

무정형 알파-올레핀 고분자/무정형 폴리아미드 블렌드의 반응 상용화

윤덕우 · 최미주 · 황규희 · 김건석 · 이광희[†]

인하대학교 고분자공학과

(2009년 5월 12일 접수, 2009년 6월 23일 수정, 2009년 6월 24일 채택)

Reactive Compatibilization of Amorphous Poly- α -olefins/Amorphous Polyamide Blends

Deok Woo Yun, Mi Ju Choi, Kyu Hee Hwang, Geon Seok Kim, and Kwang Hee Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 12, 2009; Revised June 23, 2009; Accepted June 24, 2009)

초록: Maleated 폴리프로필렌과 에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트-메틸 아크릴레이트의 공중합체를 반응성 상용화제로 사용하여 무정형 알파-올레핀 고분자/무정형 폴리아미드 블렌드의 반응 상용화를 시도하였다. 무정형 폴리아미드와 상용화제간의 그래프트 반응 정도는 FT-IR, SEM 및 rheometer로 조사하였다. 반응 상용화에 따른 블렌드의 기계적 물성 변화 및 하이드로카본 형태의 접착부여수지를 첨가한 블렌드의 접착강도는 만능시험기로 조사하였다.

Abstract: The reactive compatibilization of amorphous poly- α -olefins (APAO)/amorphous polyamide (aPA) blends was carried out using two kinds of reactive compatibilizers such as maleated polypropylene and ethylene-glycidyl methacrylate-methyl acrylate copolymer. The grafting reaction rates between aPA and the compatibilizers were examined using FT-IR, SEM and rheometer. The effect of the reactive compatibilization on the mechanical property of the blends was investigated with a universal testing machine. The adhesion strength of the blends including a hydrocarbon tackifier resin, C9 was also measured.

Keywords: reactive compatibilization, compatibilizer, blend, mechanical property.

서 론

열용융(hot melt, HM) 접착제는 상온에서 고체상의 물질로 용매에 용해하거나 분산시키지 않고 100% 고형물을 열로 용융시켜 액상으로 사용하는 접착제이다. HM 접착제는 용제형 접착제나 수분산형 접착제에 비해 건조과정이 필요 없어 친환경적이며, 작업공간이 적게 필요하고 접착속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 고속 접착력은 자동화를 통한 생산성 향상 및 인건비 절감을 가능하게 한다. 또한, HM 접착제는 광범위한 소재에 대한 접착이 가능하여 포장, 제본, 목공, 섬유 등 여러 분야에 이용되고 있다. 최근에는 자동차와 전기전자 분야와 같은 고부가가치 산업에서도 크게 주목받고 있다.^{1,2}

이상적인 접착제와 산업적 측면에서 사용 가능한 접착제간에는 차이가 있다. 폴리아미드나 폴리에스테르계 및 폴리우레탄계 HM 접착제는 용융점도가 비교적 낮고 고화시간이 짧으며 접착력도 우수하다.^{3,4} 한편, 에틸렌 초산비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리오레핀계 접착제는 대체로 점도가 높고 고화시간이 길며 접착강도가 낮다. 이러한 단점에도 불구하고 올레핀계 접착제가 HM 접착제 중 가장 많이 사용되고 있다.⁵ 그 이유는 접착부위 면적당 사용량이 다

소 많더라도 상대적으로 가격 부담이 적고 접착력을 크게 요구하지 않는 분야에 다양하게 적용할 수 있기 때문이다. 그러나, 내열성이 요구되는 분야에 단순히 가격이 저렴하다는 이유로 값싼 접착제를 선택한다면 품질이 낮아 제품이 제대로 구실을 못하거나 불량률이 높아 생산자는 더 큰 경제적 부담을 안게 된다. 따라서, 실제 제품의 품질 요구 수준을 충족하면서도 적당한 가격대를 가지는 접착제의 선택이 필요하다.

성능과 가격을 조절한 HM 접착제로서 폴리오레핀/폴리아미드 블렌드나 폴리오레핀/폴리에스테르 블렌드 등과 같은 블렌드형 접착제를 생각할 수 있다. 그러나, 분자량이 수천에서 수만에 이르는 거대분자로 특징지어지는 고분자의 특성으로 인하여 폴리오레핀은 폴리아미드나 폴리에스테르와 혼화되지 않으며, 이에 단순한 물리적 혼합으로는 필요한 물성을 얻기 어렵다. 따라서, 실용적 측면에서 적절한 상용화 기술을 도입하여 분산상의 크기를 조절하고 기지와 도메인간의 계면접착력을 향상시켜야 한다.

