

에틸메타크릴레이트 증기 분위기에서 코로나 방전 처리한 PVDF 필름의 XPS 분석

문희권 · 서문규[†]

청주대학교 응용화학과
(2016년 10월 24일 접수, 2016년 11월 8일 심사, 2016년 11월 8일 채택)

XPS Analysis of PVDF Film Treated by Corona Discharge in Ethyl Methacrylate Vapor Atmosphere

HuiKwon Moon and Kyu Seomoon[†]

Department of Applied Chemistry, Cheongju University, 298 Daeseongro, Cheongwon-gu, Cheongju 28503, Korea
(Received October 24, 2016; Revised November 8, 2016; Accepted November 8, 2016)

초 록

PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력을 향상시키기 위한 새로운 방법으로 PVDF 필름 표면에 유전체장벽 코로나 방전을 통한 EMA 단량체 커플링을 시도하였다. EMA 1% 분위기에서 코로나 표면처리한 PVDF 필름을 사용하여 제조한 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력은 코로나 처리하지 않은 PVDF에 비해 현저히 향상되었다. 코로나 방전처리에 의해 PVDF 필름 표면의 접촉각은 현저히 감소하였다. XPS 분석 결과, 코로나 처리에 의해 필름 표면의 탄소와 산소 함량은 증가하는 반면 불소 함량은 감소하였다. XPS C_{1s} 피크의 curve fitting 결과, 코로나 방전 처리에 의해 비극성 C-C 결합 탄소와 산소와 결합하는 탄소의 비율은 점차 증가한 반면, 불소와 결합하는 탄소의 비율은 크게 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract

Ethyl methacrylate (EMA) monomer coupling onto the polyvinylidene fluoride (PVDF) film surface was attempted to enhance the interfacial adhesive force between PVDF-polyvinyl chloride (PVC) bilayer films via dielectric barrier corona discharge. The interfacial forces were quite enhanced when PVDF films were treated by corona discharge in an EMA 1% atmosphere. The contact angle of PVDF films decreased due to corona treatment. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that the carbon and oxygen content of the PVDF film surface increased with corona discharge while the fluoride content decreased. The curve fitting of XPS C_{1s} peaks revealed that the non-polar C-C bonded carbon and oxygen-bonded carbon increased gradually with corona treatment, while the fluorine-bonded carbon decreased.

Keywords: PVDF-PVC, interfacial adhesive force, dielectric barrier corona discharge, ethyl methacrylate

1. 서 론

광고용 또는 차량 래핑용으로 널리 사용하고 있는 칼라시트는 대부분이 일반 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC) 소재이다. 최근 광고 트렌드는 평면형에서 채널형 간판으로, 더 나아가 건물 벽면 전체를 활용하는 파사드 광고 형태로 변화하고 있다. 따라서 실내 광고용에서 옥외 건축용 소재로의 변화가 필요하며, 장기 내후성, 내화학성, 내오염성 등의 성질이 요구되고 있는데, 불소계 수지가 가장 적합한 고분자이다. 따라서 기존 PVC 칼라시트의 표면층에 불소계 수지층을 얇게 코팅하는 적층형 칼라시트의 개발이 활발히 진행되고 있다. 불

소수지 중에서는 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)가 가장 우수한 후보인데, 그 이유는 PVDF가 용점 170~185 °C, 연속 사용온도 120 °C로서 불소 수지 중 가장 낮아 사출성형, 압출성형 등 가공 적성이 우수한 장점을 가지고 있기 때문이다[1,2].

PVDF-PVC 적층형 칼라시트 제조에서 가장 문제가 되는 부분은 PVC와 PVDF 수지의 물성이 서로 크게 달라 계면접착력이 좋지 않다는 점이다. 이를 해결하기 위한 가장 쉬운 개선책은 PVDF와 PVC 필름 사이에 아크릴 계열의 접착 프라이머를 수 μm 정도 얇게 코팅하는 방법인데, 실제로 3M사의 라미네이션 방식의 적층필름 공정 등에서 사용하고 있다[3-6]. 한편 수지를 용제에 녹여 얇게 코팅하는 캐스트 공정이 라미네이션 공정에 비해 생산 단가 면에서 유리하지만, 1차 캐스트 코팅 막(PVDF)을 건조시킨 후 아크릴 접착제를 도포하는 1회의 추가 공정이 필요하다는 단점이 있다. 그래서 이를 보완하기 위해 PVDF 수지에 polymethyl methacrylate (PMMA) 등 아크릴 계열의 고분자를 직접 혼합하여 함께 녹인 용액을 사용하는 공정이 시도되고 있는데, PVC 필름과의 접착력을 얻기 위해서는 PVDF에 PMMA를 거

