

알곤 플라즈마처리에 의한 폴리에틸렌 표면상의 아크릴산 고정화와 그래프팅

김민정 · 서은덕[†]

경남대학교 화학공학부

(2002년 1월 9일 접수, 2002년 2월 19일 채택)

Immobilization and Grafting of Acrylic Acid on Polyethylene Surface by Ar-plasma Treatment

Min-Jung Kim and Eun-Deock Seo[†]

Division of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

[†]e-mail : seo2659@kyungnam.ac.kr

(Received January 9, 2002; accepted February 19, 2002)

요약 : 기능성고분자표면으로 개질하기 위해서 polyethylene(PE)표면에 아크릴산을 알곤 플라즈마를 이용하여 고정화와 그래프팅을 행하고 고정화와 그래프팅에 의한 개질효과를 ATR적외선스펙트럼의 분석, 접촉각과 접촉각도 측정에 의하여 평가하였다. 아크릴산의 특성흡수띠와 접촉각의 현저한 감소사실로부터 친수성개질을 평가하였다. 그래프팅된 PE의 접촉각은 플라즈마처리시간에 따라서 무처리 PE에 비하여 47~53° 감소하였고 고정화된 PE는 이보다 작은 23~26° 감소하여 그래프팅이 고정화보다 더 효과적인 친수화 수단이 됨을 관찰할 수 있었다. 표면친수화의 정도는 플라즈마 처리시간과 방전출력에 강하게 의존하였다. 그래프팅의 경우 처리시간이 증가할수록 더욱 친수화되지만 고정화의 경우는 처리시간의 증가와 방전출력의 증가는 오히려 친수성을 감소시켰다. 개질된 PE표면의 peel test에 의한 접착강도측정 결과 역시 접촉각과 같은 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 고정화과정 중에 아크릴산이 ablation되어 표면의 카복시친수성기가 감소하는 현상 때문으로 해석되었다.

ABSTRACT : For surface modification of polymers with hydrophilic functional groups, acrylic acid was grafted and immobilized on the surface of polyethylene(PE) by cold-plasma treatment using Ar gas. The modifications were identified by analysis of ATR-IR spectrum and by the measurement of contact angles. Compared to virgin PE, significant decreases in contact angle were observed for both the grafted PE and the immobilized PE. The decreases of contact angle were in the range of 47~53° for grafted PE and 23~26° for immobilized PE. The degree of hydrophilicity depended strongly on the plasma-treating time and discharge power. For the case of grafting it has shown that the longer plasma-treating time, the higher hydrophilic character. For the case of immobilization, whereas, higher discharge power and longer exposure to plasma have shown the detrimental effect for the preparation of hydrophilic PE surface due to the decrease of carboxyl group by ablation effect. The decrease in adhesion strength of immobilized PE, compared to grafted PE, was also attributed to the ablation of carboxyl group.

Keywords : acrylic acid, surface modification, immobilization, grafting, adhesion.

서 론

재료를 선택하는데 있어 bulk property와 표면성질이 선택목적에 모두 만족스러운 것을 찾기가 쉽지 않다. 일반적으로 bulk property는 만족스러우나 표면성질이 그렇지 못한 경우에는 표면의 성질을 개질하여 그 목적을 달성하고자 한다. 표면개질과 표면기능성의 중요성의 예로서 생분해성 고분자지지체나 불소에 의한 혈액적합성을 들 수 있다. 즉, 조직공학적인 측면에서 인공장기의 제조시 생분해성 고분자지지체의 표면소수성 때문에 세포배양액이 잘 젖지 않아서 세포가 배양되지 못하는 경우가 발생한다고 알려져 있는 바 이러한 난점을 해결하기 위한 수단으로 친수성표면으로 개질하는 연구가¹⁻⁴ 진행되고 있고 불소화된 폴리우레탄의 연구에서⁵⁻⁷ 불소에 의한 표면소수화가 혈액적합성을 갖게 된다는 연구결과가 보고되어 있다. 글로방전(glow discharge)에 의한 저온플라즈마는 재료의 표면을 개질하는 데 효과적인 것으로 알려져 있다. 적절한 단량체를 선택하여 플라즈마로 처리하면 표면성질을 친수성 또는 소수성으로 변성시킬 수 있을 뿐만 아니라 생체적합성이나 기체의 선택적 투과성, 내식성 등과 같은 특성의 기능성을 부여할 수 있다.⁸⁻¹⁶ 뿐만 아니라 건식공정이므로 습식표면처리공정에 비해서 환경오염과 같은 부작용이 거의 없다는 장점을 갖고 있다. 그러나 플라즈마 내에서 산소에 의한 poisoning 효과⁸ 때문에 분자 내에 -COOH, -CO-, -OCO-, -OH 및 -O- 같이 산소를 함유하고 있는 유기화합물은 일반적으로 플라즈마중합이 어렵고, 또한 생성된 고분자는 원래의 산소 원자를 포함하고 있는 기를 거의 내포하지 않는다고 알려져 있다. Seo 등도^{17,18} C₁~C₄ 알콜류를 플라즈마중합했을 때 플라즈마중합박막은 얻을 수 있었으나 친수성의 OH기를 갖는 플라즈마중합박막 대신에 카보닐기와 에스터기에 의한 10~15%의 산소를 포함하는 플라즈마중합박막을 얻을 수 있음을 보고한 바 있다. 이런 사실은 Cho 등과¹⁰ 같이 공정조건을 잘 조절하면 카복시산기를 보존할 수도 있지만 고분자 표면을 친수성으로 개질할 경우 -COOH, -CO-, -OCO-, -OH 및 -O- 같은 기능기를 갖는 단량체를 직접적으로 이용하기가 어렵다는 것을 뜻한다. 최근에 이러한 불편을 해소하기 위해서 재료표면에 특

