

코로나 방전처리와 아크릴아미드 그래프트 중합에 의한 고분자 표면개질

김형우 · 김찬영* · 박병기

전북대학교 공과대학 섬유공학과

*삼양사종합연구소

(1992. 2. 12 접수)

Modification of Polymer Surface by Corona Discharge and the Subsequent Graft Polymerization of Acrylamide

Heung Woo Kim, Chan Young Kim* and Pyong Ki Pak

*Department of Textile Engineering, College of Engineering,
Chonbug National University, Chonju, Korea*

**Sam Yang R & D Center, Chonju, Korea*

(Received February 12, 1993)

Abstract—This study is concerned with the graft polymerization of acrylamide onto the surfaces of polyethylene and polyethylene terephthalate films treated with on corona discharge.

In the case, peroxides formed by the corona discharge treatment are likely to be the species responsible for initiating the graft polymerization.

This treatment produced a continuous change in wettability and also amid group density on the polymer surface, as evidenced by water contact angle measurement, Fourier-transform infrared spectroscopy in the attenuated total reflectance mode, and electron spectroscopy for chemical analysis.

Both of the merely corona-treated film and the subsequently grafted film are discussed as a function of time after treatment and water washings.

1. 서 론

고분자 재료표면에 대한 연구가 본격적으로 이루어진 것은 1970년대 제 1, 2차 석유파동과 계속된 석유에너지 폭등으로 인하여 고분자 재료에 대한 부가가치가 구조특성에서 표면특성으로 변한 다음 부터이다.

이것은 시장수요가 단일적인 특성에서 다원적인 특성, 즉 고분자 재료의 벌크성질 뿐만 아니라, 고기능성인 표면성질도 요구하게 되었기 때문에 고분자 재료의 표면성질이 새로운 연구분야로 자리잡게 되었다.

고분자 표면개질을 위하여 여러 가지 방법들이 개발되어 왔지만, 일반적으로 약품처리법, 자외선 조사법, 그래프트 중합법, 저온 플라즈마 처리법 등이 이용된다.

이 중에서도 저온 플라즈마 처리법은 고분자 재료의 벌크성질을 변화시키지 않고 재료의 극표면층만 효율적으로 개질시켜 젖음성(wettability), 접착성(adhesivity), 도장성(paintability), 인쇄성(printability), 염색성(dyeability), 생체적합성(biocompatibility) 등 각종 표면기능을 개량하거나 새로운 기능을 부여할 수 있다.¹⁻⁷⁾

특히 저온 플라즈마 처리법은 저기압에서 행하는

글로우 방전(glow discharge)과 저 전류밀도, 대기압 부근에서 행하는 코로나 방전(corona discharge)으로 나눌 수 있는데 대기압에서 처리하는 코로나 방전이 글로우 방전보다 훨씬 간단하고 간편하기 때문에 코로나 방전을 이용한 고분자 표면개질법에 대하여 많이 연구하고 있는 실정이다.^{8,9)}

그러나 코로나 방전처리에 의해서 고분자 표면에 형성된 여러 가지 산소를 함유하는 작용기들은 시간이 경과됨에 따라 고분자의 벌크 안쪽으로 이동하면서 재배열되거나, 또 물로 수시간 세척하더라도 산소를 함유하는 작용기들이 떨어져나가 다시 소수화 되는 바람직하지 못한 현상들도 일어난다.^{10,11)}

따라서 코로나 방전처리에 의해 개질된 표면특성을 더 안정화시키려면 고분자 재료의 분자운동성을 감소시키거나, 작용기의 크기(size)를 크게 하여 벌크 안쪽으로 재배열 되는 것을 억제하는 방법이 필요한데 이들 억제 방법 중에서 플라즈마 개시 그래프팅에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{12,13)}

