



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](#)

2016년 8월
석사학위 논문

PS와 PMMA 아이오노머의 열적 유도 치유

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 은 희

PS와 PMMA 아이오노머의 열적 유도 치유

Thermally induced healing of PS and PMMA ionomers

2016년 8월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 은 희

PS와 PMMA 아이오노머의 열적 유도 치유

지도교수 김 준 섭

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2016년 4월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 은 희

김은희의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 최재곤 (인)

위원 조선대학교 교수 유정아 (인)

위원 조선대학교 교수 김준섭 (인)

2016년 5월

조선대학교 대학원

목 차

List of table captions	III
List of figure captions	IV
 ABSTRACT	 VI
 제 1 장 서론	 1
1.1. 아이오노머의 출현 및 정의	1
1.2. 아이오노머의 특징	2
1.3. 고분자 자가치유	4
1.4. 참고문헌	6
 제 2 장 스타이렌 아이오노머의 열적 유도 치유	
2.1. 서론	8
2.2. 실험	10
2.2.1. 고분자 합성	10
2.2.2. 적정 및 중화	10
2.2.3. 시편 제작	10
2.2.4. 동적 기계적 성질 측정	11
2.2.5. 상처, 열처리 및 현미경 관찰	11
2.3. 결과 및 고찰	12

2.4. 결론	32
2.5. 참고문헌	34

제 3 장 PMMA 아이오노머의 열적 유도 치유

3.1. 서론	36
3.2. 실험	38
3.2.1. 고분자 합성	38
3.2.2. 적정 및 중화	38
3.2.3. 시편 제작	38
3.2.4. 동적 기계적 성질 측정	39
3.2.5. 상처, 열처리 및 현미경 관찰	39
3.2.6. 시편의 표면 경도 측정	40
3.3. 결과 및 고찰	41
3.4. 결론	58
3.5. 참고문헌	60

감사의 글	61
-------------	----

List of table captions

- Page 14 Table 1. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머와 100 % 중화한 SMA6.5 mol% 그리고 SMA10.0 mol% 아이오노머의 저장 탄성률과 유리전이온도 ($T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$)
- Page 16 Table 2. Na로 100 % 중화된 SMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 상치 간격 (열처리 온도: 130 °C)
- Page 46 Table 3. 다양한 양이온으로 중화된 SMA5.2 아이오노머와 MMA5.1 아이오노머의 저장 탄성률과 유리전이온도 ($T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$)

List of figure captions

- Page 13 Figure 1. Na으로 부분 중화한 SMA 아이오노머의 온도에 따른 저장 탄성률 및 loss tangent (1 Hz).
- Page 15 Figure 2. SMA3.9 공중합체의 열처리 전, 후 상처 간격의 변화 ($\times 150$ 배율).
- Page 17 Figure 3. Na로 100 % 중화한 SMA 아이오노머의 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (scale bar: 50 μm).
- Page 19 Figure 4. Na로 100 % 중화한 SMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과 (%).
- Page 21 Figure 5. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (scale bar: 50 μm).
- Page 22 Figure 6. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 120, 130, 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (μm).
- Page 27 Figure 7. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 저장 탄성률에 따른 열적 유도 치유 효과.
- Page 29 Figure 8. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 중화도에 따른 matrix(A_m), cluster(A_c) loss tangent 피크의 면적 그리고 두 면적의 합(ΣA).
- Page 30 Figure 9. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 matrix와 cluster loss tangent 피크의 면적 따른 열적 유도 치유 효과.
- Page 42 Figure 10. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머의 온도에 따른 저장 탄성률 및 loss tangent (1 Hz).

- Page 44 Figure 11. 다양한 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머의 온도에 따른 저장 탄성률 및 loss tangent (1 Hz).
- Page 47 Figure 12. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머의 120 °C에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (scale bar: 50 μm).
- Page 48 Figure 13. 다양한 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머의 140 °C에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (scale bar: 50 μm).
- Page 50 Figure 14. 경도가 다른 연필로 상처 낸 Na로 중화한 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 표면.
- Page 52 Figure 15. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 상처 간격 (열처리 온도: 140 °C).
- Page 54 Figure 16. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과 (열처리 온도: 120 °C).
- Page 56 Figure 17. 다양한 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과 (열처리 온도: 140 °C).

ABSTRACT

Thermally induced healing of PS and PMMA ionomers

Kim, Eun-Hee

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

Department of Energy Convergence,

Graduate School of Chosun University

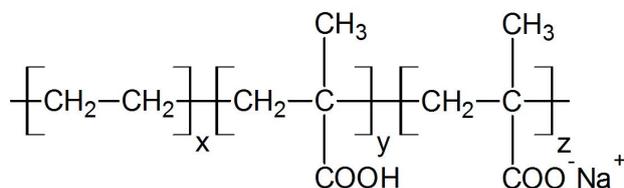
In this study, the thermally induced healing of PS and PMMA ionomers was investigated. To conduct the experiments, the surface of the ionomers was cut by using a tool, weighing 1 kg, equipped with a cutter knife and wheels. Then, the ionomers were placed in vacuum ovens of three different temperatures for varying periods of time. After that, the scars on the ionomer surfaces were photographed by using an optical microscope with magnification of x150. As the first part of the study, the effects of the degrees of neutralization (0, 30, 50, 70 and 100 %) and the ion contents (3.9, 6.5 and 10.0 mol%) of the PS ionomers on the ionomer's thermal-induced healing were investigated. In addition, the effect of temperatures (120, 130, 140 °C) for thermal treatments on the ionomer's healing was also studied. It was found that with increasing ion content and neutralization degree the thermal-induced healing of the ionomers decreased. Furthermore, only the ionomer samples thermally treated at 120 °C showed strong neutralization degree effects. On the other hand, the ionomer samples treated at 130 and 140 °C exhibited only minor effects. In addition, it was also observed that the storage modulus of the ionomers at the temperature of interest significantly affected the healing behavior of the ionomers. As the second part of the study, the effects of polarity of polymer backbones and types of cation of the ionomer healing behavior were investigated.

To do the work, the PS (SMA) and PMMA (MMA) ionomers were prepared and the acid groups of the ionomers were neutralized with various cations; the cations of different radii (Na^+ vs. Cs^+), different charges (Na^+ vs. Ba^{2+}), and from alkali metal and transition metals (Ba^{2+} vs. Zn^{2+}). It was observed that SMA and MMA ionomers showed different matrix T_{gS} and cluster T_{gS} and storage moduli because of their polarity difference. Thus, when the SMA and MMA ionomers thermally treated at the same temperature, the SMA ionomers, having relatively lower matrix T_{gS} and storage moduli in comparison with those of the comparable MMA ionomers, exhibited better healing behavior than the MMA ionomers. Finally, it was found that the healing of Zn-neutralized ionomers was more profound than those of the ionomers neutralized with the rest of the cations. Thus, it was proposed that the better healing of the Zn-ionomers was due to both under-neutralization and internal plasticization effects.

제 1 장 서론

1.1. 아이오노머의 출현 및 정의

1950년대부터 폴리부타디엔에 이온기를 도입하여 가황고무와 같은 성질의 탄성체를 연구·개발한 것으로부터 이온기가 포함된 고분자에 대한 연구가 시작되었다.⁽¹⁾ 이후 1964년 미국 Du Pont사에서 에틸렌과 메타크릴산 공중합체의 부분 중화된 형태 고분자에 대한 연구 결과를 미국화학회에 발표하였으며, 이 고분자를 Surlyn[®](Scheme 1 참조)이라는 상품명으로 판매하기 시작하였다. Surlyn의 개발 이후 이온기가 함유된 고분자 물질에 대한 연구가 활발해졌으며, 비교적 극성이 작은 주사슬에 약 15 mol% 이하의 이온기를 포함시킨 고분자를 ‘아이오노머(ionomer)’라 통칭하게 되었다.⁽²⁻⁷⁾ 이러한 아이오노머는 고분자 매트릭스 안에서 이온기들이 모여 이온 회합체(ionic aggregates)를 형성하여 고분자의 물성을 향상시킨다. 한편 아이오노머는 접착제, 연료 전지 및 분리막, 치아 충전체, 서방성 비료 코팅, 탄성체, 포장 재료 등 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있다.

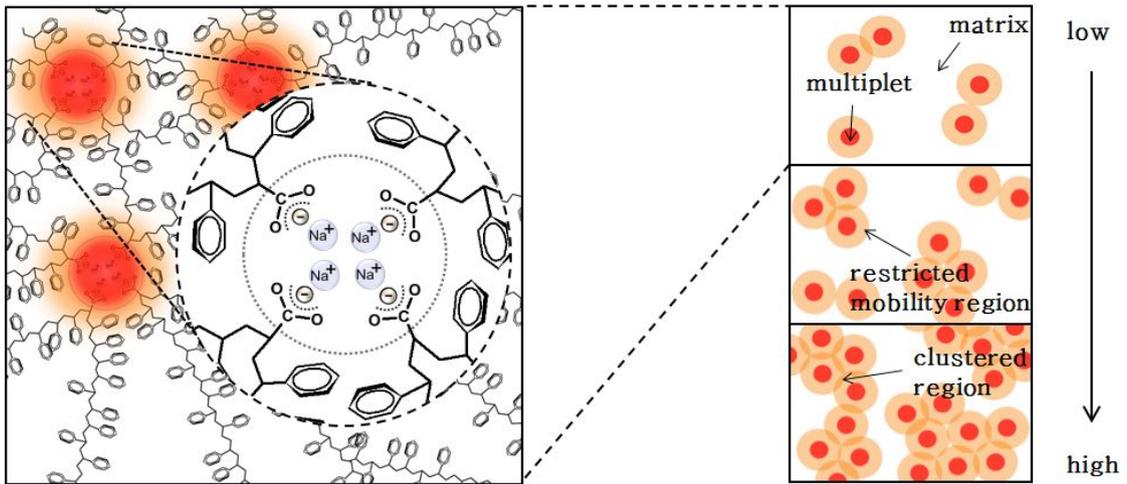


Scheme 1

1.2. 아이오노머의 특징

일반적인 비이온성 고분자의 경우에는 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)만을 관찰할 수 있으나, 아이오노머의 경우에는 어느 특정 이온 농도 범위에서 두 개의 T_g 가 관찰된다. 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.⁽⁸⁾ 이러한 아이오노머의 특징을 형태학적인 측면에서 해석하기 위해 여러 모델들이 제시되어 왔다. 1965년 Bonotto와 Bonner는 X-선 실험 결과로 부터 아이오노머에 이온 회합체가 존재한다는 주장을 하였고⁽⁹⁾ 1968년 Longworth와 Vaughan은 아이오노머의 형태학 모델을 제시하였으며,⁽¹⁰⁾ 1970년 Eisenberg는 아이오노머는 이온기들이 서로 뭉친 회합체인 “multiplet”이란 것을 만든다고 처음 명명하고 물리화학적(열역학)인 함수를 사용하여 multiplet의 크기를 계산하기도 하였다.⁽¹¹⁾ 1970년대에 들어서 소각 X-선 산란 (small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 기반으로 다양한 아이오노머 형태학 모델들이 제시되었는데 1974년 MacKnight 등이 제시한 Core-Shell 모델⁽¹²⁾과 1983년 Yaruso와 Cooper가 제시한 Hard-Sphere 모델이 있다.⁽¹³⁾ 하지만 이러한 모델들을 사용해서는 아이오노머의 기계적 물성에 대해서 설명할 수 없었기에 1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 아이오노머의 물리적인 성질과 형태학을 같이 설명하기 위하여 multiplet/cluster(EHM) 모델을 제시하였다.⁽⁸⁾

이 EHM 모델에 의하면 아이오노머는 주사슬-이온 사이의 극성 차이와 이온-이온 사이에서의 상호작용으로 이온기와 주사슬들이 상 분리를 일으켜 이온기들은 회합체(ionic aggregates 혹은 multiplet)를 형성한다. 이 multiplet은 자기 주위에 있는 사슬들의 움직임을 제한한다고 보았는데, 그 이유로 첫 번째는 multiplet이 주사슬을 잡고 있어 물리적인 가교점으로 작용하여 multiplet의 바깥 쪽으로 뺀어 나온 사슬들의 움직임을 제한한다는 것과, 두 번째로는 multiplet 주위의 사슬 밀도가 증가함에 따라 사슬들의 움직임을 제한된다는 것, 그리고 마지막으로 이온기들이 multiplet을 이루기 위해서는 이온기에 연결된 사슬들이 펼쳐진 상태인 긴장 상태로 있어야 하는데 이러한 긴장은 사슬의 움직임을 제한한다는 것을 들었다.



Scheme 2

EHM 모델에서 제안한 multiplet과 움직임이 제한된 영역을 위의 그림처럼 나타낼수 있다(Scheme 2). Scheme 2의 오른쪽에 보이는 것처럼 아이오노머에서 움직임이 제한된 영역은 이온 농도가 아주 낮을 경우에는 서로 겹침 현상이 잘 일어나지 않아 아이오노머는 matrix 유리전이온도(T_g)만 보여주게 된다. 한편, 이온 농도가 증가함에 따라 multiplet의 개수가 증가하게 되고 움직임이 제한된 영역이 서로 겹쳐지게 되는데 그 겹친 영역의 크기가 100 \AA 이상이 되면 그 영역을 cluster라 부른다. 아이오노머의 경우에 어느 이온 농도 구간에서는 두 개의 T_g 를 보여주는데 낮은 온도에서 나타나는 T_g 는 비교적 사슬의 움직임이 자유로운 고분자 matrix 영역의 고분자 사슬들이 움직이기 시작하는 온도로 matrix T_g 라 하고, 높은 온도에서 나타나는 T_g 로 사슬의 움직임이 제한된 영역의 고분자 사슬들이 움직이게 되는 온도인 cluster T_g 가 있다. 한편, 이온 농도를 증가시키면 움직임이 제한된 영역이 점점 더 중첩되어 그 크기가 점점 더 커지게 되어 cluster T_g 는 증가하게 된다. 동시에 multiplet은 사슬과 사슬 사이의 가교 역할을 하기 때문에 matrix T_g 도 증가하게 된다. 이온기의 농도가 일정 농도 이상이 되면 고분자의 matrix는 대부분 cluster 영역으로 변하여 matrix T_g 는 거의 보이지 않고 cluster T_g 만 관찰된다. 한편 주사슬의 종류와 극성의 정도, 이온기의 함량, 이온기의 종류에 따라 multiplet의 크기가 달라지며, 그 크기는 cluster의 형성에 영향을 주어 아이오노머의 물성을 변화시킨다.

1.3. 고분자 자가치유

고분자 재료는 전자기기, 선박, 자동차, 의료, 우주항공 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이러한 고분자 재료들은 사용하는 도중에 화학적, 기계적, 열적 요인 등 외부 요인에 의해 손상을 입기도 한다.⁽¹⁴⁾ 특히 고분자의 손상된 정도가 크지 않은 경우에 겉으로는 손상이 잘 보이지 않으나 내부 깊은 곳에 미세한 균열을 형성할 수 있고, 이러한 내부 균열은 고분자의 물성에 영향을 주어 재료의 내구성과 성능, 수명 등을 감소시킬 수 있다. 따라서 고분자 과학자들은 고분자에 생길 수 있는 균열을 자가치유(self-healing)할 수 있는 능력을 지닌 고분자에 대해 연구하기 시작하였다.⁽¹⁵⁾ 자가치유 고분자는 외부 환경에 의해 손상을 입은 고분자가 스스로 자신의 구조 복구 및 원래의 기능을 회복할 수 있는 지능형 재료로, 우리 몸에 상처를 입었을 때 스스로 치유되는 자연계 생체 시스템을 모방한 대표적 생체 모방 시스템 중 하나이다.⁽¹⁶⁾

고분자 자가치유 연구는 2000년대 들어와서 본격적으로 시작되었다.⁽¹⁷⁻²¹⁾ 2007년 네덜란드 Delft 기술대학교에서 제1회 International Conference on Self-Healing Materials가 개최⁽²²⁾된 이후에 고분자, 세라믹스, 금속 및 복합재료를 이용한 자가치유 재료에 대한 연구 결과들이 많이 발표되었다.⁽²³⁻²⁶⁾ 자가치유 특성을 지닌 고분자는 크게 다음 세 가지 방법으로 만들 수 있다. 첫 번째는 고분자 물질 내부에 손상을 회복할 수 있는 캡슐을 분산시켜 회복시키는 방법으로 고분자가 손상을 입게 되면 분산되어 있는 캡슐이 깨지게 되어 치유 물질이 흘러 나와 손상된 곳을 채워 가며 치유하는 시스템이다.⁽¹⁷⁾ 두 번째는 열과 빛에 의해 화학 결합을 재형성하여 손상 부위를 치유하는 방법이다.⁽²⁷⁾ 세 번째는 자가치유형 아이오노머 고분자로 이 경우에는 사슬에 존재하는 이온기 사이의 정전기력 인력으로 인해 형성된 집합체가 일시적인 물리적 가교점으로 작용한다는 점⁽²⁸⁾을 자가치유의 한 방법으로 사용하고 있다.

본 연구에서 관심을 가지고 수행한 아이오노머의 자가치유에 대해 조금 더 알아보면, 아이오노머의 음이온과 양이온은 정전기적 인력으로 multiplet을 형성하여 고분자 사슬의 물리적 가교 구조를 이뤄 가역적으로 열에 응답성을 보이는 자가치유 현상을 보여준다.⁽²⁹⁾ 아이오노머를 특정 온도 이상에 노출시키게 되면 아이오노머의 이온기들

이 원래 이루고 있던 multiplet에서 다른 multiplet으로 이동하게 되는 ion-hopping이라는 현상을 거쳐 자가치유를 하게 된다. 아이오노머는 이러한 ion-hopping을 외부 자극 여건에 따라 반복할 수 있는데 이를 통해 일회성 자가치유가 아닌 반복적인 자가치유를 할 수 있으며, 이는 다른 고분자 시스템에서는 찾아보기 힘든 아이오노머만의 장점이다. 하지만 아이오노머의 자가치유는 앞에서 언급한 ion-hopping이 꼭 필요한 것은 아니다. multiplet을 이루고 있지 않거나 혹은 multiplet의 영향을 받지 않는 고분자 사슬의 움직임에 의해 자가치유가 일어날 수도 있기 때문이다. 그럼에도 불구하고 비이온성의 고분자가 아닌 아이오노머의 자가치유에 관심을 가지는 것은 아이오노머의 multiplet이 물리적 가교 구조로 형성되면서 고분자의 기계적 안정성을 향상시키기 때문이다. 이뿐만 아니라 아이오노머는 저분자량 치료제를 첨가하지 않아도 되고 동시에 화학 반응을 통해 새로운 화학 결합을 이루지 않아도 자가치유를 할 수 있으며, 아이오노머의 주사슬과 이온기, 첨가제, 중화제 등을 변화시킴으로써 다양한 상황에서 자가치유 효과를 보여주는 고분자로 만들 수 있기 때문에 아이오노머에 대한 자가치유 연구는 충분히 매력적인 연구 주제이다.

