Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers
Vol. 8, No. 2, pp. 8~15(1996. 4)

〈研究論文(學術)〉

저온 Plasma 중합에 의한 Polypropylene의 표면 개질(Ⅰ)
-친수성-

장두상 · 조인술

영남전문대학 염색공학과
(1996년 1월 15일 접수)

Surface Modification of Polypropylene by Low Temperature Plasma Polymerization(Ⅰ)
-hydrophilicity-

Du Sang Chang and In Sul Cho

Dept. of Dyeing Industry, Yeungnam Jr. College, Teagu, Korea
(Received January 15, 1996)

Abstract—This research was attempted to improve the hydrophilicity of polypropylene(PP) by using low temperature plasma polymerization of acrylic acid(AA) as a starting material. The results of the present study were as follows : The PP films deposited with AA plasma polymer showed excellent hydrophilicity, that the polar parts were about 20 dyn/cm, and also that the surface tensions were about 55 dyn/cm, whereas the disperse parts were not changed. Work of adhesions of the PP films deposited with AA plasma polymer were above 100 erg/cm^2. AA plasma polymer formed by low temperature plasma polymerization of acryiic acid(AA) was even thin layer which contained many -OH groups.

1. 서 론

1957년에 Ziegler-Natta 촉매를 사용하는 polypropylene(PP)의 중합법이 Montecatini 사에 의해 개발된 이래 Hercules(미국), ICI(영국), Hoechst(독일), Shell(네덜란드), Mitsui, Mitsubishi, Sumitomo(일본) 등에서 기업화에 착수하였다. 이렇게 해서 양산체제에 돌입한 PP는 성형성과 경도, 강도, 내마모성 등이 우수하고 원료가격이 저렴하여 막대한 소비성의 섬유 및 산업 자재용으로 각광을 받았다[1].

산업자재용 분야에서는 PP가 급속한 신장을 보인 반면, 섬유분야에서는 1963년까지 수요가 증가하다가 1965년부터 소비의 하향곡선을 그리기 시작하여 "꿈의 섬유"라는 표현을 무색하게 하였다. 이와 같은 부진의 원인은 우수한 기계적 성능을 가진 반면 조밀한 구조이며, 결정성이 높고, 극성기를 가지지 않으므로 친수성과 염색성이 다른 합성섬유에 비해 극히 열악하기 때문이었다[2].

환경문제가 범세계적으로 대두되고 있는 현시점에서, 건식처리 기법인 저온 plasma의 응용이 첨단가공기술로서 뿐만 아니라 무공해 가공기술로서 인정[2]을 받고 있으며, 고분자재료의 고기능화 기술로서 연구가 지속되고 있다. 섬유공업에 있어서 저온 plasma 처리기술의 응용은 발호 정련 등 전처리, 감량처리, 방축처리, 친수흡습처리, 접착성

향상처리, 대전방지와 방오처리, 발수처리 및 농색성 향상처리 등에 광범위하게 활용될 수 있는 것으로 알려져 있다[3-12].

저온 plasma 처리의 특징을 종래의 처리기술인 습식공정과 비교하면, 건식공정이기 때문에 폐수 등 환경오염이 적을 뿐만 아니라 절수 및 에너지 절약형 공정이며, 섬유의 강신도와 Young율 등 bulk 특성에는 거의 영향을 주지 않고 극히 표면층에만 작용한다는 점이다[13]. 또한 처리 시 각종 가스와 출발물질의 선택에 따라 반응의 다양성을 도모할 수 있고, 약품에 침지 처리하는 현재의 처리 기술과는 달리 천연섬유와 합성섬유의 교직물 및 혼방직물에 구애받지 않고, 모든 섬유에 응용이 가능하므로 미래의 섬유처리기술로서 주목된다.

