

Poly(ethylene-co-acrylic acid)의 분산입자 제조와 그 필름의 요소 투과특성

유동국 · 안정호[†]

성균관대학교 고분자공학과

(2000년 11월 7일 접수)

Urea Diffusional Characteristics of Film from Dispersion Based on Poly(ethylene-co-acrylic acid)

Dong Guk Yu and Jeong Ho An[†]

Department of Polymer Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail : jhahn@yurim.skku.ac.kr

(Received November 7, 2000)

요약: Poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEAA)를 암모늄과 나트륨의 두 가지 서로 다른 반대이온을 사용하여 수분산 하고 이의 필름을 제조하였다. 얻어진 필름에 대한 urea 수용액의 확산계수를 측정하고 필름의 물리, 화학적 구조와의 상관관계를 조사하였다. 측정된 구조적 특징은 DSC에 의한 유리전이온도와 결정화도, WAXD에 의한 결정 및 이온성 클러스터의 구조, 그리고 FT-IR에 의한 carboxyl기의 존재 형태 등이었다. 결정성 고분자인 폴리에틸렌 이오노머의 투과특성은 반대이온의 종류나 중화도는 물론 필름형성시의 조건, 그리고 초기 입자의 크기와 같은 다양한 변수에 영향을 받음을 관찰하였다.

ABSTRACT: Dispersions are prepared from poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEEA) ionomer with two different counter-ions, ammonium and sodium. The diffusional characteristic of urea aqueous solution are measured for the films prepared from the above mentioned dispersions. It is attempted to find the relationship between diffusional behavior and various chemical and physical characteristics of films. DSC is employed to characterize glass transition temperature and degree of crystallinity and the structural features of crystal phase and ionic clusters are examined by WAXD and FTIR. The diffusional characteristics of ionomer is found to be dependent on various parameters such as the size of initial dispersion as well as the kind of counter ion and the degree of neutralization.

Keywords: ionomer, urea, neutralization, dispersion, diffusion.

서 론

고분자를 물에 분산시킨 수분산 형태의 고분자는 자동차 코팅, 포장 물질이나 마루 광택제, 전자기록 매체, 플라스틱, 유리 섬유, 금속 등과 같은 표면에 피막을 입히는 접착식 코팅과 같이 여러 가지 범위에 적용하여 사용되어지고 있다.¹⁻³ 수분산 형태의 고분자는 대기오염의 용제 방출을 억제하려는 환경규제의

강화와 더불어 여러 응용 분야에서 꾸준히 연구되고 있다. 에틸렌계 이오노머는 전형적으로 소수성인 주쇄를 기본으로 하고 상대적으로 적은 양의 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등과 같은 이온기들을 함유하고 있으며 이 이온기들은 부분적으로 혹은 모두 염기로 중화될 수 있다.³⁻⁵ Poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEAA) 이오노머는 에틸렌과 카르복실 그룹을 지닌 단량체의 공중합체로서 접착성과 기계적 강

도가 겹비되어 포장용 필름이나 코팅제로 현재 여러 기업에서 상업화되어 있으며 Dow Chemical에서 생산되고 있는 Primacor[®]가 대표적이다.^{6,7} 소수성인 주쇄와 친수성인 이온기의 존재는 일반적인 코팅소재로 뿐만 아니라 요소비료와 같은 친수성 성분의 방출을 조절하기 위한 서방형 제제의 코팅소재로서 기본적인 특성을 만족하고 있다고 볼 수 있다.⁸⁻¹⁰ 대부분의 서방형 요소비료의 경우 약 6개월의 전달기간이 요구되며 따라서 완벽한 필름형성능을 요구한다. 또한 땅속의 수분과 접촉하기 때문에 삼투압에 의한 팽윤파괴를 방지할 수 있을 정도의 충분한 기계적 성능이 요구되고 있다. 물에 잘 녹는 요소입자의 코팅을 위하여서는 유기용매에 용해된 소수성 고분자의 사용이 이상적이나 현재의 환경규제 추세로 보아 사용이 바람직하지 못하다. 요소와 같이 입자형태의 원료 물질을 코팅하고자 할 경우 공정 효율상 유동층 코팅이 가장 적합하며 따라서 물에 분산된 형태, 즉 dispersion이나 emulsion형태의 고분자가 최적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 서방형 요소비료 제조를 위한 기초 연구로서 PEAA를 선택하고 이에 포함된 carboxyl기의 중화도 및 반대이온의 형태를 달리하여 dispersion을 제조하여 이로부터 얻은 필름을 대상으로 urea 용액의 투과특성을 조사하였다. 이 연구의 목적은 측정된 투과특성과 DSC, WAXD, FT-IR 등에 의해 측정된 구조적 특성과의 상호관계를 분석하여 서방형 요소비료 제조를 위한 최적 조건을 도출하려는데 있다.

