



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](#)

2009 年 2 月

碩士學位論文

광산란을 이용한 수용액상에서의
스타이렌계 아이오노머의 회합거동

*Aggregation Behavior of Polystyrene-based Ionomer in
aqueous solution studied by light scattering*

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

高光煥

광산란을 이용한 수용액상에서의
스타이렌계 아이오노머의 회합거동

*Aggregation Behavior of Polystyrene-based Ionomer in
aqueous solution studied by light scattering*

2009 年 2 月 25 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

高光煥

광산란을 이용한 수용액상에서의
스타이렌계 아이오노머의 회합거동

指導教授 金俊燮

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2008 年 10 月 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

高光煥

高 光 煥의 碩士學位論文을
認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 載 坤 印

委 員 朝鮮大學校 專任講師 李 昌 勳 印

委 員 朝鮮大學校 教授 金 俊 燮 印

2008 年 11 月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of table captions

List of figure captions

ABSTRACT

제 1 장 서 론	1
1. 1. 연구배경	1
1. 2. 아이오노머의 합성	5
1. 3. 아오오노머의 특징	6
1. 4. 광산란	7
1. 5. 논문의 구성	16
1. 6. 참 고 문 헌	17

제 2 장 Na 와 Ba 로 중화된 SPS 아이오노머의 콜로이드 입자 형성

2. 1. 서 론	21
2. 2. 실험	22
2. 3. 결과 및 고찰	26
2. 4. 결 론	35
2. 5. 참 고 문 헌	36

제 3 장 안정한 콜로이드 입자 형성에 영향을 주는 SPS 아이오노머들의 분자량

3. 1. 서 론	38
3. 2. 실 험	40
3. 3. 결과 및 고찰	44
3. 4. 결 론	52
3. 5. 참 고 문 헌	53

List of table captions

Table 1.	Examples of commercially available ionomers	3
Table 2.	Notation, ion contents and molecular weights of poly (styrene-co-styrenesulfonic acid) and their Na-neutralized ionomer forms.....	41

List of figure captions

- Figure 1. (a) fluctuation of scattered light intensity (b) the property $A(t)$ fluctuates in time as the molecules move around in the system..... 10
- Figure 2. (a) static light scattering, (b) dynamic light scattering, and (c) diagram of a DLS particle sizing instrument..... 20
- Figure 3. Dynamic light scattering diagram of the acid form copolymer containing 2.1 mol% of acid groups in the solution of various concentrations as a function of the diameter of the particles in solution..... 27
- Figure 4. The Diameter of the particles and the width at half height of the acid form samples as a function of the solution concentration..... 28
- Figure 5. Diameters of the colloidal particles of Na(I)-neutralized ionomers in THF/H₂O (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration..... 32
- Figure 6. Diameters of the colloidal particles of Ba(II)-neutralized ionomers in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration..... 33

Figure 7.	Typical dynamic light scattering diagrams of the stable colloidal particles of PSSA-37k acid copolymer in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of the size of particles.....	45
Figure 8.	Diameters of the colloidal particles of acid copolymers of different MWs in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration.....	46
Figure 9.	Diameters of the colloidal particles of Na-neutralized sulfonated polystyrene (NaSPS) ionomers of different MWs in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration.....	51

ABSTRACT

Aggregation Behavior of Polystyrene-based Ionomer in aqueous
solution studied light scattering

by Ko, Kwang-Hwan

Advisor : Prof. Kim, Joon-Seop

Dept. of Advanced Materials and
Parts & Engineering

Graduate School, Chosun University

Ion-containing polymers can be classified into two families: polyelectrolytes and ionomers. Ionomer are polymers having ionic groups along the relatively non-polar polymer backbone chains. In consideration of the hydrophilicity and the relative amounts, and the types of the ionic groups of the ionomers, one can expect that the ionomers either can or cannot be dissolved in aqueous solution. Since its hydrophobicity of the polymer main chain, the dissolution of the ionomer in water results in the formation of nanometer sized colloidal particles when the ionomer solution shows a homogeneous phase. At this point, it should be noted that the ionomer in a solvent of low polarity, the ionic groups of the ionomer form aggregates. This is due to electrostatic interactions between fixed ions attached to the polymer backbone chain directly or as pendent ionic groups and counter-ions

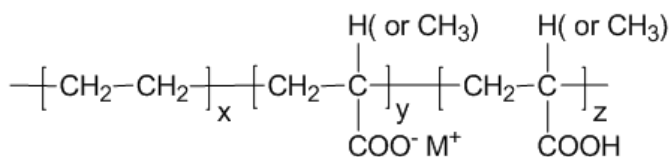
that are excluded from the non-polar polymer matrix and solvent.

This thesis consist of fore chapters. In the first chapter as an introduction sectin, the history and general characteristics of ionomers are presented. In the case of the second chapter, the sizes of colloidal particles in THF/water (1/99 v/v) of the sulfonated polystyrene copolymers containing 2.1, 5.1 and 9.4 mol% of either acidic or ionic repeat units were investigated. In the next chapter, The effects of the molecular weights (MWs) of sulfonated polystyrene copolymers on the colloidal particle sizes and the size distributions were determined using a dynamic light scattering.

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경

1964년 du Pont사에서 아이오노머(ionomer)라고 불리는 에틸렌과 메타크릴산 공중합체인 카복시 폴리에틸렌-금속염(Scheme 1) 형태의 고분자에 대한 연구 결과를 미국화학회에서 발표하였다. du Pont사는 이 고분자를 그 후 Surlyn[®]이라는 상품명으로 판매하기 시작하였다. 이후 ‘아이오노머’라는 명칭은 비교적 극성이 작은 주 사슬에 약 15 mol % 이하의 이온기를 포함시킨 고분자를 통칭하는데 사용하게 되었다.⁽¹⁻⁶⁾ 한편, 고분자전해질(polyelectrolyte)은 아이오노머와는 달리 이온기를 반복 단위마다 가지고 있는 고분자이다. 아이오노머의 또 다른 정의로는 이온기가 고분자의 성질에 미치는 영향을 토대로 한 것도 있는데, 물체의 한정된 영역에 이온성 그룹이 모여 이온 회합체(ionic aggregates)를 형성하고, 이온 회합체에서의 이온간 상호작용(ionic interaction)에 의해 고분자의 성질이 좌우되는 중합체를 아이오노머로 정의하기도 한다.⁷⁾ 이러한 정의에 의하면 고분자 전해질은 이온기를 포함한 고분자(ion-containing polymer)가 용액에 녹아 있을 때 주 사슬에 있는 이온기들 사이의 전하(보통 음전하)에 의한 반발(repulsion) 때문에 고분자 사슬이 서로 밀치는 경향을 보여주는 고분자를 말한다.⁷⁾



Scheme 1

이것 이외에도 아이오노머를 정의하는 여러 가지가 있지만⁸⁾, “아이오노머는 구조와 성질이 다양하고 복잡하기 때문에 무엇이라고 한정해서 정의하기보다 한 물질 자체로 인식하는 것이 더 쉽다”고 말한 Wilson과 Prosser처럼⁹⁾ 그냥 어느 조건에서 이온기의 효과를 보여 주는 고분자로 인식하는 것이 아이오노머에 대한 정의를 찾는 것(혹은 내리는 것)보다 더 중요하다고 생각된다.

고분자에 음이온기를 도입하기 위해 고분자 사슬에 카복시산, 술폰산 등을 붙이고 이를 여러 가지 염기를 이용하여 중화하고 동시에 그 중화 정도도 조절하면 물성을 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 관점에서 보면 다양한 형태의 이온 그룹(음이온 종류 변화, 양이온 종류 변화, 중화정도 변화 등)을 도입할 수 있는 아이오노머는 그 가짓수가 엄청나게 많을 수 있어 우리가 추측할 수 있는 범위를 벗어난 여러 분야에서 응용될 수 있다.⁽¹⁰⁻¹³⁾ Table 1에 상용되고 있는 대표적인 아이오노머와 응용 분야를 제시하였다.⁽¹⁴⁻¹⁵⁾

대부분의 아이오노머에 대한 연구는 용액 상태의 고분자 전해질과는 달리 고체 상태에서 이루어졌고 아이오노머 용액에 대한 연구는 많지 않았다. 아이오노머 용액에 대한 본격적인 연구는 1980년대 술포네이트 폴리스타이렌의 개발과 더불어 시작되었지만, 몇 가지 유기용매에 대한 연구로 한정되어 있었고 수용액에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.^(16,17) 이처럼 아이오노머 용액에 대한 연구가 폭넓게 이루어지지 못한 이유는 아이오노머가 몇 가지 유기 용매에만 제한적으로 용해되고, 상업적으로 응용되고 있는 대부분의 아이오노머가 고체 상태로 이용되고 있기 때문이다.

아이오노머 용액의 성질은 용매의 극성에 크게 영향을 받아 매우 대조적인 용액 거동을 보이는 것으로 알려져 왔다. THF와 같이 무극성 또는 극성이 낮은 용매에서는 이온기가 완전히 해리되지 못하고 이온쌍 형태로 존재한다.

이러한 이온쌍 형태는 결과적으로 이온기가 회합(ion aggregation)된 상태로 존재하고 있음을 의미한다. 이온기 회합 현상은 유변학, 광산란, 형광 등의 실험을 통해 입증되었다.⁽¹⁶⁻²⁰⁾ 아이오노머는 친수기인 $-\text{COO}^- \text{Na}^+$, $-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ 등과 소수성인 유기 탄화수소 부분을 동시에 지니기 때문에 물에 잘 분산시킬 경우에 용액의 농도가 어느 일정 농도 이상이 되면, 스스로 작은 콜로이드상의 입자를 형성하게 되는데, 이때 생긴 아이오노머로 구성된 입자를 아이오노머 마이셀(micelle)이라고 한다. 대표적이면서 고전적인 마이셀은 계면활성제(혹은 비누)가 수용액에서 만드는 마이셀이다. 어느 면에서 보면 계면활성제는 이온기를 긴 알킬사슬의 한쪽 끝에 가지고 있는 monochelic 타입의 아이오노머의 극한적인 경우라고 생각하면 된다. 여기서 monochelic 아이오노머는 긴 고분자 사슬의 한 쪽 끝에만 이온기가 붙어있는 고분자이고, 계면활성제는 알킬 사슬의 한 쪽 끝에만 이온기가 붙어있는 저분자량 화합물이어서 공통점은 이온기가 사슬의 한 쪽 끝에만 있다는 것이고 다른 점은 monochelic의 경우는 긴 고분자 사슬인데 반하여 계면활성제는 비교적 길이가 짧은 알킬사슬($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{16}$)이라는 것이다. 참고로 telechelic 아이오노머는 이온기가 고분자 양 끝에 존재하는 아이오노머이다(Scheme 2). 최근 들어서는 블록 아이오노머가 수용액에서 마이셀 형성하는 것을 이용하여 항암제와 같은 독한 약물을 운반하는 운반체로서 사용할 수 있는 가능성이 대두됨에 따라 블록 아이오노머의 용액 상태에서의 형태학에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.



Scheme 2

아이오노머를 용매에 잘 분산시키면 아이오노머는 자기조립(self-assembly)을 통해 구, 막대, 원판, 관 등을 포함한 다양한 형태의 나노 구조를 형성함을 보여준다(Scheme 3).^(21,22) 뿐만 아니라 다중 이온(polyion) 고분자 사슬-짝이온(counterion)의 이온 상호작용 크기와 고분자 사슬-고분자 사슬 간의 상대적인 상호작용의 크기도 나노 구조에 큰 영향을 미친다. 다시 말해, 용매의 극성, 고분자 사슬 이온 분포, 이온 함량, 중화도 등의 조건에 따라 아이오노머 콜로이드 입자의 크기 및 분포는 큰 영향을 받는다. 이러한 아이오노머의 자기조립을 통한 입자의 크기 및 분산도에 관한 연구 결과는 에멀전(emulsion) 뿐만 아니라 에어로졸(aerosol), 분산(dispersion), 현탁(suspension)을 포함하는 미립자를 연구하는 분야에서 필요한 중요한 정보이다. 특히 에멀전 중합에 있어서 입자의 크기 및 분산도의 정확한 측정은 중합 속도론(입자의 생성, 성장 및 응집)을 다루는데 필수적이며, 입자의 크기 및 분산도는 최종 물질의 물리적, 화학적, 기계적 성질 결정에 있어서 중요한 변수로 작용한다.



