



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

화학구조가 폴리스타이렌 아이오노머의
기계적 성질 및 모폴로지에 미치는 영향

Effect of the Chemical structures on
the mechanical properties and
morphology of polystyrene based
ionomers

2007 年 6月 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

朴 宰 辰

화학구조가 폴리스타이렌 아이오노머의
기계적 성질 및 모폴로지에 미치는 영향

指導教授 金 焜 燮

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2007 年 6 月 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

朴 宰 辰

朴宰辰의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 副教授 유지강 印

委員 朝鮮大學校 教授 유정아 印

委員 朝鮮大學校 教授 김준섭 印

2007 年 6 月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of table titles

List of figure captions

ABSTRACT

제 1 장 아이오노머	11
1.1. 아이오노머의 출현	11
1.2. 아이오노머의 합성	12
1.3. 아이오노머의 특징	14
참고문헌	22
제 2 장 <i>Poly(styrene-co-tiglate)</i> 공중합체 아이오노머의 기계적 성질	
2.1. 서 론	24
2.2. 실 험	27
2.3. 결과 및 고찰	29
참고문헌	42
제 3 장 <i>Poly(styrene-co-tiglate)</i> 공중합체 아이오노머의 형태학	
3.1. 서 론	43

3.2. 실험	44
3.3. 결과 및 고찰	45
참고문헌	55

List of table titles

Page 26	Table 2-1. Polymerization condition for the P(S-co-TA) copolymers
Page 52	Table 3-1 Average length of P(S-co-TCs), P(S-co-MACs) and P(S-co-ACs)

List of Figure captions

- Page 29 Figure 2-1. Loss tangents as a function of temperature for P(S-co-TNa) ionomers, as measured at 1Hz.
- Page 30. Figure 2-2. Loss tangents as a function of temperature for P(S-co-MANa) ionomers, as measured at 1Hz
- Page 31. Figure 2-3. Loss tangents as a function of temperature for P(S-co-ANa) ionomers, as measured at 1Hz
- Page 33. Figure 2-4. Glass transition temperatures of the matrix and cluster region of three different polystyrene-based ionomers as a function of ion contents, measured at 1Hz
- Page 35. Figure 2-5. Storage moduli of P(S-co-TNa) ionomers as a function of temperature, measured at 1Hz.
- Page 36. Figure 2-6. Storage moduli of P(S-co-MANa) ionomers as a function of temperature, measured at 1Hz.
- Page 37. Figure 2-7. Storage moduli of P(S-co-ANa) ionomers as a function of temperature, measured at 1Hz.
- Page 40. Figure 2-8. Ionic modulus as a function of ion contents at 1Hz for the P(S-co-MANa), P(S-co-ANa) and P(S-co-TCs) ionomers.

- Page 45. Figure 3-1. SAXS profile of P(S-co-TCs) ionomers.
- Page 47. Figure 3-2. SAXS profile of P(S-co-MACs) ionomers.
- Page 48. Figure 3-3. SAXS profile of P(S-co-ACs) ionomers.
- Page 49. Figure 3-4. SAXS profile for P(S-co-ACs), P(S-co-MACs) and P(S-co-TCs) ionomers.
- Page 51. Figure 3-5. Positions of the SAXS peak, q_{\max} and Bragg spacings of P(S-co-MACs), P(S-co-ACs) and P(S-co-TCs) ionomers as a function of ion contents.

ABSTRACT

Effect of the chemical structures on the mechanical properties and morphology of polystyrene based ionomers

Park, Jae-Jin

Advisor : Prof. Kim Joon Seop Ph.D

Dept. of Polym. Sci. & Engr.

Graduate School of Chosun University

According to the multiplet/cluster model for amorphous random ionomer systems, ionic aggregates in the non-polar polymer matrix, called multiplets, reduce the mobility of the polymer chain segments surrounding them.¹ With increasing ion content, the number and size of reduced mobility regions increase and, eventually, the regions start overlapping. When the reduced mobility regions become large enough to show their own glass transition, i.e. a second T_g at higher temperature than the ion-poor matrix T_g . At this point, the restricted mobility regions are called clustered regions. It is well known that the second T_g is related with a number of factors, such as ion content, type of cation.

In the present study, we prepared new ionomers, poly(styrene-co-sodium tigliate) PSTNa, and investigated their dynamic mechanical properties; the ionic modulus and loss tangent curves of the ionomers were measured. We also compared the mechanical properties of this ionomer system to those of poly(styrene-co-sodium methacrylate) PSMANa ionomers; these two ionomers have the same ionic group, i.e. sodium methacrylate, but PSTNa has methyl group in the beta position,

compared to a hydrogen atom for the PSMANa ionomer

제 1 장 아이오노머

1.1. 아이오노머의 출현

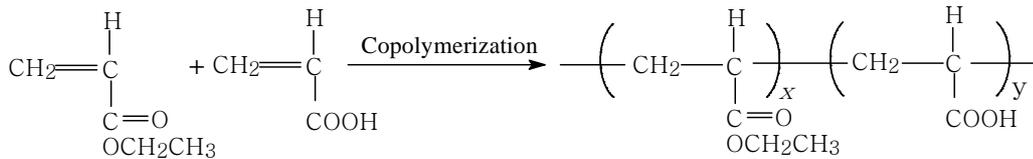
이온기를 포함한 고분자 *ion-containing polymers*에 대한 연구의 시작은 1950년대 이온기를 도입하여 가황고무와 같은 성질의 탄성체를 개발 및 연구된 것으로부터 시작된다. 이때의 연구에 대한 총설로는 대표적인 것이 1957년 Brown에 의한 것이 있다(H.P. Brown, *Rubber Chem. Technol.* **1957**, 30, 1347-1386). 그 후 1964년 du Pont사에서 에틸렌과 메타클릴산 공중합체의 금속염 형태의 고분자에 대한 연구 결과를 IONOMER-A라고 미국화학회에서 발표하였고, 이 고분자는 그 후 Surlyn[®]이라는 상품명으로 판매되기 시작하였다. 이 Surlyn[®]은 투명도, 유연성, 용융 강도, 질감성, 오일 저항성 등이 우수하여 현재까지도 널리 사용되고 있다. 즉, 탁월한 내마모성으로 신발, 골프공, 볼링핀 등의 커버에 쓰인다. 또한 저온에서도 유연하며, 충격에 잘 견디기 때문에 금속, 나일론, 폴리에틸렌, 에폭시 그리고 우레탄 완제품에 쉽게 접착하기 때문에 제과류, 가공육류, 냉동식품 포장에 많이 쓰인다 (http://www.dupont.co.kr/product/s_product01.htm 참조). Surlyn[®]이 개발된 이후 이온이 함유된 고분자 물질에 대한 연구가 활발해 짐에 따라 이온기를 15 mol% 이내 함유하고 있는 고분자물질을 '아이오노머(ionomer)'라 통칭하게 되었다.

이러한 아이오노머 경우에 고분자 matrix 안에서 이온기들이 회합을 하여 이온 회합체 *ionic aggregates*를 이루는데 이 이온 회합체는 고분자의 물성을 향상시키기 때문에 지금까지 여러 가지 다양한 아이오노머 들이 개발되어 왔다. 스타이렌 *polystyrene*계 아이오노머, EPDM *ethylene-propylene terpolymer*계 아이오노머, 실리콘계 아이오노머, PMMA *poly(methyl methacrylate)*계 아이오노머, PTFE *polytetrafluoroethylene*계 아이오노머 등 여러 가지 아이오노머가 만들어져 연구 및 상용화 되고 있다. 현재도 아이오노머가 보여주는 우수한 성질에 대해 산업계 및 학계에서 관심들을 표명하고 있으며, 그 결과 아이오노머의 형태-구조-물성의 상관관계 규명에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. ⁽¹⁻⁶⁾

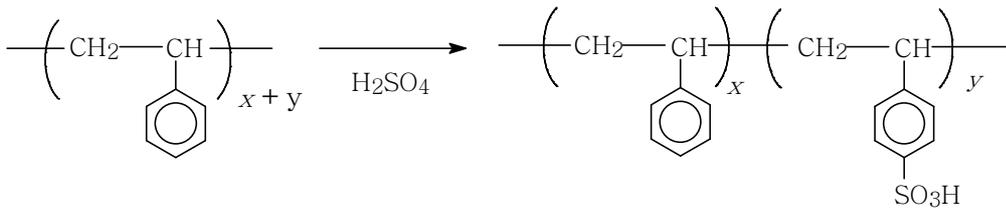
1.2. 아이오노머의 합성

아이오노머를 합성하는 방법은 크게 2가지로 분류할 수 있다. 첫째, 비닐계 단량체와 불포화산을 공중합하는 방법이고[Scheme 1-(1)], 둘째, matrix 고분자에 이온기를 도입하는 방법이다[Scheme 1-(2)].

Scheme 1. (1) 에틸 아크릴레이트 단량체와 아크릴산 단량체의 공중합



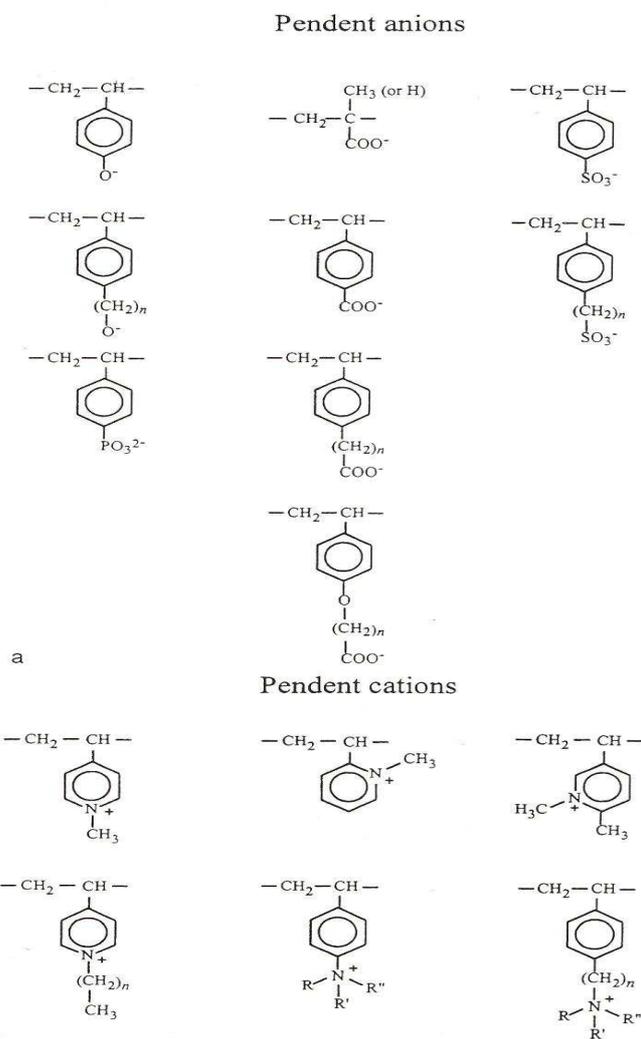
(2) 폴리스타이렌에 술폰산기를 도입



반응식을 보면 알 수 있는 것은 만일 비이온성 단량체가 스타이렌인 경우에도 이온 단량체를 바꾸면 아주 다양한 폴리스타이렌 아이오노머가 만들어 질 수 있다는 것이다. 다음 페이지의 그림(참고문헌 6의 page 31 인용)을 참조하면 알 수 있듯이 비이온성 단량체로 이루어져 있는 고분자 주 사슬에 다양한 이온기 도입이 가능하다.

이렇게 만들어진 아이오노머들은 앞에서 언급했다시피 비이온성 고분자와는 전혀 다른 성질을 보여주는데, 예로 비이온성 고분자는 1개의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 보여주는 반면, 아이오노머는 어느 이온 농도 범위에서 2개의 T_g 를 보여 준다. 이 2개의 T_g 중 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것을

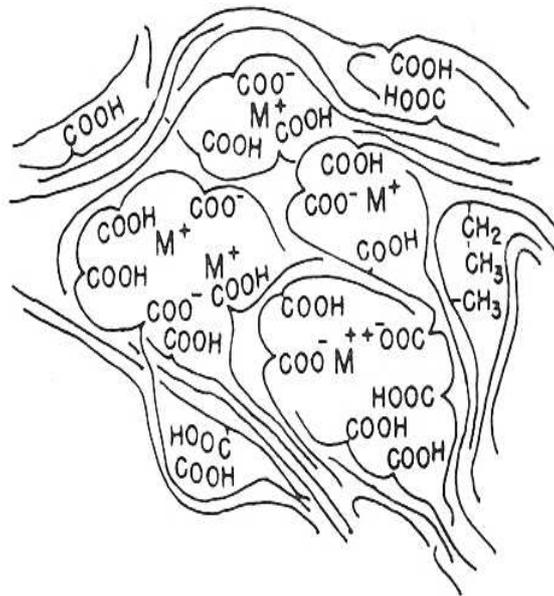
matrix T_g 라고 하고, 높은 온도에서 나타나는 것을 cluster T_g 라고 한다.⁽⁷⁾



Examples of (a) pendent anions, mostly based on styrene, and (b) pendent cations

1.3. 아이오노머의 특징

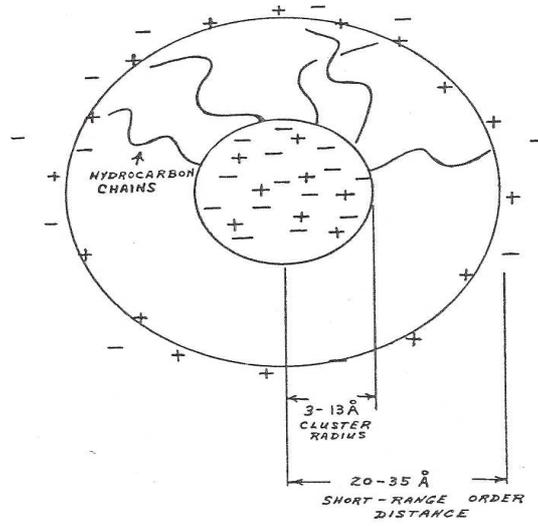
이러한 아이오노머의 특징을 형태학적인 측면에서 설명하기 위하여 1965년에 Bonotto와 Bonner가⁽⁸⁾ 아이오노머에 이온 회합체가 존재한다고 처음으로 주장한 이래로 많은 모델들이 제시되어왔다. 아래 그림은 Bonotto와 Bonner가 제안한 아이오노머의 이온회합체의 그림이다.