M. Yamagami 등[14]은 plasma 처리로 PET 직물의 표면을 개질하면 섬유표면에 친수기가 도입되어 우수한 흡수성 향상이 있으나, 친수기는 3일내에 반전해서 대부분의 흡수효과가 감소한다고 보고하였다. 모 등[15,16]은 PET 섬유를 알곤 저온 plasma로 처리한 다음 아크릴산을 기상으로 도입하여 graft시키므로써 표면의 친수화가 일어나고, 전표면장력 중 분산력 성분은 감소하고 극성력 성분은 증가한다고 보고하였다. T. Goto 등[17]은 PET 직물에 평균분자량 600~1000의 poly(ehtylene glycol)(PEG)을 전처리한 다음, 저온 plasma 처리하면 PEG가 PET 섬유표면에 견고하게 고착되어 건열처리 및 반복세탁에도 효과가 감소하지 않는 표면친수화가 일어난다고 보고하였다. A.M. Sarmadi 등[18]은 polypropylene 직물은 carbon tetrachloride (CCl_4)와 acetone으로 추출한 다음, 출발물질로서 acrylonitrile을 써서 저온 plasma graft 중합하여 구조를 확인한 결과, $-C\equiv N$ 작용기의 감소가 확인되고 $-C=N-$과 $=C=C=$의 존재가 새롭게 관측된다고 보고하고, 중합시간이 길어짐에 따라 흡수성이 증가한다고 하였으며, 유리판과 KBr disk 및 polypropylene 등의 기질의 선택성은 없다고 보고하였다.

그래서 본 연구는 저자[19] 등이 독자적으로 설계하여 주문제작한 plasma 중합시스템을 사용하여 PP의 표면을 개질하므로써 결점 중의 하나인 친수성을 개선할 목적으로 시도하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

PP film(진경산업[주] 제, 두께 : 100μm, MI : 3.0 g/10min., 밀도 : 0.928g/cm^2, 수평균분자량 : 30,000)을 15cm×40cm로 절단하여 사용하였으며, SEM 촬영용 photographic film(Kodak Co. 제, Gold 3)은 그대로 현상액에 담구어 약제 층을 제거해서 사용하였다.

중합용 출발물질인 acrylic acid(AA, $H_2C=CH-COOH$, chemical purity : 99%, M.W. : 72.06, bp : 139℃)는 日本 純正化學(株)製 특급시약을 120 mmHg의 상온에서 탈기한 후 사용하였고, 반응기의 세정용으로 사용한 Ar는 순도 99.99% 시판품을 그대로 사용하였다. 중합한 PP film의 세정용 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하고, acetone은 日本 純正化學(株)製 1급시약을 그대로 사용하였다.

2.2 실험장치

13.56 MHz의 R.F. generator를 장착한 plasma 중합장치는 저자[19] 등이 설계, 제작한 system을 사용하였으며, 장치의 외관은 Photo. 1과 같다. 이 장치의 반응기 내 극판은 온도 상승에 의한 실험오차를 최소화하기 위해 상하극판에 일정온도(30℃)의 열매체(공업용 polyethylene glycol)를 순환공급할 수 있도록 되어 있으며, 출발물질의 균일 공급을 위해 출발물질 저장용기를 magnetic bar로서 교반, 공급하도록 하였다.

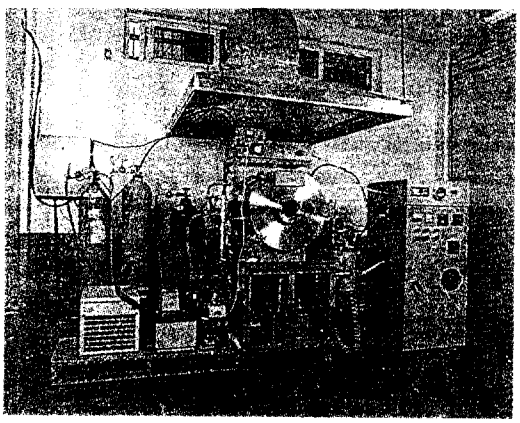


Photo. 1. Overall view of plasma system.

