



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](#)

2022년 2월

석사학위 논문

# 바이오 기반 플라스틱인 PA11과 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 윤 관

# 바이오 기반 플라스틱인 PA11과 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

Mechanical properties of bio-based plastic PA11  
and ionomer blends

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

정 윤 관

# 바이오 기반 플라스틱인 PA11과 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

지도교수                  김 준 섭

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

첨단소재공학과

정 윤 관

## 정윤관의 석사학위논문을 인준함

위원장      조선대학교 교수      조    훈 (인)

위    원      조선대학교 교수      홍    진    후 (인)

위    원      조선대학교 교수      김    준    섭 (인)

2021년 12월

조 선 대 학 교 대 학 원

## 목 차

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

### 제 1 장 PA 11과 아이오노머

1.1. PA11의 출현 .....	1
1.2. PA11의 특성 .....	5
1.3. 아이오노머 블렌드 .....	5
1.4. 참고문헌 .....	9

### 제 2 장 PA11과 Na로 중화된 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

2.1. 서론 .....	12
2.2. 실험 .....	14
2.2.1. 공중합체 합성 .....	14
2.2.2. 적정 및 중화 .....	15
2.2.3. 블렌드 방법 .....	16
2.2.4. 시편 제작 .....	16

2.2.5. 인장강도 측정 .....	17
2.3. 결과 및 고찰 .....	18
2.4. 결론 .....	35
2.5. 참고문헌 .....	36

### 제 3 장 PA11과 다양한 양이온으로 중화된 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

3.1. 서론 .....	41
3.2. 실험 .....	42
3.2.1. PA11 정제 .....	42
3.2.2. 공중합체 합성 및 중화 .....	42
3.2.3. 블렌드 방법, 시편 제작, 인장강도 측정 .....	42
3.3. 결과 및 고찰 .....	43
3.4. 결론 .....	58
3.5. 참고문헌 .....	59

## List of Tables

Page 21	<b>Table 1</b>	Maximum stress, strain at break and Young's modulus of PA11+Na-ionomer blends
Page 46	<b>Table 2</b>	Maximum stress, strain at break and Young's modulus of PA11+ionomer blends

## List of Schemes

Page 2	<b>Scheme 1</b>	Types and classification of bioplastics
Page 4	<b>Scheme 2</b>	Processing of castor oil to polyamide 11
Page 7	<b>Scheme 3</b>	Types of ionic interactions leading to miscibility enhancement: (a) hydrogen bond-assisted ion-ion, (b) identical ion pair-ion pair, (c) ion-dipole and (d) ion-coordination
Page 16	<b>Scheme 4</b>	Specimen dimensions

## List of Figures

- Page 19 **Figure 1.** Stress-strain curves of PA11 blends with (a) PSMNa, (b) PEANa, (c) PMMNa and (d) PSSNa ionomers.
- Page 24 **Figure 2.** SEM images of the surface of neat PA11, ionomers and PA11+Na-ionomer blends before and after tensile samples.
- Page 27 **Figure 3.** weight% of ionomers vs (a) maximum stress, (b) strain at break and (c) Young's modulus.
- Page 29 **Figure 4.** Modulus of toughness versus weight% of ionomers in the PA11+Na-ionomer blends.
- Page 32 **Figure 5.** Relative Young's modulus of PA11+Na-ionomer blends fitted with Guth and modified Guth equations versus volume fraction of ionomers.
- Page 34 **Figure 6.** Relative strength of PA11+Na-ionomer blends fitted with Nicolais-Narkis equation versus volume fraction of ionomers.
- Page 44 **Figure 7.** Stress-strain curves of PA11 blends with (a) PSM, (b) PMM (c) PSS, and (d) PEA ionomers.
- Page 48 **Figure 8.** Maximum stress versus weight% of ionomers in PA11+ionomer blends neutralized with various cations.
- Page 49 **Figure 9.** Young's modulus versus weight% of ionomers in PA11+ionomer blends neutralized with various cations.
- Page 50 **Figure 10.** Strain at break versus weight% of ionomers in

PA11+ionomer blends neutralized with various cations.

Page 53 **Figure 11.** Relative Young's modulus of PA11+ionomer blends fitted with Guth and modified Guth equations versus volume fraction of ionomers.

Page 56 **Figure 12.** Relative strength of PA11+ionomer blends fitted with Nicolais- Narkis equation versus volume fraction of ionomers.

Page 57 **Figure 13.** Fracture surface after tensile strength test of PA11 blends.

# ABSTRACT

## Mechanical properties of bio-based plastic PA11 and ionomer blends

Jeong, Yoon-Gwan

Advisor : Prof. Kim, Joon-Seop

Department of Advanced Materials Engineering,  
Graduate School of Chosun University

In this study, the mechanical properties of PA11 and poly(styrene-*co*-styrene-sulfonic acid)(PSSA), poly(styrene-*co*-methacrylic acid)(PSMAA), poly(methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid)(PMMA-MAA) poly(ethyl acrylate-*co*-acrylic acid)(PEA-AA) ionomer blends were investigated. In the first part of the work, ionomers neutralized with Na<sup>+</sup> were blended with PA11 at 5, 10, 20, and 30 wt% contents, and the tensile strengths of the blends were measured with a Universal Testing Machine (UTM). It was seen that the shapes of the stress-strain curves of the PA11 blends were different depending on the type and content of the ionomers. In addition, for PA-EANa blends, strain hardening was observed regardless of the ionomer content. On the other hand, the Young's modulus of the PA11 blends, except for PA-EANa, increased as the ionomer content increased, and it was found that the data seemed to be fitted with Guth equation. This meant that the PA-SSNa, PA-SMNa, and PA-MMNa ionomers behaved like filler in the PA11 matrix. Moreover, the Nicolais-Narkis equation was used to evaluate the interfacial interactions between PA11 and the ionomers. As a result, it was observed that PA-SMNa and PA-MMNa had good interfacial interactions because the ionomers were well dispersed in the matrix of PA11. However, PA-SSNa and PA-EANa showed poor interfacial interactions because the ionomer themselves were aggregated in the matrix of

PA11 due to strong interactions between ion pairs of the ionomers. In the second part of the work, the ionomers neutralized with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  were blended with PA11 at the same content as in the first study, and the tensile strengths of the blends were measured. Again, it was found that PA-EAM<sup>+</sup> underwent strain hardening even when the cation types of the ionomers were changed. In addition, the Young's modulus of the blends, except for PA-EAM<sup>+</sup>, increased regardless of the type of cations of the ionomers. This suggested that PA-SMM<sup>+</sup>, PA-MMM<sup>+</sup>, and PA-SSM<sup>+</sup> acted as filler in the matrix of PA11 even if the cation types of the ionomers were changed. Also, as in the first study, the interfacial interactions between PA11 and the ionomers were calculated using the Nicolais-Narkis equation. It was found that the interfacial interactions were different depending on the cation types of the ionomers. In conclusion, the role of the ionomer (as filler or plasticizer) in the PA11 and ionomer blends depended on the ionomer type. On the other hand, the strengths of the interfacial interactions between the two polymers in the blend depended on the cation type of the ionomers. Finally, it was found that the PA-SMNa(30) blend was a blend that could utilize the advantages of ionomer while maintaining the mechanical properties of PA11 (strain, stress, Young's modulus, interfacial interaction) to some extent.

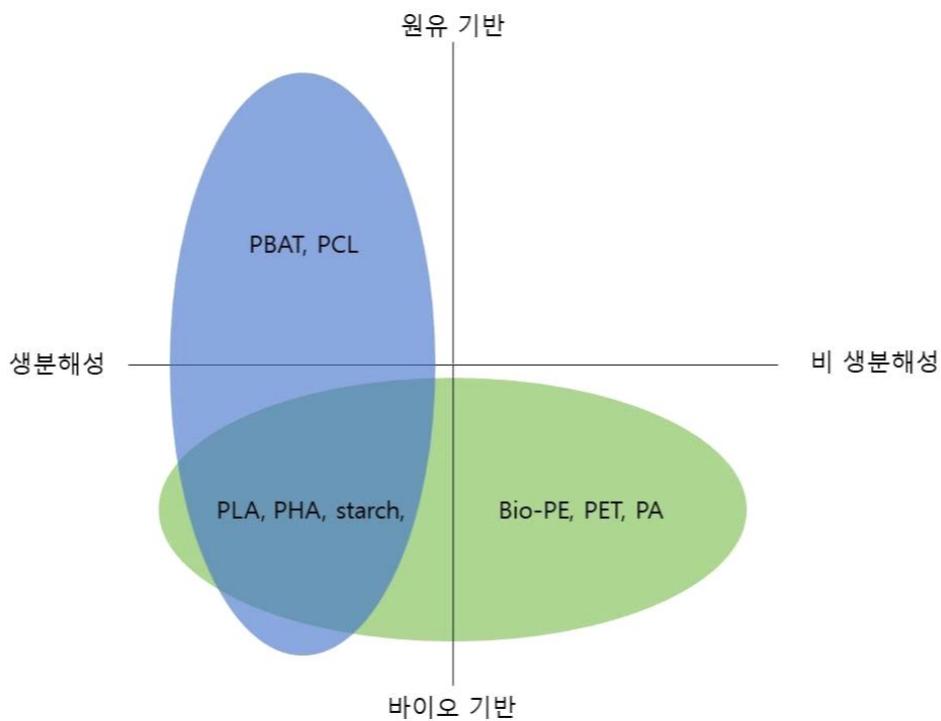
# 제 1 장 PA11과 아이오노머

## 1.1. PA11의 출현

플라스틱은 금속, 세라믹과 더불어 3대 소재 중 하나로 우수한 가공성과 다양한 물성 그리고 저렴한 가격으로 일상을 풍요롭고 편리하게 만들어 준다. 하지만 산업 고도화에 따른 급격한 에너지 사용의 증가에 따라 원유에 사용량은 1950년대 중반부터 꾸준히 증가하였는데 특히 1980년 이후로는 몇 차례의 오일쇼크를 겪으면서 원유 가격도 증가하였고 동시에 원유 매장량도 급격히 고갈되고 있는 실정이다. 한편 플라스틱을 만들기 위한 원료는 보통 화석연료인 원유로부터 얻는데 원유의 매장량 감소는 플라스틱 산업에 큰 변화를 일으키고 있다. 플라스틱 업계에서는 재료를 원유로부터 얻는 것이 아니라 다른 대체 소스로부터 얻는 방법을 찾고 있는데 그중 하나가 바이오 기반 소스로부터 얻는 것이다. 한편 현대 사회에서 가장 환경오염을 많이 시키는 요인으로 대량으로 생겨난 플라스틱 쓰레기를 들 수 있다. 플라스틱은 자연분해 속도가 지극히 느려 보통 수백 년 혹은 수천 년 걸린다고 알려져 있다. 따라서 플라스틱을 가장 간단히 처리하는 방법은 소각이나 매립인데 이때 각종 환경호르몬, 맹독성 물질과 불완전 연소에 의한 대기오염이 발생하게 된다. 따라서 플라스틱 쓰레기를 되도록 배출하지 말아야 하는데 그 방법은 자연 분해되는 천연물로부터 플라스틱을 만들거나 원유 기반 플라스틱을 제조하더라도 그 내구성을 향상하여 오래 사용하는 방법, 원유 기반 플라스틱에 바이오 플라스틱을 블렌드하여 되도록 원유 기반 플라스틱 사용량을 줄이는 등 다양한 방법이 있다.<sup>1-3</sup>

바이오 플라스틱은 일반적으로 바이오매스로부터 만들어진 바이오 베이스 플라스틱과 생분해가 가능한 플라스틱으로 나눌 수 있다. 그런데 생분해 플라스틱을 만드는 원료는 바이오매스로부터 얻을 수도 있고 원유로부터 얻을 수 있다. 바이오 베이스 플라스틱은 생물학적 자원인 바이오매스가 적어도 20-25% 이상 함유된 플라스틱을 말하는데 그만큼 화석연료 기반 소재가 덜 들어가기 때문에 제조되는 과정에서 이산화탄소 배출량을 줄일 수 있다. 하지만 생산 비용이 많이 들어 기존에 사용하는 플라스틱을 대체하는 것이 쉽지 않아 광범위하게 쓰이지는 않는다. 대

표적인 바이오 베이스 플라스틱에는 bio-poly(ethylene terephthalate)(bio-PET), bio-polyethylene(bio-PE), bio-polyamide(bio-PA) 등이 있다. 빠른 생분해가 가능한 플라스틱은 보통 바이오매스로부터 얻은 원료로 물질의 50-70 % 이상을 구성하고 있다. 생분해성 고분자라고 분류되는 것들은 보통 ISO-14855 기준으로 6 개월 이내 셀룰로오스 대비 90 % 이상이 이산화탄소, 물, 바이오매스로 분해되는 고분자들이다. 그러나 바이오매스 기반 플라스틱은 기존 원유 기반 플라스틱에 비해 물성이 떨어지는 단점이 있다. 생분해 플라스틱에는 poly(lactic acid)(PLA), poly(hydroxyalkanoate)(PHA), 녹말 등이 있다. 마지막으로 원유 기반의 플라스틱이지만 빠른 생분해성을 보여주는 플라스틱에는 poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), polycaprolactone(PCL)이 있다. (Scheme 1)



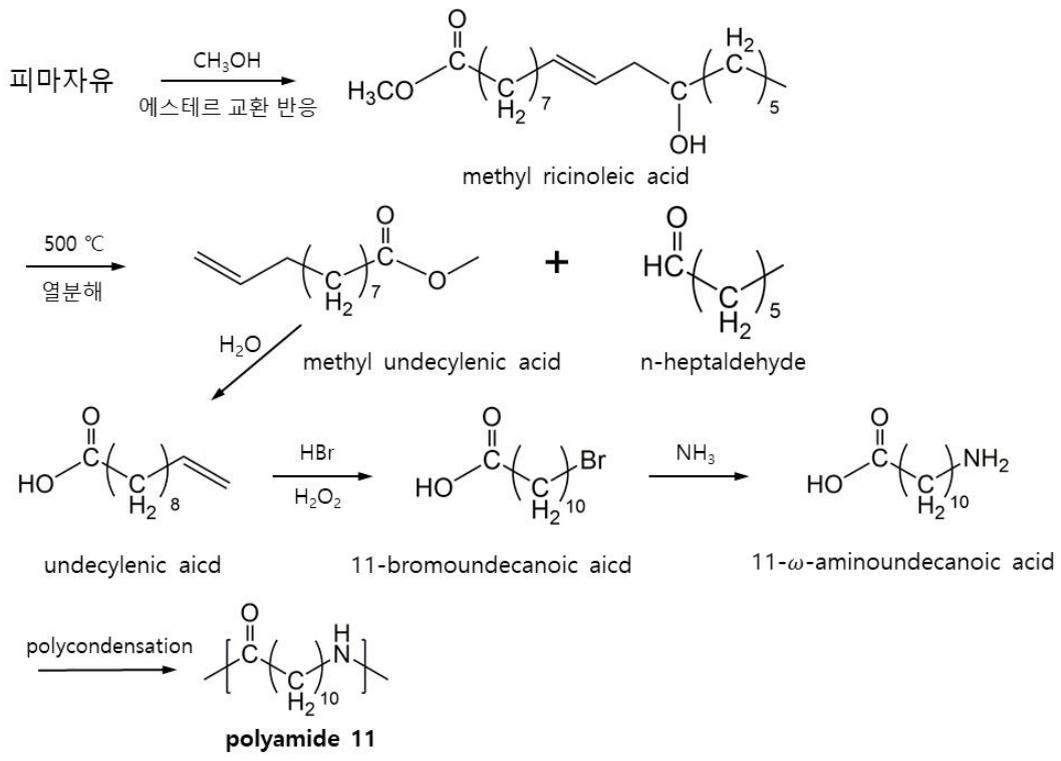
**Scheme 1** Types and classification of bioplastics

위의 바이오 베이스 플라스틱인 polyamide 11(PA11)은 바이오 플라스틱 중에서도 높은 기계적 특성을 가지고 있어 많은 분야에서 사용되는 고분자인데 기존 원유 기반 플라스틱에 비하면 떨어지는 기계적 특성과 높은 가격으로 인해 기존 플라스틱을 대체하지 못하고 있다. 그러한 단점을 보완하기 위해 본 실험실에서 자주

사용하고 있는 아이오노머를 블렌드하여 그 단점을 상쇄하고자 한다. 우선 블렌드에 사용될 PA11에 대한 설명을 하겠다.

PA11 합성의 역사에 대해서 알아보면 다음과 같다. Du Pont사에서 Carothers가 성공적으로 합성한 석유화학 자원으로부터 PA6, 6,6 연구에서 영감을 받아 1938년에 Joseph Zeltner는 천연 물질인 피마자 씨앗에서 피마자유를 얻었고 이를 사용하여 운데실레산에서 PA11 레진으로 합성할 수 있음을 알아내었다. 그러나 PA11의 본격적인 합성은 제 2차 세계대전 발발과 Joseph Zeltner의 안타까운 죽음으로 인해 지연되었는데 1940년대 초에 들어서 Marcel Kastner와 Michel Genas에 의해서 성공적으로 이루어졌다. 이런 과정을 통해서 만들어진 PA11은 1940년대 후반에 Organico 회사에서 상표명 Rilsan<sup>®</sup>으로 상업화되었으며 현재는 Arkema회사에서 Rilsan<sup>®</sup>를 생산하고 있다.

PA11의 대략적인 합성 방법은 다음과 같다. 먼저, 피마자유와 메틸알코올을 반응시켜 methyl ricinoleic acid를 얻는다(에스테르 교환 반응). 이렇게 얻은 methyl ricinoleic acid를 약 500 °C에서 열분해시켜 methyl undecylenic acid과 그 부산물인 n-heptaldehyde를 얻는다. 그런 다음 methyl undecylenic acid를 가수분해하여 undecylenic acid로 변형시키고 이것을 Hydrogen bromide와 Ammonia로 처리하여 11- $\omega$ -aminoundecanoic acid로 변화시킨다. 마지막으로 11- $\omega$ -aminoundecanoic acid를 질소 분위기, 약 200 °C 조건에서 중축합하면 PA11이 얻어진다. 한편 중축합과정에서 부산물로 물이 생성되는데 이 물은 높은 반응온도(200 °C)에서 자연적으로 제거된다. (Scheme 2)<sup>2,4,6-9</sup>



Scheme 2 Processing of castor oil to polyamide 11

## 1.2. PA11의 특성

PA11은 결정화가 가능한 고분자이다. 일반적으로 PA11은 용융처리 후에 상온에서 반결정질이며 라멜라 결정과 함께 구형 거대구조(spherulitic superstructure)를 형성한다고 알려졌다. 또한, 약  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  저온에서 우수한 내충격성을 나타내고 약  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 열 안정성을 보여준다. PA11은 중합체의 주사슬을 이루고 있는 긴 알킬사슬기 덕분에( $C_{11}$ ) 다른 PA에(예: PA6, 6,6 등) 비해 낮은 수분 흡수율을 보여준다. 따라서 PA11은 고온 및 저온의 광범위한 습도 환경에서 전기 케이블 피복, 유압 및 공압 호스로 활용된다. 밀도가 다소 낮아서 라켓 아일렛(racket eyelets), 배드민턴 셔틀콕 또는 운동화 같은 스포츠용품에도 쓰인다. 또한, 친환경 고분자이기 때문에 3D 프린터의 필라멘트로도 사용된다. 하지만 이러한 바이오기반 PA11도 이미 산업에서 많이 사용되고 있는 원유 기반 같은 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE)와 같은 합성고분자에 비하면 기계적 물성과 가격 경쟁력이 떨어지기 때문에 시장에서 이들을 대체하지는 못하고 있는 실정이다.<sup>10-14</sup>

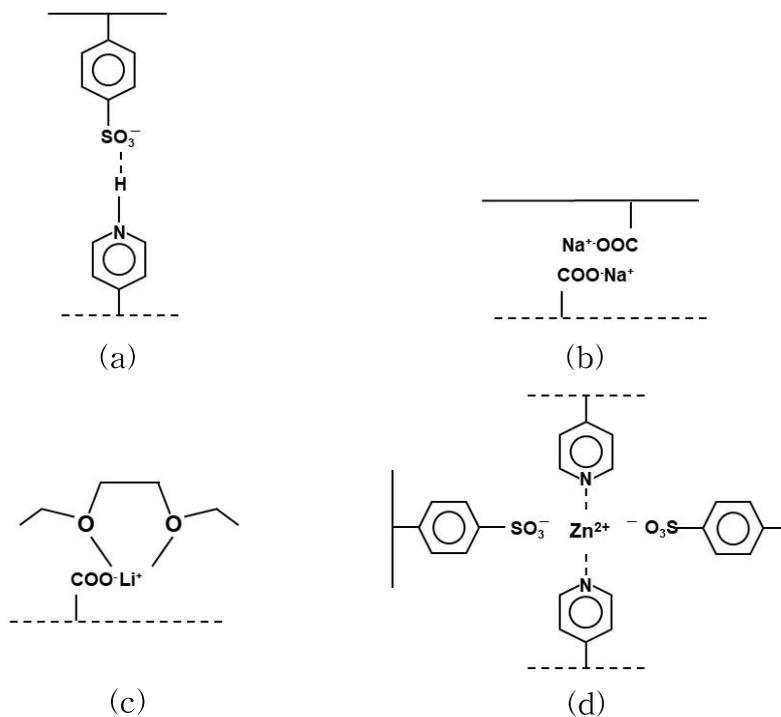
## 1.3. 아이오노머 블렌드

1950 년대에 B. F. Goodrich는 최초로 이온성 고무인 아연으로 중화된 poly(butadiene-co-acrylonitrile-co-acrylate)를 개발하였다. 이 고무는 비이온성 고무보다 더 좋은 인장강도와 접착력을 가졌다. 그 이후 Du Pont사에서 Hypalon이라는 상표명을 가진 이온 및 공유 가교 결합을 모두 갖는 클로로설폰화된 polyethylene를 개발했는데 이 이온성 고분자는 극한의 온도, 자외선 및 화학 물질에 대한 저항성이 좋은 것으로 알려졌다. 이후에 이온 상호작용은 고분자의 성질을 개질하는데 유용한 방법 중 하나가 되었고 이온성 고무를 연구·개발하기 위해 폴리부타디엔에 이온기를 도입하기 시작하였다. 1965 년 Du Pont사에서 에틸렌과 메타크릴산을 공중합하고 산 작용기를 부분 중화해 금속염 형태의 고분자인 아이오노머를 만들고 그 결과를 미국화학회에서 처음 발표하였다. 이 고분자는 나중에 Surlyn<sup>®</sup> 이라는 이름으로 불리며 판매되기 시작하였다. 그 후 “아이오노머라는 명칭은 많은 연구자가 이온기를 포함한 다양한 이온성 고분자를 지칭하는 데 사용되었다. 한편 일반적으로 받아들여지는 아이오노머에 대한 정의는 상대적으로 극성이

낮은 주사슬에 이온기를 15 mol% 이하로 포함되어있는 낮은 유전 상수의 열가소성 고분자이다. 그러면 15 mol% 이상의 이온 농도를 가진 이온성 고분자는 아이오노머가 아닌가? 라는 질문이 가능하다. 예를 들어 반복단위의 30-40 % 이온기를 가지고 있는 고분자는 무엇으로 분류하는가? 이런 고분자들은 수용액에서 마치 고분자전해질(polyelectrolytes)처럼 행동하는데 우리가 알고 있는 고분자전해질은 모든 고분자 반복단위가 이온기를 가지고 있는 형태이다. 따라서 아이오노머와 고분자전해질의 경계를 고분자가 가지고 있는 이온기의 함량으로 나누는 것이 애매해진다. 이에 1990 년 Eisenberg와 Rinaudo는 이온기 함량으로 기준으로 아이오노머와 고분자전해질을 구분하지 않고 아이오노머에 대한 정의를 다음과 같이 새롭게 내렸다. 즉, ‘한정된 영역에서 이온기들이 모여 이온 회합체(ionic aggregates)를 만들고, 이 이온 회합체의 이온 간 상호작용에 의해 물질이 가지고 있는 물리적 성질이 결정되는 중합체’라고 정의하였다. 이러한 이온 회합체에 의해 아이오노머의 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )는  $T_g$ 를 하나만 보여주는 비이온성 공중합체와는 달리 일정 이온 농도에서 두 개의  $T_g$ 를 보인다. 이때 나타나는 2 개의  $T_g$  중에서 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것을 matrix  $T_g$ 라고 하고, 높은 온도에서 나타나는 것을 cluster  $T_g$ 라고 한다.<sup>15-19</sup>

고분자 블렌드는 고분자의 물성을 개선하거나 단점을 보완하기 위해 사용되는 방법 중 하나이다. 보통 고분자는 블렌드할 경우에 섞이기보다는 고분자 간의 상분리가 일어나는데 이는 블렌드하고자 하는 두 고분자 간의 상호 작용 정도에 영향을 받는 혼합 엔탈피 값이 양의 값이며 동시에 두 고분자의 높은 분자량에 의해 혼합 엔트로피의 변화 값이 양의 값이지만 아주 작기 때문이다. 따라서 자발적 혼합에 관한 열역학 함수인  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$  항에서  $\Delta H_{mix}$  값을 되도록 작거나 음의 값으로 만들어야 혼화성을 보여주게 된다. 두 고분자의 혼화성을 증가시키기 위한 방법 중의 하나가 고분자 구조에 서로 상호작용이 가능한 작용기를 도입하는 것이다. 혼화성 향상을 위한 상호작용으로는 수소 결합, 이온-이온 상호작용이 있다. 그밖에 이온쌍-이온쌍 상호작용도 가능하고, 이온-쌍극자 상호작용 그리고 이온-배위결합 상호작용도 가능하다. 이온-이온 상호작용을 이용한 고분자 블렌드에 대해서 예를 들어보겠다. 서로 섞이지 않는 고분자인 polystyrene과 poly(methyl methacrylate)에 술폰산기와 피리딘기를 각각 도입하고 블렌드하면 아

래와 같이 술폰산 작용기에 있는 수소가 피리딘 작용기로 전이되는 수소 전이가 일어나 이온-이온결합이 형성됨으로써 두 고분자의 혼화성은 증가하게 된다 (Scheme 3-a). 이온쌍-이온쌍 상호작용을 이용한 고분자 블렌드의 예는 아래 그림 Scheme 3-b와 같이 NaOH로 중화된 카복실레이트를 공통 이온으로 가지고 있는 두 고분자쌍 사이의 블렌드를 들 수 있다. 이온-쌍극자 상호작용을 이용한 예는 poly(styrene-co-Li methacrylate) 아이오노머와 poly(ethylene oxid) 블렌드에서 볼 수 있다(Scheme 3-c). 마지막으로 이온-배위결합을 이용하여 블렌드의 상용성을 증가시킨 예는 Scheme 3-d에서 보여주는 것과 같이 주사슬에 피리딘 작용기를 가지고 있는 고분자와 술폰화된 polystyrene을 Zn로 중화시킨 아이오노머 블렌드에서 찾을 수 있다.



