

PFP 플라즈마중합에 의한 아크릴 섬유사의 수축률 감소

강 영 립

중부대학교 기술공학부
(1999년 11월 11일 ; 1999년 11월 30일 채택)

Reduction of Contraction Coefficient of Acrylic Yarn by PFP Plasma Polymerization

Young-Reep Kang

Division of Applied Science and Technology, Joongbu Univ.
(Received November 11, 1999 ; Accepted November 30, 1999)

Abstract : Plasma polymerization of Perfluoropropene(PFP) was carried out in a tubular type reactor. The Plasma was generated by coupling inductively under the fixed discharge power of 25W and the pressure of 100, 140, and 200 mTorr of radio frequency generator. PFP plasma polymerization thin films were deposited in acrylic yarns. For 1 hours, the acrylic yarns treated and untreated by PFP plasma were immersed in boiling water. Then the reduction of contraction coefficient of acrylic yarns were measured respectively. As a result of this experiment, untreated acrylic yarns were reduced around 23%, while treated yarns were contracted about 18-2%.

I 서론

플라즈마(Plasma)에 의한 고분자물질의 표면개질에 관한 연구가 다각적으로 지속되고 있다. 1960년대에 미국을 중심으로 섬유의 표면개질 방법의 연구가 진행되어 왔으나 본격적으로 활용된 것은 1970년대 전후에 Surface Activation사에 의해 개발된 플라즈마에 의한 Graft 가공기술이라 할 수 있다.¹⁾ 고분자재료 영역에서 저온 플라즈마를 이용한 표면처리의 공정은 종래의 습식 가공법에 비하여 비수계 연속공정으로서 폐수처리 등과 관련된 문제가 거의 없으며, 강신도, 영율(Young's Modulus) 등 고분자 고유특성은 변화시키지 않고 표면층만 개질할 수 있다.²⁾ 플라즈마로 섬유의 표면을 처리하면 염색성을 높일 수 있으며, 섬유의 표면반사광을 저하시키므로 색상의 심색 효과(Bathochromic Effect)도 나타낸다.^{3,4)} 플라즈마중합 박막내에 갇힌 라디칼에 의한 플라즈마 후반응에 의하여 공기중의 산소 및 수분이 박막의 표면과 결합하므로 대전방지 효과를 지속적으로 유지하는 방법이 보고되었으며⁵⁾, 플라즈마 처리방법에 의하여 불소화된 섬유의 표면은 테프론과 같은 소수성을 갖는 보호성 플라즈마중합 박막을 형성하여 발수, 방오의 기능을 갖게 하며, 염료 등의 첨가물이 의

부로 이행하여 탈색과 오염을 유발하는 것을 막는 차단성 기능을 갖게 된다.^{6,7)} 뿐만 아니라 세탁시 직조상태의 유지력이 약한 섬유를 플라즈마 처리하므로 열수 속에서도 직조상태를 유지할 수 있는 내수성의 보호성 박막으로 적용할 수 있는 연구결과도 보고되어 있다.⁸⁾

우리가 일상적으로 사용하고 있는 많은 섬유들 중에서 아크릴 섬유는 나일론, 폴리에스터와 더불어 사용도가 매우 높은 섬유이다. 그 이유 중 일면은 양모처럼 촉감이 부드럽고 가벼우며 보온성이 우수하여 의복, 카페트, 침구류 등 생활용품의 소재로 널리 사용되고 있기 때문이다. 그러나 아크릴 섬유는 습윤 강도가 비교적 약한 편이며⁹⁾ 세탁시 수축되기 쉬운데, 특히 온수나 열수 속에서 더욱 심한 편이다. 본 연구는 아크릴 섬유의 표면에 PFP(perfluoropropene; C_3F_6) 플라즈마중합 박막을 형성하여 섬유의 표면을 소수성으로 개질함으로써 열수에 대하여 수축률을 줄일 수 있는 내열수성 박막 제조에 대하여 고찰하였다.

