

폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 필름의 불소화 및 그 표면특성

정민정 · 임재원 · 박인준* · 이영석[†]

충남대학교 정밀응용화학과, *한국화학연구원 바이오표면과학센터
(2010년 2월 10일 접수, 2010년 2월 25일 채택)

Fluorination of Polymethylmethacrylate (PMMA) Film and Its Surface Characterization

Min-Jung Jung, Jae Won Lim, In Jun Park*, and Young-Seak Lee[†]

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Research Center for Biorefinery, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

(Received February 10, 2010; Accepted February 25, 2010)

본 연구에서는 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate : PMMA) 표면을 친수성으로 개질하기 위하여 불소와 산소의 혼합비율을 변수로 하여 함산소불소화를 실시하였다. 함산소불소화 처리된 PMMA 표면 및 광투과 특성을 접촉각, 표면자유에너지, X-ray 광전자 분광기(XPS), UV-Vis 분광기를 통하여 분석하였다. 함산소불소화 처리된 PMMA의 표면은 친수화 되어 물 접촉각이 69°에서 44°로 감소하였다. 또한 PMMA의 표면자유에너지가 46 mN m⁻¹에서 58 mN m⁻¹로 증가하였다. 이는 함산소불소화를 통한 PMMA표면에 친수성 관능기의 형성으로 기인하였다. 또한, XPS 분석 결과로부터 함산소불소화 처리 시 PMMA 표면에 O/C비율이 증가하였고, 불소 부분압이 증가할수록 친수성을 나타내는 C-OH 결합의 함량이 6.7%에서 24.8%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 본 함산소불소화 조건(상온, 총압 1 bar, 불소 및 산소 혼합비 5 : 5)에서는 함산소불소화가 PMMA의 광투과 특성에 영향을 주지 않으면서도 그 표면특성이 개선됨을 관찰할 수 있었다. 이 결과로부터 함산소불소화는 PMMA 표면을 친수성으로 개질하는데 효과적인 방법으로 기대된다.

In this study, poly(methyl methacrylate) (PMMA) was treated with changing mixing ratios of F₂ and O₂ using oxyfluorination method for hydrophilic modification of PMMA film. For the characterizations of oxyfluorinated PMMA surface, contact angle, surface free energy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and optical transmittance (UV-vis) were carried out. After the oxyfluorination, PMMA surface became more hydrophilic showing the decrease of water contact angle from 69° to 44°. So, surface free energy of oxyfluorinated PMMA film was increased from 46 to 58 mN m⁻¹. These results are attributed to hydrophilic functional groups such as hydroxyl group formed oxyfluorination method on the PMMA surface. From XPS results, it was confirmed that O/C concentration ratio on the surface of PMMA was increased, the amount of C-OH bonding which shows hydrophilicity was also largely increased from 6.7 to 24.8% with increasing fluorine partial-pressure via the oxyfluorination. The oxyfluorination conditions, room temperature, 1 bar with one mixture ratio of F₂ to O₂ had little influence on optical transmittance properties of PMMA film but enhanced its surface hydrophilicity. This result suggests that oxyfluorination method could be useful to change hydrophobic PMMA surface to hydrophilic.

Keywords: polymethylmethacrylate, oxyfluorination, hydrophilic surface, surface free energy, optical transmission

1. 서 론

수정체의 치료가 비교적 어려운 안구건조증, 각막화확화상, 안천포창, 재발성 익상편 등의 치료법으로는 동종 각막이식을 주로 사용하고 있다[1]. 하지만 이렇게 동종 각막이식술과 윤부줄기세포 이식술도 치료가 어려운 경우에는 인공각막 등의 인공소재로 대신하여야 하는 것으로 알려져 있다[2,3]. 이와 같은 인공소재의 사용에는 인공소재의 안정성과 생체적합성이 중요한 요인이 된다. 그러나 보편화 된 생체적합성 물질이라고 하더라도 세균의 증식이나 생체 세포와 재료

표면과의 부착의 어려움 등의 문제가 존재한다[5]. 그러므로 인공소재의 생체적합성의 향상을 위한 표면개질 관련 연구는 매우 중요하다고 할 수 있다.

인공수정체나 안내렌즈에 사용되는 대표적인 재료로는 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate : PMMA), 실리콘, 소수성 아크릴릭, 친수성 하이드로겔 등이 있다[5-7]. 이 중 PMMA는 뛰어난 광투과성, 경도 및 광택 등의 특성을 가지고 있다. 또한 가공이 용이하고 생체유체의 유체이송에 적합한 물리화학적 특성 때문에 안내렌즈와 경성 콘택트렌즈로 널리 이용되고 있다[8,9]. 그러나 PMMA의 물 접촉각은 약 70° 전후로 표면에 후면섬유막을 유발하는 섬유아세포가 증식하기에 알맞은 환경이므로, 인공각막과 수여각막 사이의 접

[†] 교신저자(e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

합에 좋지 않다고 알려져 있다[10]. 이에 섬유아세포의 부착을 막기 위하여 PMMA 표면을 친수성으로 개질하거나 반대로 소수성으로 개질하는 연구가 이루어지고 있다. 이 중 친수성 표면은 생체 내 세포와 재료 표면의 친화력을 높여주므로 인공소재에서 효과적인 개질 법이다[11].

