Synchrotron SAXS and FTIR study on the thermal behavior of PBS-PTMG Segmented Block Copolymer

박해동, 이한섭, 조창기*
인하대학교 섬유공학과, *한양대학교 섬유공학과

1. 서론

일반적으로 열가소성 탄성체는 상온에서 glassy 한 상태이거나 또는 semicrystalline 을 형성하는 hard segment(H.S.)와 rubbery 한 soft segment(S.S.)간의 열역학적 불친화성에 의하여 미세상분리가 이루어진다.[1] 이때, glassy 한 hard domain 은 물리적 가교점으로 작용하여 천연고무와 같은 성질을 나타낸다. 그러나, 일정 온도 이상에서 hard domain 은 붕괴되어 물리적 가교점으로서의 성질을 잃어버린다. 그러므로, 열가소성 탄성체의 온도에 의한 hard domain 의 거동을 관찰하는 것은 중요한 일이다. 또한, 열적 안정성은 상분리도에 따라 영향을 받으므로 hard segment content 에 따른 상분리도의 측정 역시 중요하다.

본 연구에서는 PBS-PTMG copolymer 에 대한 상분리도를 hard segment content 에 따라서 관찰하였으며, 온도에 따른 각각의 segment 와 domain 에 대한 열적 거동을 관찰하였다. 각 domain 과 segment 의 거동은 synchrotron SAXS 와 FTIR spectroscopy 를 이용한 승온 실험을 통하여 각각의 domain 과 segment 간의 mixing 과정을 관찰하였다. 또한, DSC 와 DMTA 로부터 hard segment content 에 따른 유리전이온도(T_g)를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

Table. I H.S. content, Average molecular weight and Polydisperse index for PBS-PTMG copolymer

Sample	H.S.Content (wt%)	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}$	$\overline{M_n}/\overline{M_w}$*
PBS30	29.8	32,649	59,642	1.83
PBS45	43.2	17,001	92,032	5.41
PBS55	52.7	49,144	122,425	2.49

*Polydisperse index(PDI)

본 실험에 사용된 시료명은 hard segment type 과 hard segment 의 wt%를 사용하였으며, PBS-PTMG copolymer 의 조성 및 분자량은 ^{1}H-NMR 과 GPC 를 사용하여 Table. I 에 표시하였다.

또한, 각 시료는 70°C 에서 12 시간 annealing 하였다. 단, PBS30 은 60°C 에서 annealing 하였다.

2.2. Synchrotron SAXS

열가소성 탄성체의 상분리된 내부 구조를 연구하기 위해서는 강력한 X-ray source 가 필요하다. 그러므로, 본 실험을 위해서 포항 가속기 연구소에서 있는 Synchrotron X-ray source 사용하였다. Heating 실험은 heating block 안에서 측정할 온도까지 승온하여 단계별로 5min 동안의 equilibrium time 를 주면서 SAXS data 를 얻었다

2.3. FTIR Spectroscopy

온도에 따른 segment 의 거동을 관찰하기 위하여 2 개의 KBr disc 사이에 sample 을 놓은 후, heating block 안에서 온도에 따른 IR Spectrum 을 얻었다. 이때, 각 단계별로 5min 동안의 equilibrium time 을 주었다. 주된 분석은 3 개로 split 되는 C=O stretching peak 의 열적 거동에 대하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

PBS-PTMG segmented block copolymer 의 열적 거동을 관찰하기 위하여 먼저 DSC 와 DMTA 실험을 수행하였다. Figure1.은 PBS-PTMG copolymer 의 H.S. content 에 따른 DSC thermograms 이다. PBS-PTMG copolymer 의 유리전이온도는 -77 ~ -74℃ 사이에서 관찰되었으며, soft domain(PTMG, M_n=2000g/mol)과 hard domain(PBS)의 melting peak 는 각각 8 ~ 20℃와 82 ~ 105℃에서 나타남을 확인하였다. 이러한 각 *endothermic* peak 에 대하여 H.S. content 가 증가

