

대기압 플라스마에 의한 폴리우레탄 필름의 표면 개질

양인영 · 명성운 · 최호석[†] · 김인호

충남대학교 공과대학 화학공학과

(2005년 8월 30일 접수, 2005년 9월 27일 채택)

Surface Modification of Polyurethane Film Using Atmospheric Pressure Plasma

In-Young Yang, Sung-Woon Myung, Ho-Suk Choi[†], and In-Ho Kim

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,

220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 30, 2005; accepted September 27, 2005)

초록 : 상업용 폴리우레탄(PU) 필름의 표면 개질 목적으로 대기압에서 플라스마를 발생시키기 위한 dielectric barrier discharge(DBD) 구조의 평판형 플라스마 반응기 내에서 이온화된 아르곤 플라스마를 사용하였다. 플라스마 처리 공정변수인 처리 시간, 처리 RF-power, 아르곤 가스 유속을 변화시켜가며 접촉각을 측정하여 젖음성과 표면 자유 에너지 변화를 알아보고, 필름 표면 위에 과산화물을 최대로 도입시키기 위해 플라스마 처리 공정변수를 최적화하였다. 대기압 플라스마 처리 시간 70초, RF-power 120 W, 아르곤 가스유속 6 liter per minute(LPM)에서 가장 높은 젖음성과 표면 자유 에너지 값을 보였고, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) 법을 사용하여 PU 필름의 표면에 생성된 과산화물의 농도를 정량한 결과, 처리 시간 30초, RF-power 80 W, 아르곤 가스유속 6 LPM의 플라스마 처리 조건에서 최대 2.1 nmol/cm²의 과산화물이 생성되었다.

Abstract: Commercial polyurethane film (PU) was modified with Ar plasma ionized in dielectric barrier discharge (DBD) plate-type reactor under atmospheric pressure. We measured the change of the contact angle and the surface free energy with respect to the plasma treatment conditions such as treatment time, RF-power, and Ar gas flow rate. We also optimized the plasma treatment conditions to maximize the surface peroxide concentration. At the plasma treatment time of 70 sec, the power of 120 W and the Ar gas flow rate of 5 liter per minute (LPM), the best wettability and the highest surface free energy were obtained. The 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) method confirmed that the surface peroxide concentration was about 2.1 nmol/cm² at 80 W, 30 sec, 6 LPM.

Keywords: atmospheric pressure plasma, polyurethane film, surface free energy, DPPH method, peroxide.

1. 서론

고분자들은 낮은 밀도, 유연성, 제조의 용이성, 저렴한 가격으로 널리 사용되고 있다. 그러나 일반적인 범용고분자는 기계적 성질, 열적 안정성, 가공성과 같은 벌크 성질은 우수하지만 소수성의 표면 성질로 인해 생체재료, 접착제, 인쇄, 페인트와 같은 실용적 응용분야에 제약을 받는다는 단점이 있다.^{1,4} 폴리우레탄(PU)은 다른 범용고분자에 비해 신축성, 기계적 성질, 생체 적합 및 혈액 적합성이 우수하여 의료용 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나 생체 내에 이식하였을 때, 칼슘화 현상이나 생분해가 일어나기 때문에 PU의 표면 개질을 위한 연구가 많이 진행되어왔다.^{5,6} 이를 극복하기 위해 고분자의 우수한 벌크 성질은 변화시키지 않으면서 부적합한 표면 성질만을 향상시키는 고분자의 표면 개질이 필요하다. 이를 위한 방법으로 습식 처리, 건식 처리 방법의 화염, 방사선, 플라스마, 자외선 등이 있는데 간편하면서도 효율성이 높은 플라스마가 고분자의 표면에 균일하고 많은 활성점을 도입시켜 고분자의 표면 개질에 효과적인 것

로 알려져 플라스마를 응용한 표면 처리가 산업에 많이 응용되고 연구되고 있다.⁷⁻⁹

특히, 대기압 저온 플라스마는 고가의 진공장치 없이 효율적인 플라스마를 대기압 하에서 발생시키기 때문에 비용절감의 효과가 크며, 열린 공간에서 공정이 진행되므로 플라스마가 적용되는 공간의 제약이 없고, 실시간 연속공정이 가능하다는 큰 장점을 가지고 있다. 또한 낮은 온도를 유지하면서 장시간 안정적으로 방전이 이루어질 수 있으며 그 산업적 응용성이 매우 높아 최근 들어 많은 연구가 진행 중이다.¹⁰⁻¹⁶ 이 장치는 소재 내부 성질의 변화를 수반하지 않고 소재의 수 마이크로미터의 표층까지만 처리가 가능하기 때문에 고분자의 벌크 성질은 변화되지 않고 표면 성질만 개질된다. 또한 주입 가스로 다양한 가스 종류가 사용되고 표면 재질에 따라 단독 또는 혼합하여 주입되는데 특히, 아르곤이나 헬륨 같은 불활성 가스가 주로 사용된다. 가스를 주입하면서 전기적 에너지를 가하면 가속된 전자의 충돌에 의하여 주입된 가스가 플라스마 상태로 활성화되는데 이러한 플라스마 상태에서 발생하는 가스의 이온 또는 라디칼이 소재표면에 충돌을 하여 자유라디칼이 생성된다. 이렇게 생성된 라디칼들은 좀 더 안정한 결합을 형성하기 위해 대기 중의 산소나 수분

