

Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Polyethylene Film Grafted by Acrylic Acid

박수진·진중성·박병기*

한국화학연구소 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

1. 서론

최근 폴리에틸렌계나 폴리에스테르는 현재 널리 쓰이는 고분자 재료로서 값이 저렴하고, 결정성, 가공성 등과 같은 기계적 성질이 우수하여 사출 성형품, 압출 성형품, 필름, 섬유 등으로 제조할 수 있기 때문에 그 수요가 날로 증가하고 있다. 그 중 저밀도 폴리에틸렌 (low-density polyethylene, LDPE)은 풍부한 생산량, 경제성, 좋은 가공성, 가공시 저에너지 소요, 그리고 우수한 내화학성 등으로 인해 널리 사용되고 있다. 하지만 LDPE와 같은 물질의 표면은 비활성, 소수성, 낮은 접착력으로 인하여 염색성, 흡착성 등이 부족하고 고분자의 가치 부여 및 용도 확대 면에서 커다란 장애를 지니고 있기 때문에 접착제나 무기물 기질과의 접착력을 증가시키기 위한 친수성화의 노력이 행해지고 있다.¹ 그 한 예로, 이러한 소수성 고분자 물질을 친수성 단량체로 표면 그래프팅하여 친수화시키는 방법은 고분자 물질의 표면층을 효율적으로 개질시켜서 표면 성질을 개선시킬 뿐만 아니라 고기능성을 부여하기 위해 유용한 방법으로 이용되고 있다.²

따라서, 본 연구에서는 소수성이면서 그 구조가 간단한 폴리에틸렌 필름 (PE)을 코로나 방전 처리하고, 이를 아크릴 산 (acrylic acid) 단량체로 그래프팅 해줌으로써 -COOH 그룹이 그래프팅 된 표면을 얻고자 했다. 그래프팅된 PE 필름은 ESCA를 이용하여 변화된 표면의 화학적 구조를 확인하고 접촉각 측정을 통해 친수화 정도, 그리고 염기성 염료에 대한 염색성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재 료

본 연구에 사용된 PE 필름은 (주)한양화학에서 구입한 첨가제가 전혀 함유되지 않은 저밀도 폴리에틸렌 필름 (두께 250~300 μm)을 사용하였다. PE 필름은 5.0×7.0 cm의 크기로 잘

라 에탄올 속에서 2회 각각 30분 초음파 세척기를 써서 세척하고 다시 에탄올로 여러번 헹구어 낸 다음 실온에서 진공 건조하였다. 아크릴 산 단량체 (Junsei Chemical Co., Japan)는 35℃에서 감압 증류하여 정제한 다음 사용했다.

2.2 코로나 방전처리 및 시료제조

코로나 방전처리는 100 kHz의 라디오파 발생기를 이용하였으며 정제된 PE 필름을 시료대에 올려놓고 내부에 dry air를 20 l/min의 속도로 흘러들어 보냈다. 코로나 출력은 50, 100, 150, 그리고 200 Watt로 변화시켰으며, 방전 처리한 PE 필름은 곧바로 아크릴 산 용액에 투입하고 계속 질소로 purging 시켜 주면서 70℃에서 1시간 동안 그래프트 중합시켰다.

2.3 ESCA 측정

표면 개질된 PE 필름의 화학적 성분은 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA LAB MKII)를 통하여 분석하였다.

2.4 접촉각 측정

본 연구에서 표면 자유에너지를 알아보기 위하여 측정된 접촉각은 Rame-Hart goniometer를 이용하여 sessile drop method로 측정하였다. 접촉각 측정은 임계 표면장력을 측정하기 위하여 젖음액 (wetting liquids)을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5초 이내에 측정하였다.³ 본 연구의 접촉각을 위해 사용된 젖음액으로는 증류수, diiodomethane, 그리고 ethylene glycol를 사용하였으며, 각 시편에 대하여 10회 이상 접촉각을 측정하여 평균값을 취하였다.

