

폴리프로필렌 표면 위에 폴리비닐피롤리돈의 플라즈마 유도 그래프트 공중합

지한솔 · 정시인 · 허 호 · 최호석[†] · 김재하* · 박한오*

충남대학교 공과대학 화학공학과, *(주)바이오니아
(2011년 9월 2일 접수, 2011년 10월 25일 수정, 2011년 12월 11일 채택)

Plasma-Induced Grafting of Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) onto Polypropylene Surface

Hansol Ji, Siin Jung, Ho Hur, Ho-Suk Choi[†], Jae-Ha Kim*, and Han-Oh Park*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-704, Korea

*Bioneer Co. 49-3, Munpyeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-220, Korea

(Received September 2, 2011; Revised October 25, 2011; Accepted December 11, 2011)

초록: 본 연구의 목적은 대기압 플라즈마 처리된 평판형 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 필름 표면 위에 폴리비닐피롤리돈(poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), PVP)을 그래프트 공중합시키기 위한 최적 조건을 찾는 데 있다. 대기압 플라즈마 처리 조건은 RF power 200 W, Ar 유속 6 LPM, 처리시간 30초, 처리 후 노출시간은 5분으로 고정하였다. 그래프트 공중합에서는 중합 시간, 중합 온도, 비닐피롤리돈(*N*-vinyl-2-pyrrolidone, NVP) 농도의 조건을 각각 달리하여 표면 그래프트도의 변화를 조사하였다. 그 결과, 중합 시간 6시간, 중합 온도 90 °C, NVP 농도 40%에서 가장 높은 그래프트도를 나타내었다. ATR-FTIR, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), SEM 분석을 통해서도 PVP의 도입을 확인할 수 있었다.

Abstract: The objective of this study is to investigate optimum reaction conditions for the grafting of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) onto the surface of plasma-treated polypropylene film. The plasma treatment conditions were fixed as 200 W rf power, 6 LPM Ar flow rate, 30 sec treatment time, and 5 min exposure time after treatment. For graft copolymerization, we investigated the change of grafting degree with respect to reaction time, reaction temperature and *N*-vinyl-2-pyrrolidone concentration. Maximum grafting degree was obtained at the conditions of 6 h reaction time, 90 °C reaction temperature, and 40% *N*-vinyl-2-pyrrolidone concentration. The introduction of PVP was confirmed by ATR-FTIR, XPS, and SEM analysis.

Keywords: plasma-induced graft copolymerization, poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), polypropylene.

서 론

폴리비닐피롤리돈(poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), PVP)은 생체적합적이며, 물에 잘 녹고, 독성이 없는 비이온성 고분자이다. 약물 전달체로 수용액에서 pH에 대해 안정성을 보이는 특성으로 인해 인공 혈액 등으로 이용되어 왔고, 무정형의 고분자로서 약물의 방출향상을 위한 고분자 재료로 응용되고 있다.¹⁻³ PVP의 우수한 생체적합성으로 화장품, 의약품, 전자소재 분야 등의 여러 분야에서 그 응용이 다양해지고 있다. 이러한 PVP를 벌크의 고분자 표면에 도입하게 되면 표면에 친수성을 도입함과 동시에 바이오메디컬 분야로의 응용을 넓힐 수 있게 된다.^{4,5} 범용 고분자 표면에 PVP를 그래프트 공중합시킴으로써 표면에 친수성을 증가시킬 뿐만 아니라 미생물 점착으로 인한 오염을

방지할 수 있다.⁶⁻¹⁰ 이는 PVP의 피롤리돈기가 매우 유용한 기능성 관능기로서 작용함을 의미하는데, 박테리아나 다른 오염 물질로부터 벌크 고분자를 보호함으로써, 기계적 특성이 우수한 벌크 고분자가 바이오 재료로서 적합한 소재로 개질 될 수 있다는 것을 의미한다.

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 저가의 상용고분자로서 그 활용분야가 매우 다양하다. PP가 지니고 있는 여러 가지 물리화학적 우수성 덕분에 응용이 증가하고 있지만, 표면의 자유에너지가 작아 친수성과 접착성이 낮기 때문에 바이오 재료로 이용되기 위해서 표면개질이 필요하다.¹¹⁻¹⁴ 따라서 본 연구에서는 PP의 표면에 PVP를 그래프트 공중합하여 PP가 바이오 재료로서 생체적합성과 오염방지성을 가질 수 있도록, 플라즈마 유도 그래프트 공중합의 조건을 최적화하고자 하였다.

