

## 오존 처리가 폴리에틸렌 필름의 염색성에 미치는 영향

박수진<sup>†</sup> · 신준식 · 김학용\* · 이덕래\*

한국화학연구원 화학소재연구부, \*전북대학교 섬유공학과  
(2002년 11월 27일 접수, 2003년 1월 10일 채택)

### Effect of Ozone Treatment on Dyeability of Polyethylene Film

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Jun-Sik Shin, Hak-Yong Kim\*, and Douk-Rae Lee\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

\*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Jeonbuk 561-756, Korea

<sup>†</sup>e-mail : psjin@kriict.re.kr

(Received November 27, 2002; accepted January 10, 2003)

**초록** : 오존 처리된 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE) 필름의 표면 작용기와 표면 자유에너지에 대하여 고찰하였다. 오존 표면처리 조건을 각각 처리시간, 오존 생산량, 그리고 오존의 농도로 변화시켰으며, 오존 처리된 LDPE 필름 표면에 도입된 작용기는 FTIR-ATR과 XPS 분석을 통하여 알아보았다. LDPE 필름의 표면 자유에너지는 접촉각 측정을 통하여 고찰하였다. 실험결과, 오존으로 표면처리된 LDPE 필름은 표면에 형성된 산소 함유 작용기로 인하여 물 접촉각이 15° 정도 감소하였고, 그 결과 표면 자유에너지의 증가 및 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>의 증가를 확인할 수 있었다. 또한, 표면 자유에너지와 산소 함유 작용기는 오존 표면처리 시간과 오존의 농도에 비례하는 관계를 보인 반면, 오존의 총 발생량의 변화는 표면 자유에너지 및 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>의 증가와는 무관하였다. Kubelka-Munk 식을 이용한 염색성 측정 결과로부터, 오존 표면처리는 LDPE 필름 표면에 산소 작용기를 형성시키는데 중요한 역할을 하는 것을 확인할 수 있었으며, 최종 염기성 염료에의 염색성을 향상시켰다.

**ABSTRACT** : The surface energy and the effect of functional groups on the surface of the ozone-treated low-density polyethylene (LDPE) film were studied. Treatment conditions were treatment time, total amount of transferred ozone, and ozone concentration. The introduction of polar groups on the surface of LDPE film after ozone treatment was confirmed by FTIR-ATR and XPS analyses. Surface free energy of the LDPE film was examined by a contact angle method. The ozone treated-LDPE film showed a decreased water contact angles about 15° mainly due to the increased concentration of oxygen-containing functional groups, which was attributed to the increased surface free energy or O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>. Also, the concentrations of the oxygen-containing functional groups on the surface of LDPE film increased with ozone treatment time and concentration, whereas no significant effects were found for the total amount of transferred ozone. From the dyeability test using Kubelka-Munk equation, it was found that the ozone treatment plays an important role in the growth of oxygen-containing functional groups of LDPE film, resulting in the improvement of dyeability for basic dyeing agent.

**Keywords** : ozone treatment, low-density polyethylene, contact angle, surface free energy, dyeability.

### 1. 서론

플라스틱 산업의 여러 적용 분야에 있어서 폴리올레핀계 고분자는 풍부한 생산량, 좋은 가공성, 저렴한 가격, 우수한 내화학성 등의 성질을 두루 지니고 있어 현재 널리 사용되고 있는 고분자이다. 그러나 물질자체의 화학적 구조로 인한 낮은 표면에너지로 인하여 우수한

젖음성, 접착성 등의 특징은 기대하기 어렵다고 널리 알려져 있다. 따라서 폴리올레핀계 고분자의 우수한 물성은 그대로 유지하면서 표면을 효과적으로 친수성화하여 고분자의 표면특성을 개량하거나 고분자 재료 표면에 새로운 기능을 부여하고자 하는 연구가 계속되고 있다.<sup>1,4</sup>

고분자의 표면개질 방법으로는 연마나 샌드 블라스트와

같은 기계적 방법, 강산을 이용한 화학적 표면처리법, 저온 플라즈마, 코로나 방전, 감마선 조사, 자외선 조사 등의 물리화학적 방법 및 오존 처리와 같은 화학적 방법 등 여러 방법이 있다.<sup>5-10</sup> 이중 오존처리, 플라즈마 처리, 코로나 방전, 감마선 조사, 자외선 조사 등의 방법은 케톤 등의 산화물 외에 여러 과산화물을 생성시키기 때문에 이를 개시제로 하여 그래프트 공중합체를 도입할 수 있다는 것이 알려져 있다.<sup>11,12</sup> 그래프트 중합을 이용한 표면개질 방법은 비교적 잘 알려진 기술이며, 일부 연구자들은 일련의 고분자 표면에 아크릴 아미드 등의 친수성 단량체를 그래프트 중합시켜 젖음성을 증가시키고 이를 의학적인 용도에 응용하려는 연구를 진행중이며, 또한 폴리에틸렌 표면에 글리시딜 메타크릴레이트를 그래프트 중합시켜 에폭시 수지와와의 계면 접착력을 향상시키려는 시도도 보고되었다.<sup>13</sup>

