

단신

폴리에틸렌 필름에 아크릴산의 그라프트반응에서 첨가제 효과

노영창<sup>†</sup>·진준하  
한국원자력연구소, 방사선가공기술  
(1995년 3월 24일 접수)

The Role of Additives in the Radiation-Induced Grafting of Acrylic Acid to Polyethylene Film

Young Chang Nho<sup>†</sup> and Joon-Ha Jin  
Radiation Processing Project, Korea Atomic Energy Research Institute  
P. O. Box 105, Yusong, Taejeon, Korea, 305-606  
(Received March 24, 1995)

서론

고분자재료에 기능성 단량체를 그라프트시킴으로서 이온교환능,<sup>1-3</sup> 생체적합성,<sup>4</sup> 단백질 흡착성,<sup>5</sup> 염색성 및 냄새 흡착성을 갖도록 할 수 있다.

그라프트 중합은 방사선, 자외선, 플라즈마 및 화학개시제 등으로 수행될 수 있으나, 이 가운데서 방사선 방법이 가장 유효한 방법중의 하나이다. 그 이유는 고분자재료의 표면뿐만 아니라 내부까지 균질의 개질이 가능하기 때문이다. 방사선에 의한 그라프트 방법은 3가지로 분류될 수 있다. 첫째는 동시조사법<sup>6</sup>으로 단량체와 고분자재료를 동시에 조사하여 고분자재료를 개질하는 방법이고, 두번째는 진공상태 또는 질소분위기 하에서 방사선 조사하여 라디칼을 형성시킨 다음 단량체와 접촉하여 그라프트시키는 전조사 방법<sup>7</sup>이다. 세번째는 공기 또는 산소존재 하에서 방사선 조사하여 과산화물 또는 hydroperoxide를 생성시킨 다음, 비교적 높은 온도에서 이들 과산화물을 분해시키고, 단량체와 접촉시켜 그라프트시키는 방법<sup>8</sup>이다.

본 연구에서는 과산화물 그라프트방법을 이용하여 아크릴산을 폴리에틸렌 필름에 그라프트반응시

킬때 첨가제의 효과에 대하여 조사하였다. 일반적으로 과산화물법에 의한 그라프트반응은 고분자 재료의 종류에 따라서 그라프트반응정도가 다르고, 그라프트율이 매우 낮아서 조사선량이 커야되는 단점이 있었기 때문에 상업적으로 이용되지 못하였다. 아크릴산의 폴리에틸렌 필름에 대한 반응에서도 7 Mrad 정도의 높은 조사선량에도 불구하고 그라프트율은 매우 낮았다. 그러나 첨가제로 황산과 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 또는 FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O를 첨가한 결과 매우 높은 그라프트율을 나타냈다. 본 실험에서는 그라프트반응에서 이들 첨가제의 효과에 대하여 검토하였다.

실험

**시료 및 시약.** 저밀도 폴리에틸렌 필름은 현대석유화학(주)의 BF-500 grade를 30 μm 두께로 가공한 것을 사용하였고, 아크릴산은 Junsei Chemical사 제품, 황산은 Merck사 제품을 사용하였다. 그밖의 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

**과산화물법에 의한 그라프트 공정.** 저밀도 폴리에틸렌 필름을 공기중에서 0.8 Mrad/h의 선량률로

$\gamma$ 선 조사하여 과산화물을 형성시켰다. 그리고 증류수에 금속염( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )과 황산을 첨가하여 용해시킨 다음, 이 용액을 아크릴산과 혼합하여 유리 앰플에 주입하고 조사된 필름을 넣었다. 질소로 20분간 퍼징시킨 다음,  $70^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 물중탕에 유리 앰플을 넣어서 그라프트 반응을 수행하였다. 그라프트율은 아래의 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\text{그라프트율}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

여기에서  $W_g$ 와  $W_0$ 는 각각 그라프트 폴리에틸렌 필름과 순수 폴리에틸렌 필름의 무게를 나타낸다.

### 결과 및 고찰

전조사 그라프트 반응에서 조사 중 산소의 영향은 반응온도, 조사선량 및 단량체의 농도와 함께 중요한 변수의 하나이다. 폴리에틸렌을 공기중에서 조사하면, 폴리에틸렌의 무정형부분 및 일부의 결정부분에서 생성된 자유라디칼은 산소와 반응하여 diperoxide( $\text{R-O-O-R}$ )와 hydroperoxide( $\text{R-O-O-H}$ )가 형성된다.<sup>9</sup> 온도를 가열하면 이들 과산화물은 분해되고 단량체와 접촉하면 그라프트 개시반응이 일어난다.

