



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

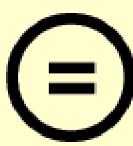
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원 저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리와 책임은 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



공학석사학위논문

알콕시 실란 기능화 전구체를 이용한 PDMS
표면개질제
제조 및 물성에 관한 연구

신재현

강원대학교대학원

기능소재공학과

2018년 8월

김주영 교수지도
공학석사학위논문

알콕시 실란 기능화 전구체를 이용한 PDMS
표면개질제
제조 및 물성에 관한 연구

Preparation of PDMS Surface Modifier Using
Alkoxy silane-Functionalized Polymer Precursor
Manufacture and Their Properties

강원대학교대학원

기능소재공학과

신재현

신재현의 석사 학위논문을
합격으로 판정함

2018년 06월

심사위원장 박 현 인

위 원 김 경 남 인

위 원 김 주 영 인

알콕시 실란 기능화 전구체를 이용한 PDMS 표면개질제 제조 및 물성에 관한 연구

신재현

강원대학교 대학원 기능소재공학과

필름 형태의 Polydimethylsiloxane(PDMS)은 표면개질을 위해서 일반적으로 Plasma 처리 또는 Corona처리를 통해서 표면에 OH기를 형성시키고 이후 Adhesion promoter와 축합반응을 통해 PDMS 표면을 다른 작용기로 개질 시키거나, 그라프팅 중합을 통해 PDMS를 개질 시킨다. 다양한 방법으로 목적으로 하는 유기물들을 화학적 물리적으로 결합시킨다.

본 연구에서는 표면에 아크릴 고분자를 이용하여 표면개질제를 제조하여 새로운 형태의 실란 기능화 전구체를 합성하였다. 전구체는 분자량이 낮은 PDMS 용액과 Hydrolysis-Condensation 반응을 통해 결합 시킨 뒤 PDMS 필름 위에 코팅하였다. 제조한 표면개질제의 구조와 분자량을 확인하기 위해 $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC를 이용하였고, 표면개질제로서의 가능성을 확인하기 위해 XPS, ATR, WCA를 이용하여 표면특성을 조사하였으며, PDMS 필름과의 부착을 확인하기 위해 Cross cutting test를 하였다. 그 결과 PDMS 필름 표면이 아크릴 고분자로 개질된 것을 확인하였고, PDMS 필름과 표면개질제와의 부착성 또한 우수한 것을 확인하였다.

*Keywords : surface modification, PDMS, alkoxy silane, acrylic copolymer,
surface modifier.*

목 차

List of Table

List of Figure

I. 서 론 -----	2
II. 실험 방법 -----	7
2.1. 시약 및 재료 -----	7
2.2. 표면개질을 위한 전구체 및 표면개질제 제조 -----	7
2.2.1. 고분자 전구체 합성 -----	7
2.2.2. 표면개질제 제조 -----	9
2.2.3. 표면개질제 코팅 -----	11
2.3. 특성 분석 -----	11
2.3.1. FT-IR 분석 -----	11
2.3.2. ^1H -NMR 분석 -----	11
2.3.3. GPC 분석 -----	11
2.3.4. XPS 분석 -----	12
2.3.5. ATR 분석 -----	12
2.3.6. 접촉각 분석 -----	12
2.3.7. Cross cut test -----	12
III. 결과 및 고찰 -----	13
3.1. 고분자 전구체 합성 및 표면개질제 제조 -----	13
3.2. 실란 기능화 고분자 전구체의 구조 및 분자량 -----	17
3.3. 표면개질제 제조 확인 -----	18
3.4. 표면 물성 -----	23
3.5. 표면개질제와 PDMS 필름의 부착성 확인 -----	28
IV. 결 론 -----	30
* Reference -----	31
* 영문 초록 -----	33

List of Table

Table 1. Recipe for synthesis of various alkoxy silane-functionalized precursors -----	8
Table 2. Recipe for preparation of surface modifiers -----	10
Table 3. Molecular weight of MP copolymer at various time -----	21
Table 4. Classification criteria according to ASTM D 3359 -----	29

List of Figure

Figure 1. Physical method for surface treatment -----	5
Figure 2. Chemical surface treatment method using coupling agent -----	5
Figure 3. Surface treatment using graft polymerization -----	6
Figure 4. Expected structure and mechanism of alkoxysilane functionalized Precursor -----	8
Figure 5. Expected structure of surface modifier -----	10
Figure 6. Surface of PDMS film modified with acrylic group by micro-phase separation -----	15
Figure 7. Alkoxysilane-functionalized precursor synthesized by air cooling -----	15
Figure 8. Alkoxysilane-functionalized precursor synthesized by water cooling -----	16
Figure 9. FT-IR spectra of alkoxysilane-functionalized precursor -----	19
Figure 10. ¹ H-NMR spectrum of (a) MP11, (b) MP21 -----	20
Figure 11. GPC analysis of (a) MP11, (b) MP21 -----	21
Figure 12. FT-IR spectra of surface modifier -----	22
Figure 13. ATR spectra of (a) unmodified PDMS film, (b) modified PDMS film by surface modifier prepared using MP11 -----	25
Figure 14. ATR spectra of (a) unmodified PDMS film, (b) modified PDMS film by surface modifier prepared using MP21 -----	25
Figure 15. XPS spectra of unmodified PDMS film and modified PDMS film by surface modifier -----	26
Figure 16. Water contact angle of unmodified PDMS film and modified PDMS film by surface modfier -----	27

Figure 17. Cross cut test results of surface modified PDMS film by surface modifier prepared using (a) MP11, (b) MP21 ----- 29

I. 서 론

과학기술 및 산업의 고도화가 진행됨에 따라 점점 요구하는 재료들은 이보다 더 고물성의 우수한 재료들을 필요로 하고 있다. 이 중 고분자 재료는 용도에 따라 다양한 종류로 합성할 수 있으며, 필요에 따라 새로운 합성 기술로 여러 가지 제품이 개발되고 있다. 그 중에서도 실리콘 재료는 다른 재료와 비교했을 때 역사가 오래되지 않았지만 최근 환경 문제가 대두되면서 실리콘 재료는 현재 여러 분야에서 사용되고 있다. 이중에서 실리콘 재료 중 하나인 Polydimethylsiloxane (PDMS)는 표면장력이 낮아 평활성이 좋은 실리콘 수지로 화학 안정성, 우수한 내열성 및 성형성이 우수할 뿐만 아니라 친환경적이며, 생체 적합성과 안정성, 무독성, 광학적 투명성이 우수하여 부식방지코팅, 생체 재료 등 여러 분야에서 널리 사용되고 있다 [1-5].

그러나 PDMS 수지의 낮은 표면에너지 (약 $20 \mu\text{J}/\text{m}^2$, 접촉각 약 120°)와 표면에 반응할 수 있는 작용기가 적기 때문에 다른 유기물질이나 금속 물질과의 부착이 어렵다 [6,7]. 특히 생체재료나 의료기기에 이용할 경우 PDMS 가 생체 적합성과 안정성이 우수하지만, 화학적으로 너무 안정하고, 소수성이 강하기 때문에 미생물이나 다른 생물막 형성에 있어 어려움을 겪는다 [8-10]. 일반적으로 표면에 작용기를 도입하기 위해 산소 플라즈마 (O_2 plasma), 코로나 (Corona) 처리, UV-irradiation, Electrical discharge 등을 통해 표면을 개질시키며 [8,11,12], 이 중에서도 대부분 O_2 plasma 처리를 통해 PDMS 표면에 -OH group을 생성시키고, -OH group으로 개질된 PDMS 필름은 다른 유기 고분자나 금속 등의 피착제와 물리적으로 부착을 시키거나, Coupling agent를 이용하여 다른 물질과의 부착을 용이하게 한다. PDMS의 표면처리를 하는 방법은 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있다.

물리적인 방법으로 PDMS를 표면처리 하는 방법은 표면에너지가 낮은 PDMS 필름 위에 상대적으로 표면에너지가 낮은 고분자 피착제를 부착시켜 표면을 개질시키는 방법이며, 이에 따른 모식도는 Figure 1에 나타내었다.

이는 O_2 plasma로 표면을 개질시켜 PDMS 표면에 -OH group을 올라오게 하고, 피착제에도 O_2 plasma 또는 corona 처리를 하여 PDMS 필름과 피착제를 부착시키거나, Plasma 처리된 PDMS 필름에 작용기가 있는 단분자 유기 실란과 축합반응을 시켜 표면에 작용기가 올라가게 하고 이를 피착제와 함께 코로나 처리를 하여 -OH group으로 개질시킨 뒤 부착시켜 PDMS 필름 맨 위에 표면에너지가 높은 피착제를 도입하여 다른 유기물질과의 부착을 높일 수 있다 [13].

화학적인 방법으로 PDMS 필름의 표면처리를 하는 방법의 경우 PDMS 필름 표면에 작용기를 가진 단량체를 결합시킬 때는, O_2 plasma 처리한 PDMS 필름과 작용기를 가지면서 알록시 실란을 동시에 가지는 유기물인 coupling agent 사이의 축합반응을 통해 PDMS 필름 표면에 작용기를 도입시키는 방법이 있으며, Figure 2에 나타내었다 [14,15]. 축합반응의 경우 가수반응을 통해 coupling agent가 가지고 있는 알록시 실란을 실란올로 바꿔서 표면이 개질된 PDMS 필름과 축합반응 하는 방법과 알록시 실란 자체를 개질된 PDMS 필름 표면에 축합반응을 하는 방법을 사용하여 최종적으로 PDMS 필름 맨 윗부분에 작용기를 도입시켜 다른 유기물질과의 부착을 높일 수 있다.

