



Methacrylic Acid가 도입된 Styrene-Butadiene Rubber를 기반으로 한 Ionic Elastomer 합성

김기현 · 이종엽** · 최준명* · 김희정* · 서병호 · 김봉수* · 곽광훈** · 백현중*,† · 김원호†

부산대학교 화학공학과, *부산대학교 고분자공학과

**금호석유화학 중앙연구소

접수일(2012년 12월 17일), 수정일(2012년 12월 24일), 게재확정일(2012년 12월 28일)

Synthesis of Ionic Elastomer Based on Styrene-Butadiene Rubber Containing Methacrylic Acid

Ki-Hyun Kim, Jong-Yeop Lee**, Joon-Myeong Choi*, Hee-Jung Kim*, Byeongho Seo,

Bong-Soo Kim, Gwang-Hoon Kwag**, Hyun-jong Paik*,† and Wonho Kim†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University

**Department of Polymer and Science Engineering, Pusan National University San 30 Jangjeon-Dong, Gungjung-Gu, Busan 609-735, Korea*

***R&BD Center, Kumho Petrochemical, Daejeon, 305-348, Korea*

(Received December 17, 2012, Revised December 24, 2012, Accepted December 28, 2012)

요약 : 본 연구에서는 저온유화중합을 통해 벤질메타아크릴레이트 (benzyl methacrylate, BzMA) 를 third monomer 로 사용하여 styrene-butadiene-benzyl methacrylate copolymer (BzMA-SBR) 를 합성하였다. 수산화나트륨 (NaOH) 을 이용하여 가수분해반응을 통해 BzMA 의 벤질 그룹을 deprotection 시켜 carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) 로 만든 후, Na-XSBR 아이오노머를 제조하였다. 중합 시 BzMA 의 투입량을 달리하여 XSBR 의 카르복실기 (carboxyl group) 함량을 다양하게 조절하였다. FTIR (ATR), ¹H NMR, DSC 를 이용하여 합성된 BzMA-SBR, Na-XSBR 아이오노머의 구조와 특성을 분석하였다.

ABSTRACT : A new terpolymer, styrene-butadiene-benzyl methacrylate copolymer (BzMA-SBR) was synthesized by emulsion polymerization. After polymerization, XSBR ionomer was prepared by deprotection of benzyl group of BzMA through hydrolysis with NaOH. Carboxyl group contents can be controlled by changing the initial feed contents of BzMA. Structure of BzMA-SBR and XSBR were characterized by FTIR, ¹H NMR and DSC.

Keywords : ionic elastomer, emulsion polymerization, XSBR ionomer, BzMA-SBR, hydrolysis

I. 서론

이온 그룹이 도입된 고분자는 이온성 고분자 (ionic polymers) 또는 아이오노머 (ionomer) 라고 불리운다.¹ 아이오노머는 주사슬이 탄화수소로 이루어지며 비교적 적은 수의 이온 기능기 (carboxylic, sulfonic, etc.) 와 금속이온이 이온결합을 통해 가교 역할을 가능하게 한다.^{2,3} 이러한 이온 기능기들은 부분적으로 혹은 완전히 이온화 되어지고 이온결합을 통해 고분자 매트릭스 (matrix) 내에 풍부한 이온 회합체 (ion-rich aggregate) 들을 형성하여 분자의 물리적 특성과 기계적 물성의 현저한 상승 효과를 가져올 수 있다.^{2,3}

아이오노머는 15 mol% 이하의 COO⁻ 또는 SO₃⁻ 와 같은 이온 기능기들을 고분자 매트릭스에 도입함으로써 저온영역에서 이온결합에 의해 고분자가 서로 이온 클러스터 (ion cluster) 형태로 결합 되어있다. 카르복실기에 의한 가교는 다수의 화학반응을 통해 일어날 수 있다. 가장 일반적인 방법으로는 금속산화물들을 사용하여 금속 염 형성을 통한 가교 방법이다.^{4,5} 상대적으로 적은 양의 금속 카르복실레이트 염 (metal carboxylate salt) 의 존재로도 고분자의 물리적 특성에 큰 영향을 미치는데 이는 이온 다중항 (ionic multiplets) 이라 불리는 이온 염들의 회합 (aggregation) 에 기인하여 물리적인 가교와 같은 역할을 한다.^{6,7} 높은 농도에서는 이온회합 (ionic aggregation)

† Corresponding Author. E-mail: hpaik@pusan.ac.kr, whkim@pusan.ac.kr

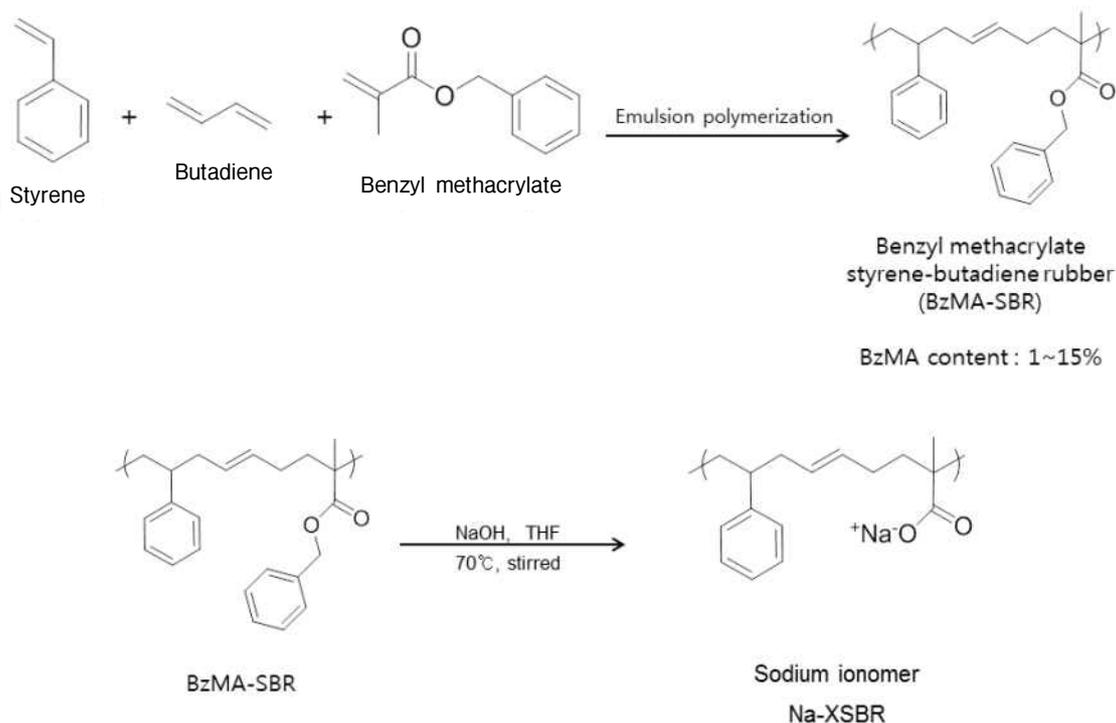
이 미세 상분리 (microphase separation) 로 이어지는 클러스터와 같이 존재할 수 있다.²