고분자의 친수성 표면개질에는 용매를 이용한 코팅 방법, 플라즈마, UV 또는 감마선을 이용한 개질 법, 그래프트 중합, heparin 등을 화학 반응 시키는 방법 등의 다양한 방법이 있다[12-17]. 최근 불소가스를 이용하여 고분자 재료의 표면을 개질하는 불소화(direct fluorination) 방법이 여러 분야에서 이용되고 있다. 불소화 반응은 불소가스를 이용하는 방법에 따라 불소가스 단독 혹은 불소가스와 비활성가스를 혼합하여 사용하는 직접불소화(direct fluorination)와 불소가스와 산소가스를 혼합하여 사용하는 합산소불소화(oxyfluorination)로 구분된다. 일반적으로 직접 불소화는 재료 표면에 소수성을 부여하고, 합산소 불소화는 친수성을 부여한다고 알려져 있다[18]. 불소화 방법은 표면 처리 장치가 비교적 간단하며 대부분의 원소 및 재료와 반응하고 재료의 형태를 가리지 않고 표면처리가 가능하며 표면 반응 개시제나 촉매가 필요 없으며 상온에서도 빠른 시간에 반응한다는 장점이 있다[19]. 게다가 고분자의 불소 첨가는 불소의 박테리아 억제 효과와 같은 여러 장점이 때문에[20-22], 친수성 표면개질 방법으로서 합산소불소화는 다방면으로의 응용 가능할 것이다.

따라서 본 연구에서는 PMMA 필름에 불소와 산소의 혼합가스 농도를 변수로 하여 합산소불소화를 수행하여 PMMA표면의 친수성 개질 가능성에 대하여 고찰하였고, 그에 따른 표면 특성을 알아보았다. 또한 합산소불소화 표면개질이 PMMA 필름의 광투과에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. PMMA 필름 제조 및 합산소불소화

PMMA의 불소화에 따른 특성을 평가하기 위하여 두 가지 방법으로 PMMA 필름을 제조하였는데, 첫 번째로 접촉각 측정의 편의를 위하여 스핀 코팅법을 이용하여 PMMA 필름을 제조하였다. 이를 위하여 PMMA (Mw 120000, Aldrich) 고분자를 DMF (N,N-dimethyl formamide, Acros)에 5 wt%로 353 K에서 용해하여 PMMA 용액을 제조하였고, 5 cm × 5 cm 크기의 유리판에 500 rpm에서 5 s, 2000 rpm에서 30 s의 속도로 스핀 코팅하여 약 200 μm 두께의 필름을 형성시켰다. 유리판에 코팅된 PMMA는 코팅 후 333 K에서 건조과정을 거쳤다. 두 번째로는 표면분석과 광투과 측정을 위하여 PMMA 평판을 제조하였다. 이를 위하여 PMMA 고분자를 DMF에 35 wt%로 용해하여 도프액(dope solution)을 제조한 후, 유리판에 코팅하고 333 K에서 건조하여 1 mm 두께의 PMMA 평판을 얻었다.

상기 얻어진 두 가지 PMMA 필름을 다음과 같이 합산소불소화 처리를 하였으며, Figure 1에 불소화 반응에 사용된 장치의 개략도를 나타내었다. 불소가스는 Messer Griesheim GmbH사의 순도 99.8%의 가스를 사용하였다. 시료를 반응관에 장착하고 질소가스로 불소화 장치를 2회 퍼징한 후 1.0×10^{-3} torr까지 약 30 min 동안 배기 시켰다. 반응기에 반응가스 주입 시, 불소가스와 산소가스의 압력비가 1 : 9, 3 : 7, 5 : 5가 되도록 게이지 압력으로 750 torr까지 주입하였다. 반응가스 주입 후 10 min 동안 상온에서 합산소불소화를 수행하고, 반응이 끝난 후 질소가스로 3회 퍼징하였다. 합산소불소화 하지 않은 PMMA 필름을 OF0-PMMA이라고 명하고, 합산소불소화 처리된 것을

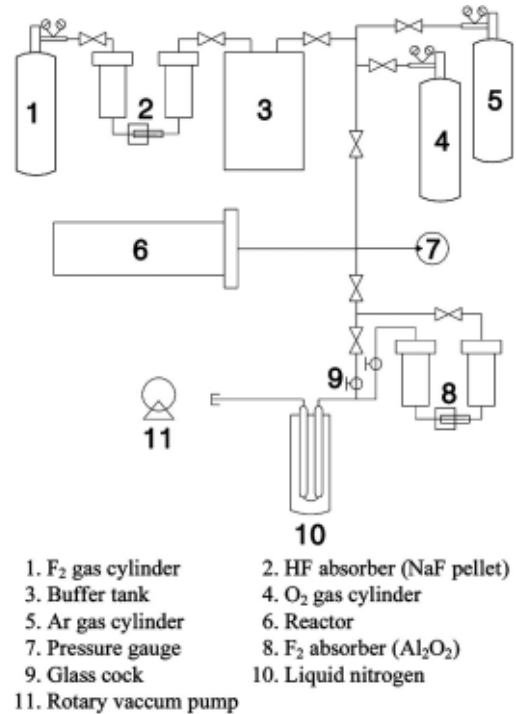


Figure 1. The schematic diagram of a fluorination apparatus.

