

## 단 신

### Hydroxymethylstyrene 아이오노머의 클러스터상 형성

金俊燮\* · 金瓊日†

조선대학교 공과대학 고분자공학과

†조선대학교 공과대학 화학공학과

(1998. 5. 7 접수)

### Cluster Formation in Hydroxymethylstyrene Ionomers

Joon-Seop Kim\* and Sun-Il Kim†

Department of Polymer Science & Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

†Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received May 7, 1998)

보통 이온기를 약 15 mol% 이하 함유하는 고분자를 아이오노머(ionomer)라고 한다.<sup>1,2</sup> Polystyrene(PS) 같이 유전상수가 작은 고분자 주사슬에 연결되어 있는 이온기들은 이온-이온 상호작용과 고분자 주사슬-이온기 사이의 큰 극성차이 때문에 고분자 주사슬과 상 분리를 일으켜 이온집합체(ion aggregates 혹은 multiplets)를 형성한다.<sup>3</sup> 이 multiplets는 그 주위에 있는 주사슬의 유동성을 제한하게 되는데, 이 유동성이 제한된 영역의 크기는 작기 때문에 독립적인 유리전이( $T_g$ )를 보여주지 못한다.<sup>4</sup> 그러나 이온농도가 증가함에 따라 multiplet 수가 증가하면 그 결과 유동성이 제한된 영역이 서로 중첩되어 상당히 큰 영역(>100 Å)을 만드는데, 이 영역을 cluster라고 부르고 이 영역은 그 자체의 유리전이온도를 가지고 있다.

이러한 아이오노머의 특징은 첫째, 일반 고분자와는 달리 두 개의 유리전이를 가지고 있다는 것이다. 이 두 유리전이 중에서 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것을 matrix  $T_g$ 라고 하고, 상대적으로 높은 온도에서 나타나는 것을 cluster  $T_g$ 라고 한다.<sup>4,5</sup> 둘째, 아이오노머는 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 하면 작은 각도 영역에서 피이크를 보여준다. 이 피이크에서 계산되는 Bragg 거리는 multiplet 간의 평균거리를 나타내 준다.<sup>4,6,7</sup> 이러한 SAXS 피이크의 크기와 위치는 matrix 고분자의 유전상수, 유연성, 이온기의 종류에 따라 변하게 된다.

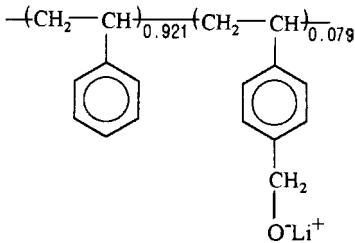
한편, 아이오노머들이 모두 다 cluster  $T_g$ 를 보여주는 것은 아니다. 그 예로는 poly(styrene-co-4-vinylpyridinium methyl iodide)(PS4VP)<sup>8</sup> 아이오노머, poly(methyl methacrylate-co-cesium methacrylate)(PMMA)<sup>9</sup> 아이오노머, 그리고 Poly(styrene-co-4-hydroxymethylstyrene)(PSHMS)<sup>10</sup> 아이오노머가 있다. 이들이 cluster  $T_g$ 를 보여주지 않는 이유는 각각 다 다른데, PS4VP 경우에는 주사슬에 있는 양이온 그룹의 크기가 크고, 짝 이온인 요오드 크기도 상대적으로 크기 때문에 이온상호작용의 세기가 상대적으로 약해지기 때문이며, PMMA 아이오노머 경우에는 비록 이온들간의 상호작용 세기가 크더라도 주사슬의 극성이 아주 크기 때문에 이온기들간의 회합이 이루어지기 어렵기 때문이다. 마지막으로 PSHMS 아이오노머 경우는 주사슬에 있는 음이온 작용기의 세기가 상대적으로 아주 약하기 때문에 clustering을 보여 주지 않는 것으로 알려져 있다.