상용화 기술에는 구성성분 일부 또는 모두와 반응할 수 있는 반응성 상용화제를 첨가하여 고온 및 높은 전단력 하에서 그래프트 반응을 유도함으로써 상용성을 향상시키는 반응 상용화(reactive compatibilization) 방법이 있다.⁶⁻¹² 상용화제를 사용하여 비혼화성 블렌드의 상용성을 향상시킨다는 것은 계면 장력 감소로 인한 형태학적 변화와 계면 접착력의 증대를 의미한다. 물리적 상용화의 경우에는 블록이나 그

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: polylee@inha.ac.kr

래프트 공중합체의 분자구조 및 분자량이 계면성질 변화에 결정적인 역할을 한다. 그러나, 반응 상용화의 경우에는 반응기의 양과 반응기의 종류, 반응 상용화제 내의 반응기의 분포, 혼련조건에서의 반응속도, 계면에 *in-situ*로 형성된 공중합체의 분자량 및 실제로 계면에서 반응 생성물의 존재 형태 등이 중요하다.⁶⁻⁸ 일반적으로 반응 상용화제의 첨가량에 따라서 분산상의 크기는 감소하며, 일정량이 넘으면 분산상의 크기가 더 이상 감소하지 않는다. 이는 반응에 의해 형성된 *in-situ* 공중합체의 계면 농도가 포화상태에 이르지 않더라도 coalescence를 억제할 수 있을 정도로 존재하면 형태학으로 상구조가 안정된다는 것을 의미한다. 따라서, 많은 양의 상용화제를 사용할 경우에는 넣어진 상용화제는 모두 계면에 존재하는 것이 아니라 일부는 기지나 분산상 내에 미셀 형태나 미반응 상태로 존재한다.^{11,12} 비혼화성 블렌드 계에 반응 상용화 기법을 도입할 시에는 상용화제의 양 뿐만 아니라 반응기의 화학 구조에 따른 반응성의 차이가 반응 상용화 수준에 큰 영향을 미치기 때문에 대상 블렌드계에 따라서 상용화제의 선택에 신중을 기해야 한다.

본 연구에서는 HM 접착제로 사용되고 있는 무정형 알파-올레핀 고분자(amorphous poly- α -olefins, APAO)와 무정형 폴리아미드(amorphous polyamide, aPA) 블렌드를 대상으로 반응성 상용화제의 종류와 양 및 혼련조건에 따른 반응 수준과 이와 연관된 물성을 평가하였다. 또한, 접착시험을 통하여 반응 상용화에 의한 APAO/aPA 블렌드의 물성 향상이 접착력에 기여하는 정도를 고찰하였다.

실 험

재료. APAO는 프로필렌 주성분에 에틸렌 및 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐과 같은 α -올레핀의 공중합체이며, aPA 역시 나일론 6, 66 및 12를 구성하는 단량체들로 이루어진 랜덤 공중합체로서 구성성분과 조성에 따라서 그 종류가 매우 다양하다. 본 연구에서는 현장의 조언을 받아 Evonik Degussa사의 Vestopalst 828($M_n=13200$, $M_w=61000$)과 Sanho Chemical사의 Tohmid T-558N($M_n=50000$)을 HM 접착제용 APAO와 aPA 수지로 선정하였다. 반응성 상용화제로는 Uniroyal Chemical사의 Polybond 3200과 Sumitomo Chemical 사의 Igetabond 7L을 사용하였다. Polybond 3200은 말레산무수물을 1 mol% 함유한 maleated 폴리프로필렌이며, Igetabond 7L은 에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트-메틸 아크릴레이트의 공중합체로 각 성분이 67/3/30의 중량 비율로 구성되어 있다. 본 논문에서는 Polybond 3200과 Igetabond 7L을 각각 Bond32와 Bond7L로 약칭하였다. HM 접착제와 피착제간의 젖음 특성 향상을 위해 점착부여수지로 Eastman사의 방향족 하이드로카본 수지인 C9을 사용하였다.

블렌드 제조. aPA와 상용화제의 그래프트 반응을 결정하기 위해 aPA/Bond32와 aPA/Bond7L 블렌드를 제조하였다. 먼저 각 시료를 80 °C 진공오븐에서 3일간 건조한 후에 건식 블렌딩하였다. 상용화제의 함량은 Bond 32의 경우에는 1, 3, 5, 10 phr로 변화시켰으며, Bond7L의 경우에는 5 phr로 고정하였다. 건식 블렌딩한 시료는 직경 16 mm의 co-rotating 이축 압출기(Bautek, Korea)를 사용하여 160 °C에서 스크루 속도 200 rpm으로 1차 용융혼련하였다. 압출기 내 평균 체류시간이 약 1분 정도로 짧고, 압출온도 역시 160 °C로

