



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2015년 8월
석사학위 논문

저분자량 폴리아크릴레이트를
첨가한 아이오노머의
기계적 성질 및 형태학

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 영 민

저분자량 폴리아크릴레이트를
첨가한 아이오노머의
기계적 성질 및 형태학

Mechanical properties and morphology of
ionomers mixed with low MW polyacrylate

2015년 8월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 영 민

저분자량 폴리아크릴레이트를
첨가한 아이오노머의
기계적 성질 및 형태학

지도교수 김 준 섭

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2015년 4월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 영 민

김영민의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 최재곤 (인)

위원 조선대학교 부교수 이창훈 (인)

위원 조선대학교 교수 김준섭 (인)

2015년 5월

조선대학교 대학원

목 차

List of Table captions	iii
List of Figure captions	iv
List of symbols and abbreviations	vi
 ABSTRACT	 viii

제 1 장 아이오노머

1.1. 아이오노머에 대한 정의	1
1.2. 아이오노머의 합성법	2
1.3. 다양한 아이오노머	3
1.4. 아이오노머의 특징	4

제 2 장 PEAA/PMMA 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

2.1. 서론	7
2.2. 실험	9
2.2.1. 고분자 합성	9
2.2.2. 적정 및 중화	9

2.2.3. 블렌드 및 시편 제작	10
2.2.4. 동적 기계적 성질 측정	10
2.3. 결과 및 고찰	11
2.4. 결론	24

제 3 장 저분자량 폴리아크릴레이트를 첨가한 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학

3.1. 서론	25
3.2. 실험	27
3.2.1. 고분자 합성	27
3.2.2. 적정 및 중화	28
3.2.3. 시편 제작	28
3.2.4. 동적 기계적 성질 측정	29
3.2.5. 형태학적 구조 분석	29
3.3. 결과 및 고찰	29
3.4. 결론	46

참고문헌	48
------------	----

감사의 글

List of Table captions

Table 1.	Log E'_{ionic} , $T_{g,m}$, $T_{g,c}$ for ionomers and ionomers containing 10wt% PAANa	37
----------	--	----

List of Figure captions

- Figure 1. Storage moduli (E') and loss tangents of PEANa (3.7 mol%) and PMMANa (3.0 mol%) ionomer blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratios of the two ionomers are indicated 12
- Figure 2. Storage moduli (E') and loss tangents of PEANa (6.8 mol%) and PMMANa (7.1 mol%) ionomer blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratios of the two ionomers are indicated 14
- Figure 3. Glass transition temperatures and storage moduli at 80 °C of PEANa/PMMANa ionomer blends as a function of the blend ratio, measured at 1 Hz 17
- Figure 4. Moduli of PEANa/PMMANa ionomer blends as a function of volume fraction of PMMANa ionomer 20
- Figure 5. Storage moduli and loss tangents of PSSNa ionomer and ionomer containing PAANa as a function of temperature, measured at 1 Hz 30
- Figure 6. Storage moduli and loss tangents of PSMNa ionomer and ionomer containing PAANa as a function of temperature, measured at 1 Hz 32

Figure 7.	Storage moduli and loss tangents of PMMANa ionomer and ionomer containing PAANa as a function of temperature, measured at 1 Hz	34
Figure 8.	(a) Ionic moduli and (b) glass transition temperature of the ionomers as a function of the wt% of the PAANa in ionomer, measured at 1 Hz	36
Figure 9.	Ionic moduli and glass transition temperatures of the ionomers as a function of ion content	39
Figure 10.	Activation energies for the matrix and cluster transitions of the ionomers as a function of the wt% of PAANa in ionomers	41
Figure 11.	SAXS profiles of PSSNa ionomer and ionomer containing varying amounts of PAANa	43
Figure 12.	The q values for SAXS peak maximum (q_{\max}) and Bragg distance calculated from q_{\max} as a function of the wt% of PAANa in ionomers	45

List of symbols and abbreviations

BPO	Benzoyl peroxide
D_{Bragg}	Bragg spacing ($=2\pi/q_{\text{max}}$)(Å)
ΔD_{Bragg}	Bragg spacing change (Å)
DCE	1,2-dichloroethane
DMA	Dynamic mechanical analyzer, dynamic mechanical analysis
E'_{ionic}	Ionic modulus (Pa)
E'	Storage modulus (Pa)
E_a	Activation energy (kJ/mol)
$E_{a,c}$	Activation energy for the cluster glass transition (kJ/mol)
$E_{a,m}$	Activation energy for the matrix glass transition (kJ/mol)
EHM	Eisenberg-Hird-Moore
MeOH	Methanol
NaOH	Sodium hydroxide
PAA	Poly(acrylic acid)
PAANa	Poly(sodium acrylate)
PMMA	Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)

PMMANa	Poly(methyl methacrylate- <i>co</i> -sodium methacrylate)
PS	Polystyrene
PSMA	Poly(styrene- <i>co</i> -methacrylic acid)
PSMNa	Poly(styrene- <i>co</i> -sodium methacrylate)
PSSA	Poly(styrene- <i>co</i> -styrenesulfonic acid)
PSSNa	Poly(styrene- <i>co</i> -sodium styrenesulfonate)
q_{\max}	Scattering vector at peak maximum (\AA^{-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

ABSTRACT

Mechanical properties and morphology of ionomers mixed with low MW polyacrylate

Kim, Young-Min

Advisor: Prof. Kim, Joon-Seop, Ph.D.

Department of Energy Convergence,

Graduate School of Chosun University

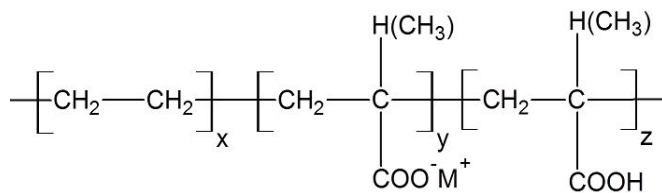
In the present work, I had studied two ionomer systems; (1) blends of PMMANa and PEANa ionomers and (2) ionomers containing low MW PAANa. In the first part of the study, the relatively low T_g ionomer, PEANa ionomer, was mixed with relatively high T_g ionomer, PMMANa ionomer, and the mechanical properties of the ionomer blends were investigated. It was found that the PEANa ionomer acted as elastomer or plasticizer in the hard matrix of PMMANa ionomer, when the PMMANa was a dominant phase. On the other hand, the PMMANa behaved like glassy entities or filler particles in the rubbery matrix of PEANa ionomer, when the PEANa ionomer was a dominant phase. To interpret the mechanical properties of the ionomer blends, a number of models were applied to the data, which included Guth equation, rule of mixture, logarithmic rule of mixture, Halpin-Tsai equations for the regular system and inverted system. In the second part of the study, the roles of low MW PAANa oligomers in the PMMANa, PSMNa, and PSSNa ionomers were investigated. It was found that the phase-separated PAANa acted as filler in PSSNa ionomer. At low ion content, the PAANa increased the fraction of ion pairs that formed multiplets, and, thus, increased the modulus

strongly. On the other hand, at high ion content, the PAANa acted as simply filler, and, thus, increased the ionic modulus, to some extent. In the case of PSMNa ionomer, phase-separated PAANa behaved like filler particles that acted as sites with which the ion pairs of the ionomer formed ionic aggregates. If this were the case, the ionomer would form a smaller number of multiplets than the ionomer without PAANa. Thus, the ionic modulus of the PSMNa ionomer was affected by both the less clustering and filler effect by the phase-separated PAANa. In the case of PMMANa ionomer that was known to be very weak clustered materials, the PAANa in the PMMANa ionomer acted just as filler particle. Thus, the presence of the PAANa in the ionomer did not affect the mechanical properties of the ionomer significantly.

제 1 장 아이오노머

1.1. 아이오노머에 대한 정의

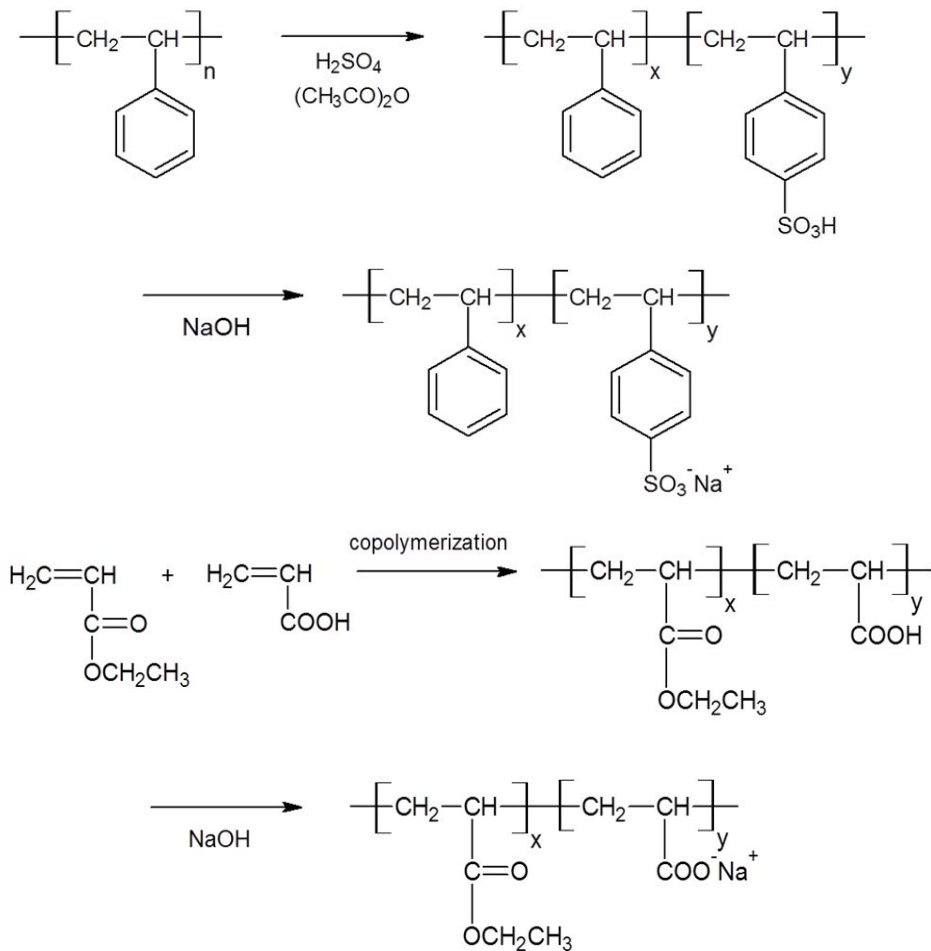
1964년 미국 Du Pont사에서는 카복실화 폴리에틸렌 금속염(Scheme 1) 형태의 고분자를 개발·연구하여 IONOMER-A라는 명칭으로 미국화학회에 발표했다.¹ 그 후 이온기가 함유된 고분자 물질에 대한 연구가 활발해 짐에 따라 공유 결합으로 이루어진 비교적 극성이 작은 주 사슬에 약 15 mol% 이하의 이온기를 포함시킨 고분자를 ‘아이오노머(ionomer)’라 통칭하게 되었다.²⁻⁷ 하지만 이 용어를 이온 그룹을 가지고 있는 고분자를 총칭해서 사용하기는 매우 어렵다. 그 이유는 높은 이온 농도를 가지고 있는 고분자들은 마치 용액에서 높은 유전 상수를 가지고 있는 고분자 전해질과 같은 특징을 보여주기 때문이다. 이렇게 아이오노머와 고분자 전해질을 구분하는 것은 매우 불분명하기 때문에 1990년 Eisenberg와 Rinaudo가 제시한 물체의 한정된 영역에 이온성 그룹이 모여 이온 회합체(ionic aggregates)를 형성하고, 이온 회합체에서의 이온간 상호작용(ionic interaction)에 의해 고분자의 성질이 좌우되는 중합체를 아이오노머로 정의하기도 한다.⁸ 이것 이외에도 여러 가지의 아이오노머에 대한 정의가 있지만, Wilson과 Prosser가 말한 “아이오노머는 구조와 성질이 다양하고 복잡하기 때문에 무엇이라고 한정해서 정의하기보다 한 물질 자체로 인식하는 것이 더 쉽다”와 같이 일정 조건에서 이온기의 효과를 보여주는 고분자로 정의하기도 한다.⁴



Scheme 1

1.2. 아이오노머 합성법

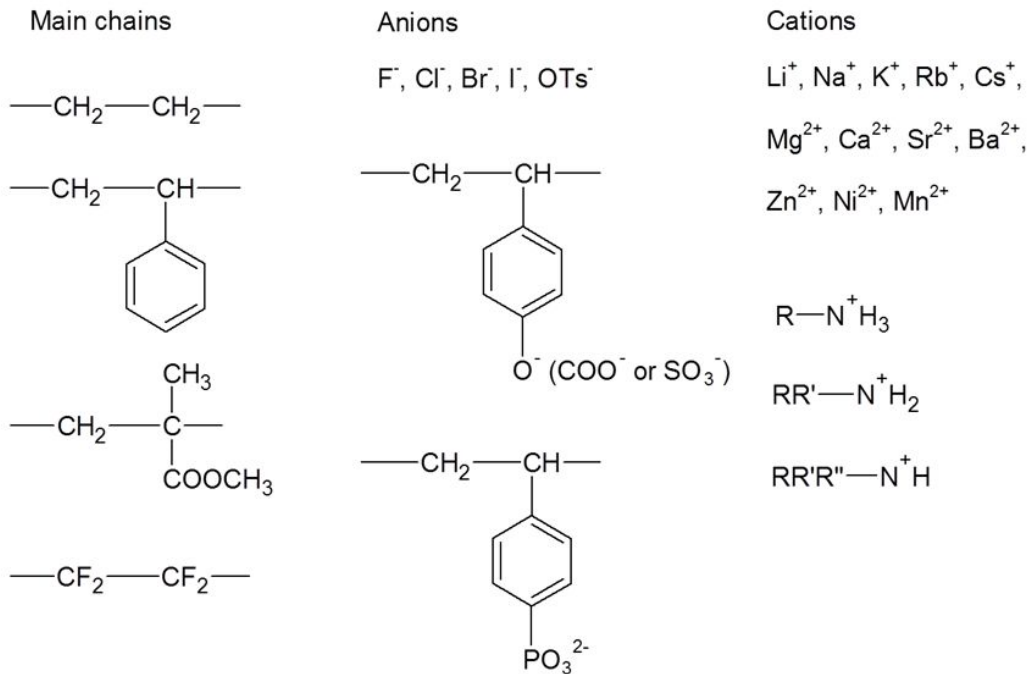
아이오노머의 합성법은 고분자 주 사슬에 산 작용기를 직접 도입하고 산 작용기를 염기로 중화시키는 방법과 비닐계 단량체에 카복실산기(-COOH)와 같은 산 작용기를 가진 비닐계 단량체를 공중합시키고 산 작용기를 중화시키는 방법 두 가지로 분류할 수 있다. 대표적인 예로 Scheme 2와 같이 폴리스타이렌에 술폰산기(-SO₃H)를 도입시키고 산 작용기를 중화시키는 방법과 에틸아크릴레이트 단량체와 아크릴산 단량체를 공중합시키고 산 작용기를 중화시키는 방법이 있다.



