creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000232754

2006 年度 *2*月

碩士學位論文

UV 방사선 그라프팅 중합을 이용한 고밀도 폴리에틸렌 시트의 표면 개질

朝鮮大學校大學院

高分子工學科

金 舜 氣

*2006*年 *2*月

碩士學位論文

UV 방사선 그라프팅 중합을 이용한 고밀도 폴리에틸렌 시트의 표면 개질

UV Radiation grafting for surface modification of high density polyethylene sheets

2006 年 *2* 月 日

朝鮮大學校大學院

高分子工學科

金 舜 氣

UV 방사선 그라프팅 중합을 이용한 고밀도 폴리에틸렌 시트의 표면 개질

指導敎授　洪　鎭　厚

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2006 年 *2* 月　　日

朝鮮大學校大學院

高分子工學科

金 舜 氣

金 舜 氣의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 副敎授 柳 志 江 印

委 員 朝鮮大學校 副敎授 金 俊 燮 印

委 員 朝鮮大學校 副敎授 洪 鎭 厚 印

2006 年 *2* 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF FIGURES
LIST OF TABLES
ABSTRACT

제 *1* 장 *UV* 방사선 그라프팅 중합을 이용한 폴리에틸렌 시트의 표면 개질

제 1 절. 서론 ····· 1

제 2 절. 실험 ····· 4
1. 실험재료 ····· 4
2. 자외선 조사 그라프팅과 코팅 공정 ····· 8
3. 자외선 조사 그라프팅 공정 ····· 15
4. UV-Visible Spectroscopy ····· 16
5. 접촉각 측정 ····· 16
6. FTIR-ATR spectroscopy ····· 19
7. 주차전자 현미경 ····· 19
8. 코팅 과정 ····· 19
9. 접착력 테스트 ····· 20

제 3 절. 결과 및 고찰 ····· 21

제 4절. 결론 ····· 44

참고문헌 ····· 45

LIST OF FIGURES

Fig 1. Chemical structures of the various acrylates and phtoinitiators used. ····· 7

Fig 2. Radiation-initiated grafting and coating processes of UV-curable acrylates system. ····· 9

Fig 3. Superimposition of the grafted amount (G_a) and the grafting efficiency (G_e) onto the HDPE substrates grafted by the systems (AD) without ITX and the systems (AI-DI) with ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2. ····· 22

Fig 4. Absorption spectra for the photoinitiators BP and ITX. ····· 24

Fig 5. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the pure PP and the HDDA-*g*-PP substrates grafted by the systems (AD) as a function of the photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2. 24 ····· 27

Fig 6. FTIR-ATR spectra of the pure PP and the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the systems (AD) without ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2. ····· 29

Fig 7. FTIR-ATR spectra of the pure PP and the HDDA-*g*-PP substrates grafted by the systems (AI-DI) with ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2. ····· 30

Fig 8. Scanning electron micrographs at the surface of HDDA-*g*-PP: (a) pure PP; (b) A, grafted amount = 0.130 10^{-2} mmol/cm^2 (c) B, 0.227 10-2 mmol/cm^2 (d) C, 0.713 10^{-2} mmol/cm2 (e) D, 0.899 10^{-2} mmol/cm^2. ····· 32

Fig 9. Superimposition of the grafted amount (G_a) and the grafting efficiency (G_e)

onto the HDPE surfaces grafted by the system C without ITX and the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity. ····· 34

Fig 10. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system B without ITX as a function of the UV radiation intensity. ····· 37

Fig 11. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity. ····· 38

Fig 12. FTIR-ATR spectra of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system C without ITX t as a function of the UV radiation intensity. ····· 40

Fig 13. FTIR-ATR spectra of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity. ····· 41

Fig 14. Percentage crosshatch adhesion of the UV-cured coatings onto the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the systems AD without ITX(●); the systems AIDI with ITX (▲) as a function of the grafted amount of HDDA. ····· 43

LIST OF TABLES

Table 1. Grafting systems of the HDDA with varying amounts of BP; with and without ITX photoinitiator. Data are shown as weight percentages ····· 5

Table 2. Contact angles, surface energies, and polarity onto the surface of the pure HDPE and the HDDA-*g*-PP substrates grafted by the systems (AD) without ITX and the systems (AIDI) with ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2 ····· 26

Table 3. Contact angles, surface energies, and polarity onto the surface of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system C without ITX and the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity ····· 36

ABSTRACT

UV Radiation Grafting for Surface Modification of High Density polyethylene Sheets

Soon-Gi Kim
Advisor : Prof. Jin-Who, Hong Ph.D.
Department of Polymer Science & Engineering, Graduate School,
Chosun University

1,6-Hexanediol diacrylate(HDDA) was grafted onto high density polyethylene(HDPE) substrates in the presence of benzophenone(BP) and isopropylthioxanthone(ITX) photoinitiators, and then polyurethane acrylate formulation were coated onto the HDDA-g-HDPE substrates using UV radiation. Grafted amount and grafting efficiency of the polymerzations were determined by gravimetric method. The effects of the photoinitiator concentration and the UV radiation intensity on the physicochemical surface properties and the grafting efficiency of the UV radiation grafting polymerizations were investigated in detail using contact angle measurements, fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total internal reflection (FTIR-ATR), and scanning electron microscopy (SEM) as characterization. The results showed that the grafted amount and the surface polarity of the HDDA-g-HDPE substrates were increased linearly with increasing the BP photoinitiator concentration and the UV radiation intensity; the addition of a

small amount of ITX markedly enhanced both the grafted amount and the surface polarity of the HDDA-g-HDPE substrates probably due to the photosensitization effect. The adhesion of the UV-cured coating onto the HDDA-g-HDPE substrates was evaluated by using the crosshatch adhesion test. The results indicated that the grafted amount of HDDA onto the HDPE substrates requires above about 1×10^{-2} mmol/cm^2 to be shown the satisfactory adhesion with the UV-cured coating.

제 *1* 장 *UV* 방사선 그라프팅 중합을 이용한 고밀도 폴리에틸렌 시트의 표면 개질

제 *1* 절. 서론

대부분의 고분자 물질은 화학적으로 불활성이거나 본질적으로 소수성을 갖고있어 낮은 표면 에너지를 가지고 있기 때문에 물 또는 기타 극성 용매에 대하여 높은 접촉각을 갖는다. 따라서, 낮은 젖음 특성 때문에 기재/접착제 계면에서의 접착력이 현저히 저하되어 물질의 성능이 떨어지고 고분자 물질 제품으로의 적용이 제한되는 경우가 종종 발생하였다. 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 페인트, 코팅, 점·접착제 등의 조성물을 최적화 하거나 접착 수준을 제어하기 위한 표면 처리하는 등의 연구가 진행되었다.

고분자 물질의 높은 표면에너지와 낮은 젖음 특성을 극복하기 위한 표면 개질방법으로는 여러 가지가 있는데, 산화제를 사용하는 화학적 산화, 화염처리, 코로나 방전과 같은 표면 화학 그라프팅 및 다양한 물리-화학적 방법과 플라즈마 처리 및 자외선 방사선 조사 등이 있다. 화학적 산화, 화염처리 또는 코로나 방전을 통하여 단순하게 산화처리하면 일반적으로 표면 친수성이 크게 증가하고, 개질된 고분자 표면상에서 카르복실, 하이드록실 및 카르보닐과 같은 극성기가 발생되어 결합력이 크게 증가된다. 그러나, 이러한 개질된 표면은 안정하지 못하고 화학작용 및 증가된 친수성이 영구적이지 못하다는 단점이 있다.

플라즈마 처리 방법은 처리된 고분자의 결합력을 크게 개선하고 원하는 수준의 습윤성을 제공하는 것으로 알려져 있다. 플라즈마 처리는 적당한 가스 또는 단량체를 사용하여 제어된 처리조건 하에서 다른 종류의 화학종을 고분자 표면에 선택적으로 결합시킴으로써 이러한 목적을 달성할 수 있다. 그러나, 산화된 표면과 같이 플라즈마 처리된 고분자 표면은 생성된 표면 작용기가 벌크 물질 속으로 이동

하고 개질된 표면에서 향후 화학 반응이 일어나기 때문에 저장안정성 불안정하다. 플라즈마 처리 방법의 또 다른 단점은 처리 장치의 비용이 많이 들고, 진행 작동과 관련하여 비용이 많이 들며, 표면 처리를 연속적으로 수행하기 어렵다는 점이다.

한편, 자외선 방사선 처리 방법은 수소 탈환형(hydrogen abstraction) 광개시제를 이용하여 고분자 표면에 활성 라디칼을 생성시키고, 여기에 관능기를 가진 단량체들을 그라프트 중합시키는 방법으로 표면에 작용기를 부여함으로써 표면 개질을 수행한다. 이 방법은 다른 방법들에 비하여 종래의 자외선 경화장치를 그대로 사용하여 표면 개질을 쉽게 수행할 수 있기 때문에 비교적 경제적이며 매우 편리하면서도 간단하게 처리할 수 있고, 개질된 표면이 비교적 안정하다는 장점을 가진다. 그러나, 경제적이고 비교적 간단한 방법임에도 불구하고 사용하는 광개시제가 한정되어 있기 때문에 그라프팅 효율이 떨어진다는 단점이 있다.

상기와 같은 고분자 기재의 표면 개질 방법들 중에서 자외선 방사선에 의한 처리 방법의 경우는 상기의 단점들만 보완한다면 산업적으로 가장 유용하면서 경제적인 표면 개질 방법이 될 수 있다. 따라서, 이를 극복할 수 있는 대안이 절실히 요구된다.

최근 몇몇의 연구 그룹들에 의해 자외선을 이용한 자외선 그라프팅 방법이 연구되고 있다. Decker는 PVC와 PP 필름위에 아크릴을 그라프팅한 연구들을 발표한 바 있다. 이는 표면에 자외선을 이용하여 그라프팅함으로써 광분해나 내후성을 막아주는 영향과 코팅의 부착성에 관한 연구 자료들이다. Ranby와 Yang은 고분자 필름과 interlayer 사이의 벌크 표면의 자외선을 이용하여 그라프팅하여 동역학과 메커니즘에 관해 연구하였고, Ganett도 각각의 광개시제와 모노머 솔벤트에 따른 자외선 그라프팅의 영향을 연구하였다. 그러나 이러한 자외선을 이용한 표면개질의 방법들의 경우 지금까지 광개시제의 함량과 자외선 광량에 따른 자외선 그라프팅의 효율과 코팅의 부착성에 관해서는 자세히 연구한 자료가 없어 본 연구에서 자세히 알아보고자 한다.