II 실험방법

본 실험에서 PFP 플라즈마중합을 위하여 사용된

장치는 길이 75cm, 내경 3.8cm인 튜브형 반응관을 사용한 용량 결합형의 저온 플라즈마중합 반응기이다. 플라즈마 발생 장치는 13.56MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350)와 여기에 짝지어진 부하 정합기(LC-500)가 사용되었다. 진공 상태는 반응관에 연결된 진공오일 확산펌프(Welch Vacuum Technology Inc., Model 1400)에 의하여 유지되며, 진공의 정도는 압력 측정기(MKS Baratron)에 의해 수치(mTorr)로 나타난다.

실험에 사용된 단량체는 Aldrich사에서 제조된 PFP를 별도의 정제없이 사용하였다. 사용된 시료는 100% 아크릴 섬유사(구 한일합섬)로서 변수(Nm) 2/36, 수축률 24%이며 섬유사의 표면에 염료나 호료(Adhesive Paste) 등 다른 물질이 가해지지 않은 것을 사용하였다. 아크릴 섬유사에 대한 PFP 플라즈마중합의 과정은 섬유사를 반응기내의 중앙에 위치시킨 다음 방전 압력이 일정하게 지속되도록 적정량의 단량체를 주입하면서 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마 반응계의 에너지 상태는 W/FM(W: 방전출력, F: 유량, M: 분자량)비¹⁰⁾에 의존하므로 플라즈마중합에 대한 조건에서 변수를 줄이기 위하여 방전 출력을 25W로 고정하였으며, 방전압력은 100mTorr, 140mTorr 및 200mTorr로, 그리고 중합 시간은 3분, 5분, 10분으로 구분하여 아크릴 섬유사 위에 석출되는 PFP 플라즈마중합박막의 두께에 따른 섬유사의 수축정도를 비교하였다.

플라즈마중합체의 화학적 구조를 고찰하기 위하여서는 분석기기에 적용할 수 있도록 단결정의 CsBr(Specac사) 상에 중합된 PFP 플라즈마중합박막에 대하여 기기분석을 하였다. 분석방법은 적외선 분광기{Infrared Spectroscopy(IR) Jasco사 A-202}에 의해 얻어진 스펙트럼과 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(이하 ESCA라고 함); ESCALAB MK11, V.G. Scientific, Al-K at 1487eV, 300W)에 의해 얻어진 스펙트럼을 검토, 비교하였다. 그리고 아크릴 섬유사 표면에 생성된 PFP 플라즈마중합 박막의 형태적인 양상을 보기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope(이하 SEM이라함): TOPCON사, ABT-32)을 사용했다.

아크릴 섬유사의 열수에 대한 수축을 실험은 PFP 플라즈마로 처리하지 않은 시료와 처리한 섬유사를 적용된 시간별로 구분하고 이들을 각각 길이 5cm로 규격화하여 용량 200ml, 온도 80°C로 일정하게 유지되는 열수 속에 1시간 동안 침적한 후 실온에서 24시간 자연 건조시킨 다음 수축된 정도

를 측정하였다. 측정값은 각각의 시료에 대하여 동일 조건에서 5회 반복한 값을 산술평균하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1의 A 및 B는 시료로 사용된 아크릴 섬유사에 대한 SEM 사진으로서 A는 PFP 플라즈마로 처리하지 않은 상태를 10,000배 확대한 것이며, B는 10분 동안 처리함으로써 아크릴섬유사의 표면에 PFP 플라즈마중합 박막이 생성된 상태를 10,000배 확대한 것이다. 아크릴 섬유사의 표면을 PFP 플라즈마로 처리하지 않은 상태인 A에서는 섬유사의 표면이 골짜기를 이루고 있는 것처럼 보이는 요철 부분을 감지할 수 있으나, PFP 플라즈마로 처리한 B의 경우 A와 비교하여 표면 상태가 다르게 골짜기 부분이 어느 정도 매워져 있으며, 또한 박막이 형성되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 1에 의해서 아크릴 섬유사의 표면에 PFP 플라즈마중합 박막이 생성되었음이 확인되었다.