기능성 단량체를 고분자에 도입하는 것은 물리적 특성의 향상 또는 특정한 기능성을 부여하기 위한 고분자 개질 방법 중 하나이다.^{8,9} 특히 카르복실산기를 도입하여 이온결합을 통한 고무의 물리적 특성 향상 관련 연구는 1970년대 이후부터 활발히 연구되어져 왔다.^{4,10} Carboxylated NBR (XNBR) 은 오래전부터 상업화 되어 널리 사용되어 온 반면 carboxylated SBR (XSBR) 은 비교적 주목을 덜 받았다. 최근 XSBR에 관한 연구가 활발히 진행되었으나, 유화중합을 통해 만들어진 SBR에 카르복실산기를 도입하여 물리적 특성을 향상 시키고자 하는 연구가 주로 이루어져 왔다.¹¹ 하지만 저온 유화중합을 이용하여 스타이렌, 부타디엔 (butadiene) 공중합체인 SBR에 기능기를 도입 후 가수 분해 반응을 통한 아이오노머를 제조한 연구는 아직 보고되어지지 않았다.

극성 단량체를 포함한 스타이렌과 부타디엔의 유화 공중합은 획득된 SBR 내의 극성기 함량을 높이는데 어려움을 가지며 이는 스타이렌과 부타디엔으로 이루어진 마이셀 (micelle) 내부의 유기상 (organic phase) 으로 극성 단량체의 확산이 느

리다는 점에 기인한다. 예를 들어 아크릴산과 같은 단량체의 경우 극성이 강해 유화중합 시 마이셀 내로 확산되는 속도가 매우 느리고 수상 (water phase) 에서 단일 중합이 일어나는 것이 문제가 될 수 있다.¹² 그 외 다른 극성 단량체들의 경우에도 반응속도상수가 스타이렌과 부타디엔에 비해 너무 빠르거나 느려 랜덤 공중합체를 합성하는데 문제점을 가져 선택에 제약이 있었다.

본 연구에서는 저온유화중합방법으로 벤질메타아크릴레이트 (benzyl methacrylate, BzMA), 스타이렌, 부타디엔의 공중합체인 BzMA-SBR을 중합하였다. BzMA를 third monomer 로 선택한 이유는 스타이렌 및 부타디엔과 반응속도가 비슷하고 가수분해를 통해 어렵지 않게 benzyl part 를 제거 할 수 있기 때문이다. 유화중합을 통해 제조된 benzyl methacrylate SBR (BzMA-SBR) 은 수산화나트륨과 가수분해를 통하여 carboxylated SBR (XSBR) 로 개질하여 Na-XSBR 아이오노머를 제조하였다. Scheme 1 에 BzMA-SBR 유화중합과 가수분해 반응식을 나타내었다. Figure 1 에 third monomer 를 도입하여 저온유화중합과 가수분해반응을 통해 만들어진 Na-XSBR 아이오노머의 개략도를 나타내었다.



Scheme 1. synthesis of benzyl methacrylate-styrene-butadiene rubber (BzMA-SBR) and Na-XSBR ionomer.

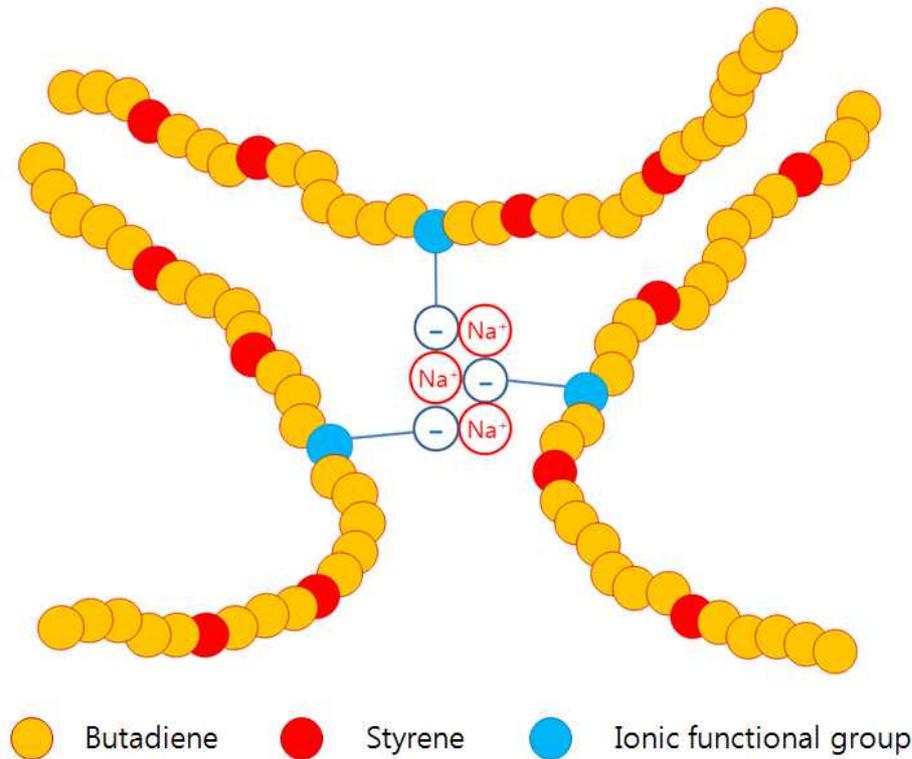


Figure 1. Concept of Na-XSBR ionomer.