본 연구에서는 광그라프팅 시스템을 크게 3부분으로 나누어 첫 번째는 자외선에 의한 그라프팅과 아크릴레이트 시스템의 코팅 공정을 설계하였고, 두 번째는 광개시제들(BP, ITX)의 혼합비율과 광량이 자외선 조사 그라프팅의 물리화학적 표면 물성에 미치는 영향에 대해서 조사하였으며, 마지막으로 자외선 조사 그라프팅 시스템과 그라프팅 된 고분자 기재 코팅 표면의 간단하면서도 효과적인 평가기술에 대해서 제시 하고자한다

제 2 절. 실험

1. 실험재료

기재로는 두께가 5mm의 Commercial-grade HDPE(Polypenco, Korea) 소재를 사용하였다. 표면 처리되지 않은 HDPE 시트를 70㎜×100㎜로 절단 후 이소프로필 알코올로 세척하고 MEK에 72시간 담근 후 그 소재를 50℃ 진공오븐에서 72시간 건조하였다.

HDPE소재 위에 그라프팅 중합에 사용 될 모노머는 UCB Chemicals의 1,6-Hexanediol diacrylate(HDDA)를 사용하였고, Aldrich사의 Benzophenone(BP)과 First Chemical Corporation의 isopropylthioxanthone(ITX)를 광개시제로 사용하였다. HDDA에 각각 다른 양의 비율로 광개시제를 투입하였다. Table. 1에 그라프팅 시스템의 배합을 나타내었다.

올리고머는 Aliphatic polyurethane hexa-acrylate (PUA, Ebecry 9970, UCB Chemicals)를 사용하였고, Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA, Sartomer) 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA, UCB Chemicals)를 모노머로 사용하였다. 광개시제로는 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone(HCPK, Irgacure 184, Ciba-Geigy)를 사용하였다. PUA를 무게 60%, TMPTA를 무게 20%, HDDA를 무게 20%로 배합하고 광개시제인 HCPK를 무게 3%를 도료의 비로 배합하였으며 이 원료들의 구조는 Figure 1에 나타내었다.

Table 1.

Grafting systems of the HDDA with varying amounts of BP; with and without ITX photoinitiator. Data are shown as weight percentages

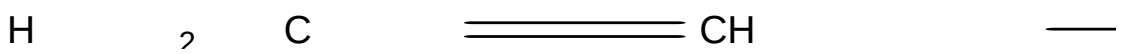
Component	A	B	C	D	AI	BI	CI	DI
HDDA (acrylate monomer)[a]	100	100	100	100	100	100	100	100
BP (photoinitiator)[b]	1	3	5	7	1	3	5	7
ITX (photoinitiator)[c]	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3

[a] UCB Chemicals.

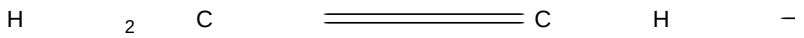
[b] Aldrich.

[c] First Chemical.

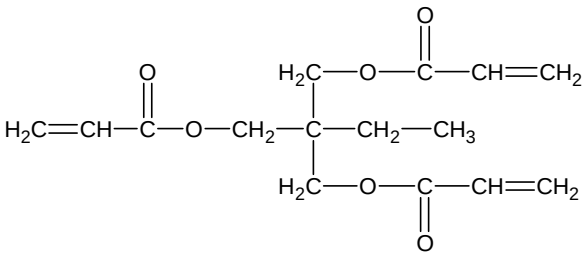
Acrylates



PUA



HDDA



TMPTA

Photoinitiators

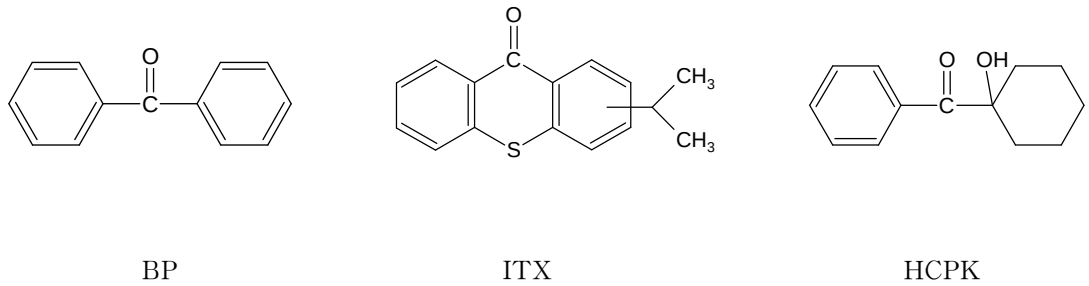


Figure 1. Chemical structures of the various acrylates and phtoinitiators used.

2. 자외선 조사 그라프팅과 코팅 공정

화학적으로 접착 저해가 있거나 본질적으로 소수성 표면을 나타내는 고분자 기재들과 코팅 층 사이의 접착은 자외선 경화 기술에서 중요한 논제 중의 하나이다. 특히, 자외선 경화 시스템의 코팅과 접착제 응용에 있어서는 액상에서 고상으로의 빠른 상변화 과정 중의 수축 과정으로 기인되는 접착문제점이 나타날 수 있으며, 유기 기재를 팽윤시켜 접착력 증가를 도울 수 있는 용매를 배합에 사용하지 않으므로 그에 대한 접착력 향상을 기대하기가 어렵다. 결과적으로, 접착 실패는 코팅층과 고분자 기재 사이의 계면에서 관찰된다.

자외선 경화 기술 분야에서는 소수성 표면을 가지는 유기 물질의 접착 특성을 향상시키기 위한 방법 중의 하나로 자외선 조사 그라프팅 공정이 사용되어져왔다. 광그라프팅의 기본 개념은 수소 탈환 타입의 광개시제(Norrish type II)를 사용하여 고분자 물질 표면에서 자외선 그라프팅을 촉진시키는 것이다. 이러한 방법은 특정 폴리올레핀류 고분자 물질의 물리화학적 표면 물성을 개질시키기 위하여 적용되어왔다. 실제적으로, 유기 기재와 그라프팅 된 고분자 구조 사이의 화학결합의 생성은 접착력과 표면물성의 현저한 향상으로 입증되어진다. 본 연구에서는, 자외선 조사 그라프팅에 의한 폴리프로필렌 기재의 표면 개질을 수행하였다. 우수한 자외선 그라프팅 효율과 접착특성 향상을 위하여 서로 다른 자외선 흡수 영역을 갖는 광개시제의 혼합사용과 2단계 자외선 조사 방법을 사용하여 폴리프로필렌 기재 위에 아크릴레이트 코팅을 완성하였다. 상기 자외선 그라프팅 및 코팅 공정을 Figure 2에 나타내었다.

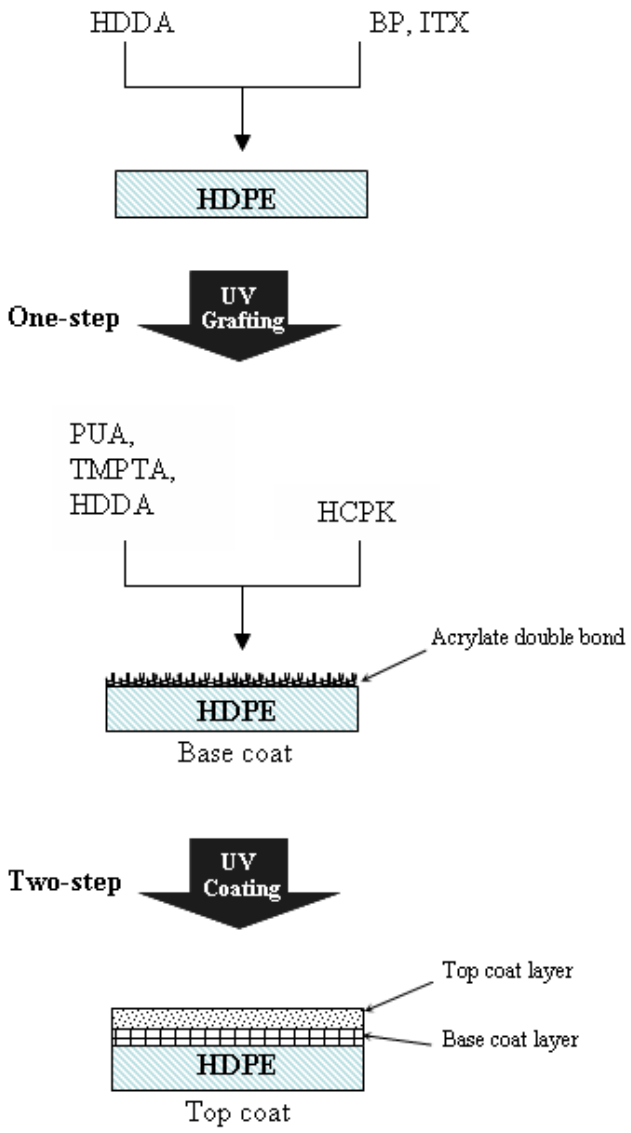


Figure 2. Radiation-initiated grafting and coating processes of UV-curable acrylates system.

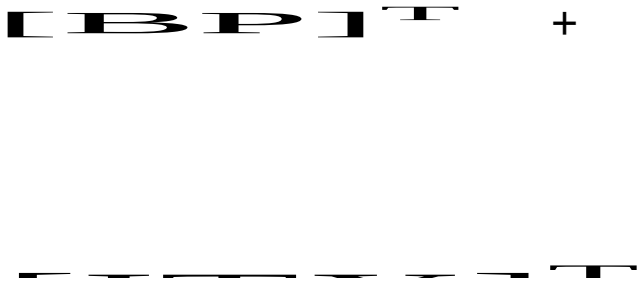
그라프팅 반응을 첫 번째 단계로 BP와 ITX 광개시제들의 다른 양을 함유하고 있는 HDDA 혼합물을 HDPE 판위에 자외선으로 반응시켜 첫 번 코팅을 하였다. BP나 ITX의 자외선 조사는 전자의 이동으로 인한 유기체의 반응에 상호작용 하는 것으로 알려져 있다. HDPE의 tertiary C-H bond(93 kcal/mol)와 HDDA의 C-H bond(106 kcal/mol)의 서로 다른 결합에너지를 가지고 있다. HDPE 시트의 탈착되기 쉬운 tertiary C-H bond 원자는 BP나 ITX 분자에 의해 라디칼을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 HDPE backbone 라디칼은 주위에 둘려 쌓인 HDDA 모노머와 발생된 고분자 사슬과에 소재 표면에 반응하여 그라프팅 되고 그 고분자의 네트워크가 그라프팅 된 표면에는 아크릴의 더블본드가 형성되게 된다. 그 반응 메커니즘을 아래와 같이 보여준다.

