

Solvent 용접에 의한 무정형 고분자 계면의 접착강도 변화에 관한 연구

정연호 · 강두환 · 강호중 †

단국대학교 고분자공학과, 기능성 고분자 신소재 연구센터
(1998년 12월 18일 접수)

Adhesion Strength of Amorphous Polymer Interfaces by Solvent Welding

Youn-Ho Jeong, Doo-Whan Kang, and Ho-Jong Kang †

Center for Advanced Functional Polymers

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

†e-mail : hjkang@dankook.ac.kr

(Received December 18, 1998)

요약: Solvent 용접에 따른 무정형 고분자 폴리스티렌/폴리스티렌 계면의 접착강도의 변화를 butt joint 실험을 통하여 살펴보았다. 폴리스티렌과 용해도 상수가 유사한 용매를 계면에 코팅함으로써 계면 분자쇄의 유동성 증가와 계면의 거칠정도의 변화에 따른 접촉표면의 증가로 인하여 접착강도가 증가함을 확인하였다. 사용용매의 비등점이 접착온도보다 높은 경우, 접착강도의 증가는 용매에 의한 분자쇄의 유동성 증가에 기인되는 반면 용매의 비등점이 접착온도에 비해 낮은 경우 접착강도의 증가는 용매에 의한 접촉표면의 증가에 의존함을 알 수 있었다. 접착온도가 높을수록, 접착시간이 길어질수록 접착강도는 증가되며, 사용용매가 접착강도에 미치는 영향은 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Autoadhesion strength of PS/PS interfaces in solvent welding was determined as a function of processing conditions by butt joint test. It was verified that the chain mobility and surface roughness at PS/PS interface were enhanced by the applied solvent having a similar solubility parameter as PS and resulted in the dramatic improvement of autoadhesion strength at PS/PS interface. It was found that the mechanism of solvent welding is dependent upon the chain mobility due to the diffusion of solvent to PS interface and the contact area at interface. When the welding temperature is lower than the boiling point of applied solvent, the effect of chain mobility on autoadhesion strength was dominated, while contact area took more important role when welding temperature is above the boiling point of solvent. Autoadhesion strength increased with increasing contact time and contact temperature but the effect of solvent on autoadhesion strength became smaller.

Keywords: solvent welding, butt joint, autoadhesion strength, polystyrene interface.

서 론

현재 많이 사용되고 있는 고분자 용접방법은¹⁻⁵ ultrasonic 용접,¹ friction 용접,² vibration 용접,³ hot plate 용접⁴ 그리고 laser butt 용접⁵ 등을 들 수 있

다. 이러한 방법들은 용접 계면의 표면을 다양한 열원에 의하여 유리전이온도 이상으로 가열하고 그 결과, 고분자/고분자 계면 접촉시 고분자 분자쇄의 유동성 증가로 인해 상호 접촉계면으로의 분자쇄 확산 현상을 유발시켜 계면의 용접이 이루어지게 된다. 따

라서 접촉계면의 분자쇄는 재배열, 접근, 젖음 확산 등의 경로를 통해 최종적으로 분자쇄의 무질서화에 의하여 계면의 결합력을 증가시키게 된다.

접촉계면의 분자쇄에 확산현상을 유발시키는 방법으로 열에 의한 고분자 용접 이외에도 용접 고분자와 용해도 상수가 유사한 용매를 표면에 코팅하여 표면에 배열된 분자쇄의 유동성을 증가시키는 방법인 solvent 용접이 고려될 수 있다. Solvent 용접의 경우 고분자 주쇄의 유동성을 발현하기 위한 유리전이온도까지 상승시키지 않고서도 고분자를 접합시킬 수 있으며 따라서 고분자 용접시 용접 고분자의 모양이 변형되는 문제점을 최소화할 수 있는 장점이 있다.

고분자 용접에서 우선적으로 고려되는 사항은 계면과 계면사이의 접착강도의 측정이다. 대부분의 이러한 연구는 wedge cleavage,⁶ compact tension,⁷⁻⁹ double cantilever beam과⁷⁻¹⁰ 같은 접착에너지 측정방법에 의하여 수행되어져 왔다. 하지만 실제 용접 후 용접된 고분자 접합계면에 가해지는 힘은 인장력인 경우가 많고 따라서 접착강도로서 인장강도를 직접 측정하는 butt joint¹¹ 측정방법의 중요성이 대두되고 있다. 하지만 butt joint 방법은 실험적으로 얻어진 계면에서의 인장강도를 이론적으로 해석할 수 있는 방법이 없으며 인장시험 시 파괴 현상이 계면에서 발현하지 않을 수도 있다는 문제점에 의하여 다른 측정방법에 비하여 등한시 되어져왔다.

