

함산소불소화가 저밀도 폴리에틸렌 표면의 그래프트 중합 및 그 표면 특성에 미치는 영향

윤석민 · 이상욱* · 정의경 · 배병철 · 박인준** · 이영석[†]

충남대학교 공과대학 정밀응용화학학과, *도쿄 메트로폴리탄 대학교 응용화학과, **한국화학연구원 바이오퍼이커니티센터 (2010년 2월 20일 접수, 2010년 3월 29일 채택)

Effects of Oxyfluorination on Surface Graft Polymerization of Low Density Polyethylene Film and Its Surface Characteristics

Seok-Min Yun, Sang-Wook Woo*, Euigyung Jeong, Byong Chol Bai, In Jun Park**, and Young-Seak Lee[†]

Department of Fine Chemical Engineering Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 303-764, Korea

*Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397, Japan

**Research Center for Biorefinery, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received February 20, 2010; Accepted March 29, 2010)

저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE) 필름의 표면을 다양한 반응 조건하에서 함산소불소화하여 hydroperoxide 관능기를 도입시켜 표면특성을 변화시켰다. 또한 생성된 hydroperoxide 관능기를 반응 개시제로 친수성 그룹을 가지는 단량체인 acryl amide (AM)와 소수성 그룹을 가지는 단량체인 methyl methacrylate (MMA)를 그래프트 중합시켜 LDPE 필름의 표면을 2차 개질하였다. 또한 LDPE, 함산소불소화 된 LDPE (OFPE), AM 및 MMA 단량체가 그래프트 된 OFPE 필름의 표면특성은 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), 감쇠전반사 분광법, 시차주사 열량분석기 및 접촉각 측정법 등으로 분석하였다. DPPH 라디칼 분석법의 결과로부터, OFPE의 hydroperoxide 관능기의 양은 함산소불소화 총압력과 F₂ 가스의 부분압이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 접촉각 및 표면 자유에너지 분석결과로부터, LDPE 필름 표면에서 물과 같은 친수성 용매의 접촉각을 감소시키고, MMA와 같은 소수성 그룹을 가지는 단량체의 경우는 LDPE 필름 표면에서 methylene diiodide와 같은 비극성 용매의 표면 접촉각을 감소시켰다. 이는 AM 및 MMA 단량체의 그래프트 중합에 의한 것으로, LDPE 필름 표면은 친수성 및 소수성 용매에 대한 젖음성이 향상되었다.

The surface of low density polyethylene (LDPE) film was oxyfluorinated under different reaction conditions to introduce hydroperoxide groups and change surface characteristics. Hydroperoxide functional groups created by oxyfluorination were used as active sites for graft polymerization with hydrophobic monomer, acryl amide (AM), and hydrophilic monomer, methyl methacrylate (MMA) to carry out the second modification of the LDPE film surface. The surface properties of the OFPE films and grafted OFPE films were characterized by 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging method, ATR-IR, contact angle measurement and DSC. From the results of DPPH method, the amount of hydroperoxide groups on the oxyfluorinated LDPE film continuously increased as the total pressure in the oxyfluorination and the partial pressure of fluorine gas increased. The water contact angle and surface free energy measurements showed that hydrophilic liquid (water) contact angle on LDPE film surface decreased with hydrophilic AM grafting and hydrophobic liquid (methylene diiodide) contact angle on LDPE film surface decreased with hydrophobic MMA grafting. These were attributed to AM or MMA monomer grafting and the wettability of LDPE filmsurface to hydrophilic and hydrophobic liquids were improved.

Keywords: LDPE, oxyfluorination, hydroperoxide, DPPH, graft polymerization

1. 서 론

폴리올레핀은 구조가 간단하며 다양한 물성을 나타내며, 상대적으로 낮은 생산비 및 응용성 때문에 전세계적으로 생산되는 고분자의

절반을 차지한다[1]. 올레핀계 고분자 중 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)은 가격이 저렴하며, 내열성, 내약품성, 전기 절연성 및 기계적 특성이 우수하여 범용적으로 사용되고 있다. 그러나 올레핀계 고분자는 화학적으로 불활성이고 표면장력이 높기 때문에 접착력, 인쇄성 및 젖음성 등의 문제점을 지니고 있다. 이러한 고분자 물질의 표면접착 특성은 물리 화학적 표면 개질로 강화될 수 있다[2-5].

