



### 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 원 저작자를 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 권리와 책임은 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



2017년 2월  
석사학위 논문

# 랜덤 스타이렌 아이오노머의 물 흡수

조 선 대 학 교 대 학 원

신재생에너지융합학과

소 인 섭

# 랜덤 스타이렌 아이오노머의 물 흡수

Water absorption of random styrene ionomers

2017년 2월 24일

조 선 대 학 교 대 학 원

신재생에너지융합학과

소 인 섭

# 랜덤 스타이렌 아이오노머의 물 흡수

지도교수      김    준    섭

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함.

2016년 10월

조   선   대   학   교   대   학   원

신재생에너지융합학과

소    인    섭

# 소인섭의 석사학위논문을 인준함.

위원장      조선대학교      교수      최재곤 (인)

위원      조선대학교      부교수      이창훈 (인)

위원      조선대학교      교수      김준섭 (인)

2016년 11월

조선대학교 대학원

# 목 차

List of Tables	iii
List of Schemes	iv
List of Figures	v
Abstract	vii

## 제 1 장 서론

1.1. 연구배경.....	1
1.2. 아이오노머의 탄생.....	2
1.3. 아이오노머의 특징.....	3
1.4. 아이오노머의 물 흡수.....	6
1.5. 참고문헌.....	9

## 제 2 장 스타이렌 아이오노머의 물 흡수

2.1. 서론.....	12
2.2. 실험.....	14
2.2.1. 고분자 합성.....	14
2.2.2. 적정 및 중화.....	14
2.2.3. 시편 제작.....	15

2.2.4. 물 흡수 정도 측정.....	15
2.2.5. 형태학 분석.....	15
2.3. 결과 및 고찰.....	16
2.3.1. 물 흡수 분석.....	16
2.3.2. 형태학적 분석.....	25
2.4. 결론.....	31
2.5. 참고문헌.....	32

### 제 3 장 PSMANa 아이오노머의 물 흡수에 미치는 요인

3.1. 서론.....	33
3.2. 실험.....	34
3.2.1. 고분자 합성 및 중화.....	34
3.2.2. 시편제작, 물 흡수 정도 측정 및 형태학 분석.....	34
3.3. 결과 및 고찰.....	35
3.3.1. 중화도 효과.....	35
3.3.2. 양이온 효과.....	44
3.4. 결론.....	52
3.5. 참고문헌.....	54
감사의 글 .....	55

## List of Tables

- Page 6      **Table 1.** Various morphological models of perfluoro ionomers
- Page 29     **Table 2.** Number of ion pairs per multiplet and numbers of multiplets in ionomers (1 cm<sup>3</sup> size) of various ion contents
- Page 42     **Table 3.** Numbers of ion pairs per multiplet and numbers of muluiplets in ionomer (1 cm<sup>3</sup> size) of varying degree of neutralization

## List of Schemes

- Page 2      **Scheme 1.** Surlyn Ionomer.
- Page 4      **Scheme 2.** Ionomer morphology.
- Page 12     **Scheme 3.** (Left) dry multiplets and (right) plasticized multiplets by water.
- Page 30     **Scheme 4.** Changes in the size and shape of multiplets by water uptake.
- Page 43     **Scheme 5.** Multiplet morphorogy vs. ion contents and neutralization levels.
- Page 51     **Scheme 6.** Multiplet morphology vs. cation radius and cation change.

## List of Figures

- Page 17 **Figure 1.** Weight ratio of PSMANa and PSSNA ionomers after and before absorbing water as a function of water-immersing time.
- Page 19 **Figure 2.** (Up) the initial slope of the water absorption curve of the ionomers vs. ion contents and (down) maximum water absorption values for the ionomers vs. ion contents.
- Page 20 **Figure 3.** Clarity of the PSMANa ionomer samples soaked in water for an indicated time.
- Page 21 **Figure 4.** SEM images of the lateral side of fractured samples. Before (a and b) and after (c and d) absorbing water.(a, b:  $\times 40$  magnification) (c, d:  $\times 10,000$  magnification)
- Page 24 **Figure 5.** Number of water molecules per ion pair of PSMANa ionomers as a function of water-immersing time.
- Page 26 **Figure 6.** SAXS profiles of (up) PSMANa ionomers of different ion contents (down) water uptake PSMANa ionomers of different ion contents.
- Page 28 **Figure 7.** Bragg distance calculated from  $q_{\max}$  as a function of ion content of PSMANa ionomers.
- Page 36 **Figure 8.** Weight ratio of PSMANa ionomers after and before absorbing water as a function of water-immersing time.

- Page 38 **Figure 9.** (Up) the initial slope of the water absorption curve of the ionomers vs. neutralization level and (down) maximum water absorption values of the ionomers vs. neutralization level.
- Page 39 **Figure 10.** SAXS profiles of (up) PSMNa ionomers of varying degree of neutralization and (down) water absorbed PSMANa ionomers of varying neutralization level.
- Page 41 **Figure 11.** Bragg distance calculated from  $q_{\max}$  as a function of neutralization level of PSMA<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub> ionomers.
- Page 45 **Figure 12.** Weight ratio of PSMA ionomers neutralized with various cations as a function of water-immersing time.
- Page 46 **Figure 13.** (Up) The initial slopes of the water-uptake curve of ionomers neutralized with various cation and (down) maximum water-uptake values as a function of ion radius.
- Page 48 **Figure 14.** (Up) The initial slopes of the water-uptake curve of ionomers neutralized with various cations vs.  $q/a$  and (down) maximum water-uptake values vs.  $q/a$ .
- Page 49 **Figure 15.** (Up) SAXS profiles of PSMA<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub> ionomers neutralized with various cations and (down) Bragg distance calculated from  $q_{\max}$  as a function of ion radius.

## Abstract

### Water absorption of random styrene ionomers

So, In-sub

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

Department of Energy Convergence,  
Graduate School of Chosun University

Ionomers are the polymers containing a small amount of ionic groups in the relatively non-polar polymer backbone chains. Because of the nature of the ionomers, if water molecules meet the ionomer, the water molecules reside in the ionic aggregates and act as polar plasticizer. When the ion content of ionomers is sufficiently high, the plasticization by water becomes a major drawback for the ionomer applications. Thus, naturally the contact of water with the ionomers of high ion contents has been avoided as much as possible. In this study, we investigated the effects of the type of neutralizing cations on the water uptake of poly(styrene-co-methacrylate) ionomers of varying degrees of ion contents to understand the water uptake behavior of ionomers more quantitatively. Firstly, we prepared poly(styrene-co-methacrylic acid) copolymer containing 6.1, 12.2 and 21.3 mol% of acidic units. Then, the acid groups of the copolymers were neutralized with various cations including Li(I), Na(I), K(I), Cs(I), and Ba(II). Subsequently, we molded the coin-type samples using a hot press and a mould. Then, the polymer specimens were immersed in water. After certain periods of time, the weights of specimens were measured, and compared with those of the samples containing no water. It was found that the acid copolymer did not absorb the water noticeably. In the cases of the ionomers, the initial rates of the water uptake were very high and

the amounts of water in the ionomers reached maximum within two to three days, and then leveled off with further increasing absorption time. For 6.1 mol% ionomers, it was observed that the initial rates of water absorption were not dependent on the type of cations. This indicates that the size of the cations matters for the initial rate of water uptake. However, the maximum amounts of water were relatively low for the Li- and Ba-ionomers. On the other hand, the amounts of absorbed water were relatively large for the Cs- and K-ionomers. This suggests that the strength of the interactions between ion pairs of the ionomers affects the water absorption behavior of the ionomers. In the cases of 12.2 mol % and 21.3 mol% ionomers, the initial rates of water uptake seemed to depend on the type of cations. The trend of the maximum amounts of water for the 12.2 mol% ionomers was similar to that for the 6.1 mol% ionomers. However, the trend was found to be opposite for the 21.3 mol% ionomers. This indicates the ion content also plays an important role in the water absorption behavior of the ionomers.

## 제1장 서론

### 1.1. 연구배경

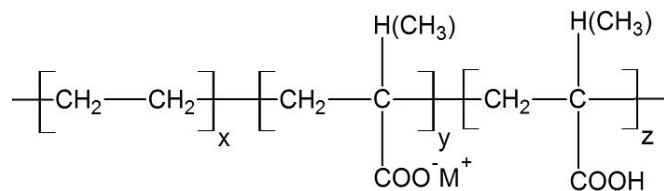
고분자 소재는 가공이 용이하고 다양한 물리적인 성질을 가지고 있다는 점에서 금속 소재 및 무기 세라믹 소재 보다 더 많은 관심을 받고 있다. 고분자가 보여주는 다양한 물리적인 성질은 고분자를 자동차 소재, 건축자재, 화장품 소재, 의약 관련 소재 등 여러 소재 관련 산업 분야에서 사용할 수 있게 한다. 이렇게 우리 일상 곳곳에서 찾아 볼 수 있는 고분자에 대한 연구 분야를 보면 물리적인 성질에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 대표적으로 연구되는 고분자의 물리적인 성질로는 열적 성질, 기계적 성질, 동적 기계적 성질, 열안정성, 전기적 성질, 자기적 성질 등이 있다. 이에 더불어 고분자의 분자량 및 고분자 사슬의 다이나믹스 그리고 고분자 표면의 젖음성과 흡습성 또한 연구의 대상이 되고 있다.<sup>1</sup>

SciFinder를 통해 조사해 보면, 고분자에 대한 연구 중에서 최근 20년 동안 보다 더 활발해진 연구 분야는 고분자 복합재료, 고분자 시멘트, 고분자 센서 등이다. 특히 최근 들어 더욱 활발해진 연구 분야를 보면 고분자를 이용한 위생용품, 바이오 및 의약품, 고분자 코팅, 고분자 분리막, 농업에 쓰이는 고분자, 방수제품, 친환경 고분자 제품 등이다. 흥미로운 점은 각각 다른 분야에서 사용되는 이들 고분자가 공통적으로 가지고 있는 사용 조건들 중에 하나가 고분자가 용매(특히 물)에 접촉될 수 있는 상황에서 이용되고 있다는 점이다.

한편 아이오노머는 친수성과 소수성을 같이 가지고 있는 고분자이기에 물과 같은 극성 용매와 동시에 소수성 유기 용매를 흡수하는 흥미로운 고분자이다. 따라서 본 연구에서는 능동적 그리고 적극적으로 아이오노머를 용매에 노출시켜 아이오노머의 용매 흡수 성질에 대해 알아보고 용매 흡수 메커니즘과 이와 관련된 고분자 사슬의 움직임의 상관관계에 대해 알아보고자 하였다.

## 1.2. 아이오노머의 탄생

아이오노머(ionomer)는 이온 상호작용을 할 수 있는 이온기를 주 사슬에 가지고 있는 고분자이다. 1964년 미국 duPont사에서 에틸렌과 메타크릴산을 공중합해 금속염 형태로 만든 고분자(Scheme 1)를 아이오노머라 칭하여 미국화학회에 처음으로 발표했으며,<sup>1</sup> 그 후 이 고분자를 Surlyn<sup>®</sup>이라는 이름으로 판매하기 시작하였다.



Scheme 1. Surlyn ionomer.

그 후 상대적으로 극성이 작은 주 사슬에 이온기를 15 mol% 이하로 포함하고 있는 고분자를 아이오노머(ionomer)라고 통칭하게 되었다.<sup>2-7</sup> 하지만 높은 이온 농도의 아이오노머들은 고분자 전해질과 같은 특징을 보여주기 때문에 아이오노머와 고분자 전해질의 구분은 불분명하였다. 따라서 1990년 Eisenberg와 Rinaudo가 제시한 ‘한정된 영역에서 이온성 작용기들이 모여 이온 회합체를 만들고, 이 이온 회합체의 이온 간 상호작용에 의해 물질이 가지고 있는 물리적 성질이 결정되는 중합체’를 아이오노머로 정의하기도 했다.<sup>8</sup>

학술적으로 연구되거나 상업적으로 사용되는 아이오노머의 대부분은 고분자 사슬의 이온성 반복 단위가 불규칙하게 배열되어 있는 랜덤 아이오노머이다. 대표적인 아이오노머 제품으로는 골프공에 많이 쓰이는 duPont사의 Surlyn<sup>®</sup>과, 연료전지 분리막으로 널리 쓰이는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 계열의 아이오노머인 duPont사의 Nafion<sup>®</sup> 등이 있다.

### 1.3. 아이오노머의 특징

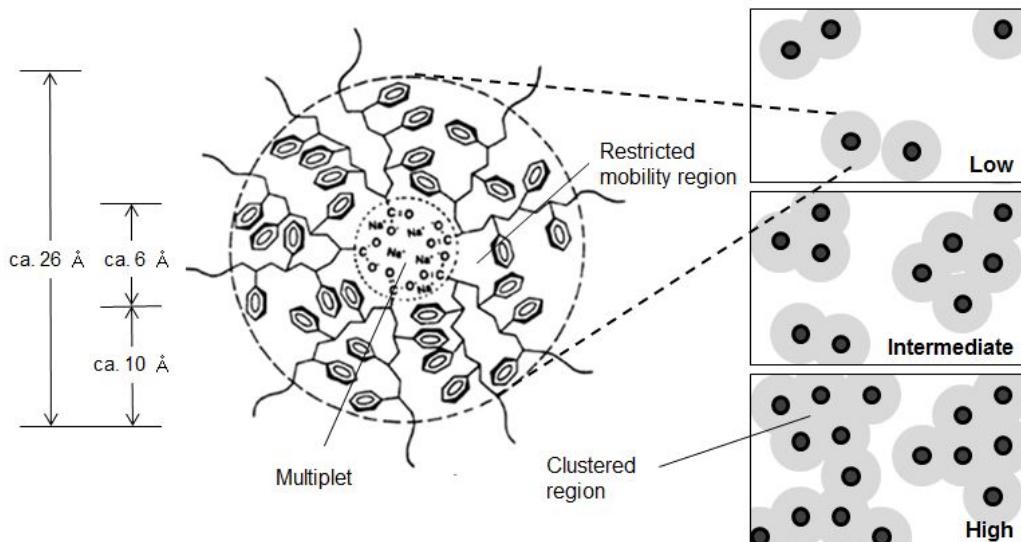
이온기가 도입된 고분자는 이온기의 상호작용으로 인해 비이온성 고분자에 비해 높은 용융 점도와 전기 전도도를 보이며 동시에 낮은 결정성으로 인해 투명한 고분자로 얻을 수 있다. 일반적으로 비이온성 고분자의 경우에 하나의 유리전이온도( $T_g$ ) 만을 관찰할 수 있는 반면 이온기가 도입된 고분자의 경우에는 특정 이온 농도 범위에서 두 개의  $T_g$ 가 관찰된다.

이러한 아이오노머의 특징을 형태학적인 측면에서 설명하기 위해 다양한 모델들이 제시되어 왔다. 1965년 Bonotto와 Bonner의 아이오노머에 이온 회합체가 존재한다는 주장을 시작으로<sup>9</sup> 1968년 Longworth와 Vaughan의 아이오노머 모델<sup>10</sup>이 제시되었다. 1970년 Eisenberg는 아이오노머는 이온기들이 서로 뭉친 회합체인 “multiplet”이란 것을 만든다고 설명하였고 열역학적인 함수를 사용하여 multiplet의 크기를 계산하기도 하였다.<sup>11</sup> 한편, 1970년대에 들어서 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험이 가능해짐에 따라 형태학에 기초한 다양한 아이오노머 모델들이 제시되었다. 대표적으로 1974년 MacKnight 등이 Core-Shell 모델을,<sup>12</sup> 그리고 1983년 Yarusso와 Cooper가 Hard-Sphere 모델<sup>13</sup>을 제시하였다. 하지만 불행하게도 이러한 형태학적인 모델만 가지고는 아이오노머의 기계적 물성을 설명할 수 없었다. 따라서 1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 아이오노머의 물리적인 성질과 동시에 형태학을 같이 설명하기 위하여 multiplet/cluster 모델(EHM 모델)을 제시하였다.<sup>14</sup>

이 EHM 모델에 의하면 아이오노머의 이온기들은 이온-이온 사이에서의 상호작용과 주 사슬-이온 사이의 극성 차이로 인해 상 분리를 일으켜 multiplet을 형성한다. Multiplet은 주위에 있는 사슬들의 움직임을 제한하는데 그 이유로는 크게 세 가지가 있다. 첫 번째 이유는 multiplet이 물리적 가교점으로 작용해 multiplet의 바깥으로 뻗어 나온 사슬들의 움직임을 제한하는데 이것을 anchoring 효과라 한다. 두 번째는 multiplet 주위로 뻗어 나온 사슬이 많아져 사슬의 밀도가 증가함에 따라 사슬들의 움직임이 제한된다는 것으로 crowding 효과라 한다. 마지막으로 이온기들이 쉽게 multiplet을 이루기 위해서는 이온기가 붙어 있는 사슬들이 되도록 최대한 펼친 사슬 구조를 하고 있어야 하는데 이런 펼친 구조는 긴장 상태를 야기한다. 이러한 긴장이 사

슬의 움직임을 제한하는데 이것을 tension 효과라고 한다.

Scheme 2의 왼쪽에 EHM 모델에서 제시한 multiplet을 poly(styrene-co Na-methacrylate) 아이오노머를 가지고 나타내었다.



