

폴리우레탄막 표면에서의 화학관능기의 도입

김 은 진·김 종 목*·조 을 통*·임 학 상**·강 인 규†

경북대학교 고분자공학과, *금호석유화학 연구소, **세명대학교 환경공학과

(1996년 1월 16일 접수)

Introduction of Functional Groups on the Surface of Polyurethane Membranes

Eun-Jin Kim, Jong-Mok Kim*, Ur-Ryong Cho*, Hak-Sang Lim**, and Inn-Kyu Kang†

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University

**Research Institute of Korea Kumho Petrochemical Company*

***Dept. of Environmental Engineering, Semyung University*

(Received January 16, 1996)

요 약: Poly(tetramethylene glycol) (PTMG)과 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)로부터 폴리우레탄 프리폴리머를 합성하고, 이 프리폴리머를 에틸렌디아민과 반응시켜 폴리우레탄 (PU)을 합성하였다. 합성한 PU 필름을 산소 플라즈마 방전처리하여 과산화물을 생성시키고 이것을 개시점으로하여 1-acryloyl benzotriazole (AB)을 그래프트 중합하였다. 표면에 그래프트된 AB의 농도는 UV법으로 조사한 결과 $1.22 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 이었다. PU-AB를 아민화합물과 치환반응하여 수산기, 카르복산기, 아미노기, 술폰산기를 도입할 수 있었고 그 농도는 $0.53\text{--}0.56 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 이었다. 화학관능기를 도입한 PU의 표면분석은 attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FT-IR) 및 electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)에 의해 수행하였다. 접촉각 측정기를 이용하여 표면개질한 PU표면의 물 접촉각을 측정한 결과 기능그룹의 도입에 의해 친수성이 증가함을 알았다.

ABSTRACT: Polyurethane prepolymer was synthesized from poly(tetramethylene glycol) (PTMG) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), and reacted with ethylene diamine to obtain polyurethane (PU). PU films were treated with oxygen plasma glow discharge to produce peroxides on the surface and the peroxides formed were then used as an initiating site for graft polymerization of 1-acryloyl benzotriazole (AB). The concentration of AB grafted on the surfaces, measured by UV spectroscopy, was $1.22 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. The functional groups such as hydroxy (-OH), amine (-NH₂), carboxylic acid (-COOH), and sulfonic acid (-SO₃H) were introduced on the PU surfaces by substitution reaction of PU-AB with the functional groups and the concentration of functional groups introduced were in the range of $0.53\text{--}0.56 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. The chemical properties of the surfaces of functional group containing PUs were examined by attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FT-IR) and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). The water contact angles of the surface-modified PU films were measured by a contact angle goniometer and the results showed that the hydrophilicity of PU-AB was increased by the introduction of functional groups.

Keywords: polyurethane, 1-acryloyl benzotriazole, oxygen plasma glow discharge, functional group.

서 론

Segmented polyetherurethane은 우수한 기계적 성질¹ 뿐만 아니라 비교적 양호한 혈액적합성을² 지니고 있다. 그러나 폴리우레탄을 도뇨관 또는 인공심장용 재료로 사용하고자 할 경우 더욱 우수한 항혈전성이 요구되고 있다. 따라서 폴리우레탄에 헤파린을 고정화하여 높은 항혈전성을 얻고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.³⁻⁵ Barbucci 등은⁶ 폴리우레탄에 폴리아미도아민을 그래프트시켜 헤파린을 이온결합시킴으로써 항혈전성을 갖는 고분자를 연구하였고, Rembaum 등은⁷ 측쇄에 디메틸에틸아민을 갖는 사슬연장제를 사용하여 폴리우레탄을 합성하고 4차화하여 폴리우레탄-헤파린 착물을 합성하였다. Ito 등은^{8,9} 측쇄에 4급아미노기 또는 카르복시기를 갖는 폴리우레탄에 헤파린을 이온결합시켜 항혈전성 폴리우레탄을 합성하였다. 이러한 폴리우레탄은 표면처리에 의해 이온을 떨 수는 있으나 폴리우레탄의 전반적인 기계적특성은 다소 낮아진다. 따라서 기계적특성은 거의 손상시키지 않고 폴리우레탄표면에 헤파린을 도입하는 연구가 진행되었다. 즉, Han 등은¹⁰ Pellethane sheet의 표면에 hexamethylene diisocyanate를 반응시키고 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 결합시킨 후 헤파린을 고정화함으로써 우수한 항혈전성을 갖는 폴리우레탄을 합성하였다. Kim 등은¹¹ 표면의 반응활성점을 증가시키기 위해 폴리우레탄에 폴리에틸렌아민을 그래프트시킨 후 PEO를 spacer로 사용하여 헤파린을 고정화하였다. 또한 Kang 등은¹² 폴리우레탄 필름을 산소플라즈마로 처리하여 표면에 활성점을 도입하고 이것을 이용하여 아크릴산을 그래프트시킨 바 있다.¹²

