

산소플라즈마를 이용한 Poly(butylenesuccinate)의 표면친수성 향상이 생분해성에 미치는 영향

김수민, 윤창상, 박정희
서울대학교 의류학과

Effect of Oxygen Plasma Treatment on Hydrophilicity and Biodegradability of Poly(butylenesuccinate)

Soo-Min Kim, Chang-Sang Yun, Chunghee Park

Department of clothing and textiles, Seoul National University, Seoul, Korea

1. 서 론

고분자의 생분해는 미생물에 의하여 분비되는 효소를 촉매로 하여 산화, 가수분해 등의 반응이 일어나 진행된다. 고분자의 생분해성에 영향을 미치는 요소는 다양하여 고분자 자체의 분자구조뿐만 아니라 분해되는 환경조건과도 관련되어 있다. 특히 고분자를 분해시키는 미생물과 분해에 직접적인 촉매로 작용하는 효소는 대부분 수분이 있는 조건에서 활성이 크기 때문에, 수분의 접근성과 침투 정도는 생분해에 중요한 요인으로 작용한다. 고분자에 있어서의 수분특성은 고분자의 분자구조 중에서 특히 친수성과 밀접하게 관련된다고 할 수 있다. 또한 효소는 고분자 내부로의 확산이 어려워 주로 표면에서 분해반응을 일으킨다고 알려져 있다. 그러므로 고분자 표면의 친수성의 향상은 효소에 의한 분해성을 예측하는데 중요한 요인이 될 수 있다.

본 연구실에서 지금까지 진행해온 선행연구에 의하면, 폴리에스테르에 아마이드기를 공중합하여 적절한 양의 친수기가 도입됨에 따라 생분해성이 향상된다는 결과를 얻었다. 그러나 공중합에 의해 친수성이 향상된 경우는 내부구조의 변화가 동반되었을 것으로 보여, 고분자의 내부 구조는 동일하면서 표면구조만을 변화시킨 시료의 생분해성을 평가해 볼 필요가 있다. 저온 플라즈마를 이용한 가공은 건식공정으로, 특히 벌크(bulk)부분의 특성에 영향을 주지 않고 표면에만 작용하는 특징이 있다. 그러므로 고분자의 경우, 전반적인 물성이나 성질은 그대로 유지하면서도 생분해성의 향상을 기대할 수 있으므로 지금까지 염색성, 친수성, 대전방지성 등의 향상을 위해 많이 시도되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 지방족 폴리에스테르인 poly(butylenesuccinate)에 산소플라즈마처리를 함으로써, 소수성 고분자의 표면에 극성기를 도입하여 친수성을 향상시킨 시료를 제작하였다. 그리고 이러한 방법으로 처리된 고분자 표면의 화학조성, 표면에너지의 변화를 접촉각과 FT-IR분석을 통해 관찰하여 친수성 향상을 위한 적절한 조건을 제시하고, 생분해성을 평가함으로써, 소수성 고분자 표면의 친수성 향상이 생분

해성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 이러한 표면 구조의 변화를 통하여 친수성이외의 제반 요인을 배제시킴으로써, 친수성이 생분해성에 기여하는 영향을 보다 명확하게 규명할 수 있을 것으로 기대된다. 뿐만 아니라, 플라즈마 처리는 섬유나 직물에도 응용 가능하므로, 직물의 친수성 향상을 통한 여러 가지 기능과 특성 부여, 생분해성 향상에도 기여할 수 있으리라 생각된다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 SK社에서 제공한 poly(butylenesuccinate) 필름으로, 에탄올(순도 99.9%이상)로 세척 후 72시간 진공건조 후 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 산소플라즈마 처리

반응기 내의 초기 진공도를 10 mtorr로 감압한 후, 산소주입 후 압력을 100 mtorr로 유지시켜, 방전력을 각각 50W, 100W, 150W 과 처리시간을 각각 2분, 5분, 10분, 20분 등으로 플라즈마 처리조건을 다양하게 변화시켜 시료를 제작하였다.

