Journal of Radiation Industry 6 (2) : 171~176 (2012)

방사선으로 제조된 가교 구조의 Poly(Styrene-Butadiene-Styrene) 블록 공중합체 특성에 관한 연구

이선영 · 송주명 · 손준용 · 신준화*

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소

Study on the Physicochemical Properties of Crosslinked Poly(Styrene-Butadiene-Styrene) Block Copolymers Prepared by Radiation

Sun-Young Lee, Ju-Myung Song, Joon-Yong Sohn and Junhwa Shin*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - In this study, a crosslinked poly(styrene-butadiene-styrene) [SBS] block copolymers were prepared by using gamma ray irradiation method. The effects of various radiation doses on the degree of crosslinking, thermo property, and morphology of crosslinked SBS block copolymer were investigated. The degree of crosslinking of crosslinked SBS block copolymers were measured by gel-fraction and FT-IR. It was found that the degree of crosslinking of crosslinked SBS block copolymers increases with increase of the irradiation dose while the TGA result shows that the initial degradation temperature of irradiated SBS block copolymer was shifted to lower temperature with increasing irradiation dose. These results indicate that degradation reaction also occurs when SBS block copolymer is exposed to gamma ray irradiation for crosslinking reaction. The SAXS and FE-SEM results indicate that the phase separation of the styrene block and butadiene block was reduced with increasing irradiation dose.

Key words : Radiation, Crosslinking, SBS, Block copolymer

서 론

공중합체란 두 종류 이상의 단량체를 이용하여 각각의 단량체가 가지고 있는 장점들을 이용하면서도 단점을 보안할 수 있도록 만들어진 고분자를 말한다. 이러한 공중합체의 종류는 단량체의 연결 방법에 따라 크게 랜덤, 교대, 그라프트 및 블록 공중합체로 나누어지고 있다. 특히 블록 공중합체는 서로 다른 두 가지 이상의 단량체를 블록 형태로 결합시킴으로써 두 단량체의 물리적 특성을 같이 가질 수 있는 고분자를 만들 수 있기 때문에 많은 종류의 블록 공중합체가 개발되고 있다. 일반적인 블록 공중합체의 종류에는 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS), poly(styrene-butadiene-styrene) (SBS), nitrile rubber, poly(styrene-acrylonitrile) (SAN),

* Corresponding author: Junhwa Shin, Tel. +82-63-570-3575, Fax. +82-63-570-3089, E-mail. shinj@kaeri.re.kr

poly(styrene-isoprene-styrene) (SIS) 등이 있는데 그중 SBS 블록 공중합체는 부타디엔 단량체 및 스타이렌 단량체를 음이온 중합 방법을 사용하여 순차적으로 제조해 만든 대표적인 삼중 블록 공중합체이다. SBS 블록 공중합체는 외부에서 응력을 가하였을 때, 상온에서 고무상 성질을 보여주고 있는 부타디렌 블록이 외부에서 주어지는 응력에 의해 변화가 일어나지만 유리상으로 존재하고 있는 스타이렌 블록이 물리적인 가교 역할(Sakurai *et al.* 1993; Sakurai *et al.* 1999)을 함으로써 응력이 제거되면 원래 상태로 되돌아오는 우수한 탄성체 성질을 가지게 되며, 이러한 성질은 갖는 SBS 블록 공중합체는 천연 고무를 대체할 수 있는 재료로 사용되고 있다. SBS 블록 공중합체는 제조가 편리하고 재활용이 용이하며 우수한 탄성체 성질을 가지고 있기 때문에 신발이나 타이어 등 여러 산업에서 널리 사용되고 있다.

