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]I804:24011-200000237410

Si 웨이퍼에 캐스트된 메틸 메타크릴레이트 아이오노머의 형태

Morphology of Methyl Methacrylate Ionomers Cast onto Si Wafer

2009 年 2月 25 日

朝鮮大學校 大學院

化學科

曺 允 貞

Si 웨이퍼에 캐스트된 메틸 메타크릴레이트 아이오노머의 형태

指導敎授　李　範　揆
　　金　俊　燮

이 論文을 理學博士學位 申請論文으로 提出함.

2008 年 10 月　　日

朝鮮大學校 大學院

化學科

曺　允　貞

曺 允 貞의 博士學位論文을 認准함

委員長	朝鮮大學校	敎 授	유 정 아 印
委 員	朝鮮大學校	敎 授	고 문 주 印
委 員	*KIST*	硏究員	이 연 희 印
委 員	朝鮮大學校	敎 授	김 준 섭 印
委 員	朝鮮大學校	敎 授	이 범 규 印

2008 年 *12* 月

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. 아이오노머의 정의 ····· 1
1.2. 아이오노머의 합성 ····· 3
1.3. 벌크 상태의 아이오노머를 설명하는 EHM 모델 ····· 4
1.4. 용액 내에서 랜덤 공중합체와 블록 공중합체에 대한 연구 ····· 6
1.5. 아이오노머 연구에 쓰이는 테크닉들 ····· 8
1.6. 아이오노머와 임계 마이셀 농도 ····· 13
1.7. 참고 문헌 ····· 16

제 *2* 장 *THF/H_2O* 혼합 용액 내 *P(MMA-co-MANa)* 아이오노머 중화정도에 따른 *CAC* 및 형태 변화

2.1. 서 론 ····· 18
2.2. 실 험 ····· 20
2.3. 결과 및 고찰 ····· 22
2.4. 결론 ····· 35
2.5. 참고 문헌 ····· 36

제 *3* 장 *THF/H_2O* 혼합 용액 내 *P(MMA-co-MANa)* 아이오노머 *CAC*에 대한 이온기 함량의 영향

3.1. 서 론 ····· 38
3.2. 실 험 ····· 40
3.3. 결과 및 고찰 ····· 42
3.4. 결 론 ····· 56
3.5. 참고 문헌 ····· 57

제 *4* 장 *P(S-co-SSA)* 랜덤 공중합체의 *CAC*와 형태에 미치는 유기염의 영향

4.1. 서 론 ····· 59
4.2. 실 험 ····· 60
4.3. 결과 및 고찰 ····· 62
4.4. 결 론 ····· 71
4.5. 참고 문헌 ····· 72

LIST OF FIGURES

Figure 1-1.	Scanning electron microscope (SEM)	9
Figure 1-2.	Transmission electron microscope (TEM)	11
Figure 2.	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^{-6} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99 (v/v).	23
Figure 3.	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^{-6} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99 (v/v).	24
Figure 4.	Plot of the intensity ratio obtained from deconvoluted excitaion spectra(I_{337}/I_{334}) ionomers as a function of neutralization level of ionomer in solution.	26
Figure 5.	Dependence of CAC as a function of neutralization level of ionomer in solution. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer solution	27
Figure 6.	SEM images of cast samples of PMMA copolymer containing 3.9 mol% of acid groups. Degree of neutralization were (a) 0%, (b) 5%, (c) 20%, (d) 40%, (e) 60%, (f) 80% and (g) 100%. The concentration of the copolymers in THF/H_2O (1/99, v/v) was ca. 2.0×10^{-4} g/mL.	29
Figure 7.	SEM image of cast samples of PMMA copolymer containing 3.9 mol% of acid groups. The concentration of the copolymer in THF was ca. 2.0×10^{-4} g/mL.	32
Figure 8.	The number of particles as a function of particle size of PMMA copolymer containing 3.9 mol% of acid groups in various solution concentrations. Degree of neutralization was 5%.	34
Figure 9.	Excitation spectra pyrene in various concentrations of P(MMA-7.7-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent (λ_{em} = 392 nm). Pyrene concentration was 6.0×10^{-6}M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99 (v/v).	43

Figure 10. Plots of the intensity ratios obtained from deconvoluted excitation spectra(I_{337}/I_{334}) of pyrene in (a) P(MMA-co-MAA) (b) P(MMA-co-MANa) ionomer solution as a function of ionomer concentration. 45

Figure 11. Dependence of ΔCAC on the content of the functional units of copolymers. The values of CACs were obtained from the excitaion spectra of pyrene in ionomer (THF/H_2O) solution. 47

Figure 12. SEM images of P(MMA-co-MAA) containing acid groups of (a) 1.0 mol%, (b) 3.9 mol% and (c) 7.7 mol%. The solution concentrations of P(MMA-co-MAA) in THF/H_2O (1/99, v/v) were 2.0 × 10^{-4} g/mL. 50

Figure 13. The number of particle as a function of particle size of PMMA copolymer containing 1.0 mol% and 3.9 mol% of acid groups. The solution concentrations of P(MMA-co-MAA) in THF/H_2O (1/99, v/v) was 2.0 × 10^{-4} g/mL. 51

Figure 14. SEM images of P(MMA-co-MANa) containing ionic groups of (a) 1.0 mol% and (b) 3.9 mol%. The solution concentrations of P(MMA-co-MANa) in THF/H_2O (1/99, v/v) was 2.0 × 10^{-4} g/ml. 53

Figure 15. SEM images of P(MMA-co-MAA) copolymers containing (a) 1.0 mol%, (b) 3.9 mol%, (c) 7.7 mol% and (d) 12.4 mol% of acid groups, and P(MMA-co-MANa) ionomers containing (e) 1.0 mol%, (f) 3.9 mol%, (g) 7.7 mol% and (h) 12.4 mol% of ions. The solution concentrations of P(MMA-co-MAA) and P(MMA-co-MANa) were 2.0 × 10^{-5} g/mL. 54

Figure 16. Excitation spectra of pyrene in various concentrations of P(S-2.8-SSNa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent (λ_{em} = 392 nm). Pyrene concentration was 6.0 × 10^{-6}M and volume ratio of THF/H_2O was 1/99 (v/v). 64

Figure 17. Plot of the area ratio obtained from deconvoluted excitation spectra (A_{340}/A_{334} or Peak4/Peak3) of P(S-2.8-SSA) and P(S-2.8-SSNa) ionomer as a function of ionomer concentration in solution. The inset shows deconvonluted excitation spectra of pyrene in 2.0×10^{-4} g/mL of P(S-2.8-SSNa). 65

Figure 18. Plots of the area ratios obtained from deconvoluted excitation spectra (A_{340}/A_{334}) of pyrene in solutions containing P(S-2.8-SSA) copolymer, its ionomer from and ionomers containing organic salts as a function of copolymer concentration in solution. 67

Figure 19. SEM image of cast samples of (1) PSSA copolymer containing 2.8 mol% of acid groups and ionomers containing various amounts of organic salts [(2) 1:1, (3) 1:2, (4) 1:4]. The concentrations of P(S-co-SSA) and P(S-co-SSNa) ionomers were 2.0×10^{-4} g/mL. 68

Figure 20. SEM image of cast samples of (a) P(S-co-SSNa) containing 2.8 mol% of ionic groups and ionomers containing various amounts of organic salts [(b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:4]. The concentrations of ionomers in THF were 2.0×10^{-4}g/mL. 70

LIST OF TABLES

Table 1. Summary of the effect of degree of neutralization on the morphology of P(MMA-3.9-MAA) in THF/H_2O(1/99, v/v) solution (2.0×10^{-4} g/mL) 31

Table 2. Summary of CAC (critical aggregation concentration) of P(S-2.8-SSA) copolymer, P(S-2.8-SSNa) ionomer and ionomer mixtures with SDBS in copolymer solution. 66

ABSTRACT

Morphology of Methyl Methacrylate Ionomers Cast onto Si Wafer

Youn-Jeong Cho
Advisor : Prof. Beom-Gyu Lee
Co-advisor : Prof. Joon-Seop Kim
Department of Chemistry,
Graduate School of 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 bulk have been performed due to their unique properties such as high melt viscosity, percolating properties, permselectivity, etc. In the case of ionomers in solution, the solution properties and morphology of ionomers in either polar or non-polar solutions have also been investigated. Depending on the polarity of the solvents, the ionomer chains in solution behave like polyelectrolytes or lead to the aggregation. It is also known that, under some conditions, block ionomers in solution can form nano-sized micelles. These micelle-like ionomers can be used as drug-delivery systems, micro-reactors, and so on. In the case of random ionomers, it was found that the polystyrene-based ionomers could be dispersed in water as stable colloidal particles. However, the colloidal particle formation of other ionomers has not been explored. Thus, in the present work, the morphology of poly(methyl methacrylate-co-methacrylate) P(MMA-co-MANa) ionomers, neutralized with sodium partly or fully, was investigated using an SEM technique. Prior to the

SME study, the critical aggregation concentrations (CAC) of the ionomer solutions were determined using a fluorescence method. It was found that when the un-neutralized PMMA acid form copolymer was cast onto Si wafer from 2×10^{-3} g/mL THF solution, it formed spherical particles of 60-400 nm in their sizes. As the solution concentration decreased, the average size of spherical particles decreased down to 70-210 nm, with decreasing its size distribution. When the neutralization degree increased, the size and size distribution of the spherical particles decreased. At 20% of neutralization, however, the SEM image showed networks-like features of ionomers, and further neutralization resulted in the formation of layer of the ionomers with a rough surface. The surface of the ionomer layer became smoother with increasing degree of neutralization. When the acid content increased to 3.9 mol%, the average size of the spherical particles decreased. At 7.7 mol% of acid content, no more spherical particle was observed, and only a layer with a rough surface formed. Upon the neutralization of acid groups, the size of the particles decreased drastically. The 3.9 mol% ionomers formed not spherical particles but a layer with rough surface. As the last part of the work, the morphology of sulfonated polystyrene ionomers containing sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) was investigated. It was found that when the sample was prepared from THF solution, the average size of the acid form copolymer/SDBS mixture was larger than that of pure ionomer. It was also found that, in the case of ionomer/SDBS mixtures, the surface of the layer became smoother with increasing the amount of SDBS.

제1장 서론

1.1. 아이오노머의 정의

이온기가 도입된 폴리에틸렌(polyethylene) 계열 고분자인 Surlyn®이라는 아이오노머(ionomer)가 1965년부터 판매되기 시작한 이래로 현재 아이오노머에 관한 연구는 세계적으로 1년에 1000 여 편 이상의 논문과 특허가 나올 정도로 매우 활발하다. 여기서 "아이오노머"에 대해 정확히 정의를 내리는 것은 그리 쉽지 않다. 처음에 아이오노머라는 이름은 이온기를 상대적으로 적게 가지고 있으며 에틸렌 구조를 가지고 있는 고분자인 Surlyn®을 부를 때 사용되었다. 그러나 시간이 지남에 따라 곧 아이오노머라는 명칭은 에틸렌 단위가 아닌 다른 단위체로 만든 고분자가 이온기를 포함하는 경우에도 사용되기 시작했다.[1-6]

한편, 아이오노머는 이온성 고분자(ion-containing polymers)에 속하는데 여기에는 아이오노머 이외에 고분자 전해질(polyelectrolytes)도 포함되어 있다. 고분자 전해질은 아이오노머와 다음과 같은 점에서 차이를 보여 준다. 먼저 고분자 전해질은 사슬을 이루는 단량체 단위의 100%가 이온기를 갖고 있는 고분자이고, 아이오노머는 고분자를 이루는 단량체의 15% 이하가 이온기를 포함하고 있는 고분자이다.

참고 : *Eisenberg*와 *Rinaudo*의 정의[7]

Eisenberg와 Rinaudo는 이온성 고분자의 이온기 함량에 따라 고분자 전해질과 아이오노머를 분류하지 않고, 이온성 고분자의 물리적인 특성에 의해 두 고분자를 분류했는데 그들이 내린 정의는 아래와 같다.

먼저 아이오노머는 "고체 상태에서 이온 상호작용의 영향으로 물질의 특정 영역 안에서 이온기들끼리 회합을 이룬 이온 회합체에 의해 물질의 물리적인 특성이 좌우되는 고분자"라고 정의하였다. 그리고 고분자 전해질은 "고분자를 높은 유전상수를 가지는 용매에 녹였을 때, 그 고분자 사슬들이 가지고 있는 정전기적 상호 작용이 보통의 분자 범위(dimension)보다 더 먼 거리까지 영향을 주어 용액의 성질을 좌우할 수 있는 고분자" 라고 정의하였다.

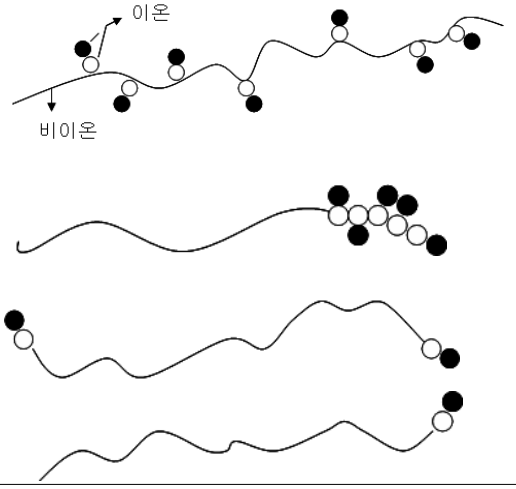
아이노머에 대한 연구들에 대해 알아보면 그 동안은 벌크 상태의 랜덤 아이오노머가 가지는 모폴로지(morphology)(형태학) 및 열적·기계적인 성질에 대한 연구가 주를 이루었으나, 최근 들어서는 블록 아이오노머가 수용액에서 마이셀(micelle)을 형성함으로

써 항암제와 같은 독한 약물을 운반하는 운반체(drug carrier)로서의 응용 가능성이 대두됨에 따라 블록 아이오노머의 용액 상태에서의 형태학에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

참고 : 아이오노머의 종류

연구에 주로 사용하는 아이오노머는 화학 구조식상 크게 아래 3가지가 있다 :
랜덤(random) 아이오노머, 블록(block) 아이오노머, (monochelic 혹은) telechelic 아이오노머

고분자는 중합에 사용되는 단량체가 한 가지이면 단일중합체(homopolymer) 그리고 두 가지이면 공중합체(copolymer)로 불린다. 공중합체는 다시 두 가지 다른 단량체가 순서 없이 결합되어 있으면 랜덤 공중합체, 한 단량체가 먼저 중합하여 블록을 만들고 그 블록의 끝에서 다른 단량체가 중합을 시작하여 자기들만의 블록을 만든다면 이 공중합체는 두 블록이 공유 결합으로 이루어진 블록 공중합체라고 불린다. 그런데 아이오노머의 경우에는 한 단량체는 비이온성 그리고 다른 단량체는 이온성인 점이 다르다. 한편, Telechelics도 만들 수 있는데 이 고분자는 사슬의 양 끝만 다른 단량체(혹은 이온기)로 이루어진 중합체이다. 한쪽만 다른 중합체로 이루어진 경우는 monochelics로 불린다.



: 랜덤 아이오노머

: 블록 아이오노머

: 텔레킬릭 아이오노머

: monochelic 아이오노머

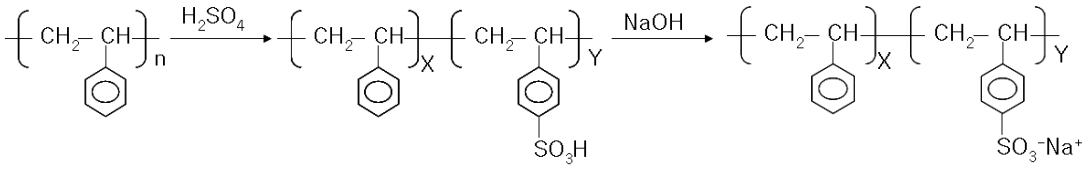
따라서 비극성 단량체와 이온기를 포함하는 단량체로 이루어진 아이오노머는 이온기 부분의 친수성과 비극성 고분자 부분의 소수성을 동시에 지니고 있기에 아이오노머를 소수성 물질이 들어 있는 물에 넣으면 소수성의 물질은 비극성 고분자 사슬과 상호 작용이 가능하고 동시에 아이오노머의 친수성 부분은 물과 상호작용이 가능하다. 또한 벌크 상태의 아이오노머 경우에 이온기들이 서로 정전기적 상호작용을 이용하여 multiplet이라고 부르는 이온 회합체(ionic aggregate)를 이루는데, 이 이온 회합체가 아이오노머 사슬과 다른 아이오노머 사슬 사이에서 생기는 경우 사슬간 회합체(inter-chain aggregation) 용액의 점성도(solution viscosity) 증대와 젤 형성(gel

formation) 등 여러 현상들을 보인다고 보고되었다. 그리고 동시에 이온 회합체를 자기 사슬내의 이온기 사이에서만 이루는 경우에는 사슬내 회합체(intra-chain aggregation) 용액의 점성도가 거꾸로 감소한다는 것도 보고되었다.

아이오노머는 multiplet 내 이온쌍 사이의 강한 상호 작용의 영향으로 이온기를 포함하지 않는 기존의 고분자와는 전혀 다른 탄성률, 점도 등을 보여주게 된다. 고분자 매트릭스에 존재하는 multiplet에 의하여 조절되는 물성의 변화를 이용해 아이오노머는 여러 분야에서 응용이 되고 있는데, 사출성형 방법을 이용하여 제품을 만들 수 있는 장점과 화학결합에 의한 가교 대신 이온결합을 이용하여 손쉽게 열가역 다리결합(thermo-reversible crosslink)를 형성할 수 있다는 장점에 의하여 골프공, bumper guard, pipe coating 등 여러 분야에 응용이 되고 있으며[8], fluorinated 고분자에 이온기를 첨가시켜 제조한 선택성 반투막(selective membranes)[9], 이온 회합체(ionic aggregates) 내에서만 반응이 진행되도록 제조된 나노 반응기[10], 조절-방출(controlled-release) 방법을 이용한 서방성(slow-release) 비료[11], 그리고 두 고분자 사이의 상용성을 증가시키는 상용화제(compatibilizer)[12] 등으로 이용되고 있다.

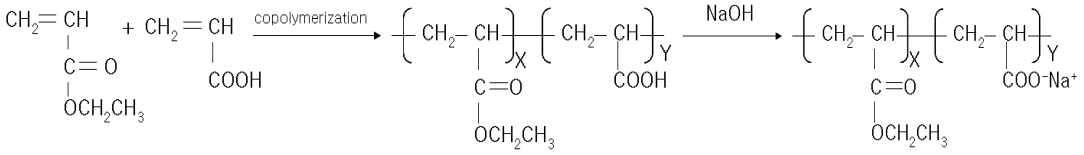
1.2. 아이오노머의 합성

아이오노머를 만드는 방법은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 비이온성 고분자를 먼저 만들고 이 고분자에 이온기를 도입하는 방법인데, 대표적인 예로는 아래 Scheme 1과 같이 폴리스타이렌의 벤젠 고리 para 위치에 술폰산기(-SO_3H)를 도입시키고 산 작용기를 중화시키는 방법이다.



Scheme 1

두 번째는 비닐 단량체와 카복시산기(-COOH)와 같은 작용기를 가진 비닐 단량체를 공중합시키고 산 작용기를 중화시키는 방법이다. 이 방법의 대표적인 예로는 Scheme 2와 같이 에틸 아크릴레이트 단량체에 아크릴산 단량체를 중합시켜 고분자를 만든 후 산 작용기를 중화시키는 방법이다.



Scheme 2

1.3. 벌크 상태의 아이오노머를 설명하는 *EHM* 모델

본 논문은 비록 용액상의 아이오노머에 대한 연구이지만 그 동안 많이 연구된 분야는 벌크 상태의 아이오노머에 대한 것이기 때문에 아래에 벌크 상태의 아이오노머에 대해 간략하게 소개하고자 한다. 그리고 여기서 언급할 내용을 이해하는 것이 앞으로 전개할 아이오노머에 대한 연구 결과를 분석 및 해석하는데 도움이 될 것이다.

합성된 아이오노머는 앞에서 언급한 것처럼 비이온성 고분자와는 다른 성질을 보여준다. 예로 비이온성 고분자에서는 단지 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 관찰할 수 있는 반면, 아이오노머에서는 어느 특정 이온 농도 범위에서 두 개의 T_g를 관찰할 수 있다. 동시에 X-선 profile을 보면 비이온성 고분자는 소각(small-angle)영역에서 X-선 산란 피크를 보여 주지 않는데 반해 아이오노머는 보통 소각 X-선 산란(Small-angle X-ray scattering, SAXS) 피크를 이 영역에서 보여준다. 이러한 아이오노머의 형태학적인 측면을 설명하기 위하여 1965년에 Bonotto와 Bonner[13]가 아이오노머에 이온 회합체가 존재한다고 처음으로 주장한 이래로 많은 모델들이 제시되어 왔다. 1968년에는 Longworth와 Vaughan에 의해 아이오노머의 또 다른 모델이 제시되었고,[14] 1974년에는 MacKnight등이 Core-Shell 모델,[15] 그리고 1983년에는 Yarusso와 Cooper가 Hard-Sphere 모델을 제시하였다[16]. 하지만 이러한 모델을 가지고는 아이오노머에서 발견되는 두 개의 T_g를 설명할 수 없었다.

1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 랜덤 무정형 아이오노머의 경우에 아이오노머의 물리적인 성질과 형태학을 동시에 설명할 수 있는 Eisenberg-Hird-Moore 모델(EHM 모델 혹은 multiplet/cluster 모델)을 제시하였다.[17] 이 모델에 따르면 아이오노머는 고분자 matrix 영역과 이온기 사이의 극성 차이에 의한 상 분리 현상과 이온기 사이의 상호 작용으로 인하여 이온기들이 multiplets를 형성한다. 흔히 multiplet[18]은 열역학적(ΔH와 ΔS) 관점에서 볼 때 가장 안정한 형태인 구 모양을 이루는데 그 크기는 약 10Å 정도이다. 그리고 EHM 모델에서는 multiplet 주위의 사슬들의 움직임은 제한된다고 제안하였는데, 움직임이 제한되는 이유로는 크게 3가지를 들었다.

첫째, 사슬이 multiplet 주위에 상대적으로 많이 모여 있게 되어 그 사슬 밀도 증가(crowding effect)가 사슬의 움직임을 둔하게 한다.

둘째, multiplet이 구형을 이루기 위해서는 multiplet에서 밖으로 뻗어 나오는 사슬은 펼쳐진 구조를 가져야 하는데 이는 사슬에 긴장(tension effect)을 주게 되고 이는 사슬의 움직임은 둔하게 만든다.

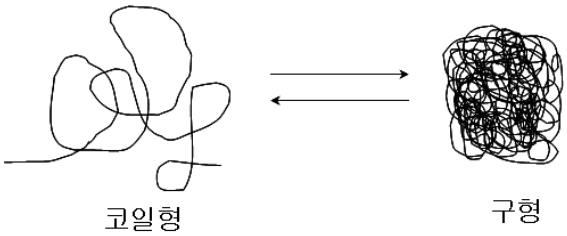
마지막으로 고분자 사슬은 한 쪽 끝이 multiplet에 잡혀있는 상태(anchoring effect)이기 때문에 multiplet에 가까운 쪽의 사슬은 움직임이 제한될 수밖에 없다. 아이오노머가 multiplet을 이룰 때는 주사슬의 종류, 극성의 정도, 이온의 함량, 이온기의 종류 및 위치에 따라 multiplet 크기가 결정되며, 그 크기는 클러스터의 양에 영향을 주게 되어 아이오노머의 물리적·기계적 성질의 변화를 가져온다.[(2)]

따라서 벌크 상태의 아이오노머는 이온기들이 많지 않은 영역의 움직임이 상대적으로 자유로운 사슬들과 multiplet 주위의 움직임이 제한된 사슬 영역(reduced mobility regions)의 두 영역이 있다. X-선 profile의 SAXS 피크가 나타나는 각도로부터 계산한 Bragg 거리는 이온 회합체인 multiplet들 사이의 평균 거리를 나타내는 inter-multiplet distance라고 설명하였다. 따라서 EHM 모델에서는 이 두 영역에 있는 고분자 사슬의 유리전이가 각각 두 개의 T_g로 나타난다고 제안하였다.