**Scheme 3** Types of ionic interactions leading to miscibility enhancement:  
 (a) hydrogen bond-assisted ion-ion, (b) identical ion pair-ion pair, (c) ion-dipole and (d) ion-coordination

아이오노머를 이용하여 고분자 블렌드를 할 경우에 이온 함량이 증가할수록 블렌드의 상용성은 더 좋아지긴 하지만 문제는 용융 점도가 너무 높아져 가공하기 어렵게 된다는 점이다. 또한 이온쌍-이온쌍 상호 작용을 이용한 아이오노머 블렌드의 경우에 한쪽 아이오노머가 가지고 있는 이온쌍 사이의 상호작용이 너무 강해 다른 쪽 아이오노머의 이온쌍과는 상호작용을 하지 않게 된다면 각 아이오노머는 자체적으로 상분리 되거나 단지 부분적으로만 섞일 수도 있다. 한편 섞이지 않는 두 고분자 블렌드의 혼화성을 높이기 위한 방법으로 한 고분자에 이온기를 도입하는 예도 있다. 이 경우에 이온기를 도입한 고분자 사슬의 이온성 그룹과 비이온성 그룹 사이의 반발 효과가 크게 되면 비이온성 사슬 부분이 다른 중합체의 비이온성 사슬 부분과 섞일 수밖에 없는 상황이 되어 어느 정도 혼화성을 가진 고분자 블렌드가 얻어진다. 또한 아이오노머는 두 개의 서로 다른 고분자 사이에 들어가 고분자 바인더로서 두 고분자 사이의 계면 장력을 감소시키고 계면 접착력을 증가시켜 향상된 기계적 특성을 보이는 고분자 컴포지트를 만드는 데도 사용될 수 있다. 따라서 이온 상호작용의 유형과 작용기의 양은 아이오노머 블렌드의 용도에 맞게 고려해야 한다.<sup>20-29</sup>

## 1.4. 참고문헌

1. Lee, J. C.; Pai, C. Trends of environment-friendly bioplastics. *Appl. Chem. Eng.* **2016**, *27*, 245.
2. Winnacker, M.; Rieger, B. Biobased polyamides: recent advances in basic and applied research. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1391.
3. Kawada, J.; Kitou, M.; Mouri, M.; Mitsuoka, T.; Araki, T.; Lee, C. H.; Usuki, A. Morphology controlled PA11 bio-alloys with excellent impact strength. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2158.
4. Di Lorenzo, M. L.; Androsch, R. *Thermal Properties of Bio-based Polymer*, Springer Nature: London, 2020.
5. Kohan, M. I. *Nylon Plastics Handbook*, Hanser: Munich, 1995.
6. Ogunniyi, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1086.
7. Mubofu, E. B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. *Sustain. Chem. Process.* **2016**, *4*, 1.
8. Genas, M. Rilsan (Polyamid 11), synthese und eigenschaften. *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 535.
9. Binder, R. G.; Applewhite, T. H.; Kohler, G. O.; Goldblatt, L. A. Chromatographie analysis of seed oils. Fatty acid composition of castor oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1962**, *39*, 513.
10. Bai, J.; Yuan, S.; Shen, F.; Zhang, B.; Chua, C. K.; Zhou, K.; Wei, J. Toughening of polyamide 11 with carbon nanotubes for additive manufacturing. *Virtual Phys. Prototyp.* **2017**, *12*, 235.
11. Newman, B. A.; Chen, P.; Pae, K. D.; Scheinbeim, J. I. Piezoelectricity in nylon 11. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5161.
12. Mathur, S. C.; Scheinbeim, J. I.; Newman, B. A. Piezoelectric properties and ferroelectric hysteresis effects in uniaxially stretched nylon 11 films. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56*, 2419.

13. Balizer, E.; Fedderly, J.; Haight, D.; Dickens, B.; Dereggi, A. S. FTIR and X ray study of polymorphs of nylon 11 and relation to ferroelectricity. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 365.
14. Zolali, A. M.; Heshmati, V.; Favis, B. D. Ultratough co-continuous PLA/PA11 by interfacially percolated poly(ether-b-amide). *Macromolecules* **2017**, *50*, 264.
15. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
16. Kim, J.-S.; Luqman, M.; Song, J.-M. *Ionomers*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley-Interscience: New York, 2002.
17. Brown, H. P. Carboxylic elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **1957**, *30*, 1347
18. Rees, R. W.; Vaughan, D. J. Physical structure of ionomers. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.)* **1965**, *6*, 287
19. Eisenberg, A.; Rinaudo, M. Polyelectrolytes and ionomers. *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 671.
20. Culbertson, B. M. Glass-ionomer dental restoratives. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 57
21. Eisenberg, A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach. *Macromolecules* **1970**, *3*, 147
22. Smith, P.; Eisenberg, A. Ionomeric blends. I. Compatibilization of the polystyrene - poly(ethyl acrylate) system via ionic interactions. *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **1983**, *21*, 223
23. Molau, G. E. *Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers*. Springer: Boston, 1970.
24. Hara, M.; Eisenberg, A. Miscibility enhancement via ion-dipole interactions. 1. Polystyrene ionomer/poly(alkylene oxide) systems. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1335
25. Douglas, E. P.; Waddon, A. J.; MacKnight, W. J. Viscoelastic and morphological study of ionic aggregates in ionomers and ionomer blends.

*Macromolecules* **1994**, *27*, 4344.

26. Paul, D. R.; Newman, S. *Polymer Blends*. Academic Press: Cambridge, 1978.
27. Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press: Cambridge, 1979.
28. Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology*. Hanser: New York, 1989.
29. Utracki, L. A.; Weiss, R. A. *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*. American Chemical Society: Washington, D.C, 1989.

## 제 2 장 PA11과 Na로 중화된 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

### 2.1. 서론

바이오 기반 플라스틱인 PA11은 생분해성은 없지만, 바이오 플라스틱 중에서도 우수한 물리적 성질, 내화학성 그리고 낮은 습윤성을 가지고 있어 여러 분야에서 주목받는 바이오 플라스틱이다. 하지만 PA11만 단독으로 쓰기엔 가격이 부담되어 우수한 물성을 가지면서도 단가를 낮추기 위해 여러 가지의 고분자와 블렌드를 시도하였는데 밑에 몇 가지 연구를 소개해보겠다.

먼저 대표적인 생분해성 고분자로 알려진 polylactic acid(PLA)는 PA11에 비해 상대적으로 값이 싸지만 열에 약하며 쉽게 깨지는 성질을 가지고 있다. 그래서 값이 싼 PLA에 기계적 물성이 좋은 PA11을 블렌드하여 우수한 바이오 플라스틱을 만들고자 하는 연구가 많다. Stoclet 등은 PA11과 PLA 블렌드의 혼화성에 관한 연구를 진행하였다. 해당 연구에서는 PA11과 PLA를 용융 블렌드하여 각 PA11의 함량에 따른 형태학과 혼화성을 Wide-angle X-ray Scattering(WAXS), Differential Scanning Calorimetry(DSC)와 Scanning Electron Microscopy(SEM) 이미지를 통해 분석하였다. Stoclet 그룹은 PA11이 50-60 wt% 조성에서 PA11과 PLA 블렌드는 상용화제 없이 혼화성을 보이지만 물리적 성질은 개선되지 않았고 PLA가 많아질수록 고온에서 취약하다고 보고하였다.<sup>1</sup> 한편, PA11과 PLA 블렌드에 상용화제를 첨가하여 혼화성을 높이는 연구를 Zolali 등이 진행하였는데 ethylene methyl acrylate-glycidyl methacrylate(EMA-GMA)를 상용화제로 사용하였다. 그들은 PA11+PLA 블렌드에 EMA-GMA를 첨가하여 인장강도와 충격강도를 측정하였는데, 상용화제를 첨가하지 않은 PA11+PLA 블렌드보다 과단점에서의 변형률은 2.5배, 충격 강도는 4배 증가했다고 보고하였다.<sup>2</sup> 한편, Yang 등은 ternary copolymer인 poly(styrene-*co*-(glycidyl methacrylate)-*co*-(maleic anhydride))(SGM)를 상용화제로 사용하여 PA11과 PLA 블렌드의 혼화성을 높이려 했다. 그들의 연구 결과에 따르면 SGM의 무수 말레산기는 PA11의 아미노기와 반응하며 SGM의 에폭사

이드기는 PLA의 카르복실기와 반응한다고 설명하였다. 그리고 PA11과 PLA의 함량 비율을 50/50 wt%로 블렌드하고 SGM를 3 wt% 첨가했을 때 상용화제를 첨가하지 않은 PA11+PLA 블렌드보다 파단점에서의 변형률이 40 배, 응력이 2.3 배 증가했다고 보고하였다.<sup>3</sup>

한편, Di Lorenzo 등은 PLA가 아닌 다른 생분해성 고분자인 polybutylene succinate(PBS)와 블렌드한 SEM 이미지를 통해 PA11 블렌드의 파단면을 확인했는데 서로 혼화성이 좋지 않아 상분리된 것을 알 수 있었다. 또한 UTM으로 인장강도를 측정하였는데 PA11+PBS 블렌드에서 PBS 함량이 20 wt% 이하일 경우에는 순수한 PA11의 응력-변형률 곡선과 거의 일치하지만 PBS 함량이 40 wt% 이상 블렌드되면 순수한 PA11보다 최대응력은 25 %, 파단점에서의 변형률은 10 % 감소한다고 보고하였다.<sup>4</sup>

이외에도 Mancic 등은 PA11에 티타네이트 나노튜브(titanate nanotubes)를 2 wt% 첨가하였더니 분해 온도가 순수한 PA11보다 19 °C 증가함을 알아내었다. 또한 Dynamic Mechanical Thermal Analysis(DMTA)와 UTM을 이용해 저장 탄성률과 영률을 구하였는데 각각 35 %, 26 % 증가하였다.<sup>5</sup> 또한 Panaitescu 등은 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber, CN)를 PA11에 5 wt% 되도록 첨가하였더니 순수한 PA11에 비해 영률은 40 %, 인장강도는 35 % 증가했다고 보고하였다.<sup>6</sup> 한편 Bai 등은 PA11에 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 0.2 wt%만 블렌드하여도 PA11의 충격 강도가 순수한 PA11보다 54 % 증가한다는 것을 알아내었다.<sup>7</sup>

한편 Molnár과 Eisenberg는 PA11과 poly(styrene-co-styrenesulfonic acid)(PSSA)를 LiOH로 중화시킨 PSSLi 아이오노머를 블렌드시켰더니 마치 상분리가 일어난 것처럼 보였으나 유리전이 온도가 서로를 향해 이동하는 것으로 보아 어느 정도는 혼화성을 가지고 있다고 보고하였다.<sup>8</sup> 한편 Deimede 등은 PSSA 아이오노머가 아닌 PA11과 sulfonated polysulfone(PSFNa)를 NaOH로 부분 중화시켜 PSFNa 아이오노머를 블렌드하였더니 혼화성은 PSFNa의 술폰산 기의 중화도가 높아질수록 증가한다고 보고하였다.<sup>9</sup> 이렇듯 PA11 블렌드는 여러 방면에서 연구가 진행되고 있다.<sup>10-29</sup> 하지만 PA11과 아이오노머 블렌드 연구는 부족한 상황인데 본 연구에서는 PSSA, poly(styrene-co-methacrylic acid)(PSMAA), poly(ethyl

acrylate-co-acrylic acid)(PEA-AA), poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)(PMMA-MAA) 공중합체를 NaOH로 중화한 아이오노머와 PA11를 블렌드하여 UTM으로 인장강도를 측정하고 항복응력과 영률을 통해 블렌드 시스템을 알아보고자 한다.

## 2.2. 실험

### 2.2.1. 공중합체 합성

PSMAA 공중합체는 감압 증류하여 정제된 styrene(Kanto Chemical)과 methacrylic acid(Junsei)를 단량체로 하고 benzoyl peroxide(BPO)(Acros)를 개시제로 사용하여 60 °C에서 자유 라디칼 벌크 공중합으로 합성했다.<sup>30-34</sup> 공중합에 사용된 단량체의 반응성 비는 styrene( $r_1$ ) = 0.22 과 methacrylic acid( $r_2$ ) = 0.64 이었다. 반응성 비를 고려한 전환율은 공중합체 조성의 비균질성이 0.1 이하가 되도록 했는데 4 % 범위였다. 반응이 끝난 용액을 tetrahydrofuran(THF)(Daejung)으로 희석시킨 후, 비용매인 methanol(OCI)에 떨어뜨려 침전물을 얻었다. 이렇게 수득한 PSMAA 공중합체를 100 °C 오븐에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

PEA-AA 공중합체는 감압 증류하여 정제된 ethyl acrylate(Junsei)와 acrylic acid(Junsei)를 단량체로 사용하며 BPO와 benzene(Daejung)를 각각 개시제와 용매로 사용하여 60 °C에서 자유 라디칼 용액 공중합을 통해 만들었다. 단량체들의 반응성 비는 ethyl acrylate( $r_1$ ) = 1.02 그리고 acrylic acid( $r_2$ ) = 0.91 이었다. 반응성 비를 고려한 전환율은 공중합체 조성의 비균질성이 0.1 이하가 되도록 했는데 이 경우에는 약 50 %이었다.<sup>35</sup> 반응이 끝난 후 용액을 THF로 희석시켰고, 이 용액을 비용매인 n-hexane(Daejung)에 떨어뜨려 침전물을 얻었다. 수득한 PEA-AA 공중합체는 60 °C 오븐에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

PMMA-MAA 공중합체는 감압 증류하여 정제된 methyl methacrylate(Junsei)와 methacrylic acid를 단량체로 사용하고 BPO를 개시제로 사용하였으며 용매로는 THF를 사용하였으며 60 °C에서 자유 라디칼 용액 공중합 방법으로 합성하였다.

두 단량체의 반응성 비는 methyl methacrylate( $r_1$ ) = 1.25, methacrylic acid( $r_2$ ) = 0.78 이며, 반응성 비에 대한 전환율은 공중합체 조성의 비균질성이 0.1 이하가 되도록 했는데 이 경우에는 약 30 %였다. 반응이 끝난 용액은 비용매인 methanol에 떨어뜨려 침전물인 PMMA-MAA를 얻었고, 수득한 침전물을 100 °C 오븐에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

PSSA 공중합체는 변형된 Makowski 등의 방법을 이용하여 polystyrene(PS)을 술폰화시켜 만들었다.<sup>36</sup> 술폰화시키는 방법에 대해서 알아보면, 먼저 PS를 1,2-dichloroethane(Daejung)에 녹이고 60 °C로 가열한 후 sulfonic acid(OCI)와 acetic anhydride(Ardrich)를 혼합하여 만든 술폰화 시료를 이 용액에 천천히 첨가시킨 다음 60 분 동안 교반시켰다. 그 후 methanol을 이 용액에 첨가하여 반응을 정지시키고 끓는 물에 용액을 서서히 떨어뜨려 1,2-dichloroethane을 증발시키는 방법으로 용매를 제거하면 침전물로 PSSA가 얻어지는데 이 침전물을 거른 후 증류수로 몇 차례 닦아주는 과정을 거쳤다. 수득한 PSSA를 100 °C 오븐에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

본 실험에서 사용되는 PA11(Ardrich)은 정제하여 사용하였는데 먼저 PA11을 trifluoroacetic acid(Daejung)에 넣어 녹인 후 이 용액을 증류수에 천천히 떨어뜨려 trifluoroacetic acid를 제거하고 침전물인 PA11을 얻었다. 이 PA11을 90 °C 오븐에서 24시간 동안 진공·건조하였다.

### 2.2.2. 적정 및 중화

합성한 공중합체들의 산 작용기 농도(mol%)를 알기 위해 일정한 양의 고분자를 benzene/methanol(9/1, v/v) 혼합용매에 녹이고 phenolphthalein 지시약을 넣은 후, 0.050 N NaOH/methanol 용액으로 적정하였다. 적정한 PSMAA, PEA-AA, PMMA-MAA, PSSA 공중합체들의 산 작용기 농도는 각각 6.2, 6.0, 6.6, 5.4 mol% 이었다. 공중합체들의 산 작용기를 100 % 중화시키기 위해 일정한 양의 시료를 benzene/methanol(9/1, v/v) 혼합용매에 녹인 후 0.20 N NaOH/methanol 용액을 첨가하였다. 이렇게 중화된 아이오노머들을 각각 PSMANa, PEANa, PMMNa, 그리

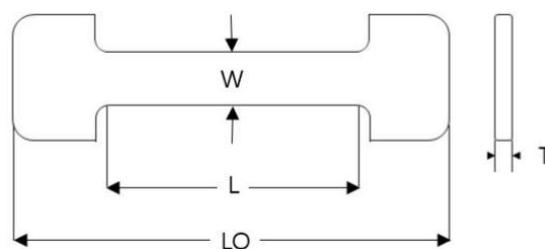
고 PSSNa라고 하겠다. 그 후 중화가 끝난 아이오노머 용액은 액체 질소를 이용하여 동결건조시킨 후 100 °C (PEANa 아이오노머의 경우 60 °C) 오븐에서 24 시간 동안 진공·건조하였다.

### 2.2.3. 블렌드 방법

먼저 PA11을 용매인 m-cresol(Samchun)(5 % (w/v))에 넣고 교반시키면서 용해시켰다. 다양한 무게 비율을 가지고 있는 고분자 블렌드를 만들기 위해 PA11이 완전히 녹은 용액에 무게 비율을 맞춘 양의 아이오노머를 넣고 교반시켜 용해시켰다. 완전히 용해된 용액에 비용매인 n-hexane에 천천히 떨어뜨려 고체상태의 블렌드를 얻었다. 수득된 물질 안에 존재할 수 있는 m-cresol을 완전히 제거하기 위해 140 °C 오븐에서 72 시간 동안 진공·건조하였다.

### 2.2.4. 시편 제작

인장강도 측정실험을 위한 시편을 사출 성형 방법으로 만들기 위해 minimax mold를 사용하였다. 사출 성형은 시료에 따라 200-250 °C에서 실행하였으며 만들어진 시편의 모양은 인장강도 측정을 위한 dumbbell 형태였다(Scheme 4). 시편의 크기는 제일 긴 쪽의 길이(LO)가 37 mm였고 얇은 쪽의 표점거리(L), 너비(W) 및 두께(T)는 각각 22 mm, 4.8 mm와 1.6 mm이었다. 인장강도 실험에서 얻을 수 있는 데이터의 신뢰성을 높이기 위해서 각 시료 당 7 개 이상의 시편을 준비하였다.



**Scheme 4** Specimen dimensions

### 2.2.5. 인장강도 측정

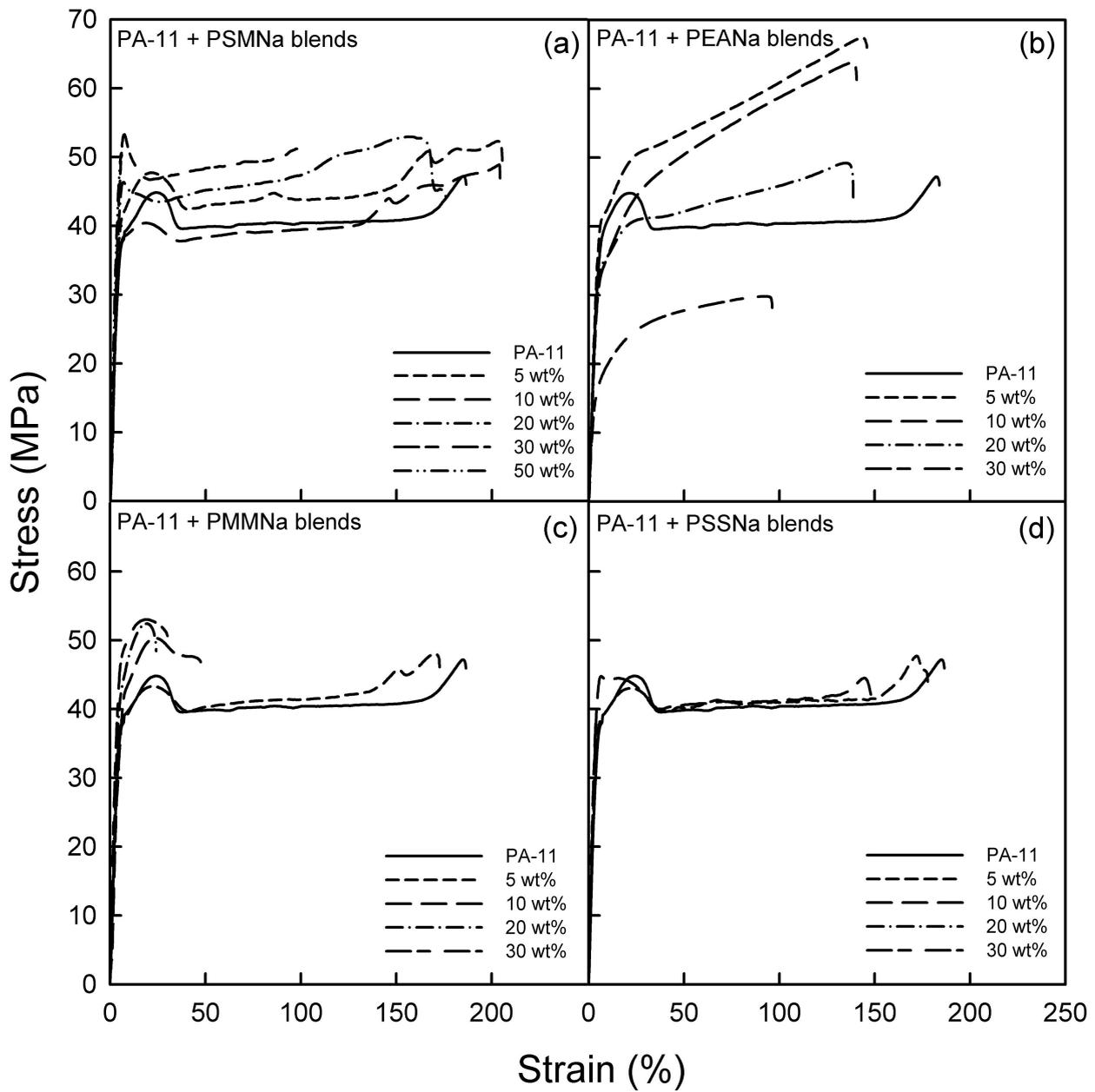
각 시편의 인장강도를 측정하기 위해 Shimadzu사의 UTM(AGS-X)을 사용하였다. 실험은 상온에서 진행하였으며 실험모드로는 싱글모드를 선택하였으며 인장속도는 10 mm/min으로 설정하였다. 시편의 파단 검출은 1 초에 현재 하중의 10 %가 감소하면 검출되도록 설정하였다. 본 실험에서 직접적으로 얻은 데이터는 시간(혹은 시편의 변위)에 따른 하중의 변화인데 이를 바탕으로 응력과 변형률을 아래 식 (1), (2)와 같이 구했다.

$$\text{응력 } (\sigma, \text{MPa}) = \frac{\text{하중 (N)}}{T(\text{mm}) \times W(\text{mm})} \quad \dots \quad (1)$$

$$\text{변형률 } (\epsilon, \%) = \frac{\text{변형 거리 (mm)} - L(\text{mm})}{L(\text{mm})} \times 100\% \quad \dots \quad (2)$$

### 2.3. 결과 및 고찰

Figure 1에는 PA11과 이온기의 함량이 비슷하며  $\text{Na}^+$ 로 중화한 PSMA(6.2 mol%), PEA-AA(6.0 mol%), PMMA-MAA(6.6 mol%), PSSA(5.4 mol%) 아이오노머를 다양한 무게 비율로 블렌드한 시료의 인장강도를 나타내었고 Table 1에는 PA11과 PSMNa, PEANa, PMMNa, PSSNa 아이오노머 블렌드의 인장강도 실험 결과인 최대응력, 파단점에서의 변형률 그리고 영률(Young's modulus)의 평균값과 표준편차를 계산하여 나타내었다. 최대응력 및 변형률은 응력-변형률 곡선에서 최대 점의 응력과 변형률로 계산하였고 영률은 곡선 초기의 기울기로 계산하였다. 먼저 Figure 1의 y축에는 응력(stress)을 나타냈고 x축에는 시료의 변형률(strain)을 나타냈는데 이 값들은 시간에 따른 하중 변화로부터 계산된 것이다. 이러한 응력-변형률 곡선의 형태를 보면 고분자의 성질을 어느 정도는 알 수 있는데 대표적인 고분자의 성질에는 연성(ductile), 취성(brittle) 그리고 탄성(elasticity)이 있다. 그중 연성을 가진 고분자는 대부분 반결정성을 가지는데 초기의 급격한 응력의 증가와 항복점(yield point)을 보인다. 여기서 항복점이란 시편에 가해지는 응력이 사라지면 시편이 다시 원래의 형태로 복원될 수 있는 영역인 탄성 영역(elastic region)에서 보여주는 최고의 응력을 말한다. 응력을 더 가하게 되어 항복점을 지나게 되면 시편에는 네킹(necking)이 일어나면서 영구적인 손상이 생기는데 시편의 목 부분의 단면적은 감소하고 길이는 늘어나게 된다. 한편, 응력을 계속 가하게 되면 시편의 목 부분은 더 이상 수축을 하지 못하고 목의 어깨에 해당하는 부분이 늘어나면서 전체적인 길이가 증가하게 되는데 결국은 지속되는 응력을 견디지 못하고 파단된다. 한편, 항복점 이후부터 시편이 파단되기까지의 영역을 소성 영역(plastic region)이라고 한다. 한편, 취성 고분자에는 결정성 고분자가 많이 속해 있는데 초기에 급격한 응력의 증가를 보이나 항복점은 보이지 않고 바로 파단되는 형태를 보여주는 고분자들이다.<sup>37-38</sup> 취성 고분자는 깨지기 쉬운데 응력을 가하게 되면 먼저 결정성 영역이 응력을 버티다가 크레이징(crazing)이 발생되어 결국은 결정이 깨지면서 파단된다. 탄성 고분자의 경우에는 적은 응력으로도 변형이 쉬워 시편이 많이 늘어나는데 보통 고무와 같은 고분자들이 이에 속한다.



