J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.7, No.1, February 1996, 75-82

전조사법에 의한 아크릴산의 폴리에틸렌 필름에 대한 그라프트 반응

노 영 창 · 진 준 하 · 이 면 주

한국원자력연구소, 방사선가공기술
(1995년 8월 31일 접수, 1995년 12월 5일 채택)

Pre-Irradiation Grafting of Acrylic Acid onto Polyethylene Film

Young Chang Nho, Joon-Ha Jin, and Myun Zu Lee

Radiation Processing Project, Korea Atomic Energy Research Institute
P.O.Box105, Yusong, Taejon 305-606, Korea
(Received August 31, 1995, Accepted December 5, 1995)

요 약 : 전자선과 γ선으로 방사선조사하여 폴리에틸렌 필름에 과산화물을 형성시킨 다음 산과 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 존재하에서 아크릴산을 그라프트반응시켰다. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$와 황산의 첨가효과와 그라프트 반응메카니즘을 검토하고, 이들 그라프트필름의 물리적 특성을 검토하였다. 과산화물법에 의한 그라프트반응에서 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$와 산을 동시에 첨가하면 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 만 첨가한 것보다 월등히 그라프트율이 향상되었고, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$를 첨가하지 않고 산만을 첨가하면 과다한 단일 중합체의 형성으로 그라프트반응을 시킬 수 없었다. 산중에서 H_2SO_4와 HCl의 첨가효과는 HNO_3와 CH_3COOH보다 월등히 컸으며, 같은 조사선량으로 γ선과 전자선 조사한 폴리에틸렌에 대한 아크릴산의 그라프트반응에서 γ선 조사한 시료의 그라프트율이 전자선 조사한 것보다 높았다.

Abstract: Acrylic acid was graft-copolymerized on polyethylene film in the presence of additives such as acid and $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ using peroxide grafting technique by γ-ray and electron beam, and the effect of $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ and acid on the grafting yield was evaluated. The grafting mechanism and the physical property of grafted films were also examined. The results showed that the inclusion of $FeSO_4(NH_4)_2SO_4\,6H_2O$ in acidified acrylic acid grafting solution was extremely beneficial and led to a most unusual enhancement effect in the radiation grafting. In the other hand, inclusion of mineral acid in the grafting solution in the absence of $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ could not lead to the suitable grafting reaction by the severe homopolymerization of acrylic acid. The addition of H_2SO_4 and HCl led to much higher grafting yield than HNO_3 and CH_3COOH. It was shown that grafting yield of γ-ray irradiated-polyethylene was higher than that of electron beam irradiated-polyethylene.

1. 서 론

전지는 화학변화에 따르는 자유에너지감소에 의하여 전기에너지로 변화시킬 수 있는 장치라고 말 할 수 있으며, 음극, 양극, 전해액 및 분리막으로 구성되어 있다. 음극에서는 전자친화성이 적은 음극 활물질이 전자를 유리시키고, 그 전자는 회로를 통하여 양극으로 가서 전자친화성이 큰 양극 물질에 흡수되고, 전해액 중에서는 전자대신 양이온과 음이온이 교환한다.

현재 실용화되어 있는 1차전지에는 망간전지, 알칼리 망간전지, 수은전지, 산화은전지, 염화은 전지, 공

기－아연전지, 리튬전지, 닉켈－카드늄전지, 산화은－아연전지, 산화은－카드뮴전지 등이 있다. 어떠한 전지에도 격막이 필수적이고, 이 격막은 전지의 형태에 따라 셀룰로오스, 합성부직포, 유리섬유부직포 및 그라프트고분자막이 사용된다.

