

PE 필름에 첨가되는 계면활성제의 이동

이 강 석·조 규 철*·박 인 하*·최 순 자†

인하대학교 공과대학 화학공학과, *유공대덕기술원

(1997년 4월 7일 접수)

Migration of Surfactant in Polyethylene Film

Kangseok Lee, Kyuchol Cho*, Inha Park*, and Soonja Choe†

Dept. of Chemical Engineering, Polymer Science and Engineering,

Research Institute, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Taedok Institute of Technology, Yukong Ltd., Taejeon 305-370, Korea

(Received April 7, 1997)

요약: 농업용 필름으로 사용되는 폴리에틸렌 블렌드에 첨가된 계면활성제의 확산거동을 FT-IR (Fourier transform infrared) 분광기법에 의해 측정하였다. 본 연구에 사용된 시스템은 LLDPE (linear low density polyethylene)와 LDPE(low density polyethylene)의 블렌드로 LLDPE : LDPE=7 : 3에 계면활성제(sorbitan palmitate : SPAN-40)를 첨가한 시료와 계면활성제의 확산 거동을 조절하는 EAA(ethylene acrylic acid)코폴리머를 첨가한 시료이다. 본 연구 결과 FT-IR 기법에 의해 LLDPE 블렌드 내에 혼입된 계면활성제의 이동 현상은 non-Fickian으로 관찰되었으며, 또한 계면활성제의 탈착을 조절하기 위해 첨가된 EAA가 시스템 내부에 혼입된 계면활성제의 이동 속도를 감소시킴이 성공적으로 관찰되었다. 이는 migration controller로 사용된 EAA가 준결정성 고분자로서 전체 결정도를 증가시킴에 따라 저분자 물질이 확산될 수 있는 자유 부피를 감소시킴으로 일어나는 현상으로 추측된다.

ABSTRACT: Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy technique is conformed to be useful to investigate the diffusion behaviour of surfactant in polyethylene films which have been used for agricultural application. Polyethylene blends whose composition of LLDPE(linear low density polyethylene) to LDPE(low density polyethylene) is 7 : 3, surfactant(sorbitan palmitate : SPAN-40) and poly(ethylene acrylic acid : EAA)copolymer which was used for migration controller have been used for this study. Experimental results presented here demonstrate that the migration of surfactant in LLDPE blends is non-Fickian and that EAA has successfully reduced the migration rate of the surfactant in the system. This may be arised from the increased crystallinity due to the EAA which reduces the free volume of the amorphous region in LLDPE blends.

Keywords: Fourier transform infrared, diffusion behaviour, migration controller, surfactant, non-Fickian, LLDPE.

서 론

고분자 물질에는 계면활성제, 산화방지제, 안료, UV안정제 등과 같은 첨가물 또는 가소제 등이 사용 용도나 목적에 따라 첨가된다. 그리고 이들 첨가물들

의 확산거동은 고분자 제품에 필수적으로 응용되고 있는 특성이다. 특히 농업용 필름의 경우 여러 종류의 저분자량 계면활성제나 첨가제가 함유되어 있다. 이들 저분자 물질의 이동과 확산거동은 필름을 통한 빛의 투과량과 관계가¹ 있으므로 이론과 실험을

통한 확산계수를 측정하는 것은 중요한 일이며, 이의 응용은 페인트, 코팅 그리고 포장재료 등 여러 분야에서 찾아볼 수 있다. 공정과정을 최소화하고 디자인 하는데 필수적인 인자는 두 물질 상호간의 확산계수 D 인데, 이 수치는 열역학인자, self-diffusion계수와 연관되며, 이들의 기여도가 반비례하여 최대값에 도달해야 된다고 알려져 있다.²

고분자의 확산계수를 측정하는 방법으로서 첫 번째로는 자유부피(free-volume)의 개념을 근거로한 여러 가지 분자의 확산 모델이다. 이것은 Vrentas-Duda³, Fujita⁴ 및 Cohen과 Turnbull⁵ 등에 의해 제안되었는데, 저분자량 물질이 고분자 내에서 이동하는 것은 고분자 사슬이 차지하고 있는 부피 이외의 자유부피에서만 가능하다는 이론적 배경을 근거로 한다. 이 방법은 점도-온도 관계의 실험과 확산계수 parameter를 이용하여 이론 식에 대입하여 구하는 방법으로서 무정형 고분자의 확산계수(D)를 구하는데 이용된다.

다음으로는 전통적으로 사용해오던 McBain balance에 의한 질량 증대 기법(weight gain method)으로 구하는 방법이 있다. 이 방법은 무정형 고분자에 들어있는 저분자량 물질의 확산계수를 측정하는데 쉽게 이용되어 왔다.⁶ 고정된 주변 조건으로부터 평형 상태로 접근함에 따라 고분자에 확산물질이 흡착 또는 탈착하게 되는데, Fick 동력학에 의하면, 증가된 질량과 $t^{0.5}$ (t 는 시간)의 함수 그림은 짧은 시간대에서 선형이며, 평형상태의 흡착상태에 이르는 장시간 대에서는 결국 변하지 않게 된다. 일정한 확산계수(D)를 갖고 있는 고분자 필름에서 1차원적으로 확산되는 물질의 연속적 방정식은 다음과 같이 유도되는데

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (1)$$

여기서 C 는 침투물질의 농도이며, Z 는 확산된 거리, t 는 시간이고, D 는 확산계수이다.

고분자에서 이동되는 저분자량 물질의 확산을 연구 하는데 쓰이는 가장 보편적인 실험 방법은 흡착 기법(sorption technique)이다. 이 기법에서 고분자 필름의 두께 $2L$ 은 침투물질의 무한 용기에 담겨 있다.