2.5 염색성

아크릴 산 그래프팅 전후에 대한 PE 필름의 염색성을 알아보기 위하여 코로나 방전 처리된 PE 필름을 염기성 (C. I. Basic Green 1) 염료를 사용하였으며, 염료농도는 0.5~3.0 g/l로 변화시켜 80℃의 조건에서 1시간 염색하였다. 세척 건조된 시편은 Spectraflash 500의 colorimeter를 이용하여 아래와 같은 Kubelka Munk 식으로 K/S 값을 계산하였다.⁴

$$K/S = (1-R)^2/2R \quad (1)$$

여기서, R은 표면 반사율, K는 흡광계수, 그리고 S는 산란계수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ESCA 측정

Fig. 1은 PE 필름 표면에 코로나로 방전 처리한 후 아크릴산을 그래프팅 했을 때의 메카

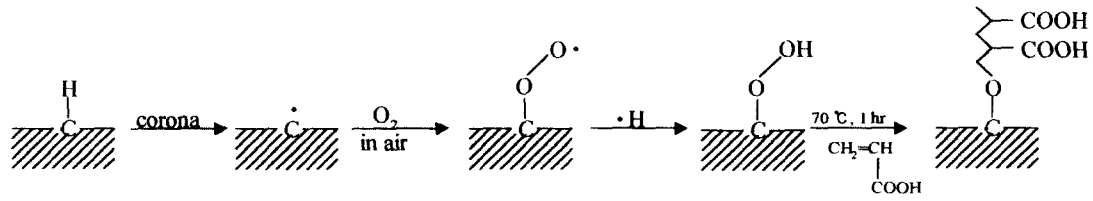


Fig 1. Mechanism for the formation of -COOH group-grafted surface by corona discharge treatment followed by the graft copolymerization.

니즘을 나타낸 것이며 PE 필름의 표면의 화학적 조성 변화를 ESCA로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 코로나 방전출력이 증가함에 따라 PE 필름의 산소 함량은 계속해서 증가하였지만, 질소 함량은 큰 변화가 없었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 것처럼 시료 표면에 산소를 함유하는 극성 관능기들의 형성 때문으로 사료된다. 특히, 150 Watt와 200 Watt로 처리한 경우에는 미처리 PE 필름보다 약 400 % 이상의 산소 함량 증가를 나타냈으며, 결합 에너지 530 eV 부근에서 표면 산화에 의한 산소 피크가 나타난 것으로써 소수성 PE 필름의 친수화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

3.2 접촉각 측정

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Owens와 Wendt⁵ 그리고 Wu⁶는 geometric mean method를 이용한 Fowkes⁷의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (2)를 유도해 냈다.

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^L)^{1/2}} = (\gamma_S^{SP})^{1/2} \cdot \left(\frac{\gamma_L^{SP}}{\gamma_L^L} \right)^{1/2} + (\gamma_S^L)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 아래첨자 L과 S는 각각 액체와 고체를 나타낸다.

각 코로나 처리된 PE 필름에 대하여 젖음액을 사용하여 측정한 접촉각을 Table 1에 나타내었다. 극성 요소가 큰 증류수의 접촉각이 diiodomethane에 비해 크게 감소하였는데 이는 코로나 방전 처리에 의해 PE 필름 표면에 산소를 함유한 관능기 형성 때문으로 사료된다.

두가지 이상의 액체를 사용하여 각각의 액체 특성 $(\gamma_L^{SP}/\gamma_L^L)^{1/2}$ 에 대한 접촉각을 식 (2)에

Table 1. Contact angle determination (in degree) of corona-treated PE film with the corona discharge power

	As-received	50 Watt	100 Watt	150 Watt	200 Watt
Water	80	62	57	54	52
Diodomethane	40	30	29	30	27
Ethylene glycol	61	30	27	32	29

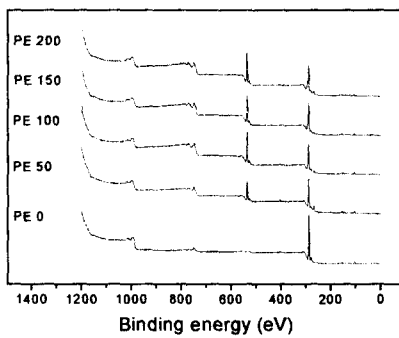


Fig. 2 ESCA survey scan spectrum of PE film.