**Scheme 2.** Ionomer morphology.

Scheme 2를 보면 이온 회합체의 크기는 약  $6 \text{ \AA}$ 이다. 또한 multiplet에서 밖으로 뻗어나온 사슬들은 그 움직임들이 제한되어 있는데 이렇게 움직임이 제한된 고분자 사슬 영역의 두께는 poly(styrene-co Na-methacrylate) 아이오노머 경우에 약  $10 \text{ \AA}$ 라고 알려져 있다. 따라서 multiplet과 움직임이 제한된 영역 전체의 크기는 약  $30 \text{ \AA}$  보다 작다고 예상된다. Scheme의 오른쪽에 이온 농도가 낮을 때(Low)와 중간(Intermediate), 높을 때(High)의 아이오노머의 모폴로지를 나타내었다. 검은색 부분은 multiplet을 나타낸 것이고 회색 부분은 multiplet에 의해 움직임이 제한되는 부분을 나타낸 것이다. 그리고 흰색 부분은 이온기가 거의 없는 매트릭스 영역을 나타낸 것이다.

아이오노머의 이온 농도가 아주 낮을 경우에는 움직임이 제한된 영역이 적기 때문에 겹침 현상이 잘 일어나지 않는다. 하지만 이온 농도가 증가함에 따라 multiplet 수가 증가하게 되는데, 특정 농도 이상이 되어 움직임이 제한된 영역이 서로 겹치고 그 크기가

100 Å 이상이 되면 그 영역을 cluster라고 부른다. 이때 이 cluster 영역은 사슬의 움직임이 제한되지 않은 고분자 matrix 영역의 유리전이온도(matrix  $T_g$ ) 보다 높은 온도 범위에서 자체의 유리전이온도(cluster  $T_g$ )를 보여주게 된다. 한편, 이온 농도를 더 증가시키면 움직임이 제한된 영역이 점점 더 겹치게 되며 그 크기가 점점 더 커지게 되어 cluster  $T_g$ 도 증가하게 된다. 한편 multiplet은 사슬과 사슬 사이의 가교 역할을 하기 때문에 matrix  $T_g$ 도 함께 증가하게 된다. 이온 농도가 일정 농도 이상(약 15 mol%)이 되면 고분자의 matrix는 거의 cluster 영역으로 변화하여 matrix  $T_g$ 는 거의 관찰되지 않고 cluster  $T_g$ 만 관찰된다. Scheme 2의 오른쪽에 이것이 잘 나타나 있다. 즉, 낮은 이온 농도의 경우에는 matrix 영역이 연속적인 영역으로 표시되어 있는 반면에 높은 이온 농도의 경우에는 cluster 영역이 연속적인 영역으로 표시되어 있어 이온 농도를 Low → Intermediate → High로 바꿈에 따라 연속상이 matrix 상으로부터 cluster 상으로 전이한다는 것이 잘 나타나 있다. 한편 multiplet의 크기는 주 사슬의 종류와 극성의 정도, 이온기의 종류와 함량에 따라 달라지며, 이는 cluster의 형성에 영향을 미쳐 아이오노미의 물성을 변화시킨다.

## 1.4. 아이오노머의 물 흡수

고분자의 흡수도를 측정하는 방법은 여러 가지 있지만 가장 대표적인 방법은 팽윤 테스트(swelling test)이다. 이 방법은 보통 가교된 고분자의 흡수도 및 용매 흡수 정도를 측정할 때 사용된다. 파우더 형태 혹은 액체(혹은 반고체) 상태로 존재하는 친수성 선형 고분자의 경우에는 물에 직접 넣게 되면 쉽게 녹아 버리기 때문에 팽윤 테스트로는 흡수도를 측정할 수 없다. 이런 경우 혹은 필름 형태의 고분자의 경우에는 electro-microbalance 방법을 사용하여 흡수도를 측정한다. 또 다른 방법으로는 quartz crystal microbalance (QCM),<sup>15</sup> permeation analyzer,<sup>16</sup> dynamic vapor sorption,<sup>17</sup> IR near-field scanning optical microscopes<sup>18</sup> 등을 사용하여 흡수성을 측정할 수 있다.

아이오노머의 물 흡수에 대한 연구는 Nafion<sup>®</sup>(perfluorosulfonate ionomer)이 대다수를 차지하고 있다. Nafion<sup>®</sup>은 1960년대 duPont사에서 개발한 과산화 술폰산 구조를 가지는 PTFE 고분자로, 독특한 화학적 구조로 인해 우수한 기계적 특성과 화학적 안정성, 그리고 높은 수소 이온 전도도를 보여준다. 이러한 특성으로 인해 연료전지 등의 고분자 전해질 막으로 쓰이게 되었다. Table 1에 Nafion<sup>®</sup> 아이오노머의 다양한 물 흡수 모델들을 나타내었다.

**Table 1.** Various morphological models of perfluoro ionomers

Model	Year	Reference
Cluster-network model	1977	19
Two environments of sorbed water	1980	20
Ion-dipole hydration shell cluster model	1980	21
Four-state model of hydration-mediated counterion dissociation equilibrium	1980	22
Elastic theory of cluster swelling	1980	23
Three-phase model	1980	24
Three-region structural model	1981	25
Redistribution of ion exchange sites upon hydration	1981	26
Spherical micelle geometry model	1984	27
Water sorption isotherm model	1985	28
Rodlike micellar structures in solutions	1988	29

한편, Yano 등은 1992년 다양한 물리화학적 분석 기법(FT-IR, DSC, X-ray scattering, thermogravimetry, dilatometry)을 이용하여 poly(ethylene-co-methacrylate) 아이오노머의 물 흡수가 구조와 물성에 미치는 영향을 연구하였다.<sup>30</sup> 물 분자는 무정형 영역과 이온 클러스터 영역에 존재하는  $-COO^- Na^+$  이온쌍에 우선적으로 흡수되어  $Na^+$  이온 하나당 물 분자 세 개씩 1차 수화 껍질(primary hydration shell)을 형성하고 남은 물 분자는 1차 수화 껍질 주변에 존재한다고 설명하였다. 이러한 결과는 저자들이 이전에 제안한 이온 클러스터의 order-disorder transition 모델이 잘 맞다는 것을 설명한다고 보고했다.

2000년 Gebel은 물이 Nafion<sup>®</sup>에 흡수될 때의 matrix 및 multiplet의 구조 변화를 SAXS와 SANS로 분석했다.<sup>31</sup> 물 함유량이 낮으면( $V_{H_2O} < 0.25$ ) 고분자 matrix 내부의 물 분자들은 고분자 matrix 내부에 형성된 구형 물주머니에 존재하게 되며, 물 함유량이 증가하면( $V_{H_2O} = 0.25$ ) 구형 물주머니들이 침투(percolation) 형태의 구조물을 형성하게 되고, 물의 함유량이 더 증가되면( $V_{H_2O} = 0.5$ ) 이제는 물 분자들이 물로 이루어진 matrix를 형성하고 유기 고분자 물질들이 이번에는 침투 구조체를 이루는 상전이체를 형성한다고 하였다. 물의 함유량이  $V_{H_2O} > 0.75$  이상인 경우에는 고분자 막대의 연결망(connected network of polymer rod) 형태가 만들어진다고 제안했다.

한편, 유체를 저장하기 위한 목적으로 만들어진 고흡수성 고분자는 식품포장재,<sup>32</sup> 농업용,<sup>33</sup> 약물 제어방출,<sup>34</sup> 광케이블 보호 재료<sup>35</sup> 등 다양한 분야에서의 이용 가능성을 보여준다. 다만, 고흡수성 고분자로는 물리적 특성과 경제적인 이유로 인해 아크릴산(acrylic acid)과 아크릴아마이드(acrylamide)계 고분자만이 주로 연구 개발되고 있다. 이러한 고분자에 대한 연구 주제를 살펴 보면, 보통의 경우에 총 흡수량과 흡수 속도, 용매를 흡수한 고분자의 단단함 등이 주 연구 주제가 되고 있다. 현재는 최근 대두되고 있는 환경적인 문제로 인해 셀룰로오스 계열 생분해 고흡수성 고분자와<sup>36</sup> 기존의 고흡수성 고분자와 함께 사용하여 효율을 높일수 있는 섬유 형태의 고흡수성 고분자 블렌드<sup>37-39</sup> 등이 새롭게 연구되고 있다.

본 연구에서는 스타이렌 아이오노머의 물 흡수 거동에 대해 알아보았다. 2 장에서는 스타이렌 아이오노머의 이온기 함량을 다양하게 하여 아이오노머들을 만들고 이 아이오노머들에 물을 흡수 시킨 후 무게를 측정하여 물 흡수 정도에 대해 알아 보았다. 그리고 SEM을 이용하여 아이오노머의 물 흡수 전·후의 마이크로미터 크기의 형태 변화에 대해 알아 보았고 SAXS 분석을 통해 아이오노머의 물 흡수 거동을 연구 하였다. 3 장에서는 중화하는 양이온의 종류를 다양하게 하거나 중화도를 다양하게 하는 등 조건을 다양하게 하여 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머를 만든 후 이들의 물 흡수에 미치는 여러 요인에 대해 연구하였다.

## 1.5. 참고문헌

1. Rees, R. W.; Vaughan, D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1965**, *6*, 287.
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. Bonotto, S.; Bonner, E. F. *Macromolecules* **1968**, *15*, 1032.
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. Symp.* **1974**, *45*, 113.
13. Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871.
14. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.
15. Tamirisa, P. A.; Hess, D. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7092.
16. Sacher, E.; Susko, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 679.
17. Kim, S. J.; Shin, S. R.; Lee, S. M.; Kim, I. Y.; Kim, S. I. *J. Appl.*

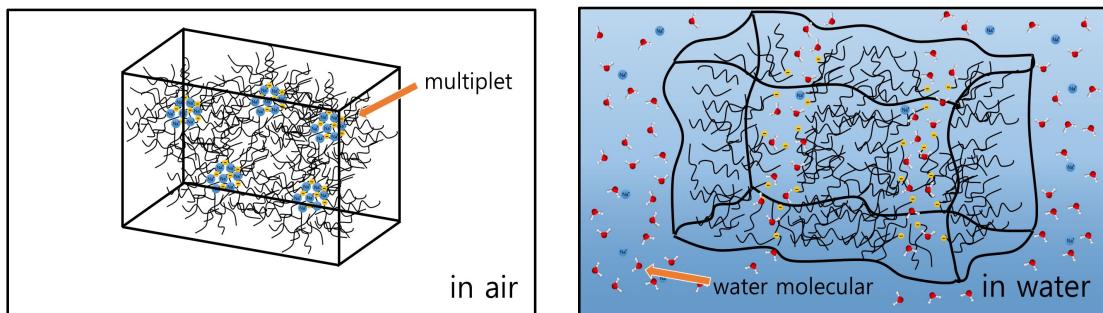
- Polym. Sci.* 2003, 88, 2721.
18. McDonough, L. A.; Dragnea, B.; Preusser, J.; Leone, S. R. *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, 4951.
  19. Gierke, T. D. *J. Electrochem. Soc.* 1977, 124, 319.
  20. Falk, M. *Can. J. Chem.* 1980, 58, 1495.
  21. Mauritz, K. A.; Hora, C. J.; Hopfinger, A. J. In *Ions in Polymers*; Eisenberg, A., editor. Advancesd Chemistry Series 187; American Chemical Society: Washington, DC, 1980.
  22. Lowry, S. R.; Mauritz, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4665.
  23. Hsu, W. Y.; Barley, J. R.; Meakin, P. *Macromolecules* 1980, 13, 198.
  24. Rodmacq, B.; Coey, J. M. D.; Escoubes, M.; Roche, E.; Duplessix, R.; Eisenberg, A.; Pineri, M. In *Water in Polymers*; Rowland, S. P., editor. ACS Symposium Series 127; American Chemical Society; Washington, DC, 1980.
  25. Yeager, H. L; Steck, A. *J. Electrochem. Soc.* 1981, 128, 1880.
  26. Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 1687.
  27. Datye, V. K.; Taylor, P. L.; Hopfinger, A. J. *Macromolecules* 1984, 17, 1704.
  28. Mauritz, K. A.; Rogers, C. E. *Macromolecules* 1985, 18, 483.
  29. Aldebert, P.; Dreyfus, B.; Gebel, G.; Nakamura, N.; Pineri, M.; Volino, F. *J. Phys. France* 1988, 49, 2101.
  30. Yano, S.; Tadano, K.; Nagao, N.; Kutsumizu, E.; Tachio, H.; Hirasawa. E. *Macromolecules* 1992, 25, 7168.
  31. Gebel G. *Polymer* 2000, 41, 5829.
  32. DeGouw, A. M.; Prins, J.; Dingermans, J. *Eur. Patent Appl.* 1983, 68, 530.
  33. Brondsted, H.; Kopecsek, J. *Polyelectrolyte Gels, Properties, Preparation and Applications*; Harland, R. S.; Prud'homme, R. K., editors. American

- Chemical Society, Washington, DC, 1992.
- 34. Greenley, R. Z. *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*; Dunn, R. L.; Ottenbrite, R. M., editors. American Chemical Society, Washington, D. C, 1991.
  - 35. Hogari, K.; Ashiya, F. *Superasorbent Polymers: Science and Technology*; Buchholz, F. L.; Peppas, N. A., editors. American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
  - 36. Anbergen, U.; Oppermann, W. *Polymer* **1990**, *31*, 1854.
  - 37. Allen, A. S.; Farrar, D.; Flesher, P. US Patent 5,280,079, 1994.
  - 38. Akers, P. J.; Brunskill, W. US Patent 5,466,731, 1995.
  - 39. Le-Khac, B. US Patent 5,026,784, 1991.

## 제 2 장 스타이렌 아이오노머의 물 흡수

### 2.1. 서론

아이오노머는 이온기를 일부분의 고분자 반복 단위에 가지고 있기 때문에 아이오노머의 흡수성에 대한 연구는 일찍부터 관심의 대상이었다.<sup>1-10</sup> 1 장에서 언급했듯이 아이오노머의 이온기들은 고분자 주 사슬과의 큰 극성 차이 그리고 이온기 사이의 상호작용 때문에 이온 회합체를 형성하며 이러한 이온 회합체를 multiplet이라고 부른다. 아이오노머가 물을 흡수하면 물 분자들은 multiplet 안으로 들어가게 되고 이온기 사이의 상호작용이 약화된다(Scheme 1).<sup>6</sup> 건조 상태에서는 물리적 가교점으로 작용하는 multiplet이 물을 많이 흡수하게 되면, 더 이상 가교점으로서의 역할을 못하게 되어 아이오노머의 물성도 급격히 저하되기 시작한다. 따라서, 벌크 상태로 이용되는 아이오노머는 보통의 경우에 되도록 물과 접촉하지 않는 상태에서 취급되곤 한다(연료 전지 분리막으로 사용되는 Nafion® 같은 아이오노머는 예외이다). 아이오노머는 사용 중에 용매에 노출될 가능성이 많은데 용매 중에서도 물에 노출될 가능성이 가장 높고 그 다음으로 알코올 등 우리 주변에서 흔히 발견할 수 있는 유기 용매 그리고 식용유 등 비극성 유기용매 등에 노출될 가능성이 높다.



Scheme 3. (Left) dry multiplets and (right) plasticized multiplets by water.

유기 용매 혹은 물 흡수에 대한 연구로는 연료 전지 분리막으로 쓰이는 아이오노머인 Nafion®에 대한 연구가 대부분이고, 다른 아이오노머에 대한 물 흡수 연구는 상대적으로 부족한 실정이다. 스타이렌계 아이오노머의 물 흡수에 대한 연구는 아래와 같다.

Poly(styrene-co Na-methacrylate) PSMANa 아이오노머에 대한 물 흡수의 초기 연구는 1973년 Eisenberg와 Navratil에 의해 이루어졌다.<sup>1</sup> 저자들은 PSMANa 아이오노머의 이온기 함량이 6 mol% 이하인 경우에 정상 상태에 다다르면 이온쌍 하나당 물 분자 하나를 포함하고 있으며, 이온기의 함량이 6 mol% 이상인 경우에는 더 많은 물 분자를 포함한다는 것을 알아냈다.

1984년 Escoubes 등은 중기압을 변화시키며 얇은 poly(styrene-co-methacrylic acid PSMAA 공중합체와 Na로 중화한 PSMANa 아이오노머의 물 흡수에 대해서 연구했다.<sup>3</sup> Escoubes는 이온기 함량이 높아지면 물 흡수 용량이 커지고, 낮은 이온기 함량에서는 탈착 온도가 높아지며 이력현상(hysteresis)이 약해진다고 보고했다. 또한, 제거할 수 없는 물(nondesorbable water)의 양 또한 이온기 함량과 함께 서서히 증가한다는 것을 알아냈다.

Yeager와 Eisenberg 연구팀은 1994년 산 작용기를 가지고 있는 다양한 스타이렌 랜덤 공중합체의 물 흡수 실험을 진행했다.<sup>5</sup> PSMAA 공중합체의 경우에 약 15–20 mol% 사이에서, poly(styrene-co-acrylic acid) 공중합체의 경우에는 약 13–17 mol% 사이에서, poly(styrene-co-styrenesulfonic acid)의 경우에는 약 5–10 mol% 사이에서 물 흡수 정도와 전기전도도가 크게 증가하는 현상을 관찰했다. 이러한 현상을 부도체에서 도체로 변화되는 전이(transition)때문이라고 가정했으며, 이러한 전이가 일어나는 산 작용기 함량이 다른 이유는 술폰산 작용기가 카복실산 작용기에 비해서 높은 친수성을 가지기 때문이라고 보고했다.

이상 나열한 연구 결과들을 보면 PSMA 아이오노머의 초기 흡수도와 최대 흡수도에 미치는 다양한 양이온 그리고 중화도의 영향에 대한 연구가 미흡하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 스타이렌 계열 아이오노머를 물에 담근 후 짧은 시간 간격으로 물에서 꺼내 무게 변화량을 측정하여 아이오노머의 물 흡수 성질에 대해 조사하고 SAXS 분석을 통해 물 흡수 메커니즘과 이와 관련된 고분자 사슬의 움직임의 상관관계에 대해 연구하고자 하였다.