Scheme 3

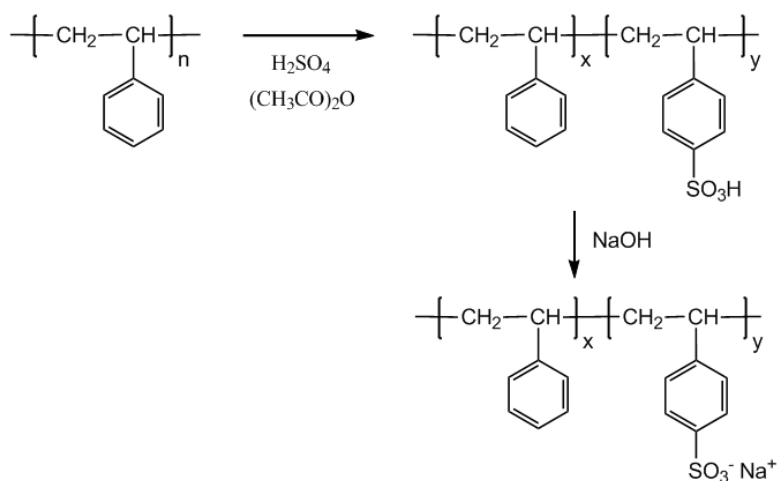
블록 아이오노머의 자기 조립체는 의용, 생체, 전자, 정보, 광학, 센서 등 나노 크기의 디바이스(device) 제작을 위한 도구로서 각광을 받으며 나노 과학기술 분야의 한 자리를 차지하고 있다. 예를 들어 유출된 기름 제거, 약물 운반체, 반도체 입자 제조나 마이크로 크기의 반응체(reactor) 등 많은 분야에서 응용 가능성을 보여주고 있다.⁽²³⁻²⁶⁾

Table 1. Examples of commercially available ionomers⁽¹⁴⁻¹⁵⁾

Polymer system	Trade name	Company	Application
Ethylene/methacrylic acid copolymer	Surlyn [®]	DuPont	Modified thermoplastic
Ethylene/acrylic acid	Ioteck [®]	Exxon	Modified thermoplastic
Butadiene/acrylic acid	Hycar [®]	Goodrich	High-gree strength elastomer
Chlorosulfonated polyethylene	Hypalon [®]	DuPont	Specialty elastomer, crosslinking
Perfluorosulfonated ionomers	Nafion [®]	DuPont	Multiple membrane uses
Perfluorocarboxylate ionomers	Flemion [®]	Asahi Glass	Chloralkali membrane
Telechelic polybutadiene	Hycar [®]	Goodrich	Specialty elastomer uses
Sulfonated EPDM	-	Exxon	Drilling mud additives
Sulfonated polystyrene	-	Exxon	Drilling mud additive

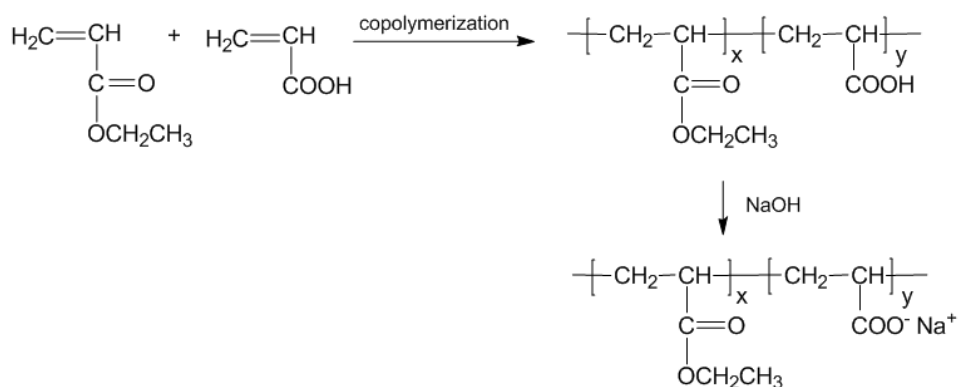
1.2 아이오노머의 합성

아이오노머를 합성하는 방법은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 매트릭스 고분자에 이온기를 도입하는 방법이다. 그 예로 폴리스타이렌이 갖고 있는 벤젠고리의 para위치에 술폰산기(-SO₃H)를 도입하면 술포네이트 폴리스타이렌이 만들어진다(Scheme 4).



Scheme 4

두 번째는 에틸 아크릴레이트 단량체와 카복실기(-COOH)와 같은 이온기를 가지는 아크릴산 단량체를 공중합 시켜 아이오노머, 이 경우에는 폴리(에틸 아크릴레이트-co-아크릴레이트)아이오노머가 만들어진다.(Scheme 5).

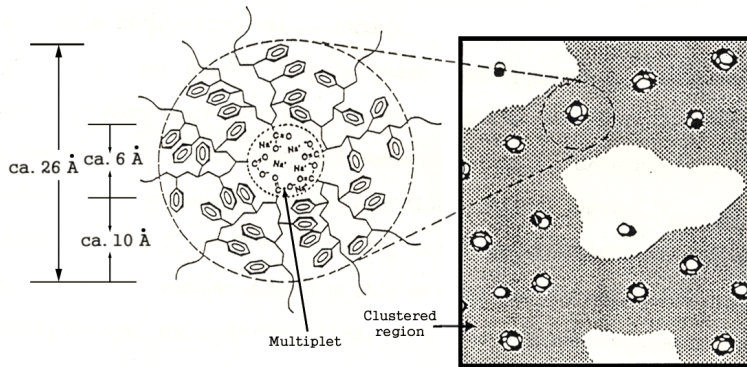


Scheme 5

1.3 아이오노머의 특징

이온기가 도입된 아이오노머는 비이온성 공중합체와는 다른 성질을 보여 준다. 비이온성 공중합체에서는 단지 하나의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 관찰할 수 있는 반면, 아이오노머에서는 어느 특정 이온 농도 범위에서 두 개의 유리전이온도를 관찰할 수 있다. 이러한 아이오노머의 특징을 형태학적인 측면에서 설명하기 위하여 1965년에 Bonotto와 Bonner가 아이오노머에 이온 회합체가 존재한다고 처음으로 주장한 이래로²⁷⁾ 많은 모델들이 제시되어 왔다. 1968년에는 Longworth와 Vaughan에 의해 아이오노머의 또 다른 모델이 제시되었고,²⁸⁾ 1974년에는 MacKnight 등이 소각 X-선 산란(small-angle x-ray scattering, SAXS)실험 결과를 해석 하면서 Core-Shell 모델,²⁹⁾ 그리고 1983년에는 Yarusso와 Cooper가 Hard-Sphere 모델을 제시하였다.³⁰⁾ 하지만 단지 이러한 모폴로지를 설명하는 모델을 가지고는 아이오노머에서 발견되는 두 개의 T_g 를 설명할 수 없었다. 따라서 1990년 Eisenberg, Hird와 Moore는 랜덤 무정형 아이오노머의 경우에 아래 그림(Scheme 6) 과 같은 Eisenberg-Hird-Moor 모델(EHM 모델 혹은

multiplet/cluster모텔)을 제시하였다.³¹⁾ 이 모델에 따르면 아이오노머는 고분자 매트릭스 영역과 이온기 사이의 극성 차이에 의한 상분리 현상과 이온기 간의 상호작용에 의해 이온기들이 회합체(ionic aggregate)를 이루는데 이 회합체를 multiplet이라고 불렀다.



Scheme 6

1.4 광산란

빛은 전자기파(electromagnetic wave)로서 전기장과 자기장이 서로 수직 방향으로 진동하면서 에너지를 갖고 전파된다. 또한 빛이 어떤 물체(분자)에 부딪치면 전기장에 의해 분자에 있는 전자들의 분극(polarization)이 발생하게 되어 전자 밀도에 변화가 생긴다. 분자 자체는 빛을 흡수 하거나 또는 2차 광원으로 작용하여 산란(scatter) 또는 방사(radiate)하게 된다. 이때 산란 또는 방사된 빛의 파장이 전혀 변화하지 않은 경우에는 빛의 산란이 ‘탄성적(elastic)’이라고 한다. 용액 안에서 작은 입자들은 자유로운 이동(Brownian motion)을 하게 되며 이러한 분자들의 자유로운 이동이 산란광 중앙 선폭을 아주 약간 넓히는 변화를 일으키는데 이 현상을 준-탄성 광산란(quasi-elastic light scattering, QELS)이라고 한다. 용액 안에서 빛을 산란

하는 물체의 운동 정도에 따라 산란 세기의 평균값이 변화 되는데 변화되는 정도가 확산계수로 나타낼 수 있다. 빛의 산란작용은 흡수나 복사에 비하면 약한 상호작용이지만 이러한 산란광을 측정 분석함으로써 물질의 상태에 대한 중요한 정보를 알 수 있다. 즉 분자간 상호 작용, 빛을 산란하는 물체(분자)의 크기, 모양에 따라 산란광의 세기, 주파수 변화, 각도별 분포 등이 결정된다. 따라서 광산란 특성으로부터 물체의 구조나 역학적인 정보를 알 수 있다.⁽³²⁻³⁵⁾

광산란에 대한 연구는 1869년 틴들(Tyndall)의 에어로졸 실험이 알려지기 시작하여 1899년에 Rayleigh는 이론적 연구를 통해 산란광의 세기가 파장의 4 제곱에 반비례한다는 것을 알아냈다. 예를 들면 낮에 하늘이 파랗게 보이는 것은 가시광선 중 푸른색이 붉은색보다 파장이 짧아 산란광의 세기가 강해져 푸른색의 산란 효과가 크기 때문이다. 반대로 저녁 하늘의 석양에는 해의 위치가 낮아져 햇빛이 통과하는 공기층의 두께가 많이 두꺼워 지는데 이로 인해 공기에 의한 빛의 산란이 많아지고 산란을 하지 않고 남아 투과하는 빛은 붉은색을 보이는 빛의 파장이기에 붉게 보이는 것이다. 이후로 여러 사람들의 노력에도 불구하고 실험적인 어려움으로 광산란 연구의 진전이 거의 없었으며, 60년대에 들어서 레이저 광원이 광산란 실험에 적용되면서부터 본격적으로 광산란 연구에 대한 결과가 발표기 시작하였다. 광산란 측정 기술은 광원으로 레이저를 사용하고 검출기는 광전 증배관(photomultiplier tube)을 이용하면서 빠른 속도로 개발되기 시작하였으며, 산란하는 빛의 주파수가 아주 작게 변화가 되더라도 측정이 가능하게 되었다. 또한 컴퓨터 기술의 발달은 산란하는 빛의 세기 변화에 따라 검출기에 도달하는 광자(photon)의 수를 디지털 방식으로 세어서 상관 함수를 산출하게 되었다. 산란 물체의 위치는 초기 상태와 상관되어 있고 이에 의해서 산란되는 광 또한 상관되어 있다는 의미로 “광자 상관 분광(photon correlation spectroscopy)”라고 한다. 광산란 실험에서 디지털 상관(digital correlation) 방식을 채택하여 신호 대 잡음비

(signal to noise ratio)의 향상을 가져오게 되었고, 과거에 광산란 실험을 수행하는데 어려운 문제들이 해결되었다. 최근에는 광산란 기술이 고체, 액정, 생체 분자 용액, 전해질 용액, 콜로이드 분산체 등 다양한 시스템에 응용이 확장되고 있다.⁽³²⁻³⁵⁾

광산란을 이용한 측정 방법은 정적 광산란(Static Light Scattering, SLS)과 동적 광산란(Dynamic Light Scattering, DLS)의 두 가지로 구분할 수 있다. Static과 Dynamic Light Scattering의 비교 그림, DLS 입도 분석기의 모식도를 Figure 2에 나타내었다.³²⁾ 정적 광산란(SLS)은 분산된 입자나 거대분자(macromolecule)에 의해 산란된 빛의 세기는 입자의 크기 및 굴절률에 달려 있고, 시간 평균 세기를 측정함으로써 고분자 분자량, 회전 반경, 제 2 virial 계수 등 입자 구조를 알아내는 방법이며 산란광의 주파수 변화를 무시하므로 탄성 광산란(elastic light scattering)이라고도 불린다. 이에 반하여 동적 광산란(DLS)은 분자의 역학적 운동(dynamic motion)에 의한 광산란이라는 뜻으로, 위에서 설명했듯이 quasi-elastic light scattering, photon-correlation spectroscopy라고 불리기도 한다. 또 intensity fluctuation spectroscopy라고 불리기도 하는데 그 이유는 분자들의 움직임에 의해 생기는 산란광의 시간에 따른 변화를 보기 때문이다. 동적 광산란(DLS)은 산란된 빛의 주파수 분포에 중점을 두고 탐지각(detection angle)을 고정시키고 일정 시간(대략 $10^{-4} \sim 10^{-3}$) 간격 당 변화하는 산란되는 빛의 파장 세기를 측정하여 입자의 운동을 역으로 알아내는 방법이다. 한편, 크기가 작은 입자일수록 빠른 브라운 운동을 하고, 큰 입자일수록 느린 브라운 운동을 하기 때문에 DLS를 사용하고 동시에 적당한 모델(확산계수와 입자 크기의 관계를 고려한 모델)을 사용하면 분자량을 알 수 있고 더 나아가 분자량 분포도 알 수 있다.

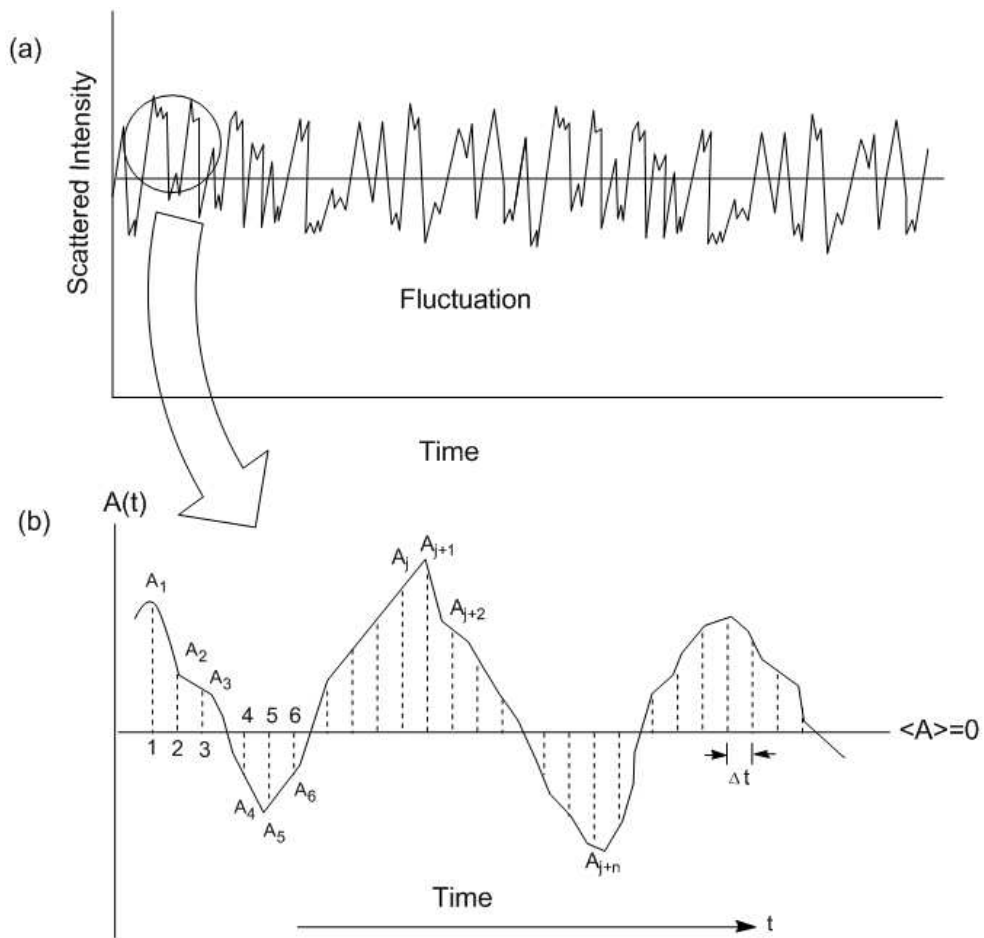


Figure 1. (a) fluctuation of scattered light intensity (b) the property $A(t)$ fluctuates in time as the molecules move around in the system.

