



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

C08J 7/18 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월09일

(11) 등록번호 10-0716586

(24) 등록일자 2007년05월03일

(21) 출원번호 10-2006-0057557

(65) 공개번호

(22) 출원일자 2006년06월26일

(43) 공개일자

심사청구일자 2006년06월26일

(30) 우선권주장 1020050109428 2005년11월16일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 부경대학교 산학협력단
부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내

(72) 발명자 강영수
부산광역시 남구 용호동 176-30 LG메트로시티 142동 703호

(74) 대리인 백승준

(56) 선행기술조사문헌

KR1019980070811 A

KR1019990063163 A

KR1019990088438 A

US5244935 A

US6384120 B1

심사관 : 박종일

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의제조방법

(57) 요약

본 발명은 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리에틸렌에 불소계 화합물을 가하여 반응시킨 후 감마선 조사를 실시하여 방무성 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법에 관한 것이다.

상기의 구성을 갖는 본 발명에 의한 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법에 의해 제조되어진 폴리에틸렌은 기존의 방무제가 첨가되어진 폴리에틸렌보다 안정적이며, 라디칼 결합을 하기 위해 감마선 조사를 이용하여 안정화된 화학적 결합을 실시함으로써 개시제의 사용으로 인한 불필요한 단계를 줄일 수 있다는 장점을 지니고 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리에틸렌 5 g을 m-자일렌(m-xylene) 30 ml에 투입하여 $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 아르곤 가스 상태에서 용해시킨 후, 여기에 방무성 화합물로서 불소계 화합물인 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid aryl ester)를 투입한 뒤 아르곤 가스 상태의 $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 교반을 실시하는 것을 특징으로 하는 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 불소계 화합물은 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid aryl ester)인 것을 특징으로 하는 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 감마선 조사는 감마선 선량을 $500\pm 50\text{ kGy}$ 만큼 조사시키는 것을 특징으로 하는 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 트리플루오르아세트산 아릴에스터의 투입량은 폴리에틸렌 100중량부에 대하여 30중량부를 투입하는 것을 특징으로 하는 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리에틸렌에 불소계 화합물을 가하여 반응시킨 후 감마선 조사를 실시하여 방무성 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법에 관한 것이다.

농가에서 방무성 농업용 필름을 사용할 경우 비닐하우스 내부에 생성되는 안개의 형성을 줄여 보다 질적으로 향상되어진 농작물의 수확을 기대할 수 있을 뿐만 아니라 이로 인한 이윤의 극대화를 꾀할 수 있다. 따라서 폴리올레핀(Polyolefin)에 불소계 화합물이 그래프팅 되어 화학적 결합을 형성한 방무제로 만든 방무성 농업용 필름은 식물의 호흡과 외부와의 온도 차이에 따른 수분생성이 불가피 하여 생성되어지는 안개를 제거하는데 커다란 효과를 기대할 수 있다. 때문에 이와 같이 안개를 제거하기 위해 만들어진 방무제가 폴리올레핀(Polyolefin)에 첨가되어 이의 화학적 성향인 방무적 영향을 미친다는 것을 확인한 바이다.

비닐하우스 내부에서 방무성을 나타내기 위해서는 불소계 화합물을 폴리올레핀에 첨가시켜 이 화합물에 첨가된 불소물질이 친수성기를 나타내어야만 비닐하우스 내부의 안개와 같은 확산된 물분자를 필름기벽 쪽으로 끌어 들여 물방울 형태로 바꾼 후 흘러내리게 함으로써 공기 중의 수분 양을 감소시켜 주게 된다.

일반적인 방무성 농업용 필름의 경우에는 단지 방무성을 띄는 화합물을 필름 표면에 코팅하는 방식으로 되어있어 시간이 경과함과 동시에 이들의 성질을 잃어버리는 경향을 알 수 있다. 또한 화학적 결합으로 방무성 농업용 필름을 만들었다고 하더라도 국내에 반입이 불가하게 된 개시제(ABIN, $(\text{Cl}-3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$)를 사용함으로써 고(高)가를 피할 수 없는 것이 현실이다. 또한 개시제를 사용하게 되면 반응 이후, 개시제의 제거를 위한 반응성을 또 한번 거쳐야 하는 번거로움이 따른다. 그러나 감마선을 이용하여 라디칼을 형성하게 되면 이러한 번거로움과 개시제의 사용을 하지 않아도 되는 이점을 가지게 된다.