산화은전지의 경우, Ag_2O는 알칼리성 전해액에 용해된다. 용해된 은이온이 음극에 도달하기 전에 아연과 반응하여 자기방전을 일으키기 때문에 산화은 전지의 격막으로는 단순히 양극과 음극을 물리적으로 격리시키는 것이 아니고 은이온의 이동을 저지시킬 수 있는 것이 사용되어야 한다. 이 목적으로 셀로판이 사용되었다. 양극에서 용해한 은이온이 셀로판에 접촉하면 셀로판을 산화하고 자신은 금속은으로 환원되어 침전하여 음극에는 도달하지 않는다. 그러나 셀로판의 환원력에는 한계가 있으며, 이것을 초월하면 이온의 이동을 저지할 수 없게 된다. 또 셀로판 중에 금속은이 축적하면 내부단락을 일으켜 전지용량은 급격히 저하한다. 따라서 셀로판을 양극에 직접 접촉시키면 셀로판은 산화은에 의해서 직접 산화됨으로 극히 짧은 시간에 환원기가 소비되어 버려 실용전지가 되지 못한다. 이 문제점을 해결하기 위해서 양극 물질과 셀로판을 접촉시키지 않은 방법이 필요하다. 최초로 사용된 방법은 산화은 전극과 셀로판 사이에 미세한 다공성 폴리프로필렌 필름을 설치하여 사용할 수 있으나 셀로판이 보통 은이온 포화전해막과 접촉하기 때문에 완전한 대책이라고는 할 수 없다. 폴리에틸렌 필름에 아크릴산을 중합시킨 그라프트 필름은 은이온의 이행을 저지하는 기능이 뛰어나서, 이것을 양극과 셀로판 사이에 설치함으로써 셀로판이 은이온의 접촉 확률을 현저히 감소시킬 수 있다. 이것에도 미량의 은이온이 셀로판에 도달하지만 셀로판이 이것을 환원 정착시켜 음극으로의 이행을 저지시킨다.

그라프트 중합은 방사선[1-8], 자외선[9],플라즈마 및 화학개시제[10] 등으로 수행될 수 있으나, 이 가운데서 방사선 방법이 가장 유효한 방법중의 하나이다. 그 이유는 고분자재료 내부까지 균질의 개질이 가능하기 때문이다. 본 연구에서는 공기중에서 방사선조사하여 peroxide 또는 hydroperoxide를 형성시킨 다음, 가열하여 peroxide를 분해시켜 단량체와 접촉하여 그라프트 반응시켰다. 일반적으로 과산화물에 의한 그라프트반응은 고분자재료의 종류에 따라 그라프트반응 정도가 다르고, 그라프트율이 매우 낮아서 조사선량이 커야되는 단점이 있어서 큰 문제로 제기되었다. 따라서 적은 조사량으로 높은 그라프트 조성물을 얻기 위하여 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, 황산 등의 첨가효과 및 그라프트필름의 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2. 1. 시료 및 시약

저밀도 폴리에틸렌 필름은 현대석유화학사의 BF-500 grade를 30㎛두께로 가공한 것을 사용하였고, 아크릴산은 Junsei chemical사 제품, 황산은 Merk사 제품, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$는 Waco Pure Chemical사 제품을 사용하였다. 그 밖의 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. 2. 방사선 조사에 의한 그라프트

저밀도 폴리에틸렌 필름을 공기중에서 γ선 또는 전자선 조사하여 과산화물을 형성시킨다. 그리고 증류수에 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$를 첨가한 다음 이 용액을 아크릴산과 혼합하여 유리 앰플에 주입하고 조사된 필름을 넣는다. 질소로 20분간 퍼징시킨 다음 적정 온도를 유지시킨 물중탕에 유리앰플을 넣어서 그라프트반응을 수행하였다.

그라프트 반응후 앰플에서 필름 시료를 꺼낸 다음 Soxhlet로 추출하여 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 감압건조한 다음 처음 시료 무게에 대한 그라프트 중합후의 무게차로 아래와 같이 그라프트율을 계산하였다.

$$\text{그라프트율}(\%) = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100$$

여기에서 W_g와 W_o는 각각 그라프트 폴리에틸렌 필름과 순수 폴리에틸렌 필름의 무게를 나타낸다.

2. 3. 인장물성측정

그라프트한 저밀도 필름의 역학적 특성을 파악하기 위해 인장시험기(Instron 1130)로 실온하에서 인장강도를 측정하였으며 이때의 cross head speed는 500mm/min이었다.

2. 4. 겔화율 측정

조사한 폴리에틸렌 필름을 100mg절단하여 정확히 평량한 후 200mesh 스텐레스망에 삽입하고 이것을

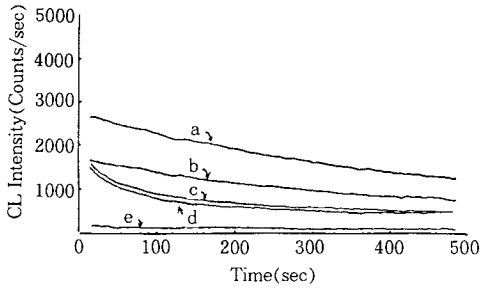

Fig. 1. Chemiluminescence decay curves of LDPE and HDPE irradiated by γ-ray in the circumstance of nitrogen and air; a) LDPE irradiated in air, (b) LDPE irradiated in nitrogen, c) HDPE irradiated in air, (d) HDPE irradiated in nitrogen, (e) Unirradiated LDPE.

