



2006年 2月

博士學位論文

고체 상태의 무정형 랜덤 아이오노머의 기계적 성질과 형태학

Mechanical properties and morphology of amorphous random ionomers in a solid state

朝鮮大學校大學院

高分子工學科

宋 柱 明

고체 상태의 무정형 랜덤 아이오노머의 기계적 성질과 형태학

Mechanical properties and morphology of amorphous random ionomers in a solid state

2006年2月日

朝鮮大學校大學院

高分子工學科

宋 柱 明

고체 상태의 무정형 랜덤 아이오노머의 기계적 성질과 형태학

指道教授 金 俊 燮

이 論文을 工學博士 學位 申請論文으로 提出함.

2005 年 12 月 27 日

朝鮮大學校大學院

高分子工學科

宋 柱 明

宋 柱 明의 博士學位論文을 認准함.

2005 年 12 月 27 日

朝鮮大學校大學院

목 차

List of	Table titles		iii
---------	--------------	--	-----

List	of	Figure	captions		iv
------	----	--------	----------	--	----

제 1 장 아이오노머의 물리적 성질 및 형태학 소개

References					
1.5. 아이오노머의 형태학					
1.4. 아이오노머의 연구에 쓰이는 테크닉들					
1.3. 아이오노머의 합성					
1.2. 아이오노머의 특징	2				
1.1. 아이오노머에 대한 정의					

제 2 장 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타 코네이트) 아이오노머 모폴로지

Referen	nces		5
2.4. 결	론		1
2.3. 결	과 및	및 고찰 22	2
2.2. 실	험)
2.1. 서	론		8

제 3 장 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타코네이트)와 폴리(에틸 아크릴레이트 -co-아크릴레이트) 아이오노머 블랜드 재료의 기계적 성질 및 형태학

- i -

References				 56
3.4.	결론			55
3.3.	결과	및	고찰	 42
3.2.	실험			40
3.1.	서론			 37

제 5 장 메소젠 단위체를 가지고 있는 폴리(스타이렌-co-스타이렌술포네이트) 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학

Refe	rences	5		 07
5.3.	결과	및	고찰	 90
5.2.	실험		•••••	85
5.1.	서론	•••••	•••••	 83

감사의 글 저작물 이용 허락서 부록

– ii –

List of table titles

Page 26 Table 2-1. SAXS data, Bragg spacing and densities for the P(EA-co- ITA) ionomers containing 5.8 and 11.9 mol% of functional units

Page 29 Table 2-2. The number of ion pairs per multiplet (N_{ionic}) and the radii of multiplet (r_{mul}) of the P(EA-*co*-ITA) ionomer containing 5.8 and 11.9 mol% of ionic repeat units.

Page 53 Table 3-1. SAXS data for the PEAITA/PEAA ionomer blends

Page 105 Table 5-1. SAXS data for the PSSANa ionomers and PSSA+LCP ionomers.

– iii –

List of figure captions

- Page 23 Figuer 2-1. SAXS profiles for 50%(left) and 100%(right) neutralized ionomers.
- Page 24 Figure 2-2. SAXS profiles for 50% (left) and 100% (right) neutralized ionomers.
- Page 43 Figure 3-1. Storage moduli(E') and loss tangents of PEAITA-5.8/ PEAA-6.5 ionomer blends as a function of temperature (measured at 1Hz). The weight ratios of the two ionomers are also indicated.
- Page 45 Figure 3-2. Storage moduli(E') and loss tangents of PEAITA-5.8/ PEAA-11.9 ionomer blends as a function of temperature (measured at 1Hz). The weight ratios of the two ionomers are also indicated.
- Page 47 Figure 3-3. Glass transition temperature of PEAITA/PEAA ionomer blends as a function of the relative amount of the PEAITA ionomer in the blends(1 Hz data). The dotted line shoew the modification of Fox equation.
- Page 50 Figure 3-4. Ionic moduli of PEAITA/PEAA ionomer blends vs. the weight percentage of the PEAITA ionomers in the blends(1 Hz data). The solid lines represent the model involving filler dispersed system. The dotted and medium dashed lines indicate the calculated moduli for the models involving connections in parallel and in series of two components, respectively.

- iv -

- Page 52 Figure 3-5. SAXS profiles for PEAITA-5.8 and PEAA-11.9 ionomer and PEAITA-5.8/PEAA-11.9 ionomer blends.
- Page 54 Figure 3-6. Scanning electron microscopy images of the surface of the fractured samples of PEAA-11.9 ionomer (left) and PEAITA-5.6/PEAA-11.9 ionomer blend (5/5 w/w) (right)
- Page 66 Figure 4-1. Infrared spectra(1400-900 cm⁻¹) of PSMA-2.1, PSMA-2.1-SSA-0.8-Na, and PSMA-2.1-SSA-3.9 ionomers.
- Page 67 Figure 4-2. Storage moduli and loss tangents of PSMA-2.1, PSMA-2.1-SS-0.8, PSMA-2.1-SS-1.4 and PSMA-2.1-SS-3.9 ionomers as a function of temperature, measured at 1 Hz.
- Page 70 Figure 4-3. Storage moduli and loss tangents of PSMANa-2.1, PSSANa-3.2 and MANa-SNa ionomer blend as a function of temperature, measured at 1 Hz.
- Page 72 Figure 4-4. Ionoic moduli of pure SSNa ionomers and SMASSNa ionomers as a function of sulfonate ion contents(1 Hz data).
- Page 75 Figure 4-5. Glass transition temperatures of PSSNa and PSMASSNa ionomers as a function of the sulfonate content (1 Hz data)

– v –

- Page 77 Figure 4-6. Areas under loss tangent peaks and the sum of the areas as a function of sulfonate content at 1 Hz.
- Page 79 Figure 4-7. SAXS profile of PSMANa, PSSANa and PSMASSNa ionomers.
- Page 91 Figure 5-1. DSC thermograms of the polystyrene homopolymer and PSSA ionomers neutralized with DEAPOA.
- Page 93 Figure 5-2. TGA thermograms of DEAPOA and PSSA ionomers neutralized with DEAPOA.
- Page 94 Figure 5-3. X-ray diffraction patterns of SSA ionomers neutralized with DEAPOA.
- Page 96 Figure 5-4. Polarized optical micrographs of ionomers. (a) PSSA3.7 (b) PSSA 6.8 and (c) PSSA 10.2
- Page 98 Figure 5-5. Storage moduli and loss tangents of PS and PSSA 3.7, PSSA 6.8, PSSA 10.2 ionomers as a function of temperature, measured at 1 Hz.
- Page 100 Figure 5-6. Ionic moduli of pure PSSANa ionomers and PSSA+LCP ionomers as a function of ion contents (1Hz data).
- Page 102 Figure 5-7. Glass transition temperatures of the pure PSSANa ionomers and PSSA+LCP ionomers as a function of ion contents (1Hz data).

– vi –

- Page 104 Figure 5-8. SAXS profiles of PSSANa ionomers, and PSSA+LCP ionomers.
- Page 106 Figure 5-9. Scanning electron microscopy image of P(S-*co*-SSNa) ionomers containing mesogen units. (a). 3.7 mol%, (b). 6.8 mol%, (c) 10. 2 mol%

– vii –

ABSTRACT

Mechanical properties and morphology of amorphous random ionomers in a solid state

Song, Ju-Myung Advisor : Prof. Kim, Joon-Seop Department of Polymer Engineering Graduate School Chosun University

Ionomers are ion-containing polymers that have a relatively small amount of ionic groups along relatively non-polar polymer backbone chains. Since their first appearance ca. 40 years ago, ionomers have been studied extensively because they exhibit unique physical properties owing to the ionic interaction. It has been well known that ionic groups of ionomers tend to aggregates since they are in a matrix of low dielectric constant, thus forming ionic aggregates (so-called multiplets). The rigidity of the multiplets depends on the strength of the ionic interactions between ionic groups, and the mobility of chains surrounding the multiplets is reduced. When the multiplets are sufficiently dense so that the regions of restricted mobility surrounding each multiplet overlap, thereby larger regions of restricted mobility (so-called clusters) form. The cluster regions show their own T_g , i.e. cluster T_g , that is higher than the T_g of ion-poor matrix phase. In the present study, we investigated the dynamic mechanical properties and morphology of amorphous random ionomers in a solid state using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and small-angle x-ray scattering (SAXS) techniques. This thesis consists of five chapters. In the first chapter as an introduction section, the history and general characteristics of ionomers

– viii –

presented. The second chapter deals with the morphology of poly(ethyl are acrylate-co-itaonate) ionomers neutralized with various cations as a function of ion contents, degree of neutralization, and the type of cations. In addition, the glass transition temperatures of poly(ethyl acrylate) ionomers neutralized with various cations were explored, as well. The change of the cation from Li^+ to either Na^+ or Zn^{2+} resulted in the increase in the Bragg distance between ionomers, i.e. the Bragg spacing increased from ca. 2.7 to 3.0 nm for the 5.8 mol% ionomers. For the 11.9 mol% ionomers, the Bragg spacing increased from ca. 2.4 to 2.7 nm, when the cation was changed from Li⁺ to either Na⁺ or Zn²⁺. These results indicated that the presence of the two ionic groups in the repeat unit probably affected the formation of multiplets. In that study, the SAXS data and the density values of the ionomers, the number of ionic groups per multiplet and the size of the multiplet of the ionomers were calculated. The multiplet radii were also calculated with the information of the estimated size of atoms in the multiplets. In the third chapter, the mechanical properties and morphology of homoblends of poly(ethyl acrylate-co- itaconate) (PEAITA) and poly(ethyl acrylate-coacrylate) (PEAA) ionomers were discussed. It was found that the compositional variation of the ionomer blends did not affect the matrix and cluster T_{gs} of the ionomer blends. However, the ionomer blends showed two ionic plateaus, and the changes in the two ionic moduli of the blends were directly related with the relative amounts of the two ionomers in the blends. In addition, it was observed that the calculated ionic moduli using the model dealing with hard filler dispersed soft matrix (and soft filler dispersed hard matrix) materials were close to the experimental ionic modulus values. Therefore, it was suggested that the PEAITA/PEAA ionomer blends acted not as miscible blend but as phase-separated composite materials. The fourth chapter describes the mechanical properties of poly(styrene-co-methacrylate-co-styrenesulfonate) ionic terpolymers. To prepare the terpolymers, the poly(styrene-co-methacrylic acid) copolymers were sulfonated. The dynamic mechanical data revealed that the ionic terpolymers showed mainly the properties of sulfonated ionomers. This implied that the strength of ionic interaction was more important than

– ix –

the ion content for determining the ionomer properties. In addition, the results obtained from SAXS experiments indicated that the morphology of the ionic terpolymers was mainly affected by Na-sulfonate ionic groups. Thus, it was speculated that when the neutralizing agents were added to the acid form terpolymers, the Na-sulfonated ionic groups, ionic interaction of which was stronger than that of the Na-carboxylate ionic groups, formed ionic aggregates with another Na-sulfonate ion pairs at their preferred distances. Then, the Na-carboxylate ion pair would reside in multiplets with Na-sulfonate ionic groups or in a matrix singly. Therefore, the morphology and mechanical properties of the ionic terpolymers depended mainly on the sulfonation level, not on the carboxylation degree. In the fifth chapter, the mechanical properties of the mesogen unit-containing poly(styrene-co-styrenesulfonate) ionomers were discussed. It was observed that the mesogen unist in the ionomer formed a nematic phase. It was also found that above 6 mol% of ions the ionic modulus changed significantly. The SAXS profiles showed that the size of the ionomers neutralized with Na.

– x –

제 1 장 아이오노머의 물리적 성질 및 형태학 소개

1.1. 아이오노머에 대한 정의

아이오노머라는 단어에 대한 정확한 정의를 내리기는 매우 어렵다. 처음에, 아 이오노머는 이온 그룹을 상대적으로 적게 가지고 있으며 에틸렌 구조를 가지고 있는 고분자에 사용되었다. 그러나 시간이 지남에 따라 아이오노머는 이온 그룹을 가지고 있는 고분자를 총칭하는 의미로 이용되고 있다. 하지만 이온 그룹을 가기고 있는 고분 자를 총칭해서 이야기하기는 매우 어렵다. 그 이유는 높은 이온 농도를 가지고 있는 고분자들이 마치 용액에서 높은 유전 상수를 가지고 있는 polyelectrolytes와 같은 특 징을 보여주기 때문이다. 이렇게 아이오노머와 polyelectrolytes을 구분하는 것은 매우 불분명하기 때문에 Eisenberg와 Rinaudo는⁽¹⁾ 아이오노머와 polvelectrolvtes에 대해 다 음과 같이 정의하였는데, 먼저 아이오노머는 "고체 상태에서 물질의 특정 영역 안에 있는 이온 상호작용(이온 회합체)에 의해 물질의 물리적인 특성이 좌우되는 고분자"라 고 하였다. 따라서 아이오노머의 특징은 이온 회합체에 의해서 이루어진 성분과 또 다른 성분으로 이루어져 있는 것으로 정의하였다. 한편 polyelectrolytes에 대해 알아보 면, 고분자를 높은 유전상수를 가지는 용매에 녹였을 때 그 고분자 용액의 성질이 보 통의 분자 크기 보다 더 먼 거리에서 좌우될 경우 이 고분자를 polyelectrolyte라고 정 의하였다. 이 정의의 이점은 아이오노머와 polyelectrolytes에 대해 명확하게 구분을 하 였으며, 아이오노머와 polyelectrolytes에 대해 정확하게 설명하였다는 점이다.⁽²⁻³⁾ 또한 이 정의는 아이오노머와 polvelectrolytes의 구성 원리에 대한 설명이기 때문에 매우 유용하며, 오랜 기간 동안 사용할 수 있을 것이다. 보통의 경우에 논문을 보면 아이오 노머는 통ㅎ상적으로 이온 그룹을 대략 10-15 mol% 정도 가지고 있는 고분자를 이야 기하지만, 그 외의 이온 농도범위에서 이온 그룹을 가지고 있는 재료들도 같은 위에서 정의한 "아오오노머"와 같은 물리적 성질을 가지면 아이오노머라고 이야기할 수 있다.

- 1 -

1.2. 아이오노머의 특징

이온기가 도입된 고분자는 비이온성 공중합체에 비해서 용융점도가 높고 높은 전기 전도도를 보인다. 또한 비이온성 고분자들에서 비해 독특한 성질을 가지고 있기 때문에 ion-selective 막, 포장 재료 및 열 가소성 elastomer 등에 사용된다. 아이오노 머는 적은 농도의 이온 그룹이 있어도 매우 높은 유전상수를 가지고 있어서, 비이온성 고분자들에 비해 큰 성질 변화을 보여 준다. 이러한 성질 변화는 이온 회합체(ion aggregation)이 고분자에 존재하기 때문에 일어나는 형태학의 변화에 의해서 나타난다 고 생각되며, 이 이온 회합체는 "multiplets"라고 부르며, 이 multiplet은 주위에 있는 고분자 주사슬을 잡고 있는 작용점으로 작용하여 사슬의 움직임을 제한하게 되며, 이 렇게 움직임이 제한된 영역을 cluster라고 부른다. 일반적으로 비이온성 공중합체의 경 우에 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, $T_{\rm g}$)만을 관찰할 수 있는데, 이 온기가 도입된 고분자의 경우에는 두 개의 T_{g} (matrix T_{g} 와 cluster T_{g})가 관찰된 다. (4-10) 또한, 결정성 고분자에 이온기를 도입한 경우에는 이온기의 상호 작용으로 인 해 고분자의 결정성이 떨어져 보다 투명한 고분자를 얻을 수 있으며 동시에 가공성이 향상된다. 한편, 아이오노머의 경우에 X-선 산란 실험에 의하면 비이온성 고분자들에 서는 관찰되지 않는 피크를 작은 각도 영역에서 보여주는데 이 피크를 보통 SAXS 피 크라고 한다.⁽¹¹⁾ 본 논문에서는 Bragg 거리를 multiplet 간의 평균 거리로 보았다.^[10,12] 이러한 SAXS 피크의 크기와 피크가 나타나는 각도는 matrix 고분자의 유전 상수와 유연성, 이온기의 종류 및 이온기의 농도에 따라 변하게 된다.(6-9)

- 2 -

아이오노머를 합성하는 방법에는 크게 2 가지가 있다. 첫째 matrix 고분자에 이온 기를 도입하는 방법인데, 대표적인 예로는 아래 Scheme 1와 같이 폴리스타이렌에 술폰 산기(-SO₃H)를 도입시키고 산 작용기를 중화시키는 방법이다.



Scheme 1

둘째, 비닐 단량체에 카복실산기(-COOH)와 같은 작용기를 가진 비닐 단량체를 공중합 시키고 중화시키는 방법이다. 이 방법의 대표적인 예로는 Scheme 2에서 보여 주듯이 에틸 아크릴레이트 단량체와 아크릴산 단량체를 공중합 시키고 여러 종류의 염기를 이 용하여 산 작용기를 중화시키는 방법이다.



Scheme 2

- 3 -

1.4. 아이오노머 연구에 쓰이는 테크닉들

과거 40여년에 걸쳐서, random 아이오노머의 형태학과 점탄성에 대한 연구가 광범위하게 이루어졌다. 이러한 연구는 많은 수의 논문⁽¹³⁻¹⁹⁾, 학회 개최, 총설⁽²⁰⁻²⁴⁾ 및 책^(4-6,7,9)의 형태로 발표 되었다. 연구의 형태는 보통 ionomer의 분석, 형태학 및 기계 적 성질을 연구로 대별되는데 연구에 사용된 테크닉들을 편의상 5개로 구분해보았다.

첫 번째 방법은 scattering 기술을 이용한 방법으로 small-angle x-ray scattering (SAXS)⁽²⁵⁻²⁹⁾, extended x-ray absorption fine structure (EXAFS)^(30,31), 그 리고 small-angle neutron scattering (SANS)⁽³²⁾ 등이 있다. 두 번째 방법으로는 분광 분석법을 이용한 방법으로, nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)⁽³³⁻³⁵⁾, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)⁽³⁶⁾, electron spin resonance spectroscopy (ESR)⁽³⁷⁾ fluorescence (또는 luminescence) spectroscopy⁽³⁸⁾ 그리고 mössbauer spectroscopy⁽³⁹⁾ 등이 있다. 세 번째 방법은 아이오노머의 유전상수 및 점 탄성 성질을 이용한 방법으로 dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)⁽¹⁻⁵⁾, rheometry 그리고 dielectric analysis (DEA)가 있다. 네 번째는 열 분석을 이용한 방 법으로 differential scanning calorimetry (DSC), 그리고 thermogravimetric analysis (TGA)가 있다. 마지막으로 현미경 기술을 이용한 transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) 그리고 scanning-transmission electron microscopy (STEM)가 있다. 본 연구에서는 주로 SAXS, DMTA와 DSC를 사용하였 으며, 이들 각각의 측정 방법은 본 실험에서 매우 중요하기 때문에 아래에 논의하였다.

- 4 -

(1) Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

DMTA는 재료들의 동적 · 기계적 성질을 측정하기 위해 사용된다. 일정한 싸 인 곡선의 압력으로 힘을 가하게 되면 탄성이 있는 재료는 일정한 범위까지는 변형이 일어나지 않는다. 하지만 그 한정 영역을 넘어서면 점성을 가지고 있는 재료의 성질에 의해서 변형(즉, strain)이 일어나게 된다. 압력이 점탄성물질[탄성력과 점성을 같이 가 지고 있는 재료]에 작용되게 되면, 결과적으로 생기는 긴장은 0°와 90° 사이의 손실 범 위에서 사라진다. 즉, 손실 범위는 압력과 같은 주파수 범위에서 일어나고 있는 내부의 운동에 의해서 압력이 사라지는 구간을 이야기한다.

여러 가지 복잡한 인자를 가지고 있는 모듈러스(bending 과 tensile에 의해서 측정되는 E^{*} 과 shear에 의해서 측정되는 G^{*})를 아래식과 같이 간단히 정의 할 수 있 다.

 $E^*(or G^*)(Nm^{-2}or Pa) = \frac{stress amplitude}{strain amplitude}$,

그러나 위의 정의는 모듈러스 각도에 대해서 전혀 고려하지 않았다. 그 이유 는 탄성력과 점성에 대한 각각의 구성 요소에 대해 정의하는 것이 편리하기 때문이다. 저장 모듈러스, E'(또는 G')는 완전하게 회수 가능한 에너지를 가리키는 말이며, 이렇게 회수 가능한 에너지에 대한 영향을 주는 인자는 탄성력에 의한 것으로 정의할 수있으며 아래식과 같다.

 $E^* (or G^{*'})(Nm^{-2} or Pa) = \frac{amplitude \ of \ in - phase stress componet}{strain amplitude.}$

한편, 손실 모듈러스[E"(또는 G")]는 아래식과 같다.

$E"(or G")(Nm^{-2} or Pa) = \frac{amplitude \ of \ out \ of \ phase stress \ componet}{strain amplitude}.$

한편 점성적인 성질은 재료 내부의 운동으로 손실되는 에너지라고 정의할 수 있다. 손실 탄젠트는 손실된 에너지(예를 틀면, 열에 의한 손실) 총계와 저장된 에너지 의 총계의 비율로 이야기되며 아래 식과 같다.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

여기서 얻은 E" 또는 tan 8 값의 극대값을 이용하여 고분자의 전이온도를 파악할 수 있다. 보통의 아이오노머는 일반적인 비이온성 고분자와 달리 두개의 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)를 가지고 있는데 상대적으로 낮은 온도 범위에서 나타나는 것은 주로 matrix 고분자 영역의 사슬들이 움직이기 시작하는 온도로 matrix T_g 라 하며, 보다 높은 온도 범위에서 나타나는 T_g 는 cluster 영역의 사슬이 움직이기 시작하는 온도인데 이를 cluster T_g 라 한다.

(2) Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC를 이용하여 열량 변화에 따른 고분자의 유리전이온도(*T*_g), 녹는점(*T*_m), 결정화 온도(*T*_c) 등을 관찰할 수 있다. 일반적인 고분자는 일정한 온도 구간에서 유리 전이온도를 보여주고 결정화 온도, 녹는점 등 다양한 열량 변화를 보여준다. 특히 *T*_g 는 고분자 사슬의 운동이 활발해지는 온도이기 때문에 고분자의 물리적 성질(즉, 밀도, 비열, 모듈러스, 에너지 흡수, 유전상수 등) 변화에 많은 영향을 준다.

DSC 작동원리는 시료와 기준 물질이 들어있는 cell를 가열 판에 놓고 정해진 가열 속도로 가열할 때 기계의 컨트롤 시스템은 시료와 기준 물질의 온도를 똑같이 유 지할 수 있도록 가열기의 에너지를 조절한다. 유리전이온도에서는 사슬이 움직이기 위

- 6 -

해 많은 열을 외부로부터 받아들여야 하므로 시료의 열용량은 갑자기 증가한다. 따라 서 두 용기의 온도를 같게 유지하기 위해서 시료 용기 쪽에 더 많은 에너지가 요구된 다. 이렇게 시료 쪽으로의 열 흐름의 차이[흡열(endothermic) 과정]은 DSC 곡선으로 나타나게 되며, DSC를 통해 상 분리된 결정성 영역의 열적 성질을 찾아내는 등 여러 가지 물성 변화를 관찰할 수 있다.