2. 3 실험방법

2. 3. 1 저온 plasma 중합 방법

하부전극 위에 준비한 PP film 시료를 장착하고, 반응기를 30mTorr까지 감압하였다. 배기를 계속하면서 cleaning gas(Ar gas)를 Mass Flow Controller(日本 dylan(주)제, FC－360, Aera)를 사용하여 200 SCCM이 되도록 조정하여 주입하면서 15분간 진공펌프(Kinney vacuum Co., Model KVC－28, pumping speed : 21.5f³/min.)를 사용하여 배기한 다음 cleaning gas의 공급을 중단하고 약 20 mTorr까지 배기한 후, 다시 Cleaning gas를 주입, 배기를 계속하여 반응기 초기압력이 15mTorr가 되도록 하였다. 반응기 초기압력이 15mTorr에 도달하면 출발물질을 도입하여 소정의 중합처리를 위한 압력조건에 맞춘 다음, 이 상태에서 10분간 배기하였다. 출발물질의 도입과 배기를 유지하면서 계획된 조건으로 방전을 개시하여 저온 plasma 중합시켰다.

중합완료 후 미반응 물질을 제거하기 위해 acetone으로 30분간 추출하고, 증류수로 3회 세정한 다음, 50℃의 열풍건조기 내에서 2시간 동안 건조시켰다.

2. 3. 2 중합박막의 구조분석

KBr pellet을 제작한 후 pellet 상에 저온 plasma 중합 박막을 생성시킨 다음, FT-IR(Shimadzu Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR－8000)을 사용하여 출발물질과 중합박막의 spectrum을 얻었다.

FT-IR의 측정조건은 다음과 같다.

Measuring mode : %T
Resolution : 4.0 cm^{-1}
Accumlation : 5
Amp. gain : Auto
Detector : 2.8mm/sec.

2. 3. 3 저온 plasma 중합한 사진용 필름의 단면 관찰

미중합 및 출발물질로 저온 plasma 중합한 사진 film 시료를 액체질소로 급냉하여 절단한 후 SEM용 holder에 세운 다음, 5×10^{-2}mmHg 압력하에서 Au-coating하여 scanning electron microscope S－2500 C(Hitachi Co. 제)을 사용하여 촬영하였다. 이 때 촬영조건은 다음과 같다.

ACC voltage : 10KV
W. distance : 6mm
Photograph ratio : 1
Photo start cond. : 1
MAG. preset : 1×800, 2×1500

2. 3. 4 접촉각 측정과 표면장력 및 부착일의 계산

저온 plasma 중합처리한 PP film을 Photo. 2에 나타낸 접촉각측정기(ERMA Contact Angle Meter G40 형, 일본 ERMA Inc. 제)에 장착한다. 장착한 시료 위에 Table 1에 나타낸 바와 같이, 표면장력성분이 각각 다른 5종의 액체 10μℓ의 액적을 각각 microcylinger로 떨어뜨린 후, 접촉각(θ)을 측정하였다.

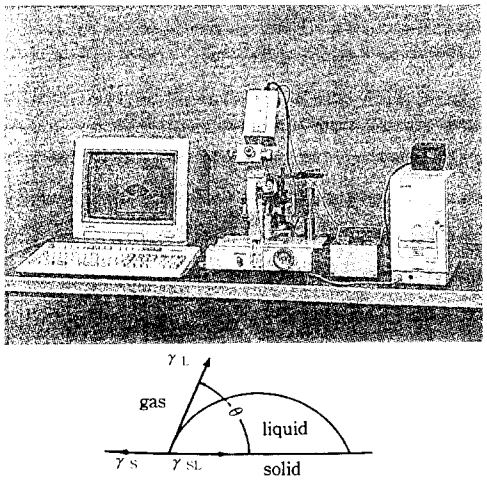


Photo. 2. Contact angle meter.

Table 1. Surface tension of liquid set according to Busscher

Test fluid	Surface tension	Disperse part	Polar part
Diiodomethane	50.00	47.40	2.60
Formamide	56.90	23.50	33.40
Glycerol	62.70	21.20	41.50
Water	72.10	19.90	52.20
α－Bromonaphthalene	44.60	44.60	0.00

한개의 시료에 대하여 10회씩 측정하고 측정한

값을 평균하여, 구해진 값을 사용하여 Fowkes-Young의 방법[20]에 따라 표면장력을 연산하였다. 또한 부착일은 $Wa=\gamma_l \cdot (1+\cos\theta)$를 이용하여 접촉각 측정치 중 물에 대한 접촉각을 대입하여 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 화학구조

Fig. 1의 (A)는 출발물질인 AA, (B)는 5.1 MJ · min/Kg, (C)는 11.65 MJ · min/Kg의 input energy 조건으로 KBr pellet 위에 plasma 중합한 박막의 spectra이다.