정기능성물질을 코팅한 후 플라즈마로 처리하여 기능성물질이 재료표면에 고정되는 플라즈마고정화법(plasma immobilization)이 연구되고 있다.¹⁹ 본 연구에서는 친수성을 갖는 기능기들을 폴리머표면에 직접적으로 도입시키기 위한 한가지 방법으로서 카복시산기를 갖는 아크릴산을 알곤플라즈마에 의한 표면고정화법과 그래프팅법을 이용하여 카복시산기를 폴리에틸렌(PE) 표면에 도입하고, 그래프팅과 고정화에 의한 개질방법 차이에 따른 PE표면성질의 변화를 표면화학구조적인 관점에서 조사하였다.

실 험

본 실험에서 사용된 플라즈마처리장치는 길이 75 cm, 내경 3.8 cm인 튜브형의 Pyrex유리관, 플라즈마 발생을 위한 13.56 MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350) 및 부하 정합기(LC-500), 유량조절기(MKS MFC1159), 진공펌프(Welch Model No.1400) 및 압력측정기(MKS Baratron)로 구성된 용량결합형이다.^{13,14} 플라즈마처리의 전단계로서 반응기 내의 압력을 5 mTorr 이하까지 배기하여 공기의 영향을 배제하였다. 반응기내로 단량체의 주입은 유량조절기로서 행하였으며 일정압력이 되게 조절하였다. 플라즈마중합을 위하여 사용된 기질은 한화석유화학에서 시판하는 저밀도폴리에틸렌(PE)을 hot press에서 두께 3 mm의 판상으로 성형한 후 KRS-5 crystal의 크기에 맞게 4.7×2.0 cm의 크기와 5.5×2.0 cm로 절단하여 사용하였다. 단량체는 아크릴산을 감압증류하여 사용하였으며 플라즈마고정화에 앞서 아크릴산 중에 녹아있는 공기를 배제하기 위해서 샘플실린더 내에 아크릴산을 충전하고 -10 °C에서 결정화한 후 진공으로 배기하였다.

아크릴산의 그래프팅은 40 W, 240 mTorr에서 알곤플라즈마의 처리시간을 다르게 하여 각각 1, 2 및 3분 처리 후 다시 반응기의 압력을 20 mTorr 이하로 배기한 다음 아크릴산의 증기를 플라즈마반응기에 도입하여 PE표면에 그래프팅하였다. 고정화는 알곤 분위기에서 PE표면을 40 W, 240 mTorr로 아크릴산을 그래프팅한 후 이것을 25 W, 240 mTorr와 40 W, 240 mTorr에서 각각 30, 60, 90 및 120초 동안 알곤 플라즈마처리하여 PE 표면에 아크릴산을 고정

화하였다. PE 표면에 직접적으로 아크릴산을 고정시키지 않고 그래프팅한 후에 고정한 이유는 아크릴산의 주입과 동시에 아크릴산이 소수성의 PE상에 직접적으로는 코팅되기 어렵기 때문이었다. 이후에 아크릴산이 PE표면에 그래프팅된 정도와 고정화여부를 확인하기 위해서 플라즈마처리에 의해서 그래프팅된 PE와 고정화된 PE를 Soxhlet장치를 이용하여 아세톤으로 세척하고 진공건조한 다음 적외선흡수스펙트럼을 분석하였다. 아세톤으로 세척하는 이유는 PE표면에 단순히 코팅된 아크릴산을 제거하기 위함이다. 적외선흡수스펙트럼 분석에 의한 PE표면의 화학적인 구조는 1 μm 범위의²⁰ 표면특성을 측정할 수 있는 ATR기법(Jasco사 A-202, ATR-6, 스캔속도는 24 분)이었으며 이때 사용한 결정은 KRS-5(48 wt% thallium bromide + 52 wt% thallium iodide)이었다.

