

그라프트 공중합한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 대한 표면 자유 에너지의 분석

金俊浩 · 曹元鎬 · 河完植

서울대학교 공과대학 섬유공학과

(1981년 7월 30일 접수)

The Analysis of Surface Free Energy of Grafted Poly(ethylene terephthalate) Film

Joon Ho Kim, Won Ho Jo and Wan Shik Ha

Department of Textile Engineering,

Seoul National University

Seoul 150, Korea

(Received July 30, 1981)

요약 : 2 축 연신한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름에 메타크릴산 메틸(MMA)과 메타크릴산(MAA)을 각각 그라프트 공중합시켰다. 그라프트된 필름의 표면자유에너지를 2액법을 사용하여 접촉각을 측정함으로써 분석하였다. MMA가 그라프트된 PET(MMA-g-PET)의 표면 자유 에너지의 분산력 성분은 그라프트 수율에 따라 급격히 증가하였으며, MAA를 그라프트한 PET(MAA-g-PET)의 경우 분산력 성분은 그라프트 수율에 따라 증가하다가 어떤 평형치에 도달했다. 한편 표면에너지의 극성력 성분은 MMA-g-PET의 경우는 그라프트 수율에 따라 감소하며 MAA-g-PET의 경우는 그라프트 수율에 따라 증가하였다. MMA-g-PET의 전체 표면 자유 에너지는 극성력 성분보다 분산력 성분에 의하여 더 큰 영향을 받았으며 반대로 MAA-g-PET의 경우에는 극성력에 의한 효과가 훨씬 우세한 것으로 나타났다.

Abstract : Two-step grafting of methyl methacrylate(MMA) and methacrylic acid(MAA) onto commercial poly(ethylene terephthalate) (PET) film drawn biaxially has been carried out with benzoyl peroxide(BPO) as an initiator. The 1st step was the pretreatment of PET with the emulsion of BPO and a swelling agent, and the 2nd step was the graft copolymerization of the monomers onto the pretreated PET in the emulsion or aqueous solution. The surface free energy of grafted PET films was determined by the two-liquid contact-angle method. From the results of contact angle measurement, the dispersion force component(γ^d) of surface free energy and the nondispersive interaction energy (I^*_{12}) between the PET film and water have been determined by the following equation:

$$I^*_{12} = \gamma_w - \gamma_H + \gamma_{Hw} \cos \theta + 2(\gamma^d)^{1/2} [(\gamma_H)^{1/2} - (\gamma_w^d)^{1/2}]$$

The dispersion component of surface free energy of MMA-g-PET increased drastically

with graft yield, but the non-dispersive interaction energy between MMA-g-PET and water decreased linearly with graft yield. For MAA-g-PET film, γ_s^d values slightly decreased with graft yield, and I_{sw}^n values increased with graft yield at the lower wt. % of MAA, but levelled off at the graft yield higher than 8%. The polar component of surface free energy was calculated from I_{sw}^n values, using the following equation.

$$\gamma_s^p = \frac{(I_{sw}^n)^2}{4\gamma_w^2}$$

Total surface free energy(γ_s) of MMA-g-PET was affected more dominantly by the dispersion force component than by polar force component, but that of MAA-g-PET was vice versa. This was in accordance with the chemical structure of each monomer grafted.

I. 서 론

폴리에스테르(PET) 섬유는 오늘날 가장 널리 쓰이는 합성섬유로서 우수한 기계적 특성을 가진 반면, 흡습성, 흡수성 등의 친수성과 제전성(制電性), 방오성(防汚性) 및 염색성이 떨어지고 pilling의 발생이 쉬운 점 등의 결점이 있다. 이러한 결점들을 개선하기 위하여 사용되는 방법은 크게 둘로 나눌 수 있는데 첫째, 섬유화 이전의 단계에서 친수성 단량체를 공중합 시키는 방법과 둘째, 섬유화 이후 섬유를 개질(改質) 가공하여 친수성을 부여하는 방법이 있다.

양자(兩者) 모두 장단점이 있으나, 전자(前者)는 후자(後者)에 비하여 공중합 조건의 선택이나 방사 조건의 결정에 제한이 따르며 공중합에 의한 섬유의 기계적, 열적 특성 등의 저하를 가져올 수 있으므로 일반적으로는 후자에 의한 섬유 가공법을 많이 이용하고 있다. 이러한 친수화의 목적을 위하여 graft공중합법이 가장 많이 쓰이고 있으며, 본 연구에서는 두가지의 특성적인 단량체로 methyl methacrylate(MMA)와 methacrylic acid(MAA)를 택하고 benzoyl peroxide(BPO)를 촉매로 하여, 활성화 처리와 중합 공정을 분리시킨 2단계법을 적용해서 PET필름에 graft중합을 행하였다.