1.4. 용액 내에서 랜덤 공중합체와 블록 공중합체에 대한 연구

그 동안 용액 내 고분자의 자기조립에 대한 연구에 주로 쓰이는 고분자는 주로 블록 공중합체였다. 블록 공중합체는 수용액 안에서 자기조립 과정을 통해 마이셀(micelle)을 이루는 계면활성제(surfactant)처럼 조건(용매, 온도 등)에 따라 용액(유기 용매 혹은 수용액) 안에서 핵-껍질(core-shell) 형태의 마이셀을 이루기도 하고 소포체(vesicle) 등 다양한 형태를 가진 입자를 형성할 수 있다. 예를 들어, 친수성 블록과 소수성 블록으로 이루어진 블록 공중합체는 수용액에서 마이셀을 이루는데, 이 경우에 소수성 고분자 블록으로 이루어진 마이셀 핵의 크기가 계면활성제로 이루어진 마이셀 핵의 크기보다는 훨씬 더 크기 때문에 소수성 물질을 핵 안에 많이 탑재시킬 수 있다는 장점이 있다. 블록 공중합체의 자기조립에 관한 연구에 대해서는 많은 총설 논문에서 언급되어 있다. 하지만 블록 공중합체를 가지고 하는 연구에서 보통 직면하는 문제는 합성인데 블록 공중합체를 만들기 위해서 일반적으로 사용하는 음이온 중합법은 중합법 자체가 쉽지도 않은 반응일 뿐만 아니라 동시에 이 중합법으로 고분자를 대량으로 합성하는 것이 쉽지 않다는 점이다.

한편 단일중합체와 랜덤 공중합체가 용액 안에서 나노미터 크기의 입자를 형성하는 경우에, 중합체 사슬은 용액 안에서 랜덤 코일(random coil) 상태로 있다가 조건이 변하면 빽빽하게 채워진 구형 입자 형태로 뭉치는 코일형-구형 전이(coil-globule transition)를 한다. 일반적으로 용액 안 고분자는 크게 2가지 방식으로 뭉치게 되는데 바로 위에서 언급한 코일형-구형(coil-globule) 전이를 포함하는 사슬 내 회합(intra-chain aggregation) 방식과 사슬과 사슬 사이의 회합(inter-chain aggregation) 방식으로 뭉치게 된다.[19] 용액 중 고분자의 이러한 회합에 대한 연구는 주로 중국의 Wu와 Jiang 두 연구팀이 공동연구 및 개별 연구 형태로 해오고 있는데, 이들은 주로 블록 공중합체 및 단일중합체 그리고 수소 결합을 할 수 있는 작용기가 있는 고분자의 용액 내 임계 마이셀 농도(Critical Micelle Concentration, CMC)를 레이저 광산란(Laser light scattering, LLS) 기법을 통해 얻는데 주력하고 있다.[20,21] 이들은 또한 카복시산 작용기를 가진 고분자의 CMC에 대해서 연구도 하였는데, 이 경우에 사용된 고분자는 음이온 중합법으로 합성한 분자량 분포가 상대적으로 단분산(monodisperse)인 경우가 대부분이다.



위에서 언급한대로 단일중합체 및 랜덤 공중합체의 용액 내 자기조립에 대한 연구는 그 동안 주로 Wu 및 Jiang 등에 의해 수행되어 왔는데, 이들의 연구 주안점은 CMC 측정에 있었다. 동시에 이들이 사용한 고분자도 대개 화학적으로 잘 디자인된 단분산 고분자인데, 그 이유는 랜덤 공중합체의 경우에 마구잡이 형태의 화학구조에 의해 야기될 수 있는 CMC 결과의 해석상 생길 수 있는 복잡성을 미리 제거하기 위해서이다. 이들은 또한 다른 분야로까지 연구 영역을 확대해 나아가고 있다. 보통의 경우에 수 내지 수십 나노미터 크기의 입자를 얻는 방법으로는 수용액에서 계면활성제를 사용하여 에멀전(emulsion) 중합을 시켜 얻는데, Wu는 연구의 방향을 용액 중에서 계면활성제의 사용 없이 고분자를 나노미터 크기의 입자로 분산시키고 입자의 표면을 친수성 작용기로 안정화시키는 연구 쪽으로 하고 있으며,[20] Jiang은 먼저 한 고분자로 구형 나노 입자로 만들고 이 입자의 표면을 다른 고분자로 코팅한 후 두 번째 고분자를 가교시키고 안의 첫 번째 고분자를 녹여내어 hollow 입자를 만드는 연구까지 연구의 영역을 넓히고 있다.[21] 그리고 Wu는 이온기가 고분자 반복단위 당 15 % 이내인 아이오노머의 자기조립에 관한 연구에 대해서도 수행하였는데 사용된 아이오노머는 sulfonated polystyrene이었으며 CMC는 아이오노머의 이온 함량이 많아질수록 작아진다고 보고하였다.[22]

1.5. 아이오노머 연구에 쓰이는 테크닉들[23]

과거 40여년에 걸쳐서, 랜덤 아이오노머의 형태학과 점탄성에 대한 연구가 광범위하게 이루어졌다. 이러한 연구는 많은 수의 논문, 학회 개최, 총설 및 책의 형태로 발표되었다. 연구 분야는 크게 보면 보통 아이오노머의 구조 분석, 형태학 및 기계적 성질로 대별되는데 여기에서는 아이오노머 연구에 사용되는 테크닉들을 편의상 5개로 구분해보았다.

첫 번째는 산란(scattering) 기술을 이용한 방법으로 소각 X-선 산란(small-angle x-ray scattering, SAXS), extended x-ray absorption fine structure (EXAFS), 그리고 소각 중성자 산란(small-angle neutron scattering, SANS) 등이 있다. 두 번째는 분광분석법을 이용한 방법으로 핵자기 공명 분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR), 퓨리어 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR), 전자 스핀 공명 분광법(electron spin resonance spectroscopy, ESR), 형광 분광법(fluorescence (또는 luminescence) spectroscopy) 그리고 뫼스바우어 분광법(mössbauer spectroscopy) 등이 있다. 세 번째 방법은 아이오노머의 점탄성 성질 및 유전 상수에 대한 연구 방법으로 동력적 열분석(dynamic mechanical thermal analysis, DMTA), 유동 측정(rheometry) 그리고 유전 분석(dielectric analysis, DEA) 등이 있다. 네 번째는 열분석을 이용한 방법으로 시차 주사 열량법(differential scanning calorimetry, DSC), 그리고 열 무게 측정분석(thermogravimetric analysis, TGA)가 있다. 마지막으로 현미경을 사용하는 방법으로 투과 전자 현미경법(transmission electron microscopy, TEM), 주사 전자 현미경법(scanning electron microscopy, SEM) 등이 있다. 본 연구에서는 주로 형광 분광법(fluorescence (또는 luminescence) spectroscopy), 투과 전자 현미경법(transmission electron microscopy, TEM), 주사 전자 현미경법(scanning electron microscopy, SEM) 그리고 zetasizer nano series를 사용하여 용액 내 아이오노머의 CMC 및 Si 웨이퍼 위에 도포한 아이오노머 시료의 형태에 대해 알아보았는데, 각각의 측정 기법을 통해 얻은 결과를 해석하기 위해서는 각 기법의 원리에 대한 것을 아래에 간단히 논의하였다.

(1) 주사 전자 현미경 및 투과 전자 현미경

주사 전자 현미경(SEM)은 고체 상태의 미세조직을 관찰하는데 가장 많이 쓰이는 분석기기로서 50 Å 정도의 해상력을 지닌 것이 상품화되어 있는데, 최근에 판매되고 있는 고분해능 SEM은 10 Å 이하의 해상력을 가지고 있다. 그리고 SEM은 초점심도(the depth of a focus)가 크기 때문에 3차원적인 영상의 관찰이 용이해서 곡면 혹은 울퉁불퉁한 표면의 영상을 육안으로 직접 관찰하는 것처럼 보여준다. 이 SEM(Fig. 1-1)은 전자가 표본을 통과하는 것이 아니라 표본의 한 점에 집중되면 1차 전자만 굴절되고 표면에서 발생된 2차 전자는 검파기(detector)에 의해 수집된다.

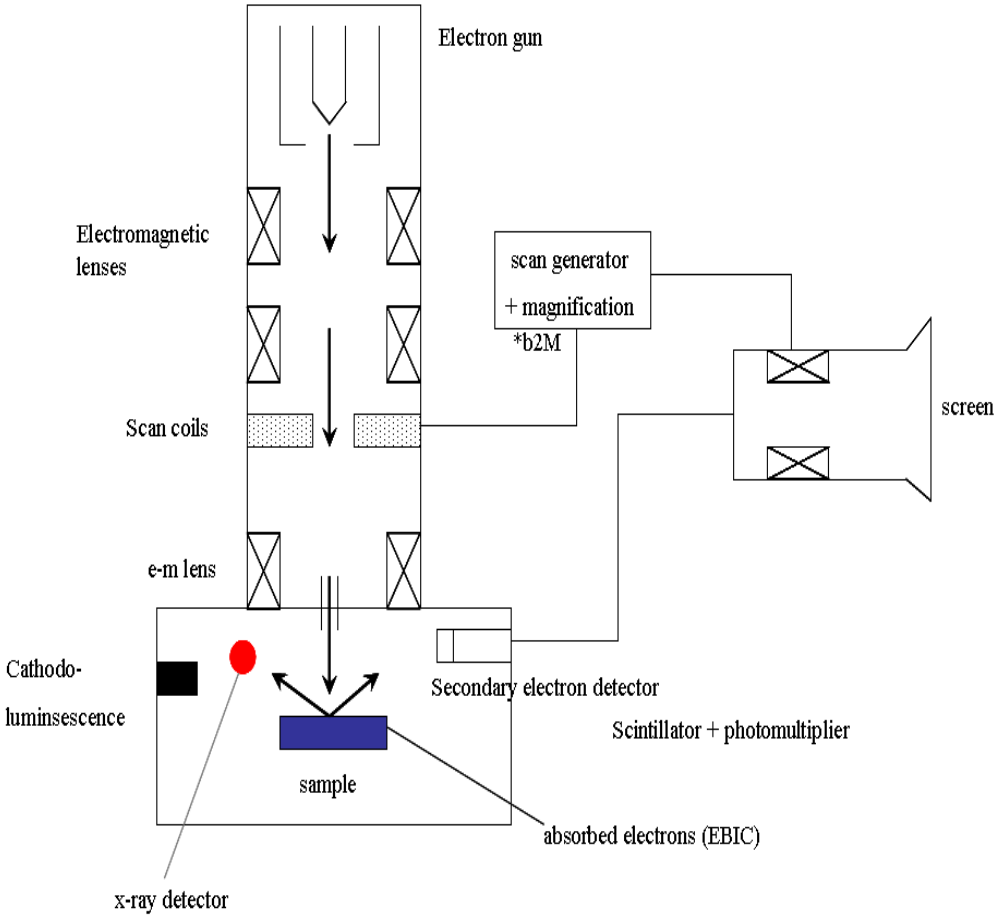


Figure 1-1. Scanning electron microscope (SEM)

그 결과 생긴 신호들이 여러 점으로부터 모여들어 음극선관(Cathode ray tube, CRT)에 상을 형성하게 된다. 주사전자 현미경의 특징은 초점이 높은 심도를 이용해서 비교적 큰 표본을 입체적으로 관찰할 수 있다는 것이다. 전자 빛살을 시료 위에 주사시켜서 시료로부터 튀어나온 2차 전자를 모아서 검출한 후 여러 가지 복잡한 기계장치를 거친 후 CRT에 영상화시키는 전자현미경이다. 검출기는 scintillater라고도 하는데 scintillater로 검출된 2차 전자는 광전 증배관으로 운반되어 여기서 신호가 증폭된 후 다시 video amplifier에서 영상신호 증폭을 거친 후 CRT에서 관찰하게 된다. 따라서 TEM은 얇은 시편(60 nm 정도)을 beam이 투과하여 형태가 관찰되는 것이 2차적인 또는 단면적인 구조를 나타내지만, SEM은 시료 위의 상을 관찰 가능케 해주므로 3차원적인 입체상을 관찰할 수 있다. TEM이나 SEM은 각각의 카메라 장치를 통하여 관찰 즉시 촬영을 할 수 있게 되어있다. 최근에는 대부분의 SEM에 X-선 분석 장치를 부착하여 결정구조 및 조성 분석을 쉽고 효과적으로 할 수 있다. 특히 X-선을 이용하여 작은 부피의 화학조성을 빠르게 측정할 수 있어서 이의 용도는 단순한 영상의 관찰이나 분석의 범위를 훨씬 능가하고 있다. SEM은 TEM에 비해 배율은 높지 않으나 (3,000 - 10,000배) TV를 보는 것과 같이 관찰할 수 있으므로 세포의 생명 활동을 관찰하는 등에 사용된다.

투과전자 현미경(TEM)은 광학 현미경과 그 원리가 비슷하다. 전자현미경에서 광원은 높은 진공상태에서 고속으로 가속되는 전자선이다. 전자선이 표본을 투과하여 일련의 전기자기장(electromagnetic field)또는 정전기장(electrostatic field)을 거쳐 형광판이나 사진필름에 초점을 맞추어 투사된다. 이 전자의 파장은 가속전압에 따라 다르며 흔히 사용되는 전압(100 kV)에서의 전자파장은 0.004 nm이다. 광학렌즈 대신 사용되는 자기장(magnetic field)은 불온전하며 개구수(numerical aperture)가 없다. 따라서 전자현미경의 이론적 분해능(해상력)은 약 0.001 nm이나 생물학적 표본에서 사용되는 분해능은 약 0.2 nm (side entry), 0.14 nm (top entry)이다. 최근에 고전압(500~1,000 kV)을 사용하는 투과전자현미경이 개발되어 비교적 두꺼운 조직 표본도 투과할 수 있게 됨으로써 관찰이 가능해 졌으나, 아직은 크게 활용되지 않고 있다. 전자현미경은 확대율과 해상력이 뛰어나 광학현미경으로 관찰할 수 없는 세포 및 조직의 미세한 구조를 관찰하는데 사용할 수 있으며, 단백질과 같은 거대분자보다 더 작은 구조를 볼 때도 사용할 수 있다. TEM의 경우에 관 안에 시료를 넣어야 하므로 그 관의 크기에 맞도록 시료를 얇게 잘라야 한다. 그러므로 살아있는 세포는 관찰할 수 없다.

국내 전자현미경을 이용한 연구는 재료공학 분야에서 가장 많이 활용되고 있으며, 생명과학 분야에 있어서는 의학연구, 진단, 동물, 생물 및 미생물, 의공학 재료를 대상으로 하는 다양한 분야에 전자 현미경이 널리 활용되고 있다. 소재의 분자생물학적, 유전학적 연구 경향으로 인하여 전자현미경을 활용하는 물질의 구조에 대한 순수 연구는 감소하는 경향이 있다. 그러나 최근에 들어서 *in situ* Hybridization, RT-PCR, Autoradiography, Molecular probes, Immunoelectron Microscopy 등 분자생물학적 연구 기법을 전자현미경 수준에서 수행할 수 있는 방법 (소위 molecular morphology)이 개발되어 활용되고 있으며, 생화학-분자생물학적 연구 결과를 구조적으로 확인하려는 요구가 증가되고 있는 상황으로, 전자현미경만을 활용하는 구조 연구는 감소하더라도, 기능 연구의 보완 자료의 확보를 위한 전자현미경 활용 연구는 증대되는 추세에 있다.

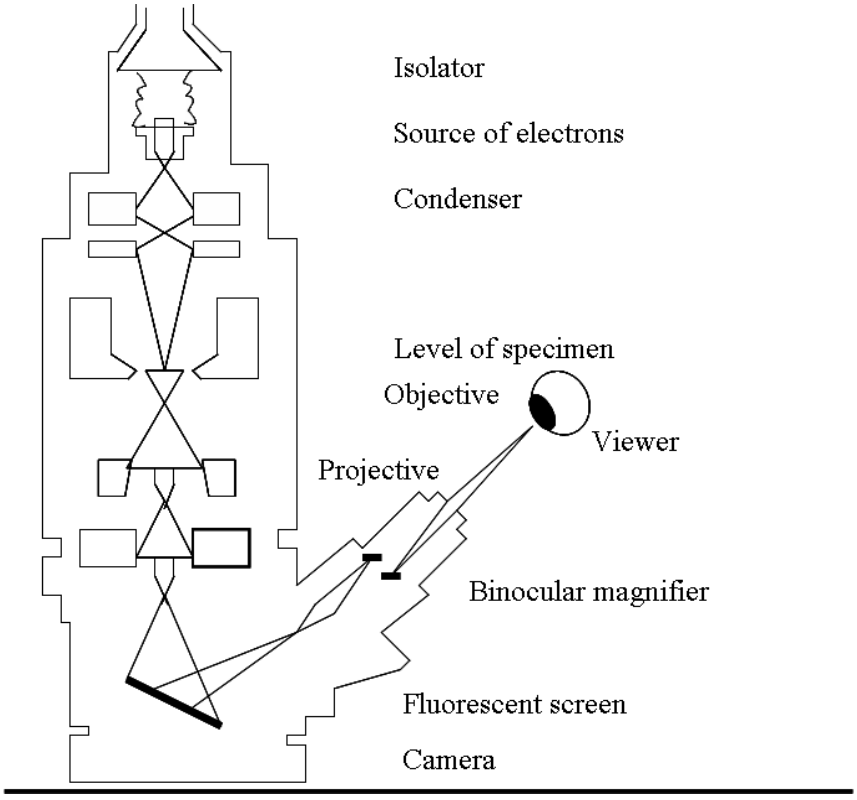


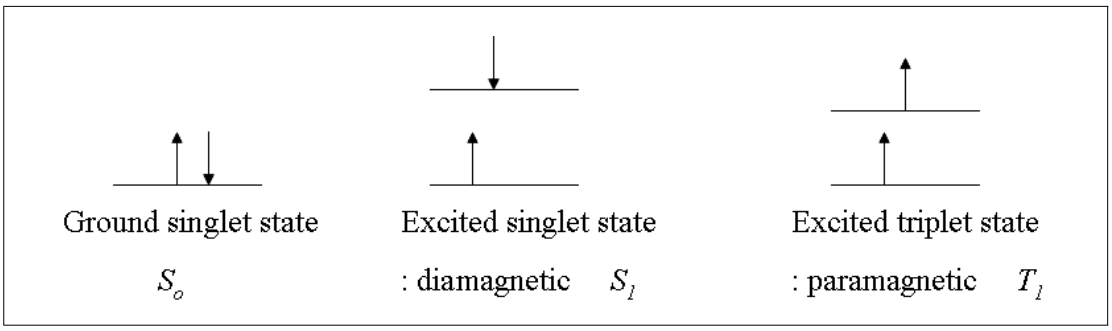
Figure 1-2. Transmission electron microscope (TEM)

(2) 형광 방출 분석[24]

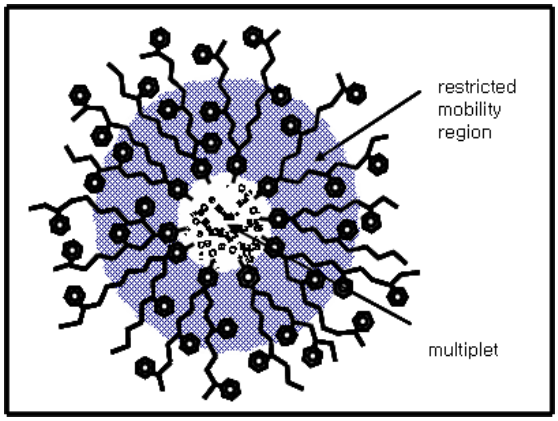
소수성 화합물인 pyrene을 첨가하여 아이오노머 농도 변화에 따라 관찰된 스펙트럼(emission, excitation)의 진동 띠의 상대적인 세기와 띠의 위치 변화로부터 수용액 속에서 아이오노머의 CMC를 결정하는데 fluorescence spectroscopy를 사용하였다.

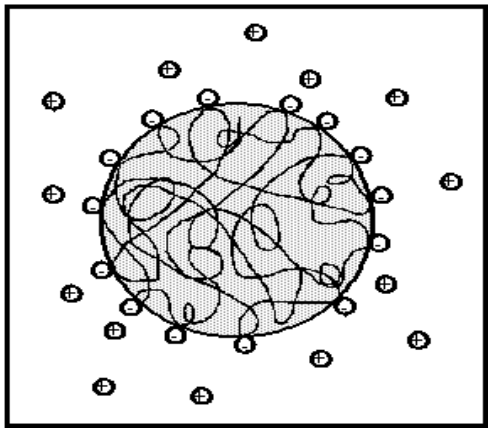
분자가 빛을 흡수하여 여기상태가 된 후 기저상태로 돌아갈 때, 흡수한 빛에너지가 분자 진동의 형태로 주변에 소비된다(non-radiative transitions). 형광물질의 경우 약간의 분자진동이 일어나며, 나머지는 빛에너지로 방출된다. 이 때 방출한 빛의 파장은 흡수한 빛의 파장보다 길게 된다. 일반적으로 같은 다중도(multiplicity)를 가진 전자상태 사이의 전이에 의한 발광을 형광(fluorescence)이라고 한다. 형광현상은 기체, 액체 및 고체 상태에 있는 복잡한 물질계뿐만 아니라 단순한 화학물질계에서도 나타난다. 가장 간단한 형광현상은 묽은 원자증기에서 나타난다. 이를 테면 기체 상태에 있는 나트륨 원자의 $3s$ 전자는 5896 Å과 5890 Å의 복사선을 흡수하여 $3p$ 상태로 들뜨게 되며 평균 10^{-5} 내지 10^{-8} 초 후에 전자는 바닥상태로 되돌아가며, 이때 바로 두 개의 같은 파장의 복사선을 여러 곳으로 방출한다. 이와 같이 흡수한 파장을 변화시키지 않고 그대로 재방출하는 형광을 공명복사(resonance radiation) 또는 공명형광(resonance fluorescence)이라고 한다.

형광 스펙트럼의 특성은 간단한 분자궤도의 개념으로 설명할 수 있다 그러나 이 두 가지 광발광 사이의 차이를 이해하려면 전자스핀과 단일항 상태 및 삼중항 들뜬 상태의 개요를 이해할 필요가 있다. 모든 전자스핀이 짝지어 있으면 분자의 전자상태는 단일항 상태(single state)라고 부르며, 이 분자가 자기장에 놓여지는 경우에도 전자의 에너지 준위는 분리되지 않는다(핵스핀의 영향은 여기에서 생각하지 않겠다). 한편 자유라디칼의 바닥상태는 이중항 상태(doublet state)를 취한다. 이것은 홀수 전자가 자기장에서 두 가지의 배향을 취할 수 있으며, 이 물질계는 약간 서로 다른 에너지 상태에 있게 된다. 분자에 있는 전자쌍 중의 한 개의 전자가 보다 높은 에너지 준위로 들뜨면 전자의 에너지 상태는 단일상태 또는 삼중항 상태(triplet state)로 된다. 들뜬 단일상태의 경우는 들뜬 전자의 스핀은 바닥상태의 전자와 역시 짝지어 있지만 삼중항 상태에서는 두 개의 전자스핀이 짝짓지 않고 평행하다. 이러한 상태는 다음과 같이 표시된다. 화살표는 스핀의 방향을 표시한다.



