

자외선 경화를 이용한 섬유가공기술

장진호

금오공과대학교 신소재시스템공학부 섬유패션공학전공

1. 서 론

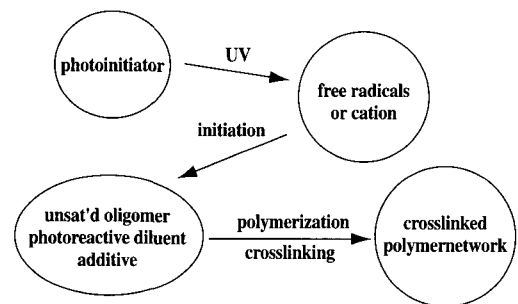
조사경화(radiation curing)는 열에너지가 아니라 특정 영역의 전자기 스펙트럼을 이용하여 반응물을 경화하는 것으로서 전자선, X선, 감마선 등을 이용하는 고에너지 조사경화와 가시광선, 자외선 등을 이용하는 저에너지 조사 경화로 나눌 수 있다. 그 중에서 자외선 경화(ultraviolet curing)와 전자선 경화(electrobeam curing)가 다양한 산업분야에서 활발히 이용되고 있다. 자외선 경화는 자외선 조사를 통해 올리고머를 포함한 경화성분을 라디칼/이온 광중합(radical/ionic photopolymerization) 또는 광가교(photocrosslinking)를 통해 경화시키는 것이다[1-5]. 한편 전자선, 감마선, X선 조사 등 고에너지 조사는 피조사체의 두께와 광흡수에 의한 제한이 적은 반면 진공 조건과 질소 분위기가 요구되고 차폐장치가 필요하여 장치가 대형이고 고가라는 점에서 자외선 조사경화와는 대비된다(Table 1).

Table 1. Comparison of UV and EB curing

	UV curing	EB curing
Energy source	mercury lamp	electron accelerator
Energy consumption	high	low
Initiation source	photoinitiators	free electrons
Inert atmosphere	not required	required
Penetration depth	130 μm(clear) 500 μm(clear)	50 μm(pigmented) 400 μm(pigmented)
Conversion(%)	90	95-100
Capital cost	low	high

자외선 조사용 광중합계는 일반적으로 다음 네 가지 요소로 구성된다(Scheme 1).

- 1) 광개시제: 광 조사시 라디칼이나 이온을 발생시키는 물질로서, 광 붕괴형과 수소치환형으로 나눌 수 있다. 대표적으로 전지는 아세토페논계와 설포늄염계가 있고 후자에는 벤조페논계가 있다.
- 2) 불포화 단량체 또는 올리고머: 중합계 주성분으로서 라디칼 중합계로는 epoxy, polyester, polyurethane 등을 주쇄로 갖고 아크릴레이트나 메타크릴레이트를 양 말단에 가진 것과 thiol-ene 계가 있다. 이 외에도 양이온 중합 계로서는 vinyl ether 계가 있는데 일반적으로 라디칼중합형이 많이 사용된다.
- 3) 반응성희석제: 주로 점성도 조절을 위해 사용되며 저분자량의 polyester나 polyether의 아크릴레이트이다.
- 4) 첨가제: 열이나 광 안정제, 안료, 계면활성제 등이 용도에 따라 첨가된다.



Scheme 1. Principles of UV curing.

Table 2. Comparison of free radical and cationic UV curable systems

	Free radical	Cationic
Cure rate	high	moderate to high
Initiation by	light and heat	light and heat
O ₂ inhibition	high	absent
Moisture sensitivity	low	high
Initiator lifetime	short	long
Adhesion	moderate to good	good
Shrinkage on cure	high	negligible
Chemical resistance	moderate to good	good
Post curability	limited	high

중합 메커니즘에 따른 조사경화 거동의 차이를 살펴보면 라디칼 중합의 경우 중합반응이 산소 존재에 민감하고 경화시 수축이 발생하는데 비해, 양이온 중합은 수분의 존재에 민감하고 수축이 적으며 재경화능을 가지고 있다(Table 2).

1.1. 자외선 경화기술의 산업적 이용

자외선 조사 경화는 섬유산업을 제외한 타 산업 분야에서 세계적으로 활발히 사용되고 있다. 예를 들어 1970년대에는 불포화 폴리에스터를 이용한 나무 코팅을 시작으로 종이 인쇄 등의 분야에 도입되었으며, 1980년대에는 광섬유와 광디스크 코팅, 유리 접합, 치과용 치아봉합제, 회로기판 제조, 반도체 산업용 photoresist 등으로 사용되었으며, 1990년대에는 자외선 경화형 잉크, LCD의 접착, 반도체 칩 marking, PVC 장판 코팅, 위조방지지폐용 PP 코팅, 광경화성 nanocomposites 등 다양한 분야에서 세계적으로 매년 약 10% 이상의 성장률을 보이고 있다[6].

섬유에 대한 조사기술의 응용은 1960년대부터 고에너지 조사라 할 수 있는 X선이나 감마선을 이용한 연구가 시작되었으나 고가의 장치와 방사선에 의한 위험성, 진공을 요구하는 등의 단점으로 인해 실제 산업 생산에서는 적용되지 못하였다. 섬유산업에서 자외선/전자선 조사를 이용한 본격적인 연구는 주로 독일, 네덜란드, 프랑스, 영국, 호주, 일본 등에서 이루어지고 있다. 섬유 산업에 있어 조

사 기술(radiation technology)의 이용은 매우 제한적이었지만 섬유재료의 코팅 또는 가공에 있어 상당한 이용가능성이 있으며 현재 조사경화기술에 의한 섬유 가공으로는 면섬유의 방추가공, 양모의 자외선 조사에 의한 표면처리 및 방축가공, 방오 가공 및 대전 방지 가공, 코팅 및 날염 등이 소개되어 있다[7].

1.2. 자외선을 이용한 섬유가공의 필요성

염색가공을 포함하는 습식공정(wet processing)은 전체 섬유산업의 에너지 소비에서 약 70%를 차지하며 건조에 의한 에너지 소비는 전체 에너지 소비의 약 40%를 차지한다. 왜냐하면 습식공정은 염액 또는 가공수용액을 가열하여 고온에서 흡착이나 반응을 완성하므로 공정중 또는 공정 후 수분을 증발시켜 건조해야 하기 때문이다. 따라서 대부분의 에너지 절감은 습식공정중 용수 사용량을 줄이거나 공정의 병합, 연속화를 통해 에너지를 절감하려고 한다. 이외에 물 대신 기화 열 및 비열이 적은 매체를 사용하는 방법이 있을 수 있지만 이는 설비 교체를 요구하고 화재 위험성, 환경오염, 작업환경 악화, 소각이나 재활용에 따른 비용 등의 문제를 고려하면 일반적인 염색가공공장이 물 대신 유기 용제를 적용하기는 어렵다고 볼 수 있다.

한편 상온 연속 건조 공정인 자외선 조사경화는 기본적으로 물을 사용하지 않을 수 있고, 피경화체를 부여하기 위해 물을 사용하더라도 광에 의한 상온 경하이므로 일정 수분율로 건조할 필요가 없으며, 피경화체 및 섬유를 가열하지 않는 공정이므로 에너지 절약효과가 상당히 크리라고 예상된다. 아직 본 조사경화기술이 섬유산업에 본격적으로 활발히 이용되지 않으므로 정확한 에너지절감 효과가 발표되어 있지 않지만 다른 산업분야에서는 널리 사용되고 있기 때문에 그 절감효과를 인용하면 다음과 같다[8,9].

(사례 1) 같은 양의 자동차 부품을 코팅하기 위해 가스 건조기(오븐)를 이용한 열경화형 유기용제계

와 자외선 조사경화계를 각각 사용했을 때 에너지 소비는 다음과 같다(1 BTU = 1.06 kJ, 1\$ = 1,100원 기준).

I. 열경화(가스 오븐):

1.50 MBTU/hr × 3,970원/MBTU = 5,955원/hr
 전기 송풍기(blower):
 56 kWh × 77원/kWh = 4,312원/hr,
 4800 hrs/yr × 10,267원/hr = 49,282천원/yr

II. 자외선 경화(전기):

5.6 kWh/lamp × 12 lamps × 77원/kWh = 5,174원/hr,
 4800 hrs/yr × 5,174원/hr = 24,835천원/yr
 열경화에 비해 약 50% 에너지 절감(24,447천원/yr).

(사례 2) 한 미국 맥주회사의 알루미늄 캔(10억 개)을 코팅하는 경우 각각 천연가스를 이용한 열 오븐(유기용제계)과 자외선 경화기(자외선 경화계)를 사용한 경우 MBTU로 환산된 에너지소비는 다음과 같다.

