

Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) 아이오노머의 제조 및 물성

이 영 관[†] · 이 창 현

성균관대학교 화학공학과
(1995년 11월 23일 접수)

The Preparation of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Ionomers and Their Physical Properties

Young Kwan Lee[†] and Chang Hyun Lee

Dept. of Chem. Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

(Received November 23, 1995)

요약: Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO)는 클로로술포산을 술포화제로 사용하여 다양한 술포화도로 술포화하였다. 대체로 낮은 술포화도를 갖는 술포화된 PPO 아이오노머(SPPO)는 FTIR, ¹³C NMR 및 산-염기 적정을 통하여 구조와 조성을 조사하였으며 용해도, 열적·기계적 성질 등에 관한 연구를 실행하였다. 연구결과, SPPO 아이오노머는 술포화도가 증가함에 따라 극성용매에 대한 용해도가 증가하였으며, 유리전이온도(T_g) 또한 선형적으로 증가하였다. 한편, SPPO 아이오노머의 신장율은 현저한 증가를 보였고, DMA에 관찰된 새로운 전이가 T_g 보다 약간 낮은 온도에서 관찰되었다.

ABSTRACT: Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO) was sulfonated to varying degrees using chlorosulfonic acid as a sulfonating agent. Sulfonated PPO(SPPO) ionomers with lower sulfonation degree were characterized by using FTIR, ¹³C NMR and acid-base titration. In addition, physical properties such as solubility, thermal properties and mechanical properties were studied. SPPO ionomers become soluble in polar solvent with the increase of sulfonation degree. The glass transition temperature(T_g) increases linearly with sulfonation degree. Elongation of SPPO ionomers were highly enhanced with incorporation of ionic portion. A new transition at lower temperature, which might be due to ionic domain, was also monitored by dynamic mechanical analysis.

Keywords: ionomer, sulfonation, ionic domain, transition.

서 론

아이오노머(ionomer)는 일반적으로 비극성의 고분자 사슬에 소량의 이온기가 함유된 물질로, 비극성 사슬내에 존재하는 극성의 이온이 서로간의 인력(coulombic interaction)을 야기하여 고분자의 형태학에 영향을 미치게 되며 따라서 기존의 고분자와는 전혀 다른 물성을 나타내게 된다.¹ 고분자의 구조에 이온을 도입하는 방법은 크게 두가지가 있는데, 기존

의 고분자에 술포화등의 화학적 개질을 통하여 술포산기를 도입하거나, 이온화가 가능한 아크릴산과 같은 단량체를 공중합하여 카르복실산을 도입하는 방법이 가능하다. 이들은 염기와의 중화반응에 의하여 이온의 형태를 띄게 되는데, 이때 함유된 이온의 양과 반대이온(counter ion)의 종류에 따라서 열적, 기계적 성질 및 용액성질 등이 영향을 받게 된다.² 아이오노머는 접착제, 분리막, 충전물질, imaging system, impact modifier, rheology modifier 등 여

러 가지 분야에 사용되고 있으며 내열성 아이오노머, 전기화학적 복합소재, 상용화제 등의 보다 광범위한 응용에 관한 연구가 진행 중에 있다.^{3,4}

이와 같은 아이오노머에 관한 연구는 주로 폴리스티렌, 폴리에틸렌 등과 같은 범용 고분자를 이용하여 이온기를 도입한 연구에 한정되어 있으며, 기계적 물성이나 열적 안정성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱을 이용한 이온기 도입에 관한 연구는 아직 초보적인 단계에 머물고 있다. 즉, 고분자 구조에 있어서 유연성(flexible)있는 주쇄를 가진 고분자에 관한 연구는 많이 실행되고 있으나 상대적으로 강한(rigid) 주쇄를 갖고 있는 고분자에 관한 연구는 부족한 실정이다.

Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)⁵ 무정형 고분자로 우수한 안정성, 강도, 강성 등의 기계적 성질과 내연성, 내열성이 양호하고 전도율의 주파수 의존성이 적은 등 전기적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱이다. 그러나 충격강도가 떨어지고, 높은 연화점으로 인해 가공성에 어려움이 있어서 폴리스티렌과 같은 범용성 고분자와 블렌드를 제조하여 자동차 부품, 전자제품용 플라스틱, 분리막 등에 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 이러한 PPO에 이온기를 도입하여 PPO 아이오노머를 제조하여 그 물성의 변화를 측정하였다. 즉, PPO의 구조에 존재하는 페닐기와 chlorosulfonic acid와의 친전자성 방향족 치환반응을 통하여 다양한 범위의 술폰화도로 술폰화한 후, 여러 염기와의 중화반응을 통하여 다양한 반대이온을 가지고 있는 SPPO 아이오노머를 제조하였다. 그리고 도입된 이온이 PPO에 미치는 영향을 용해도, 열적 성질, 기계적 성질 등의 변화를 통하여 관찰하였다.

실 험

시 료. 본 연구에 사용된 PPO는 General Electric사로부터 구입하였는데 $M_n=12,000$, $M_w/M_n=1.8$ 로 Waters사의 Gel Permeation Chromatography Waters 510(GPC)을 사용하여 분석하였다. PPO는 chloroform에 녹인 후 메탄올에 재침전하여 정제한 후 사용하였고, chloroform은 sodium sulfate를 건조제로 하여 reflux시킨 후 증류하여 사용하였다. 벤젠은 calcium hydride를 건조제로 교반한 후, 증류

하여 사용하였고 나머지 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PPO의 Sulfonation. PPO는 상온에서 chloroform에 녹여 5 wt% 용액을 제조하였다. 적당한 양의 chlorosulfonic acid를 질소분위기에서 격렬하게 교반하면서 PPO용액에 30분 동안 도입하여 술폰화시키는데, 이때 반응온도는 25 °C로 하고 추가로 30분 동안 더 반응시켰다. 반응이 완결된 후 과량의 물에 침전시키고 filtering한 후, soxhlet 추출 장치를 이용하여 여분의 산을 제거하고 건조하여 정제하였다.