**Figure 1.** Stress-strain curves of PA11 blends with (a) PSMNa, (b) PEANa, (c) PMMNa and (d) PSSNa ionomers.

이제 Figure 1-(a)의 순수한 PA11 응력-변형률 곡선을 보자. 먼저 알 수 있는 것은 25 % 변형이 일어날 때 응력이 약 44 MPa까지 급격하게 증가하고 바로 항복점이 나타난다는 것이다. 항복점을 지나면 이번에는 시편에 네킹과 함께 170 % 정도까지 변형이 일정한 응력으로 늘어난다. 그 후 응력, 변형률이 각각 약 47 MPa, 185 % 정도 늘어났을 때 과단점(breakpoint)을 보여준다. 이는 전형적인 반결정성 고분자의 응력-변형률 곡선과 비슷한데 이로부터 본 연구에서 사용된 PA11가 반결정성이란 것을 확인할 수 있다. 한편, PSMNa 아이오노머를 5 wt%를 포함한 블렌드의 응력-변형률 곡선을 보면 초기 항복점까지의 응력과 변형률은 순수한 PA11보다 증가한 것을 확인할 수 있다. 한편, 이 블렌드의 소성 영역에서의 거동을 순수한 PA11의 거동과 비교하면 차이점을 알 수 있는데 먼저 과단점을 보이는 변형률이 순수한 PA11보다 높다는 것과 과단이 단순하게 한 단계로 일어나는 것이 아니라 마치 두세 단계로 나타나는 것 같은 거동을 보인다. 한편, PSMNa 아이오노머를 10 wt% 포함한 PA11 블렌드의 응력-변형률 곡선을 PA11/PSMANa 5 wt% 블렌드의 곡선과 비교하면 전체적으로 응력만 낮아진 형태이고 이 블렌드도 과단이 다단계로 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 현시점에서 블렌드의 이러한 다단계 과단에 대한 이유를 정확히 설명할 수는 없으나 추측 가능한 이유를 뒤에서 SEM 이미지와 같이 설명해 보겠다.

그 다음으로 PSMNa 아이오노머를 20 wt% 포함한 PA11 블렌드의 응력-변형률 곡선을 보면 순수한 PA-11과 달리 항복점이 빨리 나타나며 날카로운 형태의 항복점을 보이는데 그 값은 각각 6 % 변형률과 46 MPa 응력이다. 날카로운 항복점이 보이는 이유는 아마도 PA11의 결정성이 취성이 강한 PSMNa 아이오노머와 블렌드 함으로써 약화되기 때문이다. 한편, 항복점 이후 소성 구간의 응력을 보면 순수한 PA11의 소성 구간 응력 보다 최대 52 MPa로 더 높지만 변형률은 175 %로 낮은 경향을 보인다. 또한 다단계로 과단되는 거동을 보이는데 추측 가능한 이유를 뒤에서 Scanning Electron Microscope(SEM) 이미지를 통해 설명해 보겠다.

한편, PSMNa 아이오노머를 30 wt% 포함한 블렌드의 경우에 항복점이 7 % 변형과 53 MPa 응력에서 나타나는데 이 응력 값은 PA11+PSMNa 아이오노머 블렌드가 보여주는 항복점의 응력 값 중 가장 높은 값이다. 소성 구간에서는 응력이 51 MPa까지 약간 증가하지만 98 % 변형에서 과단점을 보인다. PSMNa 아이오노머

50 wt% 포함한 블렌드의 경우에는 Figure 1-(a) 그래프상에서는 보이지 않을 정도로 짧다. 하지만 Table 1에서 해당 블렌드의 최대응력을 찾아보면 50 MPa까지 증가하고 변형률은 6 %까지 늘어나며 바로 파단점에 도달한다는 것을 알 수 있다. 이는 취성을 가진 고분자가 보여주는 전형적인 거동이다. 위 결과들로부터 알 수 있는 것은 PSMNa 아이오노머의 함량이 많아질수록 블렌드의 취성이 강해져 낮은 변형률을 보여주면서 바로 파단된다는 사실이다.

**Table 1** Maximum stress, strain at break and Young's modulus of PA11+Na-ionomer blends

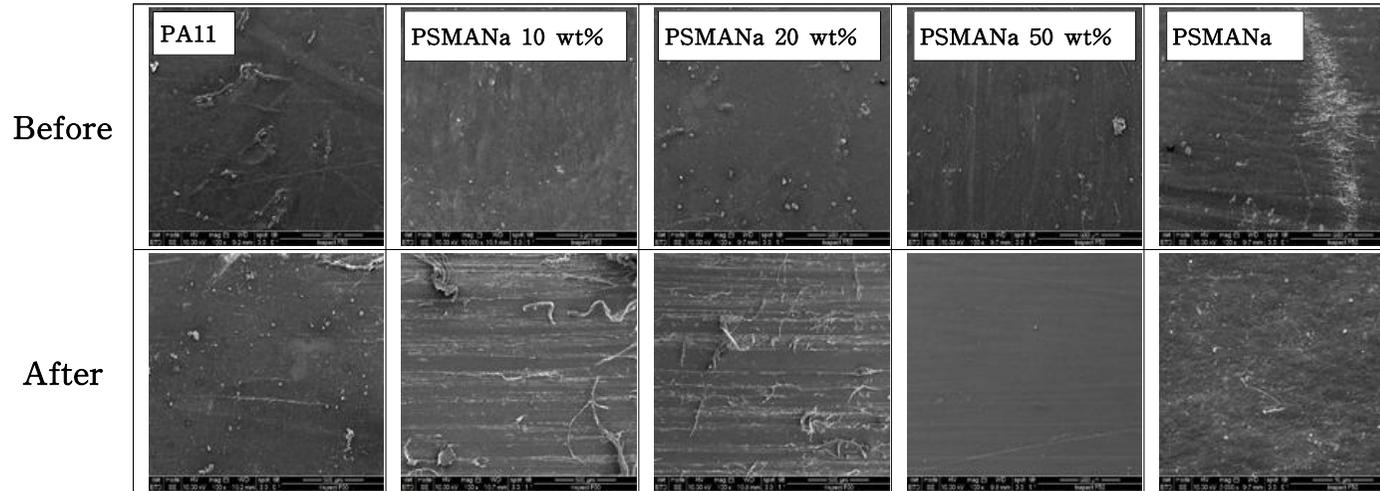
Denotation of blends	Ionomer wt%	Maximum Stress (MPa)	Strain at break (%)	Young's modulus (MPa)
PA11+PSM Na	0	46.0 ± 0.9	186.7 ± 1.4	897.5 ± 63.0
	5	50.3 ± 2.0	186.5 ± 19.0	967.9 ± 33.6
	10	47.7 ± 3.4	207.4 ± 30.9	1025.2 ± 35.4
	20	51.3 ± 2.1	144.5 ± 24.5	1252.4 ± 35.1
	30	50.7 ± 1.4	115.7 ± 14.5	1294.9 ± 41.4
	50	54.3 ± 5.2	8.8 ± 1.5	1609.1 ± 66.9
PA11+PEA Na	5	68.3 ± 4.1	150.2 ± 4.7	997.0 ± 26.6
	10	63.0 ± 2.9	138.5 ± 6.2	799.0 ± 52.0
	20	46.7 ± 0.9	110.6 ± 20.9	802.2 ± 24.8
	30	30.3 ± 2.8	97.8 ± 18.0	486.4 ± 38.9
PA11+PMM Na	5	45.6 ± 3.0	178.7 ± 19.1	1001.7 ± 26.4
	10	53.0 ± 4.7	51.3 ± 26.3	1136.4 ± 52.3
	20	51.1 ± 1.6	35.0 ± 14.2	1190.2 ± 69.5
	30	51.2 ± 1.5	27.8 ± 4.9	1242.2 ± 48.2
PA11+PSS Na	5	47.4 ± 4.0	186.0 ± 32.6	924.7 ± 23.3
	10	45.6 ± 1.1	154.2 ± 7.2	1107.7 ± 18.8
	20	36.6 ± 5.3	4.0 ± 1.2	1203.9 ± 52.3
	30	37.0 ± 4.7	3.8 ± 0.7	1259.5 ± 27.5

다음은 PA11과 PEANa 아이오노머 블렌드의 응력-변형률 곡선에 대해 이야기하겠다.(Figure 1-(b)) 먼저, PEANa 아이오노머 5 wt%를 포함한 블렌드의 응력-변형률 곡선을 보면 거동은 연성 고분자 중에서도 인성(toughness)이 강한 고분자에서 주로 보이는 곡선 형태와 유사하다. 항복점은 25 %의 변형률과 50 MPa의 응력을 보이는 점에서 나타난다. 소성 구간에서는 PA11과는 다르게 응력이 최대 67 MPa까지 증가한다. 한편, 고분자 블렌드 시편을 연신 시키면 고분자 사슬의 얽힘 때문에 고분자 사슬들이 마치 경화되는 것처럼 행동하는 변형 경화(strain hardening)를 일으킨다고 알려져 있다. 따라서 PEANa 아이오노머를 5 wt% 포함한 PA11 블렌드도 시료 신장 시 고분자 사슬들이 변형 경화를 일으키는 것 아닌가 생각된다. 하지만 이 PA11+PEANa 5wt% 블렌드의 변형률은 단지 145 %로 순수한 PA11보다 낮은 점은 그만큼 탄성 성질이 줄어든다는 것을 알 수 있다. 한편, PEANa 아이오노머 10 wt%를 포함한 블렌드의 응력-변형률 곡선은 PEANa 아이오노머를 5 wt% 포함한 블렌드의 곡선과 비슷하다. 하지만 아이오노머의 함량을 20, 30 wt%로 증가시키면 항복점과 파단점의 위치를 나타내는 응력은 급격하게 낮아지지만, 변형률은 서서히 낮아지는 것을 알 수 있다. 한편, 아이오노머를 30 wt% 포함한 블렌드의 응력-변형률 곡선을 보면 다른 시료들의 곡선과는 완전히 다른 경향을 보인다. 즉, 항복점과 파단점을 나타내는 응력, 변형률 값이 순수한 PA11과 다른 함량의 모든 PEANa 아이오노머 블렌드가 보여주는 값들보다 더 상대적으로 많이 낮다는 것을 알 수 있다. 현재로서는 낮은 값을 보여주는 정확한 이유를 알 수는 없으나 아마도 탄성이 강한 PEA 아이오노머가 한계점 이상으로 블렌드 되어 PA11의 고유한 물성을 너무 많이 저하시킨 것이 아닌가 한다.

다음은 Figure 1-(c)에 PA11+PMMNa 아이오노머 블렌드의 응력-변형률 곡선에 대해 이야기하겠다. 먼저 PA11+PMMNa 5 wt% 블렌드의 경우에 항복점과 소성 구간에서의 응력과 변형은 순수한 PA11과 비슷하지만 파단점은 더 빠르게 나타났다. 하지만 아이오노머의 함량이 10, 20, 30 wt%로 증가하면 항복점과 파단점의 응력은 조금 증가하고 파단점의 변형률은 급격히 낮아진다. 즉, PA11 블렌드에서 PMMNa 아이오노머의 함량이 10 wt% 이상이면 급격한 물성 저하를 일으킨다. 이는 PMMNa 아이오노머의 주사슬인 PMMA가 취성이 강한 고분자이기 때문에 아이오노머의 함량이 많아질수록 이 블렌드의 취성이 같이 증가하기 때문인 것이다.

다음으로 Figure 1-(d)에 PA11+PSSNa 5wt% 블렌드의 응력-변형률 곡선을 보자. 블렌드의 항복점과 파단점의 응력은 순수한 PA11과 거의 비슷하나 파단점의 변형률은 186 %에서 175 %로 약간 감소한다. 한편, PA11+PSSNa 10 wt% 블렌드는 항복점과 파단점을 보다 더 빨리 나타내어 소성 구간에서는 PA11+PSSNa 5 wt% 블렌드와 비슷하게 변형되지만 148 %에서 파단된다. 다음으로 PA11+PSSNa 20, 30 wt% 블렌드의 응력-변형률 곡선을 함께 보면 Figure 1-(d) 그래프에서는 바로 파단되어 보이지 않지만 Table 1에서 값을 읽어 보면 두 블렌드 모두 4 %의 아주 낮은 변형과 37 MPa의 응력으로 파단되었다. 이를 통해 취성이 강한 PSSNa 아이오노머의 함량이 많아질수록 블렌드의 취성이 강해진다는 것을 알 수 있다.

한편, Figure 1에서 PA11+PSMNa 블렌드가 다단계로 파단되는 것을 보았는데 그 이유를 SEM 이미지를 통해 설명하고자 했다. Figure 2는 순수한 PA11, PSMNa 아이오노머, PA11+PSMNa 10-50 wt% 시편의 인장강도 측정 전, 후 표면 이미지이며 배율은 모두 100 배이다. 먼저 순수한 PA11의 시편의 표면을 보면 인장 전과 후에 크게 변화하지 않았다. 한편, PSMNa 아이오노머가 10 wt% 블렌드 되면서 변화가 생기기 시작하는데 인장 전 이미지는 순수한 PA11의 표면 이미지와 크게 다르지 않지만 인장 후 이미지는 마치 표면이 섬유가 끊어진 것처럼 보인다. 이는 다른 PA11+아이오노머 블렌드 시편들과는 달리 한 번에 파단되는 것이 아니라 섬유상처럼 보이는 상을 형성한 후 그 고분자 상들이 차례로 파단되어 응력-변형률 곡선에서 다단계적인 파단을 보이는 것으로 생각된다. 또한, 블렌드 안의 PSMNa 함량이 20 wt%까지는 PA11+PSMNa 10 wt%와 똑같은 표면 이미지가 관찰되는 것을 알 수 있다. 하지만 PSMNa 아이오노머 함량이 50 wt%가 되면 인장 후 표면이 매끄러운 것을 SEM 이미지로 확인할 수 있다. 마지막으로 PSMNa 아이오노머 표면은 순수한 PA11과는 다르게 결이 있는 듯한 표면을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이로부터 PSMNa 함량이 20 wt% 이하로 PA11과 블렌드되면 인장 후에 순수한 PA11에서 볼 수 없었던 표면을 보이고 다단계로 파단되는 현상이 일어난다고 생각할 수 있다.



**Figure 2.** SEM images of the surface of neat PA11, ionomers and PA11+Na-ionomer blends before and after tensile samples.

Figure 3에 Table 1에서 계산된 최대응력, 과단점에서의 변형률, 영률(Young's modulus)을 PA11과 아이오노머의 블렌드 함량에 따라 나타내었다. 한편, 영률은 재료가 인장 시키는 동안 변형에 대해 얼마나 저항하는지를 나타낸 값으로 영률이 높을수록 변형이 적다는 것을 의미한다. 결과적으로 영률( $E$ )은 응력( $\sigma$ )과 변형률( $\epsilon$ )에 관해 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \dots \quad (3)$$

Figure 3-(a)에 나타낸 블렌드의 최대응력을 보면 먼저 PA11+PSMNa 블렌드의 경우에 블렌드 내 아이오노머의 함량이 증가할수록 최대응력이 증가하는 경향을 보인다. 다음으로 PA11+PMMNa 블렌드의 경우에도 최대응력이 PSMNa 아이오노머와 비슷하게 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 PA11+PSSNa 블렌드는 아이오노머의 함량이 증가할수록 최대응력이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 PSMNa, PMMNa 아이오노머는 PA11과 어느 정도 상호작용을 하여 최대응력을 증가시키는 반면에 PSSNa 아이오노머는 PA11과의 상호작용이 약해 최대응력을 감소시키는 것으로 생각할 수 있다. 마지막으로 PA11+PEANa 블렌드는 아이오노머가 5 wt%일 때 순수한 PA11의 최대응력보다 상당히 증가된 최대응력을 보여주나 이후 아이오노머 함량이 증가할수록 최대응력은 급격히 감소한다. 이것으로부터 PEANa 아이오노머의 탄성이 PA11의 최대응력에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

다음으로 Figure 3-(b)의 과단점에서의 변형률을 보면 PA11+PSMNa 블렌드의 경우에 아이오노머의 함량이 10 wt%가 될 때까지는 증가하나 20 wt%부터 급격히 감소한다. PA11+PMMNa 블렌드는 다른 아이오노머들을 블렌드했을 때와는 달리 아이오노머의 함량이 10 wt% 될 때부터 과단점에서의 변형률이 급격하게 감소하지만 함량이 더 많아져도 0 %에 가까워지지는 않는다. 마지막으로 PA11+PSSNa 블렌드의 경우에도 역시 아이오노머의 함량이 많아질수록 과단점에서의 변형률은 감소하여 20 wt% 부터는 거의 0 %에 가깝게 감소한다. 위 결과들로부터 알 수 있는 것은 PSMNa 아이오노머는 PA11과 어느 정도 상호작용이 가능하여 낮은 아이오노머의 함량에서도 과단점에서의 변형률을 증가시킨다. 하지만 PSMNa 아이오노

며 함량이 늘어나면 다른 취성이 강한 아이오노머 보다 완만하게 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 앞서 말한 PA11과 PSMNa 아이오노머의 상호작용이 다른 아이오노머들과의 상호작용보다 강하기 때문이다. PMMNa 아이오노머의 경우에는 PA11과 상호작용이 가능하나 PMMNa 아이오노머의 주사슬인 PMMA의 취성이 워낙 강해 5 wt% 이후로 과단점에서의 변형률이 급격하게 감소하지만 PA11+PSSNa 블렌드와는 다르게 약한 상호작용 덕분에 과단점에서 변형률이 조금은 늘어나는 것을 알 수 있다. PSSNa 아이오노머는 함량이 20 wt%가 넘었을 때 과단점에서의 변형률이 급격하게 감소하여 0 %에 가까워진다. 마지막으로 PA11+PEANa 블렌드에서는 PEANa의 강한 탄성 덕분에 과단점에서의 변형률이 급격하게 감소하지 않고, 다른 아이오노머와의 블렌드에 비해, 상대적으로 완만하게 감소하는 것을 알 수 있다.

Figure 3-(c)에서도 앞의 설명과 같이 취성이 강한 아이오노머를 포함한 블렌드의 영률을 먼저 설명하겠다. PA11+PSMNa, PA11+PMMNa 그리고 PA11+PSSNa 블렌드 모두 아이오노머의 함량이 증가할수록 영률이 증가한다. 이는 PA11보다 취성이 강한 아이오노머가 블렌드되면서 PA11을 단단하게 만들어 준다는 것을 의미한다. 마지막으로 PA11+PEANa 블렌드는 PEANa 아이오노머의 함량이 증가할수록 영률이 감소하는데 이것은 PEANa 아이오노머의 탄성이 순수한 PA11의 영률을 감소시키기 때문이라고 생각할 수 있다.

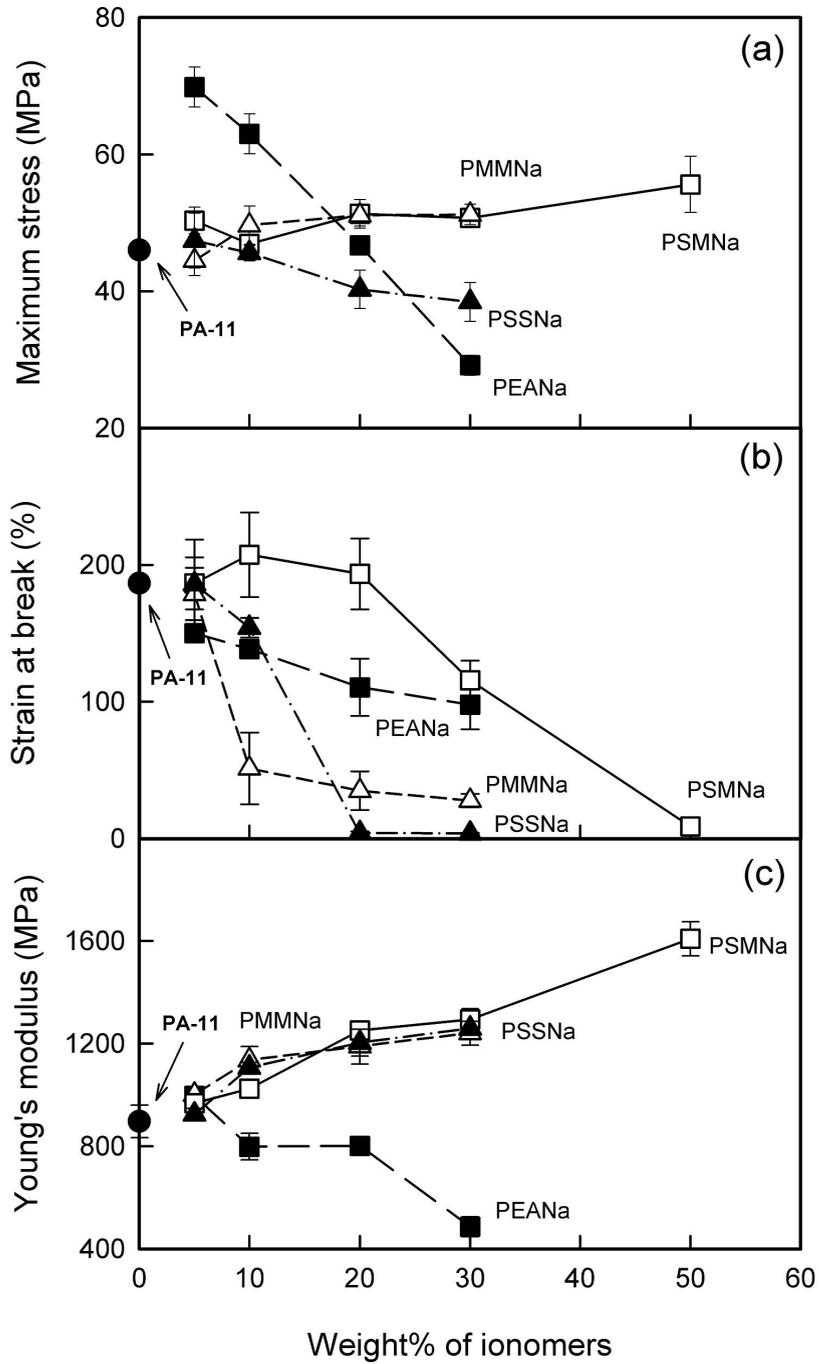
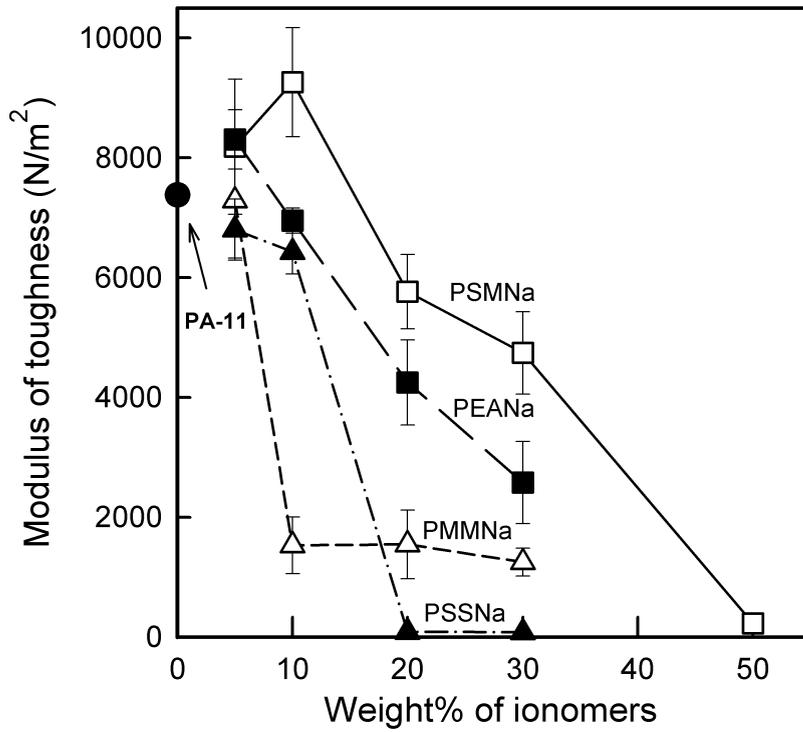


Figure 3. weight% of ionomers vs (a) maximum stress, (b) strain at break and (c) Young's modulus.

