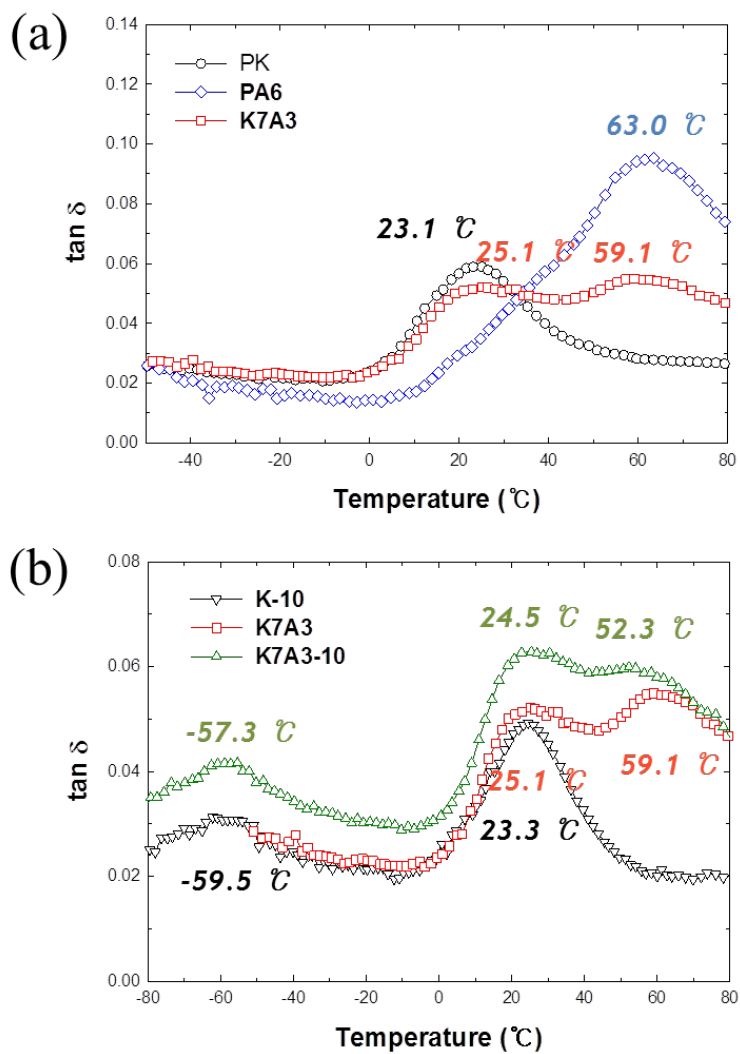


Figure 2.10. $\tan \delta$ curves as function of temperature for (a) PK/PA6 blends and (b) PK/PA6/mEOR blends.

Code	Young's modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Elongation at break (%)
PK	1325	66	283 ± 51
K-5	1201	60	104 ± 23
K-10	1133	55	94 ± 26
K-15	1039	51	102 ± 41
K9A1	1339	66	94 ± 29
K9A1-5	1224	61	99 ± 26
K9A1-10	1162	55	116 ± 42
K9A1-15	1050	51	103 ± 20
K8A2	1347	67	84 ± 28
K8A2-5	1286	63	127 ± 38
K8A2-10	1197	57	120 ± 36
K8A2-15	1083	52	128 ± 33
K7A3	1424	69	94 ± 24
K7A3-5	1316	65	140 ± 36
K7A3-10	1249	60	133 ± 33
K7A3-15	1109	52	163 ± 33
PA6	1935	77	33 ± 12

Table 2.3. Tensile properties of the PK/PA6/mEOR blends with varying levels of total PA6 and mEOR.

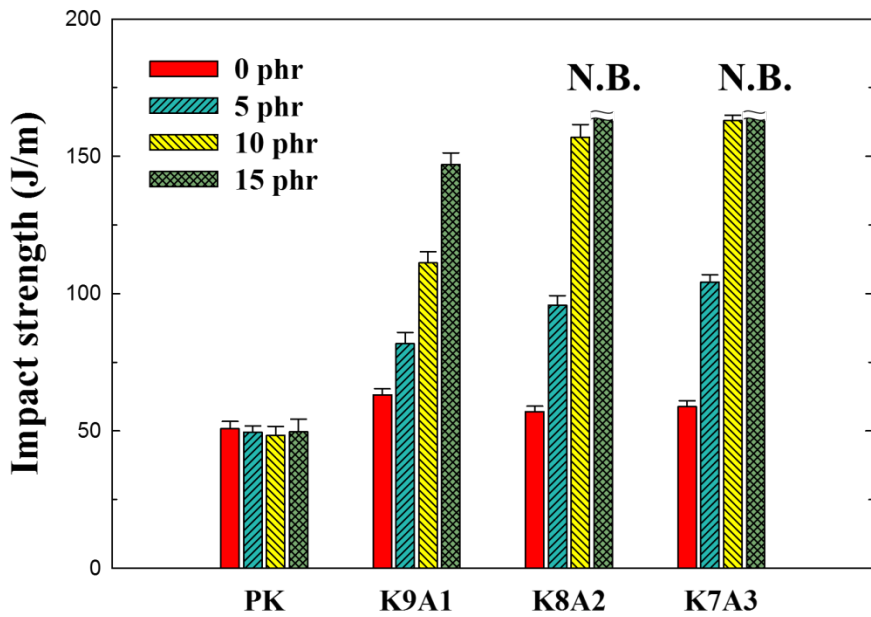


Figure 2.11. Izod impact strength of rubber toughened PK blends as a function of PA6.; The K8A2-15 and K7A3-15 blend specimens did not break (N.B.) during the test.

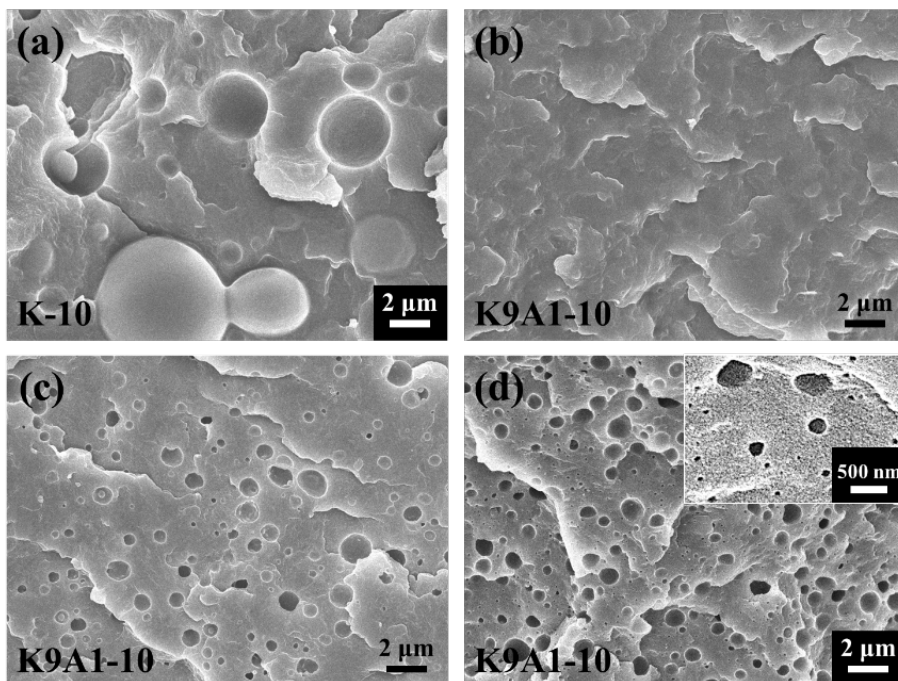


Figure 2.12. SEM image of the cryofractured surface of (a) K-10 blend, (b) K9A1-10 blend, (c) K9A1-10 blend with mEOR phase extracted with hexane, and (d) K9A1-10 blend with PA6 phase extracted using formic acid after mEOR phase extraction. (The inset image shows the same sample with a higher magnification)

Matrix	Rubber content (phr)	\bar{d}_w (μm)	\bar{d}_n (μm)	\bar{d}_w/\bar{d}_n
PK	5	2.72	2.10	1.30
	10	3.94	2.72	1.45
	15	7.52	5.25	1.43
K9A1	5	0.66	0.55	1.21
	10	0.68	0.54	1.27
	15	0.73	0.57	1.27
K8A2	5	0.38	0.31	1.21
	10	0.40	0.32	1.26
	15	0.41	0.32	1.28
K7A3	5	0.32	0.27	1.19
	10	0.36	0.30	1.20
	15	0.36	0.29	1.24

Table 2.4. Rubber particle size for PK/PA6/mEOR blends.

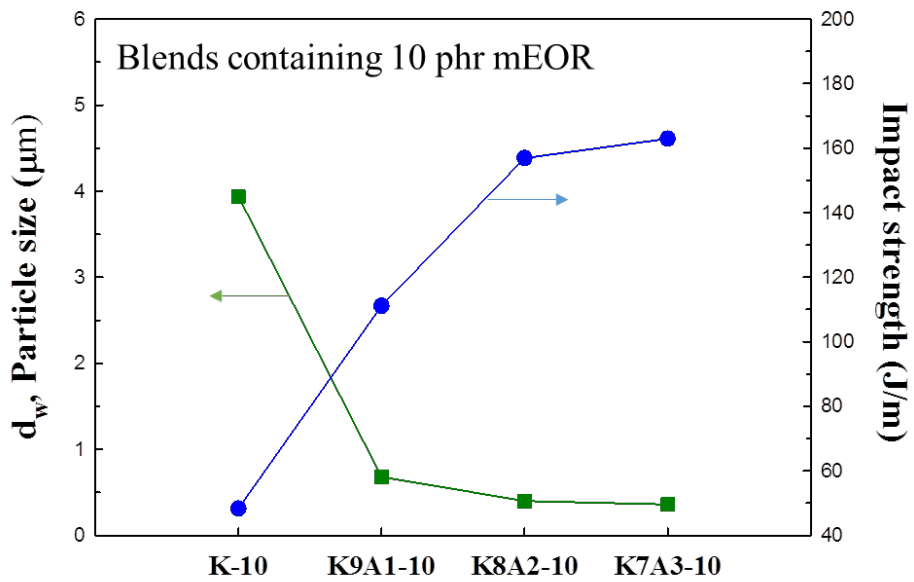


Figure 2.13. mEOR particle size and impact strength of PK blends containing 10 phr mEOR as a function of PA6 concentration.

Matrix	Rubber content (phr)	ϕ_p (%)	\bar{d}_n (μm)	τ (μm)
PK	5	6.7	2.10	2.08
	10	12.5	2.72	1.67
	15	17.6	5.25	2.30
K9A1	5	6.7	0.55	0.54
	10	12.5	0.54	0.33
	15	17.6	0.57	0.25
K8A2	5	6.7	0.31	0.31
	10	12.5	0.32	0.20
	15	17.6	0.32	0.14
K7A3	5	6.7	0.27	0.27
	10	12.5	0.30	0.18
	15	17.6	0.29	0.13

Table 2.5. Volume fraction (ϕ_p) and number average diameter (\bar{d}_n) of the mEOR particle and the matrix ligament thickness (τ) as a function of blend compositions.

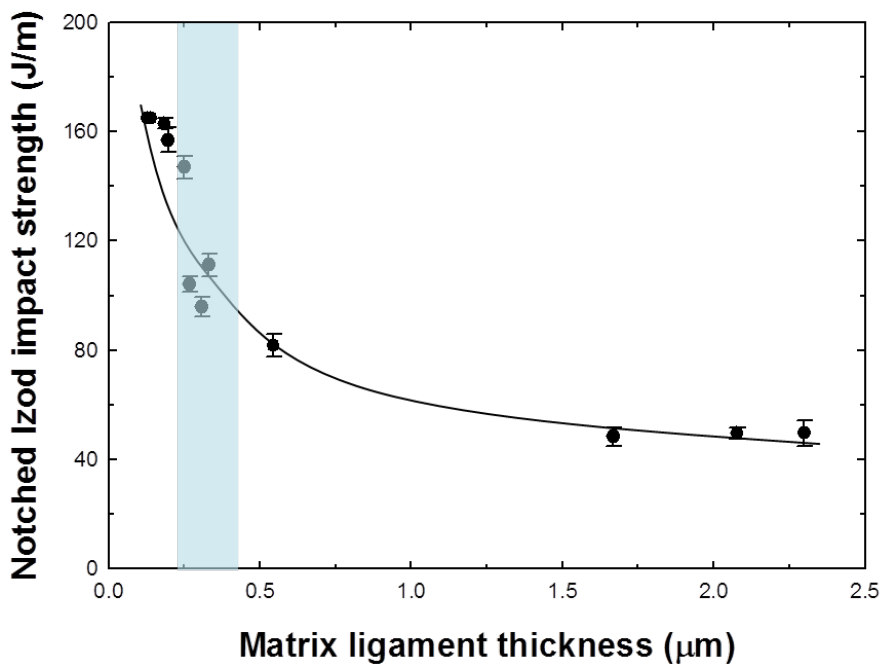


Figure 2.14. The dependence of the notched Izod impact strength on the interparticle matrix ligament thickness for samples of PK/PA6/mEOR blends. The solid line represents the regression curve.

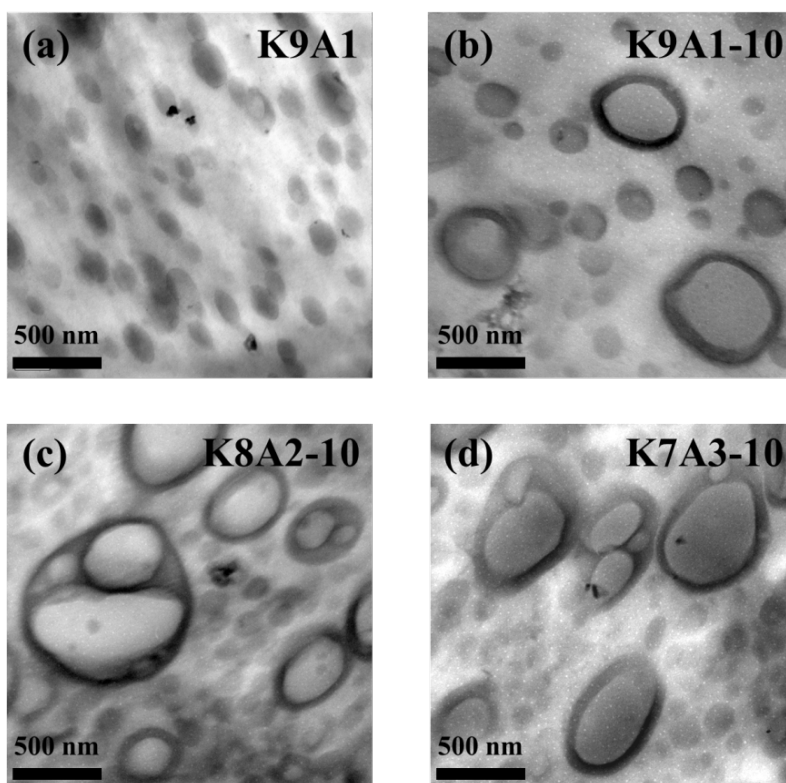


Figure 2.15. TEM images of (a) K9A1 blend stained with RuO_4 , (b) K9A1-10, (c) K8A2-10, and (d) K7A3-10 blend; all of the blends are stained with RuO_4 for PA6 and OsO_4 for mEOR.; The PA6 is stained dark grey and the mEOR particles are stained less dark grey, and the PK matrix is stained light grey background.

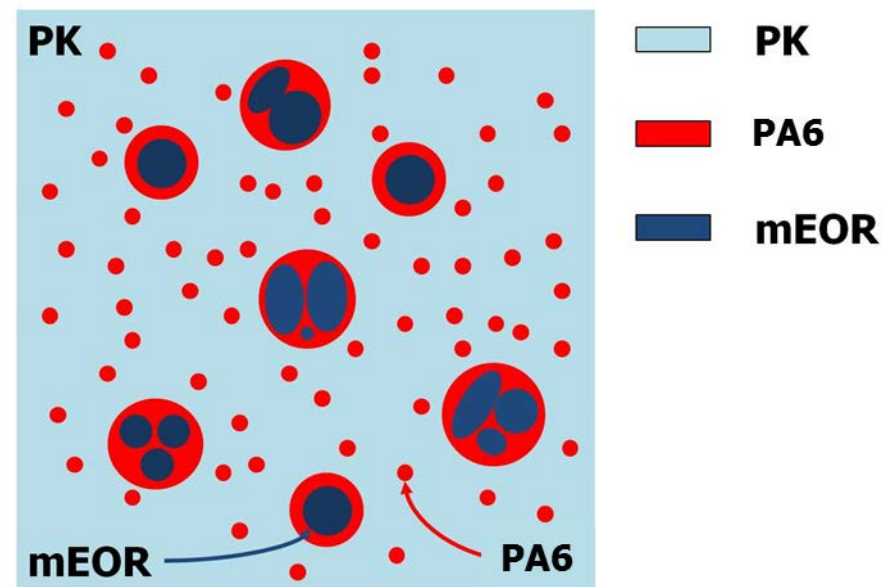


Figure 2.16. Proposed schematic diagram of PK/PA6/mEOR ternary blends.

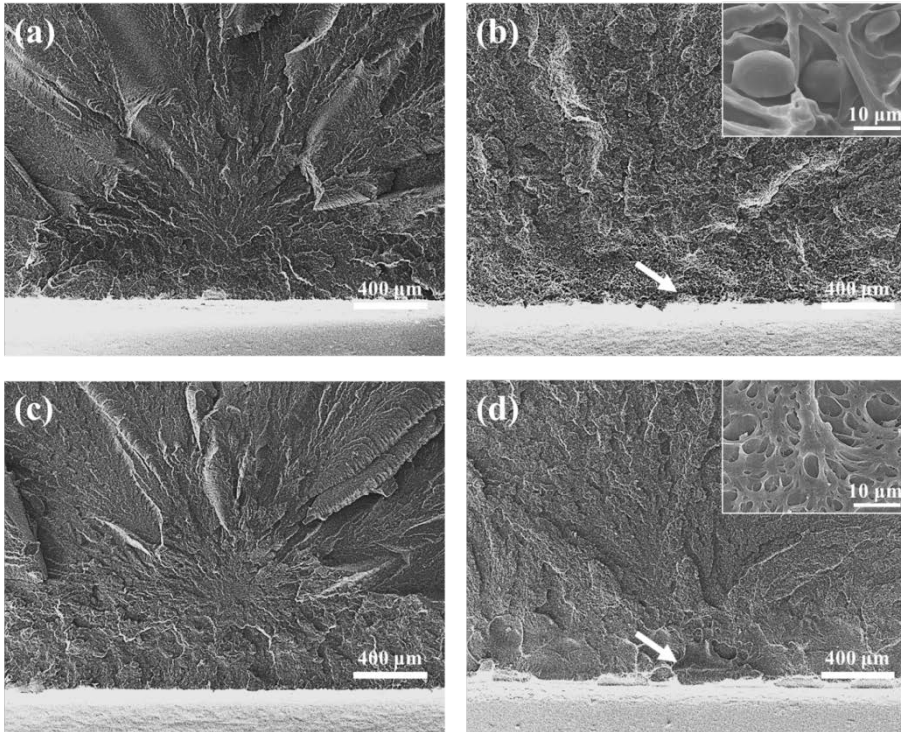


Figure 2.17. SEM images of impact fracture surfaces of (a) PK, (b) K-10, (c) K7A3, and (d) K7A3-10 blend under low magnifications. The inset images were observed at the arrow marking under high magnification. (The crack propagates upper direction.)

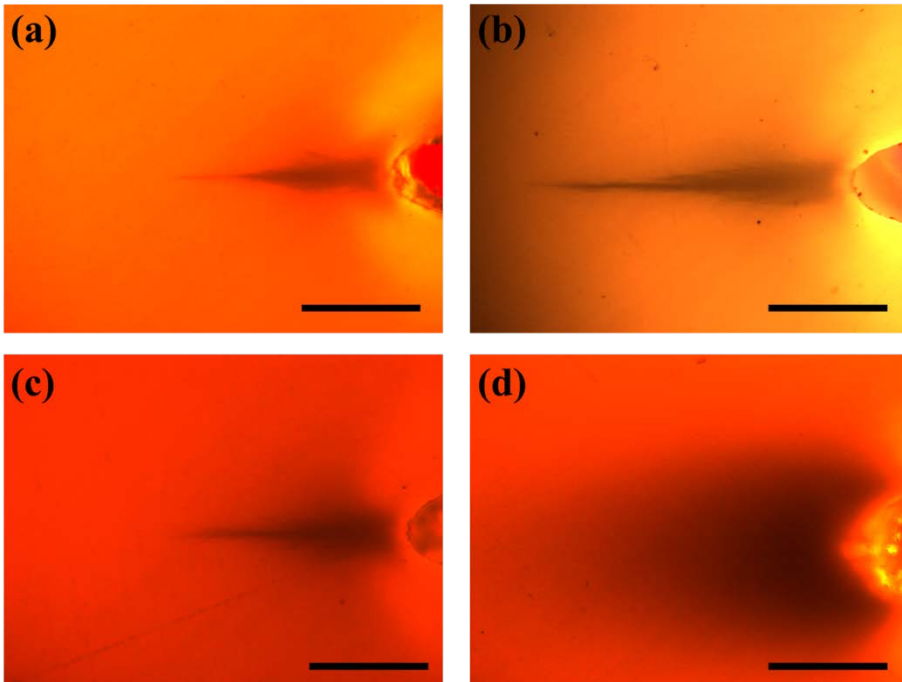


Figure 2.18. TOM images of the DN-4PB sub-fracture surface zone of (a) PK, (b) K-10, (c) K7A3, and (d) K7A3-10.; The crack propagates from right to left. (Scale bar, 500 μm)

III. 디아미노데칸을 이용한 폴리케톤/에틸렌-옥텐 고무 블렌드의 반응상용화에 대한 연구

1 서론

1.1 고분자 블렌드의 반응상용화

두가지 이상의 고분자로 이루어진 고분자 블렌드의 상용성은 용융압출시 분산상의 변형에 영향을 미치며, 블렌드의 형태학을 결정짓는다. 비상용성 고분자 블렌드의 경우 고체 상태에서 분산상과 연속상 사이의 높은 계면 장력으로 인하여, 크고 불균일한 분산상을 갖으며 약한 계면 접착력을 보인다. 기계적으로 취약한 계면 접착력은 재료에 가해지는 외부의 응력이나 파괴기구에 의존하여 재료의 기계적 물성을 취약하게 한다. 따라서 계면장력 및 계면접착력과 같은 계면성질은 고분자 블렌드의 최종 물성을 결정짓는 중요한 요소이다. 비상용성 고분자 블렌드의 상용성의 향상과 물성간의 상승 효과 (synergistic effect) 를 얻는 방법은 제 2장에서 말한 바와 같이 블렌드를 이루고 있는 순물질들과 상용성을 갖는 고분자나 블록 공중합체 혹은 그래프트 공중합체를 소량 첨가하여 계면을 보강하는 것이다. 첨가된 상용화제는 블렌드 두 상의 계면에 위치한 후 공중합체의 각 사슬 분절은 조성이 동일한 블렌드 성분을 용해시켜 계면 에너지를 낮춘다. 따라서 상용화제 도입에 의한 상용성 향상은 계면 장력의 감소로 인한 형태학의 변화와 계면 접착력의 증대를 의미한다.

이를 통해, 구성 고분자들이 각 상에서 적절한 크기를 갖고 원하는 위치에 배열된 안정한 형태학을 얻게되면 단일성분의 장점만을 갖는 고분자 블렌드를 만들수 있다.

고분자 블렌드의 상용화 방법은 제 2장에서 설명한 바와 같이 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있다. 물리적인 방법은 위에 설명한 바와 같이 상용성을 갖는 고분자나 공중합체를 도입하는 방법이다. 두 고분자에 반응기가 없는 경우에도 이용이 가능하지만, 공중합체가 고분자 물질로서 높은 점도 때문에 용융압출 공정 같은 비교적 짧은 체류시간 동안에 계면에 존재하는 것보다 고분자 연속상 혹은 분산상에 마이셀 형태로 존재할 가능성이 높기 때문에 계면접착력이 저하된다는 단점이 있다. 그러므로, 계면에 공중합체를 분포시키기 위해 상대적으로 많은 양의 공중합체가 요구되어 경제적으로 불리하며, 연속상의 마이셀에 의해 전체 고분자 블렌드의 탄성율이 저하되는 단점을 가지고 있다. 그러므로, 상업적으로 시판되는 고분자 블렌드는 거의 모두 반응상용화에 의해 제작되며, 다양한 고분자쌍의 반응상용화에 대한 많은 연구가 되어 오고 있다 [93-95]. 반응성이 있는 관능기를 갖는 고분자 쌍에 반응성 물질을 넣어주면 압출기내에서 고온 및 높은 전단응력에 의해 두 반응기가 화학 반응을 일으켜 in-situ 그래프트 공중합체를 형성하는 반응상용화 (reactive compatibilization) 가 일어난다. 이 공중합체는 상용화제로써 두 상사이의 계면 장력을 낮추고, 고른 분산을 가능케 하며, 계면 접착력을 강화시킨다. 이러한 반응상용화는 별도의 상용화제 제조 공정이 필요가 없고, 공중합체를 만들기 어려운 고분자 쌍에도 적절한 관능기 도입만으로도 용융압출중 공중합체를 형성시킬 수 있어서 경제적 이점을 갖는다.

물리적 상용화 방법과 반응상용화 방법을 이용했을 경우 고분자 블렌드의 계면에서의 형태학에 대해, Yukioka와 Inoue는 PA/poly(styrene-co-maleic anhydride)와 PA/poly(styrene-co-acrylonitrile) 블렌드의 ellipsometric 분석 결과를 기초로 Figure 3.1.과 같은

모식도를 제시하였다 [96]. 비상용성 블렌드의 경우 (Figure 3.1(a)) A와 B 고분자 사이의 계면 두께 (λ_0)는 아주 작은데 비해, A-B 블록 공중합체에서는 약 $5 \lambda_0$ 를 보이며, 블록 공중합체를 상용화제로 이용한 경우는 약 $2 \lambda_0$ 의 계면을 갖는다. 하지만, 반응상용화 방법을 이용한 경우 계면 두께가 크게 증가하는 ($\lambda \gg \lambda_0$) 결과를 보여주었다. 반응상용화의 경우, 공중합체 사슬이 계면 전반에 걸쳐 자리하고 있으며, 두꺼운 계면을 따라 순물질 들의 농도 구배가 매우 매끄럽게 형성되어있다. 반응상용화에 의해 고분자 블렌드는 고분자 사슬의 회전 선회 반경 (radius of gyration) 보다 더 큰 매우 두꺼운 계면 영역을 갖으며 높은 계면 접착력을 보인다.

반응상용화의 이용에는 반응기의 양, 종류, 반응상용화제 내의 반응기의 분포, 계면에서 in-situ 로 형성된 공중합체의 분자량과 양 등을 고려해야 한다. 또한, 고분자 블렌드에 도입되는 공단량체 (comonomer)의 선택은 소량으로 반응성이 매우 좋아야 하며, 또한 가공시의 가공조건도 매우 중요한 인자가 된다 [97]. 반응상용화에 상업적으로 많이 이용하는 관능기로는 주로 카로복실산, 아민, 하이드록실과 같은 친핵성기 (nucleophilic end group)와 고리상 무수물, 에폭사이드, 옥사졸린, 아이소시아네이트 등과 같은 친전자성기 (electrophilic end group)등이 있다. 특히, 고분자 주사슬에 아크릴산 (AA), 무수 말레산 (MA), 글리시딜 메타크릴산 (GMA) 등은 고분자 블렌드 제작시 자주 이용되며, 이는 아민기와 같은 관능기를 갖는 다른 고분자와 화학 반응을 통해 결합한다 [19]. 대표적인 관능기를 가진 고분자의 용융압출시 일어나는 화학 반응을 Figure 3.2에 그려 놓았다.

비상용성 고분자에 소량의 반응상용화제만 사용되더라도 분산상의 크기는 급격히 감소하게 되며, 반응상용화제의 양이 특정 수준이상이면 분산상의 크기는 더 이상 감소하지 않는다. 용융압출시 생성되는 공중합체는 계면에 분포하며, 포화상태에 이르지 않더라도 일정 농도 이상이 되면 응집을 억제한다.

반응상용화를 통해 계면에서 생성된 공중합체의 형태에 따라

상용화에 미치는 효과가 달라진다. 공중합체가 계면에 위치하기 위해서는 공중합체의 분자운동에 있어서 사슬 배열상의 제한요소가 극소화되어야 한다. 따라서 공중합체 주사슬내에 결가지가 존재하면 공중합체의 주사슬이 두상의 계면으로 이동하는 것을 방해 받게 되고, 결과적으로 상용화제로서의 효율이 떨어지게 된다. 이러한 이유에서 그래프트 형태의 공중합체는 블록 공중합체보다 상용화제로써 효과가 떨어지며, 같은 블록공중합체에서도 삼원 공중합체가 이원 공중합체보다 상용화 효과가 떨어진다고 한다.

고분자 블렌드의 계면에 생성되는 공중합체의 분자량 또한 상용화에 서로 다른 영향을 미친다. 계면 영역의 공중합체 각 성분 분질의 분자량이 대단히 큰 경우, 계면 영역의 부피분율이 작으며 특히, 공중합체의 각 성분 분질간의 인력이 강한 경우 두 상사이에 뚜렷한 계면이 존재한다. 하지만, 공중합체 각 성분 분질의 분자량이 매우 작고 성분 분질과 고분자 블렌드를 이루는 순물질 사이의 인력이 있을 때, 연속상과 분산상 사이의 상분리가 거의 관찰되지 않는다. 어느정도 상용성을 보이는 고분자 블렌드의 경우, 분자량이 작은 공중합체가 상용화제로써 우수한 효과를 보이는 반면, 비상용성 고분자 블렌드의 경우, 공중합체의 각 성분 분질의 분자량이 특정 값보다 커야 순물질의 고분자를 용해 시키는 데 용이하다.

반응상용화를 통해 상용성이 향상되는 고분자 블렌드에 대한 수많은 연구가 진행되어 왔다. acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)와 PA6의 블렌드는 현재 산업에서 쓰이고 있는 반응상용화 블렌드의 가장 흔한 예라고 할 수 있겠다. Chiu와 Hsiao는 poly(ethylene terephthalate) (PET)와 PP의 비상용성 블렌드에 mEOR을 도입하였다. mEOR의 올레핀 분질 부분은 PP와의 van der Waals 상호작용을 보이고 mEOR의 MA 관능기는 PET의 카르보닐기와 상용성을 갖기 때문이다 [98]. K prempnet-sirisinha 등은 PA6의 아민 말단이 mEOR과 용융압출중 반응하여 이미드를 만들어 MA 관능기의

차이에 따라 형태학이 변화하고 결과적으로 충격강도가 크게 향상되는 것을 확인하였다 [71]. Li 등은 PA6 뿐만 아니라 PA11의 아민 말단과 mEOR과의 반응상용화에 의한 블렌드의 내충격성 향상을 보였다 [99].

PK는 비교적 신생 고분자 물질로써 그 연구가 많이 보고 되어 있지 않지만, PK의 반응상용화를 이용한 블렌드의 제작이 보고되어 있다. Marklund 등은 PK와 PP의 상용성을 높이기 위해 MA가 그래프트 되어 있는 PP와 polyoxypropylenediamine을 용융압출시 반응상용화제로 넣어 계면 접착력이 향상되는 것을 보고하였다. 또한, 계면 접착력의 향상은 우수한 수분 및 기체 차단성을 갖는 PK와 PP 블렌드의 산소 투과율을 70% 이상 감소하는 결과를 보였다 [63].

1.2 실험의 개요

본 연구에서는 PK 고분자의 내충격성을 향상시키기 위하여 mEOR 블렌드를 만들었으며, 블렌드에 diaminodecane (DA)를 도입하여 반응상용화를 통한 상용성 향상 효과를 평가하였다. 앞장의 실험에 수행함에 있어서 PK/PA6/mEOR의 블렌드 제작시 PA6의 함량이 증가함에 따라 큰 점도 증가와 색변화가 관찰되었다. 이것은 PK/PA6/mEOR 삼성분계 블렌드에서 PA6 말단에 남아 있는 아민기는 고온에서 mEOR의 MA와 이미드 결합이 가능하고, PK 고분자의 카르보닐기와 이민 (-C=N-) 결합이 가능하기 때문이라고 생각되었다 [63, 71, 100]. 디아미노데칸 (diaminodecane, DA)은 블렌드 제작온도에서 기화되지 않는 최소한의 분자량을 갖기 때문에, 다른 아민 말단기를 갖는 물질보다 많은 아민기를 보유하여 적은 함량에도 불구하고 PK/mEOR 블렌드에 반응상용화제로써 보다 큰 상용화 효과를 줄것이라고 예상되어 선택되었다. 제작된 블렌드는 유변학적, 분광학적, 열적·동역학적

분석을 통해 반응상용화 과정에서 일어나는 화학반응을 관찰하였다. 또한 용융 압출시 in-situ로 만들어진 공중합체가 블렌드의 형태학적, 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 알아보았다

2 실험

2.1 시약 및 재료

블렌드에 사용한 Polyketone (PK)은 6 mol%의 propylene기를 함유하고 있는 ethylene / propylene / carbon monoxide 삼원공중합체 (terpolymer)로 효성에서 공급받은 것을 사용하였다, PK는 밀도가 1.24 g/mL, 용점은 221 °C, 용융지수 (Melt flow index, MFI)는 50 (g/10 min)인 것을 사용하였다. PK에 대조군으로 사용한 무극성 내충격제인 ethylene-octene rubber (EOR)은 25 wt%의 octene기를 포함하는 이원 공중합체 (copolymer)로 밀도가 0.87 g/mL, MFI는 0.5 (g/10 min)이고, DuPont Dow Elastomer사의 상품명 engage 8150을 구입하여 사용하였다. PK에 극성을 가진 내충격제로 사용된 maleic anhydride (MA)가 그래프트된 EOR (mEOR)은 11 wt%의 octene기와 0.5 wt%의 MA기를 포함하는 공중합체로 밀도가 0.87 g/mL, MFI는 1.2 (g/10 min)이고, DuPont Dow Elastomer사의 상품명 Fusabond MN493D를 사용하였다. PK/mEOR 블렌드에 반응상용화를 위해 양 말단에 아민 (-NH₂)기를 가지고 있는 1,10-diaminodecane (DA)을 Tokyo chemical industry 에서 구입하여 사용하였다. DA의 분자량은 172.3 g/mol 이고 끓는점은 271 °C (at 1,013 hPa)이다.