PP의 표면에 PVP를 그래프트 공중합한 고분자(PP-g-PVP)를 합성하기 위해서 다음의 두 단계 과정을 진행하였다. 첫 번째 단계는 PP표면에 비닐피롤리돈(*N*-vinyl-2-pyrrolidone,

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

NVP)의 단량체와 화학적으로 결합할 자유 라디칼을 도입하는 과정이다. 이를 위해 대기압 플라즈마 처리가 이용된다. 플라즈마 처리는 고분자의 벌크성질에 영향을 끼치지 않음과 동시에 표면에 충분한 라디칼을 도입한다는 장점이 있다.¹⁵⁻¹⁸ 또한 대기압 플라즈마 처리는 연속공정이 가능하다는 점에서 플라즈마 유도 그래프트 공중합 공정의 개발 시 경제성이 있다. 대기압 플라즈마 처리를 통해 PP 표면에 자유 라디칼을 다량으로 도입하여 binding site를 최대화하게 된다. 처리 후 공기 중에 노출시킴으로써, 반응성 퍼옥사이드들을 다량 함유하도록 하였다.¹⁹⁻²³ 두 번째 단계에서는 NVP 용액 하에서 설정된 시간, 온도, 농도에서 그래프트 공중합이 진행된다. 그래프트 공중합은 고분자 표면의 상업적 응용가치를 높이기 위해 물리적, 화학적으로 개질하는데 이용되는 방법으로 많이 연구되고 있다.²³ 본 연구에서도 역시, 대기압 플라즈마 처리와 함께 그래프트 공중합이 PP의 표면을 바이오 재료로 적합하도록 개질하는데 이용되었다.

실 험

실험 재료. 두께 0.5 mm인 PP(Unience Co., Korea)는 2 × 2 cm 크기로 재단하여 사용하였다. PP 필름을 2차 증류수에 10분간 초음파 세척한 뒤, 다시 에탄올에 넣어 10분간 초음파 세척을 한다. 세척 후 진공 데시케이터 내에서 40 °C하에서 30분간 건조시킨 뒤, 실험에 사용하였다. 표면에 라디칼을 도입하기 위해 대기압 플라즈마 장치(Changjo Eng. Co., Korea)를 사용하였고, NVP(Sigma-Aldrich, Inc., USA)가 그래프트 공중합에 사용되었다. NVP의 농도는 증류수를 용매로 하여 10~50%로 설정되어 실험에 사용되었다.

플라즈마 처리. 세척 및 건조된 샘플을 대기압 플라즈마 장치를 이용해 표면 자유에너지가 최대가 되는 최적 조건으로 플라즈마 처리를 수행하였다. 최적 처리 조건을 찾기 위해 각각의 변수를 다르게 하여 처리된 PP의 물 접촉각을 측정하고, 표면 자유에너지를 계산하였다. PP 위의 5지점을 무작위로 측정하여 그 평균값을 시편의 평균 접촉각으로 정하였다. Owens-Wendt 법을 적용하여 표면 자유에너지를 산출하였다.^{24,25} 따라서 플라즈마 처리 조건은 고순도의 Ar 기체를 플라즈마 발생가스로 사용하였으며, 6 LPM의 유량으로 고정하였다. RF power 200 W 하에서 샘플의 양면을 30초 동안 처리하였고, 플라즈마 처리 후, 대기 중

노출시간을 5분으로 하였다.²⁶

그래프트 공중합. 각 농도별로 제조된 NVP 용액 내에 N₂가스를 주입하여 잔류산소를 제거하기 위한 기체제거를 1시간 동안 진행하였다. 기체제거가 끝나면 60~90 °C로 반응온도를 설정하고 설정온도에 도달하면, 플라즈마 처리가 된 PP 샘플을 용액에 넣고 중합을 진행하였다. 설정 시간 동안 중합을 시킨 뒤, 샘플을 꺼내어 메탄올과 물로 각각 세척하여 표면에 화학적으로 중합되지 않고 물리적으로 남아있는 미반응 NVP나 그래프트되지 않은 PVP를 제거하였다. 세척 후, 진공데시케이터에서 40 °C하에서 30분간 건조하였다.

표면 분석. 폴리프로필렌 표면의 정량적 분석을 위해 그래프트도(grafting degree, GD)를 측정하였다. 단위 면적당 무게변화를 통해 표면에 그래프트된 PVP를 조건별로 분석하였고, 표면의 정성적 분석을 위해 ATR-FTIR, XPS를 이용하였으며, 표면의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다.

