

高分子材料의 表面改質

Modification of Polymeric Surfaces

盧 時 台*

서 론

고체材料의 表面을 變化시킴으로서 材料가 갖는 성능을 향상시키거나 또는 새로운 기능을 부여하는 이른바 표면처리 또는 표면개질은 종래부터 많이 행하여져 왔으며 특히 高分子材料는 표면개질에 의해서 접착성¹, 염색성², 적심성³, 투과성⁴, 용해안정성⁵, 내후성⁶, 전기전도성⁷, 및 생체적합성⁸과 같은 physicochemical properties가 변화 된다는 것은 잘 알려져 있다.

그러나 지금까지 분석방법이나 속도론적 데이터 또는 표면처리에 의해서 생성된 관능기의 물성이나 分布에 관한 정보 부족으로 체계적인 기초연구가 부족한 실정이다. 최근에 와서 전자산업의 발달과 진공기술 등의 발달에 힘입어 종래보다 정량적인 연구가 가능해졌으며^{9,10}, 고분자 재료의 응용분야 확대에 대한 노력으로 이 분야에 관한 연구개발이 활발하게 전개되고 있다. 즉, 금속재료의 대체재료로서 고분자재료에 대한 인쇄, 도장 등은 경량화와 자원절약이란 관점에서 기본적인 기술이지만 glass lens의 plastic化, 광 IC의 소자로서 고분자재료의 광학적 이용이나 자기 tape, 자기디스크 등 자기적 응용^{11,12}은 새로운 신소재 분야로써 매우 활발한 연구가 진행되고 있는 분야이다. 또한 전도성 재료로의 응용 확대나 표면개질에 의한 고분자재료의 생체적합성, 세포배양 및 분리정제 분야의 소재¹³로서의 응용도 적극적으로 검토되고 있다.

본고에서는 앞으로 응용분야가 더욱 확대될 것

으로 기대되는 plasma를 이용한 고분자의 표면개질에 대하여 재료설계의 관점에서 비교적 최근의 연구를 중심으로 기술하였다.

표면 개질

표면의 기본 특성인 관능기의 종류와 수, 표면 에너지, 결정성 또는 가교도 등은 고분자 連鎖의 化學的 구조와 物理的 성질에 의해서 지배된다. 고분자 재료의 표면을 개질하여 각 해당분야에 응용하기 위해서는 적절한 표면기능을 부여해야 하며, 이러한 목적으로 행해지는 처리과정을 기능성 박막 형성과정이라 할 수 있다. 그러나 기능층을 효과적으로 형성시키기 위해서는 먼저 표면의 기본 특성 즉 접착성이나 적심성으로 대표되는 표면물성을 제어하여 표면을 활성화 시켜야 한다(Fig. 1 참조).

Fig. 2에 표면활성화 과정과 기능성 박막 또는 기능성 표면층 형성과정에 관한 一例를 표시하였다¹⁴. 올레핀계인 polyethylene film을 황산처리하면 film표면에 $-OH$, $>C=O$, $-OSO_3H$ 와 같은 관능기가 도입되어 표면이 활성화된다. 이들 관능기중 $-OSO_3H$ 기는 음의 전하를 띠고 있으므로 (c)와 같은 유기층을, 또는 (d)와 같은 무기층을 형성시켜 기능을 부여할 수 있다. (a)→(b) 단계를 표면활성화 과정이라고 할 수 있으며, (b)→(c) 또는 (b)→(d)의 단계를 기능성 박막 형성과정이라 할 수 있다. 그러나 경우에 따라서는 활성화된 표면만을 사용할 수도 있으며, 두 과정을 동

* 漢陽大學 理工大學 化學科(Si Tae Noh, Dept. Chemistry College of Science and Engineering(Panwol),