본 연구에서는 일정한 하중을 지닌 칼로 표면에 상처를 낸 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트)와 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴레이트) 아이오노머가 열처리 전, 후에 보여주는 상처 변화를 조사함으로써 열이라는 외부자극에 의한 열적 유도 치유 효과에 대해 관찰하고자 하였다. 논문의 구성에 대해 간단히 설명하면, 제2장에서는 중화도(30, 50, 70, 100%)와 이온기 함량(3.9, 6.5, 10.0 mol%)이 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머의 열적 유도 치유에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구 결과 및 토의에 대해 기술하였다. 제3장에서는 주사슬의 종류가 아이오노머의 열적 유도 치유에 어떤 영향을 끼치는지에 대해 기술하였다. 이를 위해 준비된 아이오노머는 위에서 언급한 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머와 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴레이트) 아이오노머이다. 이 장에서는 양이온의 종류가 아이오노머의 열적 유도 치유에 어떤 영향을 미치는지에 대해서도 기술하였다. 여기에서 비교 대상이 된 양이온의 선택을 위해 고려한 사항은 양이온의 크기(Na^+ vs Cs^+), 산화수(Na^+ vs Ba^{2+}), 주족원소/전이원소(Ba^{2+} vs Zn^{2+}) 차이 등이다.

1.4. 참고문헌

- (1) Brown, H. P. *Rubber Chem. Technol.* 1957, 30, 1347.
- (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, 1983.
- (5) Schlick, S., editor. *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*. CRC Press: Boca Raton, 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.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* 1990, 23, 4098.
- (9) Bonotto, S.; Bonner, E. F. *Modern Plast.* 1965, 122, 1356.
- (10) Longworth, R.; Vaughan D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)* 1968, 9, 525.
- (11) Eisenberg, A. *Macromolecules* 1970, 3, 147.
- (12) MacKnight, W. J.; Taggart, W. P.; Stein, R. S. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1974, 45, 113.
- (13) Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Macromolecules* 1983, 16, 1871.
- (14) Choi, W. J.; Cha, S.-H.; Lee, J.-C. *Polym. Sci. Technol.* 2014, 25, 2.
- (15) Wool, R. P.; O'Connoer, K. M. *J. Appl. Phys.* 1989, 52, 5953.
- (16) Amendola, V.; Meneghetti, M. *Self-Healing at the Nanoscale*, CRC press, New York, 2012.

- (17) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. *Nature* 2001, 409, 794.
- (18) Sriram, S. R.; Thesis, Ph. D. University of Illinois at Urbana-Champaign. 2001.
- (19) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. *Science* 2002, 295, 1698.
- (20) Chung, C.-M.; Roh, Y.-S.; Cho, S.-Y.; Kim, J.-G. *Chem. Mater.* 2004, 16, 3982.
- (21) Toohey, K. S.; Sottos, N. R.; Lewis, J. A.; Moore, J. S.; White, S. R. *Nat. Mater.* 2007, 6, 581.
- (22) Zwaag, S. V. D.; Schmets, A. J. M.; Zaken, G. V. D. *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2007.
- (23) Bergman, S. D.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 41.
- (24) Wool, R. P. *Soft Matter.* 2008, 4, 400.
- (25) Wu, D. Y.; Meure, S.; Solomon, D. *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 479.
- (26) Murphy, E. B.; Wudl, F. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 223.
- (27) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R. Sheran, K.; Wuld, F. *Science* 2002, 295, 1698.
- (28) Eisenberg, A.; Rinaudo, M. *Polym. Bull.* 1990, 24, 671.
- (29) Kalista, S. J.; Ward, T. C. *J. R. Soc. Interface* 2007, 4, 405.

제 2 장 스타이렌 아이오노머의 열적 유도 치유

2.1. 서론

아이오노머의 자가치유에 대한 연구는 2000년대 이후부터 활발히 진행되고 있다. 대표적인 연구 결과들은 다음과 같다. Kalista와 Ward는 Surlyn[®]의 자가치유에 대한 연구 결과를 발표하였는데, 상처의 종류에 따라 자가치유 효과가 다르다고 보고하였다.⁽¹⁾ 즉, 금이 간 표면에 대한 자가치유 효과는 거의 없었고, 총알 관통에 대한 자가치유 효과는 상당한 수준이라고 발표하였다. 그리고 이온 함량이 높으면 자가치유 효과가 저하됨을 보여 주었으며, 자가치유 효과는 심지어는 -30 °C에서도 효과가 있다고 하였다. 한편, Varley와 Zwaag는 총알의 모양과 크기, 속도에 따른 Surlyn[®]의 자가치유 메커니즘을 설명하였고, 고분자 용융 상태에서의 고분자 사슬의 움직임이 아이오노머 자가치유에 있어 굉장히 중요한 요소로 작용한다고 하였다.⁽²⁾ Haase 등은 아이오노머 시료에 총알이 관통하면서 생기는 열이 관통된 위치와 시간에 따라 어떻게 변하는지에 대해 연구하였다.⁽³⁾ 저자들은 아이오노머에 충격 에너지를 가하게 되면 먼저 파열이 일어나고, 그 후에 탄성 회복이 일어나게 되며 마지막으로 밀봉이 되는 3 단계 자가치유 행동이 일어난다고 제시하였다. 또한 충돌 에너지가 열 에너지로 바뀌는 이유를 설명하였는데, 첫 번째로 plastic work의 분산 과정에서 열이 생산된다고 하였으며, 두 번째로 점성 과정에서 열이 생산된다는 것과, 세 번째로 엔트로피 증가에 의해 열이 생산된다고 하였다. 한편 Kalista 등은 Surlyn 아이오노머의 자가치유에 미치는 이온기 함량의 영향에 대한 포괄적인 연구 결과를 발표하였다.⁽⁴⁾ 연구자들은 아이오노머 multiplet의 정렬-비정렬(order-disorder) 전이온도 이하에서는 중간 정도의 이온기 함량을 지닌 아이오노머가 자가치유에 가장 유리하지만, 아이오노머 결정성 영역의 용융점 이상의 온도에서는 아이오노머의 이온기 함량이 증가할수록 자가치유가 향상된다고 보고하였다. 또한 부분 중화된 아이오노머의 경우에 산 작용기의 수소 결합과 이온기 사이의 이온 상호작용이 아이오노머의 자가치유에 영향을 미친다고 발표하였다. 그 외에도 다른 많은 아이오노머의 자가치유에 대한 연구 결과가 발표되었다.⁽⁵⁻¹⁰⁾ 가소제의 함량이 자가치유에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구도 있었으며,⁽¹¹⁻¹⁵⁾ 아이오노머의

탄성률 및 전이온도 등으로 자가치유 메커니즘에 대해 해석하려는 연구도 수행되었다.⁽⁵⁻⁹⁾ 이처럼 아이오노머 자가치유에 대한 연구는 활발하게 진행되어 오고 있지만 앞서 말한 연구들 대부분은 결정성 아이오노머인 에틸렌 아이오노머에 대한 자가치유에 관한 것들 뿐이고, 무정형 아이오노머인 스타이렌 아이오노머의 자가치유에 대한 연구는 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 폴리(스타이렌-*co*-메타크릴레이트)(SMA) 아이오노머를 이용하여 스타이렌 아이오노머의 열적 유도 치유에 대해 알아보려고 하였다. 먼저 3.9, 6.5, 10.0 mol%의 이온기를 포함한 SMA 아이오노머에 일정한 하중의 칼로 상처를 낸 다음 130 °C에서 열처리를 하였다. 열처리 시간은 최소 5 분에서 최대 240 분까지였으며, 시간이 증가함에 따른 상처 크기의 변화를 조사하였다. 이 실험 결과를 토대로 이온기 함량이 열적 유도 치유에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 또한 실험 결과에서 가장 좋은 열적 유도 치유를 보여준 3.9 mol%의 SMA 아이오노머의 중화도를 30, 50, 70, 100%로 변화시키면서 중화도가 열적 유도 치유에 어떤 영향을 미치는 지에 대해 알아보려고 했으며, 동시에 세 가지 다른 열처리 온도(120 °C, 130 °C, 140 °C)를 선정하여 열처리 온도가 열적 유도 치유에 어떠한 영향을 미치는지도 알아보았다.

2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산)(SMA) 공중합체를 얻기 위해 정제된 스타이렌 단량체와 메타크릴산 단량체와 개시제로 과산화 벤조일(BPO)을 사용하여 약 60 °C에서 자유라디칼 벌크 공중합 방법으로 만들었다($MW = ca. 300,000$). 반응물은 테트라하이드로퓨란(THF)으로 2 배 정도 희석시키고 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻었으며, 그 침전물인 SMA를 걸러서 약 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

2.2.2. 적정 및 중화

만들어진 공중합체의 산 작용기를 가진 단위체의 농도(mol%)를 알기 위해 일정량의 공중합체를 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 용액에 녹인 후 페놀프탈레인 지시약과 NaOH/메탄올 용액을 사용하여 적정하였다. 그 결과 산 작용기를 가진 반복 단위의 농도는 3.9, 6.5 그리고 10.0 mol%임을 알 수 있었다. 이 산 작용기를 가지고 있는 공중합체들을 부분 혹은 완전히 중화된 아이오노머로 만들기 위해 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 용액에 녹여 표준화된 0.2 N NaOH/메탄올 용액으로 산 작용기를 30, 50, 70, 100 % 중화시켰다. 중화된 아이오노머는 냉동·건조 시킨 후 약 60 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다. 앞으로 아이오노머 시료의 이름을 SMA x - y 로 표시할 예정인데 여기서 x 는 SMA 공중합체의 산 작용기를 가진 반복 단위의 mol%이고 y 는 중화된 산 작용기의 비율이다.

2.2.3. 시편 제작

동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA) 실험을 위해 분말 상태의 시료를 압축·성형하여 얻었다. 성형 온도는 시료에 따라 약 120–180 °C였으며, 5 분간 25 MPa 압력으로 압축·성형하였다. 만들어진 직육면체형 시편의 크기는 약 30 × 7.0 × 2.0 mm였으며, 실험 전 150 °C에서 1 일 동안 진공 상태로 열처리하였다. 열적 유도

치유 실험을 위한 시편 역시 동일한 방법으로 만들어졌으며 약 13×1.0 mm의 둥근 시편을 얻었다. 최종 시편은 실험 전 150 °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)을 사용하였다. 진동수는 1–30 Hz 중에서 5개의 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)를 선택하였고 승온 속도는 1 °C/분이었다. 각 시료의 저장 탄성률(E')과 loss tangent ($\tan \delta$) 값을 온도의 함수로 얻었다.

2.2.5. 상처, 열처리 및 현미경 관찰

열적 유도 치유 정도를 측정하기 위해 안전 칼날을 사용하여 시료에 상처를 냈는데 안전 칼날로는 Peace사의 Cutter Blades L을 사용하였다. 이 칼날의 일정 두께를 가진 부분의 두께는 0.4 mm였다. 이 칼날을 일정한 하중(1 kg)을 가진 바퀴가 달린 작은 수레와 같은 도구에 장착한 후 이 도구를 시료 위에서 움직여 시료 표면에 되도록 일정한 크기와 깊이의 상처를 만들었다. 본 실험에서는 상처를 열적 유도 치유하기 위해 추진력으로 열 에너지를 제공했는데 시료의 열처리는 각각 120 , 130 , 140 °C에서 수행하였다. 여러 개의 시료를 각 열처리 온도로 맞추어진 진공 오븐에 넣은 후 해당 시료들을 각각 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240 분 동안 열처리 한 후 꺼내어 상처의 간격을 측정하였다.

각 시료들의 상처 변화를 관찰하기 위하여 Thermo Scientific사의 현미경(Nicolet Continuum)을 사용하였다. 배율은 $\times 150$ 배로 하여 상처의 간격 변화를 관찰하였으며, 상처의 크기는 현미경 이미지상의 상처 다섯 곳을 각각 측정하여 그 평균값을 얻었다.

2.3. 결과 및 고찰

Figure 1은 이온기의 함량이 3.9 mol%인 부분 중화된 SMA 아이오노머의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. SMA 아이오노머의 저장 탄성률 곡선을 보면 온도가 증가함에 따라 유리상(glassy), 유리전이(matrix T_g), 이온 plateau, 유리전이(cluster T_g) 그리고 고무상(rubbery)으로 고분자의 성질이 온도에 따라 변하는 것을 알 수 있다. Figure 1을 보면 아이오노머의 중화도에 따라 이온 plateau의 위치 및 길이가 변하는 것을 알 수 있는데, 이온 plateau의 변화는 multiplet으로 이루어진 cluster 영역과 관련이 있다. 일반적으로 cluster 영역의 크기가 증가하면 이온 plateau 위치가 높아짐을 보이며, 또한 이온 상호작용이 강할수록 넓은 온도 구간에 걸쳐 이온 plateau가 나타난다.⁽¹⁵⁾ 이러한 이온 plateau 값으로 부터 아이오노머의 기계적 물성을 추정할 수 있다. 그림을 보면 SMA 아이오노머는 중화도와 이온기 함량이 증가할수록 이온 plateau의 위치가 높은 값으로 이동함을 보여 준다. 또한 Figure 1의 loss tangent 곡선을 보면 중화가 된 아이오노머에서 2 개의 피크를 보여 주는데, 여기서 상대적으로 낮은 온도에서 보여주는 피크는 matrix 영역의 유리전이로 부터 기인한 것이고, 상대적으로 높은 온도의 피크는 cluster 영역의 유리전이로 부터 기인한 것이다.⁽¹⁶⁾ 여기서 우리는 아이오노머의 물성을 좌우하는 이온 plateau를 보다 더 정량적으로 분석하기 위해 이온 모듈러스 값을 정하게 된다. 이온 모듈러스는 저장 탄성률 곡선의 이온 plateau 영역에서 기울기가 최소가 되는 점의 모듈러스 값이다. Figure 1에서 얻은 3.9 mol% SMA 아이오노머들의 이온 모듈러스와 100 % 중화한 6.5 mol%, 10.0 mol% 아이오노머의 이온 모듈러스 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서는 matrix와 cluster loss tangent 피크의 꼭지점 위치를 나타내는 온도로부터 읽은 matrix $T_g(T_{g,m})$ 와 cluster $T_g(T_{g,c})$ 값도 실려 있다.

Table 1을 보면 먼저 Log E' 의 경우에 각각의 열처리 온도에 따라 아이오노머의 저장 탄성률 값을 나타냈다. 세 가지의 열처리 온도에서는 아이오노머의 중화도 및 이온기 함량이 증가할수록 저장 탄성률 값은 증가하고, 열처리 온도가 증가할수록 저장 탄성률 값은 감소함을 보인다. Matrix T_g 와 cluster T_g 의 경우에는 아이오노머의 중화도와 이온기 함량이 증가할수록 높아지는 것을 알 수 있다.

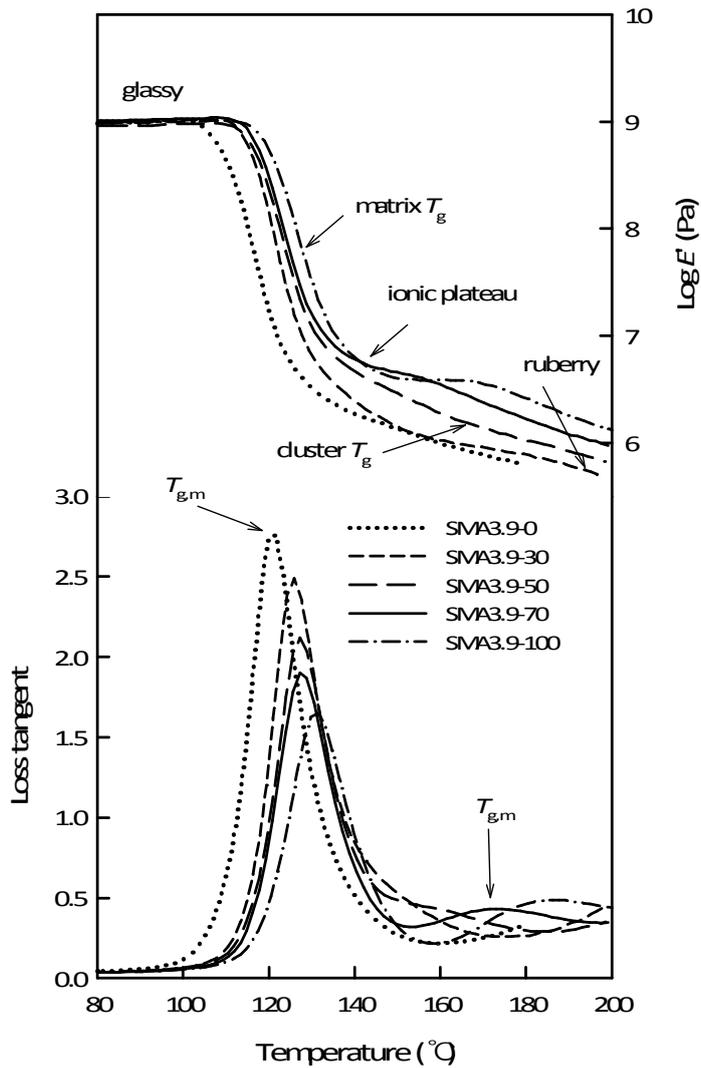


Figure 1. Na으로 부분 중화한 SMA 아이오노머의 온도에 따른 저장탄성률 및 loss tangent (1 Hz).

