



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

이온 농도가 다른 PSMANa 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 가소제의 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

최인화

이온 농도가 다른 PSMANa 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 가소제의 영향

Effects of plasticizer on the mechanical properties of
PSMANa ionomers with different ion concentrations

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

최인화

이온 농도가 다른 PSMANa 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 가소제의 영향

지도교수 김 준 섭

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

최 인 화

최인화의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 조 훈 (인)

위 원 조선대학교 교 수 홍 진 후 (인)

위 원 조선대학교 교 수 김 준 섭 (인)

2021년 12월

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

List of Scheme	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	vii

제 1 장 아이오노머

1.1. 아이오노머의 출현	1
1.2. 아이오노머의 합성법	2
1.3. 아이오노머의 특징	3
1.4. 가소화	5
1.5. 아이오노머 가소화	7
1.6. 참고문헌	10

제 2 장 이온 농도가 다른 PSMANa 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 극성 가소제의 영향

2.1. 서론	14
2.2. 실험	17
2.2.1. 고분자 합성	17

2.2.2. 적정, 중화 및 가소화	17
2.2.3. 시편 제작	18
2.2.4. 동적 기계적 성질 측정	18
2.2.5. 형태학적 구조 분석	19
2.3. 결과 및 고찰	20
2.4. 결론	41
2.5. 참고문헌	43

제 3 장 이온 농도가 다른 PSMANa 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 비극성 가소제의 영향

3.1. 서론	46
3.2. 실험	48
3.2.1. 고분자 합성, 중화 및 가소화	48
3.2.2. 시편 제작, 동적 기계적 성질 측정 및 형태학 분석	48
3.3. 결과 및 고찰	49
3.4. 결론	69
3.5. 참고문헌	70

감사의 글	73
-------------	----

List of Schemes

Page 1	Scheme 1.	Surlyn Ionomer
Page 2	Scheme 2.	Introduction of ionic groups into the matrix polymer
Page 3	Scheme 3.	Copolymerization of monomer and a monomer having an ionic group
Page 4	Scheme 4.	Ionomer morphology

List of Figures

- Page 21 **Figure 1.** Storage moduli as a function of temperature for (a) PS, (b) P(S-6.4-MANa) ionomers, and (c) P(S-15.7-MANa) ionomers containing various amounts of glycerol. All data were measured at 1 Hz.
- Page 24 **Figure 2.** Ionic moduli of the P(S-co-MANa) ionomers and glassy moduli of PS containing varying amounts of glycerol as a function of the wt% of glycerol in the polymer.
- Page 26 **Figure 3.** Loss tangent as a function of temperature for (a) PS, (b) P(S-6.4-MANa) ionomers, and (c) P(S-15.7-MANa) ionomers containing varying amounts of glycerol. All data were measured at 1 Hz.
- Page 27 **Figure 4.** Curve deconvolution results of P(S-6.4-MANa) ionomer and ionomers containing 5 wt% or 10 wt% glycerol.
- Page 29 **Figure 5.** Glass transition temperatures of the PS and ionomers as function of the wt% of glycerol in the polymer, measured at 1 Hz.
- Page 31 **Figure 6.** Cluster T_g of PSMANa ionomers vertically shifted to match the pure cluster T_g of the ion contents to that of 15.7 mol% ionomer.
- Page 32 **Figure 7.** Clarity of PSMANa ionomer samples containing 5 wt%(upper images) and 10 wt%(lower images) of glycerol. The ionic contents of the ionomers are indicated of the right bottom part of each image.
- Page 34 **Figure 8.** Activation energies for the matrix and cluster transitions of the PS and ionomers as a function of the weight percentage of glycerol in polymers.

- Page 36 **Figure 9.** Areas under the matrix(●) and cluster(○) loss tangent peaks of PSMANa ionomers as function of the wt% of glycerol.
- Page 37 **Figure 10.** SAXS profiles of (a) 6.4 mol% PSMANa ionomers and (b) 22.4 mol% ionomers containing varying amounts of glycerol
- Page 38 **Figure 11.** The q values for SAXS peak maximum (q_{\max}) and Bragg distance calculated from q_{\max} as a function of the wt% of glycerol.
- Page 40 **Figure 12.** Weight percentages of glycerol in ionomers vs. ion content. The region under the dashed line indicates a mono-phasic and the region above of the ionomer (mol%) the dashed line indicates a bi-phasic.
- Page 50 **Figure 13.** Storage moduli and loss tangents of PS containing varying amount of DOP as a function of temperature, measured at 1 Hz.
- Page 51 **Figure 14.** Storage moduli and loss tangents of PSMANa(6.4) ionomers containing varying amount of DOP vs. temperature, measured at 1 Hz.
- Page 53 **Figure 15.** Storage moduli and loss tangents of PSMANa(15.7) ionomers containing varying amount of DOP vs. temperature, measured at 1 Hz.
- Page 54 **Figure 16.** Clarity of PSMANa ionomer samples with indicated amounts of DOP.
- Page 56 **Figure 17.** Ionic moduli of the ionomers as a function of the weight percentage of DOP in ionomer, measured at 1 Hz.
- Page 58 **Figure 18.** Glass transition temperatures of the PS and ionomers as a function of the weight percentage of DOP in the polymer, measured at 1 Hz.
- Page 61 **Figure 19.** $T_{g,m}$ (●) and $T_{g,c}$ (○) of the PSMANa ionomer vs. weight percentage of DOP in the polymer. The $T_{g,m,s}$ and $T_{g,c,s}$ of the pure ionomer were shifted

vertically to match the $T_{g,m}$ of the pure 15.7 mol% ionomer and the cluster $T_{g,c}$ of the 6.4 mol%. 22.4 mol% ionomer, respectively.

- Page 63 **Figure 20.** Activation energies (E_a) for the glass transitions of the matrix and cluster phase of the PS and ionomers as a function of the weight percentage of DOP in polymers.
- Page 64 **Figure 21.** Areas under the matrix (●) and cluster (○) loss tangent peaks of PSMANa ionomers as a function of the weight % of DOP.
- Page 66 **Figure 22.** SAXS profiles of (a) 6.4 mol% PSMANa ionomers and (b) 22.4 mol% ionomers containing varying amounts of DOP.
- Page 68 **Figure 23.** Bragg distance calculated from q_{max} as a function of the weight percentage of DOP.

ABSTRACT

Effects of plasticizer on the mechanical properties of PSMANa ionomers with different ion concentrations

Choi, In-Hwa

Advisor: Prof. Kim, Joon-Seop

Department of Energy Convergence,

Graduate School of Chosun University

In this study, we investigated the effect of plasticizers on the mechanical properties of poly(styrene-co-methacrylate) (PSMANa) ionomers with different ion concentrations. The first study was conducted to investigate how the addition of the polar plasticizer glycerol to PSMANa ionomers with different ion concentrations affects the mechanical properties of the ionomers. Glycerol was added to PSMANa ionomers having ion concentrations of 3.1, 6.4, 8.0, 11.9, 15.7 and 22.4 mol% to make a weight % of plasticizer 5, 10, 20 and 30 wt%. The mechanical properties of the plasticized ionomers were measured by DMA. In the experimental results, when looking at the change in T_g depending on the plasticizer content, matrix T_g decreased slightly in the case of ionomers with low ion contents, and cluster T_g decreased sharply with a small amount of plasticizer. On the other hand, in the case of ionomers with high ion contents, matrix T_g was hardly observed, and cluster T_g decreased strongly. Looking at the correlation between the ion content and the plasticizer content, it was seen that the higher the ion content, the more the plasticizing effect is caused by the addition of glycerol. The second study was conducted to investigate how the

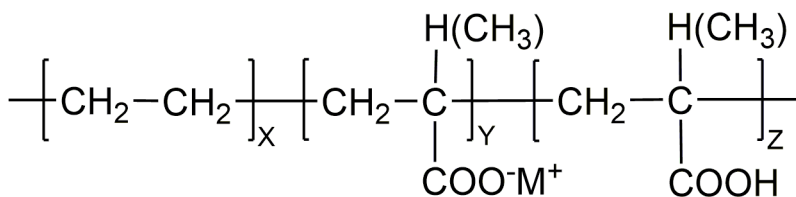
non-polar plasticizer dioctyl phthalate (DOP) affected the mechanical properties of the PSMANa ionomers with different ion concentrations. The experimental method was the same as the previous method. It was found that both matrix T_g and cluster T_g were decreased as the DOP content increased. Matrix T_g decreased linearly regardless of ion content, cluster T_g decreased linearly with respect to low ion content (matrix-dominant) ionomers, Matrix T_g 's decreased linearly regardless of ion content, cluster T_g 's decreased linearly for low ion content (matrix-dominant) ionomers, and decreased curvilinearly for high ion content (cluster-dominant) ionomers. SAXS experiments were performed for morphological analysis, and as a result, there was almost no change in the D_{Bragg} value. It was found that DOP did not significantly affect morphological changes because it caused plasticization in hydrocarbon-rich regions.

제 1 장 아이오노머

1.1. 아이오노머의 출현

1950년 대 초 B. F. Goodrich는 최초의 이온성 탄성체 중 하나인 아연 중화 폴리(butadiene-co-acrylonitrile-co-acrylate)의 개발을 개척하여 비이온성 공중합체에 비해 인장 특성과 접착력이 향상되었다. 카르복실 엘라스토머에 대한 초기 연구 중 일부는 Brown이 발표한 총설 논문에 간단하게 소개되어있다.¹

그 후 1964년 Du Pont 사의 연구원들은 에틸렌과 메타크릴산을 공중합한 후, 메타크릴산의 산 작용기 일부를 중화하여 이온기를 포함한 공중합체(Scheme 1)를 만들고 이 공중합체를 IONOMER-A라 명명하고 미국화학회에서 연구 결과를 발표하였다. 그 후, 이 고분자는 Surlyn[®] 이라는 상품명으로 판매되기 시작하였다.²



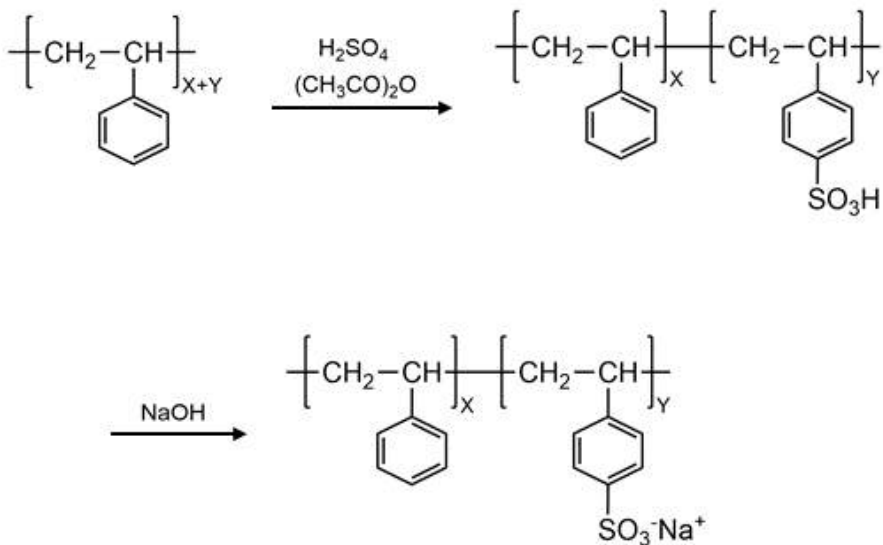
Scheme 1. Surlyn ionomer

Surlyn[®]의 개발 이후 이온기가 함유된 고분자를 연구자들은 아이오노머라는 명칭을 사용하여 부르기 시작하였다. 그 후, 아이오노머(ionomer)는 일반적으로 ‘상대적으로 극성이 작은 주사슬에 약 15 mol% 이하의 이온기를 함유하고 있는 고분자’로 인식되고 있다.³⁻⁷ 한편, 이온기 함량이 15 mol% 이상인 공중합체는 고체상태에서는 아이오노머의 일반적인 특성을 보여주지만 용액에 녹아있는 경우에는 마치 고분자 전해질(polyelectrolytes)처럼 행동할 수도 있다. 이로 인해 이러한 고분자의 경우에 아이오노머와 고분자 전해질로의 분류는 어려워진다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 Eisenberg와 rinaudo는 아이오노머에 대한 새로운 정의를 제안하였다. 이들의 정의에 의하면 아이오노머란 ‘물체의 한정된 영역에서 이온성 그룹이

모여 이온 회합체(ionic aggregates)를 형성하고, 이 이온 회합체의 이온 간 상호작용(ionic interaction)에 의해 물질의 물리적인 특성이 좌우되는 중합체'로 정의된다.⁴

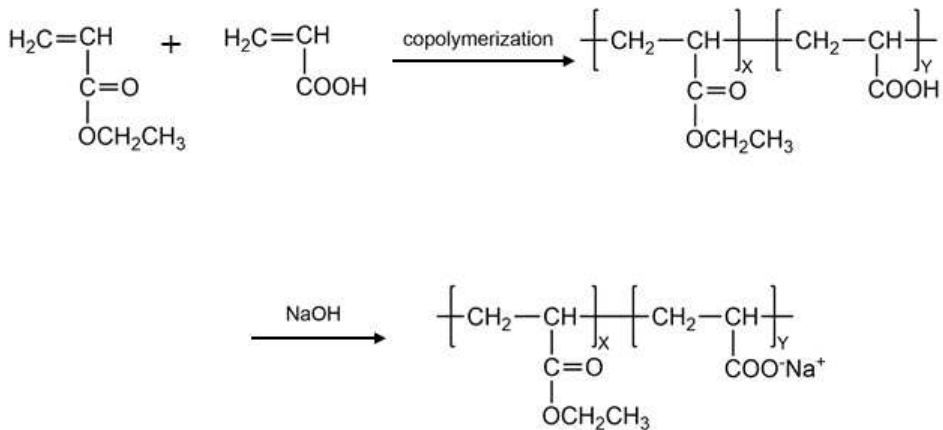
1.2. 아이오노머의 합성법

아이오노머를 합성하는 방법은 크게 2 가지로 나눌 수 있다. 첫째, 매트릭스 고분자에 이온기를 도입하는 방법인데, 대표적인 예로 폴리스타이렌에 술폰산기($-SO_3H$)를 도입시키고 산 작용기를 중화시키는 방법이다. (Scheme 2)



Scheme 2. Introduction of ionic groups into the matrix polymer

둘째, 비이온성 단량체와 카복실산기($-COOH$)와 같은 이온기를 가질 수 있는 단량체를 공중합 시키는 방법이다. 이 방법의 대표적인 예로는 에틸아크릴레이트 단량체와 아크릴산 단량체를 공중합 시키고 여러 종류의 염기를 이용하여 산 작용기를 중화시키는 방법이다. (Scheme 3)

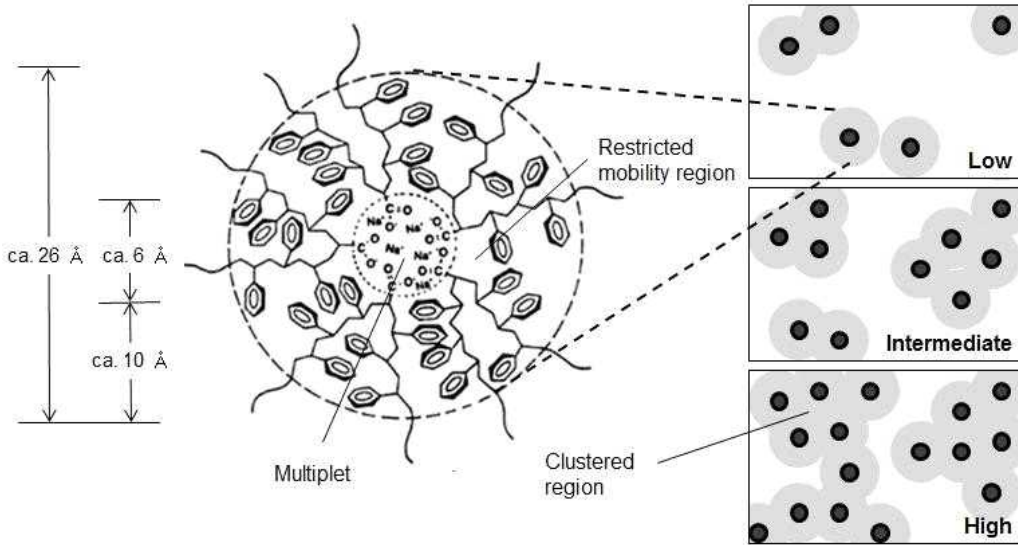


Scheme 3. Copolymerization of monomer and a monomer having an ionic group

1.3. 아이오노머의 특징

아이오노머는 구조 내에 이온기를 함유하고 있기 때문에 비이온성 고분자와 비교하여 몇 가지 특징을 가지고 있다. 첫째, 일반적인 비이온성 고분자는 1 개의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)만을 보여주는 반면, 아이오노머는 특정 이온 농도 범위에서 2 개의 T_g 를 보여줄 수 있다. 이 2 개의 T_g 중 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것을 matrix T_g 라 하고, 높은 온도에서 나타나는 것을 cluster T_g 라고 한다. 이러한 cluster T_g 가 나타나는 것은 아이오노머 안에 존재하는 이온 회합체(ionic aggregates)인 multiplet 때문이다. 이러한 2 개의 유리전이온도는 고분자가 가지고 있는 여러 가지 함수(단량체의 종류, 산 작용기의 함량, 중화 정도 및 중화제의 종류 등)로 변화시킬 수 있다. 둘째, 아이오노머는 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 통해 모폴로지를 연구해보면 비이온성 고분자에서 나타나지 않는 SAXS 피크를 낮은 각도 영역에서 보여준다. 이 SAXS 피크는 전자밀도가 높은 multiplet들이 산란 중심으로 작용하기 때문에 나타나는 것이며, 피크가 나타나는 각도인 $q(=4\pi\sin\theta/\lambda, \text{여기서 } \theta \text{는 산란 광의 각도}/2 \text{ 이고, } \lambda \text{는 파장})$ 에서 Bragg 거리를 계산하여 multiplet간의 평균 거리를 알 수 있다. 이러한 SAXS 피크의 크기가 위치는 matrix 고분자의 유전상수, 유연성, 이온

기의 종류 및 양에 따라 변하게 된다. 한편, 아이오노머의 물리적인 성질과 형태학 모두 설명하기 위해 1990년에 Eisenberg와 Hird, Moore는 EHM(Eisenberg-Hird-Moore) 모델이라고 하는 multiplet/cluster 모델(Scheme 4)을 제시하였다.



Scheme 4. Ionomer morphology

이 EHM 모델에 의하면 아이오노머의 이온쌍들은 주사슬과 이온쌍 사이의 극성 차이와 이온쌍과 이온쌍 사이의 정전기적인 상호작용 결과 이온 회합체(ionic-aggregates)를 형성한다. 저자들은 이 EHM 모델에서 multiplet이라고 부르는 이 이온 회합체는 엔탈피와 엔트로피를 고려한 최소 에너지를 가지기 위해 가장 유리한 구 형태를 이루고, 이 multiplet은 주위에 있는 사슬의 유동성을 제한한다고 제안하였다. 한편, 저자들은 사슬의 유동성이 제한되는 이유로 다음 3 가지를 들었다. 첫째, multiplet은 주사슬을 잡고 있는 물리적인 가교점으로 작용하여 multiplet의 바깥쪽으로 뺀어 나온 사슬들의 움직임이 제한된다(anchoring effect). 둘째, multiplet 주위의 사슬 밀도가 증가함에 따라 사슬들의 움직임이 제한된다(crowding effect). 셋째, 이온쌍들이 multiplet을 이루기 위한 최적의 엔탈피 및 엔트로피 변화를 만족하면서 multiplet을 이루기 위해서는 이온기에 연결된 사슬들이 펼쳐진 상태(긴장 상태)로 있어야 하는데 이러한 사슬의 긴장 상태는 사슬의 움직

임을 제한한다(tension effect). 이 3 가지 효과가 움직임이 제한된 사슬 영역을 multiplet 주위에 만들게 된다. 아이오노머의 이온 농도가 비교적 낮을 때에는 움직임이 제한된 사실의 차지하는 영역의 수 및 크기가 매우 작아 그 영역 자체의 독립적인 T_g 를 나타내지 않는다. 하지만 아이오노머의 이온 농도가 증가함에 따라 움직임이 제한된 사슬이 차지하는 영역의 수가 많아져 겹침 현상을 보이는데, 이 겹친 영역의 크기가 100 Å 이상이 되었을 때 이 영역을 cluster라고 한다. 이 cluster 영역은 움직임이 제한되지 않은 matrix 고분자보다 높은 온도에서 그 영역 자체의 유리전이온도(cluster T_g)를 보여준다. 한편, 아이오노머의 이온쌍이 multiplet을 이룰 때 영향을 주는 요인에는 공중합체를 구성하고 있는 두 단량체의 종류와 이온기의 종류, 이온기의 위치 및 함량, 중화 정도 등이 있다. 따라서 아이오노머의 물성과 직접적인 상관관계가 있는 multiplet의 크기 및 양 그리고 이에 수반되는 clustering 정도에 변화를 얻기 위해서는 위에서 이야기한 여러 가지 요인들을 조절하면 된다.

1.4. 가소화

셀룰로오스, 아크릴 및 비닐과 같이 많은 플라스틱 형태의 상업용 고분자는 실온보다 높은 유리전이온도(T_g)를 가지고 있다. 따라서 플라스틱 고분자는 우리가 일상적으로 생활하고 있는 온도(예를 들어, 15 - 30 °C)에서 딱딱한 유리 같은 고체형태로 존재한다. 한편, 원하는 형태를 가지고 있는 플라스틱 고분자 제품으로 가공하기 위해서는 고분자 시료를 유리전이온도 이상에서 가열해야 한다.¹⁰ 고분자의 유리전이에 관한 IUPAC 정의에 의하면 ‘냉각 시 고분자 용융물이 고분자 유리로 변하거나 고분자 유리가 가열 시 고분자 용융물로 변하는 과정’이다.¹¹ 따라서 유리전이온도는 이런 물성 변화 온도 구간을 이야기한다. 그 온도에서 고분자는 고무처럼 말랑말랑해지거나 심지어 조금 더 고온에서는 흐르기까지 한다(선형 고분자인 경우). 그러므로 고분자의 유리전이온도를 확인하는 것은 고분자 산업에서 가장 중요한 포인트 중의 하나이다. 물론, 고분자 산업에서 중요한 점은 고분자의 열에 대한 대응의 관점에서 고분자를 사용할 수 있는 상한 온도인 열분해 온도(T_d), 결정성 고분자의 경우, 고분자의 물성을 좌우하는 고분자 결정화 온도(T_c , T_m), 취성과 관계있는 고분자 제품의 최저 사용온도 등이 있는데 본 연구에서는 가공 온도와 직

접적인 상관관계가 있는 T_g 에 영향을 미치는 가소제 효과에 관하여 연구하기로 하였다.