2.2 고분자 블렌드의 제조

블렌드에 사용된 물질들은 모두 사용전 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 모든 블렌드는 Table 3.1.에 나오는 배합비로 호퍼에 투입하기 전에 수동으로 섞어준 뒤, 이축압출기 (Hankook E.M Ltd., L/D = 36, Φ = 32 mm)를 이용하여 제작하였다. .

이때, 압출조건은 압출속도는 200 rpm이고, 토출량은 20 kg/h 이며, 압출기 내부에서 블렌드의 체류시간은 약 1분이었다. 압출온도는 호퍼에서 다이까지는 5구역으로 나뉘며, 각 구간의 온도는 210/220/230/230/230 °C이었다. 압출후 얻어진 블렌드는 pelletizing한 뒤 60 °C에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 샘플의 이름은 Table 3.1.에 표시되어 있으며, M, E, D는 각각 PK/mEOR, PK/EOR, PK/DA 블렌드로 PK에 도입된 종류를 의미하며, 이니셜 뒤의 숫자는 PK외 도입된 물질의 함량을 의미한다. 하이픈 (-) 뒤의 D는 PK/mEOR 및 PK/EOR 블렌드에 처방된 DA의 phr을 의미한다. 예를들어, M10-D0.05는 PK 연속상에 10 phr 과 0.5 phr의 mEOR과 DA가 각각 배합되어 있는 블렌드를 의미한다.

2.3 분석

2.3.1 인장 시험

인장 물성과 충격 강도를 측정하기 위한 시편 제작을 위하여, 압출하여 얻은 펠렛은 한국엔지니어링플라스틱 (KEP)의 플라스틱 사출성형기 (injection machine, 150-ton Engel Victory)를 이용하여 제작하였다. 본 실험은 첫번째 실험과 다르게 인장과 충격 물성 측정용 시편을 ISO 3167 (다목적 시험편)의 규격에 따라 길이 80 mm, 폭 10 mm, 두께 4 mm로 제작하였다. 시편의 모양과 치수를 Figure 3.3.(a)에 나타내었다.

인장물성을 측정하기 위하여 만능시험기구 (UTM)을 이용하였다. 인장 물성은 ISO 527 규정을 따라, Cross-head speed를 50 mm/min으로 하여 한 종류의 시료에 대해서 7회 시험하여 최대·최소값을 제거하고 5개 값을 평균내어 인장강도, 파단신율 (elongation at break), 탄성률 (Young's modulus) 등의 값을 얻었다. Stress-strain 곡선의 선형 부분에서 탄성률을 구하였고, 인장강도는

과단전 stress-strain 곡선에서 응력의 극대값을 취하였다. 또한 과단신율은 시편 파괴 시의 값을 취하였다.

2.3.2 샤르피 충격 시험

샤르피 충격 시험은 인장 시험에서와 같은 ISO 3167 규격의 시편을 이용한다. 시편의 모양과 치수를 Figure 3.3.(b)에 나타내었다. 노치를 내는 과정에서 마찰열의 영향을 최소화 하기 위해 시편을 얼음배스에 10분 정도 담근 후 꺼내어 반지름이 250 μm 인 노치 커터를 갖는 Tinius-Olsen Model 899 전자동 플라스틱 절단기를 이용하여 2 mm 의 깊이와 45° 의 각도를 갖는 노치를 내었다.

샤르피 충격강도를 측정하기 위해 Tinius-Olsen Model 92T 충격 시험기를 사용하여 ISO 179 시험 규정을 따라 상온에서 시험을 수행하였다 (Figure 3.3.(c)). 한 종류의 시료에 대해서 7회 시험하여 최대·최소값을 제거하고 5개 값을 평균내어 충격강도 값을 구하였다.

2.3.3 열적·동역학적 물성 측정

MFI는 Tinius-Olsen melt flow indexer를 이용하여 측정하였다. ASTM D1238-90b의 규정을 따라 각 블렌드의 펠렛을 이용하여 230 $^{\circ}\text{C}$ 에 녹인 후, 2.16 kg의 추로 눌러 줄 때 10 g이 나오는 시간 (분)으로 측정하였다. 해당 실험은 7회 시험하여 최대·최소값을 제거하고 5개 값을 평균내었다.

시차주사열분석 (DSC)은 TA instrument DSC2920을 이용하였다. 7 ± 0.5 mg의 시료를 정량한 후 알루미늄 팬에 넣어 분석시편을 제작하였다. DSC는 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 및 냉각 속도로 -50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 구간 사이에서 실험을 진행하였으며, 시료의 열이력을 제거하기 위해 두번째 주사한 결과를 이용하여 결정화 온도 (T_c), 녹는 온도 (T_m), 용융엔탈피 (ΔH_m)을 구하였다. 결정화도를 구하기

위하여 다음의 관계식을 이용하였다.

$$X_{PK} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \% \dots\dots\dots \text{Eqn. 3-1}$$

ΔH_m^0 : Heat of fusion of 100% crystalline PK (227 J/g, [73])

ΔH_m : Heat of fusion of specimen

여기서 PK/mEOR의 블렌드의 ΔH_m 은 PK부분만을 고려해 주어야 하기 때문에, 다음과 같은 식을 이용해서 블렌드 내부 PK 무게 분율을 고려하여 PK만의 $\Delta H_{m,PK}$ 를 구한다.

$$\Delta H_{m,PK} = \frac{\Delta h_m}{x \cdot w} \dots\dots\dots \text{Eqn. 3-2}$$

x : Weight fraction of PK in the blend

w : Weight of the blend

PK/mEOR 블렌드의 상용성을 확인하기 위하여 DMA (Dynamic mechanical analyzer, Perkin Elmer, DMA8000)를 사용하였다. DMA 측정은 single cantilever mode로 ISO 3167 시편을 40 mm의 길이로 자른 것을 이용하였다. DMA 측정 조건은 승온속도를 2 °C/min으로 하였고, 온도는 -90 °C ~ 80 °C까지 질소분위기 하에서 1Hz로 0.05 mm의 변위를 주었다. 이때 $\tan \delta$ 값은 loss modulus를 storage modulus로 나누어준 값으로, 유리 전이 온도를 결정하는데 이용되었다.

2.3.4 분광학적 분석

반응상용화제로 도입된 DA가 PK 및 mEOR과 용융압출될 때

일어나는 화학 반응을 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) 분석을 수행하였다. FTIR은 Perkin Elmer사의 Nir frontier spectrum 400을 이용하였다. 블렌드에 첨가되어 있는 DA는 전체 블렌드에 대비하여 굉장히 적은 영역에서 반응하기 때문에, 화학반응을 나타내는 특성 피크를 특정짓기 어려웠다. 따라서, 화학반응의 결과로 만들어진 가교 부분을 선택적으로 분리해 내기 위해 PK/mEOR/DA 블렌드는 PK의 용매인 hexafluoroisopropanol (HFIP)와 mEOR의 용매인 헥산을 이용하여 PK와 mEOR을 선택적으로 제거하였다. 블렌드를 각각의 용매에 침지시킨 후, 만들어진 콜로이드상의 용액을 10,000 rpm의 원심분리기에 1시간동안 넣어, 남은 잔여물과 용액으로 분리해 낸다. 잔여물을 다시 위의 과정을 반복하여 고체 잔여물을 얻어 냈고, 이를 KBr 가루에 섞어 펠렛으로 만들어 FTIR 측정을 진행하였다. FTIR은 파수가 4000 ~ 400 cm^{-1} 인 영역에 대해 주사회수 64회 및 분해능 2 cm^{-1} 의 조건으로 측정하였다.

2.3.5 형태학 관찰

블렌드의 상구조 형태학 관찰을 위해 JEOL사의 SEM이 사용되었다. 블렌드의 상구조 형태를 관찰하기 위해 시편은 다음과 같은 과정을 통해 준비되었다. 사출성형시편을 액체질소에 담귀 두었던 면도칼로 미리 균열을 만들어 둔 뒤 액체 질소로 냉각해준 뒤 파단하였다. 파단후 분산상의 형태가 잘 보이지 않는 경우, hexane에 1 시간동안 침지하고 초음파를 이용하여 mEOR 분산상을 제거해 주었다. 모든 시편은 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공오븐에서 4 시간동안 건조 후, 표면을 백금으로 코팅하여 가속전압 10 kV 조건에서 관찰하였다.

SEM 이미지로부터 적어도 200개 이상의 입자를 선택하여 ImagePro Plus 6.2 소프트웨어를 통해 고무 분산상의 크기와 크기 분포 분석을 수행하였다. 고무입자의 수평균크기 (number average

particle size, \bar{d}_n)와 무게평균크기 (weight average particle size, \bar{d}_w)는 제 2장의 Eqn. 2-6과 Eqn. 2-7을 이용해서 구하였다.

3 결과 및 고찰

3.1 반응상용화 분석

반응상용화제로 첨가해준 DA 는 양 말단에 아민기를 가지고 있으며, 용융압출시 mEOR 에 그래프트된 MA 관능기와 화학 반응을 통해 이미드 결합을 할 수 있다. 또한, DA 의 말단 아민기는 PK 의 카르보닐기 (C=O)와 화학반응 하여 이민 결합을 할 수 있다고 보고되어 있다 (Figure 3.4.). 그러므로 DA 는 PK 간의 혹은 mEOR 간의 가교 (Figure 3.4.(a), (b)) 를 유발할 수 있으리라 예상되나, PK 와 mEOR 과 동시에 반응하여 PK-g-mEOR 공중합체를 만들 수 있을 것이다 (Figure 3.4.(c)). 본 연구의 PK/mEOR 블렌드의 가장 바람직한 반응은 (a)또는 (b)와 같은 [PK-DA-PK] 또는 [mEOR-DA-mEOR]의 동종 고분자간의 반응보다는 (c)와 같은 [PK-DA-mEOR]의 이종 간의 반응이 바람직하다.

압출과 동시에 일어나는 DA 에 의한 화학반응은 MFI 값의 변화를 통해서 쉽게 확인이 가능하다. Figure 3.5.는 블렌드에 도입된 DA 함량 변화에 따른 MFI 값의 변화를 보여준다. DA 의 함량이 증가함에 따라 순수 PK 뿐만 아니라 모든 블렌드에서 뚜렷한 용융지수의 감소를 볼 수 있다. 이러한 감소는 Figure 3.4. 에서 나타내었던 DA 도입에 의해 유발되는 블렌드 구성 물질간의 화학결합에 기인한다. 특히, 블렌드 내부의 mEOR 의 함량이 줄어들어 따라 보다 큰 MFI 감소를 보여준다. 블렌드에 mEOR 의 함량이 적을수록 Figure 3.4.(a) 에서의 가교반응이 MFI 가 높은 연속상인 PK 에서 주로 일어나고, PK 고분자 사슬의 움직임을 방해하기 때문에 블렌드의 최종 점도의 큰 증가를 가져 오는 것이라고 판단된다. 반응상용화제 도입에 의한 MFI 증가는 다른 고분자 블렌드에서도 다수 보고 되어 있다 [101-103].

MFI 결과로부터 DA 도입에 의해 PK/mEOR 블렌드의 용융압출시 화학반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다. ATR-FTIR을 통해 Figure 3.4. 에 제시한 화학반응이 실제로 일어나는지 확인해 보았다. 용융압출시 반응에 참여하는 DA의 양이 너무 작아서 반응상용화에 의해 생성된 공중합체의 특징 피크가 PK와 mEOR의 특징 피크에 가려져 잘 보이지 않기 때문에 실험 부분에 설명한 선택적 분리가 수행되었다. Figure 3.6. 은 PK, PK/mEOR, PK/DA, PK/mEOR/DA 블렌드의 ATR-FTIR 스펙트럼을 보여준다. PK의 스펙트럼은 1691 cm^{-1} 에서 강한 카르보닐의 신축 진동 (stretching vibration) 띠를 보여준다. 일반적인 카르보닐띠가 1710 cm^{-1} 이상에서 나타나는 것을 비추어 볼 때 PK의 경우 비정상적으로 낮은 파수에서 나타나는데, 그 원인은 PK 고분자 사슬에 존재하는 카르보닐기간의 쌍극자 상호작용이 존재하기 때문이다 [1]. M20의 FTIR 스펙트럼은 PK, mEOR 각각의 스펙트럼을 합친 모습을 보이며 PK 와 거의 비슷한 모습을 보인다. 이는 PK와 mEOR 두 고분자에 화학반응이나 상호작용이 존재하지 않기 때문이다. DA가 PK에 도입된 후의 스펙트럼은 PK나 M20 블렌드와 비교하였을 때 세가지 큰 차이점을 보였다. 먼저 D0.2 블렌드는 1654 cm^{-1} 에서 새로운 띠를 보여준다. 1654 cm^{-1} 은 이민 (-C=N-)의 신축 진동띠를 나타내며, 이러한 특징 띠는 용융압출시 PK의 카르보닐기와 DA의 아민 말단기 사이에 이민형태의 화학결합이 일어났다는 것을 의미하며, Figure 3.4.(a)가 실제로 일어났음을 보여준다. 두번째 차이점은 D0.2 블렌드의 스펙트럼에서 카르보닐 띠가 보다 높은 파수 (1704 cm^{-1})에서 나타나는 것이다. 이것은 PK의 사슬 내부의 카르보닐간의 쌍극자 상호작용이 이민결합으로 만들어진 화학적 가교에 의해 약해 지거나 사라져서 본래의 카르보닐기의 위치에서 피크가 나타난 것이라고 판단된다 [72, 104]. 세번째로 지문영역인 (fingerprint region) 1365 cm^{-1} 에서 새로운 띠가 나타났다. 일반적인 지방족 아민의 C-N 의 경우 $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 에서, 방향족 C-N 의 경우 $1350\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ 에서 신축 진동띠가 나타나는데 1365 cm^{-1} 는

피롤에서의 C-N 신축 진동띠라고 판단된다 [105, 106]. Chen과 Zhang등에 의하면 PK의 1,4-디카르보닐기는 아민의 존재하에 Paarknorr 합성으로 피롤이 된다. 이때, C-N의 신축 진동띠는 1360-1380 cm^{-1} 에서 나오는 것으로 보고되어 있으며, 본 실험에서의 1365 cm^{-1} 에서의 띠는 피롤로 부터 기인한다고 판단된다. M20-D0.2 블렌드의 스펙트럼은 D0.2와 유사한 피크와 함께, 추가로 새로운 피크가 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 1375 cm^{-1} 에 새로 나타난 피크는 이미드 (heterocyclic C-N)의 신축 진동띠를 의미한다 [107, 108]. 이것은 mEOR의 MA기와 DA의 아민이 화학반응을 하여 이미드 결합을 하고 있다는 것을 의미하고, DA가 PK및 mEOR 모두와 용융압출시 화학결합을 만든다는 것을 알려준다. FTIR 스펙트럼을 통해 블렌드의 분자 구조를 확인한 결과, Figure 3.4. 에 제시한 화학반응과 더불어 피롤합성이 실제로 일어났으며, PK 혹은 mEOR 의 가교와 함께 PK-g-mEOR 공중합체가 만들어졌다고 볼 수 있다. 이러한 반응상용화 과정에 의해 만들어진 공중합체는 PK, mEOR 두가지 고분자 모두와 높은 상용성을 보이므로 DA 는 반응상용화제로써 비상용성 PK/mEOR 블렌드의 상용성을 높일수 있을것이라고 예상된다.

3.2 열적·동역학적 성질

각 블렌드물의 DMA 측정결과를 Figure 3.7.-3.8.에 나타내었다. Figure 3.7.는 PK에 DA 도입에 의한 T_g 의 변화를 보여준다. 순수 PK는 23.1 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유리 전이 온도를 보여준다. DA 가 소량 도입이 되었을 때 PK의 T_g 에 큰 변화는 없었지만, 0.2 phr 의 DA가 도입됨에 따라 T_g 는 25.5 $^{\circ}\text{C}$ 로 2.4 $^{\circ}\text{C}$ 가량 증가했다. 이는 DA 가 도입됨에 따라 용융압출중에 PK 주 사슬 사이의 가교가 일어나 고분자의 분자량과 사슬 얽힘 (chain entanglement) 이 증가하고, PK 주사슬의 움직임이 방해를 받아 T_g 가 좀 더 높은 온도로 이동

하였기 때문이라고 판단된다 [109].

Figure 3.8.(a)는 PK/EOR 블렌드에 DA 도입에 따른 DMA 결과를 보여준다. PK의 T_g 값과 동시에 $-54.5\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 새로운 T_g 가 보이는 것을 알 수 있는데, 이것은 EOR의 T_g 이다. E10 블렌드에 DA가 도입됨에 따라 EOR의 T_g 는 거의 변하지 않고 동일한 위치에서 나타나는 것을 볼 수 있으나, PK는 Figure 3.7.에서와 같이 약 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 증가를 볼 보인다. EOR의 경우 DA와 반응 할 수 있는 부분이 없기 때문에 대부분의 DA가 PK를 가교 시키는데 쓰였다고 판단된다.

Figure 3.8.(b)은 M10 블렌드에 DA가 도입됨에 따른 DMA 결과를 보이는데, 앞서 두 종류의 블렌드와는 다른 결과를 보여준다. DA가 도입되기 전에 PK는 $23.1\text{ }^\circ\text{C}$ 의 T_g 를 갖으며, mEOR은 $-53.6\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 T_g 를 갖는다. 하지만 DA가 도입됨에 따라서 PK의 T_g 는 조금씩 낮아지고, mEOR의 경우 조금씩 높아지는 것을 볼 수 있었다. 결과적으로 0.2 phr의 DA가 M10 블렌드에 도입된 경우, PK는 $19.7\text{ }^\circ\text{C}$ 의 T_g 를 보이고 mEOR 은 $-49.7\text{ }^\circ\text{C}$ 의 T_g 를 보였다. DMA 측정결과는 PK/mEOR/DA 블렌드가 완전한 상용성을 보이지는 않지만, 부분적인 상용성을 갖는다는 것을 의미하며, 앞서 ATR-FTIR 결과로부터 확인되었던 PK-g-mEOR 공중합체에 의해 PK와 mEOR의 상용성이 증가했다는 것을 의미한다.

고분자의 열물성은 상용성과 함께 고분자의 사용과 가공 온도를 결정하는데 중요한 특성이다. 고분자 블렌드 제작에 있어서 용융압출중의 화학반응에 의한 결정화도 (X_c), 녹는 온도 (T_m), 결정화 온도 (T_c)의 변화는 블렌드의 상용성을 무색하게 만들수 있다. 대개의 경우 비상용성 고분자 블렌드는 서로간의 결정화에 영향을 거의 미치지 않으며, 상용성 고분자 블렌드는 새로운 형태의 결정이 만들어 지며 결정화 거동이 변하게 된다. 고분자의 물성은 결정화도에 의해 크게 영향을 받기 때문에, PK/mEOR 블렌드에 DA 도입에 의한 열물성 변화를 관찰하였다. Table 3.2는 PK, PK/mEOR, PK/EOR 블렌드의 DA 도입에 의한 T_m , T_c , X_c 의

변화를 보여준다. 먼저 PK는 220.9 °C의 T_m , 186.6 °C의 T_c , 32.9 %의 X_c 를 보였다. PK에 도입된 DA의 함량이 증가하여도 T_m 은 1.1 °C 정도의 매우 작은 정도의 변화만을 보였다. PK의 X_c 또한 DA의 도입에 1 % 이하로 큰 차이가 없었다. 하지만 T_c 의 경우 4.7 °C 가량 더 높은 값을 보였다. PK/mEOR 블렌드의 경우, mEOR의 함량이 증가하여도 PK 자체의 열물성에는 큰 영향을 미치지 않았다. T_m , T_c , X_c 의 약간의 증감이 보였지만 큰 경향성이 없는 측정상의 오차 수준으로 보였다. 모든 PK/mEOR 블렌드에 DA가 도입됨에 따라 T_m 은 PK에서와 비슷하게 큰 변화가 존재하지 않는 것을 보였다. X_c 의 경우 PK에서와 같이 대부분의 경우 약간의 감소를 동반 하는 경우가 있었으나 큰 차이는 없어 보였다. 하지만, PK/mEOR 블렌드의 T_c 의 경우 PK/mEOR 블렌드 모두에서 DA 도입에 따라 증가하는 것을 보였다. 이는 PK에서만 나타나는 현상이 아니라는 것을 확인 시켜주었다. 결국 PK 및 PK/mEOR 블렌드 모두 DA 도입에 의해 T_m 과 X_c 에 영향을 거의 주지 않지만, T_c 를 높인다는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 더 높은 온도에서의 T_c 는 DA 도입에 의해 결정화가 촉진되었다는 것을 의미한다. 이러한 현상의 원인은 DA가 PK에 도입되면 연속상의 PK 사이의 가교에 의해 고분자량의 고분자 젤이 생성이 되며, 이것이 기핵제 역할을 하여 결정성장을 촉진하기 때문이라고 판단된다 [109]. DSC 분석 결과로부터 DA가 반응상용화제로 도입되었을 때, 매우 적은양으로 도입된 DA는 PK/mEOR 블렌드의 전체 열물성에 큰 영향을 미치지 않으며 오직 결정화 온도만을 더 높이는 것을 알 수 있었다.

3.3 형태학

분산상의 형태학을 관찰하기 위해 블렌드의 충격 시험편을 액체 질소 분위기에서 고무의 변형을 방지하면서 파단하였다.

파괴된 파단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 3.9.-3.13에 도시하였다. 또한 분산상의 입자 크기를 분석할 때, 보다 정확한 분석을 위하여 파단 시편을 헥산에 침지시켜 분산상을 제거해 준 뒤 200 개의 입자에 대한 \bar{d}_w 와 \bar{d}_n 을 구해 Table 3.3에 나타내었다.

Figure 3.9.는 PK/EOR과 PK/mEOR 블렌드의 파단면의 SEM 이미지이다. E10 블렌드는 분산상을 제거 하지 않았음에도 불구하고 매우 뚜렷하게 분산상인 EOR 을 관찰할 수 있었다 (Figure 3.9.(a)). 또한 관찰된 파단면은 PK 연속상으로부터 EOR 입자가 돌출된 부분과 빠져나온 부분이 보였으며, 입자가 빠져나온 부분은 매우 매끄러운 표면을 보여주었다. 그 원인은 제 2장에서도 설명하였듯이 연속상인 PK 와 EOR 이 큰 극성 차이와 극도로 낮은 계면 접착력을 갖는 비상용성 블렌드이기 때문이다. PK/mEOR 블렌드의 경우 PK/EOR 블렌드와 비슷하게 뚜렷한 상분리를 보여주었다. 하지만, E10 블렌드와 동일한 함량의 고무가 포함되어 있었음에도 불구하고 분산상의 크기가 보다 작은 것을 확인할 수 있었으며, 그 원인은 mEOR에 포함되어 있는 MA 관능기에 의한 PK와의 극성차이가 완화되었기 때문이라고 생각된다. 하지만, PK/mEOR 블렌드는 mEOR 함량 증가에 따라 분산상의 크기가 커지는 현상을 보여 주었다. 이것은 mEOR이 비록 극성 관능기를 갖더라도 PK와의 상용성이 좋지 않음을 의미하며, Eqn. 2-2에서 보이듯이 mEOR의 함량증가에 따라 응집에 가담하는 입자의 충돌 확률이 높아지기 때문이다. (Table 3.3).

Figure 3.10.은 E10-D0.2블렌드의 파단면을 보여준다. PK/EOR 블렌드에 DA 최대한으로 도입하여도 파단면에 뚜렷한 상분리가 나타났으며, 계면접착력의 향상 또한 관찰할 수 없었다. Figure 3.11.은 PK/EOR 블렌드에 DA를 도입해 그 양을 늘려가며 관찰한 파단면으로, 형태학을 보다 자세하게 관찰하기 위해 hexane 을 이용하여 분산상인 EOR 을 제거하였다. PK/EOR 블렌드에 DA 의 함량이 증가해도 수 μm 수준의 큰 EOR 입자가 분산되어 있는 것을 확인할수 있었다. EOR은 DA와 화학 반응을 할 수 있는

관능기가 없기 때문에 PK와의 공중합체를 만들수가 없어 상용성을 주지 못하기 때문이다. 하지만 DA의 함량이 증가함에 따라서 입자의 크기는 약간 줄어드는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 3.11.). Eqn. 2-1에서 보이듯이 고분자 블렌드의 분산상과 연속상의 점도비는 입자의 크기를 결정하는 C_a 에 영향을 미치는데, EOR에 대비하여 상대적으로 매우 낮은 점도를 갖는 PK는 용융 압출시 높은 점도의 EOR에 효과적으로 전단 응력을 전달하지 못하고 입자의 파괴를 유발하지 못한다 [37, 84, 110]. 하지만, PK/EOR에 DA가 도입됨에 따라 연속상인 PK의 가교를 촉진하게 되고 점도가 높아지게 되며 보다 높은 C_a 값을 갖게 된다. Table 3.3.에서 확인할 수 있듯이, E10 블렌드 내부의 EOR은 10.79 μm 의 \bar{d}_w 와 7.62 μm 의 \bar{d}_n 을 갖으며 1.42의 분산도를 갖는다. DA가 도입됨에 따라 이 수치는 점점 감소하며 최종적으로 0.2 phr의 DA가 도입되었을 때, 7.31 μm 의 \bar{d}_w 와 5.54 μm 의 \bar{d}_n 을 갖으며 1.32의 분산도를 갖는다. 그러므로, PK/EOR 블렌드에서 DA는 연속상의 점도증가로 인해 분산상의 크기만을 약간 감소 시킬뿐 상용화제로써 역할을 하지 못했다.

Figure 3.12.는 M10-D0.2 블렌드의 파단면을 보여준다. Figure 3.10.과 비교했을 때 기대했던바와 다르게 PK/mEOR에 DA가 도입되어도 여전히 상분리가 일어남을 볼 수 있었다. 입자가 이탈한 부분이나 남아있는 부분이 보였지만, 계면이 매끄럽지 않으며 연속상과 분산상의 구분이 더 모호해 졌다. 그리고 mEOR 입자의 크기가 크게 줄어드는 것을 보여준다. 이것으로부터 PK/mEOR 블렌드에 DA의 도입에 의해 생겨난 PK-g-mEOR 공중합체가 상용화제로써 효과가 있지만, PA6 수준의 계면 접착력 향상을 보이지는 않다는 것을 알 수 있었다. Figure 3.13.은 DA가 PK/mEOR 블렌드의 형태학에 미치는 영향을 좀더 확실하게 관찰하기 위해 파단후 분산상인 mEOR을 제거한 표면의 SEM 이미지이다. M10 블렌드에 매우 적은 양의 DA (0.05 phr)가 도입되었음에도 불구하고 입자의 크기가 반이하로 줄어 드는 것을

알수 있다. 특히 DA의 함량이 증가함에 따라 계면이 점점 모호해지고 입자의 크기는 줄어드는 것을 확인할 수 있다. Table 3.3에서 보듯이 \bar{d}_w , \bar{d}_n 와 함께 입자크기의 분산도 또한 줄어었다. 하지만, M5와 M10 블렌드의 경우 DA의 함량이 0.1 phr 이상 증가하여도 입자의 크기가 크게 줄어들지 않았으며, 대부분의 블렌드에서 0.6 μm 이상의 크기를 보였다. 이것은 반응상용화시 만들어지는 PK-g-mEOR 공중합체의 양에 영향을 받는다고 예상되었다. PK/mEOR 블렌드의 mEOR 은 0.5 wt% 의 MA 기가 EOR 에 그래프트 되어 있는데, 이는 M5, M10, M20 블렌드가 각각 2.4, 4.6, 8.5 $\mu\text{mol/g}$ 의 MA기를 가지고 있다는 것을 의미한다. 이때 MA가 모두 DA와 반응하여 PK-g-mEOR 공중합체를 만들기 위해서는 M5, M10, M20 블렌드에 각각 0.04, 0.8, 1.5 phr의 DA가 도입되어야 한다. 예를 들어 1 g의 M10 블렌드에 포함된 mEOR은 4.6 $\mu\text{mol/g}$ 의 MA기를 가지고 있는데, 이것이 모두 DA와 반응하여 PK-g-mEOR 공중합체가 되려고 한다면, 양 말단에 아민기를 가지고 있는 DA 또한 4.6 $\mu\text{mol/g}$ 이 필요하다는 것을 의미한다. DA의 분자량은 172.3 g/mol이므로 0.8 phr의 DA가 도입시, 한쪽 말단에 MA기가 모두 그래프트 되고 나머지 아민 말단에 PK 가 그래프트 되는것이다. 과량의 DA 도입은 PK-g-mEOR 을 만들지 못하며, 연속상의 가교만을 일으키며, 입자의 크기를 별로 줄이지 못한다는 것을 알 수 있다. PK/mEOR/DA 블렌드의 관능기의 양과 이로부터 만들어 질 수 있는 PK-g-mEOR 공중합체의 양을 Table. 3.4.에 명시하였다. 형태학 관찰 결과를 바탕으로 PK 연속상 내부에 mEOR 분산상의 크기는 PK-g-mEOR 공중합체의 양에 의존하며, 작고 고른 분산상을 위해서는 mEOR과 DA의 양이 반드시 균형을 유지하여야 한다는 것을 알 수 있었고, 본 실험에서 블렌드 제작시 도입된 DA가 반응에 모두 참가하였다는 것을 알 수 있었다.

형태학 관찰 결과 알아낸 mEOR 분산상 크기를 Eqn. 2-4 에 대입하여 입자간 거리 (τ) 를 계산하였으며, 그 결과를 Table 3.5. 에

나타내었다. 제 2장의 PK/PA6/mEOR 블렌드의 결과로부터 τ 값이 $0.5 \mu\text{m}$ 이하에서 충격강도의 향상이 시작되며, τ_c 값은 $0.3 \mu\text{m}$ 라는 것을 알 수 있었다. PK/mEOR/DA 블렌드는 0.1 phr 이상의 DA 가 도입되어야 τ 값이 $0.5 \mu\text{m}$ 이하가 나오기 시작하였다. 이와 같은 결과는 PK/mEOR/DA 블렌드에서 mEOR의 함량이 10 phr , DA의 함량이 0.1 phr 이상일때 충격강도의 향상이 있을것을 예상케 한다. 특히, PK/mEOR/DA 블렌드들 중에서 τ_c 값 이하를 보이는 M20-D0.2 블렌드 ($\tau = 0.25 \mu\text{m}$)의 경우 매우 큰 충격강도 향상을 보여줄수 있을것이라 예상되었다.

3.4 기계적 성질

PK/mEOR 블렌드의 DA 도입에 의한 반응상용화가 기계적 물성에 미치는 영향을 보기 위하여 인장 시험과 충격 시험이 수행되었다. Table 3.6는 PK, PK/mEOR, PK/EOR의 기계적 물성을 나타낸 것이다. PK에 EOR 고무가 도입됨에 따라 탄성률과 인장강도가 PK에 비해 크게 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이러한 물성 변화는 제 2장에서도 관찰되었던 부드러운 고무상 첨가에 의한 연화 효과이다. 인장 신율의 경우 증가가 예상되었지만, 큰 효과가 없었다 [76-78]. 이것은 앞에서도 서술 하였듯이 PK와 EOR 사이에 낮은 계면 접착력으로 인해, 외부 응력이 가해 질 때 불균일한 분산상의 계면에서 일어나는 조기 파단 때문이라 판단된다. 충격 시험 결과, EOR 고무가 도입되었음에도 불구하고, 오히려 PK에 대비하여 더 낮은 결과를 보였다. 이는 PK에 분산되어 있는 EOR이 상대적으로 너무 커서 크레이즈 개시 임계 응력 (critical stress for craze initiation)을 크게 낮춰 파괴시 전단 항복이 일어날 영역을 침범하기 때문이다 [59, 111]. 즉, 큰 입자에 의해 전단 항복이 최소화 되고 취성 파괴를 일으켰다고 판단된다. M10 블렌드의 경우 E10 블렌드보다 약간 높은 탄성률과 인장

강도 및 인장 신율을 보이지만, 근본적으로 E10 블렌드보다 더 뛰어난 물성을 보이지는 않는다. 충격 물성의 경우, E10 블렌드 보다는 높지만, 기존의 PK와 비슷한 정도만을 보이며 내충격제로써 역할을 하지 못하였다. PK에 mEOR의 함량이 증가함에 따라 인장 물성은 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 앞서 말하였던 연화효과에 기인한다고 판단된다. E10 블렌드와 동일한 양의 고무상이 도입된 M10 블렌드는 고무상의 극성차이가 기계적 물성에 큰 영향을 미치지 않음을 보여준다.