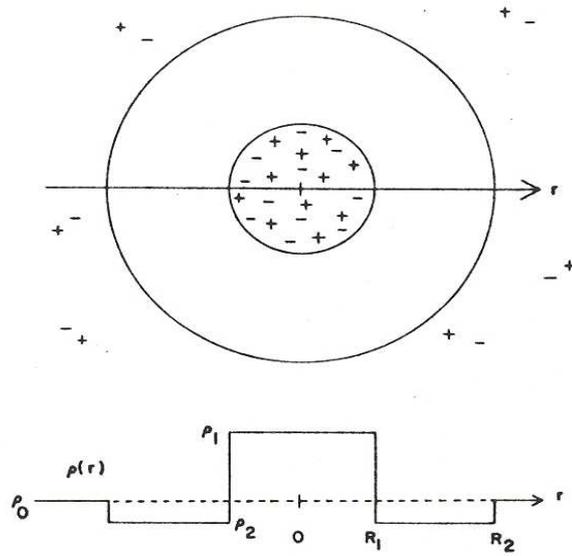
B-B 모델

1968년에는 Longworth와 Vaughan에 의해 아이오노머의 또 다른 모델이 제시되었다.⁽⁹⁾ 소가 x-선 산란 *small-angle x-ray scattering, SAXS* 실험이 가능했던 1970년대에 들어와서는 아이오노머의 형태학 *morphology*에 기초한 모델들이 제시되기 시작했는데 대표적으로 1974년에 MacKnight 등이 Core-shell 모델을,⁽¹⁰⁾ 그리고 1983년에는 Yarusso와 Cooper

가 Hard-Sphere 모델을 제시하였다. ⁽¹¹⁾



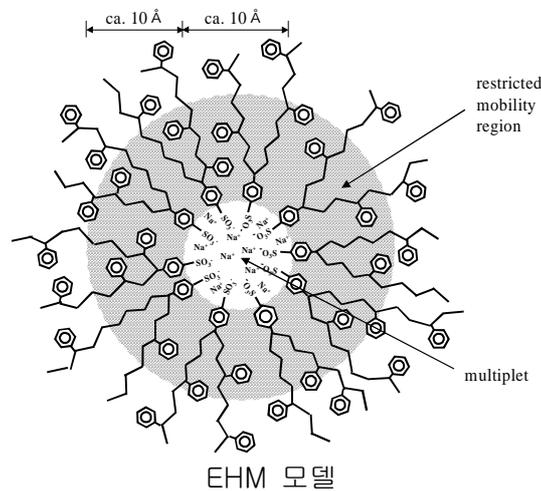
Core-shell 모델



Hard-sphere 모델

이 두 모델의 차이점은 아래와 같다. 먼저 Core-shell 모델의 경우에 이온기들은 서로 모여 구형 core 형태의 회합체를 이루고 다시 그 core 주위는 비이온성 고분자 matrix로 채워지게 된다. 이번에 이 matrix 주위는 다시 이온기들로 두 번째 shell 형태로 이루게 된다. 이 경우에 이온기들의 밀도를 비교해 보면 core 안의 이온 밀도가 두 번째 shell 의 이온 밀도보다 높게 되는데 이는 core의 부피와 shell의 부피를 비교하면 이해가 된다. core의 경우에 좁은 영역안에 이온기들이 집중적으로 분포되어 있는 것이고, shell 은 상대적으로 부피가 넓는데 여기에 이온기들이 넓게 분산되어 있으니 당연히 이온기의 상대적인 밀도가 낮게 된다. 이 모델에서는 SAXS 피크는 이온 회합체 core의 중심으로부터 두 번째 이온기로 이루어진 shell의 중심까지의 거리에 의해 영향을 받는다고 한다. 한편 Hard-sphere 모델에 의하면 이온기들은 먼저 구형 sphere를 이루고 고분자 사슬은 그 밖의 공간을 채운다고 가정한다. 그래 hard-sphere는 방울 *drop*처럼 행동한다고 가정했고 SAXS 피크는 hard-sphere의 중심으로부터 다른 hard-sphere의 중심까지의 평균 거리의 영향을 받는다고 가정하였다.

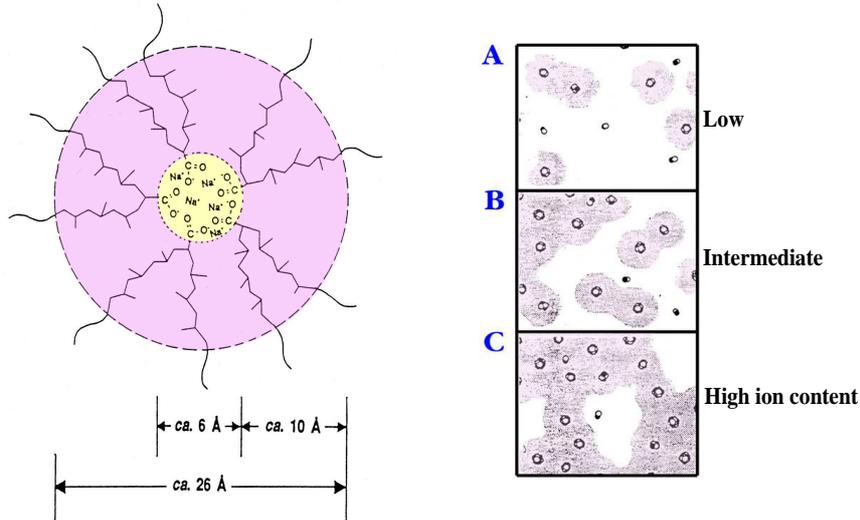
하지만 이러한 모델들을 가지고는 아이오노머가 보여주는 2개의 T_g 와 SAXS 피크 위치로부터 얻은 결과를 동시에 설명할 수는 없었다. 따라서 1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 랜덤 무정형 아이오노머(특히 이 경우에는 스타이렌 아이오노머)의 경우에 아래 그림과 같은 Eisenberg-Hird-Moore모델(EHM 모델 혹은 multiplet/cluster 모델)을 제시하게 되었다(참고문헌 7의 그림 인용).⁽⁷⁾



이 모델에 따르면 아이오노머의 이온기들은 고분자 matrix 영역과 이온기 사이의 극성 차이에 의한 상 분리(*phase separation*) 현상과 이온기간의 상호작용(*ionic interaction*)으로 인하여 회합체(*ionic aggregate*)를 형성한다. Multiplet⁽¹²⁾이라고 불리는 이 이온 회합체들은 보통의 경우에 entropy와 enthalpy를 고려한 최소 에너지를 가지기에 가장 유리한 구 형태를 이루게 되는데 그 크기는 스타이렌 아이오노머의 경우에 보통 6 Å 정도라고 추정된다. 이러한 multiplet은 자기 주위에 있는 사슬들의 움직임을 제한하게 되는데 그 이유로는 다음의 3가지가 가능하다. 첫째, multiplet이 물리적 가교점으로 작용하여 multiplet으로부터 바깥쪽으로 뺀어 나온 사슬의 움직임을 제한한다(anchoring effect). 둘째, multiplet 주위에는 이렇게 밖으로 뺀어 나온 사슬들이 많아져서 사슬의 밀도가 증가함으로써 사슬의 움직임이 상대적으로 제한된다(crowding effect). 마지막으로 이온기들이 쉽게 multiplet을 이루기 위해서는 사슬들은 펼쳐진 상태로 있어야 하는데, 이 상태의 사슬들은 이완(relaxation)상태가 아닌 긴장(tension)상태에 놓여 있게 되는데 이러한 긴장은 사슬의 움직임을 제한하게 된다(tension effect). 이러한 3가지 이유로 multiplet 주위의 사슬들의 움직임은 제한된다. 폴리스타이렌의 경우에 이 움직임이 제한된 영역의 두께(위의 그림에서 multiplet 주위의 어두운 부분)는 폴리스타이렌의 persistence length와 상관관계를 보인다고 알려져 약 10 Å 정도가 된다고 추정한다. 따라서 multiplet과 그 주위의 움직임이 제한된 영역의 크기는 약 30 Å 정도가 된다. 이 정도의 크기를 가지는 물질은 아직 자기 스스로의 유리전이를 보이지 않는다. 정확히 이야기하면 우리가 사용하는 보통의 실험 장치를 통해서 알아낼 수 있는 유리전이를 보여 주는 물질의 최소 크기는 DSC (*differential scanning calorimetry*)를 사용하는 경우에는 100 nm 정도, 이 보다 더 민감하다는 DMTA(*dynamic mechanical thermal analyser*)를 사용하는 경우에는 10 nm(= 100 Å) 정도의 크기를 가져야 하기 때문에 30 Å 정도의 크기의 유리전이는 측정할 수 가 없다.

그런데 아이오노머의 이온 농도가 증가하면 multiplet이 더 많이 생기게 되고, 그러면 사슬의 움직임이 제한된 영역들이 서로 겹침 현상을 일으키게 된다. 이온 농도가 어느 특정 농도 이상이 되어 이 겹침 영역의 크기가 100Å 이상 될 때가 있는데 이때부터 그 영역을 클러스터(*cluster*)라 부르고 이 클러스터는 자체의 유리전이 온도(*cluster T_g*)를 보여 주기 시작한다.⁽⁷⁾ 다음 페이지의 그림(참고문헌 7의 그림 인용)은 이온기의 농도가 증가할수록(A→C) 움직임이 제한된 영역들이 겹치기 시작하는 것

을 보여주고 있다.



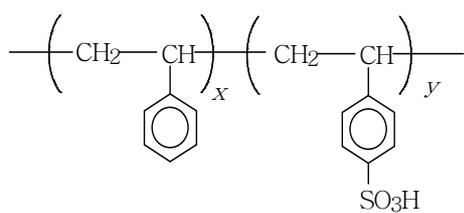
이때 이 아이오노머의 cluster T_g 는 사슬의 움직임이 제한되지 않은 고분자 matrix 영역의 유리전이(matrix T_g) 보다 높은 온도 범위에 나타난다. 한편 multiplet은 사슬과 사슬 사이의 물리적인 가교 *physical cross-links* 역할을 하기 때문에 이온 농도가 증가함에 따라 matrix T_g 도 증가하게 된다. Cluster T_g 의 경우에도 이온 농도가 증가할수록 증가하는데, 그 이유는 움직임이 제한된 영역이 점점 더 겹쳐서 그 크기가 커지기 때문이다. 한편 multiplet의 크기는 주 사슬의 종류와 극성의 정도, 이온의 함량, 이온기의 종류 등에 따라 달라지며, 그 크기는 cluster의 형성에 영향을 주어 아이오노머의 물성에 변화를 가져오게 된다.^(6,7)

고분자의 형태학 분석은 X-선 산란 실험을 통하여 보통 이루어진다. 아이오노머 시료 내에 존재하는 전자들의 밀도는 이온 회합체의 존재 여부에 따라 이온기가 거의 없는 Matrix영역과 이온 회합체 영역으로 나눌 수 있는데 이 두 영역은 그 전자밀도에서 큰 차이를 보인다.⁽¹³⁾ 보통 아이오노머의 경우에는 낮은 각도 영역에서

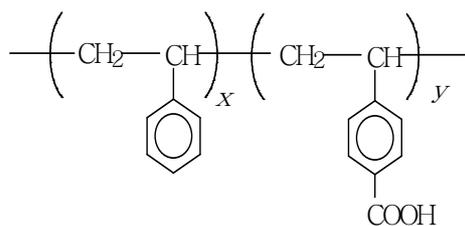
SAXSsmall-angle X-ray scattering 피크가 관찰된다.⁽¹⁴⁾ 이 SAXS 피크를 전자 밀도가 높은 multiplet들이 산란 중심scattering centers으로 작용하기 때문에 나타나는 것이라고 가정하면, SAXS 피크가 나타나는 산란 각도($q=4\pi\sin\Theta/\lambda$, Θ 는 산란광의 각도/2이고, λ 는 파장)로부터 Bragg 거리($d_b=2\pi/q$)를 계산하여 multiplet간의 평균 거리를 알 수 있다. SAXS 피크의 강도와 피크의 최대 점을 나타내는 각도는 matrix 고분자의 유전상수, 사슬의 유연성, 이온기의 종류 및 중화 정도에 따라 영향을 받게 된다.⁽⁴⁻⁶⁾

위에서 언급한 바와 같이 아이오노머의 구조적인 특성과 그에 상관된 물성 덕분에 산업의 여러 분야(접착제, 분리막, 충전 물질, 포장 재료, 탄성체 등)에서 아이오노머가 다양하게 이용되고 있다.^(4-6,17-19) 또, 내열성 아이오노머, 전기화학용 복합소재로서의 아이오노머 등 보다 더 넓은 분야에서의 응용에 대한 연구도 진행 중이다. 그러나 아직도 아이오노머에 관한 연구는 몇몇 범용 고분자(폴리스타이렌, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오르에틸렌 등)를 이용한 연구에 한정된 경향이 있다. 하지만 앞에서 언급한 것처럼 범용 고분자를 기초로 하더라도 만들 수 있는 아이오노머는 이온기(중화제) 종류 및 이온 단량체의 가지수를 달리하면 아주 다양하게 만들어 질 수 있다. 예를 들어 폴리 스타이렌계 아이오노머의 경우에 가능한 아이오노머는 sulfonated polystyrene, carboxylated polystyrene, poly(styrene-co-(meth)acrylate), poly(styrene-co-itaconate), poly(styrene-co-citraconate), poly(styrene-co-4-vinylpyridinium) 아이오노머 등이 가능하다.(Scheme 2 참조) 산 작용기를 가지고 있는 아이오노머의 경우에도 중화 양이온을 달리하면, 예를 들어 Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} 등, 실제 준비 가능한 아이오노머의 가지수는 무궁무진하다고 할 수 있다.

