

기상 UV 그래프트 반응에 의한 고분자 필름의 표면 개질

오 승 희* · 오 세 행 · 이 진 호†

Surface Modification of Polymer Films by Vapor Phase Photografting of Functional Monomers

Seung Hee Oh*, Se Heang Oh, and Jin Ho Lee †

요 약

소수성 고분자 재료 표면의 친수화 처리 및 기능성 작용기 도입은 재료의 응용성을 상당히 확장할 수가 있기 때문에 중요성이 인지되고 있다. 본 연구에서는 기상 UV 그래프트 반응(vapor phase photografting)에 의해 서로 다른 이온성을 가지는 비닐계 단량체들을 PE 표면에 도입하여 표면 친수성을 향상시켰다. 이를 위해 acrylic acid(음이온성), acrylamide(중성), allyl alcohol(중성), allylamine(양이온성), N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide(양이온성) 등 서로 다른 기능성 작용기를 갖는 친수성 단량체들을 본 실험실에서 고안한 기상 UV 그래프트 반응장치를 이용하여 기체상태에서 PE 표면에 도입하였다. 이들 단량체들이 도입된 PE 표면을 물 접촉각 측정과 ATR-FTIR을 이용하여 분석한 결과, 각 기능성 단량체들이 효과적으로 PE 표면에 그래프트되어 표면의 친수성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용한 기상 UV 그래프트 반응은 고분자 표면에 다양한 작용기를 도입하여 표면을 개질할 수 있는 효과적인 방법으로 생각되어진다.

ABSTRACT

Surface modification of hydrophobic polymeric materials to be hydrophilic or to have specific functional groups is of great importance for a diversity of applications of the materials. In this study, polyethylene (PE) film surfaces were modified by vapor phase photografting of hydrophilic vinyl monomers with different functional groups. The functional monomers were introduced on PE films by introducing the monomers in vapor phase using a vapor phase photografting apparatus designed by our laboratory. Functional monomers used were acrylic acid (negatively chargeable), acrylamide and allyl alcohol (neutral), and allylamine and N,N-dimethyl aminopropyl acryamide (positively charged). The functional monomer-grafted PE film surfaces were characterized by the measurement of water contact angles and the attenu-

• 2000년 6월 8일 접수(received), 2000년 7월 26일 채택(accepted)

• 한남대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, Hannam University, 133 Ojeong Dong, Daedeog Ku, Taejon 306-791, Korea): e-mail: jhlee@mail.hannam.ac.kr

* 동진세미켈 전자재료사업 1부(Electronic Materials 1st Division R & D Center, Dongjin Semichem Co. Ltd., 625-3 Yodang Ri, Yanggam Myun, Hwasung Kun, Kyungki Do 445-930, Korea).

† 주저자(Corresponding author)

ated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. The vapor phase photografting seems to be effective means for introduction of various functional groups onto polymeric substrates.

KEYWORDS : PE FILM, VAPOR PHASE PHOTOGRAFTING, WATER CONTACT ANGLE, ATR-FTIR, FUNCTIONAL MONOMERS

1. 서론

고분자 재료의 표면 성질은 매우 중요하다. 일반적으로 고분자 재료는 소수성 또는 낮은 표면 에너지를 가지고 있어 응용면에 있어서 상당한 제약을 받고 있다. 그 동안 고분자 재료의 벌크 특성은 변화시키지 않고 표면을 친수화 처리해 접착 및 접착성(adhesion), 젖음성(wettability), 인쇄도장성(printability), 염색성(dye uptake), 생체적합성(biocompatibility) 등을 향상시키기 위한 많은 표면 개질 방법들이 개발되어져 사용되어 왔다.^[1] 이들은 크게 자외선(UV), 플라즈마, 코로나, 이온빔, 방사선 등을 조사해서 재료 표면을 산화시키거나 단량체 및 고분자를 재료 표면에 그래프트시키는 물리적 처리방법과 강산 등을 사용해 재료 표면을 산화시키거나 화학 반응에 의해 단량체 및 고분자를 재료 표면에 그래프트시키는 화학적 처리방법으로 나눌 수가 있다. 특히 UV 조사방법은 방법의 수월성으로 인해 고분자 재료의 표면 그래프트 반응에 널리 사용되고 있으나, 주로 액상에서 그래프트 반응을 시키고 있다.^[2-17]