이러한 아이오노머에 clustering을 도입시키기 위한 방법으로 가소화를 들 수 있다.<sup>2,11</sup> 가소화의 특징은 가소제가 고분자 사슬 사이로 들어가 사슬간의 상호작용을 약화시키고, 동시에 사슬주위에 자유부피를 증가시키는 역할을 하기 때문에 고분자의 유리전이온도를 떨어뜨리는데 있다. Wollman 등은 낮은 극성을 가지고 있는 divinylbenzene을 가소제로 사용하여 PS4VP 아이오노머에 clustering을 도입시켰다.<sup>8</sup> 이때 이 가소제는 아이오노머의 비극성 영역을 가소

화시키는 것으로 알려져 있다. 즉 이 비극성 가소제가 PS 영역에 골고루 분포되어 matrix  $T_g$ 를 현저히 저하시키고, 그 결과 고분자 사슬의 운동성이 증가하여 cluster 상이 형성된다. 한편 본 연구자중 한 명도 여러 가소제를 사용하여 PMMA 아이오노머의 clustering을 연구한 바 있다.<sup>12</sup> 따라서 본 연구에서는 세 번째 unclustered 아이오노머이며 음이온의 이온 세기가 약해 cluster 상이 없다고 알려져 있는 PSHMS 아이오노머를 가소화시켜 과연 cluster 상이 형성되는지 연구하고자 하였다. 본 실험에서 사용한 가소제는 아이오노머의 비극성 영역을 가소화시키는 낮은 극성을 가지고 있는 dioctyl phthalate(DOP)였다.<sup>8</sup>

## 실 험

**PSHMS의 가소화.** Eisenberg 연구팀에서 보내 온 리튬으로 중화된 PSHMS 아이오노머(LIPSHMS) (구조식은 아래에 나타내었으며, 이온농도는 7.9 mol%)를 벤젠/메탄올(9/1 v/v) 혼합용매에 녹인 후, DOP를 위 용액에 아이오노머에 대하여 10 wt%와 15 wt%가 되도록 첨가하였다. 이 용액을 2~3시간 동안 교반시킨 후, 냉각 건조시켜 분말형태의 고분자 시료를 얻었다. 여기서 얻은 가소화된 LIPSHMS를 80°C에서 5시간 동안 진공 건조시켰다.



**시편제작.** 이 고분자 시료들의 기계적 성질을 측정하기 위해 압축성형법을 이용하여 시편을 제작하였다. 즉, 시료들을 금형 틀에 넣은 뒤, 230°C로 가열한 다음, 30 MPa의 압력을 5분 동안 금형에 가하였다. 그 다음 압력을 서서히 줄이고, matrix  $T_g$  이하까지 온도를 낮춘 후, 시편을 금형에서 제거하였다. 이렇게 얻은 시편들의 크기는 약 2.5×7.0×30 mm였다.

**기계적 성질 측정.** 시료들의 기계적 성질을 측정하기 위해 Polymer Laboratories사의 dynamic mech-

anical thermal analyzer (DMTA) Mark II를 사용하였다. 실험조건은 bending mode를 택하였고, 1에서 30 Hz 범위에서 3개의 진동수를 선택하였다. 가열온도는 1°C/분이었으며, 이 실험에서 각 시료의 저장탄성율( $E'$ ), 손실탄성율( $E''$ ), 그리고  $\tan \delta$ 값을 온도의 함수로써 얻었다.

## 결과 및 고찰

Fig. 1은 Li로 중화시키지 않은 PSHMS 고분자의 저장탄성율( $E'$ ), 손실탄성율( $E''$ )과  $\tan \delta$ 값을 온도의 함수로써 나타낸 것이다. 저장탄성율을 보면, PSHMS는 약 130°C까지 유리상 성질을 보여준다가 유리전이온도인 약 140°C에서는 탄성률의 급격한 저하를 보여준다. 또한 132°C에서  $\tan \delta$  피이크도 보이는데, 이  $\tan \delta$  피이크의 최고점 온도는 이 non-ionic 고분자의 유리전이온도를 나타낸다. 한편, 피이크가 하나인 것은 이 물질이 한 상(one-phase)의 물질처럼 행동한다는 것을 의미한다. 손실탄성율 곡선에서도 유리전이에 의한 피이크를 볼 수 있으며, 그