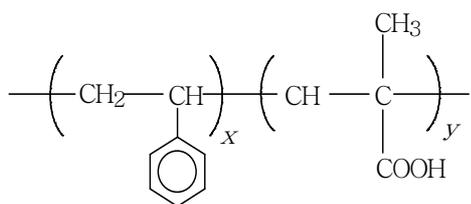
Scheme 2.



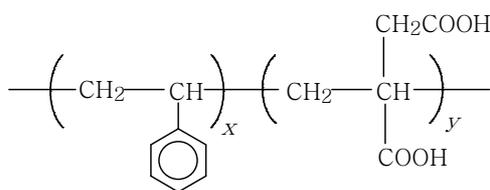
a) Sulfonated Polystyrene



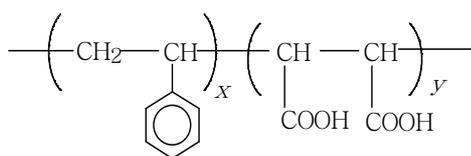
b) Carboxylated Polystyrene



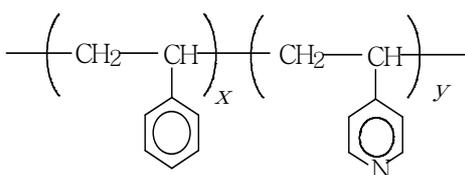
c) Poly(Styrene-co-methacrylic acid)



d) Poly(Styrene-co-itaconic acid)



e) Poly(Styrene-co-citraconic acid)



f) Poly(Styrene-co-4-vinylpyridine)

본 실험에서는 그 동안 해당 실험실에서 집중적으로 연구한 폴리스타이렌 계열 아이오노머를 기본으로 하되 이온기를 가진 단위체를 달리한 아이오노머를 만들어 단위체의 화학 구조 변화가 아이오노머의 기계적인 성질과 모폴로지를 어떻게 변화시키는지에 대해 연구하고자 하였다. 그러기 위해서 그 동안 만들어진 적이 없는 새로운 공중합체인 poly(styrene-co-tiglic acid) 공중합체를 tiglic acid 함량을 달리하여 여러 시료를 만든 후 이 공중합체의 산 작용기를 NaOH로 중화하여 아이오노머인 poly(styrene-co-sodium tiglolate) [P(S-co-TANa)]를 만들어 이들의 동적 기계적 성질 및 모폴로지에 대해 알아보았다. 또한, 메틸기가 α -, β -탄소 위치에 있는 P(S-co-TANa)의 연구 결과를 기존에 많은 연구가 수행된 메틸기가 α -탄소 위치에만 있는 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트)[P(S-co-MANa)] 및 메틸기가 α -, β -탄소 위치에 없는 폴리(스타이렌-co-아크릴레이트) [P(S-co-ANa)] 아이오노머의 연구 결과들과 비교하여 메틸기의 수와 위치가 아이오노머의 기계적 성질(제 2장) 및 아이오노머 모폴로지(제 3장)가 어떻게 변화하는 지에 대해 알아보았다.

참고문헌

- (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) Eisenberg A., Hird B., Moore R. B. *Macromolecules* **1990**, 23, 4098.
- (8) Bonotto S., Bonner E. F. *Modern Plastics* **1965**, 112, 1356.
- (9) Longworth R., Vaughan D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1968**, 9, 525.
- (10) MacKnight W. J., Taggart W. P., Stein R. S. *J. Polyme. Sci., Symp.* **1974**, 45, 113.
- (11) Yarusso D. J., Cooper S. L. *Macromolecules* **1983**, 16, 1871.
- (12) Eisenberg A. *Macromolecules* **1970**, 3, 147.
- (13) Feign L. A., Svergun D. I. *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*. Plenum Press: New York, 1987.
- (14) Wilson F. C., Longworth R., Vaughan D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1968**, 9, 505.

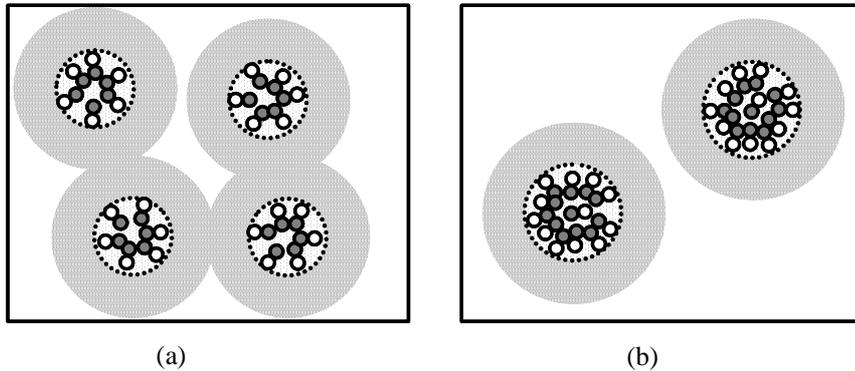
- (15) Natansohn A., Eisenberg A. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1981**, 22(1), 349.
- (16) Eisenberg A., Hara M. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, 27, 1306.
- (17) Douglas E. P., Waddon A. J., MacKnight W. J. *Macromolecules* **1994**, 27, 4344.
- (18) Nagasubramanian G., Di Stefano S., Moacanin J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 4447.

제 2 장 Poly(Styrene-co-tiglic acid) 공중합체 아이오노머의 기계적 성질

2.1. 서론

일찍이 Kim등은 poly(styrene-co-acrylate) 공중합체의 기계적 성질은 poly(styrene-co-methacrylate)와 유사하지만 몇 가지 다른 점이 있다고 보고했다.⁽¹¹⁾ Poly(styrene-co-methacrylate)와 poly(styrene-co-acrylate) 아이오노머의 경우에 이온기들이 multiplet을 형성하면 한 이온기 당 두 고분자 사슬이 바깥쪽으로 뻗어 나오게 된다. 이때 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머의 경우에 고분자 사슬을 보면 이온기 바로 다음 탄소에 메틸기가 있어 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 구조를 가지게 되고 poly(styrene-co-acrylate) 아이오노머의 경우에는 이온기 바로 다음 탄소에 수소가 있는 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 구조를 가지게 된다. 따라서 이온기 하나당 차지하는 multiplet 표면의 평균 면적은 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머의 경우에 메틸기의 존재 때문에 poly(styrene-co-acrylate) 아이오노머의 경우를 비교하면 더 크게 된다(입체장애 요인). 3차원적으로 보면 multiplet 안의 이온기 하나가 차지하는 각도인 cone angle이 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머의 경우에 더 커진다. 따라서 multiplet 하나를 이루기 위한 이온쌍들의 개수가 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머의 경우에 poly(styrene-co-acrylate)의 경우 보다 작아진다. 다시 말하면 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머의 multiplet의 크기가 poly(styrene-co-acrylate)의 경우 보다 작다는 이야기이다. 이제 multiplet의 크기와 개수를 연관을 지어 이야기해보자. 비슷한 이온 농도라면 multiplet의 크기가 작을(하나의 multiplet을 이루기 위해 상대적으로 적은 수의 이온쌍이 필요) 아이오노머의 multiplet의 개수가 multiplet의 크기가 큰 아이오노머 보다 많아진다. 한편 multiplet 주위의 움직임이 제한된 영역의 두께가 10 Å으로 일정하다고 가정하면 multiplet의 개수가 많은 아이오노머의 경우에 더 쉽게 움직임이 제한된 영역이 겹치게 된다(다음 그림 (a) 참조). 즉, clustering이 증가하

게 된다. 그러므로 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머가 poly(styrene-co-acrylate) 보다 클러스터 T_g 가 높고 ionic plateau도 역시 높게 나온다.



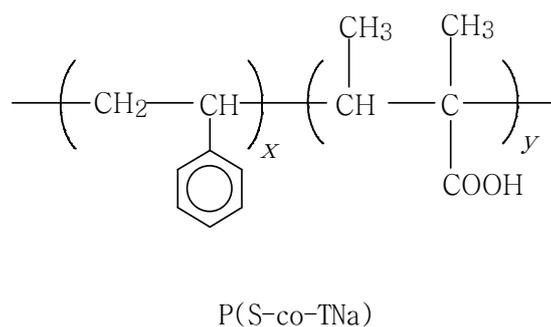
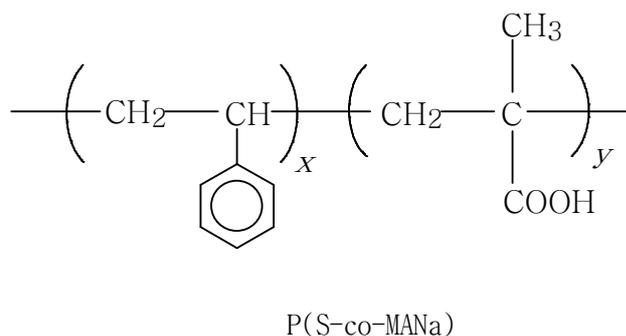
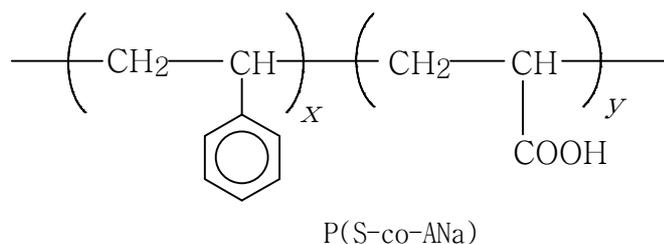
Multiplet의 개수에 관한 가정은 SAXS 실험을 통해 간접적으로 확인되었는데 SAXS 결과를 보면 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머의 Bragg 거리(D_{Bragg})는 $20 \pm 0.3 \text{ \AA}$ 이고 poly(styrene-co-acrylate) 아이오노머의 D_{Bragg} 는 $22 \pm 0.4 \text{ \AA}$ 이다. 이때 만일 모든 이온기가 multiplet을 이룬다고 가정하면 poly(styrene-co-methacrylate) 아이오노머(이온기 함량 = 10 mol%)는 5.8 개의 이온쌍이 한 multiplet을 이루고 poly(styrene-co-acrylate) 아이오노머의 경우(이온기 함량 = 10 mol%)에는 약 4.3 이온쌍이 multiplet을 이룬다고 계산된다. 이러한 SAXS 실험 결과는 앞의 가정과 잘 일치하는 것이다.

위의 연구 결과를 보면 methyl기(이 경우에는 α -탄소 위치)의 존재 여부에 따라 styrene 아이오노머의 동적 기계적 물성 및 모폴로지가 달라진다는 것을 알 수 있다. 그런데 α -탄소와 β -탄소 위치에 동시에 methyl기가 존재하는 경우에는 styrene 아이오노머의 물성 및 모폴로지는 어떻게 변할까?

본 실험에서는 새로운 공중합체인 poly(styrene-co-tiglic acid) 공중합체를 tiglic acid 함량을 달리하여 여러 시료를 만든 후 산 작용기를 NaOH로 중화하여 아이오노머인 poly(styrene-co-sodium tiglinate) P(S-co-TANa)로 만들어 이의 동적 기계적 성질 및 모폴로지에 대해 연구하였다. 이 연구 결과를 기존에 연구가 수행

된 poly(styrene-co-methacrylate) [P(S-co-MANa)] 및 poly(styrene-co-acrylate) [P(S-co-ANa)] 아이오노머의 연구 결과들과 비교하여 메틸기가 없는 경우, 메틸기가 α -탄소 위치에 있는 경우, 그리고 메틸기가 α -탄소와 β -탄소 위치에 동시에 있는 경우(Scheme 3) 보여주는 아이오노머의 물성 및 모폴로지에 대한 이해를 넓히고자 하였다.

