

〈연구논문(학술)〉

## 방염용 실리카의 고정화를 위한 아마인유의 저온플라즈마처리

서은덕

경남대학교 에너지화학공학과/소방방재공학과

### Low Temperature Plasma Treatment of Linseed Oil for Immobilization of Silica as Flame-resistant Material

Eun-Deock Seo

Department of Chemical Engineering/Department of Fire and Disaster Prevention Engineering,  
Kyungnam University, Changwon, Korea

(Received: October 6, 2012 / Revised: December 3, 2012 / Accepted: December 10, 2012)

**Abstract:** For the preparation of hardened films which can be applied as a binder for flame-resistant materials such as silica, linseed oil was subjected to a low temperature plasma treatment with argon, or oxygen gas. The film was produced much faster than so-called drying of oil in air. The SEM analysis for silica particles embedded in the hardened film after plasma treatment showed that the silica particles were immobilized on substrate and were evenly dispersed. The FT-IR spectral analysis for the plasma-treated linseed oil films demonstrated that the radicals which were formed during the plasma treatments caused the linseed oil to be cross-linked, and the plasmas attacked carbon chains of the oil randomly without focusing on specific vulnerable bonds such carbon double and carbonyl bonds intensively unless exposure times of the plasmas were prolonged too much, while the cross-linking of the air-dried film was considered to occur at the well-known typical sites, i.e., carbon-carbon double bond and  $\alpha$ -methylene carbon. Burning times, as a measure of flame/fire resistance, of silica-filled cellulose substrates, increased with increasing contents of silica.

**Keywords:** plasma treatment, linseed oil, IR analysis, silica, binder

## 1. 서 론

플라즈마표면처리법은 재료의 전체물성을 손상시키지 않고 표면성질을 임의의 목적에 부합되도록 개질할 수 있는 방법으로서<sup>1)</sup> 학계와 산업계에서 주목받고 있다. 특히 플라즈마처리법은 건식공정으로서 습식공정에 의한 표면개질법에 비해 환경적으로나 에너지적인 측면에서 유리할 뿐만 아니라 고부가가치의 극한기술로서 응용분야가 넓다는 장점이 있다. 최근에는 플라즈마처리를 이용하여 면섬유의 화염방지와 방염성을 향상시키기 위한 Totolin 등의<sup>2)</sup> 연구가 있었고, 단기간 고강도의 열 차단에 대한 Horrocks 등의<sup>3)</sup> 연구가 있었다. 이 연구에서는 플라즈마처리에 의해서 직물이나 유기물의 소재 표면에 방염성을 갖는 실리카를 고정하기 위한 고형 막 생

성물질을 찾기 위한 것으로, 아르곤플라즈마와 산소플라즈마로 아마인유의 고형 막을 합성하고, 합성된 고형 막의 구조와 상태를 현미경 FT-IR 스펙트럼과 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)를 분석하여 조사하였다. 고형 막을 플라즈마처리법에 의해서 얻고자한 이유는 일반적인 코팅법에 의한 면섬유의 건조시간을 대폭 단축할 수 있는 속건성과 박막을 얻을 수 있는 가능성 때문이다. 아마인유를 사용한 것은 생태계에 문제 유발의 가능성이 농후한 기존의 방염제 대신에 실리카나 알루미나와 같이 방염성, 내화성이 우수한 세라믹의 미립자를 효과적으로 고정할 수 있는 바인더 (Binder)로서 대체할 수 있는 가능성과 풍부한 불포화 결합에 의한 속건성을 기대할 수 있기 때문이다. 아마인유는 독특한 냄새와 느린 건조속도로 합성물질에 의한 바인더로 대체되고 있어 아마인유의 신속한 건조법이 환경과 산업적인 관점에서 요구되고 있

<sup>†</sup>Corresponding author: Eun-Deock Seo (seo2659@kyungnam.ac.kr)  
Tel.: +82-55-249-2659 Fax: +82-55-249-2659  
©2012 KSDF 1229-0033/2012-12/313-320