Table 1. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머와 100 % 중화한 SMA6.5 mol% 그리고 SMA10.0 mol% 아이오노머의 저장 탄성률과 유리전이온도 ($T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$)

Ionomer	Log E' (Pa)			$T_{g,m}$ (°C)	$T_{c,m}$ (°C)
	120 °C	130 °C	140 °C		
SMA3.9-0	7.2	6.5	6.3	120	-
SMA3.9-30	8.1	6.8	6.4	126	150
SMA3.9-50	8.3	7.0	6.7	127	158
SMA3.9-70	8.4	7.2	6.8	127	170
SMA3.9-100	8.7	7.5	6.8	130	185
SMA6.5-100		8.5		136	200
SMA10.0-100		8.9		150	230

Figure 2는 상처 난 3.9 mol% SMA 공중합체의 열처리 전의 상처와 140 °C에서 1 시간 동안 열처리 한 후의 시료가 보여주는 상처의 현미경 이미지이다. Figure 2의 (a)와 (b)는 시료의 상처를 위에서 찍은 이미지이고, (a)'와 (b)'는 시료 상처의 단면을 측면에서 찍은 이미지이다. 열처리 전, 후의 상처의 형태 및 간격의 변화에 대한 자세한 설명은 다음과 같다. 먼저 열처리 전 시료의 상처 형태는 (a)'와 같이 역삼각형 모양이며, 상처 근처에 고분자 물질이 아이오노머의 위 쪽 표면에 산 모양처럼 쌓여 올라간 형태를 보여주게 된다. (a)와 (a)'를 비교해보면 (a)에서 음영 진 부분은 (a)'에서 고분자 물질이 쌓여 올라간 부분이고, 안 쪽의 어두운 부분은 역삼각형 모양의 깊이 패인 상처라는 것을 알 수 있다. 이때 상처 봉우리와 봉우리 사이의 간격을 측정해 보니 약 55 μm 이다. 상처가 난 시료를 140 °C에서 1 시간 동안 열처리를 하게 되면 (b)와 (b)'같은 모습을 보여주는데, 솟아 올랐던 봉우리가 가라앉게 되어 (a)부분의 살짝 음영 진 부분은 완전히 사라지고 동시에 그 안 쪽의 아주 어두운 부분도 거의 사라지게 되어 약간의 틈새만 보여주게 된다, 이 틈새의 간격은 약 3 μm 이다. 이러한 시료의 상처의 형태 및 간격의 변화를 통해 아이오노머 시료들의 열처리 전, 후에 열적 유도 치유 정도가 어느 정도 진행되는지 정성적 그리고 정량적으로 알아 볼 수 있다.

Figure 3은 Na 양이온으로 100% 중화한 SMA(3.9, 6.5, 10.0 mol%) 아이오노머의 상

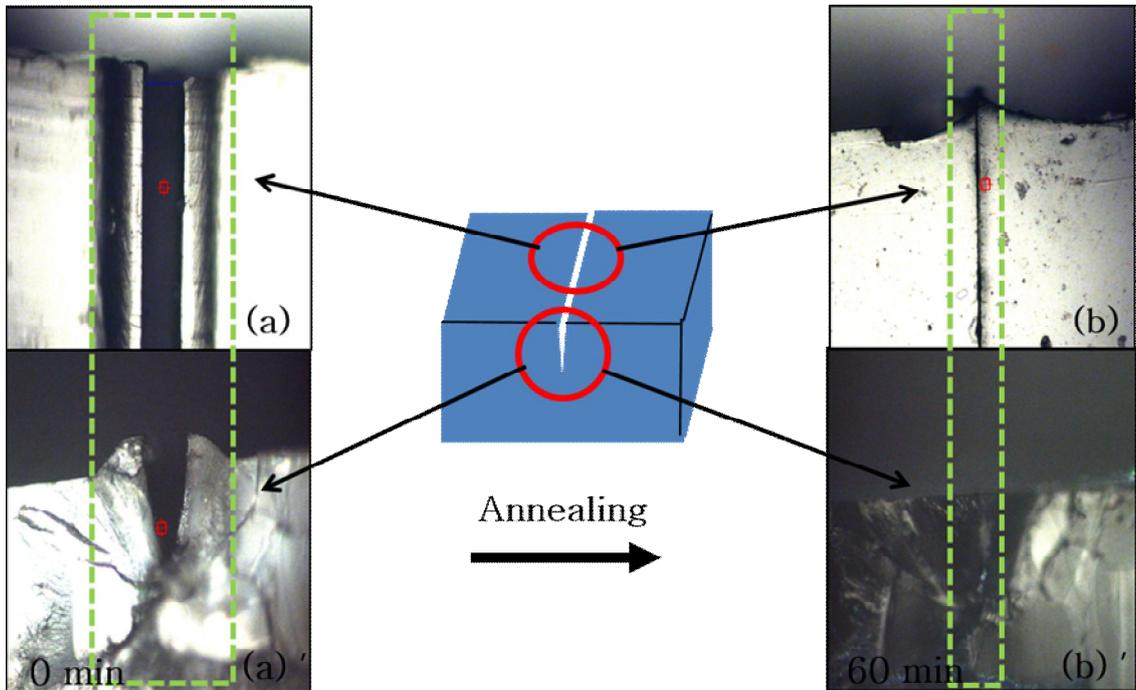


Figure 2. SMA3.9 공중합체의 열처리 전, 후 상처 간격의 변화 ($\times 150$ 배율).

처를 130 °C에서 열처리 한 후 관찰한 현미경 이미지이다. Figure 3에서는 여러 열처리 시간들 중에서 각각 5, 30, 60, 240 분 동안 열처리한 시료들의 이미지들을 선정하여 나열하였다. 그림에서 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 열처리 시간이 증가하는 것이고 위에서 아래로 내려갈수록 아이오노머의 이온기 함량이 증가하는 것이다. 이미지들을 보면 열처리 시간이 증가할수록 상처 간격이 좁아지는 것을 알 수 있다. 하지만 이온 농도가 증가하는 경우는 그 반대, 즉, 상처 간격이 줄어드는 속도가 느려짐을 알 수 있다. 이러한 상처 간격을 정량적으로 측정하여 Table 2에 실었다.

Table 2를 보면 초기 5분 동안 열처리를 하였을 때 가장 많은 변화가 일어났다. 이온 농도가 가장 낮은 SMA3.9 아이오노머의 경우에는 그 크기가 약 78 μm 에서 10 μm 로 70 μm 정도 줄어들었고 SMA6.5 아이오노머의 경우에는 약 72 μm 에서 15 μm 로 57 μm 정도 줄어들었으며 가장 이온 농도가 높은 SMA10.0 아이오노머의 경우에는 약 65 μm 에서 38 μm 로 27 μm 정도 줄어드는 것을 알 수 있다. 이후로도 열처리 시간이 증가함에 따라 상처 간격은 줄어들지만 그 줄어드는 정도는 세 가지 아이오노머 모두에서 초기 5분에 비해 작은 것을 알 수 있다.

Table 2. Na로 100 % 중화된 SMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 상처 간격 (열처리 온도: 130 °C).

열처리 시간	상처 간격 크기 (μm)		
	SMA3.9-100	SMA6.5-100	SMA10.0-100
0 분	77.9 \pm 0.8	71.6 \pm 1.1	64.8 \pm 0.8
5 분	9.6 \pm 0.8	14.8 \pm 1.5	37.6 \pm 1.1
10 분	7.6 \pm 1.3	14.4 \pm 0.9	36.4 \pm 0.5
15 분	6.2 \pm 0.9	12.4 \pm 1.6	35.0 \pm 1.2
30 분	4.0 \pm 1	11.4 \pm 0.5	32.8 \pm 1.1
60 분	2.8 \pm 0.8	10.2 \pm 1.2	32.4 \pm 1.7
120 분	1.6 \pm 0.7	10.2 \pm 1.3	32.2 \pm 1.3
240 분	1.6 \pm 0.7	10.0 \pm 0.7	32.0 \pm 1.7

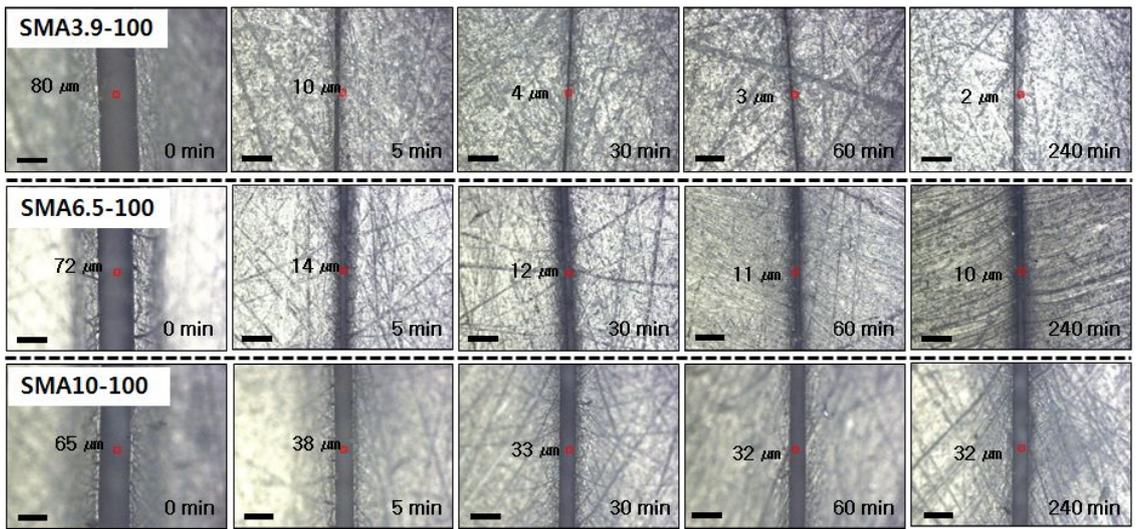


Figure 3. Na로 100 % 중화한 SMA 아이오노머의 130 °C에서 열처리 시간에 따른 상치 간격(scale bar : 50 μm).

SMA3.9 아이오노머의 경우에는 열처리 시간을 10 분에서 부터 120 분까지 증가하여도 단지 1-2 μm 씩 간격이 줄어들고, 최종적으로 240 분 열처리하면 120 분 열처리 한 것에서 상처 간격의 변화가 거의 없다. SMA6.5 아이오노머의 경우에는 10 분부터 60 분까지 1-2 μm 씩 간격이 서서히 줄어드는 것을 보여 주다가 60 분 이후 부터는 상처의 간격 변화가 거의 일어나지 않으며, 240 분 열처리 하여도 상처의 간격 변화는 거의 없음을 알 수 있다. SMA10.0 아이오노머의 경우에는 열처리 시간이 30 분 될 때 까지는 1-2 μm 씩 간격이 서서히 줄어들지만 이후부터는 약간의 변화만을 보여주며, 240 분 열처리 하더라도 간격 변화는 거의 없이 32 μm 를 보여준다. 이 결과들을 토대로 아이오노머의 이온기 함량이 증가할수록 상처 간격의 변화가 일어나는 시간이 점점 길어진다는 것을 알 수 있으며, 그 변화 정도도 낮아진다는 것을 알 수 있다. 그리고 같은 시간 동안 열처리한 시료의 상처 간격이 이온 농도가 증가할수록 덜 좁아지는 것을 알 수 있다.

상처가 있는 아이오노머의 열처리에 의한 열적 유도 치유 효과를 보다 더 효과적으로 알아보기 위해 열처리 전, 후의 상처 간격이 줄어드는 정도를 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{Healing effect(\%)} = \frac{(\text{열처리전 상처크기} - \text{열처리 후 상처크기})}{(\text{열처리 전 상처크기})} \times 100 \quad (1)$$

Figure 4는 Table 2에서 보여준 시료들의 열적 유도 치유 효과(Healing effect)를 계산하여 시간별로 나타낸 것이다. Figure 4를 보면 예상했던 것처럼 아이오노머의 이온기 농도가 열적 유도 치유 효과에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 먼저 열적 유도 치유 효과의 최대값들을 비교하면 3.9 mol% 아이오노머의 경우에는 약 98%로 가장 높은 열적 유도 치유 효과를 보여 주는 반면에 10.0 mol% 아이오노머의 경우에는 가장 낮은 열적 유도 치유 효과(52%)를 보여준다. 이렇게 아이오노머의 이온기 농도가 증가할수록 열적 유도 치유 효과가 낮아지는 것은 아이오노머의 고유 특성과 관련이 있다고 생각된다. 아이오노머의 기계적인 성질을 잘 설명하는 Eisenberg, Hird와 Moore의 multiplet/cluster 모델에 따르면 아이오노머의 이온기 농도가 증가할수록 고분자 사슬의 움직임이 점점 더 제한된다.⁽¹⁶⁾ 이러한 사슬의 제한된 움직임이 본 연구에

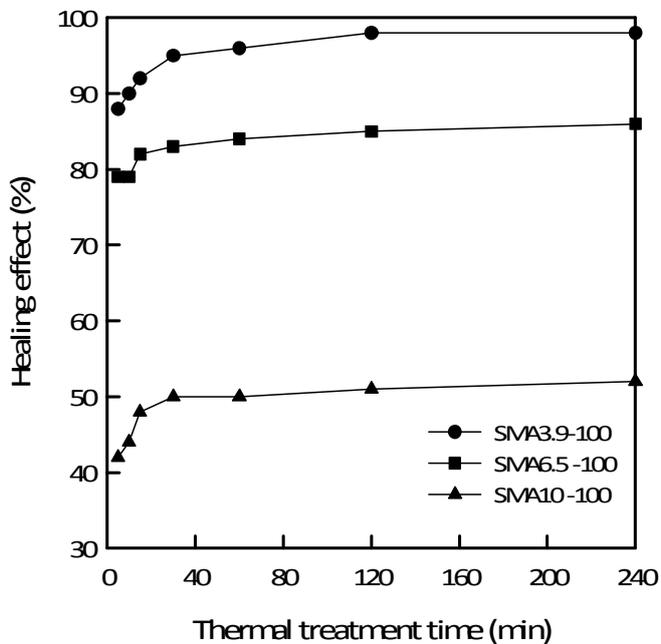


Figure 4. Na로 100 % 중화한 SMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과 (%).

서 얻은 결과, 즉, 이온기 함량이 높은 아이오노머의 낮은 열적 유도 치유 효과를 잘 설명해 줄 수 있다고 본다. 만약 열적 유도 치유를 위해 고분자 사슬에 가해 준 열 에너지가 일정하다면 당연히 고분자 사슬의 움직임이 더 제한된 아이오노머인 높은 이온 농도의 아이오노머가 가장 낮은 열적 유도 치유 효과를 보여 줄 수밖에 없을 것이고 이러한 현상이 본 연구 실험에서 관찰된 것이라고 할 수 있다.

앞의 결과를 보면 아이오노머의 열적 유도 치유는 아이오노머의 이온기 농도가 낮을수록 유리하다는 것을 알 수가 있다. 따라서 이온기 농도가 아이오노머의 열적 유도 치유에 영향을 미치는 요인이라면 중화도 역시 영향을 미친다고 가정하여 본 연구에서는 이온기 함량뿐만이 아니라 아이오노머의 중화도에 따른 열적 유도 치유 효과 또한 조사하였다. 앞에서 언급한 것처럼 Kalista 등은 중화도가 높아질수록 아이오노머의 자가치유 효과는 감소한다는 연구 결과를 발표하였다.^(1,4) 이에 우리도 무정형 스타이렌 아이오노머의 부분 중화 효과에 대해 알아보려고 하였다. 본 연구에서는 중화도가 다른 SMA 아이오노머가 열처리 온도(120, 130, 140 °C)와 열처리 시간에 따라 어떤 열적 유도 치유 효과를 보이는지 알아보려 하였다.

Figure 5는 Na 양이온으로 공중합체의 산 작용기를 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 열처리 전의 상처와 130 °C에서 열처리 한 후의 상처를 관찰한 현미경 이미지이다. Figure 5에서는 여러 열처리 시간들 중에서 5, 30, 60, 120 분의 네 가지 이미지들을 선정하여 나열하였다. 나열된 이미지를 보면 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 열처리 시간이 각각 5, 30, 60, 240 분으로 증가하고 위에서 아래로 내려갈수록 아이오노머의 중화도가 30, 50, 70, 100 %로 증가하고 있다. 첫 째로, 당연히 열처리 시간이 증가할수록 모든 아이오노머의 상처의 간격은 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 둘째, 아이오노머의 중화도를 증가시킬수록 상처 간격이 줄어드는 속도가 늦어진다는 것을 알 수가 있다. 여기서 언급해야 할 사항은 SMA3.9-0의 시료의 경우에 언뜻 보면 검은 색으로 표시된 부분의 간격이 마치 다른 부분 중화된 아이오노머의 상처를 나타내는 검은색 부분보다 더 넓은 것처럼 보이나 이는 SMA3.9-0의 검은 색으로 보이는 것이 상처에 의한 상처 끝이 아니라 상처의 봉우리에서 생기는 빛의 굴곡에 의해 보이는 음영 때문이라는 것을 밝혀둔다. 상처 크기의 변화를 정량적으로 분석하기 위해 앞서와 같이 상처의 다섯 곳의 값을 읽어 평균을 내었다.