그래프팅과 고정화에 의한 PE표면의 친수화에 대한 평가는 접촉각과 접착강도를 측정하여 조사하였다. 접촉각의 측정조건은 23±1 °C에서 8 μL의 증류수를 사용하여 측정오차 ±2° 범위에서 접촉각측정기(Erma G-1)로 측정하였다. 개질표면의 접착강도는 180° peel test에 의하여 측정하였으며 측정조건은 KS A1107 조건을 수정한 방법으로 폭 2 cm의 접착테이프(삼한 OPP 테이프, 접착력 0.2 kgf/cm SUS #302기판)를 PE에 접촉시키고 UTM(H5K-S, Hounsfield test equipment)에서 300 mm/min의 속도로 하였다.

고정화의 경우 PE표면에 가해지는 방전출력과 처리시간에 따른 기능기의 소실을 반경험적양자계산법인 PM3법을 이용하여 예상되는 기능기의 분절(fragment)에 따른 에너지관계를 초산을 모형화합물로 기준하여 생성열계산을 행하였다. 계산에 적용된 파라미터로서 multiplicity는 열린 계의 경우에는 triplet state, UHF(unrestricted Hartree-Fock), 닫힌 계에는 siglet state, RHF(restricted Hartree-Fock)이며 공통적인 파라미터로서 convergence limit=0.01, 구조최적화를 위해서 Polak-Ribiere를 적용하였다.

결과 및 고찰

아크릴산의 그래프팅과 고정화. Figure 1은 ATR 적외선스펙트럼으로서 40 W, 240 mTorr 알곤플라

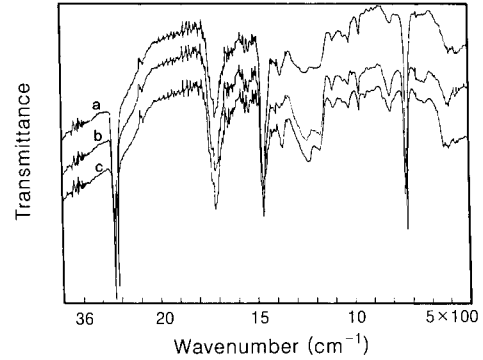


Figure 1. ATR-IR spectra of grafted acrylic acid on PE surface by Ar plasma treatment. (a) exposed for 1 min, (b) exposed for 2 min, and (c) exposed for 3 min.

Table 1. Relative Absorbances for Characteristic Absorption Bands(unit: cm⁻¹/cm⁻¹)

sample	band		
	2850/2920	735/721	1710/2920
virgin PE	0.92	0.71	-
grafting (1 min)	0.88	0.72	0.21
grafting (2 min)	0.83	0.71	0.32
grafting (3 min)	0.79	0.65	0.39

즈마로 PE표면에 아크릴산을 그래프팅시킨 후 아세톤으로 세척하고 진공건조하여 얻은 것이다. 여기서 a, b 및 c는 PE표면에 대한 알곤 플라즈마처리시간을 뜻하는 것으로 각각 1분, 2분, 3분간 처리한 것이다. 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이 알곤 플라즈마처리시간이 증가함에 따라서 1710 cm⁻¹에서 나타나는 카보닐흡수띠의 강도가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 알곤 플라즈마처리에 의해서 생성되는 라디칼과²¹ 반응하는 아크릴산이 처리시간에 따라 증가함을 보여주는 것으로, Table 1에 수록한 카보닐기의 상대적인 흡광도(1710/2920 cm⁻¹)의 변화를 살펴봄으로써 정량적인 관계를 확인할 수 있다. 한편 2850/2920 cm⁻¹는 -CH₂-기의 대칭신축진동과 비대칭신축진동의 상대적인 흡광도를 나타내며 735/721 cm⁻¹ 값은 PE의 결정성을 나타내는 -CH₂-rocking 값을 수록한 것이다. Table 1에서 흡광도를 상대적인 값으로 나타낸 이유는 ATR스펙트럼을 얻는 실험적 어려움에 기인한다. 즉 KRS-5 crystal과

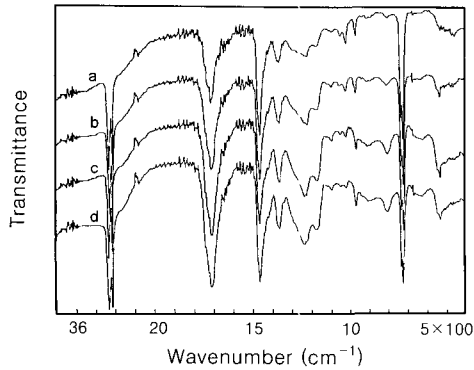


Figure 2. ATR-IR spectra of immobilized PE surface. (a) 30sec, (b) 60 sec, (c) 90 sec, and (d) 120 sec at 240 mTorr, 25 W.