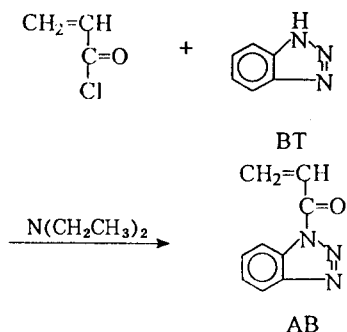
한편 이전의 연구에서는¹³ 화학구조가 매우 단순하며 극성그룹을 갖고 있지 않는 폴리에틸렌을 기질로 선정하여 산소플라즈마방전법에 의해 폴리아크릴산을 그래프트시켰다. 또한 화학반응에 의해 그래프트된 아크릴산 중의 카르복시기를 수산기, 아미노기, 아미드기로 각각 전환하였다. 본 연구에서는 화학적 구조가 다소 복잡하지만 좋은 기계적성질을 나타내므로 인공심장 및 인공혈관계료로 응용되고 있는 폴리우레탄을 기질로 선정하여 막표면을 산소플라즈마 처리하였다. 그후 표면에 생성한 과산화물을 개시제로

이용하였다. 화학관능기를 도입하기 위한 중간체로 이용하기 위해 아크릴로일벤조트리아졸을 그래프트 중합시키고 수용액상에서 그래프트 사슬의 측쇄의 치환반응에 의해 각종 화학 관능기를 도입하였으며 이들의 표면분석을 행하였다.

실 험

시 약. 폴리우레탄의 합성에 사용한 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)는 일본 Wako사의 제품을 사용하였으며, 폴리테트라메틸렌 글리콜 (PTMG)은 Polysciences사의 제품으로 분자량 1000인 것을 사용하였다. 사슬연장제인 에틸렌디아민 (ED)은 Kokusan사의 특급시약을 사용하였으며, 용매인 N,N'-디메틸포름아미드 (DMF)는 감압정제하여 사용하였다. 단량체의 합성에 사용한 벤조트리아졸 (BT), 트리에틸아민은 Janssen사의 제품을 사용하였다. *p*-ter-Butylcatechol, 아크릴로일클로리드는 Tokyo Kasei사 제품을, 그래프트 반응시에 사용한 레독스환원제인 N,N'-디메틸아닐린은 Kanto사의 제품을 사용하였다. 벤젠, 톨루엔, 염화나트륨, 황산나트륨, 구연산, 중탄산나트륨, 구연산나트륨, 수산화칼슘, 염산, 에탄올아민 등은 덕산약품공업(주)의 1급시약을 사용하였으며, 수용성카르보디이미드 (WSC) 및 Triton X-100은 Sigma사 제품을 사용하였다. 4-Aminobutyric acid 및 2-aminoethane sulfonic acid는 Aldrich사 제품을 정제없이 사용하였다.

1-Acryloyl Benzotriazole (AB)의 합성. 벤젠 150 mL (1.7 mol)와 트리에틸아민 16 mL (0.115 mol)의 혼합용액에 BT 12.5 g (0.105 mol)을 용해시켜 빙욕상의 삼구플라스크에 넣어서 교반하였다. 아크릴로일클로리드 8.5 mL (0.105 mol)를 톨루엔 53 mL (0.5 mol)로 희석시킨 후 2시간에 걸쳐서 서서히 삼구플라스크에 적하시켰다. 반응 후 반응물의 온도를 상온으로 서서히 올리고 여과한 후 여과액을 차가운 증류수와 NaCl 포화수용액으로 여러번 추출하여 미반응물과 트리에틸아민을 제거하고 Na₂SO₄를 사용하여 수분을 제거하였다. 중합금지제인 *p*-ter-butylcatechol 0.25 g을 넣고 상온에서 감압증류하여 용매를 제거한 후 헵탄으로 2차에 걸쳐 재결정하

