

물에서의 폴리에틸렌계 아이오노머 입자 특성과 용액 거동

呂相仁 · 禹圭煥*

서울대학교 화학교육과
(1998. 5. 26 접수)

Characterization and Solution Behavior of Polyethylene-based Ionomer Particles in Water

Sang-Ihn Yeo and Kyu Whan Woo*

Department of Chemistry Education, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received May 26, 1998)

요 약. 정적 광산란, 동적 광산란, 점성도 실험을 통해 수용액에서 안정한 콜로이드를 형성하는 폴리에틸렌계 아이오노머 입자의 질량평균분자량(M_w), 관성회전반경(R_g), 2차 비리얼계수(A_2), 유체역학적 반경(R_H), 크기 분포, 고유 점성도 등이 측정되었다. 측정값을 토대로 아이오노머 측기 구성에 따른 입자의 특성과 용액 거동을 조사하였다. 카르복시산염의 함량이 높은 아이오노머는 chain stiffness, R_H , R_g 가 크고, 아마이드기 함량이 높은 아이오노머는 크기가 작고, 고분자 사슬이 조밀한 구조의 입자를 형성하였다. 또한 CMC 부근의 매우 묽은 농도 영역에서 확산계수와 점성도의 농도 의존성은 아마이드기가 도입된 아이오노머와 그렇지 않은 아이오노머에서 서로 상반되는 경향성을 보여, 수용액에서 형성된 아이오노머 입자간의 상호 작용이 아이오노머에 도입된 측기 구성에 따라 크게 달라짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT. In this study, various thermodynamic and hydrodynamic parameters characterizing the solution properties of polyethylene ionomer particles in water were determined at 30°C by means of light scattering and viscosity measurements. Based on the experimental data, we investigated the solution behavior of three kinds of polyethylene ionomers, which are different in composition of the pendant ionic groups of COOK, COOH and CONH₂, and characterized their particle properties. Ionomers containing 7.6 mol% potassium salt only behave as flexible coils in a relatively good solvent state. On the other hand, two ionomers containing 3.8 mol% amide group together with potassium salt form the compact particles. In addition, the concentration dependence of the effective diffusion coefficient (D_{eff}) and the reduced viscosity of the latter ionomers showed the opposite trend from the former, indicating that the composition of the pendant ionic groups have a great influence on the interparticle interaction of ionomers formed in water.

서 론

아이오노머(ionomer)는 비극성 고분자 사슬에 부분적으로 또는 전부 중화시킨 소량의 친수성 산 그룹(카르복시산, 술폰산 등)이 1-10% 정도 포함되어 있는 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)의 일종으로 범용 또는 엔지니어링 플라스틱에 비해 저온 물성과 열분할 특성이 매우 뛰어나며, 금속과 유리는 물론 유기물에도 뛰어난 접착성을 보여 필름, 코팅 분야에 대단히 넓게 응용되고 있다.¹⁻⁴ 고분자전

해질(polyelectrolyte)의 용액과는 달리 대부분의 아이오노머에 대한 연구는 고체 상태에서 이루어 졌고, 아이오노머 용액에 대한 연구는 많지 않았다.⁵⁻⁸ 아이오노머 용액에 대한 본격적인 연구는 1980년대 lightly sulfonated polystyrene의 개발과 더불어 시작되었지만, 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로푸란(THF)과 같은 유기 용매로 한정되어 있고 수용액에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 이처럼 아이오노머 용액에 대한 연구가 폭넓게 이루어지지 못

한 이유는 아이오노머가 몇 가지 유기 용매에만 제한적으로 용해되고, 상업적으로 응용되고 있는 대부분의 아이오노머가 Surlyn resin,⁹ Nafion membrane¹⁰과 같이 고체 상태로 이용되고 있기 때문이다. 특히 최근에는 환경 보호와 경제적인 이유로 유기 용매 대신 물이 주용매로 사용되는 산업이 큰 관심을 끌고 있다. 따라서 물에 용해되거나 분산될 수 있는 다양한 아이오노머의 개발과 수용액에서의 아이오노머의 특성에 대한 연구가 절실히 요구된다고 하겠다.