필름의 두 표면($Z=L$ 과 $Z=-L$)에서의 농도는 순간적으로 C_s 에 이르게 되는데, 침투물의 초기 농도가 0이라면, 필름의 어떤 위치, 즉 Z 와 어떤 시간 t 에서의 농도 C 는 다음으로 주어진다.⁷

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4L^2}\right] \times 100 \left[\frac{(2n+1)\pi Z}{2L} \right] \quad (2)$$

흡착 동력학 실험에서 흡수된 침투물의 질량은 시간의 함수로 측정된다. 이 흡수된 질량은 방정식(2)를 필름 두께 범위에서 적분하므로써 얻어지는데, 그 결과는 다음과 같다.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4L^2}\right] \quad (3)$$

여기서 M_t 는 시간 t 에서 흡수된 질량이고, M_{∞} 는 평형상태에서 흡수된 질량이다.

짧은 시간 범위에서 방정식(3)은 (4)식으로 써진다.⁸

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{2L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

그러므로 M_t/M_{∞} 와 $t^{1/2}$ 의 관계는 직선의 기울기가 있는 직선으로부터 점차 평형상태에 이르면서 M_t 의 변화가 없게 되는데 기울기를 갖는 직선 부분이 방정식(4)에서 쓰여지는 확산계수를 정하는데 쓰인다. $M_t/M_{\infty} \leq 0.5$ 에서, 방정식(3)을 쓰는 것보다 (4)를 쓰게 되면 0.1%의 오차를 나타낸다.

필름의 두께와 확산계수에 따라 $M_t/M_{\infty} \leq 0.5$ 에서 한정된 데이터가 있는데, 이 상태에서 오랜 시간 동안의 해법은

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{4L^2}\right) \quad (5)$$

이 쓰일 수 있고, 다음과 같이 된다.

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{D\pi^2 t}{4L^2} \quad (6)$$

여기서도 $M_t/M_\infty \leq 0.5$ 일 때 방정식 (6)을 사용하면 (3)을 사용하는 것보다 0.1%의 오차가 생길 수 있다.⁹ 농도 의존성 확산계수에 따르는 Fick의 확산은 짧은 시간 동안에 직선의 기울기를 보이다가 약간의 수평을 보이는 곡선과 비슷한 결과를 나타낼 수 있다. 이렇게 흡착 동력학 실험은 고분자에 들어 있는 침투물의 확산계수를 측정하는데 흔히 쓰인다.

이외에도 최근에 소개된 FT-IR이나 FT-IR-ATR 기법을 이용한 방법이 제시되고 있다. Attenuated total reflectance(ATR)을 장착한 적외선 분광기(FT-IR)는 활성기를 갖고 있는 저분자량 물질이 고분자 속에서 확산해 가는 동력학을 측정하는데 사용될 수 있는 방법으로 최근에 소개되었다.¹⁰ ATR은 고분자 필름의 표면으로부터 수 마이크로 단위의 길이를 측정할 수 있으며, 필요한 부분의 짧은 확산경로를 제공해 준다. 또한 FT-IR(적외선 스펙트럼)만을 이용한 기법은 확산물질이 필름의 안이나 밖으로 움직이는 상황을 시간의 함수로 측정 가능하며, 이때 확산물질에 대한 적외선 밴드의 강도 변화를 시간의 변화에 대해 측정함으로써 확산계수의 분석으로 사용할 수 있다.

이 기법에서 탈착현상의 경우 저분자량 물질이 함유되지 않은 순수한 고분자 필름의 정해농은(저분자 물질의 활성 피이크가 포함된 주파수 범위) 적외선 흡수피이크를 적분한 면적 값을 A_0 , 저분자량 물질이 함유된 고분자 필름의 정해농은 적외선 흡수피이크를 적분한 면적 값을 A_t 라 할 때 피이크 세기의 비(I_t/I_∞)는 다음과 같이 나타낼 수 있는데,

$$\frac{I_t}{I_\infty} = \frac{A_t(0) - A_t(t)}{A_t(0) - A_0(0)} \quad (7)$$

여기서 $A_0(0)$ 는 초기 순수 고분자의 피이크 면적, $A_t(0)$ 와 $A_t(t)$ 는 각각 시간 $t=0$ 에서와 시간 t 에서의 저분자량 물질이 포함된 고분자의 피이크를 적분한 값이다. 그리고 침투물의 질량 변화가 적외선 피이크의 면적 변화와 같다고 가정하면, 식 (4)와 식 (7)을 이용하여 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$\frac{I_t}{I_\infty} = \frac{A_t(0) - A_t(t)}{A_t(0) - A_0(0)} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{2L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

여기서 D 는 확산계수이고, t 는 시간이다. 이를 이용하여 I_t/I_∞ (또는 M_t/M_∞) vs. $t^{0.5}$ 를 plot하면 확산거동 및 메카니즘에 대한 정보를 얻을 수 있다.

이들 세 가지 방법(자유부피 이론에 의한 방법, 질량 증대에 의한 방법 그리고 FT-IR이나 FT-IR-ATR 기법) 중 FT-IR이나 FT-IR-ATR 기법은 확산도를 측정하는데 있어서 질량 증대에 의한 방법보다 몇 가지 이점을 갖고 있다.¹¹ 그중 하나가 혼합물에 있는 몇 가지 확산물질의 확산도를 동시에 측정할 수 있는데, 이는 혼합 확산물질이 그들 고유의 적외선 피이크를 갖고 있기 때문이다. 이외에도 고분자의 적외선 분광기선의 변화가 얻어지면 이는 고분자의 확산물 사이에서 일어나는 화학반응이나 물리적 상호작용(예로 수소결합 같은) 등의 정보를 제공해 줄 수도 있다. 그러나, 이 기법을 사용할 때의 가장 중요한 요점은 적외선을 흡수하는 확산물질이 고유의 활성기를 갖고 있어야 하므로 고유의 활성기가 없을 경우에는 이 테크닉을 사용하는 데에 한계가 있을 수 있다.