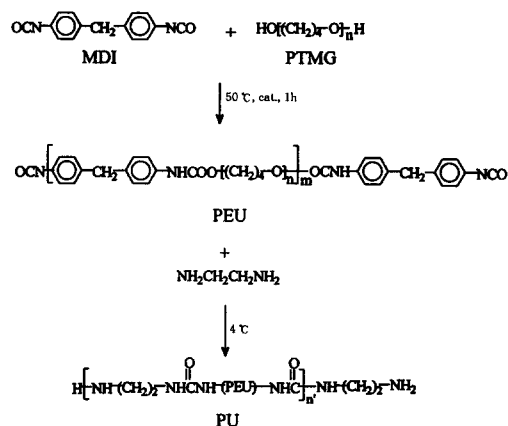


Scheme 1. Synthesis of 1-acryloyl benzotriazole.

여 AB를 합성하였다(Scheme 1). 합성한 AB는 데시케이터에서 3일간 건조하였다.

폴리우레탄 (PU)의 합성.¹² MDI/PTMG의 몰비를 1.5/1로 하여 질소기류하에 삼구 플라스크에서 반응시켰다. 먼저 PTMG 20 g (0.02 mol)을 DMF 50 mL와 함께 삼구 플라스크에 넣어 상온에서 녹이고 MDI 7.51 g (0.03 mol)을 넣고 완전히 용해시켰다. 그 후 반응기의 온도를 50 °C로 올리고 촉매인 di-n-butyltin dilaurate 0.01 mL (15.84 mol)를 넣고 1시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 제조하였다. 그 후 얼음물로 반응기를 냉각시키고 에틸렌디아민 1.2 mL를 DMF 10 mL로 희석시킨 후 서서히 적하하였다. 에틸렌디아민이 첨가됨에 따라 분자량이 급격히 증가하기 때문에 DMF를 함께 넣어주는 작업을 반복하면서 점도의 증가가 없을 때 사슬연장 반응을 종결하였다(Scheme 2). 반응종결 후 온도를 실온으로 올리고 증류수에 침전시켜 여과한 후 다시 증류수로 세척하고, MeOH로 수차례 세척한 후 48시간 이상 진공건조시켰다. 한편 필름을 제조하기 위해 DMF에 폴리우레탄을 10 wt%로 녹여 고분자용액을 만들었다. 유리판(6 × 6 cm²)위에 이 용액을 유연시킨 후 적외선 램프하(40 °C)에서 48시간 동안 용매를 서서히 증발시켰다. 핀셋으로 필름을 유리판으로부터 분리시킨 후 상온에서 48시간 진공건조하여 용매를 제거하였다.

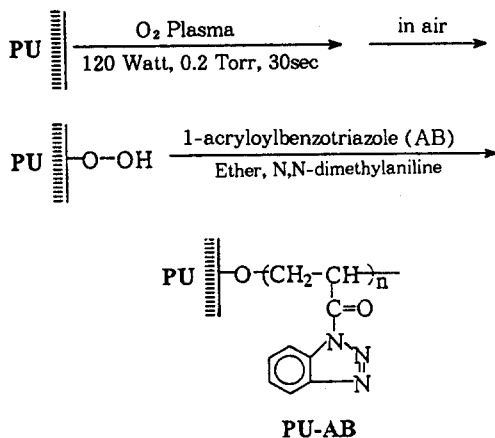
산소플라즈마 처리 및 단량체의 그래프트. 본 연구에서 사용한 저온 플라즈마 발생장치는 반응기, matching network, 진공계, 가스유량 조절부 등으로 구성되어 있으며 이전의 연구에서 상세히 보고한 바 있다.¹⁴ 폴리우레탄필름을 lower electrode plate



Scheme 2. Synthesis of polyetherurethaneurea (PU).