aPA와 상용화제간의 그래프트 반응을 유도하기에는 상대적으로 낮은 온도이기 때문에 1차 용융혼련 중에서 그래프트 공중합체의 생성은 매우 제한적이다. 압출된 펠렛 상의 시료는 Brabender Mixer를 이용하여 190, 200, 210, 220 °C에서 수 분간 2차 용융혼련하여 그래프트 반응을 유도하였다. 그래프트 반응조건을 알아 본 후에 APAO, aPA 및 상용화제를 각각 47.5 : 47.5 : 5.0의 중량 비율로 건식 블렌딩한 후, 이축압출기와 Brabender Mixer를 사용하여 인장특성 평가를 위한 시료를 제조하였다. 또한, APAO/aPA/Bond32(47.5/47.5/5.0 w/w/w) 및 APAO/aPA/Bond7L(47.5/47.5/5.0 w/w/w)과 C9를 중량비로 70 : 30으로 건식 블렌딩한 후, 이축압출기와 Brabender Mixer를 사용하여 접착력 평가를 위한 시료를 제조하였다. 인장특성과 접착력 평가를 위한 시료 제조 시, Brabender Mixer에서의 2차 용융혼련 온도와 시간은 Bond32를 포함하는 시스템에서는 210 °C, 5분이었으며, Bond 7L을 포함하는 시스템에서는 210 °C, 2분이었다.

분석. aPA와 상용화제간의 그래프트 반응수준을 Perkin-Elmer사의 Spectrum 2000 FT-IR과 Physica사의 MCR 300 rheometer를 사용하여 반응에 따른 특성피크 및 점도 거동의 변화를 조사하여 분석하였다. FT-IR 및 rheometer 측정용 시료는 Brabender Mixer에서 온도 및 혼련시간 대 별로 채취한 시료를 150 °C에서 15초간 melt-pressing하여 제조하였다. Brabender Mixer에서 채취한 시료의 모폴로지를 Hitachi사의 S-4300 FE-SEM으로 관찰하였다. SEM 시편은 블렌드 시료를 액체 질소에서 과단하거나 xylene으로 특정 성분을 추출하여 제조하였다. 블렌드 시료의 기계적 물성을 Hounsfield사의 Universal Testing Machine(UTM)으로 측정하였다. 인장시험 시 crosshead 속도는 25 mm/min, 시편의 크기는 0.5 × 12 × 70 mm이었다. 반응 상용화에 의한 APAO/aPA 블렌드의 접착물성 향상 수준을 ASTM D1002-72의 lap shear geometry를 따라서 평가하였다. 이때 사용한 피착제는 두께가 1.5 mm, 폭이 1.5 cm의 ABS sheet이었으며, 도포면적과 도포량은 각각 1.0 cm²와 0.04 g/cm²이었다. 접착시험은 상온과 50 °C 두 온도에서 실시하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 aPA/Bond32(95/5 w/w) 1차 압출물의 온도별 flow curve이다. 고분자 물질은 온도 증가에 따라서 점도와 전단응력이 감

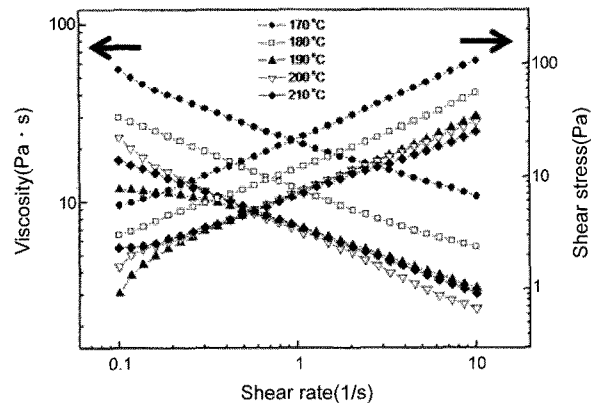


Figure 1. Temperature dependence of viscosity and shear stress as a function of shear rate for aPA/Bond32(95/5 w/w) blend.

소한다. 170 °C~190 °C 온도 범위에서는 이와 같은 일반적인 온도에 따른 흐름 특성을 보여준다. 그러나, 200과 210 °C의 경우에는 낮은 전단속도 영역에서 점도가 190 °C의 경우보다 더 높은 것을 볼 수 있다. 이러한 점도 거동은 aPA와 Bond32간의 그래프트 반응에 의한 공중합체의 생성이 200 °C 근처의 온도 영역에서 활발하게 일어난다는 것을 시사한다.

190 °C 이상의 온도 영역에서 aPA와 Bond32간의 그래프트 반응수준을 적외선 분광법으로 조사하였다. 적외선 분광법은 물질의 화학구조에 대응하여 특징적인 스펙트럼을 제공하기 때문에, 이를 확인하면 화학적 변화 정도를 확인할 수 있다. Maleated 폴리프로필렌인 Bond32의 cyclic anhydride기가 aPA의 말단 NH₂기와 반응하면, cyclic anhydride에 대한 적외선 흡수 피크(1740-1730 cm⁻¹)가 감소한다.^{13,14} 이와 같이 반응 진행 과정에 감소하거나 소멸하는 흡수 피크의 변화를 반응시간에 따라서 추적하면 반응 진행 유무나 종결 시간에 대한 정보를 얻을 수 있다. 여기에서 주의해야 할 점은 적외선 분석용 시료를 만들 때 발생하는 시료 간의 두께 차이를 보정해야 한다는 것이다. 다시 말해 적외선 분석 시, 그래프트 반응과 관련된 피크의 흡광도를 시료 두께에 의존하는 피크의 흡광도로 나누어서 표준화해야 한다. 여기서는 1337 cm⁻¹에서 나타나는 CH₂ stretching 피크를 두께 보정용 피크로 사용하였다. Figure 2는 aPA/Bond32(97/3 w/w) 블렌드 시료를 Brabender Mixer에서 190 °C로 그래프트 반응을 시켰을 때, 반응시간에 따른 cyclic anhydride 흡수 피크의 감소를 보여준다. 본 연구에서는 반응인자(R_R)를 다음과 같이 정의하여 반응온

