

코로나 방전에 그래프팅된 LDPE 필름의 표면특성: 노화에 대한 아크릴산 그래프팅 효과

박수진, 신준식, 김학용, 이덕래

한국화학연구원 화학소재연구부

Surface Characteristics of LDPE film by Corona Discharge - induced Grafting: Effect of Acrylic Acid on Aging

Soo-Jin Park, Jun-Sik Shin, Hak-Yong Kim, Douk-Rae Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P. O. Box 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea

1. 서 론

소수성인 폴리에틸렌계를 친수성화하여 고분자의 표면특성을 개량하거나 고분자 재료 표면에 새로운 기능을 부여하고자 하는 연구가 1970년대부터 계속되고 있다. 이러한 고분자의 표면 특성개질에 대한 연구는 보통 고분자의 도장성, 인쇄성, 접착성, 젖음성 등을 개선하기 위한 것이다. 그 중 재료의 표면층 만을 효율적으로 개질 시키는 저온 플라즈마 처리법은 낮은 기압에서 행하는 글로우 방전법과 대기압 부근에서 행하는 코로나 방전법으로 나눌 수 있으며, 특히 대기압하에서 코로나 방전을 이용한 표면개질법은 산업현장에서 연속적이면서 고속으로 처리할 수 있고 취급이 용이하다는 장점 때문에 표면개질에 있어서 현재 널리 사용되고 있는 방법중 하나이다[1].

코로나 방전처리가 가진 여러 장점으로 인하여 다양한 연구가 수행되어 왔지만 코로나 방전 처리에 의해서 고분자 표면에 형성된 여러 가지 산소를 함유하는 작용기들은 시간이 경과함에 따라 고분자의 벌크 안쪽으로 이동하면서 재배열 되기도 하고 물로 수 시간 세척하게 되면 산소를 함유하는 작용기들은 떨어져 나가 다시 소수화되는 바람직하지 못한 현상이 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 경시변화로부터 표면개질된 표면을 안정화 시키기 위한 방법에 대한 연구가 현재 여러 연구자들에 의해 진행중이지만 아직 그 명확한 결과를 얻지 못하고 있는 실정이며 코로나 처리와 그래프팅에 의해 형성되는 산소 관능기에 관한 실험적인 고찰 또한 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 산업전반에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있는 LDPE를 코로나 방전을 이용하여 표면개질한 후 이에 따른 반응 메커니즘과 경시변화를 실험적으로 확인하고 더 나아가 경시변화에 안정한 -COOH기가 그래프팅된 표면을 제조하고자 하였다. 처리된 LDPE에 대해서는 XPS에 의한 화학적 결합 및 표면조성의 변화를 확인하였으며 접촉각 측정을 통하여 친수화 정도를 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시편제조

본 연구에 사용된 LDPE는 현대석유화학(주)에서 구입한 pellet상의 저밀도 폴리에틸렌 (XJ-700)을 사용하였으며, 코로나 처리후 그래프트 중합용으로 사용한 아크릴산 (Junsei chem. Co)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. LDPE 필름은 hot-press를 이용하여 약 500 μm 의 두께로 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2 코로나 방전처리와 그래프트 중합

초음파 세척기로 깨끗하게 처리된 LDPE 필름을 코로나 방전장치를 이용하여 표면개질하였고 코로나로 표면개질한 LDPE 필름을 아크릴산 용액 내에 침지시켜 -COOH 그룹이 그래프팅된 LDPE를 제조하였다. 이때 아크릴산 단량체는 10% 용액으로 만들어 준 다음 질소 가스로 30분간 purging시켰다. 그리고 나서 코로나 방전처리한 시편을 용액에 넣고 질소 가스로 purging시켜주면서 70°C에서 1시간 동안 반응시켜 주었다.

2.3 표면 분석

LDPE의 표면특성 중 표면에너지는 표면장력을 알고있는 용매와 시편의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서 표면 자유에너지를 알아보기 위하여 Rame-Hart goniometer를 이용한 sessile drop method로 측정하였다[2].

표면개질된 LDPE 필름과 경시 변화에 따른 표면의 화학적 조성은 XPS (ESCA LAB MKII; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 X-ray source는 MgK를 사용하였으며, chamber내의 압력은 $10^{-1} - 10^{-9}$ torr로 조절하였다.

2.5 경시 효과

시간이 경과함에 따라 산소를 함유하는 작용기들이 떨어져 나가 소수화되는 경시 효과는 20°C, 상대습도 65%에서 코로나 처리만을 행한 시료와 코로나 처리 및 그래프팅 시킨 시료를 함께 처리하면서 물접촉각을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 측정

Fowkes[3]는 표면 자유에너지의 개념을 보고하였으며, Owens와 Wendt 그리고 Wu[4]는 고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두가지 이상의 액체를 사용할 경우

위의 Fowkes의 개념을 도입하여 γ_s^d 과 γ_s^{SP} 를 계산할 수 있음을 발표하였다.

접촉각 측정에 의해 계산한 γ_s^d 과 γ_s^{SP} 를 *Figure 1*에 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 코로나 처리한 시편의 경우가 이를 처리하지 않은 것보다 극성요소의 증가에 의한 큰 표면 자유에너지를 나타내었으며, 이는 LDPE 표면을 코로나 처리시 표면에 C-O-O, C-O, C=O 등과 같은 산소함유 극성기의 형성에 의한 γ_s^{SP} 값의 증가로 인한 것임을 확인할 수 있었다.