Table 2. Relative Absorbances for Characteristic Absorption Bands, Ar Plasma Treated at 25 W, 240 mTorr

sample	band		
	2850/2920	735/721	1710/2920
virgin PE	0.92	0.71	-
immobilization (30 sec)	0.87	0.71	0.33
immobilization (60 sec)	0.86	0.71	0.46
immobilization (90 sec)	0.84	0.68	0.70
immobilization (120 sec)	0.91	0.69	0.63

접촉하는 PE표면의 밀착정도에 따라서 흡광도가 달라지게 되는 이유와 crystal이 놓여지는 위치가 매번 정확하게 일치될 수 없기 때문에 같은 시료라고 하더라도 측정할 때마다 조금씩 차이가 생기기 때문이다. 따라서 절대값 사용하는 것보다는 기준물질(reference)로서 PE의 $-CH_2-$ 기의 비대칭진동수의 흡광도를 기준하여 상대적인 값을 사용하는 것이 합리적이라는 판단에 따른 것이다.

Figure 2는 25 W, 240 mTorr에서 3분간 알곤 플라즈마로 PE를 처리하고 아크릴산을 240 mTorr 알곤분위기에서 25 W로 고정화한 것으로, 고정화시간(30, 60, 90 및 120초)에 따른 스펙트럼의 변화를 나타내었다. Table 2는 Figure 2의 특성흡수띠에 대한 흡광도 변화를 수록한 것이고, Table 3은 40 W에서 고정화한 자료를 수록한 것이다. 40 W, 240 mTorr에서 행한 고정화의 스펙트럼은 흡광도의 차이만 있을 뿐 Figure 2와 같기 때문에 중복을 피하기 위해서 본문에서는 생략하였다.

Table 3. Relative Absorbances for Characteristic Absorption Bands, Ar Plasma Treated at 40 W, 240 mTorr

sample	band		
	2850/2920	735/721	1710/2920
virgin PE	0.92	0.71	-
immobilization (30 sec)	0.83	0.70	0.24
immobilization (60 sec)	0.83	0.70	0.27
immobilization (90 sec)	0.83	0.78	0.22
immobilization (120 sec)	0.87	0.74	0.11

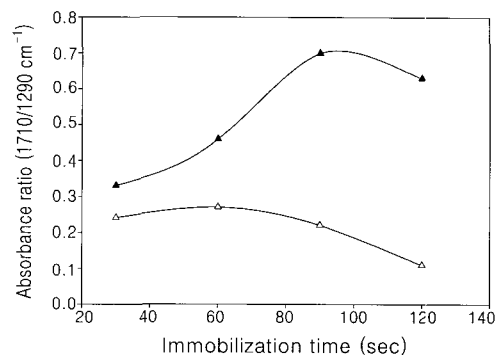


Figure 3. Variation of absorbance ratio ($1710/2920 \text{ cm}^{-1}$) with immobilization time and discharge power (\blacktriangle : 25 W, 240 mTorr, \triangle : 40 W, 240 mTorr).

Figure 2 그리고 Table 2와 3에서 볼 수 있듯이 플라즈마 방전출력과 처리시간에 따라서 차이가 있음을 알 수 있다. 25 W의 경우(Figure 2)는 고정화시간이 증가함에 따라서 각각 1700, 1100-1300 및 800 cm^{-1} 부근에서 뚜렷이 나타나는 카보닐과 $-C-O-$ 흡수띠 및 $-COOH$ 흡수띠의²² 흡광도가 약간 증가하다가 120초에서는 약간 감소함을 나타내고 있다. 예로서 Table 2의 $1710/2920 \text{ cm}^{-1}$ 값이 0.33, 0.46, 0.70으로 증가하다가 0.63으로 감소하고 있음을 보여주고 있다. 반면에 40 W의 경우(Table 3)에는 처리시간이 증가할수록 $1710/2920 \text{ cm}^{-1}$ 값이 0.24에서 0.11 감소하고 있음을 알 수 있다. 방전출력을 25 W에서 40 W로 증가시켰을 때 같은 처리시간 120초에서 $1710/2920 \text{ cm}^{-1}$ 값을 비교하면 약 1/6로 대폭 감소하였음을 나타내고 있다.