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

과 결합하게 되는데 이때 고분자의 표면에 과산화물이나 산소 함유 극성 관능기 그룹이 도입된다. 이렇게 플라스마 처리는 소수성을 지닌 고분자의 표면에 물리 화학적인 변화를 유도함으로써 친수화된 표면으로 개질시킬 수 있고¹⁷ 고분자 표면에 젖음성 및 표면 자유 에너지를 증가시켜 서로 상이한 성질을 지닌 고분자 필름과의 접착력을 향상시킬 수 있다. 플라스마 처리의 주요한 결점중의 하나는 플라스마에 의해 개질된 고분자의 물리 화학적 특성이 시간에 의존한다는 점이다. 즉, 플라스마 처리에 의해 표면에 도입된 극성 관능기의 양은 대기 중의 노출시간에 따라 점차적으로 변하게 되어 플라스마 처리 전의 상태로 회복하려는 경향을 보이게 된다. 이러한 시간 의존적인 플라스마 처리 효과를 극복하기 위한 방법들 중의 하나가 플라스마 유도 그래프트 공중합(plasma-induced graft copolymerization)이다.¹⁸ 이 방법은 플라스마 처리에 의해 생성된 고분자 표면 위의 라디칼들을 개시제로 이용하여 고분자 표면 위에 다양한 친수성 그룹을 가진 비닐 단량체를 그래프트하는 표면 개질 방법으로, 이를 통해 고분자의 표면에 기능성 관능기를 도입할 수 있다.

본 연구에서는 대기압 플라스마를 이용하여 PU 필름의 표면을 개질하였다. 플라스마에 의해 표면 개질된 PU 필름은 5분 동안 대기 중에 노출시킨 후, 접촉각을 측정하였다. 일반적으로 접촉각의 감소는 젖음성의 증가와 표면에너지의 증가를 가져와 접착력의 향상을 가져다준다.¹⁹ 따라서 플라스마 처리 변수인 처리 시간, 처리 RF-power, 아르곤 가스 유속에 따른 접촉각을 측정하였고 이 방법을 이용하여 표면 자유 에너지를 계산하였다. 또한 필름 표면 위에 과산화물을 충분히 도입시키기 위해 플라스마 처리 변수를 최적화하였다. 이는 플라스마 유도 그래프트 공중합을 하기 위한 전처리 공정으로 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) 법을 사용하여 PU 필름의 표면에 생성된 과산화물의 농도를 정량하였고 관능기를 그래프팅하기 위한 플라스마의 최적조건을 알아보았다.

2. 실험

2.1 실험 재료

PU 필름은 상업용 시트형(진흥우레탄(주))이며 대기압 플라스마 처리를 위한 기질로 사용되었다. 사용된 아르곤 가스는 고순도(99.9999%)이고, 과산화물 농도의 정량을 위한 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)은 Aldrich에서 구입하였다. 벤젠과 에틸알코올(99.8%)은 Duksan Chemical Co.에서 구입하였다.

2.2 실험 장치

본 실험에서 사용된 장치는 대기압 플라스마 장치로서 Figure 1에 도시하였다. 200 mm 길이의 전극 및 1 mm 두께의 유전체를 이용하여 헤드를 제작하였다. 대기압 플라스마 반응기는 30~300 W의 낮은 전력을 갖는 13.56 MHz의 radio frequency(RF) 전원으로 플라스마를 발생시키는 저온 DBD 평판형 장치((주)창조엔지니어링)이다. DBD 방전은 양 전극 사이에 절연물질을 한 개 혹은 두 개의 유전체를 끼워 넣은 것으로 대기압에서 발생하기 쉬운 arc 방전을 제어한다. 아르곤 가스만으로 쉽게 플라스마를 발생시킬 수 있으며 시편홀더와 글로우 방전 사이의 높이 조절이 가능하고 처리 시간, 시료 홀더 유동 거리 및 속도 조절이 용이하다. 대기압 플라스마 처리 후 필름 표면 위에 생성된 과산화물 농도를 측정하기 위한 흡광도는 UV/Visible Spectrophotometer(Ultaspec 3000, Pharmacia Biotech, USA)를 사용하였다.

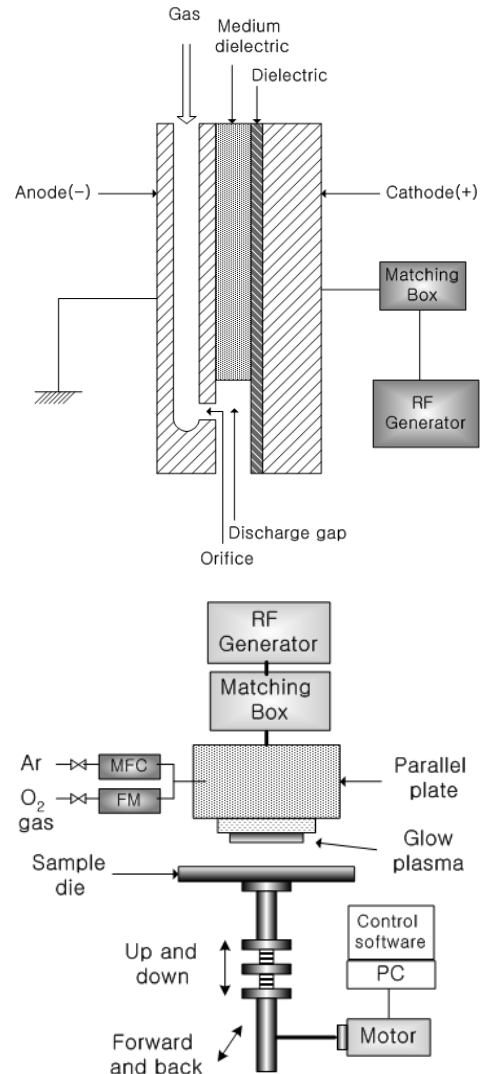


Figure 1. Schematic diagram of dielectric barrier discharge (DBD) structure and atmospheric pressure plasma equipment.