[†] 교신저자(e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

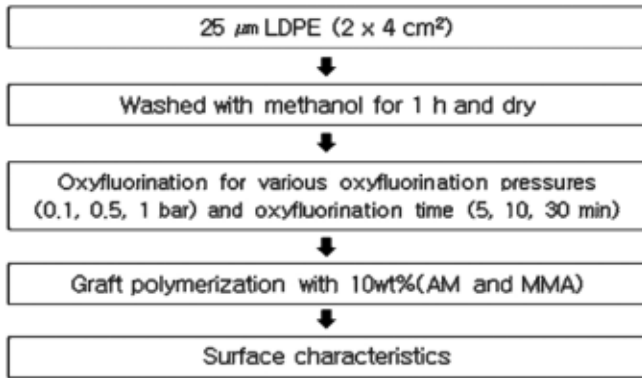


Figure 1. Experiment of the oxyfluorinated LDPE film grafted with AM and MMA monomer.

고분자의 표면 특성을 개질하는 방법으로는 코로나 방전, 플라즈마, UV 및 불소화법 등이 있다[6-8]. 이와 같은 표면 개질 방법 중에서, 불소화법은 건식 공정으로써 어떠한 형태의 고분자 물질의 표면도 개질 할 수 있는 장점이 있다. 또한, 실온이나 실온 이하에서 수행하고 첨가물이나 촉매를 필요로 하지 않는다. 이러한 불소화의 가장 큰 이점은 고분자 물질의 표면만이 변화되므로 벌크 특성은 변화하지 않는다는 점이다. 불소화법은 가스 혼합물의 종류에 따라 직접불소화법 및 할산소불소화법으로 분류할 수 있다. 직접불소화법은 불소와 비활성 기체(N_2 , Ar)의 혼합물을 사용하고, 할산소불소화법은 F_2 와 공기 또는 O_2 가스를 혼합하여 표면을 개질하는 방법이다[9-11].

올레핀계 고분자 물질의 할산소불소화는 표면에 $>C=O$, $-C(=O)F$, $RO_2\cdot$, $COOH$ 등의 극성기를 도입시켜 표면의 젖음성이 향상된다[12-14]. 또한, 할산소불소화에 의해 생성된 hydroperoxide 관능기는 플라즈마 및 UV 등의 방법[15-17]에 의해 생성된 hydroperoxide 관능기와 마찬가지로 그래프트 중합을 위한 반응 개시제로 이용될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 LDPE 필름의 젖음성을 향상시키기 위해 할산소불소화법을 통하여 표면을 개질하였다. 또한 할산소불소화에 의해 생성된 hydroperoxide 관능기를 반응 개시제로 acryl amide (AM)와 methyl methacrylate (MMA)를 그래프트 중합시키는 2차 개질을 통하여 그에 따른 LDPE 필름의 표면특성 및 젖음성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서는 25 μm 두께의 LDPE 필름(주)에스에스씨)을 사용하였다. LDPE 필름의 크기는 $2 \times 4 \text{ cm}^2$ 로 진공상의 테시케이터 안에서 메틸 알코올과 함께 30 min 동안 초음파 세척을 하였다. LDPE 필름의 표면 개질 방법 및 그래프트 중합에 대한 실험 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 그래프트 중합을 위한 비닐 단량체는 AM 및 MMA (Aldrich Co. Ltd.)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 할산소불소화

LDPE 필름의 표면을 개질하기 위해서 사용된 직접 불소화 장치는 NaF, 버퍼 탱크, F_2 및 Ar 실린더, 반응기 및 진공펌프 등으로 크게 구성된다. 또한 불소가스(MESSER, 99.8%)는 수소화화물과 같은 불순물을 포함하기 때문에 NaF 펠렛을 통해 제거하였다. LDPE의 할산소불소화 조건은 반응시간 및 온도를 각각 10 min, 25 $^{\circ}C$ 로 고정하고,

할산소불소화시 총 압력(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 bar)을 달리하고 그에 따른 F_2 와 O_2 혼합가스의 압력 비율조건(1 : 9, 2 : 8 및 3 : 7)에 변화를 주어 실험하였다. 할산소불소화 장비 및 방법의 상세한 기술은 저자의 이전 논문에 상세히 기술하였다[18,19].

2.2.2. OFPE 필름의 표면 hydroperoxide 측정

할산소불소화 된 LDPE (OFPE) 필름은 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH, Aldrich Co. Ltd.)의 벤젠 용액($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$)에 담지하고 필름 표면에 형성된 peroxides를 분해시키기 위해 70 $^{\circ}C$ 에서 24 h 유지하였다. 소비된 DPPH 분자의 양은 OFPE 필름과 LDPE 사이의 520 nm에서 투과율 차이로 결정되었다. peroxide와 반응한 DPPH의 양은 자외선-가시선 분자 흡수분광법(UV-VIS scanning spectrophotometer, Scinco UVS-2100, Korea)을 이용하여 측정하였다[20,21].

