

〈研究論文(學術)〉

코로나 방전처리와 그래프트 중합에 의한 카르복시산기의 기울기 표면 제조에 관한 연구

김형우 · 이문철* · 박병기

전북대학교 공과대학 섬유공학과
*경성대학교 이과대학 의류학과
(1994년 1월 31일 접수)

Study on the Gradient Surface of Carboxylic Acid Group Using Corona Discharge Treatment and Subsequent Graft Polymerization

Heoung Woo Kim, Mun Cheul Lee* and Pyong Ki Pak

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea

**Department of Clothing and Textiles, Kyung Sung University, Pusan 608-736, Korea*

(Received January 31, 1994)

Abstract—Carboxylic acid group gradient surface where the density of carboxylic acid groups changes gradually along the sample length was prepared.

Carboxylic acid group gradient surface was produced by the treatment of low density polyethylene sheet using a corona with gradually increasing power, followed by the graft polymerization of acrylic acid.

The prepared gradient surface was characterized by the measurement of water contact angle, Fourier-transform infrared spectroscopy in the attenuated total reflectance mode, and electron spectroscopy for chemical analysis.

1. 서 론

최근에 저온 플라즈마를 이용하여 고분자 재료의 벌크성질을 변화시키지 않고 재료의 극 표면층만 효율적으로 개질시켜 젖음성(wettability), 접착성, 도장, 인쇄성, 염색성, 생체적합성 등 각종 표면기능을 개선하거나 새로운 기능을 부여하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁷⁾. 이러한 고분자 재료의 표면성질을 체계적으로 연구하기 위해서는 재료의 표면성질이 서로 조금씩 다른 수 많은 시료가 필요하게 된다.

특히 이러한 연구에서는 표면성질이 조금씩 다른 일련의 시료를 따로 따로 준비해야 되기 때문에

시간이 많이 걸릴 뿐만 아니라, 각 시료들을 준비하는 과정에서 상당한 오차를 유발할 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 한 고분자 시료속에서 표면성질이 점진적으로 변하는, 즉 gradient surface를 제조해 사용함으로써 고분자 표면성질의 변화를 체계적으로 연구하고자 하였다.

Gradient surface에 관한 연구는 Elwing⁸⁻⁹⁾등에 의해 최초로 wettability gradient surface가 제조되어 재료 표면의 친수성 변화에 따른 단백질 흡착 현상을 연구하였고, Pitt¹⁰⁻¹¹⁾등도 플라즈마 방전장치를 이용해서 wettability gradient surface를 만들고 단백질 흡착 현상을 연구하였다. 또 Lee¹²⁻¹³⁾등은 수증기 분위기 하에서 플라즈마 방전장치를 이

용하여 수산기 밀도 기울기가 생성된 고분자 표면을 제조한 다음 물성을 평가 했으며, 세포부착 및 증식 현상을 연구했다.

본 연구에서는 고분자 시료 표면에 gradient surface를 제조하기 위하여 저기압 하에 행하는 글로우 방전(glow discharge)대신 대기압하에서 처리하는 코로나 처리를 이용했기 때문에 훨씬 수월하게 시료를 처리할 수 있었다. 코로나 방전(corona discharge)장치를 이용하여 한 고분자 시료 표면에 코로나 방전 출력을 점진적으로 증가시키면서 처리한 다음 acrylic acid 모노머를 그래프팅해 주므로서 carboxylic acid group gradient surface를 제조하고 이들 표면을 물에 대한 접촉각을 측정, FTIR-ATR, ESCA 등을 이용하여 변화된 표면의 화학적 구조를 조사하였다.

Carboxylic acid group gradient surface는 고분자 표면의 carboxylic acid 밀도 변화에 따른 중금속 등 metal ion의 binding capacity를 체계적으로 연구 할 수 있기 때문에 ion exchange column 개발이나 중금속 오염으로 인한 공해 문제 해결 등에 많은 잠재적 응용성을 갖고 있다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

Carboxylic acid group gradient surface를 제조하기 위해서 사용한 고분자 시료는 첨가제가 전혀 함유되어 있지 않은 low density polyethylene (LDPE)sheet(250~300 μ m thick, 한양화학)이었다.

