

## 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체를 이용한 PDMS 표면 개질제 제조 및 표면 물성

신재현 · 김나혜 · 김주영<sup>†</sup>

강원대학교 기능소재공학과

(2018년 11월 18일 접수, 2018년 12월 11일 수정, 2018년 12월 17일 채택)

### Preparation of PDMS Surface Modifier Using Silane-Functionalized Polymer Precursor Manufacture and Their Properties

Jae-Hyeon Shin, Nahae Kim and Juyoung Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25931, Gangwon-do, Republic of Korea

(Received November 18, 2018; Revised December 11, 2018; Accepted December 17, 2018)

**요약**: 필름 형태의 Polydimethylsiloxane (PDMS)은 표면 개질을 하기 위해 Plasma 처리 또는 Corona 처리를 하여 표면을 -OH기로 활성화시키는 공정이나, 피착제와 PDMS 필름의 접착 또는 Adhesion promoter와 축합 반응을 통해 PDMS 표면을 다른 작용기로 개질시키는 공정, Grafting polymerization을 이용하는 PDMS 개질 공정이 주로 이용된다. 그러나 Plasma나 Corona 처리 후에 친수성이 오래가지 못하고, 보관에 어려움이 있다. 따라서, 본 연구에서는 코팅 공정을 통하여 PDMS표면 개질을 하기 위해서, 먼저 새로운 형태의 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체를 합성하고 이를 Hydroxyl-terminated PDMS와의 축합 반응을 통해 아크릴 고분자와 PDMS 고분자가 결합된 형태의 표면 개질제를 제조한 후, 이를 PDMS 필름 위에 코팅하였다. 제조한 표면 개질제의 구조와 분자량을 확인하기 위하여 <sup>1</sup>H-NMR과 GPC를 분석하였고, 표면 개질제가 코팅된 PDMS표면 특성 변화를 확인하기 위하여 XPS, ATR, WCA를 이용하여 표면 특성을 조사하였으며, PDMS 필름과의 부착을 확인하기 위해 Cross cutting test를 진행하였다. 그 결과 PDMS 필름 표면이 아크릴 고분자층이 형성된 것으로 확인하였고, PDMS 필름과 표면 개질제와의 부착성 (4 - 5B) 또한 우수한 것을 확인하였다.

**Abstract**: Plasma treatment and corona treatment have been used for surface modification of polydimethylsiloxane (PDMS) film by activating its surface with the -OH group. Adhesion promoter or coupling agent was also used to improve adhesion of PDMS film with various materials. However, obtained hydrophilicity onto the surface of PDMS films with those processes was transient and vulnerable. In this study, a new alkoxy-silane-functionalized acrylic polymer precursor was first synthesized by copolymerization process, and then was reacted with HO-terminated PDMS through condensation reaction to prepare a new surface modifier for PDMS film. The structure and molecular weight of the prepared surface modifier were confirmed by <sup>1</sup>H-NMR and GPC measurement. Surface properties of surface modifier-coated PDMS films were also investigated by using XPS, ATR and WCA analysis. The adhesion between the PDMS film and the surface modifier was tested using cross-cut test.

**Keywords**: O<sub>2</sub> plasma treatment, Roll-to-Roll, PDMS Surface treatment, Acrylic copolymer, Surface modifier.

### 1. 서론

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. 이 중에서도 실리콘 재료 중 하나인 Polydimethylsiloxane (PDMS)는 표면장력이 낮아 평활성이 좋은 실리콘 수

<sup>†</sup> Corresponding author: Juyoung Kim (Juyoungk@kangwon.ac.kr)

지로 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  $20 \mu\text{J}/\text{m}^2$ , 물 접촉각 약  $120^\circ$ )와 표면에 반응할 수 있는 작용기가 적기 때문에 다른 유기물질이나 금속 물질과의 부착이 어렵다는 단점이 있다 [6,7]. 특히, 생체재료나 의료기기에 이용할 경우 PDMS가 생체 적합성과 안정성이 우수하지만, 소수성이 강하기 때문에 미생물이나 다른 생물막 형성에 있어 어려움을 겪고 있다 [8-10]. 따라서 PDMS 표면을 변화시켜서 PDMS의 여러 가지 단점을 해결하기 위한 다양한 연구가 수행되어져 왔다. 일반적으로 PDMS 표면에 작용기를 도입하기 위해 산소 플라즈마 ( $\text{O}_2$  plasma)처리, 코로나 (Corona) 처리, UV-irradiation, Electrical discharge 등을 통해 표면을 개질시키며 [8, 11-13], 이 중에서도 대부분  $\text{O}_2$  plasma처리를 통해 PDMS 표면에  $-\text{OH}$  group을 생성시키고,  $-\text{OH}$  group으로 개질된 PDMS 필름은 다른 유기고분자나 금속 등의 피착제와 물리적으로 부착을 시키거나, 커플링제 (Coupling agent)를 이용하여 다른 물질과의 부착을 용이하게 하는 방법을 사용한다. PDMS의 표면 처리 방법에는 전술한 것처럼, 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, Fig 1. 에 모식도를 나타내었다. Fig 1. 에 나타난 것처럼,  $\text{O}_2$  plasma처리를 통해 표면에  $-\text{OH}$  group을 생성시키고, 피착제에도  $\text{O}_2$  plasma 또는 Corona 처리를 함으로써 PDMS 필름과 피착제를 부착시키는 방법을 사용하거나, Plasma 처리된 PDMS 필름에 작용기가 있는 단분자 유기 실란과 축합 반응 (Condensation reaction)을 통해 표면에 작용기가 배향시킨 후, 이를 피착제와 함께 Corona 처리를 하여  $-\text{OH}$  group을 표면에 생성시키고 부착시켜 PDMS 필름 표면에 표면에너지가 높은 피착제를 도입함으로써 다른 유기물질과의 부착을 높이는 방법이 사용된다 [14].

