creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000233004

실리콘 웨이퍼에 주형된 폴리(스타이렌-co-메타크릴산)의 다양한 형태학

Various morphologies of poly(styrene-co-methacrylic acid) cast onto silicone wafer

2006 年 2月 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

朴 유 리

실리콘 웨이퍼에 주형된 폴리(스타이렌-co-메타크릴산)의 다양한 형태학

指導敎授　金 俊 燮

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2006 年 2 月　日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

朴　유　리

朴 유 리의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 副敎授 柳 志 江 印

委 員 朝鮮大學校 副敎授 洪 鎭 厚 印

委 員 朝鮮大學校 副敎授 金 俊 燮 印

2006 年 *2* 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF FIGURES
LIST OF TABLES
ABSTRACT

제 *1* 장 서 론 ····· 1

1.1. 연구배경 ····· 1

참고문헌 ····· 6

제 *2* 장 *THF/H_2O* 용액 내 *P(S-co-MANa)* 아이오노머 *CAC*에 대한 이온기 함량의 영향

2.1. 서 론 ····· 7
2.2. 실 험 ····· 9
2.3. 결과 및 고찰 ····· 12
2.4. 결론 ····· 23

참고문헌 ····· 24

제 *3* 장 *THF/H_2O* 용액 내 *P(S-co-MANa)* 아이오노머 *CAC*에 대한 중화 정도의 영향

3.1. 서 론 ····· 26

3.2. 실 험 ····· 28
3.3. 결과 및 고찰 ····· 30
3.4. 결 론 ····· 38

참고문헌 ····· 39

LIST OF FIGURES

Figure 1. Emission spectra of pyrene in various concentrations of P(S-7.5-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent. (λex = 320 nm). Pyrene concentration was 6×10^{-7} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99(v/v). ····· 14

Figure 2. Excitation spectra of pyrene in various concentrations of P(S-7.5-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent. (λem= 392 nm). Pyrene concentration was 6×10^{-7} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99(v/v). ····· 15

Figure 3. Polt of the area ratio obtained from deconvoluted excitation spectra (A_{340}/A_{334} or Peak4/peak3) of P(S-co-MANa) ionomers as a function of ionomer concentration in solution. The inset shows deconvoluted excitation spectra of pyrene in 5.0×10^{-4} g/mL of P(S-7.5-MANa). ····· 17

Figure 4. Dependence of CAC on the content of ionic repeat units. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer/THF/H_2O soultion ····· 18

Figure 5. SEM images of P(S-co-MAA) containing acid groups of (1) 3.6 mol% and (2) 7.5 mol%, P(S-co-MANa) containing ionic groups of (3) 3.6mol% and (4) 7.5 mol%. The concentrations of P(S-co-MAA) and P(S-co-MANa) were ca. 2.0×10^{-5} g/mL. ····· 21

Figure 6. Emission spectra of pyrene fluorescence of P(S-9.4-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent dispersions below and above cac, λex=320 nm. Pyrene concentration was 6×10^{-7}M and volume ratio of THF/H_2O was 1/99(v/v). ····· 31

Figure 7. Excitation spectra of pyrene in THF/H_2O mixed solvent dispersions of P(S-9.4-MANa) ionomer at different concentrations, λem=392 nm. ····· 32

Figure 8. Polt of the area ratio obtained from deconvoluted excitation spectra

(A_{340}/A_{334} or Peak4/peak3) of P(S-co-MANa) ionomers as a neutralization level of ionomer concentration in solution. ····· 33

Figure 9. Dependence of CAC on the neutralization level. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer/THF/H_2O soultion ····· 35

Figure 10. SEM images of cast sample of P(S-9.4-MANa) ionomers. The neutralization level are (1) 0% (2) 10% (3) 20% and (4) 100% The concentration of P(S-9.4 -MANa) was ca. 2.0×10^{-5} g/mL. ····· 37

LIST OF TABLES

Table 1. Average particle sizes and widths at half height of size distribution curves of P(S-co-MAA) and P(S-co-MANa) obtained from light scattering experiments ····· 19

Table 2. Average sizes of particles made from P(S-co-MAA) in THF/water(1/99 v/v) copolymer having four different ion contents, deposited onto a Si wafer ····· 22

Table 3. Average particle sizes and widths at half height of size distribution curves as P(S-9.4-MAA) of neutralization level obtained from light scattering experiments ····· 36

ABSTRACT

Various morphologies of poly(styrene-co-methacrylic acid) cast onto silicone wafer

Yu-Ri Park
Advisor : Prof. Joon-Seop Kim
Department of Polymer Science & Engineering, Graduate School, Chosun University

Ionomers, i.e. polymers having a small amount of ionic groups, were introduced ca. 40 years ago; since then, the morphologies and physical properties of the ionomers have received considerable attention from both industrial and academic arenas. Extensive studies on the morphology-structure-property relationships in ionomers in the solid state have been performed. In addition, over last two decades, the properties and morphology of ionomers in polar and non-polar solvents have also been studies. It is well known that, depending on the environment of the ionomer in solution, the ionomer chains behave like polyelectrolytes or lead to the aggregation. Under some conditions, they can form nano-sized micelles. The micelle-like ionomers in solution can be applied to drug-delivery systems, microreactors, and so on. From this point of view, it is very important to understand the factors altering the micellar structures.

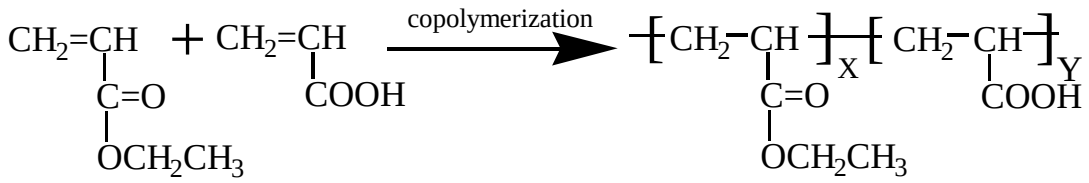
This thesis consists of three chapters. In the first chapter as an introduction section, the history and general characteristics of ionomers are presented. The second chapter deals with the effect of ion content on the nano-sized particle formation of polystyrene ionomers in water. In the third chapter, the effect of degree of neutralization on the nano-sized particle formation of polystyrene ionomers in water is discussed. It was forward that, from the fluorescence study, the increase in the degree of neutralization and the contents of functional(acidic and ionic) groups shifted the CAC (critical aggregation concentration) to higher concentrations. The SEM (scanning electron microscope) images of the acis copolymers and their partly or fully neutralized form in THF/water(1/99 v/v) cast on to Si wafer that acid form copolymers produced spherical nano particles. However, ionization caused morphological transition of the ionomers from spheres to network-like features.

제 *1* 장 서 론

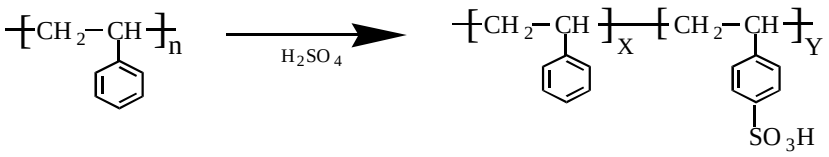
1.1. 연구배경

일반적으로 아이오노머는 고분자 사슬을 이루는 단량체 단위의 100 %가 이온기를 갖고 있는 고분자인 고분자 전해질(polyelectrolyte)과는 달리 15 mol% 이하의 이온기를 함유하고 있다.[1-6] 따라서 비극성 단량체와 이온기를 포함하는 단량체로 이루어진 아이오노머는 이온기 부분의 친수성과 비극성 고분자 부분의 소수성을 동시에 지니고 있기에 아이오노머를 소수성 물질이 들어 있는 물에 넣으면 소수성의 물질은 비극성 고분자 사슬과 상호작용이 가능하고 동시에 아이오노머의 친수성 부분은 물과 상호작용이 가능하다. 또한 아이오노머의 경우에 이온기들이 서로 정전기적 상호작용을 이용하여 이온 회합체(ionic aggregates)를 이루는데 이 이온 회합체가 아이오노머 사슬과 다른 아이오노머 사슬 사이에서 생기는 경우에(inter-chain aggregation) 용액의 점성도 증대와 젤 형성 등 여러 현상들을 유발시키는 것으로 문헌에 보고되었다. 이온 회합체를 자기 사슬내의 이온기 사이에서만 이루는 경우에는(intra-chain aggregation) 용액의 점성도가 거꾸로 감소한다는 것도 보고되었다. 위의 이러한 특성을 이용하여 제약, 페인트, 코팅제 및 화장품 등 여러 산업 전반서 아이오노머가 광범위하게 이용되고 있다.

아이오노머를 합성하는 방법은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 에틸 아크릴레이트 단량체와 카르복실기(-COOH)와 같은 이온기를 가질 수 있는 아크릴산 단량체를 공중합 시키는 방법이다.



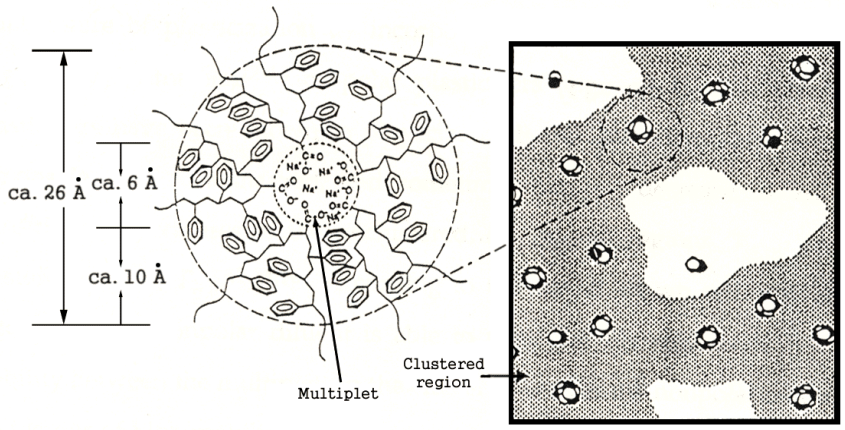
두 번째는 매트릭스 고분자에 이온기를 도입하는 방법이다. 그 예로 폴리스타이렌이 갖고 있는 벤젠고리 para 위치에 술폰산기(-SO_3H)를 도입시키는 것이다.



합성된 아이오노머는 비이온성 고분자와는 다른 성질을 보여준다. 예로 비이온성 고분자에서 단지 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 관찰할 수 있는 반면, 아이오노머에서는 어느 특정 이온 농도 범위에서 두 개의 유리전이온도를 관찰할 수 있다. 이러한 아이오노머의 특징을 형태학적인 측면에서 설명하기 위하여 1965년에 Bonotto와 Bonner가[7] 아이오노머에 이온 회합체가 존재한다고 처음으로 주장한 이래로 많은 모델들이 제시되어 왔다. 1968년에는 Longworth와 Vaughan에 의해 아이오노머의 또 다른 모델이 제시되었고,[8] 1974년에는 MacKnight등이 Core-Shell 모델,[9] 그리고 1983년에는 Yarusso와 Cooper가 Hard-Sphere 모델을 제시하였다.[10] 하지만 이러한 모델을 가지고는 아이오노머에서 발견되는 두 개의 T_g를 설명할 수는 없었다. 따라서 1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 랜덤 무정형 아이오노머의 경우에 아이오노머의 물리적인 성질과 형태학을 동시에 설명할 수 있는 Eisenberg-Hird-Moor모델(EHM 모델 혹은 multiplet/cluster모델)을 제시하였다.[11] 이 모델에 따르면 아이오노머는 고분자 매트릭스 영역과 이온기 사이의 극성 차이에 의한 상 분리 현상과 이온기간의 상호 작용으로 인하여 이온기들이 회합체(ionic aggregate)를 형성한다. 흔히 multiplet[12]이라고 불리우는 이온 회합체들은 에너지 관점에서 볼 때 가장 안정한 형태인 구 모양을 이루는데 그 크기는 약 6Å 정도이다. 폴리스타이렌 경우 multiplet 주위에 유동성이 제한된 영역의 크기는 약 10Å 정도로 알려져 있다. 이렇듯, EHM 모델의 가장 핵심적인 사항은 multiplet 주위의 사슬들의 움직임은 제한된다는 것이다. 움직임이 제한되는 이유는 크게 3가지가 있다. 먼저 사슬이 multiplet 주위에 상대적으로 많이 모여 있게 되어 그 사슬 밀도 증가가 사슬의 움직임을 둔하게 한다. 둘째,

multiplet이 구형을 이루기 위해서는 multiplet에서 밖으로 뻗어 나오는 사슬은 펼쳐진 구조를 가져야 하는데 이는 사슬에 긴장을 야기시키기 때문에 긴장된 움직임이 둔할 수밖에 없다. 마지막으로 고분자 사슬은 한 쪽 끝이 multiplet에 잡혀있는 형태를 이루고 있는데 이 경우에 mutiplet에 가까운 쪽의 사슬은 움직임이 제한될 수 밖에 없다.