이렇게 작용기가 그래프팅된 고분자 표면을 제조할 수 있다면 이들 작용기를 이용해서 특수한 고분자 체인을 표면에 얼마든지 covalent grafting시킬 수 있기 때문에 일반적인 표면특성 이외에도 단백질이나 세포의 분리공정 혹은 특수한 세포의 배양 등 첨단 biotechnology에 널리 응용할 수 있고, 또한 작용기의 표면밀도 변화에 따른 중금속 등 metal ion의 binding capacity를 체계적으로 연구함으로써 ion exchange column 개발이나 공해문제 해결 등 고분자 재료를 고 성능, 고 기능성 고분자 재료로 전환시키는데 많은 잠재적 응용성을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 경시 변화나, 물로 세척시에 안정한 작용기가 그래프팅된 표면을 제조하기 위해서 산업 전반에 걸쳐 광범위 하게 이용되고 있는 고분자 중 PE, PET를 선택하고, 코로나 방전장치를 이용하여 PE, PET 표면에 라디칼을 형성시킨 다음 이들 라디칼을 개시제로 하여 acryl amide(-NH₂) 모노머를 그래프팅해 주므로써 아미드기가 그래프팅된 표면을 얻고자 실험하였다.

코로나 처리된 표면과 아미드기가 그래프팅된 표면은 물접촉각 측정, FTIR-ART, ESCA 등을 이용하여 분석했다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용한 고분자 시료는 첨가제가 전혀 함유되어 있지 않은 저밀도 polyethylene(LDPE, 한양화학) film, polyethylene terephthalate(PET, (주)선경) film 등이다. 이들 고분자 시료들은 5.0×7.0 cm 크기로 잘라 ethanol 속에서 각각 2회 30분 동안 초음파 세척기로 세척하고 다시 ethanol로 여러번 헹구어 낸 다음 실온의 진공 오븐속에 사용할 때까지 보관하였다.

이들 시료표면을 ESCA로 분석한 결과 위와 같이 처리 한 후 오염이 되지 않은 깨끗한 상태임을 확인했다.

코로나 처리 후 그래프팅 중합용으로 사용한 acrylamide(Junsei chemical Co., 98%, powder)는 정제하지 않고 그대로 사용했다.

2.2 코로나 방전 처리

깨끗하게 처리된 고분자 시료들은 한국화학연구소 생체의료 고분자실에서 자체 제작한 코로나 방전장치로 처리했다(Fig. 1).

코로나 방전장치는 알루미늄 재질의 칼날 형태인 전극과 실리콘 고무로 석워진 iron sample bed를 갖고 있다.

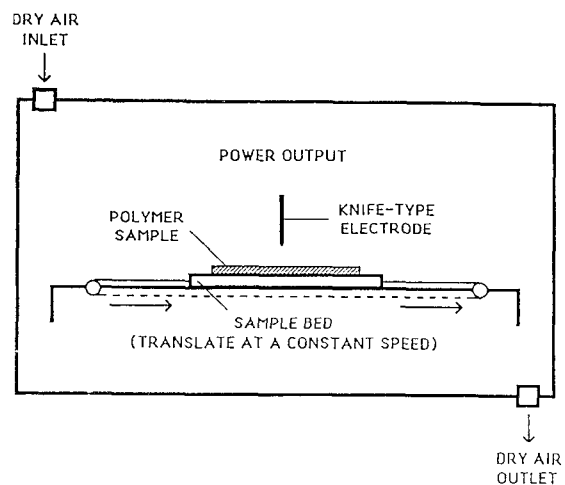


Fig. 1. Schematic diagram showing the corona-discharge apparatus.

칼날 형태인 전극은 radio-frequency(RF) generator에 연결되어 코로나 power가 나올 수 있도록 하고 sample bed는 일정한 속도로 회전할 때 따라 움직일 수 있게 되어 있다.

Clean 처리된 고분자 시료를 sample bed 위에 올려놓고 장치내부에 dry air를 20 l/min의 속도로 흘러 보냈다.

전극으로부터 코로나가 방전되게 하고 코로나 출력을 100 KHz에서 10~50 watt까지 변화시키면서 시료를 5초 동안에 5 cm 길이가 처리되도록 했다.