한편, 오존에 의한 처리방법은 플라즈마, 감마선 조사, 코로나 방전 등과 비교해서 비용이 적게 들고 다루기가 쉬우며, 연속공정에 유리한 방법으로 알려져 있으며, 고분자 내부의 물성에는 영향을 끼치지 않고 표면만을 효율적으로 개질시킬 수 있고 특히 복잡한 형태의 표면에 균일하게 처리할 수 있다는 장점이 있다고 하겠다.<sup>14,15</sup> 오존처리가 가진 이러한 여러 장점으로 인하여 고분자 및 카본 블랙 등의 오존 표면처리에 관한 다양한 연구가 수행되고 있지만<sup>16,17</sup> 그 표면개질 메카니즘과 오존의 농도, 오존의 총 발생량, 그리고 처리 시간에 따른 체계적인 연구는 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 산업전반에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있는 low-density polyethylene (LDPE)를 오존을 이용하여 처리시간, 발생량, 농도를 변화시켜 표면개질한 후 이에 따른 반응 메카니즘과 각 인자들의 영향을 고찰하고자 하였다. 처리된 LDPE에 대해서는 FTIR-ATR 및 XPS에 의한 화학적 결합 및 표면조성의 변화를 확인하였으며, 접촉각 측정을 통하여 친수화 정도, 그리고 염기성 염료와 분산염료에 대한 염색성을 고찰하였다.

## 2. 실험

**시료 및 시편의 제조.** 본 연구에 사용된 LDPE 필름은 (주)현대석유화학에서 구입한 첨가제가 전혀 함유되지 않은 펠렛상의 저밀도 폴리에틸렌 (XJ-700)을 열압착기를 이용하여 약 200 μm의 두께로 제조한 후 사용하였다. 제조된 필름을 8×8 cm<sup>2</sup>의 크기로 잘라 에탄올 속에서 30분 동안 초음파를 사용하여 2회 세척하고 다시 에탄올로 여러 번 헹구어낸 다음 사용하기 전까지 실온에서 진공 건조하여 보관하였다.

**오존 처리.** 초음파 세척으로 깨끗하게 처리된 LDPE 필름은 오존 발생장치 (LAB-2B, OZONIA KOREA Co., LTD)를 이용하여 각각 처리시간별, 오존 발생량별, 오존 농도로 표면처리 하였다. 먼저 오존 발생량을 6.8 g/h로 하고, 오존 농도를 23 mg/L로 고정시킨 후, 0, 0.5, 1, 2, 3, 그리고 4시간으로 표면처리 시간을 변화시켰으며, 오존 발생량의 영향을 알아보기 위하여 오존의 농도를 30 mg/L, 처리시간을 3시간으로 일정하게 한 후, 오존의 생산량을 각각 4, 5.3, 8.8 g/h로 변화시켰다. 또한 오존 농도의 영향을 알아보기 위하여 오존의 생산량을 6 g/h, 처리시간을 3시간으로 일정하게 한 후, 오존의 농도를 각각 20, 35, 47 mg/L로 변화시켜 처리하였다. Table 1에 실험에 사용한 각각의 오존처리 조건을 나타내었다.

**FTIR-ATR 및 XPS 분석.** 표면개질된 LDPE 필름의 표면 작용기의 변화 스펙트럼을 확인하기 위하여 KRS-5 reflection element가 부착된 Digilab FTS (Bio-Rad) spectrophotometer를 이용하여 FTIR-ATR 스펙트럼으로 분석하였다.

LDPE 필름의 화학적 조성은 XPS (ESCA LAB MKII; VG scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 X선 광원은 MgK<sub>α</sub>를 45° 각도로 사용하였으며, chamber내의 압력은 1×10<sup>-9</sup> torr로 조절하였다.

**접촉각 측정.** LDPE의 표면특성 중 표면 자유에너지는 표면장력을 알고 있는 용매와 시편의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 표면 자유에너지를 알아보기 위하여 Rame-Hart goniometer를 이용한 sessile drop method로 측정하였다.<sup>18,19</sup> 접촉각 측정을 위하여 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane을 사용하였으며, 표준상태에서 제작된 시편에 대하여 10회 이상 접촉각을 측정하여 그 평균값을 취하였고, 이를 이용하여 오존 표면처리된 LDPE의 표면 자유에너지를 구하였다.<sup>20,21</sup>

**염색성.** 오존 표면처리된 LDPE 필름의 염색성을 알아보기 위하여 증류수를 용매로 소수성 물질의 염색에 주로 쓰이는 분산염료 (C. I. Disperse Red 54)와 이온성 염료중 산성 작용기와 친화력을 지닌 염기성 염료 (C. I. Basic Green 1)를 사용하여 염색하였으며, 염료농도는