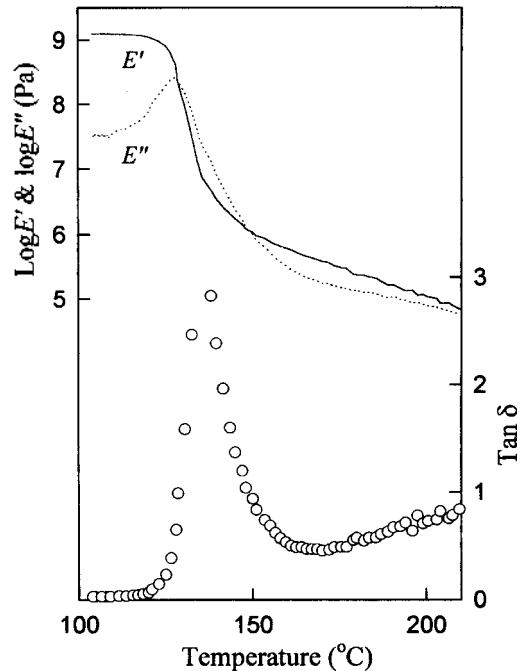


Fig. 1. Storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ), and loss tangent ( $\tan \delta$ ) for the PSHMS polymer as a function of temperature, measured at 1 Hz.

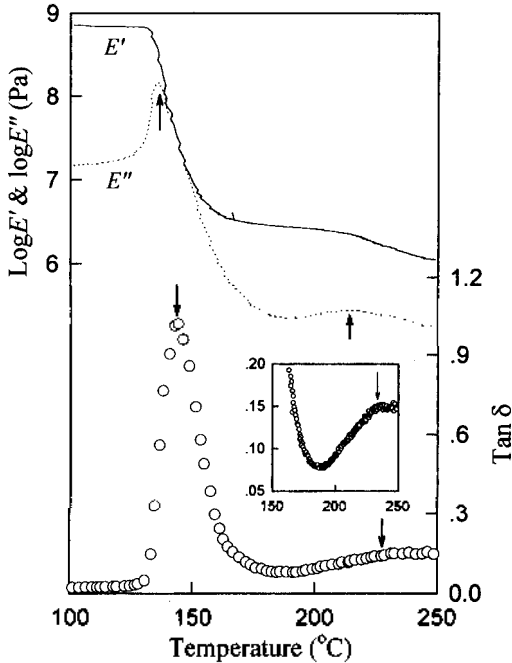


Fig. 2. Storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ), and loss tangent ( $\tan \delta$ ) for the LiPSHMS ionomer against temperature, measured at 1 Hz. The inset is an enlargement of the loss tangent curve in the temperature range of 150-250°C. Arrows indicate glass transition temperatures.

최고점의 온도는 약 128°C 였다.

Fig. 2는 가소화 시키지 않은 LiPSHMS 아이오노머에 대한 결과이다. Matrix  $\tan \delta$  피이크를 보면 non-ionic 고분자 보다 약 10°C 높은 약 140°C에서 최고점을 보인다. 한편, 놀랍게도 이 아이오노머의 경우, 200°C 이상의 온도에서 크기는 작지만 cluster  $\tan \delta$  피이크가 관찰된다. 피이크의 위치를 정량적으로 알아내기 위하여 Jandel Scientific사의 Peakfit 컴퓨터 프로그램을 사용하여 피이크를 fitting하였다. 기준선으로는 exponential 함수를, 그리고 두 개의 피이크를 fitting하기 위해서는 exponentially-modified-Gaussian 함수를 사용하였다. Fitting 결과를 보면 matrix  $T_g$ 는 139°C, 그리고 cluster  $T_g$ 는 227°C 였다. 한편, 손실탄성을 곡선에서도 유리전이에 의한 두 개의 피이크가 보이는데 그 최고점의 온도는 각각 136°C와 211°C 였다. 위에서 얻은 결과를 보면, 비록 LiPSHMS 아이오노머가 7.9 mol%의 이온기를 포함하고 있다고 해도 cluster  $T_g$ 가 그리 높지 않는데,

