

대기압 플라즈마 유도 그래프트 공중합으로 합성된 망상형 PU-g-PAAC 폼의 미생물 고정화능 향상

명 성 운 · 장 영 미 · 남 기 천 · † 최 호 석 · 조 대 철¹
충남대학교 공과대학 화학공학과,
¹순천향대학교 환경공학과
(접수 : 2004. 9. 12., 게재승인 : 2004. 10. 23.)

Enhancement of Microbial Immobilization on the Surface of a Reticulated PU-g-PAAC Foam prepared through Graft Copolymerization induced by Atmospheric Pressure Plasma Treatment

Sung-Woon Myung, Yung-Mi Jang, Ki-Chun Nam, Ho-Suk Choi†, and Daechul Cho¹
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

¹Department of Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan, Chungnam 336-745, Korea

(Received : 2004. 9. 12., Accepted : 2004. 10. 23.)

A reticulated PU-g-PAAC foam was modified through the surface treatment of PU foam by one atmospheric pressure plasma. The synthesized PU-g-PAAC foam was prepared for the purpose of immobilizing microbial organisms. We also attempted different plasma treatment methods including simple plasma treatment, plasma induced grafting and plasma induced grafting followed by plasma re-treatment. The effect of grafting on equilibrium water content (EWC) of PU forms was examined by swelling measurements. Adhesion test was performed to investigate the effect of different plasma treatment methods on the improvement of microbial immobilization. Two foams modified by plasma induced grafting and plasma re-treatment after grafting showed 2.7 and 3.0 fold higher microbial immobilization than unmodified one, respectively. Meanwhile, simple plasma treatment showed a little enhancement. FT-IR analysis of each sample verified the contribution of surface functional groups on the enhancement of microbial immobilization. SEM observation confirmed microbial adherence.

Key Words : Microbial adherence, PU foam surface, One atmospheric pressure plasma, Graft copolymerization

서 론

고체 substrate에 cell adhesion과 미생물 고정화(1)는 의학과 환경 분야에 있어서 중요한 요소기술로 취급된다. 혈액 clotting 방지를 위한 biomaterial과 폐수 및 폐가스 처리를 위한 미생물 고정화 담체가 그 응용 예이다. 미생물 고정화 기질로써 고분자가 주목을 받는 이유는 값이 싸고, 화학적·물리적 특성이 우수할 뿐만 아니라 폴리우레탄(2)처럼 합성법이 잘 알려져 있기 때문이다. 현재도 폴리우레탄 필름은 cell adhesion과 bio-particle transmission industry에 널리 이용되고

있다. Lim 등(3)은 폴리우레탄 표면 위에 leucocytes의 adhesion을 향상시켰는데 폴리우레탄 필름 표면의 sulphonate가 미생물과 표면의 adhesion 향상에 중요한 역할을 한다고 하였다. Pulat 등(4)은 acrylamide와 itaconic acid 단량체를 폴리우레탄 membrane에 graft 공중합을 통하여 표면을 개질하는 연구를 하였다. 그들은 연구 결과 플라즈마 처리 온도, 단량체 농도, 그리고 개시제 농도 같은 최적의 플라즈마 처리 조건을 알아내었다. 폴리우레탄의 표면 친수성은 grafting 후의 평형 수분 함유량을 측정하여 조사할 수 있다. Cell adhesion에 대한 최근의 연구 동향은 폴리우레탄 폼보다는 폴리우레탄 필름을 기질로써 주로 사용하고 있다. 그러나 폴리우레탄 폼도 그 특유의 장점 때문에 생체 재료로서의 쓰임새가 높다. 폴리우레탄 필름과 비교했을 때 망상형 구조의 폴리우레탄 폼은 넓은 표면적으로 인해 cell이나 미생물에게 미

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
Tel : +82-42-821-5689, Fax : +82-42-822-8995
E-mail : hchoi@cnu.ac.kr

치는 영양분, 물, 산소 공급의 용이성을 가지기 때문에 배양을 하는데 더 많은 이점을 가지고 있다(5, 6). 또한, 내화특성과 기계적 강도가 우수하다. 이러한 특성을 기초로 하여 본 연구는 폴리우레탄 폼을 미생물 고정화 담체로 선정하였다. Cell과 미생물 adhesion을 향상시키기 위해서는 고정화 담체의 표면에 친수성 표면 성질을 부여하는 것이 필요하다. 보통 폴리우레탄 폼은 고정화 능력을 갖기 위해서는 긴 시간을 필요로 한다(7). 그러나 낮은 바이오필름의 형성 속도는 표면에 관능기를 도입함으로써 극복될 수 있다. 우수한 bulk 성질과 넓은 표면적은 담체가 가질 수 있는 최대의 장점이지만 낮은 바이오필름 성장 속도는 개선되어야 할 문제이다. 이런 문제점은 표면 개질을 통해 본래의 장점은 유지하면서 고정화 속도를 향상시킬 수 있다(8-12). 표면 개질을 통하여 젖음성을 향상시키면 인공 조직의 성장 등과 같이 세포 및 미생물의 성장을 돕게 된다. 표면 개질 방법 중에서도 가장 잘 알려진 것은 플라즈마 표면 개질법으로 플라즈마의 화학적 성질을 이용하여 표면을 성공적으로 바꾼 연구가 많이 있었다(13-18). 그 중에 플라즈마 유도 graft 공중합(19-23)과 생체의학 분야에서 cell과 혈액의 적응성 강화(21-23)를 위해 플라즈마 기술을 응용하였다. 최근, Oehr(24)은 생체의학에 사용할 목적으로 다량의 관능기를 가진 단량체를 플라즈마 중합시켜 고분자 표면에 관능기를 다량으로 도입하였다. Davidson 등(25)은 실리콘과 폴리스티렌 기질에 acetonitrile를 플라즈마로 증착시켰는데 UV-ozone 처리를 병행함으로써 산소함량이 증가됨을 조사하였고, 이로써 카르복실 그룹이 다량 도입되어 cell 부착을 향상시켰다.