도와 반응시간에 따른 R_R 의 변화 추이를 조사하였다.

$$R_R = \frac{C_t/H}{C_0/H}$$

여기서 C_0, C_t 는 각각 혼련시간 0과 t min에서의 cyclic anhydride 흡수 피크의 높이, H 는 두께 보정용 피크의 높이를 나타낸다. Figure 3은 Bond32의 함량을 1, 3, 5, 10 phr로 변화시킨 시료의 반응온도와 반응시간에 따른 R_R 변화를 보여준다. 온도 증가에 따라서 R_R 값

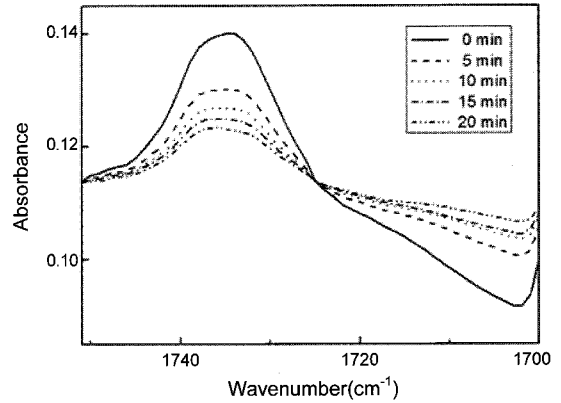


Figure 2. Relative absorbance at 1734 cm⁻¹ as a function of reaction time.

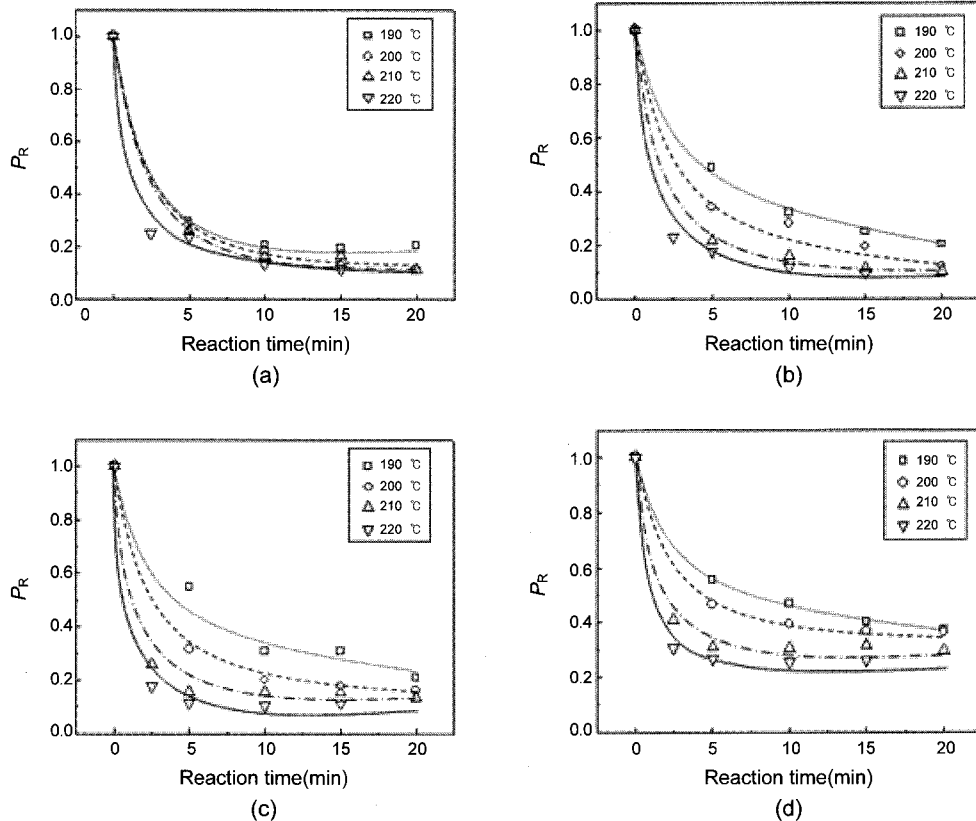


Figure 3. Change in the reaction parameter, R_R as a function of temperature. Weight composition of aPA/Bond32 blends: (a) 99/1; (b) 97/3; (c) 95/5; (d) 90/10.