지금까지 연구된 보고에 의하면 순수하게 자유부피 이론을 통한 확산계수 parameter를 계산한 후 D 값을 계산하는 점도-온도 관계의 실험에 의해 구할 수 있는 확산계수 parameter를 이용한 방법과 McBain balance에 의한 질량 증대 기법으로 구하는 방법을 동시에 채택한 것들이 대부분이었으며 FT-IR이나 FT-IR-ATR 기법을 이용한 방법은 최근에 몇 시스템에 대해서만 발표되었다. 이들 방법에 의한 확산계수 측정과 이들의 상호관계를 알아보기 위해서는 보다 많은 종류의 고분자-저분자 모델을 이용해 실험적 증거를 제시할 필요가 있다. 특히 준결정(semi-crystalline) 고분자의 경우 준결정이 불규칙하게 시스템을 지배하게 되므로, 이들 시스템의 결정화도에 따라 자유부피 이론에 의한 확산도의 예측이 가능한지는 직접 실험적 방법을 제외하고는 증명할 길이 없다. 왜냐하면 자유부피란 무정형 고분자에서 분자 사슬이 차지한 부피를 제외한 부피를 기본으로 도입된 개념이므로 준결정 고분자에서는 이 이론의 적용 가능성이 아직 불분명하기 때문이다. 그러므로 무정형 고분

자와 준결정 고분자를 채택하여 저분자량 물질의 확산거동을 살피는 것은 매우 중요하다.

국내에는 농업용 비닐하우스에 사용되는 폴리에틸렌 필름(순수 LDPE나 LDPE/LLDPE 블렌드가 사용됨)의 무적효과를 높이기 위하여 계면활성제 및 기타의 첨가제를 부가하여 필름을 성형하는데 이는 비닐하우스의 내부와 외부의 온도차에 의해 발생하는 물방울로 인하여 비닐하우스 내부로의 빛의 투과가 원활치 못하거나 물방울이 필름을 통하여 흐르지 못하고 농작물로 바로 떨어짐으로 인해 농작물의 성장에 방해가 되므로 필름성형시 고분자 내부에 계면활성제를 투입한다. 그러나 이들 고분자 내부에 부가되는 첨가제들의 확산거동에 관한 메카니즘 및 그 현상에 대한 연구는 미비한 상태이다.

고분자 내부에 침투되어 있는 계면활성제의 이동이 고분자 필름의 무적성을 나타내게 되는 요인이 되므로 침투되어진 계면활성제의 탈착현상을 관찰함으로써 확산 동력학을 측정하는 것은 계면활성제의 life time을 측정하는데 용이하다. 그러므로, 본 연구에서는 농업용 필름으로 사용되는 LLDPE와 LDPE 블렌드의 확산 동력학을 관찰하기 위하여 국내에서 시판되는 LLDPE : LDPE가 70 : 30 블렌드에 계면활성제 sorbitan palmitate(SPAN-40)를 첨가하였다. 그리고 이들 시료에 계면활성제의 이동을 조절하기 위한 첨가물인 EAA(ethylene acrylic acid : Dow Chemical ; PRIMACOR 1410-XT, melt index : 1.5 dg/min, density : 0.938 g/cc)코폴리머를 각각 2%, 20%를 혼합하여 성형한 필름으로 계면활성제의 확산속도의 변화를 관찰하였으며 이들의 확산거동이 Fick's law에 따르는가 연구하였다.

실 험

본 연구에 사용된 시료들은 국내에서 실제 농업용으로 사용되는 LLDPE 블렌드 (㈜ 유공의 상용제품) LLDPE : LDPE가 7 : 3이며, migration controller인 EAA (ethylene acrylic acid) copolymer는 Dow Chemical의 상용제품을 사용하였다. 계면활성제는 한양화학사의 제품인 SPAN-40을 사용하였다. LLDPE 블렌드의 결정화도는 WAXS에 의한 측정이 44.9%, DSC에 의한 측정이 46.4% 그리고

Table 1. Specimen's Number and the Chemical Constituents

specimen's number	chemical constituents
1	LLDPE/LDPE, 70/30 blends (LLDPE blend)
2	LLDPE blend+2% SPAN-40
3	LLDPE blend+2% SPAN-40+2% EAA
4	LLDPE blend+2% SPAN-40+20% EAA

밀도에 의한 측정은 49.4%이다. 그리고 각 시료들의 열적 거동의 변화를 관찰하기 위하여 Perkin Elmer DSC7을 사용하였다. 본 연구에 사용된 시료들은 brabender blown film extruder(screw ϕ 20 mm)에서 20 μ m의 필름을 180~210 $^{\circ}$ C의 가공 조건으로 성형하였으며, 이들 시료에는 소량의 다른 첨가제가 함유되어 있다. 각시료의 번호와 첨가제 구성은 Table 1과 같다.

FT-IR 분광기 분석은 시료를 최대한 공기 중에 노출시키지 않기 위해 데시케이터에 보관하였고, 적외선이 투과되는 필름의 위치를 고정하기 위하여 일정한 틀에 20 \times 20 mm로 절단된 시료를 고정한 후 실험이 종결될 때까지 사용되었다. 그리고 FT-IR의 주파수 범위는 400~4000 cm^{-1} 에서 스펙트라를 얻었으며 시료의 측정은 초기에 데시케이터에서 시료를 꺼내어 즉시 측정하고, 그후 필름의 정면과 후면을 각각 2회씩 스프레이를 이용하여 증류수를 뿌려 필름표면에 붙어있는 계면활성제를 제거한 다음 필름표면의 증류수가 완전히 건조된 후에 재차 측정하였다. 측정 후 모든 시료는 다음 측정 때까지 공기 중 수분과의 접촉을 방지하기 위하여 무수 황산구리가 안치된 데시케이터에 보관하였으며, 이때 데시케이터 내부의 온도는 실험실의 온도와 같게 하였다. 이와 같은 방법들은 실험이 완전히 종결되는 약 45일간 같은 방법으로 계속되었다. FT-IR은 Bruker 48 Series를 이용하였고, 해상도는 4 cm^{-1} 이며 scan속도는 16 scans/min으로 측정하였다. 그리고 고분자 필름에 들어있는 저분자량 침투물은 확산도가 온도에 따라 달라지므로 온도의 영향을 줄이기 위하여 FT-IR 측정시 온도 조절 cell을 이용하여 25 $^{\circ}$ C에서 반복 실험을 하였다. 실험 결과들은 컴퓨터를 이용하여 1737 cm^{-1} 에서의 피크 면적을 계산함으로써 실험 시간별 차를 구하였다. 이때 1737 cm^{-1} 의 피이크는

