creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000276326

2014년 8월
석사학위 논문

왕관형 에터를 첨가한 스타이렌 아이오노머의 기계적인 성질과 형태학

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

박 혜 련

왕관형 에터를 첨가한 스타이렌 아이오노머의 기계적인 성질과 형태학

Mechanical properties and morphology of styrene-based ionomer containing crown ether

2014년 8월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

박 혜 련

Collection @ chosun

왕관형 에터를 첨가한 스타이렌 아이오노머의 기계적인 성질과 형태학

지도교수 이 범 규
공동 지도교수 김 준 섭

이 논문을 이학석사 학위신청 논문으로 제출함.

2014년 5월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

박 혜 련

Collection @ chosun

박혜련의 석사학위논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교 수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 조교수 류 설 (인)

2014년 5월

조 선 대 학 교 대 학 원

dCollection @ chosun

목 차

LIST OF TABLES Ⅲ
LIST OF FIGURES Ⅳ
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS Ⅵ

ABSTRACT Ⅷ

제1장 아이오노머 1

1.1. 아이오노머의 출현 1
1.2. 아이오노머 정의 및 다양한 구조 3
1.3. 아이오노머의 합성 4
1.4. 아이오노머의 특성 5
1.4.1. EHM 모델 5
1.4.2. SAXS 8
1.5. 참고문헌 10

제2장 왕관형 에터를 첨가한 스타이렌
아이오노머의 기계적인 성질 및 형태학 12

2.1. 서론 12
2.2. 실험 14
2.2.1. 고분자 합성 14
2.2.2. 적정 및 중화 14

Collection @ chosun

2.2.3. 속슬렛 추출 15
2.2.4. 시편 제작 16
2.2.5. 동적 기계적 성질 측정 16
2.2.6. 형태학적 구조 분석 16
2.3. 결과 및 고찰 17
2.4. 결론 50
2.5. 참고문헌 52

감사의 글 54

Collection @ chosun

LIST OF TABLES

Page 2 **Table 1.** Examples of commercial ionomers

Page 29 **Table 2.** Activation energies (Ea) for the glass transitions of the matrix and cluster phase of the underneutralized MA5.9Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE or EG

Page 46 **Table 3.** SAXS peak position in q value, Bragg spacing, densities, the number of ionic groups attached to the ionomer chain per multiplet (N_{ionic}), and radius of multiplet (r_{mul}) and electron density (ed) for the ionomers

Collection @ chosun

LIST OF FIGURES

Page 9 **Figure 1.** SAXS profiles of P(S-5.6-SA)Na ionomer and polystyrene.

Page 18 **Figure 2.** Storage modulus values as a function of temperature for (a) MA5.9Na ionomers containing varying amounts of CE, (b) underneutralized MA5.9Na ionomers, and (c) the ionomers containing varying amounts of EG, measured at 1 Hz.

Page 20 **Figure 3.** Ionic moduli of the underneutralized MA5.9Na ionomers as a function of degree of neutralization and those of the ionomers containing varying amounts of CE as a function of mole percentage of CE against Na^+, measured at 1 Hz.

Page 22 **Figure 4.** Storage modulus as a function of temperature of the underneutralized MA5.9Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE or EG in the rubbery state, measured at 1 Hz.

Page 24 **Figure 5.** Loss tangent values as a function of temperature of (a) MA5.9Na ionomers containing varying amounts of CE, (b) underneutralized MA5.9Na ionomers, and (c) the ionomers containing varying amounts of EG, measured at 1 Hz.

Page 26 **Figure 6.** Matrix and cluster glass transition temperatures of the underneutralized MA5.9Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE or EG as functions of degree of neutralization or mole percentage of CE or EG against Na^+, measured at 1 Hz.

Page 28 **Figure 7.** Arrhenius plots for the glass transitions of the matrix and cluster phases of MA5.9Na100 ionomer.

Page 30 **Figure 8.** Areas under the matrix and cluster loss tangent peaks of the underneutralized MA5.9Na ionomers

Collection @ chosun

and ionomers containing varying amounts of CE or EG as functions of the degree of neutralization or mole percentage of CE or EG against Na^+.

Page 32 **Figure 9.** Storage modulus and loss tangents values as a function of temperature for the (a) and (c) underneutralized SA5.6Na ionomers, and (b) and (d) ionomers containing varying amounts of CE, measured at 1 Hz.

Page 34 **Figure 10.** Storage modulus as a function of temperature of the SA5.6Na ionomers containing varying amounts of CE in the rubbery state, measured at 1 Hz.

Page 35 **Figure 11.** Curve deconvolution results of SA5.6Na100 and ionomers containing 30 or 100% CE.

Page 36 **Figure 12.** Glass transition temperatures of the underneutralized SA5.6Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE as functions of degree of neutralization or mole percentage of CE against Na^+, measured at 1 Hz.

Page 38 **Figure 13.** Areas under the matrix and cluster loss tangent peaks of SA5.6Na ionomers as functions of the degree of neutralization and mole percentage of CE against Na^+.

Page 40 **Figure 14.** SAXS profiles of (a) the underneutralized MA5.6Na ionomers and (b) ionomers containing varying amounts of CE.

Page 41 **Figure 15.** SAXS profiles of (a) the underneutralized SA5.6Na ionomers and (b) ionomers containing varying amounts of CE.

Page 49 **Figure 16.** Storage modulus and loss tangent values as a function of temperature for SA5.6Na ionomer, MA6.7Na ionomer, ionomers containing 100% CE, ionomers extracted with methanol, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

A_m	Area under the matrix tan δ peak
A_c	Area under the cluster tan δ peak
ΣA	Sum of A_m and A_c
BPO	Benzoyl peroxide
CE	15-Crown-5
D_{Bragg}	Bragg spacing (=$2\pi/q_{max}$)(Å)
ΔD_{Bragg}	Bragg spacing change (Å)
DCE	1,2-dichloroethane
DMA	Dynamic mechanical analyzer, dynamic mechanical analysis
DN	Degree of neutralization
E'_{ionic}	Ionic modulus (Pa)
E'	Storage modulus (Pa)
E_a	activation energy (kJ/mol)
$E_{a,m}$	Activation energy for the matrix glass transition (kJ/mol)
$E_{a,c}$	Activation energy for the cluster glass transition (kJ/mol)
ed	Electron density
EG	Pentaethylene glycol
EHM	Eisenberg-Hird-Moore
MeOH	Methanol
NaOH	Sodium hydroxide

Collection @ chosun

PP	Polypropylene
P(S-*co*-MA)	Poly(styrene-*co*-methacrylate)
P(S-*co*-MANa)	Poly(styrene-*co*-sodium methacrylate)
PS	Polystyrene
P(S-*co*-SA)	Poly(styrene-*co*-styrenesulfonate)
P(S-*co*-SANa)	Poly(styrene-*co*-sodium styrenesulfonate)
q_{max}	Scattering vector at peak maximum ($Å^{-1}$)
r^2	linear least-squares correlation coefficients
SAUT	Small angle upturn
SAXS	Small-angle X-ray scattering
SDD	Sample to detector distance
θ	Half the scattering angle
T_g	Glass transition temperature, glass transition
$T_{g,c}$	Glass transition temperature of the cluster phase
$T_{g,m}$	Glass transition temperature of the matrix phase
Tan δ	Loss tangent

Collection @ chosun

ABSTRACT

Mechanical properties and morphology of styrene-based ionomer containing crown ether

Park, Hye Ryeon

Advisor: Prof. Lee, Beom-gyu, Ph.D.
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Co-advisor: Prof. Kim, Joon-Seop, Ph.D.
Department of Energy Convergence,
Graduate School of Chosun University

In the present work, the effects of the degree of neutralization, the addition of crown ether (CE) or pentaethylene glycol (EG) on the dynamic mechanical properties and morphology of the styrene-based ionomers were investigated. It was found that the decrease in the neutralization degree reduced the clustering degree of MA5.9Na ionomers. This was owing to the fact that the acid groups of methacrylic acid resided in the multiplets together with the ionic groups of the ionomers, leading to a $H^{+}\leftrightarrow Na^{+}$ exchange mechanism. This type of exchange mechanism made the acid groups act as multiplet plasticizer, which affected the multiplet formation and lowered the clustering degree. On the other hand, It was observed that the addition of CE affected the ionomer's clustering more strongly than the neutralization degree. This might be owing to the fact that the CE formed complexes with Na+, enlarged the cation size and reduced effective charge density of the cation, which weakened the strength of interactions between ion pairs in the

Collection @ chosun

multiplet. In addition, the complexes resided in the multiplets acted also as multiplet plasticizer. These two factors influenced the mechanical properties and morphology of MA5.9Na ionomers simultaneously. In the case of EG, we found a more significant plasticization effect, compared to that of CE. This was reasonable because the mobility of linear EG would be higher than that of ring-type CE. The activation energies (E_a) for the glass transitions of ionomers also supported the interpretation mentioned above. That is, the E_a for the matrix T_g of ionomer decreased more significantly with adding EG to the ionomer, compared to CE, indicating that the EG made the ionomer need smaller E_a for the matrix T_g, compared to the CE.

For SA5.6Na ionomers, it was found that the addition of CE affected the matrix T_g more strongly, than the neutralization degree. In addition, the curve deconvolution of the loss tangent peaks revealed that the size of cluster tan δ peak decreased with decreasing neutralization degree, but it remained more or less constant with the addition of CE. This indicated that the addition of CE did not affected the size of the cluster regions.

Thus, it was proposed that the difference in the effects of the addition of CE was caused by the differences in the strength of interactions between the anionic groups and cationic groups of MA5.9Na and SA5.6Na ionomers and 3-dimensional packings of ion pairs in the multiplets. That is, in the case of SA5.6Na ionomers having stronger interactions between ion pairs, Na^+ cation that formed a complex with CE could interacted, probably very weakly, with sulfonate anionic group of the ionomer, forming "multiplets". This, in turn, made the ionomer showed ionomeric characteristics. This interpretation was also evidenced by the morphological data. When CE was added to the MA5.9 Na ionomer, the average size of multiplets decreased, and the average distance between multiplets also decreased. On the other hand, when CE was added to the SA5.6 Na ionomer, the average size of the multiplets increased, but the average distance between multiplets increased. This SAXS data were in accordance with the interpretation mentioned above. Upon the Soxhlet extraction, the CE-Na^+ complex-extracted SA6.0Na-CE and MA6.7Na-CE ionomers showed different dynamic mechanical

Collection @ chosun

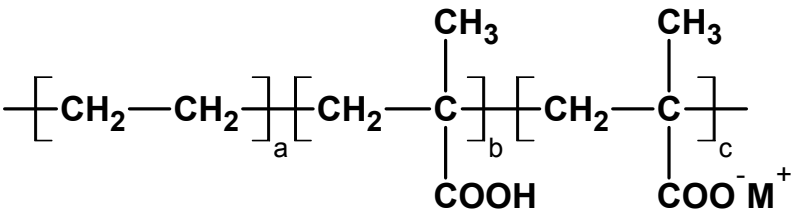
data. This was probably owing to the difference in the strength of interactions between CE-Na^+ cations and carboxylate or sulfonate anionic groups of MA6.7Na and SA6.0Na ionomers, respectively.

Collection @ chosun

1장 아이오노머

1.1. 아이오노머의 출현

이온기를 포함한 고분자에 대한 연구는 1950년대 폴리부타다이엔에 이온기를 도입하여 가황고무와 같은 성질의 탄성체를 연구, 개발한 것으로 부터 시작되었다.[(1)] 그 후 1964년 DuPont사에서 IONOMER-A라는 이름으로 에틸렌과 메타크릴산 공중합체의 금속염 형태의 고분자(화학 구조식은 Scheme 1 참조)에 대한 연구 결과를 미국화학회에서 발표하였는데, 후에 이 고분자는 Surlyn® 이라는 상품으로 판매되기 시작하였다. Surlyn은 다른 플라스틱 소재들에 비해 화학물질이나 기름에 대한 내구성이 뛰어나다. 특히 자유로운 성형과 발색이 가능하고 투명성과 부드러운 촉감, 고급스러운 이미지가 뛰어나 향수나 화장품류의 패키지에 많이 사용되고 있다. 또한 밀봉성이 뛰어나 제과류, 가공육류, 냉동식품류의 포장에도 많이 사용되며, 충격에 강하고 내마모성이 탁월하여 내구성을 필요로 하는 골프공이나 신발, 볼링핀 등의 커버로도 쓰인다.



(M^+ = 금속염)

Scheme 1

dCollection @ chosun

Surlyn이 개발된 이후 다양한 아이오노머가 만들어져 상업적으로 시판되고 있는데 대표적인 상업용 아이오노머를 Table 1에 나타내었다.[2]

Table 1. Examples of commercial ionomers

Polymer system	Trade name	Company	Comments
Perfluorocaboxylate ionomer	Flemion®	Asahi Glass	Chloralkali membrane
Ethylene/methacrylae ionomer	Surlyn®	DuPont	Modified thermoplastic
Perfluorosulfonate ionemer	Nafion®	DuPont	Multiple membrane
Butadiene/acrylate ionomer	Hycar®	Goodrich	High green strength elastomer
Telechelic polybutadiene ionomer	Hycar®	Goodrich	Specialty polymers

위의 Table 1을 보면 Asahi Glass사의 Flemion®은 불소 수지 이온 교환막으로 사용되는데 염소 가스를 생산하는 공업적 방법(Chloralkali process)에서 격막법(diaphragm process)이나 수은법(mercury process)에 비해 에너지 소비의 약 40 %를 절감할 수 있고, 유해 물질도 사용하지 않는다. 최근에 Flemion은 F-8080이라는 이름으로 낮은 전력과 낮은 전압을 소비하는 친환경적인 이온 교환막으로 개선하여 사용되고 있다. Nafion®은 1960년대 DuPont사에서 개발한 전도성 폴리머로 현재까지도 연료전지의 양이온 교환막으로 널리 쓰이고 있다. Goodrich사의 상품인 Hycar는 카르복실기(Hycar® CTBN)나 아민기(Hycar® ATBN)의 작용기에 따라 상품명이 다르며, 화학적 및 내수성이 좋은 특징으로 코팅하는데 많이 사용된다.

Collection @ chosun

1.2. 아이오노머 정의 및 다양한 구조

이렇듯 이온기가 함유된 고분자 물질에 대한 연구가 활발해 짐에 따라 연구자들은 “비교적 극성이 작은 주사슬에 약 15 mol%이하의 이온기를 포함시킨 고분자”를 ‘아이오노머(ionomer)’라고 통칭하게 되었다.[3-8] 한편 아이오노머에 대한 또 다른 정의로는 1990년 Eisenberg와 Rinaudo가 제시한 “고체 상태에서 물질의 특정 영역 안에 있는 이온 상호 작용(이온 회합체)에 의해 물질의 물리적인 특성이 좌우되는 고분자”라는 정의가 있다.[9] 아이오노머에 대한 이 정의는 아이오노머의 화학구조 측면 보다는 물리적인 성질, 즉 물성 측면을 고려하여 내린 것이다.

앞의 Table 1에서 본 것처럼 주사슬을 이루고 있는 단량체의 종류를 바꾸어도 다양한 아이오노머가 만들어 지지만 다음과 같은 방법으로 같은 단량체를 사용하여도 여러 종류의 아이오노머를 만들 수 있다.