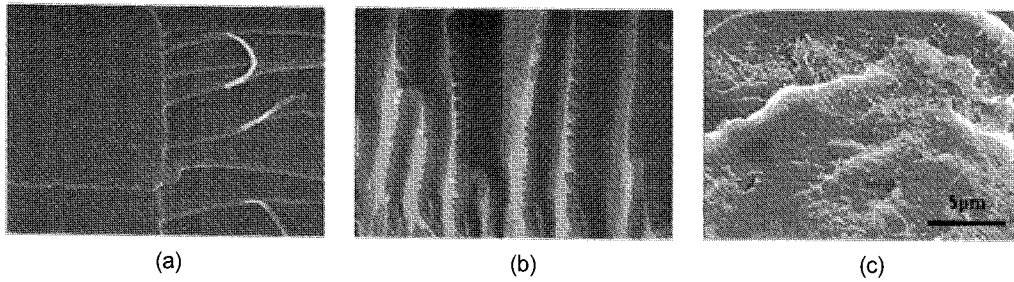
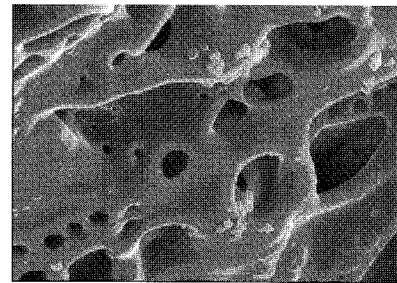


Figure 4. SEM micrographs of aPA/Bond32 (95/5 w/w) blends. Reaction time: (a) 0; (b) 3; (c) 5 min.

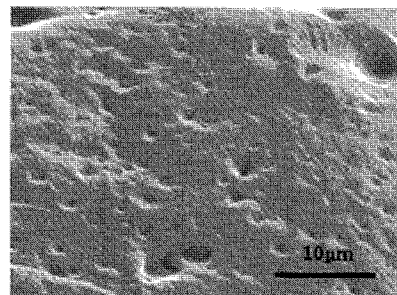
은 빠르게 감소하며, 반응온도가 210과 220 °C인 경우에는 Bond32의 함량과 관계없이 약 10분과 5분 정도가 지나면 반응이 거의 완결되어 R_g 값이 일정해짐을 볼 수 있다. 상용화제의 적정 첨가량에 대한 정보는 R_g 이 더 이상 감소하지 않는 시점에서의 값 즉 R_g 의 한계 값으로부터 유추할 수 있다. Bond32 함량이 5 phr까지는 R_g 이 0.1 가까이 감소하지만, 10 phr에서는 220 °C 반응온도에서도 0.25 이하로 떨어지지 않는다. 이는 10 phr의 경우 미반응 상태의 cyclic anhydride가 반응 종결 후에도 상당량 잔존하기 때문이며, 이러한 사실은 aPA와 Bond32간의 그래프트 반응을 유도할 상용화제의 양은 약 5 phr 수준이면 충분하다는 것을 시사한다.

그래프트 반응 수준에 따른 모폴로지의 변화를 알아보는 것은 상용화에 대한 또 다른 정보를 제공한다. Figure 4는 aPA/Bond32(95/5 w/w) 블렌드를 220 °C에서 0, 3, 5분간 혼련시킨 후, 액체 질소에서 파괴시킨 시료의 SEM 사진이다. 0분 시료에서는 매우 매끄러운 파단면을 볼 수 있다. 반면에 그래프트 반응이 진행된 3분 시료는 부분적으로 거친 파단면을, 5분 시료는 전체적으로 매우 거친 파단면을 보여준다. 이는 aPA와 Bond32간의 그래프트 반응에 의해서 기지와 분산상간의 계면접착력이 향상됨으로써 파괴거동이 비상용 블렌드의 취성파괴에서 상용 블렌드의 ductile 파괴로 전이했기 때문이다.^{15,16} 그래프트 반응에 따른 계면 장력의 감소는 파괴거동의 차이뿐만 아니라 블렌드 모폴로지의 변화를 동반한다. Figure 5는 xylene으로 그래프트 반응에 참여하지 않은 Bond32 성분을 130 °C에서 3일간 선택적으로 추출한 후의 SEM 사진이다. 그래프트 반응에 의한 계면장력의 감소로 인하여 분산상을 이루는 Bond32의 도메인 크기가 상당히 줄어든 것을 확인할 수 있다. 주목할 것은 같은 조건에서 반응 전 시료는 추출이 잘 된 반면에 반응 후의 시료는 표면이 어느 정도 패이기만 할 뿐이지 추출이 잘 되지 않았다는 점이다. 이는 Bond32 성분이 그래프트 반응에 의해 aPA와 접목됨으로써 용해도가 낮아졌기 때문이며, aPA와 Bond32간에 그래프트 반응이 일어났다는 사실을 재 입증한다.