또 다른 방법으로는 그라프팅 중합을 통해 고분자 사슬을 PDMS위에 올려 Self-assembly monolayer를 형성시켜 표면을 개질시키는 방법이 있으며, 이를 Figure 3에 나타내었다 [16]. 그라프팅 시키는 방법은 Grafting to, grafting from이 있다. grafting to는 원하는 길이의 주사슬과 결사슬 고분자를 각각 합성한 뒤 결사슬 말단 작용기와 주사슬 작용기 간의 결합을 형성하여 제조하는 방법이고, grafting from은 라디칼을 포함하는 단량체로 사슬을 제조하고 이후 각 개시 작용기에서 결사슬 중합을 통해 제조하는 방법이다 [17,18]. 하지만 PDMS의 경우 표면에 작용기가 없기 때문에 그라프팅 시킬 때 라디칼을 가진 결사슬이 PDMS에 그라프팅 하는 것이 힘들기 때문에 그라프팅 시키는 경우에도 PDMS 필름이나 사슬에 라디칼이 필요하게 되며, 이로 인해 공정이 더욱 복잡해질 수 있다.

그러나 O_2 plasma 처리를 할 경우, 고압에서 진행하기 때문에 안전상의 문제도 있고, PDMS와 피착물 표면을 개질시킨다고 해도 친수성이 영구적으로 유지되는 것이 아니라 시간이 경과함에 따라 서서히 본래의 성질인 소수성으로 돌아가기 때문에 부착 성능 저하를 야기할 수 있다 [19]. 또한 plasma 처리를 제대로 하지 않았을 경우 이를 방지하기 위해서는 O_2 plasma 처리된 PDMS 필름이나 피착제를 특정 용액에 세척하거나 또 다른 물질로 코팅을 해야 되는 문제점이 있다. 또한 plasma 처리 후 coupling agent를 표면에 도입시킨다고 해도, 이는 시료의 전처리와 용액 속에 담갔다가 건조하는 시간까지 오랜 시간이 소요되기 때문에 연속공정에 적용하기는 어려운 실정이다 [13,20,21].

본 연구에서는 O_2 plasma나 Corona처리 등을 하지 않고 코팅을 통해 Roll-to-Roll (R2R) 공정으로 표면을 개질시킬 수 있는 표면개질제를 제조하기 위해 유기 실란 기능화 아크릴 공중합체를 제조하고, 이를 다시 Hydroxyl-terminated PDMS (HO-PDMS) 와 축합반응을 통해 표면개질제를 만들고 이를 PDMS 필름 표면 위에 코팅하여 아크릴 고분자를 PDMS 표면에 도입시켰다.

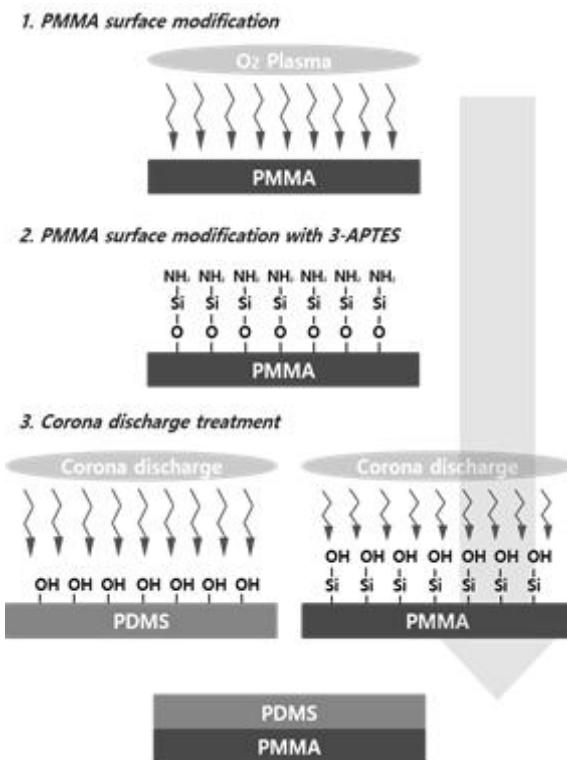


Fig. 1 Physical method for surface treatment

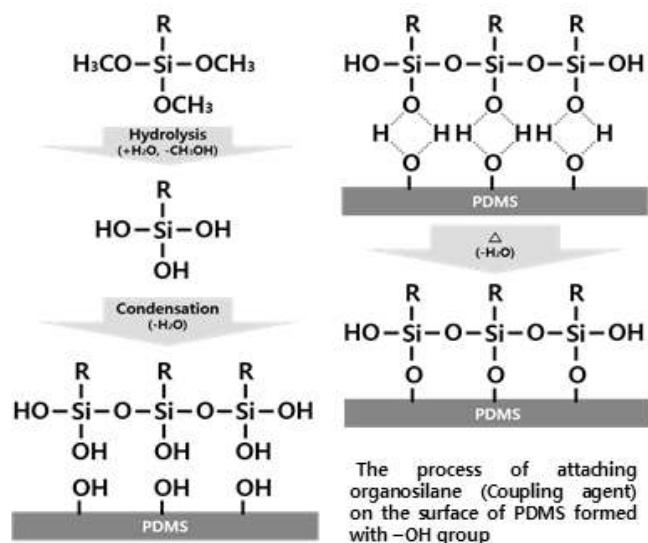


Fig. 2 Chemical surface treatment method using coupling agent

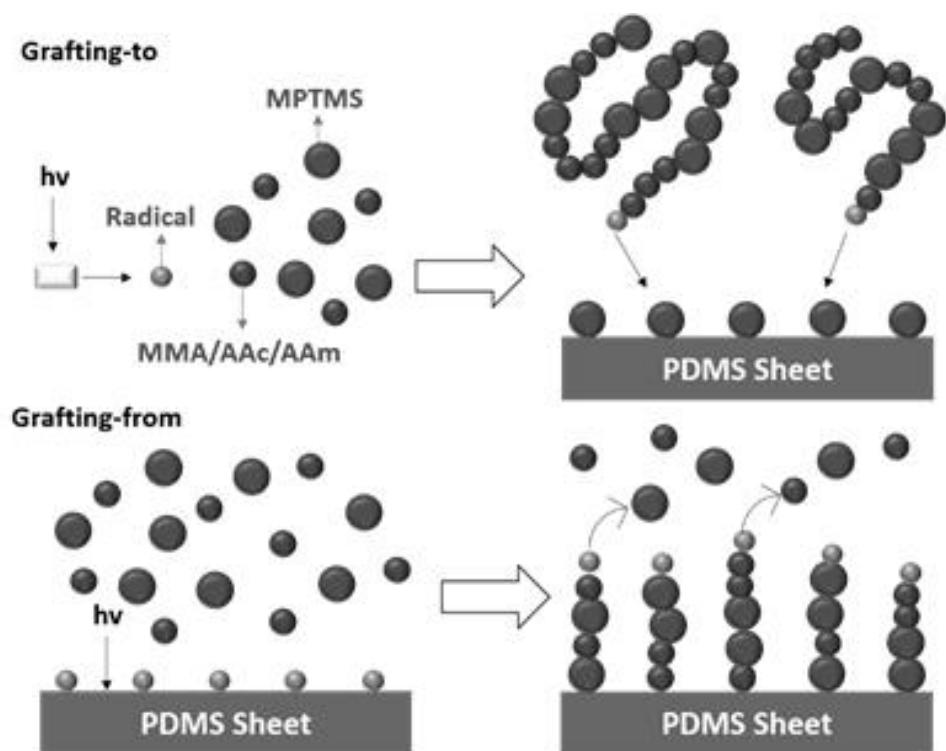


Fig. 3 Surface treatment using graft polymerization

II. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

알콕시 실란 기능화 전구체 합성 시 Methyl Methacrylate (MMA, Mw=100.121 g/mol, Sigma Aldrich Co., Ltd, USA), 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPTMS, Mw = 248.35 g/mol, Sigma Aldrich Co., Ltd, USA)를 사용했으며, 라디칼 개시제는 Benzoyl peroxide (BPO, Mw=242.23 g/mol, Sigma Aldrich Co., Ltd, USA)를 사용했고, 반응 용매로는 Toluene (Mw=92.14g/mol, Sigma Aldrich Co., Ltd, USA)을 사용했다.

표면개질제 제조시 사용된 Hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS)는 Dow corning의 XIAMETER® OHX-4010 polymer (Hydroxyfunctional polydimethylsiloxane, Viscosity=4000 mPa.s, Volatile content=2.0%)를 사용하였다.