Fig 2. 에 나타난 것처럼, 화학적인 방법으로 PDMS 필름의 표면처리 하는 방법에는  $\text{O}_2$  plasma 처리한 PDMS 필름과 작용기를 가지면서 알콕시 실란을 동시에 가지는 유기물인 커플링제 사이의 축합 반응을 통해 PDMS 필름 표면에 작용기를 도입시키는 방법이 있다. 축합 반응의 경우, 가수분해 (Hydrolysis) 반응을 통해 커플링제가 가지고 있는 알콕시 실란이 실란올 (Sinanol,  $\text{Si-OH}$ )로 바뀌면서 표면이 개질된 PDMS 필름과 축합하는 방법과 알콕시 실란 자체를 개질된 PDMS 필름 표면에 축합하는 방법을 사용하여 최종적으로 PDMS 필름 맨 윗부분에 작용기를 도입시킴으로

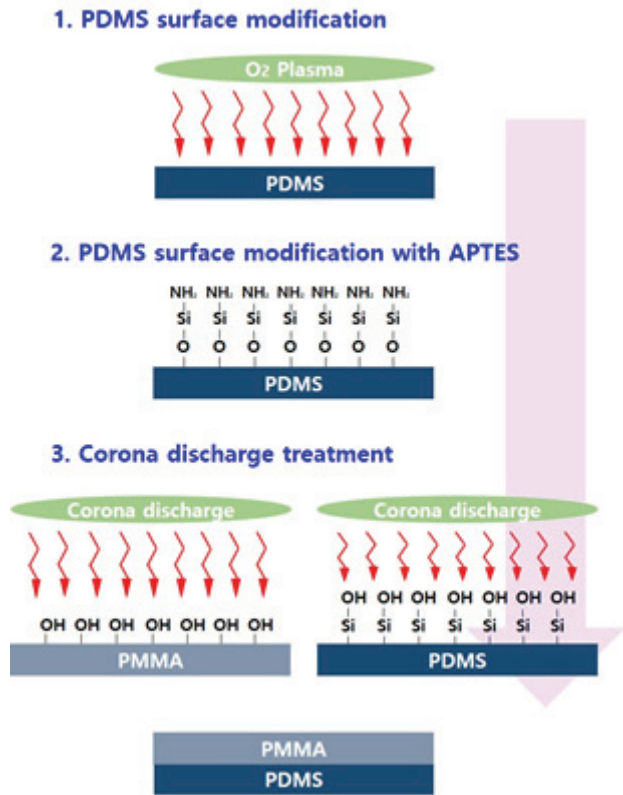


Figure 1. Schematic presentation for physical surface modification process of PDMS.

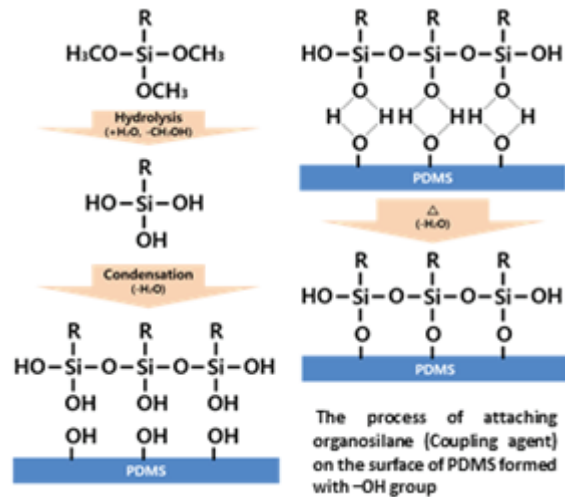


Figure 2. Chemical surface treatment method using coupling agent.

써 다른 유기물질과의 부착을 높일 수 있다.

또 다른 방법으로는 그래프팅 중합 (Grafting polymerization)을 통해 고분자 사슬을 PDMS 표면위에 Self-Assembly Monolayer (SAM) 형태로 형성시켜 표면을 개질시키는 방법이 있으며 [15], 이를 Fig 3. 에 나타내었다. 그래프

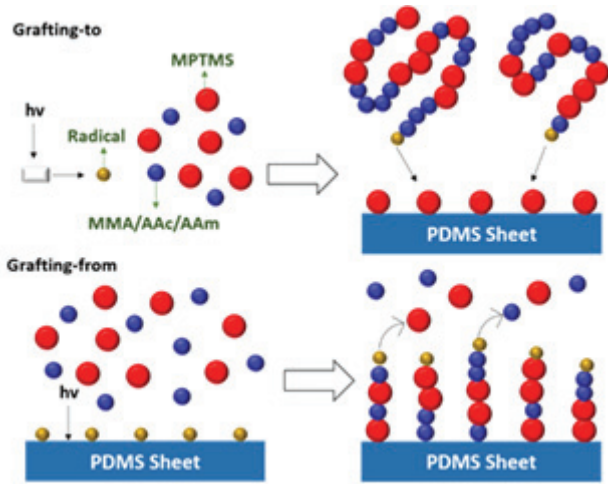


Figure 3. Surface treatment using graft polymerization.

