

## 산소플라즈마처리를 통한 PAA-grafted PU 필름 합성에 대한 온도의 영향

김영선 · 권오준 · 김은형 · 명성운 · 최호석<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
(2002년 10월 12일 접수, 2003년 1월 6일 채택)

### Effect of Reaction Temperature on the Synthesis of PAA-grafted PU Films through an Oxygen Plasma Treatment

Young-Sun Kim, Oh-Jun Kwon, Eun-Hyung Kim, Sung-Woon Myung and Ho-Suk Choi<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received 12 October 2002; accepted 6 January 2003)

#### 요 약

Toluene 2,4-diisocyanate(TDI)와 polyol을 사용하여 Polyurethane(PU) 필름을 합성하였고, 산소플라즈마 처리를 통하여 이 폴리우레탄 필름에 peroxide를 도입한 후, peroxide를 개시제로 한 용액반응으로 Polyacrylicid(PAA)-grafted PU 필름을 합성하였다. 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)법으로 알아낸 폴리우레탄 표면에 생성된 peroxide의 최대 농도는 2.0 nmol/cm<sup>2</sup> 이었으며, 용액 반응온도에 따른 그래프팅도의 변화를 조사하였다. PAA-grafted PU 필름의 표면 분석은 ATR-IR과 ESCA를 이용하였고, 도입된 -COOH의 정량분석은 역적정법을 이용하였다. 본 연구의 결과, 그래프트된 폴리우레탄 필름의 관능기는 반응 온도가 증가함에 따라서 증가하였으며, 이로부터 계산된 겔보기 활성화에너지는 Ea=39.5 kJ/mol이었다. 본 결과를 타 연구결과와 비교 분석한 결과 반응의 활성화에너지는 기체의 종류 및 구조에 크게 의존함을 알 수 있었다. 끝으로, ESCA 및 SEM을 통하여 합성된 PAA-grafted PU 필름의 구조 분석 결과, PU 표면에 형성된 PAA는 지역적으로 불균일한 분포를 보여주었다.

**Abstract** – Polyurethane (PU) films were synthesized from toluene 2,4-diisocyanate (TDI) and polyol. After introducing peroxides on the PU films through oxygen plasma treatment, PAA-grafted PU films were synthesized through the solution reaction of acrylic acid monomer with peroxides which are used as initiators. The maximum concentration of peroxides obtained by 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) method was 2.0 nmol/cm<sup>2</sup> and we investigated the effect of reaction temperature on the change of grafting degree. The surface properties of the surface-modified PU films were characterized by the Attenuated Total Reflection-Fourier Transformed Infrared (ATR-FTIR) and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA). We measured the quantity of introduced -COOH groups using back-titration method. As results of this study, the amount of PAA grafted on PU film was increased with increasing reaction temperature and the apparent activation energy of this reaction was 39.5 kJ/mol. After comparing this result with other previous results, we could conclude that the activation energy of this reaction strongly depended on the type and the structure of substrate materials. Finally, since the dried PAA-grafted PU film showed locally-agglomerated non-uniform structure as the result of observations through ESCA and SEM, the PAA chain grafted on PU film certainly had locally different lengths due to the complex reaction paths.

Key words: Oxygen Plasma, Modification, Polyurethane, Activation Energy

#### 1. 서 론

폴리우레탄은 신축성과 기계적 성질이 우수하여 다른 범용고분자에 비해 비교적 훌륭한 생체적합성을 가지고 있어 대체 인공장기로 많이 사용되고 있다[1]. 그러나 생체 내에 이식하였을 때, 칼슘화 현상이나 생분해가 일어나기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위해서 폴리우레탄 표면에 플라즈마 표면 처리를 이용하여 여러 관능기를 도입하려는 연

구가 많이 진행되었다[2-5]. 한편 다른 고분자 재료에도 표면에 기능성 관능기를 도입하여 분리능, 생체적합성, 단백질 흡착성 등을 갖도록 할 수 있다[6-11]. 대표적인 표면 그래프트 중합 방법으로는 방사선[12-18], 플라즈마[17-19], 자외선[20], 코로나 방전[21] 등을 사용하여 표면에 고분자 중합의 개시제 역할을 할 수 있는 퍼옥사이드 등을 도입시키는 방법이 널리 사용되고 있다. 이러한 방법은 3가지로 분류할 수 있는데, 첫째 동시 조사법으로 고분자재료와 단량체를 동시에 조사하여 고분자재료를 개질하는 방법이고, 둘째는 전조사 방법으로 진공상태 또는 질소 분위기에서 라디칼을 생성시킨 다음 단량체와 접촉하여 그래프트 시키는 것이고, 세 번째는 공기 또는 산소 존재 하에서 과산화물 또는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hchoi@hanbat.cnu.ac.kr

hydroperoxide를 생성시킨 다음, 비교적 높은 온도에서 과산화물을 열분해 하여 단량체와 접촉하여 그래프팅 시키는 방법이 있다[22, 23].

앞에서 열거한 표면처리 방법들을 이용하여 고분자의 표면에 기능성 관능기를 도입함으로써 벌크 고분자의 기계적, 구조적인 우수성을 유지한 채로 표면의 선택성 및 특수 기능성을 함께 가지고 있는 신소재의 개발이 가능해 졌다. 본 연구의 궁극적인 목적은 현재 시판되고 있는 오픈 셀 폴리우레탄의 표면에 기능성 관능기를 도입함으로써 폴리우레탄 폼의 구조적인 장점인 통기성과 균일성에 특수 기능성인 이온교환능을 부여하기 위함이다. 이를 위한 기초 연구로써, 폴리올과 TDI로부터 폴리우레탄을 합성하여 필름을 제조하고, 그 표면에 산소 플라즈마를 이용하여 라디칼을 형성시킨 후에, 아크릴산으로 표면 그래프팅하여 폴리우레탄의 표면에 카르복실 관능기들을 도입하였고, 폴리우레탄 표면에 아크릴산 그래프팅에 대한 온도, 반응 시간, 아크릴산 농도의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 장치

본 실험에 사용된 플라즈마 반응 장치는 다음 Fig. 1에 도시하였다. 반응기는 rf-plasma 반응기로써, 주파수가 13.56 MHz, 내부 압력은 rotary pump를 이용하여 진공 상태를 유지하였고, bell-jar 형태로 설계된 반응기(model EPPS 2000, PLASPART Inc.)가 사용되었다. 반응기 내부의 압력은 진공계이지(model 801, Varian)로 측정하였고, 유입 기체의 유량은 Mass Flow Controller(MFC, Brooks, Japan, Model 5850E)를 이용하여 반응기 내부의 압력을 조절하였다. 플라즈마 발생은 반응기 내부의 발색광으로 쉽게 확인하였다.

### 2-2. 실험 재료

본 연구에서 사용한 폴리올, 촉매, 실리콘, 톨루엔디이소시아네이트(TDI)는 (주)유렉셀테크놀러지에서 제공하였고, acrylic acid(AA) 단량체는 일본 Junsei Chemical Co., 에탄올은 (주)덕산화학, Sodium Hydroxide는 Aldrich(99.99%)에서 구입하여 사용하였다.