2.2. 표면개질을 위한 전구체 및 표면개질제 제조

2.2.1. 알콕시 실란 기능화 전구체 합성

알콕시 실란 기능화 전구체의 합성은 MMA와 MPTMS의 라디칼 공중합을 통해 합성하였다. 반응 몰 비는 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1로 하여 질소 분위기에서 10분 간 상온에서 교반시킨 후 BPO를 넣고 완전히 용해될 때까지 교반시켜 주었다. 이후 75°C oil bath에 담지한 상태에서 교반하면서 반응시켰으며 반응 용매는 톨루エン을 사용하였다. 이를 MMA와 MPTMS의 몰 비에 따라서 MP_{XX}라 명명하였다. 예를 들어 MMA와 MPTMS의 몰 비가 1:2일 경우 MP12로 명명하였다. 그림에 합성된 전구체의 메카니즘과 예상 구조식 Figure 4에 나타내었고, 알콕시 실란 기능화 전구체 종류와 합성 레시피를 Table 1에 나타내었다.

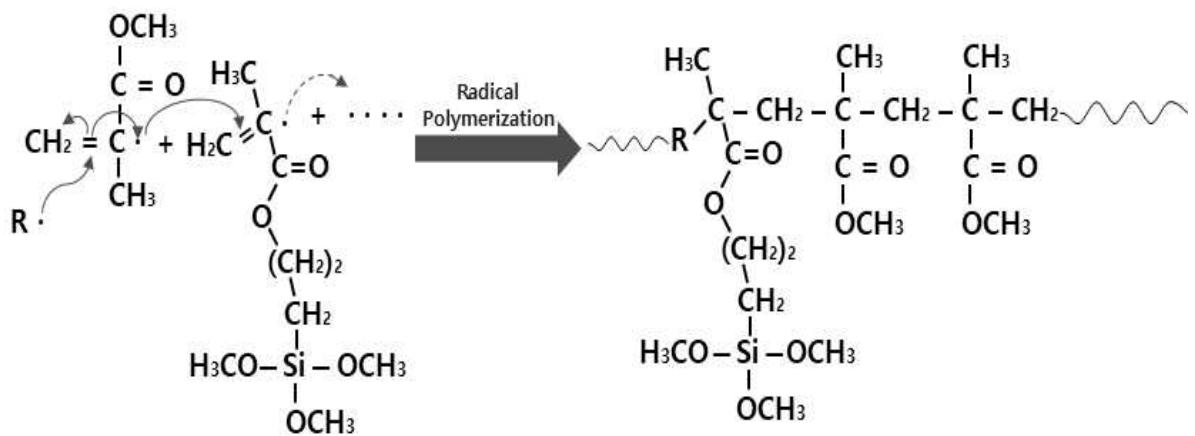


Fig. 4 Expected structure and mechanism of alkoxysilane-functionalized precursor

Table 1. Recipe for synthesis of various alkoxysilane-functionalized precursors

	MP13	MP12	MP11	MP21	MP31	MP51	MP71	(Molar ratio)
MMA	1	1	1	2	3	5	7	
MPTMS	3	2	1	1	1	1	1	

	MMA	MPTMS
MP13	0.8g	
MP12	1.3g	
MP11	2.5g	
MP21	5.0g	6.2g
MP31	7.5g	
MP51	12.5g	
MP71	17.5g	

2.2.2. 표면개질제 제조

PDMS 표면에 아크릴 고분자를 도입하기 위해 알록시 실란 기능화 전구체와 OHX-4010 PDMS를 이용하여 용액을 제조하였다. Hydroxyl-terminated PDMS (이하 HO-PDMS)의 점도가 높기 때문에 실란 기능화 고분자 전구체와 잘 섞이지 않을 가능성이 높으므로 용매를 첨가하여 점도를 낮춰준 뒤 용액을 균일상이 될 때까지 잘 섞어주고, 전구체를 첨가한 뒤 다시 균일 상이 될 때까지 혼합시켜준다. 이후 Tin 촉매 첨가 하에 상온에서 알록시 실란 기능화 전구체와 HO-PDMS를 1:2, 1:1, 2:1의 무게비로 제조하였으며, 이에 따른 레시피를 Table 2에 나타내고 예상 구조식을 Figure 5에 나타내었다.

Table 2. Recipe for preparation of surface modifiers

(Weight ratio)

MPxx:PDMS	1:2	1:1	2:1
Precursor	2.5g	5.0g	10.0g
PDMS	5.0g	5.0g	5.0g

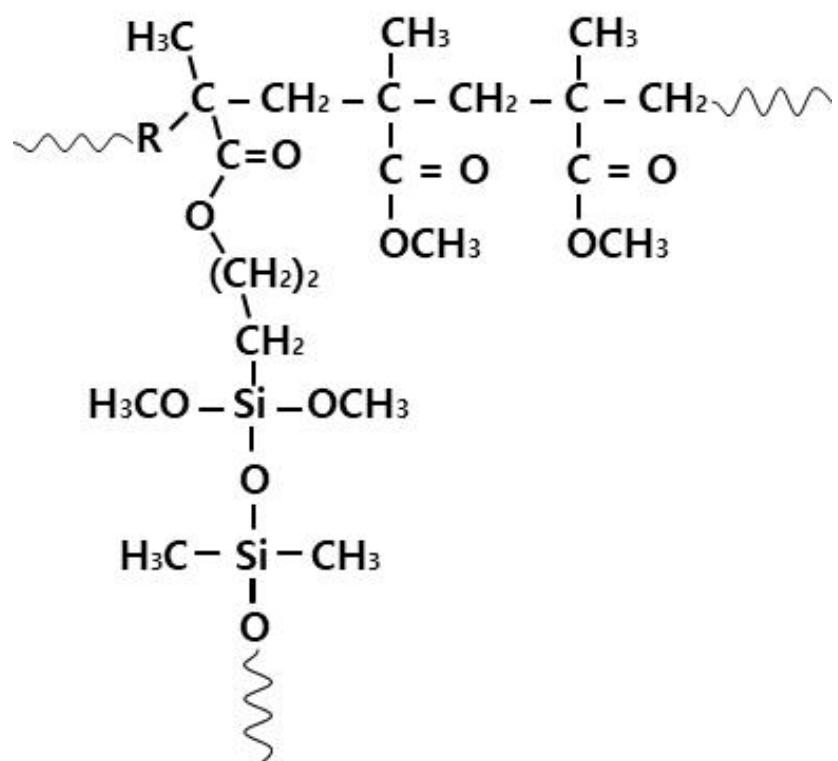


Fig. 5 Expected structure of surface modifier

2.2.3. 표면개질제 코팅

제조된 표면개질제를 PDMS 필름에 $50\mu\text{m}$ 로 코팅하였으며 이를 상온에서 3~5분정도 건조시켜 용매를 적당히 휘발시켜준 뒤 100°C oven에서 경화 및 건조 시간을 확인하였다.

2.3. 특성 분석

2.3.1. FT-IR 분석

공중합을 통해 모노머들이 가지고 있는 비닐기가 반응하였는지 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Nicolet iS5, Thermo scientific, USA)를 이용하여 제조된 용액에 적외선을 통과시켜 흡수되거나 투과시킨 값을 통해 분석을 수행하였다.

2.3.2. $^1\text{H-NMR}$ 분석

제조한 알콕시 실란 기능화 전구체의 분자 구조를 파악하기 위해 600MHz Nuclear magnetic resonance spectroscopy (Avance-600, Bruker Biospin instrument, German)를 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ 측정 시 용매에도 수소원자가 존재하면 안 되기 때문에 용매의 경우 중수소로 치환된 톨루엔을 사용하여 측정하였다.

2.2.3. GPC 분석

중합시간을 조절하여 제조한 알콕시 실란 기능화 전구체의 중합시간에 따라 표면개질제가 어떻게 제조되는지 확인하기 위해 Gel Permeation Chromatography (GPC, Agilent 1100 S, Agilent technologies, USA)를 통해 분자량을 측정하였고, 농도는 1g/L , Flowrate는 1mL/min , Injection volume은 $20\mu\text{l}$, 온도는 23°C 의 조건으로 측정하였다. 이때 전개용매는 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하였다. 이때 실란 기능화 전구체의 중합 시간에 따라 nMP_{xx}로 명명하였고, n은 중합 시간, MP_{xx}는 실란 기능화 전구체를 의미한다.

2.2.4. XPS 분석

코팅 후 표면에 아크릴 고분자가 도입되었는지 확인하기 위해, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha+, USA)를 측정하였다. Survey scan은 Spot size 400 μm , Standard Lens Mode, Energy step size 1,000eV, Pass Energy 150eV로 하였고, Narrow scan은 Spot size 400 μm , Standard Lens Mode, Energy step size 0.1eV, Pass Energy 50eV로 진행하였다.

2.2.5. ATR 분석

XPS 분석과 마찬가지로 코팅 후 PDMS 필름 표면에 아크릴 고분자가 도입되었는지 확인하기 위해 Attenuated Total Reflection Imaging(ATR, PerkinElmer, UK)을 통해 알아보았다. 시료는 1cm x 1cm 사이즈로 PDMS 필름 위에 표면개질제를 코팅 하였고, 비스듬하게 놓은 시료를 향해 적외선을 쪄었을 때 시료 표면에서 반사된 적외선의 변화를 통해 분석을 수행하였다.

2.2.6. 접촉각 분석

표면에 개질된 아크릴 고분자를 확인하기 위해 Contact angle meter(GSM, Surfacetech, Korea)를 통해 시료에 물방울을 떨어트린 직후부터 10분 동안 물 접촉각의 변화를 통해 분석을 수행하였다.