Scheme 3.



2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

새로운 고분자인 폴리(스타이렌-co-티글리 산)[P(S-co-TA)] 얻기 위해서 각각 정제된 styrene과 tiglic acid 를 60 °C 물중탕에서 자유 라디칼 벌크 중합을 시켜 만들었는데 개시제로는 과산화 벤조일을 사용하였다⁽⁴⁾. Styrene/tiglic acid의 반응성비가 알려져 있지 않아 반응성비를 알고 있는 styrene/acrylate(0.25/0.15), styrene/itaconic acid(0.26/0.12) 그리고 ethyl acrylate/acrylate(1.02/0.91)의 반응성 비를 고려하여 styrene/tiglate의 반응성비를 추정해 본 결과 약 0.75/0.05 정도가 나와 이를 반응성비로 삼아 각각 공중합체를 만들었다. 반응조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 2-1. Polymerization conditions for the P(S-co-TA)copolymers

Content of ionic Repeat units (mol%)	TA in monomer feed ^a Mol%/Mass	benzoyl peroxide (g)	Reaction time (hr)	Reaction temperature (°C)	actual yield (%)
2.34	0.069/6.61	0.021	33.5	61	5
3.2	0.093/8.97	0.022	33.0	60	7
3.9	0.113/10.86	0.021	34.6	60	8
5.9	0.167/16.14	0.020	34.5	62	6
7.1	0.199/19.23	0.021	34.5	61	7
11.12	0.299/29.10	0.021	35.4	62	8

^aTotal monomer mass in all case was 100 g.

반응물을 THF(tetrahydrofuran)을 사용하여 2배로 희석시킨 후 이 용액을 과량의 메탄올에 떨어뜨려 침전을 유도하고 그 침전물을 걸러서 120 °C에서 1일 동안 진공·건조시켰다.

2.2.2. 적정 및 중화

공중합체 P(S-co-TA)의 산 농도(mol%)를 알아보기 위하여 일정량의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1 v/v) 용액에 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 넣고 NaOH/메탄올 용액을 사용하여 적정하였다. 이 공중합체를 poly(styrene-co-sodium tigliate) [P(S-co-TNa)] 아이오노머 상태로 얻기 위해서 NaOH/메탄올 중화제를 사용하여 산 작용기를 중화시켰다. 중화된 시료는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었고, 이렇게 얻어진 아이오노머들을 170 °C에서 1일 동안 진공·건조시켰다.

2.2.3. 시편 제작

동적 기계적 열분석(dynamic mechanical thermal analysis, DMTA) 실험을 위하여 압축성형법 *compression-molding*을 이용하여 시편을 제작하였다. 시편의 성형 온도는 230 °C로 하였으며 5 분간 20 MPa로 압력을 가하여 시편을 제작하였다. 이렇게 만들어진 직육면체형 시편의 크기는 2.0(두께) × 6.0(넓이) × 30(길이) mm 였다. 이 시편들을 실험 전 1일 동안 130 °C에서 진공 열처리 *annealing* 하였다.

2.2.4. 기계적 성질 조사

각 시료들의 기계적 성질을 측정하기 위하여 Polymer Laboratories사의 DMTA(Mark II형)를 사용하였다. 실험 조건은 bending mode를 택하였으며, 주파수는 0.3 Hz 에서 30 Hz 범위에서 5개의 진동수를 선택하였다. 승온 속도는 1 °C/min 으로 하였으며, 이 실험에서 각 시료의 loss tangent ($\tan \delta$) 값 과 저장 탄성률 (E')을 온도의 함수로 얻었다.

2.3. 결과 및 고찰

DMTA로 실험을 하면 얻을 수 있는 결과가 위에서 언급한 것처럼 고분자의 loss tangent 와 저장탄성률의 온도에 따른 변화이다. Figure 2-1은 Na^+ 로 100% 중화시킨 3.4, 5.9, 7.1 그리고 11.2 mol% 산 작용기를 가지고 있는 poly(styrene-co-tiglate) 아이오노머의 loss tangent 곡선, Figure 2-2는 역시 Na^+ 로 100% 중화시킨 4.2, 7.3, 9.8 그리고 13.5 mol% 산 작용기를 가지고 있는 poly(styrene-co-sodium methacrylate) [P(S-co-MANa)] 아이오노머의 loss tangent 곡선 그리고 Figure 2-3은 poly(styrene-co-sodium acrylate) [P(S-co-ANa)] 아이오노머의 1 Hz에서의 loss tangent 곡선을 온도의 함수로 보여준다. 세 그림 모두 아이오노머의 특징으로 나타나는 두 개의 loss tangent 피크를 보여준다. 낮은 온도의 피크는 matrix T_g 에 의한 것이며 높은 온도의 피크는 cluster T_g 에 의해 생긴 것이다. 새로 합성한 아이오노머인 P(S-co-TNa)아이오노머의 경우에는 110 °C부터 130 °C 사이에 matrix T_g 에 의한 피크가 있고, 160 °C에서 190 °C 사이에 cluster T_g 에 의한 피크가 있다. 한편 Figure 2-2의 P(S-co-MANa) 아이오노머는 120 °C부터 160 °C 사이에서 matrix T_g 를 보여주고 cluster T_g 는 190 °C에서부터 250 °C 사이에서 보여준다. 마지막으로 Figure 2-3의 P(S-co-ANa) 아이오노머는 120 °C부터 150 °C 사이에서 matrix T_g 를 보여주고 cluster T_g 는 170 °C에서부터 210 °C 사이에서 보여준다. 이온 농도를 고려하더라도 P(S-co-TNa) 아이오노머의 matrix T_g 와 cluster T_g 가 P(S-co-MANa)나 P(S-co-ANa) 아이오노머들의 두 T_g 들 보다 상대적으로 낮은 온도에서 나타남을 알 수 있다.

한편 이온 농도를 증가시킴에 따라 세 아이오노머 모두의 matrix와 cluster 피크는 높은 온도 쪽으로 이동함을 알 수 있고 matrix 피크는 그 크기가 작아지며 cluster 피크는 그 크기가 커짐을 알 수 있다. 세 아이오노머가 보여주는 가장 큰 차이점은 matrix 및 cluster 피크의 크기 변화인데 P(S-co-TNa) 아이오노머의 경우 matrix 피크의 크기가 다른 두 아이오노머의 matrix 피크의 크기에 비해 크며, 반대로 cluster 피크의 크기는 P(S-co-TNa) 아이오노머의 크기가 다른 두 아이오노머의 cluster 피크의 크기에 비해 상대적으로 작음을 알 수 있다. 가장 cluster 피크가 큰 것은 비슷한 이온 농도일 때 P(S-co-MANa) 아이오노머인 것 같다.

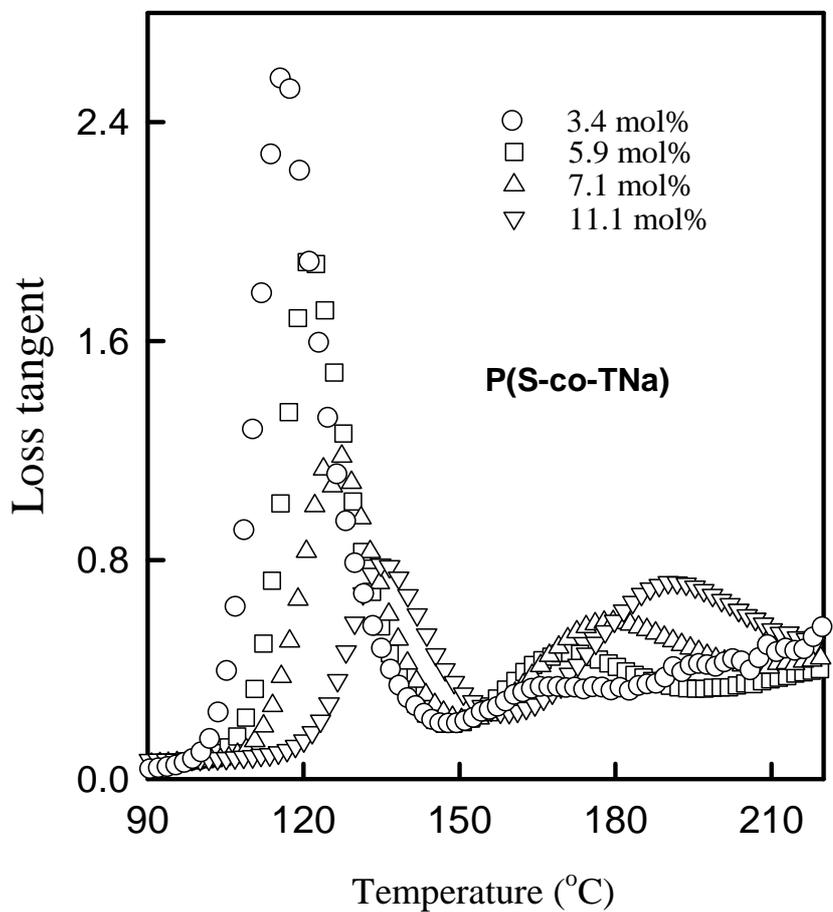


Figure 2-1. Loss tangents as a function of temperature for P(S-co-TNa) ionomers, as measured at 1 Hz.

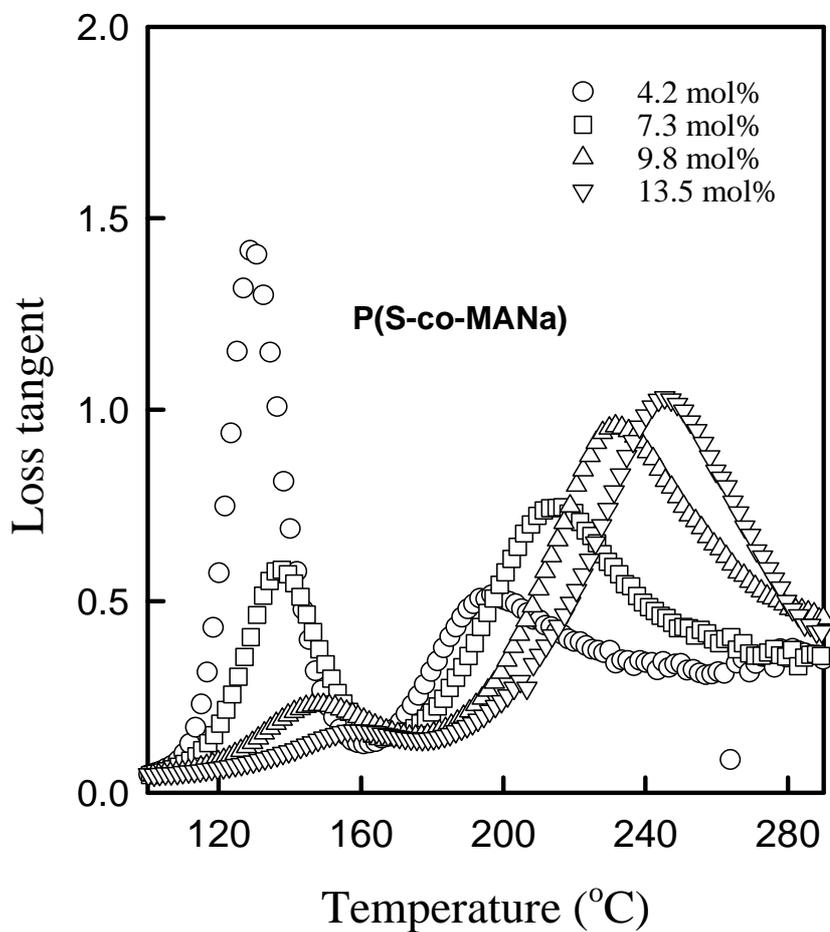


Figure 2-2. Loss tangents as a function of temperature for P(S-co-MANa) ionomers, as measured at 1 Hz.