**Table 1. Ozone Treatment Conditions**

samples	treatment time	ozone concentration	total transferred ozone amount
	(h)	(mg/L)	(g/h)
O <sub>3</sub> -0.5, 1, 2, 3, 4	0.5, 1, 2, 3, 4	23	6.8
AO <sub>3</sub> -4.0, 5.3, 8.8	3	30	4.0, 5.3, 8.8
CO <sub>3</sub> -20, 35, 47	3	20, 35, 47	6.0

2.0 g/L로 하고 80 °C의 조건에서 1시간 동안 염색하였다. 그리고 표면에 부착된 미반응 염료를 제거하기 위하여 70 °C의 증류수로 24시간 세척해 건조시키고, fiberoptic spectrometer (avantes)를 이용하여 염색된 시료의 주파장 반사율을 측정하였으며, 아래와 같은 Kubelka-Munk 식으로  $K/S$ 값을 계산하였다.<sup>22</sup>

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

여기서,  $R$ 은 표면 반사율,  $K$ 는 흡광계수, 그리고  $S$ 는 산란계수를 나타낸다.

### 3. 결과 및 토론

**오존 처리시간의 영향.** Figure 1은 LDPE 필름의 오존 표면처리에 따른 FTIR-ATR 분석결과를 2000 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 나타낸 것이다. LDPE의 특성피크인 C-H 굽힘진동 흡수띠가 1465, 1375  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 발생하였으며, 미처리 시편에는 없었던 1710  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 C=O 피크가 처리시간이 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 1300  $\text{cm}^{-1}$  부근의 C-O 피크들은 LDPE 표면의  $-\text{CH}_2-$ 기가 오존 처리에 의하여 점차 C-O, C=O 등의 산소 함유 작용기로 변화되기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 2는 오존 표면처리 시간에 따른 LDPE 필름 표면을 나타낸 XPS spectra이다. 오존 표면처리하지 않은 미처리 시편의 경우, LDPE 필름의 작용기들은 주로 탄소들로만 구성되어 있기 때문에 결합에너지 284.7 eV 부근에서 높은 강도의 탄소피크가 나타난 반면, 오존 표면

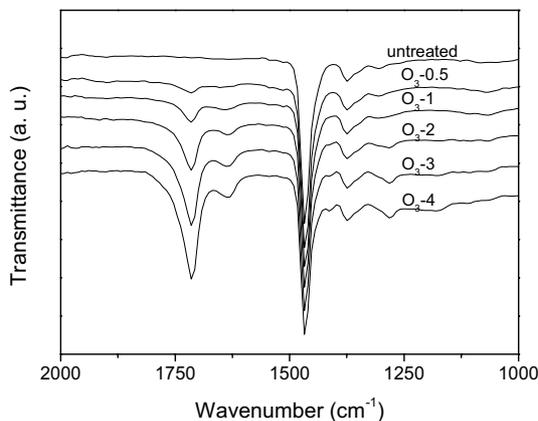


Figure 1. FTIR-ATR spectra as a function of ozone treatment time.

처리된 시편의 경우 처리시간이 증가함에 따라 532 eV 부근에서 산소 특성피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

좀 더 상세한 LDPE 필름 표면의 작용기를 분석하기 위하여 XPS carbon  $\text{C}_{1s}$  core level spectra를 Figure 3에 나타내었다. 미처리 시편은 284.7 eV에서의 탄소피크 이외에 제조과정에서 수반된 산화의 영향으로 약간의 산소 작용기가 포함되어 있음을 알 수 있었다.  $\text{O}_3-1$ 의 경우 C-O-O, C-O, C=O 등의 산소 함유 작용기들이 각각

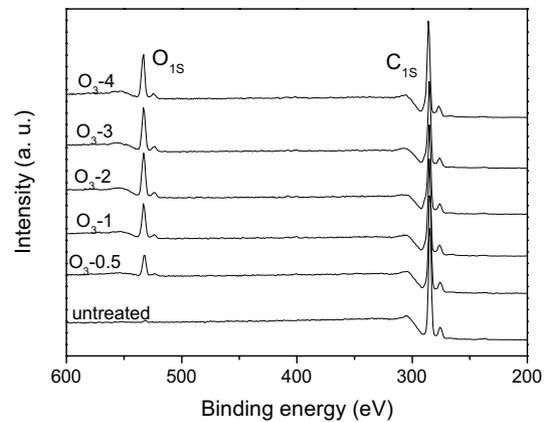


Figure 2. XPS survey scan spectra as a function of ozone treatment time.