$$GD(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{(W_a - W_b)}{A}$$

A = 시편의 표면적

W_a = 중합반응 후 시편의 질량

W_b = 원 시편의 질량

결과 및 토론

플라즈마 표면처리 및 표면 자유에너지 계산. 대기압 플라즈마 처리의 최적 조건을 찾기 위해 각 조건별로 처리된 PP 시편들의 물 접촉각을 토대로 표면 자유에너지를 산출하여 보았다. 선행연구를²⁶ 통해 검증된 Ar 유속 6 LPM, 처리 후 대기 중 노출시간 5분을 고정 변수로 설정하고 처리 시간과 RF power에 대한 최적 조건을 조사하여 보았다. 플라즈마 처리시간을 10, 30, 60, 90, 120, 180, 300, 600초로 각각 처리한 결과를 Table 1에 나타내었다. 처리시간이 30초일 때 물의 접촉각이 눈에 띄게 감소하며 따라서 표면 자유에너지가 가장 높게 산출되었다. 또한 Table 2를 보면, RF power가 100 W 이상으로 높아짐에 따라 물 접촉각이 줄어들어 확인되며 그에 따라 표면 자유에너지 역시 증가하는 경향이 나타났다. 따라서 최대 출력인 200 W에서 가장 높은 표면 자유에너지가 산출되었다. 따라서 이후의 모든 그래프트 중합 실험에 사용된 시

Table 1. Water Contact Angle (WCA) and Surface Free Energy (SFE) of Plasma Treated PP (RF Power of 200 W, Ar Flow Rate of 6 LPM, Aging Time of 5 min)

| Time(sec) | 0 | 10 | 30 | 60 | 90 | 120 | 180 | 300 | 600 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| WCA(°) | 87.1 | 78.9 | 43.1 | 55.7 | 52.4 | 56.1 | 52.2 | 56.1 | 56.0 |
| SFE(mJ/m ²) | 42.56 | 48.31 | 72.21 | 62.58 | 60.68 | 64.07 | 61.31 | 64.10 | 64.35 |

Table 2. Water Contact Angle (WCA) and Surface Free Energy (SFE) of Plasma Treated PP (Ar Flow Rate of 6 LPM, Reaction Time of 30 sec, Aging Time of 5 min)

| RF power(W) | 0 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| WCA(°) | 87.1 | 66.1 | 66.7 | 74.0 | 73.8 | 62.3 | 58.4 | 53.4 | 42.4 |
| SFE(mJ/m ²) | 42.56 | 54.61 | 54.60 | 58.25 | 58.07 | 55.54 | 57.26 | 58.93 | 72.40 |

편들의 대기압 플라즈마 처리조건은 Ar 유량속 6 LPM, RF power 200 W, 처리시간 30초, 표면처리 후 대기 중 노출 시간 5분으로 고정하였다.

NVP의 그래프트도. 단위면적당 중합 전후의 무게 차이를 측정하여, 표면에 도입된 PVP의 양을 그래프트도로 산출하였다. 그래프트 공중합의 최적 조건을 찾기 위해 반응 시간, 반응 온도, 단량체의 농도 각각에 대한 최적점을 찾고자 하였다. Figure 1에 중합시간에 따른 그래프트도가 나타나 있다. 중합시간을 1-7시간으로 조절하면서 각각의 온도에서 그래프트도를 산출하였는데, 6시간까지는 중합시간이 길어질수록 그래프트도가 증가하는 경향을 보이지만, 6시간 이후로는 그래프트도가 더 이상 증가하지 않음을 보였다. 이는 중합반응을 6시간 진행해야 최대반응이 이루어진다는 것을 의미한다. 또한 3시간까지는 그래프트도가 아주 작은 폭으로 증가하지만, 특히 80 °C 이상에서 6 시간 중합이 진행되면, 그래프트도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히 90 °C에서 6시간 중합시킨 결과는 70 °C에서 6시간 중합시킨 결과와 비교했을 때, 그래프트도가 약 2배로 차이가 남을 알 수 있다. 70 °C 이하에서는 그래프트 공중합이 원활히 이루어지지 않는다는 것을 실험을 통해 확인할 수 있다.

Figure 1에서도 온도가 60에서 90 °C로 증가할수록 그

래프트도가 증가함을 확인할 수 있지만, Figure 2에서 온도증가에 따른 그래프트도의 변화를 자세히 알아보았다. 중합시간을 6시간으로 고정한 뒤, 20, 30, 40%의 NVP 용액에서 각각 온도변화에 따른 그래프트도의 변화를 살펴보았다. 60 °C에서는 그래프트도가 매우 낮아, 거의 중합반응이 진행되지 않음을 알 수 있다. 70 °C에서 중합한 결과, 60 °C에 비해 약간 증가하지만, 80-90 °C에서 중합시킨 결과에 비해 현저히 낮은 그래프트도를 보인다. 중합온도가 80 °C 이상일 때 그래프트 공중합이 효과적으로 진행되는 것으로 보이며, 특히 각 농도에서 모두 용매인 물의 비점과 가까운 90 °C에서 가장 높은 그래프트도를 나타내었다. Nguyen의 연구결과를 토대로, 90 °C 이후에 온도증가에 따른 단량체와 단일중합체 라디칼의 비율에서 유래하는 그래프팅 저해현상이 일어난 것으로 예상된다.²⁷

