

단 신

서 론

Polystyrene Foam의 재활용을 위한 플라즈마 표면개질 1. 아크릴아미드에 의한 친수성 박막생성

서은덕[†]

경남대학교 에너지화학공학과, 소방방재공학과

(2008년 5월 16일 접수, 2008년 6월 27일 수정, 2008년 7월 14일 채택)

Plasma Surface Modification of Polystyrene Foam for Recycling 1. Hydrophilic Thin Film Deposition from Acrylamide

Eun-Deock Seo[†]

Department of Chemical Engineering,
Fire and Disaster Prevention Engineering,

Kyungnam University, 449 Wolyoung-dong, Masan, Korea

(Received May 16, 2008; Revised June 27,

2008; Accepted July 14, 2008)

초록: 폴리스티렌발포체(스티로폼)를 비롯한 소수성 폴리머의 재활용과 친수성 표면개질의 한 방법으로 산소플라즈마 고정화와 그래프팅법을 이용하여 친수성인 아크릴산과 아크릴아미드단량체를 스티로폼 표면에 도입하였다. 플라즈마 처리에 의한 표면개질의 증거는 ESCA스펙트럼의 O/C와 N/C ratio의 증가, 전계방사현미경의 사진으로부터 박막생성 및 접촉각의 현저한 감소 현상의 관찰로부터 확인하였다. 접촉각은 84°에서 18~19°로 대폭 감소하였으며, 이는 아크릴산보다 아크릴아미드가 결정적 요인이 됨을 알 수 있었다.

Abstract: Polystyrene foam(styrofoam) was treated with low-temperature oxygen plasma by means of immobilization and grafting techniques in order to modify its hydrophobic surface property to hydrophilic one using hydrophilic monomers of acrylic acid and acrylamide, and its surface chemical structure, morphology, and hydrophilicity were examined by ESCA, field emission scanning electron microscope (FESEM), and contact-angle meter. The experimental evidences, such as the increases of O/C and N/C ratios in ESCA spectrum, thin film deposition, decrease in contact-angle, strongly suggested that the plasma treatments were useful methods for the preparation of hydrophilic surface. Contact angle diminished drastically from 84° to 18~19°. Acrylamide, compared to acrylic acid, appeared to play a decisive role, and to be more powerful agent for improving its surface hydrophilicity.

Keywords: plasma immobilization, grafting, surface hydrophilicity, styrofoam, acrylamide.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: seo2659@kyungnam.ac.kr

소재의 표면처리는 표면성질을 제어하여 다양한 기능을 부여할 수 있기 때문에 많은 연구가 되고 있다.¹⁻¹¹ 특히 저온플라즈마 처리, 코로나 방전처리, 자외선 조사 등과 같은 건식표면처리법은 물을 사용하는 습식처리와 다르게 환경 친화적인 방법이다. 표면개질을 위한 저온플라즈마 처리는 소재 표면에 대하여 수 마이크로 깊이에만 국한되며 전체물성에는 영향을 끼치지 않는 특성을¹² 갖고 있기 때문에 표면처리 만으로도 고부가가치를 부여할 수 있는 가공법으로서 주목받고 있다. 저온플라즈마의 응용법으로서 플라즈마 처리(plasma treatment), 플라즈마 그래프팅(plasma grafting), 플라즈마 고정화(plasma immobilization) 및 플라즈마중합(plasma polymerization)을 열거할 수 있다.¹²⁻¹⁴

이 연구는 폴리스티렌 발포체(이하 스티로폼)에 친수성 기능기를 도입시켜 소수성인 스티로폼을 친수성 스티로폼의 용도로도 활용할 수 있도록 플라즈마 그래프팅과 고정화를 이용한 스티로폼의 표면친수화에 관한 것이다. 스티로폼은 각종 포장재료, 건축단열재로서 많이 이용되고 있으나 환경오염 유발물질이며, 연소시에 다량의 유독가스를 배출한다. 스티로폼의 연소시 소수성으로 인하여 살수에 의한 물의 침투가 어렵다고 예상되므로 표면을 친수화하면 반대로 물의 침투가 용이하여 초기 진화에 크게 기여할 것으로 기대된다. 또한 표면에 친수성을 부여하면 스티로폼의 활용과 재활용의 가치를 높일 수 있으므로 환경보존에 일조를 할 수 있다. 표면 친수화를 위해서 이 연구에서는 종전에 시도되지 않은 방법을 적용하였다. 즉, 친수성이 매우 큰 아크릴아미드를 플라즈마 그래프팅과 고정화를 이용하여 스티로폼 표면에 도입하기 위해서 실온에서 액체 상태인 친수성 단량체인 아크릴산에 아크릴아미드를 용해시킨 후 이 용액을 플라즈마 그래프팅과 고정화를 이용하여 친수성기를 도입하는 연구를 수행하였다.

