

유전체장벽방전 플라즈마 증합을 이용한 양어 사료의 소수성 코팅

이상백 · 트린광 흥 · 조진오 · 정준범* · 임태헌 · 목영선[†]

제주대학교 생명화학공학과, *제주대학교 해양의생명과학부
(2014년 1월 3일 접수, 2014년 1월 28일 심사, 2014년 1월 29일 채택)

Hydrophobic Coating on Fish Feed Using Dielectric Barrier Discharge Plasma Polymerization

Sang Baek Lee, Trinhquang Hung, Jin Oh Jo, Jun Bum Jung*, Tae Heon Im, and Young Sun Mok[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

*School of Marine Biomedical Sciences, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

(Received January 3, 2014; Revised January 28, 2014; Accepted January 29, 2014)

양어 사료의 부상시간을 연장시켜, 사료 소비율을 높이고 양식장 수질오염을 저하시키기 위해 사료에 소수성 코팅을 하였다. 상압 유전체장벽방전 플라즈마 반응기 시스템에서 헥사메틸다이실록세인(HMDSO), 톨루엔 및 n-헥세인을 전구물질로 사용하여 사료 입자의 표면에 코팅 층을 형성시켰다. 공정 변수인 플라즈마 구동을 위한 입력 전력, 전구물질 종류, 코팅시간을 변화시키며 코팅 성능을 비교하였다. 코팅된 사료 표면의 물리, 화학적 성질은 접촉각 측정기와 퓨리에 변환 적외선 분광광도계를 이용하여 조사하였다. 소수성 플라즈마 코팅 후 물의 접촉각 증가는 표면이 소수성으로 변화하였음을 나타냈으며, 코팅된 사료의 적외선 분광 스펙트럼을 통해 소수성 피막이 CH₃, Si-O-Si, Si-C로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 코팅된 사료의 부상시간이 미코팅 사료에 비해 수초에서 3 min까지 증가하였으며, 플라즈마 코팅 방법이 사료의 부상성능을 향상시키는 방법으로 사용될 수 있음을 보여 주었다. 코팅 직후 사료에 비해 6일 경과 후 사료의 물 접촉각이 크게 증가하였는데, 이를 통해 에이징 효과를 확인할 수 있었다.

A plasma hydrophobic coating on commercial fish feed was conducted to prolong the floating time of feed, thereby enhancing the feed consumption rate and reducing the contamination of water in fish farms. The hydrophobic coating on the fish feed was prepared using an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge (DBD) plasma with hexamethyldisiloxane (HMDSO), toluene and n-hexane as the precursors. The effect of the parameters such as input power, precursor type and coating time on the coating performance were examined. The physicochemical properties of the coating layer were analyzed using a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer and a contact angle (CA) analyzer. The water CA increased after the coating preparation, indicating that the surface changed from hydrophilic to hydrophobic. The FTIR characterization revealed that the hydrophobic layer was comprised of functional groups such as CH₃, Si-O-Si and Si-C. As a result of the hydrophobic coating, the floating time of the fish feed increased from several seconds to 3 minutes, which suggested that the plasma coating method could be a viable means for practical applications. Compared to the water CA measured as soon as the coating layer was prepared, the 6-day aged sample exhibited a substantial CA increase, confirming the aging effect on the improvement of the hydrophobicity.

Keywords: plasma, hydrophobic coating, fish feed

1. 서 론

전 세계의 어류 양식업은 1970년부터 39년간의 연평균 생산 증가율이 8.3%로 가금류(4.9%), 양돈(1.8%), 축산(1.4%), 수산업(1.2%)에 비해 월등히 높은 증가율을 보이고 있다[1]. 세계 인구 1인당 어류 소비

량도 1961년 9 kg에서 2003년에는 16.5 kg으로 크게 증가하였고, 2020년까지는 17 kg으로 상승할 것으로 예측되고 있다[2]. 세계의 양식업 성장을 주도하는 곳은 주로 개발도상국이고 한국을 포함한 선진국은 1990년대를 정점으로 이후 낮은 성장률을 보이고 있다[3]. 수산업에 의한 해산물의 공급 증가율이 침체를 보이고 있어 장기적으로 국내 양식업의 성장을 위한 사업체계의 변화가 필요하다. 우리나라 어류 양식업에 제한적인 요소로 작용하는 것은 세 가지를 들 수 있다. 첫째는 변화하는 소비자의 기호에 맞으면서, 외국에서 수입되는 값싼 양식 어류와 경쟁할 수 있는 양식 어종의 개발이다. 두 번째는 질병에 의한 어류의 폐사 발생이다. 질병은 양식장 수질 환경오염에 따른 세

[†] Corresponding Author: Jeju National University, Department of Chemical and Biological Engineering, 102 Jejudaehakno, Jeju 690-756, Korea
Tel: +82-64-754-3682 e-mail: smokie@jejunu.ac.kr

균의 유입과 증식에 의해 발생하게 된다. 이러한 질병에 대처하기 위해 항생제와 화학약품의 사용이 불가피해지고, 이는 소비자의 양식 어류 기피 현상을 유발한다[4]. 질병을 통제하는 방법으로 백신이 사용되고 있지만 지속적으로 사용하면 잔존 백신이 어류에 독성으로 작용할 수 있어 질병의 완전한 해결책은 될 수 없다. 세 번째는 양식장 방류수에 의한 해양 오염에 따른 규제 강화 때문에 오염 방류수 정화를 위한 처리 비용이 증가한다. 어류의 질병과 직접적 연관이 있는 양식장 수질은 수조의 물교환률과 사료의 종류와 공급 방법에 의해 영향을 받게 된다. 사료가 과다하게 투여되거나 사료의 빠른 침강이 일어나면 어류가 섭취하지 못하게 되어 사료가 낭비된다. 미섭취된 사료에 의해 양식장 수질이 오염되어 세균이 번식하게 되어 질병이 발생하고, 방류수 정화 비용이 증가하는 악순환에 들어가게 된다. 어류 양식의 운영비용 중에서 사료비가 차지하는 비중은 다른 요소에 비해 높고, 광어 양식에서는 30~50%가 사료비이다[5]. 질병과 수질오염을 줄여 성공적인 어류 양식업의 성장을 이루기 위해서는 운영비 비중이 높은 사료의 적정 사용이 중요한 요인 중의 하나가 된다.