Excitation

$$BP \xrightarrow{hv} [BP]^{S} \xrightarrow{ISC} [BP]^{T} \quad (1)$$

$$ITX \xrightarrow{hv} [ITX]^{S} \xrightarrow{ISC} [ITX]^{T} \quad (2)$$

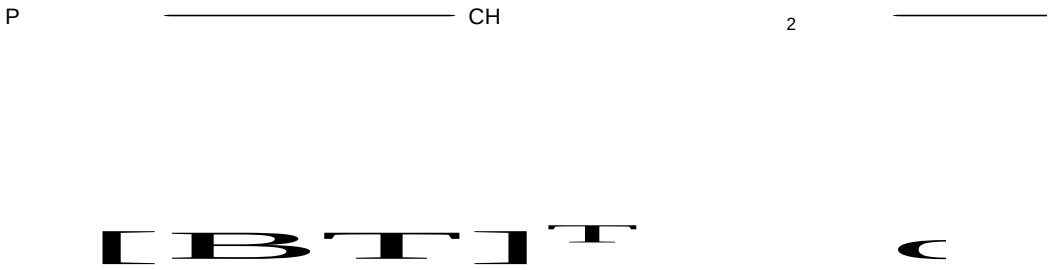
Photoredution



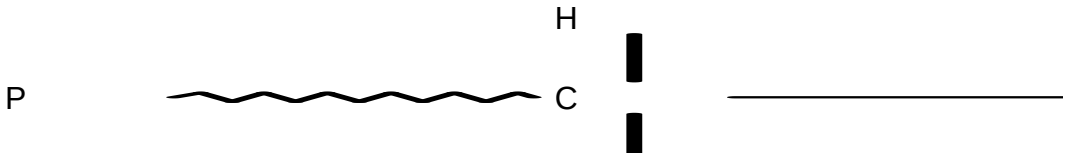
(3)

(4)

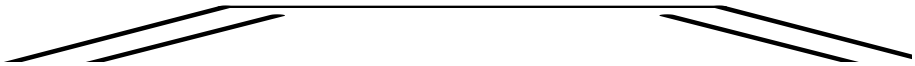
Propagation



(5)

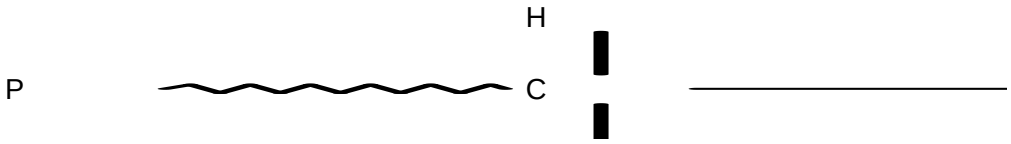


(6)

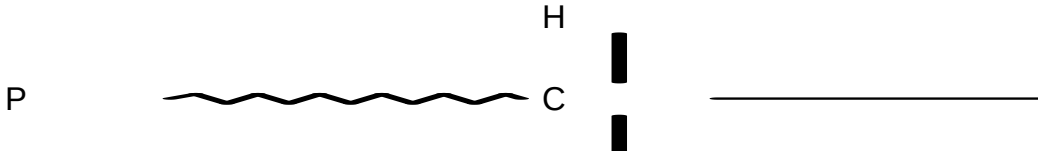


(7)

Termination



(8)



(9)

위에서 보는 P는 HDPE 소재를 의미한다. (5), (6)의 메커니즘에서 보는 바와 같이 표면 그라프팅는 1차 그라프팅 반응과 2차 그라프팅 반응으로 나눠진다. 1차 그라프팅 반응과 2차 그라프팅 반응은 선형 라디칼의 첨가로 인해 반응이 종결된다. 따라서 BP와 ITX는 개시재와 종결인자로써의 역할을 한다 (8). 충분한 광개시제(BP와 ITX), 모노머(HDDA)의 양과 충분한 자외선 조사가 된다면 사슬에 결합되어 있는 수소의 수소탈환반응(Hydrogen abstraction)으로 라디칼이 생성되어 반응된 선형 사슬은 HDPE 소재표면과 반응하고 가지형 사슬로 성장하여 가교 결합된 네트워크가 형성된다. 이런 네트워크는 선형 사슬이나 가지형 사슬에 의해 아크릴 더블본드와 결합한다. 또한 성장반응 동안에 Ketyl 라디칼에 의해서 Homopolymer가 생성된다. 이런 Homopolymer는 적은 양의 반응이 일어난다. 그 이유는 (5), (6)에서 생성된 반응인자는 Ketyl 라디칼의 반응에 비해 훨씬 높은 반응성을 가지기 때문이다.

몇몇 가교에 의해 성장하는 두 사슬의 콤비네이션 반응에 의해 두 사슬의 끝에서 일어나 종결된다.

Figure 2 에서의 두 번째 단계인 자외선 경화 코팅 시스템의 배합은 Polyurethane acrylate(PUA)에 모노머인 TMPTA와 HDDA, 광개시제인 HCPK(Norrish type Ⅰ)로 구성되어있고 이 배합물을 HDPE 위에 HDDA로 그라프팅 된 소재에 45 ㎛ 두께로 3.1 J/cm^{2}의 광량으로 자외선 경화 시켰다.

3. 자외선 조사 그라프팅 공정

본 실험에서 사용된 자외선 조사 그라프팅 시스템은 모노머와 광개시제 구성되었으며 이를 Table 1에 나타내었다. 광개시재의 비율을 달리한 8종의 모노머를 배합하였다. 각 배합 구성물질을 혼합하고 광개시제를 녹이고 1시간 동안 용액 안정화를 시킨 후 HDPE 기재에 바코터(bar coater)를 이용하여 HDDA 용액을 32㎛ 두께로 코팅하였다. HDDA 용액이 코팅된 도막은 1분 후 대기 중에서 중압수은램프(120W/cm)를 사용하여 광량별로 HDPE 표면에 HDDA가 그라프팅 된 시편(HDDA-g-HDPE)을 제작하였다. 자외선의 파장영역은 200～445nm며 UV 조사강도는 UV 경화장치의 컨베어 속도를 조절하여 광량(2.2, 3.1, 4.0 그리고 5.2 J/cm^2)으로 그라프팅 하였다. 그라프팅 된 도막에 남아있는 HDDA를 IPA로 세척하고 MEK에 72시간 담근 후 5분간 뜨거운 물에 넣어두고 브러쉬로 homopolymer를 제거하여 50℃ 진공오븐에 건조하였다. 이렇게 그라프팅 된 질과 비율을 중량측정의 방법을 식으로 나타내었다.

$$G_a(mmol/cm^2) = \left(\frac{grafted\ PP(g) - ungrafted\ PP(g)}{surface\ area(cm^2) \times M} \right) \times 1000 \qquad (10)$$

$$G_e(\%) = \left(\frac{W_g}{W_p} \right) \times 100 \qquad (11)$$

M은 그라프팅에 사용된 모노머의 분자량이고 W_p는 자외선 조사 후 모노머를 제거하고 형성된 고분자 무게이고 W_g는 형성된 고분자에 homopolymer를 용제로 제거하고 난 후 그라프팅 된 고분자의 무게이다.

4. UV-Visible Spectroscopy

광개시제(BP 와 ITX)의 흡광도를 알아보기 위하여, UV-Visible Spectrophotometer (Varian-3-Bio)를 사용하였다. 광개시제를 methylene chloride에 0.02 g/l 로 희석하여 10 × 10 mm의 quart cell을 사용하여 흡광도를 측정하였다.

5. 접촉각 측정

접촉각 측정은 표면과 물방울 사이에 형성되는 접촉각으로 결정되는데, 20℃의 실온에서 Contact angle meter(SEO model SEO-300)를 사용하여 측정하였다. 용액은 탈이온 증류수 6㎕를 Sessile drop 형태로 코팅의 표면에 하적하여 표면과 물방울 계면이 확대되어 나타난 모니터를 통해 접촉각을 측정하고, 이를 5회 연속 측정하여 그 평균값으로 나타내었다. Sessile drop 방법은 액을 고체표면에 떨어뜨려 이로 인해 생기는 각을 측정하는 것이다. 작용하는 힘은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 간에 작용하는 상호간의 힘으로써 접합점에서의 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면 에너지를 나타내며 이러한 관계를 다음의 Young's equation을 사용하여 나타낸다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv}\cos\Theta \qquad (12)$$

Where Θ: contact angle

γij: interfacial energy

(S: Solid, V: Vapor, L: Liquid)

고체의 표면에너지 (r_{sv})는 액적의 표면에너지(r_{sl}) 와 고체의 표면에너지(r_{lv}), 그리고 접촉각(Θ)의 식으로 나타내낸다. 이때 액체의 표면 에너지(r_{sl})는 반드시 고체의 표면에너지(r_{lv})보다 커야한다. 즉 계산된 r_{sv}가 r_{lv}보다 클 경우에는 액체의 선정을 다시 하여야 한다.

표면 에너지는 계산이 손쉽고 이전에는 많이 이용된 방법으로 두 가지 종류의 용액을 이용하였다.

Owens, Wendt, and Kaelble는 액체의 표면에너지는 분산항과 극성항으로 분리된다고 보고 식을 더 일반적인 형태로 확장시켰다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p + \gamma_{lv}^p)^{1/2} \qquad (13)$$

이를 Young 식 (식 12)을 포함해 나타내면,

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\Theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad (14)$$

위첨자 d는 고체와 액체사이의 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-유도쌍극자, 수소결합 등 확증된 모든 상호작용을 포함한 분산(비극성)성분과 관계 있으며, p는 극성(비분산)성분과 관계가 있다. 따라서 r_s는 분산과 극성부분으로 기여된 표면장력 성분의 합으로 표현 할 수 있다.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (15)$$

식(13)은 고체의 표면에너지를 산정하는 방법을 제공합니다. 즉 분산항과 극성항을 알고 있는 두 액체를 사용하여 접촉각 측정값을 이용 식(13)과 식 (14)를 연립으로 풀면 식(15)에 의하여 표면에너지를 구할 수 있다. (참고 : 용액의 r_s^d와 r_s^p의 값은 Kaeble에 의해 주어져있다.)