그 이유는, 아크릴아미드는 실온에서 고체 상태이므로 강제로 기화시키지 않은 이상 스티로폼 표면에 직접 도입할 수 없기 때문이다.

실 험

이 실험에서 사용된 플라즈마 처리 장치는 이미 발표된 논문에서¹⁵⁻¹⁷ 보고된 것과 같은, 길이 75 cm, 외경 3.8 cm인 튜브형의 Pyrex 반응기와 플라즈마 발생장치로서 13.56 MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350)와 여기에 연결된 부하 정합기(LC-500), 유량 조절기(MKS MFC1159), 압력측정기(MKS Baratron), 로터리형 진공펌프(Welch Model No.1400)로 구성된 용량결합형이다. 플라즈마 표면개질을 위하여 사용된 기질은 스티로폼(비중, $6.5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$)을 사용하였다.

플라즈마 처리에 사용된 가스는 고순도(99.9%)의 산소(Union gas)이었으며, 처리조건은 스티로폼을 직경 2 cm 크기, 두께 2 mm의 디스크로 절단하여 튜브형 반응기 내에 넣고 공기의 영향과 반응기에 부착될 수 있는 수분 등을 배제하기 위하여 반응기 내의 압력을 10 mTorr 이하까지 배기한 다음 산소로 퍼지한 후 유량계를 조절하여 플라즈마 처리하였다.

플라즈마 표면처리 방법은 플라즈마 그래프팅과 플라즈마 고정화로 나누어서 시행하였다. 플라즈마 그래프팅은 먼저 스티로폼을 산소플라

Table 1. Sample Identification and Process Conditions

Sample no.	Concentration ratio (AA : AM)	Plasma process
1	2 : 1	grafting
2	4 : 1	grafting
3	2 : 1	immobilization
4	4 : 1	immobilization

즈마로 40 W, 240 mTorr의 방전조건에서 30초간 처리하여 표면을 활성화한 후 아크릴산과 아크릴아미드 혼합용액에 30 °C에서 5시간 침지하여 그래프트반응이 일어나게 하였다. 이 후에 증류수로 세척하고 플라즈마 반응기 내에서 진공건조하였다. 플라즈마 고정화는 그래프팅과 마찬가지로 스티로폼을 산소플라즈마로 표면을 활성화한 후에 아크릴산과 아크릴아미드 혼합용액에 5시간 침지한 후에 다시 플라즈마 반응기 내에서 100 mTorr까지 진공건조한 후 산소플라즈마로 15초간 고정화하였다. 고정화 처리된 시료는 증류수로 세척한 후 진공건조하였다. 이때 아크릴산과 아크릴아미드의 혼합용액은 각각 두 가지 농도로 구분하여 사용하였다. 즉, 그래프팅과 고정화방법의 경우 각각 아크릴산과 아크릴아미드의 혼합비율을 2 : 1 그리고 4 : 1로 구별하여 4개의 시료를 제작하였다(Table 1).

표면 모폴로지와 표면층의 분자구조의 변화는 전계 방사전자현미경(field emission scanning microscope, 이하 FESEM, Hitachi S4200)과 ESCA(ESCALAB250, VG Scientific)를 이용하여 조사하였고, 접촉각측정법을 이용하여 친수성 표면 특성을 조사하였다. FESEM은 1.5 nm의 고분해능과 역채널 시료손상 특성으로 인하여 모폴로지 연구에 강력한 도구로 알려져 있다. 친수화의 정도는 contact-angle meter(Erma G1)를 이용하였으며 증류수 5 μ L의 접촉각(25 °C, $\pm 1^\circ$)을 측정하여 가늠하였다.