끓는 크실렌 용액에서 12시간 추출시킨 다음 진공오븐에서 10시간 건조시켜 칭량하였다. 겔화율은 처음 무게에 대한 추출후 무게비를 백분율로 나타냈다.

2. 5. 화학발광 측정

30μm 두께의 폴리에틸렌 필름을 방사선 조사한 후 48시간 후에 Tohoku Electronic사의 OX-7을 이용하여 chemiluminescenc(CL)을 측정하였다. CL측정을 위한 gate time은 1초였으며, 8Mrad로 방사선 조사한 폴리에틸렌 필름을 80℃에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리에틸렌이 공기중에서 방사선조사를 받으면 수소원자가 떨어져 나가든가 또는 일부의 주쇄가 절단되어 자유라디칼이 생성되고, 주위에 산소가 존재하면 자유라디칼이 산소와 반응하여 diperoxide (POOP) 또는 hydroperoxide(POOH)가 생성한다. Fig. 1은 저밀도폴리에틸렌(LDPE)과 고밀도폴리에틸렌(HDPE)을 8Mrad로 γ선 조사하여 화학발광 소멸곡선(Chemiluminescence decay curve)을 나타낸 것이다. G.D Mendenhall[11]은 CL에 대하여 다음과 같은 반응식을 제안하였다.

$$2R'O_2\cdot \rightarrow R'OH+R''_2C=O+O_2 \quad (1)$$

$$2R'O_2\cdot \rightarrow P^*(\text{excited ketone}) \quad (2)$$

$$P^*+Q\rightarrow P+Q \quad (3)$$

$$P^*+Q\rightarrow P+h\nu \quad (4)$$

CL은 과산화물 라디칼의 2분자 정지반응(1)에서 생성한 여기 케톤(2)가 (4)와 같이 기저상태로 되돌아올 때 발생한다.

따라서 CL의 강도는 과산화물의 라디칼 농도에 비례한다고 말할 수 있다. Fig. 1에서 보는바와 같이 과산화물의 형성은 주변 산소와 직접적으로 관련되어 있어서 질소중에서 조사한 것은 공기중에서 조사한 것보다 CL intensity가 낮다. 질소중에서 조사한 것도 조사하지 않은 시료보다는 높은 CL intensiy가 나타나고 있는데, 그 이유는 비록 조사중에는 산소와 접촉을 하고 있지 않지만 시료중에 내포되어 있는 미량의 산소가 존재할 것이고 또한 조사후 공기와의 접촉시 시료중에 trap되어 있는 자유 라디칼이 산소와 결합됨으로 나타나는 현상으로 설명될 수 있다. 그리고 저밀도폴리에틸렌과 고밀도폴리에틸렌의 비교에서 저밀도폴리에틸렌의 CL intensity가 큰 것으로 나타났다. 이것은 고밀도폴리에틸렌의 결정성이 저밀도폴리에틸렌보다 크기 때문에 산소의 확산이 저밀도 폴리에틸렌에서 쉽게 일어나기 때문으로 볼 수 있다.

폴리에틸렌 필름에 방사선이 조사되면 다음과 같은 반응이 일어날 것이다.

Initiation

$$PH \xrightarrow{\text{irradiation}} P^{\cdot} + H^{\cdot} \quad (5)$$

Propagation

$$P^{\cdot} + O_2 \longrightarrow PO_2^{\cdot} \quad (6)$$

$$PO_2^{\cdot} + PH \longrightarrow POOH + P^{\cdot} \quad (7)$$

Termination

$$PO_2^{\cdot} + PO_2^{\cdot} \longrightarrow POOP + O_2 \quad (8)$$

일반적으로 고분자내에 형성된 과산화물을 이용하여 그라프트반응을 일으키기 위해서는 과산화물의 분해온도(30℃~40℃)이상으로 올려줘야 한다. 방사선 조사하여 과산화물이 형성된 고분자에 열을 가하면 과산화물이 분해하여 peroxy라디칼이 형성되는데 이것에 단량체가 결합하면 그라프트반응이 개시된다.