어류양식에 사용되는 사료의 종류는 생사료, 습사료(moist pellet, MP)와 배합사료(extruded pellet, EP)로 분류할 수 있다. 생사료는 어류를 적정크기로 절단한 사료이고, 습사료는 생사료와 배합사료를 일정 비율로 혼합하여 제조한 사료이다. 배합사료는 생사료나 습사료에 비해 양식어류의 성장결과가 낮다고 기피되어 왔으나, 최근 배합사료의 성장결과도 타 사료와 비슷하다는 연구결과에 따라 사용량이 증가하고 있다[6]. 배합사료는 탄수화물, 지방, 단백질의 원료를 배합하여 압출에 의해 생산된 사료이다. 배합사료는 물보다 가벼운 탄수화물과 지방의 배합비를 조절하고, 원료간의 결합력과 코팅을 이용하여 공기 유출을 방지시켜 비중을 낮춘 부상사료와 고유의 배합비의 영양성분의 결합으로 제조한 침강사료로 구분할 수 있다. 두 사료는 양식 어종의 습성, 어류의 크기에 따라 선택적으로 공급된다. 침강사료는 부상 시간을 고려하지 않고 제조하기 때문에 사료 살포 후 5 s 이내에 모두 침강되어 어류들이 사료 전체를 섭취하기에는 부상시간이 짧다. 침강 사료에 소수성 코팅을 하여 부상시간을 연장시키면 사료의 소비율을 높여 사료비 절감과 양식장 수질오염을 저감시킬 수 있다.

고체의 소수, 친수 성질은 물질의 고유 성질인 표면에너지와 표면 거칠기에 의해 결정된다. 소수성을 가지기 위해서는 표면에너지가 낮거나 표면 거칠기가 높아야 한다. 사료의 경우는 소수성을 높이기 위해 사료 표면의 거칠기를 높여 표면에너지를 변화시키는 방법은 사료 물질 특성상 매우 어려워, 표면에너지가 낮은 물질을 피막하여 소수성을 높이는 방법이 효율적이다. 소수성을 높일 수 있는 표면에너지가 작은 물질에는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 등의 불화 고분자 물질, 폴리다이메틸실록세인(polydimethylsiloxane, PDMS), 헥사메틸다이실록세인(hexamethyldisiloxane, HMDSO) 등의 규소화합물, 폴리아미드, 폴리에틸렌 등의 유기물질, ZnO와 TiO₂와 같은 무기물질들이 알려져 있다[7].

소수성 물질을 코팅하는 방법으로는 솔젤법(sol-gel process), 층상 피막법(layer by layer deposition), 화학기상증착(chemical vapor deposition), 플라즈마 공정(plasma process) 등이 있다. 솔젤법은 고가의 장비가 필요하지 않고, 조성, 순도, 미세구조의 제어가 용이한 장점들이 있으나 건조시 동반되는 수축으로 박막에 균열이 생길 수 있는 문제가 있다. 층상피막법은 정전기적 인력, 수소결합 등으로 분자들을 층간 결합시켜 구조적으로 안정하고 판의 크기나 형태에 관계없이 다층막을 형성시킬 수 있는 기능이 있으나 박막 성장속도가 느린 단점이 있다. 화학기상증착법은 여러 장점으로 전통적으로 널리 사용되고 있

으나 진공장비의 설치비와 유지비의 비용 부담이 문제점이다[8-11]. 단량체 물질을 중합하여 소수성의 고분자 코팅 층을 형성하기 위한 다른 방법으로 플라즈마 공정이 이용되고 있다. 플라즈마 공정은 전구물질 종류, 투입전력, 처리시간, 플라즈마 기체 종류 등의 공정변수를 조절하여 코팅 두께 및 피막 특성을 용이하게 조절할 수 있고, 형성된 고분자 피막은 무정형이며 핀홀이 없고, 고밀도의 가교 결합을 가지고 있어 광 투과성, 화학적 안정성, 내마모성, 내열성, 경도가 우수하여, 점차 소수성 코팅 공정방법으로 주목을 받고 있다[12-14]. 플라즈마 공정은 저압저온플라즈마 공정과 상압저온플라즈마 공정으로 분류할 수 있는데, 저압플라즈마 공정은 높은 투자비 및 운전비뿐만 아니라 회분식 공정만 가능한 문제점이 있고 감압과 승압에 많은 시간이 소요되므로 대용량 연속 처리가 어려운 단점이 있다. 상압플라즈마는 진공장치가 필요하지 않아 투자비 및 운전비가 상대적으로 매우 낮으며, 연속공정이 가능하여 대용량의 산업적 응용이 가능한 장점이 있다[15]. 또 다른 장점으로는 불규칙한 입자의 벌크 특성 변화 없이 표면 전체를 균일하게 코팅할 수 있다는 점과 플라즈마 공정 변수를 상대적으로 쉽게 조합하여 기질 종류에 따라 최적화된 공정을 확립할 수 있다는 점이다.

플라즈마 공정으로는 유전체장벽방전(dielectric barrier discharge, DBD), 라디오주파수방전(radio frequency discharge), 마이크로웨이브 방전(microwave discharge) 공정 등이 알려져 있다. 전구물질을 DBD 플라즈마 방전을 이용하여 기질 표면에 피막 후, FTIR, AFM, XPS 등을 이용하여 표면 특성을 분석한 연구들이 보고되어 있다[16,17]. Lommatzsch와 Ihde는 알루미늄의 부식 방지를 위한 상압 플라즈마 코팅시, 처리시간, 처리거리, 전구물질(HMDSO)의 유량을 조절하며 두께 변화를 조사하였다[18]. 상압 헬륨 DBD 플라즈마로 CF₄를 폴리프로필렌 필름에 코팅한 사례도 보고되어 있다[19].

