

〈研究論文(學術)〉

## Corona방전처리에 의한 PVC film의 대전방지 가공

허만우 · 이창재 · 김성일 · 강인규\* · 이두현\* · 양희삼\*\* · 김삼수\*\*\*

경일대학교 섬유공학과, \*경북대학교 고분자공학과

\*\*금오특수플라스틱, \*\*\*영남대학교 섬유공학과

(1998년 3월 31일 접수)

## Antistatic Finishing of PVC Film Treated with Corona Discharge

Man Woo Huh, Chang Jae Lee, Sung Il Kim, Inn Kyu Kang\*,  
Doo Hyun Lee\*, Hee Sam Yang\*\*, Sam Soo Kim\*\*\*

*Dept. of Textile Eng., Kyungil Univ., Kyungsan, Korea*

*\*Dept. of Polymer Sci., Kyungpook National Univ., Taegu, Korea*

*\*\*Kumoh Plastics Co., Chilgok, Korea*

*\*\*\*School of Textile Engineering, Yeungnam Univ., Kyungsan, Korea*

(Received March 31, 1998)

**Abstract**— Polyvinyl chloride (PVC) sheets were treated with corona discharge to produce peroxy radicals on the surfaces. The peroxy radicals formed on the PVC surfaces were subsequently used as initiators for the graft polymerization of acrylic acid or acrylamide in an aqueous solution. Introduction of acrylic acid and acrylamide on the PVC sheet could be confirmed by the observation of carbonyl and primary amine absorptions based on carboxylic acid and amide, respectively. The water contact angle(90°) of PVC sheet was constant, irrespective of time, while corona-treated and functional monomer-grafted PVCs were slowly increased with time, showing the rearrangement of surface polar groups in air condition. The water contact angle of PVC sheet(90°) was decreased by corona treatment(78°), and further decreased by the grafting of acrylic acid(55°) and acrylamide(56°), indicating increased hydrophilicity of the modified surfaces. The half-life periods of surface voltage on acrylic acid- (62 sec) and acrylamide-grafted PVC (147 sec) were significantly decreased when compared to those on PVC (3,115 sec) and corona-treated PVC (463 sec). These results mean that acrylic acid- and acrylamide-grafted PVCs could be used as the antistatic sheets.

### 1. 서 론

생활이 풍족하여짐에 따라 레저나 스포츠 등 소

비자들의 활동이 확대되고 직업이나 생활양식이 다  
양화됨에 따라 요구되는 소재의 기능도 다양해지고,  
고도의 품질을 요구하게 되었다. 따라서 기능성과

감성을 지닌 소재 개발의 필요성이 점차 커지고 있으며, 섬유의 이용도를 증대시키고 고분자 재료의 부가 가치를 증대시키기 위한 측면에서는 섬유제품으로는 사용되지 않지만 산업자재용으로 사용되는 여러 가지의 고분자제품도 성능을 개선하거나 새로운 기능을 부여하는 기술의 개발이 필요하다.

최근 두가지 이상의 서로 다른 특성을 가지는 재료를 거시적으로 결합하여 하나의 특징을 갖추어서 구성성분의 특징이 발현되는 복합재료도 고분자의 이용도 증대 측면에서 많은 역할을 담당하고 있다.

Poly vinyl chloride (PVC)는 내화학성이 우수하고, 난연성을 가지고 있을 뿐만 아니라 가소제, 열안정제, 충전제 등과 같은 다양한 첨가제들과 혼합성이 있으며, 다른 고분자 물질들과 잘 섞이므로 대단히 광범위하게 사용되는 대표적인 범용수지중의 하나이다. 그러나 PVC의 이론적인 용점은 220°C이나 그 보다 훨씬 낮은 온도인 100°C에서부터 열분해를 시작하여 자외선에 의해서도 노화를 일으키며, 흡습성이 적은 단점을 가지고 있다.