본 연구에서는 말레산무수물을 함유한 Bond32 외에 랜덤 공중합체 내에 글리시딜 메타크릴레이트 성분을 포함하는 Bond7L도 반응 상용화제로 사용하였다. 글리시딜 메타크릴레이트에 있는 에폭시기는 aPA의 말단기인 NH₂기 또는 COOH기와 반응하여 Bond7L을 주사슬로 하고 aPA를 곁사슬로 하는 그래프트 공중합체를 형성한다. 이러한 aPA와 Bond7L간의 반응을 앞서 설명한 aPA/Bond32 계에서와 같이 적외선 분광법으로 에폭시기를 비롯하여 그래프트 반응과 연관된 관능기들의 흡수 피크 변화를 추적하여 조사하였다. 그러나, 뚜렷한 변화를 보이는 흡수 피크 대를 찾지 못하여 적외선 분광법으로는 aPA와 Bond7L간의 그래프트 반응에 대한 정보를 얻지 못하였다.



(a)



(b)

Figure 5. SEM micrographs of aPA/Bond32 (95/5 w/w) blends selectively etched using xylene. Reaction time: (a) 0 min; (b) 5 min.

이와는 별도로 그래프트 반응에 따른 점도 거동 차이로부터 aPA와 Bond7L간의 대략적인 반응조건을 찾을 수 있었다. aPA와 Bond7L간의 반응이 진행되면 고분자량의 그래프트 공중합체 성분이 생성되기 때문에 블렌드 시스템의 점도가 증가한다.¹⁷⁻¹⁹ Figure 6은 전단속도가 0.1 s⁻¹로 일정할 때, 210 °C에서 미반응 aPA/Bond7L 블렌드 시료의 시간에 따른 점도 거동을 보여준다. 여기서 미반응 블렌드 시료란 aPA와 Bond7L을 160 °C에서 이축 압출기로 1차 용융혼련한 후, 150 °C에서 30초간 melt-pressing한 시료를 지칭한다. 블렌드의 용융 점도가 구성 성분간에 그래프트 반응에 의해 증가된다는 사실을 근간으로 할 때, 일정온도와 일정 전단속도 하에서 점도가 지속적으로 상승하는 시간대를 반응 진행중이라 할 수 있으며, 더 이상 점도가 증가하지 않는 시점을 반응 완결점이라 볼 수 있다. 따라서, 반응 온도가 210 °C인 경우, aPA와 Bond7L간의 그래프트 반응이 1분 내에서 빠르게 종결됨을 알 수 있다. 반응 종결 후 점도 값이 감소하는 것은 고온 전단 하에서 고분자가 열화되기 때문으로 사료된다.

Table 1은 APAO, aPA, APAO/aPA 블렌드 및 APAO/aPA/상용화제 블렌드의 인장물성을 보여준다. 인장강도, 탄성률, 신율과 같은

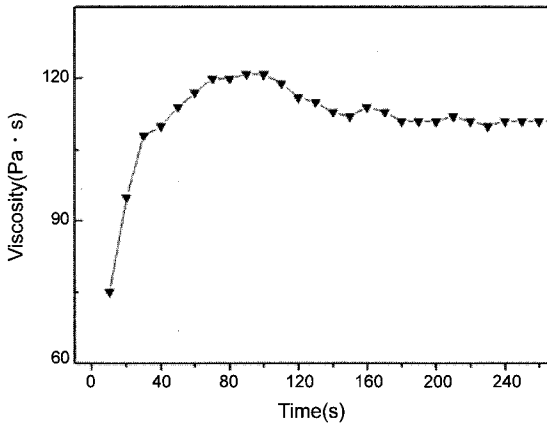


Figure 6. Change in the shear viscosity due to the grafting reaction.

Table 1. Tensile Properties of APAO, aPA, APAO/aPA/Compatibilizer Blends

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation (%)
APAO	0.92	4.6	202
aPA	6.10	104.3	99.4
APAO/aPA	1.33	24.7	12.6
APAO/aPA/Bond32	2.01	23.1	198
APAO/aPA/Bond7L	1.39	22.8	19.2