그 이유는 LiPSHMS 아이오노머 경우에 약한 이온결합 때문에 cluster 유리전이에서 보여주는 ion-hopping 메커니즘이 상대적으로 낮은 온도에서 나타나기 때문이다. 또한 cluster  $\tan \delta$  피이크의 크기가 그리 크지 않은데 그것은 생긴 multiplet의 수가 약한 이온결합 때문에 많지 않고 그 결과 clustering이 아주 약하게 일어나기 때문이다. Clas와 Eisenberg는 이 이온농도에서는 확실한 cluster의 유리전이를 관찰하지 못했다고 보고하였는데,<sup>10</sup> 그것은 아마도 그들이 본 실험에서 아이오노머의 기계적인 성질을 측정하기 위하여 사용한 DMTA 보다 유리전이 측정에 덜 민감한 torsion pendulum을 사용하였기 때문이 아닌가 생각된다.

한편 DOP를 10 wt% 첨가한 아이오노머의 log ( $\tan \delta$ ) 곡선을 보면(Fig. 3), 두 개의 피이크가 각각 81°C와 105°C에서 나타남을 알 수 있다. 이 결과는 DOP가 아이오노머의 PS로 이루어진 matrix와 cluster 상에 골고루 들어가 두 상의 유리전이온도를 동시에 낮춘다는 것을 의미한다. 한편  $\tan \delta$  피이크의 크기를 보면, cluster  $T_g$ 를 나타내는 피이크가 그

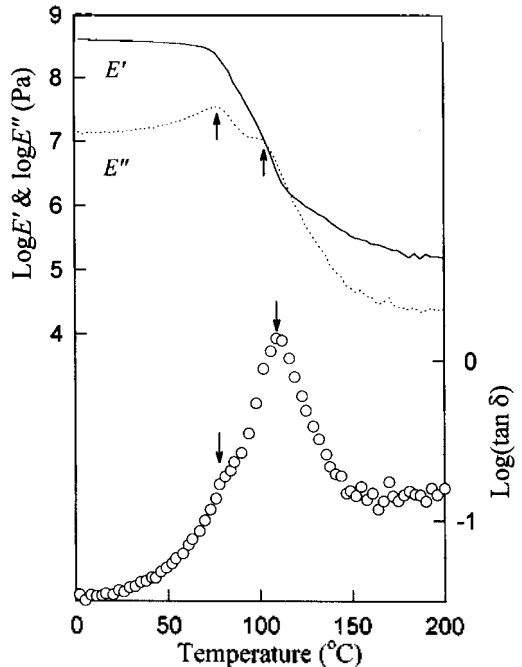


Fig. 3. Storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ), and loss tangent ( $\tan \delta$ ) for the LiPSHMS ionomer containing 10 wt% of DOP vs. temperature, measured at 1 Hz. Arrows indicate glass transition temperatures.

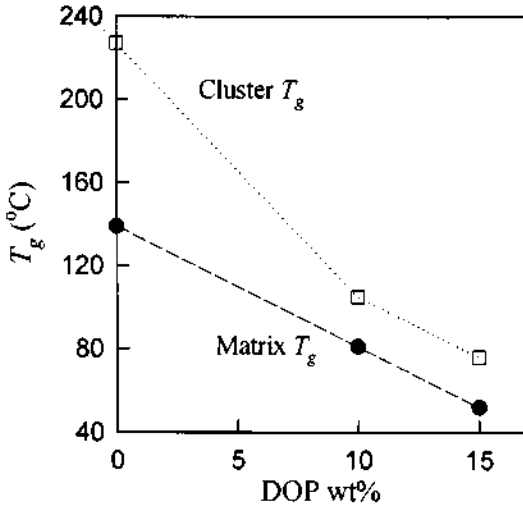


Fig. 4. Glass transition temperatures of unplasticized and plasticized ionomers as a function of DOP content.

