

상용성 고분자 필름들간의 유리전이온도 사이에서 확산과 계면의 이동에 관한 연구

김 유 진

홍익대학교 기초과학과
(1997년 4월 25일 접수)

The Studies on Diffusion and Interface Displacement in Miscible Polymer Films between Their Glass Transition Temperatures

Eugene Kim

Department of Applied Science, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received April 25, 1997)

요약: 유리전이온도 (T_g)가 상이한 두 고분자들의 T_g 사이의 온도에서 확산 및 두 필름들간의 계면이 이동하는 과정을 연구하였다. 높은 T_g (198°C)를 갖는 고분자로서 tetramethylbisphenol-A polycarbonate (TMPC), 이와 상용성을 가지면서 낮은 T_g (111°C)를 갖는 고분자로서 polystyrene (PS)이 사용되었으며, Forward Recoil Spectrometry를 이용하여 이들 계면의 구조를 측정하였다. 유리상의 고분자가 용융상의 고분자간 내로 용해되어 들어가는 본 확산과정에서, 계면의 이동이 시간의 제곱근에 비례하는 고전적인 Fickian 방식을 따름을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 다양한 분자량의 고분자들에 대하여, 그리고 여러 온도에서 일관되게 관찰되었다. 회전코팅 과정에서 발생된 비평형적인 상태가 완화되도록 충분히 TMPC 필름을 미리 열처리를 하여 그렇지 않은 경우와 비교한 결과, 열처리를 한 후에 0.60배 계면의 이동이 지체되었음을 볼 수 있었다. TMPC와 PS의 분자량에 의존성, 그리고 온도에 의존성은 TMPC의 PS 연속상내로의 추적자 확산계수를 사용하여 정량적으로 설명할 수 있었다.

ABSTRACT: The diffusion and the displacement of the interface between the polymer films having different glass transition temperatures (T_g) were studied at the temperatures between their T_g 's. The polymers investigated here were tetramethylbisphenol-A polycarbonate (TMPC, $T_g = 198^\circ\text{C}$) and polystyrene (PS $T_g = 111^\circ\text{C}$). Forward Recoil Spectrometry was used to obtain the depth profile of deuterium and hydrogen. During the dissolution of the glassy polymer into the melt polymer, the interface shifted linearly with the square root of time in classical Fickian fashion, and the consistent results were obtained for polymers with different molecular weights and at the various temperatures. TMPC film was preannealed before the diffusion to allow the relaxation of the non-equilibrium state generated during the spin coating process. After the sufficient preannealing, the interfacial displacement was 0.60 times retarded compared to that of the unpreannealed sample. Dependence of the molecular weights of TMPC and PS, as well as that of the temperature could be explained quantitatively in terms of the tracer diffusion coefficients of TMPC into PS matrix.

Keywords: interface, tracer diffusion, mutual diffusion, glass transition, entanglement.

서 론

단일성분으로 이루어진 물질들이 가지고 있는 단점들을 극복하고, 구성성분들의 우수한 성질들을 활용하기 위해 수많은 다성분 고분자 재료들이 개발되었다. 이들 구성성분들이 용융혼합 등의 과정에 의해 혼합되면서 단일상을 이루지 못하고 분리된 분산상들을 형성하고 있거나 다층막의 구조를 이루고 접합되어 있을 때, 계면의 구조나 이의 경시변화를 이해하는 것은 이러한 혼합물질의 물성이나 최적화된 제조 공정 조건을 결정하는데 매우 중요하다. 서로 다른 고분자들의 사이에서 확산이 일어날 때, 고분자들의 상용성, 분자량, 온도, 조성 등에 따른 혼합과정에 관한 다양한 실험결과들과 이론이 제시되었다.¹⁻¹² 특히 지난 약 10여년 간에 걸쳐 실용화 된 다양한 depth profiling technique들의 도움에 힘입어,¹ 확산과정이나 계면구조에 관한 다양한 실험결과들이 보고되었다.

본 논문에서는 그 중에도 아직 논란의 대상이 되고 있는 과정, 즉 서로 다른 유리전이온도를 갖고 단상을 이룰 수 있는 두 고분자들이 계면을 사이에 두고 접해 있을 때 두 고분자의 유리전이온도(T_g)들 사이에서 높은 T_g 를 갖는 성분이 낮은 T_g 를 갖는 성분으로 이루어진 연속상 내로 확산되어 들어가면서 계면이 이동하는 과정에 관하여 연구하였다. 높은 T_g 를 갖는 성분으로 tetramethylbisphenol-A polycarbonate (TMPC, $T_g=198^\circ\text{C}$)가, 낮은 T_g 를 갖는 성분으로 polystyrene (PS, $T_g=111^\circ\text{C}$)이 사용되었다. 지금까지 발표된 연구결과들에 따르면 두 T_g 들 사이의 온도에서 확산이 일어날 때는 그 양상이 Fickian 방식을 따르는지,⁶ 또는 그렇지 않는지의⁷⁻¹¹ 문제에서 상충되는 실험결과들이 보고되어 왔다. Composto와 Kramer는⁶ 높은 T_g 를 갖는 고분자로 poly(xylylenyl ether) (PXE) 그리고 낮은 T_g 를 갖는 고분자로 PS를 사용하였을 경우, 계면이 시간의 제곱근에 비례해서 움직인다고 보고하였는데 이러한 확산과정을 농도에 의존하는 상호확산계수를 사용하여 설명하였다. 그러나 충분치 못한 실험자료로 인해 분명한 결론을 내리기에는 미흡한 점이 있었다. 한편, Sauer와 Walsh^{7,8} 그리고 Jabbari와 Peppas는⁹⁻¹¹ 높은 T_g 를 갖는 고분자로 PS, 그리고 낮은 T_g 를 갖는

고분자로 poly(vinyl methyl ether) (PVME)를 사용한 결과, PVME에 의한 glassy한 PS의 팽윤과정이 수반되면서, 계면이 시간의 제곱근에 비례해서 움직이지 않았다고 보고하였다.

위의 상충되는 결과들 사이에서 고분자들간에 확산 과정의 이해를 위해 PS와 TMPC 층간의 확산기구와 이의 분자량, 온도, 사전 열처리 과정 등에 의존성을 이미 알려진 확산계수의 자료를^{4,12} 바탕으로 체계적으로 살펴보았다. 본 실험에 사용된 Forward Recoil Spectrometry (FRES)는 깊이에 따른 구성 분자의 농도의 단면을 직접적으로 측정한다. 앞에서 언급한 PS/PVME계에서 보고된 실험결과들을 위해서는 ellipsometry나 neutron reflectivity,^{7,8} 또는 infrared spectrometry⁹⁻¹¹ 등의 방법이 동원되었는데, 이들은 농도구배나 두께의 변화에 수반되는 광학적 성질 등을 이용한 간접적인 측정방법이다. 이에 비하여 FRES의 결과는 해석상의 모호함이 없고, 이 점이 본 실험결과와 신뢰성을 높이는 측면으로 지적될 수 있다.

한편, 필름들이 2층 구조가 이루어지도록 하기 전에 TMPC필름을 회전코팅방법으로 제작하는 과정에서 용매가 급히 증발되며 비평형상태의 사슬들로 이루어진 필름이 형성되리라 예상되는데,⁸ 이러한 긴장이 완화되도록 T_g 위에서 사행시간보다 충분히 긴 시간 동안 사전에 열처리한 시편에 대해서 확산실험을 수행하여 비교함으로써 열처리의 확산과정에의 영향에 대하여도 알아보았다.