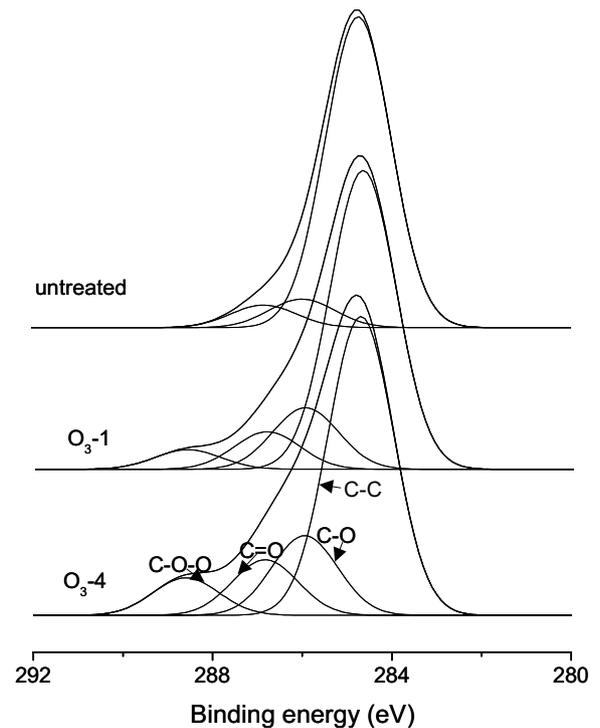
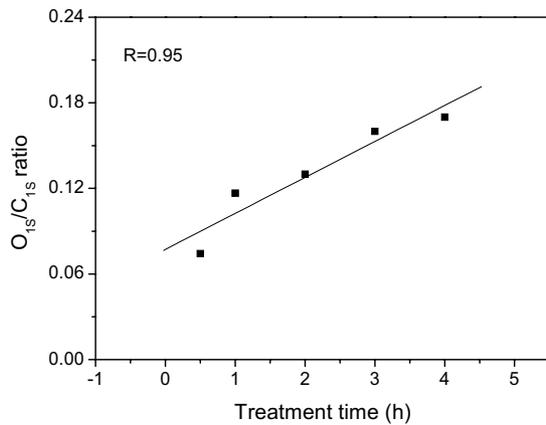


Figure 3.  $\text{C}_{1s}$  XPS spectra as a function of ozone treatment time.

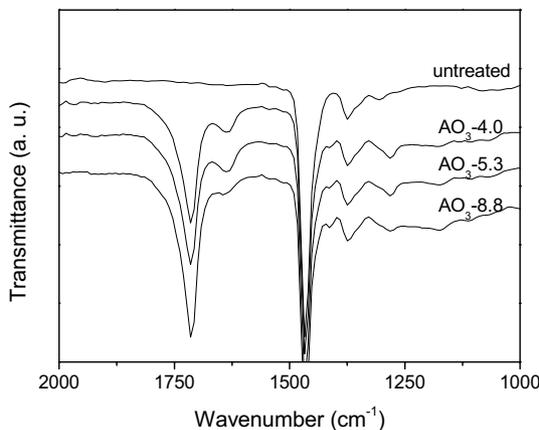
288.6, 286, 286.8 eV에서 발견되었고,<sup>2,23</sup> O<sub>3</sub>-4의 경우에서 알 수 있듯이 오존 처리시간이 증가할수록 LDPE 필름 표면에 산소 함유 작용기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, Figure 2에서 살펴본 바와 같이 오존 표면 처리시간이 증가함에 따라, 즉 O<sub>3</sub>-2부터 O<sub>3</sub>-4까지 산소 작용기의 증가 추세가 완만해지는 이유는 peroxide가 고분자 표면의 수소와 산소라디칼의 반응에 의해 생성되고 난 후에 ketone, carboxylic acid, aldehyde 등과 같은 2차 산화물로 계속적인 산화를 하기 때문이라고 사료되어진다.<sup>12</sup>

Figure 4는 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub> 비에 따른 오존 표면 처리시간과의 관계를 나타내는 결과이다. 기울기를 구하기 위하여 직선화 했을 때 상관관계 R 값은 0.95이상을 나타내었으며, O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>의 비는 처리시간에 크게 비례하는 것을 확인할 수 있었다.

**오존 총 발생량과 농도의 영향.** Figure 5는 각각 오존



**Figure 4.** Dependence of O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub> ratio with ozone treatment time ( $R$  = coefficient of regression).