## 2.2. 실험

### 2.2.1. 고분자 합성

Poly(styrene-co-methacrylic acid)(PSMAA) 공중합체는 각각 감압 중류하여 정제된 styrene과 methacrylic acid를 benzoyl peroxide를 개시제로 사용하여 60 °C에서 자유라디칼 벌크 공중합으로 합성했다.<sup>1,11-14</sup> 단량체의 반응성비는 styrene( $r_1$ )= 0.22, methacrylic acid( $r_2$ )= 0.64 이었다. 반응성비를 고려한 전환률은 공중합체 조성의 비균일성이 0.1 이하가 되도록 했다. 반응을 끝낸 용액을 tetrahydrofuran으로 희석시켰고, 이 희석 용액을 비용매인 methanol에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 그 침전물인 PSMAA를 걸렀다. 이렇게 얻은 PSMAA를 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

Poly(styrene-co-styrenesulfonic acid)(PSSA) 공중합체는 benzoyl peroxide를 개시제로 사용하여 만든 polystyrene(PS)을 변형된 Makowski 등의 방법을 이용하여 술폰화시켜 만들었다.<sup>15</sup> 즉, PS를 1,2-dichloroethane에 녹여 60 °C로 가열한 후 sulfonic acid와 acetic anhydride를 혼합하여 만든 술폰화 시료를 이 용액에 서서히 첨가시킨 후 60 분 동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후 methanol을 첨가하여 반응을 정지시키고 끓는 물에 이 용액을 서서히 떨어뜨려 1,2-dichloroethane을 증발시키는 방법으로 침전물을 얻은 후 잔류하는 용매를 제거하기 위해 증류수로 수회 닦아 주었다. 이렇게 얻은 PSSA는 걸러 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

### 2.2.2. 적정 및 중화

종합시킨 고분자들의 산 농도를 알아보기 위하여 일정량의 고분자를 benzene/methanol(9/1 v/v) 용액에 녹인 후 phenolphthalein 지시약을 넣고 0.05 N NaOH/methanol 용액으로 적정하였다. 이때 적정된 PSMAA 공중합체의 산 작용기의 농도는 6.3, 12.2, 16.9, 21.3 mol% 였으며 PSSA 공중합체의 산 작용기의 농도는 2.8, 6.0, 8.3, 13.5 mol%였다. PSSA의 경우에 Makowski 등의 sulfonation을 이용해서는 높은 산 작용기 함량의 고분자를 얻기 힘들었기 때문에 최고 13.5 mol%가 되도록 PS

를 sulfonation시켰다. 이 중합체들을 아이오노머 상태로 얻기 위해 benzene/methanol (9/1 v/v) 용액에 녹여 0.4 N NaOH/methanol 용액으로 공중합체의 산 작용기를 100% 중화시켰다.  $\text{Na}^+$ 로 중화된 PSMAA 및 PSSA 아이오노머를 PSMANa 및 PSSNa라고 하겠다. 중화된 아이오노머는 냉동·건조시켜 분말 시료로 얻었으며, 약 100 °C에서 24시간 동안 진공·건조시켰다.

### 2.2.3. 시편 제작

실험에 사용되는 시편은 시료에 따라 200–300 °C, 25 MPa에서 압축·성형하였고 만들어진 동전 모양의 시편의 크기는 13 mm(d) × 1.3 mm(t) 이었으며 물 흡수 실험을 시작하기 전에 100 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 열처리하였다.

### 2.2.4. 물 흡수 정도 측정

동전 형태의 아이오노머 시편은 종류마다 3 개씩 20 °C, 30 mL의 물에 넣은 후 물 흡수가 평행에 도달할 때까지 계획된 시간 간격마다 꺼내어 물을 닦아낸 후 분석 저울로 무게를 측정하였다.

### 2.2.5. 형태학 분석

물 흡수 실험에 사용되는 아이오노머 시편들의 형태학 분석을 위해 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 분석과, 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 수행하였다. SEM 분석을 위해서 Hitachi사의 S-4800 SEM을 사용하였다. SEM 실험을 위한 시편은 상온에서 진공·건조 후 액체 질소로 냉각시키고 파단하여 백금으로 코팅한 후 40 배율과 10,000 배율에서 관찰하였다. SAXS 실험은 포항가속기연구소의 3C 범라인에서 실시하였다. 범의 에너지는 10.64 KeV이며, 범의 파장( $\lambda$ )은 1.16 Å였고, 시편에 통과되는 범의 면적은 1 mm<sup>2</sup> 보다 작았다. 검출기로는 Rayonix 2D MAR165를 사용하였으며 검출기와 시편 사이의 거리(SDD)는 1 m였다. 대기 하에서 실험하였으며, 배경과 공기에서 생기는 오차를 보정해 SAXS 피크의 상대적 강도를  $q$ (산란벡터)로 약 0.02에서 0.6 Å<sup>-1</sup>의 범위에서 얻었다.

## 2.3. 결과 및 고찰

### 2.3.1. 물 흡수 분석

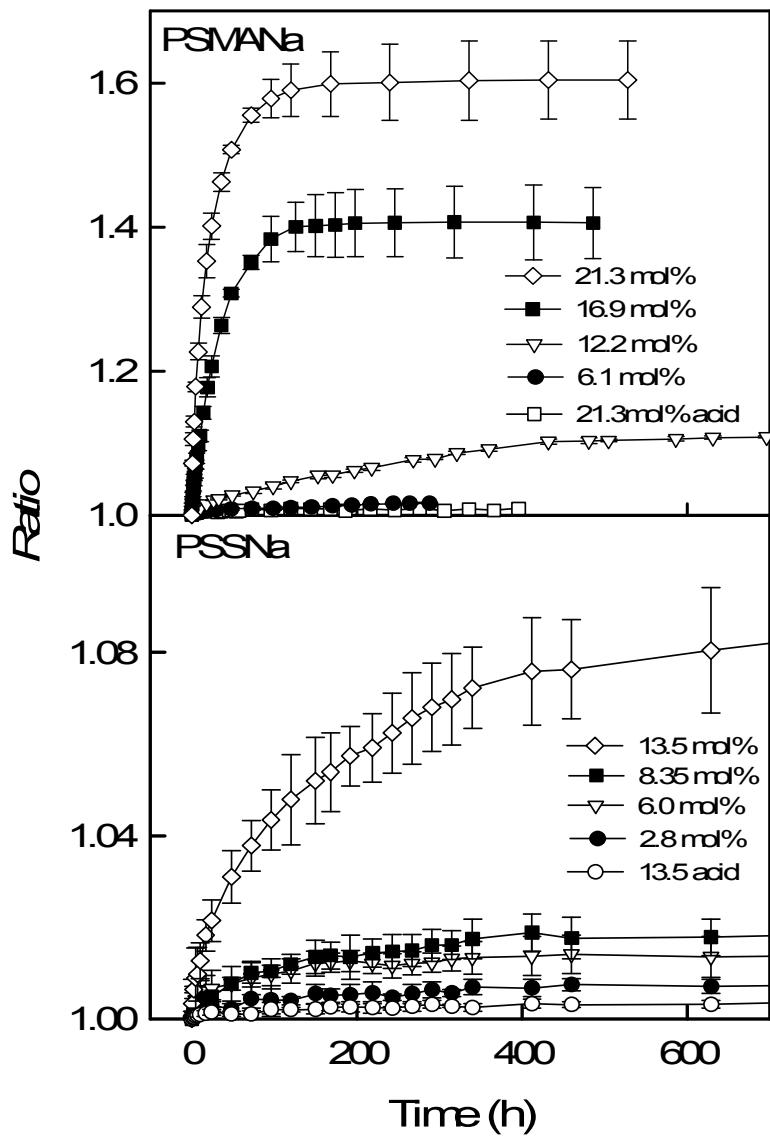
Figure 1의 위는 이온기의 함량이 6.1, 12.2, 16.9, 21.3 mol%인 PSMANa 아이오노머와 산작용기의 함량이 21.3 mol%인 PSMAA 공중합체, 아래는 이온기의 함량이 2.8, 6.0, 8.3, 13.5 mol%인 PSSNa 아이오노머와 산 작용기의 함량이 13.5 mol%인 PSSA 공중합체가 물을 흡수해서 변화한 시편의 무게 비율(*Ratio*)을 물 흡수 시간의 함수로 나타낸 그림이다. *Ratio*는 식 (1)과 같이 구했다.

$$Ratio = \frac{\text{물을 흡수한 시편의 무게}}{\text{물 흡수 전 시편의 무게}} \quad \dots \quad (1)$$

이렇게 구한 *Ratio*를 그래프에 평균을 내어 나타내었으며, 세 시편 사이의 표준오차 (standard error)는 그래프에 여러바로 표시하였다. 표준오차는 식(2)을 통해 구했으며  $SE_{\bar{x}}$ 는 표본평균,  $\bar{x}$ 의 표본오차,  $s$ 는 표본표준편차,  $n$ 은 표본 크기이다.

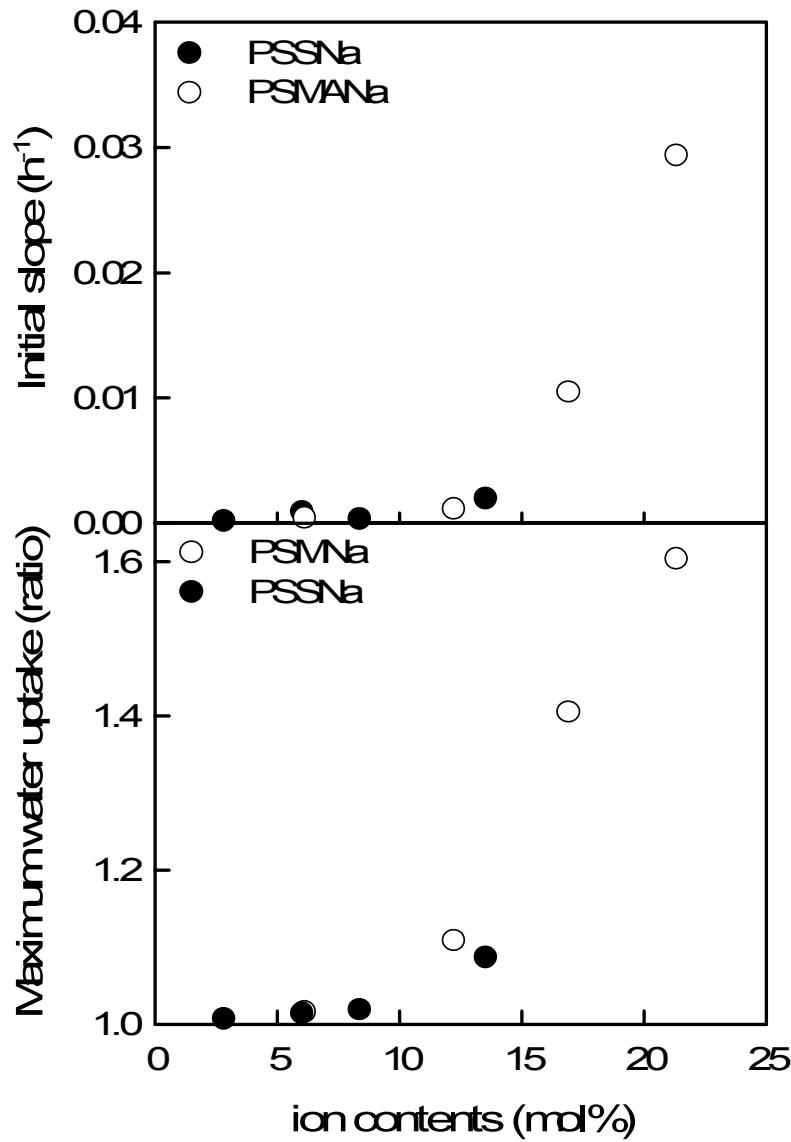
$$SE_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \dots \quad (2)$$

Figure 1을 보면 PSMANa 아이오노머와 PSSNa 아이오노머 모두 초기부터 약 100 시간까지 많은 양의 물을 흡수하면서 높은 초기 흡수도를 보인다. 이후 시간이 흐를수록 물을 흡수하는 양이 서서히 줄어들면서 기울기가 줄어들고 결국 약 400 시간 이후로는 물 흡수도가 거의 변하지 않아 기울기가 0인 정상 상태에 도달하는 것을 알 수 있다. 또한, 이온기의 함량에 따라서 그래프의 형태가 달라지는데, PSMANa 아이오노머의 이온기 함량이 6.1에서 21.3 mol%로 커질수록, PSSNa 아이오노머의 이온기 함량이 2.8에서 13.5 mol%로 커질수록 그래프의 초기 흡수도와 최대 물 흡수도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히, 초기와 최대 물 흡수도가 PSMANa 아이오노머의 경우에는 12.2 mol%, PSSNa 아이오노머의 경우에는 13.5 mol%에서 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있다. PSMANa와 PSSNa 아이오노머의 이온기의 함량이 증가할수록 각 시편간 물 흡수의 편차가 커져 여러바의 크기가 커지는 것을 관찰할 수 있고, 물을 흡수하는 시간이 증가함에 따라 여러바의 크기가 커지는 것 또한 알 수 있다. 이는 세 시편간 물 흡수의 차이가 크다는 것을 의미한다.



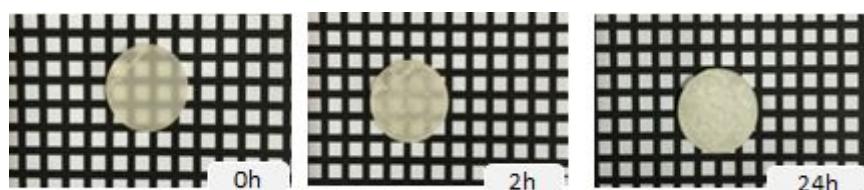
**Figure 1.** Weight ratio of PSMANa and PSSNa ionomers after and before absorbing water as a function of water-immersing time.

Figure 2(위)는 PSMANa와 PSSNa 아이오노머의 물 흡수 그래프의 초기 기울기를 나타낸 그림이고, Figure 2(아래)는 PSMANa와 PSSNa 아이오노머의 물 흡수 그래프의 최대 물 흡수도를 나타낸 그림이다. 물 흡수 그래프의 초기 기울기는 선형 회기 분석(linear regression)으로 1차 함수 형태로 피팅해  $r^2$ (선형 최소-자승 상관관계 계수 linear least-squares correlation coefficient) 값이 0.95 이상이 되는 값으로 구하였고 최대 물 흡수도는 그래프상에서 가장 높은 물 흡수도를 구하여 표기하였다. Figure 2의 그래프를 살펴보면 이온기의 함량이 증가함에 따라 초기 흡수도와 최대 물 흡수도가 증가함을 보인다. 또한 이온기 함량이 약 10–15 mol%가 넘어감에 따라 PSMANa와 PSSNa 아이오노머 모두 초기 흡수도 그래프의 기울기가 급격하게 증가하고 최대 물 흡수도 또한 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저, 물이 흡수된 아이오노머 시편은 물에 의해 극성 가소화 효과가 나타난다.<sup>6</sup> 극성 가소화 효과에 의해 유연해진 사슬들 사이에서 물 분자들은 강한 분자간의 힘에 의해 응집해 벌크 상태의 물이 생성된다. 그런 다음 이렇게 응집한 벌크 상태의 물의 압력에 의해 고분자 사슬의 재배열이 일어나 물이 더 들어갈 수 있는 빈 공간이 생기게 된다. 따라서, 아이오노머 시편 내부에서는 비극성인 영역과 물로 채워진 공간으로 상 분리가 일어나게 된다.<sup>3</sup> 한편, 이온기의 함량이 높아질수록 multiplet의 양이 많아져 multiplet 간 거리가 가까워지고, 이온기의 함량이 많아질수록 물이 채워진 공간이 점점 많아져 이 공간들이 서로 연결될 확률이 높아진다고 볼 수 있다. 또한 이렇게 형성된 물로 채워진 공간이 길게 연결되기 시작하고 그러한 부분(water channel)이 많아질수록 물의 응집력이 증가해 그 부분이 더 넓어져 벌크 상태의 물을 더 많이 흡수하게 된 것이라고 추측해 볼 수 있다. PSMAA 공중합체 필름의 경우에도 흡수도가 급격하게 올라가는 현상이 관찰되는 것이 보고되었다<sup>5</sup>. 최대 물 흡수도의 경우에 PSMANa의 12.2 mol%와 PSSNa의 13.5 mol% 그리고 PSMANa의 6.1 mol%와 PSSNa의 6.0 mol%를 비교해 보면 PSSNa가 더 낮은 흡수도를 보여준다는 것을 확인할 수 있다. 이는 산 작용기의 구조의 극성 차이에 의한 것으로 보인다.