광산란 실험에서 광원으로부터 나온 빛은 편광기(polarizer)를 거쳐 측정 시료인 산란 물체에 투사되고, 산란된 빛은 분석기(analyzer)를 통과하여 검출기(detector)에 도달하게 된다. 검출기의 위치에 따라 산란 각도가 결정되고, 산란 부피는 입사광과 검출기에 의해 교차되는 영역에 의해 결정된다. 검출기가 산란 물체에 대해 일정한 거리 및 고정된 각도에 위치하므로 시료내의 각 입자들에 의해 산란된 빛은 검출기에 도달하게 된다. 이때 작은 입자들은 용액 안에서 브라운 운동(Brownian motion)을 하므로 시간에 따라 산란된 빛이 검출기에 도달하는 거리가 변하게 되며 산란된 빛은 간섭 현상에 따라 평균 세기의 요동(fluctuation)이 발생한다. figure 1 (a)에는 이와 같은 산란된 빛의 평균 세기 요동을 시간에 따라 나타낸 것으로 얼핏 보기에는 매우 불규칙적인 것 같으나 자세히 분석하게 되면 요동이 주기적으로 반복되는 것을 알 수 있다. 요동의 주기는 입자의 운동 속도 즉 입자 크기와 상관관계에 있으며, 작은 입자는 빠르게 움직이므로 짧은 주기를 갖고, 큰 입자는 천천히 움직이므로 긴 주기를 갖는다. 이러한 요동의 주기를 분석할 수 있는 장치가 스펙트럼 분석기(spectrum analyzer)이다. 광산란 측정에서 시간에 따른 산란광 강도의 요동 현상을 분석하는 효과적인 방법은 상관 함수(correlation function)를 이용하는 것이다. Correlation은 두 개의 양에 대한 유사성을 측정하는 것으로 시간 영역에서 일정치 않은 신호들 간의 주기성을 설정하기 위해서 매우 유용하다.⁽³⁶⁻⁴⁰⁾ 예를 들어 어떤 성질 A가 시스템 내의 입자의 위치와 운동량에 따라 변할 때, 입자는 시간에 따라 계속적으로 움직이므로 A도 따라서 변화하며 시간에 따른 변화 $A(t)$ 는 Figure 1 (b)과 같은 잡음 형태를 보이게 된다. 평형 상태에서 시스템의 성질은 시간 평균으로 나타낼 수 있다.

$$A(t_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(t) dt \quad (1)$$

여기서 t_0 은 측정 시작 시간이고, t 는 평균을 취한 총 시간을 의미한다. 일반적으로 무한 시간에 대한 평균은 초기 시간과 무관하게 되며 따라서 시간에 대한 평균값 $\langle A \rangle$ 는 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t) dt \quad (2)$$

Figure 1 (b)에서 볼 수 있는 것과 같이 A 값은 시간 t 와 $t+\tau(\tau=\Delta t)$ 에서 서로 다른 값을 갖는다. 즉, $A(t) \neq A(t+\tau)$ 이고 만일 변이시간 τ 가 매우 적다면 $A(t+\tau)$ 는 $A(t)$ 와 상관관계를 갖게 되고, τ 가 신호의 요동 주기와 비교하여 상대적으로 커지면 상관관계를 잃게 된다. 이러한 상관관계를 측정하는 것이 상관 함수로서 다음과 같이 정의된다.

$$G(\tau) \equiv \langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t)A(t+\tau) dt \quad (3)$$

여기서 $G(\tau)$ 는 두 개의 같은 신호에 대한 상관 함수로 이를 자동-상관 함수(auto-correlation function)이라고 하고, 만일 서로 다른 두 개의 신호에 대한 상관 함수일 경우 교차-상관 함수(cross-correlation function)라 한다.³⁸⁾

상관 함수는 신호치 $A(t)$ 와 $A(t+\tau)$ 를 아날로그(analog) 방식으로 적분하여 전체 시간 t 에 대한 평균을 취하여 구할 수 있으나, 광산란 실험에서 측정하는 광자(photon) 신호와 같이 시간에 따른 신호가 비연속일 경우에는, 이런 방식으로 측정된 함수가 오류를 초래할 수 있다. 최근에는 디지털 방식으로 전자기기가 발달하여 상관 함수는 시간 축을 매우 작은 구간(Δt)으로 나누어 수집된 신호를 합산함으로써 쉽게 구할 수 있다. 즉, 전체 신호의 개수를 N 이라 할 때, $t=j\Delta t$, $\tau=n\Delta t$, $T=N\Delta t$ 로 표시할 수 있으며, 상관 함수는 다음과 같이 계산된다.

$$G(n\Delta t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n} \quad (4)$$

앞에서도 설명한 바와 같이 용액 안에서 작은 입자의 불규칙적인 운동은 산란 빛의 평균 세기 요동을 초래하고, 이러한 신호는 correlator에 의해 상관 함수로 나타난다. 균일하게 분산된 구형의 입자의 경우 상관 함수는 대수적으로 감소하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G(\tau) = A + B \exp(-2\Gamma\tau) \quad (5)$$

여기서 A 는 시간 τ 가 증가함에 따라 상관관계가 없어져 생기는 배경 상수이며, B 는 기기에 따라 정해지는 광학 상수이다. 또한 감소상수 Γ 는 입자의 확산 계수 D 와 산란 벡터 q 에 따라 다음의 관계를 갖는다.

$$\Gamma = Dq^2 \quad (6)$$

산란 벡터 q 는 그림 2에서 나타낸 바와 같이 산란각(θ)과 입사광의 파장(λ) 그리고 용액의 굴절률(n)로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (7)$$

따라서 상관 함수로부터 식(5)에서 curve fitting에 의해 Γ 를 구하게 되면, 식(6)에서 입자의 병진 확산 계수 D 를 계산할 수 있고, 이는 구형 입자의 경우 다음과 같은 Stocke-Einstein 관계식에 따라 입자의 반경 r 을 산출 하게 된다.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (8)$$

여기서 k 는 볼츠만(Boltzmann)상수 (1.38×10^{-16} erg/K)이고, T 는 절대온도, η 는 용액의 점도이다. 이 식은 입자들이 서로 독립적으로 움직이고 있을 때를 가정한 것이므로 광산란 측정은 반드시 농도가 묽은 용액을 사용하거나 또는 농도가 0 일 때로 외삽 하여야 한다.

한편 측정 시료가 균일하게 분산된 경우가 아니고 다분산(polydisperse) 된 경우에는 상관 함수는 식 (5) 보다는 더욱 복잡한 형태를 갖는다. 이 경우에는 cumulant 방법에 의한 다음 상관 함수로부터 입자 분포를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{2} \ln[G(\tau) - G(\infty)] = A - K_1\tau + \frac{1}{2}K_2\tau^2 - \frac{1}{6}K_3\tau^3 + \dots \quad (9)$$

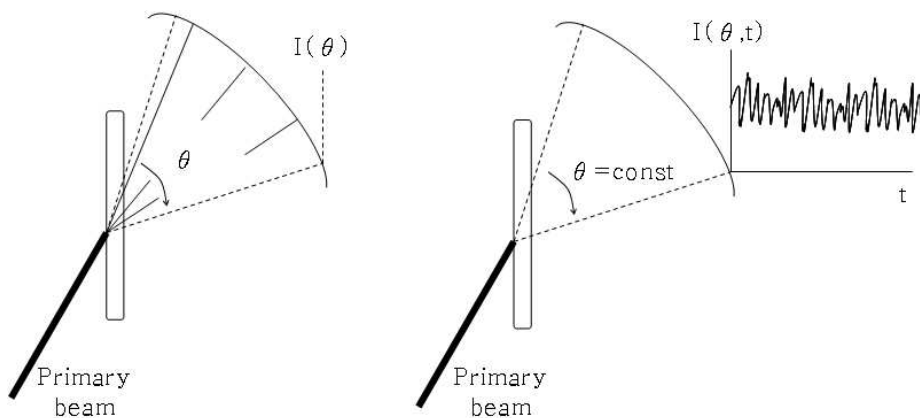
여기서 K_1, K_2, K_3 가 cumulant로서 각각 평균 확산 계수, 확산 계수 분포의 폭, 분포의 불균형 정도를 나타내는 상수이다. 즉, cumulant와 상관 함수의 감소 상수 Γ 와는 다음 관계를 갖는다.

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle \quad (10)$$

$$K_2 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle$$

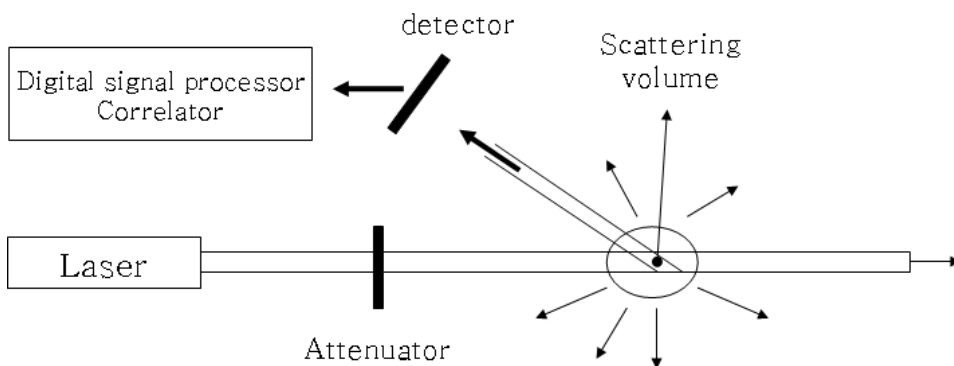
$$K_3 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^3 \rangle$$

여기서 $\langle \Gamma \rangle$ 는 평균 감소 상수를 의미하며 이 값으로부터 시료의 평균 확산 계수를 산출하고, 다분산된 정도는 K_1 과 K_2 의 비(K_2/K_1^2)로부터 얻을 수 있다.



(a) static light scattering

(b) dynamic light scattering



(c) diagram of a DLS particle sizing instrument

Figure 2. (a) static light scattering, (b) dynamic light scattering, and (c) diagram of a DLS particle sizing instrument

1.5 논문의 구성

본 연구에서는 용액 상태에 있는 폴리스타이렌 아이오노머의 다양한 상호작용과 거대분자의 구조 사이의 관계를 이해하기 위해 입자의 크기와 분포에 대해 조사하였다. 제 2 장에서는 Na(I)과 Ba(II)로 중화된 술폰화된 폴리스타이렌 아이오노머의 이온기 농도를 달리하여 THF/H₂O의 비율이 9/1(v/v)인 혼합 용매에 고분자를 녹이고 이 용액을 THF/H₂O의 비율이 1/99(v/v)인 혼합 용매에 잘 분산 시킨 후 동적 광산란 실험을 통해서 입자의 크기와 분포에 대해 연구하였다. 제 3 장에서는 이온 농도가 비슷하고 분자량이 다른 술폰네이트 폴리스타이렌 아이오노머가 THF/H₂O 혼합용매에서 어떤 입자 크기와 분포를 보이는지에 대해 조사하였다.

여기서 본 학위 논문의 실험 부분인 제 2와 3장은 각 장이 독립된 장으로 서론 부분의 내용이 어느 정도는 비슷하거나 반복된다는 것을 미리 밝혀둔다. 동시에 각 장이 독립적으로 구성되어 있으므로 참고 문헌도 각 장의 끝에 나타내었다.

1.6 참고 문헌

1. Holliday L., editor. *Ionic Polymers*. applied Science Publishers: London, 1975.
2. Eisenberg A., King M., *Ion-Containing Polymers*, Physical Properties and Structure. Academic Press: New York, 1977.
3. Wilson A. D., Prosser H. J., editors. *Developments in Ionic Polymers*. Applied Science Publishers: London, 1983.
4. Schlick S., editor. *Ionomers: Charavterization, 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., Rinaudo, M., *Polym. Bull.* 1990.
8. Eisenberg, A., King, M. Eds. *Ion-Containing polymer*, Physical Propertied and Structures, Academic Press; New York, 1977.
9. Wilson, A.D., Prosser, H. J. Eds. *Developments in Ionic Polymer-2*, Elsevier Applied Science Publishers, Essex, England, 1986.
10. Yeager, H. L., Gronowki, 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.
11. Longworth, R., Nagel, H. *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.
12. Lundberg, R. D. *In Ionomer : Synthesis, structure, properties and applications*, Tant, M. R., Mauritz, K. A., Wilkes, G. L. Eds. Blackie Academic and professional, London, U. k., 1997.
 13. Risen, Jr. W. M., *In ionomers : Characterization, Theory, and Applications* Schick, S. Ed. 1996, CRC Press, Boca Raton, USA.
 14. MacKnight, W. J. *In Structures and Properties of Ionomers*, Pineri, M., Eisenberg, A., Eds., NATO ASI Series, Reidel, Dordrecht, P.1, 1897.
 15. MacKnight, W. J., Lundberg, R. D. *In Thermoplastic Elastomers*, Holden, G., Legge, N. R., Quirk, R. P., Schroeder, H. E. Eds. Hanser Publishers, New York, p. 271, 1996.
 16. M. Li, M. Jiang, and C. Wu, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 35. 1593, 1999.
 17. M. Li, M. Jiang, L. Zhu, and C. Wu, *Macromolecules* 30, 2201, 1997.
 18. K. N. Bakeev, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, 24, 4578, 1991.
 19. C. W. Lantman, W. J. Macknight, D. G. Peiffer, S. K. Sinha and R. D. *Macromolecules*, 20, 1096, 1987.
 20. A. M. Pedley, J. S. Higgins, D. G. Peiffer, and W. Burchard, *Macromolecules*, 23, 1434, 1990.
 21. M. Moffitt, K. Khougaz, and A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* 29, 95, 1996.
 22. N. S. Cameron, M. K. Corriere, and A. Eisenberg, *Can. J. Chem.* 77, 1311, 1999.