Figure 3.14.는 DA 도입에 의한 기계적 물성의 변화를 보여준다. 순수 PK 고분자의 경우 DA 도입에 의해 약간의 탄성률 증가를 보였다. 결정성 고분자의 탄성거동은 강도가 큰 결정과 이에 비해 강도가 현저하게 낮은 무정형 영역의 복합체로 해석된다. 탄성률에 영향을 미치는 결정의 탄성률과 무정형 영역의 탄성률 그리고 결정화도에 대하여, Boyd 와 Crist 는 Tsai-halpin 의 식을 적용하여 다음과 같은식으로 표현하였다 [112, 113].

$$E = \frac{E_a[E_c + \xi\{\alpha E_c + (1-\alpha)E_a\}]}{\alpha E_a + (1-\alpha)E_c + \xi E_a} \dots\dots\dots \text{Eqn. 3-3}$$

E_c : Modulus of crystalline fraction

E_a : Modulus of amorphous fraction

α : Crystallinity

ξ : Crystalline-amorphous geometry parameter

이러한 관점에서 두성분의 영향을 고려하면 결정은 무정형에 비하여 매우 큰 탄성률을 갖기 때문에 전체적인 탄성률은 결정의 분율에 좌우된다고 할 수 있다. DSC 를 통해 확인한 열물성 결과로부터 PK, PK/mEOR, PK/EOR 블렌드에 DA 도입에 의한 결정화도의 저하는 나타나지 않았기 때문에, 무정형 영역에서의

탄성률 증가가 전체 탄성률 증가의 원인이 된다고 생각된다. 무정형 영역의 탄성률 증가는 PK의 고분자 사슬간의 가교 및 엉킴에 의한 유동성 저하에 기인한다고 판단된다. 비단 PK 뿐만 아니라 PK/EOR 및 PK/mEOR 블렌드 들에서도 탄성률의 증가를 관찰할 수 있었으며, 동일하게 연속상의 가교에 의한 것이라고 판단된다. PK의 인장 강도는 조금 상승하였는데, 이는 가교에 의한 사슬 분절 사이의 강한 인력이 인장 강도를 증가시켰다고 판단되나, 첨가된 DA의 함량이 매우 적기 때문에 약간의 상승만을 동반한 것이다. PK/EOR과 PK/mEOR 블렌드는 DA가 도입됨에 따라 상용성의 향상과 계면 접착력에 큰 차이를 보였다. 하지만, 인장 강도는 상용성이나 계면 접착력에 큰 영향을 받지 않았으며, PK에서와 비슷하게 약간의 상승만을 동반하였다. PK/EOR, PK/mEOR 블렌드 모두 DA 함량의 차이에 의한 인장 신율에서의 명확한 차이를 볼 수 없었다. 이로부터 인장 물성은 상용성이나 계면 접착력에 큰 영향을 받지 않으며, 오로지 고무의 양에만 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

충격강도의 경우 인장 물성과는 상이한 결과를 보여 주었다 (Figure 3.14.(d)). PK의 경우 DA의 함량이 증가하여도 충격 강도의 향상은 거의 보이지 않았다. E10 블렌드의 경우 앞서 확인한 바와 같이 DA 함량 증가에 따라 입자 크기는 작아졌지만, 여전히 수 μm 의 큰 분산상을 보였는데 이는 충격강도 향상에 영향을 주지 못했다. 이러한 결과는 PK와 EOR 사이의 비상용성에 의해 고무상 입자의 응집이 일어나고 분산된 입자의 수가 줄어들어 입자 사이의 간격이 확장되었기 때문이라고 말할수 있다. 제 2장에서 설명한 바와 같이, 외부의 충격시 고무상 주변부의 연속상이 두꺼워 평면 변형을 보이게 되고 블렌드가 취성을 보이게 되는것이다.

PK/mEOR 블렌드의 경우 DA 함량이 증가함에 따라 충격강도가 증가하였다. 형태학 결과로부터 DA에 의해 용융압출시 생성된 PK-g-mEOR에 의해 상용성과 계면 접착력이 늘어나며

입자의 크기가 작아진다는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 충격강도의 향상은 외부 충격시 PK 내부에 작고 고르게 분포한 mEOR 주변부에 공동화가 일어나고 입자 사이의 연속상에서 삼축응력이 완화되어 평면 응력이 나타나기 때문이라고 판단된다. 하지만, M5와 M10 블렌드의 경우 DA의 함량이 0.1 phr 이상 증가하여도 충격강도가 크게 증가하지 않았다. 앞서 Table 3.5.에서 보여준 τ 에 의한 충격강도의 변화를 Figure 3.15에 나타내었다. 앞서 예상한바와 같이 τ 값이 0.5 μm 이하의 블렌드에서 충격강도가 향상되기 시작하는 것을 알 수 있다. Figure 3.15. 그래프 내부의 강조 구간은 앞서 제 2장의 PK/PA6/mEOR 블렌드의 강조 구간과 비슷한 범위를 보였다 (Figure 2.12). τ 값이 0.25 μm 를 보이는 M20-D0.2 블렌드에서 급격한 충격강도 향상을 확인할 수 있었으며, τ_c 는 약 0.3-0.4 μm 라고 생각된다. 이 값은 제 2장의 PK/PA6/mEOR 블렌드에서의 결과 및 Zuiderduin의 실험 결과 비슷한 값이다 [69]. 그러므로 PK/mEOR 블렌드에 DA 를 이용한 반응상용화를 통해 상용성이 향상된 블렌드를 얻을수 있었으며, mEOR 과 DA 가 균형을 이루며 존재해야 하고, 각각 20 phr, 0.2 phr 이상일때 큰 충격강도 향상이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

4 요약

본 연구는 2장에서의 PK/PA6/mEOR 블렌드 제작시 일어나는 화학반응을 바탕으로 아민기에 의한 화학반응이 PK와 mEOR 두가지 고분자에 일어날 것을 예상하여 시작되었다. PK의 충격강도 향상을 위해 mEOR이 도입되었으며, 두가지 고분자와 화학반응이 가능한 DA를 반응상용화제로써 도입하여 반응상용화의 형태학 및 기계적 물성에 대한 효과를 확인하였다.

PK와 mEOR은 각각 DA의 아민기와 반응할 수 있는 카르보닐기와 MA기를 갖고 있으며, 이것이 용융 압출중에 화학반응을 통해 PK-g-mEOR 공중합체를 만들수 있을 것이라고 판단하였다. 실제로 용융압출시 DA 도입에 의해 큰 점도증가가 관찰되었다. FTIR을 통해 DA와 PK사이의 이민 및 피롤 결합을 확인하였으며, DA와 mEOR 사이의 이미드 결합을 확인할 수 있었다. DMA를 통한 동역학적 분석을 통해, 생성된 PK-g-mEOR 공중합체에 의해 PK와 mEOR의 T_g 가 서로의 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, 이것으로 미루어 PK/mEOR/DA 블렌드는 부분 상용성을 보여준다는 것을 알 수 있었다. DSC를 통해 관찰한 열물성 결과는 DA의 도입에 의한 화학반응이 결정화 온도만을 높일뿐 전체 열물성에 큰 영향을 미치지 않는것을 알 수 있었다. 형태학 관찰을 통하여 고무의 극성 차이에 의해 좀더 극성인 mEOR이 EOR에 비해 보다 작은 크기의 분산상을 갖는 것을 보였으나, 두 종류의 고무 모두 연속상인 PK와의 상용성이 떨어지고 낮은 계면 접착력을 갖는다는 것을 알수있었다. PK/mEOR 블렌드의 경우, DA 도입에 의하여 만들어진 PK-g-mEOR 이 상용화제로써 작용하여 입자의 크기를 급격하게 감소시키고 계면 접착력이 증가시켰다. 하지만, 하지만, DA가 0.1 phr 이상에서 입자 크기의 감소가 줄어드는 것을 확인하였다. 첨가된 DA와 mEOR에 그래프트된 MA기의 양으로부터 용융압출후 만들어질 수 있는 PK-

g-mEOR 공중합체의 양을 계산한 결과로부터, mEOR 과 DA 가 1:1 당량의 균형을 이룰때 입자의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. PK 및 PK/EOR, PK/mEOR 블렌드는 DA 도입에 의해 인장 물성에는 모두 큰 영향을 받지 않았다. 이는 연속상의 가교, 고무상의 극성차이, 입자의 크기, 계면 접착력의 차이에 인장 물성이 큰 영향을 받지 않았다는 것을 의미한다. PK 및 PK/EOR 블렌드와는 다르게 PK/mEOR 블렌드의 경우 DA의 도입에 따라 큰 충격강도 향상을 보였다. 이는 반응상용화 과정을 통해 만들어진 PK-g-mEOR 공중합체가 PK/mEOR 블렌드의 상용성을 증가시켜 입자의 크기와 입자간 거리를 줄였기 때문이다. M20-D0.2 블렌드의 경우 분산상이 임계 입자간 거리 이하의 크기를 갖으며, 317% 의 큰 충격강도 향상을 보였다. 결과적으로 DA는 PK/mEOR 블렌드에 반응상용화제로써 효과적으로 작용하여 상용성과 충격강도의 큰 향상을 보이는 것을 알 수 있었다.

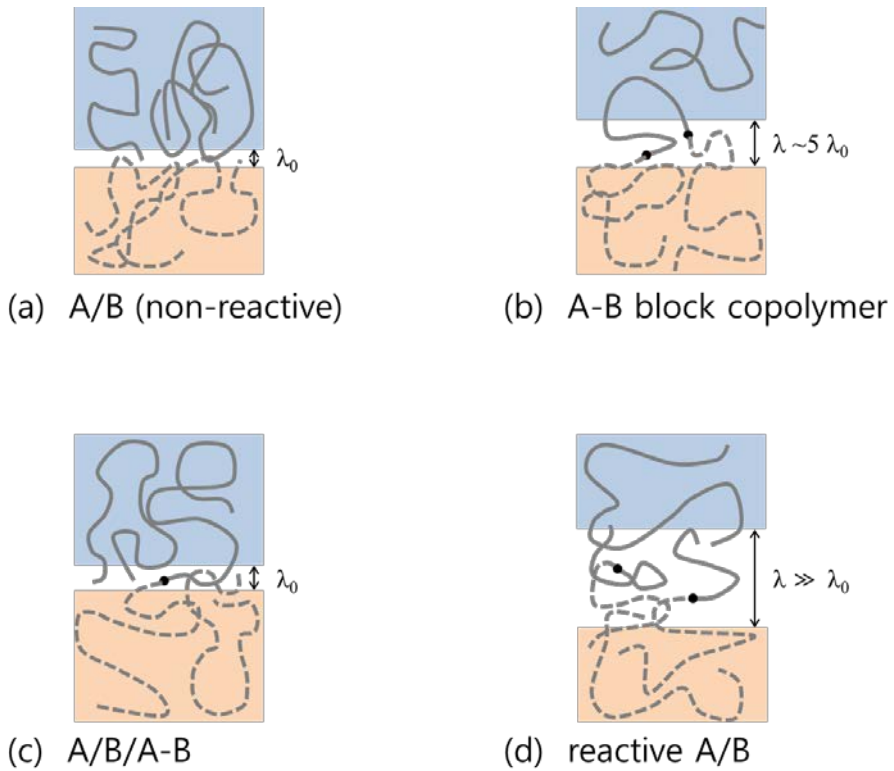
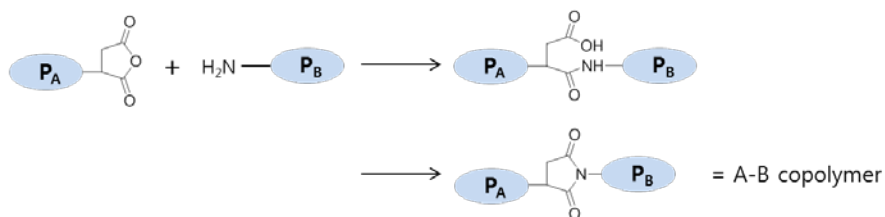
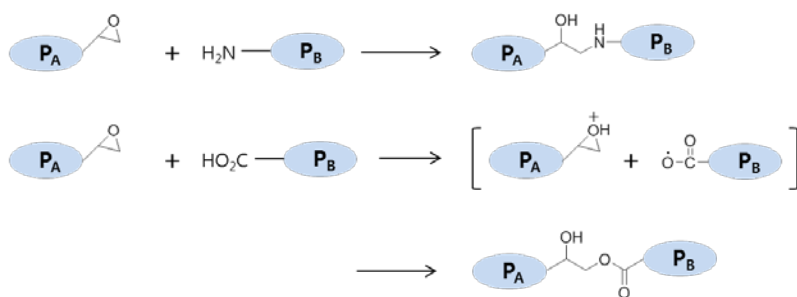


Figure 3.1. Schematic illustrations of polymer-polymer interfaces: (a) between polymers A and B (non-reactive), (b) between microdomains of neat A-B block copolymer, (c) consisting of polymer A, polymer B, and A-B block copolymer, and (d) generated by reaction between polymers A and B.

Maleic anhydride



Epoxide



Oxazoline

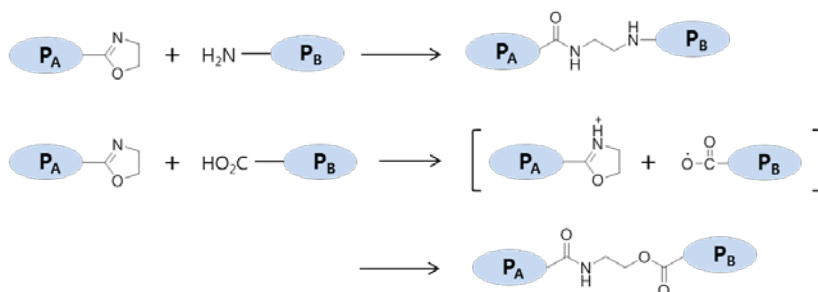


Figure 3.2. Reaction mechanism of the typical reactive functional groups.

Code	PK (wt%)	mEOR (phr)	EOR (phr)	DA (phr)
PK	100	0	0	0.00
D0.05	100	0	0	0.05
D0.1	100	0	0	0.10
D0.2	100	0	0	0.20
M5	100	5	0	0.00
M5-D0.05	100	5	0	0.05
M5-D0.1	100	5	0	0.10
M5-D0.2	100	5	0	0.20
M10	100	10	0	0.00
M10-D0.05	100	10	0	0.05
M10-D0.1	100	10	0	0.10
M10-D0.2	100	10	0	0.20
M20	100	20	0	0.00
M20-D0.05	100	20	0	0.05
M20-D0.1	100	20	0	0.10
M20-D0.2	100	20	0	0.20
E10	100	0	10	0.00
E10-D0.05	100	0	10	0.05
E10-D0.1	100	0	10	0.10
E10-D0.2	100	0	10	0.20

Table 3.1. Compounding formulations of PK/mEOR/DA blends.

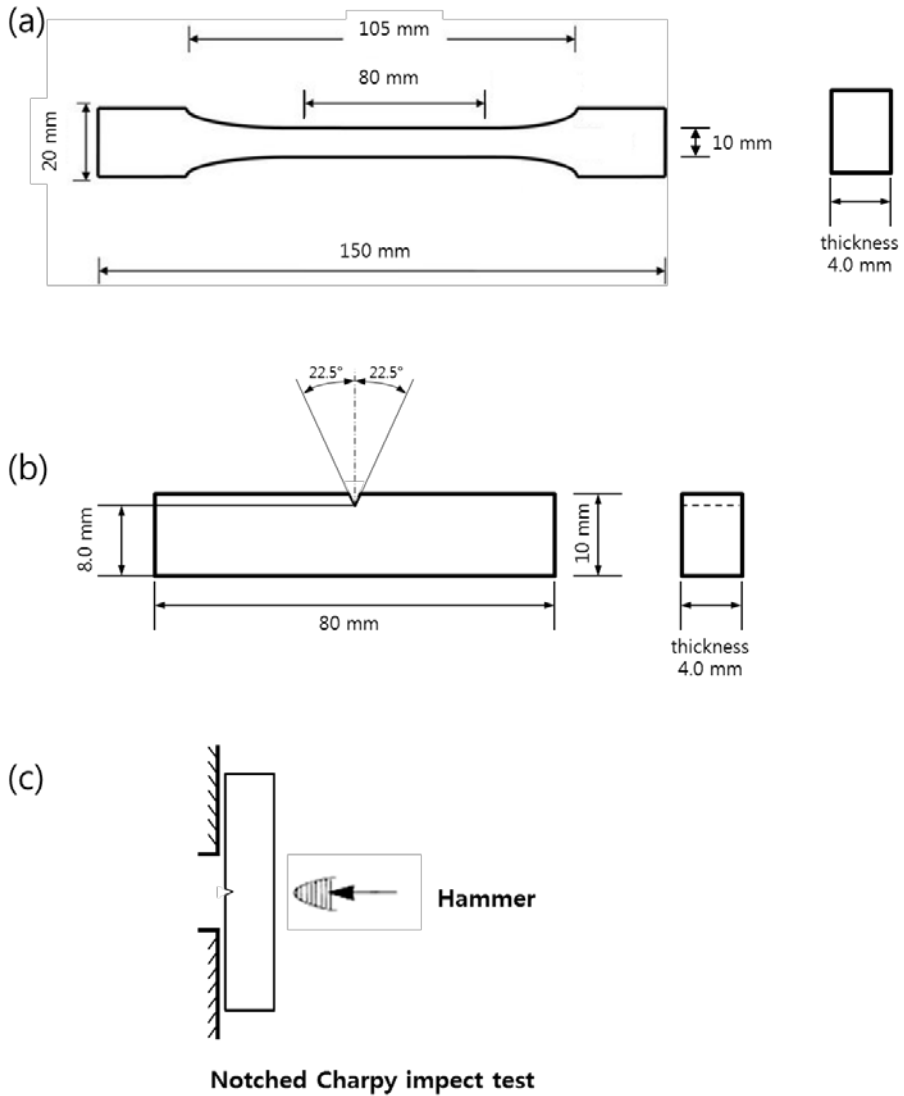


Figure 3.3. Geometry of the test specimens: (a) specimen for the tensile test, (b) specimen for the Charpy impact test, and (c) Notched Charpy impact test

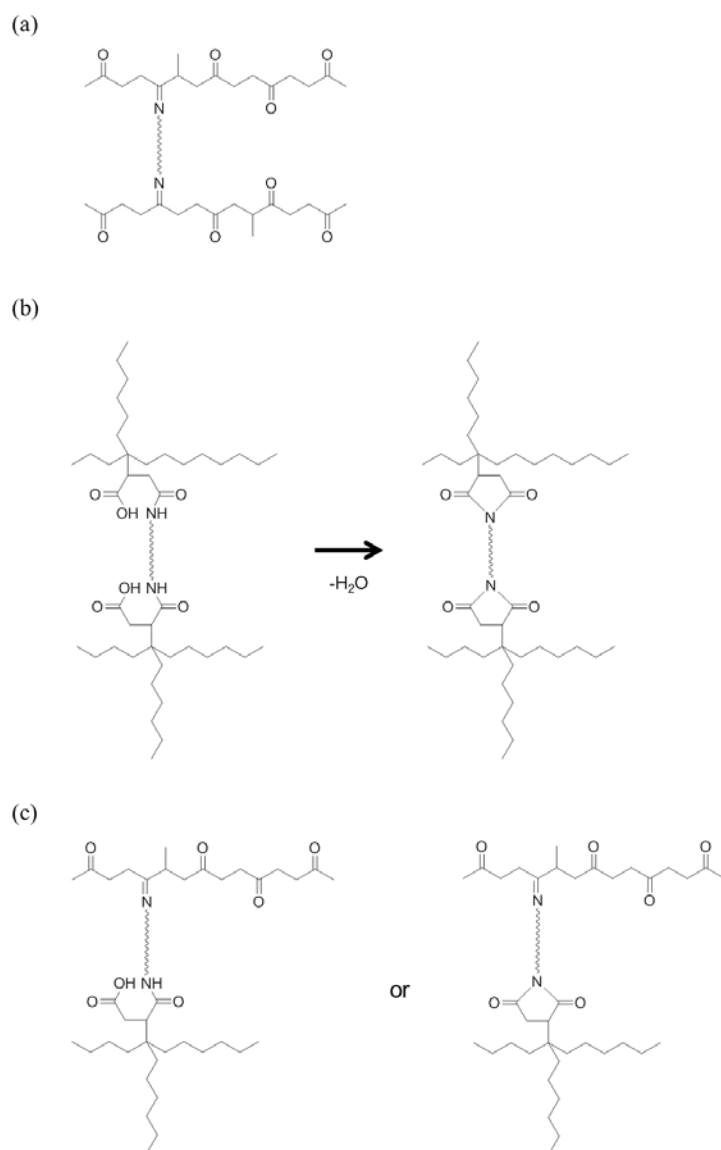


Figure 3.4. Schematic representation of chemical structures and the reactions involved of PK, mEOR, and DA. (a) Covalent imine link between PK and DA, (b) Covalent imide links between mEOR and DA, and (c) Covalent imine and imide links among PK, DA, and mEOR.

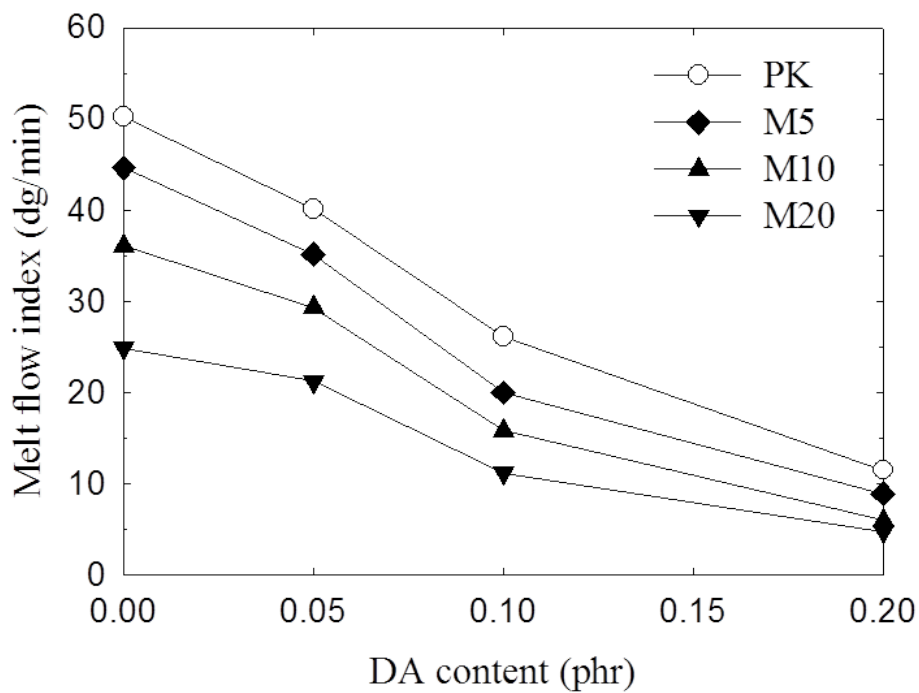


Figure 3.5. Melt flow index of PK and PK/mEOR blends as a function of DA content.

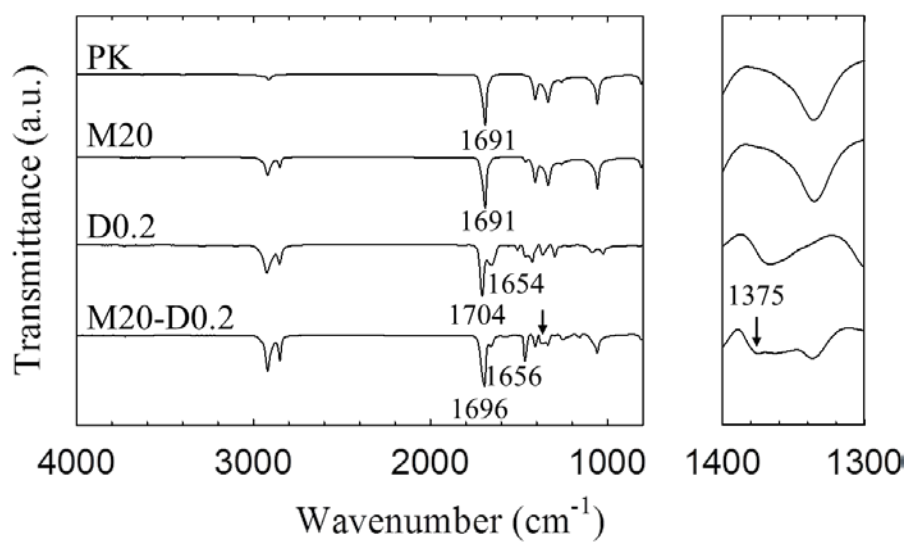


Figure 3.6. FTIR spectra of the PK, M20, D0.2, and M20-D0.2 blends.

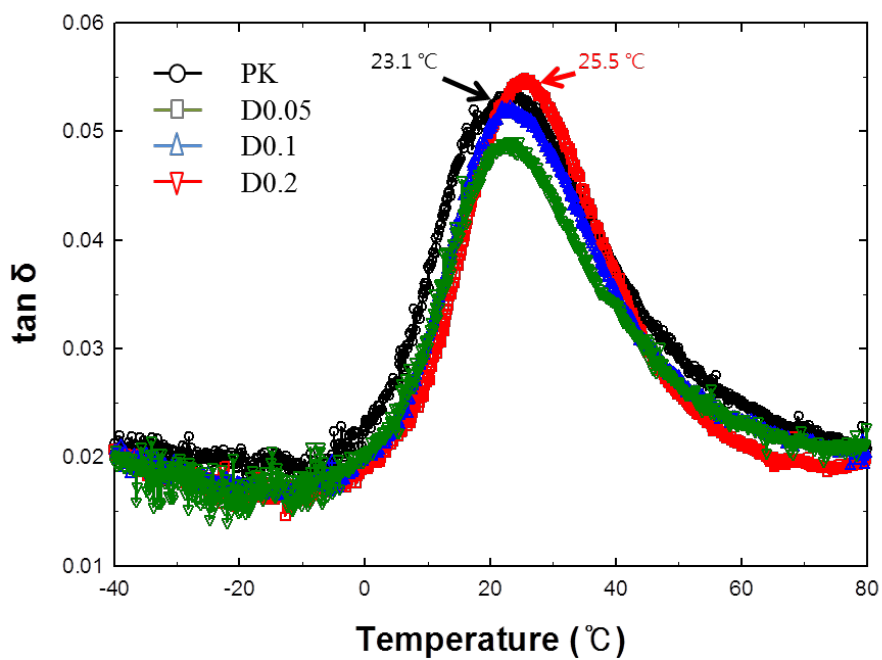
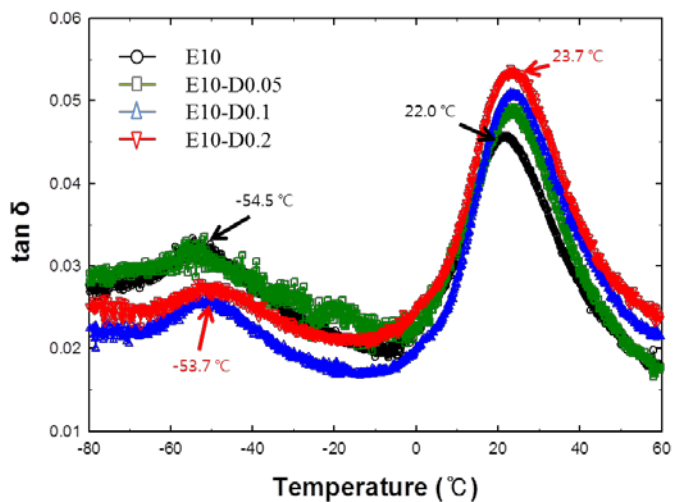


Figure 3.7. $\tan \delta$ curves as function of temperature for PK with varying DA content.

(a)



(b)

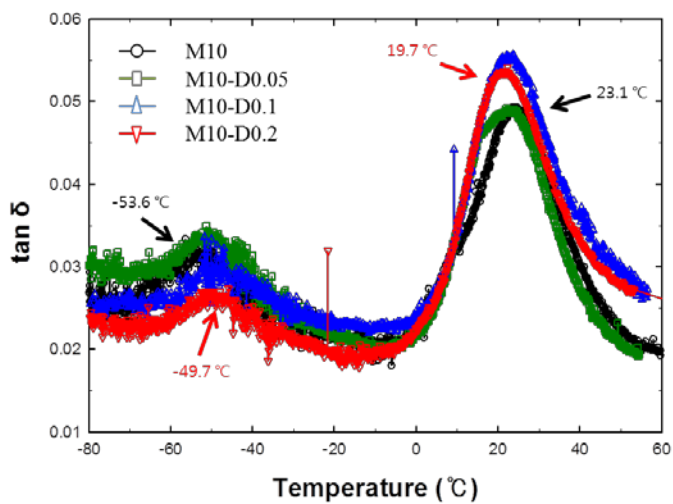


Figure 3.8. $\tan \delta$ curves as function of temperature for (a) E10 and (b) M10 blends with varying DA content.

Code	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
PK	186.6	220.9	32.9
D0.05	189.3	221.5	32.5
D0.1	189.6	221.0	32.2
D0.2	191.3	221.3	32.0
M5	186.1	222.0	34.1
M5-D0.05	189.8	221.1	33.1
M5-D0.1	190.6	221.7	32.8
M5-D0.2	190.2	222.0	32.4
M10	186.8	220.6	33.6
M10-D0.05	189.9	221.0	34.5
M10-D0.1	190.0	221.3	34.2
M10-D0.2	189.9	221.2	32.6
M20	186.7	220.9	32.0
M20-D0.05	187.3	220.6	31.0
M20-D0.1	187.7	220.1	33.5
M20-D0.2	191.5	220.8	32.6

Table 3.2. Thermal properties of the PK/mEOR/DA blends.

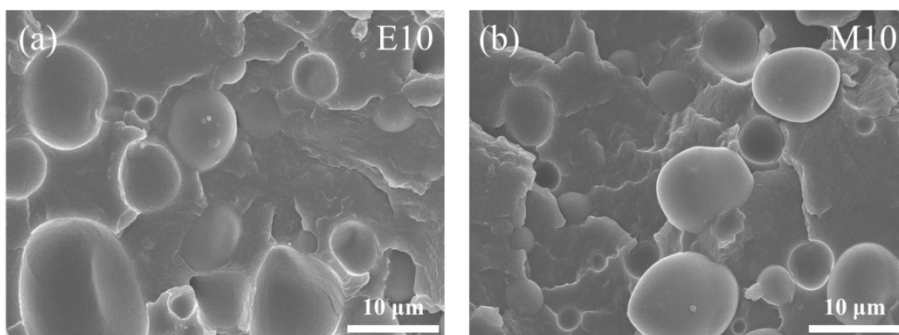


Figure 3.9. SEM images of the cryofractured morphology of the PK/EOR and PK/mEOR blends. (a) E10 blend and (b) M10 blend.

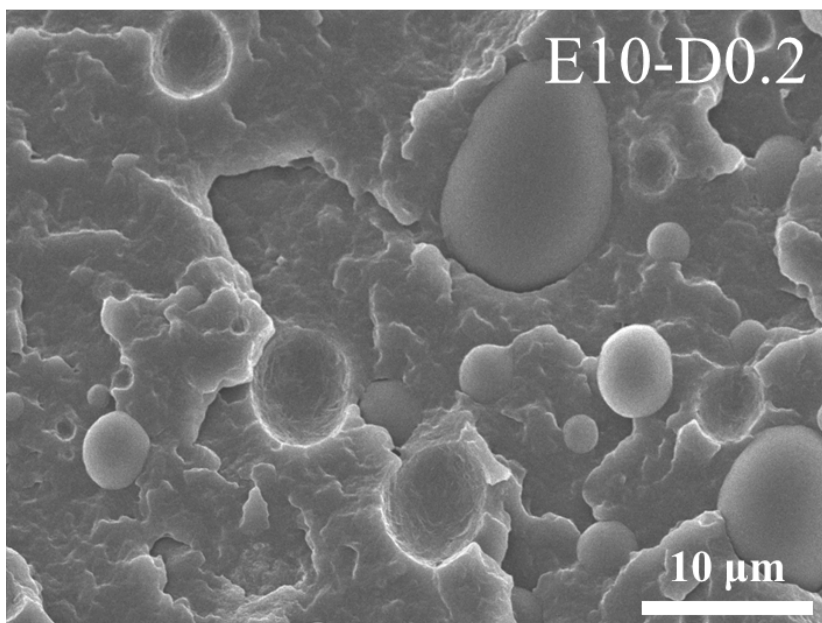


Figure 3.10. SEM image of the cryofractured morphology of the E10-D0.2 blend.

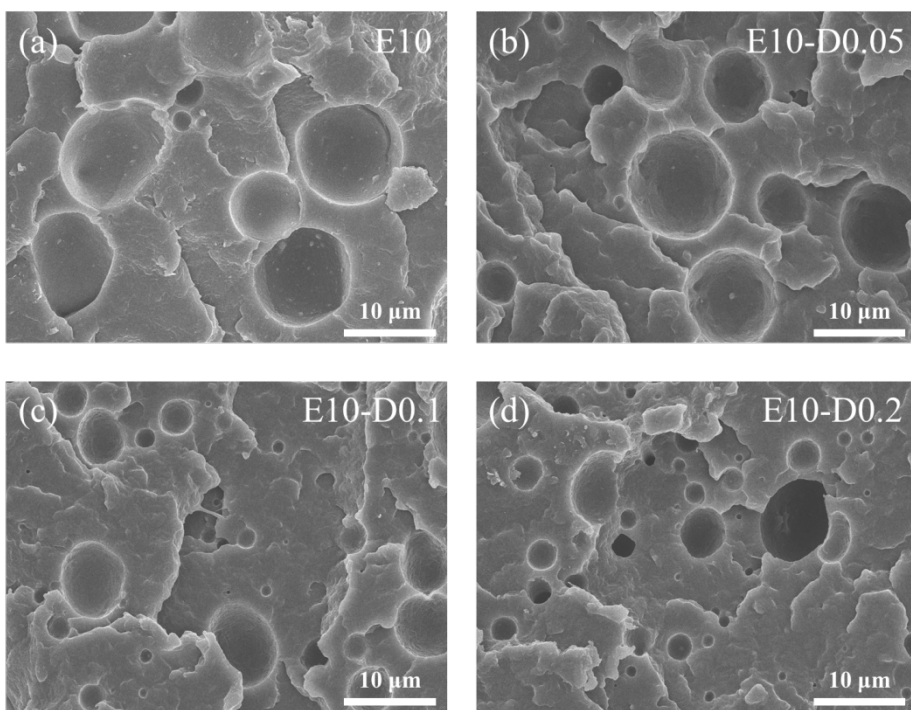


Figure 3.11. SEM images of the cryofractured morphology of the PK/EOR blends at various levels of DA. (a) E10, (b) E10-D0.05, (c) E10-D0.1, and (d) E10-D0.2. (EOR was etched out in hexane before SEM observation)

Code	\bar{d}_w (μm)	\bar{d}_n (μm)	\bar{d}_w/\bar{d}_n
M5	3.69	2.84	1.30
M5-D0.05	1.23	1.01	1.22
M5-D0.1	0.91	0.79	1.16
M5-D0.2	0.68	0.60	1.14
M10	5.89	4.32	1.36
M10-D0.05	1.51	1.21	1.24
M10-D0.1	0.97	0.84	1.15
M10-D0.2	0.72	0.63	1.14
M20	7.55	5.54	1.36
M20-D0.05	2.97	2.18	1.36
M20-D0.1	1.29	1.00	1.29
M20-D0.2	0.77	0.64	1.20
E10	10.79	7.62	1.42
E10-D0.05	8.15	6.08	1.34
E10-D0.1	7.83	5.75	1.36
E10-D0.2	7.31	5.54	1.32

Table 3.3. Rubber particle size comparison for PK/mEOR/DA and PK/EOR/DA blends.