Sulfonated PPO(SPPO) 아이오노머의 술폰화도는 산·염기 적정을 통하여 결정하였다. 정확히 칭량한 SPPO 아이오노머를 혼합용매[톨루엔/메탄올(90v/10v)]에 녹인 후, 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.05 N 수산화나트륨/메탄올 용액으로 적정하였다.

중화(Neutralization). 적정을 통하여 술폰화도를 결정한 후, SPPO 아이오노머를 혼합용매[톨루엔/메탄올(90v/10v)]에 녹이고 여러 가지의 금속염기(lithium acetate, zinc acetate, magnesium acetate)와 반응시켜 중화하여 반대이온을 변화시켰다. 이때 반응은 단순 환류를 통하여 반응시키고 반응온도는 80 °C, 반응시간은 12시간으로 하였다. 그리고 금속염기는 완전한 중화반응을 위하여 일률적으로 10% 과량으로 도입하였다. 이상 PPO 아이오노머의 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다.

Characterization. PPO와 SPPO 아이오노머의 구조분석은 UNICAM사의 MATTSON 1000 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)와 Varian unity plus-300, 300MHz ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(NMR)를 이용하였다. 그리고 multiplet과 cluster 등의 미세구조에 관한 고찰을 위해 RIGAGU사의 Small Angle X-ray Scattering (SAXS)을 사용하였다. PPO와 SPPO 아이오노머의 유리전이온도(T_g)는 TA사의 DSC2910, Differential Scanning Calorimetry (DSC)를 이용하여 heating rate을 10 °C/min으로 분석하였고, 열분해 온도(T_d)는 Perkin Elmer사의 TGA7, Thermogravimetric Analyzer (TGA)를 사용하여 분석하였다. 기계적 성질은 Instron사의

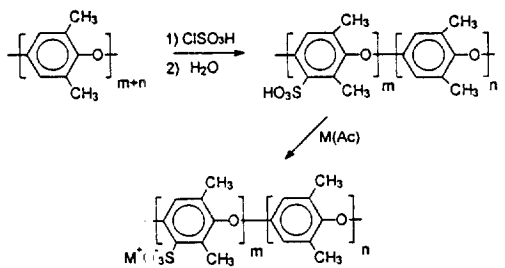


Fig. 1. Scheme of PPO sulfonation.

Tensile Tester 4204(Instron)를 이용하여 인장강도, 탄성을 및 신장율을 측정하였고 $\tan \delta$, 저장 탄성율(G'), 손실 탄성율(G'')의 측정은 TA사의 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA), DMA983를 사용하였다.

시편제조. 기계적 성질을 측정하기 위하여 PPO와 SPPO 아이오노머의 시편은 chloroform과 벤젠/메탄올(90v/10v)을 용매로 용매 주형법을 이용하여 필름으로 제작하였다. 제조된 필름은 110 °C 진공에서 2일 동안 건조하여 용매를 제거하고 제조된 필름의 두께는 약 100~200 μm 로 하였다.

결과 및 고찰

SPPO 아이오노머의 합성. Chlorosulfonic acid를 술폰화제로 사용하여 SPPO 아이오노머를 합성하면 술폰화가 진행됨에 따라 용액은 붉은 색으로 변화하며 SPPO 아이오노머는 chloroform에 용해되지 않으므로 용액으로부터 분리되게 된다. 이때 반응의 정도나 술폰화도는 주로 술폰화제의 양과 반응온도에 크게 의존하게 되는데 상온에서의 반응이 0 °C에서의 반응의 경우보다 더 높은 술폰화도를 얻는 것으로 알려져 있다.⁶ 술폰화제의 증가에 따라 술폰화도도 증가하게 되나 술폰화제의 양을 과량으로 도입하여도 32%이상의 술폰화도를 얻기는 어려웠다. 그 이유는 chloroform에 용해될 수 있는 SPPO의 용해도의 한계에 기인한 것으로 보고된 바 있다.⁷ 술폰화제의 도입량과 술폰화도의 관계를 Fig. 2에 나타내었다.

본 연구에서는 Fig. 2에 나타난 것처럼 5, 10, 18%의 술폰화도를 갖는 SPPO 아이오노머를 제조하였다. 한편, 대부분의 아이오노머에서 반대이온이 free

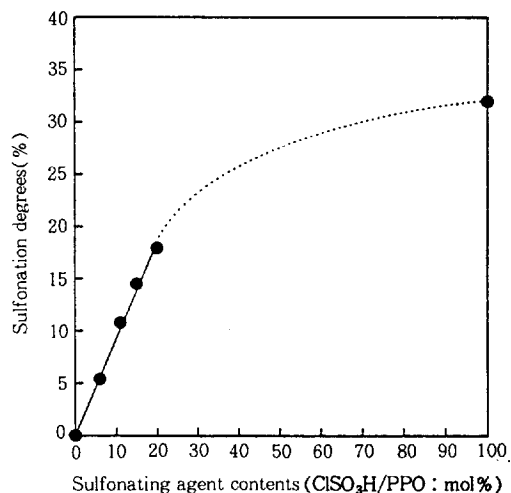


Fig. 2. Relationship between sulfonation degrees and sulfonating agent contents.

acid (H^+) 형태일 경우에는 흡습성이 강하고 불안정하여 가교결합을 형성할 수 있기 때문에 보다 안정한 형태의 반대이온으로 치환시켜야 주어야 한다. 따라서 각각의 술폰화도에 따른 시료를 1가 이온은 Li^+ , 2가 이온은 Mg^{2+} 와 전이금속의 Zn^{2+} 로 금속염기와와의 중화반응을 통하여 반대이온을 변화시켜 실험하였다.

