

전자 빔을 이용한 폴리프로필렌 섬유의 PVP 하이드로젤 코팅

이지은 · 광효빈 · 이용표 · 김경민 · 임정혁[†]

한국교통대학교 나노고분자공학과
(2019년 06월 12일 접수, 2019년 06월 18일 수정, 2019년 06월 21일 채택)

PVP Hydrogel Coatings on Polypropylene Fibers using E-beam Irradiation

Ji Eun Lee, Hyo-Bin kwak, Yong-Hyo Lee, Kyung-Min Kim, and Jung-Hyurk Lim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju,
Chungbuk 380-702, Korea

(Received June 12, 2019; Revised Revised June 18, 2019; Accepted June 21, 2019)

요약: 소수성 폴리프로필렌 섬유의 표면을 상압 플라즈마 공정을 이용하여 표면처리하였다. 친수성으로 개질된 섬유를 수용성 폴리비닐피롤리돈 (poly(N-vinylpyrrolidone, PVP) 코팅액에 딥코팅하여 PVP 막을 형성하였다. 섬유 표면에 코팅된 PVP 막은 15 kGy 선량의 전자 빔 조사를 통해 가교되어, 폴리프로필렌 섬유의 표면이 PVP 하이드로젤로 균일하게 코팅된 것을 확인하였다. PVP 하이드로젤 코팅막의 두께는 코팅액의 농도를 조절하여 제어할 수 있었다. 단계적인 표면처리, PVP 코팅, 그리고 하이드로젤 막의 형성에 따른 특성은 접촉각, 전자현미경, 광학현미경 등을 통해 분석되었다.

Abstract: The surface of hydrophobic polypropylene (PP) fibers (spun-bonded fabric) was treated by an atmospheric plasma treatment method. These pre-treated hydrophilic PP fabrics were dip-coated in the aqueous poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) solution. PVP layers on the surface of PP fiber were crosslinked by an irradiation of electron beam. The thickness of PVP hydrogels coated on the surface was easily controlled by changing the concentration of PVP in coating solution. The stepwise surface treatment, PVP coating, and hydrogel formation via electron beam irradiation were analyzed by the measurement of contact angle, scanning electron microscopy, and optical microscopy.

Keywords: polypropylene fiber, poly(N-vinyl pyrrolidone), surface treatment, electron beam, hydrogel

1. 서론

대표적 열가소성 수지인 폴리프로필렌 (Polypropylene, PP)은 인장, 충격, 표면 강도가 우수하고 내약품성이 좋아 필름, 섬유, 전기부품, 등의 산업 및 생활 소재의 원료로 폭넓게 사용되고 있다[1,2]. 특히, 멜트블로운 (Melt blown)법이나 스펠본드 (Spun bonded)법 등으로 만들어진 PP섬유 부직포는 유연성, 통기성, 경제성 등이 우수하여 정밀여과, 흡수, 필터 분야의 산업에서 기본소재로 크게 발전되어 왔다[3,4]. 그러나, 이러한 우수한 물성의 장점 이면에는 섬유 표면의 소수성으로 인하여 공기나 물에 대한 흡수성, 젖음성, 투과성 등이 요구되는 산업 분야에는 본 소재의 적용이 제약을 받아왔다.

표면 개질을 통하여 용도를 다변화하기 위하여 화학

적 표면처리, 전기적 표면처리, 플라즈마 처리, 및 표면 코팅 등과 같은 다양한 노력과 연구가 이루어져 왔다 [5,6]. 코팅을 제외한 많은 방법들의 경우, PP섬유의 표면 및 물성을 손상시키지 않는 범위에서 친수성으로 처리된 표면들은 시간이 지남에 따라 원래 상태로 되돌아가는 문제가 발생한다.

폴리비닐피롤리돈 (Poly(N-vinyl pyrrolidone), PVP)은 잘 알려진 생체친화 고분자로 물에 잘 녹으며 가교 반응을 통해 하이드로젤로 제조될 수 있다. PVP 하이드로젤은 공기 투과성과 물 흡수성이 우수하고 박테리아의 번식을 막는 특성이 있어서 주로 습윤상태가 지속적으로 필요한 의료용이나 미용의 용도로 널리 사용되고 있다[7,8]. PVP의 하이드로젤 반응은 주로 방사선 (전자 빔 또는 감마선) 가교에 의해 일어나며, 젤화율, 팽윤도 및 응용 분야에 대한 많은 연구결과들이 보고되었다[9-12].