본 연구에서는 대기압 플라즈마를 이용하여 표면 처리를 수행하였다. 입체적 구조의 폴리우레탄 폼 표면에 관능기 도입량을 증가시키기 위해 플라즈마 표면 처리 한 후 아크릴산을 그래프팅시켰다. 또한 cell adhesion을 위한 공정에 적용할 수 있는 PU-g-PAAc foam의 제작을 위해 플라즈마 처리, 플라즈마 유도 그래프팅, 플라즈마 유도 그래프팅 후 플라즈마 재처리 기법을 시도하였고, cell adhesion 실험을 통하여 미생물 고정화 향상에 미치는 처리 효과의 영향을 조사하였다. 플라즈마 효과를 관찰하기 위해 FT-IR과 SEM를 사용하여 표면의 화학적 변화와 형상 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

재료

대기압 플라즈마 장치는 13.56 MHz DBD (Dielectric Barrier Discharge) 형태로 이전 문헌(26)에 잘 묘사되어있다. 플라즈마 처리 시간, 전압, 플라즈마로부터의 거리를 변화시키면서 각각의 효과를 측정하였다. 플라즈마를 발생시키기 위한 기체는 순수 아르곤을 사용하였고, 질량유량계 (MFC, Model 5850E, Brooks, Japan)로 유량을 조절하였다. 다공성의 폴리우레탄 폼은 에스테르계 10 PPI (Pore Per Inch) 형태로 유렉셀 테크놀로지(주)로부터 제공받았다. 아크릴산은 Junsei 화학 회사(일본)에서 구입하였고, 세척을 위한 메틸 알코올은 덕산화학(한국)에서 구입하였다.

먼저 폴리우레탄 폼을 에탄올로 세척하고 건조한 후, 반응기 시료대에 위치시키고 100 W에서 100 s 동안 처리하였다.

아르곤 유량은 5 ml/min이다. 처리된 샘플은 공기 중에 hydroxyl 그룹을 형성하기 위해 5분 동안 대기 중에 놓아두었다. 아크릴산 그래프팅은 30 vol% 아크릴산 용액을 제조한 후 70°C에서 3시간 동안 반응을 시켰다. 이 때 질소를 흘려주면서 산소와의 접촉을 배제하였다. 그래프팅 중합이 끝난 후 soxhlet extractor에서 메틸알코올로 24시간 동안 세척을 하였고, 24시간 건조 후 무게를 측정하였다.

분석방법

네 종류의 표면 즉, 플라즈마 처리 전 (A)·후 (B) 표면, 플라즈마 처리 후 그래프팅 한 표면 (C), 플라즈마 처리 후 그래프팅 후 다시 플라즈마 표면처리 한 표면 (D)을 FT-IR로 관찰하였다. FT-IR spectrum을 얻기 위해서 액체 질소로 급냉시킨 후 파쇄시켜 KBr과 섞어서 pellet를 만들었다. 플라즈마 표면 처리된 샘플의 표면 형태와 PU-g-PAAc의 표면에 고정화되어 있는 미생물을 관찰하기 위해 SEM을 사용하였다. 플라즈마 처리와 아크릴산 그래프팅 후에 폴리우레탄 폼의 표면 친수화는 EWC (equilibrium water content) 시험으로 알아보았다. EWC 값은 젖은 상태 (m_w)와 건조 상태 (m_d)의 무게로부터 결정된다. PU-g-PAAc foam을 증류수로 팽윤시킨 후의 무게를 측정하고 이것을 40°C에서 48시간 동안 건조시킨 후의 무게를 측정한다. EWC 값은 다음 식으로 계산된다.

$$EWC(\%) = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100 \tag{1}$$

미생물 고정화 실험에는 점착력이 좋은 그람음성균인 E.coli를 사용하였고, LB (5 g/l yeast extract, 10 g/l tryptone, 10 g/l NaCl) 배양액에서 배양하였다. 먼저, 12시간 동안 100 ml 플라스크에서 배양시킨 후 10 ml의 cell 부유물을 200 ml LB medium의 플라스크에 첨가하였다. 다음으로 adhesion 실험은 네 종류의 샘플을 새로운 플라스크에서 24시간 동안 수행하였다. Adhesion 실험 후 샘플을 증류수로 세 번 세척하고 상온에서 진공 건조하였다. 각 단계를 끝마친 후에는 무게를 달았다. 실험 절차는 Fig. 1에 도시하였다.

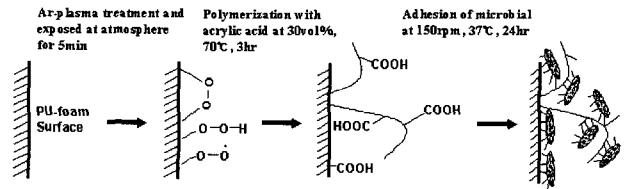


Figure 1. Experimental procedure of surface modification and bio-adhesion on various PU samples.

