

이온 주입에 의한 초경도 표면을 갖는 고분자 (Superhard-surfaced Polymers Made By High-Energy Ion Irradiation)

고분자 재료가 본질적으로 연하고 잘 마모된다는 사실, 즉 경도와 내마모성에 있어서 스테인레스 스틸과 비교가 안된다는 것은 일반적인 사실이다. 그러나 최근 미국의 Oak Ridge National Laboratory (ORNL)에서는 고분자의 표면 경도를 스틸보다 몇 배 증가시켜 내마모성을 월등히 향상시킬 수 있는 방법을 개발하였다. 이 방법은 높은 에너지를 갖는 이온 빔을 고분자의 표면에 조사하는 것으로서 조사된 이온들은 표면에서 수 μm 에 존재하는 고분자 주쇄들이 광범위하게 가교 반응을 일으키게 한다. 이에 의해 고분자 재료는 금속과 유사한 표면 경도 및 불용해성, 내산화성 등을 갖게 되고 전기 전도도도 증가한다. 이와 같은 방법으로 개발된 새로운 고분자 재료는 금속을 능가하는 표면 경도를 갖기 때문에 금속이나 세라믹을 대체할 수 있을 것이며 특히 경량성이 요구되는 자동차, 항공기 등의 분야에 더욱 폭넓게 응용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.

ORNL에서 고분자의 이온 주입에 대해 연구하기 시작한 것은 약 5년 전으로 가교도가 증가하면 고분자의 기계적 성질이 향상될 수 있다는 사실을 바탕으로 황과 같은 화학약품 처리나 열처리, 그리고 자외선, 감마선, 전자선 등의 조사에 의한 가교 연구를 실시하였으나 이런 방법들은 약간의 경도 증가만을 보였다. 반면에 높은 에너지를 갖는 이온 빔의 사용은 극적으로 결과를 향상시켰다. 처리된 고분자 재료의 경도는 0.1~0.5 GPa 정도였는데 비해 이온 조사 후에는 최고 25 GPa까지 증가되었다. 스틸의 표면경도는 12 GPa 정도이다.

Oak Ridge 공정에서는 산소, 탄소, 질소, 보론, 아르곤 등의 원소로부터 나온 이온들이 전자기장을 따라 가속되어 고분자 표면에 충돌된다. 고분자의 스파게티와 같은 구조에 빠른 속도로 부딪힌 이온들은 전자, 이온, 자유 라디칼 등의 샤워를 만든다. 이들은 다시 결합 절단 및 다른 반응들을 일으킨다. 탄소 수소간의 결합이 끊어지면 수소 원자는 밖으로 확산되면서 탄소 주쇄에 많은 "dangling" bond를 남긴다. 가까이 있는 두개의 주쇄의 dangling bond들이 만나면 가교 반응이 일어난다.

고분자 표면의 가교화는 경도 및 내마모성 뿐만 아니라 다른 성질들도 변화시킨다. 대부분의 고분자는 이온 조사에 의해 용매에 대한 저항이 커지고 메탄이나 에틸렌과 같은 비극성 기체에 대한 차단성도 증가된다. 또한 이온 조사된 고분자들은 향상된 내산화성을 보인다. 산화에 의한 표면의 붕괴는 주요 관심사인데, 예를 들면 우주선의 외부재인 폴

리이미드는 우주공간에서 atomic oxygen의 공격을 받는다. 이온 빔 공정은 이와 같은 특수한 환경에까지 고분자의 활용 범위를 넓힐 수 있다. 이온 주입은 또한 고분자의 전기 전도도를 증가시키는데 어떤 고분자의 경우 20 order 정도의 증가를 보였다. 이런 증가는 가교화된 구조에서 전자 유동성의 증가 및 conjugated bond에 의한 더 많은 π -전자의 도입에 기인한다.

ORNL에서는 여러 종류의 고분자의 표면 성질을 개선시키는데 성공하였다. 여기에는 폴리에틸렌, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메테르이미드, 폴리메테르테트라케톤, 나일론, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 polyethylene terephthalate 등이 포함된다. 이온 주입 기술은 이제 적당한 이온 종류 및 이온 에너지를 선택함으로써 원하는 표면성질을 만들 수 있는 정도까지 발전하였다. ORNL의 연구 결과에 따르면 이온에너지의 증가는 표면 경도를 증가시킨다. 그리고 이온의 크기가 작아질수록 더욱 깊이 침투하여 가교화를 진행시킨다. 가벼운 이온은 고분자 주쇄를 절단하여 물성 저하를 유발하는 경향이 작기 때문에 선호되고 있다. 주입된 이온은 광범위한 가교 반응뿐만 아니라 고분자와 결합하여 새로운 성질을 갖는 도핑된 재료를 만들기도 한다. 따라서 종래의 화학적 방법으로는 합성될 수 없었던 새로운 물질들을 개발할 수 있는 가능성도 있다.

고분자의 이온 주입 기술은 여러 부분에 이용될 수 있는데 예를 들면 내마모성 기어나 베어링, 인공 관절, 궤합 방지 플라스틱 선글래스 및 항공기 유리창 등이 있다. 하지만 아직은 초기 단계로서 언제쯤 이 기술을 이용한 상품들이 시장에 나올지는 예측하기가 어렵다. 이온 주입에 의한 표면 경도의 증가는 가교화에 기인한다고 추측되지만 다른 여러 가지 반응들도 일어날 수 있기 때문에 매우 복잡하다. 만일 분자 레벨의 현상이 밝혀지면 이 기술은 더욱 흥미로운 연구 분야가 될 수 있을 것이다.

표 1. Ion irradiation makes the hardest polymers

Material	Hardness(GPa)
Stainless steel	2~3
Martensitic steel	8~12
Pristine polymers	0.1~0.5
UV-, electron-irradiated polymers	<1
Ion-irradiated polymers	≤22

(C&EN Jan. 9, 1995)

<부산수산대학교 재료공학과 안병현>