결과 및 토론

표면 성분분석 및 모폴로지. 아크릴아미드를 직접 스티로폼 표면에 도입할 수 있는지를 확인하고, 표면모폴로지를 조사하기 위해서 플라즈마로 그래프팅 및 고정화처리한 후 ESAC와 FESEM으로 조사한 결과를 각각 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다. Figure 1은 스티로폼의 ESCA 광대역 스펙트럼으로서 (a)는 무처리 시료, (b)는 고정화 처리된 4번 시료의 스펙트럼이다. 무처리 시료에는 285 eV 부근에서 강하게 나타나는 C_{1s} 피크와 530 eV 부근에서 약하게 나타나는 O_{1s} 피크, 그리고 400 eV 부근에서 미미한 N_{1s} 피크를 나타내고 있다. 반면에 고정화법에 의해서 표면처리된 (b)의 경우에는 무처리 시료에서는 거의 볼 수 없는 400 eV의 N_{1s} 피크를 분명히 나타내고 있다. 그래프팅 처리된 1, 2번 시료와 고정화 처리된 3번 시료의 스펙트럼은 (b)와 비교할 때 피크의 강도만 다를 뿐 동일한 양상을 나타내기 때문에 생략하였다. 이러한 사실로부터 플라즈마 그래프팅과 고정화에 의해서 아크릴아미드가 스티로폼 표면에 성공적으로 도입되었음을 알 수 있다. Table 2에 4가지 시료의 성분원소에 대한 상대적인 원소비 값을 수록하였다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 무처리 시료에 비해서 그래프팅이나 고정화 시료에서는 산소의 함량(O/C ratio)이 약 5배의 현저한 증가를 나타내고 있

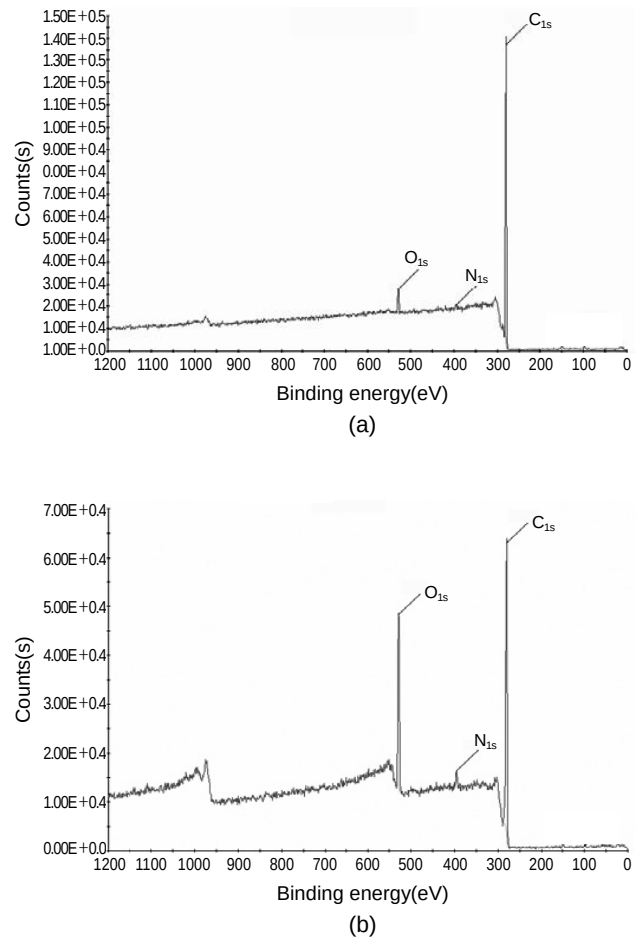


Figure 1. ESCA spectra of styrofoam. (a) pristine styrofoam and (b) immobilized styrofoam (sample 4).