2.2.7. Cross cut test

PDMS 필름과 표면개질제 사이의 부착력을 알아보기 위해 코팅필름 표면에 Cross hatch cutter (YOSHIMITSU, Japan)로 10x10 mm의 선을 1mm 간격으로 교차하여 스크래치를 낸 뒤에 박리테이프 (610테이프, 3M, USA)를 붙인 뒤 문지를 다음 떼어내어 표면에서 코팅물이 얼마나 탈리되었는지 확인해 보았다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 알록시 실란 기능화 전구체 합성 및 표면개질제 제조

아크릴 고분자 기반의 표면개질제는 알록시 실란 기능화 전구체와 HO-PDMS의 축합반응을 통해서 화학적으로 결합된 물질로, 건조 및 경화 과정 중에서 두 고분자 사이의 미세상분리 거동으로 인해 PDMS층과 아크릴 고분자 층으로 분리되는 원리를 이용하였으며, 이에 따른 모식도를 Figure 6에 나타내었다.

알록시 실란 기능화 전구체의 냉각 방식은 우선 공랭식으로 하여 합성하였으며, 합성한 전구체와 HO-PDMS와 1:2, 1:1, 2:1로 축합반응을 시킨 결과 전구체 중 MP31부터 MP71까지 불투명한 상태에서 어느 정도 시간이 흐른 뒤 상분리가 되는 것을 볼 수 있었지만 MP13, MP12, MP11, MP21 전구체를 사용한 결과 용액들은 모두 투명하였고 Figure 7에 보이고 있다.

투명한 용액들을 PDMS 필름 위에 코팅을 한 뒤 1시간 동안 건조시켜 본 결과, MP13, MP12 전구체를 HO-PDMS와 2:1, 1:1, 1:2로 혼합하여 제조된 표면개질제 모두 PDMS 필름 위에서 젖음성(Wetting)이 크게 떨어지며, 부착이 나오지 않았다. MP11, MP21 전구체의 경우 HO-PDMS와 2:1, 1:1의 혼합비로 제조한 경우엔 건조는 되지만 부착이 나오지 않았고, 1:2의 혼합비로 제조한 경우에는 젖음성과 부착이 잘 나왔다. 이는 100°C oven에서 10분 정도 건조시켰을 때에도 같은 결과를 얻을 수 있었고, 건조 후 PDMS 필름 위 표면개질제 코팅 층의 두께는 25 μm 정도였다.

냉각 방식을 공랭식으로 하여 합성했을 경우 중합시간이 12시간이나 소요된다는 단점이 있었다. 이를 해결하기 위해 냉각 방식을 수냉식으로 변경하여 알록시 실란 기능화 전구체를 합성하였으며, 새로 합성하는 전구체는 공랭식으로 합성 시 HO-PDMS와 축합반응이 잘 되었던 조성으로 합성하였고, 표면개질제도 마찬가지로 물성이 우수했던 조성으로 제조하였

다. 수냉식으로 전구체 제조했을 경우 공랭식과 비교했을 때 반응시간이 훨씬 빨랐으며, 심지어 반응시간이 6시간이 되기 전에 겔화가 일어났다. 이를 바탕으로 용액의 반응시간을 1~5시간으로 나누어 중합을 진행하여 파악한 결과, 3시간 이하로 반응시킨 MP11, MP12 전구체 둘 다 HO-PDMS와 축합반응을 했을 때 투명했으며, 반응시간이 3시간 이후로 넘어갔을 때에는 공랭식으로 제조했던 다른 용액들처럼 불투명 했으며 이후 시간이 지난 뒤 상분리가 일어나는 것을 Figure 8에서 볼 수 있었다. 이렇게 합성된 알록시 실란 기능화 전구체를 이용하여 투명한 표면개질제를 제조한 경우 100°C oven에서 15분 정도 소요되었으며 PDMS 필름 위에서 표면개질제의 코팅 두께는 약 $25\mu\text{m}$ 두께의 코팅 층이 형성되었다.

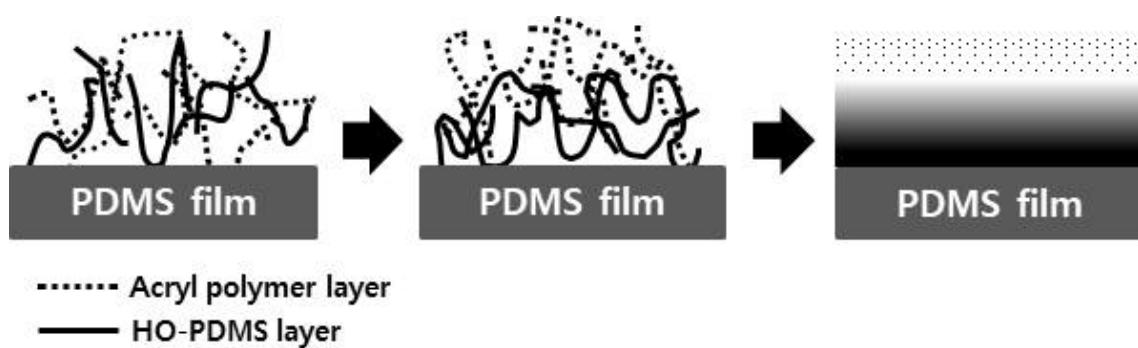


Fig. 6 Surface of PDMS film modified with acrylic group by micro-phase separation

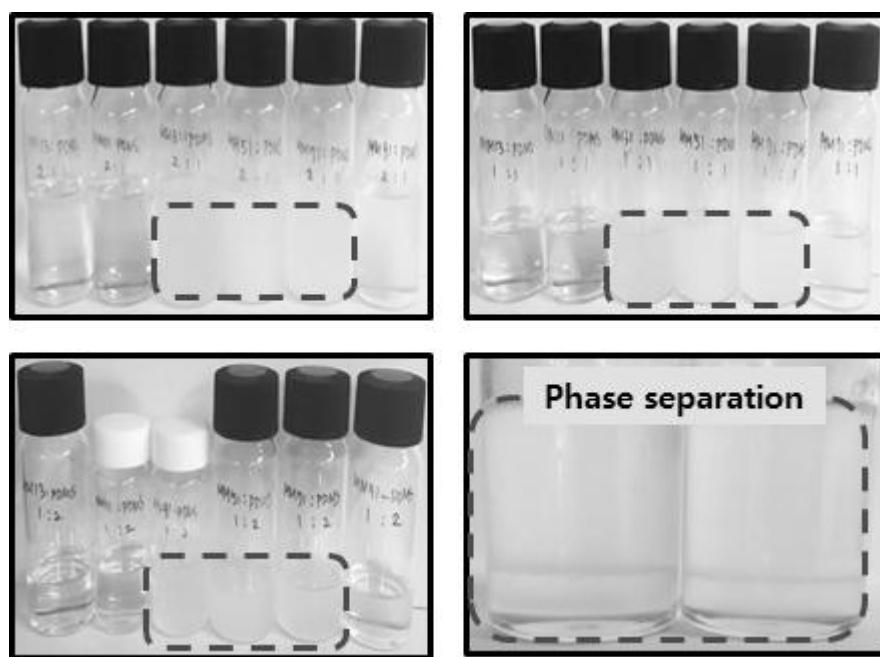


Fig. 7 Alkoxy silane-functionalized polymer precursor synthesized by air cooling



Fig. 8 Alkoxy silane-functionalized precursor synthesized by water cooling

3.2. 알록시 실란 기능화 전구체의 구조 및 분자량

MMA와 MPTMS가 라디칼중합을 통해 실란 기능화 고분자 전구체가 합성되었는지 여부를 파악하기 위해 FT-IR을 통해 나타난 특성피크의 영역을 통해 확인하였고, 이를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9를 보면 $2850 - 2990\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 $-\text{CH}_2$ peak가 관찰되었고, $3080 - 3095\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 MMA와 MPTMS가 가지고 있는 특성 peak인 $-\text{C}=\text{CH}_2$ peak가 나타나지 않은 것을 보아 MMA와 MPTMS가 라디칼 중합을 통해 알록시 실란 기능화 전구체가 합성됨을 확인할 수 있었다. 합성된 알록시 실란 기능화 전구체의 구조를 파악하기 위해 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy로 구조를 확인하였고, Figure 10에 나타내었다. Figure 10 (a)와 (b)에서 $-\text{CH}_2-$ 의 특성 피크인 b peak를 통해 라디칼 중합이 일어났다는 것을 알 수 있으며, MMA가 가지는 $-\text{COOCH}_3$ 구조의 특성 피크인 d peak와 MPTMS가 가지는 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 특성 피크인 a peak, $-\text{OCH}_3$ 특성 피크인 c peak를 통해 MMA와 MPTMS가 라디칼 중합을 통해 실란 기능화 전구체가 합성됨을 알 수 있었다.

실란 기능화 고분자 전구체와 HO-PDMS가 투명하게 혼합되는 실란기능화 전구체의 분자량을 조사하기 위해서 GPC분석을 통하여 전구체 중합 시간에 따른 분자량을 측정하였고, 그 결과는 Figure 11과 Table 3에 나타내었다. 측정 결과, MP11 전구체의 경우 반응한지 3시간부터 분자량이 크게 증가하였으며, MP21 전구체의 경우 5시간 이후부터 급격하게 증가하는 것을 보인다. MP11과 MP21 전구체 모두 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량이 급격하게 증가하기 시작하는 지점부터 HO-PDMS와 축합 반응 시 불투명하게 변하면서 상분리가 일어났으며, 이는 분자량이 커지면서 각각의 고분자들의 분산력이 강해지면서 서로를 잡아다니는 인력이 더 강해지기 때문에 생기는 것으로 생각한다.