본 연구에서는 PP섬유의 표면을 상압 플라즈마로

[†] Corresponding author: Jung-Hyurk Lim (jhl@ut.ac.kr)

전처리하여 PVP 고분자로 코팅하고, 전자 빔 (electron beam)을 조사하여 PVP 하이드로젤이 균일하게 코팅된 PP섬유를 제조하는 것이다. PVP 하이드로젤로 코팅된 PP섬유는 친수성을 가지며 생체적합적인 막으로 인하여, 의료나 미용 산업뿐만 아니라 다양한 환경 산업에서의 필터나 미세면지 제거용 마스크 분야 등에도 활용이 가능할 것으로 판단된다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

사용된 폴리프로필렌 섬유는 중량 15g/m^2 , 두께 0.21 mm의 스피넨드 부직포 (spun-bonded fabric) (Item # PPN015H1, ㈜한국부직포테크)를 사용하였다. 폴리프로필렌 섬유의 코팅제는 전자 빔 조사를 통하여 가교 반응이 가능한 $360,000\text{ g/mol}$ 의 평균분자량을 갖는 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) (Sigma-aldrich)을 사용하였다. PVP 용액을 제조하기 위한 용매는 3차 증류수를 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

2.2.1. 플라즈마 표면처리

폴리프로필렌 섬유의 소수성 표면을 친수성으로 개질하기 위하여 최대 출력 300 W, 처리 폭 $100\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ 인 상압플라즈마 처리장치 (MYPL 100 ㈜에이피피)를 사용하였다. 플라즈마 처리를 하기 전에 산소 가스의 유입량은 15 L/min , 질소가스는 5 L/min 로 설정한 뒤 30W의 출력량에서 폴리프로필렌 섬유 부직포를 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 로 절단하여 각각 플라즈마 처리시간을 달리하여 실험하였다.

2.2.2. PVP 코팅

코팅 용액은 PVP를 증류수에 각각 0.5, 1, 2, 3 wt(%) 비율로 넣어준 뒤, 90°C 에서 3시간 동안 교반하며 녹여 주었다. 농도가 다른 각 PVP 용액에 플라즈마 처리된 폴리프로필렌 샘플을 약 5분간 딥코팅하고 꺼내어 40°C 에서 약 1시간 동안 건조해 주었다.

2.2.3. 전자 빔 조사

코팅된 PVP를 가교시키기 위해 전자 빔 가속장치 (GEV Co., MB10-8/635 시스템)를 사용하였다. 이때 방사선 조사 선량은 15 kGy 로 고정하였다. 최초의 플라즈마 표면처리 후 PVP 코팅 및 전자 빔 조사까지의 모든 공정은 24시간 내에 완료되었다.

2.2.4. 표면분석

플라즈마 처리 전후의 시료에 대한 표면특성은 접촉

각 측정기 (Phoenix 150/300, KROMTEK)를 통하여 기초분석을 수행하였다. 또한, 전자 빔 조사를 통하여 가교된 PVP 하이드로젤 코팅막을 형성한 시료의 특성 분석을 위하여, 80% 상대습도 조건에서 시간에 따른 접촉각 변화를 관찰하였다. 폴리프로필렌 섬유의 PVP 코팅에 따른 표면구조 변화는 현미경 (HRM-300 Series, 휴비츠, 한국)과 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM, JSM-6700, JEOL, Japan)을 이용하여 측정하였다. PVP 코팅에 따른 두께 변화를 관찰하기 위해, SEM 이미지의 폴리프로필렌 섬유 10개를 선택하여 두께를 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 처리에 의한 표면개질

폴리프로필렌 섬유는 전형적인 소수성 표면을 가지므로 수용성 PVP 물질로 코팅하기 위해서는 표면의 전처리 공정이 필수적이다. 본 연구에서 사용한 상압 플라즈마 표면처리는 플라즈마의 출력과 반응 시간을 조절할 수 있으며, 40 W 이상의 출력에서는 시료의 손상이 관찰되었기 때문에 출력을 30 W로 고정하고 시간의 변화를 통해 표면처리 조건을 결정하였다. 플라즈마 처리를 통해 친수성이 부여된 표면은 시간이 지남에 따라 원래의 소수성 표면으로 되돌아가려는 경향이 있다. 이러한 특성은 이후에 진행될 PVP 용액 코팅이나 전자 빔 조사를 통한 하이드로젤화 공정 등에도 영향을 줄 수 있기 때문에 표면 처리 후 시간에 따른 표면 특성의 변화를 관찰하는 것도 중요하다.