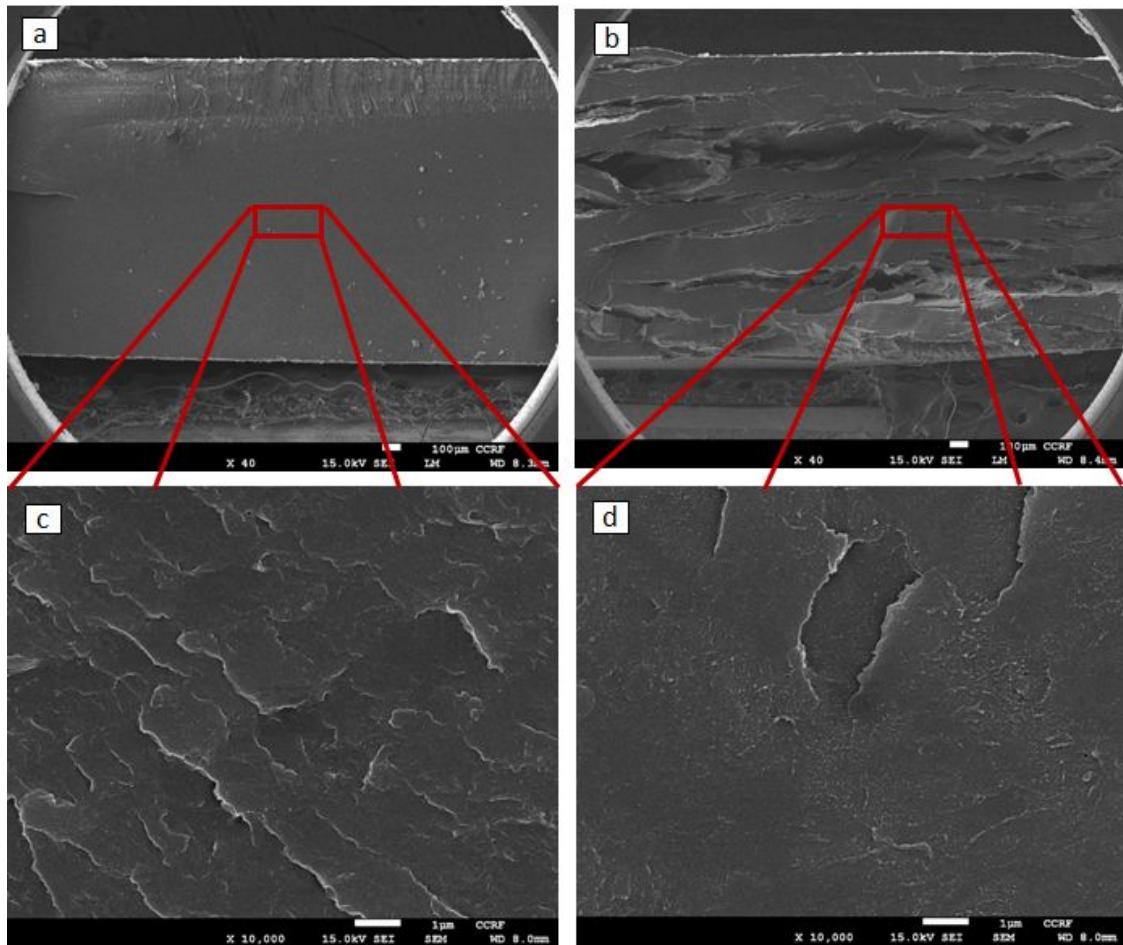
**Figure 2.** (Up) the initial slope of the water absorption curve of the ionomers vs. ion contents and (down) maximum water absorption values for the ionomers vs. ion contents.

Figure 3은 시료의 투명도가 흡수된 물에 의해 어떻게 변하는지에 대해 알아보기 위해 물을 흡수하는 PSMANa-21.3 mol% 아이오노머 시편을 일정한 시간이 지난 후에 눈금종이 위에 놓고 촬영한 사진이다. 시간이 초기부터 2 시간에서 24 시간으로 흙수록 시편이 물을 흡수해 서서히 하얗게 불투명해지면서 눈금종이의 격자 형태가 보이지 않게 된다. 이는 아이오노머에 존재하는 multiplet이 침투한 물에 의한 극성 가소화 효과가 일어남에 따라, 흡수된 물과 고분자 간의 상분리가 일어나 생기는 현상 때문이라고 생각된다.<sup>3</sup>



**Figure 3.** Clarity of the PSMANa ionomer samples soaked in water for an indicated time.

물을 전혀 흡수하지 않거나 물 속에서 3 주간 물을 흡수한 PSMANa-21.3 mol% 아이오노머의 파단면의 SEM 이미지를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 a와 c는 물을 흡수하기 전, b와 d는 물을 흡수한 후의 이미지이며 a, b는 SEM의 배율이 40 배 그리고 c, d는 배율이 10,000 배인 이미지이다. 먼저 저배율 이미지 a, b를 보면 물을 흡수하지 않은 시편 a는 내부에 공간이 없어 깨끗한 단면을 보여주는 반면, 물을 흡수한 시편 b의 내부에는 빈 공간이 생긴 것을 관찰할 수 있다. 이는 아이오노머의 이온쌍과 상호작용 하지 않은 벌크 상태의 물 분자가 고분자 매트릭스 내에서 존재한다는 것을 보여주는 것이다. 또한 c와 d를 비교해 보면 c에서는 보이지 않지만, 물을 흡수해 주변과는 다른 색상과 형태를 보여주는 조직을 d에서 확인할 수 있다. 이러한 결과를 보면 물 분자들은 아이오노머의 이온쌍들과 상호작용하여 multiplet 가소제로 작용하며 Figure 2의 설명에서 추측한 것처럼 아이오노머의 이온쌍과 상호작용하지 않는 벌크 상태의 물 분자 또한 고분자 내부에 실제로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.



**Figure 4.** SEM images of the lateral side of fractured samples. Before (a and b) and after (c and d) absorbing water.(a, b:  $\times 40$  magnification) (c, d:  $\times 10,000$  magnification)

한편, 단순한 계산을 통해 아이오노머의 이온쌍 하나가 붙잡고 있는 물 분자의 개수를 구할 수 있다. 먼저, 주 사슬의 반복 단위 분자량과 산 작용기 반복 단위의 분자량, 그리고 아이오노머의 이온 농도를 통해 해당 이온 농도의 아이오노머의 반복 단위 평균 분자량을 알 수 있는데, 고분자 구조 단위를 100[(스타이렌/메타크릴산) = (94.7/6.1)] 개라고 가정하고 PSMANa 5.3 mol%의 평균 분자량을 식 (3)과 같이 계산할 수 있다.

아이오노머 구조 단위 100 개의 평균 분자량

$$\begin{aligned}
 &= (\text{주 사슬의 반복 단위 분자량(g/mol)}) \times [100 - (\text{아이오노머의 이온 농도(mol\%)})] + \\
 &[ (\text{산 작용기 반복 단위의 분자량(g/mol)} + \text{중화시킨 염기 양이온의 분자량(g/mol)}) \times (\text{아이오노머의 이온 농도(mol\%)})] \\
 &= 104.15\text{g/mol(styrene)} \times 93.9 + [(86.06\text{ g/mol(methacrylic acid)} - 1\text{ g/mol(H)} + 22.99\text{ g/mol(Na)}) \times 6.1] \quad \dots \quad (3)
 \end{aligned}$$

이렇게 구한 아이오노머의 구조 단위 100 개의 평균 분자량과 아이오노머 시편 무게를 아이오노머의 이온 함량과 해당 무게의 아이오노머에 들어있는 이온 함량으로 식(4)와 같이 비례식을 세울 수 있다.

구조 단위 100 개의 물질량 : 아이오노머 시편 무게 = 아이오노머의 이온기 함량(mol%) : 시편의 이온기 몰 수(mol) ... (4)

이때, 구조 단위를 100 개로 가정했으므로 아이오노머 구조 단위 100 개의 평균 분자량(g/mol)은 아이오노머 구조 단위 100 개의 무게(g)가 되고, 아이오노머의 이온기 함량(mol%)은 아이오노머 구조 단위 100 개에 들어있는 이온기 개수(mol)로 쓸 수 있다. 이렇게 세운 식을 식 (5)처럼 시편에 들어있는 이온 함량으로 정리해 줄 수 있다.

$$\text{시편의 이온기 함량(mol)} = \frac{[(\text{시편의 무게(g)}) \times (\text{아이오노머의 이온기 함량(mol\%)})]}{\text{아이오노머 구조 단위 100 개의 무게(g)}} \quad \dots \quad (5)$$

해당 무게의 아이오노머에 들어있는 이온기의 몰 수를 알고 있다면, 흡수한 물의 무게를 몰 수로 변형시키고 나누어주면 식 (6)과 같이 아이오노머의 이온기 하나당 물 분자의 개수를 계산할 수 있다.

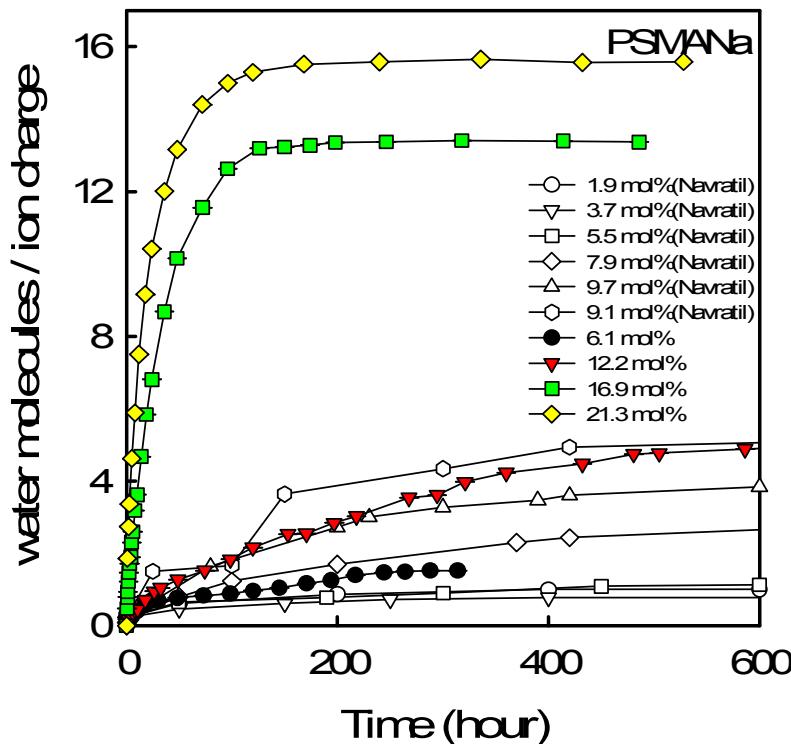
$$\frac{\text{흡수한 물의 몰 수}}{\text{시편의 이온기 함량(mol)}} = \text{아이오노머의 이온기 하나당 물 분자 개수} \quad \dots \quad (6)$$

이를 통해 PSMANa 아이오노머의 이온기 하나당 물 분자의 개수를 계산하여 Figure 5에 나타내었다. x축은 시간(h), y축은 아이오노머의 이온기 하나가 붙잡고 있는 물 분자의 개수이다. 또한, 그래프에는 Eisenberg와 Navratil의 데이터를 함께 표기하였다

(Eisenberg와 Navratil의 PSMA<sub>Na</sub> 아이오노머의 형태는 사각형이고, 시편의 두께는 1 mm이며, 데이터에서 이온기 함량이 9.7 mol%의 경우 분자량이 약 15–20만, 9.1 mol%의 경우 40만이고, 본 실험의 아이오노머는 분자량이 약 30만이다).<sup>1</sup>

Figure 5를 보면, 이온기 함량이 6.1 mol%인 경우 이온쌍 하나당 물 분자 약 1 개, 12.2 mol%의 경우 이온쌍 하나당 물 분자 약 4–5 개, 16.9 mol%의 경우 약 13 개, 21.3 mol%의 경우 약 14–15 개의 물 분자를 붙잡고 있다고 볼 수 있다. Eisenberg와 Navratil의 데이터와 비교해 봤을 때, 1.9, 3.7, 5.5 mol% 아이오노머의 이온쌍 하나당 붙잡고 있는 물 분자 개수가 약 1 개 이하로, 본 실험의 6.1 mol%의 값 보다 작다는 것을 알 수 있다. Eisenberg와 Navratil의 데이터의 7.9, 9.1, 9.7 mol% 아이오노머의 데이터를 보면, 본 실험의 12.2 mol% 아이오노머의 값과 비슷하거나 작다. 흥미로운 점은, 물의 흡수가 정상상태에 다다른 상태에서 이온기의 함량이 약 5–6 mol%까지는 이온쌍 하나가 붙잡고 있는 물 분자 개수는 1 개에 가깝지만, 이온기의 함량이 높아질수록 이온쌍 하나가 붙잡고 있는 물 분자의 개수가 급격하게 늘어난다는 것이다.

한편, 물 흡수가 소수성인 styrene 주 사슬이 아닌 multiplet 내부의 –COO<sup>-</sup> 이온기에서 수소 결합의 형태로 나타난다고 생각해 보면, 벌크 상태의 물이 얼마나 들어있는지 예측해 볼 수 있다. Multiplet 안에 있는 –COO<sup>-</sup> 작용기에서 수소 결합이 가능한 비공유 전자쌍의 개수는 5 개다. 따라서 아이오노머의 multiplet 내부의 –COO<sup>-</sup> 작용기와 수소 결합 할 수 있는 최대 물 분자 개수는 5 개라고 가정해 보면, 이보다 더 많은 개수의 물 분자는 벌크 상태의 물이라고 추론할 수 있다. 벌크 상태의 물 분자 개수를 역산해 보면 16.9 mol% 아이오노머의 경우 약 8 개, 21.3 mol% 아이오노머의 경우에 약 9 개이다. 이러한 결과로 앞에서 설명한 아이오노머의 이온기의 함량이 10–15 mol% 이상으로 증가함에 따라 초기 물 흡수도와 최대 물 흡수도가 급격히 증가하는 이유를 유추해 볼수 있다. 초기에 multiplet에 물이 흡수될 때에는 –COO<sup>-</sup> 작용기에 결합된 상태로 존재하지만, 물을 더 흡수되게 되면 물 분자간의 인력으로 인해 응집하게 되어 벌크 상태의 물이 생성된다. 이러한 물은 multiplet 내부에 존재하다가 그 양이 많아지게 되면 앞에서 설명한 water channel로 바뀌게 될 것이라고 추측해 볼 수 있다.

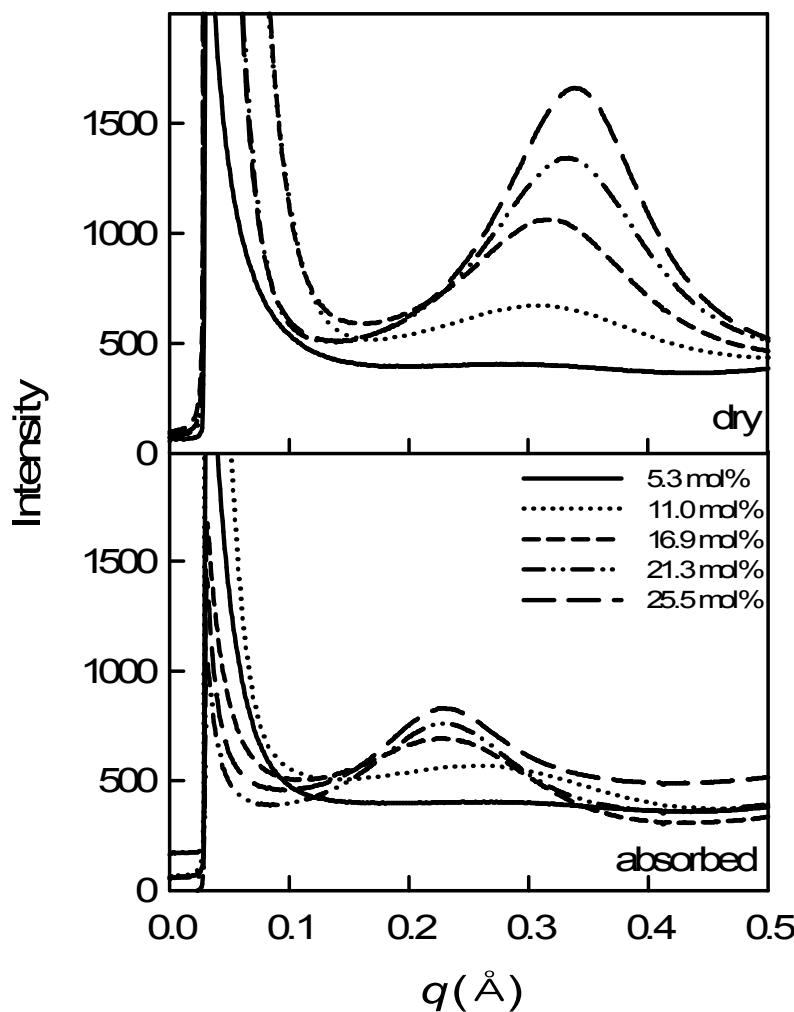


**Figure 5.** Number of water molecules per ion pair of PSMANa ionomers as a function of water-immersing time

### 2.3.2. 형태학적 분석

한편 Yarusso와 Cooper의 Hard-Sphere 모델에 의하면 고분자 matrix에는 구 형태의 multiplet이 분포되어 있는데 SAXS 피크는 이온 회합체(multiplet)이 산란 중심으로 작용하여 보이는 것이라고 하였으며,  $q_{\max}$ 로부터 계산되는 Bragg 거리는 산란 중심 사이의 평균 거리라고 하였다.<sup>16</sup> 본 논문에서 사용되는 EHM 모델에서 SAXS 피크가 나타내는 Bragg 거리는 multiplet 사이의 거리로, Hard-Sphere 모델에서 제안하는 형태의 이온 회합체 모풀로지를 받아들여 사용한다.<sup>17</sup>

본 논문에서는 아이오노머의 물 흡수에 따른 multiplet의 형태 변화를 SAXS을 통해 관찰하였다. Figure 6(위)는 이온기 함량이 5.3, 11.0, 16.9, 21.3, 25.5 mol%인 물을 흡수하지 않은 PSMANa 아이오노머의 SAXS 결과를, Figure 6(아래)는 아이오노머에 30 일간 충분히 물을 흡수시킨 시편의 SAXS 결과를 보여준다. 먼저, 물을 흡수하기 전 PSMANa 아이오노머들은 약  $q = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$  부근에서 피크가 보이는 보이는 반면, 물을 흡수한 PSMANa 아이오노머들은  $q = 0.26 \text{ \AA}^{-1}$  부근에서 피크가 보인다. 각 아이오노머의  $q_{\max}$  값을 읽어보면 물을 흡수하지 않은 5.3 mol% 아이오노머의 경우에는 확실하게 보이지는 않지만  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ 에서, 11.0 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ , 16.9 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ , 21.3 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , 25.5 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 SAXS 피크를 보여주며, 물을 흡수시킨 5.3 mol% 아이오노머의 경우에  $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ , 11.0 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ , 16.9 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ , 21.3 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ , 25.5 mol% 아이오노머의 경우에는  $q = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 SAXS 피크를 보여준다. 또한, 물이 흡수된 PSMANa 아이오노머의 피크 강도(intensity)는 확연히 줄어듬을 보여준다. Figure 2에서 보면 21.3 mol%의 아이오노머는 무게의 약 60 %까지 물을 흡수할 수 있다는 것을 알 수 있다. 시편에서 물이 차지하는 무게는 약 0.11 g이고, 이를 지름 1.35 mm의 원기둥 형태라고 가정하면 물의 높이는 0.083 mm이다. 시편의 두께 1.35 mm와 비교해 봤을 때, 물이 흡수하는 X-선의 양은 확연히 적다고 볼 수 있다. 따라서, 그래프의 피크의 크기가 작아지는 것은 아이오노머의 multiplet이 물의 가소화 효과에 의해 산란 중심간의 거리가 커져 피크의 크기가 작아지거나 산란 중심이 망가지는 것이라고 볼 수 있다.