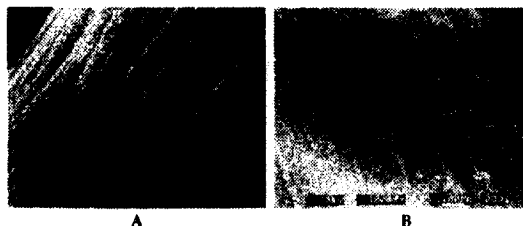


Fig. 1. SEM photograph of acrylic yarn.

A: untreated

B: PFP plasma polymerized for 10 min at 140mTorr, 25W

Fig. 2는 단결정의 CsBr 위에 2시간 동안 중합된 PFP 플라즈마중합박막에 대한 적외선분광 스펙트럼이다. 적외선분광 스펙트럼의 파장범위는 4,000-400cm⁻¹로서 박막의 구성성분과 관능기의 종류를 구분할 수 있다.¹¹⁾ Fig. 2에 의하면 1,230 및 730cm⁻¹ 근처에서 C-F 신축진동(Stretching Vibration) 흡수 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 그림에서 아크릴 섬유사의 표면에 형성된 PFP 플라즈마중합박막은 C-F 결합이 포함된 박막으로 판단된다. 이러한 사실은 ESCA 분석자료에서도 알 수 있다. Fig. 3은 단결정의 CsBr 표면에 생성된 PFP 플라즈마중합 박막에 대한 ESCA C_{1s} 스펙트럼으로서 탄소 및 탄소-불소에 관계지어 2개의 성분으로 분리하였다. ESCA는 물질의 표면을 분석하는데 유용하

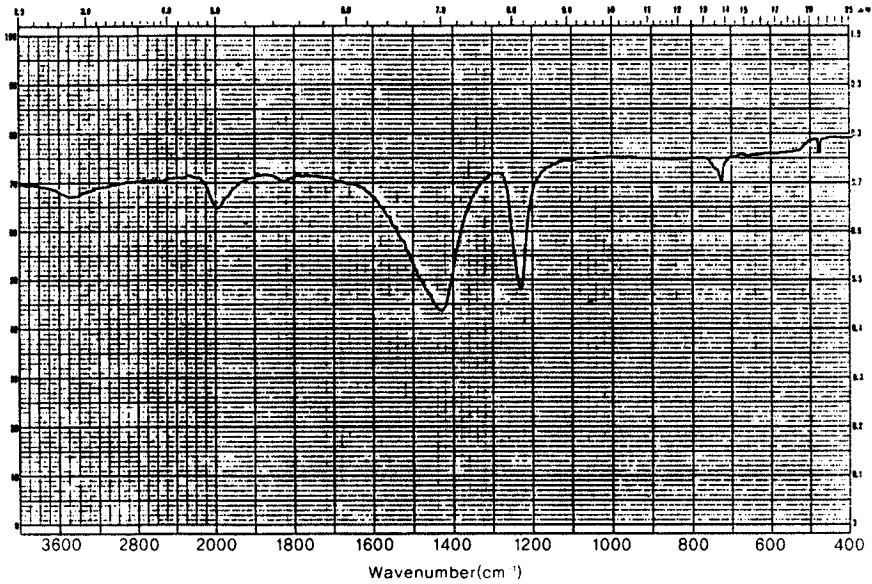


Fig. 2. IR spectrum of PPF plasma polymerized thin film on CsBr.