NVP의 농도를 10-50%로 변화시킴에 따른 각각의 그래프트도를 Figure 3에 나타내었다. 60 °C에서 중합시킨 결과, 모든 농도에서 큰 변화 없이 낮은 그래프트도를 보였다. 이는 Figure 1과 Figure 2에서 보여주는 경향과 일치한다. 70 °C 이상의 온도에서, 10%에서 40%로 농도를 증가시킴에 따라 그래프트도가 증가하며,²⁸ 50%에서는 그래프트도가 더이상 증가하지 않고 오히려 줄어드는 경향을 보였다. 80 °C 이상의 고온에서 NVP의 농도가 50%일 때가 40%

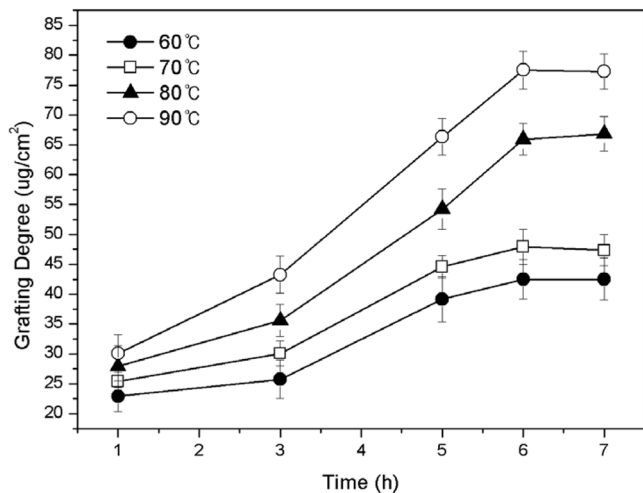


Figure 1. Effect of temperature on the grafting of PVP with respect to time (NVP concentration: 30%).

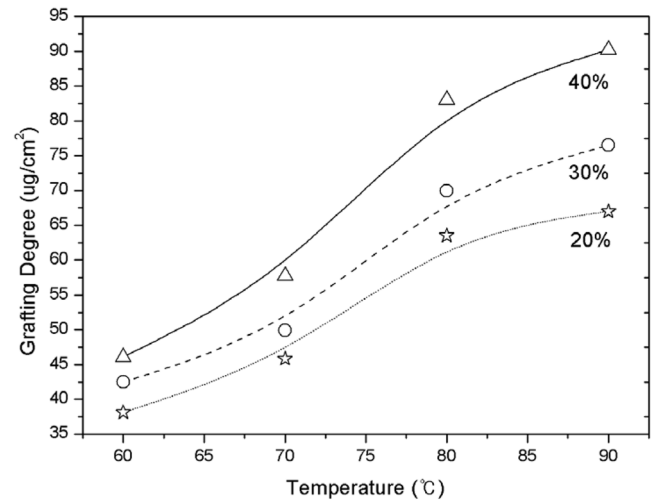


Figure 2. Effect of NVP concentration on the grafting of PVP with respect to temperature (reaction time: 6 h).

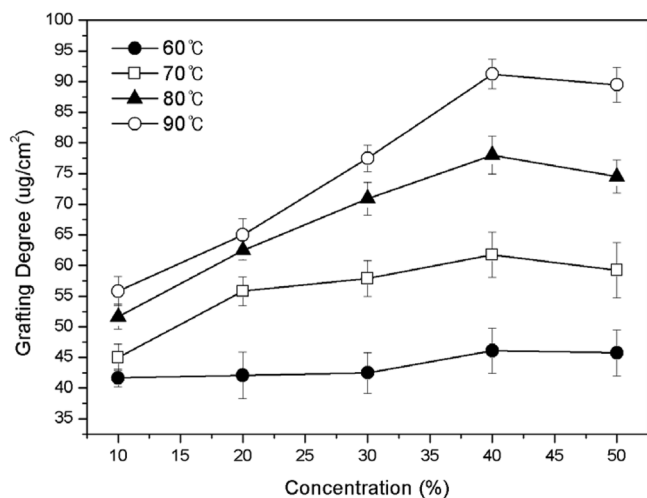


Figure 3. Effect of temperature on the grafting of PVP with respect to concentration (reaction time: 6 h).

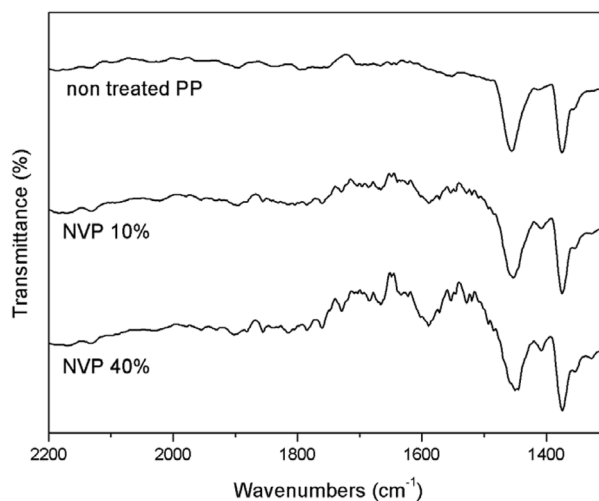


Figure 4. FTIR spectra of untreated PP and two PP-g-PVP samples of NVP 10% and NVP 40 %, prepared through the reaction of 6 h in the NVP solutions of 10% and 40%, respectively, at 90 °C.

