

폴리에틸렌 필름에 아크릴산의 방사선 그라프트중합

노 영 창[†] · 진 준 하

한국원자력연구소, 방사선가공기술

(1995년 3월 22일 접수)

Radiation-Induced Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Polyethylene Film

Young-Chang Nho[†] and Joon-Ha Jin

Radiation Processing Project, Korea Atomic Energy Research Institute

P. O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

(Received March 22, 1995)

요약 : 아크릴산을 저밀도 폴리에틸렌 필름에 방사선 그라프트시켜 내구성이 우수한 알칼리전지용 분리격막을 얻기 위해서는 적절한 그라프트 반응조건이 필요하다. 본 연구에서는 동시 조사법으로 그라프트 반응을 수행하였으며, 그라프트 반응시 방사선 조사량, 조사선량을 효과, 금속염의 첨가와 용매효과 및 그라프트 필름의 물리적 특성을 조사하였다. 그라프트반응에서 단량체의 농도 및 방사선량을 증가시키면 그라프트율도 상승하였으며, 같은 조사선량에서는 선량률이 낮을 때 높은 그라프트율을 나타냈다. 용매로 증류수와 메탄올 3 : 7 혼합용액을 사용하고 단량체의 농도가 클 때 그라프트율이 높았다.

Abstract : The separator membrane of alkaline battery was made by radiation-grafting acrylic acid onto low density polyethylene film under the carefully and specially controlled grafting conditions. Graft copolymerization was carried out by simultaneous irradiation process in this experiment. The effect of absorbed dose, dose rate, cation salts and solvent on the grafting yield was evaluated. Grafting yield in simultaneous irradiation process increased with increasing the concentration of monomer and absorbed radiation dose. Low dose rate when irradiated with the same absorbed dose led an enhancement in grafting yield. It was observed that grafting yield was high in the solvent composition of H₂O/MeOH(3/7) and in the high concentration of monomer.

Keywords : radiation grafting, polyethylene, acrylic acid, battery separator.

서 론

알칼리 2차전지에는 니켈-카드뮴, 니켈-아연, 니켈-철, 산화은-아연 등이 있는데, 어느 것이나 KOH, NaOH 등의 알칼리 수용액이 전해액으로 사용되며 1차전지에서와 같이 2차전지에서도 똑같이 격막이 사용된다.^{1,2} 2차전지용 격막은 충전, 방전

의 반복 사용에 견뎌야 되기 때문에, 1차전지의 격막에 비하여 내열성, 내산화성 및 기계적 강도 등의 내구성이 우수해야 한다. 격막의 주요 기능은 half cell 상호간에 활성물질이 오염되는 것을 막기 위해 전지의 half cell을 물리적으로 격리시켜 주는 것으로, 전통적으로 알칼리전지의 격막으로 셀룰로오스가 이용되어 왔으나 내구성에 문제가 있다. 본

연구에서는 폴리에틸렌필름에 아크릴산을 그래프트시키지 전지용 격막을 합성하는 실험을 하였다.

그래프트 방법은 크게 방사선법,³⁻⁶ 화학적인 방법⁷ 및 UV법⁸⁻⁹으로 분류되는데, 폴리에틸렌과 같이 저반응성인 고분자재료에 단량체를 화학적인 방법으로 그래프트시키는 것은 매우 어렵고, UV법은 수율이 좋지 않기 때문에, 상업적으로 방사선법이 가장 유리하다. 아크릴산을 폴리에틸렌에 방사선 그래프트시키면 내구성이 우수한 분리격막을 얻을 수가 있으며, 이 경우 적절한 그래프트 반응조건과 그래프트 기술이 필요하다. 방사선 그래프트방식은 크게 동시조사법¹⁰⁻¹²과 전조사법으로 분류되고, 다시 전조사법은 trapped radical법¹³과 과산화물법¹⁵⁻¹⁷으로 나뉜다. 본 연구에서는 동시 조사법으로 그래프트 반응을 수행하였으며, 그래프트 반응시 방사선 조사량, 조사선량을 효과, 금속염의 첨가효과 및 용매효과, 그래프트 필름의 물리적 특성을 조사하였다.