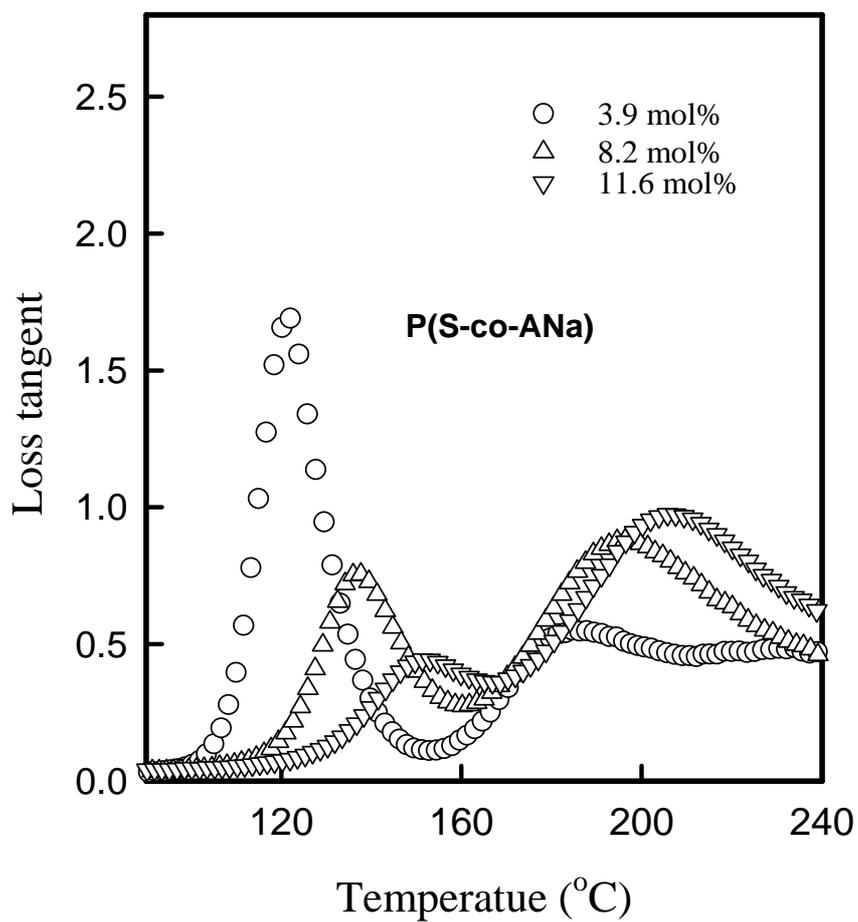


Figure 2-3. Loss tangents as a function of temperature for P(S-co-ANa) ionomers, as measured at 1 Hz.

Figure 2-4는 이온 농도에 따른 세 아이오노머의 matrix와 cluster T_g 를 나타낸 것이다. 여기서 같은 이온 농도의 아이오노머가 있다고 가정하고 우선 cluster T_g 부터 살펴보도록 하자. 메틸기가 α -탄소 위치에 있는 P(S-co-MANa) 아이오노머의 cluster T_g 는 P(S-co-ANa)와 P(S-co-TNa) 아이오노머의 cluster T_g 보다 높다는 것을 알 수 있고, 제일 낮은 온도에서 cluster T_g 를 나타내는 것이 α -탄소와 β -탄소 위치에 각각 메틸기가 있는 P(S-co-TNa) 아이오노머임을 알 수 있다. 한편 matrix T_g 를 보면 세 아이오노머가 그리 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있으나 그래도 약간의 차이를 강조하자면 cluster T_g 에서와 마찬가지로 $P(S-co-MANa) > P(S-co-ANa) > P(S-co-TNa)$ 순서로 matrix T_g 가 차이가 난다.

한편 이온 농도가 증가할수록 두 종류의 T_g 가 모두 다소 선형적으로 증가하는데 이를 1차 함수로 fitting해 보면 아래와 같은 함수를 얻을 수 있다.

Cluster T_g 의 경우

$$P(S-co-MANa): T_g (\text{°C}) = 178 + 5.1 \times [\text{이온 농도(mol\%)}] (r^2 = 0.9835)$$

$$P(S-co-ANa): T_g (\text{°C}) = 172 + 3.0 \times [\text{이온 농도(mol\%)}] (r^2 = 0.9990)$$

$$P(S-co-TNa): T_g (\text{°C}) = 157 + 2.9 \times [\text{이온 농도(mol\%)}] (r^2 = 0.9524)$$

한편, matrix T_g 의 경우

$$P(S-co-MANa): T_g (\text{°C}) = 117 + 3.0 \times [\text{이온 농도(mol\%)}] (r^2 = 0.9946)$$

$$P(S-co-ANa): T_g (\text{°C}) = 117 + 2.7 \times [\text{이온 농도(mol\%)}] (r^2 = 0.9615)$$

$$P(S-co-TNa): T_g (\text{°C}) = 116 + 1.3 \times [\text{이온 농도(mol\%)}] (r^2 = 0.9615)$$

여기서 r^2 는 선형 최소-자승 상관관계 계수 *liner least-squares correlation coefficient*이다.

이 식들로부터 알 수 있는 것은 먼저 cluster T_g 의 경우에 P(S-co-MANa) 아이오노머와 P(S-co-ANa) 아이오노머의 초기 T_g 값이 각각 178 °C 와 172 °C로 그리 큰 차이를 보이지 않는다는 점이다. 또한 이온 농도에 따른 cluster T_g 의 증가율은 이번에는 P(S-co-ANa) 아이오노머와 P(S-co-TNa) 아이오노머가 각각 3.0 °C 와 2.9 °C로 비슷하다는 점이다. 단, 특이한 점은 P(S-co-MANa) 아이오노머의 경우에는 그 증가 폭이 5.1 °C 정도로 다른 두 아이오노머에 비해 아주 큰 증가치를 보인다.

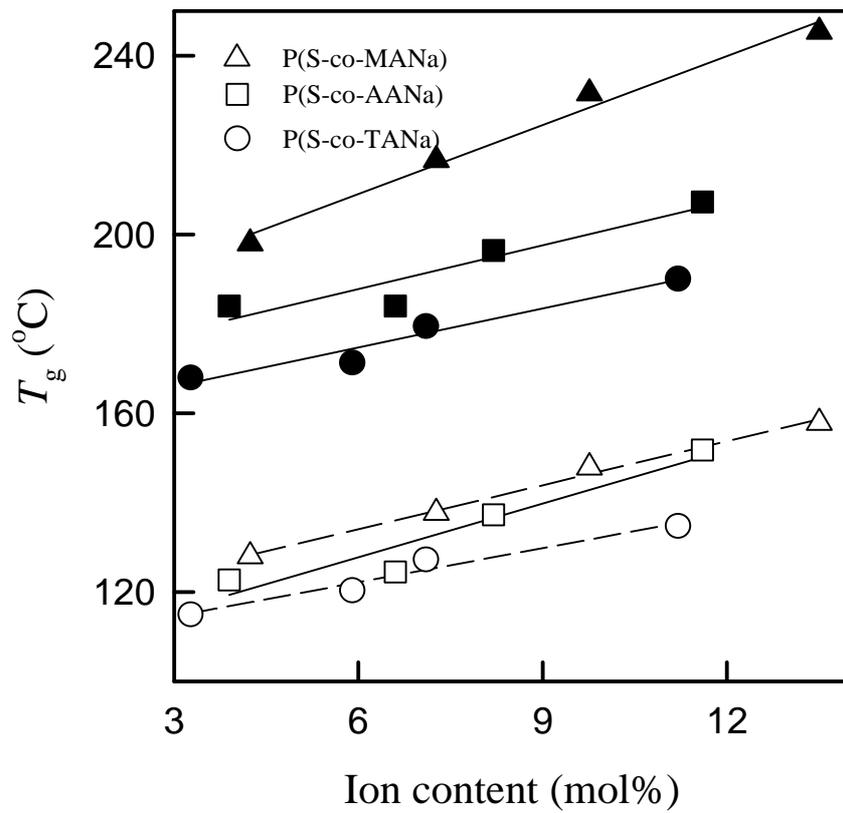


Figure 2-4. Glass transition temperatures of the matrix and cluster region of three different polystyrene-based ionomers as a function of ion contents, measured at 1Hz.

한편 matrix T_g 의 경우에는 초기 T_g 값이 세 아이오노머 모두 약 117 °C로 비슷한 값을 보이거나 이온 농도에 따른 matrix T_g 의 증가율은 P(S-co-MANa) 아이오노머와 P(S-co-ANa) 아이오노머가 각각 3.0 °C 와 2.7 °C로 비슷하고, P(S-co-TNa) 아이오노머의 경우에만 1.3 °C 정도의 작은 값을 가진다는 것이다. 여기서 흥미로운 점은 세 아이오노머의 이온 농도 증가에 따른 matrix와 cluster T_g 의 증가 정도가 P(S-co-ANa) 아이오노머의 경우에는 두 값이 비슷하였으나(2.7 °C vs. 3.0 °C), P(S-co-MANa) 아이오노머와 P(S-co-TNa) 아이오노머의 경우에는 matrix T_g 증가 정도가 cluster T_g 증가 정도의 반 정도 밖에 되지 않는다는 사실이다(3.0 °C vs. 5.1 °C, 1.3 °C vs. 2.9 °C).

Figure 2-5부터 2-7은 각각 P(S-co-TNa), P(S-co-MANa), 그리고 P(S-co-ANa) 아이오노머의 저장 탄성률 *storage modulus*를 온도의 함수로 보여준다. 저장 탄성률 곡선을 보면 온도가 증가함에 따라 유리상 모듈러스 *glassy modulus*, 유리전이 *glass transition*, 이온 plateau *ionic plateau*, 유리전이 *glass transition*, 고무상 모듈러스 *rubbery modulus* 그리고 흐름 *flow region*으로 고분자 성질이 변한다는 것을 알 수 있다. 예를 들어 11.1 mol% P(S-co-TNa) 아이오노머의 경우에 120 °C 까지는 유리상의 성질을 보이고 120 – 140 °C 사이는 유리전이를 140 – 180 °C 사이는 이온 plateau를, 180 – 210 °C 사이 온도에서는 고무상 성질을 보여주고 그 이상의 온도에서는 고분자가 흐르기 시작한다. 전체적으로 보아 유리전이 온도 이상에서는 저장 탄성률 값이 이온 농도가 증가할수록 증가하며 동시에 처음 유리전이(matrix T_g)를 나타내는 곡선의 기울기는 이온 농도가 증가함에 따라 완만해지고 반대로 두 번째 유리전이(cluster T_g)를 나타내는 저장 탄성률 곡선의 기울기는 점점 더 급격해진다. 시작되는 온도 이상의 저장 탄성률 곡선은 여기서 가장 주목할 점은 이온 plateau의 위치와 높이가 이온 농도를 증가 시킬수록 높은 온도로 그리고 높은 저장 탄성률 값으로 이동한다는 점이다. 이러한 현상은 나머지 두 아이오노머 시스템인 P(S-co-MANa) 그리고 P(S-co-ANa) 아이오노머에서도 관찰된다. 세 아이오노머 시스템의 저장 탄성률 곡선 pattern에서 보이는 차이는 유리전이 온도 구간과 이온 plateau 높이가 다르다는 것이다. 참고로 본 실험에서 얻은 P(S-co-MANa) 결과는 Kim 등이 P(S-co-MANa) 아이오노머의 기계적 성질에 대한 연구에서 얻은 결과와 일치한다.

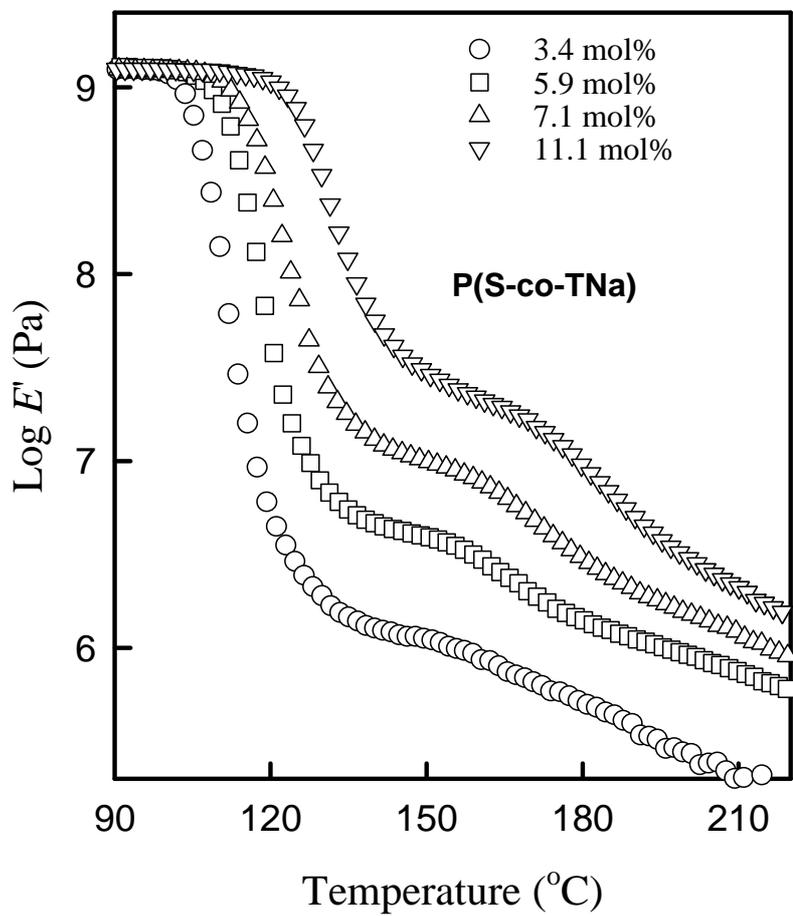


Figure 2-5. Storage moduli of P(S-co-TNa) ionomer blend as a function of temperature, measured at 1 Hz.