실 험

실험에 사용된 중수소로 치환이 되거나 그렇지 않은 PS와 TMPC 고분자들 (각각 d-PS, h-PS와 d-TMPC, h-TMPC로 표기하며 괄호 안은 분자량의 미한다)의 무게평균분자량(M_w)과 다분산성(M_w/M_n)을 Table 1에 나타내었다. d-PS는 분자내의 모든 수소가 중수소로 치환이 되었으나, d-TMPC의 경우 iso-propylidene부분의 수소들만이 중수소로 치환이 되어 단위체 내의 22개의 수소 중에 6개의 수소만이 교체되었다. 먼저 톨루엔을 용매로 하여 h-PS의 용액을 준비한 다음 회전코팅의 방법으로 실리콘 기판위에 $1\mu\text{m}$ 이상의 두께를 가지는 필름을 만

Table 1. Weight-Average Molecular Weight and Polydispersity Indices of Deuterated and Hydrogenated Polystyrene and Tetramethylbisphenol A-polycarbonate

	M_w	M_w/M_n
d-PS (489k)*	489000	1.10
d-PS (1200k)*	1200000	<1.10
h-PS (208k)*	208000	1.06
h-PS (390k)*	390000	1.06
h-PS (670k)*	670000	1.07
d-TMPC (17k)*	16500	2.35
d-TMPC (23k)*	22800	2.50
h-TMPC (23k)*	23400	2.59
h-TMPC (42k)*	42000	2.88

(*) The molecular weight of the corresponding polymer was denoted in the text.

들었다. d-TMPC를 methoxybenzene (anisole)에 녹여 기세척된 유리 슬라이드 위에 회전코팅의 방법으로 약 300 nm 두께의 필름을 만들고, 이를 탈이온수의 수면 위에 띄웠다. 이 필름을 먼저 만든 h-PS 필름 위에 떠넘으로써 이중구조의 필름을 완성하고 (Fig. 1a), 이를 상온의 진공상태에서 하루이상 말려 잔여 용매와 물을 제거하였다. 같은 방법으로 d-PS 층 (300 nm)이 h-TMPC 층 (300 nm)의 위에 있는 반대의 막구성을 가지는 시료도 만들었다 (Fig. 1b). 이렇게 제작된 필름들을 $T_{g,PS} < T < T_{g,TMPC}$ 에서 확산이 일어나도록 주어진 온도에서 여러가지 시간에 걸쳐 진공상태에서 열처리하였다. TMPC를 미리 열처리하는 시료의 경우에 대하여 다음에 설명한다. 위의 두 번째 시료제작 방법으로는 (Fig. 1b) TMPC를 실리콘 기판 위에 회전코팅한 다음 이 위에 직접 PS를 씌우는 데에는 문제가 없으나, 첫 번째 설명한 방법으로 (Fig. 1a) 미리 열처리한 TMPC를 PS 위에 씌우기 위해서는 TMPC를 수면 위에 띄워야 하는데, 필름이 열처리된 경우 유리 슬라이드에 부착이 되어 떨어지지 않았다. 이때에는 열처리가 안된 TMPC를 물 위에 띄운 다음에 지름이 약 10 cm 정도되는 금속고리 위에 얹어서 떠내어 진공상태 225 °C에서 4 분간 열처리를 한 후에, 이를 PS 필름 위에 씌웠다. 다음 절에 열처리 정도에 관한 자세한 내용을 기술한다. 이렇게 해서 얻은 TMPC는 열처리 과정에서 수축이 되어 약 35%의 두께의 증가가 있었다. 따라서 필름 중에 두께가 일정한 부분을 선택하여야 했

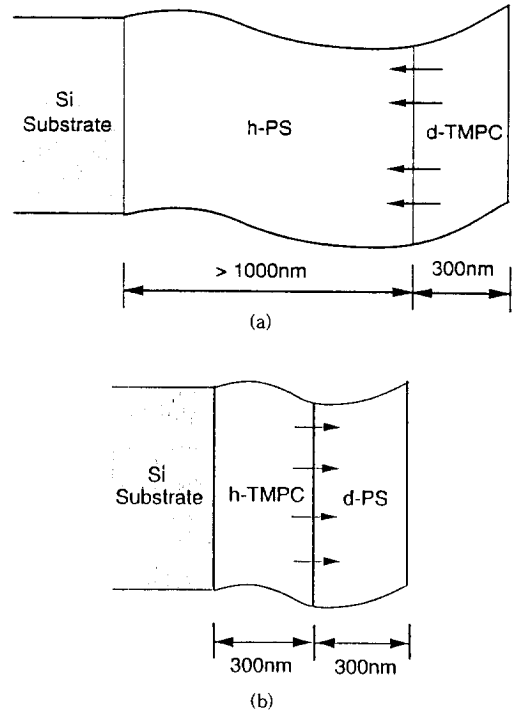


Figure 1. Schematic representation of a typical samples. (a) Deuterated d-TMPC layer on thick h-PS layer and (b) Deuterated d-PS layer on h-TMPC layer.

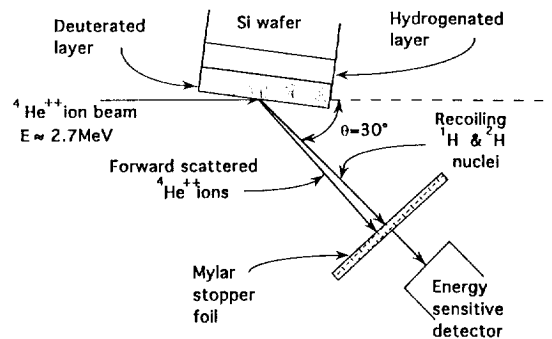


Figure 2. Schematic diagram of the geometry of the Forward Recoil Spectrometry technique.

며, 확산실험 이전에 그 두께를 ellipsometry로 확인하였다.

FRES의 구조를 간단히 Fig. 2에 나타내었다. 약 2.7 MeV의 에너지를 가지는 $^4\text{He}^{2+}$ beam이 15°의 입사각으로 시료에 조사된다. 산란된 $^4\text{He}^{2+}$ 이온들은

Mylar stopper foil로 걸러지고, 시료로부터 recoil 되어 나온 중수소 (d)와 수소원자 (h)들의 핵이 30°의 산란각 (θ)에서 energy sensitive detector에 의해 측정된다. Detector에서 받은 출력 pulse의 크기 (yield)는 detect되는 핵의 에너지의 함수로 multichannel analyzer에 의해 얻어진다. 중수소와 수소원자의 핵이 recoil되어 나오는 것은 입사되는 ${}^4\text{He}^{2+}$ 이온과 이들간의 탄성충돌에 의한다. ${}^4\text{He}^{2+}$ 의 질량을 m_{He} , 충돌직전의 이의 에너지를 E_{He} 라 하면, 충돌 직후의 target원자 (h 또는 d)의 핵의 에너지, E_t 는 다음과 같이 주어진다.

$$E_t = E_{\text{He}} \frac{4m_{\text{He}} m_t}{(m_{\text{He}} + m_t)^2} \cos^2 \theta \quad (1)$$

