

아이오노머 필름에 흡수된 비이온계 염료의 분자간 상호작용에 관한 연구

이상흠 · 이원선 · 이상준 · 김성수 · 김인선* · 송기국[†]

Forrest A. Landis** · Robert B. Moore**

경희대학교 환경·응용화학부, *(주)아이컴포넌트, **University of Southern Mississippi
(2001년 5월 21일 접수)

Molecular Interactions of Soaked Nonionic Dye in Ionomer Films

S. H. Lee, W. S. Lee, S. J. Lee, S. S. Kim, I. Kim*, K. Song[†],

F. A. Landis**, and R. B. Moore**

College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea
*i-component Co., Suwon 442-470, Korea

**Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi, Hattiesburg, MS 39406, U.S.A.

[†]e-mail : ksong@khu.ac.kr

(Received May 21, 2001)

요약: Sodium 또는 zinc로 중화된 poly(ethylene-co-methacrylic acid)의 아이오노머는 ethylene 사슬 부분들로만 이루어진 결정상, acid 그룹이 존재하는 amorphous 영역, 그리고 ionic aggregate의 세 가지 상으로 나누어진다. Soaking에 의하여 흡수된 nonionic dye 분자들은 결정상을 제외한 amorphous 부분이나 ionic aggregate 부근에 존재하는데, 주위 사슬의 극성에 따라 dispersion force (ethylene 사슬 부분), polar force (acid 부분), ionic dipole (ionic aggregate 부분)의 세 가지 다른 힘의 영향 아래 놓이게 된다. 극성이 적은 ethylene 사슬부분의 dispersion force 영향 아래에 존재하는 Nile Red의 UV/Vis 흡수피크는 500 nm 부근에서, polar한 acid 그룹의 영향을 받는 dye 피크는 525 nm, 그리고 ionic aggregate의 영향에 의한 dye는 Na⁺-아이오노머의 경우 550 nm, divalent이어서 더 큰 ionic dipole을 가지는 Zn²⁺-아이오노머의 경우 610 nm에서 각각 피크가 나타났다.

ABSTRACT: Sodium and zinc salts of poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers consist of three phases, i.e. ionic aggregates, amorphous, and crystalline phases. Dye molecules after soaked from the methanol solution are located near the amorphous phase or ionic aggregates within ionomer films. Depending on the location of the molecules in the ionomer film, they are under influence of dispersion forces (ethylene parts), polar forces (acid parts), and ionic dipole (ionic aggregates) interactions. The UV/Vis absorption peak of Nile Red under the dispersion force is found at near 500 nm, for the dye under the polar force effect 525 nm, and 550 and 610 nm for the dyes under Na⁺ and Zn²⁺ ionization effects, respectively. Since the divalent Zn²⁺ ion has larger ionic dipole than the monovalent Na⁺ ion, the larger red-shift of the absorption band due to the ionic dipole interaction is observed for Zn²⁺ counter ion.

Keywords: ionomer, surlyn, dichroic dye, nile red, intermolecular forces.

서 론

유전율이 낮은 열가소성 고분자 사슬에 소량의 ionic 그룹이 붙어있는 아이오노머 (ionomer)에 대한 연구를 시작한지 30여년이 지났지만,¹⁻³ 아이오노머의 특유한 성질을 이해하고 이를 이용하여 새로운 응용 범위를 찾아보고자 하는 노력은 계속되고 있다. 일반적으로 15 mol% 이하 적은 양의 ionic 그룹을 포함하여 polyelectrolyte와 구분되는 아이오노머는 금속 이온과 salt를 형성한 ion pair들이 소수성인 hydrocarbon 사슬 영역과 분리되어 따로 모여 존재하는 multiplet을 형성한다.^{4,5} 아이오노머는 multiplet 내 강한 ionic forces에 의하여 형성되는 분자사이의 인력이 기존의 van der Waals 상호작용에 의한 인력에 비하여 매우 클 뿐만 아니라, 거리에 덜 민감하게 변화하는 ionic force의 long-range interaction 때문에 특이한 물성과 열적 성질의 변화를 나타내 이온기를 포함하지 않는 기존의 고분자와는 전혀 다른 탄성률, 점도 등의 특성을 보여주게 된다.²⁻⁵ 아이오노머 내 ionic force에 의하여 조절되는 물성의 변화를 이용하여 아이오노머는 여러 분야에서 응용이 되고 있는데, 사출성형 방법을 이용하여 제품을 만들 수 있는 장점과 화학결합에 의한 crosslink 대신 이온결합을 이용하여 손쉽게 thermo-reversible crosslink를 형성할 수 있는 ionomer plastics의 장점에 의하여 골프공, bumper guard, pipe coating 등 분야에 응용이 되고 있으며,⁶ fluorinated 고분자에 이온기를 부착시켜 제조한 selective membranes,⁷ ionic aggregates 내에서만 반응이 진행되도록 제조된 촉매,⁸ controlled-release 방법을 이용한 fertilizer,⁹ 그리고 블렌드 상용성을 증가시키는 compatibilizer¹⁰ 등으로 이용되고 있다.