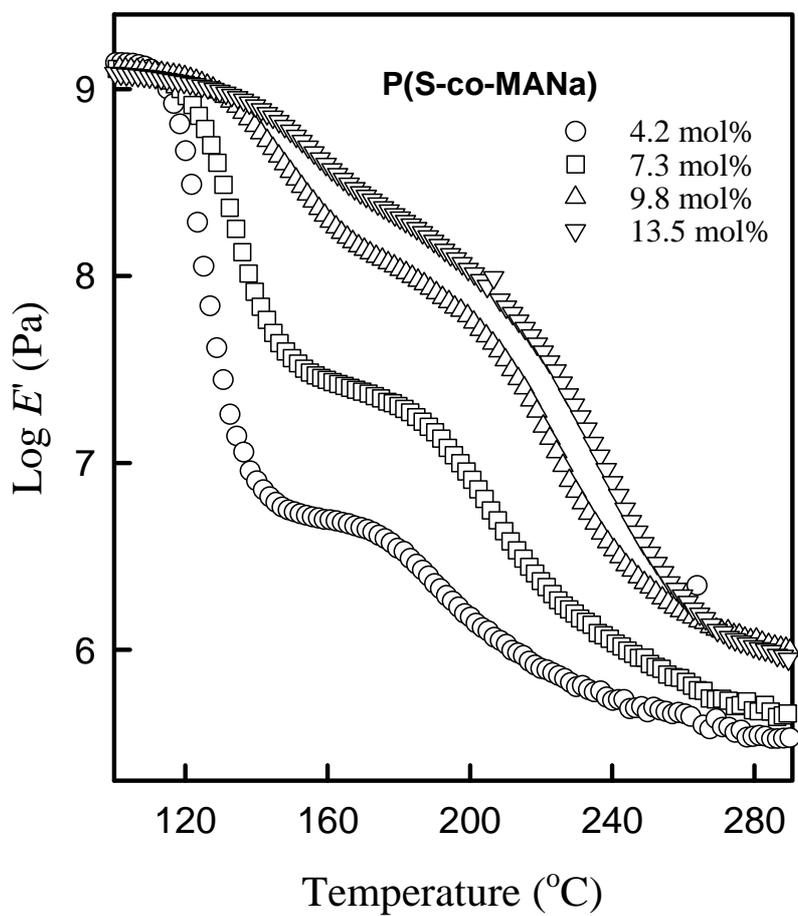


Figure 2-6. Storage moduli of P(S-co-MANa) ionomer blend as a function of temperature, measured at 1 Hz.

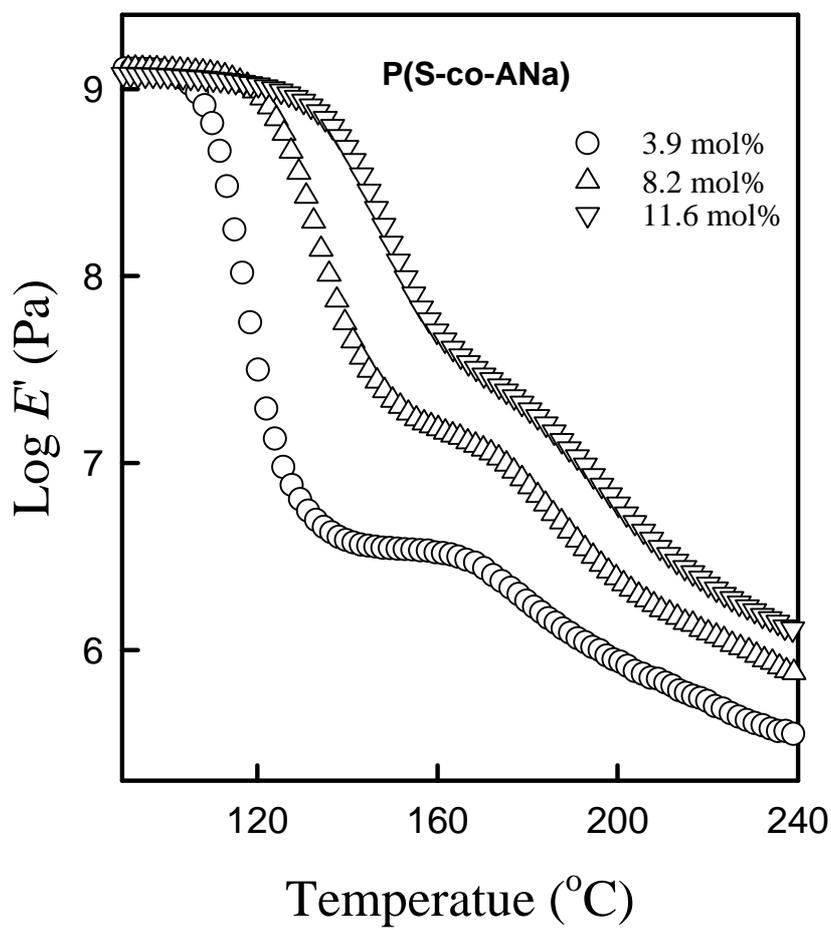


Figure 2-7. Storage moduli of P(S-co-ANa) ionomer blend as a function of temperature, measured at 1 Hz.

한편 이온 plateau의 높이는 clustering 정도와 직간접적으로 상관관계가 있다. 따라서 세 아이오노머 시스템의 이온 plateau의 높이를 비교하는 것은 세 시스템의 상관관계를 이해하는데 도움이 될 것이다. 아이오노머의 이온 plateau 분석은 보통 이온 모듈러스 *ionic modulus* 값을 비교하면서 가능해진다. 그런데 이온 모듈러스는 저장 탄성률 곡선의 이온 plateau의 기울기가 변곡점을 가지는 점의 모듈러스로 정한다. Figure 8에 이온기 함량에 따른 P(S-co-TNa), P(S-co-MANa) 및 P(S-co-ANa) 아이오노머들의 이온 모듈러스를 나타내었다. 세 아이오노머 모두 이온기 함량이 증가할수록 이온 모듈러스가 증가함을 알 수 있다. 그런데 증가 정도는 같은 이온 농도일때 P(S-co-MANa) 아이오노머가 최고값을 보이고 P(S-co-ANa)와 P(S-co-TNa) 아이오노머는 비슷한 정도를 보여주는데 P(S-co-TNa) 아이오노머가 약간 작은 값을 보여 준다. 이상의 결과가 보여주는 것은 P(S-co-MANa) 아이오노머의 clustering 정도가 같은 이온 농도일 때 P(S-co-ANa) 아이오노머 보다 그리고 P(S-co-TNa) 아이오노머의 경우보다는 조금 더 높다는 것이다. 2.1 서론에서 언급한 것과 같이 P(S-co-MANa)와 P(S-co-ANa) 아이오노머의 clustering 정도는 cone angle 개념을 이용하면 설명이 된다. 즉 α -탄소 위치의 메틸기 때문에 이온기들이 multiplet을 이루려고 할 때 입체장애를 경험하게 되어 cone angle이 커지게 되고 이는 P(S-co-MANa) 아이오노머의 multiplet 크기가 작아지게 만들고 그 개수는 많게 만드는 효과가 있다. 따라서 P(S-co-MANa) 아이오노머의 clustering은 P(S-co-ANa) 아이오노머의 clustering 보다 크다.

그런데 α -와 β -탄소 위치에 메틸기가 하나씩 있는 P(S-co-TNa) 아이오노머의 경우에 단순히 입체장애만 고려한다면 P(S-co-MANa) 아이오노머 보다 cone angle이 더 커져 multiplet의 크기가 작아져야하고 그러면 작지만 더 많은 multiplet이 만들어져 clustering이 더 잘되어 이온 모듈러스가 P(S-co-MANa) 경우보다 더 큰 값이 나와야 한다. 하지만 DMTA 실험 결과는 그 반대로 나왔다. 이에 대한 설명은 아마도 β -탄소 위치에 있는 메틸기의 영향을 단순히 이온기들이 multiplet을 이루는 마지막 과정에서의 입체장애로 설명할 것이 아니라 이온기가 있는 단위체인 tiglactate의 β -탄소 주위로의 자유 회전 *free rotation*을 고려해야하기 때문이 아닌가 한다. Tiglate의 α -탄소 위치에는 각각 메틸기와 소듐-카복실레이트기가 존재하고 있고, 바로 옆 β -탄소에는 메틸기가 존재한다. 이렇게 α -와 β -탄

소에 치환체가 존재하면 α -탄소 위치에만 치환체가 있는 것보다 자유회전이 자유롭지 못하다. 또한 만일 단량체-단량체 결합이 머리-꼬리 형식이 아니라 머리-머리 혹은 꼬리-꼬리 형식으로 이루어져 있다면⁽⁵⁾ P(S-co-TNa) 아이오노머 이온 단량체의 α -탄소 위치에는 각각 메틸기와 소듐-카복실레이트기가 존재하고 있고 바로 옆 β -탄소에는 메틸기가 그 반대쪽은 스타이렌 단위체의 α -탄소가 위치하게 되는데 이 α -탄소에는 커다란 벤젠 작용기가 달려있다. 이 경우를 가정하면 이온기들이 multiplet을 이루기 위해 경험해야하는 입체장애가 너무 극심해 쉽사리 이온회합체를 형성할 수 없을 것이다. 따라서 본 P(S-co-TNa) 아이오노머의 동적 기계적 실험 결과를 해석하기 위해 필요한 것은 전적으로 앞에서 P(S-co-ANa) 아이오노머와 P(S-co-MANa) 아이오노머의 clustering 차이에서 이야기한 multiplet 안 이온기의 cone-angle 개념뿐만 아니라 multiplet 형성 자체가 저해되어 애초부터 clustering이 약하게 일어난다는 설명이다.

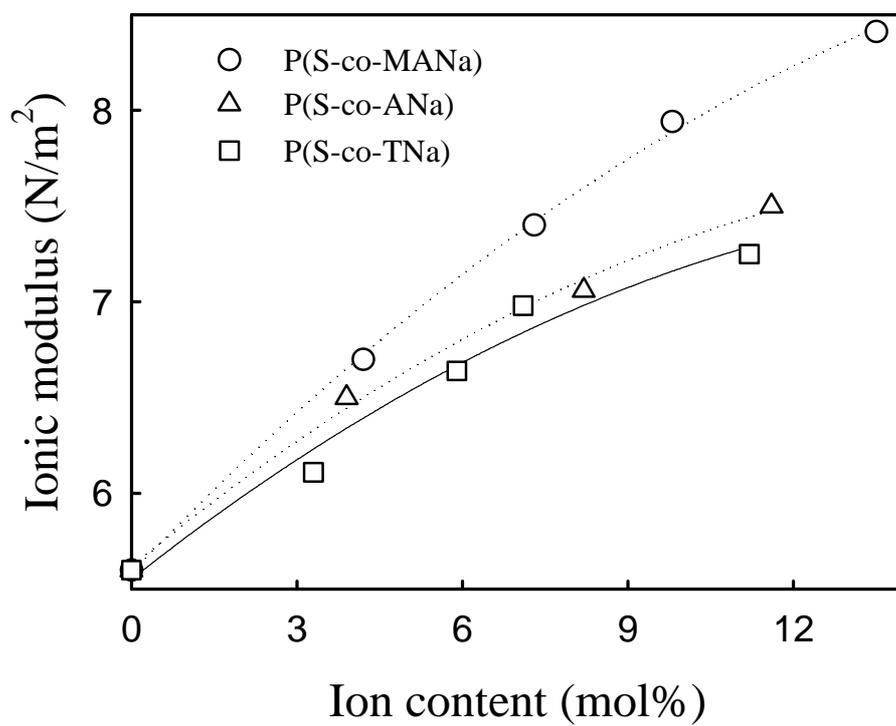


Figure 2-8. Ionic modulus as a function of ion contents at 1Hz for the P(S-co-MANa), P(S-co-ANa) and P(S-co-TCs) ionomers.

참고문헌

- (1) Kim J.-S., Wu G., Eisenberg A. *Macromolecules* **1994**, 27, 814.
- (2) Eisenberg A., Hird B., Moore R. B. *Macromolecules* **1990**, 23, 4098.
- (3) Kim J.-S., Jackman, R. J., Eisenberg A. *Macromolecules* **1994**, 27, 2789.
- (4) Brandrup J., Immergut E. H., Eds. *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- (5) Gedde U. W. *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, 1995.