일 때의 그래프트도보다 줄어드는 것은 상대적으로 고농도의 단량체 용액 내에서 벌크중합으로 과도하게 형성된 단일중합체들이 표면 그래프트 공중합을 방해하기 때문으로 사료된다. 결과적으로 90°C에서 6시간 동안 중합하였을 때, 가장 높은 그래프트도를 얻을 수 있었으며, NVP의 농도가 40%일 때 가장 높은 중합도를 보임을 확인하였다.

ATR-FTIR 분석. ATR-FTIR을 통해 처리 전과 후의 PP 표면 관능기 변화를 확인하였다. Figure 4에 처리하지 않은 PP와 NVP 농도 10%, 40%로 90°C에서 6시간 처리된 PP의 FTIR 결과가 나타나 있다. PVP 내의 >C=O와 C-N의 혼성 띠를 나타내는 1662 cm⁻¹ 피크도 그래프트 공중합 후에 확인되었으며, 10%에서 중합한 샘플보다 40% 농도에서 중합한 샘플에서 더 큰 피크를 나타내었다. 이는 더 높은 그래프트도의 샘플에서 피롤리돈 내의 아마이드 관능기의 피크가 더 크게 나타남을 의미한다. 또한 1285와 1422 cm⁻¹에서도 작은 피크들을 관찰하였는데, 이는 Srinivasa Rao의 연구결과와 일치하는 결과이다.⁶ 따라서 대기압 플라즈마 처리를 통해 PP 표면에 생성된 피옥사이드를 통하여 PVP가 그래프트 공중합되었음을 확인하였다.

XPS 분석. PP와 PVP의 결합을 확인하기 위해, PP 표면의 XPS 분석을 수행하였다. 처리하지 않은 샘플과 처리한 샘플의 XPS 분석 결과를 Figure 5와 Table 3에 도시하였다. 처리 전 샘플의 경우, 표면 자연 산화로 인하여 도입된 산소기가 관찰되었으며, PP 첨가제로 사용된 Si의 피크도 관찰되었다. PVP 그래프트 공중합 이후에는 산소와 질소의 도입이 이루어졌음을 알 수 있었다. 한편, Si 피크의 증가와 F 피크의 형성이 관찰되었는데, Si 피크의 경우 플라즈마 처리와 중합과정에서 PP 내부의 Si 입자의 표면이동으로 인하여 증가한 것으로 사료되며, F 피크의 경우에는 플라즈마 처리 시 오염된 플라즈마 전극으로부터 도입된 것으로

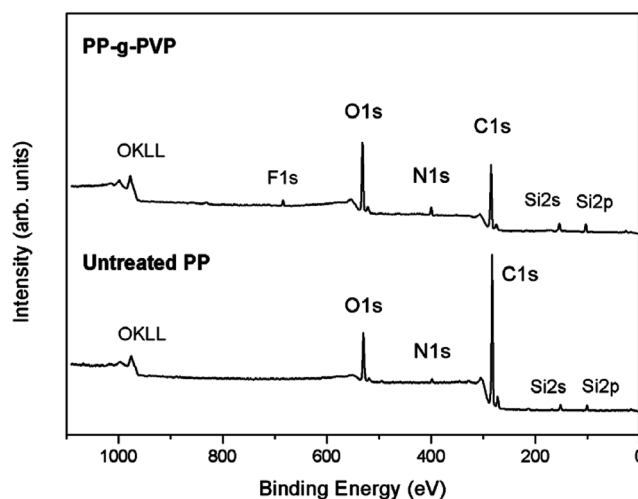


Figure 5. XPS survey scan spectra of untreated PP and PP-g-PVP.