EHM 모델에 의하면 아이오노머의 이온 농도가 증가할수록 multiplet의 개수는 많아지게 될 것이고 이로 인해 사슬의 움직임이 제한된 영역의 크기 및 개수 또한 증가하게 된다. 어느 농도 이상에서는 고분자 사슬의 제한된 움직임을 보여주는 영역이 중첩되기 시작하는데 이 영역의 크기가 100Å이상 될 때 이 영역을 클러스터(cluster)라고 부른다.[11]



바로 이 cluster 영역 때문에 두 개의 유리전이온도가 관찰된다. 즉, 두 유리전이온도 중 낮은 온도 범위에서 나타나는 것은 매트릭스 고분자 영역의 사슬들이 움직이기 시작하는 온도로 matrix T_g라 하고, 높은 온도에서 나타나는 것은 cluster 영역의 사슬이 움직이기 시작되는 온도로 cluster T_g라고 한다.[11] 한편, 아이오노머가 multiplet을 이룰 때는 주사슬의 종류, 극성의 정도, 이온의 함량, 이온기의 종류 및 위치에 따라 multiplet 크기가 결정되며, 그 크기는 클러스터의 양에 영향을 주게 되어 아이오노머의 물리적·기계적 성질의 변화를 가져온다.[2]

아이오노머는 친수기인 $-COO^-$ Na^+, $-SO_4^-$ Na^+ 등과 소수성인 알킬기를 동시에 지니기 때문에 물에 잘 분산시킬 경우에 아이오노머의 농도가 어느 일정한 농도 이상이 되면, 스스로 작은 콜로이드상의 입자를 형성하게 되는데, 이때 생긴 아이오노머로 구성된 입자를 마이셀(micelle)이라고 한다. 여기서 마이셀이 생길 수 있는 최소한의 아이오노머의 농도를 임계 마이셀 농도(Critical Micelle Concentration, CMC)라 한다. 한편, 가장 대표적인 형광 표지물(prove)로 쓰이는 pyrene은 주변 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 그 photo-physical 성질이 크게 달라지는데,[13,14] pyrene 주변의 극성이 감소함에 따라 광 수득율이 크게 증가하고 형광스펙트럼의 진동 띠의 세기 중 첫 번째와 세 번째 띠 세기의 비(I_1/I_3)가 감소한다. 또한 낮은 에너지 전자전이 띠의 위치(S_2-S_0)가 334 nm에서 340 nm로 이동하므로 I_{340}/I_{334} 비 또한 pyrene의 극성 변화를 나타내 주는 파라미터가 된다.[15-17] 따라서 소수성 화합물인 pyrene을 첨가하여 아이오노머 농도 변화에 따라 관찰된 스펙트럼(emission, excitation)의 진동 띠의 상대적인 세기와 띠의 위치 변화로부터 수용액 속에서 아이오노머의 CMC를 결정할 수 있다.

한편, 아이오노머는 용매에 잘 분산되면 자기조립을 통해 구, 막대, 원판, 관 등을 포함한 다양한 형태의 나노 구조를 형성하는데 이와 같은 아이오노머의 자기조립 특성은 전형적으로 용매와 고분자의 상호작용에 영향을 받는다. 뿐만 아니라 polyion 고분자 사슬-counterion의 이온 상호작용 크기와 고분자 사슬-고분자 사슬간의 상대적인 상호작용의 크기도 나노 구조에 큰 영향을 미친다. 다시 말해, 용매의 극성, 고분자 사슬에 있는 이온들의 분포, 이온 함량, 중화도 등의 조건에 따라 아이오노머 콜로이드상의 형태는 큰 영향을 받는다.

본 연구에서는 용액 상태에 있는 폴리스타이렌 아이오노머의 자기조립에 대해 조사하였다. 먼저 아이오머가 잘 녹는 용매인 THF를 최소한 사용하여 고분자를 녹이고 이 용액을 물에 희석시켜 혼합 용매인 THF/H_2O의 비율이 1/99가 되게한 아이오모머 용액을 만들었다. 이 용액 안에 녹아 있는 아이오노머의 다양한 상호작용과 거대분자의 구조 사이의 관계를 이해하기 위해 랜덤 아이오노머가 회합체를 형성하는 임계회합농

도(CAC), 회합체의 크기, 형태, 안정성 등에 대해 알아보았다. 동시에 이러한 회합체를 만드는 농도에 아이오노머의 이온함량 및 중화도가 어떠한 영향을 미치는지에 대해서도 알아보았다. 또한 임계회합농도 이상의 농도로 아이오노머 용액을 만든 후 이 용액을 Si-wafer 위에 도포시켜 얻은 아이오너머의 모폴로지에 중화 정도가 어떤 영향을 미치는지에 대해서도 연구하였다.

본 논문의 실험부분은 2장부터 3장까지 총 2장으로 구성되어 있다. THF/H_2O (1/99, v/v) 혼합용매에 녹아 있는 아이오노머의 CAC에 대한 연구를 기술하였다. 먼저 2 장에서는 메타크릴레이트 함량이 다른 각각의 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머가 들어있는 용액 내 pyrene의 형광 스펙트럼 분석을 통하여 이 아이오노머가 혼합용매에서 이루는 콜로이드 입자형성에 대하여 알아보고, 광산란 실험을 통하여 혼합용매 안에서의 아이오노머 입자 크기를 알아보았다. 3장에서는 폴리(스타이렌-co-메타크릴산) 공중합체의 산 작용기 중화 정도에 따른 혼합용매내의 pyrene주위의 환경 변화와 입자 크기를 알아보았다.

여기서 본 학위 논문의 실험 부분인 2와 3장은 각 장이 독립된 장으로 국제학술지에 투고될 논문으로 서론 부분이 어느 정도는 비슷하거나 내용이 반복된다는 것을 미리 밝혀둔다. 동시에 각 장이 독립적으로 구성되어 있기 때문에 참고 문헌도 각 장의 끝에 나타내었다.

참고 문헌

(1) Holliday L., editor. *Ionic Polymers.* Applied Science Publishers: London, ***1975***.

(2) Eisenberg A., King M.. *Ion-Containing Polymers, Physical Properties and Structure.* Academic Press: New York, ***1977.***

(3) Wilson A. D., Prosser H. J., editors. *Developments in Ionic Polymers.* Applied Science Publishers: London, ***1983.***

(4) Schlick S.. editor. *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications.* CRC Press: Boca Ration, ***1996.***

(5) Tant M. R., Mauritz K. A., Wilkes G. L., editors. *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Application.* Blackie Academic Professional: New York, ***1996.***

(6) Eisenberg A., Kim J.-S. *Introduction to Ionomers.* John Wiley & Sons: New York, ***1998.***

(7) Bonotto S., Bonner E. F. *Modern Plastics* ***1965***, 112, 1356.

(8) Longworth R., Vaughan D. J. *Polym. Prepr.* ***1968,*** 9, 525.

(9) MacKnight W. J., Taggart W. P., Stein R. S. *J. Polym. Sci., Symp.* ***1974***, 45, 113

(10) Yarusso D. J., Cooper S. L. *Macromolecules* ***1983***, 16, 1871.

(11) Eisenberg A., Hird B., Moore R. B. *Macromolecules* ***1990***, 23, 4098.

(12) Eisenberg A. *Macromolecules* ***1970,*** 3, 147.

(13) Y. Wang and M. A. Winnik, *Langmuir*, ***1990***, 1437, 6.

(14) C. Wu and S. Q. Zhou, *Macromolecules* ***1995***, 8381, 28.

(15) B. L. Van Duuren, *Chem. Rev.* ***1963***, 325, 63.

(16) K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* ***1977***, 2039, 99.

(17) D.C. Dong and M. A. Winnik, *Can. J. Chem.* ***1984***, 2560, 62.

제 2 장 *THF/H_2O* 용액 내 *P(S-co-MANa)* 아이오노머 *CAC*에 대한 이온기 함량의 영향

2.1. 서론

최근 몇 년 사이에 형광 분광계(fluorescence)[1,2], 광산란(laser light scattering)[3-7] 기기를 사용하여 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머가 수용액에서 안정한 콜로이드 상태로 존재하고 있음을 알아내었다. 이는 이온기가 있는 고분자는 친수성과 소수성을 동시에 지니기 때문에 고분자의 소수성 부분은 콜로이드 안쪽으로 위치하며 동시에 친수성 물질이 콜로이드 표면에 위치할 수 있기 때문에 이 콜로이드가 물에 용해되어 안정한 상태로 있을 수 있다는 장점을 갖기 때문이다. 이러한 이온기를 지닌 고분자 중에서 아이오노머(ionomer)는 이온기를 반복 단위마다 가지고 있는 고분자 전해질과는 달리 15 mol% 이하의 이온기를 함유하고 있으며 용매의 극성, 이온 분포, 이온 함량, 중화도 등의 조건에 따라 고분자 전해질과 같이 행동하거나, 이온기간의 상호 작용으로 인해 분자 간 회합을 하여 침전할 수 있다.[8-14] 또한, 수 나노미터에서 수십 나노미터 크기의 입자나 마이셀을 형성함으로써 유출된 기름 제거, 약물 운반체, 반도체 입자 등의 많은 분야에 응용이 가능하다. 그러나 아이오노머 용액에 대한 연구는 폭넓게 이루어지지 않았는데 그 이유는 아이오노머가 몇 가지 유기 용매에만 제한적으로 용해되고, 상업적으로 응용되고 있는 대부분의 아이오노머가 고체 상태로 이용되고 있기 때문이다. 하지만 최근 소수성 물질 운반체로서 역할의 가능성이 대두됨에 따라 이 분야의 연구는 큰 관심을 끌고 있다. 따라서 물에 용해되거나 분산될 수 있는 다양한 아이오노머의 개발과 수용액에서의 아이오노머의 특성에 대한 연구가 절실히 요구된다.

가장 대표적인 형광 표지물(prove)로 쓰이는 pyrene은 주변 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 그 photo-physical 성질이 크게 달라지므로 용액에서 일어나는 거대분자들의 회합과 micelle 형성에 관한 연구에 널리 사용되고 있다.[15,16] Pyrene 주변의

극성이 감소하면 광 수득율이 크게 증가하고 형광 스펙트럼의 진동 띠의 세기 중 첫 번째와 세 번째 띠 세기의 비(I_1/I_3)가 감소한다. 또한 낮은 에너지 영역의 전자전이 띠(S_2-S_0)의 위치가 334 nm에서 340 nm로 이동한다. 그러므로 excitation 스펙트럼으로부터 구한 340 nm 띠의 세기 I_{340}와 334 nm 띠의 세기 I_{334}의 비(I_{340}/I_{334})는 pryrene 주변의 극성 변화를 나타내주는 파라미터가 된다.[17-19] 따라서 Wu등은 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머 농도 변화에 따라 스펙트럼의 진동 띠의 상대적인 세기와 위치 변화로부터 아이오노머의 임계회합농도(critical aggregation concentration, CAC)를 결정하였다.