팅 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 라디칼 (Radical)을 포함하는 단량체로 사슬을 제조하고 이후 각 개시 작용기에서 결사슬 중합을 통해 제조하는 방법이다 [16,17]. 하지만, PDMS의 경우 표면에 작용기가 없기 때문에 Grafting 시킬 때 라디칼을 가진 결사슬이 PDMS에 Grafting 하는 것이 힘들기 때문에 Grafting 시키는 경우에도 PDMS 필름이나 사슬에 라디칼이 필요하게 되며, 이로 인해 공정이 더욱 복잡해질 수 있다.

그러나, O<sub>2</sub> plasma처리를 할 경우에는 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 [18]. 또한, Plasma 처리를 제대로 하지 않았을 경우에는 이를 방지하기 위해서는 O<sub>2</sub> plasma 처리된 PDMS 필름이나 피착제를 특정 용액에 세척하거나 또 다른 물질로 코팅을 해야 되는 문제점이 있다. 또한 Plasma 처리 후 커플링제를 재차 처리하더라도, 시료의 전처리가 오래 걸릴 뿐만 아니라 용액 속에 담지 후, 매우 긴 건조시간이 요구되기 때문에 연속공정에 적용하기는 어려운 실정이다 [19-20].

따라서, 본 연구에서는 O<sub>2</sub> plasma나 Corona 처리 등과

같은 전처리 공정을 사용하지 않고, 코팅을 통해 Roll-to-Roll (R2R)공정으로 표면을 개질시킬 수 있는 새로운 형태의 표면 개질제를 제조하기 위하여 아크릴 단량체들의 공중합을 통해서 먼저 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체를 합성하여 이를 다시 Hydroxyl-terminated PDMS (HO-PDMS)와 축합 반응을 통해 PDMS와 아크릴 고분자가 화학적으로 결합된 형태로 제조하고 이를 PDMS 필름 표면 위에 코팅하여 PDMS 표면에 아크릴 고분자를 도입시켰다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

고분자 기반의 실란 기능화 전구체 합성에는 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 사용하였고, 반응 용매로는 Toluene (Sigma Aldrich Co., Ltd, USA)을 사용하였다.

표면 개질제 제조시 사용된 Hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (HO-PDMS)는 Dow corning의 XIAMETER® OHX-4010 polymer (Hydroxyfunctional polydimethylsiloxane, Viscosity=4000 mPa.s, Volatile content=2.0%)를 사용하였고, 축합 반응 촉매로는 Dibutyl Tin Dilaurate (DBTDL, Sigma Aldrich Co., Ltd, USA)를 사용하였다.

### 2.2. 표면 개질을 위한 전구체 및 표면 개질제 제조

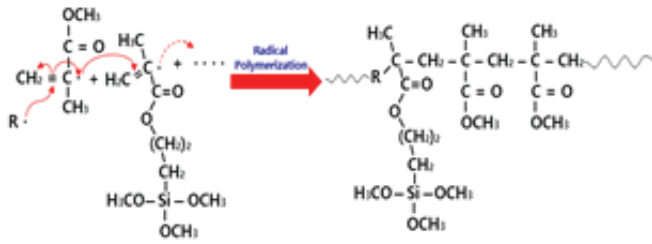
#### 2.2.1. 실란기능화 아크릴 고분자 전구체 합성

아크릴 고분자 기반의 실란 기능화 고분자 전구체의 합성은 MMA와 MPTMS의 라디칼 공중합을 통해 합성하였다. 반응 몰비는 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1로 하여 질소 분위기에서 10 분 간 상온에서 교반시킨 후 BPO를 넣고 완전히 용해될 때까지 교반시켜 주었다. 이후 75 °C Oil bath에 담지한 상태에서 5 시간 동안 교반하면서 반응시켰으며 반응 용매는 Toluene을 사용하였다. 이를 MMA와 MPTMS의 몰비에 따라서 MPxx라 명명하였다. 예를 들어, MMA와 MPTMS의 몰비가 1:2일 경우 MP12로 명명하였다. Fig 4. 에 합성된

Table 1. Recipe for the synthesis of alkoxysilane-functionalized acrylic polymer precursors

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

전구체의 메카니즘과 예상 구조식을 나타내었고, 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체 종류와 합성 레시피를 Table 1. 에 나타내었다.



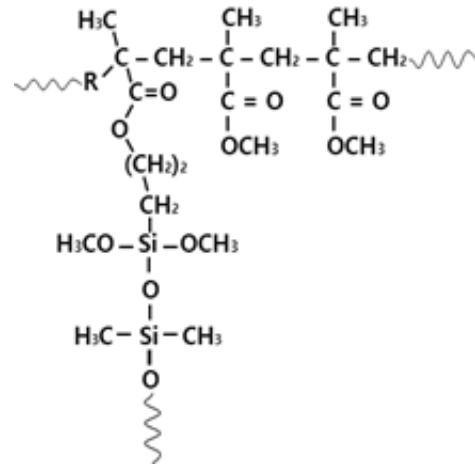
**Figure 4.** Expected chemical structure of alkoxy silane-functionalized acrylic polymer precursor.