2.3 대기압 플라스마 처리

2×2 cm 크기로 자른 PU 필름을 2차 증류수와 에틸알코올에 각각 20분 동안 초음파 세척기에서 세척을 하였다. 대기압 플라스마 처리 전 시료 표면의 오염물질을 제거하기 위해 세척 온도 및 세척 시간 조절이 가능한 ultrasonic cleaner(BRANSON)를 사용하였다. 그 후 필름에 남아있는 세척액을 제거하기 위해 진공 데시케이터 안에서 증발시키고 건조된 PU 필름은 대기 중의 산소나 수분과의 차단을 위해 진공데시케이터 안에 보관하였다. 플라스마 처리를 위해 PU 필름을 sample die에 올려놓은 후 글로우 방전의 하단부에 위치하도록 고정시킨다. 그리고 구동 시스템 장치와 연결된 personal computer(PC)의 control software에서 처리 시간, 처리 범위, 그리고 처리 속도를 정해 주고 아르곤 가스를 흘려주면서 RF-generator를 작동시켜 처리하고자 하는 RF-power를 인가하여 플라스마를 발생시킨다. 본 연구에서는 플라스마 처리 시간(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 s), RF-power(60, 80, 100, 120, 140, 160 W) 그리고 아르곤 가스 유속(3, 4, 5, 6, 7 LPM)을 변화시켜 플라스마 처리 조건을 최적화하였다. 플라스마 처리 후

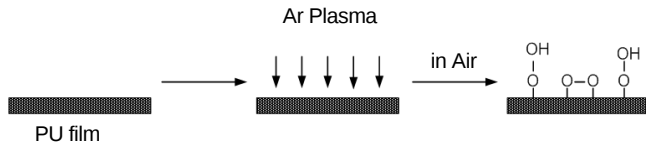


Figure 2. Schematic representation of Ar plasma treatment.

접촉각을 측정하기까지의 대기 중 노출 시간은 5분으로 고정하였다. Figure 2는 PU 필름의 플라스마 처리에 의한 표면 처리 단계의 개략도를 나타낸다.

2.4 접촉각 측정과 이를 통한 표면 자유 에너지 계산

Drop shape analyzer(DSA100, Krüss, Germany)를 이용하여 플라스마 처리 전 후 PU 필름의 접촉각을 측정하였다. 이것은 PU 필름 표면의 소수성에서 친수성으로의 변화를 확인하기 위한 것으로, 플라스마 처리 후의 필름 표면에 과산화물이나 산소 함유 극성 관능기 그룹의 도입을 확인하기 위한 것이다. PU 필름에 마이크로 실린지로 3 μL probe 방울을 떨어뜨리고 그 때 필름의 표면과 물방울이 이루는 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정을 위한 probe liquid는 극성 물질로는 2차 증류수를 사용하였고, 비극성 물질로는 α -bromonaphthalene을 사용하였다. 각 시료 당 7번씩 측정하여 그 평균값을 구하였으며, 이를 이용하여 처리된 필름의 표면 자유 에너지를 구하였다. 표면 자유 에너지 계산을 위해 Fowkes의 식을 일반적인 형태로 확장시킨 Owens-Wendt-geometric mean equation(OW method)을 사용하였다. 고체의 표면 자유 에너지(γ_s)는 분산항(γ_s^d)과 극성항(γ_s^p)의 합으로 표현된다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

그리고 다음 관계식이 사용된다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2[(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0.5}] \quad (2)$$

여기서 γ_{SL} 은 고체 표면과 probe liquid 사이의 계면에 관련된 에너지이다. 그리고 γ_L 은 액체의 표면 자유 에너지이고 γ_L^d 과 γ_L^p 은 액체의 표면 자유 에너지에 대한 분산 기여도와 극성 기여도를 나타낸다. 식 (1)과 (2)를 Young equation

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

과 결합하면 식 (4)가 얻어진다.

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0.5} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0.5} \quad (4)$$

여기서 θ 는 probe liquid와 필름 표면 사이에 형성된 접촉각이다. 식 (4)에서 두 개의 미지 값(γ_s^d 과 γ_s^p)은 이미 알려진 값 γ_L^d , γ_L^p , 그리고 probe liquid와 필름 표면에 형성된 접촉각 θ 에 의해 구해진다. 즉 다음과 같은 방정식이 얻어진다.

$$(\gamma_s^d)^{0.5} + \omega_1 (\gamma_s^p)^{0.5} = \omega_2 (1 + \cos \theta_1) \quad (5)$$

$$(\gamma_s^d)^{0.5} + \omega_3 (\gamma_s^p)^{0.5} = \omega_4 (1 + \cos \theta_2) \quad (6)$$

Table 1. Surface Free Energy (γ_L), Dispersion (γ_L^d), Polar (γ_L^p) Components and ω_{1-4} Coefficients for the Probe Liquids

Liquid	γ_L mJ/m ²	γ_L^d mJ/m ²	γ_L^p mJ/m ²	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
Water	72.8	21.8	51.0				
α -bromonaphthalene	44.4	44.4	0.0				
Water and α -bromonaphthalene				1.53	7.80	0.00	3.33

여기서 $n=1-4$ 의 값을 갖는 ω_n 은 사용된 probe liquid의 특성에 의존하는 상수 값이다. 그리고 θ_1 과 θ_2 는 사용된 probe liquid로부터 얻어진 접촉각이다. 식 (5)와 식 (6)을 연립하여 계산하면 분산항(γ_s^d)과 극성항(γ_s^p)이 얻어지고 이 값들을 식 (1)에 대입함으로써 필름의 표면 자유 에너지(γ_s)를 구할 수 있다. 접촉각 측정을 위해 사용된 probe liquid의 이미 알려진 값들을 Table 1에 나타내었다.