최근 정밀 반도체부품의 수요가 급격히 증가함에 따라 정밀 반도체부품 포장용 플라스틱의 수요도 증가하고 있는 실정이다. PVC sheet를 정밀전자·기계부품 포장재로 사용할 경우 흡습성이 적으므로 작은 먼지 등의 유입으로 부품의 기능을 저하시킬 우려가 있기 때문에 대전방지를 위한 처리가 필요하다. 일반적으로 대전방지가공시 화학적인 방법으로 처리하면 PVC 고유의 물성에 영향을 끼칠 우려가 있고 내구성이 우수하지 못하다<sup>1)</sup>. 그래서 최근에는 고분자의 표면을 개질하여 고유물성을 그대로 유지하면서 내구성이 우수한 고기능성 표면성질을 나타내도록 하는 개질방법이 크게 주목을 받고 있다.

이러한 고분자 표면 개질법으로서는 여러 가지 방법들이 개발되어 있으며, 그 중 일반적으로 많이 이용되는 방법은 약품처리법<sup>2)</sup>, 자외선 조사법<sup>3)</sup>, 플라즈마방전 처리법<sup>4)</sup>, 그래프트 중합법<sup>5-7)</sup> 등을 들 수 있다. 약품처리법은 산화력이 강한 약품을 사용하여 고분자 표면에 극성기를 도입함으로써 고분자 표면의 젖음성, 접착성 등과 같은 표면기능을 부여하는 방법이며, 자외선 조사법은 자외선을 공기분위기에서 고분자 표면에 조사하면 산화작용에 의해서 고분자 표면에 산소기를 생성시킴으로써 표면기

능을 향상시키고자하는 방법이다. 또한 플라즈마방전 처리법은 낮은 압력하에서 행하는 글로우방전<sup>8-10)</sup>과 저전류밀도 및 대기압 부근에서 행하는 코로나방전<sup>8-11)</sup>으로 나눌 수가 있으며, 특히 코로나방전 처리법은 그 적용대상의 다양성, 간편성 그리고 효과의 유용성 때문에 가장 주목을 받고 있는 표면 개질법의 하나이다.

본 연구에서는 정밀전자·기계부품 포장재로 사용되는 PVC에 대전방지성능을 부여시켜 정밀 반도체 부품의 품질유지 및 안전한 보관을 가능케하기 위하여, PVC sheet에 코로나방전 처리하여 표면에 peroxide기를 도입<sup>5-7)</sup>한 후 이를 개시점으로 하여 acrylic acid 및 acryl amide를 각각 그래프트 중합시켰다. 그리고 이들 표면 관능기의 도입은 FTIR-ATR로 확인하고, 접촉각 측정, 대전압 측정 등을 행하여 대전방지성능을 검토하였다

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시판 PVC sheet(한양화학(주), 두께 600μm)를 증류수 및 계면활성제로 10분간 초음파 세척하고 다시 5분간 증류수로 초음파 세척하여 하루동안 건조시켜 시료로 사용하였고, 모노머인 아크릴산과 아크릴 아마이드는 일본 Junsei사제를 그대로 사용하였고, 그래프트 반응시에 사용한 redox환원제는 Kanto사의 제품을 사용하였다.

### 2.2 코로나 방전장치 및 방전처리

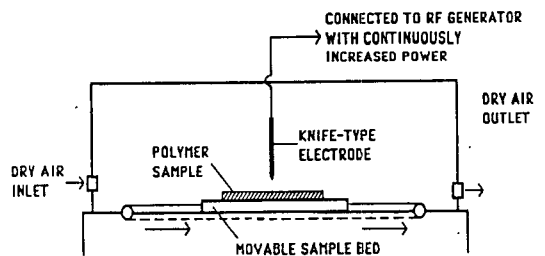


Fig. 1 Corona discharge apparatus.