각각 OF1-PMMA, OF3-PMMA, OF5-PMMA로 명명하였다. 구체적인 실험방법은 저자 등에 의해서 발표된 다른 문헌에 나타내었다[23].

2.2. 합산소불소화 된 PMMA 필름의 특성 평가

미처리 PMMA 필름과 합산소불소화 PMMA 필름은 접촉각 측정기 (Phoenix 300, Surface Electro Optics Co. Ltd, Korea)를 이용하여 극성 용매인 증류수와 비극성 용매인 diiodomethane (Aldrich)으로 표면 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정 시 필름 표면 위의 5지점을 무작위로 측정하여 그의 평균값을 시편의 평균접촉각으로 정하였다. 이 접촉각을 토대로 owens-wendt-geometric-mean method을 이용하여 표면자유에너지 값을 계산하였다. 합산소불소화 반응 시의 불소와 산소 부분압에 따른 PMMA 필름의 표면관능기 변화를 확인하고자 X-ray 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000, Thermo)를 이용하였고, X-ray source는 Mg K α 를 사용하였다. 또한 미처리 PMMA 필름과 합산소불소화 PMMA 필름의 광투과 특성은 UV-Vis 분광기(Optizen 2120 UV, Mecasys, Korea)를 이용하여 200 nm에서 800 nm의 파장 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합산소불소화에 따른 PMMA 표면의 접촉각 및 표면에너지 변화

증류수와 diiodomethane (DIM)으로 측정된 미처리(OFO-PMMA) 및 합산소불소화 PMMA 필름의 평균접촉각과 표면자유에너지를 Table 1에 나타내었다. OF0-PMMA의 물 접촉각은 69°, DIM 접촉각은 36°로 측정되었고, OF5-PMMA의 경우에는 물 접촉각은 44°, DIM 접촉각은 41°로 측정되었다. PMMA의 합산소불소화 처리 시 물 접촉각이 감소하였는데, 이는 합산소불소화 방법으로 PMMA 표면에 C-OH나 혹은 C-OOH와 같은 친수성 관능기가 부여되었을 것으로 사료된다. 이는 합산소불소화 처리된 polyethylene (PE) 혹은 polypropylene

Table 1. Contact Angles and Surface Free Energy of Untreated and Oxyfluorinated PMMA Films

	Contact angle (°)		Surface free energy (mN m ⁻¹)		
	Water	Diiodomethane	Polar	Dispersive	Total
OF0-PMMA	69	36	8	38	46
OF1-PMMA	58	38	15	36	51
OF3-PMMA	55	45	18	32	50
OF5-PMMA	44	41	24	34	58

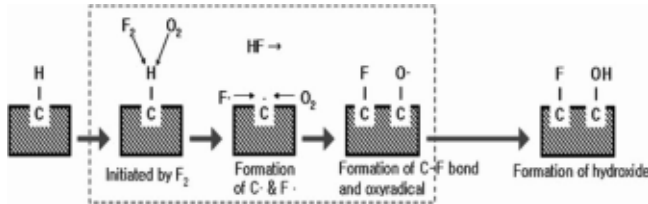


Figure 2. The oxyfluorination mechanism of polymer surface.

(PP)과 같은 고분자 표면에 C-OH와 C-OOH 같은 친수성 관능기가 생성되어 물 접촉각이 감소되는 것을 보면 알 수 있다[24,25]. 그러나 PMMA는 PE와 PP와 비교하면 복잡한 구조를 가지기 때문에 합산소불소화 시 표면특성에 큰 차이점이 있을 것으로 예상된다.

또한, 불소 산소 혼합가스의 불소 부분압이 0.1에서 0.5로 증가함에 따라 물 접촉각이 감소하는데, 이는 합산소불소화의 반응 메커니즘에 원인을 둘 수 있다. 합산소불소화의 메커니즘을 Figure 2에 나타내었다[26]. 먼저 불소 가스에 의해 생성된 두 개의 불소라디칼(F·) 중 하나가 고분자 표면의 C-H 결합과 반응하여 탄소라디칼(C·)을 생성한다. 이 탄소라디칼과 산소가 반응하여 C-OH와 같은 친수성 관능기를 생성하기도 하고, 불소라디칼과 반응하여 C-F_x 결합을 생성하기도 한다[26]. 합산소불소화는 친수성 관능기 생성의 반응 개시가 불소가스에 의해 일어나기 때문에, 반응가스에 적절한 비율의 불소와 산소가 존재하여야만 다량의 친수성 관능기의 생성이 이루어질 수 있다고 할 수 있다.