2.3 그래프트 중합(graft polymerization)

고분자 시료들에 코로나 방전처리 하여 peroxide radical을 생성시킨 다음 곧바로 acryl amide 용액 내에 침지 시킴으로써 표면의 라디칼과 단량체가 반응하여 아마이드 그룹이 그래프트된 고분자 표면을 제조했다.

이 때 acrylamide 단량체는 초 순수를 사용해서 10% 용액으로 만들어 준 다음 질소 가스로 30분간 purging시켜 주었다.

곧 이어 코로나 방전처리한 고분자 시료를 용액에 집어 넣고 계속 질소 가스로 purging 시켜주면서 50°C에서 5 hr 반응시켜 주었다.

반응이 끝난 시료들은 표면에 부착된 homopolymer를 제거하기 위해 60°C에서 24 hr 세척해 주었다.

2.4 아마이드 그룹이 그래프트된 고분자 표면의 물성평가

그래프트된 시료의 표면들은 물접촉각 측정, Fourier transform infrared spectroscopy in the attenuated total reflectance mode(FTIR-AIR), Electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA) 등을 이용해서 분석했다.

재료 표면의 친수성을 나타내는 척도로 사용되는 물접촉각은 contact angle goniometer(model 100-D, Rame-Hart Inc., U.S.A.)를 이용하여 실온에서 측정했다.

시료표면에 일정량(2 μ l)의 초 순수를 떨어 뜨리고 곧 바로 그 때의 표면과 물방울이 이루는 각도를 측정했으며, 각각의 시료에 대해 10번 이상씩 측정하고 평균값을 취했다.

표면의 화학적 구조는 FTIR-ART에 의해서 분석했다.

FTIR-ART spectrum들은 KRS-5 reflection elements(incidence angle, 45°)가 부착된 Digilab FTS 80(Bio-Rad, U.S.A.)을 이용하여 얻었다.

화학적 구조변화는 ESCA(ESCA LAB MK II, V. G. scientific Co., U.K ; Al Ka at 1487 eV ; 300 watt at the anode)에 의해 더 구체적으로 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코로나 방전처리에 따른 물접촉각 변화

코로나 방전처리한 고분자 표면들을 눈으로 관찰했을 때 아무런 차이점이 보이지 않았지만 표면에 물방울을 떨어뜨렸을 때는 코로나 방전출력이 증가할수록 wettability가 증가하는 것을 알 수 있었다. (Fig. 2)

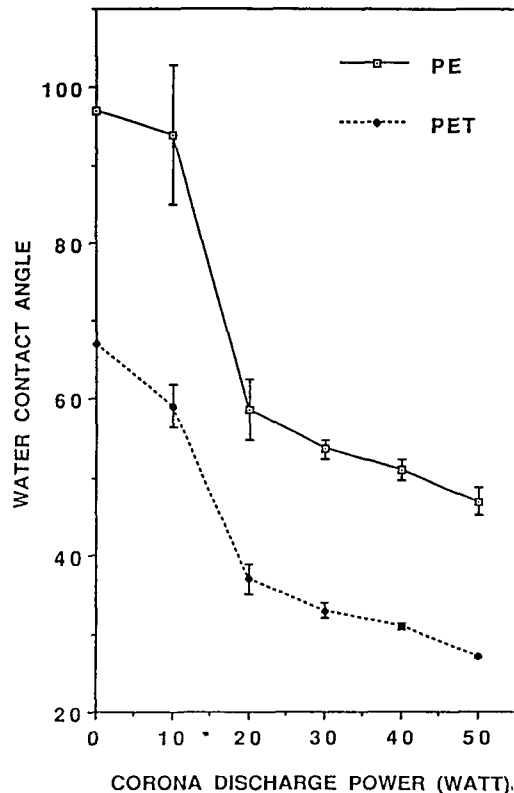


Fig. 2. Changes in water contact angle of corona-treated polymer surfaces at different corona power.