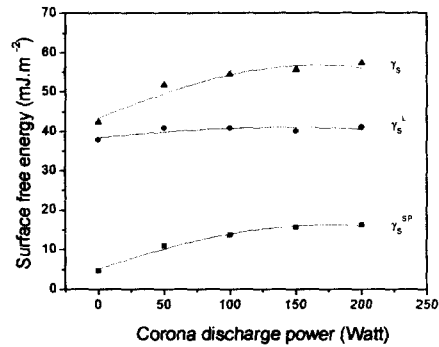


Fig. 3 Surface free energy of corona-treated PE film.

대입하여 구해진 기울기와 절편으로부터 PE 필름의 γ_s^{SP} 와 γ_s^L 을 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 표면 자유에너지 γ_s 는 코로나 방전출력이 증가할수록 증가함을 보이다가 150 Watt 이상에서는 커다란 변화를 나타내지 못했다. 이는 Fig. 1에서처럼, 코로나 처리에 의한 산소 함유 관능기 증가가 γ_s^{SP} 를 증가시켰으며 앞에서 예상할 수 있었던 것처럼 γ_s^L 보다는 γ_s^{SP} 의 영향이 크게 작용하였음을 알 수 있었다.

3.3 열 색 성

Fig. 4는 코로나 방전 처리된 PE 필름을 각 농도에 따라 염기성 염료로 염색하여 얻어진 K/S값을 나타낸 것이다. PE 필름은 염착 좌석이 존재하지 않기 때문에 염기성 염료에 의해 염색할 수 없지만, 본 그림에서처럼 코로나 방전 처리된 PE 필름의 경우는 염색성이 확연

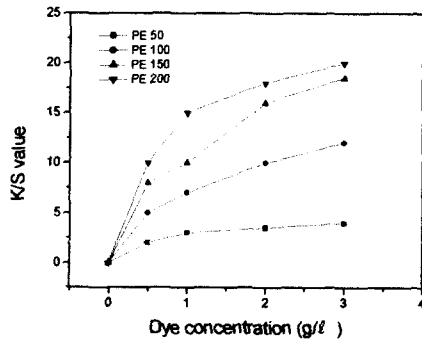


Fig. 4 Relationship between K/S value and concentration of corona-treated PE film dyed with basic dye.

히 개선됨을 확인할 수 있었다. 이는 코로나 방전처리에 의해서 PE 필름 표면에 형성된 산소 함유 관능기들 중 염기성 염료와 결합할 수 있는 $-COOH$ 가 생성, 즉 Fig. 2에서처럼 코로나 처리에 의한 표면의 산성화로 인해 염기성 염료와 높은 염색성을 나타낸 것으로 사료된다.⁸

4. 결 론

PE 필름의 코로나 방전 처리는 필름 표면에 산소를 함유하는 관능기를 형성시키며, 그 양은 코로나 방전 출력에 비례하여 증가하였다. 특히 이러한 표면 특성은 표면 자유에너지의 극성 요소를 지배적으로 증가시킨다는 것을 알 수 있었다. 또한 코로나 방전 처리된 필름 표면은 산성화로 인해 염기성 염료와의 염색에서 뛰어난 염색성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구에 있어서 colorimeter를 사용하는데 도움을 주신 한국화학연구소 오세화 박사님께 깊은 감사드립니다.

참고문헌

1. D. S. Bag, V. P. Kumar, and S. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1041 (1999).
2. J. C. Lin, T. M. Ko, and S. L. Copper, *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 99 (1994).
3. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **31**, 28 (1999).
4. P. Kubelka and F. Munk, *Techn. Phys.*, **142**, 593 (1931).
5. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
6. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1994.
7. F. M. Fowkes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **34**, 2371 (1962).
8. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).