게 적용될 수 있으며, 더욱이 박막 상태이어서 특별한 분석기술을 필요로 하는 플라즈마 중합체에는 ESCA의 적용이 매우 적절하다. ESCA 스펙트럼은 성분 피크를 분리(Deconvolution)하여 관능기의 종류를 구분지을 수 있으며, 분리된 피크는 관능기의 종류 및 존재하는 관능기의 함량비에 관한 정보를 제공해 준다. 그러므로 플라즈마에 관한 상당한 연구에서 플라즈마중합체의 분석을 위하여 ESCA를 적용하고 있다.^{12, 13, 14, 15)} Fig. 3에서 Binding Energy

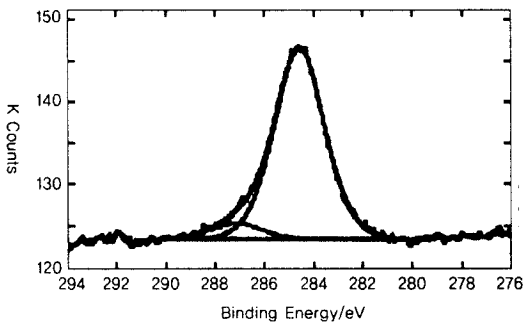


Fig. 3. ESCA C_{1s} spectrum of PPF plasma polymerized thin film on CsBr.

284.6eV에 중심이 된 탄소에 의한 피크가 나타나 있으며, 더불어 Binding Energy 287.2eV에 중심이 된 탄소-불소에 의한 피크가 나타나 있다. 이 자료에 근거하여도 아크릴 섬유사 표면에 생성된 PPF

플라즈마중합 박막은 탄소-불소 결합이 포함되어 있음이 입증된다. 일반적으로 불소원자가 포함된 단량체를 사용하여 플라즈마중합 했을 때 생성되는 박막의 ESCA스펙트럼 분석에 의하면 박막은 CF₃, CF₂, CF, CF-CF_n, C-CF_n, C 등으로 구성된다. 이 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 그런데 Fig. 3에 대한 설명적 자료인 Table 1에 의하면 Binding Energy 284.6eV에 중심이 되어 나타나는 탄소에 의한 피크의 면적 비율은 Binding Energy 287.2eV에 중심이 된 탄소-불소에 의한 피크의 면적 비율과 비교하여 볼 때, 각각 96% 및 4%로서 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 다시 말해 PPF 단량체 분자를 구성하고 있는 원자의 비율에서 탄소 : 불소 비율은 6 : 6 동일한 비율 갖고 있지만 플라즈마중합된 박막의 성분비에서는 동등 비율로 구성되어 있지 않다. 이러한 결과는 플라즈마 반응계에 공급된 에너지에 의해 단량체가 분자보다 작게 조각난 상태 혹은 원자단위로 분쇄된 플라즈마 단량체로 전이된 후 재결합하여 플라즈마가 중합하는 '원자중합'¹⁰⁾ 개념에 기인하기 때문으로 판단된다. 재고하여 플라즈

Table 1. Data of ESCA C_{1s} Spectra for Deposited PPF Plasma Polymerization Thin Film on CsBr