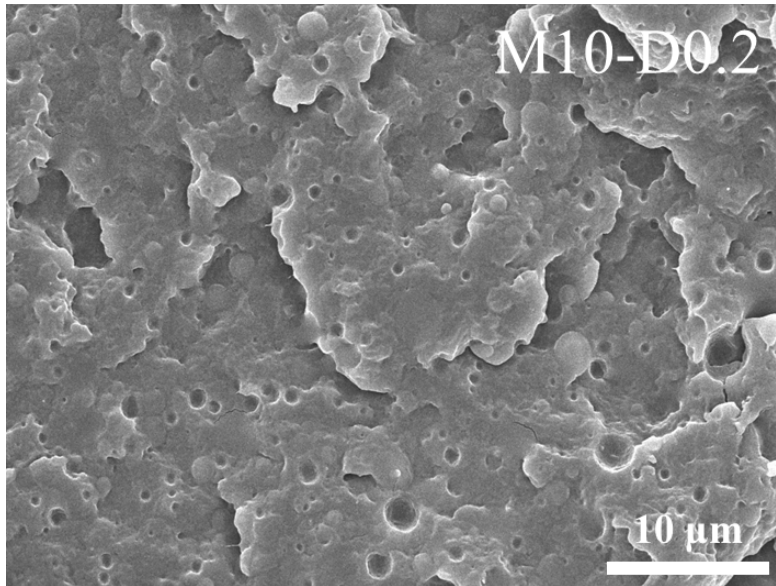


Figure 3.12. SEM image of the cryofractured morphology of the M10-D0.2 blend.

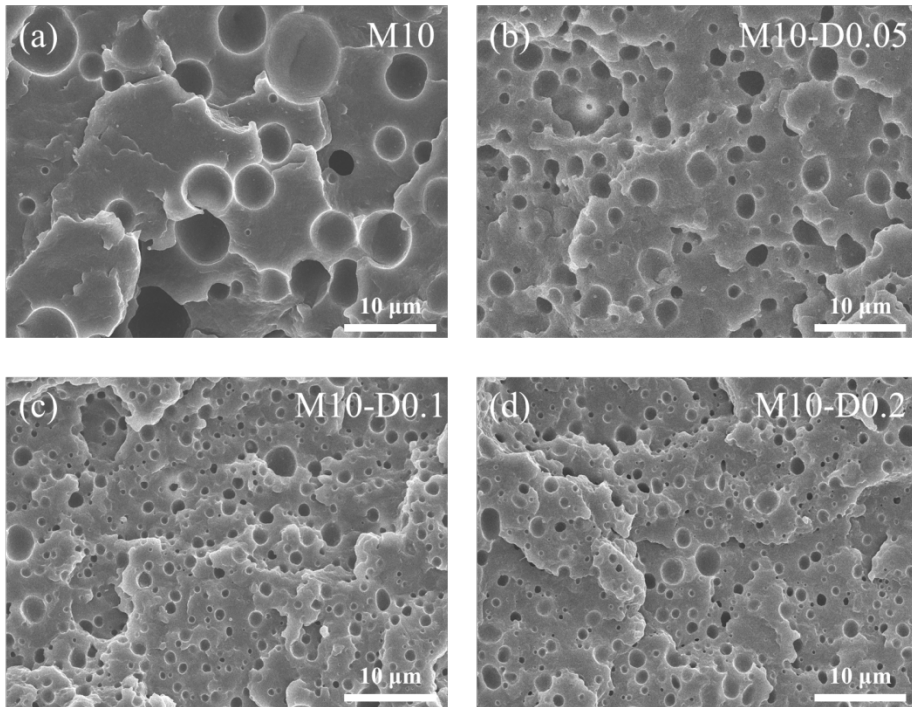


Figure 3.13. SEM images of the cryofractured morphology of the PK/mEOR blends at various levels of DA. (a) M10, (b) M10-D0.05, (c) M10-D0.1, and (d) M10-D0.2. (mEOR was etched out in hexane before SEM observation)

Code	MA content ($\mu\text{mol/g}$)	DA content ($\mu\text{mol/g}$)	PK-g-mEOR content ($\mu\text{mol/g}$)
M5	2.43	0.00	0.00
M5-D0.05	2.43	2.91	2.43
M5-D0.1	2.43	5.81	2.43
M5-D0.2	2.43	11.63	2.43
M10	4.64	0.00	0.00
M10-D0.05	4.64	2.91	2.91
M10-D0.1	4.64	5.81	4.64
M10-D0.2	4.64	11.63	4.64
M20	8.50	0.00	0.00
M20-D0.05	8.50	2.91	2.91
M20-D0.1	8.50	5.81	5.81
M20-D0.2	8.50	11.63	8.50

Table 3.4. A summary of the content of the functional groups in PK/mEOR/DA blends and the estimated content of PK-g-mEOR copolymer.

Matrix	DA content (phr)	ϕ_p (%)	\bar{d}_n (μm)	τ (μm)
M5	0.00	6.65	2.84	2.81
	0.05	6.65	1.01	1.00
	0.10	6.65	0.79	0.78
	0.20	6.65	0.60	0.59
M10	0.00	12.47	4.32	2.65
	0.05	12.47	1.21	0.74
	0.10	12.47	0.84	0.51
	0.20	12.47	0.63	0.39
M20	0.00	19.16	5.54	2.21
	0.05	19.16	2.18	0.87
	0.10	19.16	1.00	0.40
	0.20	19.16	0.64	0.25
E10	0.00	12.47	7.62	4.67
	0.05	12.47	6.08	3.73
	0.10	12.47	5.75	3.53
	0.20	12.47	5.54	3.40

Table 3.5. Volume fraction (ϕ_p) and number average diameter (\bar{d}_n) of the mEOR particle and the interparticle distance (τ) as a function of blend compositions.

Code	E (MPa)	σ_b (MPa)	ε_b (%)	IS (kJ/m ²)
PK	1300.2	64.2	60.4	10.5
M5	996.3	57.2	61.2	10.4
M10	862.5	51.0	57.6	10.0
M20	739.4	42.6	58.2	10.1
E10	856.3	51.4	55.8	8.0

Table 3.6. The tensile properties and impact strength of the PK/rubber blends.

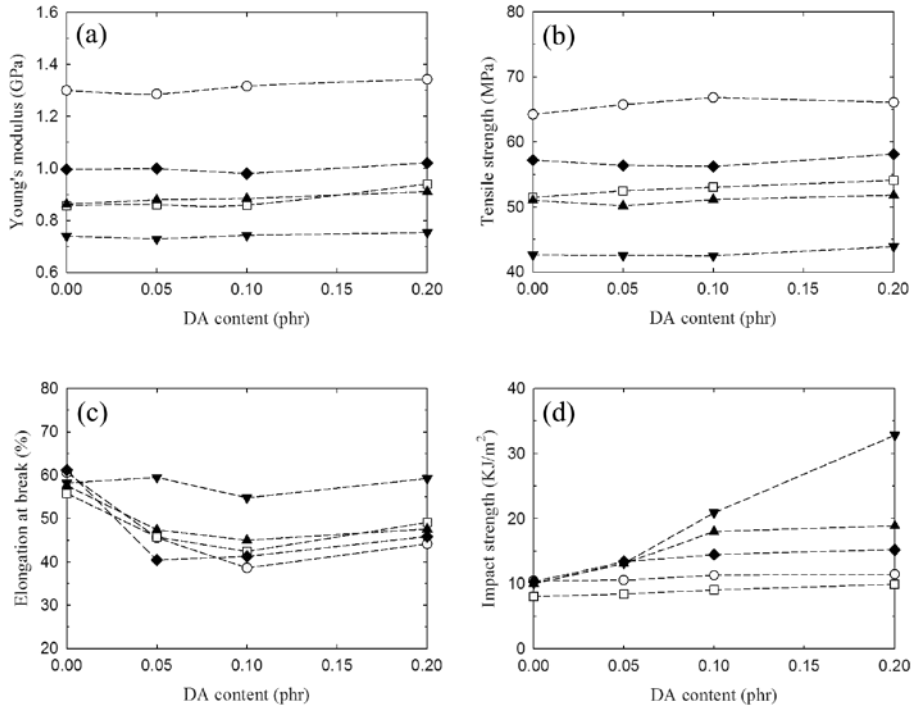


Figure 3.14. Tensile modulus, strength and impact strength of PK/rubber blends as a function of DA content. (a) tensile modulus, (b) tensile strength, (c) elongation at break, and (d) impact strength: ● neat PK; ◆M5; ▲M10; ▼M20; □E10.

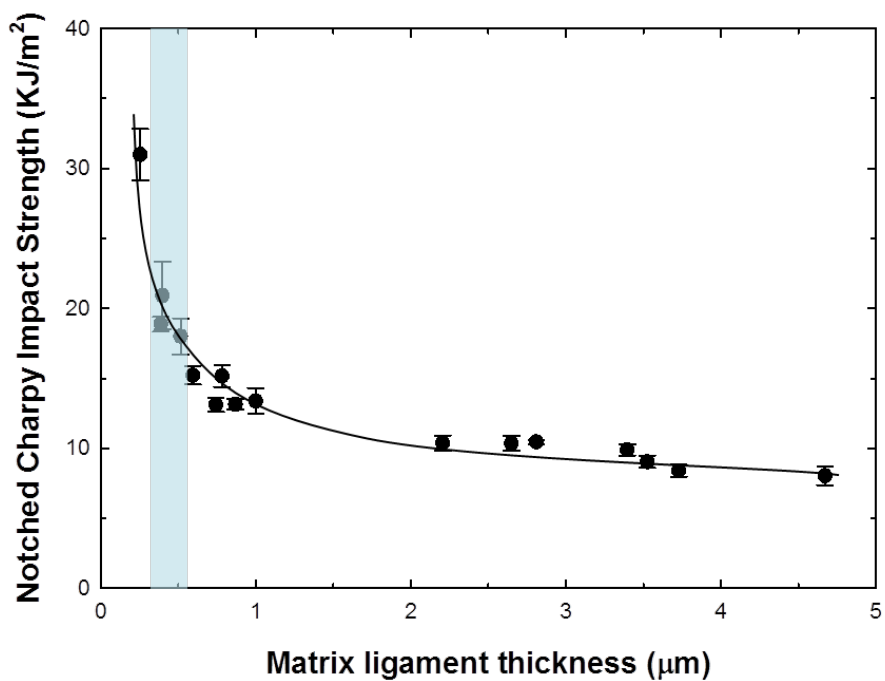


Figure 3.15. The dependence of the notched Charpy impact strength on the interparticle matrix ligament thickness for samples of PK/mEOR/DA blends. The solid line represents the regression curve.

IV. 폴리케톤/에틸렌-옥텐 고무 블렌드의 상분리를 이용한 초소수성 표면 제작

1. 서론

1.1 표면에너지와 젖음성

자연계에는 주변환경에 적응하며 진화를 이룬 많은 생명체들과 그들이 보여주는 특수한 능력이 있으며, 이에 대한 과학적·산업적인 호기심은 이들의 특수성을 인공적으로 모방하고자 하는 노력의 원동력이 되어왔다 [114-117]. 이러한 자연계의 뛰어난 소재들 중에는 표면 구조나 화학적 상태를 변화 시킴으로써 표면의 물리·화학적 성질을 크게 바꾸는 것들이 존재한다. 연꽃 잎의 자가세정능력 (self-cleaning) [118], 벼 잎의 이방성 젖음 거동 (anisotropic wetting behavior) [119], 게코도마뱀 발바닥의 접착기구 (attachment mechanism) [120], 곤충의 다리나 날개의 발수성 (water repellent) [121-123] 등은 많은 생명체들이 자연계에 적응하며 표면 특수성을 발달시켜온 예이다 (Figure. 4.1). 특히, 소재 표면에서의 수분에 대한 소수성 (hydrophobic)은 흐림 방지 (antifogging) [124], 방수성과 방오성 및 자가세정 [118, 125, 126] 등을 가능하게 하며, 인공적으로 물체의 표면에 초소수성 (superhydrophobic)을 부여하는 연구는 첨단 소재 산업의 응용 분야에서 큰 관심을 받고 있다. 이러한 표면 특성은 외부물질과의 표면적을 줄이는 효과가 있는 주기적인 μm , nm 크기의 구조 혹은 이들이 계층적으로 형성되어 있는 구조 (hierarchical structure)의 효과와 표면 자체의 화학적 구성에 의해 영향을 받는다고

보고되었다 [118, 121-129].

젖음성 (wettability)은 고체의 표면특성중의 하나로 [128-130], 21세기 소재 산업에 있어서 젖음성의 조절은 생체모방공학, 기계 및 전자산업 등 다양한 분야에서 중요한 설계변수로 작용하고 있다 [131, 132]. 물방울의 접촉각 (contact angle, CA)은 젖음성을 직접적으로 표현하기 위해 가장 흔히 이용되는 측정값으로, 물을 기준으로 삼중선 (triple-line)에서 나타나는 각도를 이용한다. 접촉각은 Figure 4.2.(a)에서와 같이 어떤 고체 표면 위에 형성된 액체 방울이 평형인 상태에 도달하였을 때 고체-액체 (γ_{SL}), 액체-기체 (γ_{LV}), 기체-고체 (γ_{VS}) 간의 표면 장력 (surface tension)에 의해 결정된다. 액체에 의한 고체의 젖음성과 접촉각의 관계는 Young의 식 Eqn. 4-1 와 같이 표면 장력을 이용하여 나타낼 수 있다.

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad \dots\dots\dots \text{Eqn. 4-1}$$

θ : contact angle

일반적으로, 물방울과 고체 표면의 접촉각이 90° 이하인 경우를 친수성 (hydrophilic)이라고 하며, 접촉각이 90° 보다 큰 표면을 소수성 (hydrophobic)이라고 표현한다. 젖음성이 극단적으로 감소하여 물방울이 150° 이상의 접촉각을 보이는 현상을 초소수성 (superhydrophobic)이라고 한다.

고체 표면 접촉각 측정은 정적 (static)과 동적 (dynamic) 두가지 방식으로 가능하다. 편평한 고체 표면위에 올려진 물방울의 접촉각은 정적 접촉각이라고 하며 Young의 식에서의 접촉각에 가깝다. 동적 방식으로 측정한 접촉각의 경우, 평형상태가 아니며 물방울이 커지는 동안의 진행 접촉각 (advancing CA, θ_{adv})과 물방울이 줄어드는 동안의 후퇴 접촉각 (receding CA, θ_{rec})으로 나뉜다 (Figure 4.2.(b)). 동적 접촉각 측정에서 θ_{adv} 와 θ_{rec} 의 차이는 접촉각이력 (contact angle hysteresis, CAH) 라고 하며 이 수치가

작을수록 물방울과 표면의 접촉력이 낮아 소재 표면의 물방울이 쉽게 흐르게 된다.

1.2 미세구조 표면과 젖음성

1.2.1 이론적 배경

앞서 설명한 바와 같이 낮은 접촉각 이력과 함께 접촉각이 150° 이상인 표면을 초소수성 표면 혹은 초발수성 표면이라고 한다. 하지만, 가장 낮은 표면 에너지를 갖는 $-CF_3$ 기가 고체 표면에 육방정계로 덮고있는 경우에도 물의 접촉각은 최대 120° 에 불과하다 [133, 134]. 그러므로, 초소수성 표면은 낮은 표면 에너지만으로 구현하기 어려우며, 표면에 미세 구조 도입을 통해 가능해진다 [126, 135, 136]. 미세 구조가 구현된 표면의 젖음성에 대해 Wenzel [137] 과 Cassie-Baxter [138] 는 표면 자체의 화학적 특성 및 지형적 형태 (geometrical topology) 와 접촉각의 상관관계를 열역학적으로 유도하였다. Figure. 4.3.에서 보이듯이 물방울의 젖음성은 크게 미세 구조 (μm 혹은 nm 수준)를 갖는 소재 표면에서 구조체 사이에 침투 (water droplet penetration) 하거나 표면 위에 부유 (water droplet suspension) 하는 두가지 형태를 보인다. 하지만, 소재에 따라 이 두가지 형태를 모두 보이는 준안정 (metastable) CB 상태 또한 가능하다고 보고된 바 있다 (Figure 4.3.(d)). 이와 같이, 준안정 상태를 제외하고 나타나는 젖음성의 대표적인 두가지 현상은 Wenzel 상태 와 CB 상태 라고 불리우며 Wenzel과 CB 이론을 기초로 각각 해석된다.

1.2.2 Wenzel 이론

미세 구조의 표면을 갖는 고체는 편평한 표면 보다 높은

접촉각을 갖게 된다. Wenzel은 이러한 현상을 해석하기 위한 기본적인 이론을 제시 하였다. Wenzel의 가정은 고체 표면위의 물방울이 Figure 4.3.(b)와 같이 구조체 사이에 침투하여 액체와 고체의 표면이 완전히 접촉하는 단일상을 가진다는 것이다. Young의 식을 기초로, 평형상태에서 표면의 접촉각은 표면의 거칠기와 선형으로 비례한다는 이론을 제시하였다 (Eqn. 4-2).

$$\cos \theta_W = r \cos \theta \dots\dots\dots \text{Eqn. 4-2}$$

θ_W : Contact angle of rough surface

θ : Contact angle of flat surface

r : Roughness factor

거칠기 상수는 실제 표면적을 표면에 투영된 면적으로 나눈 값으로 거친 표면에서는 언제나 1 보다 크다. 그러므로, Wenzel의 이론에 의하면 낮은 표면 에너지를 갖는 소수성 표면 ($\theta > 90^\circ$)의 경우 거칠기 증가에 따라 접촉각이 더욱 커지며, 높은 표면 에너지를 갖는 친수성 ($\theta < 90^\circ$)의 경우 거칠기 증가에 따라 접촉각이 더욱 작아진다. 젖음성이 Wenzel 상태를 따를 때, 표면의 거칠기 증가에 의해 친수성과 소수성 및 접촉각 이력이 모두 강화된다. 거칠기가 계속 증가하여 거칠기 상수가 1.7이 되기 전까지 Wenzel의 접근법은 거친 표면의 젖음성을 설명하는데 잘 부합하지만, 그 이상이 되면 Wenzel의 예상과는 반대로 접촉각이력이 줄어들기 시작한다 [139, 140]. 이러한 현상을 Wenzel에서 Cassie-Baxter로의 상태전이 (state transition)라고 하며, Wenzel의 이론을 발전시켜 Cassie-Baxter가 새로운 접근법을 제시하였다.

1.2.3 Cassie-Baxter (CB) 이론

Figure 4.3.(b)에서 보이듯이, 거친 표면에서 물방울은 미세 구조

사이로 모두 침투할 수도 있지만, 침투하지 못하고 공기로 채워진 빈 공간을 남겨둘 수도 있다. 그 결과 고체-액체-기체의 계면이 동시에 표면에 존재 하게 된다. Cassie와 Baxter는 Wenzel의 이론을 발전시켜 이러한 복합계 (composite)에서의 접촉각에 대한 이론을 제시하였다. CB 모델에서 접촉각은 액체와 맞닿아 있는 고체 (상 1)와 액체 (상 2)와 맞닿아 있는 기체의 분율을 이용하여 나타낸다.

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \dots\dots \text{Eqn. 4-3}$$

θ_{CB} : Contact angle at CB state

f_1 : Volume fraction of phase 1 (solid)

f_2 : Volume fraction of phase 2 (vapor)

θ_1 : Contact angle of phase 1 (solid)

θ_2 : Contact angle of phase 2 (vapor)

고체의 분율을 ‘f’라고 표현하고 기체의 분율을 ‘1-f’로 표현하면, 기체의 접촉각은 180°이므로 Eqn. 4-3은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\cos \theta_{CB} = f(1 + \cos \theta_0) - 1 \quad \dots\dots \text{Eqn. 4-4}$$

θ_0 : Contact angle of the flat surface

CB의 이론에서 접촉각은 액체와 맞닿아 있는 고체의 분율에 따른다. 그러므로, 초소수성을 보이는 표면을 만들기 위해서는 액체와 맞닿는 미세 구조체의 접촉면을 최대한 줄이거나 매우 낮은 표면에너지에 갖는 물질을 이용해야 한다.

Wenzel과 CB의 접근방식에 따르면, 같은 거칠기를 갖는 표면이라 할지라도 젖음성 상태에 따라 두가지의 접촉각이 존재할 수 있다. 그러므로, 주변 온도, 압력 등에 따라서 CB 상태에서

Wenzel 상태로의 젖음성 변화가 가능하며, 두가지 젖음성의 중간 상태 또한 관찰될 수 있다 [141-144].

1.2.4 젖음성 상태전이 (state transition)

고체표면의 젖음성 상태는 접촉각이력에 큰 영향을 준다. Wenzel 상태와 같이 구조체 사이에 물방울이 침투하여 완벽하게 고체와 액체가 맞닿아 있는 경우 (homogeneous solid-liquid interface), 구조체 사이에 자리잡은 부분의 액적은 물방울을 잘 떨어지지 않게 붙잡히게 (pinning) 된다. 앞서 설명하였듯이, 고체 표면 거칠기가 증가할수록 소수성 및 친수성이 증가함과 동시에 접촉각 이력 또한 증가하게 된다. 반면에, CB 상태의 물방울 (composite solid-liquid-air interface)은 구조체 사이의 공기가 물방울이 구조체 상단에만 맞닿아 있게 들어올려 물방울과 고체표면의 접촉면적을 최소화 하기 때문에, 접촉각 이력이 크게 줄어든다. 그러므로, 진정한 의미에서 초소수성은 높은 접촉각과 동시에 낮은 접촉각 이력을 보이는 CB 상태의 표면을 의미한다. Wenzel과 CB 이론을 이용하면, 특정 접촉각을 갖는 고체의 표면의 젖음성 상태 (Wenzel 혹은 CB 상태)를 알 수 있으며, 다음과 같은 관계식으로 나타낼수 있다.

$$\theta_c = \cos^{-1} \frac{f-1}{r-f} \dots\dots\dots \text{Eqn. 4-5}$$

θ_c : Threshold value between the Wenzel and CB modes.

이때, $f < 1$ 이고 $r > 1$ 이기 때문에 θ_c 은 언제나 90° 보다 크게 된다 (Figure 4.4.). 그러므로 편평한 고체 표면의 접촉각이 $\theta < \theta_c$ 일 경우, 구조체 사이에 자리잡은 공기주머니는 준안정상태이며, 외부적 요인에 의해 에너지적 측면에서 안정적인 Wenzel 상태가

된다. 고체의 접촉각이 $\theta > \theta_c > 90^\circ$ 인 경우 CB상태가 되기 쉬우며, 초소수성을 보일수 있다. 결과적으로, 편평한 고체 표면 자체가 높은 접촉각을 보이고 θ_c 가 충분히 작을 경우, 구조체 사이의 공기층이 안정적으로 형성되며 초소수성을 보인다는 것을 알 수 있다.

Wenzel과 CB의 이론은 초소수성을 예측하고 디자인하는데 밑바탕이 되지만, 정확한 예측을 하기에는 어려움이 있다. 더욱이 두가지 이론은 젖음성에 대한 질적인 (qualitative) 예측만 가능하고, 이론에 잘 부합되지 않는 현상 또한 보고되어 있으며, 특정 표면에서 어떠한 접근법이 적합하고 적합하지 않은지 설명하고 있지 않다. 또한, 현재까지도 어떠한 표면 형상이 소수성을 향상시키는데 가장 적합한지에 대해 다양한 주장들이 나오고 있다. 특히, 젖음성의 상태와 접촉각을 결정하는데 영향을 미치는 요인에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다.

Johnson과 Dettre그룹은 고체 표면의 물방울의 상태가 Wenzel과 CB두가지로만 존재하지 않으며, 둘간의 중간상태로 존재할 수 있음을 확인하였다 [139]. 고체 표면의 거칠기가 충분히 커서 구조적 (geometrically)으로 물방울을 CB상태로 만들지라도, 고체 표면의 접촉각이 친수성 ($\theta < \theta_c$)으로 에너지적으로 액체가 구조체 사이로 침투가능할 경우, 구조체 사이의 공기는 준안정 (metastable) 상태로 존재하며 CB 상태에서 Wenzel 상태로 전이할수 있는 제 3의 상태가 존재한다고 보고 하였다 (Figure 4.2.(c)).

Bico 그룹은 실리카겔 필름 표면에 돌출된 정모양 (spike), 원형 구멍, 띠 모양을 규칙적으로 구현하고 이들의 젖음성 거동 (wetting behavior)을 관찰하였다 [145]. 모든 샘플을 CB 상태의 젖음성을 보이게 하여 접촉각과 접촉각 이력을 측정한 결과, 접촉각은 거칠기에 무관하였으며, 오직 액체와 닿는 고체의 분율에만 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 하지만, 원형 구멍을 구조체로 갖는 필름의 경우, 접촉각뿐 아니라 접촉각 이력 또한 크게 증가 (63°) 하였는데, 그 원인으로 구멍 내부로 소폭 침투한

물방울이 떨어져 나갈 때 내부 압력 감소로 인해 물방울을 붙잡기 때문이라고 보고했다. 이 그룹의 연구결과는 젖음성과 표면 미세 구조의 관계에 대해 비교적 상세하게 수학적으로 기술하였지만, 원형 구멍의 구조에서 일반적인 CB 상태와 달리 높은 접촉각 이력을 보이는 것에 대해 설명하지는 못하였다.

Patankar [141] 와 Lundgren [146] 그룹은 액체와 닿는 고체의 분율에도 영향을 받지만, 구조체의 높이 또한 Wenzel에서 CB 상태로의 전이에 영향을 준다고 보고하였다. 구조체의 높이가 물방울이 구조체 사이로 침투하게 되는 깊이보다 깊어야 구조체 사이의 공기 주머니가 유지되며, 구조체가 낮으면 물방울이 침투하여 고체 표면과 완벽하게 맞닿아 Wenzel 상태를 만들며, 높은 접촉각이력을 보인다고 보고하였다.

1.3 초소수성 표면 제작 방법

자연계의 초소수성 표면을 인공적으로 제작하기 위해 무수히 많은 연구들이 이루어져 왔다. Wenzel과 CB는 친수성과 소수성을 증가시키기 위해 표면의 거칠기가 증가해야 한다는 이론적인 단초를 제공하였으며, 많은 연구들이 고체 표면에 인공적인 구조체를 만듦으로써 소수성을 강화시키는 방향으로 진행되어 왔다. 또한, 소수성을 강화시키기 위해 거친 표면이 구현된 표면에 낮은 표면에너지를 갖는 소재를 코팅하는 방법과 낮은 표면에너지를 갖는 소재 자체에 거친 표면을 구현하는 방법등이 고안되었다. 기본적으로 표면의 거칠기를 증가시키기 위해서는 두가지 접근법이 존재하는데, 상향식 (Bottom-up) 과 하향식 (Top-down)이 그것이다.

1.3.1 상향식 (Bottom-up) 방법

상향식 방법은 나노 입자나 작은 구조물이 점점 더 크고 복잡한 구조물을 만드는 것으로 자기 조립 (self-assembly)에 기반을 두고 있다. 자기 조립은 기체나 용액속의 구성성분들이 에너지를 감소하기 위해 자발적으로 조립되어 구조물은 만드는 것을 말한다. 상향식 방법으로 초발수성 표면을 만들기 위한 방법으로는 화학 기상 증착 방법 (chemical vapor deposition, CVD) [147], 전기 화학 증착 방법 (electrochemical deposition) [148], 다층 침지법 (layer-by-layer deposition, LBL) [149, 150], 졸-겔법 (sol-gel method) [151, 152], 전기 방사법 (electrospinning) [153, 154], 교질상 조립 (colloidal assembly) [155, 156] 등이 있다. 상향식 방법은 자기 조립에 의한 미세구조제작이 가능하기 때문에 미세구조의 크기를 나노수준까지 만들 수 있으며, 정렬되고 미세구조의 크기 편차가 크지 않은 구조를 만들 수 있다. 하지만, 상향식 방법은 미세구조 표면을 대면적으로 제작하기 어려우며, 제작방법에 따라 고가의 장비나 추가 기제가 필요하여 양산 측면에서 큰 제약이 있다.

1.3.2 하향식 (Top-down) 방법

하향식 방법은 미세 구조를 가진 소재를 만들기 위하여 미세 나노 구조를 깎거나 (carving), 성형하거나 (molding), 또는 공작기계, 부식액, 레이저등을 이용하여 원하는 벌크 소재에 구조물을 새기는 것을 말한다. 초발수 표면을 만들기 위해서는 원하는 구조물을 가진 다른 소재로부터 원하는 소재로 표면 미세 구조를 전사하는 (templating) 방법과 소재 자체에 미세 구조를 구현하는 리소그래피 (lithography), 나노 패턴 미세 가공 (micro-machining), 플라즈마 처리 방법 등이 이용되어 왔다 [141, 157-160]. 위에 소개한 방법중에서 템플레이팅 방법은 미세 구조를 갖고 있는 템플릿 (template)을 준비하는 과정부터를 일컫으며, 원하는 구조물을 템플릿에 새기고, 이를 전사한뒤 템플릿을 분리하거나 제거하여 템플릿의 미세 구조가 복제된 표면을 갖게 하는 방법이다. 이 방법은 초소수

표면을 갖는 플라스틱 소재를 만들기 매우 유용하며 자연의 연꽃잎에서부터 여과지 (filter paper), 벌레의 날개 및 리소그래피 혹은 기타 가공에 의해 만들어진 다양한 소재가 템플릿으로 이용될 수 있다 [161, 162]. 미세구조를 갖는 템플릿을 제작하기 위한 방법으로는 물리적 연신 (mechanical stretching), 레이저 / 플라즈마 / 화학적 식각 (laser / plasma / chemical etching), 리소그래피 및 앞서 설명했던 상향식 방법이 모두 가능하다. 이 중에서 식각 방법은 미세요철구조를 갖는 템플릿을 만들기 위해 가장 간단하고 효과적인 방법이라 할 수 있다. 또한, 다양한 식각 방법중 화학적 에칭 (chemical etching)은 금속 표면에 미세한 요철을 부여하기 위해 추가적인 장비나 공정 없이 적절한 부식액만이 요구되며, 부식액의 종류, 농도 및 노출 시간에 따라서 다양한 형태의 미세 구조가 나타난다. 이렇게 제작된 템플릿을 플라스틱과 접촉시켜 열과 압력을 가해 미세구조를 전사하고 템플릿을 제거하여 미세 요철이 구현된 플라스틱 소재를 얻을 수가 있다 [163]. 하향식 방법은 상향식 방법에 비해 비교적 간단하고, 저렴하게, 대면적의 미세구조표면을 얻기에 용이하나, 나노수준의 정밀한 미세 구조를 구현하기 어렵다는 한계점을 갖고 있다.

1.4 실험의 개요

본 연구에서는 화학적으로 식각된 알루미늄을 템플릿으로 이용하는 하향식 방법으로 PK/mEOR 블렌드 표면에 미세 구조체를 구현하였다. 또한, 거칠기가 증가된 표면에 고분자 블렌드의 분산상을 용매로 제거하여 보다 향상된 거칠기를 주어 초소수성을 보일수 있는 방법을 제시 하였다. 알루미늄 템플릿의 식각 시간을 변화시키며 다양한 모양의 미세 구조를 갖는 템플릿을 제작하였고, 이를 다양한 함량의 PK/mEOR 블렌드에 전사하였다. 고분자 블렌드의 표면 특성을 측정하기 위하여 접촉각과 접촉각이력을

측정하였으며, 젖음성의 변화 원인을 확인하기 위해 표면의 거칠기와 그 구조를 관찰하였다. 또한, 블렌드의 분산상을 용매로 제거하여 보다 향상된 초소수성과 낮은 접촉각이력을 보여주는 새로운 방법의 초소수성 표면제작 방법을 제안하고 그 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

템플릿으로 사용한 aluminum (Al)은 순도가 > 99.5%이며 두께는 1 mm로, 조일알미늄 주식회사의 A1050을 이용하였다. Al의 표면에 미세 구조를 만들기 위한 식각용액으로는 Beck's dislocation etchant를 이용하였다 [164]. Beck's dislocation etchant는 40 mL의 HCl (Aldrich, 37 wt%), 12.5 mL의 DI water, 2.5 ml의 HF (J.T.Baker, 48.0-51.0%)를 혼합하여 만들었다. Al 평판은 5 X 5 cm² 으로 재단하고 이를 준비된 상온의 Beck's dislocation etchant에 5 ~ 60초간 침지하여 식각한 뒤, 과량의 증류수에 초음파를 이용하여 세척한후 60 °C의 진공오븐에서 건조하여 보관하였다.

블렌드에 사용한 Polyketone (PK)은 6 mol%의 propylene기를 함유하고 있는 ethylene / propylene / carbon monoxide 삼원공중합체 (terpolymer)로 효성에서 공급받은 것을 사용하였다, PK는 밀도가 1.24 g/mL, 용점은 220 °C, 용융지수는 60 (g/10 min)인 것을 사용하였다. 블렌드의 분산상으로 사용한 maleic anhydride (MA)가 그래프트된 ethylene-octene rubber (mEOR)은 11 wt%의 octene기와 0.5 wt%의 MA기를 포함하는 공중합체 (copolymer)로, DuPont Dow Elastomer사의 Fusabond MN493D이다. mEOR 은 밀도가 0.87 g/mL, 용융지수는 1.2 (g/10 min)인 것을 사용하였다. 두가지 고분자 모두 60 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조한뒤 사용하였다.