DIM 접촉각의 경우 합산소불소화 처리된 PMMA의 DIM접촉각이 미처리된 PMMA보다 증가하기는 하였으나, 물 접촉각과 달리 불소 부분압에 따라 다른 양상을 보였다. 각 샘플의 DIM 접촉각은 OF1-PMMA는 38°, OF3-PMMA는 45°, OF5-PMMA는 41°로 측정되었다. OF1-PMMA와 OF3-PMMA는 합산소불소화를 통한 친수성 관능기의 생성으로 물 접촉각의 증가와 DIM 접촉각의 감소가 일어난 것으로 볼 수 있다. 그러나 OF5-PMMA는 물과 DIM 접촉각의 감소가 동시에 일어나는데, 이는 합산소불소화 반응으로 인한 다량의 친수성 관능기가 붙는 동시에 반응가스 내의 다소 높은 불소 부분압(0.5)으로 인하여 소수성 관능기인 불소 관능기의 생성이 다른 조건에 비하여 증가하기 때문으로 사료된다. 관능기 생성에 대한 자세한 설명은 뒷부분의 표면 분석을 통하여 하기로 하겠다.

표면자유에너지는 물과 diiodomethane 접촉각을 토대로 Owens-Wendt-geometric-mean method로 계산되었는데, Fowkes의 전통적인 이론에 따르면 표면자유에너지는 식(1)과 같이 극성 성분과 비극성 성분에 영향을 받는다[27].

$$\gamma_a = \gamma_d + \gamma_p \tag{1}$$

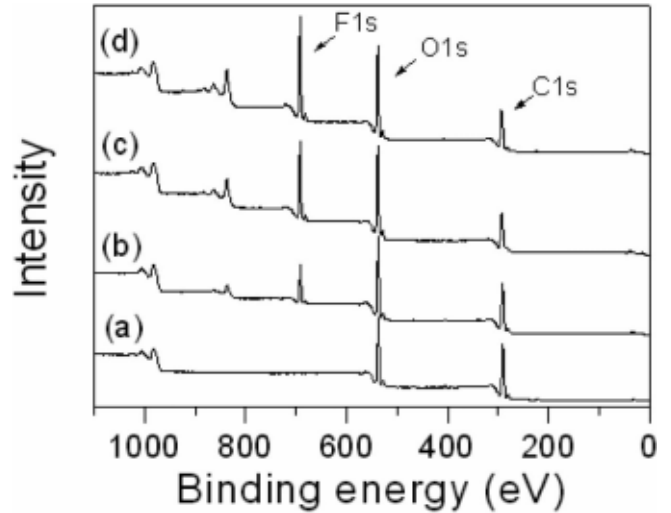


Figure 3. XPS wide scan spectra of (a) OF0-PMMA, (b) OF1-PMMA, (c) OF3-PMMA, and (d) OF5-PMMA.

여기서 γ_a 는 표면자유에너지, γ_d 는 비극성 성분, γ_p 는 극성 성분을 의미한다. 합산소불소화 처리 시 친수성 관능기의 생성으로 인하여 극성 성분은 8 mN m⁻¹에서 24 mN m⁻¹로 증가하였고, 불소 부분압이 증가할수록 극성 성분이 증가하였다. 비극성 성분은 불소 부분압이 증가함에 따라 OF1-PMMA는 36 mN m⁻¹, OF3-PMMA는 32 mN m⁻¹으로 감소하였으나, 불소 부분압이 가장 큰 OF5-PMMA의 경우에는 극성 성분이 증가했는데 비극성 성분 역시 34 mN m⁻¹로 소폭 증가하였다. 이것은 불소 부분압이 일정수준 이상이 되면 친수성 관능기 생성과 동시에 소수성인 불소 관능기가 생성되기 때문에 극성 성분과 비극성 성분이 동시에 증가하는 것으로 보인다. 또한 합산소불소화 처리 후 PMMA의 표면자유에너지가 감소하였는데 PMMA 표면이 친수성으로 개질 되었음을 알 수 있다. 미처리된 PMMA 필름의 표면자유에너지는 46 mN m⁻¹, OF1-PMMA의 경우는 51 mN m⁻¹, OF3-PMMA의 경우는 51 mN m⁻¹, OF5-PMMA의 경우는 58 mN m⁻¹로 계산되었다. 표면자유에너지는 비극성 성분에 관계없이 극성 성분 값이 증가함에 따라 증가하는데, 이는 표면자유에너지가 값의 변화가 큰 물 접촉각에 영향을 더 많이 받게 되고 이때의 물 접촉각은 비극성 성분보다 극성 성분에 큰 영향을 미치지 때문이라고 할 수 있다[28]. OF1-PMMA와 OF3-PMMA의 표면자유에너지는 51 mN m⁻¹로 같았는데 이는 두 합산소불소화 조건에서의 친수성 관능기와 불소 관능기 생성 정도가 표면자유에너지 변화에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이라고 사료된다.