실 험

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

방사선 조사에 의한 그래프트. 용매에 적량의 금속염을 녹인 다음 이것을 아크릴산과 혼합하여 앰플에 주입한다. 그리고 3 cm $\times$ 5 cm 크기의 필름을 앰플에 넣고 나서 뚜껑을 닫고 실온에서 γ 선을 조사하였다. 질소 분위기에서의 방사선 그래프트는 앰플에 상기와 같이 용액과 필름을 넣고 나서 질소로 15분 가량 충전시킨 다음 방사선을 조사하여 수행하였다. 그래프트 반응후 앰플에서 필름 시료를 꺼낸 다음 메탄올을 용매로 사용하여 Soxhlet로 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 감압건조하였다. 처음 시료 무게에 대한 그래프트 중합후의 무게 차를 구한 다음 아래의

식으로 그래프트율을 계산하였다.

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

여기에서 W_g 와 W_o 는 각각 그래프트 폴리에틸렌 필름과 순수 폴리에틸렌 필름의 무게를 나타낸다.

함수율 측정. 함수율 측정은 그래프트 폴리에틸렌 필름을 물속에서 24시간 담갔다가 꺼내서 거름종이로 blotting한 다음 무게를 달아서 건조된 그래프트 필름과 함수 필름의 무게차로 아래의 식으로부터 구하였다.

$$\text{함수율}(\%) = \frac{W_s - W_g}{W_g} \times 100$$

여기에서 W_s 는 팽윤된 그래프트 필름의 무게를 나타내고, W_g 는 건조된 그래프트 필름의 무게를 나타낸다.

전기전도도 측정. 3 % KOH용액에 그래프트 필름을 넣어 60 $^{\circ}$ C로 2시간 가열한 다음 그래프트 필름을 증류수로 세척하여 ohm meter로 전기전도도를 측정하였다. 시료의 전기전도도는 아래의 식에 대입하여 측정하였다.

$$\delta = \frac{1}{R} \frac{L}{a} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$$

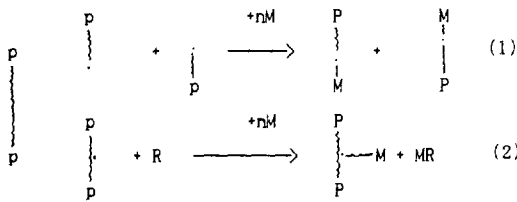
여기에서 L 은 시료의 두께(cm), a 는 시료의 단면적(cm^2), R 은 저항(Ω)을 각각 나타낸다.

그래프트 중합체의 구조확인 및 결정화도 측정. 저밀도 폴리에틸렌에 아크릴산을 방사선 그래프트시킨 시료는 적외선분광분석기(FTIR, Nicolet 205 spectrometer)에 의해 그래프트 여부를 확인하였고, 시차주사열량계(DSC, Parkin Elmer 1020 series)로 결정화도의 변화를 질소기류 중에서 20 $^{\circ}$ C/min 속도로 승온시키며 측정하였다.

결과 및 고찰

그래프트반응. 동시조사법에 의한 그래프트 중합

은 고분자(P)를 단량체(M)와 함께 조사하여 그래프트 중합시키는 방법으로 조작이 간단하고 생성된 라디칼을 그대로 이용하기 때문에 조사량이 적어도 되는 이점이 있다. 반면 반응중에 단일중합체가 다량 생성되기 때문에 반응 후 이들을 제거해야 하는 단점이 있다. 단량체 존재하에서 고분자를 방사선 조사하면 그래프트 공중합물 또는 블록 공중합물이 생성될 수 있다. 이들의 반응을 표시하면 아래와 같다.



$\text{p} \cdot$ 와 $\text{P} \cdot$ 는 고분자 (P)로부터 생성된 자유 라디칼이고, R은 저분자량 라디칼이거나 수소원자이다. 고분자 (P)가 방사선조사시 분해 반응을 일으키는 분해형 고분자이면 반응(1)이 될 가능성이 많아서 블록공중합체가 형성되고, 고분자 (P)가 가교형이면 반응(2)가 될 가능성이 크며, 그래프트 공중합물이 주로 형성된다. 본 실험에서 사용한 저밀도 폴리에틸렌은 가교형이기 때문에 반응(2)의 그래프트 공중합물이 형성될 것으로 사료된다. 본 연구에서는 전지용 격막을 제조하기 위해 기질로 저밀도 폴리에틸렌 필름과 단량체로서 아크릴산을 선택하여 동시조사법으로 아크릴산이 그래프트된 폴리에틸렌막을 합성하였다. 동시조사법에 의한 그래프트방법은 단량체와 폴리에틸렌 필름을 직접 접촉시킨 다음 방사선 조사하기 때문에 다량의 단일중합체가 생성된다. 단일중합체의 생성을 억제하기 위하여 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 그래프트 반응을 수행하여 본 결과 3가지 첨가제가 그래프트 반응에 미치는 영향이 비슷하고, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 가 물에 대한 용해도가 가장 컸기 때문에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