실 험

재 료. Poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEAA) 랜덤 공중합체는 Dow Chemical사의 Primacor 5980을 사용하였다. Primacor 5980은 20 wt%의 acrylic acid기를 가지고 있다. 수산화 나트륨과 수산화 암모늄은 Duksan Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였고 *p*-dimethylaminobenzaldehyde (DMAB)는 Kanto Chemical사 제품을 사용하였다. Urea는 Yakuri Pure Chemical사의 제품을 사용하였다.

분산 절차. 교반기, 환류 냉각기, 질소 유입구가 장치된 2 L의 반응기에 질소를 유입시켜 주면서

PEAA를 분산시켰다. 먼저 반응기에 2차 증류수를 넣고 교반을 해주면서 반응기내 온도가 80 °C가 되면 분산제를 소량씩 주입한다. 분산제 주입이 완료되면 용융상태의 PEAA를 가열된 dropping funnel로부터 소량씩 반응기에 주입한다. 분산은 80 °C에서 120분간 수행하였다. 이 실험에서는 두 가지 종류의 분산제를 사용한다. 하나는 수산화 암모늄이고 다른 하나는 수산화 나트륨이다. 분산제의 양을 조절하여 PEAA에 존재하는 acrylic acid의 총량을 기준으로 0.5-0.00625 당량 물비의 범위에서 변화시켰다. 그리고 모든 시료의 고형분의 함량은 20 wt%로 고정하였고 분산에 사용된 물질은 Table 1에 정리하였다.

입자의 크기 및 분포도. 수분산된 입자의 크기와 분포도를 측정하기 위하여 Brooheaven사의 BI-9000AT를 사용하였고 시료는 증류수에 1 wt%로 희석하여 사용했다.

필름의 제조. 물에 분산된 이오노머 수용액을 유리 판에 일정 두께가 되도록 casting한 후, 온도가 70 °C로 유지되는 항온 항습기 내에서 건조하여 제조하였다. 건조시간은 24시간, 건조후 분리막의 두께는 50 μ m내외였다.

열적 성질. 수분산된 PEAA 이오노머의 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC (Dupont TA 910 system)을 사용하였다. 건조된 고분자 필름은 7 mg 정도 정량하여 10 °C/min의 가열 및 냉각속도로 -70~150 °C 범위를 scan하였으며 용융온도 및 결정화도는 2차 가열곡선에서 구하였다. 수분의 영향을 배제하기 위하여 시료는 24시간, 30 °C의 진공 오븐에서 건조한 후 DSC 셀 안에 넣었다.

FT-IR. FT-IR은 Mattson 5000을 사용하여 측정하였으며 KBr 200 mg에 PEAA 분산 시료 0.5 mg

Table 1. Component and Molecular Weight^a of Copolymer and Dispersion Recipe

PEAA	ethylene/acrylic acid 80 /20 (wt%)
	M_n :7000 M_w :18000 MWD:2.6
dispersant	ammonium hydroxide, sodium hydroxide
degree of neutralization (%) ^b	respectively : 50, 25, 12.5

^a Equivalent molecular weight by GPC to polystyrene standard.

^b Acrylic acid composition in poly(ethylene-co-acrylic acid).

을 혼합하여 직경이 2 cm인 펠렛으로 만들어 측정하였다. 펠렛은 20 psi의 압력을 가하여 제조하였다.

X선 회절 분석. X선 회절 측정은 MAC Science M18 X선 회절장치를 사용하였고 시료는 필름상태로 하여 1° ~ 40° 범위에서 target로는 구리를, 그리고 filter로는 니켈을 사용하였으며 전압은 100 kV, 전류는 200 mA, scanning speed는 3°/min으로 하여 측정하였다.

