

Micromechanical 시험법과 동적접촉각 측정을 이용한 플라즈마 처리된 생분해성 Poly(*p*-dioxanone) 섬유강화 Poly(*L*-lactide) 복합재료의 계면물성 평가

박종만[†] · 김대식 · 김성룡*

Interfacial Evaluation of Plasma-Treated Biodegradable Poly(*p*-dioxanone) Fiber/Poly(*L*-lactide) Composites Using Micromechanical Technique and Dynamic Contact Angle Measurement

Joung-Man Park[†], Dae-Sik Kim, and Sung-Ryong Kim*

요약

Micromechanical 시험법과 표면 젖음성 측정을 이용하여 플라즈마 처리된 생분해성 poly(*p*-dioxanone) (PPDO) 섬유강화 poly(*L*-lactide) (PLLA) 복합재료의 계면물성과 미세파괴 분해메카니즘을 연구하였다. PPDO 섬유강화 PLLA 복합재료는 장기간의 사용기간 동안 우수한 기계적 물성을 제공할 수 있다. PPDO 섬유와 PLLA 기지재료의 분해정도는 열분석과 광학적인 관찰을 통해서 확인하였다. PPDO 섬유와 PLLA 기지재료 사이의 계면전단강도와 접촉일은 플라즈마 처리 시간이 60초 일 때 가장 컸으며, 접촉일과 polar 표면자유에너지는 계면전단강도와 비례하였다. 초기상태의 PPDO 섬유는 연성파단 형상이 나타났으나, 분해시간이 진행됨에 따라 분자량 감소로 인해 점차적으로 취성 파단 형상으로 변화하였다. 계면물성과 미세파괴 분해메카니즘은 분해가 진행됨에 따라 변하기 때문에 섬유강화 생분해성 복합재료의 성능을 조절하는데 중요한 요인들이다.

ABSTRACT

Interfacial properties and microfailure degradation mechanisms of the oxygen-plasma treated biodegradable poly(*p*-dioxanone) (PPDO) fiber/poly(*L*-lactide) (PLLA) composites were investigated for the orthopedic applications as implant materials using micromechanical technique and surface wettability measurement. PPDO fiber reinforced PLLA composite can provide good mechanical performance for long hydrolysis time. The degree of degradation for

• 2003년 1월 10일 접수(received), 2003년 2월 21일 채택(accepted)
• 경상대학교 응용화학공학부/고분자공학전공 항공기부품기술연구소, *충주대학교 고분자공학과
[†]주저자(Corresponding author): e-mail: jmpark@nongae.gsnu.ac.kr

PPDO fiber and PLLA matrix was measured by thermal analysis and optical observation. IFSS and work of adhesion, W_a between PPDO fiber and PLLA matrix showed the maximum at the plasma treatment time, at 60 seconds. Work of adhesion was linearly proportional to the IFSS. PPDO fiber showed ductile microfailure modes at the initial state, whereas brittle microfailure modes appeared with elapsing hydrolysis time. Interfacial properties and microfailure degradation mechanisms can be important factors to control bioabsorbable composites performance because IFSS changes with hydrolytic degradation.

KEYWORDS: BIOABSORBABLE COMPOSITE, INTERFACIAL SHEAR STRENGTH (IFSS), OXYGEN-PLASMA TREATMENT, MICROFAILURE MECHANISMS, WETTABILITY

1. 서 론

생분해성 고분자를 이용한 bone fixation 및 screw 그리고 rod는 금속 implant와 비교하여 다음과 같은 장점이 있다. 먼저 수술 후 제거할 필요가 없어^[1,2] 경제적으로 유리하며,^[3,4] 분해된 부산물은 생체 적합성이 우수하여 인체에 무해하고, 탄성률이 bone과 유사하여 implant 모서리 부분의 응력집중을 최소화할 수 있다.^[5,6] 또한 금속이나 세라믹과는 달리 X-선 촬영시 자기 차단효과에 의해 원하지 않는 상을 제거할 수 있으며,^[7] 자성에 영향을 받지 않기 때문에 computer tomography (CT)나 magnetic resonance imaging (MRI)와 같은 진단방법에서도 명확한 상을 촬영할 수 있다.^[8]

현재 가장 많이 사용되고 있는 생분해성 고분자는 poly(*L*-lactide) (PLLA), poly(glicolide) (PGA) 그리고 poly(*p*-dioxanone) (PPDO) 등과 같은 지방족 polyester가 대부분이다. 이러한 고분자들은 부작용 없이 인체에 재흡수되거나 분해 되어 완전히 사라지지만, 초기의 기계적 물성은 보통 수준이다.^[9] 따라서 생분해성 고분자는 단독으로 implant 재료로 응용할 수 있는 충분한 기계적 물성을 가지지 못하기 때문에 많은 연구자들에 의해 섬유강화 생분해성 복합재료에 대한 연구가 진행되어 왔다.^[10-12] 생분해성 섬유강화 복합재료는 높은 인장강도와 탄성률뿐만 아니라 우수한 피로 물성을 가진다. 따라서 분해에 따른 생분해성 섬유와 기지재료 각각의 미세파괴 분해메카니즘과 두 재료 사이의 계면물성은 섬유강화 생분해성 복합재료의 응용을 위한 중요한 요인들이다.