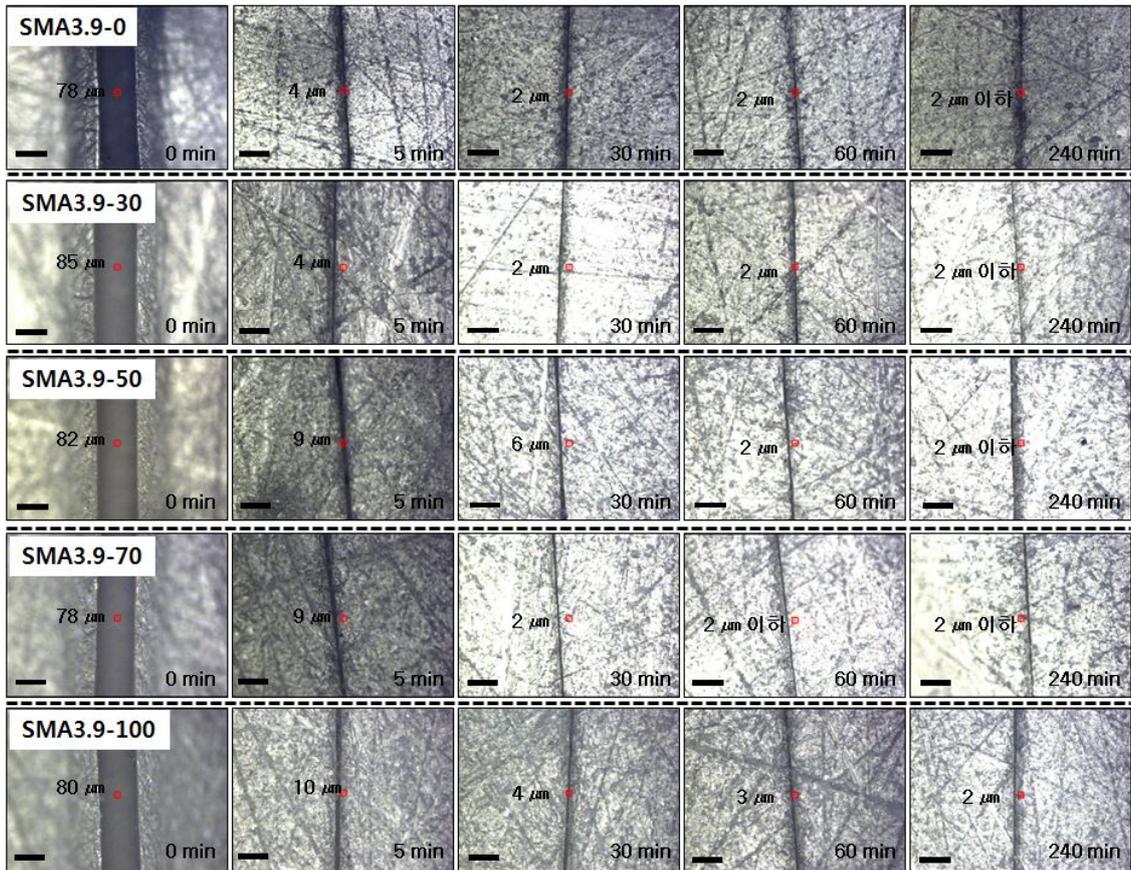


Figure 5. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 130 °C에서 열처리 시간에 따른 상치 간격 (scale bar : 50 μm).

Figure 6은 SMA3.9 아이오노머의 120, 130, 140 °C의 온도에서 열처리 한 시간에 따른 상처 간격을 나타낸 것이다. 먼저 120, 130, 140 °C에서 실험한 모든 아이오노머들의 열처리 전의 상처 크기는 각각 평균 약 74 μm , 75 μm , 70 μm 로 서로 비슷한 값을 보여줌을 알 수 있다. 그리고 Figure 6을 보면 조금씩 차이는 있지만 모든 열처리 온도에서 열처리 시간이 증가하게 되면 상처 간격이 줄어드는 것을 알 수 있다. 온도별 아이오노머 시료들의 상처 간격의 변화를 자세히 살펴보면 다음과 같다.

먼저 120 °C의 결과를 보면 SMA3.9-0의 경우에 열처리 시간이 초기 5 분일 때의 상처 간격은 약 36 μm 으로 줄어드는데 이를 열적 유도 치유 효과로 계산해 보니 약 50 % 정도가 된다. 열처리 시간을 점점 더 길게 하면 상처의 간격이 급속도로 좁아지는데, 예를 들어 60 분 동안 열처리하면 그 간격이 평균 5 μm 정도로 줄어든다. 이는 95 % 열적 유도 치유 효과를 보여주는 것이다. 그 후에는 상처 간격이 서서히 줄어드는 것을 알 수 있는데 240 분 정도로 길게 열처리 시간을 늘려도 간격은 약간 줄어들어 약 2 μm 정도 값을 보여준다. 이것이 최솟값인 것으로 보이며 열적 유도 치유 효과를 보면 98 % 정도의 높은 치유 효과를 보여준다는 것을 알 수 있다.

SMA3.9-0을 제외한 나머지 시료들은 초기 5 분의 열처리에서 약 50 μm 로 거의 비슷한 상처 간격을 보여주고, 이때의 열적 유도 치유 효과는 약 35 %다. 이들의 초기 5 분 열처리 시간 이후의 상처 간격의 변화를 보면 다음과 같다. SMA3.9-30의 경우에는 열처리 시간이 늘어날수록 상처 간격이 급속도로 좁아지는 경향을 보이는데, 60 분 동안의 열처리에서 상처 간격은 평균 15 μm 로 줄어들어 80 %의 열적 유도 치유 효과를 보여준다. 이 후에 240 분 정도로 열처리 시간을 늘렸을 때는 상처 간격이 서서히 줄어들어 약 5 μm 값을 보여준다. 이 값이 SMA3.9-30의 상처 간격이 줄어든 최대값으로 열적 유도 치유 효과는 94 % 정도로 SMA3.9-0보다 열적 유도 치유 효과가 낮다는 것을 알 수 있다.

SMA3.9-50과 SMA3.9-70, SMA3.9-100의 경우에는 240 분 동안의 열처리 시간에서 거의 동일한 상처 간격의 변화를 보인다. 시료들은 열처리 시간이 늘어날수록 계속해서 상처 간격이 줄어드는 것을 보여주는데, 120 분의 동안의 열처리 동안 30 분, 60 분에 걸쳐 각각 10 μm 씩 줄어든다. 이 때의 상처 간격은 평균 15 μm 로 줄어들어 80 %의

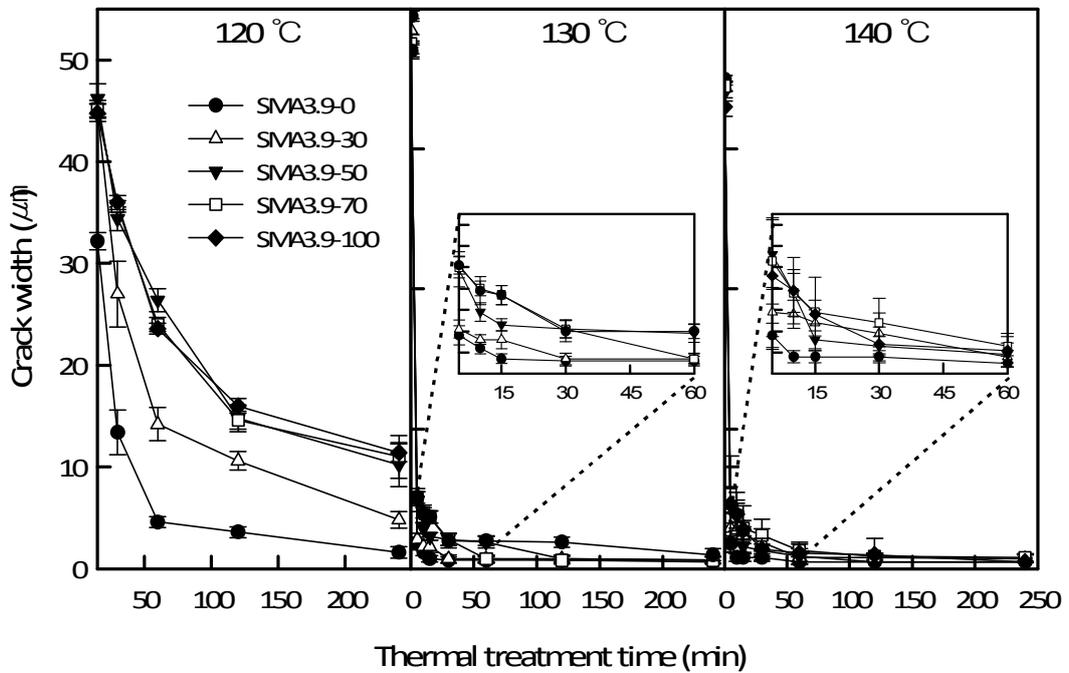


Figure 6. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 120, 130, 140 °C에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (μm).

열적 유도 치유 효과를 보여준다. 이후 240 분 동안의 열처리에서는 상처 간격이 조금 줄어들어 최고로 많이 줄어든 상처 간격이 평균 10 μm 의 값으로 85 %의 열적 유도 치유 효과를 보여준다. 이와 같은 결과를 종합해 보면 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 열처리 시간 30 분 이후부터 중화도가 열적 유도 치유에 영향을 미치는 현상이 뚜렷이 보이게 되는데, 이때 중화도는 50 %를 기점으로 중화도가 50 %보다 낮은 경우에는 열적 유도 치유 효과는 상대적으로 좋으며, 특히 SMA3.9-0이 가장 높은 열적 유도 치유 효과를 보여준다는 것과 중화도가 50 % 이상일 때는 거의 동일한 열적 유도 치유를 보임과 동시에 낮은 중화도를 지닌 시료들에 비해 자가치유 효과가 떨어짐을 알 수 있다.

열처리 온도인 120 $^{\circ}\text{C}$ 는 아이오노머 matrix의 유리전이온도 범위 내에 있는 온도로 고분자 사슬의 움직임이 중화도의 영향을 받는 온도이다. 따라서 아이오노머의 열적 유도 치유는 아이오노머 중화도의 영향을 받을 수 밖에 없는 것이다. 중화도가 증가할수록 아이오노머의 matrix 유리전이온도가 약간씩 증가하는데 이 약간의 유리전이온도 변화가 사슬의 움직임에 영향을 주게 되어 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 열적 유도 치유에 영향을 미친다고 하겠다.

130과 140 $^{\circ}\text{C}$ 의 결과를 보면 초기 5 분 동안의 열처리에서 상처 간격이 중화도의 영향에 대해 알아보기 힘들 정도로 급격하게 줄어드는 것을 알 수가 있다. 그 후 240 분 동안에는 상처 간격이 아주 서서히 줄어들며, 240 분 동안의 열처리에서는 중화도에 관계없이 거의 모든 아이오노머 시료들이 98-99 %의 열적 유도 치유 효과를 보여준다. 열처리 온도인 130 $^{\circ}\text{C}$ 와 140 $^{\circ}\text{C}$ 는 아이오노머의 matrix의 유리전이온도 범위 내에 있는 온도이긴 하지만 이온 plateau에 가까운 온도로 고분자 사슬이 활발히 움직이는 온도이다. 따라서 120 $^{\circ}\text{C}$ 에 비해 빠른 시간 내에 상처 간격이 급격히 줄어든다고 볼 수 있다. 130과 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 시료들의 초기 5 분 동안의 보여주는 열적 유도 치유 효과를 중화도에 따라 알아보면 비록 측정 결과들이 많지는 않아 확실한 결과나 시간에 따른 속도론을 이끌어 낼 정도는 안되나 그 경향성 정도는 알아 볼 수 있다. 그 결과는 다음과 같다.

130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 초기 5분 동안 열처리 하였을 때 상처 간격은 SMA3.9-0과 SMA3.9-30이 약 5 μm 로 줄어들며, SMA3.9-50과 SMA3.9-70, SMA3.9-100은 약 10 μm 로 줄어든

다. 이 상처 간격에 대한 열적 유도 치유 효과는 각각 95와 87 %였으며, 120 °C의 결과들에 비해 급격하게 상처 간격이 줄어든 것을 알 수 있다.

140 °C에서 초기 5 분 동안 열처리 하였을 때는 SMA3.9-0과 SMA3.9-30의 경우에 5 μm 로 상처 간격이 줄어들어 95 %의 높은 열적 유도 치유 효과를 보여주고, 나머지 아이오노머들은 약 $11 \pm 1 \mu\text{m}$ 의 상처 간격으로 줄어들음을 보여주어 열적 유도 치유 효과는 평균 약 85 % 이다.

130과 140 °C의 결과를 보면 120 °C의 결과처럼 확연한 차이는 보이지 않지만 아이오노머의 중화도가 50 %를 중심으로 열적 유도 치유 효과가 나뉘며, 중화도가 50 % 이상의 경우에 열적 유도 치유 효과가 감소함을 보인다.

이렇게 아이오노머의 중화도 50 %를 중심으로 열적 유도 치유 효과가 달라지는 것을 아이오노머의 clustering과 연관을 지어 생각해 볼 수 있다. Navratil과 Eisenberg의 연구에 의하면 Na로 부분 중화한 4.6 mol%의 SMA 아이오노머는 공중합체의 산 작용기의 중화도가 50 % 이상에서는 clustering을 잘 이룬다고 하였다.⁽¹⁷⁾ 본 연구에서도 Figure 1의 loss tangent 곡선을 보면 아이오노머의 중화도가 50 % 이상에서부터 150과 200 °C 사이에서 cluster 영역의 피크가 점점 뚜렷해짐을 볼 수 있다. 물론 30 % 중화한 아이오노머의 경우에도 cluster 영역의 피크를 보여주긴 하였으나, matrix T_g 영역과 거의 붙어서 나오는 것으로 보아 50 % 이상 중화한 아이오노머의 경우 보다 clustering이 약하다는 것을 알 수가 있다. 이러한 clustering은 아이오노머의 고분자 사슬이 움직이는데 방해요소로 작용한다. 즉 아이오노머의 중화도가 50 % 이상이 되면 clustering이 상대적으로 잘 이루어진 상태가 되기 때문에 clustering이 없거나 약한 SMA3.9-0와 SMA3.9-30 아이오노머에 비해 낮은 열적 유도 치유 효과를 보여주는 것으로 생각이 된다.

아이오노머에서 clustering은 아이오노머의 기계적 물성에 영향을 주게 되는데, 즉 중화도가 증가할수록 cluster 영역이 증가하게 되어 아이오노머의 저장 탄성률이 증가함을 보인다. 그렇다면 clustering이 열적 유도 치유에 영향을 줄 수 있다는 것은 아이오노머의 저장 탄성률도 열적 유도 치유에 영향을 미칠 수 있다는 말이다. 이에 아이오노머의 저장 탄성률과 열적 유도 치유 효과에 대해 알아보았다. 각 부분 중화한 아

이오노머의 120, 130, 140 °C에서의 저장 탄성률을 Table 1에 실었다. 예상한 것처럼 Table 1을 보면 먼저 온도가 증가할수록 저장 탄성률은 감소함을 알 수 있고, 중화도가 증가할수록 저장 탄성률은 증가한다는 것을 알 수 있다. 따라서 최저 저장 탄성률은 SMA3.9-0 아이오노머가 140 °C에서 보여주는 값으로 $10^{6.3}$ Pa이고 최고 저장 탄성률은 SMA3.9-100 아이오노머가 120 °C에서 보여주는 값으로 $10^{8.7}$ Pa이다. 이제 이러한 저장 탄성률 데이터를 가지고 본 실험에서 사용한 아이오노머의 중화도에 따른 그리고 온도에 따른 열적 유도 치유에 대해 알아보았다.

Figure 7은 각각의 열처리 온도(120, 130, 140 °C)에 따른 부분 중화된 아이오노머들의 저장 탄성률에 대한 열적 유도 치유 효과를 나타낸 것이다. Figure 7을 보면 먼저 저장 탄성률이 증가할수록 열적 유도 치유 효과가 전체적으로 감소한다는 것을 알 수 있다. 둘째 열처리 시간이 증가할수록 열적 유도 치유 효과가 증가한다는 것을 알 수 있다. 한편 열적 유도 치유 효과가 크게 변하는 저장 탄성률의 경계가 있는데 그 값은 약 $10^{7.8}$ Pa인 것 같다. 흥미로운 것은 그 저장 탄성률 경계인 $10^{7.8}$ Pa 보다 더 큰 저장 탄성률을 가진 아이오노머의 경우는 (즉, 상대적으로 낮은 열처리 온도 또는 높은 중화도 아이오노머) 열적 유도 치유 효과가 저장 탄성률 값에 큰 영향을 받는다는 것이다.

Figure 1에서 matrix 영역의 loss tangent 피크의 꼭지점으로부터 matrix 유리전이온도를 읽어냈는데, 이 matrix 유리전이온도의 저장 탄성률 값이 $10^{7.0}$ 과 $10^{7.5}$ Pa 사이에 존재한다. 즉, 저장 탄성률의 값이 $10^{7.5}$ Pa 이하 일 때는 고분자 사슬이 활발히 움직이기 시작하는 곳으로 상대적으로 $10^{8.0}$ Pa 이상에서 보다 빠른 시간 내에 높은 열적 유도 치유 효과를 보여주는 것으로 생각이 되고, $10^{8.0}$ Pa 이상에서는 고분자 사슬이 움직이기는 하나 활발히 움직이기까지 시간이 $10^{7.5}$ Pa 이하 보다 더 걸리게 되어 상대적으로 낮은 열적 유도 치유 효과를 보여주는 듯하다. 따라서 여기서 알 수 있는 것은 아이오노머의 matrix의 유리전이온도도 중요하지만 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 결정하는 더 효율적인 요인은 아이오노머의 저장 탄성률인 것 같다.