3.3. 표면개질제 제조 확인

실란 기능화 고분자 전구체와 HO-PDMS의 축합반응에 의하여 표면개질제가 제조되는지 여부는 FT-IR을 통해 확인하였고, 이를 Figure 12에 나타내었다. Figure 12를 보면 $1078\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 Si-O-Si 특성 피크가 나타나는 것만으로는 HO-PDMS의 주쇄 영역에 의해 발생되는 피크인지, HO-PDMS와 실란 기능화 고분자 전구체와의 축합반응을 통해 생성된 피크인지 확신할 수 없지만, $2850\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 실란 기능화 고분자 전구체가 가지는 $-\text{CH}_2-$ 특성 피크가 나타나는 것을 통해 실란 기능화 고분자 전구체와 HO-PDMS가 축합반응으로 표면개질제가 제조되었다는 것을 확인 할 수 있었다.

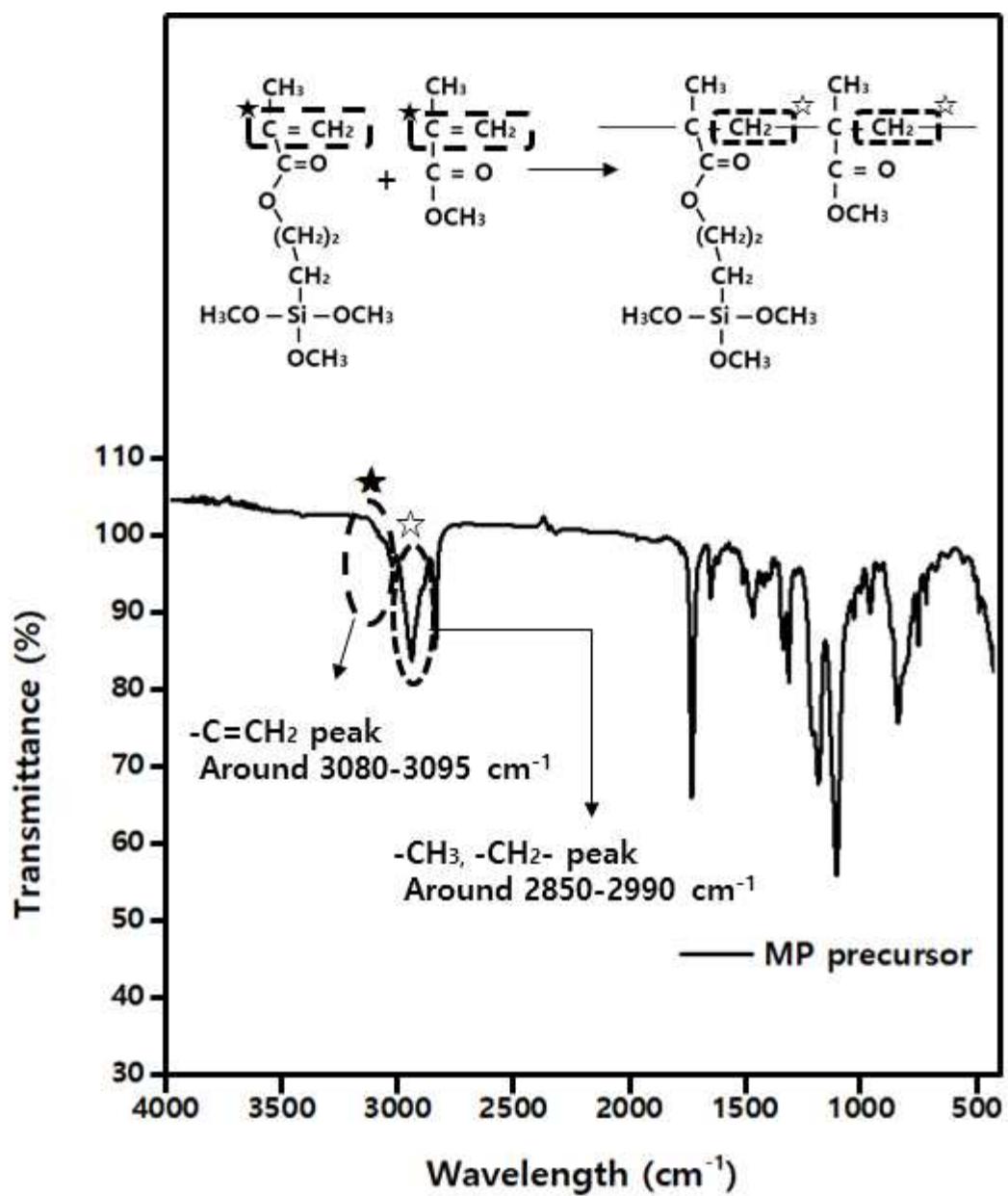
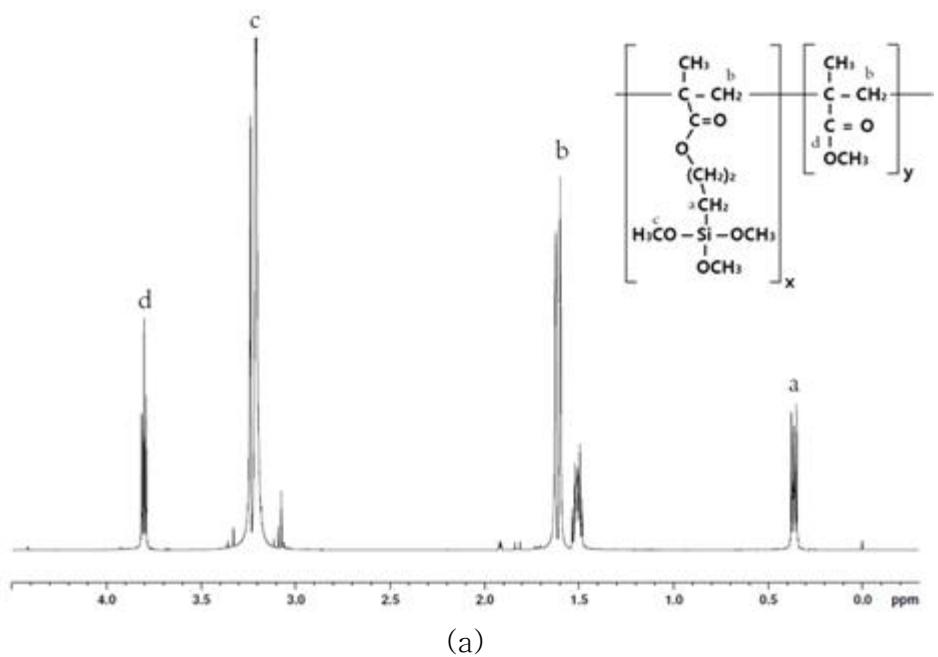
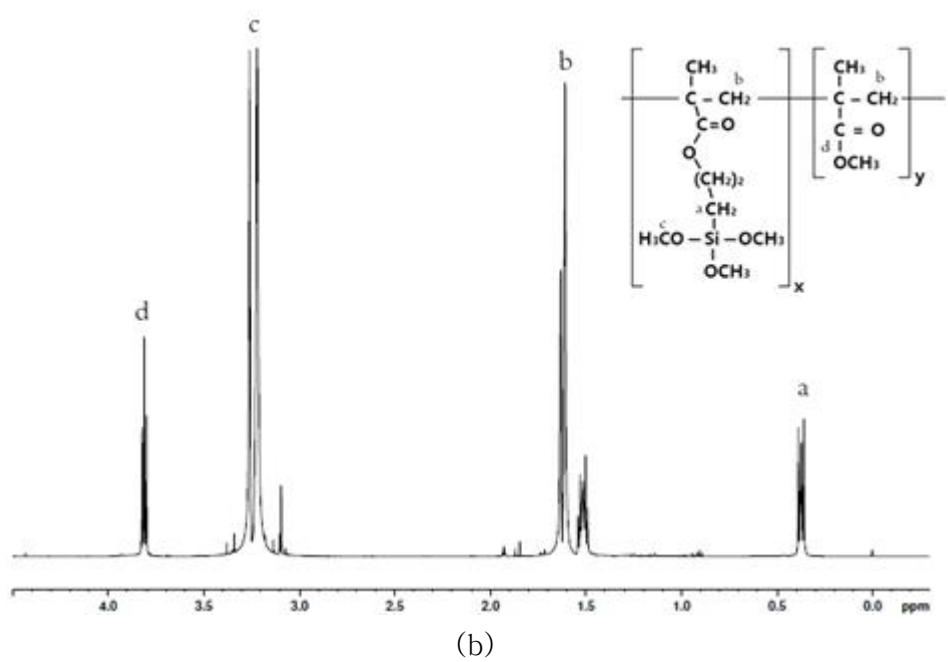


Fig. 9 FT-IR spectra of alkoxysilane-functionalized precursor



(a)



(b)