[†] Corresponding Author: Cheongju University,
Department of Applied Chemistry, 298 Daeseongro, Cheongwon-gu, Cheongju
28503, Korea
Tel: +82-43-229-8542 e-mail: smkyu@cju.ac.kr

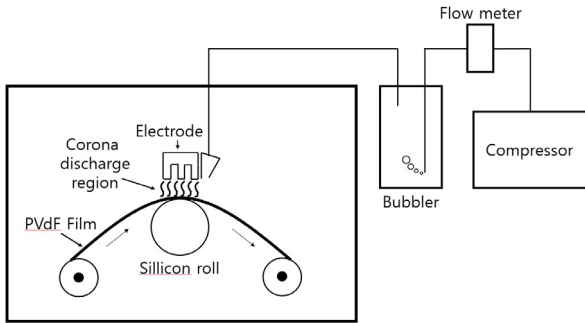


Figure 1. Schematic diagram of the dielectric barrier corona discharge system.

의 1 : 1 비율(100 phr)로 첨가해야만 한다. 그러나 PMMA의 첨가량이 30%를 넘어서면 PVDF의 우수한 내후성 물질이 현저히 나빠지므로 이에 대한 개선이 필요한 실정이다.

서로 다른 두 물질 사이의 결합력은 궁극적으로 물질 내부의 분자간 인력에 의해 결정되며, 계면 사이의 결합력은 각 물질의 표면에너지에 의해 결정된다. 표면에너지가 큰 물질은 표면이 그만큼 활성화되어 다른 물질과의 결합력도 증가하지만, 두 물질 사이의 표면에너지 차이가 너무 크면 서로의 상용성이 좋지 않다는 점도 고려해야 한다. 접착성 및 젖음성을 향상시키기 위한 primer는 두 물질의 중간 정도의 표면 에너지를 가지는 물질이 가장 적합할 것이다.

PVDF (30.3 mN/m)와 PVC (41.5 mN/m)는 11.2 mN/m의 표면자유에너지 차이를 보이며, 따라서 그 중간 정도인 약 35 mN/m의 표면자유에너지 값을 갖는 물질이 적당하다. 계면접착용 프라이머로 주로 사용하는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, 41.1 mN/m), 폴리에틸메타크릴레이트(PEMA, 35.9 mN/m), 폴리부틸메타크릴레이트(31.2 mN/m) 중에서는 PEMA가 PVDF와 PVC의 중간 정도의 표면 에너지를 가지므로 본 연구의 목적에 가장 적합한 후보라 하겠다.

본 연구에서는 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력을 개선하는 새로운 방법으로 PVDF 필름 표면에 아크릴 계열 프라이머 물질을 코팅하는 대신 유전체 장벽 코로나 방전에 의해 에틸 메타크릴레이트(ethyl methacrylate, EMA) 단량체를 커플링 처리하는 방법을 시도하였다. 즉 공기 분위기, 또는 에틸메타크릴레이트(EMA) 단량체 증기 분위기에서 PVDF 필름을 코로나 방전 처리하여 필름 표면에 산소 원자를 결합시키거나 알킬 메타크릴레이트 단량체가 커플링 되도록 하였다. 코로나 커플링이란 프라이머 물질 분자를 필름 표면에 결합시키는 것을 의미하며, 이 방법은 건식공정이고 또한 코로나 처리 후 건조공정 없이 바로 PVC 코팅을 할 수 있어 연속 공정이 가능하다는 장점이 있다.

PVDF 필름 위에 PVC 졸을 캐스트 코팅하여 PVDF-PVC 적층필름을 제조하고, 코로나 방전 처리가 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력에 미치는 효과를 검토하였다. 또한 코로나 표면처리에 의해 PVDF 필름 표면의 물성 및 화학적 상태가 어떻게 변화하는지 XPS, attenuated total reflection (ATR)-FT-IR, 접촉각 측정 등을 통해 분석하고 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 PVDF 필름에 단량체 커플링을 위해 사용한 유전체 장벽 코로나 방전 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental Parameters of Corona Discharge

| Parameters | Contents |
|----------------------------|----------------------|
| Discharge Voltage (kV) | 0, 3, 4.8, 9 |
| Electrode distance (mm) | 4.5 |
| Film Transfer Speed (cm/s) | 24 |
| Inlet Gas | Air, EMA 1% 100 sccm |

코로나 방전 장치는 아크릴 챔버(가로 1160 × 세로 550 × 높이 550 mm) 내에 설치된 Al 전극(폭 40 × 길이 500 mm)과 두께 20 mm의 실리콘 롤(직경 100 × 길이 600 mm)로 감싸져 있는 SS 접지 전극(직경 40 × 길이 800 mm)으로 구성되어 있고, 두 전극 사이에서 유전체 장벽 코로나 방전이 일어난다. 전극의 앞, 뒤쪽으로 필름이 감긴 롤(직경 90 × 길이 330 mm)을 고정할 수 있는 장치를 두어 필름이 방전전극과 접지전극 사이를 통과하여 일정 속도로 지나갈 수 있는 roll-to-roll 방식이며, 필름 이송속도를 3~100 cm/s 내에서 조절할 수 있도록 제조하였다. 코로나 방전 발생기로는 Korea Macro사의 Model CD205 Digital Corona System을 이용하였다.