Scheme 2

1.3. 다양한 아이오노머

아이오노머는 고분자 matrix 안에서 이온기들이 회합을 하여 이온 회합체를 이루는데 이 이온 회합체는 고분자의 물성을 향상시키기 때문에 지금까지 여러 가지 다양한 아이오노머들이 개발되어 왔다. 아이오노머는 Scheme 3과 같이 주 사슬을 이루고 있는 단량체의 종류를 바꾸어도 다양한 아이오노머가 만들어지지만 산 작용기를 가진 단량체의 양, 산 작용기의 중화정도, 양이온의 종류 등을 변화시켜 아주 다양한 형태로 만들 수 있다.²⁻⁷ 예를 들어 주 사슬을 이루는 단량체의 종류를 달리 하여 만들어진 아이오노머를 보면 크게 PE(polyethylene)계, PS(polystyrene)계, PMMA(poly(methyl methacrylate))계, PTFE(poly(tetrafluoroethylene))계, 실리콘계 아이오노머 등 여러 가지 아이오노머가 만들어져 연구 및 상용화 되고 있다.⁹⁻¹¹

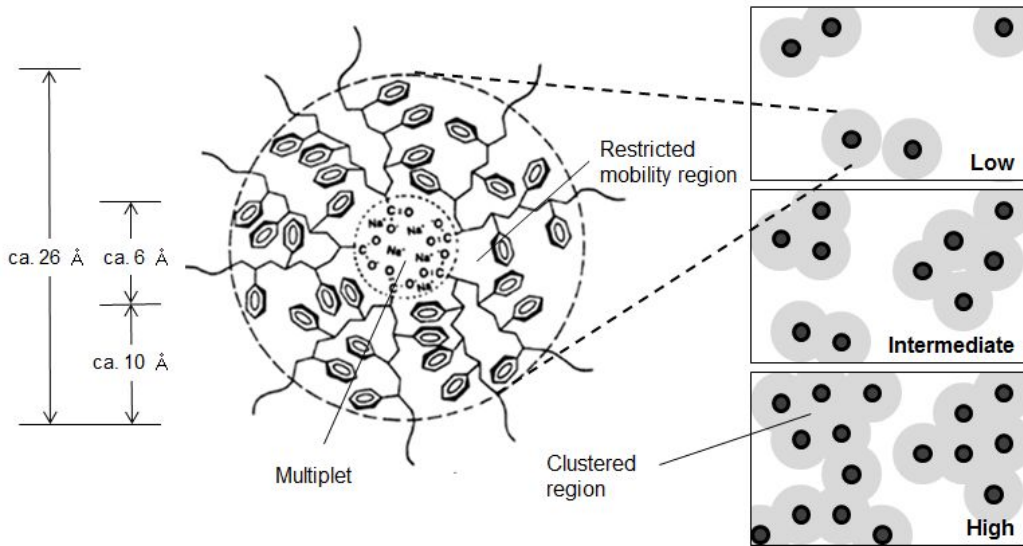


Scheme 3

1.4. 아이오노머의 특징

일반적인 고분자의 경우에는 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)만을 관찰할 수 있는 반면, 아이오노머의 경우에는 특정 이온 농도 범위에서 두 개의 T_g 를 보여준다. 이 두 개의 T_g 중 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것을 matrix T_g 라 하고, 높은 온도에서 나타나는 것을 cluster T_g 라고 한다.¹² 이러한 아이오노머의 특징을 형태학적인 측면에서 설명하기 위해 다양한 모델들이 제시되어 왔다. 1965년 Bonotto와 Bonner의 아이오노머에 이온 회합체가 존재한다는 주장을 시작으로¹³ 1968년 Longworth와 Vaughan의 모델¹⁴이 제시되었다. 1970년 Eisenberg는 아이오노머는 이온기들이 서로 뭉친 회합체인 “multiplet”이란 것을 만든다고 처음 명명하고 물리화학적(열역학)인 함수를 사용하여 multiplet의 크기 계산을 시도하였다.¹⁵ 1970년대에 들어서 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험이 가능함에 따라 형태학에 기초한 다양한 아이오노머 모델들이 제시되었다. 1974년 MacKnight 등이 제시한 Core-Shell 모델¹⁶, 그리고 1983년 Yarusoo와 Cooper가 Hard-Sphere 모델¹⁷을 제시하였다. 하지만 이러한 형태학적인 모델들은 아이오노머의 기계적 물성을 설명할 수 없었다. 따라서 1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 아이오노머의 물리적인 성질과 형태학을 같이 설명하기 위하여 multiplet/cluster 모델을 Eisenberg-Hird-Moore(EHM) 모델로 제시하였다.¹²

이 EHM 모델에 의하면 아이오노머는 주 사슬-이온 사이의 극성 차이와 이온-이온 사이에서의 상호작용으로 상 분리를 일으켜 이온 회합체를 형성한다. multiplet이라고 불리는 이온 회합체들은 자기 주위에 있는 사슬들의 움직임을 제한하게 되는데 그 이유는 크게 3가지를 들 수 있다. 첫 번째 이유는 multiplet이 물리적인 가교점으로 작용하여 multiplet의 바깥쪽으로 뺏어 나온 사슬들의 움직임을 제한하는 것이고(anchoring effect), 두 번째로는 multiplet 주위에 밖으로 뺏어 나온 사슬이 많아져서 사슬의 밀도가 증가함에 따라 사슬들의 움직임이 제한된다(crowding effect). 마지막으로 이온기들이 쉽게 multiplet을 이루기 위해서는 이온기에 딸린 사슬들이 펼쳐진 상태인 긴장상태가 되어야한다. 이러한 긴장은 사슬의 움직임을 제한한다(tension effect).



Scheme 4

Scheme 4의 오른쪽에 보이는 것처럼 아이오노머에서 이 움직임이 제한된 영역은 이온 농도가 아주 낮을 경우에는 영역의 개수가 적기 때문에 겹침 현상이 잘 일어나지 않는다. 하지만 이온 농도가 증가함에 따라 multiplet 수가 증가하고 특정 농도 이상이 되어 움직임이 제한된 영역이 서로 중첩되어 그 크기가 100 Å 이상이 되면 그 영역을 cluster라고 부르고, 이때 이 cluster 영역은 사슬의 움직임이 제한되지 않은 고분자 matrix 영역보다 높은 온도 범위에서 자체의 유리전이온도(cluster T_g)를 보여지게 된다. cluster가 생성되고 이온 농도를 증가시키면 움직임이 제한된 영역이 점점 더 중첩되어 그 크기가 점점 더 커지게 되어 cluster T_g 는 증가하게 된다. 또한 multiplet은 사슬과 사슬 사이의 가교 역할을 하기 때문에 matrix T_g 도 증가하게 된다. 이온 농도가 일정 농도 이상이 되면 고분자의 matrix는 거의 cluster 영역으로 변화하여 matrix T_g 는 거의 관찰되지 않고 cluster T_g 만 관찰된다. 한편 multiplet의 크기는 주 사슬의 종류와 극성의 정도, 이온의 함량, 이온기의 종류에 따라 달라지며, 그 크기는 cluster의 형성에 영향을 주어 아이오노머의 물성을 변화시킨다.

일반적으로 X-선 산란법은 고분자의 구조 분석에 널리 이용되어온 기기분석법의 하나로 산란각(2θ)의 크기가 3° 이상을 광각 X-선 회절(wide angle X-ray diffraction), 그 이하를 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS)으로 구분한다. 보통 광각 X-선 회절법으로는 약 30 \AA 이하의 크기를 가지는 구조에 대한 정보를 얻을 수 있고, 소각 X-선 산란법으로는 $30\text{--}1000 \text{ \AA}$ 크기의 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. X-선 산란 실험은 시료 내에 존재하는 불균일한 전자 밀도의 분포에 따라 산란 광의 세기 또는 피크의 모양이 달라지므로 X-선 산란 실험을 통해 얻은 산란 피크로부터 이온 회합체의 분포 상태를 확인할 수 있다. 아이오노머 시료는 이온 회합체의 존재 여부에 따라 이온기가 거의 없는 matrix 영역과 이온 회합체 영역으로 나눌 수 있는데 이 두 영역은 그 전자 밀도에서 큰 차이를 보인다.¹⁸⁻²¹ 보통 아이오노머에서 전자 밀도가 높은 multiplet들이 산란 중심으로 작용하여 SAXS 피크가 나타나는데 multiplet의 크기가 10 \AA 단위이고 그 거리는 수 십 \AA 정도 떨어져 있기 때문에 낮은 각도 영역에서 SAXS 피크를 관찰할 수 있다.²² 따라서 아이오노머의 형태학 분석은 보통 소각 X-선 산란 실험을 통해 이루어진다. 아이오노머에서 주 사슬의 유연성, 유전상수, 주 사슬에 달린 이온기의 종류 및 중화 정도에 따라 SAXS 피크는 그 강도와 최대점을 나타내는 각도가 변화한다. SAXS 피크가 나타나는 산란벡터($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ 는 산란광의 각도/2이고, λ 는 X-선의 파장)로부터 Bragg 거리($D_{\text{Bragg}} = 2\pi/q_{\text{max}}$)를 계산하여 multiplet간의 평균 거리를 알 수 있다.⁵⁻⁷

본 연구에서는 비교적 유리전이 온도차이가 크게 나는 아이오노머의 이종 블렌드와 저분자량 전해질 포함한 아이오노머의 기계적인 성질 및 형태학에 대해 알아보았다. 제 2 장에서는 아이오노머/아이오노머의 블렌드로 PEAA와 PMMA 아이오노머를 2:8, 5:5, 8:2로 블렌드하여 각 아이오노머의 함량에 따른 기계적인 성질 변화에 대해 연구하였다. 제 3 장에는 저분자량 PAA 전해질이 아이오노머의 기계적인 성질 및 형태학에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

제 2 장 PEAA/PMMA 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

2.1. 서론

고분자의 블렌딩은 비교적 다양한 물성을 구현할 수 있고 새로운 고분자를 개발하는 것 보다는 비용절감 효과가 있어 유용한 물성을 지닌 새로운 고분자를 얻기 위한 방법으로 많이 이용되고 있다. 그러나 일반적으로 고분자 블렌드의 경우에는 상용성계는 쉽게 얻을 수 없고 비상용성계 혹은 부분상용성계가 얻어진다. 이는 대부분의 고분자는 화학적 구조 및 물리적 성질이 다르고, 큰 분자량으로 인하여 고분자들이 잘 섞이지 않기 때문이다. 따라서 고분자들의 섞임성을 증진시키기 위한 여러 방법들이 연구되고 있다. 여러 방법들 중에서 고분자 사슬에 수소 결합(hydrogen bond)을 할 수 있는 작용기,^{23,24} 전하 이동(charge transfer) 그룹,²⁵ 이온 작용기 등이 있는 단위체를 도입하여 고분자 사슬간의 상호작용을 이용한 블렌드 방법²⁶이 섞임성 향상에 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다.

현재 스타이렌계 아이오노머 블렌드에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁷⁻³¹ 스타이렌계 아이오노머의 동종 블렌드는 스타이렌 주 사슬에 서로 다른 이온 단위체가 붙어있는 둘 이상의 아이오노머를 섞는 것을 의미한다. 이와 같은 동종 블렌드는 아이오노머 주 사슬의 화학 구조가 동일하기 때문에 주 단위체의 구조가 다른 이종 블렌드에서 생기는 비상용성 문제점을 줄일 수 있다는 이점이 있다. Eisenberg, MacKnight 그리고 Weiss 연구팀들은 스타이렌 주 사슬에 각각 술폰산 혹은 피리딘을 작용기로 도입한 서로 다른 두 아이오노머의 블렌드를 연구하였는데, 이들 사이의 섞임성은 이온기들 간의 배열 및 고분자에 수소결합을 할 수 있는 작용기나 이온기들 간의 상호 작용과 관계된다고 보고하였다.²⁷⁻³⁰ 또한 Kim 등은 약 8 mol% 이온기를 가진 폴리(스타이렌-co-메타크릴산)(PSMA)과 술폰화된 폴리스타이렌(PSSA) 블렌드의 기계적 성질과 형태학에 대해 연구하였는데, 순수한 아이오노머는 2개의 T_g 를 보이는 반면, 블렌드

의 경우에는 1개의 matrix T_g 와 2개의 cluster T_g 를 보인다고 보고하였다.³¹ 또한 주 사슬의 종류와 작용기의 종류를 달리한 아이오노머 이중 블렌드에 대한 연구도 매우 활발하다. 하지만 matrix 유리전이온도의 차이가 많이 나는 아이오노머 사이의 블렌드에 대한 연구는 비교적 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 비교적 매우 낮은 유리전이온도를 가지고 있어 상온에서 고무상(rubbery)인 폴리(에틸 아크릴레이트)에 아크릴산을 도입한 폴리(에틸 아크릴레이트-co-아크릴산)(PEAA)과 상대적으로 높은 유리전이온도를 보이며 상온에서 유리상(glassy state)으로 존재하는 폴리(메틸 메타크릴레이트)에 메타크릴산을 도입한 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산)(PMMA) 공중합체를 준비하여 무게비로 8:2, 5:5, 2:8이 되도록 블렌드 한 후 소듐으로 중화한 아이오노머 블렌드들의 기계적 성질을 조사하였다. 또한, 두 아이오노머의 이온기의 함량을(PEAA/PMMA) 3.7/3.0 mol% 와 6.8/7.1 mol%로 달리하여 이온기 함량이 아이오노머 블렌드의 섞임성에 어떤 영향을 미치는지에 대해 연구하였다.

2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

폴리(에틸 아크릴레이트-co-아크릴산)(PEAA) 공중합체는 각각 감압·증류하여 정제된 에틸 아크릴레이트와 아크릴산을 과산화 벤조일(BPO)을 개시제로 사용하고 벤젠을 용매로 사용하여 60 °C에서 24 시간 동안 자유 라디칼 용액 공중합을 시켜 만들었다. 두 단량체의 반응성비는 에틸 아크릴레이트(r_1) = 1.02 그리고 아크릴산(r_2) = 0.91이었으며, 반응성 비를 고려한 전환률은 50%였다.³² 이 전환률은 공중합체 조성의 비균일성을 0.1 이하로 유지하게 한다. 반응을 끝낸 용액을 테트라하이드로퓨란(THF)으로 희석시켰고, 이 희석 용액을 비용매인 헥산에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 그 침전물인 PEAA를 걸렀다. 이렇게 얻은 PEAA를 60 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

폴리(메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산)(PMMA) 공중합체는 각각 감압·증류하여 정제된 단량체(메틸 메타크릴레이트와 메타크릴산)에 BPO와 THF를 개시제와 용매로 사용하여 자유 라디칼 용액 공중합을 통해 만들었다. 두 단량체의 반응성비는 메틸 메타크릴레이트(r_1) = 1.25 그리고 메타크릴산(r_2) = 0.78이었으며, 반응성 비를 고려한 전환률은 43%였다.³² 반응시킨 고분자 용액을 메탄올에 떨어뜨려 침전을 시킨 후, 그 침전된 PMMA를 거르고 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다.

2.2.2. 적정 및 중화

공중합체를 구성하는 단위체 중에서 작용기를 가진 단위체의 함량(mol%)을 알기 위해 일정량의 고분자를 벤젠/메탄올(9/1, v/v)에 녹인 후, 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.05 N NaOH/메탄올 용액으로 적정하였다. 산 작용기를 가진 단위체의 함량(mol%)은 PEAA의 경우에는 3.7, 6.8 mol% 였고, PMMA의 경우에는 3.0, 7.1 mol% 였다. 아이오노머를 만들기 위해 산 형태의 공중합체를 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 용액에 녹인 후 NaOH/메탄올 용액으로 산 작용기를 100% 중화시켰다. 중화된 아이오노머는

동결·건조 시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며 60 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다. 아이오노머의 경우 그 명명을 각각 PEANa, PMMANa라고 하겠다.