2.5 대기압 플라스마 처리에 의한 표면 과산화물의 정량

대기압 플라스마로 처리하여 라디칼이 도입된 PU 필름을 대기 중에 5분 동안 노출시키면 라디칼이 공기 중의 수분이나 산소와 반응하여 과산화물이 형성된다. 이렇게 도입된 과산화물이 열분해되어 plasma induced graft polymerization의 개시역할을 하기 때문에 과산화물의 최대 농도가 생성되는 플라스마 처리의 최적 조건을 찾는 것이 중요하다. PU 필름 표면의 과산화물 농도를 구하기 위해서 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH) 법을 사용하였다.^{20,23} 우선, 0.1 mmol/L DPPH-벤젠 용액을 만들고 잔류 산소를 제거하기 위하여 질소가스로 퍼지시킨다. 그리고 플라스마 처리된 PU 필름을 대기 중에 노출시킨 후 4 mL의 DPPH-벤젠 용액 넣고 70 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 incubation시켰다.¹¹ Incubation 시간과 과산화물 정량은 dilution하여 제조한 DPPH-벤젠 용액들의 520 nm에서 흡광도를 측정한 calibration curve를 참고하였다. DPPH는 분자 내에 1개의 라디칼을 가지고 있어 표면에 존재하는 과산화물의 열분해에 의해 생성된 라디칼과 결합하게 된다. 벤젠용액에서 DPPH는 520 nm에서 최대 흡광도를 나타내지만 PU 필름 표면에 생성된 라디칼과 결합하게 되면 520 nm에서의 흡광도는 감소한다. 따라서 520 nm에서의 흡광도 감소로부터 필름 표면에 존재하는 과산화물의 양을 정량하였다.^{20,21}

3. 결과 및 토론

3.1 대기압 플라스마 처리 조건에 따른 표면 친수화 효과

플라스마 처리 시간에 따른 접촉각 및 표면 자유 에너지 변화를 Figure 3에 나타내었다. 플라스마 처리 RF-power는 100 W, 아르곤 가스유속은 5 LPM, 대기 중 노출시간은 5분으로 고정시킨 채, 처리 시간을 0~80초까지 10초 간격으로 증가시키면서 접촉각 및 표면 자유 에너지 변화를 측정하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 플라스마 처리 시간이 증가함에 따라 접촉각이 감소하고 표면 자유 에너지는 증가하는 경향을 보인다. 플라스마 처리 시간이 70초에서 물과 α -bromonaphthalene의 접촉각이 가장 낮은 값을 보였고, 표면 자유 에너지는 가장 높은 값을 보였다. 아르곤 플라스마 처리된 표면은 대기 중의 산소와 반응하여 표면에 산소 함량이 증가하게 된다. 산소 함량(O/C ratio by XPS)이 플라스마 처리 시간이 증가함에 따라 증가하게 되고 나중에는 level-off 되거나,²⁴ 장시간 처리 시 플라스마 열에 의한 온도 상승과 표면 반응이 과도하게 일어남으로 인한 분해

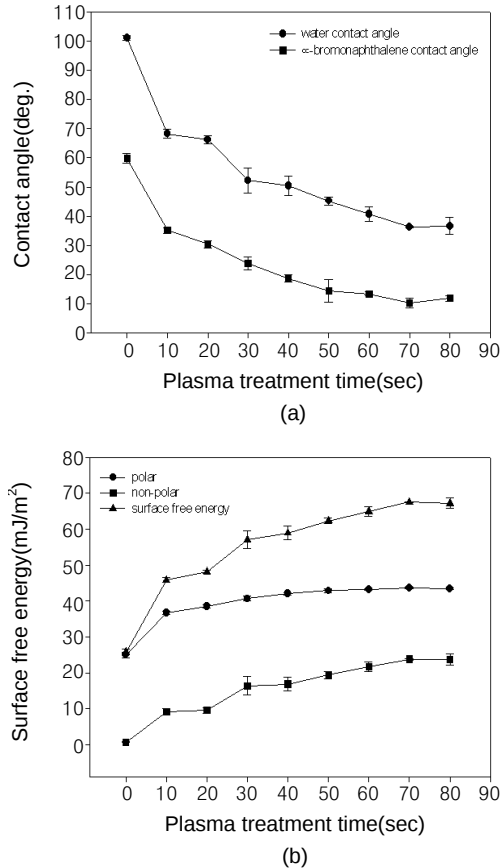


Figure 3. (a) Change of the contact angle with respect to plasma treatment time; (b) Change of the surface free energy with respect to plasma treatment time (plasma power : 100 W, Ar gas flow rate : 5 LPM, aging time : 5 min).

현상이 발생되어 접촉각이 증가한다.²⁵

플라즈마 처리 RF-power에 따른 접촉각 및 표면 자유 에너지의 변화를 Figure 4에 나타내었다. RF-power를 제외한 다른 처리 조건들은 고정시킨 채, 60~160 W까지 RF-power를 증가시키면서 접촉각 및 표면 자유 에너지 변화를 측정하였다. Figure 4에서 보는 바와 같이 두 probe liquid의 접촉각은 120 W일 때까지 감소하다가 그 이상의 RF-power에서는 물의 접촉각은 약간 증가하고 α -bromonaphthalene의 접촉각은 거의 일정함을 보인다. 120 W의 RF-power에 대한 접촉각은 가장 낮은 값을 보였고, 표면 자유 에너지는 가장 높은 값을 나타낸다. RF-power의 증가는 표면 반응을 일으킬 수 있는 활성종의 kinetic energy의 증가를 가져와 표면과 충돌하는 probability를 높이기 때문에 그에 따른 critical power input에 해당하는 충분한 RF-power가 필요하다. RF-power 대한 표면의 친수성 효과는 인가전압이 증가함에 따라 접촉각이 낮아지는 경향을 나타내지만,²⁶ ablation이 더 우세해지는 RF-power에서는 표면에 생성된 산소 함유 화학종인 C=O나 COO가 소실되어 친수성이 소수성으로 변환된다.^{27,28}