플라즈마 처리, 이온 sputtering 그리고 corona discharge와 같은 표면처리 기술들은 재료의 큰

물성 저하 없이 표면의 물리적 화학적 성질을 개질하는데 효과적이다.^[13] 플라즈마 처리 방법은 표면의 cleaning이나 화학적 개질을 통해 표면 젖음성을 증가시키는데 사용되어 왔다.^[14] 다른 처리방법과 비교한 플라즈마 처리 기술의 장점은 재료의 극히 얇은 두께의 표면만을 개질하며, 처리시간이 짧아 열에 의한 재료 손상을 최소화 할 수 있다.^[15,16] 산소나 아르곤 가스를 이용한 플라즈마 처리는 재료 표면에 친수성 활성화 기를 도입하기 위해 가장 많이 사용되어 오고 있는 방법이다.^[17]

섬유와 기지재료 사이의 계면전단강도는 일반적인 복합재료뿐만 아니라 생분해성 고분자복합재료에서도 재료 물성을 결정하는데 가장 중요한 요소 중에 하나이다. 고분자복합재료에서의 계면전단강도는 너무 낮을 경우 복합재료의 우수한 성능을 기대할 수 없으며, 너무 클 경우에는 크랙 진행이 쉽게 일어날 가능성이 높다.^[18-20] 따라서 계면전단강도는 사용목적에 따라 최대화가 아닌 최적화가 필요하다. 젖음성은 섬유와 기지재료의 계면접착력에 다음과 같은 영향을 줄 수 있다. 먼저 불완전한 젖음은 계면에 결함을 유도해 응력 집중점을 생성시켜 계면전단강도를 감소시킨다. 반면 완전한 젖음은 재료의 표면자유에너지에 의해 결정되는 접촉각을 향상시켜 계면전단강도를 증가시킨다.^[21,22] 그러나 위의 두 가지 요인 외에 기지재료의 인성과 섬유와 기지재료의 기계적 맞물림과 같은 계면결합력에 영향을 미치는 다른 요인들이 있기 때문에 젖음성의 좋고 나쁨이 항상 계면결합력과 직접적으로 관련되는 것은 아니다.

본 연구에서 생분해성 섬유의 분해정도를 시간에 따른 섬유표면 관찰 및 섬유직경 변화 측정 그리고 기계적 물성 측정 및 열분석을 통해서 확인하였다. 그리고 플라즈마 처리 시간에 따른

PPDO 섬유와 PLLA 사이의 계면전단강도는 microdroplet 시험법을 이용하여 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 연구에서 생분해성 강화제로는 평균 직경이 80 μm 인 PPDO 섬유(Samyang Co., Korea)를 사용하였다. 측정된 PPDO 섬유의 인장강도와 탄성률은 각각 481 MPa과 1.4 GPa였다. 기지재료로는 결정형 생분해성 열가소성 수지인 PLLA(Sigma-Aldrich Co.) 사용하였으며, 85,000에서 160,000 정도의 분자량 분포를 가졌다. PLLA의 용융온도와 유리전이온도는 약 180°C와 57°C였다. Table 1은 생분해성 섬유의 화학구조를 나타낸 것이다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 생분해성 섬유의 기계적 물성 측정

가수분해와 플라즈마 처리 시간에 따른 PPDO 섬유의 인장강도는 단섬유 인장 시험법을 이용하여 측정하였다. PPDO 섬유를 Kepton 테이프를 이용하여 아크릴 프레임에 고정시킨 다음 탈이온화된 증류수에서 가수분해시켰다. 분해속도를 가속시키기 위해서 분해 온도는 70°C로 설정하였다. 분해시간은 초기와 3일 그리고 5일로 각각 설정하였으며, 플라즈마 처리 시간은 초기에서 600초까지 다양하게 설정하였다. 섬유의 직경은 직경 측정용 렌즈가 부착된 광학현미경을 이용하여 측정하였다. 섬유의 인장강도는 100 N의 로

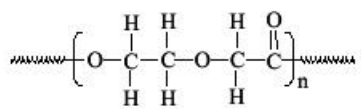
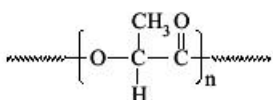
드셀이 부착된 UTM (LR-10K, Lloyd Instrument Ltd., U.K.)을 이용하였고, 시험속도는 분당 5 mm로 하였다. 분해에 따른 섬유 표면은 전자현미경(FE-SEM, Model XL-30SF, Phillips Co.)을 이용하여 촬영하였으며, 시편은 100초 동안 골드 코팅시켰다.

2.2.2. 시편제조 및 계면전단강도 측정

분해 시간에 따른 PPDO 섬유의 미세파괴 현상을 관찰하기 위해 단섬유강화 복합재료시험법을 적용하였다. 단섬유강화 복합재료 시편은 실리콘 몰드에 섬유를 고정시킨 후 에폭시를 부어서 제조하였으며, 경화조건은 실온에서 3일간 경화시킨 후 80°C에서 2시간 동안 선경화 시킨 다음 120°C에서 2시간 동안 후경화 하였다. 시험은 10 kN의 로드셀이 부착되어 있는 mini-UTM (PICO Industrial Inc., Korea)을 사용하였고, 시험 속도는 분당 0.5 mm로 하였으며 편광현미경을 이용하여 파단형상을 관찰하였다.

Microdroplet 시험법을 이용하여 섬유와 기지재료 사이의 계면전단강도 측정하였다. 처리 및 미처리된 섬유를 프레임에 고정시킨 후 특별히 고안된 needle을 이용하여 dichlormethane에 녹인 PLLA 용액을 섬유 위에 고정시켜 microdroplet 시편을 제조하였다. Dichlormethane 용매를 제거하기 위해 진공 오븐을 이용하여 35°C에서 2일 동안 건조하였다. Figure 1은 microdroplet 시험법에 대해 도식한 것이다. Microdroplet 시험법에서 계면에는 적용된 하중에 의해 전단응력이 발생한다. 계면전단 강도는 다음의 식을 이용하여 계산하였는데, 여기서 F 는 적용된 하중이며, D 는 섬유직경 그리고 L 은 섬유합침 길이이다.