1.6. 아이오노머와 임계 마이셀 농도





아이오노머는 친수기인 $-COO^-\ Na^+$, $-SO_4^-\ Na^+$ 등과 소수성인 알킬기를 동시에 갖기 때문에 물에 잘 분산시킬 경우에 아이오노머의 농도가 어느 일정한 농도 이상이 되면, 스스로 작은 콜로이드상의 입자를 형성하게 되는데, 이때 생긴 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(probe)로 쓰이는 pyrene은 주변 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 그 광-물리학적 성질이 크게 달라지는데,[25,26] 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 된

다.[27-29] 따라서 소수성 화합물인 pyrene을 첨가하여 아이오노머 농도 변화에 따라 관찰된 방출 및 들뜸(emission, excitation)의 진동 띠의 상대적인 세기와 띠의 위치 변화로부터 수용액 속 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-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 아이오노머의 자기조립에 대해 조사하기 위해 기존에 많이 사용하는 폴리스타이렌보다 상대적으로 높은 극성을 띤 폴리메타크릴레이트를 사용하여 수용액내에서 일어나는 아이오노머의 다양한 상호작용과 거대분자의 구조 사이의 관계를 이해하기 위해 랜덤 아이오노머가 회합체를 형성하는 임계회합농도, 회합체의 크기, 형태, 안전성 등에 대해 관찰하고자 하였다.

따라서 제 2장에서는 폴리메타크릴레이트(PMMA) 공중합체의 산 작용기 중화 정도에 따른 혼합 용매내의 pyrene 주위의 환경 변화에 따른 CAC 와 입자의 크기를 알아보기 위하여 PMMA 공중합체가 잘 녹는 용매인 THF를 최소한 사용하여 고분자를 녹이고 이 용액을 물에 희석시켜 혼합 용매인 THF/H_2O의 비율이 1/99가 되게 한 공중합체 용액을 만들었다. 이 용액 안에 녹아있는 공중합체의 다양한 상호작용과 거대분자의 구조 사이의 관계를 이해하기 위해 랜덤 공중합체가 회합체를 형성하는 임계회합농도, 회합체의 크기, 형태, 안정성 등에 대해 알아보고자 하였다.

제 3장에서는 이러한 회합체를 만드는 농도에 아이오노머의 이온 함량이 어떠한 영향을 미치는지에 대해서 알아보기 위해 메타크릴레이트 함량이 다른 각각의 폴리(메틸-co-메타크릴레이트) 아이오노머가 들어있는 용액 내 pyrene의 형광 스펙트럼 분석을 통하여 이 아이오노머가 혼합용매에서 이루는 콜로이드 입자의 환경 변화에 대하여 알아보았고 형성된 나노미터 크기의 다양한 형태를 관찰하였다.

제 4장에서는 서로 다른 극성을 가지는 주사슬로 이루어진 아이오노머에 유기염을 각각 다른 비율로 첨가시켰을 때 유기염이 임계회합농도, 회합체의 크기, 형태에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보고자 하였다. 아이오노머는 폴리(스타이렌-co-스타이렌술폰산)[P(S-co-SSA)]를 사용하였고, 유기염으로는 비극성 가소제인 도데실벤젠술포네이트 나트륨염(SDBS)을 사용하였다. PSSA 공중합체에 각각 다른 비율로 SDBS를 섞어서 중화시킨 후 혼합용매내의 pyrene 주위의 환경 변화에 대하여 알아보았고 형성된 나노미터 크기의 다양한 형태를 관찰하였다.

여기서 본 학위 논문의 실험 부분인 2, 3 그리고 4장은 각 장이 독립적으로 학술지에 투고할 논문으로 2장과 3장은 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., Ed.. *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., Eds., *Developments in Ionic Polymers.* Applied Science Publishers: London, ***1983.***

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

(5) Tant M. R., Mauritz K. A., Wilkes G. L., Eds., *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., Rinaudo M. *Polymer Bull* ***24***, 671(1990).

(8) Eisenberg A., Ed, *Ions in Polymer*, Advances in Chemistry Series 187, Am. Chem. Soc., Washington, DC, ***1986.***

(9) Eisenberg A., Bailey F., Eds., ACS Symposium Series 302, Am. Chem. Soc., Washington, DC, ***1986.***

(10) G. A. Olah, K. Laali, and A. K. J. Mehrotra, *Org. Chem.*, ***1983***, 48, 3360..

(11) E. N. Drake, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Polym.Chem.*, ***1994***, 35. 14..

(12) B. Vollmert and W. Schoene, *Angew. Macromol. Chem.*, ***1971***, 19, 157.

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

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

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

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

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

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

(19) *Macromol. Theory Simul.* ***2003***, *12,* 627.

(20) *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 249.

(21) *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 494.

(22) *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 1593.

(23) Ju-Myung Song, "*Mechanical properties and morphology of amorphous random ionomers in a solid state*" Ph. D. Thesis, Chosun University, **2006**.

(24) Skoog., Holler., Nieman., editors. *Principles of Instrumental Analysis*: Freedon Academy Publishing Co. **1999.**

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

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

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

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

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

제2장 *THF/H_2O* 혼합 용액 내 *P(MMA-co-MANa)* 아이오노머 중화정도에 따른 *CAC* 및 형태 변화

2.1. 서론

아이오노머(ionomer)는 주로 비극성 고분자 사슬로 이루어져 있는데, 사슬을 구성하는 단위(units)를 보면 부분적으로 또는 전부 중화시킨 카복시산 혹은 술폰산 작용기를 1~15% 정도 단위체로 가지고 있는 열가소성 탄성체이다. 아이오노머는 보통 범용 또는 엔지니어링 플라스틱에 비해 저온 물성과 열봉합 특성이 매우 뛰어난 고분자로 필름, 코팅 분야에 대단히 넓게 응용되고 있다.[1-4] 아이오노머는 또한 비이온성 고분자에 비해 매우 높은 용융 점성도(melt viscosity)를 가지고 있고 이온기들이 뭉쳐서 만든 이온 회합체(multiplet)가 물리적인 가교점(physical cross-links)으로 존재하기 때문에 polyethylene(PE) 계열의 아이오노머인 du Pont 사의 Surlyn®은 골프 볼을 만드는데 사용되고 있다. 한편, poly(tetrafluoroethylene)(PTFE) 아이오노머인 Nafion®은 연료전지에 필요한 분리 막(membrane)으로 쓰인다. 하지만 아이오노머의 용액에 관한 연구는 그리 많지 않고,[5-8] 대부분 고체 상태 아이오노머의 물리적 성질에 관한 연구나 아이오노머 블렌드에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 여기서 아이오노머 용액에 대한 연구가 폭넓게 이루어지지 못한 이유는 아이오노머가 몇 가지 유기 용매에만 제한적으로 용해되고, 상업적으로 응용되고 있는 대부분의 아이오노머는 Nafion 막,[9] Surlyn 수지[10] 등과 같은 고체 상태로 이용되고 있기 때문이다. 비록 블록 아이오노머에 한정된 이야기이기는 하지만 최근 아이오노머들이 수용액에서 이루는 자기 조립체가 소수성 물질 운반체로서의 가능성을 보여 줌에 따라 이 분야의 연구는 큰 관심을 끌고 있다. 따라서 물에 용해되거나 분산될 수 있는 다양한 아이오노머의 개발과 수용액에서의 아이오노머의 자기조립 특성에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

N,N-dimethylformamide (DMF)와 같은 극성 용액에서 아이오노머는 고분자 전해질의 행동을 보이는 것으로 알려졌고, 반면에 비극성의 톨루엔, 자일렌, 그리고 tetrahydrofuran (THF) 용액에서는 회합이 이루어진다.[11-14] 여기서 고분자 전해질의 행동은 고분자의 주사슬에 매달려 있는 이온들 사이의 상호 반발 작용 때문에 생기는 것이다. 한편, 회합은 고정된 이온(fixed ion)들과 반대 전하를 가진 상대 이온(counter-ion) 사이의 정전기적 인력 때문에 생긴다. 이 시점에서, 용액에서 아이오노

머가 회합 행동을 보일 때 이온기들과 탄화수소 주사슬 사이의 반발력이 고려되어야 한다.[15-17] 블록 공중합체들은 두 가지 성질(즉, 친수성, 소수성)을 가질 수 있기 때문에 선택된 용매들 안에서 보여주는 자기조립(self-assembly) 현상은 많은 연구 팀에게 흥미로운 연구 주제가 되었다. 용액에서 블록 아이오노머의 경우에 시료 종류 및 준비 조건에 따라 multiple 형태학(morphology)을 보여준다고 보고되었다.[18-19] Multiple 형태는 구(spheres), 막대(rods), 이중 연속 막대(bi-continuous rods), 이중층(bi-layers) 그리고 다른 많은 구조들을 포함하고 있다.

비극성과 극성 용매 안에서 아이오노머의 회합과 해리는 10년 이상 동안 매우 활발한 연구 주제였는데 이 연구들을 위해 주로 사용된 아이오노머는 부분적으로 술폰화된 폴리스타이렌이다. 최근 주사슬이 마구잡이로 카복시 혹은 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머가 수용액에서 안정한 콜로이드 상태로 존재하고 있음이 알려졌다. 특히 최근 본 연구실에서 나온 연구 결과에 의하면 소듐으로 중화시킨 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머의 경우, 유기 용매인 THF에 용해되며, 이런 용매에 희석된 아이오노머들을 물에 떨어뜨렸을 때 수십 나노미터 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. 그렇다면 폴리스타이렌 아이오노머보다 상대적으로 높은 극성을 가진 폴리(메틸 메타크릴레이트) (poly(methyl methacrylate))의 경우에는 이와 같은 방법을 사용하여 나노미터 크기의 균일하고 안정한 아이오노머 회합체가 형성될 수 있는지 궁금하였다.

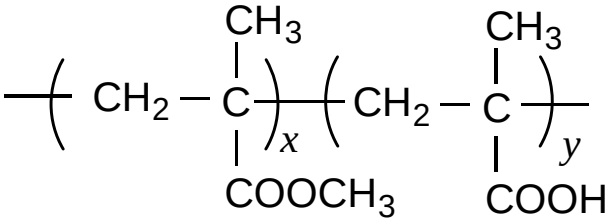
본 연구에서는 랜덤 poly(methyl methacrylate)[PMMA] 계열 아이오노머를 낮은 극성 용매인 THF에 용해시켜 Si 웨이퍼 위에 도포시킨 후, 주사전자현미경(scanning electron microscope(SEM))을 통하여 이 아이오노머가 형성하는 형태를 관찰하였다. 또한, poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)[P(MMA-co-MAA)] 공중합체의 산 작용기를 중화 정도를 달리하여 중화한 후 그 아이오노머가 만드는 형태에 대해 비교/연구하였다. 본 실험에서 흔히 무정형 랜덤 아이오노머 연구에 많이 사용되는 polystyrene (PS) 아이오노머를 연구 대상으로 삼지 않고 무정형 랜덤 PMMA 아이오노머를 연구 대상으로 삼았는데 그 이유는 PS의 극성(polarity)은 0.168인 것에 비해 PMMA의 극성은 0.281이기 때문에 극성 차이에 의한 모폴로지의 변화에 대해 알 수

있기 때문이다. 즉, PS 아이오노머의 용액 성질과 PMMA 아이오노머의 용액 성질을 비교하면 PMMA가 가지고 있는 상대적으로 높은 극성이 아이오노머의 용액 성질에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알 수 있다.

2.2 실험

2.2.1. 고분자 합성

poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)[P(MMA-co-MAA)] 공중합체는 감압증류하여 정제된 단량체(methyl methacrylate와 methacrylic acid)와 개시제인 benzoyl peroxide를 THF에 넣은 후 약 65 ℃에서 자유 라디칼 용액 중합으로 만들었다. 고분자 용액을 과량의 메탄올에 떨어뜨려 침전을 시킨 후, 그 침전된 고분자를 거르고 약 100 ℃에서 진공·건조시켰다. P(MMA-co-MAA) 공중합체의 화학 구조식을 아래에 나타내었다.



2.2.2. 적정 및 중화

중합시킨 고분자의 산 농도를 알아보기 위하여 일정량의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1, v/v) 용액에 각각을 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 약 5 방울 넣고 NaOH/메탄올(0.05 N) 용액을 사용하여 적정하였다. 적정 결과, P(MMA-co-MAA) 공중합체가 가지고 있는 MAA의 농도는 3.9 mol%임을 알 수 있었다. P(MMA-co-MAA)가 서로 다른 중화 정도를 갖게 하기 위해 산 작용기를 NaOH/메탄올(0.2 N)을 사용하여 5, 20, 40, 60, 80, 그리고 100% 중화시켰다. 중화된 시료는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었고, 이렇게 얻어진 각각의 아이오노머들을 140 ℃에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

2.2.3. 고분자 용액의 준비

P(MMA-co-MAA) 공중합체와 산 작용기를 5, 20, 40, 60, 80 그리고 100% 중화시킨 P(MMA-co-MAA) 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^{-6} M로 함유하고 있는 수용액에 농도가 1.0 vol%가 되도록 한 방울씩 천천히 떨어뜨렸다. 최종 용액 안의 고분자 농도는 2.0×10^{-4} g/mL였고, CAC 측정을 위해 필요한 묽은 농도의 용액을 만들기 위해 위와 같은 방법으로 저장 용액을 묽혔다.

2.2.4. 형광

고분자 용액에 녹아있는 형광 표지물인 pyrene의 분광학적 성질을 측정하기 위해 AB2 Luminescence Spectrometer(Aminco-Bowman)를 사용하였다. 형광 방출 스펙트럼의 파장(λ_{ex})은 320 nm였고, 들뜸 스펙트럼 파장(λ_{em})은 392 nm였으며 band pass는 2 nm이고 측정 간격은 0.2 nm였다. 위에서 만든 pyrene이 포함된 용액을 대략 12시간 동안 상온에서 유지한 후 아이오노머 농도에 따른 pyrene의 방출 스펙트럼과 들뜸 스펙트럼을 관찰하였다.

2.2.5. 주사전자현미경

Si 웨이퍼 위에 도포하여 만든 아이오노머 시료의 2·3차원적인 구조를 보기 위한 현미경 실험은 S-4800 SEM (Hitachi)을 이용하여 수행하였다. SEM 실험을 위한 시료를 준비하기 위해서 Si 웨이퍼 위에 고분자 용액을 한 방울 떨어뜨리고 바로 흡수지로 살짝 눌러 과량의 용액을 제거한 후 실온에서 약 24시간 동안 건조시켰다. 이렇게 준비된 시료를 60초 동안 백금 코팅한 후 SEM을 이용하여 시료의 형태를 관찰하였다.

2.3. 결과 및 고찰

Si 웨이퍼 위에서 아이오노머가 만드는 형태에 대해 연구하기 위해서는 일단 아이오노머가 회합을 이루는 용액 농도(CAC)를 알아야 한다. 그 농도 이상에서 얻은 시료를 통해서만이 아이오노머가 inter- 혹은 intra-particle aggregation을 하여 만든 3 차원적인 구조물을 형성할 수 있기 때문이다. Pyrene의 방출과 들뜸 스펙트럼의 진동 미세 구조는 분자 주변의 극성에 따라 크게 변한다. 특히, 가장 낮은 들뜬 전자 상태(lowest excited electronic state; S_1)의 진동 상태(υ = 2)로부터 바닥 상태(ground state; S_0)의 진동 상태(υ = 0)로 떨어지는 전이[$S_1 \rightarrow S_0(0,0)$]로 인하여 373 nm 영역에 나타나는 방출 스펙트럼의 첫 번째 띠의 세기 I_1은 pyrene 주변의 극성에 매우 민감하다. 반면, υ = 2 → υ = 0 전이로 인하여 384 nm 영역에 나타나는 세 번째 띠의 세기(I_3)는 pyrene 주변의 극성 변화의 영향을 거의 받지 않는 것으로 알려져 있어 이러한 이유로 첫 번째와 세 번째 띠 세기의 비 I_1/I_3는 pyrene 주변의 극성 정도를 알아내는 파라미터로 널리 쓰이고 있다. 또한, pyrene의 들뜸 스펙트럼 역시 주변 환경에 민감하여 $S_2 \leftarrow S_0$ 전이에서 기인하는 La띠의 위치가 pyrene 주변 환경의 극성이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 λ_{max}가 330 nm에서 337 nm로 이동하여 들뜸 스펙트럼의 330 nm 띠의 세기와 337 nm 영역 때의 세기 변화 비인 I_{337}/I_{330}도 방출 스펙트럼으로부터 구한 I_1/I_3와 더불어 pyrene 주변 극성 변화를 알아내는데 중요한 자료로 쓰인다. 그러나 이러한 들뜸 스펙트럼의 주변 환경 의존성은 오히려 방출 스펙트럼으로부터 구한 I_1/I_3를 사용하는데 보다 세심한 주의를 필요로 하는 요소로 작용하게 된다. 가장 큰 문제점으로 방출 스펙트럼을 얻기 위하여 사용된 들뜸 파장(λ_{ex})이 어떤 영역에 속하느냐에 따라 들뜬 결과 방출된 형광을 기록한 방출 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 방출 스펙트럼은 pyrene 주변 환경이 극성이 바뀌는 것을 확인하는 자료로만 사용하였으며, 보다 신빙성 있는 CAC를 얻기 위하여 이러한 문제를 배제할 수 있는 들뜸 스펙트럼으로부터 계산한 I_{337}/I_{330}를 사용하여 CAC를 아래와 같은 방법으로 구하였다.

Figure 2과 3에는 THF/H_2O 혼합 용액에 이온기를 3.9 mol% 포함하고 있는 P(MMA-3.9-MANa) 아이오노머를 녹여 아이오노머 용액을 만든 후 여기에 pyrene을 첨가한 후 용액의 농도에 따라 변화하는 pyrene의 전형적인 방출 스펙트럼과 들뜸 스펙트럼을 보여준다. 이때 아이오노머 용액의 농도는 2.0×10^{-8} g/mL에서 2.0×10^{-4} g/mL로 변화시켰으며 pyrene의 농도는 6×10^{-6} M로 고정시켰다. Figure 2의 방출 스펙트럼을 보면 아이오노머의 농도가 증가

함에 따라 스펙트럼의 첫 번째와 세 번째 띠의 크기는 증가하나 그 크기(즉, 세기)의 비인 I_1/I_3는 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 pyrene 주변의 극성이 감소하기 때문이다. 한편, Figure 3의 들뜸 스펙트럼을 보면 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 띠의 모양이 변화함을 알 수 있는데 이를 통하여 용액 안에서 일어나는 pyrene 주위 환경 변화를 예측할 수 있다.

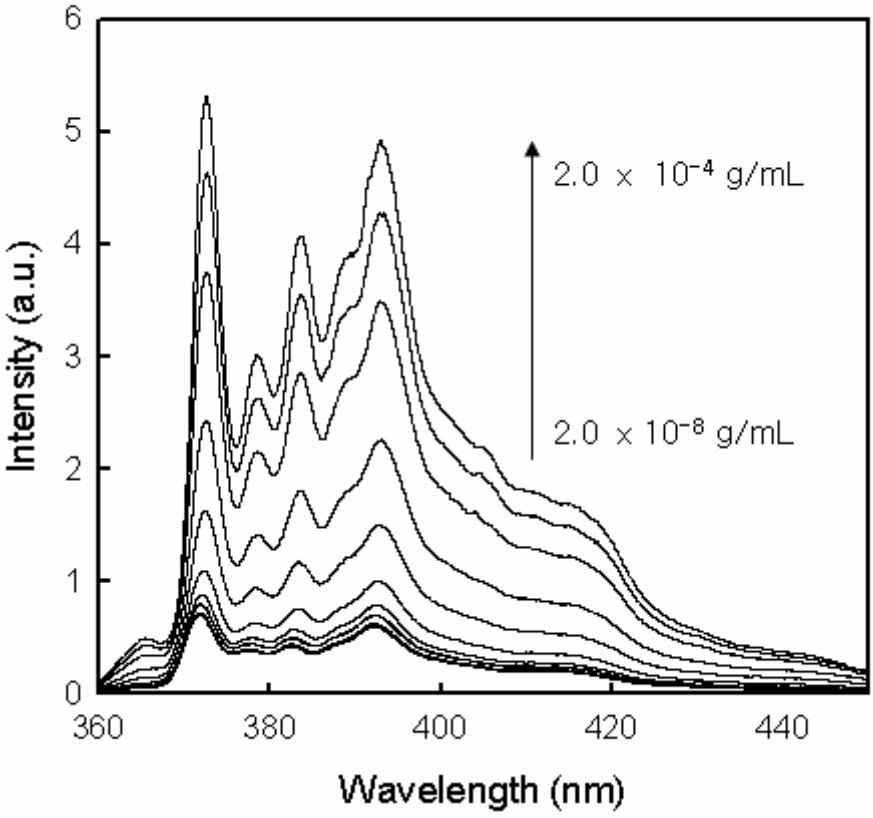


Figure 2. Emission spectra of pyrene in various concentrations of P(MMA-3.9-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent (λ_{ex} = 320 nm). Pyrene concentration was 6 × 10^{-6} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99 (v/v).

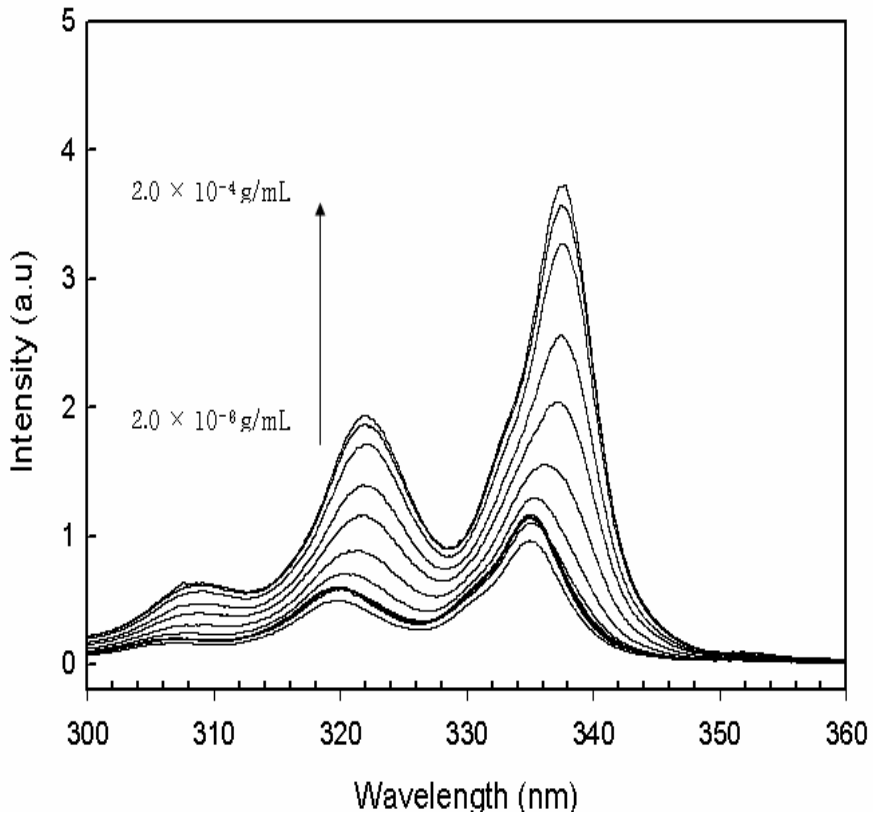


Figure 3. Excitation spectra of pyrene in various concentrations of P(MMA-3.9-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent (λ_{em} = 392 nm). Pyrene concentration was 6 × 10^{-6} M, and volume ratio fo THF/H_2O was 1/99 (v/v).

Figure 2는 파장의 범위가 300 ~ 360 nm 사이의 스펙트럼 띠의 변화를 보이는데 330 nm 이하 파장에서 나타나는 진동 띠는 용액의 농도가 변함에 따라 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 광-물리학적인 성질 변화를 알아보았다. 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 334 nm의 진동 띠는 그 크기가 점점 감소하고 묽은 농도에서 보이지 않던 337 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 4는 보다 더 자세한 형광 스펙트럼 데이터를 얻기 위해 Origin 6.1 컴퓨터 프로그램을 사용하여 들뜸 스펙트럼을 사용하여 아이오노머 용액의 농도 변화에 따른 334 nm와 337 nm의 상대적인 세기 변화(I_{337}/I_{334})를 얻고 이로부터 아이오노머의 CAC 값을 결정할 수 있다. Figure 4에서는 중화 정도에 따른 P(MMA-3.9-MANa) 아이오노머 용액의 농도로 I_{337}/I_{334}를 나타내었다. 여기서 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 변화를 보이지 않는다. 하지만 아이오노머의 농도가 1.0×10^{-6} g/mL 이상으로 증가함에 따라 아이오노머는 어느 정도 크기의 회합체를 형성하기 시작하여 pyrene 입자는 친수성 부분에서 소수성 부분으로 이동하게 된다. 따라서 334 nm 위치의 띠의 크기는 감소하고 337 nm 위치의 띠의 크기는 증가하여 세기 비율은 급격하게 증가한다. 그러나 5.0×10^{-5} g/mL 이상이 되면 많은 양의 pyrene은 이미 소수성 부분으로 이동하여 세기 비율의 증가량은 점점 작아지는 것을 알 수 있다.