PE sheet는 5.0 \times 7.0cm의 크기로 잘라 ethanol속에서 2회 각각 30분씩 초음파 세척기로 세척하고 다시 ethanol로 여러번 헹구어 낸 다음 실온에서 진공 건조하였다.

이들 시료표면을 위와 같이 처리한 다음 ESCA로 분석한 결과 오염되지 않은 깨끗한 상태임을 확인하였다.

코로나 처리 후 크라프트 중합용으로 사용한 acrylic acid(Junsei Chemical Co., 99%, liquid)는 50 $^{\circ}$ C에서 감압 증류하여 정제한 다음 사용하였다.

2.2 코로나 방전 처리

깨끗하게 처리된 PE sheet들을 gradient surface 제조용 코로나 방전 장치로 처리하였다(Fig. 1).

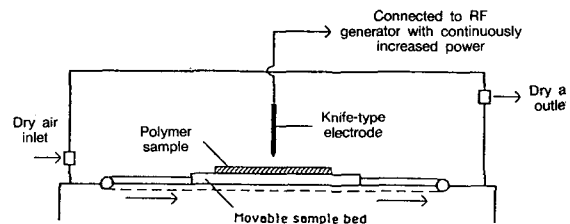


Fig. 1. Schematic diagram showing corona discharge apparatus for the preparation of gradient surfaces.

코로나 방전장치는 gradient surface를 제조하기 위해서 두 부분, 즉 알루미늄 재질의 칼날 형태 전극과 실리콘 고무로 씌워진 철제시료대를 갖고 있다.

칼날 형태의 전극은 radio-frequency(RF) generator에 연결되어 코로나 power가 motor drive에 의해 점진적으로 증가하게 되어 있고, 시료대는 황축을 따라 일정한 속도로 움직일 수 있게 되어 있다.

Carboxylic acid group gradient surface를 제조하는데, 우선 clean 처리된 PE sheet를 시료대에 올려놓고, 내부에 dry air를 20 ℓ /min의 속도로 흘러 보내주었다.

시료대가 1.0cm/sec의 속도로 이동함과 동시에 전극으로부터 코로나가 방전되고, 이때 방전되는 코로나 출력은 100kHz 상태에서 10watt로부터 35 watt까지 점진적으로 증가되도록 조절하였다.

시료도 역시 5초 동안에 길이 5cm, 즉 1cm/sec의 속도로 처리되게 조절하였다.

2.3 그래프트 중합(graft polymerization)

코로나 출력을 점차로 증가시키면서 방전처리한 PE sheet는 곧바로 acrylic acid 용액내에 침지시킴으로서, 코로나 방전에 의해서 PE sheet 표면에 단계적으로 밀도가 증가된 peroxide radical들과 모노머가 반응하여 -COOH group의 표면밀도도

단계적으로 증가되는 gradient surface를 제조하였다.

우선 acrylic acid 모노머는 초 순수를 사용해서 10% 용액으로 만들어 준 다음 질소 가스로 30분간 purging시켜 주었다.

코로나 방전처리한 PE sheet를 곧바로 이 용액 내에 투입하고 계속 질소로 purging시켜 주면서 70°C에서 1시간 반응시켰다.

반응이 끝난 시료의 표면에 부착된 homopolymer를 제거하기 위해서 70°C로 24시간 세척해 주었다.

2.4 Carboxylic acid group gradient surface의 물성 평가

-COOH group이 그래프트된 시료의 표면은 물 접촉각 측정, Fourier transform infrared spectroscopy in the attenuated total reflectance mode (FTIR-ATR), Electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA) 등을 활용해서 분석했다.

재료표면의 친수성을 나타내는 척도인 물 접촉각은 contact angle goniometer(model 100-0, Rame-Hart, Inc., U.S.A)를 이용해서 코로나 처리 및 그래프팅 처리된 PE sheet 표면에 일정 간격으로 일정량(1μℓ)의 초 순수를 떨어뜨리고 그 때 표면과 물방울이 이루는 각도로 측정하였다.