본 연구에서는 butt joint 방법에 의하여 용매를 이용한 solvent 용접에 있어서 사용용매의 종류, 접착 온도, 접착압력 및 접착시간과 같은 가공변수가 접착 강도에 미치는 영향을 살펴보았다.

실 험

시료 및 시편제작. 본 실험에서 고분자의 결정성 모폴로지가 접착강도에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 무정형 고분자인 미원유화의 폴리스티렌 PS GP-150 ($M_w=28.0 \times 10^4$, MWD=2.4)을 용접 고분자 시료로 사용하였다. 시료는 rod형 테프론 다이가 장착된 Killion사의 25 mm single screw extruder를 통해 rod형으로 압출한 후 선반가공을 통해 길이 30 mm, 직경 10 mm의 봉상형 시편으로 가공하였다. 가공한 시편은 폴리스티렌의 유리전이온도

이상의 온도인 110 °C의 진공 건조기내에서 24시간 동안 방치하여 압출 및 선반가공시의 잔류용력을 제거하였다.

Solvent 용접. Solvent 용접에 의한 봉상형 시편의 용접을 위하여 전보에서¹² 사용된 adhesion test cell을 영국 LLOYD사의 인장시험기 LR10K에 장착하여 용접실험을 수행하였다. Solvent 용접은 상온에서 시편의 한쪽 표면에 마이크로 피펫을 이용하여 일정량의 용매를 코팅한 후 용매가 코팅되지 않은 다른 시편과 접합시킨 다음 즉시, 온도가 90-105 °C인 adhesion test cell 내에 넣고 1분간 시편이 adhesion test cell과 열적 평형이 되도록 체류시킨 후, 50초에서 10분간 10-25 MPa의 압력을 가하여 solvent 용접을 수행하였다. Solvent 용접에 사용된 용매는 폴리스티렌의 용해도 상수, $8.1-9.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, 와 유사한 용해도 상수를 갖는 toluene과 chloroform을 사용하였다. 이들의 용해도 상수는 각각 8.9와 $9.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 이며 비등점은 110.6과 62.0 °C였다.

접착강도 측정. 각각의 용접조건 하에서 접착된 시편은 test cell에서 꺼낸 후 상온으로 완전히 냉각시킨 후 시편을 인장시험 grip에 고정시켜 LLOYD사의 인장시험기를 사용하여 상온에서 인장시험을 통하여 인장강도를 측정하고 이를 접착강도로 나타내었다. 측정기준은 rod형 물질의 접착강도 측정방법인 ASTM D2095-72를 사용하였고 butt joint 실험의 측정값의 재현성 확보를 위하여 반복실험을 통해 측정값의 정확성 및 반복성을 확인하였으며 이 때 인장 속도는 10 mm/min로 하였다.

결과 및 고찰

접착온도에 따른 접착강도의 변화. Figure 1에 toluene과 chloroform을 폴리스티렌 계면에 5 μL 씩 코팅한 후 5분간 각 온도에 따라 용접시킨 후, 인장 시험을 통하여 접착강도를 측정하여 접착온도에 따른 접착강도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 용매코팅 여부에 관계없이 접착온도가 높을수록 접착강도가 증가함을 알 수 있었으며 용매를 코팅한 경우, 전 온도범위에서 용매를 코팅하지 않은 폴리스티렌 계면의 접착강도에 비해 전반적으로 높은 접착

