

산소 플라즈마 처리를 통한 폴리우레탄 필름표면에 Polyacrylic acid grafting : 반응온도, 반응시간의 영향에 관한 연구

김영선, 권오준, 최호석
충남대학교 공과대학 화학공학과

Polyacrylic acid grafting on the surface of Polyurethane(PU) films through oxygen plasma treatment: Effect of reaction temperature and reaction time

Young-Sun Kim, Oh-Jun Kwon and Ho-Suk Choi

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea

1. 서론

생체적합성이나 이온교환수지로서의 사용을 위하여 고분자의 표면을 개질하는 대표적인 방법은 radiation에 의한 친수성 단량체의 도입과 플라즈마 처리에 의한 친수화 또는 기상 단량체를 도입하는 중합법이 있다. 폴리우레탄은 신축성과 기계적성질이 우수하여 다른 범용고분자에 비해 비교적 훌륭한 생체적합성을 가지고 있어 대체 인공장기로 사용이 된다. 그러나 생체 내에 이식하였을 때, 칼슘화 현상이나 생분해가 일어난다. 그래서 이러한 문제를 해결하기 위해서 폴리우레탄 표면에 여러 관능기를 도입하려는 연구가 많이 진행되었다.

Kang 등은 폴리우레탄 표면에 plasma glow discharge를 이용하여 polyethylene oxide(PEO)를 도입하여 항응결 물질인 헤파린 고정화를 연구하였고[1], Qiu 등은 폴리우레탄 표면에 polyethylene glycol(PEG)을 그래프트 하여 단백질 고정화에 대한 연구를 하였다[2]. Korematsu 등은 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorycholine (MPC)를 이용하여 폴리우레탄 표면에 생체적합성을 증가시키는 연구를 하였다. 최근에는 폴리우레탄 표면에 graft copolymerization을 위해서 직접적으로 inert gas를 반응기에 주입하는 연구가 진행되었다[3].

본 연구에서는 polyol과 toluene diisocyanate(TDI)로부터 폴리우레탄을 합성하여 필름을 제조하고, 그 표면에 산소 플라즈마를 이용하여 라디칼을 형성 시킨 후에, 라디칼을 개시제로 하여 아크릴 산(acrylic acid) 단량체를 그래프팅 해줌으로써 -COOH 그룹이 그래프팅된 표면을 얻고자 하였다. 또한 반응조건(반응온도, 반응시간)에 따른 폴리우레탄 필름 표면에 도입되는 관능기의 변화를 측정 하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 polyol, catalyst, silicon, TDI는 유렉셀테크놀러지에서 제공하였고, acrylic acid는 Junsei사, Benzene은 Katayama사에서 Sodium hydroxide는 두산화학에서 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 폴리우레탄 필름 제조

Polyol(100g)과 TDI를 반응시켜 폴리우레탄 필름을 만들었고 그 방법은 다음과 같다. 우선, polyol을 준비하고, silicon(1.2g), catalyst(0.39g)를 공기와 차단된 질소 분위기에서 TDI(46.34g)와 혼합하여 혼합액을 유리판에서 casting하였다. 약 24시간 후, 유리판에서 필름을 얻을 수 있었다.

2.2.2 폴리우레탄 필름 표면개질

산소플라즈마처리

본 실험에 사용된 플라즈마 반응 장치는 Fig. 1에 도시하였다. 3 x 3 cm² 크기의 샘플을 시료

고정대 위에 고정하고, 산소 플라즈마를 30초간 발생시켜 폴리우레탄 필름 표면을 개질하였다. 처리한 이후에는 잔존하는 라디칼의 제거를 위해서 진공을 10분간 걸어준 후, 불활성 가스인 아르곤을 20분간 주입하였다.

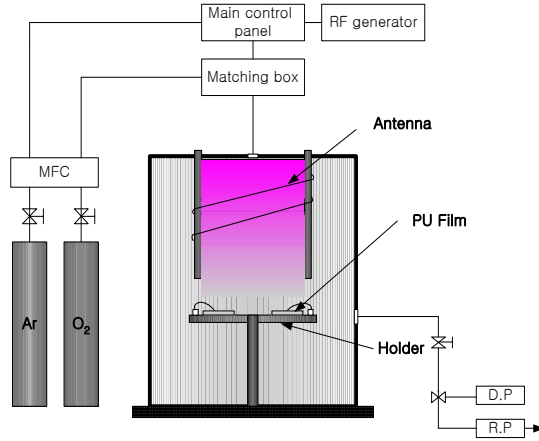


Fig. 1. Reactor for plasma treatment.