(3) Small-angle x-ray scattering (SAXS)

SAXS 연구의 기본적인 목적은 재료들의 전자 밀도 차이를 이용하여 정보를 얻는 것이다. SAXS를 이용하여 수 Å에서부터 수백 Å의 거리의 원자들의 형태를 조 사할 수 있다. 재료가 가지고 있는 고유한 전자 밀도들의 평균값의 차이를 고려하여 재료가 포함하고 있는 원자의 거리 및 크기를 비교할 수 있다. 결과적으로 재료들에서 일어나는 산란은 높은 전자 밀도가 존재하는 영역에서 일어난다고 이야기할 수 있으 며, 산란이 일어나는 영역은 더 낮은 전자 밀도를 가지고 있는 영역에 둘러싸여 있다 고 말할 수 있다.

X-선 산란은 X-선은 전자들과 상호작용을 하므로 물질에 있는, 전자 밀도의 차이를 이용하는 기술이다. X-선 산란정도(A)는 아래의 식과 같이 기술된다.

$$A(q) = \int \int \int \rho(r) e^{-iqr} dr,$$

여기서 p(r) 은 평균 전자 밀도, q 는 산란 벡터 그리고 r은 원자의 장소를 가리킨다. 산란벡터 q 는 빔 산란과 입사 광선의 파동 벡터의 차이를 나타내며, q 는 아래 식과 같이 정의할 수 있다.

$$q = 4\pi sin\theta/\lambda$$
,

-7 -

여기서 θ는 산란각의 반이며 λ는 X-선의 파장이다. 한편 산란강도는 아래식과 같이 이야기 할 수 있다.

$$I(q) = |A(q)|^2 = A(q) \times A(q)^*,$$

만일 시료들이 상호 작용하고 있는 입자로 이루어지면 산란 강도가 입자들과 입자 사 이 공간의 상호 관계의 기학학적 구조에 영향을 받을 수 있다. 그래서 산란 강도가 입 자들의 불규칙적인 방향성, 중심에서의 좌우 대칭이 일치할 수 있게 아래와 같은 수식 으로 나타낼 수 있다.

$$I(q) = P(q) \times S(q),$$

여기서 P(q)는 입자의 크기 및 입자의 형태에 대한 인자이며, S(q)는 구조에 의한 요 인인 입자들 사이의 조합 및 공간의 상호 관계에 의존한다. 랜덤 아이오노머에서 SAXS는 입자의 크기 및 형태가 불규칙하기 때문에 오직 구조적인 요인에 의해서 피 크를 관찰할 수 있다.

피크 꼭지점으로부터 q_{max} 값을 구할 수 있다. $2\pi/d_{Bragg}$ 식에 대입하여 작은 각도로부터 q_{max} 를 구할 수 있으며, 여기서 d_{Bragg} 는 Bragg 거리(= $n\lambda/2sin\theta$, 여기서 θ 는 x선의 다른 각도이며, $n = 1, 2, 3, \cdots$)이다.

SAXS는 일반적으로 방사선, monochromator, collimation system, sample holder, 그리고 detector로 이루어져 있다. 산란된 방사능은 detector을 통해 관찰된다. 한편 빔의 파장 그리고 시료와 detector 사이의 거리에 따라 다른 각도 범위의 결과를 얻을 수 있으며, 현재 실험에 사용된 X선은 포항에 있는 포항가속기 연구소의 synchrotron 방사능을 사용하였다.

- 8 -

1.5. 아이오노머의 형태학

아이오노머의 형태학을 설명하기 위해 많은 연구가 진행되었는데 그 중에 하 나가 실험을 통해 얻은 SAXS 데이터를 가지고 아이오노머의 형태학을 설명하는 방법 이다. 1974년 MacKnight 등에 의해서 Core-Shell 모델이, 1983년 Yarusso와 Cooper에 의해서 Hard-Sphere 모델이 제시되었다. 그 내용을 살펴보면 다음과 같다.

(1) Core-Shell 모델

MacKnight 등이 제시한 이 모델은 폴리(에틸렌-co-세슘 메타크릴레이트) 아 이오노머의 x-선 산란 실험을 통한 SAXS profile해석에 기초를 두고 있다. 이 모델은 core 형태의 이온쌍 회합체들이 전자 밀도가 높은(코어의 이온쌍 회합체들의 전자 밀 도 보다는 낮은) shell 형태의 물질에 둘러 싸여 있다고 가정하였다. 그 core는 반경이 약 8~10 Å이며 그 안에 약 50개의 이온쌍들을 들어 있으며 이를 둘러싸고 있는 탄화 수소 shell의 반경은 약 20 Å이라고 하였다 (아래 왼쪽 그림 참조).



Core-shell model



Hard-sphere model

- 9 -

(2) Hard-Sphere 모델

한퍼, Marx 등은 SAXS 피크가 이온 회합체들 간의 산란에 의해 생긴다고 했 는데, 그 피크는 유사결정성 격자(paracrystalline lattice)에 위치하고 있는 작은 입자들 인 이온 회합체들이 내부 입자 산란을 일으켜 생성된다고 하였다. 구 후, Yarusso와 Cooper는 multiplet들이 그 주변에 붙어 있는 탄화수소 층에 의해 결정되며 가장 근접 한 거리에서 liquid like order를 가진다고 하는 변형된 hard-spher 모델을 제안하였다 (위의 오른쪽 그림 참조). 이 모델은 전자 밀도가 높은 multiplet이 상대적으로 전자 밀 도가 낮은 탄화수소 물질로 둘러 싸여 있다는 가정을 사용하였다.^(23, 26)

하지만 위의 두 모델은 SAXS 피크를 설득력 있게 해석하는데 충분한 기준이 되지 못하며 특히 아이오노머가 가지는 두개의 Tg를 설명할 수 없었다. 이러한 아이오 노머의 형태학과 물리적인 성질을 동시에 합리적으로 설명하기 위해서 Eisenberg 등은 multiplet/cluster 개념을 도입하여 EHM(Eisenberg-Hird-Moore) 모델을 제시하였 다.⁽¹³⁻¹⁵⁾

(3) EHM 모델

EHM 모델에 의하면 유전 상수가 큰 이온기들이 비교적 작은 유전 상수를 가 지고 있는 매트릭스 고분자와 상 분리를 일으키며, 또한 이온기들이 서로 이온 상호 작용을 보여 'multiplet'이라고 부르는 구 형태의 이온 회합체를 형성한다. 이 multiplet 은 자기 주위에 있는 고분자 주사슬을 잡고 있는 작용점으로 작용하기 때문에 사슬의 움직임을 제한한다고 보았다. 이 움직임이 제한된 영역들은 이온 농도가 낮을 때는 서 로 분리되어 있으나 이온 농도가 점점 증가함에 따라 multiplet이 많아지게 되고 결국 에는 움직임이 제한된 영역들이 많아지게 되어 겹침 현상을 보이는데, 이 영역의 크기 가 100 Å 이상이 되었을 때 이 영역을 cluster라고 일컫는다. 한편 이것을 그림으로 나타내어 설명하면 다음과 같다. 다음 쪽의 왼쪽 그림을 보면 소듐 메타크릴레이트 이 온기들이 모여 있는 multiplet의 크기는 지름이 약 6 Å정도이며, 그 주위의 움직임이

- 10 -

제한된 영역은 폴리스타이렌의 경우에 약 10 Å 정도의 크기를 자진다. 그리고 오른쪽 그림을 보면 작은 구형들은 multiplet을 나타내며 그 주위의 어두운 부분은 사슬의 움 직임이 제한된 영역을 나타내는데 A에서 C로 갈수록 이온기의 농도가 증가하고 이에 따라서 움직임이 제한된 영역들의 겹침 현상이 일어나 점점 영역이 커짐을 나타내고 있다. 폴리스타이렌 아이오노머의 경우에 보통 두개의 유리전이온도를 보여주는데 EHM 모델에 의하면 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 유리전이온도는 비교적 이온 기가 적은 영역의 유리전이온도를 나타내는 것으로 이를 matrix *T*g라고 한다. 그리고 상대적으로 높은 온도에서 나타나는 유리전이온도는 움직임이 제한된 영역의 유리전이 온도인 cluster *T*g라고 하였다. 물론 이 culster *T*g 이상에서 multiplet 안의 이온쌍들이 동적으로 분리-결합(ion-hopping)을 반복한다고 보았다.^(7,8)



- 11 -

한편, 아이오노머가 multiplet을 이룰 때 영향을 받는 요인을 살펴보면 이온기 를 붙잡고 있는 주사슬의 종류(특히, 유리전이온도)와 이온기의 종류, 이온기의 위치, 이온기의 양 그리고 중화정도에 따라서 multiplet의 크기가 결정되고, 그 크기는 clustering 정도에 영향을 준다. 예를 들어 이온기가 카복실레이트(-COO⁻Na^{*})인 폴리 (스타이렌-co-소듐 메타크릴레이트) 아이오노머 경우에는 이온기가 술포네이트 (-SO₃⁻Na^{*})인 폴리(스타이렌-co-소듐 스타이렌술포네이트) 아이오노머보다 약한 이온 결합 세기로 훨씬 낮은 온도에서 ion-hopping이 시작된다. 일찍이 Kim 등은 이온기 (카복실레이트)와 주사슬이(폴리스타이렌) 동일한 아이오노머인 폴리(스타이렌-co-아 크릴레이트)와 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머릴 연구하였는데, 이온기 들이 multiplet을 이룰 때 한 이온기가 차지하는 각도(cone-angle)에 따라 multiplet 크 기에 영향을 준다는 것을 보고하였다. 그리고 주사슬의 종류에 따른 cluster 형성을 보 면, 극성 정도가 큰 주사슬을 갖는 아이오노머는 낮은 극성 값을 갖는 아이오노머에 비해 훨씬 multiplet 형성이 어려워져, 같은 이온 함량이라도 clustering 정도가 떨어진 다.

위에서 언급한 아이오노머의 구조적인 특성과 그와 상관된 물성으로 인하여 학계 및 산업계에서는 아이오노머의 응용분야에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 하 지만 아직 이온성 고분자의 사용 범위는 일반 고분자와 비교해 가격 경쟁력이 떨어져 산업계에서의 이용은 미미한 실정이다. 따라서 보다 체계적이고 다양한 연구가 진행되 어 아이오노머에 대한 이해가 깊어지면 산업계의 다양한 분야에서 아이오노머가 씅이 게 될 것이라고 기대 한다.

본 연구에서는 새로운 아이오노머를 합성하여 물리적 성질 및 형태학적인 분 석을 시도하고자 하였다. 또한 기존에 연구되어졌거나 만들어진 아이오노머를 블렌드 하거나, 양이온의 종류를 달리하였을 때의 기계적 성질 및 형태학적인 변화를 체계적 으로 관찰하고자 하였다. 따라서 제 2장에서는 폴리(에틸 아크릴레이트)를 기본 수지로

- 12 -

취하고 반복 단위에 이온기를 2개 가진 이타콘산을 가지는 새로운 랜덤 공중합체를 합 성한 후 SAXS을 이용하여 모폴로지를 알아보았다. 에틸 아크릴레이트와 이타콘의 몰 비율을 각각 89.1/11.9와 94.2/5.8비로 만들었으며, 중화제로 LiOH, NaOH 및 Zn(Ac)2를 사용하였고, 중화 정도를 각각 100 %와 50 %로 나누어 양이온의 종류 및 중화 정도 그리고 이타콘산의 함유량에 따라 변화되는 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타코네이트) 아이오노머의 모폴로지 변화를 관찰하였다. 본 실험을 통해서, 양이온의 종류와 중화정 도가 multiplet에 어떠한 영향을 미치는지 또한 matrix가 폴리스타이렌에서 폴리(에틸 아크릴레이트)로 바뀌었을 때 모폴로지에는 어떤 영향이 있는지에 대해 알아보고자 하 였다.

제 3 장에서는 폴리(에틸 아크리레이트-co-이타코네이트)[PEAITA] 와 폴리 (에틸 아크릴레이트-co-아크릴레이트)[PEAA] 아이오노머 동종블렌드의 기계적 성질 및 형태학을 조사하고자 한다. PEAITA 아이오노머는 반복단위 1개당 2개의 이온쌍을 가지고 있으며 PEAA 아이오노머는 반복단위 1개당 1개의 이온쌍을 가지고 있다. 두 아이오노머의 화학적 구조는 Scheme 1에 나타내었다. 그러므로 본 연구에서는 이온 그룹의 수, 이온 상호작용, 섞임성 그리고 아이오노머 블렌드의 성질에 대한 정보를 줄 것이다. 또한 폴리스타이렌 아이오노머 동종 블렌드와 폴리에틸 아크릴레이트 아이오 노머 동종 블렌드의 기계적 성질 및 형태학 자료들의 비교를 통하여 여러 아이오노머 블렌드의 matrix T_g -섞임성 사이의 상관관계에 대해 알아보고자 하였다.

제 4장에서는 다른 종류의 이온기를 지니는 폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산-*co*-술폰산)을 공중합 시켜서 이 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학을 알아보고자 하였 다. 본 실험을 통해서 알고자 하는 것은, 과연 한 사슬에 multiplet을 형성할 수 있는 이온기가 서로 다른 종류였을 때 그 이온기들이 multiplet 형성하는데 참여하고, 그 결 과 모듈러스는 얼마나 변화하는지, 아이오노머의 특징으로 나타나는 두개의 tan δ 피 크에 어떤 변화가 있는지, 그리고 새로운 아이오노머의 성질이 P(S-co-MA)와 P(S-co-SSA) 아이오노머의 중간적인 성질을 띠는지에 대해 알아보고자 하였다.

- 13 -

제 5장 에서는 메소젠 단위체를 합성하여 폴리(스타이렌-co-스타이렌 술포네 이트)[P(S-co-SSA)]를 이용하여 이온 농도에 따라 중화하여, 액정성 고분자의 특징을 DSC, XRD, TGA 및 편광 현미경을 이용하여 측정하였고, 동적·기계적 열분석기 (dynamic mechanical thermal analysis. DMTA) 및 SAXS를 이용하여 아이오노머의 특징으로 나타나는 두 개의 유리전이 온도와, 메소젠 단위체들관의 상관관계를 알아보 고자 하였다. 한편 본 논문은 각각의 장은 별개의 내용으로 구성되어 져있으며, 각각의 장은 하나의 논문으로 투고 중이기 때문에 일반적인 논문 구성과 다른 형태로 이루어 져 있다. 또한 부록에는 본문에 나와 있지 않는 논문 저자의 연구 내용을 첨부하였다.

- 14 -

References

- [1] Eisenberg A., Rinaudo M. Polymer Bull 24, 671(1990).
- [2] Eisenberg A., Farb H., Cool L. G. J. Polym. Sci. A-2 4 855(1966)
- [3] Eisenberg A., Adv. Poly. Sci. 5, 59(1967)
- [4] Holliday L., editor. Ionic Polymers. Applied Science Publishers: London, 1975
- [5] Eisenberg A., King M. *Ion-containing Polymers, Physical Properties and Structure.* Academic Press: New York, 1977.
- [6] Wilson A. D., Prosser H. J., editors. *Developments in Ionic polymers. Applied Science Publishers*: London, 1983
- Schlick S., editor. Ionomers: Characterization, Theory and Applications. CRC Press: Boca Ration, 1996
- [8] Tant M. R., Mauriz K. A. Wilkes G. L., editors. *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application.* Blackie Academic professional: New York, 1996
- [9] Eisenberg A., Kim J.-S., Introduction to ionomers. John Wiley & Sons: New York, 1998
- [10] Eisenberg A., Hird B., Moore R. B. Macromolecules 23, 4098(1990)
- Wilson F. C., Longworth R., Vaughan D. J. Polym. Preper. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 9, 505(1968)
- [12] MacKnight W. J., Taggart W. P., Stein R. S. *J. Polym. Sci.*: Symp. 45, 113(1974)
- [13] Eisenberg A., Yeager, H. L., Eds. *Perfluorinated Ionomer Membranes;* ACS Symp. Series 180; American Chemical Society: Washington, DC, 1982
- [14] Eisenberg A., Bailey, F. E., Eds. Coulombic Interactions in

- 15 -

Macromolecular Systems; ACS Symp. Series 302; American Chemical Society: Washington, DC, 1986

- [15] Eisenberg A., Ed. *Ions in Polymers; ACS Symp.* Series 187: American Chemical Society: Washington, DC, 1980
- [16] Eisenberg A., *Macromolecules*, **3**147(1970)
- [17] Pineri M., Eisenberg A.; Eds. *structure and properties of Ionomers*; NATO ASI Series, C198; D. Reidel Publishing. Co.: Dordrecht 1987.
- [18] Utracki L. A., Weiss R. A.; Eds. *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*; ACS Symposium Series 395; American Chemical Society: Washington, DC, 1989
- [19] Salmen L., Htun M, Eds. *Properties of Ionic Polymers*, Natural & Synthetic, STFI Meddelande; Stockholm, 1991.
- [20] Bazuin C. G., Eisenberg A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 271(1981)
- [21] MacKnight W. J., Earnest T. R. Jr., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 16, 41(1981)
- [22] Tant M. R., Wilkes G. L., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C28, 1(1988)
- [23] Mautitz K. A., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C28, 65(1988)
- [24] Fitzgerald J. J., Weiss R. A., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C28, 99(1988)
- [25] Longworth R., chapter 2 of ref 21.
- [26] Roche E. F., Stein R. S., MacKnight, W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* Ed., 18, 1035(1980)
- [27] Yarusso, D. J., Cooper, S. L. Polymer, 26, 371(1985)
- [28] Weiss R. A., Lefelar, J. A. Polymer, 27, 3(1986)

- 16 -

- [29] Williams C. E., Russell T. P., Jerome R., Horrion, *J. Macromolecules*, 19, 2877(1986)
- [30] Vlaic, G. In Structure and Properties of Ionomer, Pineri M.,
 Eisenberg A., Eds, NATO ASI Series, C198; D. Reidel Publishing. Co.:
 Dordrecht, 1987.
- [31] Ding Y., Register R. A., Nagarajan M. R., Pan H. K., Cooper S. L., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 26, 289(1988)
- [32] Earnest, T. R., Higgins J. S., Handlin D. L., MacKnight W. J. Macromolecules, 14, 192(1981)
- [33] Boyle N. G., McBrierty V. T. Eisenberg A. *Macromolecules* 16, 80(1983)
- [34] Gao Z., Zhong X.-F., Eisenberg A. Macromolecules 27, 794(1994)
- [35] Vanhoorne P. Jerome R., Teyssie P. Laupretre F. *Macromolecules* 27, 2548(1994)
- [36] Peiffer D. G., Hager B. L., Weiss R. A., Agarwal P. K., Lundberg R. D., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.231869(1985)
- [37] Yamauchi J. Yano s. *Macromolecules* 15, 210(1982)
- [38] Prieto N. E., Martin C. R., J. Electrochem. Soc. 131,751(1984)
- [39] Pineri M., Duplesis R., Gauthier S. Eisenberg A. In *Ions in Polymers*,
 Eisenberg A.; Ed., ACS Symp. Series 187; American Chemical Society:
 Washington, DC, 1980

- 17 -

제 2 장 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타코네이트) 아이오노머 모폴로지

2.1 서론

아이오노머란 일반적으로 15 mol% 이하의 이온기를 포함한 고분자를 말한다. 비이온성 고분자가 1개의 유리전이온도를 나타내는 반면 랜덤 아이오노머는 어느 이온 농도이상에서 2개의 유리전이온도(Ta)를 나타내는데, 이러한 아이오노머의 특징을 설 명하기 위해 Eisenberg 등에 의해 multiple/cluster모델(혹은 EHM 모델)⁽¹⁻⁷⁾이 제안되 었다. 이 EHM 모텔에의하면 아이오노머 내에는 몇 개의 이온기들이 모여 보통 구 형태의 이온 회합체인 'multiplet'을 이루고, 이 multiplet 주위에 폴리스타이렌 아이오 노머의 경우에 약 10 Å정도의 두께로 고분자 사슬의 운동성이 제한된 영역이 존재한 다. 일반적으로 아이오노머의 이온 농도가 증가하면 multiplet의 개수가 많아지고, 그 결과 multiplet 주위의 운동성이 제한된 사슬들이 이루는 영역이 겹치기 시작하며, 이 겹침 정도가 100 Å이상일 때 이 영역은 분리된 상처럼 행동하는데, 이러한 영역을 'cluster'라고 부른다. EHM 모텔에서는 아이오노머에서 나타나는 2개의 Tr 중 비교적 낮은 온도에서 나타나는 유리전이온도 (T_g) 를 matrix T_g 라고 하며, 상대적으로 높은 온 도에서 나타나는 T_{g} 를 cluster T_{g} 라고 하였다. 한편 아이오노머는 이 cluster T_{g} 를 보 인 후(혹은 cluster 7륜부터) multiplet내의 이온기들이 서서히 hopping하기 시작하여 더 온도를 올리면 아이오노머는 흐르는 성질을 보여준다. 그리고 이 모델에서는 X-선 실 험에서 작은 각도 영역에서 나타나는 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS)⁽⁸⁻¹⁵⁾ 피크는 cluster상내에 존재하는 전자 밀도가 높은 multiplet들이 산란 중심 (scattering centers)으로 작용하기 때문에 생기는 것이라고 설명하였으며, Hard-Sphere 모델에서 처럼 그 피크가 나타나는 각도인 $q(= 4\pi \sin\theta/\lambda, \phi/\eta)$ 어는 산란광의 각도/2이고, λ 는 파장)에서 계산된 Bragg 거리($D_{\text{Bragg}} = 2\pi/q$)에 전자 밀도가 높은 산란 중심, 즉 multiplet이 평균적으로 많이 존재한다고 설명하였다. 이러한 SAXS 피크의 크기와 피크가 나타나는 각도는 고분자 매트릭스의 유전상수와 유연성 그리고 이온기의 종류 및 양에 따라 변하게 된다.

- 18 -

지난 35년 동안 활발히 연구가 진행된 아이오노머의 종류는 아주 다양한데 대표적인 것 중 하나는 폴리스타이렌(PS)을 matrix로 하는 아이오노머이다. 예를 들어 Navratil과 Eisenberg, Hird와 Eisenberg는 폴리(스타이렌-*co*-소듐 메타크릴레이 트)[P(S-*co*-MANa)]⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ 아이오노머의 기계적 성질을 연구한 결과, 양이온의 종류와 농도를 바꿈에 따라 matrix와 cluster *T*g 온도가 변함을 관찰할 수 있었다. 또한 Kim 등은⁽¹⁹⁾ 메틸 그룹이 없는 폴리(스타이렌-*co*-소듐 아크릴레이트)[P(S-*co*-ANa)] 아이 오노머를 가지고 얻은 결과와 P(S-*co*-MANa) 아이오노머를 비교하여 메틸기를 수소 로 바꿈에 따라 변화하는 clustering 정도에 따른 기계적 성질을 관찰하였다. 이외에도 기존의 연구와 같이 폴리스타이렌을 주사슬로 갖지만 아크릴산이나 메타크릴산처럼 반 복 단위에 이온기가 하나가 아닌 이온기가 두 개인 이타콘산(itaconic acid)을 공중합 시켜서 이 아이오노머의 기계적 성질에 대한 연구가 Hong등에 의해 실시되었다. 이들 의 연구 결과를 살펴보면 폴리(스타이렌*-co*-소듐 이타코네이트)⁽²⁰⁻²⁴⁾ 아이오노머의 cluster tan δ 피크가 250 ℃에서 아주 약하게 나타나고 있으며, 모듈러스가 높은 온도 까지 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다.