2.2.3. 라디칼 그래프트 중합

OFPE 필름을 그래프트 중합하기 위해 10 wt%의 농도의 AM 및 MMA 용액을 제조하였다. 그리고 OFPE 필름은 준비한 단량체 용액이 담긴 실린더에 넣은 후 30 min 동안 산소를 제거한 후에 질소 가스를 지속적으로 실린더에 넣었다. 그리고 60, 70 및 80 $^{\circ}C$ 의 온도 조건에서 1 h 동안 그래프트 중합을 진행시켰다. 표면에 결합되지 않은 중합체는 60 $^{\circ}C$ 에서 24 h 동안 에틸 알코올과 함께 초음파 세척하여 필름으로부터 제거되었다.

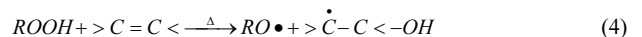
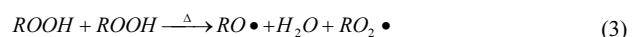
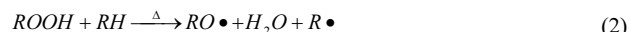
2.2.4. 그래프트 된 OFPE의 표면특성

LDPE, OFPE, AM 단량체가 그래프트 된 OFPE (AM-g-OFPE) 및 MMA 단량체가 그래프트 된 OFPE (MMA-g-OFPE) 필름의 표면 특성은 감쇠전반사 분광법(Attenuated total reflectance infrared, ATR-IR, Travel-IR Model 80, SensIR Tech.), 시차주사열량분석기(Differential Scanning Calorimetry, DSC, Model-6, Perkin Elmer Co. Ltd.), 정접촉각 측정기(Static contact angle measurement, G-1, Erma Co. Ltd.)를 이용하여 분석하였다. 또한 Owens-Wendt-Geometric Mean 방법에 의해 그래프트 된 OFPE 필름의 접촉각을 측정함으로써 표면 자유에너지를 산출하였다[22].

3. 결과 및 고찰

3.1. DPPH 라디칼 분석법을 이용한 표면 hydroperoxide 관능기의 정량 분석

OFPE 필름 표면의 hydroperoxide 관능기는 그래프트 중합을 위한 반응 개시제로 활용하였다. 일반적으로, 할산소불소화에 의해 생성된 peroxide 및 hydroperoxide 관능기를 이용한 그래프트 중합의 개시반응은 다음에 나타낸 식과 같이 진행된다[23].



식(4)는 할산소불소화에 의해 생성된 hydroperoxide 관능기와 비닐 단량체와의 반응을 나타내며, 이러한 OFPE 필름 표면의 hydroperoxide

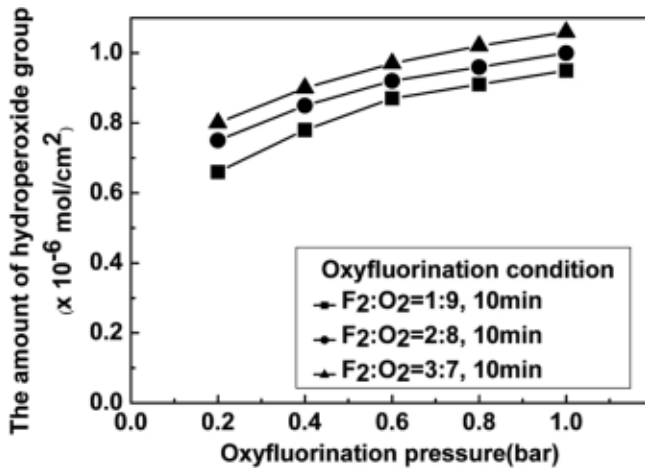


Figure 2. The amount of hydroperoxide groups on the oxyfluorinated LDPE films, as determined by the DPPH method.

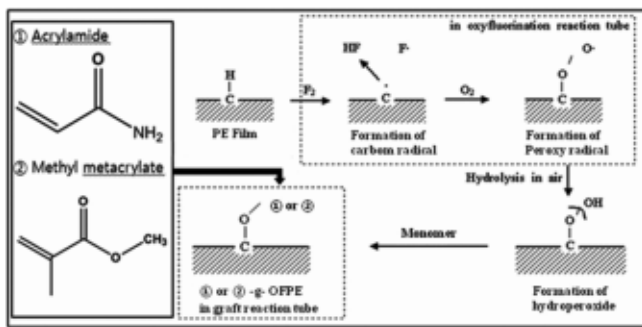


Figure 3. Schematic graft polymerization mechanism of oxyfluorinated LDPE film.