**2.2.2. 표면 개질제 제조**

제조된 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체와 OHX 4010 PDMS와의 축합반응을 이용하여서 표면 개질제 용액을 제조하였다. HO-PDMS의 점도가 높기 때문에 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체와 잘 섞이지 않을 가능성이 높으므로 용매를 첨가하여 점도를 낮춰준 후 용액을 균일상이 될 때까지 혼합하였고, 전구체를 첨가한 뒤 다시 균일상이 될 때까지 혼합하였다. 이후 촉매 DBTDL을 일정량 첨가하고 상온에서 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체와 HO-PDMS를 1:2, 1:1, 2:1의 무게비로 제조하였으며, 이에 따른 레시피를 Table 2. 에 나타내고 예상 구조식을 Fig 5. 에 나타내었다. MP 제조된 표면 개질제를 PDMS 필름에 Bar-coater를 이용하여서 50 μm의 두께로 코팅하고, 이를 상온에서 3 ~ 5 분 정도 건조시킨 후 100 °C 오븐에 넣어 경화 및 건조 시간을 확인하였다.

**2.3. 분석**

실란 기능화 아크릴 고분자 전구체 합성에서 사용된 단량체들이 가지고 있는 비닐기가 반응하였는지 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Nicolet iS5, Thermo scientific, USA)를 이용



**Figure 5.** Expected chemical structure of surface modifier prepared with reaction of MP copolymer with HO-PDMS.

하여 제조된 용액에 적외선을 통과시켜 흡수되거나 투과시킨 값을 통해 분석을 수행하였고, 제조된 공중합체의 분자 구조를 파악하기 위하여 600MHz Nuclear magnetic resonance spectroscopy (Avance-600, Bruker Biospin instrument, German)를 사용하여 1H-NMR을 분석하였다. 1H-NMR을 분석시 용매에도 수소 (H) 원자가 존재하면 안되기 때문에 Toluene-d8을 사용하여 측정하였다. 또한, 합성된 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체의 분자량은 Gel Permeation Chromatography (GPC, Agilent 1100 S, Agilent technologies, USA)를 이용하여서 측정하였고, 농도는 1 g/L, Flowrate는 1 ml /min, Injection volume은 20 μl, 온도는 23 °C의 조건으로 측정하였다. 이때 전개용매는 Tetrahydrofuran (THF)를 사용하였다.

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

**Table 2.** Synthetic recipe for surface modifier via condensation reaction between MP copolymers and hydroxyl-terminated PDMS (Weight ratio)

Surface modifier	MP copolymer	HO-PDMS	Weight ratio of MP copolymer:HO-PDMS
MP11-PDMS(1:2)	2.5 g	5.0 g	1:2
MP11-PDMS(1:1)	5.0 g	5.0 g	1:1
MP11-PDMS(2:1)	10.0 g	5.0 g	2:1
MP21-PDMS(1:2)	2.5 g	5.0 g	1:2
MP21-PDMS(1:1)	5.0 g	5.0 g	1:1
MP21-PDMS(2:1)	10.0 g	5.0 g	2:1

step size 0.1 eV, Pass Energy 50 eV로 진행하였다. XPS 분석과 마찬가지로 코팅 후, PDMS 필름 표면에 아크릴 고분자가 도입되었는지를 확인하기 위하여 Attenuated Total Reflection Imaging (ATR, PerkinElmer, UK) 분석을 통해 확인하였다. 시료는 1 cm x 1 cm 크기로 PDMS 필름 위에 표면 개질제를 코팅하였고, 일정한 각도로 적외선을 시료에 조사하여서 시료 표면에서 반사된 적외선의 변화를 통해 분석을 수행하였다. 마지막으로, 표면 개질제가 코팅된 PDMS 필름의 표면 물성을 확인하기 시료에 물방울을 적하하고 10분 경과 후까지 Water contact angle의 변화를 Contact angle meter (GSM, Surfactech, Korea)를 통해 분석을 수행하였고, PDMS 필름과 표면 개질제 사이의 부착력을 알아보기 위하여 코팅필름 표면에 Cross hatch cutter (YOSHIMITSU, Japan)로 10 x 10 mm의 선을 1 mm 간격으로 교차하여 균일한 격자를 형성시킨 후에 박리테이프 (610 테이프, 3M, USA)를 붙이고 문지른 다음 떼어내어 표면에서 코팅물이 탈리 정도를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고분자 전구체 합성 및 표면 개질제 제조

아크릴 고분자 기반의 표면 개질제는 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체와 HO-PDMS와 축합 반응을 통해서 화학적으로 결합된 형태의 물질로, 건조 및 경화 과정 중에서 두 고분자 사이의 미세상분리 거동으로 인해 PDMS 층과 아크릴 고분자 층으로 분리되는 원리를 이용하였으며, 이에 따른 모식도를 Fig 6. 에 나타내었다. 합성된 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체를 HO-PDMS와 1:2, 1:1, 2:1의 무게비 혼합하고 축합 반응을 수행한 결과, 전구체 중 MP31, MP41, MP51, MP61, MP71들은 혼합하고 일정시간이 경과 후에 불투명한 상태를 유지하다가 상분리가 되었지만, MP13, MP12, MP11, MP21 전구체를 사용한 경우에는 Fig 7. 에 나타낸 것처럼 용액들은 모두 투명하였다. 투명한 용액들을 PDMS 필름 위에 코팅하고 1 시간 동안 MP11, MP21 전구체의 경우에는 HO-PDMS와 2:1, 1:1의 무게비로 혼합하여서 제조한 경우엔 건조는 되지만 역시 부착이 나오지 않았지만, 1:2의 무게비로 혼합한 경우에는 젖음성과 부착이 우수하였다. 이때 건조 시간은 100 °C 오븐에서 10 분 정도 소요되었고, 도막 두께 측정기 (고정도 디지털 마이크로미터 293-100, Mitutoyo)를 사용하여 건조된 표면 개질제의 도막 두께를 측정한 결과, 건조 후 표면 개질제의 두께는 25 μm 정도였다.