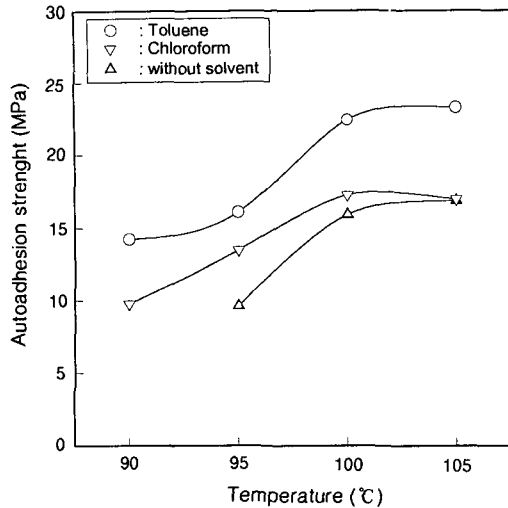
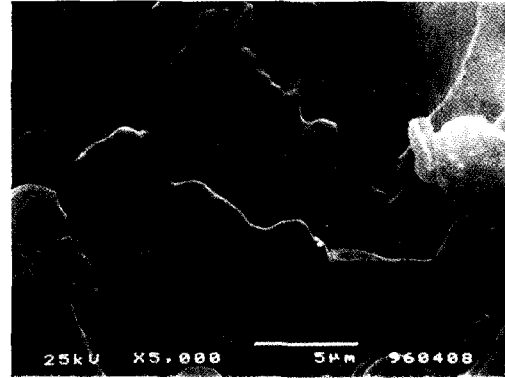


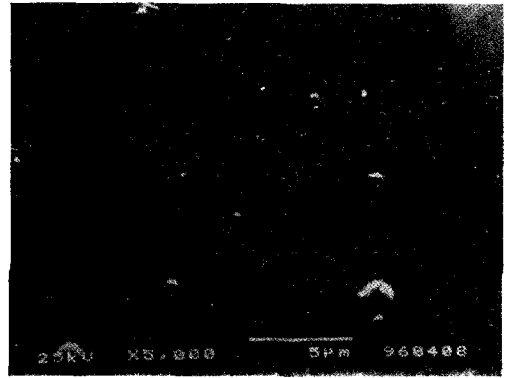
Figure 1. Autoadhesion strength of PS/PS interface in solvent welding as a function of welding temperature using toluene and chloroform as welding solvent.

강도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 그리고 용매를 코팅하지 않은 경우, 폴리스티렌의 유리전이온도 이하인 90 °C에서는 분자쇄의 유동성이 없어 전혀 계면이 접착되지 않는 반면에 용해도 상수가 폴리스티렌과 유사한 용매들을 계면에 코팅한 경우 8-14 MPa의 접착강도를 갖게 됨을 알 수 있었다.

온도의 증가에 따른 접착강도의 증가는 유리전이온도 이상에서 폴리스티렌의 자유 부피가 급격히 증가하게 되고 이에 따른 분자쇄의 유연성을 초래하여 분자쇄가 상호계면으로 쉽게 상호침투하게 됨에 기인된다. 한편, 용매의 코팅에 따른 접착강도의 증가는 사용용매가 폴리스티렌 계면에서 확산됨에 따라 계면 분자쇄의 유동성 증가와 함께 Figure 2에서 보는 바와 같이 용매에 의한 계면의 표면이 거칠어져 접착면적의 증가에 따른 결과로 사료된다. 특히 유리전이온도 이하인 90 °C에서 접착강도를 보이는 것으로 보아 낮은 온도에서 용매가 분자쇄의 유동성을 증가시킴을 확인할 수 있었다. 사용용매 모두가 폴리스티렌과 유사한 용해도 상수를 갖고 있으나 toluene이 chloroform에 비하여 접착강도의 증가에 더 효과적인 용매임을 알 수 있다. 이러한 이유는 이들 사용용매의 비등점과 매우 밀접한 관계가 있다. Chloroform의 경우 비등점이 62 °C로 toluene에 비해 현저히 낮고



(a)



(b)

Figure 2. SEM micrographs of polystyrene surfaces before welding. (a) bulk polystyrene and (b) toluene treated polystyrene.

따라서 본 용접실험에서 사용한 온도에서 모두 증발함에 따라 분자쇄의 유동성에 따른 영향보다는 용매 처리에 의한 계면표면의 거칠기의 증가에 따른 접촉면적 증가만으로 접착강도가 증가되기 때문이다. 이와는 달리 toluene의 경우 실험온도가 toluene의 비등점 110.6 °C이하이므로 표면의 거칠기의 변화와 함께 잔존용매에 의한 분자쇄의 유동성이 접착강도에 영향을 미치지 때문일 것으로 사료된다. Figure 3에 100 °C, 25 MPa 압력으로 10분간 solvent 용접시킨 용접시편에 있어서 사용용매의 양이 접착강도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 toluene과 chloroform 모두 용매의 함량 증가에 따라 접착강도가 증가함을 보인다. 즉, 용매의 함량 증가에 따라 용매에 의해 확산된 폴리스티렌의 계면 두께