관능기의 양은 DPPH 라디칼 분석법에 의해 결정되며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. DPPH 라디칼 분석법의 결과로부터 OFPE 필름의 hydroperoxide 관능기의 양은 함산소불소화의 총 압력과 F₂ 가스의 부분압이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 또한, 함산소 불소화에 의해 생성된 hydroperoxide 관능기의 양은 Lu 등의 플라즈마 처리에 의해 얻어진 양보다 약 10² 정도 많이 얻어졌다[24].

본 실험에서는 hydroperoxide 관능기와 고분자 단량체와의 반응을 증진시키기 위하여 다량의 hydroperoxide 관능기를 얻고자 하였다. 따라서 다량의 hydroperoxide 관능기를 부여하기 위한 최적의 함산소 불소화 조건은 예비실험을 통하여 F₂와 O₂ 가스 혼합물의 부분압력 비율이 3 : 7, 함산소불소화시 압력과 시간은 각각 1 bar 및 10 min으로 얻었다. 이후의 그래프트 중합은 상기의 조건에서 얻어진 시편을 이용하여 수행하였다.

3.2. 그래프트 된 OFPE 필름의 표면특성

최적의 함산소불소화 조건에서 얻어진 OFPE 필름은 표면에 생성된 hydroperoxide 관능기를 개시제로 AM 및 MMA 단량체와 함께 그래프트 중합되며, 그에 따른 반응 메카니즘은 Figure 3에 나타내었다. 또한 LDPE, OFPE, AM-g-OFPE 및 MMA-g-OFPE 필름의 DSC 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 DSC 분석결과로부터 OFPE의 녹는점, 용해열 및 유리전이온도는 LDPE와 비교하여 크게 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나 AM-g-OFPE 및 MMA-g-OFPE 필름은 두 개의 유리전이온도를 나타내어 OFPE 필름의 특성과 유사하지

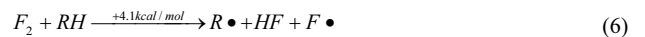
Table 1. Transition Temperatures and Heats of Fusion of the Oxyfluorinated PE Films Grafted with Various Monomers

Sample name	Reaction temperature (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH _f (cal/g)
LDPE	-	67	110.4	22.4
OFPE	-	64	110.8	22.1
AM-g-OFPE	60	65, 80	111.0	19.1
	70	68, 80	111.6	21.0
	80	78, 65	110.7	19.8
MMA-g-OFPE	60	82.88	109.9	20.4
	70	72.82	111.2	23.5
	80	63.71	110.0	22.7

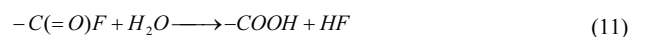
Tg is glass transition temperature and Tm is melting point. ΔH_f is heat of fusion for polymer film.

않았다. AM-g-OFPE 필름의 유리전이온도는 그래프트 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 반면, MMA-g-OFPE 필름의 유리전이온도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 DSC 결과로부터 AM-g-OFPE 및 MMA-g-OFPE 필름은 그래프트 중합에 의해 두 개의 유리전이온도를 나타내었으며, 이것은 함산소불소화의 영향으로 그래프트 중합이 가능하게 되어 LDPE 필름 표면이 2차 개질 되었음을 의미한다. 반면, 그래프트 중합된 OFPE 필름의 녹는점은 중합되지 않은 OFPE에 비해 크게 변화하지 않았다. 이는 그래프트 된 고분자가 OFPE 필름 표면에만 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

LDPE, OFPE 및 80 °C에서 그래프트 AM-g-OFPE 및 MMA-g-OFPE 필름의 ATR-IR 스펙트럼은 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a) 및 (b)에 나타난 것처럼, LDPE 필름의 특성피크인 -CH₂ 그룹은 2930 cm⁻¹ 및 2850 cm⁻¹에서 나타났다. 반면 OFPE 필름의 특성피크는 함산소불소화 표면개질에 의한 새로운 -COOH 및 -CF 그룹이 각각 1750 cm⁻¹ 및 1200 cm⁻¹에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 -COOH 그룹의 피크는 함산소불소화 처리에 따라 새롭게 생성된 피크이며, 식(10)에서 알 수 있듯이 LDPE 필름 표면의 -ROO· 그룹과 공기의 가수분해 반응에 의해 생성된다.



또한 식(1), (2)는 F₂ (157.88 kJ/mol)와 C-H (410 kJ/mol)의 결합에너지가 C-F와 H-F의 결합에너지와 비교하여 상대적으로 낮고, -CHF-, -C(=O)F 및 -COO· 그룹은 ·F, F₂ 및 O₂에 의해 생성되는 것임을 알 수 있다[25].