현재 LCD 제조의 필수부품으로 사용되는 sheet-type polarizer는 polyvinyl alcohol (PVA)에 iodine을 흡착시킨 후 필름을 연신하여 iodine 분자들을 한 방향으로 배향시켜 제조하고 있다. PVA/iodine 필름 편광판의 경우 내열성과 내습성이 떨어지는 문제, 그리고 필름을 연신하여 얻을 수 있는 연신비가 그리 높지 못하여 혼합되어 있는 iodine의 배향을 제한한다는 단점 등이 있어 polyester, polyethylene 등의 고분자와 dichroic dye를 섞어 편광판을 만

드는 연구가 관심을 끌어들였다.¹¹⁻¹³ 이러한 polymer/dye system은 높은 연신 비율을 얻을 수 있는 장점과 열, 수분 등에 강한 장점은 있으나 guest dye와 host 고분자 사이의 상호작용이 크지 않아 dye의 높은 배향상태를 유도하거나 유지하기에 어려운 단점이 있다. 본 연구에서는 분자 사이에 강한 이온결합을 형성할 수 있는 아이오노머를 host 매트릭스로 이용하여 dye의 배향을 유도하는 편광판에 대한 연구를 수행하였다. 아이오노머는 ionic 그룹들의 강한 Coulombic force에 의하여 형성되는 multiplet의 electrostatic crosslink 때문에 물성이 뛰어난 뿐만 아니라 고분자의 사슬에 불규칙하게 붙어있는 ionic 그룹들 때문에 결정의 크기가 작아져 빛의 scattering 감소에 의한 optical clarity 증가, 그리고 polar 또는 ionic dye와의 강한 분자간 상호작용으로 dye와 고분자 매트릭스 사이에 강한 결합력을 유지시켜줄 수 있어 dye의 높은 배향을 유도할 수 있는 장점이 있다.¹²⁻¹⁵ 본 연구에서는 dichroic dye를 아이오노머에 guest/host 형태로 섞었을 때 acid 그룹을 중화한 counter ion의 종류 및 양이 dye와 고분자 사이의 상호작용에 미치는 영향과 고분자 매트릭스 내 dye의 위치에 대하여 조사하였다. 아이오노머 매트릭스의 morphology 조사와 아이오노머 사슬 내 ionic, polar 관능기 등과 polar dye 사이의 분자간 상호작용을 DSC와 UV/Vis spectroscopy를 이용하여 조사하였다.

실 험

본 연구에서는 DuPont Chemical Co.의 poly(ethylene-co-methacrylic acid) (상품명 Surlyn[®])를 구입하여 아이오노머로 제조하여 사용하였다. NaOH를 이용하여 공중합체 acid repeat unit의 29% 또는

Table 1. Poly(ethylene-co-methacrylic acid) Ionomers and Their Notations

sample	X	M ⁺
S00	0%	H
SNa29	29%	Na ⁺
SNa59	59%	Na ⁺
SZn28	28%	Zn ²⁺
SZn58	58%	Zn ²⁺

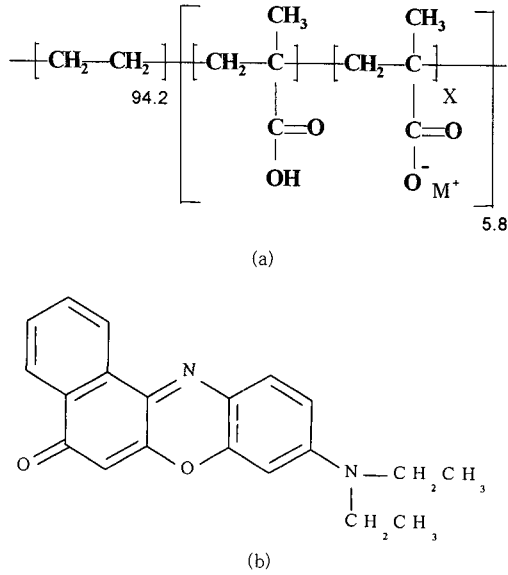


Figure 1. Chemical structures of (a) poly(ethylene-co-methacrylic acid) and (b) Nile Red.

