

블록공중합체 스티렌-이소프렌-스티렌의 응력이완거동

이 석 현

아주대학교 공과대학 화학공학과
(1983년 8월 5일 접수, 1983년 11월 18일 채택)

Stress Relaxation Behavior in a Styrene-Isoprene -Styrene Block Copolymer

Suck Hyun Lee

Dept. of Chemical Engineering, Ajou University
(Received 5 August 1983; accepted 18 November 1983)

요 약

열가소성 탄성체 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체의 응력이완 거동을 Rheometrics mechanical spectrometer를 이용하여 조사하였다.

선형 점탄성 구간에서의 응력이완은 steady shear flow 중지후의 이완과는 뚜렷이 달랐으며 이 차이를 ABA형 블록공중합체의 morphology와 관련하여 검토하였다.

Abstract—The stress relaxation behavior of an elastomeric styrene-isoprene-styrene block copolymer was studied in simple shear using a Rheometrics mechanical spectrometer.

The data exhibit two distinct stress relaxations, a stress relaxation after sudden strain in a linear viscoelastic zone and a stress relaxation after cessation of steady shear flow.

Results are discussed in terms of two phase morphology of ABA block copolymers.

1. 머리말

대부분의 고분자는 혼합시 혼합 엔트로피의 기여가 적어서 상용성이 없게된다 [1]. 스티렌과 이소프렌 중합체가 그 좋은 예이며, 이들이 블록공중합체를 형성하면 상분리는 미시적으로 일어나 구형, 막대형, 널판지형의 구역구조(domain)를 만들게된다 [2, 3]. 이들 다성분계의 유체적 거동 연구는 아직 초보 단계에 있다.

본 연구에서는 막대형 구조를 갖는 스티렌-이소프렌-스티렌 세블록 공중합체를 합성하여 스티렌 블록의 유리전이 온도보다 훨씬 높은 온도 범위에

서 응력이완 현상을 조사하였다.

Ghijssels [4] 등은 steady flow 후의 응력이완 실험을 통해 strain history의 영향이 지대함을 보고하였다. 특히 shear rate의 영향보다는 shear duration에 따라 residual stress가 많은 영향을 받는 것이었다.

본 실험에서는 높은 온도에서 충분히 이완시켜 strain history가 없는 시편과, steady shearing을 가하여 모든 막대형 구역 구조를 응력 방향으로 배향시킨 시편의 응력이완 현상을 비교 검토하여 봄으로써 구조적 측면에서 이를 이해하였다.

2. 실험

2-1. 고분자의 합성

블록 순서대로 단위체를 첨가하면서, 음이온 중합에 의하여 삼블록 공중합체를 합성하였다[5]. 용매는 비극성인 벤젠을 개시제는 $n\text{-BuLi}$ 를 사용하였으며 반응온도는 45°C 로 유지시켰다. GPC와 UV에 의하여 합성된 고분자의 분자적 특성을 조사하였다[6].

○스티렌-이소프렌-스티렌(이하 SIS):

수평균 분자량: 98,000 ($M_w/M_n=1.2$)

스티렌 조성(무게 %): 25%

○이소프렌-스티렌-이소프렌(이하 ISI)

수평균 분자량: 102,000 ($M_w/M_n=1.2$)

스티렌 조성: 25%

2-2. 배향

steady shearing (응력 속도 0.05sec^{-1} 이하, 응력 지속시간 40~60분, 온도 $120^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$)에 의하여 막대형 구역구조를 응력 방향으로 배향시켰다. Rheometrics의 cone-plate type의 geometry를 사용하였으며, 배향상태는 전자현미경 (Hitachi, HU. 11. CS 75 kvolts), 복굴절, small angle x-ray scattering (slit collimation)을 활용하여 조사하였다.

2-3. 응력이완

compression molding에 의하여 disc형 시편을 제작한후 Rheometrics Mechanical Spectrometer를 이용하여 다음 2가지 방법으로 실험하였다.

1) 선형 기계적(점탄성) 성질을 유지하기 위하여 매우 작은 값의 strain ($0.1\% \sim 5\%$)을 순간적으로 가한 후, 응력이완을 조사하였다. 0.1초 미만의 짧은 시간의 이완은 oscilloscope를 이용하여 사진으로 재생시켜 검토하였다.

2) 비선형 점탄성 성질부분은 steady shearing을 시킨후, 응력이완 현상을 조사하여, flow 자체를 연구하였다.

어느 경우든 응력속도가 시편의 전 부분에 거의 균일하게 되도록 cone-plate형의 geometry를 사용하였으며 온도 범위는 $130^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 이었다.