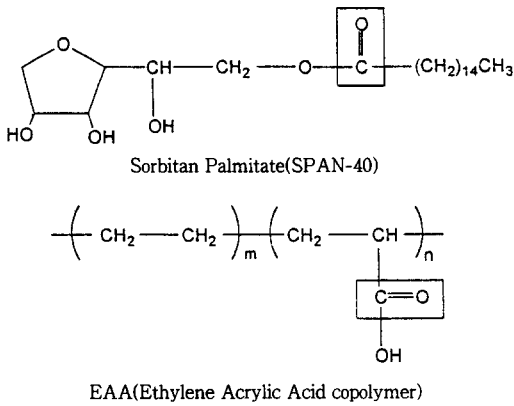


Figure 1. Chemical structures of surfactant and EAA.

계면활성제에서 나타나는 기능기인 에스터기의 C=O 특성 피이크이다. 또한 각 특성 피이크의 면적은 식 (8)에 대입하여 $t^{1/2}$ vs. $(A_t(0) - A_t(t))/A_t(0)$ 의 그래프를 구하였다. 본 연구는 고분자 내부에 침투된 저분자 물질의 탈착에 대한 연구이므로 식 (8)에서 $A_0(0)$ 는 무한시간 후 고분자 내에 침투되어진 저분자 물질이 모두 탈착된 후의 면적을 나타내므로 $A_0(0)=0$ 으로 가정하였으며, $A_t(0)$ 는 저분자 물질이 탈착되기 전 활성 피이크의 면적이며, $A_t(t)$ 는 시간 t 이후에서의 피이크 면적이다.

결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 모든 시료의 기초 조사가 거행되었는데 그 중에서 필름 제조에 첨가된 계면활성제 sorbitan palmitate(SPAN-40) 및 migration controller로 사용된 EAA의 화학 구조식 및 열적 거동은 Fig. 1과 2에 각각 그려져 있다. Fig. 2의 (a), (b), (c), (d), (e) 그리고 (f)는 각각 SPAN-40, EAA, 시료번호 1, 2, 3, 그리고 4의 열적 거동을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 저온 DSC로 측정하였으며 SPAN-40의 용융온도가 47 °C에서 나타났다. 나머지 시료들은 50 °C 이상에서 측정하였는데 Fig. 2(b)는 EAA로서 용융온도가 97 °C에서 나타났다. Fig. 2(c)는 LLDPE와 LDPE의 블렌드로서 100 °C에서는 LDPE의 용융온도, 117 °C에서는 LLDPE의 용융온도가 나타났다. Fig. 2(d)와 (e)는 LLDPE와 LDPE의 블렌드에 각각 2%의 SPAN-

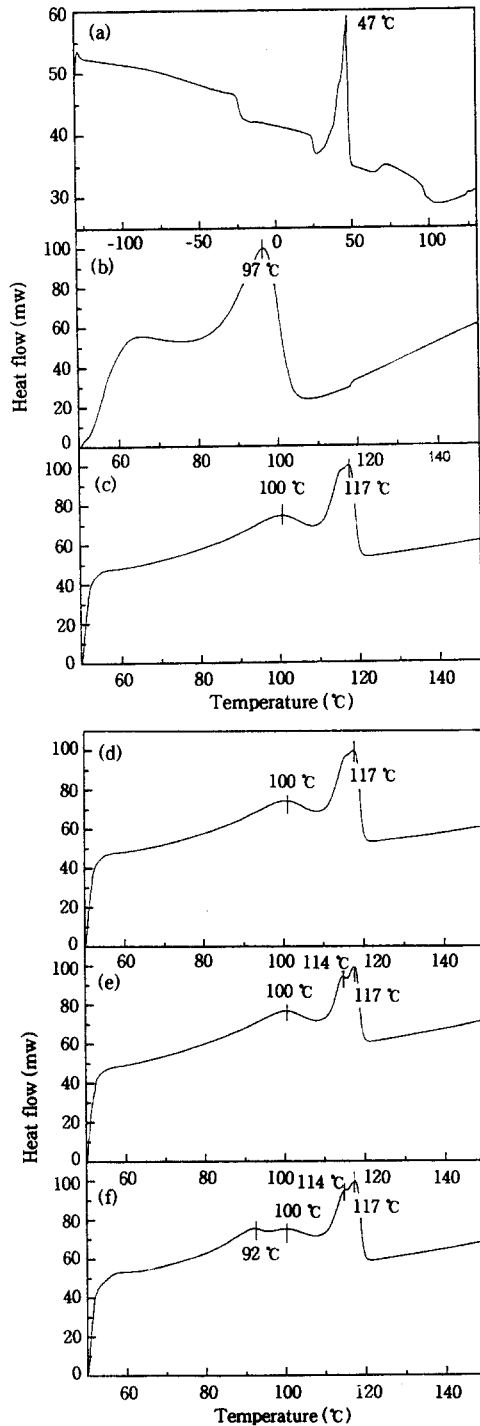


Figure 2. DSC thermogram of materials and specimens. (a) Surfactant, (b) EAA, (c) specimen 1, (d) specimen 2, (e) specimen 4, and (f) specimen 4.