Table 1. Chemical Structure of PPDO Fiber and PLLA Matrix

Materials	Chemical name	Chemical structure
Fiber	PPDO ^a	
Matrix	PLLA ^b	

^a Samyang Co., Korea, ^b Sigma-Aldrich Co.

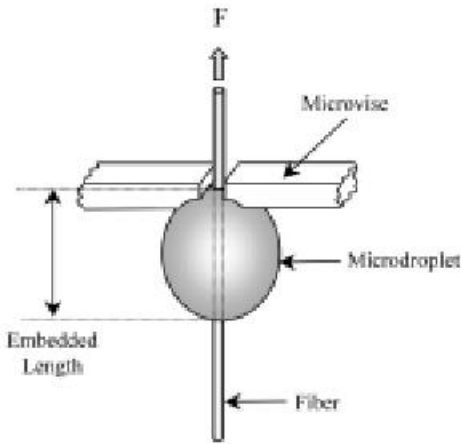


Figure 1. Scheme for microdroplet test.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \quad (1)$$

2.2.3. 열분석 및 플라즈마 처리

열분석법을 이용하여 생분해성 섬유와 지지재료의 분해정도를 확인하였다. PPDO 섬유와 PLLA 지지재료의 분해시간에 따른 용융온도와 용융열은 differential scanning calorimetry (DSC, TA Instruments)를 이용하여 측정하였고, 분해온도의 측정은 thermal gravity analyzer (TGA, TA Instruments)를 이용하였다. DSC와 TGA의 승온 속도는 각각 분당 10℃와 20℃로 설정하였고, 시편의 양은 5 mg에서 10 mg 사이로 조절하였다.

플라즈마는 13.56 MHz의 radio-frequency generator (Korea Vacuum Co., Korea)를 이용하여 발생시켰다. 반응기는 산소 가스 투입을 위한 mass flow 조절기, Baratron® 압력 게이지 그리고 회전 및 확산 펌프로 구성되었다. PPDO 섬유는 시간에 따라 100 W의 전압에서 산소 플라즈마로 처리되었으며, 챔버 내에 유입되는 산소 가스의 유입 속도는 초당 2.38×10^{-3} kg으로 그리고 압력은 0.6 torr로 조절하였다. PPDO 섬유가 고정된 프레임은 균일한 플라즈마 처리를 위해 회전 장치를 이용하여 회전시킴과 동시에 처리하였다.

2.2.4. 표면에너지와 Wettability 측정

생분해성 섬유와 지지재료의 동적 접촉각, 임계 표면장력, polar와 dispersive 표면자유에너지

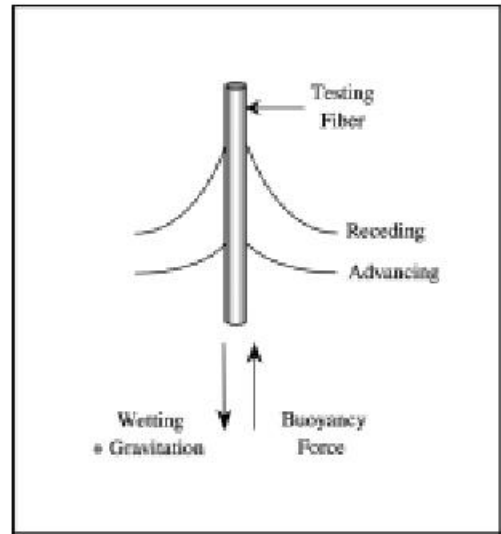


Figure 2. Experimental system for dynamic contact angle measurement.

는 Wilhelmy plate 기술을^[23] (Sigma 70, KSV Co., Finland) 이용하여 측정하였고, Figure 2에 측정 시스템을 도식하였다. 측정 용매는 탈이온화된 증류수, formamide 그리고 dimethylformamide을 사용하였고, Wilhelmy plate 시험법의 기본적인 식은 다음과 같다.

$$F = mg + P\gamma_{LV} \cos\theta - F_b \quad (2)$$

여기서 F 와 m 은 각각 전체 하중과 시편 중량이며, g 는 중력가속도, F_b 는 부력, P 는 시편의 둘레 그리고 γ_{LV} 는 측정 용매의 표면장력이다. $F-mg$ 는 측정된 하중과 같고 계면에서 부력은 무시할 수 있기 때문에 식 (2)는 다음과 같이 변환할 수 있다.

$$\cos\theta = \frac{M \cdot g}{\pi D \gamma_{LV}} \quad (3)$$

여기서 M 은 측정된 하중이다. 임계표면장력은 $\cos\theta=1$ 일 때 γ_{LV} 와 $\cos\theta$ 와의 관계를 나타내는 Zisman plot [24]을 이용하여 측정할 수 있으며, Polar와 dispersive 표면자유에너지는 Owens-Wendt plot [25]을 이용하여 측정할 수 있는데 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{\gamma_l (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} \right) + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (4)$$

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_p^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_p^p} \quad (5)$$

식 (4)에서 γ 와 γ^d 그리고 γ^p 는 이미 알려져 있는 값이고, $\cos \theta$ 는 식 (3)를 이용하여 계산할 수 있다. Polar와 dispersive 표면자유에너지는 식 (4)에서 $\sqrt{\gamma^d}/\sqrt{\gamma^p}$ 와 $W_a/2\sqrt{\gamma^d}$ 과의 관계를 도사한 그래프에서 기울기와 y절편으로부터 각각 구할 수 있다. 그리고 섬유와 지지재료 사이의 접촉일, W_a 는 식 (5)를 이용하여 계산할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가수분해에 따른 생분해성 섬유의 기계적 물성 및 열분석

분자량, 인장강도, 섬유직경, 결정화도 그리고 표면형상 등의 변화는 생분해성 고분자의 분해메커니즘에 의해 나타난다. 생분해성 섬유는 분해에 의해 표면에 친수성인 hydroxyl 이나 carboxyl 기를 생성한다.^[26] PPDO 섬유의 수화반응은 다음과 같다.