한편, 지금까지 이온기를 반복 단위에 1개씩 가지고 있는 메타크릴레이트나 아크릴레이트 아이오노머에 대한 SAXS 연구는 어느 정도 행해졌으나 이온기를 2개씩 가진 이타코네이트 아이오노머에 대한 모폴로지 연구는 거의 전무한 실정이다. 앞에서 PS 아이오노머의 경우, 이타코네이트를 이온기로 가지면 clustering이 아주 약하게 일 어나나 culster Tg는 아주 높은 온도에서 일어난다고 언급하였다. 형태학에 대한 연구 결과를 보면 이온 단위체의 농도가 3.9 mol% 경우에 q = 1.4 nm⁻¹ (D_{Bragg} = 4.5 nm) 에서 SAXS 피크를 보여 준다. 그리고 이온 단위체의 농도가 증가하면 X-선 피크는 큰 각도로 이동하나 피크의 형태는 점점 더 넓어진 모양을 준다. 본 실험에서는 폴리 (에틸 아크릴레이트)를 기본 수지로 취하고 반복 단위에 이온기를 2개 가진 이타콘산 을 가지는 새로운 랜덤 공중합체를 합성한 후 SAXS을 이용하여 모폴로지를 알아보았 다. 에틸 아크릴레이트와 이타콘의 몰 비율을 각각 89.1/11.9와 94.2/5.8비로 만들었으 며, 중화제로 LiOH, NaOH 및 Zn(Ac)2를 사용하였고, 중화 정도를 각각 100 %와 50

- 19 -

%로 나누어 양이온의 종류 및 중화 정도 그리고 이타콘산의 함유량에 따라 변화되는 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타코네이트) 아이오노머의 모폴로지 변화를 관찰하였 다. 본 실험을 통해서, 양이온의 종류와 중화정도가 multiplet에 어떠한 영향을 미치는 지 또한 matrix가 폴리스타이렌에서 폴리(에틸 아크릴레이트)로 바뀌었을 때 모폴로지 에는 어떤 영향이 있는지에 대해 알아보고자 하였다.

2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타콘산)을 만들기 위해 각각 정제한 에틸 아크 릴레이트와 재결정하여 얻은 이타콘산을 1,4-dioxane에 녹여 약 60 ℃ 물중탕에서 자 유 라디칼 용액 공중합시켰으며 개시제로는 과산화 벤조일을 사용하였다. 반응시킨 고 분자를 THF로 희석시킨 후 희석 용액을 비용매인 메탄올에 떨어뜨려 고분자 침전을 얻었으며, 그 침전물을 거른 후 약 24시간 동안 60 ℃에서 진공·건조시켰다.

2.2.2. 적정, 중화 및 시편제작

만들어진 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타콘산)공중합체의 이타콘산 농도 (mol%)를 알기 위해 벤젠/메탄올(9/1, v/v)에 일정량의 고분자를 녹인 후 페놀프탈레 인 지시약을 넣고 표준화된 NaOH/메탄올 용액으로 적정하였다. 이타콘산의 농도는 5.8과 11.9 mol%이었다. Zinc acetate[Zn(Ac)₂], NaOH와 LiOH로 중화된 아이오노머를 만들기 위해 산 형태의 고분자를 벤젠/메탄올(9/1,v/v)에 녹인 후 메탄올에 녹인 염기 로 고분자의 카복시산을 각각 50% 그리고 100%중화시켰다. 중화된 아이오노머를 냉 동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며, 24시간 60 ℃에서 진공·건조시켰다. 앞으 로 시료의 이름은 x-y-z로 표시하는데, 여기서 x는 이온 단위체의 몰수, y는 중화제의 양이온 종류, 그리고 z는 중화 정도를 나타낸다. 소각 X-선 산란(SAXS) 실험을 위한

- 20 -

시편은 25 MPa 압력으로 150~170 ℃에서 압축성형하여 얻었으며, 이때 시료는 두께가 약 1mm이며 지름은 약 10 mm정도 되는 동전 형태였다.

2.2.3. 모폴로지 조사

폴리(에틸 아크릴레이트-*co*-이타코네이트) 아이오노머의 형태학에 대해 알아 보기 위하여 포항가속기연구소의 빔라인 4C1의 SAXS 실험장치를 사용하였다. SAXS 빔의 파장(λ)은 1.608 Å였고, 에너지는 2.8 keV였으며, 시편에 닿는 빔의 크기는 1 mm²보다 작았다. 검출기는 position-sensitve one-dimensional Si diode array detector 를 사용하였으며 시료와 검출기 사이의 거리는 300 mm 였다. 이 거리에서 얻는 *q* 값 의 범위는 0.61 nm⁻¹에서부터 5.91 nm⁻¹범위였다. 여기서 *q*는 4πsinθ/λ를 뜻하는데, 0는 산란 각도의 반이고 λ는 X-선의 파장이다. 실험은 대기하에서 실시하였으며, 실험 후 공기와 배경에 의해 생기는 오차를 보정하여 SAXS 피크의 상대적인 강도를 *q*의 함수 로 얻었다.

- 21 -
2.3. 결과 및 고찰

Figure 2-1은 Zn(Ac)₂, NaOH와 LiOH로 산 작용기를 50% 및 100%로 중화한 5.8 mol%의 이온 반복 단위를 포함한 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타코네이트) 랜덤 아이오노머의 상대적인 X-선 강도를 산란 각도의 함수로써 나타낸 것이다. 5.8-Zn-50% 아이오노머의 SAXS 피크를 살펴보면, shoulder 형태의 피크가 관찰되었 지만 정확한 위치를 결정할 수 없는 반면에, 5.8-Na-50% 아이오노머의 경우에는 SAXS 피크가 *q*값이 2.7 nm⁻¹에서 나타난다. 또한 Li 아이오노머도 2.4 nm⁻¹에서 SAXS 피크를 보여준다. 한편 중화정도를 50%에서 100%로 증가시키면 Zn²⁺로 중화한 아이오노머의 경우에 50% 중화에는 잘 확인이 안된 피크가 이번에는 *q* = 2.1 nm⁻¹에 서 잘 보이고 있으며, Na 아이오노머의 경우에는 50% 중화때 보다는 낮은 각도인 *q* = 2.1 nm⁻¹에서 SAXS 피크를 보여준다. 그리고 Li 아이오노머도 낮은 각도인 *q* = 2.3 nm⁻¹에서 SAXS 피크를 보여 주고 있음을 알 수 있다.

한편, 이온 단위체의 함량이 5.8에서 11.9 mol%로 증가하였을 때의 아이오노 머의 SAXS data를 Figure 2-2에 나타내었다. 11.9-Zn-50% 아이오노머의 SAXS data 를 살펴보면, 여기에서도 5.8 mol%의 경우와 마찬가지로 SAXS 피크는 shoulder 형태 로 보이고 있으며, 11.9-Na-50% 아이오노머의 경우에는 q = 2.5 nm⁻¹에서 피크를 보 여준다. 그리고 11.9-Li-50% 아이오노머도 2.44 nm⁻¹에서 피크를 보여줌을 알 수 있 다. 한편 100%로 중화한 아이오노머 경우에 Zn 아이오노머는 5.8 mol% 아이오노머의 경우와 마찬가지로 q = 2.3 nm⁻¹에서 SAXS 피크를 보여주기 시작하며, Na 아이오노 머는 중화 정도와는 상관없이 q 값이 같은 위치인 2.5 nm⁻¹에서 피크를 보여준다. 그 리고 Li 아이오노머는 q 값이 50 % 중화때 보다는 증가한 2.6 nm⁻¹에서 SAXS 피크 를 보여줌을 알 수 있다.

- 22 -



Figure 2-1. SAXS profiles for 50%(left) and 100%(right) neutralized ionomers.



Figure 2-2. SAXS profiles for 50%(left) and 100%(right) neutralized ionomers.

- 24 -

위에서 얻은 SAXS 피크의 최대점을 나타내는 q 값으로부터 아이오노머의 산 란 중심간의 평균 거리인 Bragg 거리(*D*_{Bragg} = 2π⁄q)를 계산하여 그 값을 Table 2-1에 나타내었다. 이 결과를 보면 5.8-Zn-100%의 아이오노머의 경우에는 DBragg 값이 3.0 nm 이며, Na 50 %와 100 % 아이오노머에서는 DBragg 값이 각각 2.4 nm 와 3.0 nm 이다. 즉, 중화도를 증가 시킬수록 DBragg 값이 증가하는데 이것으로 알 수 있는 것은 중화를 많이 시킬수록 multiplet의 개수가 감소하여 산란 중심간의 거리가 늘어난다는 것이다. 여기서 50 % 중화된 P(S-co-MANa) 아이오노머의 기계적인 성질에 대해 언 급하는 것이 필요하다. 이 경우에 중화되지 않은 50 %의 카복시산 작용기(-COOH)는 multiplet에 중화된 카복실레이트(-COO⁻NA⁺)와 같이 존재하여 H⁺ ↔ Na⁺ 이온 교환 반응을 일으켜 결과적으로 multiplet을 가소화시키게 되어, cluster Tg가 낮아진다. 이 기계적 성질에 대한 데이터로부터 유추할 수 있는 것은 50 % 중화도인 경우에 multiplet이 이온쌍과 산 작용기들로 느슨하게 이루어져있고, 100 % 중화도의 경우에 는 multiplet이 이온쌍만으로 단단히 결합어 있을 것이다. 따라서 본 실험의 경우에 100% 중화시킨 경우 에는 multipler 형성을 좌우하는 이온기간의 상호작용 영향이 아 이오노머 morphology 결정의 주된 요인으로 작용하여 단단하지만 개수로는 적은 수의 multiplet이 만들어지기 때문에 DBragg가 50 % 중화시킨 경우보다 더 커진다고 할 수 있다. 한편 Li 아이오노머의 경우에도 같은 경향성을 보여 산란 중심간의 평균 거리가 50 % 와 100 % 중화시켰을 때 각각 2.4 nm 와 2.7 nm였다.

한편 11.9 mol% 아이오노머의 경우, Zn 양이온으로 100 %로 중화한 시료의 Bragg 거리는 2.7 nm였고 Na로 50 % 중화한 경우에는 2.6 nm였으며, 100 % 중화한 경우에는 2.5 nm로 거의 변화가 없었다. 하지만 Li 양이온으로 중화한 아이오노머의 Bragg 거리는 중화도 50 %와 100 %에서 각각 2.6 nm와 2.4 nm로 5.8 mol% 아이오 노머의 경우와는 정반대의 경향성을 보여준다.

- 25 -

Ionomer	Q_{\max} (nm^{-1})	D _{Bragg} (nm)	Density ^a (g/cm³)
5.8-Zn-50%			1.185
5.8-Na-50%	2.7	2.4	1.174
5.8-Li-50%	2.4	2.4	1.165
5.8-Zn-100%	2.1	3.0	1.210
5.8-Na-100%	2.1	3.0	1.184
5.8-Li-100%	2.3	2.7	1.169
11.9-Zn-50%			1.354
11.9-Na-50%	2.5	2.6	1.245
11.9-Li-50%	2.4	2.6	1.221
11.9-Zn-100%	2.3	2.7	1.375
11.9-Na-100%	2.5	2.5	1.252
11.9-Li- 100%	2.6	2.4	1.224

Table 2-1. SAXS data, Bragg spacing and densities for the P(EA-*co*-ITA) ionomers containing 5.8 and 11.9 mol% of functional units

^aDenstiy was measured by using a pycnometer.

- 26 -

본 실험에서 얻은 아이오노머의 산란 중심간의 평균 거리인 Bragg 거리로부 터 5.8 mol% 아이오노머의 multiplet 당 이온쌍의 수를 계산할 수 있다. 물론 이 계산 은 산란 중심간의 거리는 입자간의 산란으로부터 얻어지는 Bragg거리와 관계된다는 가정에 기초를 하고 있다. 또한 모든 이온쌍은 산란 중심 내에 존재하며, 그러한 산란 중심은 단순 입방 격자내에 위치한다고 가정하였다. 물론 이런 가정들이 본 아이오노 머의 경우에 모두 성립한다고는 볼 수 없더라도 시료의 산란 중심에 있는 이온쌍의 수 를 정성적으로 비교하기 위하여 이 가정들을 사용하였다. 계산에 필요한 시료들의 밀 도는 비중병을 이용하여 구하였고, 위의 가정과 이온 농도, 그리고 아이오노머의 밀도 를 이용하여 산란 중심 당 이온쌍의 수를 계산 하였는데 예로 Na로 50% 중화된 아이 오노머를 들어 설명하겠다. 5.8-Na-50%의 경우에 이 아이오노머의 밀도는 1.193g/cm³ 이다. 이 아이오노머가 가지고 있는 고분자 구조 단위를 100[(에틸 아크릴레이트)/(이타 콘산) = (94.2/5.8)]으로 하고 5.8-Na-50%의 분자량(*MW*5.8-Na-50%)을 계산하였다.⁽²⁶⁾

$$MW_{5.8-Na-50\%} = MW_{EA} \times 94.2 + (MW_{ITANa} \times 5.8 + MW_{ITA} \times 5.8)/2$$
 (1)

여기서 MW_{EA} 는 에틸 아크릴레이트의 분자량, MW_{ITANa} 는 소듐 이타코네이트의 분자 량, 그리고 MW_{ITA} 는 이타콘산의 분자량이다.이렇게 구해진 분자량($MW_{5.8-Na-50\%}$)에서 1g 당 이온쌍의 몰수($MOL_{5.8-Na-50\%}$)를 아래와 같이 계산하였다.

$$MOL_{5.8-Na-50\%} = (1g/MW_{5.8-Na-50\%}g) \times 5.8 \text{ mol}\%$$
 (2)

따라서 1g 당 이온쌍의 수(Nionomer)는 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$N_{\text{ionomer}} = 6.02 \times 10^{23} \times MOL_{5.8-Na-50\%}$$
 (3)

한편 multiplet이 단순입방 격자안에 존재한다고 생각하면 D_{Bragg} 값을 이용하여 multiplet 한 격자당 부피($V_{\text{mul-lg}}$)를 구할 수 있다.

- 27 -

$$V_{\text{mul-lg}} = \left(\mathcal{D}_{\text{Bragg}} \right)^3 \tag{4}$$

그리고 아이오노머 lg 당 밀도($d_{5.8-Na-50\%}$)값을 이용하여 lg 당 부피를 계산할 수 있으며, lg 당 부피에 multiplet 한 격자당 부피를 나누어주면 lg 속의 multiplet 수 $(N_{\rm mul})$ 를 구할 수 있다.

$$\mathcal{N}_{\rm mul} = \left(\frac{1}{d_{5.8-\rm Na}-50\%}\right) / V_{\rm mul-1g} \tag{5}$$

이렇게 계산된 1g 속의 multiplet $eq(N_{mul})$ 와 1g당 이온쌍의 $eq(N_{ionomer})$ 에서 산란 중 심당 이온쌍의 $eq(N_{ionic})$ 를 계산할 수 있다.

$$N_{\rm ionic} = N_{\rm mul} / N_{\rm ionomer}$$
 (6)

각각의 양이온과 중화정도에 따른 1g당 이온쌍의 수 값을 Table 2에 나타내었다

또한, 각 시료의 산란중심의 크기도 계산하였다. 산란 중심의 크기를 계산하기 위해서 먼저 폴리(에틸 아크릴레이트-*co*-프로필렌)(프로필렌 함량 = 5.8 mol%) [P(EA-5.8-PP)]의 밀도를 알아보았는데 그 이유는 화학 구조식을 보면 이 고분자와 폴리(에틸 아크릴레이트-*co*-이타코네이트)아이오노머의 밀도 차이는 이온기의 존재 여 부에서 기인하기 때문이다. 즉, 5.8 mol% 아이오노머의 몰당 부피가 에틸 아크릴레이 트/프로필렌 공중합체[P(EA-5.8-PP)]의 몰당 부피보다 더 크다면 그것은 오로지 이온 기가 존재하기 때문에 늘어난 부피이므로 그 부피가 바로 산란 중심(이온기들만 산란 중심에 존재한다고 가정하는 경우)들의 부피가 되기 때문이다. 그런데 불행히도 밀도 측정을 위한 P(EA-5.8-PP)공중합체를 구할 수 없기 때문에 본 실험에서는 폴리(에틸 아크릴레이트)와 폴리프로필렌의 밀도를 비중병을 이용하여 측정하였고(그 값은 각각

- 28 -

	Type of lattices								
Ionomer	simple cubic		body-centered cubic		face-centered cubic				
	$N_{ m ionic}$	$r_{ m mul}^{ m a}$	$r_{ m mul}^{ m b}$	$N_{ m ionic}$	$r_{\rm mul}^{\rm a}$	$r_{ m mul}^{ m b}$	$N_{ m ionic}$	$r_{ m mul}^{ m a}$	$r_{\rm mul}^{\rm b}$
5.8-Na-50%	5.1	3.8		3.9	3.4		3.6	3.4	
5.8-Li-50%	5.7	3.8		4.3	3.5		4.0	3.4	
5.8-Na-100%	21.6	5.2	6.2	16.5	4.7	5.6	15.1	4.6	5.4
5.8-Li-100%	16.4	4.3		12.6	4.0		11.6	3.8	
11.9-Na-50%	13.9	4.2		10.7	3.8		9.9	3.7	
11.9-Li-50%	14.7	4.4		11.3	4.0		10.4	3.9	
11.9-Na-100%	27.0	5.2	6.6	20.8	4.8	6.1	19.1	4.6	5.9
11.9-Li-100%	23.7	4.9		18.2	4.5		16.7	4.4	

Table 2-2. The number of ion pairs per multiplet (N_{ionic}) and the radii of multiplet (r_{mul}) of the P(EA-*co*-ITA) ionomer containing 5.8 and 11.9 mol% of ionic repeat units.

^a radius calculated form $V_{\text{mul}} = V_{\text{i}}/N_{\text{mul}}$ and $r_{\text{mul}} = \{(V_{\text{mul}} \times 3)/(4 \times \pi)\}^{1/3}$.

 $^{\rm b}$ radius calculated by assuming the volume per atom in the multiplets as 11.3 ${\rm \AA}^3.$

- 29 -

1.13 g/cm³, 0.965 g/cm³) 조성비로 단순 비교하여 P(EA-5.8-PP)의 밀도(*d*_{P(EA-5.8-PP)})를 계산하였다. 이렇게 계산된 밀도는 PP의 함유량에 따라 각각 5.8 mol%에서는 1.120 g/cm³이였고 11.9 mol%에서는 1.123 g/cm³ 였다.

산란 중심 크기의 계산을 간단히 하기 위하여 위에서 처럼 P(EA-5.8-PP) 사슬이 100 개의 구조단위(에틸아크릴레이트/프로필렌=94.2/5.8)로 이루어졌다고 가정하여 밀도와 분자량(*MW*_{P(EA-5.8-PP)-100})으로부터 몰당 부피(*V*_{P(EA-5.8-PP)})를 아래의 식으로 구하였다.

$$V_{P(EA-5.8-PP)-100} = M W_{P(EA-5.8-PP)-100} / d_{P(EA-5.8-PP)}$$
(7)

또, 5.8-Na-100% 아이오노머의 경우에는 밀도($a_{5.8-Na-100\%} = 1.197 \text{ g/cm}^3$)와 그 구조를 100 단위(에틸아크릴레이트/Na이타코네이트=94.2/5.8)로 계산한 분자량($MW_{5.8-Na-100\%}$)으로부 터 몰당 부피($V_{5.8-Na-100}$)를 계산하였다.

$$V_{5.8-Na-100\%} = MW_{5.8-Na-100\%} / d_{5.8-Na-100\%}$$
(8)

위의 두 식을 이용하여 100개의 반복구조 단위를 가진 고분자 1mol에 이온기가 들어 가면서 생긴 이온기만의 부피($V_{i,5.8-Na-100\%}$)를 계산할 수 있다.

$$V_{i,5.8-Na-100\%} = V_{5.8-Na-100\%} - V_{P(EA-5.8-PP)-100}$$
(9)

그리고 앞에서 언급한 것처럼 단순 입방 격자에 산란 중심이 존재하고 Bragg거리는 multiplet 사이의 거리를 나타낸다는 가정으로부터 5.8-Na-100% 아이오노머내의 산란 중심의 수 (N_{mul})를 구한 다음, 그 수로 이온기만이 차지하는 부피를 나누어주면 산란 중심 한 개의 부피(V_{mul})를 구할 수 있다.

$$V_{\rm mul} = V_{\rm i, 5.8-Na-100\%} / N_{\rm mul}$$
 (10)

- 30 -

그리고 산란 중심을 구형으로 가정하면 아래 식(11)과 같이 산란 중심의 반지름(*r*_{mul}) 을 구할 수 있다.

$$r_{\rm mul} = \left[(V_{\rm mul} \times 3) / (4 \times \pi) \right]^{1/3} \tag{11}$$

각각의 양이온에 따른 산란 중심의 반지름 값을 Table 2에 나타내었다. 한편 체심 입 방체와 면심입방체의 경우를 가정하여 계산 값도 Table 2에 나타내었다.

이온 함량이 5.8 mol%에서 나타나는 모폴로지 변화를 관찰하기 위하여 Table 2-1과 Table 2-2의 값을 비교해 본 결과 Zn²⁺ 아이오노머의 경우에 50 %로 중화한 경우에 SAXS 피크의 위치를 정확하게 관찰할 수 없기 때문에 Bragg 거리를 확인할 수 없었지만, 중화도가 100 %인 경우에는 Bragg 거리는 3.0 nm이었다. 또한 산란 중 심에 존재하는 이온쌍의 수(Nionic)는 단순 입방체로 계산한 경우에 약 22개였으며, 산 란 중심의 반지름은 4.1 Å이었다. Na⁺ 아이오노머는 중화도가 50 %에서 100 %로 증 가함에 따라 Bragg 거리가 2.4 nm에서 3.0 nm로 증가하였으며 산란중심에 존재하는 이온쌍의 수(Nionic)에서도 약 5개에서 22개로 증가함을 알 수 있었다. 또한 단순입방체 일 때 산란 중심의 반지름은 3.8 Å에서 5.2 Å로 증가하였다. Li^{*} 아이오노머의 경우에 는 중화도가 50 %에서 100 %로 증가함에 따라 Bragg 거리가 2.4 nm에서 2.7 nm로 증가하였으며 산란 중심에 존재하는 이온쌍의 수는 약 6개에서 16개로 증가하였다. 그 리고 면심 입방일 때 산란 중심의 반지름은 3.8 Å에서 4.3 Å로 증가하고 있음을 관찰 할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 Zn²⁺는 다른 양이온인 Na⁺와 Li⁺에 비해 중화 정도 의 차이에 따라서 많은 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다. 그 이유는 아마도 아래 두가인 것 같다. 먼저 Zn²⁺ 아이오노머는 zinc acetate를 중화제로 사용하여 얻는데 zinc acetate가 카복시산과 반응하여 중화할 때는 Zn²⁺와 Zn(CH₃COO)⁺ 두 가지 형태 로 작용한다고 알려져 있다. 따라서 Zn(CH₃COO)⁺ 형태로 중화에 참여한다면 비록 산 작용기의 양에 맞게 당량으로 중화제를 넣었더라도 중화가 100% 이루어지지 않는다. 동시에 아세테이트기가 multiplet 안에 존재하게 되면 multiplet의 크기는 커지게 되면

- 31 -

이온기간의 상호작용은 약하게 되어 또한 multiplet이 보다 더 느슨한 형태로 이루어질 것이다.^(24,25) 또 다른 이유는 Zn²⁺이온은 2가 이온이기 때문에 음이온기 2개가 한 Zn²⁺ 이온을 중화시키기 위해 필요하다. 그런데 본 실험에서 쓰이는 이타코네이트 반복단위 는 이온기 2개를 사슬의 같은 탄소에 가지고 있다. 따라서 이 두 음이온과 Zn²⁺가 서 로 결합하여 multiplet을 이루는데 입체적으로 보아 상당한 어려움이 있다. 따라서 Zn 아이오노머의 경우에는 multiplet을 이루는 것이 Li 이나 Na아이오노머의 경우보다 쉽 지 않고 동시에 이온기 함량이나 중화정도에 따른 영향을 아이오노머의 모폴로지는 많 이 받는 것 같다.