일반적으로 변형 에너지(strain energy)는 회복 탄력성 계수(modulus of resilience)와 인성 계수(modulus of toughness)로 나뉜다. 회복 탄력성 계수는 응력-변형률 곡선에서 항복점까지의 면적을 나타내며 이는 재료가 손상 없이 흡수할 수 있는 에너지를 의미한다. 인성 계수는 응력-변형률 곡선에서 파단점까지의 곡선 전체 면적으로 이는 재료를 완전히 파괴하는데 필요한 에너지를 뜻한다. 보통 우수한 내충격성을 가진 재료는 인성 계수가 높은 재료라고 알려져 있다.<sup>37</sup> 따라서 본 연구에서는 PA11 블렌드의 내충격성을 알아보기로 하자 변형 에너지 중의 하나인 인성 계수를 구하였다. Figure 4에 아이오노머 함량에 따라 PA11 블렌드의 인성 계수를 평균값과 표준편차로 나타내었다.

먼저 PA11+PSMNa 5-10 wt% 블렌드의 인성 계수는 순수한 PA11의 인성 계수보다 크다. 그러나 PSMNa 아이오노머의 함량이 20 wt% 이상일 경우에는 인성 계수가 크게 감소한다. PA11+PEANa 5 wt% 블렌드의 인성 계수는 PA11+PSMNa 5 wt% 블렌드의 인성 계수와 비슷한데 아이오노머 함량이 5 wt%보다 증가하면 인성 계수는 점차 감소된다. 한편, PA11+PMMNa 5 wt% 블렌드의 인성 계수는 순수한 PA11의 인성 계수와 비슷하지만 이후 아이오노머의 함량이 10 wt% 블렌드 되었을 때 급격한 감소를 보이고 그 이후에는 거의 일정하다. 마지막으로 PA11+PSSNa 5-10 wt% 블렌드의 인성 계수는 순수한 PA11의 인성 계수보다 조금 감소되지만 20 wt%부터는 인성 계수가 거의 0 N/m<sup>2</sup> 까지 감소된다. 여기서 알 수 있는 것은 PA11+PSMNa, PA11+PEANa 블렌드의 경우에는 아이오노머를 소량 첨가하였을 때 순수한 PA11보다 높은 인성 계수를 갖는다. 이것은 PSMNa, PEANa 아이오노머가 PA11과의 상호작용을 잘한다는 이야기이다. 하지만 아이오노머의 함량이 증가하면 PA11과의 혼화성이 감소되기에 인성 계수가 감소한 것으로 생각할 수 있다.



**Figure 4.** Modulus of toughness versus weight% of ionomers in the PA11+Na-ionomer blends.

PA11+PEANa 블렌드를 제외한 나머지 블렌드의 경우에는 아이오노머의 함량이 커질수록 영률이 증가하는 것으로 보아 아이오노머가 PA11 블렌드에서 충전제 역할을 하는 것으로 가정할 수 있다. 따라서 아이오노머가 충전제라는 가정하에 탄성률 데이터를 Guth식과 modified Guth식을 이용하여 설명해 보았다. 한편, Guth 식은 충전제를 포함한 고분자와 충전제를 포함하지 않은 고분자의 영률 비율이 다음과 같이 충전제의 부피분율에 의해 변한다는 것을 나타내는 식인데 다음과 같다.

$$E_c/E_m = 1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2 \quad \dots \quad (4)$$

여기에서  $E_c$ 는 충전제를 포함한 고분자의 영률,  $E_m$ 는 순수한 고분자의 영률,  $E_c/E_m$ 은 영률 비(Young's modulus ratio) 그리고  $\varphi$ 는 충전제가 매트릭스에서 차지하는 부피분율이다. 위의 식은 충전제가 부피분율이 10 vol% 이하인 매트릭스 안에서 단단한 구형으로 존재할 때 사용하는 식이다. 한편, 충전제의 부피분율이 10 vol%를 초과하는 경우에는 Guth식을 통해 계산되는 영률의 비가 실제 값을 이용해 계산된 것보다 더 큰 값을 갖게 된다. 이는  $\varphi$ 의 영향이 생각보다 커지기 때문인데 Guth는 충전제가 더 이상 구형으로 매트릭스 안에 잘 분산된 상태로 존재하는 것이 아니라 마치 구형 충전제들이 침투(percolation)형태의 막대를 이루고 이 막대들이 마치 네트워크처럼 연결된 형태로 존재하기 때문에 Guth식을 이용하기 위해서는 충전제의 부피분율 값을 조절해야 한다고 설명한다. 그 결과 Guth는 형상 계수(shape factor)인  $f$ 를 도입하여 modified Guth식을 세웠다.

$$E_c/E_m = 1 + 0.67f\varphi + 1.62f^2\varphi^2 \quad \dots \quad (5)$$

여기에서  $E_c/E_m$ 와  $\varphi$ 는 위의 식(4)와 의미가 같고  $f$ 는 형상 계수이며 충전제의 종횡비(aspect ratio)를 뜻한다. 이 식에서  $f$ 는 1보다 크며 값이 커질수록 막대 모양인 충전제를 뜻한다. 한편, modified Guth 식은 충전제의 부피분율이 30 vol% 이하인 시스템에서 잘 적용된다고 알려져 있다.<sup>39-45</sup> Figure 5에는 PA11+PSMNa 블렌드 곡선을 tablecurve<sup>®</sup> 소프트웨어에서 식(5)을 대입하여  $f$ 값을 찾아보면 1.3 이라는 값이 나온다. 해당 값을 Figure 5에서 점선으로 나타낸 곡선이  $f$ 값이 1.3인

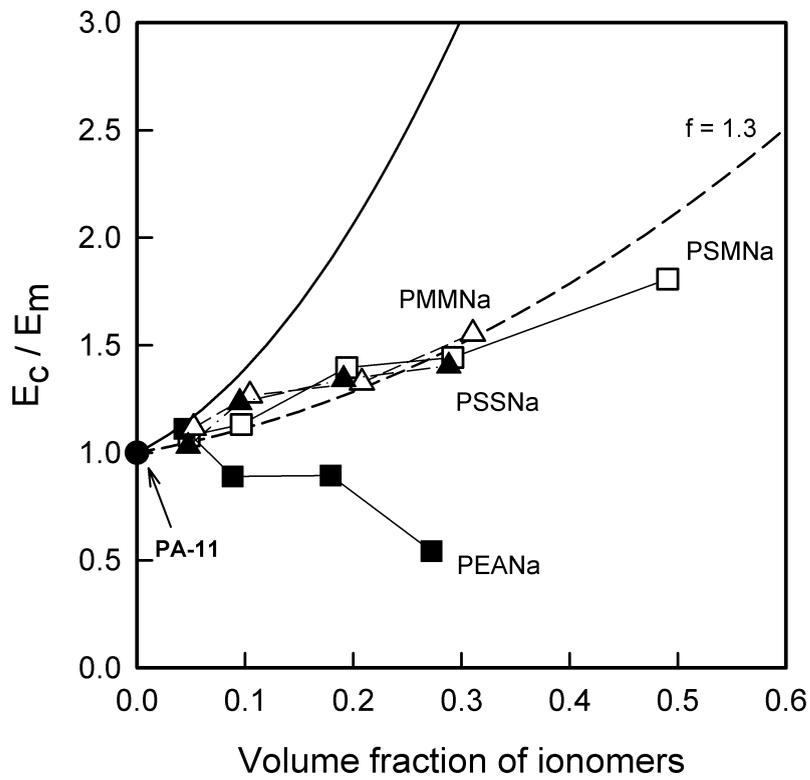
modified Guth식이며 실선으로 나타낸 것은 Guth식에 해당한다.

먼저 Figure 5에 PA11+PSMNa, PA11+PMMNa, PA11+PSSNa 블렌드를 보면 계산된 영률 비가 점점 증가하는데 이는 PA11 안에서 아이오노머가 충전제로써 존재한다는 것을 의미한다. 또한  $f$  값이 1.3 에 가까운 것으로 보아 충전제는 완전한 구형은 아닌 타원 형태로 존재할 것으로 예상된다. 앞에서 설명한 것과 같이 충전제의 함량이 30 vol% 이상에서는 modified Guth식과 안 맞는 것을 알 수 있다. 마지막으로 PA11+PEANa 블렌드는 아이오노머 부피분율이 5 vol%까지는 Guth식과 비슷하다고 할 수 있지만 10 vol%부터는 아예 두 식의 시스템에서 벗어난다. 따라서 PA11 안에 있는 PEANa는 충전제로서 역할을 못 한다고 할 수 있다.

한편, Nicolais-Narkis 식(6)는 매트릭스와 충전제 사이의 계면 상호작용 정도를 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>39,45-50</sup>

$$\sigma_c / \sigma_m = \sigma_r = (1 - a\varphi^{2/3}) \quad \dots \quad (6)$$

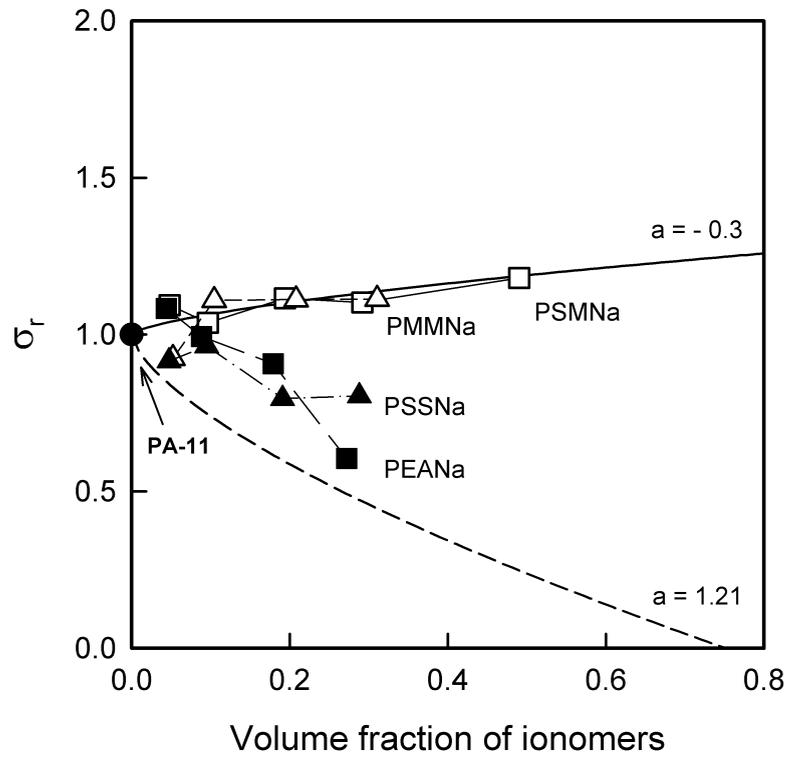
앞에서 언급한 PA11 블렌드의 실험 결과를 보면 마치 PA11과 아이오노머 사이에 상호작용이 있는 것처럼 보인다. 따라서 본 연구에서도 PA11을 매트릭스로, 아이오노머를 충전제로 생각하고 Nicolais-Narkis 식을 이용하여 두 고분자 사이의 계면 상호작용 정도를 구해보았다. 여기에서  $\sigma_r$ 은 상대 응력(relative strength),  $\sigma_c$ 는 충전제를 포함한 블렌드의 항복응력,  $\sigma_m$ 는 순수한 매트릭스의 항복응력,  $\varphi$ 는 충전제가 매트릭스에서 차지하는 부피분율 그리고  $a$ 는 계면 매개변수로 매트릭스와 충전제 사이에 계면 접착(interfacial adhesion)이 없는 경우에는 1.21 값을 넣는다. 따라서  $\sigma_c$ 로는 PA11+아이오노머 블렌드의 항복 응력을  $\sigma_m$ 으로는 순수한 PA11의 항복응력을 대입하였다. 그리고 PA11과 아이오노머 블렌드에 있는 두 성분의 부피분율을 계산하기 위해 두 물질의 밀도가 필요하여 피크노미터를 사용하여 밀도를 측정하였다. PA11의 밀도는 1.03 g/cm<sup>3</sup>, 6.2 mol% PSMNa 아이오노머의 밀도는 1.07 g/cm<sup>3</sup>, 6.0 mol% PEANa 아이오노머는 1.18 g/cm<sup>3</sup>, 6.6 mol% PMMNa 아이오노머는 0.98 g/cm<sup>3</sup>, 5.4 mol% PSSNa 아이오노머는 1.09 g/cm<sup>3</sup>였다. 해당 밀도 값을 이용하여 블렌드의 부피분율을 단순 계산하여 식(6)에 넣고  $\sigma_r$



**Figure 5.** Relative Young's modulus of PA11+Na-ionomer blends fitted with Guth and modified Guth equations versus volume fraction of ionomers.

을 구하였다. Figure 6에 본 실험에서 얻은 항복응력 값으로부터 얻은  $\sigma_r$  값과 PA11+아이오노머 블렌드 안의 아이오노머 부피분율을 나타내었다. 같은 그림에 앞에서 언급한 Nicolais-Narkis 식(6)으로 계산되는 값을 표시하였다. 그림을 보면 본 실험에 사용된 블렌드에서 얻은 항복응력으로부터 계산된  $\sigma_r$  값들이 Nicolais-Narkis 식(6)에서  $a = 1.21$  로 가정하고 계산된 값들보다 더 큰 것을 알 수 있다. 한편, Nicolais-Narkis 식(6)을 보면  $a$  값이 1.21 보다 작아지는 경우에  $\sigma_r$  값들이 커진다는 것을 알 수 있는데 이는 PA11+아이오노머 블렌드에서 얻은  $\sigma_r$  값들을 포함하려면  $a$  값이 1.21 보다 작아져야 한다는 것을 의미한다. 따라서 가장 혼화성이 좋다고 생각되는 PA11+PSMNa 블렌드의  $\sigma_r$  데이터에 Nicolais-Narkis 식(6)을 적용하여  $a$  값을 구해보면 -0.3 값이 얻어진다. 한편, Nicolais-Narkis에 의하면  $a < 1.21$  인 경우는 매트릭스와 충전제 사이의 계면 접착력이 좋아져서 계면층(interfacial layer)이 형성되는데 계면층은 매트릭스와 충전제 사이에 존재하면서 매트릭스와 충전제와는 다른 물리적, 기계적 성질을 보여주며 충전제를 감싸고 있다고 가정하였고, 그 결과 매트릭스에 가해진 응력을 충전제로 잘 전달한다고 가정하였다.

먼저 PA11+PSMNa, PA11+PMMNa 블렌드를 함께 보면 아이오노머의 함량이 증가함에 따라  $\sigma_r$  값이 증가하는데 이는 계면 상호작용이 좋다는 것을 의미한다. 반면에 PA11+PSSNa 와 PA11+PEANa 블렌드는 아이오노머 함량이 증가하면  $\sigma_r$  값이 감소하는 것으로 보아 위의 두 블렌드보다 상대적으로 계면 상호작용이 안 좋다는 것을 의미한다. 계면 상호작용이 좋은 블렌드의 공통점을 생각해보면 PA11과 블렌드된 아이오노머의 주사슬인 PS와 PMMA는 비슷한 유리전이 온도를 가졌다. 반면에 PSSNa는 유리전이 온도가 앞에 아이오노머들 보다 높으며 상대적으로 비극성인 PA11보다 극성도 강해서 극성차이로 인해 계면 접착이 약한 것으로 생각된다. 또한, PA11+PEANa 블렌드도 계면 상호작용이 안 좋는데 PEANa 아이오노머의 주사슬인 PEAA는 유리전이 온도가 약 0 °C로 상온에서 고무와 같은 성질을 띠고 있어 PA11과 혼화성이 약할 것으로 추측된다.



**Figure 6.** Relative strength of PA11+Na-ionomer blends fitted with Nicolais -Narkis equation versus volume fraction of ionomers.

## 2.4. 결론

본 연구에서는 PA11과 NaOH로 중화한 4 가지의 아이오노머를 다양한 무게 비율로 블렌드하여 인장강도를 측정하였고 PA11의 물성에 미치는 영향을 알아보았다. 먼저 PA11+PSMNa 블렌드는 다른 아이오노머 블렌드에 비해 상대적으로 PA11과 계면 상호작용이 뛰어났고 충전제로도 작용하여 아이오노머의 함량이 많아질수록 영률이 증가하였다. 또한 PSMNa 함량이 10 wt% 이하일 때는 순수한 PA11보다 변형률이 더 증가하였다. PA11+PMMNa 블렌드는 PA11+PSMNa 블렌드와 같이 PA11과 계면 상호작용이 뛰어났고 충전제로도 작용하여 PA11의 영률을 증가시켰다. 하지만 PMMNa의 함량이 많아질수록 변형률은 급격히 감소하는 형태를 보였다. PA11+PSSNa 블렌드는 상대적으로 위의 두 아이오노머 보다 PA11과 계면 상호작용이 좋지 않았지만 영률은 증가하여 충전제로 작용했다. 또한, PSSNa의 함량이 많아질수록 PA11+PMMNa 블렌드와 같이 변형률이 급격하게 감소하였다. 위의 PSMNa와 PMMNa의 주사슬인 PS와 PMMA는 PA11과 가까운 유리전이 온도여서 혼화성이 좀 더 좋았지만 PSSNa는 PA11보다 상대적으로 극성이며 유리전이온도도가 훨씬 높아서 혼화성이 떨어졌을 것으로 생각된다. 마지막으로 PA11+PEANa 블렌드는 아이오노머의 함량이 5 wt%일때만 계면 상호작용이 좋고 충전제로 작용하였다. 이는 PEANa 아이오노머의 낮은 유리전이온도로 인해 상온에서 고무와 같은 성질로 존재하여 PEANa의 함량이 많아질수록 오히려 순수한 PA11의 물성을 떨어뜨린 것으로 생각할 수 있다.

## 2.5. 참고문헌

1. Stoclet, G.; Seguela, R.; Lefebvre, J. M. Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Polylactide/polyamide11. *Polymer* **2011**, *52*, 1417.
2. Zolali, A. M.; Heshmati, V.; Favis, B. D. Ultratough co-continuous PLA/PA11 by interfacially percolated poly(ether-b-amide). *Macromolecules* **2017**, *50*, 264.
3. Yang, X.; Wang, H.; Chen, J.; Fu, Z.; Zhao, X.; Li, Y. Copolymers containing two types of reactive groups: New compatibilizer for immiscible PLLA/PA11 polymer blends. *Polymer* **2019**, *177*, 139.
4. Di Lorenzo, M. L., Longo, A., & Androsch, R. Polyamide 11/poly(butylene succinate) bio-based polymer blends. *Materials* **2019**, *12*, 2833.
5. Mancic, L.; Osman, R. F.; Costa, A. M.; d'Almeida, J. R.; Marinkovic, B. A.; Rizzo, F. C. Thermal and mechanical properties of polyamide 11 based composites reinforced with surface modified titanate nanotubes. *Mater. Des.* **2015**, *83*, 459.
6. Panaitescu, D. M.; Gabor, R. A.; Frone, A. N.; Vasile, E. Influence of thermal treatment on mechanical and morphological characteristics of polyamide 11/cellulose nanofiber nanocomposites. *J. Nanomater.* **2015**, *16*, 4
7. Bai, J.; Yuan, S.; Shen, F.; Zhang, B.; Chua, C. K.; Zhou, K.; Wei, J. Toughening of polyamide 11 with carbon nanotubes for additive manufacturing. *Virtual Phys. Prototyp.* **2017**, *12*, 235.
8. Molnár, A.; Eisenberg, A. Miscibility of carboxylated and sulfonated polystyrene ionomers with polyamides-66,-610 and-11. *Polymer* **1993**, *34*, 1918.
9. Deimede, V. A.; Fragou, K. V.; Koulouri, E. G.; Kallitsis, J. K.; Voyiatzis, G. A. Miscibility behavior of polyamide 11/sulfonated polysulfone blends using thermal and spectroscopic techniques. *Polymer* **2000**, *41*, 9095.

10. Heshmati, V.; Zolali, A. M.; Favis, B. D. Morphology development in poly(lactic acid)/polyamide11 biobased blends: Chain mobility and interfacial interactions. *Polymer* **2017**, *120*, 197.
11. Heshmati, V.; Favis, B. D. High performance poly(lactic acid)/bio-polyamide11 through controlled chain mobility. *Polymer* **2017**, *123*, 184.
12. Mandlekar, N.; Malucelli, G.; Cayla, A.; Rault, F.; Giraud, S.; Salaün, F.; Guan, J. Fire retardant action of zinc phosphinate and polyamide 11 blend containing lignin as a carbon source. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *153*, 63.
13. Heshmati, V.; Kamal, M. R.; Favis, B. D. Tuning the localization of finely dispersed cellulose nanocrystal in poly(lactic acid)/bio polyamide11 blends. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2018**, *56*, 576.
14. Heshmati, V.; Kamal, M. R.; Favis, B. D. Cellulose nanocrystal in poly(lactic acid)/polyamide11 blends: Preparation, morphology and co-continuity. *Eur. Polym. J.* **2018**, *98*, 11.
15. Gug, J.; Soule, J.; Tan, B.; Sobkowicz, M. J. Effects of chain-extending stabilizer on bioplastic poly(lactic acid)/polyamide blends compatibilized by reactive extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *153*, 118.
16. Gorrasi, G.; Bugatti, V.; Ussia, M.; Mendichi, R.; Zampino, D.; Puglisi, C.; Carroccio, S. C. Halloysite nanotubes and thymol as photo protectors of biobased polyamide 11. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *152*, 43.
17. Jubinville, D.; Chang, B. P.; Pin, J. M.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Synergistic thermo-oxidative maleation of PA11 as compatibilization strategy for PA6 and PBT blend. *Polymer* **2019**, *179*, 121594.
18. Hirai, T.; Kawada, J.; Narita, M.; Ikawa, T.; Takeshima, H.; Satoh, K.; Kamigaito, M. Fully bio-based polymer blend of polyamide 11 and Poly(vinylcatechol) showing thermodynamic miscibility and excellent engineering properties. *Polymer* **2019**, *181*, 121667.
19. Deng, L.; Xu, C.; Ding, S.; Fang, H.; Wang, X.; Wang, Z. Processing a supertoughened polylactide ternary blend with high heat deflection

- temperature by melt blending with a high screw rotation speed. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 10618.
20. Gadgeel, A. A.; Mhaske, S. T. Novel approach for the preparation of a compatibilized blend of nylon 11 and polypropylene with polyhydroxybutyrate: Mechanical, thermal, and barrier properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 48152.
  21. Yu, X.; Wang, X.; Zhang, Z.; Peng, S.; Chen, H.; Zhao, X. High-performance fully bio-based poly(lactic acid)/polyamide11 (PLA/PA11) blends by reactive blending with multi-functionalized epoxy. *Polym. Test.* **2019**, *78*, 105980.
  22. Rasselet, D.; Caro-Bretelle, A. S.; Taguet, A.; Lopez-Cuesta, J. M. Reactive compatibilization of PLA/PA11 blends and their application in additive manufacturing. *Materials* **2019**, *12*, 485.
  23. Muthuraj, R.; Hajee, M.; Horrocks, A. R.; Kandola, B. K. Biopolymer blends from hardwood lignin and bio-polyamides: Compatibility and miscibility. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *132*, 439.
  24. Feng, R.; Li, L.; Ou, W.; Song, S.; Zhang, Y.; Xiong, C.; Dong, L. High-energy-density flexible dielectric film via one-step extrusion processing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 664.
  25. Wang, Q.; Zhang, J.; Wang, X.; Wang, Z. Significant enhancement of notched Izod impact strength of PLA-based blends through encapsulating PA11 particles of low amounts by EGMA elastomer. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *526*, 146657.
  26. Nam, B. U.; Son, Y. Enhanced impact strength of compatibilized poly(lactic acid)/polyamide 11 blends by a crosslinking agent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 49011.
  27. Rasselet, D.; Pucci, M. F.; Caro-Bretelle, A. S.; Lopez-Cuesta, J. M.; Taguet, A. Peculiar Morphologies Obtained for 80/20 PLA/PA11 Blend with Small Amounts of Fumed Silica. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1721.

28. Durmaz, B. U.; Aytac, A. Investigation of the mechanical, thermal, morphological and rheological properties of bio-based polyamide11/poly (lactic acid) blend reinforced with short carbon fiber. *Mater. Today Commun.* **2021**, *30*, 103030.
29. Khan, Z. I.; Mohamad, Z. B.; Rahmat, A. R. B.; Habib, U.; Abdullah, N. A. S. B. A novel recycled polyethylene terephthalate/polyamide 11 (rPET/PA11) thermoplastic blend. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* **2021**. in press.
30. Eisenberg, A.; Navratil, M. Ion clustering and viscoelastic relaxation in styrene-based ionomers. II. Effect of ion concentration. *Macromolecules* **1973**, *6*, 604.
31. Eisenberg, A.; Navratil, M. Time temperature superposition in styrene based ionomers. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Lett.* **1972**, *10*, 537.
32. Eisenberg, A. *Ions in Polymers*. Advances in Chemistry Series 187, American Chemical Society: Washington, D.C, 1980.
33. Kim, J.-S.; Wu, G.; Eisenberg, A. Viscoelastic Properties of Poly (styrene-co-acrylate) and Poly(vinylcyclohexane-co-acrylate) ionomers. *Macromolecules* **1994**, *27*, 814.
34. Kim, J.-S.; Hong, M.-C.; Nah, Y. H. Effects of two ionic groups in an ionic repeat unit on the properties of styrene ionomers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 155.
35. Grulke, E. A.; Immergut, E. H.; Brandrup, J. *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons: New York, 1999.
36. H. S. Makowski.; R. D. Lundberg.; G. H. Singhal. U.S. Pat. 3,870,841, 1975.
37. Roylance, D. *Stress-strain curves*. Massachusetts Institute of Technology study: Cambridge, 2001.
38. Davis, J. R. *Tensile Testing*. ASM international: Ohio, 2004.
39. Landel, R. F.; Nielsen, L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. CRC Press: Florida, 1993.

