

## 비결정 폴리아마이드에 대한 유기화합물의 흡착 특성 연구

이명훈

한국포장시스템연구소

### Sorption of Organic Penetrants by Amorphous Polyamide

Myung Hoon, Lee

Institute of Korea Packaging Systems

#### Abstract

Sorption studies involving the sorption of n-propanol by an Amorphous Nylon(Nylon 6I/6T) were carried out as a function of sorbate vapor activity at 23 °C.

Vapor activity levels from 0.035 to 0.91 were investigated to evaluate the concentration dependency of sorption mechanism. Sorption behavior of propanol by Nylon 6I/6T showed distinctive two mode sorption phenomena as a function of Vapor activity. At Vapor activity levels below  $a=0.11$ , equilibrium sorption was achieved within a short period of time(less than 20hrs), which can be interpreted as following a Fickian diffusion model.

A Langmuir-Flory-Huggins Dual Mode Sorption model can also be applied at these concentration levels. However, for Vapor activities above  $a=0.11$ , the sorption process appeared to be non-Fickian and resulted in a lack of equilibrium being attained.

Key words: Sorption amorphous polyamide.

#### 1. 서론

지난 수십년 동안, 고차단성 플라스틱 材料의 사용량이 食飲料 包裝에 있어서 기존의 유리용기나 금속용기를 대체하면서 엄청나게 증가하고 있다.

플라스틱 包裝의 이점은 매우 많은데,

예를 들면 低價, 輕量, 다양한 기계적응성, 투명성, 유연성, 食品과 직접촉성 그리고 편의성과 마이크로웨이브 적응성으로 인한 일반 소비자의 선호 등을 들 수 있다. 그렇지만 플라스틱 包裝을 사용함으로써, 제품과 포장이 상호작용을 일으키는 불합리한 점도 간과해서는 안된다.

이 논문은 개스, 유기화합물, 수분 혹은 기타 저분자 화합물 등의 전이에 대하여 기본적인 사항을 다루었는데 주로 i) 제품으로부터 포장으로 혹은 ii) 외계로부터 포장을 통하여 제품으로 전이되는 것 등이다.

특정 물질전달(침투) 공정은 침투농도, 온도, 그리고 시간과 평형상태 그리고 침투물과 포장재 시스템의 구조 등에 많은 영향을 받는다. 그러므로 폴리머 구조, free Volume, Chain Stiffness 혹은 분절운동 그리고 폴리머의 active site의 유용성, 이외 침투물(개스, 수분, 유기물)의 물리화학적 특성들이 흡착의 메카니즘을 결정짓고 이에 따라 폴리머의 기계적 특성이나 전이 등의 문제도 결정된다.

예를 들면, 비결정폴리아마이드(Nylon 6I/6T)의 기계적 특성과 수분의 전이 흡착에 대한 연구결과는 같은 조건에서 반결정폴리아마이드와 비교해 볼 때 매우 불규칙적인 행태를 보이는 것으로 판명되었다. 반결정 polyamide(Nylon 66)에서는 산소침투율이 폴리머의 잔존 수분량과 비례하여 증가하는 반면 amorphous polyamide에서는 감소하고 있다. 또한 인장 모듈러스는 Nylon 66의 경우 수분 흡습량이 증가함에 따라 감소하는 반면 amorphous polyamide에서는 수분 흡습량이 증가함에 따라 인장모듈러스도 증가한다.

이러한 현상은 amorphous polyamide에 있어서 water의 Sorption mode가 semicrystalline PA의 경우와는 다르며 Polymer morphology에도 다른 영향을 끼친다는 것을 알게 해준다.

Amorphous PA의 이러한 행태는

Hernandez 등으로 하여금 이 폴리머의 수분침투 메카니즘을 연구하게 만들었는데, 이들은 Sorption 공정을 규명하기 위하여 Langmuir와 Flory-Huggins式에 근거를 둔 dual mode 흡착모델을 응용하였다. 폴리머에 의해 흡수된 수분총량은 Langmuir type에 의한 수분 합계와 Flory-Huggins 모델에 의한 Solution Component의 합계를 종합한 것으로 나타난다.