또한 graft중합된 PET필름의 표면 자유 에너지를 분석하여 graft중합이 고분자 물질의 표면 에너지에 미치는 영향과 그 상관관계를 규명하고자 했다. 고체의 표면 에너지를 실험적으로

측정하는 방법은 지금까지 Zisman⁴, Fowkes⁵⁻⁷ Owens와 Wendt⁸, Dann⁹, Kaelble^{10,11} 그리고 Panzer¹²등에 의해 여러 방향으로 연구되어 왔으며, 특히 Tamai등²은 고체 표면의 접촉각 측정을 위하여 서로 섞이지 않는 두가지 액체를 이용하고, 한가지 액체만을 사용하는 1액법과 비교한 바 있다.³ Tamai등이 제안한 2액법은, 1액법에서 포화증기의 표면 압력에 의한 고체 표면 에너지의 감소에서 비롯되는 실험오차를 줄일 수 있을뿐만 아니라, 한 가지 액체만을 사용할 경우 완전히 젖게 되는 고체표면의 접촉각 측정도 가능하다는 장점이 있다.

Tamai등²의 2액법에서 고체(s)-물(w)-탄화수소(H)계를 사용하면 고체표면 에너지의 분산력 성분 γ_s^d 와 고체 표면과 물 간의 비분산성 인력 에너지 I_{sw}^n 은 다음 식으로 구할 수 있다.

$$I_{sw}^n = \gamma_w - \gamma_H + \gamma_{Hw} \cos\theta + \frac{1}{2}(\gamma_s^d)^+ \times [(\gamma_H)^+ - (\gamma_w^d)^+]$$
 (1)

식 (1)에서 미지수로서 γ_s^d 와 I_{sw}^n 만이 남게 되고, 두 가지의 탄화수소 액체를 사용하면 식 (1)과 같은 형태로 표시되는 연립방정식을 얻을 수 있으므로 두개의 미지수 γ_s^d 와 I_{sw}^n 을 구할 수 있다.

한편, Kaelble¹³은 위와 같이 하여 얻을 수 있는 2액법의 결과에 대해서도 기하 평균 규칙이 적용될 수 있음을 보이고, 식 (1)을 다음과 같이 변형시켜서 고체표면 에너지의 극성력 성분 (γ_s^p)을 구하는 식 (2)를 제시하였다.

$$\frac{w_{sw} + \gamma_w - \gamma_H - \gamma_{Hw}}{2(\sqrt{\gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_H^p})} = \sqrt{\gamma_s^d} + \gamma_s^d \times \left(\frac{\sqrt{\gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_H^d}}{\sqrt{\gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_H^p}} \right) \quad (2)$$

단, w_{sw} : 고체-물의 계면에서의 일
그러나 식 (2)와는 달리, 기하평균 규칙이 고체표면 에너지의 극성력 성분에도 적용될 수 있으므로 γ_s^d 는 I_{sw}^d 의 값으로부터 식 (3)에 따라 간단히 구할 수 있다.

$$I_{sw}^d = 2\sqrt{\gamma_w^p} \cdot \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{또는}$$

$$\gamma_s^p = \frac{(I_{sw}^d)^2}{4\gamma_w^p} \quad (3)$$

식 (2)와 식 (3)을 이용하여 graft 중합시킨 PET의 표면 에너지의 분산력 성분, 극성력 성분 및 I_{sw}^d 을 각각 산출하여 분석하였다. 특히 이러한 분석은 고체표면 에너지의 극성력 성분과 분산력 성분이 그 고체표면의 화학 조성에 따라 변화한다는 데에 바탕을 두고 있으며, 고분자 물질의 친수성의 한 기준이 될 수 있는 I_{sw}^d 및 물에 대한 접촉에너지(w_a)을 graft율과 비교하여 고체표면의 화학 조성에 따른 변화를 검토하였다.

II. 실험

1. 시 료

2축 방향으로 연신한 PET필름(선경화학)으로서, 60~70°C에서 20~30분간 정련 처리하여 사용했으며 그 물성은 Table I에 표시한 바와 같고 정련액은 다음과 같이 조제하였다.

- 1. 5g/l H₂O Na₃PO₄ (Shimakyu's Pure Chem. Co., Japan)
- 1. 0g/l H₂O Polyrion T® (Benckiser-Knapsack GMBH, West Germany)
- 0. 5g/l H₂O Hostapal CV® (100%) (Hoechst AG., West Germany)

2. 시 약

MMA 및 MAA 단량체는 시판되고 있는 시약 1급품을 질소기류 하에서 중합안정제(CuCl, 시약 1급품)를 가하고 진공 증류하여 중합에 사용했으며, 활성화 처리에 쓰이는 BPO는 methanol용

Table I. The properties of PET film

Dimensions	50μ thick 32mm wide
Density (g/cm ³)	1.3951
Crystallinity(%)	53.0
Tg(deg. C)	81
Tm(deg. C)	255
Tensile Strength(kgf/cm ²)	1734.6

액으로부터 재결정하였고 monochlorobenzene (MCB)은 시약 1급품을 그대로 사용했다.