본 연구의 목적은 대기압 상온 유전체장벽방전 플라즈마 시스템을 이용하여 침강형 양어 사료에 전구물질을 고분자 중합시켜 소수성 코팅 피막을 형성시키고, 이를 통해 사료의 부상시간을 연장하는 것이다. 사료 부상시간의 연장은 사료 섭취율을 향상시키고 양어장 수질오염을 저감시키는데 기여하게 된다. 본 연구에 사용된 전구물질은 HMDSO, 톨루엔, n-헥세인이었으며, 플라즈마 발생 기체 겸 운반기체로는 아르곤 가스를 사용하였다. 피막의 특성을 조사하기 위해 접촉각 측정과 FTIR 분석 등을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

코팅에 사용된 양어 사료는 대한사료공업(주)에서 생산한 상용 제품인 육상양식광어 사료용 광어S1(침강) 사료였다. 광어S1의 성분은 조단백질 52.0%, 조지방 10.0% 이상, 조회분 15.0% 이하, 조섬유 5.0% 이하, 칼슘 0.9% 이상, 인 2.7% 이하이고, 압출 성형된 실린더 형태의 펠렛으로 지름은 약 1.5 mm, 높이 약 1.8 mm이다. 플라즈마 중합 코팅을 위한 전구물질로는 저독성 액상 HMDSO (C₆H₁₈OSi, Sigma-Aldrich)와 톨루엔(C₇H₈, Sigma-Aldrich), n-헥세인(C₆H₁₄, Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd.)을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

Figure 1은 원통형 석영관 DBD 플라즈마 반응기가 포함되어 있는 사료 코팅 시스템을 나타낸다. 아르곤 가스에 포화된 전구물질이 원통형 플라즈마 반응기로 주입되며, 플라즈마 분위기의 라디칼, 이온

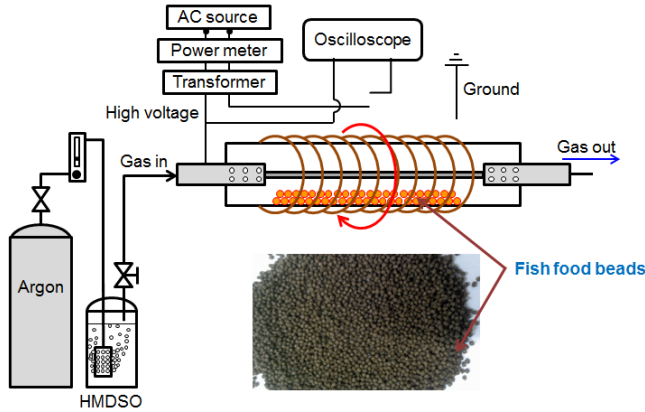


Figure 1. Schematic diagram of the plasma coating reactor system.

등이 HMDSO 등의 전구물질을 분해하여 사료 표면에 중합되도록 한다. 전구물질이 포함된 유리용기들은 일정 증기압 유지를 위해 일정한 온도로 조절된 항온수조안에 보관되었다. 플라즈마 발생 가스인 아르곤과 전구물질로 이루어진 혼합가스를 만들기 위해, 아르곤 가스를 산기관을 통해 미세 기포 형태로 액상의 전구물질에 분산시켜 전구물질이 포화되도록 하였다. HMDSO 농도는 20 ℃에서 4.3%(v/v)였다. 같은 방식으로 톨루엔과 n-헥세인의 농도를 조절하였다. 플라즈마 반응기는 석영관(내경: 21.0 mm, 외경: 25.0 mm, 길이: 300.0 mm)과 고전압이 인가되는 지름 4.0 mm 스테인레스 스틸관으로 이루어져 있으며, 석영관의 외부에는 구리선이 나선형으로 감겨져 접지 전극과 연결되었다. 실제 플라즈마가 생성되는 반응기의 유효길이는 구리선이 감겨진 길이에 의해 결정되며, 본 실험장치의 경우는 105.0 mm이었다. 펠렛 형상의 사료 표면을 균일하게 소수성으로 코팅하기 위해 교류 모터와 벨트를 사용하여 2 rev. s⁻¹의 저속으로 플라즈마 반응기를 회전시켰다.

DBD 플라즈마 반응기는 전기적으로 일종의 축전기(capacitor)로 취급될 수 있으므로, 전극 양단에 인가된 전압과 전극사이에 형성된 전하를 측정함으로써 반응기의 전기적 특성을 분석할 수 있다. 전극 양단에 인가된 전압은 1000:1 고전압 프로브(P6015, Tektronix)와 디지털 오실로스코프를 이용하여 측정하였다. 전하를 측정하기 위하여 플라즈마 반응기에 1 μF 축전기를 직렬로 연결하고, 축전기 양단의 전압을 측정하였다. 원리적으로 직렬 연결된 축전기의 각각에 저장된 전하는 동일하며, 전하는 축전기 양단의 전압과 축전 용량(capacitance)을 곱한 값과 같다. 플라즈마 반응기의 전극 양단에 인가된 전압과 전하를 그래프에 도시하면 평행사변형이 얻어지는데, 이를 Lissajous 선도 또는 전압-전하(voltage-charge) 선도라 부르며, 이 평행사변형의 면적은 교류 1주기당 반응기에서 소모된 에너지에 해당한다. 따라서 이 면적에 전원장치의 주파수인 60 Hz를 곱하면 소모된 전력이 계산된다. 본 연구에서는 플라즈마 반응기에 인가된 피크 전압을 16-24 kV (RMS 전압: 11.3-17.0 kV)로 가변하였다. 전압을 16-24 kV 범위로 가변했을 때 전원장치 입력 측에서 측정된 전력은 15-30 W로 변화되었다.

Figure 2는 플라즈마 반응기에 인가된 전압이 19 kV (입력전력: 20 W)이었을 때의 전압-전하 선도이다. 이 그림에서 전하가 0일 때의 전압, 즉, x-절편은 플라즈마 개시전압에 해당하며, 본 연구의 기체 조성 과 반응기 구조에서 플라즈마 개시전압은 약 6 kV인 것으로 나타났다. 평행사변형의 면적, 즉, 교류 1주기당 반응기에서 소모된 에너지

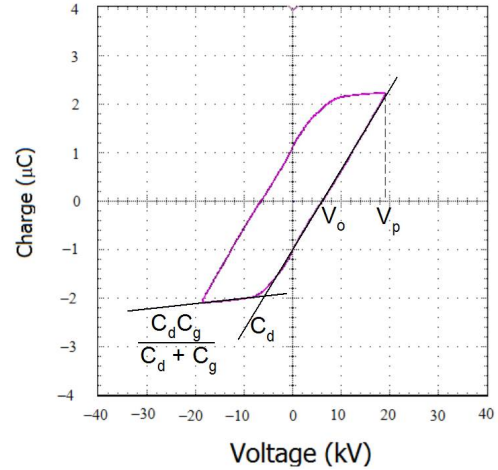


Figure 2. Lissajous voltage-charge curve obtained at an applied voltage of 19 kV.