분해시간이 지남에 따라 생분해성 고분자의 사슬은 보다 작은 분자로 분해된 뒤 최종적으로 물에 용해된다.

Figure 3은 PPDO 섬유의 분해시간에 따른 기계적 물성을 나타낸 것이다. 분해시간이 지남에 따라 인장강도와 연신율은 급격히 감소하였다. 3일과 5일 후에 인장강도는 초기값과 비교하여 각각 1/2과 1/10로 감소하였는데, 이러한 결과는 가수분해에 의해 고분자 사슬의 길이나 분자량이 점차적으로 감소한 이후에 표면 크랙이 발생하였기 때문으로 해석된다. 반면, PPDO 섬유의 탄성률은 분자량 감소로 인한 취성의 증가로 다소 증가한 것으로 판단된다.

Figure 4는 분해시간에 따른 PPDO 섬유의 섬유직경 변화를 측정된 것이다. 1일 후에 PPDO 섬유의 직경은 수분 침투에 의한 팽윤에 의해 다소 증가하였으나, 3일 후에는 초기값과 비슷하였고

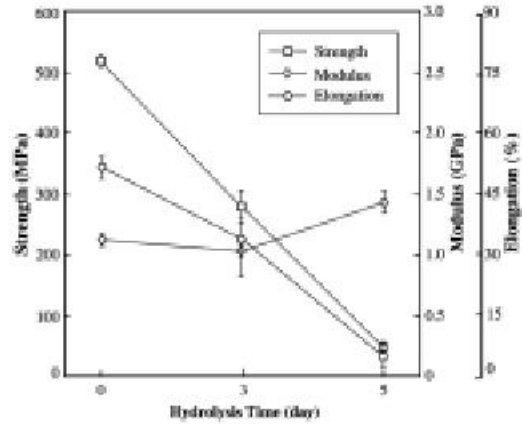


Figure 3. Mechanical properties of PPDO fiber with elapsing hydrolysis time.

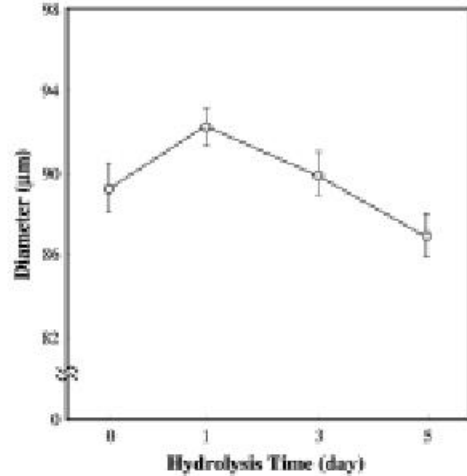


Figure 4. Change of the diameter of PPDO fiber with elapsing hydrolysis time.

그 이후에는 점차적으로 감소하였다. 이는 분자 사슬 사이의 화학결합의 약화로 인해 섬유 표면층의 분리가 일어나 나타나는 결과로 고려된다. 생분해성 섬유의 분해메커니즘은 3단계로 분리하여 설명할 수 있다. 먼저 표면에 크랙이 형성된 다음 표면층의 분리가 일어나며, 마지막 단계로 코어 내부로 크랙이 진행되어 완전히 분해된다.^[26]

Figure 5는 PPDO 섬유의 초기상태와 분해가 진행되는 과정을 전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다. 전자현미경 사진은 수화분해로 인한 PPDO 섬유의 표면 형상 변화를 관찰 할 수 있다. 초기상태에서 PPDO 섬유의 표면은 크랙 없

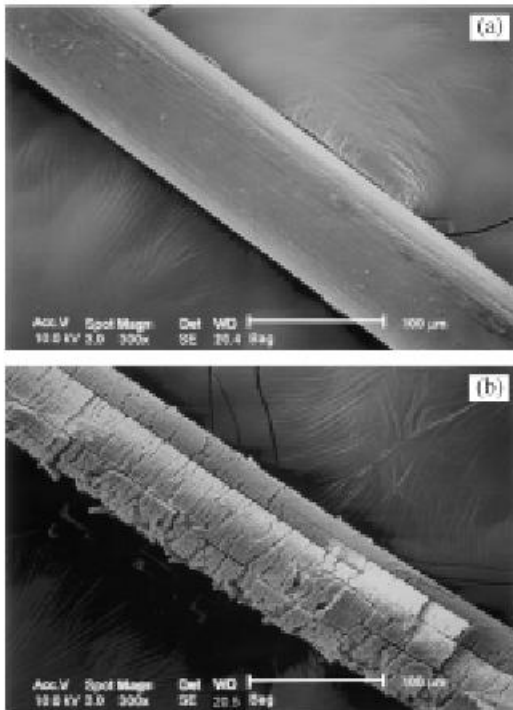


Figure 5. SEM photographs of PPDO fiber at (a) the initial state and (b) after 5 days.

이 깨끗하였지만, 5일 후에는 기계적 물성 감소의 원인이 되는 섬유 수평방향과 수직방향의 크랙이 나타났다. 크랙은 섬유 수평방향으로 먼저 발생한 이후에 수직방향의 크랙이 나타났는데, 이는 수직방향 보다는 수평방향의 결정 도메인이 더 낮은 밀도를 가져 수화분해에 대한 저항성이 낮기 때문으로 해석된다. 5일 후에 크랙은 더 깊게 진행되었고 표면층의 분리로 인해 직경은 더욱 감소하였다.