Figure 6. Schematic presentation for microphase-separation occurring surface-modifier-coated PDMS film.

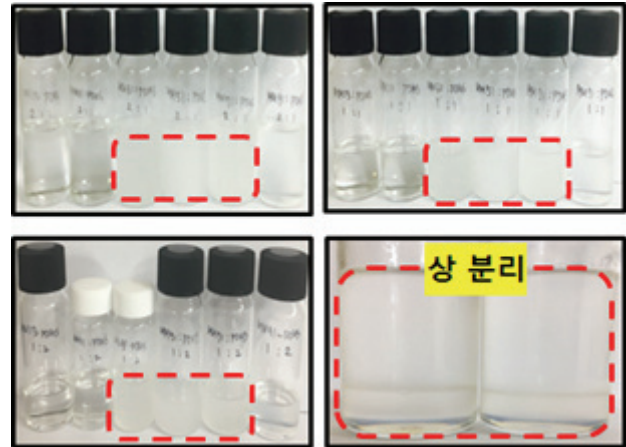


Figure 7. Surface modifier solutions prepared with reaction of MP copolymers with HO-PDMS at various compositions

#### 3.2. 실란 기능화 고분자 전구체의 구조 및 분자량

MMA와 MPTMS가 라디칼 중합을 통해 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체가 합성되었는지 여부를 파악하기 위해 FT-IR로 분석하고 그 결과를 Fig 8. 에 나타내었다. Fig 8. 에 나타낸 바와 같이, 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 실란 기능화 고분자 전구체가 합성됨을 확인할 수 있었다. 이렇게 합성된 실란 기능화 고분자 전구체의 구조를 파악하기 위해  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy로 구조를 확인하였고, 이를 Fig 9. 에 나타내었다. Fig 9. (a)와 (b)에서  $-\text{CH}_2$ 의 특성 피크인 b peak와 MMA가 가지는  $-\text{COOCH}_3$  구조의 특성 피크인 d peak와 MPTMS가 가지는  $\text{Si-CH}_2$  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 실란 기능화 아크릴 고분자 전구체인 MP11, MP21의 분자량을 조사하기 위해서 GPC 분석을 수행한 결과, MP11 전구체가 MP21 전구체에 비해서 높은 분자량을 가지고 있었으며, 자세한 결과는 Table 3. 에 나타내었다.

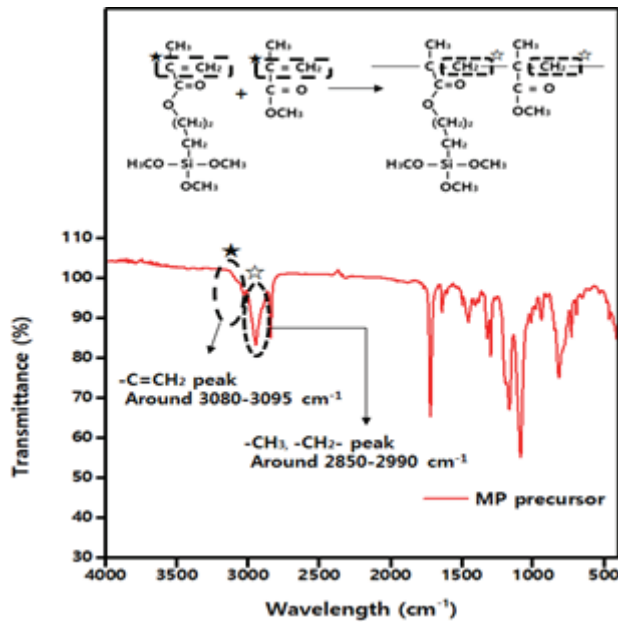


Figure 8. FT-IR results of alkoxy-silane-functionalized acrylic polymer precursor.

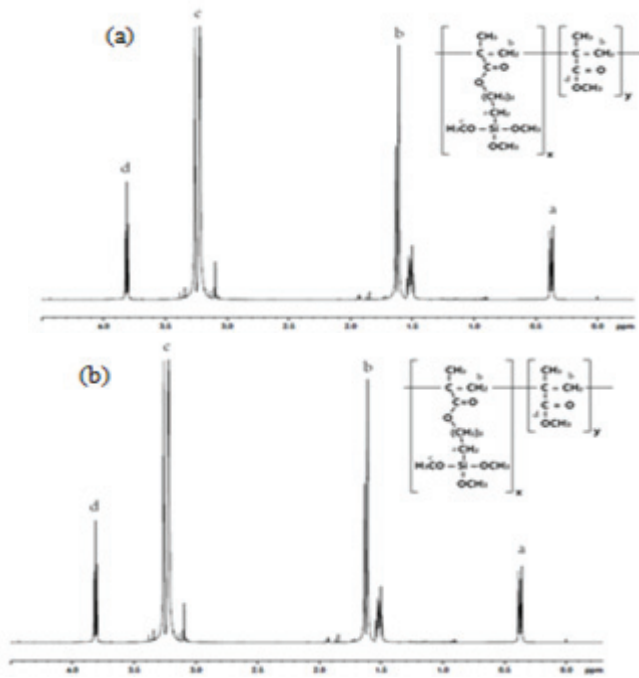


Figure 9. 1H-NMR result of (a) MP11 precursor, (b) MP21 precursor.