### 2-3. 폴리우레탄 필름 제조

먼저 Polyol(100 g)과 TDI를 반응시켜 폴리우레탄 필름을 만들었고, 공기가 차단된 질소 분위기에서 반응이 이루어졌다. 24시간 degas를 한 polyol을 준비하고, silicon(1.2 g), catalyst(0.39 g)를 혼합하여 500 rpm으로 5분간 교반하였다. TDI를 첨가하기 전에 2,000 rpm으로 교반속도를

올리고, TDI(46.34 g)를 첨가하여 짧은 시간에 완전혼합 및 반응이 완료되도록 하였다. 교반액을 폴리에스텔 필름 위에 캐스팅하였고, 약 24 시간 후, 캐스팅된 우레탄 필름을 얻을 수 있었다.

### 2-4. 산소플라즈마 처리 및 아크릴산 그래프팅

3×3 cm<sup>2</sup> 크기의 샘플을 시료고정대 위에 고정하고, 반응기 내부를 진공으로 만들기 위해서 로터리 펌프를 작동하였다. 유량조절기(MFC)를 이용하여 일정량의 산소를 주입하면서, 반응기 내부의 압력을 조절하였다. 여기에서의 압력은 250 mTorr로 고정된후, 10분 가량 산소를 주입하고, 산소 플라즈마를 30초간 발생시켜 폴리우레탄 필름 표면을 처리하였다. 플라즈마 발생은 반응기 내부의 발색광으로부터 안정도를 확인하였다. 처리한 이후에는 잔존하는 라디칼의 제거를 위해서 진공을 10분간 걸어준 후, 불활성 가스인 아르곤을 20분간 주입하였다. 플라즈마 처리한 샘플을 공기 중에 5분간 노출시켜 hydroperoxide가 생기도록 반응시켰다. 미리 정해진 농도의 아크릴산 용액을 질소로 purge시키며, 샘플을 용액 중에 투입하여 아크릴산의 표면 그래프팅 중합을 실시하였다. 반응 후의 시료는 뜨거운 증류수로 2회 세척하고, ethanol을 용매로 사용하여 soxhlet extractor에서 24시간 가량 잔존하는 homopolymer를 제거하였다.

### 2-5. Grafting Degree(GD) 측정

폴리우레탄 필름 위에 존재하는 -COOH의 정량 분석은 역적정방법을 이용하였다. NaOH/ethanol 용액(0.01 mol)을 만들고, 필름을 넣은 상태에서 80 °C에서 1시간 동안 반응을 시켰다. 플라즈마의 온도를 상온 상태로 자연 냉각시킨 후에, phenolphthalein을 지시약으로 몇 방울 주입하고, HCl/water(0.01 ml)로 중화적정을 하였다. 중화적정의 결과를 다음 식에 적용하여 단위 면적당 그래프팅된 양을 계산하였다.

$$\text{Grafting Degree}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = [(V_{\text{NaOH}}C_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}C_{\text{HCl}}) \times 10^3 M_{\text{AA}}] / S \quad (1)$$

여기서, S는 그래프팅된 필름의 면적이며, V는 사용된 NaOH와 HCl의 부피, M<sub>AA</sub>는 아크릴산의 분자량을 나타낸다[21].

### 2-6. 개질된 PU의 표면 분석

2-6-1. Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)

Digilab FTS-165 FT-IR Spectrometer로 표면 개질된 필름 위의 carboxyl group을 정성분석하는데 사용하였다.

#### 2-6-2. Contact Angle

폴리우레탄 필름의 표면이 친수성기인 -COOH를 가지고 있으므로 소수성에서 친수성으로의 변화를 측정하였다. 재료 표면의 친수성 척도인 물에 대한 접촉각을 Erma contact angle meter(Model G-1)를 이용해서 폴리우레탄 필름 표면에 일정한 간격으로 일정한 양(10 μl)의 초순수를 떨어뜨리고 그때 필름의 표면과 물방울이 이루는 각도를 측정하였다.

#### 2-6-3. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA)

ESCALAB MK II, V.G. Scientific LTD, East Grinstead UK(Mg Ka 1.253 eV, 90°)를 이용하여 고체표면과 계면의 구성원소나 그의 화학결합상태를 정성·정량 분석하였다.

#### 2-6-4. Scanning Electron Microscope(SEM)

전자빔을 물질에 주사할 때 발생하는 2차 전자를 이용하여 물질의 표면을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Grafting Degree(GD)의 변화

폴리우레탄 필름을 산소 플라즈마를 통하여 라디칼을 도입하면

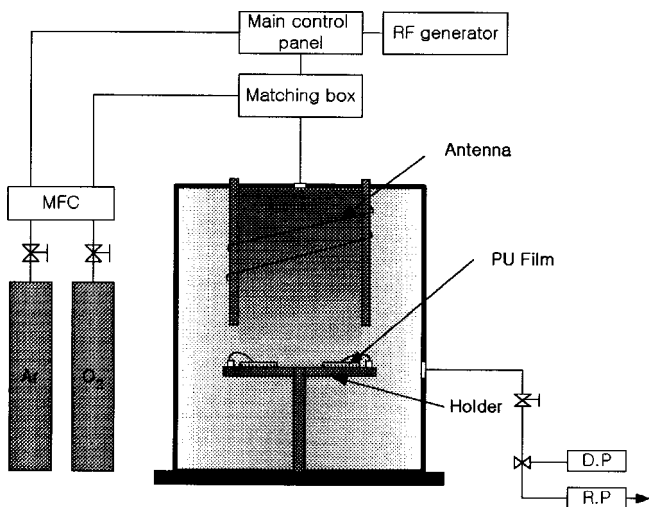


Fig. 1. Reactor for plasma treatment.

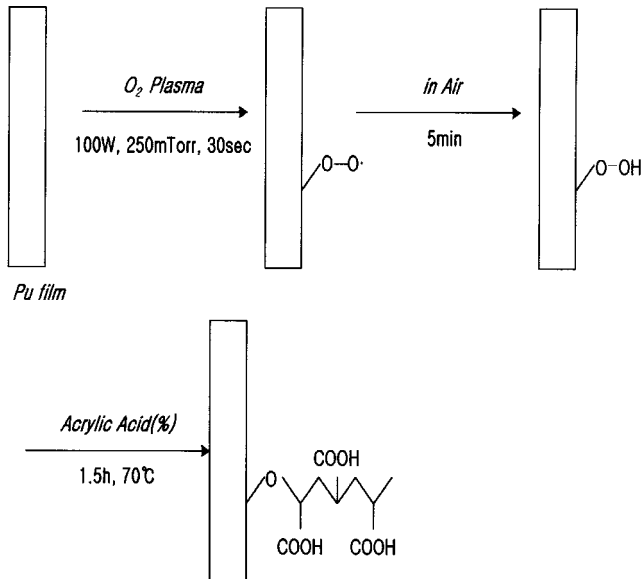


Fig. 2. Schematic diagram of graft copolymerization on a PU surface.