각 실험을 세 번 반복하여 평균값을 구하였다. 에스테르계 폴리우레탄 폼은 가수분해로 인해 무게가 감소함으로써 무게 손실을 감안하기 위하여 다음 인자를 미리 측정하였다.

$$r = \frac{W_b - W_a}{\rho_{app} V_N} [g/g] \tag{2}$$

여기서, W_4 와 W_6 는 각각 폴리우레탄 폼의 가수분해 실험 전후의 무게이고, ρ_{app} 는 겔보기 밀도이며, V_N 는 담체의 부피이다. 따라서 adhesion ratio, A는 무게 손실을 고려함으로써 다음과 같이 된다.

$$A = \frac{W_2 - (W_1 - rW_1)}{W_1} [g/g] \quad (3)$$

여기서, W_1 과 W_2 는 각각 adhesion 실험 전후의 무게이다. 모든 샘플의 무게는 실험 전에 미리 측정하였다.

결과 및 고찰

Surface characterization: FT-IR analysis

Fig. 2는 샘플 A, C, D의 FT-IR 결과를 보여준다. 샘플 B에 대한 FT-IR 결과는 샘플 A와 큰 차이를 보이지 않았다(25). 2960 cm^{-1} 과 2860 cm^{-1} 에서 강한 피크는 alkyl그룹에서의 C-H 결합을 나타내고, 805 cm^{-1} 에서 벤젠 고리의 C-H 결합을 나타낸다(27). 1700 cm^{-1} 에서 특성 피크는 Fig. 2(a)에서 보듯이 C=O (carboxyl group의 carbonyl group)의 존재를 가리키고, Fig. 2(b)와 (c)에서 이 피크의 강도가 증가한다. 이것은 아크릴 산이 PU 폼 표면에 graft되어 더 많은 카르보닐기(C=O)가 있음을 증명해준다. FT-IR spectra는 또한 3320 cm^{-1} 에서 우레탄 (N-H)의 특징적인 결합도 함께 보여준다. 아크릴산 그래프팅 후에 O-H 그룹이 3510 cm^{-1} 에서 나타나고, Fig. 2(b)와 (c)에서는 3200-3600 cm^{-1} 부근에서 넓어졌다. Fig. 2(a)에서 보듯이 C-O-C (폴리우레탄) 결합의 신축 진동이 1020과 1100 cm^{-1} 에서 나타나고, 아크릴산 그래프팅 후에는 C-O-C 그룹이 Fig. 2(b)와 (c)에서는 약해졌다. 이것은 N-H 굽힘과 C-N 신축과 1266 cm^{-1} 에서 C-H 굽힘의 조합으로 아크릴산이 그래프팅 공중합됨으로써 표면이 바뀌었음을 의미한다.

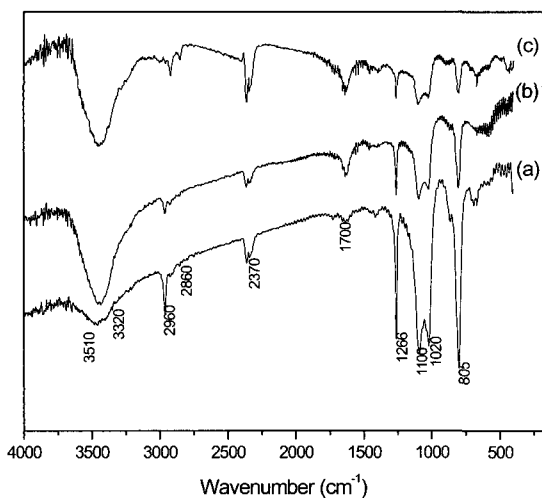


Figure 2. FTIR spectra of various PU samples : (a) sample A; (b) sample C; (c) sample D.

이전 연구(19)에서 플라즈마 처리 후 자유 라디칼이 표면에 생성되고, 공기 중의 산소 및 수분과의 반응으로 peroxide가 되는 것을 확인하였는데, 이들 peroxide는 반응성 단량체와 접촉하여 graft 중합의 개시제 역할을 수행한다. PU 폼의 표면에 아크릴산 그래프팅 후에 변화된 피크 면적을 계산하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Band areas of various functional groups

Band areas of various functional groups	Sample A	Sample C	Sample D
O-H+N-H	343.20	1252.37	1245.70
C=O	32.10	92.80	93.720
C-O-C	951.34	381.97	230.88
CH (in benzene)	455.28	142.51	56.50
N-C=O	55.24	39.09	114.94

카르복실 그룹과 하이드록실 그룹은 폴리아크릴산에는 풍부하기 때문에 C=O와 O-H 결합에 대한 피크의 면적은 증가하였다. 신축 N-H 결합과 O-H 결합은 비슷한 파장에서 중첩되므로 두 결합을 구분하기는 어렵다. O-H와 N-H의 혼합 피크 면적은 O-H로 간주하였다. PU의 벌크 상은 약간의 N-H 그룹을 함유하기 때문에 아크릴산 그래프팅 후 N-H 그룹은 더 작아진다. 3200 cm^{-1} 에서 3600 cm^{-1} 사이의 증가는 아크릴산의 O-H그룹에 기인한다. 그러므로 O-H와 N-H의 혼합 피크 면적을 O-H의 면적으로 가정할 수 있다. 한편, 샘플 C와 D사이의 C=O와 O-H 결합 면적은 어떤 변화도 보이지 않는데 이는 플라즈마 재처리는 graft된 샘플 위의 C=O와 O-H의 양을 변화시키는데 영향을 주지 못 하기 때문이다. 벌크에서 C-O-C, C-H (benzene ring) 같은 결합은 아크릴산 그래프팅 후 점차 감소하였다. 이것은 PU 폼 표면에 graft된 PAAc가 덮고 있어서 PU 표면의 벌크 결합 조성을 낮추기 때문이다. 샘플 D의 경우, 이들 벌크 관능기 그룹은 샘플 C보다 더 감소하였는데, plasma re-treatment가 PU 폼 표면의 graft 고분자 사슬을 부분적으로 cross-linking시켰기 때문이다. 그러므로 벌크 성분이 줄어들게 되었다. 그러나 벌크 성분인 2370 cm^{-1} 에서 N-C=O는 plasma re-treatment 후에 다른 벌크 성분과 다르게 증가한다. 이 현상은 plasma re-treatment 동안 카르복실 그룹에 생성된 새로운 활성 라디칼이 원인이라고 설명할 수 있다. 이 활성 그룹은 공기 중의 질소와 반응하기 때문에 표면에 N-C=O를 생성시키기 때문이다. 그래프팅 공정과 그래프팅 후 plasma re-treatment에서의 변화를 보여주기 위해 벌크 성분에 대한 표면 성분의 비를 Table 2에 요약하였다.