한편, SBS 블록 공중합체는 상온에서 스타이렌 블록이 물리적 가교구조를 형성하고 있지만 높은 온도에서는 분자의 열적 거동에 의해 물리적 가교 구조를 잃게 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 높은 온도에서 우수한 탄성체 역할 및 기계적 물성, 열적 안정성 등을 향상시키기 위해서 화학적 가교 구조를 형성시키는 연구가 여러 방법으로 진행되고 있다(Zhang *et al.* 2008; Datta *et al.* 2011; Fagundes *et al.* 2012). 이러한 화학적 가교 구조를 형성시키는 방법에는 자외선을 이용한 가교방법(Deaker *et al.* 1999; Wu *et al.* 2011; Wu and Jiang 2011), 가교제를 이용한 열 경화방법(Zhang *et al.* 2008), 방사선을 이용하는 방법(Won *et al.* 2003)이 보고되었다. 하지만 자외선을 이용한 가교방법은 광 개시제를 사용해야 하기 때문에 가교된 고분자의 내후성이 감소할 뿐만 아니라 낮은 자외선의 투과도로 인하여 필름 내부까지 치밀한 가교구조를 형성하기 어렵다는 단점이 있으며(Akhavan *et al.* 2003), 열 경화방법은 SBS 블록 공중합체를 고온에서 열처리를 하기 때문에 열분해 현상이 일어날 수 있고 가교제로 인한 공중합체의 탄성체 성질 저하 및 장시간 동안 가교 반응을 진행해야 하는 단점들이 발생할 수 있다(Akhavan *et al.* 2001). 방사선을 이용하여 가교구조를 형성시킬 경우에는 방사선이 높은 에너지로 인해서 광 개시제 없이 라디칼 형성이 가능하므로 개시제로 인한 내후성 감소가 일어나지 않을 뿐만 아니라, 방사선의 높은 투과력 때문에 고분자 내부까지 치밀한 가교구조를 형성할 수 있다. 또한 추가적인 열처리가 필요하지 않기에 빠른 시간에 가교 구조를 형성하여 에너지 효율이 높은 장점을 가지고 있다.

SBS 블록 공중합체에 화학적 가교 구조를 도입하는 방법으로 방사선을 이용하는 방법은 매우 중요한 방법 중에 하나이다. 하지만 지금까지 연구된 방사선을 이용한 가교 구조를 가지는 SBS 블록 공중합체의 연구 결과를 보면 조사선량에 따른 가교 정도 및 형태학 변화에 대한 연구보다는 가교 구조를 형성함으로써 나타나는 열적 특성 변화에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다. 본 연구에서는 용액상태의 SBS 블록 공중합체를 감마선으로 조사할 경우 블록 공중합체의 가교도 및 형태학에 미치는 방사선의 영향을 평가하기 위하여 조사선량에 따른 SBS 블록 공중합체의 특성 변화를 겔화율, FT-IR 스펙트럼, TGA, SAXS 및 FE-SEM를 이용하여 관찰하였다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

Poly(styrene-butadiene-styrene) (styrene contents 30 wt.%, Mw～140,000)은 Sigma Aldrich Co. Ltd.에서 구입하였고, 사용된 용매인 클로로포름(chloroform, 99%)은 Showa Co. Ltd.에서 구입하였으며 추가정제 없이 사용하였다.

2. SBS 용액제조 및 방사선 조사

100 ml 유리용기에 5 g의 SBS를 넣고 45 g의 클로로폼을 넣어 약 6시간 동안 교반기에서 용해시켰다. 용액상태에서 가교반응을 진행시키기 위해서 50 ml의 유리용기에 2.3 g의 SBS 용액(10 wt.%)을 질소 충진 후 밀봉하여 감마선으로 25, 50, 100, 200, 300 kGy의 선량으로 조사하였다. 유리용기에서 조사된 샘플은 상온에서 24시간 동안 건조하여 용매를 제거하였고 이후 건조된 샘플이 담긴 용기에 물을 넣어 조사된 샘플을 분리하였다. 분리된 샘플에 함유된 물은 100°C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하여 제거하였다.

3. 겔화율 측정

조사된 블록공중합체는 철망에 넣어 클로로폼 용매에 약 12시간 동안 침지시키고 이를 꺼내어 60°C 오븐에서 진공상태로 약 12시간 동안 충분히 건조시켜 겔화율을 측정하였다. 겔화율을 구하는 식은 다음 (1)식과 같다.

$$\text{겔화율}(\%) = \frac{W_{after}}{W_{before}} \times 100 \quad (1)$$

W_{before}은 용매에 침지하기 전 샘플의 무게이고, W_{after}은 용매에 침지한 후 건조된 샘플의 무게이다.