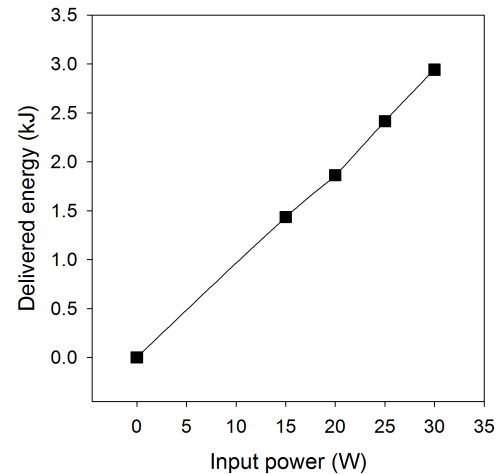


Figure 3. Relationship between the input power and the delivered energy.

는 다음과 같이 계산된다.

$$E = 4C_d \frac{1}{1 + C_g/C_d} V_0 (V_p - V_0)$$

위 식에서 C_d와 C_g는 각각 유전체장벽(석영)과 기체의 축전용량이고, V₀와 V_p는 각각 플라즈마 개시전압과 피크 전압이다. 평행사변형에는 두 개의 기울기가 존재하는데, 두 기울기로부터 C_d와 C_g가 계산된다. 플라즈마 반응기에서 소모된 전력은 다음과 같다.

$$P = fE$$

여기서 f는 교류 주파수이며, 본 연구에서는 60 Hz 상용 전원을 사용하였다[20].

Figure 3은 입력전력을 15-30 W로 변화(전압을 16-24 kV 범위로 변화)시켰을 때, 플라즈마 반응기에서 실제로 소모된 총 에너지의 변화를 나타낸다. 총에너지는 플라즈마 반응기에서 소모된 전력에 운전

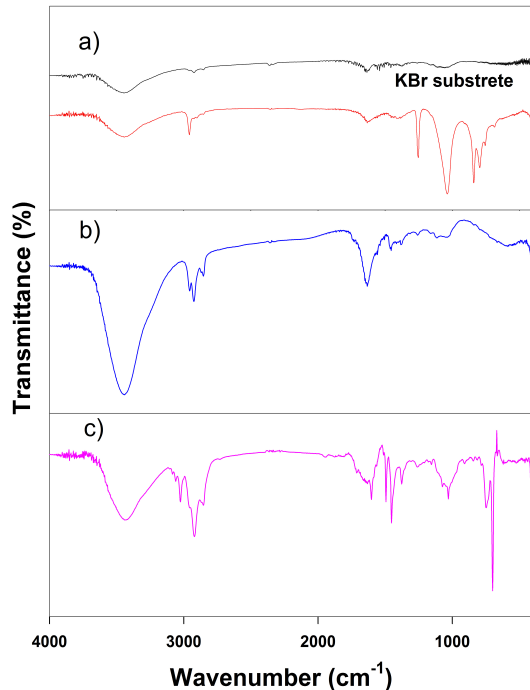


Figure 4. FTIR spectra of the coating layers obtained with different precursors (input power: 20 W; coating time: 10 min; gas flow rate: 1.5 L min⁻¹). (a) HMDSO, (b) n-hexane, and (c) toluene.

시간인 10 min (=600 s)을 곱하여 계산하였다. 그림과 같이 입력전력의 변화에 따라 실제로 소모된 총 에너지가 선형적으로 증가하는데, 이 결과는 플라즈마 반응기에서 소모된 전력이 입력전력에 대해 비례적으로 증가하기 때문이다.

표면의 소수성을 나타내는 지표인 접촉각과 표면에너지를 구하기 위해 접촉각 측정기(contact angle analyzer, Phoenix 300, SEO)를 이용하여 물과 글리세롤 접촉각을 측정하였다. 액체 방울의 화상은 비디오키메라로 촬영되어 PC의 데이터 획득 장치와 처리장치에 의해 저장되고 소프트웨어에 의해 자동으로 접촉각이 결정되었다. 전구물질에 따른 접촉각 변화는 5회 측정된 접촉각을 평균하여 사용하였다. 사료 가루 위에서는 액체를 이용한 접촉각 측정이 불가하여 사료에 시행한 방법과 동일한 방법으로 유리 슬라이드를 코팅한 후 접촉각을 측정하였다. 고분자 중합 후 생성되거나 소멸된 작용기를 확인하기 위해 FTIR을 이용하였다. 접촉각과 마찬가지로 사료에 코팅된 박막층의 분석이 불가하여, 사료에 시행한 방법과 동일한 방법으로 KBr 디스크에 코팅 층을 형성한 다음 FTIR 분석을 시행하였다. 부상시간은 실제 사료에 코팅 후 물에 투하하여 투하된 사료의 50%가 침강될 때까지의 시간으로 정의하였다. 50%로 정한 이유는 간혹 몇 시간 이상 부상하는 사료 펠렛이 있어 일반적인 값을 정하기 위함이다.