플라즈마 처리 아르곤 가스 유속에서 다른 접촉각 및 표면 자유 에너지의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 아르곤 가스 유속을 제외한 다른 처리조건들은 고정시킨 채, 3~7 LPM까지를 아르곤 가스 유속을 증가시키면서 접촉각 및 표면 자유 에너지 변화를 측정하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이 물의 접촉각은 6 LPM일 때까지 감소하

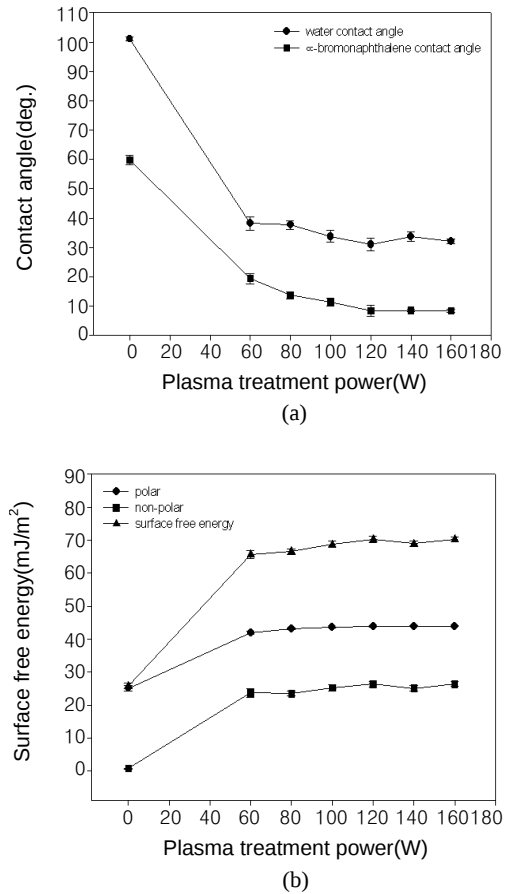


Figure 4. (a) Change of the contact angle with respect to plasma power; (b) Change of the surface free energy with respect to plasma power (plasma treatment time : 70 sec, Ar gas flow rate : 5 LPM, aging time : 5 min).

다가 그 이상의 아르곤 가스 유속에서는 거의 일정함을 보이고, α -bromonaphthalene의 접촉각은 거의 일정함을 보인다. 따라서 6 LPM의 아르곤 가스 유속에 대한 접촉각은 가장 낮은 값을 보였고, 표면 자유 에너지는 가장 높은 값을 보였다. 동일한 처리 시간과 RF-power에서 유량의 차이는 표면과 접촉하는 ion flux의 차이를 의미하므로 낮은 유량에서 보다 높은 유량에서 충분한 RF-power가 인가되었을 경우 더 많은 활성입자들의 충돌로 addition/abstraction 표면 반응을 일으킬 수 있는 가능성이 늘어나므로 표면에 라디칼이 증가되어 친수성이 향상된다.

대기압 플라즈마 처리 전후 접촉각 및 표면 자유 에너지의 변화를 Table 2에 비교하여 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 플라즈마에 의해 처리된 PU 필름은 처리 전에 비해 젖음성과 표면 자유 에너지가 증가함을 볼 수 있는데 이것은 PU 필름 표면에 과산화물이나 산소 함유 극성 관능기 그룹이 도입되어 표면이 친수화되었기 때문에 나타나는 현상이다. 또한, PU 필름은 플라즈마 처리에 의해 극성 기여도와 비극성 기여도가 모두 증가하였다. 플라즈마가 표면의 분자들과 작용하면 표면이 활성화되거나, 표면 분자의 깎아냄(ablation), 표면 분자 화학구조 재배치 등의 현상이 일어난다. 표면 분자 화학구조 재배치의 경우 표면에 극성 그룹이 도입되어 표면 에너지를 높이고, 표면 분자들을 깎아내는 경우 표면의 거칠기를 증가시켜 표면적을 넓게 하여 서로 상호작용을 할 수 있는 접촉 면적이

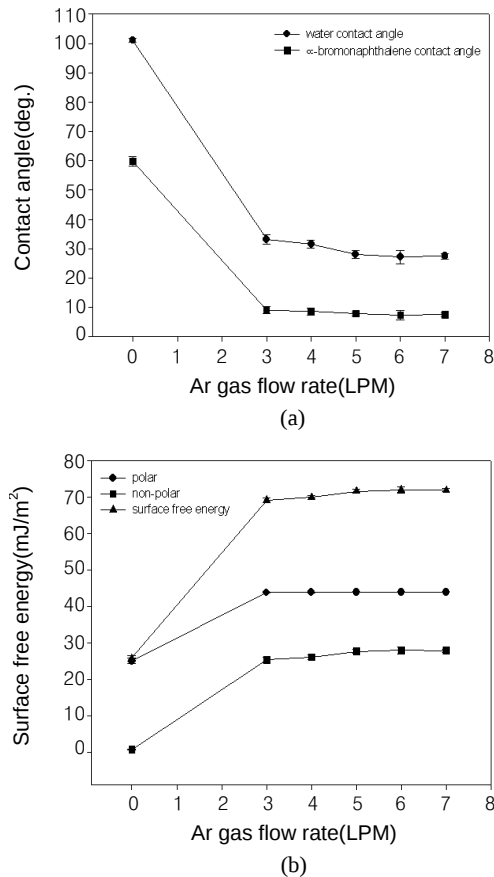


Figure 5. (a) Change of the contact angle with respect to Ar gas flow rate; (b) Change of the surface free energy with respect to Ar gas flow rate (plasma treatment time : 70 sec, plasma power : 120 W, aging time : 5 min).