저밀도 폴리에틸렌 필름을 상온에서 1, 3, 5, 7 Mrad로 각각 방사선 조사하여 즉시 또는 실리카겔이 존재하는 데시케이터에 넣어  $20^\circ\text{C}$ 에서 일정시간 보관한 후,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  농도 0.2 M, Mohr's salt( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 농도  $2.5 \times 10^{-3}$  M 조건에서 아크릴산을 그라프트 반응시킨 결과를 Fig. 1에 표시하였다. 방사선 조사한 다음 즉시 그라프트 반응시킬 때 그라프트율이 가장 높았으며, 보관시간이 경과함에 따라 그라프트율이 감소하다가 20시간이 경과한 후 부터는 2000시간까지 그라프트율이 일정하였다. 이러한 실험결과는 방사선 조사후 초기의 불안정한 활성종이 사라지고 시간이 경과함에 따라 안정한 상태로 전환됨을 입증해 주고 있다. 방사선 조사후

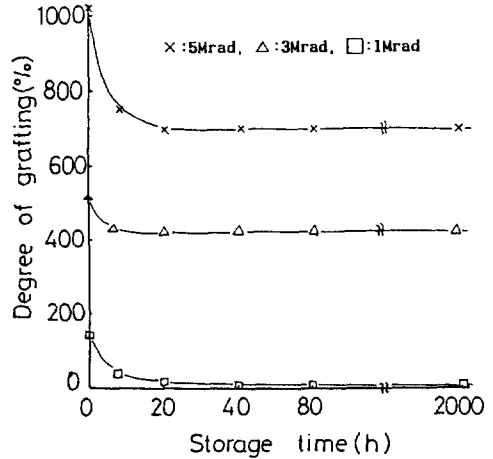
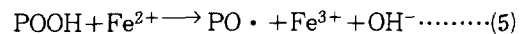


Fig. 1. The effect of the storage time of irradiated polyethylene film on the degree of grafting: monomer concentration 30 vol%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration 0.2 M, Mohr's salt concentration  $2.5 \times 10^{-3}$  M, reaction time 3hrs.

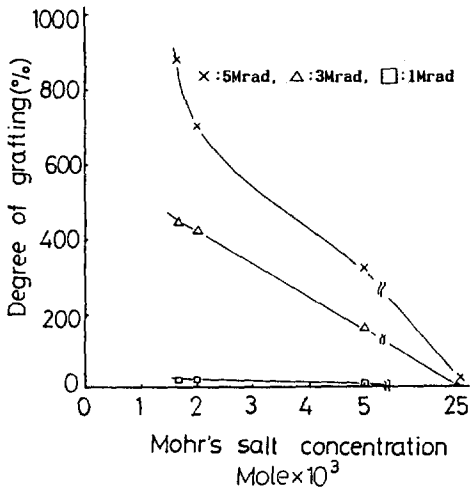


초기의 활성종은 트랩된  $\text{P} \cdot$ 와  $\text{POO} \cdot$ 이며, 이들은 반응 (2)~(4)과 같이 hydroperoxide와 diperoxide가 생성되는데 이 반응은 방사선 조사 20시간 후에는 완료되는 것으로 볼 수 있다.

전조사법에 의한 그라프트 방식은 단량체가 직접 방사선 조사되는 동시조사법과 같이 많은 단일중합체는 생성되지는 않지만 전조사법에서도 고분자 라디칼의 연쇄이동 또는 과산화물의 분해로 형성된 활성점에 의해서 단일중합체가 생성된다. hydroperoxide( $\text{ROOH}$ )가 열분해하면  $\text{RO} \cdot$ 와  $\cdot\text{OH}$  라디칼로 분해되고, 여기에서  $\cdot\text{OH}$  라디칼은 직접적으로 단일중합체를 생성시킬 수 있다. 그러나  $\text{Fe}^{2+}$  존재하에서는  $\cdot\text{OH}$  라디칼에 의한 단일중합체 개시반응은 정지될 수 있다.

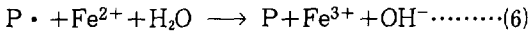


한편으로  $\text{Fe}^{2+}$ 는 그라프트반응에도 영향을 주게



**Fig. 2.** Effect of Mohr's salt concentration on the degree of grafting : monmer concentration 30 vol%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration 0.2 M, reaction time 3hrs.

되는데, 실제로 Mohr's salt의 함량이 증가하면 그 그래프트율 또한 감소하는 것을 볼 수 있다(Fig. 2). 이와 같은 그래프트율 감소원인은 아래와 같이 성장되어가는 고분자 라디칼이 소멸되기 때문이다.