2.2 고분자 블렌드의 제작

PK/mEOR 블렌드는 이축압출기 (Hankook E.M Ltd., L/D = 36, Φ

= 32 mm)를 이용하여 제작하였다. 이때, 압출조건은 압출속도는 200 rpm 이고, 압출온도는 호퍼에서 다이까지 210-230 °C 이다. 압출 후 얻어진 블렌드는 pelletizing한 뒤 60 °C 에서 24 시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 블렌드의 조성비는 Table 4.1.에 나타내었다. 압출하여 얻은 펠렛은 한국 엔지니어링 플라스틱 (KEP)의 사출기 (injection machine, Engel Victory)를 이용하여 두께 2 mm, 지름 10 cm 의 원형 평판으로 사출하였다.

2.3 블렌드 표면 미세 구조 구현

PK 및 PK/mEOR 블렌드로 제작된 원형 평판은 실험전 수분을 제거하기 위해 60 °C에서 24 시간동안 진공오븐에서 충분히 건조시켰다. 블렌드 표면 미세 구조를 구현하기 위한 방법은 Figure 4.5.에 자세하게 나타냈으며, 그 상세내용은 다음과 같다. Beck's dislocation etchant 를 통해 표면이 식각된 Al 평판을 PK 및 PK/mEOR 블렌드의 원형평판과 맞닿게 한 뒤 블렌드의 용융점인 230 °C에서 12 kPa의 압력으로 5 분간 눌러주어 고분자 블렌드 평판에 미세 구조를 전사한 뒤 꺼내어 상온에서 자연냉각을 해주었다. 상온으로 식혀진 Al 평판으로부터 블렌드의 원형 평판을 손으로 뜯어낸뒤 일부는 진공오븐 속에서 40 °C로 보관하고 일부는 분산상을 제거하기 위해서 hexane (Aldrich, EP급)에 30 분간 침치하고 초음파를 이용하여 제거해 주었다. 분산상이 제거된 샘플은 에탄올 및 메탄올로 수차례 세척해 준 후 진공오븐 속에서 60 °C로 건조 및 보관한다.

식각된 Al 평판이나 전사후 미세구조가 도입된 PK/mEOR 블렌드의 명명은 전사에 이용된 템플렛의 식각시간을 Al 혹은 블렌드 이름뒤에 하이픈과 시간으로 나타내었다. 예를 들어 5초간 식각된 Al 평판은 Al-5s, 이것을 이용하여 미세구조가 구현된 M5 블렌드는 M5-5s 라고 나타내었다.

2.4 분석

전사 전과 전사 후의 표면의 구조 변화를 관찰하기 위하여 위하여 SEM을 사용하였다. 준비된 샘플의 표면을 Pt로 코팅한 뒤 10 kV의 전압하에서 표면 구조를 관찰하였다. 표면 구조에 따른 거칠기를 측정하기 위하여, NANO View-E1000 사의 비접촉 3차원 미세 형상 측정기 (non-contact 3D surface profiler, 3DSP)를 이용하였다. 3DSP를 통해 얻어진 위치정보를 다음과 같은 식에 대입하여 0.4 X 0.6 mm² 면적에 대한 R_a (average roughness)값을 계산하였다.

$$R_a = \frac{1}{S_0} \int \int |Z(X,Y)| dXdY \dots\dots\dots \text{Eqn. 4-6}$$

Z(X, Y): Elavation for a given point

S₀: Projected area of the given area

R_t (maximum height roughness)값은 최대값과 최저값의 차이로 (maximum peak to valley height) 전체 표면의 거칠기를 묘사해 주기 위해 R_a 측정에 이용된 동일한 영역으로부터 측정되었다. 미세 표면이 전사된 PK 및 PK/mEOR 평판의 표면 소수성을 측정하기 위해 접촉각 측정기 (Smartdrop lab, Femtofab)을 이용하여 접촉각 (contact angle, CA)과 접촉각 이력 (contact angle hysteresis, CAH)을 측정하였다. 접촉각은 상온조건에서 5 μL의 물방울을 편평한 시편 표면에 올린뒤 측정하였으며, 서로 다른 부분에 대하여 7번을 측정한 후 최대·최소값을 제거한 5개의 값을 평균내었다. 접촉각이력은 7 μL의 물방울을 시편 위에 올린뒤 초당 0.2 μL의 속도로 액적을 증가시키며 θ_{adv} 를 측정하였으며, 동일한 속도로 액적을 감소시키며 θ_{rec}을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 분석

식각 과정 (etching process)에 앞서 Al 평판은 아세톤과 에탄올로 여러 번 세척해 주어 표면의 먼지와 유기물을 세척해 주었다. 준비된 Al 평판은 상온의 수조안에 있는 Beck's dislocation etchant (HF/HCl/H₂O)에 5, 10, 30, 60 초 동안 식각해 주었다. 식각하기 전과 후의 Al 평판의 미세 구조의 변화를 SEM으로 관찰하였다. 식각전 Al 평판은 매우 매끄럽고 편평한 모습을 보여준다. Figure 4.6.(a)는 Al-5s의 표면 SEM 이미지로, 식각 초기 전체적으로 식각된 부분과 식각되지 않은 부분이 불균일 하게 동시에 존재 하며, μm 수준의 계단식 모양의 미세구조가 만들어졌다. 식각시간이 30초가 되면 큰 계단형 구조체와 미세한 홈이 동시에 존재 하며, 식각시간이 60초가 되면 Al 평판 표면에 큰 구조체들은 대부분 사라지고 nm 수준의 미세한 홈만 존재하는 것을 볼 수 있었다 (Figure 4.6.(c), (d)). 식각 시간이 길어 질수록 평판 전체에 걸쳐서 식각이 진행되며, 미세구조는 점차 작아진 것을 확인할 수 있었다.

Al 평판의 식각에 의한 거칠기의 변화를 수치적으로 보기위해 3DSP (non contact 3D surface profiler)를 이용하였다. Figure 4.7.은 식각시간 변화에 의한 Al 평판 표면의 3D 이미지 변화를 보여준다. 식각전 매우 매끈한 표면을 보여주던 Al 평판은, SEM에서 관찰한 이미지와 같이, 식각초기에는 식각이 된 부분과 식각 안된 부분이 불균일 (heterogeneous)하게 분포되어 있었다. 식각 시간이 증가함에 따라 전체적으로 식각되며, 좀더 작은 요철이 치밀하게 분포해 있는 것을 볼 수 있었다. Figure 4.8.은 3DSP 로부터 관찰한 표면의 거칠기 (R_a , R_q)이다. 식각전 Al 평판은 60 nm와 471 nm의 R_a 및 R_q

를 보이며, 단 5초동안 식각을 하더라도 거칠기는 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히, R_t 값은 5초 동안 40배가 증가하였다. 60초까지 식각이 진행될 경우 최대 $2.2 \mu\text{m}$ 와 $17.2 \mu\text{m}$ 의 R_a 및 R_t 를 보이는 것을 알 수 있었다. 3DSP는 표면 구조체가 두께방향(out-of-plane)으로 45° 이상의 각도를 갖게 될 경우, 조사한 빛이 현미경 렌즈로 반사되지 않아 정확한 표면의 형태를 파악하기 어려우나 식각을 통해 Al 평판의 거칠기가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 식각 과정은 화학적·물리적 불균일성에 의한 전위차에 의해 일어난다. 순금속의 경우 금속이 양극, 식각 용액이 음극으로 작용하여 식각 작용이 일어나고, 합금의 경우 전위차(standard electrode potential)에 의해 용해경향이 더 강한 금속이 양극으로, 더 약한 금속이 음극으로 작용하여 식각이 일어난다. 화학적 불균일성뿐 아니라 물리적 불균일성 또한 식각의 원인이 된다. 금속결정 내부와 결정사이의 격자결함(defect), 농도차, 결정간의 방위차, 표면에 노출된 결정면의 결정학적 방위차등에 의해 전위차가 일어나게 된다 [164]. 하지만, 식각이 단순히 결함이나 결정 계면에서만 일어나게 된다면, Al 표면 요철의 모양은 변하지 않아야 할 것이며, 미세구조의 모서리 부분은 높은 표면에너지에 의해 깎여나가 더욱 큰 구조를 보여야 할 것이다. 표면 분석 결과와 이론의 모순은 다음과 같은 식각 과정으로부터 설명될 수 있다. Al 평판이 Beck's dislocation etchant에 침지되어 식각이 진행된다면 식각 용액에 포함되어 있는 HF가 Al 평판 표면의 oxide기와 Al의 기계적 물성 향상을 위해 포함되어 있는 Si등의 불순물을 먼저 제거해 주고, 제거된 부분은 높은 표면 자유에너지 때문에 Al의 결정계면과 (110) 면을 따라서 HCl에 의해 식각되어 나간다 [163-165]. 이 과정중에 평판 주변의 식각 용액은 1분 이내에 100°C 까지 증가하게 된다 [163]. 온도가 올라감에 따라 표면 에너지가 높은 요철의 모서리 부분뿐만 아니라, 표면 에너지가 보다 낮은 결정면에서도 동시에 식각이 진행되기 때문에

nm 수준의 크기를 갖는 미세 구조체가 만들어 진다.

식각과정을 통해 만들어진 AI 평판의 미세 요철은 Figure 4.5.에 도시된 전사과정을 통하여 PK 및 PK/mEOR 블렌드에 전사되었다. SEM을 이용하여 AI 평판 템플릿으로부터 전사된 PK/mEOR 블렌드 표면의 미세구조를 확인 하였다. Figure 4.9.는 SEM을 이용해 관찰한 PK 평판의 표면 형태학 (morphology)의 이미지이다. 전사초기 (5초, 10초) PK 표면에는 μm 수준의 계단형의 미세 구조와 편평한 표면이 불균일하게 나타나 있으며, AI 평판의 불균일한 요철이 잘 전사된 것을 볼 수 있었다. 또한, 전사된 미세 구조에 약간의 섬유상 (fiber) 이 자라나 있는 것을 볼 수 있었다. AI 평판 템플릿의 식각시간이 늘어남에 따라, PK 표면에 전사가 완전하게 일어나지 못했으며, 계단형 구조와 섬유상 구조가 동시에 존재하는 것을 볼 수 있었다. 고배율의 SEM 이미지로부터, 섬유상의 구조체는 PK 표면이 연신 (elongation)되어 생겨난 것임을 알 수 있었다. 이러한 현상은 높은 고분자 사슬이 AI 평판이 식각됨에 따라 생겨난 nm 수준이 흠에 스며든후, 냉각과 탈착과정을 통해 연신되기 때문이라고 판단된다 [163, 166]. AI-60s 를 템플릿으로 이용한 경우 PK 표면의 대부분이 이러한 섬유상을 보이는 것을 알 수 있었다.

Figure 4.10.은 미세 구조가 전사된 M5 블렌드 표면의 SEM 이미지이다. M5-5s의 전사된 표면은 PK 에서와 비슷하게 계단형 구조와 섬유상이 불균일하게 나타나 있는 것을 볼 수 있었다. 그리고, 사용된 템플릿의 식각 시간이 증가함에 따라 표면의 미세구조형태는 계단형 구조에서 섬유상으로 점점 바뀌었다. PK 내부 mEOR 함량이 더 증가함에 따라 (M10, M20) AI-5s 템플릿을 이용했음에도 불구하고 PK 나 M5 블렌드의 경우에 비해 더 많은 영역에서 섬유상이 자라나 있는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 4.11.(a) Figure 4.12.(a)). 모든 블렌드는 템플릿의 식각시간과 블렌드 내부 mEOR 의 함량이 증가함에 따라 섬유상의 미세구조가 좀 더 조밀하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 4.9-4.12).

3DSP를 통해 Al 평판 템플릿의 식각 시간에 따른 PK/mEOR 블렌드 평판의 거칠기를 확인하였다 (Figure 4.13.). 아무런 처리를 하지 않은 PK 및 PK/mEOR 블렌드 평판은 약 40~90 nm 수준의 R_a 값과 약 0.5~1.5 μm 수준의 R_t 값을 보여주었다. 편평한 PK/mEOR 블렌드의 mEOR 함량이 증가할수록 거칠기가 약간 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 PK와 mEOR 비상용성 블렌드 표면의 상분리에 기인한다 [167-169]. 고분자 평판에 미세 요철을 전사한후 거칠기를 관찰한 결과, 템플릿의 식각 시간이 증가함에 따라서 전사된 고분자 평판의 R_a 와 R_t 값이 증가 하였다. 또한, PK 연속상에 mEOR의 함량이 증가함에 따라, 순수 PK 평판에 비해 전사후 더 큰 거칠기를 보여주었으며, 이러한 거칠기 증가는 앞서 SEM 관찰결과와 일치한다.

평판표면에 생성되는 섬유상의 증가는 식각된 Al 평판과 고분자 평판 사이의 접착력 증가에 기인한다. 실제 실험시, Al 평판의 식각 시간뿐만 아니라 mEOR 함량 증가에 따라 접착력이 향상됨을 확인할 수 있었다. 이러한 접착력 증가는 블렌드 표면의 화학적 조성의 변화 때문이라고 판단된다. 접착력 증가 기구는 기계적 맞물림 (mechanical interlocking), 흡착 이론 (adsorption theory), 확산 이론 (diffusion theory), 전기적 이론 (electronic theory) 등이 있다 [170]. 그중에서 기계적 맞물림은 단순히 표면 지형학 (surface topography)에 의한 접착력만을 의미하는 것이 아니며, 표면 화학 (surface chemistry)에 의한 접착력 또한 의미한다. 결국 접착력을 강화하기 위해서는 기계적, 화학적 요소가 계면에 동시에 작용해야 한다 [171, 172]. MA기가 그래프트 되어있는 mEOR은 공기나 금속 표면의 수분에 의해 상온에서도 무수물 고리 (anhydride ring) 가 열리고 가수분해되어 카르복실산 (-COOH)기를 갖는 maleic acid가 된다 [173]. 이렇게 생성된 카르복실기는 Al과 화학적으로 결합하여 Al-O-C=O을 만들게 되며, 이것은 Al과 mEOR의 계면 접착력을 강화 시킨다 [173, 174]. 그러므로 PK/mEOR과 Al 평판의 접착력 강화는 PK 부분에서의 물리적 결합과 mEOR 부분에서의

물리·화학적 결합에 기인하며, 식각 초기 섬유상을 증가시킨 원인이라 생각된다. 또한, 블렌드 표면의 mEOR의 경우 결정성 고분자인 PK에 비해 냉각시 부피 수축이 적으며, 소재 자체의 낮은 탄성률(modulus)에 의해 탈착시 좀더 길게 연신이 된다 [163]. 결과적으로, PK 연속상에 mEOR이 분산됨에 따라 위에 기술한 현상들이 복합적으로 작용하여 표면 거칠기를 보다 크게 증가시켰을 것이라고 판단된다.

블렌드 표면의 분산상인 mEOR을 제거하기 위해 준비된 PK/mEOR 블렌드 평판을 hexane 용액에 침지하여 30분간 초음파 처리한 후, 에탄올과 물을 이용하여 여러 차례 세척해 주었다. 분산상이 제거된 평판은 60 °C의 진공오븐에서 실험 전까지 보관해 두었다. 전사된 표면에 앞서 편평한 PK/mEOR 블렌드에 분산상이 제거된 표면을 SEM을 통해 관찰하였다. PK 평판의 경우 분산상인 mEOR이 존재하지 않아 표면의 차이는 존재하지 않았다. Figure 4.14.는 편평한 블렌드의 분산상 제거 전과 후의 SEM 이미지이다. 분산상이 제거됨에 따라 공동(void)이 생기는 것을 확인할 수 있었고, 일부는 표면이 박리되어 떨어진 듯한 모습도 확인할 수 있었다. 또한, mEOR의 함량이 증가함에 따라 표면의 분산상이 제거되어 생성된 공동의 빈도가 증가하였다. 이것을 통해 PK/mEOR 블렌드 표면은 함량에 비례하여 mEOR이 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4.15.는 전사된 PK/mEOR 블렌드의 분산상이 제거된 표면의 SEM 이미지이다. Figure 4.15.(a)에서 볼 수 있듯이, M5-5s는 표면에 존재하는 mEOR 분율이 적기때문에 분산상이 제거된 표면이 드물게 관찰되었을 뿐 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만, M5-60s는 표면의 미세한 섬유상과 더불어 타원형의 큰 골(valley)이 생겨난 것을 볼 수 있었다. 이것은 분산상 위에 존재하던 PK 표면이 분산상 제거 과정중에 박리(exfoliation)되어 떨어져나간 것으로 보인다. 이러한 표면 지형학의 원인은 앞서 제 2, 3장에서 설명한 바와 같이 PK와 mEOR의 낮은 계면접착력에 기인한다고

판단된다. AI-60s 템플릿은 PK/mEOR 블렌드와 접착력이 높아, 탈착시 표면의 PK와 내부 mEOR의 계면 상분리를 유발하였을 것이다. 그리고 분산상을 제거하기 위해 hexane에 침지하면, 분리된 계면을 통해 내부에 hexane이 스며들어 분산상을 녹이고 이때 일부 표면의 PK를 박리시킨다고 생각된다. Figure 4.15. (c) 와 (e) 는 M10-5s와 M20-5s의 표면을 보여준다. AI-5s 템플릿의 표면에서 관찰된 계단형 구조와 식각이 안된 부분이 잘 전사되어 있는 모습이 보이며, M5-5s 에서와는 달리 계단형 구조와 편평한 표면에 mEOR이 제거되어 공동이 형성되어 있음을 보여준다. 특히, 식각이 안되어 편평하게 남아있는 블렌드 표면에 공동이 형성되어, 결과적으로 편평한 부분이 거의 사라져있었다. M10-60s와 M20-60s은 섬유상 미세구조 사이에 분산상이 제거되어 생긴 공동과 표면이 박리되어 생긴 벌집모양의 깊은 골이 보다 광범위하게 형성되어 있는 것이 관찰되었다 (Figure 4.15.(d), (f)). 이것은 M5-60s의 경우와 같이, PK와 mEOR의 낮은 계면 접착력으로 인해 PK 부분이 박리되고 mEOR 분산상이 제거 되었기 때문이라고 생각된다. 또한, mEOR의 함량이 증가함에 따라 K5의 경우 보다 더 많은 부분에서 박리가 일어났으며, 그렇지 않은 부분은 섬유상이 촘촘하게 나있는 것을 알 수 있었다. Figure 4.16. 은 전사와 분산상 제거과정을 통한 PK/mEOR 블렌드 표면의 변화에 대한 모식도이다. PK/mEOR 블렌드 표면의 큰 거칠기의 향상과 다양한 크기 수준을 보이는 미세구조의 생성은 표면의 접촉각을 높이고 접촉각 이력을 낮출수 있을 것이라고 예상되었다.

미세구조 전사후 분산상이 제거된 PK/mEOR 블렌드 표면을 3DSP를 이용해 거칠기를 측정하였다. Figure 4.17.은 템플릿의 식각시간에 따른 표면의 거칠기 (R_a , R_t)의 변화이다. 미세구조가 전사되지 않은 평판도 분산상이 제거된 후, 거칠기값이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, mEOR 함량이 많아 질수록 거칠기값의 증가가 더욱 컸다. 또한, 미세구조가 전사된 PK/mEOR 블렌드 평판의 경우, SEM 이미지에서도 보였듯이 분산상 제거후 생성된

깊은 골에 의해 R_a 값이 소폭 증가하였으며, R_t 값은 수 μm 수준의 큰 증가를 보였다. 이러한 거칠기의 증가는 표면에 존재하는 mEOR의 비율과 크기가 커짐에 따라, 분산상이 제거된후 생기는 골의 깊이와 빈도가 증가하기 때문이다.

표면 형태학 관찰 결과로부터 Al 평판은 Beck's dislocation etchant에 의해 식각되어 $\mu\text{m}\sim\text{nm}$ 수준의 미세 구조를 가지며, 이것이 열압착을 통하여 PK 및 PK/mEOR 블렌드의 평판 표면에 잘 전사되는 것을 알 수 있었다. 또한, Al 평판의 식각시간과 PK 블렌드 내부 mEOR의 함량이 증가할수록 Al과 블렌드의 접착력이 증가하고, 탈착시 블렌드 표면이 연신되어 섬유상이 자라나는 것을 확인할 수 있었다. 블렌드 표면의 mEOR 분산상을 제거한 후 미세 구조 사이에 공동과 깊은 골이 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 전사와 분산상 제거과정을 각각 적용할때마다 거칠기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 PK/mEOR 블렌드 표면에는 μm 수준의 공동과 깊은 골 및 중형비가 큰 섬유상이 관찰되었다.

3.2 접촉각

PK 블렌드의 표면 지형학에 따른 젖음성 거동의 변화를 관찰하기 위하여 Femtofab사의 Smartdrop을 이용하여 준비된 시편 표면에 맺힌 물방울의 접촉각을 측정하였다. Figure 4.18.-4.19. 는 PK와 PK/mEOR 블렌드 평판 표면의 물방울과 그 접촉각을 보여준다. Figure 4.18.(a)에서 PK는 전형적인 극성 친수성 고분자의 접촉각을 보여주며, Figure 4.18.(b)의 mEOR은 103.8° 의 접촉각으로 소수성 표면의 특징을 보여주었다. PK/mEOR 블렌드 평판은 mEOR 함량이 증가함에 따라 PK 보다 높은 접촉각을 보여주었다. 이것은 PK 연속상에 보다 높은 접촉각을 갖는 mEOR이 도입됨에 따라 표면에 mEOR이 분포하여 접촉각을 증가시킨것이라고 판단된다 (Figure 4.19.). Cassie-Baxter (CB)는 화학적으로 불균일하게 구성되어

있는 편평한 고분자 평판의 접촉각을 Eqn. 4-3으로 나타내었다 [138]. CB의 이론을 이용해 PK와 mEOR의 부피분율로부터 접촉각을 계산할수 있으며, 계산된 값과 측정된 값은 Table 4.2.에 나타내었다. 표면에 분포하는 mEOR의 양이 전체 함량과 같을 것이라고 가정하고, Eqn. 4-3을 이용하여 계산한 접촉각의 결과와 실제 측정된 표면의 접촉각은 거의 일치하였다. 표면의 분산상인 mEOR을 제거하기 위해 hexane에 침지한 시편의 젖음성 거동을 관찰한 결과, PK의 경우 분산상이 존재하지 않기 때문에 hexane에 아무런 영향을 받지 않았지만, PK/mEOR 블렌드는 분산상이 제거된후 접촉각이 약간 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표면에 제거될 수 있는 분산상의 양이 많을수록 접촉각은 더욱 증가하였으며, M20의 경우 94.1°의 접촉각을 보였다. 이러한 접촉각 증가의 원인은 Figure 4.14.에서 관찰한 바와 같이 표면의 mEOR이 제거되어 공동을 만들었기 때문이라고 판단된다. 실제 자연계의 연잎의 경우, 친수성 왁스코팅 (carnauba wax, CA: 74°)이 되어 친소수성 표면이지만 μm 수준의 돌기와 nm 수준의 섬유상이 어우러진 다층구조 (hierarchical)에 의해 큰 접촉각을 보인다 [175]. 이처럼 친수성의 표면도 미세구조에 의해 액체와 고체표면 사이에 공기층을 가진 복합체가 되면 접촉각 증가를 보이게 된다. Table 4.3.은 Eqn. 4-3을 이용하여 표면의 mEOR이 모두 제거되어 공동이 되었을때 계산된 접촉각과 실제 측정된 접촉각을 나타내었다. 물과 공기의 접촉각은 180° 이기 때문에 표면의 mEOR이 제거되어 모두 공기층을 갖고있는 공동이 되면 전체 접촉각이 증가하게 된다. 분산상이 제거된 PK/mEOR 블렌드 표면의 측정값은 Table 4.3.의 계산값에 잘 부합되는 것을 알 수 있었으며, 표면의 분산상 제거가 물방울과 기체의 계면 분율을 증가시켜 접촉각 향상의 원인이 된다는 추측은 합리적이라고 판단된다.

접촉각이 90° 이하인 친수성 물질에 초발수성을 구현할 수 있는가는 큰 관심을 받으며 연구가 되어왔다. 소수성 물질은 미세구조 도입에 의한 접촉각향상은 많이 보고되어 있지만, 친수성

물질의 경우 Wenzel 모델을 따를 경우 오히려 접촉각이 감소하며, CB 모델을 따를 경우에만 접촉각 향상이 가능하다. 최근 Herminghaus는 친수성 물질 표면에서 CB 상태의 젖음성에 대한 이론적 해석을 통해, 고체/액체/기체 복합체 형성은 미세구조의 형상에 의해 영향을 받는다고 보고한바 있다 [176, 177]. 고체 표면에 물방울이 맺히게 되면 물질의 소수성 정도에 따라서 미세구조의 안에 일부 침투하여 볼록한 ($\theta > 90^\circ$) 계면 혹은 오목한 ($\theta < 90^\circ$) 계면을 보인다 (Figure 4.20.). 이때, 소수성 미세구조체 사이에 맺힌 물방울과 기체의 계면에는 중력에 의한 내부압력 (P_i)과 라플라스 압력 (Laplace pressure, P_c)이 경쟁적으로 가해지게 된다 (Figure 4.20.(a)). 소수성 표면의 경우 구조체의 간격 및 액적과의 접촉면적에 따라 P_c 와 P_i 의 값이 변하며, $P_c < P_i$ 인 경우 Wenzel 상태를 보이며 접촉각이 증가하고 접촉각이력이 감소한다. $P_c > P_i$ 인 경우는 CB 상태를 보이며 접촉각이 증가하고 접촉각이력이 감소한다. 하지만, 친수성 물질의 경우 Figure 4.20.(b)에서 보이듯이, 물방울이 미세구조내부에 침투하여 오목한 계면을 보이며, P_c 와 P_i 가 모두 바닥방향으로 향하게 된다. 그러므로 친수성 물질 표면의 물방울은 고체 표면에 닿음과 동시에 미세구조 사이에 침투하게 된다. 그러므로, PK/mEOR 블렌드의 분산상을 제거한 경우, 연속상인 PK가 친수성을 보이기 때문에, 공동으로 물방울이 침투하게 되어 Wenzel 상태가 되어야한다. 하지만, 거칠기가 증가함에 따라 Wenzel 모델의 적용을 받을 경우, 접촉각이 줄어야하므로 분산상이 제거된 PK/mEOR 블렌드 표면위의 물방울은 Wenzel 상태가 아닌 준안정 CB 상태 (metastable CB state) 일 것이라고 판단된다 [178]. Figure 4.21.에서 볼 수 있듯이 고체 표면의 물방울은 공동입구 돌출부의 각도 (θ_{overhang})가 편평한 고체의 접촉각 (θ_0)보다 작을 경우 라플라스 압력에 의해 물방울 쪽으로 압력이 생기기 때문에 CB 상태가 유지된다. 또한, 공동이 충분히 깊을 경우 바닥면과 물방울의 계면이 닿기 어렵고 내부의 갇힌 공기가 물의 침입을 막게된다 [178, 179]. 그러므로 PK/mEOR

블렌드의 분산상을 제거한뒤 관찰한 Figure 4.14.에서 보이는 공동은 분산상의 상단 일부이며, PK 표면 아래에 보다 큰 부피의 mEOR 이 존재하여 θ_{overhang} 이 θ_0 보다 작거나 같아 준안정 CB 상태를 보인다고 생각된다.

Figure 4.22.은 PK 표면에 미세구조 도입에 따른 접촉각의 변화를 보여준다. 그래프 위의 이미지는 최저와 최대 거칠기의 표면에서 물방울의 상태이다. PK 평판은 낮은 접촉각으로 친수성 표면 특성을 보여주었으나, Al-5s 템플릿으로부터 미세구조가 전사된 PK 표면의 접촉각은 107.4° 로 소수성을 보였다. 앞서 SEM 이미지를 통해 PK-5s 표면에는 계단형 구조가 수십 μm 의 크기를 보였으며, 전사가 되지 않아 평평한 표면이 불균일하게 나타나 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이로부터, 편평한 표면에 수십 μm 크기의 미세구조가 분산되어 존재하여도 접촉각이 큰폭으로 향상되는 것을 알 수 있었다. PK는 친수성이므로 표면에 맺힌 물방울이 Wenzel 상태라면, 거칠기증가에 따라 접촉각이 작아져야 하지만, 접촉각이 증가하였으므로 크고 높은 구조체가 지름이 2 mm의 물방울을 지지하여 물방울과 PK 표면 사이에 공기층을 형성한 CB 상태가 되었을 것이라고 판단된다. 하지만 표면 미세구조의 불균일성 때문에 물방울이 완전하게 미세구조에 의해 지지되어 공기/액체/기체의 삼상 복합체를 이루고 있다고 보기는 어려우며, 물방울과 계단형 구조가 맞닿아 있는 부분이 상당히 넓기때문에 접촉각이력은 높을것이라고 예상된다. 템플릿의 식각시간이 증가함에 따라 접촉각은 점점 증가하여 PK-60s 평판의 표면은 130.6° 의 접촉각을 보인다. 이것은 약 170%의 접촉각 증가를 보여주며, 가장 낮은 표면에너지로 보이는 $-\text{CF}_3$ 기를 갖는 테플론의 표면 접촉각 보다도 더 높은 수치이다. 친수성 표면에서의 접촉각 증가는 물방울의 젖음성 거동이 준안정 CB 상태라는 것을 의미하며, 전사를 통해 표면에 생겨난 큰 종횡비를 갖는 섬유상 구조가 계단형 구조보다 접촉각 향상에 도움이 된다는 것을 의미한다.

Figure 4.22.은 템플릿의 식각시간에 따라 미세구조가 전사된 M5 평판의 분산상제거 전후의 접촉각을 보여준다. M5 평판의 접촉각은 전사후 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, M5의 경우 같은 AI-5s 템플릿을 이용하였을 때 PK 보다 더 큰 접촉각 증가를 보였다. Figure 4.9.(a)와 Figure 4.10.(a)를 비교해 보면 M5-5s 표면에만 미세한 섬유상이 나타났기 때문에, 계단형 구조와 더불어 나타난 섬유상에 의해 물방울의 접촉각이 증가한 것이라고 판단된다. 전사된 K5 블렌드 평판은 모든 조건에서 PK 보다 높은 접촉각을 보이며, 최대 148.9°의 접촉각을 보인다. 이것은 앞서 설명하였던 mEOR 도입후 AI과 블렌드 평판의 접촉력 증가에 기인한 섬유상의 밀도증가와 거칠기 향상 때문이라고 판단된다 (Figure 4.10.). 미세구조가 전사된 M5 평판을 hexane에 침지하여 분산상을 제거한 뒤 접촉각을 측정하였다. 미세구조가 도입되어 소수성을 보이는 평판에 분산상 제거를 통해 거칠기를 더욱 증가시켰기 때문에 Wenzel 및 CB 모델 모두에서 접촉각 향상을 예상할 수 있었다. 실제 접촉각 측정결과 미세구조가 도입된 M5 평판은 분산상 제거후 접촉각이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 앞서 설명하였던 분산상의 제거를 통해 고체/액체/기체 삼상복합체를 만들수 있는 공동과 골이 형성되었기 때문이다. 특히 M5-5s의 경우 20°에 가까운 증가를 보였다. 분산상 제거시 불균일한 계단형 구조 혹은 구조 사이의 평평한 부분에 깊은 공동이 생겨, 물방울과 닿는 기체의 분율을 높이고 전체 거칠기를 증가시켰기 때문이다.

Figure 4.24.와 Figure 4.25.에서 보듯이 M10과 M20 블렌드 모두 M5의 경우와 같이 AI-5s 템플릿을 이용한 경우에도 접촉각이 크게 증가하였으며, 템플릿의 식각시간에 따라 최대 접촉각이 150° 이상이 되었다. M10과 M20 블렌드는 AI-5s 템플릿을 이용한 경우를 제외하고는 비슷한 수준의 접촉각 향상 정도를 보였으며, 접촉각의 향상은 거칠기의 향상정도에 비례하는 것을 확인할 수 있었다. 분산상 제거후 접촉각측정결과 또한 M5 평판의

경우에서와 같이 템플릿의 식각조건에 상관없이 접촉각이 크게 증가하는 것을 보였다. 블렌드 표면에 mEOR 함량이 증가함에 따라 공동이 생기는 분율이 증가하여 보다 큰 접촉각 증가를 보일 것이라고 예상했지만, M10과 M20의 경우 거칠기 값은 M20이 더욱 크지만 비슷한 수준의 접촉각을 보였다. 실험기기 여건상 160° 이상의 접촉각을 보이는 샘플의 경우 샘플 표면에 물방울이 잘 붙지 않기 때문에 고착된 물방울 (sessil drop method)이 만들어지지 않아, 물방울의 양을 크게 하거나 바늘끝에 물방울을 매단채 표면에 닿게하는 (pendent drop method) 방법으로 측정조건을 바꿔야만 했다. Pendent drop method로 측정한 결과 M20은 M10보다 더 높은 접촉각을 보이며 측정조건을 바꿀시 170° 이상의 접촉각이 나왔으며, mEOR 함량이 증가함에 따라 전사와 분산상 제거과정후 접촉각의 증가효과가 컸다. 그러나 측정조건이 바뀌어 비교에 있어서 부적절할수 있기 때문에 sessile drop method를 이용하여 측정한 수치만을 나타내었으며, 163° 의 최대값을 보이는 M20 샘플은 사실 그 이상의 접촉각을 갖는다는것을 의미한다.

3.3 접촉각 이력

고체 표면이 초소수성을 보인다고 말하기 위해서는 접촉각이 높을뿐만 아니라 접촉각이력 또한 충분히 낮아야 한다. 물방울이 흘러내려야 (roll off) 자가세정 및 방오성등을 보일수 있기 때문에, 일반적으로 150° 의 접촉각을 보이는 표면에서 5° 이하의 접촉각이력을 갖을 경우 초소수성이라고 말할수 있다. 서론에서 설명한 바와 같이 접촉각이력은 표면에 맺힌 물방울의 wetting과 dewetting의 비대칭성에서 기인하며, 고체표면의 젖음성 상태에 큰 영향을 받는다. 접촉각이력에 영향을 주는 인자대해 정론으로써 받아들여지고 있는 이론은 확립되어 있지 않지만, 고체 표면에서 액체와 기체부분이 닿는 분율에 의해 접촉각이력이 영향을

받는다. 이는 대부분의 연구자들에게 널리 받아들여지고 있다.