다. 이러한 측면에서 플라즈마처리에 의한 고품 막의 합성은 플라즈마처리 자체로서 냄새를 줄일 수 있고, 박막으로 제조 할 수 있다면 전형적인 건조법에 비해서 신속함과 경제성의 장점을 기대할 수 있다. 따라서 이 연구의 주된 목적은 플라즈마처리에 의해서 아민유류의 고품 막을 제조할 수 있을지의 여부와, 고품 막의 화학적 구조, 그리고 방염성 또는 내화성의 세라믹 미립자를 공공시설에 사용되는 커튼 등과 같은 직물 및 방염성이 요구되는 소재의 표면에 효과적으로 고정화할 수 있는지에 대한 기초 조사에 있다. 바인더와 관련하여 플라즈마처리를 이용한 최근의 국내 연구로는 설 수덕 등<sup>4)</sup>에 의한 core shell바인더가 처리된 부직포를 플라즈마로 처리한 연구보고가 있다. 국외 연구로서는 Groza 등이<sup>5)</sup> 대기압에서 코로나방전을 이용하여 아민유류의 고품 막 합성을 보고한 바가 있다. 현미경 FT-IR을 사용한 이유는 시료의 표면에 손상을 주지 않고 벌크재료의 화학적 구조분석에 뛰어난 장점을 이용하기 위함이다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

이 연구에 사용된 화학물질은 고품 막의 생성 물질로서 아민유 (Sigma-Aldrich), 플라즈마처리용 가스는 아르곤 (Union gas 99.9 %), 산소 (Union gas 99.9 %), 방염물질로서 실리카 (Kieselgel HF254, Merck), 시료기판 세척용 용제로서는 아세톤 (Baker, 99.7 %)을 별도의 정제 없이 사용하였다.

아민유가 플라즈마처리에 의해서 고품 막으로 석출되도록 사용한 기질은 광택이 있는 스테인리스 철판과 셀룰로오스 성분의 필터페이퍼를 사용하였다. 스테인리스 철판은 적외선 스펙트럼 분석용으로, 필터페이퍼 (Whatman, >98%  $\alpha$ -cellulose)는 셀룰로오스 성분의 직물 대용으로서 실리카를 함유한 고품 막의 연소성을 파악하기 위하여 사용하였다.

### 2.2 플라즈마처리 공정

플라즈마처리 장치는 13.56 MHz 고주파발생기, 압력변환기 (MKS, Baratron), 유량계 (MKS, MFC), 로터리형 진공펌프 (Welch), 튜브형 반응기 (직경 3.8 cm, 길이 75 cm의 유리관) 등 전보에서<sup>6)</sup> 보고한 것과 동일한 장치를 사용하였다. 플라즈마처리 조

건은 마이크로피펫을 사용하여 10  $\mu$ l의 아민유를 스테인리스 기질에 적하하여 직경이 약 1.5 cm의 원형 필름이 되도록 기판을 상하좌우로 기울이면서 펼친 것을 반응기 중앙에 넣고, 반응기 내의 공기를 배제하기 위하여 아르곤가스 (또는 산소)를 주입하여 퍼지한 후 방전출력 40 W, 240 mTorr에서 3 분 및 6 분간 행하였다. 처리시간이 길어지면 플라즈마가 불안정해지기 때문에 3 분과 6 분으로 제한하였다. 방염제인 실리카의 고정화는 셀룰로오스 필터페이퍼 (2 cm x 5 cm)를 실리카와 아민유류의 혼합액에 함침 시켜서 흘러내리게 한 후에 아르곤 및 산소플라즈마로 상기와 같은 조건으로 플라즈마 처리하였다.

### 2.3 구조분석

아르곤 및 산소플라즈마처리로 생성된 고품 막, 무처리 아민유, 공기 건조된 아민유류의 고품 막 (실온 및 약 50 % 습도에서 32 일간 건조)의 화학구조를 분석하기 위하여 FT-IR microspectroscopy (Equinox 55, IRscope II, Brücker GmbH)를 600 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 분해능 4  $\text{cm}^{-1}$  조건에서 사용하였다. 표면 상태는 광학현미경 (Olympus AX70), 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-4200), 에너지분산분광기 (EDS, Kevex Sigma MS2)를 사용하여 분석하였다. 고품 막의 화학구조를 분석 (최적화 구조, 수소결합 자리 및 가능성 등)하기 위해서 반경험적 양자역학계산법인 PM3 (Parameterized Model 3)법을 사용하였다.

### 2.4 방염성 측정

실리카의 함량에 따른 방염성의 정도를 평가하기 위하여 5 가지 시료를 준비하여 대조하였다. 즉, 무처리 시료와 아민유 10 ml에 실리카의 비율을 다르게 한 시료 4 가지를 준비하였다. 이 시료들은 각각 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 g의 실리카를 아민유에 분산하여 균일한 혼합액을 제조하고 여기에 셀룰로오스 필터페이퍼 (1 cm x 5 cm)를 함침 되게 하여 흘러내리게 한 후에 산소가스를 사용하여 위와 같은 방전출력과 압력 조건으로 6 분간 플라즈마 처리하였다. 위의 시료들에 대한 연소시간 측정은 시료를 수직으로 고정하여 상단에서 하향식으로 연소시키는 방식을 택하였으며, 실온의 대기 중에서 시료 상단의 5 mm의 위치에 화염이 도달했을 때부터