위에 놓고 rotary pump를 이용하여 chamber속을 일정압력(약 0.07 Torr)이 걸린 진공상태로 만든다. 그 후 gas reservoir로부터 일정량의 산소를 일정 속도로 chamber속으로 넣어줌으로써 압력을 0.2 Torr로 조절하였다. 이후 RF generator로부터 radio frequency를 발생시켜 30초간 산소플라즈마 방전을 행하였다. 그 후 산소가스의 공급을 중단하고 탈기한 후 아르곤으로 다시 purging하여 필름을 꺼내었다. 산소플라즈마 처리한 PU 필름은 데시케이터 속에서 보관하여 두었다가 표면 그래프트중합에 이용하였다. 표면 그래프트중합은 Scheme 3과 같이 실시하였다. 정제한 에틸에테르 20.45 mL에 2 g의 AB를 녹인 후 레독스계 환원제인 N,N-디메틸아닐린 20 μL를 첨가하여 잘 섞은 후 중합앰플관에 넣었다. 산소플라즈마 처리한 PU 필름을 단량체 용액에 담근 후 밀봉하여 40 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 필름을 꺼내어 벤젠에 여러번 담구어 미반응의 단량체 및 단독중합체를 대부분 제거하였다. 또한 미제거된 단량체 및 단독중합체를 씻어내기 위해 Triton X-100 0.1 mL를 넣은 증류수 200 mL에 필름을 넣고 5분 동안 초음파처리하였다. 그 후 필름을 증류수에 담구어 다시 5분간 초음파처리하여 Triton X-100을 제거하였다. 초음파처리한 PU 필름은 실온에서 24시간 진공건조시켰다.

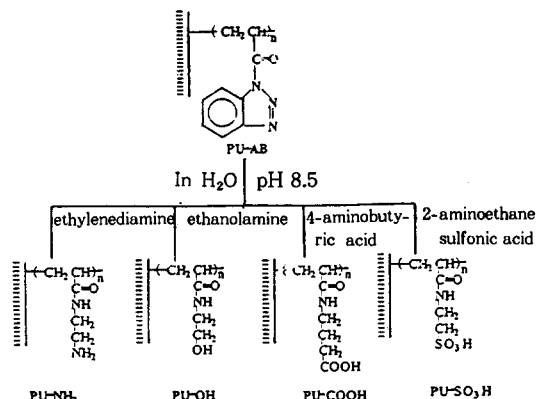
화확관능기의 도입. 플라즈마중합에 의해 도입된



Scheme 3. Graft polymerization of 1-acryloylbenzotriazole on the surface of oxygen plasma-treated PU-films.

AB를 정량하기 위해 표면개질한 PU-AB필름을 알칼리처리한 후 떨어져나온 벤조트리아졸 (BT)을 UV법으로 정량하였다. 4 N NaOH 수용액과 메탄올을 동량으로 섞은 혼합용액에 PU-AB 필름을 담그고 3시간 동안 비누화반응을 행한 후 필름을 꺼내어 수차례 초순수액으로 세척하였다. 그후 용액을 모두 합하여 회전증발에 의해 알콜 및 물을 제거하였으며 에틸에테르 20 mL을 이용하여 BT를 추출하였다. 추출액의 275 nm에서의 흡광도를 측정하여 미리 작성해 놓은 검정곡선으로부터 BT의 농도를 결정하였다.¹⁵

한편 PU-AB 표면의 화학관능기 도입은 다음과 같이 하였다(Scheme 4). 초순수액에 NaHCO_3 를 적당량 녹여 pH 8.5로 맞춘 후 그 용액 100 mL에 에탄올아민, 4-aminobutyric acid, 2-aminoethane sulfonic acid, ethylene diamine을 0.01 mol씩 넣어 잘 혼합하였다. 이 혼합액에 PU-AB 필름($5 \times 5 \text{ cm}^2$)을 넣고 상온에서 24시간 방치하여 치환반응을 행하였다. 반응후 Triton X-100 0.1 mL를 넣은 증류수 200 mL에 필름을 넣고 5분 동안 초음파처리를 행하였다. 그 후 필름을 다시 증류수에 담그어 5분동안 초음파처리를 행하여 Triton X-100을 제거하였다. 또한 4-aminobutyric acid 및 2-aminoethane sulfonic acid를 치환반응한 필름은 pH 5.0의 phosphate buffered saline (PBS) 완충용액으로 다시 한번 세척하였다. 초음파처리를 행한 PU 필름은 진



Scheme 4. Introduction of functional groups on PU surfaces by substitution reaction.

공오븐에 넣어 상온에서 24시간 이상 건조시켰다. 치환반응한 폴리우레탄은 측쇄말단의 화학관능기의 종류에 따라 Scheme 4에서 나타내는 바와 같이 PU- NH_2 , PU-OH, PU-COOH 및 PU- SO_3H 로 약칭하였다. 도입된 화학관능기의 농도는 치환반응에 의해 떨어져나온 BT를 에테르로 추출하여 275 nm에서의 자외선흡광도를 측정하고 미리 작성해 놓은 검정곡선으로부터 농도계산을 하였다.