40. Guth, E. Theory of filler reinforcement. *Rubber Chem. Technol.* **1945**, *18*, 596.
41. Wang, M. J.; Wolff, S.; Tan, E. H. Filler-elastomer interactions. Part VIII. The role of the distance between filler aggregates in the dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol* **1993**, *66*, 178.
42. Wu, Y. P.; Jia, Q. X.; Yu, D. S.; Zhang, L. Q. Modeling Young's modulus of rubber - clay nanocomposites using composite theories. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 903.
43. Lowe, D. J.; Chapman, A. V.; Cook, S.; Busfield, J. J. Micromechanical models of young's modulus of NR/organoclay nanocomposites. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1621
44. Fukahori, Y.; Hon, A. A.; Jha, V.; Busfield, J. J. C. Modified Guth - Gold equation for carbon black - filled rubbers. *Rubber Chem. Technol* **2013**, *86*, 218.
45. Tian, H.; Zhou, H.; Fu, H.; Li, X.; Gong, W. Enhanced electrical and dielectric properties of plasticized soy protein bioplastics through incorporation of nanosized carbon black. *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 5246.
46. Maiti, S. N.; Lopez, B. H. Tensile properties of polypropylene/kaolin composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 353.
47. Nicolais, L.; Narkis, M. Stress strain behavior of styrene acrylonitrile /glass bead composites in the glassy region. *Polym. Eng. Sci.* **1971**, *11*, 194.
48. Zare, Y. Development of Nicolais - Narkis model for yield strength of polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, *70*, 191.
49. Chen, Y. C.; Lin, H. C.; Lee, Y. D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/SiO<sub>2</sub> composites. *J. Polym. Res.* **2003**, *10*, 247.
50. Bliznakov, E. D.; White, C. C.; Shaw, M. T. Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 3220.

## 제 3 장 PA11과 다양한 양이온으로 중화된 아이오노머 블렌드의 기계적 성질

### 3.1. 서론

아이오노머 공중합체의 산 작용기는 어떤 양이온 종류로 중화되었는지에 따라서 물리적 성질이 다르다.<sup>1</sup> 대략적인 예를 들면 대표적인 +1가 양이온인  $\text{Na}^+$ 로 중화된 아이오노머는 multiplet 형성이 쉬워 clustering이 강하게 형성된다. 또한 공중합체의 산 작용기는 보통 약산인 카복실산인데 이때  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH}_2)_2$ 로 중화하면 100 % 해리된  $\text{Zn}^{2+}$  형태가 아닌 부분 해리된  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH}_2)^+$  형태로 1 개의 산 작용기를 중화시킨다고 한다.<sup>2-3</sup> 즉, 아이오노머는 일부는 +2가 양이온으로, 또 다른 일부는 +1가 양이온으로 작용하여 부분 중화된 아이오노머가 얻어지게 된다. 이렇듯 양이온 종류에 따라 물리적 성질이 바뀌는 것을 알 수 있다.

다음은 양이온 종류에 따라 PA11과 어떤 연구가 진행되었는지 소개해보겠다. 먼저 Wn 등은 Zinc oxide( $\text{ZnO}$ )를 수열 과정(hydrothermal process)을 통해 nanoload 형태로 만든 후 PA11과 용융 블렌드하여 PA11의 결정 형성에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다. 그들의 연구 결과에 따르면  $\text{ZnO}$ 는 PA11의 매트릭스에서 핵 생성을 촉진시켜 결정 활성화 에너지를 감소시켰으나 결정을 생성하는데 물리적 장애를 일으켜 결정 성장을 지연시켰다고 보고하였다.<sup>4</sup> 한편, Cherizol 연구팀은 PA11에 염화리튬( $\text{LiCl}$ )을 첨가하여 PA11의 용융 온도를 낮춰 High Yield pulp(HYP)와 블렌드에서 혼화성을 높이려 하였다.<sup>5</sup> 이외에도 Stoclet 등은 PA11에 Na로 개질된 montmorillonite(MMT)를 첨가하여 바이오 기반 나노복합체에 관해 연구하였다. 그들의 결과에 따르면 PA11의 매트릭스에서 NaMMT는 충전제로 존재하며 PA11의 결정을 더 안정적이고 두꺼운 결정형을 형성한다고 보고하였다.<sup>6</sup> 이외에도 PA11 블렌드 연구는 활발히 진행되고 있다.<sup>7-24</sup> 따라서 본 연구에서는  $\text{Zn}^{2+}$ (또는  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH}_2)^+$ ),  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  양이온으로 중화된 아이오노머를 PA11과 블렌드하여 그 물성을 알아보고자 한다.

## 3.2. 실험

### 3.2.1. PA11 정제

본 실험에서 사용되는 PA-11은 정제하여 사용하였다. 먼저 PA-11을 trifluoroacetic acid에 넣어 녹인 후 이 용액을 증류수에 천천히 떨어뜨려 trifluoroacetic acid를 제거하고 침전물인 PA-11을 얻었다. 이 PA-11을 90 °C 오븐에서 24 시간 동안 진공·건조하였다.

### 3.2.2. 공중합체 합성 및 중화

본 연구에서 사용된 공중합체는 앞 2.2.1. 절에서 기술한 방식으로 만들었다. 합성된 PSMAA(6.2 mol%), PEAA(6.0 mol%), PMM-MAA(6.6 mol%), PSSA(5.2 mol%) 공중합체의 산 작용기를 중화하기 위해 benzene/methanol(9/1, v/v) 용액에 녹인 후 0.20 N LiOH, Zn(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>/methanol 용액으로 산 작용기를 100 % 중화시켰다. 중화된 아이오노머 용액을 액체 질소로 동결건조시킨 후 100 °C (PEANa 아이오노머의 경우 60 °C) 오븐에서 24 시간 동안 진공·건조하였다. 이렇게 중화된 아이오노머를 PSMLi(Zn), PEALi(Zn), PMMLi(Zn), PSSLi(Zn)라고 하겠다.

### 3.2.3. 블렌드 방법, 시편 제작, 인장강도 측정

본 연구에서 사용된 PA11과 아이오노머 블렌드 방법과 인장강도 측정을 위한 시편 제작 방법은 각각 2.2.3. 절과 2.2.4. 절에서 기술한 방법들과 동일하다. 본 연구에서는 이러한 방법으로 얻어진 PA11+아이오노머 블렌드를 간단하게 표현하고자 하였다. 예를 들어 PA11+PSM 아이오노머 블렌드는 PA-SMM<sup>+</sup>(wt%)라고 할 것이며 PA11+PSMZn 5 wt% 블렌드일 경우에는 PA-SMZn(5) 라고 명명하겠다. 또한 인장강도 측정을 위해 수행한 UTM 실험 조건의 설정 및 UTM 실험 결과를 응력과 변형률로 계산한 식은 2.2.5. 절에 나와 있어 여기서는 자세한 방법에 관한 기술은 생략하겠다.

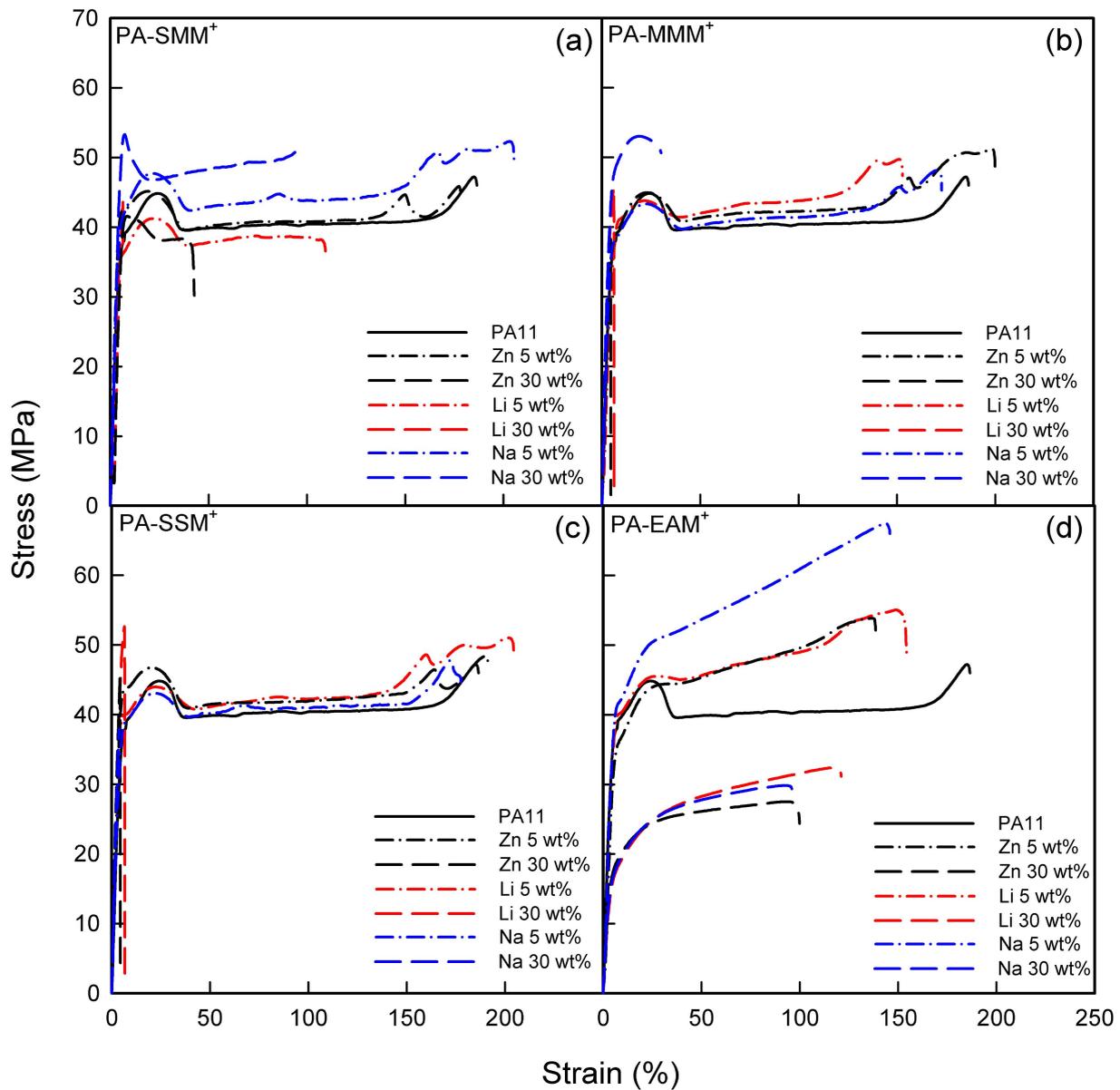
### 3.3. 결과 및 고찰

3 장 실험 결과를 설명하기에 앞서 2 장 결과를 생각해보면 PA11에 아이오노머를 5 wt%와 30 wt% 함량으로 블렌드 했을 경우에 각각 변형률, 영률이 가장 높았다. 그러므로 3장에서는 양이온 종류에 따른 인장강도 변화를 보기 위해 변형률 혹은 영률이 가장 높았던 아이오노머 함량의 PA11 블렌드를 비교하겠다.

Figure 7에는 PA11과  $Zn^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ 로 중화한 PSMA(6.2 mol%), PEA-AA(6.0 mol%), PMMA-MAA(6.6 mol%), PSSA(5.4 mol%) 아이오노머를 5, 30 wt%로 블렌드한 시료의 인장강도를 측정하고 실험 결과를 응력-변형률 곡선으로 나타내었다. 먼저 Figure 7의 y축에는 응력을 나타냈고 x축에는 시료의 변형률을 나타냈는데 이 값들은 시간에 따른 하중 변화로부터 계산된 것이다. 또한 응력-변형률 곡선의 형태에 따른 고분자의 성질은 2.3에 설명이 되어 있으므로 생략하겠다.

이제 Figure 7-(a)에 PA-SMM<sup>+</sup>(5, 30) 곡선을 보자. 먼저 알 수 있는 것은 어떤 양이온이든 아이오노머의 함량이 30 wt%일 경우보다 5 wt% 블렌드일 때 변형률이 가장 많이 늘어났으며 그중에서도 PA-SMNa(5)가 가장 많이 늘어났다. 그 뒤로 변형률은 PA-SMZn(5), PA-SMLi(5) 순서로 잘 늘어났다. 또한 PA-SMLi(30)의 경우에 실험 시작 후 바로 파단되어 응력-변형률 곡선은 보이지 않지만 변형률은 PA-SMNa(30) > PA-SMZn(30) > PA-SMLi(30) 순서로 늘어난 것을 확인할 수 있다. 한편, PA-SMNa(5, 30)은 전 구간에서 순수한 PA11보다 응력이 상승했지만 PA-SMZn(5, 30)와 PA-SMLi(5, 30)은 비슷하거나 감소한 것을 알 수 있다. 이는 PA-SMM<sup>+</sup>(5, 30)의 인장강도는 양이온의 종류의 영향을 받는다는 것을 의미한다.

다음은 Figure 7-(b)에 PA-MMZn(5), PA-MMLi(5), PA-MMNa(5)의 응력-변형률 곡선을 보면 아이오노머의 양이온 종류와 상관없이 순수한 PA11 응력-변형률 곡선의 거동과 비슷하다. 또한 위의 블렌드의 응력은 파단하기 전에 PA11의 응력보다 증가하는 것으로 보아 인성이 증가한 것을 알 수 있다. 한편, PA-MMZn(30), PA-MMLi(30)의 응력과 변형률은 크게 감소하였으나 PA-MMNa(30)은 변형률은 감소하였으나 항복응력은 증가하였다.



**Figure 7.** Stress-strain curves of PA11 blends with (a) PSM, (b) PMM (c) PSS, and (d) PEA ionomers.

다음으로 Figure 7-(c)의 PA-SSZn(5), PA-SSLi(5), PA-SSNa(5)의 응력-변형률 곡선은 순수한 PA11과 비슷한 거동을 보이지만 아이오노머 함량이 증가하면 변형률은 급격히 감소한다.

다음으로 Figure 7-(d)의 PA-EAM<sup>+</sup>(5, 30)의 응력-변형률 곡선을 보면 다른 PA11 블렌드와는 다르게 변형 경화가 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 아이오노머의 양이온 변화에 상관없이 발생하는 것으로 보아 주사슬인 PEAA에 의해 발생한다는 것을 의미한다. 또한 PA-EAM<sup>+</sup>(5, 30)는 PA-EANa(5)일 때를 제외하고는 같은 아이오노머 함량을 포함한 블렌드끼리 비슷한 응력과 변형률을 보여준다.

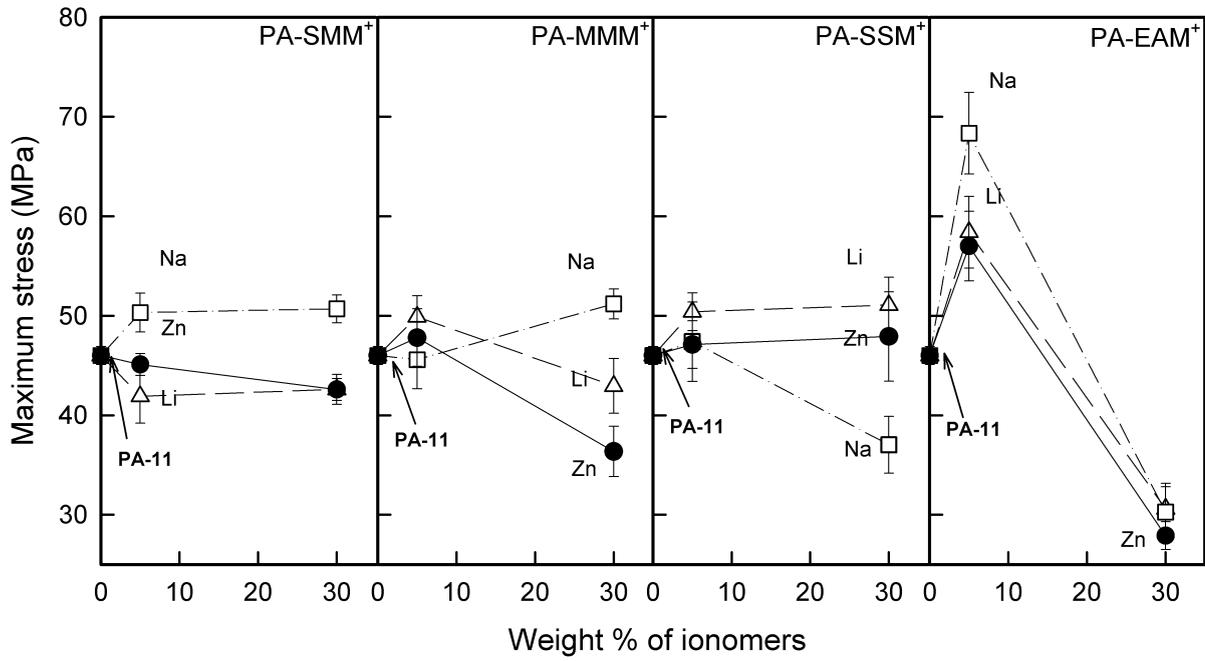
즉, PMMNa는 PMMZn, PMMLi 비해 PA11과의 블렌드에서 혼화성이 더 좋다는 것을 알 수 있다. 하지만 PA-MMNa(30)을 제외한 PA-EAM<sup>+</sup>(5, 30), PA-MMM<sup>+</sup>(5, 30), PA-SSM<sup>+</sup>(5, 30)은 아이오노머의 양이온 종류보다 아이오노머의 함량에 의한 응력-변형률 변화가 크다는 것을 알 수 있다.

**Table 2** Maximum stress, strain at break and Young's modulus of PA11+ionomer blends

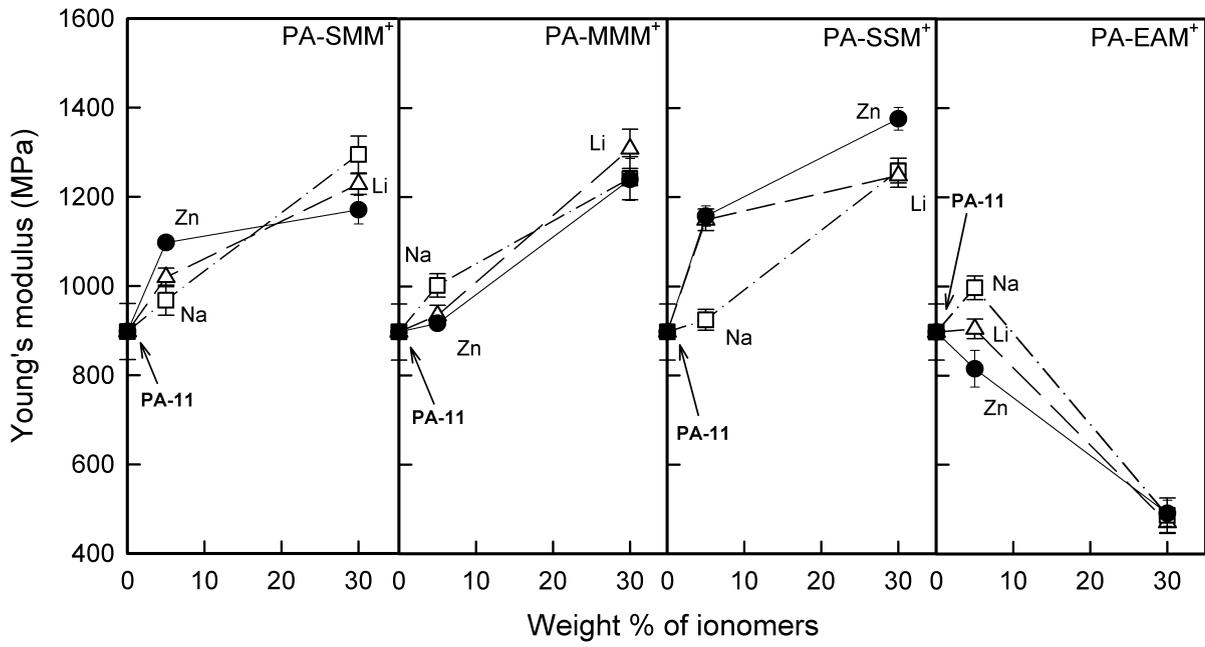
Denotation of blends	Maximum Stress (MPa)	Strain at break (%)	Young's modulus (MPa)
PA11	46.0 ± 0.9	186.7 ± 1.4	897.5 ± 63.0
PA-SMZn(5)	45.1 ± 1.1	173.2 ± 16.5	1097.2 ± 14.8
PA-SMZn(30)	42.6 ± 1.1	37.4 ± 8.7	1171.0 ± 32.3
PA-SMLi(5)	41.9 ± 2.7	102.5 ± 10.7	1019.3 ± 21.0
PA-SMLi(30)	42.6 ± 1.5	6.5 ± 0.3	1228.6 ± 23.0
PA-SMNa(5)	50.3 ± 2.0	186.5 ± 19.0	967.9 ± 33.6
PA-SMNa(30)	50.7 ± 1.4	115.7 ± 14.5	1294.9 ± 41.4
PA-MMZn(5)	47.8 ± 2.9	194.3 ± 15.7	916.7 ± 11.6
PA-MMZn(30)	36.4 ± 2.5	4.1 ± 0.7	1239.4 ± 47.2
PA-MMLi(5)	49.9 ± 2.1	152.4 ± 6.3	934.8 ± 22.4
PA-MMLi(30)	42.9 ± 2.7	5.7 ± 1.4	1308.4 ± 44.0
PA-MMNa(5)	45.6 ± 3.0	178.7 ± 19.1	1001.7 ± 26.4
PA-MMNa(30)	51.2 ± 1.5	27.8 ± 4.9	1242.2 ± 48.2
PA-SSZn(5)	47.1 ± 2.4	178.9 ± 31.6	1157.1 ± 23.0
PA-SSZn(30)	47.9 ± 4.5	4.0 ± 1.1	1375.6 ± 25.2
PA-SSLi(5)	50.4 ± 1.9	205.3 ± 10.3	1149.1 ± 24.2
PA-SSLi(30)	51.1 ± 2.8	6.2 ± 2.1	1248.5 ± 26.4
PA-SSNa(5)	47.4 ± 4.0	186.0 ± 32.6	924.7 ± 23.3
PA-SSNa(30)	37.0 ± 4.7	3.8 ± 0.7	1259.5 ± 27.5
PA-EAZn(5)	57.0 ± 3.5	129.3 ± 18.0	815.1 ± 41.0
PA-EAZn(30)	27.9 ± 1.4	96.1 ± 13.6	491.2 ± 29.4
PA-EALi(5)	58.4 ± 3.6	156.4 ± 12.3	904.6 ± 22.0
PA-EALi(30)	30.6 ± 2.2	115.4 ± 10.5	470.8 ± 24.8
PA-EANa(5)	68.3 ± 4.1	150.2 ± 4.7	997.0 ± 26.6
PA-EANa(30)	30.3 ± 2.8	97.8 ± 18.0	486.4 ± 38.9

한편, Figure 7에 나타난 PA11+아이오노머 블렌드의 인장강도 실험 결과인 최대 응력, 파단 변형률, 영률의 평균값과 표준편차를 계산하여 Table 2에 나타내었다. 최대응력과 파단 변형률은 Figure 7의 응력-변형률 곡선에서 응력의 최댓값과 파단될 때의 변형률로 계산하였고, 영률은 곡선 초기의 기울기를 통해 계산하였다.<sup>25-26</sup> 영률에 대한 설명은 2.3에 나타나 있으므로 여기서는 생략하도록 하겠다. Figure 8, 9, 10은 Table 2에 계산된 PA11+아이오노머 블렌드의 최대응력, 영률, 파단 변형률을 그래프로 나타낸 것이다. 먼저 Figure 8의 PA-SMM<sup>+</sup>(5, 30)을 보면 아이오노머의 양이온 종류에 따라 미미하지만 최대응력에 차이가 나는 것을 알 수 있다. 또한 PA-SMZn(30)은 최대응력이 조금 감소하지만 나머지 블렌드는 PSM 아이오노머의 함량이 증가하면 최대응력이 미세하게 증가하였다. 다음으로 PA-MMM<sup>+</sup>(5)와 PA-SSM<sup>+</sup>(5)을 보면 아이오노머의 양이온 종류에 따른 최대응력에는 큰 차이가 없지만 아이오노머 함량이 30 wt%로 증가하면 아이오노머의 양이온 종류에 따라 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 따라서 블렌드의 아이오노머 함량이 적을 때는 양이온 종류에 따른 최대응력에는 큰 차이가 없다. 하지만 아이오노머의 함량이 증가하면 양이온의 종류에 따라 최대응력에 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 한편, PA-EAM<sup>+</sup>(5)의 최대응력은 변형 경화에 의해서 다른 PA11 블렌드의 최대응력보다 증가하였고 아이오노머의 함량이 많아지면 양이온 종류와 상관없이 최대응력은 급격하게 감소하였다. 이는 PA-EAM<sup>+</sup>의 최대응력은 양이온 종류보다 아이오노머의 함량에 영향을 더 많이 받는다는 것을 의미한다.