접촉각 측정에 사용한 cyclohexane(c-Hex.)과 isooctane(i-Oct.)은 액체 chromatography용 시약 (Wako Pure Chem. Ind., Japan)을 사용하였다.

3. 활성화(活性化) 처리

BPO, 유화제, MCB 및 물의 비를 1 : 2 : 8 : 1000의 무게 비로 유화액을 만들고, 이 유화액 200ml와 절대건조 중량을 쟈 정련 PET필름 약 3g을 환류 냉각기가 장치된 3구(口) 플라스크에 넣고 격렬하게 회전 교반시키면서 85°C에서 30분간 활성화 처리를 행하였으며 처리한 시료는 증류수로 충분히 세척한 후 graft 중합에 사용하였다. 이 때 시료 표면의 손상을 방지하기 위하여 stainless철사로 만든 집계에 시료를 고정시키고 유화액만이 격렬하게 회전 교반되도록 하였다.

4. Graft 중합

MMA는 Genapol® O-230의 1%수용액으로 소정 농도의 유화액을 만들고, MAA의 경우는 소정 농도의 수용액으로 하여 graft중합에 사용하고 각 단량체의 농도는 부피 %로 표시하였다. 이 중합액 300ml와 활성화 처리시킨 PET필름 약 1g을, 환류냉각기가 장치된 3구 플라스크에 넣고 얼음물로 냉각 환류시키면서 100°C에서 소정시간 graft중합을 행하였다. 이 때에도 필름 표면의 손상을 방지하기 위하여 시료 집계에 필름을 고정시키고 용액만이 회전 교반되도록 하였다. MAA의 경우는 수용액이므로 기계적 교반기 대신 자석식 교반기(magnetic stirrer)로도

교반이 충분하였다.

부생(副生)되는 homopolymer의 추출은, MMA의 경우는 끓는 benzene으로 10시간, MAA의 경우에는 0.5% 탄산나트륨 수용액으로 실온에서 50시간씩 각각 행하였다. 추출을 끝낸 grafted-PET는 60~65°C에서 감압 건조하여 중량 증가율을 측정하고 다음 식에 따라 겔보기 graft율(G%)을 결정하였다.

$$G\% = \frac{w_g - w_i}{w_i} \times 100 \quad (4)$$

단, w_i : 정련처리만 행한 본래 시료의 무게
 w_g : graft중합된 시료의 무게

5. Poly(methacrylic acid) 필름의 제조¹⁴

환류 냉각기와 2개의 dropping funnel이 장치된 3구 플라스크에 22ml의 증류수를 넣어 80°C로 가열한 다음 서서히 교반하면서 12g의 MAA와 8ml의 과산화 암모늄 수용액(0.3g(NH₄)₂S₂O₈/8ml H₂O)을 떨어뜨리고 80°C에서 1시간 반응시켰다. 반응이 끝난, 점성이 큰 고분자 용액을 140ml의 아세톤과 40ml의 증류수 혼합액으로 희석시키고, 이 용액을 아세톤-석유 ether(용적비 4:1)의 혼합액 2l에 침전시킨 다음 상층액(上澄液)을 버리고 다시 1l의 새 침전액에 침전시킨 후 침전물을 흡입여과하여 석유 ether로 미반응물(未反應物)을 5시간 Soxhlet 추출하고 50°C에서 감압 건조하였다.

이렇게 하여 얻어진 고분자물을 수용액으로 만들어 유리판 위에 부어서 doctor blade로 균일하게 밀어 필름을 형성시키고 50°C에서 감압 건조하여 접촉각 측정에 사용하였다.

6. 접촉각의 측정

PET필름에 대한 물방울의 접촉각 측정은 Tamai등²의 2액법을 사용했다. 즉, Graft중합시킨 PET필름 표면을 중성세제 용액을 문힌 거즈로 닦고 증류수로 충분히 세척한 다음 60°C에서 감압 건조하여 접촉각측정에 사용하였다. 비극성 액체로서 물과 섞이지 않는 두가지 탄화수소액, cyclohexane과 isoctane을 택하였으며, 미리 증류수로 충분히 포화시켜서 접촉각 측정용 유리

cell에 넣었다.

접촉각 측정장치는 Gaudin과 Witt¹⁵가 사용한 장치의 원리와 유사한 것으로 goniometer식 접촉각 측정기(Erma Contact Anglemeter, Goniometer-Telescope Type, Model G-I, M-2010A, Japan)를 사용했다.

2액법에 필요한 유리 cell(4.5×2.3×1.4cm³)은 광학용 판유리로 만들어 접촉각 측정기의 시료 cuvette에 넣고, 앞에서 준비한 탄화수소액을 cell에 2/3쯤 채운 다음 필름시료를 0.7×3.0cm³의 크기로 잘라서 이 액에 침지시키고 microsyringe로 물방울을 필름표면 위에 떨어뜨렸다. 이때 물방울의 부피는 0.6~0.8μl로 조정하여 물방울의 중력에 의한 효과(gravitational effect)가 배제되도록 하였다.