Table 3. Atomic Concentration of Untreated PP and PP-g-PVP

| | Atomic concentration(%) | | | | | |
|--------------|-------------------------|------|-------|------|-----------|-----------|
| | C1s | N1s | O1s | Si2p | O/C × 100 | N/C × 100 |
| Untreated PP | 82.47 | 1.65 | 11.94 | 3.95 | 15 | 2 |
| PP-g-PVP | 61.90 | 4.60 | 24.21 | 9.29 | 39 | 7 |

사료된다. Poncin-Epaillard의 XPS 분석 결과에 따르면, 플라즈마 처리 후에 O/C의 비율은 크게 증가하고, N/C의 비율은 약간 증가하며, PVP 그래프트 공중합 이후에는 플라즈마 처리한 샘플보다 O/C의 비율은 감소하고, N/C의 비

율은 크게 증가하게 되는데, 이는 결국 플라즈마 처리를 통해 PP 표면에 퍼옥사이드가 형성이 되고, PVP가 이들과 결합한다는 것을 의미한다.²⁸ Table 3의 결과를 보면, 원 PP에 비하여 PP-g-PVP의 N/C 및 O/C의 비율이 모두 증가하였고, 특히 N/C의 증가 처음의 3.5배로 증가한 반면에 O/C의 비는 2.6배 정도로 덜 증가함을 알 수 있다. 이로부터 더 많이 증가한 N/C의 증가분은 PVP의 그래프팅을 통한 증가로 사료된다. 그러나 PP-g-PVP 표면의 O/C 비가 N/C 비에

비하여 큰 것으로 보아 플라즈마 처리 시 많은 산소가 PP 표면에 도입되었고(Table 1, Table 2의 접촉각 변화로 표면의 친수성기의 증가를 간접적으로 확인할 수 있음), 이렇게 도입된 산소가 그래프트된 PVP 층 아래에 C-O 나 O-C=O의 형태로 그대로 남아 있고, 건조 시 수축된 PVP가 플라즈마 처리된 PP 표면을 충분히 덮지 못하고, 일부 플라즈마 처리된 PP 표면이 드러나서 O/C 비율의 증가가 관찰되는 것으로 사료된다. 이를 확인하기 위해, PP 표면의 C1s를 분해하여 세밀하게 분석하여 보았고, 이를 Figure 6과 Table 4에 도시하였다. C1s를 분해할 때, PP의 산소관능기와 PVP의 관능기를 고려하여 C-C, C-N, C-O, N-C=O, O-C=O의 5성분으로 분해하였다. 이를 정리한 Table 4를 통해 추가로 도입된 산소와 질소는 PVP에서 유래했음을 알 수 있는데, PVP의 분자 구조에서 C-N과 N-C=O의 비율이 이론적으로 2:1이 되어야 하는데 그래프트 후 표면 분석 결과 표면에 도입된 C-N과 N-C=O의 비율이 약 2.4:1인 것으로 산출되었다. 이는 이미 이전의 실험결과에서도 밝혀진 바 있다.^{29,30} 따라서 플라즈마 유도 그래프트 공중합을 통해 PP의 표면에 PVP로부터 유래한 C-N과 N-C=O가 도입됨을 확인할 수 있다.

SEM 분석. 그래프트 공중합 후, PP 표면의 모폴로지 관찰을 위해 SEM 이미지를 분석하였다. 플라즈마 표면 처리 및 그래프트 공중합 전의 PP 표면과, 90°C에서 6시간 동안 그래프트 공중합을 진행한 PP 표면 이미지를 Figure 7에 나타내었다. 처리 전, 후를 비교해 보면 처리 후에 표면을 덮은 작은 입자들이 관찰되는데, 같은 플라즈마 처리 조건하에서 처리되었기 때문에 입자들의 분포는 비슷하지만 입자의 크기는 NVP 농도가 20%일 때의 표면보다 40% 일 때의 표면에서 다소넓은 면적으로 퍼져있음을 확인할 수 있었다. 관찰된 작은 입자들은 PP 표면에 그래프트된 PVP들이 건조시 수축하여 형성된 것으로 사료되며, 이는 앞서 XPS 분석 결과를 뒷받침한다.

결론

본 연구에서는 우수한 물성으로 이용가치가 높은 PP의 표면에 PVP를 도입하고자, 대기압 플라즈마를 이용한 플라즈마 유도 그래프트 공중합을 이용하였으며, PVP 도입에 대한 최적조건을 찾고자 하였고, 그 결과는 다음과 같다.