한편 Na⁺ 아이오노머와 Li⁺ 아이오노머의 경우에는 중화 정도가 증가함에 따 라 Bragg 거리가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 이온 농도가 50에서 100% 로 증가함에 따라 분산된 형태로 존재하던 이온들이 커다란 이온 집합체 형태로 재구 성됨을 추측할 수 있었으며, 이는 산란 중심의 이온쌍의 수와 산란 중심의 반지름을 관찰하면 더욱 명확히 확인할 수 있다. 즉 중화 정도가 50 %에서 100 %로 늘어나면 단순입방체일 때 산란 중심에 존재할 수 있는 이온쌍 수는 두배로 증가해야 하지만 각 각 4, 3배의 이온수로 증가하는 반면에 산란 중심의 반지름의 크기는 0~1 Å 정도 증 가하는데 그쳐 완전한 크기의 산란 중심을 형성하지 못하다가 중화 정도가 증가함에 따라 완전한 크기의 산란 중심을 형성하는 현상으로 설명할 수 있다.

한편 이온 함량이 5.8에서 11.9 mol%로 증가하였을 때 아이오노머의 모폴로지 변화가 어떻게 일어나는지를 Table 2-1과 Table 2-2의 결과로 알아보자. Table에 나 와 있는 값들 중 Zn 아이오노머 값은 앞에서 언급했다시피 1가 양이온으로 중화시킨 아이오노머의 모폴로지에서 계산한 값들과는 다른 조건이기 때문에(즉, 2가 양이온이 아니라 1가 양이온으로 작용이 가능하니까) 언급하지 않기로 한다. 단지 그 값들은 Table을 완성하기 위해 같은 방식으로 계산한 값임을 밝혀둔다.

우선 Na⁺ 아이오노머의 경우에 Bragg 거리는 중화 정도와 관계없이 비슷하게

- 32 -

2.6와 2.5 nm의 거리(Table1)에서 산란 중심을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 또 한 산란 중심에 존재하는 이온쌍의 수를 관찰해 본 결과(Table2) 이온쌍의 수는 50 % 에서 100 %로 증가함에 따라 위의 5.8 mol%때는 4배 증가하였으나 11.9 mol%경우에 는 약 14개에서 27개로 2배 증가에 그쳤으며, 산란 중심의 반지름도 4.2 Å에서 5.2 Å 으로 증가하였다. Li^{*} 아이오노머의 Bragg 거리는 중화도가 50 %에서 100 %로 증가 하면 2.60 nm에서 2.42 nm로 감소하였다. 한편 단순 입방체일 때 산란 중심에 존재하 는 이온쌍의 수도 중화도가 50 %에서 100 %로 증가함에 따라 약 15개에서 24개로 증 가하였으며, 반지름도 4.4 Å에서 4.9 Å로 증가하였다. 이러한 결과는 앞에서 언급했다 시피 5. 8mol% 아이오노머와는 다른 모폴로지를 보이고 있다는 것을 나타낸다. 즉, 어 느 정도의 이온 농도까지는 아이오노머의 모폴로지에 중화 정도가 큰 영향을 미치지 만, 그 이상의 이온 농도가 되면 중화 정도가 미치는 영향이 상대적으로 작아진다고 할 수 있다.

한편 체심 입방체 및 면심 입방체의 산란 중심의 경우를 가정하고 계산한 값 들에서도 단순 입방체의 경우와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 한편 Kim 등은 P(S-*co*-MANa) 아이오노머의 경우 소듐 카복실레이트로 이루어진 multiplet안의 원자 당 부피는 11.3 A³이라고 가정하였다. 이 값을 이용하여 본 실험에서 얻은 multiplet당 이온수에서 multiplet의 크기를 구하고 여기서 반지름을 구하여 Table 2에 실었다. 5.8 mol% 아이오노머의 경우 NaOH로 산 작용기를 50 % 중화시켰을 경우는 두 계산값이 거의 일치하였으나 중화 정도를 100 %로 증가시키면 11.3 A³을 소듐 카복실레이트의 원자 평균 부피라고 생각하여 계산한 반지름이 약 0.8~1 Å정도 더 커짐을 알 수 있 었다. 이러한 차이는 이온 농도를 증가 시켰을 때 더 잘보이는데 11.9 mol% 경우 산 작용기를 50% 중화시키면 반지름의 차이가 약 1~1.1Å정도 나고 100 % 중화시킨 경 우에는 1.3~1.4Å 정도 차이가 난다. 이렇게 차이가 나는 이유는 아마도 P(S-*co*-MANa)아이오노머의 경우에는 이온 반복 단위당 1개의 양이온과 음이온이 존 재하는 대신 이타코네이트의 경우 서로 인접해 있는 두 개의 음이온이 multiplet을 형성할 때 입체장애를 받기 때문에 음이온의 100%가 multiplet을 이루지 못하기 때문인 것 같다.

- 33 -

2.4. 결론

5.8 mol% 아이오노머의 경우, 산 작용기의 중화 정도가 50 %에서 100 %로 늘어나면 산란 중심에 존재할 수 있는 이온쌍 수는 두배로 증가해야하지만 각각 4배와 3배의 증가하는 반면 산란 중심의 반지름의 크기는 0~1 Å정도 증가하는데 그치는데 이는 완전한 크기의 산란 중심을 형성하지 못하다가 중화 정도가 증가함에 따라 완전 한 크기의 산란 중심을 형성하기 때문으로 생각된다. 11.9 mol% 아이오노머의 경우, NaOH로 중화했을 때 이론적인 계산값보다 multiplet의 반지름 크기가 작음을 관찰할 수 있었다. 이것으로부터 서로 인접해 있는 두 개의 음이온이 multiplet을 형성할 때 입체 장애를 받기 때문에 음이온의 100%가 multiplet을 이루지 못한다고 유추할 수 있 었다. Zinc acetate를 중화제로 사용했을 경우 Zn²⁺와 Zn(CH₃COOH)^{*}로 존재하기 때문 에 산 작용기에 맞게 당량으로 중화제를 넣었더라도 중화가 100% 이루어지지 않는다. 또한 Zn²⁺ 이온은 2가 이온이기 때문에 음이온기 2개가 한 Zn²⁺ 이온을 중화시키기 위 해 필요한데 이타코네이트 반복 단위는 같은 탄소에 이온기를 2개 가지고 있기 때문에 두 음이온과 Zn²⁺가 서로 결합하여 multiplet을 이루는데 입체적인 장애가 발생한다. 따라서 zinc acetate로 중화한 경우 P(EA-co-ITA) 아이오노머는 multiplet을 잘 이루 지 못한다고 유추할 수 있었다.

- 34 -

References

- S. Schlick, Ed. *Ionomer: Characterization, Theory, and Applications,* CRC Press, Boca Raton, 1996
- [2] Tant MR, Mauritz KA, Wilkes GL. editors. *Ionomers: synthesis, structure, properties and applications*, New York: Blackie Academic & Professional, 1997.
- [3] Eisenberg A, Kim J-S. *Introduction to ionomers*, New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [4] Eisenberg A., Hird B. and Moore R. B., *Macromolecules*, 23, 4098 (1990)
- [5] Eisenberg A. *Macromolecules*, 3. 147(1970)
- [6] Yarusso D. J. and Cooper S. L., *Macromolecules*, 16, 1871(1983)
- [7] Moore, R. B., Bittencourt M., Gquthier M. Williams, C. E. and Eisenberg A. *Macromolecules*, 16, 1871(1983)
- [8] MacKnight W. J., Taggert W. P., and Stein R. S., J. Polym. Sci, Polym. Symp., 45, 113(1974)
- [9] Peiffer D. G., Weiss R. A. and Lundberg R. D. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 1503(1982).
- [10] Yarusso D. J. and Cooper S. L., *Polymer*, 26, 371(1985)
- [11] Fizgerald J. J., Kim D. and Weiss R. A., J. Polym. Sci. Polym. Lett 24, 263(1986)
- [12] Weiss R. A. and Lefelar J. A., Polymer, 27, 3(1986)
- [13] Galambos A. F., Stockton W. B., Koberstein J. T., Sen A., Weiss R.A. and Russell T. P. *Macromolecules* 20, 3091(1987)
- [14] Ding Y. S., Hubbard S. R., Hodgson K. O. Register R. A., and Cooper S. L., *Macromolecules*, 21, 1698(1988)

- 35 -

- [15] Register R. A., Sen A., Weiss R. A. and Cooper S. L., *Marcomolecules*, 22, 2224(1989)
- [16] Register R. A. and Cooper S. L., *Macromolecules* 23, 310(1990)
- [17] Moore R. B., Gauthier M., Williams C. E. and Eisenberg A., Macromolecules, 25, 5769(1992)
- [18] Chu B., Wu D. Q., Lundberg R. D. and MacKnight W. J., Macromolecules, 26, 994(1993)
- [19] Wu D. Q. Chu B. Lundberg R. D. and Macknight W. J. Macromolecules, 26, 1000(1993)
- [20] Wang J., Li Y., Peiffer D. G. and Chu B., *Macromolecules*, 26, 2633(1993)
- [21] Li Y., Peiffer D. G. and Chu B., *Macromolecules*, 26, 4006(1993)
- [22] Jiang M., Gronowski A. A., Yeager H. L., Wu G., Kim J.-S. and Eisenberg A. *Macromolecules*, 27, 6541(1994)
- [23] Weiss R. A., Agarwal P. K. and Lundberg R. D., J. Appl. Polym. Sci.
 29 2791(1984)
- [24] Smith P. and Eisenberg A. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 26, 569(1998)
- [25] Fan X. D. and Bazuin C. G., *Macromolecules*, 28, 8216(1995)
- [26] Song J.-M., Hong M. C. Kim J.-S., Yoo J. Yu J.-A and Kim W. Macromolecular Research, 10 304(2002)

제 3장 폴리(에틸 아크릴레이트-co-이타코네이트)와 폴리(에틸

아크릴레이트-co-아크릴레이트) 아이오노머 블레드 재료의

기계적 성질 및 형태학

3.1. 서론

이온 그룹을 가지고 있는 무정형 랜덤 아이오노머의 이온 회합체들은 multiplet이라고 불리며⁽¹⁾, 이들 multiplet은 고분자 matrix 안에 존재하여 고분자들의 물리적 성질과 형태학에 많은 영향을 미친다고 알려져 있다^(2,3). 아이오노머는 두개의 유리전이온도(Tgs)를 가지고 있으며, 매우 작은 각도에서 측정되는 소각 x-선 산란 (SAXS)실험에서 아이오노머 피크를 확인할 수 있다. 이러한 특징은 하나의 유리전이 온도를 가지며, SAXS 피크를 관찰할 수 없는 비이온성 무정형 고분자와 비교된다. 무 정형 랜덤 아이오노머의 특징인 두개의 유리전이온도 그리고 SAXS 피크에 대한 설명 을 위하여, Eisenberg, Hird 및 Moore에 의해서 multiplet/cluster 모델(EHM 모델)이라 고 불린다. 이 제안되었다. 이 모델에 의하면 multiplet 주의에 있는 고분자 사슬들의 움직임이 제한된 영역이 존재한다. 또한 낮은 이온 농도에서는 적은 multiplet을 형성 한다고 이야기하였다. 그리고 이온 농도가 점점 증가함에 따라 multiplet이 많아지게 되고 결국에는 움직임이 제한된 영역들이 많아지게 되어 겹쳐지는 영역이 증가하며, 결국 큰 영역을 이루게 되는데 이러한 영역을 cluster라고 부른다⁽⁵⁻¹⁰⁾. cluster의 최소 범위는 약 10 nm이며, 이때 아이오노머에서는 두개의 유리전이온도를 가지며, 비교적 낮은 온도에서 나타나는 유리전이온도를 matrix $T_{\rm e}$ 라고 하며, 높은 온도에서 나타나는 유리전이온도를 cluster Tg라고 한다. 이 EHM 모델에서 SAXS 피크의 위치는 multiplet 사이의 간격과 관련된다.⁽¹⁻¹⁵⁾

그 동안, 여러 아이오노머 블렌드에 대한 기계적 성질 및 형태학에 대한 연구 가 한창 진행되었다.⁽¹⁶⁾ 이들 아이오노머 블렌드중에 한 종류는 "동종 블렌드 (homoblend)"이다. 여기서 아이오노머 동종 블렌드는 다른 이온 반복 단위를 가지고

- 37 -

있지만 고분자 주 사슬의 종류는 같은 두개의 아이오노머를 혼합하는 것을 의미한다. 이와 같은 아이오노머 동종 블렌드는 서로 다른 화학적 구조를 갖는 두 아이오노머 주 사슬의 반발 작용에 의해 야기 되어진 문제점을 얼마가 피하거나 줄일 수 있다는 것이 다. 예를 들어 폴리스타이렌(PS)을 주 사슬로 하는 폴리(스타이렌-co-스타이렌술폰산) 공중합체를 acid상태, Na 및 Zn로 중화한 상태로 만든 후에 폴리(스타이렌-co-4-비닐 피리딘)으로 동종 블렌드하 경우 이들 사이의 주요 상호 작용은 이온기들 간의 배열 및 고분자에 수소 결합을 할 수 있는 작용기나 이온기들 간의 상호 작용과 관계된다고 보고되었다.⁽¹⁷⁾ 한편 Kim 등은 폴리(스타이렌-co-스타이렌술포네이트)(PSSA) 아이오 노머와 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) (PSMA) 아이오노머 동종 블렌드의 기계적 성질과 형태학에 대해 연구하였는데, 순수한 아이오노머는 2개의 유리전이온도를 보이 는 반면 블렌드할 경우는 쌍극자-이온 상호작용에 의해서 3개의 loss tangent 피크를 관찰할 수 있었으며, 이들 각각은 스타이렌 matrix region, 메타크릴레이트-rich region 및 술포네이트-rich region에 의해 생긴다고 제안했다.⁽¹⁸⁾ 한편, 같은 연구자들은 폴리 (스타이렌-co-이타코레이트)(PSITA), 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트)(PSMA) 및 폴리(스타이렌-co-스타이렌술포네이트)(PSSA) 아이오노머를 블렌드하여 동적·기계적 성질을 조사하였다. 이온 그룹을 5 mol% 함유한 PSSA/PSMA 아이오노머 블렌드의 경우에서는 오직 두개의 loss tangent 피크를 보여 주었으며, 이를 통해 이 동종 아이 오노머 블렌드는 섞임성을 보여준다고 이야기하였다. 그러나 더 높은 이온 농도를 가 지고 있는 아이오노머를 블렌드한 경우에 3개의 loss tangent 피크를 보였으며, 이 경 우에 cluster에서 상 분리 영역이 존재하고 있음을 알았다. 이와 같이 이온 그룹들의 농도는 아이오노머 블렌드의 섞임성에 매우 큰 영향을 주는 요인으로 작용한고 제안하 였다. 한편 PSITA/PSSA, PSITA/PSMA 아이오노머 블렌드의 경우에 PSITA아이오 노머의 존재 때문에 PSMA, PSSA 아이오노머의 multiplet 형성이 방해받는다고 발표 하였다.

한편, 폴리(에틸 아크릴레이트)(PEA)는 매우 낮은 유리전이(약 20 ℃)를 가진 것에 비교하여 폴리스타이렌(PS)의 높은 유리전이온도(약 100 ℃)를 가지고 있다. 따

- 38 -

라서 이온 그룹 사이의 상호작용은 주 사슬이 폴리스타이렌 아이오노머보다 주 사슬이 폴리에틸아크릴레이트 아이오노머에서 더 중요할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리 (에틸 아크리레이트-co-이타코네이트)[PEAITA] 와 폴리(에틸 아크릴레이트-co-아크 릴레이트)[PEAA] 아이오노머 동종블렌드의 기계적 성질 및 형태학을 조사하고자 한 다. PEAITA 아이오노머는 반복단위 1개당 2개의 이온쌍을 가지고 있으며 PEAA 아 이오노머는 반복단위 1개당 1개의 이온쌍을 가지고 있다. 두 아이오노머의 화학적 구 조는 Scheme 1에 나타내었다. 그러므로 본 연구에서는 이온 그룹의 수, 이온 상호작 용, 섞임성 그리고 아이오노머 블렌드의 성질에 대한 정보를 줄 것이다. 또한 폴리스타 이렌 아이오노머 동종 블렌드와 폴리에틸 아크릴레이트 아이오노머 동종 블렌드의 기 계적 성질 및 형태학 자료들의 비교를 통하여 여러 아이오노머 블렌드의 matrix *T*g-섞임성 사이의 상관관계에 대해 알 수 있을 것이다.

PEAA ionomer





Scheme 1

- 39 -

3.2. 실험

3.2.1. 고분자 합성

P(EA-co-ITA)는 정제한 에틸 아크릴레이트와 재결정하여 얻은 이타콘산을 1,4-다이옥산에 녹인 후 60 ℃에서 과산화 벤조일을 개시제로 사용하는 자유 라디칼 용액중합 방법을 이용하여 만들었다. 에틸 아크릴레이트/이타콘산의 반응성비가 알 려져 있지 않아 반응성비를 알고 있는 스타이렌/이타콘산(0.26/0.12), 스타이렌/아크 릴산(0.25/0.15), 그리고 에틸 아크릴레이트/아크릴산(1.02/0.91)의 반응성비를 고려하 여 에틸 아크릴레이트/이타콘산의 반응성비를 1.0/1.0로 가정하고 중합하였다. 중합시 간은 12 시간 20 분이었다. 반응시킨 용액은 테트라하이드로퓨란으로 희석시킨 후 과량의 n-헥산에 떨어뜨려 원하는 고분자 침전을 얻어 걸렸다. 거른 침전물은 60 ℃ 에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다. P(EA-co-AA)을 얻기 위해서 위와 같은 방법 을 사용하였는데 용액중합을 위한 용매로 벤젠을 사용한 점만 다르다.

3.2.2. 적정 및 중화

만들어진 공중합체인 P(EA-co-ITA)과 P(EA-co-AA)의 산 농도(mol%)를 알 기 위해 벤젠/메탄올 (9/1 V/V) 혼합 용매에 일정량의 고분자를 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 넣고 표준화된 NaOH/메탄올 용액으로 적정하였다. 이타콘산의 농도는 5.8 mol%이었으며, 아크릴산의 농도는 6.1과 11.9 mol%였다. 아이오노머 블렌드를 만들기 위해 P(EA-co-AA) 고분자와 P(EA-co-ITA) 고분자를 각각 9:1, 7:3, 5:5 및 3:7 (wt/wt)비율로 섞어 벤젠/메탄올(9/1 V/V) 혼합용매에 녹인 후 산 작용기를 메탄올에 녹인 NaOH로 100% 중화시켰다. 중화된 아이오노머를 냉동·건조시켜 분말 상태의 시 료로 얻었으며 120 ℃에서 24 시간 진공·건조시켰다. 앞으로 NaOH로 중화된 P(EA-co-ITA) 아이오노머는 PEAITA-x(x는 아이오노머 사슬당 이온 단위체의 함량 mol%)로 나타내며, P(EA-co-AA) 아이오노머는 PEAA-x 로 표기하겠다.

- 40 -

3.2.3. DMTA 실험

동적 기계적 열분석(dynamic mechanical thermal analysis, DMTA) 실험을 위한 시편을 제작하기 위하여 압축 성형법을 이용하였다. 압축 성형 온도는 이온 농도 범위에 따라 약 110~150 ℃였으며, 압력은 25 MPa이었다. 만들어진 직육면체형 시편 의 크기는 약 2.5 × 7.0 × 30 mm 였으며, DMTA 실험전 110 ℃에서 24 시간 동안 진 공 열처리하였다. 이오노머의 기계적인 성질을 조사하기 위하여 Polymer Laboratories 사의 MarkⅡ형 동적ㆍ기계적 열분석기를 이용하였다. 진동수는 0.3, 30 Hz 범위에서 5 개의 진동수를 선택하여 실험하였다. 승온 속도는 1 ℃/분으로 하였다. 이 실험으로 저 장 탄성률(*E*)과 loss tangent (tan δ)를 온도의 함수로 구할 수 있었다.

3.2.3. X-선 산란 및 현미경 실험

Na로 중화된 아이오노머 블렌드의 형태학 분석을 위하여 포항 가속기연구소 (PLS)의 빔라인 4C1에서 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS) 실험 을 행하였다. SAXS 빔의 파장(λ)은 1.608 Å였고, 에너지는2.8 keV였다. 시료와 검출 기 사이의 거리는 1000 mm인데 이 거리에서는 약 0.4~3.2 nm⁻¹ 의 *q*값이 얻어졌다. 범위에서 얻어졌다. 여기에서, *q* = 4πsinθ/λ θ는 산란광의 각도/2이고, λ는 파장을 나타 낸다. 한편, 압축 성형한 아이오노머 블렌드를 액체 질소에서 파단하여 준비한 재료의 표면을 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 연구하였다. SEM은 Jeol사의 JSM 840A모델을 이용하였으며, 파단된 시료의 표면은 도금하였다.

- 41 -

3.3. 결과 및 고찰

Figure 3-1은 PEAITA-5.8/PEAA-6.1 아이오노머 블렌드의 저장 탄성율(E') 과 loss tangent(tan δ)값을 온도에 대한 함수로써 나타낸 것이다. 순수한 PEAA-6.1 아이오노머의 저장 탄성율 곡선을 보면 온도가 증가함에 따라 유리상, 유리전이온도 (matrix T_{g} , $T_{g,m}$), 이온 plateau, 유리전이온도(cluster T_{g} , $T_{g,c}$) 그리고 넓은 고무상이 얻어진다. 여기서 "이온 plateau"는 $T_{g,m}$ 과 $T_{g,c}$ 사이 온도 구간에 존재하는 모듈러스 곡선에서 존재하며 이 부분에서 온도가 증가함에 따라 모듈러스 곡선은 약간 감소한 다. 이온 모듈러스는 clustering 정도에 의해서 영향을 받으며, 이온 plateau의 넓이는 이온상호작용의 강도에 영향을 받는다.⁽¹⁹⁻²⁵⁾ PEAA-6.1 아이오노머와 PEAITA-5.8 아 이오노머를 블렌드한 경우에는 두개의 이온 plateau($E'_{ionic(1)}$ 과 $E'_{ionic(2)}$)가 존재하며, cluster 영역에 두개의 유리전이온도 $(T_{g,c(1)} \rightarrow T_{g,c(2)})$ 가 존재한다. PEAITA-5.8 아이오 노머의 함량이 증가함에 따라 두개의 이온 plateau는 높은 모듈러스로 증가하지만, 두 개의 cluster Tg는 최소한의 변화만 보인다. 한편 순수한 PEAITA-5.8의 경우에는 오 직 한개의 이온 plateau가 10^7 Pa에서 존재하며, matrix $T_{
m g}$ 는 약 15 $^\circ$ 이고 cluster Tg는 약 185 ℃에서 관찰된다. Figure 1의 순수한 아이오노머와 아이오노머 블렌드의 loss tangent 피크를 보면 PEAA-6.1 아이오노머의 matrix loss tangent 피크는 약 15 ℃에서 나타나고 cluster 피크는 60 ℃에서 관찰된다. 한편 PEAITA-5.8 아이오노머를 첨가하게 되면 두개의 cluster loss tangent 피크를 약 60 ℃ 와 180 ℃에서 각각 관찰 할 수 있었다. PEAITA-5.8 아이오노머의 함량이 그 크기가 증가하게 되면 15 ℃에서 나타나는 matrix 피크와 60 ℃에서 나타나는 cluster 피크는 감소하지만 180 ℃에서 나 타나는 shoulder 모양의 피크의 위치는 변화하지 않고 증가하고 있음을 확인할 수 있 다. 한편 순수한 PEAITA-5.8 아이오노머의 matrix 피크는 약 15 ℃이며, shoulder 모 양의 피크가 약 185 ℃에서 나타나고 있음을 알 수 있다.