PK 와 PK/mEOR 블렌드 평판에 대해 접촉각 측정시 이용한 smartdrop 장비를 이용하여 물방울의 진행 접촉각 (θ_{adv})과 후퇴 접촉각 (θ_{rec})을 측정하여 접촉각이력을 구하였다. Figure 4.26.은 템플릿의 식각시간에 따른 PK 평판의 접촉각이력의 변화를 보여준다. 전사전의 PK 평판은 46.0° 의 접촉각 이력을 보였으며, 매우 큰 접촉각이력 때문에 오차값은 크지만, 템플릿의 식각시간이 증가함에 따라 서서히 접촉각이력이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 앞서 접촉각 측정결과로부터 전사후 PK 표면의 접촉각은 크게 증가됨을 확인하였으며, 이러한 접촉각의 증가는 고체 표면의 섬유상에 의해 물방울이 준안정 CB 상태의 젖음성을 보이기 때문이라고 설명하였다. 소수성 물질의 경우 미세구조가 도입되면 물방울이 미세구조체 표면에 부유해있기 때문에 접촉각이력의 큰 감소를 보여준다. 하지만, 친수성물질은 미세구조가 도입되어 접촉각이 증가하여도 준안정 CB 상태가 되기때문에 결점 (defect) 이 존재하거나 구조체의 높이가 낮고 간격이 커서 물방울을 충분히 지지하지 못할경우, 젖음성 상태가 CB 에서 Wenzel 상태로 쉽게 전이하며 구조체 사이에 스며든 부분이 물방울의 이동을 막아 접촉각이력을 크게한다. 그러므로 전사된 PK의 표면에 맺힌 물방울은 미세구조는 준안정 CB 상태로 Wenzel 상태인 부분이 혼재되어있기 때문에 접촉각이력을 크게 낮추지 못했다고 판단된다.

Figure 4.27. 은 M5 블렌드의 전사후 접촉각이력과 동일샘플의 분산상 제거후 접촉각이력의 변화를 보여준다. mEOR은 PK와 비슷한 46.3° 의 접촉각이력을 보여주며, 편평한 M5 블렌드는 표면의 화학적 불균일성에 크게 영향받지 않고 PK 및 mEOR 과 비슷한 수준의 접촉각이력을 보였다. PK의 경우와 같이 템플릿의 식각시간이 증가함에 따라 접촉각이력이 약간 감소하는 것을 알 수 있었다. M5 블렌드의 분산상을 제거한 뒤 측정한 접촉각이력은 전사과정만 거친 샘플보다 더욱 줄어드는 것을 보여주었다. 이것은

Figure 4.15.에서 확인하였듯이 고분자의 섬유상 미세구조 사이에 생성된 공동과 골에 의한 것이라고 판단된다. 특히 식각시간이 길어져 표면의 PK 층이 박리되어 크고 깊은 공동이 나타난 경우 접촉각이력은 더욱 감소하였다. 이것은 준안정 CB 상태를 보이는 섬유상 부분이 제거되어 깊은 공동이 넓게 생겨 액체와 공기의 분율이 증가하였기 때문이다. 섬유상에 비해 상대적으로 깊은 공동은 물방울이 닿기 어려우므로 안정적인 CB 상태를 보인다고 판단된다.

M10과 M20 블렌드도 PK나 M5 같이 오차는 크지만, 템플릿의 식각시간이 증가함에 따라 접촉각이력이 조금 감소하는 것을 보였다. 이것은 앞서 설명하였듯, 표면에 생성된 섬유상 때문이라고 판단된다. 전사후 분산상이 제거됨에 따라 M5 보다 큰 접촉각이력 감소를 보였다 (Figure 4.28.-4.29.). 특히 Al-5s 템플릿으로부터 미세구조가 전사된 블렌드의 경우, 분산상 제거후 급격한 접촉각이력 감소를 보였다. 이것은 접촉각이력을 크게 만드는데 주요한 역할을 하는 계단형 구조사이의 평평한 부분이 상당수 제거되어 공동이 되었으며, 미세구조체 내부에도 빈공간들이 생겨 액체와 공기의 계면 분율을 높였기 때문이다 (Figure 4.15.). Al-10s 이후의 템플릿을 이용하여 미세구조가 생성된 블렌드의 경우, 분산상 제거후 접촉각이력이 크게 줄어들었으며, mEOR 함량이 많을수록 더욱 큰 감소를 보였다. M20-60s의 경우 분산상제거후 접촉각이력이 10° 이하로 줄어들었으며, 초소수성에 근접한 접촉각이력을 보였다. Figure 4.30.은 PK-60s 과 K20-60s 및 분산상 제거후 K20-60s 의 θ_{adv} 과 θ_{rec} 의 연속 사진을 보여준다. PK의 경우 최대 거칠기를 갖는 PK-60s의 접촉각이력 조차 39° 로 매우 컸으며, M20 블렌드는 전사후 접촉각 이력이 소폭 감소했으나 여전히 큰 값 (34°) 을 보였다. 하지만, K20 블렌드에 전사와 분산상 제거 과정을 거치면 초소수성에 준하는 접촉각이력 (9°) 을 보였다.

4. 요약

본 연구에서는 Beck's dislocation etchant 에 5~60 초 동안 식각된 Al 템플릿을 사용하여 PK/mEOR 블렌드의 표면에 미세구조를 전사하였으며, 미세구조가 구현된 표면에 μm 수준의 분산상을 제거하여 초소수성을 부여하였다. Al 템플릿은 식각시간이 증가함에 따라 미세구조체의 크기가 작아지고, 거칠기가 커졌으며, 이를 PK/mEOR에 전사시 미세구조의 모양이 계단형 구조에서 섬유상 구조로 변하고 거칠기도 향상되는 것을 확인하였다. 특히, Al 템플릿의 식각시간과 mEOR의 함량이 증가할수록 PK/mEOR 블렌드와의 접착력이 증가하여 표면의 고분자가 냉각 및 탈착과정중 연신되어 계단형 보다는 섬유상이 많이 나타났다. 표면의 분산상을 hexane으로 녹여내면 표면에 깊은 공동이 생기는 것을 확인할 수 있었다. 식각시간이 30 초 이상인 템플릿을 이용한 경우, 접착력의 증가가 탈착시 표면의 PK와 표면아래의 mEOR 분산상의 상분리를 일으키고, hexane에 침지시 표면층의 PK 부분 또한 제거되며 벌집모양의 공동을 보여주었다. 전사과정과 분산상제거과정을 거침에 따라 표면의 거칠기는 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 접촉각측정결과 미세구조 전사를 통해 친수성 고분자인 PK 표면의 접촉각이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, mEOR 함량이 증가함에 따라 접촉각의 증가가 컸다. 이것은 친수성 고체 표면의 섬유상에 의해 물방울의 젖음성이 불안정 CB 상태임을 의미한다. 분산상이 제거된 블렌드는 미세구조만 구현된 표면보다 향상된 접촉각을 보였으며, mEOR 함량이 증가함에 따라 접촉각이 더욱 증가하여 초발수성 표면의 접촉각을 보였다. 이러한 접촉각 증가는 블렌드 표면의 nm 수준의 섬유상과 μm 분산상에 의한 거칠기 증가에 비례하였다. 접촉각이력 측정결과, PK/mEOR 블렌드 표면의 섬유상은

접촉각이력을 많이 줄이지 못하였지만, mEOR 이 제거되어 생긴 μm 수준의 공동과 골에 의해 액체와 맞닿은 공기의 분율이 커져서 접촉각이력이 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 제작된 M20 블렌드는 전사와 분산상 제거과정을 통해 160° 이상의 접촉각과 10° 이하의 접촉각이력을 보이며 친수성 표면위에 초소수성에 가까운 표면을 구현할 수 있었다. 이는 기존에 소수성 향상을 위해 존재하던 복잡하고 오랜시간이 걸리는 방법에서 탈피하여, 간단히 분산상 제거를 통해 소수성이 향상될 수 있는 새로운 접근법을 제시하였다.

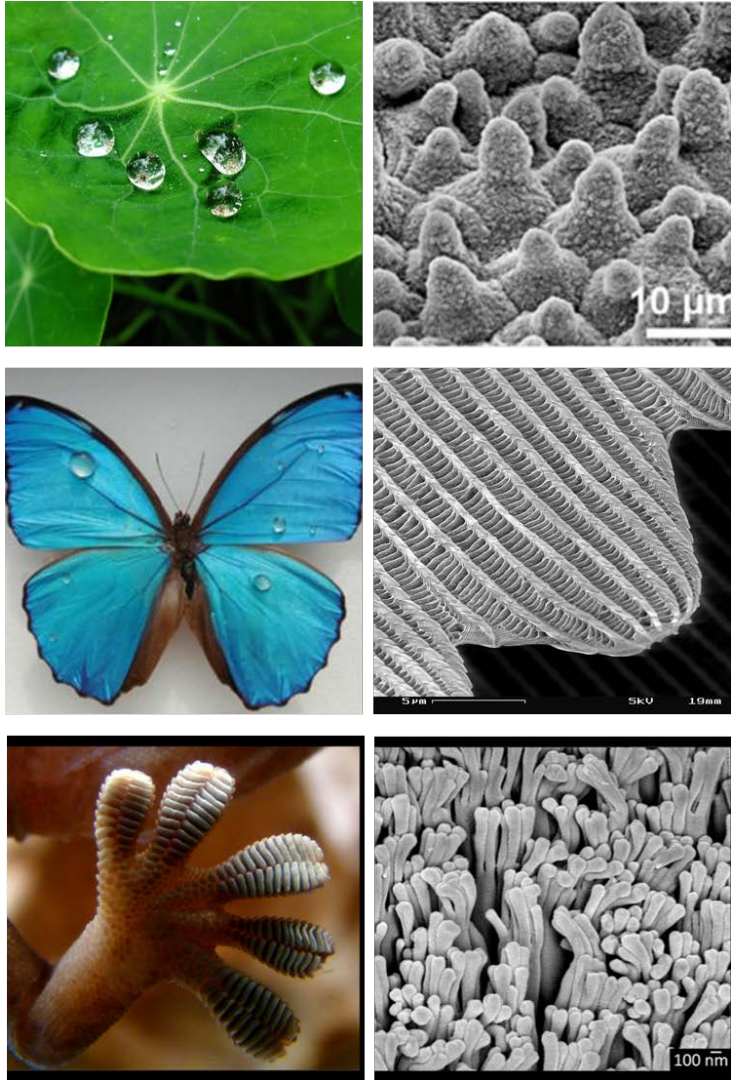


Figure 4.1. Functional surface nanostructure observing in living organisms.

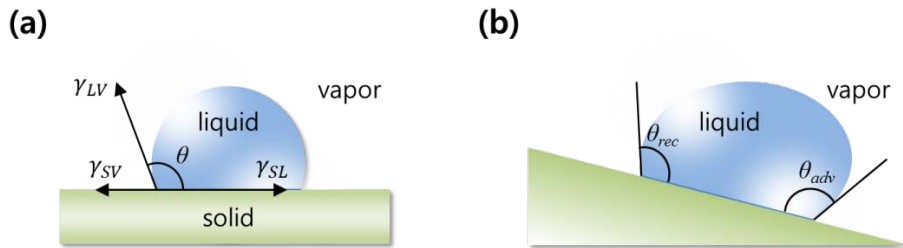


Figure 4.2. Schematics of a droplet on (a) a solid substrate showing the contact angle (CA, θ) and forces at the three-phase contact line.; (b) a tilted substrate showing advancing (θ_{adv}) and receding (θ_{rec}) contact angles. The difference between these angles constitutes the contact angle hysteresis (CAH).

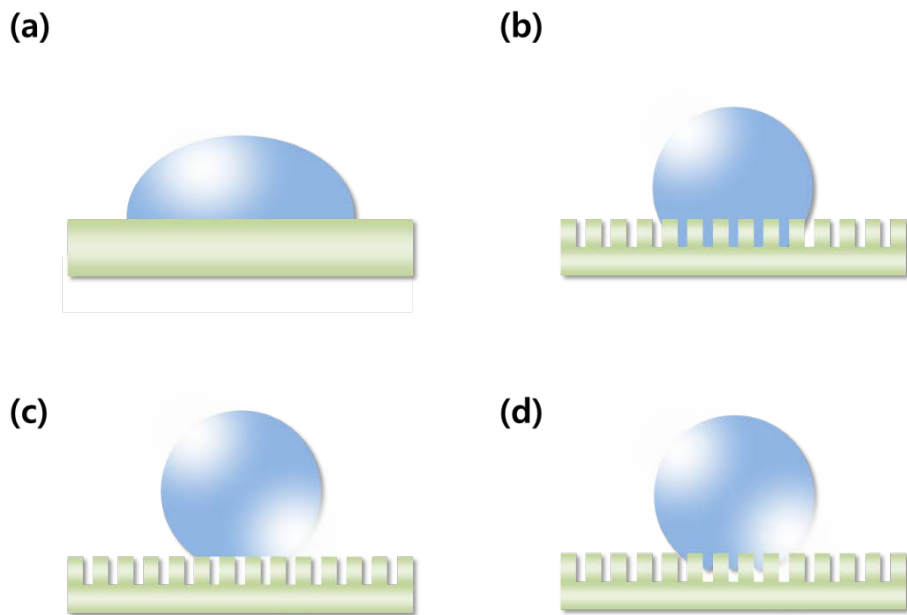


Figure 4.3. The wetting behavior of a liquid droplet on flat and rough solid substrate. (a) A liquid drop on a flat substrate; (b) Liquid penetrates into the grooves (Wenzel state); (c) Liquid suspends on the spikes (Cassie-Baxter state); (d) Metastable state between the Wenzel and the Cassie-Baxter state.

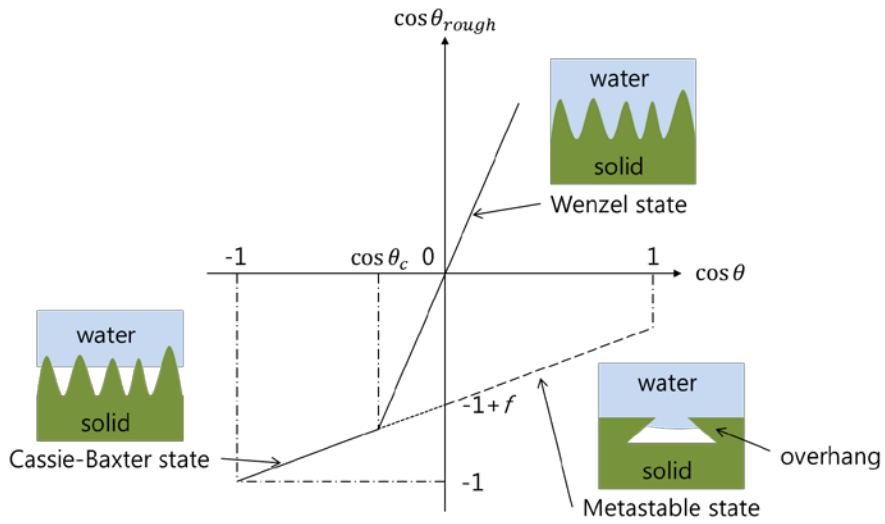


Figure 4.4. Relationship of $\cos \theta_{rough}$ with $\cos \theta$. θ_c is the critical intrinsic contact angle. Inset figures are schematic representations of Wenzel, Cassie-Baxter, and metastable state.

Code	PK (wt%)	mEOR (phr)
PK	100	0
M5	100	5
M10	100	10
M20	100	20

Table 4.1. Compounding formulations of PK/mEOR blends.

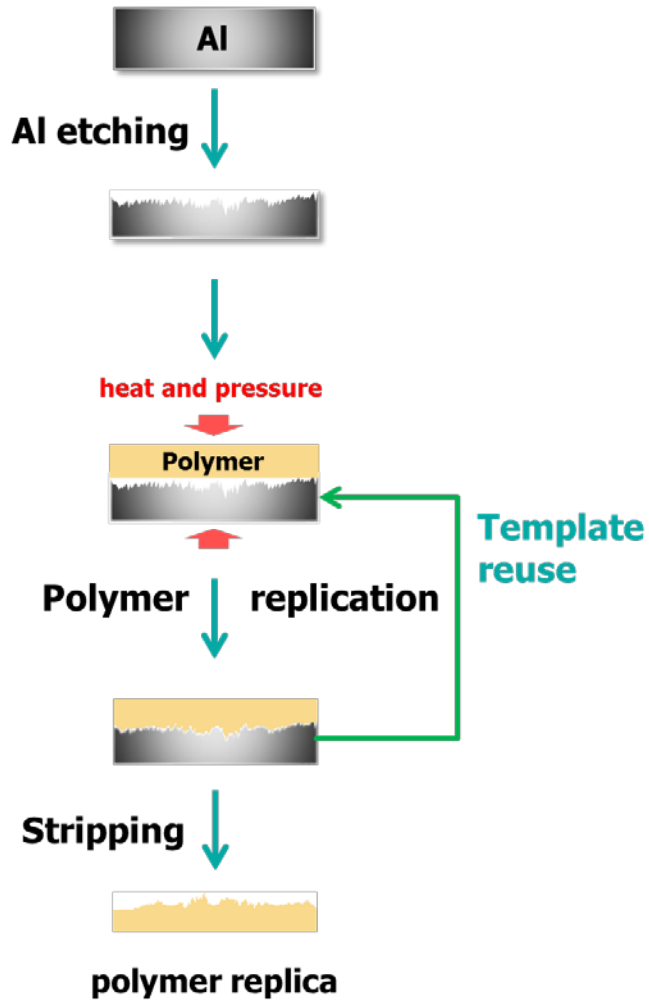


Figure 4.5. Schematic illustration of the fabrication of polymer replicas having various surface structures from etched Al templates with micrometer-sized irregular steps and nanometer-sized hierarchical structures by using the heat- and pressure-driven polymer replication method.

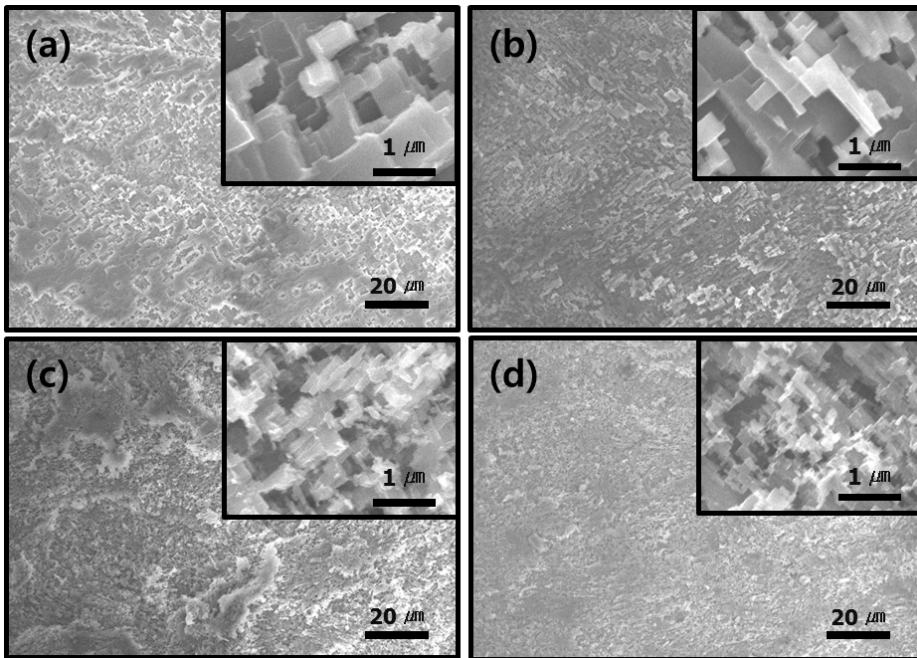


Figure 4.6. SEM images of the Al templates etched for various lengths of times ((a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s) by using Beck's dislocation etchant; insets show high-magnification images (x10k).

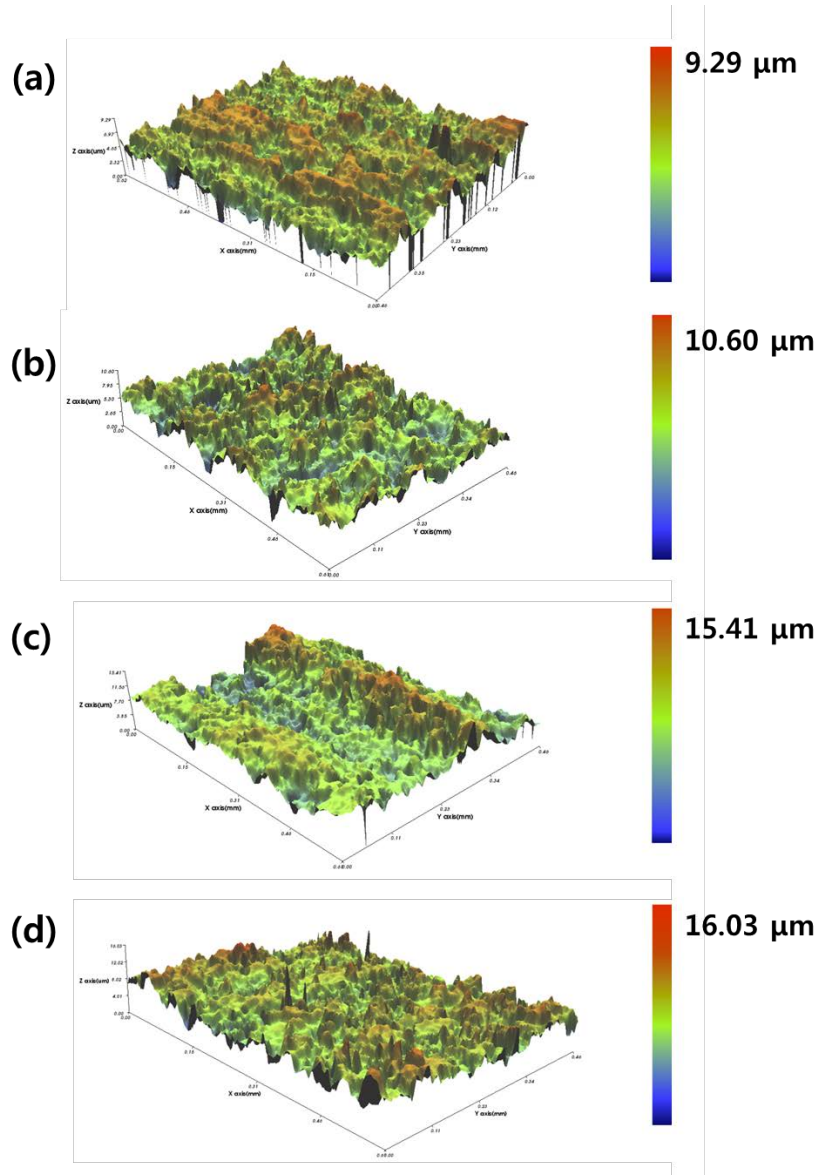


Figure 4.7. 3DSP images of the Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s

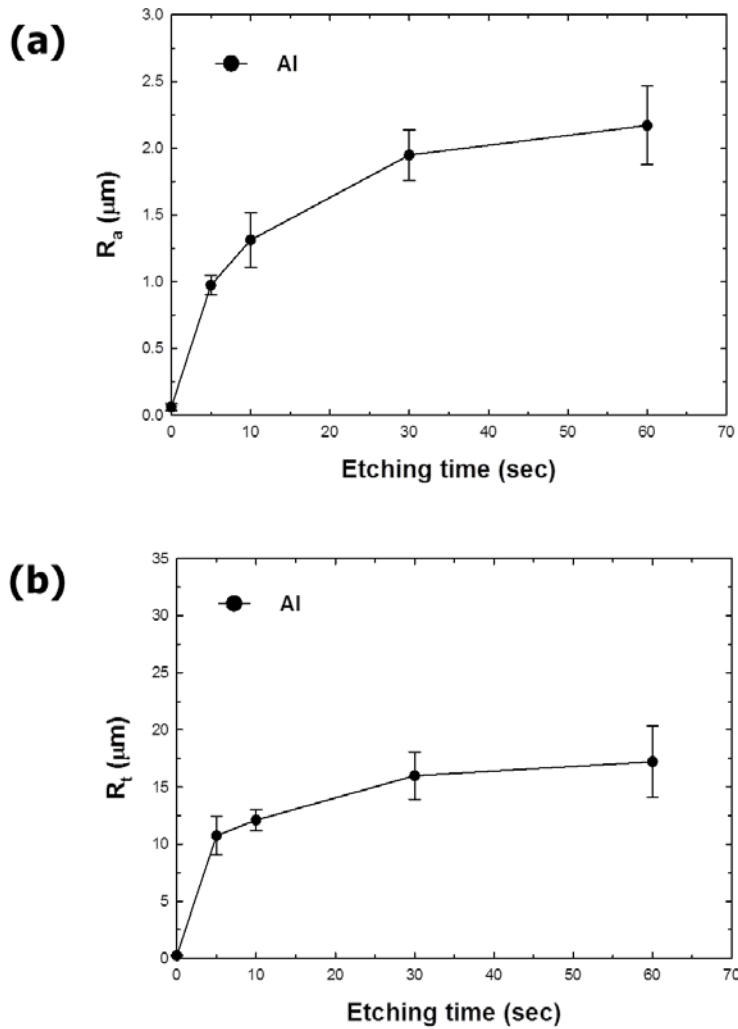


Figure 4.8. (a) The average surface roughness parameter (R_a) and (b) the maximum height roughness parameter (R_t) for Al templates as a function of the etching time.

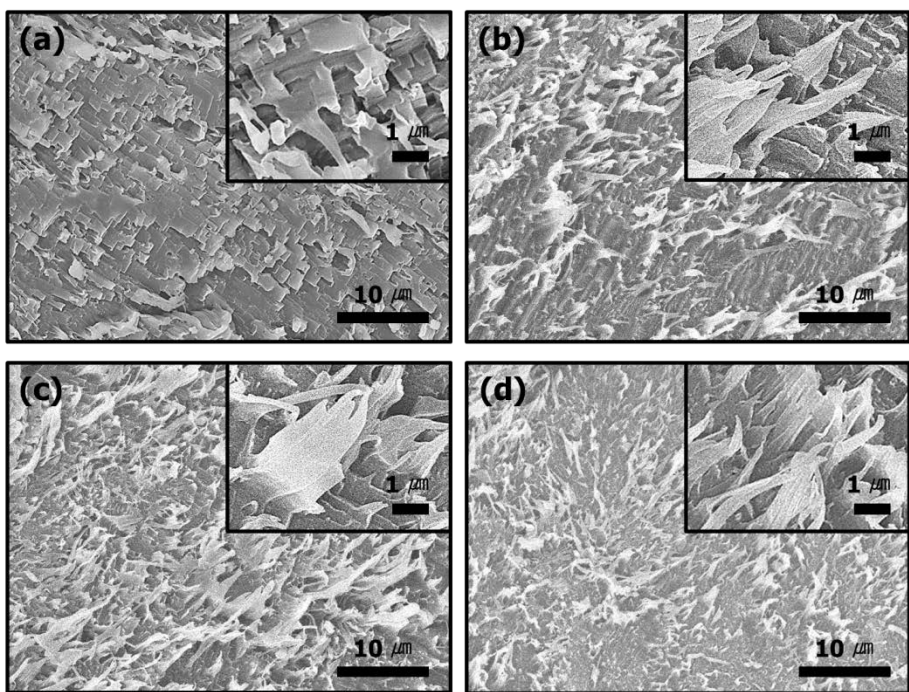


Figure 4.9. SEM images of the PK replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images (X10k).

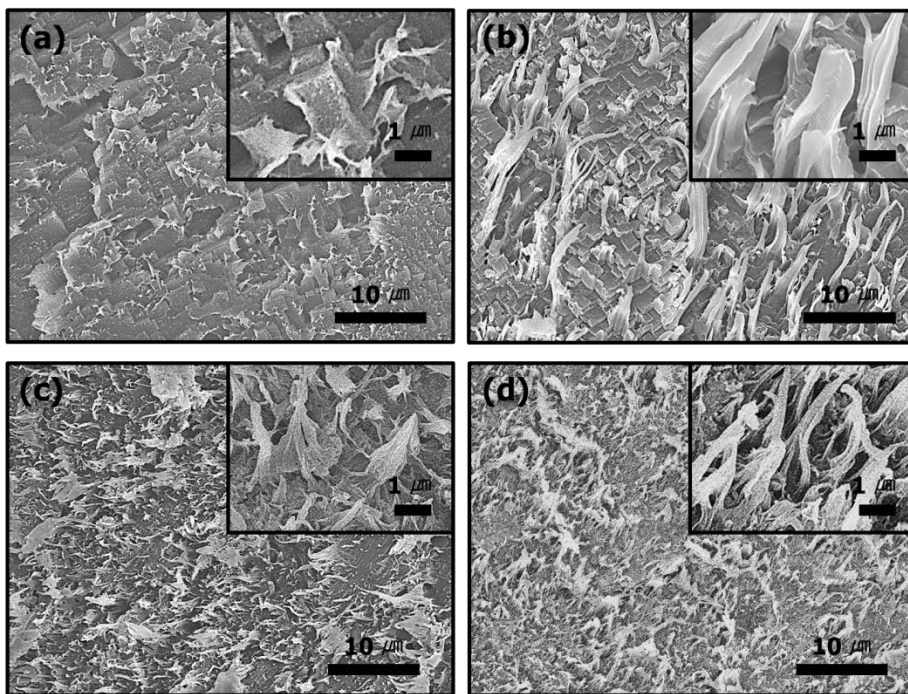


Figure 4.10. SEM images of the M5 replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images. (X10k)

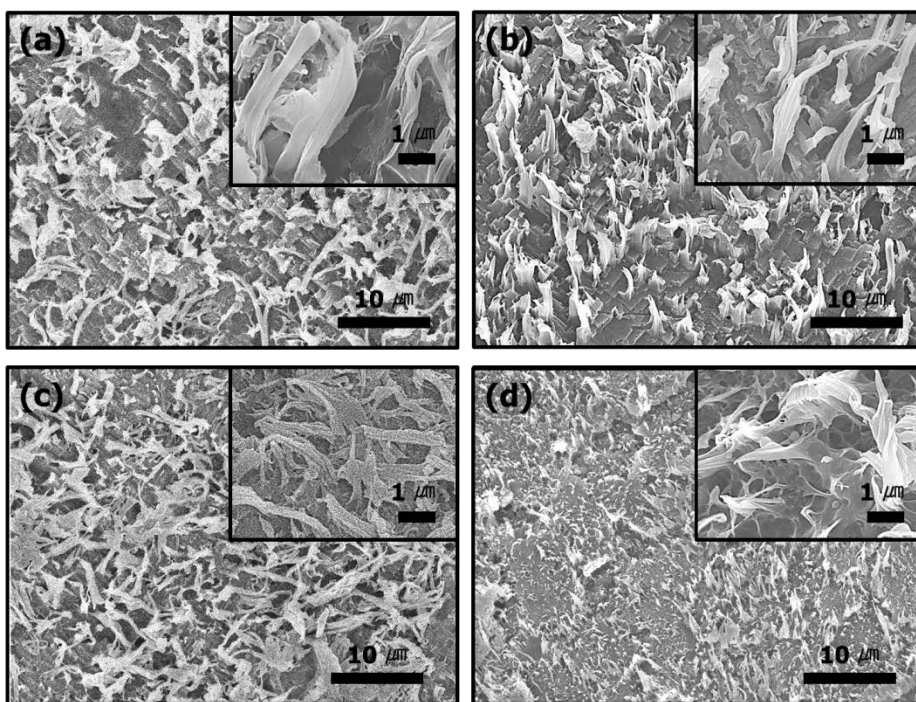


Figure 4.11. SEM images of the M10 replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images. (X10k)

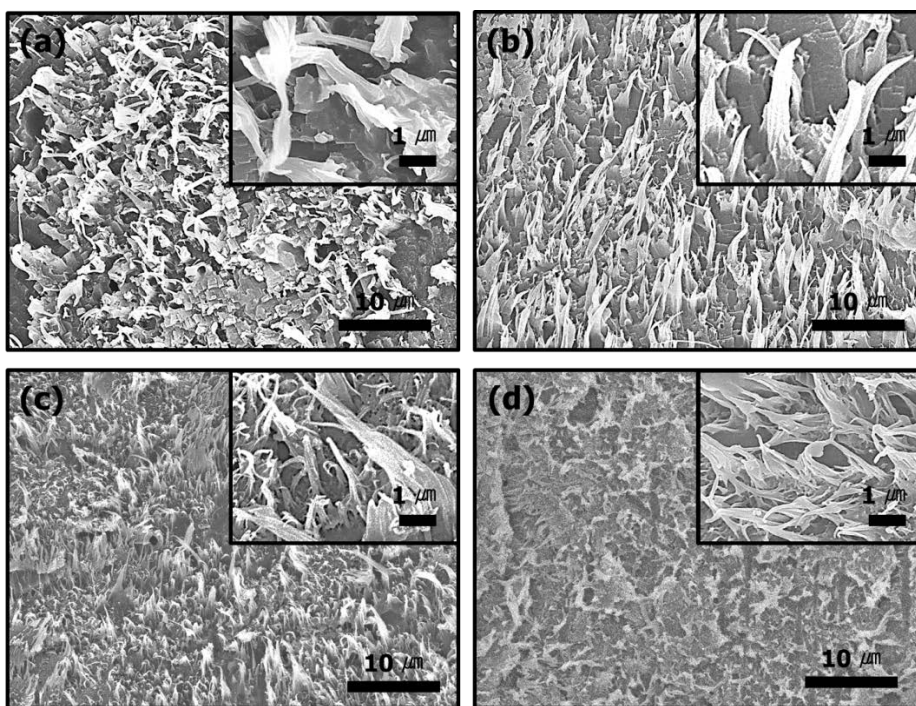


Figure 4.12. SEM images of the M20 replicas with microstructure replicated from Al templates etched for various lengths of times. (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 30 s, and (d) 60 s; insets show high magnification images. (X10k)

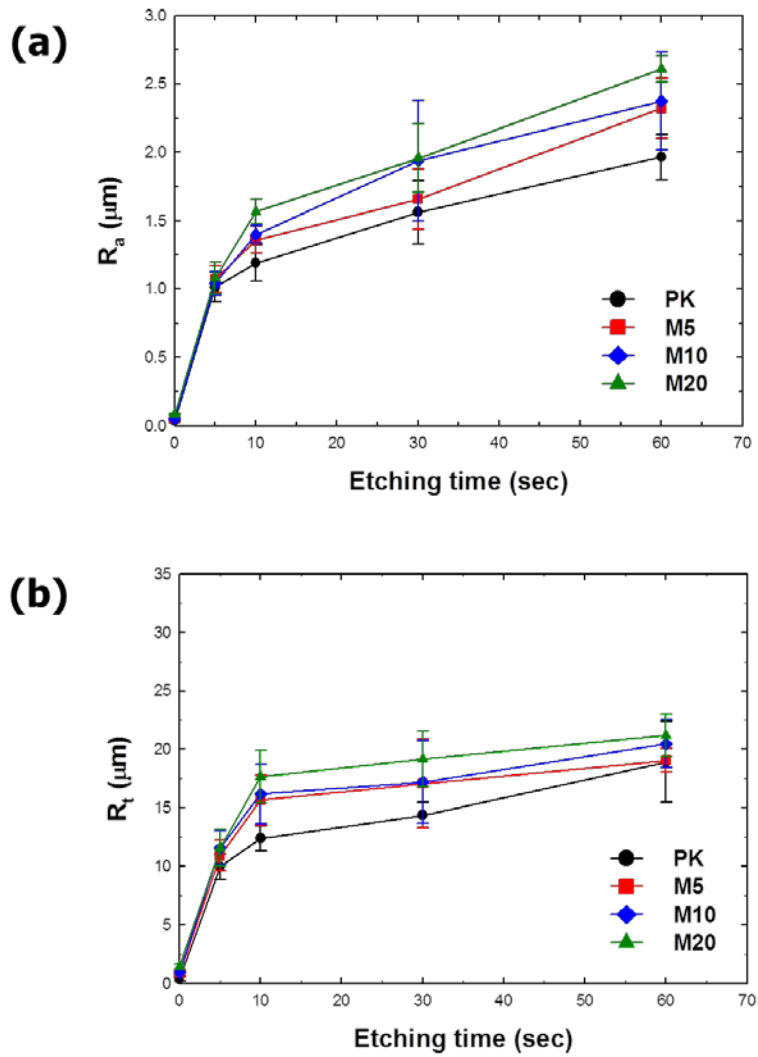


Figure 4.13. (a) The average surface roughness parameter (R_a) and (b) the maximum height roughness parameter (R_t) for PK and PK/mEOR blends as a function of the etching time.