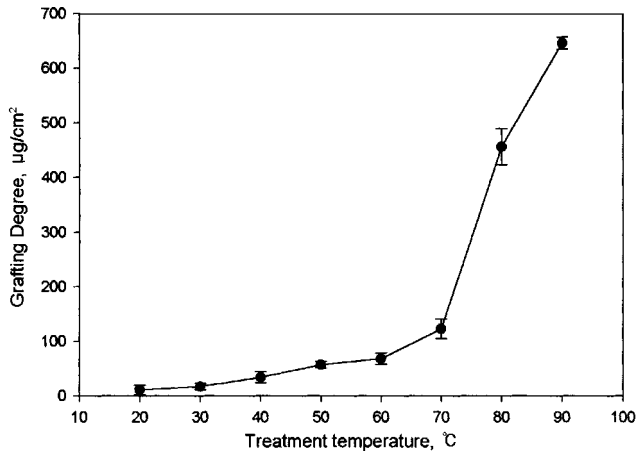


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the grafting of AA onto PU film (plasma treatment; 100 w, 250 mTorr; 30 s, grafting; 30%, 1.5 h).

diperoxide(R-O-O-R)와 hydroperoxide(R-O-O-H)가 형성된다. 일정 온도 이상의 상태에서 아크릴산으로 그래프트 반응을 함으로 hydroperoxide가 분해되고 단량체와 접촉하면 그래프트 개시반응이 일어난다. Fig. 2는 반응 과정의 개략도를 보여주고 있다.

Fig. 3은 그래프팅 반응 온도에 따라 폴리우레탄 표면에 도입된 폴리 아크릴산의 양의 변화를 보여주고 있다. 20-90 °C에서 측정을 하였고, 60 °C 까지는 GD값이 조금씩 상승하지만 80 °C 부터는 급격한 증가를 나타내는 것을 볼 수 있다. 70 °C 이상에서는 아크릴산의 용액 상에서 homopolymer들이 관찰되었는데, 이들이 70 °C 이상에서의 급격한 GD 증가의 원인인 것으로 사료된다. Soxhlet 추출을 통한 homopolymer들을 제거하려는 노력에도 불구하고 고온에서 형성된 homopolymer들이 표면 그래프팅된 고분자들과 서로 얽혀서 잘 제거되지 않았다. 몇몇 연구에서는 용액중의 homo polyacrylic acid생성을 방지하기 위해서 Mohr salt [14, 21, 24], 황화철[22], 염화구리[24] 등의 금속 염을 사용하였다. 본 연구에서는 이들 금속 염을 사용하지는 않았지만 60 °C 이하에서는 homopolymer가 유관으로 구분할 정도로 형성되지 않았으므로 Soxhlet 추출을 통하여 형성됐을 지도 모르는 homopolymer들이 충분히 세정된 것으로 간주하고 이 범위에서의 실험결과만을 사용하여 온도의 영향을

반응 속도론 적으로 설명하고자 하였다. 폴리 아크릴산의 표면 그래프팅 반응은 폴리우레탄 표면의 퍼옥사이드의 분해와 이로부터의 그래프팅 개시, 전파 및 종료단계로 나눌 수 있는데, GD를 결정하는 주요단계는 전파단계로 가정하고, 반응의 개시는 표면에 형성된 퍼옥사이드에서만 시작된다고 가정하였다. 이러한 가정으로부터 Arrhenius 법칙을 따르는 1차원 모델을 설정하였다. Ghosi[25] 등은 dicumyl peroxide를 개시제로 사용한 아크릴산의 그래프팅 공중합에서 이 반응이 1차 반응을 확인하였다. 즉, 퍼옥사이드 형성을 위한 플라즈마 반응조건을 일정하게 유지함으로써 폴리우레탄 표면에 형성된 퍼옥사이드의 점밀도(θ)는 모든 샘플에서 동일하다고 간주하였다. 이전의 연구에서 DPPH 법으로 측정된 결과[26], 퍼옥사이드의 점밀도는 100 W, 250 mTorr, 30 sec의 플라즈마 반응 조건하에서 2 nmol/cm<sup>2</sup>임을 알 수 있었다.

$$r = -\frac{dC_{AA}}{dt} = k\theta C_{AA} = k_0 e^{-Ea/RT} \theta C_{AA} \quad (2)$$

이 식을 0부터 반응시간 t<sub>r</sub>까지 적분하고, 이 식의 양변에 log를 취하면 아래의 식을 유도할 수 있다.

$$\begin{aligned} \ln[-\ln(1-x)] &= \ln\left[-\ln\left(1-\frac{C_G}{C_{AA0}}\right)\right] = \ln\left[-\ln\left(1-\frac{C_{AA}}{C_{AA0}}\right)\right] \\ &= \ln(k_0 t_r \theta) - \frac{Ea}{RT} \end{aligned} \quad (3)$$

본 실험에서 30%아크릴산 용액 100 ml 중에는 0.42 mol의 아크릴산이 있고, 60 °C에서 100 μg/cm<sup>2</sup>의 GD를 가정할 때, 9 cm<sup>2</sup>의 샘플에도 입될 수 있는 최대의 아크릴산 농도는 12.5 μmol 로써, x의 값은 대략 4.5×10<sup>-5</sup> 정도가 된다. 따라서, 초기 용액중의 아크릴산 농도(C<sub>AA0</sub>)에 비하여 그래프팅된 아크릴산 농도(C<sub>G</sub>)는 매우 작기 때문에, x→0라고 할 수 있고, 이때, ln(1-x)=-x-1/2x<sup>2</sup>-1/3x<sup>3</sup>...≈-x로 근사할 수 있다. 또, x는 GD에 비례하므로 식 (3)은 간단히 아래와 같이 ln(GD)는 절대온도의 역수에 비례하는 것으로 근사할 수 있다.

$$\ln(GD) \approx \ln(\text{const} \times k_0 t_r \theta) - \frac{Ea}{RT} \quad (4)$$

한편, 본 반응은 과량의 아크릴산 용액 중에 표면에 퍼옥사이드가 도입된 폴리우레탄 필름을 투여하여 그래프팅 반응을 시킨 것이므로, 반응물의 과량도입을 가정하여 0차 반응으로 간주할 수도 있다. 이 경우 식 (2)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r = -\frac{dC_{AA}}{dt} = k\theta C_{AA0} = k_0 e^{-Ea/RT} \theta C_{AA0} \quad (5)$$

이 식을 0부터 반응시간 t<sub>r</sub>까지 적분하고, 이 식의 양변에 log를 취하면,

$$\ln x = \ln\left(\frac{C_G}{C_{AA0}}\right) = \ln(k_0 t_r \theta) - \frac{Ea}{RT} \quad (6)$$