4. FT-IR스펙트럼

방사선을 조사하지 않은 SBS 필름과 용액상태에서 방사선을 조사하여 가교된 SBS 블록공중합체의 적외선 스펙트럼은 FT-IR spectrometer (Brucker, Tensor-37) 분석장비를 이용하여 ATR 모드로 측정하였다. 스펙트럼은 256번의 스캔과 2 cm^{-1}의 분해능으로 3500～650 cm^{-1} 범위에서 측정되었다. 966 cm^{-1}에서 관찰되는 부타디엔의 이중결합의 특성피크를 이용하여 방사선 조사 전후의 면적 변화를 구한 후 아래의 (2)식을 통하여 이중결합의 전환율을 구하였다.

$$\text{전환율} = \frac{A_{before} - A_{after}}{A_{before}} \quad (2)$$

A_{before}은 방사선을 조사하기 전 피크의 면적이고, A_{after}은 방사선을 조사한 후 피크의 면적이다.

5. 열적 특성 분석

가교된 샘플의 열적 특성은 thermogravimetric analysis (TGA, SDTQ 600, TA Instruments, USA) 기기를 이용하여 분석하였다. TGA는 40～600°C의 온도범위에서 질소분위기 아래 10°C min^{-1}의 승온속도 조건에서 온도에 따른 샘플의 무게변화를 측정하였다.

6. SAXS과 FE-SEM을 이용한 표면분석

용액상태에서 방사선 조사된 SBS 고분자의 형태학의 변화를 관찰하기 위해 소각 X-선산란법을 이용하여 측정하였다. 방사선을 조사하지 않는 SBS 필름과 용액상태에서 100, 300 kGy의 감마선을 조사한 SBS 블록 공중합체는 각각 1 cm × 1 cm의 크기로 준비하였으며, Pohang Accelerator Laboratory (PAL, korea)의 빔라인 4C1에서 형태학을 측정하였다. 이때 사용된 빔의 파장은 1.30 Å이며, 시료와 검출기 사이의 거리는 3,045 mm이다. 산란각도 (θ)에 따른 흡수율과 산란 벡터의 관계는 다음 (3)식과 같으며, 산란벡터 q (Å^{-1})는 0.01～0.06 범위에서 측정하였다.

$$q = \frac{4\pi \times \sin\theta}{\lambda} \quad (3)$$

샘플 표면의 형태학은 FE-SEM (7200-H, HORIBA Company)을 이용하여 관찰하였고 샘플은 탄소 테이프를 이용하여 지지대에 부착시키고 오스늄으로 코팅 처리한 후 10 kV의 에너지로 10만 배의 배율로 관찰하였다.

결과 및 논의

일반적으로 방사선을 이용한 고분자의 가교반응은 방사선에 의해 형성된 라디칼의 사슬간 결합이 이루어지는 반응으로, 조사하는 방사선 선량이 증가할수록 고분자에는 많은 양의 라디칼이 형성하게 되어 가교 반응에 참여하는 고분자 사슬이 증가하게 된다. 고분자 사슬들의 가교 반응 정도를 측정할 수 있는 방법은 겔화율을 이용한 간접적인 방법과 IR을 이용한 직접적인 방법이 있다. 겔화율은 가교반응 후 반응에 참여하지 않은 미반응 물질들이 용매에 의해 용해되어 성질을 이용한 것으로, 가교 반응 후 고분자를 잘 녹일 수 있는 용매에 침지하여 침지 전후의 변화되는 무게 변화를 이용하여 측정할 수 있다.

Fig. 1은 용액 상태에서 감마선으로 조사한 SBS 블록 공중합체의 조사선량에 따른 겔화율 변화를 측정한 결과이다. SBS 블록 공중합체의 겔화율 변화를 관찰해 보면 조사선량이 100 kGy까지 증가함에 따라 87%까지 증가하다가 200, 300 kGy로 증가하는 경우 각각 91, 94%로 겔화율의 증가가 완만하게 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해 용액상태의 SBS 블록 공중합체는 방사선을 이용하여 가교반응을 진행할 경우, 100 kGy에서도 이미 많은 양의 겔화가 진행된 것을 확인할 수 있으며 조사선량에 따라 가교반응이 매우 잘 일어나고 있음을 알 수 있었다. 한편, 간접적 방법인 겔화율 실험보다 직접적 방법인 FT-IR을 통해 SBS 블록 공중합체에 존재하는 이중결합의 변화를 이용하여 방사선 조사선량에 따른 가교 반응을 좀 더 자세히 관찰하고자