II. 실험

1. 재료

본 실험에서는 스타이렌 (Junsei, 99.5%) 과 벤질메타아크릴레이트 (Junsei, 99%) 를 염기성 알루미늄 (alumina) 컬럼에 통과시켜 중합금지제를 제거하고 사용하였으며 1,3-부타디엔 (99%) 은 금호석유화학(주) 에서 제공받아 별도의 정제 없이 사용하였다. 지방산 (fatty acid) 과 로진 (rosin soap) 은 금호석유화학(주) 에서 생산용등급 (grade) 을 제공 받아 사용하였다. *p*-Methanhydroperoxide (98%), *tert*-dodecyl mercaptan (98%), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) (99%), sodium formaldehyde sulfoxylate (86%), ferrous sulfate (99%), sulfuric acid(95%) 는 Sigma-Aldrich 에서 구매하여 정제하여 사용하였다.

2. 기기

분자량 (M_w) 과 분자량분포도 (PDI) 는 젤 침투 크로마토그래프 (gel permeation chromatograph; GPC, AB SCIEX, USA) 를 이용하여 측정하였으며 Agilent 1100 pump, RID detector

and PSS SDV ($5 \mu\text{m}$, 10^5 , 10^3 , 10^2 \AA , $8.0 \times 300.0 \text{ mm}$) 컬럼을 사용하였으며 폴리스타이렌을 사용하여 기준 분자량 보정을 하였다. 고분자의 구조분석은 핵자기 공명기 ($^1\text{H NMR}$; Varian, Unity Plus 300 spectrometer, Garden State Scientific, USA)와 적외선분광기 (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA) 를 사용하였다. 전환율 계산을 위한 중량수율 (total solid contents; TSC) 측정은 수분건조기 (MB45, OHAUS, USA) 를 사용하였다.

3. Benzyl methacrylate-styrene-butadiene rubber (BzMA-SBR) 의 합성

유화중합반응기로는 Figure 2 와 같이 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 항온 조절 할 수 있는 스테인레스 스틸 소재로 제작된 고압 교반 반응기를 제작하여 사용하였다. 반응기는 반응조와 순환조로 분리되어 있으며 순환조는 $5\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 조절 할 수 있는 순환기에 연결되어 반응온도를 조절 할 수 있다. Table 1 에 나타난 제조법에 따라 저온유화중합으로 BzMA-SBR 을 제조하였다.

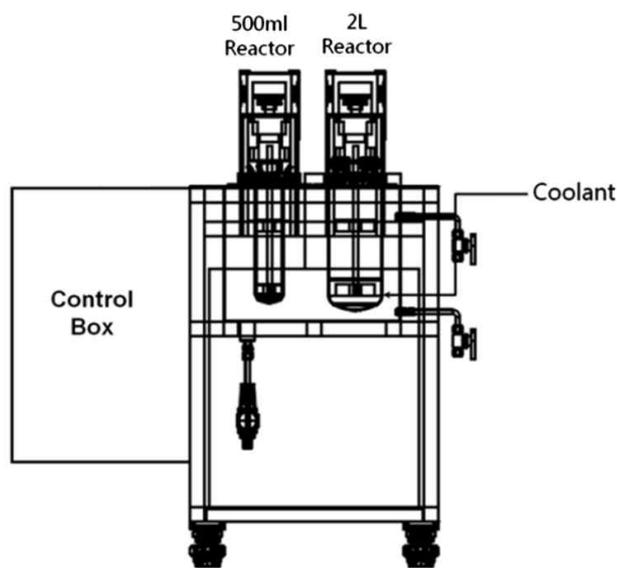


Figure 2. 2L stainless steel reactor.

Table 1. A Recipe for the preparation of BzMA-SBR

Materials	BS-1	BS-2	
Monomer	Styrene	270	240
	1,3-butadiene	700	700
	Benzyl methacrylate	30	60
	Total	1000	1000
Emulsifier	Deionized water	1000	1000
Modifier	tert-dodecyl mercaptan	1.5	1.5
Surfactant	Rosin acid	10	10
	Fatty acid	15	15
Initiator/ Catalyst	p-Menthhydroperoxide	0.6	0.6
	EDTA/Ferrous sulfate	0.6/0.1	0.6/0.1
	Sodium formaldehyde sulfoxylate	0.4	0.4
Stop solution	Sodium dimethyl dithiocarbamate	1	1

4. 단량체 전환율 측정 및 라텍스 합성

중합 반응 정도를 알기 위하여 단량체 전환율은 기존 방법에 따라, 반응도중 1 시간 간격으로 시료를 채취한 후 건조시킨다. 건조 전후의 무게 비를 측정하여 건조함량을 계산하였다.^{13,14} 단량체 전환율 측정을 위해 채취된 유화용액은 잔존하는 미반응 단량체 및 계면활성제 등이 포함 될 수 있는데 그 양은 생성되는 중합물에 비해 아주 적으므로 무시하고 계산하였다.¹⁴ 건조는 기존방식인 순환식 열풍건조기를 사용하는 방식을 따르지 않고, 유화중합의 특성상 20~60%의 전환율에서는 중합속도가 급격하게 상승하기 때문에 전환율의 빠른 측정이 요구된다. 이를 위해 수분건조기를 이용하여 15 분마다 시

료를 채취하여 건조함량을 측정하였다. 제조된 라텍스는 마그네틱바로 교반되는 메탄올에 천천히 떨어뜨리며 잔존 단량체를 제거하며 침전시킨다. 침전된 BzMA-SBR 은 50 °C 의 순환식 열풍 건조기에 20 시간 동안 건조하여 메탄올을 제거한 후 BzMA-SBR을 얻는다.