를 단일중합체 생성 억제제로 사용하여 실험하였다. 상기 금속염을 그래프트 용액에 첨가하지 않은 상태에서는 과다한 단일중합체가 생성되었기 때문에 폴리에틸렌 필름에 그래프트 시킬 수 없었다. 즉 금속염이 존재하지 않으면 폴리에틸렌 필름에 라디칼이 다수 형성되기 전에 대부분의 아크릴산이 단독으로 중합됨으로서 짧은 시간내에 아크릴산이 겔화 되기 때문에 그래프트반응이 일어나지 않는다. 반대로 금속염이 존재하면 단일중합반응이 억제됨으로써 단량체가 그래프트반응에 소모되기 때문에 그래프트반응이 일어난다. 조사선량을 0.7 Mrad, 조사선량률을 0.04 Mrad/h로 하고, 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 5×10^{-3} , 8×10^{-3} , 1×10^{-2} , 4×10^{-2} 및 $9 \times 10^{-2}\text{M}$ 의 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 그래프트 용액에 첨가하여 그래프트율에 미치는 영향을 검토한 결과 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 이하에서는 그래프트 용액이 고화되고, $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 에서는 아크릴산의 농도가 40% 이상에서는 고화되었다. $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 과 $8 \times 10^{-3}\text{M}$ 에서는 단일중합체 생성을 어느정도 억제시킬 수 있어서

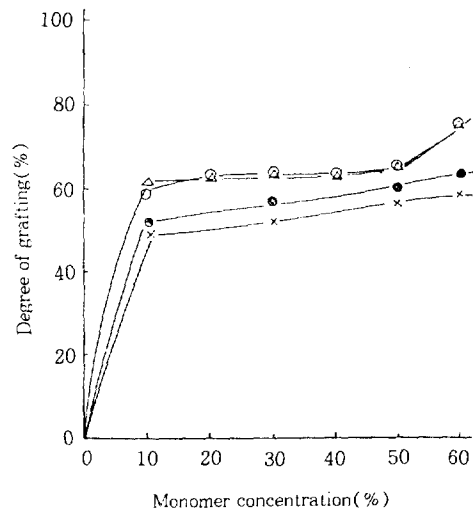


Fig. 1. Effect of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration on the degree of grafting: absorbed dose 0.7 Mrad, dose rate 0.04 Mrad/hr (○: $5 \times 10^{-3}\text{M}$, △: 1×10^{-2} , ●: $4 \times 10^{-2}\text{M}$, and X: $9 \times 10^{-2}\text{M}$).

그래프트가 가능하였지만 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 과 큰 차이가 나타나지 않았다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 농도가 $4 \times 10^{-2} \text{M}$ 이상이 되면 점차 그래프트율은 감소하였다 (Fig. 1). Fig. 1의 실험조건에서와 같이 조사선량률이 낮을 때는 조사선량률이 높은 조건 (Fig. 3)과는 달리 단량체의 농도 변화에 따른 그래프트율의 변화는 크지 않은데, 그 이유는 단량체의 농도가 낮아도 선량률이 낮으면 대부분의 단량체가 고분자 기재와 충분한 반응시간을 갖게 되고, 단량체의 농도가 높은 경우 단량체와 기재와의 접촉은 많겠지만 단일중합체의 생성이 많게 됨으로 농도에 의한 영향은 적은 것으로 판단된다. 아크릴산의 농도가 70~80% 이상에서는 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 농도에 따라 약간의 차이는 있었지만 대부분의 그래프트 용액이 고화되어 시료를 꺼낼 수 없었다. 금속염의 첨가는 단일중합체 억제 뿐만 아니라 그래프트반응의 감소를 가져왔다. Cu^{2+} 금속염에 의한 그래프트 반응 억제영향에 대해 Collinson등¹⁸은 성장고분자로부터 전자가 금속 양이온의 불완전한 d-orbital로 이동하여 라디칼이 소멸되는 것으로 설명하고 있다. 또한 Huglin등¹⁹은 Cu^{+2} 의 단일중합체 억제작용은 Cu^{+2} 이온 농도가 필름내에서 보다는 단량체내에서 크다는 사실에 근거하고 있지만 아직 논란의

대상이 되고 있다.