그림에서 알 수 있듯이 3,100~3,000cm^{-1} 부근의 −COOH에 기인한 ν_{OH}의 흡수대[21]는 AA spectrum에서만 관측되고, 저온 plasma 중합박막에서는 3,500~3,400cm^{-1} 부근에서 polymeric의 −OH에 기인한 강한 ν_{OH}의 흡수대[22]가 발견된다.

1,750~1,700cm^{-1} 부근의 carbonyl 특성흡수대[21]인 $\nu_{C=O}$는 중합박막에서는 다소 줄어들었고, 1,420~1,250cm^{-1} 부근의 $-C\overset{O\cdots\cdots HO}{\underset{OH\cdots\cdots O}{\diagdown\diagup}}C-$에 기인한 ν_{OH}와 ν_{C-O}의 수소결합에 기인한 흡수대는 출발물질에서만 관측되고, 중합박막에서는 1,400cm^{-1} 부근의 carboxylate에 기인한 ν_{COO}와 1,250cm^{-1} 부근에서 ester에 기인한 ν_{CO-O}의 흡수대[22]가 새롭게 발견되었다.

또한 1,130cm^{-1} 부근에는 ν_{C}^{OH}의 흡수대와 980~800cm^{-1} 부근의 $CH=CH_2$에 기인한 ν_{CH} 흡수대가 출발물질에서는 관측되었으나, 중합박막에서는 약간의 흔적만 보일 뿐이다. 특히 저온 plasma 중합박막에서는 740cm^{-1} 부근에서 $-(CH_2)_4-$에 기인한 ν_{CH} 특성흡수대[22]가 새롭게 나타나 있다.

이상의 결과로 보아 AA plasma 중합으로 −OH 작용기를 많이 함유한 AA plasma polymer가 생성되었음이 추정된다.

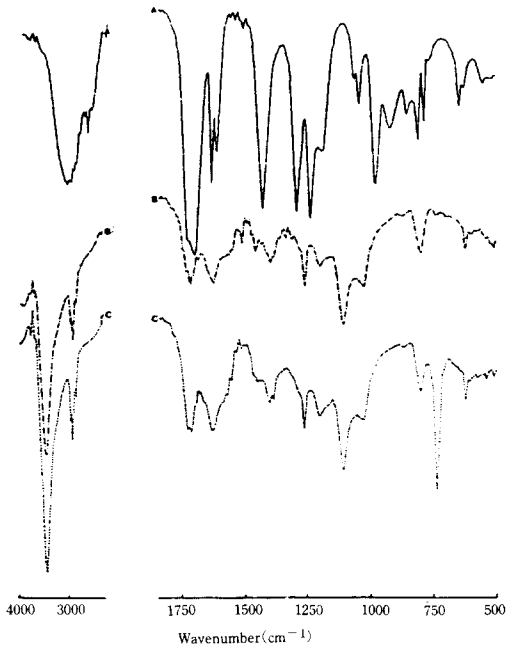


Fig. 1. IR spectra of AA plasma polymer : A : AA, B : 5.15 MJ · min/Kg, C : 11.65 MJ · min/Kg.

3.2 박막의 단면형상

Photo. 3의 (A)는 현상한 photographic film의 단면이고, (B)는 현상한 photographic film에 15.55 MJ · min/Kg으로 저온 plasma 중합박막을 형성시킨 film의 단면이다.

그림에서 알 수 있듯이 plasma 중합박막의 형상이 뚜렷이 관측되고, 생성한 박막은 균일한 두께의 박막층을 이루고 있음을 알 수 있으며, 이 박막의 두께를 SEM 사진의 하부에 표시된 부분과 실제 길이에 대한 비와 사진 상의 박막 폭에 대한 실제 폭의 비로써 연산하여 간접측정한 결과 약 600 nm였으며, plasma 중합으로 균일한 박막이 생성됨을 확인할 수 있었다.