3.2 XPS 분석

각 시편들의 O_{1s}/C_{1s}의 값을 조사한 결과 코로나 처리를 하지 않은 LDPE 필름의 경우 O_{1s}/C_{1s}의 비는 3.2%를 나타낸 것에 반하여 코로나만 행한 필름은 43.36%, 그래프팅만 행한 필름은 20.44%, 코로나 처리후 그래프팅된 필름은 45.70%를 나타내었다. 이는 표면에 산소 관능기가 형성 되었다는 것을 의미한다. 좀 더 상세한 LDPE 필름 표면의 산소 관능기를 분석하기 위해 XPS carbon C_{1s} core level spectra를 *Figure 2*에 나타내었다. *Figure 2(a)*는 미처리 LDPE 필름의 스펙트럼으로 C-C 결합에 의한 피크가 284.7 eV에서 나타났지만 코로나 방전 처리후에는 *Figure 2(b)*에서 보는 바와 같이 C=O-C, C-O, C=O 등의 필름 표면에 peroxide기로 인한 산소관능기 피크가 크게 증가 되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 그래프팅만 행한 시편의 경우는 *Figure 2(c)*에 나타난 바와 같이 약간의 C-O, C=O, O=C-O 결합이 발견되었으며, 코로나 처리후 그래프팅한 시편인 *Figure 2(d)*는 284.7 eV의 탄소피크는 감소하면서 288.6 eV에서 O=C-O결합, 286.8 eV에서 C=O결합, 그리고 286 eV에서 C-O 결합 영역에서 피크가 나타났고 특히 아크릴산이 그래프팅되어 O=C-O 결합이 크게 증가 되었음을 확인할 수 있었다.

3.3 경시 효과

*Figure 3*는 20°C, 상대습도 65%에서 각 시편을 노화시키면서 시간 경과에 따른 물접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 처리 직후에는 각 시편모두 물에 대하여 상당히 높은 젖음성을 나타냈지만, 코로나 처리후 그래프팅 하지 않은 시료는 시간이 경과함에 따라 꾸준히 물 접촉각도 증가하여 경시변화가 일어났음을 알 수 있었다. 이는 코로나 처리에 의해서 표면에 형성된 산소함유 극성기들이 시간이 경과함에 따라 벌크 안쪽으로 재배열되었기 때문이라고 사료된다. 그러나, 아크릴 산으로 그래프팅된 시료의 물접촉각은 초기부터 경시변화에 매우 안정된 친수성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 소수성 물질인 LDPE를 코로나 방전처리 및 아크릴산으로 그래프팅한 LDPE 필름 표면의 표면특성변화 및 반응 메커니즘에 관하여 알아보고자 하였다. 그 결과, 접촉각 측정에 의한 코로나 처리시편의 표면 자유에너지의 증가는 극성요소

에 크게 영향을 받음을 알 수 있었는데, 이는 코로나 처리후 아크릴산에 의한 그래프팅으로 LDPE 필름 표면에 -COOH기가 도입되었기 때문으로 사료되어진다. 그리고 코로나 처리만을 한 시료와 코로나 처리와 함께 그래프팅을 한 시료를 노화 처리한 후, 물 접촉각을 측정한 경우 코로나 처리만을 행한 시료는 경시변화가 일어났으나 아크릴산으로 그래프팅한 시료는 경시변화에 안정된 친수성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 그래프팅된 -COOH기가 LDPE필름 표면에 그래프팅되어 안정한 상태를 유지할 수 있었기 때문이라고 사료된다.

5. 참고문헌

- 1) F. Seto, K. Fukuyama, Y. Muraoka, A. Kishida, and M. Akashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1773(1998).
- 2) S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **31**, 28(1999).
- 3) F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382(1962).
- 4) D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741(1969).

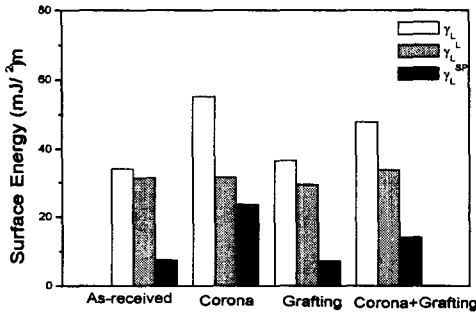


Figure 1. Variation of the surface free energies and their components of LDPE films.

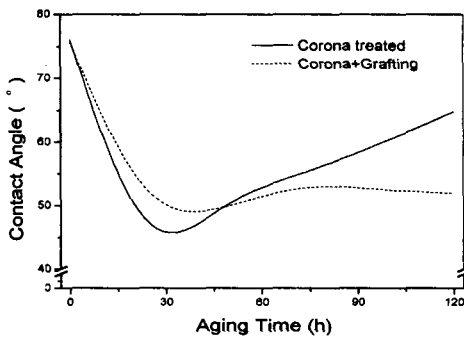


Figure 3. Measured water contact angles of corona-Treated and coronatgrafting LDPE films with aging at 20 °C and 65% relative humidity.

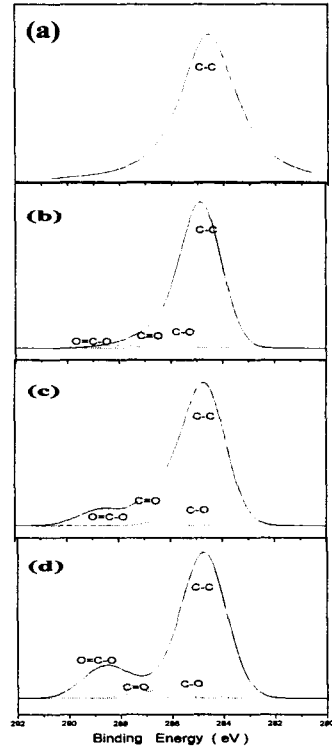


Figure 3. High resolution of C1s XPS spectra (a: As-received, b: Corona-treated, c: Grafting, d: Corona+Grafting)