5. BzMA-SBR 젤 함량 측정

ASTM D 3616 규정에 따라 유화중합을 통해 얻은 BzMA-SBR 라텍스에 존재하는 젤 함량을 측정하였다. 시료를 깨끗한 가위를 사용하여 두께 1 mm, 길이 5 mm 로 자른다. 무게를 0.39~0.41 g 까지 0.1 mg 차이로 3개의 샘플을 준비하여 200 ml 의 유리 용기에 넣은 후 톨루엔을 100 ml 추가한다. 준비한 시료를 50 mesh 철망 안에 넣고 25±2 °C 온도에서 20시간 동안 어두운 곳에서 보관한다. 16~20 시간 후에 용기 안에 있는 철망을 꺼낸 후, 젤이 보이는지 확인한다. 용기 내에 있는 톨루엔을 25 ml 채취한 후 알루미늄 접시에 붓고 100±10 °C 의 열풍건조기에서 건조한다. 젤 함량은 아래의 식을 이용하여 측정하였다:

$$A \times 4 = B$$

$$gel(\%) = [(C - B)/C] \times 100$$

A = 건조된 25 ml 부피의 건조된 졸의 무게
 B = 건조된 졸의 전체 무게
 C = 처음시료의 무게

6. 가수분해 반응을 통한 BzMA-SBR 의 Deprotection

유화중합을 통해 얻어진 BzMA-SBR 라텍스를, 메탄올을 이용하여 침전시킨 후 50 °C 의 순환식 열풍건조기에서 20시간 동안 건조 후 샘플을 얻었다. 2L 둥근 플라스크에 건조된 BzMA-SBR 을 잘게 파쇄하여 넣은 후, THF 를 약 1.7L 가량 넣고 70 °C 온도 조건에서 마그네틱바를 이용하여 교반 시키면서 녹인다. 이때 THF 가 증발 되는 것을 막기 위해 환류기를 연결한다. Na-XSBR 아이오노머를 합성하기 위하여 수산화나트륨 (NaOH) 과 가수분해반응을 통하여 BzMA 의 벤질 그룹을 deprotection 한다. THF 에 BzMA-SBR 이 완전히 용해된 것을 확인한 후 적정량의 수산화나트륨을 메탄올에 녹여 BzMA-SBR 이 녹아있는 플라스크 안으로 천천히 주입한다. FTIR (ATR) 을 이용하여 Na-XSBR 아이오노머의 생성여부를 확인하였다.

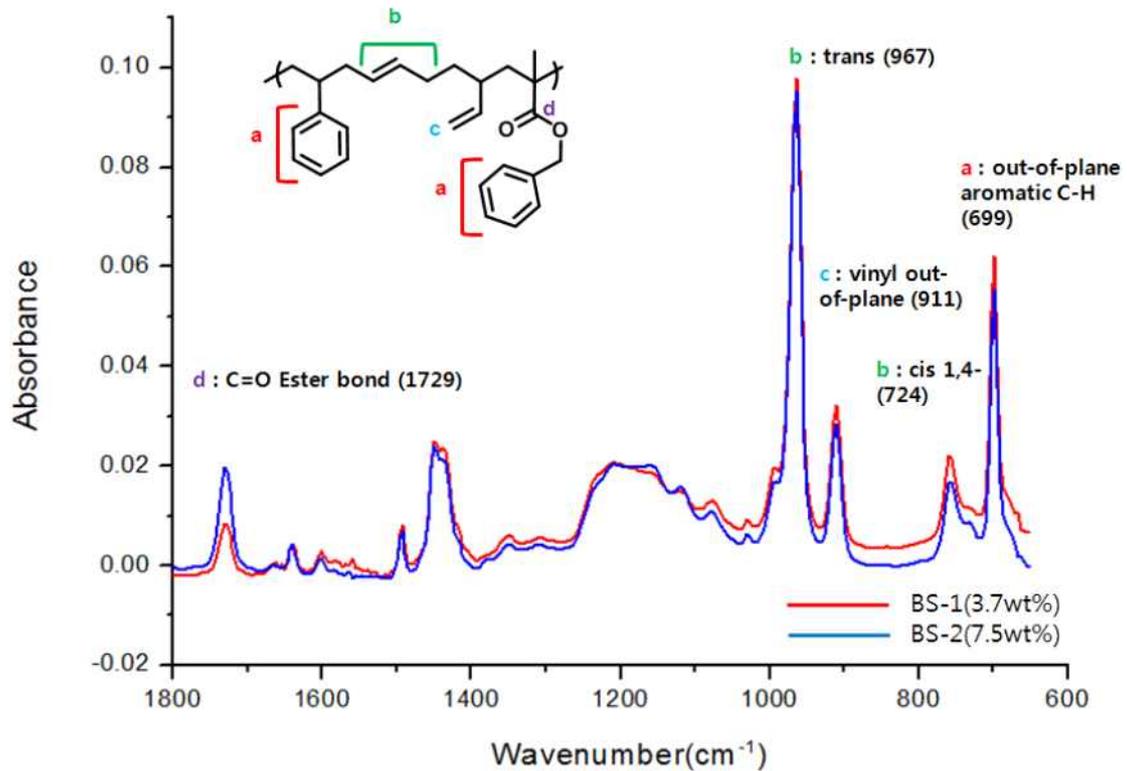


Figure 3. FTIR analysis of BzMA-SBR.

III. 결과 및 고찰

1. BzMA-SBR 의 구조 분석

유화중합법으로 제조된 BzMA-SBR 의 고분자구조를 확인하기 위하여 감쇠 전반사 적외선 분광기 (Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflectance, FTIR-ATR), 핵자기 공명분광기 (^1H nuclear resonance spectrometer, ^1H NMR) 를 이용하였으며, 분자량과 분자량 분포를 측정하기 위하여 젤 침투 크로마토그래피 (gel permeation chromatography, GPC) 를 이용하였다. GPC 결과와 ATR-IR, ^1H NMR 분석결과, 젤 (gel) 함량 시험 결과를 다음에 나타내었다.