접촉각의 측정은 PET-c-Hex.-Water계 및 PET-i-Oct.-Water계로 나누어 각 시료에 대하여 최소한 20회 이상 행하였으며, 어느정도의 평형치가 얻어지지 않을 경우에는 80회까지 측정하여 평균치를 구하였고 표준편차가 2.0°C이내로 되도록 하였다. 측정 온도는 20±1°C로 유지하였으며 한 물방울에 대하여 왼쪽 각과 오른쪽 각을 모두 측정하고 그 평균값을 구하여 한 개의 data로 취하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. Graft중합

이 연구에서는 가급적이면 높은 graft율을 얻는데에 주력하였기 때문에 graft공중합의 동력학적 고찰에 필요한 반응시간, radical농도등이 graft율에 미치는 영향에 대해서는 고려하지 않았으며, 다만 MAA로 graft 중합시킬 때 단량체 농도에 의한 효과만을 간단히 검토하여 Fig.1에 나타내었다.

Sundardi^{16,17}는 방사선 조사(照射)에 의한 고분자의 graft공중합에서 graft율, G를 다음 식으로 표시하였다.

$$G = K_p K_t^{-1} (M) \ln [K_t (RM \cdot)_0 t] \quad (5)$$

단, K_p, K_t : 성장반응 및 정지 반응의 속도정수

(M) : 고분자 내의 단량체의 농도

(RM·)₀ : 반응 개시점에서의 radical의 농도

t : 반응시간

식 (5)에 따르면 graft율은 단량체의 농도에 1차적으로 비례함을 알 수 있는데, Fig.1에서 보이는 바와 같이 저농도 부분에서는 대체로 직선적인 비례 관계가 보이나, 고농도에서는 직선에서 약간 벗어나는 것을 알 수 있다. 이는 단량체가 PET내부로 확산될 때 그 확산 인자의 농도 의존성에 기인한 것이라고 생각된다.

MAA농도 20%로 60분간 반응시켰을 때의 graft율은 약 11%에 달했는데 이 값은 Matsuzaki등¹⁸의 결과보다는 훨씬 높은 것이나, 이 실험과 유사한 방법을 사용한 Ohguchi등¹의 값보다는 작다. Ohguchi등이 사용한 시료가 섬유인데 반하여, 이 연구에서는 2축방향으로 연신 배향시킨 필름으로서 그 결정화도가 약 53%인 시료를 사용했으므로 정확한 비교는 불가능하다.

2. MMA-g-PET의 표면 자유 에너지의 변화

MMA로 graft중합시킨 PET필름에 대한 접촉각의 측정 결과 및 표면 에너지의 분석 결과는 Table 2에 표시한 바와 같다. Fig.3.에서 알 수 있듯이 MMA로 graft중합시킨 PET필름은 graft율이 증가함에 따라 PET-c-Hex.-Water계 및 PET-i-Oct.-Water계에서의 접촉각이 모두 계속적으로 증가하는 경향을 보였다.

이에 따라 구한 PET필름의 표면과 물 간의 비

분산성 인력 에너지(I_{sw}^n)는 G%에 대하여 거의 직선적으로 감소하였다(Fig.3).

이것은 첫째, MMA의 graft중합이 PET의 표면에서만 일어났거나, 둘째, PET의 표면과 내부에 걸쳐 균일하게 일어났을 경우의 어느 하나에 기인되는 것으로 볼 수 있는데, 첫번째의 경

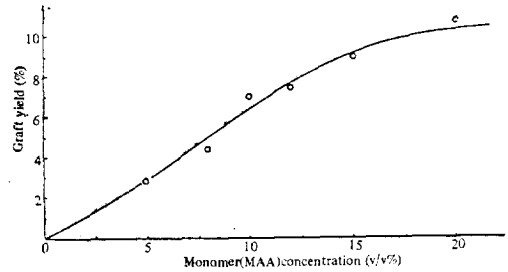


Fig. 1. The relation of graft yield and MAA concentration. (reaction time: 60min, reaction temp. 100°C).

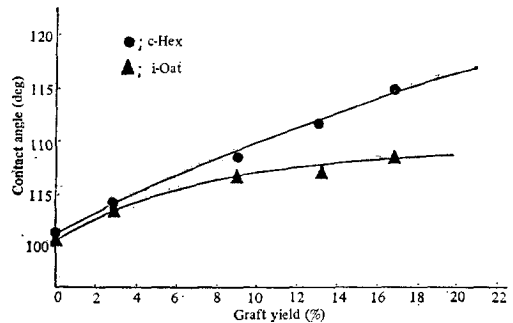


Fig. 2. The plots of contact angle vs. graft yield in MMA-g-PET (at 20°C).