Center (eV)	FWHM (eV)	Height (%)	Area (%)
284.6	2.50	102	96
287.2	2.50	5	4

마중합 반응이 원자중합 기구에 의해 진행될 때 단량체를 이루고 있는 원자들 간의 결합은 거의 모두 해리될 수 있다. 만약 탄소-불소 원자로 구성된 PFP가 플라즈마 반응계에 가해지는 에너지를 받아 원자들 간의 결합이 모두 해리된다면 생성될 수 있는 원소는 탄소와 불소로 이분될 수 있다. 그리고 이 원자들이 기질 상에서 재결합하여 플라즈마중합 물체로 생성되는 방법은 원자들의 결합에너지에 기인할 것이다. 불행하게도 반응기 내의 실제 PFP 플라즈마의 구성성분을 완벽하게 조사할 수는 없으므로 반응기구를 단정적으로 말하기 어려우나 반응이 주로 라디칼에 의해서 진행이 된다는 일반적인 견해에 따라서, 플라즈마중합 반응시에 생성 가능한 탄소-탄소, 탄소-불소 및 불소-불소로 결합이 어떻게 생성될 것인가 하는 방법은 주어진 반응조건에서 어떤 결합이 우선적으로 생성되는가에 달려 있으며, 이는 반응경로에 관계없이 상태함수인 생성 엔탈피의 상대적인 크기에 의존할 것이다. Table 2에 나타나 있는 이들 값²⁷⁾의 크기를 비교해 보면 탄소-불소의 결합에너지 값이 탄소-탄소 및 탄소-불소의 결합에너지 값보다 상대적으로 가장 큰 수치임을 알 수 있다. 즉 C⁺ 상태인 탄소와 F⁺ 상태인 불소는 CF₄, C₂F₆ 등의 형태로 결합한 후 가스상으로 배기 되고 불소보다 상대적으로 많은 양으로 남은 탄소가 C-C 결합을 형성하는데 주도적인

Table 2. Bond Dissociation Energy

Bond	$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$
C-C	344
C-F	441
F-F	156

역할을 함으로서 PFP 플라즈마중합 박막의 구성은 탄소원자에 비하여 불소원자의 성분비가 작아진 것으로 판단된다.

플라즈마에 의한 유기박막은 기질섬유가 지니고 있는 촉감, 무게 및 통풍성 등에는 별 영향을 주지 않고 새로운 기능을 첨가시킬 수 있다.⁸⁾ Table 3은 아크릴 섬유사의 표면이 PFP 플라즈마로 처리된 경우와 처리되지 않은 상태의 순수한 것을 온도 80°C의 열수 속에 넣고 1시간동안 가열한 후 자연 건조시킨 상태에서 어느 정도 수축이 되었는가를 나타낸 실험 자료이다. 이 자료에 의하면 PFP 플라즈마로 처리되지 않은 아크릴사의 수축정도는 약 22.5% 정도로서 제조회사에서 명시한 수축률 24%와 비교하여 볼 때 비슷한 수치로서 본 실험에서

Table 3. Reduction of Contraction Coefficient of Acrylic Yarns after Boiling for 1 hr

Plasma treated condition \ Plasma treated time	zero (%)	3 min (%)	5 min (%)	10 min (%)
untreated	22.52	-	-	-
100mTorr	-	18.10	15.18	13.40
140mTorr	-	13.48	7.10	5.22
200mTorr	-	5.76	5.44	1.86

얻은 자료와 상호 호환될 수 있음이 판단된다. 한편 이 자료에서 방전압력의 상이함에 관계없이 PFP 플라즈마 처리 시간이 경과할 수록 아크릴 섬유사의 수축률 감소현상이 나타난다. 그리고 동일한 시간 조건에서 방전 압력으로 구분하여 볼 때 방전 압력이 증가하는 방향으로 수축률은 감소함을 알 수 있다. 시간 경과에 따른 수축률 감소현상은 PFP 플라즈마 처리 시간이 길어짐에 따라 아크릴 섬유사의 표면에 형성된 PFP 플라즈마중합 박막의 두께가 증가한 경우이며, 방전압력이 높을수록 수축정도가 감소하는 현상도 상대적으로 낮은 에너지 상태의 플라즈마에서 플라즈마중합 박막의 석출속도가 빨라져 동일시간 내에 중합된 박막의 두께가 증가한 것으로 판단된다. 본 판단에 대한 보충적 근거로서 방전압력 100mTorr의 경우 플라즈마 처리 시간이 경과할 수록 아크릴 섬유사의 수축률이 감소하는 경향이지만 방전압력 140mTorr의 경우의 동일한 시간대와 비교하여 절대치가 적은 폭의 수축률 감소현상이 나타난다. 특히 방전 압력 200mTorr, 즉 본 실험 조건에서 에너지가 가장 낮은 상태의 PFP 플라즈마의 경우 처리 시간에 따라 약 58~1.9% 정도의 가장 높은 수축률 감소현상을 보이고 있다. 재고하여 가장 낮은 에너지 상태의 PFP 플라즈마에서는 삭마(ablation)작용이 상대적으로 최소화되어 석출된 박막이 가장 두꺼워져 수축의 정도가 최소화 되었음을 판단할 수 있다. 본 실험의 경우도 에너지가 낮은 상태의 플라즈마는 에너지가 높은 상태에서의 플라즈마보다 삭마작용이 감소하여 상대적으로 석출속도가 증가함으로 플라즈마중합박막의 두께가 증가하는 것과 더불어 섬유의 내수성개질 효과는 박막의 두께에 기인한다는 앞선 보고⁸⁾와 비교하여 동향으로 판단된다. 그러므로 본 실험에서 아크릴 섬유사의 수축률 감소는 섬유사 표면에 형성된 PFP 플라즈마중합 박막에 의한 것이며, 그 정도의 대소는 박막의 두께에 의존함을 알 수 있었다.