수분 흡수 실험. 수분의 흡수 실험을 수행하기 위하여 PEAA 이오노머 필름을 1×1 cm로 잘라 사용하였고 필름에 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 진공오븐에서 60 °C, 24시간 건조한 후 필름의 무게를 측정하고 이를 증류수가 담긴 시료병에 담아 항온조에 넣어 일정한 시간이 지난 후 꺼내어 필름의 표면에 잔유하는 과량의 증류수를 필터종이를 사용하여 충분히 제거하고 시편의 무게를 측정하였다. 40일 동안 각각 네 개 시료에 대해 증가된 무게평균을 (1)식에 의해 퍼센트로 기록하였다.

$$\text{Water sorption (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

W_w : 수분이 흡수된 필름의 무게

W_d : 건조된 필름의 무게

확산 계수의 결정. Figure 1에 확산장치를 도식화하였다. 확산장치는 두 개의 셀로 구성이 되어 있으며 재질은 아크릴이다. 셀내의 구멍을 통하여 urea 용액이 통과하도록 하였다. 두 개의 셀 사이에 시험할 건조된 막을 장착하는데, O-ring과 gasket을 함께 장착하여 물이 새는 것을 방지한다. 셀 상부에 위치한 시료의 채취구를 통해 시료를 취할 수 있도록 하였으며 셀내의 물질전달 저항을 없애기 위해 교반기를 이용하여 완전교반 해준다. 이러한 형태의 실험에서 용해된 분자의 흐름이나 플럭스는 (2)식으로 나타낼 수 있다.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

이 실험에서 사용되어진 고분자 매트릭스는 urea

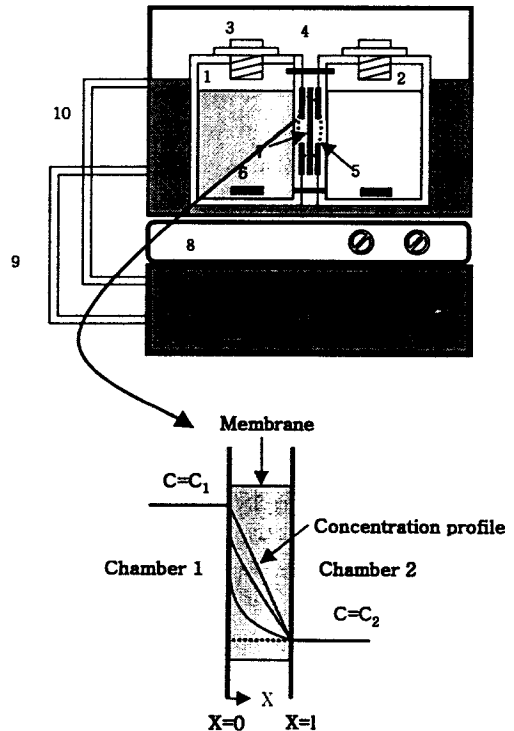


Figure 1. Schematic diagram for measurement of diffusion coefficient; (1) Donor cell, (2) Receptor cell, (3) Screw cap, (4) Nut and bolt, (5) O-ring and gasket, (6) Magnetic stirring bar, (7) Membrane, (8) Magnetic stirrer, (9) Thermostatted water inlet, (10) Thermostatted water outlet, and (11) Thermostatted water bath.

수용액에 의해 팽윤되지 않으므로 확산식인 Ficks first law에 의해 표시될 수 있다. 또한 측정시 고분자 막의 넓이는 일정하므로 (3)식으로 바꾸어 표현할 수 있다.

$$\frac{dM}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

여기서 dM/dt 는 면적 A 를 따라 확산되는 용질의 질량 이동율이고 dc/dx 는 용질의 농도 구배이고 D 는 확산계수이다. 측정은 막을 셀에 장착한 후 공여체 셀에는 일정농도 (0.233 g/mL)의 urea 수용액 (300 mL), 수용체 셀에는 증류수 (300 mL)를 채운 후 항온을 유지하는 용기에 넣고 두 셀의 내용물을 고

Table 2. Particle Size and Particle Size Distribution for Dispersion Samples Used in This Study

samples	number average diameter (D_n : nm)	weight average particle size diameter (D_w : nm)	particle size distribution (D_w/D_n)
PEAA-NH ₄ OH 12.5% ^a	143	167	1.17
PEAA-NH ₄ OH 25%	70	128	1.83
PEAA-NH ₄ OH 50%	27	38	1.42
PEAA-NaOH 12.5%	161	177	1.10
PEAA-NaOH 25%	112	116	1.04
PEAA-NaOH 50%	50	69	1.37

^a Neutralization percent of acrylic acid in poly(ethylene-co-acrylic acid).