Table II. The surface free energies of MMA-g-PET(20°C)^a

Sample	G%	Density (g/cm ³)	Contact Angles (deg.)		I_{sw}^n	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
			c-Hex.	i-Oct.				
# C	0	1.396	101.2	100.9	40.02	24.72	8.06	32.78
# 1	2.92	1.386	104.0	103.6	37.67	25.60	7.14	32.74
# 2	8.98	1.373	108.6	106.9	34.16	34.58	5.87	40.45
# 3	13.11	1.355	111.8	107.4	32.25	57.22	5.23	62.45
# 4	16.71	1.350	115.1	108.9	30.04	74.76	4.54	79.30
PMMA ^b	*	1.188	118.8	112.5	27.40	75.23	3.78	78.93

a. Surface and interfacial tensions for liquids at 20°C: $\gamma_{c-Hex.} = 25.0$,

$\gamma_{i-Oct.} = 18.9$, $\gamma_{c-Hex./w} = 50.0$, $\gamma_{i-Oct./w} = 49.3$, $\gamma_w = 72.7$, $\gamma_w^d = 23.0$, $\gamma_w^p = 49.7$ dynes/cm.

b. Contact angle data from ref. 2.

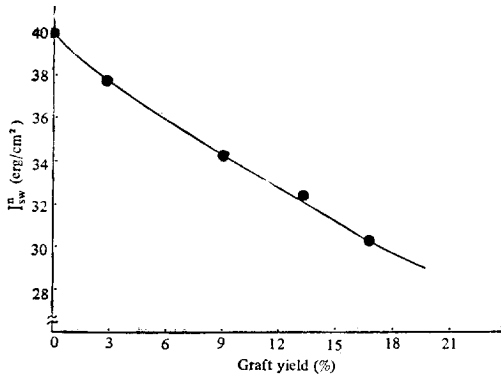


Fig. 3. The plot of I_w^n vs. graft yield in MMA-g-PET.

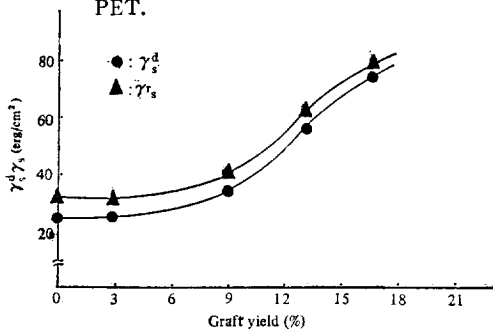


Fig. 4. The plots of γ_s^d and γ_s vs. graft yield in MMA-g-PET.

우는 Ohguchi 등^{1,19}의 보고로 보아 $G\%$ 가 약 17%나 되는 상태에서는 생각하기 어려우므로 graft 중합은 PET의 표면과 내부에서 균일하게 일어난 것으로 보는 것이 타당하리라 생각된다.

$G\%$ 에 따른 γ_s^d 의 변화를 Fig.4에 나타내었으며 그림에서 보면 γ_s^d 값은 graft율이 커짐에 따라서 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. PET와 MMA의 화학구조에서 볼 때 PET보다 분산력이 훨씬 큰 MMA graft중합체가 증가할수록 γ_s^d 값이 급격히 증가하는 것은 예측했던 바와 같은 결과로 보여진다.

3. MAA-g-PET의 표면 자유에너지의 변화

MAA로 graft중합시킨 PET필름에 대한 접촉각 측정 결과 및 표면 자유 에너지의 분석 결과는 Table III 및 Fig.5에 실었으며, 접촉각은 Fig.5에 도시한 바와 같이 $G\%$ 가 비교적 낮은 시료들에 대해서는 $G\%$ 가 증가함에 따라 급격히 감소하였으나 $G\%$ 가 약 6%정도에서 부터 그 감소의

정도가 둔화되었으며 약 10%에서 거의 평형치에 도달하는 경향을 보였다.

한편, I_w^n 을 구하여 $G\%$ 에 대해 plot한 결과, Fig.6에서 보이는 바와 같이 $G\%$ 가 낮은 부분에서는 급격히 증가하다가 점점 둔화되어 어떤 평형치에 이르고 있다. 이러한 결과로부터 MAA의 graft중합은 PET의 표면과 내부에 걸쳐 고르게 일어나지 않았음을 알 수 있다.

I_w^n 값이 graft율 약 10% 이상에서 평형치에 도달하게 되면 더 이상의 graft중합이 일어나더라도 표면과 물의 계면에 작용하는 비분산성 인력 에너지는 크게 증가하지 않으므로 PET표면의 친수성에는 별로 기여하지 못할 것이다.