여기서 m_t 는 target원자의 핵의 질량이다. 이 식으로부터 중수소의 핵은 양성자보다 약 1.4배 높은 에너지에서 recoil될 것임을 알 수 있으며, 따라서 h와 d의 peak가 분리되어 나타나게 된다. 이러한 data는 모사 프로그램 (RUMP)을 이용하여 구성성분의 농도 (부피분율)와 깊이의 함수 (depth profile)로 변환이 될 수 있고, 이로부터 결국 PS와 TMPC 사이의 계면의 구조를 구한다. 위의 모사 프로그램에 관하여 간단히 그 원리를 설명한다. 각 h와 d의 peak의 주어진 깊이에서의 yield는 그곳에서의 각 원자들의 농도에 비례하게 된다. 따라서 미리 이들 원자의 농도와 두께를 알고 있는 표준 시료를 사용하면 각 깊이에서의 시료의 농도를 알아낼 수 있다. 또한 ${}^4\text{He}^{2+}$ 이온이 시료 안으로 입사되어 시료 안으로 파고 들어갈 때에 주위의 전자들과 비탄성 충돌을 하게 되는데, 이 때 열의 형태로 운동 에너지를 잃게 된다. 또한 ${}^4\text{He}^{2+}$ 이온과의 충돌에 의해 튕겨나오는 h와 d의 핵 역시 시료 안에서 표면 밖으로 빠져나오는 과정에서 주위의 전자들과 마찬가지로 비탄성 충돌을 하게 된다. 따라서 시료 내에 깊이 있는 핵일수록 표면을 빠져나올 때 더 낮은 에너지를 갖게 되고, 스펙트럼상의 에너지 값은 그 핵의 표면에서부터의 깊이에 직접적으로 연관되게 된다. Stopping cross section의 table로부터 주어진 핵에 대한 이러한 깊이에 따른 에너지의 손실의 정도가 입사 이온의 에너지와 시료의 구성성분의 함수로 주어지고,¹³

이로부터 주어진 에너지에서의 h와 d의 깊이를 구한다. h와 d의 부피분율은 곧 중수소로 치환되거나 그렇지 않은 분자의 부피분율과 연관이 된다. Fig. 1에서 보인 두 가지 종류의 시료들에 대하여 확산과정에서 구한 스펙트럼으로부터 얻은 실제 깊이에 따른 부피분율을 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 1a의 h-PS의 두께는 측정한계를 벗어나지만 d-TMPC의 부피분율과 두께는 얻을 수 있고, Fig. 1b의 경우 d-PS와 h-TMPC 모두의 부피분율과 두께를 얻을 수 있다. Fig. 3a에서는 d-TMPC층의 두께가 시간에 따라 감소함을, Fig. 3b에서는 d-PS층과 h-TMPC층의 두께가 시간에 따라 각각 증가하고 감소함을 보여준다. TMPC가 충분히 두껍지 못한 PS층 내로 확산되어 들어갈 때는 TMPC가 PS층의 끝에 도달한 다음에 반사되어 오는 확산에 의한 영향을 받게 되고 PS층 내에 TMPC의 농도가 증가하게 되어 확산의 조건이 달라지게 된다. 따라서 이러한 영향이 배제되도록 주의 깊게 확산과정을 관찰해야 한다. 따라서 두꺼운 h-PS의 위에 적당한 두께 (약 300~400 nm)의 d-TMPC가 자리하는 경우가 가장 이상적이라 할 수 있겠으나 (Fig. 1a), 적당한 두께의 h-TMPC 위에 d-PS를 씌운 경우 (Fig. 1b)에는 확산으로 인하여 PS 내의 TMPC의 부피분율이 20%에 이르기 전에서 초기계면의 이동을 측정하였고, 이를 두꺼운 h-PS 위에 d-TMPC가 위치한 시편으로부터 얻은 결과와 비교하였다. 이때 TMPC와 PS층의 구성순서가 다른 두 가지의 시료에 대해서 계면의 이동 속도에 차이가 관찰되지 않았다.

결과 및 고찰

Fig. 3을 보면 FRES의 약 80 nm 정도의 depth resolution에 의해 계면의 자세한 구조가 상당부분 가리워지기는 했으나, 비대칭적인 depth profile이 언어짐을 알 수 있으며, TMPC필름의 두께가 시간에 따라 체계적으로 줄어들음을 알 수가 있다. 이러한 비대칭적인 계면의 구조는 농도에 따른 확산계수의 변화 때문인데, 확산이 진행된 후에도 TMPC층에 근접한 계면의 모양에 거의 변화가 없는 것은 TMPC의 높은 T_g 로 인하여 상호확산계수가 이 영역서 매우 작기 때문이다. 이렇게 농도의 구배가 예리하고 시간

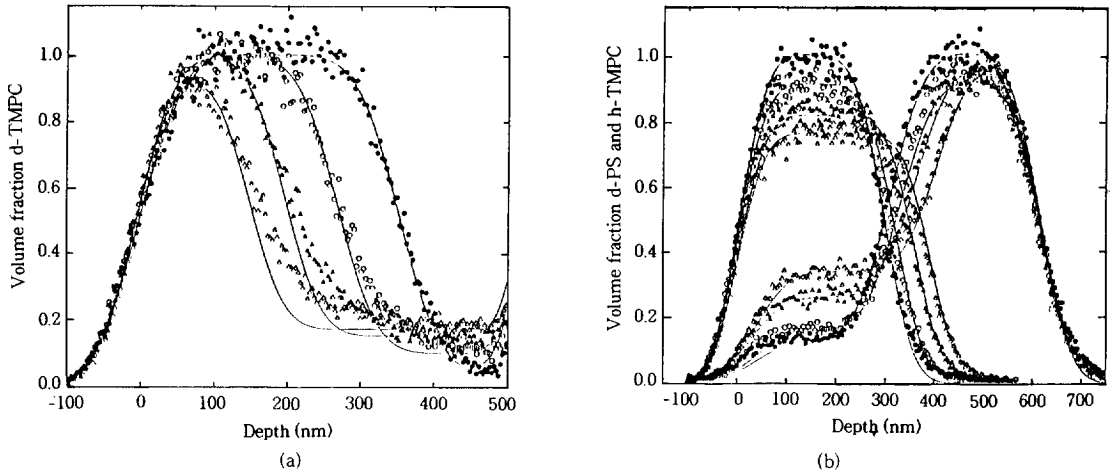


Figure 3. Interdiffusion profile as a function of depth. The lines are the fitted curve assuming that the interface was not broadened. (a) The d-TMPC (17k) volume fraction (deuterium peak) was shown. The initial bilayer composed of the top unpreannealed d-TMPC (17k) layer with the thickness of 332 nm and the bottom h-PS (670k) layer with thickness of $>1 \mu\text{m}$ was annealed at 174°C for 0 minutes (●), 32 minutes (○), 105 minutes (▲), 190 minutes (△). (b) The d-PS (1200k) volume fraction (deuterium peak) was shown on the left and h-TMPC (23k) volume fraction (hydrogen peak) was shown on the right. The initial bilayer composed of the top d-PS (1200k) layer with the thickness of 292 nm and the bottom preannealed h-TMPC (23k) layer with thickness of 305 nm was annealed at 174°C for 0 (●), 28 minutes (○), 110 minutes (▲), 255 minutes (△). The non-zero volume fraction (ca. 10%) of hydrogen in d-PS layer for unannealed sample was due to the initial hydrogen content in d-PS, which was taken into account during the simulation process in determining the h-TMPC volum fraction.