Figure 4과 같은 방법을 사용하여 중화 정도에 따른 P(MMA-3.9-MAA) 공중합체의 세기 비율(I_{337}/I_{334})에 의한 CAC값을 결정하여 Figure 5에 나타내었다. 이 그래프를 보면 P(MMA-3.9-MAA) 공중합체의 산 작용기를 중화함에 따라 어느 중화도 이상(~30%)에서는 CAC 값이 급격하게 진한 농도로 이동한다는 것을 알 수 있다. 이는 산 작용기를 중화할수록 P(MMA-3.9-MAA) 고분자의 친수성이 증가하기 때문에 물과의 상호작용이 증가하여 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 회합체를 형성하기 힘들어지기 때문이다.

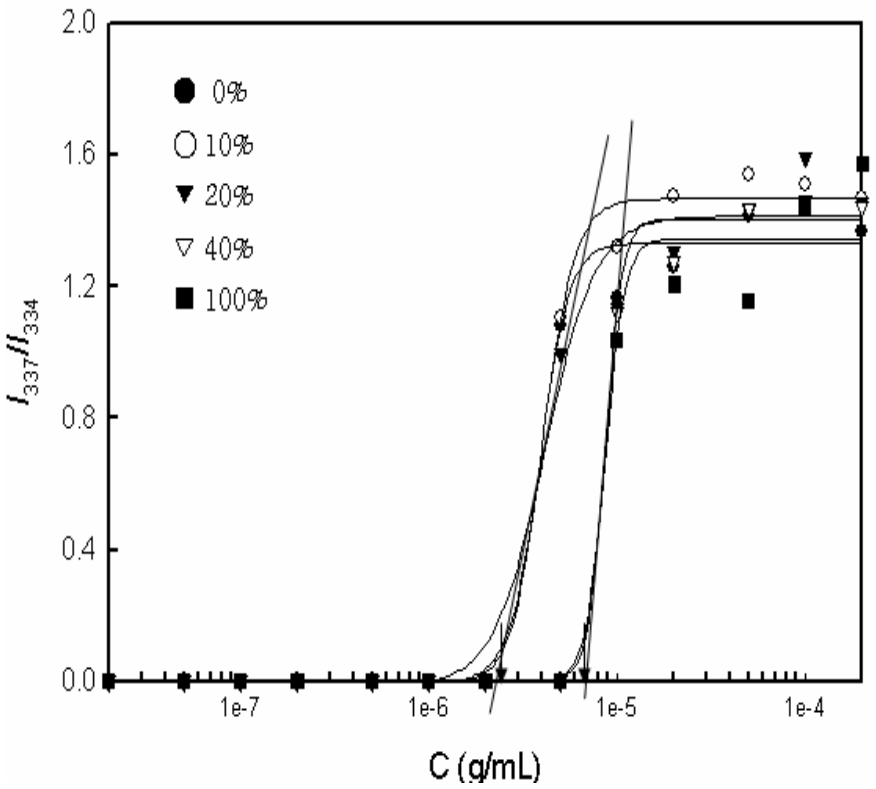


Figure 4. Plot of the intensity ratio obtained from deconvoluted excitation spectra(I_{337}/I_{334}) ionomers as a function of neutralization level of ionomer in solution.

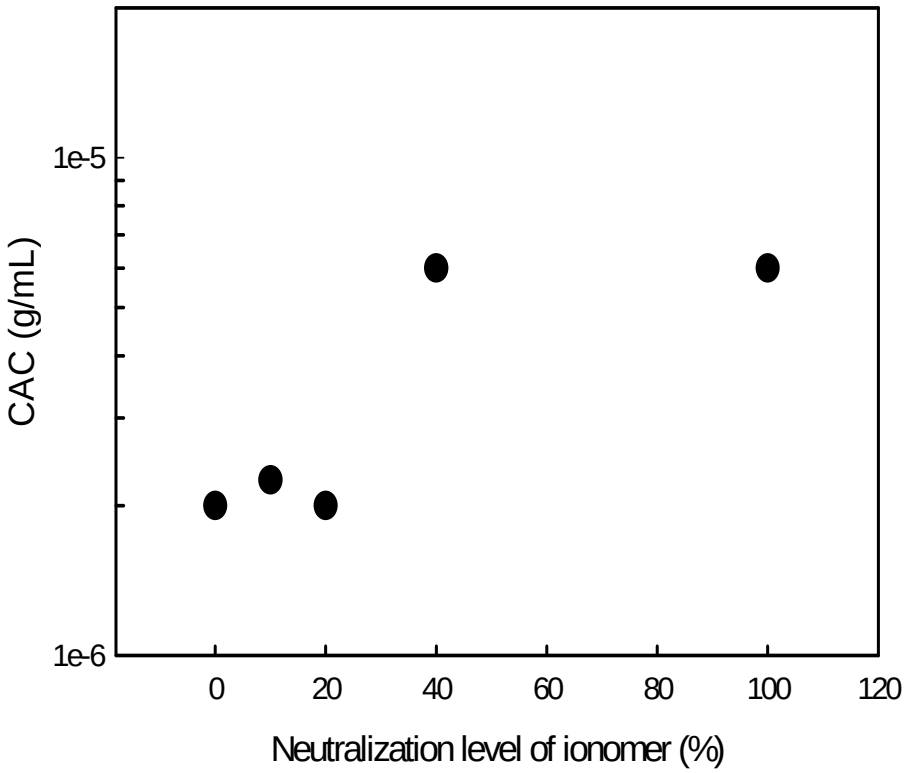


Figure 5. Dependence of CAC as a function of neutralization level of ionomer in solution. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer solution.

위에서는 THF/수용액 (1/99 v/v)내에서 산 작용기의 중화 정도가 P(MMA-3.9-MAA) 공중합체의 회합 농도에 어떤 영향을 미치는지에 대해 알아보았다. 그렇다면 용액 안에서가 아닌 용매가 제거된 건조 상태에서의 P(MMA-3.9-MAA) 아이오노머의 형태는 어떤지 알아보기 위해 고분자 용액을 Si 웨이퍼에 떨어뜨린 후 용매를 제거한 다음 SEM 이미지를 얻었다. SEM 이미지를 보면 용액의 농도가 CAC 이상인 경우에 아이오노머는 나노미터(~수 백 nm) 크기의 구형 입자 형태로 존재하게 된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 용액의 농도를 증가시키면 구형 입자의 크기가 작아지지만 반대로 그 개수는 비약적으로 증가한다는 것도 관찰할 수 있었다. 아래에 관찰 결과에 대해 보다 더 자세히 기술하겠다.

Figure 6은 산 작용기가 3.9 mol% 인 P(MMA-3.9-MAA) 공중합체와 이것의 산 작용기를 0.2 N NaOH로 5, 20, 40, 60, 80 그리고 100%로 중화시킨 시료를 THF/H_2O (1/99, v/v)에 분산시킨 후, 각각을 Si 웨이퍼 위에 도포한 후 얻은 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 이 때 고분자 용액의 농도는 CAC 농도보다 높은 2.0×10^{-4} g/mL이다. Figure 6을 보면 산 작용기를 중화하기 않은 경우 (a), 크게 두 크기의 구형 입자를 형성함을 알 수 있다. 큰 구형 입자(~300nm)는 개수가 적고 작은 구형 입자(~100nm)는 그 개수가 많다는 것을 알 수 있다. 한편 산 작용기의 5%를 NaOH로 중화시킨 경우(b)에는 큰 구형 입자는 크기가 약 250nm 정도 되는 것이 다수 눈에 띄고 작은 것은 그 크기가 약 70 nm 내외로 상당히 많이 존재하게 된다. 그리고 중화도를 20%로 증가시키면 이온들 간의 회합이 더 많이 일어나고 입자들 간에 서로 촘촘한 network 형태를 이루기 시작한다. 한편 40%로 중화도를 높이면(d) 아이오노머 입자들은 network을 아주 잘 이루게 되어 이번에는 입자들 사이의 빈 공간이 없는 표면이 거친 얇은 막을 형성한다. 그리고 중화도를 100%로 증가시키면[((d) → (g)] 표면은 한층 더 매끄럽게 되어 최종적으로는 한층 매끈한 표면이 얻어진다. 이 결과로 알 수 있는 것은 중화 정도가 증가하면 고분자 사슬 하나당 이온기의 수가 증가하고 그 결과 충분한 수의 이온기들이 고분자 사슬로 만들어 지는 구형 입자를 충분히 안정화시킬 수 있다는 것이다. 따라서 중화도를 증가시킬수록 사슬 당 이온기 수가 많아지므로 구형 입자를 형성하기 위한 고분자 사슬의 개수는 감소하게 되어 결국은 입자의 크기가 중화도 증가에 따라 감소하게 된다.

Table 1에 SEM 이미지에서 얻은 결과를 요약하여 나타내었다. 위의 결과와 Figure 6을 비교해 보면 용액의 농도가 CAC 이상인 경우에 공중합체가 상대적으로 쉽게 구형입자를 형성한다는 것을 알 수 있다.

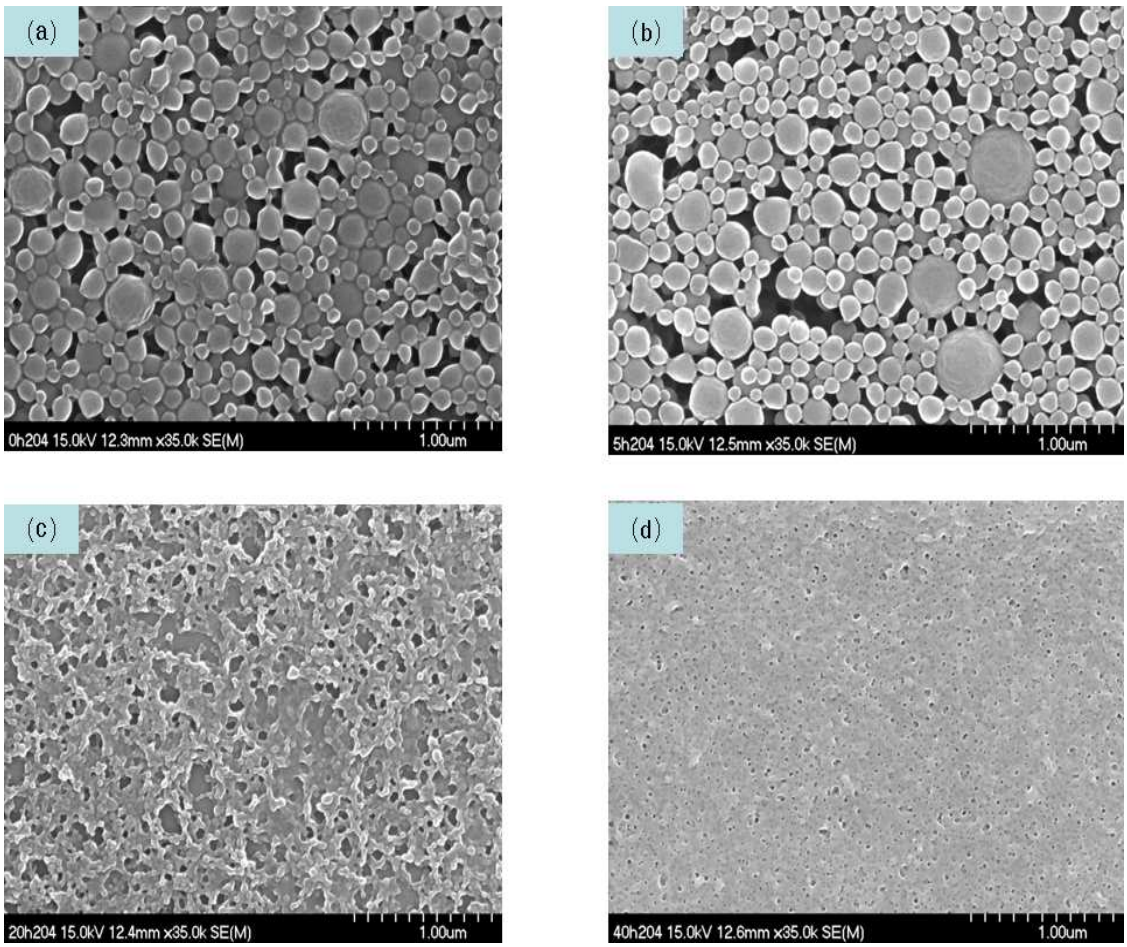


Figure 6. SEM images of cast of PMMA copolymer containing 3.9 mol% of acid groups. Degree of neutralization were (a) 0%, (b) 5%, (c) 20%, (d) 40%. The concentration of the copolymers in THF/H_2O(1/99, v/v) was ca. 2.0×10^{-4} g/mL.

(continued)

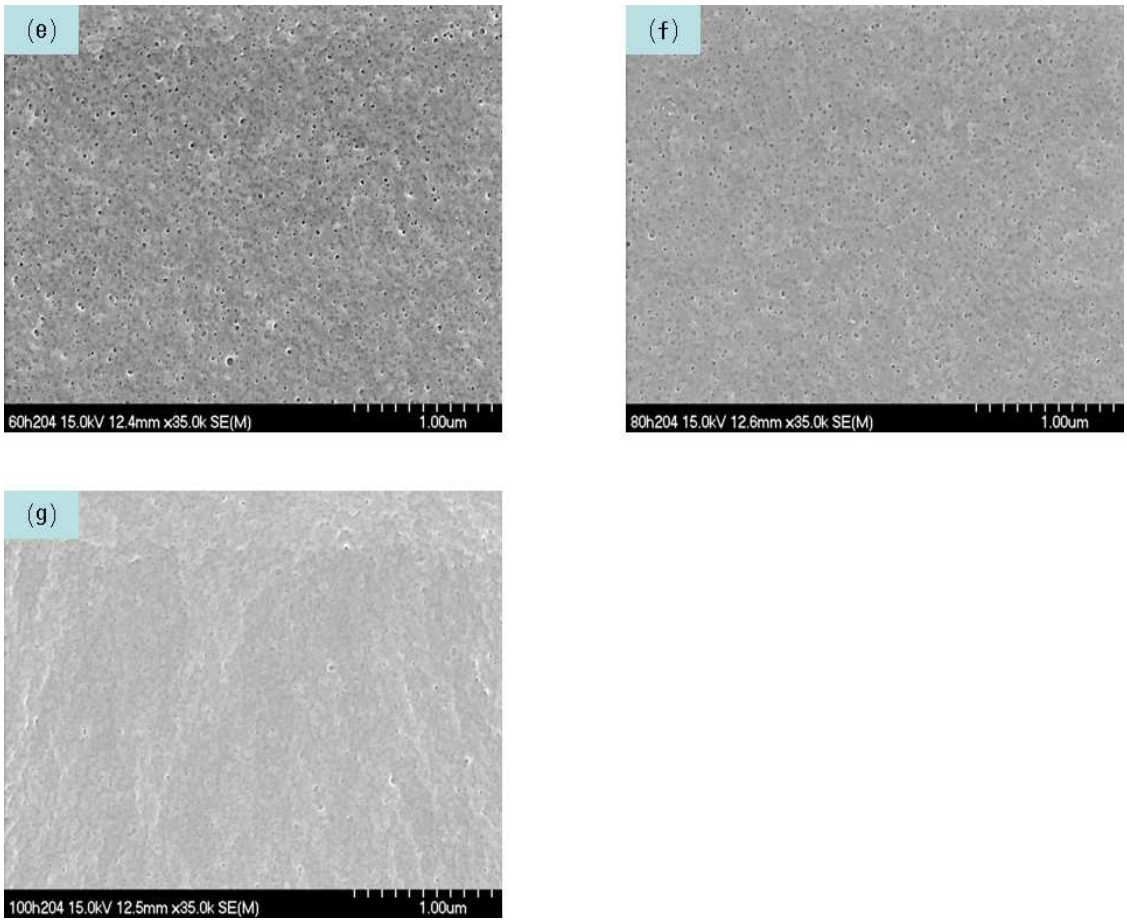


Figure 6. SEM images of cast of PMMA copolymer containing 3.9 mol% of acid groups. Degree of neutralization were (e) 60%, (f) 80%, and (g) 100%. The concentration of the copolymers in THF/H_2O (1/99, v/v) was ca. 2.0×10^{-4} g/mL.

Table 1. Summary of the effect of degree of neutralization on the morphology of P(MMA-3.9-MAA) in THF/H_2O (1/99, v/v) solution (2.0×10^{-4} g/mL)

% neutralization	Typical morphology
0	Spheres (two size distribution) - Particles of larger in size (250-390 nm) but smaller in number - Particles of smaller in size (50-240 nm) but larger in number
5	Spheres (two size distribution) - Particles of larger in size (~250 nm) but smaller in number - Particles of smaller in size (~70 nm) but larger in number
20	Network formation
60	Coats (rough surface)
80	Coats (slightly rough surface)
100	Coats (smooth surface)

또한, 중화 정도가 어느 이상이 되면 회합을 이루었던 나노 입자들의 크기는 점점 줄어들고 수는 많아지면서 서로 network을 보다 더 잘 형성하고 동시에 network을 이룬 입자들 사이의 이온 결합 및 고분자 사슬의 확산 메커니즘으로 아이오노머 입자 사이의 빈 공간이 채워져 새로운 형태의 layer(층)을 형성할 수 있기 때문이라고 생각된다.

앞에서는 CAC 농도 이상에서 SEM 이미지를 관찰하여 P(MMA-3.9-MAA) 공중합체의 중화 정도에 따라 이온 회합체의 크기와 형태는 어떤지 알아보았다. 이제 용매를 달리해 준비한 시료의 형태는 어떻게 달라지는지에 대해 알아보자. Figure 7은 용매에 따라 이온 회합체의 크기와 형태를 알아보기 위해 P(MMA-3.9-MAA) 공중합체를 순수한 THF 용매에 녹인 후, Si 웨이퍼 위에 도포한 후 얻은 주사 전자 현미경 이미지이다. 같은 용액 농도의 THF/H_2O (1/99, v/v)에서 얻은 SEM 이미지와 비교하면 먼저 THF 99%에 물 1%를 섞어 만든 혼합 용매에서는 고분자가 구형의 입자를 잘 형성함을 알 수 있다.

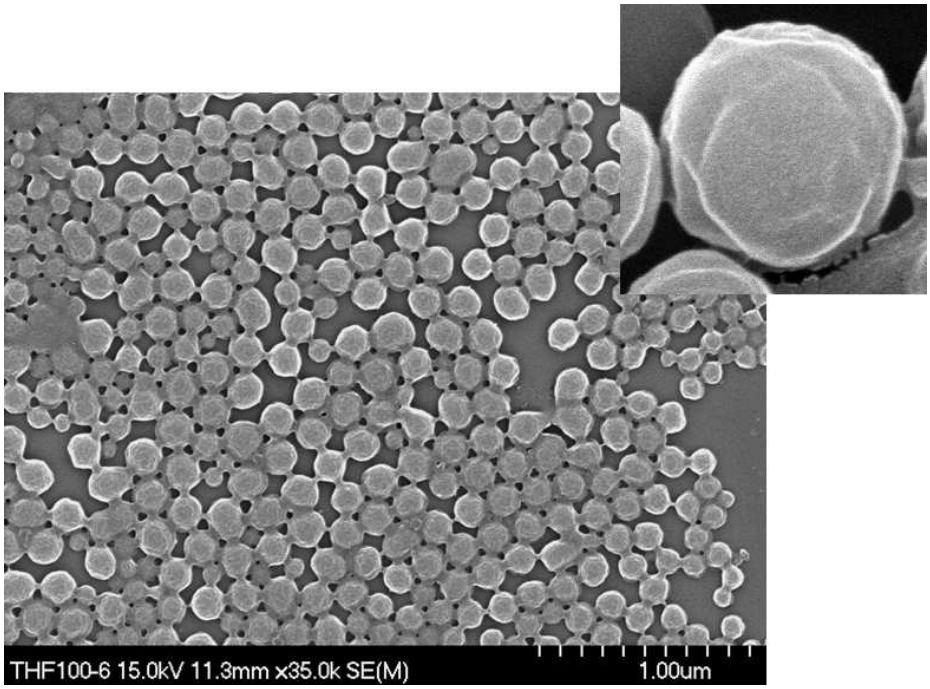


Figure 7. SEM image of cast samples of PMMA copolymer containing 3.9 mol% of acid groups. The concentration of the copolymer in THF was ca. 2.0×10^{-4} g/mL.

이는 공중합체의 주사슬인 PMMA의 빈용매(poor solvent)인 물을 첨가함에 따라 고분자의 용해도가 저해되어 쉽게 고분자는 표면적이 가장 작은 형태인 구형의 입자를 형성하기 때문이다. 한편 이미지를 보다 더 확대해서 보면 구형 입자의 표면이 마치 layer들이 층층이 쌓여 전체적으로 보아 구 형태의 입자를 이루는 것처럼 보인다. 이는 용매의 증발이 구형 입자의 3차원적인 표면에서 균일하게 일어나는 것이 아니라 윗 표면부터 끓는점이 낮은 THF가 빠르게 증발하기 때문에 농도 구배(gradient) 및 혼합 용매의 조성 변화에 따라 어느 정도 불균일한 증발을 일으켜 층이 생기는 것 같다.

마지막으로 용액의 농도에 따라서 아이오노머 입자의 크기가 어떤 영향을 미치는지에 대해 정량적으로 설명하기위해 SEM 이미지들 중 나노 미터 크기 아이오노머 입자의 형태를 관찰하기에 최적 조건인 PMMA 공중합체의 산 작용기의 5%를 중화시킨 시료를 사용하여 여러 농도의 아이오노머 용액을 만든 다음 관찰하였다. Figure 8을 보면 용액의 농도가 2.0×10^{-3} g/mL일 때 만들어진 입자의 크기 분포는 다른 두 묽은 농도의 용액에서 만들어진 입자들의 분포보다 더 넓은 분포도를 가진다. 그리고 입자의 크기가 150 nm 이상이 되는 입자들을 상대적으로 많이 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 용액의 농도가 2.0×10^{-3} g/mL인 경우에는 입자 크기를 나타내는 곡선이 3개의 꼭짓점을 보이는데 그 위치는 각각 약 75 nm와 115 nm 그리고 160 nm이다. 그런데 용액을 묽혀 농도를 1.0×10^{-3} g/mL와 0.5×10^{-3} g/mL로 만들면 종 모양의 단일 곡선이 보이며 그 꼭짓점은 90 nm에서 나타난다.

한편 입자 크기의 균일성에 대해 알아보기 위하여 곡선 꼭짓점 높이의 1/2이 되는 지점에서 측정한 곡선의 폭을 구해 보았다. 용액의 농도가 2.0×10^{-3} g/mL인 경우는 그 폭이 80 nm(50 nm에서 130 nm까지)이고, 농도가 1.0×10^{-3} g/mL로 묽혀지면 폭은 60 nm(65 nm에서 125 nm까지)로 줄어들었고 농도를 0.5×10^{-3} g/mL로 더 묽히면 폭도 더 줄어들어 45 nm(65 nm에서 110 nm까지)이 얻어진다. 여기서 특기할 만한 사항은 꼭짓점 높이의 1/2에서 나타내는 입자의 크기의 분포는 용액의 농도가 1.0×10^{-3} g/mL와 0.5×10^{-3} g/mL인 경우에 65-125 nm로 그리고 65-110 nm인데 이로부터 알 수 있는 것은 작은 값은 거의 동일하고 높은 쪽의 값이 줄어드는 것을 알 수 있다. 따라서 용액의 농도를 묽히면 작은 크기의 입자가 모여 평균적으로 많이 보이는 크기의 입자(여기서는 90 nm)를 만드는 것보다는 크기가 큰 입자가 덜 생기는 방향으로 아이오노머가 구형 나노 입자를 형성한다는 것이다. 이는 위에서 언급한대로 농도 2.0×10^{-3} g/mL가 되었을 때 다른 묽은 농도의 아이오노머 용액으로는 잘 만들지 않는 크기가 150 nm 이상되는 아이오노머 입자들이 상대적으로 많이 관찰된다는 것에 대한 설명이 될 수 있다.