SPPO 아이오노머의 구조분석. SPPO 아이오노머는 FT-IR과 ^{13}C NMR을 이용하여 구조를 분석하였다. FTIR spectra는 용매 주형법으로 필름을 제작하여 얻었다. Fig. 3은 PPO와 술폰화도의 증가에 따른 SPPO 아이오노머의 FTIR spectra이다. 술폰화후에 1065 cm^{-1} 와 674 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 나타났는데, 이 띠는 각각 $-\text{SO}_3$ 연신과 C-S 신축진동에 해당되는 것이다. 한편, 다른 $-\text{SO}_3$ 띠가 1210~1150 cm^{-1} 에서 나타나는데 여기서는 1200 cm^{-1} 에서 aromatic ether band와 중첩됨을 볼 수 있다. 그리고, 술폰화도가 증가함에 따라 1065 cm^{-1} 의 흡수 띠의 세기가 커짐을 볼 수 있다. 이와 같은 경향은 다른 반대이온(Mg^{2+} , Zn^{2+})의 경우에도 역시 동일한 결과가 나타났다.

Fig. 4의 ^{13}C NMR에 나타난 것처럼 순수한 PPO는 110 ppm에서 160 ppm사이에서 나타나는 페닐기 탄소와 18 ppm에서의 메틸기 탄소로 나타나는데 술폰화후 페닐기 탄소들이 down field 쪽으로 약간 shift되고 술폰기에 의한 환경의 변화로 splitting이

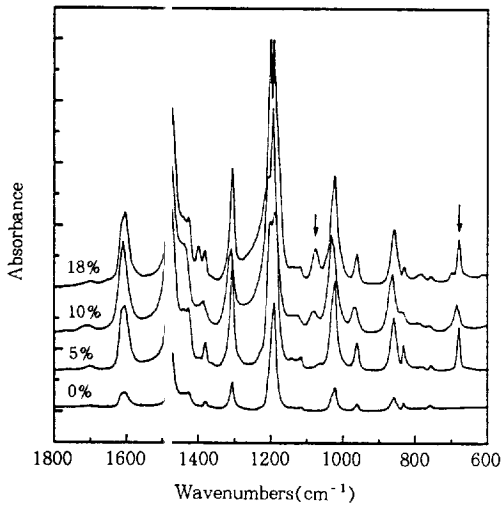


Fig. 3. FTIR spectra of LiSPPO with different sulfonation degrees.

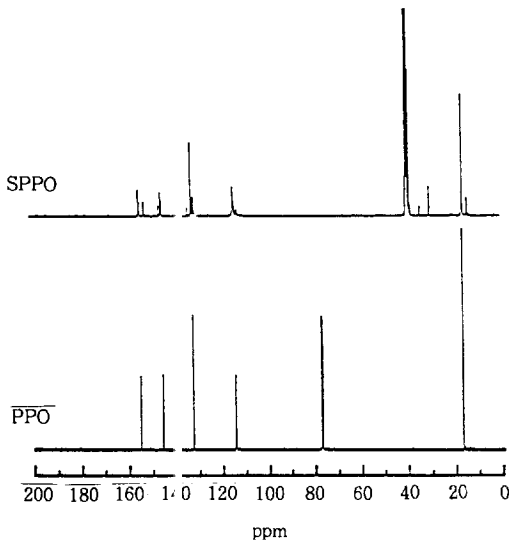


Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of PPO and SPPO ionomer.

일어났다. 또한 메틸기의 탄소 역시 술폰화된 PPO와 순수한 PPO의 공존으로 인하여 10~40 ppm 사이의 메틸기 탄소 영역에 새로운 피크가 나타남을 관찰할 수 있다.

SPPO 아이오노머의 용해도. 일반적으로 PPO는 벤젠, 톨루엔 및 할로젠화 탄화수소 등에 용해되며

Table 1. Solubility of PPO and SPPO Ionomers (+) Soluble, (-) Insoluble

Solvent	PPO	SPPO (18%)	SPPO (32%)
Benzene	+	-	-
Toluene	+	-	-
Chlorobenzene	+	-	-
Chloroform	+	-	-
THF	-	-	+
Ethyl acetate	-	-	+
Acetone	-	-	+
Ethanol	-	-	+
Methanol	-	-	+
DMF	-	-	+
DMAc	-	-	+
DMSO	-	-	+
Water	-	-	-
Benzene/Methanol(90/10)	-	+	-
Toluene/Ethanol(90/10)	-	+	-
Chloroform/THF(90/10)	-	+	-

지방족 탄화수소, 아세톤, 대부분의 알코올류 및 THF에는 거의 녹지 않는다. 그러나 술폰화 이후에는 여러가지 용매에 대한 용해도에 현저한 차이를 보이게 된다. SPPO 아이오노머의 경우는 술폰화도에 따라 약간의 차이는 있으나 32% 정도의 술폰화도를 갖는 SPPO 아이오노머의 경우는 메탄올, 에탄올, THF, DMSO 등의 극성 용매에 잘 용해되며, 18% 이하의 술폰화도를 갖는 SPPO 아이오노머의 경우는 혼합용매[비극성/극성(90v/10v)]에 녹는다. 즉, 술폰화도가 증가함에 따라 극성 용매에 대한 용해도는 점차로 개선됨을 볼 수 있다. Table 1에 다양한 용매에 대한 PPO와 SPPO 아이오노머의 용해도를 나타내었다.