단량체를 코로나 방전 영역으로 공급한 방법은 bubbling 방식으로, 액체 속에 이동 기체를 공급하면 기포상이 되어 상승하면서 액체의 증기압에 해당하는 양이 포함되어 나가는 방식이다. 단량체가 담긴 삼각플라스크를 향온조(WiseCircu사 Model WCB-6)에 두어 일정 온도에서의 증기압을 갖도록 하고 일정량의 공기를 공급하여 bubbling 하였다. 공기는 에어컴프레서(EX-POWER사 Model SAC-25)와 유량계(Dwyer사 Model RMA-150-SSV)를 사용하여 공급량을 100 cc/min로 일정하게 조절하였으며, 공기 중 EMA 단량체 농도는 1%의 조건으로 실험하였다.

공기와 단량체가 분사되는 위치는 Figure 1에 보이는 것처럼, 방전 전극과 실리콘 롤 접지전극의 틈 바로 윗부분으로 공급되도록 하였다. 코로나 방전 시 발생하는 오존은 신체에 해로우므로 전극 뒤편에 팬을 설치하여 밖으로 배출하였고, 반응기 내부의 오존량은 오존검출기(Aeroqual사 Model aeroqual series 200)를 두어 실시간으로 모니터링할 수 있도록 하였다.

코로나 방전 실험에서의 주요 변수를 Table 1에 나타내었다.

표면처리한 PVDF 필름의 물성 및 화학적 상태 변화를 조사하기 위해 접촉각 측정(SEO 300A), ATR-FT-IR (Bruker Vertex 70), XPS (PHI Quantera II) 분석을 하였으며, Xpspeaks41 프로그램을 사용하여 XPS C_{1s} 피크를 화학적 환경에 따라 분리하는 curve fitting 작업을 수행하였다.

코로나 커플링 처리한 PVDF 필름 위에 PVC 졸을 코팅하여 PVDF-PVC 적층필름을 제조하였다. 코팅에는 자동코팅기(위드랩 사 모델명 WL3500)를 사용하였으며, MEK에 분산된 PVC 졸을 170 μ m 코팅하고 건조, 겔링 후 도막 두께는 약 70 μ m 정도이다. 겔링은 건조 오븐을 사용하여 185 $^{\circ}$ C에서 1 min 40 s 동안 진행하였다.

제조한 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력은 ASTM D3359 규격에 의거하여 cross-cut 분석을 시행하였다[7]. 이 방법은 11개의 칼날이 1 mm 간격으로 배열된 cross hatch cutter (Yoshimitsu사 Model YCC-230)를 사용하여 시료 면에 직교하도록 2번 그어 모두 100개의 정사각형(1 × 1 mm) 격자방을 만든 후, 그 위에 투명 테이프(Nichiban사 Model CT-24)를 붙였다가 떼어낼 때 테이프에 붙어 떨어지지 않고 남아있는 격자방 수를 세는 방식이다.

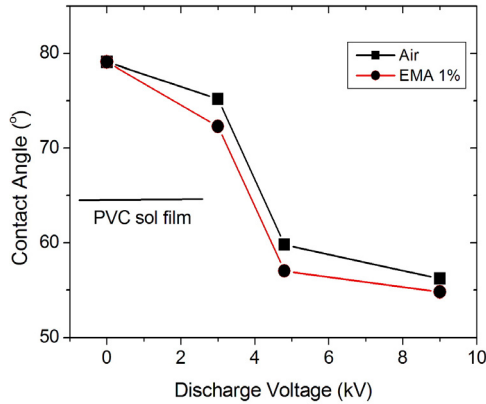


Figure 2. Contact angle of the PVDF film treated by corona discharge in the air and EMA 1% atmosphere.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코로나 표면처리한 PVDF 필름의 접촉각 변화

Figure 1에 보인 장치를 이용해 PVDF 필름을 공기, EMA 1% 증기 분위기 중에서 각각 코로나 방전처리한 후 표면의 접촉각을 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 코로나 처리하지 않은 PVDF 필름의 접촉각은 79.1°인데, 코로나 방전 전압이 증가함에 따라 접촉각이 점차 감소하며 9 kV의 방전전압에서는 57.8°의 접촉각을 보인다. EMA 1%의 분위기에서 코로나 방전처리한 경우에도 비슷한 경향을 보이지만, 공기 분위기에서 처리한 경우에 비해 약간 낮은 접촉각을 나타내었다. 이는 코로나 방전처리 과정에서 공기 중 산소가 PVDF 필름 표면에 결합해 들어가 표면의 극성을 증가시키기 때문이며, EMA의 경우에는 분자 내 포함되어 있는 -COO- 반응기가 추가적인 역할을 하는 것으로 보인다. 이는 뒤에 언급할 XPS 분석 결과에서 잘 확인할 수 있다.