(1) 산 작용기를 가진 단량체의 양을 변화시킬 수 있다.
(Scheme 1의 a와 (b+c)의 양을 변화시키는 경우)

(2) 산 작용기를 가진 단량체의 양이 동일하더라도 산 작용기를 중화시키는 정도를 변화시킬 수 있다.
(Scheme 1의 b/c의 비율을 0-1까지 변화시키는 경우)

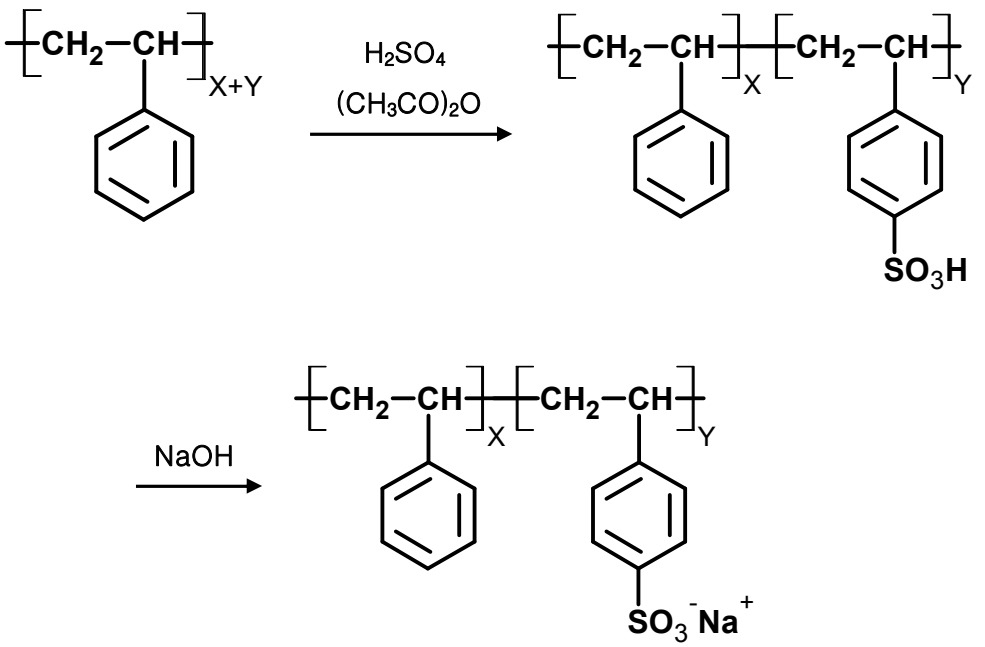
(3) 산 작용기의 함량이 고정된 경우라도 양이온의 종류를 변화시킬 수 있다.
(Scheme 1에서 M^+ = Na^+, K^+, Cs^+, Ba^{2+}, Zn^{2+}, NH_4^+, NR_4^+ 등으로 변화시키는 경우)

이것을 보면 아이오노머는 여러 변수를 조절함에 따라 아주 다양한 형태로 만들 수 있는 매력적인 고분자임을 알 수 있다.

dCollection @ chosun

1.3. 아이오노머 합성

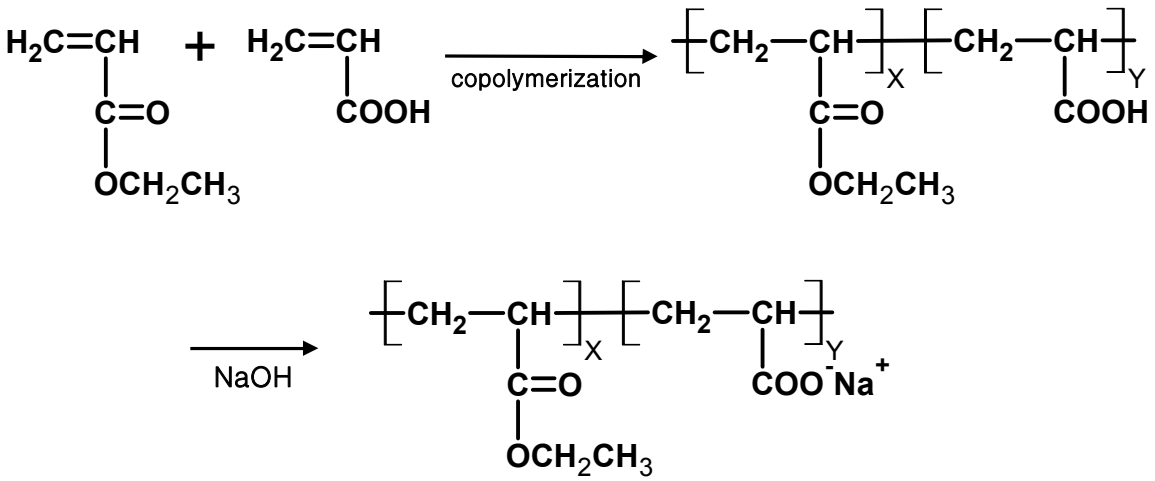
아이오노머를 합성하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 고분자 주사슬에 이온기를 직접 도입하는 방법이다. 대표적인 예로 폴리스타이렌의 벤젠 고리의 para 위치에 술폰산기(-SO_3H)를 도입하고 산 작용기를 중화시키는 방법이다. 이 경우에는 폴리(스타이렌-*co*-스타이렌술포네이트) 아이오노머가 만들어진다(Scheme 2).



Scheme 2

두 번째는 에틸 아크릴레이트 단량체와 카복시산기(-COOH)와 같은 작용기를 가지는 아크릴산을 공중합하고 여러 종류의 염기를 이용하여 산 작용기를 중화시키는 방법이다. 이와 같은 경우에는 폴리(에틸 아크릴레이트-*co*-아크릴레이트) 아이오노머가 만들어진다(Scheme 3).

dCollection @ chosun



Scheme 3

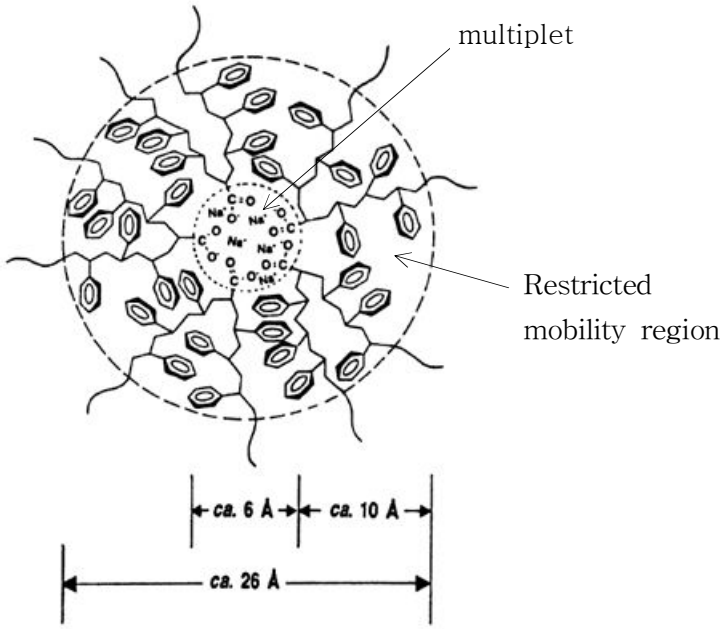
1.4. 아이오노머의 특성

1.4.1. EHM 모델

아이오노머는 비이온성 고분자와는 전혀 다른 성질을 보여준다. 일반적인 고분자의 경우에는 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)만을 보여주는 반면에, 아이오노머는 어느 특정 이온 농도 범위에서 두 개의 T_g를 보여준다. 이 두 개의 T_g 중 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것을 matrix T_g라고 하고, 상대적으로 높은 온도에서 나타나는 것을 cluster T_g라고 한다.[8] 이러한 아이오노머를 형태학적으로 설명하기 위해 1965년 Bonotto와 Bonner가 아이오노머에 이온 회합체(ionic aggregate)가 존재한다고 처음으로 주장한 이후로 많은 모델들이 제시되어왔다.[11] 1968년에는 Longworth와 Vaughan에 의해 다른 형태학적 모델이 제시되었다.[12] 1970년대에 들어서면서 Eisenberg는 아이오노머의 이온기들은 서로 뭉쳐 이온 회합체인 “multiplets”라

Collection @ chosun

는 것을 형성한다고 제시하였고, 간단히 열역학적 계산으로 한 multiplet을 형성하는 이온기의 개수는 최대값을 가지게 된다는 것도 보여주었다.[13] 한편 이때부터 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험이 가능하게 되어 형태학에 기초한 아이오노머 모델들이 제시되었다. 1974년에 MacKnight 등이 Core-shell 모델[14]을 그리고 1983년에는 Yarusso와 Cooper가 Hard-sphere 모델[15]을 제시하였다. 그러나 이러한 형태학적 모델들은 앞에서 언급한 아이오노머가 가지는 두 개의 유리전이온도(T_g)는 설명할 수 없었다. 따라서 1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 랜덤 무정형 아이오노머의 경우에 다음(Scheme 4)과 같은 Eisenberg-Hird-Moore 모델(EHM모델 또는 multiplet/cluster모델)을 제시하였다.[10]



Scheme 4

이 모델에 따르면 유전 상수가 큰 이온기들이 비교적 작은 유전 상수를 가진 matrix 고분자와 상 분리를 일으키고, 이온기들은 서로 이온-이온 상호 작용을 하면서 보통의 경우에 구 형태의 이온 회합체인 multiplet을 형성한다.

Collection @ chosun

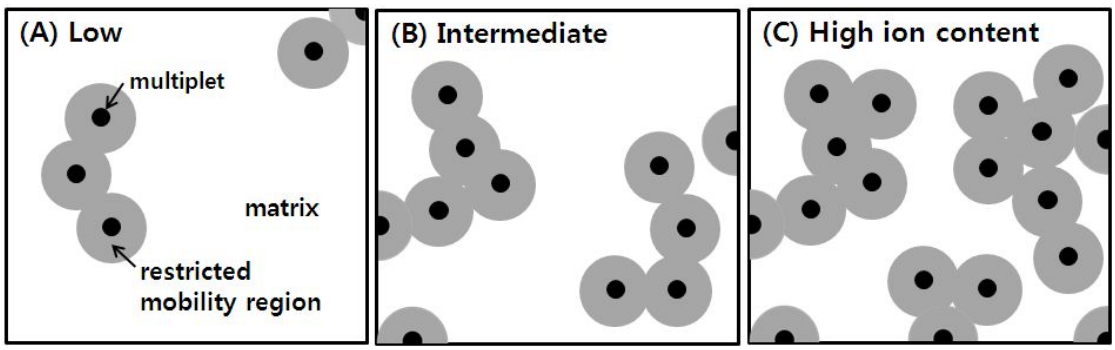
Multiplet은 자기 주위에 있는 사슬들의 움직임을 제한하게 되는데 그 이유로는 3 가지가 가능하다. 첫째, multiplet이 물리적인 가교점으로 작용하여 multiplet의 밖으로 뻗어 나온 사슬의 움직임을 제한한다(anchoring effect). 둘째, multiplet 주위를 보면 밖으로 뻗어 나온 사슬이 많아져 사슬의 밀도가 증가함으로써 사슬들의 움직임이 제한된다(crowding effect). 셋째, 이온기들이 쉽게 multiplet을 이루기 위해서는 이온기에 딸린 사슬들이 펼쳐진 상태로 있어야 하는데, 이 상태의 사슬들은 이완(relaxation) 상태가 아닌 긴장(tension) 상태에 있게 된다. 이 긴장 상태의 사슬들은 그만큼 움직임이 제한된다(tension effect). 이 3 가지 효과가 움직임이 제한된 사슬 영역을 만들게 한다.

폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산) 아이오노머의 경우에 소듐 카르복실레이트 이온기들이 모여 있는 multiplet의 크기는 지름이 약 6 Å 정도라고 알려져 있으며, 움직임이 제한된 영역은 약 10 Å 정도의 크기를 가진다. 따라서 multiplet과 그 주위의 움직임이 제한된 영역의 크기는 약 26 Å 정도라고(Scheme 4 참조) 추정할 수 있다. 그러나 이 정도의 크기를 가지는 물질은 아직 그것 자체로의 유리전이를 보여주지 못한다. 보통 우리가 사용하는 실험기기 DMA(dynamic mechanical analyzer)의 경우에도 유리전이를 측정하고자 하는 영역의 크기가 최소 100 Å 이상이 되어야 유리전이를 알아낼 수 있기 때문에 26 Å 정도 크기의 물질의 유리전이는 측정할 수가 없다.

한편 아이오노머의 움직임이 제한된 영역들은 이온 농도가 낮을 때에는 서로 분리되어 있으나 이온 농도가 점점 증가함에 따라 multiplet이 많아지게 되고, 결국 움직임이 제한된 영역들이 많아지게 되어 겹침 현상을 보이기 시작한다. 이온 농도가 어느 특정 농도 이상이 되어 겹친 영역의 크기가 100 Å 이상이 되었을 때는 이 영역을 'cluster'라고 부르고 이때부터는 이 영역 자체의 유리전이온도(cluster T_g)를 보여 주기 시작한다. 다음 페이지의 그림(Scheme 5)은 이온기의 농도가 증가(A → C)함에 따라 움직임이 제한된 영역들의 겹침 현상으로 점점 cluster 영역의 크기가 커지는 것을 나타내고 있다. 따라서 이온기의 농도가 증가하면 cluster T_g가 증가하게 된다. 여기서 cluster T_g가 증가한다는 것은 다음 같이 이해할 수 있다. 보통 우리가 실험으로 T_g를 측정하는 경우에는 1℃/분으로 승온 온도를 정하는데 이 조건 아래서 실험하게 되면 cluster의 크기가 클수록 그 cluster T_g는 높은 온도에서 측정될 수 밖에 없다. 왜냐하면 크기가 큰 cluster 영역의 안 쪽까지 열에너지가 전달되어 그 안 쪽이 유리전이 현상을 보이려면 시간이 필요한데 그 시간 동안 기계는 계속해서 온도를 올리고 있기 때문에 우

Collection @ chosun

리가 측정하는 T_g는 영역의 크기에 비례하여 올라갈 수 밖에 없기 때문이다. 만일 이온 농도가 계속 증가하면 고분자의 matrix는 거의 전부 다 cluster 영역으로 변화하여 matrix T_g는 관찰되지 않고 cluster T_g만이 관찰된다. 한편 아이오노머의 multiplet은 사슬과 사슬 사이의 물리적 가교 역할을 하기 때문에 이온 농도가 증가하면 아이오노머의 matrix T_g도 증가하게 된다.



Scheme 5

1.4.2. SAXS

X선을 물질에 조사하면 산란이 일어나게 되고 산란광의 각도를 측정하게 되면 전자 밀도가 높은 영역의 크기 및 상대적인 위치를 알아낼 수 있다. 한편 아이오노머에서 전자 밀도가 높은 산란 중심(scattering centers)으로 작용하는 multiplet은 보통 그 크기가 10 Å 단위이고 그 거리는 수 십 Å 정도 떨어져 있기 때문에 아이오노머의 형태학을 X-선 산란으로 연구할 경우에는 소각($2\theta < 3^0$)에서 실험할 수 있는 장치가 필요하다. 따라서 아이오노머의 형태학 분석은 보통 SAXS 실험으로 이루어진다. 아이오노머가 보여주는 대표적인 SAXS 피크가 Figure 1에 나와 있다. 이 Figure 1을 보면 무정형 고분자인 폴리스타이렌(PS)은 소각 영역에서 전혀 SAXS 피크를 보여주지 않는데 반해 폴리(스타이렌-*co*-소듐 스타이렌술포네이트) 아이오노머(이온기 함량 = 5.6 mol%) [P(S-5.6-SA)Na]는 산란 벡터($q = 4\pi \sin\theta / \lambda$, θ는 산란광의 각도/2이고, λ는 파장) = 0.13 $Å^{-1}$에서 매우 잘 발달된 SAXS 피크를 보여준다. 이 피크의 꼭지점이 위치하는 q 값(q_{max})으로 부터 Bragg 거리($D_{Bragg} = 2\pi/q_{max}$)를 계산할 수 있는데 그

Collection @ chosun

값은 48 Å으로, 이 거리는 산란 중심(multiplet)사이의 평균 거리를 나타낸다.

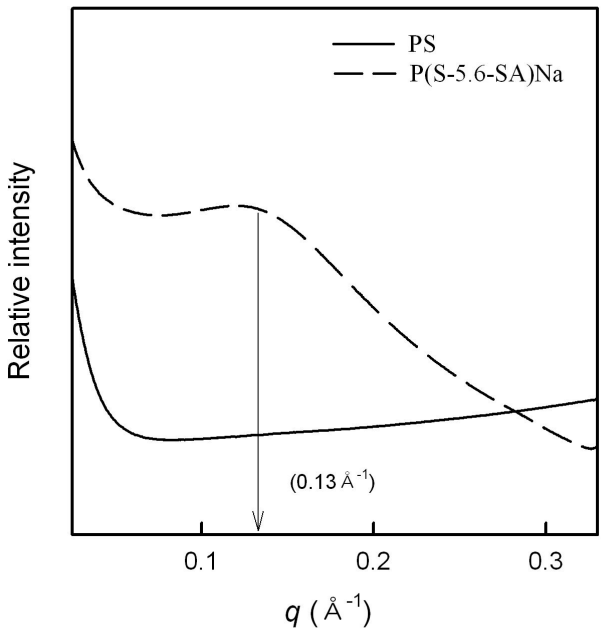


Figure 1. SAXS profiles of P(S-5.6-SA)Na ionomer and polystyrene.

따라서 비이온성 고분자와는 달리 두 개의 유리전이를 보이는 등 특이한 기계적인 성질 및 소각에서 SAXS 피크를 보여주는 아이오노머는 이온기의 종류, 이온기의 위치, 주사슬의 종류 등에 따라 다양한 성질을 보여준다.[8]

Collection @ chosun

1.5. 참고문헌

(1) Brown, H. P. *Rubber Chem. Technol.* **1957**, *30*, 1347.

(2) MacKnight, W. J. In *Structures and Propertied of Ionomers.* Pineri, M.; Eisenberg, A., editors NATO ASI Series, Reidel: Dordrecht, **1987**.

(3) Holliday, L., editor *Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, **1975**.

(4) Eisenberg, A.; King M. *Ion-Containing Polymers, Physical Properties and Structure*. Academic Press: New York, **1977**.

(5) Wilson, A. D.; Prosser, H. J., editors *Developments in Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, **1983**.

(6) Schlick, S., editor *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*. CRC Press: Boca Raton, **1996**.

(7) Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L., editors *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application*. Blackie Academic Professional: New York, **1996**.

(8) Eisenberg, A., Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, **1998**.

(9) Eisenberg, A.; Rinaudo, M. *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 671.

(10) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.