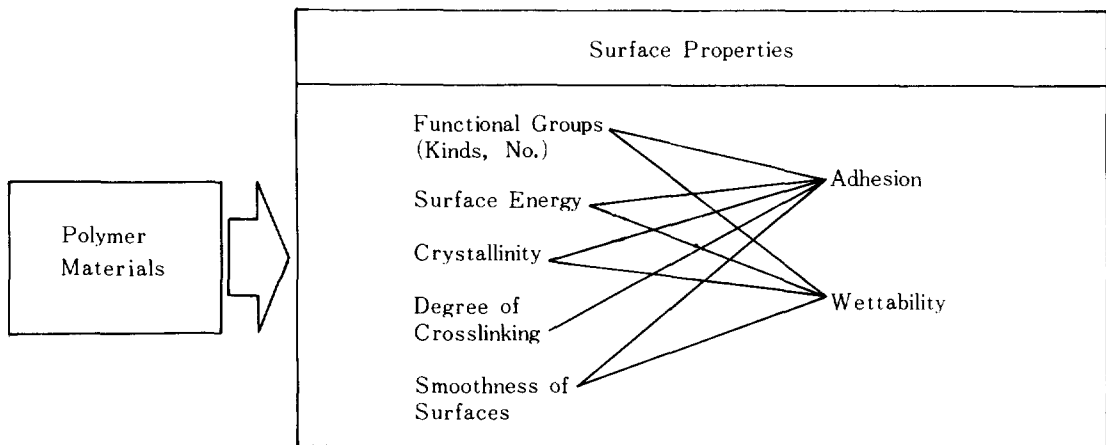


Fig. 1. Fundamental properties of polymer surfaces.

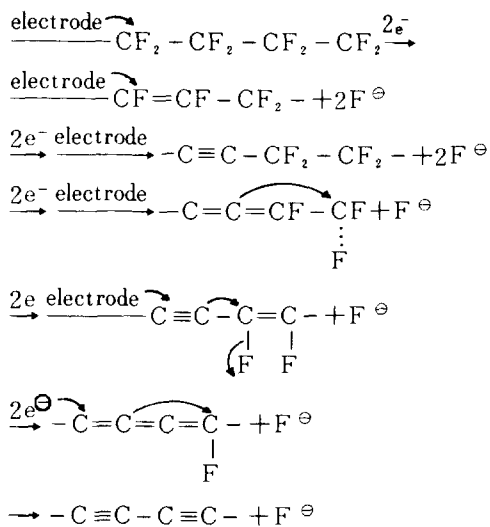
Table 1. 각종 표면처리 기술

구 분	처 리 방 법	응 용 분 야
화 학 적 처 리	약 품 처 리	접착성, 인쇄, 도장성
	용 제 처 리	접착성, 인쇄, 도장성, cleaning
	coupling agent 처리	접착성, 윤활성, 내마모성, 대전방지, 방습성, 내 barrier
	monomer, polymer coating	접착성, 인쇄, 도장성, 내마모성, 대전방지, 방습성
	증 기 처 리	반사방지막
	표 면 graft	접착성, 인쇄, 도장성
	전기화학적처리	
물 리 적 처 리	자외선조사처리	접착성, 인쇄, 도장성, cleaning
	plasma 접촉처리	접착성, 인쇄, 도장성
	plasma 젯트처리	접착성, 인쇄, 도장성
	plasma 중합처리	접착성, 인쇄, 도장성, 윤활성, 내마모성, 대전방지, 방습성
	ion beam 처리	접착성, 인쇄, 도장성
	기계 적 처 리	접착성, 인쇄, 도장성
	계면활성물질	윤활성, 방습성, 대전방지
첨가제처리	기 타	접착성

시에 수행할 수도 있기 때문에 명확한 한계를 지을수는 없다고 본다. 이하 활성화 과정과 기능성 부여 과정으로 나누어 기술한다.