3.3 친수성

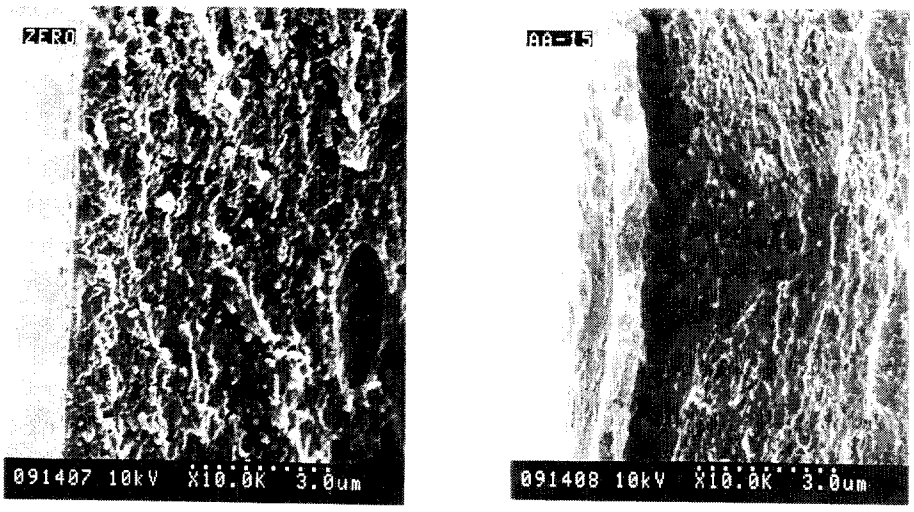
3.3.1 표면장력

Fowkes는 액체의 표면장력(γl), 고체의 표면장력(γs), 계면장력(γsl)을 각각 다음과 같이 제안하였다.

$$\gamma l=\gamma^d_l+\gamma^p_l \quad \cdots\cdots (1)$$

$$\gamma s=\gamma^d_s+\gamma^p_s \quad \cdots\cdots (2)$$

$$\gamma sl=\gamma s+\gamma l-2\sqrt{\gamma^d_s\cdot\gamma^d_l}-2\sqrt{\gamma^p_s\cdot\gamma^p_l} \quad \cdots (3)$$



(A) (B)

Photo. 3. SEM photographs of AA plasma polymer on photographic films ; A : Photographic film, B : Deposited photographic film.

또한 Young은 액체와 고체가 평형상태에 있다고 가정하면 고체의 표면장력(γs)은 (4)식과 같이 된다고 제안하였다.

$$\gamma s = \gamma sl + \gamma l \cdot \cos\theta \quad \cdots\cdots (4)$$

여기에서 θ는 접촉각이다. (3)식과 (4)을 $y = mx + b$의 1차방정식으로 변수변환하면 (5)식과 같이 된다.

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\gamma_l^p}\sqrt{\gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad \cdots\cdots (5)$$

(5)식으로부터 x, y를 축으로 하는 좌표를 그리고, 이미 분산성분(γ_l^d)과 극성성분(γ_l^p)을 알고 있는 액체로 시료고체를 측정한 값 θ를 (5)식에 대입하여 plot하면 Fig. 2와 같은 결과가 얻어지는 데, 그림에서와 같이 plot한 점들의 외삽값을 y축에 연장하여 절편을 b라 하고 기울기를 m이라 하면 다음과 같이 (6)과 (7)식이 얻어진다.

$$m = \sqrt{\gamma_s^p} \quad \cdots\cdots (6)$$

$$b = \sqrt{\gamma_s^d} \quad \cdots\cdots (7)$$

위의 식 (2), (6), (7)로부터 이 연구에서 구한

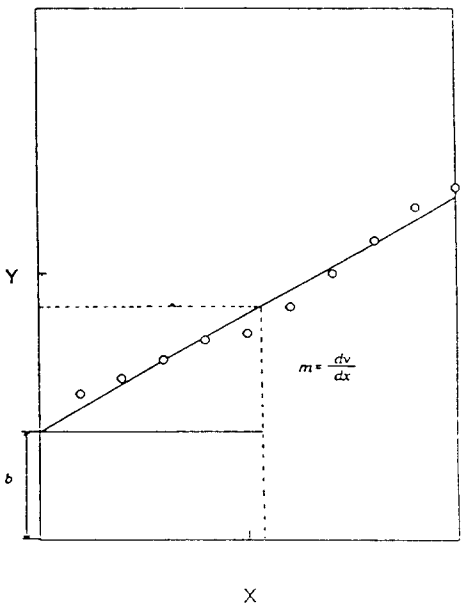


Fig. 2. Determination of disperse and polar parts of solid.