- 42 -



Figure 3-1. Storage moduli(E') and loss tangents of PEAITA-5.8/PEAA-6.5 ionomer blends as a function of temperature (measured at 1Hz). The weight ratios of the two ionomers are also indicated.

- 43 -

이제, PEAITA와 PEAA 아이오노머의 차이점에 대해서 논의하기로 하자. 우 선 PEAITA 아이오노머의 이온 반복단위는 두개의 이온쌍(두개의 카르복실기 음이온 과 두개의 Na 양이온)을 가지고 있으며, 이 두개의 이온쌍은 아이오노머가 multiplet을 형성할 때 같이 존재해야 한다. 이와 같이 PEAITA 아이오노머는 이온 회합체를 이루 기 위해서는 입체적인 장애를 겪어야 한다. 결과적으로 서로 가장 근접해 있는 두개 이온쌍들이 mutiplet을 이루지 않고 서로 이온쌍 결합만을 형성하게 되고, 이렇게 형성 된 이온쌍 결합들은 PEAITA 아이오노머에서 물리적 가교체로서의 역할을 하게 된다 고 제안할 수 있다. 한편 PEAITA 아이오노머가 PEAA 아이오노머보다 cluster $T_{\rm g}$ 가 높은 것 또한 주목해야한다. PEAITA 아이오노머가 PEAA 아이오노머보다 높은 유리 전이 온도를 가지고 있는 이유는 크게 두개의 기계적 성질에 영향을 받는데 하나는 ion-hopping이며 다른 하나는 cluster 영역에서의 이완작용이다. PEAITA 아이오노머 의 경우 두개의 이온쌍이 cluster $T_{\rm g}$ 부근에서 동시에 hopping 되어야하지만, PEAA 아이오노머는 하나의 이온쌍(한개의 카르복실 음이온과 한개의 Na 양이온)만이 hopping에 필요하다. 그래서 PEAITA 아이오노머는 비교적 높은 cluster $T_{\rm g}$ 와 비교적 긴 이온 모듈러스를 가지게 된다. 그리고 PEAITA 아이오노머는 clustering이 상대적 으로 약하기 때문에 cluster 영역의 loss tangent 피크가 PEAA 아이오노머의 명확한 피크와 상반되는 shoulder 형태로 나타난다. 한편 같은 이온 반복단위를 가지고 있는 PEAA에 비해 PEAITA 아이오노머의 이온 모듈러스가 매우 높지만 이들이 가지고 있 는 각각의 이온의 농도는 다르다는 점도 명심해야한다.

PEAITA 아이오노머는 이온 단위체당 두개의 이온쌍을 가지고 있으며, 이와 비슷한 이온쌍을 가지고 있는 PEAA 아이오노머를 이용한 PEAITA/PEAA 아이오노 머 블렌드에 대한 성질을 측정하는 것도 큰 의미가 있을 것이다. Figure 3-2는 PEAITA-5.8/PEAA-11.9 아이오노머 블렌드의 저장 모듈러스와 loss tangent를 온도 에 대한 함수로 나타내었다. PEAITA-5.8 아이오노머의 경우에 한 이온 반복단위마 다 2개의 이온쌍을 가지고 있으므로 이온쌍의 총수는 11.6 mol%이며 이와 비슷한 PEAA-11.9 아이오노머를 본 실험에서 이용 하였다. 온도의 함수에 따른 저장 모듈러

- 44 -



Figure 3-2. Storage moduli(E') and loss tangents of PEAITA-5.8/PEAA-11.9 ionomer blends as a function of temperature (measured at 1Hz). The weight ratios of the two ionomers are also indicated.

- 45 -

스와 loss tangent 곡선은 Figure 3-1과 비슷한 경향성을 보여준다다. 그러나, Figure 3-1과 Figure 3-2는 약간의 차이가 있다. PEAA-11.9 아이오노머의 이온 농도가 PEAA-6.1 아이오노머의 두 배가 되기 때문에 PEAA-6.1 아이오노머 블렌드들의 matrix와 cluster의 loss tangent 피크 보다 PEAA-11.9 아이오노머가 높은 온도에서 나타난다. 그리고 PEAA-6.1 아이오노머 블렌드의 이온 모듈러스보다 PEAA-11.9 아이오노머 블렌드가 더 높게 나타난다. 따라서 PEAITA-5.8/PEAA-6.1 아이오노머 블 렌드보다 PEAITA-5.8/PEAA-11.9 아이오노머 블렌드의 이온 모듈러스가 좀더 많은 변화를 보여준다. 이러한 결과에 대해서는 나중에 좀더 자세히 알아보겠다.

Figure 3-3은 함량에 따른 PEAITA-5.8 아이오노머 블렌드에 대한 loss tangent 피크의 꼭지점으로부터 얻은 유리전이온도를 나타낸 결과이다. 먼저 PEAITA-5.8/PEAA-6.1 아이오노머 블렌드 결과를 보면, PEAITA-5.8 아이오노머와 PEAA-6.1 아이오노머의 matrix 7g는 비슷한 온도를 가지고 있으며, PEAITA-5.8의 함량에 따른 블렌드의 matrix 7g 또한 거의 변화가 없다. 그리고 두개의 cluster 7g 는 각각 약 60 ℃(7g,c(1)) 와 180℃(7g,c(2))에서 나타나며, PEAITA-5.8 아이오노머의 함량 이 증가함에 따라 온도가 약간 증가한다. 한편, PEAITA-5.8/PEAA-6.1 아이오노머 블 렌드 결과를 보면, matrix 7g는 섞임성이 좋은 블렌드 처럼 행동한다는 것을 알 수 있 다. 즉, PEAITA 아이오노머의 함량을 증가시키면 matrix 7g 는 약 28 ℃에서 16 ℃ 서서히 감소한다. 한편 PEAITA 아이오노머의 함량이 증가하게 되면 두개의 cluster 7g 도 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있다. Figure 3-3에 있는 clsuter 7g를 잘 섞이는 블렌드인경우에 성립하는 Fox 식을 이용하여 비교하였는데 계산에 의한 값과 실험에 의한 결과 값이 전혀 일치하지 않고 있음을 확인할 수 있다. 이를 통해 두 아이오노머

- 46 -



Figure 3-3. Glass transition temperature of PEAITA/PEAA ionomer blends as a function of the relative amount of the PEAITA ionomer in the blends(1 Hz data). The dotted line shoew the modification of Fox equation.

앞에서 clustering정도의 증가는 이온 plateau 증가와 관련이 있다고 언급하였다.⁽¹⁹⁻²⁵⁾ 예를 들어 이온 농도가 증가하게 되면 clustering이 증가하게 되고 이를 통해 이온 plateau도 높은 값으로 이동하게 된다. "이온"모듈러스(*E*_{ionic})는 저장 모듈러스 *E*'에 서 이온 plateau의 기울기가 최소인 부분의 모듈러스 값으로 정한다. 모든 아이오노머 블렌드의 이온 모듈러스를 PEAITA-5.8 아이오노머의 함량에 따라 Figure 3-4에 나타 내었다. PEAITA-5.8 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 두개의 이온 모듈러스 (*E*_{ionic(1)})와 (*E*_{ionic(2)})가 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 모듈러스 결과를 "concepts of rule of mixture", "logarithmic rule of mixture"와 "inverse rule of mixture^{#26-28)} 등의 식을 이용하여 계산한 3개의 결과 값을 Figure 3-4에 나타내었다. 첫 번째 "concepts of rule of mixture"는 평행하게 연결되어 있는 두 가지 재료 블렌드에 대해 적용할 수 있으며, 가장 큰 모듈러스를 줄 수 있으며 아래의 식으로 모듈러스를 계산 할 수 있다.

$$E_{ionic} = W_{AA} \times E_{AA} + W_{ITA} \times E_{ITA}$$

두 번째 "logarithmic rule of mixture"는 고분자 안에 충전제를 분산시킨 방법에 대해서 나타내며 아래의 식을 이용하여 모듈러스를 계산한다.

$$Log E'_{ionic} = W_{AA} \times Log E_{AA} + W_{ITA} \times Log E'_{ITA}$$

세 번째 "inverse rule of mixture"는 연이어 연결된 두 가지 재료들의 블렌드에 대 한 방법이며, 가장 낮은 모듈러스를 주고 아래와 같은 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{E'_{ionic}} = \frac{W_{AA}}{E'_{AA}} + \frac{W_{ITA}}{E'_{ITA}}$$

여기에서 W_{AA} 와 W_{ITA} 는 PEAA와 PEAITA 아이오노머의 무게 부분이며, E'_{AA} 와

- 48 -

E'_{ITA} 는 아이오노머의 이온 모듈러스를 구한 온도에서의 두 아이오노머가 보여주는 저장 모듈러스이다. 그림을 보면 고분자 안에 충전제를 분산시키는 방법인 *"logarithmic rule of mixture"* 식을 사용하여 계산한 모듈러스 값이 다른 두 개의 계 산 방법을 사용하여 계산한 값과는 달리 실험결과와 가장 유사함을 보여준다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 통해 아이오노머 블렌드의 이온 plateau 온도 영역에서는 딱딱 한 PEAITA 아이오노머가 부드러운 PEAA 아이오노머 매트릭스에서 충전제 역할을 하고 있음을 의미한다. 만약 PEAITA 아이오노머가 충전제 역할을 한다면 PEAA와 PEAITA 아이오노머 블렌드에서 각각 아이오노머의 고유한 두개의 *T*g가 변화 없이 거의 동일한 위치에서 보여야 하며, 이러한 결과는 앞의 Figure 3-3에서 관찰했던 결 과와 같다. 이상의 결과에서 PEAITA/PEAA 아이오노머 블렌드는 서로 잘 석이는 고 분자 블렌드 보다는 고분자/고분자 복합재료와 같이 행동한다고 예측할 수 있다.

이번에는 PEAITA/PEAA 아이오노머 블렌드와 폴리스타이렌을 주사슬로 하는 이타코네이트와 메타크릴레이트 아이오노머 블렌드(PSITA/PSMA)의 기계적 성질을 비교해보자. PSITA/PSMA 아이오노머 블렌드의 경우 PSITA 함량이 증가함에 따라 모듈러스 곡선의 이온 plateau가 높은 모듈러스로 이동하였으며, 높은 온도까지 확장된다.() 그러나 PSMA 아이오노머의 cluster loss tangent 피크는 PSITA 아이오노머의 함량이 증가할수록 낮은 온도로 이동하고 그 크기가 두드러지게 감소한다. 이상의 결과를 통해 두 아이오노머가 섞이는 과정을 통해서 새로운 형태의 multiplet을 형성하는지는 않는다고 제안하였다. 그러나 PSMA 아이오노머에 PSITA 아이오노머를 첨가하게 되면 PSMA 아이오노머와 PSITA 아이오노머가 가지고 있는 카르복실 그룹들이 서로간에 이온 결합을 하게 되어 두 아이오노머가 부분적으로 섞인다. 그 결과 PSMA 아이오노머의 multiplet 형성이 방해받게 되어 clustering 정도는 감소한다. 그래서 PSMA 아이오노머의 cluster T_g 피크가 낮은 온도로 옮겨가게 된다.() 앞에서 언급한 것과 같이 PSITA/PSMA 아이오노머 블렌드는 현재 연구중인 PEAITA/PEAA 아이오노머 블렌드의 결과와 다르다. 현재보다 두 연구 결과의 차이가 왜 생기는 지에 대해 명백하게 설명할 수는 없다. 하지만 PEA matrix T_g 가 PS matrix T_g 보다 매우자은

- 49 -

것이 위의 차이를 보이는 한 가지 이유가 될 수 있을 것이다.



Figure 3-4. Ionic moduli of PEAITA/PEAA ionomer blends vs. the weight percentage of the PEAITA ionomers in the blends(1 Hz data). The solid lines represent the model involving filler dispersed system. The dotted and medium dashed lines indicate the calculated moduli for the models involving connections in parallel and in series of two components, respectively.

- 50 -

PEA 아이오노머와 PS 아이오노머에서 기계적 성질과 모포로지 조절하기 위 해서는 이온 상호작용이 매우중요하다. 그러므로 이온 그룹이 같은 종류인 경우에는 matrix *T*g가 상대적으로 낮은PEA를 주사슬로 하는 PEAITA/PEAA 아이오노머들 블 렌드은 PSITA/PSMA 아이오노머 블렌드보다 각자 특유의 multiplet을 형성하고자 하 는 성질이 강하기 때문에 각각 multiplet을 이룰 것이다. 만약 이러한 가정이 맞는다면 본 연구에서 PEAITA와 PEAA 아이오노머 블렌드가 서로 섞이지 않고 상분리 되어있 는 상태를 이해할 수 있다. 즉, 두 개의 아이오노머가 상분리 되어 있으면 두 아이오노 머 각각의 matrix *T*g 와 cluster *T*g 는 변화되지 않으며, 또한 아이오노머 혼합물의 이온 모듈러스는 상분리되어 있기 때문에 충전제 분산과 같은 복합재료의 이론값인 "logarithmic rule of mixture"와 비슷한 결과가 나타난다.

이들 아이오노머 블렌드들에 대한 형태학을 알아보기 위해 소각 x-선 산란 (small angle x-ray scattering, SAXS) 및 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 실험 방법을 사용하였다. Figure 3-5는 PEAITA-5.8, PEAA-11.9 및 이들을 블렌드(5/5 w/w)한 아이오노머의 SAXS 결과를 나타낸 것이다. 모든 시료 들에서 small angle upturn(SAUT)과 아이오노머 SAXS 피크가 관찰되었다. SAUT는 아이오노머 혼합물의 불균등성에 기인한다.⁽²⁹⁻³⁵⁾ PEAA와 PEAIT 아이오노머 및 이들 을 블렌드한 아이오노머의 SAXS 피크 꼭지점(q_{max})은 각각 약 2.4, 2.1 그리고 2.3nm⁻¹ 에서 나타나며, q_{max} 값을 이용한 Bragg 거리(D_{Bragg})를 계산하면 각각 2.6, 3.0 및 2.7nm에서 나타난다. 한편 모든 아이오노머의 SAXS 결과는 Table 3-1에 나타내었다. 블렌드 하지 않은 PEAA와 PEAITA 아이오노머의 q_{max} 값과 Bragg 거리는 앞에서 이야기한 결과와 상당히 일치한다.() Figure 3-5에서 새로운 아이오노머의 피크는 관 찰되지 않았으며, 이러한 결과를 통해 두 아이오노머의 나노미터 크기의 형태학은 두 아이오노머의 혼합에 의해 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

- 51 -



Figure 3-5. SAXS profiles for PEAITA-5.8 and PEAA-11.9 ionomer and PEAITA-5.8/PEAA-11.9 ionomer blends.

- 52 -

PEAITA-5.8/ PEAA-6.5 (w/w)	$q_{ m max}$ $(m nm^{-1})$	D _{Bragg} (nm)	PEAITA-5.8/ PEAA-11.9 (w/w)	$q_{ m max}$ $(m nm^{-1})$	D _{Bragg} (nm)
10/0	2.10	2.99	10/0	2.10	2.99
7/3	n.a.	n.a.	7/3	2.25	2.79
5/5	2.25	2.79	5/5	2.30	2.73
3/7	2.35	2.67	3/7	2.35	2.67
0/10	2.40	2.62	0/10	2.43	2.59

Table 3-1. SAXS data for the PEAITA/PEAA ionomer blends

한편 아이오노머 블렌드의 SAXS 피크의 위치는 순수한 아이오노머 각각의 SAXS 피크 위치에서 나타나야한다. 그런데 PEAITA 및 PEAA 아이오노머의 SAXS 피크 위치는 서로 가까이 존재하기 때문에 각각의 위치에서 나타나는 것이 아니라 중 간 정도에서 나타나는 것처럼 보인다. 즉, 아이오노머 블렌드의 SAXS 피크의 위치 범 위는 2.42~2.10 nm⁻¹에서 나타나며 이들은 두 아이오노머에 의존하게된다. Figure 3-6 은 순수한 PEA-11.9와 PEAITA-5.8 /PEAA-11.9 아이오노머 블렌드의 파단면을 조사 한 SEM 사진이다. 두 재료의 표면은 매우 매끄럽고 서로 닮았다. 비록 여기에 나타내 지 않았지만 순수한 PEAITA-5.8 아이오노머와 3/7 및 7/3(w/w) 블렌드들도 비슷한 경향성을 보인다. 이 결과를 통해 블렌드한 두 아이오노머의 마이크로미터 크기의 형 태학도 아이오노머의 혼합과정에서 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

-53-



Figure 3-6. Scanning electron microscopy images of the surface of the fractured samples of PEAA-11.9 ionomer (left) and PEAITA-5.6/PEAA-11.9 ionomer blend (5/5 w/w) (right)

- 54 -

3.4. 결론

PEAITA와 PEAA아이오노머 및 PEITA/PEAA 아이오노머 블렌드의 기계적 성질 및 형태학을 조사하였다. 그 결과 아이오노머 블렌드 혼합 비율의 변화가 matrix 7g와 두 아이오노머 cluster 7g에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그러나 아이오 노머 블렌드의 두 이온 plateau를 보면, 두개의 이온 모듈러스의 변화는 두개의 아이오 노머 함량변화의 영향을 받고 있음을 알았다. 또한 고분자 안에 hard 충전제를 분산한 재료에 대한 모델을 이용하여 계산한 이온 모듈러스 값이 실험을 통해 얻어진 이온 모 듈러스 값과 비슷하게 일치하였다. 따라서 PEAITA/PEAA 아이오노머 블렌드는 서로 잘 섞이는 혼합물들이 아니라 상분리 현상이 존재하는 복합 재료들과 같은 형태를 가 질 것이라고 이야기할 수 있었다. 한편 SAXS와 SEM 실험을 통해 두 아이오노머를 블렌드하여 섞어도 나노 미터크기와 마이크로 미터크기의 아이오노머 형태학에는 영향 을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다.

- 55 -

References

- [1] Eisenberg A. *Macromolecules* 3,147(1970)
- [2] Schlick S. editor. *Ionomers; characterization, theory, and applications, Boca Raton:* CRC Press, (1996)
- [3] Tant MR, Mauritz KA, Wilkes GL. editors. *Ionomers: synthesis, structure, properties and applications,* New York: Blackie Academic & Professional,(1997).
- [4] Eisenberg A, Kim J-S. *Introduction to ionomers,* New York: John Wiley & Sons, (1998).
- [5] Kim J-S. Ionomers. In: Kroschwitz JI, editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, New York: Wiley-Interscience, (2002).
- [6] Eisenberg A, Hird B, Moore RB. *Macromolecules* 1990;23:4098.
- [7] Yarusso DJ, Cooper SL. *Macromolecules* 16, 1871(1983)
- [8] Moore RB, Bittencourt M, Gauthier M, Williams CE, Eisenberg, A. Macromolecules, 24, 1376(1991).
- [9] Smith P, Hara M, Eisenberg A.A review of miscibility enhancement via ion-ion and ion-dipole interactions In: Ottenbrite RM, Utracki LA, Inoue S, editors. Current topics in polymer science, vol. 2. New York: Hanser Publishers, pp. 256–283(1987)
- Bazuin CG. Ionomers (compatibilization of blends) In: Salamone JC, editor. *Polymeric materials encyclopedia*, vol. 5. Boca Raton: CRC Press, pp. 3454–3460.(1996).
- [11] Lu X, Weiss RA. *Macromolecules*, 24, 5763(1991).
- [12] Smith P, Eisenberg A. *Macromolecules*, **27** 545(1994)
- [13] Douglas EP, Waddon AJ, MacKnight WJ. Macromolecules 27

- 56 -

4344(1994)

- [14] Kim J-S, Kim H-S, Nah YH, Eisenberg A. Polym Bull 41 609(1998)
- [15] Oh S-H, Kim J-S, Shin K. Polymer 45 3313(2004)
- [16] Greenley, RZ. Glass transition temperatures In: Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. *Polymer handbook*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999 (pp. II 181–308).
- [17] Kim S-H, Kim J-S. *Macromolcules*, 36 1870(2003)
- [18] Kim S-H, Kim J-S. *Macromolcules*, **36** 2382(2003)
- Bolze J, Kim J, Huang J-Y, Rah S, Youn HS, Lee B, Shin, TJ, Ree M. *Macromol. Res.*, 10 2(2002)
- [20] Song J-M, Hong M-C, Kim J-S, Yoo J, Yu J-A, Kim W. Macromol Res., 10 304(2002)
- [21] Hird B, Eisenberg A. *Macromolecules*, 25 6466(1992)
- [22] Kim J-S, Jackman RJ, Eisenberg A. Macromolecules, 27 2789(1994)
- [23] Ward TC, Tobolsky AV. J Appl Polym Sci., 11 2903(1967)
- [24] Sakamoto K, MacKnight WJ,Porter RS. J Polym Sci; Polym Phys
 Ed 8 277(1970)
- [25] Hara M, Eisenberg A, Storey RF, Kennedy JP. Ion-hopping kinetics in three-armstar polyisobutylene-based model ionomers In: Eisenberg A, Bailey FE, editors. Coulombic interactions in macromolecular systems, ACS Symposium Series 302. Washington, DC: American Chemical Society, 1986 (chapter 14).
- [26] Morawetz H, Wang Y. *Macromolecules, 21* 107(1988)
- [27] Dowling KC, Thomas JK. *Macromolecules*, 24 4131(1991)
- [28] Vanhoorne P, Grandjean J, Jérôme R. *Macromolecules*, 28 3552(1995)
- [29] Schädler V, Franck A, Wiesner U, Spiess HW. *Macromolecules*, 30 3832(1997)

- 57 -
- [30] Tierney NK, Register RA. *Macromolecules* 35 2358(2002)
- [31] Hird B, Eisenberg A. *J Polym Sci; Part B; Polym Phys* 28 1665(1990)
- [32] Nielsen LE, Landel RF. Mechanical properties of polymers and composites, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994 (chapter 7).
- [33] Li Y, Peiffer DG, Chu B. Macromolecules, 26 4006(1993)
- [34] Wu DQ, Chu B, Lundberg RD, MacKnight WJ. Macromolecules, 26 1000(1993)
- [35] Ding YS, Hubbard SR, Hodgson KO, Register RA, Cooper SL. Macromolecules, 21 1698(1998)
- [36] Tsujita Y, Yasuda M, Makei M, Kinoshita T, Takizawa A, Yoshimizu H. *Macromolecules* 34 2220(2001)

- 58 -

제 4장 폴리(스타이렌-co-메타아크릴레이트-co-스타이렌술포네이트)