이 되어, 결국 식 (4)와 같은 결과를 갖게 된다. 이를 임의의 n차 반응으로 일반화하여 보면, 반응 속도식은

$$r = -\frac{dC_{AA}}{dt} = k\theta C_{AA}^n = k_0 e^{-Ea/RT} \theta C_{AA}^n \quad (7)$$

이 되며, 이 식을 0부터 반응시간 t<sub>r</sub>까지 적분하여 정리하면,

$$-\frac{C_{AA0}^{1-n}}{1-n} [(1-x)^{1-n} - 1] = \frac{C_{AA0}^{1-n}}{1-n} \left[ \left(1 - \frac{C_G}{C_{AA0}}\right)^{1-n} - 1 \right] = k_0 t_r \theta e^{-Ea/RT} \quad (8)$$

이 되며, 원편의 괄호 안을 전개하면, [(1-x)<sup>1-n</sup>-1]=-(1-n)x+O(x<sup>2</sup>)이므로, x→0 일 때, [(1-x)<sup>1-n</sup>-1]≈-(1-n)x로 근사할 수 있어, 최종적으로

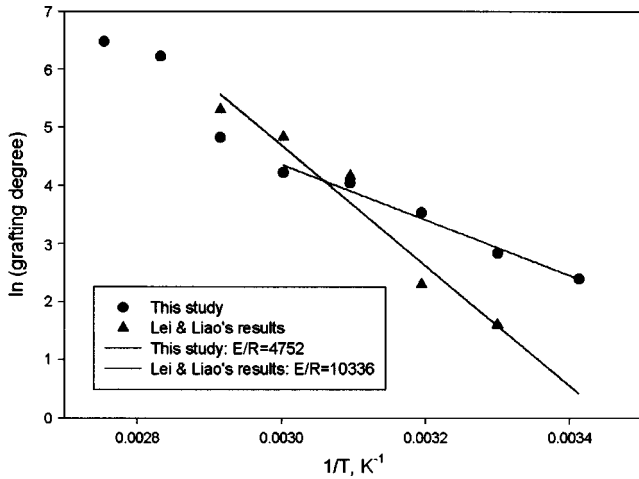


Fig. 4. Arrhenius plot of the grafting reaction of AA onto polymer surface.

식 (4)와 같은 근사식을 유도할 수 있다. 그러므로, 본 실험과 같이 과량의 AA용액 중에 작은 개시제 필름을 투여한 경우에는 반응차수에 상관없이 식 (4)는 성립하게 된다.

따라서, 식 (4)를 이용한 Arrhenius plot(Fig. 4)으로부터 총괄 활성화 에너지를 구하였다. 이때, 용액 중의 homopolymer의 세척이 불충분한 경우를 고려하여, 사용된 실험자료는 homopolymer가 관찰되지 않은 60 °C 이하의 자료만을 사용하였다. 위에서 계산한 총괄 활성화 에너지는 중합반응의 개시, 전파, 종료 단계를 통합하여 계산된 값으로 일종의 겉보기 활성화에너지라고 할 수 있다. Table 1에서는 이전 연구자들이 유사한 방법으로 구한 겉보기 활성화에너지 값들을 비교하여 보았다. 비교결과 몇 가지 흥미로운 사실들을 관찰할 수 있었다. 첫째로 아크릴산 중합반응의 활성화에너지는 기질 고분자의 종류에 따라 다른 값을 갖고 있었다. Polypropylene(PP)와 Polyethylene(PE)와 같은 폴리올레핀의 경우에는 대체로 85-105 kJ/mol의 높은 값을 보여주는 반면에 Thermoplastic Elastomer(TE), PU 그리고 Ethylene Vinyl Acetate(EVA) 중 일부의 경우에는 30-40 kJ/mol 정도의 낮은 값을 보여주었다. Ghosi[25] 등은 PE를 기질로 AA를 그래프트 중합시키면서 DSC를 이용하여 반응에 따른 엔탈피의 변화를 측정하여 활성화에너지를 구한 결과, 무려 170 kJ/mol의 활성화에너지를 얻었다. 그러나, 이 활성화에너지에는 PE표면에서의 그래프트 중합반응 뿐만 아니라 용액 중에서의 homo polymerization도 포함하고 있다. 따라서, 폴리올레핀을 기질 고분자로 사용할 경우에는 반응이 용이하지 않음이 분명하다. 반면에, TE와 PU의 경우에는 활성화 에너지를 낮추어주는 공통적인 원인이 있음에 틀림없다. EVA의 경우를

살펴보면, VA의 함량이 9%에서 18%로 증가할 때, 활성화에너지는 81.8에서 27.5로 크게 감소하였다. 이는 VA가 AA의 그래프팅을 도와주는 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. 이들 세 종류 고분자의 공통점을 조사한 결과, 이들의 공통적인 특징은 모두 카르복실기를 갖고 있다는 것이다. EVA 공중합체의 경우에, EVA중의 아세테이트기는 에틸렌에 비하여 벌키하여 마치 짧은 결사슬의 역할을 하며, 따라서 일반적으로 VA의 함량이 많을수록 고분자의 결정성은 낮아지는 것으로 보고되었다 [16]. 이로부터 아크릴산의 표면 중합 반응 시 기질고분자에 있는 카르복실기는 전체 반응의 활성화에너지를 낮게 해주는 역할, 즉, 촉매와 같은 역할을 하는 것으로 사료된다. PP나 PE의 경우에는 탄화수소의 소수기 때문에 피옥사이드와 반응하기 위해서 접근하는 아크릴산 모노머를 방해하는 반면에 앞서의 세 고분자들의 경우에는 고분자 사슬 중의 COO-기가 아크릴산을 잡아당겨 아크릴산의 반응을 돕게 된다. 두 번째로 Mass Flow Index(MFI)의 영향으로써 Table 1에서 보는 바와 같이 EVA를 기질로 사용하였을 경우, 같은 VA함량을 갖고 있지만 MFI가 서로 다른 EVA들에 방사선조사를 통하여 아크릴산을 그래프트 중합시킨 결과, MFI가 증가함에 따라서 활성화에너지도 따라서 증가하는 것으로 보고되었다. 대개의 경우, MFI의 증가는 고분자의 mobility의 증가를 의미하므로 상식적으로 볼 때, 반응성의 증가, 즉, 활성화에너지의 감소를 예측할 수 있다. 그러나, Ringrose와 Kronfli[16]가 지적한 것처럼 각 고분자사슬들의 mobility의 증가보다는 오히려 낮은 MFI의 EVA가 갖게되는 구조적인 장점(bulkiness)으로 인하여 반응의 활성화에너지가 낮아지는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Arrhenius plot의 결과 구해진 활성화에너지  $E_a=39.5$  kJ/mol

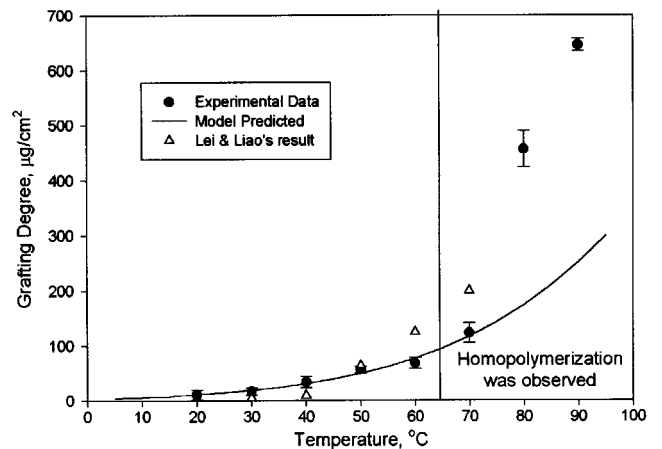


Fig. 5. Comparison of the value predicted from model with experimental data.