Acrylic Acid Grafting 과 GD 측정

Fig. 2는 플라즈마 처리와 그래프팅 공정의 메카니즘을 보여주고 있다. 플라즈마 처리한 샘플을 미리 정해진 농도의 A.A 용액에서 액상반응으로 그래프팅이 된다. 반응 후의 시료는 뜨거운 증류수로 2회 세척하고, ethanol을 용매로 사용하여 soxhlet extractor에서 24 시간 가량 잔존하는 homopolymer를 제거하였다.

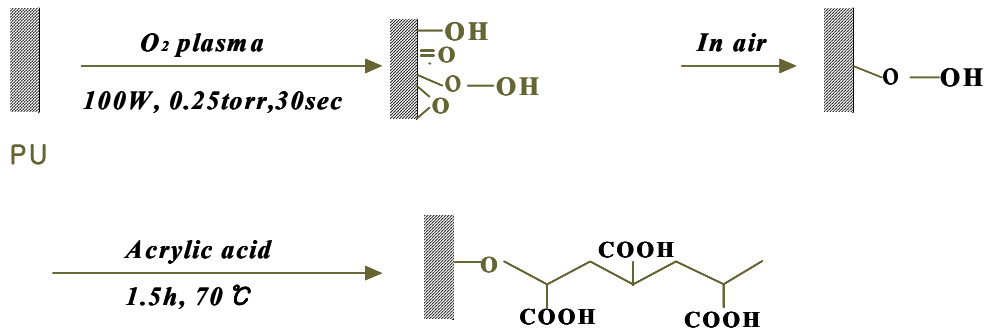


Fig. 2. Schematic diagram showing graft copolymerization on a PU surface.

폴리우레탄 필름 위에 존재하는 -COOH의 정량 분석은 중화적정방법을 이용하였다. NaOH/ethanol 용액(0.01mol)을 만들고, 필름을 넣은 상태에서 80°C에서 1시간 동안 반응을 시켰다. 플라스크의 온도를 상온 상태로 자연 냉각시킨 후에, phenolphthalein을 지시약으로 몇 방울 주입하고, HCl/water(0.01ml)로 중화적정을 하였다.

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

위 식에 의해서 그래프팅 된 양을 측정할 수 있다. S는 그래프팅 된 필름의 면적이며, V는 사용된 NaOH와 HCl의 부피, M_{AA}는 A.A의 분자량을 나타낸다[4].

3. 결과 및 고찰

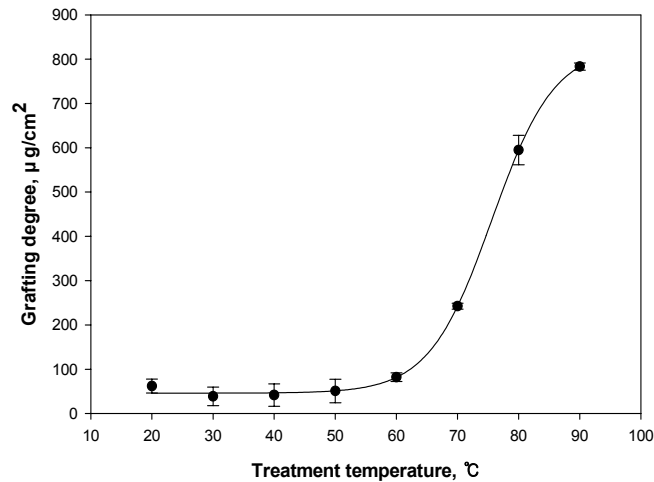


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the grafting of AA onto PU film; (plasma treatment ; 100w, 250mTorr, 30s, grafting ; 30%, 1.5h).

위의 Fig. 3은 반응 온도에 따라 폴리우레탄 표면에 도입된 $-COOH$ 의 양을 보여주고 있다. 20~90°C에서 측정을 하였고, 60°C까지는 GD값이 조금씩 상승하지만 70°C부터는 급격한 증가를 나타내는 것을 볼 수 있다. 대략 65°C정도에서 대부분의 아크릴산의 중합이 일어나고, 또한 온도가 상승함에 따라 화학반응 속도는 일반적으로 커짐으로 그래프팅된 $-COOH$ 의 양이 증가 한 것으로 사료된다.