Fig. 2는 순수 폴리에틸렌과 아크릴산 그래프트 폴리에틸렌의 FTIR 확인결과이다. 순수 폴리에틸렌 필름시료에서는 폴리에틸렌의 일반적인 흡수 피크인 2900, 1450, 725 cm^{-1} 가 나타나고 있으며, 아크릴산이 그래프트하면 carboxylic acid의 C=O stretching 때문에 1730 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수 피크가 나타나고, 또한 2900 cm^{-1} 부근에서 넓은 OH흡수 피크가 나타났다.

조사량에 의한 영향. Fig. 3은 질소 분위기와 공기 존재하에서 각각 그래프트율을 측정 한 것인데, 질소분위기에서 약간 높은 그래프트율을 나타냈다. 단량체의 방사선 중합에서와 같이 그래프트반응에서도 용액중 산소가 존재하면 생성된 라디칼이 산소와 결합하여 소멸되기 때문에 그래프트율이 공기 중에서 낮은 값을 나타낸다.

Fig. 4는 조사선량률을 0.04 Mrad/h로 일정히 유지하고, 조사량을 달리하며 모노머농도에 따른 그래프트율의 변화를 측정 한 것이다. 대부분 조사

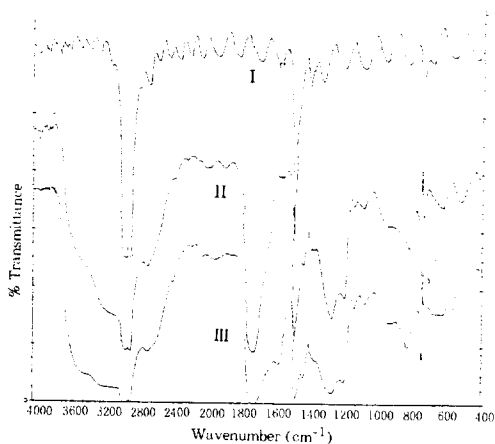


Fig. 2. FTIR chart of pure polyethylene (I) and acrylic acid-grafted polyethylene (II : degree of grafting 20 % and III : degree of grafting 67 %).

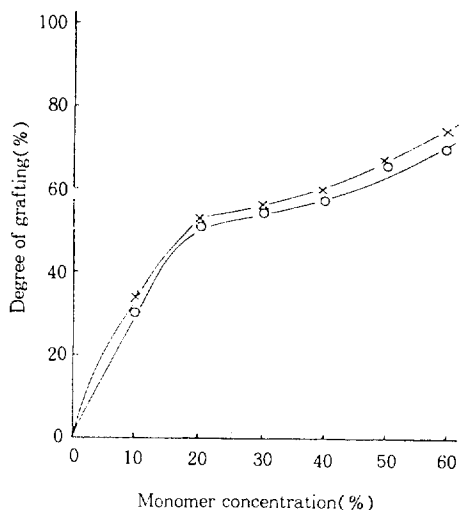


Fig. 3. Relationship between the degree of grafting and monomer concentration in the circumstances of air and nitrogen : dose rate 0.7 Mrad/hr, absorbed dose 0.7 Mrad, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $1 \times 10^{-2} \text{M}$ (○ : air and X : nitrogen gas)

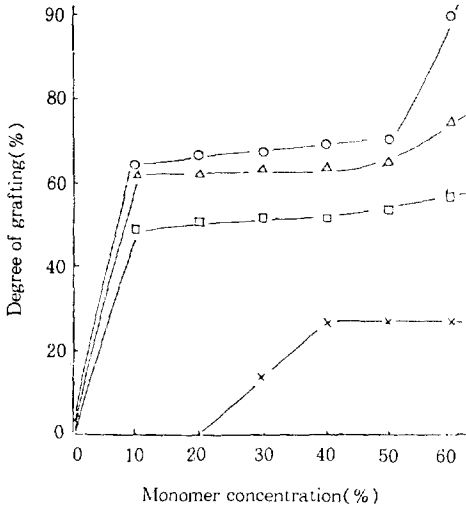


Fig. 4. Effect of absorbed dose on the degree of grafting : dose rate 0.04Mrad, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1×10^{-2} M (○ : 1.1Mrad, △ : 0.7Mrad, □ : 0.4Mrad, and X : 0.1Mrad).