이러한 결과는 Figure 3에서 보다 확실히 볼 수 있는 바와 같이 25 W에서나 40 W에서나 알곤 플라즈마처리시간이 증가하면 고정화반응보다 플라즈마에

의한 ablation이 더 우세하다는 것을 나타내고 있으며 방전출력이 높을수록 더욱 현저하게 됨을 알 수 있다. 방전출력이 증가하면 ablation이 증대된다는 결과는 다른 연구에서 보고된 바 있다.^{8,12,23}

한편 본 연구에서 언급할 또 다른 결과는 그래프팅과 고정화의 비교결과이다. 즉, 고정화는 그래프팅된 PE표면을 다시 알곤 플라즈마로 처리하여 PE 표면에 미처 결합을 하지 못한 아크릴산분자들이 PE 표면에 고정시키는 공정이므로 당연히 그래프팅에 비해서 아크릴산이 많이 결합되어야 하며 따라서 카보닐기의 흡광도가 증가하여야 한다. 이러한 주장은 Table 1과 Table 2의 1710/2920 cm⁻¹값을 비교하면 고정화의 경우가 그래프팅에 비해서 훨씬 큰 값을 나타내고 있다는 결과에서 그 당위성이 입증된다. 그러나 방전출력 40 W에서 행해진 고정화는 오히려 감소하였음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 플라즈마에 의해서 고정화반응과 ablation반응이 동시에 진행되는 고정화반응의 특성에서 이해될 수 있다. 방전출력을 저출력에서 고출력으로 증가시키면 고정화 반응보다 ablation 반응이 상대적으로 우세하게 될 것이고, 알곤 플라즈마에 노출되는 시간이 길어질수록 ablation되는 아크릴산분자가 증가하여 PE표면에 잔류하는 아크릴산분자수가 감소하기 때문이라고 판단되며 플라즈마중합과는 다르지만 일종의 CAP mechanism으로⁸ 이해된다.

방전출력증가에 따른 ablation의 증가현상과 카보닐기흡수띠의 흡광도감소현상을 아크릴산의 분자구조적인 관점에서 고찰하기 위해서 반경험적양자역학계산법(Semi-Empirical Quantum Mechanical Calculation)인 PM3법을 이용하여 아크릴산의 모사화합물로서 초산(생성열 102.00 kcal/mol)을 선택하여 ablation에 의한 가상분해생성물들의 생성열을 계산하였다.

Figure 4는 가상분해생성물에 대한 생성열을 예상 반응 별로 나타낸 것으로 화살표는 전자의 스핀상태를 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 예상 반응 1~7에서 카보닐의 π결합이 triplet 상태로 되는 반응 1의 경우가 66.08 kcal/mol의 가장 낮은 값을 나타내어 가장 쉽게 일어날 수 있으리라고 예상할 수 있고 이어서 반응 2, 3, ··의 순서라고 판단할 수 있다. 그러나 초산에서 카보닐산소를 완전히 제거하는 것은 반응 2 보다 더 큰 에너지가 필요한데 그 이유는 카보닐산소가 제거되기 위해서 반응 1과 반응

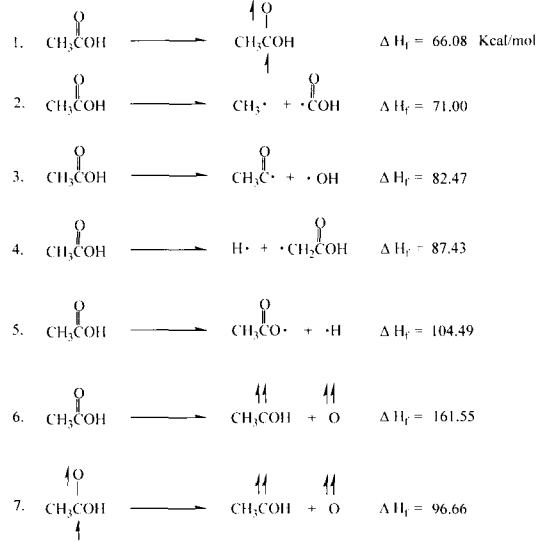


Figure 4. Heats of formation calculated semi-empirically by PM3 method.