한편, 친수성으로 개질된 표면은 그렇지 않은 표면에 비해 섬유모세포나 과립구, 단핵구 및 세균이 부착되거나 증식하는 것이 억제되는데, 이는 친수성 표면이 물분자로 둘러싸이기 때문으로 알려져 있다[29]. 합산소불소화 처리된 PMMA는 표면에 친수성 관능기의 부여로 물 접촉각이 감소하고 표면자유에너지가 증가하고 반응 조건에 따라 친수성 정도의 조절이 가능하다. 그러므로 합산소불소화는 생체 적합성 재료의 표면개질에 유리할 것으로 예상된다.

3.2. 합산소불소화에 따른 PMMA 표면 변화

합산소불소화 처리 전후의 PMMA 필름의 표면 변화를 살펴보기 위하여 PMMA 필름의 XPS 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 그 결과 미처리 PMMA 필름의 경우 결합에너지 285 eV 부근에서 탄소피크, 532 eV 부근에서 산소피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반

Table 2. XPS Surface Element Analysis Parameters of Untreated and Oxyfluorinated PMMA Films

	Atomic percent (at%)			O/C (%)	F/C (%)
	C	O	F		
OF0-PMMA	73.4	26.6	-	36.2	-
OF1-PMMA	64.2	27.8	8.0	43.3	12.5
OF3-PMMA	56.1	28.7	15.2	51.1	27.1
OF5-PMMA	55.6	25.9	18.5	46.6	33.3

면 할산소불소화 처리한 경우에는 692 eV 부근에서 불소피크가 새롭게 나타났으며, 불소 산소 혼합가스의 불소 부분압이 증가할수록 불소 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 PMMA 필름 표면의 화학조성을 Table 2에 나타내었다. 할산소불소화 처리 시 불소 부분압이 높아질수록 PMMA 필름 표면의 불소 함량은 증가하고 탄소 함량은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 PMMA 표면의 산소의 함량은 할산소불소화 처리 전과 후, 할산소불소화 조건에 따라 큰 변화가 없는 것으로 보였다. 이는 탄소와 불소 원소의 급격한 함량 변화 때문에 상대적으로 변화량이 없는 것처럼 보이는 것뿐이며, 할산소불소화 처리된 PMMA 필름은 미처리된 PMMA에 비하여 O/C비율이 증가하였으므로 산소 관능기가 증가하였다는 것을 알 수 있다. 그러나 OF3-PMMA와 OF5-PMMA의 O/C비율을 비교해보면, 표면에너지가 가장 큰 OF5-PMMA보다 OF3-PMMA의 O/C비율이 약 5% 정도 높는데, 이는 C, O, F 원소들의 상대적 비율이므로 이 값만으로 OF3-PMMA에 더 많은 친수성 관능기가 존재한다고 하기에는 무리가 있다고 사료된다. 이에 할산소불소화 처리 전후의 PMMA 필름 표면 화학적 구성의 변화를 상세하게 분석할 필요가 있다.

이를 위하여 탄소와 산소의 XPS C1s, O1s core level scan spectra를 관능기 별로 분해하여 Figure 4와 5에 각각 나타내었고, Table 3에 각 관능기의 결합에너지 및 함량을 나타내었다. 또한 Table 4에는 PMMA 고분자의 구조를 나타내었고, 분해된 피크가 의미하고 있는 관능기에 대해 간략히 설명하였다. Figure 4와 5에서 보면, 미처리 PMMA C1s 피크의 결합에너지에 따른 표면 구조를 C-H (285.0 eV), C-C (285.7 eV), C-O-C (286.8 eV), C=O (288.8)로 나눌 수 있고, O1s의 경우 C=O (531.7 eV), C-O-C (533.3 eV)로 나눌 수 있었다[30]. 할산소불소화 처리된 PMMA 필름의 C1s 피크에서는 미처리된 PMMA에서 존재하지 않았던 C-OH (287.7 eV)와 C-F (288.5 eV)가, O1s에서는 C-O (532.4 eV)가 관찰되었다[31]. 이 관능기들은 Table 4에 나타난 PMMA 구조에서는 존재하지 않는 결합으로 할산소불소화를 통하여 PMMA 구조에 새롭게 생성된 결합이라고 할 수 있다. Table 3을 보면 불소 부분압이 증가할수록 친수성을 나타내는 C-OH 결합의 함량이 6.8% (OF1-PMMA)에서 20.6% (OF5-PMMA)로 증가하는 것을 관찰하였다. 이 결과는 상기 설명한 물 접촉각 증가와 표면에너지 감소가 할산소불소화를 통한 친수성 관능기의 생성에서 비롯한다는 것을 증명해주고 있다. 그리고 OF5-PMMA는 다른 조건에 비하여 소수성 기인 C-F 결합이 가장 많이 존재하여 비극성 성분이 다른 조건에 비해 감소하였으나, 친수성 기인 C-OH 결합이 월등히 많기 때문에 극성 성분이 더 크게 증가한다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 OF5-PMMA가 가장 높은 표면자유에너지를 나타내는데 대한 충분한 증거라고 사료된다.