(1) 대기압 플라즈마 처리의 최적 조건은 RF power 200 W, 처리시간 30초, Ar 유속 6 LPM, 대기중 노출시간

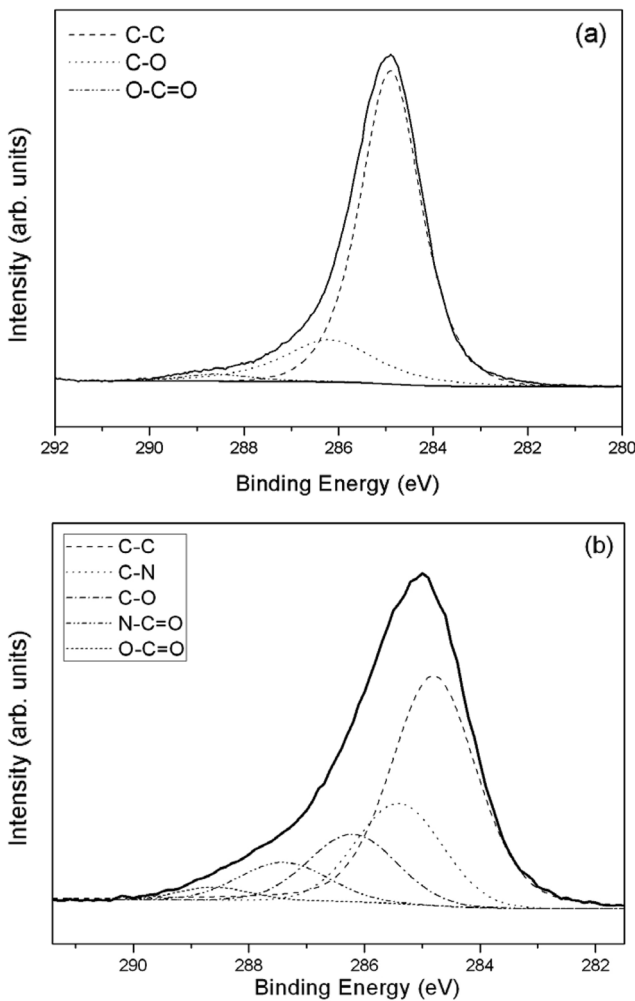


Figure 6. C1s core-level spectra of (a) untreated PP; (b) PP-g-PVP samples.

Table 4. Composition of C1s Core Level Spectra on Untreated PP and PP-g-PVP Samples

| | | C-C | C-N | C-O | N-C=O | O-C=O |
|------------------|---------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 284.8 (eV) | 285.4 (eV) | 286.2 (eV) | 287.4 (eV) | 288.6 (eV) |
| (a) Untreated PP | Area(%) | 80.79 | | 17.20 | - | 2.01 |
| (b) PP-g-PVP | Area(%) | 52.52 | 22.10 | 14.14 | 9.04 | 2.21 |

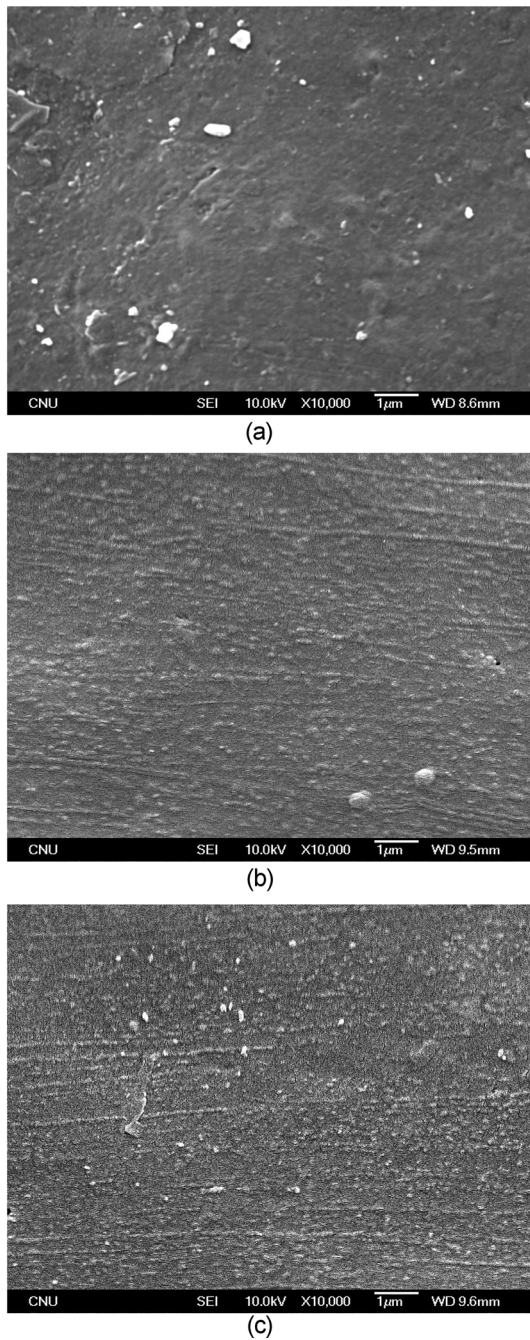


Figure 7. SEM images of (a) untreated PP; two PP-g-PVP samples of (b) and (c), prepared through the reaction of 6 h in the NVP solutions of 20% and 40%, respectively, at the reaction temperature of 90 °C.

5분임을 확인하였다.

(2) 단위면적당 그래프트된 PVP의 양을 그래프트도로 산출한 결과, 플라즈마 유도 그래프트 공중합의 최적반응 조건은 중합시간 6시간, 중합온도 90 °C, NVP 농도 40% 임을 확인하였다.