I. 열경화:

가스 오븐(15,400 MBTU) + 전기 송풍기(9,980 MBTU)
 총 에너지 소비 = 25,380 MBTU/billion cans

II. 자외선 경화(전기): 10,500 MBTU/billion cans
 따라서 열경화에 비해 약 60% 에너지 절감(14,880 MBTU/billion cans)

하지만 이 두가지 사례는 유기 용제 기반의 코팅 또는 인쇄시 각각 열 경화와 자외선 조사경화를 사용한 것으로 유기 용제가 비열, 끓는점과 기화열이 물에 비해 상당히 낮음으로 일반적인 열경화에서 사용하는 에너지가 섬유산업에 비해 훨씬 적게 든다는 것을 고려해야 한다. 예를 들어 타 산업에서 많이 사용하는 유기용제인 MEK(methylethyl ketone)의 끓는점은 80 °C이다. 따라서 일반적으로 물을 매체로 사용하는 염색가공분야에 자외선 경화기술을 도입하면 에너지 절감효과는 더욱 더 두드러지게 되리라고 예측할 수 있다. 또한 열경화기에 비해 소형화가 가능하여 설비면적이 매우 작고 생산속도의 고속화, 순간적인 경화 시작과 중지 등 부수적인 절감효과도 예상된다. 그리고 열경화에 비해 경화속도와 경화도가 월등히 높으므로 미반응에 따른 잔류 반응물과 연소에 의한 이산화탄소 등을 배출하지 않는 특징을 갖는 친환경적인 공정기술이라고 할 수 있다.

일반적인 열경화에 대비한 자외선 조사경화의 특징은 다음과 같다(Table 3).

- ① 조사 경화는 열을 이용한 습식 열경화법과는 달리 피경화물을 비롯한 기질의 온도상승이 요구되지 않는다(상온상압 건식 공정).
- ② 기존 습식공정에 사용되는 열경화법에 비해 빠른 광중합 속도(일반적으로 수초 이내 경화)에 따른 높은 생산속도(200 m/min)와 생산성을 갖

Table 3. 섬유염색가공에 있어서의 UV 조사경화의 장점

구 분	자외선 조사경화	습식 열경화
환경 친화성	- 높은 경화도 - 유기 용제 배출 무 - CO ₂ 배출 무	- 낮은 경화도 - 유기용제 일부 배출 - (가스식) CO ₂ 배출 과다
에너지 절감성	- 상온 건식 경화 - 건조 공정생략가능(약60% 에너지절감)	- 수세 및 건조 에너지 소비과다
연속 생산속도	- 고속 연속 생산속도 - 설비 대형화 불필요	- 낮은 열경화속도 - 고속연속생산시 대형화
패턴 부여성	- 고해상도 면적 선택적 경화 가능	- 공간 선택적 경화 곤란
기타	- 입체구조 연속처리가능 - 설비면적 감소 - 신속 가동, 중지 가능	- 입체 구조 처리 곤란 - 대형설비로 넓은 면적요구 - 가동시 예열과정이 필요

는다(고속의 연속생산가능).

- ③ 일반적인 열경화시 고속 생산을 위해 경화기가 대형화되지만 자외선 경화는 자외선 램프를 부가하여 조사 에너지량을 증가시킬 수 있으므로 고속의 연속생산을 위한 장비 대형화가 불필요하며 공간이용의 효율성이 향상된다(경화장치의 소형화에 의한 설비면적 감소).
- ④ UV 경화기술은 기본적으로 물을 사용하지 않을 수 있고, 피경화체를 부여하기 위해 물을 사용하지더라도 광에 의한 산온경화이므로 일정수분으로 건조할 필요가 없으며, 피경화체 및 섬유를 가열하지 않는 공정이므로 에너지 절약효과가 상당히 크다. 열경화법은 대류에 의한 열전달이므로 에너지의 이용효율이 낮아 다량의 에너지가 소비되지만 자외선 경화는 광에 의한 경화로서 에너지 소비가 작아(대부분은 0.2~1.0 J/cm²의 자외선 조사량 요구) 약 50% 이상의 에너지 절감이 가능하다(에너지 절감 공정).
- ⑤ 자외선 경화 가공기술은 기존 습식 열경화에 비해 경화도가 높음으로써 미반응물에 따른 환경오염 절감, 물을 포함한 용제를 이용하지 않고 코팅할 수 있으므로 용제 무 배출, 연소에 의한 이산화탄소 무 배출 등의 특징으로 친환경적인 공정기술이라 할 수 있다. 참고로 이 기술은 1997년 미국 환경청(US EPA)에 의해 나무코팅과 스크린 프린팅 분야에서 BACT(best available control technology, 최선의 공해억제 기술)로 인정되었다(환경친화적 공정기술).
- ⑥ 습식 열경화의 경우 경화시작과 중지 후 재가동하기 위해서는 경화기를 경화온도까지 상승시켜야하므로 장시간의 승온 시간이 요구되지만 상온공정인 자외선 경화는 램프의 발광에 의해 가동되므로 순간적인 경화 시작과 중지, 중지후 재가동이 가능하다(신속한 경화 시작과 중지가능).
- ⑦ 습식 열경화의 경우 피경화체의 일부만을 선택적으로 경화하는 것이 어렵지만, 자외선 경화는 스크린을 이용하여 조사영역을 선택할 수 있으

므로 고해상도의 무늬를 갖는 새로운 염색가공 기술의 개발이 용이하다. 예를 들어 고해상도의 무늬를 갖는 직물코팅/날염 등이 가능하다고 할 수 있다(패턴부여형 염색가공).

- ⑧ 또한 나무, 유리, 금속, 고분자 등의 다양한 산업재료의 분야에서 코팅, 잉크, 접착제 등을 도입하고자 할 때 널리 이용되고 있기 때문에, 광경화형 약제 및 고출력 광조사 장치 등의 개발이 활발히 진행되고 있다. 따라서 섬유염색가공에 적합한 약제 개발, 기존 염색가공장치와의 호환성, 다양한 자외선 경화형 염색 가공기술 개발 등 일부 조건을 개선한다면 실제 상업생산에 용이하게 적용할 수 있다.

2. 국내외 기술개발 동향

2.1. 국내 동향

UV 경화기는 주로 수입에 의존하여 종이, 나무, 유리, 금속, 플라스틱 등 여타 산업에서 응용되고 있다. 예를 들면 광섬유 코팅 분야(삼성전자, LG전선, 대우통신, 대한전선 등), 반도체칩 marking(하이닉스와 아남반도체 등), 장판 코팅(고려화학, 한화화학, LG 화학), LCD 접합(삼성전기와 삼성전관), 필름이나 광 디스크 코팅(SK와 새한 등) 등에 활발히 이용되고 있다. 국내에서 섬유용 자외선 조사 경화기 제조와 이에 관련된 연구는 아직 도입 단계에 있다고 할 수 있는데 이는 세계적으로 자외선 조사 경화를 섬유산업 분야에 도입하려고 하고 있는 것과 유사하다. 따라서 자외선 조사경화를 이용한 섬유염색 가공기술은 아직 도입 수준에 있다고 할 수 있다. 예를 들어 섬유 잔털 제거시 자외선 램프를 사용하는 경우 등 극히 제한된 범위를 제외하면 상업적으로 거의 사용되지 않지만 이용가능성은 꾸준히 모색되고 있다.

2.2. 국외 동향

UV 경화기술을 염색가공에 적용하려는 연구는

1980년대 중반까지 미국에서 시도되었지만 그 당시에는 자외선 경화기의 출력강도가 낮았고 고가이였으며 조사 경화형 화합물이 제대로 개발되어 있지 않았기 때문에 산업적으로 이용될 가능성이 적었다고 할 수 있다. 실질적인 연구는 타 산업에서 경쟁적으로 조사경화시스템을 도입하면서 조사기의 고 출력화와 저렴화, 그리고 다양한 약제를 구할 수 있게 되자 다시 시작되었는데 1990년대 들어 미국 Georgia Tech, 독일 섬유연구소, 네덜란드 TNO Center, 영국 UMIST, 호주 CSIRO, 일본 등지에서 활발히 이루어지고 있다. 하지만 선진국에서도 이를 이용한 섬유 염색가공에서의 응용(예, 날염용 바인더 대체용)은 아직 초기단계라고 할 수 있고 일부 상업화가 진행되고 있다(예, 호주 CSIRO의 Siroflash Process). 주 연구 분야로는 폴리프로필렌 섬유의 개질, 바인더 경화, 조사경화에 의한 면 섬유의 화학적 가공, 수분산성 올리고머를 이용한 구조 코팅의 제조, 섬유 직물의 방축 가공, 면의 방추 가공 등이다.

최근에는 상업적으로 중요한 플라즈마와 코로나 처리와 더불어 새로운 표면처리 기술로서 UV 조사법이 섬유를 비롯한 고분자 표면처리 기술로서 이용되어지고 있다. 자외선 조사경화기에 의해 조사되는 자외선중 특히 UV-C 영역(200~280 nm)은 섬유고분자의 공유결합(에 아마이드, 에스테르 결합 등)을 파괴할 수 있는 충분한 에너지를 가지고 있으며 내부 구조에 큰 영향을 주지 않기 때문에 새로운 섬유고분자의 표면처리 기술로서 고려되어지고 있다 [10].

예를 들면 호주 CSIRO에서 개발한 Siroflash라는 신 공정[11]은 기존 습식 염소화에 의한 양모섬유의 표면 산화 공정을 자외선 조사로 대체하여 AOX(adsorbable organic halogens)을 방출하지 않는 공정으로 개발하였다. 또한 독일 섬유연구소에서는 엑시머 UV 램프로 폴리에스터 섬유의 표면을 광조사에 의해 개질하여 염색성을 비롯한 접착성 향상을 보고하였다[12].