Figure 3 에 나타낸 BzMA-SBR 의 FTIR-ATR 분광에서 확인된 바와 같이, 1729 cm^{-1} 에서 BzMA 에 존재하는 C=O group 을 확인하였으며 699 cm^{-1} 에서 스티리렌과 BzMA 에 존재하는 out-of-plane aromatic C-H bond 를 확인하였다. 그리고 부타디엔의 경우는 724 cm^{-1} 에서 cis-1,4 double bonds 와 967 cm^{-1} 에서 trans-1,4 double bonds 가 확인되며 911 cm^{-1} 에서 1,2 double bonds 가 관측됨으로써 BzMA, styrene, butadiene 의 공중합이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

언어진 BzMA-SBR 에 존재하는 BzMA 의 무게 함량을 계산

하기 위하여 Table 2 에서는 699 cm^{-1} 에서 스티리렌과 BzMA 에 존재하는 out-of-plane aromatic C-H bond 흡수 피크를 기준으로 하여 BzMA 함량에 따른 1729 cm^{-1} 에서의 흡수 피크 비를 FTIR 을 이용하여 Figure 4 에서 나타낸 바와 같이 calibration 그래프를 만들었다. 이를 이용하여 스티리렌과 BzMA 의 비로 1729 cm^{-1} 에 나타나는 BzMA 의 C=O 피크의 비를 계산하여 BzMA-SBR 에서의 BzMA 함량을 계산한 결과 BS-1 과 BS-2 중합물 각각에서 3.7 wt% 와 7.5 wt% 의 BzMA 함량을 나타내었다.

BzMA-SBR의 GPC 측정결과를 Figure 5 와 Table 3 에 나타내었다. 측정 결과 BS-1 (3.7 wt% BzMA-SBR) 과 BS-2 (7.5 wt% BzMA-SBR) 의 분자량 (M_w) 은 각각 $466,000\text{ g/mol}$ 과 $401,000\text{ g/mol}$ 이었으며, 분자량 분포도 (polydispersity index, $\text{PDI} = M_w/M_n$) 는 각각 2.12 와 1.87 임을 확인하였다.

Table 2. Stock solutions for calibration

BzMA (wt%)	1%	3%	5%	7%	9%
BzMA (g)	0.174	0.561	1.010	1.537	2.164
Styrene (g)	5	5	5	5	5

* Styrene contents of recipe : BzMA contents of recipe = 100 : X

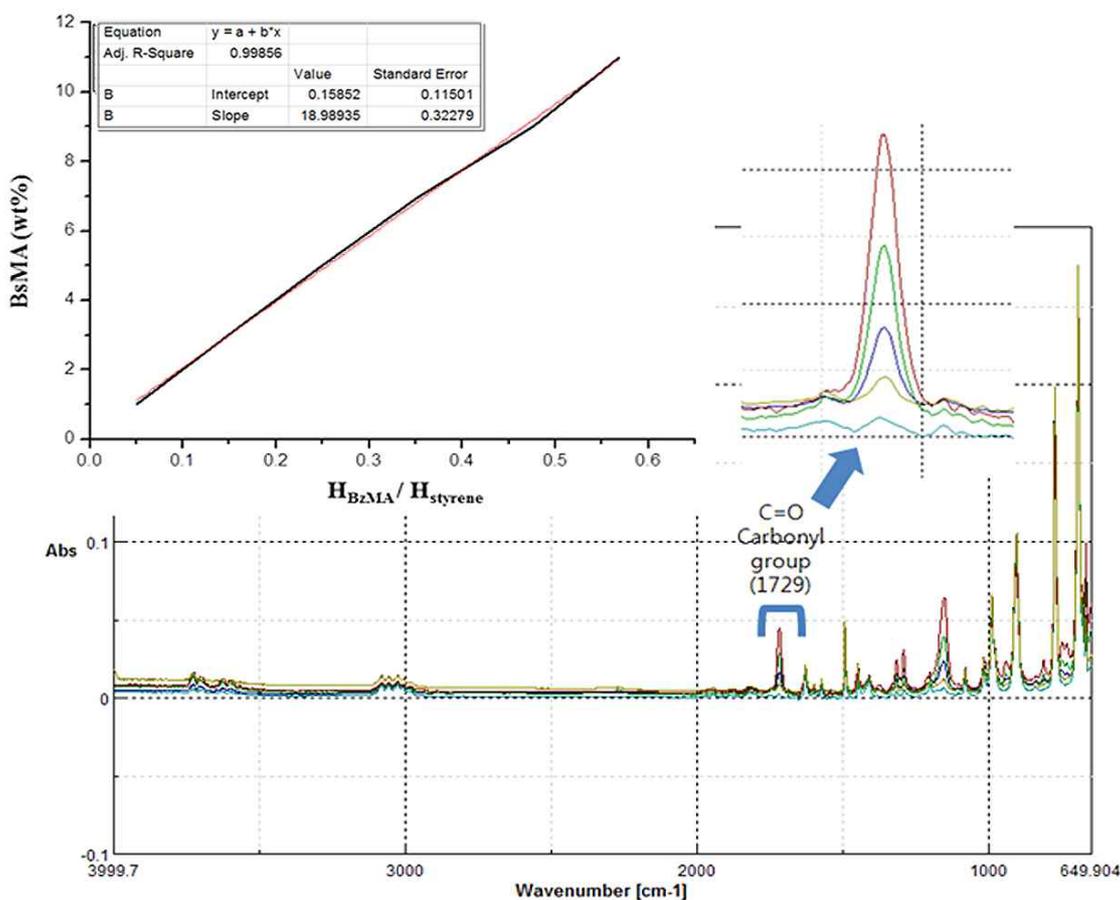


Figure 4. FTIR calibration curve.