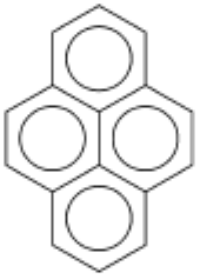


Chart 1. Pyrene; Fluorescence Probe

본 실험은 메타크릴레이트의 함량이 다른 각각의 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 공중합체의 산 작용기를 중화하지 않은 경우와 NaOH로 100% 중화한 경우, 이 공중합체가 들어있는 용액 내 pyrene의 형광 스펙트럼 분석을 통하여 이 공중합체가 수용액에서 이루는 콜로이드 입자의 환경 변화에 대하여 알아보고, 또한 CAC 보다 더 진한 농도를 가진 용액에 있는 입자의 크기를 광산란 기기를 사용하여 관찰해 보았다. 본 실험에서 사용하는 아이오노머는 술폰화된 폴리스타이렌이 아니라 폴리(스타이렌-메타크릴레이트) 아이오노머인데 이 아이오노머를 연구 대상으로 삼은 이유는 아래와 같다.

(1)이온기 종류의 영향

아이오노머가 고체 상태로 있을 때 이온 작용기간의 상호작용은 술포네이트기 보다는 카르복실레이트(메타크릴레이트) 경우가 더 약하다. 따라서 폴리스타이렌 단일 중합체

를 잘 녹이는 용매인 THF에 술포네이트 아이오노머를 녹이면 이온 상호작용이 강하기 때문에 메타크릴레이트 아이오노머보다 잘 안 녹으려 한다. 아이오노머 용액을 만들 때 보여주는 이 차이가 각각을 콜로이드로 만들어 보려는 본 실험에는 어떤 영향을 미치는지 알아보는 것은 흥미로운 연구 주제이기 때문이다.

(2)공중합체 영향

술포네이트 아이오노머의 경우는 폴리스타이렌에 있는 벤젠 고리의 para-위치에 술폰산기를 붙여 만들기 때문에 술폰기를 제외한 주 사슬의 화학구조는 폴리스타이렌으로 술폰기를 붙이는 과정 전・후를 비교하여 변화가 없다. 하지만 메타크릴레이트 아이오너머의 경우에는 두 가지 다른 단량체(즉, 스타이렌과 메타크릴산)를 공중합 시킨 것이기 때문에 카르복실산을 제외한 주 사슬의 조성이 더 이상 순수한 폴리스타이렌만으로 이루어진 것이 아니다. 이러한 것을 '공중합 효과(copolymerization effect)'라고 하는데 본 연구에서도 이 공중합 효과가 폴리 스타이렌 아이오노머 콜로이드 형성에 어떤 영향을 미치는지 알아내고자 했기 때문이다.

2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-co-메타크릴산)[P(S-co-MAA)]을 얻기 위해서 각각 정제된 스타이렌과 메타크릴산에 과산화 벤조일 개시제를 넣고 약 60 ℃에서 자유라디칼 벌크 공중합하였다(MW = ca. 500,000). 생성물을 THF(tetrahydrofuran)를 사용하여 2 배로 희석시킨 후, 과량의 메탄올에 떨어뜨렸고, 그 침전물을 걸러서 약 120 ℃에서 하루 동안 진공・건조시켰다.

2.2.2. 적정 및 중화

공중합체 P(S-co-MAA)의 산 농도(mol%)를 알아보기 위하여 일정량의 고분자를

벤젠/메탄올(9/1, v/v) 용매에 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 넣고 NaOH/메탄올 용액을 사용하여 적정하였다. 적정으로 알게 된 산의 농도는 3.6, 5.5, 7.5 그리고 9.4 mol%였다. 이 공중합체를 아이오노머 상태로 얻기 위해서 NaOH/메탄올 중화제를 사용하여 산 작용기를 100% 중화하였다. 중화된 시료는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었고, 이렇게 얻어진 아이오노머들을 140 ℃에서 1일 진공·건조시켰다.

2.2.3. 고분자 용액 준비

P(S-co-MAA) 공중합체와 산 작용기를 모두 중화시킨 아이오노머인 P(S-co-MANa)의 농도가 2.0×10^{-2} g/mL가 되도록 순수한 THF에 넣고 하루 동안 강렬하게 교반하여 녹였다. 용매로 사용된 THF는 Aldrich 사 로부터 구입한 것으로 정제 과정을 거치지 않고 사용하였고, 순수한 물로는 3차 증류수를 사용하였다. 잘 분산시킨 고분자 용액을 초음파 상태에서 pyrene을 6.0×10^{-7} M 농도로 함유하고 있는 물에 한 방울씩 가하여 용액의 최종 농도가 2.0×10^{-4} g/mL가 되게 하면서, 혼합 용액의 부피 %는 THF/H_2O = 1/99(v/v)가 되게 하였다. 이렇게 만들어진 용액을 순차적으로 묽혀 필요한 농도의 용액을 만들었다. 한편 최종 용액은 용액을 만든 후 초음파를 이용하여 보통 120분간 처리하였다

2.2.4. Fluorescence

고분자 용액에 녹아있는 형광 표지물인 pyrene의 분광학적 성질을 측정하기 위해 AB2 Luminescence Spectrometer(Aminco-Bowman)을 사용하였다. Emission 스펙트럼의 파장(λ_{ex})은 320 nm 였고, excitation 스펙트럼 파장(λ_{em})은 392 nm 였으며 band pass는 2 nm이고 step size는 0.2 nm 였다. 만들어진 용액을 대략 24시간 동안 상온에 유지한 후 아이오노머 농도에 따른 pyrene의 emission과 excitation을 관찰하였다.

2.2.5. 광산란

용액 안에 만들어진 고분자 콜로이드 입자의 크기를 알기 위한 광산란(Light Scattering) 실험은 Multi-8 correlator(Malvern Instrument Ltd.)를 사용하였고, 광원으

로는 Ar 이온 레이저(λ = 488nm)를 사용하였으며, 시료는 이온기 함량이 다른 P(S-co-MAA) 공중합체와 P(S-co-MANa) 아이오노머의 수용액을 CAC보다 높은 농도인 2.0×10^{-5} g/mL가 되게 준비하였다. PCS(photon correlation spectroscopy)를 이용한 동적 반지름 분석은 같은 회사 소프트웨어를 사용하였다.

2.2.6. 주사전자현미경

Si-wafer 위에 도포하여 만든 아이오노머 시료의 2·3차원적인 구조를 보기 위한 현미경 실험은 S-4700 SEM(scanninng electron microscope)(Hitachi)을 이용하였다. SEM 실험을 위한 시료를 준비하기 위해서 Si-wafer 위에 위의 고분자 용액을 한 방울 떨어뜨리고 바로 흡수지로 살짝 눌러 과량의 용액을 제거한 후 실온에서 약 24 시간 동안 건조시켰다. 이렇게 준비된 시료를 40초 동안 백금 코팅한 후 SEM을 이용하여 시료의 모폴로지를 관찰하였다.

2.3. 결과 및 고찰

Pyrene의 emission과 excitation 스펙트럼의 진동 미세 구조는 분자 주변의 극성에 따라 크게 변한다. 특히, 가장 낮은 들뜬 전자 상태(lowest excited electronic state; S_1)의 진동상태(υ=2)로부터 바닥상태(ground state; S_o)의 진동상태(υ=0)로 떨어지는 전이[$S_1 \rightarrow S_o(0,0)$]로 인하여 373 nm영역에 나타나는 emission 스펙트럼의 첫 번째 띠의 세기 I_1은 주변 극성에 매우 민감하다. 반면, υ=2→υ=0 전이로 인하여 384 nm 영역에 나타나는 세 번째 띠의 세기(I_3)는 주변 극성 변화의 영향을 거의 받지 않는 것으로 알려져 있어 이러한 이유로 첫 번째와 세 번째 띠 세기 비 I_1/I_3는 pyrene 주변의 극성 정도를 알아내는 파라미터로 널리 쓰이고 있다. 또한, pyrene의 excitation 스펙트럼 역시 주변 환경에 민감하여 $S_2 \leftarrow S_o$ 전이에서 기인하는 La띠의 위치가 극성에서 비극성 환경으로 바뀜에 따라 λ_{max}가 334 nm에서 340 nm로 이동하여 excitation 스펙트럼의 334 nm 띠의 면적과 340 nm 영역 띠의 면적 변화 비인 A_{340}/A_{334}도 emission 스펙트럼으로부터 구한 I_1/I_3와 더불어 pyrene 주변 극성 변화를 알아내는데 중요한 자료로 쓰인다. 그러나, 이러한 excitation 스펙트럼의 주변 환경 의존성은 오히려 emission 스펙트럼으로부터 구한 I_1/I_3를 사용하는데 보다 세심한 주의를 필요로 하는 요소로 작용하게 된다. 가장 큰 문제점으로 emission 스펙트럼을 얻기 위하여 사용된 excitation 파장(λ_{ex})이 어떤 영역에 속하느냐에 따라 들뜬 결과 방출된 형광을 기록한 emission 스펙트럼의 구조에 영향을 미치고 I_1/I_3 비가 다른 값을 갖게 되어 정성적으로 환경 변화를 알아내는 데는 유용하나 정량적인 데이터를 얻는데 한계를 갖는다. 따라서 본 연구에서는 emission 스펙트럼은 pyrene 주변 환경이 극성이 바뀌는 것을 확인하는 자료로만 사용하였으며, 보다 신빙성 있는 CAC를 얻기 위하여 이러한 문제를 배제할 수 있는 excitation 스펙트럼으로부터 계산한 A_{340}/A_{334}를 사용하여 CAC는 아래와 같은 방법으로 구하였다.

Figure 1과 2에는 THF/H_2O 혼합 용매에 이온기를 7.5 mol% 포함하고 있는 P(S-7.5-MANa) 아이오노머를 녹여 아이오노머 용액을 만든 후 여기에 pyrene을 첨가

한 후 용액의 농도에 따라 변화하는 pyrene의 전형적 emission 스펙트럼과 excitation 스펙트럼을 보여준다. 이때 아이오노머 용액의 농도는 2.0×10^{-8} g/mL에서 2.0×10^{-4} g/mL로 변화시켰으며 pyrene 의 농도는 6×10^{-7} M로 고정시켰다. Figure 1의 emission 스펙트럼을 보면 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 스펙트럼의 첫 번째와 세 번째 띠의 크기는 증가하나 그 크기(즉, intensity)의 비인 I_1/I_3는 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 pyrene 주변의 극성이 감소하기 때문이다. 한편, Figure 2의 excitation 스펙트럼을 보면 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 진동 띠가 변화함을 알 수 있는데 이를 통하여 용액 안에서 일어나는 pyrene 주위 환경 변화를 예측할 수 있다.

Figure 2에서는 파장의 범위가 300−360 nm 사이에서 크게 7개의 스펙트럼 띠가 보이는데 각각 306, 311, 320, 324, 330, 334(수용액 환경 내에서의 pyrene 고유의 스펙트럼 띠) 그리고 340(소수성 환경 내에서의 pyrene 고유의 스펙트럼 띠) nm 파장에서 나타난다. 한편 330 nm이하 파장에서 나타나는 진동 띠는 큰 변화를 보여 주지 않기 때문에 이를 분석하여 용액 내 pyrene 주위 환경을 예측하기에는 어려움이 따른다. 따라서 용액의 농도가 증가함에 따라 진동 띠의 변화 정도가 큰 334−340 nm 영역의 띠를 분석해서 pyrene의 photo-physical 성질 변화를 알아보았다. 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 334 nm의 진동 띠는 그 크기가 점점 감소하고 묽은 농도에서 보이지 않던 340 nm에서 나타나는 진동 띠의 크기는 증가하게 된다. 이는 pyrene 주변의 환경이 친수성에서 소수성으로 바뀌기 때문이다. 또한 진한 농도에서 조차 334 nm에서 생성되는 띠가 존재하는데 이를 통하여 pyrene이 모두 소수성 환경에 있는 것이 아니라 어느 정도는 친수성 환경에 노출되어 있음을 알 수 있다.

