

SAXS Study on Microscopic Phase Separation Kinetics of Thermoplastic Elastomers

이한섭, *백광현

인하대학교 섬유공학과, *주식회사 삼양사

열가소성 탄성체는 물리적 성질이 상이한 서로 다른 두 개의 구성물(Hard segment, Soft segment)로 이루어진 Segment블록공중합체로, 두 구성물질의 열역학적 불친화성에 의하여 각각의 구성물질은 두 개의 서로 다른 상(domain)을 이룬다. 미세 상분리(micro phase separation)라 불리는 이와 같은 현상은 결과적으로 생성되는 탄성체의 물리적 성질과 매우 긴밀한 상관 관계가 있다. 이 때 탄성체의 물리적 성질(탄성률, 신도, 강도등)은 내부구조의 변화와 밀접한 관계가 있으므로 탄성체의 제반 물리적 성질을 이해하기 위해서는 내부구조의 변화와 물리적 성질의 상관관계가 연구되어야 한다.

열가소성 탄성체의 물리적 성질을 결정하는 중요한 인자인 미세 상분리 구조의 형성 동력학에 관한 연구는 구조형성 단계를 이해하는데 매우 중요한 정보를 제공할 뿐만 아니라 최적의 물리적 성질을 나타낼 수 있는 공정을 설정하는데 필수적인 연구과제이다. 본 연구에서는 상분리 과정의 동력학을 SAXS방법을 이용하여 분석하였다. 상분리 과정이 일반적으로 매우 빠르게 진행되기 때문에 강력한 Intensity를 제공하는 Synchrotron X-ray source를 이용하여 실제 시간(Real time)에서 형성되는 구조를 관측하였다.

Ester계 Hard Segment를 가지는 열가소성 탄성체를 order-disorder 전이 온도 이상으로 가열하여 균일한 상태를 유지한 후, 원하는 미세 상분리 온도로 급냉하여 등온상태를 유지하였다. 등온상태에서 상분리 시간의 변화에 따른 SAXS profile의 변화가 그림 1에 나타나 있다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 Synchrotron source는 미세 상분리 동력학을 관찰하기에 매우 적절한 방법임을 알 수 있다. 상분리가 진행될수록 domain구조가 발달하며, 이 들 domain구조에 의한 scattering peak의 intensity가 시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. spinodal decomposition에 의한 상분리에서 일반적으로 관찰되는 바와 같이, 상분리 시간에 따라 peak maximum이 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 전체 상분리 과정중 일정한 peak maximum이 보이는 현상은 매우 특이한 현상으로, 본 열가소성 탄성체의 상분리 mechanism은 고분자 혼합물이나 diblock copolymer의 상분리 mechanism과 매우 상이함을 나타낸다.

그림 2에 상분리 온도에 따른 domain spacing의 변화가 나타나 있다. 상분리 온도가 상승함에 따라 spacing이 증가하는 것을 알 수 있다. domain spacing에 영향을 줄 수 있는 인자로는, 첫째 온도에 의한 열팽창, 둘째 extended chain

conformation에 의한 entropy효과, 셋째 온도 변화에 따른 critical hard segment 길이의 변화 따위를 들 수 있다. entropy효과는 온도 상승에 따라 spacing의 감소를 초래하므로 상반되는 결과를 초래하며, 열팽창에 의한 영향은 그림2에 나타난 영향보다 매우 적은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그림 2의 결과는 critical hard segment의 길이 변화가 spacing의 변화를 초래하는 것으로 볼 수 있다.

본 연구에서는 다양한 열가소성 탄성체의 상분리 동력학에 대한 SAXS결과를 기존의 상분리 동력학에 대한 이론과 비교 검토하여 그 차이점과 고분자 구조적인 차이점의 상관관계에 관하여 논의될 것이다.

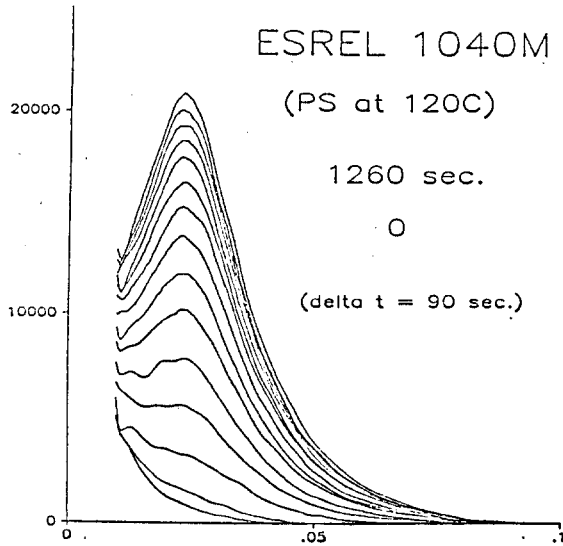


그림 1 SAXS profile changes during isothermal microphase separation

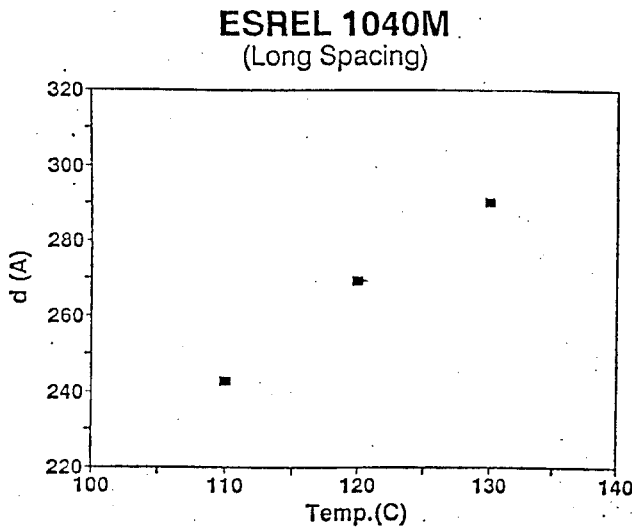


그림 1 Long spacings at different phase separation temperatures