최근 폴리(에틸렌-co-메틸아크릴레이트) 공중합체의 에스테르기를 가수분해하는 방법으로 카르복시산염, 아마이드 등의 새로운 측기를 도입한 아이오노머가 개발되었으며, 물-에탄올 혼합액에서의 아이오노머 막의 팽윤 및 투과 증발 거동이 조사되었다.¹¹ 형광(fluorescence) 및 광산란 측정을 통해 수용액에서 폴리에틸렌 아이오노머가 안정한 콜로이드 상태로 존재하고 있음이 조사되었고,¹² 다중 분산된 아이오노머의 수용액에서 안정한 콜로이드 입자가 형성되는 과정에 대한 메커니즘도 제시되었다.¹³

본 연구에서는 측기 조성이 다른 세 가지 폴리에틸렌 아이오노머 수용액에 대해서 동적 광산란, 정적 광산란, 점성도 실험을 수행하여, 안정한 폴리에틸렌 아이오노머 입자의 유체 역학적 반경, 입자의 크기 분포, 아이오노머 입자의 질량평균 분자량, 관성회전 반경, 2차 비리얼 계수, 고유 점성도 등을 측정하였다. 또한 측정된 아이오노머의 용액 성질과 아이오노머 측기 조성의 관련성, 사슬 강성도(chain stiffness)에 대하여 조사하였다.

실 험

아이오노머 수용액의 제조. 본 연구에 사용된 폴리에틸렌계 아이오노머는 poly(ethylene-co-methylacrylate) (PE-7.6AM)의 가수분해 및 암모놀리시스에 의해 제조되었으며,¹¹ 도입된 측기의 종류와 조성은 원소 분석에 의한 질소 함량, 원자흡광분석에 의한 칼륨 함량 분석 및 적외선 분광법에 의해 결정되었다. 본 연구에 사용된 아이오노머의 측기의 종류와 조성을 Table 1에 나타내었다. PE-7.6KAA는 어미 고분자(parent polymer)인 PE-7.6MA의 에스테르기가 모두 가수분해되어 7.6몰%의 카르복시산염(COOK) 형태로 존재하는 아이오노머이다. PE-3.8KAA-

Table 1. Contents of pendant ionic groups in the three kinds of polyethylene ionomers used in this study

Ionomer	Pendant ionic groups (mol%)		
	COOK	COOH	CONH ₂
PE-7.6KAA	7.6	-	-
PE-3.8KAA-3.8AM	3.8	-	3.8
PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM	2.3	1.5	3.8

3.8AM은 3.8몰%의 카르복시산염과 3.8몰%의 아마이드기(CONH₂)가 포함된 아이오노머이고, PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM은 2.3몰%의 카르복시산염, 1.5몰%의 카르복시산(COOH), 3.8몰%의 아마이드기가 포함된 아이오노머이다.

광산란 측정. 동적 광산란과 정적 광산란 실험은 Brookhaven Instruments BI-9000AT digital correlator가 장치된 photon correlation spectrometer를 사용하여 수행하였고, Melles Griot사의 He/Ne laser를 이용하여 수직 편광된 632.8 nm의 빛을 광원으로 사용하였다. 모든 실험은 30°와 155° 사이의 산란각에서 수행하였으며 실험 온도는 30°C를 유지하였다. 동적 광산란 실험에서는 측정된 자체 상관 함수를 cumulant 방법과 CONTIN 프로그램을 사용하여 분석하였다. 정적 광산란에서 아이오노머 용액의 Rayleigh ratio (R_{θ})는 표준 용매로 톨루엔을 사용하여 다음 식에 의해 보정하였다.

$$R_{\theta} = (I_{\theta}/I_{\text{tol}})R_{\text{tol}} \quad (1)$$

여기서 I_{θ} 와 I_{tol} 는 각각 아이오노머 용액과 톨루엔의 산란 세기이고, R_{tol} 는 톨루엔의 Rayleigh ratio이다. 632.8 nm에서의 R_{tol} 값은 문헌값 $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 을 사용하였다.¹⁴ 또한 각 아이오노머 용액에 대한 비굴절률증가(specific refractive index increment) (dn/dc)는 Wyatt/Optilab 903 interferometric refractometer를 사용하여 측정하였으며, 그 결과 PE-7.6KAA, PE-3.8KAA-3.8AM, PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM에 대하여 각각 0.174, 0.193, 0.187 cm^3/g 이 얻어졌다.