고체 표면의 polarity를 보기위하여 다음 식으로 계산하여 비교해보았다.

$$X^p = \frac{r_s^p}{r_s} \quad (16)$$

Owens, Wendt, and Kaelble 방법에 의해 측정할 표면에너지(mN/m)에 사용된 용액을 보면 극성용액으로는 water(distilled water : r = 72.8 mJ/m^{2}는 r^p = 50.3

mJ/m^{2}와 r^d = 22.5 mJ/m^2)와 비극성 용액으로는 tricresylphosphate(TCP, purchased from Aldrich : r = 40.9 mJ/m^{2}는 r^p = 1.7 mJ/m^{2}와 r^d = 39.2 mJ/m^2)을 사용하여 측정하였다.

6. FTIR-ATR spectroscopy

HDPE 시트에 그라프팅 된 표면 분석을 하기 위하여 FTIR-ATR(Spectroum GX, Perkin - Elmer)을 사용하여 측정하였다. 입사광 45° 각도로 투과·반사되는 ZnSe 셀을 사용하였으며, Scan 횟수는 128회 Resolution 8㎝$^{-1}$로 실험하였다. ZnSe cell의 샘플 투과 깊이는 2 ㎛로써 Grafting 된 표면을 측정하였다.

7. 주차전자 현미경

자외선 그라프팅된 표면 모폴로지 변화를 알아보기 위하여 주사전자현미경(Hitachi S-4700)을 사용하였다. 가속전압은 5kv를 인가하였다.

8. 코팅 과정

자외선 경화형 아크릴레이트 코팅 배합물을 HDDA-g-HDPE 시편에 바코터를 사용하여 30㎛으로 코팅 대기중에서 중압수은램프(120W/cm)를 사용하여 코팅도막을 제작하였다. UV 파장영역은 200~445nm며 인텐시티는 UV 경화장치의 컨베어 속도를 조절하여 3.1 J/cm^{2}으로 코팅하였다.

9. 접착력 테스트

HDDA-g-HDPE 시편에 자외선 경화된 Top coating 의 부착력을 보기위해 crosshatch adhesion을 ASTM D4541의 방법으로 측정하였다.

Crosshatch adhesion은 코팅된 면에 11×11 절단하여 tape의로 붙였다가 떼어내면서 코팅의 떨어지는 격자의 개수를 체크하여 백분율로 나타내었다. 이 필름의 물성은 24시간 후에 측정하였다.

제 3절 결과 및 고찰

BP 광개시제의 구성과 ITX 광개시제의 첨가의 영향은 자외선 그라프팅 반응에 Figure 3에 보여주고 있다. BP의 비율은 1에서 7wt%로 구성되었다.

Figure 3으로부터 광개시제의 구성은 HDPE 시편 위에 grafting amount(G_a)와 grafting efficiency(G_e)에 큰 영향을 주는 것을 확인 할 수 있었다. ITX가 첨가되지 않은 그라프팅 시스템(A-D)은 BP의 구성 비율이 증가함에 따라 G_a와 G_e가 증가함을 볼 수 있었다. 이 실험에서 주목해서 봐야 될 부분은 최소량의 BP의 구성 비율 일지라도 소량의 ITX의 첨가로 인한 G_a와 G_e가 월등하게 증가함을 확인 할 수 있다. 예를 들어 BP 1wt%와 ITX 0.3wt%로 구성되어 있는 AI시스템은 7wt%를 함유하는 D시스템보다 G_a와 G_e가 더 높음을 관찰 할 수 있다.

자외선 경화 시스템에서 라디칼 반응의 경우 공기 중의 산소에 의해서 필름 표면의 경화가 쉽게 저해를 받는다. 산소에 의한 표면에서의 경화반응저해 현상은 결과적으로 필름 표면물성 저하를 초래한다. 이러한 산소저해 현상을 극복할 수 있는 방법으로는 질소나 CO_2를 퍼징하여 산소와의 반응을 차단해주거나, 왁스 코팅을 하는 방법 및 배합에서 광개시제 함량을 높이거나 자외선 광량을 높여주는 방법들이 있으나, 본 연구에서는 광개시제로 사용된 ITX의 또 다른 광증감제 효과를 확인해보려 한다.

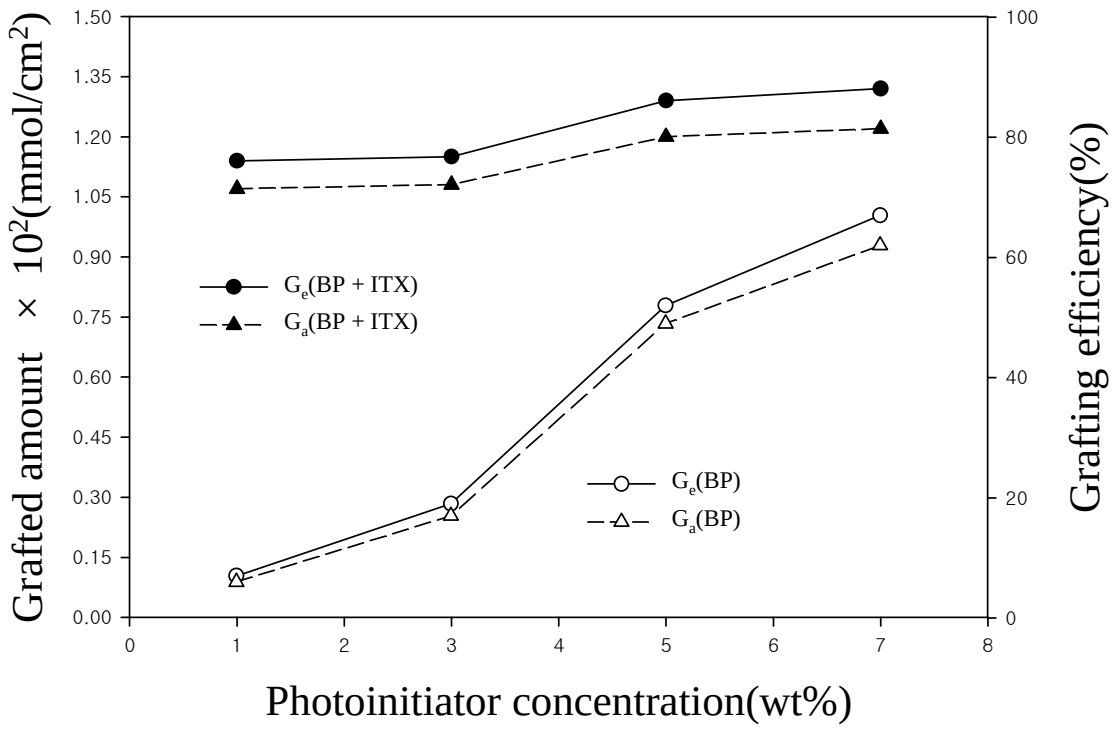


Figure 3. Superimposition of the grafted amount (G_a) and the grafting efficiency (G_e) onto the HDPE substrates grafted by the systems (AD) without ITX and the systems (AI-DI) with ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2.

이런 결과를 쉽게 이해하기 위하여 UV-visible spectrophotometer를 사용하여 Figure 3에 광개시제들의 흡수 스펙트럼을 나타내었다. BP 광개시제는 빛의 흡수가 250nm에서 최대 흡수 피크를 나타내었으며 그 이상으로 빛의 흡수 파장이 증가하면서 급속하게 줄어 300nm에서는 더 이상 흡수가 일어나지 않음을 관찰하였다. 반대로 ITX 광개시제는 300nm의 영역에서만 낮은 빛 흡수를 보이지만 320~400nm에서도 2차 빛 흡수를 볼 수 있었다.

이렇게 강한 흡수를 보이는 ITX는 자외선 그라프팅에서 BP와 함께 상승작용을 하는 것을 알 수 있었다.

ITX가 첨가되어 있는 (AI-DI) 그라프팅 시스템은 ITX가 첨가되어 있지 않은 (A-D) 그라프팅 시스템에 비록 BP의 구성 비율이 증가하지만 (AI-DI) 그라프팅 시스템에 못 미치는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 4. Absorption spectra for the photoinitiators BP and ITX.

자외선 그라프팅으로 HDPE의 소수성의 표면을 친수성으로 개질 후에 접촉각 측정기로 물과 tricresylphosphate(TCP)에 대한 접촉각을 측정하였다. 그 결과로 HDDA가 그라프팅 되지 않은 순수 HDPE와 BP 광개시제의 함량에 따른 ITX가 첨가되지 않은 A~D시스템, BP 광개시제의 함량에 따른 ITX가 첨가된 AI~DI시스템의 표면 접촉각과 표면에너지, 그리고 극성 데이터를 Table 2와 Figure 5에 나타내었다.

ITX가 첨가되지 않은 A~D시스템은 BP 광개시제의 함량이 증가함에 따라. HDDA-g-HDPE의 접촉각 감소와 표면에너지의 증가를 확인 할 수 있었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 ITX가 첨가된 AI~DI시스템의 접촉각과 극성은 ITX가 첨가되지 않은 A~D시스템에 비해 월등히 낮은 접촉각과 높은 극성을 나타냄을 확인 할 수 있었다. A~D시스템의 BP 광개시제가 7wt% 첨가된 D의 측정치와 AI~DI시스템의 BP 광개시제가 1wt% 첨가된 AI의 측정치와 비슷한 측정값을 볼 수 있을 정도의 ITX의 증감제로의 역할을 확인 할 수 있었는데 이는 앞서 확인 했던 G_a와 G_e의 BP 광개시제 증가와 ITX의 첨가에 따른 경향과 접촉각측정기로 확인한 접촉각과 극성, 표면에너지 결과와 같은 경향을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

Table 2

Contact angles, surface energies, and polarity onto the surface of the pure HDPE and the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the systems (AD) without ITX and the systems (AIDI) with ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2

Grafting system	Contact angle (θ)		γ_s^d (mJ/m2)	γ_s (mJ/m2)	γ_s^p (mJ/m2)	X^p
	Water	TCP				
Pure HDPE	87.6	60.1	25.6	19.9	5.7	0.29
A	83.0	57.2	28.1	20.6	7.5	0.36
B	74.4	49.2	34.1	23.2	10.9	0.47
C	60.1	38.1	44.3	25.8	18.5	0.72
D	53.4	30.2	49.6	27.7	21.9	0.79
AI	53.8	30.7	49.3	27.6	21.7	0.79
BI	53.4	29.8	49.7	27.8	21.9	0.79
CI	53	29	50.1	28.1	22.0	0.79
DI	52.1	28.5	50.7	28.1	22.6	0.80