반하면서 이루어진다. 고분자막의 면적은 3.14 cm² 이고 정상상태를 가정할 수 있도록 초기의 확산 data만 취한다. 시간별로 채취한 수용체 셀 내의 농도는 UV spectrometer를 사용하여 측정한다. UV 적정을 위한 지시약으로는 DMBA를 사용하여 440 nm에서의 흡광도를 측정하였다.^{11,12}

결과 및 고찰

입자의 크기 및 분포도. 분산에 의한 입자크기 및 입자크기 분포는 Table 2에 정리하였다. 분산에 의한 크기는 분산체의 양이 증가할수록 즉, 수산화 나트륨과 수산화 암모늄의 양이 증가할수록 입자의 크기는 감소하였고, 입자의 크기 분포도는 분산체의 양이 적을수록 단분산 입자에 접근하였다.

열적 성질. PEAA (acrylic acid 20 wt%) raw material과 여섯 개의 분산 시료에 대한 DSC 측정 결과를 Figure 2와 Table 3에 나타내었다. 순수한 폴리에틸렌의 용융열량이 293 (J/g)이라는 것을 이용하여 각각의 시료에 대한 결정화도를 계산하였다.¹³

Figure 2의 (a)에 관찰된 결과에 의하면 반대이온이 존재하지 않는 순수한 PEAA의 결정화도는 25.4% 정도라는 것을 알 수 있었다. Figure 2의 (e), (f), (g)와 Table 3에 측정된 결과와 같이 수산화 나트륨으로 분산시킨 경우에는 하나의 용융열 피크가 나타난다. 이것은 이온 집합체가 결정을 만드는데 영향을 주지 않는다는 것을 시사한다. 더욱이 결정화도는 오히려 반대이온의 양이 감소하면 같이

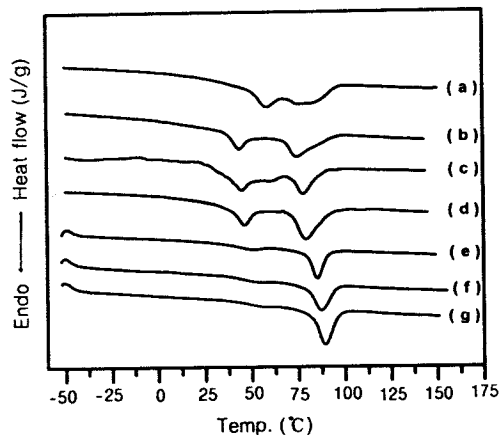


Figure 2. DSC thermograms of PEAA: (a) PEAA raw material, (b) COOH neutralized 12.5% by NH₄⁺, (c) COOH neutralized 25% by NH₄⁺, (d) COOH neutralized 50% by NH₄⁺, (e) COOH neutralized 12.5% by Na⁺, (f) COOH neutralized 25% by Na⁺, and (g) COOH neutralized 50% by Na⁺.

Table 3. The Melting Temperature of PEAA Dispersed Samples, and Its Heat of Fusion

samples	T_{m1} ^a (°C)	T_{m2} ^b (°C)	H_f (J/g)	crystallinity (%)
PEAA raw material	57	75	74.3	25.4
PEAA-NH ₄ OH 12.5% ^c	43.5	74.6	61.3	21
PEAA-NH ₄ OH 25%	44.6	77.7	63.3	21.6
PEAA-NH ₄ OH 50%	46.2	79.1	68.4	23.3
PEAA-NaOH 12.5%		85.2	23.2	8
PEAA-NaOH 25%		87	26.6	9.1
PEAA-NaOH 50%		89.3	27.5	9.4

^a T_{m1} : Lower melting temperature. ^b T_{m2} : Higher melting temperature. ^c Neutralization percent of acrylic acid in poly(ethylene-co-acrylic acid).

줄어든다. 일반적으로 이온그룹들의 회합속도는 결정화도 속도보다 훨씬 빠른 것으로 알려져 있고 따라서 중화도가 증가하면 줄어드는 것으로 예측할 수 있다. 그러나 폴리에틸렌은 그 순수한 형태에서도 결정화의 현상은 여러 복합적인 인자들에 의해 지배되는 복잡한 현상이며 이온그룹이 포함된 공중합체의 결정화도에 관해서는 제한된 정보만이 발표되어 있다. Poly(ethylene-co-methacrylic acid)를 대상으로 한 Kutsumizu 등의 연구에서¹⁴ 다양한 종류의 양이온에 대해 모두 중화도가 증가할수록 결정화도가 감소하는