생분해성 고분자의 열분해 온도, 용융온도 및 결정화도와 같은 열적성질을 측정함으로써 분해정도를 확인하였다. Figure 6은 분해시간에 따른 PPDO 섬유의 (a) DSC와 (b) TGA 결과를 나타낸 것이다. Figure 6(a)에서 PPDO 섬유의 용융온도는 분해시간이 지남에 따라 감소하였고 결정화도를 나타내는 용융열은 증가하였다. 일반적으로 생분해성 고분자의 결정화도는 분해 초기에는 증가한 다음 점차적으로 감소하는 것으로 알려져 있다.^[26] Figure 6(b)의 TGA 결과에서 PPDO 섬유의 열분해 온도는 분해에 의한 분자량 감소로 인해 분해시간에 따라 점차적으로 감소하였다.

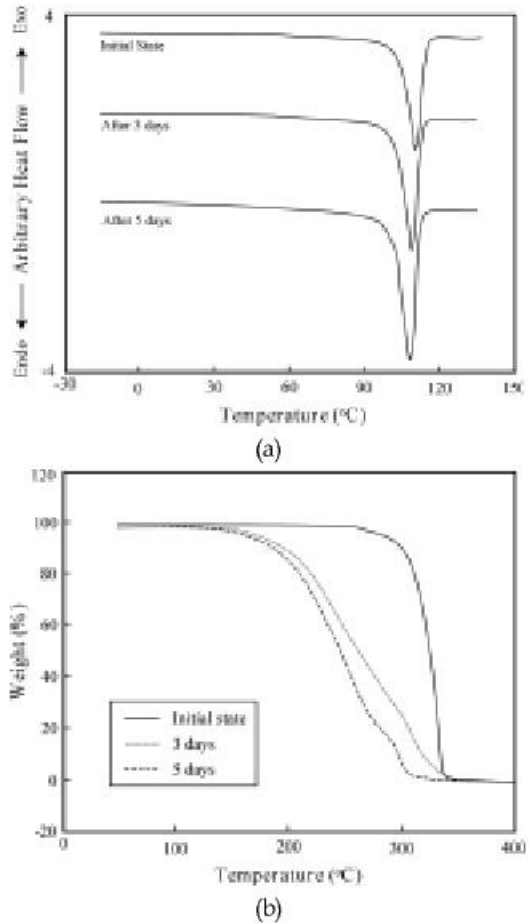


Figure 6. Thermograms of (a) DSC and (b) TGA for PPDO fiber.

Figure 7은 분해시간에 따른 PLLA 지지재료의 (a) DSC와 (b) TGA 결과를 나타낸 것이다. Figure 7(a)에서 보듯이 분해시간이 지남에 따라 용융온도는 감소한 반면, 용융열은 점차적으로 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 초기상태에서는 유리전이온도와 결정화온도를 명확하게 관찰할 수 있었지만, 3일 후에는 결정화가 진행되었기 때문에 더 이상 명확하게 관찰할 수 없었다. Figure 7(a)에서 열분해 온도는 3일 후까지 감소하였으나, 이후에는 PPDO 섬유의 경우와는 달리 증가하는 경향을 보였다. 이는 초기상태에서 PLLA 지지재료는 무정형이었으나, PPDO 섬유는 배향에 의해 결정화가 이미 진행되었기 때문으로 고려된다. 5일 후의 열분해온도는 결정화도가 높음에도 불구하고 감소하였는데 이는 분자량의 급속한 감소 때문에 나타난 결과로 고려된다.

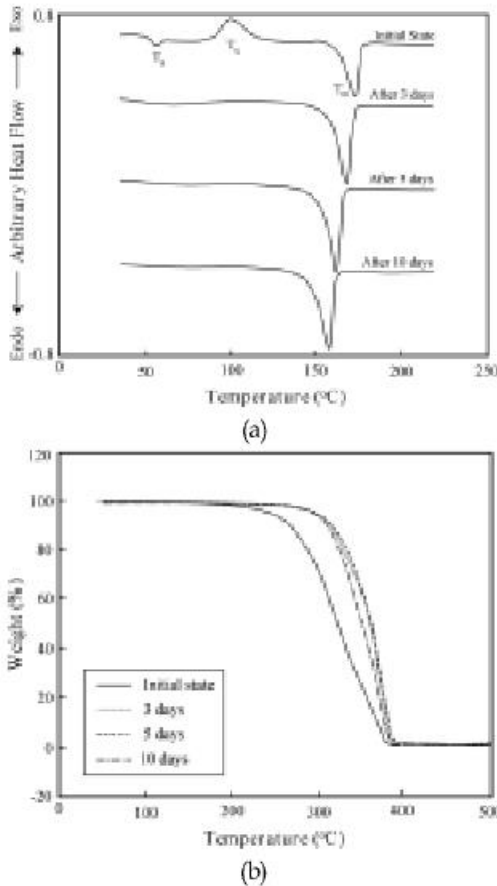


Figure 7. Thermograms of (a) DSC and (b) TGA for PLLA matrix.

3.2. 플라즈마 처리에 의한 기계적 물성 및 표면 젖음성 변화

고분자 표면의 플라즈마 처리는 탄화수소의 주사선에 탄소라디칼을 생성시킨다. 이러한 불안정한 탄소라디칼은 챔버 내부의 산소와 아주 빠르게 반응하여 다양한 형태의 극성 작용기를 유도한다. 또한 고분자 구조 내에 기존에 포함되어 있는 산소의 재배열도 일어날 수 있다.^[27] 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 고분자 표면의 작용기는 증가하지만 강한 에너지 주사에 의해 표면에 가교반응이나 손상을 유도하여 기계적 물성을 감소시킬 수 있다.