다. 순수한 스티로폼 자체는 산소가 없어야 하지만 가공 중에서 산소의 유입은 일반적으로 관찰되는 현상이다. 질소의 경우에도 무처리 시료에 비해서 N/C ratio가 약 2~3배 증가함을 나타내고 있다. 무처리 시료, 그래프팅 처리된 시료, 고정화 시료의 표면상태를 Figure 2에 나타내었다. 사진 (a)와 (b)는 표면상태의 변화를 전체적으로 조망하기 쉽도록 저배율($\times 150$) 사진을 수록한 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 무처리 시료 (a)에서는 표면상태가 매우 평활하고 말끔한 타원형 발포체의 셀(cell)을 볼 수 있다. (b)는 고정화 처리된 2번 시료의 표면 상태를 나타내고 있다. 이 경우는 무처리 시료에 비해서 표면에 실오라기처럼 보이는 물질이 표면에 석출되어 있는 것을 보여주고 있다. 따라서 사진 상으로도 스티로폼의 표면이 아크릴산과 아크릴아미드의 플라즈마 처리에 의해서 개질되었음을 확인할 수 있다. 사진 C~F는 그래프팅된 시료와 고정화된 시료의 표면 상태를 자세히 파악하기 위해서 1000배로 확대한 사진들로서, 플라즈마 처리에 의한 석출물들이 스티로폼 표면에 거친 박막의 형태로 코팅상태가 평활하지도 아니하고 균일하지 않으며, 부분적으로 코팅되어 있으며, 박막의 두께도 크지 않음을 볼 수 있다. 막의 두께가 크지 않다는 사실은 Figure 1의 자료에서도 알 수 있다. 우선 두 가지 막(순수한 폴리아크릴산 박막과 순수한 폴리아크릴아미드 박막)의 생성을 가정