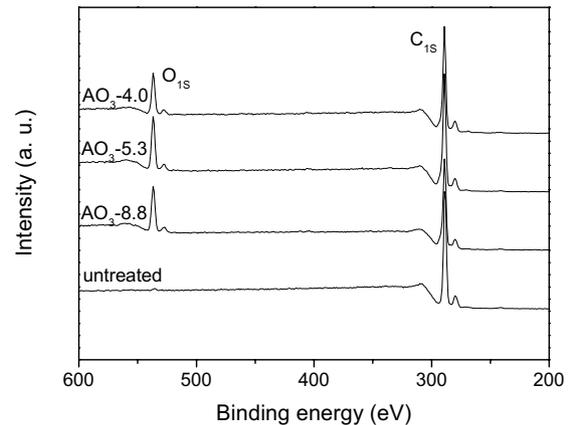


**Figure 5.** FTIR-ATR spectra as a function of total transferred ozone amount.

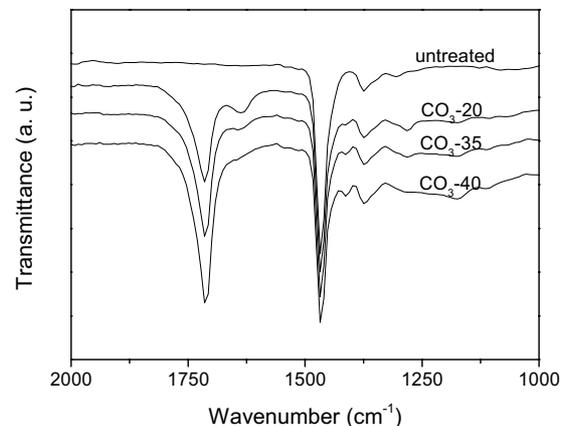
총 발생량의 변화에 따른 FTIR-ATR 분석 결과를 2000 - 1000 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 나타낸 것이다. 1465, 1375 cm<sup>-1</sup>에서 각각 C-H 굽힘진동 흡수띠가 발생하였고, 앞서 오존 처리시간의 영향에서 살펴본 바와 같이 1710 cm<sup>-1</sup>와 1300 cm<sup>-1</sup> 부근에서 각각 C=O, C-O 피크들이 발생하였다. 결과에 나타낸 바와 같이 오존 처리시간의 영향과는 달리 오존 생산량이 증가하였음에도 불구하고 산소 함유 작용기의 증가 및 감소는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 이는 오존의 농도가 30 mg/L이고, 처리시간이 3시간일 때 LDPE 필름 표면처리에 필요한 오존의 총 발생량은 4.0 g/h 정도만으로도 충분하기 때문이라고 사료된다.<sup>15,16</sup>

Figure 6은 동일한 시편의 XPS spectra이다. 앞서 FTIR-ATR의 분석에서 살펴본 바와 같이 532 eV에서의 산소 특성 피크는 오존 총 발생량의 변화에 별다른 영향을 미치지 못함을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 LDPE 필름에 오존의 농도를 변화시켜 표



**Figure 6.** XPS survey scan spectra as a function of total transferred ozone amount.



**Figure 7.** FTIR-ATR spectra as a function of ozone concentration.

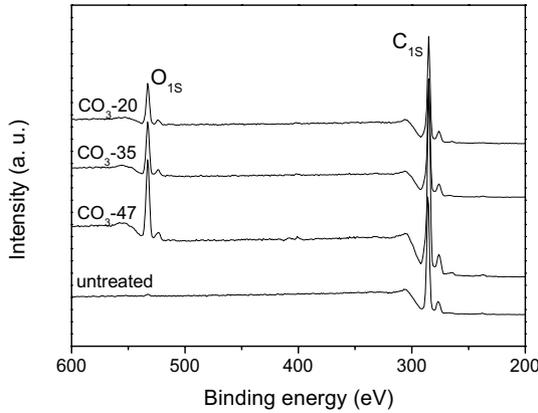


Figure 8. XPS survey scan spectra as a function of ozone concentration.

면처리한 FTIR-ATR 분석 결과를 나타낸 것이다. CO<sub>3</sub>-20, CO<sub>3</sub>-35, CO<sub>3</sub>-47 모두 미처리 시편에는 없었던 1710 cm<sup>-1</sup>에서의 카르보닐 그룹들에 기인하는 C=O 피크와 1300-1000 cm<sup>-1</sup>에서의 C-O 관련 피크들이 발생하였으며, 농도가 증가함에 따라 산소 함유 작용기 피크의 크기도 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 처리되는 오존의 농도가 증가함에 따라 LDPE 필름 표면에 작용기가 도입될 수 있는 활성점과의 결합밀도가 높아지기 때문이라고 관찰된다.

Figure 8은 오존의 농도에 따른 LDPE 필름 표면을 나타낸 XPS spectra이다. 앞서 살펴본 오존 처리시간에 따른 532 eV에서의 산소 함유 작용기의 증가와 같은 경향을 나타내었으며, 오존의 농도가 증가할수록 LDPE 필름 표면에 산소 함유 작용기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 경향은 좀 더 상세한 LDPE 필름 표면의 작용기를 분석하기 위한 Figure 9의 XPS carbon C<sub>1s</sub> core level spectra에서도 확인할 수 있었다.

Figure 10은 Figure 4와 같은 방법으로 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>와 오존 농도와의 관계를 나타낸 결과이다. 결과에 나타난 바와 같이 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>의 비는 오존의 농도에는 비례함을 알 수 있었다.