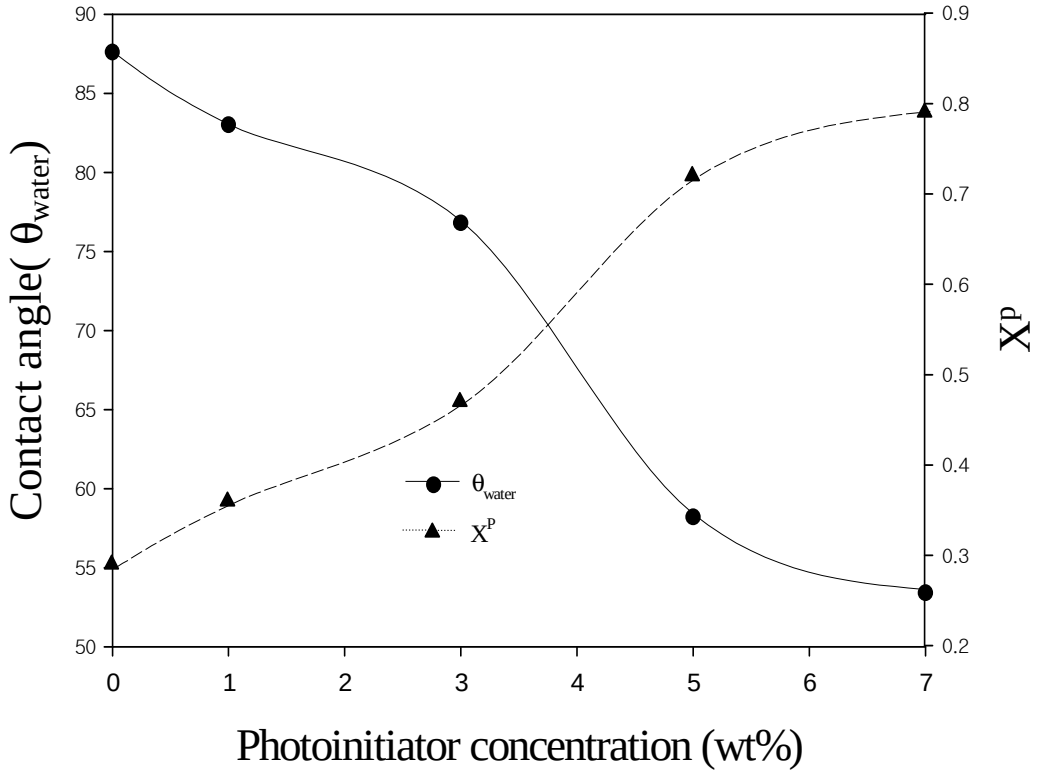


Figure 5. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the pure HDPE and the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the systems (AD) as a function of the photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2.

앞서 해석한 그라프팅 효율과 접촉각 측정기의 분석에서 측정할 수 없는 HDPE의 표면에 HDDA가 그라프팅 되면서 변하는 분자구조를 분석하기 위하여 FTIR-ATR 측정을 하였다. 순수 HDPE와 HDPE에 ITX가 첨가되지 않은 HDDA를 그라프팅한 A~D시스템과 HDPE에 ITX가 첨가된 HDDA를 그라프트한 AI~DI시스템의 표면을 BP 광개시제의 함량에 따른 변화를 FTIR-ATR 이용하여 관찰하였다.

Figure 6은 순수 HDPE와 ITX가 첨가되지 않은 HDDA에 BP의 함량에 따른 A-D 그라프팅 시스템으로 만들어진 HDDA-g-HDPE 의 표면 의 IR 스펙트럼이다. 표면과 접착면에 HDDA가 그라프팅되면서 아크릴레이트의 $=CH_2$ def. 812 cm^{-1}와 아크릴레이트 carbonyl group 1721 c m^{-1}의 흡수 강도가 달라지게 되는데.이는 BP의 함량이 증가하면서 HDPE 표면으로부터 보다 많은 수소를 탈취하게 되고 보다 많은 라디칼이 형성됨으로써 형성된 라디칼에 HDDA가 그라프팅 되면서 아크릴레이트의 특성 흡수 피크인 812cm^{-1}와 1721 cm^{-1}의 흡수강도가 증가하게 된다. 반면에 HDPE의 메틸렌의 scissoring 피크인 1465 cm^{-1}가 상대적으로 감소하는 것을 관찰 할 수 있었는데 HDDA가 HDPE의 표면에 그라프트 되면서 HDPE의 표면을 덮게 된다는 것을 말해준다..

Figure 7의 ITX가 첨가된 AI~DI 시스템의 FTIR-ATR 분석을 보면 BP 광개시제 1wt%가 첨가된 AI시스템의 1721 cm^{-1} 피크와 811cm^{-1} 피크의 흡수강도가 ITX가 첨가되지 않은 BP 광개시제가 7wt% 첨가된 D 시스템의 흡수강도와 비슷함을 관찰 할 수 있었고, HDPE의 특성 피크인 1465 cm^{-1} 피크가 관찰되지 않음을 확인 할 수 있었다. 이는 결과적으로 앞서 알아 보았던 G_a 및 G_e와 접촉각측정기로 측정한 결과와 일치함을 확인 할 수 있었다.

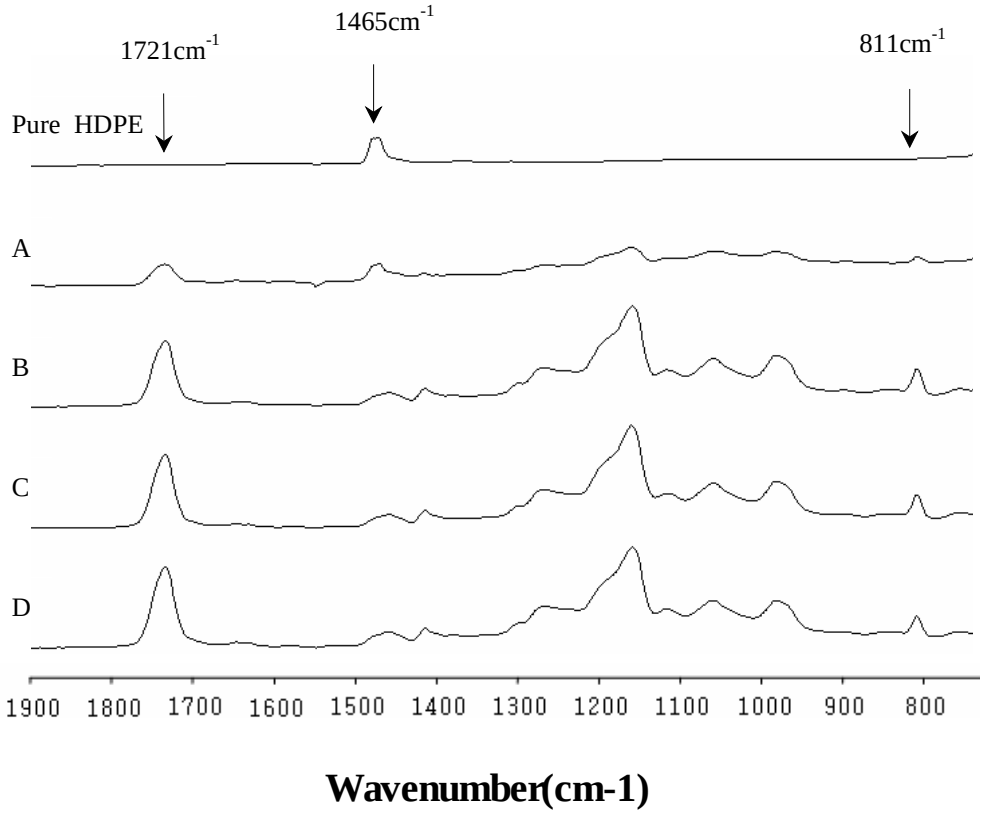


Figure 6. FTIR-ATR spectra of the pure HDPE and the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the systems (AD) without ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2.

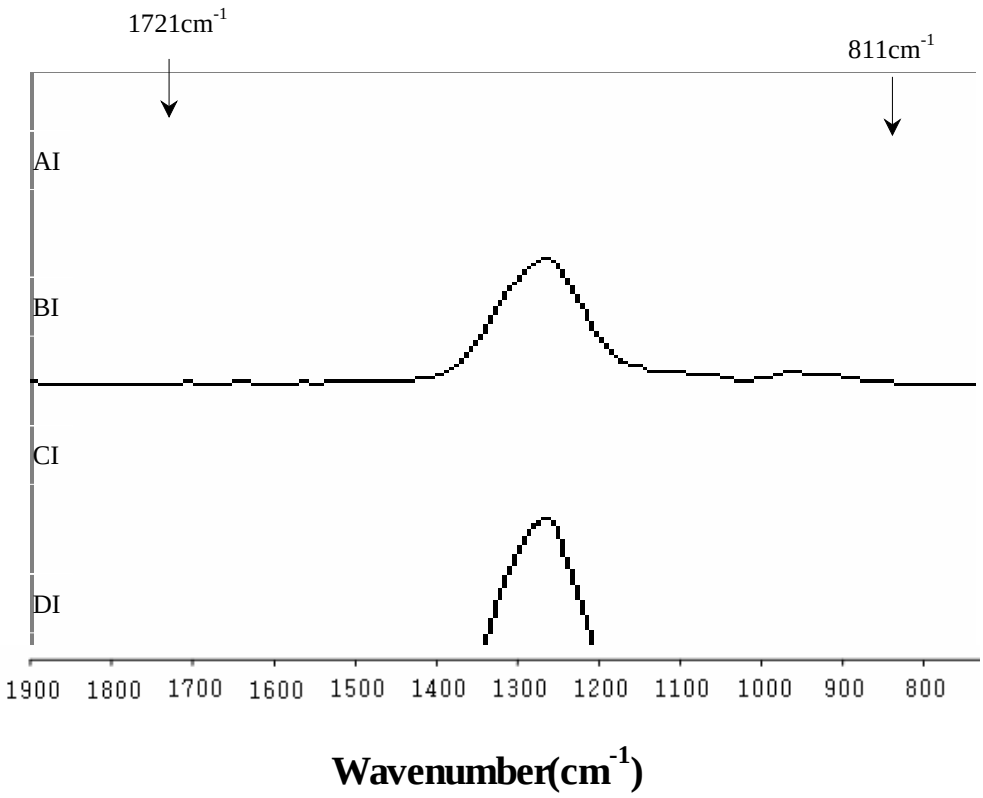
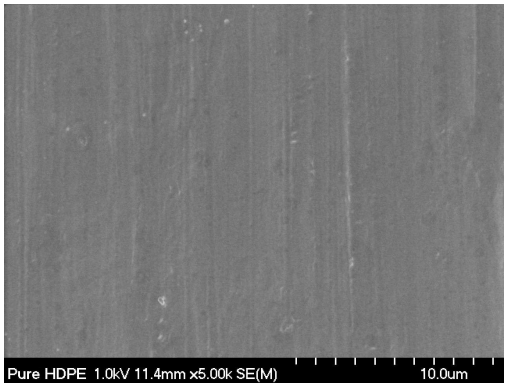


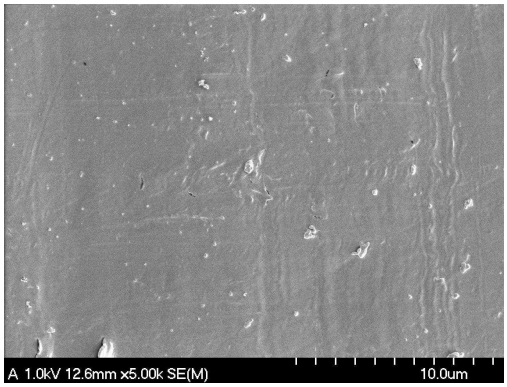
Figure 7. FTIR-ATR spectra of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the systems (AI-DI) with ITX as a function of the BP photoinitiator concentration. UV radiation intensity: 5.2 J/cm^2.