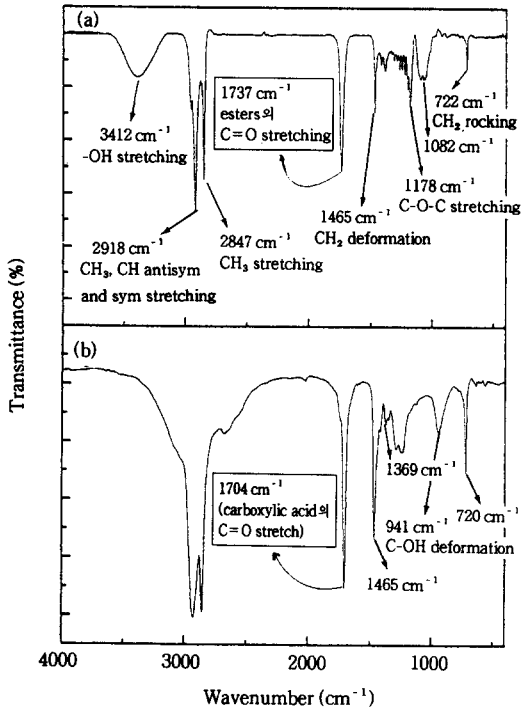


Figure 3. FT-IR spectra of the used materials. (a) SPAN 40 and (b) EAA.

40과 2%의 SPAN-40/EAA 2%를 혼합한 것으로 EAA가 혼합되지 않거나 혼합된 양이 미약하여 열적 거동에는 큰 변화를 주지 못하였다. 그러나 EAA의 혼입 양이 큰 Fig. 2(f) (LLDPE와 LDPE 블렌드/2% SPAN-40/20% EAA)는 EAA의 용융점보다 약 5 °C 낮은 92 °C에 EAA의 용융에 의한 것으로 보이는 피크가 나타났다. 또한 이들 시료의 확산거동을 살펴보는 근원인 FT-IR 스펙트라가 Fig. 3에 각각 그려졌는데 차례로 SPAN-40과 EAA이다. 이 그림에서 SPAN-40의 에스터기는 1737 cm⁻¹에서 C=O 신축 피크를 보였으며 EAA의 카르복실산은 1704 cm⁻¹에서 C=O 신축 피크를 보였다. 그리고 Fig. 4는 시료의 첨가제들의 특성 피크가 나타나는 주파수 범위인 1800~1600 cm⁻¹ 부근을 각 시료별로 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 LLDPE와 LDPE 블렌드, Fig. 4(b)는 LLDPE 블렌드에 SPAN-40 2% 함유, Fig. 4(c)는 LLDPE 블렌드에 SPAN-40 2%와 EAA 2% 혼입, Fig. 4(d)는 LLDPE 블렌드에 SPAN-40 2%와 EAA 20%를 혼합한 시료이다.

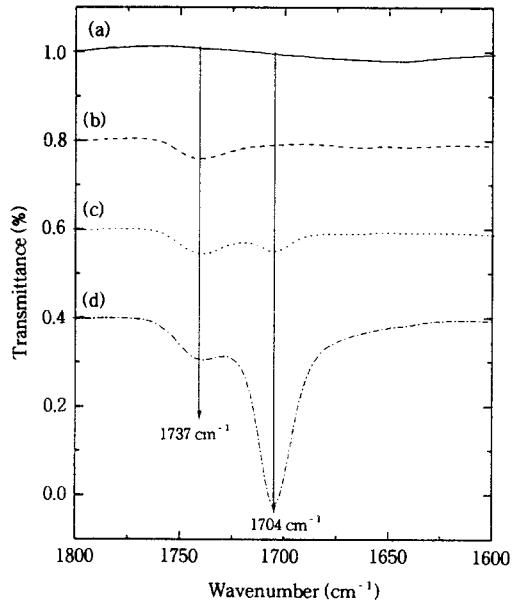


Figure 4. The 1800~1600 cm⁻¹ spectra region of specimens. (a) Specimen 1, (b) specimen 2, (c) specimen 3, and (d) specimen 4.

이들의 첨가제가 FT-IR 스펙트라에서 각각 고유의 특성 피크가 서로 다른 주파수에서 나타나기 때문에 FT-IR을 이용한 면적 계산이 용이하여 첨가제의 이동 현상을 연구하기에 가능했다.

FT-IR의 스펙트라에서 특성 피크에 의한 면적 차로 첨가제인 계면활성제의 이동 현상이 관찰되었는데 그 대표적인 스펙트라가 Fig. 5에 비교되었다. 즉 LLDPE에 SPAN-40을 첨가한 시료번호 2(점선)와 LLDPE 블렌드인 시료번호 1(실선)의 FT-IR 스펙트라가 Fig. 5(a)에 비교되었으며, SPAN-40 2%와 EAA 2%를 첨가한 시료번호 3(점선)과 1(실선)의 FT-IR 스펙트라는 Fig. 5(b)에 비교되었다. 이 두 그림을 비교할 때 2%의 SPAN-40에서 비롯된 에스터의 카르보닐기는 1737 cm⁻¹에서 공통적으로 나타나고 있는 반면에 Fig. 5(b)에서만 1704 cm⁻¹ 부근에서 EAA 카르복실산의 카르보닐기가 SPAN-40의 그것(1737 cm⁻¹)과 비슷한 크기의 피크를 나타냈다. 반면에 SPAN-40 2%와 EAA 20%가 함유된 시료번호 4(점선)와 1(실선)의 FT-IR 스펙트라가 Fig. 5(c)에 비교되었는데 1737 cm⁻¹의 SPAN-40의 피크는 Fig. 5(a)와 (b)에 공통적으

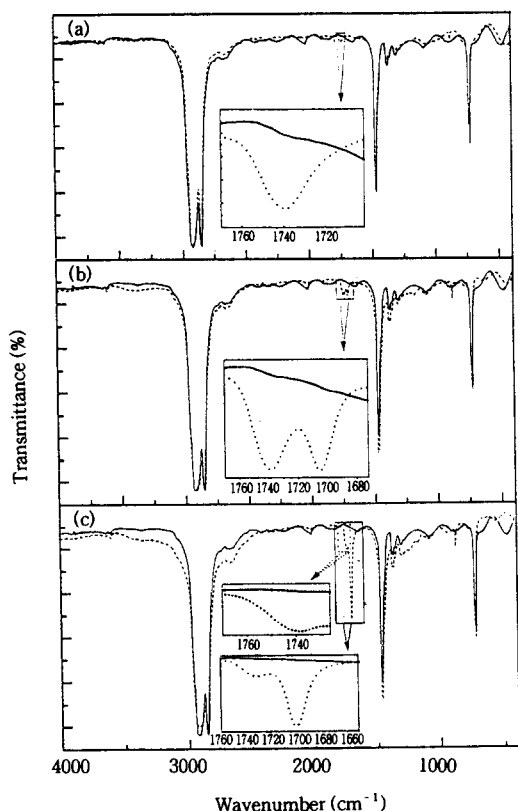


Figure 5. Difference of the FT-IR spectra between the specimens. (a) Between specimen 1 and specimen 2, (b) between specimen 1 and specimen 3, and (c) between specimen 1 and specimen 4.