(11) Bonotto, S.; Bonner, E .F. *Modern Plastics* **1965**, *122*, 1356.

(12) Longworth, R.; Vaughan D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)* **1968**, *9*, 525.

(13) Eisenberg, A. *Macromolecules* **1970**, *3*, 147.

Collection @ chosun

(14) MacKnight, W. J.; Taggart, W. P.; Stein, R. S. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1974**, *45*, 113.

(15) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871.

Collection @ chosun

제2장 왕관형 에터를 첨가한 스타이렌 아이오노머의 기계적인 성질 및 형태학

2.1. 서론

아이오노머는 고분자에 이온기가 도입되면서 그들의 물리적 성질에 큰 영향을 주게 된다. 일반적인 고분자의 경우에는 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)만을 보여주는 반면에, 아이오노머는 어느 특정 이온 농도 범위에서 두 개의 T_g를 보여준다. 이 두 개의 T_g 중 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것을 matrix T_g라고 하고, 상대적으로 높은 온도에서 나타나는 것을 cluster T_g라고 한다.[1] 아이오노머가 multiplet을 이루고 cluster를 만들 때 이온기의 위치, 이온기의 종류, 양이온의 종류와 중화 정도 등에 따라 그 cluster 영역의 크기에 영향을 준다. 예를 들어 일찍이 Kim 등은 폴리(스타이렌-*co*-소듐 메타크릴레이트)P(S-*co*-MANa) 아이오노머의 시료 제조 조건(중화 정도, 수분의 함량, 열처리 조건)이 아이오노머의 동적 기계적 성질에 미치는 영향을 연구하였는데, P(S-*co*-MANa) 아이오노머를 만들기 위해 메타크릴산을 50, 75, 100% 중화 시켰을 때 matrix T_g는 변함이 없었고, cluster T_g는 171, 176, 208 ℃로 약 37 ℃의 증가를 보인다는 것을 알아냈다.[2] 또한, Tsujita등은 폴리(에틸렌-*co*-소듐 메타크릴레이트) 아이오노머를 부분 중화시켰을 때, 중화 정도가 82%에서 44%로 감소함에 따라 SAXS 피크는 높은 각도로 이동한다는 것을 알아냈다.[3]

한편, 왕관형 에터는 1960년 DuPont의 연구원이였던 Pedersen에 의해 만들어졌는데,[4] 이 분자는 산소 리간드 고리로 금속 이온과 암모늄 이온 같은 양이온을 잡을 수 있다.[5] 또한 안 쪽으로 향해 있는 산소 원자의 음전하는 비슷한 개방형 사슬 구족에 비해 수천 배나 강하게 이온을 붙잡고 있을 수 있게 한다. 이온 반지름은 리튬, 소듐 그리고 포타슘 순으로 증가하는데 그 크기의 금속 이온과 결합할 수 있는 왕관형 에터는 각각 12, 15 그리고 18개로 구성된 고리형 에터이다.

본 연구에서는 Na^+ 양이온으로 중화된 아이오노머에 이들 양이온을 붙잡을 수 있는 왕관형 에터(15-Crown-5)를 첨가한 후 아이오노머의 성질 변화를 관찰하고자 하였다.

dCollection @ chosun

또한 왕관형 에터와 비슷한 분자량을 가진 선형 사슬 구조를 가진 펜타에틸렌글라이콜을 첨가하여 만든 아이오노머와도 비교해서 에틸렌옥사이드 분자의 모형이 아이오노머의 성질에 미치는 영향에 대해서도 알아 보았다. 그리고 Na^+ 양이온과 왕관형 에터의 착물을 아이오노머에서 제거하기 위해 속슬렛을 이용해 메탄올로 씻어서 추출하고, 만약 왕관형 에터가 아이오노머의 Na^+ 양이온을 붙잡아 떨어져 나갔다면 그것들을 부분적으로 중화한 아이오노머와 구조 및 성질이 비슷할 것이라고 생각하였다. 이에 부분중화한 아이오노머도 준비하여 이들의 성질을 조사한 후 이 결과들과 왕관형 에터를 포함한 아이오노머의 결과들을 함께 비교하였다.

Collection @ chosun

2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산)[(P(S-*co*-MA)] 공중합체는 정제한 스타이렌 단량체와 메타크릴산 단량체에 과산화 벤조일(BPO)을 개시제로 넣고 약 60 ℃에서 자유 라디칼 벌크 공중합 방법으로 만들었다(분자량 = ca. 500,000).[6-10] 반응 용액을 테트라하이드로퓨란으로 희석시킨 후 과량의 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 그 침전물을 걸러 약 24 시간 동안 100 ℃에서 진공·건조시켰다.

한편 폴리(스타이렌-*co*-스타이렌 술폰산)[P(S-*co*-SA)]공중합체는 정제한 스타이렌 단량체와 BPO를 개시제로 넣고 약 60 ℃에서 자유 라디칼 벌크 공중합하여 얻은 폴리스타이렌(PS)(분자량 = ca. 500,000)을 Makowski 등의 방법을 변형하여 술폰화시켜 만들었다.[11] 즉, 1,2-다이클로로에탄(DCE)에 PS를 녹여 60 ℃로 가열한 후, 이 고분자 용액에 황산과 초산무수물을 혼합하여 만든 술폰화 시료를 첨가하였다(Scheme 2 참고). 그리고 이 용액을 60 ℃에서 1 시간 동안 환류·교반시켰다. 이 용액에 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 끓는 물에 이 용액을 떨어뜨리는 방법으로 DCE 용매를 증발시켜 침전물인 P(S-*co*-SA)를 얻은 후, 걸러서 100 ℃에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

2.2.2. 적정 및 중화

만들어진 중합체들이 포함하고 있는 산 작용기를 가진 단위체의 농도(mol%)를 알기 위해 벤젠/메탄올(9/1, v/v)에 일정량의 중합체를 녹인 후, 페놀프탈레인 지시약을 넣고 표준화된 0.05 N 수산화나트륨/메탄올(NaOH/MeOH)용액으로 적정하였다. 산 작용기를 가진 단위체의 농도(mol%)는 P(S-*co*-MA)의 경우에 5.9과 6.7 mol%, P(S-*co*-SA)의 경우에 5.6과 6.0 mol%였다. 이 중합체들을 아이오노머 상태로 얻기 위해 표준화된 0.2 N NaOH/MeOH 중화제를 사용하여 산 작용기를 각각 30, 50, 70, 100% 중화하였다. 앞으로 Na로 중화한 P(S-*co*-MA)아이오노머는 MAxNay(x는 아이

dCollection @ chosun

오노머가 포함하고 있는 산 작용기를 가진 단위체의 농도(mol%), y는 중화도(%))로 표기하겠다. 예를 들어 P(S-*co*-MA)의 산 작용기를 가진 단위체의 농도가 5.9 mol%이고, Na로 50%만큼 중화한 아이오노머는 MA5.9Na50이라고 표기한다. 한편 Na로 중화한 P(S-*co*-SA)아이오노머는 SAxNay로 표기하겠다. 예를 들면 P(S-*co*-SA)의 산 작용기를 가진 단위체의 농도가 5.6 mol%이고, Na로 50%만큼 중화한 아이오노머는 SA5.6Na50이라고 표기한다. 또한 15-왕관형-5에터(CE)를 포함한 MA5.9Na 아이오노머를 만들기 위하여 산 작용기가 100% 중화된 아이오노머를 벤젠/메탄올(9/1, v/v)에 녹이고 CE를 넣어주고 섞었다. 이때 CE의 양은 아이오노머가 가지고 있는 Na^+ 양이온과 CE의 비율이 1/1.3, 1/1, 1/0.7, 1/0.5, 1/0.3, 1/0.2 그리고 1/0.1이 되게 넣었다. 한편 펜타에틸렌글라이콜(EG)을 포함한 아이오노머를 만드는 방법은 위 CE를 포함한 아이오노머를 만드는 방법과 동일한데, EG의 양은 1/1.3, 1/1, 1/0.7, 1/0.5 그리고 1/0.3이 되게 넣었다. CE를 포함한 SA5.6Na 아이오노머를 만드는 방법도 위 CE를 포함한 아이오노머를 만드는 방법과 동일하다. CE의 양은 1/1.3, 1/1, 1/0.7, 1/0.5 그리고 1/0.3이 되게 넣었다. 이렇게 만들어진 시료를 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었고, 첨가제를 넣은 아이오노머들을 60 ℃에서, 순수한 아이오노머들은 130 ℃에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다. 왕관형 에터를 포함한 아이오노머는 MAxNa-CE-z, 혹은 SAxNa-CE-z로 표기하겠다(z은 첨가제의 양(%)). EG을 포함한 아이오노머는 MAxNa-EG-z로 표기하겠다. 예를 들어P(S-*co*-MA)의 산 작용기를 가진 단위체의 농도가 5.9 mol%이고, 아이오노머가 가지고 있는 Na^+ 양이온 몰수의 50% 만큼 EG를 첨가한 아이오노머는 MA5.9Na-EG-50라고 표기한다. P(S-*co*-SA)의 산 작용기를 가진 단위체의 농도가 5.6 mol%이고, 아이오노머가 가지고 있는 Na^+ 양이온 몰수의 50% 만큼 CE을 첨가한 아이오노머는 SA5.6Na-CE-50이라고 표기한다.

2.2.3. 속슬렛 추출

Na^+와 CE의 착물을 아이오노머에서 제거하기 위해 속슬렛 추출방법(Soxhlet extraction)을 사용하였다. 먼저 CE를 포함한 SA6.0Na-CE-100 아이오노머와 MA6.7Na-CE-100 아이오노머를 속슬렛 추출기를 이용하여 씻었는데, 이때 용매는 메탄올을 사용하였고,[12,13] 70 ℃에서 48 시간 동안 추출하였다. 한편 비교대상 시료가 필요해 순수한 SA6.0Na100 아이오노머와 MA6.7Na100 아이오노머도 속슬렛 추출방법을

Collection @ chosun

사용하여 닦아 주었다. 추출이 끝나고 원통여과지에 남은 시료를 60 ℃에서 24시간 동안 진공·건조시켰다.

2.2.4. 시편제작

소각 X-선 산란(SAXS) 실험을 위한 시편은 시료에 따라 130-160 ℃에서 2 분간 25 MPa 압력으로 압축성형하였으며, 이때 시료는 두께가 약 1 mm이며 지름은 10 mm 정도 되는 동전 형태였다. 동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA) 실험을 위한 시편은 시료에 따라 130-160 ℃에서 5 분간 25 MPa 압력으로 압축성형하였으며 만들어진 직육면체형 시료의 크기는 약 30 × 7.0 × 2.0 mm였으며, 실험 전 130 ℃에서 24 시간 동안 진공상태로 열처리하였다.

2.2.5. 동적 기계적 성질 측정

각 시료들의 동적 기계적 성질을 측정하기 위하여 TA사의 DMA(Q-800)을 사용하였다. 주파수는 1-30 Hz에서 5 개의 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)를 선택하였다. 승온 속도는 1 ℃/분으로 하였으며, 실험에서 각 시료의 저장 탄성률(E')과 loss tangent (tan δ) 값을 온도의 함수로 얻었다.

2.2.6. 형태학적 구조 분석

이 시료들의 형태학적인 분석을 위하여 포항가속기연구소의 빔라인 4C에서 SAXS 실험을 수행하였다. 이때, SAXS 빔의 에너지는 18.360 KeV 였으며, 시편에 도달되는 빔의 직경은 0.3 mm였다. 검출기로 Rayonix 2D SX165을 사용하였으며, 시료와 검출기 사이의 거리(SDD)는 1 m였다. 실험은 대기하에서 실시하였으며, 실험 후 공기와 배경에 의해 생기는 오차를 보정하여 SAXS 피크의 상대적인 강도를 q(산란벡터)의 함수로 얻었다.

Collection @ chosun

2.3. 결과 및 고찰

Figure 2-(a)는 폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산) P(S-*co*-MA) 공중합체의 산 작용기를 NaOH로 100% 중화시킨 MA5.9Na100 아이오노머의 저장 탄성률(E') 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 이 Figure 2-(a)에는 MA5.9Na100 아이오노머의 Na^+ 양이온 몰수의 10, 20, 30, 50, 70, 100 및 130% 비율로 CE를 첨가하여 만든 MA5.9Na-CE-10, -20, -30, -50, -70, -100, -130 아이오노머의 데이터도 같이 실었다. MA5.9Na100 아이오노머의 경우, 온도 증가에 따라 유리상(glassy), 유리전이($T_{g,m}$), ionic plateau, 유리전이($T_{g,c}$) 그리고 고무상(rubbery)으로 탄성률이 변하고 있음을 관찰할 수 있다. 여기서 유리전이란 딱딱한 상태(유리상)의 벌크 고분자가 물렁물렁한 고무 상태의 고분자로 성질이 변하는 현상으로 그러한 현상이 일어나는 온도 구간에서는 일정 길이의 고분자 사슬 분절(예를 들어 폴리에틸렌의 경우에 약 40개 정도의 메틸렌 단위)이 움직이게 된다. 이러한 온도 구간을 유리전이 온도(T_g)라고 한다. 아이오노머의 경우에는 두 개의 유리전이 온도가 나타나는데 낮은 온도에서 나타나는 유리전이 온도는 matrix T_g이고, 높은 온도에서 나타나는 유리전이 온도는 cluster T_g이다. 따라서 Figure 2-(a)에서 135 ℃ 근처에서 나타나는 유리전이는 matrix T_g에 의한 것이고, 195 ℃ 정도에서 나타나는 유리전이는 cluster T_g에 의한 것이다. 한편, matrix T_g와 cluster T_g 사이 온도 구간에 존재하는 모듈러스를 ionic plateau라고 한다. 여기서 ionic plateau를 나타내는 모듈러스 값은 multiplet이 얼마나 잘 이루어지는지 즉, clustering 정도의 영향을 받으며, ionic plateau 영역의 온도 구간은 이온 상호작용 세기의 영향을 받는다. 한편 아이오노머에 첨가한 CE의 함량이 증가함에 따라 matrix T_g를 나타내는 모듈러스 곡선은 점점 낮은 온도 쪽으로 이동한다. Ionic plateau의 위치는 아이오노머에 첨가한 CE의 함량이 증가함에 따라 점점 낮은 쪽으로 이동한다. 또한 ionic plateau가 나타나는 온도는 점점 낮은 온도로 이동하고, ionic plateau의 온도 구간 역시 좁아짐을 관찰할 수 있다. Figure 2-(a)를 보면 CE를 50% 이상 첨가하면 이제는 ionic plateau의 구간이 아주 짧아져 ionic plateau를 찾기 어려운 것을 알 수 있다. 따라서 CE를 50% 이상 첨가한 MA5.9Na-CE-50, -70, -100, -130 아이오노머의 경우에는 ionic plateau 구간이 없이 유리상, 유리전이, 고무상 그리고 흐름으로 탄성률이 변하는 것을 볼 수 있다. 이렇게 CE가 들어가서 아이오노머의 성질을 변화시키는 것은 아이오노머의 소듐(Na^+) 이온이 CE의 고리 내부에 들어가 착물을 이루고, 이 착물은 multiplet의

Collection @ chosun

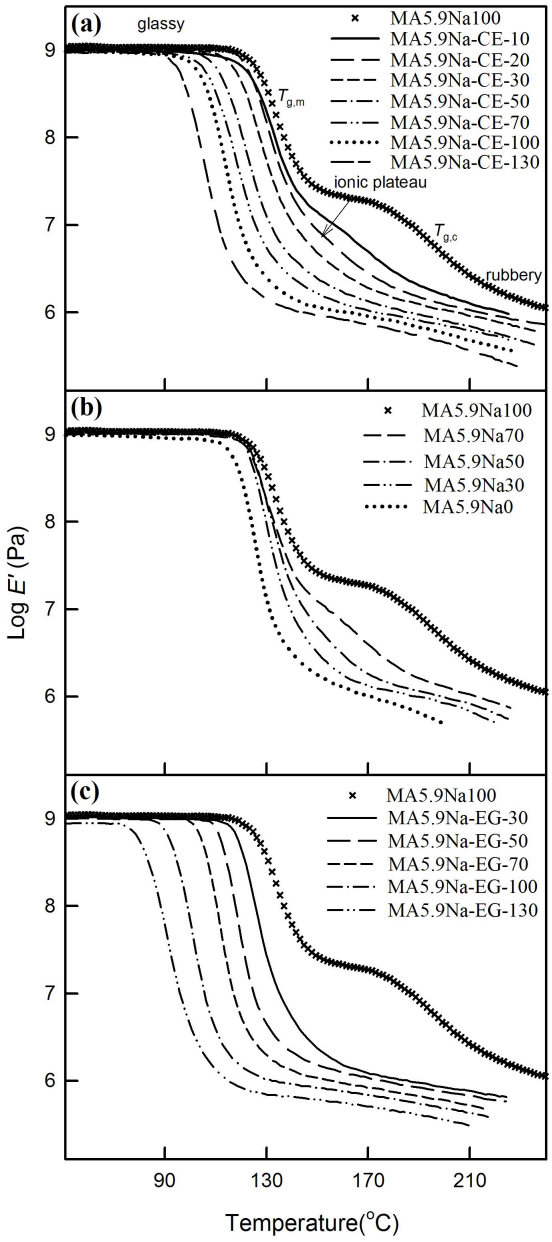


Figure 2. Storage modulus values as a function of temperature for (a) MA5.9Na ionomers containing varying amounts of CE, (b) underneutralized MA5.9Na ionomers, and (c) the ionomers containing varying amounts of EG, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

구조를 변화시키기 때문이라고 생각된다. 예를 들어 Na^+ 양이온 몰수의 30% 정도 되는 양의 CE를 넣어준다면, multiplet을 이루는 Na^+ 양이온 중 30%는 더 이상 Na^+로 존재하지 못하고 나머지 70% 만 Na^+로 존재하면서 multiplet을 형성하는데 참여하게 된다. 이는 마치 P(S-*co*-MA) 공중합체의 산 작용기를 70% 만 중화시킨 것과 같기 때문에 본 연구진은 이를 보다 명확하게 확인하기 위하여 중화 정도를 달리한 시료를 준비하여 이들의 동적 기계적 성질을 관찰하였다.