**Figure 6.** (Up) SAXS profiles of PSMANa ionomers of different ion contents and (down) SAXS profiles of water-absorbing PSMANa ionomers of different ion contents.

Figure 6에서 SAXS 피크의 최대점을 나타내는  $q_{\max}$  값을 얻어 아이오노머의 산란 중심 사이의 평균 거리인 Bragg 거리( $D_{\text{Bragg}} = 2\pi/q_{\max}$ )를 계산하여 Figure 7에 나타내었다. 먼저, 물을 흡수시키지 않은 아이오노머의 경우에 이온기 함량이 증가함에 따라 Bragg 거리가 21 Å에서 18 Å로 선형적으로 줄어든다. 이는 이온기 함량이 높아짐에 따라 새로운 multiplet이 생겨 multiplet 간 거리가 줄어들어 나타나는 현상으로 알려져 있다.<sup>11</sup> 한편, 물을 흡수한 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 5 mol%에서 10 mol%로 높아지면 Bragg 거리가 약 21 Å에서 약 23 Å로 늘어난다. 그리고 다시 15 mol%로 이온기 함량이 증가하면 Bragg 거리는 23 Å에서 27 Å로 급격히 늘어났다가 그 이후는 이온기 함량을 증가시켜도 Bragg 거리의 변화는 거의 없다.

Figure 5에서 SAXS 피크의 최대점을 나타내는  $q_{\max}$  값을 얻어 multiplet당 이온쌍의 평균 개수를 계산할 수 있고, Figure 6에서 Bragg 거리 값을 얻어 1 cm<sup>3</sup> 속의 multiplet 개수를 계산할 수 있다. 계산을 위해 모든 이온쌍은 산란 중심 내에 존재한다고 가정하였다. 계산에 필요한 시료들의 밀도는 문헌값<sup>18</sup>을 이용하여 구하였다. 아래에서 아이오노머의 고분자 구조 단위를 100[(스타이렌/메타크릴산) = (94.7/5.3)]으로 하고 5.3 mol% PSMANa 아이오노머를 예를 들어 분자량( $MW_{\text{MA}5.3}$ )을 계산하였다.

$$MW_{\text{MA}5.3} = (MW_{\text{S}} \times 94.7) + (MW_{\text{MANa}} \times 5.3)$$

여기서  $MW_{\text{S}}$ 는 styrene의 분자량,  $MW_{\text{MANa}}$ 는 methacrylic acid의 분자량이다. 이렇게 구해진 분자량( $MW_{\text{MA}5.3}$ )에서 1 cm<sup>3</sup>당 이온쌍의 몰 수( $MOL_{\text{MA}5.3}$ )를 아래와 같이 계산하였다.

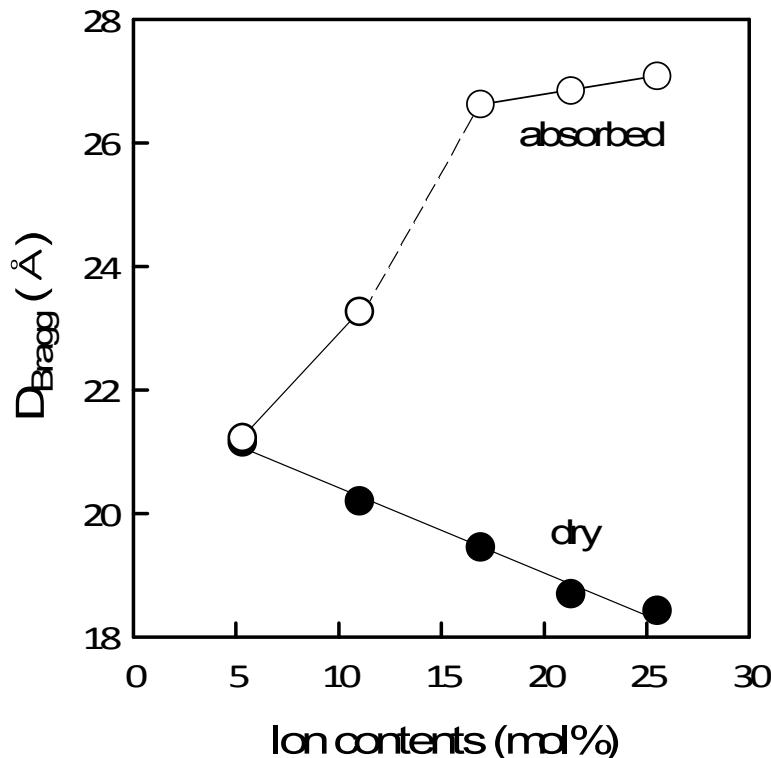
$$MOL_{\text{MA}5.3} = (d_{\text{MA}5.3} / MW_{\text{MA}5.3}) \times 5.3 \text{ mol\%}$$

여기서  $d_{\text{MA}5.3}$ 는 5.3 mol% PSMANa 아이오노머의 밀도이다. 따라서 1 cm<sup>3</sup> 당 이온쌍의 수( $N_{\text{ionomer}}$ )는 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$N_{\text{ionomer}} = 6.02 \times 10^{23} \times MOL_{\text{MA}5.3} \text{Na100}$$

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

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



**Figure 7.** Bragg distance calculated from  $q_{\max}$  as a function of ion content of PSMANa ionomers.

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

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

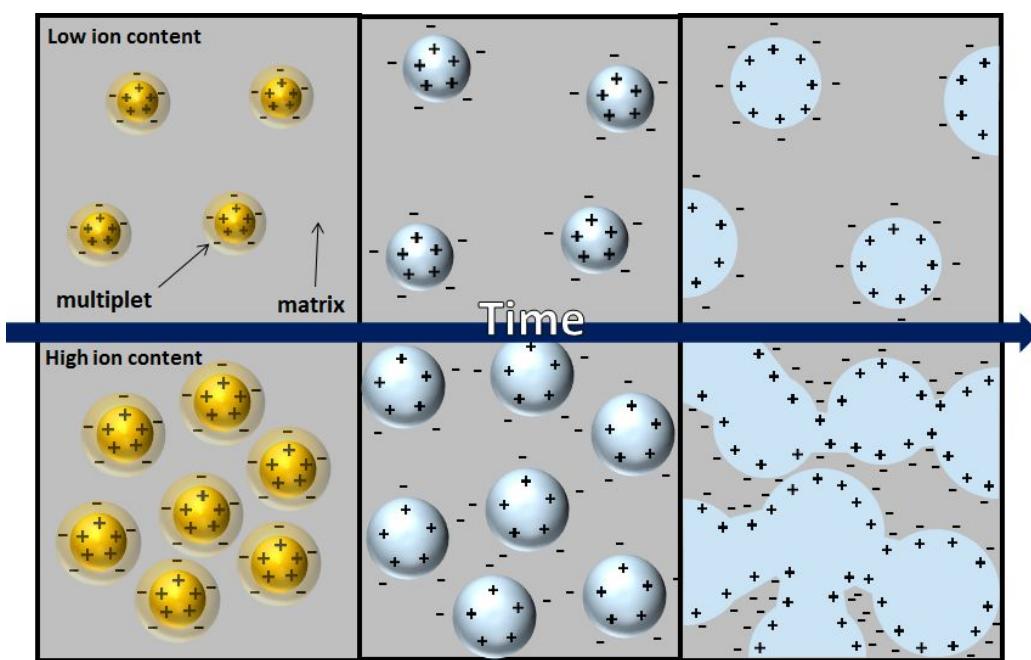
이렇게 얻어진 multiplet 당 이온쌍의 수와  $1\text{ cm}^3$  속의 multiplet 수( $N_{\text{mul}}$ )와 이온쌍의 수를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Number of ion pairs per multiplet and number of multiplets in ionomers ( $1\text{ cm}^3$  size) of various ion contents

Acid contents (mol%)	Density (g/ml)	No. of ion-pairs per multiplet (ea.)	No. of multiplets in $1\text{ cm}^3$ of sample (ea.)
5.3	1.07	3.1	$1.06 \times 10^{20}$
11.0	1.10	5.7	$1.21 \times 10^{20}$
16.9	1.15	8.2	$1.36 \times 10^{20}$
21.3	1.20	9.5	$1.53 \times 10^{20}$
25.5	1.27	11.5	$1.60 \times 10^{20}$

Table 2를 보면, 이온기의 함량이 증가함에 따라 multiplet당 이온쌍의 개수가 5.3 mol% 아이오노머의 경우에 3.1 개에서 25.5 mol% 아이오노머의 경우에 11.5 개로 증가하는 것을 볼 수 있고,  $1\text{ cm}^3$  속의 multiplet 수 또한 이온기 함량이 증가함에 따라  $1.06 \times 10^{20}$  개에서  $1.60 \times 10^{20}$  개로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 이온기 함량이 증가함에 따라 multiplet의 개수와 크기가 동시에 증가한다는 것을 의미한다. 따라서, 이온기 함량이 늘어날수록 multiplet이 많아지고 크기가 커져 multiplet 간 거리가 줄어들면, 물이 흡수되었을 때 물이 채워진 multiplet들끼리 서로 연결될 확률이 높아진다는 의미이다. 따라서 물이 채워진 공간이 점점 많아지면 부피가 커져 multiplet 간 거리가 멀어지게 되고, 따라서 Bragg 거리가 더욱 커진다고 볼 수 있으며, 이러한 결과들은 앞에서 추측한 내용을 뒷받침한다.

이러한 계산으로부터 이온기 함량이 높아지면 multiplet의 개수와 크기가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한, SAXS 피크의 변화와 시차 주사 현미경 사진으로부터 이온기 함량이 낮으면 multiplet이 물을 흡수해 크기가 증가하면서 부피가 커져 multiplet 간 거리가 커지고, 높은 이온기 함량의 경우에는 물을 많이 흡수해 벌크 상태의 물이 존재 할 공간이 생김과 동시에 multiplet이 파괴되거나 커지면서 전자 밀도가 낮아져 SAXS 피크 강도가 낮아지는 것이라고 추측 할 수 있었다. 이렇게 물에 의해 multiplet의 크기 와 형태가 변화하는 모습을 Scheme 4에 나타내었다.



Scheme 4. Changes in the sizes and shapes of multiplets by water uptake.

## 2.4. 결론

본 연구에서는 PSMANa와 PSSNa 아이오노머에 직접적으로 물을 흡수 시켰을 때 흡수 거동과 형태학에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 다양한 이온기 함량의 아이오노머에 물을 흡수시켜 무게를 측정하고, SAXS을 통해 형태학적 분석을 하여 다음과 같은 현상을 확인할 수 있었다.

PSMANa와 PSSNa 아이오노머의 이온기 함량이 증가할수록 초기 물 흡수도와 최대 물 흡수도가 급격히 증가하였다. 또한 시편이 물로 포화되는데 걸리는 시간이 감소했으며, 이온쌍당 물 분자 개수 또한 증가하였다. SAXS 분석 결과 아이오노머가 물을 흡수하면 SAXS 피크가 작아지고 작은 각도 쪽으로 이동했다. 아이오노머의 이온기 함량이 증가할수록 산란 중심 간 거리인 Bragg 거리가 커지지만, 물을 흡수했을 때에는 오히려 이온기 함량이 증가할수록 Bragg 거리가 작아지고, 피크의 크기가 작아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 물을 흡수한 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 높을수록 극성 가소화 효과에 의해 해체되는 multiplet이 많아지고 물이 채워진 multiplet이 서로 연결된 구조를 형성하기 때문이다. 따라서 물이 채워진 공간이 점점 많아지면 부피가 커져 multiplet 간 거리가 커지게 되고, 따라서 Bragg 거리가 더욱 커진 것이라고 볼 수 있다. 이러한 분석으로 이온기 함량이 높아질수록 초기 물 흡수 정도와 최대 물 흡수도, 그리고 이온쌍당 물 분자 개수가 커지는 이유와 물로 포화되는데 걸리는 시간이 단축되는 것을 설명할 수 있다. 이온기의 함량이 높아질수록 multiplet의 양이 많아지고, 극성 가소화 효과가 나타나 느슨하게 결합된 multiplet과 그 사슬들 사이에서 강한 분자간의 힘에 의해 응집한 물에 의해 내부에 생성된 공간이 많아짐에 따라 공간들이 서로 연결되어 이러한 공간의 부피가 증가해 시편이 흡수할 수 있는 물의 양이 더불어서 많아지게 되는 것이라고 생각된다.

## 2.5. 참고문헌

1. Eisenberg, A.; Navratil, M. *Macromolecules* **1973**, *6*, 604.
2. Sacher, E.; Susko, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 679.
3. Escoubes, M.; Pineri, M.; Gauthier, S.; Eisenberg, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 1249.
4. Yano, S.; Tadano, K.; Nagao, N.; Kutsumizu, E.; Tachio, H.; Hirasawa. E. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7168.
5. Jiang, M.; Gronowski, A. A.; Yeager, H. L.; Wu, G.; Kim, J.-S.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6541.
6. Tachino, H.; Hara, H.; Kutsumizu, E.; Yano. S. *J. Appl. Polym. sci* **1995**, *55*, 131.
7. Gebel G. *Polymer* **2000**, *41*, 5829.
8. Kim, S. J.; Shin, S. R.; Lee, S. M.; Kim, I. Y.; Kim, S. I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2721.
9. McDonough, L. A.; Dragnea, B.; Preusser, J.; Leone, S. R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4951.
10. Tamirisa, P. A.; Hess, D. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7092.
11. Eisenberg, A.; Navratil, M. *J. Polym. Sci.; Part B; Polym. Phys.* **1972**, *10*, 537.
12. Eisenberg, A., editor. *Ions in Polymers*, ACS Symp. Series 187. American Chemical Society: Washington, DC, 1980.
13. Kim, J.-S.; Wu, G.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 814.
14. Kim, J.-S.; Hong, M.-C.; Nah, Y. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 55.
15. Makowski, H. S.; Lundberg, R. D., Singhal, G. H. US Patent 3,870,841 1975.
16. Yarusso D. J.; Cooper S. L. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871.
17. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.
18. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomer*, John Wiley & Sons, New York, 1998.

## 제 3 장 PSMANa 아이오노머의 물 흡수에 미치는 요인

### 3.1. 서론

아이오노머는 주 사슬을 이루는 단량체를 바꾸거나 이온기의 함량이나 산 작용기를 중화시키는 정도, 혹은 중화하는 양이온의 종류를 변화시켜 가지고 있는 물리적인 성질을 바꿀 수 있다.<sup>1</sup> 이렇게 물리적인 성질이 변하는 이유는 위의 조건들이 이온 회합체(multiplet)의 개수, 크기, 구조를 변화시키기 때문이다, 이 모폴로지의 변화가 물성의 변화로 이어져 아이오노머의 물 흡수 정도도 이 영향을 받게 된다.

1979년 Takamatsu와 Eisenberg는 Nafion<sup>®</sup>의 낮은 중화도(ca. 10-60 %)와 다양한 물온도(20-80 °C) 그리고 염기와 염 수용액에서의 secondary absorption을 연구했는데, 그들은 이것이 고분자 사슬의 구조적 재배열에 영향을 받기 때문이라고 설명했다. 또한 낮은 중화도에서의 물의 확산은 Fick의 확산 법칙을 따르는 반면, 높은 중화도에서의 흡수는 Fick의 확산 법칙을 따르지 않는다고 보고했다. 이는 낮은 중화도에서는 사슬의 구역 이동성(segmental mobility)은 비교적 높은 반면, 높은 중화도에서는 더 강한 분자 간 상호작용(intermolecular interaction) 때문에 사슬의 구역 이동성이 더 제한되기 때문이다라고 제안했다.<sup>2</sup>

대체적으로 아이오노머의 물 흡수는 연료 전지에 사용되는 분리막에 대한 연구가 매우 활발하다. 하지만 짧은 시간 간격으로 아이오노머의 물 흡수를 관찰하거나 여러 가지 양이온으로 중화한 아이오노머에 대한 물 흡수 형태에 관련된 연구는 비교적 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 스타이렌계 아이오노머의 시료 준비 조건을 다양하게 하여 이 조건들이 흡수도 및 형태학에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 하였다. Poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머의 중화도와 중화에 쓰이는 양이온을 다양하게 하여 아이오노머 시료를 준비하고 이들을 물에 넣어 초기 흡수도와 최대 흡수도를 조사하고 어떠한 요인이 아이오노머의 물 흡수에 영향을 미치는지 조사한 후, 이 시료들에 대한 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 수행하여 multiplet 형태가 물 흡수에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보았다.