3. 결과 및 고찰

고전압이 인가된 유효 플라즈마 반응기 안에서 자유전자가 아르곤 가스를 이온화하여 2차 전자를 생성하게 되고, 전자 및 각종 활성 성분들이 HMDSO 분자와 충돌하여 메틸, (CH₃)₂-Si-O-Si(CH₃)₂, (CH₃)₂-Si-, (CH₃)₃-Si-O 등의 라디칼을 생성시키게 되면, 이들 분자조각들의 중합이 일어나 소수성 피막을 형성한다. 형성된 피막에 존재하는 화학적

결합을 조사하기 위해 FTIR 분석을 수행하였다. Figure 4 a) 위의 스펙트럼은 코팅이 이루어지지 않은 KBr 디스크에 대한 것이고, Figure 4 a) 아래의 스펙트럼은 HMDSO가 코팅된 KBr 디스크에 대한 것이다. 코팅 전의 KBr 디스크에서는 수분 이외에 특정 작용기를 나타내는 흡수 띠가 보이지 않으나 코팅 후에는 파수 500-3000 cm⁻¹에서 여러 흡수 띠들을 볼 수 있다. HMDSO가 KBr 표면에 증착되어 있음은 Si-O-Si 중추 결합의 존재로 확인할 수 있는데, 1038 cm⁻¹에 나타나는 피크는 Si-O-Si의 존재를 알려준다. 이 피크의 위치와 모양은 피막된 고분자의 분자량과 치환기에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 저 분자량인 경우는 단일 피크로 나타나지만 고분자량인 경우는 대칭의 이중 피크로 나타난다[21]. 이번 실험의 결과는 상대적으로 작은 분자량의 Si-O-Si 결합이 있음을 보여준다. Si-O-Si의 피크 넓이로 피막두께를 계산할 수 있다는 보고도 있다[22]. 코팅된 표면의 소수성질을 높이는 데 주요한 역할을 하는 -CH₃기는 2958 cm⁻¹의 비대칭 신축 띠가 확인해 준다. 2902 cm⁻¹는 대칭 -CH₃ 신축진동에 기인한다. 1412와 1254 cm⁻¹은 CH₃-Si-CH₃의 비대칭 -CH₃ 변형과 대칭 -CH₃ 변형을 의미하고 있다. Si-CH₃에서 Si-C 신축진동을 알리는 841 cm⁻¹ 띠가 있다. 795cm⁻¹의 띠는 비대칭 -CH₃ 흔들음을 나타낸다. 본 연구의 FTIR 분석 결과는 Morent와 Lamendola의 결과와 흡사하다[13,23,24]. Morent와 Lamendola에 따르면 산소가 플라즈마 생성가스에 포함되어 있지 않을 때, C와 CH 라디칼이 존재하지 않아 HMDSO 단량체의 분절을 만드는 과정을 방해하여 플라즈마 중합된 HMDSO 필름이 폴리다이메틸실록세인에 가깝다고 하였다[13,24]. Kondyurin 등[25]은 고분자 중합된 코팅 층의 FTIR 스펙트럼에서 C-H 신축진동 띠들(2957, 2932, 2873 cm⁻¹)과 C-H 휩 진동 띠들(1457, 1379 cm⁻¹)이 나타났고, 이 띠들의 선이 좁아지고 있는 것으로 보아 핵산분자의 분절들이 피막된 것이라 결론지었다. 본 연구에서도 Figure 4 b)의 n-헥세인 플라즈마 코팅 스펙트럼에서 C-H 신축진동 띠들(2964, 2925, 2854 cm⁻¹), 1458 cm⁻¹에서의 CH₃ 휩 진동, 1384 cm⁻¹에서의 CH₂ 휩 진동이 존재하여 코팅 층이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 4 c)의 톨루엔 플라즈마 코팅 스펙트럼에서는 3084, 3060과 3025 cm⁻¹에서 방향족 화합물에서의 C-H 신축진동, 2920과 2854 cm⁻¹의 C-H 신축진동 띠들이 나타났으며, 1602 cm⁻¹에서의 방향족 C=C 신축진동과 1495 cm⁻¹에서의 방향족 C=C 신축진동이 관찰되었다. C-H 신축진동 띠가 다른 띠들에 비해 상대적으로 크게 나타났다. 이 결과는 톨루엔의 벤젠 고리가 파괴된 후 가교결합에 의해 코팅이 형성된다고 보고한 Yu 등[26]의 보고와 일치한다.

FTIR 스펙트럼에서 확인한 화학결합들에 의해 소수성이 증가하였는지 여부는 접촉각 측정을 통해 확인할 수 있다. Figure 5는 HMDSO와 n-헥세인, 톨루엔을 유리슬라이드에 코팅한 후 접촉각을 측정한 결과이다. 코팅 조건은 입력전력 20 W, 코팅시간 10 min, 혼합가스유량 1.5 L min⁻¹, 온도 20 °C이었다. 접촉각은 증류수를 이용하여 측정하였으며, 5회 측정된 접촉각의 값을 평균하여 사용하였다. 코팅 전 control의 접촉각은 약 32°이었으나, HMDSO를 전구물질로 사용하여 코팅 한 후 접촉각은 약 86°, 6일간 에이징한 후 접촉각은 약 91°로 에이징에 의해 접촉각이 증가하였다. n-헥세인으로 코팅한 경우 코팅 후 약 60°, 6일간 에이징한 후 약 69°로 증가하여 HMDSO와 n-헥세인의 경우 에이징에 의해 소수성이 증가하는 경향을 보였다. 하지만 톨루엔을 코팅 전구물질로 하여 코팅한 경우에는 코팅 후 약 59°로 코팅 전에 비해 접촉각이 증가하였으나 에이징 후에도 약 58°로 에이징에 따른 접촉각의 변화가 없었다. Figure 6은 HMDSO, n-헥세인, 톨루엔을 사용하여 코팅한 후, 6일간 에이징한 표면의 water contact angle을

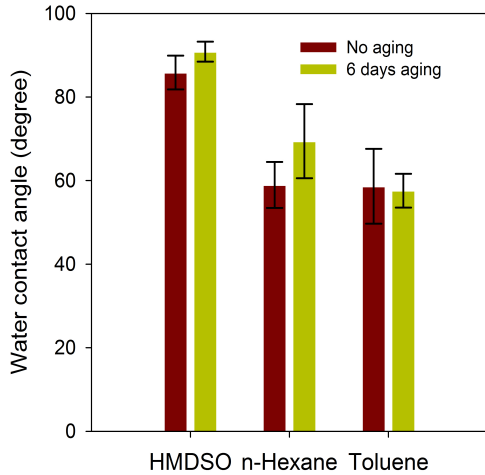


Figure 5. Comparison of the water contact angles measured right after the coating preparation with those after 6-day aging (input power: 20 W; coating time: 10 min; gas flow rate: 1.5 L min⁻¹).