본 연구에서는 기상 UV 그래프트 반응(vapor phase photografting)에 의해 서로 다른 이온성을 가지는 비닐계 단량체들을 polyethylene(PE) 표면에 도입하여 표면 친수성을 향상시켰다. 이를 위해 acrylic acid(음이온성), acrylamide(중성), allyl alcohol(중성), allylamine(양이온성), N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide(양이온성) 등 서로 다른 기능성 작용기를 갖는 친수성 단량체들을 휘발성 용매에 용해시켜 본 실험실에서 고안한 기상 UV 그래프트 반응장치를 이용하여 기체상태에서 PE 표면에 도입하였다. 기상 반응은 액상 반응에 비해 좀더 균일한 표면 그래프트 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.^[18] 단량체들이 도입된 PE 표면은 물 접촉각 측정과 Attenuated total

reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy(ATR-FTIR)을 이용하여 분석하였다. 본 연구에 사용한 기상 UV 그래프트 반응은 고분자 표면에 다양한 작용기를 도입하여 표면을 개질할 수 있는 효과적인 방법으로 생각되어진다.

2. 실험

2.1 재료 및 재료의 전처리

본 연구에 사용한 고분자 재료는 low density PE film(한양화학; 200 μm 두께)으로서, film을 1×5 cm의 크기로 잘라 에탄올에 담근 후 ultrasonicator(5210R-DTH, Branson,

| Monomer | Chemical Structure | Charge at pH 7.4 |
|-------------------------------------|--|------------------|
| Acrylic acid | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ | Negative |
| Acrylamide | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ | Neutral |
| Allyl alcohol | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ | Neutral |
| Allylamine | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ | Positive |
| N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | Positive |

Figure 1. Functional monomers used for the photografting.

U.S.A.)로 30분씩 2회 세척하여 건조 후 사용하였다. UV 그래프트 반응에 사용한 개시제로는 benzophenone(Junsei, Japan)을, 단량체로는 acrylic acid(Junsei, Japan), acrylamide(Katayama, Japan), allyl alcohol(Across, U.S.A.), allylamine(Aldrich, U.S.A.), N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide(TCI, Japan)를 각각 정제하여 사용하였다. 각 단량체들의 화학적 구조와 pH 7에서의 전하 상태는 Figure 1에 나타난 바와 같다. 기체상을 만들기 위해 제공되는 용매로는 acetone(덕산화학)을 이용하였다.

2.2 PE Film의 표면 그래프트

각각의 단량체[acrylic acid(2M), acrylamide(2M), allyl alcohol(2M), allylamine(2M), N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide(1M)]와 개시제인 benzophenone(0.2M)을 acetone에 용해시켜 용액을 만든 후 기상 표면 그래프트 반응을 위해 Figure 2와 같이 장치하였다. 본 연구에서 사용한 UV light source(A)는 100 W high pressure mercury vapor lamp(360 nm, Blak-Ray UVP, U.S.A.)이었다. 유리덮개(G)의 두께는 2 mm이고 silicone rubber gasket(H)의 두께는 5 mm이었다. PE 필름 시료(B)와 단량체 용액이 담긴 vial(E)을 반응조(J) 내에 그림과 같이 위치시키고, 반응기 내부의 공기를 없애기 위해 약 10분간 질소(N₂) 가스를 purging하였다. 그리고 hot plate와 heating tape(K)을 이용하여 55~60℃까지 반응조 온도를 올린 후 vial 내 용액이 끓어 밀폐된 반응조 내에서 기체 상태가 형성되면, 반응조로 UV를 조사하였다. 용액이 담긴 vial 윗부분의 유리판 위에는 aluminum foil 차단막(F)을 위치시켜, UV가 단량체 용액에 직접 조사되지 못하도록 하였다. 각 단량체별로 UV 조사시간을 달리하여(최대 60분까지), 시간에 따른 단량체의 PE film 표면 그래프트 정도를 평가하였다. UV 그래프트 반응이 끝난 후 반응조로부터 film을 꺼내어 acetone과 증류수로 film 표면을 행귀 낸 후, film 표면에 형성되어 흡착되어 있을 가능성이 있는 homopolymer를 제거하기 위해 90 rpm으로 서서히 회전하고 있는 70℃의 향온수조에 24시간