Table 2. Comparison of Contact Angle and Surface Free Energy between Untreated PU and Plasma Treated PU; (a) Untreated PU and (b) Plasma Treated PU (Plasma Treated Time : 70 sec, Plasma RF-Power : 120 W, Ar Gas Flow Rate : 5 LPM, Aging Time : 5 min)

Sample	Water (deg.)	α -bromonaphthalene (deg.)	Polar mJ/m ²	Non-polar mJ/m ²	Surface free energy(mJ/m ²)
a	101.04	59.81	25.07	0.72	25.79
b	27.14	7.4	44.02	28.01	77.03

넓어지게 된다.²⁹

3.2 대기압 플라스마 처리 조건에 따른 과산화물 도입량

DPPH법은 필름 위에 형성된 과산화물의 농도를 정량하는 효과적인 방법이다. 플라스마를 처리하여 라디칼이 도입된 PU 필름을 대기 중에 5분 동안 노출시켜 과산화물을 형성시킨다. 이렇게 표면 위에 도입된 과산화물은 70 °C의 열에 의해 분해되어 라디칼이 생성되는데, DPPH는 라디칼과 반응하므로 반응된 DPPH의 경우는 흡광도로 측정함으로써 표면에 생성된 라디칼을 정량할 수 있다. Figure 6은 대기압 플라스마로 처리된 PU 필름을 DPPH-벤젠 용액에 담긴 후 시간에 따른 DPPH의 흡광도를 측정하여 반응 시간(incubation time)을 알아본 것이다. 이때 플라스마 처리 시간은 60초, RF-power는 100 W 그리고 아르곤 가스 유량은 5 LPM으로 고정시켰다. Figure

6에서 보는 바와 같이, 초기의 DPPH의 흡광도는 1.12였으나 3시간 후에는 흡광도가 낮아져 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이것은 열분해에 의해 생성된 필름위의 라디칼들이 3시간 후에는 모든 DPPH와 반응했음을 알 수 있다. 따라서 과산화물의 열분해 시간은 3시간으로 고정하였다. 플라스마 미처리된 PU 필름도 DPPH와 반응시킨 후 흡광도를 측정하여 PU 필름 자체에서 일어날 수 있는 반응을 감안하였다.

Figure 7은 대기압 플라스마 처리 시간에 따른 필름 위에 생성된 과산화물 농도의 변화를 나타낸 것이다. 이때 RF-power는 100 W, 아르곤 가스 유속유량은 5 LPM으로 고정시킨 채, 처리 시간을 증가시켰다. PU 필름 표면 위에 형성된 과산화물의 양은 처리 시간이 30초에서 최대값을 나타내었고 그 이상의 처리 시간에는 감소함을 볼 수 있다. 따라서 표면 과산화물의 농도는 30초의 처리 시간에서 효율적임을 알 수 있다. Figure 3(a)의 처리 시간에 따른 접촉각의 변화와 비교해 보면 과산화물의 농도가 30초에서 최대를 보이는 반면, 접촉각은 처리 시간이 70초에 도달할 때까지 계속 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로, 그래프트 개시 반응을 위한 과산화물의 표면 함유량은 플라스마 처리 시간이 길어짐에 따라 줄어드는 경향이 있다. 이것은 플라스마의 초기 단계에서 생성된 라디칼들이 처리 시간이 증가하면서 “etching effect”에 의해 제거되기 때문이다. 또한, 플라스마 처리는 필름 표면에 과산화물을 도입시킬 뿐만 아니라, 표면을 산

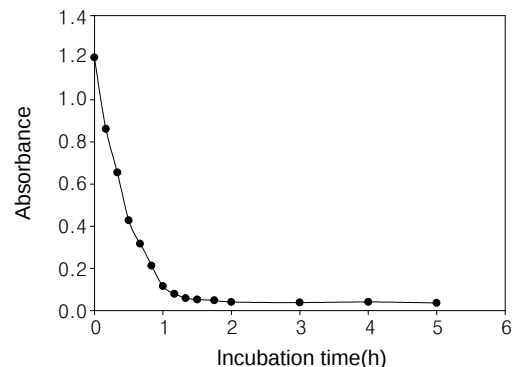


Figure 6. Effect of incubation time on the concentration of peroxide (plasma treatment time: 60 sec, plasma power: 100 W, Ar gas flow rate: 5 LPM, aging time: 5 min).

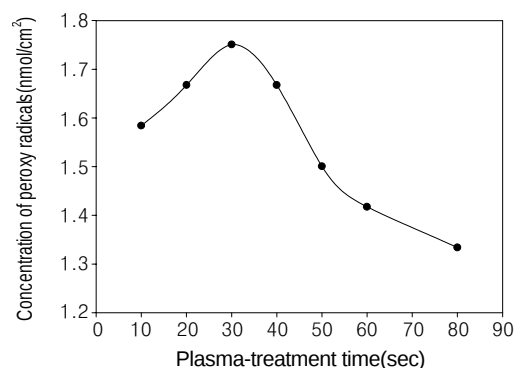


Figure 7. Effect of plasma treatment time on the radical density or peroxide concentration measured by DPPH method (plasma power: 100 W, Ar gas flow rate: 5 LPM, aging time: 5 min).