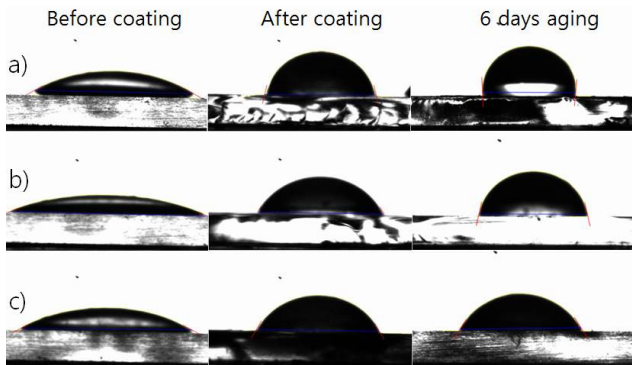


Figure 6. Aging effect on the water contact angle (input power: 20 W; coating time: 10 min; gas flow rate: 1.5 L min⁻¹). (a) HMDSO, (b) n-hexane, and (c) toluene.

나타내는 그림이다.

HMDSO와 n-헥세인과 같이 코팅 후 에이징에 의해 소수성이 증가하는 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 소수성을 증가하게 만드는 동력은 표면에너지를 가능한 한 작게 만들려고 하는 열역학적 요소이다. 표면에너지를 작게 하기 위해서는 친수성을 높이는 극성기가 표면 속으로 들어가야 하고 저분자량의 무극성기가 코팅 표면으로 확산되어 나와야 한다[27-29]. 메틸기가 여러 개 존재하는 HMDSO, n-헥세인의 경우 6일간 무극성 저분자량의 확산에 의해 소수성이 증가할 수 있었지만 톨루엔의 경우에는 메틸기가 한 개이고 벤젠 고리로 존재하여 저분자량 물질의 확산 기회가 적어 에이징에 의해 접촉각이 증가하지 않은 것으로 판단할 수 있다. 이러한 확산이 상온에서는 천천히 일어나기 때문에 충분한 에이징을 통해 소수성이 증가하게 된다. 이러한 소수성 형성에 있어서 표면에너지는 중요한 역할을 한다. 표면에너지가 감소하면 표면이 안정화되어 소수성이 증가하게 된다. 본 연구에서는 표면에너지를 구하기 위해 Owens-Wendt 방정식을 사용하였다[30]. 표면에너지는 원자 혹은 분자사이의 상호작용에 의해 발생하며 극성 성분과 무극성 성분과 에너지와 무극성 성분과 에너지 모두 고려하여야 한다. 표면에너지 측정을 위해 물과 글리세롤

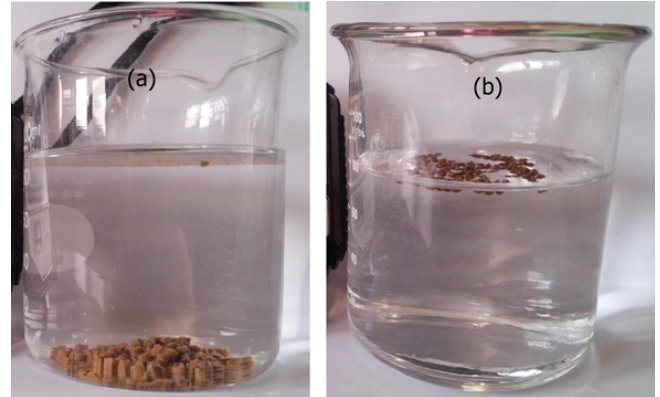


Figure 7. Comparison of the wettability. (a) Fish feed pellets without coating and (b) with coating (input power: 20 W; coating time: 10 min; gas flow rate: 2 L min⁻¹).

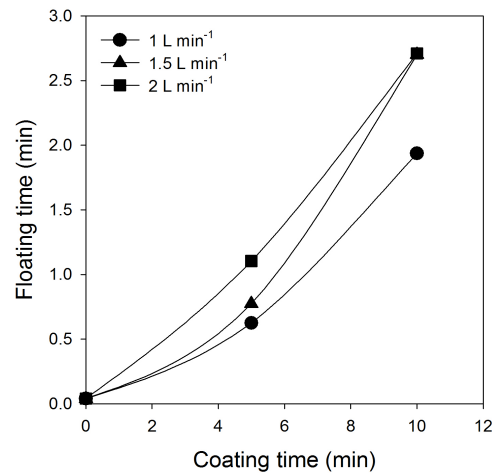


Figure 8. Effect of the gas flow rate on the floating time (input power: 30 W).

두 개의 측정 물질로 코팅표면의 접촉각을 측정한 후 Owens-Wendt 방정식을 이용하여 표면에너지를 계산하였다[30]. 표면에너지 측정 결과 코팅 전 102.5 mJ m⁻²이었으나, HMDSO를 전구물질로 코팅한 후 표면에너지는 22.4 mJ m⁻²로 감소하였으며, 6일간 에이징한 후에는 19.5 mJ m⁻²로 측정되었다. n-헥산을 사용한 경우에도 코팅 초기 표면에너지 67.1 mJ m⁻², 에이징 후 47.8 mJ m⁻²로 에이징에 의해 표면에너지가 감소하였다. 그러나 톨루엔을 사용한 경우 코팅 후 63.0 mJ m⁻²에서 에이징 후 74.8 mJ m⁻²로 오히려 증가하는 현상을 보였다. 이러한 표면에너지의 변화는 전구물질에 의한 코팅 및 에이징에 의한 분자 확산에 의한 재배치의 결과로 볼 수 있다.