아이오노머의 기계적 성질 및 형태학

4.1. 서론

이온기를 약 15 mol% 이하 함유하는 고분자를 보통 아이오노머(ionomer) 라고 하는데, polystyrene(PS) 아이오노머의 경우를 보면 유전상수가 작은 고분자 주사슬에 연결되어 있는 이온기들은 이온-이온 상호작용과 고분자 주사슬-이온기 사이의 큰 극성 차이 때문에 고분자 주사슬과 상분리를 일으켜 이온회합체(ionic aggregates 혹은 multiplets)를 형성한다고 알려져 있다.⁽¹⁻⁹⁾ 그리고 multiplet에서 바깥쪽으로 뻗어나온 사슬 중에서 multiplet에 가까운 영역 안에 있는 사슬의 유동 성은 제한받게 된다. Polystyrene 아이오노머의 경우에 움직임이 제한된 영역의 두 께는 보통 1 nm 정도로 알려져 있어 움직임이 제한된 영역과 multiplet(<0.6 nm) 의 크기는 2.6 nm 이상을 벗어날 수 없다. 한편 유리전이온도(Tg)를 측정하기 위 해 일반적으로 사용하는 DMTA나 DSC는 측정하고자 하는 물질의 크기가 10~ 100 nm 이상이 되어야만 그 전이가 측정되기 때문에 polystyrene 아이오노머의 움직임이 제한된 영역과 mutliplet 한 개로 이루어진 영역은 그 크기가 DSC 및 DMTA를 이용한 Tg 측정 한계에 못 미쳐 그 영역 자체의 Tg는 측정이 불가능하 다. 하지만 이온농도가 증가하면 multiplet 수가 증가하고, 그 결과 움직임이 제한 된 영역이 서로 중첩되어 상당히 큰 영역(>100Å)을 만드는데 이 영역을 cluster라 고 부르고, 이때 비로서 이 영역은 그 자체의 유리전이온도를 가지게 된다.(10-18)

Hird와 Eisenberg는 이온기 종류가 다른 아이오노머인 폴리(스타이렌-co-스타이렌카복실레이트)[P(S-co-SCA)]와 폴리(스타이렌-co-스타이렌술포네이트) [P(S-co-SSA)] 아이오노머의 기계적 성질을 비교하였다. 6 mol%(100개의 반복 단위당 6개 단위) 이온기를 가지고 있는 스타이렌 아이오노머의 온도에 따른 모듈

- 59 -

러스 곡선을 보면 P(S-co-SCA) 아이오노머는 150 ℃에서 흐르는 반면 P(S-co-SSA)는 235 ℃이상 온도에서부터 흐르는 것을 알았다. 이는 술포네이트 이온쌍들이 카복실레이트 이온쌍 보다 강한 이온상호작용을 하기 때문에 나타나는 현상이라고 설명하였다. 한편 이온기가 주사슬에 바로 연결된 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트)[P(S-co-MA)]와 이온기가 벤젠고리를 통해 주사슬에 연결된 P(S-co-SCA) 아이오노머의 이온기 위치에 따른 기계적 성질도 관찰하였다. 그 결 과, 이온 모듈러스 값 및 유리전이온도가 P(S-co-SCA) 아이오노머 보다 P(S-co-MA) 아이오노머의 경우가 같은 이온 농도일 때 더 크다는 것을 발견하였 다. 이상의 결과로부터 Hird 및 Eisenberg는 P(S-co-SCA)의 경우 이온기가 주사 슬에서 멀리 있기 때문에 상대적으로 이온기가 주사슬에 바로 연결된 P(S-co-MA) 아이오노머보다 큰 multiplet을 이룰 수 있기 때문이라고 설명하였다. 즉, P(S-co-SCA) 경우에 multiplet의 크기가 크기 때문에 같은 이온 농도일 때 P(S-co-MA)보다 multiplet의 개수는 작아져 clustering을 형성하는 정도가 P(S-co-MA)보다 떨어지게 된다. 따라서 clustering 정도에 직접적인 영향을 받는 모듈러스 값과 cluster *T_g* 값이 감소하게 된다.⁽¹⁹⁻²²⁾

한편, Kim 등은 이온기 단위체에 두개의 이온기를 가지고 있는 폴리(스타 이렌-*co*-소듐 이타코네이트)^(18,23) 아이오노머의 기계적 성질을 연구하였는데, 폴리 (스타이렌-*co*-소듐 이타코네이트) 아이오노머는 일반적인 아이오노머처럼 이온 농 도가 증가함에 따라 matix *T*g는 높은 온도로 증가하면서 그 크기는 줄어드는 반 면에, clustering은 아주 약하게 이루어 250 ℃ 이상에서 cluster tan δ 피크를 확 인할 수 있으나 그 크기는 크지 않음을 알 수 있었다. 이 결과를 통해 Kim 등은 같은 단위에 두 개의 -COO⁻Na⁺ 그룹을 가지고 있기 때문에 이 이온기들이 서로 모여 구 형태의 multiplet을 이루기 위해서는 큰 입체 장애의 영향을 이온기를 이 온기 단위체 당 하나 가지고 있는 아이오노머에 비해 아주 크게 받는다고 가정하 였다.

-60-

본 실험에서는 기존의 연구와 같이 폴리스타이렌을 주사슬로 갖지만 술폰 산, 메타크릴산, 이타코닉산처럼 아이오노머의 이온 작용기가 술포네이트 혹은 카 복실네이트 한 종류가 아닌 두 다른 종류의 이온기를 지니는 폴리(스타이렌-co-메 타크릴산-co-술폰산)을 공중합 시켜서 이 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학을 알아보고자 하였다. 본 실험을 통해서 알고자 하는 것은, 과연 한 사슬에 multiplet 을 형성할 수 있는 이온기가 서로 다른 종류였을 때 그 이온기들이 multiplet 형성 하는데 참여하고, 그 결과 모듈러스는 얼마나 변화하는지, 아이오노머의 특징으로 나타나는 두개의 tan δ 피크에 어떤 변화가 있는지, 그리고 새로운 아이오노머의 성질이 P(S-co-MA)와 P(S-co-SSA) 아이오노머의 중간적인 성질을 띠는지에 대 해 알아보고자 하였다.

- 61 -

4.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-co-메타크릴산)[P(S-co-MAA)]은 정제한 스타이렌 단량체 와 메타크릴산에 과산화 벤조일을 개시제로 넣고 약 60 ℃ 물중탕에서 자유 라디 칼 벌크 공중합 방법으로 만들었다(MW = ca. 500,000). 반응 용액을 테트라하이드 로퓨란 (THF)으로 회석시킨 후 과량의 메탄올에 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 그 침전물을 걸러 약 24시간 동안 120 ℃에서 진공·건조시켰다. 한편 폴리(스타이렌 -co-메타크릴산-co-스타이렌 술폰산)[P(S-co-MAA-co-SSA)]을 얻기 위해 앞에 서 중합한 P(S-co-MAA)를 Makowski 등의 방법을 변형하여 술폰화시켰다. 즉, 1,2-다이클로로에탄에 P(S-co-MAA)를 녹여 50 ℃로 가열한 후, 이 고분자 용액 에 황산과 초산 무수물을 혼합하여 만든 술폰화 시료를 서서히 첨가하였다. 그리 고 이 용액을 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 이 용액에 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 끓는 물에 이 용액을 서서히 떨어뜨려 침전물인 P(S-co-MAA-co-SSA)를 얻은 후 잔류하는 용매를 제거하기위해서 증류수로 수 회 세척하였다. 이렇게 얻은 P(S-co-MAA-co-SSA)를 120 ℃에서 24시간 동안 진공·건조시켰다.

4.2.2. 적정 및 중화

위에서 얻은 P(S-co-MAA)의 메타크릴산의 농도를 알아보기 위해 벤젠/ 메탄올(9/1,v/v) 혼합 용매에 P(S-co-MA)를 녹인 후 NaOH/메탄올 용액과 페놀프 탈레인 지시약을 사용하여 적정한 결과, 메타크릴산 농도는 2.5, 5.9 mol%였다. 한 편 P(S-co-MAA-co-SSA)의 술폰산기의 농도를 알기 위해 P(S-co-MAA)의 적 정 방법과 동일하게 적정을 실시하였다. 그 결과 P(S-2.5-MAA)를 이용하여 술폰

- 62 -

화한 공중합체의 술폰산기의 농도는 0.8, 1.1, 3.2 mol%였으며, P(S-5.9-MAA)를 이용한 공중합체의 술폰산기의 농도는 2.2 mol%였다. 이 공중합체를 아이오노머 상태로 얻기 위해서 NaOH/메탄올 중화제를 사용하여 산 작용기를 100% 중화하였 다. 중화된 시료는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었고, 이렇게 얻어진 아 이오노머들을 170 ℃에서 1일 동안 진공·건조 하였다. 중화시킨 아이오노머의 명 명은 PSMA-x와 PSMA-y-SS-z로 표시하였는데, 여기서 x, y, z는 이온기 단량체 의 mol%를 나타낸다.

4.2.3. 적외선 분광 분석(FT-IR)

고분자의 합성 유무를 분석하기 위하여 Bruker사의 FTIR(ASPECT 1000) 를 사용하였다. 아이오노머의 시편제작은 KBr 펠렛법을 이용하였으며, Scanning 수는 64회였으며, resolution은 2 cm⁻¹ 였으며, 이 scanning 범위는 4000~400 cm⁻¹ 였다.

4.2.4. 동적·기계적 성질 조사

동적·기계적 열분석(dynamic mechanical thermal analysis, DMTA) 실험 을 위하여 압축·성형법을 사용하여 시편을 제작하였다. 시편의 성형 온도는 20 0~250 ℃로 하였으며, 5분간 25 MPa로 압력을 가하여 시편을 제작하였다. 이렇게 만들어진 직육면체형 시편의 크기는 2.5(두께) × 7.0(너비) × 30(길이) mm였다. 이 시편들을 실험전 1일 동안 130 ℃ 진공 상태에서 열처리하였다. 이렇게 준비된 각 시료들의 기계적 성질을 측정하기 위하여 Polymer Laboratories사의 DMTA(Mark II형)를 사용하였다. 실험 조건은 bending mode를 택하였으며, 주파수는 0.3 Hz에 서 30 Hz 범위에서 5개의 진동수를 선택하였다. 승온 속도는 1 ℃/min으로 하였으 며, 이 실험에서 각 시료의 저장 탄성률(*E*′)과 loss tangent(tanδ) 값을 온도의 함

- 63 -

수로 얻었다. Tan $\delta(1Hz)$ 피크의 면적 변화를 분석하기 위해 Peakfit[®] 컴퓨터 프 로그램을 사용하였으며, exponential 함수를 기준선으로 사용하였고, Gaussian-area 함수로 tan δ 피크를 fitting 하였다.

4.2.5. 형태학 조사

이 시료의 형태학적인 분석을 위하여 포항 가속기 연구소의 빔라인 4C1 에서 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 수행하였다. 이때, SAXS 빔의 파장(λ)은 1.608 Å이였으며, 에너지는 2.8 keV이며, 시편에 검출 된 빔의 크기는 1 mm²보다 작았다. 시료와 검출기 사이의 거리(SDD)는 1000 mm 였는데 이 SDD 거리로는 SAXS 피크가 나타는 각도 q(=4 π sinθ / λ, θ는 산란광 의 각도/2 이고, λ는 파장)를 4.0 nm⁻¹까지 얻을 수 있었고 이 각도로부터 Bragg 거리(d_b =2π/q)를 계산하였다.

- 64 -

고분자의 합성 유·무를 확인하기 위해서는 다양한 방법들이 사용되고 있는데 그 중 대표적인 것들로는 FT-IR, FT-NMR 및 GC-Mass 등을 이용하는 방법들이 있다. 본 연구에서는 FT-IR을 이용하여 고분자들의 구조를 분석하였다. Figure 4-1은 P(S-*co*-MAA)와 P(S-*co*-MAA-*co*-SSA) 공중합체를 FT-IR 사용하여 관찰한 스펙트럼이다. 결과를 보면 P(S-*co*-MAA-*co*-SSA)에서는 P(S-*co*-MAA)에서 나타나지 않은 1220 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹ IR 피크가 각각 나타난 것을 볼 수가 있다. 먼저 1220 cm⁻¹에서 나타나는 스펙트럼 피크는 S=O stretching asymmetric 피크이고, S=O stretching symmetric 피크는 1120 cm⁻¹에 나타난 것을 관찰할 수 있다. 한편 일반적인 S=O stretching 피크보다 왼쪽으로 이동한 것은 aromatic ring에 치환되어 있기 때문에 나타나는 현상이다. 한편 아래 IR 스펙트럼 결과를 통해 P(S-co-MAA) 공중합체에 술폰 그룹이 치환되었다는 것을 알 수 있었다.

Figure 4-2는 PSMA-2.1아이오노머와 PSMA-2.1-SS-0.8, PSMA-2.1-SS-1.4 및 PSMA-2.1-SS-3.9 아이오노머의 1 Hz에서의 모듈러스와 loss tangent(tan δ) 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저 모듈러스 곡선을 보면 온 도가 증가함에 따라 유리상, matrix 상의 유리전이, 이온 모듈러스, cluster 상의 유리전이, 그리고 고무상으로 고분자 성질이 변한다는 것을 알 수 있다. PSMA-2.5 아이오노머의 130~180 ℃사이의 이온 모듈러스보다 PSMA-SS 아이 오노머의 150~225 ℃사이의 이온 모듈러스가 증가하였는데 그 이유는 술포네이트 그룹이 치환되었기 때문이다. 또한 술포네이트 그룹의 함량이 증가함에 따라 이온 모듈러스 값이 증가하였다. 일반적으로 이온 모듈러스 값은 clustering 정도를 나 타내는데 clustering 정도가 증가하면 이온 모듈러스 값은 증가한다. 이온 모듈러 스를 보여주는 온도 범위는 이온 상호작용의 세기에 기인하며 이온 간의 상호작용

- 65 -



Figure 4-1. Infrared spectra(1400-900 cm⁻¹) of PSMA-2.1, PSMA-2.1-SSA-0.8-Na, and PSMA-2.1-SSA-3.9 ionomers.

- 66 -



Figure 4–2. Storage moduli and loss tangents of PSMA–2.1, PSMA–2.1–SS–0.8, PSMA–2.1–SS–1.4 and PSMA–2.1–SS–3.9 ionomers as a function of temperature, measured at 1 Hz.

- 67 -

이 강하면 강할수록 넓은 온도 구간에 걸쳐 이온 모듈러스를 나타낸다. 결국 아이 오노머의 기계적 성질은 아이오노머의 이온 모듈러스 값으로부터 추론할 수 있다. 즉 Figure 2에 알 수 있는 것은 PSMA-2.1 아이오노모 보다 PSMA-2.1-SS-0.8, PSMA-2.1-SS-1.4 및 PSMA-2.1-SS-3.9 아이오노머의 clustering 및 이온 상호작 용의 세기가 크다는 것이다.

Figure 4-2의 loss tangent(tan δ) 곡선을 보면 모든 아이오노머가 2개의 피크를 보여 주는데, 낮은 온도에서의 tan δ 피크는 matrix 영역에 있는 고분자 사 슬의 유리전이(*T*_g)에 기인한 것이고, 높은 온도에서의 피크는 cluster 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이에 기인하는 것이다. 한편 matrix *T*_g를 나타내는 tna δ 피 크를 보면 술폰 그룹의 양이 증가하면서 피크의 높이는 점점 작아지고 피크 꼭지 점의 위치는 높은 온도로 조금 증가한다. 반면 cluster의 tan δ 피크는 PSMA-2.1 아이오노머에 술폰 그룹이 첨가하게 되면 매우 높은 온도로 증가하게 된다. 하지 만 술폰 그룹 함량에 따른 cluster tan δ 피크의 위치 변화는 거의 나타나지 않는 다. 이 두개의 tan δ 피크들을 통해 PSMA-SS아이오노머의 경우에 서로 다른 두 개의 이온기의 영향을 받지 않고(즉, 메타크릴레이트로 이루어진 multiplet에 의한 cluster *T*_g와 술포네이트로 이루어진 multiplet에 의한 cluster *T*_g 오직 하나의 이 온기를 가지고 있어 하나의 cluster *T*_g만 보여주는 스타이렌 아이오노머 시스템처 럼 거동함을 알 수 있었다.

- 68 -

먼저 PSMA와 PSSA 아이오노머의 차이점에 대해서 논의하기로 하자. 약 2~10 mol% 이온 농도를 가지고 있는 PSMA 아이오노머와 PSSA 아이오노머의 cluster Tg를 보면 PSMA 아이오노머의 경우 180~220 ℃ 사이에서 나타나고 있 으며, PSSA 아이오노머의 경우 230~280 ℃에서 나타난다. 그리고 matrix 7g의 경우에는 일반적으로 두 아이오노머의 이온 농도가 같으면 비슷한 온도에서 나타 난다. 이러한 결과를 잘 이해하기 위해 Hird 및 Eisenberg에 의해 제안된 multiplet의 크기 및 안정성에 대해 체계적으로 알아보자.⁽⁵⁻⁹⁾ PSSA 아이오노머의 경우, 이온기가 벤젠 고리의 para 위치에 존재한다. 그래서 PSSA 아이오노머의 경우에 multiplet이 더 크다. 그 이유는 PSSA 아이오노머에 존재하는 술포네이트 그룹의 경우에서 더 강한 이온 상호작용에 의해서 PSMA 아이오노머 보다 더 많 은 이온쌍~10-20이 multiplet을 이루기 때문에 multiplet의 크기도 증가하게 된다. 그리고 multiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용이 강하기 때문에 ion-hopping이 상 대적으로 어려워져 높은 cluster $T_{\rm g}$ 를 가지게 된다. 그러나 multiplet의 크기가 증 가하게 되면 움직임이 제한된 영역의 양은 감소하게 된다. 그러므로 특정한 이온 농도에서 술포네이트로 치환된 아이오노머의 cluster의 부피 분율은 메타크릴레이 트로 치환된 아이오노머에 비해 작다. PSSA 아이오노머보다 이온 상호작용이 약 한 PSMA 아이오노머를 보면 앞에서 언급한 것 같이 cluster 7g는 상대적으로 낮 은 온도를 가진다. PSMA 아이오노머는 카복실레이트 이온쌍이 서로 접근하기 위 해서는 주 사슬이 움직여야 하기 때문에 PSSA 아이오노머 보다 작은 multiplet을 만든다. 움직임이 제한된 영역 clustering 정도는 같은 이온 농도를 가지고 있는 PSSA 아이오보다 크다. 즉 PSSA와 같은 양의 이온 농도를 가지고 있는 PSMA 아이오노머의 경우에는 multiplet의 개수가 증가하게 되고 mutiplet 주위에 존재하 는 움직임이 제한된 영역이 증가하게 된다. 그러므로 술포네이트 아이오노머가 메 타크릴레이트 아이오노머의 cluster 영역의 부피와 같은 부피의 cluster 영역을 가 지기 위해서는 더 높은 이온 농도를 가져야 하기 때문에 비슷한 이온 농도에서는 메타크릴레이트 아이오노보다 이온 모듈러스는 감소하게 된다.(23-25)

- 69 -



Figure 4-3. Storage moduli and loss tangents of PSMANa-2.1, PSSANa-3.2 and MANa-SNa ionomer blend as a function of temperature, measured at 1 Hz.

-70-

Figure 4-3는 순수한 PSSANa-3.2, PSMANa-2.1 아이오노머와 두 아이오 노머 블렌드한 MANa-SNa 아이오노머의 모듈러스(E')과 loss tangent(tan δ)값 을 온도에 대한 함수로써 나타낸 것이다. 순수한 PSMANa-2.1 아이오노머와 PSSANa-3.2 아이오노머는 전형적인 폴리스타이렌 아이오노머의 모듈러스 곡선을 보여주고 있다. 한편 두 아이오노머를 블렌드한 MANa-SNa 아이오노머의 모듈러 스 곡선을 보면 순수한 초기 PSMANa-2.1 아이오노머 곡선과 비슷한 경향을 보이 다가 PSMANa cluster 7g 영역 이상에서는 PSSNa 아이오노머와 비슷한 형태의 이온 plateau를 가지고 있음을 알 수 있었다. Loss tangent (tan δ) 곡선을 보면 순수한 아이오노머에서는 2개의 피크를 보여 주는데, 낮은 온도에서 tan δ피크는 matrix 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이이며, 높은 온도에서의 피크는 cluster 있는 고분자 사슬의 유리전이에 기인한 것이다. 한편 영역에 블렌드한 MANa-SNa 아이오노머의 tan δ 곡선을 보면 3개의 피크가 관찰된 것을 알 수 있 다. Kim과 Oh 등의 실험결과에 의하면 3개의 tan δ 피크 중 낮은 온도에서 나타 나는 tan δ 피크는 matrix 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이에서 나타나는 결 과이며, 높은 온도에서 나타나는 tan δ 피크는 각각의 아이오노머에서 나타나는 cluster 영역의 유리전이에 기인한다고 이야기하였다. 결국 PSMANa-2.1 아이오노 머와 PSSANa-3.2 아이오노머 블렌드의 경우 상분리가 일어남을 확인할 수 있었 다. 따라서 PSMASSNa 아이오노머의 경우의 tan δ 곡선에서 2개의 피크를 보여 주는데 이상의 결과를 통해 서로 다른 두 아이오노머를 블렌드한 결과와는 차이가 있다는 것을 알 수 있었으며, PSMASSNa 아이오노머는 새로운 형태의 multiplet 을 형성하고 있음을 예측할 수 있다.

- 71 -



Figure 4-4. Ionoic moduli of pure SSNa ionomers and SMASSNa ionomers as a function of sulfonate ion contents(1 Hz data).

Figure 4-4는 술포네이트 함량에 따른 순수한 PSSANa 아이오노머와 PSMANa 및 PSMASSNa 아이오노머에 대한 이온 모듈러스 결과를 나타내었다. 먼저 PSSANa 아이오노머 결과를 보면 술포네이트 함량이 증가함에 따라 이차 함 수 곡선을 나타내며 증가하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 PSMASSNa 아이오노 머를 관찰해보면 초기 methacrvlate 에 의해서 초기 이온 모듈러스값이 많은 영향 을 받는다는 것을 알 수 있다. 또한 일정 농도 이상에서는 이온 모듈러스값이 순 수한 PSSA 아이오노머 보다 낮은 값을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이상 의 결과를 통해 초기에는 작은 multiplet을 많이 현성하는 카복실레이트 이온 쌍에 영향을 많이 받아 이온 모듈러스가 높아진다고 이야기할 수 있다. 한편 술포네이 트 함량이 증가함에 따라 점차적으로 이온 모듈러스 값이 순수한 PSSA 아이오노 머 보다 감소하고 있는데 이러한 결과 술포네이트 아이오노머가 초기에 카르복시 네이트에의해 형성된 multiplet에 첨가 되어 큰 multiplet을 형성함을 알 수 있다. 또한 술포네이트 이온 쌍은 multiplet의 크기에 영향을 주지만 multiplet의 개수에 는 여향을 주지 않고 있음을 예측할 수 있다. 즉, PSMASA 아이오노머는 새로운 형태의 아이오노머를 형성하게 되는데 초기 multiplet의 개수는 카복실레이트 이온 쌍에 영향을 받고 multiplet의 크기에는 술포네이트 이온쌍에 영향을 받는다고 이 야기할 수 있다.