Table 2. Ratio of surface component to bulk component

Ratio of surface component to bulk component	Sample A	Sample C	Sample D
C=O/N-C=O	0.58	2.37	0.82
OH+NH/N-C=O	6.21	32.03	10.84
C=O/CH (in benzene)	0.07	0.65	1.66
OH+NH/CH (in benzene)	0.75	8.79	22.05

여기서 C=O와 O-H 그룹에 대한 N-C=O 그룹의 면적 비는 아크릴산 그래프팅 후 증가하였음을 확연히 알 수 있다. 그러나 샘플 D에 대해서는 이 비가 감소하였는데 N-C=O가 증가했기 때문이다. C=O와 O-H에 대한 C-H (benzene ring)의 비는 그래프팅 후 증가하였는데, 이는 C-H (benzene ring)가 PU 표면에 잔재하는 C=O와 O-H에 대한 toluene diisocyanate의 벌크 성분 때문이다. 샘플 D의 경우, 이것은 plasma re-treatment에 의한 고분자 사슬 cross-linking에 기인하여 증가하였다. 이상의 결과를 토대로 PU 폼의 표면은 아크릴산이 graft되었음을 알 수 있고, plasma re-treatment는 graft된 고분자의 사슬을 부분적으로 cross-linking을 일으키며, N-C=O 그룹을 생성시킴을 알 수 있었다. 그러나 re-treatment는 새로운 C=O와 O-H 결합을 생성시키지는 못하고 카르복실 그룹이 덮인 layer에서 플라즈마 방전은 안정된 카르복실 그룹 때문에 관능기를 변화시키지 못 하였다.

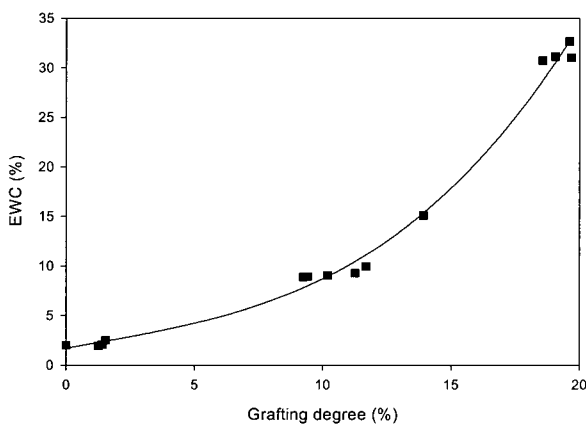


Figure 3. Variation of EWC % with respect to the grafting degree of acrylic acid.

Water sorption and bacterial adhesion on the plasma modified surfaces

Bacterial adhesion 전, PU 폼의 표면 친수화 정도를 조사 하였다. Fig. 3은 PU 폼 표면의 아크릴산 그래프팅도에 따른 평형 수분 함량 (EWC)의 변화를 보여준다. EWC는 아크릴산의 그래프팅도에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이로써 표면 친수화 정도는 그래프팅에 따라 향상되었고, 아크릴산의 카르복실 그룹의 영향으로 판단된다. 그러므로 그래프팅도가 높으면 높을수록 더 많은 수분을 PU 폼은 흡수할 수가 있다.

Bacterial adhesion 실험은 샘플 A, B, C, D에 대하여 수행 하였다(Fig. 4). Biomass는 손실 비를 고려하여 조정하였다. Bacteria가 없는 LB medium에 샘플을 담그기 전후의 PU 폼의 무게를 측정하였고, medium 용액에 있는 Na⁺ 이온의 이온교환으로 인한 오차를 감안하기 위한 실험도 하였다. 실험 결과 이온 교환은 전체 무게 변화에 영향을 주지 못하였다. 샘플 A와 B에 대한 bacteria adhesion 무게는 0.1 g/g-substrate 정도인 반면, 샘플 C와 D는 0.3 g/g-substrate를 넘었다. 플라즈마 처리는 PU 표면에 peroxide 그룹을 형성시켰고, -OOH 그룹의 도입으로 표면을 친수성으로 변화시켜 bacteria가 쉽게 adhesion될 수 있었다. 그러나 플라즈마 표면 처리만으로는 높은 친수성 표면임에도 adhesion을 더 높일