점성도 측정. 고유 점성도(intrinsic viscosity)는 순수한 물에 대해 flow time이 $30 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 에서 185.38초인 Ubbelohde type capillary viscometer를 사용하였다. 사용된 용액은 저장 용액(stock solution)을 희석하였으며, 희석한 용액이 충분히 균일해지도록 3일 이상 밀폐하여 보관하였다. 점성도를 측정하기 직전

에 0.22 μm Millipore filter를 통해 용액이 점성도계로 바로 들어가도록 여과하였다.

결과 및 고찰

아이오노머 입자의 질량평균 분자량(M_w), 관성회전 반경(R_g), 2차 비리얼 계수(A_2)는 정적 광산란 실험을 통해 얻어졌다. 정적 광산란 실험에서 과잉 시간평균 산란광의 세기인 Rayleigh ratio $R(q)$ 가 측정되며, 묽은 용액에서는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{KC}{R(q)} \approx \frac{1}{M_w} (1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2) + 2A_2C \quad (2)$$

$$K = 2\pi n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda^4) \quad (3)$$

$$q = (4\pi n / \lambda) \sin(\theta/2) \quad (4)$$

여기서 n , dn/dc , N_A , λ , θ 는 각각 용매의 굴절률, 비굴절률증가, 아보가드로수, 진공에서의 입사광의 파장, 산란각이다. q 는 산란벡터이고 Rayleigh ratio $R(q)$ 는 산란 벡터와 농도의 함수이다. 농도와 산란각에 따른 $R(q)$ 를 측정한다. Zimm plot¹⁵에서 M_w , R_g , A_2 를 결정하였고, 그 결과는 Table 2에 제시하였다. 본 연구에서 얻은 전형적인 Zimm plot을 Fig. 1에 나타내었다.

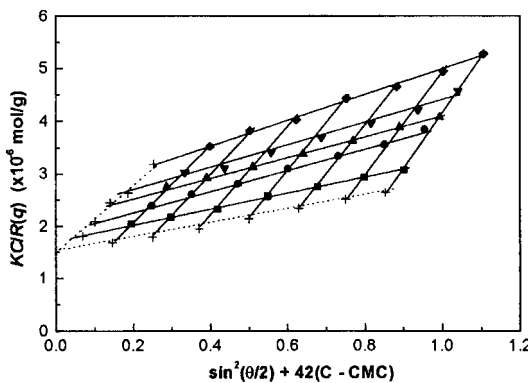


Fig. 1. Typical Zimm plot of PE-7.6KAA ionomers in water.

Table 2. Solution properties of the polyethylene ionomer particles in aqueous solution

Ionomer	$10^{-5} M_w$ (g/mol)	$10^5 A_2$ (cm ³ mol/g ²)	R_g (nm)	R_H (nm)	R_g/R_H	$\langle R_g^2/M \rangle^{1/2}$ Å/(g/mol) ^{1/2}	k_f (cm ³ /g)	$[\eta]$ (cm ³ /g)	R_e (nm)	R_H/R_e
PE-7.6KAA	6.1	14.0	64.3	40.7	1.58	0.82	172	17.6	11.9	3.4
PE-3.8KAA-3.8AM	11.6	3.56	32.3	35.8	0.90	0.30	75	13.9	13.7	2.6
PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM	6.7	5.13	28.8	26.6	1.08	0.35	65	13.4	11.3	2.4

Table 2에서 측기인 COOK와 CONH₂의 함량이 같은 PE-3.8KAA-3.8AM의 M_w 가 다른 두 아이오노머의 M_w 보다 약 2배로 더 많은 개수의 아이오노머 분자가 회합체를 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 아미드가 도입된 PE-3.8KAA-3.8AM, PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM와 PE-7.6KAA 아이오노머 입자를 비교했을 때, M_w 에 비해 R_g 가 작아 아미드 그룹이 도입되면 아이오노머 입자를 이루는 고분자 사슬이 밀집됨을 알 수 있다.