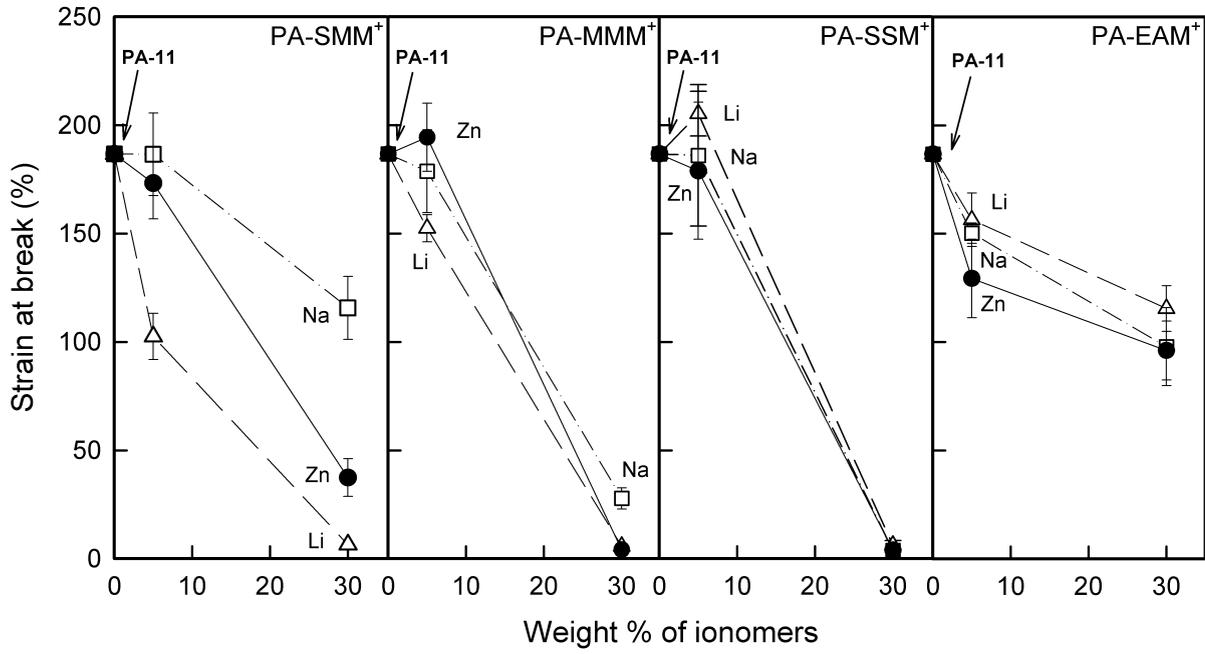
Figure 9을 보면 PA-SMM<sup>+</sup>, PA-MMM<sup>+</sup> 그리고 PA-SSM<sup>+</sup>의 영률은 아이오노머 양이온 종류와 상관없이 아이오노머의 함량이 증가할수록 증가한다. 한편, PA-EAM<sup>+</sup>(5)의 영률은 양이온 종류에 따라 차이가 있으나 아이오노머의 함량이 증가할수록 감소한다. 한편, 충전제를 넣은 고분자의 응력 변화는 고분자와 블렌드 되는 충전제의 입자 크기(particle size)와 관련이 있다는 보고가 있다.<sup>27</sup> Goodier에 따르면 고분자 안의 충전제가 응집되어 입자 크기가 커질수록 응력집중이 발생하여 응력이 감소한다고 하였다. 또한, 충전제가 고분자에 잘 분산되어 있다면 응력과 영률이 증가한다고 하였다. 따라서 PA-EAM<sup>+</sup>는 아이오노머의 함량이 많아지면 양이온 종류와 상관없이 아이오노머가 PA11 안에서 서로 응집되어 블렌드의 응력과 영률을 감소시킨다고 생각할 수 있다. 반면에 PA-EAM<sup>+</sup>을 제외한 다른 PA11 블렌드의 아이오노머는 양이온 종류에 따라 최대응력에서 미세한 차이를



**Figure 8.** Maximum stress versus weight% of ionomers in PA11+ionomer blends neutralized with various cations.



**Figure 9.** Young's modulus versus weight% of ionomers in PA11+ionomer blends neutralized with various cations.



**Figure 10.** Strain at break versus weight% of ionomers in PA11+ionomer blends neutralized with various cations.

보이지만 영률은 증가하는 것으로 보아 PA-EAM<sup>+</sup>보다 PSM, PMM, PSS 아이오노머가 상대적으로 PA11에 분산이 잘 되어 있다고 생각할 수 있다. 또한 아이오노머가 충전제로 존재하는지에 대한 것은 뒤에서 설명하도록 하겠다.

다음으로 Figure 10의 PA-MMM<sup>+</sup>(5), PA-SSM<sup>+</sup>(5), PA-EAM<sup>+</sup>(5)는 양이온 종류에 따라 조금씩 파단 변형률의 차이가 있지만 오차 범위를 생각한다면 양이온 종류에 따른 효과라 보기 어려운 것으로 생각된다. 하지만 PA-SMM<sup>+</sup>(5)는 양이온 종류에 따라 차이가 있는 것을 알 수 있다. 또한, PA-EAM<sup>+</sup>을 제외한 나머지 블렌드의 파단 변형률은 아이오노머의 함량이 많아질수록 양이온 변화와는 상관없이 크게 감소하지만, PA-SMNa(5, 30)는 다른 블렌드에 비해 감소 폭이 크지 않다. 한편, Nielsen은 매트릭스보다 강성(rigid)인 충전제는 파단 변형률을 급격하게 감소시킨다고 하였다.<sup>28</sup> 이를 이용하면 PA11 블렌드에서 아이오노머가 강성 충전제로 작용한다면 아이오노머 함량이 증가할수록 파단 변형률이 급격히 떨어진 이유를 설명할 수 있다. 한편, PA-EAM<sup>+</sup>는 아이오노머 함량이 증가할수록 다른 블렌드에 비해 파단 변형률의 감소 폭이 좁은데 이것으로부터 PA-EAM<sup>+</sup>는 아이오노머의 양이온 종류보다는 주사슬인 PEAA의 강한 탄성이 상대적으로 파단 변형률을 완만하게 감소시킨다고 할 수 있다.

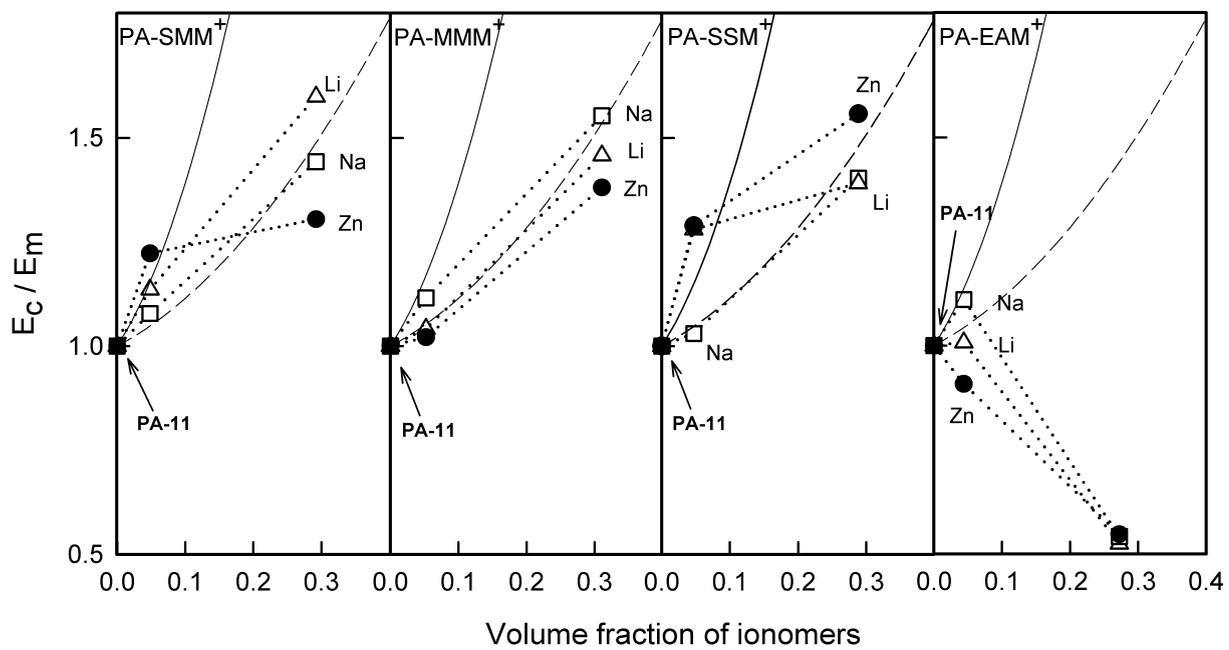
한편, 위의 결과를 보면 PA-EAM<sup>+</sup>를 제외한 나머지 블렌드는 양이온의 종류와 상관없이 아이오노머 함량이 증가할수록 영률이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 PA11 블렌드에서 아이오노머가 충전제 역할을 하는 것으로 추측할 수 있다. 따라서 아이오노머가 충전제라는 가정하에 PA11 블렌드의 영률 데이터를 Guth식(4)과 modified Guth식(5)을 이용하여 설명해 보고자 한다. 한편, Guth식(4)은 충전제의 부피분율에 따라 충전제를 포함한 고분자와 충전제를 포함하지 않은 고분자의 영률 비율이 다음과 같이 변한다는 것을 나타내는 식이다. 식에 대한 자세한 설명은 2.3.에 있으므로 생략하겠다.

$$E_c/E_m = 1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2 \quad \dots \quad (4)$$

여기에서  $E_c$ 는 충전제를 포함한 고분자의 영률,  $E_m$ 는 순수한 고분자의 영률,  $E_c/E_m$ 은 영률 비(Young's modulus ratio) 그리고  $\varphi$ 는 충전제가 매트릭스에서 차지하는 부피분율이다. 위의 식은 충전제가 부피분율이 10 vol% 이하인 시스템에서 적용되며 매트릭스 안에서 단단한 구형으로 존재할 때 사용하는 식이다. 한편, 충전제의 부피분율이 10 vol%를 초과하는 시스템의 경우에는 Guth식(4)을 통해 계산되는 영률의 비가 실제 값을 이용해 계산된 것보다 더 큰 값을 갖게 된다. 그 결과 Guth는 형상 계수(shape factor)인  $f$ 를 도입하여 modified Guth식(5)을 세웠다.

$$E_c/E_m = 1 + 0.67f\varphi + 1.62f^2\varphi^2 \quad \dots \quad (5)$$

여기에서  $E_c/E_m$ 와  $\varphi$ 는 위의 식(4)와 의미가 같고  $f$ 는 형상 계수이며 충전제의 종횡비(aspect ratio)를 뜻한다. 이 식에서  $f$ 는 1 보다 크며 값이 커질수록 막대 모양인 충전제를 뜻한다. 한편, modified Guth식(5)은 충전제의 부피분율이 30 vol% 이하인 시스템에서 잘 적용된다고 알려져 있다.<sup>29-35</sup> Figure 11에는 PA11 블렌드의 곡선을 Tablecurve<sup>®</sup> 소프트웨어에서 식(5)을 대입하여  $f$ 값을 찾아보면 1.1 이라는 값이 나온다. Figure 11에  $f$ 값이 1.1인 modified Guth식(5)을 점선으로 나타내었으며 실선으로 나타낸 것은 Guth식(4)에 해당한다.



**Figure 11.** Relative Young's modulus of PA11+ionomer blends fitted with Guth and modified Guth equations versus volume fraction of ionomers.

Figure 11를 보면 PA-SMM<sup>+</sup>(5), PA-MMM<sup>+</sup>(5)는 양이온 종류에 따라 영률 비에 큰 차이가 없지만 PA-SSM<sup>+</sup>(5)는 아이오노머를 Na<sup>+</sup>로 중화했을 때보다 Zn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>로 중화했을 때 영률 비가 더 높은 것을 알 수 있다. 또한 PA-SSZn(5)와 PA-SSLi(5)는 PA-SMZn(30), PA-MMZn(30)와 영률 비가 비슷한 것으로 보아 적은 아이오노머 함량으로도 영률을 크게 상승시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 PA-SMM<sup>+</sup>, PA-MMM<sup>+</sup> 그리고 PA-SSM<sup>+</sup>는 아이오노머의 양이온 종류에 따라 영률 비가 증가하는 거동은 미세하게 다르나, 확실한 점은 아이오노머의 함량이 증가하면 영률 비는 증가하고 PA11의 매트릭스에서 충전제로 작용하는 것으로 보인다. 이는 아이오노머의 주사슬과 양이온의 종류에 따라 아이오노머의 물성이 다르며 동시에 PA11의 매트릭스에서 아이오노머가 분산되는 정도가 다른데 이것들 모두가 블렌드의 영률에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

다음으로 PA-EANa(5)의 영률 비는 Guth식과 일치하여 어느 정도 충전제 역할을 한다고 할 수 있다. 하지만 PA-EANa(5)를 제외한 나머지 PA-EAM<sup>+</sup>는 아이오노머의 양이온 종류와 상관없이 함량이 증가할수록 영률 비가 급격하게 감소하는 것으로 보아 충전제 역할을 못 한다고 할 수 있다. 이는 PA11과의 블렌드에서 PEA 아이오노머의 함량이 많아지면 아이오노머끼리 응집되어 해당 부분에서 응력 집중이 생기고 시편에 결함이 발생하여 블렌드의 영률이 저하되는 것으로 생각된다. 한편, 위의 결과로 PA-EAM<sup>+</sup>을 제외한 나머지 블렌드는 아이오노머가 매트릭스 안에서 충전제 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 그러므로 Figure 8, 9, 10에서 추측했던 물성 감소의 이유를 어느 정도 이해할 수 있다고 생각한다.

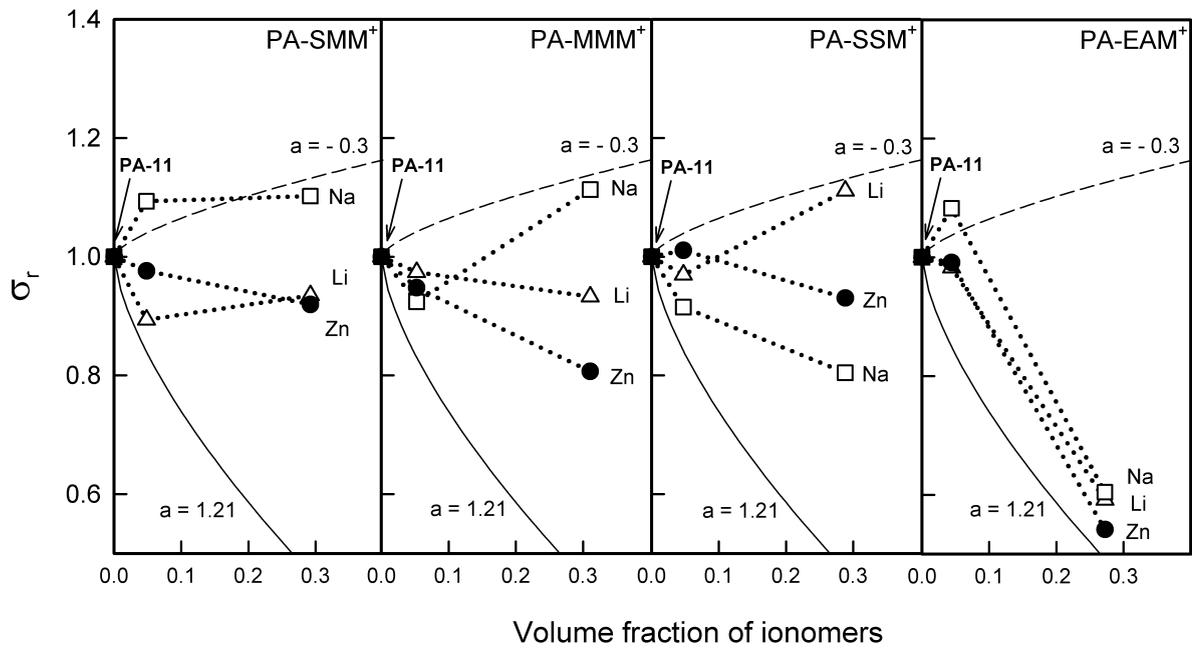
이제 PA11과 아이오노머 사이의 계면 상호작용을 구하기 위해 Nicolais-Narkis 식(6)을 이용하였다.<sup>35-40</sup>

$$\sigma_c / \sigma_m = \sigma_r = (1 - a\varphi^{2/3}) \quad \dots \quad (6)$$

식(6)에 대한 자세한 설명은 2.3.에 기술하였으니 여기서는 간단하게 언급하고 넘어가겠다. 여기에서  $\sigma_r$ 은 상대 응력(relative strength),  $\sigma_c$ 는 충전제를 포함한 블렌드의 항복응력,  $\sigma_m$ 는 순수한 매트릭스의 항복응력,  $\varphi$ 는 충전제가 매트릭스에서 차

지하는 부피분율 그리고  $a$ 는 계면 매개변수로 매트릭스와 충전제 사이에 계면 접착(interfacial adhesion)이 없는 경우에는 1.21 값을 넣는다. 여기서는 가장 혼화성이 좋다고 생각되는 PA-SMNa의  $\sigma_r$  값을 계산하여 식 (6)를 통해  $a$  값을 구해보면 -0.3 값이 얻어진다. 해당 값을 Figure 12에 실선으로 나타낸 곡선은  $a$  값이 1.21이며 점선으로 나타낸 것은  $a$  값이 -0.3 이다.

먼저 Figure 12에 PA-SMM+(5)를 보면 아이오노머의 양이온 종류에 따라  $\sigma_r$  값이 다르고 아이오노머 함량이 증가해도  $\sigma_r$  값이 크게 변하지 않는다. 한편, PA-MMM<sup>+</sup>(5), PA-SSM<sup>+</sup>(5)는 아이오노머 함량이 적을 때 양이온 종류에 따라 큰 영향이 없지만 아이오노머의 함량이 증가하면  $\sigma_r$  값이 양이온 종류별로 달라진다. 앞에서 PSM, PMM, PSS 아이오노머는 PA11 블렌드에서 함량이 증가할수록 충전제로서 작용하여 영률이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 PA11과 블렌드된 아이오노머가 응집되지 않고 분산되어 있을 것으로 생각된다. 하지만 식 (6)를 통해 계면 상호작용을 알아보니  $\sigma_r$  값이 아이오노머의 양이온 종류에 따라 바뀌는 것으로 보아 매트릭스에서 아이오노머가 응집되는 정도가 다르다고 추측된다. 즉, 아이오노머가 응집되면 매트릭스와 접촉하는 단위 부피당 계면 면적이 감소하여 계면 상호작용이 약화된 것으로 생각할 수 있다.<sup>27,41</sup> 한편, PA-EAM+는 아이오노머의 양이온 종류와 상관없이 함량이 많아지면  $\sigma_r$  값이 급격하게 감소한다. 이는 앞서 PA-EAM+가 충전제로서 작용하지 않았는데 그 이유가 PEA 아이오노머끼리 응집되어있는 상태라고 추측했다. 즉, PEA 아이오노머가 응집됨으로써 매트릭스인 PA11과 접촉하고 있는 단위 부피당 계면 면적이 감소하여 계면 상호작용이 약할 것으로 추측된다.



**Figure 12.** Relative strength of PA11+ionomer blends fitted with Nicolais-Narkis equation versus volume fraction of ionomers.

또한, Nielsen의 연구에 따르면 블렌드된 물질이 충전제로 작용한다면 인장강도를 측정할 시편의 파단면을 통해 계면 상호작용을 어느 정도 알 수 있다고 설명한다.<sup>28,37,42</sup> 만약 계면 상호작용이 좋은 블렌드 시편은 파단면이 거칠고 계면 상호작용이 안 좋으면 매끈하게 파단된다고 하였다. Figure 13은 Figure 12에서 계면 상호작용이 가장 좋았던 PA-SMNa(30)과 가장 안 좋은 PA-SSNa(30)이다. 파단면을 보면 계면 상호작용이 좋은 PA-SMNa(30)은 거칠고 PA-SSNa(30)의 파단면은 매끈하다. 이것으로 식(6)을 통해 구한 계면 상호작용과 파단면의 상태에 따른 계면 상호작용이 어느 정도 일치한다고 생각된다.



**Figure 13.** Fracture surface after tensile strength test of PA11 blends.

### 3.4. 결론

본 연구에서는 앞의 연구에서 알 수 있었던 영률 또는 변형률이 가장 높았던 블렌드 안의 아이오노머 함량인 5, 30 wt%를 가진 PA-아이오노머 블렌드에 대해 연구하였다. 먼저 아이오노머는  $Zn(CH_3OH)_2$ , LiOH, NaOH로 중화시켜 PA11과 블렌드한 후에 인장강도를 측정하였다. 실험 결과를 보면 PA11과 블렌드된 PSM, PMM, PSS 아이오노머의 함량과 양이온 종류는 블렌드의 응력, 영률, 파단 변형률에 영향을 주었다. 또한 Guth식과 modified Guth식을 이용하여 앞의 데이터를 fitting 해보면 위의 아이오노머가 충전체로서 PA11 매트릭스에 작용한다는 것을 알 수 있었다. 또한 PA11 매트릭스에 잘 분산된 아이오노머가 영률을 증가시키고 단위 부피당 계면 면적이 넓어져 계면 상호작용도 커진 것을 확인할 수 있었다. 한편, PA-EAM+은 아이오노머 함량이 증가할수록 양이온 종류와 상관없이 물성이 안 좋아졌다. 또한, PEA 아이오노머는 PA11 매트릭스에서 충전체로 작용하지 않고 아이오노머 서로 응집되는 것으로 추측할 수 있었다. 이렇게 응집된 아이오노머는 PA-EAM+의 영률을 감소시키고 단위 부피당 계면 면적이 줄어들어 계면 상호작용도 감소하는 것으로 생각된다. 한편, 단순하게 순수한 PA11의 물성과 비슷한 블렌드는 PA-SSLi(5) 이었다. 하지만 본 연구에서는 PA11의 물성을 어느 정도 유지하면서 함량을 줄여 비용 절감이 목적이기 때문에 파단 변형률은 조금 감소하지만 응력, 영률 그리고 계면 상호작용이 가장 좋았던 블렌드는 PA-SMNa(30) 라는 것을 알 수 있었다.

### 3.5. 참고문헌

1. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons: New York, 1998.
2. Lefelar, J. A.; Weiss, R. A. Concentration and counterion dependence of cluster formation in sulfonated polystyrene. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1145.
3. Jeon, H. S.; Kim, J.-S. Dynamic mechanical properties and morphology of sulfonated polystyrene ionomers neutralized with mixtures of various cations. *Polym. Bull.* **2003**, *49*, 457.
4. Wu, M.; Yang, G.; Wang, M.; Wang, W.; Zhang, W. D.; Feng, J.; Liu, T. Nonisothermal crystallization kinetics of ZnO nanorod filled polyamide 11 composites. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *109*, 547.
5. Cherizol, R.; Sain, M.; Tjong, J. Effect of lithium chloride on the fibre length distribution, processing temperature and the rheological properties of high-yield-pulp-fibre-reinforced modified bio-based polyamide 11 composite. *Adv. Nanopart.* **2017**, *6*, 48.
6. Stoclet, G.; Sclavons, M.; Devaux, J. Relations between structure and property of polyamide 11 nanocomposites based on raw clays elaborated by water assisted extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 4809.
7. Li, R.; Xiong, C.; Kuang, D.; Dong, L.; Lei, Y.; Yao, J.; Li, L. Polyamide 11/poly (vinylidene fluoride) blends as novel flexible materials for capacitors. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1449.
8. Ruehle, D. A.; Perbix, C.; Castañeda, M.; Dorgan, J. R.; Mittal, V.; Halley, P.; Martin, D. Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10. *Polymer* **2013**, *54*, 6961.
9. Nuzzo, A.; Bilotti, E.; Peijs, T.; Acierno, D.; Filippone, G. Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends - A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes. *Polymer* **2014**, *55*, 4908.

10. Du, F.; Yousfi, M.; Lipnik, P.; Slavovs, M.; Soulestin, J. Using water to modify the localization of clay in immiscible polymer blends. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 75311.
11. Telen, L.; Van Puyvelde, P.; Goderis, B. Random copolymers from polyamide 11 and polyamide 12 by reactive extrusion: Synthesis, eutectic phase behavior, and polymorphism. *Macromolecules* **2016**, *49*, 876.
12. Zheng, X.; Zheng, S.; Zhang, X.; Yang, W.; Liu, Z.; Yang, M. Phase morphology control and the selective localization of MWCNT for suppressing dielectric loss and enhancing the dielectric constant of HDPE/PA11/MWCNT composites. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 73056.
13. Zare, Y. Study on interfacial properties in polymer blend ternary nanocomposites: role of nanofiller content. *Comput. Mater. Sci.* **2016**, *111*, 334.
14. Walha, F.; Lamnawar, K.; Maazouz, A.; Jaziri, M. Rheological, morphological and mechanical studies of sustainably sourced polymer blends based on poly(lactic acid) and polyamide 11. *Polymers-Basel* **2016**, *8*, 61.
15. Gug, J.; Sobkowicz, M. J. Improvement of the mechanical behavior of bioplastic poly(lactic acid)/polyamide blends by reactive compatibilization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43350.
16. Zolali, A. M.; Favis, B. D. Compatibilization and toughening of co-continuous ternary blends via partially wet droplets at the interface. *Polymer* **2017**, *114*, 277.
17. Kawada, J.; Kitou, M.; Mouri, M.; Kato, Y.; Katagiri, Y.; Matsushita, M.; Usuki, A. Super impact absorbing bio-alloys from inedible plants. *Green Chem.* **2017**, *19*, 4503.
18. Sallem-Idrissi, N.; Van Velthem, P.; Slavovs, M. Fully bio-sourced Nylon 11/raw lignin composites: thermal and mechanical performances. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 4405.
19. Yousfi, M.; Dadouche, T.; Chomat, D.; Samuel, C.; Soulestin, J.; Lacrampe,

- M. F.; Krawczak, P. Development of nanofibrillar morphologies in poly(L-lactide)/poly(amide) blends: Role of the matrix elasticity and identification of the critical shear rate for the nodular/fibrillar transition. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 22023.
20. Mandlekar, N.; Cayla, A.; Rault, F.; Giraud, S.; Salaün, F.; Guan, J. Valorization of industrial lignin as biobased carbon source in fire retardant system for Polyamide 11 blends. *Polymers-Basel* **2019**, *11*, 180.
21. Huang, Y. Q.; Dai, D. D.; Li, H. B.; Sun, L.; Runt, J.; Huang, K. S.; Yeh, J. T. Oxygen barrier, free volume, and blending properties of fully bio based polyamide 11/poly(vinyl alcohol) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 48562.
22. Dadouche, T.; Yousfi, M.; Samuel, C.; Lacrampe, M. F.; Soulestin, J. (Nano) Fibrillar morphology development in biobased poly(butylene succinate co adipate)/poly(amide 11) blown films. *Polym. Eng. Sci.* **2021**, *61*, 1324.
23. Gadgeel, A. A.; Mhaske, S. T. Morphological properties, rheological behaviors, and phase interaction of nylon 11/polypropylene blends by in situ reactive compatibilization and dispersion through polyhydroxybutyrate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 49728.
24. Zhang, Y.; Chen, J.; Ding, S.; Kong, W.; Xing, M.; Wu, M.; Wang, Z. Bio-based polyamide-assisted supertoughening of polylactide through hardening of the EGMA elastomeric domains of much low amount. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149845.
25. Roylance, D. *Stress-strain curves*. Massachusetts Institute of Technology study: Cambridge, 2001.
26. Davis, J. R. *Tensile Testing*. ASM international: Ohio, 2004.
27. Goodier, J. N. Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws. *J. Appl. Mech.* **1933**, *1*, 39.
28. Nielsen, L. E. Simple theory of stress strain properties of filled polymers.