3. 분야별 기술수준 분석

최근 자외선 조사경화기술은 600 W/cm² 고출력 자외선 램프, XeCl Eximer laser, 광개시제를 사용하지 않는 전하이동중합계(charge transfer polymerization system), 중합가능한 광개시제, 수분산성 올리고머, 이중경화(dual cure)와 복합경화(hybrid cure), 조사경화능 분말 코팅(powder coating), 자동차 도장용 코팅, 광경화형 나노 복합재료 분야 등 다양한 산업 분야에 적용될 수 있게 발전하고 있다 [13].

3.1. UV 경화기 설계 및 제작기술

국내에서 경화용 metal halide lamp를 비롯한 arc형 수은 램프를 생산하는 업체로는 웅진 UV, 한국 자외선, 국제 자외선, 제일 UV 등이 있지만 이는 대부분 인쇄, 코팅 산업에 적합한 시스템으로 섬유 산업과의 연관성은 적다고 할 수 있다. 하지만 magnetron 발진을 통한 마이크로파에 의해 발광을 일으키는 무전극 UV 램프의 제조 등 특수기술은 개발이 되어 있지 않다. 외국에서 UV 경화기를 생산하는 대표적인 회사로서는 무전극 UV 램프를 제조하는 Fusion UV System와 주로 arc형 UV 램프를 생산하는 제조업체로 Primarc UV Technology, Amba lamps, Aetek International 등이 존재한다. 저압 수은 램프의 자외선 출력은 일반적으로 낮아 수 mW/cm²이지만, 중압이나 고압 수은 램프의 경우 원 자외선으로부터 가시광선에 이르기까지 매우 강한 출력을 가지며, 마이크로파 발진에 의한 무전극 램프의 경우 800 mW/cm²의 출력을 갖는다. 최근 상업화된 유전장벽방전(dielectric barrier discharge)에 의한 단파장(constant-wavelength) 엑시머 레이저 램프의 경우 약 10 mW/cm² 정도의 출력(XeCl laser)을 가지지만, 표면처리에 적용가능하며 광원의 진보와 더불어 표면처리 기술도 발전하고 있다. 한편 광용삭(photoablation)에 사용되는 펄스형 레이저인 경우(1 J/cm², 20ns)는 일반적으로 5×10⁷ W/cm²의

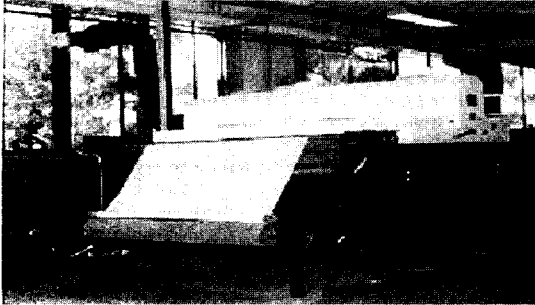


Figure 1. Continuous UV treatment machine for full-width fabrics[11].

에너지에 해당한다.

각 산업에 따라 conveyor 시스템 등을 비롯한 부속 설비는 다르지만 일반적인 경화기 구조는 유사하며 섬유산업에 적용하는 경우 기존 장비와의 연계성 등을 고려하여 기본적인 설계의 조정이 필요하다. 또한 타 산업과는 달리 염색가공시 장력을 조절하지 않으면 신장과 폭 방향의 직물 수축을 조절하기 어렵다. 섬유 염색가공에 적합한 UV 경화기는 아직까지 완벽하게 개발되어 있지 않다고 볼 수 있지만, 호주의 CSIRO에서는 양모섬유 전처리용 Siroflash process를 개발하였고 2 meter 폭을 갖는 UV 경화 부속장치를 공개한 바 있다(Figure 1).

3.2. 자외선 조사에 의한 가공기술 개발

자외선 조사에 의한 가공기술은 크게 후속 가공 공정을 위한 자외선 조사에 의한 섬유 표면 처리 기술과 화학 물질 도입에 의한 기능성 및 감성 부여기술로 구분할 수 있다. 합성 섬유 소재의 성능은 표면성질과 밀접한 관련성을 가지고 있다. 하지만 대부분의 섬유 표면은 소수성이고 화학적으로 불활성이므로, 미처리된 무극성 표면은 부착성, 코팅, 페인팅, 착색, 라미네이팅, 포장, 콜로이드 안정화 등에 나쁜 영향을 주게 된다. 또한 의료용 생체 재료 분야의 경우에도 미처리된 합성섬유 표면은 단백질 흡착, 세포 부착성 등 생체 적합성이 낮은 단점을 가지고 있다. 따라서 미세전자 장치, 박막 재료, 복합재료, 마찰과 마모재료, 생체재료, 보호

코팅 등 다양한 분야에 적용하기 위한 기초 기술로서 고분자에 대한 다양한 표면개질법이 연구되어 왔다[14,15]. 물리적인 개질법으로는 표면 분리(surface segregation), 화염, 전자기파 조사, 활성기체 처리 등이 있고, 화학적인 개질법으로는 습식 처리, 블렌드, 코팅, 금속화 등이 있다. 산업적인 용도에 필수적인 표면 성질로는 화학 조성, 친수성, 거칠기, 결정화도, 전기전도도, 윤활성, 가교 밀도 등이 있으며, 산업적으로 응용되기 위해서는 반드시 비용이 저렴해야 하고 공정이 용이해야 한다. 예를 들어 사용기체에 따라 다양한 성질을 부여할 수 있는 유용한 표면처리법인 플라즈마 처리는 산소나 불소기체를 사용하며 표면에너지를 증가 또는 감소시킬 수 있고 비활성 기체를 이용하여 가교밀도를 향상시킬 수 있는 장점이 있지만, 진공과 사용기체의 농축 등이 필요하므로 비용이 많이 드는 단점이 있다. 최근 자외선 발생장치의 출력 향상으로 자외선에 의한 표면처리는 실용적인 차세대 표면처리기술로 고려되고 있지만, 플라즈마, 코로나, 스퍼터링 등을 이용한 표면 처리법에 비해 자외선 조사에 의한 섬유표면처리에 관한 연구는 부족하다고 할 수 있다[16]. 최근 관련 연구에 의하면 corona discharge, plasma, 알칼리 가수분해 등을 제외하면 거의 화학적 처리가 불가능한 PET 등의 합성 섬유 또는 직물을 UV 조사처리하면 친수화뿐 아니라 양이온 염료 가염화, 요철에 의한 심색화 등이 가능하다고 알려져 있다.

높은 경화도로 미반응물 제거에 따른 폐수 배출량 감소, 용제 무배출 등 환경친화적 특성을 갖는 자외선 조사 경화기술을 이용한 화학적 가공은 다량의 에너지와 시간을 소비하는 기존의 증열이나 건열에 의하지 않고 조사경화에 의한 코팅 고착 등이 가능하다. 광경화를 이용한 직물 코팅에 대한 연구는 1980년대 들어 독일, 네덜란드의 TNO Center, 영국의 UMIST, 호주의 CSIRO 등지에서 활발히 이루어지고 있다. 하지만 선진국에서도 직물에 대한 응용은 아직 초기 단계라 할 수 있고, 일부 상업화

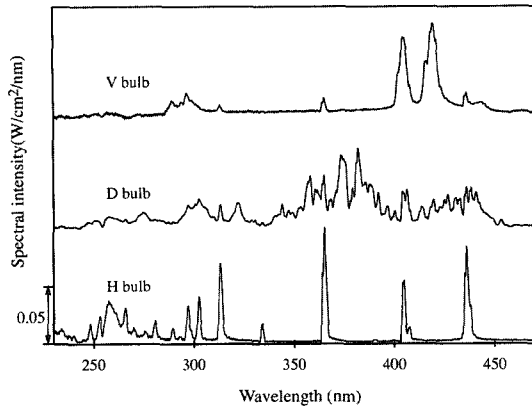


Figure 2. Spectral distribution of doped electrodeless mercury bulbs[16].

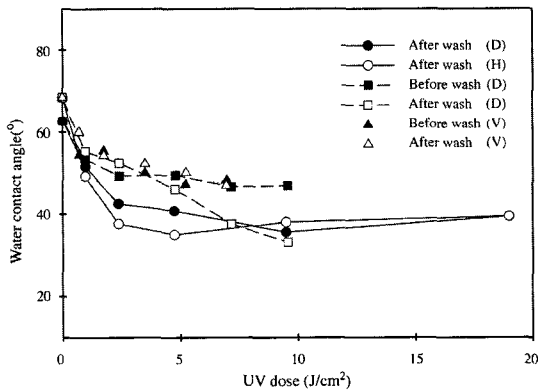


Figure 3. Water contact angles of UV-irradiated and water-washed films with the amount of UV dose[16].

가 진행되고 있다. 또한 Ciba 사에서는 UV 경화에 의한 섬유 염색에 관한 특허를 수 편 발표하였는데 광중합/가교가 가능한 염료 및 첨가제를 사용하여 자외선에 의해 염색을 실현함으로써 환경친화적인 염색공정의 개발을 위해 매우 중요한 문제인 고착률을 현저히 향상시켰다고 보고하였다. 국내에서는 광경화를 이용한 염색공정의 개발은 보고된 바가 없지만 침염에 의한 염색이 흡진율이 낮고 중성염 사용에 의한 환경오염 및 과도한 에너지 사용 등을 고려하면 차세대 염색방법으로 고려할 만하다고 볼 수 있다. 관련된 구체적인 섬유가공연구는 4장에서 다루었다.