**접촉각 측정.** 1963년 Fowkes는 표면 자유에너지의 개념을 보고하였으며,<sup>24</sup> Owens와 Wendt<sup>20</sup> 그리고 Wu는<sup>21</sup> 고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때 Fowkes의 개념을 도입하여 다음 식 (2)를 유도해 냈다.

$$(1 + \cos\theta) \gamma^L = 2[(\gamma^L \cdot \gamma_S^L)^{1/2} + (\gamma^L \cdot \gamma_S^{SP})^{1/2}] \quad (2)$$

여기에서, 아래첨자 L과 S는 각각 액체와 고체를 나타내며,  $\gamma_S^{SP}$ 와  $\gamma_S^L$ 는 각각 극성 요소와 비극성 요소를

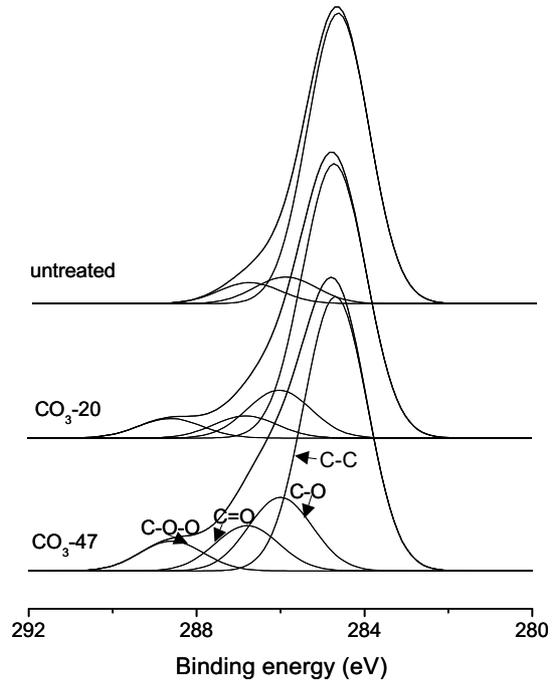


Figure 9. C<sub>1s</sub> XPS spectra as a function of ozone concentration.

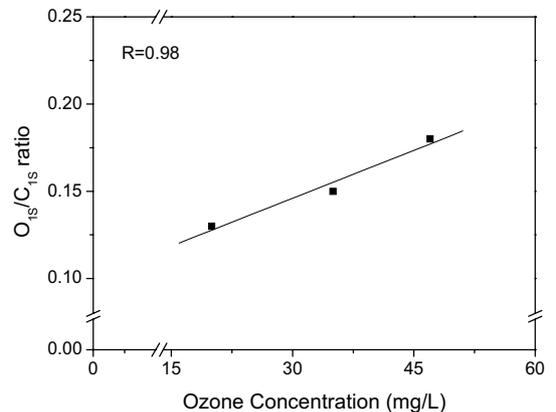


Figure 10. Dependence of O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub> ratio with (a) total transferred ozone amount and (b) O<sub>3</sub> concentration (R = coefficient of regression).

나타낸다.

따라서 표면 자유에너지를 알고 있는 두 가지 젖음 액에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면 자유에너지  $\gamma_S^{SP}$ 와  $\gamma_S^L$ 를 구할 수 있다.<sup>18,19,25</sup>

Table 2는 오존 처리된 LDPE에 대하여 사용된 젖음 액에 대한 표면장력과 각각의 특성값을 나타낸 것이며, 이를 사용하여 측정된 접촉각을 Table 3에 나타내었다. 비극성 인자를 많이 가진 diiodomethane의 경우 미처리 시편이나 오존 처리시편의 경우 큰 변화가 없었으나,

극성인자를 많이 가지고 있는 증류수의 경우 미처리 시편의 경우 70.5°를 보인 접촉각이 오존 처리시간 및 농도가 증가함에 따라 젖음성이 크게 향상되어 O<sub>3</sub>-4에서는 52.5°, CO<sub>3</sub>-47에서는 56.0°를 각각 나타내었다. 반면, 오존 총 발생량의 변화에 따른 물 접촉각은 앞서 표면특성 분석에서 살펴본 바와 같이 산소 함유 작용기의 증가 및 감소에 거의 무관하였다.

Table 4는 접촉각 측정에 의한 식 (1)을 이용하여 계산한  $\gamma_s^{SP}$  와  $\gamma_s^L$ 을 나타낸 것으로서, 오존 처리시간과 오

**Table 2. London Dispersive ( $\gamma_L^L$ ) and Specific ( $\gamma_L^{SP}$ ) Components of Surface Free Energy ( $\gamma_L$ ) of Wetting Liquids Measured at 20 °C**

wetting liquids	$(\gamma_L)$ [mJ·m <sup>-2</sup> ]	$(\gamma_L^L)$ [mJ·m <sup>-2</sup> ]	$(\gamma_L^{SP})$ [mJ·m <sup>-2</sup> ]
water	72.8	21.8	51
diiodomethane	50.8	50.42	0.38

**Table 3. Contact Angle Determination of Modified LDPE Films**

sample	water	diiodomethane
untreated	70.5	43
O <sub>3</sub> -0.5	70.4	42
O <sub>3</sub> -1	64.5	42.7
O <sub>3</sub> -2	61.4	42.1
O <sub>3</sub> -3	60.2	42.5
O <sub>3</sub> -4	52.5	42.3
AO <sub>3</sub> -4.0	58.4	39.6
AO <sub>3</sub> -5.3	58.7	41.3
AO <sub>3</sub> -8.8	59.0	41.7
CO <sub>3</sub> -20	61.5	39.7
CO <sub>3</sub> -35	57.8	43.0
CO <sub>3</sub> -47	56.0	40.8