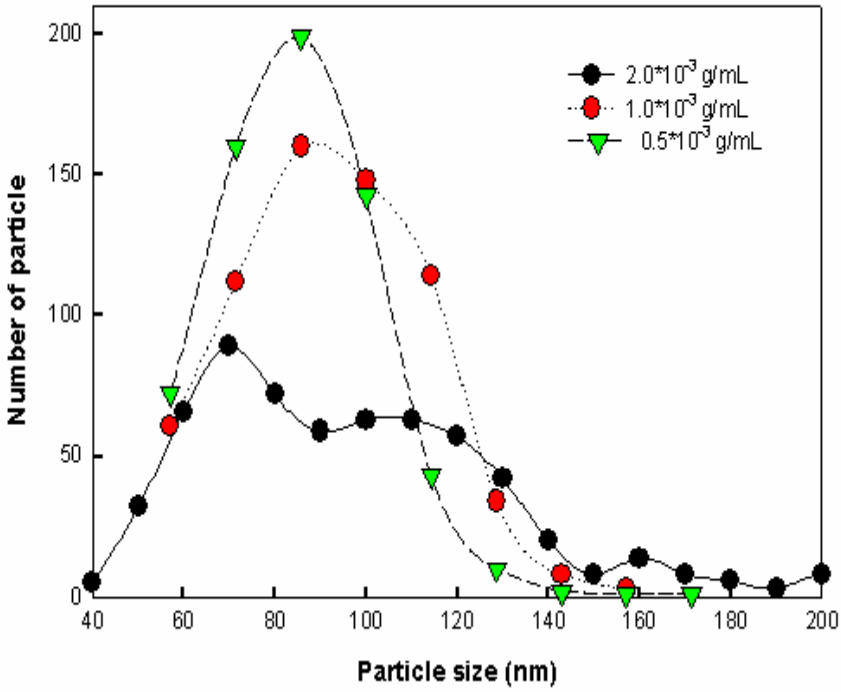


Figure 8. The number of particles as a function of particle size of PMMA copolymer containing 3.9 mol% of acid groups in various solution concentrations. Degree of neutralization was 5%.

즉, 아이오노머 용액의 농도가 진하게 되면 아이오노머 나노 입자들이 서로 가까이 접근할 가능성이 높아지고 가까이 접근한 아이오노머 입자들은 입자와 입자 사이(inter-particle)의 그리고 입자 안(intra-particle)의 이온기 끼리의 상호 작용에 의해서 크기가 큰 입자들을 만들 가능성이 높아진다.

2.4. 결론

본 연구에서는 P(MMA-3.9-MAA) 공중합체의 산 작용기 중화 정도에 따른 THF/H_2O (1/99, v/v) 혼합 용매내의 pyrene 주위 환경 변화를 분석하여 아이오노머의 임계회합농도(CAC)를 결정하고 SEM을 사용하여 회합체 크기와 모폴로지를 관찰하였다.

실험 결과를 보면 P(MAA-3.9-MAA)의 산 작용기를 중화할수록 고분자 내의 이온 함량이 증가하므로 P(MMA-co-MAA) 공중합체의 친수성이 증가하게 된다. 이는 물과 이온기간의 상호작용을 가능하게 하고 비극성 고분자가 안정한 구 형태로 회합하는 것을 방해하기 때문에 이온화 정도가 증가함에 따라 CAC값은 진한 농도로 이동함을 관찰할 수 있다.

또한 형광 실험으로 알게 된 CAC 이상의 농도에서 SEM 실험을 통해 이온 회합체들의 크기와 형태를 알아보았는데, 그 결과 중화 정도가 어느 이상이 되면 회합을 이루었던 나노 입자들의 크기는 점점 작아지고 반대로 입자의 개수는 점점 많아지면서 서로 network을 보다 더 잘 형성하고 동시에 network을 이룬 입자들 사이의 이온 결합 및 고분자 사슬의 확산 메커니즘으로 아이오노머 입자 사이의 빈 공간이 채워져 새로운 형태의 layer(층)을 형성하는 것을 알 수 있었다. 또한 산 작용기의 중화 정도가 커질수록 이온 그룹이 증가하면서 나노 입자의 크기는 작아지고 상대적으로 균일해 짐을 알 수 있었다.

마지막으로 PMMA 공중합체의 산 작용기의 5 %를 중화시킨 시료를 사용하여 여러 농도의 아이오노머 용액을 만들어서 입자 크기를 관찰한 결과, 다양한 크기의 입자를 가지고 있던 아이오노머가 농도를 묽힐수록 입자의 크기의 분포도가 좁아지는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Yeager, H. L.; Gronowski, A. A. *In ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*; Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L.; Eds.; Blackie Academic and Professional: London, U. K., *1997* p.333.
2. Yeager, H. L.; Gronowski, A. A. *In ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*; Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L.; Eds.; Blackie Academic and Professional: London, U. K., *1997* p.365.
3. Lundberg, R. D. In ionomers: *Synthesis, structure, properties and applications*; Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L.; Eds.; Blackie Academic and Professional: London, U. K., *1997* p.477.
4. Risen, Jr. W. M. *In ionomer; Characterization, Theory, and Application*; Schlick, S., Eds.; CRC Press: Boca Raton, U. S. A., *1996*: p. 281.
5. Dautzenberg, H.; Jeager, W.; Kotz, J.; Philipp, B.; Seidel, Ch.; Stscherbina, D. *Polyelectrolytes; Formation, Characterization and application*; Hanser: New York, U. S. A., *1994*; chapter 5.
6. Hara, M. In *Polyelectrolytes: Science and Technology*; Hara, M., Eds.; Marcel Dekker: New York, U. S. A., *1993*; p. 193.
7. Heiper, J.; Kenney, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* *1981*, 103, 5929.
8. Heiper, J.; Kenney, M. E. *Inorg. Chem.* *1982*, 21, 2810.
9. Eisenberg, A,; Yeager, H. L. *Perfluorinated Ionomer Membranes*; ACS symposium Series, *1982*; vol. 180.
10. Lee, R. W. U. S. patent 3,264, 272, assigned to DuPont de Nemours & Co. *1966*.
11. Schlick S. Ed.. *Ionomers; characterization, theory, and applications*, Boca Raton: CRC Press, *1996*.
12. Eisenberg A, Kim J-S. *Introduction to ionomers*, New York: John Wiley & Sons, *1998*.
13. Kim J-S. Ionomers. In: *Encyclopedia of polymer science and technology*. Kroschwitz JI, editor. New York: John Wiley & Sons, Inc., *2002*.
14. Hara, M. *In Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed; CRC Press: Boca Raton, *1996*, Vol. 5, p. 3473.

15. Peiffer, D. G.; Lundberg, R. D. *J. Polym. Sci. ; Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 1757.
16. Niezette, J.; Vanderschueren, J.; Aras L. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1984**, 22, 1845.
17. Tant M. R.; Wilkes, G. L.; Storey, R. F.; Kennedy, J. P. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.; Polym. Chem. Div.)* **1984**, 25, 118.
18. Moffitt, M.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 95.
19. Cameron, N. S.; Corierre, M. K.; Eisenberg, A. *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 1311.

제3장 *THF/H_2O* 혼합 용액 내 *P(MMA-co-MANa)* 아이오노머 *CAC*에 대한 이온기 함량의 영향

3.1. 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 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)을 동시에 지니기 때문에 고분자의 소수성 부분은 콜로이드 안쪽으로 위치하며 동시에 대부분의 친수성 부분이 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, 이온기 사이의 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 아이오노머가 소수성 물질 운반체로서 사용이 가능하다는 연구 결과가 알려짐에 따라 이 분야의 연구는 큰 관심을 끌고 있다. 따라서 물에 용해되거나 분산될 수 있는 다양한 아이오노머의 개발과 수용액에서의 아이오노머의 특성에 대한 연구가 절실히 요구된다.

한편 가장 대표적인 형광 표지물(probe)로 쓰이는 pyrene은 주변 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 그 광-물리학적인 성질이 크게 달라지므로 용액에서 일어나는 거대분자들의 회합과 마이셀 형성에 관한 연구에 널리 사용되고 있다.[15,16] Pyrene 주변의 극성이 감소하면 광 수득율이 크게 증가하고 형광 스펙트럼의 진동 띠 중 첫 번째와 세 번째 띠 세기의 비(I_1/I_3)가 감소한다. 또한 낮은 에너지 영역의 전자 전이 띠(S_2-S_0)의 위치가 334 nm에서 340 nm로 이동한다. 그러므로 들뜸 스펙트럼으로부터

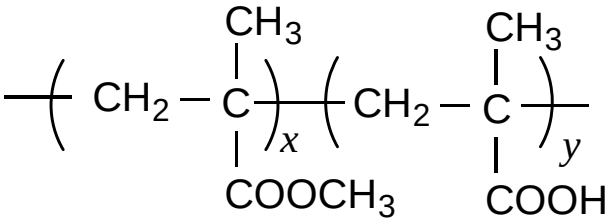
구한 340 nm 띠의 세기 I_{340}와 334 nm 띠의 세기 I_{334}의 비(I_{340}/I_{334})는 pyrene 주변의 극성 변화를 나타내주는 파라미터가 된다.[17-19] 따라서 Wu등은 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머 농도 변화에 따라 스펙트럼의 진동 띠의 상대적인 세기와 위치 변화로부터 아이오노머의 임계회합농도(critical aggregation concentration, CAC)를 결정하였다.

본 실험은 메타크릴레이트의 함량이 다른 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-메타크릴산) 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 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 관찰해 보았다.

3.2. 실험

3.2.1. 고분자 합성

Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)[P(MMA-co-MAA)] 공중합체는 감압 증류하여 정제한 단량체인 methyl methacrylate와 methacrylic acid를 개시제인 benzoyl peroxide와 같이 tetrahydrofuran (THF)에 섞은 후 65 ℃에서 라디칼 중합하여 만들었다. 중합 용액을 과량의 메탄올에 떨어뜨려 침전을 시킨 후, 그 침전된 고분자를 거름 장치를 이용하여 거르고 약 100 ℃에서 진공・건조시켰다. P(MMA-co-MAA) 공중합체의 화학 구조식은 아래와 같다.



3.2.2. 적정 및 중화

공중합체 P(MMA-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 1.0, 3.8, 7.7 그리고 12.4 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 동안 진공·건조시켰다.

3.2.3. 고분자 용액 준비

P(MMA-co-MAA) 공중합체와 산 작용기를 모두 중화시킨 아이오노머인 P(MMA-co-MANa)의 농도가 2.0×10^{-2} g/mL가 되도록 THF/H_2O (9/1, v/v) 용매에 넣고 하루 동안 강렬하게 교반하여 녹였다. 용매로 사용된 THF는 Aldrich 사로부터 구입한

것으로 정제 과정을 거치지 않고 사용하였고, 순수한 물로는 3차 증류수를 사용하였다. 잘 분산시킨 고분자 용액을 초음파 상태에서 pyrene을 6.0×10^{-6} M 를 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.

3.2.4. 형광

고분자 용액에 녹아있는 형광 표지물인 pyrene의 분광학적 성질을 측정하기 위해 AB2 Luminescence Spectrometer(Aminoco-Bowman)을 사용하였다. 방출 스펙트럼의 파장(λ_{ex})은 320 nm였고, 들뜸 스펙트럼 파장 (λ_{em})은 392 nm였으며 band pass는 2 nm이고 step size는 0.2 nm였다. 만들어진 용액을 대략 24시간 동안 상온에 유지한 후 아이오노머 농도에 따른 pyrene의 방출과 들뜸을 관찰하였다.

3.2.5. 주사전자현미경 (SEM)

Si 웨이퍼 위에 도포하여 만든 아이오노머 시료의 2차원, 3차원적인 구조를 보기 위한 현미경 실험은 S-4800 SEM[(scanning electron microscope) (Hitachi)]을 이용하였다. SEM 실험을 위한 시료를 준비하기 위해서 Si 웨이퍼 위에 위 고분자 용액을 한 방울 떨어뜨리고 바로 흡수지로 살짝 눌러 과량의 용액을 제거한 후 실온에서 약 24시간 동안 건조시켰다. 이렇게 준비된 시료를 60초 동안 백금 코팅한 후 SEM을 이용하여 시료가 만드는 나노 크기의 3차원적인 형태를 관찰하였다.

3.3. 결과 및 고찰

Pyrene의 주변 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 광 수득율이 크게 증가하고 방출 스펙트럼의 진동 띠의 세기 중 첫 번째와 세 번째 띠 세기의 비가 (I_1/I_3) 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. Figure 9에서는 THF/H_2O 혼합 용매에 이온기를 7.7 mol% 포함하고 있는 P(MMA-7.7-MANa) 아이오노머를 녹여 아이오노머 용액을 만든 후 여기에 pyrene을 첨가한 후 용액의 농도에 따라 변화하는 pyrene의 전형적 들뜸 스펙트럼을 보여준다. 이때 아이오노머 용액의 농도는 2.0×10^{-8} g/mL에서 2.0×10^{-4} g/mL로 변화시켰으며 pyrene 의 농도는 6×10^{-6} M로 고정시켰다. Figure 9의 들뜸 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 9에서는 파장의 범위가 300−360 nm 사이에서 크게 6개의 스펙트럼 띠가 보이는데 각각 307, 309, 319, 321, 334(수용액 환경 내에서의 pyrene 고유의 스펙트럼 띠) 그리고 337(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 334−337 nm 영역의 띠를 분석해서 pyrene의 광-물리학적인 성질 변화를 알아보았다. 아이오노머 용액의 농도가 증가함에 따라 334 nm의 진동 띠는 그 크기가 점점 감소하고 묽은 농도에서 보이지 않던 337 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.

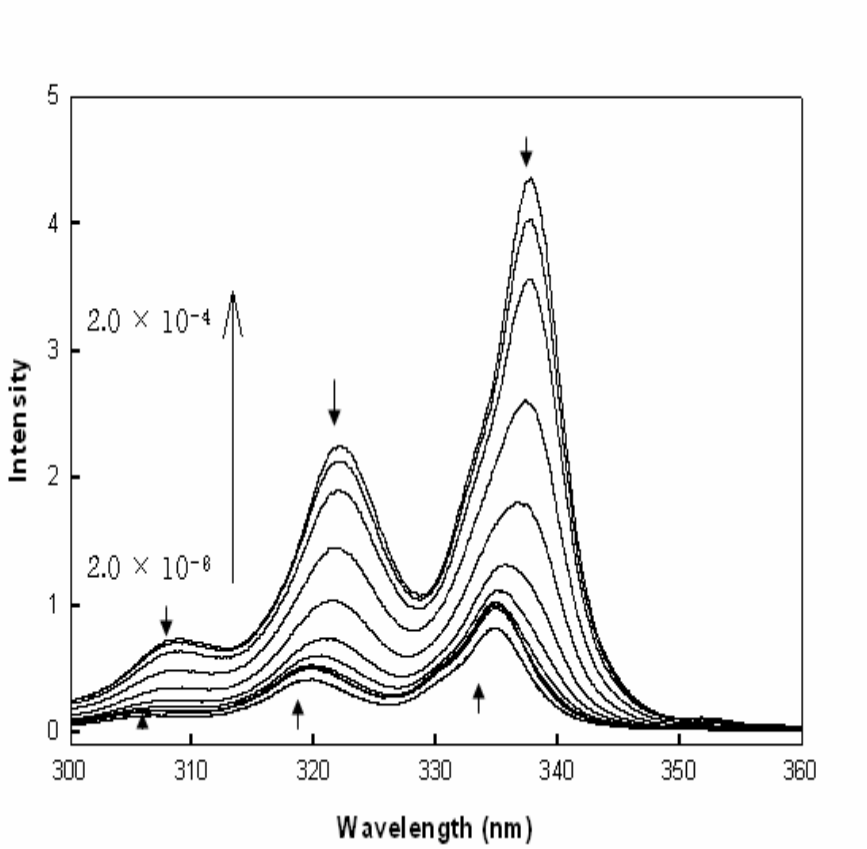


Figure 9. Excitation spectra pyrene in various concentrations of P(MMA-7.7-MANa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent (λ_{em} = 392 nm). Pyrene concentration was 6.0 × 10^{-6} M, and volume ratio of THF/H_2O was 1/99 (v/v).

Figure 10은 보다 더 자세한 형광 스펙트럼 데이터를 얻기 위해 Origin 6.1 컴퓨터 프로그램을 사용하여 들뜸 스펙트럼의 세기 값을 통하여 I_{337}/I_{334} 비를 얻은 것이고 이로부터 아이오노머의 CAC값을 결정할 수 있다. Figure 10에 다양한 이온 함량의 P(MMA-co-MAA)와 P(MMA-co-MANa) 아이오노머 용액의 농도로 I_{337}/I_{334}를 나타내었다.

세기의 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 변화를 보이지 않는다. 하지만 용액 안 아이오노머의 양이 증가하면서 아이오노머 회합체가 형성되기 시작하고, pyrene 분자는 아이오노머 회합체의 소수성 부분으로 이동하게 된다. 따라서 세기의 비율은 0.1부터 아이오노머의 이온 함량에 따라 1.4에서 1.6까지 급격하게 증가한다. 또한 아이오노머의 이온기 함량이 증가할수록 CAC 값이 진한 농도로 이동함을 알 수 있다. 산 형태의 P(MMA-co-MAA) 공중합체와 산 작용기를 중화시킨 P(MMA-co-MANa) 아이오노머의 세기의 비율에 따른 CAC 값을 결정하여 Figure 11에 나타내었다. Figure 11 (a)를 보면 먼저 작용기의 함량이 많아질수록 P(MMA-co-MAA)와 P(MMA-co-MANa)의 CAC 값이 증가한다는 것을 알 수 있다. 그리고 같은 작용기 함량일 때 P(MMA-co-MANa)의 CAC 값은 P(MMA-co-MAA)의 CAC 값보다 항상 크다는 것을 알 수 있다. 동시에 작용기의 함량이 많아질수록 P(MMA-co-MAA)와 P(MMA-co-MANa) CAC 값의 차이인 ΔCAC 값이 점점 커진다는 것을 알 수 있다(Figure 11 (b). 이러한 결과를 통해 용액 내 고분자의 상태 변화를 다음과 같이 예측할 수 있다. 고분자 내에 존재하는 이온기 및 산 작용기의 함유량이 아주 소량인 경우에는 아무래도 고분자의 소수성 성질이 친수성 성질보다 강하기 때문에 묽은 농도에서 CAC 값을 관찰할 수 있다. 하지만 이온 농도 및 산 작용기의 함량이 증가하여 고분자의 친수성이 용액 내에서 고분자의 모폴로지를 결정할 정도로 충분해 지면 이제는 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 입자를 형성하려면 고분자를 조금 더 녹여야 소수성 행동을 보여 줄 비이온성 고분자 세그먼트의 양이 충분해져 고분자가 우리가 원하는 형태를 만들 수 있을 것이다.

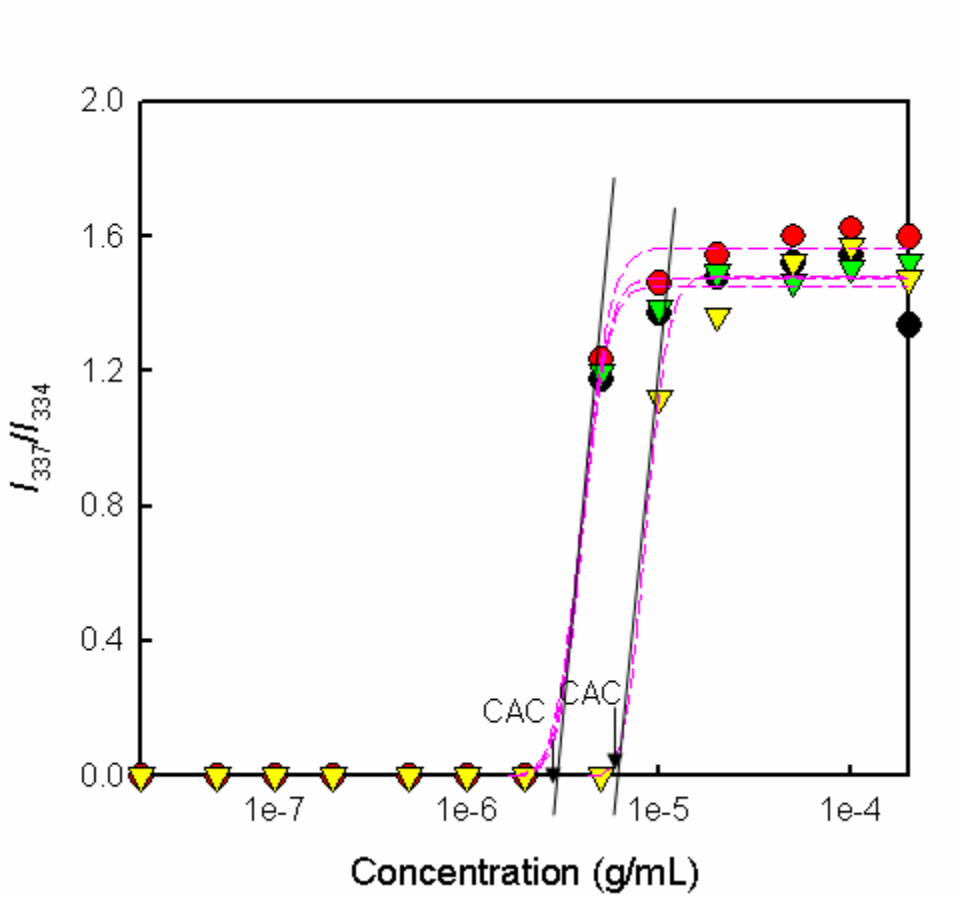


Figure 10. Plots of the intensity ratios obtained from deconvoluted excitation spectra (I_{337}/I_{334}) of pyrene in (a) P(MMA-co-MAA) copolymer in THF/water (1/99 v/v) solution as a function of ionomers concentration.
(continued)

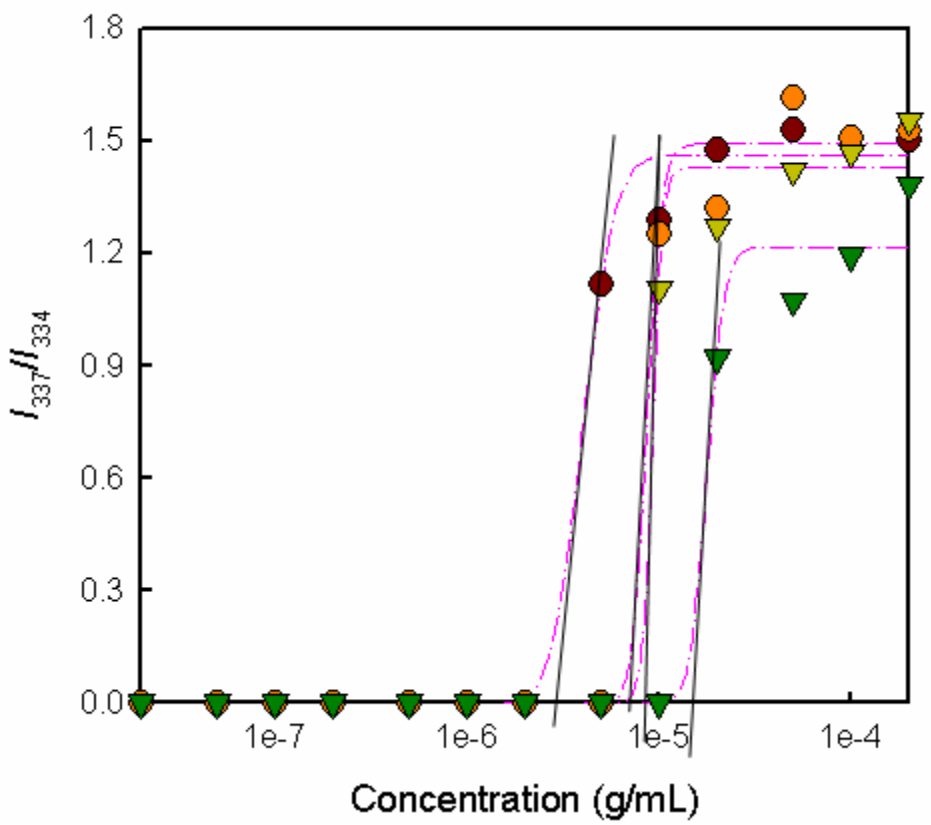


Figure 10. Plots of the intensity ratios obtained from deconvoluted excitation spectra (I_{337}/I_{334}) of pyrene in (b) P(MMA-co-MANa) ionomer in THF/water (1/99 v/v) solution as a function of ionomers concentration.
(continued)