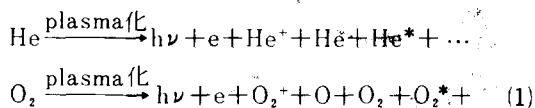
고분자재료의 표면활성화 고분자재료의 표면을 활성화 시키는 데는 化學的인 처리와 物理的인 처리로 분류할 수 있다. 화학적 처리는 주로 용액 중에서 화학반응을 이용하는 것을 말하며, 물리적 처리방법은 진공하에서 원자나 분자 또는 이온 등을 이용하여 표면산화반응을 유도하는 것이다. Table 1에 현재 사용되고 있는 표면처리법

과 응용 분야를 표시하였다. 화학적 처리^{1,15~17}에서는 약품이나 용매를 써서 WBL(weak boundary layer)의 제거, 팽윤층 형성, 에칭, 또는 coupling agent의 결합 등을 유도하며, 물리^{14, 18}적 처리에서는 자외선이나 plasma 처리에 의해서 관능기 형성을 목적으로 한다고 볼 수 있다. 따라서 화학적 변화에 의해서 활성화된 표면에서는 관능기, 유리 radical, 가교반응, 카본 layer 등이 형성되며, 물리적 변화에 의해서는 표면에너지 제어나 표면에칭, 첨가제의 표면석출 등이 수

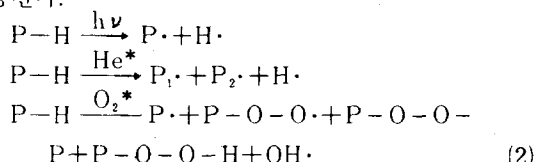


Plasma 처리에 의한 활성화^{18~20} 1927년 plasma란 용어가 사용된 이래 plasma 中에 포함된 여러 종류의 에너지와 입자(전자, 원자, radical, 이온, 여기된 분자나 원자등)를 고분자 고체 표면에 작용시켜 plastic의 접착성, 적심성, 생체 접합성, 투과성등 새로운 기능부여 수단 또는 이들 기능을 갖는 고분자 박막 합성에 관해서 많은 관심과 더불어 실질적인 응용분야가 확대되고 있다. 고분자 재료의 표면에 관능기나 유리 radical을 형성시키는데 가장 효과적인 방법은 plasma 처리이다. plasma 처리에 의한 표면의 활성화에는 비반응성 plasma와 반응성 plasma처리 모두를 포함한다. He이나 Ar과 같은 불활성 가스의 plasma를 비반응성으로 분류할 수 있으며 이때 생성된 plasma는 고분자 표면과 특별한 반응이 일어나지는 않는다고 생각된다. 그러나 radical이나 여기된 상태의 분자나 원자에 의해서 고분자 표면내의 수소나 산소의 방출이 일어나며, 이들은 다시 plasma化 되어 표면을 활성화 시키거나 관능기로써 도입이 가능하다. 이에 반하여 N₂, O₂, CF₄, C₂F₆와 같은 물질은 plasma化되면 고분자와 직접 반응할 수 있는 화학종이 형성되기 때문에 반응성 plasma라 할 수 있다. 반응식으로 표시하면

아래와 같으며,



여기서 $h\nu$ 는 자외선 영역의 빛이며 He^* , O_2^* 등은 여기된 상태(excited) 원자나 분자이다. 공업적으로는 상온, 상압, 대기중의 plasma 처리인 코로나 방전만이 실용화 되어 있다고 말할 수 있다. plasma 중에서 자외선과 여기된 화학종은 고분자 표면과 반응하여 radical이나 peroxide가 생성된다.



여기서 P는 고분자쇄이다. 유리 radical의 생성은 산소와의 반응으로 표면층이 열화가 일어나는 문제점이 있지만, 관능기를 도입하거나 monomer와 반응으로 graft化 층의 형성, 또는 가교 표면층 형성에 이용할 수 있다. Fig. 3은 corona로 처리한 LDPE film의 ATR-IR spectrum²¹이다. 처리에 의해서 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ 가 주생성 관능기 이지만 film의 진표면에는 용이하게 이탈하는 메틸렌기를 함유하지 않은 산화물층이 생성