본 발명에서는 탄소결합을 쉽게 끊을 수 있는 감마선을 조사함으로써 보다 용이하고 안전하게 화학적 결합을 시킬 수 있음을 확인한 바이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로 폴리에틸렌에 불소계 화합물을 첨가하여 반응시킨 후 감마선 조사량을 500 kGy 정도에서 조사하여 불소계 화합물과 폴리에틸렌을 그래프팅법으로 결합시켜 방무성 특성을 갖는 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법에 따르면, 감마선 조사이후, 불소계 화합물이 폴리올레핀(Polyolefin)의 형성체에 그래프팅 중합체를 형성해야 한다.

본 발명에서 사용 가능한 폴리올레핀(Polyolefin)은 저밀도폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌비닐아세테이트 등과 같은 폴리올레핀에서 한 가지를 선택하여 사용할 수 있다.

본 발명에서 우선 불소계 화합물을 폴리올레핀(Polyolefin)에 그래프팅 시키기 위해서는 불소계 화합물과 폴리올레핀(Polyolefin)을 혼용시킨 상태에서 감마선 조사를 실시하여야 한다. 따라서 방무성 화합물과 폴리올레핀(Polyolefin)을 적정 온도와 시간에서 교반시키는 것을 우선시 하여야 한다.

이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명함으로써 본 발명을 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법의 흐름도를 나타낸 공정도에 관한 것으로서, 도 1에 도시되어진 바와 같이 폴리에틸렌 5 g을 m-자일렌(m-xylene) 30 ml에 투입하여 $120\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 아르곤 가스 상태에서 용해시킨 후, 여기에 방무성 화합물로서 불소계 화합물인 트리플루오르아세트산 알릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)를 투입한 뒤 아르곤 가스 상태의 $120\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 교반을 실시한다.

상기에서 폴리에틸렌을 m-자일렌(m-xylene)에 투입한 후 $120\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 아르곤 가스 상태에서 용해시킬 경우 일반적으로 가장 잘 용해된다. 그리고 본 발명에서 아르곤 가스 상태란 공기를 빼내면서 아르곤 가스를 계속적으로 주입하는 상태를 의미합니다.

또한 폴리에틸렌이 용해된 m-자일렌(m-xylene) 용액에 투입하는 트리플루오르아세트산 알릴에스터의 투입량은 폴리에틸렌 100중량부에 대하여 트리플루오르아세트산 알릴에스터 30중량부를 투입하는 것이 바람직하다. 트리플루오르아세트산 알릴에스터의 투입량이 30중량부 미만이 될 경우에는 충분한 그래프팅 결합이 일어나지 않을 우려가 있고, 30중량부를 초과하여 투입될 경우에는 트리플루오르아세트산 알릴에스터의 투입량에 비례하여 더 이상 그래프팅 결합이 촉진되지는 않는다.

이렇게 교반되어진 합성물질에 500 ± 50 kGy 정도의 선량의 감마선을 조사하여 그래프팅 결합을 시키는 것이다. 감마선 조사의 선량이 상기 범위를 벗어나서 450 kGy 미만이 될 경우에는 충분한 그래프팅 결합이 일어나지 않을 우려가 있고, 550 kGy를 초과할 경우에는 감마선 선량에 비례하여 더 이상 그래프팅 결합이 촉진되지는 않는다. 감마선 조사를 실시하

게 되면 도 2에서 보는 바와 같이 폴리에틸렌의 탄소 결합부분이 끊어지게 되고, 또한 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 탄소 2중결합부분이 끊어져 각각에 라디칼을 형성하게 된다. 이어 이 부분에서 생성되어진 라디칼이 결합을 이룸으로써 폴리에틸렌에 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅 결합이 이루어지는 것이다.

안정적으로 화학적 그래프팅 결합이 이루어지게 된 형성체는 감압열처리를 통하여 m-(m-xylene)과 반응하지 않은 부분은 제거를 한다. 도 2에서 제시된 바와 같이 형성된 방무제를 이용하여 도 3에서와 같이 감마선 조사량을 (a) 0 kGy, (b) 10 kGy, (c) 60 kGy, (d) 100 kGy, (e) 500 kGy의 양으로 조사한 후의 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있는 것이다. 도 3은 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 FT-IR에 관한 그래프에 관한 것으로서, 이 그래프에서 나타내어지는 것처럼 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 카르보닐기($C=O$)를 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 와 $1400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-F band를 확인 할 수 있다. 이를 통하여 화학적 결합으로 결합운동 에너지양이 많기 때문에 피크(peak)가 보이는 것을 확인할 수 있다. 따라서 500 kGy에서 가장 확실한 변화를 확인할 수 있기 때문에 가장 적절한 선량임을 확인 할 수 있다.