7이 조합되어야 하고 또한 반응 7은 반응 2에 비해서 25.66 kcal/mol이나 높기 때문에 Boltzmann의 분포를 고려하면 반응 7은 거의 일어나지 않을 것이라고 판단할 수 있을 것이다. 결국 에너지적으로 가장 용이한 반응은 반응 1과 메틸기와 카복실기로 해리되어 71.00 kcal/mol의 결합해리에너지가 소요되는 반응 2가 될 것으로 판단된다. 따라서 방전출력을 증가시키면 카보닐기와 카복실산기가 먼저 파괴되기 때문에 카복실기의 손실에 의해서 카보닐기와 수산기와 같은 극성기들이 쉽게 소실되고 그 양도 증가할 것임을 알 수 있다. 계에 가해지는 에너지가 크게 증가하면 분자가 더욱 다양하게 fragmentation이 되어 고정화 자체가 불가능하게 될 것으로 판단할 수 있다

표면친수화 평가. 접촉각 측정에 의한 표면성질의 분석은 ATR적외선스펙트럼이나 ESCA스펙트럼분석보다 더욱 실제적이라고 할수 있다. ATR에 의한 적외선의 침투깊이,²⁰ d , 는 $d \approx \lambda/10$ 로 주어지며 파장에 따라서 침투깊이가 달라지게 된다. 적외선분광기의 파수범위가 400~4000 cm⁻¹이면 침투깊이는 0.25~2.5 μm 정도에 이르게 되어 공기와 접하는 최단표면의 표면성질을 평가하는 데에 제약이 따르게 된다. 이러한 점은 ESCA분석에서도 마찬가지로 적용된다. ESCA의 경우에는 X선의 침투깊이가 50~

Table 4. Contact Angle of Water Droplet Wetted on Grafted PE Surface (Plasma Discharge Condition: 240 mTorr, 40 W)

treating time	virgin	1 min	2 min	3 min
contact-angle (°)	95	48	45	42

Table 5. Contact Angle of Water Droplet on Immobilized PE Surface (Plasma Discharge Condition: *, 240 mTorr, 25 W, ** 240 mTorr, 40 W)

treating time	30 sec	60 sec	90 sec	120 sec
contact-angle (°)*	72	71	71	69
contact-angle (°)**	71	73	73	71

60 Å 정도가 되기 때문에 ATR보다는 표면성질을 조사하기에 뛰어난 활용도를 갖고 있지만 역시 최단 표면의 표면성질 평가에는 제한적일 수 밖에 없다. 그러나 접촉각측정에 의한 표면성질의 측정깊이는^{24,25} 5~10 Å 범위를 반영하기 때문에 오히려 본 연구에 적합하다고 할 수 있다. Table 4는 아크릴산으로 그래프팅된 PE표면에 대한 친수화 정도를, Table 5는 고정화된 PE의 친수화 정도를 평가하기 위해서 물을 사용하여 접촉각을 측정한 자료를 수록한 것이다. 우선 무처리시료와 플라즈마처리된 시료의 접촉각이 크게 차이가 남을 보여주고 있다. 이러한 결과는 결국 그래프팅과 고정화에 의해서 PE표면이 극성기인 카복시산기와 수산기로 친수성의 기능성 표면으로 개질되었을 확인시켜주는 것이며, Table 1과 Figure 1에서 1710/2920 cm^{-1} 값의 증가현상과 정성적으로 일치함을 알 수 있다.

플라즈마 고정화시료는 무처리에 비해서 접촉각이 20° 이상 감소하였지만 그래프팅시료에 비해서 오히려 크게 증가하였고, 방전출력증가에 따른 접촉각의 변화가 뚜렷하지 않음을 알 수 있다. 그러나 무처리시료에 비해서 접촉각이 20° 이상 감소하였으므로 PE표면의 성질이 친수성으로 개질되었다는 사실에는 변화가 없다고 단정할 수 있다. 그래프팅시료에 비해서 접촉각이 증가하는 이유는 표면친수성이 감소에 기인하며 그 이유는 고정화 PE표면이 고정화과정에서 플라즈마처리에 의해서 상당부분의 친수성기가 소수성으로 변환되었기 때문이라고 판단할 수 있다. 이러한 현상은 이미 앞에서 논의한 바와 같이 알곤 플

Table 6. Data for Adhesion Strength of PE Samples by 180° Peel Test

sample	adhesion strength(kg/cm)
virgin PE	0.156
grafted PE(1 min)	0.219
grafted PE(2 min)	0.252
grafted PE(3 min)	0.221
immobilized PE(25W/240mTorr/30 sec)	0.211
immobilized PE(25W/240mTorr/60 sec)	0.213
immobilized PE(25W/240mTorr/90 sec)	0.216
immobilized PE(25W/240mTorr/120 sec)	0.210
immobilized PE(40W/240mTorr/30 sec)	0.193
immobilized PE(40W/240mTorr/60 sec)	0.205
immobilized PE(40W/240mTorr/90 sec)	0.209
immobilized PE(40W/240mTorr/120 sec)	0.200

라즈마처리에 따른 ablation효과에 의해서 PE표면의 카복실기가 일부 파괴되거나 카복시기가 해리되어 소수성 탄화수소성분의 박막이 석출되었기 때문으로 생각할 수 있다.