Figure 7은 코팅 전의 양어사료와 소수성이 가장 우수한 HMDSO를 전구물질로 코팅한 후의 부상성질을 비교한 사진으로, 코팅 전·후 양어사료를 물에 올려놓고 1 min 후 촬영한 것이다. Figure 7 (a)는 미코팅 사료를 물에 올려놓고 1 min 후 촬영한 것이다. Figure 7 (a)는 미코팅 사료가 3 s 만에 모두 침강하였고, Figure 7 (b)의 코팅 사료는 1 min 경과 후에도 모두 부상하였다. Figure 7 (b)의 투하된 사료는 50%가 침강하는데 163 s가 걸렸다. 침강 시간을 50%의 사료가 침강되었을 때로 정한 것은 일부 특이한 코팅 사료의 경우 2 h 이상 부상하는 경우가 있어 전체 코팅 사료의 부상시간 결정에 오류를 주는 경

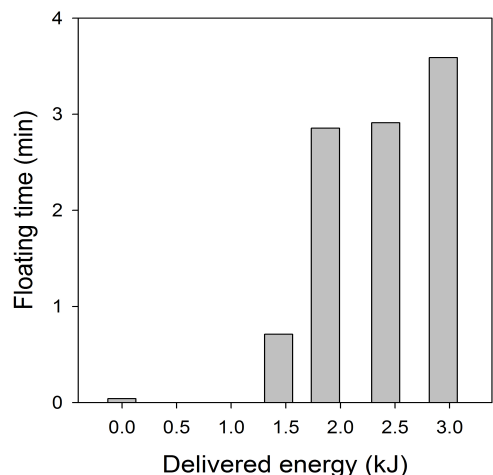


Figure 9. Dependence of the floating time on the delivered energy (coating time: 10 min; gas flow rate: 2 L min⁻¹).

우가 있기 때문이다. 코팅 사료와 미코팅 사료의 부상시간 차이는 접착각 결과에서 보듯이 코팅 후 HMDSO의 플라즈마 중합에 의해 형성된 소수성을 보유한 작용기가 수분에 대한 반발력이 있어 물의 확산이 지연되어 발생한 것으로 판단할 수 있다.

Figure 8은 입력 전력을 20 W로 고정하고 혼합가스의 유량과 코팅 시간을 변화시켰을 때 코팅사료의 부상시간의 변화를 보여준다. 동일 가스유량에서 코팅시간을 2배 증가시키면 부상시간은 2.5-3.5배 증가하는 경향을 보였지만, 코팅시간을 고정하고 가스유량을 2배 증가시킨 결과 코팅시간 5 min에서는 1.8배, 10 min 코팅에서는 1.4배의 증가를 보였다. Figure 8에서 보는 바와 같이 유량의 증가보다는 코팅시간을 증가시키는 것이 효과적으로 부상시간을 연장시켰다. 정해진 플라즈마 방전량에서 유량이 증가하여도 증가분의 전구물질이 효과적으로 활성화되어 피막을 형성하지는 못함을 보여준다. 전구물질의 양을 증가시키는 것보다는 코팅시간을 늘려 유효한 플라즈마 방전량을 증가시키는 것이 피막 형성에 직접적인 영향을 줄 수 있다.

Figure 9에서는 혼합가스의 유량과 코팅시간을 일정하게 하고 입력 전력을 변화시켜 부상시간의 변화를 살펴보았다. 입력 전압의 변화는 반응기내로의 전달 에너지량을 변화시켜 플라즈마 방전량을 변화시킨다. 예상되었던 것과 같이 전달 에너지가 증가할수록 코팅사료의 부상시간은 증가하였다. 플라즈마 방전량이 증가하면 고분자 피막의 가교결합과 산화반응이 증가하여 피막의 밀도가 증가한다는 보고와 같이 피막 밀도와 두께가 증가하여 물의 확산이 지연되어 부상시간이 증가한 것으로 판단된다[31].

4. 결 론

본 연구에서는 양어 사료의 부상시간을 증가시키기 위해 DBD 플라즈마 방전 중합을 이용하여 양어 사료의 표면을 코팅하여 소수성을 향상시켰다. 소수성 향상을 위해 플라즈마 영역에 전구물질인 HMDSO, 톨루엔, n-헥세인을 주입하여 코팅하였으며, 코팅된 표면의 물리, 화학적 성질을 분석하기 위해 양어 사료에 시행한 방법과 동일한 방법으로 유리 슬라이드에 코팅을 실시한 후 분석을 수행하였다. FTIR 분석을 통해 소수성 피막이 CH₃, Si-O-Si, Si-C로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 전구물질 종류에 따른 소수성 변화를 확인하기 위해

접착각 및 자유에너지를 측정된 결과 HMDSO의 경우가 접착각이 가장 크고, 자유에너지도 가장 작게 나타나 가장 효과적으로 소수성을 향상시키는 전구물질임을 알 수 있었다. 또한 코팅 직후의 자유에너지가 22.4 mJ m⁻²에서, 6일간 에이징한 후에는 19.5 mJ m⁻²로 감소하여 에이징에 의한 소수성 향상 효과도 확인할 수 있었다. HMDSO를 전구물질로 사용하여 양어사료에 직접 코팅한 결과 소수성 향상에 의해 부상시간이 크게 증가하였다. 유량과 코팅시간에 따른 소수성 변화를 살펴본 결과 코팅시간을 2배 증가시키면 부상시간은 2.5-3.5배 증가하고, 가스유량을 2배 증가시키면 부상시간은 1.4-1.8배 증가하여 양어 사료의 소수성은 가스유량보다는 코팅시간에 의해 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 방전전력이 증가함에 따라 양어 사료의 부상시간이 증가하였다. 본 연구는 플라즈마 방전 중합을 이용한 소수성 코팅을 양어 사료의 코팅에 적용한 첫 번째 사례로 수산분야와 소수성 코팅 공정기술이 융합된 새로운 분야이며, 향후 체계적인 개발을 통해 실제 양식장에서의 적용을 기대할 수 있다.