2-3. Swelling 실험

용매 iso octane을 사용하여 swelling을 시켰다. 상기 용매는 폴리이소프렌을 우선적으로 잘 녹이며, 일정 시간 간격을 유지하며 무게를 측정하여 swelling도를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구역구조 및 배향

배향시킨 시편을 응력에 나란한 방향과 수직인 방향으로 나누어 전자 현미경으로 조사하였다. 그림 1에서 구역구조는 막대형이고 배향이 완벽하게 되었음을 알수 있다. 검게 보인 부분은 OsO_4 에 의하여 stained된 폴리이소프렌 블록이고 흰 부분은 폴리스티렌 블록이다.



Fig. 1. Electron micrograph of the oriented specimen obtained at low shear rate.

(Ultra-micromer sections cut perpendicular (a) and parallel (b) to the shearing direction; 1:60000)

한편 시편을 거시적으로 조사하기 위하여 복굴절을 측정하였다. 측정된 복굴절은 form birefringence로서 그 크기가 $\Delta n = 5.5 \times 10^{-4}$ 이 되어 Keller[7] 등이 단결정에 대해 측정된 값과 거의 일치하였다. SAXS법에 의해서도 8th order diffraction line 이상까지 관측되어 폴리스티렌 cylinder가 육방결정격자에 잘 배향되었음을 확인하였다. 그리고 배향 상태는 블록간의 상분리가 지속되는 높은 온도까지 변함 없었으며 따라서 배향과정은 비가역적임을 알수 있었다.

3-2. 선형응력 이완

선형 거동을 조사하기 위하여 이완함수 $\phi(t) = \sigma(t)$

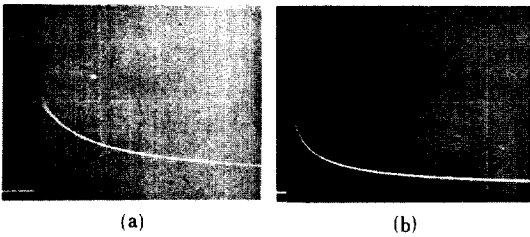


Fig. 2. Stress relaxation patterns as obtained from nonoriented sample (a) and oriented sample (b) at 130°C.

(0.1 sec./dividing for abscissa: 2 kg. cm/
division for ordinate)

/ σ_0 (σ_0 : 초기 응력, $\sigma(t)$: 시간 t 에서의 응력)가 변형의 크기에 무관하도록하여, 응력이완을 oscilloscope로 검토하였다. 그림 2에서, 배향되지 않은 시편보다 배향된 시편의 응력 이완이 더 빠르며, 이완 속도는 시간이 경과함에 따라 느려져 1 초후에도 이완되지 않은 residual stress가 크다.

일반적으로, 고분자 용융액체의 경우 말단이완시간 τ_m (terminal relaxation time)은 entanglement decoupling과 관련되어 있으며 고분자의 flow 또는 가공 공정, 예를들면 압출에 있어서 melt stability 등을 이해하는데 매우 중요한 양이다.

본 실험에서, 측정 시간 범위를 넓히고 일반화된 Maxwell 모델을 가정하여 τ_m 을 구하고자 시도하였다. 이완 곡선으로부터 모든 이완시간(relaxation spectra)을 구하는 근사적인 방법은 많으나[8] 블록공중합체와 같은 다성분계의 경우 이완시간 분포가 넓어서 몇개의 대수함수의 합으로의 표현이 불가하기 때문에 말단 이완시간 τ_m 만을 구하였다. 일반화된 Maxwell 모델에 있어서,

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (1)$$

τ_i : i 번째 element의 이완시간

또는 이완 스펙트럼(H)를 이용하면

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d\ln \tau \quad (2)$$

위의 (1)식에 의하면, $\log(\sigma(t))$ 와 시간과의 관계를 그린후 이완시간이 가장 긴 부분에서 접선을 그려 그 기울기로부터 τ_m 을 구할 수 있다. 그림 3의 결과는 배향되지 않은 시편은 τ_m 이 80초, 배향된 시편은 50초 모두 이완시간이 길지만 그 크기는 큰차이

가 없어 배향과정중 구조의 변화에 따른 이완거동은 거의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 한편 120°C~150°C의 좁은 온도범위에서 말단 이완에 관련된 kinetic unit의 활성화 에너지를 Arrhenius plot를 통해 구한 결과 10 Kcal/mole로 나타났으며, 이 값은 일반적 가교된 고무의 크기와 유사하여, 구역구조와 같은 거대구조와는 무관함을 다시 보여 주었다. 따라서 작은 변형을 순간적으로 가할 경우 거대구조는 영향을 받지 않음을 의미한다.