23. R. G. Gilbert, *Polymeric Dispersion. Principals and Applications*, Dordrecht, 1-15, 1995.
24. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*, Wiley, Chichester, p.385-436, 1997.
25. J. Israelachvili, *Intermolecular Surface Forces*, Academic Press, 1991.
26. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Application*, Academic Press, New York, 1981.
27. Bonotto S., Bonner E. F. *Modern Plastics*, 112, 1356, 1965.
28. Longworth R., Vaughan D. *J. Polym. Prepr.* 9, 525, 1968.
29. MacKnight W. J., Taggart W. P., Stein R. S. *J. Polym. Sci., Symp.* 45, 113, 1974.
30. Yarusso D. J., Cooper S. L. *Macromolecules*, 16, 1871, 1983.
31. Eisenberg A., Hird B., Moore R. B. *Macromolecules*, 23, 4098, 1990.
32. Kim. H. D., *Polym. Sci. and Tec.* 1. 5. 1990.
33. Jo. K. S., Sin. J. S., Kim. J. H., *Polym. Sci. and Tec.*, 15, 2, 2004
34. Kim. H. D., Chang. D. H., *Polym. Sci. and Tec.*, 6, 5, 1995
35. Brown, H. T., *Rubber Chem. Technol.*, 30, 1347, 1957.
36. R. Finsy, *Adv. Colloid Interface Sci.* 52, 79-143, 1994.
37. B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, 1976.
38. Wyn Brown, *Dynamic Light Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
39. R. Pecora, *J. Nanoparticle Rec.* 2, 123-131, 2000.
40. S.W. Provencher, *Comput. Phy. Commun.* 27, 1982.

제 2 장 Na와 Ba로 중화된 SPS 아이오노머의 콜로이드 입자 형성

2.1 서론

최근 몇 년 사이에 형광 분광계, 광산란 기기를 사용하여 특별한 조건으로 물에 분산시켰을 경우에 술폰화된 폴리스타이렌(SPS) 아이오노머가 수용액에서 안정한 콜로이드 상태로 존재하고 있음을 알아내었다.⁽¹⁻⁵⁾ SPS 아이오노머가 수용액에서 안정한 콜로이드를 이루는 이유는 SPS 아이오노머가 친수성과 소수성을 동시에 지니기 때문이다. SPS 아이오노머의 비극성 탄화수소인 스타이렌 반복단위는 소수성이어서 콜로이드 안쪽에 위치하고, SPS 아이오노머의 이온기 부분들은 친수성으로 대부분이 콜로이드 표면에 위치할 수 있다. SPS 아이오노머는 이렇게 소수성 콜로이드 표면을 친수성 이온기들로 보호할 수 있기 때문에 물에 용해되어 안정한 상태로 있을 수 있다.

이온기를 가지는 고분자들은 크게 두 가지 종류로 나눌 수 있는데 고분자 전해질과 아이오노머이다. 고분자전해질은 이온기가 매 반복단위마다 있고, 아이오노머는 비극성 주 사슬 사이에 상대적으로 적은 양의 이온기를 가지고 있다. 고분자전해질은 친수성을 가지는 이온기에 의해 물에 쉽게 녹을 수 있지만, 아이오노머의 경우는 상대적으로 적은 이온기를 가지고 있기 때문에 물에 쉽게 녹지 않는다. 따라서 아이오노머를 물에 분산시키면 아이오노머의 물에 대한 제한된 용해도에 의해 물에서 나노 및 마이크로미터 크기의 입자를 형성하게 된다. 아이오노머를 극성 용매에 녹이면 고분자전해질과 같은 행동을 보여주는데 이는 고분자 사슬에 존재하는 음이온들의 반발력 때문이다.⁽⁶⁻¹¹⁾ 극성이 낮은 용매에서는 아이오노머가 이온 회합체를 형성하는데 이유는 아이오노머 주 사슬의 음이온기와 그 근처에 있는 짝이온 사이의 전기적 인력 상호작용 때문이다.¹²⁾

두개의 블록을 가진 아이오노머(한 블록은 이온기를 가지고 있는 블록이고 다른 한 블록은 이온기를 가지고 있지 않은 블록 공중합체)를 물에 녹일 때, 두개의 블록을 가진 아이오노머는 다양한 형태, 용매의 의존성, 블록 길이, 두 블록간의 길의 비 등의 특성에 영향을 받는다.^(13,14) 블록 아이오노머는 보통 음이온 중합법으로 만들어지기 때문에 상대적으로 단분산 분자량을 가지고 있다. 계면활성제는 한 개의 이온기를 가지고 있는 반면, 블록 아이오노머는 이온기와 비이온기 두 개의 블록을 가지고 있으며 이 블록의 길이를 필요한 만큼 변화시킬 수 있다는 점에서 계면 활성제와 블록 아이오노머는 차이를 보인다. 참고로 아이오노머 중에 monochelic이라는 것이 있는데 이 아이오노머는 긴 고분자 사슬 한 쪽 끝에만 이온기가 있는 특별한 아이오노머이다. 이 아이오노머야 말로 계면 활성제와 같은 구조를 가진다고 할 수 있으나 여기서도 이 두 물질의 차이는 알킬기의 상대적인 길이이다. 즉, 알킬기의 길이가 상대적으로 짧으면 계면 활성제이고 상대적으로 길면 monochelic으로 분류 할 수 있다.

한편, 상업적으로 이용가능한 아이오노머는 랜덤 아이오노머인데 랜덤 아이오노머는 이온기의 위치가 랜덤하고, 다분산 분자량을 가지고 있다. 이러한 무작위 형태의 구조를 가지고 있는 랜덤 아이오노머는 랜덤 구조 때문에 용액에서의 구조를 형태학적으로 설명하는 것이 쉽지 않다. 수용액에서의 스타이렌 아이오노머에 대한 연구는 폭넓게 이루어 지지 않았는데 그 이유는 전술한 바와 같이 스타이렌 단위의 비극성에 의한 용해도 저하 때문이다.^(1,2,15-19) Liu 등은 물에서 카복시 산 작용기를 가지고 있는 형태의 랜덤 중합체 poly(styrene-co-methacrylic acid)(PSMAA)를 물에 분산시키면 이 공중합체는 자기 조립에 의해 구 형태의 콜로이드 상을 이룬다고 보고하였다.²⁰⁾ Park 등은 SEM 기술을 이용해 물에 분산시킨 PSMAA의 회합에 대해 연구하였다.²¹⁾ 보다 더 자세히 기술하면, Park 등은 공중합체를 THF/water (1/99 v/v)에 10^{-4} g/mL 농도로 분산시킨 후 실리콘(Si) 웨이퍼에 캐스팅한 다음

Si 웨이퍼 위에 형성된 고분자의 형태에 대해 SEM 기법을 이용하여 연구하였다. 중화되지 않은 공중합체는 160 nm의 평균 크기를 갖는 구 모양의 입자를 형성하였는데 그 크기는 이온기의 농도에 따라 바뀌지 않았다. Park 등은 Na으로 중화시킨 아이오노머는 작은 입자(<50 nm)로 이루어진 네트워크 같은 형태를 만든다는 것을 알아내었고, 이를 통해 micro-gel화가 이루어 졌다고 이야기 하였다. 이온화 정도가 증가함에 따라 네트워크 주변은 불분명해지며 시료 전체의 모폴로지는 구형→마이크로 젤 구조로 바뀌게 된다고 보고하였다. Wu 연구팀은 Na로 중화된 술포네이트 폴리스타이렌 (PSSANa) 아이오노머는 물에서 나노-크기의 콜로이드 입자를 형성한다고 보고하였다.^(1,2,12,13) 나노 입자의 평균 크기는 5-12 nm 정도이며, 술포네이션의 정도, 저장용액(stock solution)의 농도, 혼합 순서가 입자의 크기에 영향을 미친다고 하였다. 그러나 산 형태 중합체 콜로이드 입자 형성과 입자 크기가 과연 Na(I)으로 중화시킨 아이오노머와 Ba(II)으로 중화시킨 아이오노머의 경우에 어떻게 변화하는지에 대한 연구는 아직 되어 있지 않았다. 따라서 본 실험에서는 광산란 기술을 이용해서 위에서 언급한 효과에 대해서 연구하고자 한다.

2.2 실험

2.2.1 고분자 합성

폴리(스타이렌-co-스타이렌 술폰산)(PSSA)은 벌크 자유 라디칼 중합하여 얻은 폴리스타이렌(PS, $MW = ca. 500,000$)을 Makowski 등의 방법을 사용하여 술폰화시켜 만들었다.²²⁾ PS를 1,2-다이클로로에탄에 녹여 60 °C로 가열한 후 이 고분자 용액에 황산과 초산 무수물을 혼합하여 만든 술폰화 시료를 서서히 첨가하였다. 그리고 이 용액을 60 분 동안 교반시켰다. 이 용액에 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 끓는 물에 이 용액을 서서히 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 잔류하는 용매를 제거하기 위해 증류수로 수 회 닦아 주었다. 이렇게 얻은 PSSA를 100 °C에서 1 일 동안 진공·건조 하였다.

2.2.2 적정 및 중화

중합시킨 고분자들의 산 농도(mol%)를 알아보기 위하여 일정량의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1 v/v) 용액에 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.05 N NaOH/메탄올 용액으로 적정하였다. 이때 적정된 PSSA의 산 농도는 2.1, 5.4 그리고 9.4 mol %였다. 아이오노머를 만들기 위해 벤젠/메탄올 (9/1 v/v) 용액에 녹여 0.2 N NaOH/메탄올과 Ba(OH)₂/메탄올 용액으로 산 작용기를 100% 중화시켰다. 중화된 아이오노머는 냉동·건조 시켜 분말 상태의 시료로 얻었으며, 약 130 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다.

2.2.3 고분자 용액 준비

고분자 용액을 만들기 위해 NaOH와 Ba(OH)₂로 중화된 아이오노머를 테트라하이드로퓨란(THF)/H₂O (9/1 v/v)에 녹였다. 저장 용액(stock solution)의 농도는 2.0×10^{-2} g/mL이었다. 용매로 사용된 THF는 Aldrich 사로부터 구입한 것으로 정제 과정을 거치지 않고 사용하였고, 물로는 3차 증류수를 사용하였다. 한편 광산란 장치를 이용한 연구를 하기 위해서 적당한 농도의 고분자 용액을 만들어야 하는데, 본 실험에서는 그 농도가 2.0×10^{-4} g/mL이었다. 비록 저장용액의 용매 구성은 THF/H₂O가 부피비로 9/1로 THF가 과량 존재하지만 광산란을 위한 용액의 용매 구성은 THF/H₂O가 1/99로 이번에는 THF에 비해 물이 아주 과량인 혼합용매로 교체된다. 이렇게 만들어진 용액을 순차적으로 묽혀 필요한 농도의 용액을 만들었다. 최종 용액은 광산란 실험을 하기 전 보통 초음파를 이용하여 2시간 동안 처리하였다. 광산란 기기를 이용해 입자 크기를 측정하기 전에 용액을 pore 크기가 0.45 μ m인 Polytetrafluoroethylene (PTFE) 실린지 필터로 걸렀다.

2.2.4 광산란 실험

용액 안에 만들어진 고분자 콜로이드 입자의 크기를 알기 위한 광산란(Dynamic Light Scattering) 실험은 Zetasizer Nano-S(Malvern instrument)를 사용하였고, 광원으로는 633 nm He-Ne 레이저 (4.0 mW)를 사용하였다. 광산란 실험을 통해 얻은 입자의 분포 및 크기는 같은 회사 소프트웨어를 사용하여 분석하였다. 광산란 실험에서는 입구가 둥글고 사면이 투명한 석영 셀(Hellma[®])을 사용하였고, 광산란 실험 전 실험에 셀을 유기용매에 잘 씻고 물에 30 분 동안 담지한 후 건조하여 사용하였다.

2.3 결과 및 고찰

Li 등의 연구에 따르면 물에서 술포네이트 스타이렌은 안정한 콜로이드 입자를 형성한다고 한다.¹⁾ Figure 3은 다양한 농도의 용액에서 2.1 mol%의 산 작용기를 포함한 PSSA 공중합체가 만드는 입자 크기 분포를 입자의 지름에 대한 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 보면 2.0×10^{-4} g/mL 농도의 용액에서 얻은 피크 최고점은 입자 크기가 17 nm가 되는 점에서 관찰되며, 용액의 농도가 점점 감소함에 따라 입자의 크기는 점점 작아진다. 즉, 5.0×10^{-5} g/mL 농도에서의 피크의 위치는 13 nm이고, 1.0×10^{-5} g/mL 농도에서 입자 크기는 12 nm로 피크의 최고점 위치가 이동한다. 2.0×10^{-4} g/mL 농도의 시료가 보여주는 피크의 형태는 다른 두 농도(상대적으로 묽은 농도)의 시료가 보여주는 피크에 비해 그 피크의 너비가 상대적으로 넓고 입자의 크기가 9 nm인 점에서 shoulder같은 형태를 보여준다. 이는 높은 농도의 고분자 용액에서는 고분자가 만드는 콜로이드 입자의 크기가 균일하지 않고 상대적으로 넓은 분포를 가진다는 것을 단적으로 나타내는 것이다. Figure 3으로부터 입자의 평균 지름과 피크의 절반 높이에서 측정된 너비 값을 얻을 수 있다.