이렇듯 아이오노머의 중화도와 저장 탄성률, matrix의 유리전이온도가 아이오노머의 열적 유도 치유에서 중요한 요소로 작용한다는 것을 알게 되었다. 결국 이러한 아이오노머의 열적 유도 치유 효과는 고분자 사슬의 유동성에서 기인한다는 것을 알 수가 있

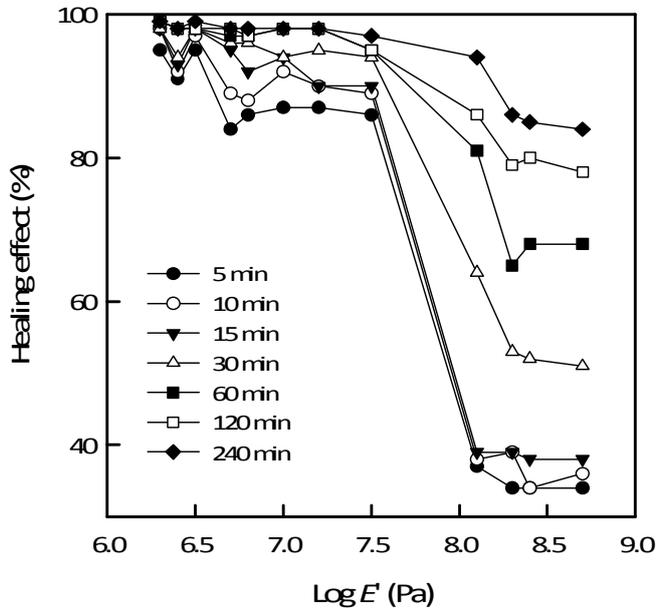


Figure 7. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 저장 탄성률에 따른 열적 유도 치유 효과.

다. 그렇다면 실질적으로 움직여 열적 유도 치유 효과를 보여주는 matrix 영역의 상대적인 크기에 따라 열적 유도 치유 효과도 특정한 경향성을 보일 수도 있다는 생각에 부분 중화된 SMA 아이오노머의 loss tangent에서 matrix 영역과 cluster 영역의 면적비를 구하여 이들이 열적 유도 치유에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

먼저 아이오노머의 loss tangent 곡선을 자세히 관찰하기 위해서 PeakFit® 소프트웨어를 사용하여 loss tangent 피크를 분리하여 matrix와 cluster loss tangent의 면적을 구하였다. 이 때 피크를 분리하기 위한 기준선으로는 cubic 함수를 사용하였고, matrix와 cluster loss tangent의 두 피크는 Gaussian Area 함수를 사용하여 분리하였다.

Figure 8은 부분 중화된 SMA 아이오노머의 중화도에 따른 loss tangent 피크의 면적 변화를 나타낸 것이다. 그림을 보면 아이오노머의 중화도가 증가할수록 matrix 피크의 면적(A_m)은 감소하였지만 50 % 이상 중화한 경우에는 비슷한 면적을 보인다. cluster 피크의 면적(A_c)은 증가하였지만 matrix 피크 면적의 경우와 마찬가지로 50 % 이상 중화한 경우에는 비슷한 면적을 보인다. 또한 두 피크의 면적의 합($\sum A$)은 아이오노머의 중화도와 상관없이 비슷하다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 loss tangent 피크의 면적은 아이오노머의 matrix와 cluster의 상대적인 양을 나타낸다는 Hird와 Eisenberg 등의 연구 결과와 유사한 것이다.⁽¹⁸⁾

Figure 9는 Figure 8에서 얻은 cluster 피크의 면적 값을 사용하여 열적 유도 치유 효과를 나타낸 것으로 각각의 열처리 온도(120, 130, 140 °C)에 따라 나누어 나타냈다. 그림을 보면 첫 째, 열처리 온도에 상관없이 matrix 피크의 면적이 감소하고 cluster 피크의 면적이 증가하게 되면 열적 유도 치유 효과는 감소하는 경향을 보인다. 둘째, 열처리 시간이 증가할수록 matrix와 cluster 면적에 따른 열적 유도 치유 효과의 차이가 점점 줄어드는 것을 알 수 있다. 다만 130과 140 °C의 경우에는 열처리 온도가 너무 높아 두 피크의 면적에 따른 열적 유도 치유 효과의 차이는 120 °C에 비해 크지 않다. 또한 130 °C에서는 120 분, 140 °C에서는 60 분 이상 열처리를 하게 되면 두 피크의 면적에 거의 영향을 받지 않는다.

120 °C의 경우에는 두 피크의 면적에 따른 열적 유도 치유 효과를 좀 더 자세히 볼

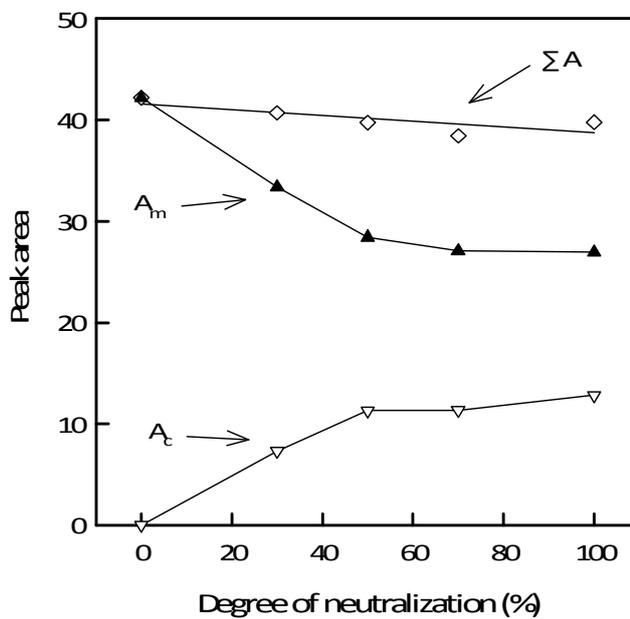


Figure 8. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 중화도에 따른 matrix(A_m), cluster(A_t) loss tangent 피크의 면적 그리고 두 면적의 합(ΣA).

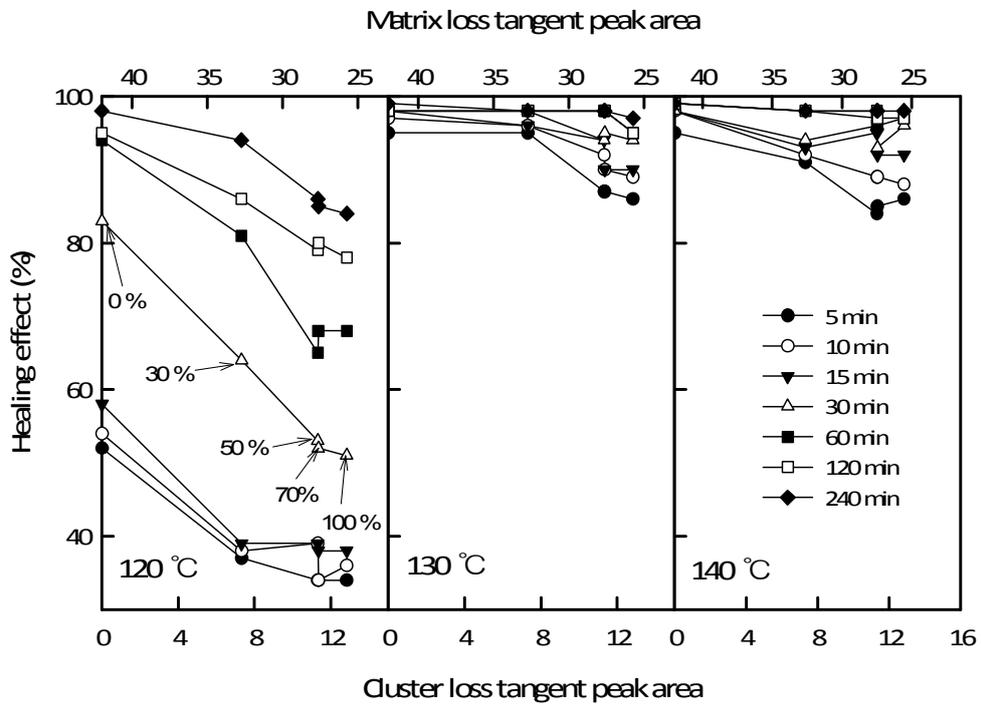


Figure 9. Na로 부분 중화한 SMA3.9 아이오노머의 matrix와 cluster loss tangent 피크의 면적 따른 열적 유도 치유 효과.

수 있다. 우선 matrix 피크의 면적이 클수록 높은 열적 유도 치유 효과를 보이지만 중화도가 50 % 이상에서는 matrix와 cluster 피크의 면적이 크게 차이가 나지 않아 비슷한 낮은 열적 유도 치유 효과를 보인다. 이러한 결과는 Figure 6의 결과와 유사하며, 즉, 중화도가 matrix 면적에 영향을 미친 만큼 열적 유도 치유 효과에도 영향을 준다고 볼 수 있다. 또한 Figure 6에서 설명한 것처럼 열처리 온도가 130 °C 이상에서는 고분자 사슬의 움직임이 워낙 활발하기 때문에 matrix와 cluster 피크의 면적에 영향을 덜 받는 것이다.

2.4. 결론

SMA 아이오노머의 경우에 130 °C에서 같은 시간 동안 열처리를 하게 되면 이온기 함량이 증가함에 따라 열적 유도 치유 효과가 낮아졌다. 이는 아이오노머의 이온기 함량이 증가하게 되면 아이오노머의 고분자 사슬 내에서 형성되는 multiplet의 개수가 증가하게 되어 움직임이 제한된 영역이 증가하게 되기 때문이다. 즉, 동일한 열 에너지가 주어진 상태에서 높은 이온기 함량을 지닌 아이오노머는 그렇지 않는 아이오노머들에 비해 고분자 사슬의 움직임이 자유롭지 못하게 된다. 아이오노머에서 상처에 대해 열적 유도 치유가 일어나려면 상처 주변의 고분자 사슬들이 충분히 움직여 상처 간격이 좁혀져야 하는데, 높은 이온기 함량을 지닌 아이오노머는 고분자 사슬의 움직임이 자유롭지 못하여 낮은 이온기 함량의 아이오노머가 보여주는 열적 유도 치유 효과보다 떨어지게 되는 것이다. 부분 중화된 SMA3.9 아이오노머도 같은 이유에서 높은 중화도를 지닌 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 떨어짐을 보여주었다.

부분 중화된 SMA3.9 아이오노머의 경우에는 중화도 50 % 이상에서는 낮은 열적 유도 치유 효과를 보여줌으로써 열적 유도 치유에 중화도가 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이렇게 중화도 50 %에서 영향을 받은 이유는 아이오노머의 중화도가 50 % 이상이 되면 clustering을 잘 이루게 되어 고분자 사슬의 움직임을 제한하기 때문에 열적 유도 치유 효과가 감소하는 것이다. 또한 이러한 결과는 loss tangent의 matrix 혹은 cluster 피크의 면적과도 연관성이 있는데 clustering을 잘 이루게 되면 상대적으로 matrix 피크의 면적은 감소하게 되고 상대적으로 적은 양의 matrix 영역이 움직여서 상처를 치유하는 것이기 때문에 열적 유도 치유 효과가 감소함을 보이는 것이다.

부분 중화된 SMA3.9 아이오노머의 열적 유도 치유 효과는 열처리 온도에도 영향을 받는 것을 알 수 있었는데 120 °C의 경우에는 matrix의 유리전이 온도 영역에 속하는 온도로 아이오노머의 중화도에 영향을 많이 받았고 130과 140 °C에서는 영향을 받긴 하였지만 120 °C에 비해 고분자 사슬의 움직임이 활발하여 상대적으로 영향을 받는 정도가 낮았다.

부분 중화된 SMA3.9 아이오노머의 열적 유도 치유는 아이오노머의 저장 탄성률에 따라 열적 유도 치유 효과가 나누어졌는데, 특히 아이오노머의 저장 탄성률 값이 $10^{7.8}$ Pa 이상 일 때부터 열적 유도 치유 효과가 급격히 감소하였다. 이로써 부분 중화된 SMA3.9 아이오노머의 열적 유도 치유는 특정 저장 탄성률 값에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

2.5. 참고문헌

- (1) Kalista, S. J.; Ward, T. C. *J. R. Soc. Interface* 2007, 4, 405.
- (2) Varley, R. J.; Zwaag, S. v. d. *Polym. Test.* 2008, 27, 11.
- (3) Haase, T.; Rohr, I.; Thoma, K. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2012, 25, 25.
- (4) Kalista, S. J.; Pflug, J. R.; Varley, R. J. *Polym. Chem.* 2013, 4, 4910.
- (5) Varley, R. J.; Shen, S.; Zwaag, S. v. d. *Polymer* 2010, 51, 679.
- (6) Varley, R. J.; Zwaag, S. v. d. *Polym. Int.* 2010, 59, 1031.
- (7) Penco, M.; Rhaman, A.; Spagnoli, G.; Janszen, G.; Landro, L. D. *Mater. lett.* 2011, 65, 2107.
- (8) Grande, A. M.; Castelnovo, L.; Landro, L. D.; Giacomuzzo, C.; Francesconi, A.; Rahman, M. A. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 130, 1949.
- (9) Rahman, M. A.; Spagnoli, G.; Grende, A. M.; Landro, L. D. *Macromol. Mater. Eng.* 2013, 298, 1350.
- (10) Bose, R. K.; Hohlbein, N.; Garcia, S. J.; Schmidt, A. M.; Zwaag, S. v. d. *Polymer* 2015, 69, 228.
- (11) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. *Nature* 2001, 409, 794.
- (12) Cho, S. H.; Andersson, H. M.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Braun, P. V. *Adv. Mater.* 2006, 18, 997.
- (13) Xiao, D. S.; Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2289.
- (14) Gragert, M.; Schunack, M.; Binder, W. H. *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 419.
- (15) Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York. 1998.

- (16) Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* 1990, 23, 4098.
- (17) Navratil, M.; Eisenberg, A. *Macromolecules* 1974, 7, 84.
- (18) Hird, B.; Eisenberg, A. *Macromolecules* 1992, 25, 6466.

제 3 장 PMMA 아이오노머의 열적 유도 치유

3.1. 서론

아이오노머는 주사슬 및 중화제를 달리함으로써 다양한 성질을 나타낼 수가 있다. 예를 들어 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴레이트) 아이오노머와 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머의 주사슬은 100 °C의 비슷한 유리전이온도를 가지지만 극성은 폴리(메틸 메타크릴레이트)가 0.282, 폴리스타이렌이 0.168으로 폴리(메틸 메타크릴레이트)의 극성이 더 높다. 이러한 극성 차이는 아이오노머의 모듈러스 및 loss tangent 피크의 위치 및 모양을 다르게 만든다.⁽¹⁾

또한 아이오노머는 공중합체의 산 작용기를 중화시키는 양이온의 종류에 따라 각각 다른 cluster 상을 형성하며 그 결과 각 상의 유리전이온도도 서로 다른 온도에서 보여 준다.^(2,3) 공중합체의 산 작용기를 +2가 양이온으로 중화시키기 위해 Ba(OH)₂를 사용하는 경우에는 한 개의 Ba²⁺ 양이온과 대표적인 +1가 양이온인 Na⁺에 비해 2 개의 음이온 작용기가 multiplet을 이루는 이온쌍으로 작용하기 때문에 multiplet 형성이 쉽지 않아 clustering이 Na로 중화된 아이오노머에 비해 약하게 형성된다. 한편 전이 금속 이온을 포함하는 아세트산 아연, Zn acetate [Zn(Ac)₂]로 카복시산을 포함하는 공중합체의 산 작용기를 중화시키는 경우에는 다음 사항도 고려해야 한다. 우선 Zn(Ac)₂가 약산 작용기인 카복시산을 만나면 일부는 100 % 해리된 Zn²⁺ 형태가 아니라 부분 해리된 Zn(Ac)⁺ 형태로 단지 1개의 산 작용기를 중화시킨다고 한다.^(4,5) 즉, 일부분은 +2 가 양이온이 아닌 +1가 양이온으로 작용하여 +2가 양이온으로 생각하고 중화제를 넣어주면 그 만큼 덜 중화된 산 작용기가 존재하는 부분 중화 아이오노머가 얻어지게 된다. 동시에 Zn(Ac)⁺의 아세트산 작용기가 multiplet 안에 존재하게 되면 그 유기화합물이 multiplet 내부 가소제로 작용하여 multiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용을 약화시키는 역할도 하게된다. 이에 Zn(Ac)₂를 사용하여 카복시산 작용기를 중화시킨다면 두 효과, 즉 부분 중화 효과와 multiplet 내부 가소제 효과를 동시에 고려해야 한다. 한편, 양이온의 크기에 따라서도 cluster 형성은 달라진다. 같은 알칼리금속 이온이며 +1 가 이

온인 Na^+ 와 Cs^+ 은 그 크기가 다르기 때문에 multiplet 형성할 때 이온 상호작용의 힘이 다르다. 만일 multiplet을 형성하는 이온쌍의 수가 동일하다면 Cs^+ 에 비해 이온 크기가 작은 Na^+ 는 상대적으로 강한 이온 결합력을 보여주어 multiplet의 크기는 작아지고 결과적으로 더 많은 clustering이 생기게 됨과 동시에 cluster T_g 도 높은 온도에서 보여지게 된다.^(6,7) 이렇게 다양한 양이온으로 중화한 아이오노머의 물성에 대한 연구는 예전부터 활발히 이루어져 오고 있지만 자가치유 연구에 대한 것은 아직 많은 연구들이 발표되지 않았다.⁽⁸⁻¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 서로 다른 극성을 가지는 주사슬로 이루어진 아이오노머를 다양한 양이온으로 중화하였을 때에 열적 유도 치유에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보려 하였다. 극성이 다른 아이오노머로는 폴리(스타이렌-*co*-메타크릴레이트) 아이오노머와 폴리(메틸 메타크릴레이트-*co*-메타크릴레이트) 아이오노머를 사용하였다. 이 두 가지 아이오노머에 일정한 하중을 지닌 칼로 상처를 낸 다음 열처리 전의 모습과 140 °C에서 열처리 한 후의 상처 변화 결과를 비교하여 아이오노머의 주사슬과 양이온들이 각각의 아이오노머의 열적 유도 치유에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보았다.

3.2. 실험

3.2.1. 고분자 합성

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

폴리(메틸 메타크릴레이트-*co*-메타크릴산)(MMA) 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) = 0.78이며, 반응성 비에 대한 전환률은 43%였다. 반응시킨 고분자 용액을 메탄올에 떨어뜨려 침전시킨 후, 그 침전된 MMA를 거르고 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다. 앞으로 아이오노머 시료의 이름을 SMA x - y 와 MMA x - y 표시할 예정인데 여기서 x 는 공중합체의 산 작용기를 가진 단위체의 mol%이고 y 는 중화된 양이온의 종류이다.