앞의 실험들에서 볼 수 있었던 자외선 조사에 의한 HDPE의 표면에 HDDA가 그라프팅 되는 것을 확인 할 수 있었는데 자외선 그라프팅의 표면 모폴로지를 확인 하기 위하여 SEM으로 A~D 시스템을 관찰 하였다. 여러 HDDA-g-HDPE 표면의 SEM 사진을 Figure 8에 나타내었다.

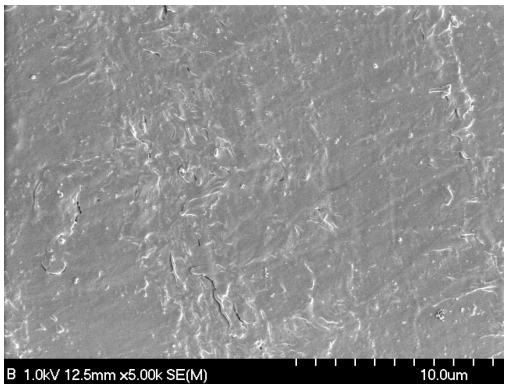
순수 HDPE가 부드러운 표면을 보여주는 반면에 A~D 시스템은 HDPE의 표면에 HDDA가 그라프팅 되어 BP 광개시제의 함량이 증가함에 따라 거친 표면을 나타냄을 알 수 있었다. 이 결과는 BP 광개시제의 첨가량이 증가 할수록 HDPE에 그라프팅 되는 HDDA의 양이 증가함을 말해준다.

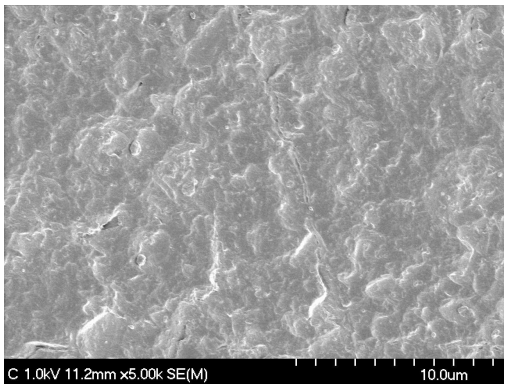
(a) (b)





(c) (d)





(e)

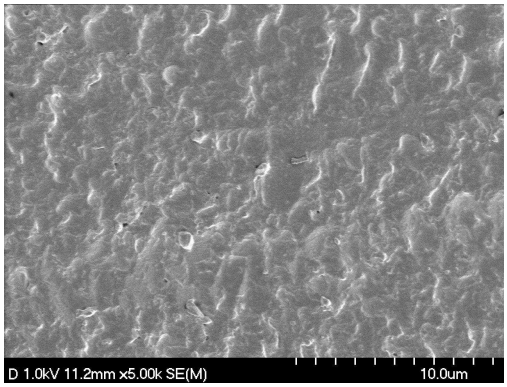


Figure 8. Scanning electron micrographs at the surface of HDDA-*g*-HDPE: (a) pure HDPE; (b) A, grafted amount = 0.130 10^{-2} mmol/cm^2 (c) B, 0.227 10-2 mmol/cm^2 (d) C, 0.713 10^{-2} mmol/cm2 (e) D, 0.899 10^{-2} mmol/cm^2.

자외선 조사강도에 따른 HDDA의 그라프팅의 관계를 확인해 보기 위해 C시스템(BP 광개시제 5wt%), CI 시스템(BP 광개시제 5wt%, ITX 광개시제 0.3wt%)을 2.2~5.2 J/cm2 의 광량으로 HDDA를 그라프팅하였다.

Figure 9에서 보는 바와 같이 C 시스템과 CI 시스템에 자외선 조사 광량이 증가함에 따라 HDPE소재에 그라프팅되는 HDDA의 양이 증가함을 볼 수 있다. 구체적으로 살펴보면 ITX 증감제가 첨가된 CI시스템에 3.1 J/cm^2의 광량으로 그라프팅 된 G_a와 G_e의 실험치가 ITX 증감제가 첨가되지 않은 C시스템에 5.2 J/cm^2의 광량으로 그라프팅 된 G_a와 G_e의 실험치보다 높게 관찰되었다. 이 실험에서도 ITX가 첨가되면서 그라프팅 효율이 증가함을 확인할 수 있었고 그 결과는 자외선 그라프팅 시스템에서 매우 중요한 부분을 함유한다. 왜냐하면 소량 첨가되는 ITX의 증감제의 역할로 높은 자외선 조사 광량의 효과를 부여 할 수 있기 때문이다.

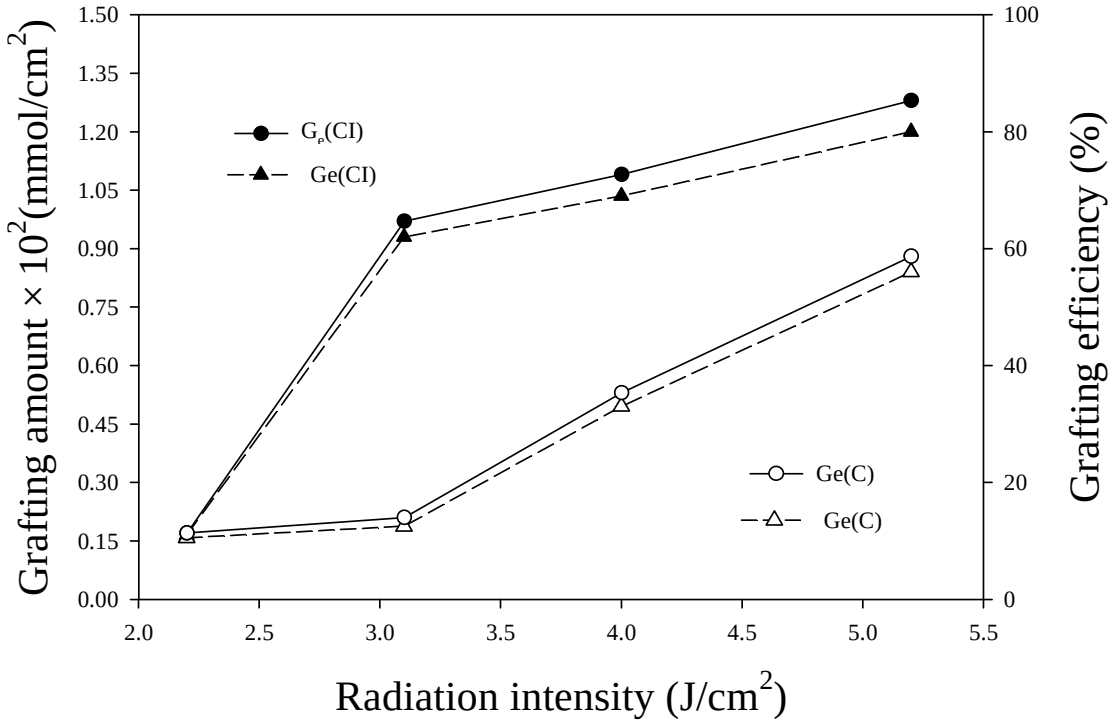


Figure 9. Superimposition of the grafted amount (G_a) and the grafting efficiency (G_e) onto the HDPE surfaces grafted by the system C without ITX and the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity.

접촉각 측정으로 친수성으로 개질된 C와 CI시스템으로 그라프트된 HDDA-g-HDPE의 표면 변화를 관측하였다. 자외선 조사 광량에 따른 C와 CI시스템으로 그라프트된 HDDA-g-HDPE의 표면을 접촉각 측정기로 조사한 결과 데이터를 Table 3에 정리하였고, Figure 10은 접촉각 및 Table 3에 계산된 X_p를 그래프로 나타내었다.

Table 3과 Figure 10에서 자외선 조사 광량이 증가됨 따라 C시스템으로 그라프팅 된 HDDA-g-HDPE 표면의 접촉각은 감소하고 표면에너지와 극성이 증가되었다. 구체적으로 살펴보면 Figure 11의 ITX 증감제가 첨가된 CI시스템에 5.2 J/cm^{2}의 광량으로 그라프팅 된 HDDA-g-HDPE의 접촉각은 ITX 증감제가 첨가되지 않은 C시스템에 5.2 J/cm^{2}의 광량으로 그라프팅 된 접촉각보다 약 20°의 낮은 접촉각을 관찰 할 수 있었다. 이 실험에서도 ITX가 첨가되면서 접촉각은 감소하고, 표면에너지와 극성이 증가함을 확인 하였다.