2.2.3. 블렌드 및 시편 제작

PEAA와 PMMA를 각각 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 혼합 용액에 따로 녹여 섞었다. 이때 PEAA와 PMMA의 비율은 무게비로 2:8, 5:5, 8:2가 되도록 블렌드 하였다. 이 용액을 약 1 시간 동안 교반시킨 다음 두 중합체가 가지고 있는 산 작용기를 NaOH/메탄올 용액으로 100% 중화하였다. 이 용액들은 동결·건조시킨 다음 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다. 이 시료들의 동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA) 실험을 위한 시편은 분말 상태의 시료를 압축 성형하여 얻었다. 성형 온도는 시료에 따라 약 60–160 °C였으며, 5 분간 25 MPa 압력으로 압축 성형하였다. 만들어진 직육면체형 시편의 크기는 약 30 × 7.0 × 2.0 mm였으며, 실험 전 140 °C에서 1 일 동안 진공 상태로 열처리하였다.

2.2.4. 동적 기계적 성질 측정

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

2.3. 결과 및 고찰

Figure 1은 작용기를 가진 단위체의 함량이 각각 3.7 mol%와 3.0 mol%인 PEAA와 PMMA 공중합체를 NaOH로 중화시킨 PEANa 및 PMMANa 아이오노머와 PEANa와 PMMANa 아이오노머 블렌드들의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 저장 탄성률 곡선을 보면 온도가 증가함에 따라 유리상(glassy), 유리전이(matrix T_g), 이온 plateau(ionic plateau), 유리전이(cluster T_g), 고무상(rubbery), 그리고 흐름(flow)을 보여줌으로써 고분자의 성질이 변하는 것을 알 수 있다. PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머 블렌드의 경우에 $-3\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 탄성률의 급격한 감소를 보이는데 이것은 각각 블렌드 안의 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 유리전이에 의한 것이다. 하지만 아이오노머 블렌드의 경우에는 PEANa 아이오노머에 PMMANa 아이오노머의 함량이 20, 50, 80%로 많아질수록 PEANa 아이오노머의 탄성률이 급격하게 감소하는 온도가 높아지고 탄성률의 감소가 진행되는 온도 구간의 범위가 넓어진다. 반대로 PEANa 아이오노머의 함량이 각각 20, 50, 80%로 많아질수록 PMMANa 아이오노머의 탄성률이 급격하게 감소하는 온도가 낮아지고 탄성률의 감소가 진행되는 온도 구간의 범위가 넓어진다. $50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ 온도 구간의 저장 탄성률 곡선을 보면 우선 PEANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 탄성률 값이 급격하게 떨어지는 것을 알 수 있다. 예를 들어 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서의 탄성률 값을 보면 순수한 PMMANa 아이오노머는 $8.3 \times 10^8\text{ Pa}$ 이었으며 아이오노머 블렌드 안의 PEANa의 함량이 20, 50, 80%로 증가할수록 각각 6.2×10^8 , 1.8×10^8 , $7.9 \times 10^6\text{ Pa}$ 로 급격히 감소하여 최종적으로 순수하게 100% PEANa 아이오노머로 이루어진 경우에는 $9.4 \times 10^5\text{ Pa}$ 로 감소함을 알 수 있다.

Figure 1의 loss tangent 곡선을 보면 순수한 PEANa 아이오노머의 경우에 $-3\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 큰 피크가 보이고 $21\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 작은 피크가 보이는데 이는 각각 PEANa 아이오노머의 matrix $T_g(T_{g,m})$ 와 cluster $T_g(T_{g,c})$ 이다. PMMANa 아이오노머의 경우에도 두 개의 피크를 보이는데 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 matrix T_g 가 나타나고 $192\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 cluster T_g 가 나타난다. 두 아이오노머 블렌드의 경우에는 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 근처에서 상대적으로 큰 피크가 보이고 약 20

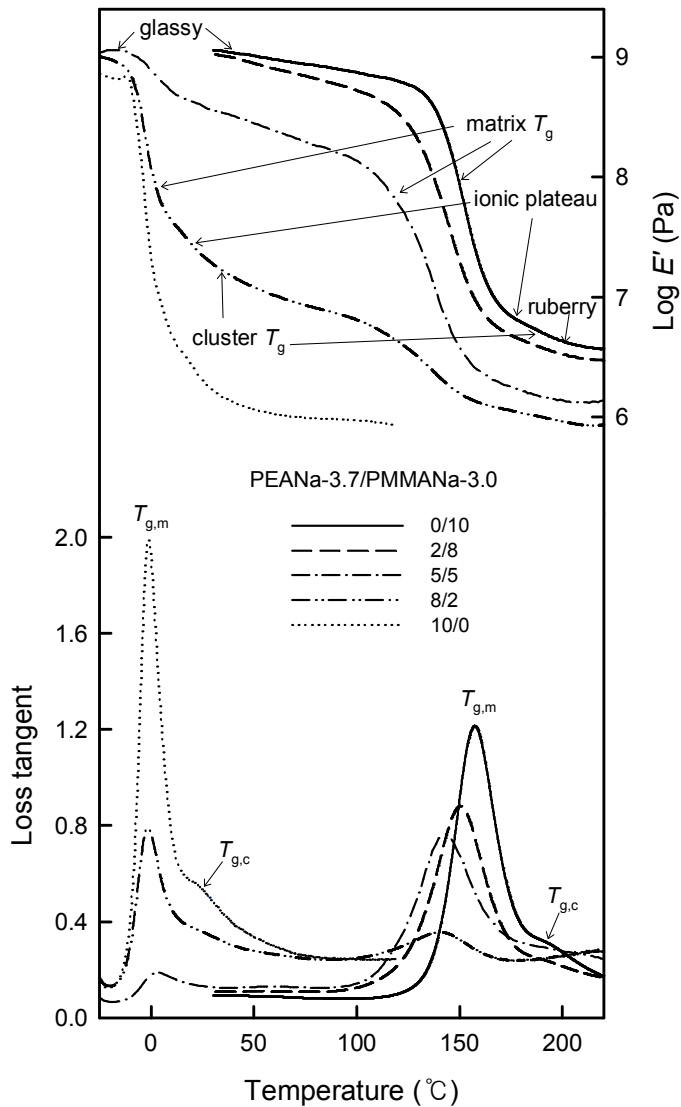


Figure 1. Storage moduli (E') and loss tangents of PEANa (3.7 mol%) and PMMANa (3.0 mol%) ionomer blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratios of the two ionomers are indicated.

-30 °C에서도 작은 피크가 보인다. 그리고 150 °C 부근에서 상대적으로 큰 피크가 보이고 약 180-190 °C에서 작은 피크를 관찰할 수 있다. 이 피크들 중에서 50 °C 이하에서 나타나는 두 피크는 PEANa 아이오노머의 matrix와 cluster 유리전이에 의한 피크이고, 100 °C 이상에서 나타나는 두 피크는 PMMANa 아이오노머의 matrix와 cluster 유리전이에 의한 피크라는 것을 알 수 있다. 한편 PEANa 아이오노머의 matrix 피크는 PMMANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 높은 온도쪽으로 크기가 감소하면서 옮겨간다. 반대로 PMMANa 아이오노머의 matrix 피크는 PEANa 아이오노머의 양이 증가할수록 낮은 온도쪽으로 크기가 감소하면서 옮겨간다. 또한 아이오노머 블렌드의 matrix 피크는 각각의 아이오노머의 함량에 따라 피크의 크기가 변화하는데 PEANa 아이오노머의 matrix 피크가 PMMANa 아이오노머의 matrix 피크 보다 더욱 확연한 차이로 변하는 것을 알 수 있다. 한편 cluster 피크를 보면 비교적 순수한 PEANa 아이오노머에서 비록 작지만 뚜렷하게 나타나는 cluster 피크도 2:8 비율의 블렌드에서는 matrix 피크와 비슷하게 약간 높은 온도 쪽으로 그 크기도 감소하면서 이동하게 되고 두 아이오노머의 비율이 5:5인 블렌드의 경우에는 cluster 피크를 관찰하기 힘들다. 8:2 블렌드의 경우에도 순수한 PMMANa 아이오노머가 보여주던 작은 cluster 피크가 약간 낮은 온도로 이동하면서 그 크기는 점점 감소한다. 5:5 블렌드의 경우는 PEANa 아이오노머의 cluster 피크와 마찬가지로 PMMANa 아이오노머의 cluster 피크를 관찰할 수 없다.

Figure 2는 각각 이온기의 함량이 6.8 mol% 와 7.1 mol%로 이온기의 함량을 약 2 배로 증가시킨 PEAA와 PMMA 공중합체를 NaOH로 중화시킨 PEANa 및 PMMANa 아이오노머와 PEANa와 PMMANa 아이오노머 블렌드들의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 아이오노머들의 저장 탄성률 곡선을 보면 유리상, 유리전이, 이온 모듈러스, 유리전이, 고무상, 그리고 흐름의 성질을 보여줌으로써 이온기의 함량이 약 3.0 mol%인 아이오노머와 유사한 거동을 보여준다. PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머 블렌드의 경우에는 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 유리전이에 의한 급격한 탄성률 감소가 -1 °C와 180 °C 부근에서 보이고 저장 탄성률 곡선의 양상도 이온기의 함량이 약 3 mol%인 아이오노머 블렌드와 비슷하게 PEANa 아이오노머에 PMMANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 PEANa 아이

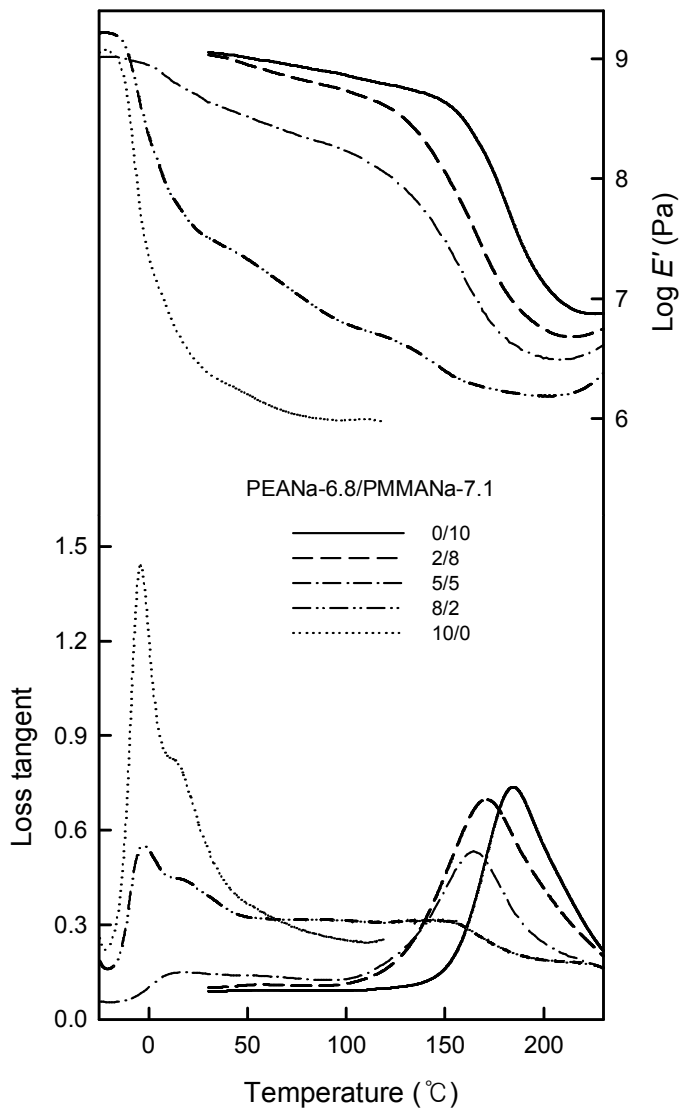


Figure 2. Storage moduli (E') and loss tangents of PEANa (6.8 mol%) and PMMANa (7.1 mol%) ionomer blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratios of the two ionomers are indicated.

오노머의 탄성률이 급격하게 감소하는 온도가 높아지고 탄성률의 감소가 진행되는 온도 구간의 범위가 넓어진다. 반대로 PMMANa 아이오노머에 PEANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 PMMANa 아이오노머의 탄성률이 급격하게 감소하는 온도가 낮아지고 탄성률의 감소가 진행되는 온도 구간의 범위가 넓어진다. 예를 들어 80 °C 온도에서의 탄성률 값을 보면 순수한 PMMANa 아이오노머는 8.3×10^8 Pa이고 아이오노머 블렌드 안의 PEANa의 함량이 20, 50, 80%로 증가할수록 각각 6.5×10^8 , 2.1×10^8 , 9.3×10^6 Pa로 급격히 감소하여 순수한 PEANa 아이오노머 경우에는 1.0×10^6 Pa로 감소함으로 탄성률 값의 감소율도 이온기의 함량이 약 3 mol%인 아이오노머 블렌드와 거의 비슷함을 알 수 있다.

Loss tangent 곡선을 보면 순수한 PEANa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 은 1 °C이고 $T_{g,c}$ 는 25 °C에서 나타난다. 앞의 Figure 1에 나타낸 순수한 PEANa 아이오노머의 loss tangent 곡선과 비교하면 이온기의 함량이 3.7 mol%에서 6.8 mol%로 증가함에 따라 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 가 높은 온도 쪽으로 이동함을 알 수 있고 matrix 피크의 크기는 상대적으로 감소하고 cluster 피크의 크기는 증가하였음을 알 수 있다. Figure 1과 Figure 2를 비교하면 순수한 PMMANa 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 3.0 mol%에서 7.1 mol%로 증가함에 따라 $T_{g,m}$ 이 26 °C 높은 온도인 181 °C에서 나타나지만 뚜렷한 $T_{g,c}$ 는 관찰되지 않는다. 그 이유는 PMMANa 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 증가함에 따라 matrix와 cluster 유리전이를 보이는 온도가 높은 온도 쪽으로 이동하게 되는데 matrix 유리전이를 보이는 온도 영역과 cluster 유리전이를 보이는 온도 영역이 겹쳐지게 되어 하나의 주된 유리전이만 보이게 되기 때문이다. 이온기의 함량이 3.0 mol%인 PMMANa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 을 통해 이온기의 함량이 7.1 mol%인 PMMANa 아이오노머의 $T_{g,c}$ 를 예측해보면, 7.1 mol% PMMANa 아이오노머의 $T_{g,c}$ 는 3.0 mol% PMMANa 아이오노머의 $T_{g,c}$ 인 192 °C 보다 26 °C 높은 218 °C에서 나타나야 한다. 하지만 그 온도 범위에서 뚜렷한 $T_{g,c}$ 피크는 관찰되지 않고 아주 작은 피크의 흔적만 보인다. PEANa 아이오노머의 matrix 피크는 PMMANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 높은 온도 쪽으로 크기가 급격하게 감소하면서 옮겨가고 PMMANa 아이오노머의 matrix 피크는 PEANa 아이오노머의 양이 증가할수록 낮은 온도 쪽으로 크기가 약간씩 감소하면서 옮겨간다. 한편, PEANa 아이오노머의 cluster 피크를 보면

PMMANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 그 크기가 작아지면서 높은 온도 쪽으로 이동한다. 5:5 블렌드의 경우에는 PEANa 아이오노머의 cluster 피크가 관찰되지 않는다. PMMANa 아이오노머의 cluster 피크는 PEANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 낮은 온도 쪽으로 이동하며 5:5 블렌드의 경우에는 PMMANa 아이오노머의 cluster 피크도 관찰되지 않는다.