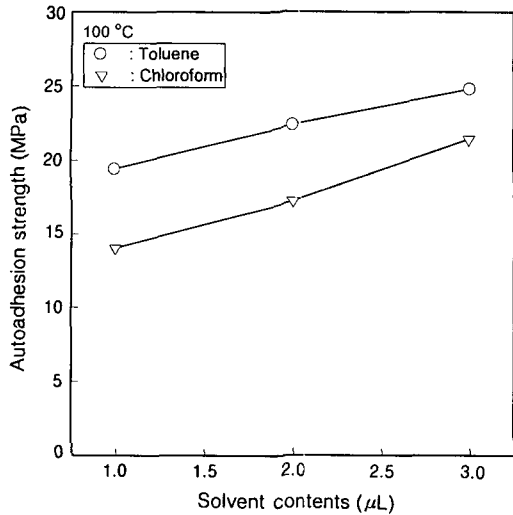


Figure 3. Effects of solvent content on autoadhesion strength of PS/PS interface in solvent welding.

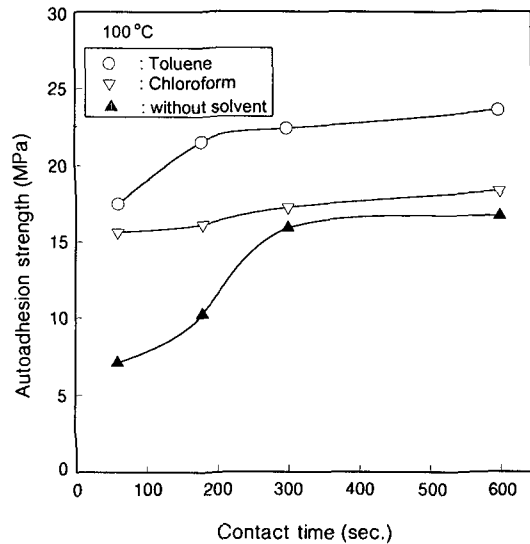


Figure 4. Effects of contact time on autoadhesion strength of PS/PS interface in solvent welding.

가 증가되고 따라서 유동성을 갖는 분자쇄의 수가 증가된다. 이와 함께 용매의 폴리스티렌으로의 확산에 따른 표면의 거칠 정도의 변화에 따른 접촉면적의 증가로 인하여 이러한 결과를 초래함을 알 수 있었다.

접착시간에 따른 접착강도 변화. Figure 4에 5 μL의 용매를 코팅하고 100 °C에서 15 MPa의 압력으로 solvent 용접한 접착계면의 접착시간과 접착강도의 관계를 나타내었다. 용매를 첨가하지 않은 경우 접촉 시간이 증가함에 접착강도는 증가하며 5분 정도 지난 후에는 접착강도는 더 이상 증가하지 않고 평형상태가 됨을 알 수 있다. 이러한 평형상태는 계면의 단면적당 상호침투된 분자쇄의 수와 이들의 길이가 일정시간 이후 포화상태가 된 것으로 설명할 수 있다. 때문에 entanglement density 하에서 접착시간을 증가시켜도 더 이상의 접착강도의 증가는 기대하기 어렵다. 이러한 결과는 Wool과 Jud의⁷ strain energy approach에 의한 실험 및 이론적 고찰의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 용매를 첨가했을 경우 두 용매 모두 짧은 접착시간에 접착강도가 2 배 이상 증가됨을 보이며 toluene의 경우 접착시간에 따라 접착강도가 증가되고 일정시간 이후 접착강도가 평형을 이루는 반면 chloroform의 경우 접착시간이 증가하여도 접착강도가 증가하지 않음을 보인다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 용매에 의한 접착강도의

증가 메카니즘이 분자쇄의 유동성 증가와 접촉면적의 증가로 이루어 졌음을 반증한다. 즉, 100 °C 접촉에 있어서 chloroform의 경우 접착강도 증가 메카니즘은 접촉면적의 증가에 의해 발생되며 따라서 접착 초기 상호계면을 상호침투하는 주쇄의 수와 길이가 포화상태에 도달하여 접착시간이 증가되어도 더 이상 접착강도가 증가되지 못한다. 이와는 달리 toluene에서의 접착강도 증가 메카니즘은 분자쇄의 유동성에 의하여 의존되며 따라서 접착시간의 증가에 따라 계면으로의 상호침투되는 분자쇄 및 이들의 길이가 증가되고 결과적으로 접착강도의 증가를 유발하게 된다.