또한, 식(11)에서 보여지는 것처럼 -C(=O)F 그룹은 공기와 반응하여 -COOH 그룹을 생성하게 된다[26].

Figure 4(c)를 통해서 AM-g-OFPE 필름의 특성피크인 -NH₂ 그룹은

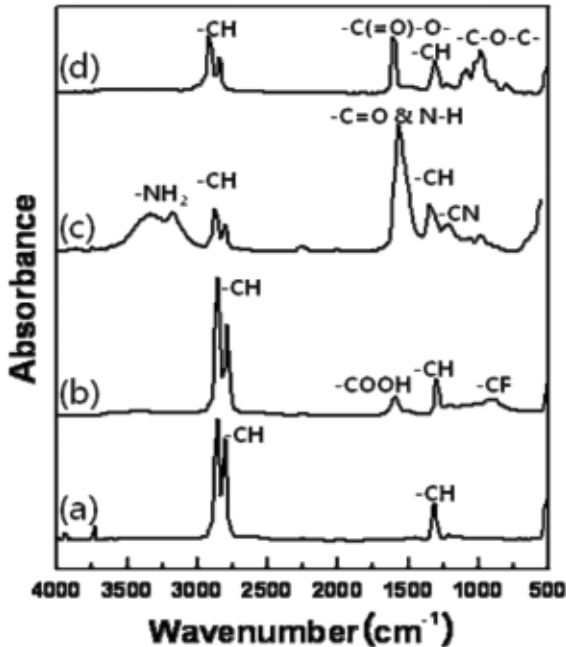


Figure 4. ATR-IR spectra of untreated, oxyfluorinated and grafted (at 80 °C) LDPE films; (a) LDPE, (b) OFPE, (c) AM-g-OFPE and (d) MMA-g-OFPE.

3372 cm⁻¹ 및 3290 cm⁻¹에 나타났고, -N-H 및 -C=O 그룹은 1720 cm⁻¹에 나타났으며, -C≡N 그룹은 1250 cm⁻¹에 나타난 것을 알 수 있다. 그리고 1720 cm⁻¹ 영역에서의 카르복실산 C=O 그룹의 피크는 OFPE 필름 스펙트럼에서 보다 강한 피크로 나타나는데, 이 새롭게 나타난 강한 피크는 AM 단량체가 OFPE 표면에 그래프트 중합되어 어느 정도의 두께를 유지하지 않은 경우, Beer 법칙에 의해 AM-g-OFPE 스펙트럼에서 나타날 수 없다. 따라서, 이러한 현상은 AM 단량체가 OFPE 표면에 그래프트 된 것으로 판단 할 수 있다. 마지막으로 Figure 4(d)에서 MMA-g-OFPE 필름의 특성피크는 OFPE 필름의 특성피크와 유사함을 알 수 있었다. 그러나 MMA 단량체는 -C(=O)-O-CH₃ 그룹의 존재에 따라 1750 cm⁻¹에서 -C(=O)-O- 그룹의 강한 피크가 나타났고, -C-O-C-그룹의 피크는 1247 cm⁻¹에서 집중적으로 나타내었다. 이러한 DSC 및 ATR-IR 분석으로부터, AM 및 MMA 단량체는 OFPE 필름의 표면에 생성된 hydroperoxide 관능기를 개시제로 라디칼 메커니즘에 의해 그래프트 중합되었다고 여겨진다.

3.3. 그래프트 된 OFPE 필름의 젖음 특성

LDPE, OFPE, AM-g-OFPE 및 MMA-g-OFPE 필름 표면에 극성 물질인 물을 이용하여 표면 접촉각 측정결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보이는 것처럼, LDPE 및 OFPE 필름의 물 접촉각은 각각 96° 및 47°로 OFPE 필름이 LDPE 필름보다 약 51% 감소하였다. 이러한 결과는 저자의 선행연구인 합산소불소화 된 LDPE 필름의 XPS 표면분석 및 IR 분석결과와 유사하며[27], 합산소불소화에 의해 LDPE 필름 표면에 생성된 hydroperoxide 관능기의 증가에 의한 것으로 보인다. 또한 80 °C에서 그래프트 된 AM-g-OFPE 필름 표면에서의 물 접촉각은 25°를 보였으며 이는 LDPE 필름의 물 접촉각보다 약 74%로 가장 크게 감소한 반면 MMA-g-OFPE 필름은 63°로 LDPE 필름 보다 약 44%로 감소하였다. 결과적으로, OFPE 필름 표면에 친수성 그룹을 가지는 AM 단량체가 그래프트되어 물 접촉각이 감소한 것으로 보인다