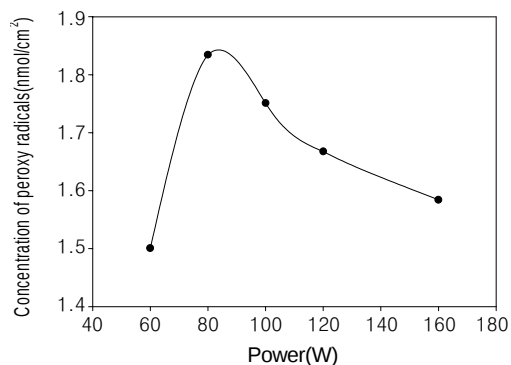


Figure 8. Effect of glow charge power on the radical density or peroxide concentration measured by DPPH method (plasma treatment time: 30 sec, Ar gas flow rate: 5 LPM, aging time: 5 min).

화시키기 때문에 시간이 길어짐에 따라 친수성은 증가하지만 과산화물의 양은 감소하게 된다.³⁰ 플라스마 처리 시간에 따른 접촉각의 변화만으로는 plasma induced graft polymerization 위한 최적 조건을 결정할 수는 없는 것이다. 플라스마 처리 시간에 따른 최대 표면 과산화물의 도입량을 정량하는 것이 중요하다. Ji 등³¹ Zhang 등은³² Si wafer를 아르곤 플라스마로 전처리하고 SO₂와 반응한 후 표면에 과산화물과 hydroperoxides의 농도를 XPS 분석을 통하여 S/Si 비로부터 정량하였다. 플라스마 처리 시간에 따라 산소 농도는 증가하지만 20초 이후에는 산화에 의한 다른 산소 함유 종들이 증가하였고, 20초 내에서 과산화물과 hydroperoxides 농도가 최대로 도입됨 알 수 있다.

Figure 8은 플라스마 처리 RF-power에 따른 표면 과산화물 농도의 변화를 나타낸 것이다. RF-power를 제외한 다른 플라스마 처리 변수는 고정시킨 채 RF-power를 증가시키면서 과산화물 농도의 변화를 조사하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 RF-power가 증가함에 따라 과산화물 농도는 증가하여 80 W에서 최대값을 보이다가 그 이상의 RF-power에서는 오히려 감소하는 경향을 보인다. 고정된 처리 시간과 아르곤 유속에서 RF-power의 증가는 여기 속도의 증가나 초기 성장 반응속도를 증가시켜 이온 밀도를 증가시킨다. 낮은 RF-power에서는 글로우 방전을 충분히 유지시켜주지 못하고 높은 RF-power에서는 필름 표면의 자유라디칼 형성에 크게 영향을 주지 않았다. 과산화물의 수율을 최대 생성시키기 위해서 적절한 RF-power의 공급은 플라스마에 의한 bombardment나 방사에 의한 손실을 최소화할 수 있다.³³ 따라서 적절한 RF-power 조건을 찾는 것이 중요한데 실험 결과 80 W의 RF-power가 최적점으로 결정되었다.

Figure 9는 아르곤 가스유량에 따른 표면 과산화물 농도의 변화를 나타낸 것이다. 아르곤 가스 유량은 발생하는 플라스마의 이온 밀도를 조절하고, 체류 시간과 관련한 변수이다. 결정된 RF-power에서 아르곤 가스 유량의 변화는 이온 밀도와 밀접한 관련이 있기 때문에 가스 유량에 맞는 RF-power를 인가시켜 주어야 한다. 낮은 유량보다 높은 유량에서 과산화물의 양이 증가하는 것은 인가된 RF-power에서 아르곤 가스를 충분히 이온화시켜 활성종들을 다량 생성시키고, 활성종들에 의해 표면 분자들이 활성화될 수 있는 충분한 에너지를 부여해 줌을 의미한다. 인가된 RF-power에서 유량이 낮거나 높을 경우 플라스마 stability가 떨어져 연속적인 표면 처리가 불가능해진다. 전극과의 고정 거리는 4 mm로 멀어질수록 낮은 유량에서 글로우는 불안정해지기 때문에 안정한 글로우 발생을 위해서 적

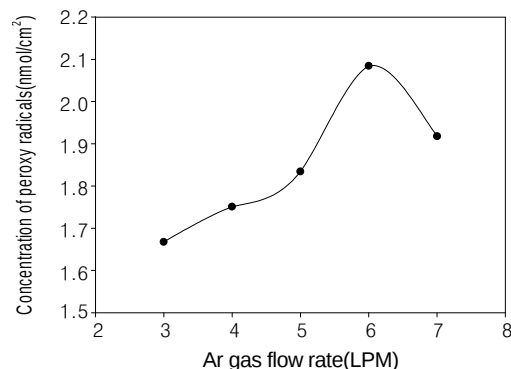


Figure 9. Effect of Ar gas flow rate on the radical density or peroxide concentration measured by DPPH method (plasma treatment time: 100 sec, plasma power: 100 W, aging time: 5 min).