코로나 표면처리한 PVDF 필름 위에 PVC 졸을 코팅하게 되는데, PVC 필름의 접촉각은 68.2°이었다. 두 계면의 접촉각이 너무 크게 차이나는 것은 표면에너지 차이가 크다는 것을 의미하며 계면접착력에 좋지 않은 영향을 미치므로, 코로나 처리 후 접촉각 값이 PVC 필름의 접촉각 값과 비교적 유사한 4.8 kV의 방전전압 조건으로 다음 실험을 수행하였다.

3.2. 코로나 표면처리가 PVDF-PVC 계면접착력에 미치는 영향

코로나 표면처리한 PVDF 필름 위에 PVC 졸을 코팅하여 PVDF-PVC 적층필름을 제조하고 그 계면접착력을 분석하였다. PVDF와 PVC 수지에 PMMA를 첨가하지 않은 경우에는 두 수지의 표면에너지가 크게 차이난기 때문에 PVDF-PVC 계면접착력이 거의 형성되지 않는다. 따라서 PVC 졸 제조시에 PMMA를 PVC 대비 15, 20, 25 phr 첨가하여 어느 정도의 접착력을 확보한 조건에서 코로나 표면처리의 효과를 검토해 보았다.

공기, EMA 1% 분위기에서 표면처리한 PVDF 필름 위에 PMMA 함량이 각각 다른 PVC 졸을 코팅하여 제조한 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력을 cross-cut 방법으로 측정하여 Figure 3에 보였다.

코로나 처리하지 않은 PVDF 필름 위에 PMMA 함량이 다른 PVC 졸을 코팅하여 PVDF-PVC 적층필름을 제조한 경우를 먼저 살펴보면, PMMA를 전혀 첨가하지 않은 PVC 졸을 사용하였을 때에는 PVC 졸 건조 후 슬쩍 건드리기만 해도 분리가 일어날 정도로 PVDF-PVC 사이의 접착력이 전혀 형성되지 않았다. 그러나 PVC 졸에 첨가하는

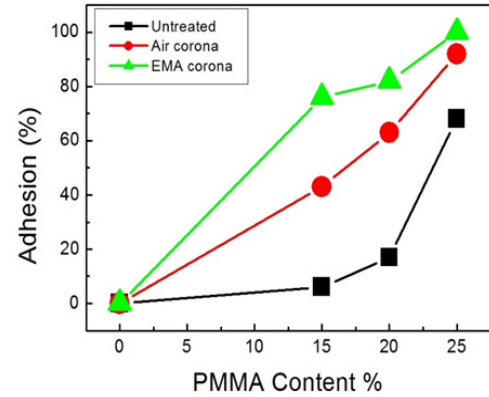


Figure 3. Adhesion % of PVDF-PVC film made by PVDF film treated by corona discharge in the air and EMA 1% atmosphere and the PVC sol containing various PMMA %

PMMA 함량이 증가함에 따라 계면접착력은 크게 증가하여, PMMA 함량 25 phr의 경우에는 63%의 계면접착력을 나타내기는 했지만 여전히 만족할 정도의 계면접착력이 확보되지는 않았다.

그러나 공기 분위기, 또는 EMA 1% 분위기에서 코로나 표면처리한 PVDF 필름을 사용하여 제조한 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력은 코로나 처리하지 않은 PVDF에 비해 현저히 향상되어 고무적인 결과를 보였다. 공기 분위기 조건에 비해 EMA 1% 분위기에서의 결과가 더 우수했으며, PVC 졸에 PMMA를 25 phr 첨가한 경우의 시편은 거의 100%에 이르는 계면접착력을 나타내었다. 이는 PVDF 필름을 코로나 처리하는 과정에서 필름 표면 물성이 크게 변화하여 PVC 수지와 접착력이 개선됨을 의미하고, EMA 증기 분위기에서의 코로나 방전 처리가 더욱 효과적임을 보여준다. 즉 PVDF와 PVC 필름 사이에 습식 방법으로 아크릴 계열의 primer 코팅을 하지 않고도 EMA 분자 증기의 코로나 커플링 건식 연속공정을 통해 접착력을 향상시킬 수 있음을 보여주는 매우 고무적인 결과이다.