고분자 가소화에 관한 여러 연구들이 현재까지도 진행되고 있다.¹²⁻⁴⁰ 고분자 산업체에서 많이 사용되는 첨가제(예를 들어, 염류, 가소제, 항산화제, 안정제, 난연제, 발포제 등) 중 하나는 가소제인데 가소제를 넣는 이유는 고분자를 쉽게 가공하기 위해서 T_g 를 낮추거나 딱딱한(경성) 고분자의 성질을 말랑말랑하게(연성) 바꾸기 위해서이다. 한편, 가소화 하는 방법에는 크게 2 가지가 있는데 외부에서 가소제를 첨가하여 가소화하는 외부 가소화 방법과 고분자의 유리전이온도를 낮추기 위해 T_g 가 낮다고 알려진 고분자를 형성할 수 있는 단량체를 첨가하여 새로운 공중합체를 만들거나, 기존의 고분자 사슬에 유연한 결사슬을 화학결합으로 붙이는 고분자 개질화 방법을 사용하여 달성할 수 있는 내부 가소화 방법이 있다.

우선, 외부 가소화 방법부터 알아보기로 한다. 외부 가소화에 사용되는 가소제는 대부분 끓는점이 높은 유기액체 또는 녹는점이 낮은 고체인데, 고분자와의 상용성에 따라 1차 가소제, 2차 가소제로 나뉜다. 1차 가소제는 고분자와 상용성이 높은 가소제로, 정상처리 온도 범위에서 고분자를 빠르게 겔(gel)화시킬 수 있되 계속해서 고분자에서 흘러나오지 않고 안에 남아있어야 한다. 결정성 영역이 없고 모두 무정형 영역으로만 구성되어있는 무정형 고분자의 경우에는 1차 가소제가 무정형 영역 전체에 골고루 분산되어 있게 된다. 반면에 결정성 영역과 무정형 영역을 같이 가지고 있는 결정성 고분자의 경우에 1차 가소제는 보통 두 영역(결정성 영역, 무정형 영역)에 골고루 존재하게 된다. 한편 2차 가소제는 고분자와의 상용성이 제한된 가소제인데, 겔화 능력이 낮으며, 높은 휘발성을 갖는다. 이 가소제는 고분자의 무정형 영역에만 들어가는 화합물을 말한다. 또한, 고분자 산업계에서는 외부 가소제를 화학 구조에 따라 크게 둘로 나눈다:프탈레이트와 비프탈레이트 가소제. 가장 널리 사용되는 가소제는 프탈레이트계 가소제인데 특히 프탈산 에스테르가 대표적인 가소제이며 상업적으로 가장 많이 쓰이는 가소제로 dioctyl phthalate(DOP), diisononyl phthalate(DINP), diisodecyl phthalate(DIDP), di-n-butyl phthalate(DBP) 등이 있다. 한편, 비 프탈레이트계 가소제로는 인산 에스테르, 지방산 에스테르 등과 같은 모든 화합물을 들 수 있는데 대표적인 상업용 비프탈레이트계 가소제로 adipates, benzoates, phosphates, polyesters, trimellitates 등을 꼽을 수 있다.⁴¹ 외부에서 사용하는 가소제의 경우에 가소제가 고분자 사슬과

상호작용을 잘 한다면 그 가소제들은 고분자 사슬 사이로 들어가 고분자 사슬과 사슬 사이의 간격을 증가시켜 고분자 사슬과 사슬사이의 상호작용을 약화시키는 동시에 고분자 사슬들이 쉽게 움직일 수 있는 공간을 제공하는 역할을 한다. 이 영향으로 고분자의 유리전이온도는 감소하고 유연성이 증가한다.

내부가소화는 2 가지 방법이 가능하다:공중합 방법, 겔사슬 첨가 방법.⁴² 먼저 공중합 방법을 알아보면, 상대적으로 T_g 가 낮다고 알려진 고분자를 구성하는 단량체와 T_g 를 낮추고자 하는 고분자를 형성하는 단량체를 서로 공중합 시키는 방법이다. 이 경우에 T_g 가 낮은 고분자를 구성하는 단량체가 첨가되기 때문에 고분자 사슬의 유연성이 증가 되어 이 공중합체의 T_g 는 단일 중합 T_g 보다 낮은 온도에서 나타난다. 예로, 폴리(비닐리덴 클로라이드)의 T_g 를 낮추기 위해 비닐리덴 클로라이드와 비닐아세테이트를 공중합 시킨 연구를 들 수 있다. 두 번째로, 겔사슬 첨가 방법은 유연한 알킬 사슬을 이미 만들어진 고분자 사슬에 화학결합으로 첨가하는 방식이다. 유연한 겔사슬들을 중합체 사슬에 붙여 줌으로써 고분자 사슬들은 겔사슬 때문에 서로 가까이 있을 수 없게 된다. 그 영향으로 고분자 사슬들이 움직일 수 있는 공간이 증가하고, 고분자 사슬과 사슬 사이의 상호작용이 약화 되어 결국은 고분자의 T_g 가 낮아져 고분자 가소화를 달성할 수 있게 된다. 예를 들어, polyacrylate 및 polymethacrylate에서 내부 가소화 효과를 볼 수 있는데, 치환체 또는 그래프트된 가지와 같은 측쇄가 도입되면, 치환기의 부피가 커서 고분자 사슬 사이에 작용하는 힘에 의해 가소화가 발생한다. 그리고 polyamide 알킬화 또한 내부 가소화의 방법 중 하나이다. 내부 가소제는 폴리머와 단량체가 화학적으로 결합되어 있기 때문에, 외부 가소제와는 다르게 가소제가 손실되지 않는다.

1.5. 아이오노머 가소화

아이오노머는 그 자체에 친수성(hydrophilic) 영역과 소수성(hydrophobic) 영역을 동시에 가지고 있는 양친매성(amphiphilic)이다. 따라서 아이오노머의 이온기들이 모여있는 친수성 영역과 탄화수소가 풍부한 소수성 영역을 각각 극성이 높거나 낮은 가소제를 사용하여 독립적으로 가소화 시킬 수 있다. 따라서 아이오노머는 3 가지 유형의 외부가소제를 첨가하여 다양한 방식으로 T_g 를 조절할 수 있다. 첫째, 아

이오노머의 이온기가 풍부한 영역과 직접적인 상호작용을 할 수 있는 극성 가소제 (예를 들어, 글리세롤, 물 등)의 첨가가 가능하다. 극성 가소제는 multiplet 안에 존재하여 이온 쌍 사이의 상호작용을 약화시키고, 그 결과 ion-hopping을 쉽게 만든다. 한편, cluster T_g 는 multiplet 안의 이온 쌍들이 hopping의 용이함과 직접적인 관계가 있다. 즉, ion-hopping이 쉽게 일어나면 다시 말해, 낮은 온도에서 일어나면 그만큼 cluster T_g 는 낮아지게 된다. 따라서 극성 가소제를 아이오노머에 첨가하면 아이오노머의 cluster T_g 는 가소제의 양에 따라 낮아지게 된다. 둘째, 매트릭스 및 multiplet 주위의 움직임이 제한된 고분자 사슬 영역에 존재하는 비극성 고분자 사슬들과 상호작용 할 수 있는 비극성 가소제(예를 들어, 다이옥틸프탈레이트, 다이에틸벤젠 등)의 첨가가 가능하다. 이 경우에 가소제는 고분자 매트릭스에 더 많은 공간을 제공하여 재료의 자유 부피를 증가시켜 매트릭스와 클러스터 T_g 를 동시에 감소시킨다. 위 두 가지 경우에 cluster T_g 가 감소하는 이유는, 극성 가소제는 multiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용을 약화시켜 쉽게 ion-hopping이 일어나게 만들기 때문이지만 비극성 가소제의 경우는 multiplet 주위의 움직임이 제한된 영역에 존재하는 고분자 사슬들의 유연성을 증가시키기 때문에 결과적으로 쉽게 ion-hopping이 일어날 수 있게 하기 때문이다. 셋째, 양친성 가소제의 경우에 친수성 부분은 multiplet 안에 위치하게 되고, 소수성 부분은 multiplet 주위의 움직임이 제한된 고분자 사슬 영역에 존재하게 된다. 따라서 양친성 고분자는 보통의 경우에 움직임이 제한된 영역의 비극성 고분자 사슬들의 움직임만 쉽게 할 수 있다. 그 결과 아이오노머의 cluster T_g 만 감소시키는 역할을 한다.

아이오노머는 고분자 주사슬에 낮은 유리전이온도를 갖는 유연한 단량체를 부착하면 빗 모양의 아이오노머 (ionomeric comb)를 형성할 수 있으며, 이를 통해 내부 가소화 효과를 알 수 있다. 빗 모양의 아이오노머 형성은 부착하는 단량체의 길이가 충분히 길고, 주사슬의 T_g 가 단량체에 의해 감소할 만큼 충분히 높으면 가소화할 수 있다. 또 다른 유형의 내부가소화는 이온 함량이 7 mol%인 PSMANa 아이오노머의 페닐 고리의 파라위치에 1-decene의 부착으로 인한 알킬화이다. 이는 matrix 영역과 cluster 영역 모두의 T_g 가 알킬화 정도가 증가함에 따라 더 낮은 온도로 이동하는 것으로 밝혀졌다. 내부 가소화 방법은 외부 가소화 방법만큼 효과적이지 않지만, 화학 결합이 끊어지지 않는 한 가소제의 소실은 없다는 장점이 있다.

본 연구에서는 이온 농도가 다른 아이오노머에 외부 가소제를 첨가하였을 때, 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학, 그리고 이온 함량과 가소제의 함량 그리고 유리전이온도의 상관관계를 알아보려고 하였다. 논문의 각 장의 구성에 대해서 알아보면, 제 2 장에서는 PSMANa 아이오노머를 사용하였고, 이 아이오노머의 이온 농도는 각각 3.1, 6.4, 8.0, 11.9, 15.7 그리고 22.4 mol% 였다. 이 아이오노머에 극성 가소제인 글리세롤을 무게비로 약 5, 10, 20, 30 wt%를 첨가하여 기계적인 성질을 측정 한 후 이 성질들을 알아보았다. 그리고 제 3장에서 2 장과 같은 아이오노머에 비극성 가소제인 다이옥틸프탈레이트(DOP)를 무게비로 약 5, 10, 20, 30 wt%를 첨가하여 기계적인 성질을 측정 한 후 이 성질들을 알아보았다.

1.6. 참고문헌

1. Brown, H. P. "Carboxylic Elastomers." *Rubber Chem. Technol.* **1957**, *30*, 1347.
2. Eisenberg, A.; King, M. "Ion-Containing Polymers: Physical Properties and Structure." Elsevier: Amsterdam, 2012.
3. Holliday, L. "Ionic Polymers." Wiley: New York. 1975.
4. Wilson, A. D. "Developments in Ionic Polymers-2." Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, 2012.
5. Schlick, S. "Ionomers: Characterization, Theory, and Applications." CRC Press: Florida, 1996.
6. Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L. "Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application." Blackie Academic Professional: New York, 1996.
7. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. "Introduction to Ionomers." John Wiley & Sons: New York, 1998.
8. Longworth, R.; Vaughan, D. J. "The physical structure of ionomers V." *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1968**, *9*, 525.
9. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. "A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers." *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.
10. Ebewele, R. O. "Polymer Science and Technology." CRC Press: Florida. 2000.
11. Meille, S. V.; Allegra, G.; Geil, P. H.; He, J.; Hess, M.; Jin, J. I.; Stepto, R. "Definitions of terms relating to crystalline polymers (IUPAC Recommendations 2011)." *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1831.
12. Liu, H.; Chaudhary, D.; Ingram, G.; John, J. "Interactions of hydrophilic plasticizer molecules with amorphous starch biopolymer—an investigation into the glass transition and the water activity behavior." *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1041.
13. Chaudhary, D. S.; Adhikari, B. P.; Kasapis, S. "Glass-transition behaviour of plasticized starch biopolymer system - A modified Gordon - Taylor approach." *Food Hydrocoll.* **2011**, *25*, 114.

14. Pradhan, D. K. "Effect of plasticizer on structural and electrical properties of nanocomposite solid polymer electrolytes." *Ionics* **2011**, *17*, 127.
15. Mahnaj, T.; Ahmed, S. U.; Plakogiannis, F. M. "Evaluating the efficacy of a group of nontraditional plasticizers on the glass transition temperature of ethyl cellulose polymer." *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2011**, *37*, 342.
16. Kawai, K.; Hagura, Y. "Discontinuous and heterogeneous glass transition behavior of carbohydrate polymer - plasticizer systems." *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89(3)*, 836-841.
17. Liang, X.; Chen, B.; Fu, J. "Study on o-terphenyl/polystyrene blends: How plasticizer affects the glass transition of polystyrene?." *J. Macromol. Sci. Phys.* **2012**, *51*, 698.
18. Khodaverdi, E.; Tekie, F. S. M.; Amoli, S. S.; Sadeghi, F. "Comparison of plasticizer effect on thermo-responsive properties of Eudragit RS films." *AAPS PharmSciTech.* **2012**, *13*, 1024.
19. Lim, H.; Hoag, S. W. "Plasticizer effects on physical - mechanical properties of solvent cast Soluplus[®] films." *AAPS PharmSciTech.* **2013**, *14*, 903.
20. Yang, L. X.; Mei, L. Y.; Lan, Y. H.; Liao, L. Q.; Fu, Y. Z. "Molecular Dynamics Simulation on Compatibility and the Glass Transition Temperature of HTPB/Plasticizer Blends." *Adv. Mat. Res.* **2013**, *718*, 136.
21. Daniels, P. H.; Cabrera, A. "Plasticizer compatibility testing: dynamic mechanical analysis and glass transition temperatures." *J. Vinyl Addit. Technol.* **2015**, *21*, 7.
22. Bao, C. Y.; Long, D. R.; Vergelati, C. "Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems." *Carbohydr. Polym.* **2015**, *116*, 95.
23. Tabary, N.; Garcia-Fernandez, M. J.; Danede, F.; Descamps, M.; Martel, B.; Willart, J. F. "Determination of the glass transition temperature of cyclodextrin polymers." *Carbohydr. Polym.* **2016**, *148*, 172.
24. Ashrafi, M.; Fakhraian, H.; Dehnavi, M. A. "Synthesis, characterization and properties of nitropolybutadiene as energetic plasticizer for NHTPB binder." *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**, *42*, 269.
25. Pyeon, H. B.; Park, J. E.; Suh, D. H. "Non-phthalate plasticizer from

- camphor for flexible PVC with a wide range of available temperature.” *Polym. Test.* **2017**, *63*, 375.
26. Li, J.; Jin, S.; Lan, G.; Chen, S.; Li, L. “Molecular dynamics simulations on miscibility, glass transition temperature and mechanical properties of PMMA/DBP binary system.” *J. Mol. Graph. Model.* **2018**, *84*, 182.
 27. Klähn, M.; Krishnan, R.; Phang, J. M.; Lim, F. C.; van Herk, A. M.; Jana, S. “Effect of external and internal plasticization on the glass transition temperature of (meth)acrylate polymers studied with molecular dynamics simulations and calorimetry.” *Polymer* **2019**, *179*, 121635.
 28. Sharma, P.; Roy, S.; Karimi Varzaneh, H. A. “Impact of plasticizer addition on molecular properties of polybutadiene rubber and its manifestations to glass transition temperature.” *Macromol. Theory Simul.* **2019**, *28*, 1900003.
 29. Chaos, A.; Sangroniz, A.; Gonzalez, A.; Iriarte, M.; Sarasua, J. R.; del Río, J.; Etxeberria, A. “Tributyl citrate as an effective plasticizer for biodegradable polymers: effect of plasticizer on free volume and transport and mechanical properties.” *Polym. Int.* **2019**, *68*, 125.
 30. Uitto, J. M.; Verbeek, C. J. “The role of phase separation in determining the glass transition behaviour of thermally aggregated protein-based thermoplastics.” *Polym. Test.* **2019**, *76*, 119.
 31. Charvet, A.; Vergelati, C.; Long, D. R. “Mechanical and ultimate properties of injection molded cellulose acetate/plasticizer materials.” *Carbohydr. Polym.* **2019**, *204*, 182.
 32. Jafari, N.; Arab, B.; Zekri, N.; Fareghi Alamdari, R. “Experimental and Simulation Study on Glass Transition Temperatures of GAP with Ionic Liquid Based Energetic Plasticizers.” *Propellants Explos. Pyrotech.* **2020**, *45*, 615.
 33. Peterson, G. I.; Ko, W.; Hwang, Y. J.; Choi, T. L. “Mechanochemical Degradation of Amorphous Polymers with Ball-Mill Grinding: Influence of the Glass Transition Temperature.” *Macromolecules* **2020**, *53*, 7795.
 34. Jothi, J. S.; Le, T. N. D.; Kawai, K. “Effects of trehalose and corn starch on the mechanical glass transition temperature and texture properties of deep-fried food with varying water and oil contents.” *J. Food Eng.* **2020**, *267*, 109731.

35. Phang, J. M.; Jana, S.; Herk, A. V.; Klähn, M. “*Analysis of Glass Transition Temperature Shifts Induced by Internal and External Plasticizers in (Meth)acrylate Polymer Coatings with Molecular Simulations.*” Springer Nature: London, 2021.
36. Li, H.; Xiao, R. “Glass transition behavior of wet polymers.” *Materials* **2021**, *14*, 730.
37. DeFelice, J.; Lipson, J. E. “The influence of additives on polymer matrix mobility and the glass transition.” *Soft Matter*. **2021**, *17*, 376.
38. Abaci, U.; Guney, H. Y.; Yilmazoglu, M. “Plasticizer effect on dielectric properties of poly (methyl methacrylate)/titanium dioxide composites.” *Polym. Polym. Compos.* **2021**, in press.
39. Padhye, N.; Vallabh, A. “Deformation induced bonding of polymer films below the glass transition temperature.” *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, *138*, 50934.
40. Kobayashi, K.; Pagot, G.; Vezzu, K.; Bertasi, F.; Di Noto, V.; Tominaga, Y. “Effect of plasticizer on the ion-conductive and dielectric behavior of poly(ethylene carbonate)-based Li electrolytes.” *Polym. J.* **2021**, *53*, 149.
41. Ambrogi, V.; Carfagna, C.; Cerruti, P.; Marturano, “*Additives in Polymers.*” William Andrew Publishing: New York. 2017.
42. Immergut, E. H.; Mark, H. F. “Plasticization and plasticizer processes.” *Adv. Chem. Ser.* **1965**, *48*, 1.

제 2 장 이온 농도가 다른 PSMANa 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 극성 가소제의 영향

2.1. 서론

고분자 소재를 원하는 형태의 플라스틱 제품으로 성형 가공하기 위해서는 고분자 시료를 최소한 유리전이온도(T_g) 이상으로 가열해야 한다. T_g 는 고분자의 물리적인 성질이 유리질에서 고무질로 전이되는 온도로, T_g 이상에서 고분자는 필름으로 만들어지거나 자가 치유성을 보여주거나 강한 충격을 견디는데 필요한 에너지 분산을 상대적으로 쉽게 한다. 따라서 T_g 조절은 고분자의 가공 면에서 매우 중요하다.

아이오노머는 이온기를 포함한 고분자로서 단단한 열가소성 수지, 연료전지 분리막, 상용화제, 겔화제, 포장재, 캡슐재 그리고 최근에는 형상기억 및 자가치유 고분자로 응용된다.¹⁻⁹ 아이오노머의 이온기들은 전기적인 상호작용으로 multiplet 이라는 이온 회합체를 만든다. 이 multiplet들이 고분자 매트릭스(matrix) 안에서 물리적인 가교점으로 작용하여 고분자 사슬 전체는 마치 삼차원 네트워크 형태의 고분자 사슬 구조를 이루게 된다. 한편, 아이오노머는 multiplet을 가지고 있어 높은 용융 점도와 탄성을 가지고 있으나 반대로 그 이유 때문에 용융 가공이 어렵고 상업적 응용에 제한이 있다.¹⁰

아이오노머는 이온이 풍부하게 존재하는 영역(cluster 영역)과 탄화수소가 풍부한 소수성 영역(matrix 영역)을 가지고 있기 때문에 다양한 극성의 물질을 첨가하여 아이오노머를 선택적으로 가소화할 수 있다.¹¹⁻²⁴ 과거에 수행된 대표적인 아이오노머 가소화 연구에 대해 알아보면 먼저, Lundberg는 술폰화된 폴라스타이렌 아이오노머에 비극성과 극성 가소제를 넣으면 비극성 가소제는 이온기가 적은 matrix 영역에, 극성 가소제는 이온기가 많은 cluster 영역으로 들어간다는 것을 발표하였다.¹¹ 그 후, Weiss 연구팀도 술폰화된 스타이렌(SPS) 아이오노머에 극성 가소제를 넣으면 이온이 풍부한 영역과 우선적으로 상호작용한다는 것을 발견하였다. 나중에

Weiss 연구팀은 Na^+ 로 중화된 SPS(NaSPS) 시스템을 가소화시킨 후 이들의 점탄성 거동에 대해 더 철저히 연구하였는데, 그들은 극성 가소제인 글리세롤은 비극성인 고분자 주 사슬의 점탄성은 변화시키지 않으면서 NaSPS 아이오노머의 cluster 영역에 존재하는 고분자 사슬의 이완 시간에 크게 영향을 미친다는 것을 발견하였다.¹²⁻¹⁴

한편, Navratil과 Eisenberg는 폴리(스타이렌-co-소듐 메타크릴레이트) 아이오노머의 이온성 가소제로 dimethyl sulfoxide(DMSO)를 사용하면, multiplet 안의 이온 쌍 사이의 상호작용을 급격히 약화시켜 아이오노머가 마치 비이온성 고분자와 유사한 특성을 나타낸다는 것을 발견하였다.¹⁵⁻¹⁶ Bazuin과 Eisenberg는 Na로 중화된 스타이렌/메타크릴레이트(PSMANa) 아이오노머의 동적 기계적 특성에 대한 극성 및 비극성 가소제의 효과에 대해서 연구하였다. PSMANa 아이오노머의 경우에는 글리세롤을 첨가하면 아이오노머의 matrix T_g 는 약간 감소하나, 아이오노머가 보여주는 두 유리전이온도 사이의 저장 탄성률인 “ionic plateau”는 완전히 사라지는 것을 관찰할 수 있었다.¹⁷

Kim 등은 NaSPS 아이오노머에 sodium dodecylbenzenesulfonate(SDBS)를 첨가하면 matrix T_g 는 약간의 변화만 보이고 cluster T_g 는 크게 감소한다고 보고하였다.¹⁸ 따라서 그들은 SDBS가 주로 클러스터 영역에 대한 선택적 가소제로 작용한다고 제안하였다. 이후, Older과 Moore는 NaSPS 아이오노머에 sodium benzenesulfonate(SBS)를 첨가하여 동적 기계적 특성을 연구한 결과, matrix T_g 의 변화는 없고 cluster T_g 만 약간 감소시킨다는 것을 발견하였다.¹⁹

Kim과 Nah는 이온 간의 세기가 서로 다른 PSMANa 아이오노머와 PSSNa 아이오노머의 두 T_g 에 대한 sodium *p*-toluate와 sodium *p*-toluenesulfonate의 영향을 조사하였는데, PSMANa 아이오노머는 두 첨가제의 양이 증가할수록 matrix T_g 는 약간만 감소하나 cluster T_g 는 큰 폭으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, PSSNa 아이오노머는 두 가소제의 양이 증가할수록 cluster T_g 는 감소하지만 matrix T_g 는 PSMANa 아이오노머의 경우와는 달리 거의 변화가 없는 것을 발견하였다.²⁰

또한, Kim 등은 지방족 diacid salts의 함량이 증가함에 따라 PSMANa 아이오노머의 “ionic 저장 탄성률”과 cluster T_g 가 감소한다는 것을 발견하여 지방족 diacid salts가 가소제로 작용할 수 있음을 시사하였다.²¹ 또한, Kim의 연구팀은 SPS 아이오노머에 지방산염 또는 dimer acid salts를 첨가하는 경우에 첨가제가 가소제 또는 고체 충전제로서 작용한다는 것을 알아내었다.²²⁻²⁵ 이상의 결과 등을 통해 아이오노머에 첨가되는 첨가제의 종류와 양에 따라 아이오노머가 가지는 기계적인 특성과 아이오노머의 T_g 에 미치는 영향이 다양하게 변화한다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 스타이렌 아이오노머에 극성 가소제인 글리세롤을 다양한 함량으로 첨가하여 만든 가소화된 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학에 대해 알아보았다. 물론 앞에서 언급한 것처럼 극성 가소제를 포함한 아이오노머에 대한 연구는 꾸준히 있어왔다. 하지만 본 연구에서는 여러 이온 함량을 가진 아이오노머에 극성 가소제를 다양한 함량으로 첨가하여 극성 가소제의 양과 아이오노머의 이온기의 함량 그리고 아이오노머의 T_g 등 3 가지의 상관관계에 대해 전체적인 그림을 그리고자 하였다. 아이오노머로는 PSMANa 아이오노머를 선택하여 사용하였다. 이 아이오노머를 선택한 이유는 이온 농도에 따른 matrix 영역 및 양에 대한 연구가 잘 되어 있기 때문이다. 동시에 이 아이오노머의 cluster 영역의 상대적인 아이오노머의 이온 함량을 조절함에 따라 matrix 상 물성이 우세한 아이오노머 혹은 cluster 상 물성이 우세한 아이오노머, 혹은 두 상의 물성을 모두 적당한 수준으로 가지는 아이오노머를 만들기 쉽기 때문이다. 이 아이오노머에 극성 가소제인 글리세롤을 각각 5, 10, 20, 30 wt% 첨가하여 기계적인 성질을 측정하고 이 성질들을 비교하였으며, 또한 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 통하여 글리세롤이 아이오노머의 형태학에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보았다.