또한 Table 3과 Figure 4를 통하여 할산소불소화 시 PMMA와 불소, 산소 가스의 반응 메커니즘을 알 수 있다. 불소 부분압이 증가할수록 C-H결합의 감소가 점점 증가하고 있다. 할산소불소화 시 불소라디칼

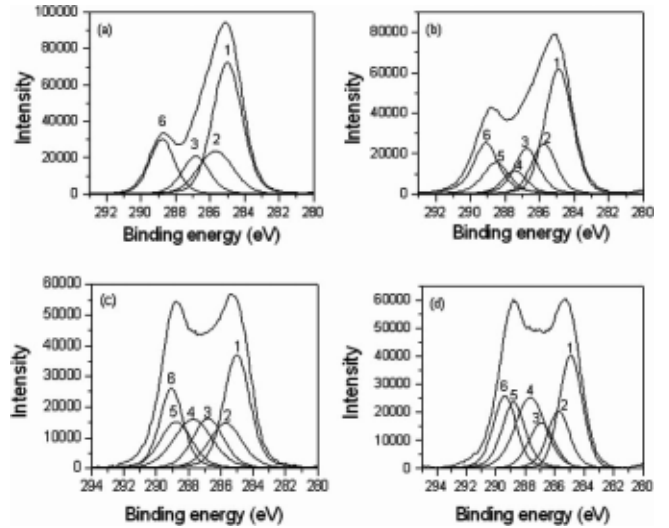


Figure 4. Deconvolution of the core level C1s spectra: (a) OF0-PMMA, (b) OF1-PMMA, (c) OF3-PMMA, and (d) OF5-PMMA.

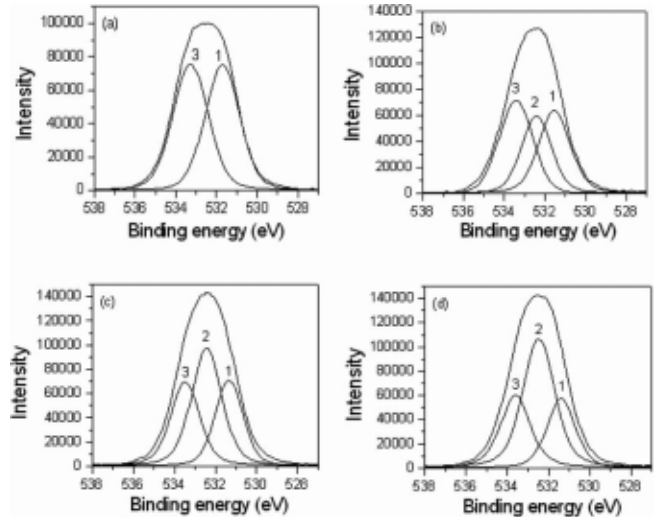


Figure 5. Deconvolution of the core level O1s spectra: (a) OF0-PMMA, (b) OF1-PMMA, (c) OF3-PMMA, and (d) OF5-PMMA.

(F·)은 PMMA 구조에서 결합에너지가 가장 낮은 C-H (97.9 kcal/mol) 결합과 자발적인 반응을 일으키기 때문이다[32]. 그 후 앞 절에 명시한 할산소불소화 메커니즘으로 반응이 진행되는 것이다. 그리고 불소 부분압이 가장 높은 OF5-PMMA의 경우, C-H 결합이 감소되는 동시에 O-C-H 결합이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 불소 부분압이 높은 경우, 불소 라디칼이 C-H 결합과 O-C-H 결합을 공격하여 다수의 친수성 관능기의 생성을 유발하는 것으로 생각할 수 있다. 결국 PMMA 표면에 할산소불소화 반응 사이트가 늘어나게 되므로, OF5-PMMA 표면이 가장 높은 친수성을 띄는 것으로 사료된다.