에 따라 모양의 변화가 없는 계면의 영역을 이용하여 TMPC와 PS의 각 필름의 두께를 구하였고 시간의 진행에 따른 두께의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이로부터 계면의 이동거리를 구하여 시간의 함수로 Fig. 5에 나타내었다. 시간에 직접 비례하는 양상에서부터 우선 크게 벗어남을 알 수 있다. FRES에 의해서 beam이 시료에 조사될 때 깊이에 따라 시료내의 각 원소들의 조성의 비에는 변화가 없으나, 시료가 손상된다. 이 때문에 시간에 따른 계면의 변화를 측정하기 위해서는 같은 시료를 계속해서 사용할 수 없었고, 동일한 조건에서 두 층의 두께가 같은 많은 시료들을 제작하여 여러 시간에 걸쳐 확산이 일어나도록 해주어야 했다. 확산이 일어나기 이전부터 이후에 변화된 두께들을 시간에 대한 0.5차식으로 최소자승법에 의해 y축 절편을 구하였고, 이 값을 초기의 두께로 함으로써 위의 시료 제작과정에서 발생될 수 있는 초기 시료의 두께에 있을 수 있는 오차를 보정하였다. 이렇게 위의 Fig. 4의 data로부터 구한 계면

의 이동거리를 시간의 제곱근의 함수로 Fig. 6에 나타내었다. 선형적인 관계를 잘 만족함을 볼 수 있다.

Fickian 확산의 경우에는 다음과 같이,

$$\Delta X_m = c(D \cdot t)^{1/2} \quad (2)$$

계면의 이동 (ΔX_m)이 시간의 1/2승에 비례하게 되고 (c 는 상수, D 는 확산계수, t 는 시간), Case II 확산의 경우 ΔX_m 은 시간의 1승에 비례하게 된다. 본 연구에서는 계면의 이동이 뚜렷이 Case II 방식이 아닌 고전적인 Fickian 방식의 확산에 의해 지배됨을 알 수가 있고, 이는 계면의 이동현상이 상호확산 계수로 설명됨을 의미한다. 이러한 결과들은 Composto와 Kramer의 PXE/PS 계면의 이동 결과나,⁶ Green 등이나⁴ Liu 등에¹⁴ 의한 동종의 다른 두 분자량의 고분자들 사이의 계면의 이동 결과에서 관찰되었다. 계면의 이동실험들을 TMPC에 대해 미리 열처리를 한 시편들과 그렇지 않은 시편들에 대해,

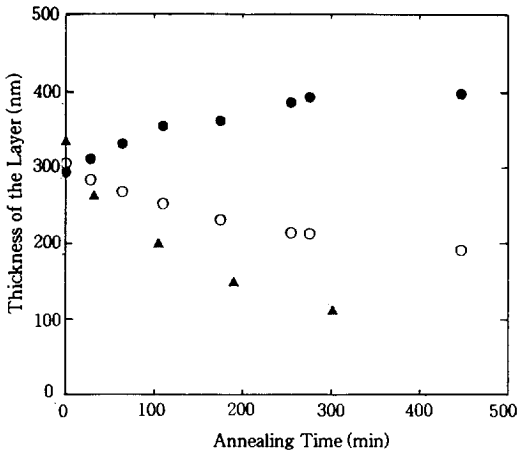


Figure 4. The change in the thickness of the top unpreannealed d-TMPC (17k) layer with the initial thickness of 332 nm (▲) on the bottom h-PS (670k) layer with thickness of $>1 \mu\text{m}$ as a function of diffusion time at 174 °C. And also the change in the thickness of the top d-PS (1200k) layer with the initial thickness of 292 nm (●) and the bottom preannealed h-TMPC (23k) layer with the initial thickness of 305 nm (○) as a function of diffusion time at 174 °C.

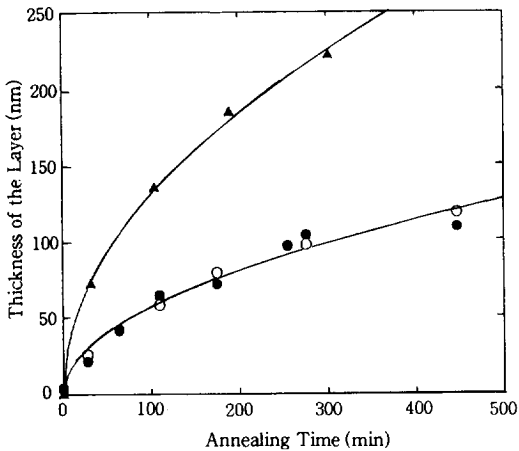


Figure 5. Interface displacement obtained from Figure 4 versus diffusion time. Same symbols were used as in Figure 4. Lines are $y = a \cdot y^{0.5}$ fit (refer to Figure 6) to the data. Refer to the text for details.

TMPC의 분자량을 달리하며, PS의 분자량을 달리하며, 그리고 온도를 달리하며 수행하였다. 모든 경우에 대하여 일관되게 Fickian 방식의 계면이동이 관찰됨을 볼 수 있었다. 그 중에 TMPC를 미리 열처리

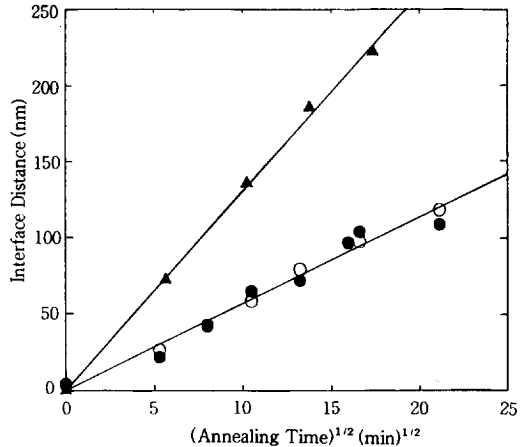
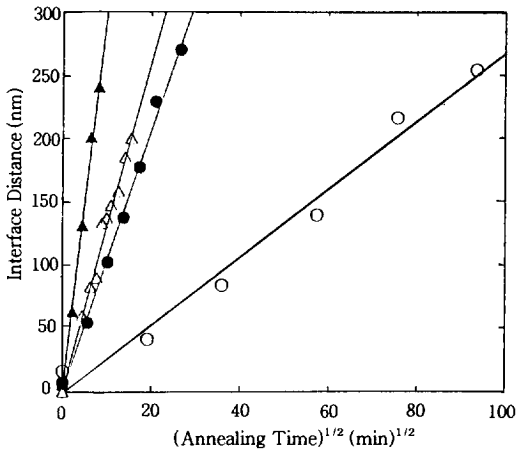


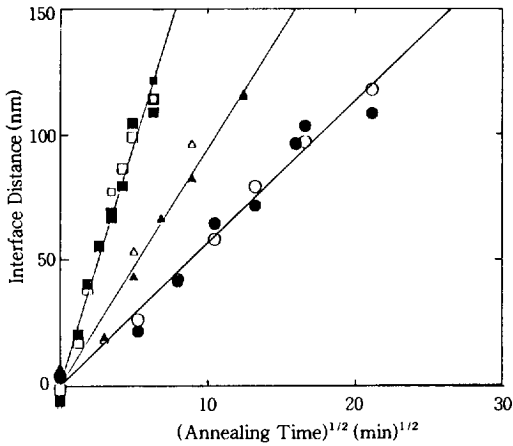
Figure 6. Interface displacement obtained from Figure 4 versus square root of diffusion time. Same symbols were used as in Figure 4. Lines are the first order least square fit to the data. Refer to the text for details.