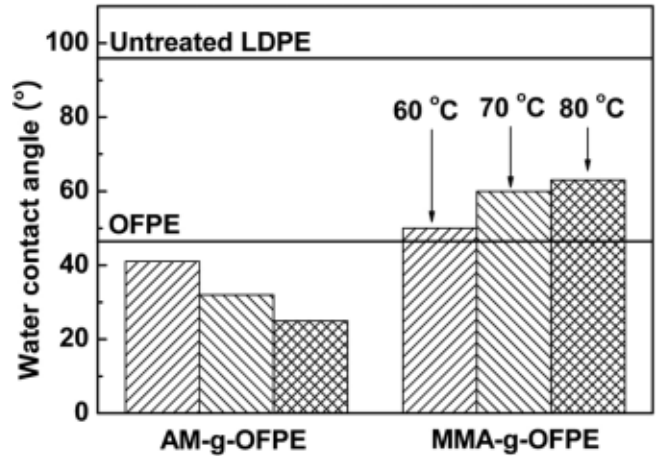


Figure 5. The water contact angle on the surface of the oxyfluorinated LDPE film grafted with various monomers as a grafted function of the reaction temperature.

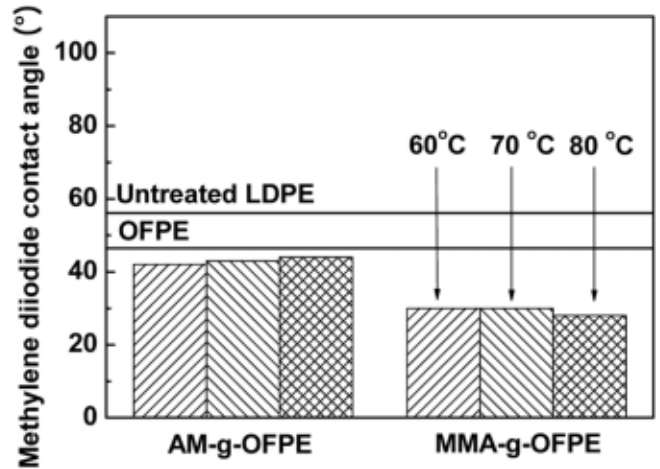


Figure 6. The methylene diiodide contact angle on the surface of the oxyfluorinated LDPE film grafted with various monomers as a grafted function of the reaction temperature.

다. 반면 MMA와 같은 소수성 그룹이 OFPE 필름 표면에 그래프트 된 경우에는 오히려 OFPE 필름보다 물 접촉각이 증가하는 경향을 나타내었다.

LDPE, OFPE 및 AM-g-OFPE 및 MMA-g-OFPE 필름 표면에 비극성 물질인 methylene diiodide를 이용하여 표면 접촉각 측정결과를 Figure 6에 나타내었다. LDPE 필름의 methylene diiodide 접촉각은 57°로 나타났고, OFPE 필름의 methylene diiodide 접촉각은 47°로 약 18% 감소하였다. 반면 AM 및 MMA 단량체가 그래프트 된 OFPE 필름에서 MMA-g-OFPE 필름의 methylene diiodide 접촉각 값이 28°로 LDPE 필름 보다 약 51%로 가장 크게 감소한 것을 알 수 있었다. 이러한 접촉각 측정결과로부터, OFPE 필름의 표면은 hydroperoxide 관능기의 존재로 인해 물과 같은 극성 용매의 젖음성을 향상시켰다. 또한, 생성된 hydroperoxide 관능기를 개시제로 친수성 그룹을 가지는 AM 단량체의 그래프트 중합은 LDPE 필름 표면에서 물과 같은 극성 용매의 젖음성을 향상시키고, 소수성 그룹을 가지는 MMA 단량체의 그래프트 중합은 methylene diiodide와 같은 비극성 용매의 표면 젖음성을 향상시켰다.