59%를 Na⁺ 이온으로 중화한 Na⁺-아이오노머와 zinc acetate를 이용하여 acid의 28%와 58%를 Zn²⁺ 이온으로 중화한 Zn²⁺-아이오노머를 제조하여 실험에 사용하였다. 94.2%의 ethylene과 5.8%의 methacrylic acid로 공중합된 Surlyn[®]의 구조를 Figure 1(a)에 표시하였고, acid가 부분적으로 (X mol%) 금속이온 (M⁺)으로 중화된 아이오노머 시료들의 표시방법을 Table 1에 나타내었다. Low-density polyethylene (LDPE)과 nonionic dichroic dye인 Nile Red (Figure 1)는 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다. 아이오노머 pellet을 180 °C의 hot press에서 압축하여 100 micron 두께의 필름으로 준비한 후, 필름을 Nile Red의 methanol (1×10⁻³ M) 용액에 넣고 60 °C에서 reflux시키며 dye를 soaking시켜 필름에 분산시켰다. 극성이 없는 LDPE의 경우 고분자와 dye 사이의 낮은 상호작용 때문에 dye들이 필름에 흡수되지 않아 용융혼합에 의하여 dye와 고분자를 섞어 주었다. 240 °C에서 LDPE와 Nile Red (1.25 wt%)를 5분간 섞고 상온으로 서서히 냉각한 후 hot press를 이용하여 필름을 제조하였다. Dye의 UV/Vis 스펙트럼은 HITACHI의 double-beam type U-2000 model을 사용하여 가시광

선 영역의 350~750 nm 범위에서 측정하였다. 고분자의 열적 성질은 Perkin Elmer DSC 7 열분석기를 이용하여 10 °C/min의 승온 속도로 질소분위기 아래에서 실험하였다.

결과 및 고찰

아이오노머 사슬 가운데 금속이온과 salt를 형성한 acid 결사슬들은 아이오노머의 hydrocarbon phase에서 분리되어 몇 개의 ion pair들이 모인 multiplet과 같은 ionic aggregate를 형성하며 존재하는 것은 잘 알려져 있으나,^{4,5} 구체적인 ionic aggregate들에 대한 구조는 아직도 확실하게 정의되어 있지 않은 실정이다. 아이오노머는 이러한 ionic aggregate와 더불어 결정상과 amorphous상을 이루게 되는데, Surlyn[®]과 같은 아이오노머에서는 ethylene 사슬부들이 이루는 라멜라 형태의 결정과 결정 내부에 포함될 수 없는 acid 그룹들이 존재하는 amorphous 상, 그리고 ionic aggregate으로 이루어진 multiplet의 세 가지 상으로 존재하게 된다. 대부분 ethylene으로 이루어진 아이오노머 사슬에 불규칙하게 섞여있는 acid 공중합체 양이 증가하게 되면 두 acid 그룹 사이 ethylene만으로 이루어진 부분의 길이가 짧아지게 되어 결정을 이루는 라멜라의 두께가 작아지게 된다. Figure 2의 DSC 결과에서 금속이온으로 중화되지 않은 acid copolymer (S00)의 용융온도가 LDPE의 용융온도보다 20 °C 이상 낮은 94 °C에서 관찰되고, 공중합체를 Na⁺이나 Zn²⁺로 중화한 아이오노머의 경우에는 salt의 양에 따라 용융온도가 더 낮아지는 것을 알 수 있다. 아이오노머 사슬에 불규칙하게 붙어있는 acid나 salt는 결정을 이루는 ethylene 그룹과 크기와 형태가 달라 결정 내에 포함될 수 없으므로 사슬 내 acid 또는 salt의 양이 증가할수록 ethylene 사슬들만으로 형성된 라멜라의 두께가 작아져 낮은 온도에서 용융을 하게 된다. 또한 salt의 양이 증가하면 분리된 multiplet의 양이 증가하여 사슬들의 움직임을 제약하는 cluster 영역이 형성되어 사슬들의 결정 형성을 방해하게 되므로⁵ 그 결과 라멜라의 두께가 작아져 결정의 용융온도가 낮아지게 되는 것이다.