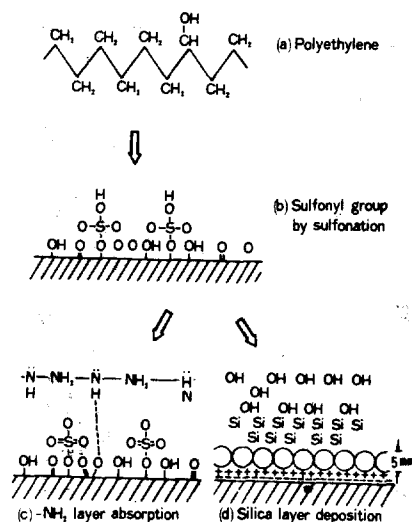


Fig. 2. Modification of polymeric surface.

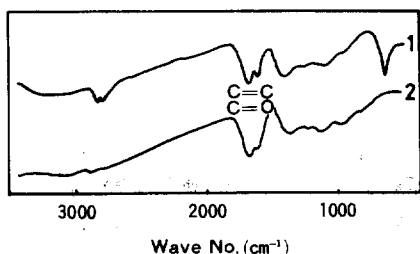


Fig. 3. ATR-IR and IR spectrum of corona treated LDPE films.
(condition : 7.6 Wcm^{-2} , 90sec.)
(1 : IR spectrum, 2 : ATR-IR spectrum with KRSS prism)

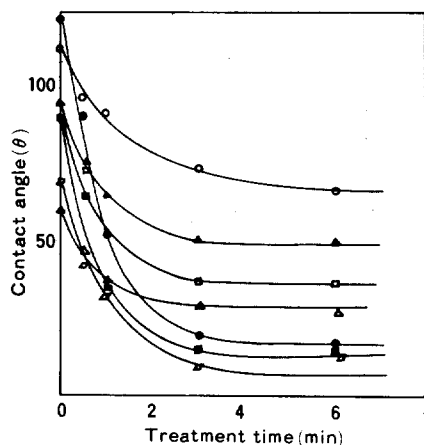


Fig. 4. Changes in the contact angle(water) of the Ar-plasma treated films with the treatment time.
○ : polytetrafluoroethylene ● : silicone
□ : low density polyethylene ▲ : propylene
△ : ethylene-vinyl alcohol copolymer
◻ : polyethyleneterephthalate

되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Ar-plasma로 처리한 여러종류의 고분자 film에 대하여 접촉각을 처리시간 의존성¹⁹으로 표시한 것이다. 비반응성인 Ar-plasma에 의해서도 극성기가 도입되고 있음을 의미한다. Fig. 5는 PE film을 NF_3 기체 plasma에 폭격시키고 용매($\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$)로 추출한 시료를 ESCA에 의해서 F 원자와 C 원자의 비율을 전력에 대하여 도

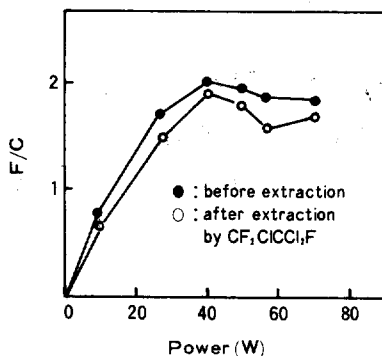


Fig. 5. Changes of the mole ratio of C and F atom in NF_3 -plasma treated PE film with the power at 13.56 MHz.

시한 것이다²². 강력한 용매에 의하여 추출되지 않은 결합이 생성되고 있음을 알 수 있다.