Figure 2-(b)는 P(S-*co*-MA) 공중합체의 산 작용기의 중화 정도(degree of neutralization, DN)를 달리하여 제조한 MA5.9Na0, 30, 50, 70, 100 아이오노머의 저장 탄성률 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 중화 정도가 50% 이상인 아이오노머의 온도에 따른 저장 탄성률의 변화는 Figure 2-(a)에서 나타낸 결과와 유사하다는 것을 알 수 있다. 중화도를 낮추면 앞의 실험에서 CE의 양이 증가함에 따라 모듈러스 값이 변화하는 것처럼 모듈러스 곡선의 모양이 변화한다. 즉, ionic plateau의 위치가 낮아진다. 또한 ionic plateau가 시작하는 온도가 낮은 온도로 이동하고, ionic plateau의 온도 구간 역시 좁아짐을 알 수 있다. 중화 정도가 50% 미만인 아이오노머의 경우에는 CE를 많이 넣은 아이오노머와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 ionic plateau 없이 유리상, 유리전이 그리고 고무상으로 저장 탄성률이 변하는 것을 보여준다. 여기서 부분 중화를 시키면 아이오노머가 마치 이온기가 없는 비이온성 고분자처럼 변화하는 이유는 산 작용기가 마치 아이오노머의 multiplet을 목표로 하는 가소제처럼 작용하기 때문이다. 중화가 덜 된 아이오노머의 경우에는 산 작용기가 multiplet 안에 존재하면서 multiplet을 이루고 있는 이온쌍의 양이온, 즉 Na^+와 산 작용기의 양성자 사이에서 $Na^+ \leftrightarrow H^+$ 교환 반응을 일으킨다. 이 교환 반응은 mutiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용을 약화시켜 결과적으로 산 작용기는 multiplet 가소제로 작용하게 된다. 이번에는 CE와 분자량이 비슷하지만 분자의 구조가 선형인 형태의 EG을 아이오노머에 첨가하여 이 시료의 동적 기계적 성질을 관찰하였다.

Figure 2-(c)는 CE를 넣은 시료와 같은 방법으로 30, 50, 70, 100 및 130% 비율로 EG을 첨가하여 만든 MA5.9Na-EG-30, -50, -70, -100, -130 아이오노머의 저장 탄성률(E')값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 앞의 두 아이오노머와는 달리 EG을 첨가한 모든 아이오노머는 CE를 많이 넣은 아이오노머처럼 ionic plateau 없이 유리상, 유리전이 및 고무상으로 탄성률이 변하는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 EG의 함량이 증가함

Collection @ chosun

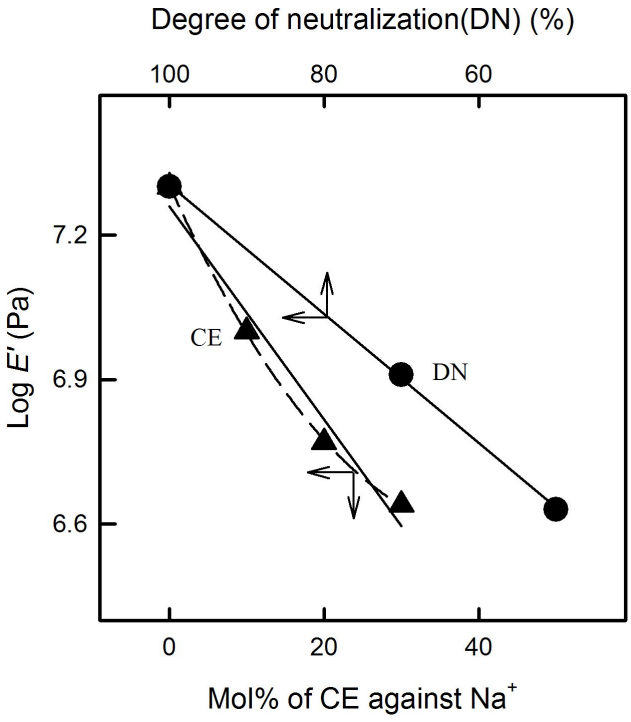


Figure 3. Ionic moduli of the underneutralized MA5.9Na ionomers as a function of degree of neutralization and those of the ionomers containing varying amounts of CE as a function of mole percentage of CE against Na^+, measured at 1 Hz.

dCollection @ chosun

에 따라 모듈러스 곡선이 전체적으로 점점 낮은 온도로 이동하는 것을 알 수 있다.

Figure 2에서 보았던 결과 중에서 중화도(DN) 및 CE 함량에 따른 clustering 정도에 직접적인 영향을 받는 이온 모듈러스 값(ionic plateau 구간 중 기울기가 최소인 부분을 이온 모듈러스 값(E'_{ionic})이라고 한다.)의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 아이오노머의 중화 정도에 따른 이온 모듈러스 변화는 1차 함수 형태로 감소하고 있으며, 그 함수는 아래와 같다.

Log E'_{ionic} (Pa) = -0.013 × DN(%) + 6.0 (r^2 = 0.9958)
여기서 r^2 = linear least-squares correlation coefficient 이다.

한편, CE의 함량에 따른 아이오노머의 이온 모듈러스 값은 2차 함수로 나타내면 더 잘 맞는데 위의 함수와 비교하기 위해 1차 함수로도 아래에 동시에 나타내었다.
Log E'_{ionic} (Pa) = 0.00043 × CE(%)^2 - 0.035 × CE(%) + 7.3 (r^2 = 0.9998) (2차 함수)
Log E'_{ionic} (Pa) = -0.022 × CE(%) + 7.3 (r^2 = 0.9711) (1차 함수)

1차 함수로 나타낸 결과들의 기울기를 비교하면 CE(%) : DN(%) = -0.022 : -0.013 로 CE(%)가 DN(%)보다 모듈러스 값에 보다 많은 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

한편, Figure 2에서 아이오노머의 CE 및 중화도 그리고 EG의 함량에 따른 고무상 영역의 모듈러스 변화를 보다 자세히 알아보기 위하여 Figure 4에 MA5.9Na0 아이오노머에서 log E' 중간값인 7.5 Pa에서의 온도인 약 125 ℃를 기준으로 나머지 모듈러스 곡선을 이동하여 고무상 모듈러스를 비교하였다. 부분 중화에 따른 아이오노머의 고무상 모듈러스 곡선을 보면, 중화 정도가 감소함에 따라 고무상에서 흐름으로 변화하는 온도가 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로, 고분자가 고무상에서 흐름으로 변하는 온도는 고분자의 분자량에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다.[9] 즉, 고분자의 분자량이 증가하면 고무상에서 흐름으로 변화는 온도가 증가하게 된다. 부분 중화한 경우에 중화도가 감소함에 따라 이온 회합체의 함량이 감소하게 되고, 이로 인해 물리적 가교점의 개수가 감소하여 고분자의 분자량이 감소한 것과 같은 역할을 하게 된다. 이로 인해 고무상에서 흐름으로 변하는 온도가 감소하여 보다 낮은 온도에서 아이오노머의 흐름을 관찰할 수 있게 된다. CE를 첨가한 아이오노머의 경우, 고무상 모

Collection @ chosun

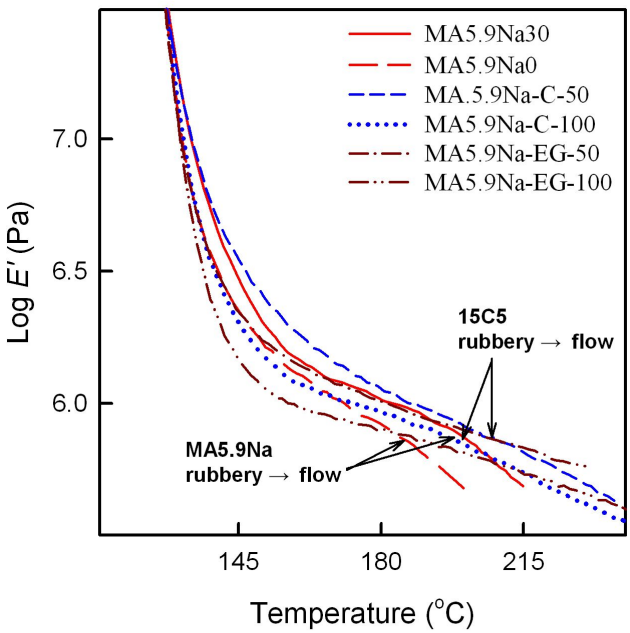


Figure 4. Storage modulus as a function of temperature of the underneutralized MA5.9Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE or EG in the rubbery state, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

듈러스 변화를 보면 첨가제의 함량이 증가함에 따라 고무상을 나타내는 log E'의 값은 6.0 Pa에서 5.9 Pa로 조금 감소하고, 고무상에서 흐름으로 변하는 온도가 부분 중화한 아이오노머에 비해 높아졌음을 알 수 있다. 즉, 고무상으로 존재하는 온도 구간이 넓어진다. 한편 EG을 첨가한 아이오노머의 경우에도 고무상의 모듈러스 값 log E'은 5.9 Pa에서 5.8 Pa로 앞에서 설명한 것과 같이 약간 감소하나 고무상에서 흐름으로 변화는 온도는 명확하게 측정할 수 없다.

Figure 5-(a)는 CE를 첨가한 아이오노머의 loss tangent (tan δ) 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. CE를 첨가하지 않은 순수한 MA5.9Na-C-0 아이오노머의 tan δ를 보면 서로 다른 두 개의 피크를 관찰할 수 있다. 앞에서 언급한 것처럼 상대적으로 낮은 온도에 있는 피크는 matrix 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이(matrix T_g)에 기인하고, 상대적으로 높은 온도에 있는 피크는 cluster 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이(cluster T_g)에 의해서 생긴다. 첨가한 CE의 양이 많아질수록 두 피크가 나타나는 위치는 점점 낮은 온도 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 동시에 matrix T_g 피크의 크기는 커지고, cluster T_g 피크의 크기는 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 아이오노머에 첨가한 CE의 양이 50% 이상이 될 경우에는 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 하나의 tan δ 피크만을 관찰할 수 있다.

한편, Figure 5-(b)는 중화 정도를 달리하여 제조한 아이오노머의 tan δ 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 아이오노머의 중화 정도가 낮아지면 두 피크가 나타나는 위치는 점점 낮은 온도 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. CE를 많이 넣은 아이오노머와 마찬가지로 상대적으로 높은 온도 쪽에 나타나는 피크의 크기는 작아지고, 낮은 온도쪽에서 나타나는 피크의 크기는 커지는 것을 볼 수 있다. 30% 중화한 MA5.9Na30 아이오노머의 경우에는 중화하지 않은 MA5.9Na0 공중합체처럼 상대적으로 낮은 온도에서 잘 발달된 하나의 tan δ 피크만을 관찰할 수 있다.

Figure 5-(c)는 EG을 첨가한 아이오노머의 tan δ 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. EG을 첨가한 아이오노머에서는 첨가제의 함량에 상관없이 낮은 온도에서 나타나는 하나의 tan δ 피크만을 관찰할 수 있다. 또한 tan δ 피크는 첨가제의 함량이 많아질수록 더 낮은 온도에서 나타난다.

Collection @ chosun

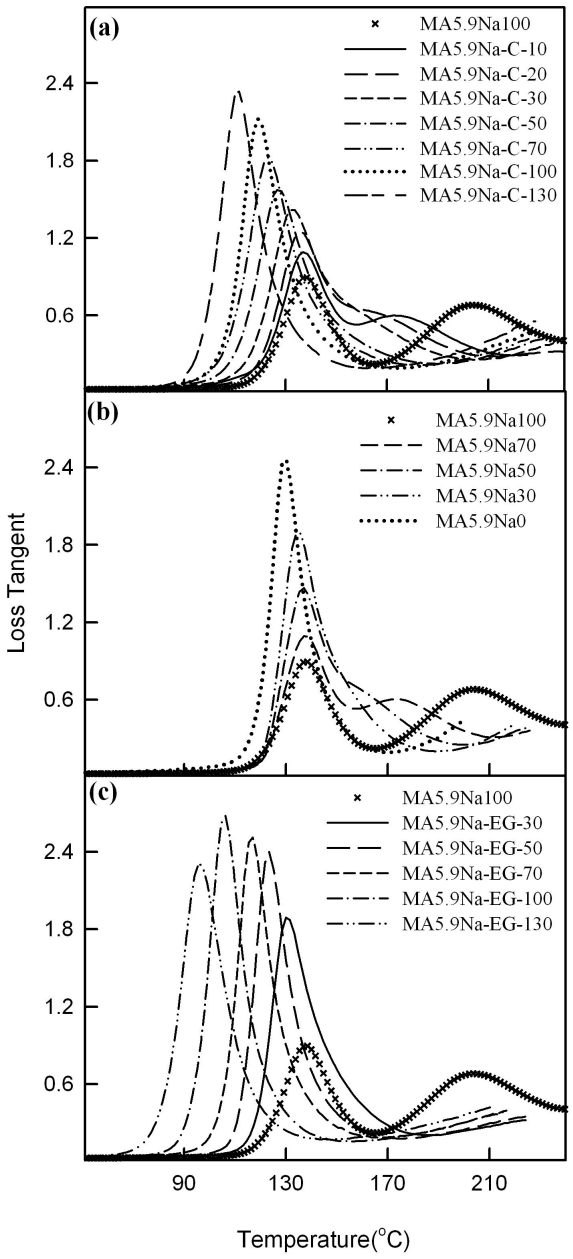


Figure 5. Loss tangent values as a function of temperature of (a) MA5.9Na ionomers containing varying amounts of CE, (b) underneutralized MA5.9Na ionomers, and (c) the ionomers containing varying amounts of EG, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

한편, 아이오노머의 tan δ 곡선을 보다 자세히 관찰하기 위하여 PeakFit® 소프트웨어를 사용하여 tan δ 피크를 분리하였다. 모든 아이오노머의 tan δ 피크를 분리하기 위해 기준선으로 cubic 함수를 사용하였고, 두 피크는 Gaussian Area 함수를 사용하여 분리하였고, 그 함수는 아래와 같다.

$$H = f(\mu) \times A/\sigma\sqrt{2\pi} \times e^{-} \times (\mu-\mu)^2/2\sigma^2$$

함수에서 얻을 수 있는 값은 H(maximum peak height, 피크의 꼭지점), A(peak area, 피크의 면적), 2.35σ(full width at half maximum, 반치폭)인데 본 실험에서는 피크의 꼭지점을 유리전이온도(T_g)로 삼았다.

Figure 6은 아이오노머의 중화도(DN) 및 CE 그리고 EG 함량에 따른 아이오노머의 유리전이 온도(T_g)를 나타낸 결과이다. 먼저, 아이오노머의 matrix T_g($T_{g,m}$)의 온도 변화를 보면 모두 1차 함수 형태로 감소하고 있으며, 그 함수는 아래와 같다.