Table 1. The apparent activation energy of grafting reaction in AA solution

Materials	Treatment method	AA-Reaction condition	Activation energy(kJ/mol)	Ref.
PP Fabric	$\gamma$ -ray irradiation (40 kGy)	in N <sub>2</sub> 30% AA, no additive	95.6	22
		in Air 30% AA, no additive	104.8	
		in N <sub>2</sub> 30% AA, 0.2M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /2.5 mM-FeSO <sub>4</sub>	54.3	
		in Air 30% AA, 0.2M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /2.5 mM-FeSO <sub>4</sub>	57.2	
TE	$\gamma$ -ray irradiation(25-100 kGy)	20% AA, 0.11 mM-Mohr's salt	30.1	14
EVA	$\gamma$ -ray irradiation(0-50 kGy)	9/3 25% AA, 5.6 d/dm <sup>3</sup> FeSO <sub>4</sub>	81.8	16
		18/2 25% AA, 5.6 d/dm <sup>3</sup> FeSO <sub>4</sub>	27.5	
		18/35 25% AA, 5.6 d/dm <sup>3</sup> FeSO <sub>4</sub>	38.4	
		18/150 25% AA, 5.6 d/dm <sup>3</sup> FeSO <sub>4</sub>	59.3	
Polyethylene	corona discharge	20% AA, 0.03 mM-Mohr's salt	85.9	21
Polyurethane	O <sub>2</sub> -plasma	30% AA, no additive	39.5	This study

**Table 2. Change of the average length of PAA grafted with respect to temperature**

Temperature, °C	20	30	40	50	60	70	80	90
(experiment), nm	12.6	19.4	38.9	56.2	77.8	141	572	739
(model), nm	11.8	20.1	33.2	53.1	82.6	125.3	185.5	268.8

을 사용하여 예측한 모델과 실험결과를 비교한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 70 °C 이하에서는 실험결과와 모델은 잘 일치하였지만, 70 °C 이상에서는 큰 차이를 보여주었다. 이는 그래프팅 반응에서 형성된 폴리알킬산의 긴 사슬과 homopolymer의 뒤엉킴으로 인하여 Soxhlet 추출에도 불구하고 미세화된 homopolymer가 더해진 것으로 사료된다. 이전 연구에서 얻어진 피옥사이드 밀도 2 nmol/cm<sup>2</sup>을 표면의 활성점의 밀도로 가정하고, 이 활성점에서 모두 성공적으로 개시반응이 진행되었다고 가정하면, 다음 식으로부터 그래프팅된 폴리알킬산의 길이(L<sub>PAA</sub>)를 추정할 수 있다. 이때, 폴리알킬산의 C-C 결합길이를 0.154 nm로 간주하였다.

$$L_{PAA} = \frac{GD[\mu\text{g}/\text{cm}^2]}{M.W_{AA}[\mu\text{g}/\mu\text{mol}]} \times \frac{1000[\text{nmol}/\mu\text{mol}]}{2.0[\text{nmol}/\text{cm}^2]} \times 0.154 \text{ nm} \approx GD \text{ nm} \quad (9)$$

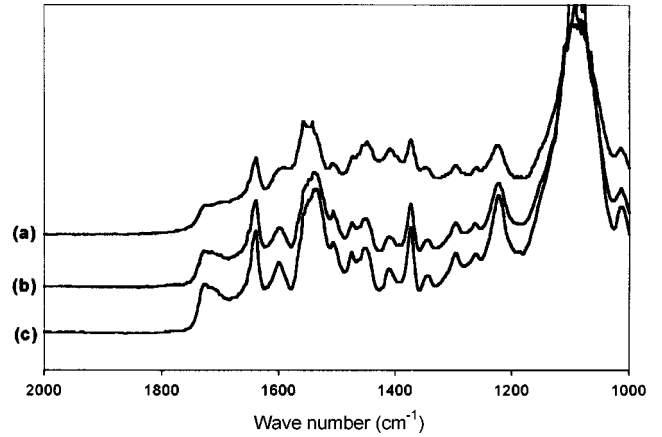
식 (9)에서 보여진 것처럼 우연히도 PAA의 경우에는 L<sub>PAA</sub>는 나노치수에서 GD값과 거의 같은 값을 나타내었다. 따라서, 60 °C의 경우에는 약 78 nm의 평균사슬길이를 보여준다고 할 수 있다. 이는 표면 활성점이 모두 반응했다는 가정으로 계산된 것이므로 실제로는 이보다 더욱 긴 사슬이 표면에 형성되었을 것으로 사료된다. Table 2에서는 반응 온도 변화에 따른 그래프팅 PAA 사슬길이의 변화를 실험 값과 모델 예측치를 비교한 결과이다. 비교 결과 70 °C와 80 °C 사이에서 homopolymer의 급격한 형성을 예측할 수 있는데 온도 증가에 따라 용액 중 homopolymer의 생성이 증가되어 미세화 homopolymer가 남아있어 실험치와 이론치의 차이를 보여주는 것으로 사료된다. 그래프팅 반응 시에 폴리우레탄 표면에 도입된 -O-O-H에서 -O-O- 결합이 열분해 되어서 -O- 라디칼과 -O-H가 형성된다. 그래프팅을 한 후에 반응기 내부 용액의 점도를 보면 쉽게 알 수 있듯이 80 °C 이상의 반응 조건하에서는 homopolymer가 다량 생성되는 것을 확인하였다. 열분해 된 -O- 라디칼은 그래프팅의 개시제 역할을 하여 폴리우레탄 표면에 -COOH 관능기의 도입에 기여하고, -O-H는 알킬산과 반응하여 homo polymerization을 일으킨다고 알려져 있다[16].