Figure 3에 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 블렌드 비율에 따른 각각의 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 및 50, 80, 100 °C에서의 저장 탄성률 값을 나타내었다. 주된 아이오노머를 PEANa 아이오노머라고 생각할 경우, 블렌드 안의 PMMANa 아이오노머의 함량이 증가할 경우의 $T_{g,m}$ 의 변화량을 보면 이온기의 함량이 3.7 mol%인 경우에는 비교적 선형적으로 $T_{g,m}$ 이 증가하고 이온기의 함량이 6.8 mol%인 경우에는 비선형적으로 $T_{g,m}$ 이 증가하는 것을 알 수 있다. 반대로 주된 아이오노머를 PMMANa 아이오노머라고 하면 블렌드 안의 PEANa 아이오노머 함량이 증가할수록 $T_{g,m}$ 이 감소하는 것을 알 수 있다. 블렌드의 $T_{g,c}$ 의 경우는 $T_{g,m}$ 의 증감과 비슷한 경향성을 보여주는데, $T_{g,c}$ 를 보여주는 블렌드의 조성 비율이 $T_{g,m}$ 을 보여주는 조성 비율과는 달리 그 비율 폭이 좁아 각각 8:2 혹은 2:8까지 었다. 한편 $T_{g,m}$ 의 초기 감소 정도는 7.1 mol% 아이오노머 블렌드의 경우에 3.0 mol% 아이오노머 블렌드의 경우 보다 더 큼을 알 수 있다.

PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 5:5 블렌드의 경우에는 각각의 아이오노머의 cluster 영역에서 보이는 유리전이는 보이지 않고 단 2개의 loss tangent 피크만을 보이는데 순수한 아이오노머들의 $T_{g,m}$ 과 비교하면 이온기의 함량이 약 3 mol%인 아이오노머 블렌드에서는 PEANa 아이오노머에 의한 matrix 영역에서 나타나는 피크는 순수한 PEANa 아이오노머의 matrix 피크보다 약 4 °C 정도 높은 온도에서 나타났고, PMMANa 아이오노머에 의한 matrix 영역에서 나타나는 피크는 순수한 PMMANa 아이오노머의 matrix 피크보다 약 14 °C 정도 낮은 온도에서 관찰되었다. 이온기의 함량이 약 7 mol%인 아이오노머 블렌드에서는 PEANa 아이오노머에 의한 matrix 영역에서 나타나는 피크는 순수한 PEANa 아이오노머의 matrix 피크보다 약 13 °C 정도 높은 온도에서 나타났고, PMMANa 아이오노머에 의한 matrix 영역에서 나타나는 피크는 순수한 PMMANa 아이오노머의 matrix 피크보다 약 20 °C 정도 낮은

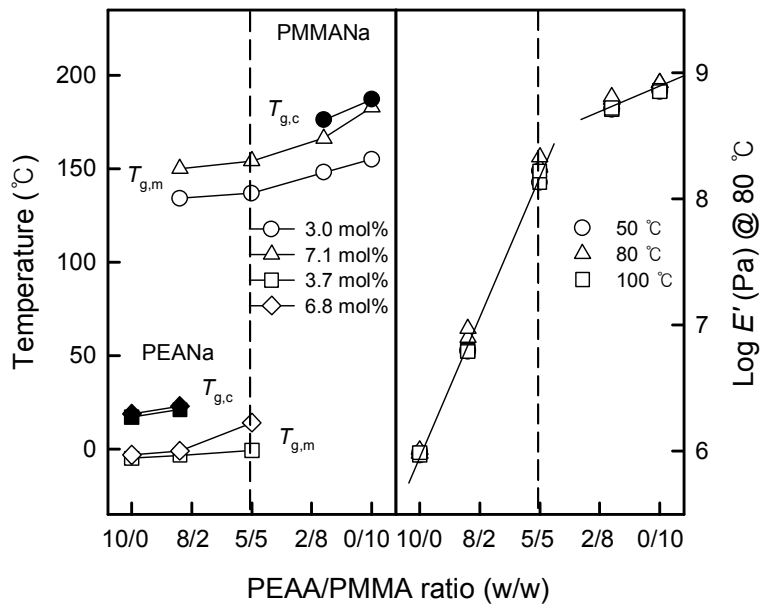


Figure 3. Glass transition temperatures and storage moduli at 80 °C of PEANa/PMMANa ionomer blends as a function of the blend ratio, measured at 1 Hz.

온도에서 관찰되었다. 이를 통해 아이오노머 블렌드의 이온기의 함량이 증가함에 따라 $T_{g,m}$ 피크의 위치가 더욱 큰 폭으로 변화함을 알 수 있었다.

Figure 3에 나타난 각각 온도에서의 저장탄성률 값을 보면 온도나 이온기의 함량을 증가시켰을 경우에도 비슷한 경향을 보인다. 순수한 PEANa와 PMMANa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 의 중간 온도인 80 °C에서의 저장 탄성률 값을 보면 5:5 블렌드까지는 선형적으로 급격하게 증가하다가 차츰 탄성률 값의 증가폭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이 결과는 다음과 같이 이해할 수 있다. 80 °C 온도에서 PEANa 아이오노머는 고무상 물질이고 PMMANa 아이오노머는 유리상 물질이다. 따라서 이 아이오노머 블렌드 안의 PMMANa 함량이 증가할수록 PMMANa 아이오노머의 충전제 효과가 증가하여 이 고분자 블렌드의 80 °C에서의 저장 탄성률은 증가한다. 단, 어느 함량 이상에서는 고무상 PEANa 아이오노머가 어느 정도의 가소화 효과를 보여주기 때문에 저장탄성률의 증가폭이 감소한다. 만일 두 아이오노머가 자기 고유의 저장탄성률을 유지하면서 블렌드를 만들었다면 저장탄성률의 증가는 두 아이오노머의 조성비에 따라 선형적으로 증가할 것이다.

PEANa 아이오노머에 PMMANa 아이오노머를 많이 넣을수록 탄성률이 증가하는 것으로 보아 충전제의 영향에 대해서 생각한다면, 시료의 탄성률 값은 충전제의 첨가에 의해서 증가하기 때문에,³² 아이오노머와 아이오노머의 블렌드에서 탄성률의 증가는 충전제 효과에 기인한 것이라는 가정을 할 수 있다. 따라서 PMMANa 아이오노머를 충전제 입자로 생각한다면 탄성률 데이터를 Guth식을 이용하여 설명해 볼 수 있다. Guth는 Young의 탄성률과 충전제의 부피분율 사이에서의 관계식을 다음과 같이 제시하였다.³⁴

$$E^* = E \times (1 + 2.5 \times V_f + 14.1 \times V_f^2) \quad (1)$$

여기에서 E^* 는 충전제가 첨가된 시료들의 Young의 탄성률이고 E 는 충전제가 첨가되지 않은 시료들의 Young 탄성률이다. 그리고 V_f 는 시료 안에 첨가되어 있는 충전제의 부피 분율이다. 위의 식은 충전제의 크기가 일정하며 단단하고 구 형태의 충전제 입자

들이 들어있고 충전제의 함량이 약 30 volume % 이하인 시스템에 적용된다고 알려져 있다. 본 연구에서 순수한 PEANa 아이오노머의 탄성률을 E 로 그리고 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머 블렌드들의 탄성률을 E^* 로 표현할 수 있다. 두 아이오노머 블렌드들의 부피 분율을 계산하기 위해서 두 아이오노머의 밀도(d) 값이 필요하다. 따라서 피크노미터를 이용하여 아이오노머들의 밀도를 측정하였는데 각각의 밀도 값은 다음과 같다. 이온기 함량이 3.7 mol% PEANa 아이오노머의 밀도는 약 1.14 g/cm^3 , 6.8 mol% PEANa 아이오노머는 약 1.19 g/cm^3 , 3.0 mol% PMMANa 아이오노머는 약 1.04 g/cm^3 , 7.1 mol% PMMANa 아이오노머는 약 0.98 g/cm^3 였다. 이와 같은 밀도 값과 블렌드들의 무게 분율을 고려하여 각각의 부피 분율을 계산하는 것이 가능하다.

한편 고분자 블렌드 분야에서 탄성률, 두 가지 재료들의 혼합물, 그리고 형태학 사이의 상관관계는 다양하게 연구되어 왔다.^{33,35,36} 상관관계는 세 가지 모델을 사용하여 표현되는데 그 첫 번째는 힘이 가해지는 방향으로 평행하게 두 개의 성분이 연결된 블렌드를 다루고 있다. 이 모델을 나타내는 식(2)으로는 가장 높은 탄성률을 구할 수 있다.

$$M = M_1 \Phi_1 + M_2 \Phi_2 \quad (2)$$

여기에서 M 은 블렌드의 탄성률이고, M_1 과 M_2 는 각각의 성분들의 탄성률 값이다. 또한, Φ_1 과 Φ_2 는 부피 분율이다.

두 번째 모델은 두 개의 성분이 가해지는 힘의 방향으로 연속적으로 연결된 블렌드를 다룬다. 이 모델을 나타내는 식(3)으로는 가장 낮은 탄성률을 구할 수 있다.

$$1 / M = \Phi_1 / M_1 + \Phi_2 / M_2 \quad (3)$$

마지막 모델은 혼합물의 logarithmic 법칙이다. 이를 식(4)으로 나타내었다.

$$\log M = \Phi_1 \log M_1 + \Phi_2 \log M_2 \quad (4)$$

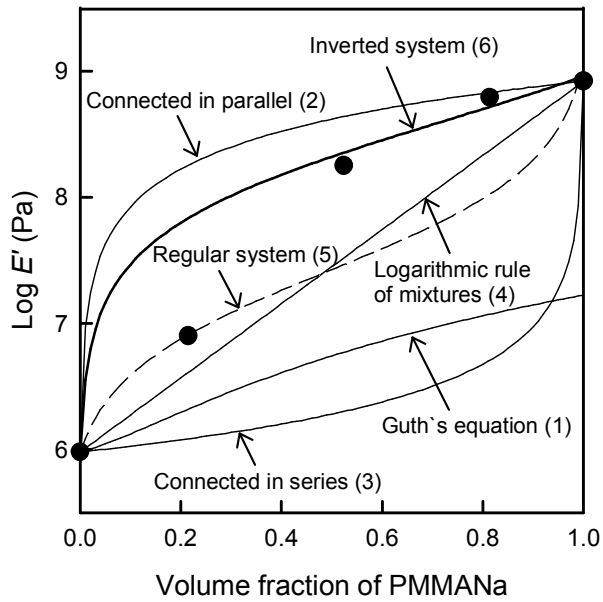


Figure 4. Modulus of PEANa/PMMANa ionomer blends as a function of volume fraction of PMMANa ionomer.

위의 식들을 이용하여 탄성률의 최고값과 최저값 그리고 혼합물의 logarithmic 법칙으로 얻을 수 있는 탄성률을 계산하기 위해 80 °C 온도에서 순수한 PEANa 아이오노머의 탄성률을 M_1 으로 하였고, 순수한 PMMANa 아이오노머의 탄성률을 M_2 로 하여 계산된 탄성률은 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보면 계산된 탄성률 값들은 실험을 통해 얻은 탄성률 값과 비교적 큰 차이를 보이는데, 이는 위의 모델들이 너무 간단하기 때문이다. 그러나 이러한 비교는 실험 시스템을 이해하기 위한 범위를 설정해준다는 점에서 매우 유용하고 실험데이터 해석을 위해 기본적으로 필요한 절차이다.

한편, Nielsen은 탄성체의 유연한 상 안에서 단단한 구들이 분산되어진 경우를 위해서 다음과 같이 식(5)를 제안하였는데, 이는 regular system을 나타낸다.³⁷

$$M/M_1 = (1 + A B \Phi_2)/(1 - B \psi \Phi_2) \quad (5)$$

여기에서 $A = (7 - 5\nu_1)/(8 - 10\nu_1)$, $B = (M_2/M_1 - 1)/(M_2/M_1 + A)$, 그리고 $\psi = 1 + \Phi_2 \times (1 - \Phi_m)/\Phi_m^2$ 이다. ν_1 은 poisson 비에 대한 값이고, M_1 은 고분자의 탄성률이고 M_2 는 첨가제가 포함된 고분자의 탄성률로 표현된다. Φ_2 는 충전제의 부피 분율이며, Φ_m 은 충전제가 최대 한도로 쌓일 수 있는 분율이다. 만약 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 의 중간 온도인 80 °C에서 고무상인 PEANa 아이오노머에 유리상인 PMMANa 아이오노머들이 충전제로 작용한다면, PMMANa 아이오노머들은 단단한 구 형태로 PEANa 아이오노머의 matrix에서 분산되어 있다고 생각된다. 따라서 PMMANa 아이오노머가 충전제로 작용하는지 혹은 작용하지 않는지 확인하기 위하여 80 °C의 탄성률 값을 식에 적용시켜 보았다. M_1 은 PEANa 아이오노머의 탄성률을 사용하였고, M_2 는 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 블렌드들의 탄성률을 사용하였다. 식에 대입하여 나온 값을 도시하여 나타낸 결과를 Figure 4에 나타내었다. 계산된 A 값은 27.6이고 Φ_m 값은 0.99이었다. Figure 4를 보면 부피 분율이 30% 이하일 경우에 계산 값과 실험 값이 일치하지만 그 이상의 비율에서는 일치하지 않는다. 한편, A 값은 이상적인 경우에 matrix의 Poisson 비가 0.2에서 0.5까지 증가함에 따라 1.0에서 1.5의 범위가 되어야하는데 충전제들이 분산되지 않고 강하게 결합하여 회합체를 이룰 때 좀 더 커진다고 알려져 있다. 이 결과로 인하여 30% 이하의 부피

분율에서 PMMANa 아이오노머가 충전체로서 작용한다는 것을 알 수 있고, 그 회합체의 크기와 형태가 변화하기 때문에 A 값이 예상외로 큰 값을 갖는 것으로 생각할 수 있다. 또한 계산된 Φ_m 값이 1.0에 매우 근접하다. 최대한도로 쌓일 수 있는 분율인 Φ_m 값을 설명하기 위해 입자들의 크기와 쌓인 형태 등을 고려해야 한다. 예를 들면, 뭉쳐진 구들이 무질서하게 쌓인 면심 입방체일 때 혹은 같은 크기의 구 형태의 입자들이 육각형으로 쌓인 경우에는 0.37에서 0.74까지의 범위를 갖게 되고, 만약 구들의 크기의 비율이 1/7이라면, Φ_m 값은 0.75에서 0.85까지 증가한다. 즉, 입자들의 크기가 서로 다르면 작은 입자들이 큰 입자들의 사이의 공간들로 들어가게 되어 다 많이 쌓이게 될 것이다.³³ 따라서 Φ_m 값은 1.0에 가까운 값을 갖는 것은 충전체의 입자의 크기가 매우 다분산적이라는 것을 알 수 있다. 그러나 이것만으로는 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머 블렌드들의 전체적인 거동을 설명할 수는 없다.