열적 성질. PPO와 SPPO 아이오노머의 열적 성질은 DSC와 TGA 연구에 의해 관찰되었다. Fig. 5는 LiSPPO 아이오노머의 경우 술폰화도의 증가에 따른 T_g 의 변화 관계를 나타낸 것이다. 이 경우 SPPO 아이오노머의 T_g 는 술폰화도의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 순수한 PPO는 208 $^{\circ}\text{C}$ 의 T_g 를 갖는 반면에 32% 술폰화도를 갖는 SPPO 아이오노머의 경우는 약 34 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 T_g 증가를 관찰할 수 있었다. 주쇄가 유연한 PS 아이오노머의 경우에는 이온의 회합이 다소 용이하여 술폰화도 mol%

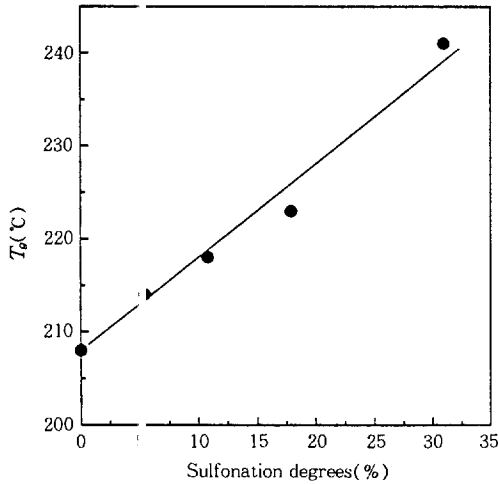


Fig. 5. T_g versus sulfonation degrees for LiSPPO.

당 3.4 ± 0.3 °C의 T_g 증가가 보고되고 있으며,⁸ polypentaname 아이오노머의 경우는 mol%당 1~4 °C,⁹ 엔지니어링 플라스틱인 polysulfone 아이오노머의 경우는 mol%당 약 1.2 °C 정도의 T_g 의 증가가 관찰되었다.¹⁰ 이에 반하여 PPO의 경우는 mol%당 약 1 °C 정도의 T_g 의 증가를 볼 수 있다.

이러한 결과를 종합하여 볼 때 SPPO 아이오노머의 경우도 poly(sulfone)과 같이 주쇄의 경직성으로 인하여 다소 제한된 이온회합만이 존재하는 것으로 해석할 수 있다. 이와 같이 이온회합에 의한 T_g 의 증가 요인 외에도 PPO의 주쇄에 bulky한 sulfonate기의 치환으로 인하여 고분자 주쇄의 움직임이 제한을 받을 것으로 생각되며 이 또한 T_g 의 상승을 초래하는 중요한 인자가 될 수 있을 것이다.

한편, T_g 가 상당히 높은 폴리페닐렌($T_g \sim 290$ °C)과 같은 물질에 carboxylate기가 치환된 경우에는, 이온간의 회합이 분리되는 온도가 이미 유리전이온도보다 낮기 때문에 유리전이온도의 증가는 관찰되지 않았다.¹¹

Fig. 6은 PPO와 LiSPPO 아이오노머를 질소하에서 10 °C/min으로 승온시켜 600 °C까지 얻은 TGA 결과이다. PPC의 초기 열분해 온도는 460 °C로 열적으로 상당히 안정한 고분자이다. 순수한 PPO가 나타내는 열분해 경향과는 달리 SPPO 아이오노머의 경우에는 대체로 두 단계의 중량손실 단계가 관찰

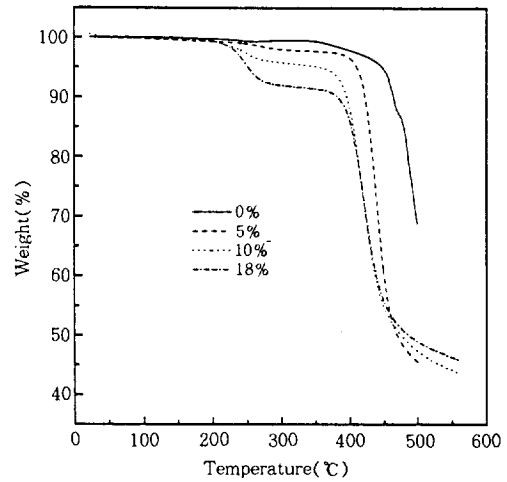


Fig. 6. TGA thermograms for PPO/LiSPPO as a function of the sulfonation degrees.

되고 있다. 첫번째 단계는 230~258 °C 정도에서 나타나는데 이것은 $-\text{SO}_3\text{Li}$ 측쇄의 분해로 SO_2 의 손실에 의한 것으로 볼 수 있으며, 두번째 단계는 390~460 °C에서 관찰되는데 PPO의 주쇄의 분해 온도에 해당된다. 이와 같이 술폰화도가 증가함에 따라 중량 손실은 순수한 PPO보다 2~8% 정도가 생기며, 초기 분해 온도가 낮아져서 열적인 안정성은 술폰화후 약간 떨어졌다. 따라서 SO_2 의 손실이 발생하는 약 230 °C 이상의 온도에서는 이온회합에 의한 효과는 없어지게 된다.