**3-2. ATR-FTIR 분석**

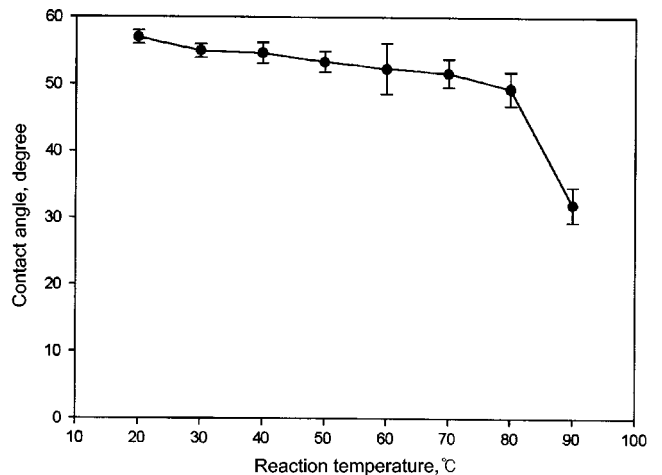
폴리우레탄 필름에 도입된 AA의 카르복실기의 IR 스펙트럼은 우레탄기의 흡수와 1,700 cm<sup>-1</sup> 부근에서 겹쳐 나타나므로 구분하기 힘들다. 따라서 카르복실기의 도입을 확인하기 위해 알킬산에 그래프팅된 폴리우레탄 필름을 NaOH 수용액에 적시어 -COOH를 -COONa로 바꾸어 주었다. 미처리, 산소 플라즈마 처리, PU-COONa 필름의 ATR-FTIR 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 카르복실 그룹을 가지고 있는 폴리우레탄 필름은 카르복실 그룹이 없는 샘플과 현저한 차이를 보이지는 않지만 1,680 cm<sup>-1</sup>에서 피크 변화로부터 카르복실그룹의 카르보닐그룹에서 기인한 피크로 관능기 도입을 확인할 수 있다.

**3-3. 접촉각 분석**

폴리우레탄 필름 표면에 친수성을 측정하였다. 시료대 위에 폴리우레탄 샘플을 올려 놓고 일정한 량(10 μl)의 초순수를 떨어뜨리고 막표면과 물방울이 이루는 접촉각을 Erma contact angle meter(Model G-1)를 이용해서 측정하였다. 각 시료마다 5번이상 위치를 바꾸어서 측정하고



**Fig. 6. ATR-FTIR spectra of (a) PU-AA, (b) Plasma-treated PU, (c) Untreated PU.**



**Fig. 7. Effect of reaction temperature on the contact angle to water (plasma treatment; 100 W, 250 mTorr, 30 s, grafting; 30%, 1.5 h).**

그 평균값을 물의 접촉각으로 사용하였고, Fig. 7에 도시하였다.

20 °C에서 그래프팅된 필름의 접촉각은 57 °를 나타내고 있고, 반응온도에 따라 접촉각이 감소하는 것을 발견하였다. 90 °C에서는 30 °에 가까운 접촉각을 나타내고 있는데, 이는 표면에 graft된 PAA의 두께가 증가함에 따라서 건조된 PAA가 물을 흡수함으로써 낮은 접촉각을 보여주는 것으로 사료된다.

**3-4. ESCA 분석**

미처리된 필름과 플라즈마 처리, 알킬산 그래프팅된 샘플의 ESCA carbon 1C core level scan spectra를 나타내고 있다. 284.4, 286, 287.6, 288.7 eV는 각각 C-C, C-O, C=O, COO의 C1s 결합에너지를 나타낸다. C1s의 피크 면적을 계산하고, 각각의 %를 Table 3에 나타내었다.

미처리된 필름에서는 PU-COOH에서 286 eV의 COO의 피크면적이 3.7%를 나타내고 있는 반면에 플라즈마 처리와 그래프팅된 샘플은 288.7 eV에서 3.9와 10.9의 COO가 대량 도입된 것을 알 수 있었다. 한

**Table 3. Peak area of ESCA C1s core level spectra of PU and surface-modified PU; (a) Untreated PU, (b) Plasma-treated PU, (c) PU-AA**

Sample	C-C	C-O	C=O	COO
a	49.8	40.7	5.8	3.7
b	42.6	47.0	6.5	3.9
c	60.7	25.3	3.1	10.9

**Table 4. Chemical composition of surface-modified PU films calculated from ESCA spectra**

T(°C)	Atomic percent(%)		
	C	O	N
20	72.98	22.02	5.00
30	71.58	23.41	5.01
40	71.49	23.43	5.08
50	71.48	23.50	5.02
60	70.60	24.70	4.70
70	72.13	25.89	1.98
80	72.67	25.18	1.15
90	70.14	29.05	0.81

편, 반응 온도에 따른 그래프팅의 영향을 알아보기 위해서 화학적 원소 분석을 한 결과 Table 4를 얻을 수 있었다.

반응 온도의 상승에 따라서 GD값과 젖음성의 향상을 확인하였고, ESCA를 이용한 성분분석을 통해서 산소원자의 비율이 점차 증가하는 것을 알아내었다. 50과 60 °C에 도달하였을 때는 증가 폭이 크지 않았고, 이후로는 산소원자 비율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이와는 반대로 N의 함량은 60 °C 이후 부터는 급격히 감소하게 된다. 이는 grafted-PAA의 두께가 증가함에 따라 PU 표면의 N의 함량이 줄어드는 것을 반영한 것이다. 한편 이 자료 중 N peak의 세기를 이용하면, PU 필름 위의 건조된 grafted-PAA의 두께를 계산할 수 있다. 계산 절차는 실리콘 표면에 grafted PEO의 건조 두께를 계산한 Sofia 등의 논문[27]을 참고하였다. 즉,

$$d = \lambda \cdot \ln(I_0/I) \tag{10}$$

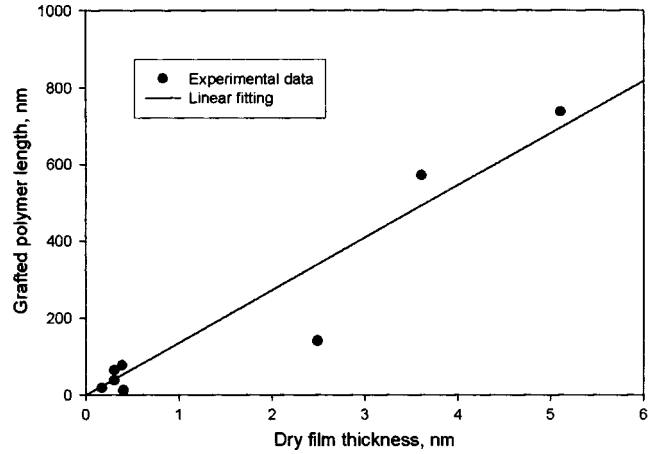
여기서, I는 샘플 필름의 grafted 층으로부터 얻은 N peak의 세기이며, I<sub>0</sub>는 미처리 PU 필름의 N peak의 세기이며, d는 건조된 PAA층의 두께를 말한다. 여기서, λ는 attenuation length를 말하며 다음 식으로 계산된다.

$$\lambda(\text{Å}) = 9.0 + 0.02 \cdot KE(eV) \tag{11}$$

여기서, KE는 광전자의 운동에너지이며, 본 연구에서는 X-ray 원으로 Mg를 사용하였으므로 다음 식으로 계산된다.