$T_{g,m}$ (℃) = −0.073 × DN(%) + 132 (r^2 = 0.9109)
$T_{g,m}$ (℃) = −0.230 × CE(%) + 139 (r^2 = 0.9866)
$T_{g,m}$ (℃) = −0.331 × EG(%) + 140 (r^2 = 0.9961)

1차 함수의 기울기를 비교하면 DN(%) : CE(%) : EG(%) = −0.073 : −0.230 : −0.331로 중화도 보다 CE 및 EG의 함량이 matrix T_g에 더 영향을 많이 주고 있음을 알 수 있고, 첨가제 중에서도 EG 함량의 영향이 더 큰 것을 알 수 있다. 중화 정도에 따른 cluster T_g는 처음에는 약간 급하게 그 후는 서서히 감소한다. 이러한 결과는 Kim 등이 부분 중화한 P(S-5.1-MA)Na 아이오노머에 대한 결과와 유사하다. 즉, 중화 정도는 이온 회합체의 형성에 매우 큰 영향을 준다. 한편 CE의 함량이 50% 까지 증가함에 따라 cluster T_g는 약 200 ℃에서 약 130 ℃로 감소하였고, 그 보다 더 첨가된 아이오노머에서는 cluster T_g를 관찰할 수 없다. 이러한 결과는 Na^+가 CE-Na^+ 착물을 이루어 결국은 양이온의 크기가 증가하였고, 유효핵전하는 감소하게 되어 아이오노머의 clustering에 영향을 주기 때문으로 생각된다. 동시에 EG를 포함한 아이오노머의 경우에는 함량이 30% 까지 증가함에 따라 cluster T_g는 약 150 ℃로 감소한다. 그 이상으로 EG을 첨가한 아이오노머에서는 cluster T_g를 관찰할 수 없다. 이러한 결과는 비슷

Collection @ chosun

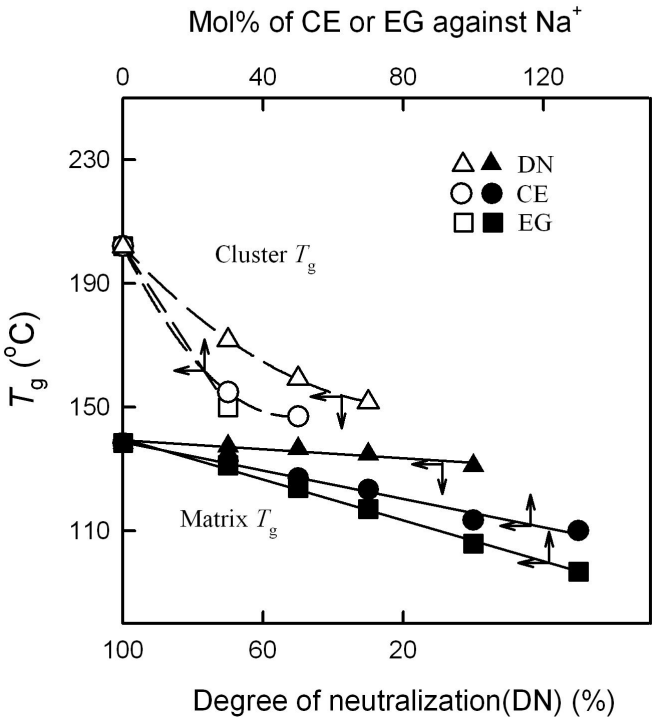


Figure 6. Matrix and cluster glass transition temperatures of the underneutralized MA5.9Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE or EG as functions of degree of neutralization or mole percentage of CE or EG against Na^+, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

한 분자량을 가지고 있는 분자라고 해도 고리형 구조 보다는 선형 구조를 가지고 있는 에틸렌옥사이드 분자가 아이오노머의 두 T_g, 즉 matrix T_g와 cluster T_g에 더 많은 영향을 주고 있음을 나타낸다. 그리고 MA5.9Na 아이오노머의 중화 정도 및 CE 그리고 EG의 함량에 따른 matrix와 cluster 유리전이의 활성화 에너지(E_a)를 알아보기 위해 DMA 5개의 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)에서 얻은 T_g값과 진동수로부터 Arrhenius 식 ($k = A \times e^{-Ea/(RT)}$)을 이용하여 E_a를 구하였다. Figure 7에 Arrhenius 식으로부터 구한 MA5.9Na100 아이오노머의 matrix E_a($E_{a,m}$)와 cluster E_a($E_{a,c}$)를 나타내었다. 나머지 아이오노머들도 E_a를 구하여 그 계산된 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 MA5.9Na100 아이오노머의 $E_{a,m}$는 542 kJ/mol 이고, $E_{a,c}$는 218 kJ/mol 인데, 이 값들은 Kim 등이 실험한 스타이렌 아이오노머의 matrix T_g에서의 E_a(약 510 kJ/mol)와 cluster T_g에서의 E_a(약 220 kJ/mol)와 비슷하다.[14] 또한 MA5.9Na 아이오노머의 중화도가 100%에서 0%만큼 감소함에 따라 $E_{a,m}$는 525 ± 27 kJ/mol 정도로 크게 변하지 않았고, 중화도가 100%에서 30%로 감소함에 따라 $E_{a,c}$는 218 kJ/mol에서 311 kJ/mol로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 주사슬이 폴리스타이렌으로 모두 같으므로 matrix T_g에서의 $E_{a,m}$는 큰 차이가 없으나, 이온 회합체의 영향을 받는 cluster T_g에서의 $E_{a,c}$는 차이를 보이는 것이다. 또한 CE 함량에 따른 MA5.9Na 아이오노머의 E_a 값의 변화를 보면, CE의 함량이 0%에서 50%로 증가함에 따라 $E_{a,c}$는 233 ± 11 kJ/mol 정도로 비슷하며, CE의 함량이 그보다 더 첨가하게 되면 cluster T_g는 찾기 어려워 $E_{a,c}$값은 구할 수 없다. 또한 CE의 함량이 0%에서 50%로 증가함에 따라 $E_{a,m}$는 542 kJ/mol에서 422 kJ/mol로 감소하고, CE의 함량이 70%일때는 456 kJ/mol로 약간 증가하고, 그보다 더 첨가하게 되면 $E_{a,m}$는 다시 385 kJ/mol까지 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 CE의 함량이 70%일 때 cluster T_g가 낮은 온도 쪽으로 많이 이동하여 matrix T_g와 겹쳐져서 $E_{a,m}$ 값이 증가하는 것처럼 계산되기 때문이라고 생각할 수 있다. 한편, EG의 함량이 0%에서 130%로 증가함에 따라 MA5.9Na 아이오노머의 $E_{a,m}$는 542 kJ/mol에서 360 kJ/mol로 많이 감소함을 알 수 있다.

한편 Hird와 Eisenberg 등의[15] 결과를 보면 그들은 tan δ 피크의 면적은 아이오노머의 cluster 혹은 matrix의 상대적인 양을 나타낸다고 가정하였다. 따라서 중화 정도 및 CE 그리고 EG 함량에 따른 아이오노머의 tan δ 피크의 면적 변화를 관찰하였다. Figure 8은 아이오노머의 중화도 및 CE 그리고 EG 함량에 따른 아이오노머의 tan δ 피크의 면적 변화를 나타낸 것이다. 먼저 tan δ 피크의 전체 면적(∑A)은 중화 정도

Collection @ chosun

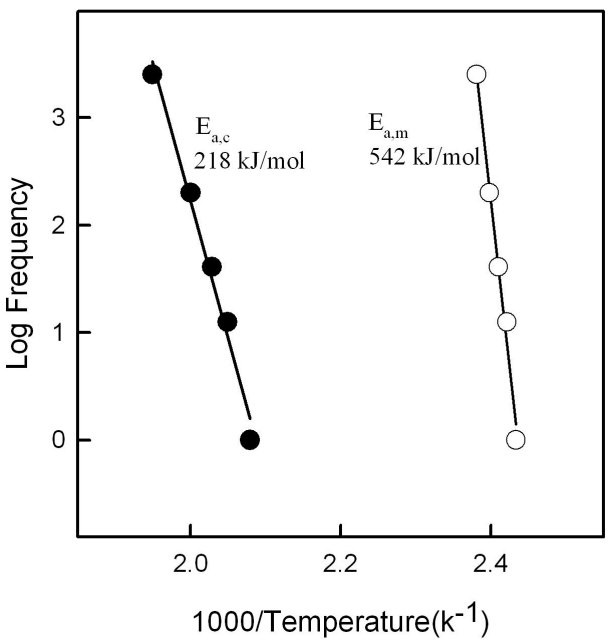


Figure 7. Arrhenius plots for the glass transitions of the matrix and cluster phases of MA5.9Na100 ionomer.

Collection @ chosun

Table 2. Activation energies (*E*a) for the glass transitions of the matrix and cluster phase of the underneutralized MA5.9Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE or EG

Ionomer	*E*a(kJ/mol)	
	Matrix phase	Cluster phase
MA5.9Na100	542	218
MA5.9Na70	542	221
MA5.9Na50	539	242
MA5.9Na30	534	311
MA5.9Na0	468	--
MA5.9Na100	542	218
MA5.9Na-CE-30	433	244
MA5.9Na-CE-50	422	236
MA5.9Na-CE-70	456	--
MA5.9Na-CE-100	393	--
MA5.9Na-CE-130	385	--
MA5.9Na100	542	218
MA5.9Na-EG-30	521	--
MA5.9Na-EG-50	505	--
MA5.9Na-EG-70	488	--
MA5.9Na-EG-100	462	--
MA5.9Na-EG-130	360	--

Collection @ chosun

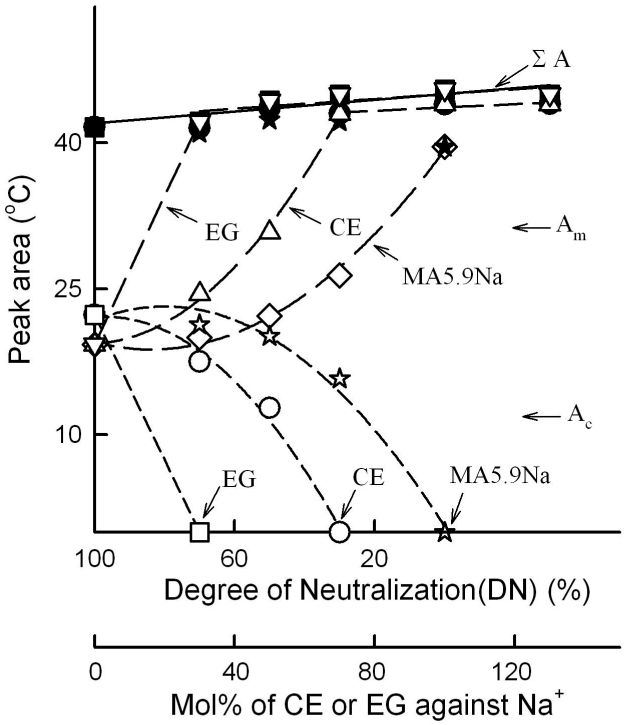


Figure 8. Areas under the matrix and cluster loss tangent peaks of the underneutralized MA5.9Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE or EG as functions of the degree of neutralization or mole percentage of CE or EG against Na^+.

Collection @ chosun

나 첨가제의 함량에 관계없이 모두 큰 변화가 없이 비슷함을 알 수 있다. 하지만 중화도 감소에 따른 아이오노머의 tan δ 피크 면적 변화를 보면 cluster 피크의 면적(A_c)은 점점 감소하고 있으며, matrix 피크의 면적(A_m)은 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 중화 정도가 감소함에 따라 아이오노머의 cluster 영역의 상대적인 크기는 감소하며 이는 clustering이 감소한다는 것을 나타낸다. 한편, CE 함량에 따른 아이오노머의 tan δ 피크의 면적 변화를 보면, CE의 함량이 50%까지 증가함에 따라 cluster 피크의 면적은 급격하게 감소하고 있으며, 반대로 matrix 피크의 면적은 급격하게 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 첨가제 함량이 70% 이상으로 증가하게 되면 단지 matrix 피크의 면적만을 확인할 수 있다. 한편 EG 함량에 따른 아이오노머의 tan δ 피크의 면적 변화를 보면, EG가 30%만 첨가되어도 cluster 피크는 확인할 수 없으며, matrix 피크 면적만을 확인할 수 있다. 한편 cluster 피크가 보이지 않는 중화도나 첨가제의 양을 보면, 중화도는 0%, CE는 70% 첨가되었을 때, EG은 30%가 첨가되었을 때이다. 이것은 clustering을 가장 크게 저해하는 것이 EG이며 그 다음이 CE 그리고 마지막으로 중화도라는 것을 말한다.

한편, 강산인 술폰산기를 가지고 있는 폴리(스타이렌-*co*-스타이렌 술폰산)P(S-*co*-SA) 공중합체의 산 작용기를 NaOH 수용액으로 중화도를 달리하여 제조한 SA5.6Na 아이오노머의 저장 탄성률 값을 온도의 함수로 Figure 9-(a) 에 나타내었다. 앞의 MA5.9Na100 아이오노머 경우와 같이 100% 중화한 SA5.6Na100 아이오노머의 경우, 온도 증가에 따라 유리상, 유리전이, ionic plateau, 유리전이 그리고 고무상으로 탄성률이 변하고 있음을 관찰할 수 있다. 그리고 중화도가 감소함에 따라 SA5.6Na 아이오노머의 이온 모듈러스 값이 감소하고 있음을 확인할 수 있다. Figure 9-(b)는 SA5.6Na100 아이오노머의 Na^+ 양이온 몰수의 10, 20, 30, 50, 70, 100 및 130% 비율로 CE를 첨가하여 만든 SA5.9Na-C-10, -20, -30, -50, -70, -100, -130 아이오노머의 저장 탄성률 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. CE를 첨가한 아이오노머의 저정 탄성률 결과를 보면, 온도가 증가함에 따라 ionic plateau 없이 유리상, 유리전이 및 고무상으로 탄성률이 변하는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 CE의 함량이 증가함에 따라 유리전이를 나타내는 모듈러스는 낮은 온도쪽으로 이동하며 고무상을 나타내는 모듈러스는 낮아지는 것을 알 수 있다.

한편, Figure 9-(c)는 중화도를 달리하여 제조한 SA5.6Na 아이오노머의 loss

Collection @ chosun

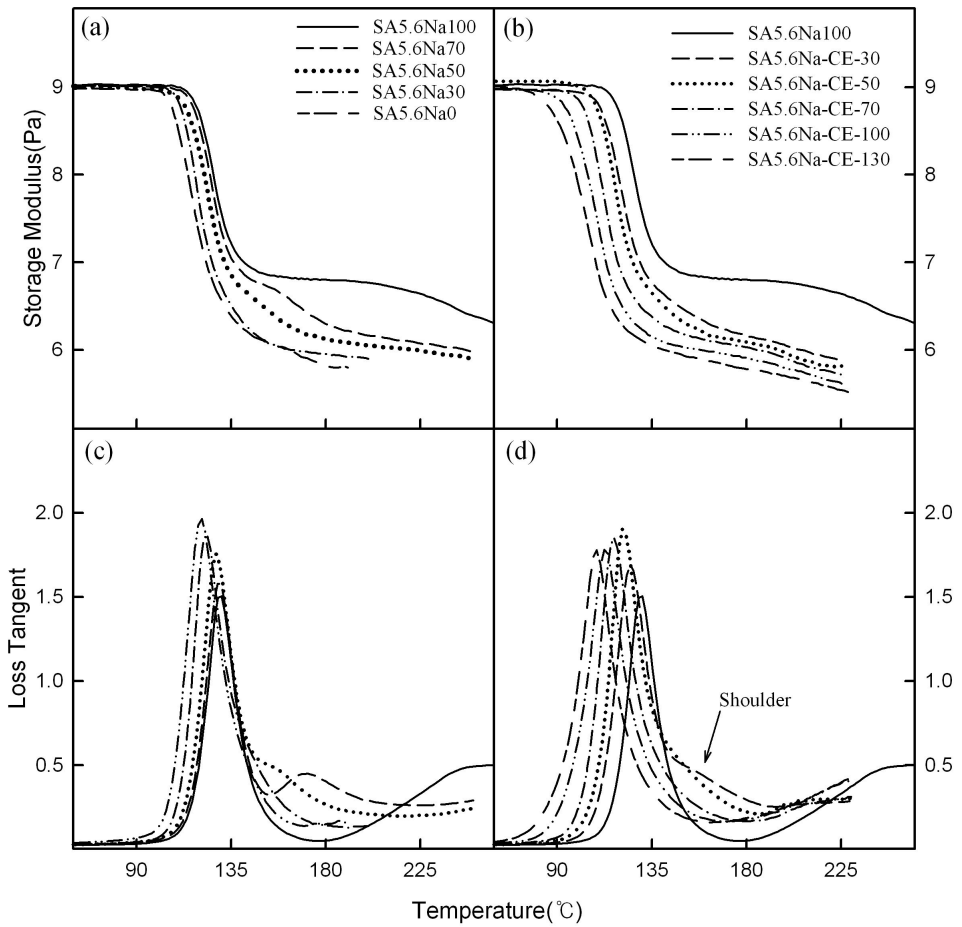


Figure 9. Storage modulus and loss tangents values as a function of temperature for the (a) and (c) underneutralized SA5.6Na ionomers, and (b) and (d) ionomers containing varying amounts of CE, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. SA5.6Na100 아이오노머의 tan δ 곡선을 보면 약 130 ℃에서 matrix 피크를 그리고 약 250 ℃에서 cluster 피크를 관찰할 수 있다. 아이오노머의 중화 정도가 감소하여 중화도가 30% 이하인 SA5.6Na 아이오노머의 경우, cluster T_g에 의해서 나타나는 피크가 단지 어깨(shoulder) 형태로 관찰되고 있음을 확인할 수 있다.