인장물성 중 블렌드의 혼화성이나 상용성 수준에 보다 뚜렷하게 영향을 받는 인지는 신율이다. 혼화성이 없거나 상용성이 나쁜 블렌드의 경우에는 기지와 분산상간의 계면접착력이 거의 존재하지 않기 때문에 일반적으로 base 수지에 비하여 매우 작은 신율 값을 보여준다. APAO/aPA(50/50 w/w) 단순 블렌드의 경우, 신율이 12.6%로 base 수지의 평균값의 1/10 이하 수준이다. 이는 APAO와 aPA가 상용성이 거의 없다는 것을 의미한다. APAO/aPA/Bond32(47.5/47.5/5.0 w/w/w) 블렌드의 경우, 인장강도는 APAO에 비하여 약 2배 크며, 신율은 aPA에 비하여 약 2배 정도로 APAO와 거의 같은 수준을 보여준다. APAO/aPA 단순 블렌드에 비하여 Bond32를 포함하는 블렌드가 인장강도 면에서나 특히 신율 면에서 큰 차이를 보이는 것은 aPA와 Bond32의 반응에 의해 생성된 그래프트 공중합체가 상용화제 역할을 충실히 함으로써 기지와 분산상간의 계면접착력을 향상시켰기 때문이다. 특이한 사항은 APAO/aPA/Bond7L(47.5/47.5/5.0 w/w/w) 블렌드의 경우, aPA와 Bond7L간의 그래프트 반응이 일어났음에도 불구하고 인장물성 면에서 반응상용화에 의한 효과가 전혀 나타나지 않았다는 점이다. 이러한 이유로 프로펠렌 base의 APAO와 에틸렌 base Bond7L간의 비혼화성을 생각할 수 있다. 그러나, APAO와 Bond7L이 용융상태에서 투명하며, 광학현미경 하에서 분산상이 보이지 않는다는 관찰 결과를 고려할 때, 상이한 이유를 배제할 수 있다. 또 다른 이유로는 aPA와 Bond7L의 그래프트 반응 생성물이 aPA와 친화성이 극히 좋고, 그 결과 Figure 7(a)와 같이 그래프트 반응 생성물이 APAO와 aPA의 계면에 존재하기 보다는 Figure 7(b)와 같이 aPA 도메인 내에 주로 존재함으로써 계면에서의 그래프트 반응 생성물 농도가 너무 낮기 때문이다. 본 연구에서 사용한 Bond7L은 공중합체 내 글리시딜 메타크릴레이트의 중량 비율이 3%로 만일

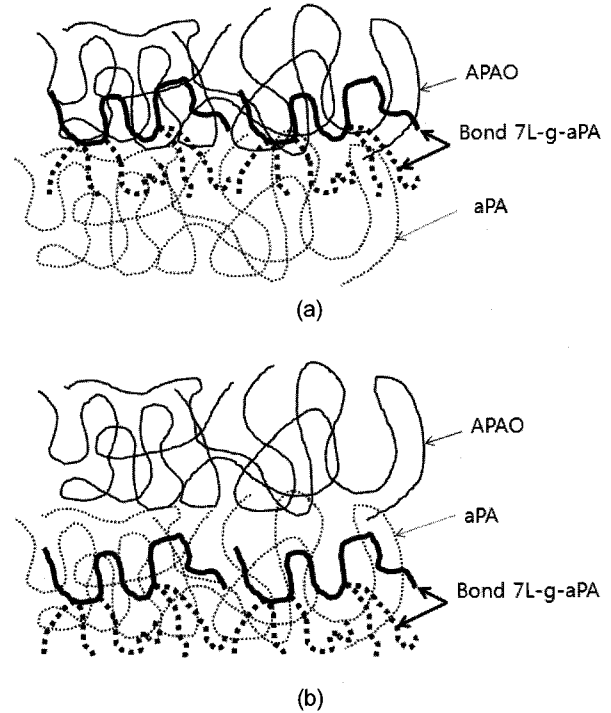


Figure 7. Schematic representation of the existence of graft copolymers formed by reactive compatibilization.

Bond7L 사슬 내의 모든 에폭시기에 aPA가 그래프트된다면 반응 생성물에 있어서 aPA 성분 몫이 매우 커져서 그래프트 반응 생성물의 전체적인 성질이 순수 aPA와 유사할 가능성이 있다. 예를 들어 Bond7L의 분자량이 십만이라 가정할 때, 사슬 1개 당 에폭시기의 수는 21로 여기에 모든 aPA가 그래프트된다면 그래프트된 aPA의 분자량은 약 백만 수준이 된다. Bond7L에 이의 중량 비로 10배 해당하는 aPA가 그래프트된다면 반응 생성물은 Bond7L의 성질을 상실하고 aPA와 거의 같은 특성을 보이리라 추정된다. 이러한 경우에는 두 상간의 계면접착력을 향상시키기 위해 요구되는 적정량의 그래프트 반응 생성물이 계면에 존재하기가 어려울 것으로 생각된다. 따라서, 현재 상용화된 것이 없어 적용해보지는 못했지만, APAO/aPA 계에서는 글리시딜 메타크릴레이트의 중량 비율이 3% 보다는 크게 낮은 공중합체를 반응상용화제로 사용해야 할 것으로 판단된다.