Figure 4는 THF/H₂O (1/99 v/v) 혼합 용액 안에서 산 작용기를 가지고 있는 PSSA가 형성한 콜로이드 입자 크기(지름)를 용액 농도의 함수로 나타낸 것이다. 2.1 mol%의 PSSA의 입자 지름(Diameter)은 용액의 농도가 감소함에 따라 감소하고, 피크의 절반 높이에서 측정된 너비의 값(Width at half height)이 용액의 농도가 감소함에 따라 큰 폭으로 감소하는 것도 알 수 있다. 이 결과로부터 유추할 수 있는 것은 2.1 mol% PSSA 공중합체의 입자 표면에 존재하는 산 작용기의 양이 콜로이드 표면에서 친수 효과를 보여 주기에는 아직 충분하지 않기 때문이고 어느 정도의 소수성을 나타내는데 이 표면 성질을 이용하여 용액의 농도가 상대적으로 진할 경우에는 콜로이드

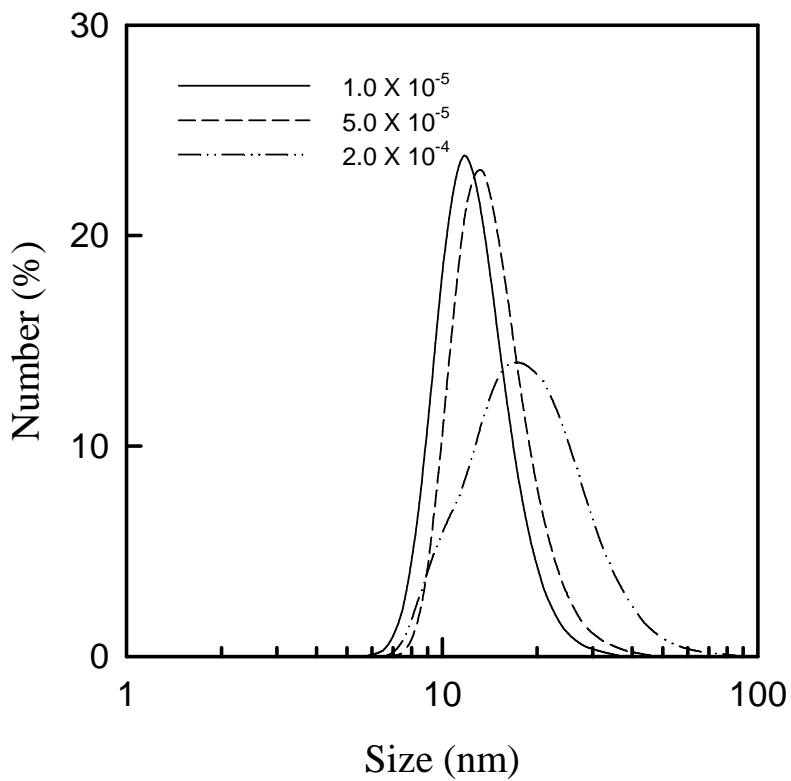


Figure 3. Dynamic light scattering diagram of the acid form copolymer containing 2.1 mol% of acid groups in the solution of various concentrations as a function of the diameter of the particles in solution

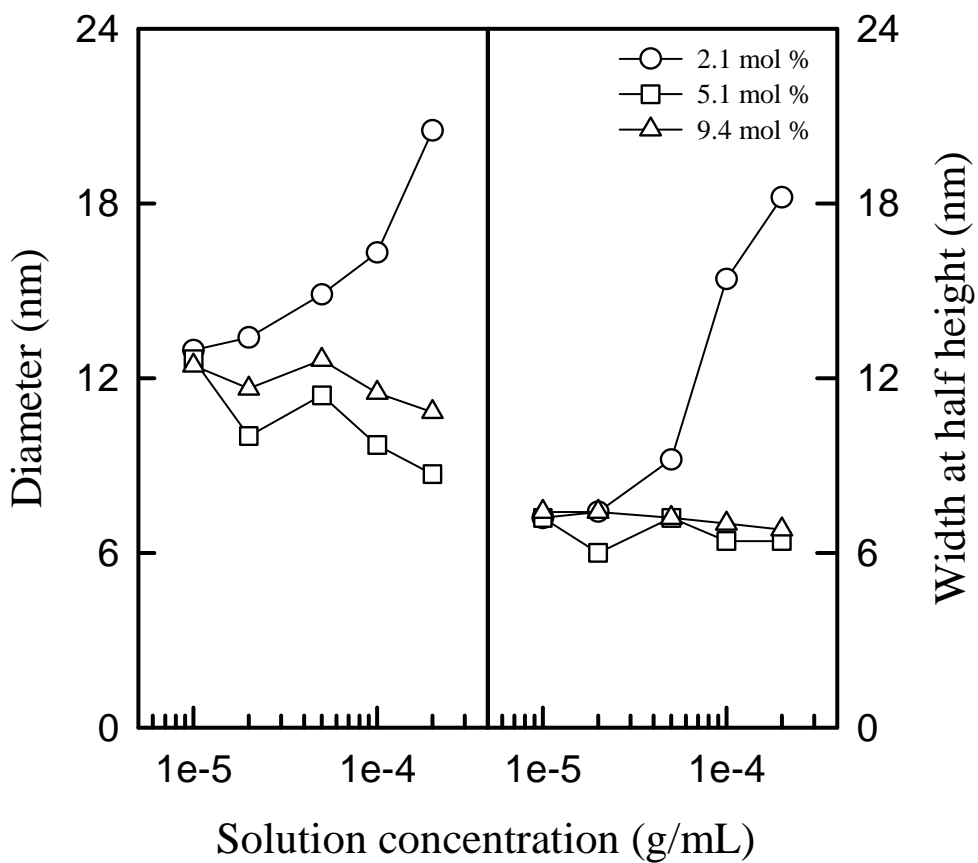


Figure 4. The Diameter of the particles and the width at half height of the acid form samples as a function of the solution concentration

입자들이 다른 콜로이드 입자들과 상호작용을 통해서 회합체를 형성한다는 것이다. 만약 이것이 사실이라면 다른 콜로이드 입자들과 회합한 형태의 큰 입자들과 회합하지 않은 안정적인 크기를 가진 입자들이 모두 나타나야 하므로 자연스럽게 입자 크기의 분포는 상대적으로 넓게 나타난다. 한편 고분자 용액을 희석시킴에 따라서 회합된 콜로이드 입자들은 엔트로피 증가(ΔS_{mix})와 같은 열역학적 인자에 의해 넓게 분산되어야 한다. 따라서 콜로이드 입자의 크기는 용액을 희석시킴에 따라서 점점 작아져 안정적인 크기인 지름이 13 nm인 입자들을 구성하게 되며 더 농도를 묽혀도 입자의 평균 크기와 입자 크기 분포가 크게 변하지는 않는다.

그러나 5.1, 9.4 mol %의 PSSA의 경우에서 보면, 용액의 농도가 점점 감소함에 따라 입자의 평균 크기와 입자 분포가 약간 증가하는 것을 알 수 있다. 입자의 평균 크기가 약간 증가하는 이유는 5.1, 9.4 mol%의 PSSA가 2.1 mol%의 PSSA에 비해 산 작용기의 양이 많기 때문이고, (각각 2.4 배, 4.5 배)산 작용기의 양이 많으면 콜로이드 입자들의 표면에서 이온기들은 친수 효과를 보여주기에 충분하다. 이러한 관점에서 콜로이드 표면의 몇 개의 이온기들은 $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ 의 이온 (분)극 형태로 이온화 되어 있다고 생각할 수 있다. 만약 이것이 사실이라면, 용액을 점점 희석하는 것이 이온화된 입자들 사이에 넓은 분산을 유도하고, 콜로이드의 표면에 직접적으로 붙어있는 음이온기들의 사이에 더 강한 반발력을 일으킨다. 따라서 용액을 희석시킴에 따라 콜로이드 입자의 크기가 이러한 반발력 때문에 점점 커지게 되어 고분자전해질 효과를 보여주게 된다. 9.4 mol%의 PSSA의 경우에는 5.1 mol% PSSA보다 산 작용기의 양이 더 많기 때문에 안정한 콜로이드 입자를 만들고 강한 고분자전해질 효과를 보여주기에 충분하다. 따라서 용액의 농도가 묽어질수록 입자의 크기는 전술한 5.1 mol% 공중합체의 경우와 마찬가지로 증가하는데 비슷한 농도에서의 입자 크기는 9.4 mol%의 PSSA가 5.1 mol%의 PSSA보다 큰데 그 이유에 대해서는 아직 명확한 답변을 제시할 수 없다. 한편 매

우 물계 희석된 용액 농도에서는, 2.1, 5.1, 9.4 mol%의 PSSA 입자의 크기가 모두 비슷하다.

Figure 5는 Na로 중화한 아이오노머의 콜로이드 입자 크기 범위를 나타내는데 아이오노머 입자의 평균 크기는 Li 등이 발표한 값(5~12 nm)과 비슷하다.¹⁾ Na로 중화한 아이오노머 입자의 크기는 2.1 mol%의 아이오노머가 2×10^{-4} g/mL 농도에서 보여주는 값을 제외하고는 용액을 희석시킴에 따라 전체적으로 증가하는 경향성을 보여준다. 또한 아이오노머 입자의 평균 크기는 2.1 mol%의 아이오노머가 가장 크고 그리고 9.4 mol% 아이오노머가 가장 작다. 2×10^{-4} g/mL 농도에서 2.1 mol%의 아이오노머의 경우에 콜로이드 입자들의 크기는 용액이 희석됨에 따라 감소하는데 이는 용액을 산 형태의 공중합체에서 언급한 것처럼 콜로이드 입자 회합체로부터 입자들이 용액을 뭉힘에 따라 떨어져 나와 용액에 분산되기 때문이라고 생각된다. 용액의 농도를 뭉힘에 따라 입자의 평균 크기가 증가하는 것은 앞부분에서 설명한 것처럼 용매를 점점 더 많이 첨가하는 것이 콜로이드 입자의 표면에 붙어 있는 음이온($-\text{SO}_3^-$)으로부터 양이온(Na^+)을 멀리 떨어뜨리게 되어 음이온들 사이에 더 강한 반발력을 일으킨다. 즉, 강한 고분자전해질 효과 때문에 콜로이드 입자의 평균 크기가 증가한다. 또한 입자의 평균 크기는 이온기의 농도가 증가함에 따라 약간 감소하는데 이는 산 작용기를 가지고 있는 PSSA 공중합체에서 얻은 결과와는 다르다. THF/water (1/99 v/v) 용액 안의 아이오노머의 경우에 모든 이온기들이 콜로이드 입자의 표면에 위치한다고 가정하는 것은 어렵다. 당연히 일부의 이온기들은 입자 안에 존재하게 되는데 이 이온기들은 벌크 아이오노머의 특징인 이온회합(ion aggregation)을 이루어 multiplet과 같이 여러 이온기가 구형의 회합체를 이루게 될 것이다. 이러한 multiplet 형성은 어떤 면에서 보면 3차원적으로 복잡한 네트워크를 이루는 것이므로 그 만큼 공간적인 제한(입자 안에 존재할 수 있는 THF 배제 등)이 따를 것이기 때문에 자연스럽게 입자의 크기를 어느 정도 수축시키는 효과를

보여줄 것으로 생각된다. 여기에서 언급해야 하는 사항이 있다. 특히하게도 5.1 mol% 시료의 경우에는 입자의 크기가 산 형태의 공중합체나 아이오노머의 경우에 같은 농도일 때 입자 크기가 매우 비슷했는데 그 이유에 대해서는 아직 설명을 할 수가 없다. 단, 벌크 상태의 PS 아이오노머의 경우에 이온기의 함량이 5-7 mol%(아이오노머의 이온기 종류에 따라 다르다)일 때 이온성 cluster의 영향 보다는 비이온성 matrix가 성질을 좌우하는 아이오노머로부터 이온성 cluster가 성질을 좌우하는 아이오노머로 아이오노머의 전체적인 성질 전이가 일어나는데 아마도 이 영향이 여기에도 반영된 것 같다.

Ba으로 중화된 벌크 아이오노머들에서 양이온은 이온 회합을 형성하기 위해서 두 개의 술포네이트 음이온을 필요로 한다는 것을 먼저 알아야 한다. 아이오노머들이 물에 용해되었을 때, 입자의 표면은 음이온기들로, 입자의 안쪽은 이온기의 일부를 포함한 비극성 폴리스타이렌 사슬로 이루어진 입자들을 형성하기 위해 아이오노머 사슬들은 스스로 재배열한다. 광산란 실험 결과에서 Ba으로 중화한 몇몇의 샘플은 한 개 이상의 피크를 보여주었다 (Figure 6). 이것으로 Ba 아이오노머는 다양한 크기의 콜로이드 입자들을 형성한다는 것을 알 수 있다. 게다가 입자를 잘 분산시키는 초음파 공정에서 Ba으로 연결된 콜로이드 입자들은 완벽하게 분리되지 못했다는 것을 짐작할 수 있다. 이러한 결과로부터 일부 Ba^{2+} 양이온이 콜로이드 입자들 사이에 연결 고리로서 행동한다고 추측할 수 있다. 한편 연결 고리로 존재하는 Ba^{2+} 양이온과 두 개의 술포네이트 음이온은 소수성의 폴리스타이렌 콜로이드에 의해서 포위되어 있고 물 분자들은 콜로이드 회합체 안으로 들어올 수 없어 이 연결 고리($-SO_3^- Ba^{2+} -SO_3^-$)는 손상되지 않고 남게 되어 다양한 크기의 콜로이드 회합체가 얻어진다. 이 회합체들의 크기는 시료 준비 방법과 같은 외적 요인에 의해 무작위적으로 달라지나 본 실험에서는 아직 체계적으로 이러한 크기를 조절하는 방법에 대해서는 알아내지 못하였다.

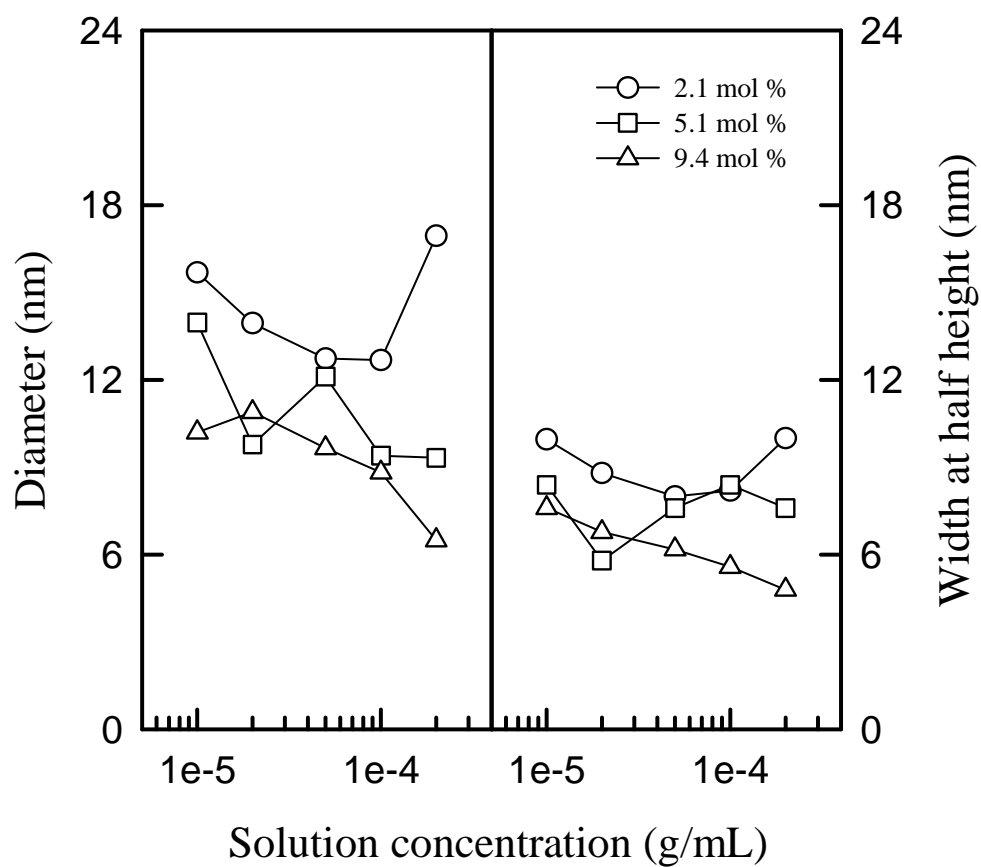


Figure 5. Diameters of the colloidal particles of Na (I)-neutralized ionomers in THF/H₂O (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration.