접착강도. Table 6은 peel test에 의해서 접착테이프를 180° 인장했을 때의 접착강도를 처리조건 별로 수록한 것이다. 여기서 알 수 있듯이 무처리시료에 비해서 그래프팅 PE시료나 고정화 PE시료 모두 접착강도가 증가하였음을 볼 수 있고 처리 조건에 따라서 대동소이한 값을 나타내고 있다. 그러나 이 중에서 그래프팅 PE가 가장 접착력이 우수함을 보여주고 있으며 이어서 25 W의 고정화 PE와 40 W의 고정화 PE 순서를 나타내고 있다. 이를 순서별로 나열하면 다음과 같다.

그래프팅 PE > 고정화PE(25W) > 고정화PE(40W) > 무처리시료

이러한 현상은 그래프팅과 고정화에 의해서 PE표면에 극성기가 도입되었기 때문에 접착강도가 증가한 결과이며 접촉각의 측정에 의한 표면친수화 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 Table 1, 2 및 3에서 흡광도비값(1710/2920 cm^{-1})을 비교하면, 25 W의 고정화PE가 가장 큰 값을 나타내고 있으므로 접착강도자료와 서로 상치되는 결과로 보여진다. 이러한 결과에 대한 이유는 위의 접촉각 측정자료에서 논의한 것과 같이 고정화에 의해서 표면의 친수기가 손상을 받기 때문으로 판단되며, 이러한 판단의 근거

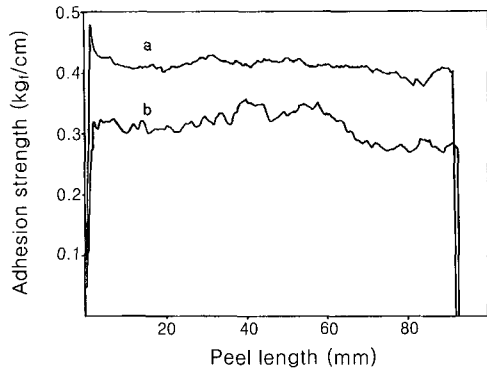


Figure 5. Spectra of peel strength. (a) immobilized PE at 240 mTorr, 40 W for 60 sec and (b) virgin PE.

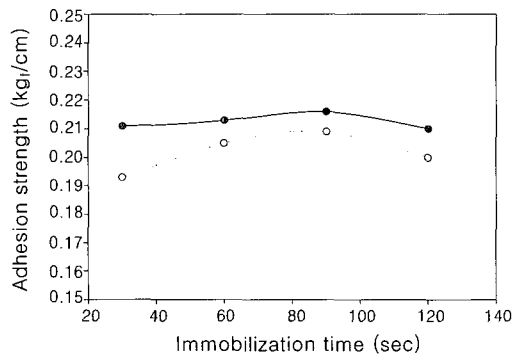


Figure 6. Adhesion strength of immobilized PE sample with treating time. 240 mTorr, 25 W(—), 240 mTorr, 40 W(·····).

로서 고정화시료에 대한 흡광도비값($1710/2920\text{ cm}^{-1}$)을 비교하면 명백해진다. 25 W의 고정화 PE가 40 W의 고정화PE시료에 비해서 큰 값을 나타내고 있고 접착강도도 역시 같은 경향을 나타내고 있다.

표면 극성기의 존재와 접착강도사이의 정량적인 관계는 시료표면과 접착테이프와의 물리적 상태에 따라서 다소 영향을 받는다는 것도 고려할 수 있다. Figure 5는 40 W, 60초 고정화시료 (a)와 무처리시료(b)의 접착강도스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 같은 시료라도 접착력의 편차가 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 접착면과 접착테이프의 표면평활도, 접착제의 균일한 도포 등의 물리적 상태에 영향을 받는 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 그림에서 a와 b는 표면처리 유무에 따라서 접착

강도의 확연히 차이를 보여주고 있으므로 그래프팅과 고정화에 의한 PE표면의 친수화개질이 접착강도 향상의 주된 구동력이라고 판단할 수 있다.

Figure 6은 고정화조건을 다르게 했을 때 방전출력에 따른 접착력의 차이를 나타내고 있다.전체적으로 볼 때 방전출력이 높을수록 접착력이 저하함을 알 수 있다. 이러한 이유는 앞에서 논의한 양자역학계산결과와 접촉각에서의 논의에서 알 수 있듯이 방전출력이 클수록 극성기인 표면카복시가 쉽게 해리되어 소실되기 때문이라고 판단된다. PE표면의 접착능과 극성기능기와의 직접적인 관계는 Park 등에²⁴의한 에폭시수지와 플라즈마처리된 LDPE 계면의 접착강도에 대한 연구에서도 보고된 바가 있다.