기능성 박막, 기능성 표면층의 형성 기능성 표면층 형성 과정¹⁴은 재료의 활성화된 표면자체를 이용하는 것으로 방사선 조사 처리에 의해서 표면가교 반응을 촉진시켜 3 차원 network 구조의 형성으로 기계적 강도, 치수안정성과 같은 물성의 향상이나, 전기적 기능의 부여 또는 polyacetylide화된 표면에 ion doping(Na^+ ^{23,24}, Ar^+)에 의해서 전기·전자 분야에 응용 할 수 있는 기능성 부여등을 들 수 있다. 이에 대하여 기능성 박막층 형성과정은 주로 진공내에서 원소나 중합성 저분자 또는 중합성 macro monomer를 증착 또는 graft반응, plating방식에 따라 처리하는 진공 증착법이 가장 활발하게 연구되고 있다. CVD (chemical vapor deposition)^{14,25}법은 전자분야에 많이 사용되는 방법이나, 고분자 재료의 표면 개질에도 이용된다. 진공내에서 개질시키려는 고분자 기재(substrate)의 표면에 자외선을 조사하면서 중합용 monomer 즉 MMA, MA, St, AN, phenyl silane등을 증기형태로 공급하여 기재표면에서 중합시켜 박막을 제조한다. 光 CVD 법으로 금후 발전이 기대된다. PVD(physical vapor deposition)법^{25,26}은 저융점의 금속이나 합금을 증기화하여 무기박막형성에 주로 사용되나 기재와 박막간의 밀착성을 향상시키기 위하여 sput-

tering에 의한 방법이 최근 이용되고 있다. 단순 진공증착법에서는 증기화된 금속원자의 운동에너지가 대략 10eV 인데 비하여 sputter ion의 운동에너지는 10eV 정도이기 때문에 밀착성이 크게 향상되며, 일반적으로 박막형성 과정 전에 미리 기재의 표면을 활성화시킨다. 직류방식, 고주파방식, 직류 교류전자계방전식 등이 있지만 기재의 온도상승을 억제할 수 있는 직류교류 전자계방전식이 활발히 연구되고 있다. 이 PVD법에 이온 beam을 병용하면 L-B(Langmuir-Blodgett) 막에서와 같이 고배향성 유기박막을 형성시킬 수 있다는 연구도 발표되고 있다. plasma를 이용하여 기능성 박막을 제조하는 방법으로는 중합용 monomer를 plasma化해서 여기한 후 활성화된 고분자기재의 표면에서 중합반응을 유도하는 plasma 여기 중합법, 또는 carrier gas를 여기한 후 중합용 monomer를 도입하여 유도하는 plasma 중합법과 plasma처리에 의해서 활성화된 표면(예로 peroxide)에 monomer를 graft化 시키는 plasma 전처리-graft중합법이 있다. 이 방법에 의해서 내열성, 내용매성 또는 친수성 표면기능을 갖는 박막제조가 시행되고 있다. 이하 plasma 중합법과 plasma 전처리-graft 중합법의 최근연구를 소개한다.

Plasma 중합^{18~20} 다양한 형태의 plasma 중합장치가 소개되어 있지만, 일반적으로 monomer의 열분해가 적은 저압(또는 저온) glow 방전이 이용된다. 형태에 따라, 전극간 방전으로 monomer를 plasma化하는 내부전극방식과 반응기 외

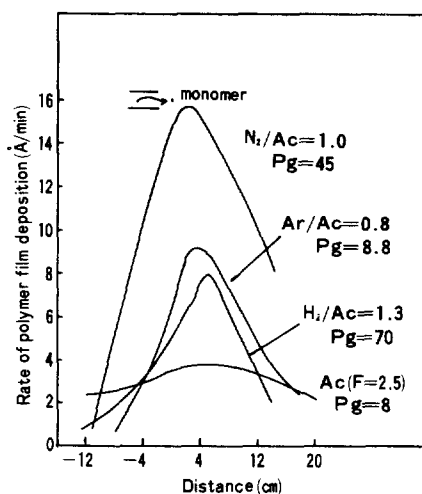


Fig. 6. The effects of carrier gases on the rate of polymer deposition in plasma polymerization (Ac : Acetylene monomer).