소화될 때까지의 시간을 측정하였다. 이때 측정시간의 오차를 줄이기 위해서 시료의 폭을 1 cm로 정하였는데 그 이유는 시료의 폭이 넓을 경우, 가장자리와 중앙 부분의 연소 속도가 달라서 연소 시작점을 정하는데 모호함을 줄이기 위함이었다. 인화하는 세라믹 봉에 감긴 전열선 (Jasco, IR heat source)에 12.3 V의 전압으로 가하여 가열한 후에 시료의 상단을 접촉시켜 행하였다. 표준연소시험법으로 측정하지 않고 같은 규격의 시료를 대조한 이유는 이 연구에 사용된 플라즈마처리 장치가 표준 규격의 시료를 수용·제조할 수 없기 때문이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 아마인유의 고형 막 생성

아마인유와 같은 식물유의 건조는 자동산화반응으로서 기름 내부로 확산된 공기 중의 산소에 의한 가교결합반응으로 고형 막을 형성하는 것으로 잘 알려져 있다. 이 연구에서는 아마인유에 대한 불활성가스인 아르곤의 플라즈마처리와 반응성 기체인 산소의 플라즈마처리에 의해서 환경 친화형 방염성 무기물 고정을 위한 바인더 용도의 고형 막을 얻고자 하였다.

Figure 1은 아마인유가 플라즈마처리에 의해서도 고형 막이 생성됨을 보여주는 광학 및 전자현미경 사진으로서 산소플라즈마 처리에 의해서 생성된 고형 막의 경계부분을 나타낸 것이다. Figure 1(a)에서 밝은 부분은 기판이며, 주름 잡힌 어두운 부분은 아마인유의 고형 막을 나타내고 있다. Figure 1(b)은 고형 막의 경계부분을 300 배 확대한 SEM사진으로 미세한 주름이 매우 많음을 나타내고 있다. 아르곤플라즈마의 처리 경우에도 동일한 유형의 고형 막을 얻을 수 있었다. 결론적으로 아마인유를 플라즈마처리하면 장시간에 걸친 공기산화에 의한 건조보다 단시간 내에 고형 막을 얻을 수 있음이 입증되었다고 할 수 있다. Figure 2는 실리카와 아마인유의 혼합성을 확인하고, 아마인유가 실리카의 바인더 역할을 할 수 있는지를 알기 위해서 조사한 것으로 보는 바와 같이 아마인유가 바인더로서 이용될 수 있음을 나타내고 있다. 또한 방염제로서 사용되기 위해서는 실리카의 균일한 분산이 바람직할 것으로 판단되는 바 사진 상으로 비교적 분산이 잘 되는 것으로 평가된다. EDS 스펙트럼에서 4 개의 피크 군을 볼 수 있는데, 강도가 가장 큰 피크는 탄소 (좌측 첫 피크), 다음은 산소, 그 다음은 시료의 코팅 물질인 백금 (우측 첫 피크)를 나타내고,

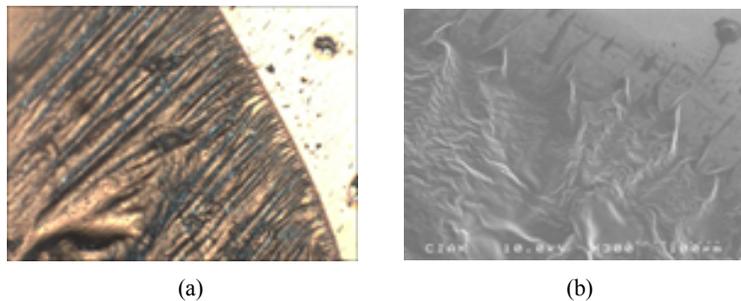


Figure 1. Photographs of linseed oil films treated by oxygen-plasma for 6min. (a) optical microscope (x 50), (b) SEM (x 300).