수가 없었다. 이런 결과는 플라즈마 etching 효과로 인해 플라즈마 처리동안 표면 거칠기와 형태의 변화를 초래하였고, 결과적으로 cell adhesion에도 영향을 준다. 즉, 표면 거칠기는 bacteria의 adhesion을 증가시켰으나 플라즈마 처리 후 샘플 B에서와 같이 지대한 향상은 이루지 못 하였다. 이후의 결과에서 이런 점을 자세히 토론하도록 하겠다. Graft된 아크릴산은 -COOH 그룹이 -OOH (peroxides)보다 더 친수성이기 때문에 PU 표면에 bacteria를 adhesion시킬 수 있었고, 수용액 환경에서 유동 bacterial cell을 쉽게 고정화할 수 있다. 그러나 샘플 D는 샘플 C보다 cell adhesion이 커졌다. 카르보닐 그룹이 PU 표면에 graft된 후에는 'polymer brush'가 형성된다. 이런 brush 효과는 친수성 표면임에도 불구하고 유체 상에서는 부착된 입자들을 표면으로부터 탈착시키는 역할을 한다고 알려져 있다. Graft 고분자 units 간에 부분적 cross-linking가 plasma re-treatment에 발생되기 때문에 이런 brush 효과를 제어할 수 있으리라 여겨진다. Brush 효과와 더불어 거칠기나 PU 표면의 형태 같은 다른 인자들도 plasma re-treatment에 의해 발생됨으로서 표면에 bacteria의 adhesion을 돕거나 아니면 방해할 수가 있다. 이차적인 플라즈마는 'polymer brush'를 가교시키는 데는 효과적이나 전체적인 cell adhesion에는 크게 기여하지 못하였다.

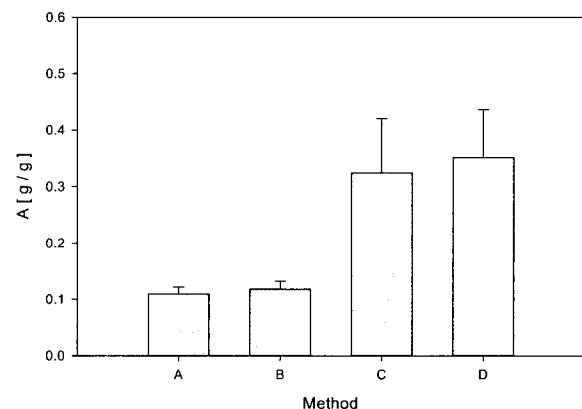


Figure 4. Amount of cell mass adhered on various PU surfaces; A: untreated PU; B: plasma treated PU; C: PU-g-PAAc D: plasma retreated PU-g-PAAc.

Scanning electron microscopic analysis

원래의 표면과 네 종류의 샘플에 대한 adhesion된 표면을 SEM으로 관찰하였다(Fig. 5-7). Fig. 5는 플라즈마 처리된 표면을 보여준다. Fig. 5(b)과 (d)에 나타난 sunken spot와 groove는 플라즈마 etching 효과로 인해 처리 전에 비해 불규칙하게 되었다. Fig. 5(c)와 (d)에서는 wave-like 구조가 관찰되는데 graft 중합으로 생긴 agglomerated polymer chains이 건조된 형태들이다. Fig. 6은 PU 표면을 더 높은 배율로 촬영한 것이다. PU 표면은 본래의 튀어나온 고분자 때문에 매끄럽지 않다. 플라즈마 처리 후 표면은 매끄러워지고 움푹 들어갔다(Fig. 6(b)).

플라즈마 처리된 표면에 graft 한 후에는 표면에 다양한 돌기들이 나타났다. Fig. 6(c)와 (d)에 보듯이 표면은 평평해졌지만, 거칠기는 graft 층의 부착으로 증가하였다.

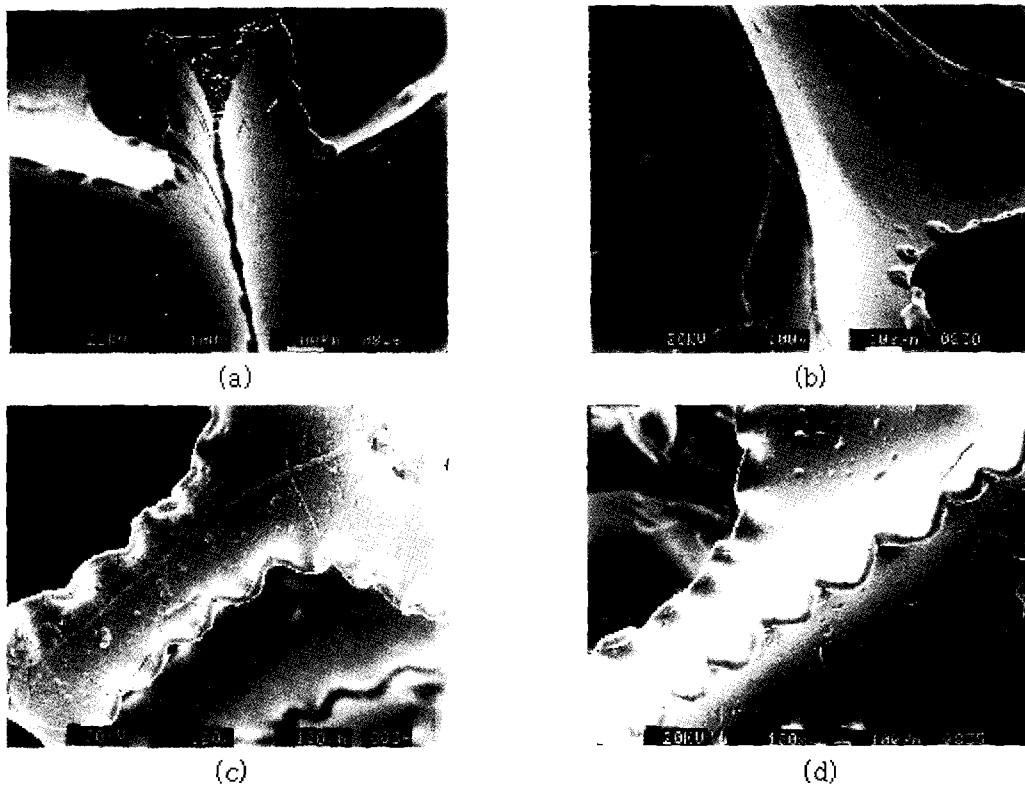


Figure 5. Surface structures of various PU samples (photographed by SEM ; x 100). (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, (d) sample D.