Figure 2의 DSC thermogram에서 모든 시료에

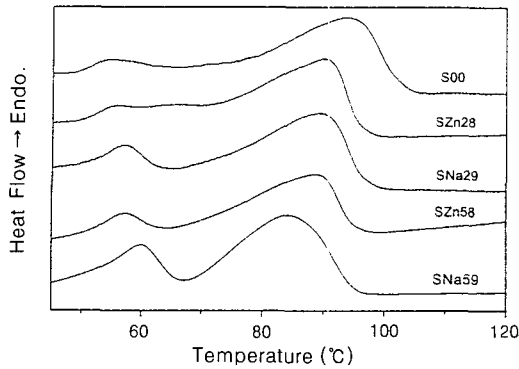


Figure 2. DSC thermograms of Surlyn[®] with various neutralizations.

대하여 나타나는 60 °C 부근의 용융피크가 salt의 양이 많아질수록 확실하게 보여지는데, 이는 높은 온도 용융피크에 해당되는 라멜라 결정 내에 포함되지 못한 사슬들이 이루는 불안정한 결정들에 의한 것으로 여겨진다. 용융상태로부터 서서히 냉각을 하거나 급냉을 한 시료를 annealing하게 되면 낮은 온도 용융피크의 세기가 증가하는 것이 관찰되었다.¹⁶ Figure 3에 결정화 온도가 다르게 준비된 SNa59 시료들의 DSC 실험결과를 나타내었는데, 결정화 온도가 높을수록 낮은 온도에서 관찰되는 용융피크는 피크 세기가 커지면서 높은 온도로 옮겨가는 반면 높은 온도에서 관찰된 용융피크의 변화는 적었다. 높은 온도에서 용융하는 ethylene 사슬들의 라멜라 결정과 비교하여 낮은 용융온도를 보이는 이 결정들은 결정화 속도, 온도 등의 변화에 의하여 쉽게 변하는 것을 보여 주는데, Tsujita 등은¹⁶ Hoffman-Weeks 관계로부터 낮은 온도와 높은 온도의 용융피크들을 각각 bundlelike 형태와 chain-folded 라멜라 형태를 가지는 결정들이라고 설명하였다. 그러므로 낮은 온도에서 용융하는 fringed micelle 형태의 bundlelike 결정들은 ionic aggregate들이 모여 있는 cluster 부근에 형성된 불안정한 결정들로 annealing에 의하여 쉽게 재결정을 하여 결정의 크기를 변화시키는, 즉 결정화 조건에 따라 용융피크의 세기 및 위치가 쉽게 변화하는 것이다. 이와 같은 morphology를 가지는 아이오노머 내에 nonionic dye가 흡수되면 dye의 크기가 결정을 이루는 ethylene 그룹과 현격하게 달라 결정 내부에 포함될 수 없으므로, dye는 ethyl-

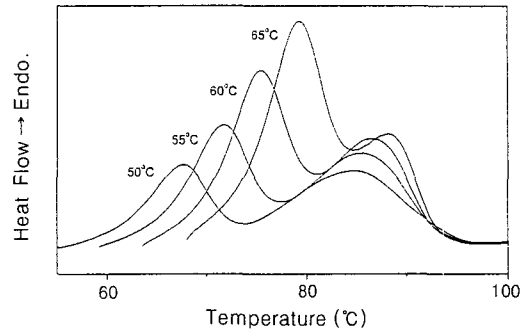


Figure 3. DSC thermograms of SNa59 crystallized at various temperatures.

ene 그룹들로 이루어진 결정들의 표면, 또는 acid 그룹들이 존재하는 amorphous 영역, 그리고 ionic aggregate 부근의 세 가지 영역에 존재할 것으로 예견되어 진다.