부로 부터 고주파 전원을 써서 plasma化를 유도하는 무전극 방식으로 나눌 수 있으며, 무전극방식에서는 monomer를 직접 plasma化 하거나 또는 carrier gas plasma에 의해서 monomer를 활성화하는 방법이 있다. 잔존하는 기체가 형성된 중합막의 물성에 영향을 미치므로 10^{-3}torr 진공도에서 monomer를 기체상으로 공급하여 $0.1 \sim 10\text{torr}$ 부근에서 방전시킨다. carrier gas를 이용하는 경우에도 gas를 도입하여 일정압력으로 유지한 후 반응기 내부로 monomer를 공급한다. 이 무전극방식에서는 monomer나 carrier gas의 방향, 유속, 공급비율, 방전전압, 기관의 표면온도 등에 따라 중합막 형성속도와 중합막의 물성

Table 2. The Plasma Polymerization Efficiencies of Various Monomers

Monomer	g/Kwh	mol/Kwh	Monomer	g/Kwh	mol/Kwh
chlorobenzene	75	0.67	thiophene	13.5	0.16
styrene	69	0.66	tetrafluoroethylene	12	0.12
naphthalene	62	0.48	ethylene	11	0.39
acrylonitrile	55	1.04	acetylene	9	0.35
p-xylene	45	0.42	trichlorobenzene	5.5	0.03
toluene	38	0.41	propane	5.2	0.12
aniline	38	0.41	carbontetrachloride	0	0
hexamethylbenzene	28	0.17	ammonia	0	0

이 변화된다. 또한 일반적인 방법으로 중합이 잘 일어나지 않는 monomer나 중합판능기가 없는 monomer도 중합이 일어나지만 중합율이나 중합 속도는 monomer구조의 영향을 받는다. Fig.6에 아세틸렌 gas를 monomer로 사용할 때 carrier gas 종류에 따른 중합막 형성속도의 변화를 표시하였다. 중합속도가 $H_2 > Ar > N_2$ 순으로 증가됨을 알 수 있다. carrier gas의 분자량과 막형성 속도와와의 관계²⁷가 검토되고 있다. Table 2와

Table 3. The Rate of Plasma Polymerization of Various Monomers

Monomer	mol. wt.	a g/cm ² , min, Torr ²	b×10 ⁻¹ Torr ⁻¹
4-vinylpyridine	105	16.4	4.5
styrene	104	12.1	8.0
vinyltoluene	118	11.4	6.6
2-vinylpyridien	105	10.4	5.0
acrylonitrile	53	7.2	9.9
butadiene	54	4.4	5.0
acrylamide	57	3.2	5.9
propylene	42	1.6	0
vinylchloride	63	0.97	1.4
ethylene	28	0.32	0

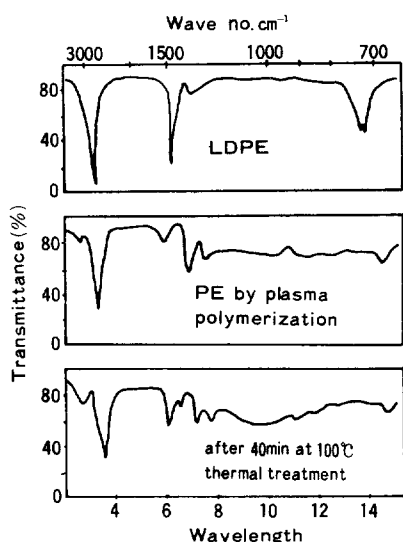


Fig. 7. IR spectrum of commercial LDPE film and plasma polymerized PE film.

Table 3에^{28,29} monomer종류에 따른 중합율과 형성속도를 표시하였다. 아직까지 monomer의 화학적, 물리적 성질과 중합율과 속도와의 관계는 규명되어 있지 않지만 Table3에서와 같이 monomer의 압력과 분자량에 의존성이 있는 것으로 생각된다. Fig. 7은 일반제법으로 제조된 LDPE film과 plasma중합법으로 얻어진 PE의 화학적 구조 차이를 비교³⁰한 것이다. $720cm^{-1}$ 의 CH_2 rocking 흡수가 plasma법의 PE에서는 보이지 않는다. 또한 열분해 G.C에 의한 원소분석 결과에 의해서도 H/C의 비율이 매우 작은 것으로 보아 이것은 plasma중합법으로 제조된 PE에는 고도로 비결정질의 가교구조가 형성되었음을 의미하며 이와같은 결과로부터 내약품성과 내열성이 향상될 수 있음을 예측할 수 있다.