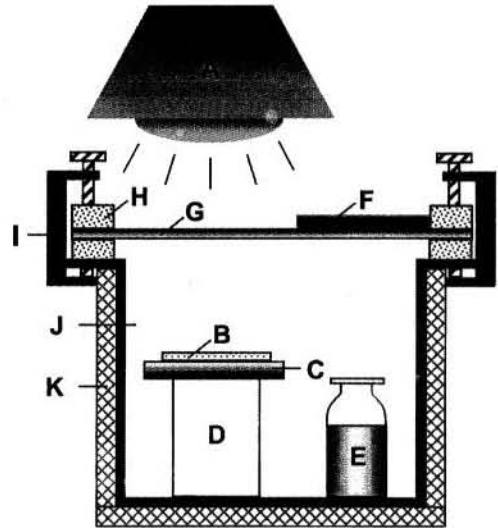


Figure 2. Reactor system for vapor phase photografting. A, UV source (wavelength, 360 nm); B, PE film; C, slide glass; D, beaker; E, open-cap glass vial containing monomer solution; F, aluminum foil shield; G, glass plate; H, silicone rubber gasket; I, clamp; J, glass chamber; and K, heating source.

담가 두었다. 그런 후 film을 꺼내 다시 한번 증류수로 행균 후 진공 오븐 내에서 건조시켜 보관하였다. UV 조사에 의해 PE film 표면에 그래프트된 단량체들을 Figure 3에 도식화하여 나타내었다.

2.3 Film의 표면특성 분석

개질된 film의 표면특성을 조사하기 위해서 물 접촉각 측정(water contact angle measurement)과 ATR-FTIR 분석을 행하였다.

2.3.1 물 접촉각 측정

물 접촉각 측정은 고분자 표면의 젖음성(wettability) 또는 친수성 정도(hydrophilicity)를 평가하는 척도로 널리 이용되며, 본 실험에서는 Sessile drop method^[19]에 의해 개질된 film