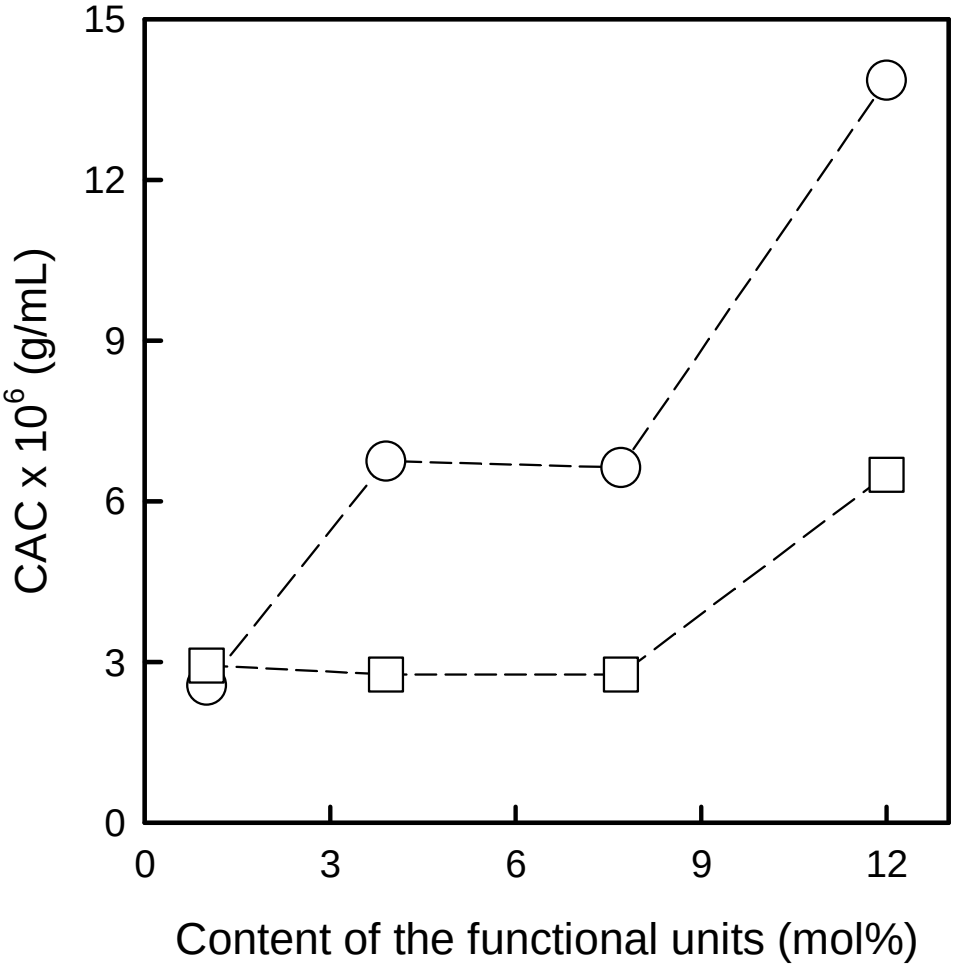


Figure 11. (a) CAC of P(MMA-co-MAA) copolymers and P(MMA-co-MANa) ionomers as a function of the contents of the functional units. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer (THF/H_2O) solution.

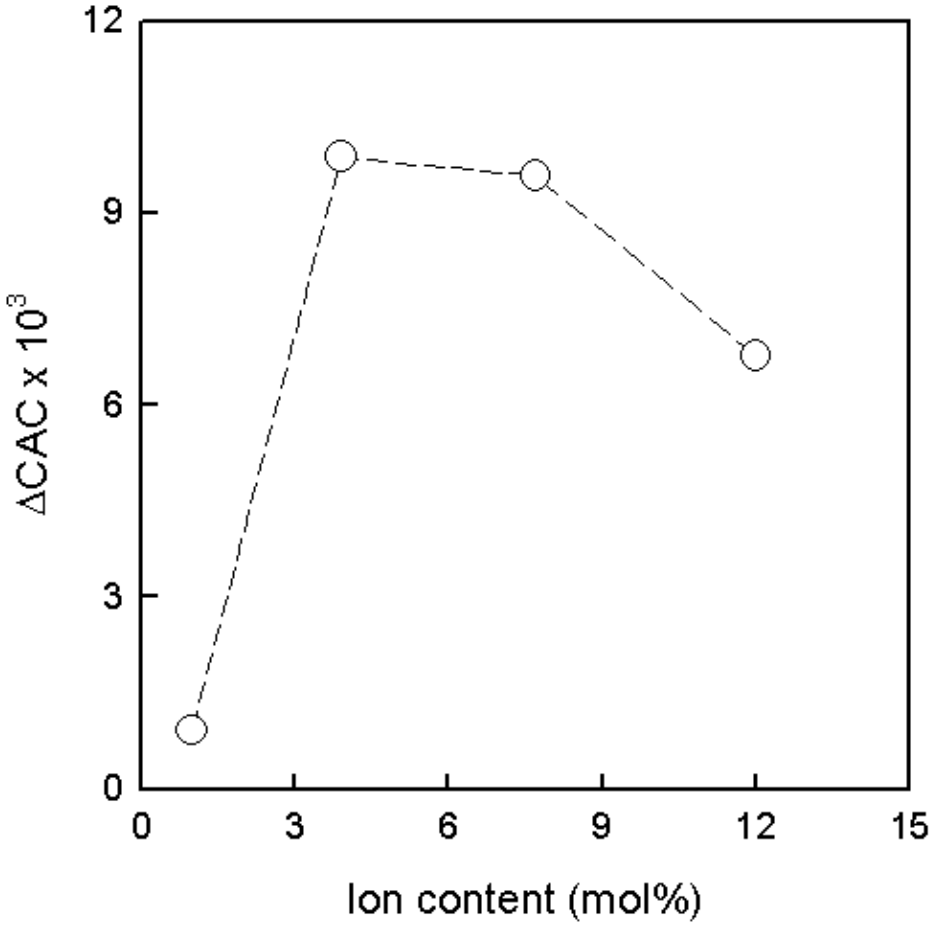


Figure 11. (b) △CAC of P(MMA-co-MAA) copolymers and P(MMA-co-MANa) ionomers as a function of the contents of the functional units. The values of CACs were obtained from the excitation spectra of pyrene in ionomer (THF/H_2O) solution.

위의 결과로부터 알 수 있는 것은 크게 3가지가 있다. 첫째, 예상한 것처럼 산 작용기 및 이온기들의 함량이 증가할수록 고분자가 용액에서 회합체를 이루기 시작하는 임계농도인 CAC 값이 증가하는데 그 이유는 산 작용기 및 이온기들이 친수성을 띠기 때문에 그 함량이 증가할수록 고분자들이 용매의 대부분을 차지하는 물과 상호작용을 할 수 있어 그만큼 회합체를 형성하는 것이 방해 받기 때문이다. 둘째, P(MMA-co-MANa)의 CAC 값이 P(MMA-co-MAA)의 CAC 값보다 큰 이유는 이온기의 친수성이 산 작용기의 친수성보다 크기 때문이다. 마지막으로 ΔCAC 값이 작용기의 농도가 증가할수록 커지는 것은 고분자의 친수성은 산 작용기의 양보다는 이온기의 양에 의해 더 큰 영향을 받기 때문에 고분자끼리 회합을 하기 위한 임계농도 증가는 산 작용기의 함량 보다는 이온기의 함량에 더 민감하기 때문이다. 그림 10(a)를 보면 비록 한번 측정하여 얻은 CAC 값이지만, P(MMA-co-MAA) 공중합체의 산 작용기가 12.4 mol%인 경우를 제외하고는 나머지 세 공중합체의 CAC 값은 5×10^{-6} g/mL로 서로 비슷하다는 것을 알 수 있다. 12.4 mol%의 경우에만 유독 CAC 값이 크게 구해진다. 아이오노머의 경우에는 이온 농도가 증가할수록 CAC 값이 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다.

한편, 세 산 작용기의 차이를 알아보기 위해서 CAC보다 진한 농도인 2.0×10^{-4} g/mL 용액으로 시편을 만들어 형성된 입자의 모양과 크기를 SEM으로 측정하였다. SEM 이미지와 입자의 개수를 비교하여 각각 Figure 12와 Figure 13에 나타내었다. Figure 12에서 보면 (a)와 (b)의 경우를 보면 산 작용기의 함유량이 충분히 적어서 고분자의 소수성 성질이 친수성 성질보다 강하게 작용하는 영역에 고분자가 있기 때문에 다양한 크기를 갖는 구형의 회합체들이 형성되는 것을 볼 수 있다. (c)의 경우에는 (a)와 (b)보다 고분자의 친수성 성질이 증가한 시료이기 때문에 고분자는 이온 회합체를 형성하기 보다는 용액에 잘 분산된 코일 형태로 존재하여 이와 같은 네트워크 형태의 구조를 만드는 것 같다.

Figure 12 (a)와 (b)에서 구한 PMMA 공중합체 입자의 다양한 크기를 Figure 13에서 정량적으로 보여준다. Figure 13을 보면 산 작용기의 함량이 1.0 mol%인 시료의 경우에 입자의 크기가 130 nm 이상이 되는 입자들을 산 작용기의 함량이 3.9 mol%인 공중합체보다 상대적으로 더 많이 형성한다는 것을 알 수 있다. 또한 Figure 13에서 알 수 있는 것은 산 작용기가 1.0 mol%와 3.9 mol%인 경우에는 입자 크기를 나타내는 종 모양의 단일 곡선이 보이며 그 꼭지점은 각각 100 nm와 167 nm에서 나타난다는 것이다.

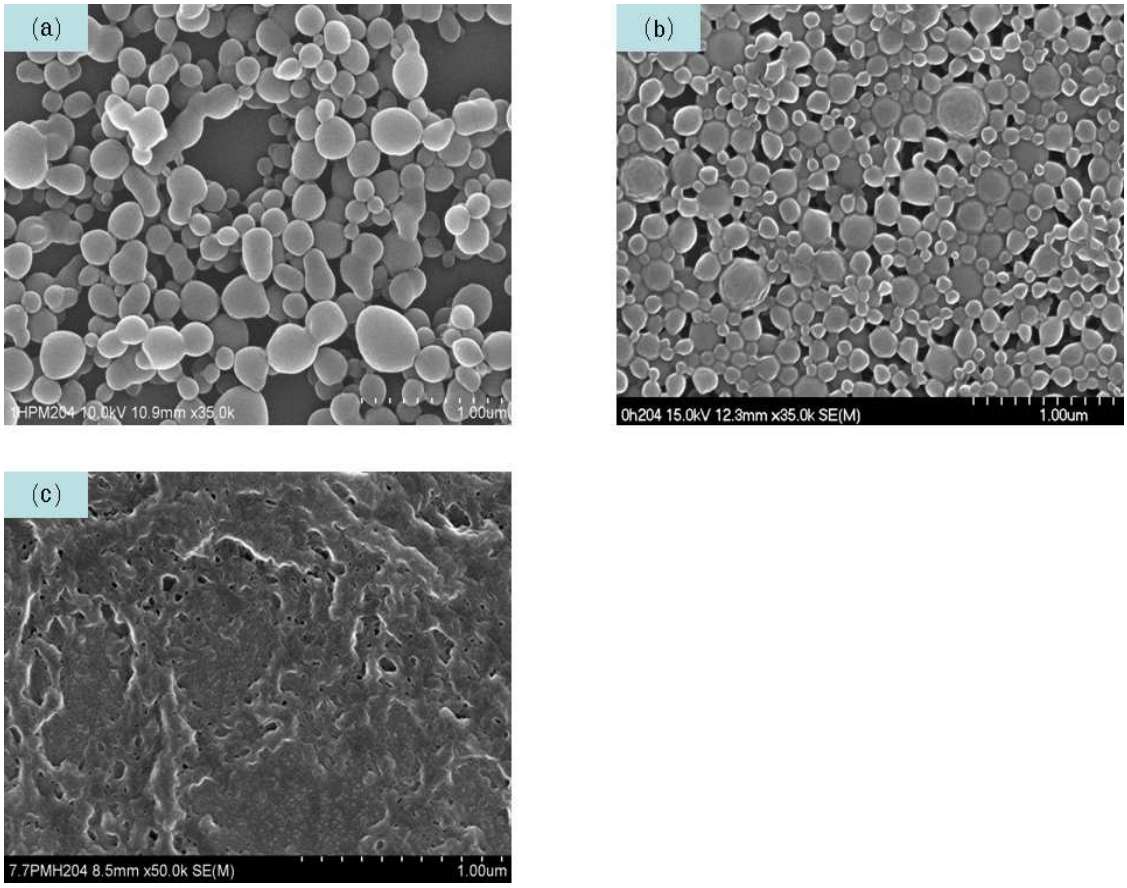


Figure 12. SEM image of P(MMA-co-MAA) containing acid groups of (a) 1.0 mol%, (b) 3.9 mol% and (c) 7.7 mol%. The solution concentrations of P(MMA-co-MAA) in THF/H_2O (1/99, v/v) were 2.0×10^{-4} g/mL.

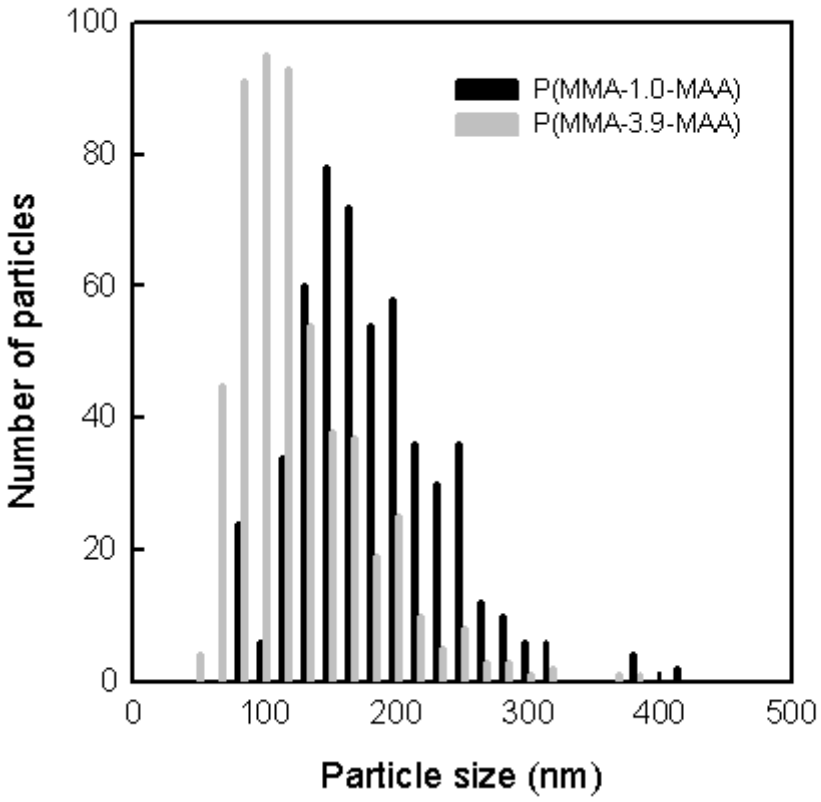


Figure 13. The number of particle as a function of particle size of PMMA copolymer containing 1.0 mol% and 3.9 mol% of acid groups. The solution concentrations of P(MMA-co-MAA) in THF/H_2O (1/99, v/v) was 2.0×10^{-4} g/mL.

한편 입자 크기의 균일성에 대해 알아보기 위하여 곡선 꼭짓점 높이의 1/2이 되는 지점에서의 곡선 폭을 구해 보았다. 산 작용기가 1.0 mol%인 경우는 그 폭이 133 nm (117 nm에서 250 nm)이고, 3.9 mol%로 산 작용기의 함량을 높으면 폭은 100 nm(67 nm에서 167 nm)로 줄어들었다. 여기서 특기할 만한 사항은 입자의 크기가 작은 쪽의 곡선은 위치가 거의 동일하고 크기가 큰 쪽의 곡선의 모양인 변화하는 것(크기가 작은 쪽으로 이동한다)을 보아 산 작용기가 증가하면 입자들이 결합하여 더 큰 입자들을 형성하기보다는 입자들의 크기가 점점 줄어들고 수는 많아지는 방향으로 아이오노머가 구형 나노 입자를 형성한다는 것을 알 수 있다. 이는 산 작용기가 1.0 mol%가 되었을 때 다른 큰 산 작용기의 아이오노머 용액으로는 잘 만들지 않는 크기가 167 nm 이상 되는 아이오노머 입자들이 상대적으로 많이 관찰된다는 것에 대한 설명이 될 수 있다. Figure 14는 산 작용기의 함량이 1.0 mol%와 3.9 mol%인 공중합체의 산 작용기를 NaOH로 100% 중화시킨 P(MMA-co-MANa) 아이오노머의 SEM 이미지이다. P(MMA-co-MAA) 공중합체의 경우에 다양한 크기를 갖는 구형의 회합체들이 형성되는 것을 볼 수 있으면, P(MMA-co-MANa) 아이오노머의 경우에는 입자들이 서로 붙어있어 구형의 회합체를 형성하기 보다는 그물망 같은 네트워크 형태의 구조를 형성한다.

지금까지는 THF/water (1/99 v/v) 용액 내에서 만들어지는 P(MMA-co-MAA) 공중합체와 P(MMA-co-MANa) 아이오노머의 회합체 형성 농도(CAC)와 용매를 실온에서 건조시켰을 때의 P(MMA-co-MAA) 공중합체와 P(MMA-co-MANa) 아이오노머의 이온 회합체 크기와 형태를 알아보았다. 이번엔 농도를 1/10로 묽혔을 때의 P(MMA-co-MAA) 공중합체와 P(MMA-co-MANa) 아이오노머의 이온 회합체 크기와 형태를 알아보기 위해 고분자 용액을 Si 웨이퍼에 떨어뜨린 후 SEM을 찍어보았다 (Figure 15). 이때 용액의 농도는 2.0×10^{-5} g/mL이다. Figure 15를 보면 P(MMA-co-MAA) 공중합체의 경우에는 산 작용기의 함량이 적으면 다양한 크기를 갖는 구형의 회합체들이 모여 네트워크를 형성하게 된다. 그런데 산 작용기의 함량이 3.9 mol%로 증가하면 그 입자의 크기는 증가하나 서로 붙어 있는 형태를 취하며 산 작용기의 함량을 더 증가시켜 7.7 mol%이 되면 이제는 네트워크 형태보다는 구멍이 있는 두꺼운 층(layer) 구조를 이룬다. 12.4 mol%로 산 작용기의 함량을 증가시키면 이제 구멍의 크기는 더 작아지고 층의 표면은 보다 더 평평해지고 매끈해진다.

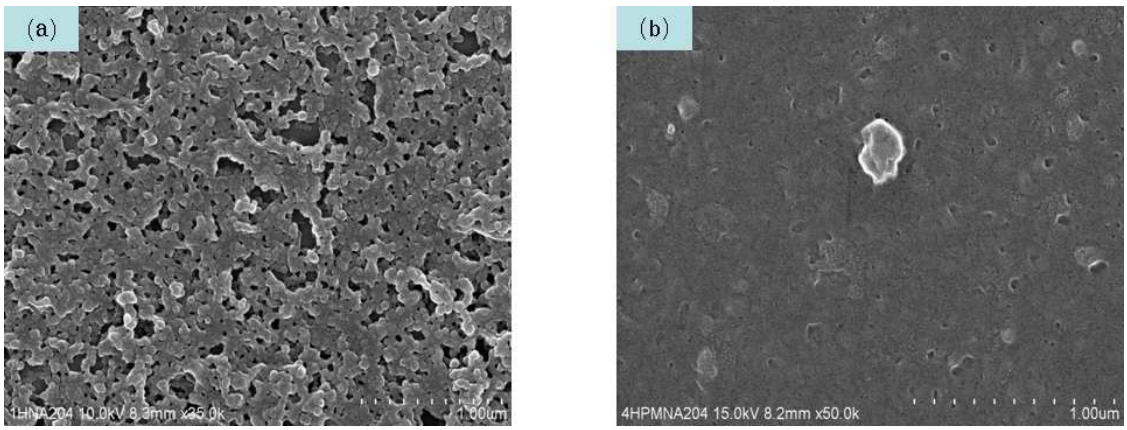


Figure 14. SEM images of P(MMA-co-MANa) containing ionic groups of (a) 1.0 mol% and (b) 3.9 mol%. The solution concentrations of P(MMA-co-MANa) in THF/H_2O (1/99, v/v) was 2.0×10^{-4} g/mL.