코로나 방전에 의해 PVDF 필름 표면의 화학결합이 일부 끊어져 라디칼이 만들어지며, 공기 중 산소 분자가 활성화되어 PVDF 필름 표면으로 결합해 들어간다. 또한 EMA 분자가 포함된 분위기에서는 코로나 방전에 의해 활성화된 EMA 분자가 PVDF 필름 표면의 활성화된 자리에 화학적인 결합을 하는 것으로 생각된다. 이는 뒤에 언급할 XPS 분석 결과에서 간접적으로 확인할 수 있다.

3.3. 코로나 표면처리한 PVDF 필름의 XPS 분석

코로나 방전처리에 의해 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력이 크게 개선되었는데, PVDF 필름의 표면이 어떻게 변화하였는지 XPS 분석을 통해 조사하였다. 공기 분위기, EMA 1% 증기 분위기에서 각각 코로나 방전 처리한 시편의 표면 조성 변화를 Figure 4에 나타내었다.

공기 분위기 방전 시편의 분석 결과(Figure 4의 (A)), 미처리 PVDF 필름은 탄소 54.8%, 산소 3.1%, 불소 42.1%의 표면 조성을 보인다. 순수한 PVDF의 반복단위 화학식은 $-CF_2-CH_2-$ 이기 때문에 이론적인 조성은 탄소 50%, 불소 50%이어야 하는데, 이와는 약간 다른 조성으로 분석되었다. 이는 필름 최상부 표면에 일부 산화층이 존재하고 탄소 계열의 불순물이 있음을 의미하는데, 약 50 Å 정도의 표면층만을 분석하는 XPS 특성상 일반적으로 나타나는 현상이다. 탄소가 전혀 포함되지 않은 시편을 분석하는 경우에도 표면 오염된 탄소가 검출되는데, XPS 분석에서는 이 탄소 피크를 내부기준점으로 정하기도 한다[8].

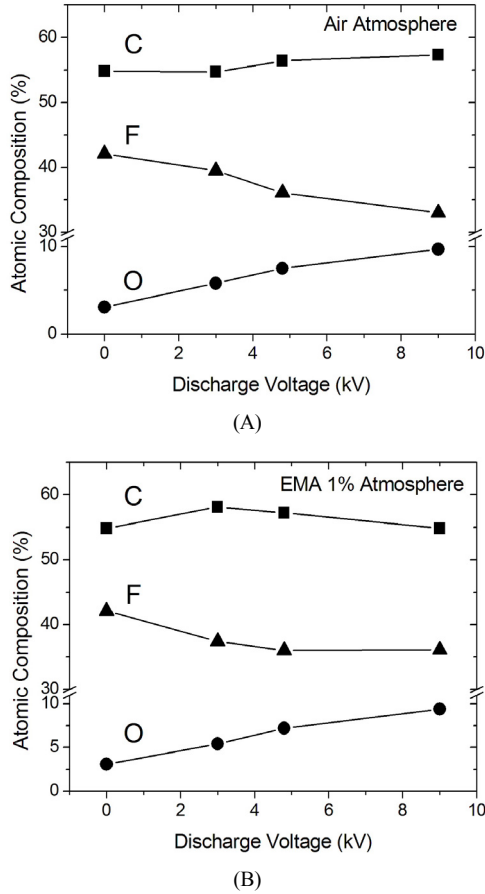


Figure 4. Atomic composition of PVdF film treated by corona discharge; (A) air atmosphere; (B) EMA 1% atmosphere.

코로나 방전전압을 9 kV까지 증가시킨 경우 탄소함량은 54.8%에서 57.3%로 증가하여 4.6%의 증가율을 보였고, 산소 함량은 3.1%에서 9.7%로 증가하여 213%의 증가율을 보였다. 반면 불소 함량은 42.1%에서 33%로 감소하여 21.6%의 감소율을 나타내었다. 즉 코로나 방전 처리에 의해 공기 중의 산소가 PVdF 필름 표면에 많이 결합했을 뿐만 아니라 불소는 상당량 제거되었음을 확인할 수 있었다. 즉 코로나 방전 전압에 따라 필름 표면의 극성이 크게 증가하며, 그로 인해 Figure 2에서 보듯 접촉각이 감소하는 결과를 보이게 된다.

EMA 증기를 1% 포함하는 분위기에서 방전처리한 시편의 경우 (Figure 4의 (B))에서도 비슷한 경향을 보인다.

XPS 데이터 중 C_{1s} 피크만을 모아 Figure 5에 보였다. XPS 분석에서는 같은 C_{1s} 전자일지라도 주변 환경에 따라 결합에너지 피크가 수 eV 정도씩 달라지는 chemical shift가 있어 시편의 화학적 결합상태를 파악하는데 큰 도움이 된다. Figure 5를 보면 코로나 처리하지 않은 시편과 코로나 방전처리한 시편 사이에는 결합에너지 284.5, 286, 288 ~ 289, 290.5 eV 부근에서 눈에 띄는 차이가 발견된다.