Water activity가 0.1 미만에서는 비록 폴리머의 수소결합 위치중 아주 작은 몰분율을 차지(2.3%)하고는 있으나 수분이 amide bond에 선택적으로 결합하게 된다. Langmuir式에 있어서 Water Vapor의 比率은 낮은 수치의 Water activity에서는 정확하게 들어 맞으며 흡습수분 총량의 약 4% 정도를 차지하는 것으로 알려졌다. Water activity가  $0.3 < a_1 < 0.4$ 일 때는 수분분자들이 서로 달라 붙게 되는데 이 모델을 식으로 나타내면  $V_1 = V_1^L + V_1^{FH}$ 이다. 이때  $V_1$ 은 폴리머 내 수분의 총 부피이며 기호 L 및 FH는 각각 Langmuir와 Flory-Huggins 수분 흡착량을 나타낸다.

이것을 다른 식으로 변형하면

$$\frac{V_1^L}{1 + Ba_1} \text{ 으로 표시하며 이는 다시}$$

$a_1 = \exp[\ln V_1^{FH} + (1 - V_1^{FH}) + x(1 - V_1^{FH})^2]$ 으로 나타낸다. 이때  $a_1$ 은 Water activity,  $x$ 는 Flory-Huggins 계수이며 K 및 B는 Langmuir式의 계수이다.

Water activity의 함수로써 Nylon 6I/6T의 산소침투량에 관한 데이터는 Polymer에서 산소의 용해도 및 확산계수를 산출하는데 사용된다.

Water activity의 함수로서 산소용해도 값의 확실한 결정은 Nylon 6I/6T에서의 산소용해도가 다음의 2가지 요소로서 이루어 진다는 것을 분명하게 암시해 준다.

첫째는 polymer격자내에 단순용해됨으로서 수분 분자량의 존재여하에 영향을 받지 않는 경우이며 둘째는 Polymer의 active sites와 관련된 경우이다. 단순용해의 경우는 총 산소용해도(20% at 11.9 °C, 21% at 22. °C, 18% at 40.3°C)의 대략 20% 정도를 차지하고 있는데 이 수치는 산소의 부분압이 0.21 atm인 경우에서의 수치이다.

Polymer/Water 시스템에 있어서 산소의 용해도는  $V_1^L$ 과 관련이 있는데  $V_{O_2} = V^* - FV_1^L$ 로 표시된다.

이때  $V_{O_2}$ 는  $a_1$ 의 함수로서 Polymer의 산소용해도,  $V^*$ 는 건조 polymer에 있어서 산소 용해도,  $F$ 는 dry condition일 때 산소 흡습치와 Water activity가 1일때 Langmuir 흡습모드에 의한 수분의 fraction Volume과 관련이 있는 인자이다.

Dry Condition 時 폴리머에 용해된 산소 총량의 80%가 Polymer격자의 active site에 수분분자가 결합함으로써 치환된다는 사실은 Nylon 6I/6T에서 산소 용해도의 매카니즘을 논할 때 active sites가 매우 중요한 요소라는 것을 시사해 준다.

이러한 결과는 분자의 크기가 polymer, water, oxygen의 3중 성분시스템에서는 최종 평형 흡습치를 결정하는데 있어서 꽤 중요한 요소라는 것을 암시해 준다.

Sorbates의 분자량과 PE의 active sites의 定量的 상관관계는 Gedraitite에 의해 규명된 바 있는데 이는 n-haxane 및 isopropanol에 용해된 저분자량의 化合物이 PE에 흡습되는 과정을 연구한 것이다.