도 4는 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 ^{19}F NMR에 관한 그래프에 관한 것으로서, 본 실험의 ^{19}F NMR에서 보면 CF_3 부분에서 각각의 결합이 C-F의 단일형태로 존재하기 때문에 단일 스펙트럼으로 나오는 것을 보고 C-F의 존재를 확인할 수 있는 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 ^{13}C NMR에 관한 그래프에 관한 것으로서, 이 스펙트럼에서는 폴리에틸렌에 존재 하는 CH_2 ,와 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 CH기, 라디칼이 생성됨과 그래프팅이 되었을 시부터 존재하는 CH_3 기를 확인할 수 있다. 따라서 이 스펙트럼을 통하여 폴리에틸렌에 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅 결합을 확인할 수 있는 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 TGA에 관한 그래프에 관한 것으로서, 이는 온도와 시간에 따른 중량의 변화를 측정하는 분석방법이다. 본 TGA 스펙트럼은 샘플 28.206 mg을 질소중 $0\sim 700\text{ oC}$ 까지 1분당 10 oC 씩 온도를 증가시키면서 10번 측정한 것이다. 그 결과 (a) 169.71 oC 와 (b) 415.11 oC 에서 질량의 감소를 보이는데 (a)는 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester) (b)는 폴리에틸렌의 질량의 감소를 보임으로써 이 물질의 각각의 존재와 감소부분의 온도를 확인할 수 있다.

도 7은 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 SEM 이미지($\times 10,000$ 배)에 관한 사진으로서, 그래프팅 된 방무제의 표면에 금 코팅을 하여 이미지를 촬영한 것으로 이들이 결합되었을 경우 구슬모양으로 변한 것을 확인할 수 있다. 이처럼 구슬 모양으로 표면이 변하게 되면 이들의 표면면적이 보다 증가되어 수분을 함유할 수 있는 표면적이 증가되는 것을 확인할 수 있다.

본 실시예의 합성방법에 따르면, 지금까지 문제로 대두 되어왔던 방무제 합성법에 기존의 물질과는 달리 개시제의 부재와 반응단계의 축소로 인하여 시간의 단축은 물론 확실한 화학적 결합이 있음을 확인할 수 있는 것이다. 따라서 본 발명에서 화학적 안정성 확보를 위해 감마선 조사를 이용한 방무제 제조는 보다 확실한 지속성 확보기술로 언급되어질 뿐만 아니라 이를 이용한 작물재배에도 커다란 기여를 할 수 있다는 것을 알 수 있다.

참고로 도 8은 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 SEM 이미지($\times 5,000$ 배)에 관한 사진이다.

발명의 효과

상기의 구성을 갖는 본 발명에 의한 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법에 의해 제조되어진 폴리에틸렌은 기존의 방무제가 첨가되어진 폴리에틸렌보다 안정적이며, 라디칼 결합을 하기 위해 감마선 조사를 이용하여 안정화된 화학적 결합을 실시함으로써 개시제의 사용으로 인한 불필요한 단계를 줄일 수 있다는 장점을 지니고 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 감마선 조사를 이용한 방무성 농업 필름용 폴리에틸렌의 제조방법의 흐름도를 나타낸 공정도이다.

도 2는 본 발명에 따른 감마선 조사를 통한 그래프팅이 되는 구조를 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 FT-IR 에 관한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 ^{19}F NMR에 관한 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 ^{13}C NMR에 관한 그래프이다.