Figure 4-2을 보면 PSMANa 아이오노머와 PSMASSNa 아이오노머의 matrix tan δ와 cluster tan δ 피크의 위치와 최고점 높이가 변화함을 보여준다. 동 력학적 실험 데이터를 더 자세히 알아보기 위해 PeakFit(SPSS Inc.) 컴퓨터 프로 그램을 사용하여 1 Hz에서의 피크를 분석하였다. 이때의 기준선으로는 Exponentially 함수를, matrix 피크와 cluster 피크는 Exponentially-modified-Gaussian 함수를 사용하였다. Figure 4-5에 PSMANa, PSMASSNa 아이오노머 및 PSSANa 아이오노머의 matrix와 cluster Tg를 술포네이트 그룹의 함량에 따라 나 타내었다. 순수한 PSSNa 아이오노머의 matrix와 cluster Tg는 술포네이트 그룹의

- 73 -

함량이 증가함에 따라 선형적으로 증가한다. 한편 PSMANa 아이오노머는 PSSANa 아이오노머보다 낮은 온도에서 cluster $T_{\rm g}$ 가 관찰되었다. 하지만 술포네 이트 그룹이 첨가하게 됨에 따라 급격히 cluster $T_{\rm g}$ 가 증가하고 있음을 알 수 있었 다. 그리고 PSMASSNa 아이오노모에 함유된 술포네이트 그룹이 증가함에 따라 순수한 PSSNa 아이오노머의 matrix와 cluster Tg와 유사한 경향성을 가지면서 증 가하고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 cluster $T_{\rm g}$ 에 크게 3가지 구성으로 나누 어 설명할 수 있다. 첫 번째는 multiplet의 강직성과 안정성이 확보되어야 cluster Tg가 존재할 수 있다. 즉, 온도가 증가하여 유리전이온도를 가지기위해서는 사슬의 움직임 증가해야하고 또한 일정한 수준에 도달해야한다. 그리고 multiplet은 변화 가 없이 단단한 채로 존재해야한다. 두 번째 는 multiplet이 안정하고 온도에 따라 서 강직성은 감소해야한다. multiplet들 사이에서 이온 hopping이 일어나지 않으면 유리전이온도가 관찰되지 않을 것이다. 즉, multiplet이 잡고 있는 사슬들이 감소하 게 되면 강직성은 감소하게 되고 사슬의 움직임은 증가하게 되어 유리전이온도가 나타나게 된다. 세 번째는 multiplet의 안정성이 감소하게 되면서 ion-hopping은 유리전이근처에서 일어날 수 있다. 이러한 특징은 모든 실험의 결과를 통해 알 수 있다. 이상과 같이 cluster $T_{
m g}$ 는 multiplet의 강직성과 안정에 많은 영향을 받는다. 따라서 PSMANa 아이오노머보다 술폰 그룹이 첨가된 PSMASSNa 아이오노머에 서 급격히 cluster Tg가 증가하게 된 이유는 보다 강한 이온상호작용을 가지고 있 는 술포네이트 이온쌍이 PSMASSNa 아이오노머에 존재하기 때문에 나타나는 현 상이다. 한편 PSMASSNa 아이오노머와 비슷한 cluster 7g를 가지는 이유는 순수 한 PSSANa 아이오노머와 비슷한 크기의 multiplet을 형성하여 안정성과 강직성이 증가되어 이온 hopping이 높은 온도에서 일어나기 때문이라 제안할 수 있다. 따라 서 Figure 4-4에서 설명한 것과 같이 카복실레이트 이온쌍과 술포네이트 이온쌍이 같이 존재하여 새로운 형태의 multiplet이 만들어진다고 예상할 수 있다.

- 74 -



Figure 4–5. Glass transition temperatures of PSSNa and PSMASSNa ionomers as a function of the sulfonate content (1 Hz data)

- 75 -

또한 matrix *T*g를 관찰해보면 순수한 PSSANa 아이오노머보다 PSMASSNa 아이 오노머가 약간 높은 온도에서 나타나고 있음을 확인할 수 있는데 이러한 결과도 앞에서 언급한 내용과 같이 multiplet의 개수가 증가하여 움직임이 제한된 영역이 증가하기 때문에 나타나는 현상이라고 이야기 할 수 있다.

Figure 4-6은 PSSANa, PSMANa와 PSMASSNa 아이오노머의 matrix와 cluster의 tan δ 피크의 면적과 두 피크를 합한 tan δ 의 총 면적을 술폰 그룹의 농도를 함수로 나타내었다. 아이오노머의 경우 술폰 그룹 농도가 증가함에 따라 matrix 피크의 면적은 감소하는 반면 cluster 피크의 면적은 증가하여 전체적인 면 적은 일정한 것처럼 보인다. 한편, 아이오노머의 tan δ 피크 면적은 matrix와 cluster 영역의 상대적인 양을 나타낸다고 알려져 있다. Figure 4-6을 보면 이온 농도가 증가함에 따라 물질의 상태는 matrix 물질에서 cluster 물질로 변함을 알 수 있다. 한편 PSMASA 아이오노머의 경우에는 초기 cluster 영역의 면적은 PSSA 아이오노머보다 더 큰 면적을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과 앞의 모듈러스 값과 비슷한 결과인데 초기에 카복실레이트에 의해 multiplet이 많 이 형성되어 clustering이 잘 이루어지기 때문에 나타나는 현상이다. 한편 술포네 이트 이온그룹이 약 5 mol% 영역이상에서는 PSSA 아이오노머보다 cluster 영역 의 면적이 더 작게 나타나는데 이러한 현상도 앞에서 설명한 경우와 같이 단지 술 포네이트 이온쌍은 multiplet의 개수에 영향을 주지 않고 mutlplet의 크기에 영향을 주기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

- 76 -



Figure 4-6. Areas under loss tangent peaks and the sum of the areas as a function of sulfonate content at 1 Hz

- 77 -

이들 아이오노머에 대한 형태학을 알아보기 위해 소각 x-선 산란 (small angle x-ray scattering, SAXS) 실험 방법을 사용하였다. Figure 4-7는 PSSANa, PSMANa, PSMASSNa 아이오노머의 SAXS 결과를 나타낸 것이다. 모든 시료들 에서 small angel upturn(SAUT)이 관찰되었으며, SAUT는 아이오노머의 불균등 성에 기인한다. 즉 PSMA-2.1-SS-0.8-Na 아이오노머보다 PSMA-2.1-SS-3.9 아 이오노머의 SAUT가더 급격히 감소하고 있음을 알 수 있는데 이는 술폰 그룹을 0.8 mol% 가지고 있는 아이오노머가 3.9 mol% 가지고 있는 아이오노머가 좀더 균 일한 multiplet을 형성하고 있기 때문에 나타나는 현상이라고 설명할 수 있다. 한 편 PSMANa 아이오노머는 SAXS 피크가 관찰되지 않았는데 이는 전자 밀도가 낮은 multiplet을 형성하기 때문에 나타나는 현상이라고 이야기 할 수 있다. 한편 술포네이트 그룹이 증가함에 따라 SAXS 피크를 확연이 구분할 수 있는데 이상의 결과를 통해 삼중 공합체 아이오노머의 SAXS 피크는 술포네이트 그룹에 영향을 많이 받는다고 이야기할 수 있다.

- 78 -



Figure 4-7. SAXS profile of PSMANa, PSSANa and PSMASSNa ionomers.

4.4. 결론

다른 종류의 이온기인 카복실레이트와 술포네이트 이온기를 지니는 폴리 (스타이렌-co-메타크릴산-co-술폰산)을 공중합 시켜서 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학을 알아보았다. 그 결과 서로 다른 이온기인 카복실레이트와 술포네이트 이온기가 같이 multiplet을 형성함을 알 수 있었다. 또한 이온 모듈러스는 카복실 레이트 이온쌍에 의해서 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 즉, 초기 카복실 레이트에 의해서 multiplet을 형성하고 점차적으로 술포네이트 이온쌍이 증가하더 라도 multiplet의 개수에 영향을 주지 않고 multiplet의 크기에만 영향을 주고 있음 을 알 수 있다. 한편 아이오노머의 유리전이온도를 관찰하면 이온 상호작용이 강 한 술폰네이트 그룹에 의해 많은 영향을 받음을 알 수 있다. 즉, 고분자는 clsuter 유리전이 온도 부분에서 ion-happing이 일어나게되는데 강한 이온 상호작용을 가 지고 있는 아이오노머에 의해서 ion-happing이 일어나는 온도가 증가하게 된다. 한편, 술포네이트 이온 쌍에 의해서 아이오노머의 모폴로지가 영향을 많이 받음을 알 수 있다.

- 80 -

References

- [1] Eisenberg A. *Macromolecules* 3,147(1970)
- Schlick S. editor. *Ionomers; characterization, theory, and applications, Boca Raton:* CRC Press, (1996)
- [3] Tant MR, Mauritz KA, Wilkes GL. editors. *Ionomers: synthesis, structure, properties and applications, New York: Blackie Academic & Professional,*(1997).
- [4] Eisenberg A, Kim J-S. *Introduction to ionomers,* New York: John Wiley & Sons, (1998).
- [5] Kim J-S. Ionomers. In: Kroschwitz JI, editor. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Wiley-Interscience, (2002).
- [6] Eisenberg A, Hird B, Moore RB. *Macromolecules* 1990;23:4098.
- [7] Yarusso DJ, Cooper SL. Macromolecules 16, 1871(1983)
- [8] Moore RB, Bittencourt M, Gauthier M, Williams CE, Eisenberg, A. Macromolecules, 24, 1376(1991).
- [9] Smith P, Hara M, Eisenberg A.A review of miscibility enhancement via ion-ion and ion-dipole interactions In: Ottenbrite RM, Utracki LA, Inoue S, editors. Current topics in polymer science, vol. 2. New York: Hanser Publishers, pp. 256-283(1987)
- [10] Bazuin CG. Ionomers (compatibilization of blends) In: Salamone JC, editor. *Polymeric materials encyclopedia*, vol. 5. Boca Raton: CRC Press, pp. 3454–3460.(1996).
- [11] Lu X, Weiss RA. *Macromolecules*, 24, 5763(1991).
- [12] Smith P, Eisenberg A. *Macromolecules*, 27 545(1994)
- [13] Douglas EP, Waddon AJ, MacKnight WJ. Macromolecules 27 4344(1994)

- 81 -

- [14] Kim J-S, Kim H-S, Nah YH, Eisenberg A. Polym Bull 41 609(1998)
- [15] Oh S-H, Kim J-S, Shin K. Polymer 45 3313(2004)
- [16] Greenley, RZ. Glass transition temperatures In: Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. *Polymer handbook*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999 (pp. II 181–308).
- [17] Kim S-H, Kim J-S. *Macromolcules, 36* 1870(2003)
- [18] Kim S-H, Kim J-S. Macromolcules, 36 2382(2003)
- [19] Bolze J, Kim J, Huang J-Y, Rah S, Youn HS, Lee B, Shin, TJ, Ree M. *Macromol. Res.*, 10 2(2002)
- [20] Song J-M, Hong M-C, Kim J-S, Yoo J, Yu J-A, Kim W. Macromol Res., 10 304(2002)
- [21] Hird B, Eisenberg A. Macromolecules, 25 6466(1992)
- [22] Kim J-S, Jackman RJ, Eisenberg A. Macromolecules, 27 2789(1994)
- [23] Ward TC, Tobolsky AV. J Appl Polym Sci., 11 2903(1967)
- [24] Sakamoto K, MacKnight WJ,Porter RS. J Polym Sci; Polym Phys Ed
 8 277(1970)
- [25] Hara M, Eisenberg A, Storey RF, Kennedy JP. Ion-hopping kinetics in three-armstar polyisobutylene-based model ionomers In: Eisenberg A, Bailey FE, editors. Coulombic interactions in macromolecular systems, ACS Symposium Series 302. Washington, DC: American Chemical Society, 1986 (chapter 14).

제 5장 메소젠 단위체를 가지고 있는 폴리(스타이렌-co-스타이렌 술포네이트) 아이오노머의 기계적 성질 및 형태학

5.1. 서론

아이오노머는 비극성 고분자와는 달리 주사슬에 소량의 이온기를 함유함에 따 라 보통 두 가지 상을 가진 것처럼 행동한다.⁽¹⁻³⁾ 이 두 상은 고분자 주사슬-이온기 사이의 큰 극성 차이 때문에 주사슬과 상분리를 일으켜 형성된 이온회합체, 즉 mutiplet⁽⁴⁾에 의해 생긴다. 한편, 무정형 랜덤 아이오노머의 기계적 성질과 모폴로지 를 설명하기 위해서 EHM(Eisenberg-Hird-Moore)모델이라고 불리는 multiplet/ cluster 모델이 제시되었는데, 이 모델에 의하면⁽⁵⁾ multiplet은 자신 주위에 있는 고 분자 사슬의 유동성을 제한하는 작용점으로 작용한다. 이온 농도가 낮은 경우에는 사슬의 유동성이 제한된 영역의 크기와 개수가 작기 때문에 유동성이 제한된 영역 자체의 유리전이를 보여주지 못하지만 이온 농도가 증가함에 따라 multiplet 수가 증 가하고 그 결과 유동성이 제한된 영역이 서로 중첩되어 상당히 큰 영역(>100Å)을 만든다. 이 영역을 cluster라 칭하는데 이 영역은 그 자체의 유리전이(cluster *T_d*)를 갖는다.^(5,6)

1970년대 이래로 스타이렌 아이오노머의 기계적 성질과 형태학에 관한 연구 는 여러 기관에 의해 광범위하게 수행되어 왔다.⁽⁶⁻³⁰⁾ 일반 고분자는 1개의 유리전이 온도를 갖는 반면 아이오노머는 어느 특정 이온농도 범위에서 2개의 유리전이온도 를 보여주는데 낮은 온도에서 나타나는 것을 matrix *Tg*라 하고 상대적으로 높은 온 도에서 나타나는 것을 위에서 언급한 cluster *Tg*라 한다. 이온 농도가 증가함에 따라 두 개의 손실 탄젠트 피크는 높은 온도쪽으로 이동하며 matrix 손실 탄젠트 피크의 크기는 감소하는 반면 cluster 손실 탄젠트 피크 크기는 증가한다. 또한 이온 농도가 증가함에 따라 이온 모듈러스도 증가한다.^(5,6,15,20,21) 이온 모듈러스는 이온기의 가교를 나타내며 clustering정도와 밀접한 관계가 있다.^(6,21)

- 83 -

한편 고성능 display 산업 및 기술은 우리나라 10대 성장 동력 산업의 하나이며 10대 미래 기술의 하나이다. Display 연구 분야의 하나로 고분자를 TFT-LCD에 쓰이는 이색 편광 물질의 매트릭스로 사용하려는 연구가 현재 많이 진행되고 있다. 한편 아이오노 미를 이용한 액정성 고분자들은 크게 두 가지 종류로 나누어진다. 첫 번째는 주 사슬에 메 소젠 단위체를 가지고 있는 아이오노머이고, 두 번째는 곁사슬에 메소젠 단위체를 치환하 여 사용한 아이오노머이다. 하지만 주 사슬에 메소젠 단위체를 가지면서 이온 쌍들이 증가 하게 되면 액정성 성질이 감소한다는 단점이 있어서 요즘은 곁사슬에 메소젠 단위체를 치 환하여 사용하는 아이오노머에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

따라서 본 실험에서는 메소젠 단위체를 합성하여 폴리(스타이렌-co-스타이렌 술 포네이트)[P(S-co-SSA)]를 이용하여 이온 농도에 따라 중화하여, 액정성 고분자의 특징을 DSC, XRD, TGA 및 편광 현미경을 이용하여 측정하였고, 동적·기계적 열분석기 (dynamic mechanical thermal analysis. DMTA) 및 SAXS를 이용하여 아이오노머의 특징 으로 나타나는 두 개의 유리전이 온도와, 메소젠 단위체들관의 상관관계를 알아보고자 하 였다.

- 84 -

5.2. 실험

5.2.1. 메조젠 단량체 합성

정제된 4-phenyl azophenol을 아세톤에 용해시킨 후 이 용액에 1,8-dibromooctane 및 촉매인 K₂CO₃를 첨가하여 60 ℃에서 24 시간 반응시켰다. 반응 한 용액을 5 ℃ 이하에서 12 시간 보관하여 노란색 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 f거른 후 아세톤으로 수회 세척하고 60 ℃에서 24 시간 건조하여 1,8-bromooctoxy-4-phenyl azophenyl(DOPA)을 얻었다. 수득률은 25 %였다. 이렇게 얻은 DOPA를 에 탄올에 녹인 후 여기에 diethanolamine을 과량으로 첨가하여 80 ℃에서 10 시간 반응 시켰다. 반응용액을 5 ℃ 이하로 12 시간 보관하면 노란색 침전물이 생성되는데, 이 침 전물을 거르고 에탄올을 이용하여 잔류하는 diethanolamine을 수회 세척하여 제거한 후 80 ℃에서 건조하였다. 생성된 화합물은 1,8-diethanolaminooctoxy-4-phenyl azophenyl(DEAPOA)인데 이 화합물을 재결정하기 위해서 에탄올을 사용하였다. 전체 반응식을 Scheme I에 나타내었다.



Scheme I

- 85 -

Poly(styrene-co-styrenesulfonic acid)[P(S-co-SSA)]를 얻기 위해서 먼저 스 타이렌 단량체에 과산화 벤조일을 개시제로 넣고 자유 라디칼 벌크 공중합하여 폴리스 타이렌(PS)을 만들고 이 PS를 Makowski 등의 방법을 이용하여 술폰화시켰다. 술폰화 방법은 1,2-dichloroethane(DCE)에 PS를 녹여 60 °C로 가열한 후, 이 고분자 용액에 술폰화 시료를 서서히 첨가하였다.



Scheme II

- 86 -

그리고 이 용액을 60 °C에서 1 시간 교반시킨 후, 이 용액에 메탄올을 떨어뜨려 반응 을 정지시키고 이 용액을 과량의 끓는 물에 서서히 떨어뜨려 DCE를 증발시켜 침전물 인 PS-co-SSA를 얻었다. 잔류하는 DCE를 제거하기 위해서 증류수로 수 회 세척하였 다. 여기서 얻은 P(S-co-SSA)를 100 °C에서 24 시간 건조시켰다. 이렇게 얻은 P(S-co-SSA)의 술폰산기의 농도를 알아보기 위해 벤제/메탄올(9/1, v/v) 혼합 용매에 P(S-co-SSA)를 녹인 후 수산화 나트륨/메탄올 용액과 페놀프타레인 지시약을 사용하 여 적정한 결과, 술폰산기의 농도는 3.7, 6.8 및 10.2 mol%였다. 이 공중합체를 합성된 메소젠 단량체(DEAOPA)를 이용하여 중화하였다. 아이오노머의 구조식은 앞에 나타내 었다. 중화된 시료는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었고, 얻어진 아이오노머들 을 120 ℃에서 24 시간 진공·건조하였다.

5.2.3. 시편 제작

동적 기계적 열분석(dynamic mechanical thermal analysis, DMTA) 및 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 위하여 압축·성형법을 이용 하여 시편을 제작하였다. 시편의 성형온도는 시료의 열적 성질에 따라 다른 온도에서 하였으며, 25 MPa 압력을 5분 동안 금형에 가하였다. 그 후 압력을 서서히 낮추면서 금형의 온도를 시료의 matrix Tg이하의 온도까지 냉각시켰다. 이렇게 제작된 DMTA 용 직육면체 형시편의 크기는 2.5(두께) × 6.6(너비) × 28(길이) mm 였으며, SAXS용 원판형 시편은 0.5(두께) × 10(직경) mm이였다. 이 시편들을 실험 전 24 시간 동안 120 °C에서 진공 상태로 열처리하였다.

5.2.4. 기계적 성질 측정

기계적 성질을 측정하기 위하여 Polymer Laboratory사의 DMTA(Mark II형) 를 사용하였다. Bending mode를 선택하였고, 5개의 진동수(0.3, 1, 3, 10, 30 Hz)를 선

- 87 -

택하여 실험하였다. 승온 속도는 1 °C/min으로 하였으며, 이 실험에 각 시료의 저장 탄성률(*E*)과 loss tangent(tanδ) 값을 온도의 함수로 얻었다.

5.2.5. 열적 성질 측정

TA Instruments 사의 Differential Scanning Calorimeter(DSC)인 DSC 3000 및 같은 회사의 Thermogravimetric Analyser(TGA)인 TGA 2050 사용하여 고분자의 열적 성질을 측정하였으며, DSC는 인을 이용하여 보정하였다. 약 2 mg의 시료를 넣은 셀을 이용하여 질소 기류 하에서 실험을 수행하였는데, 승온 속도는 20 °C/min이며 가 열은 각각 고분자의 유리전이온도 범위 안에서 실시하였으며, 시료의 종류에 따라 실 험 조건을 변경하여 측정하였다. 한편, TGA는 600 °C까지 가열하였으며, 승온 속도는 20 °C/min으로 하였다.

5.2.6. 모폴로지 측정 SAXS(small-angle X-ray scattering)

이 시료의 모폴로지(형태학) 분석을 위하여 포항 가속기 연구소의 빔라인 4C1 에서 SAXS(small-angle X-ray scattering) 실험을 수행하였다. SAXS 빔의 파장(λ)은 1.608 Å이었으며, 에너지는 2.8 keV이었고, 시편에 입사되는 빔의 크기는 1 mm²보다 작았다. 시료와 검축기 사이의 거리(SDD)는 1000 mm였는데 이 SDD 거리로는 SAXS 피크가 나타나는 각도 q(=4πsinθ/λ, θ는 산란광도의 각도/2이고, λ는 파장)를 3.2 nm⁻¹까지 얻을 수 있었(고 이 q 값으로 부터 Bragg 거리(d_B=2π/q)를 계산하였다. X-선 회절분석기(X-ray diffraction)는 Rigaku사의 XRD(D/MAX-3C)를 사용하였고, 분석 조건은 Cu target(λ=1.5418 Å)으로 관 전압 35kV, 관 전류 15mA였으며 주사 속 도는 1°/min로 20 값을 2—35° 범위에서 얻었다. 한편 메소젠 단위체의 액정성을 알아 보기 위해 사용한 편광 현미경(polarzation microscope)은 Zeiss 사의 편광현미경을 이 용하였다. 한편, 아이오노머의 파단면의 이미지를 얻기 위해 Scanning Electron

- 88 -

Microscopy (SEM)기법을 사용하였는데 시료는 180~200 ℃, 30 MPa 하에서 압축성 형하여 만들었는데 시편의 크기는 0.5 mm(두께)×10 mm(직경)이었다. 준비한 시편은 액체 질소 하에서 순간적으로 부러뜨리고 그 표면을 60초 동안 백금을 이용하여 코팅 하였다. 이 시편 표면의 이미지를 Hitachi 사의 SEM(S-4700)을 이용하여 관찰하였다.