$$POOP \xrightarrow{\text{heat}} 2PO^{\cdot} \quad (9)$$

$$POOH \xrightarrow{\text{heat}} PO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \quad (10)$$

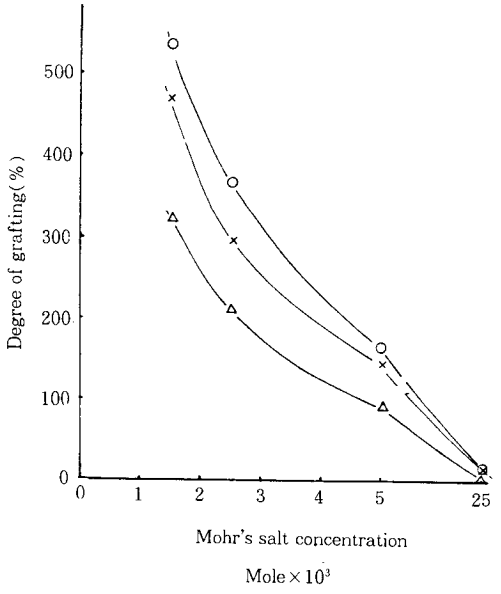

Fig. 2. Effect of $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ concentration on the degree of grafting at reaction temperature 70℃ : Monomer concentration 30V%, H_2SO_4 concentration 0.2M, reaction time 3hrs; (O) 7Mrad, (X) 5Mrad, (△) 3Mrad.

전조사법에 의한 그라프트방식은 단량체가 직접 조사되는 동시조사법에서와 같은 많은 단일중합체는 형성되지 않지만 전조사법에서도 고분자 라디칼의 연쇄이동 또는 hydroperoxide의 분해로 생성된 hydroxyl 라디칼 (OH)은 단일 중합체를 생성시킨다.

$$HO + H_2C{=}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}H \xrightarrow{K_1} HO{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}\cdot \qquad (11)$$

금속염을 사용하면 상기의 반응을 아래와 같이 효과적으로 억제시킬 수 있다.

$$HO + M^{n+} \xrightarrow{K_2} HO^- + M^{(n+1)+} \qquad (12)$$

여기에서 M는 금속염을 가리킨다.

Fig. 2는 저밀도 폴리에틸렌 필름을 3Mrad, 5Mrad 및 7Mrad로 각각 전자선 조사한 다음, H_2SO_4의 첨가량을 0.2M로 일정히 하고 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$의 함량을 변화시켜 그라프트율의 변화를 측정한 것이다. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$를 첨가하지 않고 반응시키면 과다한 단일 중합체의 형성으로 그라프트반응을 수행할 수 없었으며, 최소 1.5×10^{-3}M정도 이상의 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$를 첨가하여야 그라프트반응이 진행되었다. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$의 함량이 증가되면서 단일 중합체도 감소하지만 그라프트율도 감소하는데, 그 원인은 성장되어가는 그라프트 고분자라디칼이 아래와 같은 반응으로 점차 소멸되기 때문이다.

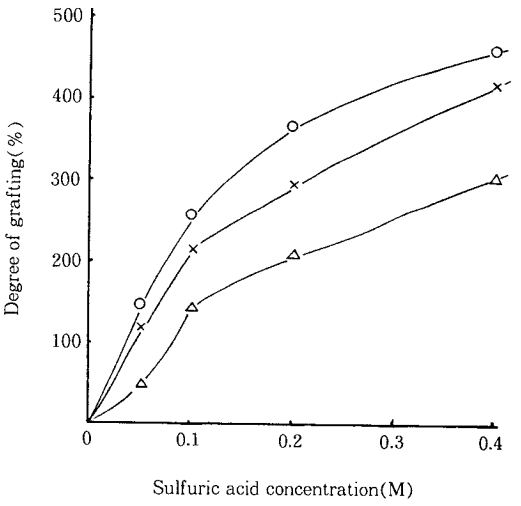

Fig. 3. Effect of H_2SO_4 concentration on the degree of grafting : Reaction temperature 70℃, monomer concentration 30V%, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ concentration 2.5×10^{-3}M, reaction time 3hrs; (O) 7Mrad, (X) 5Mrad, (△) 3Mrad.