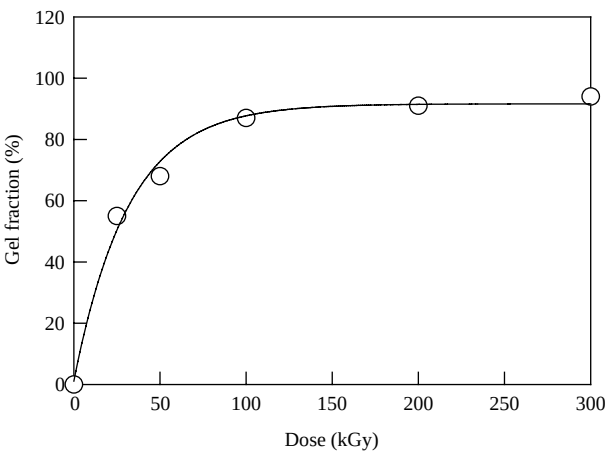

Fig. 1. Effect of irradiation on the crosslinking of poly(styrene-butadiene-styrene) block-copolymer.

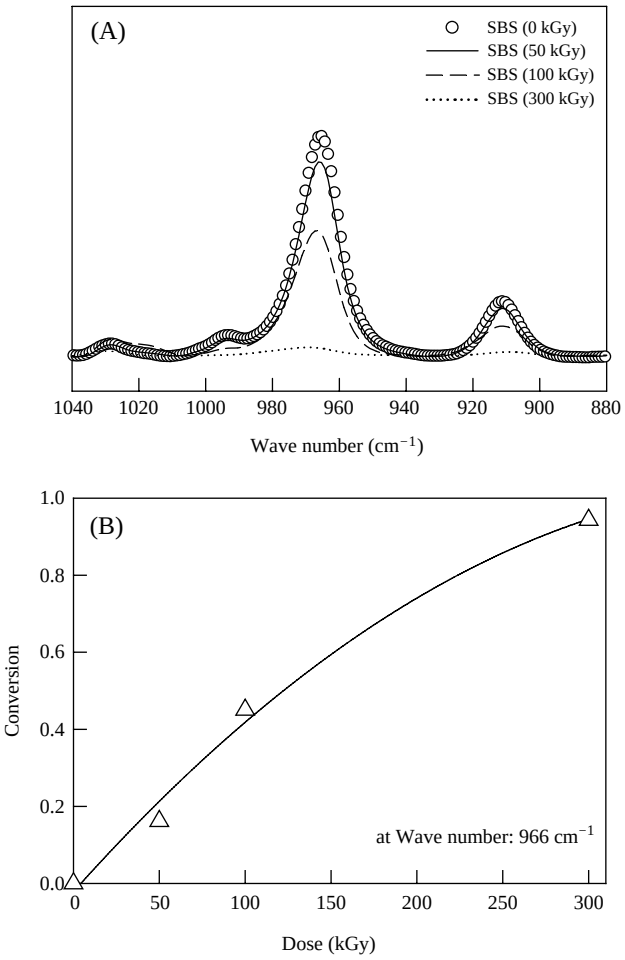

Fig. 2. (A) FT-IR spectra of non-crosslinked SBS film and the crosslinked SBS films prepared in various irradiation doses (B) The degree of double bond conversion at various irradiation doses.

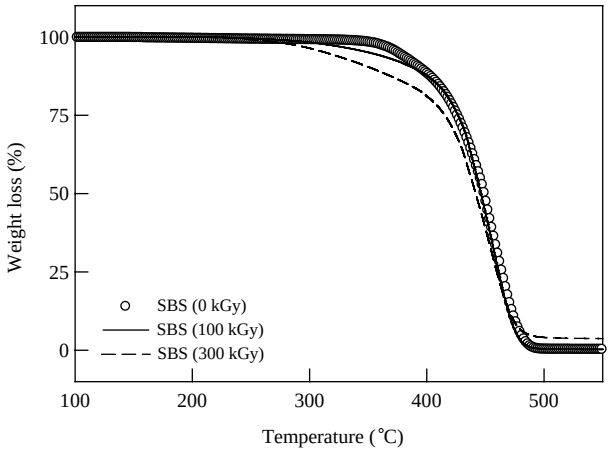

Fig. 3. TGA curves for non-crosslinked SBS film and the crosslinked SBS films prepared by radiation.

한다.