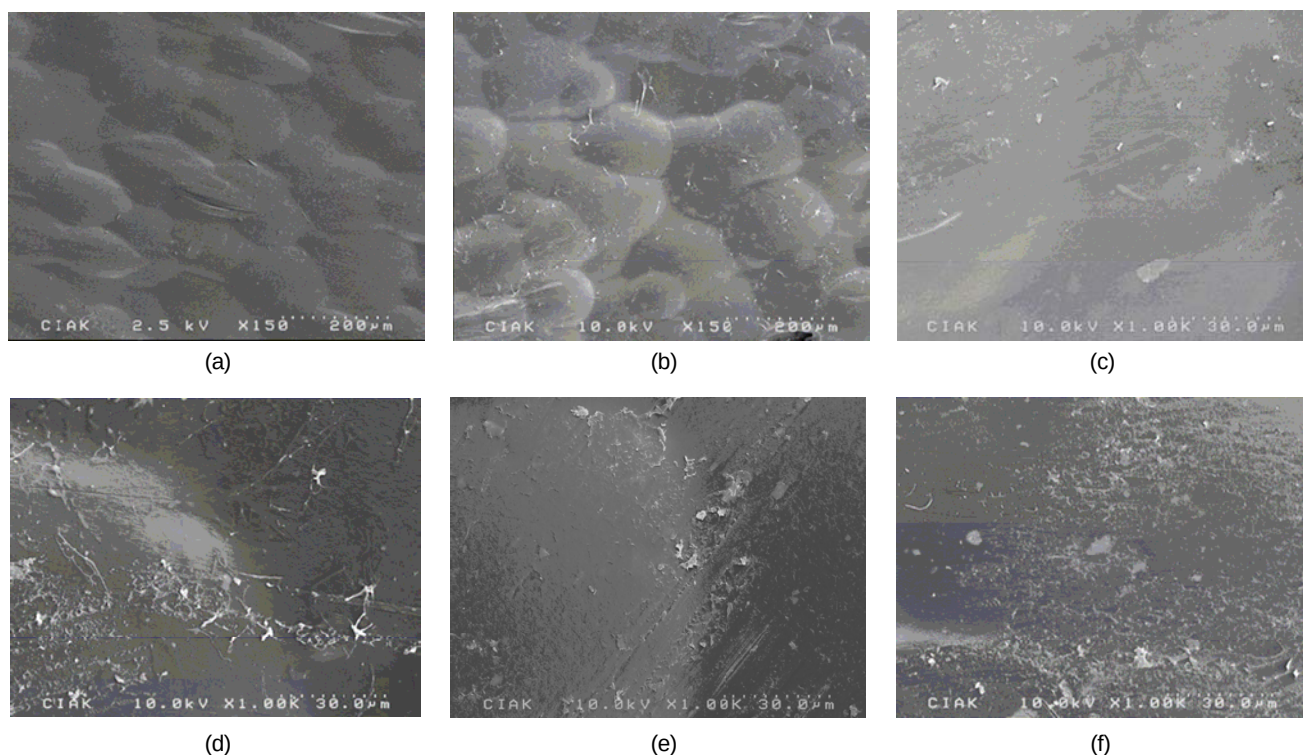


Figure 2. FESEM images of styrofoams listed in Table 1. (a) pristine sample($\times 150$), (b) No. 2 sample($\times 150$), (c) No. 1 sample($\times 1000$), (d) No. 2 sample($\times 1000$), (e) No. 3 sample($\times 1000$), and (f) No. 4 sample($\times 1000$).

Table 2. Atomic Percentage of Elemental Components of Styrofoam by Plasma Treatments

Sample	Atomic percentage of elemental components				
	C _{1s}	N _{1s}	O _{1s}	O/C ratio	N/C ratio
1	92.49	1.37	3.79	0.041	0.015
2	79.05	2.32	16.62	0.210	0.030
3	80.95	2.65	14.98	0.185	0.033
4	80.30	2.58	15.64	0.195	0.032
5	77.89	3.39	17.07	0.219	0.044

하고, 또한 이들의 막 두께가 ESCA의 X선 침투깊이를 초과하는 두께라고 가정 한 후 이들의 O/C ratio와 N/C ratio를 산출하면 폴리 아크릴산($C_3H_4O_2$)의 O/C ratio와 폴리아크릴아미드(C_3H_5NO)의 N/C ratio는 각각 0.67과 0.33되어야 할 것이다. 그러나 이 값들을 Table 2의 자료와 비교하면 이들보다 훨씬 낮은 수치를 보여주고 있다. 이러한 현상은 박막이 균일하지 못하며, 코팅되지 못한 부분이 상당 부분 존재하며, ESCA의 X선 침투 깊이(약 수십 Å)에¹⁸ 비해서 얇은 박막들이 많이 존재하는 사실에서 기인한다고 판단할 수 있다. 즉, Table 2의 O/C ratio와 N/C ratio 값의 상당부분은 코팅이 되지 못한 부분과 박막 아래층까지 침투한 X선에서 검출된 비 값들이 반영된 평균적 결과이기 때문이다. 한편 아크릴산과 아크릴아미드의 혼합비에 따른 O/C ratio와 N/C ratio에 별 영향을 미치지 않음을 나타내고 있다. 이러한 결과도 역시 석출된 막이 박막이며, 균질하지 못하고 부분적으로 생성되는 데에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 스펀코팅법과 같이 균질하면서 일정 두께의 후막을 얻기에는 부족한 점이 있으므로 이러한 분야에의 응용에 대한 보완책이 조사·연구될

Table 3. Changes in Contact-Angle of Styrofoam Depending on the Plasma Treatments

Sample	Contact-angle
Pristine styrofoam	84°
Immobilized styrofoam	18°
Grafted styrofoam	17°

필요가 있다고 생각된다.

표면친수화. Table 3는 무처리 스티로폼, 고정화 스티로폼, 그래프팅 스티로폼의 접촉각을 나타낸 것이다. 접촉각 측정에 의한 표면성질의 측정 깊이는 5~10 Å 범위^{19,20} 반영하기 때문에 접촉각의 대소는 젖음성을 표시하는 일종의 지표³로서 친수화 정도의 직접적인 척도이므로 표면개질법에 따른 친수화의 정도를 평가할 수 있다.

무처리 시료는 예상되는 바와 같이 소수성이 큰 접촉각의 수치(84°)로 알 수 있으며, 반면에 고정화 스티로폼과 그래프팅 스티로폼의 접촉각은 각각 18°, 17°로 현저히 감소하였을 나타내고 있다. 이러한 사실에서부터 표면 친수화가 이루어졌음을 알 수 있으며, 이는 아크릴아미드와 아크릴산 자체의 친수성에 기인하는 것으로 판단되며, 특히 아크릴아미드의 기여가 큼을 알 수 있다. 이러한 근거는 Seo 등이²¹ 폴리에틸렌 표면에 아크릴산을 단독으로 그래프팅했을 때 접촉각이 42~48°로 보고된 자료와 아크릴아미드가 포함된 Table 3의 자료와 비교하면 25~31° 정도 차이가 난다는 사실에서 뒷받침된다고 할 수 있다.