표면분석. 치환반응한 폴리우레탄필름의 표면을 분석하기 위해 ATR-FT-IR (Midak FT-IR, ZnSe crystal) 및 electron spectroscopy for chemical analysis (ESCALAB MK II, V. G. Scientific Co., East Grinstead, UK)를 사용하였다.

접촉각측정. 필름표면 위에 micro syringe를 이용하여 작은물방울을 부착시킨 후 막표면과 물방울이 이루는 접촉각을 contact angle goniometer (Model 100-1, Rame-Hart, Inc., USA)를 사용하여 측정하였다. 각 시료마다 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서 5번이상 위치를 바꾸어서 측정하고 그 평균값을 물의 접촉각으로 사용하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성. Fig. 1에는 아크릴로일클로리드와 BT를 반응시켜 합성한 AB의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 1618 cm^{-1} 에서 C=C 신축진동에 기인하는 흡수피크가 나타났고 1365 cm^{-1} 에서 C-N신축

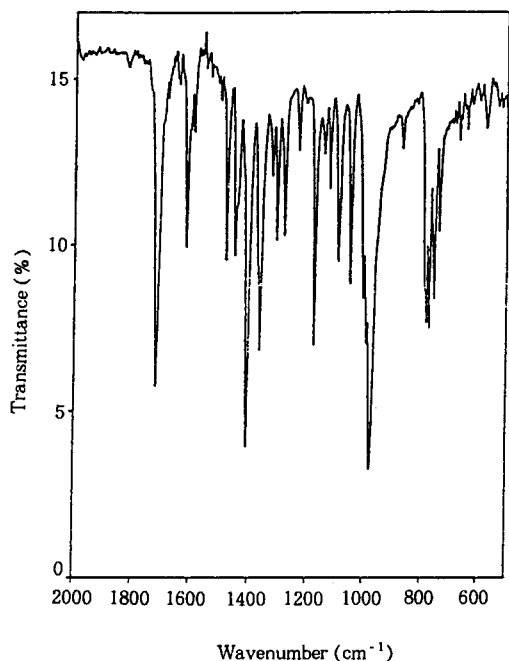


Figure 1. FT-IR spectrum of 1-acryloyl benzotriazole by KBr disk.

진동에 기인하는 피크가 나타난 것으로부터 단량체가 합성되었음을 알 수 있었다. 또한 AB에 대한 시차주사열량측정(DSC)을 한 결과 67.8 °C의 녹는점을 나타내어 Ferruti 등이¹⁶ 보고한 67-68 °C와 잘 일치하였다.

표면 그래프트중합. 고분자 표면을 가스플라즈마에 노출시킨 후 공기와 접촉시키게 되면 과산화물이 생성된다. 이때 생성한 과산화물의 정도는 가스의 종류, 고분자 기질의 성질, 플라즈마 반응기의 형태, 플라즈마 방전의 조건 등에 의해 달라진다.¹⁷ Ikada 등은¹⁸ 폴리에틸렌필름에 아르곤플라즈마를 조사했을 때 조사시간에 따라 생성하는 과산화물의 농도가 달라진다고 보고하였다. 본 연구자들은¹² 이전의 연구에서 산소플라즈마 방전의 조건에 따라 폴리우레탄 표면에 형성하는 과산화물의 농도가 달라진다는 것을 보고하였다. 그 결과 120 W의 출력에서 0.2 Torr의 압력을 유지하여 30초간 처리하였을 때 가장 많은 과산화물이 생성됨을 알았다. 따라서 본 연구에서는 120 W와 0.2 Torr에서 30초간 산소플라즈마를 조사하였다.

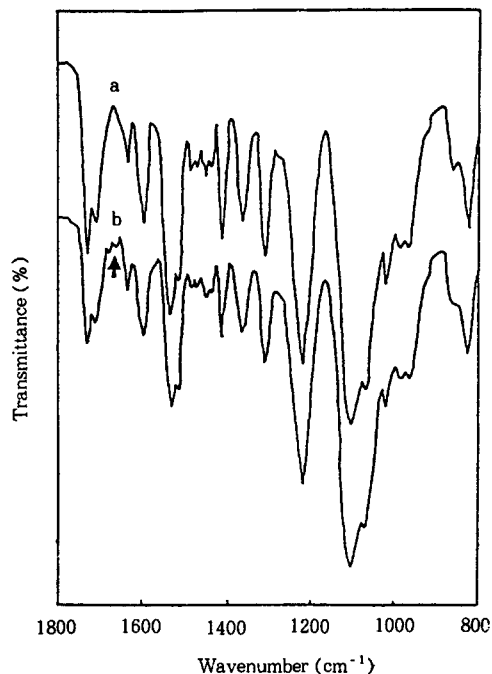


Figure 2. ATR-FT-IR spectra of PU (a) and PU-AB (b).