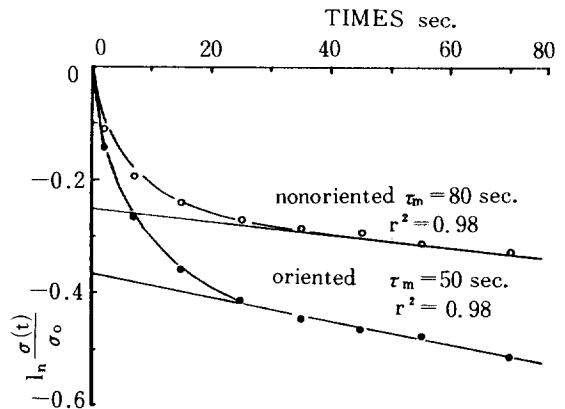


Fig. 3. Semi-logarithmic plot of the stress relaxation after sudden strain at 130°C.

(Correlation coefficients (r^2) are indicated)

3-3. Steady flow 후의 응력이완

일정 flow가 일어난 후의 응력이완은 중요한 점탄성 성질의 하나이며 보통 다음과같이 주어진다[8].

$$\tau(t) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} H \tau e^{-t/\tau} d\ln \tau$$

$\dot{\gamma}$: 응력속도

$H(\dot{\gamma}, \tau)$ 는 이완 스펙트럼으로서, $\dot{\gamma}$ 에 따라 변하는 비뉴톤 유체의 이완곡선을 분석하기 위하여, Rokudai[9] 등은 불연속적인 이완함수로 다음식을 제안하였다

$$\frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}} = \sum_{i=1}^{\infty} \eta_i e^{-t/\tau_i}$$

η_i : i 번째 element의 점도

본 실험에서 윗식을 적용하여 τ_m 을 구하였다.

(그림 4) 배향되지 않은 시편은 steady shearing이 일어나는 동안 구역구조의 배향이 뒤따르기 때문에 점도가 시간에 따라 감소하여 이완시간을 구할 수

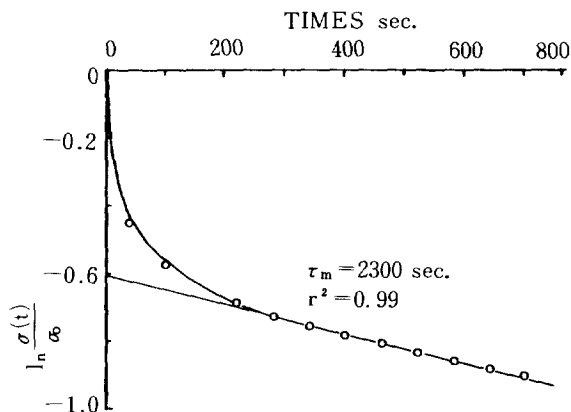


Fig. 4. Semi-logarithmic plot of the stress relaxation after cessation of steady shear flow at 130°C.

없었으며, 완전히 배향된 시편은 주어진 $\dot{\gamma}$ 에서는 일정한 점도를 보여, τ_m 을 구하였다. τ_m 값은 2300 초로서 전술의 선형이완 거동보다는 훨씬 큰 값을 나타내며, 활성화 에너지도 115Kcal/mole로서 steady flow후의 응력이완에는 초분자 크기의 거대구조가 참여하고 있음을 가리킨다. 블록공중합체에 있어서 거대구조는 구역구조 자체는 물론, 구역구조가 grain을 형성하는 granular structure를 생각할 수 있으며, 전자 현미경, X-선회절 등의 결과에 따르면, 많은 grain으로 구성된 것으로 알려졌다[10~12]. 위의 두가지 구조를 구별하기 위하여 ISI형의 공중합체를 이용하여 동일한 실험을 수행하였다.

참고로, SIS는 막대형 구역구조를 구성하는 스티렌 블록이 양끝에 있으므로 막대사이에는 이소프렌 블록의 연결이 있게되나, ISI는 그 반대로 이소프렌 블록이 양끝에 있게되어 막대사이에는 고분자 사슬의 연결이 없게된다.

실험 결과는(그림 5) 선형 이완에서나 flow가 일어난 후의 이완에서 거의 같은 크기의 τ_m 을 나타내었다. 따라서 ISI와 같은 경우는 구역구조 사이에 응력을 전달할 수 있는 고분자 사슬이 없으므로 거대구조는 각각의 구역구조 단위로 볼 수 있으나, SIS 처럼 폴리스티렌 막대들이 이소프렌 블록으로 연결된 경우는 거대구조는 grain단위로 형성될 수 있음을 보여준다.

한편, SIS, ISI 두가지 시편을 steady shearing

을 가한후 ($\gamma=0.01$, shear duration: 40 min) Swelling 실험을 한 결과 SIS는 isooctane에 swelling이 (equilibrium degree of swelling: 520%) 일어나는데 비하여 ISI는 완전 용해하였다. 이것은 SIS는 여전히 구역구조 사이에 entanglement가 존재하고 있음을 가리키며 따라서 shearing process에는 grain단위가 참여할 가능성이 높게되어 전술의 결과를 지지하고 있다. 위의 결과는 다음 2 가지 점에서 큰 의미를 부여할 수 있다.