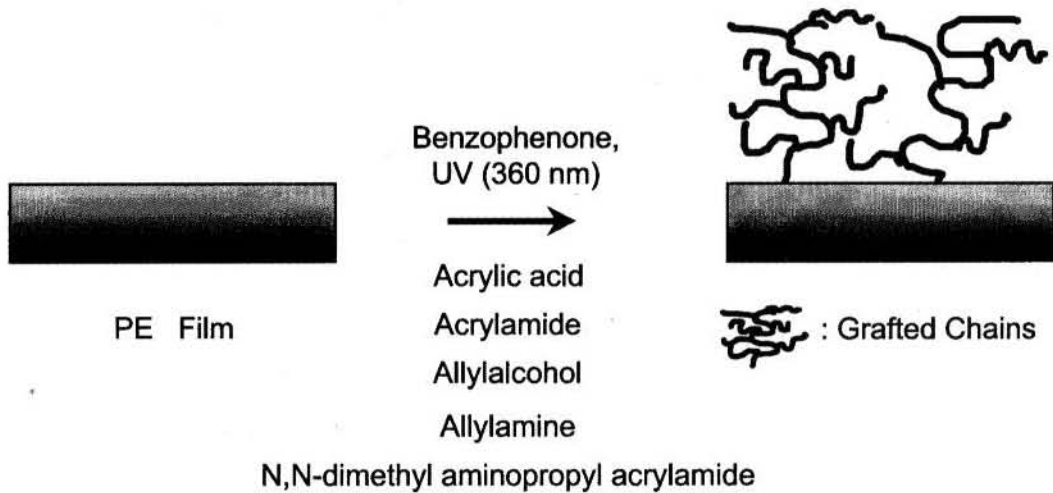


Figure 3. Schematic diagram showing functional monomer-grafted PE film surface.

표면의 물 접촉각을 측정하였다. 개질된 PE film (1×5 cm)을 접촉각 측정기(NRL contact angle goniometer, No. 100-00, Rame-Hart, U.S.A.)의 시료대 위에 얹어 놓고, 2 μ m의 증류수를 film 위에 떨어뜨린 후 곧바로 물과 시료 표면이 이루는 접촉각을 goniometer로 측정하였다. Film 표면에 물방울을 떨어뜨리는 위치를 달리하여 5회 측정하고, 평균값과 표준편차를 계산하였다.

2.3.2 ATR-FTIR 측정

개질된 PE film 표면의 화학적 구조를 분석하기 위하여 ATR-FTIR 분석을 행하였다. 개질된 PE film(1×5 cm)을 ATR용 KRS-5 resolution element 위에 위치시키고 FTIR Spectrometer(Magma 550, Nicolet, U.S.A.)를 이용하여 단량체의 표면 그래프트에 의해 변화된 PE film 표면의 화학적 구조변화를 분석하였다. 분석시 사용한 spectrometer의 scan 회수는 64번이었고, resolution은 8 \AA 이었다.

3. 결과 및 고찰

Benzophenone은 비닐계 단량체들의 UV 그

라프트 반응에 가장 널리 사용되는 개시제로서, UV 조사에 의해 고분자 재료 표면으로부터 수소를 제거시켜 반응성이 있는 라디칼(grafting site)을 만들어 낸다.

본 연구에서 UV 그래프트 반응에 사용한 단량체들은 앞의 Figure 1에 나타낸 바와 같이 acrylic acid, acrylamide, allyl alcohol, allylamine, N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide 등이다. 본 연구에서 기체상을 형성하는 중요한 구성요소는 acetone이다. Acetone은 휘발성 용매로 사용되는데, 개시제인 benzophenone과 단량체를 기체상으로 이동시키는 역할을 한다. Acetone은 320 nm의 UV light를 흡수하여 methyl radical을 형성하고 주위의 분자로부터 수소를 제거한다. Acetone에 의해 형성된 radical은 그것이 고분자 재료 표면을 공격하느냐 단량체를 공격하느냐에 따라서 표면 그래프트 반응을 하기도 하고 단량체 분자들의 중합체(homopolymer)을 형성하기도 한다.^[19]

Figures 4와 5는 UV 조사시간에 따른 개질된 PE film의 물 접촉각을 Sessile drop method에 측정한 결과를 보여 주고 있다. Figure 4는 acrylic acid와 acrylamide가 그래프트된 PE film의 물 접촉각 측정 결과를 나타낸 것인데, UV 조사시간이 길어질수록 control PE film(물 접촉각 약 90도)에 비하여 물 접촉각이 현저히 감소하여, 30분 UV 조사 후에 acrylic

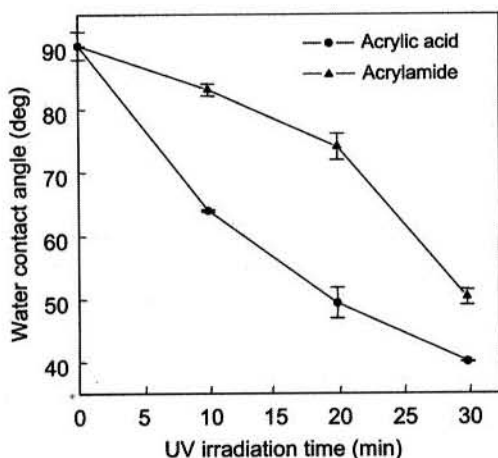


Figure 4. Water contact angles of acrylic acid- and acrylamide-grafted PE films (sample numbers, n = 5).