것으로 발표한 바 있다. 또한 Tsujita 그룹의¹⁵ 연구에서도 동일한 공중합체를 Na와 Zn이온으로 중화시켰을 경우 결정화도는 중화도의 증가에 따라 감소하는 것으로 보고하고 있다. 그러나 중화도가 90% 이상의 범위에서는 오히려 결정화도가 중화도에 따라 증가하는 것으로 보고하였다. 본 실험에서 사용한 공중합체의 경우 위의 두 연구자가 사용했던 공중합체가 약 5 mol%내외의 이온성 단량체가 포함된 것과는 달리 20 mol%의 이온성 단량체가 포함된 것은 분명한 차이점이다. 또한 Tsujita 등의 연구에서 열처리를 할 경우 약 100시간 이후에도 지속적인 결정화가 진행되었다는 결과를 감안하면 이온그룹의 회합이 결정화에 동반되는 사슬의 이동을 근원적으로 방해하지 않는다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 시료와 같이 상당량의 비결정성 단량체가 포함되어 있을 경우 폴리에틸렌 주쇄자체의 결정화 가능성은 이미 충분한 정도로 낮아져 있으며 이온성 회합체의 존재는 오히려 핵형성을 촉진시켜 결정화도를 촉진시키는 결과를 초래한다고도 해석할 수 있다. 한편 전체적인 결정화도는 수산화 나트륨을 사용하였을 경우가 수산화 암모늄을 사용한 경우보다 훨씬 낮은 경향을 보이고 있다. 한편 Figure 2의 (b), (c), (d)에 나타난 수산화 암모늄으로 분산시킨 경우는 수산화 나트륨을 사용한 (e), (f), (g)와는 달리 두 개의 용점 흡열 피크가 나타난다. 이와 관련하여서는 폴리에틸렌계 이오노머의 경우 두 개의 서로 다른 결정형태 즉, chain-folded lamellae와 bundle-like crystal이 존재하는 것으로 알려져 있으나,¹⁶ 왜 이런 현상이 수산화 암모늄으로 분산시킨 경우에만 일어나는 지는 또 다른 연구의 대상으로 남아있다.

X-선 회절. 수분산된 이오노머 필름을 제조하고 이를 WAXD로 분석한 결과가 Figure 3에 정리되어 있으며 이중 (a), (b), (c)는 수산화 암모늄으로 분산한 것이고 (d), (e), (f)는 수산화 나트륨으로 분산시킨 것이다. 모든 시료에서 $2\theta=2^\circ$ 와 $2\theta=24^\circ$ 부근의 두 개의 피크가 관찰된다. 이중 $2\theta=2^\circ$ 부근의 피크는 에틸렌 이오노머 안에 포함된 이온회합체로 인한 피크로 생각된다. 이와 유사한 위치인 $2\theta=3^\circ-5^\circ$ 부근에서 1.8-2.9 nm의 d-spacing에 해당하는 이온회합체의 피크들을 타 연구자들도 관찰한 바 있다.^{17,18} 이 이온회합체에 해당하는 피크는 수산화나

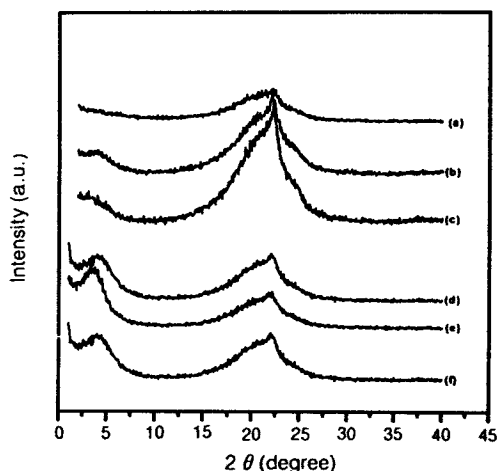


Figure 3. WAXD patterns of PEEA: (a) COOH neutralized 12.5% by NH_4^+ , (b) COOH neutralized 25% by NH_4^+ , (c) COOH neutralized 50% by NH_4^+ , (d) COOH neutralized 12.5% by Na^+ , (e) COOH neutralized 25% by Na^+ , and (f) COOH neutralized 50% by Na^+ .

트륨으로 분산한 경우에는 매우 잘 발달되어 있는 반면에 수산화 암모늄으로 분산시킨 경우에는 매우 미약한 것을 관찰할 수 있다. 이는 암모늄 반대이온의 경우 필름 형성과정에서 상당부분 증발하여 이온 클러스터(cluster)의 형성 양이 수산화 나트륨의 경우보다 상당히 적음을 시사하고 있다. 또한 수산화 암모늄을 사용하고 중화도가 증가할수록 이 피크의 강도는 서서히 증가하여 위의 관찰을 확인하여 주고 있다.