2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

Poly(styrene-co-methacrylic acid)(PSMAA) 공중합체 합성에 필요한 단량체인 styrene(S)과 methacrylic acid(MAA)를 각각 감압 증류하여 정제하였다. 정제한 단량체들과 개시제인 benzoyl peroxide를 용기 안에 넣고 60 °C에서 벌크 자유 라디칼 중합을 하였다.^{15,26-29} 두 단량체의 반응성 비는 styrene (r_1) = 0.22 그리고 methacrylic acid (r_2) = 0.64이었으며, 반응성 비를 고려한 전환율은 5 %로 정하였다. 이 전환율은 고분자 조성의 비균일성을 0.1 이하로 유지하게 한다. 목표한 전환율에 도달한 반응 용액을 tetrahydrofuran(THF)로 희석하였고, 그 희석 용액을 비용매인 methanol에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 걸러서 고체 상태의 공중합체를 얻었다. 이렇게 얻은 PSMAA 공중합체를 약 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다. MAA 함량이 다른 PSMAA의 공중합체를 합성하기 위해서 단량체 styrene과 methacrylic acid의 함량 비율을 달리하여 공중합시켰는데 실험 방법은 위에서 언급한 바와 같다.

Polystyrene(PS)은 감압 증류하여 정제된 styrene 단량체에 benzoyl peroxide를 개시제로 사용하여 60 °C에서 벌크 자유 라디칼 중합을 하여 얻었다. 전환율은 40 %를 목표로 하였다. 반응이 끝난 중합체를 THF로 희석하였고, 그 희석 용액을 비용매인 methanol에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 그 침전물을 걸러서 고체 상태의 중합체를 얻었다. 이렇게 얻은 PS 중합체를 약 60 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다.

2.2.2. 적정, 중화 및 가소화

위에서 만든 여러 PSMAA 공중합체의 사슬을 이루고 있는 MAA의 함량(mol%)을 확인하기 위해 일정한 양의 공중합체를 benzene/methanol (9/1, v/v) 혼합 용매에 녹인 후, phenolphthalein 지시약을 사용하여 0.050 N NaOH/methanol 용액으로

적정하였다. 공중합체 사슬의 MAA 함량은 3.1, 6.4, 8.0, 11.9, 15.7 mol%였다. PSMAA 공중합체의 산 작용기를 중화시켜 아이오노머 형태로 만들기 위해 공중합체를 benzene/methanol (9/1, v/v) 혼합 용매에 녹인 후 0.20 N NaOH/methanol 용액으로 산 작용기를 100 % 중화시켰다. 중화된 아이오노머(PSMANa)는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료를 얻었으며 약 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다.

가소화된 아이오노머를 얻기 위해 PSMANa 아이오노머를 benzene/methanol (9/1, v/v) 혼합 용매에 녹인 후 극성 가소제인 글리세롤을 전체 고분자 무게비로 각각 5, 10, 20, 30, 40 wt%가 되도록 첨가하였다. 이 혼합 용매를 약 2 시간 동안 교반시킨 후 냉동·건조하고 약 60 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다.

2.2.3. 시편 제작

동적 기계적 분석(dynamic mechanical analysis, DMA) 실험에 사용할 시편 제작을 위하여 분말 상태의 시료를 약 10 분간 25 MPa 압력으로 압축성형하였다. 성형 온도는 아이오노머의 이온 농도에 따라 약 130—200 °C였다. 만들어진 직육면체 형태 시편의 크기는 약 30 × 7.0 × 1.8 mm 이었고 실험 전, 약 60 °C에서 24 시간 열처리하였다. 또한, 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험에 사용할 시편을 제작하기 위하여 분말 상태의 시료를 위와 같은 방법으로 압축 성형하였는데 동전 형태 시편의 크기는 약 1 mm(두께) × 10 mm(지름) 이었다.

2.2.4. 동적 기계적 성질 측정

각 시료들의 동적 기계적 성질을 측정하기 위하여 TA사의 DMA Q-800을 사용하였다. 로딩 클램프의 진동수로는 1, 3, 5, 10, 30 Hz를 선택하였고, 승온 속도는 1 °C/분으로 하였다. 실험 결과, 각 시료의 저장 탄성률(E')과 loss tangent ($\tan \delta$) 값을 온도의 함수로 얻었다. 1 Hz에서의 $\tan \delta$ 피크를 정량적으로 분석하기 위해 Peakfit[®](SPSS) 컴퓨터 소프트웨어를 사용하였는데 $\tan \delta$ 를 fitting 하기 위하여 기준선으로는 cubic 함수를, 두 $\tan \delta$ 피크는 Gaussian-area 함수를 사용하여 fitting 하였다.

2.2.5. 형태학적 구조 분석

이 시료들의 형태학 분석을 위하여 포항가속기연구소의 빔라인 4C에서 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 수행하였다. 이 실험에 사용된 빔의 파장(λ)은 1.24 Å였고, 빔의 에너지는 10.00 keV 였으며, 시편에 도달되는 빔의 직경은 1 mm² 보다 작았다. 검출기로는 Rayonix 2D SX165를 사용하였으며 시료와 검출기 사이의 거리(SDD)는 1 m였다. 실험은 대기 하에서 실시하였으며, 실험 후 공기와 배경에 의해 생기는 오차를 보정하여 SAXS 피크의 상대적인 강도를 산란 벡터 $q(=4\pi\sin\theta/\lambda$, 여기서 θ 는 (산란광의 각도/2) 이고, λ 는 파장)가 약 0.2에서 4.2 nm⁻¹ 되는 영역에서 얻었다.

2.3. 결과 및 고찰

Figure 1-(a)는 비극성 고분자인 폴리스타이렌(PS)에 극성 가소제인 글리세롤을 무게비로 각각 10, 20, 30, 40 wt% 포함한 PS의 저장 탄성률(E') 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저, 순수한 PS와 글리세롤을 포함한 PS의 저장 탄성률 곡선(a)을 보면 온도가 증가함에 따라 유리상(glassy), matrix 영역의 유리전이($T_{g,m}$), 고무상(rubbery)으로 탄성률이 변하는 것을 알 수 있다. 또한, PS에 글리세롤을 첨가하더라도 첨가한 글리세롤의 함량에 상관없이 저장 탄성률 곡선의 모양에는 큰 변화가 없다는 것을 알 수 있다. 그 이유는 PS는 비극성 고분자이고, 글리세롤은 극성 가소제이기 때문에 서로 상호작용을 하지 않기 때문이다. 그 결과, 글리세롤은 상 분리된 형태로 PS의 매트릭스 안에 존재하게 되어 PS 고분자 사슬들의 움직임에 거의 영향을 주지 않는다. 이 실험 결과는 당연히 예측 가능한데 굳이 실험을 수행한 이유는 본 실험에서 사용된 아이오노머의 주된 단량체가 비극성 스타이렌이기 때문에 비교 대상으로서 PS에 동일한 가소제를 넣은 실험 데이터가 필요했기 때문이다.

Figure 1-(b)는 순수한 P(S-6.4-MANa) 아이오노머와 이 아이오노머에 글리세롤을 무게비로 각각 5, 10, 20, 30, 40 wt% 첨가한 아이오노머의 저장 탄성률 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 아이오노머의 경우, 저장 탄성률 곡선은 온도 증가에 따라 유리상(glassy), 첫 번째 유리전이($T_{g,m}$), ionic plateau, 두 번째 유리전이($T_{g,c}$), 고무상(rubbery) 그리고 흐름(flow)으로 탄성률이 변하고 있음을 관찰할 수 있다. 이 아이오노머의 경우에, 두 개의 유리전이가 나타나는데 낮은 온도(약 135 °C)에서 나타나는 유리전이는 matrix T_g 이고, 높은 온도(약 215 °C)에서 나타나는 유리전이는 cluster T_g 이다. 한편, matrix T_g 와 cluster T_g 사이 온도 구간을 ionic plateau 구간이라 하고, 이 구간 중 기울기가 최소인 부분의 저장 탄성률을 이온 모듈러스(E'_{ionic})라고 한다. 여기서 이온 모듈러스 값은 clustering 정도의 영향을 받으며, ionic plateau 구간의 범위는 이온 상호작용 세기의 영향을 받는다. 한편, 아이오노머에 첨가한 글리세롤의 함량이 증가함에 따라 matrix T_g 를 나타내는 저장 탄성률 곡선은 약간 낮은 온도 쪽으로 이동한다. 또한, ionic plateau의 온도

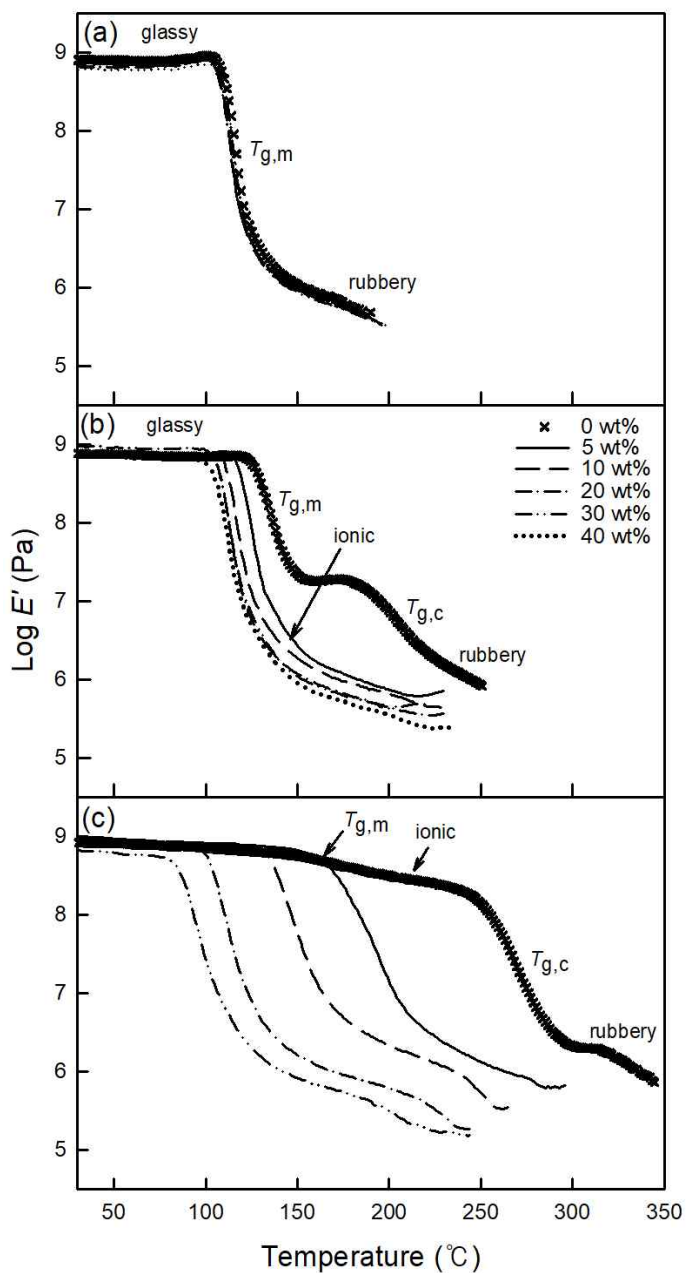


Figure 1. Storage moduli as a function of temperature for (a) PS, (b) P(S-6.4-MANa) ionomers, and (c) P(S-15.7-MANa) ionomers containing various amounts of glycerol. All data were measured at 1 Hz.

구간 역시 급격히 좁아지면서 글리세롤을 10 wt% 이상 첨가하면 ionic plateau를 찾기 어려운 것을 알 수 있다. 따라서 글리세롤을 10 wt% 이상 첨가한 아이오노머의 경우에는 ionic plateau 구간이 없이 유리상, 유리전이, 고무상 그리고 흐름으로 탄성률이 변하는 것을 볼 수 있다. 글리세롤이 첨가되면 가소화 된 물질의 곡선은 PS 곡선의 모습과 유사해진다. 이렇게 글리세롤이 아이오노머의 탄성률을 급격하게 변화시키는 이유는 글리세롤이 극성을 띄우기 때문에 아이오노머의 multiplet 영역 안에 들어가 이온쌍 사이의 상호작용을 약화시켜 상대적으로 낮은 온도에서도 multiplet 안의 이온쌍들이 쉽게 ion-hopping 할 수 있기 때문이다.

Figure 1-(c)는 P(S-15.7-MANa) 아이오노머 시스템의 저장 탄성률 곡선인데, 순수한 아이오노머의 경우에 matrix T_g 를 160 °C에서 곡선의 작은 어깨 모양으로 확인할 수 있고, 아주 완만하게 기울어진 ionic plateau도 200—250 °C 영역에서 확인할 수 있다. 반면에, 250 °C 이상에서 나타내는 급격한 저장 탄성률의 감소는 cluster T_g 에 의한 것이고 곧 이어 나타나는 plateau는 고무상 성질을 보여주는 것이다. 한편, 첨가한 글리세롤의 함량이 증가함에 따라 cluster T_g 를 나타내는 저장 탄성률 곡선은 좀 더 큰 폭으로 낮은 온도로 이동한다. 여기서 더 큰 폭으로 낮은 온도로 cluster T_g 가 이동하는 이유는 15.7 mol% 아이오노머가 6.4 mol% 아이오노머보다 이온기가 더 많아 마치 cluster로만 이루어져있는 “cluster 아이오노머”처럼 행동하기 때문이다. 즉, Figure 1-(b)에서 알 수 있는 것처럼 글리세롤은 아이오노머의 matrix T_g 보다는 cluster T_g 에 더 영향을 끼치므로 “cluster 아이오노머”처럼 행동하는 15.7 mol% 아이오노머의 cluster T_g 가 글리세롤의 영향을 더 많이 받는 것은 어느 면에서 당연한 것이다.

Figure 1-(a)와 (c)를 비교해보면 흥미로운 점이 있다. (a)는 단지 비이온성 matrix 상으로만 이루어져 있는 PS에 글리세롤을 첨가한 것의 데이터이고 (c)는 단지 이온성 cluster 상으로만 이루어져 있다고 보이는 아이오노머의 데이터이다. 저장 탄성률 곡선의 모양은 첨가된 글리세롤양의 영향을 받지 않는 것처럼 보인다. 단지 차이점은 PS의 경우에는 저장 탄성률 곡선의 위치가 변화하지 않는 반면에 15.7 mol% 아이오노머의 경우에는 모양은 거의 그대로 유지하면서 글리세롤의 첨가량에 따라 낮은 온도 쪽으로 이동만 하는 것처럼 보이는 것이다. 다시 한번 더 고려할 점은 위에서 언급했듯이 두 시스템의 공통점은 PS는 matrix 단일상을 가지

는 것이고 15.7 mol% 아이오노머는 cluster 상 만을 가지는 아이오노머처럼 행동한다는 것이다.

Figure 2는 글리세롤을 첨가한 PS의 유리상 모듈러스의 값과 글리세롤을 첨가한 6.4 mol% 아이오노머와 15.7 mol% 아이오노머의 이온 모듈러스 값을 나타낸 것이다. Matrix 영역만 가지고 있는 PS의 경우에는 당연하게도 글리세롤을 넣으면 유리상 모듈러스의 값의 변화가 없이 일정하다. 그리고 6.4 mol% 아이오노머의 경우는 글리세롤을 5 wt% 첨가할 때 이온 모듈러스 값이 급격하게 감소하고 그 이후로는 거의 변화가 없다. 반면에, 순수한 15.7 mol% 아이오노머의 경우에는 이온 모듈러스 값을 읽을 수 있었는데 글리세롤을 첨가하면(뒤에서 $\tan \delta$ 피크와 같이 설명할 예정이지만) matrix T_g 와 cluster T_g 의 구분이 모호해져서 두 T_g 사이에 존재하게 되는 이온 모듈러스 값을 읽는 것이 쉽지 않았다. 그래도 이온 모듈러스 값을 어렵게라도 읽을 수 있는 아이오노머인 글리세롤을 5 wt%와 10 wt% 첨가한 아이오노머의 이온 모듈러스 값을 읽어보면 5 wt% 첨가했을 때 증가했다가 10 wt% 첨가했을 때까지 이온 모듈러스 값을 그대로 유지함을 알 수 있다.

Figure 3-(a)는 비극성 고분자인 폴리스타이렌(PS)에 극성 가소제인 글리세롤을 무게비로 각각 10, 20, 30, 40 wt% 첨가한 PS의 loss tangent($\tan \delta$) 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 PS의 $\tan \delta$ 를 보면, 1 개의 큰 matrix T_g 피크를 관찰할 수 있다. 그리고 첨가한 글리세롤의 함량이 많아져도 $\tan \delta$ 의 온도와 모양의 변화는 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 말한 것처럼 PS와 글리세롤은 서로 상호작용을 하지 않기 때문이다. Figure 3-(b)는 글리세롤을 첨가한 P(S-6.4-MANa) 아이오노머의 $\tan \delta$ 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 아이오노머의 $\tan \delta$ 를 보면, 크기가 비슷한 서로 다른 두 개의 피크를 관찰할 수 있다. 앞에서 언급한 것처럼 상대적으로 낮은 온도에 있는 피크는 matrix 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이(matrix T_g)에 의한 피크이고, 높은 온도에 있는 피크는 cluster 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이(cluster T_g)에 의한 피크이다. 첨가한 글리세롤의 함량이 많아질수록 두 피크가 나타나는 위치는 점점 저온으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 한편, 글리세롤을 약 5 wt%만 첨가하더라도 cluster 피크가 어깨(shoulder) 형태로 관찰되는데 그 이유는 matrix 피크는 아주 서서히 낮은 온도로 이동하는 반면 cluster 피크는 급격하게 낮은 온도로 이동하기 때문이다.

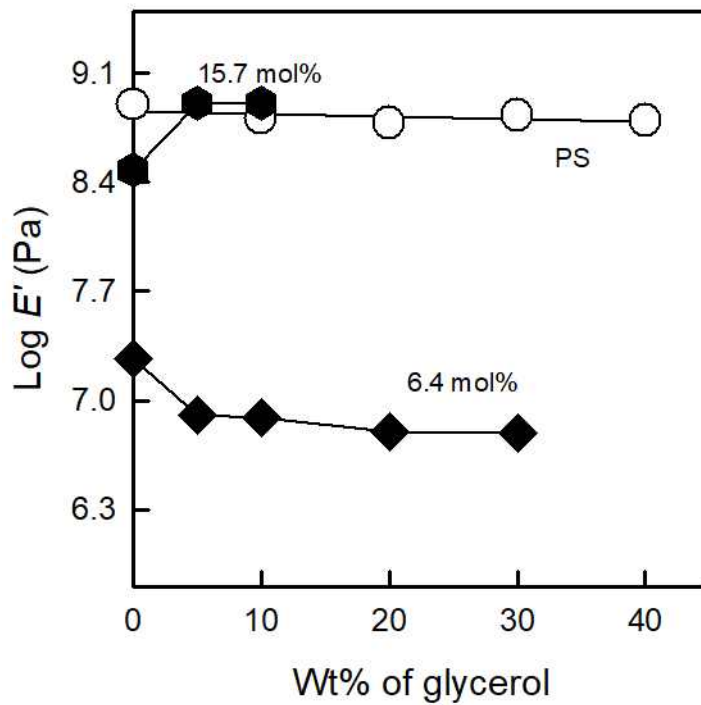


Figure 2. Ionic moduli of the P(S-co-MANa) ionomers and glassy moduli of PS containing varying amounts of glycerol as a function of the wt% of glycerol in the polymer.

또한, cluster 피크가 점점 보이지 않으면서 matrix 피크의 높이는 PS만큼 높지는 않지만 순수한 아이오노머의 피크 높이보다 상당히 높아지는 것을 볼 수 있다.

Figure 3-(c)는 글리세롤을 첨가한 P(S-15.7-MANa) 아이오노머의 $\tan \delta$ 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 아이오노머의 경우, 매우 작은 matrix 피크를 약 160 °C 정도에서 그리고 매우 큰 피크를 약 270 °C 정도에서 관찰할 수 있다. 이는 15.7 mol% 아이오노머가 앞에서 말했던 이온성 영역만 있는 cluster 아이오노머처럼 행동한다는 것을 뒷받침한다. 이 아이오노머에 글리세롤을 5 wt% 첨가하면 cluster 피크의 크기는 거의 변화가 없지만, 그 위치가 270 °C에서 약 200 °C 정도로 급격하게 이동하면서 matrix 피크와의 구분이 모호해져 matrix 피크는 관찰하기가 힘들고 이로 인해 단 한 개의 피크만 보인다. 글리세롤의 첨가량이 증가할수록 점진적으로 낮은 온도로 이동하는 것을 관찰할 수 있다.