한 시료와 그렇지 않은 시료에 대해서 여러 온도에서 측정된 두께변화 결과를 Fig. 7에 각각 나타내었다. 여러 분자량과 온도에서 구한 기울기 (계면이동거리 대 $\sqrt{\text{시간}}$ 의 관계에서)를 Table 3 (TMPC의 열처리 전)과 Table 4 (TMPC의 열처리 후)에 정리하였다. 본 실험결과는 PS와 TMPC의 혼합물에서 구한 추적자확산에 관한 실험결과를¹² 활용하여 위의 여러 조건들 (열처리 여부, 분자량, 온도)에 대하여 정량적으로 분석되었다.

이와 같이 계면이 이동하면서 진행되는 상호간의 확산과정은 PS층의 부근에서 TMPC 분자들이 PS 내로 녹아 들어가면서 TMPC가 차지하던 자리를 PS가 채워가는 과정으로 생각할 수 있다. 하지만 계면에서 T_g 가 높은 TMPC 필름에 접근할수록 상호확산계수가 작아지고 그 감소하는 정도가 전체 확산과정에 영향을 줄 것이다. 한 가지 중요하게 지적해야 하는 사항으로 Sauer와 Walsh의 결과와는^{7,8} 달리 용융상태의 PS가 유리상태인 TMPC를 평운시키는 현상을 FRES의 resolution의 한계 내에서 관찰할 수 없었다는 점이다 (Fig. 3b). 따라서 TMPC의 초기 팽윤이 있다고 해도 이들이 PS 내로 녹아 들어가는 과정이 빠르고 팽윤된 깊이가 제한적이라면 Fig. 3b에서 이러한 부분이 관찰이 안될 수도 있을 것이다. 하지만 만약 이러한 초기 팽윤이 있었고 이에 의



(a)



(b)

Figure 7. Interface displacement versus square root of diffusion time at different temperatures. Lines are the first order least square fit to the data. (a) The top unpreannealed d-TMPC (23k) layer on the h-PS (670k) layer at 162 °C (○), 174 °C (●), 182 °C (△), and 190 °C (▲). (b) The top d-PS (1200k) layer on the preannealed h-TMPC (23k) layer at 174 °C (● from d-PS layer, ○ from h-TMPC layer), 182 °C (▲ from d-PS layer, △ from h-TMPC layer), and 190 °C (■ from d-PS layer, □ from h-TMPC layer).

한 유변화적인 완화과정에 수반되는 기계적인 응력이 작용했다면⁷ 시간에 따라 non-Fickian 거동의 확산 과정이 발현되었겠지만, 본 실험에서는 이러한 과정이 관찰되지 않았다. 분자량이 큰 TMPC를 이용한다

면 보다 결정적으로 이러한 영향을 살펴볼 수 있겠으나, 본 연구에서 사용된 TMPC보다 분자량을 충분히 크게 하는데 한계가 있어서 이러한 실험은 수행될 수 없었다.

TMPC가 순수한 PS 연속상 내로 확산해 들어갈 때의 추적자확산계수 (D^*_{TMPC})를 기준으로 해서 (식 (2)의 D 를 D^*_{TMPC} 로 놓음) 계면의 이동속도를 비교하여 보았다. 이에 관한 자세한 설명은 본 절의 끝에 기술하였다. 각 고분자의 이동도를 나타내는 PS 내로의 TMPC의 추적자확산계수와 TMPC 내로의 PS의 추적자확산계수 (D^*_{PS} , WLF 관계를 이용하여 TMPC의 T_g 이하로 연장된 값을 취했으나 무시될 정도의 작은 값을 가지므로 정확한 값을 추구함은 사실상 의미가 없다)는 본 연구자 등에 의해 온도의 함수로 구한 값들을 취했다;¹²

$$D^*_{TMPC} = \frac{D_{0, TMPC}}{M^2_{TMPC}} \quad (3-1)$$

$$D^*_{PS} = \frac{D_{0, PS}}{M^2_{PS}} \quad (3-2)$$

위의 D_0 의 값들을 Table 2에 정리하였다.

TMPC를 미리 열처리함에 의한 영향. Sauer와 Walsh는^{7,8} PS/PVME 고분자쌍에 대하여 T_g 가 높은 PS로 회전코팅된 필름을 이의 T_g 위에서 체계적으로 열처리하면서 계면의 이동결과들을 비교한 결과, 열처리의 정도에 따라 계면의 이동 속도에 차이가 남을 관찰하였다. 이 때 미리 열처리해 주는 시간을 늘일수록 계면의 이동속도가 감소하다가, 그 시간이 사행시간 (τ_{rep})에 이르면서 더 이상의 변화가 없었다. τ_{rep} 는 고분자 사슬의 가장 긴 완화시간을 의미

Table 2. The Values of $D_{0, TMPC}$ and $D_{0, PS}$ at Various Temperatures

temperature (°C)	$D_{0, TMPC}$ ($\text{cm} \cdot \text{g}^2 / \text{sec}^{0.5} \cdot \text{mol}$)	$D_{0, PS}$ ($\text{cm} \cdot \text{g}^2 / \text{sec}^{0.5} \cdot \text{mol}$)
162	8.1×10^{-6}	1.3×10^{-15}
174	6.4×10^{-5}	1.4×10^{-10}
178	1.2×10^{-4}	1.6×10^{-9}
182	2.1×10^{-4}	1.2×10^{-8}
190	6.1×10^{-4}	2.7×10^{-7}

하고, 해당 고분자의 이전 모양에 대한 기억이 이 시간 이후에는 사라지는 시점이 된다.¹⁵ 따라서 용액으로부터 TMPC가 회전코팅되어 사슬들이 얽혀 있지 못한 상태로 있다가, 이 시간 이후에 각 사슬들이 얽혀 있는 평형상태로 되돌아오는 과정으로 근사적으로 생각할 수 있었다.⁸ 일단 PS 내로 TMPC가 침투해 들어간 다음에는 어느 경우이든지 엉킨 사슬의 형태에서 혼합과정을 거칠 것이므로, 계면에서 TMPC가 초기에 PS 내로 침투하여 들어가는 과정에서 TMPC에 열처리를 선행함 여부에 따라 확산속도에 차이가 발생하게 된다. 이와 같이 얽혀 있는 정도에 따라 확산속도가 다른 매우 흥미로운 사실로서, 본 연구에서는 그 차이를 확산계수의 변화의 관점에서 알아보았다.

τ_{rep} 는 다음과 같이 주어진다.¹⁶

$$\tau_{rep} = \frac{\langle R^2 \rangle}{3\pi^2 D^*} \quad (4)$$

위 식에서 D^* 는 고분자의 추적자확산계수 (여기서는 자기확산계수, self diffusion coefficient, 가 됨)이다. TMPC (23k)의 경우, 225 °C에서 D^* 의 값은 $2.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이고,¹² $\langle R^2 \rangle$ 은 $2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ 이며¹⁷ 이로부터 τ_{rep} 은 26초가 된다. 본 실험에서 TMPC를 미리 열처리한 시료의 경우 225 °C에서 τ_{rep} 보다 충분히 긴 4분간의 시간을 주었는데 같은 온도에서 2분간의 열처리를 한 경우에 비하여 실험오차의 한계 내에서 계면이동속도의 차이를 볼 수 없었다. PS의 경우에는 계면이동 실험조건에서 계면의 이동거리가 분자의 관성반지름에 비하여 충분히 크므로, 초기에 사슬이 충분한 완화시간을 가지게 된다 (PS(1200k)의 경우 174, 182, 190 °C에서 τ_{rep} 가 각각 700, 310, 180sec).^{12,17} 따라서 PS 필름의 경우는 미리 열처리하는 것이 무의미하다.