$$P^{\cdot} + Fe^{2+} + H_2O \longrightarrow P + Fe^{3+} + OH^- \qquad (13)$$

따라서 그라프트반응에서 적정량의 금속염을 첨가하는 것은 매우 중요하다. 또한 황산과 같은 산을 그라프트용액에 첨가하지 않으면 그라프트율이 매우 낮은 반면 황산의 첨가량이 증가하면 그라프트율도 급격히 증가한다. Fig. 3은 전자선가속기로 저밀도 폴리에틸렌을 3, 5, 7Mrad로 조사한 다음 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$의 함량을 2.5×10^{-3}M로 일정히 하고 황산의 첨가량을 변화시켜 그라프트율을 구한 것이다. 황산의 첨가량에 따라 그라프트율이 크게 증가하

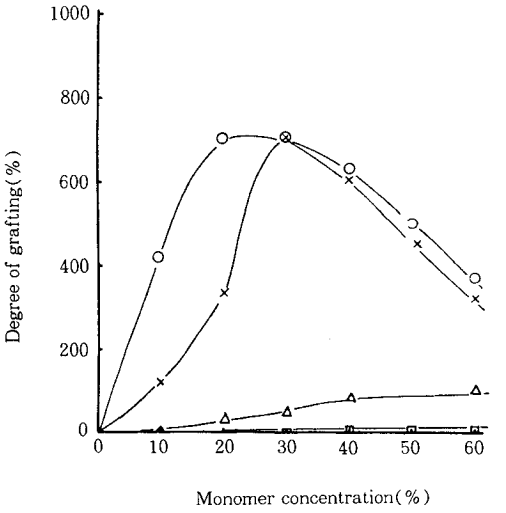

Fig. 4. The effect of acid on the degree of grafting at reaction temperature 70℃ : Preirradiation dose 5Mrad, acid concentration 0.2M, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ concentration 2.5×10^{-3}M, reaction time 3hrs; (O) H_2SO_4, (X) HCl, (△) CH_3COOH, (□) HNO_3.

는 것을 볼 수 있다.

그라프트반응에서의 산의 역할에 대해 Dworjanyn [12] 등은 a)방사선조사에 의한 용매로부터의 수소원자 생성, b)그라프트된 고분자의 벌크용액내에서 용해작용, c)고분자필름과 외부 액상간의 단량체의 분리계수 상승 등으로 설명하였다. 이들 결과는 동시조사법에서 얻는 결과를 토대로 해석한 것이고, 본 실험에서 사용한 황산에 의한 효과는 아래 반응(14)의 산화, 환원반응을 촉진시켜주는 역할을 해주는 것으로 보여진다.

$$POOH + Fe^{+2} \longrightarrow PO + Fe^{3+} + OH^- \qquad (14)$$

Fig. 4는 γ선으로 5Mrad로 전조사한 다음 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 농도 2.5×10^{-3}M, 반응온도 70℃의 조건에서 H_2SO_4, HCl, CH_3COOH 및 HNO_3를 각각 0.2M 첨가하여 산이 그라프트율에 미치는 영향을 조사하였다. H_2SO_4와 HCl이 CH_3COOH나 HNO_3 보다 그라프트율을 높이는 효과를 나타냈다.

Fig. 5는 3Mrad, 5Mrad 및 7Mrad로 각각 전자선 조사한 시료를 반응온도 70℃, H_2SO_4농도 0.2M, Mohr's salt 2.5×10^{-3}M 조건에서 아크릴산을 그라프트시킬때 아크릴산의 농도와 그라프트율과의 관계를 나타낸 것이다. 아크릴산의 농도가 30%정도에서 가장 높았고, 이 농도이상에서는 점차 감소하는 경향을

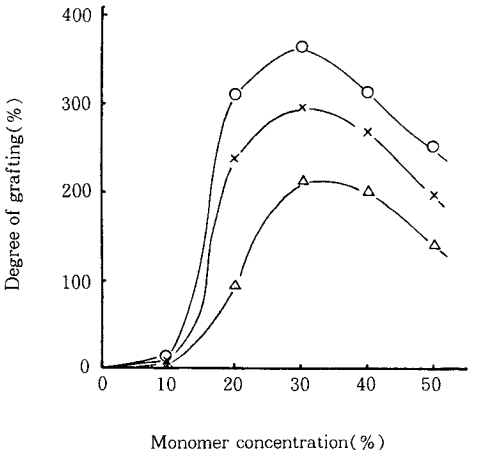

Fig. 5. Effect of monomer concentration on the degree of grafting at reaction temperature 70 ℃ : H_2SO_4 concentration 0.2M, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ concentration 2.5×10^{-3}M, reaction time 3hrs; (O) 7Mrad, (X) 5Mrad, (△) 3Mrad.