크기 및 면적이 순수한 아이오노머의 경우와는 반대로 matrix  $T_g$ 의 것보다 상대적으로 큰데, 이것은 DOP가 첨가됨에 따라 고분자 사슬의 유동성이 증가되고 그래서 사슬의  $kT_g$  값이 작아져 multiplets의 형성이 용이해지고, 따라서 이온기 상호작용이 약했던 아이오노머의 multiplets의 수가 증가하게 되어 결국은 cluster 형성이 용이해지기 때문인 것 같다. 이렇게 가소제를 넣음으로써 유리전이온도들이 감소하고 동시에 cluster상의 양이 상대적으로 증가한다는 결과가 여러 경우에 보고되었다.<sup>8,12,13</sup> LiPSHMS 아이오노머에 DOP를 15 wt% 첨가한 경우에도 비슷한 결과를 얻었다. 즉, 유리전이온도가 더 낮은 온도로 떨어졌으며 cluster  $T_g$  피이크의 상대적인 크기도 더 증가하였다.

Fig. 4는 LiPSHMS 아이오노머의 유리전이온도를 첨가된 가소제 양의 함수로 나타낸 것이다. 가소제의 양이 증가할수록 유리전이온도가 떨어지는데 그 감소정도는 가소제 양이 10 wt% 이하일 때 cluster  $T_g$ 가 (-12°C/가소제 wt%) matrix  $T_g$ 보다 (-6°C/가소제 wt%) 더 컸다. 이렇게 가소화에 의해 matrix  $T_g$ 보다 cluster  $T_g$ 가 많이 감소한 예는 이온기를 가지고 있는 올리고머를 첨가한 carboxylated PS 아이오노머 시스템 경우를 들 수 있다.<sup>14</sup> 한편 가소제 양이 10 wt% 이상인 경우 감소 폭이 두 유리전이온도에 대하여(-6°C/가소제 wt%) 비슷하였다. 이처럼 가소

제의 양에 따라  $T_g$ 가 평행으로 감소하는 경향은 보이는 아이오노머의 예는 대표적으로 4-decylaniiline을 가소제로 사용한 poly(ethyl acrylate) 아이오노머가 있다.<sup>15</sup>

## 결론

본 실험을 통해 알 수 있는 것은 첫째, 그 동안 torsion pendulum 실험을 통하여 cluster상을 이루지 않는다고 알려졌던 PSHMS(7.9 mol% 이온기 함유) 아이오노머의 cluster  $T_g$ 가 보다 더 민감한 장치인 DMTA를 사용한 결과 약 230°C에서 존재한다는 것이 확인되었으며, 둘째, matrix와 cluster  $T_g$ 가 가소제를 첨가함에 따라 가소제 함량 10 wt% 이상의 아이오노머의 경우에 가소제 wt%에 따라 약 -6°C 씩 감소함을 알 수 있었다. 셋째, cluster 양은 가소제가 첨가됨에 따라 증가함을 보였는데 이는 DOP 가소제가 고분자 사슬의  $kT_g$  값을 낮춤으로써 clustering을 촉진시키기 때문인 것 같다.

본 연구는 1996년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행되었다. PSHMS 아이오노머를 제공해준 캐나다 McGill대학교의 A. Eisenberg 교수께 감사드립니다.

## 인용문헌

1. Eisenberg, A.; King, M. *Ion-Containing Polymers, Physical Properties and Structure*, Academic Press, New York, 1977.
2. Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to Ionomers*, Wiley, New York, 1998.
3. Eisenberg, A. *Macromolecules* **1970**, *3*, 147.
4. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.
5. Hird, B.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1990**, *28*, 1665.
6. Wilson, F. C.; Longworth, R.; Vaughan, D. J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1968**, *9*, 505.
7. Moore, R. B.; Bittencourt, D.; Gauthier, M.; Williams, C. E.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1376.
8. Wollmann, D.; Williams, C. E.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6775.
9. Gronowski, A. A.; Jiang, M.; Yeager, H. L.; Wu, G.; Eisenberg, A. *J. Membr. Sci.* **1993**, *82*, 83.

10. Clas, S.-D.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 2575.
11. Bazuin, C. G. In *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, Utracki, L. A.; Weiss, R. A.; Eds., ACS Symposium Series 395, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, Chapter 21.
12. Kim, J.-S.; Kim, H.-S.; Eisenberg, A. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 625.
13. Ma, X.; Sauer, J. A.; Hara, M. *Polymer* **1997**, *38*, 4429.
14. Plante, M.; Bazuin, C. G.; Jerome, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1567.
15. Tong, X.; Bazuin, C. G. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1992**, *30*, 389.