로 나타났으나 EAA 카르복실산의 카르보닐기의 경우 20%가 함유된 Fig. 5(c)에서 월등히 큰 피이크로 나타나고 있음을 보여주고 있다.

시료번호 2번에서부터 4번까지 이들 시료에 첨가된 계면활성제의 정량적 이동현상이 일정 시간의 간격을 두고 FT-IR을 통해 관찰되었으며, 이들 중 대표적인 시스템으로 시료번호 2(LLDPE 블렌드+SPAN-40 2%)에 대한 FT-IR 스펙트라의 변동 사항이 Fig. 6(a)에 나타나 있다. 1770~1700 cm⁻¹에서 비롯된 관심의 피이크인 1737 cm⁻¹은 시간이 경과할수록 피이크의 높이가 줄어드는 것으로 보아 계면활성제가 농도 차에 의하여 필름 표면으로 이동된 것이 물에 씻김으로써 필름내부에 남아있는 계면활성제의 양이 점점 줄어들고 있는 현상으로 해석된다. Fig. 6(b)에는 대표적으로 SPAN-40 2%에 EAA

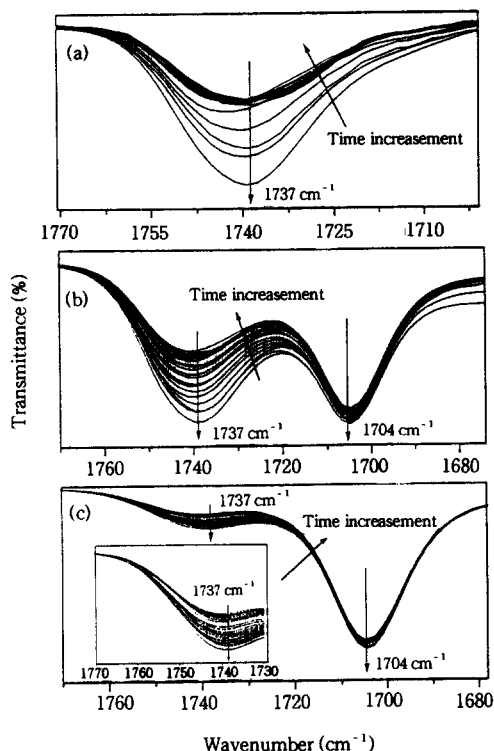


Figure 6. Variance in the FT-IR spectra of the specimens during the migration process. (a) Specimen 2, (b) specimen 3, and (c) specimen 4.

2%를 첨가한 시료번호 3번의 거동을 1770~1685 cm⁻¹범위에서 피이크의 변화로 보여주고 있다. 시료번호 2에 비해 계면활성제의 이동현상을 저해하는 물질이 2% 첨가되었음에도 불구하고 확산거동이 Fig. 6(a)와 미약한 차이가 나타나는 것으로 보아 2%의 EAA가 계면활성제의 이동현상을 미미하게 저지하고 있는 것으로 나타내고 있다. 그러나 시료번호 4의 1770~1680 cm⁻¹ 부근에서의 피이크 변화를 보여준 Fig. 6(c) (LLDPE 블렌드+SPAN-40 2%+EAA 20%)는 앞의 두 그림과는 현저하게 다른 현상을 보이고 있다. Fig. 6(c)의 확대된 부근(1770~1730 cm⁻¹)을 보면 계면활성제의 활성 피이크인 1737 cm⁻¹에서의 피이크의 크기가 감소하는 양상이 시간이 지남에 따라 현저하게 둔화되고 있는 반면에, EAA의 피이크도 초기에는 미약하나마 감소하다가 더이상 줄어들지 않고 있음을 보여주고 있다. 이는 이동 현상을 제어하는 EAA 20%가 필름에 첨가될

때에는 계면활성제의 확산을 저지하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 FT-IR의 스펙트라에서 보여주는 피이크의 크기로는 정성적 분석이 불가능하므로 이들 면적의 변화를 분석하는 것이 필요하다. 그리고 Fig. 7은 Fig. 6에서 시간의 축을 더하여 3차원으로 보여준 그림으로서 시료들이 시간이 지나면서 피이크의 높이가 줄어드는 것을 볼 수 있다.