기계적 성질. PPO와 SPPO 아이오노머의 기계적 성질을 측정하기 위한 시편은 두께가 약 100~200 μm 이고, 크기가 1 cm $\times$ 3 cm의 필름을 용매 주형법으로 제조하였다. Instron의 crosshead speed는 50 mm/min으로 상온에서 실험하였다. Fig. 7은 술폰화도의 증가에 따른 PPO와 SPPO 아이오노머의 용력-변형 곡선이다. 술폰화도가 증가함에 따라 탄성률에 커다란 차이는 없으나 이온이 함유되어 있을 때에는 항복점을 나타내며 신장율이 크게 증가됨을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 유연한 구조를 갖고 있는 고분자에 이온이 도입되면 이온들이 가교반응 작용을 하여 탄성률과 인장강도는 높아지는 반면 신장율은 감소하는 경향을 나타내고 있는데,¹² PPO의 경우에는 신장율의 증가가 관찰되었다. SPPO 아이오노머에서 신장율의 증가는 rigid한 고분자의 주쇄에

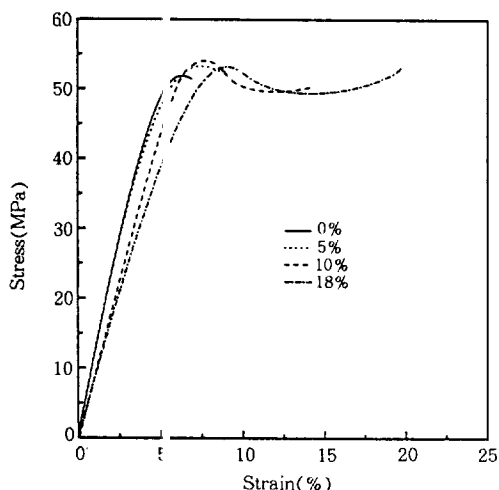


Fig. 7. Stress-strain curves for PPO/MgSPPO with different sulfonation degrees.

도입된 이온이 이온간의 회합을 유도하기보다는 bulky한 치환체의 존재에 의한 새로운 분자운동을 야기시켜 이와 같은 결과를 나타내는 것으로 보인다. 순수한 PPO와 비교하여 13% 정도 신장율의 증가를 보였는데, 이것은 PPO가 술폰화후에 탄성률은 유지하면서 강인성의 현저한 개선을 암시하는 것으로 바람직한 현상이다. PPO와 같이 대부분의 충격강도가 약한 고분자의 경우 충격강도를 향상시키고 강인성을 증가시키기 위하여 가소제와 같은 rubbery한 물질을 첨가한다. 그러나 이 경우에는 강인성은 증가하나 탄성률(강성도)은 급격하게 감소하는 단점을 가지고 있었다.

SPPO 아이오노머의 이와 같은 성질은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 일반적으로 고분자 주쇄의 유연성의 정도는 이온간의 회합을 결정하는 커다란 요인으로서 작용하는데 PPO의 경우에는 주쇄의 이동도가 감소되어 이온의 회합이 용이하지 않은 반면, 이온기가 PPO간의 인력을 방해하는 역할을 하는 것과 동시에 그들 자체의 새로운 분자간 움직임을 유도한다고 생각되어진다.

Fig. 8은 일정한 술폰화도에서 반대이온이 다른 경우에 관한 응력-변형 곡선이다. 최근의 연구에 의하면 PS 아이오노머의 경우에 반대이온의 성질이 고분자의 기계적 성질에 상당한 영향을 끼친다는 결과가 보고되고 있다.¹³ 본 실험의 결과에서 보면 Li^+ 를 반

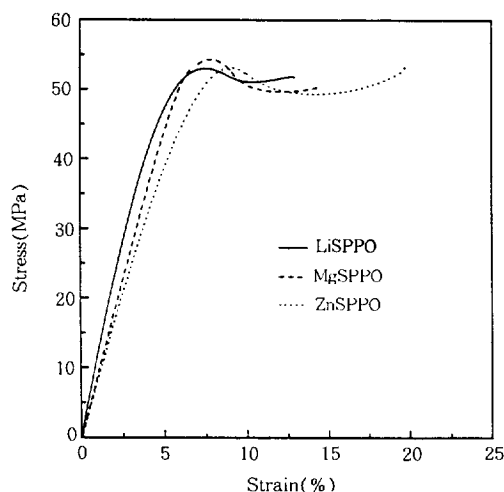


Fig. 8. Stress-strain curves for 10% SPPO with different counter ions.

대이온으로 가지고 있는 SPPO 아이오노머보다 Zn^{2+} , Mg^{2+} 를 반대이온으로 가지고 있는 SPPO 아이오노머가 신장율이 약 7% 이상 증가됨을 볼 수 있다. 이 결과는 아이오노머에서 이온회합의 정도는 반대이온의 전하량이 증가함에 따라 증가한다는 일련의 보고와도 일치하는 것이다.¹⁴

SPPO 아이오노머의 열적·기계적 성질을 보다 명확히 규명하기 위하여 DMA를 이용하여 시료들을 분석하였다. DMA는 1 Hz fixed frequency mode로 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온하면서 실험하였다. Fig. 9에서 관찰되는 것과 같이 glassy 영역에서 대부분의 SPPO 아이오노머의 저장 탄성률(G')은 PPO와 커다란 차이가 없었으나 술폰화도가 증가함에 따라 온도증가에 따른 유리전이 영역에서 탄성률이 감소하는 기울기가 완만해지는 현상을 관찰할 수 있다. SPPO 아이오노머의 경우, 약 230°C 에서 측쇄의 이온기가 분해되므로 그 이상의 온도에서 완화를 관찰하기는 어려우나 곡선의 경향으로 보아 전이가 일어나는 영역의 확대가 이루어짐을 예상할 수 있다. 이러한 경향은 응력-변형 곡선에서의 신장율의 확대 및 강인성의 증가와 같은 경향에서 해석될 수 있다.