아이오노머 입자의 확산계수(D), 유체 역학적 반경(R_H), 크기 분포는 동적 광산란 실험을 통해 얻을 수 있다. 동적 광산란 실험에서 측정되는 자체 상관함수 (autocorrelation function) $G_2(q, t)$ 와 규격화된 전기장 상관함수 (normalized electric field autocorrelation function) $g_1(q, t)$ 는 다음과 같은 관계가 있다.

$$G_2(q, t) = B(1 + \beta |g_1(q, t)|^2) \quad (5)$$

여기서 B 는 감소하는 자체 상관함수의 측정된 바탕선(measured baseline)이고, β 는 0과 1 사이의 값을 가지는 coherence factor이다. 상호작용이 없고 단순 분산(monodisperse)된 입자의 경우에 $g_1(q, t)$ 은 single exponential function이다.

$$g_1(q, t) = \exp(-t/\tau) \quad (6)$$

$$\Gamma = 1/\tau \quad (7)$$

여기서 Γ 는 자체 상관함수의 이완 시간(relaxation time, τ)의 역수로 지수감소율(exponential decay rate)로 정의된다. Γ 는 확산 계수, D (cm² s⁻¹)와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Gamma = Dq^2 \quad (8)$$

여기서 q 는 산란 벡터이다.

그러나 다중 분산(polydisperse)된 분자량 분포를 가지는 고분자의 경우 자체 상관함수에서 지수 감소를 Γ 를 구하는 방법은 단순 분산에 비해 복잡해진

다. 본 연구에서는 측정된 자체 상관함수를 cumulant 방법과 CONTIN 프로그램을 이용하여 분석하였다.

Cumulant 방법에서는 single-exponential 상관함수로부터 벗어나는 정도를 cumulant 전개, 즉 $\ln |g_1(q, t)|$ 의 테일러 전개(Taylor expansion)로 나타내며, 상호 작용이 없는 작고, 등방성인 입자의 다중 분산계에 대해서는 식 (9)과 같이 주어진다.¹⁶⁻¹⁷

$$\ln |g_1(q, t)| = -\bar{\Gamma}t + (1/2!)\mu_2 t^2 - (1/3!)\mu_3 t^3 + \dots (9)$$

본 연구에서는 second-order cumulant fit으로부터 구한 first cumulant $\bar{\Gamma}$ 와 q^2 의 그래프의 기울기(식 (8))로부터 유효 확산 계수 D_{eff} 를 구하였고, 평균 지수 감소율 $\bar{\Gamma}$ 의 분포폭인 second cumulant μ_2 로부터 다중 분산도(polydispersity)를 구하였다. 다중 분산도는 PE-7.6KAA, PE-3.8KAA-3.8AM, PE-2.3KAA-3.8AM 아이오노머의 경우 각각 0.25, 0.18, 0.17 정도로 넓지 않은 분포를 가졌다.

측기 조성이 다른 세 가지 폴리에틸렌 아이오노머 수용액에서 아이오노머 입자에 대한 유효 확산 계수를 Fig. 2에 나타내었다. 고분자 농도(C)에서 CMC (critical micelle concentration)를 뺀 농도 값을 아이오노머 입자의 농도로 정하였다.¹³ Fig. 2에서 세 가지 아이오노머의 D_{eff} 는 농도 의존성이 크지 않음을 알 수 있다.

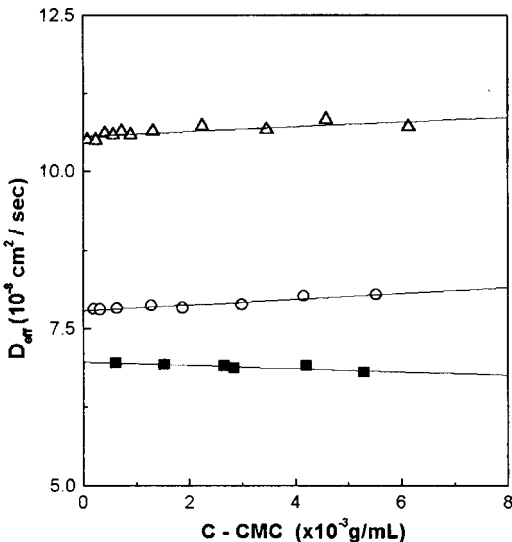


Fig. 2. Effective diffusion coefficient (D_{eff}) of the ionomer particles formed in water: PE-7.6KAA (■), PE-3.8KAA-3.8AM (○), PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM (△).