親水性 Polymer의 산소 용해도와 수분의 mass transport 영향을 규명한 몇가지 자료를 제외하고는 아직 amorphous polyamide와 같은 親水性 polymer의 organic penetrants의 sorption에 대한 최종 평형 흡습량을 측정하는데 있어서 sorption sites의 size distribution의 중요성을 다룬 자료가 보고된 바 없다. 또한 친수성 폴리머의 organic penetrants의 용해도 및 확산에 있어서 흡습 water의 영향 및 Polymer/Water Vapor/organic Vapor의 3중 시스템에 대한 최종 평형 흡습을 결정하는데 polymer 격자의 active sites의 중요성을 다룬 자료가 부족한 실정이다. 따라서 이 논문은 친수성 폴리머 구조에 있어서 organic penetrants의 흡습과 확산에 따른 제반요소 및 organic penetrants에 대한 친수성 폴리머 membranes의 permeability 및 Vapor activity의 효과 등에 있어서 보다 나은 이해를 돕고자 마련된 것이다.

실제 적용하기 위해서는, Sorption Parameter와 Sorbates molecules의 분자량과의 상관관계를 다룬 실험데이터는 접촉면에서의 penetrants Solubility와 이와 분자량에 대한 정보에 의해 Polymer matrix에 있어서 penetrants의 solubility를 산출하는데 사용될 수 있을 것이다.

이는 또한 특수용도에 있어서 차단 특성을 설계할 수 있는 방법을 제공할 수도 있을 것이다. 예를 들면, 주스류 포장에 있어서 sorption에 의한 flavor 손실문제라든지 제약포장에 있어서 성분의 sorption에 의한 제품성능의 변질문제 등을 방지할 수 있을 것이다.

## II. 실험재료 및 방법

### film

Nylon 6I/6T(Dupont De Nemours & Co.): hexamethylene diamine과 isophthalic(70%) 및 terephthalic(30%)로 합성

### penetrants

n-propanol

### 평형 등은 흡습곡선 data

data는 Cahn Electrobalance, Model 2000(Cahn Instruments Inc. Cerrito, CA)를 이용하여 얻는다. 일정 농도의 organic Vapor로 조정된 질 소개스의, stream은 polymer film으로 organic penetrant의 평형상태로 조정된다.

$a_1 > 0$ 인 때의 평형흡습 연구에 대해서는 실험장치가 요구되는 water activity에 맞춰 시료용 film을 둘러싼 gas phase로 조정되고 이에 따라 organic penetrants의 농도도 결정된다.

### 용해도 및 확산도 Data: 실험과정

흡습량 측정은 Continuous flow method에 의해 Cahn-Electrobalance로 측정된다. Nylon 6I/6T의 organic penetrants의 흡습에 대한 Water

activity의 영향을 규명하기 위하여 film sample은 실험전에 요구되는 Water activity에 맞도록 처리되어야 한다. Polymer film과 gas phase의 평형상태(일정 Water activity하에서)는 electrobalance에 끼워진 film sample에 의해 이루어진다.

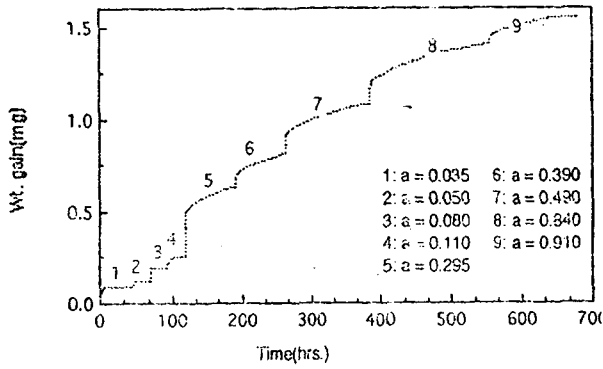
흡습량 측정을 위해, 실험장치는 특정 Water activity 및 organic penetrant 농도에 맞춰 test film을 둘러싼 gas phase가 되도록 조정된다. Gas stream은 요구되는 Water activity와 penetrant 농도치를 얻기 위하여 wet 및 dry gas 성분을 mix하여 형성된다. 그리하여 평형용해도 및 확산계수는 Water activity의 함수로서 Weight gain을 측정함으로써 얻어진다.

실험조건은 Water activity 0~1.0까지를 Cover한다.  $a_w$ 의 함수로서 Solubility data는 one organic penetrant level에서 결정된다. 별도 명시사항이 없는 한 모든 Sorption study는 23°C에서 행하여 진다.