한편 $2\theta=24^\circ$ 부근에 존재하는 피크는 전형적인 폴리에틸렌의 결정에 의한 것이다. 이 피크의 강도는 수산화 암모늄의 경우가 수산화 나트륨의 그것보다 잘 발달되어 열분석의 결과와 일치한다. 또한 수산화 나트륨의 경우 중화도가 변하더라도 피크의 강도는 별다른 차이가 없으며 반면에 수산화 암모늄의 경우 중화도 증가에 따라 더욱 발달되어 역시 열분석 결과와 일치하고 있다. 수산화 암모늄으로 분산된 시료의 폴리에틸렌 피크를 좀더 면밀히 관찰하면 한 개의 피크가 아니며 22° 부근과 24° 부근의 두 피크로 이루어진 복합피크임을 알 수 있다. 이는 열분석에서 관찰된 바와 같이 서로 다른 두 개의 결정형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

FT-IR 스펙트럼. Figure 4의 FT-IR결과는 분산

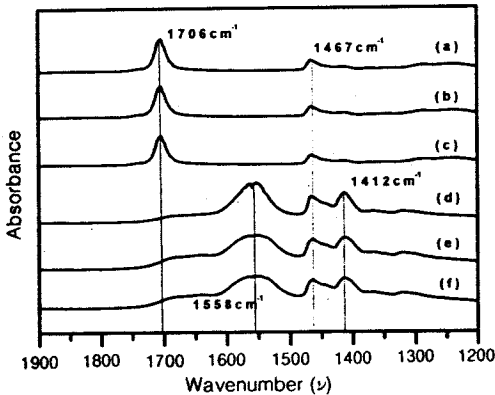


Figure 4. FT-IR spectrum of PEAA: (a) COOH neutralized 12.5% by NH_4^+ , (b) COOH neutralized 25% by NH_4^+ , (c) COOH neutralized 50% by NH_4^+ , (d) COOH neutralized 12.5% by Na^+ , (e) COOH neutralized 25% by Na^+ , and (f) COOH neutralized 50% by Na^+ .

제로 수산화 암모늄과 수산화 나트륨을 사용한 결과의 차이점을 잘 보여주고 있다. 일반적으로 carboxyl (COOH)기는 $\text{C}=\text{O}$ 신축 진동, $\text{O}-\text{H}$ 신축 진동으로 인하여 1700 cm^{-1} 의 흡수영역이 나타난다. 수산화 암모늄으로 분산한 PEAA인 (a), (b), (c)는 이 영역에서 잘 발달된 밴드를 보여주어 상당량의 비이온화 carboxyl기가 존재함을 알 수 있다. 그러나 수산화 나트륨으로 분산한 (d), (e), (f)는 앞의 경우와는 현격한 차이가 있음을 볼 수 있다. 우선 1700 cm^{-1} 의 흡수영역의 밴드가 관찰되지 않으므로 비이온화 carboxyl기가 거의 존재하지 않음을 알 수 있으며 1560 과 1400 cm^{-1} 부근에서 새로운 밴드가 관찰된다. 이중 1560 cm^{-1} 부근의 밴드는 carboxyl기의 비대칭 신축진동 운동에 의한 것으로 해석될 수 있으며 (d)의 경우 구별할 수 있을 정도의 doublet이 관찰되었다. 이 밴드에 대해서는 나트륨 이온의 simple ion pair, ionic multiplet, ionic cluster 등 몇 가지 다른 해석이 존재하지만 모두 나트륨 이온의 용집에 의한 것만은 틀림이 없다. FT-IR의 결과는 전반적으로 앞의 다른 실험들의 결과들과 일치하며 암모늄 이온을 사용하였을 경우 필름 형성과정에서 대부분이 손실되는 것을 보여주고 있다.