이러한 이유로서, PET표면에서 MAA graft중합체가 많아지면 극성력이 크게 증가하여 극성 액체인 물의 흡착이 용이해지므로, 물의 흡착에 의한 Surface Spreading Pressure(π_w)가 고체의 표면 에너지를 감소시키는 원인이 될 수 있음과 평형치를 이루는 $G\%$ 이상에서는 PET의 표면보

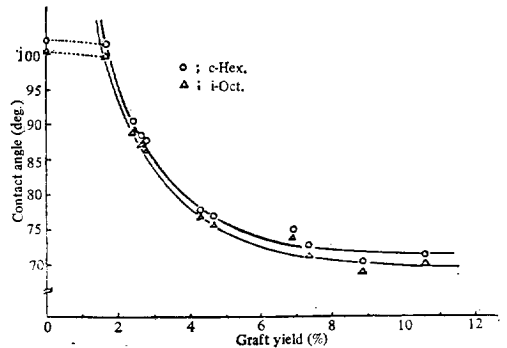


Fig. 5. The plots of contact angle vs. graft yield in MAA-g-PET (at 20°C).

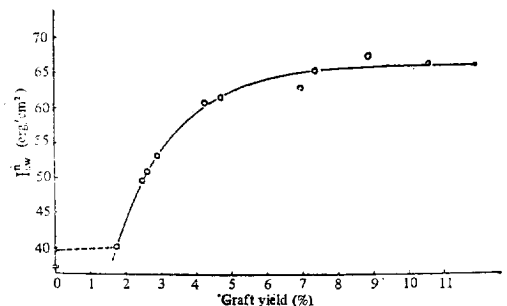


Fig. 6. The plot of I_w^n vs. graft yield in MAA-g-PET.

Table III. The surface free energies of MAA-g-PET(20°C)

Sample	G%	Density (g/cm ³)	Contact Angles (deg.)		I_{3w}^n	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
			c-Hex.	i-Oct.				
# C	0	1.396	102.0	100.4	39.68	33.87	7.92	41.79
#1	1.69	1.393	101.4	99.7	40.16	35.36	8.11	43.47
#2	2.44	*	90.4	88.8	49.69	32.86	12.42	45.28
#3	2.63	*	88.5	87.1	51.11	33.43	13.14	46.57
#4	2.80	1.394	87.9	86.4	53.00	31.83	14.13	45.96
#5	4.29	1.392	77.6	76.9	60.48	25.09	18.40	43.49
#6	4.69	1.391	76.8	75.7	61.25	27.62	18.88	46.50
#7	6.91	1.389	75.2	74.0	62.64	28.08	19.74	47.82
#8	7.36	1.390	72.8	71.4	64.69	29.09	21.05	50.14
#9	8.87	1.387	70.4	69.0	66.66	28.72	22.35	51.07
#10	10.63	1.386	71.5	70.4	65.68	26.92	21.70	48.62
PMAA	*	1.306	40.5	38.6	87.79	25.64	38.77	64.41

다 내부에서 더 많은 graft중합체가 생성될 수 있다는 점을 들 수 있다. 그러나 Table III에서 MAA homopolymer의 I_{3w}^n 이 87.79erg/cm²이므로 10%정도의 G%에서 완전히 평형에 도달한 것으로는 볼 수 없으며, graft중합이 더 진행됨에

된다.

한편, γ_s^d 의 값은 Fig.7에서 보는 바와 같이 시료에 따라 어느정도의 변동이 있으나 전체적으로는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

γ_s^d 값의 분산이 큰 것은 Dann이 지적하였듯이 Tamai등²의 방법은 실험 오차에 대하여 γ_s^d 값이 민감하기 때문인 것으로 풀이된다. 또한, MAA를 graft시킨 경우는 MMA와는 달리 γ_s^d 값의 변화는 작음에 비하여 I_{3w}^n 값이 급격히 변하고 있음을 알 수 있는데, 이것은 MAA의 화학구조에서 볼 때, 극성력에의 기여가 큰 carboxylic acid기의 존재 때문인 것으로 생각된다.

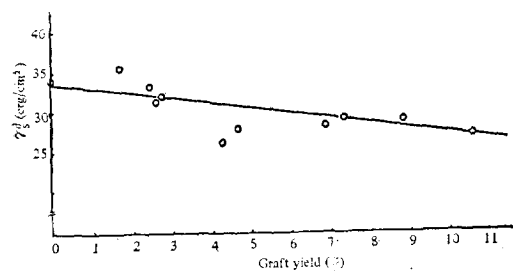


Fig. 7. The plot of γ_s^d vs. graft yield in MAA-g-PET.

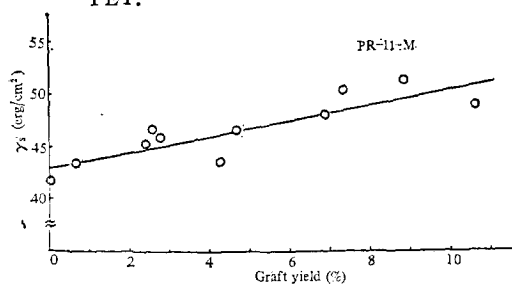


Fig. 8. The plot of γ_s vs. graft yield in MAA-g-PET.