Figure 8은 플라즈마 처리 시간에 따른 PPDO 섬유 기계적 물성을 측정하는 것이다. 인장강도는 처리 시간이 300초일 때 까지는 거의 변화 없었으나 이후에는 감소하였다. 이러한 결과는 처

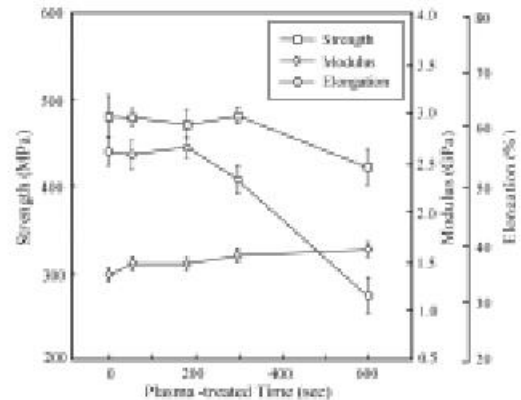


Figure 8. Mechanical properties of PPDO fiber with plasma treatment time.

리시간이 300초일 때까지는 PPDO 섬유의 기계적 물성은 플라즈마 처리에 의해 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 600초에서 인장강도와 연신율은 급격히 감소한 반면, 탄성률은 약간 증가하였다. 이는 고 에너지의 플라즈마 주사에 의한 분자량 감소로 인해 PPDO 섬유가 취성을 띠기 때문으로 고려된다. Figure 9는 플라즈마 처리 시간이 600초일 때 PPDO 섬유 표면에 대한 전자현미경 사진으로 섬유 표면층은 플라즈마에 의한 표면손상 때문에 초기상태와 비교하여 rough하였다. 이러한 표면층의 분자량 감소와 roughness는 기계적 물성 감소의 원인이 된다.

Figure 10은 처리 및 미처리 섬유의 임계표면장력 측정을 위한 Zisman plot을 나타낸 것이며, Figure 11은 표면장력을 알고 있는 용매에 Wilhelmy plate 시험법을 적용하여 측정된 섬유의 등적접촉각에 대한 Owens-Wendt plot이다. Dispersive 표면자유에너지 값이 크다는 것은 재료 표면에 소수성기가 많다는 것을 의미하며, polar 표면자유에너지 값이 크다면 이는 재료 표면에 친수성기가 많다는 증거이다.^[23] 총 표면자유에너지에서 높은 polar 표면자유에너지 값은 섬유와 기지재료 사이의 젖음성을 강화시킬 수 있다.

Table 2는 플라즈마 처리 시간에 따른 PPDO 섬유의 표면자유에너지와 임계표면장력을 측정하는 것이다. 표면자유에너지와 임계표면장력은 60초까지 증가한 이후에는 거의 변화가 없었다. 총 표면자유에너지에서 polar 표면자유에너지는 친수성 작용기의 도입으로 인해 증가하였으며, 60초 이후에는 거의 일정한 값을 나타냈다. 반면, dis-

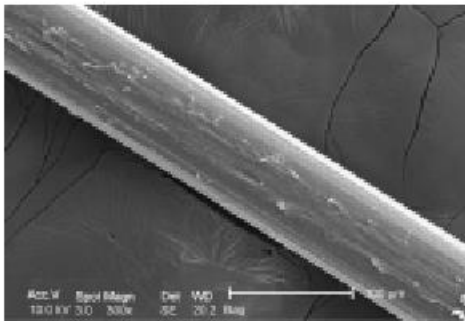


Figure 9. SEM photograph of PPDO fiber in plasma treatment time at 60 seconds.

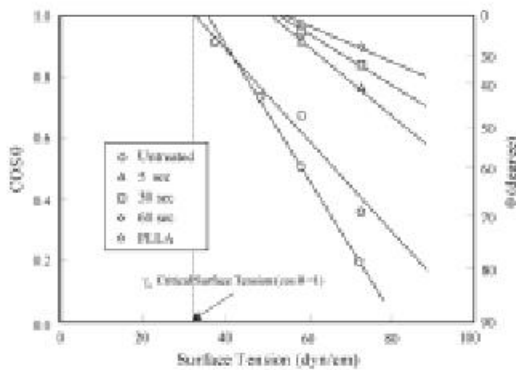


Figure 10. Zisman plot of critical surface tension for fiber and matrix.

persive 표면자유에너지 polar 표면자유에너지와는 반대로 감소하였다. PPDO 섬유에 기계적 물성과 표면에너지 측정에 근거한 최적의 플라즈마 처리 시간은 60초로 고려된다.

3.3. 계면전단강도 및 미세파괴 분해메카니즘

생분해성 고분자복합재료의 계면전단강도는 인

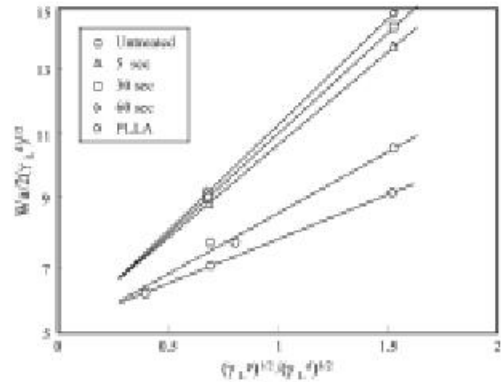


Figure 11. Owens-Wendt plot of surface energies for fiber and matrix.