수분 흡수 용량. Figure 5는 수분산시킨 후 제조한 필름의 수분 흡수 정도를 시간에 따라 측정한 결

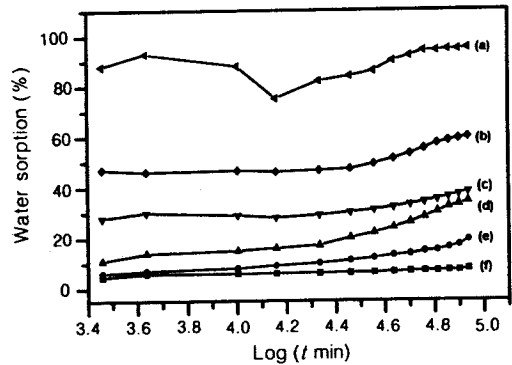


Figure 5. Relative water sorption vs log time: (a) COOH neutralized 50% by Na^+ ($\blacktriangleleft$), (b) COOH neutralized 25% by Na^+ ($\blacklozenge$), (c) COOH neutralized 12.5% by Na^+ ($\blacktriangledown$), (d) COOH neutralized 12.5% by NH_4^+ ($\blacktriangle$), (e) COOH neutralized 25% by NH_4^+ ($\bullet$), and (f) COOH neutralized 50% by NH_4^+ ($\blacksquare$).

과를 보여주고 있다. Figure 5의 (a), (b), (c)는 수산화 나트륨으로 분산시킨 PEAA 필름, 그리고 (d), (e), (f)는 수산화 암모늄으로 분산시킨 필름으로서 거의 수분흡수가 없는 것으로부터 최고 90%의 수분 흡수능을 가진 것에 이르기까지 다양한 결과를 보여주고 있다. 우선 수산화 나트륨으로 중화한 필름이 모든 경우에 있어서 수산화 암모늄으로 중화한 경우 보다 훨씬 큰 수분 흡수능을 보여주고 있어 두 부류 시료의 결정화도 차이가 그대로 반영되고 있음을 보여주고 있다. 또한 수산화 나트륨으로 분산시킨 경우 PEAA의 중화도 정도가 큰 순서대로 (c), (b), (a) 수분 흡수능이 증대되고 그 차이도 확연하여 중화도에 따른 필름의 친수성이 그대로 반영되었음을 알 수 있다. 그러나 수산화 암모늄으로 분산한 (d), (e), (f)의 경우 상대적으로 미소한 차이지만 그 경향성은 반대로서 중화도가 클수록 수분 흡수량이 줄어들고 있다. 이 세 시료의 결정화도 차이는 21-23.3%로서 수산화 나트륨으로 분산시킨 시료와 상대적으로 그 차이의 정도가 크다고 볼 수 없으므로 결정화도에 의한 영향이라고 보기 어렵다. 오히려 현격한 입자크기의 차이에 의한 필름 형성시의 치밀도에 의한 차이의 가능성이 크다고 추정된다.

확산계수. 폴리에틸렌계 이오노머에는 적어도 세개의 상이 존재한다. 첫번째는 이온의 집합체, 두번째

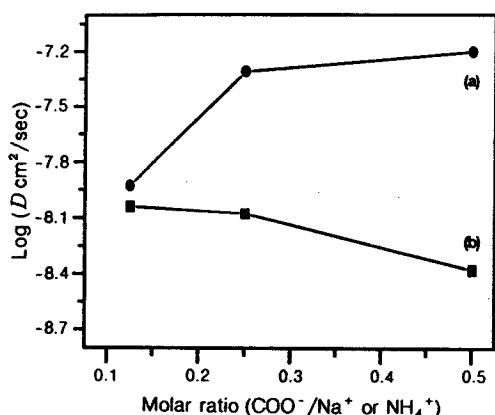


Figure 6. Diffusion coefficients of PEEA: (a) COOH neutralized by Na⁺ (●) and (b) COOH neutralized by NH₄⁺ (■).

는 올레핀 무정형 영역, 세번째는 폴리에틸렌 결정 영역이다. 따라서 확산계수의 차이를 초래하는 정확한 구조적 특징을 적시하기는 대단히 어려운 작업이라고 볼 수 있다. Figure 6에 정리된 urea 수용액에 대한 확산계수 측정결과에 의한 현상적인 특징은 수산화 암모늄으로 분산시킨 것이 수산화 나트륨으로 분산시킨 것보다 더 낮은 확산계수를 보인다는 점이다. 이는 두 종류 시료의 상대적인 결정화도 차이에 의한 것이라고 해석할 수 있다. 그러나 실험 시료 중 가장 낮은 중화도를 보이고 있는 두 시료를 비교하면 DSC결과에 의한 결정화도는 21.5%대 8%로서 다른 중화도의 시료들과 같이 현격한 차이가 있음에도 불구하고 커다란 확산계수의 차이를 보이고 있지 않는 점은 흥미로운 사실이다. 따라서 분산이 된 입자의 크기가 필름 형성에 영향을 미치고 이것이 결과적으로 필름의 확산능력에 일정 부분 영향을 미치고 있다고 추정할 수 있으나 이를 뒷받침할 만한 구체적인 실험적 결과는 얻어내지 못하였다. 수산화 암모늄과 수산화 나트륨으로 분산시킨 각 시료에서의 중화도에 따른 상대적인 확산계수의 변화는 앞서의 수분 흡수능과 동일한 경향을 따르고 있다.