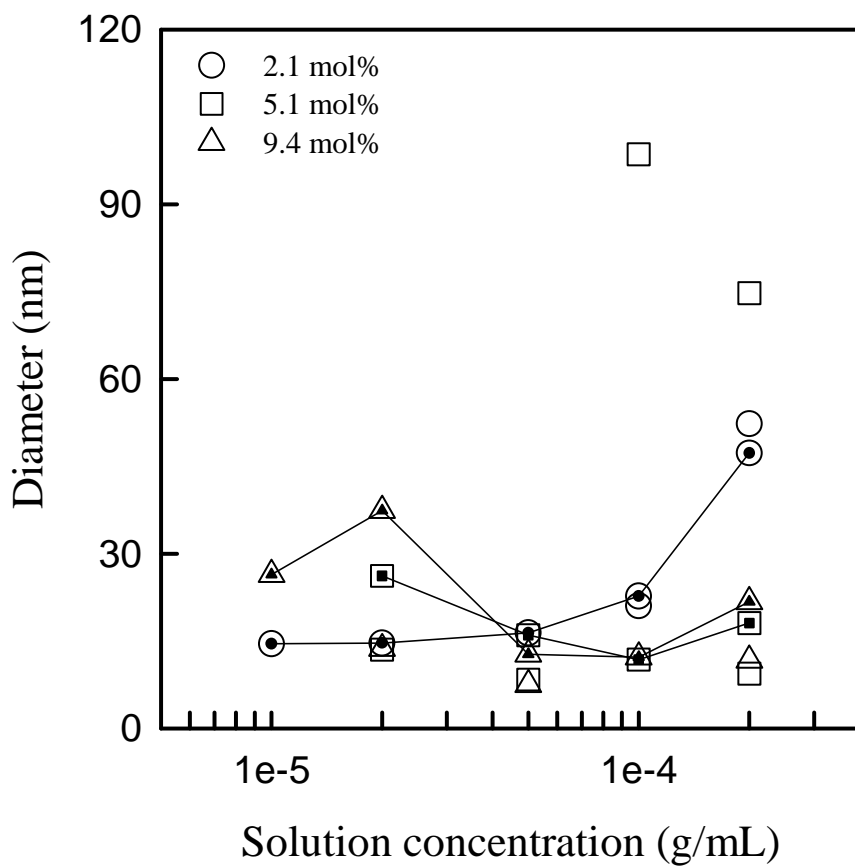


Figure 6. Diameters of the colloidal particles of Ba(II)-neutralized ionomers in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration.

Figure 6에 Ba(II)으로 중화된 아이오노머들의 입자 크기 값을 나타내었다. 여러 데이터 중에서 가장 신뢰 할만한(여러 피크들 중에서 가장 큰 피크로부터 얻은)데이터는 Na로 중화된 아이오노머와 경향이 비슷하게 나타났다. 즉, 2.1 mol% 아이오노머에 대해서는 입자 크기가 감소하는 경향을 보였고, 이온기의 농도가 높은 아이오노머에서는 입자 크기가 약간 증가하는 경향을 보여주었다. 또한 일부 데이터는 평균 크기가 8~16 nm 범위 안에 있는데, 이것은 Na으로 중화한 아이오노머의 입자 크기 범위와 비슷하다. Figure 5와 Figure 6을 비교하면 Ba으로 중화한 아이오노머 콜로이드 입자중 제일 작은 입자의 평균 크기는 Na로 중화한 아이오노머와 비슷하다는 것을 알 수 있었다.

2.4 결 론

입자의 크기 그리고 크기 분포는 5.1, 9.4 mol%의 산 작용기를 가진 공중합체에서 용액의 농도가 감소함에 따라 천천히 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 고분자전해질 효과 때문이다. 반면에 입자 크기와 크기 분포는 2.1 mol% 산 작용기를 가진 공중합체에서 크게 감소하였는데, 이는 간단하게 말해 회합된 콜로이드 입자들이 용액이 묽혀짐에 따라 분리되기 때문이다. Na로 중화된 아이오노머의 경우에, 콜로이드 입자 크기는 용액의 농도가 감소함에 따라 약간 증가하였고, 그리고 같은 용액 농도에서 비교할 때 콜로이드 입자의 크기는 이온 농도가 증가함에 따라 감소했다. 5.1 mol%의 시료의 경우에는 입자의 크기가 산 작용기를 가진 공중합체나 아이오노머의 경우에 같은 농도일 때 비슷했는데 그 이유에 대해서는 설명을 할 수가 없었다. 아이오노머 용액의 경우에 용액을 희석시킴에 따라 입자의 크기가 증가하는 것은 고분자전해질 효과 때문이다. Ba 양이온으로 중화한 아이오노머의 대해서는 콜로이드 입자가 혼자 존재하거나 혹은 콜로이드 입자들이 회합체를 이룬 형태로 용액에 존재한다고 할 수 있다. 게다가 Ba으로 중화한 아이오노머의 입자 크기는 Na으로 중화한 아이오노머와 비슷하였다. 본 연구에서는 Ba 양이온이 회합체 안쪽에 위치하고 콜로이드 입자들 사이의 연결체로 행동한다고 가정하였다.

2.5 참고 문헌

1. M. Li, M. Jiang, and C. Wu, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 35, 1593, 1999.
2. M. Li, M. Jiang, L. Zhu, and C. Wu, *Macromolecules* 30, 2201, 1997.
3. K. N. Bakeev, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, 24, 4578, 1991.
4. C. W. Lantman, W. J. Macknight, D. G. Peiffer, S. K. Sinha and R. D. *Macromolecules*, 20, 1096, 1987.
5. A. M. Pedley, J. S. Higgins, D. G. Peiffer, and W. Burchard, *Macromolecules*, 23, 1434, 1990.
6. C. Rochas, A Domard, and M. Rinaudo, M, *Polymer* 20, 76, 1979.
7. R. D. Lundberg and H. S. Makowski, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed* 18, 1821, 1980
9. G. Broze, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Macromolecules* 14, 224, 1981
9. J. Niezette, J. Vanderschueren, and L. Aras L. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed* 22, 1845, 1984
10. M. Hara, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, ed, CRC Press : Boca Raton, Vol. 5, P. 3473, 1996.
11. S. E. Webber, P. Munk, and Z. Tuzar, *Solvents and Self-Organization of Polymers*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.
12. A. Eisenberg and M. Rinaudo, *Polymer Bull.* 24, 671, 1990.
13. M. Moffitt, K. Khougaz, and A. Eisenberg, *Acc Chem. Res.* 29, 95,

- 1996.
14. N. S. Cameron, M. K. Corierre, and A. Eisenberg, *Can. J. Chem.* 77, 1311, 1999.
 15. X. Qiu, M. Li, C. M. S. Kwan, and C. Wu, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 36, 1501, 1998.
 16. G. Zhang, A. Niu, S. Peng, M. Jiang, Y. Tu, M. Li, and C. Wu, *Acc. Chem. Rec.* 34, 249, 2001.
 17. D. Chem and M. Jiang, *Acc Chem Res.* 38, 494, 2005.
 18. X. Liu, J. Wu, J.-S. Kim, and A. Eisenberg, *Langmuir* 22, 419, 2006.
 19. X. Liu, J.-S. Kim, J. Wu, and A. Eisenberg, *Macromolecules* 38, 6749, 2005.
 20. Y.-R. Park, J.-A Yu, and J.-S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 3920, 2007.
 21. J.-A. Yu, S.-H. Oh, and J.-S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 4025, 2007.
 22. H. S. Makowski, R. D. Lundberg, and G. L. Singhal, *US Patent* 870841. 1975.

제 3 장 안정한 콜로이드 입자 형성에 영향을 주는 SPS 아이오노머들의 분자량

3.1 서 론

통상적으로 아이오노머는 상대적으로 비극성 주 사슬에 적은 양(약 15 mol% 이하)의 이온기를 가지고 있는 고분자를 말한다.¹⁾ 아이오노머의 이온기의 상대적인 양과 종류 그리고 물과의 친수성의 조건을 생각해 보면, 아이오노머가 물에 녹을 수 있는지 없는지를 알 수 있다. 술포네이트 폴리스타이렌(SPS) 아이오노머를 물에 분산시키면 아이오노머의 주 사슬이 물을 싫어하는 소수성이기 때문에 분산된 아이오노머는 콜로이드 입자의 형태로 존재한다. 한편 극성이 낮은 용매를 사용한 경우에, 아이오노머는 이온 회합체를 형성하는데⁽²⁻³⁾ 이것은 아이오노머 주 사슬의 음이온기와 그 근처에 있는 짝이온 사이의 전기적 인력 상호작용 때문이다.⁴⁾ SPS 아이오노머를 극성 용매인 테트라하이드로퓨란(THF)에 조금 녹인 후 용액의 점도를 측정하여 같은 농도의 비이온성 폴리스타이렌(PS)의 점도와 비교하면, SPS 아이오노머의 점도가 더 낮게 나타난다. 이것은 SPS 아이오노머의 입자 크기가 PS 고분자 보다 더 작기 때문이다. 그 이유는 분자 안에서 일어나는 상호작용 때문이다.⁵⁾ 하지만 SPS 아이오노머 용액의 농도를 증가시키면 용액의 점도는 어느 농도 이상에서 급격하게 증가하고 아이오노머는 마이크로-젤 같은 형태로 존재한다. 이는 분자간 상호작용에 의한 것이다.

이온기의 함량이 낮을 때 스타이렌계 아이오노머들은 비이온성이며 비극성인 고분자 주 사슬이 소수성이기 때문에 물에 잘 용해되지 않는다. 이러한 이유로 수용액 상태에서 스타이렌 아이오노머에 대한 연구가 많이 이루어 지지 못했다.⁽⁶⁻¹⁴⁾ Liu 등은 TEM(transmission electron microscopy)을 이용한 실험

을 통해서 poly(styrene-co-methacrylic acid) (PSMAA) 랜덤 공중합체가 물에서 자기조립에 의해 구 형태의 구조를 가지고 있다고 보고하였다.¹¹⁾ SEM(scanning electron microscopy)를 이용한 PSMAA 중합체의 형태학 연구에서는 PSMAA 중합체가 구 형태의 입자를 형성하고 입자의 크기는 평균 160 nm이며, 그 크기는 이온기의 함량에 따라 변하지 않는다고 Park 등은 보고하였다.¹³⁾ 그러나 NaOH로 중화시킨 아이오노머는 작은 입자(< 50 nm)로 이루어진 네트워크 같은 형태를 보이고, 중화의 정도가 증가함에 따라 형성된 네트워크 주변이 불분명해지게 되어 시료 전체의 모폴로지는 구형에서 마이크로 젤 구조로 바뀌게 된다고 하였다. Wu 연구팀의 연구에 의하면 Na⁺으로 중화된 술포네이트 폴리스타이렌(NaSPS) 아이오노머들은 (고분자의 분자량(MW) = ca. 300,000) 물에서 안정한 콜로이드 입자를 형성하였으며, 이 콜로이드 입자는 가능한 한 개의 고분자 사슬로만 입자를 형성한다고 보고하였다.⁽⁶⁻⁹⁾ 이 콜로이드 입자의 평균 크기는 5-12 nm 범위였고, 입자의 크기는 술포화 정도, 저장 용액(stock solution)의 농도, 그리고 혼합 순서에 의존한다고 하였다.⁶⁾ 그러나 산 작용기를 가진 공중합체와 아이오노머의 콜로이드 입자 형성과 입자 크기가 과연 고분자의 분자량에 따라 수용액에서 어떻게 변화하는지에 대한 연구는 아직 이루어지지 않았다. 따라서 본 논문에서는 광산란 기술을 이용해 고분자 분자량에 따른 콜로이드 입자 크기 효과를 연구하였다.

3.2 실험

3.2.1 고분자 합성

분자량이 다른 폴리스타이렌(PS)을 합성하기 위해서 정제한 스타이렌 단량체와 고분자의 분자량을 달리하기 위해 미리 계산된 양의 과산화벤조일을 반응기에 함께 넣고 60℃에서 벌크 자유 라디칼 중합을 실시하였다. 중합하여 얻은 폴리스타이렌의 분자량은 THF 용매를 이용한 Varian 5010 size exclusion chromatograph를 이용하여 측정하였다. 측정된 무게 평균 분자량(M_w), 수 평균 분자량(M_n), 그리고 분자량 분포(다분산도)(M_w/M_n)은 Table 2에 나타내었다. 폴리(스타이렌-co-스타이렌 술폰산)(PSSA)은 폴리스타이렌을 Makowski 등의 방법을 사용하여 술폰화시켜 만들었다.¹⁵⁾ 만드는 방법을 간략히 소개하면 먼저 PS를 1,2-다이클로로에탄에 녹여 60℃로 가열한 후 이 고분자 용액에 황산과 초산 무수물을 혼합하여 만든 술폰화 시료를 서서히 첨가하였다. 그리고 이 용액을 60 분 동안 교반시켰다. 이 용액에 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시키고, 끓는 물에 이 용액을 서서히 떨어뜨려 침전물을 얻은 후 잔류하는 용매를 제거하기 위해 증류수로 수 회 닦아주었다. 이렇게 얻은 PSSA를 100℃에서 1 일 동안 진공·건조하였다.

3.2.2 적정 및 중화

중합시킨 고분자들의 산 농도(mol%)를 알아보기 위하여 일정량의 고분자를 벤젠/메탄올 (9/1 v/v) 용액에 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.05 N NaOH/메탄올 용액으로 적정하였다. 측정된 산 농도는 Table 2에 나타내었다. 아이오노머를 만들기 위해 벤젠/메탄올 (9/1 v/v) 용액에 PSSA 공중합체를 녹여 0.2 N NaOH/메탄올 용액으로 100% 중화시켰다.