이러한 접착 메카니즘을 확인하기 위하여 폴리스티렌에 toluene을 코팅한 후 상온, 진공상태에서 24시간 건조하여 계면에 잔존하는 용매를 완전히 제거한 후 같은 조건에서 접착시켜 이들의 접착강도의 변화를 접착시간으로 Figure 5에 나타내었다. 용매가 잔존하는 경우, 즉 접착강도의 증가 메카니즘이 분자쇄의 유동성에 기인되는 경우, 그림에서 보는 바와 같이 용매를 사용하지 않았을 때와 마찬가지로 접착강도는 상대적으로 증가하지만 접착시간에 선형적으로 비례함을 알 수 있다. 잔존용매를 제거하는 경우, 즉 용매에 의해서 접촉면만이 증가된 경우, 접착초기의 접착강도는 증가되지만 접착시간에 따른 접착강도의

Solvent 용접에 의한 무정형 고분자 계면의 접착강도 변화에 관한 연구

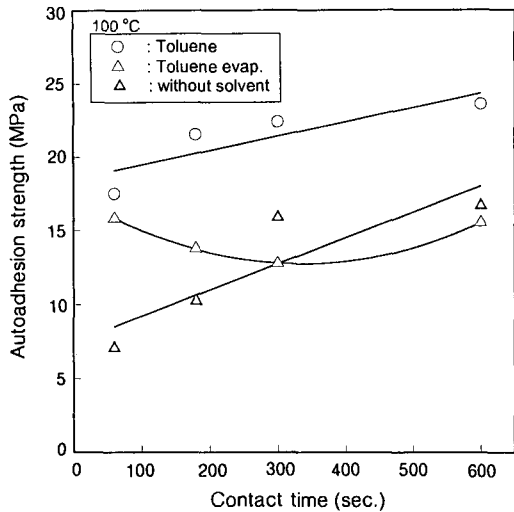


Figure 5. Mechanism of solvent welding at 100 °C using toluene as welding solvent.

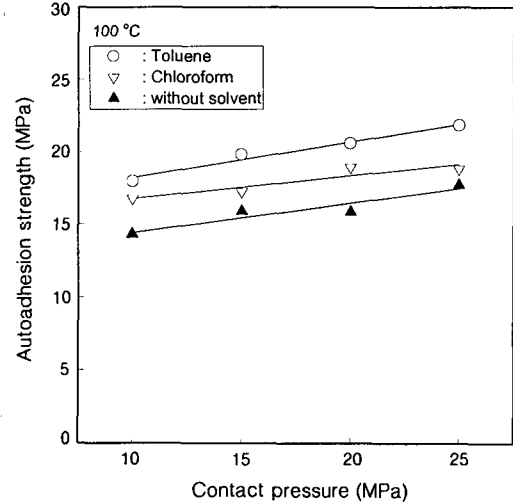


Figure 7. Effects of contact pressure on autoadhesion strength of PS/PS interface in solvent welding.

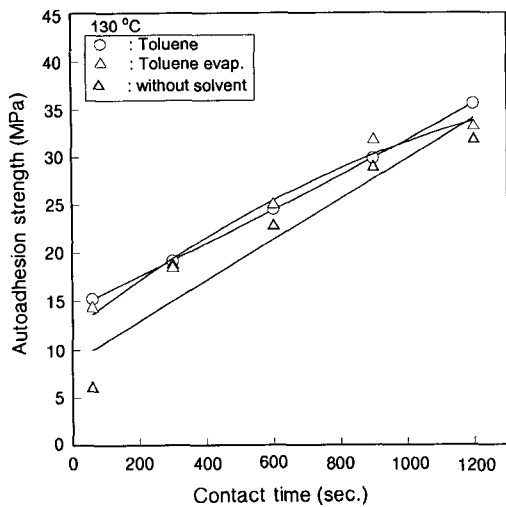


Figure 6. Mechanism of solvent welding at 130 °C using toluene as welding solvent.