## 3.2. 실험

### 3.2.1. 고분자 합성 및 중화

본 연구에서 사용된 공중합체는 앞 2.2.1. 절에서 기술한 방식으로 만들었다. 합성된 PSMAA 공중합체의 산 작용기의 농도는 6.1, 11.1, 12.2, 21.3 mol% 였다. 먼저, 다양한 중화도를 가진 아이오노머 상태로 얻기 위해 11.0 mol% 산 작용기를 가진 PSMAA 공중합체를 benzene/methanol(9/1 v/v) 용액에 녹인 후 공중합체의 산 작용기를 NaOH/methanol 용액으로 중화시켰는데 중화도는 각각 0, 20, 50, 80, 100 % 였다. 한편, 다양한 양이온으로 중화한 아이오노머를 만들기 위해 6.1, 12.2, 21.3 mol% 산 작용기를 가진 PSMAA 공중합체를 benzene/methanol(9/1 v/v) 용액에 녹인 후 공중합체의 산 작용기를 LiOH, NaOH, KOH, CsOH, Ba(OH)<sub>2</sub>/methanol 용액으로 100 % 중화시켰다. 중화된 아이오노머는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며, 약 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

### 3.2.2. 시편 제작, 물 흡수 정도 측정 및 형태학 분석

본 연구에서 사용되는 시편의 제작과 물 흡수 정도 측정은 2.2.3.절 및 2.2.4.절에서 전술한 방법을 이용하여 진행되었다. 또한 물을 흡수한 아이오노머의 형태학은 SAXS를 통해 연구되었는데 그 실험 방법은 2.2.5.절에 나와있어 여기서는 실험 방법에 대한 기술을 생략하였다.

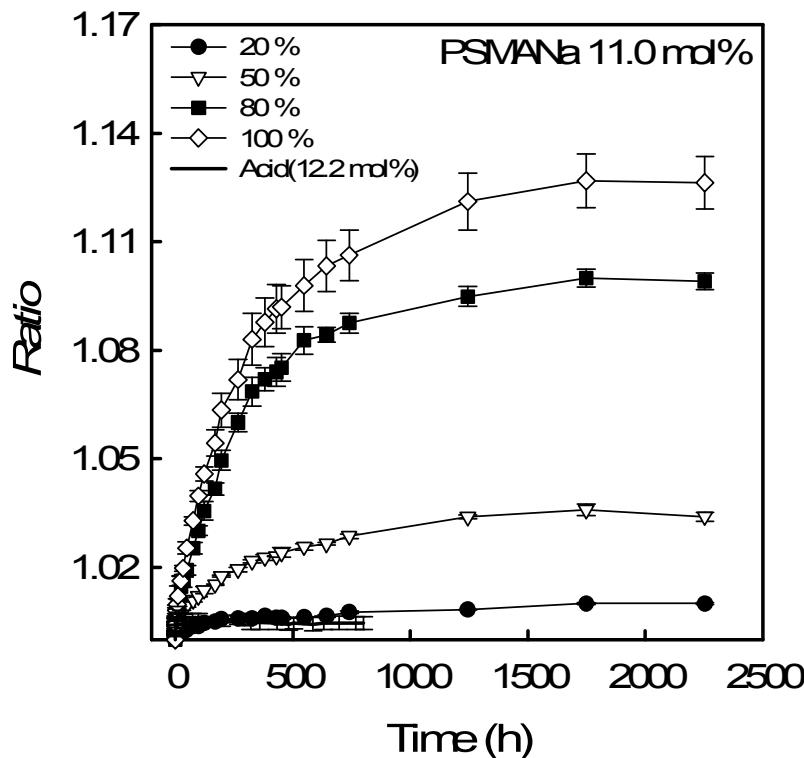
### 3.3. 결과 및 고찰

#### 3.3.1. 중화도 효과

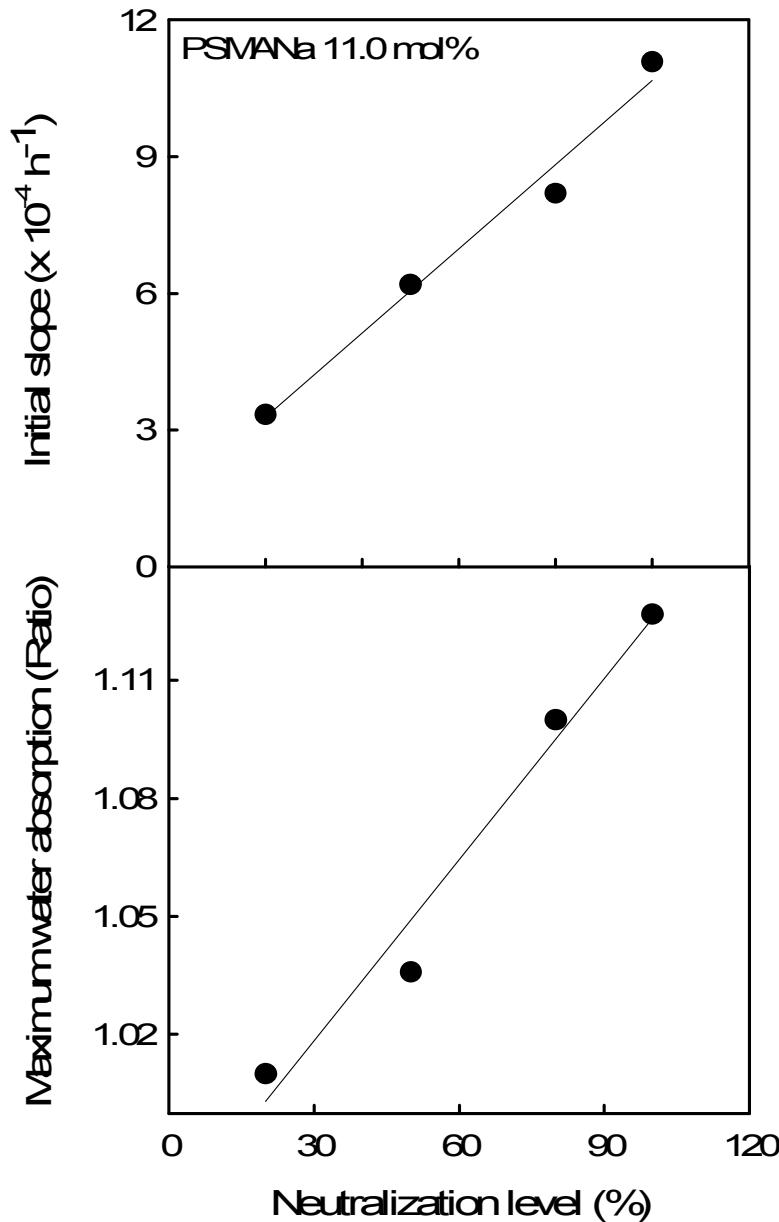
Figure 8은 다양한 중화도의 PSMANa 11.0 mol% 아이오노머가 물을 흡수해서 변화한 시편의 무게 비율(Ratio)을 물 흡수 시간의 함수로 나타낸 그림이다. 산 작용기의 함량이 12.2 mol%인 PSMAA 공중합체도 함께 나타내었다.

그래프를 보면 중화도를 다양하게 한 PSMANa 아이오노머 시료 모두 초기부터 약 500 시간까지 많은 물을 흡수하면서 높은 초기 흡수도를 보인다. 이후 시간이 흐를수록 물을 흡수하는 정도가 서서히 약해지면서 흡수도의 기울기가 줄어들고 결국 약 1300 시간 이후로는 물 흡수도가 거의 변하지 않아 기울기가 거의 0에 가까운 정상 상태에 도달하는 것을 알 수 있다. 또한, 중화도에 따라서 그래프의 형태가 달라지는데, 아이오노머의 중화도가 0 %(PSMAA 공중합체)에서 100 %로 커질수록 그래프의 초기 흡수도와 최대 물 흡수도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 다만, 중화하지 않은 PSMAA 공중합체의 경우에는 최대 물 흡수도가 약 1.005 정도의 매우 미미한 흡수를 보였다. 아이오노머의 중화도가 증가할수록 각 시편간 물 흡수의 편차가 커져 에러바의 크기가 커지는 것이 관찰되고, 물을 흡수하는 시간이 증가함에 따라 에러바의 크기도 커지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 중화 정도가 커지면 세 시편간 물 흡수의 차이가 크다는 것을 의미한다.

Figure 9(위)는 다양한 중화도의 PSMANa-11.0 mol% 아이오노머의 물 흡수 그래프의 초기 기울기를 나타낸 그림이고, Figure 9(아래)는 최대 물 흡수도를 나타낸 그림이다. Figure 9를 살펴보면 아이오노머의 중화도가 증가함에 따라 초기 흡수도와 최대 물 흡수도가 증가하는 것을 알 수 있다. 초기 흡수도(기울기)는 20 % 중화한 경우에 약  $3.3 \times 10^{-4}$  에서부터 100 % 중화한 경우에 약  $1.11 \times 10^{-3}$  까지 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있었고, 최대 물 흡수도의 경우 또한 20 % 중화한 경우에 약 1.01 에서부터 100 % 중화한 경우에 약 1.13까지 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 아이오노머의 중화도가 높아지게 되면 공중합체의  $-COOH$  작용기가 NaOH로 중화되어  $-COO^- Na^+$ 로 바뀌게 되는데,  $-COO^- Na^+$  작용기는  $-COOH$  작용기보다 친수성이 크



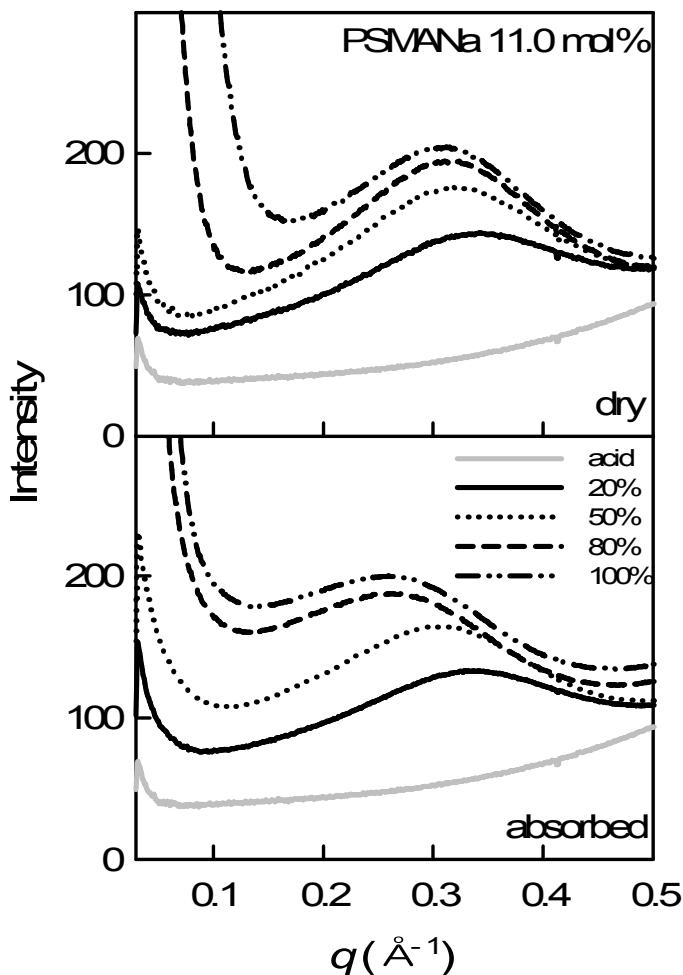
**Figure 8.** Weight ratio of PSMANa ionomers after and before absorbing water as a function of water-immersing time.



**Figure 9.** (Up) the initial slope of the water absorption curves of the ionomers vs. neutralization level and (down) maximum water absorption values of the ionomers vs. neutralization level.

게 높아  $-COO^- Na^+$  작용기에서 물이 훨씬 더 많이 흡착·흡수하게 된다. 2 장의 Figure 1에서 보여준 PSMANa와 PSSNa 아이오노머의 경우에는 이온기의 함량이 증가함에 따라 초기 흡수도와 최대 물 흡수도가 이온기 함량이 증가함에 따라 급격하게 변화했는데 반하여, PSMANa-11.0 mol% 아이오노머의 경우에는 중화도가 20 %에서 100 %로 증가함에 따라 초기 흡수도와 최대 물 흡수도 모두 점진적으로 증가함을 보였다.

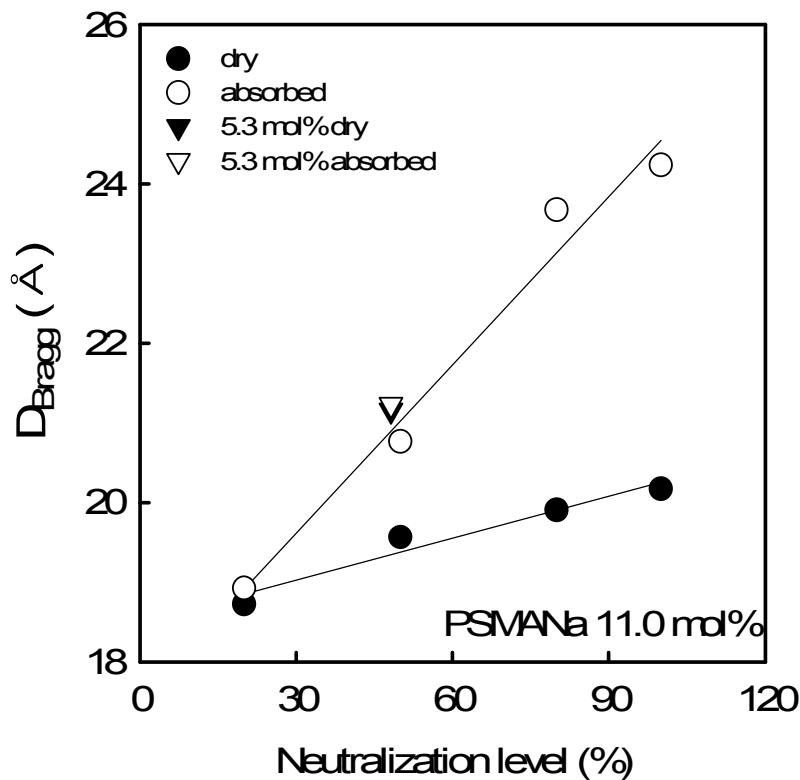
한편, 아이오노머의 중화도에 따른 PSMANa 아이오노머의 모폴로지 변화를 관찰하기 위해 SAXS 실험을 수행하였다. Figure 10(위)는 물을 흡수하지 않은 상태의 부분 중화된 PSMA-11.0 mol% 아이오노머의 SAXS 결과를 나타내었고, Figure 10(아래)는 중화된 PSMA 11.0 mol% 아이오노머가 충분히 물을 흡수해 평형에 이른 상태에서 얻은 SAXS 결과를 나타내었다. 그래프를 보면, 두 그래프 모두 소각에서 upturn(SAUT)이 나타난다. 이 SAUT는 이온기의 위치와 크기의 inhomogeneity에 의한 것이라고 알려져 있다.<sup>3-9</sup> 또한, SAXS 피크의 최대점을 나타내는  $q_{max}$  값이 변화하는 것을 볼 수 있다. 물을 흡수하지 않은 아이오노머의  $q_{max}$  값을 살펴보면, 아이오노머의 중화도가 20 %인 경우에는 약  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , 50 %인 경우에는 약  $q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ , 80 %인 경우에는 약  $q = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ , 100 %인 경우에는 약  $q = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ 이었다. 중화도가 증가함에 따라  $q_{max}$  값이 감소함을 보였는데 피크 강도는 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 물을 흡수한 아이오노머의 경우에는,  $q_{max}$  값이 중화도가 20 %인 경우에 약  $q = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$ , 중화도가 50 %인 경우 약  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , 중화도가 80 %인 경우 약  $q = 0.26 \text{ \AA}^{-1}$ , 중화도가 100 %인 경우 약  $0.26 q = \text{ \AA}^{-1}$ 이었다. 또한, 같은 중화도의 물을 흡수하기 전 시 편과 비교해 봤을 때, 물을 흡수하게 되면 피크 강도가 감소하고  $q_{max}$  값 또한 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.



**Figure 10.** SAXS profiles of (up) PSMNa ionomers of varying degree of neutralization and (down) water-absorbed PSMNa ionomers of varying neutralization level.

아이오노머의 산란 중심 사이의 평균 거리인 Bragg 거리( $D_{\text{Bragg}} = 2\pi/q_{\max}$ )를 Figure 10에서 SAXS 피크의 최대점을 나타내는  $q_{\max}$  값으로부터 계산하여 Figure 11에 나타내었다. 먼저 물을 흡수하지 않은 PSMANa 아이오노머를 살펴보면, PSMANa 아이오노머의 Bragg 거리는 중화도가 20 %인 경우에 약 18.7 Å에서 부터 중화도가 100 %인 경우에 약 20.2 Å까지 선형적으로 증가함을 보였다. 이는 중화도가 커지면 multiplet 간 거리가 증가한다는 것을 의미한다. 물을 흡수한 아이오노머의 Bragg 거리의 경우에도 중화도가 20 %인 경우에 약 19 Å에서부터 중화도가 100 %인 경우에 약 24 Å까지 선형적으로 증가함을 볼 수 있는데, PSMANa 아이오노머의 물 흡수 전과 후를 비교해 보면, 아이오노머가 물을 흡수했을 때 Bragg 거리가 커지고, SAXS 피크 강도가 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 이는 multiplet의 개수가 줄어들거나, multiplet을 이루는 이온쌍의 개수가 적어지는 것을 의미하며, 이는 multiplet이 해체되는 것이라고 해석할 수 있다. 아이오노머의 중화도가 커짐에 따라서 Bragg 거리의 변화가 큰 것으로 보아, 아이오노머가 물을 많이 흡수하여 해체되는 multiplet의 양이 중화도에 비례하여 많아진다는 사실을 알 수 있었다.