3.3. 자외선 경화형 염색가공약제의 개발

섬유나 직물 등을 처리할 때는 기본적으로 물을 용매로 사용하는데 반해, 타 산업은 무용매의 100% 경화 가능한 조성물로 코팅이나 인쇄를 도입하기 때문에 기본적으로 염색가공에 그대로 적용될 수 없다. 또한 섬유의 경우 다른 응용 분야와는 달리 태의 특성이 중요하고 세탁 조건에 견딜 수 있는 공고한 결합이 요구되는 등 기존 타 산업에서보다 높은 성능을 요구한다. 염색가공 부문에서 요구하는 높은 성능을 기존 유용성 모노머나 올리고머로 충족시키기 어렵다. 또한 섬유에 자외선 경화형 조성을 부여할 때 코팅법이 적합하지 않은 경우에는 미량을 부여하여 반응, 고착시키는 것이 필요하므로 침지법을 이용할 필요가 있다. 하지만 UV 경화에 사용되는 올리고머나 모노머는 일반적으로 유용성이기 때문에 유기용제에 의한 환경오염 우려가 있는 등 자외선 조사경화의 장점을 희석시키는 결과를 초래할 수 있다. 따라서 최종제품의 기능성에 부합하는 조성을 가져야할 뿐 아니라 기존 패딩법을 적용하기 쉬워야 한다. 따라서 기존 열경화형 가공제나 수회석형 폴리에스터 또는 폴리우레탄 수지 등의 개질을 통해 섬유가공에 적합한 다양한 수분산형/수용성 올리고머와 수용성 광개시제의 개발과 광경화 조성물을 개발하는 것이 필요하다. 여타 산업 분야에서도 수분산성 광경화 조성을 개발하려는 연구가 활발하다.

4. UV를 이용한 섬유가공기술 연구동향

4.1. 배경

관련 연구는 방사성 동위원소의 평화적 응용하는 노력의 일환으로서 주로 감마선과 전자선 등 고에너지 조사에 의한 섬유 취화 연구에서 시작되었다 [17]. 취화에 대한 안정성은 폴리에스터가 가장 안정하였으며 아크릴, 양모, 나일론, 아세테이트와 셀룰로오스 순으로 감소하였다. 폴리스티렌이나 폴리에틸렌은 고에너지 조사에 대한 안정성이 매우 높

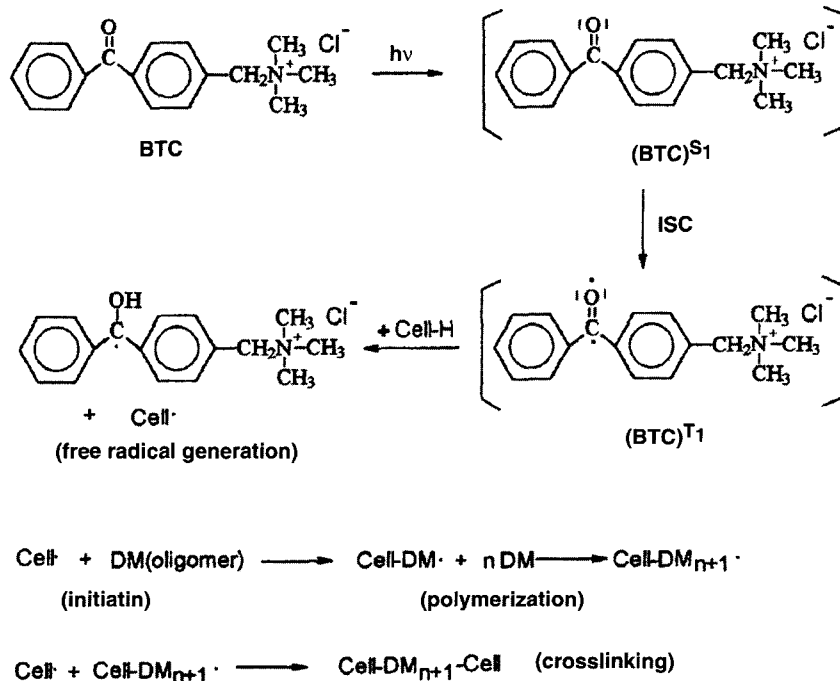
고 조사시 가교가 일어나는 장점을 갖지만, 다른 섬유의 경우 조사 자체로는 물성을 향상시키기 어려웠다. 이후 1980년대 초반까지 고에너지 조사와 자외선을 이용한 저에너지 조사에 의해 발생하는 라디칼로 섬유에 그래프트를 도입하려는 연구가 주로 이루어졌다. 주로 acrylonitrile, methylacrylate, allylacrylate, acrylic acid, glycidyl acrylate, methylol methacrylamide, styrene 등 다양한 단량체를 섬유에 그래프트하여 항미생물성, 방염성, 방추성, 염색성, 용융성 등 다양한 기능을 부여시키려고 하였다. Walsh 등은[18] 자외선을 포함한 조사기술을 이용하여 흡수성, 부직포 접합, 안료 프린팅, 크립프 안정화 코팅, 방염제 고착등에 적용가능성을 조사하였다. 광그래프팅에 의한 면 섬유 개질의 경우 주로 방추성과 방염성 부여에 집중되었고, 양모섬유 또한 조사기술에 의한 그래프트 연구가 수행되었다. 1980년 이전의 셀룰로오스, 양모 및 합성섬유에 대한 조사기술에 의한 그래프트 연구는 Hebeish

and Guthrie[19], Muller-Schlute[20], Arthur[21] 등에 의해 정리된 바 있다. 하지만 감마선은 전자선이나 UV에 비해 낮은 조사량과 방사능 때문에 섬유산업에 적용되는 것이 불가능하였으므로, 1980년대 이후의 연구는 주로 자외선(UV)과 전자선(EB)을 이용한 연구로 제한되었으며 특히 섬유 가공 분야에 관한 연구로 집중되었다. 섬유가공기술로서의 UV 경화기술은 전통적으로 사용되고 있는 유기용매나 물을 기반으로 한 가공기술에 비해 Table 3과 같은 다양한 장점을 지니고 있다. UV/EB 조사경화기술은 나무, 종이, 광섬유, 금속, 반도체 등 다양한 재료의 코팅, 접착제 분야에서 널리 사용되고 있지만, 섬유산업에 실제적인 적용은 상대적으로 빈약하다고 할 수 있다.

4.2. 섬유 가공 연구 동향

4.2.1. 셀룰로오스 섬유의 DP가공

최초로 UV 조사 기술을 상업적으로 이용하여 주



Scheme 2. Mechanism of photografting and photocrosslinking during UV curing[26].

목받았던 분야로서 UV 조사 자체만으로는 면섬유의 히드록시기는 반응을 하지 않지만, 질소기류하에서 N-methylolacrylamide(NMA)나 glycidyl methacrylate를 광중합시키고 중합된 단량체의 반응기를 산 촉매하에서 히드록시기를 반응시킴으로써 가교화하는 중합 가교 방식을 사용하면 구김방지성을 부여할 수 있다[22-24]. UV 파장과 흡수율, 산소 존재 등이 NMA의 광그라프트 효율에 영향을 미쳤으며 방추성의 향상을 위해서는 후속 열처리 과정이 필수적이었다. 국내 관련 연구로는 저농도 DMDHEU로 처리된 면직물에 실리콘 올리고머와 개시제를 광양이온 중합/가교에 의해 도입하여 방추도, 내세탁성, 내마모도, 태, 발수성 등을 조사한 연구[25]가 있다. 또한 관련 연구로는 수용성 광개시제와 polyethyleneglycol dimethacrylate 올리고머의 광중합 조성과 BTCA/SHP의 열경화 조성을 복합 사용하여 이중경화하므로써 광 중합/가교와 열에 의한 가교를 도입하여 DP 가공을 실현한 예가 있다 [26]. 사용된 광경화성 올리고머의 광경화 반응기구는 Scheme 2와 같다. 부인하면 벤조페논 광개시제가 자외선을 흡수하여, 일중항(singlet) 상태로의 전자여기가 일어난 후 효율적인 삼중항(triplet) 상태로의 계간전이(intersystem crossing)가 일어난다. 삼중항 상태의 벤조페논은 섬유로부터 수소를 떼어내는 수소치환반응을 통해 개시능이 없는 케틸(ketyl) 라디칼로 변하고, 섬유에는 반응성 표면 라디칼을 형성한다. 이 표면 라디칼은 단량체의 중합을 개시하여 그라프트사슬이 성장하며 케틸 라디칼 등과의 정지반응을 통해 중합 및 가교가 완료된다.

4.2.2. 방염가공

방염가공은 많은 양의 가공제가 섬유에 부여되므로 일반적인 비 섬유소재의 조사경화에 의한 코팅과 유사한 점이 많다. 따라서 이중결합을 함유한 방염제를 도입하기 위해 조사기술을 이용한 연구가 많이 진행되었다[27]. 예를 들어 광개시제, N-methylol acrylamide, Fyrol 76(vinyl phosphate

oligomer)의 혼합수용액을 면섬유에 부여한 뒤, 연속식으로 자외선 조사에 의해 경화한 경우이다[28, 29]. 원자외선의 영향과 비활성 기체에 의한 영향 등이 조사되었다. 또한 dimethyl(2-acryloxyethyl) phosphate, 우레탄 올리고머와 tripropyleneglycol diacrylate 혼합액과 phenyl(2-hydroxy-2-propyl)ketone 광개시제를 PET, 면, 나일론 섬유에 부여하고 이를 공기 중에서 조사경화한 연구가 있는데, 이 경우에는 질소 충전 후 전자빔에 의해 경화한 것 보다 UV를 사용한 계가 더 높은 고정화를 가진다고 보고하였다[30,31]. 또한 인을 함유하는 hyperbranched polyurethane acrylate와 광개시제 Irgacure 184의 혼합물은 자외선 경화에 의해 방염성이 우수한 코팅이 제조되며, 코팅 내 존재하는 질소와 인이 상승작용을 보인다고 보고하였다[32].