한편, 반대이온의 영향을 살펴보면 Fig. 10에서 나타나는 10%의 동일한 술폰화도에서 유리전이 영역이 시작되는 온도가 LiSPPO 아이오노머보다 ZnSPPO·MgSPPO 아이오노머의 경우에 상대적으

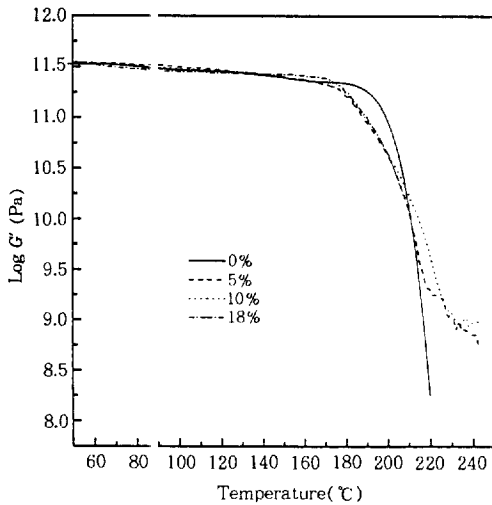


Fig. 9. Storage modulus versus temperature for MgSPPO with different sulfonation degrees.

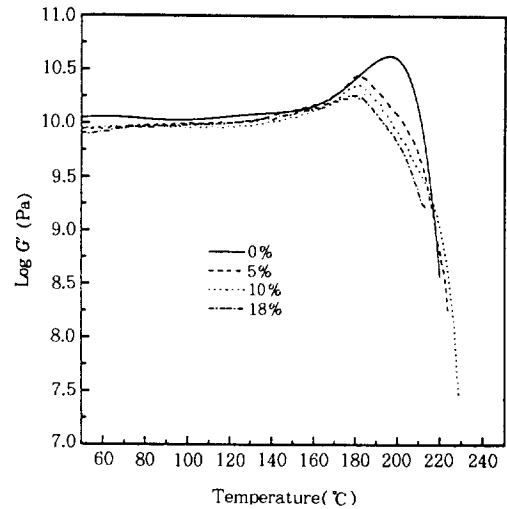


Fig. 11. Loss modulus versus temperature for MgSPPO with different sulfonation degrees.

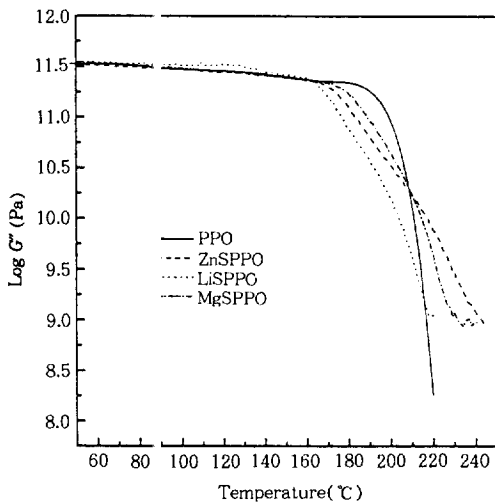


Fig. 10. Storage modulus versus temperature for 10% SPPO with different counter ions.

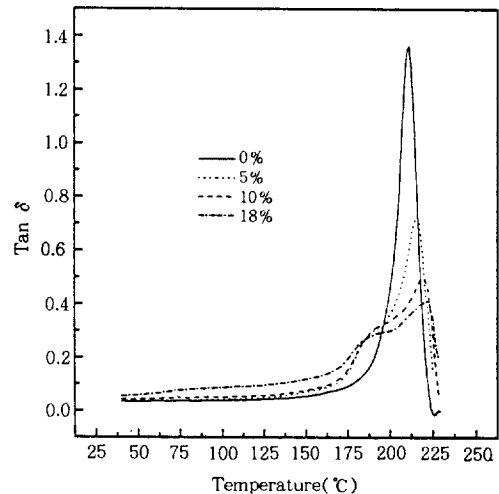


Fig. 12. Tan δ response of MgSPPO with different sulfonation degrees.

로 높을 뿐만 아니라 ZnSPPO 아이오노머의 경우에는 더욱 넓은 영역에서 전이가 진행됨을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 기존의 반대이온의 영향에 관한 연구를 종합하여 볼 때, 1가 이온(Li, K, Na 등)보다 2가 이온(Ca, Mg, Zn 등)이 이온회합에 있어서 상호작용이 훨씬 강함을 나타내고 있다.

Fig. 11은 술폰화도의 증가에 따른 손실 탄성율(G'') 거동을 나타낸다. 순수한 PPO의 경우는 1개

의 피이크를 나타내는데 반하여 SPPO 아이오노머에서는 약 170 °C 부근에서 약한 피이크가 추가로 발견된다. 이것을 보다 자세히 고찰하기 위하여 SPPO 아이오노머의 $\tan \delta$ response를 살펴보았다. Fig. 12는 술폰화도의 증가에 따른 $\tan \delta$ response의 결과이다. $\tan \delta$ 에 있어서 DSC의 분석 결과에서는 볼 수 없었던 1개의 피이크가 추가로 관찰되는데 170~185 °C에서 나타나는 이 피이크는 아마도 ionic do-