1) 블록공중합체 특히 SIS형의 경우 거대구조 및 그 변형에 따라 flow mechanism이 달라질 수 있음을 시사한다. 사실 Holden et al.[13]은 SIS의 유체적 성질이 측정 기기종류에 따라 다르게 나타나 실험치의 분산이 있음을 보고하였다. 이것은 구역구조의 변화가 shearing 동안에 달라지기 때문이다. 예를들면 capillary viscometer에서는 반경에 따른 응력속도의 분포가 다르기 때문에 구조의 변화가 균일하지 않으나 cone-plate type에서는 그 반대이다.

2) 구역구조간의 interphase의 성격, 그리고 온도에 따른 그 변화, 등은 블록공중합체의 점탄성 성질에 큰 영향을 미칠수 있다. Kelterborn[14] et al은 G'' (loss modulus) 값은 interphase의 조성에 따라 거의 무관하나 G' (storage modulus)은 매우 민감하다는 것을 관측하였다. 이것은 본 연구결과와 granular flow와 일치한다. 일반적으로 G'' 값은 interphase의 크기, 조성에 따라 달라지는 energy

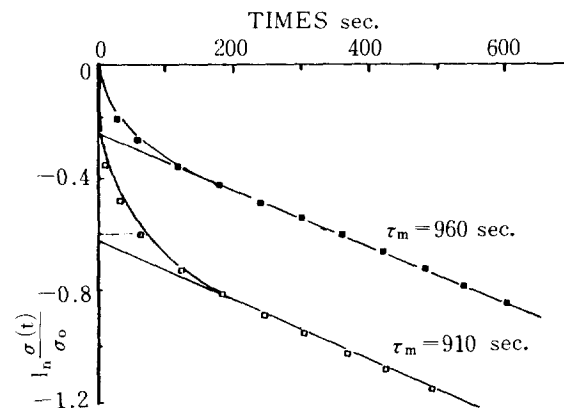


Fig. 5. Semi-logarithmic plot of the stress relaxations after cessation of shear flow (■) and after sudden strain (□) at 130°C for a ISI block copolymer.

loss에 연관되어 있으므로, G'' 의 변화가 적은 것은 shearing 과정중 interphase 변화가 크지 않음을 의미한다. 즉 구역구조간의 shearing보다는 grain단위의 shearing의 가능성이 높다.

끝으로 위에서 언급한 구역구조의 영향때문에 점탄성 성질에 관한 strain history가 매우 중요해 지게 됨을 아울러 지적할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 관측한 이완 현상으로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1) SIS형의 블록공중합체의 경우, 선형이완 거동과 Steady flow 후의 이완 거동에는 큰 차이가 있으며 이것은 구역구조가 스티렌 블록의 T_g (유리전이온도) 보다 상당히 높은 온도에서도 존재하기 때문이다.

2) SIS와 같은 다성분계의 flow를 이해 하기 위해서는 초분자 크기의 거대구조와 shearing process를 동시에 조사하여야 한다. 본 연구에서 정성적으로 제시한 granular flow는 많은 실험적 사실을 이해하는데 도움이 된다. 그러나 아직도 grain의 크기 및 분포, 응력속도에 따른 그 변형 mechanism 등 해결해야 될 많은 문제점들이 산재해 있어 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

References

1. Olabisi, O., Robeson, I. M. and Montgomery, T. S.: "Polymer-Polymer Miscibility," Academic Press, 1979. p. 26.
2. Haward, R. N.: "The Physics of Glassy Polymers," Applied Sci, 1973. Cgap 10. Chap
3. Aggarwal, S. L.: Polymer, 17 (1976), 938.
4. Ghijssels, A. and Raadsen, J.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 18 (1980), 397.
5. Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R.: J. Am. Chem. Soc., 78 (1956), 2656.
6. Goett, C. and Jonrne, J.: Rev. Gen. Caoutch. Plast. 47 (1976), 558.
7. Folkes, M. J. and Keller, A.: Polymer, 12 (1971), 222.
8. Ferry, J. D.: "Viscoelastic Properties of Polymers," 3rd ed., John Wiley 1980. chap 13, 14
9. Rokudai, M. and Fujiki, T.: Appl. Polym. Sym. 20 (1973), 23.
10. Fisher, E. and Henderson, J. F.: J. Polym. Sci. C 26 (1969), 149.
11. Lewis, P. R. and Price, C.: Polymer 12 (1971), 258.
12. Séguela, R. and Prud'homme, J.: Macromolecules 14 (1981), 197
13. Holden, G.: J. Appl. Polym. Sci., 9 (1965), 2911
14. Kelterborn, J. C. and Soong, D. S.: Polym. Eng. Sci., 22 (1982), 654.

1. Olabisi, O., Robeson, I. M. and Montgomery,