결 론

수산화 암모늄과 수산화 나트륨으로 분산시킨 PEEA 필름의 urea 수용액에 대한 확산거동을 DSC,

WAXD, FT-IR에 의해 측정된 구조적 특징과 수분 흡수능 실험에 의한 필름의 친수성 실험 결과간의 상호 연관성을 찾고자 시도하였다. DSC의 분석 결과에 의한 결정화도는 수산화 나트륨으로 분산시킨 것이 수산화 암모늄으로 분산시킨 경우보다 훨씬 작으며 이는 WAXD의 결과와도 일치하고 있다. 이 두 종류 시료의 가장 큰 차이점은 FT-IR이나 WAXD의 결과에서 보듯이 수산화 나트륨으로 분산시킨 경우에는 확실한 이온성 집합체가 존재하는 반면 수산화 암모늄의 경우 최소한의 양만이 존재한다는 것이다. 이는 필름 형성조건에서 암모늄 반대이온의 경우 대부분 중발, 손실된 결과라고 생각된다. 반대이온의 잔류 여부는 건조된 필름의 수 팽윤도와 같은 친수성의 정도와 확산계수에 절대적인 영향이 있는 것으로 판단된다. 상기한 두 종의 반대이온에 대한 거시적인 차이는 결정화도의 현격한 차이에 의해 설명될 수 있으나 일부의 실험 결과는 결정화도의 차이에 의한 것으로만은 해석하기 어려우며 초기 분산 입자의 입자경 차이 등 제 3의 요인들도 일정한 역할을 하는 것으로 판단된다. 본 연구의 결과 친수성 물질의 확산 barrier로서 폴리에틸렌계 이오노머를 사용할 경우에는 반대이온의 종류와 필름 형성 조건 등을 조절함으로써 상당한 정도의 확산속도 조절이 가능함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. B. G. Kim and J. C. Lee, *Polymer*, **37**, 469 (1996).
2. S. Y. Lee, J. S. Lee, and B. G. Kim, *Polymer Int.*, **42**, 67 (1997).
3. H. B. Kim and M. A. Winnik, *Macromolecules*, **28**, 2033 (1995).
4. S. Kutsunizu, H. Hara, H. Tachino, K. Shimabayashi, and S. Yano, *Macromolecules*, **32**, 6340 (1999).
5. S. W. Bistac, P. Kunemann, and J. Schultz, *Polymer*, **39**, 4875 (1998).
6. M. A. Del Nobile, G. Mensitieri, and L. Nicolais, *Polymer Int.*, **41**, 73 (1996).
7. R. S. Diomar, P. Charter, R. Jerome, and C. E. Williams, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 717 (1997).
8. S. Kutsunizu, N. Nagao, K. Tadano, H. Tachino, E. Hirasawa, and S. Yano, *Macromolecules*, **25**, 6829 (1992).
9. Y. M. Weng, M. J. Chen, and W. Chen, *International*

- Journal of Food Science Technology*, **32**, 229 (1997).
10. B. P. Grady, *Macromolecules*, **32**, 2983 (1999).
 11. T. J. Potts, *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, **46**, 303 (1963).
 12. G. W. Watt and J. D. Chrisp. *Analytical Chemistry*, **26**, 452 (1954).
 13. M. A. Del Nobile, G. Mensitieri, and L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1269 (1995).
 14. S. Kutsumizu, N. Nagao, K. Tadano, H. Tachino, E. Hirasawa, and S. Yano, *Macromolecules*, **25**, 6829 (1992).
 15. Y. Tsujita, K. Shibayama, A. Takizawa, T. Kinoshita, and I. Uematsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1307 (1987).
 16. M. Kohzaki, Y. Tsujita, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *J. Appl. Phys. Sci.*, **32**, 2393 (1987).
 17. F. C. Wilson, R. Longworth, and D. J. Vaughan, *Polymer. Prepe. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **9**, 505 (1968).
 18. R. Longworth and D. J. Vaughan, *Nature*, **218**, 85 (1968).