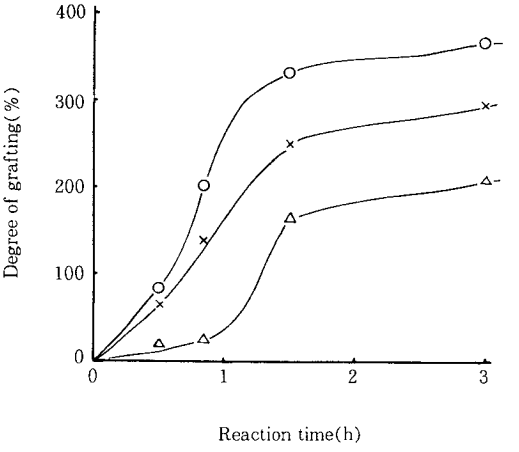

Fig. 6. The effect of reaction time on the degree of grafting at reaction temperature 70℃ : Monomer concentration 30V%, H_2SO_4 concentration 0.2M, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ concentration 2.5×10^{-3}M; (O) 7Mrad, (X) 5Mrad, (△) 3Mrad.

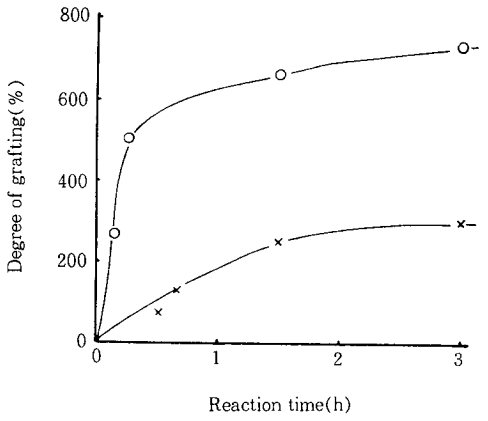

Fig. 7. The comparison of grafting yield between γ-ray and electron beam at irradiation dose 5Mrad : Reaction temperature 70℃, monomer concentration 30V%, H_2SO_4 concentration 0.2M, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ concentration 2.5×10^{-3}M; (O) γ-ray, (X) Electron beam.

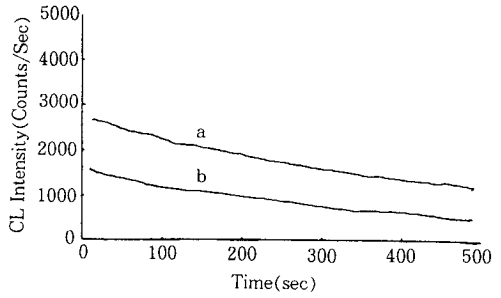

Fig. 8. Chemiluminescence decay curves of (a) γ-irradiated, (b) electron beam-irradiated LDPE in the circumstance of the air.

보였다. 모든 그라프트반응은 필름 표면에서 개시되어 점차 내부로 진행되는데, 이 경우 단량체의 확산은 매우 중요한 인자이다. 대부분의 경우 그라프트율이 가장 높은 단량체 농도에서 단량체의 확산속도가 크다는 점을 고려해 볼 때 아크릴산의 단량체 농도가 30%정도일 때 단량체가 고분자 라디칼과 가장 많이 접촉하는 것으로 판단된다. Fig. 6은 전자선가속기로 3, 5, 7Mrad로 전자선조사한 다음 아크릴산 농도 30V%, H_2SO_4 농도 0.2M의 반응조건에서 반응시간에 따른 그라프트율의 변화를 보았다. 그라프트율은

Table 1. The Gel Percent of Low Density Polyethylene Irradiated by γ-Ray and Electron Beam

Irradiation Dose	Gel Percent	
	γ-Ray	Electron Beam
3	–	1
5	–	2
7	–	9

1시간까지 급격히 상승하고 그 이후부터는 서서히 증가하는 경향을 나타냈다.