변화는 보이지 않음을 알 수 있다. Figure 6에서와 같이 접착온도를 toluene의 비등점 위인 130 °C에서 접착하는 경우 잔존하는 용매는 모두 증발되고 따라서 분자쇄의 유동성에 의한 접착 메카니즘이 없고 용매에 의하여 접착면적 증가만이 유발된 경우 용매를 사용하지 않은 시료와 비교하여 초기의 접착강도는

증가하나 접착시간이 증가될수록 용매를 사용하지 않은 시편과 같은 접착강도를 나타내게 된다. 즉 분자쇄의 유동성이 큰 130 °C의 접착의 경우 접착초기에는 접착면적이 접착강도에 영향을 미치나 접착시간이 증가될수록 온도에 의한 분자쇄의 유동성 증가로 인하여 접착면적의 영향이 적어짐을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 보아 solvent 용접시 접착온도보다 비등점이 높은 용매를 사용하면 시편의 열적 변형이 최소화되는 유리전이온도 근처에서 접착강도가 현저히 증가됨을 알 수 있었다.

접착압력에 따른 접착강도의 변화. Figure 7에 100 °C 5분간의 solvent 용접시, 접착압력이 접착강도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 용매를 사용한 경우가 접착온도 및 접착시간의 영향에서와 마찬가지로 접착강도가 높음을 알 수 있다. 하지만 접착압력에 따른 접착강도의 변화는 앞의 두 가공조건에 비하여 적음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Wool이^{8,10,13} 언급한 바와 같이 접착압력은 두 계면의 완전 밀착을 위한 최소한의 압력이 필요하며 그 이상의 압력에서는 접착강도의 증가를 기대할 수 없기 때문으로 사료된다. 따라서 용매를 사용하여 분자쇄의 유동성과 접착면적을 증가시켜도 접착강도의 절대값은 증가하지만 압력에 따른 접착강도의 변화에는 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

결 론

무정형 고분자인 폴리스티렌/폴리스티렌의 solvent 용접시 사용용매의 종류 및 가공조건이 접착강도에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용해도 상수가 유사한 용매를 계면에 첨가하는 경우 용매의 상호계면으로의 확산에 따라 분자쇄의 유동성이 증가하고 아울러 계면의 표면이 거칠어짐에 따라 접촉면적의 증가를 유발시켜 접착강도가 증가됨을 알 수 있었다. 특히 이러한 현상은 열에 의한 분자의 유동성이 적은 낮은 접착온도 및 짧은 접착시간에서 두드러짐을 확인하였다.

2. 접착온도를 사용용매의 비등점 이상으로 하였을 경우, 용매의 증발에 따라 분자쇄의 유동성에 의한 접착강도의 변화는 감소하며 용매사용에 따른 접착강도의 초기 증가는 접촉면적의 증가에 의존함을 알 수 있었다. 이러한 접촉면적의 증가는 분자쇄의 유동성이 큰 고온 용접에서는 접착강도에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

3. 접착압력에 따른 접착강도의 변화는 접착온도 및 접착시간에 따른 변화에 비하여 상대적으로 적으며 압력 증가에 따른 접착강도의 변화는 용매의 코팅에 따른 분자쇄의 유동성의 변화 및 접촉면적의 변화에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. E. J. Frankel and K. K. Wang, *Polym. Eng. & Sci.*, **20**, 396 (1980).
2. R. J. Crawford and Y. Tam, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3275 (1981).
3. V. J. Strokes, *Polym. Eng. & Sci.*, **29**, 1310 (1989).
4. C. B. Bucknall, *Polym. Eng. & Sci.*, **20**, 432 (1980).
5. H. Potente, M. Heil, and J. Korte, *J. Plastverarbeiter*, **46**, 42 (1995).
6. K. M. O. Connor and R. P. Wool, *Bull. APS*, **30**, 389 (1985).
7. K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Mater. Sci.*, **16**, 204 (1981).
8. R. P. Wool and K. M. O' Connor, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953 (1981).
9. R. P. Wool, *Rubber Chem. Tech.*, **57**, 307 (1983).
10. R. P. Wool, B. L. Yuan, and O. J. McGarel, *Polym. Eng. & Sci.*, **29**, 1340 (1989).
11. ASTM Glossary of ASTM Definition, 2nd Ed., Philadelphia, 1973.
12. Y. H. Jeong, D. W. Kang, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **21**, 755 (1997).
13. R. P. Wool, "Polymer Interfaces: Structure and Strength", Carl Hanser Verlag, New York, 1995.