Nonionic dye인 Nile Red를 methanol에 녹인 후 아이오노머 필름을 methanol 용액에서 팽윤시켜 dye를 아이오노머 매트릭스 내에 스며들게 하였다. Nile Red는 분자 주변의 극성변화에 매우 민감하게 대응하기 때문에 용매의 극성에 따라 UV/Vis 흡수피크의 위치가 변화하는 solvatochromism 현상이 확연하게 보여지는 물질이다.¹⁷ Nile Red는 광자를 흡수하면 안정한 ground state에서 twisted intramolecular charge transfer 과정을 통하여 매우 극성이 높은 들뜬 상태로 변하는데, 극성이 높은 용매에서는 들뜬 상태의 Nile Red가 쉽게 안정되어 에너지가 낮아지기 때문에 흡수피크의 red-shift가 일어나게 된다.^{17,18} Figure 4에 Nile Red를 극성이 다른 세 가지 용매에 녹였을 때 변화하는 UV/Vis 스펙트럼을 보여주었다. 용매의 극성이 커짐에 따라 Nile Red의 흡수피크 위치가 red-shift 하는 것이 보여지는데, 극성이 가장 큰 용매인 methanol에서는 550 nm, 그리고 극성이 전혀 없는 CCl₄에서는 500과 520 nm 두 곳에서 흡수피크가 나타났다. 무극성 용매인 CCl₄에서 두 개의 흡수피크가 나타나는 것은 dye들이 dimer로 짝을 이루는 경우 (520 nm)와 홀로 있는 경우 (500 nm)의 두 가지로 존재하기 때문으로 여겨진다.

사슬에 포함된 ionic 그룹들이 dye를 methanol 용액으로부터 흡수하는데 미치는 영향을 Figure 5에서

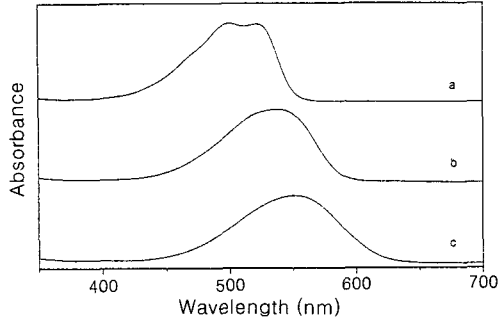


Figure 4. UV/Vis spectra of Nile Red in different solvents. (a) CCl_4 , (b) CHCl_3 , and (c) methanol.

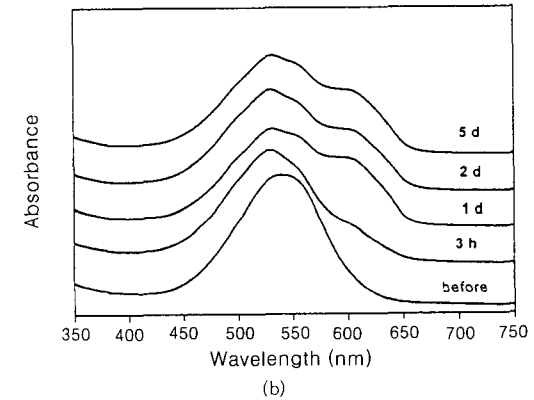
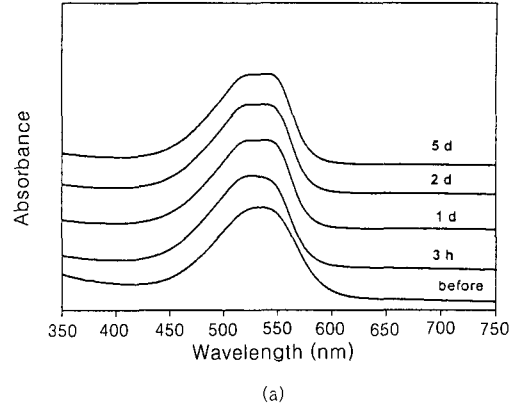


Figure 6. UV/Vis spectra changes of Nile Red in ionomer films with drying time. (a) SNa59 and (b) SZn28.

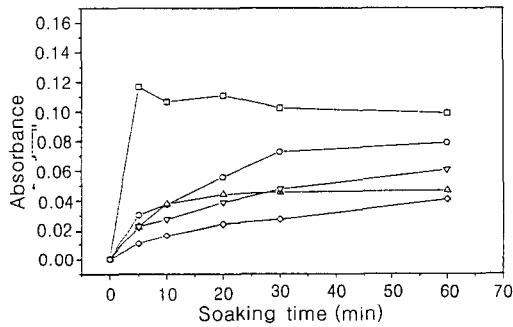


Figure 5. UV/Vis absorbance of Nile Red in various ionomer films as a function of soaking time. \square : S00, \circ : SNa29, \triangle : SNa59, ∇ : SZn28, \diamond : SZn58.