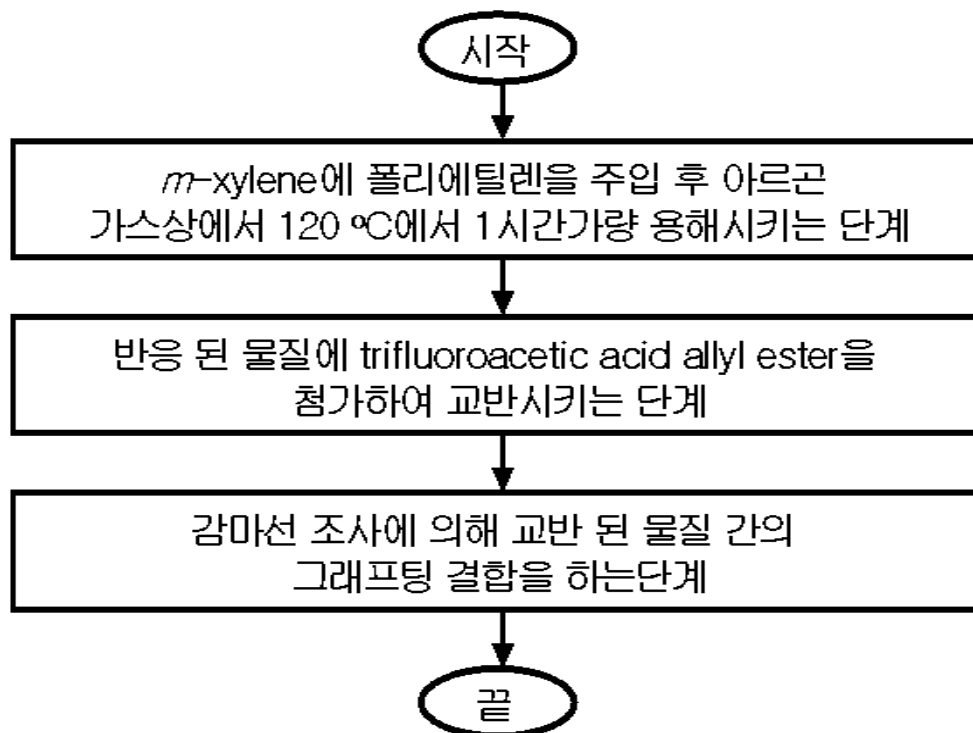
도 6은 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 TGA에 관한 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 SEM 이미지($\times 10,000$ 배)에 관한 사진이다.

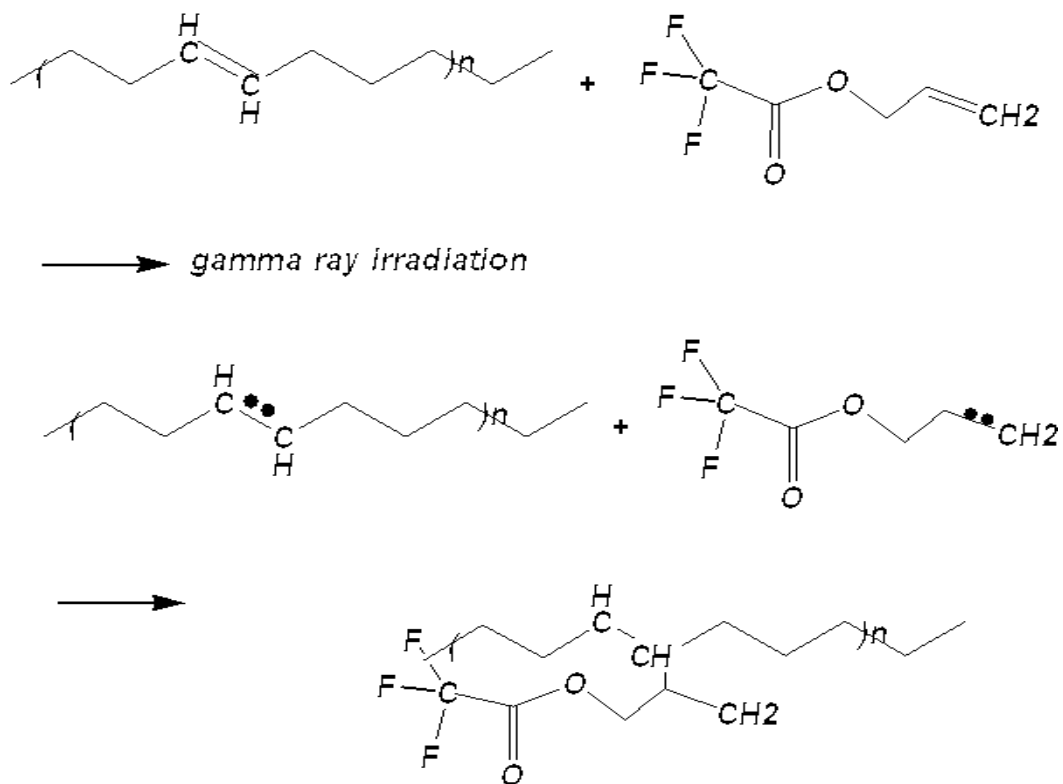
도 8은 트리플루오르아세트산 아릴에스터(trifluoroacetic acid allyl ester)의 그래프팅을 확인하기 위한 SEM 이미지($\times 5,000$ 배)에 관한 사진이다.