시료번호 2번에서 4번까지 사용한 모든 시료에 대한 탈착거동의 FT-IR 스펙트라를 이용하여 앞의 식 (8)에 의한 면적과 그 차를 계산한 후 이들을 $t^{1/2}$ 의 도표에 plot하였다. 시료번호 2, 3, 4번에 대한 $(A_0 - A_t)/A_0$ vs. $t^{1/2}$ (day^{1/2})의 실험결과를 각각 Fig. 8(a), (b), (c)에 나타내었다. 이들 결과들은 각 시료당 4회 실험의 평균한 값과 오차에 대한 것을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)에서 보듯이 약 7일간은 빠른 속도로 데이터의 점들이 증가하다가 7일 이후에는 서서히 그 증가폭이 줄어들어 약 30일 후에 더 이상 증가하지 않음을 보이고 있으며, Fig. 8(b)는 약 29일간은 서서히 증가하며 그 이후에는 데이터의 점들이 일정함을 보여준다. 시료번호 4인 Fig. 8(c)는 약 15일까지는 미약하게 데이터의 점들이 증가하다 그 후 짧은 시간 동안 갑자기 증가하여 증가폭이 커졌으며 30일 이후에는 더 이상 피이크의 면적비가 증가하지 않고 일정한 상태가 유지됨을 볼 수 있다. 단지 계면활성제만 넣은 시료번호 2번이나 EAA를 소량 넣은 시료번호 3번에서는 계면활성제가 지속적으로 이동하고 있음을 보여주는 동시에 2%의 EAA로 계면활성제의 migration 속도를 지연하고 있는 것으로 분석되었다. 반면에, EAA가 20%가 함유된 시료에서는 조절제의 역할이 두드러지게 나타나 계면활성제의 migration을 극심하게 방해하여 이동속도가 현저하게 떨어지고 있음을 보여주고 있다. 또한 Fig. 8(a)의 실험결과를 가지고 앞의 식 (8)을 이용할 때 확산계수(D)가 계산되어질 수 있다. 그리고 식 (6)을 이용하여 시료번호 2, 3, 4번에 대한 $\ln(1 - (A_0 - A_t)/A_0)$ vs. t 의 실험결과를 각각 Fig. 9(a), (b), (c)에 나타내었다. Fig. 9(a)에서 Fig. 9(c)까지의 그림에서 보면 y절편이 식 (6)에서 얻어질 수 있는 값 $\ln(8/\pi^2)$ 와 큰 차이를 보이고 있으므로 Fick's law에 의한 식을 이용한다는 것은 매우 어렵다. 그러므로 본 시스템의 확산거동은 non-Fickian

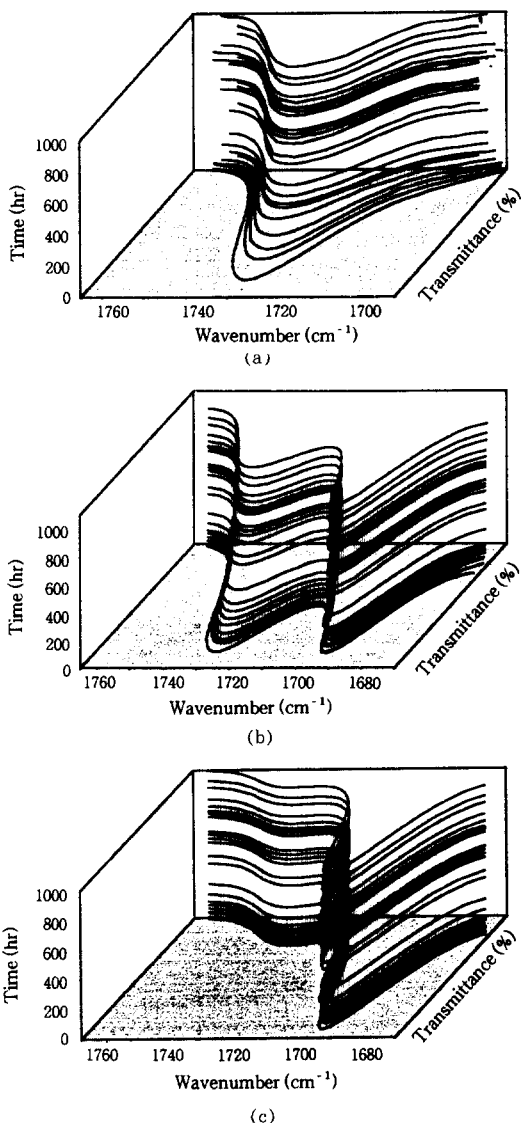


Figure 7. Three dimensional FT-IR spectra of the specimens during the migration process. (a) Specimen 2, (b) specimen 3 and (c) specimen 4.

으로 판단된다. 그리고 모든 시료의 데이터가 산란하여 여러 번의 실험결과를 갖고도 무한 시간대에서 계면활성제가 완전히 빠져나오는 현상까지 관찰하지는 못하였지만 결국에는 첨가한 모든 계면활성제가 이동되어 나오리라 판단된다. 실험에 사용한 시료 3가지 모두 계면활성제의 거동이 Fick's law에 의한 식으로부터 확산계수를 구하지는 못하였지만 짧은 시간

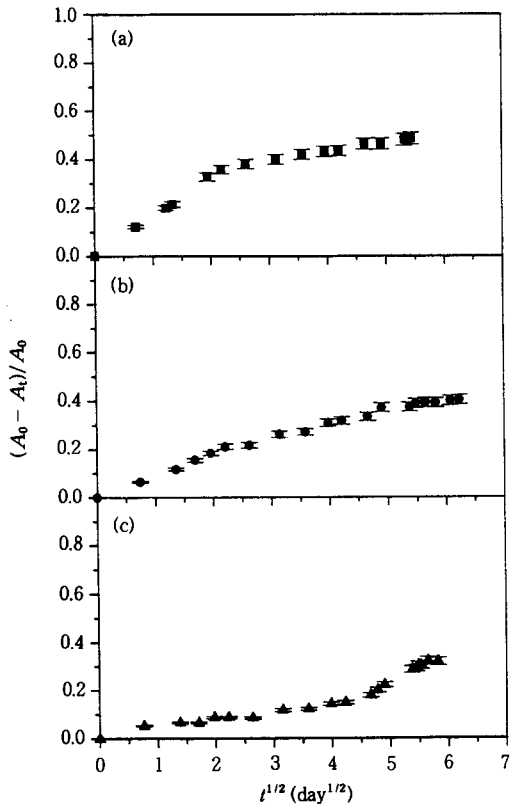


Figure 8. Desorption process plots of $(A_0 - A_t)/A_0$ vs. $t^{1/2}$ of specimens. (a) Specimen 2 (■), (b) specimen 3 (●), and (c) specimen 4 (▲).