코로나 처리한 표면의 물접촉각이 감소하는 것은 코로나로 처리해 주므로써 표면에 여러 가지 산소를 포함하는 극성 작용기들이 도입되었기 때문이라고 판단되고, 고분자 표면에 형성된 산소를 함유하는 작용기들은 코로나 출력이 증가함과 더불어 증가하여 wettability가 방전출력에 따라 증가함을 알 수 있었다.

3.2 Acryl amide 그래프트 중합

Fig. 3은 고분자 시료표면에 코로나로 방전처리한 데 뒤이어 acryl amide를 그래프팅 했을 때의 mechanism을 나타냈다.

고분자 표면에 코로나가 방전되면 hydrocarbon backbone으로부터 carbon radical들이 형성되고, carbon radical들은 공기중의 산소와 결합해서 peroxide radical들을 경유하여 hydroperoxide를 형성시킨다.

표면에 형성된 peroxide들은 불안정하기 때문에 산소-산소 결합이 분해되는데 이것을 곧바로 acryl amide 용액에 넣어준다.

반응하는 동안 acryl amide의 2중결합이 깨지면서 코로나 방전처리에 의해서 고분자 표면에 형성된 peroxide radical들과 결합하여 이 고분자 표면에 amide group이 그래프트 된다.

코로나 방전처리에 뒤이어 acryl amide를 그래프팅 시켜서 amide group이 그래프트된 표면의 물접촉각 측정결과는 Fig. 4에 나타냈다.

Acryl amide가 그래프트된 표면은 미처리 시료와

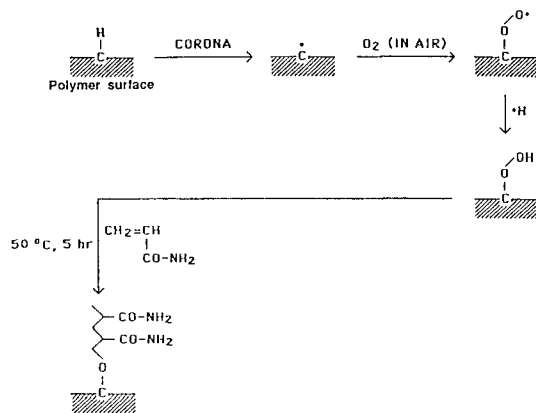


Fig. 3. Proposed mechanism for corona treatment and grafting.

비교해서 물접촉각이 현저하게 감소했지만 코로나 방전출력을 증가시키면 물접촉각은 뚜렷한 변화없이 점진적으로 약간씩 감소하고 있다.

반면 FTIR-ART로 분석해 보면 Fig. 5에 나타난 바와 같이 spectrum상의 1650 cm⁻¹ 근처에서 나타난 흡수대가 amide group의 특성 peak인데 코로나 방전출력이 증가할 수록, 즉 10 watt에서 50 watt로 증가할 수록 amide group peak도 점점 증가하는 모습을 보여준다.

또 Fig. 6은 FTIR-ART spectrum상에 나타난 amide group peak와 고분자표면 자체로부터 생긴 C-H peak 사이의 absorbance ratio로부터 고분자 표면에 도입된 amide group의 상대적인 양을 산출해 낸 것인데, 코로나 방전출력이 증가할 수록 amide group content가 점진적으로 증가함을 볼 수 있다. 따라서, 시료표면에 어느 정도 이상의 acryl amide가 그래프팅 되어 있으면 amide group양이 증가하더