Figure 9-(d)는 CE를 첨가한 아이오노머의 tan δ 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. MA5.9NA 아이오노머의 경우와 마찬가지로 여기서도 CE의 함량이 증가할수록 matrix tan δ 피크는 낮은 온도로 이동한다. 또한 MA5.9Na-CE-30의 경우와 마찬가지로 SA5.6Na-CE-30 시료의 경우에도 cluster 피크가 단지 어깨 형태로 관찰될 뿐이다. 한편 matrix 피크는 서서히 낮은 온도로 이동하는 반면 cluster 피크는 급격하게 낮은 온도로 이동한다.

한편, Figure 9에서 아이오노머의 CE의 함량에 따른 고무상 영역의 모듈러스 변화를 보다 자세히 알아보기 위하여 Figure 10에 SA5.6Na70 아이오노머에서 log E' 중간값인 7.5 Pa에서의 온도인 약 115 ℃를 기준으로 나머지 모듈러스 곡선을 이동하여 고무상 모듈러스를 비교하였다. CE를 첨가한 아이오노머의 경우 고무상 모듈러스 변화를 보면 첨가제의 함량이 30%에서 130%로 증가함에 따라 고무상을 나타내는 log E' (Pa) 값은 MA5.9Na-CE 아이오노머의 경우와 마찬가지로 6.1에서 5.8로 약간 감소하고 있음을 알 수 있다.

한편, SA5.6Na 아이오노머의 tan δ 곡선을 보다 자세히 분석하기 위하여 PeakFit® 소프트웨어를 사용하여 tan δ 피크를 분리하였다. 이 경우에도 기준선으로 cubic 함수를 사용하였고 두 피크는 Gaussian Area 함수를 사용하여 분리하였다. Figure 11은 PeakFit 소프트웨어를 사용하여 SA5.6Na100 아이오노머와 CE를 첨가한 아이오노머의 tan δ 피크를 분리 분석한 결과를 나타낸 것이다. Figure 11-(a)는 SA5.6Na100 아이오노머의 tan δ 피크를 분리한 결과인데, matrix 피크와 cluster 피크가 정확히 분리된 것을 볼 수 있다. 한편, Figure 11-(b)는 CE를 30% 첨가한 SA5.6Na-CE-30 아이오노머의 tan δ 피크를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 잘 발달된 피크와 높은 온도 구간에서 나타나는 어깨 형태의 피크를 동시에 보여 주고 있다. 이 두 피크를 분리하여 관찰하면, cluster 피크가 낮은 온도 쪽으로 이동하여 두

Collection @ chosun

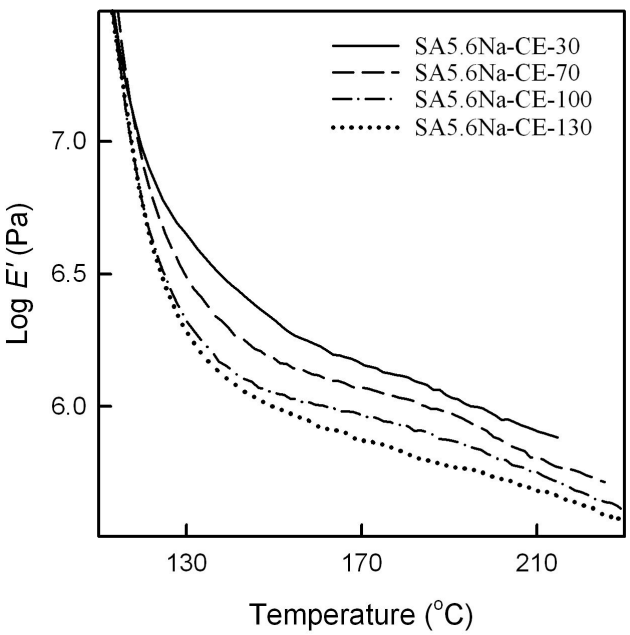


Figure 10. Storage modulus as a function of temperature of the SA5.6Na ionomers containing varying amounts of CE in the rubbery state, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

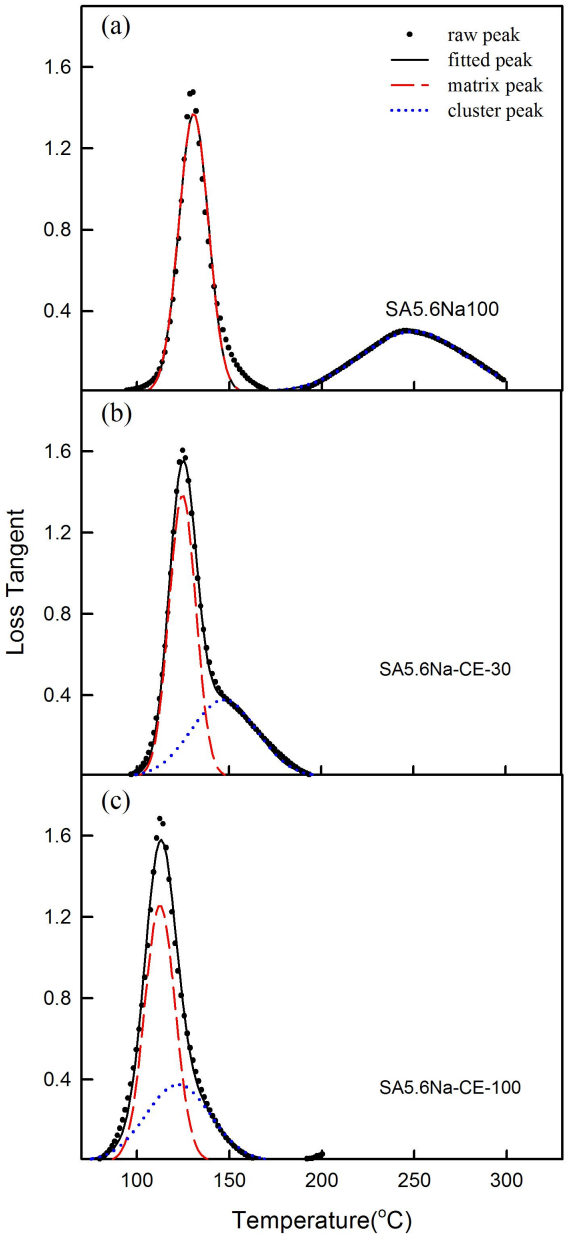


Figure 11. Curve deconvolution results of SA5.6Na100 and ionomers containing 30 or 100% CE.

Collection @ chosun

피크가 겹쳐지기 시작한다는 것을 알 수 있다. Figure 11-(c)는 CE를 100% 첨가한 SA5.6Na-CE-100 아이오노머의 분리된 tan δ 피크를 나타낸 것이다. 이 경우에는 cluster 피크가 낮은 온도 쪽으로 많이 이동하여 matrix피크와 거의 겹쳐진 형태로 있다는 것을 알 수 있다.

Figure 12에는 SA5.6Na 아이오노머의 중화도 및 CE 함량에 따른 아이오노머의 유리전이 온도(T_g)를 나타내었다. 먼저, 아이오노머의 중화도가 100%에서 0%로 감소함에 따라 matrix T_g는 131 ℃에서 121 ℃로 감소하고, CE 함량이 0%에서 130%로 증가함에 따라 matrix T_g가 131 ℃에서 109 ℃로 감소하는 것을 알 수 있다. matrix T_g 변화는 모두 1차 함수 형태로 감소하고 있으며, 그 함수는 아래와 같다.

$T_{g,m}$ (℃) = -0.10 × DN(%) + 122 (r^2 = 0.9155)
$T_{g,m}$ (℃) = -0.17 × CE(%) + 130 (r^2 = 0.9902)

1차 함수의 기울기를 비교하면 DN(%) : CE(%) = -0.10 : -0.17로 중화도 보다 CE가 matrix T_g에 더 많은 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 중화 정도에 따른 cluster T_g 변화를 보면 중화도가 100%에서 70%로 감소함에 따라 약 250 ℃에서 약 170 ℃로 급격하게 감소한 이후 70% 미만으로 중화도가 감소하게 되면 약 140 ℃까지 서서히 감소한다. 한편 CE를 포함한 아이오노머의 경우에는 함량이 0%에서 30%까지 증가함에 따라 cluster T_g는 약 250 ℃에서 약 150 ℃로 급격하게 감소하고 그 이후 CE함량이 130%까지 증가하면 약 115 ℃까지 서서히 감소한다. 위의 두 결과를 보면 중화도 보다는 CE 함량이 SA5.6Na 아이오노머의 두 유리전이 온도에 미치는 영향이 더 크다는 것을 알 수 있다.

다음으로 중화 정도 및 CE 함량에 따른 SA5.6Na 아이오노머의 tan δ 피크의 면적 변화를 관찰하였다. Figure 13은 아이오노머의 중화 정도 및 CE 함량에 따른 아이오노머의 tan δ 피크의 면적 변화를 나타낸 것이다. 먼저 아이오노머의 tan δ 전체 면적(∑A)은 중화 정도나 첨가제의 함량에 관계없이 거의 변화가 없다는 것을 알 수 있다. Figure 13에서 중화도 감소에 따른 아이오노머의 tan δ 피크 면적 변화를 보면 cluster 피크의 면적(A_c)은 점점 감소하고 있으며, matrix 피크의 면적(A_m)은 증가하고

Collection @ chosun

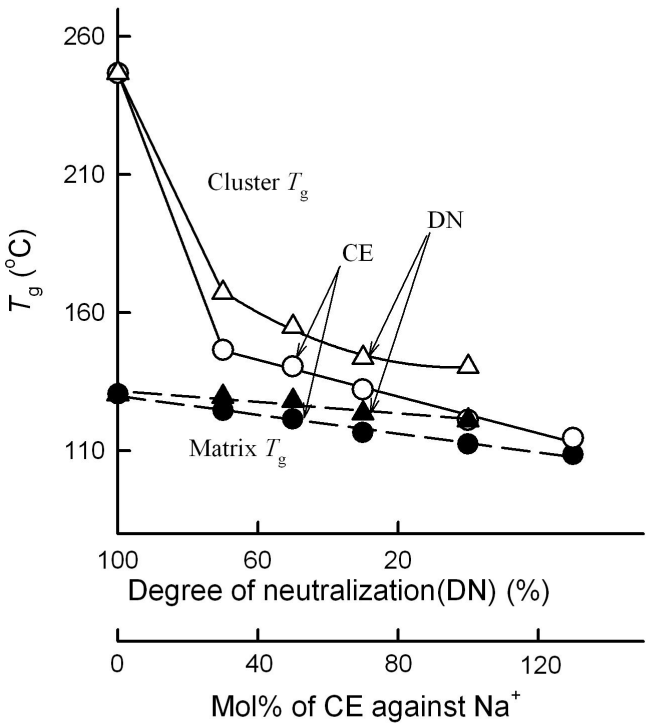


Figure 12. Glass transition temperatures of the underneutralized SA5.6Na ionomers and ionomers containing varying amounts of CE as functions of degree of neutralization or mole percentage of CE against Na^+, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

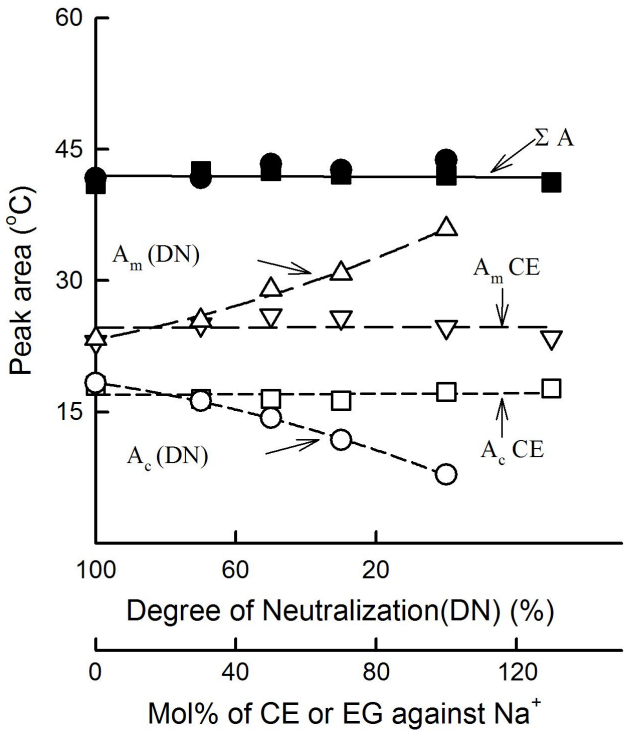


Figure 13. Areas under the matrix and cluster loss tangent peaks of SA5.6Na ionomers as functions of the degree of neutralization and mole percentage of CE against Na^+.

Collection @ chosun

있음을 확인할 수 있다. 따라서 중화 정도가 감소함에 따라 아이오노머의 clustering은 감소한다고 말할 수 있다. 한편, CE 함량에 따른 아이오노머의 tan δ 피크의 면적 변화를 보면, CE의 함량이 증가함에 따라 A_m(CE) 및 A_c(CE)는 거의 변하지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서 CE가 첨가되어도 아이오노머의 clustering 정도에는 영향을 주지 않는다고 말 할 수 있다.

아이오노머의 중화도 및 CE 함량에 따른 MA5.9Na 아이오노머의 형태학 변화를 SAXS 실험을 통하여 관찰하였다. Figure 14는 중화도 및 CE 함량에 따른 아이오노머의 SAXS 결과를 나타낸 것이다. Figure 14-(a)의 MA5.9Na 아이오노머의 중화 정도에 따른 SAXS 결과를 보면, 먼저 아주 소각에서 소각 upturn(SAUT)이 나타나는데 이것은 시료 및 이온기의 위치, 크기의 inhomogeneity에 의한 것이라고 알려져 있다.[16-22] 그리고 중화 정도가 100%에서 30%로 감소함에 따라 SAXS 피크 꼭지점을 나타내는 q 값(q_{max})은 0.28 $Å^{-1}$에서 0.33 $Å^{-1}$로 이동하는 것을 알 수 있으며 30% 미만의 중화도에서는 SAXS 피크를 확인할 수 없다. 또한 중화 정도가 감소함에 따라 피크의 강도가 감소함을 알 수 있다. 한편 q_{max} 값으로 부터 multiplet 사이의 거리인 Bragg 거리($D_{Bragg} = 2\pi/q_{max}$)를 계산할 수 있는데 중화 정도가 100%에서 30%로 감소함에 따라 D_{Bragg}는 22 Å에서 19 Å으로 감소한다. 이는 충분히 중화되지 않은 아이오노머에서는 작고 결합력이 약한 이온 회합체를 많이 형성하게 되고(낮은 SAXS 피크 강도와 보다 큰 각도의 SAXS 피크), 100% 중화된 아이오노머에서는 좀 더 단단하고 큰 형태의 이온 회합체를 형성한다고(높은 SAXS 피크 강도와 보다 작은 각도에서의 SAXS피크) 설명할 수 있다. 한편, Figure 14-(b)는 CE의 함량에 따른 MA5.9Na 아이오노머의 SAXS 결과를 나타낸 것인데, CE의 함량이 0%에서 70%로 증가함에 따라 SAXS 피크의 q_{max} 값은 0.28 $Å^{-1}$에서 0.32 $Å^{-1}$로 조금 넓은 각도로 이동하고 피크의 강도는 감소하고 있음을 확인할 수 있다. q_{max} 값을 이용하여 D_{Bragg}를 계산하면 CE의 함량이 0%에서 70%로 증가함에 따라 22 Å에서 20 Å으로 감소한다. 이상의 결과를 보면 중화도가 100%에서 30%로 감소하면 D_{Bragg} 값의 차이(ΔD_{Bragg})는 3 Å이고, CE의 함량이 0%에서 70%로 증가하면 ΔD_{Bragg} = 2 Å이다. 결국 CE의 함량보다는 중화도가 아이오노머의 형태학 변화에 조금 더 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

한편, Figure 15는 SA5.6Na 아이오노머의 중화도 및 CE의 함량에 따른 SAXS 결과

Collection @ chosun

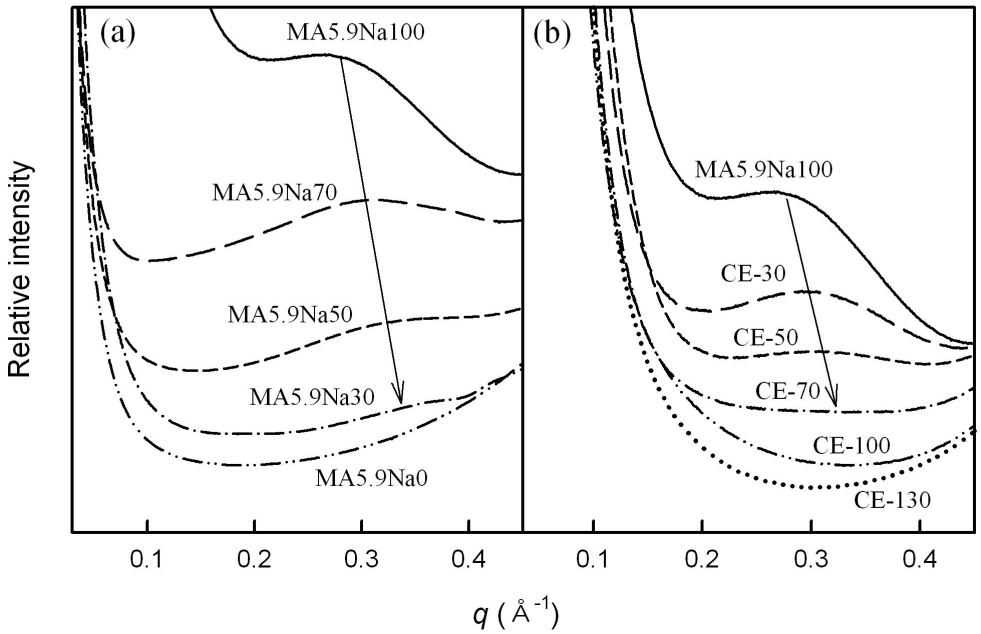


Figure 14. SAXS profiles of (a) the underneutralized MA5.6Na ionomers and (b) ionomers containing varying amounts of CE.