제 3 장 Poly(styrene-co-tiglic acid) 공중합체 아이오노머의 형태학

3.1. 서론

일반적으로 아이오노머를 가지고 소각 X-선 산란(SAXS) 실험으로 형태학 morphology을 조사하다 보면 SAXS 피크가 낮은 각도 영역에서 관찰된다는 것을 알 수 있다. 이렇게 낮은 각도 영역에서 나타나는 X-선 피크는 전자 밀도가 높은 multiplet들이 산란 중심 scattering centers으로 작용하기 때문에 나타나는 것이다.⁽¹⁻⁶⁾ 이 피크의 위치는 크게 2가지로 분석되는데 MacKnight 등에 의하면 SAXS 피크는 Core-Shell 형태의 이온 회합체 ionic aggregates가 산란을 일으켜 생긴다고 하였는데 SAXS 피크가 나타나는 각도 함수 산란 벡터 scattering vector인 $q(=4\pi \sin \Theta / \lambda)$, 여기서 Θ 는 (산란광의 각도/2) 이고, λ 는 파장)에서 계산되는 Bragg 거리 d_{bragg} 는 이온성 core와 상대적으로 이온성이 약한 바깥쪽의 shell 사이의 거리를 나타낸다고 하였다.⁽⁷⁾ 한편, Yarusso와 Cooper의 Hard-Sphere 모델에 의하면 구 형태의 multiplet이 고분자 matrix에 분포되어 있는데 SAXS 피크는 이온 회합체 즉, multiplet이 산란 중심으로 작용하여 보여주는 것이라고 하였으며 피크의 꼭지점을 보여주는 각도인 q_{max} 값으로부터 계산되는 Bragg 거리는 바로 산란 중심 사이의 평균 거리라고 하였다.⁽⁸⁾ 본 논문에서 주로 사용되는 EHM Eisenberg-Hird-Moore 모델에서도 SAXS 피크가 나타내는 Bragg 거리는 inter-multiplet 거리로 Hard-Sphere 모델에서 이야기하는 형태의 이온 회합체 모폴로지를 받아들여 사용하고 있다.⁽⁹⁾ 이 세 가지 모폴로지 모델 이외에도 다양한 모폴로지/모델 및 이론들이 제시되었지만 여기서는 EHM 모델을 기초로 SAXS 데이터를 해석할 예정이기에 다른 것들은 간단히 이름만 언급하고 지나가겠다.⁽⁵⁾

- (1) Eisenberg's original model of clusters and multiplets
- (2) Ponomarev and Ionova's model of the thermodynamics of ionomers
- (3) Hopfinger et al.'s cluster model

- (4) Hsu and Gierke's elastic theory of cluster swelling in PTFE ionomer
- (5) Forsman's theory of site aggregation
- (6) Datye, Taylor, and Hopfinger's cluster model
- (7) Mauritz and Rogers's water sorption isotherm model for clustered ionomers
- (8) Dreyfus' model for multiplet clustering
- (9) Tadano et al.'s order-disorder transitions of ionic clusters
- (10) Nyrkova, Khokhlov, and Doi's multiplet formation theory

본 연구에서는 앞에서 합성하고 기계적인 성질을 조사한 P(S-co-TNa) 아이오노머의 모폴로지에 대해 SAXS 기법으로 연구하고 이 결과를 P(S-co-MANa) 및 P(S-co-ANa) 아이오노머의 모폴로지와 비교하여 이온성 단량체의 메틸기 개수가 polystyrene 아이오노머의 기계적인 물성 및 모폴로지에 미치는 영향에 대해 알아보려고 하였다.

3.2. 실험

3.2.1. 시료준비

SAXS 실험을 위한 아이오노머를 만들기 위해 산 형태의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1, V/V) 용액에 녹인 후 메탄올에 녹인 CsOH 용액으로 산 작용기를 100% 중화시켰다. 중화된 아이오노머는 냉동·건조시켜 분말상태의 시료를 얻었으며 24시간 동안 약 120 °C 에서 진공·건조시켰다.

3.2.2. 시편 제작

SAXS 실험을 위한 시편을 제작하기 위하여 분말 상태의 시료를 25 MPa 압력으로 압축·성형하였다. P(S-co-TCs) 아이오노머의 경우에는 약 210 °C에서, P(S-co-MACs)와 P(S-co-ACs) 아이오노머의 경우에는 약 250 °C에서 압축성형을 하였다. 시료의 크기는 약 1 mm(두께)×10 mm(지름) 정도였다.

3.2.3. 형태학 조사

P(S-co-TCs), P(S-co-MACs)와 P(S-co-ACs) 아이오노머의 형태학에 대해 조사하기 위하여 포항 가속기 연구소의 빔라인 4C1에서 소각 X-선 산란 실험을 하였다. 실험 장비에 대한 자세한 설명은 다음을 참조하기 바란다(Bolze J., Kim J., Huang J.-Y., Rah S., Youn H. S., Lee B., Shin T. J., Ree M. *Macromol. Res.* **2002**, 10, 2). 이 실험에 사용된 빔의 파장(λ)은 1.608 Å 였고, 에너지는 2.8 keV 였으며, 시편에 닿는 빔의 크기는 1 mm² 보다 작았다. 검출기로는 position-sensitive one-dimensional Si diode array detector를 사용하였으며 시료와 검출기 사이의 거리는 300 mm 였다. 실험은 대기 하에서 실시하였으며, 실험 후 공기와 배경에 의해 생기는 오차를 보정하여 SAXS 피크의 상대적인 강도를 q 의 함수로 얻었다.

3.3. 결과 및 고찰

여러 이온 농도의 poly(styrene-co-Cs tiglite) [P(S-co-TCs)] 아이오노머의 SAXS profile을 Figure 3-1에 나타내었다. 먼저 모든 아이오노머 시료들이 아주 작은 각도에서 small-angle upturn, SAUT을 보이는데 이 SAUT는 이온 농도가 증가할수록 점차 작은 각도 쪽으로 이동함을 보여준다. 이 SAUT는 보통 산란 중심 크기의 분산정도 *polydispersity of the size of scattering centers*나 산란 중심 구조의 비규칙성 *irregularity of the structure of scattering centers*을 나타낸다고 한다.⁽¹⁰⁾ 따라서 SAUT가 작은 각도로 이동한다는 의미는 이온 농도가 증가할수록 아이오노머의 산란 중심이 있는 cluster 영역의 균일성이 좋아진다는 것이고 동시에 산란 중심(EHM 모델에서의 multiplets)의 구조가 보다 더 규칙적으로 변한다는 이야기이다.

이번에는 SAXS 피크에 대해 알아보자. 3.3 mol% 시료의 경우에 SAXS 피크는 잘 보이지 않아 그 정확한 위치를 결정할 수 없다. 반면에 5.9 mol% 아이오노머의 경우에는 약 1.7 nm⁻¹, 7.1 mol% 아이오노머의 경우에는 약 1.85 nm⁻¹에서, 또 11.1 mol% 시료는 2.26 nm⁻¹에서 SAXS 피크를 보여준다.

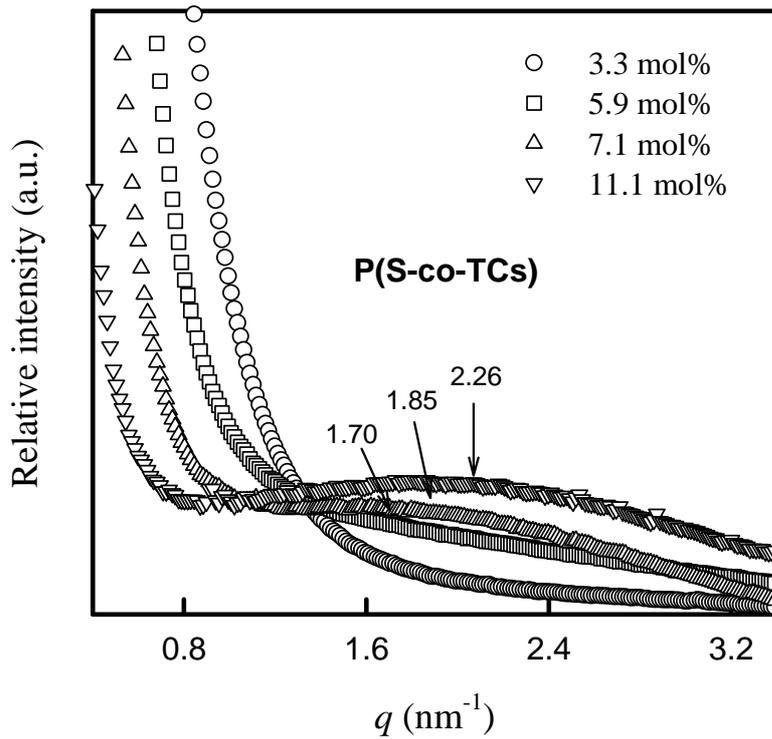


Figure 3-1. SAXS profile of P(S-co-TCs) ionomers.

한편, poly(styrene-co-Cs methacrylate) P(S-co-MACs) 랜덤 아이오노머들의 SAXS profiles을 Figure 3-2에 나타내었다. 먼저 SAUT를 보면 이 경우에는 앞의 P(S-co-TCs) 아이오노머와는 달리 이온 농도가 증가할수록 SAUT가 큰 각도 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 이온 농도가 증가할수록 이온기가 많은 cluster 상의 균질성이 떨어진다는 것이다. SAXS 피크를 보면 3.2 mol%의 아이오노머의 경우 shoulder 형태의 피크가 관찰되었으나 역시 정확한 위치를 결정할 수 없는 반면에,

7.3 mol%의 아이오노머는 SAXS 피크를 약 2.91 nm^{-1} 에서 보여준다. 또 13.5 mol% 아이오노머의 SAXS 피크는 약 3.0 nm^{-1} 에서 나타남을 볼 수 있다.

Figure 3-3은 poly(styrene-co-Cs acrylate) [P(S-co-ACs)] 랜덤 아이오노머의 상대적인 X-선 강도를 산란 각도의 함수로써 나타낸 것이다. 이 아이오노머의 경우에도 물론 SAUT를 보여주나 이온 농도에 따른 SAUT 위치는 규칙성을 찾을 수가 없다. 따라서 단지 SAXS 피크만을 가지고 아이오노머의 모폴로지에 대해 알아보아야 한다. 이온 농도가 제일 낮은 3.9 mol% 시료의 경우에 SAXS 피크는 아직 확실하게 보이지 않아 중요한 데이터인 피크 위치를 찾아내는 것은 어렵다. 하지만 이온 농도가 6.9 mol%에서 11.6 mol%로 증가할수록 피크가 보이기 시작하여 피크의 위치가 2.6 nm^{-1} 에서 약 2.7 nm^{-1} 로 이동함을 알 수 있다.

Figure 3-4는 비슷한 양의 이온기를 가지고 있는 세 가지 아이오노머들의 SAXS 피크를 비교해본 것이다. P(S-co-TCs) 아이오노머의 경우(이온 함량 = 11.1 mol%)에는 *Bragg* 거리가 약 2.8 nm이지만, P(S-co-ACs) 아이오노머의 경우(이온 함량 = 11.6 mol%)에는 *Bragg* 거리는 약 2.3 nm, P(S-co-MACs) 아이오노머의 경우(이온 함량 = 13.5 mol%)에는 *Bragg* 거리는 약 2.1 nm으로 나타났다. 이상의 결과를 통해 P(S-co-TCs) 아이오노머의 multiplet의 개수가 P(S-co-MACs)나 P(S-co-ACs) 아이오노머보다 적음을 알 수 있다. 이로서 α -탄소 위치에 메틸기가 있는 P(S-co-MACs) 아이오노머는 α -와 β -탄소 위치에 각각 메틸기가 있는 P(S-co-TCs) 아이오노머의 모폴로지와는 전혀 다르다는 것을 알 수 있다.

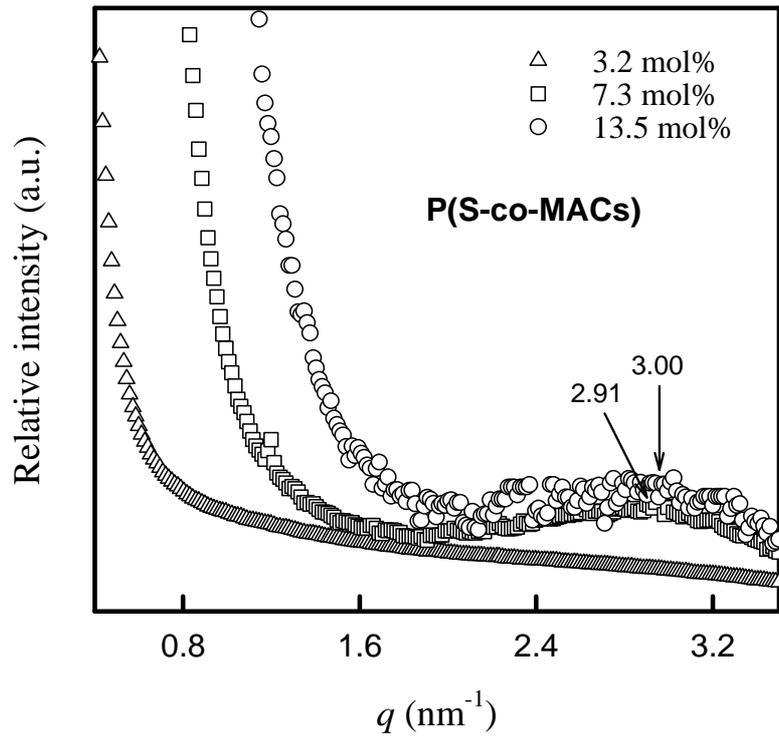


Figure 3-2. SAXS profile of P(S-co-MACs) ionomers.