따라서, 고체 상태인 아크릴아미드를 액체인 아크릴산에 녹여서 플라즈마 처리한 본 연구의 결과가 스티로폼을 포함한 고분자재료의

강력한 표면친수화를 위한 새로운 방법으로 응용될 수 있을 것으로 기대된다고 할 수 있다.

결 론

실온에서 고체 상태이기 때문에 기존의 플라즈마 처리법으로는 재료 표면에 도입하기 어려운 아크릴아미드를 친수성 단량체인 아크릴산에 용해시킨 후 플라즈마 그래프팅과 고정화를 이용하여 스티로폼의 표면에 도입할 수 있음을 ESCA 스펙트럼 분석과 FESEM 사진을 분석하여 확인하였다. 스티로폼에 석출된 코팅은 부분적으로 코팅되어 있으며, 박막의 두께도 크지 않음을 알 수 있었다. 친수성 개질효과는 접촉각의 크기로 가늠하였으며, 무처리 스티로폼에 비해서 플라즈마 처리된 시료는 66~67°나 대폭 감소하였다. 이러한 결과는 아크릴산의 친수성의 기여보다 아크릴아미드의 기여가 큼을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 연구는 경남대학교 2006학년도 연구소연구비의 지원에 의해서 이루어진 것으로 감사드리며, 또한 ESCA 사용의 편의를 제공한 KBSI(한국기초과학지원연구원) 부산지부에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Y. Shin, K. S. Kang, G. S. Jo, D. H. Han, J. S. Song, S. I. Lee, T. J. Lee, and B. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **31**, 269 (2007).
2. Y. K. Ko, J. S. Jeong, S. H. Kim, J. Y. Lim, J. M. Rhee, H. B. Lee, and G. Khang, *Polymer(Korea)*, **32**, 109 (2008).
3. D. H. Sim and S. D. Seol, *Polymer(Korea)*, **32**, 276 (2008).
4. E. D. Seo, Y. R. Kang, and H. S. Lim, *J. Korean. Soc. Dyer & Finishers*, **3**, 22 (1991).
5. E. D. Seo, Y. R. Kang, and J. D. Kim, *J. Korean. Soc. Dyer & Finishers*, **7**, 55 (1995).
6. E. D. Seo, *J. Korean. Soc. Dyer & Finishers*, **19**, 42 (2007).
7. H. Z. Wang, M. W. Rembold, and J. Q. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 701 (1993).
8. J. Shao, C. M. Carr, C. P. Rowlands, and J. Walton, *J. Text. Inst.*, **90**, 459 (1999).
9. J. S. Bae and I. H. Kim, *J. Korean. Soc. Dyer & Finishers*, **13**, 256 (2001).
10. Y. S. Jeon, S. W. Nam, and I. H. Kim, *J. Korean. Soc. Dyer & Finishers*, **16**, 10 (2004).
11. H. S. Lee, Y. K. Jeong, and J. Jang, *J. Korean. Soc. Dyer & Finishers*, **18**, 281 (2006).
12. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
13. F. Clouet and M. K. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1955 (1992).
14. R. M. France and R. D. Short, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3173 (1997).
15. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **14**, 378 (1990).
16. E. D. Seo, Y. R. Kang, and H. S. Lym, *Polymer(Korea)*, **15**, 570 (1991).
17. E. D. Seo, *Macromol. Res.*, **11**, 387 (2003).
18. W. Klöpffer, *Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, p.13 (1984).
19. D. M. Cho, C. K. Park, K. Cho, and C. E. Park, *Polymer*, **38**, 6243 (1997).
20. M. E. Schrader and G. I. Loeb, *Modern Approaches to Wettability*, Plenum, New York, p.144 (1992).
21. M. J. Kim and E. D. Seo, *Polymer(Korea)*, **26**, 279 (2002).