유한 농도(finite concentration)에서 얻어지는 상호 확산계수(mutual diffusion coefficient, D_m)¹⁸는 식 (10)과 같이 전개될 수 있다.¹⁹

$$D_m = D_0 (1 + k_D C + \dots) (10)$$

여기서 D_0 는 유한 농도에서 측정된 D_m 를 농도 0으로 외삽할 때의 상호 확산계수이고, k_D 는 농도계수(concentration coefficient)이다. 물은 용액에서 k_D 는 열역학적(thermodynamic) 성분과 유체역학적(hydrodynamic) 성분을 포함한다.

$$k_D = 2A_2 M_w - k_f - v_2 (11)$$

여기서 A_2 는 2차 비리얼계수(second virial coefficient), M_w 는 확산종(diffusing species)의 질량평균 분자량(weight-average molecular weight), k_f 는 1차 마찰계수, v_2 는 고분자의 부분 비부피(partial specific volume)이다. 식 (11)을 식 (10)에 대입하고, 부분 비부피에 의한 적은 기여를 무시하면 식 (12)를 얻을 수 있다.²⁰

$$D_m = D_0 (1 + (2A_2 M_w - k_f)C + \dots) (12)$$

두 항 $2A_2 M_w$ 와 k_f 의 상대적인 값은 고분자 용액에서 용매의 성질에 대한 척도로 사용할 수 있다. 좋은 용매인 경우 $2A_2 M_w$ 와 k_f 의 차이가 크고, 나쁜 용매인 경우 $2A_2 M_w$ 와 k_f 의 차이가 작다.¹⁹ 실험 온도인 30°C에서 본 연구에 사용된 세 가지 아이오노머 입자에 대해 물은 좋은 용매라고 할 수 없으며, 세 가지 아이오노머 입자에 대한 k_f 값은 Table 2에 제시하였다. 식 (10)에 의해 구해진 D_0 를 Stokes-Einstein 관계식(식 (13))에 대입하여 아이오노머 입자의 유체 역학적 반경(hydrodynamic radius, R_H)을 계산하였고, 결과를 Table 2에 제시하였다. Table 2에서 카복시산염의 함량이 높은 아이오노머일수록 유체 역학적 반경이 큰 것을 알 수 있다.

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0} (13)$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수, η_0 는 용매의 점성도이다. Fig. 3은 농도가 비슷한 세 종류의 아이오노머에 대한 CONTIN 분석 결과를 나타낸 것이다. PE-7.6KAA 아이오노머 입자의 경우 유체 역학적 반경이 다른 두 아이오노머의 크기보다 더 작은 것에서부터 더

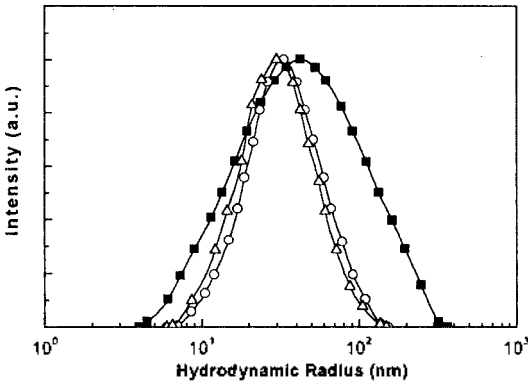


Fig. 3. Hydrodynamic radius distribution of the ionomer particles at the nearly same concentration: PE-7.6KAA (■) at 4.5×10^{-3} g/mL, PE-3.8KAA-3.8AM (○) at 4.6×10^{-3} g/mL, PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM (△) at 5.0×10^{-3} g/mL.

큰 것까지 넓게 분포되어 있음을 알 수 있고, 평균 유체 역학적 반경이 43.5 nm, 다중 분산도는 0.26으로 cumulant로 구한 값과 비슷하다. PE-3.8KAA-3.8AM와 PE-2.3KAA-3.8AM 아이오노머의 경우 유체 역학적 반경의 분포는 PE-7.6KAA 보다 좁은 분포를 나타내었다. 평균 유체 역학적 반경이 각각 35 nm, 32 nm, 다중 분산도가 각각 0.19, 0.17이었으며, 이 결과는 cumulant에서 구한 값과 거의 비슷하다.

