

Studies on the Phase Separation Kinetics of Thermoplastic Elastomers using Synchrotron SAXS

유소라, 이한섭, 송기석*, 최경희*, 김지혁*
인하대학교 섬유공학과, *고려합성 연구소

서론

열가소성 탄성체(thermoplastic elastomers)는 T_g 가 매우 다른 두 개의 segments(hard, soft)로 구성되어 있으며, 이들간의 열역학적 불친화성(thermodynamic dissimilarities)으로 인한 미세상분리구조(microphase separation structure)를 가지고 있다. 이러한 구조로 인해 상온에서는 고무와 같은 탄성을 보이며 hard domain의 disruption은 T_g 이상으로 가열하면 재성형을 할 수 있는 가소성을 나타낸다. 이러한 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomers)의 물성은 상분리된 domain의 형태 및 상분리도 등에 의해서 많은 영향을 받게 된다. 따라서 열가소성 탄성체에 있어서의 상분리 과정은 최종적인 물성을 좌우하는 중요한 과정이라고 할 수 있으며 상분리 구조의 형성 동력학(kinetics)에 관한 연구는 이 과정을 이해하는데 매우 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 미세상분리 구조를 관찰하는데 적절한 SAXS studies를 행하였다. 또한 열가소성 탄성체는 특성상 매우 낮은 intensity로 인해 낮은 data quality를 나타내므로 실제 시간에서의 상분리 동력학을 관찰하기 위해서 강력한 source intensity를 제공하는 Synchrotron X-ray source를 이용하였다. 상분리 동력학(phase separation kinetics)에 관한 이론적인 접근을 위해서는 segmented block copolymer에 대한 이론적인 접근이 거의 미진하므로 기존의 blends나 block copolymer에 적용되어 왔던 spinodal decomposition mechanism에 관한 Cahn-Hilliard linearization theory를 도입하여 그 적합 여부를 살펴보았다.

실험

본 실험을 위해서는 Synchrotron X-ray source를 사용하여야 하므로 또한 가속기 연구소의 설비를 이용하였으며 X-ray beam line에서 SAXS Kinetic 실험을 할 수 있었다. 우선은 일정속도로 heating하면서 domain의 thermal stability를 관찰하였고 다른 방법을 이용한 결과와 비교하여 일관된 결과를 얻음으로써 isothermal experiment를 위한 적당한 온도 범위를 알 수 있었다. 그림 1에 상온에서부터 180°C까지의 heating결과를 보여주고 있다. Invariant는 분리된 두 상의 전자밀도차에 의한 결과이므로 상분리도를 반영한다고 할 수 있다. 따라서 약 140°C 이후에 급격한 invariant의 감소는 열에 의한 domain mixing을 나타낸다고 할 수 있다. Temperature control을 위해서 temperature jumping 장치를 이용하였

으며 여러 가지 다른 구조를 가지는 열가소성 탄성체를 order-disorder transition temperature 이상으로 가열하여 homogeneous 상태로 만든 후 관찰하고자 하는 상분리 온도로 냉각하여 동온 상태를 유지시키면서 data를 얻었다. SAXS data는 원하는 상분리 온도에 도달한 후 얻기 시작했으며 일정한 시간간격으로 얻었다. 그리고 상분리가 다 끝나서 더 이상 data intensity에 변화가 없을 때 실험을 멈추었다.

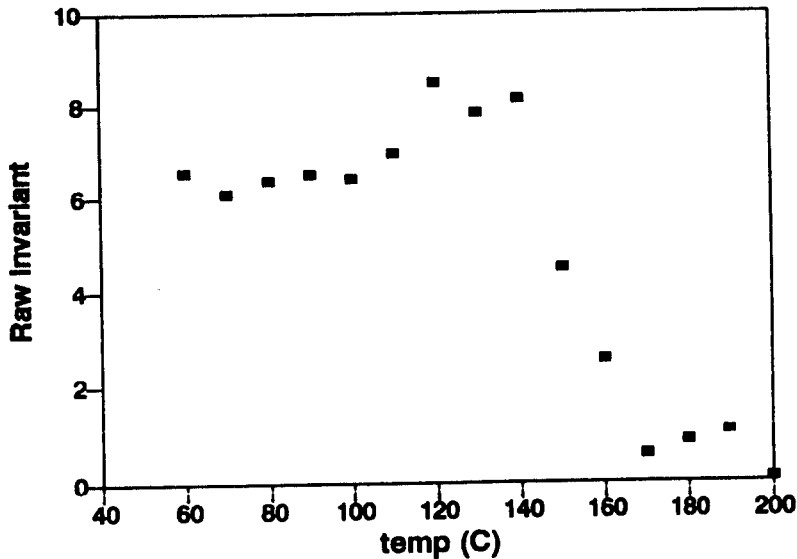


그림 1. Invariant data during heating

결과 및 분석

그림 2에서 isothermal experiment의 결과를 보여주고 있는데 180°C에서의 domain mixing 후 quenching으로 인한 상분리 구조의 형성으로 인해 data intensity가 시간에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 상분리 온도에 따라 그 진행속도나 peak 형태에서 차이를 보이고 있으며 생성되는 domain의 dimension에 있어서도 차이점을 나타내고 있다. 상분리 mechanism을 규명하기 위해서 spinodal decomposition에 의한 것을 가정하였으며 Cahn-Hilliard linearization theory를 적용하여 spinodal temperature를 구하였다. 그 외에도 본 연구에서는 여러 가지 다른 접근방법으로 spinodal temperature를 구하였고 reasonable한 결과를 얻을 수 있었다.

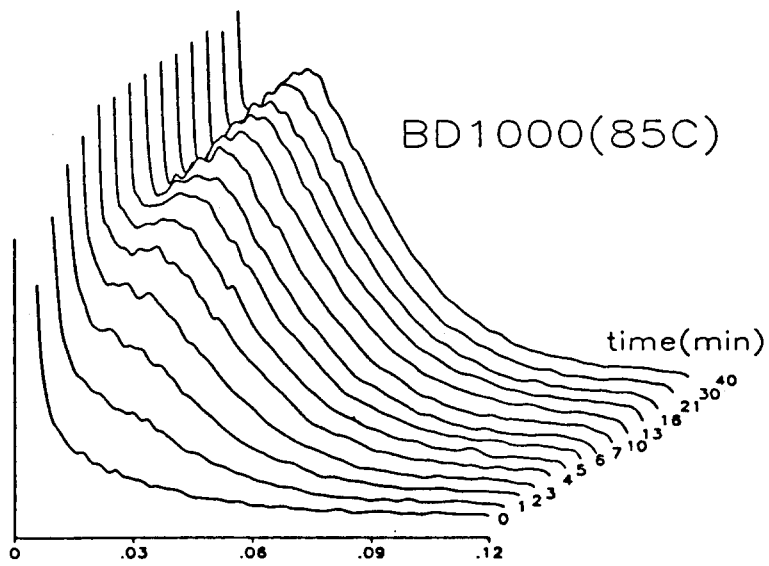


그림 2. SAXS profile during isothermal experiment