Figure 4-(a)는 순수한 P(S-6.4-MANa) 아이오노머의 $\tan \delta$ 곡선을 Peakfit® 소프트웨어를 사용하여 fitting 한 예시인데, 원래 데이터의 기준선 밑의 면적은 제외하고 나타낸 것이다. Matrix 피크와 cluster 피크가 정확히 분리되어 크기가 유사한 두 개의 피크가 fitting 됨을 알 수 있다. Figure 4-(b)는 P(S-6.4-MANa) 아이오노머에 글리세롤을 5 wt% 첨가한 $\tan \delta$ 피크를 분석한 결과이다. 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 잘 발달 된 피크와 높은 온도 구간에서 나타나는 어깨 형태의 피크를 동시에 보여주고 있다. 순수한 아이오노머의 두 피크와 비교하면, cluster 피크가 낮은 온도 쪽으로 이동하여 두 피크가 겹쳐지기 시작한다는 것을 알 수 있다. Figure 4-(c)는 P(S-6.4-MANa) 아이오노머에 글리세롤을 10 wt% 첨가한 $\tan \delta$ 피크를 분리한 것인데, cluster 피크가 글리세롤을 5 wt% 첨가한 것보다 더 저온으로 이동하여 매우 조금 이동한 matrix 피크와 겹쳐있기 때문에 마치 피크가 1 개 존재하는 것처럼 보인다.

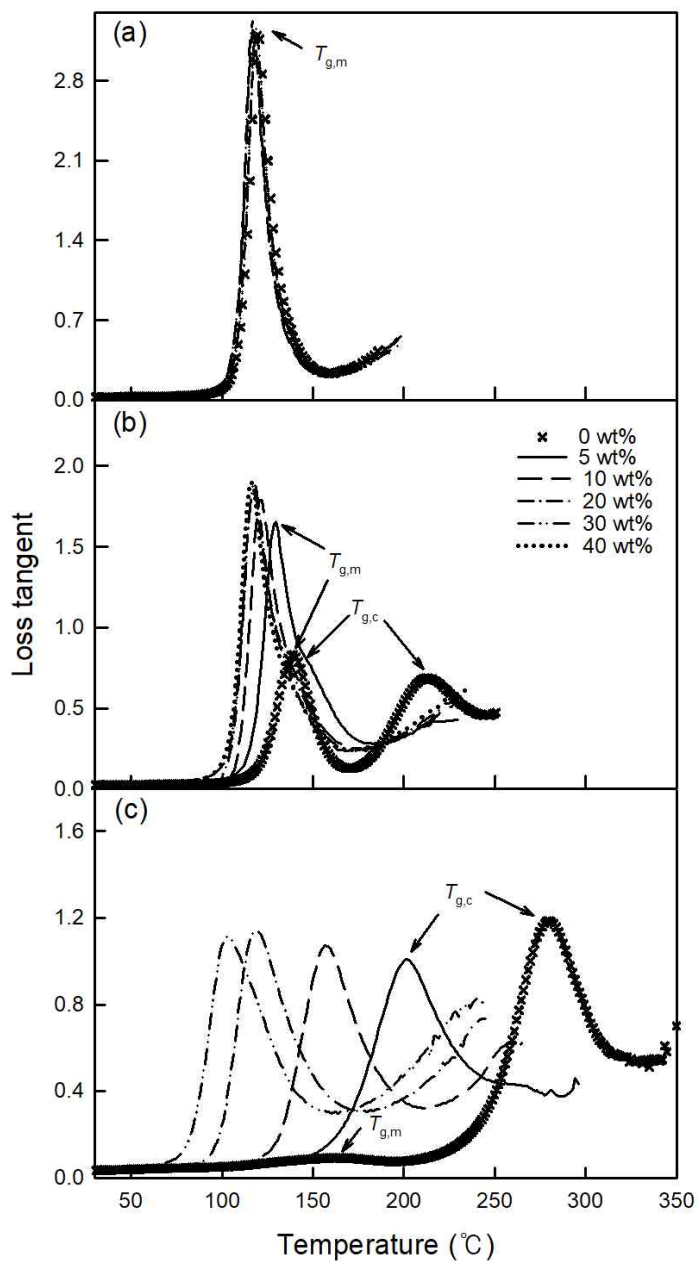


Figure 3. Loss tangents as a function of temperature for (a) PS, (b) P(S-6.4-MANa) ionomers, and (c) P(S-15.7-MANa) ionomers containing varying amounts of glycerol. All data were measured at 1 Hz.

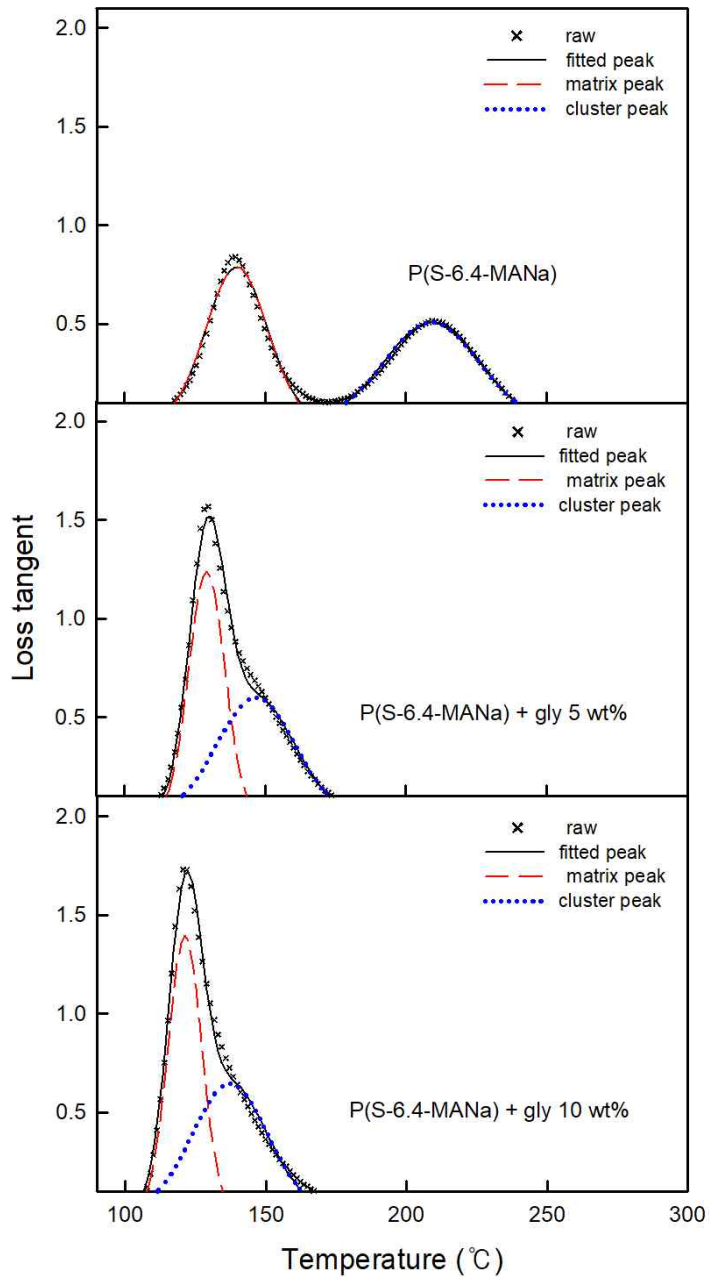


Figure 4. Curve deconvolution results of P(S-6.4-MANa) ionomer and ionomers containing 5 weight% or 10 wt% glycerol.

Figure 5에는 PS와 이온기의 함량이 다른 PSMANa 아이오노머들의 가소제 함량에 따른 T_g 를 나타내었다. 먼저, matrix $T_g(T_{g,m})$ 을 보면 PS에 글리세롤을 넣었을 때는 $T_{g,m}$ 의 변화가 거의 없다. 그리고 3.1, 6.4 mol% 아이오노머의 경우에는 $T_{g,m}$ 이 가소제의 함량에 따라 완만하게 감소하며, $T_{g,m}$ 가 PS의 $T_{g,m}$ 과 같아진 이후에는 가소제의 함량이 증가해도 $T_{g,m}$ 의 변화가 없다. 그리고 8.0, 11.9 mol% 아이오노머의 경우에는 $T_{g,m}$ 이 가소제의 함량에 따라 감소하며, PS의 $T_{g,m}$ 과 같아진 이후에도 가소제의 양이 증가하면, $T_{g,m}$ 은 계속 감소한다. 15.7 mol% 아이오노머는 글리세롤을 소량만 첨가하더라도 matrix T_g 를 찾는 것이 쉽지 않다. 그 다음, cluster $T_g(T_{g,c})$ 를 보면 3.1 mol% 아이오노머의 경우, 가소제를 약 5 wt% 첨가하면 $T_{g,c}$ 가 191 에서 132 °C로 급격하게 감소하고, 그 이후로는 가소제를 첨가하더라도 $T_{g,c}$ 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있다. 또한, 6.4 mol% 아이오노머의 경우에는 가소제를 약 5 wt% 첨가할 때 $T_{g,c}$ 가 213 에서 142 °C로 급격하게 감소하고, 그 이후로는 130 °C까지 서서히 감소한 후, 더 이상의 변화는 관찰되지 않는다. 8.0 mol% 아이오노머와 11.9 mol% 아이오노머의 경우에도 가소제를 약 5 wt% 첨가했을 때 $T_{g,c}$ 가 급격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있고, 그 이후는 서서히 감소하다가 일정해짐을 알 수 있다. 15.7 mol% 아이오노머의 경우는 가소제를 약 10 wt% 첨가하면 $T_{g,c}$ 가 280 에서 157 °C까지 급격하게 감소하는데 그 이후로는 완만하게 감소한다. 이렇게 글리세롤에 의한 아이오노머의 T_g 변화를 보면, 가소제를 넣을 때 $T_{g,m}$ 의 변화 폭은 약 10-40 °C 정도이나, $T_{g,c}$ 의 변화-변화 폭은 약 60-130 °C 정도로 훨씬 크다. 이로부터 알 수 있는 것은 극성 가소제인 글리세롤은 비이온성 물질에 존재하지 않기 때문에 그 영역(matrix 영역)의 T_g 에 상대적으로 적은 영향을 주지만, 글리세롤의 용매화로 인해 영향을 많이 받는 이온성 영역(cluster 영역)의 T_g 는 많은 영향을 받는다는 것이다.

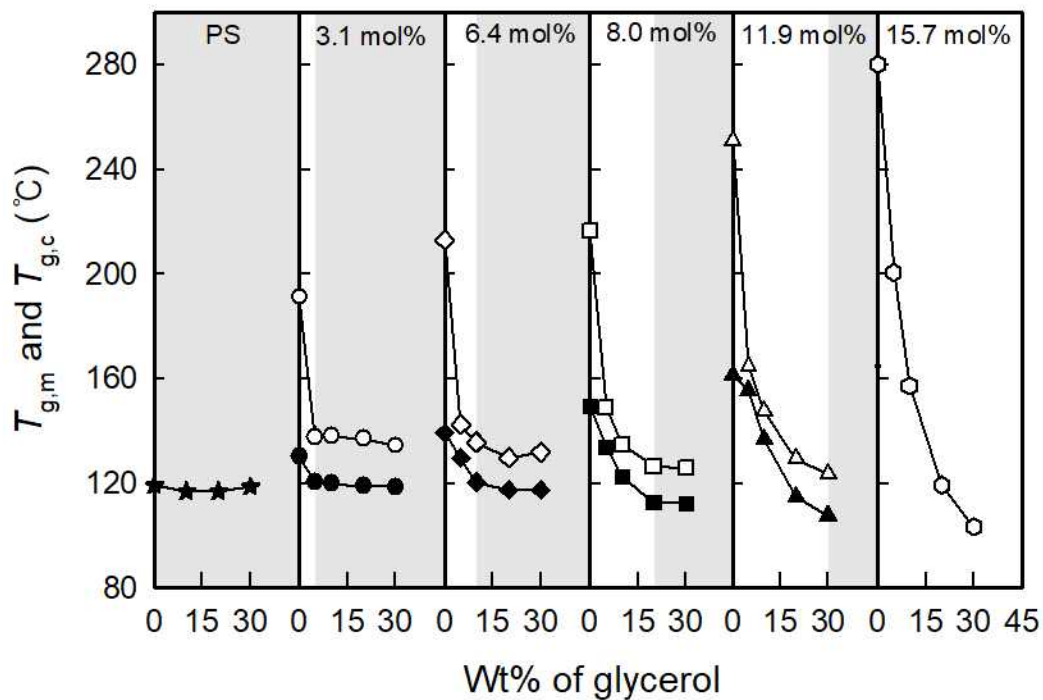


Figure 5. Glass transition temperatures of the PS and ionomers as function of the weight percentage of glycerol in the polymer, measured at 1 Hz.

Figure 5의 유리전이온도를 보다 자세히 알아보기 위해서 matrix T_g 와 cluster T_g 를 Figure 6에 하나의 그림으로 나타내었다. matrix $T_g(T_{g,m})$ 의 경우에는 이온 함량이 낮은 (3.1, 6.4 mol%) 아이오노머는 가소제의 함량이 증가함에 따라 $T_{g,m}$ 이 점점 감소하다가 주 사슬인 PS의 유리전이온도에 도달하게 되면 더 이상 낮은 온도로 감소하지 않는다. 반면에, 이온 함량이 높은 (8.0, 11.9 mol%) 아이오노머의 $T_{g,m}$ 은 가소제의 함량이 증가하면 PS의 유리전이온도보다 더 낮은 온도로 감소한다. 이는 8.0, 11.9 mol% 아이오노머는 매트릭스 영역보다 이온성 영역이 조금 더 크기 때문에 극성 가소제인 글리세롤에 의해 보다 큰 영향을 받기 때문이다.

그리고 cluster $T_g(T_{g,c})$ 의 경우에는 15.7 mol% 아이오노머의 $T_{g,c}$ 를 기준으로 나머지 아이오노머의 $T_{g,c}$ 를 이동시켜 표시하였다. Figure 6을 보면, 모든 아이오노머에 가소제를 첨가하면 소량(5-10 wt%)만 첨가하여도 $T_{g,c}$ 가 급격하게 감소하고 그 이후에는 가소제를 더 첨가하더라도 T_g 값이 서서히 감소하거나 거의 변화가 없고 일정해지는 것을 볼 수 있다. 또한, 이온 함량과 관계없이 첨가된 가소제의 함량이 5 wt% 이하인 경우에는 이동시킨 $T_{g,c}$ 값이 15.7 mol% 아이오노머의 $T_{g,c}$ 를 나타내는 곡선상에 같이 놓여있음을 알 수 있다. 이 곡선을 함수로 나타내면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$1/(\text{cluster } T_g)(^{\circ}\text{C}) = 0.0036 + 0.00025 \times (\text{wt\% of plasticizer}) \dots\dots\dots (1)$$

$$(r^2 = 0.9780)$$

위의 식은 가소제의 함량에 따른 15.7 mol% 아이오노머의 cluster T_g 를 나타내는 식으로, 이온 함량이 낮은 아이오노머는 가소제의 함량이 5-10 wt% 이하일 경우에만 성립된다. 그 이유는 낮은 이온 함량의 아이오노머들은 가소제의 첨가량이 10 wt% 이상일 경우, cluster T_g 변화가 더 이상 감소하지 않는데 이는 글리세롤이 더 이상 가소제로 작용할 수 없는 상태, 즉 상 분리되기 때문일 것이다. 상 분리가 일어나는 것을 시각적으로 알아보기 위한 예로서 아이오노머에 글리세롤을 5 wt% 와 10 wt% 넣은 시편을 제작하여 격자 무늬 종이 위에 올려놓고 사진 촬영하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7을 보면 글리세롤을 5 wt% 첨가하였을 때는 이온 함량에 상관없이 시편이 투명하여 시료 뒤의 격자 무늬가 잘 보이나, 글리세롤을 10 wt% 첨가하였을 때에는 이온 함량이 약 10 mol% 보다 낮은 3.1, 6.4 mol%

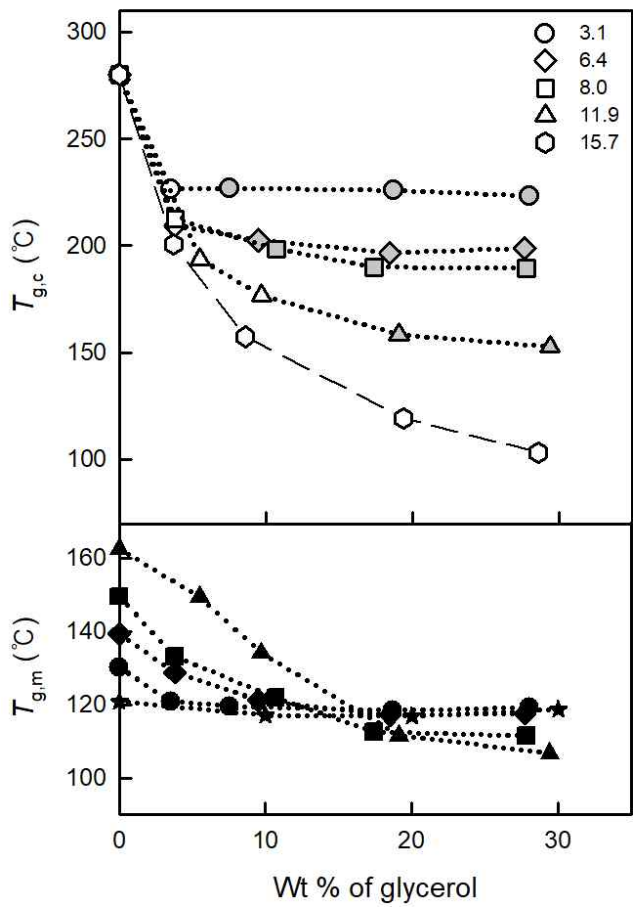


Figure 6. Cluster T_g of PSMANa ionomers vs. weight % of glycerol in the ionomers. the cluster T_g s of pure ionomers were vertically shifted to match the cluster T_g of pure 15.7 mol% ionomer.

아이오노머의 시편은 불투명한 상태를 보인다. 이는 가소제를 10 wt% 이상 첨가하였을 때 글리세롤을 상 분리를 일으키는 것을 나타내는 것으로 글리세롤을 더 첨가하더라도 cluster T_g 의 변화가 없는 이유를 뒷받침한다.

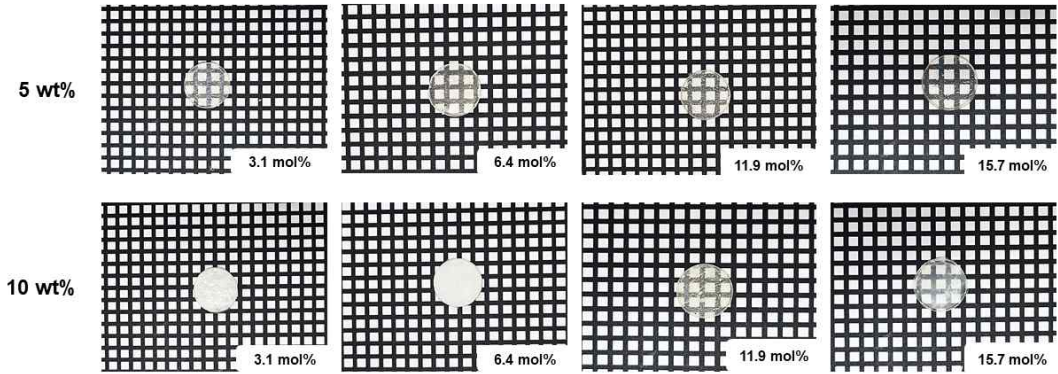


Figure 7. Clarity of PSMANa ionomer samples containing 5 wt% (upper images) and 10 wt% (lower images) of glycerol. The ion contents of the ionomers at indicated of the right bottom corner of each image.

한편, 순수한 아이오노머의 이온 함량에 따른 $T_{g,c}$ 는 일차 함수로 fitting이 가능한데 식은 다음과 같다.

$$\text{cluster } T_g(^{\circ}\text{C}) = 166 + 7.1 \times \text{ion content (mol\%)} \dots\dots\dots (2)$$

$(r^2 = 0.9879)$, $r^2 = \text{linear least-squares correlation coefficient}$

(2) 번식을 이용하여 원하는 이온 함량의 아이오노머의 순수한 $T_{g,c}$ 를 얻을 수 있고, 이 $T_{g,c}$ 를 (1) 번식에 대입하면, 이온 함량에 따라 가소제 함량에 따른 가소화된 T_g 를 예측할 수 있다.

PS와 PSMANa 아이오노머들의 T_g 에 대한 활성화에너지(E_a)를 알아보기 위해 DMA 5 개 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)에서 얻은 T_g 값과 진동수로부터 Arrhenius 식($k = A \times c^{-E_a/(RT)}$)을 이용하여 E_a 를 구하였다. 각각의 진동수에 따라 피크 최고점의 온도를 읽었는데 오차범위는 ± 0.5 °C였다. 계산된 아이오노머들의 matrix $E_a(E_{a,m})$ 와 cluster $E_a(E_{a,c})$ 를 Figure 8에 나타내었다. 순수한 PS의 $E_{a,m}$ 은 450 kJ/mol이고, PS에 첨가한 글리세롤의 함량이 증가하여도 441 kJ/mol로 크게 변화가 없었다. 3.1 mol% 아이오노머를 보면 $E_{a,m}$ 은 글리세롤의 함량이 증가함에 따라 475 kJ/mol로 크게 변화가 없었고, $E_{a,c}$ 는 145 에서 280 kJ/mol로 급격히 증가한 후 그 이후에는 글리세롤이 더 첨가되어도 값이 크게 변하지 않았다. 6.4 mol% 아이오노머는 3.1 mol% 아이오노머와 유사하게 $E_{a,m}$ 의 값은 변화가 없고, $E_{a,c}$ 는 글리세롤을 소량 첨가 시 급격하게 증가하였다가 그 이후는 값의 변화가 크지 않았다. 8.0 mol% 아이오노머의 경우, $E_{a,m}$ 은 590 kJ/mol에서 글리세롤의 함량이 증가함에 따라 465 kJ/mol 까지 감소하였고, $E_{a,c}$ 는 245 에서 275 kJ/mol로 증가한 후, 240 kJ/mol로 감소하고 값이 거의 일정하였다. 11.9 mol% 아이오노머는 $E_{a,m}$ 은 590 에서 450 kJ/mol로 감소하였고, $E_{a,c}$ 도 400 에서 295 kJ/mol로 감소하였다. 15.7 mol% 아이오노머는 순수한 아이오노머의 $E_{a,m}$ 은 구했지만, 글리세롤이 첨가된 후의 $E_{a,m}$ 은 구할 수 없었다. $E_{a,c}$ 는 글리세롤의 함량이 증가함에 따라 485 kJ/mol에서 230 kJ/mol로 감소하였다. 3.1 mol%, 6.4 mol% 아이오노머는 $E_{a,m}$ 의 값이 커다란 변화가 없는데 그 이유는 글리세롤에 의해 matrix 영역이 큰 영향을 받지 않기 때문이다. 반면에, 8.0, 11.9 mol% 아이오노머의 $E_{a,m}$ 은 감소하는데 그 이유는 이들 아이오노머의 경우에 이온성 영역이 이온기가 적은 matrix 영역보다 상대적으로 더 큰데 이 이온성 영역이 글리세롤의 영향을 많이 받게 되면 그 영향이 이온성 영역의 상대적인 크기에 따라 많게 혹은 적게 받는 matrix 영역에까지 미치게 되기 때문이다. 한편, 글리세롤은 극성 가소제이기 때문에 자연히 ion-hopping이 유리전이 현상의 하나인 cluster T_g 에 영향을 많이 미치게 되고 동시에 $E_{a,c}$ 에까지 영향을 미친다. $E_{a,c}$ 의 변화는 글리세롤이 아이오노머의 clustering에 큰 영향을 준다는 것을 의미한다.