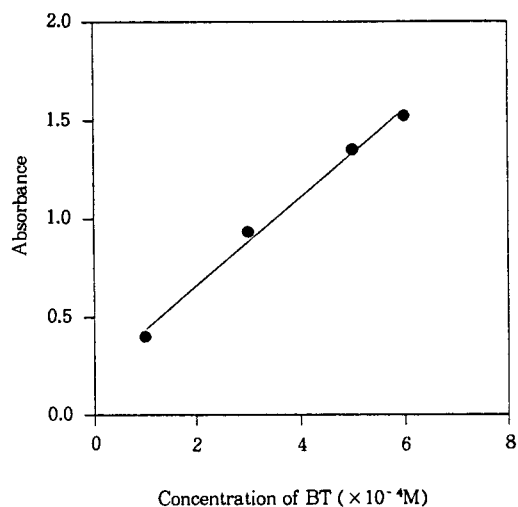


Figure 3. UV absorbance of benzotriazole (BT) in diethylether at 275 nm as a function of concentration.

Fig. 2에는 산소플라즈마 처리한 PU필름에 AB를 그래프트 중합시켜 얻은 PU-AB의 IR스펙트럼을 나타내었다. 1658 cm⁻¹에서 AB의 tertiary amide

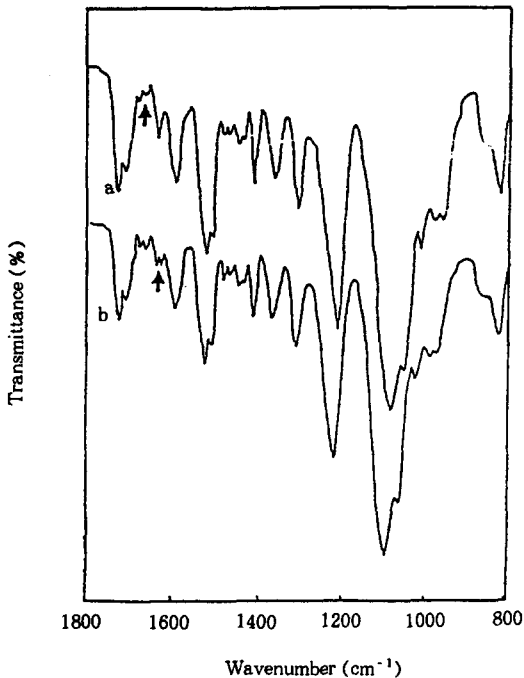


Figure 4. ATR-FT-IR spectra of PU-AB (a) and PU-COOH (b).

(-CON<)에 기인하는 카르보닐흡수가 새롭게 나타나는 것으로부터 그래프트중합이 진행되었음을 알 수 있다. Fig. 3에는 벤조트리아졸의 농도를 달리하여 275 nm에서의 흡광도를 측정한 결과를 나타내고 있다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와같이 BT의 농도와 흡광도는 일정한 비례관계를 나타내었다. 그래프트된 AB의 농도를 알아보기 위해 수산화나트륨을 이용한 강알카리로 PU-AB 필름의 그래프트사슬을 가수분해 하였다. 가수분해에 의해 떨어져 나온 BT는 에틸 에테르로 추출하여 275 nm에서의 흡광도를 측정하고 검정곡선으로부터 농도를 계산한 결과 1.22 mol/cm²이었다.