4.2.3. 염료의 UV고착과 염색성 개질

Ciba Geigy사에서는 UV 경화에 의한 건식 염색에 관한 특허를 발표하였는데, 그 내용은 불포화 이중결합을 함유하는 광반응성 염료와 함께 양이온성 단량체 등 자외선 경화형 첨가제 및 광개시제 조성을 사용하여 자외선 조사에 의한 염색을 실현함으로써, 환경친화적인 염색공정의 개발을 위해 매우 중요한 문제인 고착률을 현저히 향상시켰다고 보고하였다[33]. 또한 EB 조사에 의해 유사한 염료 고착도 보고된 바 있다[34]. 침염에 의한 염색이 흡진율이 낮고 염의 사용에 의한 환경오염 및 과도한 에너지 사용 등을 고려하면 광고착에 의한 섬유염색은 차세대 염색방법으로 고려할 만하다고 볼 수 있다[35].

PET를 비롯한 합성섬유는 연속식 자외선 조사에 의해 acrylic acid나 acrylamide 용액을 광그라프트하여 염색성을 개질할 수 있다[36-38]. 또한 양이온성 단량체를 면섬유에 광그라프트시키면 면섬유와 음이온성 염료와의 정전기적 반발력을 줄임으로써 중성염을 사용하지 않고 염색할 수 있는 장점을 가질뿐 아니라, 한가지 염료의 침염으로 톤의 차이를

이용한 고해상도의 무늬 발현도 가능하다[39]. 또한 양이온성 단량체로 광그라프트된 면섬유는 직접염료, 반응성 염료, 황화 염료에 대한 염색성 및 견뢰도를 향상시켜 무염 염색, 저온 염색 등 환경친화적 염색공정이 가능하게 한다고 보고하였다[40]. 한편 UV 처리에 의해 면섬유를 양이온화하면 음이온성 염료에 대한 염색성이 증가하므로, 이를 이용하여 광그라프트된 면/양모 혼방직물을 양모용 반응성 염료로 염색하여 일목으로 균염을 실현한 연구도 있다[41]. 또한 나일론 섬유를 자외선 레이저로 처리하면 분산 염료에 대한 염색성을 향상시킨다는 연구도 있다[42].

4.2.4. 양모섬유의 방축가공

양모섬유는 수분의 존재하에서 기계적인 교반에 의해 축융 수축(felting shrinkage) 현상을 보이므로 방축가공을 하지 않으면 물세탁이 불가능하다. 따라서 다양한 수 팽윤성 고분자 네트워크를 섬유표면에 도입하여 물세탁성을 부여할 수 있다. 양모섬유는 최외각 표면에 낮은 표면에너지를 지닌 epicuticle 층을 가지므로 고분자 네트워크를 형성하기 위해서는 표면처리 과정이 필수적이다. 기존의 양모의 방축가공에 가장 많이 사용되는 염소/Hercosett 수지 처리는 AOX를 유리하므로 새로운 공정의 개발이 요구되고 있다.

실리콘 주쇄에 epoxide나 acrylate를 말단에 가지는 올리고머 등과 광양이온/광라디칼 개시제의 혼합액을 K-bar 또는 전사 코팅법을 사용하여 양모직물을 코팅하고 연속적으로 자외선으로 경화하여 방축성을 부여하였다[43,44]. 이 연구는 적은 양으로 완벽한 방축성이 부여되기는 하였지만 코로나 처리나 염소처리 등 전처리된 양모직물을 사용해야하고, 태에 대한 영향도 무시하기 어렵다. 또한 관련 연구로 수용성 광개시제와 수희석형 다관능성 올리고머의 수용액을 패딩법에 의해 섬유에 부여하고 자외선 조사에 의해 경화함으로써 방축성을 부여한 연구도 있는데, 약 1.4% owf의 함유량에서도 50회

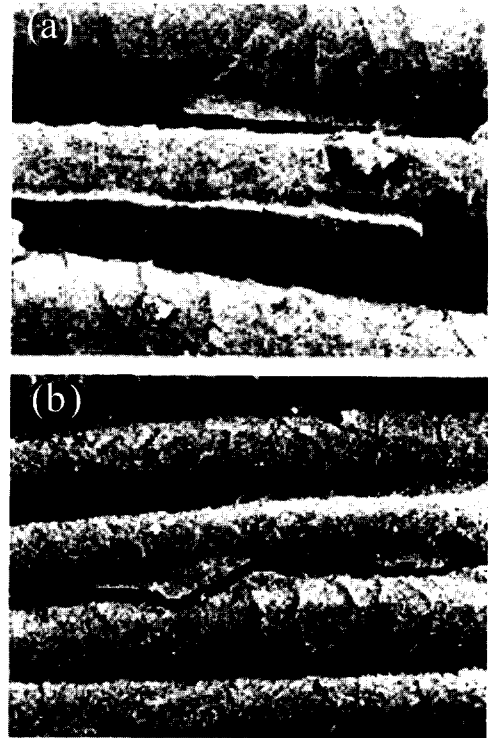


Figure 4. SEM micrographs of machine-washable wool fabrics prepared by UV curing of a water-reducible oligomer after 5×5A laundering cycles; (a) without corona pretreatment, (b) with corona pretreatment.

세탁 내구성이 실현되었고, Synthapret BAP 가공제와 비교하였을 때에도 대등한 성능을 유지하였다[45]. 코로나 전처리와 질소 충전은 가공효과를 높이는데 유익하였고, 이 가공은 견뢰도의 저하 없이 산성 염료에 염색성을 향상시키는 장점도 가졌다. 또한 수희석성 올리고머의 광경화를 통해 양모직물의 주름고정에 이용한 연구도 있는데, 이는 기존에 사용되고 있는 Lintrak process에 필적하는 세탁내구성을 가지고 있었다[46].

4.2.5. 자외선 경화형 날염용 바인더

자외선 경화형 잉크는 광중합가능한 경화성분을 함유하고 있으며 종이, 필름, 금속의 인쇄에 널리 사용되고 있다. 하지만 섬유제품의 경우 요구되는 견뢰도가 높으며 촉감에 대한 영향까지 부가되므

로 훨씬 더 정교한 기술이 요구된다고 할 수 있다. 직물날염에서 요구되는 유연화적인 성질(예 shear thinning)은 UV 경화의 경우 단량체로 조절되지만 그대로 적용할 경우 과도한 가교 증가로 태에 대한 악영향을 피할 수 없다. 그리고 날염에 사용되는 안료나 염료는 가시광선 뿐만 아니라 자외선 영역에서도 광을 흡수하므로 광경화에 필수적인 광개시제의 광흡수를 제한하기 때문에 적절한 광개시제와 색소의 조합이 필수적이다. 따라서 관련 연구는 주로 전자선을 사용하였는데 이는 색소의 광흡수에 의한 영향을 배제시킬 수 있기 때문이다[47]. 하지만 자외선 램프의 적절한 선택을 통한 UV 조사 과장영역의 조절, 광개시제와 색소의 적절한 선택에 의해 광경화성 날염도 가능하다[48-51]. Fouassier는 수용액 기반의 자외선 경화제를 롤러코팅이나 스크린 날염에 의해 섬유에 도입하고 기존 열처리법과 비교하였는데 거의 대등한 제반 견뢰도를 가지고 있었으며 이태리에서 상용화를 시도하고 있다고 보고하였다[52]. 최근에는 새로운 광개시제인 bisacyl phosphinoxide 등을 이용하여 안료를 포함한 광경화 성분을 경화하는 연구가 진행되고 있다 [53,54]. 또한 스크린 날염 및 잉크 젯 직물 날염용 자외선 경화제에 관한 연구도 진행되고 있는데 디지털 섬유 날염의 경우 인쇄 후 적절한 고착방법이 필요하며, 모든 섬유에서 우수한 견뢰도를 가지게 하는 한 가지 방법으로 광경화형 바인더의 이용도 고려할만하다.