3.2.2. 적정 및 중화

위에서 만든 공중합체들의 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 용액으로 적정하였다. 산 작용기를 가진 반복 단위의 농도는 SMA의 경우에는 5.2 mol%, MMA의 경우에는 5.1 mol%였다.

3.2.3. 시편 제작

동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA) 실험을 위한 시편은 분말 상태의 시료를 압축 성형하여 얻었다. 성형 온도는 시료에 따라 약 120–180 °C였으며, 5분간 25 MPa 압력으로 압축 성형하였다. 만들어진 직육면체형 시편의 크기는 약 30 × 7.0 × 2.0 mm였으며, 실험 전 150 °C에서 1 일 동안 진공 상태로 열처리하였다.

열적 유도 치유 실험과 표면강도 측정을 위한 시편 역시 동일한 방법으로 만들어졌다. 열적 유도 치유에 쓰일 시편의 크기는 약 13 × 1.0 mm의 동전 모양의 시편을 얻었으며, 표면강도 측정에 쓰일 시편의 크기는 약 35 × 12 × 1.0 mm였다. 시편들은 실험 전 150 °C에서 1 일 동안 진공 상태로 열처리하였다.

3.2.4. 동적 기계적 성질 측정

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

3.2.5. 상처, 열처리 및 현미경 관찰

열적 유도 치유 정도를 측정하기 위해 안전 칼날을 사용하여 시료에 상처를 냈는데 안전 칼날로는 Peace사의 Cutter Blades L을 사용하였다. 이 칼날의 일정 두께를 가진 부분의 두께는 0.4 mm였다. 이 칼날을 일정한 하중(1 kg)을 가진 바퀴가 달린 작은 수레와 같은 도구에 장착한 후 이 도구를 시료 위에서 움직여 시료 표면에 되도록 일정한 크기와 깊이의 상처를 만들었다. 본 실험에서는 상처를 열적 유도 치유하기 위해 추진력으로 열 에너지를 제공했는데 시료의 열처리는 120과 140 °C에서 수행하였다. 여러 개의 시료를 각 열처리 온도로 맞추어진 진공 오븐에 넣은 후 해당 시료들을 각각 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240 분 동안 열처리 한 후 꺼내어 상처의 간격을 측정하였다.

각 시료들의 상처 변화를 관찰하기 위하여 Thermo Scientific사의 현미경(Nicolet Continuum)을 사용하였다. 배율은 $\times 150$ 배로 하여 상처의 간격 변화를 관찰하였으며, 상처의 크기는 현미경 이미지상의 상처 다섯 곳을 각각 측정하여 그 평균값을 얻었다.

3.2.6. 시편의 표면 경도 측정

각 시료들의 표면 경도를 측정하기 위하여 연필경도시험기(Hardness tester)를 사용하였다. 연필경도시험기에 경도를 측정하는 연필을 꽂아 시편의 표면을 긁음으로써 표면 경도를 측정하였고 경도 측정의 기준은 경도 측정에 사용된 연필 1 H부터 9 H까지로 숫자가 증가할수록 표면 경도가 증가함을 나타낸다.

3.3. 결과 및 고찰

Figure 10은 이온기 함량이 5.2 mol%인 SMA 공중합체를 Na와 Cs, Ba, Zn으로 중화한 아이오노머의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 그림의 모듈러스를 보면 온도가 증가함에 따라 유리상, 유리전이(matrix T_g), 이온 plateau, 유리전이(cluster T_g), 고무상, 그리고 흐름으로 고분자의 성질이 변하는 것을 알 수 있다. 그러나 중화된 양이온의 종류에 따라 서로 다른 저장 탄성률 곡선을 보여준다. Zn로 중화한 아이오노머는 약 110 °C에서 저장 탄성률 값이 급격히 감소한 이후에 이온 plateau는 거의 보이지 않고 바로 고무상을 보여준다. Na와 Cs, Ba로 중화한 SMA 아이오노머의 경우에는 약 120 °C에서 저장 탄성률 값이 급격히 감소하며 Zn로 중화된 아이오노머에 비해 이온 plateau, 유리전이, 고무상을 뚜렷하게 볼 수 있다. Na와 Cs로 중화된 아이오노머는 145에서 165 °C까지 이온 plateau를 보이다가 그 이상의 온도에서는 고무상을 보여준다. Ba로 중화된 아이오노머의 경우에는 약 150과 190 °C 사이에서 다른 아이오노머들에 비해 상대적으로 긴 이온 plateau를 보여주고 그 이상의 온도에서는 고무상을 보여주었다.

Loss tangent 곡선을 보면 Zn로 중화된 SMA 아이오노머의 피크는 약 131 °C에서 그 꼭지점을 보이지만 그 이상의 온도에서는 특별히 어깨처럼(shoulder-like) 올라온 곡선이 보이지 않는다. Na로 중화된 아이오노머는 약 135과 180 °C에서 두 개의 피크 꼭지점을 보여주고, Cs로 중화된 아이오노머는 약 137과 176 °C에서 두 개의 피크 꼭지점을 보여준다. Ba로 중화된 아이오노머의 경우에는 137과 210 °C에서 두 개의 피크 꼭지점을 보여준다.

위의 결과들을 보면 같은 +2가 양이온임에도 불구하고 Zn로 중화한 아이오노머가 Ba로 중화한 아이오노머에 비해 상대적으로 clustering을 잘 이루지 못한다는 것을 알 수 있다. 이는 중화제로 넣은 $Zn(Ac)_2$ 의 일부가 $Zn(Ac)^+$ 작용하여 100 % 중화가 일어나지 않은 것과 부피가 큰 acetate 작용기가 multiplet 안에 있게 되어 이온 상호작용이 Ba에 비해 약하기 때문에 clustering을 잘 보이지 않기 때문이다.

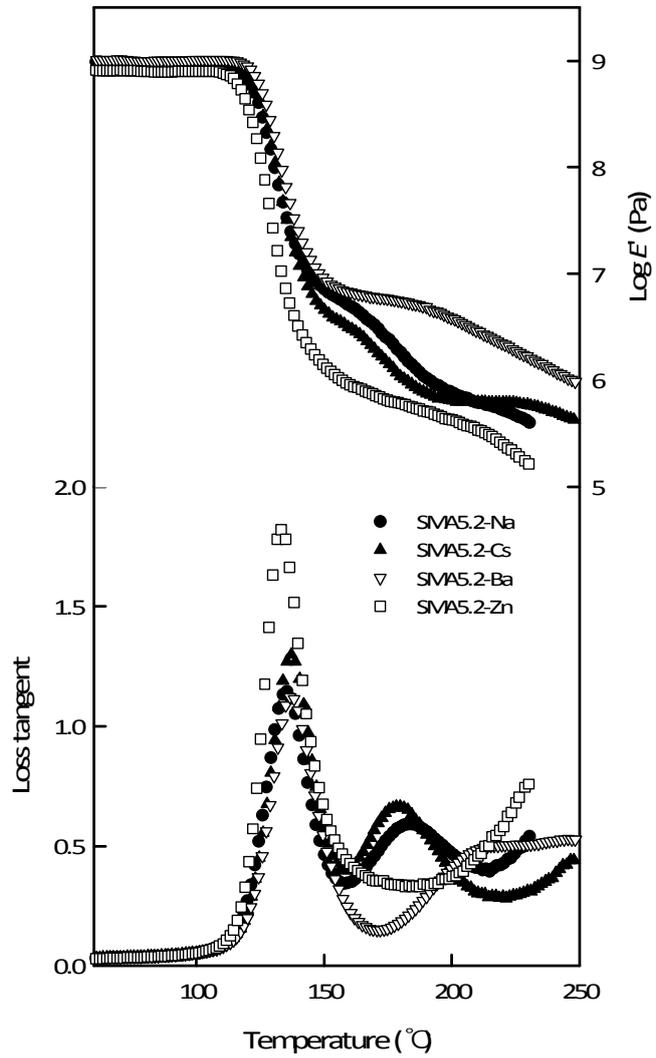


Figure 10. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머의 온도에 따른 저장 탄성률 및 loss tangent (1 Hz).

Figure 11은 이온기 함량이 5.1 mol%인 MMA 공중합체를 Na, Cs, Ba와 Zn으로 중화한 아이오노머의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 그림의 모듈러스를 보면 온도가 증가할수록 유리상, 유리전이(matrix T_g), 이온 plateau, 유리전이(cluster T_g), 흐름으로 고분자의 성질이 온도가 증가함에 따라 변하는 것을 알 수 있다. 그러나 중화된 양이온의 종류에 따라 서로 다른 저장 탄성률 곡선을 보여준다. Zn로 중화한 MMA 아이오노머의 경우에 약 95 °C에서 저장 탄성률 값이 급격히 떨어지기 시작한 후에 이온 plateau는 거의 보이지 않으며, 바로 고무상을 보여주다가 약간 흘러내림을 보인다. Na와 Cs, Ba로 중화한 MMA 아이오노머의 경우에는 약 135 °C에서 저장 탄성률 값이 급격히 떨어진다. Na로 중화한 아이오노머는 이후 약 180과 200 °C 사이에서 약간의 ionic plateau를 보여주고 그 이상의 온도에서 긴 고무상을 거쳐 270 °C 이상에서 약간의 흐르는 성질을 보여준다. Cs로 중화한 아이오노머의 경우에는 약 190 °C와 210 °C 사이에서 아주 약한 ionic plateau를 보여주다가 그 이상의 온도에서 흐르기 시작한다. Ba으로 중화한 아이오노머의 경우에는 Zn로 중화한 아이오노머와 마찬가지로 ionic plateau는 거의 보이지 않으며, 이후 고무상만을 보여준다.

Loss tangent 곡선을 보면 Zn로 중화된 MMA 아이오노머 피크는 약 120 °C에서 그 꼭지점을 보여주고 있으며, 그 다음은 Ba으로 중화된 아이오노머가 약 162 °C, Na으로 중화된 아이오노머가 약 164 °C, Cs으로 중화된 아이오노머가 약 172 °C에서 loss tangent 피크의 꼭지점을 보여준다. Na와 Cs는 각각 200 °C부근에서 아주 약하게 어깨 처럼 생긴 loss tangent 곡선을 보여준다.

첫째, 위의 결과들을 보면 +1가 양이온으로 중화한 경우에는 SMA 아이오노머에 비해서는 아주 미약하긴 하지만 MMA 아이오노머도 어느 정도의 clustering을 이루는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Kim 등의 연구 결과와 유사하다.⁽¹¹⁻¹³⁾ 즉, Kim 등에 의하면 MMA 아이오노머는 주사슬의 극성이 높아 이온기들이 multiplet을 이루기가 어려워 clustering이 약화되고 그 결과 loss tangent 곡선에서 cluster 피크가 약하게 나타난다고 하였다. 본 실험 결과의 해석에도 같은 설명을 적용할 수 있다. 둘째, +2가 양이온으로 중화된 MMA 아이오노머의 경우에는 그나마 +1가 양이온 아이오노머의 경우에 약하게 보이던 어깨처럼 생긴 loss tangent 곡선조차 안 보이는데 그 이유는 앞의 서론에서 언급한 것처럼 multiplet 형성을 위해서는 +2가 양이온 아이오노머 경우에 양

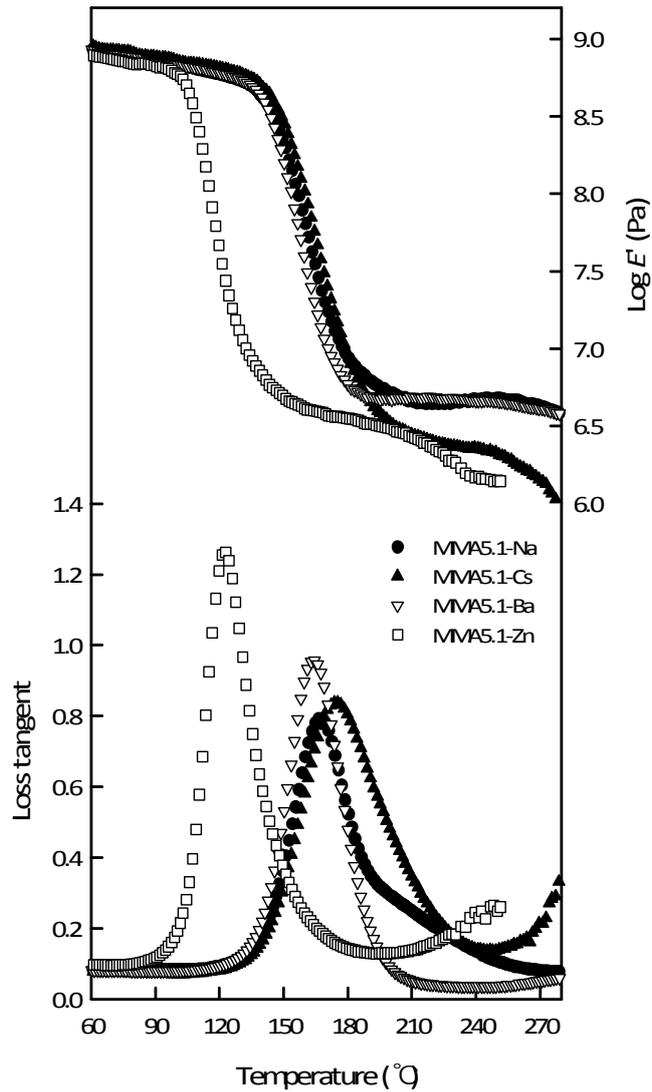


Figure 11. 다양한 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머의 온도에 따른 저장 탄성률 및 loss tangent (1 Hz).

이온 1 개와 아이오노머의 음이온 2 개가 한 쌍이 되어 움직여야 하는데 그 엔트로피적 패널티 때문에 multiplet 형성이 어려워져 clustering이 더 약화되어 +2가 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머는 clustering이 마치 없는 것처럼 행동하는 것이다. 셋째, MMA5.1-Zn 아이오노머의 경우에 loss tangent 피크의 위치가 다른 세 아이오노머에 비해 1 개의 낮은 온도에 있게 되는데 그 이유는 앞에서 언급한 것처럼 중화제로 넣은 $Zn(Ac)_2$ 의 일부가 $Zn(Ac)^+$ 작용하여 가소제 및 부분 중화 효과를 보여주기 때문이다.

위의 결과들을 보면 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머는 Zn로 중화한 경우를 제외하고는 MMA 아이오노머의 matrix T_g 가 더 높다는 것을 알 수 있다. 아이오노머의 matrix T_g 는 이온 상호작용에 의해 형성된 multiplet의 영향을 받게 되는데 이 multiplet이 고분자 사슬내에서 물리적 가교점으로 작용하기 때문이다. 즉, multiplet의 개수가 증가하거나 multiplet이 단단하게 형성될수록 아이오노머의 matrix T_g 는 증가함을 보이는 것이다. 따라서 MMA 아이오노머는 SMA 아이오노머 보다 물리적 가교점으로 작용하는 multiplet에 영향을 더 받아 matrix T_g 가 상대적으로 높은 값을 보인다고 생각된다. 이러한 MMA 아이오노머와 SMA 아이오노머의 저장 탄성률 및 matrix T_g 차이는 Ma 등의 연구 결과와 유사함을 보였다.⁽¹⁴⁾ 다만 Zn로 중화된 경우에는 앞에서 언급했다시피 SMA 아이오노머에 비해 MMA 아이오노머가 clustering을 잘 이루지 못함과 동시에 $Zn(Ac)^+$ 가 가소제로 작용하여 훨씬 낮은 matrix T_g 를 보여주는 것 같다.

Figure 10과 11에서 얻은 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 저장 탄성률과 matrix $T_g(T_{g,m})$ 와 cluster $T_g(T_{g,c})$ 값을 자세히 비교하기 위하여 Table 3에 실었다. 먼저 Table에서 Log E' 은 열처리 온도에 따른 아이오노머의 저장 탄성률 값으로 각각의 열처리 온도와 중화된 양이온의 종류에 따라 다른 저장 탄성률 값을 보여준다. SMA 아이오노머의 경우에 저장 탄성률 값은 열처리 온도가 증가할수록 낮으나 SMA5.2-Zn 아이오노머만 낮은 저장 탄성률을 보여주고 나머지 아이오노머들의 저장 탄성률은 비슷한 값을 보여준다. MMA 아이오노머의 저장 탄성률 값도 마찬가지로 MMA5.1-Zn 아이오노머만 낮은 저장 탄성률을 보이고 나머지 아이오노머들은 비슷한 저장 탄성률을 보인다. 한편 SMA 아이오노머들은 matrix T_g 는 비슷하였지만 cluster T_g 의 경우에는 $Ba > Na > Cs$ 순서로 유리전이온도가 높다. MMA 아이오노머의 matrix T_g 는 Cs

> Na > Ba > Zn 순서로 Cs의 유리전이 온도가 상대적으로 높으며, cluster T_g 의 경우에는 Na와 Cs로 중화한 경우만 각각 210과 205 °C에서 나타난다.