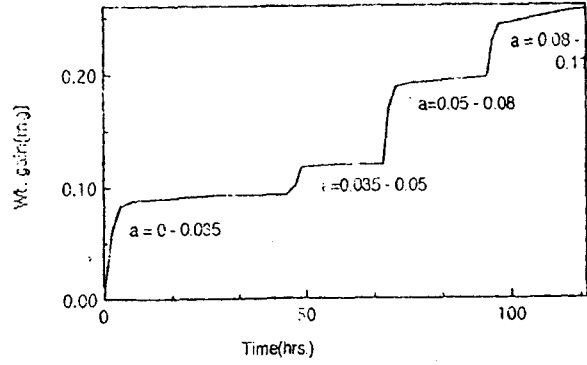
## III. 결과 및 고찰

비결정 나일론(Nylon 6I/6T)에 대한 n-Propanol의 침투특성 분석 실험은 23°C에서 Vapor activity를 단계적으로 변화시키면서 이루어졌다.

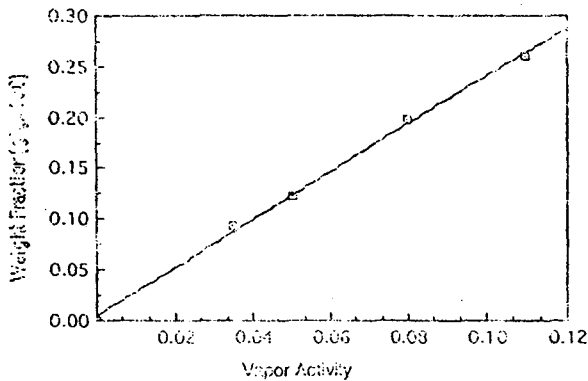
그림1은 전과정의 Sorption Profile을 도시한 것으로서 Vapor activity가 0.11 이하에서는 매우 빠른 시간에 평형상태에 도달하여 전형적인 Fickian rule을 따르고 있음을 보여준다. 즉, 확산계수(Diffusion Coefficient)는 시간의 함수가



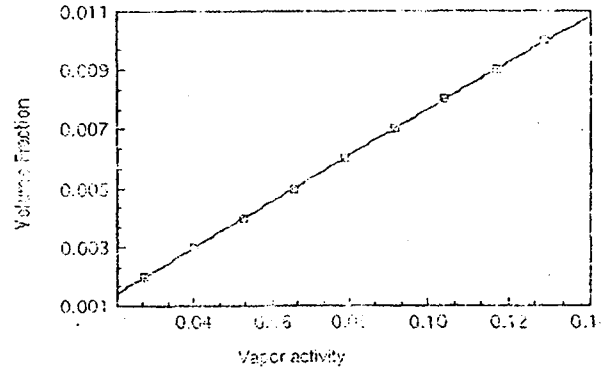
〈그림1〉 Successive interval sorption of n-propanol into Nylon 61/6T at 23°C (a=0-0.91)



〈그림2〉 Successive interval sorption of n-propanol into Nylon 61/6T at 23°C (a=0-0.110)



〈그림3〉 Experimental sorption isotherm for propanol in Nylon 61/6T at low vapor activities (a < 0.11)



〈그림4〉 Flory-Huggins plot when  $\chi = 1.6$ , from the equation  $\ln a = \ln V_1 + V_2 + V_2$

아니라 Vapor농도의 함수라는 것이다. Berens과 Hopfenberg는 1997년에 PVC에 대한 극성 Penetrant의 Sorption mechanism을 실험한 바, 낮은 Vapor activity에서는 Fickian Process를 따르고 높은 Vapor activity에서는 비정상적인 relaxation Process를 보인다고 발표하였는데, Nylon 61/6T에 대한 amorphous polyamide의 Sorption mechanism을 규명한 Hernandez의 보고와는 다른 결과로서 구체적인 원인 규명이 또다른 연구 숙제로 떠오르고 있다. Vapor activity가 0.11을 경계로 하여 뚜렷하게 다른 Sorption

mechanism을 보이므로 이를 각각 분석하였다.