코로나 방전처리 장치를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 코로나 방전장치는 방전부와 시료이송부로

크게 나눌 수 있다. 방전부는 칼날형태의 전극이 RF generator (100kHz)로 연결되어 있고, 시료이송부는 실리콘고무로 씌워진 iron sample bed가 모터에 의해 일정한 속도로 횡축으로 구동되어지도록 구성 되어 있다. 시료의 표면으로부터 방전날까지의 높이는 0.5mm에서 3mm까지 변화시키면서 방전조건을 조사하였다. 높이가 낮은 경우 시료표면이 연소되었고 너무 높은 경우는 육안으로 관찰했을 때 방전이 원활히 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 방전 중 그 높이를 1.5mm로 일정하게 유지하였다. Sample이 bed에 밀착될 수 있도록 접촉태양등으로 단단히 고정시켜서 sample bed가 일정한 속도로 횡축으로 이동함과 동시에 코로나가 방전되도록 하였다. 방전높이를 1.5mm로 하고 전압을 5.5~8.0kV로 변화시켜 실험을 수행한 결과 6kV 이하에서는 방전이 잘 이루어지지 않았고 8.0kV 이상에서는 필름이 연소하였다. 따라서 본 연구에서는 방전 출력을 7.0, 7.5 kV 두 조건으로 하였다. 방전시 방전 칼날 주위를 건조공기로 포화시키기 위해서, 압축 공기를 두 개의 칼습관을 통과시킨 후 공급하였다.

### 2.3 아크릴산 및 아크릴아마이드의 그래프트 중합

본 연구에서는 상온에서 비교적 빠른 속도로 라디칼을 생성시켜 중합을 개시 할 수 있고, 열에 의한 PVC 투명도의 변화를 최소화할 수 있으며, 단일 중합체의 생성도 최대한 줄일 수 있도록 산화환원 개시에 의한 표면 그래프트 중합법을 행하였다. 반응조에 10wt% 아크릴산 및 아크릴아마이드 수용액 (각각 150ml)을 채운 다음 건조질소로 30분간 bubbling하여 용액중의 산소를 제거하고, PVC sheet (100mm×130mm)를 넣어 진공펌프를 이용하여 반응조 속의 공기를 제거하고 개시제  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  4g을 첨가하여 상온에서 소정의 시간동안 그래프트 중합을 행하였다. 그래프트 중합된 PVC sheet는 표면에서 물리적으로 흡착된 아크릴산 단독 중합체를 제거하기 위하여 증류수로 세척한 후 계면활성제 0.1wt% 함유하는 증류수에 넣고 30분간 초음파 처리하였다. 그 후 증류수로 10분간 다시 초음파 처리하여 진공건조기 내에서 24시간 건조시켰다.

### 2.5 표면분석

PVC sheet에 도입된 관능기들의 표면을 분석하기 위해서 FTIR-ATR (Midak FT-IR, ZeSe crystal)을 사용하였다.

### 2.6 접촉각 측정

Contact angle goniometer (Model 100-1, Ramehart, Inc., USA)를 사용하여 실온에서 각 시료의 위치를 바꾸면서 5번 이상 측정하여 그 평균값을 취하여 물의 접촉각으로 사용하였다.

### 2.7 표면대전압 측정

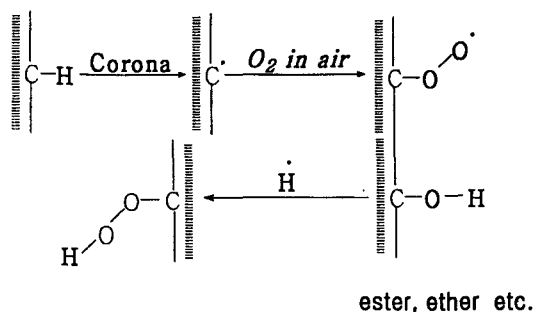
시료의 표면전하의 반감시간은 Static Honestmeter (Shishido Electrostatic, Ltd., Japan)를 사용하여 인가전압 10kV로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 코로나 방전에 의한 PVC sheet 표면의 수 접촉각의 변화

고분자필름 표면을 코로나 방전 처리하게 되면 고분자표면의 화학결합이 절단되어 라디칼이 생성되고 이것은 다시 공기중의 산소 또는 수분과 반응하여 peroxide를 거쳐서 hydroperoxide를 생성하게 된다<sup>12),13)</sup>.