고분자 사슬의 분절 분포(segment distribution)와 관련 있는 R_g/R_H 값을 비교해보면 카르복시산염의 함량이 높은 PE-7.6KAA가 1.58로 가장 높다. theta (θ) 상태에 있는 유연한 코일(flexible coil)의 경우 약 1.5의 전형적인 값을 가지므로 PE-7.6KAA는 유연한 코일처럼 행동한다고 볼 수 있다.²¹⁻²² 2차 비리얼 계수가 상대적으로 높고, 카르복시산염의 친수성이 아마이드 그룹에 비해 큰 사실로 충분한 타당성이 있다고 하겠다. PE-7.6KAA에 비해 아마이드가 도입된 두 아이오노머의 경우 회합된 아이오노머 분자 사슬의 유연성이 낮고, 고분자 사슬이 좀더 뭉쳐 있다고 할 수 있다. 이러한 해석은 M_w 에 비해 R_g 가 작게 나타난 사실과 매우 잘 일치하고 있다. 사슬 강성도²³의 척도로 사용되는 $\langle R_g^2/M \rangle^{1/2}$ 또한 PE-7.6KAA가 다른 두 아이오노머에 비해 가장 큰 값을 보여 PE-7.6KAA 분자 사슬이 좀더 뻗뻗하게 용액 속에 퍼져 있음을 알 수 있다. Fig. 4는 아이오노머의 칼륨염 함량에 대한 R_g , R_H , A_2 값을 나타낸 것이다. 칼륨

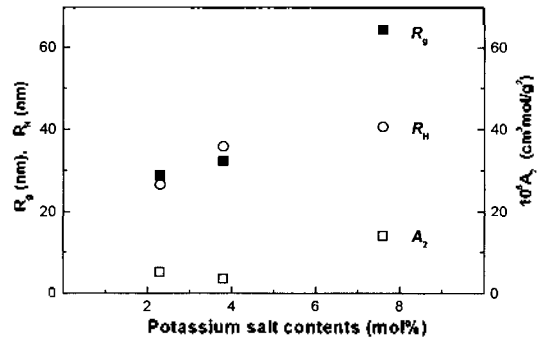


Fig. 4. Plots of the radius of gyration R_g (■), hydrodynamic radius R_H (○), and the second virial coefficient A_2 (□) as a function of potassium salt content.

염 함량이 높은 아이오노머일수록 R_g , R_H , A_2 값이 증가하는 경향을 보여, 아이오노머의 칼륨염 함량이 증가하면 입자의 크기가 증가하고, 물이 비교적 좋은 용매로 작용하는 것을 알 수 있다.

본 연구에 사용된 아이오노머 입자의 농도에 따른 환산 점성도(reduced viscosity) (η_{sp}/C)는 고분자 전해질의 묽은 용액에서 사용되는 Fuoss equation (14)을 잘 만족하였다(Fig. 5).

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1+BC^{1/2}}, \text{ 또는 } \frac{C}{\eta_{sp}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}C^{1/2} \quad (14)$$

여기서 A와 B는 상수이며, 묽은 농도 영역에서 구한 A는 고유 점성도($[\eta]$)로 간주할 수 있다. Fuoss 식을 이용하여 구한 고유 점성도를 Table 2에 제시하였다. 구형에 대한 Einstein의 점성도 관계로부터 고유 점성도는 식 (15)와 같이 표현될 수 있다.²⁴

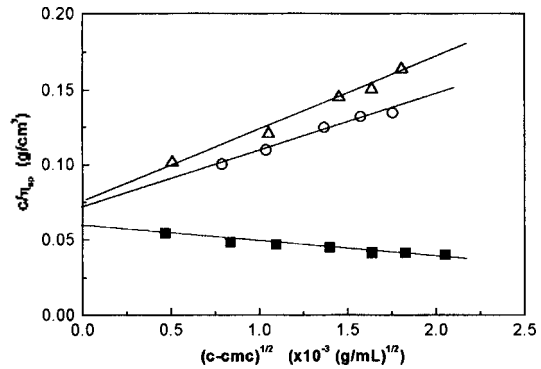


Fig. 5. Fuoss plot for the polyethylene ionomers: PE-7.6KAA (■), PE-3.8KAA-3.8AM (○), PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM (△).