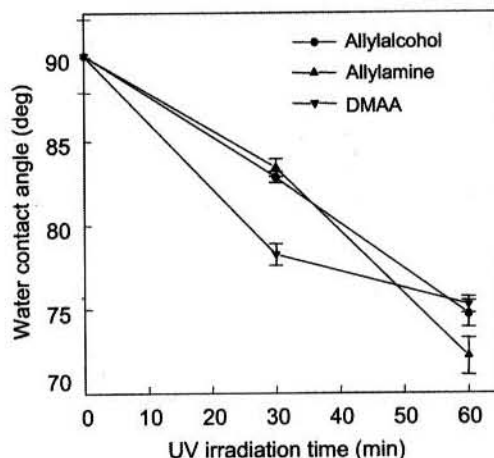


Figure 5. Water contact angles of allyl alcohol-, allylamine- and N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide (DMAA)-grafted PE films (n = 5).

acid 그래프트된 film은 약 40도까지, acrylamide 그래프트된 film은 약 50도까지 물 접촉각이 감소하여 PE film 표면에 이들 단량체가 효과적으로 그래프트되었음을 확인할 수가 있었다. Acrylic acid와 acrylamide의 그래프트에 의해 물 접촉각이 감소하는 것은 친수성기인 -COOH 기(acrylic acid) 및 -CONH₂ 기(acrylamide)의 표면 도입에 의한 것으로 판단

할 수가 있다. Allyl alcohol, allylamine, N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide 등이 그래프트된 PE film의 물 접촉각은 60분 UV 조사 후에도 72~75도 정도까지밖에 감소하지 않는 것으로 나타났는데(Figure 6), 이는 이들 단량체들의 반응성이 acrylic acid와 acrylamide에 비해 다소 떨어지기도 하지만, 이들이 함유하고 있는 작용기들, 즉 -CH₂OH(allyl alco-

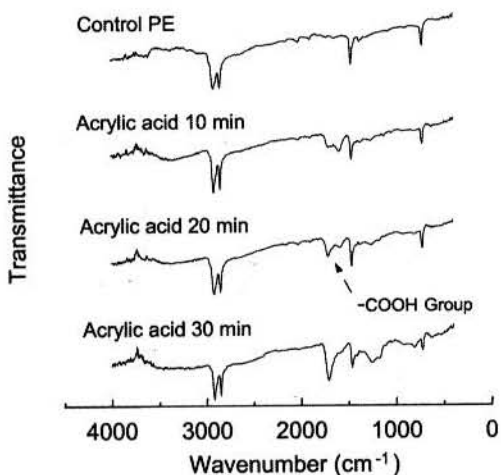


Figure 6. ATR-FTIR spectra of acrylic acid-grafted PE films.

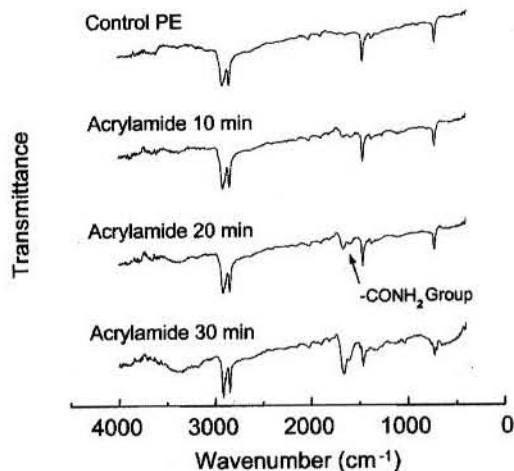


Figure 7. ATR-FTIR spectra of acrylamide-grafted PE films.