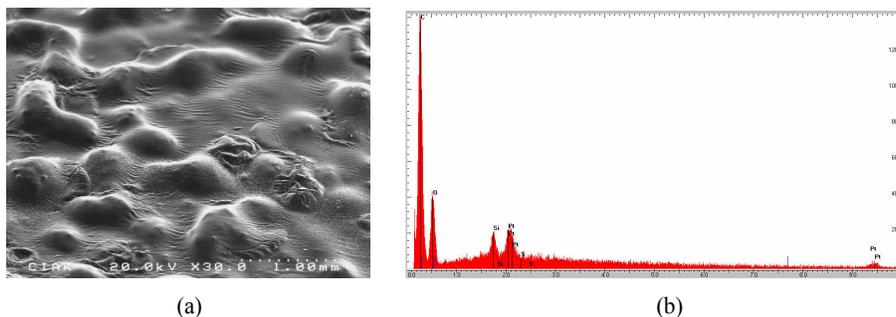


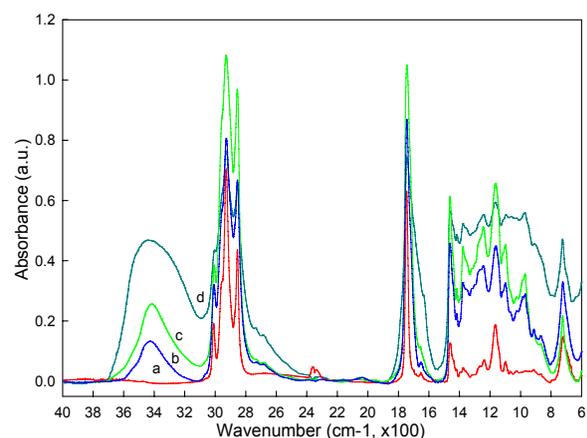
Figure 2. Photographs of SEM (a) and EDS spectrum (b); silica particles embedded in linseed oil which was treated by argon-plasma for 6 min.

실리콘은 우측 둘째 피크로 나타나고 있어 실리카의 존재를 확인 할 수 있다.

### 3.2 고품 막의 구조분석

Figure 3은 순수한 아마인유 (a), 3 분간 아르곤플라즈마처리에 의한 고품 막 (b), 6 분간 아르곤플라즈마로 처리된 고품 막 (c) 및 32 일간 실온에서 공기 건조된 고품 막 (d)를 나타낸 것이다. 우선 (a)와 (d)를 비교하면 아마인유의 자동산화의 기구와 아르곤플라즈마에 의한 고품 막의 생성 기구에 대한 차이를 확인 할 수 있다.

이를 위하여 먼저 순수한 아마인유의 스펙트럼 (a)를 문헌에 보고된 자료와<sup>5,7-10</sup> 참고하여 동정하면 아래와 같다.  $\text{C-H}$  ( $3010.4\text{cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_3$  ( $2954.5\text{cm}^{-1}$ , shoulder),  $-\text{CH}_2$  신축진동 ( $2927.5$ ,  $2854.2\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C=O}$  신축진동 ( $1743.4\text{cm}^{-1}$ ), 매우 약한  $\text{C=C}$  신축진동 ( $1652.8\text{cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2$  굽힘진동 (scissoring,  $1465\text{cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_3$  bending(scissoring,  $1377\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C-O}$  신축진동 ( $1164.8\text{cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2$  굽힘진동 (rocking,  $721.3\text{cm}^{-1}$ ) 또는 cis-alkene의 면외 굽힘진동.



**Figure 3.** FT-IR spectra of linseed oil film: (a) untreated linseed oil; (b) and (c) argon-plasma-treated oil for 3 min and 6 min., respectively; (d) air-dried linseed oil for 32 days.

자동산화에 의한 고품 막의 스펙트럼 (d)는 (a)와 비교했을 때 강하고 넓은 수소결합을 한  $3442.4\text{cm}^{-1}$ 의  $\text{O-H}$  및 또는  $\text{O-O-H}$  흡수띠 (이후 수산기)<sup>7</sup>, 오른편의 여러 형태를 포함하고 있는 어깨 (shoulder)와 미약한  $\text{C=C}$  신축진동을 포함한  $1743.4\text{cm}^{-1}$ 의  $\text{C=O}$  신축진동, 흡광도가 크게 증가한  $800\text{--}1400\text{cm}^{-1}$  다중 흡수띠, 흔적만 남은  $\text{C-H}$  신축진

동, 새로 생긴  $970.0\text{cm}^{-1}$ 의  $\text{C-O}$  흡수띠<sup>9</sup>를 보여주고 있다.