화학관능기의 도입. 폴리우레탄 표면에 그래프트된 폴리아크릴로일 벤조트리아졸은 benzotriazolide (-C(O)-N=N-) 결합을 갖고 있으며 이결합은 염기에 의해 친핵공격을 받아 쉽게 가수분해되는 것으로 알려져 있다.¹⁶ 본 연구에서는 한쪽에는 1급아미노기를 갖고 있으면서 다른 한쪽에는 -COOH, -OH, -NH₂, -SO₃H 기를 가지고 있는 화합물을 선정하여 실온하

Table 1. Concentration of Acryloylbenzotriazole and Functional Groups Grafted on the Surface of PU Films^a

Substrates	Concentration of Functional Groups (μmol/cm ²)				
	AB	-COOH	-NH ₂	-OH	-SO ₃ H
PU-AB	1.22				
PU-COOH		0.55			
PU-NH ₂			0.56		
PU-OH				0.53	
PU-SO ₃ H					0.54

^a Sample films were treated with 4N NaOH/MeOH or amine compound as substituting agent. Benzotriazole released was then extracted by diethylether and the absorbance of extracted solution at 272nm was measured by UV spectrophotometer.

의 수용액상에서 치환반응을 행하여 화학관능기를 도입하고자 하였다. Fig. 4에는 치환반응에 의해 얻어진 PU-COOH의 ATR-FT-IR스펙트럼을 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 PU-COOH에서는 아미드결합(-CONH-)의 카르보닐에 기인하는 흡수피크가 1639 cm⁻¹에서 나타났다. 그러나 -COOH의 흡수피크는 PU에 존재하는 우레탄 (-NHCOO-)의 흡수피크와 중복되어 명확히 알 수는 없었다. PU-AB와 아민화합물과의 치환반응이 진행하게 되면 벤조트리아졸 (BT)이 떨어져 나오게 된다. 이때 떨어져 나온 BT를 디에틸에테르로 추출하여 UV스펙트럼을 측정하고 Fig. 3의 검정곡선으로부터 농도를 계산하여 Table 1에 나타내었다. PU-AB 필름을 강알카리로 가수분해하여 떨어져 나온 BT를 UV법으로 정량한 결과 1.22 mol/cm²의 농도를 나타내었다. 한편 도입된 각종 화학관능기의 농도는 PU-AB 필름과 치환반응하여 떨어져 나온 BT를 정량한 결과 기질의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 0.53-0.56 mol/cm²를 나타내었다. 이것은 그래프트된 AB의 43-46%가 화학관능기에 의해 치환되어졌음을 의미한다. 화학관능기의 도입을 높이기 위해 1차 치환반응이 끝난 PU-AB를 재차 아민화합물과 치환반응하였으나 치환율은 거의 변화하지 않았다.

Fig. 5에는 PU-AB, PU-NH₂, PU-COOH의 ESCA survey scan spectra를 나타내었다. 532 eV에서 O-1s, 401 eV에서 N-1s, 285 eV에서 C-1s에 기인하는 피크가 각각 나타났다.¹⁹ 이들 스펙트럼으로부터 표면의 원소함량을 계산하여 Table 2

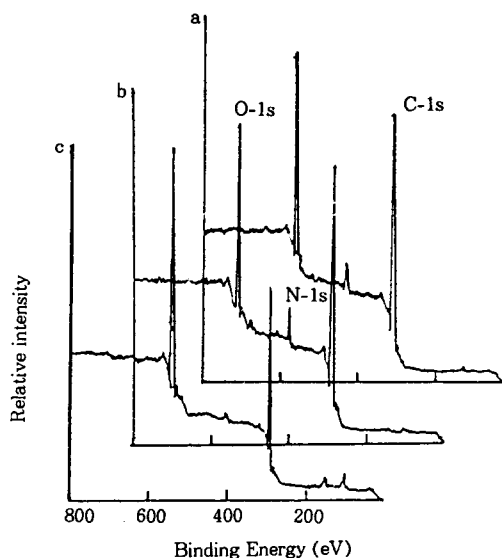


Figure 5. ESCA survey scan spectra of PU-AB (a), PU-NH₂ (b), and PU-COOH (c).

Table 2. Chemical Composition of Functional Group-grafted PUs Calculated from ESCA Survey Scan Spectra

Substrates	Atomic percent (%)			
	C	O	N	S
PU-AB	76.72	18.21	5.07	0.00
PU-COOH	74.72	23.75	1.53	0.00
PU-NH ₂	77.70	18.93	3.36	0.00
PU-OH	72.46	25.69	1.85	0.00
PU-SO ₃ H	74.46	23.39	2.10	0.04

Table 3. Water Contact Angles of Surface-modified Polyurethanes

Substrates	Water contact angle (°) ^a
PU-AB	58 ± 3
PU-COOH	47 ± 2
PU-NH ₂	33 ± 3
PU-OH	33 ± 4
PU-SO ₃ H	37 ± 3

^a Measured by sessile droplet method.