$$KE(eV) = 1253.6 - BE \tag{12}$$

BE는 결합에너지로써 N의 경우에는 399.9 eV가 된다. 계산의 결과는 Fig. 8에 도시하였는데, 앞서 역적정법으로 계산한 GD값으로부터 산출된 사슬의 길이와 함께 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 ESCA 측정으로 계산된 건조된 PAA층의 두께는 대략적으로 GD로 산출된 사슬의 길이와 선형적인 관계가 있음을 알 수 있다. ESCA 측정의 위치에 따라서 또는 샘플의 구조에 따라서 결과의 정확성은 떨어지지만 실제 사슬의 길이와 이것이 건조되었을 경우의 대략적인 두께를 정량적으로 산출함으로써 PU 필름 위에 grafted-PAA의 구조를 예측할 수 있는 단서로 사용 가능하리라고 생각된다. 즉, 건조된 두께가 grafted-PAA의 길이에 비하여 상당히 작게 산출되었는데 이는 건조과정에서 PU 사슬 사이로 grafted-PAA가 침투되어 나타난 결과로 사료된다. 실제 PU 필름은 원자의 결정구조로 배열된 금속판과는 달리 원자적 관점에서 볼

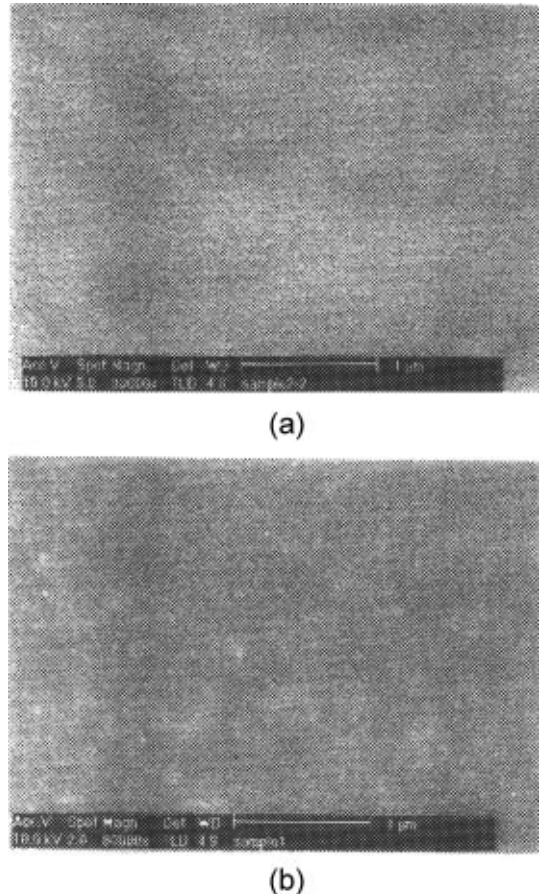


**Fig. 8. Grafted polymer length vs. dry film thickness.**

때, PU 사슬로 이루어진 무정형 불균일 표면이므로 건조된 필름의 경우에는 분자들이 빠져나가며 빈공간에 grafted-PAA사슬들이 침투하게 되리라 사료된다.

**3-5. SEM 분석**

전자빔을 이용한 표면의 SEM 사진을 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9의 (a)는 처리하지 않은 폴리우레탄 필름의 표면을 나타내고, (b)는 단량체



**Fig. 9. Scanning electron microscopy pictures of surface for the PU film; (a) no treatment PU film, (b) oxygen plasma+grafting PU film (30%, 1.5 h, 80 °C).**

농도 30%, 처리시간 1.5 h, 반응온도 80 °C의 조건하에서 그래프팅한 샘플의 표면을 보여주고 있다. (a)에 비해서 (b)는 검은 주름들이 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 이것은 열이나 전자파에 의해서 고분자 표면이 탄 것을 나타내고 (a)에는 없는 흰색 부분들이 (b)에는 발견이 되었다. 앞서 ESCA 분석을 통하여 예측하였듯이 PU 표면에 graft된 PAA는 긴 사슬이지만 건조하였을 경우에는 수축되면서 부분적으로 뭉쳐있음을 알 수 있다. König 등[28]은 poly-(tetrafluoroethylene)(PTFE) 표면에 70 nm의 그래프팅된 아크릴산을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 polyol과 TDI로부터 폴리우레탄을 합성하여 만든 필름 표면에 산소플라즈마를 이용하여 라디칼을 도입하고, PAA graft copolymerization을 이용하여 폴리우레탄 필름 표면에 관능기를 성공적으로 도입하였다. 산소 플라즈마 처리의 최적 조건은 이전 실험에서 DPPH method로 확인한 출력 100 watt, 압력 250 mTorr, 조사시간 30 s를 사용하였고, 이 조건에서 가장 많은 2 nmol/cm<sup>2</sup>의 peroxide가 생성되었다. 위와 같은 최적 조건에서 생성한 peroxide를 반응 개시제로 사용하여 아크릴산으로 그래프트 중합한 결과 70 °C, 90 °C의 GD값은 250 µg/cm<sup>2</sup>, 800 µg/cm<sup>2</sup>값을 얻었다. 온도의 증가에 따라 GD값이 증가하는 것을 실험을 통해서 알아내었고, 그 결과 본 반응의 길보기 활성화 에너지는 39.5 kJ/mol이며, 반응의 활성화에너지는 기체의 종류 및 구조에 따라서 영향을 받는 것을 알 수 있었다. ATR-FTIR 분석 결과 정성적으로 형성된 COO-기를 확인할 수 있었으며, 반응온도에 따른 접촉각의 감소는 GD의 상승과 대응관계를 보여주었다. ESCA 분석의 결과 정성적으로 COO-기의 증가를 확인하였고, 아울러 건조된 PAA의 층 두께를 산출할 수 있었다. 이 결과와 SEM 사진 분석 결과를 비교하여 볼 때, grafted-PAA는 건조시 PU 필름 위에서 지역적으로 뭉쳐서 분포함을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 산업자원부 생산기술연구원의 청정생산기술사업의 지원으로 수행되었고 이에 감사를 드립니다. 아울러, ESCA N(1s) peak로부터 건조된 PAA층 두께계산을 도와주신 MIT의 성지현 씨께 감사의 말씀을 전합니다.