체에 삽입할 경우 감소하기 때문에 실제 응용에서 가장 중요한 요인 중에 하나로 고려된다. 계면전단강도는 초기에는 충분히 강해야 하며, 감소속도는 사용 기간 내에서 서서히 감소해야한다.^[12]

Figure 12는 플라즈마 처리 시간에 따라 microdroplet 시험법에 의해 측정된 PPDO 섬유와 PLLA 사이의 계면전단강도 변화를 나타낸 것이다. 계면전단강도는 60초에서 최대 값을 보였으며, 초기 값과 비교하여 2배 정도 향상되었다. 이는 플라즈마 처리에 의한 극성 작용기의 도입으로 인해 PPDO 섬유와 PLLA 기지재료 사이에 일차결합인 공유결합이나 이차결합인 수소결합이 유도되었기 때문으로 고려된다.

Figure 13은 PPDO 섬유와 PLLA 기지재료 사이의 계면전단강도와 접촉일 및 polar 표면자유에너지와의 상관관계를 플라즈마 처리 시간에 따라 도시한 것이다. 접촉일과 polar 표면자유에너지는 60초에서 가장 컸고 계면전단강도와 비례하였다. 이러한 결과는 플라즈마 처리에 의해 PPDO 섬유는 계면전단강도에 영향을 미치는 다

Table 2. Critical Surface Tension and Surface Free Energies for PPDO Fiber with Plasma Treatment Time

Plasma treatment time (sec)	Critical surface tension (γ_c) (dyn/cm)	Dispersive surface free energy (γ_s^d) (mJ/m ²)	Polar surface free energy (γ_s^p) (mJ/m ²)	Total surface free energy (γ_s) (mJ/m ²)
0	32.5	25.0	13.3	38.4
5	49.7	23.7	33.9	57.6
10	50.1	23.9	35.5	59.4
30	50.4	23.3	38.7	62.0
60	51.8	19.9	45.4	65.3
180	51.4	19.5	46.3	65.8
300	51.5	19.7	46.4	66.1
600	50.5	19.2	47.3	66.5

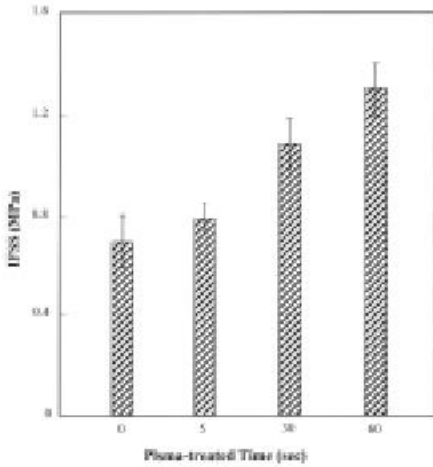


Figure 12. IFSS of PPDO fiber/PLLA composite with plasma treatment time.

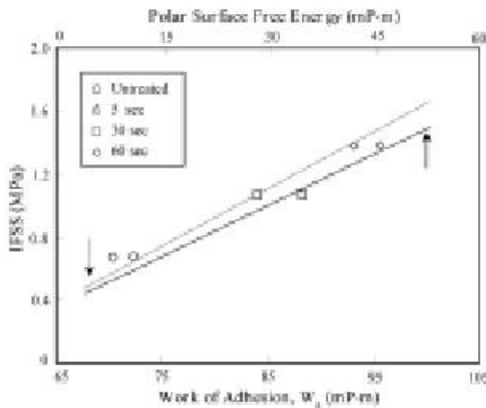


Figure 13. Work of adhesion and IFSS between PPDO fiber and PLLA matrix.

른 요인들의 변화없이 화학적으로 개질 되었다는 것을 의미하는 것으로 판단된다. 하지만 섬유 표면 roughness 및 기지재료의 인성과 같은 계면 전단강도에 영향을 미치는 다른 요인들이 존재하기 때문에 표면 젖음성은 복합재료의 기계적물성에 직접적으로 기여하는 것은 아니며, 이들 요인들은 서로 다르게 계면물성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^[28]

Figure 14는 PPDO 섬유의 분해시간에 따른 미세파단 형상을 광학현미경을 이용하여 촬영한 것으로 (a)는 초기상태, (b)는 3일 후, 그리고 (c) 5일 후의 사진이다. 섬유파단 수는 분해시간에 따라 증가하였지만, 섬유파단 형상은 다르게 관찰 되었다. 초기 상태에서 PPDO 섬유는 소성

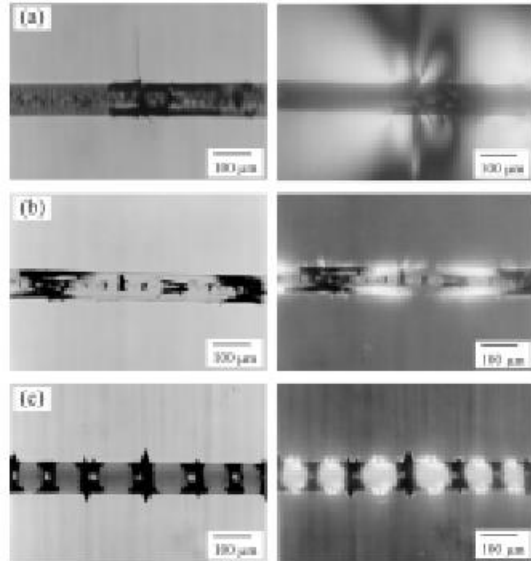


Figure 14. Microfailure modes of PPDO fiber with hydrolysis time at (a) the initial state, (b) after 3 days, and (c) after 5 days.