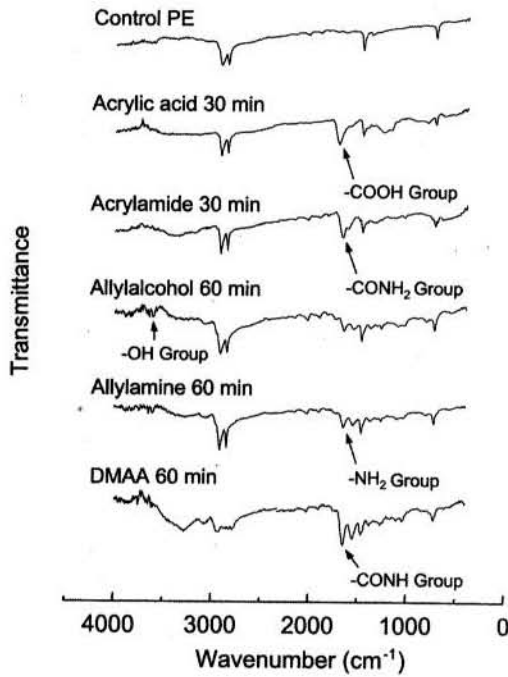


Figure 8. Comparison of ATR-FTIR spectra of different functional monomer-grafted PE films.

hol), $-CH_2NH_2$ (allylamine), $-N(CH_3)_2$ (N,N-dimethyl aminopropyl acrylamide) 등이 화학적 구조에서도 나타나듯이 acrylic acid의 $-COOH$ 기나 acrylamide의 $-CONH_2$ 기에 비해 친수성 정도가 약하기 때문인 것으로 사료된다. Figures 4와 5에 나타난 시료들의 물 접촉 각 측정시, 물방울을 떨어뜨리는 위치에 따라서 접촉각의 편차가 거의 없는 것으로 확인되어 시료 표면에서 단량체들이 균일하게 그래프트되어 있는 것으로 판단되어진다.

Figures 6과 7은 UV 조사시간에 따른 acrylic acid와 acrylamide가 그래프트된 PE film 표면의 ATR-FTIR spectrum을 보여주고 있다. 그림에 나타나 있듯이, UV 조사시간이 길어짐에 따라 acrylic acid의 특성 peak($-COOH$, $1,810\sim 1,790\text{ cm}^{-1}$)와 acrylamide의 특성 피크($-CONH_2$, $1,680\sim 1,660\text{ cm}^{-1}$) 각각이 점점 더 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. Figure 8은 각 단량체들이 그래프트된 PE film의 ATR-FTIR spectrum을 비교해 나타낸 것인데, 표면에 도입된 각 단량체들의 특성 peak($-OH$,

$3,620\sim 3,610\text{ cm}^{-1}$; $-NH_2$, $1,650\sim 1,590\text{ cm}^{-1}$; $-CONH$, $1680\sim 1640\text{ cm}^{-1}$)를 확인할 수가 있어 이들 단량체들이 표면에 효과적으로 그래프트되어 있다고 판단할 수가 있었다. Figures 6~8에 나타난 각 단량체들의 특성 피크들과 PE film의 특성 피크($-C-H$ bending peak, $\sim 1,465\text{ cm}^{-1}$)로부터 absorbance ratio를 Beer의 법칙에 의해 계산하여^[20] Figure 9에 나타내었다. 그림에서 보면 acrylic acid와 acrylamide가 그래프트된 PE film 표면들의 absorbance ratio가 UV 조사시간이 길어짐에 따라 증가하는 것으로 나타나, 이들 단량체의 표면 도입량이 UV 조사시간에 따라 증가되었음을 알 수 있었다. Allyl alcohol과 allylamine의 경우, UV 조사시간이 60분 경과 후에도 표면에 도입되어지는 양이 다른 단량체들에 비해 상대적으로 작은 것으로 나타났는데 이는 일반적으로 알려진 바와 같이 allyl 계통 단량체들의 반응성이 다른 비닐계 단량체들에 비해 훨씬 작기 때문인 것으로 판단된다.