Fig. 2(A)는 방사선을 조사하지 않은 샘플과 감마선을 이용하여 50, 100, 300 kGy의 선량으로 용액상태에서 조사된 SBS 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. FT-IR 스펙트럼 결과를 보면 방사선 조사선량이 증가함에 따라 부타디엔 블록에 존재하고 있는 이중결합에 의해서 나타나는 IR 피크인 966 및 910 cm^{-1}가 비교적 크게 감소하고 있음을 확인할 수 있으며, 특히 300 kGy로 조사 했을 경우 부타디엔 블록에 존재하는 이중 결합에 의해 나타나는 피크가 거의 사라지고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 좀 더 자세히 확인하기 위하여 이중결합에 의해 나타나는 966 cm^{-1} FT-IR 피크의 면적 변화를 SPSS 사의 Peak fit® 프로그램을 이용하여 측정하였다. 이렇게 측정된 이중결합 피크의 면적을 이용하여 조사선량에 따른 이중결합의 전환율을 계산한 결과를 Fig. 2(B)에 나타내었다. 방사선 조사선량이 증가할수록 이중결합의 전환율은 이차 방정식 곡선을 그리면서 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞서 언급된 겔화율의 결과와 유사한 경향성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

용액 상태에서 방사선을 조사하여 제조된 가교구조를 가지고 있는 SBS 블록 공중합체의 열적 특성을 관찰하기 위해 TGA 실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 방사선을 조사하지 않은 SBS 필름과 용액상태에서 100, 300 kGy의 감마선을 조사한 샘플의 온도증가에 따른 무게 변화를 측정한 결과이다. 방사선을 조사하지 않은 SBS 필름의 경우 초기 2 wt.% 분해 온도가 약 335°C로 관찰되었고 용액상태에서 100 및 300 kGy 조사선량으로 가교된 SBS 블록 공중합체의 경우 초기 2 wt.% 분해 온도가 277 및 255°C로 방사선을 조사하지 않은 것과 비교하였을 때 초기 분해 온도가 감소되고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 방사선 조사선량이 증가함에 따라 SBS 블록 공중합체의 약 30 wt.%까지 분해가 매우 빨리 일어나고 있음을 TGA 곡선 변화를 통해 관찰할 수 있었다.

일반적으로, 고분자 물질에 방사선을 조사할 경우 방사선의 높은 에너지로 인하여 고분자 사슬에 라디칼이 형성되고 조사된 조건 (용매, 분위기, 농도, 선량, 선량률 등) 및 고분자 사슬의 구조에 따라 형성된 라디칼이 가교 또는 분해반응에 참여하는 것으로 알려져 있다. 따라서 용액상태에서 조사된 SBS 블록 공중합체 사슬이 방사선 조사에 의해 가교 반응이 일어남과 동시에 일부 사슬에서는 분해반응이 일어나기 때문에 초기 분해속도가 방사선을 조사하지 않은 필름보다 빨리 일어난다고