2.2.2. 물접촉각의 측정

FACE contact anglemeter(model CA-DT, A)를 사용하여 플라즈마 처리 후, 표준상태($20\pm 1^{\circ}\text{C}$, $65\pm 10\%$ RH)에서 일정량의 증류수를 시료의 8곳에 각각 점적하여, 접촉각을 측정한 후 평균하였다. 플라즈마 처리로 인해 시료표면에 생성된 극성기는 경시적으로 퇴행하거나 소멸되는 결점이 있다고 알려져 있으나 본 시료의 경우, 플라즈마 처리 후로부터 5일정도 경과 후에도 접촉각의 큰 변화는 없었다.

2.2.3. FT-IR 분석

Michelson-type interferometer를 사용하였으며, spectra 범위를 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 로 시료의 투과율을 측정하였다.

2.2.4. 이산화탄소 발생량에 의한 생분해성

ASTM D 5209-92 'Activated Sludge Test'에 의거한 방법으로, 활성오니에 의해 분해되어 발생하는 이산화탄소의 양을 통해 생분해도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 접촉각 측정

Figure 1. 는 처리시간에 따른 각 필름 표면의 물 접촉각 측정 결과이다. 미처리 시료의 경우 71.7° 을 나타낸 반면, 100W에서 10분간 산소플라즈마를 처리한 시료의

경우 20 °로 상당한 감소를 나타내었다. 그리고 전반적으로 처리시간이 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 접촉각이 감소하는 것은 필름의 표면 에너지가 증가하였음을 의미하며, 이는 플라즈마 방전력이 강해지고, 처리시간이 길어짐에 따라 고분자 표면에 산소 활성기와 같은 극성기나 친수기가 생성되어 PBS (polybutylenesuccinate) 필름의 표면 친수성이 증가한 결과라고 여겨진다. 방전력을 50W로 처리한 경우는 처리시간이 길어진다고 하더라도, 방전력이 100W, 150W인 경우에 비해, 접촉각의 감소가 그다지 크게 나타나지 않았다. 방전력이 100W, 150W의 경우, 접촉각의 감소경향이 거의 유사하게 나타났다. 그리고 처리시간이 5분 이상인 경우, 접촉각의 감소율이 완만해지는 경향이 나타났으며, 처리시간이 20분에 이르면 접촉각이 더 이상 감소하지 않는 것을 확인할 수 있다.

3-2. FT-IR 분석

Figure 2. 는 처리시간이 5분일 때, 산소플라즈마 처리된 필름 표면의 화학적 구조의 변화를 투과 FT-IR spectra로 나타낸 결과이다. 미처리 PBS 시료는 2800~3000cm⁻¹에서 강한 aliphatic C-H stretch가 나타났고, 1700~1750cm⁻¹에서 ester에 의한 C=O stretch와 3400cm⁻¹ 부근에서 O-H(또는 N-H) peak가 보인다. 산소 플라즈마 처리를 통해 이들 시료에 새로운 특성 peak가 나타나지는 않았으며, peak의 강도 변화가 크지는 않았으나, 방전출력이 증가함에 따라 3400cm⁻¹ 부근의 O-H stretch와 1727cm⁻¹ 부근의 C=O stretch peak의 강도가 점차 커지는 경향을 확인할 수 있다. 이를 통해 필름내부의 큰 구조변화는 없이, 표면에 약간의 카르복실기와 히드록시기 등의 극성기가 필름의 표면으로 유입되었을 것으로 예상할 수 있다.