30 W에서 각각 10초, 50초, 그리고 100초 동안 플라즈마 처리한 폴리프로필렌 섬유의 접촉각을 측정하고 48시간 동안의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

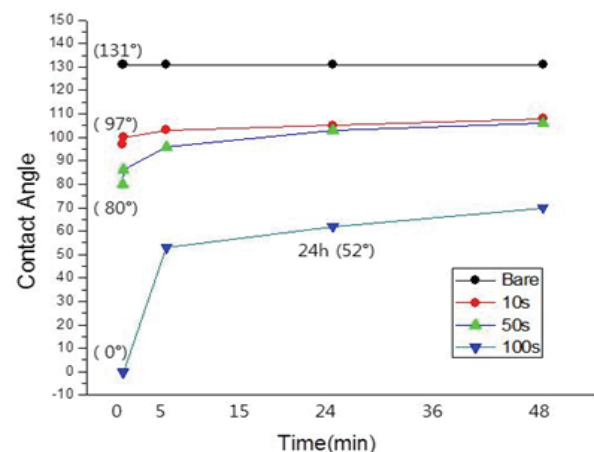


Figure 1. Comparison of contact angle at various surface-treatment time.

플라즈마로 표면을 처리하지 않은 폴리프로필렌 섬유 부직포는 전형적인 소수성 특성을 보이는 130° 정도의 접촉각을 보였으며, 플라즈마 접촉 시간이 10초와 50초로 증가함에 따라 각각 97° 와 80° 로 감소하여 친수성을 보이기 시작하고, 100초인 경우 초순수성 특성을 보이는 0° 로 낮아지는 결과를 보였다. 또한, 플라즈마 처리 후 각각 5시간, 24시간, 48시간 후에 재측정한 결과 모든 시료에 대하여 접촉각이 다시 빠르게 증가하는 경향이 관찰되었다.

본 연구에서는 플라즈마 처리 시간이 100초인 경우 48시간이 지나도 접촉각이 70° 이내로 친수성 표면 특성을 유지하고 있다고 판단하여 플라즈마 처리 조건을 30W, 100초로 고정하였다. 만약 플라즈마 처리 시간을 늘려 접촉각을 더 낮추면 PVP 코팅막의 계면접착력이 다소 증가되기는 하나, PVP 코팅막의 실제 접착 안정성은 다음 공정의 전자 빔 가교를 통하여 충분히 확보되기 때문이다.

Fig. 2는 폴리프로필렌 섬유의 플라즈마 전처리 전후 미세 표면구조의 변화를 관찰하기 위해 측정된 SEM 결과이다. 플라즈마 처리 전/후(Fig. 2(a)/(b))의 표면은 거의 구조적 손상이 없는 것을 알 수 있다. PVP에 대한 접착 특성을 관찰하기 위해, 1 wt(%) PVP 수용액에 담긴 뒤 꺼내어 건조시키고 측정된 플라즈마 처리 전후의 폴리프로필렌 섬유의 SEM 이미지는 Fig. 2(c)와 (d)에 나타내었다. 플라즈마로 처리되지 않은 섬유에는 PVP가 거의 코팅되지 않은 것을 볼 수 있으며, 플라즈마 처리된 시료에는 Fig. 2(d)에서 보듯 PVP가 일정하게 코팅되어 있는 것을 알 수 있다. 균일하지 않은 아일랜드 형태의 막 형성은, SEM 측정 환경에서 PVP막의 건조과정에서 기인하는 것으로 보이며, 전자 빔을 조사하여 가교시킨 막에서는 매우 균일한 모습이 관찰된다.