량의 증가에 따라 아크릴산 농도가 10 vol% 까지 그래프트율이 급격히 상승하다가 그 이후에는 서서히 증가하는 경향을 보였다. 조사량이 낮은 0.1 Mrad 에서는 아크릴산 농도가 20 vol% 까지는 그 그래프트반응이 일어나지 않다가 30 vol% 정도에서 그래프트반응이 일어났다.

Fig. 5는 총조사선량을 0.7 Mrad로 일정히 하고, 조사선량을 각각 달리하여 그래프트율을 측정한 것이다. 대체적으로 조사선량이 낮은 경우가 조사선량이 큰 경우보다 높은 그래프트율을 나타냈다.

그래프트 반응에서 용매의 사용은 매우 중요하다. 그 이유는 단량체만을 사용하는 것보다 적절한 용매를 혼합하여 사용하면 단량체 사용량을 줄일 수 있을 뿐 아니라, 적은 조사량으로 높은 그래프트율을 얻을 수 있고, 조사시료의 내부까지 그래프트시킬 수 있는 장점이 있다. Fig. 6은 H_2O , $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 혼합용매, MeOH 용매가 그래프트율에 미치는 효과를 나타낸 것이다. 아크릴산의 농도가 낮은 경우는 용매로서 H_2O 가 유리하고, 농도가 높

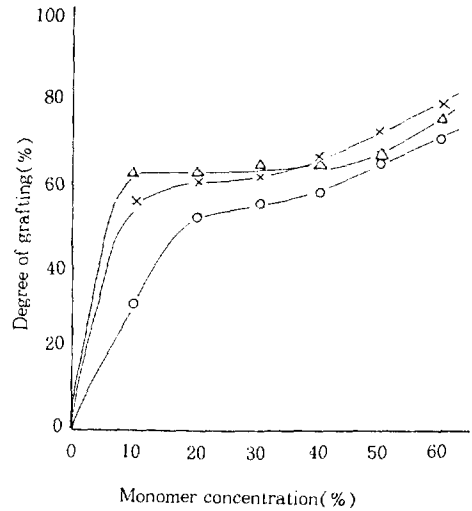


Fig. 5. Effect of dose rate on the degree of grafting : absorbed dose 0.7Mrad, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1×10^{-2} M (○ : 0.7Mrad/hr $\times$ 1hr, X : 0.1Mrad/hr $\times$ 7hr, and △ : 0.04Mrad/hr $\times$ 17.5hr).

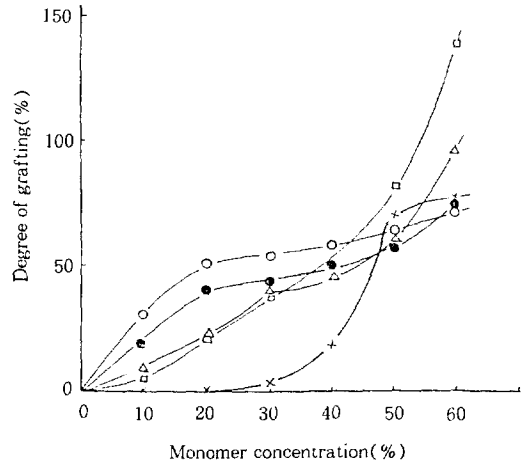


Fig. 6. Effect of the composition of $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ on the degree of grafting : absorbed dose 0.7Mrad, dose rate 0.7Mrad/hr, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1×10^{-2} M (○ : H_2O , ● : $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=7/3$, △ : $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=5/5$, □ : $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=3/7$, and X : MeOH).

아짐에 따라서 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 혼합용매에서 높은 그래프트율을 나타냈다. $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 혼합용매 중에서도 혼합용매의 부피비가 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=3/7$ 일 때가 가장 우수하였고 필름의 표면상태도 양호하였