- 89 -

5.3. 결과 및 고찰

Figure 5-1은 메소젠 단위체인 DEAPOA와 DEAPOA로 중화된 PSSA아이오 노머의 DSC 실험 결과를 보여 준다. first run의 DSC 결과를 보면 DEAPOA의 경우 에 약 105 ℃에서 하나의 흡열 피크를 관찰할 수 있다. 메소젠 단위체로 중화된 PSSA 아이오노머 시료의 경우에는 약 140 ℃부터 155 ℃부근에 두개의 흡열 피크를 관찰 할 수 있다. 일반적으로 polystyrene ionomer의 경우에는 중합체들의 결정에서 나타나는 DSC 흡열 피크는 관찰되지 않으며 액체의 수정과 같은 부분도 나타나지 않는다. 따라 서 DSC 곡선에서 나타나는 두개의 흡열 피크는 단단한 aromaric 구조를 가지고 있는 DEAPOA가 P(S-co-SSA)와 이온 상호 작용을 가지게 됨에 따라 액정성 고분자들에 서 나타나는 mesophase 구간이 나타난다. 한편 DSC 곡선에서 6.8 mol%의 흡열 피크 가 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있는데 이러한 현상은 DMTA결과와 같이 이야 기하기로 하겠다. 한편 second run의 결과를 보면 약 100 ℃ 부근에서 유리전이 온도 가 나타나고 있을 확인할 수 있으며, 약 250 ℃부터 290℃ 부근에서 발열 피크를 관찰 할 수 있다. 하지만 first run에서 관찰되었던 흡열 피크가 관찰되지 않았는데 이러한 이유는 빨리 급냉시켰기 때문에 나타는 현상이다. 이 발열 피크를 자세히 보면 3.7 mol%에서는 약 290 ℃ 부근에서 피크가 관찰되며, 6.8 mol%에서는 약 285℃에서 흡 열 피크를 확인할 수 있으며, 10.2 mol%에서는 255 ℃부근에서 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 피크의 면적도 DEAPOA의 함량이 증가함에 따라 증가하고 이고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과를 통해 250 ℃부터 290 ℃에서 메소젠 단위체로 중화된 아이 오노머의 화학적 성질 변화고 있음을 알 수 있었으며, 이를 좀더 자세하게 알아보기 위하여 TGA를 관찰해보기로 하겠다.

- 90 -



Figure 5-1. DSC thermograms of the polystyrene homopolymer and PSSA ionomers neutralized with DEAPOA.

Figure 5-2에 메소젠 단위체로 중화된 P(S-co-SSA) 아이오노머와 메소젠 단 위체인 DEAPOA를 온도에 따른 weight loss 값을 나타낸 TGA 결과이다. 먼저 DEAPOA 메소젠 단위체의 곡선을 보면 일정한 온도가 까지는 유지 되다가 약 250℃ 에서부터 weight loss가 급격히 일어나다가 약 330℃ 부터는 weight loss가 서서히 일 어나고 있음을 관찰 할 수 있다. 이렇게 DEPOA에서 한번의 변곡점이 일어나는 이유 는 DEAPOA가 가지고 있는 아조 그룹과 아민기에서 열분해가 일어나기 때문에 일어 나는 현상으로 설명할 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 이야기한 DSC 곡선의 결과와 비슷하다는 것을 알 수 있다. 한편 메소젠 단위체로 중화된 P(S-co-SSA) 아이오노머 의 경우에는 초기 5% weight loss 값을 나타내는 온도를 보면 3.7 mol% 아이오노머 의 경우 290 ℃에서 나타났으며, 6.8 mol% 아이오노머는 281 ℃이며, 10.2 mol% 아이 오노머에서는 286 ℃에서 나타나고 있다. 일반적으로 이온 농도가 높은 아이오노머는 이온 쌍이 물리적 가교 역할을 하기 때문에 열 안정성이 높지만 메소젠 단위체로 중화 된 P(S-co-SSA) 아이오노머의 경우에는 메소젠 단위체에서 일어나는 열분해 현상으 로 인하여 좀더 많은 메소젠 단위체를 가지고 있는 아이오노머에서 초기 열 안정성이 감소한다고 이야기할 수 있다. 한편 이 그림에서 나타나 있지 않지만 550 ℃에서의 residue 값을 확인한 결과 3.7 mol% 아이오노머는 0 %였으며, 6.7 mol% 아이오노머는 10 % 그리고 10.2 mol% 아이오노머의 경우에는 12 %가 잔류하고 있다.

한편 본 연구에서는 메소젠 단위체를 가지고 있는 아이오노머의 형태학을 조 사하기 위하여 X-선 회절(XRD) 실험을 수행하였다. Figure 5-3에 X-선 회절 실험 결 과를 나타내었다. 이 그림을 보면 각각의 아이오노머에 3개의 피크(20 = 약 23°, 27°, 38°)가 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 이들 피크의 각도에서 계산한 각각의 *d*_{Bragg} 값은 3.8, 3.3, 2.3 nm 였다. 한편 아이오노머의 이온 농도가 증가함에 따라 x-선 회절 피크의 흡수도가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 각각의 피크가 메소젠 단 위체들이 모여서 형성한 결정 영역에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 피 크는 네마틱상의 전형적인 결과를 보여주고 있다. 이 결과를 좀더 자세히 확인하기 위 하여 편광현미경을 이용하여 결정성 영역의 변화를 관찰해보고자 하였다.

- 92 -



Figure 2. TGA thermograms of DEAPOA and PSSA ionomers neutralized with DEAPOA.


Figure 5-3. X-ray diffraction patterns of SSA ionomers neutralized with DEAPOA.

- 94 -

Figure 5-4는 메소젠 단위체로 중화된 PSSA 아이오노머의 결정성 영역의 변 화 및 액정성을 확인하기 위하여 측정한 편광 현미경 결과이다. PSSA 3.7 아이오노의 결과를 보면 약 110℃ 부근에서부터 복굴절 현상이 보이기 시작하여 약 140℃에서 흐 름이 일어나고 있으며, 네마틱상으로 생각할 수 있는 실과 같은 메소상 구조를 보여준 다(Figure 5-4(a)). 이 액정상은 약 160 ℃에서부터 서서히 등방성을 보이다가 180℃ 부근에서는 분하기 시작한다. 한편 PSSA 6.8 아이오노머의 경우에는 PSSA 3.7 아이 오노머 비슷한 온도에서 비슷한 경향성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 또한 네마틱 현상의 전형인 two brush와 four brush를 가지고 있음을 알 수 있다(Fgure 5-4(b)). PSSA10. 2 아이오노머의 경우에도 PSSA 3.7 아이오노머와 비슷한 경향성을 보여주고 있으며, 네마틱 현상의 전형인 tow brush와 four brush를 가지고 있으며, PSSA6.8 아 이오노머보다 더 큰 형태의 결정 현상을 보여주고 있다. 이상의 결과는 앞의 X-선 회 절 결과에서 확인한 것과 같이 결정성 영역이 이온 농도가 증가함에 따라 점차적으로 정가하고 있음을 보여준다. 한편 메소젠 단위체로 중화된 PSSA 아이오노머의 경우에 는 원래 전형적인 무정형 고분자이기 때문에 일정온도에서 유동성을 잘 보여주지 못한 다. 따라서 편광현미경 측정 시 매우 소량의 아이오노머를 사용해야하는 단점도 존재 한다. 메소젠 단위체로 중화된 PSSA 아이오노머에 존재하고 있는 결정성 영역인 메소 젠 부분이 무정형 고분자인 PS 아이오노머의 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 알 아보고자 하였다.

- 95 -



(a)

(b)



Figure 5-4. Polarized optical micrographs of ionomers. (a) PSSA3.7 (b) PSSA 6.8 and (c) PSSA 10.2

- 96 -

Figure 5-5는 순수한 폴리스타이렌(PS)과 메소젠 단위체로 치환된 P(S-co-SSA) 아이오노머의 1 Hz에서의 저장 탄성률(*E*')과 loss tangent(tan δ) 값을 온도에 대한 함수로 나타낸 것이다. 먼저 저장 탄성률 곡선을 보면 순수한 PS의 경우 온도가 증가함에 따라 유리상, 유리전이, 고무상 그리고 흐름으로 고분자 성질이 변하는 것을 알 수 있다. 한편 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA)를 관찰해 보면 온도가 증가함에 따라 유리상, 유리전이(matirx *T*g), 이온 모듈러스, 유리전이(cluster *T*g), 고 무상 그리고 흐름으로 고분자 성질이 변한다. 이온 농도가 증가함에 따라 matrix *T*g 와 cluster *T*g 사이에 있는 이온 모듈러스 값은 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 이 온 모듈러스의 온도에 따른 감소를 보면 이온 농도가 증가함에 따라 더 급격히 감소한 다. 한편, 고분자의 loss tangent(tan δ) 피크를 관찰해 보면 matrix와 cluster tan δ 피 크를 보여주는데 이온 농도가 증가함에 따라 이 두 피크는 높은 온도쪽으로 이동한다. 또한 이온 온도가 증가함에 따라 matix 피크의 크기는 감소하는 반면 cluster 피크의 크기는 증가한다. 한편 이온 농도가 10.2 mol% 아이오노머의 경우 matrix 피크와 clsuter 패크의 경계가 거의 없는데 이것은 두 영역이 일정 부분 서로 섞여서 나타나 는 현상으로 이야기할 수 있다.

- 97 -



Figure 5-5. Storage moduli and loss tangents of PS and PSSA 3.7, PSSA 6.8, PSSA 10.2 ionomers as a function of temperature, measured at 1 Hz.

- 98 -

Figure 5-6은 NaOH로 중화된 P(S-co-SSNa) 아이오노머와 메소젠 단위체 를 가지고 있는 P(S-co-SSA) 아이오노머의 모듈러스를 이온 농도에 따라 나타낸 결 과이다. 이 결과를 보면 P(S-co-SSNa) 아이오노머의 경우에는 이온 농도가 증가함에 따라 2차 곡선을 그리며 모듈러스값이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 한편 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA)의 경우에는 이온 농도가 증가함에 따라 이온 모 듈러스가 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 메소젠 단위체인 DEAPOA 가 많이 첨가됨에 따라 가소제 역할을 하기 때문에 나타나는 현상으로 이야기할 수 있 다. Figure 5-5를 보면, 수평이 아닌 기울기를 갖는 이온 모듈러스 값을 통하여 matrix 와 cluster 상의 heterogeneity와 ion-hopping 메커니즘을 예측할 수 있다. 아이오노머 의 이온 농도가 낮을 경우에 matrix $T_{\rm g}$ 는 비교적 낮은 온도에서 나타나는데, 이 때의 온도는 고분자 사슬의 열 에너지(kT)를(많이 높이지 못하기 때문에) cluster Tg 의 주 요 메커니즘 중 하나인 ion-hopping을 가능케 하기에는 너무 낮다. 그러므로 multiplet 은 비교적 안정하며 matrix $T_{
m g}$ 이상에 얼마간 존재한다. 이온 농도가 증가함에 따라 matrix Tg 는 높은 온도쪽으로 이동하여 결국 cluster 영역 내의 사슬들은 점진적으로 움직이기 시작하기 때문에 모듈러스는 천천히 감소하는 결과를 가져온다. 이 과정이 ion-hopping 정도에 영향을 미치며 넓은 온도 범위에 걸쳐서 ion-hopping이 일어나도 록 한다. 그러므로 이온 농도가 증가함에 따라 이온 모듈러스의 기울기는 더욱 증가한 다. 또한 낮은 농도에서는 일정한 기울기 값이 대략 6 mol%에서 급격히 증가하는데, 이는 PS 아이오노머 시스템에서 일반적으로 일어나는 현상으로 대략 6 mol% 이온 농 도 범위에서 아이오노머가 matrix 영역이 많은 물질로부터 cluster 영역이 많아지는 물 질로 전환되기 때문이다. 지금부터 matrix와 cluster 상의 heterogenetiy에 따른 이온 모듈러스 값을 해석 하고자 한다. 아이오노머가 낮은 이온 농도일 경우, 아이오노머는 대부분 matrix 상을 가지게 되며 cluster 영역은 단지 불순물로 있게 된다. 그러나 이 온 농도가 증가함에 따라 cluster 영역의 개수는 증가하게 되고 동시에 그 영역의 크 기도 다양하게 증가하게 된다. 이 과정은 cluster 영역뿐만 아니라 matrix 영역도 더욱 불균일하게 만든다.(이 부분은 matrix와 cluster 상의 heterogeneity와 손실 탄젠트 피 크들의 넓이와 관게된다). Kim 등은 폴리(스타이렌-co-소듐 메타크릴레이트) 아이오노

- 99 -



Figure 5-6. Ionic moduli of pure PSSANa ionomers and PSSA+LCP ionomers as a function of ion contents (1Hz data).

-100 -

머 시스템에 관한 연구를 통하여^(19,25), 이온 농도가 증가함에 따라 이온 모듈러스의 기 울기는 급격히 증가됨을 보고하였다(두 *T*g의 차이>75 ℃). 한편 본 연구에서는 폴리 (스타이렌-co-스타이렌술폰 산)[P(S-co-SSA)]을 DEAPOA로 중화한 LCP 아이오노머 의 이온 모듈러스를 보면 이온 농도가 증가함에 따라 이온 모듈러스의 기울기가 더 가 파르게 나타난다. 이로부터 예측할 수 있는 것은 이온 농도가 증가함에 따라 아이오노 머는 불균일하게 된다는 것이다.

Figure 5-7에 P(S-co-SSNa) 아이오노머와 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA) 아이오노머의 matrix와 cluster *Tg*를 이온 농도에 따라 나타내었다. NaOH로 중화된 아이오노머의 matrix와 cluster *Tg*는 이온 농도가 증가함에 따라 선형 적으로 증가한다. 한편 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA) 아이오노머의 경우 에는 이온 농도가 증가함에 따라 matrix와 cluster Tg가 조금 증가하는 것을 확인할 수 있다. P(S-co-SSA)아이오노머들의 일반적인 matrix와 clsuter Tg의 차이가 약 120 ℃정도인데, 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA) 아이오노머들의 matrix와 cluster Tg의 차이가 약 25 ℃정도로 매우 낮게 나타나고 있다. 이렇게 martix와 cluster Tg의 온도가 낮고 두 유리전이의 온도 차이가 나지 않는 이유는 아이오노머의 이온기들이 상호 작용이 약한 4급 암모늄염을 형성하기 때문에 나타나는 현상때문 이 라고 생각된다. 즉, 두 전하의 전기적인 힘(*F*_{el})은 아래 식과 같이 두 전하 사이의 거 리(*a*)에 반비례한다.^(18,30)

$$F_{el} \propto \frac{q_a q_c}{a}$$
 $(q_a \in e_a \circ e_b \circ e$

Na⁺ 이온 보다 양이온의 크기 더 큰 메소젠 단위체 DEAPOA로 중화된 P(S-co-SSA) 아이오노머의 경우에 P(S-co-SSNa) 아이오노머에 비하여 양전하와 음 전하 사이의 거리가 더 멀어서 이온 상호작용이 더 약하다. 따라서 앞에서 보는 것과 같이 유리전이 온도가 낮은 온도에서 나타나는 것이다.

-101 -



Figure 5–7. Glass transition temperatures of the pure PSSANa ionomers and PSSA+LCP ionomers as a function of ion contents (1Hz data).

Figure 5-8는 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA) 아이오노머의 SAXS 피크를 나타낸 것이다. 그림을 보면 낮은 각도에는 SAXS 피크의 upturn이 나 타나고 있으며, 이온 농도가 증가함에 따라 q 값이 높은 위치로 이동하고 있음을 확인 할 수 있다. 우선 PS에 DEAPOA를 첨가한 경우에는 SAXS 피크가 보이지 않지만 아 이오노머의 이온 농도가 증가하여 3.7 mol%인 경우에서는 q 값이(q_{max}) 약 1.5 nm⁻¹ (d_{Bragg} = ca. 4.2 nm)영역에서 나타나고 있으며, 6.8 mol%에서는 q 값 약 1.75 nm⁻¹ (d_{Bragg} = ca. 3.6 nm)에서 SAXS 피크가 보인다. 또한 아이오노머의 이온농도가 10.2 mol%인 경우에는 약 1.95 nm⁻¹ (*d*_{Bragg} = ca. 3.22 nm)에서 SAXS 피크를 확인할 수 있다. 또한 이들의 상대적인 흡수 강도는 이온 함량이 증가함에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편 NaOH로 중화한 P(S-co-SSNa) 아이오노머의 SAXS 피크를 비교 관찰하기 위하여 Figure 8에 나타내었다. 그 결과를 보면 메소젠 단위체와 다른 형태 의 결과를 나타내고 있는데 이온 농도가 3.7 mol%인 경우에는 $q = 1.4 \text{ nm}^{-1} (d_{\text{Bragg}} = 1.4 \text{ mm}^{-1})$ ca. 4.5 nm)에서 약간의 shoulder 형태의 곡선이 나타나고 있으며, 6.8 mol%에서는 1.8 nm⁻¹ (*d*_{Bragg} = ca. 3.5 nm)에서 SAXS 피크를 관찰할 수 있다. 또한 10.2 mol%아이오 노머인 경우에는 q 값이 약 2.05 nm⁻¹ (d_{Bragg} = ca. 3.1 nm)에서 SAXS 피크를 관찰할 수 있다. 이를 통해 이온 농도가 증가하면 multiplet의 크기는 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA)아이오노머와 P(S-co-SSNa)아이오노머가 거의 같음을 알 수 있다. 한편 두 결과를 비교하면 같은 이온 농도를 가지고 있어도 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA)에서 좀더 정확한 SAXS 피크를 보여주고 있음을 확인할 수 있다. 좀더 자세한 결과값은 Table 5-1에 나타냈다. 이러한 원인은 앞에서 언급한 양이온과 음이온 두 전하의 전기적인 힘(Fa)에 의한 영향으로 이야기할 수 있다. 즉, 메소젠 단 위체를 가지고 있는 아이오노머의 경우에는 양전하와 음전하 사이의 거리 때문에 이온 상호작용이 P(S-co-SSNa)보다 약하다. 따라서 multiplet안에 존재하는 이온쌍의 수가 P(S-co-SSNa) 아이오노머보다 적게 되나 multiplet 자체의 수는 상대적으로 많아진다. 결과적으로 메소젠 단위체를 가지고 있는 아이오노머는 P(S-co-SSNa) 아이노머보다 mulplet의 사이의 거리는 더 짧아지고 SAXS 강도는 약해진다.

- 103 -



Figure 5-8. SAXS profiles of PSSANa ionomers, and PSSA+LCP ionomers.

- 104 -

Ionomer	<i>q</i> _{max} (nm-1)	D_{Bragg} (nm)	persistence length (nm)
P(S-3.7-SSNa)	1.4	4.5	1.98
P(S-6.8-SSNa)	1.8	3.5	1.61
P(S-10.2-SSNa)	2.05	3.1	1.37
PSSA3.7+LCP	1.5	4.2	1.79
PSSA6.8+LCP	1.75	3.6	1.66
PSSA10.2+LCP	1.95	3.2	1.48

Table 5-1. SAXS data for the PSSANa ionomers and PSSA+LCP ionomers.

Figure 5-9는 메소젠 단위체를 가지고 있는 P(S-co-SSA) 아이오노머의 SEM 이미 지 결과이다. SEM 이미지를 보면 이온 농도가 증가함에 따라 이온 회합체들이 관찰되 나 각각의 차이점을 발견할 수 있다. 상이 분리된 이온기를 포함하는 영역의 크기는 이온 농도가 감소함에 따라 증가하고 있는 것처럼 보인다. 하지만 이온 회합체의 양은 이온 농도가 증가함에 따라 많아짐을 알 수 있다. 한편 이온 농도가 증가함에따라 일 정한 배향성을 보이기 때문에 파단면이 매끄럽게 잘린 것을 확인할 수 있다. 그리고 10.2 mol%에서는 이온 회합체 이외에 결정 구조가 관찰되는 것을 확인할 수 있었으며 일정한 방향성도 가지고 있음을 알 수 있었다. 즉 메소젠 단위체의 양을 증가시키면 P(S-co-SSA) 아이오노머의 방향성이 향상됨을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 LCP 아이오노머의 배향을 증진시킬 수 있는 결과라고 이야기 할 수 있다.

-105 -







Figure 5-9. Scanning electron microscopy image of P(S-co-SSNa) ionomers containing mesogen units. (a). 3.7 mol%, (b). 6.8 mol%, (c) 10. 2 mo 1%

- 106 -

References

- [1] Eisenberg A. *Macromolecules* 3,147(1970)
- Schlick S. editor. *Ionomers; characterization, theory, and applications, Boca Raton:* CRC Press, (1996)
- [3] Tant MR, Mauritz KA, Wilkes GL. editors. *Ionomers: synthesis, structure, properties and applications, New York: Blackie Academic & Professional,*(1997).
- [4] Eisenberg A, Kim J-S. *Introduction to ionomers,* New York: John Wiley & Sons, (1998).
- [5] Kim J-S. Ionomers. In: Kroschwitz JI, editor. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Wiley-Interscience, (2002).
- [6] Eisenberg A, Hird B, Moore RB. *Macromolecules* 1990;23:4098.
- [7] Yarusso DJ, Cooper SL. Macromolecules 16, 1871(1983)
- [8] Moore RB, Bittencourt M, Gauthier M, Williams CE, Eisenberg, A. Macromolecules, 24, 1376(1991).
- [9] Smith P, Hara M, Eisenberg A.A review of miscibility enhancement via ion-ion and ion-dipole interactions In: Ottenbrite RM, Utracki LA, Inoue S, editors. Current topics in polymer science, vol. 2. New York: Hanser Publishers, pp. 256–283(1987)
- [10] Bazuin CG. Ionomers (compatibilization of blends) In: Salamone JC, editor. *Polymeric materials encyclopedia*, vol. 5. Boca Raton: CRC Press, pp. 3454–3460.(1996).
- [11] Lu X, Weiss RA. *Macromolecules*, 24, 5763(1991).
- [12] Smith P, Eisenberg A. *Macromolecules*, 27 545(1994)
- [13] Douglas EP, Waddon AJ, MacKnight WJ. Macromolecules 27 4344(1994)

-107 -

- [14] Kim J-S, Kim H-S, Nah YH, Eisenberg A. Polym Bull 41 609(1998)
- [15] Oh S-H, Kim J-S, Shin K. Polymer 45 3313(2004)
- [16] Greenley, RZ. Glass transition temperatures In: Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. *Polymer handbook*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999 (pp. II 181–308).
- [17] Kim S-H, Kim J-S. *Macromolcules, 36* 1870(2003)
- [18] Kim S-H, Kim J-S. *Macromolcules*, 36 2382(2003)
- [19] Bolze J, Kim J, Huang J-Y, Rah S, Youn HS, Lee B, Shin, TJ, Ree M. *Macromol. Res.*, 10 2(2002)
- [20] Song J-M, Hong M-C, Kim J-S, Yoo J, Yu J-A, Kim W. Macromol Res., 10 304(2002)
- [21] Hird B, Eisenberg A. Macromolecules, 25 6466(1992)
- [22] Kim J-S, Jackman RJ, Eisenberg A. *Macromolecules*, 27 2789(1994)
- [23] Schädler V, Franck A, Wiesner U, Spiess HW. *Macromolecules*, 30 3832(1997)
- [24] Tierney NK, Register RA. *Macromolecules* 35 2358(2002)
- [25] Hird B, Eisenberg A. J Polym Sci; Part B; Polym Phys 281665(1990)
- [36] Nielsen LE, Landel RF. Mechanical properties of polymers and composites, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994 (chapter 7).
- [27] Li Y, Peiffer DG, Chu B. Macromolecules, 26 4006(1993)
- [28] Wu DQ, Chu B, Lundberg RD, MacKnight WJ. Macromolecules, 26 1000(1993)
- [29] Ding YS, Hubbard SR, Hodgson KO, Register RA, Cooper SL. Macromolecules, 21 1698(1998)
- [30] Tsujita Y, Yasuda M, Makei M, Kinoshita T, Takizawa A, YoshimizuH. *Macromolecules* 34 2220(2001)

-108 -