IV 결론

1. C-F 결합을 내포하는 PFP 플라즈마중합 박막이 아크릴 섬유사 표면에 형성되었다.
2. PFP 플라즈마로 처리된 아크릴 섬유사의 수축률은 감소되었다. 80°C의 열수 속에 침적 된 후 PFP 플라즈마로 처리되지 않은 아크릴 섬유사의 수축률은 22.52%인 반면에, 처리 된 섬유사는 처리 조건에 따라 18.10%~1.86%의 수축률 범위를 나타내었다.
3. 아크릴 섬유사의 수축정도는 섬유사 표면에 형성된 PFP 플라즈마중합 박막의 두께에 의존함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 廣律敏博, 須田昌男, 纖維機械學會誌(纖維工學), 38(3), 135(1985).
- 2) 천태일, 최장철, 오상영, J. Korean Soci. Dyers and Finishers, 1(1), 7(1989).
- 3) K. Hatada, Europ. Pat. Appln. EP., 68775(1983).
- 4) 조 환, 정희천, 조인술, 허만우, 장두상, J. Korean Soci. Dyers and Finishers, 2(3), 8(1990).
- 5) 서은덕, 강영립, 박찬언, J. Korean Sci. Dyers and Finishers, 4(4), 33(1992).
- 6) 서은덕, 강영립, 임학상, J. Korean Soci. Dyers and Finishers, 3(4), 22(1991).
- 7) Y. R. Kang, Surface Modification of PET Fiber by Plasma Treatment, M. Eng. in Chem. Eng. Thesis, Kyungnam Univ., (1993).
- 8) 서은덕, 강영립, 김정달, J. Korean Soci. Dyers and Finishers, 7(2), 55(1995).
- 9) 조 환, 조용석, 섬유화학, 형설출판사, 서울, (1992).
- 10) H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, Florida, (1985).
- 11) D. L. Pavia, G. M. Lampman, George S. Kriz, Introduction to Spectroscopy Philadelphia, London, Toronto, B. W. Saunders Co., (1979).
- 12) Z. F. Li, N. Netravali, J. Appl. Polym. Sci., 44, 319(1992).
- 13) V. Barbarossa, S. Contarini, A. Zanobi, J. Appl. Polym. Sci., 44, 1951(1992).
- 14) F. Fally, I. Virlet, J. Riga, J. Verbist, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 54, 41(1994).
- 15) H. Matsuyama, A. Kariya, M. Teramoto, J. Mem. Sci., 88, 85(1994).
- 16) 서은덕, H. Yasuda, Polymer(Korea), 13(4), 359(1989).
- 17) 일반화학, 양정성 외, 회중당, 서울, (1988) Figure and Table caption.