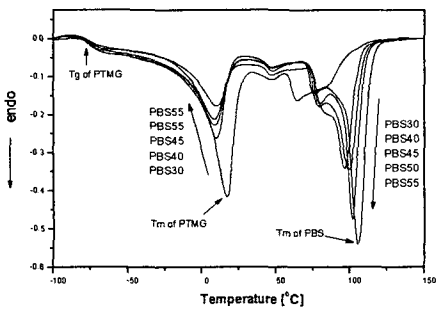

Figure1. DSC thermograms of PBS-PTMG copolymers

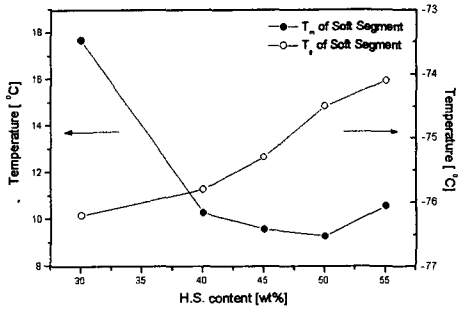

Figure2. T_g and T_m of S.S. on H.S. content

함에 따라서, PBS 의 melting point 는 높아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 H.S. content 가 증가함에 따라 H.S.의 length 가 길어져 crystal thickness 가 증가했기 때문이다. PTMG 의 melting point 는 S.S.의 length 가 일정하므로 H.S. content 에 따라 무관할 것으로 예상하였으나, Figure1.에서 보듯이 S.S.의 융점의 차이가 나타남을 관찰하였다. 이것은 H.S. content 에 따른 상분리도의 차로서 설명할 수 있다. 즉, 본 시료를 two phase 로 가정하였을 경우에 H.S.와 S.S.간의 상용성은 H.S. content 에 의존함을 보인다. 이것은 Figure2.에서 DSC 의 T_g 의 변화로부터 이해할 수 있다. 그림에서 보듯이 H.S. content 가 증가함에 따라 S.S.의 T_g는 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 분자량이 같은 순수한 PTMG 의 T_g가 -78℃로 알려진 사실[2]과 비교해보면, H.S. content 가 증가함에 따라서 상분리가 점점 감소함을 보여준다. 이러한 H.S. content 에 따른 T_g의 변화를 DMTA 로 측정한 결과 또한 유사한 결과를 얻었다. 또한, 상분리도를 관찰하기에 가장 용이한 SAXS 을 이용하여 아래와 같은 식으로 Invariant(Q)를 계산하였다. [3]

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \qquad\qquad Q \propto \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$$

이때, ϕ_1과 ϕ_2는 H.D.와 S.D.의 volume fraction 이며, ρ_1과 ρ_2는 H.D.와 S.D.의 electron density 이다. 위 식으로부터 상분리도의 척도인 $(\rho_1 - \rho_2)^2$ 이 H.S. content 가 증가함에 따라서 역시 감소함을 관찰하였다.

Figure.3 은 온도가 증가함에 따른 C=O stretching peak 의 FTIR spectrum 이다. PBS-PTMG copolymer 는 H.S.만이 ester group 를 갖고 있으며, C=O stretching peak 가 3 개로 split 되어 있다. 이때, 1714cm^{-1} 와 1722cm^{-1} 은 H.D.에 의한 peak 이며, 1736cm^{-1} 의 peak 는 S.D.에 녹아있는 H.S.에 의한 것이다. Figure.3 에서 보듯이 온도가 증가함에 따라서 1714cm^{-1} 와 1722cm^{-1} peak 의 absorbance 는 감소하는 동시에 1736cm^{-1} peak 는 증가함을 보인다. 이것은 열에 의해

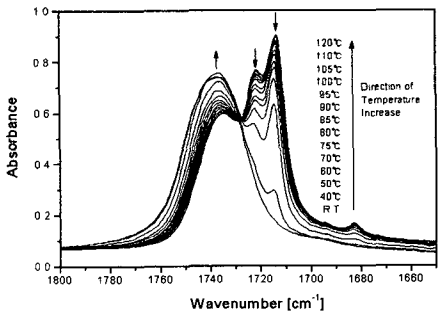

Figure.3 Change of C=O str. peak on Temperature

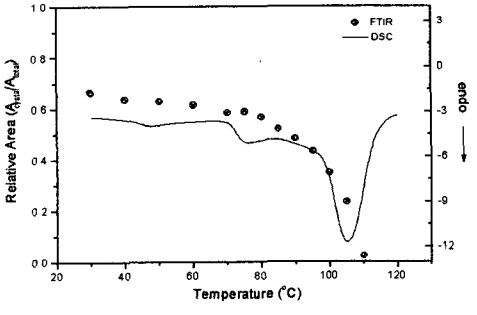

Figure. 4 Crystalline peak vs. DSC thermogram

H.S.과 S.S.가 점점 mixing 되는 것으로 설명할 수 있다. H.S.과 S.S.의 온도에 따른 거동을 더 자세히 관찰하기 위하여 C=O stretching peak 의 전체 면적을 crystal peak 의 면적으로 나누어 계산하였다. Figure.4 는 C=O stretching peak 의 면적비와 DSC thermogram 을 보여준다. FTIR 에서 관찰된 S.S.와 H.S.의 mixing 거동을 보면 DSC 상에서 endothermic peak 가 시작되는 지점부터 급격히 감소함을 보여준다. 즉, H.S.와 S.S.의 mixing 과정 역시 bulk 상의 DSC 에서의 거동을 잘 반영함을 알 수 있다. FTIR 에서 관찰된 각각의 segment 를 H.S. content 함량에 따라서 관찰하면 H.D.이 붕괴되어 crystal peak 의 면적이 급격히 감소하는 전이점이 DSC 와 일치함을 확인하였다. 즉, PBS-PTMG copolymer 의 열적 안정성은 H.S. content 에 따라 영향을 받음을 알 수 있다. 또한, 열처리 조건에 따라서도 그 열 안정성의 차이가 있음을 확인하였다. 그러나, H.S. content 가 증가함에 따라 상분리도의 감소를 초래하므로 열가소성 탄성체로서 중요한 탄성 회복력은 오히려 감소한다. 이것은 H.S. content 에 따른 hysteresis 실험을 통하여 관찰된 바 있다.

Acknowledgments: 포항가속기에서의 실험은 한국과학기술처와 포항종합제철의 지원으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

1. Goodman. Developments in block copolymers;Applied Science Pulishers:London & New York, **1988**
2. Wang, C.B.; Cooper, S.L. *Macromolecules*. **1983**, 16, 775
3. Li, Y.; Ren, Z.; Zhao, M, *Macromolecules*. **1993**. 26, 612