따라서 위의 경우와는 반대로 단단한 상 안에 탄성체의 유연한 구들이 분산된 경우를 위해 다음과 같이 식(6)을 제안하였는데, 이는 inverted system을 나타낸다.

$$M_1/M = (1 + A_i B_i \Phi_2)/(1 - B_i \psi \Phi_2) \quad (6)$$

여기에서 $A_i = (8 - 10\nu_1)/(7 - 5\nu_1)$, $B_i = (M_1/M_2 - 1)/(M_1/M_2 + A_i)$, 그리고 $\psi = 1 + \Phi_2 \times (1 - \Phi_m)/\Phi_m^2$ 이다. ν_1 은 poisson 비에 대한 값이고, M_1 은 고분자의 탄성물이고 M_2 는 첨가제가 포함된 고분자의 탄성물로 표현된다. Φ_2 는 충전체의 부피 분율이며, Φ_m 은 충전체가 최대 한도로 쌓일 수 있는 분율이다. Regular system과는 반대로 두 아이오노머의 $T_{g,m}$ 의 중간 온도인 80 °C에서 유리상인 PMMANa 아이오노머의 matrix에 유연한 구 형태의 PEANa 아이오노머가 분산되어있다고 생각할 수 있다. 이러한 가정을 확인하기 위하여 80 °C의 탄성률 값을 식에 적용시켜 보았다. M_1 은 PMMANa 아이오노머의 탄성률을 사용하였고, M_2 는 PMMANa 아이오노머와 PEANa 아이오노머 블렌드들의 탄성률을 사용하여 식에 대입한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Regular system에서 설명하지 못하였던 부피 분율이 30% 이상일 경우에 계산 값과 실험 값이 일치한다. 계산된 A_i 값은 0.0025이고 Φ_m 값은 0.92이었다. $A = 1/A_i$ 이기 때문에 A 값에 의해 블렌드의 구성 형태를 알 수 있다. A 값이 10 이하이면 유연한 상안에 단단한

구들이 분산된 형태를 나타내고 10 이상이면 단단한 상안에 유연한 구들이 분산된 형태를 나타낸다. 계산된 A 값은 10 이상으로 단단한 상 안에 유연한 구들이 분산된 형태라는 것을 알 수 있다.

따라서 부피 분율이 30% 이상일 경우에는 PMMANa 아이오노머에 PEANa 아이오노머가 가소제와 같은 역할을 하는 것처럼 단단한 matrix에 유연한 구들이 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 Φ_m 값이 1.0에 가까운 값을 갖는 것으로 보아 충전제의 입자의 크기가 매우 다 분산적이라는 것을 알 수 있다. 또한, PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 블렌드는 30% 이하의 비율에서는 PMMANa 아이오노머가 PEANa 아이오노머에 충전제 역할을 하는 것으로 보이고 30% 이상의 비율에서는 PEANa 아이오노머가 PMMANa 아이오노머에 가소제 역할을 하는 것처럼 보인다.

2.4. 결론

상온에서 비교적 유리전이온도의 차이가 많이 나는 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 블렌드에 대한 기계적인 성질을 연구하였다. 두 아이오노머의 블렌드 경우에 이온 농도가 증가된 블렌드 일수록 PEANa 영역의 유리전이에 의한 탄성률 저하는 점점 약해지고 PMMANa 영역의 유리전이에 의한 탄성률 감소도 높은 온도에서 시작되거나 감소가 진행되는 온도 구간이 넓어진다. PMMANa 아이오노머가 PEANa 아이오노머에 충전제 역할을 하는 것으로 생각할 수 있고, 반대로 PEANa 아이오노머가 PMMANa 아이오노머에 가소제 역할을 하여 저장 탄성률에 영향을 미치는 것이라 생각할 수 있다. 두 아이오노머가 완벽하게 섞인 것은 아니지만 또한 완전히 상 분리된 상태로 존재한다고 할 수 없다. 왜냐하면 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머가 완전히 상 분리된 상태로 존재한다면 고유의 cluster 영역이 확실하게 관찰되었지만 본 실험에서처럼 두 아이오노머의 블렌드에서 주된 아이오노머의 함량이 8:2, 5:5로 감소함에 따라 cluster 피크가 점차 줄어드는 이유는 아이오노머들이 서로 영향을 미쳐 각 아이오노머의 cluster 형성을 방해하기 때문이다. 따라서 각 아이오노머의 유리전이 피크들이 모두 나타나는 것으로 보아 완전히 섞인 형태는 아니지만 5:5 블렌드에서의 순수한 PEANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머로 인한 matrix 유리전이 피크가 비교적 큰 폭으로 이동하였고 각 아이오노머의 cluster 유리전이 피크도 나타나지 않는 것으로 보면 부분적으로 섞여 있음을 간접적으로 확인할 수 있다. 또한 PEANa 영역의 $T_{g,c}$ 가 약간 높아지고 PMMANa 영역의 $T_{g,c}$ 가 낮아진 이유는 두 아이오노머의 이온기들이 상호작용을 하여 PEANa 아이오노머의 multiplet에 PMMANa 아이오노머의 이온기들이 일부분 존재하게 되어 상대적으로 높은 유리전이온도를 가지는 PMMANa 아이오노머 사슬의 영향으로 인하여 ion-hopping이 순수한 PEANa 아이오노머의 경우보다 더 높은 온도에서 일어나기 때문에 PEANa 영역의 $T_{g,c}$ 가 약간 높아지는 것이다. 마찬가지로 PMMANa 영역의 $T_{g,c}$ 가 낮아지는 이유도 PEANa 아이오노머 사슬의 영향이라고 볼 수 있다. 따라서 각각의 아이오노머는 서로 상호작용을 하여 충전제 및 가소제의 역할을 하는 것이라고 생각할 수 있다.

제 3 장 저분자량 폴리아크릴레이트를 첨가한 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학

3.1. 서론

고분자의 물리적인 성질을 변화시키기 위하여 사용되는 첨가제에는 여러 가지가 있다. 첨가제 중에서 그 쓰임에 따라 충전제와 가소제가 있는데, 충전제의 경우에는 고분자 물질 내에 존재하여 탄성률과 같은 물리적인 성질을 증진시키고 가소제의 경우에는 고분자의 T_g 를 감소시켜 원하는 물성을 얻을 수 있다. NaH 등은 수산화 나트륨으로 중화된 톨루에이트와 톨루엔술포네이트를 이온간의 세기가 서로 다른 폴리(스타이렌-co-스타이렌술포네이트)와 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머에 첨가하여 아이오노머의 T_g 와 모듈러스에 저분자량 화합물의 구조와 첨가량이 어떠한 영향을 미치는지에 대해서 관찰하였다. 첨가된 유기염은 multiplet에 대한 가소제 역할을 하기 때문에 matrix T_g 는 변화가 거의 없고 cluster T_g 는 많은 감소를 보인다고 설명하였다. 또한 여분의 유기염은 상 분리를 일으켜 충전제 역할을 하되 이온 작용기 사이의 상호작용이 약한 톨루에이트 경우에 만들어지는 역미셀 형태의 회합체의 크기는 작아지는 반면에 개수는 많아지기 때문에 충전제로서의 영향이 더 크다고 설명하였다. 그 결과 첨가된 유기염의 일부는 탄성률을 증가시켜 충전제로 작용하지만 일부는 cluster T_g 를 감소시켜 가소제로서 작용한다고 보고하였다.³⁸ 아이오노머는 그 자체 내에 matrix(소수성 영역)와 이온회합체인 multiplet(친수성 영역)을 동시에 가지고 있기 때문에 다양한 첨가제를 사용하여 아이오노머의 물리적인 성질을 선택적으로 변화시킬 수 있다.

가소제는 고분자의 유연성, 가공성, 내구성 향상을 위한 첨가제로 많이 쓰인다.³⁹ 고분자 내에서 가소제의 가장 중요한 역할은 고분자 사슬과 사슬 사이에 위치해 고분자의 유리전이 온도를 낮추는 것이다. 고분자와 가소제 사이의 상호작용은 고분자 사슬과 가소제의 친화력과 밀접한 관계가 있는데 이것은 가소제의 분자량, 용해도, 화학 구조에 따라 달라진다.

프탈레이트계 가소제인 dioctyl phthalate(DOP)와 diisodecyl phthalate(DIDP)는 폴리염화비닐(PVC)과의 높은 친화력으로 PVC의 가공성과 물성 개선에 유용한 가소제임이 입증되었다. 프탈레이트계 가소제는 비닐팩에는 40%, 배관에는 80%에 이르기까지 합성수지 내에 높은 함량비율을 차지하고 있다. 그러나 프탈레이트계 가소제는 내분비계 장애를 일으키는 의심물질인 환경호르몬으로 인식되어⁴⁰ 일부의 국가에서는 프탈레이트계 가소제가 의료기기 및 완구류와 유아용 경구물품 등 어린이 용품에 쓰이는 것을 엄격하게 규제하고 있다.⁴¹⁻⁴³ 이에 따라 유해성을 지닌 석유계 가소제와 비교하여 안전성이 뛰어나고 분해성과 재활용이 우수한 친환경 가소제 개발에 대한 노력이 계속 되고 있다.⁴⁴⁻⁴⁷

따라서 본 연구에서는 아이오노머에 저분자량 폴리아크릴레이트(PAA)를 첨가제로 첨가시켰을 때 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보려고 하였다. 아이오노머로는 폴리(스타이렌-*co*-스타이렌 술폰산)(PSSA), 폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산)(PSMA), 폴리(메틸 메타크릴레이트-*co*-메타크릴산)(PMMA)를 Na로 중화하여 사용하였다. 이 아이오노머들에 분자량이 약 1,800 정도인 저분자량 PAANa를 각각 무게비로 6, 10, 20%를 첨가하여 기계적인 성질을 측정 후 이 성질들을 서로 비교하였다. 또한 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 통하여 PAA가 각각의 아이오노머에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보았다.

3.2. 실험

3.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-*co*-스타이렌 술폰산)(PSSA) 공중합체는 감압·증류하여 정제된 스타이렌 단량체와 개시제인 BPO를 넣고 약 60 °C에서 자유 라디칼 벌크 공중합하여 얻은 폴리스타이렌(PS, $M_w = ca. 500,000$)을 Makowski 등의 방법을 변형하여 술폰화시켜 만들었다.⁴⁸ 술폰화 방법은 PS를 1,2-다이클로로에탄(DCE)에 녹이고 그 용액을 60 °C로 가열한 후, 황산과 초산무수물을 혼합하여 만든 술폰화 시료를 이 고분자 용액에 첨가하였다. 그리고 이 용액을 1 시간 동안 환류·교반시켰다. 이 용액에 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 끓는 물에 이 용액을 떨어뜨려 용매를 제거하는 방법으로 침전물을 얻은 후 남아 있을 수 있는 술폰화 시료를 제거하기 위해 증류수로 수 회 닦아 주었다. 이렇게 얻은 PSSA를 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산)(PSMA) 공중합체는 각각 감압·증류하여 정제된 스타이렌 단량체와 메타크릴산 단량체를 사용하여 60 °C에서 자유 라디칼 벌크 공중합 방법으로 만들었다.⁴⁹ 이때 개시제로는 BPO를 사용하였다. 반응 용액을 THF로 희석시킨 후 과량의 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻고 그 침전된 PSMA를 걸러 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

폴리(메틸 메타크릴레이트-*co*-메타크릴산)(PMMA) 공중합체는 각각 감압·증류하여 정제된 단량체(메틸 메타크릴레이트와 메타크릴산)를 BPO를 개시제로 사용하고, THF를 용매로 사용하여 자유 라디칼 용액 공중합에 의해 만들었다. 두 단량체의 반응성비는 메틸 메타크릴레이트(r_1) = 1.25, 메타크릴산(r_2) = 0.78이었으며, 반응성 비를 고려한 전환률은 43%였다.³² 반응시킨 고분자 용액을 메탄올에 떨어뜨려 침전시킨 후, 그 침전된 PMMA를 거르고 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

폴리아크릴산(PAA)은 Aldrich사의 제품($M_w = 1,800$)을 구입하여 사용하였다.

3.2.2. 적정 및 중화

만들어진 중합체들이 포함하고 있는 산 작용기를 가진 단위체의 농도(mol%)를 알기 위해 일정량의 중합체를 벤젠/메탄올(9/1, v/v)에 녹인 후, 페놀프탈레인 지시약을 넣고 표준화된 0.05 N 수산화나트륨/메탄올(NaOH/MeOH) 용액으로 적정하였다. 산 작용기를 가진 단위체의 농도(mol%)는 PSSA의 경우에는 2.7과 8.5 mol%, PSMA의 경우에는 2.4와 7.0 mol%, PMMA의 경우에는 3.0과 8.3 mol%였다.

PAA를 포함한 아이오노머를 만들기 위해 PSSA, PSMA, PMMA를 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 혼합 용매에 각각 녹인 후 총 함량 중 PAA의 함량이 무게비로 각각 6, 10, 20 wt%가 되도록 첨가하였다. 벤젠/메탄올 혼합 용매에 잘 녹지 않는 PAA는 따로 메탄올에 녹여 첨가하였으며, 위 혼합용매의 비율이 벤젠/메탄올(8/2, v/v)가 넘지 않도록 용매의 양을 조절하여 사용하였다. 이 혼합용액을 1시간 동안 교반시킨 후 NaOH/메탄올 용액으로 산 작용기를 100% 중화하여 냉동·건조시킨 다음 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조 시켰다. 아이오노머의 경우 그 명명을 각각 PSSNa, PSMNa, PMMANa라고 하겠다. 또한 중화된 PAA는 PAANa로 명명하겠다.

3.2.3. 시편 제작

동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA) 실험을 위한 시편은 분말 상태의 시료를 압축 성형하였다. 온도는 시료에 따라 약 140–160 °C였으며, 5 분간 25 MPa 압력으로 압축 성형하였다. 만들어진 직육면체형 시편의 크기는 약 30 × 7.0 × 2.0 mm였으며, 실험 전 140 °C에서 1일 동안 진공 상태로 열처리하였다. 또한 소각 X-선 산란(SAXS) 실험을 위한 시편을 제작하기 위해 분말 상태의 시료를 위와 같은 방법으로 압축 성형하였는데 시료에 따라 140 - 160 °C에서 2 분간 25 MPa 압력으로 압축 성형하였으며, 시편은 두께가 약 1 mm이며 지름은 10 mm 정도 되는 동전 형태였다.

3.2.4. 동적 기계적 성질 측정

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

3.2.5. 형태학적 구조 분석

이 시료들의 형태학 분석을 위하여 포항가속기연구소의 빔라인 3C에서 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 수행하였다. 이 실험에 사용된 빔의 파장(λ)은 1.1651 Å였고, 빔의 에너지는 10.64 KeV 였으며, 시편에 도달되는 빔의 직경은 1 mm² 보다 작았다. 검출기로는 Rayonix 2D MAR165를 사용하였으며 시료와 검출기 사이의 거리(SDD)는 1 m였다. 실험은 대기 하에서 실시하였으며, 실험 후 공기와 배경에 의해 생기는 오차를 보정하여 SAXS 피크의 상대적인 강도를 약 0.2에서 4.2 nm⁻¹의 범위에서 q (산란벡터)의 함수로 얻었다.