-COOH group이 그래프트된 PE sheet 표면의 화학적 구조 변화는 FTIR-ATR에 의해 분석했다. KRS-5 reflection element가 부착된 Digilab FTS 80 spectroscope(Bio-Rad, U.S.A)를 이용해서 그래프팅 처리된 PE sheet의 코로나 출력이 증가한 방향에 따라 5등분하여(1cm×5cm) 절단하고, 각각을 다시 반으로 잘라(0.5cm×5cm) reflection element에 코로나 처리 부분이 마주 보도록 부착시킨 다음 FTIR-ATR spectrum을 측정했다. 또 표면의 화학적 구조 변화는 ESCA(ESCALAB MK II, V. G. Scientific Co., U.K.; Al kα at 1487 eV; 300 watt at the anode)를 사용해서 더 상세하게 분석했다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 코로나 방전 처리된 PE sheet 표면의 물 접촉각 측정결과이다. 코로나 처리된 PE 표면들을 눈으로 보았을 때 처리되지 않은 표면들과 차이점을 발견할 수 없었지만, 물 접촉각 측정결과 처리되지 않은 쪽(position 0cm)에서부터 코로나 방전출력이 점차 증가된 쪽으로 갈수록 물 접촉각은 점차 감소하여 표면에서 wettability gradient가 형성 되었음을 확인할 수 있었다. 코로나 처리된 표면의 물 접촉각이 감소하는, 즉 친수성이 증가하는 것은 PE 표면에 코로나가 방전되면 hydrocarbon backbone으로 부터 carbon radical들이 형성되고, carbon radical들은 공기중의 산소와 순간적으로 결합하므로서 peroxide radical을 경유하여

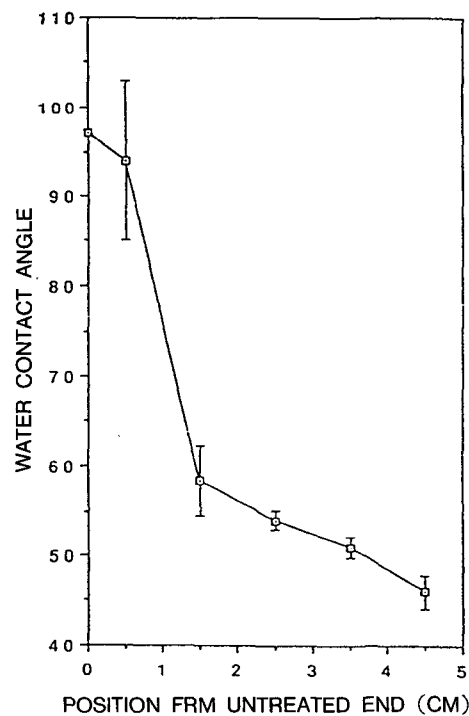


Fig. 2. Changes in water contact angle of corona-treated PE surface along the sample length. Sample numbers, n= 11.

hydroperoxide를 형성한다.

표면에 형성된 peroxide들은 불안정하기 때문에 산소-산소 결합이 분해되면서 다시 공기중의 산소와 여러가지 형태로 결합하여 산소를 함유하는 작용기들(hydroxyl group, ether, ketone, aldehyde, ester, carboxylic acid 등)을 표면에 형성시킨다¹⁴⁻¹⁵⁾.

PE 표면에 형성되는 산소함유 작용기 들은 코로나 출력증가와 함께 증가하여 Fig. 2에 나타난 것과 같이 표면에 wettability gradient를 형성시켰다.

Fig. 3은 PE sheet 표면에 코로나 방전처리하고 뒤이어 acrylic acid 모노머를 그래프팅 했을 때 나타나는 반응 mechanism을 보여주는 것으로서, 코로나 방전처리된 PE 표면은 불안정한 peroxide 들이 형성되는데, 이것을 곧바로 acrylic acid 용액에 넣어 주면 반응되는 동안에 이들 모노머들의 이중결합이 깨지고 peroxide의 산소-산소 결합이 분해되면서 형성된 radical 들과 결합하여 -COOH group이 PE 표면에 그래프팅 된다.

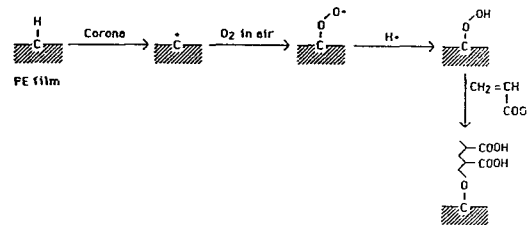


Fig. 3. Possible mechanism for the formation of -COOH group-grafted surface by corona discharge treatment followed by the graft polymerization.