$$[\eta] = 2.5 \frac{N_A V_c}{M} \quad (15)$$

여기서 N_A 는 아보가드로수, V_c 는 equivalent sphere model에서 용매가 침투되지 않은 입자의 부피, M 은 입자의 분자량이다. M 값으로 정적 광산란에서 구한 질량평균 분자량(M_w), $V_c = (4 \pi/3)R_c^3$ 를 대입하여 R_c 를 결정하였으며, 그 값을 Table 2에 제시하였다. R_c 는 아이오노머 입자가 용매가 침투할 수 없는 단단한 구형이라는 가정에서 구한 값이므로 실제 용매에 의해 어느 정도 팽윤 되어 있는 입자의 경우 유체 역학적 반경보다 R_c 값은 작다. 본 연구에 사용된 아이오노머 입자의 경우 R_H 에 비해 R_c 는 작은 값을 보인다. R_c 에 대한 R_H 의 비(R_H/R_c)로 아이오노머 입자가 팽윤된 정도를 비교할 수 있으며, 그 값을 Table 2에 제시하였다.

PE-7.6KAA 아이오노머 입자의 R_H/R_c 가 3.4로 가장 높아 상대적으로 더 많이 팽윤 되어 있고, PE-3.8KAA-3.8AM과 PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM 아이오노머의 R_H/R_c 는 각각 2.6, 2.4로 상대적으로 작아 적게 팽윤 되어 있음을 알 수 있다. 이 결과는 PE-7.6KAA 아이오노머 분자의 R_g/R_H 와 $\langle R_g^2/M \rangle^{1/2}$ 이 크기 때문에 고분자 사슬 분자가 용액 속으로 좀더 길게 뻗어 있고, 반면에 PE-3.8KAA-3.8AM과 PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM 아이오노머 입자는 R_g/R_H 와 $\langle R_g^2/M \rangle^{1/2}$ 가 작아 고분자 사슬은 서로 밀집되어 있다는 입자의 특성과 서로 잘 일치한다. 광산란과 점성도의 결과를 종합하여 Fig. 6과 같이 수용액에서 형성된 세 가지 아이오노머 입자의 구조 모델을 제시하였다.

또한 Fig. 5에서 측기로 카르복시산염만 포함하고 있는 PE-7.6KAA 아이오노머와 측기로 아마이드와 카르복시산염을 함께 포함하고 있는 아이오노머의 농도 의존성이 서로 상반되는 경향을 나타낸다. 환산 점성도의 농도 의존성은 아이오노머 입자의 모양, 분자량, 아이오노머 입자 표면의 전하 등 여러 요인에 영향을 받기 때문에 Fig. 5에 보이는 상반된 농도의 의존성을 구체적으로 설명하기는 쉽지 않다. 그러나 아이오노머 측기 구성에 따라 형성되는 아이오노머 콜로이드 입자의 모양, 분자량, 입자 표면에 놓이는 이온성 그룹의 종류와 전하 등이 도입된 측기의 구성에 의하여 크게 영향을 받는다고 할 수 있다.

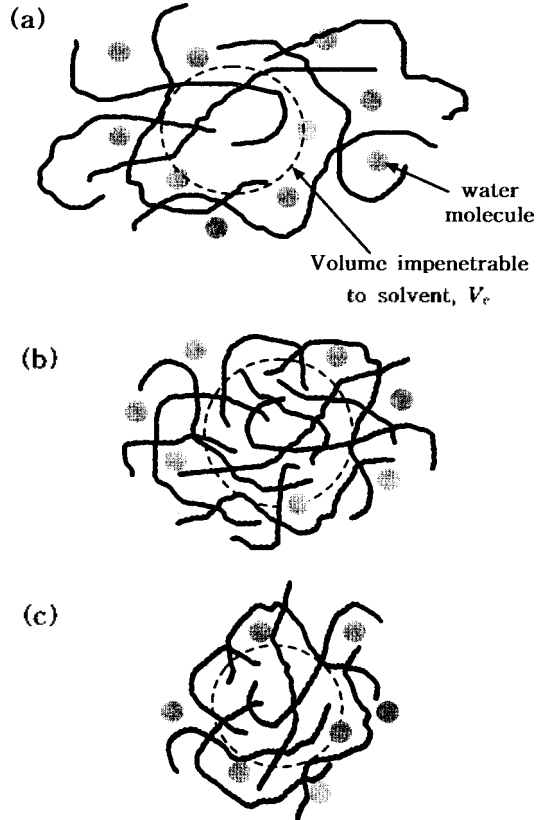


Fig. 6. Model structure for the ionomer particles formed in aqueous solution. (a): PE-7.6KAA, (b): PE-3.8KAA-3.8AM, (c): PE-2.3KAA-1.5AA-3.8AM.