Figure 10에서 SAXS 피크의 최대점을 나타내는  $q_{\max}$  값을 얻어 multiplet당 이온쌍의 평균 개수와 시료 1 cm<sup>3</sup> 속에 있을 것으로 예상되는 multiplet 수를 계산해 Table 3에 나타내었다. 계산을 위해 모든 이온쌍은 산란 중심 내에 존재한다고 가정하였고, 계산에 필요한 시료들의 밀도는 문현값을 이용하여 구하였다.<sup>1</sup> 계산식은 2장에서 전술하였으므로 생략한다. 계산 결과 multiplet당 이온쌍의 평균 개수는 중화도가 20 %인 경우에는 약 1 개, 50 %인 경우에는 약 2.7 개, 80 %인 경우에는 약 4.5 개, 100 %인 경우에는 약 5.7 개로 중화도가 증가할수록 multiplet을 이루는 이온쌍의 평균 개수가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 2 장에서 이온기 함량이 증가함에 따라 multiplet의 크기와 양이 동시에 증가하는 것과는 다르게, 중화도가 높아지면 좀 더 큰 multiplet이 형성되지만, multiplet의 양이 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 multiplet의 형태 변화를 Scheme 5에 나타내었다.



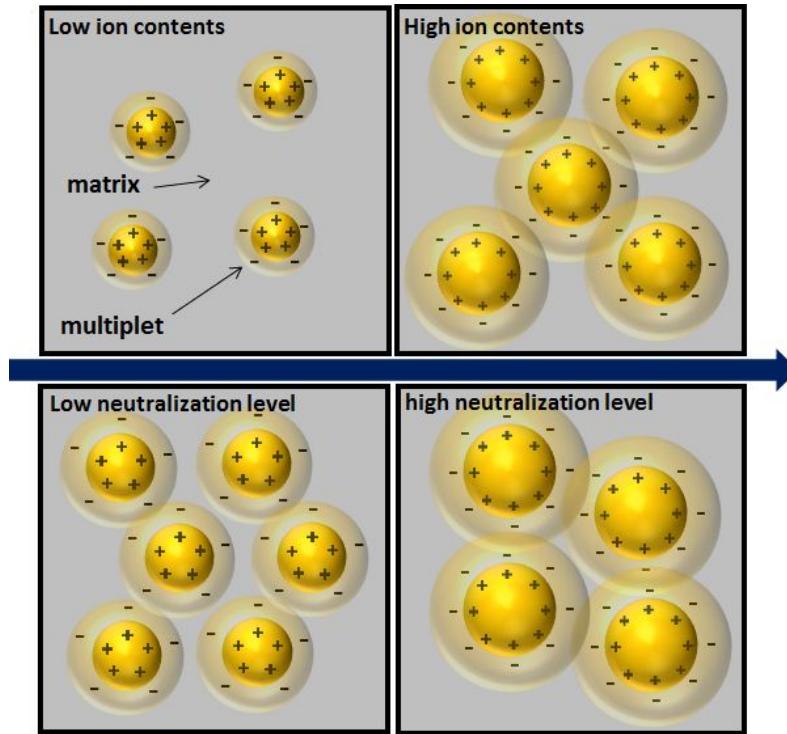
**Figure 11.** Bragg distance calculated from  $q_{\max}$  as a function of neutralization level of PSMANa ionomers.

Table 3. Number of ion pairs per multiplet and number of multiplets in ionomers (1 cm<sup>3</sup> size) of varying degree of neutralization

Acid contents (mol%)	Degree of Neutrlization (%)	Ion contents (mol%)	No. of ion-pairs per multiplet (ea.)	No. of multiplets in 1 cm <sup>3</sup> of sample (ea.)
11	100	11	5.7	$1.21 \times 10^{20}$
11	80	8.8	4.5	$1.27 \times 10^{20}$
11	50	5.5	2.7	$1.34 \times 10^{20}$
11	20	2.2	1.0	$1.52 \times 10^{20}$
5.3	100	5.3	3.3	$1.06 \times 10^{20}$

한편, 부분 중화의 효과를 알아보기 위해 Figure 11에 PSMANa-5.3 mol% 아이오노머의  $D_{Bragg}$  값을 가져와서 비교하였다. 11.0 mol% 아이오노머가 50 % 중화되면 이온기 함량이 약 5.5 mol%가 된다. 100 % 중화된 5.3 mol% 아이오노머는 물을 흡수하기 전과 물을 흡수했을때 Bragg 거리는 약 0.211 Å에서 0.212 Å으로 그 차이가 거의 보이지 않는 반면, 부분 중화한 아이오노머의 Bragg 거리는 약 19.5 Å에서 20.8 Å으로 약 1.3 Å 정도 변화하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 물을 흡수했을 때의 Bragg 거리 증가는 앞에서 설명한 것과 같이 multiplet 개수의 감소로 해석할 수 있다. 물을 흡수하지 않은 상태의 Bragg 거리를 비교하면, 100 % 중화된 5.3 mol% 아이오노머의 경우에 21.1 Å이고, 50 % 중화된 11.0 mol% PSMANa 아이오노머의 경우에 19.5 Å이다. 따라서 50 % 중화된 11.0 mol% PSMANa 아이오노머의 multiplet의 개수가 더 많다는 것을 알 수 있다. Multiplet당 이온쌍의 평균 개수를 계산해 보면, 50 % 중화된 11.0 mol% PSMANa 아이오노머의 경우에 약 2.7 개이며, 100 % 중화된 5.3 mol% PSMANa 아이오노머의 경우에 약 3.3 개로, 50 % 중화된 11.0 mol%의 PSMANa 아이오노머가 100 %중화된 5.3 mol% PSMANa 아이오노머보다 multiplet을 이루는 이온쌍의 개수가 적다는 것을 알 수 있다. 한편, 부분 중화된 아이오노머는 산 작용기가 multiplet 안에 존재하면서 multiplet을 이루고 있는  $\text{Na}^+$ 와  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  교환 반응을 일으킨다고 알려져 있다.<sup>9</sup> 이러한 교환 반응은 multiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용을 약화시켜 multiplet의 가소제처럼 작용하게 될 것이라고 추측해 볼 수 있는데, 이러한 가소화 효과 때문에 multiplet에 존재하는 이온쌍의 개수가 적어지고, multiplet의 개수는 더 많아져 물을 더 많이 흡수하는 것이라고 추측할 수 있다. 실제로, 50 % 중화된 11.0 mol% PSMANa 아이오노머의 최대 물 흡수도(*Ratio*)는 약 1.035이고, 100 % 중화

된 6.1 mol% PSMANa 아이오노머의 최대 물 흡수도는 약 1.015(Figure 1)인데, 50 % 중화된 11.0 mol% PSMANa 아이오노머가 더 높은 최대 물 흡수도를 보여준다.



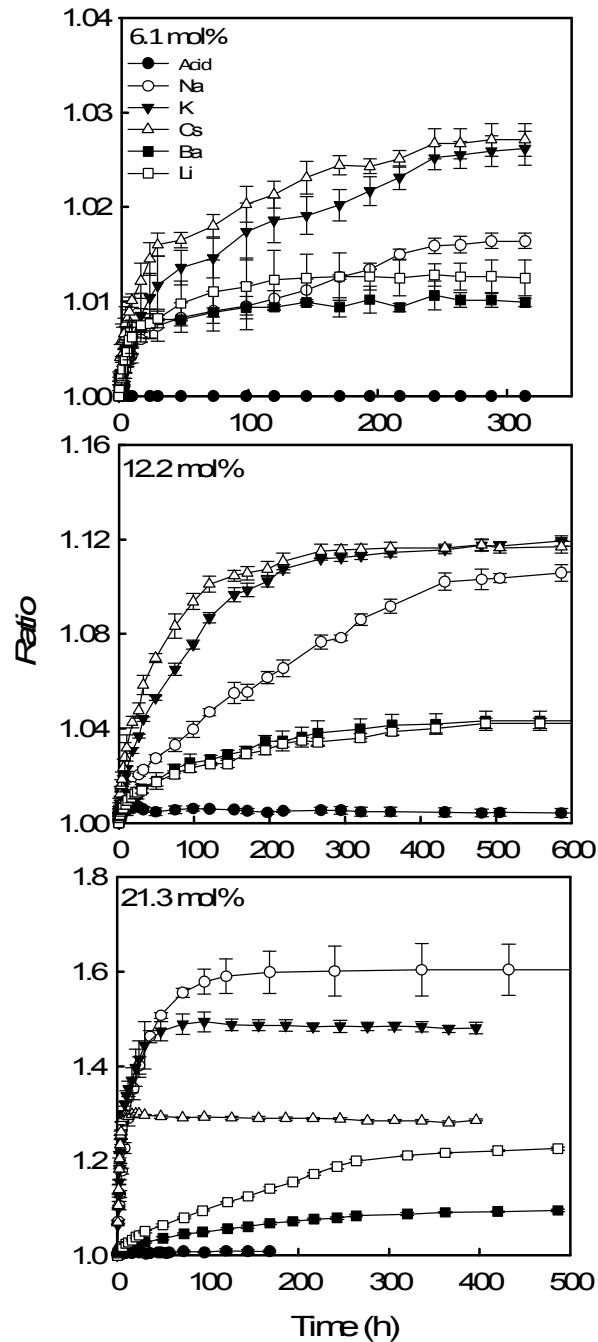
**Scheme 5.** Multiplet morphology vs. ion contents and neutralization levels.

### 3.3.2. 양이온 효과

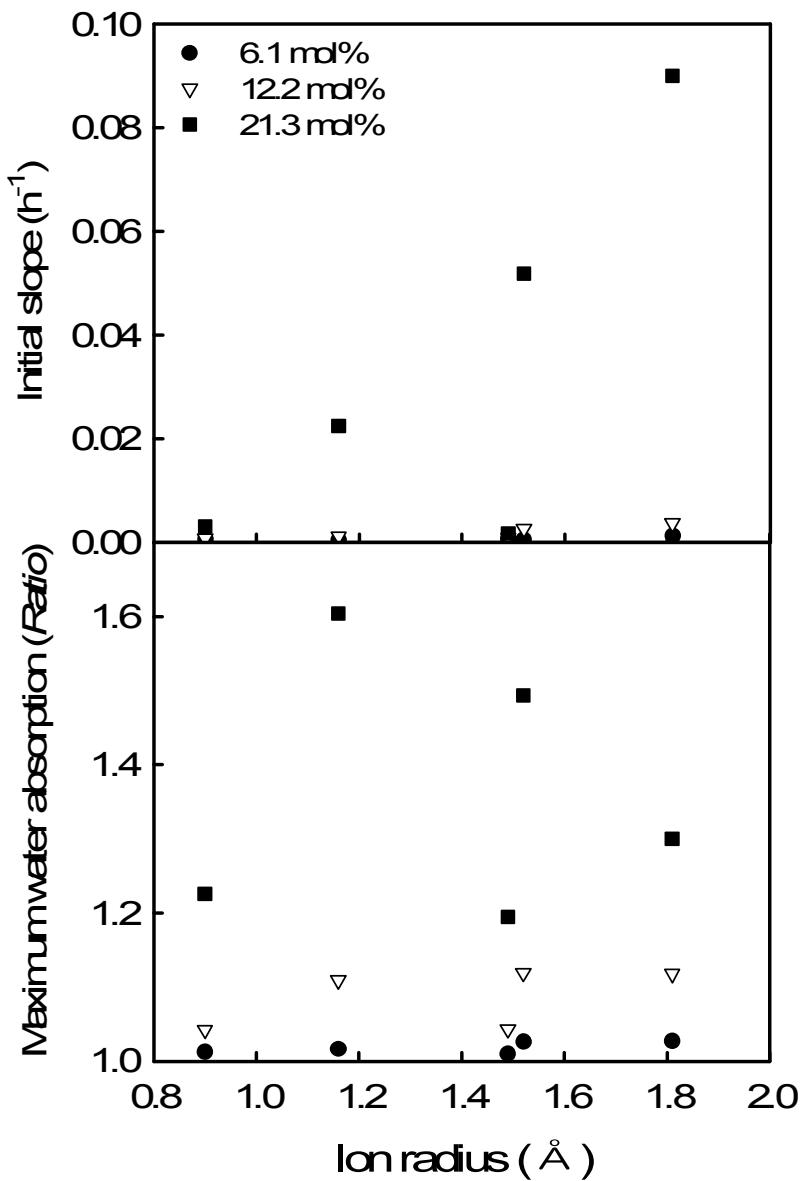
Figure 12는 이온기의 함량이 6.1, 12.2, 21.3 mol%인 PSMAA 공중합체와 그 공중합체를 다양한 양이온(Li, Na, K, Cs, Ba)으로 중화하여 만든 아이오노머가 물을 흡수해서 변화한 시편의 무게 비율(Ratio)을 물 흡수 시간의 함수로 나타낸 그림이다.

그래프를 보면 다양한 양이온으로 중화한 아이오노머 모두 초기에 급격히 많은 물을 흡수하면서 높은 초기 흡수도를 보인다. 이후 시간이 흐를수록 물을 흡수하는 정도가 서서히 약해지면서 그래프의 기울기가 줄어들고 결국 물 흡수도가 거의 변하지 않아 기울기가 거의 0에 가까운 정상상태에 도달하는 것을 알 수 있다. PSMAA 공중합체의 경우에 물 흡수에 산 작용기의 함량에 거의 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있지만, 아이오노머의 경우에 이온기 함량이 증가함에 따라 최대 물 흡수도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 다양한 양이온으로 중화하여 아이오노머로 만든 경우 이온기의 함량에 따라서 그래프의 형태가 달라지며 이온기 함량이 증가함에 따라서 정상상태에 다다르는 시간이 짧아지는 것을 볼 수 있다. 양이온의 종류에 따라서 초기 흡수도와 최대 물 흡수도가 달라지는 것 또한 관찰할 수 있는데,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  양이온으로 중화한 아이오노머의 흡수도가 이온기 함량에 따라 흡수도의 크기 순서가 변화하는 것을 알 수 있었다.

Figure 13은 다양한 양이온으로 중화한 PSMA 아이오노머의 초기 흡수도(위)와 최대 물 흡수도(아래)를 나타낸 그림이다. 먼저 초기 흡수도를 살펴보면, 1가 양이온으로 중화한 경우에 양이온의 반지름이 증가함에 따라 초기 흡수도가 선형적으로 증가하는 경향성을 볼 수 있다. 하지만 2가 양이온인  $\text{Ba}^{2+}$ 으로 중화한 경우에 비슷한 이온 반지름을 가진  $\text{K}^+$ 와 상이한 결과를 보여 양이온의 종류와 초기 흡수도의 상관관계를 알 수 없었다. 최대 물 흡수도의 경우에는,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ 의 최대 물 흡수도의 크기 순서가 이온기 함량이 증가함에 따라 변화하여 최대 물 흡수도와 양이온 반지름과의 상관관계를 알 수 없었다.



**Figure 12.** Weight ratio of PSMA ionomers neutralized with various cations as a function of water-immersing time

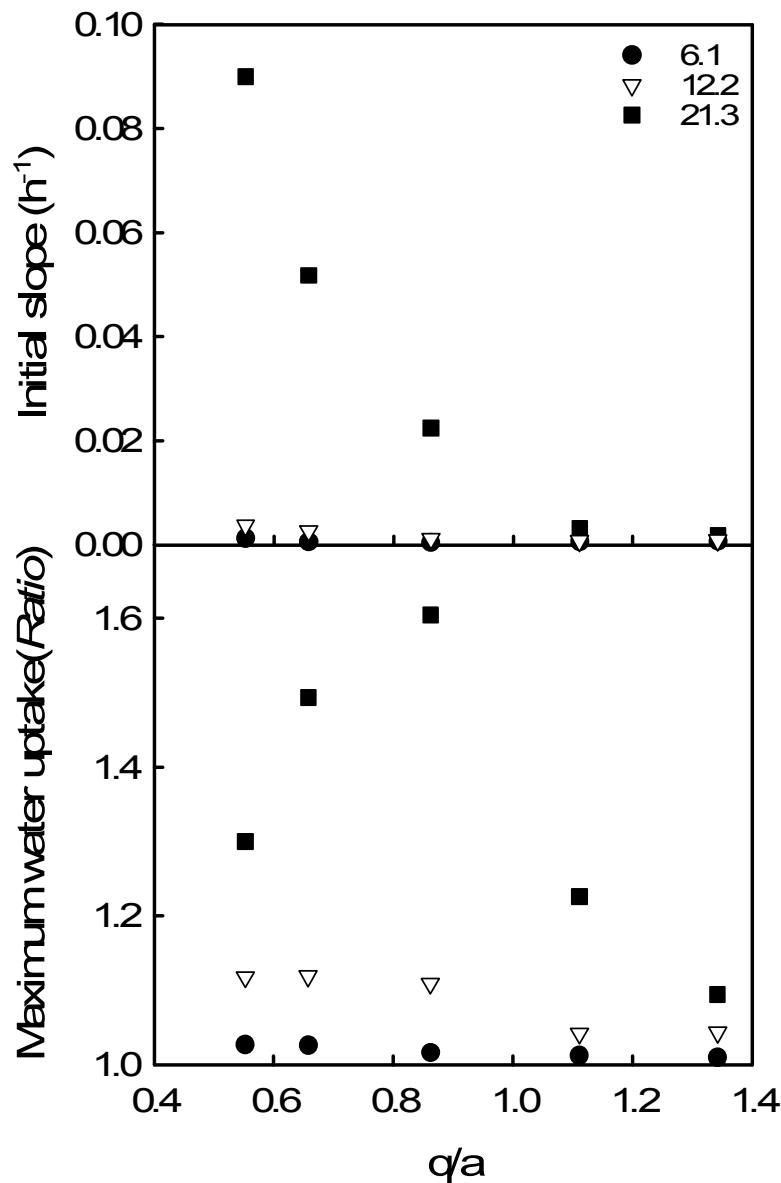


**Figure 13.** (Up) The initial slopes of the water-uptake curve of ionomers neutralized with various cation and (down) maximum water-uptake values as a function of ion radius.