(3) ATR-FTIR 분석을 통해 중합 후, 질소관능기가 표

면에서 확인되었으며, 특히 농도가 높아질수록 PVP 내의 피롤리돈 구조에 해당하는 피크들이 증가하는 것을 보여, 그래프트도의 분석결과와 일치함을 알 수 있었다.

(4) PVP 내의 피롤리돈 구조의 C-N 관능기에 대한 정밀 분석을 위해 XPS를 통해 그래프트 공중합 전, 후 PP 표면의 C1s를 분석해 보았고, 그 결과, 처리 전에 비해 C-N 관능기의 비율이 약 2배로 증가하였고, 처리한 샘플의 C-N과 N-C=O의 비가 약 2.4:1의 비율을 보인 것으로 보아 플라즈마 처리와 그래프트 공중합을 통한 피롤리돈 내의 아마이드 관능기의 도입을 확인하였다.

(5) SEM 이미지를 통해 보다 높은 농도에서 중합한 결과가 낮은 농도에서 중합한 샘플에 비해 표면에 다소 넓은 면적으로 퍼져있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 과제(결과물)는 (주)바이오니아의 지원 하에 수행된 BK21 사업 “대덕특구연계에너지환경소재혁신인력양성사업단” 개발과제의 연구 결과입니다.

참 고 문 헌

1. D. L. Garrec, S. Gori, L. Luo, D. Lessard, D. C. Smith, M. Yessine, M. Ranger, and J. Leroux, *J. Control. Release*, **99**, 83 (2004).
2. M. Iwata and H. Ueda, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **22**, 1161 (1996).
3. K. P. Chowdary and K. V. Pamesh, *Indian Drugs*, **32**, 477 (1995).
4. B. I. Da Silvera, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1095 (1993).
5. F. A. A. Sagheer and N. M. El-Sawy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 282 (2000).
6. G. S. Srinivasa Rao and R. C. Jain, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2173 (2003).
7. Z. M. Liu, Z. K. Xu, L. S. Wan, J. Wu, and M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.*, **249**, 21 (2005).
8. J. Pieracci, J. V. Crivello, and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **156**, 223 (1999).
9. J. Pieracci, J. V. Crivello, and G. Belfort, *Chem. Mater.*, **12**, 2123 (2000).
10. J. Pieracci, J. V. Crivello, and G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **202**, 1 (2002).
11. M. Zeniewicz, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **15**, 1769 (2001).
12. G. Xu and S. Lin, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **34**, 555 (1994).
13. C. M. Chen, *React. Funct. Polym.*, **68**, 1307 (2008).
14. C. Tyagi, L. Kumar, and H. Singh, *J. Appl. Polym.*, **111**, 1381 (2009).
15. H. V. Boenig, *Plasma Science and Technology*, Cornell University Press, New York, 1982.
16. S. L. Kaplan and P. W. Rose, *Proceedings of the 46th Annum Conference of the Society of Plastics Engineers*, Atlanta, USA, p 1542 (1988).
17. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **6**, 497 (1995).
18. N. Gomathi and S. Neogi, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7590 (2009).
19. J. S. Jung, S. W. Myung, and H. S. Choi, *Korean J. Chem.*

- Eng.*, **25**, 1190 (2008).
20. V. A. Titov, T. G. Shikova, V. V. Rybkin, D. S. Smirnov, T. A. Ageeva, and H. S. Choi, *High Temp. Mat. Pr.*, **10**, 467 (2006).
 21. H. S. Choi, V. V. Rybkin, V. A. Titov, T. G. Shikova, and T. A. Ageeva, *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 4479 (2006).
 22. O. J. Kwon, S. Tang, S. W. Myung, N. Lu, and H. S. Choi, *Surf. Coat. Tech.*, **192**, 1 (2005).
 23. K. S. Chen, Y. A. Ku, H. R. Lin, T. R. Yan, D. C. Sheu, and T. M. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 803 (2006).
 24. M. Zeniewicz, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **15**, 1769 (2001).
 25. N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, R. R. Deshmukh, and S. K. Gupta, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4550 (2003).
 26. O. J. Kwon, S. Tang, S. W. Myung, N. Lu, and H. S. Choi, *Surf. Coat. Tech.*, **192**, 1 (2005).
 27. V. Nguyen, W. Yoshida, J. D. Jou, and Y. Cohen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 26 (2002).
 28. J.-S. Jung, I.-Y. Yang, S.-W. Myung, H.-S. Choi, and J.-H. Kim, *Polymer(Korea)*, **31**, 308 (2007).
 29. F. Poncin-Epaillard, J.-C. Brosse, and T. Falher, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1613 (1998).
 30. A. Sionkowska, M. Wisniewski, H. Kaczmarek, J. Skopinska, P. Chevallier, D. Mantovani, S. Lazare, and V. Tokarev, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1970 (2006).