Collection @ chosun

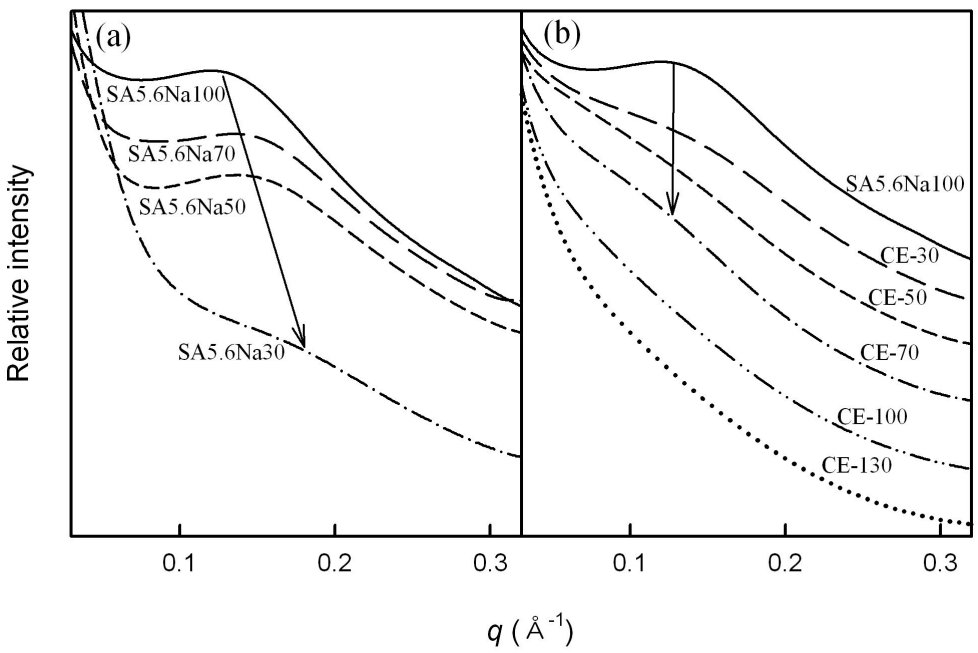


Figure 15. SAXS profiles of (a) the underneutralized SA5.6Na ionomers and (b) ionomers containing varying amounts of CE.

Collection @ chosun

를 나타낸 것이다. Figure 15-(a)의 SA5.6Na 아이오노머의 중화도에 따른 SAXS 결과를 보면, 중화도가 100%에서 30%로 감소함에 따라 SAXS 피크의 q_{max} 값은 0.13 $Å^{-1}$부터 0.18 $Å^{-1}$까지 넓은 각도로 이동함을 알 수 있으며, 피크의 강도는 감소함을 알 수 있다. 중화도가 100%에서 30%로 감소함에 따라 관찰된 q_{max} 값을 이용하여 D_{Bragg}를 계산하면 48 Å에서 35 Å로 감소한다. 이 결과는 앞에서 설명한 MA5.9Na 아이오노머의 경우와 같이 multiplet 사이의 거리가 가까워진다는 것을 뜻한다. 한편, Figure 15-(b)는 CE의 함량에 따른 SA5.6Na 아이오노머의 SAXS 결과를 나타낸 것이다. CE의 함량이 0%에서 70%로 증가함에 따라 SAXS 피크의 q_{max} 값은 0.13 $Å^{-1}$에서 0.12 $Å^{-1}$로 조금 작은 각도로 이동함을 확인할 수 있다. 또한 첨가한 CE의 양이 증가할수록 피크의 강도도 감소함을 알 수 있다. 산란 벡터 q_{max} 값을 이용하여 D_{Bragg}를 계산하면 CE의 함량이 0%에서 70%로 증가함에 따라 D_{Bragg}는 48 Å에서 52 Å으로 증가한다. 이러한 결과는 앞에서 설명했던 CE를 첨가한 MA5.9Na에 아이오노머와는 달리 SA5.6Na 아이오노머에서는 CE를 첨가하면 multiplet 사이의 거리가 멀어진다는 것을 이야기하는 것이다. 한편 중화도가 100%에서 30%로 감소하면 D_{Bragg} 값의 차이(ΔD_{Bragg})는 13 Å이고, CE의 함량이 0%에서 70%로 증가하면 이 값은 4 Å으로 더 작은 차이를 보인다. 결국 SA5.6Na 아이오노머에서는 CE의 함량보다는 중화도가 아이오노머의 형태학 변화에 더 큰 영향을 주고 있음을 확인할 수 있다. 동시에 앞에서 언급한 것과 같이 MA5.9Na 아이오노머의 경우에는 중화도가 100%에서 30%로 감소함에 따른 ΔD_{Bragg}가 3 Å 정도이고, SA5.6Na 아이오노머에서는 그 값이 13 Å으로 더 큰 차이를 보였다. 이 경우에 그 ΔD_{Bragg}의 상대적인 변화량은 약 15%와 25% (3Å/20Å vs 13Å/50Å)로 MA5.9Na 아이오노머보다 SA5.6Na 아이오노머에서 더 큰 것을 알 수 있다. 또한 CE의 함량이 0%에서 70%로 증가함에 따른 ΔD_{Bragg}는 MA5.9Na 아이오노머의 경우 2 Å정도였고, SA5.6Na 아이오노머에서는 그 값이 4 Å으로 그 ΔD_{Bragg}의 상대적인 변화량은 각각 약 10% 정도(2Å/20Å vs 4Å/50Å)로 비슷하다는 것을 알 수 있다.

위에서 얻은 아이오노머의 산란 중심간의 평균 거리인 D_{Bragg}는 입자간의 산란으로부터 얻어진다는 가정을 기초로 하여 아이오노머의 multiplet 당 이온쌍의 수를 계산할 수 있다. 단, 계산을 위해 모든 이온쌍은 산란 중심 내에 존재하며, 산란 중심은 단순 입방 격자내에 위치한다고 가정하였다. 예로 100% 중화한 MA5.9Na100 아이오노머를 들어 설명하겠다. 계산에 필요한 시료들의 밀도는 비중병을 이용하여 구하였고, 아이오

Collection @ chosun

노머의 고분자 구조 단위를 100[(스타이렌/메타크릴산) = (94.1/5.9)]으로 하고 MA5.9Na100의 분자량($MW_{MA5.9Na100}$)을 계산하였다. 먼저, SAXS 피크의 q_{max} 값과 그것으로부터 계산된 multiplet 사이의 거리인 D_{Bragg} 거리를 Table 3에 나타내었다. 또한 직접 측정한 아이오노머의 밀도 값도 Table 3에 함께 실었다.

$$MW_{MA5.9Na100} = (MW_S \times 94.1) + (MW_{MANa} \times 5.9)$$

여기서 MW_S는 스타이렌의 분자량, MW_{MANa}는 소듐메타크릴레이트의 분자량이다. 이렇게 구해진 분자량($MW_{MA5.9Na100}$)에서 $1cm^3$ 당 이온쌍의 몰수($MOL_{MA5.9Na100}$)을 아래와 같이 계산하였다.

$$MOL_{MA5.9Na100} = d_{MA5.9Na100} / MW_{MA5.9Na100} \times 5.9 \text{ mol\%}$$

여기서 $d_{MA5.9Na100}$는 MA5.9Na100 아이오노머의 밀도이다. 따라서 $1cm^3$ 당 이온쌍의 수($N_{ionomer}$)는 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$N_{ionomer} = 6.02 \times 10^{23} \times MOL_{MA5.9Na100}$$

한편 multiplet이 단순입방 격자 내에 존재한다고 가정하고 D_{Bragg} 값을 이용하면 $1cm^3$ 속의 multiplet 수(N_{mul})를 구할 수 있다.

$$N_{mul} = 1cm^3 / (D_{Bragg})^3$$

이렇게 계산된 $1cm^3$ 속의 multiplet 수(N_{mul})와 이온쌍의 수($N_{ionomer}$)에서 multiplet 당 이온쌍의 수(N_{ionic})를 계산할 수 있다.

$$N_{ionic} = N_{ionomer} / N_{mul}$$

또한, 산란 중심의 크기도 계산하였다. 산란 중심의 크기를 계산하기 위해서 먼저 폴리스타이렌(PS)과 폴리프로필렌(PP)의 밀도를 알아보았다. 그 이유는 화학 구조식을 보면 폴리(스타이렌-*co*-프로필렌)의 밀도와 폴리(스타이렌-*co*-소듐 메타클레이트) 아이

dCollection @ chosun

오노머의 밀도 차이는 이온기의 존재 여부에서 기인하기 때문이다. 즉 MA5.9Na100 아이오노머의 몰당 부피가 스타이렌/프로필렌 공중합체[P(S-5.9-PP)]의 몰 당 부피보다 크다면 그것은 오로지 이온기가 존재하기 때문에 커진 부피이므로 그 부피가 바로 산란 중심(단, 이온기들은 모두 산란중심에 존재한다고 가정하는 경우)들의 부피가 되기 때문이다. 그러나 불행하게도 밀도 측정을 위한 P(S-5.9-PP)공중합체를 구할 수 없어서 본 연구진은 문헌에 알려진 PS와 PP의 밀도(d_{PS} = 1.04g/cm^3, d_{PP} = 0.946g/cm^3)를 사용하고,[23] 산란 중심 크기의 계산을 간단히 하기 위해서 위에서 처럼 P(S-5.9-PP) 사슬이 100개의 구조단위[(스타이렌/프로필렌) = (94.1/5.9)]로 이루어졌다고 가정하여 밀도와 분자량(MW_{PS}, MW_{PP})으로부터 몰 당 부피($V_{P(S-5.9-PP)}$)를 아래의 식으로 구하였다.

$$V_{P(S-5.9-PP)} = (MW_{PS} \times 94.1 / d_{PS}) + (MW_{PP} \times 5.9 / d_{PP})$$

그리고 MA5.9Na100 아이오노머의 경우에는 밀도($d_{MA5.9Na100}$ = 1.066 g/cm^3)와 분자량($MW_{MA5.9Na100}$)으로부터 몰당 부피($V_{MA5.9NA100}$)를 계산하였다.

$$V_{MA5.9Na100} = MW_{MA5.9Na100} / d_{MA5.9Na100}$$

위의 두 식을 이용하여 100개의 반복구조 단위를 가진 고분자 1몰에 이온기가 들어가면서 생긴 이온기만의 부피($V_{i,MA5.9Na100}$)를 계산할 수 있다.

$$V_{i,MA5.9Na100} = V_{MA5.9Na100} - V_{P(S-5.9-PP)}$$

MA5.9NA100 아이오노머의 이온기만이 차지하는 부피를 앞에서 구했던 아이오노머의 산란중심 수(N_{mul})로 나누어 주면 산란중심 한 개의 부피(V_{mul})를 구할 수 있다.

$$V_{mul} = V_{i,MA5.9Na100} / N_{mul}$$

그리고 산란 중심을 구형으로 가정한다면 아래 식과 같이 산란 중심의 반지름(r_{mul})을 구할 수 있다.

dCollection @ chosun

$r_{mul} = [(3 \times V_{mul}) / (4 \times \pi)]^{1/3}$

SAXS 피크의 위치가 정확한 아이오노머의 계산된 산란 중심당 이온쌍의 수(N_{ionic})와 산란 중심의 반지름(r_{mul})을 Table 3에 나타내었다.

한편, CE를 첨가한 아이오노머의 경우에는 CE가 아이오노머의 산란중심의 안쪽으로만 들어가 있다고 가정한다면, 산란 중심의 부피는 커질 것이고, CE가 가지고 있는 전자 때문에 산란 중심을 이루고 있는 전자수도 많아질 것이다. 그렇다면 실제로 산란 중심의 커진 부피와 전자수를 고려하였을 때, 전자 밀도는 어떻게 변하는지 계산해보았다. 계산을 위해 multiplet을 이루는 이온기들의 전자수(n)와 산란 중심당 이온쌍의 수(N_{ionic}) 그리고 산란 중심 한 개의 부피(V_{mul})로부터 산란 중심 한 개당 전자 밀도(electron density, ed)를 아래의 식으로부터 구하였다.

$ed_{MA5.9Na100} = (n_{MA5.9Na}) \times N_{ionic} / V_{mul}$

여기서 구한 산란 중심의 전자 밀도를 Table 3에 같이 실었다.

Table 3을 보면, MA5.9Na 아이오노머의 중화도가 100%에서 50%로 감소하면 산란 중심 당 이온쌍의 수는 약 4 개에서 3.5 개로 감소하고 산란 중심의 반지름은 3.0 Å에서 2.8 Å으로 감소한다. 산란 중심의 반지름 감소보다 이온쌍의 수가 더 많이 감소함을 알 수 있는데, 이는 100% 중화되었을 때는 이온쌍들이 좀 더 단단하게 산란 중심을 형성하고, 50%로 중화 정도가 감소하면 이온쌍과 산 작용기들이 조금 느슨하게 산란 중심을 형성하게 된다고 생각할 수 있다. SA5.6Na 아이오노머의 경우에도 마찬가지로 중화도가 100%에서 50%로 감소하면 이온쌍의 수는 약 37 개에서 25 개로 감소하고, 산란 중심의 반지름은 5.2 Å에서 4.8 Å으로 감소한다. 하지만 산란 중심의 반지름의 감소보다 이온쌍의 수가 조금 더 많이 감소한다는 것도 알 수 있다. 또한 중화도가 감소함에 따라 산란 중심의 전자 밀도도 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 Figure 14와 Figure 15에서 아이오노머의 중화도가 감소함에 따라 SAXS 피크의 강도가 감소하는 것과 간접적으로 일치한다. CE를 첨가한 아이오노머의 경우에는 MA5.9Na-CE-50 아이오노머와 SA5.6Na-CE-50 아이오노머의 결과가 각각 다르게 나왔다. MA5.9Na-CE-50 아이오노머의 경우 부분 중화한 아이오노머의 결과

Collection @ chosun

와 마찬가지로 CE가 첨가되면 산란 중심 당 이온쌍의 수가 조금 감소한다. 그러나 산란 중심의 반지름은 훨씬 커졌다는 것을 알 수 있다. 따라서 산란 중심의 전자 밀도는 감소하게 된다. 그러나 SA5.6Na-CE-50 아이오노머의 경우에는 CE가 첨가되면 산란

Table 3. SAXS peak position in q value, Bragg spacing, densities, the number of ionic groups attached to the ionomer chain per multiplet (N_{ionic}), and radius of multiplet (r_{mul}) and electron density (ed) for the ionomers

Ionomer	q_{max} (Å^{-1})	D_{Bragg} (Å)	Density (g/cm^3)	N_{ionic}(개)	r_{mul} (Å)	ed (개/Å^3)
MA5.9Na100	0.28	22	1.066	3.9	3.0	1.11
MA5.9Na50	0.30	21	1.060	3.4	2.8	1.02
MA5.9Na-CE-50	0.31	20	1.070	2.7	5.0	0.80
SA5.6Na100	0.13	48	1.090	37.0	5.2	2.65
SA5.6Na50	0.15	42	1.084	24.8	4.8	2.43
SA5.6Na-CE-50	0.12	52	1.095	44.6	14.4	0.55

중심 당 이온쌍의 수는 순수한 아이오노머보다 조금 더 증가하였음(37 개 vs 45 개)을 알 수 있다. 하지만 산란 중심의 반지름이 훨씬 더 커져서(5 Å vs 14 Å) 결국 산란 중심의 전자 밀도는 감소하게 된다. 이러한 결과들은 앞에서 설명한 Figure 14와 Figure 15에서 아이오노머에 CE를 첨가함에 따라 SAXS 피크의 강도가 감소하는 것과 간접적으로 일치한다.