Scheme 1은 PVC sheet를 코로나 방전처리 했을 때 생성되는 과산화물을 나타내었다.



Scheme 1 Generation of peroxides on PVC sheet by corona discharge.

PVC sheet에 방전 출력을 각각 7.0, 7.5kV로 하여 코로나방전 처리하여 표면에 과산화물을 생성시켜 경과시간에 따른 물접촉각 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 코로나처리 PVC sheet의 물접촉각은 경과시간이 길어짐에 따라 초기에는 급격히 증가하다 수시간후 부터는 완만하게 증가하였다. 또한 방전출력이 큰 경우 약간 낮은 물접촉각을 나타내고 있다. 이러한 현상은 PVC sheet 표면에 생성된 라디칼이 시간이 경과함에 따라 분해 또는 재결합하고 표면분자의 재배열이 일어나 PVC 중의 소수성 그룹이 표면층에 노출되어 친수성이 감소하기 때문이라 생각되며<sup>14, 15)</sup>, 방전출력이 7.0 kV보다 7.5 kV일 경우가 표면에 친수성인 과산화물이 상대적으로 많이 생성되었기 때문이라 생각된다. 따라서 이러한 소수성 회복 경향성을 최소화하고 그래프트중합의 개시점이 되는 과산화물의 감소를 최소화하기 위하여 코로나방전처리 직후 아크릴산 및 아크릴 아마이드 그래프트 중합을 하였다.

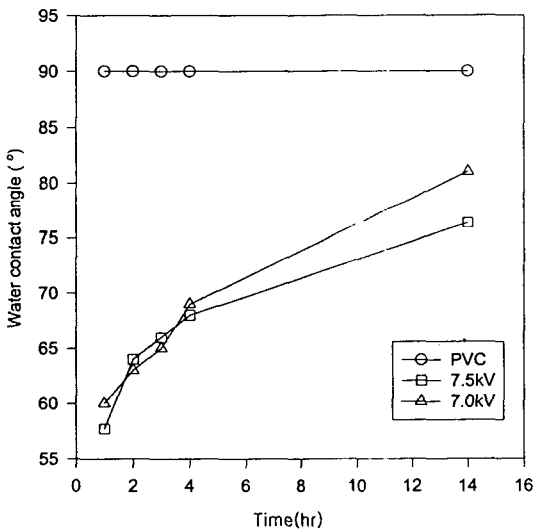
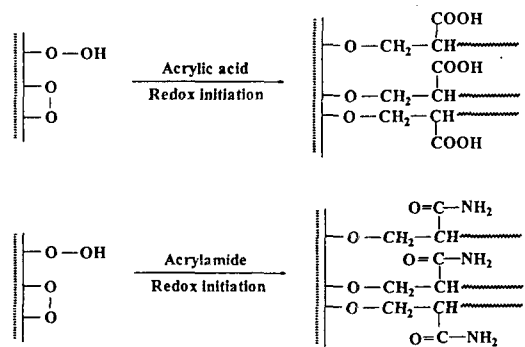


Fig. 2 Water contact angle of corona discharge-treated PVC sheet as a function of time.