따라 약간의 I_{3w}^n 값의 증가가 있을 것으로 예상

4. 표면 에너지의 극성력 성분과 부착일

앞에서 구한 I_{3w}^n 값을 식 (3)에 대입하면 고체 표면 에너지의 극성력 성분 γ_s^p 를 구할 수 있다. 또한 γ_s 는 γ_s^d 와 γ_s^p 의 합으로 표시되므로 전체 표면 에너지를 산출할 수 있다.

이 결과를 Table 2와 3에 각각 나타내었으며, G%에 대하여 plot하여 Fig.4와 Fig.8~10에 각각 도시하였다.

Fig.10에서 MMA-g-PET의 γ_s^p 는 I_{3w}^n 의 경우와 마찬가지로 G%의 증가에 따라 적선적으로 감소

하였다.

MAA-g-PET에 대해서는 Fig.10에서 보는 바와 같이 높은 graft율에서 평형치에 이르고 있다.

MMA로 graft한 경우는 γ_s^d 의 감소가 크지 않으므로 $\gamma_s-G\%$ 곡선은 $\gamma_s^d-G\%$ 곡선과 유사한 모양을 보였으나, MAA의 경우에서는 γ_s^d 가 증가가 크기 때문에, 비록 γ_s^d 의 값이 G%에 따라 약간 감소하지만, 전(全) 표면 에너지 γ_s 는 Fig.8에서 보는 바와 같이 전체적으로는 증가하는 경향을 나타내었다.

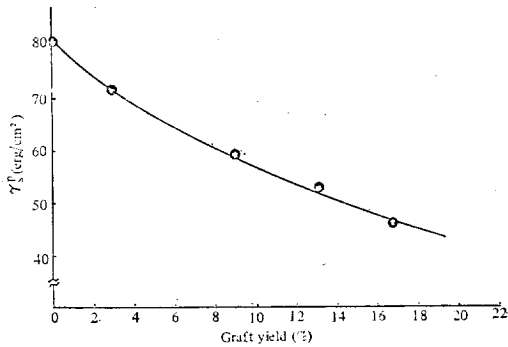


Fig. 9. The plot of γ_s^d vs. graft yield in MMA-g-PET.

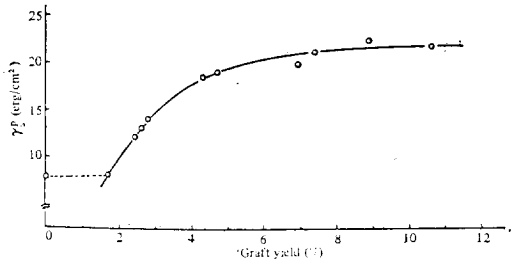


Fig. 10. The plot of γ_s^d vs. graft yield in MAA-g-PET.

Table IV. The Work of adhesion in MMA-g-PET.

Sample	G%	γ_s^d	$2(\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d)^+$	I_{aw}^n	w_a
(erg/cm ²)					
# C	0	24.72	47.69	40.02	87.71
#1	2.92	25.60	48.53	37.67	86.20
#2	8.98	34.58	56.40	34.16	90.56
#3	13.11	57.22	72.56	32.25	104.81
#4	16.71	74.76	82.93	30.04	112.97
PMMA	*	75.20	83.18	27.40	110.58

Table V. The work of adhesion in MAA-g-PET

Sample	G%	γ_s^d	$2(\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d)^+$	I_{aw}^n	w_a
(erg/cm ²)					
# C	0	33.87	55.82	39.68	95.50
#1	1.69	35.36	57.04	40.16	9.20
#2	2.44	32.86	54.98	49.69	104.67
#3	2.63	33.43	55.46	51.11	106.57
#4	2.80	31.83	54.11	53.00	107.11
#5	4.29	25.09	48.04	60.48	108.52
#6	4.69	27.62	50.41	61.26	111.67
#7	6.91	28.08	50.83	62.64	113.47
#8	7.36	29.09	51.73	64.69	116.42
#9	8.87	28.72	51.40	66.66	118.06
#10	10.63	25.92	49.77	65.68	115.45
PMAA	*	25.64	48.57	87.79	136.36

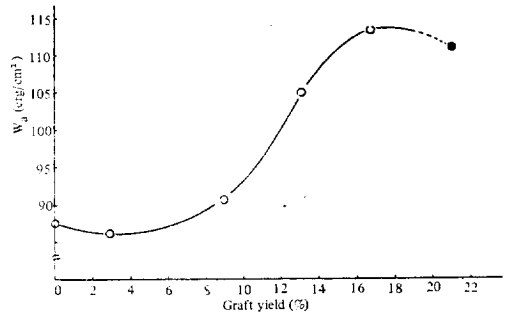


Fig. 11. Work of adhesion in MMA-g-PET.