찾아 볼 수 있는데, soaking 시간에 따른 아이오노머 필름에 흡수된 dye의 UV/Vis 피크 세기 변화를 동일한 필름 두께로 normalize한 후 표시하였다. 사슬에 극성 그룹을 포함하지 않는 LDPE 경우는 dye의 soaking이 전혀 이루어지지 않았지만, acid copolymer나 아이오노머의 경우 극성의 Nile Red와 상호작용에 의하여 soaking 시간에 따라 dye의 흡수량이 증가하는 것을 알 수 있다. 사슬 내에 acid 그룹만 존재하는 공중합체 (S00)가 가장 빠르게 dye를 흡수하였고, salt를 포함하는 아이오노머의 경우는 중화가 적게된 경우 (SNa29, SZn28), 즉 acid 그룹의 양이 많을수록 methanol 용액에서 dye를 많이 흡수하는 것을 볼 수 있다. 아이오노머 매트릭스에 흡수된 dye는 ethylene 사슬로만 이루어진 결정의 내부에는 존재하지 못하므로 amorphous 상과 ionic aggregate 주변에 존재하게 되는데, ionic 그룹들은 강한 상호작용으로 aggregate을 형성하며 조밀하게

packing이 되므로 dye가 침투하여 들어가는 것이 어려울 것으로 생각된다. 그러므로 salt 양이 증가함에 따라 packing이 조밀하게 이루어져 있는 multiplet 주변의 cluster 영역 내로 dye가 스며들어가기 어려워지게 되어 acid만 포함하고 있는 공중합체에 비하여 적은 양의 dye가 흡수되는 것으로 여겨진다.

Nonionic dye인 Nile Red가 아이오노머 필름에 soaking된 후 건조되는 과정에서 보여지는 UV/Vis 스펙트럼의 변화를 Na^+ 와 Zn^{2+} 으로 각각 중화시킨 SNa59와 SZn28 아이오노머 필름에 대하여 Figure 6에 나타내었다. Soaking된 필름을 methanol 용액에서 꺼낸 후 표면의 용매를 닦은 다음 얻은 스펙트럼에서는 두 필름 모두 550 nm 부근에서 하나의 흡수피크를 보여주었다. 이는 methanol과 함께 흡수된 dye가 아이오노머 매트릭스 내에서도 용매인 metha-

nol에 둘러 쌓여 영향을 받고 있어 Figure 4의 methanol 용액에서처럼 550 nm의 피크를 보여주는 것이다. 하지만 필름이 건조되며 용매인 methanol이 증발하게 되면 dye는 아이오노머 사슬에 붙어있는 극성 그룹들의 영향을 받게 되어 counter ion의 종류 및 양에 따라 UV/Vis 흡수피크의 위치가 시간에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. SNa59의 경우 soaking 후 550 nm에서 남아있던 피크는 필름이 건조됨에 따라 두 개의 피크로 분리되며 변화하는 것이 보이며, SZn28의 경우도 마찬가지로 초기 methanol에 영향을 받은 dye의 550 nm 피크가 methanol이 증발함에 따라 525 nm 영역으로 blue-shift 하는 것과 더불어 600 nm 이상에서 또 하나의 피크가 나오는 것을 볼 수 있다. 용매가 완전히 증발하고 난 후 SNa59의 경우 520과 550 nm의 두 피크로, SZn58의 경우는 525와 610 nm에서 두 개의 피크로 나누어지는 것을 Figure 6에서 알 수 있다. 이와 같이 Nile Red 흡수피크가 아이오노머 내에서 여러 개로 나누어지는 것은 흡수된 dye 분자가 아이오노머 매트릭스 내에서 여러가지 다른 환경 아래 존재하고 있는 것을 의미하는 것이다.

Figure 7에 용매가 완전히 증발한 후 아이오노머 필름 내에 균일하게 스며든 Nile Red의 UV/Vis 스펙트럼을 나타내었다. LDPE의 경우 고분자와 dye 사이의 약한 상호작용 때문에 soaking이 되지 않아 250 °C에서 LDPE와 dye를 섞은 후 상온으로 서서히 냉각한 시료를 사용하였는데, 현미경으로 살펴본 것을 때 dye가 고루게 섞이지 않은 것이 보여졌다. 극성이 작은 LDPE에 섞인 Nile Red는 500과 525 nm 두 개의 UV/Vis 흡수피크를 나타내는데, 이는 무극성 용매인 CCl₄에 녹아 있을 때의 결과와 동일한 것으로 dye들이 홀로 ethylene 그룹에 둘러싸여 있는 경우 (500 nm)와 dimer로 짝을 이루어 존재하여 다른 dye분자의 극성 영향을 받기 때문에 red-shift하여 나타난 경우 (525 nm)로 설명할 수 있다. 사슬에 acid 그룹만 포함된 S00의 경우는 530 nm에서 하나의 피크가 나오며 acid 그룹이 부분적으로 금속이온에 의하여 중화된 아이오노머들의 경우는 counter-ion의 종류 및 양에 따라 dye의 피크들이 다르게 나타나는 것이 Figure 7에 보여진다. Na⁺ 이온으로 중화된 아이오노머의 경우는 520과