Plasma전처리-Graft 중합^{19,20} Plasma 처리에 의해서 고분자기재 표면에 극성기나 중합개시 작용기가 형성되는 것은 앞절에 언급하였다. 그러나 생성된 작용기는 열역학적 자유에너지 차에 의해서 고분자 내부로 이행되기 때문에 경시적으로 표면활성이 소멸된다. 표면층의 기능을 유지하기 위해서는 표면가교반응이나 graft 중합반응에 의한 극성기 크기의 확대등으로 내부이행을 억제해야 한다. 따라서 plasma graft중합법은 후자를 이용한 표면층의 기능을 유지시키기 위한 방법이라고 할 수 있다. 단순한 plasma 처리 PE film과 아크릴 아미드를 plasma graft 시킨 PE

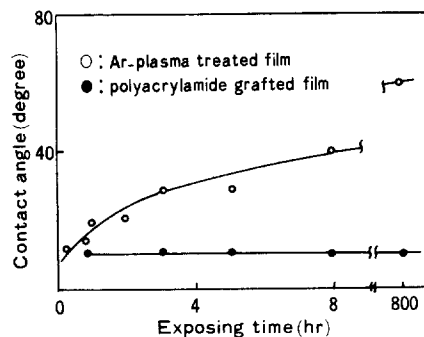


Fig. 8. Changes in the contact angles(water) of the plasma grafted PE films with the exposing time at room temp.

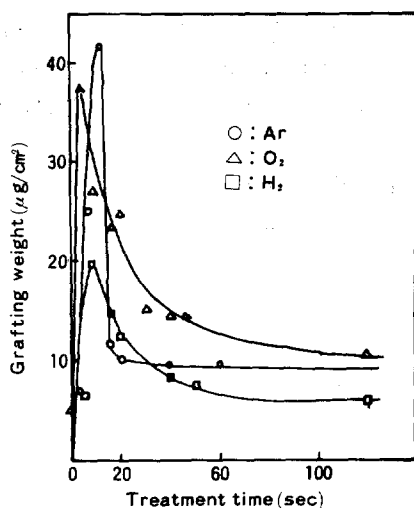


Fig. 9. Changes in the weight of grafted acrylamide onto the PE film treated with the different plasma.

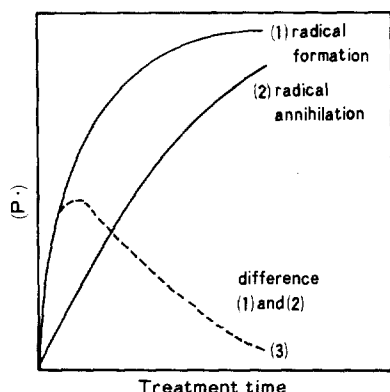


Fig. 10. Relationship between polymer radical concentration and plasma treatment time (schematic representation).

film의 물에 대한 접촉각의 경시변화³¹를 Fig.8에 표시하였다. 생성된 극성기의 내부이행이 효과적으로 억제되고 있음을 알 수 있다. Fig.9는 carrier gas로서 각각 산소, 수소 plasma를 사용하여 아크릴아미드를 PE에 graft시켰을 때 처리시간에 따른 중합율 변화³²를 표시한 것이다. 그림에서 gas 종류에 따라 중합율의 최대값이 변화되지만 plasma 처리시간이 극히 짧은 영역에서 극대값이 나타나고 있다. 따라서 plasma graft 중합

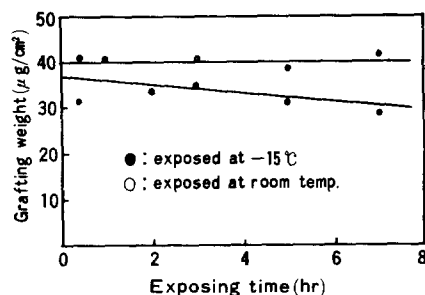


Fig. 11. Changes in grafting weight with the exposing time of Ar-plasma treated PE film in air(monomer, acrylamide).