Fig. 10 ^1H -NMR spectrum of (a) MP11, (b) MP21

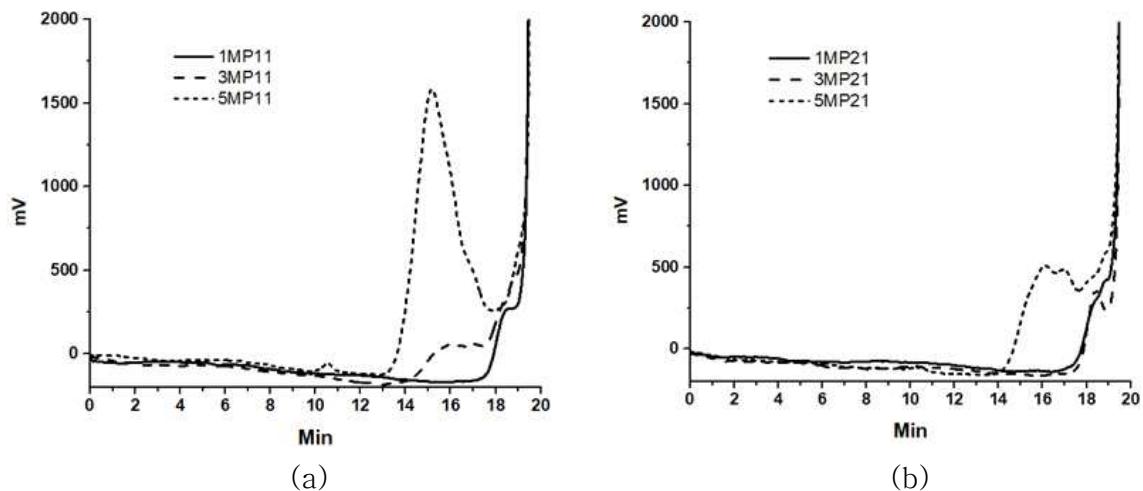


Fig. 11 GPC analysis of (a) MP11, (b) MP21

Table 3. Molecular weight of MP copolymer at various time

Unit : g/mol	Mn	Mw
1MP11	1,487	1,593
3MP11	21,468	41,691
5MP11	32,229	84,952
1MP21	1,362	1,543
3MP21	1,464	1,588
5MP21	17,432	34,365

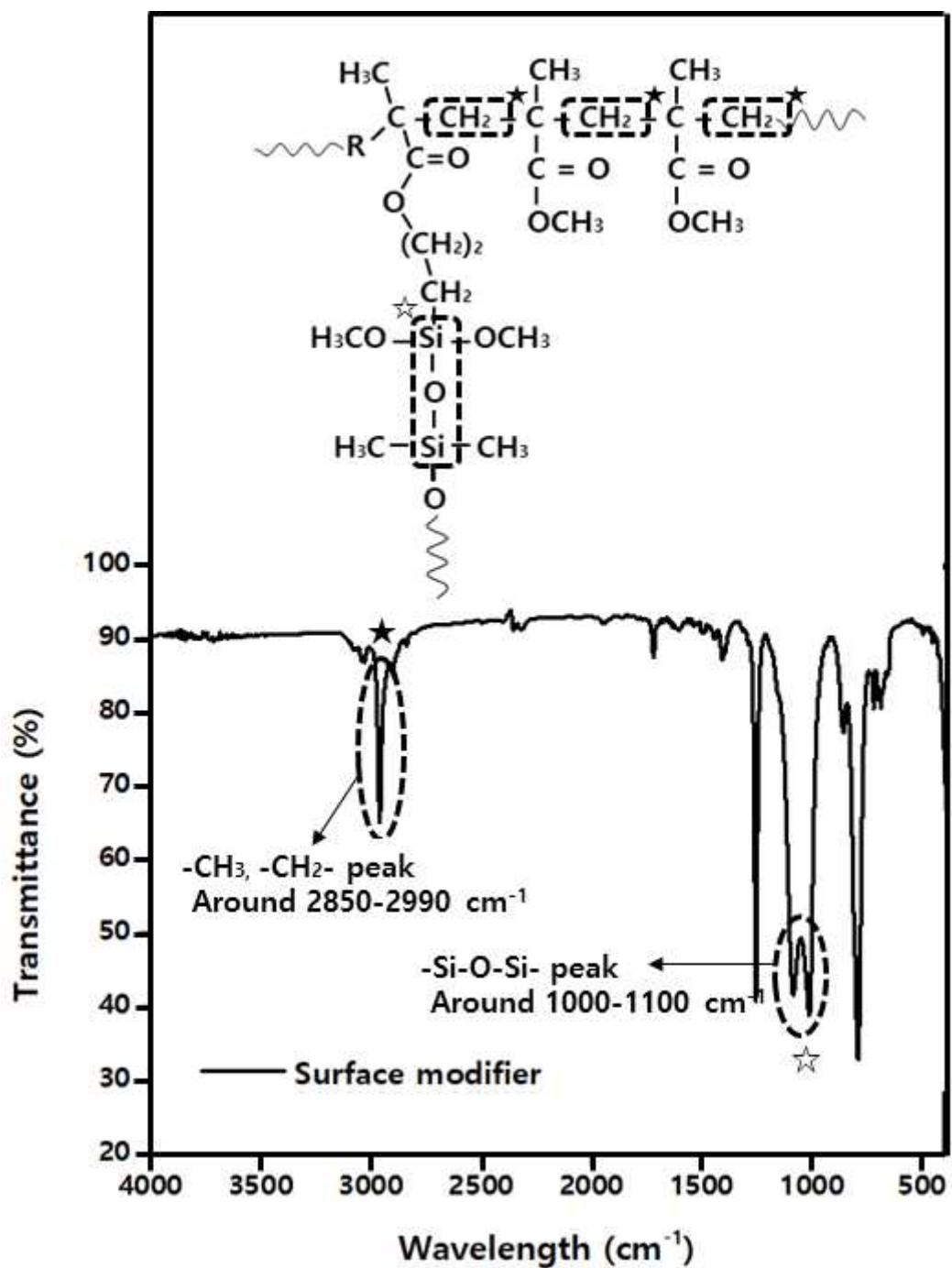


Fig. 12 FT-IR spectra of surface modifier

3.4. 표면 물성

제조한 표면개질제 표면에 아크릴 고분자가 형성되었는지 확인하기 위해 XPS와 ATR 측정 및 접촉각 변화를 통해 확인해 보았고, Figure 13, 14에 ATR 측정결과, Figure 15에 XPS 측정결과, Figure 16에 접촉각 변화를 나타내었다.

ATR 측정 결과 Figure 13, 14에서 개질되지 않은 PDMS 필름과 표면개질제가 코팅된 PDMS 필름을 비교했을 때 Si-O-Si 특성피크인 a peak의 경우 개질되지 않은 PDMS 필름만 측정했던 시료에 비해 표면개질제를 코팅한 필름을 측정한 시료의 피크가 더 작게 나왔으며, Si-C 특성피크인 b peak는 개질되지 않은 PDMS 필름이 표면개질제를 코팅한 필름보다 더 큰 피크를 나타내었다. 이를 통해 개질되지 않은 PDMS 필름 표면에 아크릴 고분자가 형성되어 Si-O-Si 피크가 더 작게 나오고, Si-C 피크가 더 크게 나온 것으로 생각된다. 그리고 표면개질제를 코팅한 필름에서 a peak가 나타났고, 개질되지 않은 PDMS 필름에서 b peak가 나타났는데, 이는 ATR 측정 시 적외선이 코팅필름을 반사시킬 때 적외선이 코팅필름 안으로 침투하는 깊이가 깊었기 때문인 것으로 생각된다.

XPS 결과는 Figure 15과 Table 4를 나타내었다. 개질되지 않은 PDMS 필름의 표면과 코팅필름의 표면을 비교했을 때 코팅필름 표면의 탄소의 비율이 줄어들었고, 산소의 비율이 증가한 것을 보이며, 실리콘 함량이 낮아진 것을 볼 수 있다. 이는 표면개질제를 코팅함으로써 PDMS 필름에 존재하는 실리콘과 메틸기가 코팅면에 의해 감춰지고, 표면개질제에 존재하는 산소로 인해 이러한 결과를 얻었으며, 이를 토대로 표면개질제가 경화 및 건조 과정을 거쳐 코팅 표면에 코팅 층을 형성하였는지 확인할 수 있었다.

접촉각 측정 결과를 Figure 16에 나타내었고, 이는 개질되지 않은 PDMS 필름과, 표면을 개질시킨 PDMS 필름에 물방울을 떨어트려 접촉각의 변화를 살펴보았다. 이는 중력에 의해 접촉각이 떨어진 것일 수 있으므로 개질되지 않은 PDMS 필름과 비교해 보았으며, 표면이 개질되었다면

표면이 개질되지 않은 PDMS 필름보다 접촉각의 변화폭이 더 크게 나타날 수 있기 때문이다. 접촉각 측정 결과 개질되지 않은 PDMS 필름 표면 위에 물방울을 떨어트린 최초의 접촉각은 116.22° 였으며 10분 경과후의 접촉각은 108.99° 로 약 8° 정도 감소했으며, MP11 전구체로 제조한 표면개질제를 코팅한 필름의 경우 물방울을 떨어트린 직후 106.76° 에서 10분 뒤 78.53° 로 약 28° 가까이 떨어지는 것을 확인하였고, MP21 전구체로 제조한 표면개질제를 코팅한 필름의 경우 물방울을 떨어트린 직후 109.77° 에서 10분 뒤 85.72° 로 약 24° 가까이 떨어지는 것을 확인하였다. 이를 통해 표면이 아크릴 고분자로 개질되었음을 확인할 수 있었다.