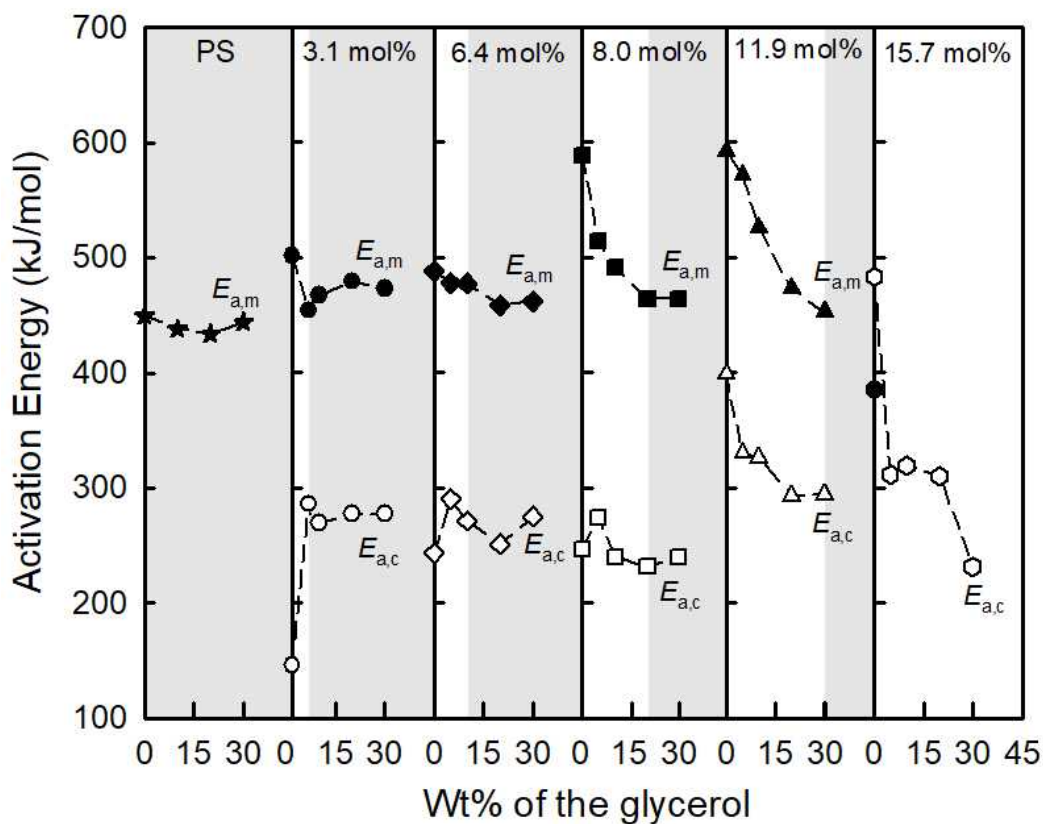


Figure 8. Activation energies for the matrix and cluster transitions of the PS and ionomers as a function of the weight percentage of glycerol in polymers.

한편, Hird와 Eisenberg 등의 연구 결과를 보면 그들은 $\tan \delta$ 피크의 면적은 아이오노머의 cluster 영역 혹은 matrix 영역의 상대적인 양을 나타낸다고 가정하였다.³⁰ 따라서 아이오노머와 가소제를 첨가한 아이오노머의 $\tan \delta$ 피크 면적을 관찰하였다. Figure 9는 순수한 아이오노머와 가소제를 포함한 아이오노머의 $\tan \delta$ 피크의 면적을 가소제 함량에 따라 나타낸 것이다. 먼저, $\tan \delta$ 피크의 전체면적 (ΣA)은 가소제의 함량과는 무관하게 큰 변화가 없이 비슷함을 알 수 있다. 그리고 각 아이오노머들의 $\tan \delta$ 피크 면적 변화를 보면, matrix 피크 면적(A_m)과 cluster 피크 면적(A_c) 모두 글리세롤을 소량(약 5-10 wt%) 첨가하면 피크 면적에 변화가 있으며 그 이후는 글리세롤을 더 첨가하여도 피크 면적에 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 아이오노머에 글리세롤을 소량만 첨가하여도 이온성 영역이 가소화되어 clustering 정도에 큰 영향을 주고, 그 이후에는 글리세롤이 더 첨가되더라도 상 분리가 일어나 더 이상 clustering 정도에 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다.

가소제 함량에 따른 PSMANa 아이오노머의 형태학 변화를 SAXS 실험을 통하여 관찰하였다. Figure 10은 6.4 mol% 아이오노머와 22.4 mol% 아이오노머에 글리세롤을 첨가한 SAXS 결과를 보여준다. 참고로 Figure 10에는 잘 나타나지 않지만, 소각에서 나타나는 SAXS 피크의 upturn(SAUT) 쪽은 산란 물질 크기의 다분산과 그들 구조의 불규칙성에 의한 것이라고 알려져 있다.³¹⁻³⁵ Figure 8-(a)의 6.4 mol% 아이오노머의 SAXS 결과를 보면, $q = \sim 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 약한 SAXS 피크를 나타내고, 글리세롤을 첨가하면 강한 SAXS 피크가 $q = \sim 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 나타난다. 이는 글리세롤을 포함하는 이온 쌍이 있는 영역과 폴리스타이렌 매트릭스 영역 사이의 상 분리가 일어난다는 것을 의미한다. Figure 9-(b)는 22.4 mol% 아이오노머의 SAXS 결과인데, $q = \sim 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 강한 피크를 나타내며 글리세롤을 첨가하면 함량에 따라 비슷한 크기의 SAXS 피크가 점점 낮은 각도로 이동하는 것을 볼 수 있다.

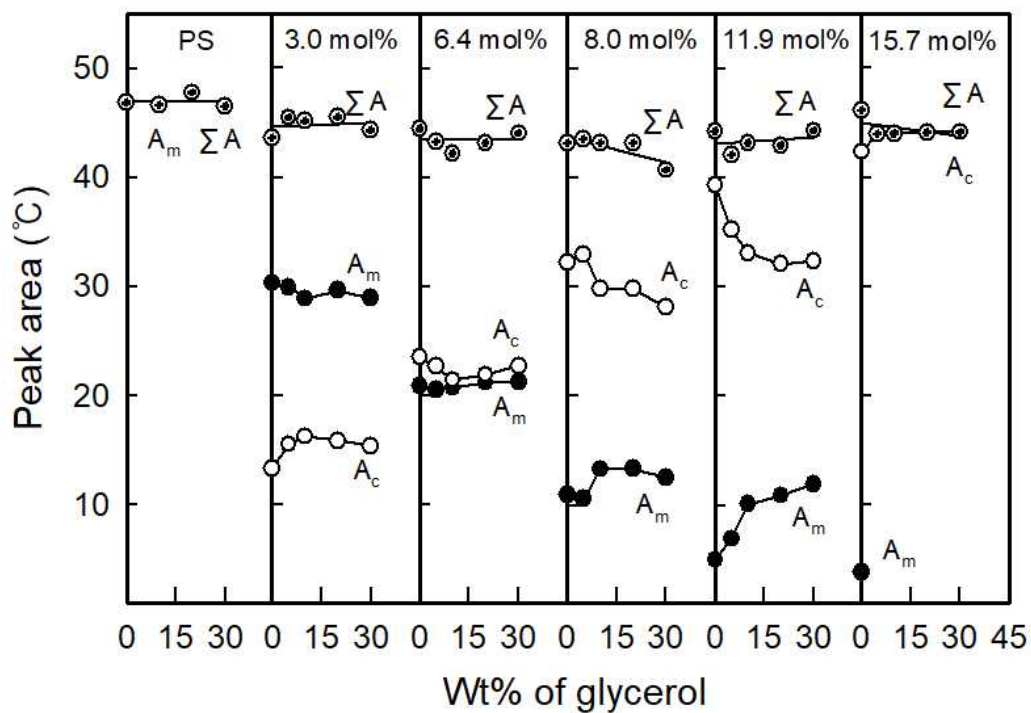


Figure 9. Areas under the matrix (●) and cluster (○) loss tangent peaks of PSMANa ionomers as function of the weight percentage of glycerol.

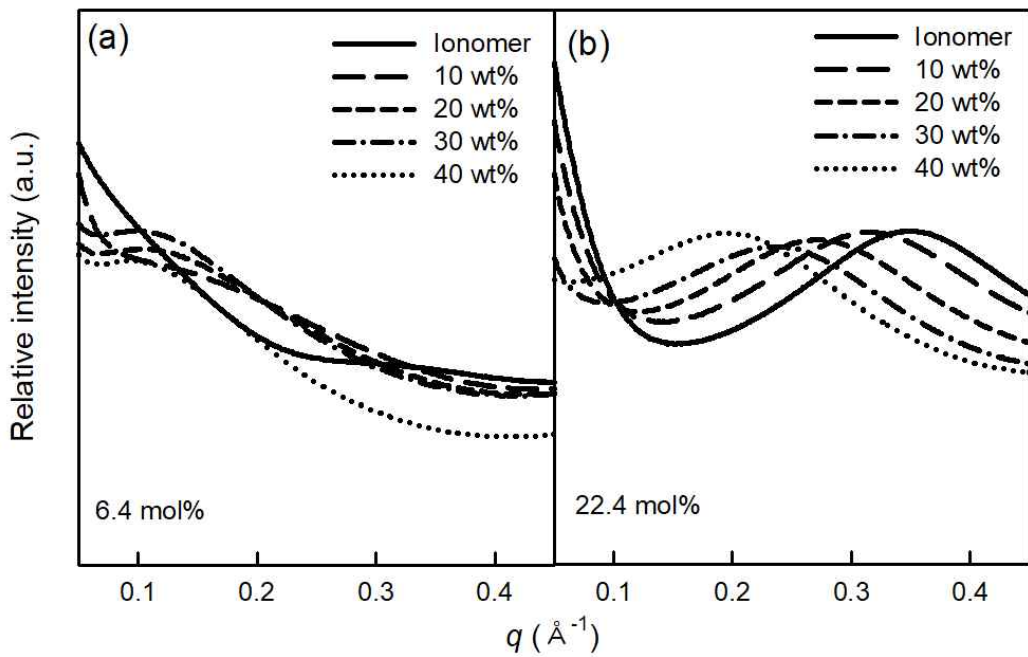


Figure 10. SAXS profiles of (a) 6.4 mol% PSMANa ionomers and (b) 22.4 mol% ionomers containing varying amounts of glycerol.

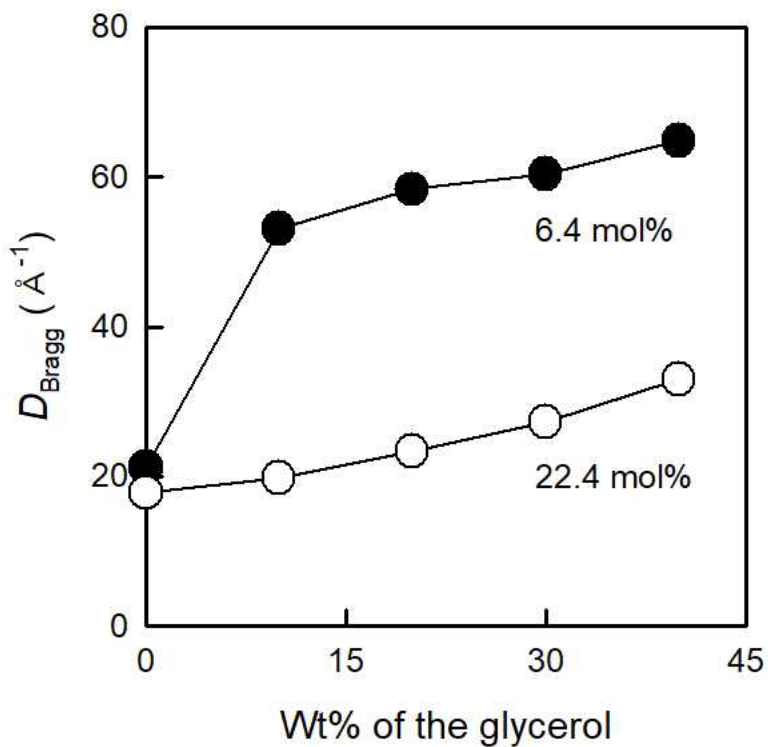


Figure 11. The q values for SAXS peak maximum (q_{max}) and Bragg distance calculated from q_{max} as a function of the weight percentage of glycerol in the ionomer.

이온 함량과 글리세롤 함량의 상관관계를 알아보기 위해 이온 함량에 따른 글리세롤 함량을 Figure 12에 나타내었다. Figure 12에서 dashed 선의 위쪽에 글리세롤이 상 분리되어 더 이상 가소화 효과를 보여주지 않는 데이터를 그리고 아래쪽에 글리세롤이 가소화 효과를 보여주는 데이터를 나타내었다. Figure 12를 보면, 이온 함량이 낮은 아이오노머는 글리세롤을 소량 넣었을 때 (약 5-10 wt%) 가소화 효과를 보여주나, 그 이상 첨가하면 상 분리가 일어나는 것을 보여준다. 이온 함량이 높은 아이오노머들의 경우에는 가소제의 함량이 10 wt% 이상에서도 가소화 효과를 보여준다는 것을 알 수 있다. 이로 인해 이온 함량이 높을수록 가소화를 진행할 수 있는 가소제의 함량이 높아진다는 것을 알 수 있다. 가소화 효과가 있는 데이터 (검은색 심볼)와 상 분리가 일어나 가소화 효과가 없는 데이터(흰색 심볼)의 경계를 1차 함수로 나타낼 수 있는데 그 함수는 다음과 같다.

$$\text{wt\% of glycerol} = 1.7 \times \text{ion content (mol\%)}$$

이 식을 통해 다양한 이온 함량을 가지고 있는 PSMA 아이오노머에 들어가 충분히 가소화 효과를 나타내는 글리세롤의 함량을 알 수 있다.

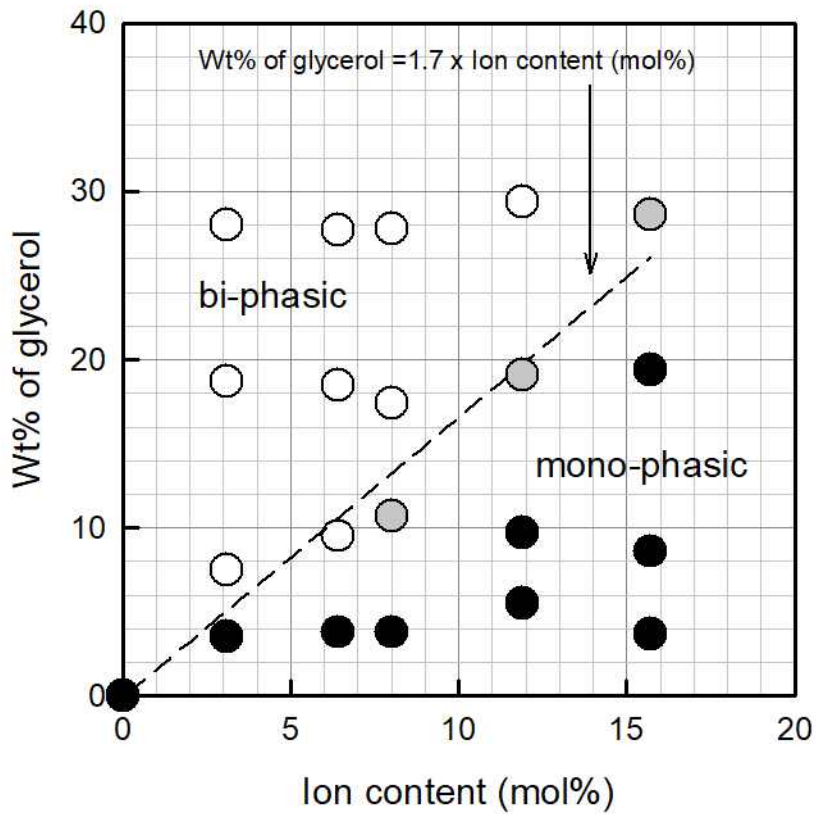


Figure 12. Weight percentages of glycerol in ionomers vs. ion content. The region under the dashed line indicates a mono-phasic and the region above of the ionomer (mol%) the dashed line indicates a bi-phasic.

2.4. 결론

본 연구에서 얻은 결론은 아래와 같다.

가소제의 함량에 따른 아이오노머의 T_g 변화를 보면, 이온기의 함량이 적은 아이오노머의 경우, matrix T_g 는 아주 조금 감소하였고, cluster T_g 는 소량의 가소제에 의해서도 급격하게 감소하였다. 반면에, 이온기의 함량이 많은 아이오노머의 경우, cluster 아이오노머 특성상 matrix T_g 는 거의 관찰할 수 없었으며, cluster T_g 는 가소제의 함량에 따라 지수함수 적으로 감소하였다. 이 아이오노머의 가소제의 함량에 따른 cluster T_g 를 지수함수로 fitting하면 다음과 같은 식 $1/(\text{cluster } T_g)(^{\circ}\text{C}) = 0.0036 + 0.00025 \times (\text{wt\% of plasticizer})$ ($r^2 = 0.9780$) 을 얻을 수 있었는데 이온기의 함량이 적은 아이오노머는 가소제의 함량이 5-10 wt% 이하일 경우에만 이 식에 근접한 cluster T_g 를 보여주었다. 그 이유는 낮은 이온 함량의 아이오노머들은 가소제의 첨가량이 10 wt% 이상일 경우에는 상 분리가 되어 더 이상 가소화를 할 수 없기 때문이다.

또한, 가소제 함량에 따른 $\tan \delta$ 피크를 분리 분석해 보았을 때, matrix 피크와 cluster 피크는 모두 글리세롤을 소량 첨가하면 피크 면적에 변화가 있으며 그 이후로는 글리세롤을 더 첨가하여도 피크 면적에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 이는 아이오노머에 글리세롤을 소량만 첨가하여도 이온성 영역이 가소화 되어 clustering 정도에 큰 영향을 주고, 상 분리가 일어나면 더 이상 clustering 정도에 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다.

SAXS 분석결과 아이오노머에 글리세롤을 첨가하면, 이온기 함량이 적은 아이오노머의 경우에는 새로운 SAXS 피크가 낮은 각도에서 나타나고, 이온기 함량이 높은 아이오노머의 경우에는 SAXS 피크가 점점 낮은 각도로 이동하였다. 산란중심 사이의 거리를 나타내는 D_{Bragg} 는 이온기의 함량이 적은 아이오노머는 급격히 증가하고, 이온기의 함량이 높은 아이오노머는 완만하게 증가한다. 이는 이온기 함량이 낮은 아이오노머의 경우 글리세롤에 의해 이온기 상호작용이 약화되어 이온기들이 가소화 되지 않은 순수한 아이오노머가 만드는 multiplet을 만들지 못해 multiplet

간 거리가 갑자기 증가한다. 그 이후는 첨가되는 글리세롤은 multiplet 형성을 방해하기보다는 자기끼리 상 분리되기 때문에 Bragg 거리는 서서히 증가하게 된다. 반면에 이온기의 함량이 높은 아이오노머는 이온기가 풍부해 글리세롤이 이온기가 풍부한 영역에 고르게 분포하게 되어 전체적으로 글리세롤로 가소화 된 영역 간 거리를 서서히 증가시키기 때문이다.

2.5. 참고문헌

1. Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L. “*Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications.*” Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, 2012.
2. Holliday, L. “*Ionic Polymers.*” Wiley: New York, 1975.
3. Weiss, R. A. “*Compatibilizer for polymer blends and the polymer blends derived therefrom.*” U. S. Patent No. 5,422,398. 1995.
4. Agarwal, P. K.; Lundberg, R. D. “Viscoelastic behavior of concentrated oil solutions of sulfo polymers. 2. EPDM and zinc sulfo-EPDMs.” *Macromolecules* **1984**, *17*, 1918.
5. Hanoka, J. L. “*Solar cell modules and method of making same.*” U. S. Patent 5,478,402. 1995.
6. Yeager, H. L. “*Relationships between polymer structure and ion diffusion in perfluorinated ionomer membranes.*” Springer: Dordrecht. 1987.
7. Kraysberg, A.; Ein-Eli, Y. “Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells.” *Energy Fuels* **2014**, *28*, 7303.
8. Weiss, R. A.; Izzo, E.; Mandelbaum, S. “New design of shape memory polymers: mixtures of an elastomeric ionomer and low molar mass fatty acids and their salts.” *Macromolecules* **2008**, *41*, 2978.
9. Van der Zwaag, S. “*Self-healing Materials: an Alternative Approach to 20 Centuries of Material Science.*” Springer: New York, 2007.
10. Weiss, R. A.; Zhao, H. “Rheological behavior of oligomeric ionomers.” *J. Rheol.* **2009**, *53*, 191.
11. Lundberg, R. D.; Makowski, H. S.; Westerman, L. “*The Dual Plasticization of Sulfonated Polystyrene Ionomer.*” ACS Publications: Washington, D.C, 1980.
12. Fitzgerald, J. J.; Kim, D.; Weiss, R. A. “The effect of diluents on the ionic interactions in sulfonated polystyrene ionomers.” *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.* **1986**, *24*, 263.
13. Fitzgerald, J. J.; Weiss, R. A. “The effects of low molar mass diluents on the microstructure of ionomers.” *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1990**, *28*, 1719.

14. Weiss, R. A.; Fitzgerald, J. J.; Kim, D. "Viscoelastic behavior of plasticized sulfonated polystyrene ionomers." *Macromolecules* **1991**, *24*, 1064.
15. Eisenberg, A.; Navratil, M. "Ion clustering and viscoelastic relaxation in styrene-based ionomers. II. Effect of ion concentration." *Macromolecules* **1973**, *6*, 604.
16. Eisenberg, A.; Navratil, M. "Ion clustering and viscoelastic relaxation in styrene-based ionomers. III. Effect of counterions, carboxylic groups, and plasticizers." *Macromolecules* **1974**, *7*, 84.
17. Bazuin, C. G.; Eisenberg, A. "Dynamic mechanical properties of plasticized polystyrene based ionomers. I. glassy to rubbery zones." *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1137.
18. Kim, J.-S.; Roberts, S. B.; Eisenberg, A.; Moore, R. B. "Preferential cluster-phase plasticization of ionomers containing surfactant molecules." *Macromolecules* **1993**, *26*, 5256.
19. Orlor, E. B.; Moore, R. B. "Crystallization of Lightly Sulfonated Syndiotactic Polystyrene Ionomers." *Polymer* **1993**, *34*, 852.
20. Nah, Y. H.; Kim, H.-S.; Kim, J.-S.; Kim, W.; Lee, Y. "Effects of organic salts on dynamic mechanical properties of styrene ionomers." *Polym. J.* **1999**, *31*, 309.
21. Kim, J.-W.; Kim, J.-S.; Jarng, S. S. "Disruption of the multiplets in poly (styrene-co-methacrylate) ionomers by the addition of aliphatic diacid salts." *Polymer* **2003**, *44*, 2993.
22. Ko, K.-H.; Park, H.-R.; Kim, J.-S.; Kim, Y.-W. "Tangible plasticization/filler effects of sodium salts of dimer acids on the mechanical properties of styrene ionomers." *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *129*, 2443.
23. Luqman, M.; Song, J.-M.; Kim, J.-S.; Kwon, Y. J.; Jarng, S. S.; Shin, K. "Roles of mono- and di-functional organic salts as plasticizer and/or filler in styrene-based ionomers." *Polymer* **2008**, *49*, 1871.
24. Luqman, M.; Kim, J.-S.; Shin, K. "Dynamic mechanical and morphological studies of styrene-co-methacrylate and sulfonated polystyrene ionomers containing aliphatic dicarboxylate salts." *Macromol. Res.* **2009**, *17*, 658.
25. Kim, Y.-M.; Ko, K.-H.; Kim, Y.-W.; Yu, J. A.; Kim, J.-S. "Dual effects of fatty acid salt on the mechanical properties and morphology of styrene-based ionomers." *Polym. Bull.* **2018**, *75*, 2071.