에 나타내었다. PU-AB의 질소함량은 5.07%인데 비해 PU-COOH 및 PU-OH는 각각 1.53과 1.85를 나타내어 질소함량이 많이 감소하였다. 그러나 PU-

NH₂는 질소함량이 3.36%로 그 감소폭이 비교적 작았다. 이것은 치환반응에 이용된 에틸렌디아민 자신이 질소를 많이 함유하고 있기 때문이다. 한편 PU-SO₃H는 0.04%의 S함량을 나타내어 정성적으로 치환반응이 진행되었음을 알 수 있었다.

화학관능기를 도입한 폴리우레탄필름의 적심성을 알아보기 위해 물점측각을 측정하여 Table 3에 나타내었다. PU-AB는 58°를 나타내었으나 치환반응을 함에 따라 PU-COOH는 47°를 나타내었고 PU-NH₂, PU-OH, PU-SO₃H는 33-37°를 나타내어 표면이 친수성으로 바뀌었음을 알 수 있었다.

결 론

플라즈마 글로우 방전법을 이용하여 폴리우레탄필름의 표면을 개질하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소플라즈마 처리에 의해 PU 표면에 과산화물을 생성시키고 이것을 반응개시점으로 하여 1-acryloyl benzotriazole을 그래프트중합시켰으며 그 농도는 1.22 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 이었다.

2. PU 표면에 그래프트된 AB는 상온의 수용액중에서 아민화합물과 치환반응이 가능하였고 수산기, 아민기, 카르복산기, 술폰산기를 0.53-0.56 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 의 농도로 도입할 수 있었다.

3. PU 표면에 도입된 각종 관능기는 ATR-FT-IR 및 ESCA에 의해 아마이드 결합 및 원소함량을 조사함으로써 그 확인이 가능하였다.

4. 화학관능기를 도입한 PU표면은 높은 적심성을 나타냈으며, 단백질이나 다당과 같은 생리활성물질을 고정화하기 위한 기질로서 그 응용이 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 연구비지원 (과제번호 951-1101-048-2)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Wilson, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **16**, 119 (1981).
2. J. W. Boretos, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1851 (1980).
3. R. Barbucci, M. Benvenuti, G. Casini, P. Ferruti, and

- M. Nocentini, *Makromol. Chem.*, **186**, 2291 (1985).
4. D. L. Gardner, W. V. Sharp, K. L. Ewing, and A. F. Finelli, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **15**, 7 (1969).
5. E. W. Merrill, E. W. Salzman, B. J. Lipps, E. R. Gilliland, W. G. Austen, and J. Joison, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **12**, 139 (1966).
6. R. S. Kramer, J. S. Vasco, and A. G. Morrow, *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.*, **53**, 130 (1967).
7. A. Rembaum, S. P. S. Yen, M. Ingram, J. F. Newton, C. L. Hu, W. G. Frasher, and B. H. Barbons, *Biomater., Med. Devices, Artif. Organs*, **1**, 99 (1973).
8. Y. Ito, M. Sisido, and Y. Imanishi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 1017 (1986).
9. Y. Ito, M. Sisido, and Y. Imanishi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 191 (1989).
10. D. K. Han, S. Y. Jeong, and Y. H. Kim, *J. Biomed. Mater. Res., Applied Biomaterials*, **23**, 211 (1989).
11. S. C. Lin, A. Jacobs, and S. W. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 791 (1991).
12. H. H. Byun, I. -K. Kang, H. S. Lim, J. H. Lee, and H. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 186 (1993).
13. H. W. Jung, J. H. Lee, and K. -K. Kang, *Polymer(Korea)*, **19**, 117 (1995).
14. I. -K. Kang, B. K. Kwon, J. H. Lee, and H. B. Lee, *Biomaterials*, **14**, 787 (1993).
15. I. -K. Kang, O. H. Kwon, Y. M. Lee, and Y. K. Sung, *Biomaterials*, **17**, 841 (1996).
16. P. Ferruti, A. Fere, and G. Cottica, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 553 (1974).
17. H. V. Boenig, "Plasma Science and Technology", Munchen, Carl Hanser, 1982.
18. M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804 (1986).
19. D. K. Clark and A. Dilks, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 957 (1979).