XPS 분석에서 일반적인 비극성 C-C 결합을 하는 C_{1s} 전자의 결합 에너지는 284.5 eV 부근에서 검출되지만, C-O, C-F 등 전기음성도가 큰 원소와 결합을 한 C_{1s} 전자의 결합에너지는 C-C 결합 탄소에 비해 약 1.5, 3.0 eV 증가한 286, 287.5 eV에서 검출된다. PVdF에 존재하는 -CF₂- 탄소는 무려 6.2 eV 증가한다. 따라서 분석 시편에서의 화학적 결합상태를 예측하고 Xpspeak41 curve fitting 프로그램을 이용해

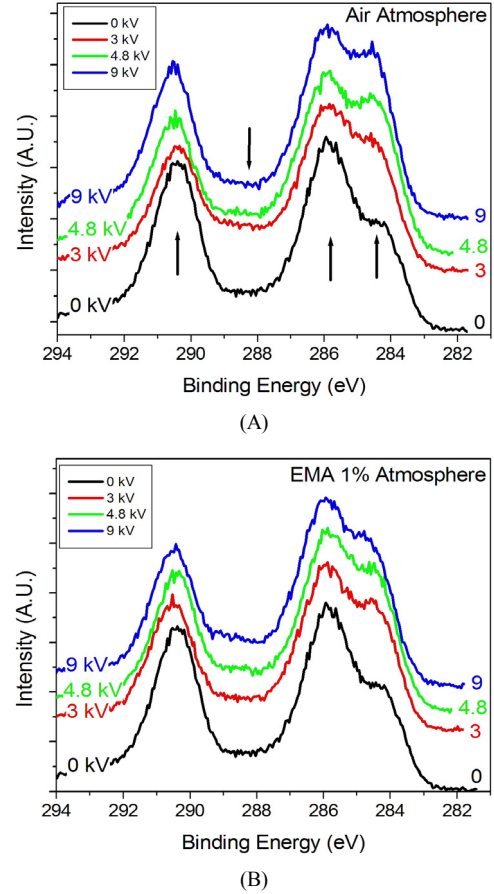


Figure 5. XPS C_{1s} spectra of PVdF film treated by corona discharge; (A) air atmosphere; (B) EMA 1% atmosphere.

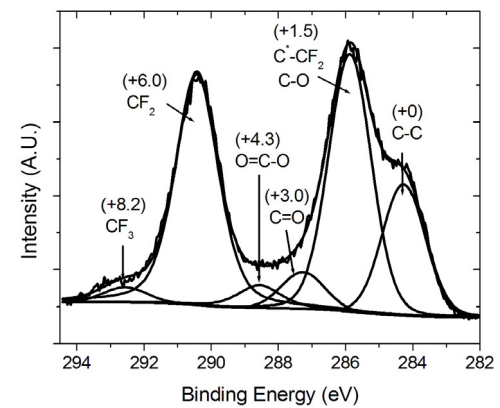


Figure 6. Example of the curve fitting result of XPS C_{1s} peak of the PVdF film. (Numbers in the parenthesis represent the value of chemical shift).

수치모사하면, 시편 표면의 원소들이 어떠한 화학적 결합상태에 있는지 계산해낼 수 있다. 코로나 방전처리하지 않은 PVdF 필름의 XPS C_{1s} 피크의 curve fitting 결과를 Figure 6에, Figure 6의 결과로부터 계산한 화학결합 상태를 Table 2에 나타내었다.

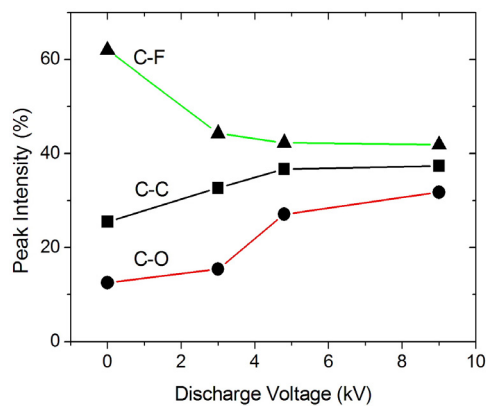
PVdF는 -(CF₂CH₂)- 반복단위로 되어 있어 필름 내 탄소 원자는 CF₂ 탄소와 CH₂ 탄소의 2가지 종류의 화학적 상태가 존재한다. 그러나 필름 표면 원소 조성을 분석한 Figure 4의 결과를 보면 표면산화층