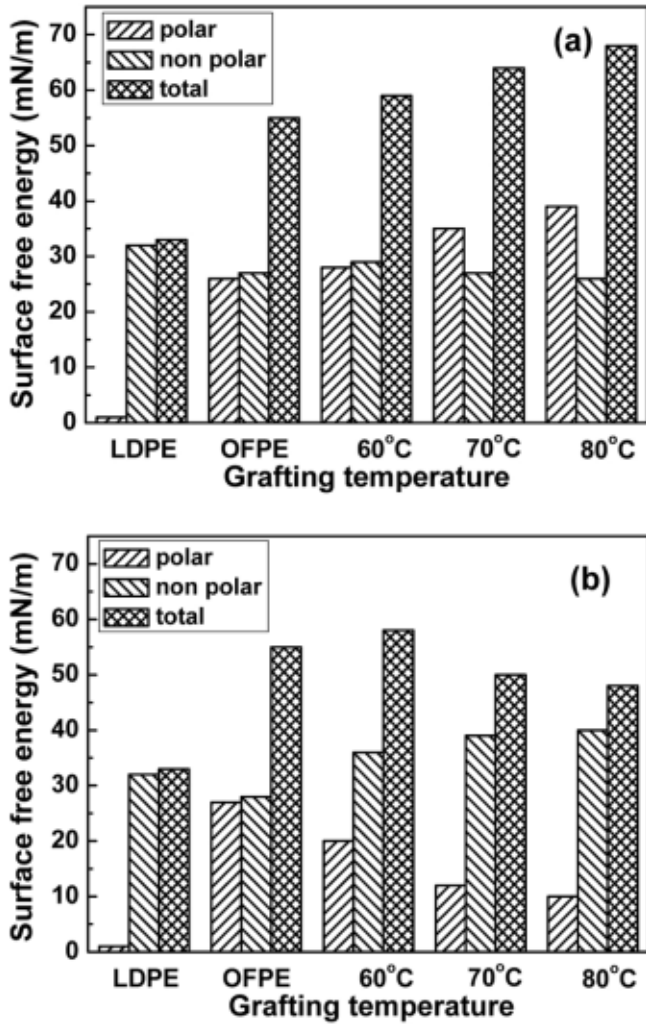


Figure 7. The surface free energies of the oxyfluorinated LDPE films grafted with various monomers as a function of the graft temperature; (a) AM-g-OFPE and (b) MMA-g-OFPE.

3.4. 그래프트 된 OFPE 필름의 표면에너지

Figure 7에서는 LDPE, OFPE, AM-g-OFPE 및 MMA-g-OFPE 필름의 표면 자유에너지 값을 나타내었다. Figure 7(a)에서 LDPE 필름의 극성 표면 자유에너지의 값은 1 mN/m로 나타났고, OFPE 필름의 극성 표면 자유에너지의 값은 26 mN/m로 LDPE 필름의 극성 표면 자유에너지의 값보다 약 26배로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 함산소불소화 처리에 의해 hydroperoxide 관능기가 증가함으로써 극성 표면 자유에너지가 증가했기 때문인 것으로 보여진다. 80 °C에서 그래프트 된 AM-g-OFPE 필름 표면에서의 극성 표면 자유에너지 값은 37 mN/m로 가장 높은 표면 자유에너지 값을 보였으며 이는 LDPE 필름과 비교하면 약 37배로 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 함산소불소화에 의해 생성된 OFPE 필름 표면의 hydroperoxide 관능기와 AM 단량체의 그래프트 중합을 의미하며, 친수성 성질을 가지는 AM 단량체와 물과 같은 극성용매의 친화력에 의한 것으로 생각된다.

반면, Figure 7(b)에서 보이는 것처럼 80 °C에서 그래프트 된 MMA-g-OFPE 필름 표면에서의 극성 표면 자유에너지 값은 10 mN/m를 나타내었으며 LDPE 필름과 비교하면 약 10배가 증가하였지만, AM-g-OFPE 필름과 비교하면 약 36% 감소한 것을 알 수 있다. 이러한 표면 자유

에너지 측정결과로부터, LDPE 필름의 표면에 함산소불소화 처리를 함으로써 hydroperoxide 관능기가 증가하여 물과 같은 극성 용매에 대한 젖음성이 강화되었다. 또한 친수성 성질을 가지는 AM 단량체를 그래프트 한 경우에는 물과 같은 극성용매와의 친화력으로 의해 극성 표면에너지가 더욱 증가하였다. 반면, 소수성 성질을 가지는 MMA 단량체의 경우에는 LDPE 필름의 비극성 표면에너지가 증가하였다.