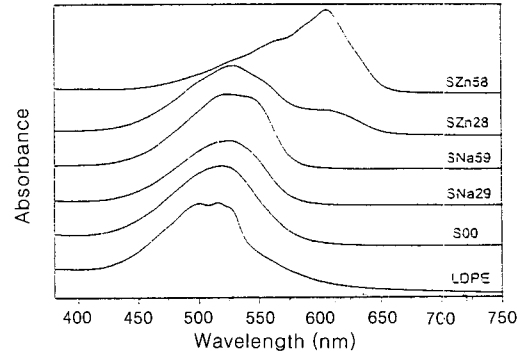


Figure 7. UV/Vis spectra of Nile Red in various ionomer films.

550 nm의 두 피크가 보이며, Zn²⁺-아이오노머의 경우는 525와 610 nm 부근에서 피크가 존재하는 것을 알 수 있다. Curve fitting 프로그램을 이용하여 분리된 각 시료의 UV/Vis 흡수피크들은 크게 네 가지 영역 490-500, 520-530, 550-560 nm, 그리고 610 nm 부근에서 존재하는 것으로 나타났다. 이 네 종류의 흡수피크들은 Nile Red 분자 주위 아이오노머 사슬의 극성 환경이 서로 다르기 때문에 나타나는 것으로, Figure 4의 solvatochromism 결과에서 보여 주었듯이 극성이 큰 환경 아래 존재하는 dye 분자의 흡수피크는 red-shift하고 무극성 환경에서는 500 nm 영역에서 흡수피크가 나타나는 것이다.

Soaking에 의하여 흡수된 dye 분자들은 ethylene 사슬들로 이루어진 결정 내부에 포함될 수 없으므로 결정의 표면이나 amorphous 상 또는 ionic aggregate 부근에 존재하게 된다. 그러므로 고분자 매트릭스 내 dye 분자들은 주위 아이오노머 사슬의 functional 그룹에 따라 dispersion force (ethylene 사슬 부분), polar force (acid 부분), ionic dipole (ionic aggregate 부분)의 세 가지 서로 다른 힘의 영향 아래 놓이게 된다. 이 가운데 ionic dipole의 극성이 가장 커서 ionic aggregate 부분에 위치한 dye의 UV/Vis 흡수피크를 가장 많이 red-shift시켜 550 nm (Na salt) 또는 610 nm (Zn salt) 영역에서 나오게 하며, dispersion force 경우 dye에 미치는 영향이 가장 작아 결정 표면 등 ethylene 사슬부근이 위치한 dye의 흡수피크는 500 nm 영역에서 나오는 것을 볼 수 있다. Acid 그룹의 C=O dipole에 의한

polar force 영향은 이 두 가지 힘의 중간 정도로 예상되어, amorphous 영역의 acid 그룹 부근에 위치하는 dye의 흡수피크가 520-530 nm 영역에서 나오는 것을 Figure 7에서 알 수 있다. 그러므로 Figure 7의 LDPE/dye 경우는 앞에서 설명하였듯이 dye가 홀로 polyethylene 사슬들에 싸여 dispersion force 영향을 받을 때 (500 nm)와 dye가 짝을 이루어 상호 polar force 영향을 받을 때 (525 nm)로 설명이 된다. 아이오노머 경우는 acid 그룹의 C=O dipole 영향을 받는 dye들은 520-530 nm 부근에서 흡수피크를 나타내게 되며, ionic aggregate 부근에 위치하여 ionic dipole의 영향을 받은 흡수피크들은 counter-ion의 종류에 따라 위치가 변하는 것이 보여졌다. 이는 counter-ion의 종류에 따라 ionic dipole 크기가 달라지기 때문인데, Zn^{2+} 경우 divalent이므로 monovalent인 Na^+ 에 비하여 ionic dipole의 크기가 더 커서 Na^+ -아이오노머의 피크 위치 (550 nm)보다 더 많이 red-shift한 610 nm에서 dye의 흡수피크가 나타나는 것이다. 이와 같은 Nile Red 분자 주변의 극성 영향에 대한 설명은 Na^+ 이나 Zn^{2+} 로 중화된 acid의 양의 변화에 따라 피크의 세기가 변하는 결과에서도 유추할 수 있다. Na^+ -아이오노머의 경우 SNa29에 비하여 Na-salt를 많이 포함하고 있는 SNa59의 경우에 ionic dipole의 영향을 받은 550 nm 피크 세기가 커지는 것을 Figure 7에서 볼 수 있으며, Zn^{2+} -아이오노머의 경우도 polar force의 영향을 받은 525 nm 피크는 acid 그룹이 많은 SZn28에서, 그리고 ionic dipole 영향을 받는 610 nm 피크의 세기는 Zn-salt가 많은 SZn58에서 각각 크게 나타나는 것을 볼 수 있다.