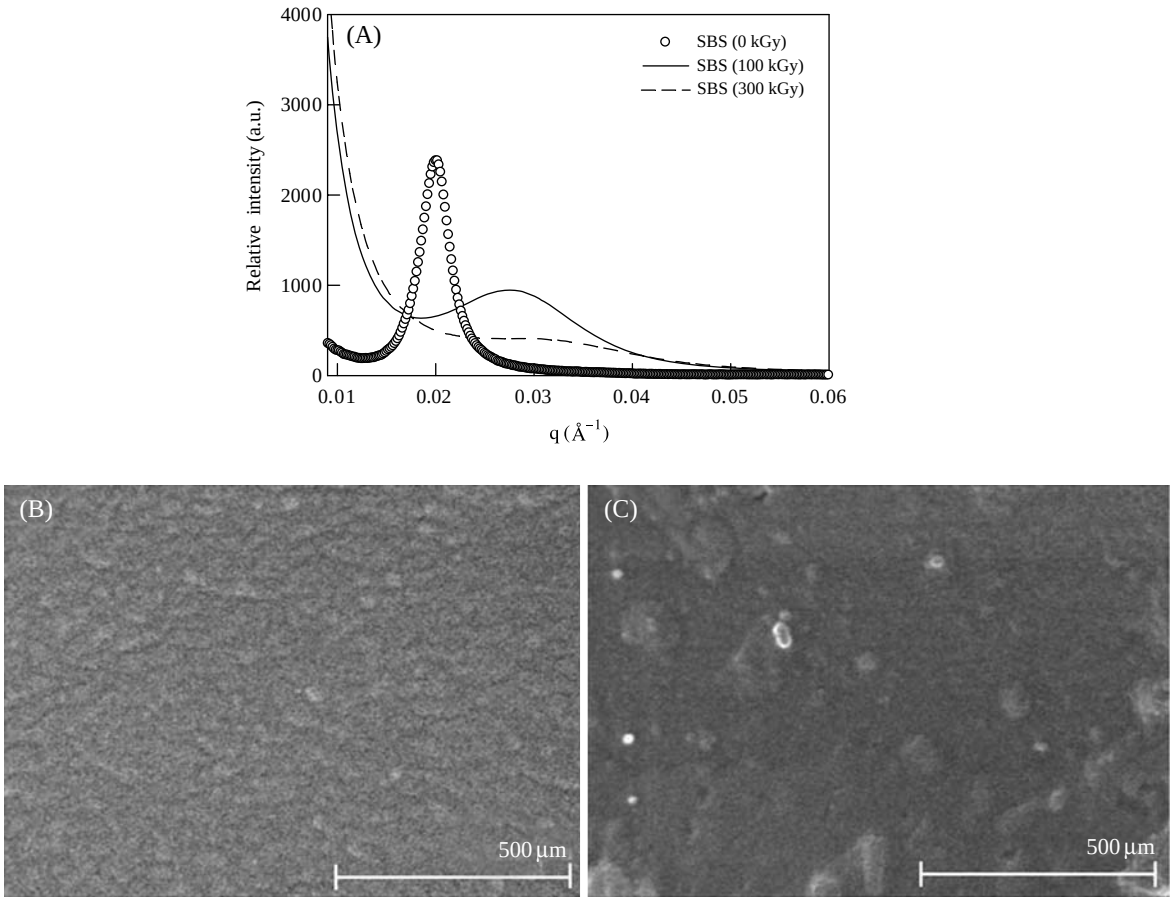

Fig. 4. (A) Small angle x-ray scattering of non-crosslinked SBS film and the crosslinked SBS films prepared by radiation, and FE-SEM images for (B) non-crosslinked SBS film and (C) crosslinked SBS films by radiation.

설명할 수 있다.

용액 상태의 SBS 블록 공중합체에 방사선 조사 시, 형태학의 변화를 관찰하고자 SAXS 및 FE-SEM을 측정하였다. Fig. 4(A)는 용액상태에서 감마선을 조사된 SBS 블록 공중합체의 SAXS 결과를 나타낸 것이다. 방사선을 조사하지 않은 SBS 필름의 결과를 보면 0.020 Å^{-1}에서 SAXS 피크의 최고점을 확인할 수 있으며, 명확한 상 분리현상으로 인해 선명한 SAXS 피크를 관찰할 수 있다. 한편 용액상태에 100 및 300 kGy의 선량으로 조사한 SBS 블록 공중합체의 SAXS 피크 최고점은 각각 0.027, 0.028 Å^{-1}에서 관찰되고 있으며 조사선량이 증가하면서 피크의 강도가 줄어들고 피크의 폭이 넓어지고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 SBS 블록 공중합체의 가교에 의해서 일어난다고 이야기할 수 있다. 일반적으로, 명확한 상 분리현상을 보이고 있으면, 피크의 크기 및 피크의 폭은 높은 강도 및 좁은 폭의 크기의 SAXS 피크를 보여준다고 알려져 있으며, 이와 반대로 상 분리현상이 명확하지 않을 경우에 낮은 강도 및 넓은 폭을 가지는 SAXS 피크가 나타나게 되는 것으로 알려져 있다. 그러므로 본 실험에서는 방사선 조사선량이 증가함에 따라 가교와 분해가 동시에 진행되어 스타이렌 블록과 부타디엔 블록의 명확한 상 분리현상이 서서히 감소되고 있다고 설명할 수 있다. 이러한 현상을 좀 더 자세히 확인하기 위해 방사선을 조사하지 않은 SBS 블록 공중합체와 300 kGy로 조사한 SBS 블록 공중합체 표면의 상태 변화를 FE-SEM을 이용하여 측정한 결과를 Fig. 4(B) 및 Fig. 4(C)에 나타내었다. 순수한 SBS 블록 공중합체의 SEM 이미지를 보면 물결무늬의 상 분리현상을 명확하게 확인할 수 있지만 300 kGy로 조사된 SBS 블록 공중합체의 경우 상 분리현상이 명확하게 나타나지 않고 있음을 확인할 수 있다. 이상의 결과는 SAXS 결과에서 설명한 것과 같이 용액 상태에서 방사선을 조사할 경우 가교와 분해가 동시에 진행됨에 따라 상 분리현상이 서서히 감소한다고 이야기할 수 있다.