전자선가속기로부터 발생되는 전자선은 짧은 시간에 많은 량의 에너지를 시료에 조사시킬 수 있기 때문에 전선피복재의 가교, 열수축성 튜브재료의 가교, 도장의 경화 등에 이용된다. 전자선은 γ선에 비하여 짧은 시간에 적정의 조사가 가능하기 때문에 산소와의 접촉시간이 짧아서 산소와의 결합으로 생기는 부반응을 줄 일 수 있어서 산업적으로 이용도가 높다. 본 실험에서는 γ선과 전자선을 이용하여 각각 저밀도 폴리에틸렌필름을 5Mrad로 조사하고 이것을 반응온도 70℃, H_2SO_4농도 0.2M, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 농도 2.5×10^{-3}M 조건에서 30V%아크릴산으로 그라프트 반응시켰다(Fig. 7). γ선으로 조사한 시료의 그라프트율이 전자선으로 그라프트한 것보다 높은 그라프트율을 나타냈다. 그 이유는 같은 조사량에서도 γ선조사(0.8Mrad/hr, 6.25시간조사)한 것이 전자선조사(수초간 조사)한 것 보다 장시간 조사하게 됨으로써 산소와 접촉할 시간이 많게 됨으로 과산화물생성량이 크기 때문으로 볼 수 있다. 과산화물 생성량은 CL intensiy를 측정함으로써 알 수 있는데, Fig. 8에 γ선조사한 시료와 전자선 조사한 시료의 CL intensity를 표시하였다.

γ선 처리한 시료의 CL intensity가 크게 나타나는 것으로 보아 γ선으로 처리한 저밀도폴리에틸렌의 과산화물 농도가 크다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 또 한가지 그라프트반응에 영향을 주는 인자로서는 γ선 조사한 저밀도 폴리에틸렌과 전자선 조사한 저밀도 폴리에틸렌의 가교도 차이에 의한 아크릴산의 활성점으로의 확산속도가 차이가 날 수 있다.

Table 1에서와 같이 γ선 조사한 시료는 거의 가교되지 않았지만 전자선 조사한 시료에서는 조사량이 증가함에 따라 가교가 형성되었다. 전자선 조사에서는 분자내의 가교구조에 의해서 단량체의 확산을 억

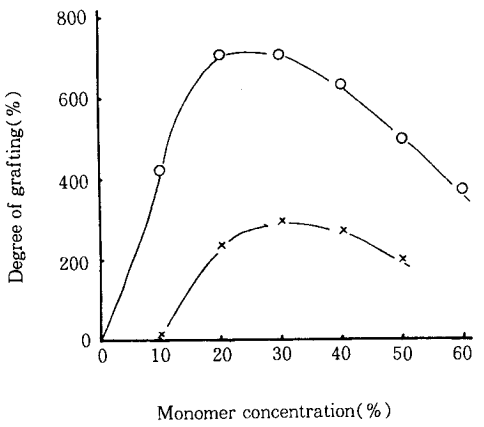

Fig. 9. The comparison of grafting yield between γ-ray and electron beam irradiation at irradiation dose 5Mrad : Reaction temperature 70 ℃, H_2SO_4 concentration 0.2M, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ concentration 2.5×10^{-3}M, reaction time 3hrs; (O) γ-ray, (X) electron beam.

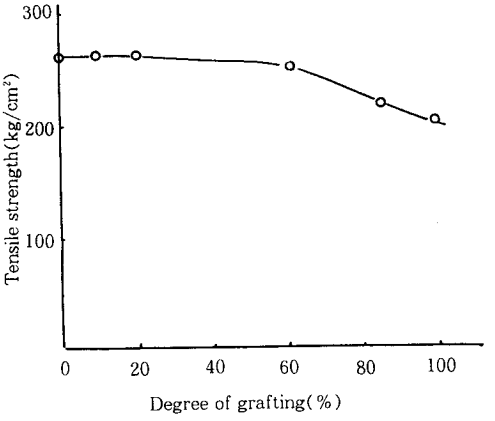

Fig. 10. Tensile strength at peak vs. the degree of grafting.

제하는 역할도 하게 한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 Fig. 7과 같은 조건에서 γ선과 전자선으로 각각 5Mrad 조사한 것을 아크릴산의 농도를 변화시켜 그라프트율을 측정한 것이다. γ선으로 조사한 시료에서는 아크릴산의 농도가 20~30%에서 최대의 그라프트율을 나타냈지만, 전자선을 조사한 시료에서는 30%에서 최대의 그라프트율을 나타냈다.