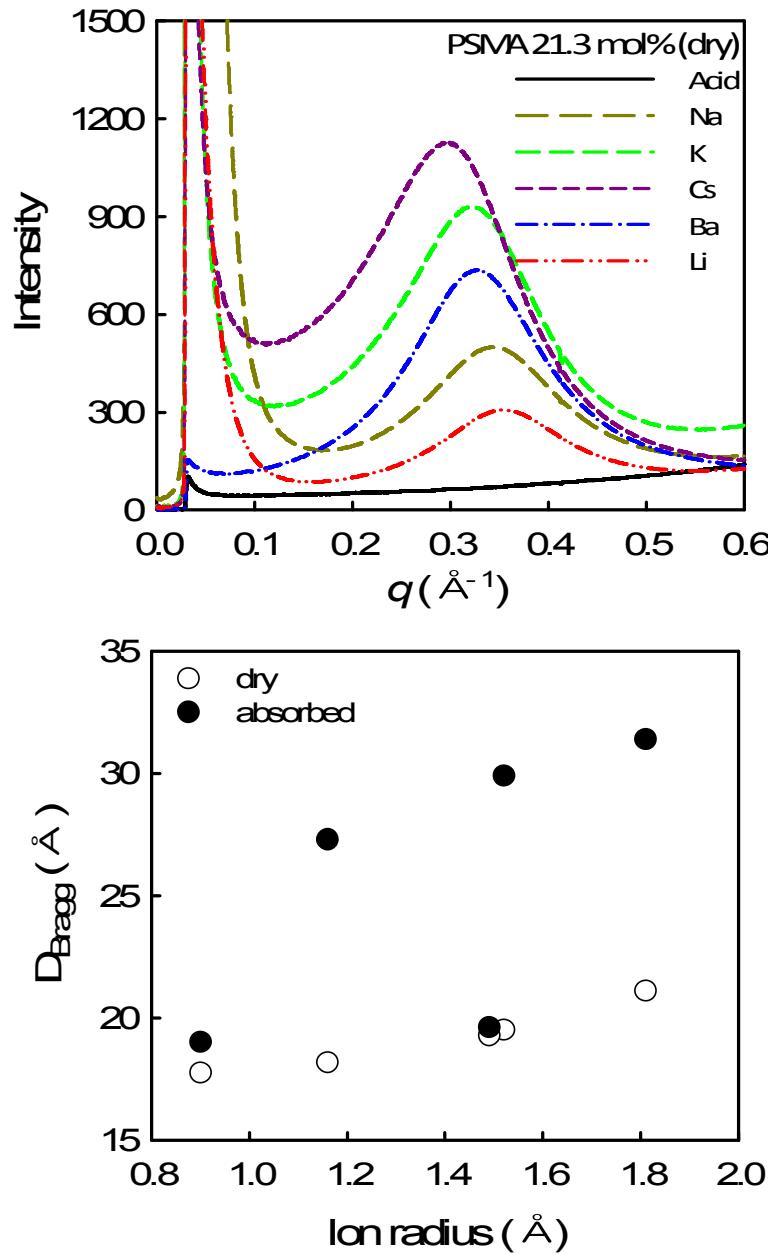
한편, 아이오노미의  $T_g$ 는  $cq/a$ 에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> 여기서  $c$ 는 아이오노미의 이온기 함량을 의미하며,  $q$ 는 중화한 양이온의 전하이고,  $a$ 는 중화한 양이온의 반지름(Å)으로,  $q/a$ 는 이온 상호간의 세기를 의미한다. 물 흡수도 또한  $cq/a$ 에 영향을 받는지 알아보기 위해 살펴보았으나 그 상관관계를 찾지 못했고,  $q/a$ 에서 경향성을 발견하여 Figure 14에 중화한 양이온을 다양하게 한 아이오노미의 초기 흡수도와 최대 물 흡수도를 구하여  $x$  축을  $q/a$ 로 나타내었다.

Figure 14(위)는  $q/a$ 를  $x$  축으로 하고, 다양한 양이온으로 중화한 PSMA 아이오노미의 초기 흡수도를  $y$  축으로 하여 나타낸 그림이며 Figure 14(아래)는 최대 흡수도를  $y$  축으로 하여 나타낸 그림이다. 초기 흡수도를 살펴보면, Figure 13에서 2가 양이온인  $Ba^{2+}$ 으로 중화한 경우 비슷한 이온 반지름을 가진  $K^+$ 와 상이한 결과를 보인 것과는 다르게,  $q/a$ 값을  $x$ 축으로 하여 비교한 결과 중화하는 양이온의  $q/a$ 값이 증가함에 따라 초기 흡수도가 점진적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그래프에서는 잘 보이지 않지만 낮은 이온기 함량에서도 관찰되었다. 이는 이온 상호간의 세기가 아이오노미의 초기 물 흡수에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 최대 흡수도의 경우에 낮은 이온기 함량에서는  $q/a$ 가 증가함에 따라 최대 물 흡수도가 감소하는 것처럼 보이지만 높은 이온기 함량에서는  $q/a$ 보다 이온기 함량에 더 많은 영향을 받는 것을 관찰할 수 있었다.

Figure 15(위)는 중화한 양이온의 종류를 다양하게 하여 만든 아이오노미의 multiplet 모풀로지 변화를 관찰하기 위해 SAXS 실험을 수행하여 얻은 그래프이다. 낮은 이온기 함량에서는  $Li^+$ 로 중화한 아이오노미의 피크가 관측되지 않아 높은 이온기 함량에서의 결과를 나타내었다. 그래프를 살펴보면 중화한 양이온의 반지름이 증가함에 따라 SAXS 피크의 세기가 증가하는 반면에 SAXS 피크의 최대 점을 나타내는  $q_{max}$  값이 작아지는 것을 관찰할 수 있었다.  $q_{max}$  값을 읽어보면  $Li^+$ 으로 중화한 경우에는  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ 에서,  $Na^+$ 으로 중화한 경우에는  $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $K^+$ 으로 중화한 경우에는  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $Cs^+$ 으로 중화한 경우에는  $q = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $Ba^{2+}$ 으로 중화한 경우에는  $q = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 SAXS 피크를 보여준다.

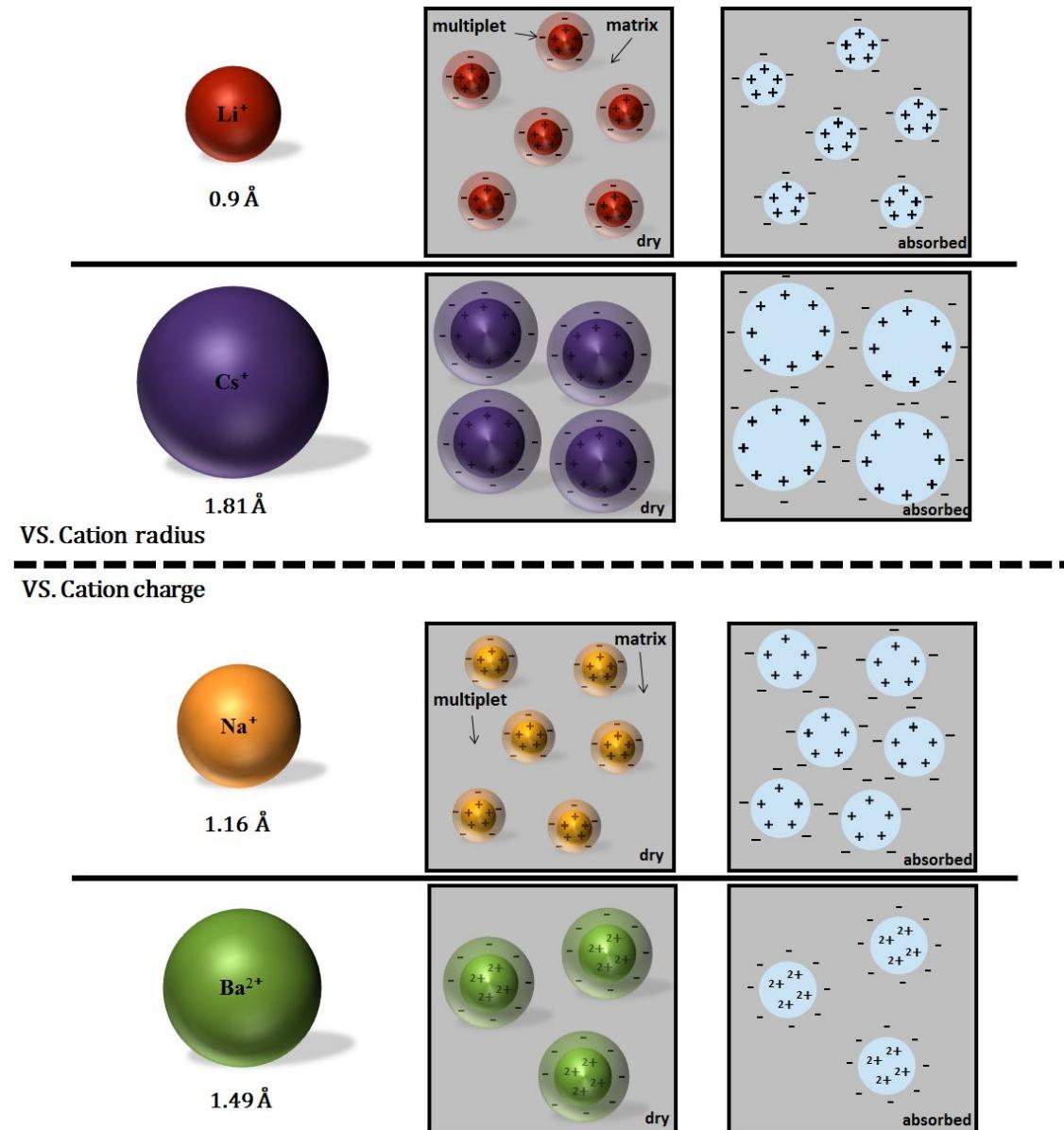


**Figure 14.** (Up) The initial slopes of the water-uptake curve of ionomers neutralized with various cations vs.  $q/a$  and (down) maximum water-uptake values vs.  $q/a$



**Figure 15.** (Up) SAXS profiles of PSMA<sub>Na</sub> ionomers neutralized with various cations and (down) Bragg distances calculated from  $q_{\max}$  as a function of ion radius

Figure 15(아래)는  $q_{\max}$  값으로부터 Bragg 거리를 계산해 나타낸 그림이다. 물을 흡수하지 않은 상태의 Bragg 거리를 살펴보면 중화한 양이온의 반지름이 커질수록 Bragg 거리가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 중화한 양이온의 반지름이 커짐에 따라 multiplet간 거리가 증가한다는 것을 의미하며 Bragg 거리의 변화량은 물의 흡수도와 거의 비슷한 양상을 보이는 것을 알 수 있었다. Figure 15(위)의 SAXS 피크를 보면, 이온 반지름의 크기가 커질수록 피크의 상대적 크기가 커지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 전자 밀도가 높거나 multiplet의 양이 많아진다는 것으로 알려져 있다.<sup>11</sup> 아래의 Bragg 거리를 살펴보면 multiplet의 양이 감소한다는 것을 알 수 있다. 따라서 이는 multiplet의 크기가 증가하는 것이라고 볼 수 있고, 실제로 이온 그룹들의 이온 상호작용의 힘에 의해 multiplet의 크기가 변화하는 것으로 알려져 있다.<sup>12</sup> 따라서, Li<sup>+</sup>으로 중화한 아이오노머와 같이 이온 반지름이 작은 양이온으로 중화한 아이오노머는 multiplet내부의 이온상호간의 세기가 약해 더 작은 multiplet을 만듬과 동시에 상대적으로 소수성인 cluster 영역과 matrix 영역이 많아져 물을 잘 흡수하지 못하고, Cs<sup>+</sup>으로 중화한 아이오노머와 같이 이온 반지름이 큰 양이온으로 중화한 아이오노머는 multiplet 내부의 이온 상호간의 세기가 약해 친수성의 큰 multiplet을 만들고 소수성인 cluster 영역과 matrix 영역이 줄어들어 물을 많이 흡수 하는 것이라고 추측할 수 있다. 이는 중화도가 증가하는 것과 같은 모폴로지의 변화가 일어나는 것으로 볼수 있으며, 이렇게, 이온상호 간의 세기에 물 흡수가 영향을 받는다고 생각해보면, 2가 양이온인 Ba<sup>2+</sup>의 경우에는 Na<sup>+</sup>보다 이온 반지름이 큼에도 불구하고 물 흡수가 낮게 나타나는 이유를 설명할 수 있는데, 이는 Ba<sup>2+</sup> 양이온 하나당 카복실기를 두 개씩 붙잡고 있으므로 이온 상호 간의 세기가 강해 물을 많이 흡수하지 못하는 것이라고 추측할 수 있다. 이러한 multiplet 모폴로지의 변화들을 추측하여 Scheme 6에 나타내었다.



**Scheme 6.** Multiplet morphology vs. cation radius and cation charge.

### 3.4. 결론

본 연구에서는 아이오노머의 다양한 물 흡수 요인에 대해서 알아보기 위해 PSMANa 아이오노머의 중화도를 다양하게 하거나 중화하는 양이온을 다양하게 하여 아이오노머에 물을 흡수시켜 무게를 측정하고, SAXS을 통해 형태학적 분석을 하여 다음과 같은 현상을 확인할 수 있었다.

PSMANa-11.0 아이오노머의 경우에는 중화도가 20 %에서 100 %로 증가함에 따라 초기 흡수도와 최대 물 흡수도 모두 선형적으로 증가함을 보였다. 또한 SAXS 분석 결과 아이오노머의 중화도가 커짐에 따라서 Bragg 거리의 변화가 큰 것으로 보아, 아이오노머가 물을 많이 흡수하여 해체되는 multiplet의 양이 중화도와 비례하여 많아진다는 사실을 알 수 있었다. 아이오노머 시편의 multiplet당 이온쌍의 평균 개수와 시료 1 cm<sup>3</sup> 속에 있을 것으로 예상되는 multiplet 수를 계산해 본 결과, 중화도가 증가할수록 multiplet을 이루는 이온쌍의 평균 개수가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 중화도가 높아지면 좀 더 큰 multiplet이 형성됨과 동시에 multiplet의 개수가 감소한다는 것을 알 수 있었다. 부분 중화된 아이오노머에서는  $H^+ \leftrightarrow Na^+$  교환 반응이 multiplet 안의 이온 쌍 사이에서 일어나 이온 상호작용을 약화시켜 100 % 중화된 비슷한 이온기 함량의 multiplet에 존재하는 이온쌍의 개수가 적고, multiplet의 개수가 더 많아져 물을 더 많이 흡수하는 것이라고 생각된다.

다양한 양이온으로 중화한 아이오노머를 살펴보면, 중화한 양이온의  $q/a$  값이 증가함에 따라 초기 흡수도가 점진적으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 최대 물 흡수도의 경우에 낮은 이온기 함량의 경우  $q/a$ 에 영향을 받는것처럼 보이지만, 높은 이온기 함량의 경우에는  $q/a$ 과의 상관관계를 알 수 없었다. SAXS 분석 결과, 이온 반지름이 증가할수록 multiplet 간 거리가 멀어지며 물을 흡수했을 때 multiplet 간의 거리가 멀어진다는 것을 알 수 있었고, 이온 반지름이 큰 양이온으로 중화하면 multiplet의 크기가 커지면서 양이 줄어드는 것으로 보아 모폴로지가 중화도를 증가시키는 것과 비슷한 변화가 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 이온 상호 간의 세기가 멀티플렉의 모폴로지에 영향을 미쳐 물 흡수가 변화하는 것이라고 생각해 보면 Ba<sup>2+</sup>의 경우에 Na<sup>+</sup>보다 이온 반지름이 큼에도 불구하고 물 흡수가 낮게 나타나는 이유를 설명할 수 있는데, 이는

Ba<sup>2+</sup> 양이 온 하나당 카복실기를 두 개씩 붙잡고 있으므로 이온 상호 간의 세기가 강해  
서 물을 많이 흡수하지 못하는 것이라고 추측할 수 있었다.

### 3.5. 참고문헌

1. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
2. Takamatsu, T.; Eisenberg, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *24*, 2221
3. Schädler, V.; Franck, A.; Wiesner, U.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3832.
4. Tierney, N. K.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2358.
5. Hird, B.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.; Part B; Polym. Phys.* **2002**, *28*, 1665.
6. Landel, R. F.; Nielsen, L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd ed, Wiley: New York, 1994.
7. Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4006.
8. Wu, D. Q.; Chu, B.; Lundberg, R. D.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1000.
9. Ding, Y. S.; Hubbard, S. R.; Hodgson, K. O.; Register, R. A.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1998**, *21*, 1698.
10. Matsuura, H.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.* **1976**, *14*, 1201.
11. Yarusso D. J.; Cooper S. L. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871.
12. Kim J.-S.; Nah Y.H.; Jarng S.-S. *Polymer* **2001**, *42*, 5567.