결 론

본 연구는 용액상태의 SBS 블록 공중합체를 감마선으로 조사할 경우 조사 선량에 따른 SBS 블록 공중합체의 특성 변화를 겔화율, FT-IR 스펙트럼, TGA, SAXS 및 FE-SEM를 이용하여 관찰하였다. 겔화율 및 FT-IR 측정 결과 조사선량이 증가할수록 겔화율 및 부타디엔 블록에 존재하는 이중결합의 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통해 용액상태의 SBS 블록 공중합체는 감마선 조사선량이 증가함에 따라 가교 반응에 의한 가교 구조가 잘 형성되고 있음을 알 수 있었다. 한편, 방사선으로 조사된 SBS 블록 공중합체는 방사선을 조사하지 않는 SBS 블록 공중합체에 비해 초기 분해온도가 낮아 열적 안정성이 감소하고 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 SBS 블록 공중합체에 방사선을 조사할 경우 가교반응뿐 아니라 분해반응이 동시에 일어나고 있음을 관찰할 수 있었다. SAXS 및 FE-SEM을 이용하여 방사선 조사선량에 따른 SBS 블록 공중합체들의 형태학을 관찰한 결과, 방사선을 조사하지 않는 SBS 블록 공중합체는 스타이렌 블록과 부타디엔 블록으로 상 분리현상이 명확하게 관찰되고 있었지만 방사선 조사선량이 증가함에 따라 이러한 상 분리현상이 서서히 감소하고 있음을 알 수 있었다. 본 실험 결과를 통해 용액 상태에서 방사선을 조사할 경우 가교와 분해가 동시에 진행됨에 따라 상 분리현상이 서서히 감소한다고 설명할 수 있다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력중장기연구개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Akhavan J, Koh E, Waring SC and Kronfli E. 2001. Effect of UV and thermal radiation on polyNIMMO. *Polymer* **42**: 7711-7718.

Akhavan J, Kronfli E and Waring SC. 2003. Effect of gamma radiation on polyNIMMO. *Polymer* **44**:7617-7624.

Daeker C and Viet TNT. 1999. Photocrosslinking of functionalized rubbers, 7a Styrene-butadiene block copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **200**:358-367.

Datta S, Nikhil K, Bhardwaj YK, Sadharwal S and Nasker K. 2011. Influence of silica and electron beam radiation on the properties of a high vinyl styrene-butadiene-styrene block copolymer. *J. Polym. Res.* **18**:1185-1196.

Fagundes ECM and Jacobi MAM. 2012. Influence of a cross-linked system on the morphology and properties of TPVs based on PA/NBR *J. Appl. Polym. Sci.* **123**:3072-3080.

Sakurai S, Aida S and Nomura S. 1999. Mechanical properties of polystyrene-block-polybutadiene-blockpolystyrene triblock copolymers crosslinked in the disordered state. *Polymer* **40**:2071-2076.

Sakurai S, Iwane K and Nomura S. 1993. Morphology of poly (styrene-block-butadiene-block-styrene) triblock copolymers cross-linked in the disordered state. *Macromolecules* **20**:5479-5486.

Won J, Park HH, Kim YJ, Choi SW, Ha HY, Oh I, Kim HS, Kang YS and Ihn KJ. 2003. Fixation of nanosized proton transport channels in membranes. *Macromolecules* **36**: 3228-3234.

Wu G, Chen Z, Zeng S, Yu P, Xie Y, Xiong Y and Xu W. 2011. UV exposure effects on photoinitiator-grafted styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **120**: 2627-2631.

Wu G, Jiang Y, Ye L, Zeng S, Yu P and Xu W. 2011. A novel UV-crosslinked pressure-sensitive adhesive based on photoinitiator-grafted SBS. *Int. J. Adhes. Adhes.* **30**:43-46.

Zhang Y, Zhao S, Li Y, Xie L and Sheng K. 2008. Radiation effects on styrene-.butadiene-.styrene copolymer. *Nucl. Instrum. Meth. B* **266**:3431-3436.

Manuscript Received: April 1, 2012
Revised: April 16, 2012
Revision Accepted: May 21, 2012