3.3. 할산소불소화에 따른 PMMA 광투과 특성

PMMA는 안과용 재료로서 주로 이용되므로 PMMA의 표면처리 공정을 선택할 때는 광 흡수/투과의 유지가 중요한 조건이 된다[31]. 할산소불소화에 따른 PMMA 필름의 UV/Vis 광투과 분석결과를 Figure 6에 나타내었다. PMMA 필름은 약 250 nm의 광을 투과하기

Table 3. C1s and O1s Peak Parameters of Untreated and Oxyfluorinated PMMA Films

	OF0-PMMA			OF1-PMMA			OF3-PMMA			OF5-PMMA		
	Peak position (eV)	FWHM (eV)	Concentration (%)	Peak position (eV)	FWHM (eV)	Concentration (%)	Peak position (eV)	FWHM (eV)	Concentration (%)	Peak position (eV)	FWHM (eV)	Concentration (%)
C(1)	285.0	2.03	49.7	285.0	1.88	38.0	285.0	1.93	26.7	285.0	1.84	23.8
C(2)	285.7	2.42	18.8	285.9	1.69	14.3	285.7	2.42	13.2	285.8	1.80	12.6
C(3)	286.8	1.87	13.7	286.9	1.68	13.4	286.8	2.29	13.5	287.0	2.06	11.0
C(4)	-	-	-	287.5	1.64	6.8	287.7	2.81	16.3	287.7	2.43	20.6
C(5)	-	-	-	288.6	1.80	10.3	288.8	2.32	13.2	288.9	1.86	15.6
C(6)	288.8	1.72	17.9	289.2	1.72	17.1	289.1	1.71	17.1	289.5	1.84	16.4
O(1)	531.7	2.01	49.0	531.5	1.83	33.6	531.3	1.60	27.6	531.4	1.63	23.2
O(2)	-	-	-	532.4	1.76	29.5	532.4	1.73	42.7	532.5	1.84	49.7
O(3)	533.3	2.04	51.0	533.4	1.95	37.0	533.5	1.66	29.7	533.6	1.71	27.1

Table 4. Assignments of different component of C1s and O1s spectra

Component	Assignment
C(1)	C-*CH _x
C(2)	*C-CH _x
C(3)	O-*CH _x
C(4)	CH _x -OH
C(5)	C-F
C(6)	C=O
O(1)	O=C
O(2)	O-C
O(3)	C-O-C

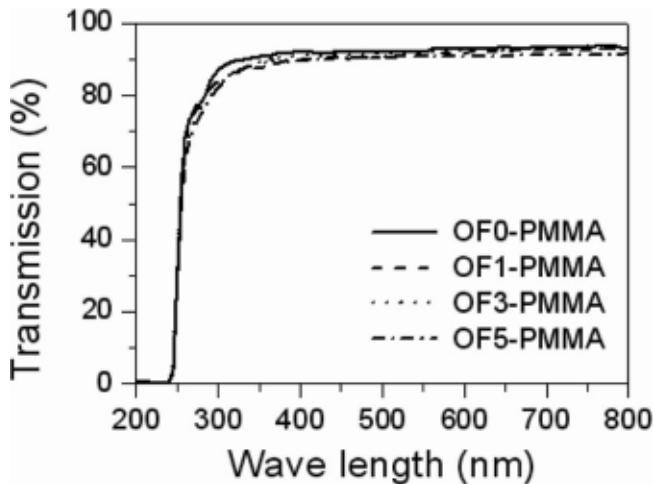
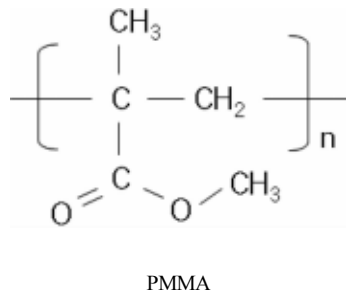


Figure 6. Transmission spectra of untreated and oxyfluorinated PMMA films.

시작하여 380~770 nm의 가시광선 영역에서 약 90%의 높은 광투과도를 보였다. 이는 콘택트렌즈의 가시광선 투과율 조건(87~90%)[33]에 만족하는 결과라고 할 수 있다. 또한 함산소불소화 유무와 실험조건에 따라서 광투과도 결과에 변화가 없는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 함산소불소화 반응이 표면반응이며 PMMA 고분자 구조나 결정구조에 전혀 영향을 미치지 않기 때문으로 사료된다. 그러므로 함산소불소화 법은 PMMA 필름의 물리적 특성에 영향을 미치지 않고

PMMA 필름의 표면을 친수성으로 개질 할 수 있는 효과적인 방법으로, 인공수정체 등의 안과재료 외에도 다양한 생체재료의 표면개질 방법으로써의 이용이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 생체재료로 널리 이용되고 있는 PMMA 필름을 친수성으로 개질하기 위하여 함산소불소화 처리하여 PMMA 필름의 표면특성과 함산소불소화 시 PMMA 필름의 광투과 변화에 대하여 고찰하였다. PMMA 필름의 물 접촉각은 함산소불소화 처리 후 69°에서 44°로 감소하였고, 이에 따라 표면자유에너지는 46 mN m⁻¹에서 58 mN m⁻¹로 증가하였다. 함산소불소화를 통하여 PMMA 필름이 친수성으로 개질되었는데, 이는 C-OH나 C-OOH와 같은 친수성 관능기에 기인한 것으로 여겨진다. XPS 분석을 통해 친수성 관능기의 부여 여부와 정도를 확인하였는데 함산소불소화 처리 시 PMMA 표면에 O/C비율이 증가하였고, 불소 부분압이 증가할수록 친수성을 나타내는 C-OH 결합의 함량이 6.7%에서 24.8%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 함산소불소화 처리된 PMMA 필름의 광투과도는 함산소불소화 유무와 그 조건에 관계없이 380~770 nm의 가시광 영역에서 약 90% 정도의 광투과도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 함산소불소화를 통한 개질 방법은 PMMA의 물리적 특성에 영향이 없으면서 표면을 친수성으로 개질 할 수 있는 효과적인 방법으로, 다양한 응용이 가능할 것으로 예상할 수 있다.