Table 3과 4에서 볼 수 있는 바와 같이 미리 열처리한 TMPC가 사용된 경우, 현저히 느려진 계면의 이동이 측정되었다. 추적자확산계수를 이용하여 비교해 보면, 측정된 모든 온도와 분자량에 대하여 c 의 값이 TMPC의 열처리 전에는 0.35, 열처리 후에는 이의 0.60배인 0.21로 구해졌다. 이 두 과정이 같은 c 의 값을 가지도록 놓으면, 이들 사이의 계면의 이동

Table 3. Slopes in Δx_m vs. $t^{0.5}$ Plot*

type of the sample	temperature (°C)	slope (cm/sec ^{0.5})
d-TMPC (17k) on h-PS (670k)	174	1.68×10^{-7}
d-TMPC (23k) on h-PS (208k)	174	1.47×10^{-7}
d-TMPC (23k) on h-PS (390k)	174	1.33×10^{-7}
d-TMPC (23k) on h-PS (670k)	162	3.47×10^{-8}
	174	1.33×10^{-7}
	182	1.67×10^{-7}
	190	3.82×10^{-7}
d-PS (489k) on h-TMPC (42k)	178	8.33×10^{-8}

* When TMPC was not preannealed.

Table 4. Slopes (cm/sec^{0.5}) in Δx_m vs. $t^{0.5}$ Plot*

type of the sample	temperature (°C)	slope (cm/sec ^{0.5})
d-TMPC (23k) on h-PS(670k)	174	6.55×10^{-8}
d-PS(1200k) on h-TMPC(23k)	174	7.32×10^{-8}
	182	1.21×10^{-7}
	190	2.47×10^{-7}

* When TMPC was preannealed.

을 지배하는 확산계수가 열처리 후 단지 상수 배만큼 ($0.21^2/0.35^2=0.36$) 줄었음을 의미하게 된다.

분자량에의 의존성. 본 실험에서 사용된 PS는 거의 단순분산 고분자들로서 분자량 (M_w)이 208000에서 1200000 사이였다 (Table 1). 이의 분자량이 390000 g/mol보다 커지는 경우에는 본 연구에 사용된 TMPC의 추적자확산이 사행운동 모델로 잘 설명이 됨이 밝혀진 바 있다.¹² 열처리가 안된 d-TMPC (23k)와 여러가지 분자량의 h-PS (208k, 390k, 670k) 사이의 계면의 이동 기울기와 $c=0.35$ 의 값을 이용하여 이를 유효확산계수로 정의하고 ($D=(\text{기울기}/c)^2$) 이 값들을 사행운동에 의한 확산과 주변분자의 풀림에 의한 확산에 의한 기여의 조합으로부터 구한 TMPC의 PS 내로의 확산계수와 비교하여 보았다.¹⁸ 본 실험에서 환산된 확산계수는 Fig. 8a에서 보이는 바와 같이 $M_{w,PS}$ 의 함수로 예측된 추적자확산계수와 잘 일치하였고, $M_{w,PS}$ 이 390000 g/mol보다 커지는 경우에는 계면의 이동속도가 PS의 분자량에 거의 무관함이 관찰되었다. 분자량이 충분히 큰 PS와 열처리가 안된 여러 분자량의 TMPC를 이용하여 이들간의 계면의 이동 기울기를 구하였다. 이로부터 Fig. 8b

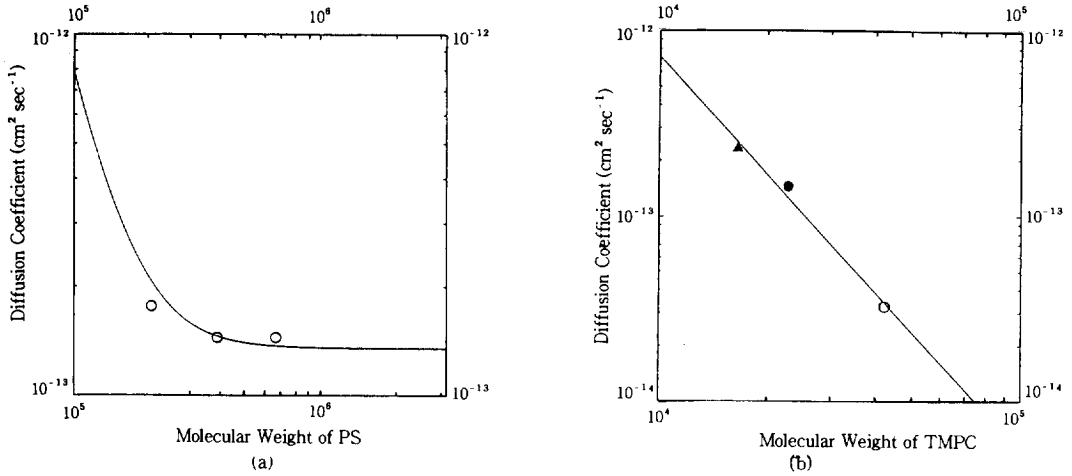


Figure 8. Molecular weight dependence of the effective diffusion coefficient ($=(\text{slope}/c)^2$). (a) Log-log plot of the effective diffusion coefficient (using $c=0.35$) as a function of PS molecular weight at 174 °C. Unpreannealed d-TMPC (23k) was used. The solid line is the expected values from the tracer diffusion coefficient of TMPC into PS considering reptating and constraint release contributions. Refer to the text for details. (b) Log-log plot of the effective diffusion coefficient (using $c=0.35$) as a function of TMPC molecular weight at 174 °C. Data were from the bilayer samples composed of the top unpreannealed d-TMPC (16k) layer and the bottom h-PS (670k) layer (\blacktriangle), the top unpreannealed d-TMPC (23k) layer and the bottom h-PS (670k) layer (\bullet), and the top d-PS (489k) layer and the bottom unpreannealed h-TMPC (42k) layer (\circ). The h-TMPC (42k) data (\circ) was originally obtained at 178 °C and therefore shifted properly to 174 °C using the temperature dependence shown in Figure 9. Refer to the text for details. The line is the first order fit to the data, which has the slope of -2.13.

에서는 $c=0.35$ 의 값을 이용하여 유효확산계수를 환산하였고, 이를 $M_{w, \text{TMPC}}$ 의 함수로 그렸다. 이때의 기울기가 사행운동 이론이 예측하는 -2.0과 거의 일치하는 -2.13의 값을 보여주고 있다.