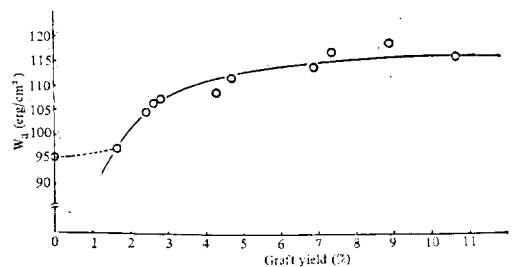


Fig. 12. Work of adhesion in MAA-g-PET.

고분자 물질의 흡수성은 물과의 인력 에너지에 의해 좌우되고, 물의 표면 자유에너지는 분산력 성분보다 극성력 성분이 훨씬 크기 때문에 I_{aw}^n 으로 부터 예측될 수 있다. 더우기 PET-물의 계면에 존재하는 접착에너지(work of adhesion: w_a)를 식 (6)에 따라 계산할 수 있으므로 PET의 물에 대한 흡착성을 평가할 수 있다.

$$w_a = 2(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_w^p}), \text{ 또는}$$

$$w_a = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d} + I_{sw}^2 \quad (6)$$

각 시료 필름의 물에 대한 부착일을 구하여 Table IV와 V에 각각 나타내고, 이 값들을 G%에 대해서 plot한 결과, Fig. 11과 12를 얻었다. MMA-g-PET의 경우에서 G%가 낮은 시료는 PET 필름의 w_a 와 별 차이가 없으나 높은 G%의 시료에 대해서는 급격한 증가를 보이고 있다. 또 graft율이 약 17%인 시료는 MMA homopolymer의 값보다 조금 큰 값을 보이고 있는데, 이것은 Fig. 4에서 본 바와 같이 이 부근에서 표면 에너지의 분산력 성분이 급격히 증가하는 데에 기인함을 알 수 있다.

한편 MAA-g-PET는 I_{sw}^2 -G% curve와 유사한 모양을 보이거나 I_{sw}^2 의 경우보다 낮은 G%에서 평형치에 접근하고 있다. 이것은 MAA로 graft시킬 경우 분산력 성분에 의한 기여 보다는 극성력 성분에 의한 기여가 훨씬 큰것임을 시사하는 것이다.

IV. 결론

2축 방향으로 연신한 폴리에스테르 필름에 MMA 및 MAA로 graft중합을 행하고, 그 표면 자유에너지를 분석 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MMA 단량체에 의한 PET 필름에의 graft중합은 필름의 표면과 내부에 걸쳐 균일하게 일어난 것으로 생각되나, MAA 단량체에 의한 경우에는 필름의 내부보다 표면에서 우선적으로 graft중합체가 생성되는 것으로 보인다. Graft율은 같은 반응 조건에서 MMA가 MAA보다 높았으며, 이는 단량체와 PET와의 친화성, 확산속도 및 단독 중합 속도 등의 차이에서 비롯되는 결과로 생각된다.

2. MMA-g-PET의 표면 자유 에너지는 극성력 성분보다 분산력 성분에 의해서 더 큰 영향을 받았으며, 반대로 MAA-g-PET의 경우는 극성력에 의한 효과가 훨씬 우세한 것으로 나타났다.

3. MAA 단량체로 graft중합했을 때 PET 표면의 물에 대한 흡착성이 상당히 증가하였다.

References

1. M. Ohguchi, K. Igeta and T. Yasumura, *Sen-I Gakkaishi (Japan)*, **25**, 28(1979).
2. Y. Tamai, K. Makuuchi and M. Suzuki, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4176(1969).
3. Y. Tamai, et al., *J. Coll. Interf. Sci.*, **60**, 112(1977).
4. W.A. Zisman, *Advances in Chemistry Series, No. 43, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964* pp. 1-51.
5. F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382(1962).
6. F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2538(1963).
7. F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40(1964).
8. J.R. Dann, *J. Coll. Interf. Sci.*, **32**, 302(1970).
9. D.K. Owens and R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741(1969).
10. D.H. Kaelble, *J. Adhesion*, **2**, 66(1970).
11. D.H. Kaelble and E.H. Cirilin, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **9**, 363(1971).
12. J. Panzer, *J. Coll. Interf. Sci.*, **44**, 142(1973).
13. D.H. Kaelble, *23rd Int. Congress Pure Appl. Chem.*, **8**, 265(1971).
14. D. Braun et al., "Techniques of Polymer Syntheses and Characterization", p. 120, Wiley-Interscience, 1971.
15. A. M. Gaudin and A.F. Witt, *Advances in Chemistry Series, No. 43, pp. 202-210, American Chemical Society, Washington, D.C., 1964*
16. F. Sundardi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3163(1978).
17. F. Sundardi, *Polymer*, **20**, 1522(1979).
18. K. Matsuzaki, T. Kanai and N. Morita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 15(1972).
19. M. Ohguchi, K. Igeta and T. Yasumura, *Seni-I Gakkaishi (Japan)*, **36**, 435(1980).