3.3. 결과 및 고찰

Figure 5는 이온기 함량이 2.7 mol%인 PSSNa 아이오노머와 PSSNa 아이오노머에 PAANa를 무계비로 각각 6, 10, 20%씩 첨가한 아이오노머들의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 PSSNa 아이오노머의 저장 탄성률 곡선을 보면 온도가 증가함에 따라 유리상, matrix 영역의 유리전이, ionic plateau, cluster 영역의 유리전이, 그리고 고무상으로 고분자의 성질이 변하는 것을 알 수 있다. Ionic plateau는 matrix T_g 와 cluster T_g 사이 온도 구간에 존재하는 모듈러스를 말하는데 이 모듈러스 값은 multiplet의 생성 즉, clustering 정도에 영향을 받으며, ionic plateau 영역의 온도 구간은 이온 상호작용 세기의 영향을 받는다. 순수한 PSSNa 아이오노머는 약 120 °C에서 급격한 탄성률 감소를 보이는 유리전이를 보이고 약 240 °C에

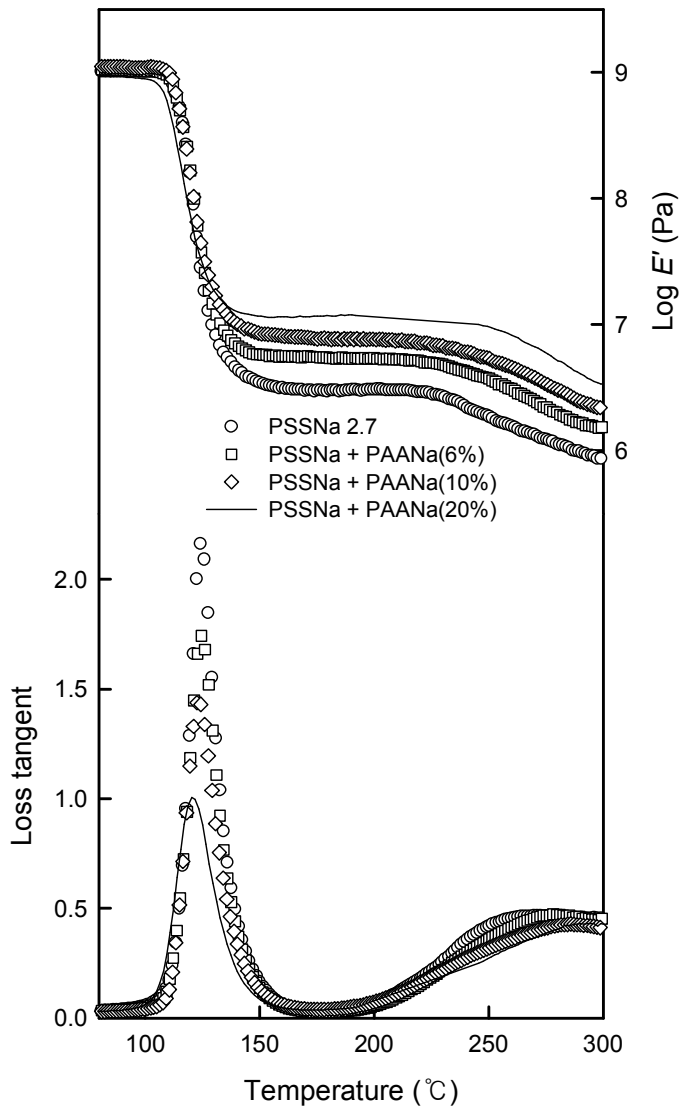


Figure 5. Storage moduli and loss tangents of PSSNa ionomer and ionomer containing PAANa as a function of temperature, measured at 1 Hz.

서 두 번째 유리전이를 보인다. 순수한 PSSNa 아이오노머에 PAANa를 첨가하였을 경우에도 약 120 °C에서 보이는 matrix 유리전이에 의한 탄성률 감소는 순수한 PSSNa 아이오노머와 거의 비슷하였으나 약 240 °C에서 보이는 cluster 유리전이에 의한 탄성률 감소는 PAANa의 양이 6, 10, 20 %로 증가함에 따라 점차 높은 온도 쪽으로 이동하였고 ionic plateau 영역의 길이가 비교적 길어지고 탄성률 값은 PSSNa 아이오노머에 PAANa의 함량이 증가할수록 점차 높아지는 것을 알 수 있다. Ionic plateau 구간 중 기울기가 최소인 부분을 이온 모듈러스 값(E'_{ionic})이라고 하는데 순수한 PSSNa 아이오노머의 E'_{ionic} 은 2.9×10^6 Pa이었고 PAANa 양이 6, 10, 20 %로 증가함에 따라 E'_{ionic} 도 5.2×10^6 , 7.5×10^6 , 1.1×10^7 Pa로 증가하였다.

순수한 PSSNa 아이오노머의 loss tangent 곡선에는 두 개의 피크를 보이는데 이는 PSSNa 아이오노머의 matrix $T_g(T_{g,m})$ 와 cluster $T_g(T_{g,c})$ 를 나타낸다. 순수한 PSSNa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 는 125 °C이고 $T_{g,c}$ 는 240 °C에서 나타난다. 순수한 PSSNa 아이오노머에 PAANa의 함량이 증가할수록 $T_{g,m}$ 는 125 °C에서 비교적 변화하지 않았지만 matrix 영역의 loss tangent 피크의 크기는 감소하였고 $T_{g,c}$ 의 경우에는 PAANa 함량이 증가할수록 각각 262 °C, 272 °C, 283 °C로 약 10 °C 정도씩 cluster 영역의 loss tangent 피크가 높은 온도 쪽으로 이동하였고 그 크기도 감소하였다.

Figure 6은 이온기 함량이 2.4 mol%인 PSMNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머에 PAANa를 무게비로 각각 6, 10, 20%씩 첨가한 아이오노머들의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 PSMNa 아이오노머의 저장 탄성률 곡선을 보면 PSSNa 아이오노머의 저장 탄성률 곡선과 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 유리상, matrix 영역의 유리전이, ionic plateau, cluster 영역의 유리전이, 그리고 고무상으로 고분자의 성질이 변하는 것을 알 수 있다. 순수한 PSMNa 아이오노머는 약 125 °C에서 급격한 탄성률 감소를 보이는 유리전이를 보이고 약 180 °C에서 두 번째 유리전이를 보인다. 순수한 PSMNa 아이오노머에 PAANa를 첨가하였을 경우에도 matrix 유리전이에 의한 탄성률 감소와 cluster 유리전이에 의한 탄성률 감소가 일어나는 온도는 순수한 PSMNa 아이오노머와 거의 비슷하였지만 E'_{ionic} 은 순수한 PSMNa 아이오노머는 3.3×10^6 Pa이었고 PAANa의 양이 6, 10, 20 %로 증가함에 따라 5.4×10^6 , 7.7×10^6 , 1.4×10^7 Pa로 증가하였다.

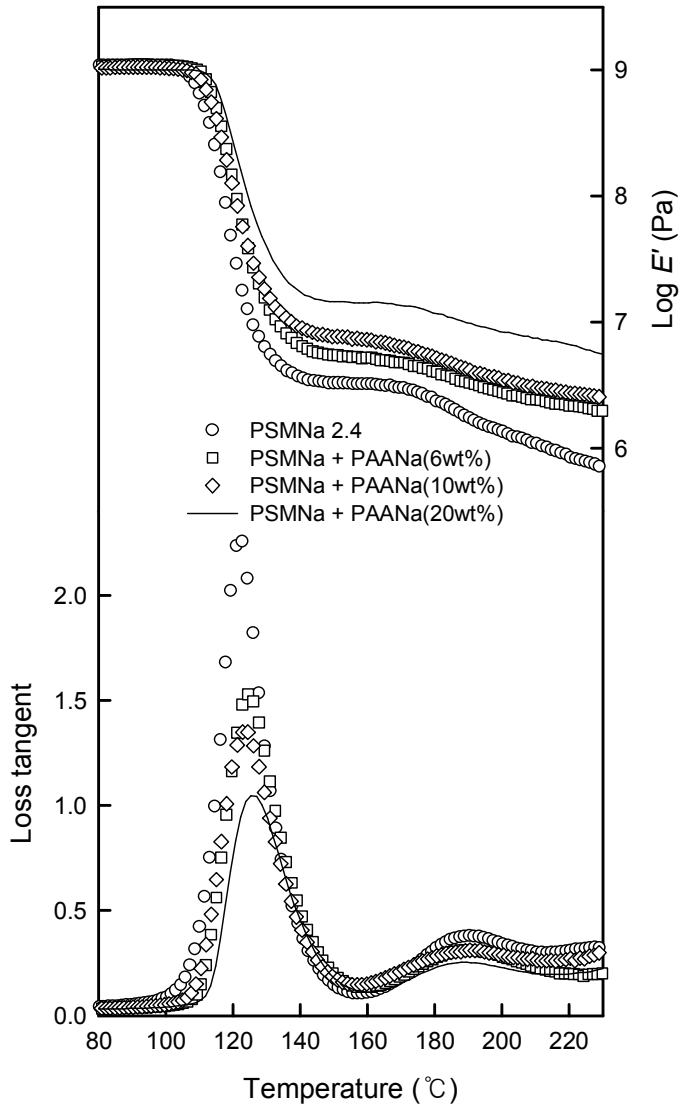


Figure 6. Storage moduli and loss tangents of PSMNa ionomer and ionomer containing PAANa as a function of temperature, measured at 1 Hz.

Loss tangent 피크를 보면 순수한 PSMNa 아이오노머의 loss tangent 곡선에는 120 °C에서 $T_{g,m}$ 이 나타나고 185 °C에서 $T_{g,c}$ 가 나타난다. 순수한 PSMNa 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우에는 $T_{g,m}$ 는 거의 변하지 않았고 $T_{g,c}$ 는 PAANa의 함량이 증가하여도 1-5 °C 정도로 PSSNa 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우와는 다르게 그 변화 정도가 크게 나타나지 않았다. 하지만 PSMNa 아이오노머에 PAANa의 함량이 6, 10, 20%로 증가함에 따라 Figure 5에 나타난 PSSNa 아이오노머에 PAANa를 첨가했을 때의 loss tangent 곡선과 비슷한 양상으로 matrix 영역과 cluster 영역에서 loss tangent 피크의 크기가 감소하였다.

Figure 7은 이온기 함량이 3.0 mol%인 PMMANa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머에 PAANa를 무게비로 각각 6, 10, 20%씩 첨가한 아이오노머들의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 PMMANa 아이오노머의 저장 탄성률 곡선도 앞의 아이오노머들과 같이 온도가 증가함에 따라 유리상, matrix 영역의 유리전이, ionic plateau, cluster 영역의 유리전이, 그리고 고무상으로 고분자의 성질이 변하는 것을 알 수 있다. 순수한 PMMANa 아이오노머 150 °C에서 matrix 유리전이에 의한 급격한 탄성률 감소를 보이고 190 °C 부근에서 cluster 유리전이에 의한 탄성률 감소를 보인다. 순수한 PMMANa 아이오노머에 PAANa의 함량이 6, 10, 20%로 증가할수록 matrix 유리전이에 의한 탄성률 감소를 나타내는 저장 탄성률 곡선의 기울기가 점차 완만해지고 E'_{ionic} 도 순수한 PMMANa 아이오노머는 3.5×10^6 Pa 이었고 PAANa 함량이 증가함에 따라 6.3×10^6 , 1.0×10^7 , 4.0×10^7 Pa로 증가하였다.

Figure 7의 loss tangent 곡선을 보면 순수한 PMMANa 아이오노머의 경우에 두 개의 피크를 보이는데 155 °C에서 $T_{g,m}$ 이 나타나고 192 °C에서 $T_{g,c}$ 가 나타난다. 순수한 PMMANa 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우에도 Figure 6에 나타난 PSMNa 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우의 loss tangent 곡선과 마찬가지로 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 는 순수한 PMMANa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 인 155 °C와 192 °C의 온도에서 거의 변하지 않았고 PAANa의 함량이 증가할수록 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 을 나타내는 loss tangent 피크의 크기만 감소하였다. 또한 PMMANa 아이오노머에 PAANa의 함량이 증가함에 따라 cluster 영역에서 loss tangent 피크의 크기가 점차 감소하여 피크의 흔적만 관찰할 수 있었다.

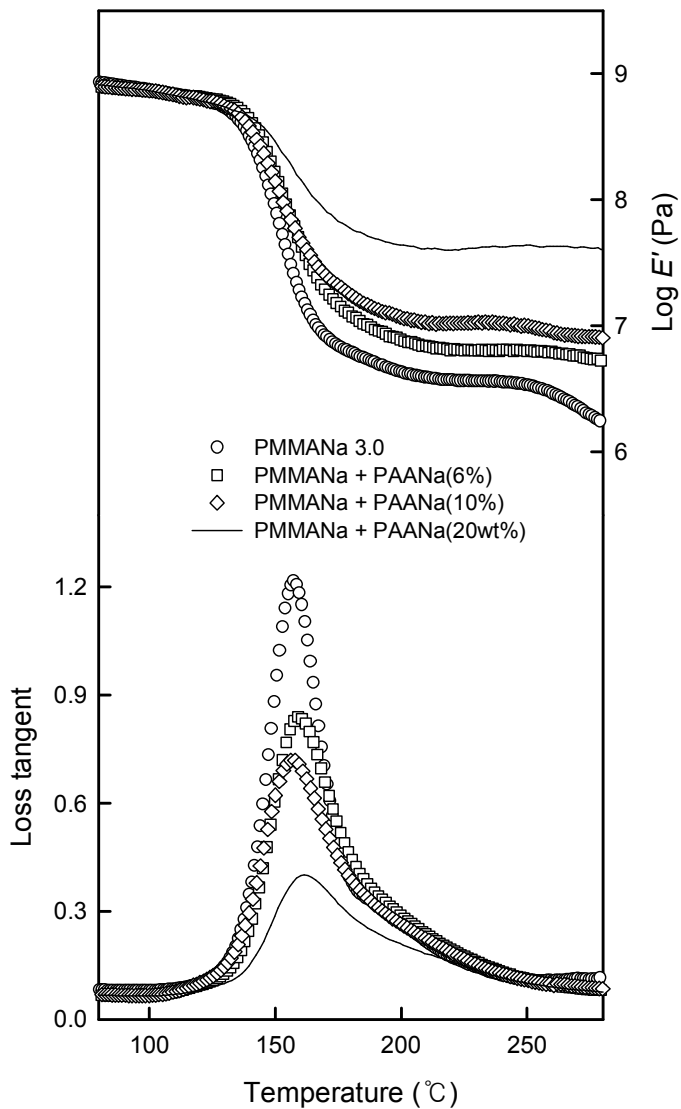


Figure 7. Storage moduli and loss tangents of PMMANa ionomer and ionomer containing PAANa as a function of temperature, measured at 1 Hz.

PSSNa, PSMNa, PMMANa 아이오노머의 E'_{ionic} 과 각각의 아이오노머에 PAANa를 6, 10, 20% 첨가하여 PAANa의 함량에 따른 E'_{ionic} 의 변화를 Figure 8-(a)에 나타내었다. PAANa의 함량의 증가에 따른 이온 모듈러스의 변화는 1차 함수 형태로 증가하고 있으며, 그 함수는 아래와 같다.

PSSNa 아이오노머

$$\text{Log } E'_{\text{ionic}} (\text{Pa}) = 0.029 \times \text{PAANa}(\text{wt}\%) + 6.52 \quad (r^2 = 0.9486)$$

PSMNa 아이오노머

$$\text{Log } E'_{\text{ionic}} (\text{Pa}) = 0.031 \times \text{PAANa}(\text{wt}\%) + 6.54 \quad (r^2 = 0.9934)$$

PMMANa 아이오노머

$$\text{Log } E'_{\text{ionic}} (\text{Pa}) = 0.054 \times \text{PAANa}(\text{wt}\%) + 6.51 \quad (r^2 = 0.9934)$$

여기서 $r^2 = \text{linear least-squares correlation coefficient}$ 이다.

1차 함수로 나타낸 결과들의 기울기를 비교하면 PAANa의 함량이 어떠한 아이오노머에 더욱 많은 영향을 주는지를 알 수 있다. PSSNa : PSMNa : PMMANa 아이오노머의 기울기는 0.029 : 0.031 : 0.054로 PMMANa 아이오노머에 PAANa를 첨가했을 경우가 PSSNa 아이오노머 보다는 약 1.9 배, PSMNa 아이오노머보다는 약 1.7 배 가파른 기울기를 보인다. PAANa 함량 증가에 의한 탄성률 증가는 multiplet 내에 들어가지 못한 PAANa들이 회합체를 이루어 micelle을 형성하고 결과적으로 충전제 역할을 하기 때문이라고 생각된다.