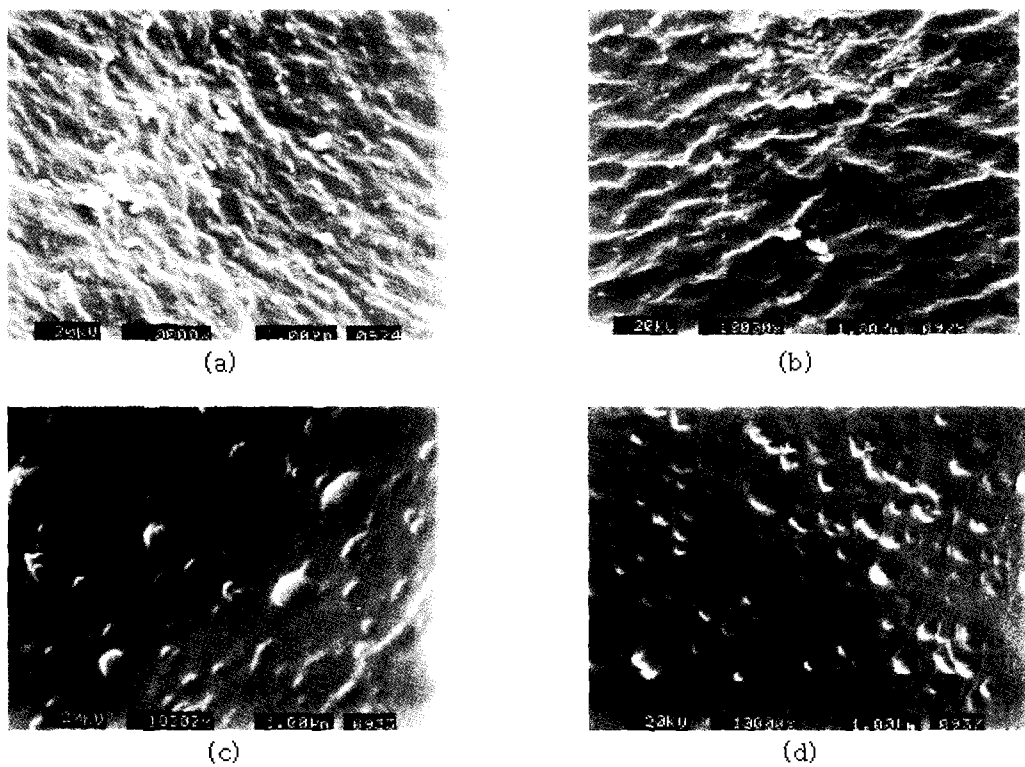


Figure 6. Surface structures of various PU samples (photographed by SEM ; x 10000). (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, (d) sample D

새로운 돌기들을 볼 수 있고, 새롭게 움푹 들어간 곳도 볼 수 있다. PU 샘플의 형태 변화를 통하여 PU 표면 개질과 bacteria adhesion에 있어서 유용한 효과를 줄 수 있다. 플라즈마에 노출된 PU 폼은 플라즈마 etching 효과로 매끄러워지거나 움푹 패인다(Fig. 6(a)와 (b)의 비교). 플라즈마 처리된 PU 폼에 PAAc를 graft 한 후에는 얇은 graft 층이 표면을 덮어서 전체적으로 표면이 평평해진다(Fig. 6(d)와 Fig. 7(b)의 비교). Fig. 6(d)에서처럼 더 많은 돌기들이 플라즈마 etching 효과로 인해 거칠어졌기 때문이다.

Adhesion된 bacteria는 샘플 C와 D에서 뿐만 아니라 샘플 A와 B에서도 발견되었다(Fig. 7). 샘플 A와 B는 비교적 소수성이기 때문에 미생물들이 PU 표면에 쉽게 가까워지기 힘들고, 진탕에 의한 회전 전단력 때문에 미끄러운 표면에 서식하지 못한다. 샘플 A와 B와는 다르게 샘플 C와 D의 표면은 친수성이다. 그러나 groove나 hole같은 많은 점들이 존재한다. 이들 점들은 graft 공중합이나 플라즈마 etching에 의해 생성되었고, cell들이 shear가 없는 이곳에 군집을 이루었다(Fig. 7(a)와 (c)). Fig. 7(b)와 (d)의 고배율 사진에서 많은 작은 막대기형 입자들을 발견하였는데 PU 폼 표면에 고정화된 bacteria로 여겨진다. 앞서 제시한 바로, cell의 adhesion은 표면에 결합된 관능기 그룹 (카르복실 그룹)에 상당한 관련이 있다(24). PU-g-PAAc 폼을 플라즈마로 재처리한 결과 카르복실 그룹을 증가시키지 못하였기 때문에 Fig. 7(b)와 (d)사이에는 큰 변화가 없었다. 매끄러운 표면에 adhesion된 cell은 낮

은 진탕으로도 쉽게 PU 표면으로부터 떨어질 수 있어서 표면과 bacteria cell간의 상호작용이 약하고 화학적 결합이 아닌 정전기적 인력이나 van der Waals 인력 같은 물리적 결합이 작용한 것으로 볼 수 있다.