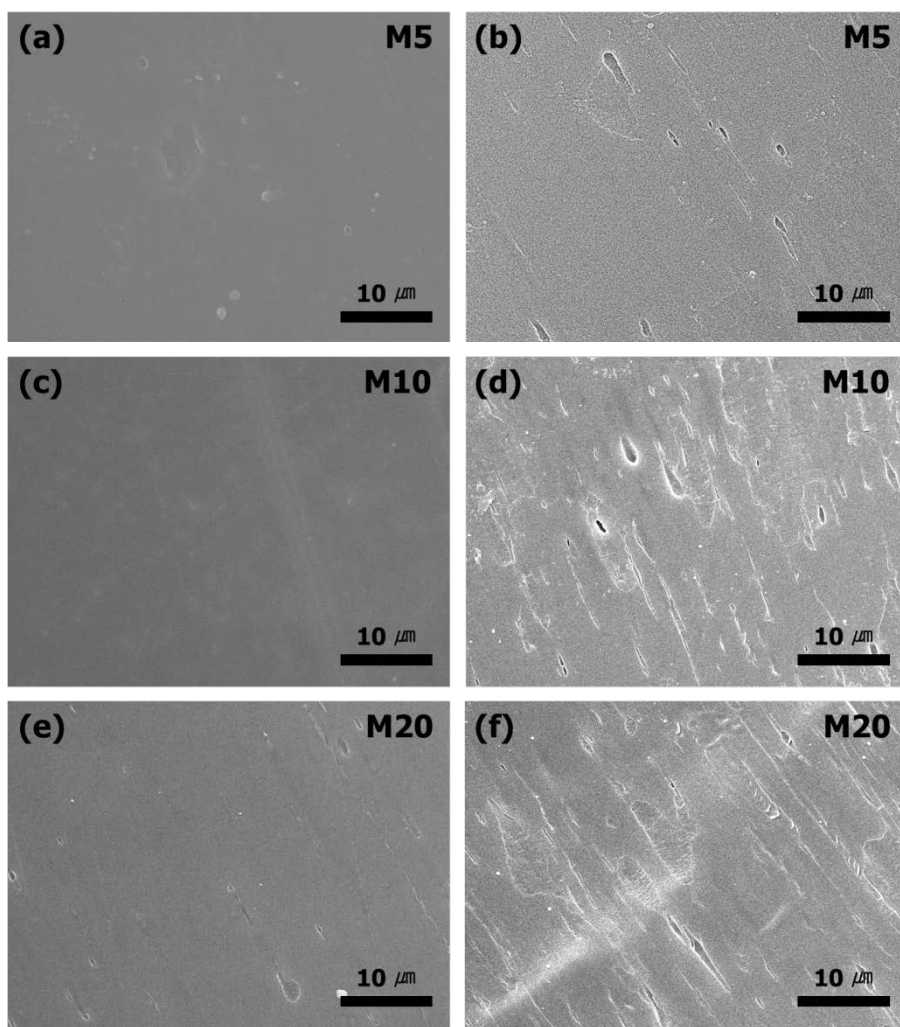


Figure 4.14. SEM images of (a,c,e) the flat surface of (a) M5, (c) M10, and (e) M20 blends, and the rough surface of (b) M5, (d) M10, and (f) M20 blends after etched with hexane.

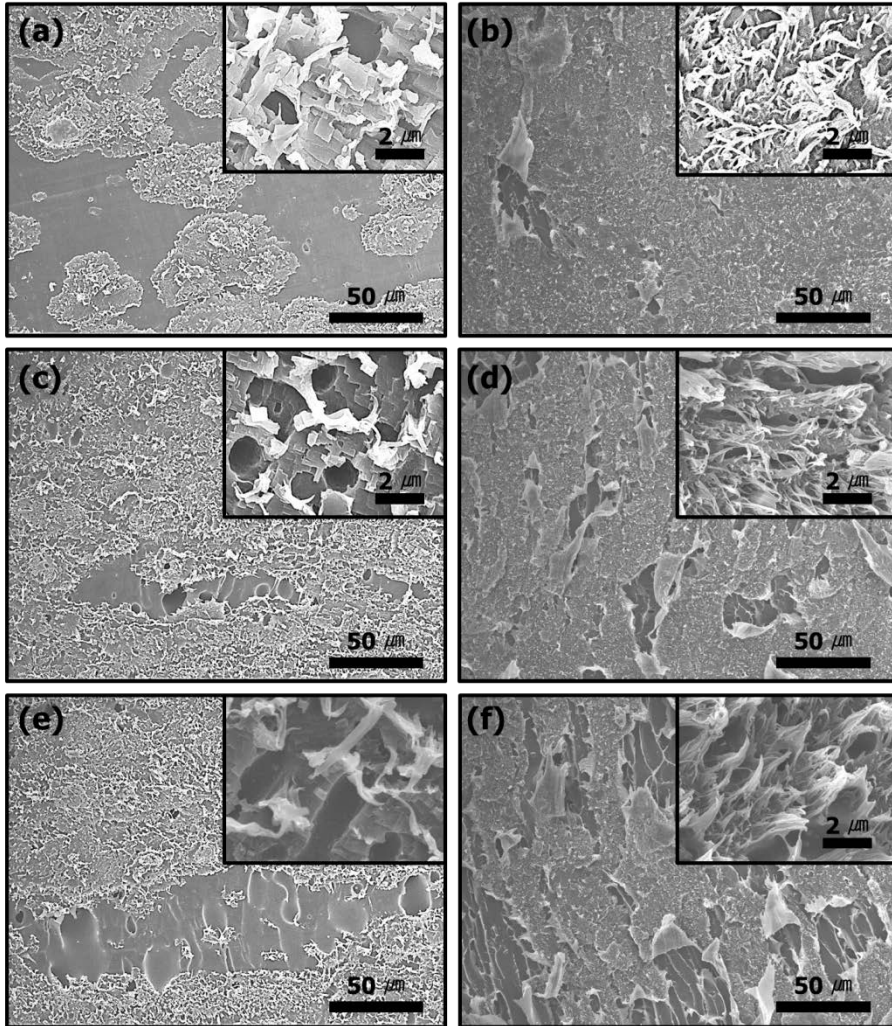


Figure 4.15. SEM images of the (a) M5-5s, (b) M5-60s, (c) M10-5s, (d) M10-60s, (e) M20-5s, and (f) M20-60s replicas after etched with hexane.

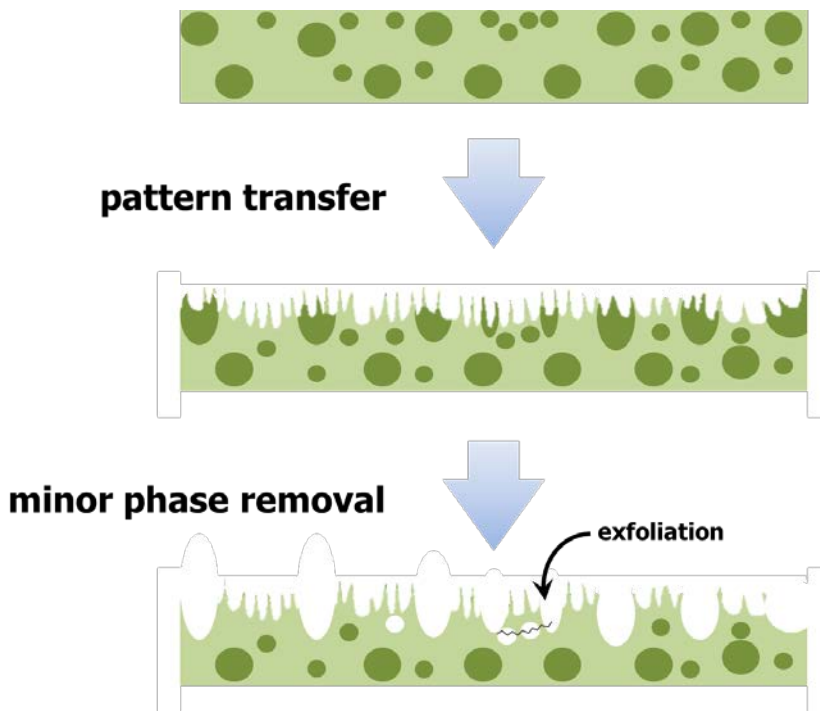


Figure 4.16. Schematic illustration of the change in the surface topology by using the microstructure replication and removal of minor phase.

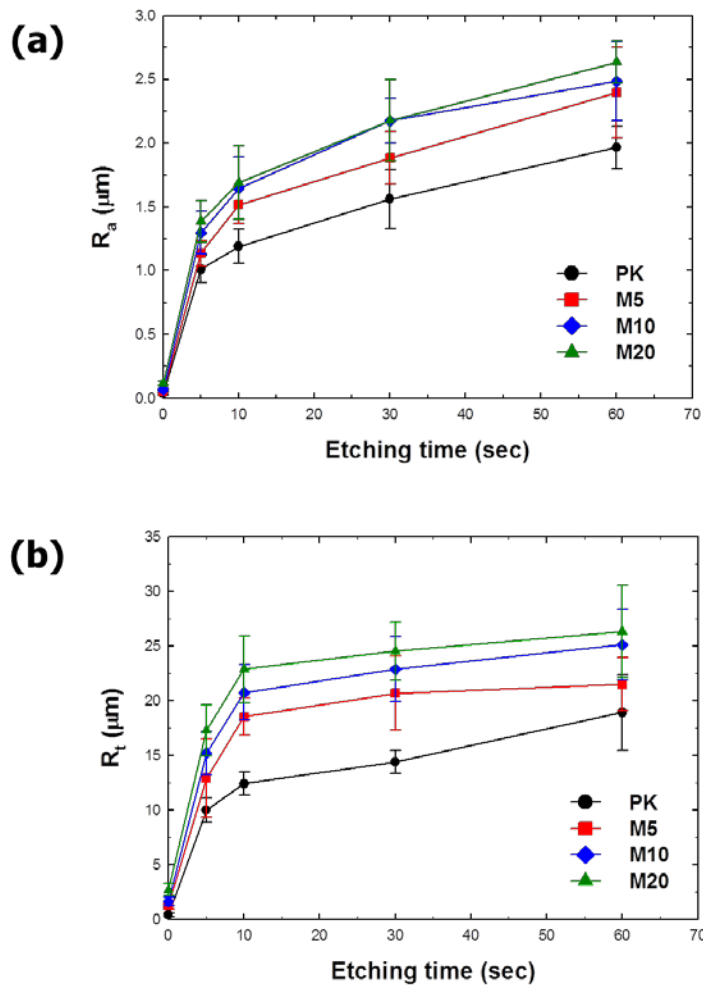


Figure 4.17. (a) The average surface roughness parameter (R_a) and (b) the maximum height roughness parameter (R_t) for PK and PK/mEOR blends after etched with hexane as a function of etching time.

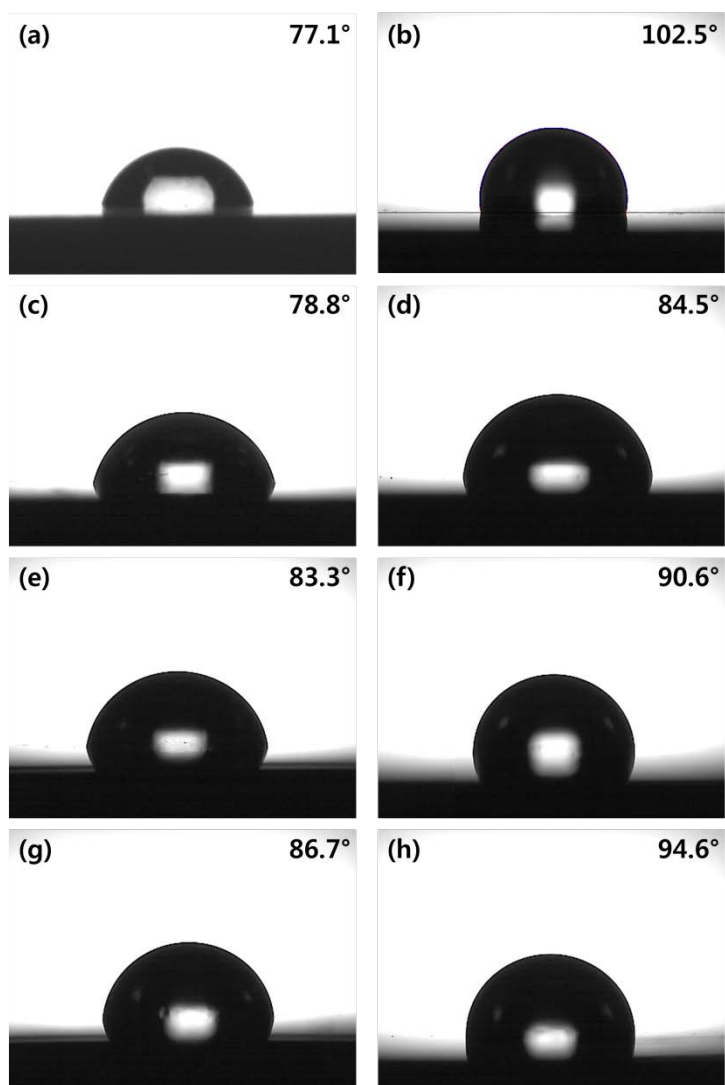


Figure 4.18. (a, b, c, e, g,) Optical images of a water droplet on the flat PK, mEOR, M5, M10, and M20 blend surfaces; (d, f, h) Optical images of a water droplet on the M5, M10, and M20 blend surfaces after removal of mEOR.

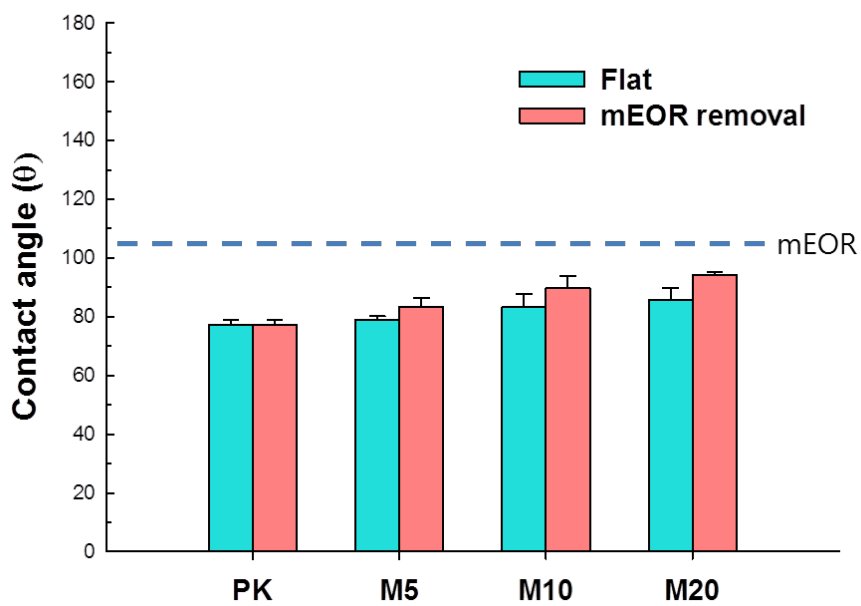


Figure 4.19. Water contact angles of the PK and PK/mEOR blends before and after etched with hexane to remove mEOR.

code	Surface volume fraction		Theoretical contact angle (θ)	Experimental contact angle (θ)
	PK	mEOR		
PK	1	0	77.1	77.1
M5	0.93	0.07	78.9	78.9
M10	0.88	0.12	80.4	83.2
M20	0.78	0.22	83.0	85.6
mEOR	0	1	103.8	103.8

Table 4.2. Comparison between theoretically estimated and experimentally measured contact angle on the flat PK/mEOR blends surfaces.

code	Surface volume fraction		Theoretical contact angle (θ)	Experimental contact angle (θ)
	PK	air		
PK	1	0	77.1	77.1
M5	0.93	0.07	81.8	83.4
M10	0.88	0.12	85.9	89.7
M20	0.78	0.22	92.7	94.1
air	0	1	180.0	180.0

Table 4.3. Comparison between theoretically estimated and experimentally measured contact angle on the PK/mEOR blends surfaces after removal of mEOR.

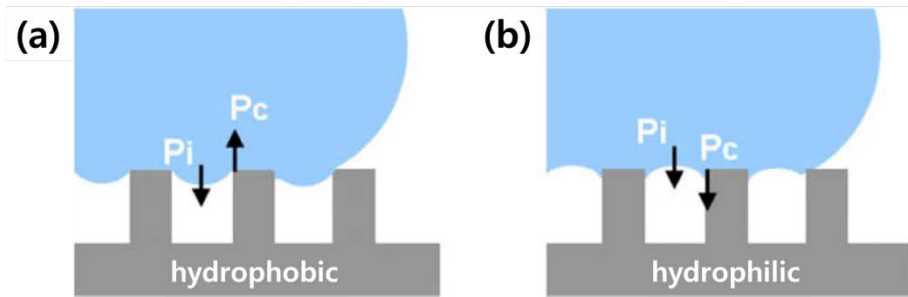


Figure 4.20. Schematics showing the shape of a local meniscus for (a) hydrophobic and (b) hydrophilic materials and the interplay between internal and Laplace pressures.

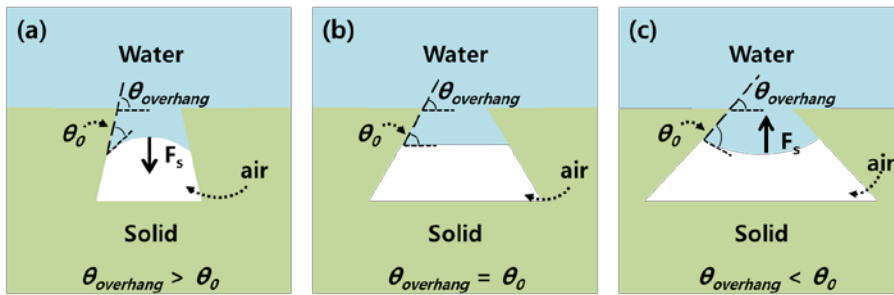


Figure 4.21. The cross-sectional profiles of water in contact with a solid indenter consisting of overhanging structures. (a) When $\theta_{overhang} > \theta_0$, the net force (F_s) generated by the meniscus at the water-air interface is toward the inside of the indent. (b) When $\theta_{overhang} = \theta_0$, the water-air interface is flat and stays at a circular intersection of the indent. (c) When $\theta_{overhang} < \theta_0$, F_s is toward the outside of the indent, which prevents water from entering into the indent.

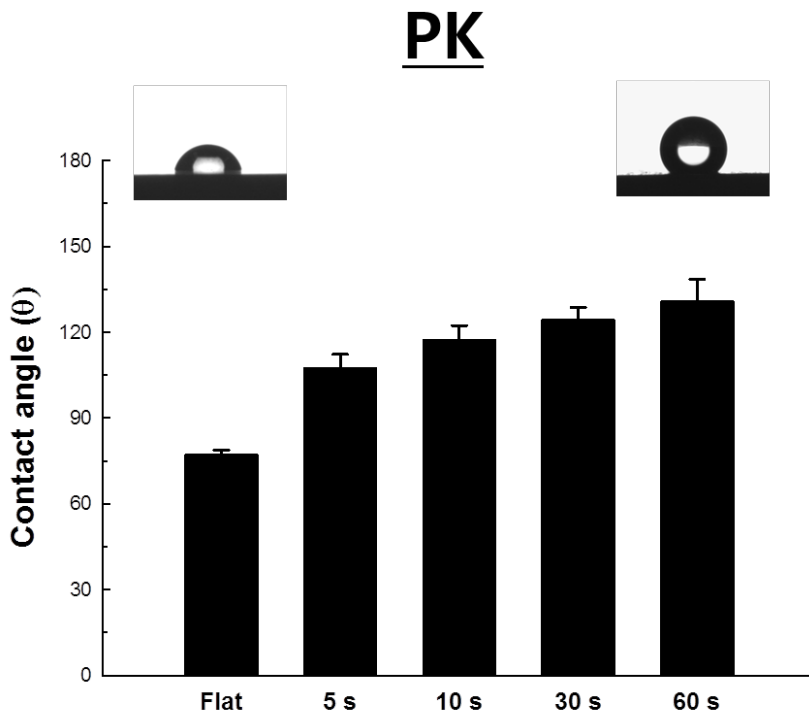


Figure 4.22. Water contact angles of the PK replicas having microstructure as a function of etching time.

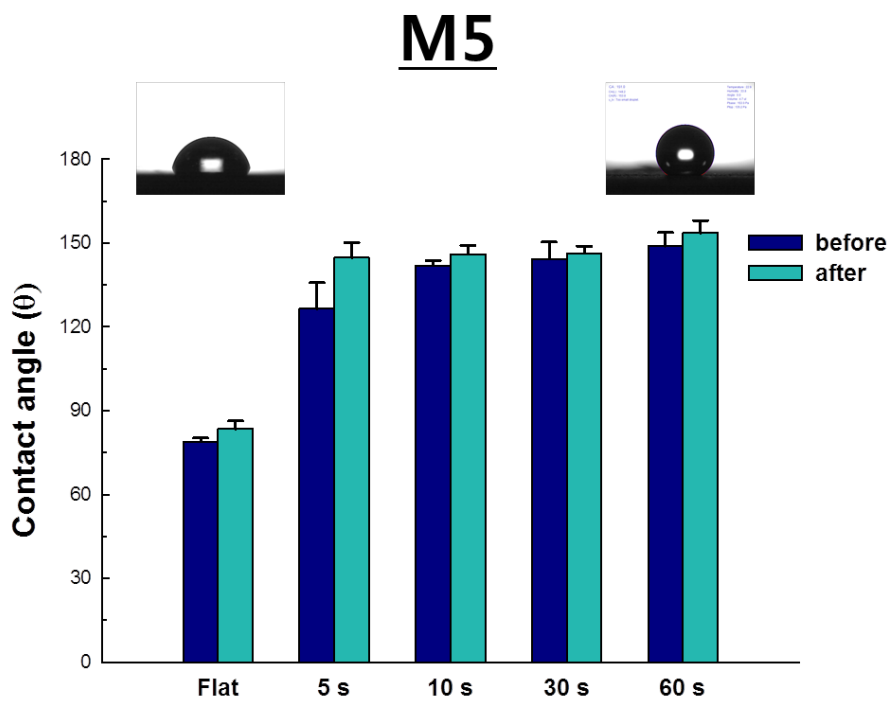


Figure 4.23. Water contact angles of the M5 replicas before and after etched with hexane.

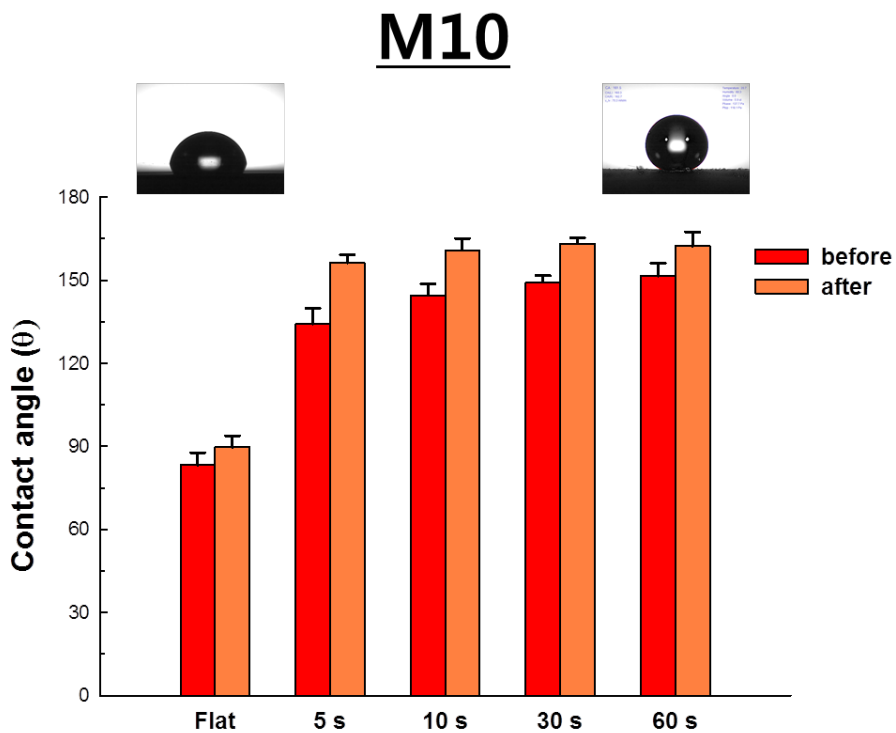


Figure 4.24. Water contact angles of the M10 replicas before and after etched with hexane.

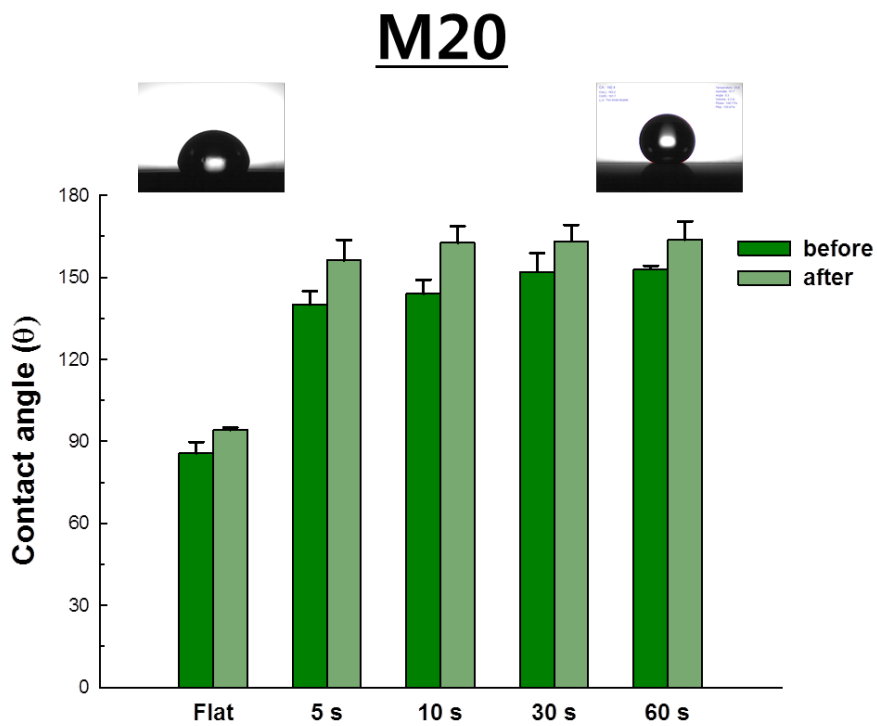


Figure 4.25. Water contact angles of the M20 replicas before and after etched with hexane.

PK

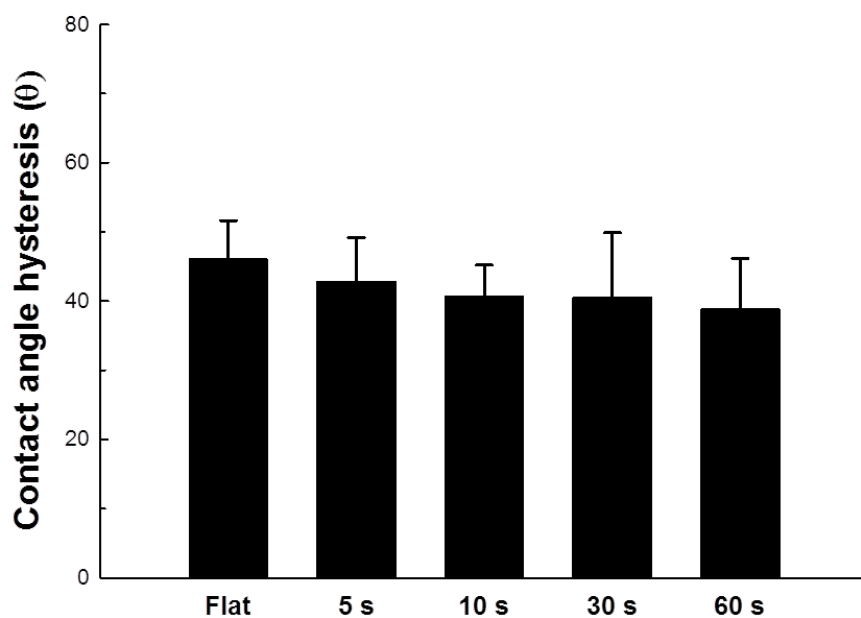


Figure 4.26. Water contact angle hysteresis of the PK replicas having microstructure as a function of etching time.

M5

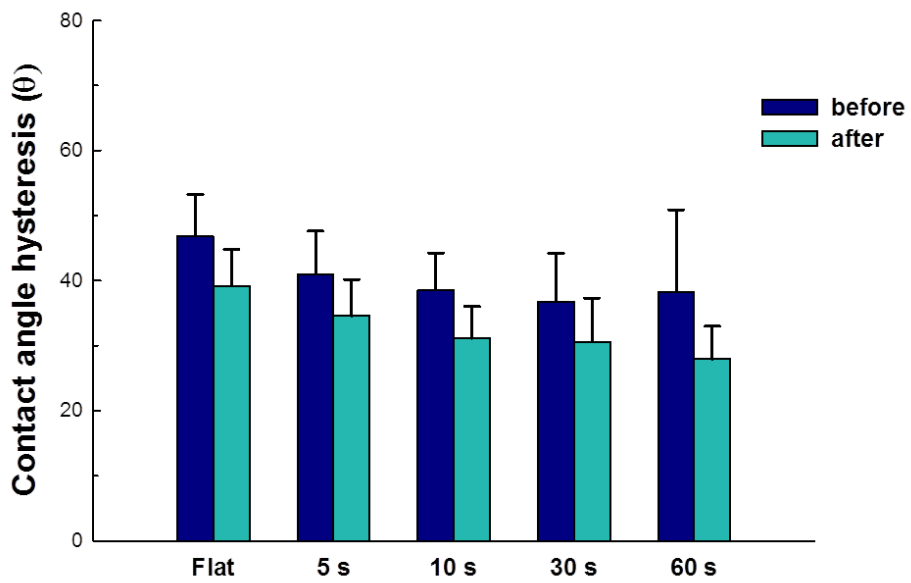


Figure 4.27. Water contact angle hysteresis of the M5 replicas before and after etched with hexane.

M10

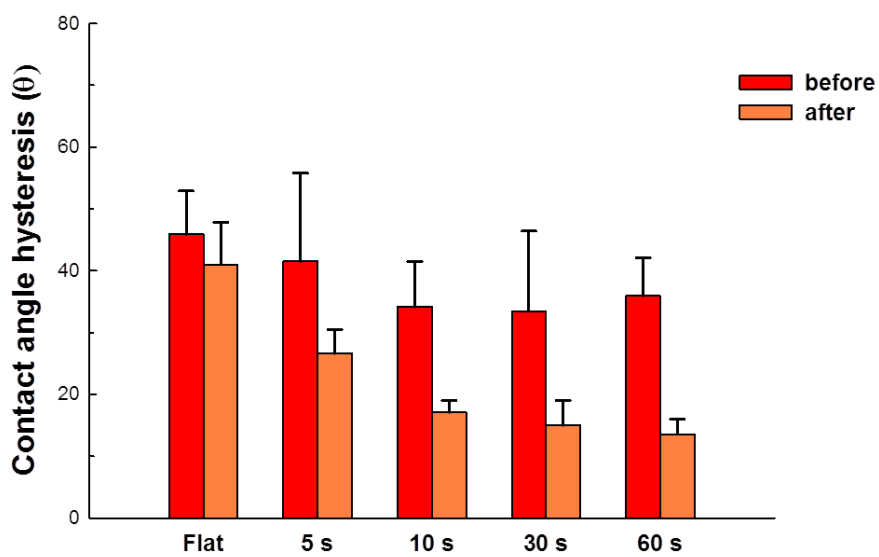


Figure 4.28. Water contact angle hysteresis of the M10 replicas before and after etched with hexane.