Figure 8은 접착부여수지인 C9가 중량 비로 30% 첨가된 APAO와 APAO/aPA/Bond32(47.5/47.5/5.0) 블렌드의 상온과 50 °C에서의 접착강도를 보여준다. APAO/aPA/Bond32 블렌드가 APAO보다 상온에서 2배 이상의 인장강도를 나타내지만, 접착강도 면에서는 오히려 더 낮은 값을 보여준다. 반면에 50 °C에서는 APAO에 비하여 APAO/aPA/Bond32 블렌드가 약 60% 정도 향상된 접착강도를 보여준다. 이러한 사실은 접착강도가 접착제 자체의 물성뿐만 아니라 접착제와 피착제간의 계면접착력에 복합적으로 영향을 받는 것을 알려준다.^{20,21}

결론

두 종류의 반응성 상용화제를 사용하여 APAO/aPA 블렌드의 반응

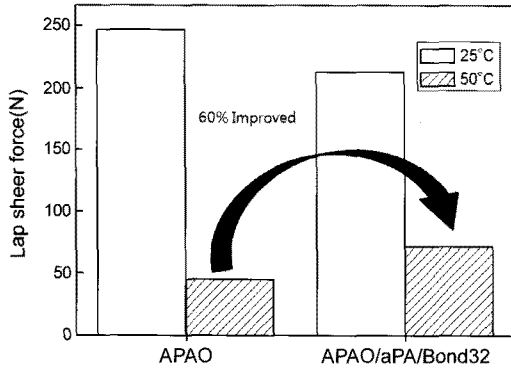


Figure 8. Lap shear strength of APAO and APAO/aPA/Bond32 blend at different temperatures.

상용화를 시도하였다. FT-IR, SEM, rheometer를 이용하여 관찰한 결과, aPA와 상용화제간의 그래프트 반응은 Bond32의 경우에는 210 °C 온도에서 약 5분이 지나면, Bond7L의 경우에는 약 1분이 지나면 완결되었다. 반응 상용화에 의한 계면접착력 향상 효과로 인해 APAO/aPA/Bond32 블렌드는 APAO/aPA 단순 블렌드에 비해 인장강도 면에서는 1.5 배, 신율 면에서는 10배 정도의 높은 값을 보여주었다. APAO/aPA/Bond7L 블렌드의 경우에는 기계적 물성이 APAO/aPA 단순 블렌드와 유사하였는데, 이는 그래프트 반응 생성물이 APAO와 aPA의 계면에 존재하기 보다는 aPA 도메인 내에 주로 존재함으로써 계면에서의 그래프트 반응 생성물 농도가 너무 낮았기 때문으로 판단된다. 접착특성을 보면, 상온에서는 APAO가, 50 °C에서는 APAO/aPA/Bond32 블렌드 상대적으로 우수하게 나타났다. 이러한 결과는 접착강도가 접착제 자체의 물성뿐만 아니라 접착제와 피착제간의 계면 접착력에 복합적으로 영향을 받기 때문이다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 청정생산기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Viljanmaa, A. Sodergard, and P. Tormala *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, 447 (2002).
2. F. Oikawa, *Setchaku*, **44**, 345 (2000).
3. Y. Wang, L. A. Moore, and G. Raykovitz, U.S. Patent 657859 (2007).
4. J. Heidarian, N. M. Ghasem, and D. Wan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1817 (2006).
5. S. Yamakawa, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 411 (1976).
6. S. Filippi, L. Minkova, N. Dintcheva, P. Narducci, and P. Magagnini, *Polymer*, **46**, 8054 (2005).
7. C. Marco, G. Ellis, M. A. Gomez, J. G. Fatou, J. M. Arribas, I. Campoy, and A. Fontecha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2665 (1997).
8. S. M. Hong, S. S. Hwang, J. S. Choi, and H. J. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1188 (2006).
9. E. Laredo, M. Grimau, A. Bello, F. Sanchez, M. A. Gomez, C. Marco, I. Campoy, and J. M. Arribas, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1408 (2005).
10. Y. S. Seo and T. H. Ninh, *Polymer*, **45**, 8573 (2007).
11. M. Abdouss, N. S. Sanjani, F. Azizinejad, and M. Shabni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2871 (2004).
12. G. H. Hu, H. Cartier, L. F. Feng, and B. G. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1498 (2004).
13. J. Ufheil, M. C. Baertsch, A. Wuersig, and P. Novak, *Electrochimica Acta*, **50**, 1733 (2005).
14. C. Q. Yang, X. Wang, and Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 327 (2000).
15. D. Sek and B. Kaczmarczyk, *Polymer*, **39**, 3327 (1998).
16. S. Sun, Z. Tan, C. Zhou, M. Zhang, and H. Zhang, *Polym. Composites*, **28**, 484 (2007).
17. S. Y. Seong, J. K. Lee, K. H. Lee, and B. J. Jin, *Polymer (Korea)*, **25**, 848 (2001).
18. S. S. Dagil and K. M. Kamdar, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1709 (1994).
19. J. K. Kim and H. Lee, *Polymer*, **37**, 305 (1996).
20. B. M. Jang, J. S. Jang, S. S. Park, D. J. Choi, and S. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **25**, 142 (2001).
21. H. Li, T. Chiba, N. Higashida, Y. Yang, and T. Inoue, *Polymer*, **38**, 3921 (1997).