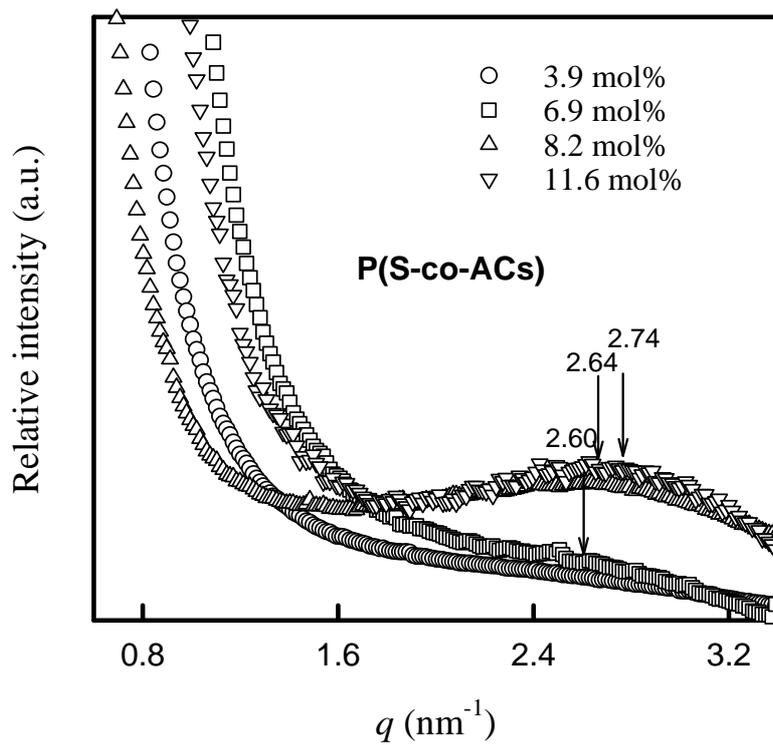


Figure 3-3. SAXS profile of P(S-co-ACs) ionomers.

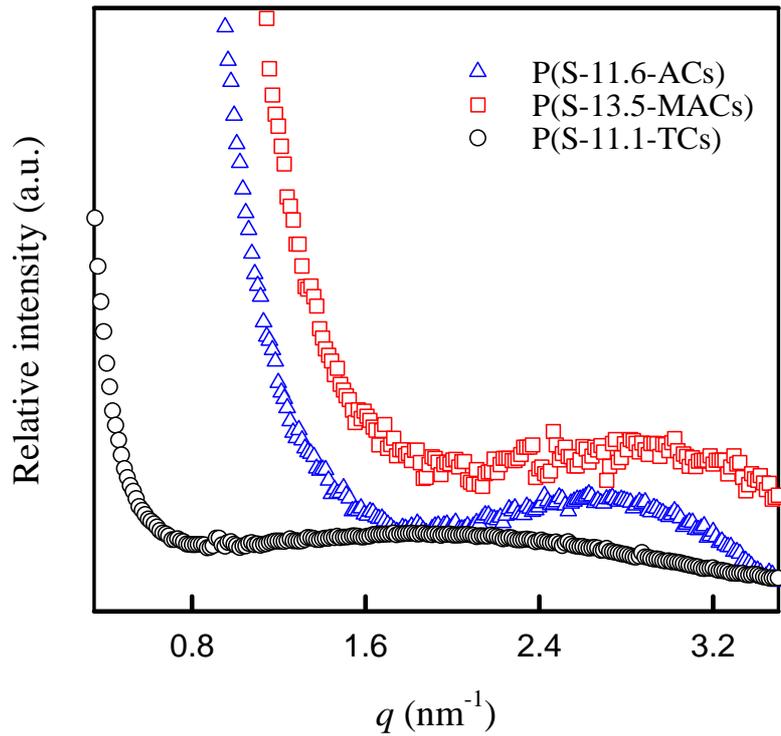


Figure 3-4. SAXS profiles for P(S-co-ACs), P(S-co-MACs), and P(S-co-TCs) ionomers.

위에서 얻은 SAXS 피크의 최대점을 나타내는 q_{\max} 값과 그 값으로부터 아이오노머의 산란 중심 사이의 평균 거리인 Bragg 거리($D_{\text{Bragg}} = 2\pi/q_{\max}$)를 계산하여 Figure 3-5에 나타내었다. 먼저 이온 농도 증가에 따라 세 아이오노머의 SAXS 피크는 높은 q_{\max} 값으로 이동한다. 앞에서 언급한 것처럼 비슷한 이온 농도일 때 가장 높은 q_{\max} 를 보여주는 아이오노머는 P(S-co-MACs) 아이오노머이고, 제일 낮은 q_{\max} 를 보여주

는 아이오노머가 P(S-co-TCs) 아이오노머이다. 반사적으로 Bragg 거리는 비슷한 이온 농도일 때 P(S-co-MACs)가 제일 짧은 거리를 그리고 P(S-co-TCs) 아이오노머가 제일 긴 거리를 나타낸다. 그리고 이온 농도를 증가할수록 Bragg 거리는 줄어든다는 것을 알 수 있다. 여기서 multiplet 간의 거리를 나타내는 Bragg 거리가 점차 짧아진다는 의미는 이온 농도가 증가함으로써 여기저기에 새로운 multiplet이 생긴다는 것이고 이는 multiplet 주변을 둘러싼 움직임이 제한된 영역의 overlap으로 이어져 이온 농도 증가에 따라 점차 큰 cluster 영역을 형성한다고 가정한 제 2장의 결론과 일치한다. 또한 세 아이오노머 시스템을 비교했을 때 clustering을 이루는 정도가 P(S-co-TNa) < P(S-co-ANa) < P(S-co-MANa) 순서로 커진다는 2장의 결론은 위의 모폴로지 결과와 그 축을 같이 한다. 여기서 주목해야 할 점은 Figure 3-5에서 이온 농도가 증가함에 따라 q_{max} 및 Bragg 거리의 이동 정도가 P(S-co-MACs) < P(S-co-ACs) < P(S-co-TCs) 아이오노머 순서대로 커진다는 것이다. 이온 농도 증가함에 따른 q_{max} 및 Bragg 거리를 1차 함수로 fitting 한 결과를 아래에 나타내었다.

Scattering vector q_{max} 의 경우

$$P(S-co-MACs): q_{max}(nm^{-1}) = 2.8 + 0.015 \times [\text{이온 농도(mol\%)}]$$

$$P(S-co-ACs): q_{max}(nm^{-1}) = 2.4 + 0.030 \times [\text{이온 농도(mol\%)}]$$

$$P(S-co-TCs): q_{max}(nm^{-1}) = 1.1 + 0.106 \times [\text{이온 농도(mol\%)}]$$

한편, Bragg 거리의 경우

$$P(S-co-MACs): d_{bragg}(nm) = 2.2 - 0.010 \times [\text{이온 농도(mol\%)}]$$

$$P(S-co-ACs): d_{bragg}(nm) = 2.6 - 0.026 \times [\text{이온 농도(mol\%)}]$$

$$P(S-co-TCs): d_{bragg}(nm) = 4.7 - 0.170 \times [\text{이온 농도(mol\%)}]$$

위의 fitting 결과에서 특히 변화 정도(1차 함수의 기울기) 보면 세 아이오노머를 P(S-co-MACs)와 P(S-co-ACs) 아이오노머 그룹과 P(S-co-TCs) 아이오노머 그룹으로 크게 둘로 대별할 수 있다. 이는 multiplet 형성 메커니즘이 P(S-co-MACs)와 P(S-co-ACs) 아이오노머 그룹과 P(S-co-TCs) 아이오노머의 경우에 다를 수 있다는 것을 간접적으로 시사한다.

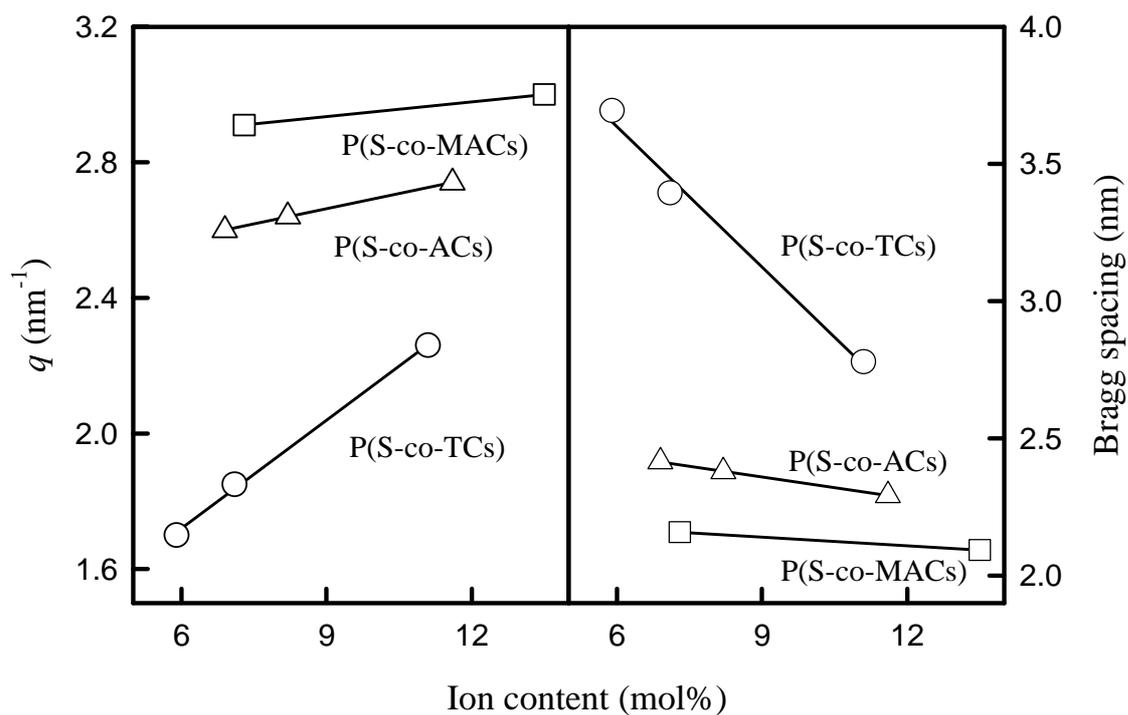


Figure 3-5. Positions of the SAXS peak, q_{\max} , and Bragg spacings of P(S-co-MACs), P(S-co-ACs) and P(S-co-TCs) ionomers as a function of ion contents.

만일 SAXS 데이터를 다음과 같이 분석하면 고분자의 average persistence length를 구할 수 있다. 먼저 $\log(\text{intensity} * q)$ 값을 y축으로 하고 q^2 값을 x축으로 하여 볼 때 데이터가 직선에서 벗어나기 시작하는 q^2 값으로부터 구함 q^* 를 $2.87/q^*$ 식에 넣고 계산하면 persistence length가 구해진다.⁽¹¹⁾ 이렇게 구한 persistence length 값을 표 3-1에 수록하였다.

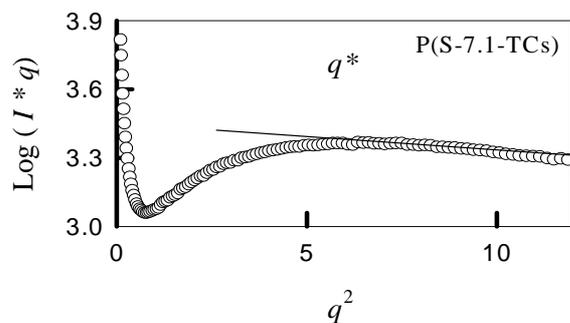


Table 3-1. Average persistence length of P(S-co-TCs), P(S-co-MACs) and P(S-co-ACs) ionomers

Ionomer	Average Persistence length(Å)
P(S-co-TCs) ionomers	
3.3	--
5.9	--
7.1	11.7
11.1	10.7
P(S-co-MACs) ionomers	
3.2	--
7.3	9.3
13.5	8.3
P(S-co-ACs) ionomers	
3.9	--
6.9	9.8
8.2	9.5
11.6	9.5

이 표를 보면 알 수 있는 것은 먼저 세 아이오노머의 persistence length 는 모두

약 10 Å 정도에서 크게 벗어나지 않는다는 점이다. 두 번째는 P(S-co-MACs) 아이오노머나 P(S-co-ACs) 아이오노머의 경우에 persistence 값의 평균이 약 8.8 Å과 9.6 Å 정도로 약간은 P(S-co-MACs) 아이오노머가 작은 값을 보여주나 두 아이오노머 모두 9 Å 정도의 값을 보여준다는 점에서 같은 그룹으로 볼 수 있으나 P(S-TCs) 아이오노머의 경우에는 평균이 11.2 Å으로 위 두 아이오노머와는 다른 모폴로지를 가진다고 생각할 수 있다.

참고문헌

- [1] Holliday L., editor. Ionic Polymer. Applied Publisher: 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] Schilick 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] MacKnight W. J., Taggart W. P., Stein R. S. *J. Polym. Sci.: Symp.* **1974**, 45,113.
- [8] Yarusso D. J., Cooper S. L. *Macromolecules* **1983**, 16, 1871.
- [9] Eisenberg A., Hird B., Moore R. B. *Macromolecules* **1990**, 23, 4098.
- [10] Li Y., Peiffer D. G., Chu B. *Macromolecules* **1993**, 26, 4006.
- [11] Yamazaki S., Muriga Y., Noda I. *Langmuir* **1999**, 15, 4147.