이러한 스펙트럼의 변화는 자동산화반응에 의한 가교결합반응이므로, 역으로 이러한 변화를 가교결합의 증거로서 삼을 수 있다는 근거가 된다. 이때 아마인유의 자동산화반응이 일어나는 부위는 이중결합과  $\alpha$ -메틸렌탄소자리인 것은 잘 알려져 있다<sup>11-13</sup>.  $2300\text{--}2400\text{cm}^{-1}$  영역의 흡수띠는 대기 중의 수분과 탄산가스에 의한 것이다<sup>13</sup>. 스펙트럼의 변화를 정량적으로 비교 평가하기 위해서 흡광도의 비,  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$ ,  $A_{\text{C=O}}/A_{\text{CH}_3}$ ,  $A_{\text{OH}}/A_{\text{CH}_3}$ 를 조사할 필요가 있다. 여기서  $A_{\text{CH}_2}$ ,  $A_{\text{CH}_3}$ ,  $A_{\text{C=O}}$ ,  $A_{\text{OH}}$ 는 각각 메틸렌의 대칭신축진동, 메틸의 비대칭신축진동, 카보닐기의 신축진동 및 수산기의 신축진동을 나타내며, 메틸기를 내부표준(internal standard)으로 삼았으며, 이들의 비 값을 Table 1에 수록하였다.

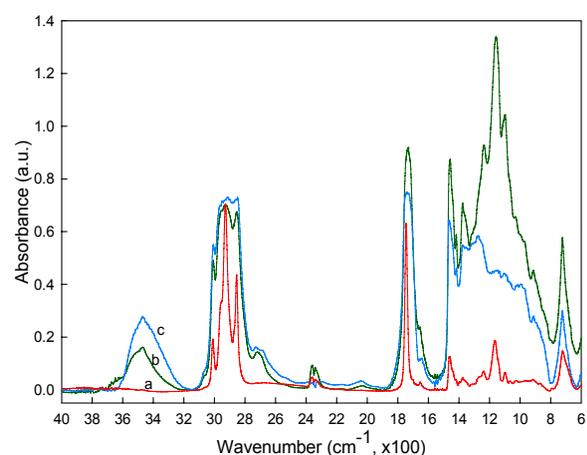
Figure 3 (d)로부터 자동산화에 의한  $\text{C-H}$ 는 거의 사라지고 Table 1로부터  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$ 은 1.32에서 1.14로 약 24 % 감소한 반면에  $A_{\text{C=O}}/A_{\text{CH}_3}$ 은 1.84에서 1.79로 실질적인 변화한 것이 없음을 나타내고 있다. 이것은 자동산화반응이 아마인유의  $\alpha$ -메틸렌기를 희생시킴과 동시에 탄소-탄소 이중결합을 나타내는  $\text{C-H}$ 의 대폭적 감소, 새로 생긴  $970.0\text{cm}^{-1}$ 의  $\text{C-O}$  흡수띠로부터 이들이 가교결합 자리인 것을 알 수 있다. 한편 아르곤플라즈마로 처리된 고품 막은 반응기에서 꺼낼 때에 산소플라즈마로 처리된 경우와 마찬가지로 이미 고품막이 생성된 상태이었다. 따라서 플라즈마처리 중에 가교결합이 상당히 이루어 졌다고 결론 지을 수 있다. 이 경우에는 산소가 사용되지 않았으므로 가교결합은 아마인유의 연쇄들 사이의 가교결합에 기인할 수밖에 없다는 것을 의미한다. 아르곤과 같은 불활성가스 플라즈마의 경우, 주된 작용은 수소를 떼어내고 그 자리에 라디칼을 생성토록 한다<sup>15,16</sup>. 따라서 아르곤 플라즈마 고품 막은 아마인유의 연쇄에 생성된 라디칼의 결합에 의한 가교결합의 결과라고 단정할 수 있다. 이때 아르곤플라즈마가 공격하는 자리는 특정 기를 선택적으로 하는 것이 아니라 무차별적으로 공격하는 것으로 판단된다. 즉, Figure 3 (b)와 (c)에서 상당량 존재하는  $\text{C-H}$  흡수띠의 존재와 Table 1의  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$ ,  $A_{\text{C=O}}/A_{\text{CH}_3}$  값의 변화를 자동산화의 경우와 비교해보면 3분 처리인 경우 각각 11 %와 17 %로서 큰 차이가 없으므로 카보닐기만 집

**Table 1.** Intensity ratio of C-H stretching of methylene group, hydroxyl group, and C=O group

Intensity ratio	Untreated	Air-dried	Argon-plasma-treated oil		Oxygen-plasma-treated oil	
	oil	oil	[3 min.]	[6 min.]	[3 min.]	[6 min.]
$A_{CH_2}/CH_3$	1.32	1.14	1.17	1.21	0.99	1.02
$A_{C=O}/CH_3$	1.84	1.79	1.52	1.13	1.35	1.06
$A_{OH}/CH_3$	0	0.75	0.23	0.24	0.24	0.36

중적으로 공격하는 것이 아님을 알 수 있다. 상당량 존재하는 =C-H 흡수띠는 대기 중에 노출되었을 때 실용적인 응용 면에서 경시변화에 따른 내후성에 영향을 미칠 수 있으므로 개선할 여지가 있지만, 공기 산화에 의한 가교결합반응과 고형 막의 박막화로 개선하면 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

Figure 4의 (a)는 무처리 아마인유의 스펙트럼이며, (b)와 (c)는 산소플라즈마처리로 생성된 고형 막의 스펙트럼을 나타낸 것이다.