Figure 3의 삽입 그림은 보다 더 자세한 형광 스펙트럼 데이터를 얻기 위해 Origin 6.1 컴퓨터 프로그램을 사용하여 excitation 스펙트럼을 7개 Gaussian 피크로 분리한 것인데 확연히 보이는 것은 4개의 피크이다. 위의 과정을 통해 아이오노머 용액의 농도 변화에 따른 peak 3과 4의 상대적인 면적 변화(A_{340}/A_{334})를 얻고 이로부터 아이오노머의 CAC값을 결정할 수 있다. Figure 3에 다양한 이온 함량을 포함하고 있는 P(S-co-MANa) 아이오노머 용액의 농도로 A_{340}/A_{334}를 나타내었다.

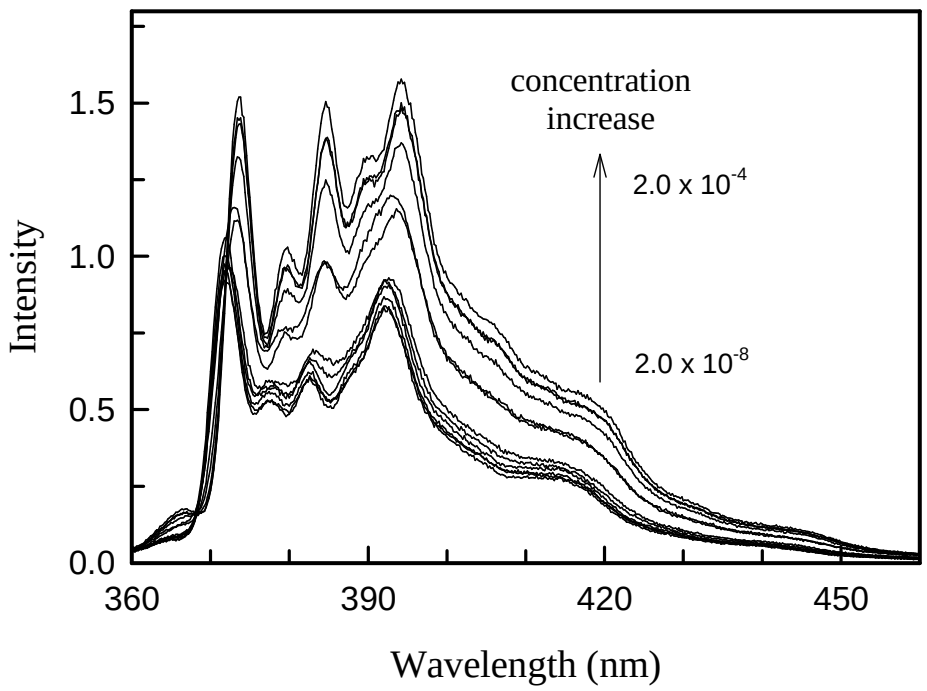


Figure 1. Emission spectra of pyrene in various concentrations of P(S-7.5-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent. (λex = 320 nm). Pyrene concentration was 6×10^{-7} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99(v/v).

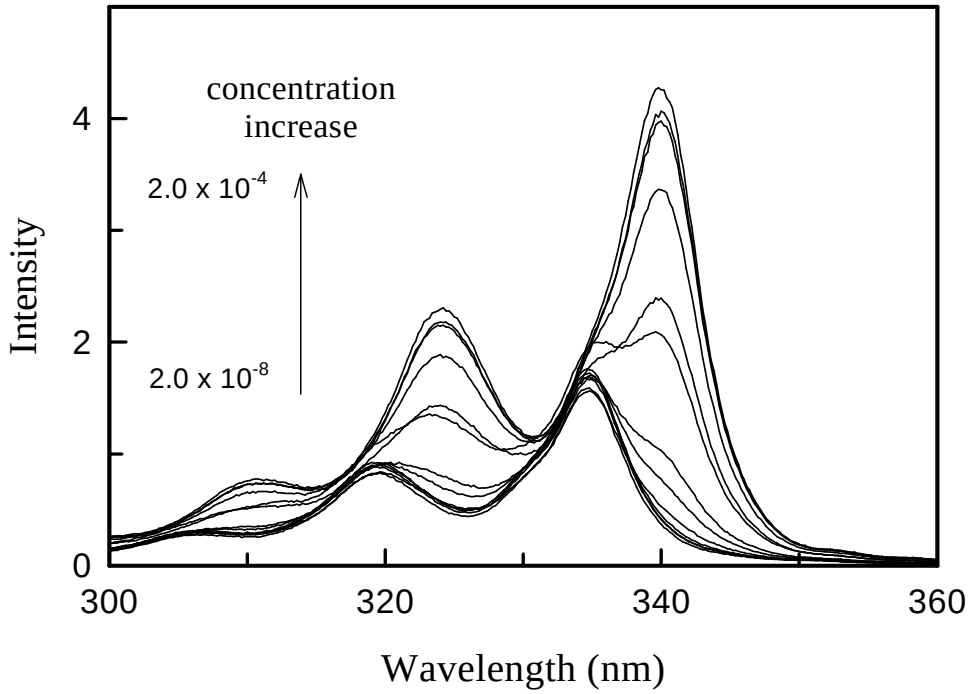


Figure 2. Excitation spectra of pyrene in various concentrations of P(S-7.5-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent. (λem= 392 nm). Pyrene concentration was 6×10^{-7} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99(v/v).

면적 비율을 보면 아이오노머의 농도가 1.0×10^{-6} g/mL 이하인 경우에는 용액이 대단히 묽기 때문에 pyrene 분자 대부분은 물에 분산되어 있어 아이오노머 농도에 따른 특별한 변화는 보이지 않는다. 하지만 아이오노머의 농도가 증가하면서 아이오노머 회합체가 형성되기 시작하고, pyrene 분자는 아이오노머 회합체의 소수성 부분으로 이동하게 된다. 따라서 peak 4의 면적은 증가하고 peak 3의 면적은 감소하게 되어 peak4/peak3의 면적 비율인 A_{340}/A_{334}는 0.2부터 아이오노머의 이온 함량에 따라 6부터 8까지 급격하게 증가한다. 그리고 이온기 함량이 증가할수록 CAC 값이 진한 농도로 이동함을 알 수 있다. 산 형태의 P(S-co-MAA) 공중합체와 산 작용기를 중화시킨 P(S-co-MANa) 아이오노머의 면적 비율에 따른 CAC 값을 결정하여 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4-(a)를 보면 먼저 작용기의 함량이 많아질수록 P(S-co-MAA)와 P(S-co-MANa)의 CAC 값이 증가한다는 것을 알 수 있다. 그리고 같은 작용기 함량일 때 P(S-co-MANa)의 CAC 값은 P(S-co-MAA)의 CAC 값보다 항상 크다는 것을 알 수 있다. 동시에 작용기의 함량이 많아질수록 P(S-co-MAA)와 P(S-co-MANa) CAC 값의 차이인 ΔCAC 값이 점점 커진다는 것을 알 수 있다(Figure 4-(b)). 이러한 결과를 통해 용액 내 고분자의 상태 변화를 다음과 같이 예측할 수 있다. 고분자 내에 존재하는 이온기 및 산 작용기의 함유량이 아주 소량인 경우 고분자의 소수성 성질이 친수성 성질보다 강하기 때문에 묽은 농도에서 CAC 값을 관찰할 수 있다. 하지만 이온 농도 및 산 작용기의 함량이 증가함에 따라 고분자의 친수성이 증가하게 되어 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 셀을 형성하려면 고분자를 조금 더 녹여야 할 것이다.

위의 결과로부터 알 수 있는 것은 크게 3가지가 있다. 첫째, 예상한 것처럼 산 작용기 및 이온기들의 함량이 증가할수록 고분자가 용액에서 회합체를 이루기 시작하는 임계 농도인 CAC 값이 증가하는데 그 이유는 산 작용기 및 이온기들이 친수성을 띠기 때문에 그 함량이 증가할수록 고분자들이 용매의 대부분을 차지하는 물과 상호작용을 할

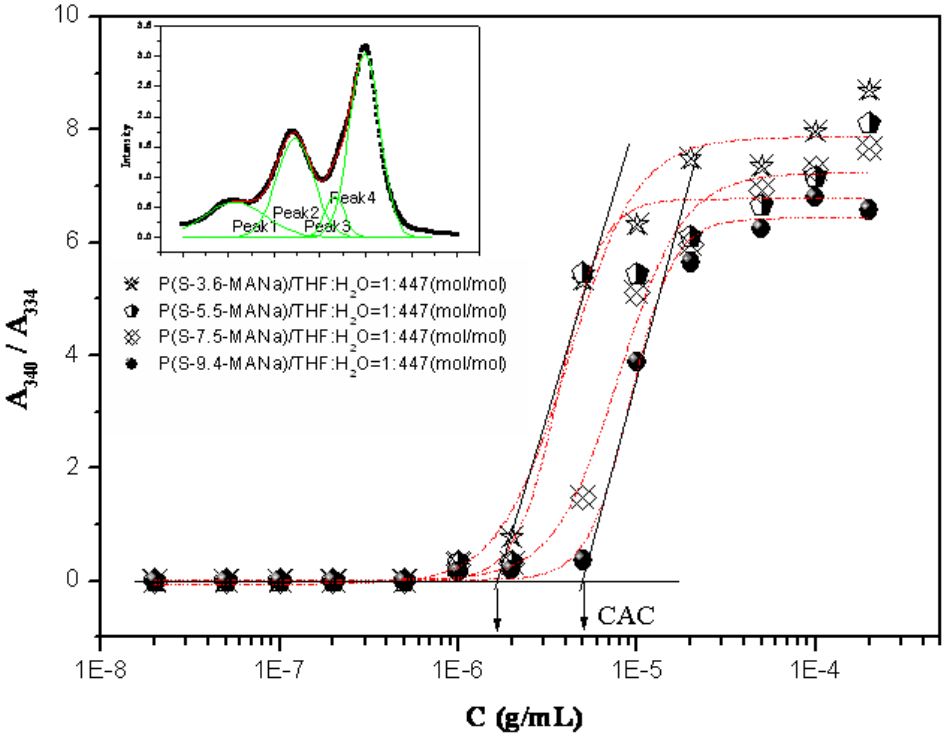


Figure 3. Polt of the area ratio obtained from deconvoluted excitation spectra (A_{340}/A_{334} or Peak4/peak3) of P(S-co-MANa) ionomers as a function of ionomer concentration in solution. The inset shows deconvoluted excitation spectra of pyrene in 5.0×10^{-4} g/mL of P(S-7.5-MANa).