#### 사용기호

BE	: Binding energy
C <sub>AA</sub>	: Concentration of the acrylic acid
C <sub>AA0</sub>	: Concentration of the initial acrylic acid
C <sub>G</sub>	: Concentration of the grafted acrylic acid
C <sub>HCl</sub>	: Concentration of HCl
C <sub>NaOH</sub>	: Concentration of NaOH
E <sub>a</sub>	: Activation energy
GD	: Grafting degree [µg/cm <sup>2</sup> ]
k	: Rate constant, per unit time
k <sub>0</sub>	: Pre-exponential factor
KE	: Kinetic energy
L <sub>PAA</sub>	: Grafted polymer length of PAA [nm]
M <sub>AA</sub>	: Molecular weight of acrylic acid [µg/mol]
S	: Area of the film
t	: Time
t <sub>r</sub>	: Reaction time

V<sub>NaOH</sub> : Volume of NaOH

V<sub>HCl</sub> : Volume of HCl

#### 그리스 문자

λ : Attenuation length [Å]

θ : Point density

#### 참고문헌

- Lamba, N. M. K., Woodhouse, K. A. and Cooper, S. L., *Polyurethanes in Biomedical Applications*, CRC press, Boca Raton(1998).
- Kim, E. J., Kang, I.-K., Jang, M. K. and Park, Y. B., "Preparation of Insulin-Immobilized Polyurethanes and Their Interaction with Human Fibroblasts," *Biomaterials*, **19**, 239-249(1998).
- Kang, I.-K., Baek, D. K., Lee, Y. M. and Sung, Y. K., "Synthesis and Surface Characterization of Heparin-Immobilized Polyetherurethanes," *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 2331-2338(1998).
- Kang, I.-K., Kwon, O. H., Kim, M. K., Lee, Y. M. and Sung, Y. K., "In vitro Blood Compatibility of Functional Group-Grafted and Heparin-Immobilized Polyurethanes Prepared by Plasma Glow Discharge," *Biomaterials*, **18**, 1099-1107(1997).
- Bae, J.-S., Seo, E.-J. and Kang, I.-K., "Synthesis and Characterization of Heparinized Polyurethanes Using Plasma Glow Discharge," *Biomaterials*, **20**, 529-537(1999).
- Huh, M. W., Kang, I.-K., Lee, D.-H., Kim, W. S., Lee, D. H., Park, L. S., Min, K. E. and Seo, K. H., "Surface Characterization and Antibacterial Activity of Chitosan-Grafted Poly(ethylene terephthalate) Prepared by Plasma Glow Discharge," *J. of Applied Polymer Science*, **81**, 2769-2778(2001).
- Kang, I.-K., Choi, S.-H., Shin, D.-S. and Yoon, S. C., "Surface Modification of Polyhydroxyalkanoate Films and Their Interaction with Human Fibroblasts," *International Journal of Biological Macromolecules*, **28**, 205-212(2001).
- Ito, Y., Inaba, M., Chung, D.-J. and Imanishi, Y., "Control of Water Permeation by pH and Ionic Strength through a Porous Membrane Having Poly(carboxylic acid) Surface-Grafted," *Macromolecules*, **25**, 7313-7316(1992).
- Lee, Y. M. and Shim, J. K., "Plasma Surface Graft of Acrylic Acid onto a Porous Poly(vinylidene fluoride) Membrane and Its Riboflavin Permeation," *J. of Applied Polymer Science*, **61**, 1245-1250(1996).
- Lee, Y. M. and Shim, J. K., "Preparation of pH/Temperature Responsive Polymer Membrane by Plasma Polymerization and Its Riboflavin Permeation," *Polymer*, **38**, 1227-1232(1997).
- Yasuda, H. and Gazicki, M., "Biomedical Applications of Plasma Polymerization and Plasma Treatment of Polymer Surfaces," *Biomaterials*, **3**, 68-77(1982).
- Chen, J., Nho, Y.-C. and Park, J.-S., "Grafting Polymerization of Acrylic Acid onto Preirradiated Polypropylene Fabric," *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 201-206(1998).
- Choi, S.-H., Park, S.-Y. and Nho, Y.-C., "Electrochemical Properties of Polyethylene Membrane Modified with Carboxylic Acid Group," *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 179-186(2000).
- Binh, D. and Huy, H. T., "The Effect of Concentration of Acrylic Acid, Dose Rates and Temperature on Preirradiated Graft of Natural Rubber-based Thermoplastic Elastomer," *Radiat. Phys. Chem.*, **53**,

- 177-180(1998).
15. Siyam, T. and Youssef, H. A., "Cationic Resins Prepared by Radiation-Induced Graft Copolymerization," *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 447-450(1999).
  16. Ringrose, B. J. and Kronfli, E., "Preirradiation Grafting of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Resins," *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 451-460(1999).
  17. Dogue, I. L. J., Mermilliod, N., Boiron, G. and Staveris, S., "Improvement of Polypropylene Film Adhesion in Multilayers by Various Chemical Surface Modification," *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **15**, 205-210(1995).
  18. Dogue, I. L. J., Mermilliod, N. and Foerch, R., "Grafting of Acrylic Acid onto Polypropylene-Comparison of Two Pretreatments:  $\gamma$ -irradiation and Argon Plasma," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **105**, 164-167(1995).
  19. Lee, S. D., Hsiue, G.-H., Chang, P. C. and Kao, C.-Y., "Plasma-induced Grafted Polymerization of Acrylic Acid and Subsequent Grafting of Collagen onto Polymer Film as Biomaterials," *Biomaterials*, **17**, 1599-1608(1996).
  20. Loh, F. C., Tan, K. L., Kang, E. T., Uyama, Y. and Ikada, Y., "Structural Studies of Polyethylene, Poly(ethylene terephthalate) and Polystyrene Films Modified by near U.V. Light Induced Surface Graft Copolymerization," *Polymer*, **36**, 21-27(1995).
  21. Lei, J. and Liao, X., "Surface Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto LDPE Film through Corona Discharge," *European Polymer Journal*, **37**, 771-779(2001).
  22. Chen, Y., Kang, E. T., Neoh, K. G. and Tan, K. L., "Chemical Modification of Polyaniline Powders by Surface Graft Copolymerization," *Polymer*, **41**, 3279-3287(2000).
  23. Xu, Z., Wang, J., Shen, L., Men, D. and Xu, Y., "Microporous Polypropylene Hollow Fiber Membrane, Part I. Surface Modification by the Graft Polymerization of Acrylic Acid," *J. of Membrane Science*, **196**, 221-229(2002).
  24. Aliev, R., Garcia, P. and Burillo, G., "Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Polycarbonate by the Preirradiation Method," *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 299-304(2000).
  25. Ghosh, P., Chattopadhyay, B. and Sen, A. K., "Modification of Low Density Polyethylene(LDPE) by Graft Copolymerization with Some Acrylic Monomers," *Polymer*, **39**, 193-201(1998).
  26. Zhang, Y., Myung, S. W., Choi, H. S., Kim, I. H. and Choi, J. H., "Optimum Conditions for the Surface Modification of Polyurethane by Oxygen Plasma Treatment," *Ind. Eng. Chem.*, **8**, 236-240(2002).
  27. Sofia, S. J., Premnath, V. and Merrill, E. W., "Poly(ethylene oxide) Grafted to Silicon Surfaces: Grafting Density and Protein Adsorption," *Macromolecules*, **31**, 5059-5070(1998).
  28. Konig, U., Nitschke, M., Menning, A., Eberth, G., Pilz, M., Arnold, C., Simon, F., Adam, G. and Werner, C., "Durable Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) by Low Pressure H<sub>2</sub>O Plasma Treatment Followed by Acrylic Acid Graft Polymerization," *Colloids Surf. B: Biointerf.*, **24**, 63-71(2002).