데이타를 plot한 것이 Fig. 3, 4, 5이다.

Fig. 3은 30초, Fig. 4는 1분, Fig. 5는 3분 동안 각각 처온 plasma 중합한 PP film의 표면장력과

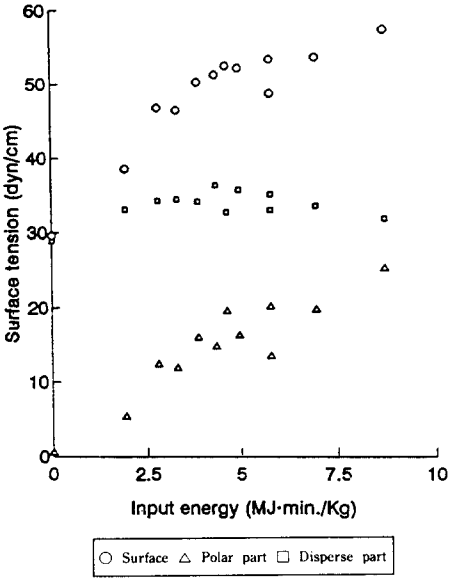


Fig. 3. Surface tensions of PP deposited by AA plasma polymer for 0.5 min.

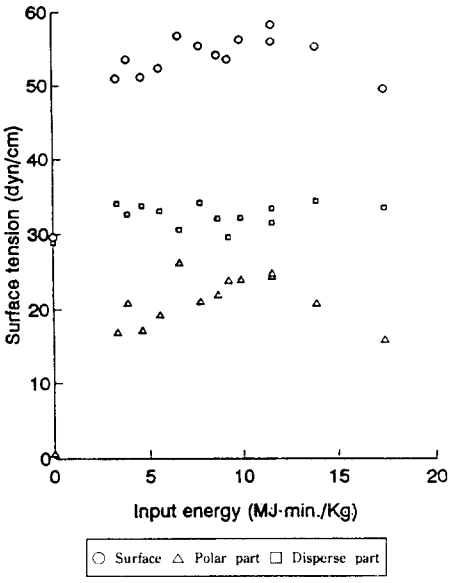


Fig. 4. Surface tensions of PP deposited by AA plasma polymer for 1 min.

분산성분 및 극성성분 들이다.

그림들에서 알 수 있는 바와 같이 분산성분들은 모두 미처리 PP film과 차이가 없으나, 극성성분은 미처리 PP film의 0.7 dyn/cm에 비해 훨씬 증가한

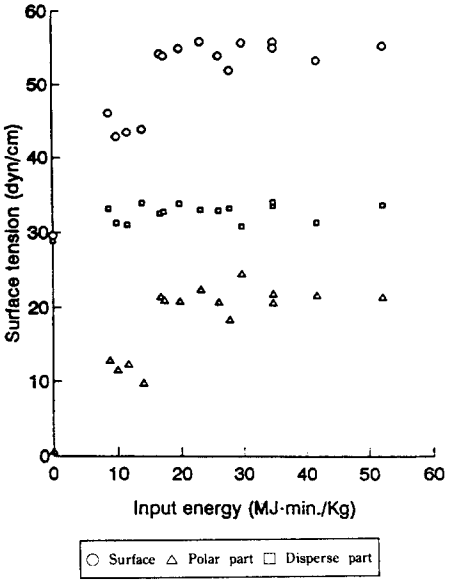


Fig. 5. Surface tensions of PP deposited by AA plasma polymer for 3 min.

값들을 보이고 있다. 30초 중합처리에서는 input energy의 증가와 더불어 극성성분의 값들은 증가하는 경향을 보이고 있으며, 1분과 3분 중합한 film의 극성성분은 약 20 dyn/cm으로써 우수한 극성력을 나타내고 있다. 아울러 표면장력도 미처리 PP film의 29.6 dyn/cm에 비해 월등히 높은 약 55 dyn/cm를 나타내는 탁월한 친수성의 PP film 표면이 얻어졌다.