Table 3. 다양한 양이온으로 중화된 SMA5.2 아이오노머와 MMA5.1 아이오노머의 저장 탄성률과 유리전이온도 ($T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$)

Ionomer	Log E' (Pa)		$T_{g,m}$ (°C)	$T_{c,m}$ (°C)
	120 °C	140 °C		
SMA5.2-Na	8.8	7.2	134	180
SMA5.2-Cs	8.8	7.2	135	176
SMA5.2-Ba	8.9	7.4	135	210
SMA5.2-Zn	8.5	6.5	133	-
MMA5.1-Na	-	8.6	165	210
MMA5.1-Cs	-	8.7	172	205
MMA5.1-Ba	-	8.6	162	-
MMA5.1-Zn	-	6.8	122	-

Figure 12는 Na, Cs, Ba와 Zn으로 중화된 SMA아이오노머의 열처리(120 °C) 시간에 따른 상처 간격의 변화를 나타낸 현미경 이미지이다. 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 열처리 시간이 5 분, 30 분, 60 분, 240 분으로 증가한 시료의 이미지이고, 위에서 아래로 내려갈수록 Na, Cs, Ba, Zn으로 중화한 아이오노머의 이미지이다. 이미지들을 보면 칼로 상처 낸 부분 이외에도 주변에 무질서하게 그어진 무수히 많은 선들을 볼 수 있는데, 이것들은 상처를 내기 전 아이오노머 시료 표면을 매끄럽게 하기 위해 사포로 문질러서 생긴 흠집으로 상처 간격이 줄어들는데 있어 별다른 영향을 미치지 않았다. 이러한 흠집들은 특유의 형태를 지니고 있었는데 본 실험에서는 이러한 흠집의 모양을 이용하여 관찰한 상처 부위의 위치를 정확하게 찾는데 사용하였다. SMA 아이오노머의 열처리 전 상처 크기는 중화된 양이온의 종류에 상관없이 약 55 μm 의 크기를 보여주고, 열처리 시간이 증가함에 따라 상처 간격이 줄어드는 것을 알 수 있다.

Figure 13은 Na와 Cs, Ba, Zn으로 중화된 MMA 아이오노머의 상처를 열처리(140

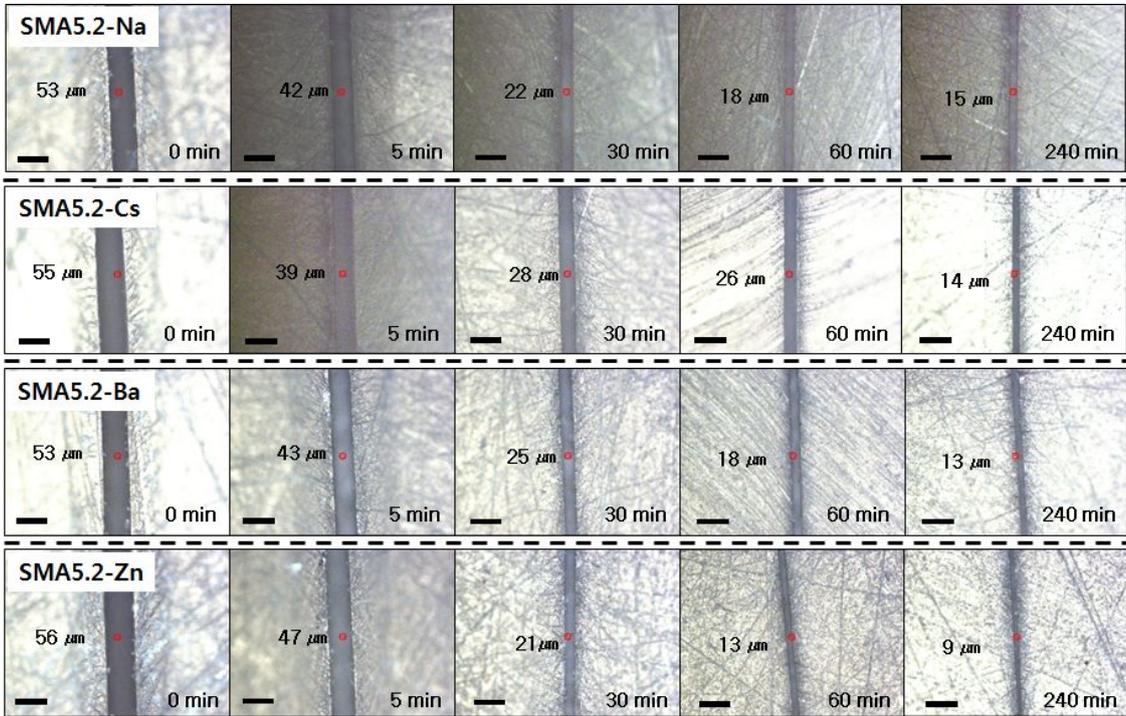


Figure 12. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머의 120 °C에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (scale bar: 50 μm).

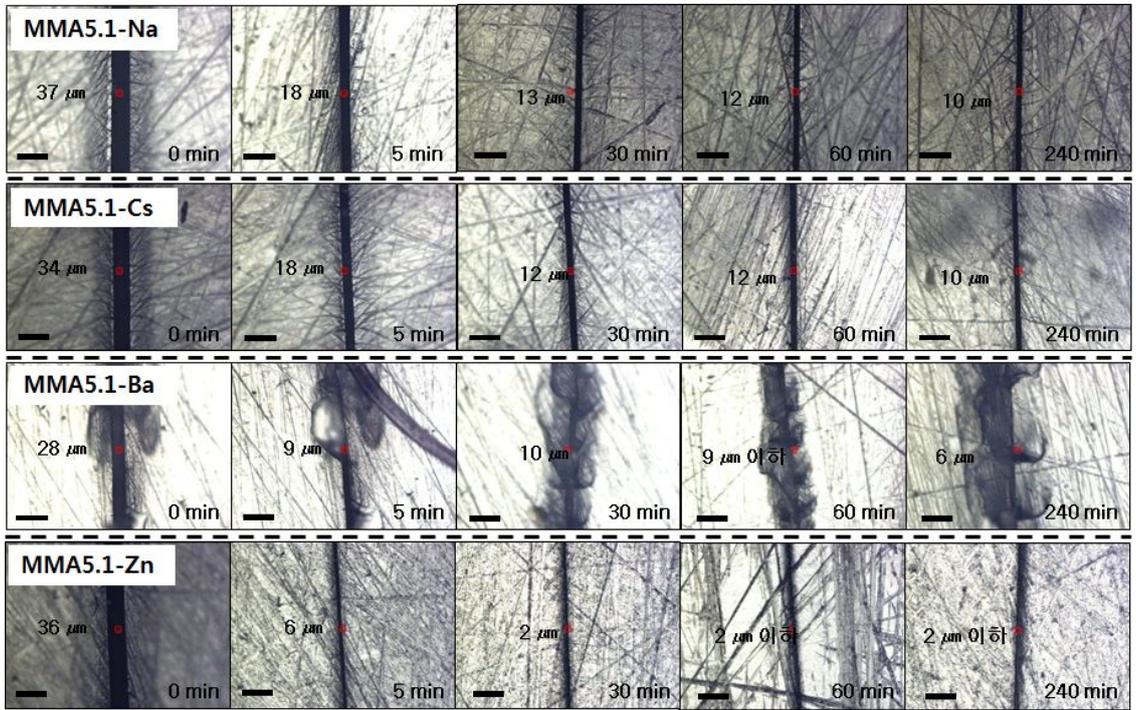


Figure 13. 다양한 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머의 140 °C에서 열처리 시간에 따른 상처 간격 (scale bar: 50 μm).

C) 시간에 따라 관찰한 현미경 이미지이다. 이미지의 배열은 앞에서 말한 Figure 9과 같으며 열처리 전 상처의 크기는 약 33 μm 이다. MMA 아이오노머는 SMA 아이오노머와 마찬가지로 열처리 시간이 증가함에 따라 상처 간격이 줄어든다. 다만 MMA5.1-Ba 아이오노머의 이미지를 보면 상처의 모양이 다른 아이오노머들과 다르다는 것을 알 수 있다. 앞에서 언급했다시피 칼로 아이오노머 시편의 표면에 상처를 내게 되면 산 봉우리와 같은 형태로 고분자 물질이 쌓인다. 그런데 Ba로 중화된 이미지를 보면 상처 주변에 고분자 물질이 깨끗이 쌓여 올라간 것이 아니라 중간 중간에 끊겨있는 형태로 상처가 난 것을 알 수가 있다. 이렇게 상처의 형태가 깨끗하게 보이지 않지만 열처리를 함에 따라 상처 간격이 줄어들며, 상처가 줄어들는데 있어 큰 영향을 미치지 않는 것처럼 보인다. 그리고 Ba로 중화된 아이오노머의 이미지들 중에서 5 분 동안 열처리 한 상처의 이미지를 보면 굵은 선 같은 형태가 왼쪽에 보이는데 이것은 이미지 상에서 보이는 상처 이외의 곳에서 끌려나온 고분자 물질로 5분의 이미지에서 보이는 상처 간격의 변화에 전혀 영향을 미치지 않았음을 말해주는 바이다.

Figure 12와 13을 비교해보면 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 열처리 전 상처의 크기가 각각 55 μm , 33 μm 로 크게 차이가 남을 알 수 있다. 그래서 본 실험에서는 상처 간격의 크기가 다른 이유를 알아내기 위해 연필경도시험기(Hardness tester)를 사용하여 SMA와 MMA 아이오노머 시편의 표면 경도(어떤 물체를 다른 물체로 눌렀을 때 그 물체의 변형에 대한 저항력의 크기)를 측정하였다.

Figure 14는 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 시편 표면을 연필경도시험기로 측정한 후 관찰한 현미경 이미지이다. 왼쪽의 이미지는 SMA 아이오노머의 표면 경도 측정한 사진으로 원으로 표시된 부분을 보면 선형으로 흠집이 나있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 경도를 측정하기 위한 연필들 중 6 H로 긁었을 때 흠집이 난 자국으로 지우개로 연필 자국을 지웠음에도 불구하고 흠집을 그대로 남은 것으로 보아 SMA 아이오노머의 표면 경도는 6 H라는 것을 알 수 있었다. 오른쪽 이미지는 MMA 아이오노머의 표면 경도를 측정한 이미지로 이때 쓰인 연필은 9 H였다. MMA 아이오노머의 경우에는 가장 강도가 높은 9 H의 연필로 긁었음에도 불구하고 SMA 아이오노머처럼 표면에 흠집이 나지 않았다. 자세한 것은 이미지 상에 표시된 원을 보면 알 수 있는데, 위쪽에 위치한 표시는 연필로 긁었을 때 생긴 연필로 표면을 긁었을 때 묻은 흑연이고

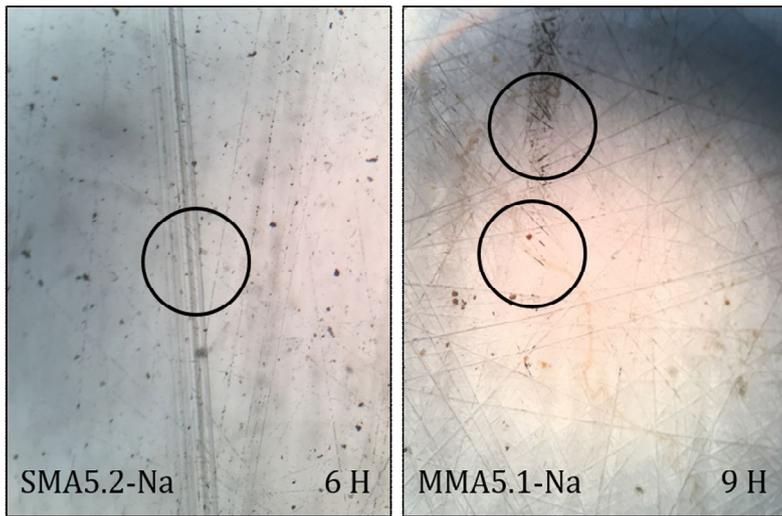


Figure 14. 경도가 다른 연필로 상처 낸 Na로 중화한 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 표면.

아래쪽에 위치한 표시는 아이오노머 표면에 묻은 흑연 자국을 지우개로 지운 것으로 표면에 흠집이 나지 않고 깨끗한 상태를 보여준다. 이로써 MMA 아이오노머는 연필경도시험기로 측정하기 어려울 정도로 높은 표면 경도를 지니고 있다는 것과 SMA 아이오노머는 상대적으로 표면 경도가 약하다는 결과를 얻을 수 있다. 따라서 각각의 표면 강도에 따라 칼의 힘에 대한 저항성이 다르기 때문에 상처 크기의 차이가 생기는 것 같아 보인다.

Figure 15는 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 상처 간격을 나타낸 것으로 열처리 온도는 140 °C이다. 먼저 SMA와 MMA 아이오노머의 열적 유도 치유를 비교해 보면 MMA5.2-Zn 아이오노머를 제외하고는 SMA 아이오노머 보다 열처리 전의 상처 크기가 훨씬 더 작은 MMA 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 더 낮음을 알 수 있다. 열처리 전 상처 크기가 더 작음에도 불구하고 MMA 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 상대적으로 낮은 이유는 140 °C에서의 아이오노머들의 저장 탄성률로부터 설명할 수 있다. 먼저 140 °C일 때 SMA 아이오노머의 저장 탄성률을 보면 SMA 아이오노머는 matrix의 유리전이 온도 범위에 걸쳐져 있으나 이온 plateau에 근접한 상태로 고분자 사슬이 매우 활발히 움직인다고 할 수 있다(Figure 10 참조). 반면 140 °C 일 때 MMA 아이오노머를 보면 MMA5.1-Zn 아이오노머의 경우에는 고무상에 가깝지만 MMA5.1-Na, MMA5.1-Cs 그리고 MMA5.1-Ba 아이오노머의 경우에는 유리상에서 저장 탄성률이 급격히 감소하기 시작하는 구간이기 때문에 고분자 사슬의 움직임이 매우 떨어진다고 볼 수 있다(Figure 11 참조). 즉, 140 °C의 열처리 온도에서는 MMA 아이오노머 보다 SMA 아이오노머의 고분자 사슬의 움직임이 더 자유롭기 때문에 열적 유도 치유 효과가 더 높다고 할 수 있는 것이다. 한편, 그림에서 MMA 아이오노머의 경우에는 중화된 양이온의 종류에 따라 약간씩 다른 열적 유도 치유 효과를 볼 수 있지만, SMA 아이오노머의 경우에는 30 분 동안의 열처리에서만 SMA5.2-Cs 아이오노머가 상대적으로 낮은 열적 유도 치유를 보여줄 뿐, 이 후의 열처리 시간에서는 양이온의 종류에 상관없이 비슷한 열적 유도 치유 효과를 보여 양이온이 열적 유도 치유에 크게 영향을 미치는 것 같아 보이지 않아 양이온이 열적 유도 치유에 미치는 영향을 파악하기 힘들다.

Figure 15에서는 같은 온도에서 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 열적 유도

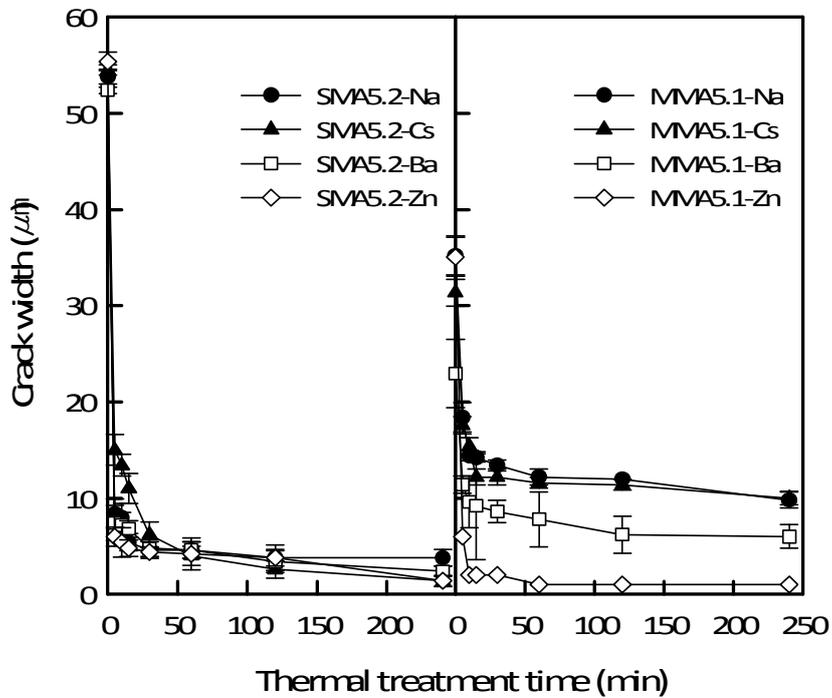


Figure 15. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 상처 간격 (열처리 온도: 140 °C).

치유 효과를 비교해 볼 수 있었지만 양이온이 열적 유도 치유에 미치는 영향을 보기에 어려웠다. 따라서 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머의 열적 유도 치유에 양이온이 미치는 영향을 확실하게 보기 위하여 양이온을 크기 (Na vs Cs)와 산화수 (Na vs Ba), 주족원소/전이원소 (Ba vs Zn)로 나누어 비교해 보았다. 또한 본 실험에서는 SMA 아이노머 열적 유도 치유에 미치는 양이온 효과를 좀 더 자세히 알아보기 위하여 140 °C가 아닌 120 °C에서 SMA 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 측정하였다.

Figure 16은 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과를 나타낸 것이다. Figure 16-(a)는 SMA5.2-Na와 SMA-Cs 아이오노머를 비교하여 양이온의 크기가 열적 유도 치유에 미치는 영향을 보았는데, 양이온의 반지름은 Na가 약 1.1 Å이고 Cs가 약 1.8 Å으로 Cs의 크기가 더 컸다.⁽⁶⁾ 그림을 보면 15 분 동안의 열처리에서는 비슷한 열적 유도 치유 효과를 보였으나 이 후에 60 분 동안은 SMA5.2-Na 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 높게 나왔다. 하지만 전체적으로 240 분 동안 열적 유도 치유 효과를 보면 SMA5.2-Na와 SMA-Cs은 거의 동일한 열적 유도 치유 효과를 보여주었다. 즉, 중화된 양이온의 크기는 multiplet을 형성에 영향을 미쳐 cluster T_g 가 다르게 나왔지만^(2,3) 아이오노머의 matrix T_g 와 120 °C에서의 저장 탄성률에는 큰 영향을 미치지 않았으며(Table 3 참조) 그 결과 matrix T_g 영역에 걸친 온도에서는 아이오노머의 열적 유도 치유에 양이온의 크기가 크게 영향을 미치지 않아 보였다.