26. Eisenberg, A.; Navratil, M. "Time temperature superposition in styrene based ionomers." *J. Polm. Sci.: Part B: Polym. Lett.* **1972**, *10*, 537.
27. Eisenberg, A. "Ions in Polymers." Advances in Chemistry Series 187, American Chemical Society: Washington, D.C, 1980.
28. Kim, J.-S.; Wu, G.; Eisenberg, A. "Viscoelastic Properties of Poly (styrene-co-acrylate) and Poly (vinylcyclohexane-co-acrylate) ionomers." *Macromolecules* **1994**, *27*, 814.
29. 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.
30. Hird, B.; Eisenberg, A. "Sizes and stabilities of multiplets and clusters in carboxylated and sulfonated styrene ionomers." *Macromolecules* **1992**, *25*, 6466.
31. Li, Y.; Peiffer, D. G.; Chu, B. "Long-range inhomogeneities in sulfonated polystyrene ionomers." *Macromolecules* **1993**, *26*, 4006.
32. Schädler, V.; Franck, A.; Wiesner, U.; Spiess, H. W. "EPR studies on telechelic polymers: Characterization of ion multiplets." *Macromolecules* **1997**, *30*, 3832.
33. Tierney, N. K.; Register, R. A. " Ion hopping in ethylene-methacrylic acid ionomer melts as probed by rheometry and cation diffusion measurements." *Macromolecules* **2002**, *35*, 2358.
34. Wu, D. Q.; Chu, B.; Lundberg, R. D.; & MacKnight, W. J. "small-angle x-ray scattering (SAXS) studies of sulfonated polystyrene ionomers. 2. Correlation function analysis." *Macromolecules* **1993**, *26*, 1000.
35. Ding, Y. S.; Hubbard, S. R.; Hodgson, K. O.; Register, R. A.; Cooper, S. L. "Anomalous small-angle X-ray scattering from a sulfonated polystyrene ionomer." *Macromolecules* **1988**, *21*, 1698.

제 3 장 이온 농도의 함량이 다른 PSMANa 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 비극성 가소제의 영향

3.1. 서론

가소제는 고분자 산업에서 첨가제로 널리 사용되는 물질로, 고분자 가소화에 대한 연구들은 현재까지도 활발히 진행되고 있다.¹⁻¹⁶ 아이오노머의 가소화는 탄화수소 매트릭스와 이온이 풍부한 미세상의 존재로 인해 아이오노머의 물리적 특성에 다양한 변형을 제공한다. 초기 연구에 Lundberg는 글리세롤과 같은 극성 가소제와 DOP 및 DBP와 같은 비극성 가소제가 Na-SPS 아이오노머의 특성에 미치는 영향을 조사하고 “선택적 가소화”라는 개념을 도입하였다.¹⁷

그 후, Tong과 Bazuin은 PEANa 아이오노머에 4DA(4-decylaniline)을 첨가하면, matrix T_g 와 cluster T_g 가 함량에 따라 감소한다는 것을 발견하였다.¹⁸ 그리고 Bazuin은 PSMANa 아이오노머에 스타이렌 올리고머 (8S)를 첨가하면, cluster T_g 는 올리고머 농도가 증가함에 따라 감소하고, matrix T_g 는 초기에 급격하게 감소 후 천천히 감소하는 것을 발견하였다. 이는 올리고머의 농도가 높아지면서 한계에 도달하면 올리고머와 가소화된 아이오노머 사이에서 상 분리가 일어났다는 것을 의미한다.¹⁹ Bazuin과 Eisenberg는 스타이렌/메타크릴 산 아이오노머의 동적 기계적 특성에 대한 극성 및 비극성 가소제의 효과에 대해 연구하였다. 비극성 가소제는 유리전이 온도를 낮출 뿐만 아니라 이온 응집체의 형성에 의해 전이를 가소화 하는 것으로 밝혀졌다.²⁰⁻²¹

Weiss 그룹은 Na-SPS 아이오노머에 DOP를 첨가하면 클러스터 영역의 이완-시간 스펙트럼을 변화시키지 않으면서 아이오노머의 matrix T_g 를 감소시킨다는 것을 발견하였다.²²⁻²⁴ Fitzgerald와 Weiss는 SPS 아이오노머의 SAXS 패턴에 대한 희석제의 효과 또한 연구하였는데, dodecane 및 DOP와 같은 비극성 가소제는 비극성의 첨가로 이온이 풍부한 상이 손상되지 않았기 때문에 이온 피크의 모양과 위치

에 거의 영향을 미치지 않았다는 것을 발견하였다.

한편, Galine은 쓰비터 아이오노머 형태에 대한 DBP(Dibutyl phthalate), EAN(ethyl ammonium nitrate) 및 물에 대한 가소화 효과를 연구하였는데, 쓰비터 아이오노머의 가소화는 특징적인 2 상 형태를 파괴하지 않고 넓은 농도의 범위에서 발생한다는 것을 알아내었다.²⁵ Gauthier과 Eisenberg는 부분적으로 질화 된 PSMANa 아이오노머에 Nitrobenzene을 첨가하면, 이 희석제가 매트릭스 및 이온이 풍부한 영역에 동일한 정도로 영향을 미치는 일반적인 비극성 가소제의 효과를 나타낸다는 것을 발견하였다.²⁶

또한, Kim 등은 Co^{2+} 로 중화된 PEA 아이오노머에 4DA를 첨가하면, Co^{2+} 아이오노머가 Na^+ 아이오노머처럼 거동하고, 4DA가 아이오노머의 클러스터된 영역에 대해 '정상' 가소제로 작용한다는 것을 발견하였다.²⁷ Miwa 등은 이온 코어를 둘러싼 셸 영역에 대한 지방산의 가소화 효과가 알킬 꼬리 길이에 크게 의존하고 셸 영역이 EMAA 아이오노머의 기계적 특성을 제어하는데 결정적으로 중요한 역할을 한다는 것을 강조하였다.²⁸

본 연구에서는 스타이렌 아이오노머에 비극성 가소제인 DOP를 다양한 함량으로 첨가하여 만든 가소화된 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학에 대해 알아보았다. 아이오노머로는 PSMANa 아이오노머를 선택하여 사용하였다. 이 아이오노머에 비극성 가소제인 DOP를 각각 5, 10, 20, 30 wt% 첨가하여 기계적인 성질을 측정 한 후 이 성질들을 비교하였으며, 또한 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 통하여 글리세롤이 아이오노머의 형태학에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보았다.

3.2. 실험

3.2.1. 고분자 합성, 중화 및 가소화

본 연구에서 사용된 공중합체는 앞에 2.2.1. 절에서 기술한 방식과 동일하게 합성되었다. 합성된 PSMAA 공중합체의 ks 작용기의 농도는 3.1, 6.4, 11.9, 15.7, 22.4 mol% 였다. 한편, 중화된 아이오노머 형태로 만들기 위해 합성된 PSMAA 공중합체들을 benzene/methanol (9/1, v/v) 혼합용매에 녹인 후 0.20 N NaOH/methanol 용액으로 산 작용기를 100% 중화시켰다. 중화된 아이오노머(PSMANa)는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며 약 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다.

그 이후, 가소화된 아이오노머를 얻기 위해 PSMANa 아이오노머를 benzene/methanol (9/1, v/v) 혼합용액에 녹인 후 비극성 가소제인 dioctylphthalate(DOP)를 전체 고분자 무게비로 각각 5, 10, 20, 30, 40 wt%가 되도록 첨가하였다. 이 혼합용액을 약 2시간 동안 교반한 후 냉동·건조하고 약 60 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다. 지금부터 시료의 이름은 PS-DOP(X), PSMANa(Y)-DOP(X)라고 하겠다. 여기서 x는 시료 안 DOP의 무게 비이며, Y는 PSMANa 아이오노머의 이온 함량이다.

3.2.2 시편 제작, 동적 기계적 성질 측정 및 형태학 분석

본 연구에서 사용되는 시편의 제작과 동적 기계적 성질 측정은 2.2.3.절 및 2.2.4. 절에 기술한 방법과 동일하게 진행되었다. 또한, 가소화된 아이오노머의 형태학은 SAXS를 통해 연구되었는데 그 실험 방법은 2.2.5. 절에서 이미 언급하였기에 여기서는 생략하였다.

3.3. 결과 및 고찰

Figure 13은 비극성 가소제인 DOP를 무게비로 각각 10, 20, 30 wt% 포함한 비극성 고분자 폴리스타이렌 (PS)의 저장탄성률(E')과 loss tangent 값을 온도에 대한 함수로 나타낸 것이다. 먼저, 저장탄성률 곡선을 보면 온도가 증가함에 따라 유리상(glassy), matrix 영역의 유리전이($T_{g,m}$), 고무상(rubbery) 그리고 흐름(flow)으로 탄성률이 변하는 것을 보여준다. 또한, PS에 DOP를 첨가하면 DOP의 함량이 증가할수록 PS의 저장탄성률 곡선은 점점 저온으로 이동하며, 고무상 영역의 모듈러스 값이 점점 낮아지는 것을 알 수 있다. 한편, $\tan \delta$ 곡선을 보면 matrix T_g 를 나타내는 1개의 큰 피크를 관찰할 수 있고, T_g 피크는 DOP의 함량이 증가할수록 저온으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 또한 피크의 높이가 낮아졌다가 다시 높아지는 것을 알 수 있고 피크 중간 높이에서의 피크 너비는 늘었다가 다시 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 DOP의 함량이 증가할수록 고분자 상이 점점 불균일(heterogeneous)해졌다가 다시 균일(homogeneous)해진다는 것을 의미한다. 저온으로 피크가 이동하는 이유는 DOP가 비극성 가소제이기 때문에 비극성 고분자인 PS와 상호작용을 하여 PS 고분자 사슬들의 움직임에 영향을 주고 그 결과 PS의 T_g 를 현저히 떨어뜨리기 때문이다.

Figure 14는 순수한 P(S-6.4-MANa) 아이오노머와 이 아이오노머에 DOP를 무게비로 각각 10, 20, 30, 40 wt% 첨가한 아이오노머의 저장 탄성률과 loss tangent 값을 온도에 대한 함수로 나타낸 것이다. 먼저 저장탄성률 곡선을 보면, 온도 증가에 따라 유리상, 첫 번째 유리전이($T_{g,m}$), ionic plateau, 두 번째 유리전이($T_{g,c}$), 고무상 그리고 흐름으로 탄성률이 변하는 것을 볼 수 있다. 아이오노머의 경우에도 DOP를 첨가하면 DOP의 함량이 증가함에 따라 저장탄성률 곡선이 저온으로 이동하며, ionic plateau와 고무상을 나타내는 저장탄성률이 점점 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한, 급격한 탄성률 감소를 보이는 첫 번째 유리전이에 비해 두 번째 유리전이를 나타내는 탄성률은 DOP의 함량이 증가함에 따라 완만하게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 한편, $\tan \delta$ 곡선을 보면 순수한 아이오노머와 DOP를 첨가한 아이오노머 모두 2개의 피크를 보여주는데 낮은 온도의 피크는 matrix T_g 에 의한 피

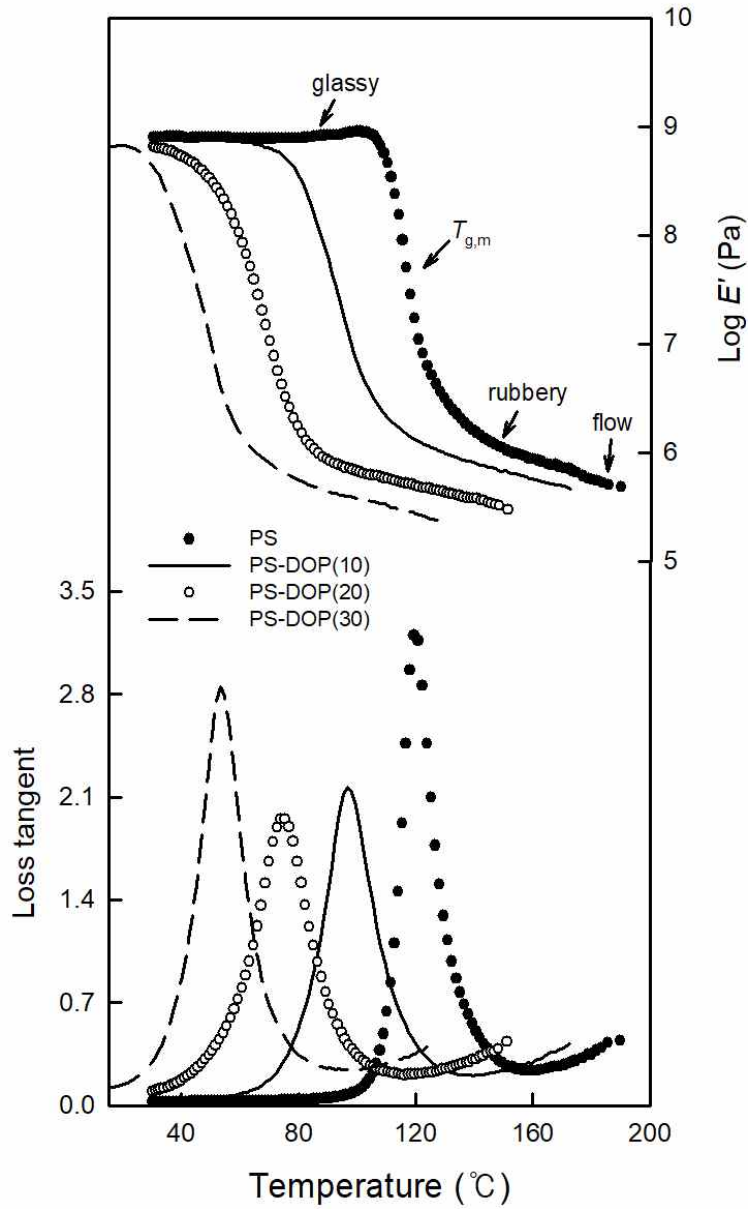


Figure 13. Storage moduli and loss tangents of PS containing varying amount of DOP as a function of temperature, measured at 1 Hz.

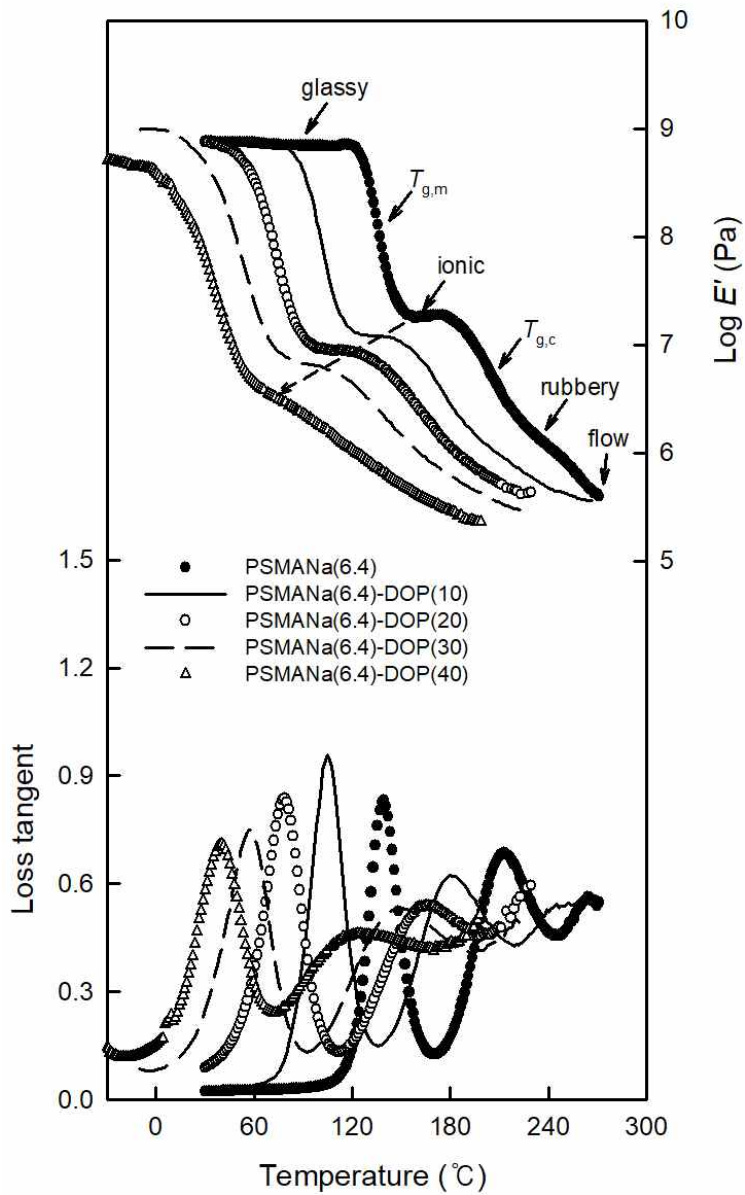


Figure 14. Storage moduli and loss tangents of PSMANa(6.4) ionomers containing varying amount of DOP vs. temperature, measured at 1 Hz.

크이고 높은 온도에 있는 피크는 cluster T_g 에 의한 피크이다. 첨가한 DOP의 함량이 증가할수록 2개의 피크가 나타나는 위치는 점점 저온으로 이동한다. 그리고 2개의 피크 모두 DOP의 함량이 증가함에 따라 피크의 높이가 낮아지고 피크의 폭이 넓어지는 것을 관찰할 수 있다.

Figure 15은 순수한 P(S-15.7-MANa) 아이오노머와 이 아이오노머에 DOP를 무게비로 각각 5, 10, 20, 30 wt% 첨가한 아이오노머의 저장탄성률과 loss tangent 값을 온도에 대한 함수로 나타낸 것이다. 먼저 저장탄성률 곡선을 보면, DOP의 함량이 증가함에 따라 저장탄성률 곡선이 저온으로 이동하며, ionic plateau와 고무상을 나타내는 저장탄성률이 점점 낮아지는 것을 볼 수 있다. 그리고 DOP가 30 wt% 첨가되면 ionic plateau가 잘 발달되지 않아 두 유리전이와 ionic plateau의 경계가 모호해지는 것을 볼 수 있다.

한편, $\tan \delta$ 곡선을 보면 순수한 아이오노머는 약 160 °C에서 아주 작은 matrix T_g 피크를 그리고 약 270 °C에서 아주 큰 cluster T_g 피크를 관찰할 수 있다. 이 아이오노머에 DOP를 첨가하면, 첨가량에 따라 cluster T_g 피크 크기가 줄어들고, matrix T_g 피크 크기는 커지는 것을 볼 수 있는데 그 이유는 DOP가 cluster 영역 안으로 들어가 가소제 역할을 하여 움직임이 제한된 영역이 잘 형성되지 않게 하여 cluster 영역의 상대적인 크기를 줄이게 하고 matrix 영역을 크게한다. 한편, matrix 영역 안으로도 들어간 DOP는 matrix 영역에 있는 고분자 사슬 또한 움직임을 활발하게 하여 더 낮은 온도에서 움직이게 한다. 그러나 DOP가 약 30 wt% 첨가되면 cluster T_g 는 더 이상 변화가 없고 matrix T_g 는 감소하되 matrix T_g 를 나타내는 loss tangent 피크는 하나 이상 나타나며 그 피크들이 나타나는 온도구간도 다른 가소화 아이오노머와는 달리 매우 넓게 변화한다. 이 넓은 구간에서 나타나는 둘 이상의 matrix 피크들은 과량의 DOP로 가소화된 matrix 영역이 상당히 불균일화 되어 있다는 즉, 상 분리가 생긴 것 같다는 것을 나타낸다. 여기서 상 분리는 DOP들이 가소화된 matrix 영역과 과량 첨가된 DOP들이 만든 DOP-rich 상 사이의 분리를 의미한다. 한편, 변화가 없는 cluster T_g 에 대한 해석은 다음과 같이 내릴 수 있다. 본 아이오노머의 이온 농도를 생각하면 이 아이오노머는 cluster-dominant 아이오노머여서 물성은 거의 이온성이 좌우하는 고분자이다. 따라서 비극성 가소제인 DOP는 어느 농도 이상 첨가하게 되면 더 이상은 아이오노

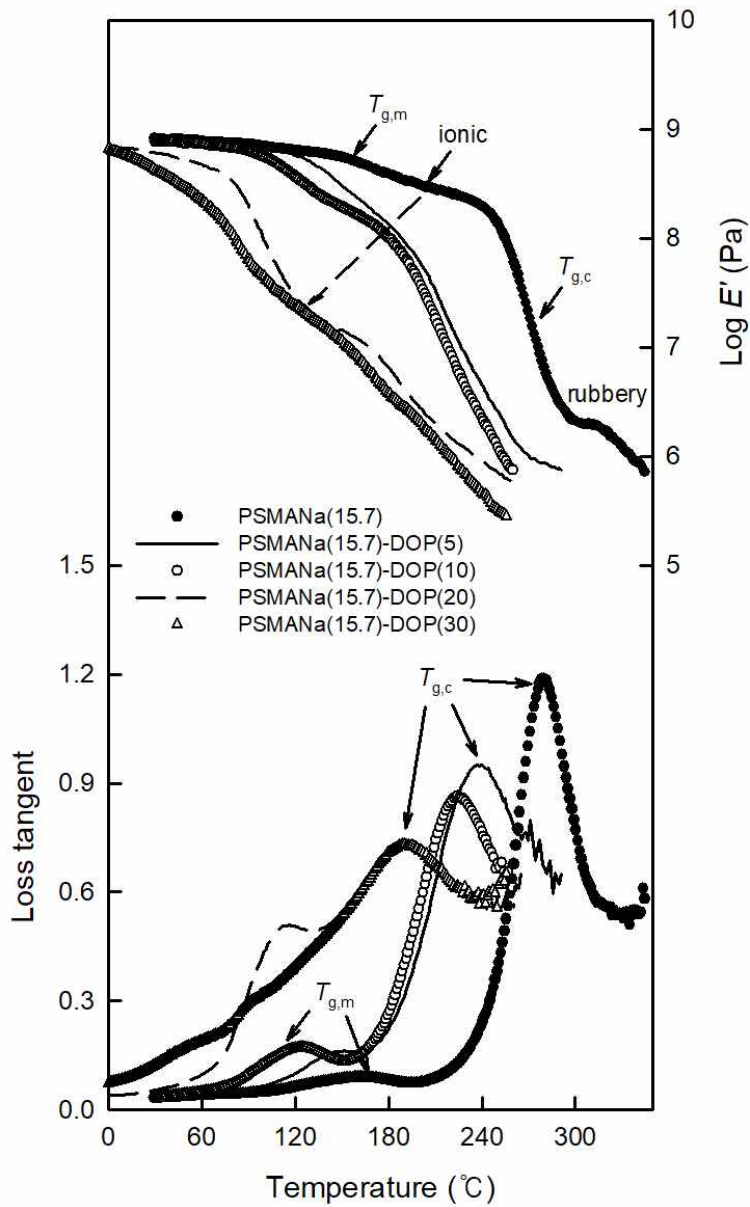


Figure 15. Storage moduli and loss tangents of PSMANa(15.7) ionomers containing varying amount of DOP vs. temperature, measured at 1 Hz.