다. Guthrie등¹⁶은 메타크릴산의 폴리에틸렌에 대한 그래프트반응에서 H₂O/MeOH 혼합용매에서 가장 높은 그래프트율을 나타내고, H₂O/MeOH 혼합용매에서 폴리에틸렌에 단량체가 가장 많이 흡수되는 것으로 발표하였다. Razzak등²⁰은 불소수지에 N, N-dimethylacrylamide의 그래프트 반응에서 그래프트율은 용매의 기재에 대한 팽윤성에 의존한다고 발표하였다. 폴리에틸렌 필름에 대한 용매의 팽윤성, 젖음성이나 친화성의 간접 평가방법으로 폴리에틸렌에 대한 용매의 용해성을 고려해 볼 수 있다.¹³ δ (용해성 파라미터)의 차이, 즉 $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 의 값이 적어야 상호 용해성이 높다. 다시 말하면 폴리에틸렌에 대한 용매의 팽윤성이나 친화성도 높다고 할 수 있다. 폴리에틸렌의 용해성 파라미터가 8(cal/cm³)^{1/2}이고, 물이 23.4(cal/cm³)^{1/2}, 메탄올이 14(cal/cm³)^{1/2}인 점을 고려하면 메탄올이 물보다는 용해성 파라미터가 폴리에틸렌의 용해성 파라미터에 가깝기 때문에 메탄올 사용시 아크릴산과 폴리에틸렌 필름에 형성된 라디칼과의 접촉을 용이하게 할 것이다(Table 1). 본 실험결과(Fig. 6)에서 보면 아크릴산의 농도가 낮은 경우는 메탄올 용매를 사용한 경우가 매우 낮은 그래프트율을 보이다가 아크릴산의 농도가 증가하면 그래프트율도 급격히 향상된다. 물과 메탄올이 혼합용매에서도 비슷한 거동을 보인다. 단순히 용해성 파라미터만을 고려하면 메탄올이 물보다는 그래프트율에 유리하게 작용해야 할 것이지만, 메탄올과 같은 유기용매는 활성점의 포획(capture) 및 연쇄이동반응²¹을 일으키므로 메탄올 용매의 함량이 높으면, 즉 단량체의 함량이 낮은 영역에서 그래프트율이 낮아지게 되는 것으로 판단된다. 아크릴산으로 그래프트된 폴리에틸렌 필름을 전지의 격막으로 사

용하기 위해서는 그래프트율이 90 % 정도는 되어야 되는 점을 고려할 때 적절한 용매의 선택은 매우 중요하다.

용해성 파라미터가 폴리에틸렌의 용해성 파라미터에 아주 가까운 THF를 용매로 사용하여 그래프트율을 측정하였다(Fig. 7). THF를 용매로 사용하면 메탄올을 용매로 사용한 경우와 같이 단량체의 함량이 높은 경우는 그래프트율도 향상되었지만 반응열에 의한 그래프트 시스템의 온도상승 및 THF의 폴리에틸렌에 대한 과도한 팽윤효과 등으로 폴리에틸렌 필름을 균열시키는 결과를 가져와서 정확한 그래프트율을 구할 수 없었다.

Fig. 8은 방사선 그래프트율에 대한 함수율을 측정한 것이다. 그래프트율이 증가함에 따라 함수율도 비례적으로 증가하였다. 적절한 함수율은 그래프트막을 전지격막으로 사용하기 위해서 필수적인 것이다.

Fig. 9는 그래프트율의 변화에 대한 첫수의 변화, 즉 폴리에틸렌 필름의 그래프트 반응전 면적과 방사선 그래프트 반응후의 면적 증가율을 측정한

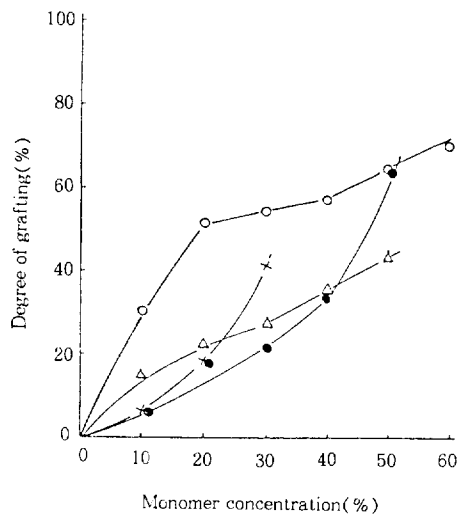


Fig. 7. Effect of composition of H₂O/THF on the degree of grafting. absorbed dose 0.7Mrad, dose rate 0.7Mrad/hr(○ : H₂O, △ : H₂O/THF=1/1, ● : H₂O/THF=1/3, and X : THF).