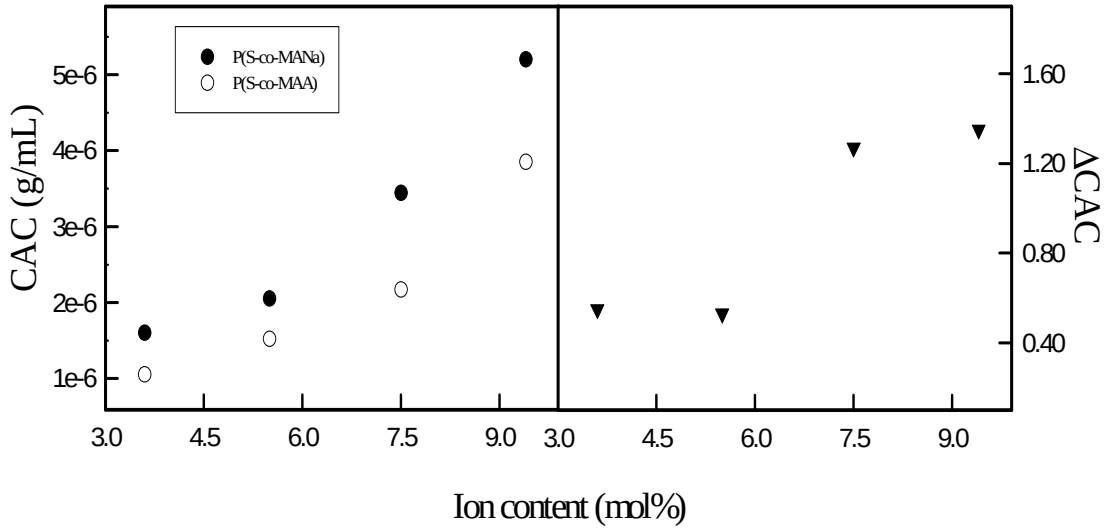


Figure 4. Dependence of CAC on the content of ionic repeat units. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer/ THF/ H_2O soultion

수 있어 그만큼 회합체를 형성하는 것이 방해 받기 때문이다. 둘째, P(S-co-MANa)의 CAC 값이 P(S-co-MAA)의 CAC 값보다 큰 이유는 아무래도 이온기의 친수성이 산 작용기의 친수성보다 크기 때문이다. 마지막으로 ΔCAC 값이 작용기의 농도가 증가할수록 커지는 것은 고분자의 친수성은 산 작용기의 양보다는 당연히 이온기의 양에 의해 더 큰 영향을 받기 때문이다. 따라서 고분자끼리 회합을 하기 위한 임계농도 증가는 산 작용기의 함량 보다는 이온기의 함량에 더 민감하다.

수용액내에서 P(S-co-MAA) 공중합체와 P(S-co-MANa) 아이오노머 회합체의 크기를 알아보기 위하여 형광 실험으로 결정된 CAC 보다 높은 농도인 2.0×10^{-5} g/mL에서 광산란 실험을 하여 얻은 결과를 Table 1에 나타내어 비교하였다.

Table 1. Average particle sizes and widths at half height of size distribution curves of P(S-co-MAA) and P(S-co-MANa) obtained from light scattering experiments

content of functional groups (mol%)	size of P(S-co-MAA)(nm)		size of P(S-co-MANa)(nm)	
	mean	width	mean	width
3.6	242	111	1	0.6
5.5	461	108	182	320
7.5	258	207	7129	1657
9.4	358	146	54562	5910

Table 1을 보면 산 작용기를 중화하지 않은 P(S-co-MAA)는 수용액 내에서 240 — 460 nm크기의 회합체를 이루는데 그 크기는 산 작용기 농도의 영향을 그리 크게 받지 않는다. 반면 산 작용기를 중화한 P(S-co-MANa)아이오노머의 경우에 이온기 함량이 낮은 아이오노머는 P(S-co-MAA)공중합체가 보여주는 회합체의 크기 보다는 훨씬 작은 크기의 회합체를 형성하나 이온기 함량이 커질수록 입자의 크기가 크게 증가한다(아이오노머의 경우에 이온 농도가 증가함에 따라 입자의 크기가 1 nm부터 약 50000 nm까지 증가하는 것은 이해가 되지 않는다. 보다 더 체계적인 실험이 필요하다). 단, 입자크기의 분포도가 이온 농도가 증가 할수록 증가하는 것은 낮은 이온 함량의 아이오노머는 용매에 녹았을 때 자기가 가지고 있는 사슬의 이온쌍간의 결합(intra-molecular interaction)으로 회합체가 작아지고 이온 함량이 높은 경우에는 서로 다른 사슬간의 이온기와 상호작용(inter-molecular interaction)으로 회합체들의 회합체를 이루어 거대 분자를 형성하기 때문이다. 수용액 내에서 측정된 P(S-co-MAA)공중합체와 P(S-co-MANa)아이오노머의 이온 회합체 크기와 실온에서 건조시켰을 때의 P(S-co-MAA)공중합체와 P(S-co-MANa)아이오노머의 이온 회합체 크기와 형태를 알아보기 위해 고분자 용액을 Si-wafer에 떨어뜨린 후 SEM을 찍어보았다(Figure 5). Figure 5를 보면 P(S-co-MAA)의 경우 다양한 크기를 갖는 구형의 회합체들이 형성되는 것을 볼 수 있으며 P(S-co-MANa)의 이미지에서는 입자들이 서로 붙어있어 구형의 회합체를 형성하기 보다는 그물망 같은 네트워크 이미지를 보여준다. 여기서는 보여주지 않았지만 5.5 mol%와 9.4 mol% 아이오노머의 SEM 이미지에서도 이와 같은 경향을 보인다. 이는 NaOH로 중화된 메타크릴산과 물 분자 사이의 인력이 증가하여 약한 주사슬(비극성 분자)간의 상호작용을 이기게 되기 때문에 고분자의 친수성이 증가하여 이온 회합체를 형성하기 보다는 풀어 헤쳐져 버리기 때문인 것 같고 동시에 각각 고분자 사슬이 가지고 있는 이온기 사이의 상호작용이 가능해지기 때문에 고분자 입자간의 네트워크가 형성되기 때문인 것 같다. P(S-co-MAA)공중합체의 경우 구형 입자의 크기를 아래 Table 2에 나타내었다.

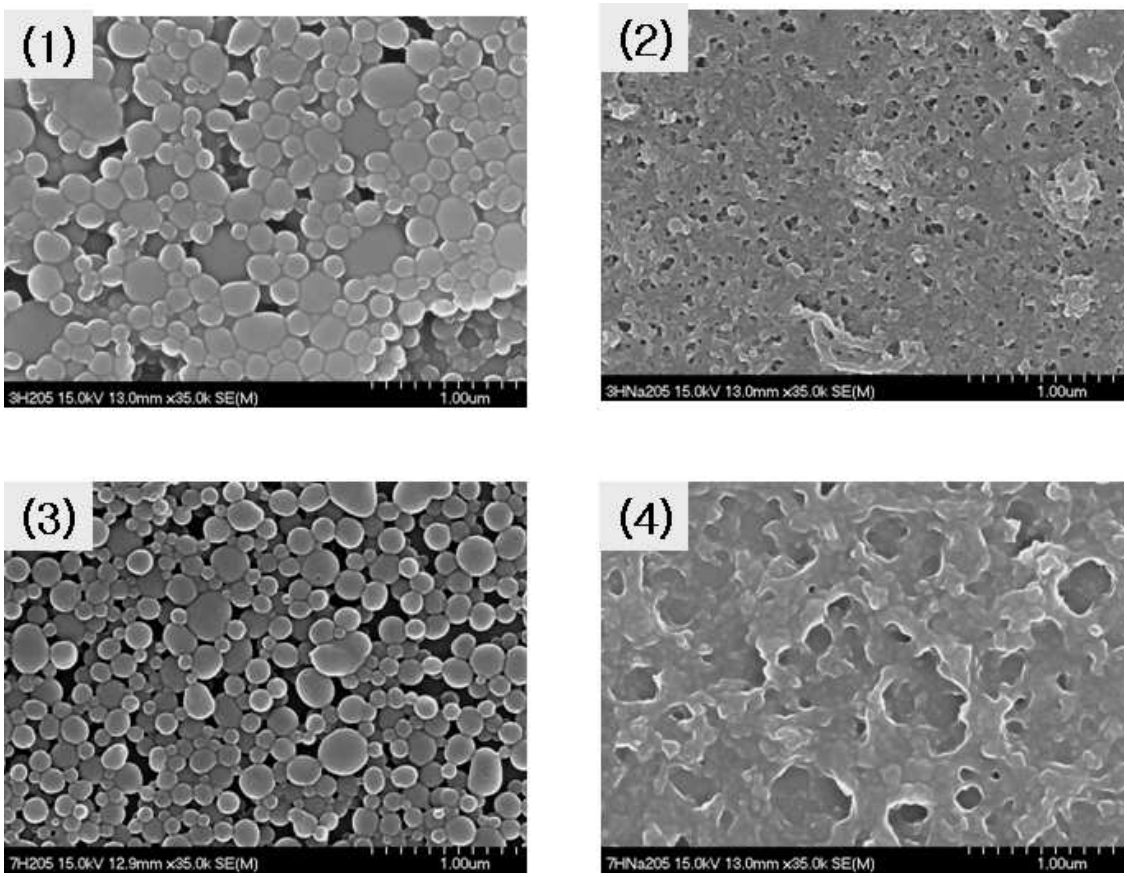


Figure 5. SEM images of P(S-co-MAA) containing acid groups of (1) 3.6 mol% and (2) 7.5 mol%, P(S-co-MANa) containing ionic groups of (3) 3.6mol% and (4) 7.5 mol%. The concentrations of P(S-co-MAA) and P(S-co-MANa) were ca. 2.0×10^{-5} g/mL.

Table 2. Average sizes of particles made from P(S-co-MAA) in THF/water(1/99 v/v) copolymer having four different ion contents, deposited onto a Si wafer

content of functional groups (mol%)			
3.6	5.5	7.5	9.4
310 ± 196	350 ± 160	250 ± 122	290 ± 185

위의 표를 보면 알 수 있는 것은 산 작용기를 중화하지 않은 P(S-co-MAA) 공중합체를 실온에서 건조 시켰을 때 그 회합체의 크기는 용액 내에서 측정한 회합체의 크기와는 다소 차이가 있지만 평균 250 — 350nm의 다양한 크기를 갖는 회합체를 이루고 또한 용액 내에서 관찰된 것처럼 그 회합체의 크기는 산 작용기의 함량에 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었다.

2.4. 결론

본 연구에서는 메타크릴레이트의 함량이 3.6, 5.5, 7.5 mol%와 9.4 mol%인 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머를 순수한 THF에 녹인 후 6.0×10^{-7} M pyrene을 표지물(prove)로 사용하여 형광 스펙트럼을 통하여 임계 회합 농도(CAC)를 결정하였다. 그리고 light scattering과 SEM을 통하여 수용액 내에서 형성되는 회합체(혹은 유사-micelle입자)의 크기와 모폴로지를 관찰하였다.

실험 결과를 보면 아이오노머 시스템들은 이온 농도 및 산 작용기 함량이 증가할수록 진한 농도로 CAC 값이 이동함을 관찰할 수 있었다. 이는 공중합체의 이온 농도 및 산 작용기 함량이 증가함에 따라 극성 성질이 증가하게 되어 물과 이온기간의 상호작용은 강해져 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 입자를 형성하지 못하고 물에 팽윤되어 있는 형태로 존재하므로 용액에 녹아 있는 pyrene이 소수성 부분으로 이동하는 양이 감소하기 때문이다. 또한 light scattering과 SEM 실험을 통해 CAC 부근에서 형성된 이온 회합체들을 관찰할 수 있었는데 산 작용기를 중화하지 않은 P(S-co-MAA)의 경우에는 구형의 회합체들을 이루며 그 회합체들은 240 — 460nm의 넓은 크기 분포를 갖는다. 반면 산 작용기를 중화한 P(S-co-MANa)의 경우는 이온 농도가 증가함에 따라 친수성이 증가하여 구형의 이온 회합체를 형성하기 보다는 네트워크를 형성하는 것 같다.

참고 문헌

(1) K. N. Bakeev, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, 24, 4578, *1991.*

(2) M. Li, M. Jiang, and C. Wu, *J. Polm. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, 1593, *1997.*

(3) C. W. Lantman, W. J. Macknight, D. G. Peiffer, S. K. Sinha and R. D. Lundberg, *Macromolecules*, 20, 1096, *1987.*

(4) A. M. Pedley, J. S. Higgins, D. G. Peiffer, and W. Burchard, *Macromolecules*, 23, 1434, *1990.*

(5) K. N. Bakeev, I. Teraoka, W. J. Macknight, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, 26, 1972, *1993.*

(6) J. L. Wu and M. Hara, *Macromolecules*, 27, 923, *1994.*

(7) M. Hara and J. L. Wu, *Macromolecules*, 21, 402, *1998.*

(8) L. Holliday, ed., *Ionic Polymers*, Applied Science Publishers, London, *1975.*

(9) A. D. Wilson and H. J. Prosser, eds., *Developments in Ionic Polymers*, Applied Science Publishers, London, *1983.*

(10) S. Schlick, ed., *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*, CRC Press, Inc., Boca Raton, *1996.*

(11) M. R. Tant, K. A. Mauritz, and G. L. Wilkes, eds., *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Blackie Academic Professional, New York, *1996.*

(12) A. Eisenberg and M. King, *Ion-Containing Polymers*, Physical Properties and Structure, Academic Press, New York, 1977.