법에서는 반응성 plasma와 비반응성 plasma의 중합기구 사이에 본질적인 차이는 없는 것을 알 수 있다. 즉 방사선조사 경우와는 달리 plasma조사에 의해서는 생성된 고분자 radical의 농도가 매우 높기 때문에 radical 소멸속도도 빠를 것으로 예측된다. 따라서 plasma처리 초기에는 radical의 생성속도가 소멸속도 보다 크기 때문에 (Fig.10 참조), 여분의 radical은 산소와 반응하여 peroxide로 변화되며 특정처리 시간에서 peroxide 농도가 극대값을 가질 수 있는 것으로 생각된다. 더우기, plasma로 처리한 PE film을 공기중에 방치시킨 후 방치시간에 따른 graft율의 변화 실험 (Fig.11)에서도 graft율의 감소가 현저하지 않으며 특히 저온에서는 방치시간의 영향을 받지 않는 것으로 보아 graft중합반응은 radical보다는 peroxide(반응식(2))에 의해서 개시되는 것으로 추정된다. 환원제를 첨가하면 저온에서도 graft중합속도가 증가되는 실험예에 의해서도 확인된다.

참 고 문 헌

1. H. W. Gibson and B. C. Bailey, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **17**, 2961 (1979).
2. K. L. Mattle, "Adhesin Science and Technology", Plenum Pub. Co., New York, 1975, p129.
3. W. A. Zisman, *ibid*, 1975, p55.
4. J. J. Bixler, O. J. Sweeting "The Science and

- Polymer Films", Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1971, Chapt. 1.
5. W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 19 (1963).
 6. D. J. Carlsson and D. H. Wiles, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **14**, 65 (1976).
 7. A.D.S. Diggwa, *Plast. Polym.*, **43**, 101 (1974).
 8. D. J. Lyman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 108 (1974).
 9. D. Briggs, "Surface Analysis and Pretreatment of Plastic and Metals", Applied Science Pub., (1982).
 10. H. C. Marsh, S. Brandt, and C. N. Reilly, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 991 (1977).
 11. Miyata and Sasabe, *Kobunshi (Japan)*, **35**, 332 (1986).
 12. T. Hirai and T. Goto, *ibid.*, 332 (1986).
 13. 増原英一, 化學總說 No.21, 日本化學會編, 1978, p. 97.
 14. 角田光雄, 小石眞純, 工業材料, **33**, 26 (1985).
 15. J. R. Rasmussem and E. R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4736 (1977).
 16. S. L. Regen and K. Yamaguchi, *Macromolecules*, **18**, 1394 (1985).
 17. H. W. Gibson and F. C. Bailey, *ibid.*, **13**, 34 (1980).
 18. 角田光雄, 工業材料, **29**, 105, **29**, 104, **29**, 100 (1981).
 19. 筏義人, 工業材料, **31**, 62 (1983).
 20. *ibid.*, **33**, 83 (1985).
 21. B. Catoire and P. Bourrot, *Polymer*, **25**, 766 (1984).
 22. A. E. Pavlath and T. Yagi, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, **38**, 215 (1984).
 23. 三井光, 材料技術, **3**, 365 (1985).
 24. T. Venkstesan, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3150 (1983).
 25. 田畑三郎, 工業材料, **33**, 37 (1985).
 26. Y. Taniguchi, *Kobunshi (Japan)*, **34**, 300 (1985).
 27. M. Shen and H. Kobayashi, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A8**, 1345 (1974).
 28. H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 313 (1978).
 29. A. Braddly and J. P. Hammes, *J. Electrochemical Soc.*, **110**, 15 (1963).
 30. H. Kobayashi and A.T. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 885 (1973).
 31. 鈴木昌和, 高分子學會予稿集, **31**, 286 (1982).
 32. *ibid.*, **32** (1983).