Table 1. Abbreviation and Solubility Parameter of Solvents

Solvent	Abbl.	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Water	H ₂ O	23.4
Methanol	MeOH	14.5
Tetrahydrofuran	THF	9.1

Table 2. Electrical Conductivity of KOH-Treated Grafted LDPE Film

Degree of grafting(%)	Electrical conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0	2.6×10^{-16}
14	3.8×10^{-8}
36	8.8×10^{-8}
70	11.1×10^{-8}
95	14.2×10^{-8}
138	17.8×10^{-8}
197	30×10^{-8}

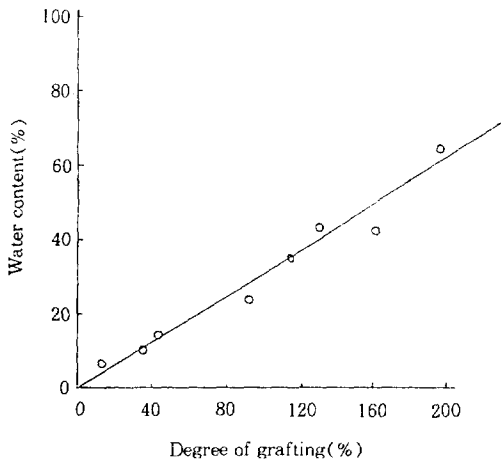


Fig. 8. Water content vs. degree of grafting.

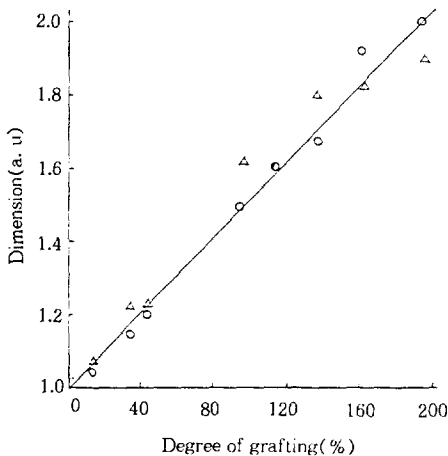


Fig. 9. Change in dimension of the polymer film with grafting(○ : area and △ : thickness).

것이다. 그래프트율의 증가에 따라 칫수도 직선적으로 증가하였다.

Table 2는 3% KOH 수용액에 그래프트 필름을 넣어 60℃로 2시간 가열한 다음 그래프트 필름을 증류수로 세척하여 전기전도도를 측정한 것이다. 전기 전도도는 그래프트율의 증가에 따라 급격하게 상승함을 보여주고 있다. 방사선으로 그래프트한 공중합막은 40~200Å의 세공구조를 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 이온의 전도기구는 부직포와 같이 다공성구조의 세공을 전해액이 통과하는 것이 아니고 폴리에틸렌에 도입된 고분자 세그먼트를 팽윤시켜 이온전도성을 부여하는 것이며, 팽윤한 격막중에 전해액이 용해하여 확산하는 형태로 알려져 있다.²²

저전류의 충전, 방전에는 생성이나 소비속도가 낮기 때문에 격막의 이온투과성이 낮아도 전지성능에 대한 영향은 적다. 그러나 고전류에서는 생성, 소비속도가 크기 때문에 이온의 투과성이 낮으면 한 쪽의 극실에서 이온이 축적하고 다른 극실에서는 부족하다. 따라서 고전류하에서 충방전을 가능하게 하기 위하여는 격막의 이온 투과성을 높일 필요가 있다. 물론 그래프트율을 높여서 이온 투과성을 향상시킬 수 있다. 하지만 그래프트율이 아주 높으면 그래프트막의 기계적 특성이 약해지는 결함이 있어서 이온 투과성을 높일 수 있는 방법이 앞으로 깊이 연구되어야 될 분야이다.

결정구조의 변화. Fig. 10은 순수 저밀도 폴리에틸렌과 아크릴산으로 그래프트한 저밀도 폴리에틸렌 필름의 DSC 곡선을 표시한 것이다. 그래프트 폴리에틸렌 필름의 용융곡선에서 피크 점은 순수 폴리에틸렌과 비교하여 변화는 거의 없었으나, 용융곡선의 면적은 크게 감소하였다. 이 용융곡선의 면적감소는 폴리에틸렌에 아크릴산이 그래프트 됨으로서 폴리에틸렌의 조성이 감소했기 때문으로 해석된다. 또한 그래프트한 시료의 용융곡선의 피크가 예리하지 않고 비교적 폭넓은 형태를 취하고 있는데, 이것은 그래프트화에 따라서 폴리에틸렌의 라멜라 결정표면에 벌어진 비결정쇄가 부여되어 라