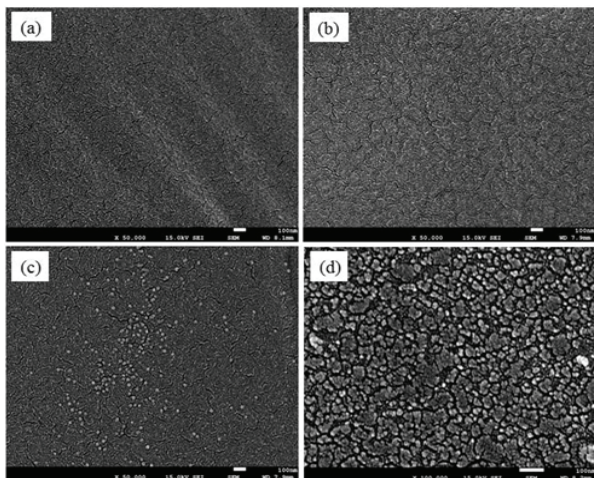


Figure 2. SEM micrographs of PP fiber surface: (a) bare, (b) plasma treated, (c) PVP coated on bare PP, (d) PVP coated on plasma treated PP.

3.2. 전자 빔 조사를 통한 PVP 하이드로젤 코팅 및 특성

30W의 출력에서 100초 동안 플라즈마 전처리된 폴리프로필렌 섬유 시료들을 각각 PVP 0.5, 1, 2, 3 wt(%) 수용액에 넣어 코팅/건조한 후, 15 kGy의 전자 빔에 노출하여 표면에 코팅된 PVP 고분자의 가교반응을 수행하였다. Fig. 3은 각 시료들의 SEM 측정 결과이다. 본 실험에서 설정한 PVP 코팅액 농도 조건 (~ 3 wt(%)에서 모두 폴리프로필렌 개별 섬유의 코팅이 가능하다는 것을 알 수 있다. PVP 코팅액의 농도가 5 wt(%) 이상이 되면 폴리프로필렌 섬유 가닥의 표면에 코팅되기 보다는 부직포 전체에 막이 형성되는 경향이 있었다. Fig. 4는 bare 폴리프로필렌 섬유(a)와 전자 빔 조사를 통해 코팅/가교 공정을 거친 섬유(b)의 고배율 SEM 이미지이다. 폴리프로필렌 표면에 PVP가 매우 균일하게 막을 형성한 것을 알 수 있다.

Fig. 3의 이미지에서 PVP 코팅 두께를 산출하기 위해 각각 10개의 폴리프로필렌 섬유 가닥의 직경을 측정하여 그 평균값을 구하였고 Fig. 5에 도시하였다. PVP 코팅액의 농도가 증가할수록 평균 직경은 bare 시료 대비 점차 증가하였다. 코팅막의 두께로 계산하면, 각각 약 600 nm, 900 nm, 1150 nm, 그리고 1400 nm의 PVP 코팅막이 형성된 것을 알 수 있다. 이러한 결과는

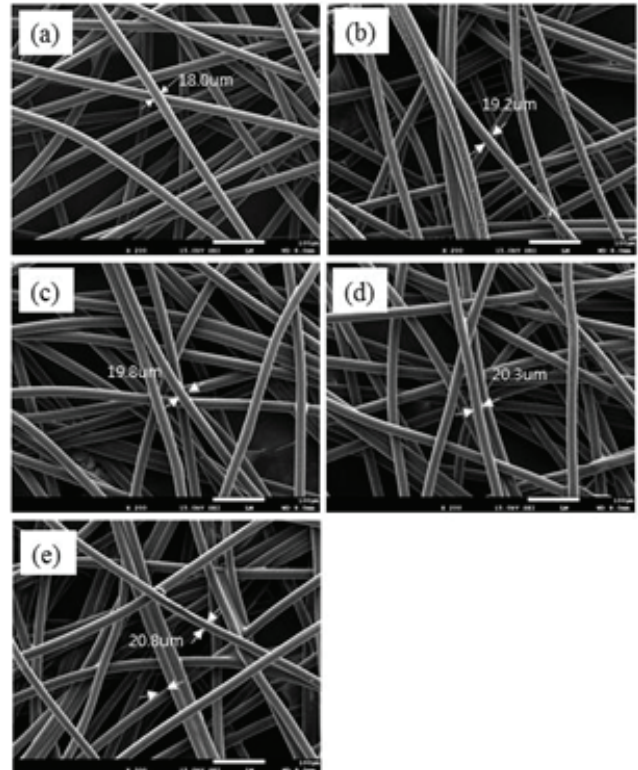


Figure 3. SEM micrographs of PVP-coated PP fibers: (a) bare, (b) 0.5 wt(%) PVP solution, (c) 1 wt(%) PVP solution, (d) 2 wt(%) PVP solution, (e) 3 wt(%) PVP solution.