(13) A. Eisenberg and J.-S. Kim, *Introduction to Ionomers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, *1998.*

(14) R. D. Lundberg, in M. Pineri and A. Eisenberg, eds., *Structure and Properties of Ionomers*, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical

Sciences, Vol. 198, D. Reidel Publishing Co.,Dordrecht, 1987: M. Hara, in J. C. Salamone, ed., *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1996, Vol 5, pp. 3473-3481.

(15) Y. Wang and M. A. Winnik, *Langmuir, 6,* 1437, ***1990.***

(16) C. Wu and S. Q. Zhou, *Macromolecules, 28,* 8381, ***1995.***

(17) B. L. Van Duuren, *Chem. Rev. 63,* 325, ***1963.***

(18) K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc., 99,* 2039, ***1977.***

(19) D. C. Dong and M. A. Winnik, *Can. J. Chem., 62,* 2560, ***1984.***

제 3 장 중화 정도가 *THF/H_2O* 용액 내 *P(S-co-MANa)* 아이오노머 *CAC*에 미치는 영향

3.1. 서 론

아이오노머(ionomer)는 비극성 고분자(에틸렌 혹은 스타이렌) 사슬에 부분적으로 또는 전부 중화시킨 소량의 친수성 카르복시산, 술폰산 작용기를 1~15% 이하 정도 포함하고 있는 고분자를 말한다.[1,2] DuPont에서 Surlyn®이라는 아이오노머를 만들어 판매하기 시작한 이래로 현재 아이오노머에 관한 연구는 1년에 1000 여 편 이상의 논문과 특허가 나올 정도로 매우 활발하다. 최근에는 환경 보호와 경제적인 이유로 유기용매 대신 물이 주 용매로 사용되는 환경 친화 산업이 큰 관심을 끌고 있다. 따라서 물에 용해되거나 분산될 수 있는 다양한 아이오노머의 개발과 수용액에서의 아이오노머의 특성에 대한 연구가 요구되고 있다. 비극성과 극성 용매 안에서 아이오노머의 회합과 해리는 10년 이상 동안 매우 활발한 연구 주제였는데 이 연구들을 위해 주로 사용된 아이오노머는 부분적으로 술폰화된 폴리스타이렌이다.[3]

만일 스타이렌 아이오노머를 tetrahydrofuran(THF)(ε=7.58, δ=18.6)와 xylene(ε=2.3, δ=18) 같은 비극성 용매에 녹이게 되면 아이오노머의 대부분을 차지하는 비극성 스타이렌 부분은 비극성 용매에 녹게 되나 아이오노머의 이온기들은 비극성 용매에 완전하게 녹지 않아 아이오노머 사이의 회합을 이끄는데 이러한 사실은 유변학(rheology), 형광분광계(fluorescence), SANS(small angle neutron scattering), 광산란(light scattering)을 이용한 실험으로 확인되었다.[4-10] 한편 스타이렌 아이노머를 극성용매에 녹이게 되면 상황이 달라진다. 여러 가지 극성 용매 중에서 N,N-dimethylformamide(DMF)(ε=38.2, δ=24.8)와 같은 극성용매에 스타이렌 아이오노머를 녹이게 되면 이온기들은 DMF에 아주 잘 녹고 스타이렌 부분은 DMF에 서서히 녹아들어 간다. 그러나 극성 용매 중에서 친 환경 용매인 물(ε=80.1, δ=47.9)에 스타이렌 아이오노머를 녹이려 하면 주

사슬인 스타이렌(ε=2.4, δ=19)이 물에 전혀 녹지 않아 수용액상 아이오노머에 대한 연구는 많치 않다.(물론 이온기를 고분자의 반복 단위마다 가지고 있는 고분자 전해질이나 긴 이온블록을 가지고 있는 블록 공중합체나 접목 고분자의 경우에는 물에 잘 녹기 때문에 이 고분자들을 이용하여 만든 수용액에 대한 연구는 많다. 하지만 본 연구에서 사용한 고분자는 랜덤 공중합체이기 때문에 전술한 고분자의 연구에 대한 언급은 생략한다).

최근 주 사슬이 마구잡이로 카복시 혹은 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머가 수용액에서 안정한 콜로이드 상태로 존재하고 있음이 알려졌다.[11] 특히 최근 본 연구실에서 나온 연구 결과에 의하면 소듐(Na^+)으로 중화시킨 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머의 경우, 유기 용매인 THF에 용해되며, 이런 용매에 희석된 아이오노머들을 물에 떨어뜨렸을 때 수십 나노미터(nm) 크기의 비교적 균일하고 안정한 아이오노머 회합체가 형성됨을 관찰하였고 아이오노머의 술폰화된 정도가 증가함에 따라 아이오노머 회합체가 형성되는 임계농도인 CAC(critical aggregation concentration) 값은 미세한 증가만을 보임을 알 수 있었다.

따라서 본 실험에서는 스타이렌 주 사슬에 술포네이트기 보다는 이온 작용기간의 상호작용이 약한 메타크릴레이트를 공중합시킨 폴리(스타이렌-co-메타크릴산)의 산 작용기를 중화하지 않은 것과 10, 20, 40, 70, 100% NaOH로 중화한 폴리(스타이렌-co-Na 메타크릴레이트) 아이오노머를 준비하여 THF에 녹인 후 과량의 물에 떨어뜨렸다. 그리고 2장에서 언급한 방식으로 아이오노머 용액의 농도 변화에 따른 pyrene의 형광 스펙트럼을 분석하여 중화 정도가 이 공중합체로 이루어지는 콜로이드 입자의 환경에 어떠한 변화를 일으키는지에 대해 알아보고, 또한 CAC 보다 더 진한 농도를 가진 용액에 있는 입자의 크기를 광산란 기기를 사용하여 관찰해 보았다.

3.2. 실 험

3.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-co-메타크릴산)[P(S-co-MAA)]을 얻기 위해서 정제된 스타이렌과 메타크릴산에 과산화벤조일 개시제를 넣고 약 60 ℃에서 자유라디칼 벌크 공중합하였다 (MW = ca. 500,000). 생성물을 THF(tetrahydrofuran)를 사용하여 희석시킨 후 과량의 메탄올에 떨어뜨렸고, 그 침전물을 걸러서 약 120 ℃에서 하루 동안 진공・건조시켰다.

3.2.2. 적정 및 중화

중합시킨 고분자의 산 농도를 알아보기 위하여 일정량의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1 v/v) 용매에 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 NaOH/메탄올 용액으로 적정하였다. 적정으로 알게 된 산 작용기가 있는 단량체의 농도는 9.4 mol%였다. NaOH로 중화된 아이오노머를 만들기 위해 산 형태의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1 v/v)에 녹인 후 NaOH/메탄올 용액으로 공중합체의 산 작용기를 각각 10, 20, 40, 100% 중화시켰다. 중화된 아이오노머는 냉동・건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며 140 ℃에서 24시간 동안 진공・건조 시켰다

3.2.3. 고분자 용액의 준비

P(S-co-MAA) 공중합체와 산 작용기를 10, 20, 40, 70, 100% 중화시킨 P(S-co-MA Na) 아이오노머의 농도가 2.0×10^{-2} g/mL가 되도록 순수한 THF에 넣고 하루 동안 강렬하게 교반시켜 저장용액(stock solution)을 만들었다. 이 고분자 용액을 초음파 상태에서 pyrene을 6.0×10^{-7} M 농도로 함유하고 있는 수용액에 부피 %가 1.0 v%가 되도록 한 방울씩 천천히 떨어뜨렸다. 최종 용액안의 고분자 농도는 2.0×10^{-4} g/mL였고, CAC 측정을 위해 필요한 묽은 농도의 용액을 만들기 위해 위와 같은 방법으로 위의 저장 용액을 묽혔다.

3.2.4. Fluorescence

고분자 용액에 녹아 있는 형광 물질인 pyrene의 분광학적 성질을 측정하기 위해 AB2 Luminescence Spectrometer (Aminco-Bowman)를 사용하였다. 형광 방출 스펙트럼의 파장(λ_{ex})은 320 nm 였고, 들뜸 스펙트럼 파장(λ_{em})은 392 nm 였으며 band pass는 2 nm이고 step size는 0.2 nm 였다. 위에서 만든 pyrene이 포함된 용액을 대략 12시간 동안 상온에서 유지한 후 아이오노머 농도에 따른 pyrene의 emission 스펙트럼과 excitation 스펙트럼을 관찰하였다.

3.2.5. 광산란

용액 안의 고분자 콜로이드 입자의 크기를 알기 위한 광산란 실험은 Multi-8 correlator (Malvern Instrument Ltd.)를 사용하였는데 광원으로는 Ar 이온 레이저(λ = 488 nm)를 사용하였다. PCS(photon correlation spectroscopy)를 이용한 동적 반지름 분석은 같은 회사 소프트웨어를 사용하였다. 시료는 P(S-co-MAA) 공중합체와 중화 정도를 다르게 한 P(S-co-MANa) 아이오노머의 수용액을 형광 분석 실험으로 알게 된 CAC보다 높은 농도인 2.0×10^{-5} g/mL가 되게 준비하였다.

3.2.6. 주사전자현미경

Si-wafer 위에 도포하여 만든 아이오노머 시료의 2·3차원적인 구조를 보기 위한 현미경 실험은 S-4700 SEM(scanninng electron microscope)(Hitachi)을 이용하여 수행하였다. SEM 실험을 위한 시료를 준비하기 위해서 Si-wafer 위에 위의 고분자 용액을 한 방울 떨어뜨리고 바로 흡수지로 살짝 눌러 과량의 용액을 제거한 후 실온에서 약 24 시간 동안 건조시켰다. 이렇게 준비된 시료를 40초 동안 백금 코팅한 후 SEM을 이용하여 시료의 모폴로지를 관찰하였다.

3.3. 결과 및 고찰

Pyrene의 주변 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 광 수득율이 크게 증가하고 emission 스펙트럼의 진동 띠의 세기 중 첫 번째와 세 번째 띠 세기의 비가 (I_1/I_3) 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. Figure 6는 THF/H_2O 혼합 용매 내 이온기를 9.4 mol% 포함하고 있는 P(S-9.4-MANa) 아이오노머의 CAC 전·후의 pyrene의 전형적 emission 스펙트럼을 보여준다. 이 스펙트럼에서 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 진동 띠의 세기가 증가한다는 것과 첫 번째와 세 번째 진동 띠의 비율(I_1/I_3)이 변한다는 것을 알 수 있는데 이를 통해 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 pyrene 주변의 극성이 감소한다는 것을 알 수 있다. 하지만 본 실험에서는 emission 스펙트럼은 excitation의 파장(λ_{ex})에 따라 변화가 일어나는 단점이 있기 때문에 excitation 스펙트럼을 얻어 CAC를 결정하였다.