**Table 4. Variation of Surface Free Energies and Their Components of Modified LDPE Films**

sample	$(\gamma_L)$ [mJ·m <sup>-2</sup> ]	$(\gamma_L^L)$ [mJ·m <sup>-2</sup> ]	$(\gamma_L^{SP})$ [mJ·m <sup>-2</sup> ]
untreated	45.5	38.1	7.4
O <sub>3</sub> -0.5	45.9	38.6	7.3
O <sub>3</sub> -1	48.5	38.2	10.3
O <sub>3</sub> -2	50.4	38.6	11.8
O <sub>3</sub> -3	50.9	38.3	12.6
O <sub>3</sub> -4	55.3	38.4	16.9
AO <sub>3</sub> -4.0	52.8	39.8	13.0
AO <sub>3</sub> -5.3	52.1	39.0	13.1
AO <sub>3</sub> -8.8	51.8	38.7	13.1
CO <sub>3</sub> -20	50.7	39.2	11.5
CO <sub>3</sub> -35	52.0	38.1	14.0
CO <sub>3</sub> -47	54.1	39.8	14.3

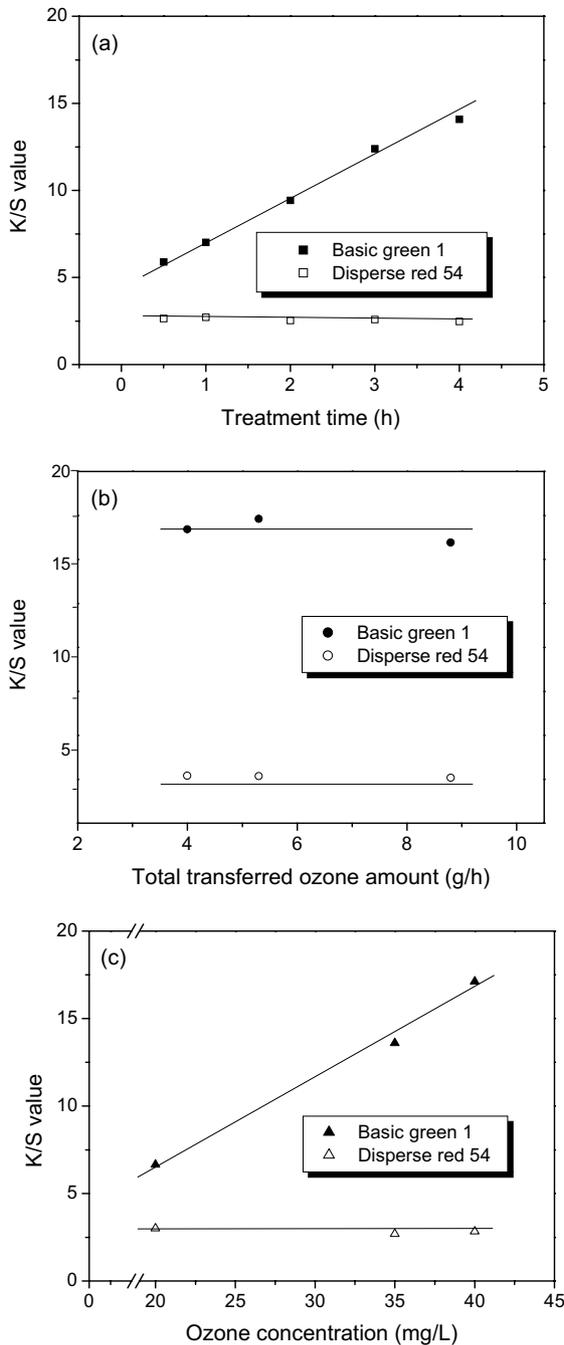
존의 농도가 증가함에 따라 극성요소의 증가에 의한 높은 표면 자유에너지를 나타내었으며, 이는 오존 처리된 LDPE 표면에 C-O-O, C-O, C=O 등과 같은 산소 함유 극성기 형성에 의한  $\gamma_s^{SP}$  값의 증가로 인한 것으로 사료된다. 반면, AO<sub>3</sub> 시편의 경우 오존 총 발생량의 변화에 따른  $\gamma_s^{SP}$  값은 앞서 표면분석과 물접촉각 측정 결과에서 살펴본 바와 같이 거의 영향을 받지 않았다.

**염색성.** 폴리에틸렌계 고분자는 낮은 젖음성으로 인하여 염료나 약제 등의 침투가 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 소수성인 LDPE에 오존으로 표면처리하여 표면에 산소 함유 작용기를 도입하여 염색한다면 염색이 가능할 것이라 생각되어, 모든 시편에 대하여 염기성 염료와 분산염료로 염색한 다음 최대 흡수파장의 광반사율 (R%)을 측정하고, 이 값을 이용하여 염색 효과를 측정하였다.