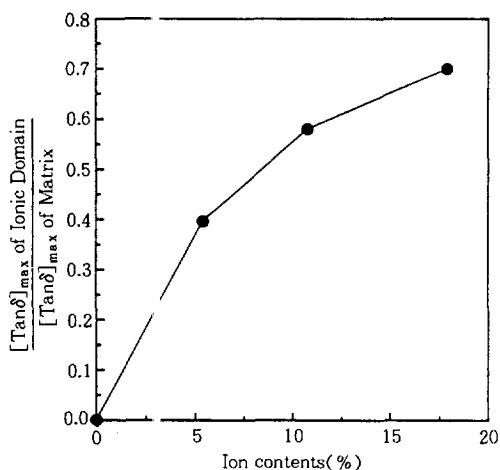


Fig. 13. Relative $\tan \delta$ peak height of ionic domain/matrix.

main의 T_g 로 추정된다. 또한 208~230 °C에서는 DSC의 결과와 거의 동일한 PPO의 T_g 를 확인할 수 있다. 그리고 $\tan \delta$ 에서 나타나는 PPO의 T_g 는 술폰화도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으나 ionic domain의 T_g 는 커다란 변화를 나타내지 않고 있다.

PS 아이오노머를 이용한 기존의 연구 결과에 의하면 ionic domain의 T_g 는 PS 매트릭스의 T_g 보다 약 50 °C 정도 높은 온도에서 관찰되며 술폰화도가 증가함에 따라 ionic domain의 T_g 도 증가하는 경향이 보고되고 있다.¹⁵ 그러나 PPO와 같이 높은 T_g 를 갖는 엔지니어링 플라스틱의 경우에는 이미 논의된 것처럼 SO_3M^+ 의 분해온도가 약 230 °C 정도이므로 PPO 매트릭스의 T_g 보다 높은 온도에서 ionic domain의 T_g 를 관찰하기는 불가능하다. 따라서 매트릭스의 T_g 보다 낮은 위치에서 나타나는 새로운 β -전이가 새로운 분자운동에 의한 ionic domain의 T_g 일 가능성이 있다. 이와 같은 이론은 PPO와 구조가 비슷한 poly-sulfone의 술폰화도에 관한 DMA 연구 결과에 기초를 두고 있다.¹⁶ 이러한 이온회합의 효과에 관한 것을 보다 자세히 규명하기 위해서는 small angle X-ray scattering과 같은 산란법에 의한 미세구조적 고찰이 필요하다.

아이오노머에서 $\tan \delta$ response로부터 얻을 수 있는 또 다른 관심의 대상은 피이크의 높이와 면적에

기초를 둔 T_g 에 관한 정성적·정량적인 연구이다. 즉, 이온회합이 거의 존재하지 않는 주쇄의 매트릭스 (multiplet phase : ion poor phase) T_g 와 이온회합이 존재하는 ionic domain(cluster phase : ion rich phase)의 T_g 를 이온 함유도의 증가에 따라 피이크의 높이와 면적을 고찰하는 것이다. Hara 등¹⁷에 의한 PS 아이오노머의 연구에 의하면 multiplet phase에서 피이크의 최대값은 술폰화도가 증가함에 따라 감소하는데 반하여 보다 높은 온도에서 나타나는 cluster phase의 피이크는 술폰화도가 증가함에 따라 그 높이가 증가됨이 보고되었다. Fig. 13은 본 연구에서 multiplet phase와 cluster phase에서의 술폰화도에 따른 상대적인 $\tan \delta$ 피이크의 높이를 도식화한 것이다. 술폰화도가 증가함에 따라 ionic domain의 T_g 의 높이에 대한 매트릭스 T_g 의 높이는 점차로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 이온의 도입량이 증가함에 따라 ionic domain의 분자운동이 보다 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 PS 아이오노머의 경우에서와 같이 매트릭스 T_g 피이크의 높이가 감소함과 동시에 ionic domain의 T_g 높이가 증가하는 것과는 차이를 보이게 되는데 이는 PPO 주쇄의 경직성에서 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

SAXS에 의한 미세구조 분석. SPPO 아이오노머에서의 이온회합의 정도와 미세구조에 관한 고찰을 위하여 SAXS를 사용하였다. 최대 출력 2 KW의 SAXS를 이용하여 scan speed는 1분당 5°로 관찰한 결과는 Fig. 14와 같다. 앞의 결과에서 언급한 것과 같이 PPO의 경우는 주쇄의 경직성에 기인한 이온회합의 장애로 말미암아 ionic cluster의 존재에 의한 SAXS 데이터 상의 증거는 거의 찾을 수 없었다. 즉, 일반적으로 이온회합에 의해 야기되는 미세구조의 상분리 영역에 의한 뚜렷한 이온 피이크는 관찰되지 않았다. 그러나, $2\theta=1-3^\circ$ 영역에서 약하고 넓은 범위에서 나타나는 산란은 Bragg의 법칙에 의해 계산하면 25-85 Å 크기의 ion-rich 영역이 존재한다는 증거이다. 이러한 산란은 비록 clustering이 존재한다는 증거는 없으나, 탄화수소 매트릭스와 이온그룹 사이에 커다란 전자밀도의 차이가 존재한다는 것을 의미한다.