### 3.2 그래프트 중합

일반적으로 방전처리에 의하여 고분자표면에 생성된 과산화물을 개시점으로 하여 그래프트중합시키는 방법은 과산화물을 열에 의하여 분해시켜 중합을 개시시키는 방법과 환원제를 투입하여 낮은 온도에서 과산화물을 분해시켜 중합을 개시시키는 방법 등이 있으나, 열중합일 경우 비교적 높은 온

도에서 장시간 중합시켜야 하므로 고분자 고유의 물성에 영향을 줄 수 있고, 또한 PVC일 경우는 중합온도에서 확산에 의한 물분자의 침투 또는 고분자 사슬의 결정화가 진행되어 PVC sheet의 투명도가 크게 저하되는 문제점이 있을 수 있다. 뿐만 아니라 이 온도에서는 과산화물(peroxide)이 없어도 단량체들 스스로가 열중합하여 단일중합체를 다량 생성시켜 반응 후 이들의 제거도 어렵게 된다. Scheme 2는 PVC sheet 표면에서의 아크릴산 및 아크릴아마이드 그래프트 중합을 나타내고 있다.



Scheme 2 Graft polymerization of monomers on corona discharge-treated PVC sheets.

### 3.3 FT-IR-ATR에 의한 표면분석

PVC sheet 표면에 아크릴산 및 아크릴아마이드를 그래프트 중합시키고 표면에 도입된 작용기를 분석하기 위하여 FT-IR-ATR을 이용하여 분석한 spectra를 Fig. 3에 나타내었다.

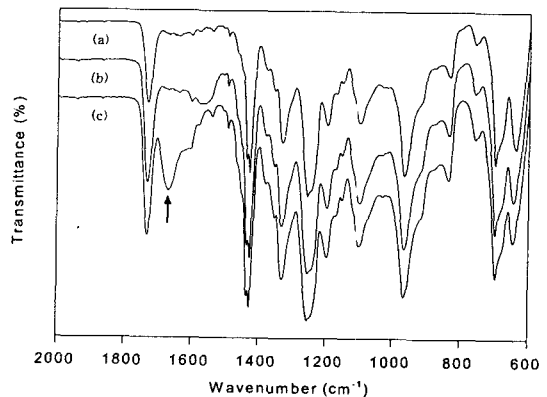


Fig. 3 FT-IR-ATR spectra of PVC and surface modified PVC sheets (a) PVC, (b) acrylic acid-grafted PVC, (c) acrylamide-grafted PVC.

Fig. 3의 FT-IR-ATR spectra에서 알 수 있는 바와 같이 PVC sheet는  $1730\text{cm}^{-1}$  부근에 카르보닐에 기인하는 피크가 나타나고 있다. 이것은 첨가된 가소제와 같은 에스테르형 첨가체에 기인하는 곳으로 생각된다. 아크릴산이 그래프트된 (b)의 경우는  $\nu_{\text{C=O}}$ 가 (a)보다 상대적으로 큰 흡수대를 나타내고 있으나 에스테르형 첨가제의 흡수와 중첩되어 도입된 아크릴산을 명확히 확인할 수는 없었다. 그러나 acrylamide가 그래프트된 (c)의 경우는  $1670\text{cm}^{-1}$ 에서 primary amine의 특성 peak가 강하게 나타나고 있어 그래프트 중합이 잘 진행되었음을 알 수 있다.

### 3.4 그래프트 중합된 PVC sheet의 경시 접촉각 변화

플라스틱표면을 코로나방전 처리후 단량체를 그래프트중합시켜 친수화 하는 과정을 연속공정으로 응용하고자 할 경우 그래프트중합 시간을 짧게 할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 PVC sheet 표면에 아크릴산과 아크릴아미드를 그래프트 중합할 때 중합시간에 따른 표면의 친수성을 확인하고자 하였다. 경시변화에 따른 그래프트 중합시간을 달리한 sheet의 물접촉각을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 중합시간이 길어질수록 PVC sheet의 접촉각이 더 작은 수치를 나타내고 있다. 이것은 중합시간이 길어질수록 표면에 친수성인 아크릴산이나 아크릴아미드의 도입이 상대적으로 많이 생성되었기 때문이라 생각된다. 따라서 충분한 친수성기를 도입하려면 중합시 단일중합체가 생성되어 처리시료가 용액의 상층부로 떠오르는 24시간으로 결정 하였다.