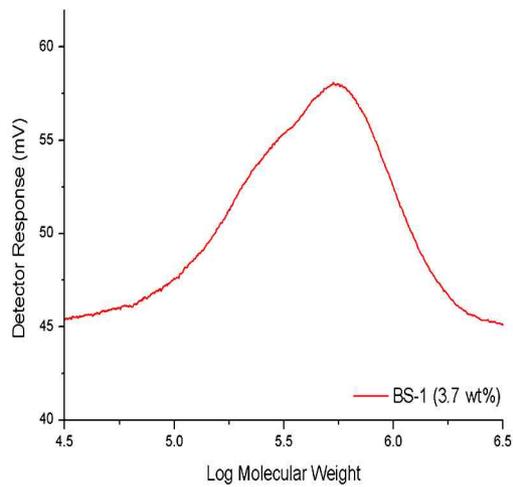
Table 3. Characterization of results of BzMA-SBR

Sample	Feed ratio (wt%)		Composition (wt%)		Mw (g/mol)	PDI	Tg (°C)	Conversion (%)	Gel contents (%)
			IR	NMR					
BS-1	BD	70	-	69.0	466,000	2.11	-51.4	63.0	0
	ST	27	-	26.5					
	BzMA	3	3.7	4.50					
BS-2	BD	70	-	69.1	401,000	1.87	-52.9	61.0	0
	ST	24	-	22.9					
	BzMA	6	7.5	8.00					

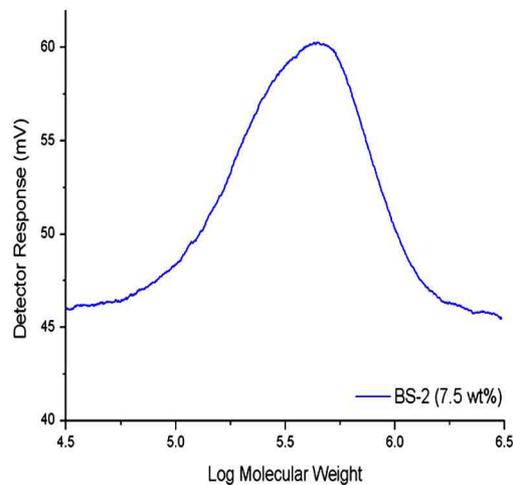
Figure 6 에 나타낸 바와 같이 ^1H NMR 분석을 통해 새로이 합성된 3.7 wt% BzMA-SBR 과 7.5 wt% BzMA-SBR 의 구조를 분석하였다. 6.7-7.3 ppm 에서 스타이렌과 벤질메타아크릴레이트에 존재하는 아로마틱 링과 결합한 수소가 확인되었다. 5.0-5.75 ppm 에서 부타디엔의 1,2-비닐 (1,2-vinyl) 과 1,4-*trans* 과 1,4-*cis* 피크가 확인되며 4.6-5.0 ppm 에서 1,2-부가 중합에 의한 부타디엔의 비닐 구조에 기인하는 수소가 확인된다. 5.0-5.2 ppm 에서 벤질메타아크릴레이트의 벤질 그룹의 CH_2 흡수 피크를 확인함으로써 BzMA-SBR 의 구조합성을 확인하였다. 분석결과를 Table 3 에 수치화하였다. ^1H NMR 분석결과

BS-1 과 BS-2 중합물은 부타디엔 : 스타이렌 : 벤질메타아크릴레이트의 무게비가 각각 69.02 : 26.49 : 4.49 와 69.07 : 22.94 : 8.00 로 합성되었음을 확인하였다.

BS-1 과 BS-2 중합물의 젤 함량을 측정된 결과 두 BzMA-SBR 모두 젤 없이 합성 되었음을 확인하였으며, DSC 측정결과 BS-1 은 -51.4°C , BS-2 는 -52.9°C 의 유리전이온도 (Tg) 를 나타내었다. BS-1 의 유리전이온도가 BS-2 의 유리전이온도보다 1.5°C 높은 이유는 상대적으로 스타이렌 함량이 높는데 기인한 결과로 판단된다. 상기 기술한 BzMA-SBR 두 샘플에 대한 정보를 Table 3 에 정리하였다.



(a)

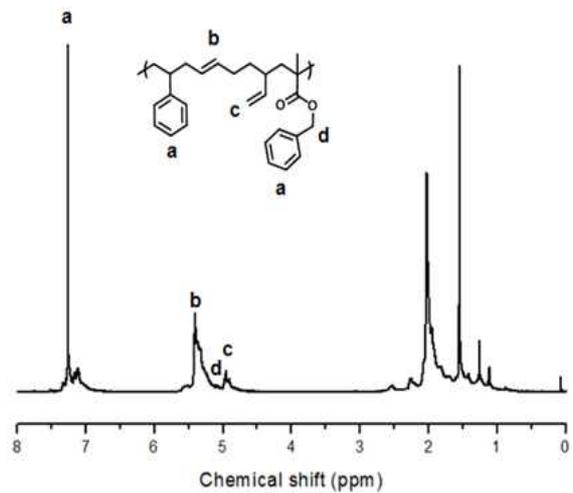


(b)

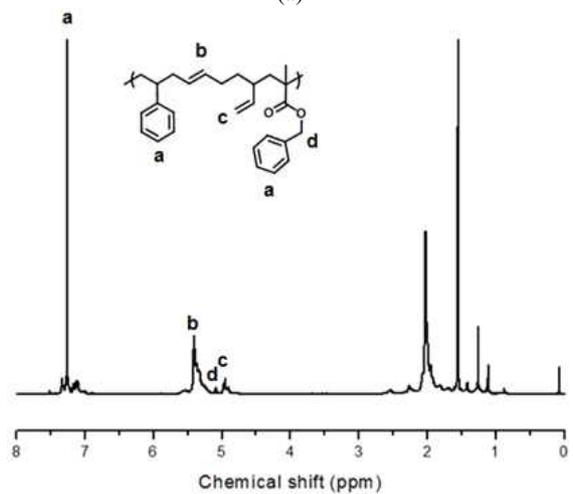
Figure 5. GPC data of (a) 3.7 wt% BzMA-SBR and (b) 7.5 wt% BzMA-SBR.