이는 PP film의 표면에 박막으로 형성된 AA plasma polymer가 우수한 친수성을 나타내기 때문인 것으로 추측된다.

3. 3. 2 부착일

부착일(Wa)은 다음의 (8)식으로 나타낼 수 있다.

$$Wa = \gamma s + \gamma l - \gamma sl \quad \cdots\cdots (8)$$

(4)식과 (8)식으로부터 다음의 (9)식이 얻어진다.

$$Wa = \gamma l \cdot (1 + \cos\theta) \quad \cdots\cdots (9)$$

이 연구에서 실험한 데이타 중에서 물에 대한 접촉각을 (9)식에 대입하여 구한 부착일을 plot한

것이 Fig. 6, 7, 8이다.

Fig. 6은 30초, Fig. 7은 1분, Fig. 8은 3분 동안 각각 AA plasma 중합박막을 형성시킨 PP film의

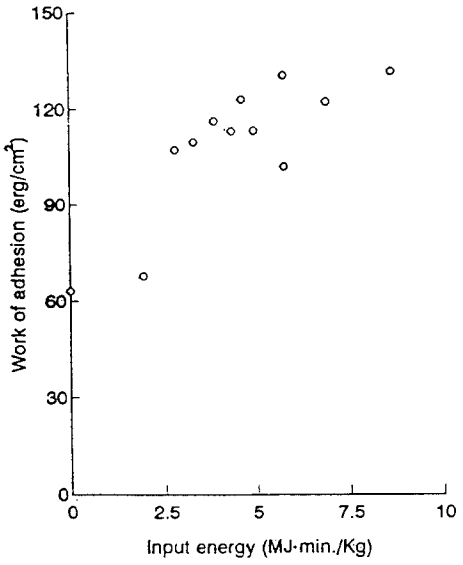


Fig. 6. Work of adhesions of PP deposited by AA plasma polymer for 0.5 min.

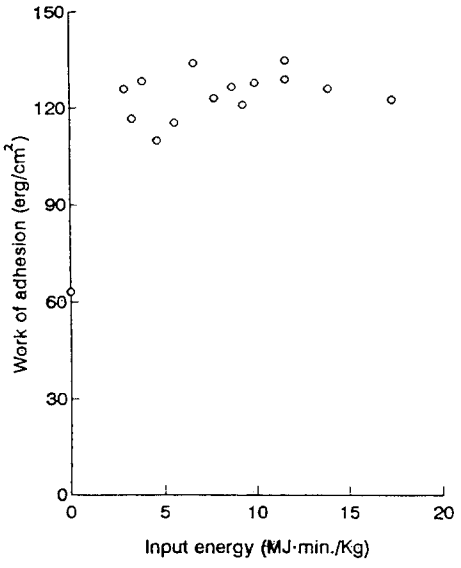


Fig. 7. Work of adhesions of PP deposited by AA plasma polymer for 1 min.

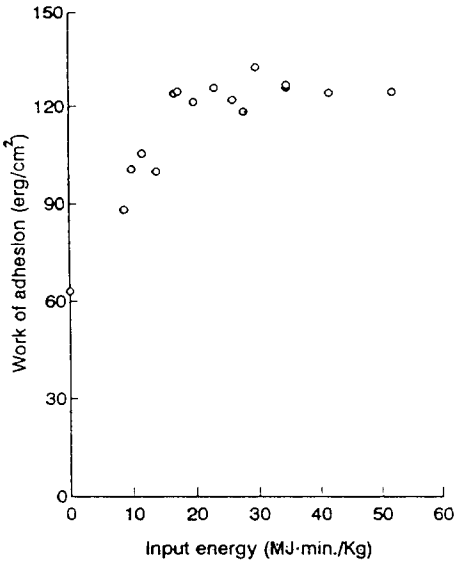


Fig. 8. Work of adhesions of PP deposited by AA plasma polymer for 3 min.