Figure 7은 아이오노머의 다양한 농도에 따른 pyrene의 excitation 스펙트럼을 보여준다. 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 pyrene의 excitation 스펙트럼 진동 띠가 변화함을 알 수 있는데 이를 통하여 용액 안에서 일어나는 pyrene 주위 환경 변화를 예측할 수 있다. 이 그래프를 보면 낮은 파장(330 nm이하)에서 나타나는 진동 띠는 큰 변화를 보여주지 않기 때문에 이를 분석하여 용액 내 pyrene 주위 환경을 예측하기에는 어려움이 따른다. 하지만 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 334－340 nm의 진동 띠의 변화되는 정도는 상대적으로 크기 때문에 이를 통하여 pyrene의 photo-physical 성질을 쉽게 관찰할 수 있다. 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 334 nm의 진동 띠는 점점 감소하고 묽은 농도에서 보이지 않던 340 nm의 진동 띠는 생성되어 증가한다. 이는 용액의 농도가 증가함에 따라 소수성 고분자가 많아져 pyrene 분자들이 친수성 부분에서 소수성 부분으로 이동하기 때문이다. 또한 진한 농도에서조차 334 nm에서 생성되는 띠가 존재하는데 이를 통하여 pyrene이 소수성 부분으로 모두 이동된 것이 아니라 어느 정도 용액 자체에 분산되어 있음을 알 수 있다.

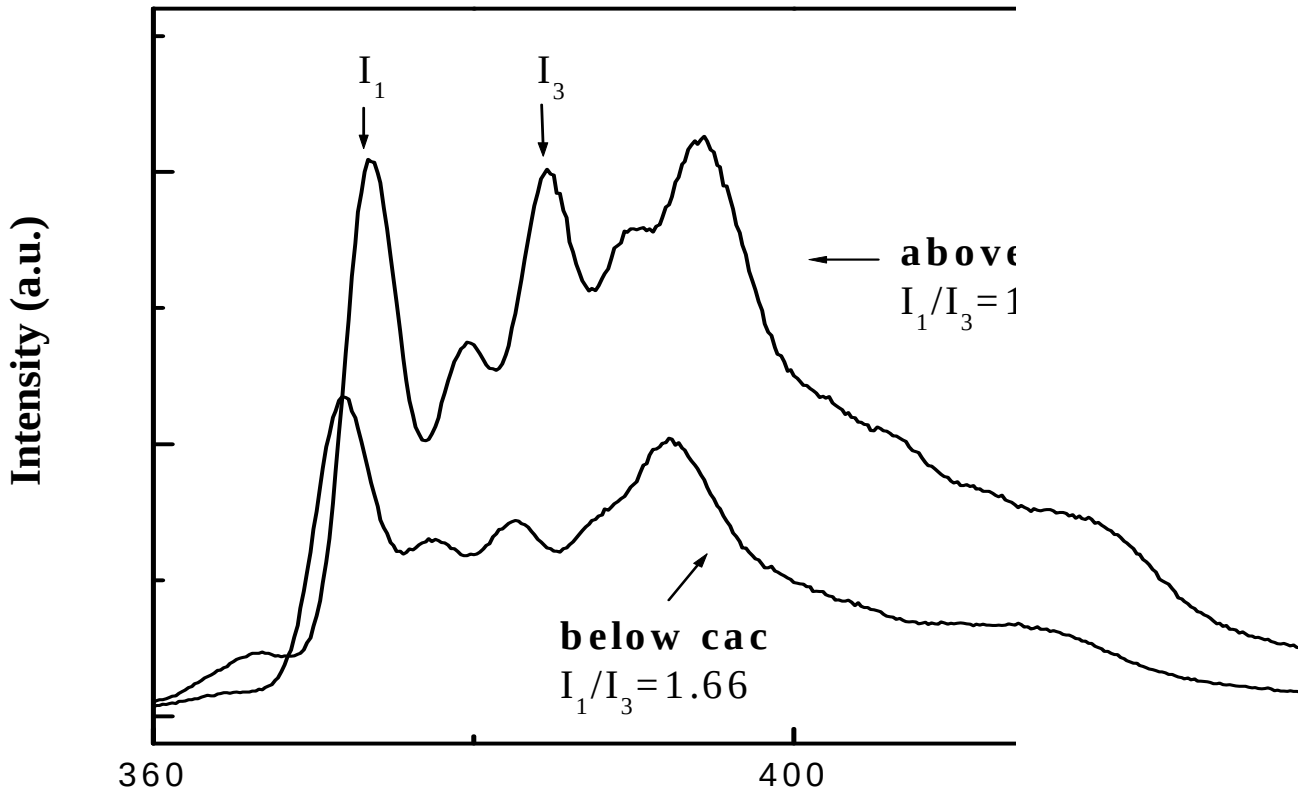


Figure 6. Emission spectra of pyrene fluorescence of P(S-9.4-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent dispersions below and above cac, λex=320 nm. Pyrene concentration was 6×10^{-7}M and volume ratio of THF/H_2O was 1/99(v/v).

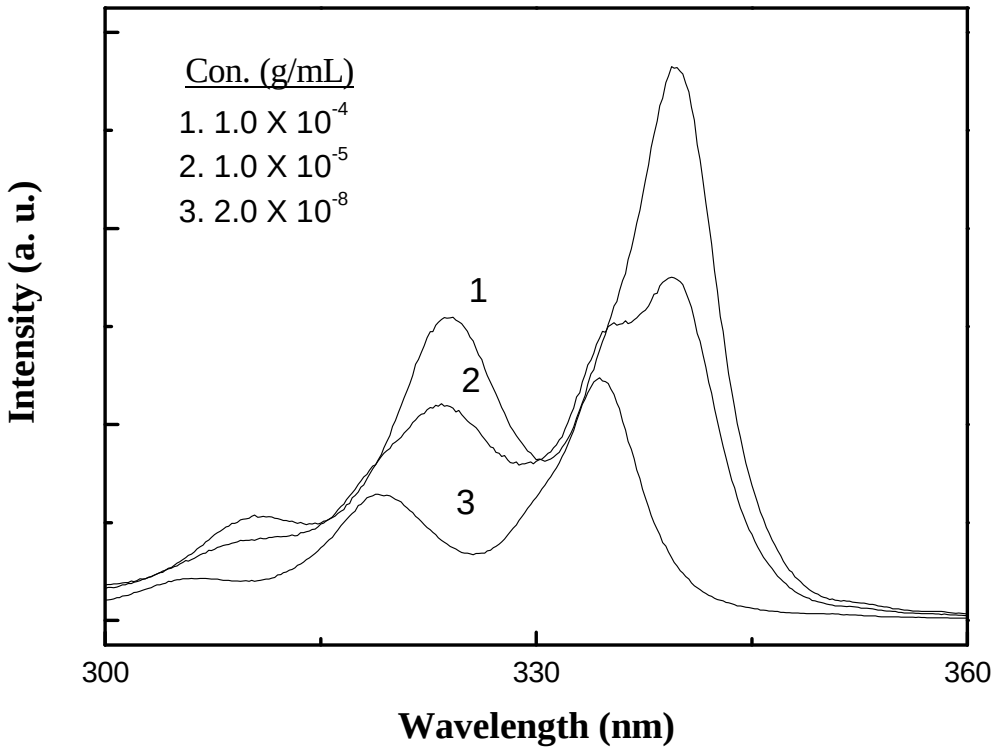


Figure 7. Excitation spectra of pyrene in THF/H_2O mixed solvent dispersions of P(S-9.4-MANa) ionomer at different concentrations, λem=392 nm.

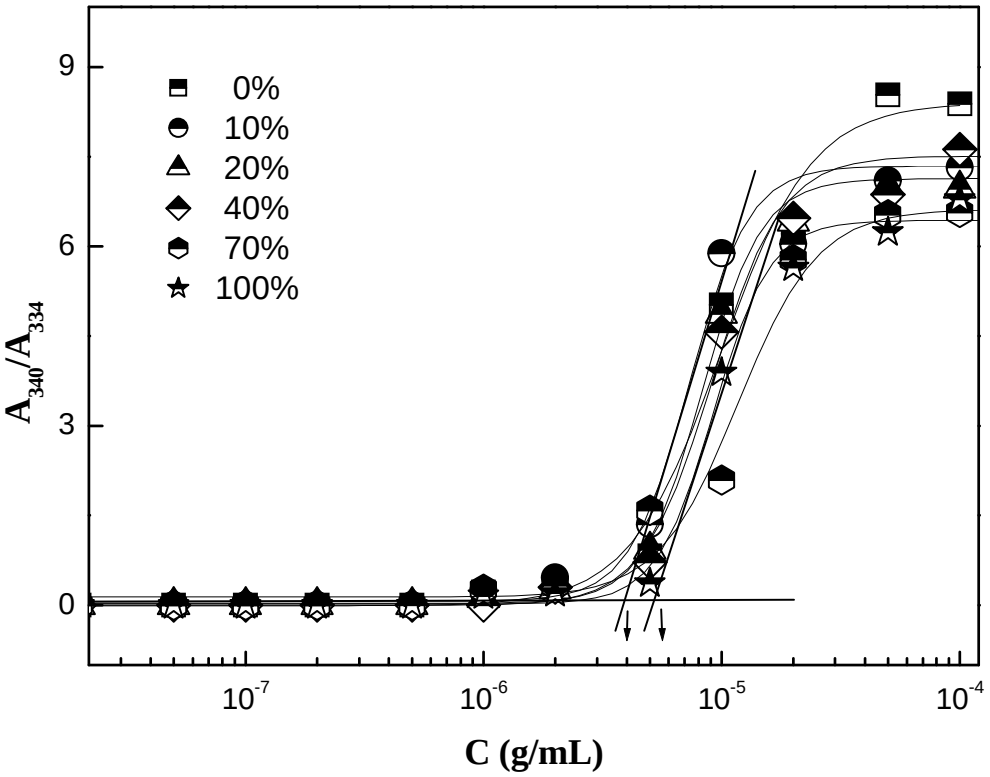


Figure 8. Polt of the area ratio obtained from deconvoluted excitation spectra (A_{340}/A_{334} or Peak4/peak3) of P(S-co-MANa) ionomers as a neutralization level of ionomer concentration in solution.

한편 Figure 8은 앞의 2장에서 언급한 것과 같은 Origin 6.1 컴퓨터 프로그램을 사용하여 아이오노머의 농도 변화에 따른 excitation 스펙트럼으로부터 구한 334 nm의 peak 3과 340 nm의 peak 4의 면적변화에 의한 면적비율(A_{340}/A_{334})로 CAC를 결정하였다.

Figure 8을 보면 1.0×10^{-6} g/mL 이전의 농도에서 아이오노머 분자들은 용액 내에서 팽윤되거나 분자 상태로 있기 때문에 pyrene 분자 대부분이 물에 분산되어 있어 특별한 면적 변화를 보이지 않는다. 하지만 아이오노머의 농도가 1.0×10^{-6} g/mL 이상으로 증가함에 따라 아이오노머는 포화되고 질서 있는 회합체를 형성하기 시작하여 pyrene 입자는 친수성 부분에서 소수성 부분으로 이동하게 된다. 따라서 334 nm 위치의 띠의 크기는 감소하고 340 nm 위치의 띠의 크기는 증가하여 면적 비율은 급격하게 증가한다. 그러나 5.0×10^{-5} g/mL 이상이 되면 많은 양의 pyrene은 이미 소수성 부분으로 이동하여 면적 비율의 증가량은 점점 작아지는 것을 알 수 있다. Figure 7과 같은 방법을 사용하여 중화 정도에 따른 P(S-9.4-MAA) 공중합체의 면적 비율(A_{340}/A_{334})에 의한 CAC 값을 결정하여 Figure 8에 나타내었다. 이 그래프를 보면 P(S-9.4-MAA) 공중합체의 산 작용기를 중화함에 따라 CAC 값이 꾸준히 진한 농도로 이동한다는 것을 알 수 있다. 이는 산 작용기를 중화할수록 P(S-9.4-MAA) 고분자의 친수성이 증가하기 때문에 물과의 상호작용이 증가하여 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 회합체를 형성하기 힘들어지고 또한 앞 장에서 실험한 결과를 보면 알 수 있듯이 고분자의 친수성은 이온기의 양에 의해 더 큰 영향을 받는데 산 작용기를 중화할수록 P(S-co-MAA) 공중합체 내의 이온함량이 많아지기 때문에 CAC 값은 진한 농도로 이동한다.