요 약

미생물 고정화를 위하여 PU 폼을 세 가지 처리 방법으로 처리하였다. 플라즈마 처리, 플라즈마 유도 그래프팅, 플라즈마 유도 그래프팅 후 플라즈마로 재처리 방법을 사용하였다. 플라즈마 처리는 bacteria adhesion에 큰 효과를 주지 못하였고, 아크릴산의 플라즈마 유도 그래프팅은 adhesion을 세 배 이상 증가시켰다. Bacteria의 adhesion 성능 향상은 표면의 친수성을 증가시키고 새로운 groove나 cavity들을 형성시킴으로 가능하였다. 반면, 그래프팅 후 plasma re-treatment는 미생물 고정화를 크게 향상시키지 못하였다. SEM 관찰을 통하여 대부분의 *E.coli*는 groove나 cavities라는 shear-free area에 서식함을 알 수 있었다. PU 폼의 bacteria adhesion은 미생물과 고분자 표면 사이의 정전기적 인력이나 van der Waals 인력에 의해 주로 영향을 받는다고 사료된다.

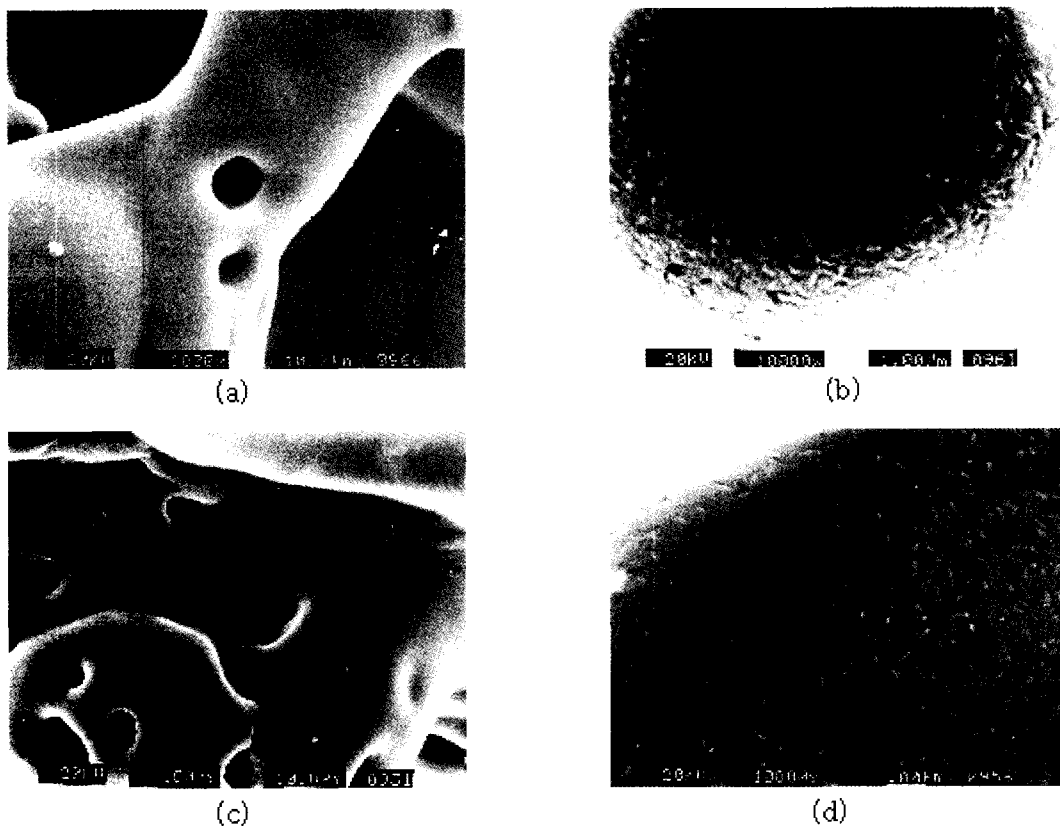


Figure 7. Surface structures of PU samples with adhered microbes (photographed by SEM). (a) sample C (X 1,000), (b) sample C (X 10,000), (c) sample D (X 1,000), (d) sample D (X 10,000).