부착일인 데, 이 그림 등에서 알 수 있듯이 대부분 100 erg/cm² 이상을 나타내는 우수한 친수성을 나타내고 있다. 특히 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 3분 plasma 중합인 경우 Input energy 15 MJ · min/Kg 이상에서는 약 120 erg/cm²의 탁월한 친수효과를 나타내었다.

이와 같은 결과는 표면장력에서 고찰한 바와 같이 친수성의 AA plasma polymer가 극히 소수성인 PP film의 표면에서 박막을 형성하였기 때문인 것으로 추정된다.

4. 결 론

극히 소수성 섬유인 polypropylene를 친수화하기 위해서, acrylic acid를 출발물질로한 plasma를 이용하여, PP film 상에 AA plasma polymer를 deposition 시켰다. 생성한 AA plasma polymer의 특성을 FT-IR, SEM 및 접촉각 측정장치 등으로 조사하여 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

AA plasma polymer로 deposition시킨 PP film은 polar part가 약 20 dyn/cm이고, 표면장력이 약 55 dyn/cm인 탁월한 친수성을 나타내었고, 그들의 disperse part는 미처리 PP와 거의 같은 값을 가

졌다. 부착일은 AA plasma polymer로 deposition시키므로써 대부분 100 erg/cm^2 이상의 높은 값을 가지는 우수한 친수효과를 발휘하였다.

Plasma로 중합시킨 AA plasma polymer는 −OH 기를 많이 함유하였으며, 균일한 박막으로 만들어졌다.

감사의 글

이 논문은 "1994년도 영남전문대학 연구 조성비" 지원에 의한 것으로 학교당국에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 金弘在, "*플라스틱 材料講座[7]* 폴리프로필렌樹脂", 大光書林(1975).
2. Y. Osada, "*低溫プラズマ材料科學*", 産業圖書(株), 東京, p. 27(1994).
3. 조 환, 조인술, 김남호, 이무영, *嶺南大學校 工業技術研究所 研究報告*, **18**, 2(1990).
4. P. X. Riccobono, H. Ahmadzai, F. F. Bartsch, A. L. Cate, G. Ferrante, W. K. Lee, L. L. Light, C. Minoff, and P. B. Roth, *Text. Chem. Color.*, **5**, 239(1973).
5. T. Goto, *Dyeing Industry*, **35**, 17(1987).
6. T. Hirotsu and A. Ohkubo, *纖維高分子材料研究所 研究報告 第143號*, 31(1984).
7. T. Yasuda, T. Ohkuno, and K. Yoshida, *Sen-i Gakkaish*, **42**, T−11(1986).
8. 조 환, 장병율, 장두상, 허만우, 조인술, 이광우, *韓國染色加工學會誌*, **4**, 1(1992).
9. T. Yasuda, M. Gazicki, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **38**, 201(1984).
10. 조 환, 정희천, 조인술, 허만우, 장두상, *韓國染色加工學會誌*, **2**, 3(1990).
11. A. E. Pavlath and R. F. Slater, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **18**, 1317(1971).
12. K. Koo, T. Wakida, Y. Sato, P. K. Pak, and T. Kimura, *Sen-i Gakkaishi*, **49**, 137(1990).
13. 增岡登志夫, 須田昌男, *工業材料*, **32**, 24(1984).
14. M. Yamagami, S. Taniguchi, H. Hayashi, and S. Harigai, *Dyeing Industry*, **37**, 613(1989).
15. 모상영, 천태일, *韓國纖維工學會誌*, **24**, 80(1987).
16. 천태일, 최석철, 모상영, *韓國染色加工學會誌*, **1**, 7(1989).
17. T. Goto, T. Wakida, and I. Tanaka, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 192(1990).
18. A. M. Sarmadi, T. H. Ying, and F. Denes, *Text. Res. J.*, **63**, 697(1993).
19. 조인술, *영남대학교 "박사학위논문"*, (1994, 12).
20. Erma Co., Goniometer type contace angle meter, Tokyo, "*Manual*"(1992).
21. L. J. Bellamy, "*The infrared spectra of complex molecules*", John Wiley and Son, Inc., New-York(1975).
22. K. Nakanishi, P. H. Solomon, "*Infrared absorption spectroscopy*", 2nd Ed., Holden-day, Inc., San francisco(1977).