Table 2. Computer Simulation Results of Figure 6

| Binding energy (eV) | Chemical shift (eV) | Chemical bonding | Intensity | | FWHM |
|---------------------|---------------------|--------------------------|-----------|----|------|
| | | | Area | % | |
| 284.5 | 0 | C-C | 2839 | 17 | 1.53 |
| 286.0 | +1.5 | C*-CF ₂ / C-O | 5840 | 36 | 1.53 |
| 287.5 | +3.0 | C=O | 787 | 5 | 1.53 |
| 288.8 | +4.3 | O=C-O | 594 | 4 | 1.53 |
| 290.5 | +6.0 | CF ₂ | 5910 | 36 | 1.53 |
| 292.7 | +8.2 | CF ₃ | 324 | 2 | 1.53 |

Table 3. XPS Curve Fitting Simulation Result of C_{1s} Peaks of the PVdF Film Treated by Corona Discharge in the EMA 1% Atmosphere

| Binding energy (eV) | Chemical bond | Peak Intensity (%) | | | | Trend |
|---------------------|--------------------|------------------------|------|------|------|-------|
| | | Discharge Voltage (kV) | | | | |
| | | 0 | 3.0 | 4.8 | 9.0 | |
| 284.5 | C-C | 17.2 | 22 | 24.7 | 25.2 | ↑ |
| 286.0 | C-O | 0 | 1.8 | 6.4 | 8.2 | ↑ |
| 286.0 | C*-CF ₂ | 32.7 | 27.2 | 26.5 | 26.1 | ↓ |
| 287.5 | C=O | 6 | 4.9 | 5.8 | 6 | - |
| 288.8 | O=C-O | 2.4 | 3.6 | 6.1 | 7.3 | ↑ |
| 290.5 | CF ₂ | 39.3 | 27.2 | 26.5 | 26.1 | ↓ |
| 292.7 | CF ₃ | 2.5 | 2.6 | 2 | 2.1 | ↓ |

Figure 7. Curve fitting results of XPS C_{1s} peak of the PVDF film treated by corona discharge.

이 존재하여 산소도 3~10% 검출되었다. 따라서 시편 내 탄소 원자의 화학적 환경은 C-C (+0 eV), C-O (+1.5), C=O (+3.0), O-C=O (+4.3), CF₂ (+6.0), CF₃ (+8.2), C*-CF₂ (+1.5~1.6)의 약 7종류가 존재한다 [6,9]. 여기서 괄호 안의 숫자는 일반적인 C-C 결합 탄소를 기준으로 하였을 때 각 피크가 이동한 chemical shift 값을 의미한다. C-O와 C*-CF₂ 결합 탄소의 shift 값이 겹치는데, 이는 C*-CF₂ 탄소와 CF₂ 탄소의 비율이 같다고 가정하면 C-O 탄소량을 분리할 수 있다. 즉 PVDF는 -(CF₂CH₂)_n 반복단위로 되어 있으므로, 불소와 직접 결합하지는 않았지만 바로 옆 인접 탄소가 불소 2원자와 결합한 탄소(C*-CF₂ 탄소)와 불소 2원자와 직접 결합한 탄소(CF₂ 탄소)는 같은 비율로 존재한다. 따라서 1.5 eV의 chemical shift 값을 보이는 피크(C-O와 C*-CF₂ 탄소의 합)의 강도 % 중 6.0 eV의 chemical shift 값을 보이는 피크(CF₂ 탄소)

의 강도 %를 빼면 C-O 탄소의 강도 %라고 추정할 수 있다.

Figure 6과 Table 2의 결과를 보면, C*-CF₂ 탄소와 CF₂ 탄소가 36%로 거의 비슷하게 존재하며, C+O, O-C=O 등 산소와 결합한 탄소가 약 9%, 일반 C-C 결합 탄소가 17%이었으며, CF₃ 결합 탄소도 약 2% 존재하였다.

동일한 방법으로 EMA 코로나 방전처리한 PVDF 필름의 탄소 원자의 화학결합 상태를 curve fitting하여 얻은 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 결과를 불소와 결합한 탄소의 합(ΣC-F), 산소와 결합한 탄소의 합(ΣC-O), 일반적인 비극성 탄소(C-C)의 3그룹으로 묶어 Figure 7에 보였다.

필름 표면에 존재하는 탄소 원자의 화학결합 상태는 코로나 방전 처리에 의해 일반적인 비극성 C-C 결합 탄소와 산소와 결합하는 탄소의 비율은 점차 증가한 반면, 불소와 결합하는 탄소의 비율은 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 EMA 단량체가 코로나 방전을 통해 PVDF 표면에 결합되었음을 시사한다. EMA 분자 내에는 불소 원자는 없으며 탄소와 산소의 비는 6 : 2이다. 따라서 코로나 커플링에 의해 EMA가 PVDF 표면에 결합하면 표면에서 검출되는 불소는 감소하게 되며 탄소와 산소는 증가하게 된다. 또한 불소의 감소는 플라즈마 조건에서 흔히 일어나는 ablation 효과도 일부 작용하였을 것으로 생각되는데, PVDF 필름 내의 불소는 코로나 방전 에너지에 의해 F₂ 또는 CF_x의 형태로 분해되어 사라지는 것으로 추정된다.