추가적으로, 속슬렛 추출방법을 사용하여 CE를 100% 첨가한 아이오노머들에서 Na^+와 CE의 착물을 제거한 시료들의 동적 기계적 성질을 비교하였다. Figure 16-(a)는 SA6.0Na100(SA6.0), SA6.0Na-CE-100(SA6.0CE) 아이오노머와 이들 아이오노머를 속슬렛 추출하고 남은 시료(SA6.0+Soxhlet, SA6.0CE+Soxhlet)들의 저장 탄성률 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저 SA6.0+Soxhlet, SA6.0CE+Soxhlet 아이오노머의 경우, 온도 증가에 따라 순수한 SA6.0 아이오노머와 같이 유리상, 유리전이, ionic plateau, 유리전이로 탄성률이 변하고 있음을 관찰할 수 있다. 하지만 SA6.0+Soxhlet

Collection @ chosun

아이오노머의 경우 순수한 SA6.0 아이오노머에 비해 ionic plateau를 나타내는 온도가 조금 앞으로 이동하였고 ionic plateau의 온도 구간 역시 좁아졌다. 한편, SA6.0CE+Soxhlet 아이오노머의 경우에는 추출 실험을 하지 않은 SA6.0CE 아이오노머에서는 보이지 않던 ionic plateau가 생겼으나, 그 온도 구간은 SA6.0+Soxhlet 아이오노머보다는 좁아지고, plateau의 위치도 낮아졌음을 관찰할 수 있다.

Figure 16-(b)는 MA6.7Na100(MA6.7), MA6.7Na-CE-100(MA6.7CE) 아이오노머와 이들 아이오노머를 속슬렛 추출하고 남은 시료(MA6.7+Soxhlet, MA6.7CE+Soxhlet)들의 저장 탄성률 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저 MA6.7+Soxhlet 아이오노머의 경우, 순수한 MA6.7 아이오노머와 같이 유리상, 유리전이, ionic plateau, 유리전이로 탄성률이 변하고 있음을 관찰할 수 있다. 하지만 MA6.7+Soxhlet 아이오노머의 경우에 순수한 MA6.7 아이오노머에 비해 ionic plateau가 나타나는 온도는 낮아졌고, 온도 구간도 매우 짧아졌으며 ionic plateau의 위치도 많이 감소하였음을 알 수 있다. 한편, MA6.7CE+Soxhlet 아이오노머의 경우 MA6.7CE 아이오노머와 같이 ionic plateau 없이 유리상, 유리전이, 고무상 그리고 흐름으로 탄성률이 변하는 것을 볼 수 있다. 그러나 MA6.7CE+Soxhlet 아이오노머는 추출하지 않은 MA6.7CE 아이오노머보다 matrix T_g를 나타내는 모듈러스 곡선은 보다 높은 온도 쪽으로 이동하였으며, 고무상에서 모듈러스 값도 더 커졌음을 알 수 있다.

한편, Figure 16-(c)는 SA6.0, SA6.0CE 아이오노머와 이들 아이오노머를 속슬렛 추출하고 남은 시료 SA6.0+Soxhlet, SA6.0CE+Soxhlet의 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. SA6.0+Soxhlet 아이오노머의 tan δ 곡선을 보면 matrix 피크는 약 130 ℃ 정도에서 추출하기전 SA6.0 아이오노머와 비슷하게 나타나지만 cluster 피크는 추출전 약 250 ℃에서 추출후 약 225 ℃로 낮은 온도에서 나타난다. SA6.0CE+Soxhlet 아이오노머의 경우에 추출전보다 matrix 피크가 높은 온도 쪽으로 이동하였으며, 속슬렛 추출을 하지 않은 SA6.0CE 아이오노머에서는 보이지 않던 cluster 피크가 약 195 ℃ 정도에서 다시 보인다.

Figure 16-(d)는 MA6.7, MA6.7CE 아이오노머와 이들 아이오노머를 속슬렛 추출하고 남은 시료 MA6.7+Soxhlet, MA6.7CE+Soxhlet의 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저 MA6.7+Soxhlet 아이오노머의 tan δ 곡선을 보면 cluster 피크가

Collection @ chosun

추출전 약 210 ℃에서 추출후 약 170 ℃ 정도로 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 한편 MA6.7CE+Soxhlet 아이오노머의 경우에는 추출전 약 120 ℃에서 추출후 약 135 ℃ 정도로 matrix 피크가 높은 온도 쪽으로 이동하였으며, cluster T_g에 의해서 나타나는 피크는 거의 관찰할 수 없다. 이렇게 SA6.0CE와 MA6.7CE의 Soxhlet 추출 결과가 다른이유는 이온 상호작용의 세기가 상대적으로 약한 MA6.7CE의 경우에 메탄올에 CE-Na^+ 착물이 상당수 추출되지만 이온 상호작용의 세기가 상대적으로 강한 SA6.0CE의 경우에는 메탄올이 CE-Na^+ 착물의 일부와 착물을 이루고 있는 순수한 CE를 추출하는 역할을 하기 때문이라고 생각한다. 즉, 이온 상호작용이 센 술포네이트 음이온이 CE-Na^+의 Na^+ 양이온을 세게 잡아 당기고 있어 메탄올은 CE-Na^+ 착물중 CE만을 제거할 수 밖에 없어 Soxhlet 추출 결과 메탄올에 닦여 나가지 않은 CE-Na^+ 착물중 일부는 Na^+로 존재하게 되어 SA6.0Na-CE는 마치 순수한 SA6.0Na 아이오노머처럼 행동하게 되는 것이 아닌가 한다.

Collection @ chosun

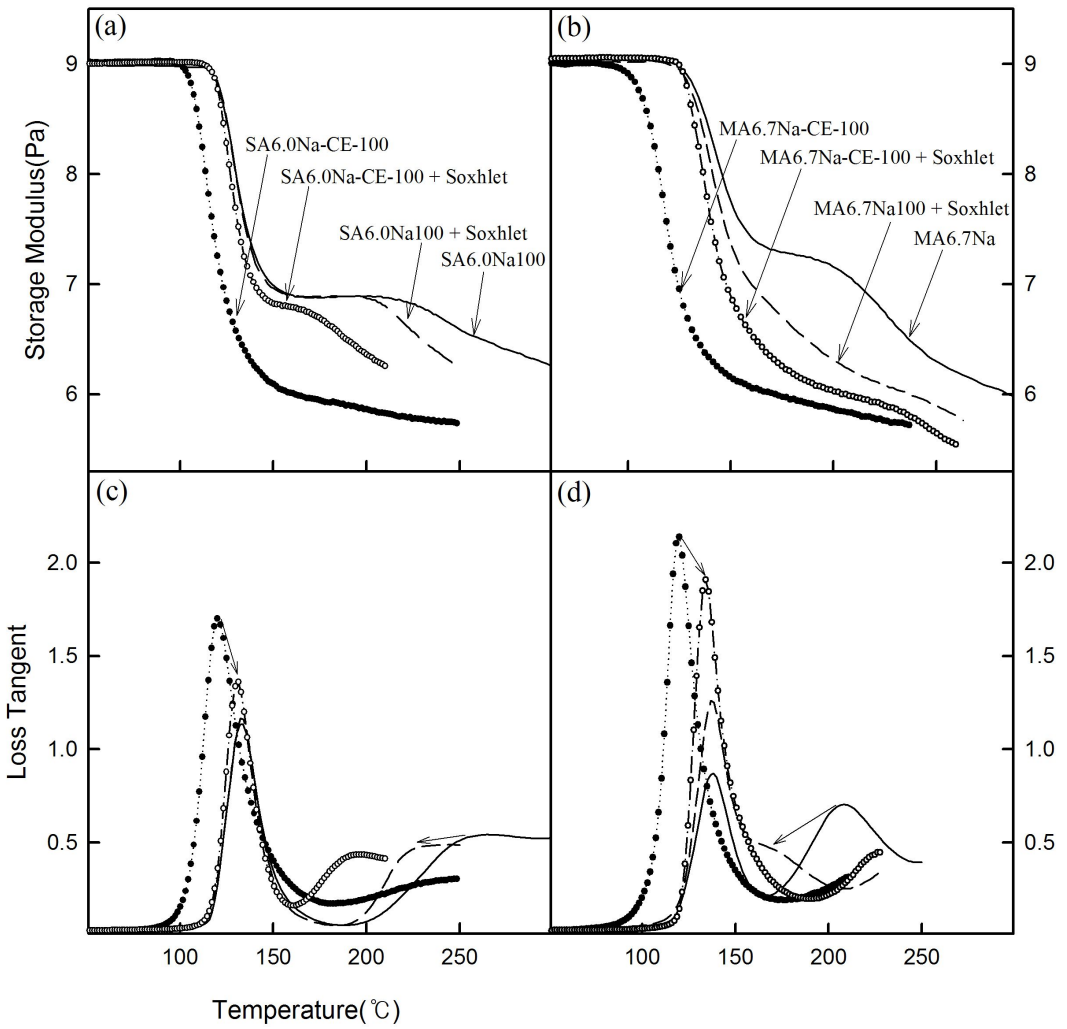


Figure 16. Storage modulus and loss tangent values as a function of temperature for SA5.6Na ionomer, MA6.7Na ionomer, ionomers containing 100% CE, ionomers extracted with methanol, measured at 1 Hz.

Collection @ chosun

2.4. 결론

MA5.9Na 아이오노머의 중화도 및 CE 그리고 EG를 함량 별로 첨가하여 측정한 동적 기계적 성질 및 형태학 분석을 통해 다음과 같은 현상을 확인할 수 있었다. MA5.9Na 아이오노머의 clustering 정도에 직접적인 영향을 받는 이온 모듈러스 값의 변화를 보았을때, 중화도가 감소하면 clustering 정도가 줄어들게 되는데, 이는 중화가 안 된 산 작용기가 multiplet 안에서 $H^+ \leftrightarrow Na^+$ 교환 반응을 일으키면서 가소제로 작용하기 때문이다. 한편, CE 첨가가 중화도 보다 더 많은 영향을 이온 모듈러스에 주고 있음을 알 수 있었는데, 이는 CE가 단지 Na^+와 착물을 이루어 양이온과 카복실레이트 음이온 사이의 상호작용을 약화시킬 뿐만 아니라 multiplet 안에 존재하면서 가소화 효과를 동시에 보이기 때문이라고 생각된다. 한편 EG을 첨가하면 가소화 효과가 CE 첨가 때 보다 더 크게 나타나는데 그 이유는 고리형 CE 보다는 선형 EG의 사슬의 움직임이 더 자유롭기 때문이다. 따라서 EG가 multiplet 형성을 더 많이 방해하게 된다. Matrix와 cluster 유리전이의 E_a 값을 비교해 본 결과도 위의 해석을 뒷받침한다. 즉, CE를 첨가한 아이오노머보다 EG를 첨가한 아이오노머에서 $E_{a,m}$의 감소가 더 큰 것으로 보아 EG의 가소화 효과가 커서 작은 E_a만으로도 사슬의 이완을 가능하게 하는 것 같았다.

SA5.6Na 아이오노머의 중화도 및 CE의 함량에 따른 matrix T_g 변화를 보면 중화도보다 CE가 matrix T_g에 영향을 많이 주는 것을 알 수 있다. 또한, 중화도 및 CE의 함량에 따른 tan δ 피크를 분리 분석해 보았을 때, 부분 중화한 아이오노머의 경우에는 중화도가 감소함에 따라 cluster 피크의 면적이 감소하지만, CE를 첨가한 아이오노머의 경우에는 CE의 함량 변화에도 cluster 피크의 면적은 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이는 CE가 첨가되어도 cluster 영역의 크기에는 거의 영향을 끼치지 않았기 때문이다.

이렇게 MA5.9Na와 SA5.6Na 아이오노머에 미치는 CE의 영향이 다른 이유는 각각 아이오노머에 존재하는 음이온 작용기와 Na^+ 양이온의 상호작용 세기 차이와 multiplet 안 이온쌍들의 3차원적인 packing의 차이에 있다. 즉, 보다 강한 상호작용을 할 수 있는 음이온 작용기를 가지고 있는 SA5.6Na 아이오노머의 경우에, CE와 결합

Collection @ chosun

한 Na^+ 양이온이 술포네이트 음이온과 약하게 나마 상호작용하여 이온 회합체를 형성하게 되어 아이오노머의 특성을 보여주게 된다. 이러한 결과는 형태학 실험을 통해서도 증명된다. CE를 첨가하면 MA5.9Na 아이오노머의 경우에는 multiplet의 평균 크기가 작아지면서 multiplet 사이의 평균 거리도 약간 가까워진다. 반면에 CE를 SA5.6Na 아이오노머에 첨가한 경우에는 multiplet 평균 크기가 커지면서 multiplet 사이의 평균 거리는 서로 약간 멀어진다. 이 SAXS 결과가 앞에서 언급한 결론에 부합한다. 한편, Soxhlet 추출 결과, CE-Na^+ 착물을 추출한 SA6.0Na-CE와 MA6.7Na-CE는 서로 다른 동적 기계적 성질을 보여주었는데, 이는 CE-Na^+와 상호작용하는 카복실레이트와 술포네이트 음이온 작용기의 상호작용 세기의 차이에 의한 것이다.

Collection @ chosun

2.5. 참고문헌

(1) Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998

(2) Kim, J.-S.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.; Part B; Polym. Phys.* 1995, *33*, 197.

(3) Tsujita, Y.; Yasuda, M.; Takei, M.; Kinoshita, T.; Takizawa, A.; Yoshimizu, H. *Macromolecules* 2001, *34*, 2220.

(4) http://www.org-chem.org/yuuki/crown/crown_en.html

(5) McMurry, J., editor *Organic Chemistry*, 8th ed. Cengage Learning, Seoul, 2012

(6) Eisenberg, A.; Navratil, M. *J. Polym. Sci.; Part B; Polym. Phys.* 1972, *10*, 537.

(7) Eisenberg, A.; Navratil, M. *Macromolecules* 1973, *6*, 604.

(8) Eisenberg, A., editor *Ions in Polymers,* ACS Symp. Series 187. American Chemical Society: Washington, DC, 1980.

(9) Kim, J.-S.; Wu, G.; Eisenberg, A. *Macromolecules* 1994, *27*, 814.

(10) Kim, J.-S.; Hong, M.-C.; Nah, Y. H. *Macromolecules* 2002, *35*, 55.

(11) Makowski, H. S.; Lundberg, R. D., Singhal, G. H. US Patent No. 3870841(assigned to Exxon Research & Engineering Co.) 1975.

(12) Buschmann, H. J. *J. Solution Chem.* 1986, *15*, 453.

(13) Kashanian, S.; Shamsipur, M. *Inorg. Chim. Acta* 1989, *155*, 203.

(14) Kim, J.-S.; Roberts, S. B.; Eisenberg, A.; Moore, R. B. *Macromolecules* 1993, *26*, 5256.

Collection @ chosun

(15) Hird, B.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6466.

(16) Schädler, V.; Franck, A.; Wiesner, U.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3832.

(17) Tierney, N. K.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2358.

(18) Hird, B.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.; Part B; Polym. Phys*, **2002**, *28*, 1665.

(19) Landel, R. F., Nielsen, L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites,* 2nd ed. Wiley: New York, **1994**.

(20) Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4006.

(21) Wu, D. Q.; Chu, B.; Lundberg, R. D.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1000.

(22) Ding, Y. S.; Hubbard, S. R.; Hodgson, K. O.; Register, R. A.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1998**, *21*, 1698.

(23) Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Abe, A.; Bloch, D. R., editors *Polymer Handbook,* 4th ed. Wiley: New York, **1999**.

Collection @ chosun

감사의 글

벌써 2년여의 시간이 흘러 졸업을 앞두고 있습니다. 조금 더 빨리 집중하지 못했던 것에 아쉬움이 남습니다. 제가 힘들었을 때 항상 옆에서 힘을 주신 분들께 감사의 말씀을 전하고자 합니다.

부족한 저에서 대학원에 올수 있는 기회를 만들어 주신 이범규 지도 교수님께 감사드립니다. 또한 2년여의 시간동안 언제나 관심을 갖고 칭찬과 꾸지람으로 많은 것을 가르쳐 주신 김준섭 지도 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 저의 평생 지도 교수님 류설 교수님께 감사드립니다. 또한 학부 과정과 대학원 과정 동안 많은 가르침을 주시고 논문 심사하는데 많은 조언을 해주신 고문주 교수님, 손홍래 교수님, 이종대 교수님, 임종국 교수님께도 감사드립니다. 그리고 우리 실험실 광환이오빠, 영민이오빠 그리고 은희친구가 곁에 있어서 많은 힘이 되었음에 고마운 마음을 전합니다. 그리고 화학과의 선후배들과 동기들에게도 감사의 말을 전합니다. 내가 약해질 때면 언제나 힘이 되어준 우리 화학과 대학원 MOC 여인들과 병규친구, 꿀승원, 예뿌니, 효봉이, 실실이, 찡민, 우리 삼최박 리더 미달이, 골룸, 초딩, 양파 친구들 박봉, 정궁, 희, 아카데미 친구들 그리고 너무 보고픈 나의 쭈란이에게 고마운 마음을 전합니다. 바쁘다고 연락도 잘 못하는 막둥이에게 언제나 많은 사랑 주시는 우리 언니오빠들 그리고 희경선생님께 감사의 마음을 전합니다. 그리고 항상 내편이 되어주는 든든한 그분에게 감사와 사랑의 마음을 전합니다.

마지막으로 우리 가족들 엄마, 아빠 그리고 군대에 가있는 사랑하는 내동생 쭈니에게 이 논물을 바치며 감사와 사랑의 마음을 전합니다.

dCollection @ chosun