감 사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. J. Lee and J. C. Kim, *J. Kor. Ophthalmol. Soc.*, **38**, 1097 (1997).
2. P. R. Laibson, *Curr. Opin. Ophthalmol.*, **13**, 220 (2002).
3. B. Khan, E. J. Dudenhofer, and C. H. Dohlman, *Curr. Opin. Ophthalmol.*, **12**, 282 (2001).
4. G. D. Barret, *J. Cataract. Refract. Surg.*, **20**, 18 (1994).
5. E. S. Chung, W. R. Wee, S. H. Park, and J. H. Lee, *J. Kor.*

- Ophthalmol. Soc.*, **41**, 34 (2000).
6. S. P. B Percival and A. J. Jafree, *Eye*, **8**, 672 (1994).
 7. T. Oshika, Y. Suzuki, H. Kizaki, and S. Yaguchi, *J. Cataract. Refract. Surg.*, **22**, 104 (1996).
 8. Y. Ohnishi, T. Yoshitomi, T. Sakamoto, K. Fujisawa, and T. Ishibashi, *J. Cataract. Refract. Surg.*, **27**, 2036 (2001).
 9. L. Zhang, D. Wu, Y. Chen, X. Wang, G. Zhao, H. Wan, and C. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 6840 (2009).
 10. Y. Tamada and Y. Ikada, *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 783 (1994).
 11. M. K. Kim, I. S. Park, H. D. Park, W. R. Wee, J. H. Lee, K. D. Park, and Y. H. Kim, *J. Kor. Ophthalmol. Soc.*, **41**, 42 (2000).
 12. F. Shen, E. Zhang, and Z. Wei, *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.*, **30**, 369 (2010).
 13. C. Liu and B. J. Meenan, *J. Bionic Eng.*, **5**, 204 (2008).
 14. J. M. Goddard and J. H. Hotchkiss, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 698 (2007).
 15. E. M. Abdelrazek, G. E. Damrawi, I. S. Elashmawi, and A. El-Shahawy, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2711 (2010).
 16. T. S. Suh, C. K. Joo, Y. C. Kim, M. S. Lee, H. K. Lee, B. Y. Choe, and H. J. Chun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2361 (2002).
 17. J. W. Bae, D. H. Go, H. J. Chung, T. E. Kim, and K. D. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 693 (2004).
 18. Y. S. Lee, *J. Fluor. Chem.*, **128**, 392 (2007).
 19. Y. S. Lee, Y. H. Kim, J. S. Hong, J. K. Suh, and G. J. Cho, *Catal. Today*, **120**, 420 (2007).
 20. H. Y. Liu, X. J. Wang, L. P. Wang, F. Y. Lei, X. F. Wang, and H. J. Ai, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 6305 (2008).
 21. X. S. Li, J. Turánek, P. Knöžigová, H. Kudláčková, J. Mašek, D. B. Pennington, S. E. Rankin, B. L. Knutson, and H. J. Lehmler, *New J. Chem.*, **32**, 2169 (2008).
 22. J. S. Im, J. Yun, Y. M. Lim, H. I. Kim, and Y. S. Lee, *Acta Biomater.*, **6**, 102 (2010).
 23. J. W. Lim, J. M. Lee, S. M. Yun, B. J. Park, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 876 (2009).
 24. S. W. Woo, M. Y. Song, J. S. Rho, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 55 (2005).
 25. B. K. Lee, Y. S. Lee, Y. B. Chong, J. B. Choi, and J. S. Rho, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 426 (2003).
 26. S. J. Park, M. K. Seo, and Y. S. Lee, *Carbon*, **41**, 723 (2003).
 27. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
 28. J. H. Kim, W. H. Jo, and W. S. Ha, *Polymer*, **5**, 450 (1981).
 29. D. R. Sherwood, W. J. Rich, J. S. Jacob, R. J. Hart, and Y. L. Fairchild, *Eye*, **3**, 308 (1989).
 30. G. Beamson, D. T. Clark, and D. S. L. Law, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 76 (1999).
 31. S. Guruvenket, G. R. S. Iyer, L. Shestakova, P. Morgen, N. B. Larsen, and G. M. Rao, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5722 (2008).
 32. B. K. Lee and J. S. Rho, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 353 (2001).
 33. T. H. Kim, K. H. Ye, and A. Y. Sung, *J. Kor. Chem. Soc.*, **53**, 340 (2009).