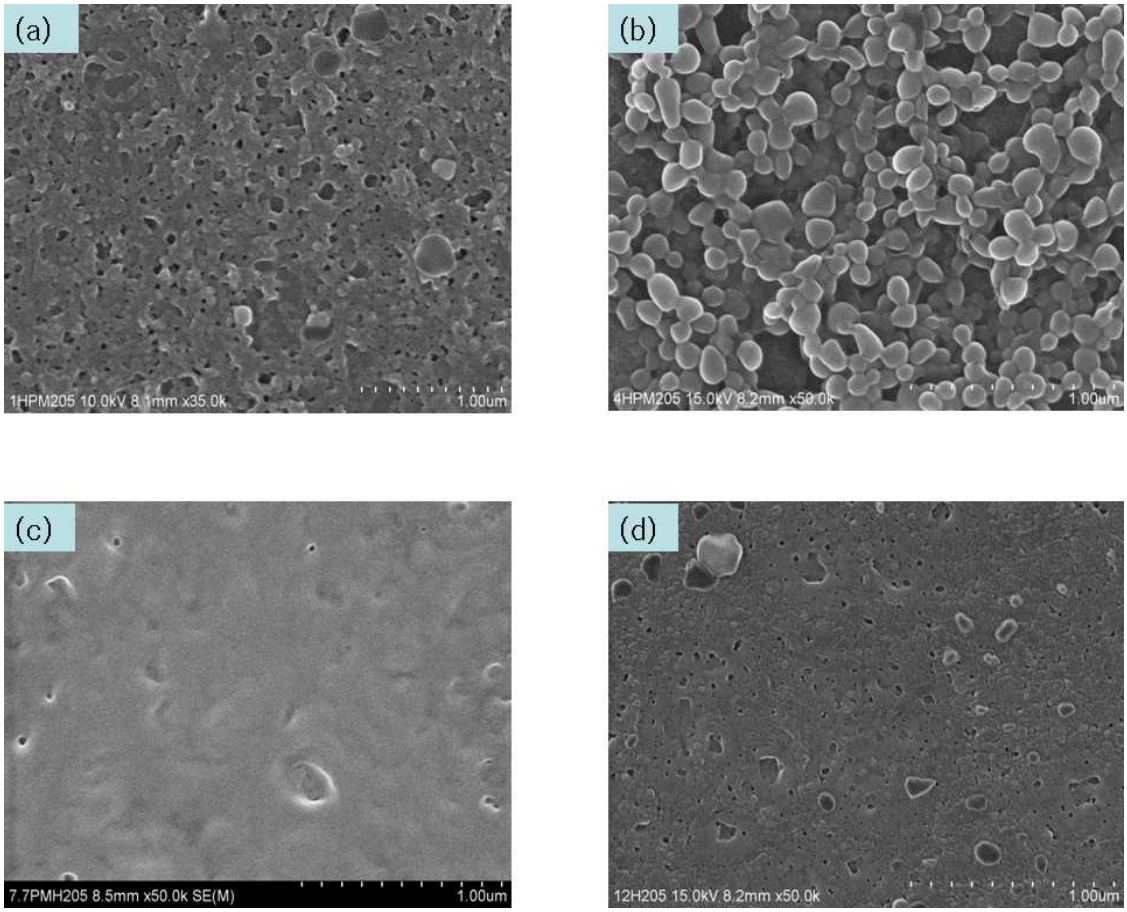


Figure 15. SEM images of P(MMA-co-MAA) containing (a) 1.0 mol%, (b) 3.9 mol%, (c) 7.7 mol% and (d) 12.4 mol% of acid groups.
The solution concentrations of P(MMA-co-MAA) and P(MMA-co-MANa) were 2.0×10^{-5} g/mL.
(continued)

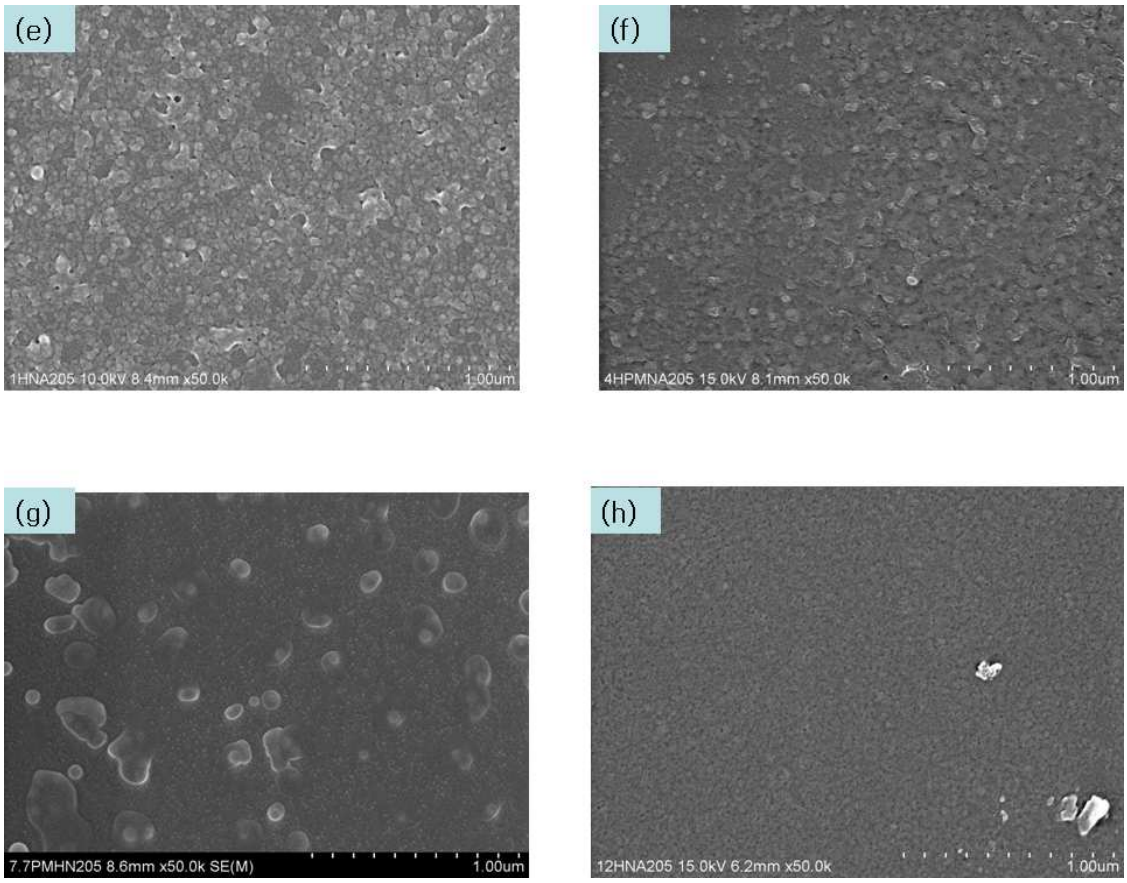


Figure 15. SEM images of P(MMA-co-MANa) ionomers containing (e) 1.0 mol%, (f) 3.9 mol%, (g) 7.7 mol% and (h) 12.4 mol% of ions. The solution concentrations of P(MMA-co-MAA) and P(MMA-co-MANa) were 2.0×10^{-5} g/mL.

이는 산 작용기가 친수성을 고분자에 부여함과 동시에 산 작용기끼리의 수소 결합에 의한 고분자 사슬과 사슬 사이의 상호 작용을 더 강하게 하여 사슬 사이의 회합(inter-chain aggregation)을 유도하기 때문이다. 또한 P(MMA-co-MANa)의 SEM 이미지를 보면 이온기의 함량에는 상관없이 모두 네트워크를 형성하는 이미지를 보여준다. 이는 NaOH로 중화된 메타크릴산과 물 분자 사이의 인력이 증가하여 약한 주사슬(비극성 분자) 간의 상호작용을 이기게 되기 때문에 고분자의 친수성이 증가하여 비극성 고분자만으로 구형의 회합체를 형성하기 보다는 각각 고분자 사슬이 가지고 있는 이온기 사이의 상호작용이 가능해지기 때문에 고분자 입자간의 네트워크가 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

3.4. 결론

본 연구에서는 메타크릴산의 함량이 1.0, 3.8, 7.7 mol%와 12.4 mol%인 폴리(메틸-co-메타크릴레이트) 아이오노머를 THF/H_2O (9/1, v/v)에 녹인 후 6.0 × 10^{-6} M pyrene을 표지물로 사용하여 형광 스펙트럼을 통하여 임계 회합 농도(CAC)를 결정하였다. 그리고 SEM을 통하여 수용액 내에서 형성되는 회합체(혹은 유사-micelle 입자)의 크기와 형태를 관찰하였다.

실험 결과를 보면 P(MMA-co-MAA) 공중합체의 산 작용기의 농도를 달리하여 CAC를 측정한 결과 12.4 mol%를 제외하고 거의 차이가 없었으며, 이를 NaOH로 100% 중화시킨 경우에는 산 작용기가 증가할수록 CAC값이 증가함을 볼 수 있었다. 이는 공중합체의 산 작용기 함량이 증가함에 따라 극성 성질이 증가하게 되어 물과 이온간의 상호 작용이 강해져 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 입자를 형성하지 못하기 때문이다. 또한, 산 작용기의 함량이 증가하거나 산 작용기를 중화시켰을 경우는 친수성이 증가하기 때문에 구형의 회합체를 이루기보다는 서로 네트워크를 형성한다.

참고 문헌

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

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

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

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

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

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

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

(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*, ***1990***, 6, 1437.

(16) C. Wu and S. Q. Zhou, *Macromolecules,* ***1995***, 28, 8381.
(17) B. L. Van Duuren, *Chem. Rev.,* ***1963***, 63, 325.
(18) K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.,*, ***1977***, 99, 2039.
(19) D. C. Dong and M. A. Winnik, *Can. J. Chem.,* ***1984***, 62, 2560.

제4장 *P(S-co-SSA)* 랜덤 공중합체의 *CAC*와 형태에 미치는 유기염의 영향

4.1 서론

1970년대 이래로 스타이렌 아이오노머의 기계적 성질과 형태학에 관한 연구는 여러 연구기관에 의해 광범위하게 수행되어져 왔다.[1-19] 그러나 폴리스타이렌 아이오노머에 첨가된 유기염의 영향에 대해서는 그다지 많은 연구가 이루어지지 않았다. Lundberg는 술폰화 폴리스타이렌 (1~5 mol% 이온기)의 유리전이온도(glass transition temperature (T_g))에 대한 가소제의 영향을 연구하였는데 글리세롤과 같은 극성 가소제(plasticizer)를 사용하였을 때에는 cluster T_g가 상대적으로 낮은 온도로 떨어진다는 것을 관찰하였다.[20] 그 이유는 극성 가소제가 아이오노머의 multiplet 안으로 들어가 이온간의 상호작용을 방해하며, 그 결과 약해진 이온 사이의 상호작용으로 인해 ion hopping이 보다 더 낮은 온도에서 일어나 cluster T_g가 훨씬 낮은 온도에서 나타나기 때문이라고 하였다. 또한, 비극성 가소제의 영향은 Bazuin과 Eisenberg에 의해서 연구되었는데 이들은 폴리스타이렌을 기본으로 한 아이오노머에 다이에틸벤젠을 첨가하였을 때, 가소제의 함량에 따라 cluster T_g와 matrix T_g가 평행하게 감소한다는 것을 알아내었다.[21]

Orler와 Moore 등은 벤젠술포네이트 나트륨염(SBS), 도데실벤젠(DB), 도데실벤젠술포네이트 나트륨염(SDBS)과 같은 세 종류의 가소제를 술폰화 폴리스타이렌에 넣어 T_g의 변화를 연구하였다.[22] 연구 결과, SDBS와 SBS는 matrix T_g에는 영향을 주지 않고 cluster T_g만을 떨어뜨린다는 것을, 그리고 DB는 다른 비극성 가소제처럼 matrix T_g와 cluster T_g를 동시에 떨어뜨린다는 것을 보고하였다. 최근 Nah 등은 첨가제인 소듐 *p*-톨루엔 술포네이트와 카복실레이트 염인 *p*-톨루에이트를 폴리(스타이렌-co-소듐 메타크릴레이트)와 폴리(스타이렌-co-소듐 스타이렌술포네이트)에 첨가한 후 이들의 기계적인 성질에 대한 데이터를 얻고 이들을 순수한 아이오노머로 얻은 결과와 비교하여 첨가제의 구조와 함량이 아이오노머의 기계적인 성질에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 그 결과 유기염의 일부는 탄성률을 증가시킴으로써 충전제(filler)로 작용하지만 일부는 cluster T_g를 떨어뜨림으로써 가소제로서 작용한다는 것을 알아내었다.[23] 지금까지의 연구 결과들을 보면 아이오노머에 첨가되는 가소제의 양과 종류에 따라 아이오노머의 T_g가 변함을 알 수 있다. 이와 같이 기계적인 성질에 대한 연구는 많은 반면에

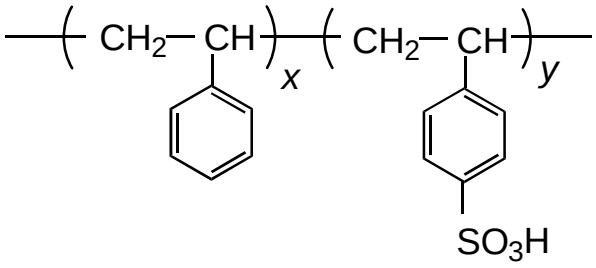
수용액 상태에서 가소제가 아이오노머에 첨가된 유기염의 영향에 대해서는 그다지 많은 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 폴리(스타이렌-co-스타이렌술폰산)[P(S-co-SSA)] 공중합체를 이용하여 기계적인 성질에서 matrix T_g에는 영향을 주지 않고 cluster T_g만을 떨어뜨리는 가소제 중 하나인 도데실벤젠술포네이트 나트륨염(SDBS)을 양을 달리 하며 수산화나트륨으로 중화시킨 폴리스타이렌 술포네이트 아이오노머에 첨가하고 이들이 수용액에서 이루는 콜로이드 입자 형성에 대해 알아보고 Si 웨이퍼 위에서 형성하는 입자의 크기를 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 관찰해 보았다.

4.2. 실험

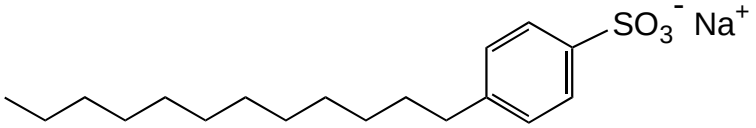
4.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-co-스타이렌 술폰산)[P(S-co-SSA)] 공중합체는 벌크 자유라디칼 중합하여 얻은 폴리스타이렌[(PS), M_w = ca. 500,000]을 Makowski 등의 방법을 변형하여 술폰화시켜 만들었다. 즉 1,2-다이클로로에탄에 PS를 녹여 60℃로 가열한 후, 이 고분자 용액에 황산과 초산무수물을 혼합하여 만든 술폰화 시료를 서서히 첨가하였다. 그리고 이 용액을 60 ℃에서 1시간 동안 교반시켰다. 이 용액에 메탄올을 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 잔류하는 용매를 제거하기 위해 증류수로 수 회 닦아주었다. 여기서 얻은 술폰화된 폴리스타이렌을 100 ℃에서 24시간 동안 진공·건조시켰다. 공중합체의 화학구조식을 아래에 나타내었다.



4.2.2. 적정과 중화

폴리(스타이렌-co-스타이렌 술폰산)의 산 농도(mol%)를 알기 위해 일정량의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1, v/v)에 녹여서 페놀프탈레인 지시약 5방울을 떨어뜨린 후 0.05 N NaOH/메탄올 용액으로 적정하였는데 고분자의 술폰산 단위체의 농도는 2.8 mol%임을 알 수 있었다. 이 공중합체에 첨가한 도데실벤젠술포네이트 나트륨염(SDBS) 유기염의 양은 [유기염/공중합체의 산 작용기]의 비율이 각각 1/1, 2/1 그리고 4/1이 되게 넣었다. 이렇게 만들어진 공중합체와 유기염을 함께 섞은 후 0.2 N NaOH/메탄올을 사용하여 공중합체의 산 작용기를 100% 중화하여 공중합체를 아이오노머 [P(S-co-SSNa)]로 만들었다. 중화된 시료는 냉동·건조시켜 분말 상태의 시료로 얻었고, 이렇게 얻어진 각각의 아이오노머들을 적당한 온도에서 1일 동안 진공·건조하였다. SDBS 유기염의 화학 구조식을 아래에 나타내었다.



4.2.3. 고분자 용액 준비

[유기염/P(S-co-SSNa)] 아이오노머의 농도가 2.0×10^{-2} g/mL가 되도록 순수한 THF에 넣고 하루 동안 강렬하게 교반하여 녹였다. 용매로 사용된 THF는 Aldrich 사로부터 구입한 것으로 정제 과정을 거치지 않고 사용하였고, 순수한 물로는 3차 증류수를 사용하였다. 잘 분산시킨 고분자 용액을 초음파 상태에서 pyrene을 6.0×10^{-6} M로 함유하고 있는 물에 한 방울씩 가하여 용액의 최종 농도가 2.0×10^{-4} g/mL가 되게 하면서, 혼합 용매의 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.

4.2.4. 형광

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

4.2.5. 주사전자현미경

Si 웨이퍼 위에 도포하여 만든 아이오노머 시료의 2·3차원적인 구조를 보기 위한 현미경 실험은 S-4800 SEM(Hitachi)을 이용하여 수행하였다. SEM 실험을 위한 시료를 준비하기 위해서 Si 웨이퍼 위에 위의 고분자 용액을 한 방울 떨어뜨리고 바로 흡수지로 살짝 눌러 과량의 용액을 제거한 후 실온에서 약 24시간 동안 건조시켰다. 이렇게 준비된 시료를 40초 동안 백금 코팅한 후 SEM을 이용하여 시료의 형태를 관찰하였다.

4.3. 결과 및 고찰

가장 대표적인 형광 표지물(probe)로 쓰이는 pyrene은 주변 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 그 광-물리학적인 성질이 크게 달라지므로 용액에서 일어나는 거대분자들의 회합과 마이셀 형성에 관한 연구에 널리 사용되고 있다.[24,25] Pyrene 주변의 극성이 감소함에 따라 광 수득율이 크게 증가하고 형광 스펙트럼의 진동 띠의 세기 중 첫 번째와 세 번째 띠 세기의 비가 (I_1/I_3) 감소한다. 또한 낮은 에너지 영역의 전자전이 띠 (S_2-S_0)의 위치가 333 nm에서 338 nm로 이동한다. 그러므로 들뜸 스펙트럼으로 구한 338 nm 띠의 세기 I_{338}와 333 nm 띠의 세기 I_{333}의 비(I_{338}/I_{333})는 pyrene 주변의 극성 변화를 나타내주는 파라미터가 된다.[26-28] 따라서 Wu 등은 술폰화된 아이오노머 농도 변화에 따라 스펙트럼의 진동 띠의 상대적인 세기와 위치 변화로부터 아이오노머의 CAC를 결정하였다. 하지만 방출 스펙트럼은 들뜸의 파장(λ_{ex})에 따라 변화가 일어나는 단점이 있기 때문에 본 연구에서는 다음과 같은 방법을 사용하여 CAC를 결정하였다.

Figure 16은 THF/물 혼합용매 내의 랜덤 술폰화된 아이오노머의 다양한 농도에 따른 pyrene의 전형적인 들뜸 스펙트럼을 보여준다. 술폰화된 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 pyrene의 들뜸 스펙트럼 진동 띠가 변화함을 알 수 있는데 이를 통하여 용액 안에서 일어나는 pyrene 주위 환경 변화를 예측할 수 있다. Figure 16을 보면 띠의 최대 값은 306, 311, 320, 324, 330, 334 nm(수용액 환경 내에서의 pyrene의 성질) 그리고 340 nm(소수성 환경 내에서의 pyrene의 성질) 7개의 파장에서 나타난다. 하지만 낮은 파장에서 나타나는 진동 띠는 큰 변화를 보여주지 않기 때문에 이를 분석하여 용액 내 pyrene 주위 환경을 예측하기에는 어려움이 따른다. 하지만 아이오노머의 농도가 증가함에 따른 334 nm ~ 340 nm의 진동 띠의 변화 정도는 크기 때문에 이를 통해 pyrene의 광-물리학적인 성질 변화를 쉽게 관찰할 수 있다. 아이오노머의 농도가 증가함에 따라 334 nm의 진동 띠는 그 크기가 점점 감소하고 묽은 농도에서 보이지 않던 340 nm의 진동 띠는 증가하게 된다. 이는 pyrene 주변의 환경이 극성에서 비극성으로 바뀜에 따라 pyrene 분자들이 친수성 부분에서 소수성 부분으로 이동하기 때문이다. 또한 진한 농도에서 조차 334 nm에서 생성되는 띠가 존재하는데 이를 통하여 pyrene이 소수성 부분으로 모두 이동된 것이 아니라 어느 정도 용액 자체에 분산되어 있음을 알 수 있다.

Figure 17에 삽입된 그림은 형광 스펙트럼 데이터를 더 자세히 알아보기 위해 Peakfit (SPSS Inc.) 컴퓨터 프로그램을 사용하여 들뜸 스펙트럼을 7개 Gaussian 피크로 분리한 것인데 확연히 보이는 것은 4개의 피크이다. 농도 변화에 따른 각각의 스펙트럼을 위의 과정을 통해 분석하여 얻어진 peak 3과 peak 4의 상대적인 면적 변화(A_{340}/A_{334}) 또는 peak의 높이 변화(H_{340}/H_{334})로부터 아이오노머의 CAC 값을 결정할 수 있다. Figure 17에 PSSNa 아이오노머의 농도에 따른 면적 비율로 결정된 CAC 값을 나타내었다. 스펙트럼의 면적 비율을 보면 A_{340}/A_{334} = 0.15 이하에서는 아이오노머의 농도가 대단히 묽기 때문에 pyrene 분자 대부분은 물 분자 주위에 분산되어 있어 특별한 변화를 보이지 않는다. 하지만 용액 내 아이오노머의 농도가 증가하면서 아이오노머 회합체는 형성되기 시작하고, pyrene 분자는 아이오노머 회합체의 소수성 부분으로 이동하게 된다. 따라서 peak 4의 크기는 증가하고 peak 3의 크기는 감소됨에 따라 스펙트럼 면적 비율은 0.15부터 최대 5.84까지 급격하게 증가한다. 그리고 수용액의 pyrene이 소수성 부분으로 일정량 이동하면 더 이상 변화를 보여주지 않고 대체로 일정한 면적 비율 값을 갖는다. Figure 16과 같은 방법을 이용하여 유기염의 양을 달리하여 P(S-2.8-SSA) 공중합체와 섞은 후 100% 중화시킨 아이오노머들의 CAC값을 결정하여 Figure 18과 Table 2에 나타내었다.

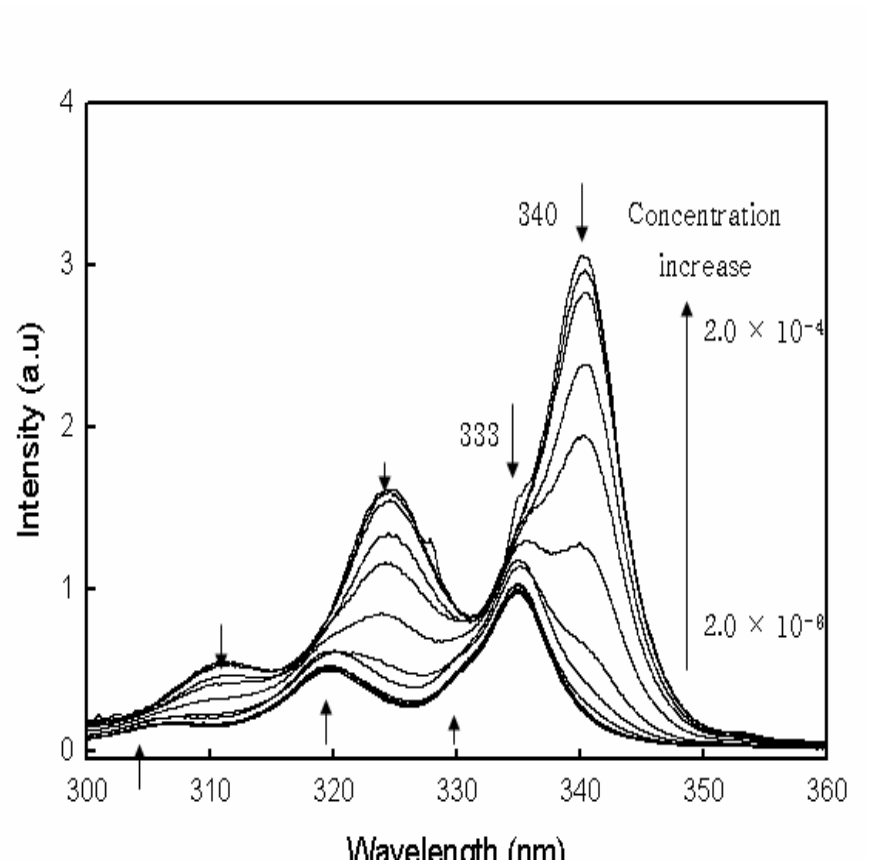


Figure 16. Excitation spectra of pyrene in various concentrations of P(S-2.8-SSNa) ionomer in THF/H_2O mixed solvent (λ_{em} = 392 nm). Pyrene concentration was 6 × 10^{-6} M and volume ratio of THF/H_2O was 1/99(v/v).