온도에의 의존성. 무정형 물질의 추적자확산이나 점도를 설명하는 Vogel-Fulcher식은 다음과 같이 주어진다.

$$\log \frac{D^*}{T} = A - \frac{B}{T - T_\infty} \quad (5)$$

여기서 A 와 B 는 각각 추적자분자와 연속상분자에 따라 결정되는 상수이고, T_∞ 는 Vogel 온도라고 불리며 고분자 사슬이 완화를 하기 위해 요구되는 자유부피가 없어지는 지점으로 생각할 수 있다. TMPC의 PS의 연속상 ($T_\infty=49$ °C)¹⁹ 내로의 추적자확산에 대하여 위의 A 와 B 의 값은 본 연구자 등이 보고한 자료로부터 인용되었다.¹² 분자량이 충분히 큰 PS

와 여러 분자량의 TMPC 사이의 계면의 이동에서 구한 기울기에 대하여 각각 $c=0.35$ (열처리가 안된 TMPC 경우)와 $c=0.21$ (열처리가 된 TMPC 경우)의 값들을 적용하여 앞에서와 같이 유효확산계수를 환산하였다. 이에 사행운동 이론의 분자량-확산계수간의 관계로부터 (식 (3-1)), $M_{w, \text{TMPC}}^2/20000^2$ 을 곱하여 모두 분자량이 20000에 해당하는 data가 되도록 해주었다. Fig. 9에는 이를 절대온도로 나누어 추적자확산계수와¹² 함께 식 (5)와 같이 $1/(T - T_\infty)$ 의 함수로 그려보았다. 이때 모든 data가 훌륭히 한 직선상에 놓임을 볼 수 있고, 따라서 다양한 분자량의 고분자들에 대해 계면이 이동하는 과정의 온도에의 의존성과 D^*_{TMPC} 값들의 그것이 잘 일치하며 이 과정들이 같은 활성화 에너지를 가짐을 알 수 있다.

c 값의 해석. 분자량이 다르고 화학적으로 조성이 상이한 두 고분자들 간의 상호확산계수 (\tilde{D})는 다음과 같이 열역학적인 상호작용에 의한 항 (우항 첫 번

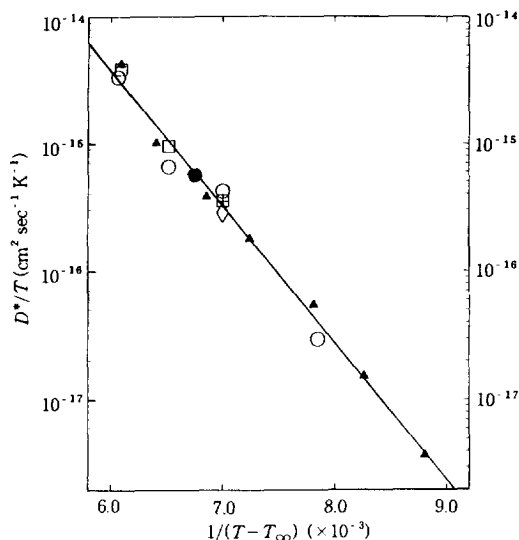


Figure 9. Temperature dependence of tracer diffusion coefficients of d-TMPC in PS matrix¹² (▲) and the effective diffusion coefficients (Vogel-Fulcher plot; Eq. 5). Data for various molecular weights were shifted to those of 20000 by multiplying the square of weight average molecular weight of TMPC divided by the square of 20000 (reptation scaling; $D \propto M^2$). The data from the bilayer samples composed of the top unpreannealed d-TMPC (17k) layer and the bottom h-PS (670k) layer (+), the top unpreannealed d-TMPC (23k) layer and the bottom h-PS (670k) layer (○), and the top d-PS (489k) layer and the bottom unpreannealed h-TMPC (42k) layer (●) used the value of $c = 0.35$, and the data from the bilayer samples composed of the top preannealed d-TMPC (23k) layer and the bottom h-PS (670k) layer (◇) and the top d-PS (1200k) layer and the bottom preannealed h-TMPC (23k) layer (□) used the value of $c = 0.21$. The line was the first order fit to the tracer diffusion data. The value used for T_∞ was 49 °C

제 대괄호안)과 fast theory로 표현되는 두 고분자 사슬의 이동도에 의한 항 (우항 두 번째 대괄호안)의 곱으로 나타내어진다.³⁻⁶

$$\tilde{D} = [2(\chi_s - \chi)][\phi(1 - \phi)\{(1 - \phi)N_{TMPC}D^*_{TMPC} + \phi N_{PS}D^*_{PS}\}] \quad (6)$$

χ 는 Flory interaction parameter, ϕ 는 TMPC

의 부피분율, N_{TMPC} 와 N_{PS} 는 각각 TMPC와 PS의 중합도, D^*_{TMPC} 와 D^*_{PS} 는 각각 TMPC와 PS의 추적자확산계수이다. χ_s 는 spinodal 지점에서의 χ 값으로서 다음과 같이 주어진다.

$$\chi_s = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\phi N_{TMPC}} + \frac{1}{(1 - \phi) N_{PS}} \right) \quad (7)$$

농도의 구배에 따른 각 지점에서의 상호확산과 계면의 이동은 이들 사슬들의 추적자확산계수로 표현되는 이동도의 변화에 의해 크게 영향받게 되며, 용융 상태와 유리상태의 두 고분자간의 확산을 고려하는 상황에서는 두 고분자의 이동도의 차이에 의한 영향이 지배적일 것임을 예측할 수 있다. 혼합과정에서 단량체간의 열역학적 인력은 확산속도를 가속화하는 요인으로 작용할 것이기는 하나, 그 정도는 농도에 따른 이동도의 변화에 비하면 미미하다.²⁰ 또한 순수한 PS에 소량의 TMPC가 혼합되는 상황에서는 위의 식 (6)의 열역학적인 상호작용의 항에서 χ 에 의한 영향이 작아지게 된다. 이러한 사실들로부터 본 고분자쌍에 대해 간단히 χ 가 0이 되는 무열과정을 가정하고, 확산 방정식으로부터 계면이동에 관한 식을 구하였다. 화학적으로 동일한 두 고분자 사이에 확산이 일어나는 경우 ($\chi = 0$)에 두 분자량이 같으면 확산이 일어나서 물질이동이 있더라도 계면의 이동은 일어나지 못하나 ($c = 0$), 이들의 분자량의 차이가 커지면서 한 쪽 고분자의 추적자확산계수가 증가하고 이로 인해 계면의 이동이 발생하게 된다.^{2,14} Green 등은² 위의 식 (2)에서 D 의 값을 빠른 (분자량이 작은) 구성 고분자의 추적자확산계수로 하여, c 의 값이 0에서부터 분자량들의 차이가 증가하면서 극한값인 0.48에 접근함을 보였다. 본 연구에서는 이와 같은 c 값 (=0.48)을 가지는 조건을 가정하여 실험 data의 분석을 시도하였다.

계면의 이동은 구성고분자들의 확산계수의 크기보다는 두 고분자 사슬의 추적자확산계수의 차이에 직접적으로 기인한다.²⁻⁶ 본 연구 고분자쌍에서의 경우, 큰 이동도를 가진 TMPC가 PS의 연속상내로 침투하는 과정은 일어나지만, TMPC 연속상안으로 PS가 확산하는 과정은 TMPC의 높은 T_g 로 인하여 사실상 불가능하다 ($D^*_{TMPC} \gg D^*_{PS}$). 이 점이 계면의

이동을 일어나도록 하는 주요 원인이 되며, 이때에 T_g 가 높은 TMPC가 PS 내에서 빠르게 확산하는 성분이 된다. χ 가 0이 되는 조건과 D_0 의 값들이 농도에 따라 변하지 않는다는 가정 하에, 식 (6)으로부터 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\tilde{D} = D^*_{TMPC} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{N_{TMPC}}{N_{PS}} \right) \phi \right\} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{D_{0,PS}}{D_{0,TMPC}} \frac{N_{TMPC}}{N_{PS}} \right) \phi \right\} \quad (8)$$