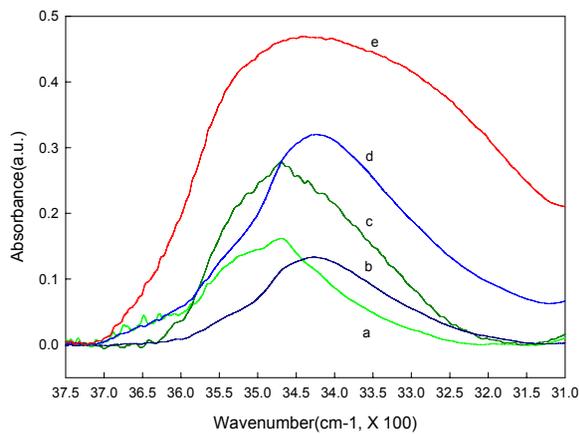
**Figure 4.** FT-IR spectra of (a) untreated linseed oil 3 min.; (b) oxygen plasma treated oil; (c) 6 min. oxygen plasma treated oil.

고형 막 생성을 위해서 산소플라즈마를 사용한 이유는 플라즈마처리 동안에 산소가 고형 막 성분에 직접적인 첨가되는지의 여부를 확인하기 위함이었다. 이 경우에도 고형 막 생성은 Figure 1에서 나타낸바와 같이 플라즈마처리 도중에 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 산소는 본질적으로 반응성이 강하여 C-O-C와 같은 고형 막의 구성 성분으로 참여할 것이<sup>10)</sup> 기대된다. 사실 3 분 처리의 경우 Figure 4 (b)에서와 같이 카르보닐 흡수띠와 함께 C-O-C 흡수띠의 강도가 크게 증가함을 나타내고 있다. 또한 카르보닐기의 band half width가 무처리 시료에

비해서 크게 증가함을 볼 수 있는데 이러한 현상은 수산기와의 수소결합에 기인하는 요인도 있지만 플라즈마처리에 의한 후반응으로 생성되는 카르복실기의 존재도<sup>1)</sup> 기여하는 것으로 판단된다. 그러나 6 분 처리 경우에는 급격히 감소함을 나타내고 있다. 이러한 현상은 플라즈마의 산화성 열화 (oxidative degradation)에 의한 식각작용 (etching 및 ablation)이<sup>1,15)</sup> 우세한 것에서 유래한 것으로 판단된다. Figure 4와 Figure 3을 비교하면 서로 패턴이 흡사 하지만 Table 1의 정량적인 값들을 비교하면 중요한 차이가 있음을 알 수 있다. 즉,  $A_{CH_2}/A_{CH_3}$ ,  $A_{C=O}/A_{CH_3}$  값의 변화를 아르곤플라즈마의 경우와 비교하면 3 분 처리인 경우 각각 25 %와 27 %로서 약 2 배에 가까운 변화를 보여주고 있으므로 산화성 열화가 작용하는 것으로 판단된다. 그러나 이들 수치가 불과 2 %의 차이 밖에 없으므로 카보닐기만 집중적으로 공격하는 것이 아님을 알 수 있다.

### 3.3 수산기 흡수띠

Figure 5는 자동산화, 아르곤플라즈마처리 및 산소플라즈마처리에 의해서 수소결합한 수산기의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 처리에 따른 흡수띠의 형태가 서로 다르며 최고 흡수띠의 위치도 상이함을 보여주고 있어 수산기 생성기구가 다소 상이함을 알 수 있다. 아르곤플라즈마인 경우, 수소결합하지 않은 수산기 (free O-H)가  $3530\text{ cm}^{-1}$  부근에서 어깨로 나타나고, 수소결합한 수산기가  $3427.0\text{ cm}^{-1}$  (3 분 처리),  $3423.5\text{ cm}^{-1}$  (6 분 처리)에서 나타나는 반면에 산소플라즈마인 경우에는  $3469.4\text{ cm}^{-1}$  (3 분, 6 분 처리)에서 최고치를 나타내면서  $3530\text{ cm}^{-1}$  부근의 free OH가 세 가지 처리 중에서 가장에서 두드러지게 나타나고 있다. 흡수띠 이동 (Band shift) 이 클수록 수소결합의 강도가 크므로 플라즈마처리 종류에 따른 서열은 이 연구의 조건에서 아르곤플라즈마 > 산소플라즈마임을 보여주고 있으며, 이것은