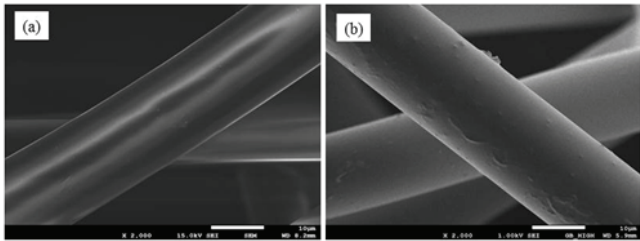


Figure 4. SEM micrographs of (a) bare and (b) PVP hydrogel coated PP fibers.

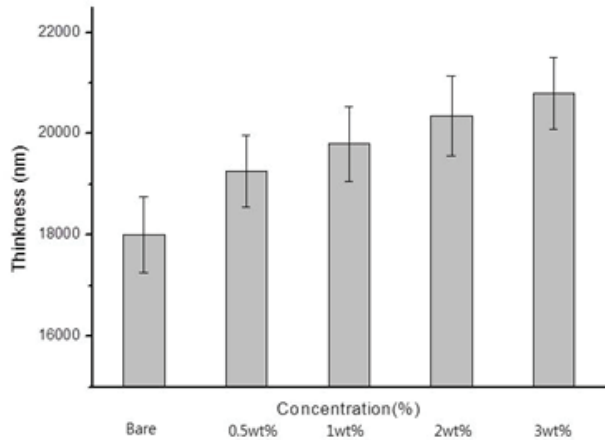


Figure 5. Thickness changes of PP fiber with various concentrations of PVP solution.

플라즈마 전처리 후 PVP 코팅액의 농도를 조절하여 폴리프로필렌 섬유 표면의 PVP 하이드로젤 코팅막 두께를 제어할 수 있음을 보여준다.

전자 빔 조사를 통해 가교된 PVP는 하이드로젤 특성을 갖는다. PVP로 코팅된 폴리프로필렌은 친수성 표면을 가지게 되며, 높은 습도 조건에서 공기 중의 물을 흡수하게 되면 스웰링되어 PVP 코팅 두께가 증가하고 더욱 큰 친수성 특성을 보이게 된다. Fig. 6은 PVP로 코팅된 폴리프로필렌 섬유에 전자 빔을 조사한 후, 80% 상대습도(relative humidity, RH) 조건에서 시간에 따라 측정된 접촉각 관찰 결과이다. Bare 폴리프로필렌 섬유는 80% RH 조건에서 24시간 후에도 접촉각이 전혀 변하지 않은 반면, PVP 하이드로젤로 코팅된 폴리프로필렌 섬유는 한 시간 후에 접촉각이 39°로 측정되었으며, 5시간 후에는 33°, 24시간 후에는 13°로 친수 특성이 극대화된 것을 알 수 있다. 표면에 코팅된 PVP 하이드로젤 막이 주변의 물을 흡수하여 스웰링된 결과로 판단된다.

폴리프로필렌 표면에 형성된 PVP 하이드로젤 코팅막의 스웰링된 모습을 관찰하기 위해 광학현미경(500 magnification, dark field)을 이용하여 섬유 이미지를 측

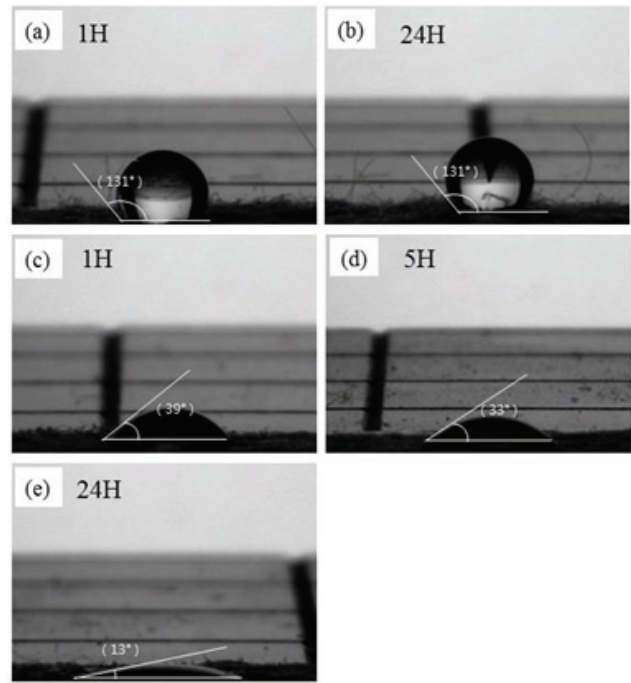


Figure 6. Photographs of water droplet at 80% relative humidity on (a) bare PP after 1h, (b) bare PP after 14 h, (c) PVP hydrogel coated PP after 1h, (d) PVP hydrogel coated PP after 5h, (e) PVP hydrogel coated PP after 24 h.