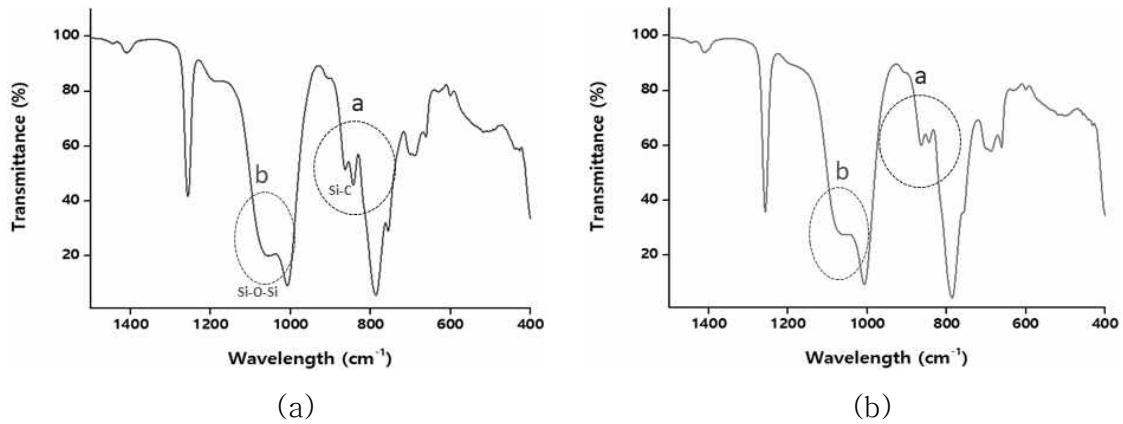


Fig. 13 ATR spectra of (a) unmodified PDMS film, (b) modified PDMS film by surface modifier prepared using MP11

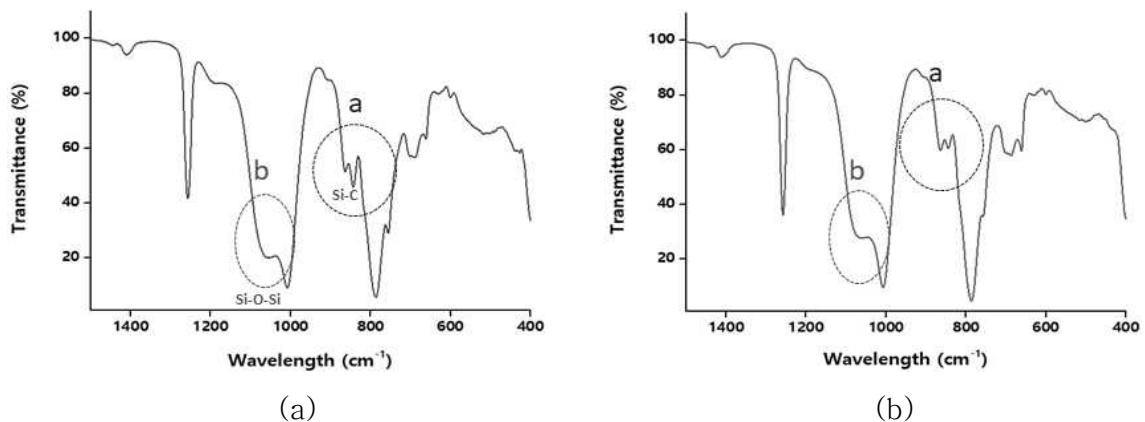


Fig. 14 ATR spectra of (a) unmodified PDMS film, (b) modified PDMS film by surface modifier prepared using MP21

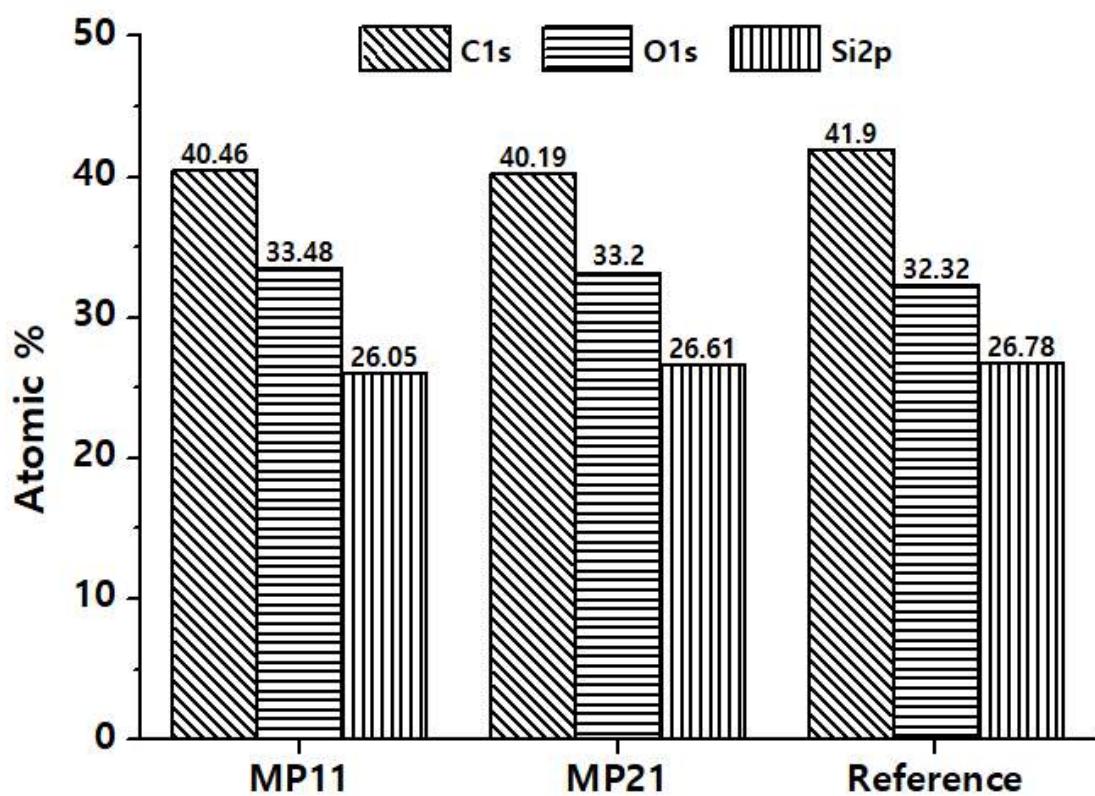


Fig. 15 XPS spectra of unmodified PDMS film and modified PDMS film by surface modifier

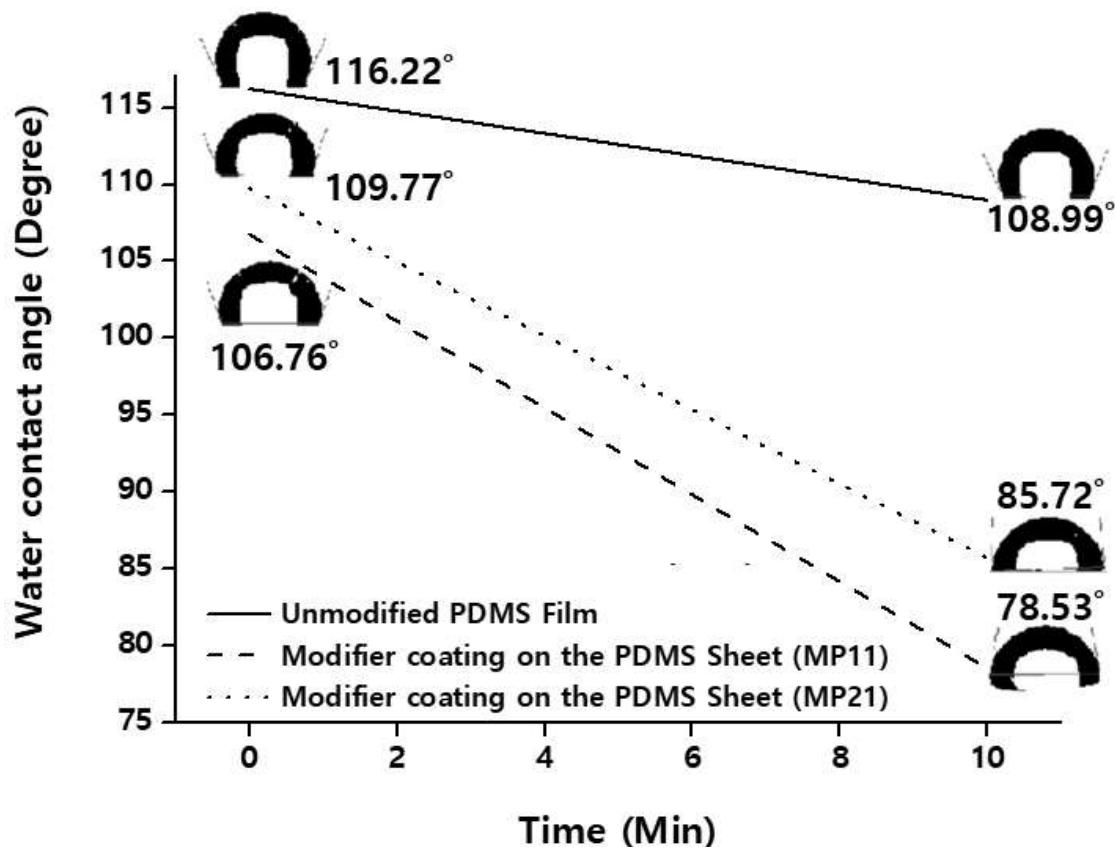


Fig. 16 Water contact angle of unmodified PDMS film and modified PDMS film by surface modifier