4.2.6. 자외선 경화형 코팅

자외선 경화의 장점을 충분히 실현할 수 있는 분야로는 부직포 접합이나 실내장식용 플록(flock), 인조피혁의 후면 코팅, 통기성(breathable) 코팅 등이 있다. 부직포 접합은 분사 또는 전사 코팅법으로 접착제를 부여한 후 주로 전자선 경화하였고, 자외선 경화의 경우 실 고정화용 필름이나 통기성 섬유를 포함한 인조피혁의 유연한 코팅에 사용될 수 있다. 예를 들어 Darocure 1173을 광개시제로 사용하고

urethane diacrylate와 tripropyleneglycol diacrylate를 질소기류하에서 경화하여 접착강도를 조사한 연구가 있으며, 접착을 증가시키기 위해서는 silicone diacrylate나 isocyanate 등을 사용하거나 전처리가 필요하였다[55]. 통기성을 지닌 친수성 코팅에 대한 연구도 있는데 이 연구에서는 polyether-acrylate나 그 공중합체를 올리고머로 사용하고 N-vinylpyrrolidone을 희석제로 사용하여 knife-over-roll 법으로 섬유에 코팅한 뒤 자외선 경화하였다[48]. 또한 자외선 경화를 이용하여 보호용 의류에 사용되는 미세다공형(0.2 μm) 멤브레인을 제조한 "Sunbeam process"라는 공정도 개발된 바 있다[56]. 또한 천연가죽의 표면을 urethane triacrylate 올리고머와 N-vinyl pyrrolidone이나 ethyl hexyl acrylate 단량체의 조성으로 자외선을 코팅하여 제조된 가죽의 물성을 조사한 연구도 있다[57]. 최근에는 수계에서 사용가능한 urethane 주쇄의 acrylate 개발과 UV 경화에 관한 연구가 진행 중이다[58].

4.2.7. 합성섬유 친수화 가공

친수성 고분자의 광그래프트를 통해 합성섬유의 대전방지, 방오성 등 쾌적성을 향상시킨 연구가 있다. Warburton은 polyethyleneglycol, diisocyanate, hydroxyethyl acrylate로 만든 블록 공중합체로 처리한 후 질소 기류하에서 전자선 경화나 diethyloxycetophenone을 광개시제로 사용하여 자외선으로 경화하여 PET 직물에 방오성을 주었는데 전자선 경화가 더 효과적이었다[59]. 하지만 이는 광그래프트 반응이 적절히 수행되지 않았기 때문인 것으로 보인다. PET 섬유에 대한 자외선 조사 자체는 대전방지성에 큰 영향을 주지 않지만, 다양한 단량체와 NaClO_4 의 수용액을 이용하여 광그래프트하면 내구성 있는 대전방지성을 부여할 수 있다[60]. poly(ethyleneglycol) methacrylate의 경우가 우수하였고 특히 ethyleneoxide가 9개일 때 효과가 더욱 크다고 보고하였다[61]. 또한 폴리카보네이트 등 고분자 재료의 정전기를 줄이기 위해 광개시제 층을 형성한

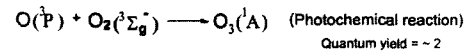
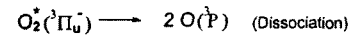
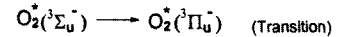
후 단량체와 접촉시켜 자외선에 의해 친수성 코팅을 도입한 특허도 있다[62].

4.2.8. 기타 가공

발수 가공은 친수화 가공과 마찬가지로 표면 변화를 요구하므로 낮은 표면에너지를 갖는 소량의 발수성 단량체를 균일하게 부여하는 것이 필요한데 수분산성이 낮으므로 기존 100% 경화 조성을 직접 적용하기는 어렵다. 하지만 불소계 단량체(perfluorooctyl-2-ethanol acrylate) 용액을 PET섬유에 부여한 뒤 열에 의해 그래프트를 한 연구는 이미 보고[63]되어 있으므로 자외선 조사에 의한 그래프트도 실현될 수 있다고 본다. 또한 면섬유에 silicone diepoxide와 sulfonium 개시제를 분사법에 의해 부여하고 광양이온 중합을 하여 발수성을 평가한 연구도 있다[25]. 또한 광그래프트를 이용하여 고분자 필름사이에 두께를 갖는 그래프트 층을 형성함으로써 라미네이트, barrier packaging film, 고분자 반응제, 고분자 고정 촉매 또는 흡착제에 응용할 수 있다[64,65].

4.2.9. 합성 섬유의 표면처리

합성 섬유가 자외선에 노출되면 그 표면은 광과, 광산화 또는 반응성 환경에서 광화학 반응을 일으키며 반응도는 반응물, 광강도, 광흡수계수에 의존한다[66]. 표면 광화학 반응은 고분자 사슬의 이동성, 유리전이온도, 흡광계수에 의존하며, 흡광계수가 알려져 있다면 Lambert-Beer 법칙에 의해 광투과 깊이를 알 수 있다. 예를 들어 PMMA의 경우는 215 nm에서 최대흡수파장을 가지며 250 nm 이상에서는 흡광하지 않으며, PS의 경우는 250 nm 이상에서도 벤젠기의 존재로 인해 약간의 자외선 흡수가 일어난다. 폴리이미드의 경우에는 300 nm에서도 상대적으로 강한 자외선 흡수가 일어나며 효율적인 광용삭이 일어난다. 섬유나 필름이 진공이나 불활성 환경 하에서도 1 W/cm²의 자외선으로 조사되면 광분해나 광가교반응이 일어난다. 광분해



Scheme 3. Mechanism of ozone generation under UV irradiation in air.

형 고분자인 PMMA는 광조사시 휘발성 분해물질과 더불어 저분자량의 분자를 발생시키며, 광가교형인 PS는 공기 중에서 광산화를 일으킨다.

자외선 조사처리는 크게 엑시머 UV 레이저와 자외선 램프에서 발생하는 다색광을 이용하는 방법으로 나눌 수 있다. 전자는 주로 KrF(248 nm), KrCl(222 nm), ArF(193 nm) 엑시머 레이저로 표면의 광용삭을 일으켜, 레이저유도 주기적 표면 구조(laser-induced periodic surface structure, LIPSS)를 형성하여 광파장 필터, 무반사코팅, 광도파관, 전처리 등에 이용한 연구[67,68]가 많다. 레이저 에너지가 임계치 이상에서는 흡수된 에너지에 의한 장력장(tension field) 발생과 대류에 의해 재료의 자기조립을 일으키므로 물결무늬 모양을 갖는 마이크로 크기의 주기적 요철이 생성되지만, 임계치 이하에서 발생하는 물결무늬는 반사광과 산란광의 반복된 주기적 간섭에 의해 발생한다고 알려져 있다. 레이저를 조사한 PET 섬유는 중량, 직경, 인장강도, 굽힘성, 광택, 적심성, 백도, 공기투과성 등이 개질되며 특히 염색성과 부착성에 대한 영향이 크다고 보고된 바 있다[69]. 하지만 레이저는 빔의 폭이 제한되어 광폭 형상의 균일 처리가 어려우므로 섬유가 상용으로서 이용되기 어렵다.

자외선 램프 조사에 의한 PET 표면처리는 타 표면처리와 마찬가지로 물에 의한 적심성(wetting) 등 친수성과 고에너지 표면에 대한 부착성 등을 향상시킬 수 있는데, 이는 표면산화를 통한 극성 표면

에너지 성분의 증가, 특히 산염기 상호작용중 전자 수용 성분의 증가에 기인한다고 알려져 있다[16,70]. 하지만 플라즈마, 코로나, 스퍼터링 등을 이용한 표면 처리에 비해 자외선 조사에 의한 섬유의 표면처리 연구는 상대적으로 부족하다고 할 수 있다. 자외선을 이용한 표면개질 연구는 원자외선 영역의 높은 조사에너지를 이용하여 표면처리하는 것으로 특히 불소계 고분자의 경우 활성산소나 우주 자외선에 의해 쉽게 취화하지만, 기타 고분자는 활성산소에 더 민감한 것으로 알려져 있다. 활성산소종에는 O_3 , $O_2(^1\Delta)$, $O(^1D)$, $O(^3P)$ 등이 있다[71]. 한편 다파장 자외선 램프를 이용하는 UV/O₃ 조사법은 PE, PEEK, PVF 등 기질의 표면을 자외선 조사와 동시에 오존으로 처리하여 산화반응에 의해 표면을 개질하는 것으로, PP와 PET의 경우에도 오존 단독처리보다는 오존과 자외선의 병용처리가 더 효과적이라는 것이 알려져 있다. 질소 플라즈마로 전처리된 PE와 PS를 코로나 방전처리하면 NO₂를 형성하지만, 오존으로 처리한 경우 산화된 표면을 형성하고 NO₂는 형성하지 않는다[72].

전자재료 분야에 표면처리를 응용한 예를 들면 다음과 같다. 금속과 고분자의 계면은 장식용 표면층, 확산방지, 전자파 차폐 등의 분야뿐 아니라, 미세전자공학(microelectronics)과 미세시스템(microsystem) 등에 이르기까지 다양한 응용성을 갖는다. 일반적으로 전자재료가 적절히 전처리되지 않는 한 재료간의 계면은 적절한 부착성을 갖지 못한다. 예를 들어 센서 모듈의 경우 다양한 재료가 집적되어야만 하기 때문에 열처리를 제한하며 플라즈마, 습식화학처리, 거칠기 변화와 같은 일반적인 표면 처리방법의 적용을 불가능하게 한다. 또한 이러한 표면처리는 면적 선택적인 미세회로의 제작이 쉽지 않다. 자외선에 의한 표면처리는 섬유표면을 선택적으로 처리하여 일정한 패턴을 구현할 수 있다는 장점을 갖는다. 예를 들어 5 eV의 KrF 엑시머 레이저는 광분해와 함께 열분해를 수반하므로 고분자의 광학적 성질(흡광계수, 용삭 임계 조사량)과 조사조건(발광

출력, 펄스 수, 펄스반복속도)에 따라 깊이 10 μm 이하의 용삭반응을 일으켜 화학조성과 표면형태를 변화시킴으로써 금속의 부착성을 향상시킬 수 있다. 248 nm 레이저(3 Hz 25 ns 펄스 50회 조사)에 대한 흡광계수의 크기는 폴리카보네이트, 폴리이미드, PET, ABS, SAN, PBT, PS, PA, PE, PP 순인 것으로 보고되었다[73,74].