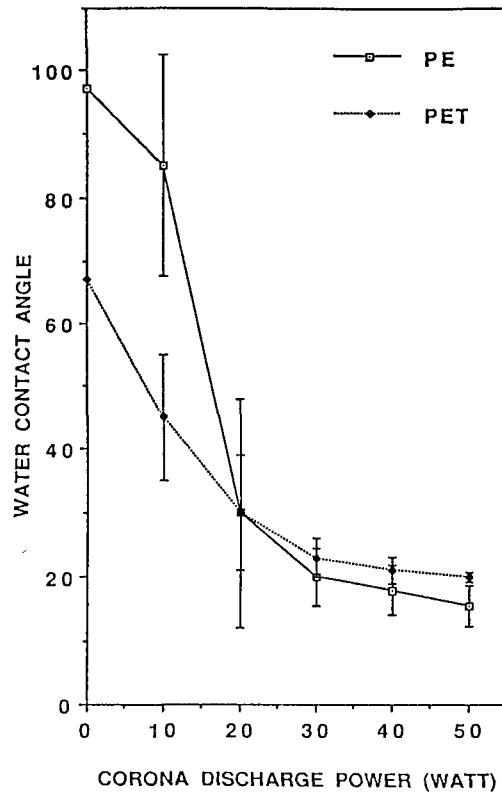


Fig. 4. Water contact angle of corona discharge-and-acryl amide-treated polymer surfaces at different corona power.

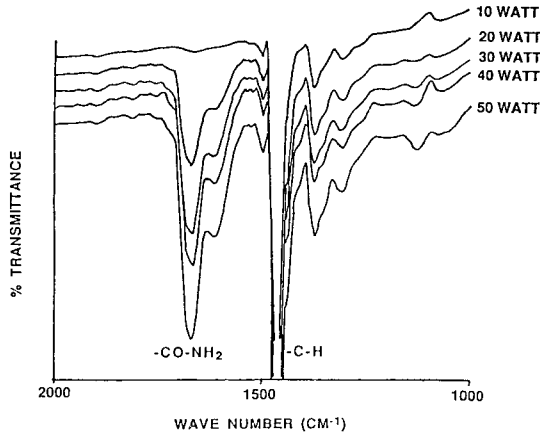


Fig. 5. FTIR-ATR spectra of amide group grafted PE surfaces at different corona power.

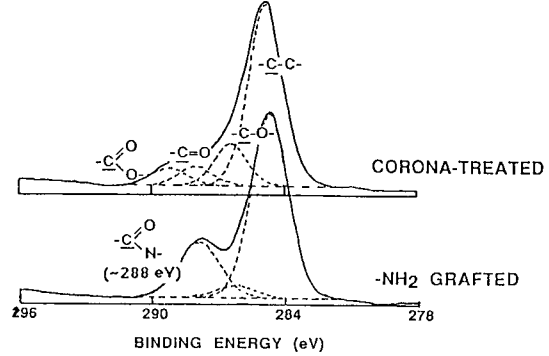


Fig. 7. Comparison of ESCA carbon 1s spectra of amide group grafted surface and corona-treated surface (at corona power 50 watt).

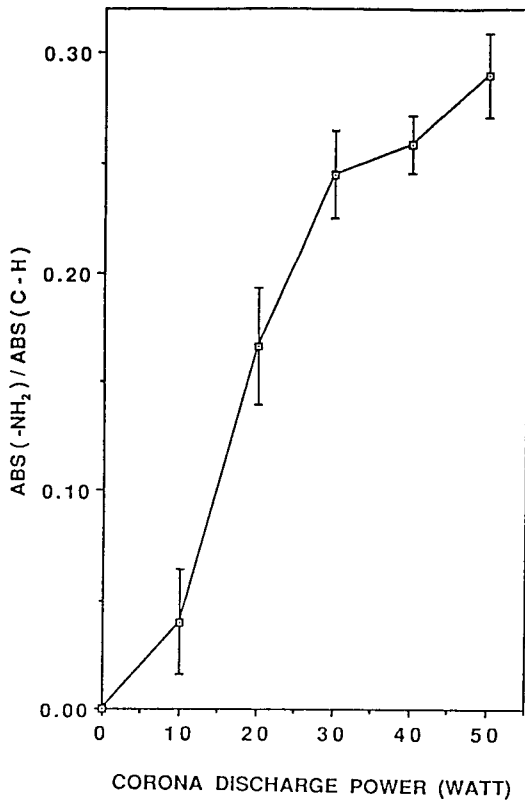


Fig. 6. Absorbance ratio of amide group grafted PE surfaces at different corona power.

라도 물접촉각이 더 이상 감소되지 않는 한계점(물접촉각 약 18~20°)을 갖고 있다고 판단할 수 있다.