감 사

이 논문은 2005년도 한국학술진흥재단의 지원 (KRF-2002-041-D00122)으로 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Li, B. and B. E. Logan (2004), Bacterial Adhesion to Glass and Metal-Oxide Surfaces, *Collo. Surf. B: Biointerfaces*, **36**, 81-90.
- Lelah, M. D. and S. L. Cooper (1993), *Polyurethane In Medicine*, p57, Boca Raton, FL: CRC Press.
- Lim, F. and S. L. Cooper (1995), Effect of Sulphonate Incorporation on *in vitro* Leucocyte Adhesion to Polyurethanes, *Biomater.* **16**, 457-466.
- Pulat, M. and D. Babayigit (2001), Surface Modification of PU Membranes by Graft Copolymerization with Acrylamide and Itaconic Acid Monomers, *Polym. Test.* **20**, 209-219.
- Busscher, H. J., G. I. Geertsema-Doornbusch, and H. C. van der Mei (1997), Adhesion to Silicone Rubber of Yeasts and Bacterial Isolated from Voice Prosheses: Influence of Salivary Conditioning Films, *J. Biomed. Mater. Res.* **34**, 201-209.
- Berkeley, R. C. W., J. M. Lynch, J. Melling, P. R. Rutter, and B. Vincent (eds) (1980), *Microbial Adhesion to Surfaces* Society of Chemical Industry, Ellis Horwood Ltd., Chichester.
- Bitton, G., and K. C. Marshall (1980), *Adsorption of Microorganisms to Surfaces*, John Wiley and Sons, New York.
- Nakao, A., M. Kaibara, M. Iwaki, Y. Suzuki, and M. Kusakabe (1996), XPS and SERS Studies of Cell Adhesion-Controlled Polymer Modified by Ion Implanatation, *Surf. Interface Anal.* **24**, 252-256.
- Pignataro, B., E. Conte, A. Scandurra, and G. Marletta (1997), Improved Cell Adhesion to Ion Beam-Irradiated Polymer Surfaces, *Biomater.* **18**, 1461-1470.
- Dejun, L. and Z. Jie (1994), The Structure and Biomedical Behavior of Ion Bombarded and Plasma Polymerized Segmented Polyurethane, *Appl. Surf. Sci.* **78**, 195-201.
- Lin, H., B., C. Garcia-Echeverria, S. Asakura, W. Sun, D. F. Mosher, and S. L. Cooper (1992), Endothelial Cell Adhesion on Polyurethanes Containing Covalently Attached RGD-Peptides, *Biomater.* **13**, 905-914.
- Kang, I. K., O. H. Kwon, M. K. Kim, Y. M. Lee, and Y. K. Sung (1997), *In vitro* Blood Compatibility of Functional Group-Grafted and Heparin-Immobilized Polyurethanes Prepared by Plasma Glow Discharge, *Biomater.* **18**, 1099-1107.
- Kim, Y. H., Y. H. Choi, J. H. Kim, J. K. Park, W. T. Ju, K. H. Paek, and Y. S. Hwang (2003), Decontamination of Radioactive Metal Surface by Atmospheric Pressure Ejected Plasma Source, *Surf. Coat. Technol.* **171**, 317-320.
- Kim, M. C., S. H. Yang, J. H. Boo, and J. G. Han (2003), Surface Treatment of Metals Using an Atmospheric Pressure Plasma Jet and Their Surface Characteristics, *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, 839-844.
- Kim, M. C., D. K. Song, H. S. Shin, S. H. Baeg, G. S. Kim, J. H. Boo, J. G. Han, and S. H. Yang (2003), Surface Modification for Hydrophilic Property of Stainless Steel Treated by Atmospheric-Pressure Plasma jet, *Surf. Coat. Technol.* **171**, 312-316.
- Kim, Y. H., Y. H. Choi, J. H. Kim, J. K. Park, W. T. Ju, K. H. Paek, and Y. S. Hwang (2003), Characterisations of Atmospheric Pressure Ejected Plasma Sources, *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, 535-540.
- Noeske, M., J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatsch (2004), Plasma Jet Treatment of Five Polymers at Atmospheric Pressure: Surface Modifications and the Relevance for Adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.* **24**, 171-177.
- Kim, J. S., Y. K. Kim, and K. H. Lee (2004), Effects of Atmospheric Plasma Treatment on The Interfacial Characteristics of Ethylene-Vinyl Acetate/Polyurethane Composites, *J. Colloid Inter. Sci.* **271**, 187-191.
- Choi, H. S., Y. S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S. W. Myung, and B. C. Shin (2004), Plasma-Induced Graft Co-Polymerization of Acrylic Acid onto The Polyurethane Surface, *Surf. Coat. Technol.* **182**, 55-64.
- Kim, H. W., C. W. Chung, S. S. Kim, Y. B. Kim, and Y. H. Rhee (2002), Preparation and Cell Compatibility of Acrylamide-Grafted Poly(3-hydroxyoctanoate), *Int. J. Biol. Macromol.* **30**, 129-135.
- Lee, J. H., J. W. Park, and H. B. Lee (1991), Cell Adhesion and Growth on Polymer Surfaces with Hydroxyl Groups Prepared by Water Vapour Plasma Treatment, *Biomater.* **12**, 443-448.
- Kang, I. K., S. H. Choi, D. S. Shin, and S. C. Yoon (2001), Surface Modification of Polyhydroxyalkanoate Films and Their Interaction with Human Fibroblasts, *Int. J. Biol. Macromol.* **28**, 205-212.
- Hsu, S. H. and W. C. Chen (2000), Improved Cell Adhesion by Plasma-Induced Grafting of L-lactide onto Polyurethane Surface, *Biomater.* **21**, 359-367.
- Oehr, C. (2003), Plasma Surface Modification of Polymers for Biomedical Use, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, Beam interact. mater. atoms* **208**, 40-47.
- Davidson, M. R., S. A. Mitchell, and R. H. Bradley (2004), UV-ozone Modification of Plasma-Polymerised Acetonitrile Films for Enhanced Cell Attachment, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **34**, 213-219.
- Yeom, Y. H., S. W. Myung, and H. S. Choi (2004), Preparation of PU-g-PAAc Foams Through One Atmospheric Pressure Plasma Treatment, *Kor. Chem. Engin.* **42**, 89-95.
- Silverstein, R. M., G. C. Bassler and T. C. Morrill (1991), *Spectrometric Identification of Organic Compound*, 5th Ed. John Wiley and Son, New York.