PSSNa, PSMNa, PMMANa 아이오노머들의 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 를 나타내고, 각각의 아이오노머에 PAANa를 6, 10, 20% 첨가하여 PAANa의 함량에 따른 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 의 변화를 Figure 8-(b)에 나타내었다. $T_{g,m}$ 의 변화를 살펴보면 PSSNa, PSMNa, PMMANa 아이오노머들에 PAANa의 첨가량이 증가하더라도 $T_{g,m}$ 는 온도 변화가 거의 일어나지 않았다. 한편 PSSNa 아이오노머에 PAANa의 첨가량이 6, 10, 20%로 증가하면 $T_{g,c}$ 는 점차 증가함을 알 수 있다. 또한 PSMNa 아이오노머와 PMMANa 아이오노머의 경우에는 PAANa의 첨가량이 증가하여도 $T_{g,c}$ 는 변화가 거의 일어나지 않았다. 따라서 PSSNa 아이오노머에서는 PAANa가 충전제 역할을 하여 cluster 영역의 유리전이 온도를 선형적으로 증가시키는 것을 알 수 있다.

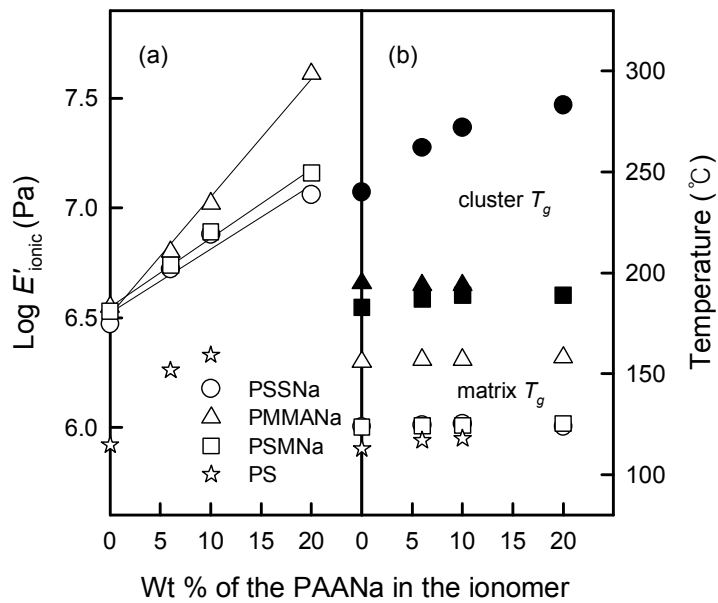


Figure 8. (a) Ionic moduli and (b) glass transition temperatures of the ionomers as a function of the wt% of PAANa in ionomer, measured at 1 Hz.

한편, 비교적 이온기의 함량이 높은 아이오노머에 PAANa를 첨가하였을 경우에는 이온기의 함량이 낮은 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우와 유사한 경향성을 보이는지 비교하기 위해 이온기의 함량이 약 3.0 mol%인 아이오노머들에 PAANa를 무게비로 10% 첨가하여 얻은 실험 값과 이온기의 함량을 증가시킨 8.5 mol%인 PSSNa 아이오노머, 7.0 mol%인 PSMNa 아이오노머, 8.3 mol%인 PMMANa 아이오노머와 각 아이오노머들에 PAANa를 무게비로 10% 첨가하여 얻은 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$, $T_{g,m}$, $T_{g,c}$ 를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$, $T_{g,m}$, $T_{g,c}$ for ionomers and ionomers containing 10wt% PAANa.

Ionomer	Ion content (mol%)	$\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ (Pa)	$T_{g,m}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{g,c}$ ($^{\circ}\text{C}$)
PSSNa	2.7	6.47	124	242
	8.5	7.27	140	270
PSSNa + PAANa	2.7	6.89	123	272
	8.5	7.49	139	266
PSMNa	2.4	6.51	121	186
	7.0	7.44	133	220
PSMNa + PAANa	2.4	6.88	123	185
	7.0	7.55	133	212
PMMANa	3.0	6.56	156	195
	8.3	7.09	198	-
PMMANa + PAANa	3.0	7.01	155	194
	8.3	7.83	214	-

Table 1에 나타난 PSSNa 아이오노머의 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 를 보면 순수한 아이오노머의 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 값은 6.47과 7.27 Pa이었고 PAANa를 첨가한 경우 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 값은 각각 6.89와 7.49 Pa로 이온 농도가 비교적 높은 아이오노머의 E'_{ionic} 의 변화량이 더욱 작음을 알 수 있었다. PSMNa 아이오노머의 경우도 순수한 아이오노머의 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 값은 6.51과 7.44 Pa이었고 PAANa를 첨가한 경우 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 값은 각각 6.88와 7.55 Pa로 PSSNa 아이오노머와 마찬가지로 이온 농도가 비교적 높은 아이오노머의 E'_{ionic} 의 변화량이 더욱 작음을 알 수 있었다. 한편 PMMANa 아이오노머의 경우에는 두 아이오노머와는 다르게 순수한 아이오노머의 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 값은 6.56과 7.09 Pa이었고 PAANa를 첨가한 경우 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 값은 각각 7.01과 7.83 Pa로 이온 농도가 비교적 높은 아이오노머의 E'_{ionic} 의 변화량이 더욱 커짐을 알 수 있었다.

PSSNa, PSMNa, PMMANa 아이오노머들의 $T_{g,m}$ 은 PAANa를 첨가한 경우에도 각각 123, 123, 155 °C로 순수한 아이오노머들과 비교하여 거의 변하지 않았고, 이온 농도를 증가시킨 PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우에도 $T_{g,m}$ 은 거의 변하지 않았다. 하지만 이온 농도를 증가시킨 PMMANa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 은 198–214 °C로 크게 증가하였다. 또한 PSSNa 아이오노머의 $T_{g,c}$ 는 2.7 mol%인 PSSNa 아이오노머에서는 PAANa의 첨가에 따라 242–272 °C로 증가하였으나 8.5 mol%인 PSSNa 아이오노머에서는 270–266 °C로 감소하였다. PSMNA 아이오노머의 $T_{g,c}$ 는 낮은 이온 농도에서는 PAANa를 첨가하여도 거의 변하지 않았지만 이온 농도를 증가시킨 경우에는 PAANa의 첨가에 따라 $T_{g,c}$ 는 220–212 °C로 감소하였다. PMMANa 아이오노머의 $T_{g,c}$ 는 거의 변하지 않았다.

Figure 9는 이온기의 함량을 달리한 아이오노머에 PAANa를 무게비로 10% 첨가한 경우의 E'_{ionic} 의 변화량과 T_g 의 변화량을 나타내었다. 비교적 이온기의 함량이 낮은 아이오노머들에 PAANa를 첨가한 경우와 마찬가지로 이온기의 함량이 높은 아이오노머들에 PAANa를 첨가하면 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 는 PSSNa, PSMNa, PMMANa 아이오노머 모두 증가함을 알 수 있다. 하지만 그 증가량은 다른 양상을 보이는 것을 알 수 있는데, PSSNa 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 증가함에 따라 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 변화량은 2.7 mol%인 PSSNa 아이오노머는 0.42이었고, 8.5 mol%인 PSSNa 아이오노머는 0.22로

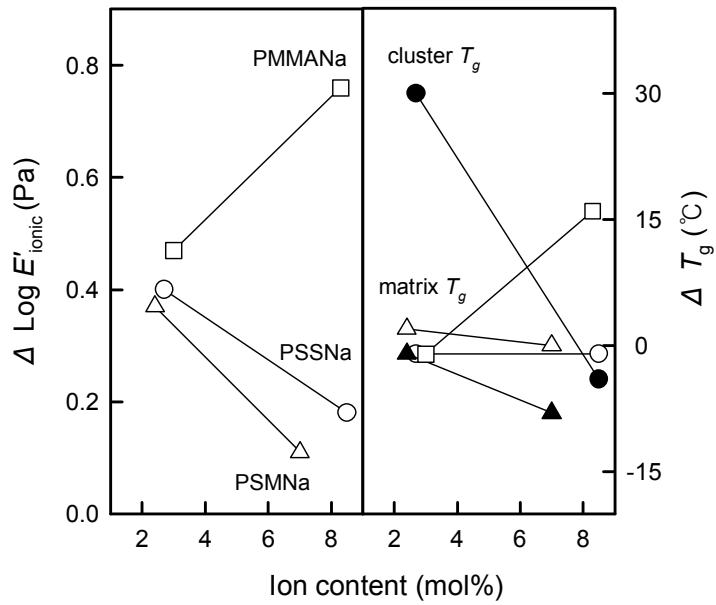


Figure 9. Ionic moduli and glass transition temperatures of the ionomers as a function of ion content.

약 1/2로 증가량이 감소하였다. 또한 PSMNa 아이오노머의 경우에도 마찬가지로 $\text{Log } E'_{\text{ionic}}$ 의 변화량이 0.37과 0.11로 이온기의 함량이 증가할수록 증가량이 약 1/3로 감소하였다. 반면 PMMANa 아이오노머의 경우에는 E'_{ionic} 의 변화량이 각각 0.45와 0.74로 이온기의 함량이 높은 경우에 더욱 큰 폭으로 변화하였다.

T_g 의 변화량을 살펴보면 PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머는 비슷한 양상을 보이고 PMMANa 아이오노머만 다른 양상을 보였다. PSSNa 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 증가하여도 $T_{g,m}$ 의 변화율은 약 1 °C정도 감소하여 거의 변화하지 않았다. 하지만 $T_{g,c}$ 는 2.7 mol%일 경우에는 약 30 °C증가하였으나 8.5 mol%일 경우에는 약 4 °C정도 감소하여 이온기의 함량이 첨가제인 PAANa의 거동에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. PSMNa 아이오노머의 경우에도 이온기의 함량을 증가시켜도 $T_{g,m}$ 의 변화율은 거의 차이가 나지 않았고 $T_{g,c}$ 는 비교적 이온기의 함량이 높은 경우에 약 8 °C 정도의 감소를 보였다. PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머 모두 이온기 함량이 높아지면 PAANa가 순수한 아이오노머들의 $T_{g,c}$ 를 감소시키는 것을 알 수 있다. 이온기의 함량이 높은 PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머에 PAANa가 가소화효과를 보이는 것으로 생각된다. 반면, PMMANa 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 증가하면 $T_{g,m}$ 의 변화율도 약 16 °C정도 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 이온기의 함량이 높은 PMMANa 아이오노머의 경우에는 PAANa가 충전제 효과를 보여 $T_{g,m}$ 을 상승시키는 것으로 생각된다. 이온기의 함량이 높은 PMMANa 아이오노머에서는 $T_{g,c}$ 는 관찰되지 않는다. 그 이유는 이온기의 함량이 증가함에 따라 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 가 높은 온도 쪽으로 이동하게 되는데 matrix 유리전이를 보이는 온도 영역과 cluster 유리전이를 보이는 온도 영역이 겹쳐지게 되어 하나의 주된 유리전이만 보이게 되기 때문이다. 따라서 PMMANa 아이오노머는 이온기의 함량에 따른 $T_{g,c}$ 의 변화율을 알 수 없다.

PSSNa, PSMNa, PMMANa 아이오노머들의 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 에 대한 활성화 에너지(E_a)를 알아보기 위해 DMA 5개 진동수 (1, 3, 5, 10, 30 Hz)에서 얻은 T_g 값과 진동수로부터 Arrhenius 식 ($k = Ae^{-E_a/RT}$)을 이용하여 계산하였다. 각각의 진동수에 따라 피크 최고점의 온도를 읽었는데 오차 범위는 ± 0.5 °C 였다. Figure 10에 계산된 아이오노머들의 matrix $E_a(E_{a,m})$ 와 cluster $E_a(E_{a,c})$ 를 나타내었다. 순수한 PSSNa 아이오노머의 $E_{a,m}$ 는

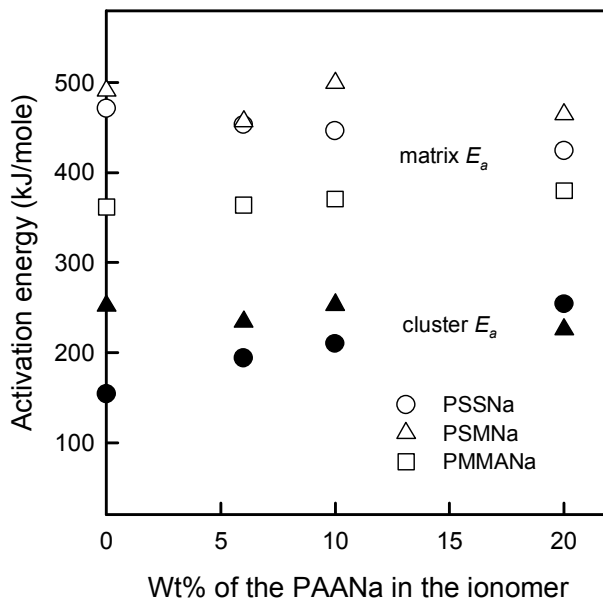


Figure 10. Activation energies for the matrix and cluster transitions of the ionomers as a function of the wt% of PAANa in ionomers.

471 kJ/mol이고 PSSNa 아이오노머에 PAANa 함량이 증가할수록 $E_{a,m}$ 는 453, 446, 424 kJ/mol로 점차 감소하였고 $E_{a,c}$ 는 154 kJ/mol에서 194, 210, 254 kJ/mol로 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. Figure 10에 보이진 않았지만 PSSNa 아이오노머의 이온 농도가 증가한 경우에는 비교적 낮은 이온 농도의 경우와는 반대로 PAANa를 첨가하면 $E_{a,m}$ 는 488–490 kJ/mol로 증가하고 $E_{a,c}$ 는 269–200 kJ/mol로 감소하였다. 또한 PSMNa 아이오노머의 경우에는 PAANa 함량이 증가함에 따라 $E_{a,m}$ 는 477 ± 22 kJ/mol 정도로 크게 변하지 않았고, $E_{a,c}$ 도 마찬가지로 239 ± 14 kJ/mol 정도로 크게 변하지 않았다. 비교적 높은 이온 농도인 PSMNa 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우에는 $E_{a,m}$ 는 477–522 kJ/mol로 증가하고 $E_{a,c}$ 는 262–197 kJ/mol로 감소하였다. 한편 PMMANa 아이오노머의 경우에는 PAANa의 함량이 증가할수록 $E_{a,m}$ 는 361, 364, 371, 380 kJ/mol로 증가하였고 PMMANa 아이오노머의 이온 농도가 증가하여도 $E_{a,m}$ 는 653–895 kJ/mol로 증가하였다. PMMANa 아이오노머의 $T_{g,c}$ 를 찾기 어려워 $E_{a,c}$ 는 구할 수 없다. 아이오노머들에 PAANa의 첨가하였을 때 $E_{a,m}$ 값의 변화 폭은 $E_{a,c}$ 값의 변화 폭과 비교하여 작았고 이온 농도를 증가시켰을 경우에도 $E_{a,c}$ 값의 변화 폭이 더욱 컸다. PMMANa 아이오노머의 경우에는 두 T_g 에서의 E_a 를 명확하게 나눌 수 없어 마찬가지로 $E_{a,c}$ 값의 변화 폭에 의한 E_a 값의 변화라고 가정한다면 PAANa가 아이오노머의 clustering에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

아이오노머의 이온기 함량과 PAANa의 함량에 따른 형태학 변화를 SAXS 실험을 통해 관찰하였다. Figure 11은 이온기의 함량이 8.5 mol%인 PSSNa 아이오노머와 PSSNa 아이오노머에 PAANa를 첨가한 SAXS 결과를 보여준다. Figure 11에서는 잘 나타나지 않지만 소각에서 나타나는 SAXS 피크의 upturn (SAUT) 쪽은 시료 및 이온기의 위치 산란 물질 크기의 다분산도와 그들 구조의 불규칙성에 의한 것이라고 알려져 있다.^{50–55} 여기에는 보여주지 않았지만 이온기의 함량이 낮은 아이오노머들과 아이오노머에 PAANa를 첨가한 경우에는 낮은 전자 밀도 때문에 대부분 SAXS 피크가 관찰되지 않았다. PSSNa 아이오노머에 PAANa의 함량이 증가할수록 SAXS 피크의 q_{max} 값이 점차 작아지고 피크의 크기도 작아져 점차 사라지는 것을 알 수 있다. SAXS 피크가 점차 작아지는 것으로 보아 PAANa가 PSSNa 아이오노머의 clustering에 영향을 주어 multiplet 형성을 방해한다고 생각할 수 있다.