이와 같은 결과로 친수성 그룹을 가지는 AM 단량체의 그래프트 중합은 LDPE 필름 표면에서 물과 같은 극성 용매의 젖음성을 향상시키고, 소수성 성질을 가지는 MMA 단량체의 경우는 LDPE 필름 표면에서 methylene diiodide와 같은 비극성 용매의 표면 젖음성을 향상시켰다. 따라서, 앞에서 DSC와 ATR-IR 결과를 이용하여 기술한 바와 같이 함산소불소화의 영향으로 hydroperoxide 관능기가 생성되었고, 이 관능기를 반응 개시제로 이용하여 LDPE 필름 표면에서의 그래프트 중합 반응이 이루어졌음을 접촉각 측정 결과를 이용한 표면자유에너지 계산 결과를 통하여 재확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 LDPE 필름의 젖음성을 향상시키기 위해 함산소불소화법을 통하여 표면을 개질하였다. DPPH 라디칼 분석법의 결과를 통해 함산소불소화 조건은 총 압력을 1 bar로 하여 F₂와 O₂ 가스 혼합물의 부분압력 비율이 3 : 7이 되도록 하고 반응시간을 10 min으로 하였을 경우 OFPE 필름 표면에 가장 많은 hydroperoxide 관능기를 부여한 최적의 조건임을 본 실험을 통해 알 수 있었다. 그래프트 중합은 OFPE 필름 표면 위의 hydroperoxide 관능기와 이중결합이 있는 AM 및 MMA 단량체의 라디칼 메카니즘에 수행되었다. DSC 분석결과 AM 및 MMA 단량체와 함께 그래프트 된 OFPE 필름은 두 개의 유리전이온도를 나타내어 그래프트 중합에 의한 OFPE 필름 표면의 2차 표면개질 되었음을 나타내었다. 결과적으로 함산소불소화에 의해서 생성된 hydroperoxide 관능기와 AM과 같은 친수성 그룹을 가지는 단량체의 그래프트 중합은 LDPE 필름 표면에서 물과 같은 극성 용매의 젖음성을 향상시키고, MMA와 같은 소수성 그룹을 가지는 단량체의 경우는 LDPE 필름 표면에서 methylene diiodide와 같은 비극성 용매의 표면 젖음성을 향상시켰다.

감 사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. M. Cho, Y. C. Lee, S. H. Hwang, S. W. Lee, and S. K. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 504 (1996).
2. Y. C. Nho, J. I. Jim, and P. H. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 888 (2006).
3. J. I. Kim, P. H. Kang, and Y. C. Nho, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 800 (2001).
4. M. D. Duca and C. L. Plosceanu, *T. Pop, Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 65 (1998).
5. A. Oshima, Y. Tabata, H. Kudoh, and T. Seguchi, *Phys. Chem.*, **45**, 269 (1995).
6. T. Seguchi, T. Yagi, S. Ishikawa, and Y. Sano, *Radiat. Phys.*

- Chem.*, **63**, 35 (2002).
7. S. R. J. Oliver, N. Bowden, and G. M. Whitesides, *J. Colloid Interface Sci.*, **224**, 425 (2000).
 8. J. Lei and X. Liao, *Eur. Polym. J.*, **37**, 771 (2001).
 9. Z. Hruska and X. Lepot, *J. Fluorine Chem.*, **105**, 87 (2000).
 10. A. P. Kharitonov, *Prog. Org. Coat.*, **61**, 192 (2008).
 11. A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, A. P. Kharitonov, and L. N. Kharitonova, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 378 (2007).
 12. M. Anand, J. P. Hobbs, and I. J. Brass, In *Organofluorine Chemistry: Principles and commercial Applications*, eds. R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, 469, Plenum Press, New York (1994).
 13. A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V. Teplyakov, D. A. Syrtsova, and G. H. Koops, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 251 (2005).
 14. G. R. Newkome and C. D. Shreiner, *Polymer*, **49**, 1 (2008).
 15. Q. Shi, L. C. Zhu, C. L. Cai, J. H. Yin, and G. Costa, *Polymer*, **47**, 1979 (2006).
 16. G. Zhao, Y. Chen, and X. Wang, *Applied Surface Science*, **253**, 4709 (2007).
 17. J. J. Robin, C. Boyer, B. Boutevin, and C. Loubat, *Polymer*, **49**, 4519 (2008).
 18. S. D. Kim, J. W. Kim, J. S. Im, Y. H. Kim, and Y. S. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 60 (2007).
 19. Y. S. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 392 (2007).
 20. D. M. Brewis, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **37**, 97 (1992).
 21. P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *J. Materials Chem.*, **11**, 783 (2001).
 22. B. K. Lee and J. S. Rho, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 353 (2001).
 23. A. P. Kharitonov and Y. L. Moskvin, *J. Fluorine Chem.*, **91**, 87 (1998).
 24. W. Lu, C. Huang, and M. Roan, *Surf. Coat. Tech.*, **172**, 251 (2003).
 25. N. Hara, H. Fukumoto, and M. Watanabe, *B. Chem. Soc. Japan*, **68**, 1232 (1995).
 26. R. J. Lagow and J. L. Margrave, *Progr. Inorg. Chem.*, **26**, 162 (1979).
 27. S. W. Woo, M. Y. Song, J. S. Rho, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 55 (2005).