Table 3

Contact angles, surface energies, and polarity onto the surface of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system C without ITX and the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity

Grafting system	Intensity (J/cm^2)	Contact angle (θ)		[illegible] (mJ/m^2)	(mJ/m^2)	(mJ/m^2)	–
		Water	TCP				
C	2.2	86.3	59.1	26.326	20.204	6.122	0.30
	3.1	79.7	55.3	30.036	21.056	8.979	0.43
	4.0	76.5	51.8	32.426	22.235	10.190	0.46
	5.2	74.4	49.2	34.1	23.2	10.9	0.47
CI	2.2	79.3	51.7	31.210	22.715	8.495	0.37
	3.1	63.8	35.8	42.627	27.231	15.396	0.57
	4.0	58.2	31.3	46.612	28.034	18.578	0.66
	5.2	53.4	29.8	49.7	27.8	21.9	0.79

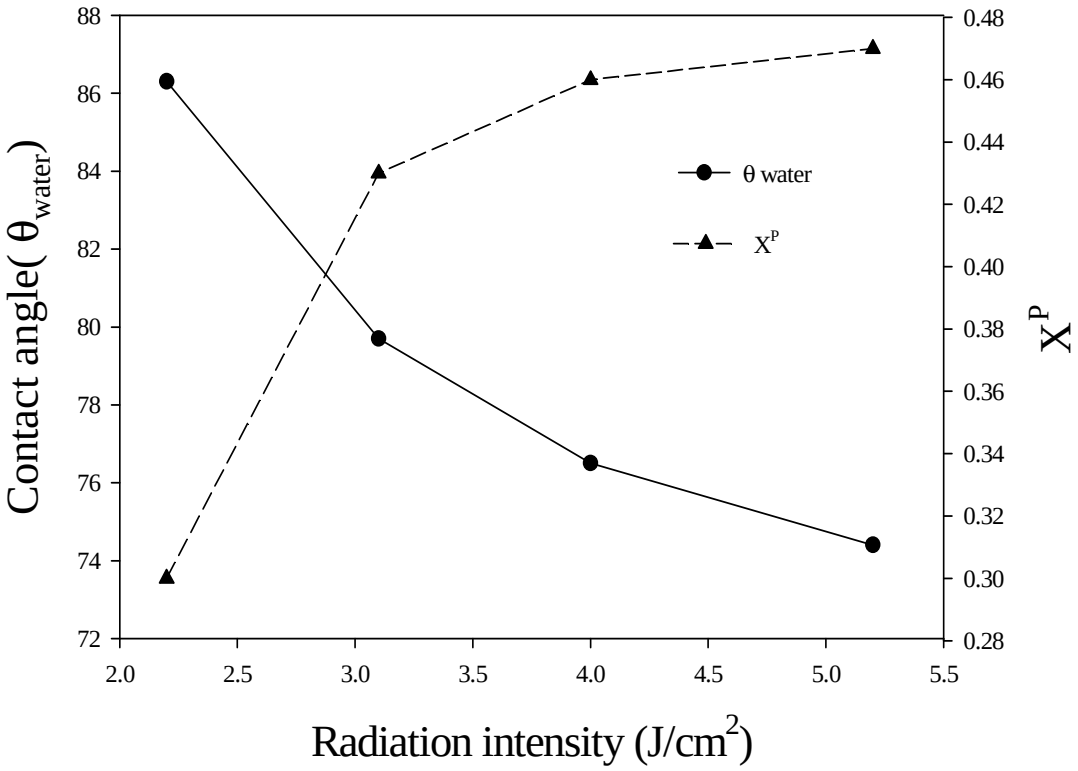


Figure 10. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system B without ITX as a function of the UV radiation intensity.

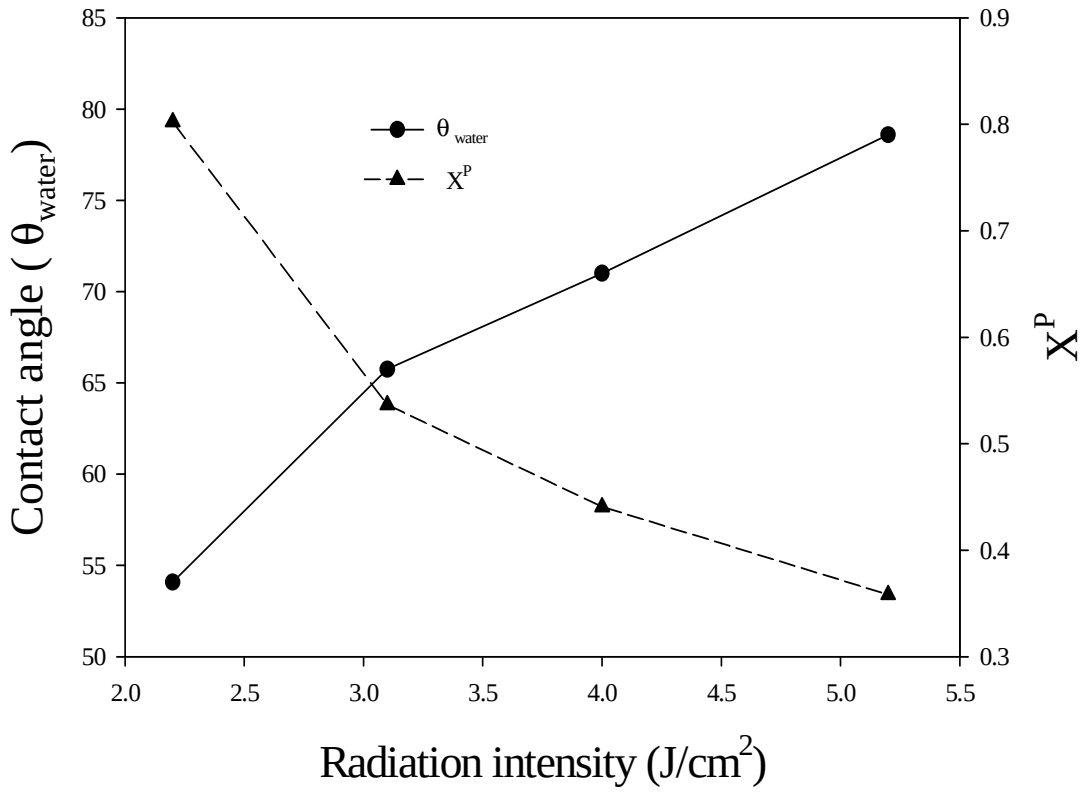


Figure 11. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity.

자외선 조사 광량에 따른 B와 BI시스템으로 그라프팅한 HDDA-g-HDPE 시편의 FTIR-ATR 분석을 Figure 12과 Figure 13에 나타내었다. Figure 12에서 관찰되는 광량별 그라프팅한 B시스템의 흡수 피크를 살펴보면 아크릴레이트의 $=CH_2$ def. 812 cm^{-1}와 아크릴레이트 carbonyl group 1721 cm^{-1}의 흡수 피크가 증가하고 HDPE의 메틸렌의 scissoring 피크인 1465 cm^{-1}가 상대적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 자외선 조사 광량의 증가에 따른 HDPE에 그라프팅 되는 HDDA의 양이 증가함을 나타낸다. Figure 13에서 관찰되는 광량 2.2 J/cm^2 그라프팅한 BI시스템의 아크릴레이트 carbonyl group 1721 cm^{-1}의 흡수 피크가 광량 2.2 J/cm^2 B시스템의 아크릴레이트 carbonyl group 1721 cm^{-1}의 흡수 피크보다 높음을 괄찰 할 수 있었고 광량 5.2 J/cm^2 B와 BI 시스템의 아크릴레이트의 $=CH_2$ def. 812 cm^{-1} 피크에서 BI 시스템의 흡수 피크가 높게 관찰됨을 확인 할 수 있었다.

ITX의 첨가로 인한 HDDA가 그라프팅되는 양이 증가함으로써 HDDA의 1721 cm^{-1}, 811 cm^{-1} 피크가 증가함을 확인 하였다.

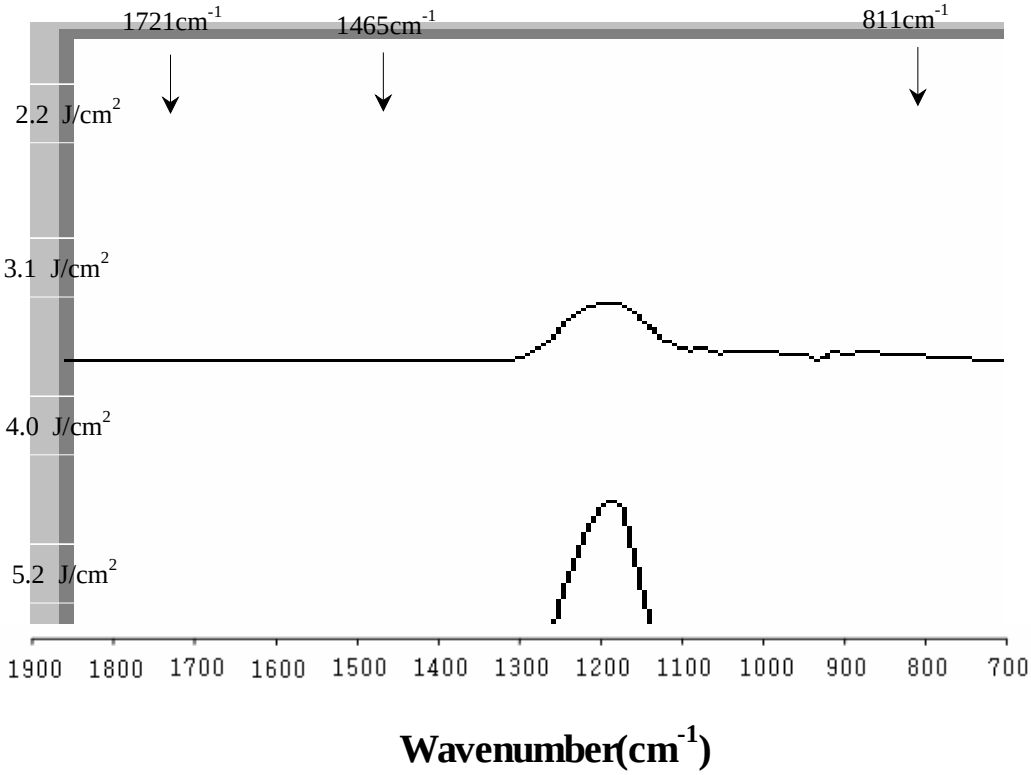


Figure 12. FTIR-ATR spectra of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system C without ITX as a function of the UV radiation intensity.