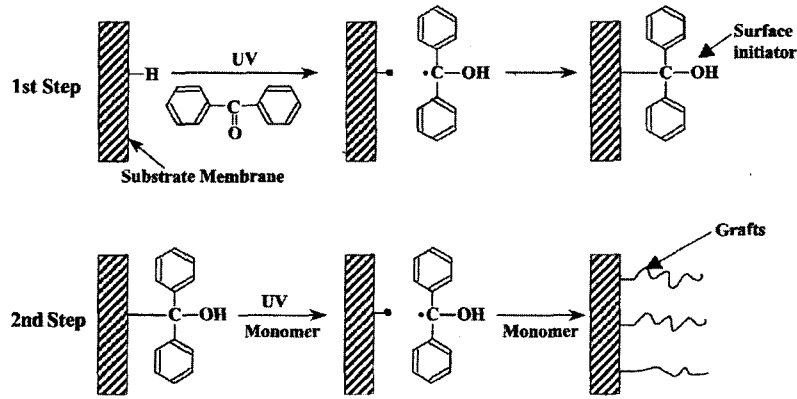
4.2.10. 천연섬유의 표면처리

천연섬유는 소수성 표면을 갖는 합성섬유에 비해 자외선에 의한 표면개질의 필요성이 적다고 볼 수 있지만, 양모섬유의 경우 최외곽 표면(epicuticle)은 18-methyl eicosanoic acid 등 소수성 물질로 덮혀져 있어 효과적인 날염, 유연제, 수지처리를 위해서는 표면처리가 요구된다. 하지만 NaOCl 수용액에 의한 습식 Kroy 염소화 처리는 AOX를 배출하므로 새로운 다양한 물리화학적 표면처리가 사용되어야 한다. UV/오존 산화처리는 시스틴 잔기의 가교결합(-S-S-)을 파괴하고 cysteic acid를 형성하는 주 반응외에 일부 카르복시산도 형성하는 것으로 알려져 있다[75,76]. 따라서 UV/오존 처리는 레이저, 코로나, 플라즈마 표면처리와 같이 효과적인 표면처리법으로서 양모섬유의 물에 대한 습윤성을 향상시키고 효과적인 염색, 날염 및 방축가공 전처리로 적용될 수 있다[77,78]. 또한 감마선 조사와는 달리 UV/오존 처리는 강도 저하(25 J/cm²의 UV-C 조사시 5% 이하의 강도감소)가 적고, epicuticle membrane의 제거가 용이하다[79,80]. UV/오존 처리는 AOX를 발생시키지 않는 친환경적인 날염 전처리법으로 활용될 수 있으며, 처리에 따른 섬유의 황변은 표백 과정에서 쉽게 제거된다 [81].

5. 관련된 기술의 동향

5.1. 자외선 조사 경화와 광그라프트(photografting)

섬유가공에 자외선 조사기술을 적용함에 있어 혼



Scheme 4. Photo-induced living graft copolymerization using benzophenone[96].

동되기 쉬운 개념으로 조사경화와 광그라프트가 있다. 이는 섬유기질과 반응물 사이의 화학적 결합의 유무에 따라 구분되며, 전자는 주로 액체인 광경화 성분이 고체의 가교 중합체 네트워크로 순간적으로 전환되는 상전이에 주안점을 두는데 반해, 후자는 광경화 성분이 섬유와 공유결합을 형성하는가에 관심을 가지며 일반적으로 반응시간에 대한 관심이 크지 않다. 하지만 두 개념은 같은 현상에 대한 다른 표현으로 고려될 수 있다. 왜냐하면 광개시제를 포함한 유사한 광경화 성분이 자외선 조사에 의해 같은 중합기구를 따르기 때문이다. 일반적으로 그라프트가 기질과의 공유결합을 형성하고 경화는 이차결합에 의해 결합되어 있다고 할 수 있지만, 섬유와 중합체 간의 공유결합이 존재할 가능성이 없는 것은 아니다[82,83]. 왜냐하면 이는 조사조건에서 섬유에 중합개시할 수 있는 활성좌석을 형성할 수 있는냐에 달려 있기 때문이다. 따라서 수소치환형 광개시제가 사용되는 경우에는 두 개념의 구분이 모호해지며, 광붕괴형 광개시제를 사용하는 경우에도 사슬이동의 가능성을 무시할 수 없기 때문에 그라프트가 될 수 있다. 일반적으로 조사경화 조건에서도 광그라프트가 동시에 발생할 수 있으며 이는 생성된 고분자의 접착성을 높이는데 기여한다. 최근에는 광개시제를 사용하지 않고 전자 공여체와 전자수용체의 전하이동 중합을 이용한 광그라프트

에 관한 연구[84], thiol-methacrylate계를 이용한 광가교[85], 이산화탄소 충전에 의한 산소의 라디칼 중합 금지반응 해소[86], KrCl UV 램프를 이용한 직접 개시반응[87] 등도 연구되고 있다.

5.2. 섬유고분자의 광그라프트

광그라프트는 다른 표면개질법에 비해서 표면에 다양한 기능성을 가진 그라프트 사슬을 높은 밀도로 용이하게 선택적으로 도입할 수 있고, 공유결합을 형성함으로써 탈리를 방지하고 도입된 사슬의 장기 안정성을 보장할 수 있다는 장점을 갖는다[88-91]. 그라프팅 작용기구(mechanism)는 크게 고분자 표면에서 중합이 시작되는 방법(grafting-from)과 중합된 고분자가 표면에 부착되는 방식(grafting-to)으로 대별되며 산업적 응용성에 있어 전자가 유리하다고 볼 수 있다. 또한 중합 개시 방식에 따라 열, 플라즈마, 코로나, 오존, 가시광선, 자외선, 전자빔, 이온빔, 감마선, X선 등 다양한 그라프트 방법이 기존에 알려져 있지만, 감마선과 X선과 같은 고에너지 조사의 경우 고분자 내부의 변화를 수반하므로 표면개질법이라고 보기 어렵다[92]. 그라프트에 의한 표면개질법이 이미 수십년 동안 학계에서 연구되어져 왔음에도 불구하고 산업적으로 활발히 이용되지 않는 것은, 비연속식 소량 생산, 낮은 그라프팅 속도, 유기 용매 사용 등 그라프트 조건이 생산

성에 부합되지 않은 면이 크다고 볼 수 있다. 예를 들어 플라즈마 중합에 의한 그래프트의 경우, 증기상의 단량체를 플라즈마 상태에서 중합하거나 전극리를 통해 생성된 고분자 라디칼 등에 용액상의 단량체를 중합시키므로, 진공을 요하고 대량의 기질을 연속적으로 처리하기 곤란하다. 또한 열에 의한 중합개시법의 경우에도 탈기(degassing) 과정을 요하고 그래프트 시간이 지나치게 길며 생산 규모를 향상시키기 어려우므로 표면개질 효과는 있지만 실제적인 생산에서는 거의 사용되지 않는 것으로 보인다.

광그래프트 처리는 사용된 단량체에 따라 적심성과 표면에너지를 증감시킬 수 있고 발수, 윤활, 금속화, 미세전자재료 포장, 단백질 고정, 전자파 차단, 온도 감응 소재의 제조로 적용이 가능할뿐 아니라 다양한 극성기를 가진 표면을 제조할 수 있으므로 도입된 극성기의 후속 반응 공정을 통해 새로운 기능을 부여할 수 있다[91]. 자외선조사를 이용한 광그래프트는 연속식이 가능한 그래프트법으로서 조사시간이 짧고, 불활성 조건이 절대적이지 않으며, 장비 구입 비용도 저렴하다. 자외선/오존을 이용한 광그래프트는 대부분 근자외선 영역을 이용하는 연구로서, 벤조페논과 같은 광개시제나 광증감제와 더불어 자외선을 조사하여 고분자 표면에서 그래프트 중합을 일으키는 것이다. 근자외선을 이용한 이전 연구는 PE, PS, PP, PET 등에 단량체와 광개시제를 조사함으로써 기질의 수소치환 반응에 의해 발생한 라디칼로 그래프트를 도입하였고, 도입된 그래프트의 반응성/극성을 이용하여 자외선 흡수제, 항체 등을 도입하여 기능성을 주거나 금속과의 접착성 향상, 광 라미네이션 등에 응용하였다[93]. 예로는 자외선과 오존으로 처리된 전자 패키징 재료의 솔더 리지스트 표면을 그래프트하여 개질한 연구와, 오존 처리에 의해 발생한 라디칼을 이용하여 셀룰로오스 섬유에 아크릴산과 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 그래프트하여 pH 감수성 하이드로겔을 제조한 연구 등을 들 수 있다

[94,95]. 또한 기질과 광개시제만으로 자외선 조사한 뒤 그래프트한 리빙그래프트 중합도 보고되었는데, 이 방법은 호모폴리머와 가교 또는 분지형 고분자 생성을 감소시켜 그래프트 효율을 향상시키고 그래프트 밀도를 조절할 수 있는 장점을 갖는다[96].