Figure 11은 오존 처리된 LDPE 필름을 각각 염기성 염료와 분산 염료로 염색하여 얻어진 K/S 값을 나타낸 것이다. 일반적으로 LDPE는 염착좌석이 없기 때문에 염기성 염료에 의해 염색이 불가능하지만, 오존 표면처리 후의 경우는 염색성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 11 (a)와 (c)에서 나타낸 바와 같이 오존 표면처리 시간과 농도가 증가할수록 염색성은 향상되었으며, Figure 11 (b)의 오존 발생량의 경우는 이미 염색이 포화 상태에 이르러 염색성의 향상에는 별다른 변화가 없음을 알 수 있었다. 이는 LDPE 필름 표면의 산소 함유 작용기의 양과 비례하는 결과로 오존 표면처리에 의하여 생성된 산소 함유 작용기가 염기성 염료와의 결합이 용이해진 결과라고 관찰되어진다.<sup>2</sup> 반면, 분산 염료를 사용하여 염색한 경우는 Figure 11 (a)~(c)의 결과로부터 모든 시편에서 큰 변화를 나타내지 못하였다. 이는 접촉각 측정 결과에서 살펴본 바와 같이 오존 표면 처리는 LDPE 필름 표면의 극성요소만을 증가시키며, 비극성 요소에는 큰 변화를 주지 못하는 결과 비극성인 분산염료와의 친화성은 향상되지 못하였기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 소수성 물질인 LDPE를 오존 표면처리를 통하여 표면개질한 후 처리 조건에 따른 표면특성 변화에 관하여 알아보고자 하였다. 결과로서, 접촉각 측정에 의한 오존 표면처리 시편의 표면 자유에너지의 증가 및 감소는 극성요소에 의해 크게 영향을 받을 수 있었는데, 이는 FTIR-ATR과 XPS 분석에서 살펴본 바와 같이 오존 표면처리된 LDPE 필름 표면에



**Figure 11.** Relationship between  $K/S$  value and ozone treated LDPE film dyed with C. I. Disperse Red 54 and C. I. Green 1 (a; ozone treatment time, b; total transferred ozone amount, c; ozone concentration).

C=O 및 C-O 등의 산소 작용기가 도입되는 정도에 따른 결과인 것으로 사료된다. 또한, 오존 표면처리 시간과 농도가 증가할수록 LDPE 필름 표면에 C=O, C-O 등의 산소 함유 극성기들의 도입으로 표면 자유에너지 및  $O_{1S}/C_{1S}$ 의 비는 증가하는 경향을 나타내었으나, 오존 총

발생량의 변화는 큰 영향을 나타내지 않았다. 그리고 오존 표면처리된 시편의 염색성 측정결과, LDPE 필름 표면에 형성된 산소 함유 작용기에 의해서 염기성 염료의 경우 염색성은 산소 작용기에 비례하여 향상되었으나, 분산염료의 경우 산소 함유 작용기가 염색에 별다른 영향을 미치지 못하였다.

**References**

1. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.
2. S. J. Park and J. S. Jin, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 155 (2001).
3. K. Takashima and T. Oda, *J. Electrostatics*, **46**, 193 (1999).
4. S. J. Park, in "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", J. P. Hsu Editor, Marcel Dekker, New York, Chapter 9, 1999.
5. D. S. Bag, V. P. Kumar, and S. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1041 (1999).
6. K. L. Tan, L. L. Woon, and H. K. Wong, *Macromolecules*, **26**, 2832 (1993).
7. F. Seto, K. Fukuyama, Y. Muraoka, A. Kishida, and M. Akashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1773 (1998).
8. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).
9. M. M. Nasef, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1003 (2000).
10. I. Kiricsi, Á. Fudala, Z. Kónya, K. Hernádi, P. Lentz, and J. B. Nagy, *Appl. Catal. A: Gen.*, **203**, L1 (2000).
11. M. Kuzuya, J. Niwa, and H. Ito, *Macromolecules*, **26**, 1990 (1993).
12. Y. Wang, J. H. Kim, K. H. Choo, Y. S. Lee, and C. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **169**, 269 (2000).
13. T. Ogawa, H. Mukai, and S. Osawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1162 (2001).
14. H. Y. Nie, M. J. Walzak, B. Berno, and N. S. McIntyre, *Appl. Surf. Sci.*, **144**, 627 (1999).
15. C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell, and R. H. Bradley, *Surf. Sci.*, **433**, 278 (1999).
16. Y. G. Ko, Y. H. Kim, K. D. Park, H. J. Lee, W. K. Lee, H. D. Park, S. H. Kim, G. S. Lee, and D. J. Ahn, *Biomaterials*, **22**, 2115 (2001).
17. X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung, *Carbon*, **36**, 1337 (1998).
18. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 60 (2000).
19. S. Suzer, A. Argun, O. Vatansever, and O. Aral, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1846 (1999).
20. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
21. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New

- York, 1994.
22. P. Kubelka and F. Munk, *Z. Techn. Phys.*, **142**, 593 (1931).
23. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York, 1994.
24. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2538 (1963).
25. S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **14**, 1677 (2000).