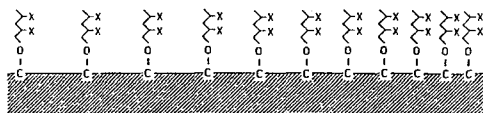


Fig. 4. Schematic diagram showing carboxylic acid group gradient produced on polymer surfaces(X represent, -COOH).

Fig. 4는 코로나 방전출력을 점차로 증가시키면서 PE sheet 표면을 처리해 주었을 때 표면에 형성되는 peroxide radical들이 점진적으로 증가하게 되고, 뒤이어 acrylic acid 모노머를 그래프팅했을 때 -COOH group의 표면밀도가 단계적으로 증가하는, 즉 carboxylic acid group의 gradient surface가 형성된 모습을 보여주고 있다.

Fig. 5는 코로나 방전처리한 PE 표면에 acrylic acid를 그래프팅시켜 얻은 carboxylic acid group gradient surface의 물 접촉각 측정결과를 나타낸 그림이다. Carboxylic acid를 그래프팅한 표면은 물 접촉각이 미처리시보다 현저히 감소하였지만 코로나 방전출력에 따라서 뚜렷한 변화를 나타내지 않고 있다.

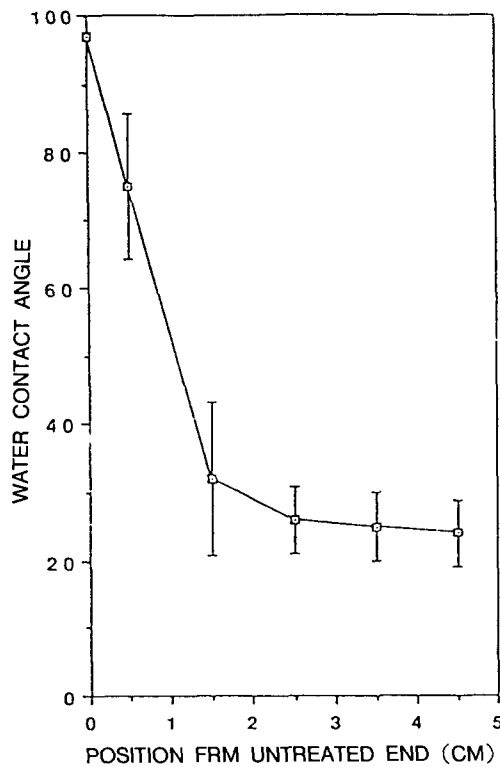


Fig. 5. Changes in water contact angle of carboxylic acid-grafted PE surface along the sample length. Sample numbers, n=7.

Fig. 6은 carboxylic acid group gradient surface의 FTIR-ATR spectrum이다. Position 0.5cm에서 4.5cm로 갈수록, 즉 PE 표면에 방전되는 코로나 출력이 증가할 수록 carbonyl peak($\sim 1710\text{cm}^{-1}$)가 점차적으로 증가하고 있다.

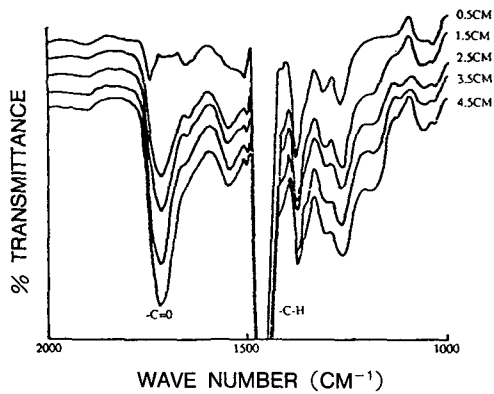


Fig. 6. FTIR-ATR spectra of carboxylic acid group-grafted PE gradient surface along the sample length. Numbers labeled on the spectra(0.5cm to 4.5cm) represent the sections from the untreated end of the gradient surface.