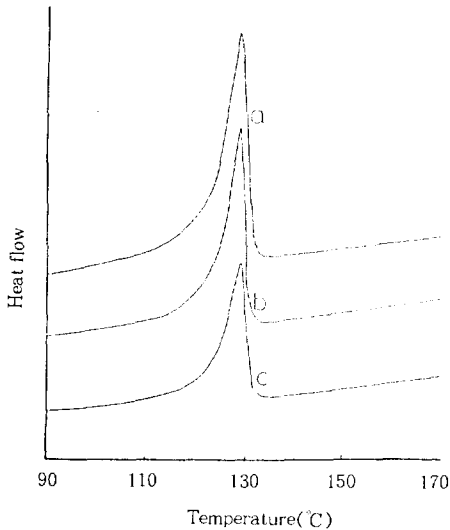


Fig. 10. DSC curves of (a) ungrafted LDPE, (b) LDPE having degree of grafting 40%, and (c) LDPE having degree of grafting 98%.

멜라표면에 변형이 일어나서 나타나는 현상으로 보인다.²³

결론

아크릴산을 저밀도 폴리에틸렌에 방사선 그래프트시키면 알칼리용액에 장시간 침지하여도 변형이 일어나지 않는 전지용 분리격막을 얻을 수 있으며, 이 경우 적절한 그래프트 반응조건이 필요함을 알았다. 본 연구에서는 동시조사법으로 그래프트 반응을 수행하였으며, 그래프트 반응시 방사선 조사량과 조사선량을 효과, 금속염의 첨가와 용매효과 및 그래프트 필름의 물리적 특성을 조사하였다.

그래프트반응에서 단량체의 농도 및 방사선량을 증가시키면 그래프트율도 상승하였으며, 같은 조사선량에서는 선량율이 낮을 때 높은 그래프트율을 나타냈다. 용매로 증류수와 메탄올 3 : 7 혼합용액을 사용하고 단량체의 농도가 클 때 그래프트율이 높았다.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하지 않으면 과도한 단일중합체의 생성으로 그래프트 반응을 진행시킬 수 없

었으며, 한편 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}\text{M}$ 사이에서 그래프트율이 최대를 나타냈으며 첨가량이 증가하면 그래프트율은 감소하였다.

참고문헌

1. J. H. Jin, B. M. Yoon, K. Y. Kim, Y. C. Nho, and Y. K. Yee, 방사선그래프트 이용기술, KAERI/AR-368/93, 1993.
2. Y. C. Nho and J. H. Jin, 방사선그래프트에 의한 전지격막의 합성, KAERI/AR-372/93.
3. E. A. Hegazy, N. H. Taher, A. R. Ebaid, A. G. Rabie, and H. Kamel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1029 (1990).
4. E. A. Hegazy, I. Ishigaki, and J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3117 (1981).
5. K. Kaji, Y. Abe, M. Murai, N. Nishioka, and K. Kosai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1427 (1993).
6. H. Omichi, D. Chundury, and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4827 (1986).
7. G. Mino and S. Kazerman, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242 (1952).
8. A. Tadashi and T. Junko, *Jpn. Kokai Tokyo Koho* 86/297, 664.
9. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanyn, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1221 (1992).
10. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3479 (1985).
11. K. Kaji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3767 (1983).
12. E. A. Hegazy, *J. Polym. Sci.; Chem. Ed.*, **22**, 493 (1984).
13. Y. C. Nho, T. Sugo, K. Macuuchi, and J. H. Jin, *Polymer(Korea)*, **17**, 433 (1993).
14. I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Takayama, S. Machi, J. Okamoto, and T. Okada, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 899 (1981).
15. T. O'Neill, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 569 (1972).
16. J. T. Guthrie and S. Kotov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 39 (1989).
17. S. H. Tabaddor, F. Fazilat, and R. Gouloubandi, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**(3), 1213 (1979).

18. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, G. J. Trudel, and S. Tazuke, *Disc. Fat. Soc.*, **29**, 188 (1960).
19. M. B. Huglin and B. L. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 921 (1972).
20. M. T. Razzak, K. Otsuhata, and Y. Tabata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2345 (1987).
21. G. A. Byrne and J. C. Arthur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 3093 (1970).
22. H. Omichi, D. Chundury, and V. T. Stannet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4 (1986).
23. T. Sasuga, K. Arki, and I. Kuriyama, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 83 (1975).