2. BzMA-SBR의 가수분해

수산화나트륨 (NaOH) 을 이용하여 BzMA-SBR 를 가수분해를 통해 벤질메타아크릴레이트의 벤질 그룹을 deprotection 하여 Na-XSBR 아이오노머를 합성하였으며 이에 대한 결과를 FTIR (ATR) 을 이용하여 확인하였다. Figure 7에 3.7 wt% BzMA-SBR과 7.5 wt% BzMA-SBR 의 가수분해정도를 확인한 FTIR (ATR) 의 결과를 각각 나타내었다. 1730 cm^{-1} 에서 나타나는 BzMA 의 ester 피크가 감소하고, 1566 cm^{-1} 에서 나트륨 이온과 ester 이온에 의한 피크를 확인함으로써 Na-XSBR 아이오노머의 형성을 확인하였다.¹⁵

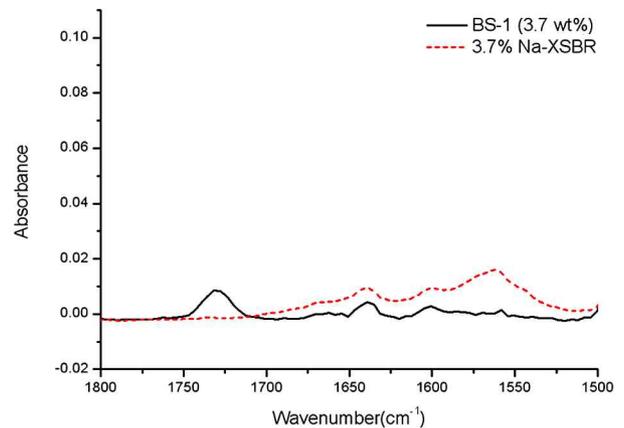


(a)



(b)

Figure 6. ¹H NMR analysis of (a) 3.7 wt% BzMA-SBR and (b) 7.5 wt% BzMA-SBR.



(a)

3. Na-XSBR 아이오노머의 특성

일반적인 아이오노머들은 비이온성 고분자와는 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)에 있어서 전혀 다른 성질을 보여준다. 비이온성 고분자는 1개의 T_g 를 가지는 반면, 아이오노머는 특정 이온농도범위에서 2개의 T_g 를 보여준다. 이는 이온함량이 증가하면 이온클러스터 (ion cluster) 사이의 평균거리가 줄어들게 된다. 이로 인해 이온클러스터의 mobility overlap이 제한을 받게 되는데 이로 인하여 분리된 상이 나타내는 거동을 가지게 되어 새로운 T_g 가 나타난다. 이때 나타난 2개의 T_g 중에서 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 것이 matrix T_g 이며 높은 온도에서 나타나는 것이 cluster T_g 이다.¹⁶

Figure 8 과 Table 4 에 DSC 를 이용하여 3.7 wt% Na-XSBR 아이오노머와 7.5 wt% Na-XSBR 아이오노머의 matrix T_g 와 cluster T_g 를 측정 한 결과를 나타내었다. BzMA-SBR 과는 달리 7.5 wt% Na-XSBR 아이오노머가 3.7 wt% Na-XSBR 아이오노머보다 스타이렌 함량이 3.5% 정도 낮음에도 불구하고 비슷한 matrix T_g 와 cluster T_g 를 나타내었다. 이는 아이오노머의 온도에 따른 유동성이 제약을 받은 결과로 판단된다.¹⁶

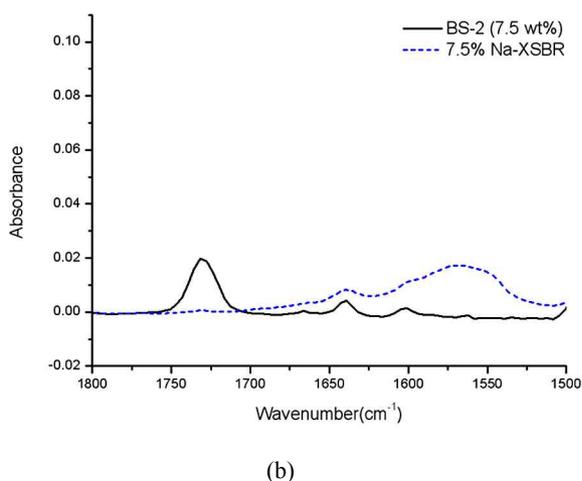


Figure 7. FTIR spectra of (a) 3.7 wt% BzMA-SBR and 3.7 wt% Na-XSBR ionomer and (b) 7.5 wt% BzMA-SBR and 7.5 wt% Na-XSBR ionomer.