결론

글로벌방전에 의한 알곤 플라즈마를 이용하여 친수성기를 갖는 아크릴산을 PE표면에 그래프팅과 고정화하여 ATR적외선스펙트럼 분석, PM3법의 반경험적 양자역학에 의한 생성열 계산결과, 접촉각측정 및 peel test에 의한 접착강도를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알곤 플라즈마에 의해서 아크릴산이 용이하게 PE표면에 그래프팅되었으며, 알곤 플라즈마처리시간이 증가할수록 카복시산기의 카보닐흡수띠 흡광도가 증가함을 관찰하여 그래프팅이 증가함을 알 수 있었다.
2. 알곤 플라즈마에 의한 아크릴산의 고정화는 방전출력과 고정화시간과 같은 처리조건에 따라서 고정화의 결과가 상이하였다. 에너지 상태가 높은 40 W, 240 mTorr조건 보다는 낮은 에너지 상태인 25 W, 240 mTorr의 조건에서 고정화가 보다 우수하였고, 플라즈마처리시간이 증가하거나 방전출력이 증가하면 카복시산기의 ablation 정도가 증가하여 고정화가 감소하며 표면소수성이 증가하였다.
3. 접촉각측정과 peel test에 의한 접착강도실험에서 친수성개질효과와 접착강도는 다음과 같은 순서로서 그래프팅PE가 가장 우수하였다.

그래프팅 PE > 고정화 PE(25W) > 고정화PE(40W) > 무처리시료

감사의 글 : 이 연구는 1999학년도 경남대학교학

술연구조성비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Khang, J. H. Jeon, J. C. Cho, and H. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 471(1999).
2. G. Khang, J. H. Jeon, J. C. Cho, J. M. Rhee, and H.B. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 861(1999).
3. G. Khang, S. J. Lee, J. H. Jeon, J. H. Lee, and H. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 869(2000).
4. S. J. Lee, G. Khang, J. H. Lee, Y. M. Lee, and H. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 877(2000).
5. T. Kashiwagi, Y. Ito, and Y. Imanishi, *J. Biomater. Sci. Polymer Ed.*, **5**, 157(1993).
6. T. Takakura, M. Kato, and M. Yamabe, *Makromol. Chem.*, **191**, 625(1990).
7. T. Takakura, M. Kato, K. Kataoka, T. Okano, and Y. Skurai, *Transaction of the 3rd World Biomaterial Congress*, **11**, 423(1988).
8. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
9. A. W. Hahn, D. H. York, M. E. Nichols, G. C. Armomin, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **38**, 55 (1984).
10. D. L. Cho, P. M. Claesson, C. Gölander, and K. Johanssen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1374(1990).
11. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **13**, 359(1989).
12. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **14**, 378(1990).
13. Y. R. Kang, H. S. Lym, and E. D. Seo, *Polymer(Korea)*, **15**, 570(1991).
14. Y. R. Kang, H. S. Lym, and E. D. Seo, *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **3**, 231(1991).
15. H. Cho, B. Y. Chang, D. S. Chang, M. W. Hur, I. S. Cho, and K. W. Lee, *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **4**, 1(1992).
16. S. Y. Mo, T. I. Chun, and S. C. Choi, *J. of Kor. Soc. of Dyer and Finishers*, **1**, 7(1989).
17. Y. R. Kang, S. S. Kim, and E. D. Seo, *Polymer(Korea)*, **19**, 743(1995).
18. Y. R. Kang and E. D. Seo, *Polymer(Korea)*, **22**, 485(1998).
19. J. P. Lens, J. G. A. Terlingen, G. H. M.Engbers, and J. Feijin, *J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem.*, **36**, 1829 (1998).
20. W. Klopffer, "Introduction to Polymer Spectroscopy", p. 78, Springer-Verlag, 1984.
21. M. Hudis, in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", eds. by J. R. Hollahan and A. T. Bell, p. 113, Wiley, New York, 1974.
22. D. O. Hummel, "Hummel/Scholl Atlas of Polymer and Plastics Analysis", 2nd Ed., vol. 1, p.185, Hanser, 1978.
23. N. Dilsiz and G. Akovali, *Polymer*, **37**, 333(1996)
24. D. M. Cho, C. K. Park, K. Cho, and C. E. Park, *Polymer*, **38**, 6243(1997).
25. M. E. Schrader and G. I. Loeb, "Modern Approaches to Wettability", p.144, Plenum, New York, 1992.