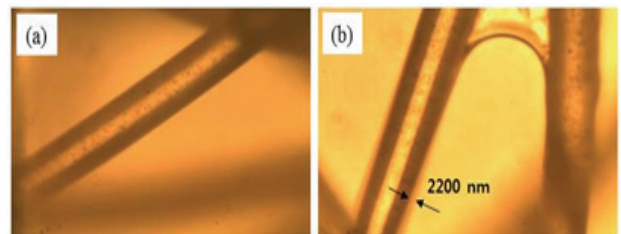


Figure 7. Optical microscope images of (a) bare PP fiber and (b) PVP hydrogel coated PP fiber.

정하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Bare 섬유(Fig. 7(a))와 비교하여, PVP 하이드로젤이 코팅된 폴리프로필렌 섬유(Fig. 7(b))의 경우 하이드로젤 막이 관찰되는 것을 볼 수 있다(참고, 섬유 측면의 하이드로젤 부분에 광학 초점을 맞추어야 하며, 그렇지 않은 경우 희미하게 보이거나 잘 관찰되지 않음). 약 2,200 nm의 두께로 측정되었으며 SEM으로 측정했던 3 wt(%) PVP 용액으로 코팅했던 섬유 두께의 약 2배 정도이다.

4. 결론

소수성 폴리프로필렌 섬유를 친수성 PVP 하이드로젤 고분자로 코팅하는 과정을 고찰하였다. PVP 코팅액

의 접착 특성을 향상시키기 위해 폴리프로필렌 섬유의 표면을 30 W에서 100초 동안 플라즈마 처리한 후 PVP를 균일하게 코팅할 수 있었다. PVP로 코팅된 폴리프로필렌 섬유는 15 kGy의 선량으로 전자 빔을 조사하여 PVP를 가교시킬 수 있었으며 PVP 하이드로젤막이 형성된 것을 PVP 코팅막의 스웰링 특성을 관찰하여 확인할 수 있었다. 또한, PVP 코팅액의 농도를 조절하여 폴리프로필렌 표면의 코팅 두께를 나노미터 수준부터 마이크로미터 수준까지 조절할 수 있음을 알 수 있었다. PVP는 전형적인 생체적합 생분해성 고분자로, 본 연구 결과는 의료, 미용, 필터 등의 다양한 산업 및 환경 분야에 활용될 수 있다.

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2018R1D1A1B07051041). This work was also supported by the granted financial resource from the Ministry of SMEs and Startups, Republic of Korea (N0001595).

References

1. C. J. Lee, S. K. Lee, D. C. Ko, D. J. Kim, B. M. Kim, *J. Mat. Proc. Tech.*, **209**, 4767 (2009)
2. J. I. Weon, S. Y. Lee, *Polymer (Korea)*, **36**, 461 (2012).
3. K. J. Choi, J. E. Spruiell, L. C. Wadsworth, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 81 (1988)
4. Y. E. Lee, C. W. Joo, *J. Korean Soc. Dyers. Finishers*, **18**, 20 (2006)
5. S. J. Park, J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2011)
6. J. S. Kim, Y. K. Kim, K. H. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 187 (2004)
7. A. G. Chmielewski, M. H. Saeid, S. Ahmed. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **236**, 44, (2005)
8. M. Wu, B. Bao, F. Yoshii, K. Makuuchi. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **250**, 391, (2001)
9. J. H. Lee, Y. S. Cho, H. H. Kim, J. S. Lee, *Biomaterials Res.*, **2**, 180 (1998)
10. T. H. Kim, Y. C. Nho, *Polymer (Korea)*, **25**, 270 (2001)
11. D. K. Singh, A. R. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 869 (1997)
12. C. M. Hassan, J. H. Ward, N. A. Peppas, *Polymer*, **41**, 6729 (2000)