Table 2. Notation, ion contents and molecular weights of poly(styrene-co-styrenesulfonic acid) and their Na-neutralized ionomer forms

Sample notation		Acid (or ion) content (mol%)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w / M_n
Acid form	Ionomer form				
PSSA-37k	NaSPS-37k	3.5	55,000	37,000	1.5
PSSA-104k	NaSPS-104k	4.0	158,000	104,000	1.5
PSSA-273k	Na-SPS-273k	3.5	447,000	273,000	1.6

중화된 아이오노머는 냉동·건조 시켜 분말 상태의 시료를 얻었으며, 약 130 °C에서 24 시간 동안 진공·건조시켰다. 한편 실험에 사용된 시료를 간단히 표시하기 위한 표시법을 Table 2에 나타내었다.

3.2.3. 고분자 용액 준비

고분자 용액을 만들기 위해 NaOH로 중화된 아이오노머를 테트라하이드로퓨란(THF)/H₂O (9/1 v/v)에 녹였다. 저장 용액(stock solution)의 농도는 2.0×10^{-2} g/mL였다. 용매로 사용된 THF는 Aldrich 사로부터 구입한 것으로 정제 과정을 거치지 않고 사용하였고, 물로는 3차 증류수를 사용하였다. 한편 광산란 장치를 이용한 연구를 하기 위해서는 적당한 농도의 고분자 용액을 만들어야 하는데, 본 실험에서는 그 농도가 2.0×10^{-4} g/mL이었다. 비록 저장 용액의 용매 구성은 THF/H₂O가 부피비로 9/1로 THF가 과량 존재하지만, 광산란을 위한 용액의 용매 구성은 THF/H₂O가 1/99로 이번에는 THF에 비해 물이 아주 과량인 혼합용매가 되어야 한다. 따라서 과량의 물에 계산된 저장 용액의 양을 혼합하여 용매 조성비 및 용액의 농도를 맞추었다. 이렇게 만들어진 용액을 순차적으로 묽혀 필요한 농도의 용액을 만들었다. 한편, 최종 용액은 용액을 만든 후 초음파를 이용하여 보통 2시간 동안 처리하였다. 입자 크기를 측정하기 전에 최종 용액을 pore 크기가 0.45 μ m인 Polytetrafluoroethylene (PTFE) 실린지 필터로 걸렀다.

3.2.4. 광산란 실험

용액 안에 만들어진 고분자 콜로이드 입자의 크기를 알기 위한 광산란(Dynamic Light Scattering) 실험은 Zetasizer Nano-S(Malvern instrument)를 사용하였고, 광원으로는 633 nm He-Ne 레이저(4.0 mW)를 사용하였다. 광산란 실험을 통해 얻은 입자의 분포 및 크기는 같은 회사 소프트웨어를 사

용하여 분석하였다. 광산란 실험에서는 입구가 사면이 투명한 석영 셀 (Hellma[®])을 사용하였고, 광산란 실험 전 실험에 셀을 유기용매에 잘 씻고 물에 30 분 동안 담지한 후 건조하여 사용하였다.

3.3. 결과 및 고찰

Figure 7은 다양한 농도의 용액에서 3.5 mol%의 산 작용기를 포함한 PSSA-37k 공중합체가 만드는 광산란 결과로 얻은 데이터(입자 크기 분포)를 입자의 지름에 대한 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 보면 2.0×10^{-4} g/mL 농도의 용액에서 얻은 피크 최고점은 입자 크기가 22 nm가 되는 점에서 관찰되며, 용액의 농도가 점점 감소함에 따라 피크는 입자 크기는 점점 작아지는 쪽으로 이동한다. 즉, 1.0×10^{-4} g/mL 농도에서의 피크의 위치는 13 nm 이고, 5.0×10^{-5} g/mL 농도에서 입자의 크기는 11 nm로 피크 최고점의 위치가 이동하였다. 이러한 피크의 이동은 용액을 희석시킴에 따라 콜로이드 입자의 크기가 감소하는 것을 보여준다.

Figure 7과 같은 DLS 데이터로부터 입자의 평균 크기와 그리고 피크의 절반 높이에서 측정된 너비 값을 얻을 수 있다. Figure 8은 산 작용기를 가진 PSSA-37k, PSSA-104k, PSSA-273k의 콜로이드 입자 크기와 피크의 절반 높이에서 측정된 너비의 값을 용액 농도의 함수로 나타낸 것이다. PSSA-37k 중합체의 입자 크기는 용액의 농도를 2.0×10^{-4} g/mL에서 5.0×10^{-4} g/mL로 감소시킴에 따라 급격하게 감소한 다음 1.0×10^{-5} g/mL 농도이하에서는 상대적으로 일정하게 유지하였다. PSSA-104k, PSSA-204k의 경우에는 콜로이드 입자의 크기가 용액 농도에 따라 크게 변하지 않았다. 농도 변화에 따른 입자의 평균 크기는 PSSA-104k 시료에서 8.2 ± 0.5 nm 정도이며 PSSA-273k 시료에서는 입자의 평균 크기가 9.7 ± 0.5 nm 정도이다. 그러나 용액의 농도가 같은 곳에서 입자의 평균 크기를 비교하면, 입자 크기는 PSSA-273k 시료가 PSSA-104k 시료보다 상대적으로 약간 크고, 피크의 절반 높이에서 측정된 너비 값은 콜로이드 입자 평균 크기가 보인 경향과 비슷하였다.

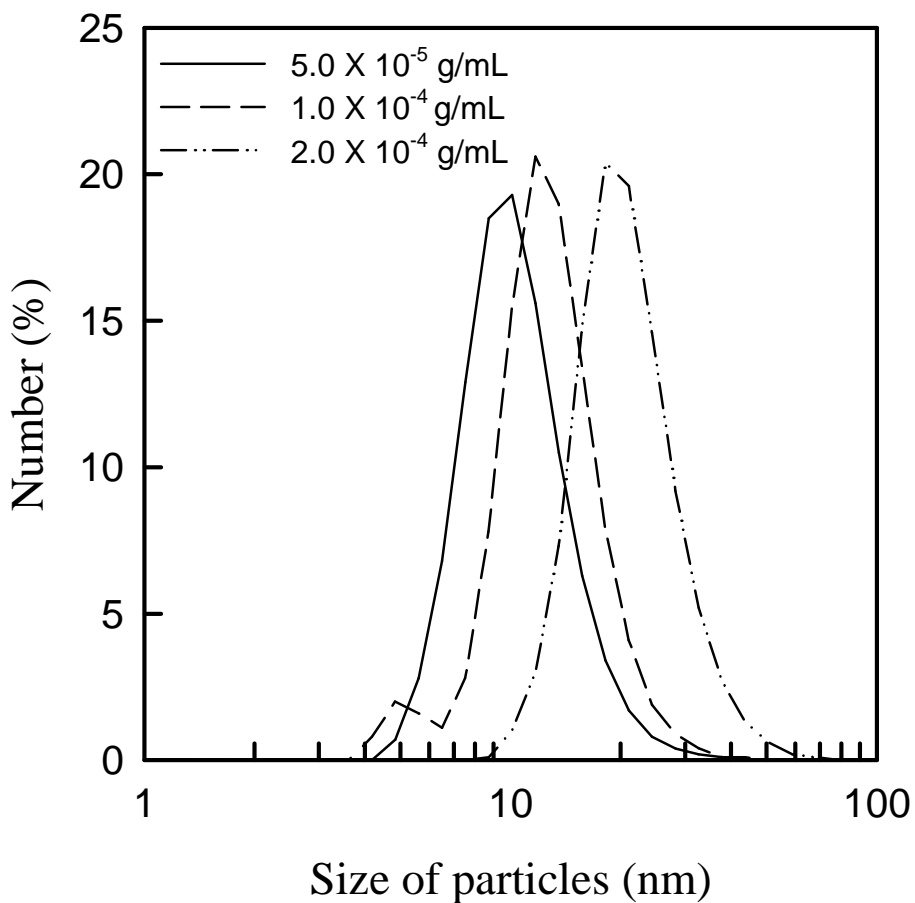


Figure 7. Typical dynamic light scattering diagrams of the stable colloidal particles of PSSA-37k acid copolymer in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of the size of particles.

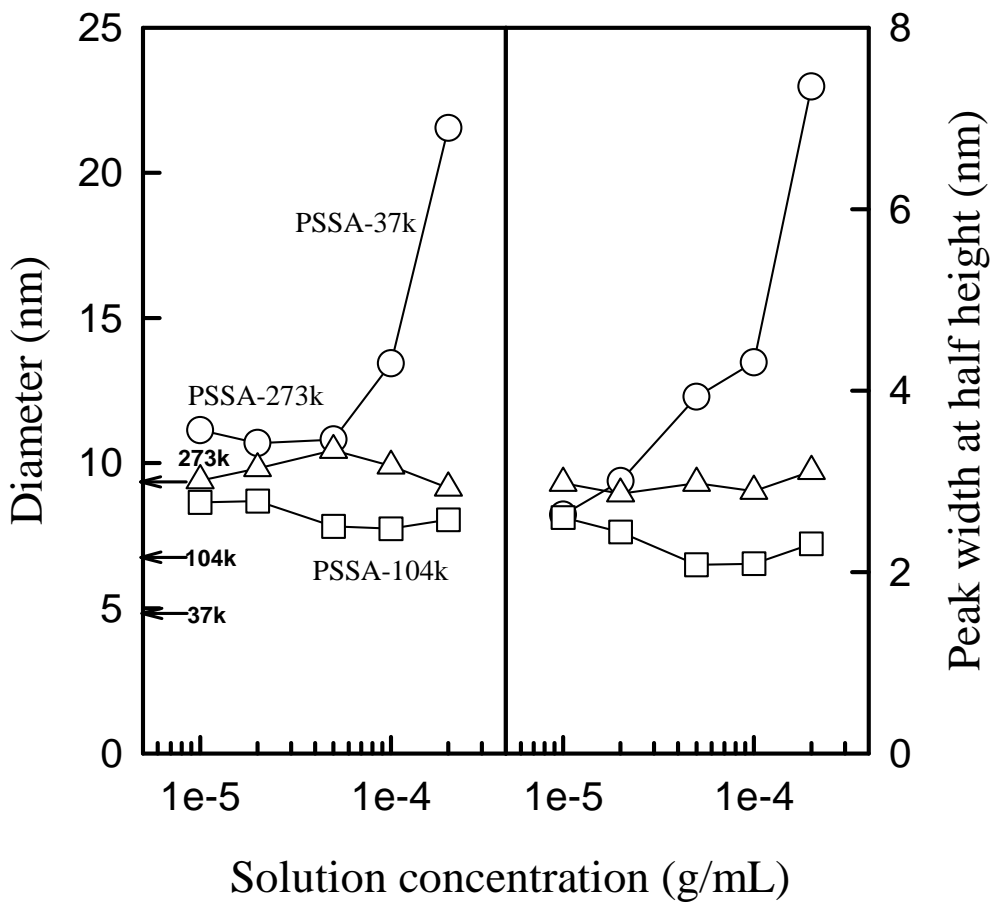


Figure 8. Diameters of the colloidal particles of acid copolymers of different MWs in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration.

이와 같은 결과로부터 유추할 수 있는 것은 산 작용기를 가진 공중합체의 분자량이 상대적으로 낮고(예를 들어, PSSA-37k), 용액의 농도가 상대적으로 높은(예를 들어, 2.0×10^{-4} g/mL)경우에, 고분자 사슬들은 비극성인 콜로이드 입자 표면의 van der Waals force에 의한 상호작용을 통하여 회합된 입자를 형성한다. 고분자 용액을 희석시킴에 따라서 회합된 입자들은 열역학적인자에 따라서 넓게 분산된다고 생각할 수 있다. 만약 이것이 사실이면, 회합체로부터 분산된 입자의 크기는 용액을 희석시킴에 따라 크게 변하지 않을 것이다. 이때, 중합체의 분자량이 낮은 경우 용액에서 입자형성의 엔트로피와 엔탈피사이의 균형과 같은 열역학적인자에 의해서 수용액에서 콜로이드 입자가 안정한 최대의 크기로 존재하게 될 텐데 그러면 콜로이드 입자는 한 개의 고분자 사슬보다 더 많은 사슬로 입자를 형성한다고 가정할 수 있다. 이러한 가정을 여기에 적용하면, 분자량이 작은 고분자는 사슬의 길이가 짧아 안정한 콜로이드 입자를 형성하기 위해서 많은 사슬이 필요한 반면, 분자량이 큰 고분자는 사슬의 길이가 길어 단지 한 개의 고분자 사슬로 안정한 콜로이드 입자를 만든다. 한편, 중합체의 분자량이 상대적으로 크고 그 분자량이 콜로이드 입자가 수용액에서 안정한 콜로이드를 만들기 위한 최대 질량보다 크면, 고분자 사슬은 안정한 콜로이드를 형성하나 큰 회합체는 형성하지 않는다. 따라서 분자량이 낮은 고분자가 형성하는 입자의 크기는 분자량이 큰 고분자가 형성하는 입자의 크기보다 약간 클 것이라고 생각할 수 있다. PSSA-273k와 PSSA-104k 중합체의 경우에는 콜로이드 입자의 평균 크기가 같은 용액의 농도에서 중합체의 분자량이 증가할수록 약간 증가하는데, 이것은 분자량이 큰 중합체는 긴 사슬을 가지고 있으므로 입자를 만들 때 자연히 큰 입자를 만들기 때문이다.