Table 3. Molecular weight of MP copolymers synthesized at different molar ratio of monomers

	(Unit : g/mol)		
	Mn <sup>a</sup>	Mw <sup>b</sup>	PDI <sup>c</sup>
MP11	32,229	84,952	2.63
MP21	17,432	34,365	1.97

<sup>a</sup> Mn is the abbreviation of number average molecular weight.

<sup>b</sup> Mw is the abbreviation of weight average molecular weight.

<sup>c</sup> PDI is the abbreviation of polydispersity index (Mw/Mn).

### 3.3. 표면 개질제 제조 확인

실란 기능화 고분자 전구체와 HO-PDMS의 축합 반응에 의하여 표면 개질제가 제조되는지 여부는 FT-IR 분석을 통해 확인하였고, 그 결과를 Fig 10. 에 나타내었다. Fig 10. 에 나타낸 바와 같이, 1078-1090 cm<sup>-1</sup>영역에서 Si-O-Si 특성 피크가 나타나는 것만으로는 HO-PDMS의 주쇄 영역에 의해 발생하는 피크인지, HO-PDMS와 실란 기능화 고분자 전구체와의 축합 반응을 통해 생성된 피크인지 확신할 수 없지만, 2850-2990 cm<sup>-1</sup>영역에서 실란 기능화 고분자 전구체가 가지는 -CH<sub>2</sub>-특성 피크가 나타나는 것을 통해 실란 기능화 고분자 전구체와 HO-PDMS가 축합 반응으로 표면 개질제가 제조되었다는 것을 확인할 수 있었다.

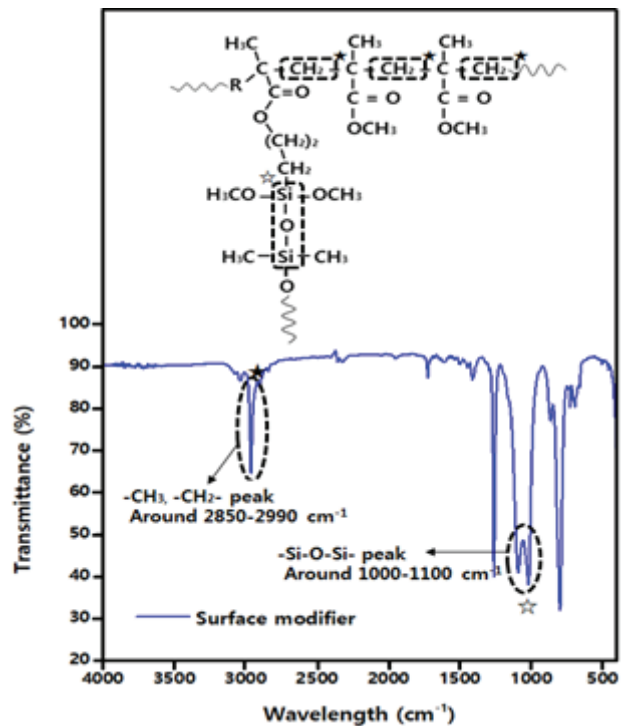


Figure 10. FT-IR results of alkoxy-silane-functionalized acrylic polymer precursor.

3.4. 표면 물성

전술한 것처럼 HO-PDMS와 우수한 상용성을 나타내었던 MP11, MP21을 HO-PDMS와 1:2의 무게비로 반응시켜서 제조된 표면 개질제를 PDMS 필름에 코팅하고 건조한 후에 PDMS 필름 표면에 아크릴 고분자층이 형성되었는지를 확인하기 위하여 XPS와 ATR 측정 및 물 접촉각 변화를 통해 확인하였고, Fig 11. 에 ATR 측정결과를 Table 4. 에 XPS 측정 결과를 나타내었다. Fig 12. 에는 물에 대한 접촉각 변화를 나타내었다.

Fig 11. 에 나타낸 것처럼, 개질되지 않은 PDMS 필름과 표면 개질제가 코팅된 PDMS 필름을 비교하였을 때, Si-O-Si 특성피크인 a peak의 경우 개질되지 않은 PDMS 필름보다는 표면 개질제를 코팅한 필름에서 피크가 더 작게 나왔으며, Si-C 특성피크인 b peak는 개질

되지 않은 PDMS 필름이 표면 개질제를 코팅한 필름보다 더 큰 피크를 나타내었다. 이를 통해 개질되지 않은 PDMS 필름 표면에 아크릴 고분자층이 형성되어 Si-O-Si 피크가 더 작게 나오고, Si-C 피크가 더 크게 나온 것으로 생각된다. 그리고 표면 개질제를 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.