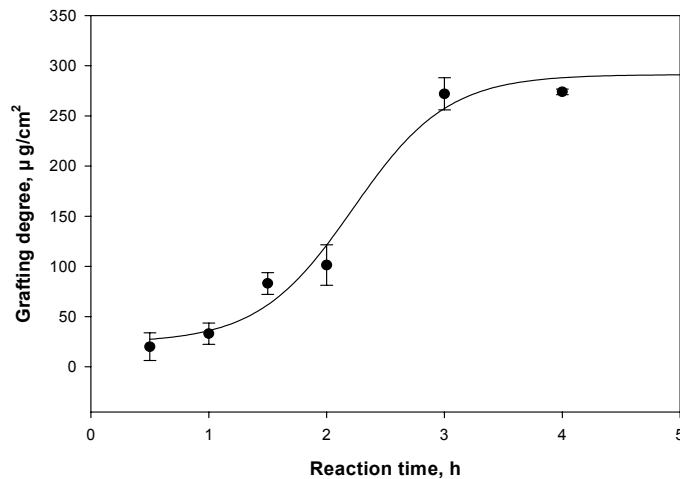


Fig. 4. Effect of reaction time on the grafting of AA onto PU film; (plasma treatment; 100w, 250mTorr, 30s, grafting; 30%, 60°C).

Fig. 4는 반응시간에 따른 GD값의 변화를 보여주고 있다. 전조사된 폴리우레탄 필름을 위와 같은 반응 조건 하에서 기능성 관능기 도입을 위한 그래프팅 처리시간이 증가함에 따라 GD값은 점차적으로 증가하고, 3시간 후에 GD값은 일정하게 유지되고 있다. 3시간 전의 과정에서는 플라즈마 처리후 형성된 hydroperoxide는 중합 반응에 의해서 열분해 되고, 형성된 산소 라디칼이 반응의 개시제로서 중합이 일어나게 되고, 이 반응은 약 3시간 후에 종결반응으로 가는 것으로 보여진다. 여기서 hydroperoxide에서 분해된 산소 라디칼은 개시제의 역할을 하고, 남은 $\cdot OH$ 는 homopolymerization을 일으키게 된다.

Table 1. Chemical composition of surface-modified PU films calculated from ESCA spectra.

T(°C)	Atomic percent(%)		
	C	N	O
20	72.98	5.00	22.02
30	71.58	5.01	23.41
40	71.49	5.08	23.43
50	71.48	5.02	23.50
60	70.60	4.70	24.70
70	72.13	1.98	25.89
80	73.67	1.15	25.18
90	70.14	0.81	29.05

반응 온도에 따른 그래프팅의 영향을 알아보기 위해서 화학적 원소 분석을 한 결과 Table 2를 얻었다. 반응온도의 상승에 따라서 GD값의 증가를 확인하였고, 또한 ESCA를 이용한 원소분석에서도 N peak 의 감소와 O peak 의 증가를 확인하였다. 표면에 그래프팅된 관능기의 두께로 인하여 기질(폴리우레탄)에 포함되어 있는 N peak는 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이에 반해, O peak는 상대적으로 온도 증가에 따라, 빠른 반응속도에 의해서 많은 양이 도입된 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 polyol과 TDI로부터 폴리우레탄을 합성하여 만든 필름 표면에 산소플라즈마를 이용하여 라디칼을 도입하고, A.A-그래프팅을 이용하여 폴리우레탄 필름 표면에 관능기를 성공적으로 도입하였다. 이전 연구에서 -COOH 도입을 확인하였고, 중화적정법을 이용하여 GD에 미치는 각 반응조건들(반응온도, 반응시간)의 최적화를 수행하였다. 70°C, 1.5시간, 30%에서의 GD값은 약 240 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이고, 60°C, 3시간, 30%에서는 약 270 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 GD값을 보이고 있다.

1. 반응온도의 증가에 따라 GD값도 증가를 한다.
2. 반응시간에 따른 GD값은 3시간까지 점차 증가를 하고, 이후에는 일정한 값을 나타낸다.

참고문헌

- [1]Bae, J. S., Seo, E. J., Kang, I. K. : "Synthesis and characterization of heparinized polyurethanes using plasma glow discharge", *Biom.* **20**, 529(1999).
- [2]Qiu, Y. X., Klee, D., Pluster, W., Severich, B., and Hocker, H. : "Surface Modification of Polyurethane by Plasma-Induced Graft Polymerization of Poly(ethylene glycol) Methacrylate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2373(1996).
- [3]Korematsu, A., Takemoto, Y., Nakaya, T., Inoue, H. : "Synthesis, characterization and platelet adhesion of segmented polyurethanes grafted phospholipid analogous vinyl monomer on surface", *Biom*, **23**, 263(2002).
- [4]Lei, J., Liao, X. : "Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge", *Eur. Polym. J.* **37**, 771(2001).
- [5]Ringrose, B. J., Kronfli, E. : "Preirradiation grafting of ethylene vinyl acetate copolymer resins", *Radiat. Phys. Chem.* **55**, 451-460(1999).