- J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *10*, 97.
29. Landel, R. F.; Nielsen, L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. CRC Press: Florida, 1993.
  30. Guth, E. Theory of filler reinforcement. *Rubber Chem. Technol.* **1945**, *18*, 596.
  31. Wang, M. J.; Wolff, S.; Tan, E. H. Filler-elastomer interactions. Part VIII. The role of the distance between filler aggregates in the dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* **1993**, *66*, 178.
  32. Wu, Y. P.; Jia, Q. X.; Yu, D. S.; Zhang, L. Q. Modeling Young's modulus of rubber - clay nanocomposites using composite theories. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 903.
  33. Lowe, D. J.; Chapman, A. V.; Cook, S.; Busfield, J. J. Micromechanical models of young's modulus of NR/organoclay nanocomposites. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1621.
  34. Fukahori, Y.; Hon, A. A.; Jha, V.; Busfield, J. J. C. Modified Guth - Gold equation for carbon black - filled rubbers. *Rubber Chem. Technol.* **2013**, *86*, 218.
  35. Tian, H.; Zhou, H.; Fu, H.; Li, X.; Gong, W. Enhanced electrical and dielectric properties of plasticized soy protein bioplastics through incorporation of nanosized carbon black. *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 5246.
  36. Maiti, S. N.; Lopez, B. H. Tensile properties of polypropylene/kaolin composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 353.
  37. Nicolais, L.; Narkis, M. Stress strain behavior of styrene acrylonitrile /glass bead composites in the glassy region. *Polym. Eng. Sci.* **1971**, *11*, 194.
  38. Zare, Y. Development of Nicolais - Narkis model for yield strength of polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, *70*, 191.
  39. Chen, Y. C.; Lin, H. C.; Lee, Y. D. The effects of filler content and size

on the properties of PTFE/SiO<sub>2</sub> composites. *J. Polym. Res.* **2003**, *10*, 247.

40. Bliznakov, E. D.; White, C. C.; Shaw, M. T. Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 3220.
41. Griffith, A. A. VI. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **1921**, *221*, 163.
42. Smith, T. L. Volume changes and dewetting in glass bead polyvinyl chloride elastomeric composites under large deformations. *Trans. Soc. Rheol.* **1959**, *3*, 113.

## APPENDIXES

## List of My Publications

1. “Effects of the Degree of Neutralization and Type of Cations on the Water Absorption Behavior of Styrene-co-Methacrylate Ionomers”  
In-Sub So, Ki-Cheol Song Yoon-Gwan Jeong and Joon-Seop Kim  
*Macromolecular Research*. 2021, 29, 810-817.

# Effects of the Degree of Neutralization and Type of Cations on the Water Absorption Behavior of Styrene-co-Methacrylate Ionomers

In-Sub So<sup>1</sup>  
Ki-Cheol Song<sup>1</sup>  
Yoon-Gwan Jeong<sup>2</sup>  
Joon-Seop Kim<sup>\*,1,2,3</sup>

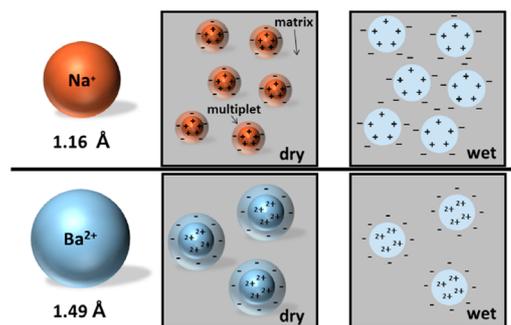
<sup>1</sup>Department of Renewable Energy Convergence, Chosun University, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, Korea

<sup>2</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, Korea

<sup>3</sup>Department of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, Korea

Received July 13, 2021 / Revised August 30, 2021 / Accepted August 30, 2021

**Abstract:** In this study, the effects of the degree of neutralization and cation type on water absorption of poly(styrene-co-methacrylate) ionomers were investigated. It was found that the water absorption of the ionomer increased as the degree of neutralization increased. It was also observed that for the same ion content, fully neutralized ionomers had less water absorption than partially neutralized ionomers. In the case of ionomers neutralized with various cations, water absorption increased when the type of cation was changed from Li<sup>+</sup> to Na<sup>+</sup>, whereas the water absorption decreased when the type of cation was changed from Na<sup>+</sup> to Cs<sup>+</sup>. Ba<sup>2+</sup>-neutralized ionomers absorbed less water than K<sup>+</sup>-neutralized ionomers with a cation size similar to Ba<sup>2+</sup>. Based on the above findings, it was concluded that the water absorption of ionomers could be understood only by simultaneously considering the number and size of multiplets, the plasticization of multiplets, and the contact surface area occupied by the polymer chains emanating from the multiplets.



**Keywords:** ionomers, multiplets, water absorption, morphology, neutralization degree, cation, ionic aggregates, plasticization, contact surface area.

## 1. Introduction

Ionomers refer to copolymers, in which less than 15% of the repeating units have ionic groups. The physical properties of ionomers can be controlled by changing the type of monomers, the content of ionic repeating units, the degree of neutralization of acid groups of the copolymers, and the type of neutralizing agents.<sup>1</sup> The above conditions change the number, size, and structure of ionic aggregates (*i.e.*, multiplets) of the ionomers, and these morphological variations change the physical properties of ionomers, such as the degree of water absorption of ionomers.

Studies on the water absorption by ionomers have been carried out primarily on polytetrafluoroethylene (PTFE) ionomers developed in the late 1960s, and since then, various morphology and mechanism models have been proposed to explain the water absorption by the PTFE ionomers.<sup>2-15</sup> For water-absorbed crystalline poly(ethylene-co-methacrylate) ionomers, it was assumed that water molecules were present in both the amorphous regions of the polymer matrix and ionic aggregates.<sup>16</sup> In addition, it was proposed that the hydrated water molecules formed a primary hydrated shell surrounding the ionic aggregates, and the remain-

ing water molecules were present near the shell, filled with water.<sup>16</sup> For water-absorbed amorphous Na-neutralized poly(styrene-co-methacrylate) PSMA ionomers, it was found that at low ion content (*e.g.* < 6 mol%) the number ratio of water molecule/ion pair was *ca.* 1, but at higher ion content, it increased.<sup>17</sup>

Water-absorbing polymers and ionomers are currently being used as fuel cell membranes (*e.g.* Nafion<sup>®</sup>), and their application range can be extended to cosmetic containers, food containers, and containers for plant care that require moisture retention for a certain amount of time, and hydrogels for tissue engineering application, contaminant removal, and drug delivery.<sup>1,18-23</sup> This situation suggests that the study of water absorption of ionomers is timely. Therefore, recently, our group investigated the active water absorption behavior of polystyrene ionomers.<sup>24</sup> It was observed that the amount of water absorbed by the ionomer increased with increasing ion content, implying that the cluster formation was an important factor, determining water absorption behavior of the ionomers.

Only a few studies have been conducted on the effects of the degree of neutralization and the type of cations on the water absorption of ionomers. In 1979, Takamatsu and Eisenberg studied the effect of water temperature (*ca.* 20-80 °C) on the secondary absorption of PTFE ionomer with varying degrees of neutralization (*ca.* 10-60%) in basic and salt solutions.<sup>25</sup> It was found that the degree of neutralization and water temperature affected the structural rearrangement of the polymer chains in

**Acknowledgment:** This study was supported financially by the National Research Foundation of Korea (NRF-2014R1A1A2058489).

\*Corresponding Author: Joon-Seop Kim (joon@chosun.ac.kr)

the aqueous solution. In addition, it was also reported that the diffusion of water at a low neutralization degree followed Fick's law of diffusion, while the absorption at a high neutralization degree did not follow the law. Thus, the authors suggested that at low neutralization levels the segmental mobility of the chain was relatively high, whereas at higher neutralization levels the segmental mobility of the chain was limited due to stronger intermolecular interactions, leading to the different water absorption mechanisms.

Until recently, our group studied whether polystyrene ionomers could be used as self-healing polymers. One of the research topics was the effect of neutralization degree and cation type on the physical and mechanical properties of styrene ionomers. Thus, to make the scope of our recent research a little wider, in this study, we tried to find out how the degree of neutralization and type of cations affected the water absorption of styrene-based ionomers. Ionomer samples were prepared by varying the neutralization degree of poly(styrene-*co*-methacrylate) ionomers and by changing the types of cations used for neutralization. Then, we investigated the initial water absorption rates and maximum water absorption degrees by a swelling method. We also conducted small angle X-ray scattering (SAXS) experiments to investigate the relationship between water absorption of ionomer and ionomer morphology.

## 2. Experimental

### 2.1. Polymer sample preparation

Poly(styrene-*co*-methacrylic acid) (PSMAA) copolymers used in this study were made using the procedure described elsewhere.<sup>26</sup> The contents of acidic units of the PSMAA copolymers were 6.1, 11.0, 12.2, and 21.3 mol%. First, to obtain ionomers having various neutralization degrees, a PSMAA copolymer hav-

ing 11.0 mol% acidic units was dissolved in a mixed solvent of benzene/methanol (9/1 v/v), and a NaOH/methanol solution was used to neutralize the acid groups of the copolymer. The neutralization degrees were 0, 20, 50, 80, and 100% (chemical structures of the ionomers are shown in Scheme 1). On the other hand, to prepare the ionomer containing various cations, PSMAA copolymers having 6.1, 12.2, and 21.3 mol% acidic units were dissolved in a mixed solvent of benzene/methanol (9/1 v/v), and then the acid groups of the copolymers were neutralized with methanolic LiOH, NaOH, KOH, CsOH, and Ba(OH)<sub>2</sub> solutions (chemical structures of the ionomers are shown in Scheme 1). To obtain the neutralized ionomers as powdery samples, the ionomers were freeze-dried and, then, vacuum-dried further at *ca.* 100 °C for 1 day. To prepare coin-shaped specimens for water uptake studies, powdery ionomers were compression-molded at a pressure of *ca.* 25 MPa and temperature of *ca.* 200-300 °C, depending on the ion content of the ionomers. Then, the specimens, the size of which was *ca.* 13 mm (*d*) × 1.3 mm (*t*), were annealed under vacuum at *ca.* 100 °C for 1 day prior to the water uptake experiments. The sample notation here is x-y-z, where x is the type of cation, y is the acid or ion content (mol%), and z is the neutralization degree (%).

### 2.2. Water uptake measurements

Prepared sample specimens, three per each ionomer, were placed in vials containing distilled water (*ca.* 20 °C and 30 mL). After a certain period of time, the specimens were removed from the water, and the water on the specimen surface was removed using a light-duty wiper, and then the specimens were weighed using an analytical balance. Immediately thereafter, the specimens were returned to the water until the next measurement, and the same procedure was repeated. To determine the water absorption degree of the ionomers, the weight ratio of the ionomer sample that absorbed water to the dried ionomer sample was determined as a function of the time the ionomer was immersed in water. The weight ratios obtained from the three samples were averaged.

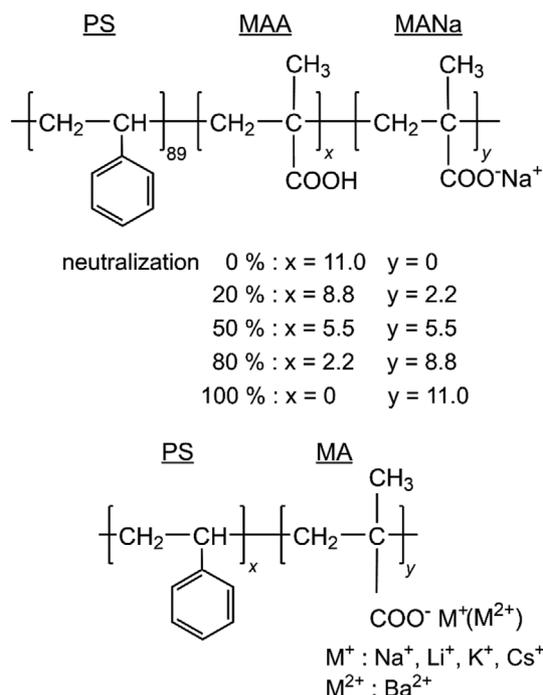
### 2.3. Small-angle X-ray scattering experiments

The morphological changes of the dried and water-absorbed ionomers were investigated using a small-angle X-ray scattering (SAXS) technique. The SAXS experiments were performed on the Pohang Accelerator Laboratory 4C-SAXS II station (3.0 GeV). The energy of the beam was 10.00 keV, and the type of the crystal used was DCM Si (111). The distance between the detector (Rayonix 2D SX165) and the specimen was 1 m. The intensities of the SAXS peaks were obtained in the *q* (scattering vector) range of *ca.* 0.02 to 0.6 Å<sup>-1</sup>.

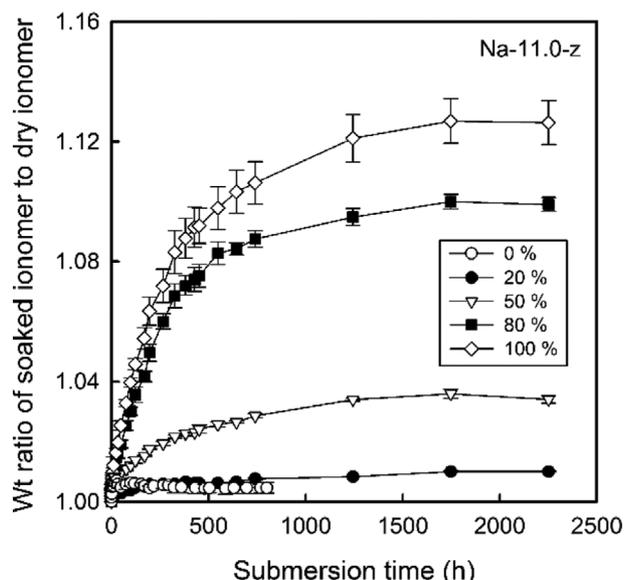
## 3. Results and discussion

### 3.1. Effects of neutralization degree

Figure 1 shows the ratio of the weight of the partially and fully neutralized Na-11.0-z ionomers that absorbed water to the



Scheme 1. Chemical structures of the ionomers used.

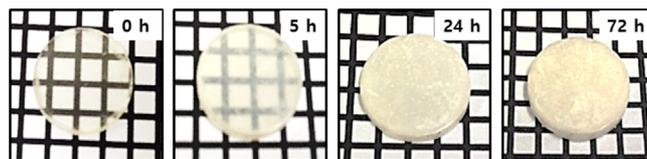


**Figure 1.** Weight ratio of partially and fully neutralized Na-11.0-z ionomers after and before absorbing water as a function of water-immersing time. The error bar indicates a standard error.

weight of the corresponding dried ionomer as a function of water-immersing time. At this point, it should be noted that polystyrene (PS) homopolymer did not absorb water due to its non-polar nature: therefore, the experimental results are not shown here.

It can be seen that all Na-11.0-z ionomer samples with varying degrees of neutralization show a sharp increase in the water absorption as the time increases from the time of immersion in water to *ca.* 100-300 h, depending on the neutralization degree; after that, water absorption occurs slowly over time, eventually reaching a state in which no more water absorption occurs. In the case of the acidic Na-11.0-0 copolymer, the maximum weight gain of the copolymer by water absorption is only *ca.* 0.5%, compared to 0% for PS, indicating only a very low water absorption by the carboxylic acid units of Na-11.0-0 copolymer. It is also found that as the neutralization degree (*z*) of the ionomer increases from 0% to 100%, the initial absorption rate at which the weight ratio of Na-11.0-z ionomers increases rapidly by water absorption (hereinafter referred to as the initial absorption rate) and the maximum weight ratio of the Na-11.0-z ionomers increase. Also, it is seen that the sizes of the error bars for the average values of the data increase with the degree of neutralization. This is a natural result as the amount of water absorbed by the ionomer increases with the degree of neutralization of the ionomer.

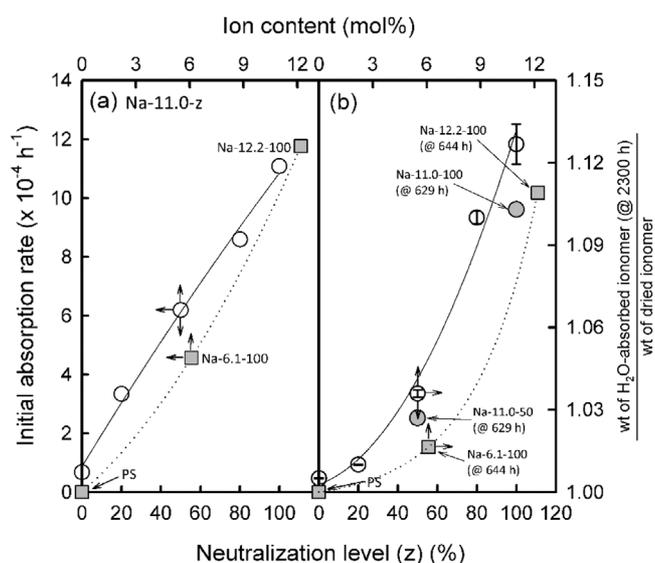
On the other hand, the transparency of the ionomer sample decreased with the amount of water absorbed. When Na-11.0-100 ionomer sample on a paper with a grid pattern was photographed (Figure 2), the ionomer became opaque with increasing immersion time to 72 h. At 24 h, the ionomer became almost completely opaque, and thus, the grid pattern on the paper underneath the ionomer sample was no longer visible. As mentioned before in the previous study,<sup>24</sup> this is firstly different from the refractive index of the polystyrene matrix and that of



**Figure 2.** Transparency of the Na-11.0-100 ionomer sample soaked in water for an indicated time.

the aqueous phase (1.599 vs. 1.335, respectively, at  $\lambda = 532$  nm), and secondly, a large phase separation (a phase containing mainly polymer chains and a phase containing a lot of water molecules) had occurred.

Figure 3(a) shows the initial absorption rates of Na-11.0-z ionomers of varying neutralization degrees, and Figure 3(b) shows the ratios of the weight of the ionomer soaked in water for 2,300 h to the weight of the corresponding dried ionomer (hereinafter referred to as the maximum water absorption). In Figure 3, it is seen that the initial water absorption rate increases linearly from *ca.*  $3.3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  for Na-11.0-20 ionomer to *ca.*  $1.11 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  for Na-11.0-100 ionomer. In addition, the maximum degree of water absorption by the ionomer increases from *ca.* 1.01 for Na-11.0-20 ionomer to *ca.* 1.13 for Na-11.0-100 ionomer, which is due to the increasing amount of ionic groups that are much higher hydrophilic than acid groups. According to our previous work on the water uptake of Na-neutralized PSMA ionomers, the initial absorption rates and the maximum water absorption degree also increased rapidly with increasing ion content;<sup>24</sup> the data are also included in Figure 3. At this point, there is something to mention. In the previous study, data were obtained from ionomers immersed in water for 629 h. Thus, to compare the data obtained in the previous experiment with the data obtained in this experiment, among the data obtained in this study, the data of the ionomers soaked in water for 644 h, a



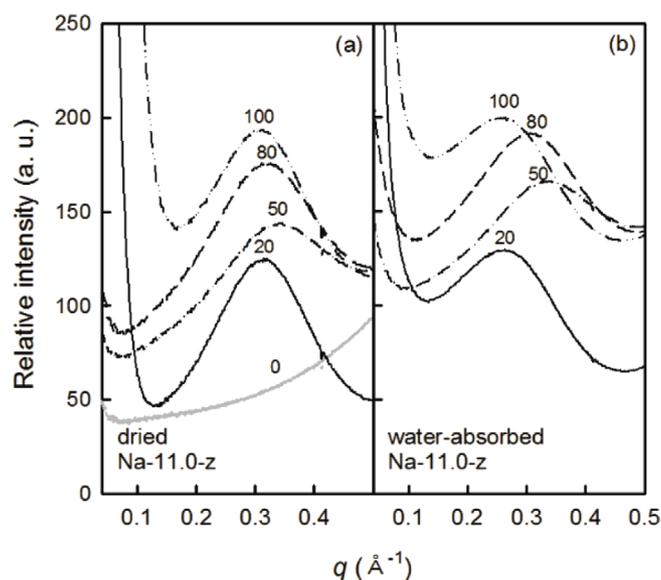
**Figure 3.** (a) The initial water uptake rates and (b) the maximum weight ratios of the ionomers absorbed water to dried ionomers as a function of neutralization level. The data (gray symbols) obtained from our previous work are also included.<sup>24</sup>

similar experimental condition to the previous experiment, are also shown in Figure 3. Comparing the two data sets, we find that the maximum water absorption degree of partially neutralized Na-11.0-50 ionomer is relatively higher than that of fully neutralized Na-6.1-100 ionomer. This might be because in the case of partially neutralized ionomers, the relatively hydrophilic carboxylic acid groups are present in the multiplets with ionic groups and act as “multiplet plasticizer” through the  $H^+ \leftrightarrow Na^+$  exchange process.<sup>27,28</sup> As a result, the multiplets of the partially neutralized ionomers hold the polymer chains weakly, making the motion of the chains surrounding the multiplet more flexible than that of the chains of the fully neutralized ionomers, as proposed earlier by Takamatsu and Eisenberg.<sup>25</sup> Thus, even if the amount of the ionic groups of the fully and partially neutralized ionomers is the same, the partially neutralized ionomer is more hygroscopic than the fully neutralized ionomer. However, it is clear that even in this ionomer system, the cluster formation appears to be a very important factor in controlling the water uptake found in our previous study.<sup>24</sup>

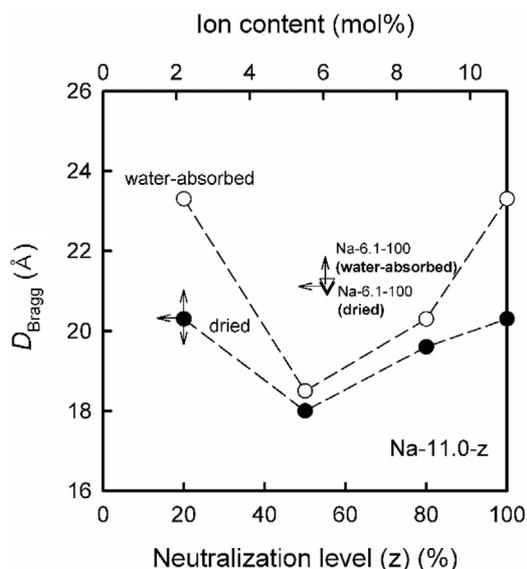
To study the morphological changes according to the neutralization degree of the Na-11.0-z ionomers, an SAXS experiment was performed. Figure 4(a) and (b) show the SAXS results of the partially neutralized Na-11.0-z ionomers without and with water absorption, respectively. It should be mentioned here that researchers working with SAXS, when analyzing the SAXS results, usually obtain calculated parameter values by fitting a SAXS profile using a function applied to a specific model. However, some assumptions are required to fit the SAXS results using the model, and in this study, the SAXS results are only needed as supplemental data for the water absorption of the ionomer, and, thus, we only obtained the distance between scattering center and the scattering intensity of the SAXS peaks. In Figure 4, it is shown that both the dried and water-absorbed samples show a small-angle upturn that is known to be due to the inhomogeneity of the position and size of the ionic aggregates.<sup>29-34</sup> For the dried Na-11.0-z ionomers, the  $q_{max}$  of the SAXS

peak, which is a scattering vector at which the maximum point of the SAXS peak is located, is seen at *ca.* 0.31, 0.35, 0.32, and  $0.31 \text{ \AA}^{-1}$  for dried Na-11.0-20, -50, -80, and -100 ionomers, respectively, with increasing peak height. In the case of water-absorbed ionomers, the  $q_{max}$  is also shown at *ca.* 0.27, 0.34, 0.31, and  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$  for Na-11.0-20, -50, -80, and -100 ionomers, respectively, also with increasing peak height.