3.5. 표면개질제와 PDMS 필름의 부착성 확인

표면개질제와 PDMS 필름의 부착력을 확인하기 위해 ASTM D 3359 조건에 의거하여 Cross cut test를 진행하였다. test 결과 ASTM D 3359에 따른 분류 기준(Table 5)에 따라 MP11 전구체로 제조한 표면 개질제의 경우 4~5B로, PDMS 필름에서 탈리가 되지 않았거나 5% 이하로 탈리되었다는 것을 뜻하고, MP21 전구체로 제조한 표면개질제의 경우는 4B로, PDMS 필름에서 5% 이하로 탈리되었다는 것을 뜻한다. 이러한 결과를 통해 MP11 전구체와 MP21 전구체로 제조한 표면개질제 모두 PDMS 필름 위에서 부착력이 우수하다는 것을 확인할 수 있었으며, test 결과는 Figure 17에 나타내었다.

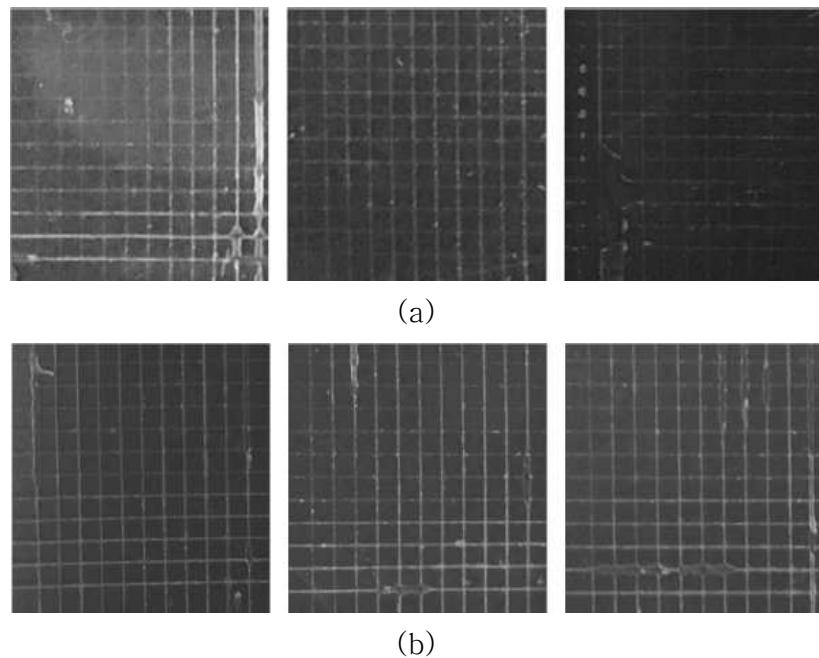


Fig. 17 Cross cut test results of surface modified PDMS film by surface modifier prepared using (a) MP11, (b) MP21

Table 4. Classification criteria according to ASTM D 3359

Classification	Contents
5B	0% None
4B	Less than 5%
3B	5~15 % Elimination
2B	15~35 % Elimination
1B	35~65 % Elimination
0B	Greater than 65 %

IV. 결 론

본 연구에서는 아크릴 고분자 기반의 실란 기능화 고분자 전구체를 합성하여 O_2 plasma 처리 없이 PDMS 필름의 표면처리가 가능한 표면개질제를 제조하였으며, 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 실란 기능화 고분자 전구체와 HO-PDMS의 상용성은 실란 기능화 고분자 전구체의 분자량에 따라 크게 달라졌으며, 상분리가 발생하지 않고 적정한 건조, 경화 시간을 나타낼 수 있는 표면개질제로 사용할 수 있는 실란 기능화 고분자 전구체의 적정 분자량이 존재함을 알 수 있었다.
2. 아크릴 고분자 기반의 표면개질제를 PDMS 필름에 코팅 후 ATR과 XPS 측정 후 특성피크의 변화 및 표면 물 접촉각이 20° 미만으로 떨어지는 것을 통해 PDMS 필름 표면이 아크릴 고분자 층으로 개질되었음을 확인할 수 있었으며, Cross cut test 결과를 통해 5% 미만으로 탈리됨을 확인함으로써 표면개질제와의 부착성 또한 뛰어난 것을 알 수 있었다.
3. 아크릴 고분자 기반의 표면개질제를 이용하여 PDMS 표면처리 시 건조 및 경화과정이 100°C 에서 20분 이내로 가능하기 때문에 기존의 PDMS 표면 처리 공정으로는 불가능한 Roll-to-Roll 표면 처리 공정에 적용 가능성이 매우 높을 것이다.

References

1. N.E Stankova, P.A Atanasov, Ru.G. Nikov, R.G. Nikov, et al., *Applied surface science*, **374**, 96–103, 2016.
2. Kim Y H, Jeong M G, Seo H O, et al. *Applied Surface Science*, **258**(19), 7562–7566, 2012.
3. Ng, J. M K., Gitlin, I., Stroock, A. D., & Whitesides, G. M., *Electrophoresis*, **23**, 3461–3473, 2002.
4. Kartalob, E. P., Anderson, W. F., & Schere, A., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 2265–2277, 2006.
5. D.M. Smith, R. G. Lehmann, R. Narayan, G.E Kozerski, et al., *Compost Science & Utilization*, **6**, 6–12, 1998.
6. Li K, Zeng X, Li H, et al., *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, **445**, 111–118, 2014.
7. Yuan Z, Bin J, XianWang, et al., *Surface & Coatings Technology*, **254**(18), 97–103, 2014.
8. S.Pinto, P.Alves, C.M. Matos et al., *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, **81**, 20–26, 2010.
9. Tan, Say Hwa, Nguyen. N., Chua, Yong Chin, et al., *Biomicrofluidics*, **4**, 032204–1–032204–8, 2010.
10. Zeyad Almutairi, Carolyn L. Ren, Leonardo Simon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **415**, 406–412, 2012.
11. B. Schnyder, T. Lippert, R. Kotz, A. Wokaun, V.M Graubner, O.Nuyken, *Surface Science*, **1067**, 532–535. 2003.
12. J. kim, M.K Chaudhury, M.J Owen, *Journal of Colloid & interface Science*, **226**, 231–236, 2000.

13. Kangil Kim, Sin Wook Park and Sang Sil Yang, *BioChip Journal*, **4(2)**, 148–154, 2010.
14. Gerald L. Witucky, *Journal of coatings technology*, **65**, 57–60, 1993.
15. LoicPicard, Patricia Phalip, Etienne Fleury, Francois Ganachaud, *Progress in Organic coatings*, **80**, 120–141, 2015.
16. Cyrus Weijie Beh, Weizhuang Zhou, Tza-Huei Wang, *Lab Chip*, **12**, 4120–4127, 2012.
17. Chong Cheng, Kenya T. Powell, Ezat Khoshdel, Karen L. Wooley, *Macromolecules*, **40(20)**, 7195–7207, 2007.
18. Samu Hemmila, Juan V. Cauich-Rodriguez, Joose Kreutzer, et al., *Applied Surface Science*, **258**, 9864–9875, 2012.
19. Hui Taek Kim, Ok Chan Jeong, *Microelectronic Engineering*, **88**, 2281–2285, 2011.
20. Luis A. Bloomfield, *Journal of adhesion & adhesive*, **68**, 239–247, 2016.
21. Debora S.C dos anjos, Eliane C.V revoredo, Andre galembbeck, *Polymer engineering and Science*, **50**, 606–612, 2010.

Preparation of Surface Modifier for PDMS Films Using Alkoxysilane-functionalized Polymer Precursors and Their Properties

Shin Jae – Hyeon

*Department of Advanced Materials Engineering
Graduate School, Kangwon National University*

For surface modification of polydimethylsiloxane (PDMS), in general, plasma treatment or corona treatment was carried out to generate OH groups on the surface. These OH groups were reacted with various functional groups to impart hydrophilicity and other properties on the surface of PDMS. However, generated OH groups easily disappear and it shows rapid hydrophobic recovery.

In this study, a new type of alkoxysilane-functionalized precursor was synthesized to be used as surface modifier for PDMS films. Synthesized precursors were reacted hydroxyl-terminated PDMS through a hydrolysis-condensation reaction, and then coated onto the PDMS film to form acrylic polymer layer onto PDMS surface. In order to confirm the chemical structure and molecular weight of the prepared surface modifier, $^1\text{H-NMR}$ and GPC were used. Change in surface properties of PDMS after apply surface modifier were investigated by using XPS, ATR and WCA, cross cutting test. As a result, it was confirmed that the surface of the PDMS film was modified with an acrylic polymer, and the adhesion between the PDMS film and the surface modifier was also excellent.

*Keywords : surface modification, PDMS, alkoxysilane, acrylic copolymer,
surface modifier.*