Table 4. 에 나타낸 것처럼, 개질되지 않은 PDMS 필름의 표면과 표면 개질제 (MP11-PDMS (1:2), MP21-PDMS(1:2), Table 2 . 참조)코팅 PDMS 필름의 표면을 비교하였을 때, 코팅필름 표면의 탄소 (C)의 비율이 줄어들었고, 산소 (O)의 비율이 증가한 것을 보이며, 실리콘 (Si) 함량이 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 표면 개질제를 코팅함으로써 PDMS 필름에 존재하는 실리콘과 메틸기가 코팅면에 의해 감춰지고, 표면 개질제에 존재하는 산소로 인해 이러한 결과를 얻었으며, 이를 토대로 표면 개질제가 경화 및 건조 과정을 거쳐 코팅 표면에 코팅층을 형성한 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로, 표면 개질제가 코팅된 PDMS 필름과 표면 개질제가 코팅되지 않은 PDMS 필름에 각각 물방울을 적하고 접촉각의 변화를 확인하였다. Fig 12. 에 나타낸 것처럼, 표면 개질제가 코팅되지 않은 PDMS 필름 표면 위에 물방울을 적하한 직후의 물에 대한 접촉각은 116.22°였으며 10 분 경과후의 접촉각은 108.99°로 약 8°정도 감소했으며, MP11 전구체로 제조한 표면 개질제를 코팅한 PDMS 필름의 경우 물방울을 적하한 직후 106.76°에서 10 분 경과 후 78.53°로 약 28° 감소하는

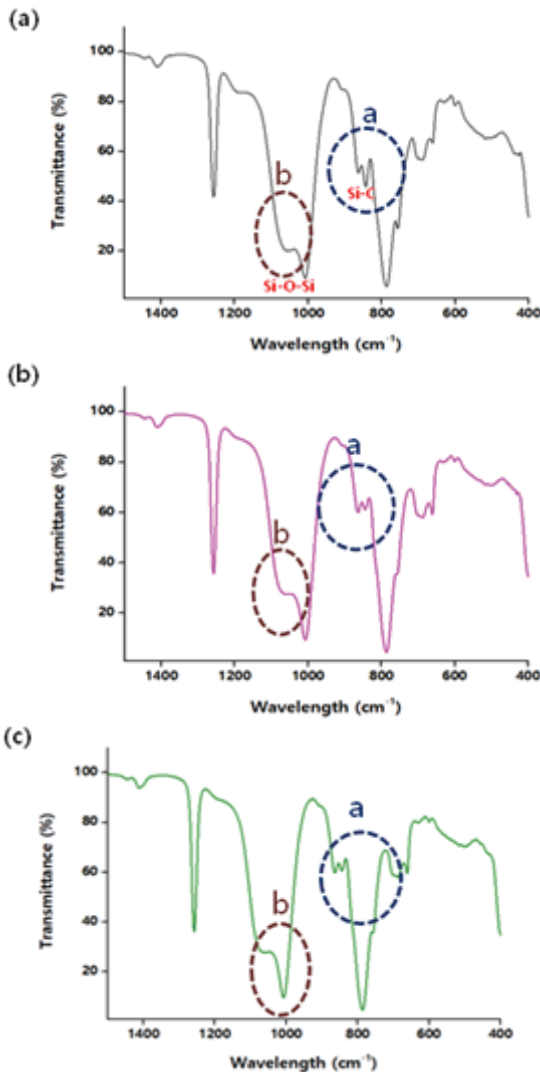


Figure 11. ATR results of (a) unmodified PDMS film, (b) MP11-PDMS(1:2) coated PDMS film, (c) MP21-PDMS (1:2) coated PDMS film.

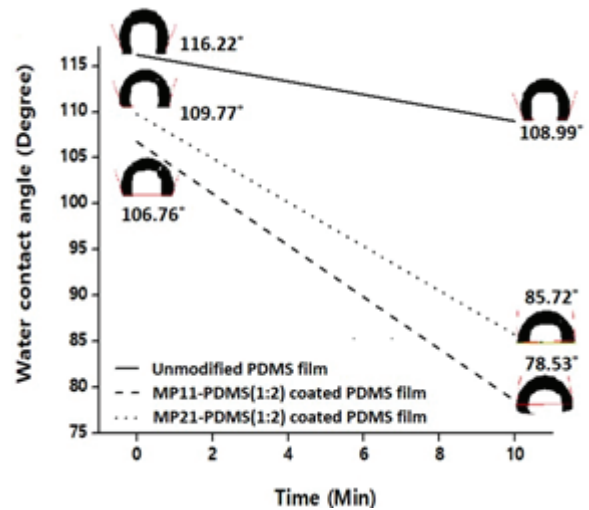


Figure 12. Water contact angles of unmodified PDMS film and surface modifier-coated PDMS film.

**Table 4.** XPS results of surface modifier-coated PDMS films and unmodified PDMS film

(Unit: Atomic %)

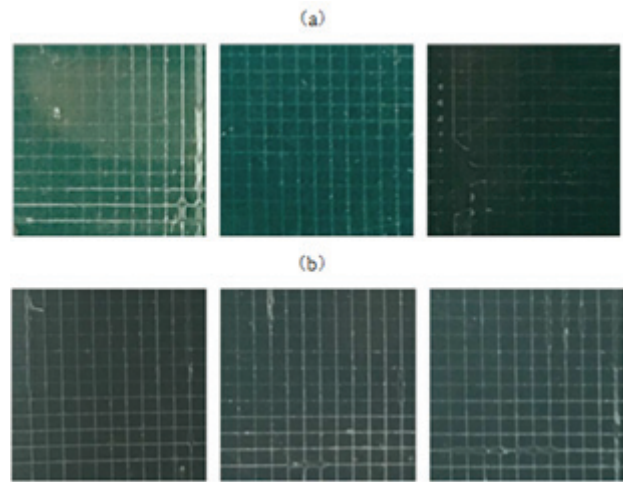
	MP11-PDMS (1:2) coated PDMS film	MP21-PDMS (1:2) coated PDMS film	Unmodified PDMS film
C1s	40.7	40.7	41.9
O1s	32.89	32.89	32.32
Si2p	26.4	26.4	26.78

것을 확인하였고, MP21 전구체로 제조한 표면개질제를 코팅한 PDMS 필름의 경우 물방울 적하 직후 109.77°에서 10 분 경과 후 85.72°로 약 24°로 감소하는 것을 확인하였다. 순수한 아크릴 고분자의 물에 대한 접촉각이 70° [21] 이므로 표면 개질제가 코팅된 표면 극성이 아크릴 고분자와 매우 유사하다고 생각된다. 따라서 표면 개질제가 PDMS 필름에 코팅되면 일정 시간이 경과 후에 아크릴고분자들이 PDMS 표면으로 이동하여서 표면 극성이 상승되는 것으로 생각된다. 따라서 PDMS 필름 표면이 아크릴 고분자층으로 개질되었음을 확인할 수 있었다.