결론

수용액 상태에서의 폴리에틸렌 아이오노머 입자의 특성과 용액 거동을 정적 광산란, 동적 광산란, 점성도 측정에 의해 조사하였다. 정적 광산란 실험을 통해 아이오노머 입자의 질량평균 분자량, 관성 회전 반경, 2차 비리얼 계수, 동적 광산란 실험을 통해 아이오노머 입자의 확산 계수, 평균 유체 역학적 반경, 크기 분포를 구하였다. 정적 광산란과 동적 광산란 결과를 토대로 카르복시산염의 함량이 높은 PE-7.6KAA 아이오노머 입자는 실험 온도인 30°C에서 다른 두 아이오노머에 비해 물이 비교적 좋은 용매로 작용하고 있었고, 입자를 이루는 고분자 사슬이 느슨한 상태로 존재한다. 반면에 아마이드 함량이 높은 PE-3.8KAA-3.8AM와 PE-2.3KAA-3.8AM 아이오노머는 입자를 이루고 있는 아이오노머 분자

사슬이 잘 다져진 상태로 존재한다. CMC 부근의 매우 묽은 농도에서 아이오노머 입자는 고분자전해질과 유사한 용액 거동을 보였으며, 고유 점성도는 광산란 실험 결과의 해석과 잘 일치하였다. 그러나 측기 조성에 따라 입자간의 상호 작용과 용액 거동이 크게 달라지는 것을 확인하였다.

인 용 문 헌

- Yeager, H. L.; Gronowski, A. A. In *Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*; Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L., Eds.; Blackie Academic and Professional: London, U. K., 1997; p. 333.
- Longworth, R.; Nagel, H. In *Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*; Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L., Eds.; Blackie Academic and Professional: London, U. K., 1997; p. 365.
- Lundberg, R. D. In *Ionomer: Synthesis, structure, properties and applications*; Tant, M. R.; Mauritz, K. A.; Wilkes, G. L., Eds.; Blackie Academic and Professional: London, U. K., 1997; p. 477.
- Risen, Jr. W. M. In *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*; Schlick, S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, U. S. A., 1996; p. 281.
- Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kotz, J.; Philipp, B.; Seidel, Ch.; Stscherbina, D. *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*; Hanser: New York, U. S. A., 1994; chapter 5.
- Hara, M. In *Polyelectrolytes: Science and Technology*; Hara, M., Ed.; Marcel Dekker: New York, U. S. A., 1993; p. 193.
- Heiper, J.; Kenney, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5929.
- Heiper, J.; Kenney, M. E. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2810.
- Lee, R. W. U.S. Patent 3,264,272, assigned to DuPont de Nemours & Co. 1966.
- Einsenberg, A.; Yeager, H. L. *Perfluorinated Ionomer Membranes*; ACS Symposium Series, 1982; Vol. 180.
- Lee, J. H.; Choi, K. Y.; Seoh, G. B.; Min, B. K.; Yoon, S. *Polymer(Korea)* **1997**, *21*, 575.
- Yeo, S.-I.; Woo, K. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* submitted.
- Yeo, S.-I.; Lee, J. H.; Choi, K. Y.; Woo, K. W. *Polymer Bull.* to be submitted.
- Pike, E. R.; Pomeroy, W. R. L.; Vaughan, J. M. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3188.
- Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1099.
- Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814.
- Pusey, P. N.; Kopel, D. E.; Schaefer, D. W.; Camerini-Otero, R. D.; Keonig, S. H. *Biochemistry*, **1974**, *13*, 952.
- M. Mandel, In *Dynamic Light Scattering: the method and some applications*; Brown, W., Ed., Clarendon Press: Oxford, New York, 1993, p. 319.
- Sun, S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, U. S. A., 1994; p. 245.
- Pyun, C. W.; Fixman, M. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 937.
- Ito, D.; Kubota, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7828.
- Zhou, S.; Fan, S.; Au-yeung, S. C. F.; Wu, C. *Polymer* **1995**, *36*, 1341.
- Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1993; p. 97.
- see reference 23, p. 103.