Figure 16-(b)는 SMA5.2-Na와 SMA5.2-Ba 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 비교한 그림으로 +1가 양이온과 +2가 양이온이 열적 유도 치유에 미치는 영향을 보았다. 먼저 60 분 동안의 열처리에서는 크게 차이는 나지 않지만 SMA5.2-Na 아이오노머의 열적 유도 치유가 좀 더 높게 나왔으나 이후의 열처리에서는 상대적으로 큰 차이로 SMA5.2-Ba 아이오노머의 열적 유도 치유가 더 높게 나왔다. Table 3에서 SMA5.2-Na와 SMA5.2-Ba 아이오노머의 120 °C에서 저장 탄성률과 유리전이온도를 보면 비슷한 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 특히 SMA5.2-Ba 아이오노머 같은 경우에는 120 °C의 저장 탄성률이 SMA5.2-Na 아이오노머의 경우에 비해 약간 높다는 것을 알 수 있다. 그렇다면 두 아이오노머의 열적 유도 치유 효과는 비슷하거나 혹은 120 °C에서 좀 더 사슬의 움직임이 제한되어 보이는 SMA5.2-Ba 아이오노머의 열적

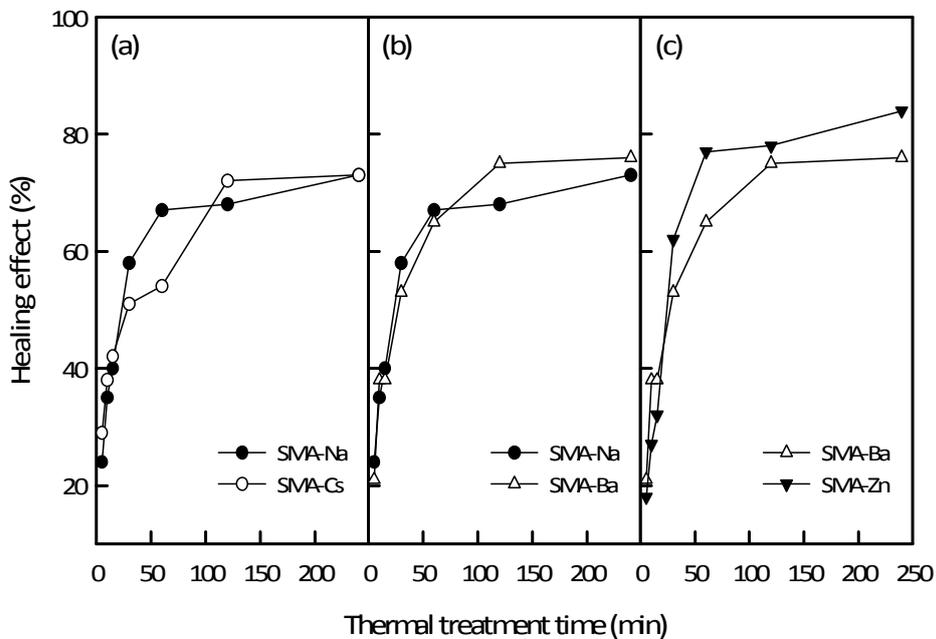


Figure 16. 다양한 양이온으로 중화한 SMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과 (열처리 온도: 120 °C).

유도 치유 효과가 상대적으로 낮아야 하는데 결과적으로는 SMA5.2-Ba의 열적 유도 치유 효과가 더 좋게 나왔다. 이러한 결과가 나온 것은 아이오노머의 multiplet의 차이로 인한 것으로 생각이 된다. SMA5.2-Ba 아이오노머는 +2가 양이온으로 중화된 아이오노머로 multiplet을 형성할 때 이온 당 두 개의 -COOH 그룹과 작용하여 구조적 입체장애에 의해 multiplet을 잘 이루지 못하게 된다.⁽⁵⁾ 다만 Table 3을 보면 SMA5.2-Ba 아이오노머가 SMA5.2-Na 아이오노머보다 높은 온도에서 cluster T_g 를 보이는데, 이것은 아이오노머의 multiplet이 더 단단하게 형성되어 보이는 결과가 아닌 하나의 이온 당 2 개의 작용기가 만나게 되어 이들이 ion-hopping이 일어나기 위해서는 하나의 이온 당 1 개의 작용기가 만난 경우보다 더 높은 열 에너지를 필요로 했기 때문에 보이는 결과이다. 이러한 이유로 SMA5.2-Ba 아이오노머의 고분자 사슬내에서 물리적 가교점으로 작용하는 multiplet이 상대적으로 SMA5.2-Na 아이오노머에 비해 약하게 형성되어 고분자 사슬의 움직임이 좀 더 자유롭기 때문에 SMA5.2-Ba 아이오노머의 열적 유도 치유가 생각 보다는 잘 되는 것 같다. 하지만 두 아이오노머의 열적 유도 치유가 크게 차이가 나지 않는 것으로 보아 양이온의 산화수가 미치는 영향은 크지 않다는 것을 알 수 있다.

Figure 16-(c)는 SMA5.2-Ba와 SMA5.2-Zn 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 비교한 그림으로 주족원소와 전이원소 양이온에 따른 열적 유도 치유 효과를 비교하고자 하였다. 먼저 그림을 보면 15 분 동안의 열처리에서는 두 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 크게 차이가 없었으나 이후 240 분 동안 SMA5.2-Zn 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 상대적으로 높음을 알 수 있었다. 두 아이오노머는 앞에서 비교한 Figure 13-(a), Figure 13-(b)의 결과들에 비해 상대적으로 좀 더 열적 유도 치유 효과의 차이를 보였다. SMA5.2-Zn 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 높은 것은 앞의 서론 및 Figure 1, Table 3을 통해 이미 예측을 했다. 우선 Table 3을 보면 120 °C에서의 저장 탄성률과 matrix T_g 는 SMA5.2-Zn 아이오노머가 SMA5.2-Ba 아이오노머에 비해 낮으며 심지어 SMA5.2-Zn 아이오노머는 cluster T_g 조차 보이지 않는다. 이러한 SMA5.2-Zn 아이오노머의 물성은 중화제로 넣은 $Zn(Ac)_2$ 가 Zn^{2+} 로 100 % 중화에 참여하는 것이 아니라 일부분은 +1가의 형태인 $Zn(Ac)^+$ 로 작용하게 되어 부분 중화 효과를 보일 뿐만 아니라 $Zn(Ac)^+$ 의 acetate 작용기가 아이오노머에서 가소제로 작용하여 SMA5.2-Zn 아이오노머가 낮은 저장 탄성률 및 matrix T_g 를 보여주기 때문이다.^(5,15,16)

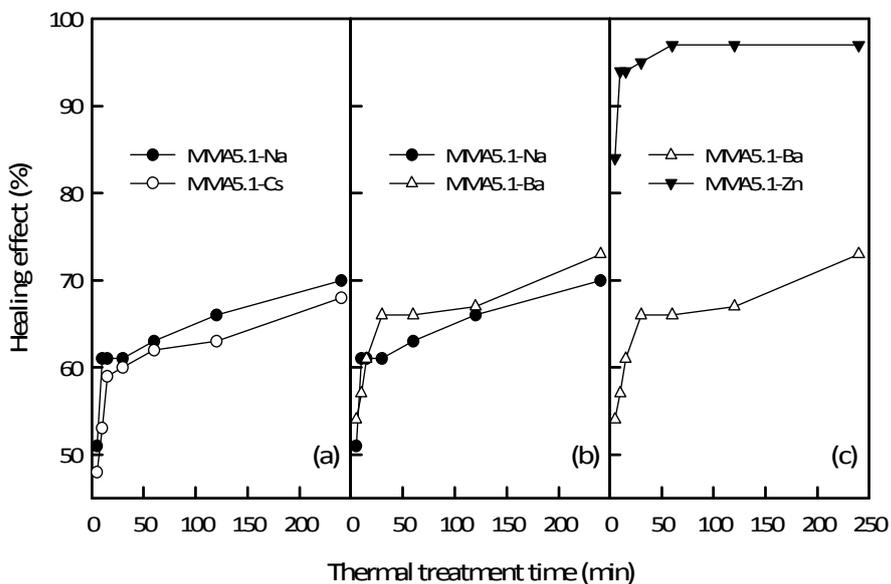


Figure 17. 다양한 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과 (열처리 온도: 140 °C).

이와 같은 이유로 SMA5.2-Zn 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 높은 것으로 추정된다.⁽¹⁰⁾

Figure 17은 다양한 양이온으로 중화한 MMA 아이오노머의 열처리 시간에 따른 열적 유도 치유 효과를 나타낸 그림이다. 먼저 Figure 17-(a)는 MMA5.1-Na와 MMA5.1-Cs 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 비교한 그림이다. 그림을 보면 크게 차이는 나지 않았지만 MMA5.1-Na 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 상대적으로 높다는 것을 알 수 있다. Table 3에서 MMA5.1-Na 아이오노머와 MMA5.1-아이오노머의 저장 탄성률은 각각 $10^{8.6}$ 과 $10^{8.7}$ Pa로 큰 차이를 보이지 않지만 matrix T_g 같은 경우에는 MMA5.1-Na 아이오노머가 좀 더 낮다. 즉, 120 °C에서 저장 탄성률의 차이가 안 나더라도 MMA5.1-Na 아이오노머는 MMA5.1-Cs 아이오노머에 비해 낮은 matrix T_g 를 가지고 있는 것을 보아 고분자 사슬의 유동성이 MMA5.1-Na 아이오노머가 좀 더 활발할 것이다. 하지만 120 °C에서 두 아이오노머의 저장 탄성률은 비슷하기 때문에 큰 차이의 열적 유도 치유 효과를 보이지 않는 것 같다.

Figure 17-(b)는 MMA5.2-Na와 MMA5.2-Ba 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 비교한 그림이다. 그림을 보면 MMA5.2-Ba 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 좀 더 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Figure 16-(b)에서 설명한 것과 같다고 할 수 있다.

Figure 17-(c)는 MMA5.2-Ba와 MMA5.2-Zn 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 비교한 그림이다. 그림을 보면 MMA5.2-Zn 아이오노머가 상대적으로 큰 차이로 높은 열적 유도 치유 효과를 보인다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Figure 16-(c)에서 설명한 것과 같다고 할 수 있다. 다만 MMA 아이오노머의 경우에는 +2가 양이온으로 중화하게 되면 주사슬의 극성으로 인해 SMA 아이오노머보다 더욱 multiplet을 못 이루게 된다. 동시에 $Zn(Ac)^+$ 로 인한 부분 중화 효과와 큰 부피를 가진 acetate 작용기에 의해 약해진 이온 결합력이 SMA 아이오노머 보다 더 영향을 받아 낮은 기계적 물성을 보이기 때문에 높은 열적 유도 치유 효과를 보이는 것 같다.

3.4. 결론

SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머를 다양한 양이온으로 중화하여 양이온의 크기와 산화수, 주족원소/전이원소에 따른 해당 아이오노머의 열적 유도 치유 효과를 알아보고자 하였다.

SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머는 주사슬의 극성 차이로 인해 같은 양이온으로 중화하더라도 서로 다른 matrix T_g 와 cluster T_g , 저장 탄성률 값을 보여주었기 때문에 같은 온도에서 열처리를 하게 됐을 경우에는 상대적으로 matrix T_g 및 저장 탄성률이 낮은 SMA 아이오노머의 열적 유도 치유가 효과적이었다. 하지만 각각의 아이오노머들에 중화된 양이온들이 미치는 영향 정도를 보기 위해선 열처리 온도를 고정하는 것이 아닌 비슷한 저장 탄성률을 보여주는 구간에서 비교하는 것이 더 효과적이라 판단되었다. 이에 SMA 아이오노머는 120 °C에서 열적 유도 치유를 측정하였고, MMA 아이오노머는 140 °C에서 열적 유도 치유를 측정하였다.

Na와 Cs로 아이오노머들을 중화하여 양이온의 크기가 열적 유도 치유에 미치는 영향을 보면 다음과 같다. 먼저 SMA 아이오노머의 경우에는 열처리 시간이 120 분 이하에서는 SMA5.2-Na 아이오노머가 상대적으로 높은 열적 유도 치유 효과를 보여주었지만 240 분의 열처리에서는 동일한 열적 유도 치유 효과를 보여줄 수 있었다. 이로써 SMA 아이오노머에서는 양이온의 크기는 열적 유도 치유에 약간의 영향을 미치긴 하지만 열처리 온도가 증가함에 따라 그 영향은 점점 감소한다는 것을 알 수 있었다. 반면 MMA 아이오노머에서는 SMA 아이오노머와는 달리 상대적으로 MMA5.1-Na 아이오노머가 더 좋은 열적 유도 치유 효과를 보여주었다. 이로써 Na로 중화된 아이오노머의 열적 유도 치유 효과가 상대적으로 높다는 것과 SMA 아이오노머 보다 MMA 아이오노머가 양이온에 영향을 더 받는다는 것을 알게 되었다.

Na와 Ba로 아이오노머들을 중화하여 양이온의 산화수가 열적 유도 치유 효과에 미치는 영향을 보고자 하였는데 그 결과 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머에서 Ba로 중화했을 때 열적 유도 치유 효과가 더 좋을 수 있었다. 또한 아이오노머의 열적

유도 치유는 양이온의 크기보다 산화수에 영향을 더 받는 것을 알 수 있었다.

같은 +2가 양이온인 주족원소(Ba)와 전이원소(Zn)로 중화된 아이오노머들의 열적 유도 치유 효과는 SMA 아이오노머와 MMA 아이오노머 둘 다 Zn로 중화했을 때 높은 열적 유도 치유 효과를 보여주었다. 특히 MMA 아이오노머의 경우에는 Ba로 중화한 경우보다 훨씬 더 높은 열적 유도 치유 효과를 보여주었다. 이러한 결과가 나온 것은 중화제로 넣은 $Zn(Ac)_2$ 가 100 %로 +2가 형태인 Zn^{2+} 로 작용하는 것이 아니라 일부는 +1가 형태의 $Zn(Ac)^+$ 로 작용함과 동시에 $Zn(Ac)_2$ 의 acetate 작용기가 아이오노머의 multiplet에 들어가 상대적으로 이온상호작용을 약화시키면서 가소제로 작용하기 때문에 Ba로 중화시킨 아이오노머보다 고분자 사슬의 움직임이 자유로워 열적 유도 치유 효과가 높은 것이라 할 수 있다. 또한 극성 아이오노머인 MMA 아이오노머의 경우 극성으로 인해 multiplet의 형성이 SMA 아이오노머 보다 불리해져 더 열적 유도 치유 효과가 높았다.

3.5. 참고문헌

- (1) Ma, X.; Sauer, J.; Hara, M. *Macromolecules* 1992, 28, 3953.
- (2) Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
- (3) Kim, J.-S. *Ionomer*. In: *Kroschwitz JI (ed) Encyclopedia of Polymer Science & Technology*. John Wiley & Sons: New York, 2002.
- (4) Lefelar, J. A.; Weiss, R. A. *Macromolecules* 1984, 17, 1145.
- (5) Jeon, H. S.; Kim, J.-S. *Polym. Bull.* 2003, 49, 457.
- (6) Evans, H. T. Jr.; *Ionic radii in crystals*. In: *Lide DR (ed) handbook of Chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton.
- (7) Kim, S. H.; Kim, J.-S. *Macromolecules* 2003, 23, 2382.
- (8) Varley, R. J.; Zwaag, S. v. d. *Acta Materialia* 2008, 56, 5737.
- (9) James, N. K.; Lafont, U.; Zwaag, S. v. d.; Groen, W. A. *Smart Mater. Struct.* 2014, 23, 055001.
- (10) Bose, R. K.; Hohlbein, N.; Garcia, S. J.; Schmidt, A. M. Zwaaga, S. v. d. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 1697.
- (11) Kim, J.-S.; Kim, H.-S.; Eisenberg, A. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1998, 19, 623.
- (12) Nah, Y.-H.; Kim, H.-S.; Kim, J.-S.; Kim, W.; Lee, Y. *Polym. J.* 1999, 31, 309.
- (13) Nah, Y.-H.; Kim, J.-S.; Jo, B.-W.; Kim, J.; Lee, Y. *Polym. Bull.* 1999, 42, 213
- (14) Ma, X.; Sauer, J. A.; Hara, M. *Macromolecules* 1992, 25, 6466.
- (15) Vanhoorne, P.; Granfjean, J.; Jerome, R. *Macromolecules* 1995, 28, 3552.
- (16) Kim, J.-S.; Eisenberg, A. J. *Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1995, 33, 197.

감사의 글

지난 2년여의 시간동안 대학원 생활은 제 인생에 있어 많은 것을 배운 것 같습니다. 실수도 많았고 배우는 과정에서 어려움도 많았지만 힘든 과정 속에서도 옆에서 지탱해주고 힘을 주신 분들에게 진심으로 감사의 인사를 드립니다.

먼저 부족한 저를 많이 이끌어주시고 연구에 대한 참된 자세를 언제나 가르쳐주신 김준섭 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 부족한 저의 논문을 충고와 따뜻한 격려로 심사해 주신 최재곤 교수님과 유정아 교수님께 진심으로 감사 드립니다. 또한 학부과정과 대학원 생활동안 지도해주신 유지강 교수님, 홍진후 교수님, 조훈 교수님, 이창훈 교수님, 김현경 교수님께도 감사 드립니다. 그리고 기초 실험실에서 생활하며 많은 도움을 준 광환오빠를 비롯한 인접이, 혜련이에게 너무 고마운 마음으로 감사드리고 이 외에도 대학원 생활에 도움을 많이 준 선·후배님들께도 감사 드립니다. 그리고 학부시절을 같이 즐겁게 보낸 영화, 지영, 현민에게도 감사의 인사를 드립니다.

내 생애 가장 소중한 친구들인 은경이, 미진이, 수연이, 수진이, 진희에게 고마운 마음을 전합니다. 그리고 가장 힘들 때 옆에서 나를 지탱해주고 위로해주던 사랑하는 그분에게도 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 매일 고생하시면서 학교에 출·퇴근 시켜준 아빠, 매일 걱정하며 저를 챙겨주던 엄마, 오빠, 율케언니 그리고 이쁜 우리 지율이에게 감사와 사랑하는 마음을 담아 이 논문을 바칩니다.

2015년 5월

김은희