The average distance between the scattering centers of the ionomers, the Bragg distance ( $D_{Bragg} = 2\pi/q_{max}$ ), is calculated from the  $q_{max}$  value and shown in Figure 5. In the case of the dried Na-11.0-z ionomers, as the neutralization degree increases from 20% to 50%, the Bragg distance of the ionomer decreases from *ca.* 20 Å to *ca.* 18 Å. When the neutralization degree is increased further to 100%, the Bragg distance increases to *ca.* 20 Å. These results suggest that at 20% neutralization, the PSMAA copolymer begins to form multiplets, but the number of ion pairs is relatively small. Thus, only a few ionic aggregates (*i.e.* multiplets) can be formed, which means a relatively large Bragg distance between multiplets and a relatively low peak height, which is what we observed here. As the neutralization degree increases from 20% to 50%, the number of ion pairs increases, and accordingly, the number of multiplets also increases, resulting in a shorter distances between multiplets, which increases a SAXS peak height. With increasing the degree of neutralization further to 100%, the SAXS peak shifts to a lower  $q$  and the peak height increases. This means that the number of multiplets decrease, the number of ion pairs per multiplet (*i.e.* the size of the multiplets) increases, and, thus, the distance between multiplets increases, as well. For ionomers that have absorbed moisture, as in studies obtained in dried ionomers, the Bragg distance decreases as the neutralization level increases from 20% to 50%. On the other hand, the Bragg distance increases again with increasing neutralization degree from 50% to 100%. In addition, the Bragg distances of the water-absorbed ionomers are larger than those of the dried ionomers. This means that the number of multiplets of ionomers decreases by absorbing water. On the other hand, the differences in the Bragg distances of the Na-11.0-20 and Na-11.0-100 ionomers before and after water absorption (*ca.* 3 Å) are relatively larger than those of the Na-11.0-50 and Na-11.0-80 ionomers (0.5 Å and 0.7 Å, respectively). This implies that the number of multiplets of Na-11.0-20 ionomer is smaller than those of the Na-11.0-50 and Na-11.0-80 ionomers. In addition, as mentioned before, un-neutralized carboxylic acid groups may reside in multiplets and cause the  $Na^+ \leftrightarrow H^+$  exchange process.<sup>27,28</sup> The exchange process in multiplet leads to multiplet plasticization to make the strength of the interactions of ion pairs in the multiplets weakened. Thus, for Na-11.0-20 ionomer, firstly, there are fewer multiplets that can absorb water, and secondly, the multiplet plasticization is more strongly operative than for the Na-11.0-50 and Na-11.0-80 ionomers. Therefore, the disintegration of multiplets by water absorption becomes more effective in Na-11.0-20 ionomer than in Na-11.0-50 and Na-11.0-80 ionomers. In the case of Na-11.0-100 ionomer, there is no multiplet plasticization effect by carboxylic acid groups, but the numbers of ionic groups and multiplets are sufficiently large enough to change the number of multiplets by water absorption.



**Figure 4.** SAXS profiles of (a) dried and (b) water-absorbed Na-11.0-z ionomers. The neutralization degrees are marked near each curve.

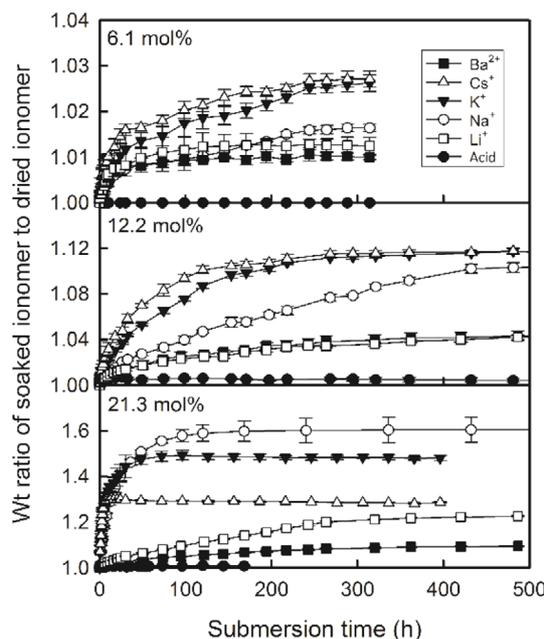


**Figure 5.** Bragg distance calculated from  $q_{max}$  of SAXS peak maximum of Na-11.0-z ionomers with or without water absorption as a function of neutralization level.

In Figure 5, the  $D_{Bragg}$  values of dried and water-absorbed Na-6.1-100 ionomers, the ion content of which is not much different from that of Na-11.0-50 ionomer, are also shown. It is seen that the Bragg distance of the Na-6.1-100 ionomer increases only very slightly, by absorbing water. On the other hand, for Na-11.0-50 ionomer, it increases from *ca.* 18 Å to 18.5 Å by absorbing water. As mentioned above, the increase in Bragg distance by the ionomer's water absorption is due to a decrease in the number of multiplets of the ionomer. For ionomers without water absorption, the Bragg distances of Na-6.1-100 ionomer (*ca.* 21 Å) is longer than that of Na-11.0-50 ionomer (*ca.* 18 Å), which indicates the number of multiplets of the Na-11.0-50 ionomer is larger than that of the Na-6.1-100 ionomer. According to our previous study, the weight ratio of Na-6.1-100 ionomer before and after water absorption for 288 h (*i.e.* 1.015) is smaller than that of Na-11.0-50 ionomer after water absorption for 327 h (*i.e.* 1.022). For reference, the maximum weight ratio of Na-11.0-50 ionomer was obtained when immersed in water for 1750 h, and the value was 1.036. As previously confirmed, in the case of PSMAA copolymer, the presence of carboxylic acid has only a very little effect on water absorption. Therefore, for ionomers with the same ion content, the reason that the partially neutralized ionomer absorbs more water than the fully neutralized ionomer is due to the number of multiplets rather than the presence of carboxylic acid groups in the polymer matrix. In other words, the more multiplets the ionomer has, the more moisture the ionomer absorbs.

### 3.2. Effects of cation type

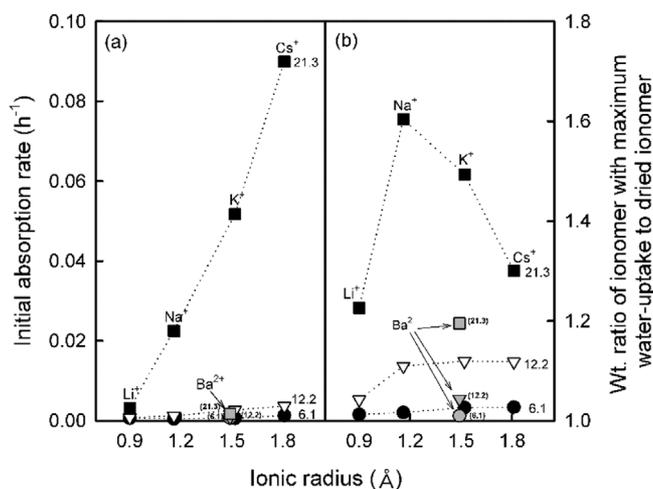
As a second part of the study, the weight ratios before and after water absorption of 6.1, 12.2, and 21.3 mol% PSMA ionomers neutralized with various cations (*i.e.*  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ , and  $Ba^{2+}$ ) were determined as a function of water absorption time (Figure 6). As seen before, the PSMAA copolymers hardly absorb



**Figure 6.** Weight ratios of PSMA ionomers neutralized with various cations, after and before water-absorption, as a function of water submersion time. The error bar indicates a standard error.

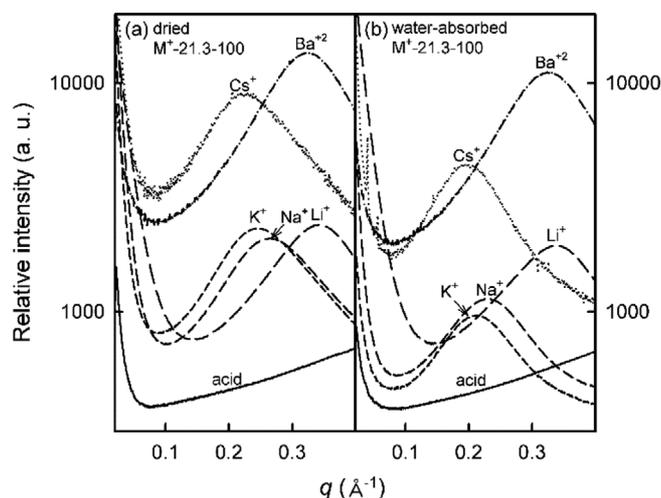
water regardless of the content of acid groups. All ionomers neutralized with various cations exhibit relatively fast initial water absorption. However over time, the absorption of water gradually slows down and eventually no longer takes place. It is also seen that the maximum water uptake increases as the ion content of ionomers increases. In addition, it is seen that the initial absorption rate and the maximum water absorption vary depending on the type of cations.

Figure 7(a) and 7(b) show the initial absorption rates and maximum water absorption of PSMA ionomers neutralized with various cations, respectively, as a function of cation radius. It can be seen that the initial absorption rates increase as the



**Figure 7.** (a) The initial slopes of the water-uptake curve of PSMA ionomers neutralized with various cations and (b) ratios of the weight of the ionomer with maximum absorption of water to the weight of the corresponding dried ionomer, as a function of ionic radius. The ion contents of the ionomer are marked near each plot.

radius of the cation increases when neutralized with monovalent cations. Especially, at 21.3 mol% of ions, the initial absorption rate of the ionomers increases strongly with cation radius. However, the ionomers neutralized with  $\text{Ba}^{2+}$ , a divalent cation, which is similar in size with  $\text{K}^+$  (radius = 1.49 Å vs. 1.52 Å), show much lower values than the ionomers neutralized with  $\text{K}^+$ . In the case of the maximum water absorption of ionomers neutralized with alkali metal cations, with increasing cation size, it increases slowly for 6.1 mol% ionomer. On the other hand, for the ionomers with 12.2 mol% of ions, the maximum water absorption enhances noticeably with increasing cation radius from  $\text{Li}^+$  (radius = 0.90 Å) to  $\text{Na}^+$  (radius = 1.16 Å); however, with further increasing radius of cations, it increases only very gently. For 21.3 mol% ionomers, the maximum water absorption increases drastically when the cation changes from  $\text{Li}^+$  to  $\text{Na}^+$ . Then, it decreases again with changing cation from  $\text{Na}^+$  to  $\text{Cs}^+$ . In the case of  $\text{Ba}^{2+}$ -neutralized ionomers, as found in the initial absorption rates, the maximum water-uptake values are much smaller than those of  $\text{K}^+$ -ionomers of the same anionic content.



**Figure 8.** SAXS profiles of (a) dried and (b) water-absorbed PSMA ionomers neutralized with various cations.

Shown in Figure 8 are SAXS profiles obtained to observe the morphological change of the ionomers by water absorption. At this point, it should be mentioned that Figure 8 shows only the SAXS profiles of 21.3 mol% ionomers, since the profound SAXS peak of the ionomer neutralized with  $\text{Li}^+$  was not observed in the case of the low ion content. In Figure 8(a), it is seen that as the cation changes from  $\text{Li}^+$ , to  $\text{Na}^+$ , and to  $\text{K}^+$ , the intensity of the SAXS peak of dried  $\text{M}^+$ -21.3-100 ionomer decreases slightly and increases again; also, the  $q_{\text{max}}$  of the SAXS peak shifts from  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$  to  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , indicating that the distance between scattering centers, *i.e.* multiplets, increases. When neutralized with  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$ , the ionomers show a peak at  $q_{\text{max}} = ca. 0.22$  and  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$ , respectively, and the intensities of the SAXS peaks are higher than those of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{K}^+$ -ionomers.

Table 1 shows the  $D_{\text{Bragg}}$  of PSMA ionomers. The  $D_{\text{Bragg}}$  is seen to increase with increasing radius of the cations of both the dried and water-absorbed ionomers. This means that as the radius of the cation increases, the number of ion pairs required to form one multiplet increases, which also increases the average size of multiplets and consequently decreases the number of multiplets; this increases the distance between multiplets, as well. It should be noted that the electrostatic interactions between the ionic groups in the multiplets become weaker for the large-sized ions than for the small-sized ions.<sup>35</sup> In addition, the contact surface area of one ion pair, *i.e.* surface area on the multiplet occupied by one ion pair, becomes larger for the large-sized ionic group than for the small-sized ionic group.<sup>1,17</sup> These two factors lead to slightly higher mobility of the polymer chains for the ionomer containing large-sized cations, which is responsible for the shift of the Bragg distance to higher values with increasing cation size. A similar SAXS result was also found for a sulfonated polystyrene ionomer system.<sup>36</sup> For the  $\text{Ba}^{2+}$ -ionomer, the ion pair consists of three ionic moieties, *i.e.* one barium cation and two carboxylate anions, compared to the two ionic moieties in a similar-sized  $\text{K}^+$ -ionomer. This difference in the number of ionic moieties changes the morphology and physical properties of the ionomers significantly. At this point, it is worth recalling that the ionomers having two ionic moieties per ion

**Table 1.**  $D_{\text{Bragg}}$ , Number of carboxylate anions per multiplet and number of multiplets in  $1 \text{ cm}^3$  of dried and water-absorbed ionomers neutralized with various cations

Cations	Density (g/mL)	$D_{\text{Bragg}}$ (Å)	No. of carboxylate anions per multiplet	No. of multiplets in $1 \text{ cm}^3$ of sample
Dried ionomers				
$\text{Li}^+$	1.07	18.4	8.4	$1.6 \times 10^{20}$
$\text{Na}^+$	1.08	23.7	18.0	$7.5 \times 10^{19}$
$\text{K}^+$	1.10	25.6	23.1	$6.0 \times 10^{19}$
$\text{Cs}^+$	1.28	28.0	35.2	$4.6 \times 10^{19}$
$\text{Ba}^{2+}$	1.12	19.4	10.3	$1.4 \times 10^{20}$
Water-absorbed ionomers				
$\text{Li}^+$	1.06 <sup>a</sup>	18.5	8.4	$1.6 \times 10^{20}$
$\text{Na}^+$	1.05 <sup>a</sup>	27.6	27.7	$4.8 \times 10^{19}$
$\text{K}^+$	1.07 <sup>a</sup>	29.6	34.8	$3.9 \times 10^{19}$
$\text{Cs}^+$	1.21 <sup>a</sup>	31.9	49.2	$3.1 \times 10^{19}$
$\text{Ba}^{2+}$	1.11 <sup>a</sup>	19.5	10.3	$1.4 \times 10^{20}$

<sup>a</sup>Densities of water-absorbed ionomers were calculated by using the amount of water absorbed by the ionomer, density of water, and the density of the corresponding dried ionomer.

pair have less restriction in the formation of multiplets, compared to ionomers having three ionic moieties per ion pair. Thus, the size of the multiplets in the  $K^+$ -containing ionomers would be larger than that in the  $Ba^{2+}$ -ionomer, and, thus, the number of the multiplets is larger for the  $Ba^{2+}$ -ionomer than for the  $K^+$ -ionomer.

To understand the interpretation of the above-mentioned SAXS results through more quantitative calculations, we made the following simple calculations. Using the Bragg distance, the average number of ion pairs per multiplet and the number of multiplets expected to be in  $1\text{ cm}^3$  of the sample were also calculated and listed in Table 1. At this point, it should be mentioned that, for the sake of simple calculation, we assumed that the multiplets were relatively well-distributed in the polymer matrix, and that all ion pairs exist within the scattering centers. In addition, the multiplets were assumed to be located on the sites of simple cubic lattices, and the densities of samples required for calculation were obtained using a pycnometer. It should be emphasized here that this type of calculation does at least give a brief idea of the morphological changes of the ionomers due to the water absorption, although it may not accurately reflect and explain the actual morphological change of the ionomers. Since the calculation formula is described in our previous paper,<sup>24</sup> it is omitted here. Table 1 shows that the average number of carboxylate anions per multiplet increases with increasing size of monovalent cations of dried and water absorbed ionomers, as suggested above. On the other hand, the number of multiplets per unit volume of ionomers decreases with increasing size of monovalent cations of dried and water absorbed ionomers. As suggested above, the number of carboxylate anions per multiplet and the number of multiplets per a unit volume of polymer for  $Ba^{2+}$ -ionomer are large than those for the  $K^+$ -ionomer, e.g.  $1.4 \times 10^{20}$  vs.  $6.0 \times 10^{19}$  and  $1.4 \times 10^{20}$  vs.  $3.9 \times 10^{19}$  multiplets/ $(1\text{ cm}^3\text{ of sample})$  (see Table 1).

Now, let us understand the relationship between SAXS data and water absorption of the ionomers more qualitatively. In the case of the ionomer neutralized with  $Li^+$ , the ion radius is small and the strength of the interactions between ion pairs is strong, making it easy to form small-sized multiplets and to stabilize them electrostatically. As a result, the size of multiplets capable of absorbing water is relatively small, and polymer chains emanating from the multiplets are densely packed, which leads to the more restricted mobility of the polymer chains surrounding the multiplets, compared to the chain mobility of large-sized cation containing ionomers. Therefore,  $Li^+$ -ionomer absorbs less water than the  $Na^+$ ,  $K^+$ , and  $Cs^+$ -ionomers, and, thus, its morphology is not changed significantly upon the water absorption. On the other hand, for  $Na^+$ -ionomers, the strength of interactions between the ion pairs inside the multiplet is strong enough to make a number of proper-sized multiplets that can absorb water. In addition, the mobility of the chains emanating from the multiplets becomes less restricted, compared to that of  $Li^+$ -ionomer. Considering these two factors, it can be understood that the morphology change (*i.e.* rearrangement of multiplets) of  $Na^+$ -ionomers by water absorption is relatively easier than that of  $Li^+$ -ionomers, leading to higher water-uptake of  $Na^+$ -ionomers. The same interpretation is applicable to the ionomers containing larger monovalent cations. In the case of the  $Ba^{2+}$ -ionomer, although

the ionic radius of  $Ba^{2+}$  is larger than  $Na^+$ , the water absorption is low because the number of ion pairs forming the multiplet is small like that of  $Li^+$ -ionomer, and at the same time, three ionic species must move together. Due to these two effects,  $Ba^{2+}$ -ionomer absorbs relatively little water as much as  $Li^+$ -ionomer, and the morphological change due to water absorption is not large. The above findings suggest that as the size of the multiplets increases, the water absorption of the ionomer increases. That is, as the multiplet size increases, the "contact surface area" occupied by each chain coming out of the multiplet increases, so that water molecules can more easily enter the multiplets, and as a result, material deformation including multiplet disintegration can easily occur, leading to more water absorption.

#### 4. Conclusions

In this work, the weight change of the ionomer before and after water absorption and the morphological change through SAXS were investigated to study the effect of the ionomer neutralization degree and neutralizing cation type on the water absorption of the ionomer. It was found that for the Na-11.0-x ionomers, both the initial absorption rate and the maximum water absorption increased as the degree of neutralization increased. Also, as the degree of neutralization of the ionomer increased, the Bragg distance between scattering centers decreased and then increased again because of the multiplet plasticization by carboxylic acid groups in multiplets and the increasing amount of ion pairs. In partially neutralized ionomers, the acid groups in the multiplet not only acted as multiplet plasticizers, but also promoted to some extent morphological changes (formation or disintegration of multiplets) in dried or water-absorbed ionomers because they did not significantly limit chain mobility around the multiplets. Thus, the degree of neutralization of the ionomer directly affected the amount of ionic groups, the plasticization of multiplets by acid groups, the number of multiplets, and the mobility of the chains surrounding the multiplets. Therefore, all these variables must be considered together to understand the water absorption behavior of partially neutralized ionomers. Nevertheless, the most important finding in this second work on water absorption of styrene-based ionomers was that the more multiplets the ionomer had, the more water molecules the ionomer absorbed. The results of this study were more specific than the results of the previous study that cluster formation was an important factor for water absorption of ionomers.<sup>24</sup> For ionomers neutralized with various cations, increasing the size of monovalent cations increased water absorption, but the ionomer neutralized with divalent  $Ba^{2+}$  absorbed less water than the ionomers neutralized with  $K^+$ . In addition, it was found that the distance between multiplets increased as the monovalent ion radius increased and as the ionomer absorbed water. This was due to the fact that the strength of the interactions between ion pairs determined the size and number of multiplets and affected the mobility of polymer chains extending outward from the multiplet and, consequently, the overall water absorption behavior of the ionomer. On the other hand, in the case of the  $Ba^{2+}$  ionomer, one ion pair consisted of three ionic groups. This type of ion pairing affected the size and number of multiplets

and the mobility of polymer chains in the vicinity of the multiplets, and consequently the water absorption of the ionomer.

## References

- (1) A. Eisenberg and J.-S. Kim, *Introduction to Ionomers*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- (2) M. Falk, *Can. J. Chem.*, **58**, 1495 (1980).
- (3) W. Y. Hsu, J. R. Barley, and P. Meakin, *Macromolecules*, **13**, 198 (1980).
- (4) H. L. Yeager and A. Steck, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1880 (1981).
- (5) T. D. Gierke, G. E. Munn, and F. C. Wilson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1687 (1981).
- (6) V. K. Datye, P. L. Taylor, and A. J. Hopfinger, *Macromolecules*, **17**, 1704 (1984).
- (7) K. A. Mauritz and C. E. Rogers, *Macromolecules*, **18**, 483 (1985).
- (8) P. Aldebert, B. Dreyfus, G. Gebel, N. Nakamura, M. Pineri, and F. Volino, *J. Phys. France*, **49**, 2101 (1988).
- (9) G. Gebel, *Polymer*, **41**, 5829 (2000).
- (10) K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004) and references therein.
- (11) K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, *Nat. Mater.*, **7**, 75 (2008) and references therein.
- (12) C. K. Knox and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 3205 (2010).
- (13) J. A. Elliott, D. Wu, S. J. Paddison, and R. B. Moore, *Soft Matter*, **7**, 6820 (2011).
- (14) V. Klika, J. Kubant, M. Pavelka, and J. B. Benziger, *J. Membr. Sci.*, **540**, 35 (2017).
- (15) A. Vishnyakov, R. Mao, M.-T. Lee, and A. V. Neimark, *J. Chem. Phys.*, **148**, 024108 (2018).
- (16) S. Yano, K. Tadano, N. Nagao, E. Kutsumizu, H. Tachio, and E. Hirasawa, *Macromolecules*, **25**, 7168 (1992).
- (17) A. Eisenberg and M. Navratil, *Macromolecules*, **6**, 604 (1973).
- (18) J. Choi, J.-H. Jang, J. E. Chae, H.-Y. Park, S. Y. Lee, J. H. Jang, J. Y. Kim, D. Henkensmeier, S. J. Yoo, K. Y. Lee, Y.-E. Sung, and H.-J. Kim, *Macromol. Res.*, **28**, 275 (2020).
- (19) W.-H. Chang, P.-Y. Liu, C.-J. Lu, D.-E. Lin, M.-H. Lin, Y.-T. Jiang, and Y.-H. Hsu, *Macromol. Res.*, **28**, 1064 (2020).
- (20) D.-H. Kim and M.-S. Kang, *Macromol. Res.*, **28**, 1268 (2020).
- (21) D. Kim and J. Y. Chang, *Macromol. Res.*, **28**, 1282 (2020).
- (22) J. E. Park, J. Kim, J. Han, K. Kim, S. B. Park, S. Kim, H. S. Park, Y.-H. Cho, J.-C. Lee, and Y.-E. Sung, *J. Membr. Sci.*, **620**, 118871 (2021).
- (23) G. Huang, M. Mandal, N. U. Hassan, K. Groenhout, A. Dobbs, W. E. Mustain, and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 024503 (2021).
- (24) I.-S. So and J.-S. Kim, *Macromol. Res.*, **28**, 932 (2020).
- (25) T. Takamatsu and A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2221 (1979).
- (26) J.-S. Kim, R. J. Jackman, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 2789 (1994).
- (27) M. Navratil and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **7**, 84 (1974).
- (28) J.-S. Kim and A. Eisenberg, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33**, 197 (1995).
- (29) C. E. Williams, T. P. Russell, R. Jérôme, and J. Horrión, *Macromolecules*, **19**, 2877 (1986).
- (30) A. F. Galambos, W. B. Stockton, J. T. Koberstein, A. Sen, R. A. Weiss, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **20**, 3091 (1987).
- (31) Y. S. Ding, S. R. Hubbard, K. O. Hodgson, R. A. Register, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **21**, 1698 (1988).
- (32) R. B. Moore, M. Gauthier, C. E. Williams, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **25**, 5769 (1992).
- (33) Y. Li, D. G. Peiffer, and B. Chu, *Macromolecules*, **26**, 4006 (1993).
- (34) K. Nagayama, C. D. Chan, D. J. Walls, J. D. Londono, and T. Iwata, *Polym. Degrad. Stab.*, **167**, 139 (2019).
- (35) A. Eisenberg, in *Physical Properties of Polymers*, J. E. Mark, A. Eisenberg, W. W. Graessley, L. Mandelkern, E. T. Samulski, J. L. Koenig, G. D. Wignall, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, Chap. 2.
- (36) H. S. Jeon and J.-S. Kim, *Polym. Bull.*, **49**, 457 (2003).

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## 감사의 글

길다면 길고 짧다면 짧은 대학원 생활을 하면서 많은 도움을 주신 분들께 감사의 마음을 전합니다.

가장 먼저, 학문의 길을 알려주시고 항상 많은 것을 가르쳐 주시며 석사 과정을 무사히 끝내게 해주신 김준섭 교수님께 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 그리고 부족한 저의 논문을 심사해 주신 조훈 교수님, 홍진후 교수님께 감사 드립니다. 또한 학부 과정부터 대학원 생활하는 동안 관심과 조언을 주신 유지강 교수님, 최재곤 교수님께 감사 드립니다. 학문과 인생의 선배로서 많은 가르침과 관심으로 무사히 석사 과정을 끝마칠 수 있게 도와준 고광환 박사님, 실험실에 들어와 많은 것을 알려준 명근이형, 언제나 실험실의 분위기를 책임지고 서로 도와주며 배울 게 많았던 인화, 어려운 일이 있을 때 항상 자기 일처럼 도와주고 맛있는 것도 많이 사준 행요 누나, 대학원 생활을 재밌게 할 수 있게 해준 기철이에게도 깊은 감사의 마음을 전합니다. 그리고 함께 대학원 생활한 상희, 승찬, 소희, 형규형, 인선이누나, 아리누나에게도 감사 드립니다. 또한 고등학생, 대학생 오랜 기간 어려움과 기쁨을 함께해준 준선, 인홍, 종인, 현수, 현호, 김별, 수빈, 호선에게도 이 글을 통해 감사함을 전합니다.

마지막으로 남들과 조금 다른 길로 가려는 저를 항상 아낌없는 사랑과 끝까지 믿어주신 아버지와 어머니 그리고 언제나 하고 싶은 걸 하고 살라던 동생 채윤이와 항상 온 가족을 위해 기도해주시는 외할머니, 귀여운 고양이 식구들까지 모두에게 이 논문을 바치며 깊은 감사와 존경 그리고 사랑의 마음을 전합니다.

2021년 12월

정윤관