Fig. 7은 amide group이 그래프트된 PE표면과

단지 코로나로 방전처리만 해준 PE 표면과는 ESCA carbon 1s spectrum을 비교해서 나타낸 것이다.

코로나 만으로 방전처리해 준 경우에는 산소를 함유하는 여러 가지 작용기들 즉, hydroxyl group, carbonyl group, carboxylic acid 등의 peak가 나타나는데 반해서 acrylamide를 그래프팅한 표면은 binding energy가 약 288 eV인 점에서 amide group의 특성 peak가 크게 나타나는 것을 볼 때 amide group이 확실히 그래프트 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 경시변화

Fig. 8은 단지 코로나로만 처리한 고분자 시료들과 코로나 처리 후 acrylamide를 그래프팅한 시료들의 시간경과에 따른 물접촉각을 측정된 결과이다.

두 경우 모두 처리 직후에는 현저한 wettability를 나타냈지만 코로나로만 처리한 고분자 시료들은 시간이 경과함에 따라 꾸준히 물접촉각도 증가하여 경시변화가 일어났음을 알 수 있다.

이것은 코로나 처리에 의해서 표면에 형성된 산소함유 극성기들이 시간이 경과함에 따라 벌크 안쪽으로 재배열 되기 때문이라고 생각된다. 반면 acrylamide가 그래프팅된 고분자 시료들은 물접촉각을 측정된 결과 PET일 경우 약 일주일 후에 안정화되었고 PE의 경우에는 초기부터 경시변화에 매우 안정된 친수특성을 나타냈다.

이렇게 PET보다 PE표면에서 물접촉각의 경시변

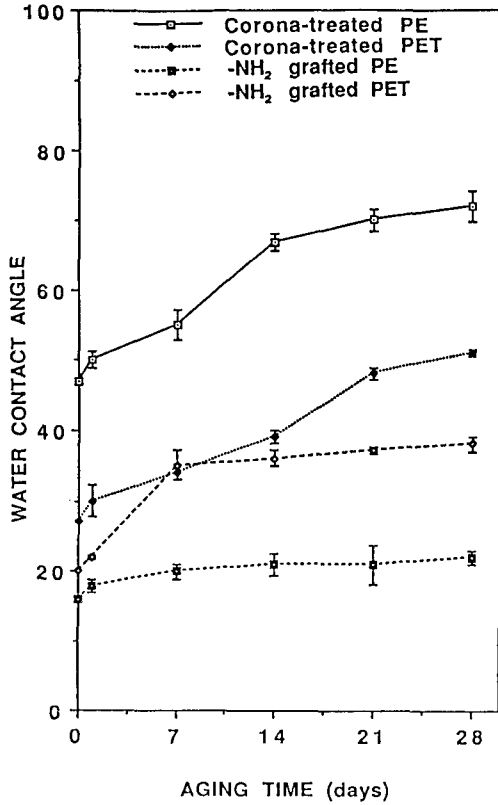


Fig. 8. Changes in water contact angle of corona-treated and amide group grafted polymer surfaces with the different of aging time (at corona power 50 watt).

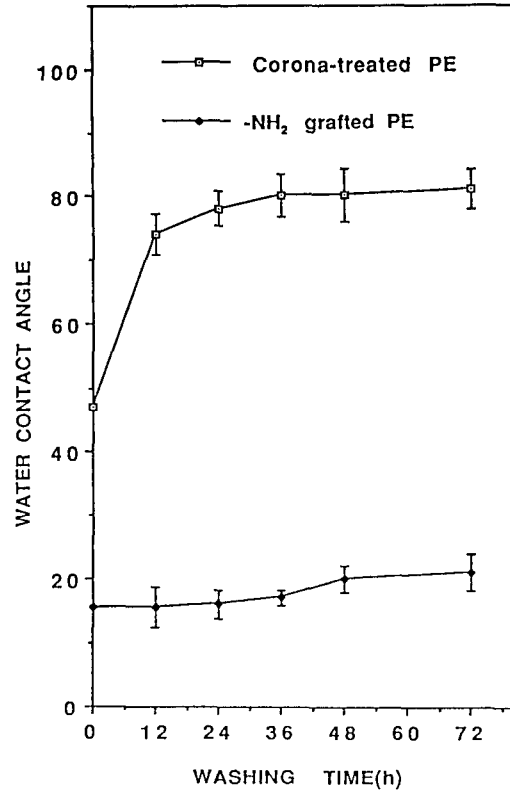


Fig. 9. Changes in water contact angle of corona-treated and amide group grafted PE surface with the different of washing time (at corona power 50 watt).