Fig. 7은 -COOH group이 그래프팅된 PE 표면의 상대적인 carbonyl group 양을 비교하기 위해서 FTIR-ATR상에 나타나는 carbonyl peak와 PE 표면 자체로부터 C-H peak($\sim 1465\text{cm}^{-1}$)의 absorbance ratio를 나타낸 것인데, 코로나 방전출력이 증가된 쪽으로 갈 수록 carbonyl group content가 점차적으로 증가되었음을 볼 수 있다. 즉, carboxylic acid group gradient surface가 형성되었음을 나타내고 있다. 따라서 시료 표면에 어느 정도 이상의 carboxylic acid가 그래프팅 되어 있으면 -COOH group양이 증가하더라도 물 접촉각은 더 이상 감소되지 않아 한계점이 존재한다고 판단된다.

FTIR-ATR결과로 부터 carboxylic acid group gradient surface의 -COOH group 분포 변화를 carbonyl peak에 의해서 분석했는데, carboxylic acid group gradient surface의 화학적 구조를 확

인하기 위해서 ESCA로 좀 더 구체적인 분석을 행했다.

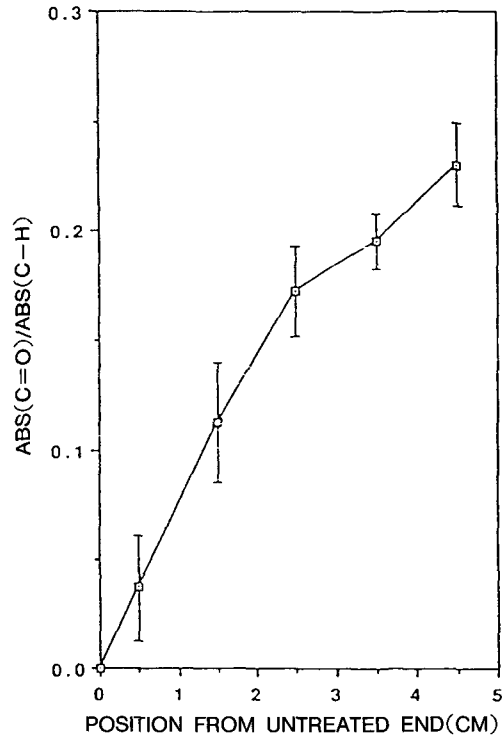


Fig. 7. Absorbance ratios calculated from FTIR-ATR spectra of carboxylic acid group gradient PE surfaces along the sample length. Sample numbers, $n=3$.

Fig. 8은 carboxylic acid group gradient surface의 position 4.5cm 근처를 ESCA carbon 1S spectrum에 의해서 코로나로 만 방전처리해 준 같은 위치의 PE 표면과 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 단지 코로나로 만 방전처리해 주었을 경우 산소를 함유하는 여러가지 functional group 들, 즉 hydroxyl, carbonyl, carboxyl group 등과 같은 peak 들이 나타나는 반면에 carboxylic acid를 그래프팅해 준 표면은 binding energy가 약 289eV인 부근에서 -COOH group의 특성 peak가 크게 나타나는 것을 볼 때 -COOH group이 그래프팅 되었음을 확인할 수 있었다.

Carboxylic acid를 그래프팅해 준 표면에서 bin-

ding energy가 약 286.6eV인 부근에 조그만하게

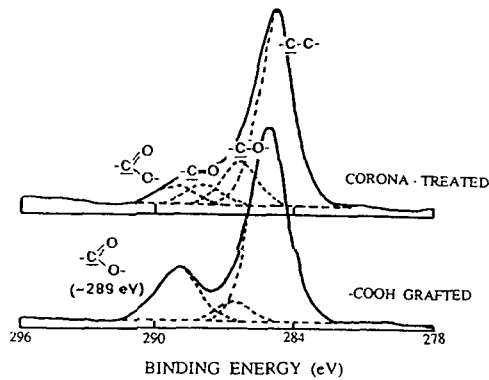


Fig. 8. Comparison of ESCA carbon 1S spectra of Carboxylic acid group gradient PE surface and corona-treated gradient PE surface(at position 4.5cm).