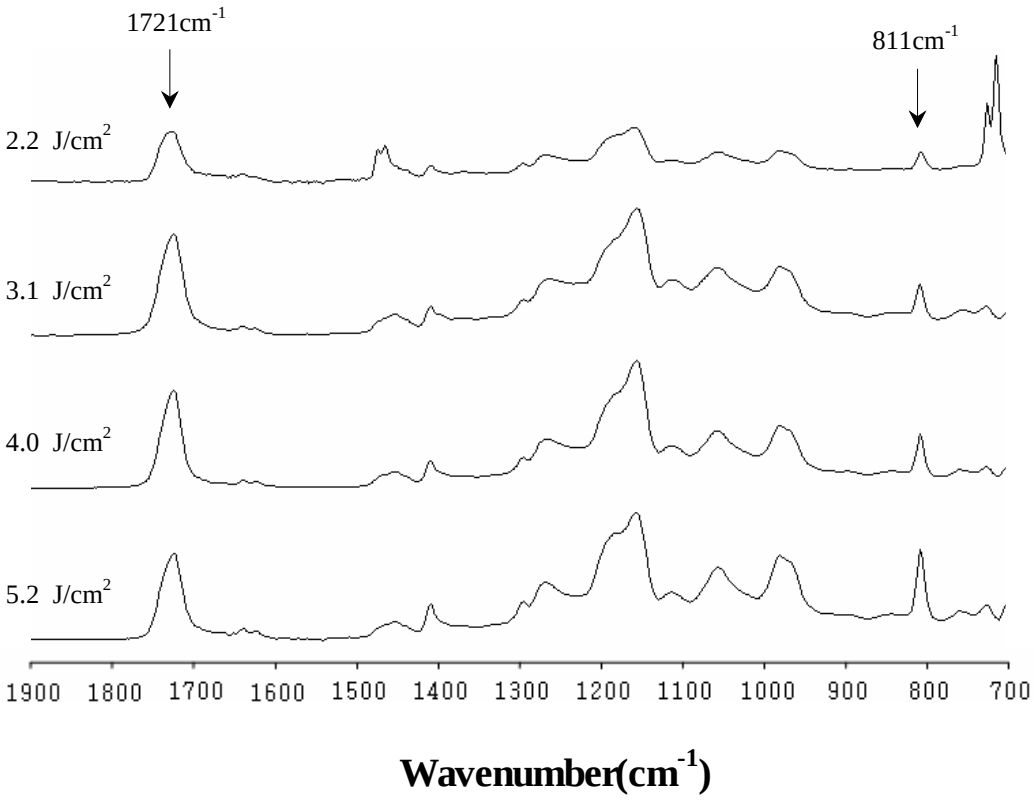


Figure 13. FTIR-ATR spectra of the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the system CI with ITX as a function of the UV radiation intensity.

PUR 수지와 TMPTA와 HDDA 모노머와 HCPK 광개시제로 배합된 자외선 경화형 아크릴레이트 코팅물을 HDDA-g-HDPE 시편위에 45㎛ 두께의 바코터를 사용하여 코팅 후 3.1 J/cm^{2}의 광량으로 경화하였다. (상온 22~25℃, 습도 25~30%) HDDA-g-HDPE 시편 위에 코팅물을 경화시킨 후 상온에서 24시간 후에 실험하여 결과를 측정하였다.

ITX가 첨가되지 않은 A~D시스템과 ITX가 첨가된 AI~DI시스템으로 그라프팅한 HDDA-g-HDPE 시편에 자외선 경화형 코팅물 코팅 후 측정된 부착력을 그라프팅 된 양에 따라 부착력을 Figure 14에 나타내었다.

HDDA가 그라프팅 되지 않은 순수 HDPE 위에 자외선 경화형 코팅물을 코팅한 후 부착력 테스트를 실시해본 결과 저조한 부착력(0%)을 볼 수 있었다. 그러나 Figure 14으로부터 HDPE에 HDDA가 그라프팅 되면서 자외선 경화형 코팅의 부착력에 크게 향상되는 것을 알 수 있는데 먼저 ITX가 첨가되지 않은 A-D시스템으로 그라프팅한 HDDA-g-HDPE 시편에 자외선 경화형 코팅물로 경화된 도막의 부착력을 살펴보면 그라프팅된 HDDA의 양이 증가함에 따라 부착력도 선형으로 증가함을 확인 할 수 있었고 그라프팅 된 양이 0.9×10^2mmol/cm^2 일때 100%의 부착력을 볼 수 있었다.

반면에 소량의 ITX가 첨가된 AI-DI시스템으로 자외선 조사 그라프팅된 HDDA-g-HDPE 시편에 자외선 경화형 코팅물의 부착력을 살펴보면 BP 광개시제의 함량에 관계없이 100%의 뛰어난 부착력을 확인 할 수 있었다. 이는 즉 ITX의 증감제 효과에 따른 HDPE에 HDDA가 그라프팅 되는 양이 증가함에 따라 HDPE의 표면이 개질됨으로써 부착력 향상됨을 알 수 있었다. 특히 HDPE 표면에 그라프팅 되는 HDDA의 양이 0.9×10^{-2}mmol/cm^2 이상일 때에 부착력은 100%로 안정함을 확인 할 수 있었다.

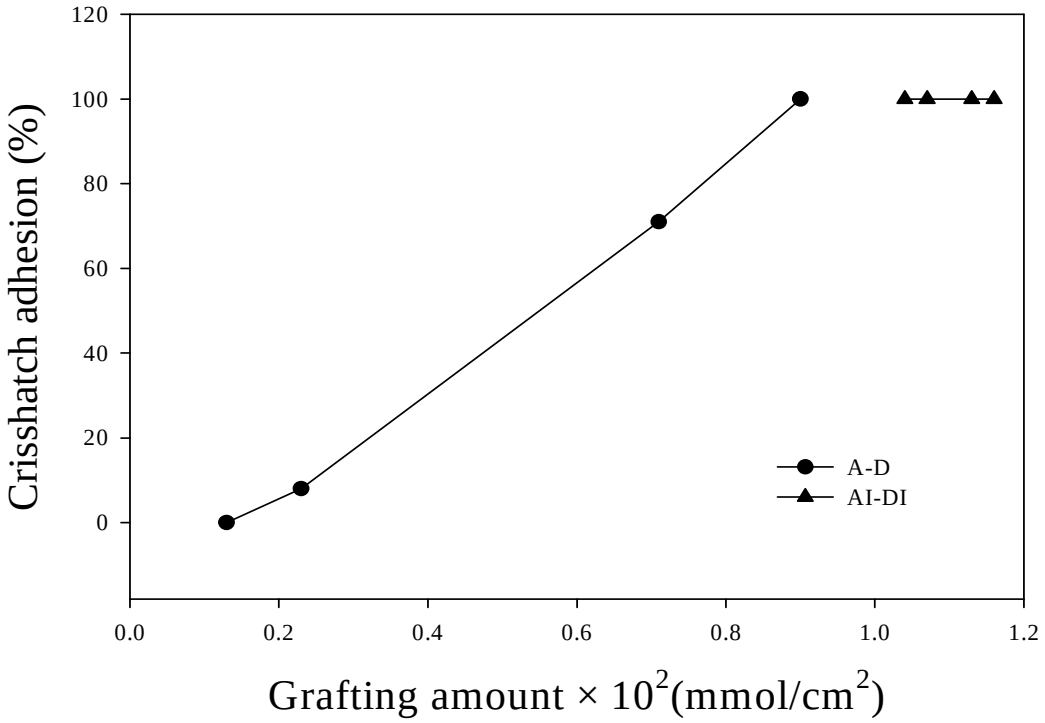


Figure 14. Percentage crosshatch adhesion of the UV-cured coatings onto the HDDA-*g*-HDPE substrates grafted by the systems AD without ITX(●); the systems AIDI with ITX (▲) as a function of the grafted amount of HDDA.

제 5절 결 론

자외선 조사 그라프팅과 자외선 경화형 아크릴레이트 시스템의 코팅과정을 디자인하여 광개시제(BP, ITX)의 함량과 자외선 조사 광량에 따른 효과를 각각의 HDDA-g-HDPE 시편을 제작하여 물리화학적인 특성을 확인하였다. 그리고 HDDA-g-HDPE 시편에 자외선 경화형 코팅물을 코팅 후 crosshatch adhesion의 방법으로 부착력을 확인하였다. HDDA-g-HDPE 시편의 특성을 중량 측정에 의한 방법, 접촉각 측정기, UV-visible spectroscopy, FTIR-ATR spectroscopy와 SEM 현미경을 통해 알아보았다. 그 결과로 HDDA-g-HDPE 시편의 그라프팅 효율과 표면의 polarity가 BP 광개시제의 함량이나 자외선 조사 광량이 증가함에 따라 선형으로 증가함을 알 수 있었다. 그리고 소량의 ITX의 첨가는 증감제의 역할로 인한 HDDA-g-HDPE 시편의 그라프팅 효율과 표면 극성을 향상시킴을 관찰하였다.

자외선 경화형 코팅물의 부착력 테스트에서는 HDPE에 HDDA가 그라프팅 되는 최소량이 0.9×10^{-2}mmol/cm^2 이상일시에 부착력이 안정함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. D.M. Brewis, Surface and Pretreatment of Plastics and Metals, Aplied Science Publishers, London, 1982, p. 199226.

2. C.M. Chan, Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser, Munich, 1994.

3. B. Rnby, Int. J. Adhes. Adhes. 19 (1999) 337343.

4. K. Gotho, Y. Nakata, M. Tagawa, M. Tagawa, Coll. Surf. A 224 (2003) 165173.

5. K. Yamada, H. Tsutaya, S. Tatekawa, M. Hirata, J. Appl. Polym. Sci. 46 (1992) 10651085.

6. W.T. Yang, B. Rnby, Eur. Polym. J. 35 (1999) 15571568.

7. C. Decker, J. Appl. Polym. Sci. 28 (1983) 97107.

8. C. Decker, K. Zahouily, J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 36 (1998) 25712580.

9. B. Rnby, W.T. Yang, O. Tretinnikov, Nucl. Instr. and Meth. B 151 (1999) 301305.

10. W.T. Yang, B. Rnby, J. Appl. Polym. Sci. 62 (1996) 533543.

11. J.L. Garnett, L.-T. Ng, Radiat. Phys. Chem. 48 (1996) 217230.

12. J.L. Garnett, L.-T. Ng, V. Viengkhou, Nucl. Instr. and Meth. B 131 (1997) 260269.

13. J.L. Garnett, L.-T. Ng, D. Nguyen, S. Swami, E.F. Zilic, Radiat. Phys. Chem. 63 (2002) 459463.

14. T. Young, In: G. Peacock (Ed.), Miscellaneous Works, Vol. 1, Murray, London, 1835, p. 418.

15. D.K. Owens, R.C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 17411747.

16. D.H. Kaelble, Physical Chemistry of Adhesion, Wiley, New York, 1971.

17. N. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, Interscience, New York, 1967.

18. N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry. The Benjamin Cummings Publ. co., Menlo Park, CA, 1978, p. 167.

19. E.W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton, Macromolecules 27 (1994) 10131019.

20. J.D. Cho, E.O. Kim, H.K. Kim, J.W. Hong, Polym. Test. 21 (2002) 781791.

21. J.D. Cho, H.K. Kim, Y.S. Kim, J.W. Hong, Polym. Test. 22 (2003) 633645.