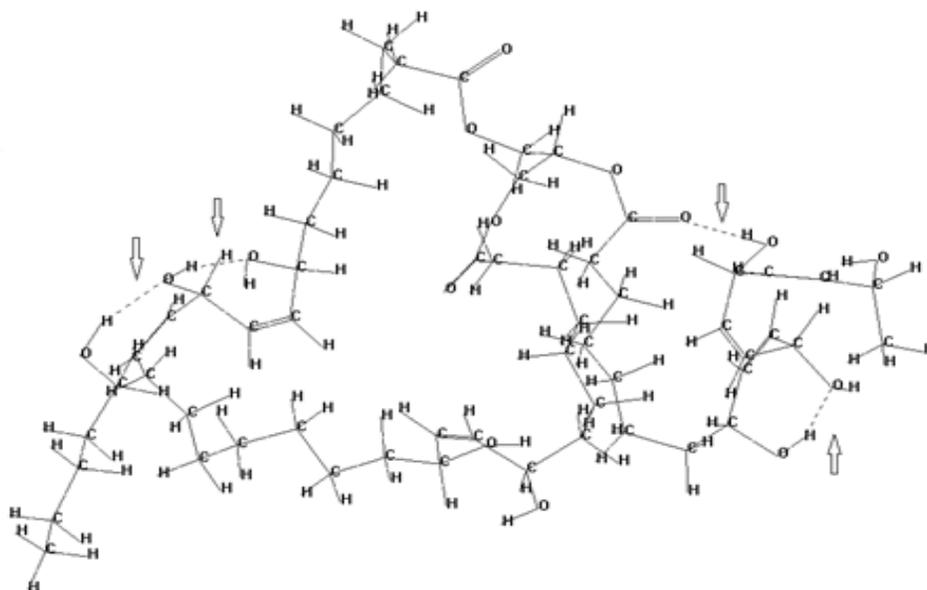
**Figure 5.** FT-IR spectra of hydrogen-bonded hydroxyl groups: (a) 3 min. oxygen plasma treated oil; (b) 3 min. argon plasma treated oil; (c) 6 min. oxygen plasma treated oil; (d) 6 min. oxygen plasma treated oil; (e) air-dried film for 32 days.

수소결합을 강하게 할 수 있는 수산기끼리의 물리적 위치접근성에 직접적인 영향을 받는 것으로 판단된다. 즉, 아르곤플라즈마가 산소플라즈마에서 비해서 더욱 밀집된 수산기가 후반응에 의해서 생성된 경우라고 생각할 수 있다. 자동산화의 경우에는 플라즈마로 처리된 경우 보다 흡수띠의 비대칭성이 크므로 광범위하고 다양한 수소결합을 하고 있고 수산기가 매우 풍부하게 있음을 나타내고 있다. 따라서 수소결합의 기구가 플라즈마처리의 경우와 다를 것으로 판단된다.

Figure 6은 자동산화에 의한 이러한 차이를 고휘막의 수소결합을 모사하여 해석하기 위한 것으로서, 아마인유의 9개 부위에서  $\alpha$ -메틸렌자리의 수소원자 하나를 각각 OH기로 치환한 후 반경험적 양자역학계산을 이용한 결과, 4 부위에서 분자내-수소결합 (intramolecular hydrogen bonding)이 가능함을 보여주고 있다. 그러나 실제상황에서 가교결합 역시 주로  $\alpha$ -메틸렌 자리에서 일어나기 때문에 그림에서 나타낸 것처럼 수소결합을 유지할 수 없게 된다. 따라서 Figure 5 (e)는 주로 분자간-수소결합 (intermolecular hydrogen bonding)에 의한 결과라고 판단된다.

### 3.4 방염성

실리카의 방염성을 확인하기 위하여 고휘막에 함유된 실리카의 함량에 따른 연소시간을 Table 2에 수록하였다. 순수한 셀룰로오스 성분으로 이루어진 무처리 필터페이퍼의 연소시간이 16.1초인데 비해서 실리카의 함량이 증가됨에 따라서 연소시간이 뚜렷이 증가함을 나타내고 있으며, 0.125 g/ml 농도의 경우에는 무처리 시료의 약 2 배의 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 플라즈마처리에 의한 아마인유의 고휘막에 고정된 실리카의 난연성 효과에서 유래하는 결과임을 알 수 있다. 완벽한 방염성을 부여하기 위해서는 실리카의 함량을 높이면 가능할 것으로 예상되나 촉감, 내구성 등에 대한 소재



**Figure 6.** Intramolecular hydrogen bonding sites (arrows) of optimized linseed oil with 9 hydroxyl groups at  $\alpha$ -methylene sites.