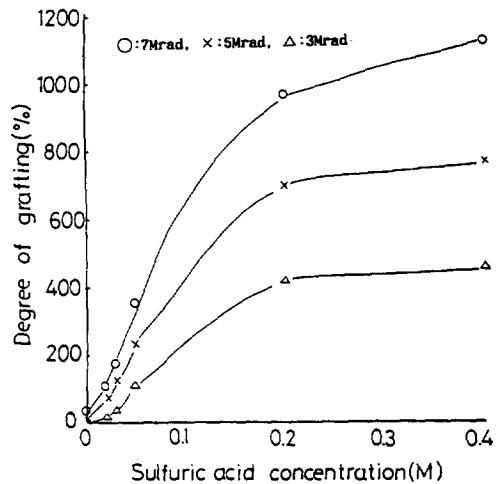


따라서 그래프트 반응에서 적정량의 금속염을 첨가하는 것은 매우 중요하였다. 금속염(Mohr's salt)을 그래프트 시스템에 첨가하지 않으면 상당한 량의 단일중합체가 생성되어 그래프트반응을 진행시킬 수 없었다(Table 1). 또한 황산을 그래프트 용액에 첨가하지 않으면 그래프트율이 매우 낮은 반면, 황산의 첨가량이 증가함에 따라 그래프트율이 급격히 증가한다(Fig. 3). 그래프트반응에서의 산의 역할에 대해 Garnett 등<sup>10</sup>은 a) 방사선조사에 의한 용매로부터의 수소원자 생성, b) 그래프트된 고분자의 벌크용액내에서 용해작용, c) 고분자필름과 외부 액상간의 단량체의 분리계수상승 등으로 설명하였다. 이들 결과는 동시조사법에서 얻은 결과를 토대로 해석한 것이고, 본 실험에서 사용한 황산에 의한 효과는 반응(5)의 산화, 환원반응을 촉진시켜주는 역할을 해주는 것으로 보여진다.

**Table 1.** The Effect of Additives on the Degree of Grafting

Additive	Control	Mohr's Salt 2.5 × 10 <sup>-3</sup> M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 M	Mohr's Salt 2.5 × 10 <sup>-3</sup> M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 M
Dose				
1 Mrad	Much homopolymer	1.1	Impossible to remove sample from grafting solution	6.5
3 Mrad	Much homopolymer	2.5	"	427
5 Mrad	Much homopolymer	4.3	"	702

\*Reaction Temp. 70°C, Reaction Time 3hrs, Monomer Concentration 30 vol%.



**Fig. 3.** Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the degree of grafting : monomer concentration 30 vol%, Mohr's salt concentration 2.5 × 10<sup>-3</sup> M, reaction time 3hrs.

Fig. 4는 조사선량 7 Mrad, 황산의 농도를 0.2 M, 그래프트반응온도 70°C에서 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O를 각각 2.5 × 10<sup>-3</sup> M 첨가하여 그래프트 반응시켜 그래프트 퍼센트를 나타낸 것이다. FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O를 첨가하였을 때는 아주 높은 그래프트율을 나타내었으나, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O를 첨가하였을 때는

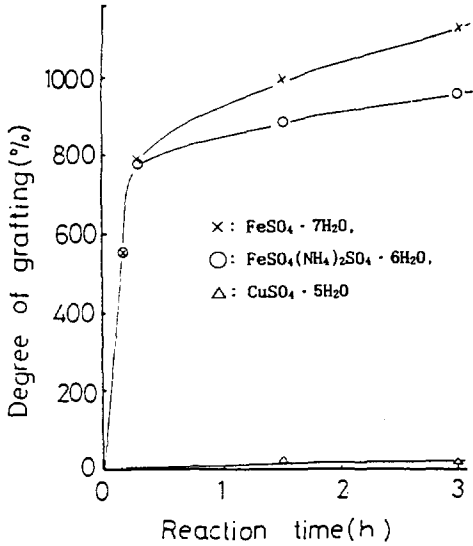


Fig. 4. Effect of cationic salts on the degree of grafting at reaction temperature 70°C : monomer concentration 30 vol%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration 0.2 M, cationic salt concentration  $2.5 \times 10^{-3}$  M.

매우 낮은 그래프트율을 나타내어 대조를 이루었다. 사용한 금속염에서 Fe<sup>2+</sup>나 Cu<sup>2+</sup> 모두 +2가의 이온이지만 Fe<sup>2+</sup>은 산 존재하에서 쉽게 산화되어 Fe<sup>3+</sup> 바뀌면서 ·OH를 OH<sup>-</sup>로 환원시킨다. 그러나 Cu<sup>2+</sup>는 산화될 수 없기 때문에 반응(5)의

역할을 할 수 없게 되어 그래프트율에 큰 변화를 주지 못하는 것으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

1. J. T. Guthrie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 39 (1987).
2. S. H. Tabaddor, F. Fazilatand, and R. Gouloubandi, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**, 1213 (1979).
3. H. Omichi and J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1277(1985).
4. D. Cohn, A. S. Hoffman, and B. D. Ratner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1(1987).
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.*, **30**, 1219 (1992).
7. S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221 (1991).
8. B. D. Gupta and A. Chapiro, *Europ. Polym. J.*, **24**, 1137 (1989).
9. I. Ishigaki, T. Sugo, T. Takayma, T. Okada, J. Okamoto, and S. Machi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1043 (1982).
10. C. H. Ang, J. L. Garnett, M. A. Long, and R. Levot, *Rad. Phys. Chem.*, **22**, 831 (1983).