Fig. 5에는 24시간 동안 아크릴산과 아크릴아미드 그래프트 중합한 PVC sheet들의 표면 친수성을 확인하기 위해서 경시변화에 따른 물접촉각을 측정하여 나타내었다.

코로나방전 처리한 PVC sheet의 접촉각 보다는 작용기들이 도입된 PVC sheet의 접촉각이 더 작은 수치를 나타내고 있고, 아크릴산이 도입된 PVC sheet와 아크릴아미드가 도입된 PVC sheet의 물접촉각의 차이는 보이지 않는다. 이는 PVC sheet 표면에 도입된 작용기들이 탄화수소기와 같은 소수성 원자단이 아닌 물분자와 쉽게 결합 또는 반응할 수 있는 친수성이기 때문이다.

또한 물접촉각은 경과시간이 길어짐에 따라 서서히 증가하고 있는 현상은 PVC sheet 표면에 그래프트 중합된 친수성 원자단이 공기중에서 시간이 경과함에 따라 표면분자의 재배열이 일어나 PVC 중의 소수성 그룹이 표면층으로 노출되어 친수성이 감소하기 때문이라 생각된다.

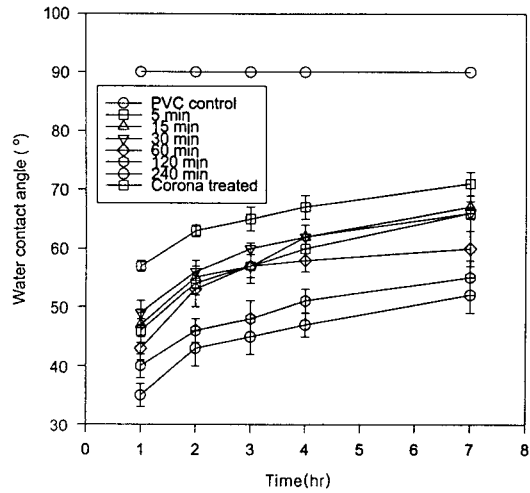


Fig. 4 Effect of polymerization time on water contact angle of acrylic acid-grafted PVC sheet as a function of time.

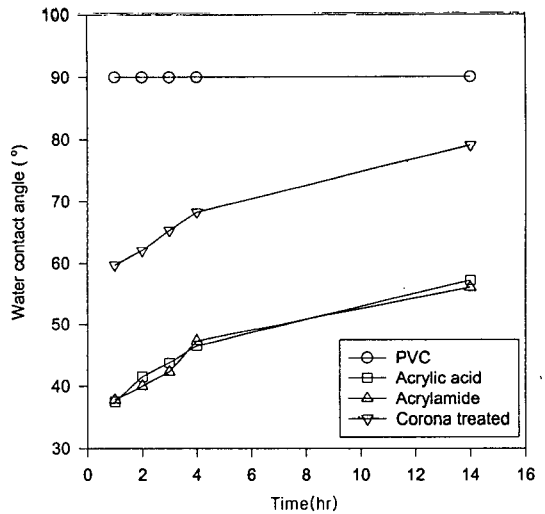


Fig. 5 Water contact angle variance of acrylic acid- and acrylamide-grafted PVC sheets as a function of time.

3.5 그래프트 중합된 PVC sheet의 표면 대전압

대전방지효과를 평가하는 방법은 여러가지가 있으나, 표면전하의 감소시간을 나타내는 반감시간도 고분자물의 대전방지효과를 평가하는 척도중의 하나다. 반감시간이 감소한다는 것은 표면전하의 감소 정도가 빠르다는 것을 의미하므로 대전방지효과가 있다고 평가할 수 있다. Table 1에 24시간 동안 아크릴산과 아크릴아마이드 그래프트 중합한 PVC sheet들의 대전방지효과를 확인하기 위해서 정전기의 반감시간을 측정하여 나타내었다.