한편, 단순한 계산을 통해 고분자 사슬 1개가 형성할 수 있는 콜로이드 입자 1개의 지름을 구할 수 있는데 Table 2의 시료 중 분자량이 약 55,000인 고분자를 예를 들어 계산해보았다. 나머지 시료들의 계산한 값을 Figure 8에 표시하였다. 무게 평균 분자량을 알고 있으므로 분자 1개의 평균 무게를 알 수 있는데 식 (1)과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{분자 1개의 무게 (g)} &= \frac{\text{분자량 (g/mol)}}{\text{입자의 개수 (mol)}} = \frac{55,000 \text{ (g/mol)}}{6.02 \times 10^{23} \text{ (mol)}} & (1) \\ &= 9.136212625 \times 10^{-20} \text{ (g)} \end{aligned}$$

이 입자 1개의 무게를 밀도(d)로 나누워 주면 입자 1개의 부피를 알 수 있으므로 식 (1)의 값을 약 4 mol%의 술폰산기를 가진 술폰화 PS의 밀도($d = 1.065 \text{ g/mL}$)¹⁶⁾로 나누고 환산인자(1 $cm = 10^7 \text{ nm}$)를 사용하여 정리하면 입자 1개의 부피(V) 값을 다음 식(2)와 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{입자 1개의 부피 (V)} &= \frac{9.136212625 \times 10^{-20} \text{ g}}{1.065 \text{ g/mL}} = 8.578603403 \times 10^{-20} \text{ mL} & (2) \\ &= 8.578603403 \times 10^{-20} \text{ mL} \times \frac{\text{cm}^3}{\text{mL}} \\ &= 8.578603403 \times 10^{-20} \times (10^7 \text{ nm})^3 \\ &= 85.78603403 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

입자 1개의 부피를 알고 있고, 입자가 구형을 이룬다면 구의 부피를 구하는 식($\frac{4}{3}\pi r^3 = V$)으로부터 입자의 반지름(nm)을 계산할 수 있다. 이 식에 식(2)의 부피 값을 대입하고 반지름(r)에 대해 정리하면 다음 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$r^3 = \frac{85.78603403 \text{ nm}^3}{\frac{4}{3}\pi} = 20.47990705 \text{ nm}^3 \quad (3)$$

$$r = \sqrt[3]{20.47990705 \text{ nm}^3} = 2.735957376 \text{ nm} \approx 2.7 \text{ nm}$$

따라서 반지름이 약 2.8 nm 이므로 입자 1개의 평균 지름은 약 5.6 nm 정도 된다. 나머지 시료들의 계산한 값을 Figure 8에 표시하였다.

한편 묶은 농도일 경우에 PSSA-37k가 보여주는 입자의 크기는 약 11nm 정도 되는데 이 정도 크기의 입자를 만들려면 분자량이 큰 PSSA-273k 정도는 되어야 한다. 즉, PSSA-37k가 약 7개정도 모여 만들면 크기가 11nm 정도 되는 입자를 만들 수 있으므로 분자량이 낮은 PSSA-37k 공중합체는 7개 정도 사슬이 모여 하나의 입자를 만든다고 가정할 수 있다. PSSA-104k를 가지고 계산한 값은 실제로 얻은 지름 값과 비슷한 약 7.9 nm 정도를 가지는데 이로부터 이 공중합체는 사슬하나가 한 구형 입자를 만든다고 이야기할 수 있다. 이는 Wu 등이 얻은 결과와 비슷하다. 한편 PSSA-273k를 가지고 계산한 고분자 사슬 하나가 만들 수 있는 구형 입자의 지름 값은 11.1 nm 정도인데 이 값도 실제 측정된 지름 값에서 그리 많이 벗어나는 값이 아니다.

아이오노머의 경우에도 앞에서 한 것과 같은 방식으로 사슬이 하나일 때 만들 수 있는 구형 unimer입자의 크기를 계산하였다. 단, 이때 사용한 밀도는 벌크 아이오노머 약 4 mol%의 밀도로 1.08 g/mL를 사용하였다. 계산한 결과를 Figure 9에 나타내었는데 산 형태의 공중합체에서 얻은 결과와 비슷한 경향성을 보여주는 데이터를 얻었다. 즉, 37k 아이오노머의 경우에는 여러 개의 사슬이 모여 하나의 구형 입자를 형성하는 것 같았고 104k 아이오노머의 경우에는 사슬하나 unimer가 구형 입자 하나를 형성하는 것 같았다.

Figure 9는 Na로 중화한 아이오노머에 대한 콜로이드 입자의 크기를 용액 농도의 함수로 나타내었다. 그림에서 보면, 산 작용기를 가진 공중합체의 시

료와는 다르게 Na로 중화한 아이오노머 입자의 평균 크기는 용액 농도가 감소함에 따라 약간 증가하는 것처럼 보인다. 또한, 산 작용기를 가진 중합체와 2.0×10^{-4} g/mL 농도에서 비교할 때 NaSPS-37k는 산 작용기를 가진 중합체 보다 콜로이드 입자의 크기가 더 작다는 것도 알 수 있다. 이 같은 결과로부터 고분자의 산 작용기를 중화한다는 것은 고분자를 좀 더 친수성으로 만들고, 아이오노머는 수용액에서 친수성이 강해져 콜로이드의 행동을 보여 주기에 유리하다는 것을 알 수 있다. 따라서 아이오노머는 수용액에서 회합 행동을 보여주지는 않지만 고분자 전해질과 비슷한 행동을 한다. 용액을 희석 시킴에 따라 입자의 크기가 점점 증가하는 것은 콜로이드 입자의 표면에 붙어 있는 술폰산 음이온으로부터 아이오노머의 양이온이 분리되기 때문이다. 따라서 용액을 점점 희석시키는 것이 콜로이드 표면의 음이온들 사이에 더 강한 반발력을 유발하며, 콜로이드 표면을 팽창시켜 입자의 크기를 약간 크게 만든다. 그림에서 보면, 입자 크기를 같은 농도에서 비교할 때, 입자의 평균 크기는 NaSPS-37k가 가장 크고, NaSPS-104k가 가장 작으며 그리고 NaSPS-273k가 중간 크기이다. 이러한 결과는 산 작용기를 가진 공중합체에서 얻은 결과와 비슷하고 피크의 절반높이에서 측정된 너비 값도 비슷한 경향을 보인다.

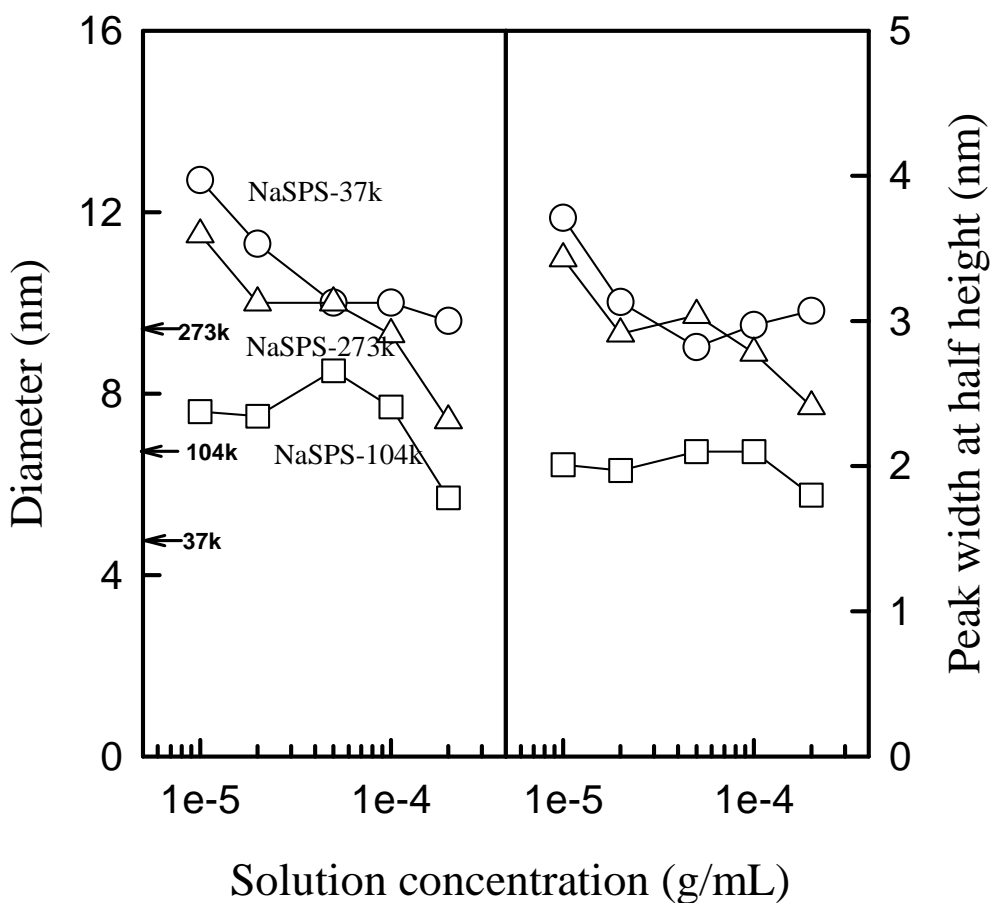


Figure 9. Diameters of the colloidal particles of Na-neutralized sulfonated polystyrene (NaSPS) ionomers of different MWs in THF/water (1/99 v/v) mixture as a function of solution concentration.

3.4. 결 론

이온기의 함량이 비슷하고 분자량이 다른 세 가지 SPS의 콜로이드 입자 크기와 입자 크기 분포가 연구되었다. PSSA-37k 중합체의 콜로이드 입자 크기는 용액의 농도가 감소함에 따라 급격하게 감소하고 대체로 입자 크기가 ca. 11 nm에서 일정하게 유지한다. 이것은 상대적으로 비극성 표면을 가지는 입자들 사이의 상호작용으로 인해 콜로이드 입자는 상대적으로 높은 농도에서 회합체를 이루기 때문이다. 용액을 점점 희석함에 따라 입자는 큰 회합체로부터 분산된다. 그러나 PSSA-237k와 PSSA-104k 중합체의 경우에서 입자들의 크기는 용액의 농도에 따라 크게 변하지 않았으며, 같은 농도에서 PSSA-237k의 입자의 평균 크기가 PSSA-104k 보다 약간 크게 나타났다. 이것은 큰 분자량을 가진 고분자는 긴 사슬을 가지고 있어 콜로이드 입자는 자연히 큰 입자를 만들게 되고, 입자 크기가 작은 분자량을 가진 고분자의 경우보다 더 크게 나타난다. PSSA-37k의 입자의 크기가 가장 크게 나타났는데, 이것은 고분자의 분자량이 작아 사슬의 길이가 상대적으로 짧기 때문에 콜로이드 입자는 한 개의 고분자 사슬보다 더 많은 사슬을 가지고 있다고 추측할 수 있다. 아이오노머의 경우에는 입자의 크기가 용액을 점점 희석시킴에 따라 약간 증가하였고, 이것은 고분자전해질 같은 행동을 보여주었다. 산 작용기를 가진 공중합체의 실험 결과로 알 수 있듯이, 수용액에서 아이오노머 입자의 평균 크기는 같은 농도에서 비교할 때 NaSPS-37k > NaSPS-273k > NaSPS-104k 순서이다.

3.5. 참고 문헌

1. A. Eisenberg and J.-S. Kim, Introduction to Ionomers, Wiley-Interscience: New York, 1996.
2. M. Hara, in Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone, ed, CRC Press: Boca Raton, Vol. 5, p. 3473, 1996.
3. S. E. Webber, P. Munk, and Z. Tuzar, Solvents and Self-Organization of Polymers, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.
4. A. Eisenberg and M. Rinaudo, Polymer Bull. 24, 671, 1990.
5. M. Hara, J. Wu, and A. Lee, Macromolecules 21, 2214, 1988.
6. M. Li, M. Jiang, and C. Wu, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 35, 1593, 1997.
7. M. Li, M. Jiang, L. Zhu, and C. Wu, Macromolecules 30, 2201, 1997.
8. X. Qiu, M. Li, C. M. S. Kwan, and C. Wu, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 36, 1501, 1998.
9. G. Zhang, A. Niu, S. Peng, M. Jiang, Y. Tu, M. Li, and C. Wu, Acc.Chem. Res. 34, 249, 2001.
10. D. Chen and M. Jiang, Acc. Chem. Res. 38, 494, 2005.
11. X. Liu, J. Wu, J.-S. Kim, and A. Eisenberg, Langmuir 22, 419, 2006.
12. X. Liu, J.-S. Kim, J. Wu, and A. Eisenberg, Macromolecules 38, 6749, 2005.
13. Y.-R. Park, J.-A Yu, and J.-S. Kim, J. Nanosci. Nanotechnol. 7, 3920, 2007.

14. J.-A Yu, S.-H. Oh, and J.-S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 4025, 2007.
15. H. S. Makowski, R. D. Lundberg, and G. L. Singhal, US Patent 870841, 1975.
16. Weiss, R. A., Lungberg, R. D., Turner, S. R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23, 549, 1985.

감사의 글

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

항상 노력하시는 모습을 보여주시고 저를 지도해주신 김준섭 지도 교수님께 진심으로 고개 숙여 감사드립니다. 교수님과의 대학원 생활을 통해서 학문하는 재미를 알 수 있었고, 보다 더 넓은 세상을 경험할 수 있었습니다. 그리고 많이 부족한 논문이지만 따뜻한 격려와 충고로 저의 논문을 지도해주신 최재곤 교수님과, 이창훈 교수님께 감사드립니다. 또한 대학원 2년 동안 많은 관심을 가지고 지켜봐 주셨던 유지강 교수님, 홍진후 교수님, 조 훈 교수님, 김현경 교수님께도 감사드립니다. 함께 실험실 생활을 했던 주명이형, 재진이형, 찬덕과 그 친구 세정 그리고 고민 있을 때 함께 이야기 할 수 있었던 대학교 동기(승범, 영민, 준홍)들, 학군단 41기 동기들과 함께 생활한 대학원생 모두에게 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 무한한 사랑과 헌신으로 보살펴 주신 아버지와 어머니 그리고 동생 광청이와 항상 옆에서 응원해준 옥님에게 이 논문을 바치며 감사와 존경 그리고 사랑의 마음을 전합니다.

2008년 12월

고 광 환

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학	학 번	20077470	과 정	석사
성 명	한글 : 고 광 환 한문 : 高光煥 영문 : KO, Kwang-Hwan				
주 소	광주 광역시 북구 두암 1동 856-16				
연락처	E-mail : zero062@hanmail.net				
논문제목	한글 : 광산란을 이용한 수용액상에서의 스타이렌계 아이오노머의 회합거동				
	영문 : Aggregation Behavior of Polystyrene-based Ionomer in aqueous solution studied by light scattering				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함. 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 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 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음. 7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함. <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의(O) 반대()</p> <p style="text-align: center;">2009년 2월</p> <p style="text-align: right;">저작자 : 고 광 환 (인)</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em; font-weight: bold;">조선대학교 총장 귀하</p>					