SAXS와 DSC의 결과에서 나타난 것처럼 SPPO 아이오노머의 경우는 이온회합에 의한 상분리 현상의

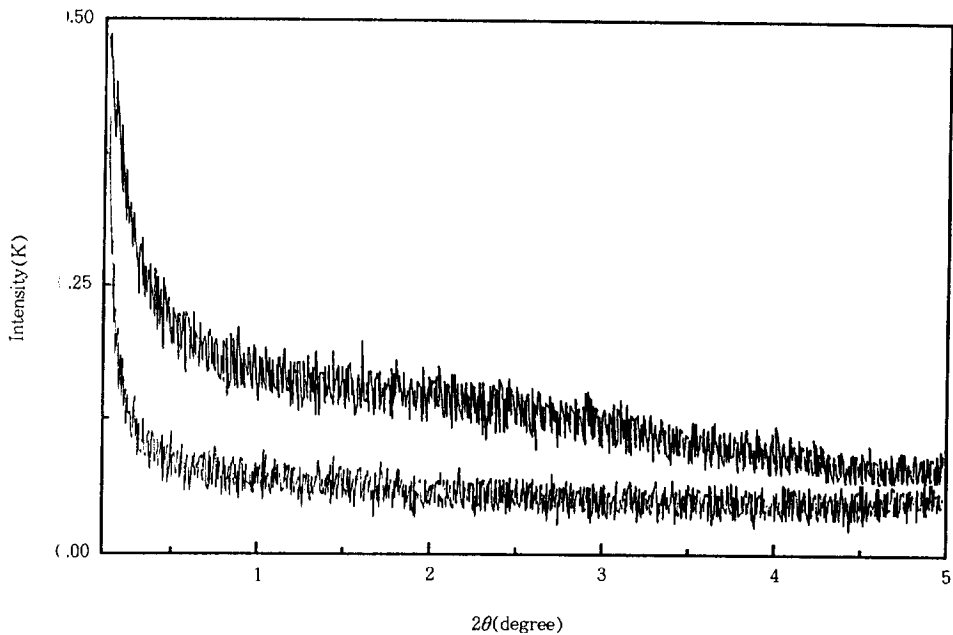


Fig. 14. SAXS pattern for microstructure of PPO and 18MgSPPO ionomer.

증거는 없으나 이온함량이 증가함에 따라 선형적으로 T_g 가 증가하는 등의 일련의 연구 결과를 종합하여 볼 때, 이온기가 PPO 매트릭스간의 인력을 방해하는 역할을 하면서 동시에 이들 자체의 새로운 분자간 움직임을 유도한다고 생각되어진다.

결 론

Chlorosulfonic acid를 술폰화제로 이용하여 다양한 술폰화도를 가진 SPPO 아이오노머를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 술폰화제의 도입량이 증가함에 따라 술폰화도도 증가하나 일정범위에서는 용매에 대한 용해도의 한계로 인하여 더 이상 증가하지 않았다.
2. 술폰화 이후에 메탄올, THF, DMSO 등의 극성 용매에 대한 용해도가 개선되었는데 술폰화도가 증가함에 따라 극성 용매에 대한 용해도는 더욱 증가하였다.
3. SPPO 아이오노머의 T_g 는 술폰화도의 증가에 따라 선형적으로 증가하나 열적인 안정성은 술폰화 후에 약간 감소하였다.

4. 기계적 성질은 기존의 PPO와 비교할 때 탄성률에 커다란 차이는 관찰할 수 없었으나, 신장율은 10%이상 증가하여 강인성의 현저한 개선을 관찰할 수 있었다. 이러한 신장율은 술폰화도가 증가할수록 ($5\% < 10\% < 18\%$), 또한 반대이온의 전하량이 증가할수록 ($Li^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+}$) 증가하였다. DMA 데이터의 분석 결과에서는 DSC의 결과에서는 관찰할 수 없었던 ionic domain에 의한 영향을 관찰할 수 있었다. Ionic domain의 T_g 로 생각되는 새로운 β -전이는 PPO주쇄의 T_g 보다 약 $40^\circ C$ 낮은 온도에서 관찰되었다.

5. SPPO 아이오노머의 경우는 유연한 주쇄를 가진 PS와 비교할 때, cluster를 형성할 정도의 강한 이온회합은 주쇄의 경직성 때문에 거의 존재하지 않으나 주쇄간의 인력을 방해할 정도의 약한 이온간의 회합은 존재하는 것으로 생각되어진다.

참 고 문 헌

1. A. Eisenberg, *J. Polym. Sci. Symp.*, 45, 99 (1974).
2. M. King and A. Eisenberg, "Ion Containing Poly-

- mers", vol. 2, Academic Press, N. Y., 1977.
3. E. P. Douglas, L. J. Waddon, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **27**, 4344 (1994).
 4. G. Nagasubramanian, S. Di Stefano, and J. Moacanin, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4447 (1986).
 5. D. Aycock, V. Abolins, and D. M. White, *Encycl. of Polym. Sci. & Eng.*, vol. 13, Wiley & Sons, 1988.
 6. S. Percec, *J. Polym. Sci.*, **33**, 191 (1987).
 7. W. J. Ward and R. M. Salemme, U. S. Pat. 3,780,496 (1973).
 8. M. Pineri and A. Eisenberg, "Structure and Properties of Ionomers", NATO ASI Series, vol. 198, p. 307-319, 1986.
 9. D. Rahrig, W. J. MacKnight, and R. W. Lenz, *Macromolecules*, **12**, 1979 (1979).
 10. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
 11. E. Besso, R. Legras, and A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2821 (1985).
 12. R. F. Storey and Y. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 317 (1991).
 13. M. Hara, P. Jar, and J. A. Sauer, *Macromolecules*, **23**, 4465 (1990).
 14. D. K. Jenkins and E. W. Duck, "Ionic Polymers", Halstead Press-Wiley, N. Y., 1975.
 15. R. A. Weiss, J. J. Fitzgerald, and D. Kim, *Macromolecules*, **24**, 1071 (1991).
 16. M. Drzewinski and W. J. MacKnight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4753 (1985).
 17. M. Hara, P. Jar, and J. A. Sauer, *Polymer*, **32**, 1622 (1991).