화가 적은 것은 표면에 형성된 amide group의 표면밀도가 PE표면쪽이 훨씬 크기 때문에 벌크 내부로 재배열 되었다고 추측하게 된다.

Fig. 9는 코로나 처리만해 준 PE film과 코로나 처리 후 acrylamide를 그래프팅한 PE film을 물로 세척한 다음 측정할 물 접촉각 측정값이다.

코로나로만 처리해 준 시료일 경우 하루 정도만 물로 세척해 주어도 물접촉각이 현저하게 증가하면서 다시 소수특성으로 변하는데 반해서 amide group이 그래프팅된 표면은 washing에 대해 매우 안정된 친수특성을 보여주고 있다.

4. 결 론

고분자 표면에 코로나 방전처리한 다음 acryla-

mide를 그래프팅하여 amide group이 그래프팅된 표면을 제조한 다음 코로나 방전출력에 따른 개질 시료의 wettability, 표면화학구조, 경시변화 등을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 코로나 방전처리에 뒤이어서 acrylamide를 그래프팅 했을 때 amide group의 표면밀도가 코로나 방전출력에 따라서 점진적으로 증가했다.
2. Amide group이 그래프팅된 표면의 물접촉각 측정결과 미처리시 보다 접촉각이 현저히 감소했지만 코로나 방전출력 증가에 따라서 뚜렷하게 큰 변화는 없었으며 어느 정도 이상의 amide group이 그래프팅되어 있으면 도입된 amide group량이 증가한다 하더라도 물접촉각은 더 이상 감소되지 않는 한계점(18~20°)을 갖고 있다고 판단할 수 있다.
3. 단지 코로나로만 처리했을 경우 물접촉각이

시간의 경과와 물로 세척했을 경우에 따라 크게 변화했지만 amide group이 그래프트된 고분자 표면은 보다 안정된 친수특성을 나타냈고, 더구나 PET 보다 PE 표면쪽이 훨씬 안정된 친수특성을 보여 주었다.

참고문헌

1. You-Lo Hsieh, Debra A. Timm and Meiping Wu, *J. Polym. Sci.* **38**, 1719 (1989).
2. J.H. Lee, J.W. Park and H.B. Lee, *Polymer (Korea)*, **14**, 646 (1990).
3. M. Morra, E. Occhiello and F. Garbass, *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 504 (1989).
4. Emmanuel C. Onyiriuka, Leroy S. Hersh and William Hertl, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 98 (1991).
5. D.K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 265 (1975).
6. C.Y. Kim, J. Evans and D.A.I. Goring, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1365 (1971).
7. J.H. Lee, G.S. Khang, K.H. Park, H.B. Lee and Joseph D. Andrade, *J. Kosombe (Korea)*, **10**, 43 (1989).
8. J.H. Lee, H.G. Kim, G.S. Khang, H.B. Lee and M.S. Jhon, *J. Colloid Interface Sci.*, **151**, 563 (1992).
9. B. Catoire, P. Bourriot and O. Demuth, *Polymer*, **25**, 766 (1984).
10. L.J. Gerenser, J.F. Elman, M.G. Mason and J.M. Pochan, *Polymer*, **26**, 1162 (1985).
11. D. Briggs, D.G. Rance, C.R. Kendall and A.R. Blythe, *Polymer*, **21**, 895 (1980).
12. M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804 (1986).
13. H. Iwata, A. Kishida, M. Suzuki, Y. Hata and Y. Ikada, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **26**, 3309 (1988).