코로나 방전 처리에 의해 EMA 분자가 PVDF 필름 표면에 결합하였는지 확인하기 위해 ATR-FT-IR 분석을 하였지만 미처리 시편과 거의 차이가 나지 않았다. 이는 어느 정도 미리 예상된 결과로서, ATR-FT-IR 분석을 통해 분석되는 시편의 깊이는 약 1 μm 정도인데 비해 코로나 방전에 의해 처리되는 PVDF 필름의 두께는 수~수십 Å 정도로 매우 얇은 표면층만이 변화하기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 내후성을 갖는 광고용 칼라시트인 PVDF-PVC 필름의 계면접착력을 향상시키기 위한 새로운 방법으로 PVDF 필름 표면에 유전체장벽 코로나 방전을 통한 EMA 단량체 커플링을 시도하였다. 코로나 표면처리한 PVDF 필름의 물성을 접촉각 측정, ATR-FT-IR, XPS 분석을 통해 조사하였고, 코로나 처리한 PVDF 필름에 PVC 졸을 코팅하여 제조한 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력을 cross-cut 시험 방법으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 공기 분위기, 또는 EMA 1% 분위기에서 코로나 표면처리한 PVDF 필름을 사용하여 제조한 PVDF-PVC 적층필름의 계면접착력은 코로나 처리하지 않은 PVDF에 비해 현저히 향상되었다. 공기 분위기 조건에 비해 EMA 1% 분위기에서의 결과가 더 우수했으며, PVC 졸에 PMMA를 25 phr 첨가한 경우의 시편은 거의 100%에 이르는 계면접착력을 나타내었다.

(2) 코로나 방전처리에 의해 PVDF 필름 표면의 접촉각은 현저히 감소하였으며, EMA 1% 분위기에서 코로나 방전처리한 경우가 공기 분위기에서 처리한 경우에 비해 약간 낮은 접촉각을 나타내었다. 이는 코로나 방전처리 과정에서 공기 중 산소가 PVDF 필름 표면에 결합해 들어가 표면의 극성을 증가시키기 때문이며, EMA의 경우에는 분자 내 포함되어 있는 -COO- 반응기가 추가적인 역할을 하는 것으로 보인다.

(3) XPS 분석 결과, 코로나 방전처리한 PVDF 필름의 표면조성은 탄소와 산소 함량은 증가하는 반면 불소 함량은 감소하였다. 코로나 방전처리에 의해 공기 중의 산소가 PVDF 필름 표면에 많이 결합했을 뿐만 아니라 불소는 상당량 제거되었음을 확인할 수 있었다. 즉 코로나 방전 전압에 따라 필름 표면의 극성이 크게 증가하며, 그로 인해 표면 접촉각이 감소하는 결과를 보이게 된다.

(4) Curve fitting 방법으로 XPS C_{1s} 피크를 분석한 결과, 필름 표면에 존재하는 탄소 원자의 화학결합 상태는 코로나 방전 처리에 의해 일 반적인 비극성 C-C 결합 탄소와 산소와 결합하는 탄소의 비율은 점차 증가한 반면, 불소와 결합하는 탄소의 비율은 크게 감소하는 경향을

나타내었다. 이는 EMA 단량체가 코로나 방전을 통해 PVDF 표면에 결합되었음을 시사한다.

감 사

이 논문은 2015-2016 학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

References

1. Q. M. Zhang, V. Bharti, G. Kavarnos, and E. Schwartz, Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymers, *Encyclopedia of Smart Materials*, **1-2**, 807-825 (2002).
2. G. D. Kang and Y. M. Cao, Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - A Review, *J. Membr. Sci.*, **463**, 146-165 (2014).
3. S. Lorek, P. Bussi, and P. Renouard, Adhesive bonding agent for PVDF, its application as barrier material and material obtained from the latter, *US Patent* 6,143,415 A (2000).
4. S. Zerafati and W. J. Hartzel, Polyvinylidene barrier layer for container interiors, *US Patent* 0,278,193 A1 (2011).
5. Q. Jiang and P. Kroushl, PVDF/PVC alloys for plenum cable applications, *US Patent* 8,486,502 B2 (2013).
6. N. Moussaif, C. Pagnouille, J. Riga, and R. Jerome, XPS analysis of the PC/PVDF interface modified by PMMA. Location of the PMMA at the interface, *Polymer*, **41**, 3391-3394 (2000).
7. ASTM D3359, Test methods for measuring adhesion by tape test.
8. K. Artyushkova, B. Kiefer, B. Halevi, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, and P. Atanassov, Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures, *Chem. Commun.*, **49**, 2539-2541 (2013).
9. Thermo Fisher Scientific, Inc., <http://xpssimplified.com/elements/carbon.php>.