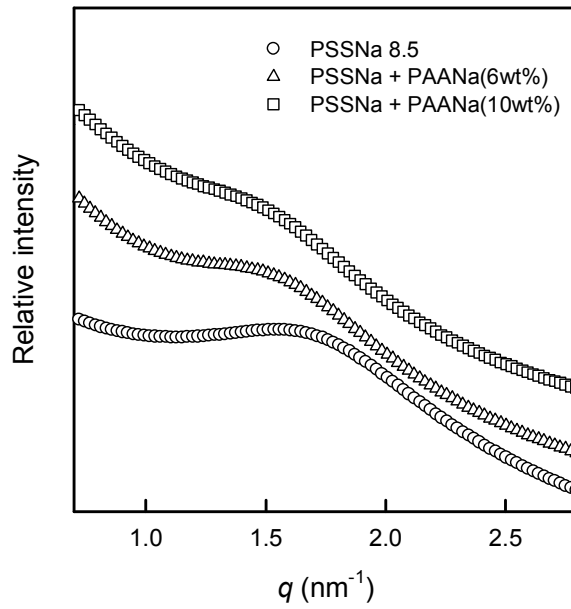


Figure 11. SAXS profiles of PSSNa ionomer and ionomer containing varying amounts of PAANa.

한편 q_{\max} 값으로부터 multiplet 사이의 거리인 Bragg 거리($D_{\text{Bragg}} = 2\pi/q_{\max}$)를 계산할 수 있다. 순수한 PSSNa 아이오노머의 경우에 SAXS 피크는 $q_{\max} = \text{약 } 1.7 \text{ nm}^{-1}$ 에서 보여졌다. 이 거리는 산란 중심사이의 거리인 D_{Bragg} 로 약 3.8 nm에 해당하는 거리이다. PSSNa 아이오노머에 PAANa의 함량이 높아질수록 SAXS 피크는 보다 낮은 q 값으로 이동한다. PAANa의 함량에 따른 PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머의 SAXS 피크의 결과들을 Figure 12에 나타내었다. 산란 중심 사이의 거리를 나타내는 D_{bragg} 는 아이오노머들에 PAANa의 함량이 높아짐에 따라 길어짐을 알 수 있다. 이런 결과로 아이오노머들의 multiplet 생성을 PAANa가 방해하여 clustering이 보다 적게 이루어지게 한다는 것을 알 수 있다.

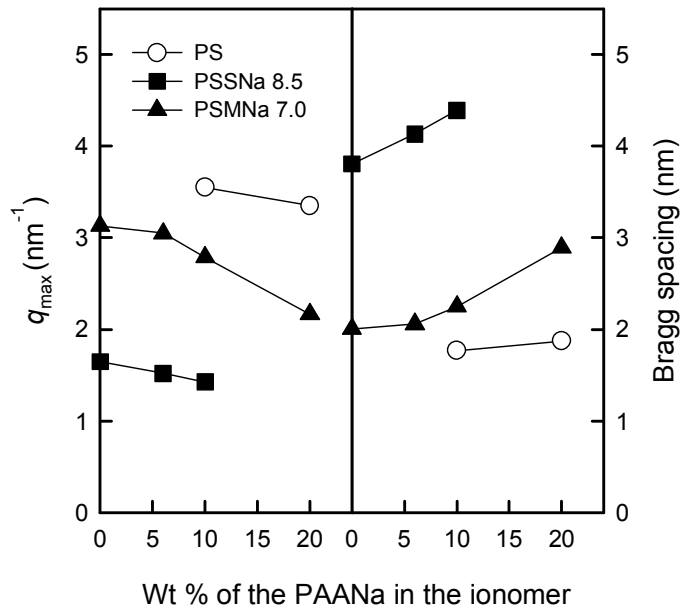


Figure 12. The q values for SAXS peak maximum (q_{\max}) and Bragg distance calculated from q_{\max} as a function of the wt% of PAANA in ionomers.

3.4. 결론

PSSNa, PSMNa, PMMANa 아이오노머들에 첨가제로 저분자량 PAANa를 첨가시켰을 때 기계적 성질 및 형태학에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보고자 하였다. 아이오노머들에 PAANa의 첨가량을 무게비로 각각 6, 10, 20%씩 증가시킬수록 세 아이오노머들의 이온 모듈러스 값의 증가폭은 그 차이는 있지만 비슷한 양상으로 증가하였다. 또한 이온 농도를 약 3 배 증가시킨 아이오노머들에 PAANa를 첨가하여도 이온 모듈러스 값은 증가했으나 비교적 낮은 이온 농도의 아이오노머들의 이온 모듈러스 값의 증가폭 보다는 낮은 증가폭을 보였다. 순수한 아이오노머에 PAANa의 첨가량이 증가할수록 loss tangent 피크의 크기는 matrix 영역과 cluster 영역을 나타내는 피크의 크기가 모두 감소하였고 matrix T_g 와 cluster T_g 의 변화가 거의 없었다. 예외적으로 이온 농도가 2.7 mol% PSSNa 아이오노머만 matrix T_g 의 변화가 없고 cluster T_g 가 PAANa 함량이 증가함에 따라 높은 온도쪽으로 이동하여 충전제 효과를 보였다.

PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머의 matrix 영역에서는 아이오노머의 이온 농도를 높이거나 아이오노머에 PAANa 첨가량을 증가시켜도 T_g 의 변화는 거의 없었고 cluster 영역에서는 아이오노머의 이온 농도가 높아지면 T_g 가 크게 감소하였다. 반면 PMMANa 아이오노머의 경우에는 이온 농도가 높아지면 matrix 영역의 T_g 가 큰폭으로 증가하였다. 아이오노머들의 이온 농도가 높아짐에 따라 PAANa는 비교적 이온 농도가 낮은 아이오노머들과는 다른 양상을 보였다. Cluster T_g 가 낮아지는 것으로 보아 이온 농도가 높은 PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머에서 PAANa는 순수한 아이오노머들의 clustering에 영향을 준다고 할 수 있다.

PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머에 PAANa 첨가하여 matrix와 cluster 유리전이의 활성화 에너지를 비교해 본 결과를 보아도 $E_{a,c}$ 값의 변화 폭이 $E_{a,m}$ 값의 변화 폭에 비교적 컸고, 이온 농도를 증가 시켰을 경우에도 $E_{a,c}$ 값의 변화 폭이 더욱 컸다. PMMANa 아이오노머의 경우에는 두 T_g 에서의 E_a 를 명확하게 나눌 수 없어 $E_{a,m}$ 값의 변화 폭이 $E_{a,c}$ 값의 영향이 있다고 한다면 PAANa가 아이오노머의 clustering을 방해한다는 것을 알 수 있다.

이온기의 농도가 8.5 mol%인 PSSNa 아이오노머의 SAXS 피크는 $q_{\max} =$ 약 1.7 nm^{-1} 에서 보였고 PSSNa 아이오노머에 PAANa의 함량이 높아질수록 보다 낮은 q_{\max} 값으로 이동하였다. 산란 중심 사이의 거리를 나타내는 D_{Bragg} 는 PAANa의 함량이 높아짐에 따라 길어졌다. PSMNa 아이오노머의 경우에도 PSSNa 아이오노머와 마찬가지로의 양상을 나타내었다. 따라서 첨가제인 PAANa는 비교적 높은 이온 농도의 PSSNa 아이오노머와 PSMNa 아이오노머의 multiplet 생성을 방해하여 clustering이 일어나지 못하게 하고 cluster T_g 를 낮추는 역할을 한다.

참고문헌

1. Rees, R. W.; Vaughan, D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1965**, *6*, 287-295.
2. Holliday, L., editor. *Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, 1975.
3. Eisenberg, A.; King, M. *Ion-Containing Polymers; Physical Properties and Structure*. Academic Press: New York, 1977.
4. Wilson, A. D.; Prosser, H. J., editors. *Developments in Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, 1986.
5. Schlick, S., editor. *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*. CRC Press: Boca Ration, 1996.
6. Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L., editors. *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application*. Blackie Academic Professional: New York, 1996.
7. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
8. Eisenberg, A.; Rinaudo, M. *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 671.
9. Statz, R. J. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1989**, *29*, 435.
10. Roger, J. R.; Randall, F. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1989**, *29*, 432.
11. Drake, E. N. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1994**, *35*, 14.
12. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.
13. Bonotto, S.; Bonner, E. F. *Modern Plastics* **1965**, *112*, 1356.
14. Longworth, R.; Vaughan, D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1968**, *9*, 525.

15. Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1970**, *3*, 147.
16. MacKnight, W. J.; Taggart, W. P.; Stein, R. S. *J. Polym. Sci., Symp.* **1974**, *45*, 113.
17. Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Macromolecules*, **1983**, *16*, 1871.
18. Guinier, A.; Fournet, G. *Small Angle Scattering of X-rays*. John Wiley & Sons Inc.: New York, 1955.
19. Alexander, L. E. *X-ray Diffraction in Polymer Science*. John Wiley & Sons Inc.: New York, 1962.
20. Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press: New York, 1982.
21. Feign, L. A.; Svergun, D. I. *Structure Analysis by Small Angle X-ray and Neutron Scattering*. Plenum Press: New York, 1987.
22. Wilson, F. C.; Longworth, R.; Vaughan, D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1968**, *9*, 505.
23. Robeson, L. M.; McGrath, J. E. *Polym, Eng, Sci*, **1977**, *17(5)*, 300–304.
24. Pearce, E. M.; Kwei, T. K.; Min, B. Y. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1984**, *A21*, 1181–1216.
25. Jose, M.; Rodriguez-Parada.; Virgil, Percec. *Macromolecules*, **1986**, *19(1)*, 55–64.
26. Eisenberg, A.; Smith, P.; Zhou, Z.-L. *Polym, Eng. Sci*, **1982** *22(17)* 1117–1122.
27. Smith, P.; Eisenberg, A. *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc.; Polym. Chem. Div.)* **1982**, *23*, 17.
28. Lu, X.; Weiss, R. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5763.
29. Smith, P.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 545.
30. Douglas, E. P.; Waddon, A. J.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4344.
31. Kim, J.-S.; Kim, H.-S.; Nah, Y. H.; Eisenberg, A. *Polym. Bull.* **1998**, *41*,

- 609.
32. Greenley, R. Z. In *Polymer Handbook*, 4th ed.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., editors; John Wiley & Sons: New York, 1999; pp II 181-308.
 33. Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composite*; Marcel Dekker, Inc: New York, 1994.
 34. Guth, E. *J. Appl. Phys.* **1945**, *16*, 20-25.
 35. Takayanagi, M. In: Lee, E. H., Copley, A. L., editors. *Proceedings of the 4th International Congress of Rheology*, vol. 1. Wiley: New York, 1965, P, 161.
 36. Kaelble, D. H. *Trans. Soc. Rheol.* **1971**, *15*, 235.
 37. Nielsen, L. E. *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 4626.
 38. Nah, Y. H.; Kim, H.-S.; Kim, J.-S.; Kim, W.; Lee, Y. *Polym. J.* **1999**, *31*, 309.
 39. Vieira, M. G. A.; Silva, M. A.; Santos, L. O.; Beppu, M. M. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 254.
 40. Halden, R. U. *Ann. Rev. Publ. Health* **2010**, *31*, 179.
 41. Krauskopf, L. G. In *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed.; Nass, L. I.; Heiberger, C. A., editors. Marcel Dekker: New York, **1988**; Vol. 2.
 42. Pena, I. R.; Hidalgo, M.; Mijangos, C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1303.
 43. Hileman, B. *Chem. Eng. News*, **2007**, Oct. 22, P. 12.
 44. Labrecque, L. V.; Kumar, R. A.; Davé, V.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1507.
 45. Park, H. M.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K. *Biomacromolecules*, **2004**, *5*, 2281.
 46. Phuong, V. T.; Lazzeri, A. *Compos. Part A- Appl. S.* **2012**, *43*, 2256.
 47. Rahman, M.; Brazel, C. S. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1223.
 48. Makowski, H. S.; Lundberg, R. D. Singhal, G. H. US Patent No.

- 3870841(assigned to Exxon Research & Engineering Co.) 1975.
49. Kim, J.-S.; Jackman, R. J.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2789.
 50. Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4006(36).
 51. Schädler, V.; Franck, A.; Wiesner, U.; Spiess, H. W. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 3832.
 52. Tierney, N. K.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2358.
 53. Hird, B.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.; Part B; Polym. Phys*, **2002**, *28*, 1665.
 54. Wu, D. Q.; Chu, B.; Lundberg, R. D.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1000.
 55. Ding, Y. S.; Hubbard, S. R.; Hodgson, K. O.; Register, R. A.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1998**, *21*, 1698.

감사의 글

지난 대학원 생활을 되돌아보면 아쉬움과 미련이 남아 반성과 후회의 시간도 많았지만 많은 관심과 격려로 큰 힘이 되어주신 모든 분들에게 진심으로 감사 드립니다.

항상 성실함과 노력하는 자세로 진정한 학자의 모습을 보여주시며 따뜻한 격려와 충고로 이 논문이 완성되기까지 지도해주신 김준섭 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않고 논문을 심사해주신 최재곤 교수님과 이창훈 교수님께 감사 드립니다. 학부과정과 대학원 생활동안 지도해주신 유지강 교수님, 홍진후 교수님, 조훈 교수님, 김현경 교수님께도 깊은 감사 드립니다. 함께 기초 실험실에서 생활하며 많은 도움을 준 친구 광환이를 비롯한 기초실험실 후배들과 즐거운 대학원 생활이 되도록 이끌어주신 많은 선·후배님들께도 감사드립니다. 그리고 학부시절을 함께 보낸 친구 명균, 황신, 성무, 관용 그리고 근창에게 고마운 마음을 전하고 싶습니다.

평생 잊을 수 없는 추억을 만들어줬던 소중한 친구들인 준홍, 기형, 재록, 양희, 종식, 진호, 종훈, 광우, 보선에게 고맙다는 말을 전하며, 춘수, 형훈, 지현, 효정이를 포함한 연우회 친구들과 인성, 성훈, 경현, 기상에게도 이 글을 통해 고마움을 전합니다.

마지막으로 늦은 배움에도 아낌없는 사랑과 정성으로 뒷받침해 주신 아버지와 어머니 그리고 매형들과 누나들 귀여운 조카들 사랑하는 가족 모두에게 이 논문을 바치며 깊은 감사와 존경 그리고 사랑의 마음을 전합니다.

2015년 5월

김영민