수용액내에서 산 작용기의 중화 정도를 달리한 P(S-9.4-MAA) 공중합체 회합체의 크기를 알아보기 위하여 형광 실험으로 결정된 CAC보다 높은 농도인 2.0×10^{-5}g/mL에서 광산란 실험을 하여 얻은 결과를 Table 3에 나타내어 비교하였다

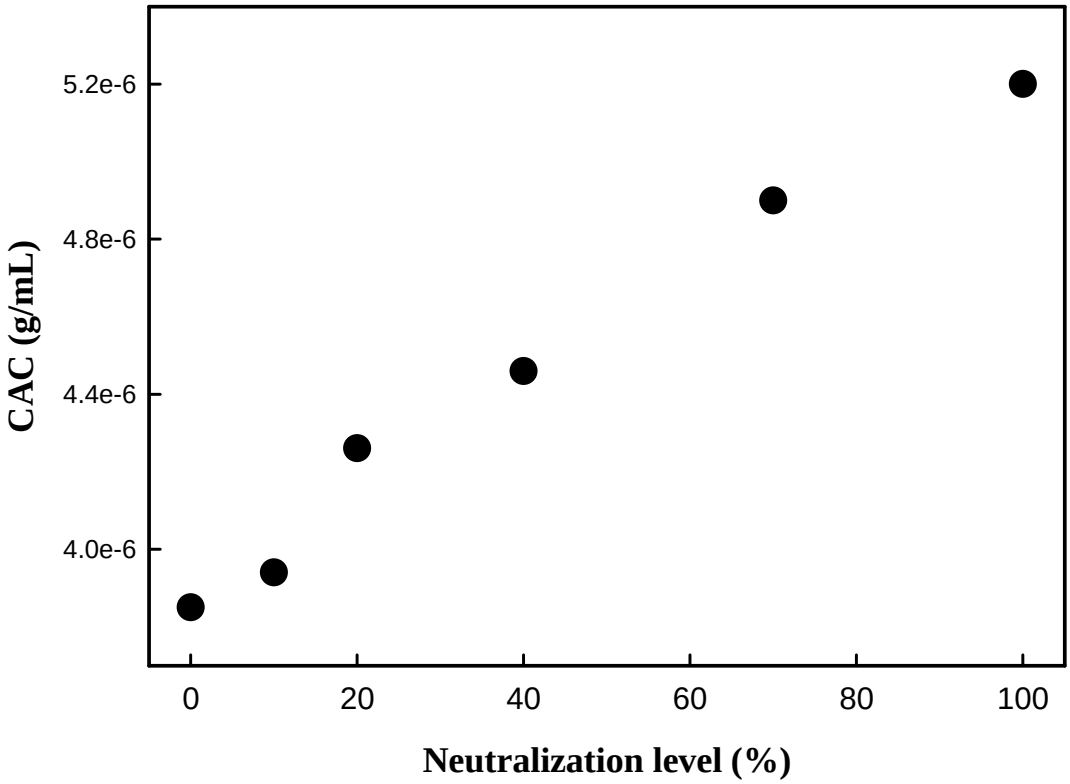


Figure 9. Dependence of CAC on the neutralization level. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer/THF/H_2O soultion

Table 3. Average particle sizes and widths at half height of size distribution curves as P(S-9.4-MAA) of neutralization level obtained from light scattering experiments

neutralization(%)	size of P(S-9.4-MANa)(nm)	
	mean	width
0	358	146
10	0.6	0.2
20	232	253
40	221	643
70	5596	6939
100	54562	5910

Table 3을 보면 산 작용기를 10% 중화한 이온기 함량이 낮은 P(S-9.4-MANa) 아이오노머의 경우에 수용액 내에서 P(S-co-MAA) 공중합체가 보여주는 회합체의 크기보다는 훨씬 작은 크기의 회합체를 형성하나 이온기 함량이 커질수록(산 작용기를 중화 할수록) 입자의 크기가 증가한다. 이는 낮은 이온 함량의 아이오노머는 용매에 녹았을 때 자기가 가지고 있는 사슬의 이온쌍간의 결합(intra-molecular interaction)으로 회합체가 작아지고 이온 함량이 높은 경우에는 서로 다른 사슬간의 이온기와 상호작용(inter-molecular interaction)으로 회합체들의 회합체를 이루어 거대 분자를 형성하기 때문이다.

지금까지 용액 내에서 P(S-co-MAA) 공중합체 산 작용기의 중화 정도가 회합체 크기와 회합 농도에 어떤 영향을 미치는지에 대해 알아보았다. 그렇다면 용액 안에서가 아닌 실온에서 건조 시켰을 때의 P(S-co-MANa) 아이오노머의 이온 회합체 크기와 형태는 어떤지 알아보기 위해 고분자 용액을 Si-wafer에 떨어뜨린 후 SEM을 찍었다(Figure 10). 아래의 SEM이미지에서 P(S-co-MAA)를 보면 150 — 350 nm의 다양한 크기를 갖는 구형 회합체들을 형성하지만 P(S-co-MAA)의 산 작용기를 10%만 중화

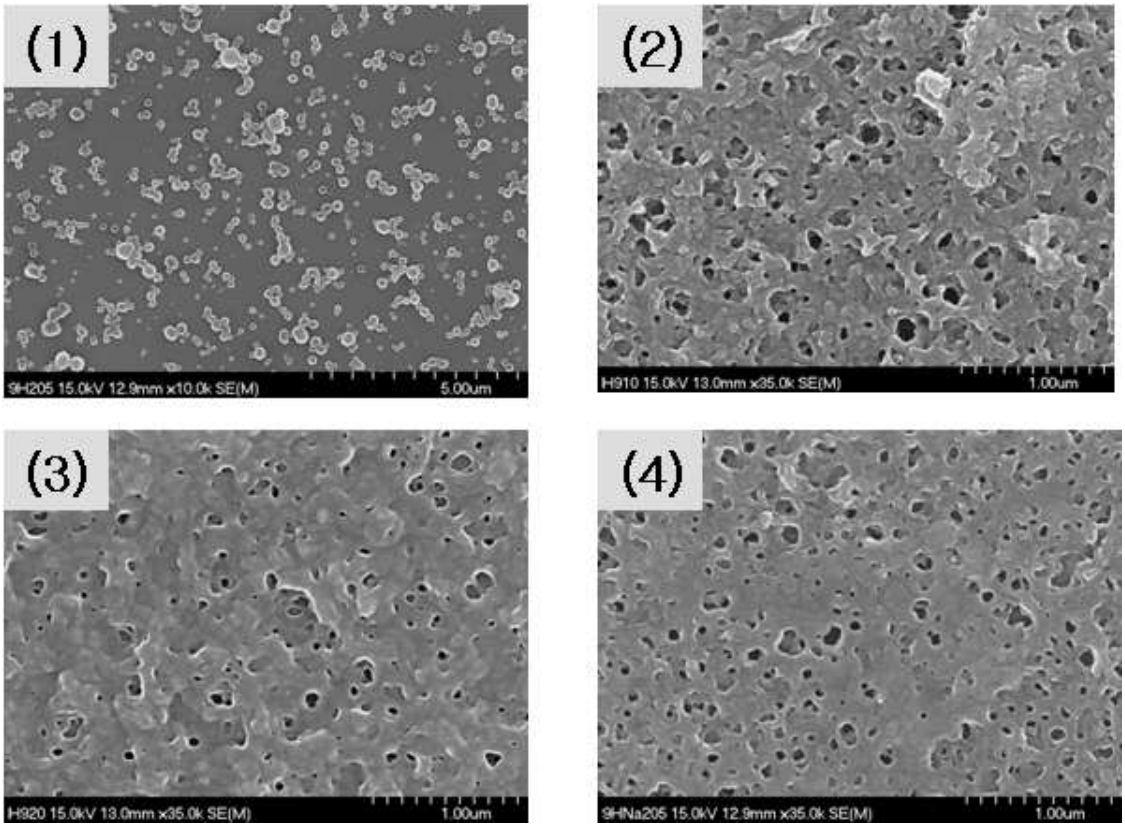


Figure 10. SEM images of cast sample of P(S-9.4-MANa) ionomers. The neutralization level are (1) 0% (2) 10% (3) 20% and (4) 100% The concentration of P(S-9.4 -MANa) was ca. 2.0×10^{-5} g/mL.

하여도 입자들 이 서로 들러붙어 구형의 입자를 이루지 못하고 물에 풀어 헤쳐진 것처럼 보인다. 그리고 산 작용기를 10, 20, 100% 중화한 P(S-co-MANa)의 모폴로지는 거의 비슷한 것으로 보인다. 이는 메타크릴산을 10%만 중화하여도 중화된 메타크릴산과 물 분자 사이의 인력이 강해지면서 고분자의 친수성이 증가하고 이온기간의 상호작용이 가능해지기 때문에 이온 회합체를 형성하지 못하고 물에 풀어 헤쳐져 버린 것 같다.

3.4. 결론

본 연구에서는 P(S-9.4-MAA) 공중합체의 산 작용기 중화 정도에 따른 THF/H_2O (1/99, v/v) 혼합용매내의 pyrene주위 환경 변화를 분석하여 아이오노머의 임계회합농도(CAC)를 결정하고 light scattering과 SEM을 사용하여 회합체 크기와 모폴로지를 관찰하였다.

실험 결과를 보면 P(S-9.4-MAA)의 산 작용기를 중화 할수록 고분자 내의 이온 함량이 증가하므로 P(S-9.4-MAA) 공중합체의 극성이 증가하게 된다. 이는 물과 이온기간의 상호작용을 가능하게 하고 고분자가 회합하는 것을 방해하여 물에 팽윤되어 있는 형태로 존재하게 하므로 pyrene 주변의 극성이 증가함에 따라 CAC 값은 진한 농도로 이동함을 관찰 할 수 있다. 또한 형광 실험으로 알게 된 CAC 부근에서 light scattering과 SEM 실험을 통해 이온 회합체들의 크기와 형태를 알아보았는데, 용액 내 P(S-9.4-MANa) 아이노머는 낮은 이온함량일 때는 입자 크기가 줄어들다가 이온함량이 증가할수록 서로 다른 사슬간의 이온기와 상호작용하므로 입자의 크기가 커지는 것을 관찰할 수 있었고 P(S-9.4-MAA)의 산 작용기를 10%만 중화하여도 네트워크 형태의 모폴로지를 형성하였다.

참고 문헌

(1) Mauritz, K. A. In *Structure and Properties of Ionomers*; Pineri, M.; Eisenberg, A. Eds.; NATO ASI Series; D. Reidel Publishing: Dorsrecht, Holland, 1987; p11.

(2) Otocka, E. P. J. *Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* ***1971***, C5, 275

(3) Lundberg, R. D,; Makowski, H. S. J. *Polym. Sci., Part B-Polym. Phys.* ***1980***, 18, 1821

(4) Lantman, C. W.; MacKnight, W. J; Peiffer, D. G; Sinha, S. K.; Lundberg, R. D. *Marcromolecules* ***1987***, 20, 1096

(5) Ermi, B. D,; Amis, E. J. *Marcromolecules* ***1996***, 29, 2701.

(6) Gabrys, B.; Higgins, J. S.; Lantman, C. W.; MacKnight, W. J.; Pedley, A. M.; Peiffer, D. G.; Rennie, A. R. *Marcromolecules* ***1989***, 22, 3746

(7) Pedley, A. M.; Higgins, J. S.; Peiffer, D. G.; Burchard, W. *Marcromolecules* ***1990***, 23, 1434

(8) Dowling, K. C.; Thomas, J. K. *Marcromolecules* ***1991***, 24, 4123

(9) Bakeev, K. N.; Teraoka, I.; MavKnight, W. J.; Karasz, F. E. *Marcromolecules* ***1993***, 26, 1972

(10) Bakeev, K. N.; MavKnight, W. J. *Marcromolecules* ***1991***, 24, 4578

(11) Li, M.; Jiang, M.; Wu, C. J. *Polym. Soc., Part B-Polym. Phys.* ***1997,*** 35, 1593