1) V.A 0.11이하에서의 Sorption behavior 분석

그림2는 V.A 0.11이하의 Sorption profile을 연속 도시한 것으로서 최초 및 최종 농도  $C_i, C_f$ 의 간격이 작은 경우 평형 상태는 10~12시간 이내에 이루어지며 완벽한 Fickian diffusion process가 관찰된다. 이는 film내에서 Stress-relaxation과정이 생기기 전에 Fickian diffusion이 완성되기 때문이라고 판단된다. 즉 이 구간에서는 Fickian 여부를 떠나서

Vapor의 농도가 Sorption의 침투 특성을 결정한다고 여겨진다.

그림3은 각 단계에서 얻은 Weight fraction( $W_i$ )를 Vapor activity의 함수로서 도시한 것으로서 선형 관계를 보여주고 있다.  $W_i$ 는 다음과 같이 나타나며  $W_s$ 는 침투물의 무게를  $W_p$ 샘플의 무게를 의미한다.

$$W_i = W_s$$

$$W_s = W_p$$

이것은 두가지 의미로 해석할 수 있는데 첫째는 0.11 이하의 낮은 Vapor activity에서는 필름에 n-propanol의 용해가 Henry의 법칙에 따른다는 것이며 둘째는 Flory-Huggins式이 낮은 Vapor activity에서 유사 선형(quasi-linear) 형태로 나타나며 Langmuir式의  $1+6p$ 라는 변환인자로 단순화시킬 수 있으므로 Langmuir-Flory-Huggins 모델을 적용시킬 수 있다는 것을 의미한다.

## 2) V.A 0.11이상에서의 Sorption behavior 분석

Bagley 와 Long(1958)은 ethyl cellulose에 acetone 을 침투시킬때 "2단계" 흡수과정이라고 나타났다고 발표한 바 있다.

2단계 흡수과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. Polymer가 Vapor에 접촉되어 있을 경우 Vapor가 Polymer에 침투하여 Polymer가 부풀게 된다. 부풀은 Polymer내에서는 활발한 Segmental Motion이 일어나 Polymer 분자간의 간격이 벌어지게 되며 이것은 결국 오랜 시간 동안의 relaxation으로 이어진다. 이러한 이론은 n-Propanol / 비결정 나이론 시스템에도 적용되는데 초기흡수단계

에서는 n-propanol 농도구배가 주요 driving force가 되며 후속단계에서는 Fickian diffusion에 지배받게 된다.

이 과정에서 n-propanol의 농도가 Swelling Stress를 일으킬 정도까지 높아지면 비결정 나이론 구조에 점차 Swelling현상이 일어나게 되며 이로 인해 추가적인 흡수가 일어나게 된다. 이 Swelling-relaxation 과정은 비록 Fickian process가 비결정 나이론내에 propanol의 농도가 균일해질지라도 계속 된다.

위에서 언급한 바와 같이 2단계 흡수과정의 V.A 0.11이상인 경우 관찰되고 있다.

1단계의 흡수는 기본적으로 Fickian Process에 의해 조절 되므로 총흡수가 Fickian 모델에 부합되지 않는다 하더라도 정확한 확산계수로 이용될 수 있다.

2단계의 흡수는 전적으로 relaxation에 의해 지배되므로 Kinetic 과 equilibrium 인자는 장시간의 Sorption data로부터 얻어질 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. Bagley, F and F. A. Long., 1955. J. Am. Chem. Soc., 77, 2172
2. Gedraitite, G. B., A. P. Martin and V. A. Shlyapnikov, 1989. Eur. Polym. J., 25:39
3. Hernandez, R. J., J. R. Giacini and A. L. Baner, 1986. J. Plastic Film and Sheeting, 2(3):187.
4. Michaels. A. S., W. Vieth and J. Barrie, 1963. J. Appl. Phys., 34(1), 1, 13.
5. Peterlin, A. 1975. J. macromol. sci. physics, B 11, 57.