결 론

Surlyn[®]과 같은 ethylene-methacrylic acid 아이오노머에서는 ethylene 사슬부분들이 이루는 결정상, 결정 내부에 포함되지 못하는 methacrylic acid 그룹들이 존재하는 amorphous상, 그리고 salt들이 형성하는 ionic aggregate의 세 가지 상으로 존재하게 된다. 아이오노머 사슬에 불규칙하게 붙어있는 acid 공중합체 양이 증가하거나 salt의 양이 증가하게 되면 두 acid 그룹 사이 ethylene 그룹만으로 이루어진

부분의 사슬길이가 짧아지고 움직임이 제약하게 되어 라멜라의 두께가 작아지며, 그 결과 결정의 용융온도가 낮아지게 된다. Soaking에 의하여 dye를 흡수하면 dye 분자들은 ethylene 사슬 부분들로 이루어진 결정상을 제외한 acid 그룹이 존재하는 amorphous 영역이나 ionic aggregate 부근에 존재를 하게 되는데, 주위 사슬에 따라 dispersion force (ethylene 사슬 부분), polar force (acid 부분), ionic dipole (ionic aggregate 부분)의 세 가지의 다른 분자간 힘의 영향 아래 놓이게 된다. 극성이 적은 ethylene 사슬 부분에 존재하는 Nile Red의 UV/Vis 흡수피크는 500 nm 영역에서, polar한 acid 그룹 부근에 위치한 dye의 흡수피크는 525 nm 영역, 그리고 ionic aggregate의 영향을 받은 dye는 Na^+ -아이오노머의 경우 550 nm, Zn^{2+} -아이오노머의 경우 610 nm에서 각각 흡수피크가 나타났다. 이러한 현상은 본 연구에서 사용한 nonionic dye인 Nile Red가 분자 주변의 극성 영향에 매우 민감하게 반응하기 때문이다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단에서 지원한 국공공동연구에 (985-1100-001-2) 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. W. Rees and D. J. Vaughan, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **6**, 287 (1965).
2. A. Eisenberg, H. Farb, and L. G. Cool, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 855 (1966).
3. R. Longworth and D. J. Vaughan, *Nature*, **218**, 85 (1968).
4. J. S. Kim, R. J. Jackman, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 2789 (1994).
5. A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, *Macromolecules*, **23**, 4098 (1990).
6. A. Eisenberg, Ed., "Ions in Polymers", *Advances in Chemistry Series 187*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1980.
7. A. Eisenberg and F. Bailey, Eds., *ACS Symposium Series 302*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1986.
8. G. A. Olah, K. Laali, and A. K. J. Mehrotra, *Org. Chem.*, **48**, 3360 (1983).

9. E. N. Drake, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Polym. Chem.*, **35**(2), 14 (1994).
10. B. Vollmert and W. Schoene, *Angew. Macromol. Chem.*, **19**, 157 (1971).
11. P. J. Phillips, *Chem. Rev.*, **90**, 425 (1990).
12. Y. Drix, T. A. Tervoort, and C. Bastiansen, *Macromolecules*, **28**, 486 (1995).
13. Y. Drix, T. A. Tervoort, and C. Bastiansen, *Macromolecules*, **30**, 2175 (1997).
14. C. Bastiaansen, H. Schnidt, T. Nishino, and P. Smith, *Polymer*, **34**, 3951 (1993).
15. A. Eisenberg, *Macromolecules*, **3**, 147 (1970).
16. Y. Tsujita, K. Shibayama, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1307 (1987).
17. A. Datta, D. Mandal, S. Kumar, and K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 10221 (1997).
18. N. Sarkar, K. Das, D. Narayan, and K. Bhattacharyya, *Langmuir*, **10**, 326 (1994).