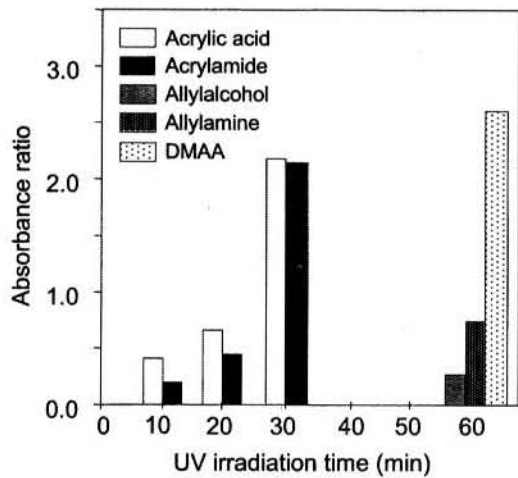


Figure 9. Absorbance ratio of different functional monomer-grafted PE films.

4. 결론

본 연구에서는 기상 UV 그래프트 반응에 의해 PE film 표면에 다양한 기능성 작용기들을 도입하여 친수화 처리된 표면을 제조하였다. 이렇게

개질된 PE film들을 물 접촉각 측정과 ATR-F'TIR 분석을 통해 표면특성을 조사해 본 결과, 각 기능성 단량체들이 효과적으로 PE 표면에 그래프트되었음을 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용한 기상 UV 그래프트 반응은 고분자 표면에 다양한 작용기를 도입하여 표면을 개질할 수 있는 효과적인 방법으로 생각되어지며, 재료 표면의 친수화 처리, 점착 및 접착성(adhesion), 젖음성(wettability), 인쇄도장성(printability), 염색성(dye uptake), 생체적합성(biocompatibility) 등 향상 연구에 다양하게 응용할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 99년도 한남대학교 교비 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization," Hanser Publishers, Cincinnati (1994).
2. D. K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 3315 (1975).
3. S. Tazuke and H. Kimura, *Makromol. Chem.*, 179, 2603 (1978).
4. J. Peeling, *J. Polym. Sci.*, 21, 2047 (1983).
5. J. Peeling, G. Courval, and M. S. Jazzar, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 419 (1984).
6. T. Y. Uyama and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 1087 (1988).
7. M. Nystrom and P. Jarvinen, *J. Membrane Sci.*, 60, 275 (1991).
8. S. R. Shukla and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 435 (1992).
9. K. Yamada, H. Tsutaya, S. Tatekawa, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1065 (1992).
10. L. M. Hamilton, A. Green, S. Edge, J. P. S. Badyal, W. J. Feast, and W. F. Pacynko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 413 (1994).
11. M. Mori, Y. Uyama, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 32, 1683 (1994).
12. S. R. Shukla and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1499 (1994).
13. S. R. Shukla and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1567 (1994).
14. D. H. Carey and G. S. Ferguson, *Macromolecules*, 27, 7254 (1994).
15. J. Zhang, K. Kato, Y. Uyama, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 33, 2629 (1995).
16. G. Bai, X. Hu, and Q. Yan, *Polym. Bulletin*, 36, 503 (1996).
17. I. Noh, K. Chittur, S. L. Goodman, and J. A. Hubbell, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 35, 1499 (1997).
18. K. Allmer, A. Hult, and B. Ranby, *J. Polym., Polym. Chem.*, 26, 2099 (1988).
19. J. D. Andrade, in "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers," ed. by J. D. Andrade, Plenum Press, New York, Chap. 7 (1985).
20. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and Applications," John Wiley and Sons, New York, Chap. 15 (1980).