머의 물성을 대변하는 ion-rich cluster 영역에는 들어가지 못하고 어쩔 수 없이 조금 존재하는 ion-poor 영역인 matrix에 들어갈 수 밖에 없다. 따라서 DOP는 cluster 영역에 더 이상 들어가지 못하게 되기 때문에 cluster T_g 는 떨어지지 않는다.

Figure 15를 보면 cluster T_g 가 DOP의 함량이 증가함에 따라 감소하지만, 20 wt% 이후에는 cluster T_g 가 감소하지 않는데 그 이유는 극성이 높은 아이오노머와 비극성인 가소제와의 성질을 고려하면 이해할 수 있다. 즉, DOP가 우선은 극성이 높은 아이오노머에 조금 존재하는 비극성 영역 부분에 우선 들어가나 일정 농도 이후에는 거시적으로도 확인이 가능한 상 분리를 일으킨다. 이를 확인하기 위해서 15.7 mol% 아이오노머를 DOP의 함량이 다르게 시편을 제작하고, 격자 무늬 종이 위에 올려놓고 사진촬영하여 Figure 16에 나타내었다. 가소제가 들어있지 않은 순수한 아이오노머의 시편은 완전히 투명하여 시료 뒤의 격자 무늬가 보이나, 아이오노머에 첨가한 가소제의 함량이 많아질수록 시편이 불투명해지면서 시료 뒤의 격자 무늬가 점점 보이지 않게 된다. 이는 DOP가 이온 함량이 높은 아이오노머에서 점점 거시적인 상 분리를 일으킨다는 것을 시각적으로 보여주는 예이다.

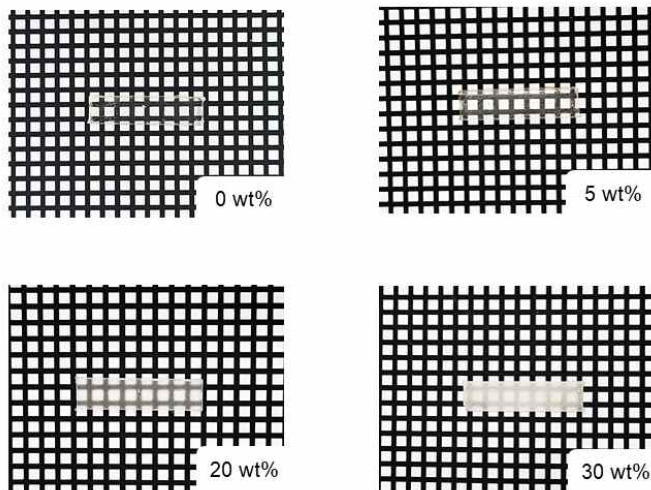


Figure 16. Clarity of PSMANa ionomer samples with indicated amounts of DOP.

Ionic plateau의 위치는 클러스터링 정도, 즉 고분자에서 클러스터링 된 영역의 상대적인 양과 관련이 있는 것으로 알려져있다.¹³⁻¹⁴ 이온 모듈러스 값(E'_{ionic})은 ionic plateau 구간 중 기울기가 최소인 부분이다. 이온 함량이 다른 PSMANa 아이오노머들에 DOP를 첨가하여 DOP의 함량에 따른 이온 모듈러스 값의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 15.7 mol% 아이오노머를 제외한 DOP의 함량의 증가에 따른 이온 모듈러스의 변화는 1차 함수 형태로 감소하고 있으며, 그 함수는 아래와 같다.

3.1 mol% 아이오노머

$$\text{Log } E'_{ionic}(\text{Pa}) = -0.031 \times \text{DOP}(\text{wt}\%) + 6.82 \quad (r^2 = 0.9903)$$

6.4 mol% 아이오노머

$$\text{Log } E'_{ionic}(\text{Pa}) = -0.017 \times \text{DOP}(\text{wt}\%) + 7.27 \quad (r^2 = 0.9706)$$

11.9 mol% 아이오노머

$$\text{Log } E'_{ionic}(\text{Pa}) = -0.021 \times \text{DOP}(\text{wt}\%) + 8.49 \quad (r^2 = 0.9423)$$

여기서 $r^2 =$ linear least-squares correlation coefficient이다.

1차 함수로 나타낸 결과들의 기울기를 보면, DOP가 아이오노머의 이온 함량에 관계 없이 거의 비슷한 영향을 주는 것을 알 수 있다. 반면에 이온 함량이 높은 15.7 mol% 아이오노머의 경우에는 DOP의 함량이 약 10 wt% 첨가될 때까지는 1차 함수의 형태로 감소하고, 20 wt% 첨가 되었을 때 이온 모듈러스 값이 급격하게 감소하며, 더 첨가되면 더 이상 이온 모듈러스 값을 읽을 수 없다. 15.7 mol% 아이오노머의 이온 모듈러스 값이 급격하게 감소하는 이유는 이온성 영역의 크기가 너무 커서 DOP가 첨가되면 matrix 영역이 불균일화 되기 때문이다. Figure 17을 통해 클러스터의 경직성에 영향을 받는 이온 모듈러스가 아이오노머에 DOP를 첨가함에 따라 감소한다는 것을 알 수 있었다.

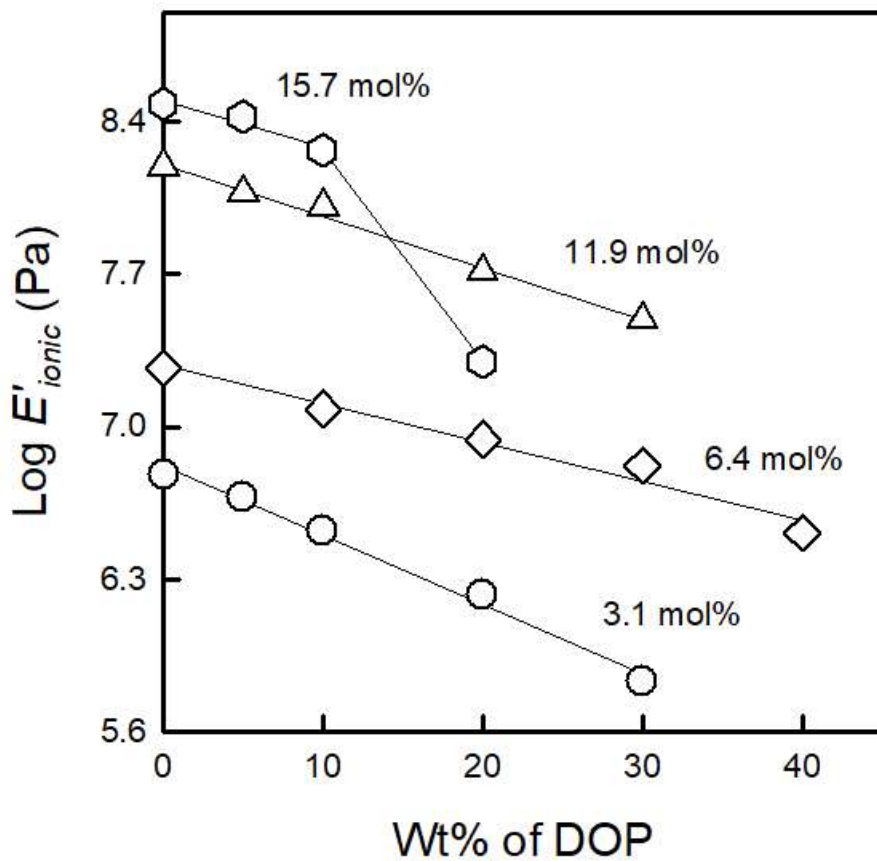


Figure 17. Ionic moduli of the ionomers as a function of the weight percentage of DOP in ionomer, measured at 1 Hz.

Figure 18에는 PS와 이온기 함량이 다른 PSMANa 아이오노머들의 가소제 함량에 따른 matrix $T_g(T_{g,m})$ 와 cluster $T_g(T_{g,c})$ 를 나타내었다. 먼저 PS를 보면, PS는 DOP가 첨가됨에 따라 $T_{g,m}$ 이 선형적으로 감소한다. 그리고 3.1 mol%, 6.4 mol% 아이오노머의 경우에는 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 둘 다 가소제의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 11.9 mol% 아이오노머의 경우에는 $T_{g,m}$ 은 가소제의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하다가 10 wt% 이상부터는 기울기가 완만해지면서 $T_{g,m}$ 이 감소한다. $T_{g,c}$ 도 $T_{g,m}$ 과 유사하게 10 wt% 이상부터 기울기가 완만하게 감소하였다. 15.7 mol% 아이오노머의 경우에 $T_{g,m}$ 은 DOP의 함량에 따라 선형적으로 감소하다가 점점 완만한 기울기로 감소하고, DOP를 30 wt% 이상 첨가 시 $T_{g,m}$ 을 관찰할 수 없었다. 그리고 $T_{g,c}$ 또한 선형적으로 감소하다가 30 wt% 이상 첨가하였을 때 $T_{g,c}$ 의 값은 거의 변화가 없이 일정 해진다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 극성이 높은 아이오노머(cluster-dominant)에 비극성 가소제가 과량으로 첨가될 시 상 분리가 일어난다는 것을 의미한다. 이렇게 DOP에 의한 아이오노머의 T_g 변화를 보면, DOP는 아이오노머의 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 모두 선형적으로 감소시키므로 DOP는 매트릭스 영역만 존재하는 PS 또는 거의 클러스터 영역만 존재하는 15.7 mol%, 22.4 mol% 아이오노머 또는 두 영역이 일정 부분씩 존재하는 3.1 mol%, 6.4 mol%, 11.9 mol% 아이오노머의 비극성 영역인 폴리스타이렌 영역에 대한 가소제 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

Figure 19-(a)는 DOP를 포함하는 PS와 이온기 함량이 다른 PSMANa 아이오노머들의 DOP 함량에 따른 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 를 나타낸 것이다. 먼저 $T_{g,m}$ 을 보면, PS와 아이오노머는 모두 DOP의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그 다음 $T_{g,c}$ 는 이온기 함량이 낮은 3.1 mol%, 6.4 mol% 아이오노머의 경우에는 DOP의 함량이 증가하면 $T_{g,m}$ 과 유사하게 선형적인 감소를 하는 반면에 이온기 함량이 높은 11.9 mol%, 15.7 mol%, 22.7 mol% 아이오노머의 경우에는 DOP의 함량이 증가하면 선형적으로 감소하다가 점점 완만하게 감소하는 것을 보여준다.

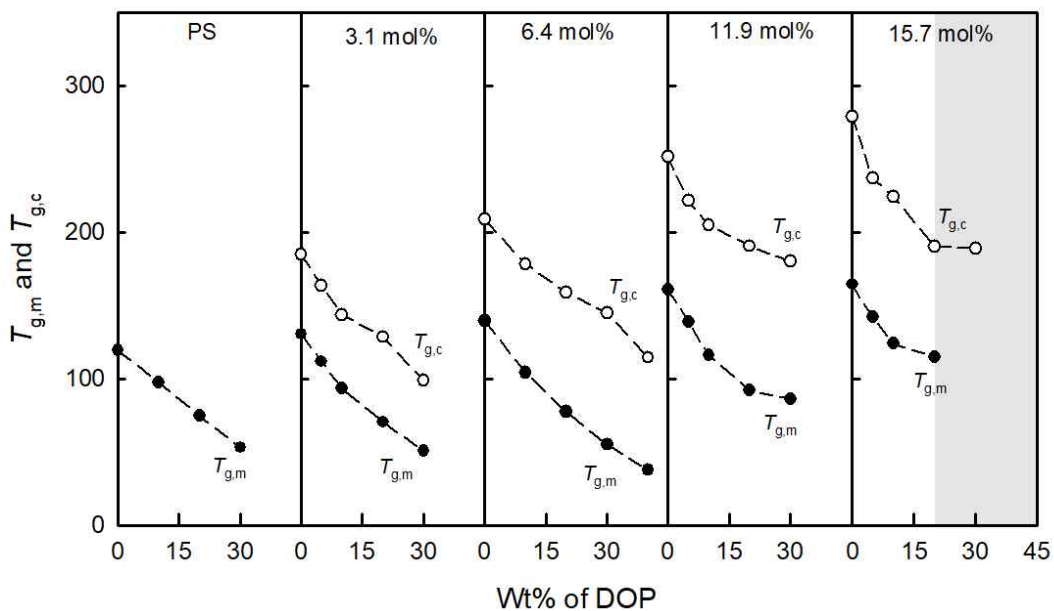


Figure 18. Glass transition temperatures of the PS and ionomers as a function of the weight percentage of DOP in the polymer, measured at 1 Hz.

그리고 Figure 19-(a)의 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 를 보다 자세히 알아보기 위해 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 를 각각 15.7 mol% 아이오노머와 6.4 mol% (matrix-dominant) 아이오노머 그리고 22.4 mol% (cluster-dominant) 아이오노머를 기준으로 나머지 아이오노머의 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 를 이동시켜 Figure 19-(b)에 표시하였다. 먼저 Figure 19-(b)의 $T_{g,m}$ 을 보면, 이온 함량에 관계없이 일차 함수 형태로 감소하는 것을 볼 수 있다. $T_{g,m}$ 을 Standard Rationals 함수로 fitting 하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$T_{g,m}(^{\circ}\text{C}) = 159 - 2.6 \times (\text{wt\% of DOP}) \quad (r^2 = 0.9199) \quad \dots\dots\dots (1)$$

위 식의 r^2 값으로 판단하건데 $T_{g,m}$ 는 선형적인 감소를 한다고 할 수 있다. 그 다음, $T_{g,c}$ 를 보면 이온 함량이 낮은(matrix-dominant) 아이오노머의 경우에는 DOP를 첨가하면 $T_{g,m}$ 과 유사하게 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면에 이온 함량이 높은(cluster-dominant) 아이오노머의 경우에는 DOP의 함량이 증가함에 따라 $T_{g,c}$ 는 선형이 아닌 곡선 형태로 감소한다. 그리고 일정한 농도 이후에는 DOP를 첨가하여도 $T_{g,c}$ 의 변화가 거의 없이 일정해짐을 볼 수 있다.

7.0 mol% 이하(matrix-dominant)의 아이오노머의 $T_{g,c}$ 를 Standard Rationals 함수로 fitting 하면 다음과 같다.

$$T_{g,c}(^{\circ}\text{C}) = 205 - 2.5 \times (\text{wt\% of DOP}) \quad (r^2 = 0.9761) \quad \dots\dots\dots (2)$$

7.0 mol% 이상(cluster-dominant)의 아이오노머의 $T_{g,c}$ 를 Y-transformed Polynomials 함수로 fitting 하면 다음과 같다.

$$1/T_{g,c}(^{\circ}\text{C}) = 0.0033 + 5.8089 \times (\text{wt\% of DOP}) \quad (r^2 = 0.9120) \quad \dots\dots\dots (3)$$

한편, 순수한 아이오노머의 이온 함량에 따른 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 는 일차 함수로 fitting이 가능한데 식은 다음과 같다.

$$T_{g,m}(^{\circ}\text{C}) = 120 + 3.0 \times \text{ion content (mol\%)} \quad (r^2 = 0.9775) \dots\dots\dots (4)$$

$$T_{g,c}(^{\circ}\text{C}) = 170 + 6.3 \times \text{ion content (mol\%)} \quad (r^2 = 0.9704) \dots\dots\dots (5)$$

(4), (5)번 식을 이용하여 특정 mol%를 가지는 아이오노머의 순수한 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 를 얻을 수 있다. 그리고 얻은 $T_{g,m}$ 을 식 (1)에 대입하면 특정 mol%를 가지는 아이오노머의 가소화 된 $T_{g,m}$ 을 예측할 수 있다. $T_{g,c}$ 또한 같은 방법으로 matrix-dominant 아이오노머는 식 (2)에, cluster-dominant 아이오노머는 식 (3)에 대입하여 가소화 된 $T_{g,c}$ 를 예측할 수 있다.

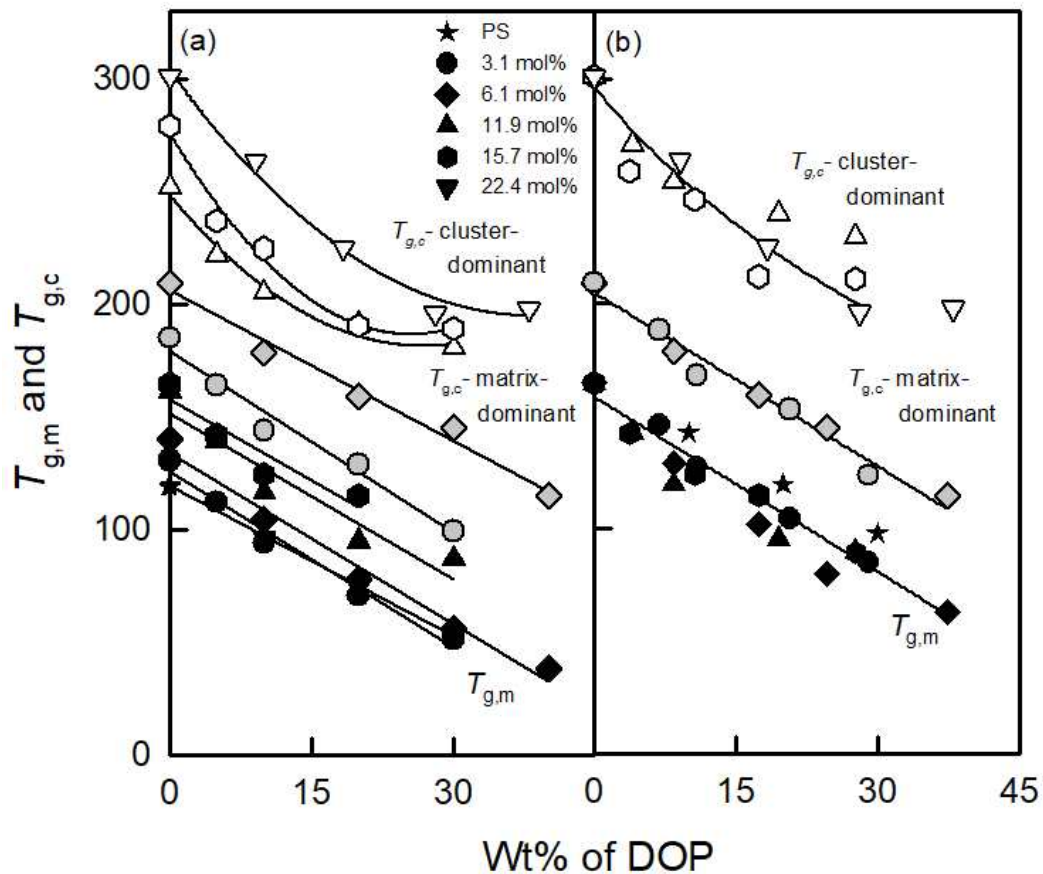


Figure 19. $T_{g,m}$ (●) and $T_{g,c}$ (○) of the PSMANa ionomer vs. weight percentage of DOP in the polymer. The $T_{g,m,s}$ and $T_{g,c,s}$ of the pure ionomer were shifted vertically to match the $T_{g,m}$ of the pure 15.7 mol% ionomer and the cluster $T_{g,c}$ of the 6.4 mol%, 22.4 mol% ionomer, respectively.

PS와 PSMANa 아이오노머들의 T_g 에 대한 활성화 에너지(E_a)를 알아보기 위해 DMA 5개 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)에서 얻은 T_g 값과 진동수로부터 Arrhenius 식($k = A \times e^{-E_a/(RT)}$)을 이용하여 E_a 를 구하였다. 각각의 진동수에 따라 피크 최고점의 온도를 읽었는데 오차 범위는 ± 0.5 °C였다. 계산된 아이오노머들의 matrix $E_a(E_{a,m})$ 와 cluster $E_a(E_{a,c})$ 를 Figure 20에 나타내었다. Figure 20을 보면, 순수한 PS의 $E_{a,m}$ 은 약 450 kJ/mol이고, PS에 첨가한 DOP의 함량이 증가할수록 360, 290, 245 kJ/mol로 점차 감소하였다. 3.1 mol% 아이오노머는 DOP의 함량이 증가할수록 $E_{a,m}$ 이 500-250 kJ/mol로 급격하게 감소하였고, $E_{a,c}$ 는 145-130 kJ/mol로 거의 변화가 없이 일정하였다. 6.4 mol% 아이오노머는 DOP의 함량이 증가할수록 $E_{a,m}$ 과 $E_{a,c}$ 모두 감소하였다. 11.9 mol% 아이오노머는 $E_{a,m}$ 이 DOP의 함량이 증가함에 따라 590-290 kJ/mol로 감소하였고, $E_{a,c}$ 는 400-180 kJ/mol로 감소하였다. 15.7 mol% 아이오노머는 DOP의 함량이 10 wt% 까지 첨가되었을 때에는 $E_{a,m}$ 이 감소하였으나 20 wt% 이상 첨가 시 값이 증가하였다. $E_{a,c}$ 는 445-120 kJ/mol 까지 감소하였다. DOP는 매트릭스 영역과 클러스터 영역 모두 가소화 시킬 수 있으며, 이로 인해 가소제의 함량이 증가함에 따라 고분자가 가소화 되어 보다 낮은 온도에서 고분자의 움직임이 활발해져 E_a 값이 점점 감소한다는 것을 설명할 수 있다. 15.7 mol% 아이오노머의 경우에는 $E_{a,m}$ 의 값이 감소하였다가 증가하는데 그 이유는 가소제의 함량이 증가함에 따라 매트릭스 영역이 불균일해지기 때문이다.

Figure 21은 순수한 아이오노머와 DOP를 포함한 아이오노머의 matrix와 cluster $\tan \delta$ 피크의 면적 변화와 면적의 합을 가소제의 함량에 따라 나타낸 것이다. DOP를 ~30 wt%를 첨가한 모든 아이오노머의 $\tan \delta$ 면적 값을 fitting 했는데 15.7 mol% 아이오노머의 경우에는 DOP를 30 wt% 되게 첨가한 경우에 matrix 피크와 cluster 피크의 영역 구분이 어려워져 피크의 상대적 크기를 구할 수 없어 Figure 21에 표시하지 않았다.