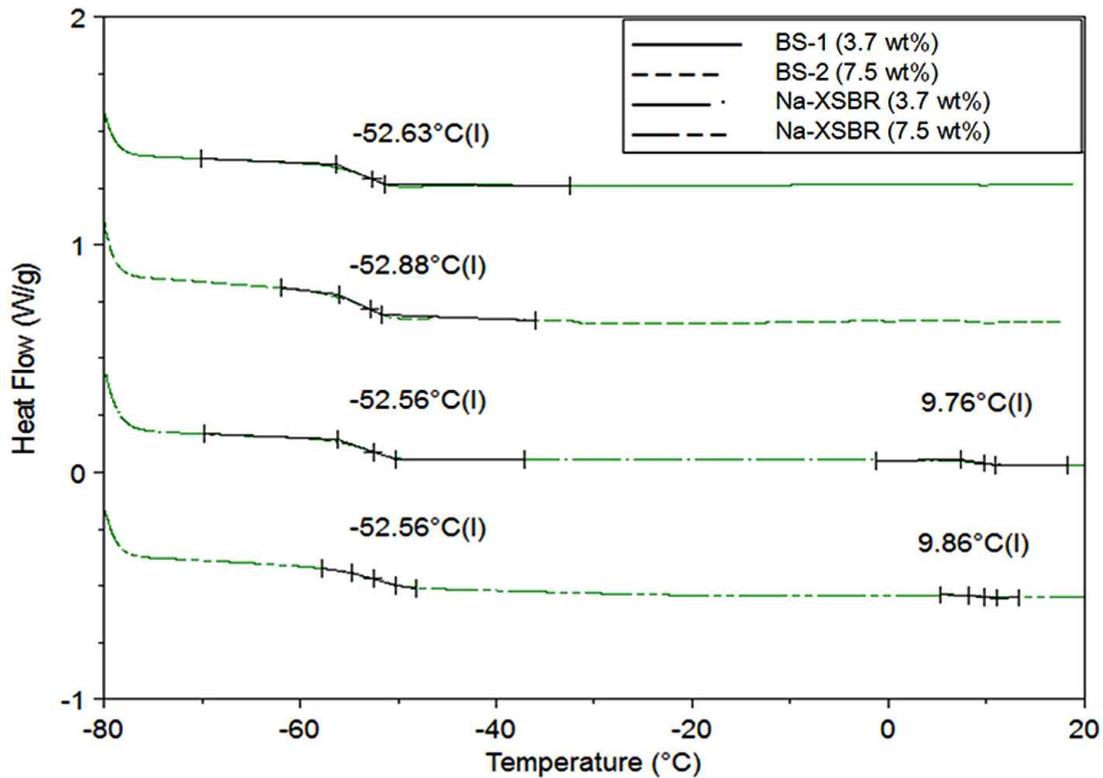


Figure 8. DSC thermogram of 3.7 wt% BzMA-SBR, 7.5 wt% BzMA-SBR, 3.7 wt% Na-XSBRionomer and 7.5 wt% Na-XSBR ionomer.

Table 4. DSC of 3.7 wt% BzMA-SBR, 3.7 wt% Na-XSBR ionomer, 7.5 wt% BzMA-SBR and 7.5 wt% Na-XSBR ionomer

Materials		3.7% BzMA-SBR	3.7% Na-XSBR	7.5% BzMA-SBR	7.5% Na-XSBR
T _g	Matrix T _g	-51.4	-52.6	-52.9	-52.6
	Cluster T _g	-	9.8	-	9.9

IV. 결론

본 연구에서는 third monomer 로 벤질메타아크릴레이트 (BzMA) 를 선택하여 저온유화중합을 통해 styrene - butadiene-benzyl methacrylate 공중합체 (BzMA-SBR) 를 합성하고 제조된 BzMA-SBR 을 수산화나트륨과 가수분해반응을 통해 Na-XSBR 아이오노머를 제조하였다. 제조된 BzMA-SBR, Na-XSBR 아이오노머는 FTIR (ATR), ¹H NMR 분석을 통해 합성을 확인하였다. 제조된 BzMA-SBR 의 벤질메타아크릴레이트의 함량을 계산한 결과 각각 3.7 wt%, 7.5 wt% 임을 확인하였다. 수산화나트륨과 가수분해를 통해 Na-XSBR 아이오노머의 반응정도는 FTIR (ATR) 을 이용하여 1729 cm⁻¹ 의 에스테르 피크가 감소하는 것으로 확인하였고 Na-XSBR 아이오노머의 형성은 -COO⁻ 와 Na⁺ 의 1566 cm⁻¹ 피크로 확인하였다. DSC 분석결과 제조된 Na-XSBR 아이오노머는 일반적인 아이오노머가 갖는 두 개의 유리전이온도 (T_g) 를 가지고 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업 (10037176) 과 BK21 사업의 연구비 지원으로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. R. A. Weiss, J. J. Fitzgerald, and D. Kim, "Viscoelastic Behavior of Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers", *Macromolecules*, **24**, 1071 (1991).
2. W. J. Macknight and R. D. Lundberg, "Elastomeric Ionomers". *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 652 (1984).
3. A. Eisenberg and J. S. Kim, "Introduction to Ionomers", p. 327, Wiley, New York (1998).
4. H. P. Brown, "Carboxylic Elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 1347 (1957).
5. L. Ibarra, M. Alzorritz, "Ionic Elastomers Based on Carboxylated Nitrile Rubber(XNBR) and Zinc Peroxide: Influence of Carboxylic Group Content on Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 605 (2002).
6. U. K. Mandal, "Ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber: infrared spectral analysis", *Polym. Int.*, **49**, 1653 (2000).
7. A. Eisenberg, "Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach", *Macromolecules*, **3**, 147 (1970).
8. D. C. Edwards and K. Sato, "Nitrile Rubber Functionalized for Silica Reinforcement", *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 84 (1979).
9. D. C. Edwards and K. Sato, "Interaction of Silica with Functionalized SBR", *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 66 (1980).
10. H. P. Brown, "Crosslinkin Reactions of Carboxylic Elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 931 (1963).
11. K. Sato, "Ionic Crosslinking of Carboxylated SBR", *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 942 (1983).
12. X. Y. Yuan, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, J. E. Roberts, and M. S. El-Aasser, "Toward an Understanding of the Role of Water-Soluble Oligomers in the Emulsion Polymerization of Styrene-Butadiene-Acrylic Acid. Mechanism of Water-Soluble Oligomer Formation", *Macromolecules*, **35**, 8356 (2002).
13. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", p. 620, John Wiley and Sons (1997).
14. Y. S. Park, S. G. Choi, "The Influence of Thickener Content on the Properties of Acryl Emulsion Resin", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 186 (2001).
15. E. S. Rufino, E. E. C. Monteiro, "Infrared study on methyl methacrylate-methacrylic acid copolymers and their sodium salts", *Polymer*, **44**, 7189 (2003).
16. A. Eisenberg, B. Hird and R. B. Moore, "A New Multiplet-Cluster Model for the morphology of Random Ionomers", *Macromolecules*, **23**, 4098 (1990).