변형과 대각선의 내부 파단과 같은 연성파단 형상을 보인 반면, 5일 후에는 PPDO 섬유의 가수분해에 의한 취성 증가로 인해 섬유 수직방향의 파단 형상만 관찰되었다. 초기상태의 PPDO 섬유의 인장강도는 분해 후 보다 더 크기 때문에 PPDO 섬유의 파단에 의해 유도된 stress-whitening 분포는 더 크고 명확하게 관찰 되었으나, 분해가 진행됨에 따라 점차적으로 감소하였다.

4. 결 론

Micromechanical 시험법을 이용하여 산소 플라즈마 처리된 PPDO 섬유강화 PLLA 복합재료의 계면물성과 미세파괴 분해메카니즘을 고찰하였다. 가수분해 시간이 진행됨에 따라서 PPDO 섬유의 기계적 물성, 용융온도 및 열분해온도는 감소하였다. PLLA 기지재료의 열분해온도는 3일까지는 증가하였지만 이후에는 감소하는 경향을 보인 반면, 용융온도와 결정화도는 PPDO 섬유에 대한 경향과 비슷하였다. 플라즈마 처리 시간에 따른 PPDO 섬유의 기계적 물성은 300초까지는 큰 변화가 없었으나 이후에는 감소하였

고, polar 표면자유에너지는 60초에서 최대 값을 나타낸 이후로는 거의 변화 없었다. 표면자유에너지와 기계적 물성 측정을 근거로 PPDO 섬유의 최적 플라즈마 처리 시간은 60초로 설정되었다. PPDO 섬유와 PLLA 사이의 계면전단강도는 산소 플라즈마 처리에 의해 유도된 극성 작용기로 인해 미처리와 비교하여 두 배 정도 향상되었고 플라즈마 처리 시간에 따른 접착일은 계면전단강도 경향과 비례하였다. 초기상태에서 PPDO 섬유는 연성파단 형상을 보인 반면, 분해가 진행됨에 따라 취성파단 형상으로 변화하였다. 생분해성 섬유와 기지재료의 분해정도는 열분석, 기계적 물성 측정 및 현상학적인 관찰을 통해서 직접 또는 간접적으로 확인할 수 있었으며, 산소 플라즈마 처리를 이용하여 섬유강화 생분해성 복합재료의 계면물성을 향상시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 지정 경상대학교 항공기 부품기술연구센터(ReCAPT)의 재정적 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- O. M. Böstman, E. A. Makela, P. Törmälä, and P. Rokkanen, *J. Bone Joint. Surg.*, **71B**, 706 (1989).
- O. M. Böstman, E. A. Makela, J. Sodergard, E. Hirvensalo, P. Törmälä, and P. Rokkanen, *J. Pediatr. Orthop.*, **13**, 242 (1993).
- O. M. Böstman, *Scand. J. Soc. Med.*, **22**, 41 (1992).
- O. M. Böstman, *Clin. Orthop.*, **329**, 233 (1996).
- K. Sinibaldik, H. Rosen, S. K. Lin, and M. De Angelis, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **118**, 257 (1976).
- A. Martin, T. W. Bauer, M. T. Manley, and K. E. Marks, *J. Bone Joint Surg.*, **70A**, 1561 (1988).
- S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1189 (2001).
- K. P. Baidya, S. Ramakrishna, M. Rahman, and A. Ritchie, *J. Biometer. Applicat.* **15**(3), 279 (2001).
- J. Kilpikari and P. Törmälä, *Trans. 9th Ann. Meeting Soc. Biometer., U.S.A. VI*, 83 (1983).
- R. C. Thomson, M. J. Yaszemski, J. M. Powers, and A. G. Mikos, *Biometer.*, **19**, 1935 (1998).
- T. Furukawa, Y. Matsusue, T. Yasunaga, Y. Shikinami, M. Okuno, and T. Nakamura, *Biometer.*, **21**, 889 (2000).
- J. M. Park, D. S. Kim, and S. R. Kim, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 403 (2003).
- C. M. Weikart, M. Miyama, and H. K. Yasuda, *J. Colloid Interf. Sci.*, **211**, 18 (1999).
- D. John, C. S. Nunnerley, A. C. Brisley, R. F. Sunderland, J. C. Edwards, P. Kruger, R. Knes, A. J. Paul, and S. Hibbert, *Colloids Surfaces*, **174**, 287 (2000).
- J. H. Hyun, *Polym.*, **42**, 6473 (2001).
- S. Marais, M. Metayer, and F. Poncin-Epaillard, *J. Fluorine Chem.*, **107**, 19 (2001).
- T. Murakami, S. I. Kuroda, and Z. Osawa, *J. Colloid Interf. Sci.*, **202**, 37 (1998).
- J. M. Park and R. V. Subramanian, *J. Adhes. Sci. Tech.*, **5**, 459 (1991).
- S. I. Lee, J. M. Park, D. W. Shin, and D. J. Yoon, *Polym. Compos.*, **20**, 19 (1999).
- J. M. Park and D. S. Kim, *Polym. Compos.*, **21**, 789 (2000).
- J. H. Clint, *Current option in Colloid Interf. Sci.*, **6**, 28 (2001).
- E. Pisanova and E. Mader, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **14**, 415 (2001).
- J. M. Park and J. H. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **168**, 103 (1994).
- W. A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 1 (1964).
- D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
- C. C. Chu, *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering, Part A* (D. L. Wise Ed.), New York, Marcel Dekker, 543 (1995).
- H. B. Lee and J. H. Lee, *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering, Part A* (D. L. Wise Ed.), New York, Marcel Dekker, 371 (1995).
- J. M. Park, D. S. Kim, J. W. Kong, M. Y. Kim, W. H. Kim, and I. S. Park, *J. Colloid Interf. Sci.*, **249**, 62 (2002).