3-3. 이산화탄소 발생량에 의한 생분해도

Figure 3. 는 활성오니에 의해 분해되어 발생하는 CO₂의 발생량으로부터 계산된 생분해도 결과이다. 플라즈마 처리된 시료들은 전반적으로 미처리 PBS 시료의 생분해도가 2%정도에 불과한 것에 비하여 비교적 빠른 분해속도를 보여주고 있다. 이것은 산소 플라즈마 처리를 통해 고분자 표면에 극성기가 도입되어, 고분자 표면의 친수성이 증가함으로써, 생분해성이 향상되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 전반적으로 방전력이 100W 이상인 시료들의 생분해 속도가 방전력이 50W 이하인 시료들에 비해 빠른 것을 확인할 수 있다. 이에 비해 처리시간의 영향은 뚜렷하게 나타나지 않았다. 생분해도 측정결과는 접촉각 측정 결과와 유사한 경향을 보여주고 있으며, 산소 플라즈마 처리를 함으로써 고분자 표면에 도입된 산소를 함유한 극성기들에 의해 친수성이 향상되면 생분해성이 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 참고문헌

- 1) 박영환, 생분해성 고분자-생분해성에 대한 화학적 구조 및 형태학적 미세구조의 효과, *한국섬유공학회지*, **28**(1), 9-17(1991).
- 2) 박준욱, 김지현, 송석규, 산소도입 아크릴산 플라즈마 중합에 의한 폴리에스테르 직물의 표면개질, *한국섬유공학회지*, **33**(9),790-797(1996).

- 3) Eun-Young Kim, Chunghee Park, "Hydrophilicity and Biodegradability of Polyesteramides". Asian Textiles Conference proceeding, 2000.
- 4) 아카다 요시도, "표면의 과학", 겸지사, 1996.
- 5) S. Halim Hamid, "Handbook of Polymer Degradation", Marcel Dekker, Inc. 2000.
- 6) K.L.Mittal, "Contact Angle, Wettability and Adhesion", VSP, 1993.
- 7) A.J.Domb, J.Kost, D.M.Wiseman, "Handbook of Biodegradable Polymers", Harwood Academic Publishers, 1997.

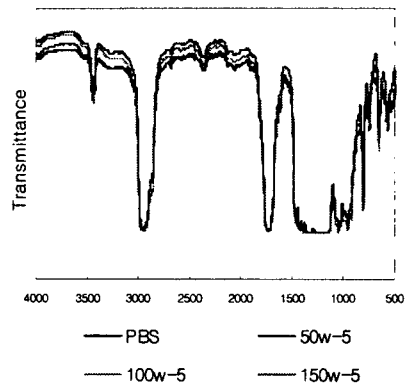
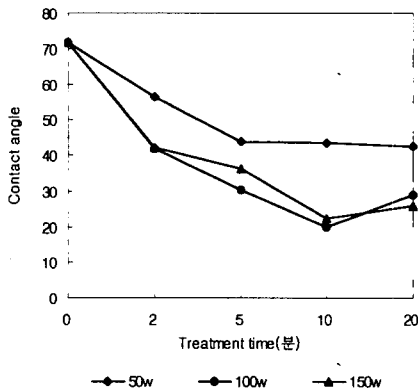


Figure 1. Plots of contact angle versus oxygen plasma treatment time for PBS films (discharge power: 50, 100, 150W)

Figure 2. FT-IR transmittance spectra of oxygen plasma treated PBS films for 5min.

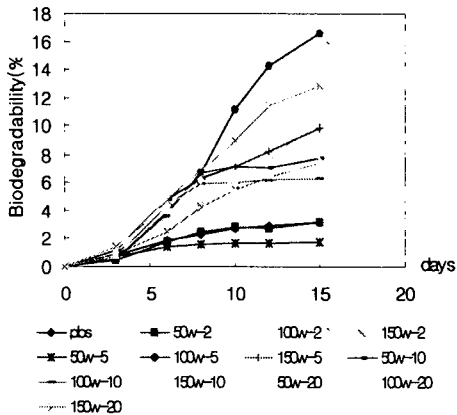


Figure 3. Biodegradabilities calculated from the amount of carbon dioxide evolved by the activated sludge test of oxygen plasma treated PBS films(32°C)