동안의 초기 거동에서는 직선의 기울기가 만들어져 초기 상황에서 일부가 Fickian의 확산거동을 보이고 있음을 관찰할 수 있다.

위의 결과로부터 계면활성제가 PE의 일부 결정상을 피해 무정형 상을 통하여 천천히 이동하고 있다고 생각되며 확산거동을 조절하리라 예상하는 EAA 또한 결정성 고분자이므로 준결정성 LLDPE 블렌드에 EAA의 결정이 첨가되어 전체적으로 무정형 고분자에서 관찰 가능한 자유부피가 감소될 수 있으므로 계면활성제의 이동속도가 더 느리게 관찰되고 있는 것으로 판단된다. 그리고 또한 본 연구에 사용된 시료들이 필름상이므로 편광현미경을 통한 시료들의 표면을 관찰하기가 어려워 관찰할 수는 없었지만 준결정성 LLDPE 블렌드의 결정 라멜라에 EAA의 결정 라멜라가 섞임으로서 라멜라들의 겹침 현상으로 확산거

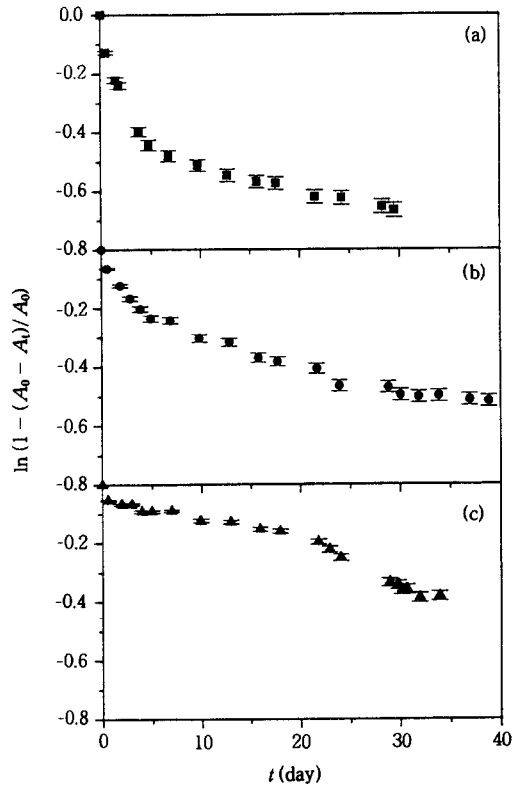


Figure 9. Desorption process plots of $\ln(1 - (A_0 - A_t)/A_0)$ vs. t of specimens. (a) Specimen 2 (■), (b) specimen 3 (●), and (c) specimen 4 (▲).

동에 영향을 주는 blocking factor의 증가에¹² 의하여 계면활성제의 이동속도가 더 느리게 관찰되었다고 추측된다.

결론

본 연구의 수행에서 추론된 결과는 고분자-가스, 고분자-용제 뿐만이 아니라 가스나 용제보다 거대분자인 고분자-고체 시스템에서 일어나고 있는 저분자량 물질의 확산현상을 FT-IR 분광기를 이용하여 성공적으로 관찰한 것이다. 이러한 결과는 준결정성 폴리에틸렌에 침투되거나 표면으로 이동되는 계면활성제의 확산이동 현상만을 보여줄 뿐만이 아니라, FT-IR 기법을 통하여 고분자 필름에 함유되는 저분자량 물질의 이동을 관찰할 수 있음을 보여주고 있다. 다른 하나는 고분자 필름에 함유되는 저분자량 물질의

확산속도를 조절하기 위해 혼합된 EAA가 예상된 바와 같이 고분자의 확산속도를 조절해 줄 수 있음이 관찰되었다. 이는 migration controller로 사용된 EAA가 준결정성 고분자로서 전체 결정도를 증가시킴에 따라 저분자 물질이 확산될 수 있는 경로를 감소시키는 반면 결정 라멜라들 사이의 blocking 효과가 증가하여 확산속도를 감소시키는 것으로 추측된다. 끝으로 본 연구에 사용된 시스템에서는 예상한 바와 같이 준결정성 고분자 시스템에서 첨가제의 확산현상이 non-Fickian으로 관찰되었다. 이는 저분자량 기체의 확산거동을 관찰하여 이론으로 체계화한 Fick's law에 비하여 사용한 시스템이 거대 분자량의 고체 물질이므로 첨가제의 Fickian 거동을 예상하기에는 너무나 복잡한 메카니즘이 첨가제의 확산거동을 저해하고 있으며 첨가제의 이동이 측정될 수 있는 시간 범위에서보다 훨씬 느리게 지속적으로 이동되고 있기 때문으로 생각된다. 또한 본 시스템에서 저분자량 물질의 확산이 non-Fickian이 된 것은 PE 블렌드의 결정도와 EAA가 전체 시스템의 결정형태를 더욱 복잡하게 하면서 자유부피의 감소와 라멜라들 사이의 확산할 수 있는 길의 감소를 초래하여 확산속도가 불규칙하게 나타나고 있는 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 1996년 (주)유공 대덕 기술원과 1997년도 한국과학재단 핵심전문연구의 연구비 지원으로 수행되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Lee and S. Choe, *Polymer(Korea)*, **18**, 338 (1994).
2. J. S. Vrentas, J. L. Duda, M. K. Lau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3987 (1982).
3. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **15**, 403 (1977a); J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **15**, 417 (1977b).
4. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 1 (1961).
5. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
6. J. M. Zielinski and J. L. Duda, *AIChE J.*, **38**, 405 (1992).
7. J. Comyn, in "Polymer Permeability", Ed. by J. Comyn, Elsevier Applied Science, New York, 1985.
8. J. Crank and G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic, New York, 1968.
9. G. T. Fieldson and T. A. Barbari, *Polymer*, **34**, 1146 (1993).
10. N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", Interscience Publishers, New York, 1967.
11. J. R. Xu and C. M. Balik, *Appl. Spect.*, **42**, 1543 (1988).
12. F. R. Jan, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1980.