Fig. 10은 저밀도폴리에틸렌과 아크릴산으로 그라프트한 폴리에틸렌 필름의 인장강도를 측정한 것이다. 아크릴산으로 그라프트된 폴리에틸렌 필름을 전지용 격막으로 사용하기 위해서는 그라프트율이 90%정도는 되어야 되는 점을 고려하여 그라프트율 100%까지 인장강도를 측정하였다. 그라프트율이 60%까지는 큰 변화가 없다가 60%에서 100%까지는 서서히 감소하여 100%그라프트 폴리에틸렌의 인장강도는 순수 폴리에틸렌 필름 인장강도의 77%에 이르렀다. 전지격막의 경우 외부로부터 큰 인장력이 작용되거나 심한 충격을 받지 않는 조건에서 사용되기 때문에 이 정도의 인장강도의 감소는 전지용 격막으로의 사용조건에 장애요인은 되지 않는 것으로 판단된다. Fig. 11는 순수 폴리에틸렌 필름, 62%그라프트 폴리에틸렌 필름 및 100%그라프트 폴리에틸렌 필름의 인장-변형곡선을 표시한 것이다. 그라프트가 진행됨에 따라 탄성률은 증가하는 경향을 보여 유연성은 감소하는 경향을 보였다.

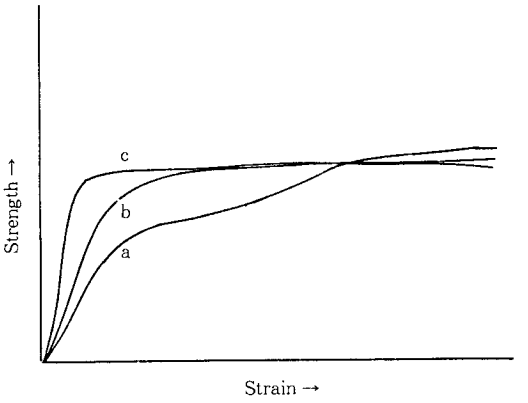

Fig. 11. Generalized stress-strain curves for (a) polyethylene, (b) 62% acrylic acid-grafted polyethylene and (c) 100% acrylic acid-grafted polyethylene films.

4. 결 론

전자선과 γ선으로 방사선조사하여 폴리에틸렌 필름에 과산화물을 형성시킨 다음 산과 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 존재하에서 아크릴산을 그라프트반응시켰다. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$와 황산의 첨가효과와 그라프트 반응메카니즘을 검토하고, 이들 그라프트필름의 물리적 특성을 검토하였다.

과산화물법에 의한 그라프트반응에서 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$와 산을 동시에 첨가하면 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$만 첨가한 것보다 월등히 그라프트율이 향상되었고, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$를 첨가하지 않고 산만을 첨가하면 과다한 단일 중합체의 형성으로 그라프트반응을 시킬 수 없었다. 산중에서 H_2SO_4와 HCl의 첨가효과는 HNO_3와 CH_3COOH보다 월등히 컸다. 같은 조사선량으로 γ선과 전자선 조사한 폴리에틸렌에 대한 아크릴산의 그라프트반응에서 γ선 조사한 시료의 그라프트율이 전자선 조사한 것보다 높았다. 아크릴산의 농도효과에서는 아크릴산의 농도가 20%~30%일 때 최대의 그라프트율을 나타냄을 알 수 있었다.

참고문헌

1. D. Cohn, A. S. Hofman and B. D. Ratner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1(1987).
2. J. T. Guthrie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 39(1987).
3. S. H. Tabaddor, F. Fazilatand, and R. Gouloubandi, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**, 8, 1213(1979).
4. H. Omichi and J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1277(1985).
5. M, Kim, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membrane Sci.*, **56**, 289(1991).
6. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanyn, *J. Polym. Sci. : Chem. Ed.*, **30**, 1219(1992).
7. S. Tsundea, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Member Sci.*, **58**, 221(1991).
8. B. D. Gupta and A. Chapiro, *Europ. Polymer J.*, **24**, 1137,(1989).
9. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanym, *J. Polym, Sci, : Chem. Ed.*, **30**, 1219 (1992).
10. F. R. Duke, A. A. Forist, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2790(1949).
11. G. D. Mendenhall, *Angew, Chem. Int. Engl.*, **16**, 225(1977).
12. P. A. Dworjanyn, J. L. Garnett, M. A. Long, Y. C. Nho., and M. A. Khan, *American Chemical Society Symposium Series*, **527**(1993).