M20

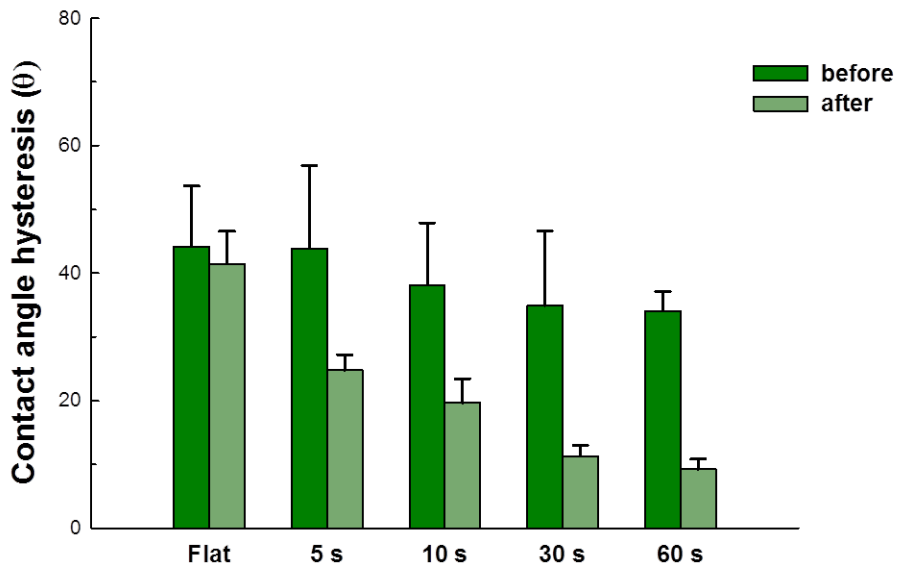


Figure 4.29. Water contact angle hysteresis of the M20 replicas before and after etched with hexane.

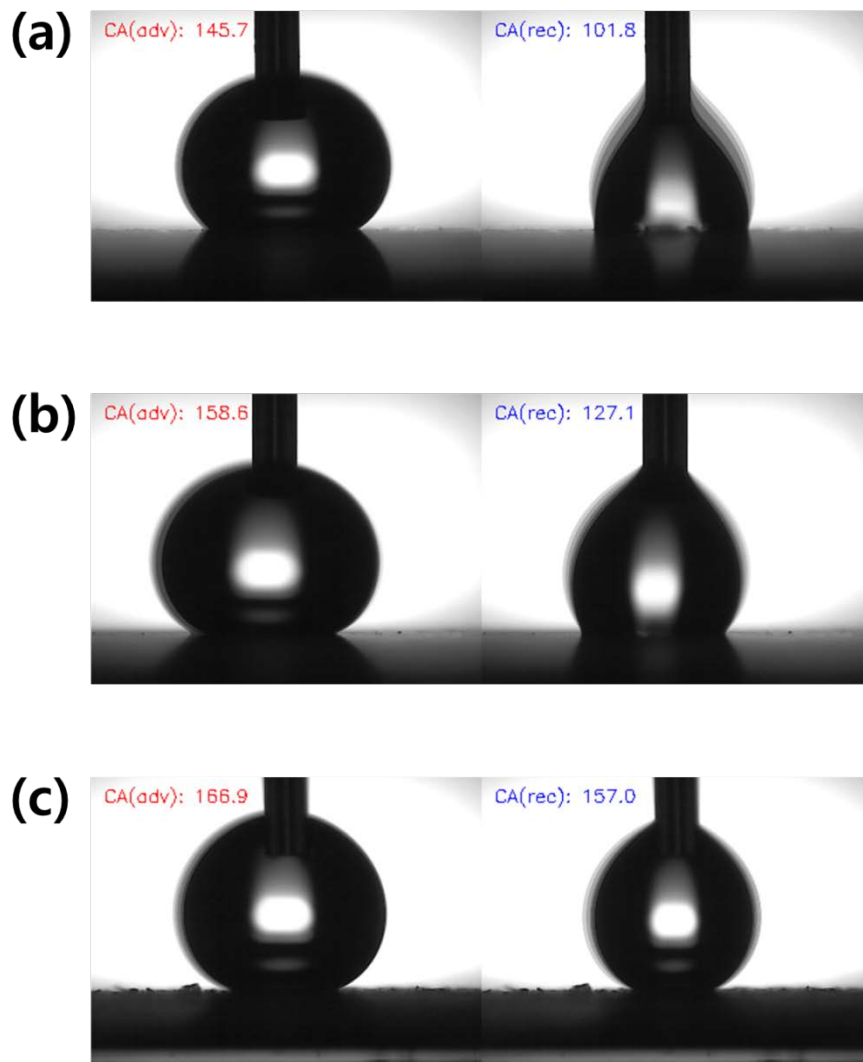


Figure 4.30. Overlap images of the contact angle hysteresis test for (a) PK-60s, (b) M20-60s, and (c) minor phase removed M20-60s blends.

V. 결론

PK 는 아직 상업화가 이루어지지 않은 차세대 엔지니어링 플라스틱으로서 그 응용을 위해 현재 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 PK 의 응용을 위한 다양한 실험들을 수행하였다. PK 는 반결정성 고분자로서 노치나 결점이 존재할시 외부 충격에 대해 취성파괴를 보이기 때문에 충격강도 향상을 위해 고무상을 도입하였으며, 이때 물리적·화학적 상용화방법을 통해 두 고분자의 상용성을 증가시켜 내충격성이 향상된 블렌드를 제작하고 그 원인을 규명하였다. 또한, 제작된 블렌드의 상분리 현상을 이용하여 PK 표면에 초소수성을 부여하는 연구를 수행하였다.

PK 의 충격강도 향상을 위하여 mEOR 을 도입하여 PK/mEOR 블렌드를 제작하였다. 또한, PK 및 mEOR 과 상용성이 보고되어 있는 PA6 를 상용화제로써 도입하여 물리적으로 상용화된 삼성분계 블렌드를 제작하였다. 제작된 블렌드는 UTM 을 통하여 인장물성을, Impact tester 를 통하여 충격강도를 측정하였다. PK/mEOR 이성분계 블렌드는 내충격제인 mEOR 이 도입됨에 따라 영탄성률, 인장강도, 파단신율이 모두 감소하였으며, 내충격제가 도입되었음에도 충격강도의 향상을 관찰할 수 없었다. PK/PA6/mEOR 블렌드의 인장물성은 PK/mEOR 블렌드와 비슷한 수준을 보였으나, 충격강도는 크게 증가하였으며, PA6 가 20 wt% 이상, mEOR 이 15 phr 이상 도입된 경우 외부충격에 대하여 시편의 파단조차 일어나지 않았다. SEM 을 통한 형태학 관찰을 통하여 PK 와 mEOR 사이의 낮은 계면 접촉력과 높은 계면장력이 존재하며, PK 내부의 mEOR 은 $\sim 10 \mu\text{m}$ 수준으로 분산되어 있음을 확인하였다. 하지만, 소량의 PA6 만 도입되어도 mEOR 의 크기와 분산도가 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, PA6 가 20 wt%

이상 도입될 경우 0.3 μm 수준으로 분산되는 것을 알 수 있었다. 입자간 거리 (τ) 의 계산으로부터 분산상이 연속상 내부에서 0.3 μm 이하의 τ 를 보일때 충격강도가 크게 증가함을 확인할 수 있었고, 이것은 임계 입자간 거리 (τ_c) 라고 판단되었다. PK 내부에 mEOR 이 τ_c 이하 수준으로 분산되어 있을 때, 취성-연성 전이를 보이며 파괴기구는 크레이즈에서 전단항복으로 변했다.

PK/PA6 블렌드 제작시 용융압출후 색이 변하는 것을 관찰하였으며, 이는 PK 의 카르보닐과 PA6 말단의 아민기가 화학반응을 통해 공유결합을 만들기 때문이라고 판단되었다. 이것을 응용하여 비상용성 PK/mEOR 블렌드에 양말단이 아민으로 되어있는 DA 를 상용화제로써 도입하여 화학적으로 상용화된 블렌드를 제작하였다. 제작된 PK/mEOR/DA 블렌드는 DA 도입에 의해 용융점도가 증가하였으며, ATR-FTIR 을 통해 DA 의 아민기가 PK 및 mEOR 과 압출 중 동시에 반응하여 PK-g-mEOR 공중합체를 만드는 것을 알 수 있었다. DMA 측정결과, PK/mEOR 블렌드에 DA 의 도입은 PK 연속상의 가교를 일으키며, 동시에 공중합체 생성반응이 일어나 상용화 효과를 주는것을 알 수 있었다. DSC 실험결과 DA 도입에 의한 PK/mEOR 블렌드의 전체 열물성에 큰 변화는 관찰되지 않았다. PK/mEOR 블렌드에 DA 가 도입되어 분산상의 크기가 크게 줄어들었으며 인장강도의 저하없이 충격강도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. τ 값과 충격강도의 관계를 통해 τ_c 는 0.3-0.4 μm 이며, DA 와 mEOR 각각의 관능기의 당량이 1:1 의 균형을 이룰 때 최적의 상용화 효과를 주어 충격강도가 향상되는 것을 알 수 있었다.

마지막으로 PK/mEOR 블렌드의 비상용성을 이용하여 표면에 초소수성을 부여하는 실험을 진행하였다. Al 평판표면을 Beck's dislocation etchant 를 이용하여 표면식각후 열압착을 통해 PK/mEOR 표면에 미세구조를 전사하였다. 열압착시 용융된 고분자 사슬이 Al 평판의 미세구조에 침투하고, mEOR 의 MA 기가 Al 표면과 화학결합을 하여 냉각 및 탈착과정에 의해 PK/mEOR 블렌드

표면이 연신되어 섬유상의 미세구조가 생겨났다. 식각시간과 mEOR의 함량이 증가할수록 접착력이 강해져 블렌드 표면에 좀더 높은 밀도의 섬유상이 생성되었다. 이에 따라 템플릿의 식각시간과 mEOR 함량의 증가에 따라 PK/mEOR 블렌드 표면의 거칠기가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 전사된 표면에 분산상 제거를 통해 nm 수준의 섬유상과 함께 μm 수준의 공동이 생겨나는 것을 볼 수 있었다. 특히, 템플릿의 식각시간과 mEOR의 함량이 증가할수록 공동의 크기와 깊이는 더 컸고, 일부 PK 표면이 박리된 것을 확인할 수 있었으며, 거칠기 또한 증가하는 것이 관찰되었다. 편평한 PK/mEOR 블렌드는 친수성을 보여주었지만, 전사에 의해 미세구조가 생성된 블렌드 표면은 접촉각이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 거칠기와 비례하여 접촉각이 증가하였으며, 이는 PK/mEOR 블렌드 표면의 미세구조 사이에 액체와 공기의 계면비율이 높아져 준안정 CB 상태의 젖음성을 보인다고 판단되었다. 미세구조가 도입된 PK/mEOR 블렌드 표면은 분산상 제거를 통해 더 큰 접촉각을 보여주었다. 접촉각이력 측정결과 편평한 PK/mEOR 블렌드 평판은 매우 높은 접촉각이력을 갖으며, 표면에 생성된 섬유상 혹은 공동 만으로는 접촉각이력을 줄일수 없었다. 하지만, 미세구조가 전사된 PK/mEOR 블렌드 표면에 분산상을 제거하여 섬유상과 공동이 동시에 존재할 때 접촉각이력이 크게 줄어들었다. 20 phr의 mEOR을 포함하고 있는 PK/mEOR 블렌드는 전사와 분산상 제거를 통해 9° 의 접촉각이력을 보이며 초소수성에 준하는 표면특성을 보여주었다. 표면의 미세구조 전사와 분산상 제거라는 간단한 방법을 통해서 보다 간단하고 빠르게 고분자 표면에 초소수성을 부여하는 새로운 방법을 제시하였다.

참고문헌

- [1] A. Sommazzi, F. Garbassi, *Progress in polymer science*, **22**, 1547 (1997).
- [2] W. Reppe, A. Mangini, US Patent 2,577,208 (1951).
- [3] M.M. Brubaker, US Patents, 2,495,286 (1950).
- [4] H.W. Starkweather, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **15**, 247 (1977).
- [5] B. Lommerts, E. Klop, J. Aerts, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **31**, 1319 (1993).
- [6] Y. Chatani, T. Takizawa, S. Murahashi, Y. Sakata, Y. Nishimura, *Journal of Polymer Science*, **55**, 811 (1961).
- [7] B.J. Lommerts, *Polymer*, **42**, 6283 (2001).
- [8] S. De Vito, F. Ciardelli, G. Ruggeri, O. Chiantore, A. Moro, *Polymer international*, **45**, 353 (1998).
- [9] W. Zuiderduin, D. Homminga, H. Huétink, R. Gaymans, *Polymer*, **44**, 6361 (2003).
- [10] M. Del Nobile, G. Mensitieri, L. Nicolais, A. Sommazzi, F. Garbassi, *Journal of applied polymer science*, **50**, 1261 (1993).
- [11] M. Del Nobile, G. Mensitieri, A. Sommazzi, *Polymer*, **36**, 4943 (1995).
- [12] G.P. Belov, E.V. Novikova, *Russ. Chem. Rev.*, **73**, 267 (2004).
- [13] W. Zuiderduin, J. Huétink, R. Gaymans, *Journal of applied polymer science*, **91**, 2558 (2004).
- [14] J. Thomason, M. Vlug, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **28**, 277 (1997).
- [15] L. Robeson, *Polymer Engineering & Science*, **24**, 587 (1984).
- [16] S. Jafari, A. Gupta, *Journal of applied polymer science*, **78**, 962 (2000).
- [17] J. Karger-Kocsis, V. Kuleznev, *Polymer*, **23**, 699 (1982).
- [18] C. Arends, *Polymer toughening*, CRC Press (1996).
- [19] L.A. Utracki, *Polymer blends*, iSmithers Rapra Publishing (2000).

- [20] D.R. Paul, C. Bucknall, *Polymer blends*, Wiley, New York (2000).
- [21] L.M. Robeson, *Polymer blends*, Hanser, Munich (2007).
- [22] Z. Bartczak, A. Argon, R. Cohen, M. Weinberg, *Polymer*, **40**, 2331 (1999).
- [23] F.C. Stehling, T. Huff, C.S. Speed, G. Wissler, *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 2693 (1981).
- [24] R. Borggreve, R. Gaymans, J. Schuijjer, J. Housz, *Polymer*, **28**, 1489 (1987).
- [25] C.B. Bucknall, *Toughened plastics*, Springer (1977).
- [26] R.A. Pearson, H.-J. Sue, A. F. Yee, *Toughening of plastics* (2000).
- [27] J.G. Park, D.H. Kim, K.D. Suh, *Journal of applied polymer science*, **78**, 2227 (2000).
- [28] W.S. Smith Jr, US Patents 4,251,646 (1981).
- [29] R.K. Joffrion, US Patents 4,251,644 (1981).
- [30] S.C. Tjong, S.-A. Xu, R.K.-Y. Li, Y.-W. Mai, *Composites science and technology*, **62**, 831 (2002).
- [31] R. Borggreve, R. Gaymans, *Polymer*, **30**, 63 (1989).
- [32] I. Aravind, P. Albert, C. Ranganathaiah, J. Kurian, S. Thomas, *Polymer*, **45**, 4925 (2004).
- [33] S. Al-Malaika, *Reactive modifiers for polymers*, Springer (1997).
- [34] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Progress in Polymer Science*, **23**, 707 (1998).
- [35] G.T. Caneba, S. Kandiraju, *Advances in Polymer Technology*, **10**, 237 (1990).
- [36] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier (2009).
- [37] G.I. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **138**, 41 (1932).
- [38] R. De Bruijn, *Chemical engineering science*, **48**, 277 (1993).
- [39] C.E. Scott, C.W. Macosko, *Polymer*, **36**, 461 (1995).
- [40] B.D. Favis, *Journal of applied polymer science*, **39**, 285 (1990).
- [41] W.D. Harkins, P. Debye, *The physical chemistry of surface films*, Reinhold

- New York (1952).
- [42] S. Hobbs, M. Dekkers, V. Watkins, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
- [43] E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, *Advanced routes for polymer toughening*, Elsevier (1996).
- [44] D. Dompas, G. Groeninckx, *Polymer*, **35**, 4743 (1994).
- [45] O. Muratoglu, A. Argon, R. Cohen, M. Weinberg, *Polymer*, **36**, 921 (1995).
- [46] I. Walker, A. Collyer, *Rubber toughening mechanisms in polymeric materials: Rubber toughened engineering plastics*, Springer (1994).
- [47] T. Mori, K. Tanaka, *Acta metallurgica*, **21**, 571 (1973).
- [48] J. Halpin-Tsai, J. Kardos, *Polymer Eng. Sci*, **16**, (1976).
- [49] F. Lange, K. Radford, *Journal of Materials Science*, **6**, 1197 (1971).
- [50] R. Singh, M. Zhang, D. Chan, *Journal of Materials Science*, **37**, 781 (2002).
- [51] N. Suprapakorn, S. Dhamrongvaraporn, H. Ishida, *Polymer composites*, **19**, 126 (1998).
- [52] Z.K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, Z.N. Qi, *Journal of applied polymer science*, **73**, 2977 (1999).
- [53] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **49**, 89 (2005).
- [54] X.L. Ji, J.K. Jing, W. Jiang, B.Z. Jiang, *Polymer Engineering & Science*, **42**, 983 (2002).
- [55] S. Mishra, S. Sonawane, R. Singh, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **43**, 107 (2005).
- [56] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai, *Composites Part B: Engineering*, **39**, 933 (2008).
- [57] B. Pukanszky, G. VÖRÖS, *Composite Interfaces*, **1**, 411 (1993).
- [58] J. Huang, H. Keskkula, D. Paul, *Polymer*, **47**, 639 (2006).
- [59] S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
- [60] S. Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, **35**, 549 (1988).
- [61] H.J. Sue, E. Garcia-Meitin, N. Orchard, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **31**, 595 (1993).

- [62] H.-J. Sue, A.F. Yee, *Journal of materials science*, **28**, 2975 (1993).
- [63] E. Marklund, U.W. Gedde, M.S. Hedenqvist, G. Wiberg, *Polymer*, **42**, 3153 (2001).
- [64] W. Zuiderduin, D. Vlasveld, J. Huetink, R. Gaymans, *Polymer*, **45**, 3765 (2004).
- [65] R. Sulcis, F. Vizza, W. Oberhauser, F. Ciardelli, R. Spiniello, N.T. Dintcheva, E. Passaglia, *Polymers for Advanced Technologies*, **25**, 1060 (2014).
- [66] A. Asano, M. Nishioka, A. Kato, Y. Takahashi, H. Sawabe, M. Arao, S. Sato, H. Sato, T. Izumi, D. Olga, *Polymer Preprints*, **49**, 682 (2008).
- [67] A. Kato, M. Nishioka, Y. Takahashi, T. Suda, H. Sawabe, A. Isoda, O. Drozdova, T. Hasegawa, T. Izumi, K. Nagata, *Journal of applied polymer science*, **116**, 3056 (2010).
- [68] A. Asano, M. Nishioka, Y. Takahashi, A. Kato, S. Hikasa, H. Iwabuki, K. Nagata, H. Sato, T. Hasegawa, H. Sawabe, *Macromolecules*, **42**, 9506 (2009).
- [69] W. Zuiderduin, J. Huetink, R. Gaymans, *Polymer*, **47**, 5880 (2006).
- [70] S.-L. Bai, G.-T. Wang, J.-M. Hiver, C. G'Sell, *Polymer*, **45**, 3063 (2004).
- [71] K. Premphet-Sirisinha, S. Chalearmthitipa, *Polymer Engineering & Science*, **43**, 317 (2003).
- [72] D. Sémeril, E. Passaglia, C. Bianchini, M. Davies, H. Miller, F. Ciardelli, *Macromolecular Materials and Engineering*, **288**, 475 (2003).
- [73] P. Gupta, J. Schulte, J. Flood, J. Spruiell, *Journal of applied polymer science*, **82**, 1794 (2001).
- [74] M. Inoue, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, **1**, 2697 (1963).
- [75] E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270 (1985).
- [76] R. Gadekar, A. Kulkarni, J.P. Jog, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 161 (1998).
- [77] B. Jurkowski, K. Kelar, D. Ciesielska, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 719 (1998).
- [78] Z.Z. Yu, Y.C. Ou, G.H. Hu, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 1711 (1998).

- [79] J. Huang, H. Keskkula, D. Paul, *Polymer*, **45**, 4203 (2004).
- [80] E.A. Flexman, *Polymer Engineering & Science*, **19**, 564 (1979).
- [81] B.Z. Jang, D.R. Uhlmann, J.B.V. Sande, *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 3409 (1984).
- [82] A. Van der Wal, R. Nijhof, R. Gaymans, *Polymer*, **40**, 6031 (1999).
- [83] S. Wu, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **21**, 699 (1983).
- [84] J.J. Elmendorp, *Polymer Engineering & Science*, **26**, 418 (1986).
- [85] Z. Bartczak, A. Argon, R. Cohen, M. Weinberg, *Polymer*, **40**, 2347 (1999).
- [86] W. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huetink, R. Gaymans, *Polymer*, **44**, 261 (2003).
- [87] I. Wolock, S. Newman, B. Rosen, *Interscience*, New York, 235 (1964).
- [88] Z.Z. Yu, Y.C. Ke, Y.C. Ou, G.H. Hu, *Journal of applied polymer science*, **76**, 1285 (2000).
- [89] Z.-Z. Yu, M. Lei, Y. Ou, G. Yang, *Polymer*, **43**, 6993 (2002).
- [90] J. Karger-Kocsis, *Polypropylene structure: blends and composites*, Springer (1995).
- [91] P.T. Vollenberg, D. Heikens, *Journal of Materials Science*, **25**, 3089 (1990).
- [92] H.J. Sue, *Polymer Engineering & Science*, **31**, 275 (1991).
- [93] N. Abacha, S. Fellahi, *Polymer international*, **54**, 909 (2005).
- [94] F. Rahma, S. Fellahi, *Polymer international*, **49**, 519 (2000).
- [95] F. Ide, A. Hasegawa, *Journal of applied polymer science*, **18**, 963 (1974).
- [96] S. Yukioka, T. Inoue, *Polymer*, **35**, 1182 (1994).
- [97] J. Campbell, S. Hobbs, T. Shea, V. Watkins, *Polymer Engineering & Science*, **30**, 1056 (1990).
- [98] H.-T. Chiu, Y.-K. Hsiao, *Journal of Polymer Research*, **13**, 153 (2006).
- [99] Q.F. Li, D.G. Kim, D.Z. Wu, K. Lu, R.G. Jin, *Polymer Engineering & Science*, **41**, 2155 (2001).
- [100] T.T.M. Phan, A.J. DeNicola, L.S. Schadler, *Journal of applied polymer science*, **68**, 1451 (1998).
- [101] Z. Mohd Ishak, W. Chow, T. Takeichi, *European Polymer Journal*, **44**, 1023

- (2008).
- [102] L.F. Chen, B. Wong, W. Baker, *Polymer Engineering & Science*, **36**, 1594 (1996).
- [103] N. Abacha, S. Fellahi, *Polymer International*, **54**, 909 (2005).
- [104] S.W. Seo, W.S. Ha, *Journal of applied polymer science*, **54**, 1997 (1994).
- [105] J.-T. Chen, Y.-S. Yeh, A. Sen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1989).
- [106] Y. Zhang, A. Broekhuis, M.C. Stuart, F. Picchioni, *Journal of applied polymer science*, **107**, 262 (2008).
- [107] K. Faghihi, M. Shabaniyan, *International Journal of Polymeric Materials*, **60**, 505 (2011).
- [108] S. Mehdipour-Ataei, A. Amirshaghghi, *Journal of applied polymer science*, **96**, 570 (2005).
- [109] B. Liu, L. Jiang, H. Liu, J. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 6399 (2010).
- [110] V. Everaert, L. Aerts, G. Groeninckx, *Polymer*, **40**, 6627 (1999).
- [111] C. Bucknall, D. Paul, *Polymer*, **50**, 5539 (2009).
- [112] B. Crist, C.J. Fisher, P.R. Howard, *Macromolecules*, **22**, 1709 (1989).
- [113] R.H. Boyd, *Polymer Engineering & Science*, **19**, 1010 (1979).
- [114] C.M. Niemeyer, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, 4128 (2001).
- [115] C. Orme, A. Noy, A. Wierzbicki, M. McBride, M. Grantham, H. Teng, P. Dove, J. DeYoreo, *Nature*, **411**, 775 (2001).
- [116] E. Dujardin, S. Mann, *Advanced Materials*, **14**, 775 (2002).
- [117] T. Kato, A. Sugawara, N. Hosoda, *Advanced materials*, **14**, 869 (2002).
- [118] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1 (1997).
- [119] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, *Advanced Materials*, **14**, 1857 (2002).
- [120] H. Lee, B.P. Lee, P.B. Messersmith, *Nature*, **448**, 338 (2007).
- [121] X. Gao, L. Jiang, *Nature*, **432**, 36 (2004).
- [122] W. Lee, M.-K. Jin, W.-C. Yoo, J.-K. Lee, *Langmuir*, **20**, 7665 (2004).
- [123] A. Balmert, H.F. Bohn, P. Ditsche-Kuru, W. Barthlott, *Journal of Morphology*,

- 272**, 442 (2011).
- [124] X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, L. Jiang, *Advanced Materials*, **19**, 2213 (2007).
- [125] C. Neinhuis, W. Barthlott, *Annals of Botany*, **79**, 667 (1997).
- [126] R. Blossey, *Nature materials*, **2**, 301 (2003).
- [127] T. Wagner, C. Neinhuis, W. Barthlott, *Acta Zoologica*, **77**, 213 (1996).
- [128] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir*, **12**, 2125 (1996).
- [129] T. Sun, L. Feng, X. Gao, L. Jiang, *Accounts of Chemical Research*, **38**, 644 (2005).
- [130] I.P. Parkin, R.G. Palgrave, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1689 (2005).
- [131] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 19512 (1996).
- [132] J. De Coninck, M.J. De Ruijter, M. Voué, *Current opinion in colloid & interface science*, **6**, 49 (2001).
- [133] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).
- [134] S. Coulson, I. Woodward, J. Badyal, S. Brewer, C. Willis, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 8836 (2000).
- [135] G. de Crevoisier, P. Fabre, J.-M. Corpart, L. Leibler, *Science*, **285**, 1246 (1999).
- [136] T. Russell, *Science*, **297**, 964 (2002).
- [137] R.N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry*, **28**, 988 (1936).
- [138] A. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
- [139] R. Dettre, R. Johnson, *Advances in chemistry, Series*, 112 (1964).
- [140] J. Jopp, H. Grüll, R. Yerushalmi-Rozen, *Langmuir*, **20**, 10015 (2004).
- [141] B. He, N.A. Patankar, J. Lee, *Langmuir*, **19**, 4999 (2003).
- [142] A. Lafuma, D. Quéré, *Nature materials*, **2**, 457 (2003).
- [143] C. Ishino, K. Okumura, D. Quéré, *EPL*, **68**, 419 (2004).
- [144] A. Marmur, *Langmuir*, **20**, 3517 (2004).
- [145] J. Bico, C. Marzolin, D. Quéré, *EPL*, **47**, 220 (1999).

- [146] M. Lundgren, N.L. Allan, T. Cosgrove, N. George, *Langmuir*, **19**, 7127 (2003).
- [147] H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang, D. Zhu, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, 1743 (2001).
- [148] T. Darmanin, E.T. De Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, *Advanced Materials*, **25**, 1378 (2013).
- [149] L. Zhai, F.C. Cebeci, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Nano Letters*, **4**, 1349 (2004).
- [150] R.M. Jisr, H.H. Rmaile, J.B. Schlenoff, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 782 (2005).
- [151] K. Tadanaga, J. Morinaga, A. Matsuda, T. Minami, *Chemistry of materials*, **12**, 590 (2000).
- [152] Y.C. Sheen, Y.C. Huang, C.S. Liao, H.Y. Chou, F.C. Chang, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **46**, 1984 (2008).
- [153] Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, J. Xin, *Journal of Materials chemistry*, **17**, 1071 (2007).
- [154] S. Michielsen, H.J. Lee, *Langmuir*, **23**, 6004 (2007).
- [155] J. Zhang, B. Yang, *Advanced Functional Materials*, **20**, 3411 (2010).
- [156] K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides, *Langmuir*, **27**, 3960 (2011).
- [157] A.R. Parker, V.L. Welch, D. Driver, N. Martini, *Nature*, **426**, 786 (2003).
- [158] R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, P. Walzel, *Langmuir*, **21**, 956 (2005).
- [159] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C.D. Wilkinson, M.O. Riehle, *Nano letters*, **5**, 2097 (2005).
- [160] M. Ma, R.M. Hill, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **11**, 193 (2006).
- [161] M. Jin, X. Feng, L. Feng, T. Sun, J. Zhai, T. Li, L. Jiang, *Advanced Materials*, **17**, 1977 (2005).
- [162] M. Sun, C. Luo, L. Xu, H. Ji, Q. Ouyang, D. Yu, Y. Chen, *Langmuir*, **21**, 8978 (2005).
- [163] Y. Lee, K.-Y. Ju, J.-K. Lee, *Langmuir*, **26**, 14103 (2010).
- [164] G.F. Vander Voort, *Metallography: principles and practice*, ASM International (1984).

- [165] Y. Xu, K. Ha, Z. Wang, X. Wang, J. Li, *Journal of applied physics*, **69**, 203 (1991).
- [166] K. Kato, *Polymer*, **8**, 33 (1967).
- [167] A. Rezaei Kolahchi, P.J. Carreau, A. Ajji, *ACS applied materials & interfaces*, (2014).
- [168] I. Ucar, M. Doganci, C. Cansoy, H. Erbil, I. Avramova, S. Suzer, *Applied Surface Science*, **257**, 9587 (2011).
- [169] D. Zhang, D. Gracias, R. Ward, M. Gauckler, Y. Tian, Y. Shen, G. Somorjai, *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 6225 (1998).
- [170] J. Schultz, M. Nardin, *Handbook of adhesive technology*, 19 (1994).
- [171] L. Perrins, K. Pettett, *Plastics & Polymers*, **39**, 391 (1971).
- [172] W. Wake, *Polymer*, **19**, 291 (1978).
- [173] B. Schneider, O.-D. Hennemann, W. Possart, *The Journal of Adhesion*, **78**, 779 (2002).
- [174] M.-A. Chen, H.-Z. Li, X.-M. Zhang, *International journal of adhesion and adhesives*, **27**, 175 (2007).
- [175] Y.-T. Cheng, D.E. Rodak, *Applied Physics Letters*, **86**, 144101 (2005).
- [176] C.I. Park, H.E. Jeong, S.H. Lee, H.S. Cho, K.Y. Suh, *Journal of colloid and interface science*, **336**, 298 (2009).
- [177] S. Herminghaus, *EPL*, **52**, 165 (2000).
- [178] L. Cao, H.-H. Hu, D. Gao, *Langmuir*, **23**, 4310 (2007).
- [179] L. Heng, X. Meng, B. Wang, L. Jiang, *Langmuir*, **29**, 9491 (2013).

ABSTRACT

Toughening of polyketone (PK) was carried out by blending with a maleic anhydride-grafted ethylene-octene rubber (mEOR) via melt blending. Polyamide 6 (PA6) was employed as the third component to compatibilize PK/mEOR blends. The changes in mechanical properties, morphology, and fracture behavior associated with the addition of PA6 were investigated. PA6 showed a significant toughening effect on the PK/mEOR. The addition of PA6 improved the compatibility between PK and mEOR and resulted in fine dispersion of mEOR in PK matrix. Morphological studies showed that the cavitation, shear yielding, and crazing in PK/PA6/mEOR ternary blends can absorb fracture impact energy and prevented crack propagating, and thus obtain higher notched Izod impact strength.

This study examined the effect of the 1,10-diaminodecane (DA) as a reactive compatibilizer on the mechanical properties and morphology of PK and mEOR blends. The concentrations of mEOR and DA were varied from 0 to 20 phr and from 0 to 0.2 phr, respectively. Effects of DA were studied in terms of attenuated total reflection-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, melt flow index (MFI), morphology, thermal, and mechanical properties. Both ATR-FTIR and MFI results demonstrated that DA reacted with PK and mEOR during melt blending and produced the desirable PK-g-mEOR copolymers at the interface. This in situ-formed copolymer was efficient in reducing the interfacial tension between the two immiscible polymers and finer dispersed phase morphology was obtained. Compared to the PK/mEOR blends, mechanical properties such as Young's modulus, tensile strength, especially notched impact

strength of PK/mEOR/DA blends were improved distinctly. A direct correlation between the impact strength and the interparticle distance could be established.

We proposed a convenience method to fabricate the superhydrophobic surface on the PK/mEOR blend using their phase separation behavior. The structured surface was fabricated onto the blend by the pattern transfer using nanostructured Al template. Al templates which had nano- and/or micro-structure were prepared by simple chemical etching using Beck's dislocation etchant that preferentially dissolves the dislocation sites in the grains. The rough surface on the Al templates was transferred to PK and PK/mEOR in heat and pressure. The characteristic properties of the blends with microstructure were analyzed by 3DSP, SEM, and contact angle measurements. Various surface morphologies were obtained due to different shape, size, and density of microstructures. The experimental results revealed that surface roughness was enhanced by the pattern transfer and the removal of minor phase on the surface. In addition, the contact angles of the rough PK/mEOR blends increased with increasing the surface roughness. The contact angle hysteresis of PK/mEOR blends having microstructure decreased when the dispersed minor phase was removed, which made pore and valley on the surface. The surfaces of the PK/mEOR blends having nanometer-sized curled strands and pores exhibited superhydrophobic properties with contact angle of larger than 160° and contact angle hysteresis of smaller than 10° .

keywords: Polyketone, Polyamide, Blend, Compatibilization, Impact strength, Fracture behavior, Phase separation, Superhydrophobic

Student ID: 2008-21062