도면

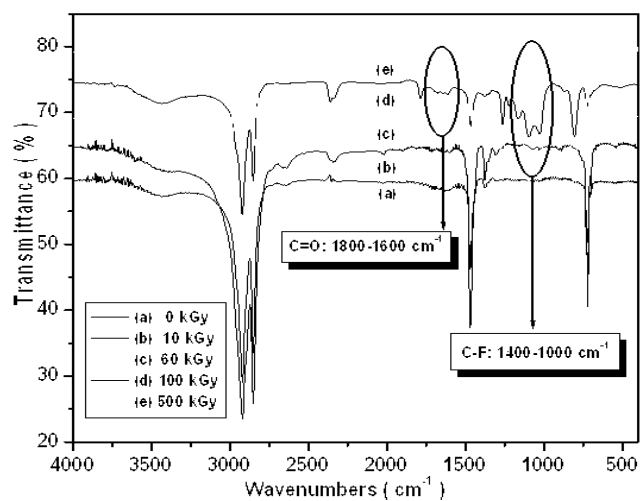
도면1



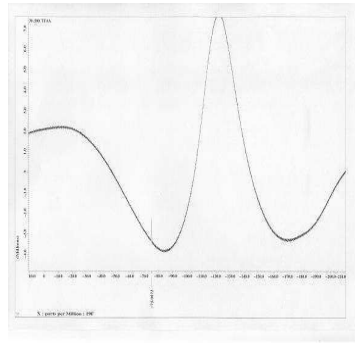
도면2



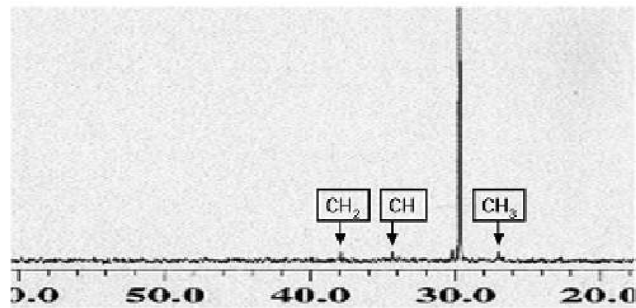
도면3



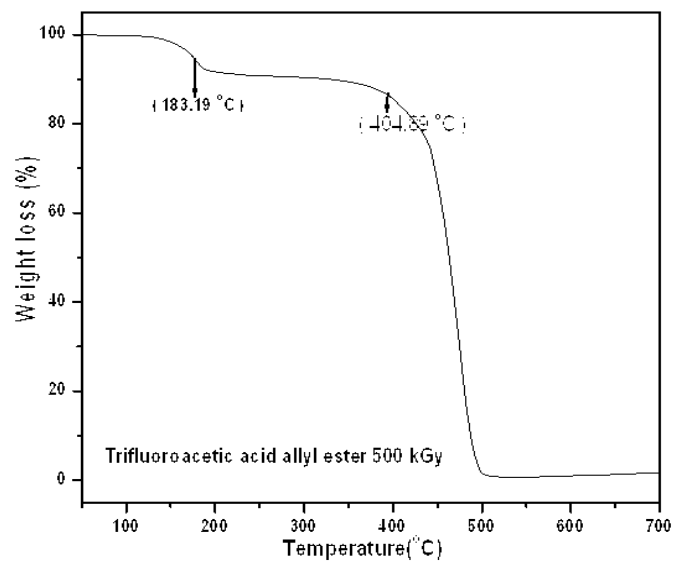
도면4



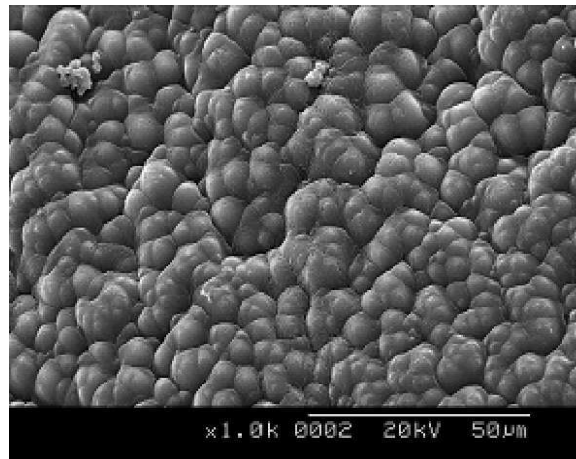
도면5



도면6



도면7



도면8