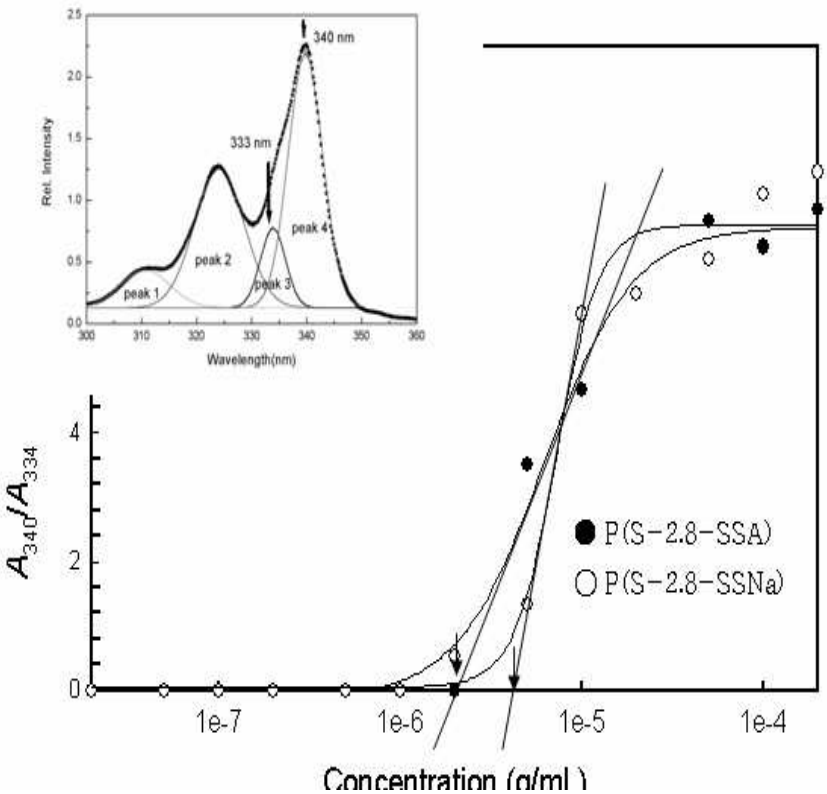


Figure 17. Plot of the area ratio obtained from deconvoluted excitation spectra (A_{340}/A_{334} or peak4/peak3) of P(S-2.8-SSA) and P(S-2.8-SSNa) ionomer as a function of ionomer concentration in solution. The inset shows deconvonluted excitation spectra of pyrene in 2.0×10^{-4} g/mL of P(S-2.8-SSNa).

Table 2. Summary of CAC (critical aggregation concentration) of P(S-2.8-SSA) copolymer, P(S-2.8-SSNa) ionomer and ionomer mixtures with SDBS in copolymer solution.

copolymers	ratio of SDBS to ionic groups of ionomer	CAC (g/mL)
P(S-2.8-SSA)	0	3.0 (±1.0) × 10^{-6}
P(S-2.8-SSNa)	0	2.9 (±1.1) × 10^{-6}
	1	1.6 (±0.1) × 10^{-6}
	2	4.2 (±1.1) × 10^{-6}
	4	3.5 (±0.0) × 10^{-6}

Figure 18과 Table 2에서 보면 주사슬의 극성 값이 비교적 작은 P(S-2.8-SSNa) 아이오노머(극성 = 0.168)에 극성 가소제인 도데실벤젠술포네이트 나트륨염(SDBS)의 양이 증가할수록 CAC값이 증가함을 볼 수 있다. 하지만, 유기염의 양을 1:1로 섞은 경우 갑자기 CAC값이 감소함을 볼 수 있다. 이를 확인하기 위해 반복적으로 CAC값을 측정해서 원인을 찾기에 시간이 부족하여 우선 적으로 나머지 데이터를 바탕으로 결과를 나타내었다. 그 결과 극성이 작은 P(S-2.8-SSNa) 아이오노머의 경우 친수성 성질보다는 소수성 성질이 강하기 때문에 묽은 농도에서 CAC값을 관찰할 수 있다. 하지만 극성 가소제인 SDBS를 첨가할수록 친수성이 증가하게 되어 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 셀을 형성하려면 고분자를 조금 더 녹여야 할 것이다.

수용액내에서 P(S-2.8-SSA) 공중합체와 유기염간에 이온 회합체 크기와 형태를 알아보기 위하여 CAC 보다 높은 농도인 2.0 × 10^{-4} g/mL의 고분자 용액을 Si-웨이퍼에 떨어뜨린 후 SEM을 찍어 본 것이다(Figure 19). Figure 19에서 보면 유기염을 첨가하지 않은 경우에는 입자의 크기가 일정하면서 촘촘하게 network을 이루고 있다. 첨가한 유기염의 양이 아이오노머의 이온기의 함량의 2배가 될 때까지도 모폴로지는 크게 변하지 않았다. 이는 첨가된 SDBS가 수용액 상태에서는 대부분 SDBS만으로 이루어진 마이셀(지름 : 수 nm)을 형성하기 때문에 어느 정도 첨가해서는 고분자의 형태를 변화

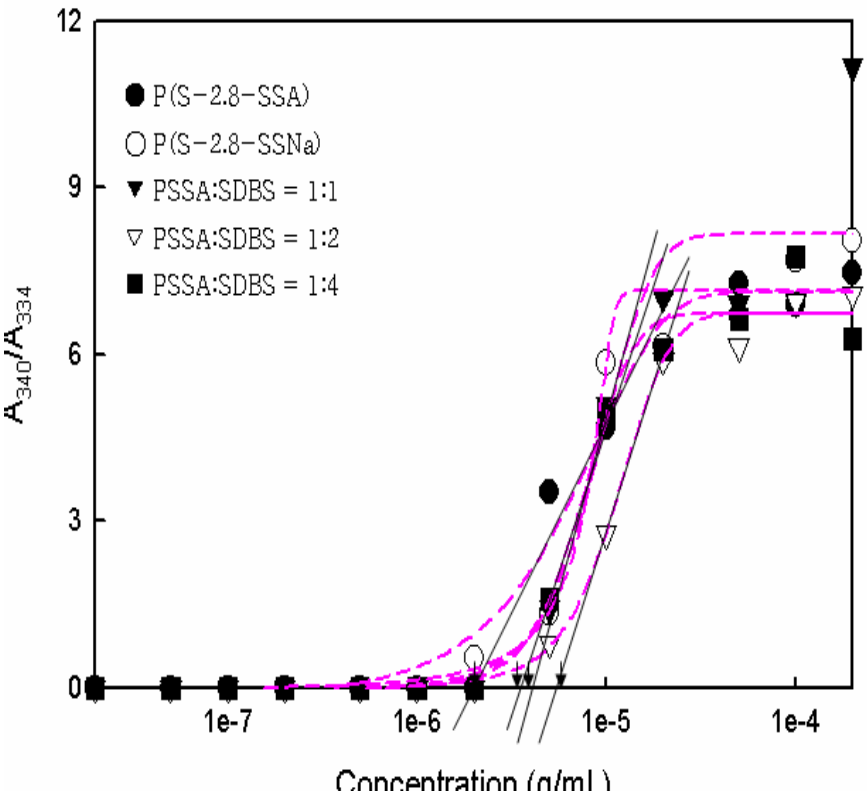


Figure 18. Plots of the area ratios obtained from deconvoluted excitation spectra (A_{340}/A_{334}) of pyrene in solutions containing P(S-2.9-SSA) copolymer, its ionomer form and ionomers containing organic salts as a function of copolymer concentration in solution.

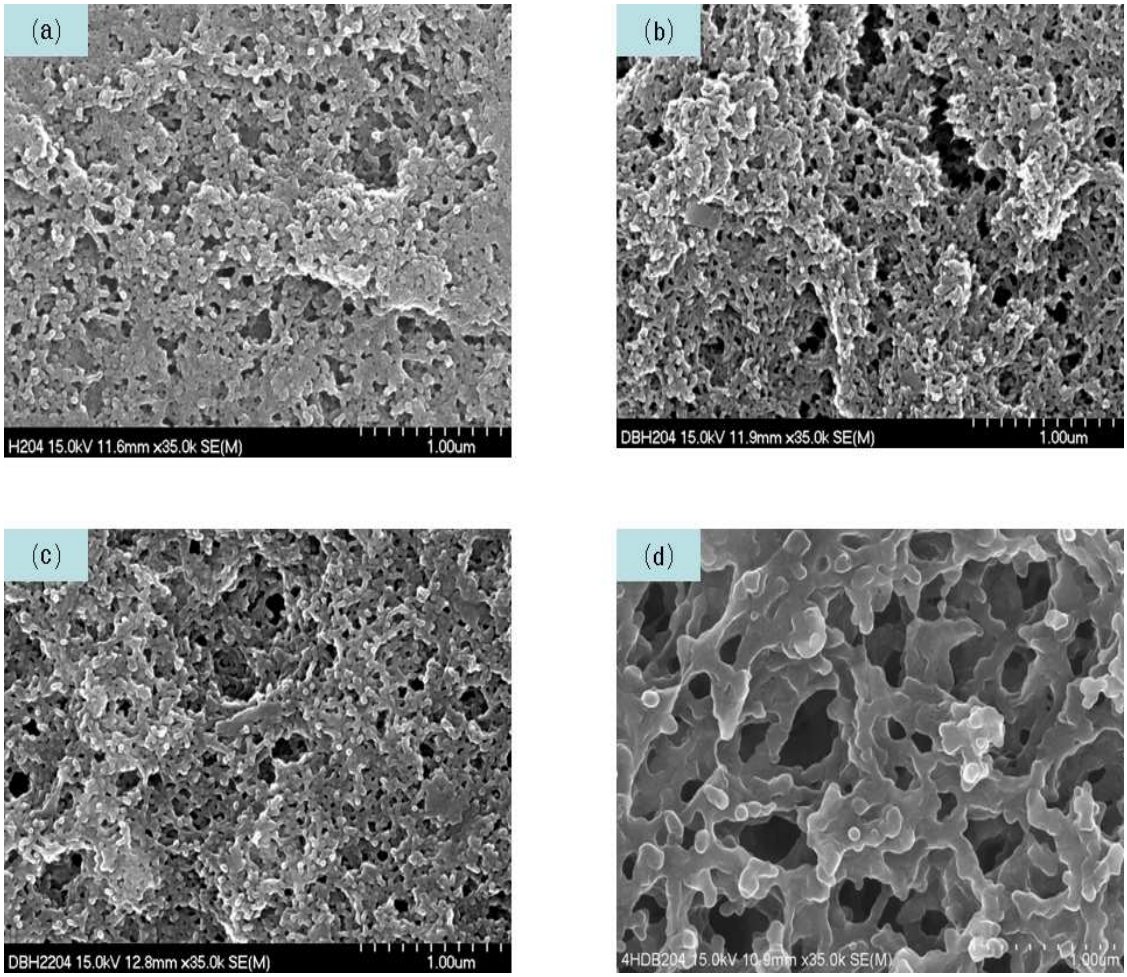


Figure 19. SEM image of cast samples of (a) PSSA copolymer containing 2.8 mol% of acid groups and ionomers containing various amounts of organic salts [(b) 1 : 1, (c) 1 : 2, (d) 1 : 4]. The concentrations of P(S-co-SSA) and P(S-co-SSNa) ionomers in THF/H_2O (1/99, v/v) were 2.0 × 10^{-4} g/mL.

시키지 못하기 때문이라고 생각된다. 하지만 수용액의 경우에도 충분히 많은 양의 SDBS를 아이오노머 수용액에 넣어 주면 이제 여분의 SDBS가 아이오노머와 상호작용을 하여 아이오노머의 수용액에서의 행동에 영향을 준다. 여분으로 존재하는 SDBS의 이온기들은 이제 아이오노머의 이온기와 상호작용하여 이온 회합체를 이루기 시작한다. 만일 이 가정이 옳다면 아이오노머의 이온기들은 아이오노머의 이온기와의 상호작용보다는 자유로이 움직일 수 있는 SDBS의 이온기와 결합하게 되어 아이오노머 사슬은 전체적으로 보아 마치 이온기가 전부 가려져 있는 비이온성 고분자처럼 행동할 것이다. 이 경우에 예상할 수 있는 것은 입자의 크기가 아이오노머가 만드는 입자의 크기보다는 약간 커져야 한다는 것인데 아마도 이것이 본 실험에서 관찰된 결과인 것 같다.

마지막으로 Si 웨이퍼 위의 P(S-co-SSNa) 아이오노머의 회합체의 크기와 형태를 알아보기 위해 아이오노머를 순수한 THF 용매에 녹인 후 시료를 만들고 SEM을 이용하여 아이오노머의 형태를 얻었다(Figure 20). 이때 사용한 용매는 THF인데 이 용매는 폴리스타이렌에 대한 좋은 용매이고 끓는점이 낮아 쉽게 증발한다는 장점을 가지고 있다. 용액의 농도는 앞의 실험과 같은 2.0×10^{-4} g/mL이다. Figure 20을 보면 SDBS 유기염을 첨가하지 않은 P(S-2.8-SSNa) 아이오노머를 보면 용매인 THF가 아이오노머들이 회합체를 이루기 전에 증발되기 때문에 아이오노머는 불규칙적인 구멍을 많이 포함하는 층 구조를 이루게 된다. 한편 유기염을 첨가하면 작은 크기의 구형 입자들이 촘촘히 네트워크를 형성하다가 유기염의 양이 더 증가할수록 입자의 크기가 일정하지 않게 커지고 입자들 사이의 결합이 이루어진다. 유기염을 아이오노머의 이온기의 양보다 4배 더 넣었을 경우에 아이오노머는 다시 아주 큰 구멍을 가진 불규칙인 층을 이룬다.

위의 결과로부터 알 수 있는 것은 양쪽성(amphiphilic) 유기염인 SDBS의 이온기들이 아이오노머의 이온기들과 이온 회합 안에 섞여서 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 입자를 형성하는 것을 쉽게 한다. SDBS를 아이오노머의 이온기 함량과 같은 양을 넣은 경우에는 SDBS의 일부가 역미셀(reverse micelle)을 이룰 것이고 일부는 아이오노머의 이온기와 상호작용을 하여 짝을 이룰 것이다. 이 경우에 아이오노머는 어느 정도 회합체도 이루고 어느 정도는 층 구조를 이루게 된다. 한편 SDBS를 2배 정도 넣은 시료의 경우에는 대부분의 아이오노머의 이온기가 SDBS의 이온기와 충분히 상호

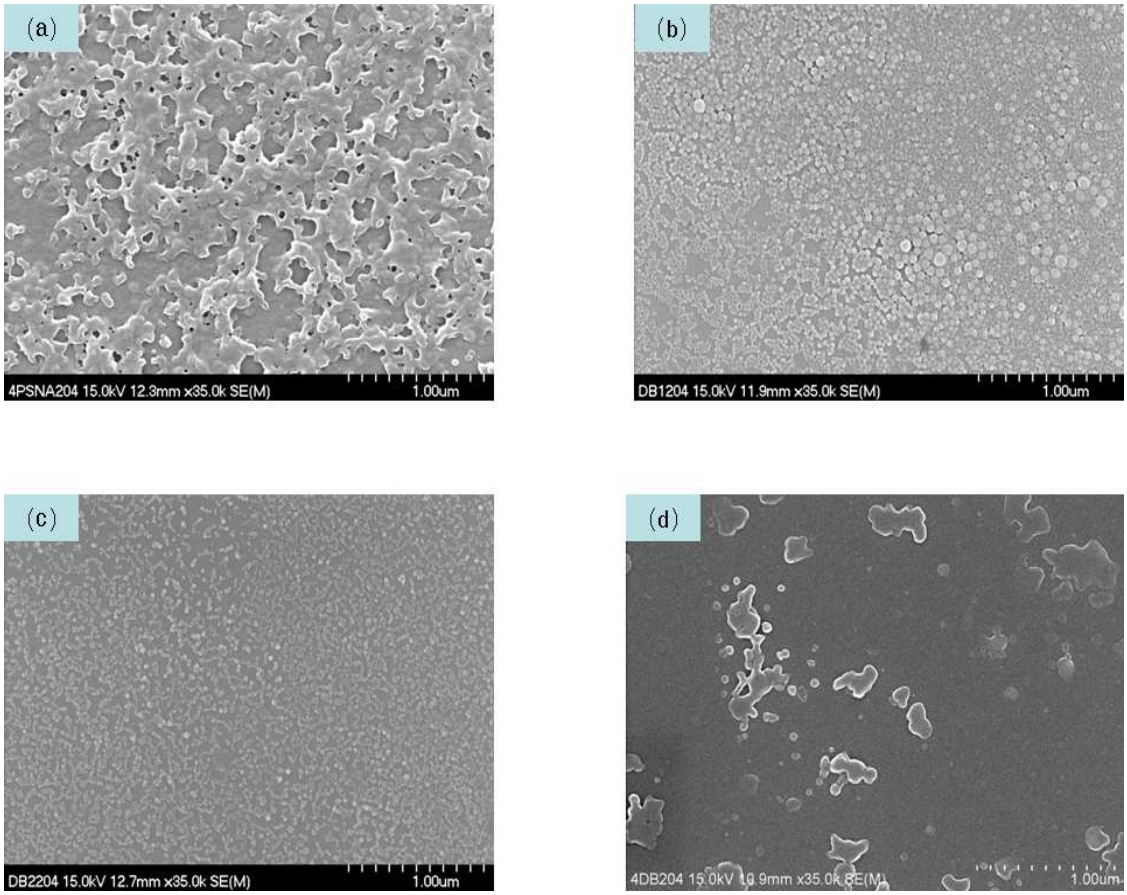


Figure 20. SEM image of cast samples of (a) P(S-co-SSNa) containing 2.8 mol% of ionic groups and ionomers containing various amounts of organic salts [(b) 1:1, (c) 1:2, (d) 1:4]. The concentrations of ionomers in THF were 2.0×10^{-4} g/mL.

작용하여 아이오노머는 전체적으로 보아 이온기를 가지고 있지 않은 비이온성 고분자처럼 행동할 수 있다. 즉, 아이오노머의 이온기들은 SDBS의 이온기에 의해 blocking 되어 다른 사슬의 이온기들과 결합하려는 경향성이 낮아진다. 이러한 경우에는 큰 입자를 형성하게 되는데 이것이 Figure 20(c)를 이해할 수 있게 한다. 한편, SDBS를 과량(4배) 넣은 경우에는 이제 아이오노머의 이온기는 거의 모두 여러 개의 SDBS 이온기와 상호작용을 하게 되어 아이오노머는 완전 비이온성 고분자처럼 행동하게 된다. 따라서 끓는점이 상대적으로 낮은 용매인 THF가 증발함에 따라 커다란 구멍을 만들게 되고 이것이 모여 불규칙적이면서 성긴 구조를 가진 층을 형성하게 된다.

4.4. 결론

본 연구에서는 P(S-2.8-SSA) 공중합체에 유기염인 도데실벤젠술포네이트 나트륨염(SDBS)의 양을 달리하여 NaOH로 100 % 중화시킨 후 THF/H_2O (1/99, v/v) 혼합용매내의 pyrene 주위 환경 변화를 분석하여 아이오노머의 임계회합농도(CAC)를 결정하고 SEM을 사용하여 회합체 크기와 형태를 관찰하였다.

실험 결과를 보면 P(S-2.8-SSA) 공중합체에 유기염의 양을 달리하여 넣고 CAC를 측정하면 유기염의 양을 증가할수록 CAC 값이 증가함을 알 수 있었다. 이는 소수성 성질이 강한 P(S-2.8-SSA) 공중합체가 양쪽성 가소제인 SDBS를 첨가할수록 친수성이 증가하게 되어 물과 이온 간의 상호 작용이 강해져 고분자들이 소수성을 이용한 회합을 통해 입자를 형성하지 못하기 때문이다. 한편, 유기염의 양을 증가시키면서 THF 용액으로부터 건조한 아이오노머의 SEM 이미지를 관찰한 결과, 유기염의 양이 증가할수록 아이오노머의 이온기는 유기염의 이온기와 상호작용하게 되고 결과적으로 아이오노머/SDBS 혼합물은 마치 비이온성 고분자처럼 행동하여 아이오노머가 만드는 입자의 크기보다 큰 입자를 형성하게 된다.

참고 문헌

(1) Lunderberg, R. D., Makowski, H. S., ACS Symposium Sesries 187, American Chemical Society: Washington, DC, ***1980***, Chaper 2.

(2) Hird, B.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, ***1992***, 25, 6466.

(3) Eisenberg, A.; Navratil, M. *Macromolecules*, ***1973***, 6, 604.

(4) Bazuin, C. G.; Eisenberg, A. *J.Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, ***1986***, 24, 1155.

(5) Clas, S. D.; Eisenberg, A. *J.Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, ***1986***, 24, 2743.

(6) Gauthier, S.; Duchesne, D.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, ***1987***, 20, 753.

(7) Smith, P.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, ***1988***, 26, 569.

(8) Gauthier, M.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, ***1989***, 22, 3751.

(9) Gauthier, M.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, ***1990***, 23, 2066.

(10) Hird, B.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, ***1990***, 28, 1665.

(11) Hara, M.; Jar, P.; Sauer, J. A. *Polymer*, ***1991***, 32, 1622.

(12) Weiss, R. A.; Fitzgerald, J. J.; Kim, D. *Macromolecules*, ***1991***, 24, 1071.

(13) Fan, X.-D.; Bazuin, C. G. *Macromolecules*, ***1993***, 26, 2508.

(14) Tomita, H.; Register, R. A. *Macromolecules*, ***1993***, 26, 2791.

(15) Kim, J.-S.; Wu, G. Eisenberg, A. *Macromolecules*, ***1994***, 27, 814.

(16) Kim, J.-S.; Jackman, R. J.; Eisenberg, A. *Macromolecules*, ***1994***, 27, 2789.

(17) Kim, J.-S.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, ***1995***, 33, 1967.

(18) Kim, H.-S.; Kim, J.-S.; Jo, B.-W. *Bull. Korean Chem. Soc.*, ***1998***, 19, 354.

(19) Kim, J.-S.; Hong, M.-C.; Nah, Y. H. *Macromolecules*, ***2002***, 35, 155.

(20) Lunderberg, R. D., Makowski, H. S., ACS Symposium Sesries 187, American Chemical Society: Washington, DC, ***1980***, Chaper 3.

(21) Bazuin, C.; Eisenberg, A., *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, ***1986***, 24, 1137.

(22) Orler, E. B.; Moore, R. B. presented at Gordon Research Conference on Ion-Containing Polymers, New Hampshire, U. S. A., 1995.

(23) Nah, Y. H.; Kim, H.-S.; Kim, J.-S.; Kim, W., Lee, Y. *Polym J.*, ***1999***, 31,

309.

(24) Wang, Y.; Winnik, M. A., *Langmuir*, ***1990***, 6, 1437.

(25) Wu, C.; Zhou, S. Q., *Macromolecules*, ***1995***, 28, 8381.

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

(27) Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.,*, ***1977***, 99, 2039.

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

(29) Lysenko, E. A.; Bronich, T. K.; Slonkina, E. V.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V., *Macromolecules*, ***2002***, 35, 6351.

감사의 글

지금까지 제가 있기까지 관심과 격려로 지켜봐 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전하고자 합니다.

항상 노력하시는 모습을 보여주시고 저를 지도해주신 김준섭 교수님과 이범규 교수님께 진심으로 고개 숙여 감사드립니다. 두 분 교수님과의 대학원 생활을 통해서 많은 것을 보고 느끼면서 보다 더 넓은 세상을 경험할 수 있었습니다. 그리고 많이 부족한 논문이지만 따뜻한 격려와 충고로 저의 논문을 지도해주신 유정아 교수님과 고문주 교수님, 그리고 KIST에도 힘들고 어려울 때마다 용기와 힘을 주셨던 이연희 박사님께 감사드립니다. 또한 대학원 생활동안 많은 관심을 가지고 지켜봐 주셨던 조성동 교수님, 송기동 교수님, 박성규, 김일두 교수님께도 감사드립니다. 함께 실험실 생활을 했던 주명이, 동생이지만 친구처럼 함께 이야기 할 수 있었던 유리, 명순 언니, 대학교 친구들(선희, 인순, 정자), KIST에서 만난 지혜 그리고 함께 생활한 대학원생 모두에게 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 제가 있기까지 무한한 사랑과 헌신으로 보살펴 주신 아빠와 엄마 그리고 동생들(혜정, 윤덕, 용현)과 애써주신 시아버지, 시어머님께 감사와 존경 그리고 사랑을 드립니다. 무엇보다 옆에서 힘과 용기를 준 신랑(김진남)과 엄마를 너무나 사랑해준 우리 준형이에게 이 논문을 바치며 사랑의 마음을 전합니다.

2008년 12월

조 윤 정

저작물 이용 허락서

학 과	화학	학 번	19941038	과 정	박사
성 명	한글: 조 윤 정 한문 : 曺 允 貞 영문 : Cho Youn-Jeong				
주 소	서울시 성북구 하월곡동 222 월곡두산위브 128동 1204호				
연락처	E-MAIL : lily6289@naver.com				
논문제목	한글 : Si 웨이퍼에 캐스트된 메틸 메타크릴레이트 아이오노머의 형태 영어 : Morphology of Methyl Methacrylate Ionomers Cast onto Si wafer				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(O) 반대( )

2009년 2월

저작자: 조 윤 정 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하