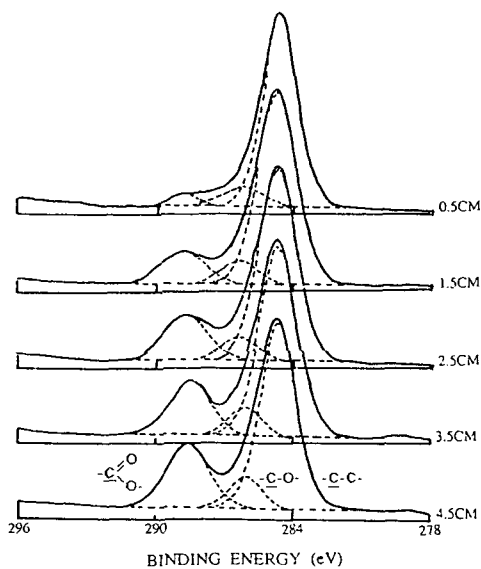


Fig. 9. ESCA carbon 1S spectra of carboxylic acid group-grafted PE gradient surface along the sample length. Numbers labeled on the spectra(0.5cm to 4.5cm) represent the sections from the untreated end of the gradient surface.

나타나는 peak는 코로나 방전시 형성된 peroxide가 분해되면서 carboxylic acid와 결합된 탄소-산소 single bond에 의해 나타나는 peak라고 추정된다.

Fig. 9는 carboxylic acid group gradient surface의 ESCA carbon 1S spectrum을 나타낸 그림이다. Position 0.5cm에서 4.5cm로 갈 수록, 즉 PE 표면에 방전되는 코로나 출력이 증가할 수록 -COOH group의 특성 peak(binding energy, ~289eV)가 점차적으로 증가함을 보여주고 있어서 -COOH group의 표면 밀도가 기울기를 갖고 증가한 carboxylic acid group의 gradient surface가 형성되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

PE sheet 표면에 코로나 방전출력을 단계적으로 증가시켜 처리한 다음 acrylic acid 모노머를 그래프팅해 주므로서 한 시료 표면에 -COOH group의 표면 밀도가 단계적으로 증가한 carboxylic acid group gradient surface를 제조하였다.

이렇게 제조된 시료의 물성을 물 접촉각 측정, FTIR-ATR, ESCA 등을 통해 연구 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Carboxylic acid group gradient surface의 물 접촉각 측정결과 미 처리시보다 접촉각이 현저히 감소했지만 코로나 방전출력 증가에 따라서 뚜렷하게 큰 변화는 없었으며 어느 정도 이상의 -COOH group이 그래프팅 되어 있으면 -COOH group양이 증가하더라도 물접촉각은 더 이상 감소되지 않는 한계점이 존재하였다.

2. FTIR-ATR과 ESCA로 분석한 결과 코로나 방전처리한 다음 acrylic acid를 그래프팅했을 때 -COOH group의 표면 밀도가 본 실험과 같은 100 kHz, 10watt~35watt조건에서는 코로나 방전출력에 따라서 점차적으로 증가했다.

참 고 문 헌

1. W. R. Gombotz, W. Guanghui, and A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 91(1989).
2. T. Masuda, M. Kotoura, K. Tsuchihara, and T.

- Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 423(1991).
3. D. S. Everhart and C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **53**, 665(1981).
 4. J. Ryu and T. Wakida, *Textile Res. J.*, **61**, 595 (1991).
 5. Z. F. Li and A. N. Netravali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 319(1992).
 6. M. R. Wertheimer and H. P. Schreiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2087(1981).
 7. C. N. B. Tran and D. R. Walt, *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 373(1989)
 8. H. Elwing, S. Welin, A. Askendal, U. Nilsson, and I. Lundstrom, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 203(1987).
 9. H. Elwing, A. Askendal, and I. Lundstrom, *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**, 1023(1987).
 10. W. G. Pitt, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 223 (1989).
 11. C. G. Golander and W. G. Pitt, *Biomaterials*, **11**, 32(1990).
 12. J. H. Lee, J. W. Park, and H. B. Lee, *Polymer (Korea)*, **14**, 646(1990).
 13. J. H. Lee and H. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **16**, 680(1992).
 14. H. Iwata, A. Kishida, M. Suzuki, Y. Hata, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **26**, 3309 (1988).
 15. M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804(1986).