감 사

이 논문은 2013학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. F. Natale, J. Hofherr, G. Fiore, and J. Virtanen, Interactions between aquaculture and fisheries. *Mar. Policy* **38**, 205-213 (2013).
2. G. Merino, M. Barange, C. Mullon, and L. Rodwell, Impacts of global environmental change and aquaculture expansion on marine ecosystems, *Global Environ. Change* **20**, 586-596 (2010).
3. J. Bostock, B. McAndrew, R. Richards, K. Jauncey, T. Telfer, K. Lorenzen, D. Little, L. Ross, N. Handisyde, I. Gatward, and R. Corner, Aquaculture: global status and trends, *Phil. Trans. Royal Soc. Biol. Sci.* **365**, 2897-2912 (2010).
4. S. H. Cha, S. M. Kang, S. S. Je, J. S. Lee, and Y. J. Jeon, Effects of chitosan coating EP (extruded pellet) diet on blood parameters of Parrot fish, *J. Chitin. Chitosan* **12**, 144-150 (2007).
5. H. G. Kang, A Study on Efficiency of Flatfish Aquaculture in Korea, Master Dissertation, Pukyong National University, Pusan, Korea (2011).
6. J. Y. Seo, H. S. Jang, K. D. Kim, G. U. Kim, and S. M. Lee, Effects of dietary composition, feeding satiation rate and feeding frequency of extruded pellets on growth and body composition of flounder *paralichthys olivaceus*, *J. Aquacult.* **18**, 98-106 (2005).
7. C. R. Crick and I. P. Parkin, Preparation and characterisation of super-hydrophobic surfaces, *Chem. Eur. J.* **16**, 3568-3588 (2010).
8. A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, Recent studies on super hydrophobic films, *Monatsh. Chem.* **132**, 31-41 (2001).
9. M. Ma and R. M. Hill, Superhydrophobic surfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **11**, 193-202 (2006).
10. A. Kumar, Gaurav, A. K. Malik, D. K. Tewary, and B. Singh, A review on development of solid phase microextraction fibers by sol gel methods and their applications, *Anal. Chim. Acta* **610**, 1-14 (2008).
11. Y. Y. Yan, N. Gao, and W. Barthlott, Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces, *Adv.*

- Colloid Interface Sci.* **169**, 80-105 (2011).
12. D. Merche, N. Vandecasteele, and F. Reniers, Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review, *Thin Solid Films* **520**, 4219-4236 (2012).
 13. R. Morent, N. D. Geyter, S. V. Vlierberghe, and P. Dubruel, Organic inorganic behaviour of HMDSO films plasma polymerized at atmospheric pressure, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 1366-1372 (2009).
 14. J. Friedrich, Mechanisms of plasma polymerization - Reviewed from a chemical point of view, *Plasma Proc. Polym.* **8**, 783-802 (2011).
 15. Z. Fang, X. Qiu, Y. Qiu, and E. Kuffel, Dielectric barrier discharge in atmospheric air for glass surface treatment to enhance hydrophobicity, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34**, 1216-1222 (2006).
 16. N. Vandecasteele and F. Reniers, Plasma modified polymer surfaces: Characterization using XPS, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **178-179**, 394-408 (2010).
 17. Y. Y. Ji, Y. C. Hong, S. H. Lee, S. D. Kim, and S. S. Kim, Formation of super hydrophobic and water repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5663-5667 (2008).
 18. U. Lommatzsch and J. Ihde, Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low adhesion surfaces, *Plasma Proc. Polym.* **6**, 642-648 (2009).
 19. N. D. Geyter, R. Morent, L. Gengembre, C. Leys, E. Payen, S. V. Vlierberghe, and E. Schacht, Increasing the hydrophobicity of a PP film using a helium/CF₄ DBD treatment at atmospheric pressure, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **28**, 289-298 (2008).
 20. G. H. Kim, S. Y. Jeong, and H. C. Kwon, Capacitance between an atmospheric discharge plasma and the dielectric electrode in the parallel cell reactor, *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 1307-1311 (2006).
 21. K. Nishikida and J. Coates, Infrared and raman analysis of polymers. In: H. Lobo and J. V. Bonilla (eds.). *Handbook of Plastics Analysis*, 201-340, Marcel Dekker Inc., NY, USA (2003).
 22. A. Ramamoorthy, M. Rahman, D. A. Mooney, J. M. D. Macelroy, and D. P. Dowling, The influence of process parameters on chemistry, roughness and morphology of siloxane films deposited by an atmospheric plasma jet system, *Plasma Proc. Polym.* **6**, S530-S536 (2009).
 23. R. Morent, N. D. Geyter, S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, and E. Payen, Deposition of HMDSO based coatings on PET substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Prog. Org. Coat.* **64**, 304-310 (2009).
 24. R. Lamendola, R. d'Agostino, and F. Fracassi, Thin film deposition from hexamethyldisiloxane fed glow discharges, *Plasma Polym.* **2**, 147-164 (1997).
 25. A. Kondyurin, O. Polonskyi, N. Nosworthy, J. Matousek, P. Hlidek, H. Biederman, and M. M. M. Bilek, Covalent attachment and bioactivity of horseradish peroxidase on plasma polymerized hexane coatings, *Plasma Proc. Polym.* **5**, 727-736 (2008).
 26. Y. J. Yu, J. G. Kim, S. H. Cho, and J. H. Boo, Plasma polymerized toluene films for corrosion inhibition in microelectronic devices, *Surf. Coat. Technol.* **162**, 161-166 (2003).
 27. C. H. Hillborg, Loss and Recovery of Hydrophobicity of Polydimethylsiloxane after Exposure to Electrical Discharges, Nykopia, Solna, Sweden (2001).
 28. H. Yasuda and A. K. Sharma, Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surfaces on contact angle and its hysteresis, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 1285-1291 (1981).
 29. J. Kim, T. H. Kim, J. G. Oh, S. H. Noh, J. S. Lee, K. H. Park, S. Ha, and H. Kang, Characterization of acetylene plasma polymer films: recovery of surface hydrophobicity by aging, *Bull. Korean Chem. Soc.* **30**, 2589-2594 (2009).
 30. A. David, Y. Puydt, L. Dupuy, S. Descours, F. Sommer, M. D. Tran, and J. Viard, Surface analysis for plasma treatment characterization. In: H. Rauscher, M. Perucca, and G. Buyle (eds.). *Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces*, 91-132, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2010).
 31. B. Twomey, M. Rahman, G. Byrne, A. Hynes, L. A. O'Hare, L. O'Neill, and D. Dowling, Effect of plasma exposure on the chemistry and morphology of aerosol assisted, plasma deposited coatings, *Plasma Proc. Polym.* **5**, 737-744 (2008).