절한 유량을 조절해야 한다. 6 LPM 유량에서 표면 과산화물의 양이 최대였으며, 7 LPM의 유량에서 표면 과산화물의 양이 줄어드는 것으로 보아 인가된 RF-power가 아르곤 가스를 충분히 이온화하는데 충분치 못하고 또한 빠른 유속으로 낮은 체류 시간과 분해가 일어난 것으로 사료된다. Zhang은²⁰ 진공 산소 플라스마 표면 개질의 경우 진공 압력이 높아지면 즉, 산소 주입량이 증가할수록 표면 과산화물의 양은 증가하였으며, 최적 조건(30 sec, 100 W, 250 mTorr)에서 PU 필름 표면에 최대 1.984 nmol/cm²의 과산화물이 생성되었다고 보고하였다. 본 실험의 대기압 플라스마의 경우 6 LPM(30 sec, 80 W)에서 최대 2.1 nmol/cm²의 과산화물이 생성되었다. 최대 생성된 과산화물은 그래프트된 고분자(e.g. the grafted polyacrylic acid)의 수율을 향상시킬 수 있다.^{34,35}

4. 결론

아르곤 가스를 이용한 대기압 플라스마로 PU 필름표면을 개질하였다. 플라스마 처리 시간 70초, RF-power 120 W, Ar 가스 유속 6 LPM에서 필름의 접촉각은 101.04°에서 27.14°까지 낮아졌고 표면 자유 에너지는 25.79에서 73.05 mJ/m²까지 높아져 가장 높은 젖음성과 표면 자유 에너지 값을 얻었다. 이는 플라스마 처리로 표면이 활성화되어 PU 필름 표면에 극성 작용기의 도입에 의한 기여와 표면 모폴로지 변화에 의한 비극성 기여도가 모두 증가함에 기인한다. 플라스마 유도 그래프트 공중합 위한 전처리 공정으로서의 대기압 플라스마 처리의 최적 조건은 처리 시간 30초, RF-power 80 W, 아르곤 가스 유량 6 LPM이었으며, 이 조건에서 PU 필름 표면에 가장 많은 과산화물이 생성되었다. DPPH법으로 정량한 과산화물의 최대 농도는 2.1 nmol/cm²이고, 이것은 플라스마 유도 그래프트 공중합의 개시제로 grafting degree 향상을 위해 중요한 역할을 수행한다.

감사의 글 : 본 과제(결과물)는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업의 연구 결과입니다.

참고문헌

1. E. T. Kang, K. G. Neoh, Z. F. Li, K. L. Tan, and D. J. Liaw, *Polymer*, **39**, 2429 (1998).

2. D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **208**, 281 (2003).
3. S. Yang and M. C. Gupta, *Surf. Coat. Technol.*, **187**, 172 (2004).
4. R. V. Dabhade, Dhananjay S. Bodas, and S. A. Gangal, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **98**, 37 (2004).
5. Y. S. Kim, O. J. Kwon, E. H. Kim, S. W. Myung, and H. S. Choi, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, 224 (2003).
6. K. D. Park, Y. H. Kim, D. G. Han, and K. S. Ji, *Rubber Technology*, **3**, 111 (2002).
7. M. E. Ryan and J. P. S. Badyal, *Macromolecules*, **28**, 1377 (1995).
8. J. H. Jang, S. I. Eom, and Y. H. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **39**, 100 (2002).
9. C. Y. Huang and C. L. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 194 (2002).
10. Y. H. Yeom, S. W. Myung, and H. S. Choi, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 89 (2004).
11. T. Yamanoto, M. Okubo, N. Imai, and Y. Mori, *Plasma Chem. Plasma P.*, **24**, 1 (2004).
12. C. Liu, N. M. D. Brown, and B. J. Meenan, *Surf. Sci.*, **575**, 273 (2005).
13. R. Seeböck, H. Esrom, M. Charbonnier, and M. Romand, *Plasmas and Polymers*, **5**, 103 (2000).
14. M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 171 (2004).
15. J. Toshifuji, T. Katsumata, H. Takikawa, T. Sakakibara, and I. Shimizu, *Surf. Coat. Technol.*, **171**, 302 (2003).
16. Y. M. Chung, M. J. Jung, J. G. Han, M. W. Lee, and Y. M. Kim, *Thin Solid Films*, **447-448**, 354 (2004).
17. B. D. Beake, J. S. G. Ling, and G. Leggett, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1735 (1998).
18. E. T. Kang and K. L. Tan, *Macromolecules*, **29**, 6872 (1996).
19. H. S. Joo, D. H. Lim, Y. J. Park, and H. J. Kim, *J. Adh. Inter.*, **6**, 19 (2005).
20. Y. Zhang, S. W. Myung, H. S. Choi, I. H. Kim, and J. H. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 236 (2002).
21. K. H. Byun, I. K. Kang, H. S. Lim, J. H. Lee, and H. B. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 186 (1993).
22. M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804 (1986).
23. W. L. Lu, C. Y. Huang, and M. L. Roan, *Surf. Coat. Technol.*, **172**, 251 (2003).
24. S. K. Øiseth, A. Korzer, B. Kasemo, and J. Lausmaa, *Appl. Sur. Sci.*, **202**, 92 (2002).
25. S. N. Hwang, B. J. Jeon, and I. H. Jung, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 383 (1998).
26. Y. Ozdemir and N. Hasirci, *J. Mater. Sci.-Mater. M.*, **13**, 1147 (2002).
27. L. T. Nguyen, N. H. Sung, and N. P. Suh, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **18**, 541 (1980).
28. M. J. Kim and E. D. Seo, *Polymer(Korea)*, **26**, 279 (2002).
29. Y. S. Seo, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 759 (2002).
30. I. K. Kang, O. H. Kwon, and K. H. Byun, *J. Mater. Sci.-Mater. M.*, **7**, 135 (1996).
31. L. Y. Ji, E. T. Kang, K. G. Neoh, and K. L. Tan, *React. Funct. Polym.*, **46**, 145 (2000).
32. J. Zhang, C. Q. Cui, and T. B. Lim, *Chem. Mater.*, **11**, 1061 (1999).
33. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, p 295 (1985).
34. U. König, M. Nitschke, A. Menning, G. Eberth, M. Pilz, C. Amhold, F. Simon, G. Adam, and C. Werner, *Colloid Surface B*, **24**, 63 (2002).
35. I. L. J. Dogué, N. Mermiliod, and R. foerch, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **105**, 164 (1998).