**Table 2.** Relationship between silica contents and burning time of hardened films which were treated in oxygen-plasma for 6 minutes

Silica content (g/ml)	0	0.050	0.075	0.100	0.125
Burning time (sec.)	16.1	28.2	31.6	31.1	34.1

의 벌크 성질에 미치는 영향을 고려할 요소가 많으므로 추가적인 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

아마인유를 아르곤플라즈마처리와 산소플라즈마처리를 통해서 바인더로 사용할 수 있는 고행 막을 합성할 수 있었고, 방염제로서 실리카를 고정화 고행 막을 얻을 수 있었다. 아르곤 및 산소플라즈마로 처리된 시료들의 경우, 플라즈마 종류에 관계없이 플라즈마 처리 동안에 반응기 내에서 가교결합 반응이 이루어지면서 고행 막이 합성되며, 적외선 스펙트럼의 분석 결과로부터 플라즈마 처리된 시료는 플라즈마의 무차별적 공격에 의해서 아마인유의 탄소연쇄에 생성되는 라디칼끼리의 가교결합으로 고행 막이 얻어지며, 대기 중에 노출되면 플라즈마 후반응에 의해서 주로 수산기가 생성됨을 알 수 있었다. 산소플라즈마처리의 경우, 산소원자가 가교결합에 직접 참여하지만 플라즈마 노출시간이 증가하면 기여도가 크게 감소하는 것으로 판단되었다. 방염제로 사용된 실리카의 함량이 증가함에 따라서 실리카를 함유한 셀룰로오스 필터페이퍼 시료의 연소 시간을 증가시키는 것으로 나타났으며 방염제로서의 역할을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 경남대학의 지원에 의해서 이루어진 것으로 사의를 표합니다(#20090063).

#### 참고문헌

- H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, New York, 1985.
- V. Totolin, M. Sarmadi, S. O. Manolache, and F. S. Denes, Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Synthesis of Flame Retardant Cellulosic Materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 281(2010).
- A. R. Horrocks, S. Nazare, R. Masood, B. Kandola, and D. Price, Surface Modification of Fabrics for Improved Flash-flame Resistance using Atmospheric Pressure Plasma in the Presence of a Functionalized Clay and Polysiloxane, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 22(2011).
- D. H. Shim and S. D. Seul, Synthesis and Effect of Plasma Treatment of Acrylic Composite Particle Binder, *Polymer(Korea)*, **32**(3), 276(2008).
- A. Groza, A. Surmeian, M. Ganciu, and I. I. Popescu, Infrared Spectral Investigation of the Linseed Oil Polymerization in Corona Discharge in Air at Atmospheric Pressure, *Europhys. Lett.*, **68**, 652(2004).
- E. D. Seo, Atomic Force Microscopy and Specular Reflectance infrared Spectroscopic Studies of the Surface Structure of Polypropylene Treated with Argon and Oxygen Plasmas, *Macromol. Res.*, **12**(6), 608(2004).
- A. G. Vereshagin and G. V. Novitskaya, The Triglyceride Composition of Linseed Oil, *J. of the American Oil Chemists' Society*, **42**, 970(1965).
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry", 3<sup>rd</sup> edition, Brooks, Cole, 2001.
- N. L. Alpert, W. E. Keiser, and H. A. Szymanski, "IR: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", p.276, Plenum Press, New York, 1973.
- N. V. Bhat and D. J. Upadhyay, Plasma-induced Surface Modification and Adhesion Enhancement of Polypropylene Surface, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**(4), 925(2002).
- U. Poth, "Drying Oils and Related Products", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 2001.
- N. A. Porter, S. E. Caldwell, and K. A. Mills, Mechanisms of Free Radical Oxidation of Unsaturated Lipids, *Lipids*, **30**, 277(1995).

13. Z. W. Wicks, "Alkyd Resins in Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, vol.1, pp.319-323, 2003.
14. T. R. Gengenbach and H. J. Griesser, Deposition Conditions Influence the Postdeposition Oxidation of Methyl Methacrylate Plasma Polymer Films, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 985 (1998).
15. F. Clout and M. K. Shi, Interactions of Polymer Model Surfaces with Cold Plasmas: Hexatriacontane as a Model Molecule of High-density Polyethylene and Octadecyl Octadecanoate as a Model of Polyester. I. Degradation Rate Versus Time and Power, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1955 (1992).
16. R. M. France and R. D. Short, Plasma Treatment of Polymers : The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene, A High-energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study, *Langmuir*, **14**, 4827(1998).