미처리 PVC sheet의 반감시간은 3,000초 이상이지만 코로나방전 처리한 직후의 PVC sheet 및 그래프트중합된 PVC sheet인 경우에는 대단히 감소하였음을 알 수 있다. 또한 코로나방전 처리한 직후의 PVC sheet 보다 그래프트중합된 PVC sheet가 더욱 감소하였다. 이것은 PVC sheet 표면에 친수성 그룹이 도입되었기 때문이라 생각되며, 표면에 과산화물의 도입보다도 아크릴산이나 아크릴아마이드가 도입되었을 때 더 친수성을 알 수 있다. 이러한 반감시간의 감소는 표면에 친수성그룹을 도입하면 대전방지효과가 있음을 의미한다.

Table 1. Half-life periods of surface voltage on surface-modified PVC sheets

Sample	Half-life period(sec)
Control PVC	3,115± 130
Corona treated PVC	463± 30
Acrylic acid grafted PVC	62± 5
Acrylamide grafted PVC	147± 10

4. 결 론

PVC sheet를 코로나방전 처리하고 기능성단량체를 그래프트중합시켜 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 소수성의 PVC sheet를 코로나방전 처리한 결과 친수성이 향상되었으나 시간경과에 따라 다시 어느 정도 소수성을 회복하였다.
- 2) 표면에 생성한 과산화물을 이용하여 아크릴산과 아크릴아마이드를 그래프트 중합할 수

있었으며, FT-IR-ATR에 의해 카르보닐 및 일급아민의 흡수를 조사함으로써 기능성단량체의 도입을 확인할 수 있었다.

- 3) 아크릴산 및 아크릴아마이드를 도입한 PVC는 코로나처리 PVC보다 훨씬 작은 물접촉각을 나타내었다.
- 4) 아크릴산 그래프트 PVC의 표면전압 반감기는 약 62초를 나타내어 PVC (3,115초), 코로나처리 PVC (463초), 아크릴아마이드 그래프트 PVC (147초)에 비해 우수한 대전방지성능을 나타내었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 경일대학교 및 영남대학교 RRC의 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Gachter and H. Muller, "Plastics Additives", 2nd Ed., Hanser Publisher, (1991).
2. Keiji Fujimoto, Yoshihiro Takebayashi, Hiroyuki Inoue, and Yoshito Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **31**, 1035-1043 (1993).
3. F. C. Loh, K. L. Tan, E. T. Kang, Y. Uyama, and Y. Ikada, *Polymer*, **36**, -27 (1995).
4. Herman V. Boening, "Plasma Science and Technology", Cornell University Press (1982).
5. Eduard A. Kulik, Maria I. Ivanchenko, Koichi Kato, Shuchi Sano, and Yoshito Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 323-330 (1995).
6. Jungfeng Zhang, Koichi Kato, Yoshikimi Uyama, and Yoshito Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 2629-2639 (1995).
7. M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804-1808 (1986).
8. J. -S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 1152 (1991).
9. J. H. Lee, H. G. Kim, G. S. Khang, H. B. Lee,

- and M. S. Jhon, *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 563 (1992).
10. L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason, and J. M. Pochan, *Polymer*, **26**, 1162 (1985).
  11. Mark Strobel, Christopher S. Lyons, Joan M. Strobel, and Ronald S. Kapaun, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 429-443 (1992).
  12. K. H. Byun, I-K. Kang, H.-S. Lim, J. H. Lee, and H. B. Lee, *Polymer (Korea)*, **17**, 186-193 (1993).
  13. J. H. Lee, H. W. Jung, I-K. Kang, and H. B. Lee, *Biomaterials*, **15**, 705-711 (1994).
  14. Emmanuel P. Everaert, Henry C. van der Mei, Joop de Vries, and Henker J. Busscher, "Polymer Surface Modification : Relevance to Adhesion", 33-48, VSP (1995).
  15. 多留 康矩, 高岡 京, *高分子論文集*, **43**, 361-367 (1986).