표면 개질제와 PDMS 필름의 부착력을 확인하기 위하여 ASTM D 3359 조건에 의거하여 Cross cut test를 진행하였다. 측정 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 뜻하며, MP21 전구체로 제조한 표면 개질제의 경우는 4 B로, PDMS 필름에서 5 % 이하로 탈리되었다는 것을 말한다. 이는 MP11 전구체와 MP21 전구체로 제조한 표면 개질제 모두 PDMS 필름 위에서 부착력이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 측정 후 PDMS 필름은 Fig 13. 에 나타내었다.

**Table 5.** 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 %



**Figure 13.** Cross cut test results of (a)MP11-PDMS (1:2) and (b)MP21-PDMS (1:2) coated PDMS films.

#### 4. 결론

본 연구에서는 아크릴 고분자 기반의 실란 기능화 고분자 전구체를 합성하여 O<sub>2</sub>plasma처리와 같은 표면처리 공정 없이 PDMS 필름의 표면처리가 가능한 표면개질제를 제조하였으며, 아크릴 고분자 기반의 표면개질제를 PDMS 필름에 코팅 후 ATR 및 XPS 측정 후 특성 피크의 변화 및 물에 대한 접촉각 감소를 통해 PDMS 필름 표면이 아크릴 고분자층으로 개질되었음을 확인할 수 있었으며, Cross-cut test 결과를 통해 5 % 미만으로 탈리됨을 확인함으로써 표면 개질제와의 부착성 또한 뛰어난 것을 알 수 있었다. 아크릴 고분자 기반의 표면 개질제를 이용하여 PDMS 표면처리 시 건조 및 경화 과정이 100 °C 에서 20 분 이내로 가능하기 때문에 기존의 PDMS 표면 처리 공정으로는 불가능한 Roll-to-Roll 표면 처리 공정에 적용 가능성이 매우 높을 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2018년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원 (‘10077505’) 및 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20152020105710).



## References

1. N.E Stankova, P.A Atanasov, Ru.G. Nikov, R.G. Nikov, et al., *Appl. Surf. Sci.*, **374**, 96-103 (2016).
2. Y. H. Kim, M. G. Jeong, H. O. Seo, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 7562-7566 (2012).
3. J. M K. Ng, I. Gitlin, A. D. Stroock, G. M. Whitesides, *Electrophoresis*, **23**, 3461-3473 (2002).
4. E. P. Kartalob, W. F. Anderson, A. Schere, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 2265-2277 (2006).
5. D.M. Smith, R. G. Lehmann, R. Narayan, G.E Kozerski, *Compost Science & Utilization*, **6**, 6-12 (1998).
6. Li K, Zeng X, Li H, *Colloids Surf., A : Physic. Eng. Asp.*, **445**, 111-118 (2014).
7. Z. Yuan, J. Bin, X. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, **254**, 97-103(2014).
8. S. Pinto, P. Alves, C.M. Matos, *Colloid Surf. B: Biointerf.*, **81**, 20-26(2010).
9. S. H. Tan, N. Nguyen, Y. C. Chua, *Biomicrofluidics*, **4**, 032204-1-032204-8, (2010).
10. Z. Almutairi, C. L. Ren, L. Simon, *Colloids Surf., A : Physic. Eng. Asp.*, **415**, 406-412(2012).
11. S. Wu. Surface and interfacial tensions of polymers, oligomers, plasticizers, and organic pigments, *Polymer handbook (Eds J. Brandup, E. H. Immergut, E. A Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, Wiley, New York)*, 1989.
12. B. Schnyder, T. Lippert, R. Kotz, A. Wokaun, V.M Graubner, O.Nuyken, *Surf. Sci.*, **1067**, (2003).
13. J. Kim, M.K Chaudhury, M.J Owen, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 231-236 (2000).
14. K. Kim, S. W Park, S.S. Yang, *BioChip Journal*, **4**, 148-154 (2010).
15. C. W. Beh, W. Zhou, T. Wang, *Lab Ship*, **12**, 4120-4127(2012).
16. C. Cheng, K.T. Powell, E. Koshdel, K. L. Wooley, *Macromol.*, **40**, 7195-7207 (2007).
17. H. Samu, V. Juan V. C. Rodriguez, J. Kreutzer, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 9864-9875 (2012).
18. H. T. Kim, O. C. Jeong, *Microelectron. Eng.*, **88**, 2281-2285 (2011).
19. L. A. Bloomfield, *Journal of adhesion & adhesive*, **68**, 239-237 (2016).
20. S.C. Debora, C. V. Eliane, A. Galembeck, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 606-612 (2010).
21. Ying Ma, Xinyu Cao, Xinjian Feng, Yongmei Ma, Hong Zou, *Polymer*, **48**, 7455-7460 (2007).