먼저, 피크의 전체 면적($\sum A$)은 가소제의 함량과는 관계없이 거의 비슷함을 알 수 있다. 하지만 가소제의 함량에 따른 아이오노머의 $\tan \delta$ 피크 면적을 보면, 이온 함량에 관계없이 matrix 피크의 면적(A_m)은 증가하고, cluster 피크의 면적(A_c)는 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 3.1, 6.4, 11.9 mol% 아이오노머의 경우에는

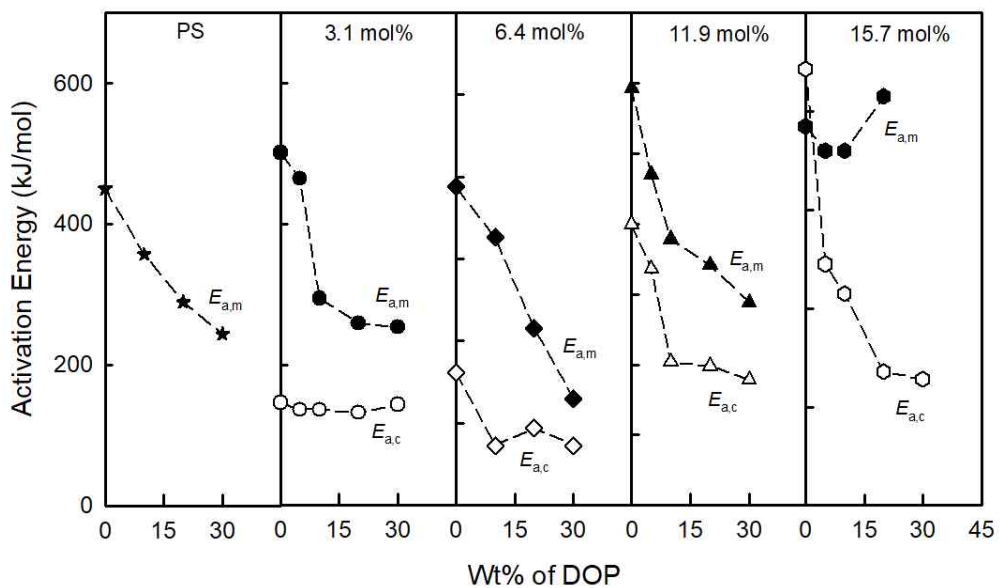


Figure 20. Activation energies (E_a) for the glass transitions of the matrix and cluster phase of the PS and ionomers as a function of the weight percentage of DOP in polymers.

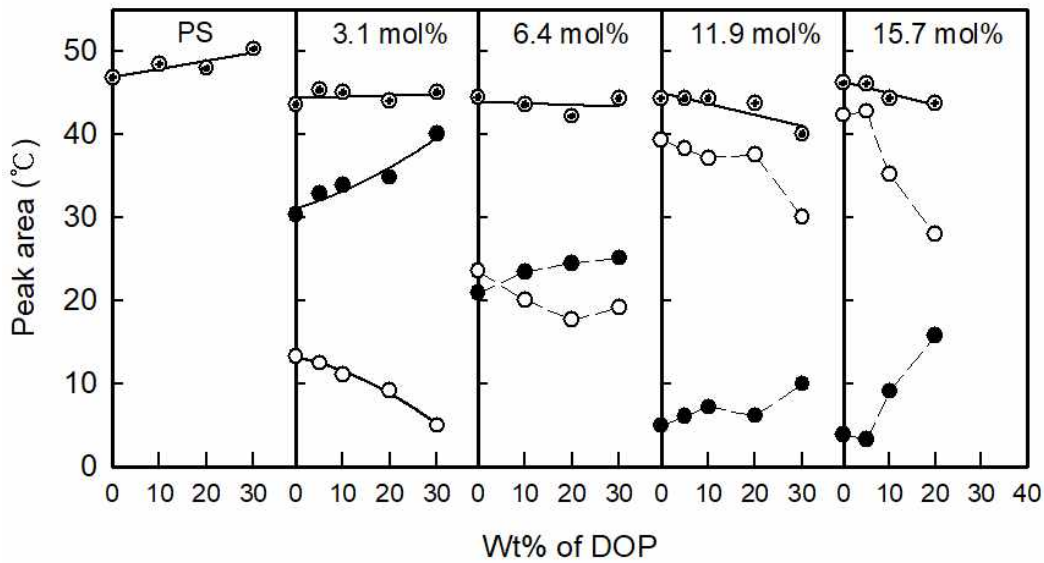


Figure 21. Areas under the matrix (●) and cluster (○) loss tangent peaks of PSMANa ionomers as a function of the weight % of DOP.

가소제의 함량이 증가함에 따라 matrix 피크 면적은 선형적으로 증가하고, cluster 피크 면적도 선형적으로 감소한다. 여기서 3.1 mol%과 11.9 mol% 아이오노머는 면적 변화의 기울기가 비슷한 반면, 6.4 mol% 아이오노머는 두 아이오노머와는 다르게 면적 변화의 기울기가 매우 완만하다. 그 이유는 아마도 matrix 영역과 cluster 영역의 크기 차이가 큰 3.1 mol%, 11.9 mol% 아이오노머에 비해 6.4 mol% 아이오노머는 두 영역의 크기(즉, 두 $\tan \delta$ 피크의 상대적인 면적)가 비슷하므로 상대적으로 면적의 변화가 완만한 것 같다. 그리고 15.7 mol% 아이오노머의 경우에는 가소제의 함량이 증가함에 따라 matrix 피크와 cluster 피크 면적이 각각 급격하게 증가, 감소하고 있음을 알 수 있다. DOP는 비극성 가소제로 matrix 영역과 cluster의 움직임이 제한된 영역에 모두 들어갈 수 있다. 따라서 만일 아이오노머가 matrix 영역과 cluster의 움직임이 제한된 영역을 동시에 가진 경우에는 cluster 영역의 들어간 DOP는 그 부분을 가소화시켜 움직임이 제한된 부분의 크기를 점점 감소시키고, 반대로 matrix 영역의 크기는 점점 증가시킨다. 하지만 이온 함량이 너무 높은 아이오노머의 경우에는 cluster의 움직임이 제한된 영역과 multiplet을 모두 포함하는 이온성 영역의 크기가 너무 커 DOP는 matrix 영역을 점점 불균일화 되게 만들기 때문에 더 이상 “순수한” matrix 영역을 알아볼 수 없게 만든다. 이러한 면적 변화를 통해 DOP는 아이오노머의 clustering 형성에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

아이오노머의 이온기 함량과 가소제 함량에 따른 형태학 변화를 SAXS 실험을 통해 관찰하였다. Figure 22은 이온기의 함량이 6.4 mol%과 22.4 mol%인 아이오노머에 DOP를 첨가한 SAXS 결과를 보여준다. 폴리스타이렌계 아이오노머에 DOP를 첨가하면 수소 상으로 DOP가 우선적으로 분산되어 들어가게 되고 DOP의 농도가 증가함에 따라 산란 강도가 감소하지만, 산란 최대 값의 위치와 피크의 모양은 변하지 않는다.¹ Figure 22-(a)의 6.4 mol% 아이오노머의 SAXS 결과를 보면, $q = \sim 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 약한 SAXS 피크를 나타내고, DOP를 첨가하면 피크의 강도는 약간 낮아지고, 피크의 모양이 점점 작아지며 피크의 위치의 변화는 거의 없다. Figure 22-(b)의 22.4 mol% 아이오노머의 경우에는 $q = \sim 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 강한 피크를 나타내고, 여기에 DOP를 첨가하면 피크 최대값의 위치가 낮은 각도로 약간 이동하고, 산란 최대 값의 강도가 약간 감소한다.

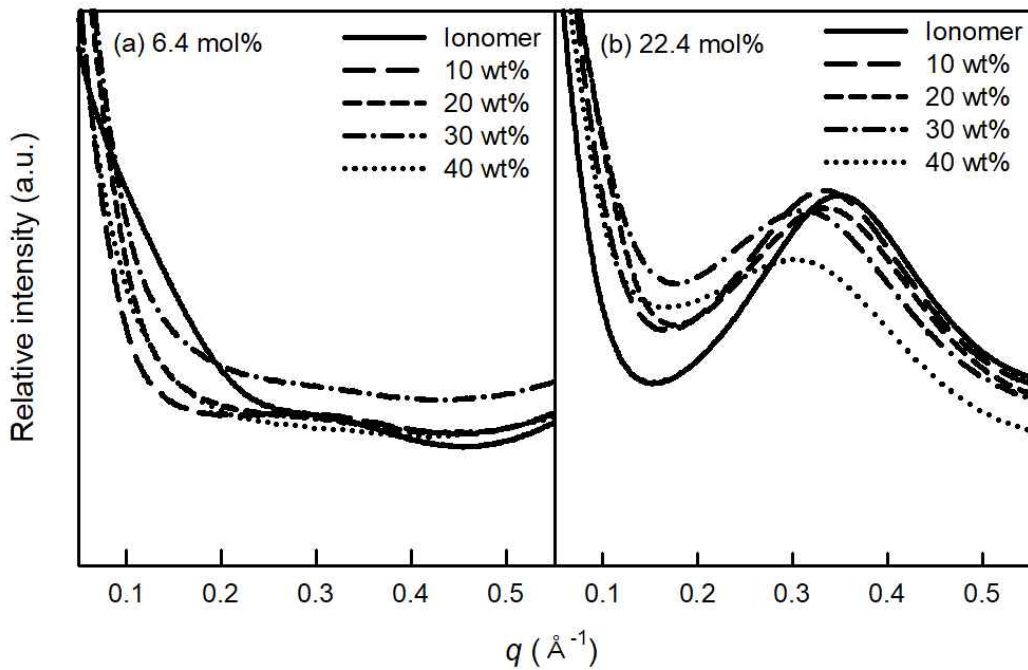


Figure 22. SAXS profiles of (a) 6.4 mol% PSMANa ionomers and (b) 22.4 mol% ionomers containing varying amounts of DOP.

Figure 23은 Figure 10의 SAXS 피크의 최대점을 나타내는 q_{\max} 값을 이용하여 아이오노머의 산란 중심 사이의 평균 거리인 Bragg 거리($D_{\text{Bragg}} = 2\pi/q_{\max}$)를 계산하여 나타낸 것이다. 순수한 6.4 mol%과 22.4 mol% 아이오노머의 D_{Bragg} 는 각각 21 Å, 17 Å 이다. 6.4 mol% 아이오노머의 경우에는 DOP를 첨가하여도 D_{Bragg} 값의 변화가 거의 없다. 반면에, 22.4 mol% 아이오노머의 경우에는 DOP의 첨가량이 증가함에 따라 D_{Bragg} 값이 약간 증가한다. 이 약간의 변화를 보아 DOP는 비극성 가소제로 탄화수소가 풍부한 영역에서 가소화 효과를 일으키기 때문에 x-선 산란에는 큰 영향을 미치지 않아 아이오노머의 형태학 변화에는 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다.

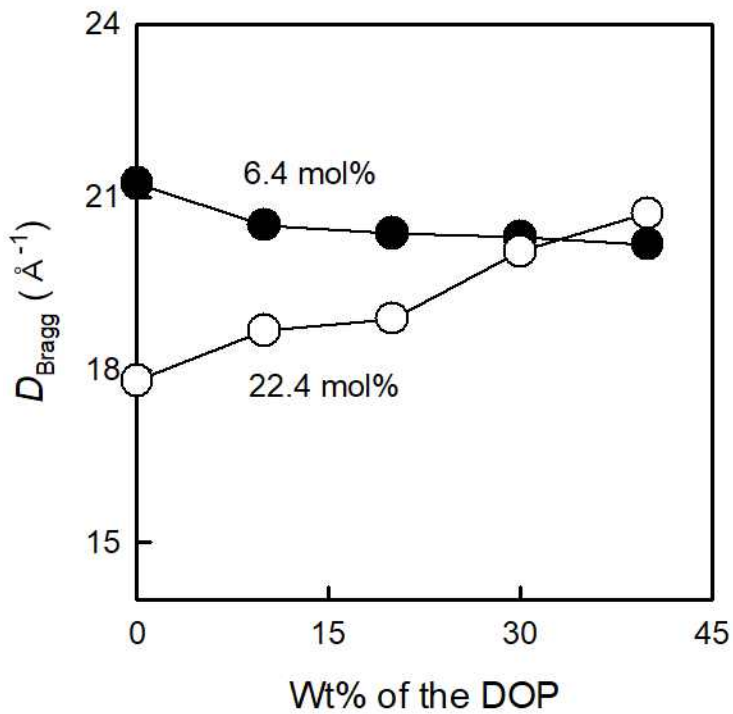


Figure 23. Bragg distance calculated from q_{max} as a function of the weight percentage of DOP.

3.4. 결론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

가소제의 함량에 따른 아이오노머의 T_g 변화를 보면, matrix T_g 의 경우 이온기의 함량에 관계 없이 선형적으로 감소하였다. 반면에, cluster T_g 의 경우 이온 함량이 적은 (matrix-dominant) 아이오노머는 DOP의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였고, 이온 함량이 많은 (cluster-dominant) 아이오노머는 DOP의 함량이 증가함에 따라 곡선형으로 감소하다가 일정 함량 이후에는 T_g 의 변화가 없었다. 그 이유는 극성이 높은 아이오노머에 비극성 가소제가 과량으로 첨가될 시 상 분리가 일어나기 때문이다. Matrix와 cluster 유리전이의 E_a 값을 보면, 앞에서 말한 이유를 뒷받침할 수 있는데 아이오노머는 DOP의 함량이 증가함에 따라 $E_{a,m}$ 과 $E_{a,c}$ 모두 감소하였다. 반면에, 극성이 높은 아이오노머는 일정 함량 이후에 $E_{a,m}$ 이 증가하게 되는데, 이는 상 분리로 인해 매트릭스 영역이 불균일해지기 때문이다.

또한, 가소제 함량에 따른 $\tan \delta$ 피크를 분리 분석해 보았을 때, matrix 피크와 cluster 피크는 가소제의 함량에 따라 피크 면적에 변화가 있음을 알 수 있었다. 아이오노머의 $\tan \delta$ 피크 면적 변화를 보면, DOP의 함량에 따라 matrix 피크 면적은 선형적으로 증가하고, cluster 피크 면적은 선형적으로 감소한다. 그리고 두 $\tan \delta$ 피크의 상대적인 면적의 차이가 적을 수록 면적 변화의 기울기가 완만하다는 것을 알 수 있다.

SAXS 분석 결과 아이오노머에 DOP를 첨가하면, 이온기 함량이 적은 아이오노머는 피크의 위치 변화가 거의 없었고, 이온기 함량이 높은 아이오노머는 피크가 아주 약간 낮은 각도로 이동하였다. 산란중심 사이의 거리를 나타내는 D_{Bragg} 는 이온기의 함량이 적은 아이오노머의 경우 거의 변화가 없고, 이온기의 함량이 높은 아이오노머의 경우 약간 증가하였다. 극성 가소제인 글리세롤과 비교하였을 때 DOP를 첨가하였을 때는 D_{Bragg} 의 변화가 거의 없는데, 이는 DOP는 비극성 가소제로 탄화수소가 풍부한 영역에서 가소화 효과를 일으키기 때문에 아이오노머의 형태학 변화에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

3.5. 참고문헌

1. Kaynak, M.; Yusuf, A.; Aydın, H.; Taşkıran, M. U.; Bozkurt, A. “Enhanced ionic conductivity in borate ester plasticized Polyacrylonitrile electrolytes for lithium battery application.” *Electrochim. Acta* **2015**, *164*, 108.
2. Chen, J.; Liu, Z.; Jiang, J.; Nie, X.; Zhou, Y.; Murray, R. E. “A novel biobased plasticizer of epoxidized cardanol glycidyl ether: synthesis and application in soft poly (vinyl chloride) films.” *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56171.
3. Wong, C. Y.; Wong, W. Y.; Loh, K. S.; Mohamad, A. B. “Study of the plasticising effect on polymer and its development in fuel cell application.” *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **2017**, *79*, 794.
4. Vuddanda, P. R.; Montenegro-Nicolini, M.; Morales, J. O.; Velaga, S. “Effect of plasticizers on the physico-mechanical properties of pullulan based pharmaceutical oral films.” *Eur. J. Pharm. Sci.* **2017**, *96*, 290.
5. Li, X.; Nie, X.; Chen, J.; Wang, Y. “Preparation of epoxidized cardanol butyl ether as a novel renewable plasticizer and its application for poly (vinyl chloride).” *Polym. Int.* **2017**, *66*, 443.
6. Jia, P.; Hu, L.; Zhang, M.; Feng, G.; Zhou, Y. “Phosphorus containing castor oil based derivatives: Potential non-migratory flame retardant plasticizer.” *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 209.
7. Chen, J.; Liu, Z.; Nie, X.; Zhou, Y.; Jiang, J.; Murray, R. E. “Plasticizers derived from cardanol: synthesis and plasticization properties for polyvinyl chloride (PVC).” *J. Polym. Res.* **2018**, *25*, 1.
8. in, M.; Zhang, Y.; Yan, C.; Fu, Y.; Guo, Y.; Ma, X. “High-performance ionic liquid-based gel polymer electrolyte incorporating anion-trapping boron sites for all-solid-state supercapacitor application.” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 39570.
9. Vashchuk, A.; Fainleib, A. M.; Starostenko, O.; Grande, D. “Application of ionic liquids in thermosetting polymers: Epoxy and cyanate ester resins.” *Express Polym. Lett.* **2018**, *12*, 898.
10. Dhatarwal, P.; Sengwa, R. J. “Influence of solid polymer electrolyte preparation methods on the performance of (PEO-PMMA) - LiBF₄ films for lithium-ion battery applications.” *Polym. Bull.* **2018**, *75*, 5645.
11. Suzuki, A. H.; Botelho, B. G.; Oliveira, L. S.; Franca, A. S. “Sustainable synthesis of epoxidized waste cooking oil and its application as a plasticizer for polyvinyl chloride films.” *Eur. Polym. J.* **2018**, *99*, 142.

12. Ji, S.; Gao, C.; Wang, H.; Liu, Y.; Zhang, D.; Zhang, S.; Lu, X.; Wu, Y.; Hu, Z. "Application of a bio based polyester plasticizer modified by hydrosilicon hydrogenation reaction in soft PVC films." *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30*, 1126.
13. Shaari, N.; Kamarudin, S. K. "Recent advances in additive enhanced polymer electrolyte membrane properties in fuel cell applications: An overview." *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43*, 2756.
14. Ma, Y.; Liao, S.; Li, Q.; Guan, Q.; Jia, P.; Zhou, Y. "Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration—Still on the run." *React Funct. Polym.* **2020**, *147*, 104458.
15. Zhong, Y.; Godwin, P.; Jin, Y.; Xiao, H. "Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review." *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2020**, *3*, 27.
16. Fan, Y. J.; Zhao, Y. Y.; Hu, X. M.; Wu, M. Y.; Xue, D. "A novel fire prevention and control plastogel to inhibit spontaneous combustion of coal: Its characteristics and engineering applications." *Fuel* **2020**, *263*, 116693.
17. Lundberg, R. D.; Makowski, H. S.; Westerman, L. "The Dual Plasticization of Sulfonated Polystyrene Ionomer." ACS Publications: Washington, D.C, 1980.
18. Tong, X.; Bazuin, C. G. "Plasticization of a poly(ethyl acrylate) ionomer by an alkyl aniline." *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1992**, *30*, 389.
19. Villeneuve, S.; Bazuin, C. G. "Solubility of a styrene oligomer in a polystyrene ionomer." *Polymer* **1991**, *32*, 2811.
20. Bazuin, C. G.; Eisenberg, A. "Dynamic mechanical properties of plasticized polystyrene based ionomers. I. Glassy to rubbery zones." *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1137.
21. Bazuin, C. G.; Eisenberg, A. "Dynamic mechanical properties of plasticized polystyrene based ionomers. II. Melt rheology." *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1155.
22. Weiss, R. A.; Fitzgerald, J. J.; Frank, H. A.; Chadwick, B. W. "ESR evidence for specific solvation effects in ionomer solutions." *Macromolecules* **1986**, *19*, 2085.
23. Fitzgerald, J. J.; Weiss, R. A. "The effects of low molar mass diluents on the microstructure of ionomers." *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*

- 1990, *28*, 1719.
24. Weiss, R. A.; Fitzgerald, J. J.; Kim, D. "Viscoelastic behavior of lightly sulfonated polystyrene ionomers." *Macromolecules* **1991**, *24*, 1071.
 25. Galin, M.; Mathis, A.; Galin, J. C. "Statistical n-butyl acrylate-(sulfopropyl) ammonium betaine copolymers. 5. Plasticization studies." *Macromolecules* **1993**, *26*, 4919.
 26. Gauthier, M.; Eisenberg, A. "Matrix polarity effects on ionic aggregation in a nitrated styrene ionomer." *Macromolecules* **1989**, *22*, 3756.
 27. Kim, J.-W.; Song, J.-M.; Cho, Y. J.; Kim, J.-S.; Yu, J. A. "Plasticization effects on the mechanical properties and morphology of cobalt and sodium neutralized poly (ethyl acrylate-co-acrylate) ionomers." *Polymer* **2006**, *47*, 871.
 28. Miwa, Y.; Koike, M.; Kohbara, Y.; Kutsumizu, S. "Effects of fatty acids having different alkyl tail lengths on rigidity of the shell region surrounding an ionic core and mechanical properties of poly (ethylene-co-methacrylic acid) ionomer/fatty acid blends." *Polymer* **2020**, *197*, 122495.
 29. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. "*Introduction to Ionomers.*" Wiley: New York, 1998.
 30. Kim, J.-S.; Jackman, R. J.; Eisenberg, A. "Filler and percolation behavior of ionic aggregates in styrene-sodium methacrylate ionomers." *Macromolecules* **1994**, *27*, 2789.

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워 준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 2년의 석사 과정 동안 많은 관심을 가지고 부족한 제게 칭찬을 아끼지 않고 많은 가르침을 주신 김준섭 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한, 부족한 제 논문을 심사해주신 조훈 교수님, 홍진후 교수님께 감사의 말씀 드립니다. 그리고 기초 실험실에서 함께 생활하며 인생의 선배로서 많은 조언과 가르침을 주신 고광환 박사님, 처음 대학원 들어와서부터 정말 셀 수도 없이 많은 도움을 준 윤관이오빠, 대학원 생활을 즐겁게 만들어 준 기철이오빠, 상희, 합성방 행요언니, 소희언니, 승찬이오빠, 생체방 형규오빠, 아리언니, 인선이언니 모두 감사하다는 말을 전합니다.

그리고 서로 대학원 생활 하면서 많은 공감과 위로가 되었던 헤민이, 학부 때부터 언제나 내 편이 되어주고 나를 응원해 주는 희진이, 그리고 내가 기쁠 때나 슬플 때나 언제나 함께 해주는 사랑하는 우리 10년 지기 삼팔 친구들 동음이, 민영이, 현빈이, 현정이, 은정이, 규민이, 시연이, 민성이, 찬웅이, 현규에게 정말 많은 힘이 되었고, 고마웠다는 말을 전합니다.

마지막으로 언제나 제 생각을 먼저 하고, 저를 자랑스럽게 생각해주시며, 저의 든든한 버팀목이 되어 주셨던 사랑하는 우리 부모님, 착한 내 동생 병열이에게도 감사와 사랑하는 마음을 담아 이 논문을 바칩니다.

2021년 12월
최인화