Table 1로부터 N_{TMPC} 가 N_{PS} 보다 충분히 작으며, Table 2로부터 $D_{0,PS}$ 가 $D_{0,TMPC}$ 보다 매우 작음을 확인할 수 있으며, 따라서 위의 식은 다음과 같이 근사적으로 표현될 수 있다.

$$\tilde{D} \approx D^*_{TMPC} (1 - \alpha \phi)^2, \text{ as } \alpha \rightarrow 1 \quad (9)$$

만약 본 확산과정이 위의 식 (9)에 의해 기술되어질 수 있다면 0.48에 근접한 c 의 값이 구해질 것이다.² 그러나, 실제의 c 의 값은 TMPC를 미리 열처리를 하지 않은 경우에는 0.35, 그리고 미리 열처리를 한 경우에는 더욱 계면의 이동이 느려져서 0.21의 값을 가진다는 사실을 알 수 있었다. 즉, 실제 계면의 이동과정은 Green 등의² 방법으로 분석했을 때와 비교하여 느리게 진행됨을 알 수 있다. 이는 TMPC의 순수한 PS 연속상 내로의 추적자확산계수를 단순히 모든 농도에 적용한 가정에 기인한다.²⁰ 두 고분자들의 추적자확산계수들의 함수로 표현되는 상호확산계수 (식 (6))는 순수한 PS ($\phi=1$)에 접근하면서 TMPC의 추적자확산계수 값에 접근하므로, 이러한 한계에서의 상호확산계수는 PS의 이동도가 무시되면서 TMPC의 이동도만으로 기술되어질 수 있다. 그러나 농도의 구배가 있는 계면 상에서 ($\phi > 0$) TMPC의 농도가 증가하게 되면, 그 곳의 T_g 가 증가하게 되고 TMPC의 이동도는 감소하게 된다. 한편, 순수한 TMPC 연속상 내에서 가정되었던 PS분자의 이동도는 TMPC 내에 PS의 양이 늘면서 증가하게 된다.¹² 따라서 이 영역에서는 PS의 추적자확산계수는 Table 2로부터 구해지는 값보다 크게 된다. 위의 분

석에서는 이러한 영향들이 무시되었다. 이에 따라 PS 층에 가까운 계면상에서는 위의 설명에서는 과대평가되었던 두 사슬들간의 추적자확산계수의 차이가 감소하게 될 것이고, 실제 계면의 이동이 느려지게 된다.

이러한 사실들은 PS와 TMPC의 혼합물을 이용하여 본 연구자 등이 이미 발표한 농도에 의존하는 상호확산계수로부터⁴ Fick's 방정식을 수치적으로 풀으로써 직접 비교될 수 있을 것이다.²⁰ 또한 미리 열처리를 안한 경우에 0.60배 증가된 계면의 이동속도의 원인을 이해함은 회전코팅을 할 때 용매의 급격한 증발에 의해 발생된 사슬의 얽힘 정도의 차이가⁸ 계면에서 어떻게 확산속도를 변화시키는지를 규명하는 문제가 될 것이고, 이는 앞으로 흥미로운 연구과제가 될 것이다.

마지막으로, Feng과 Han의²¹ 광산란에 의한 PS/PV/ME 혼합물의 상분리 과정의 실험결과 등에 근거하여 최근에 Akcasu 등은²² 온도가 T_g 에 접근할수록 fast theory보다 slow theory를 따르게 된다는 주장을 하였다. 만약 이러한 주장이 옳다면 T_g 의 근처에서 상호확산이 일어날 때는 두 고분자의 flux의 차이에서 비롯되는 계면의 이동이 더 어려워질 것으로 예상할 수 있다. 그러나, Composto와 Kramer에 의한 결과와⁶ 본 실험의 결과는 T_g 근처 또는 그 이하의 낮은 온도에서도 상호확산 과정에서 명백히 알짜 flux가 존재하고 이에 의해 계면이동하고 있음을 보여준다. 이는 T_g 보다 충분히 높은 온도에서 이미 보고된 다양한 실험결과들에서 뿐만 아니라,^{2-5,14} 낮은 온도에서도 fast theory가 넓게 적용되고 있음을 보여준다.

결 론

두 T_g 들의 사이의 온도를 높은 T_g 를 갖는 glassy한 TMPC가 낮은 T_g 를 갖는 PS 내로 확산되어 들어가는 과정에서의 계면이동은 뚜렷이 Case II 방식이 아닌 시간의 1/2승에 비례하는 Fickian 방식에 의함을 알 수가 있었다. 이러한 결과는 상이한 시료의 구조, 다양한 분자량의 고분자들에 대하여, 그리고 여러 온도에서 일관되게 관찰되었다. 회전코팅 과정에서 발생된 비평형적인 상태가 완화되도록 열처리

를 한 TMPC필름을 이용한 시료에서는, 그렇지 않은 경우와 비교하여, 모든 조건에서 동일한 비율(0.60 배)로 현저히 느려진 계면의 이동이 측정되었다. PS의 분자량이 일정한 값(390000 g/mol)보다 커지는 경우 이의 분자량이 증가되어도 계면의 이동속도에 변화가 없었으나 TMPC 분자량에의 의존성, 그리고 온도에서의 의존성은 TMPC의 PS 연속상 내로의 추적자확산계수를 사용하여 잘 설명되었다.

감사의 글: 본 연구를 위하여 FRES의 사용을 허락하신 Cornell 대학교의 E. J. Kramer 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 본 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. J. Kramer, *Physica B*, **173**, 189 (1991).
2. P. F. Green, C. J. Palmstrom, J. W. Mayer, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **18**, 501 (1985).
3. E. J. Kramer, P. F. Green, and C. J. Palmstrom, *Polymer*, **25**, 473 (1984).
4. E. Kim, E. J. Kramer, J. O. Osby, and D. J. Walsh, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **33**, 467 (1995).
5. R. J. Composto, E. J. Kramer, and D. M. White, *Macromolecules*, **21**, 2580 (1988).
6. R. J. Composto and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2815 (1991).
7. B. B. Sauer and D. J. Walsh, *Macromolecules*, **24**, 5948 (1991).
8. B. B. Sauer and D. J. Walsh, *Macromolecules*, **27**, 432 (1994).
9. E. Jabbari and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **26**, 2175 (1993).
10. E. Jabbari and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **28**, 6229 (1995).
11. E. Jabbari and N. A. Peppas, *Polymer*, **36**, 575 (1995).
12. E. Kim, E. J. Kramer and J. O. Osby, *Macromolecules*, **28**, 1979 (1995).
13. J. Ziegler, "The Stopping and Ranges of Ions in Matter", vol. 4, Pergamon, New York, 1977; H. Anderson, and J. Ziegler, *ibid.*, vol. 3.
14. Y. Liu, G. Reiter, K. Kunz, and M. Stamm, *Macromolecules*, **26**, 2134 (1993).
15. M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", ch. 6, Oxford University Press, New York, 1986.
16. R. J. Composto, E. J. Kramer, and D. M. White, *Macromolecules*, **25**, 4167 (1992).
17. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 823 (1992).
18. Unpublished result.
19. W. W. Graessley and J. Roovers, *Macromolecules*, **12**, 959 (1979).
20. J. Seog and E. Kim, work in progress.
21. Y. Feng and C. C. Han, *Polymer*, **33**, 2729 (1992).
22. A. Z. Akcasu, G. Nägele, and R. Klein, *Macromolecules*, **28**, 6680 (1995).