그래프트 효율은 광개시제의 수소치환반응에 크게 의존하는데, 이는 단량체와 기질의 경쟁적인 수소치환 반응에 따라 호모중합과 그래프트 공중합이 경합하기 때문이다. 따라서 성공적인 그래프트를 수행하기 위해서는 사용되는 단량체 또는 올리고머와 기질 고분자에 존재하는 C-H 결합의 결합에너지를 고려하는 것이 중요하다[89]. 에틸렌(ethylenic) 수소, 메틸(methyl)의 일차수소, 메틸렌(methylene)의 이차수소, 메틴(methine)의 삼차수소, 알릴(allyl) 수소와 탄소간의 결합에너지는 각각 약 106, 100, 96, 93, 86 kcal/mol이다. 예를 들어 단량체로 아크릴산을 사용하는 경우 C-H의 결합에너지가 커 단량체로의 수소치환반응이 어려우므로 기질의 그래프트 공중합이 일어나기 쉽지만, 일차수소, 이차수소, 삼차수소, 알릴 수소를 포함하는 단량체의 경우에는 호모 중합체 형성 가능성이 높아지게 된다. 따라서 사용되는 단량체 또는 올리고머를 선택함에 있어서 탄소와 수소간의 결합에너지를 고려하여 결정하는 것이 중요하다.

또한 광개시제의 종류를 결정함에 있어서도 사용되는 단량체 또는 올리고머의 탄소-수소간 결합에너지에 대비한 여기상태와 바닥상태간의 에너지 차를 고려해야 한다. 그리고 두 여기상태간의 에너지 방출을 통한 수소치환반응에 대한 기여와 원자외선 에너지에 의한 기여도 중요한 변수라고 볼 수 있다. 그리고 그래프트 효율의 향상을 위해서는 광경화능을 갖는 다관능성 물질의 사용도 중요하다고 할 수 있는데, 이는 선형과 분지형 그래프트뿐 아니라 가교된 그래프트 사슬의 네트워크를 형성하는데 기여하고 가교 형성은 기계적 강도, 형태안정성, 내용제성, 내후성, 방전에 대한 저항성 등을 향상시키는

것으로 알려져 있기 때문이다[97].

6. 결론 및 제언

UV 경화 기술을 섬유가공기술로 개발함에 있어 다음과 같이 크게 네 부분의 기술이 중요하다.

- (1) UV/오존에 의한 섬유고분자의 표면개질 및 패턴 부여기술
 - 표면처리에 의한 섬유 염색성 조절기술 개발
 - 표면에너지, 대전방지성 등 물성 발현기술
 - 선택적 조사에 의한 패턴 부여기술 개발
- (2) 섬유가공용 무 용제 코팅/그래프트 기술
 - 열경화 코팅 대체용 광코팅 기술 개발
 - 패턴 부여 광코팅 기술 개발
- (3) 섬유가공용 UV 가공제 및 조성물 개발
 - 수분산성 올리고머와 광개시제 등 조성물 개발
- (4) 섬유가공용 UV 경화기 개발
 - 섬유용 UV 경화기 설계, 제조기술 개발 및 기존 장비와의 호환성

환경친화성, 높은 에너지 절감성, 높은 생산성, 장비의 소형화 등의 장점을 가져 타 산업에서 활발히 사용되고 있는 UV 경화기술은 섬유산업에 적용하면 UV 경화 자체의 잇점을 잘 활용할 수 있음과 동시에 고부가가치화를 실현할 수 있는 고기능성 산업용 및 의류용 섬유제품을 개발할 수 있는 신공정이 될 수 있다고 생각된다. 세계적으로도 섬유산업에 꾸준히 도입되고 있는 UV 조사기술을 이용한 염색가공기술은, 새로운 첨단 염색가공 섬유소재를 개발할 수 있는 기반 기술로서의 가치가 크다고 하겠다.

참고문헌

1. S. P. Pappas(Ed.), "UV Curing: Science and Technology", Technology Marketing Corporation, Stanford, 1985.
2. P. K. T. Oldring(Ed.), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Vol. I-IV, SITA Technology, London, 1991.
3. J. P. Fouassier and J. F. Rabek(Eds.), "Radiation Curing in

- Polymer Science and Technology", Vol. I-IV, Elsevier Science Publisher, London, 1993.
4. C. Roffey, "Photogeneration of Reactive Species for UV Curing", John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
5. D. C. Neckers and W. Jager, "Photoinitiation for Polymerization: UV & EB at the Millenium", SITA Technology, London, 1991.
6. K. Lawson, "The Status of UV/EB Curable Products in North America", RadTech Asia'99 Conf. Proc., Kuala Lumpur, pp.1-14, 1999.
7. J. Jang, "The Application of UV Radiation Curable Finishes to Textiles", Ph.D Thesis, UMIST, 1998.
8. C. Brandl, "Radiation Curing for the Automotive Market", RadTech' 95 Europe Conf. Proc., Maastricht, pp.601-613, 1995.
9. E. Donhowe, "UV Coating in Aluminum Can Manufacturing", RadTech' 94 North America Conf. Proc., Orlando, pp.10-20, 1994.
10. M. Ueda *et al.*, "Physico-chemical Modifications of Fibres and Their Effect on Coloration and Finishing", *Rev. Prog. Color.*, **26**, pp.9-19(1996).
11. K. R. Millington, "The Use of Ultraviolet Radiation in an Adsorbable Organohalogen-free Print Preparation for Wool and in Wool Dyeing: The Siroflash Process", *J. Soc. Dyers Color.*, **114**, pp.286-292(1998).
12. D. Praschak *et al.*, "Photochemical Modification of Polyester Surfaces by Irradiation with Excimer UV-lamps", *Melliand Textilberichte*, **78**, pp.531-532(1997).
13. A. Tauber, "UV and EB Crosslinked Polyacrylate Nanocomposites", RadTech 2002 North America Conf. Proc, Indianapolis, pp.300-309, 2002.
14. C. M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", Chap. 1, Hanser Publishers, NY, 1993.
15. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surface: from Physics to Technology", Chap. 6, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
16. J. H. Jang, S. I. Eom, and Y. H. Kim, "Continuous Surface Modification of PET Film via UV Irradiation: Effect of Spectral Irradiance", *J. Korean Fiber Soc.*, **39**(1), pp.100-107(2002).
17. A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, London, 1960.
18. W. K. Walsh and W. Oraby in "Chemical Processing of Fibers and Fabrics: Functional Finishes Part B"(M. Lewin and S. B. Sello Eds.), Chapter 6, Marcel Dekker Inc., 1984.
19. A. Hebeish and J. Y. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Chapter 3, Springer-

- Verlag, 1981.
20. D. Müller-Schulte, "Gamma-radiation Induced Grafting onto Wool: Fundamental Studies and Practical Application", Proc. 6th Int. Wool Text. Conf., Pretoria, Vol. 2, pp.443-462, 1980.
 21. J. C. Arthur in "Developments in Polymer Photochemistry-2" (N. S. Allen Ed.), Chapter 2, 1981.
 22. J. C. Arthur in "Developments in Polymer Photochemistry-1" (N. S. Allen Ed.), Chapter 3, 1980.
 23. R. M. Reinhardt and J. C. Arthur Jr., "Wrinkle-resistant Cotton by Photo-initiated Reaction with N-methylol Acrylamide Followed by Crosslinking Reactions", *Text. Res. J.*, **50**, pp.261-267(1980).
 24. R. M. Reinhardt, J. C. Arthur Jr., and L. I. Muller, "Wrinkle-resistant Cotton by Photo-initiated Reaction with Glycidyl Methacrylate Followed by Crosslinking Reactions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, pp.933-945(1980).
 25. J. Jang and C. M. Carr, "UV Curing of Polysiloxane Oligomer in Order to Impart Crease Resistance to Cotton", *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, pp.176-185(1999).
 26. J. Jang, K. C. Yoon, and S. W. Ko, "Durable Press Finish of Cotton via Dual Curing Using UV Light and Heat", *Fibers and Polymers*, **2**(4), pp.184-189(2001).
 27. R. Liepins, V. Stannet, and W. K. Walsh, "Radiation Processing for Flammability Resistance", *Prog. Polym. Sci.*, **6**, pp.1-29(1978).
 28. J. A. Harris, E. J. Keating, and W. R. Goynes, "Flame-resistant Cotton Textiles by a Continuous Photocuring Process", *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, pp.2295-2303(1980).
 29. W. K. Walsh, B. S. Gupta, and S. L. Green, "Solventless Fabric Coating by Radiation Curing Part V: Flame Retardant Binders", *J. Coated Fabrics*, **11**, pp.255-281(1981).
 30. C. N. Smit, W. E. Hennink, B. de Rüter, A. H. Luiken, M. P. W. Marsman, and J. Bouwma, "Radiation Cured Halogen Free Flame Retardant Coating", RadTech'90 North America Conf. Proc., Vol. 2, Chicago, pp.1-29, 1990.
 31. A. H. Luiken, "Radiation-cured Coatings for Textiles: Breathable and Flame-retardant Coatings", *Melliand Textilberichte*, **73**, pp.75-79(1992).
 32. S. Zhu and W. Shi, "Flame Retardant Mechanism of Hyperbranched Polyurethane Acrylate Used for UV Curable Flame Retardant Coating", *Polym. Degradation Stability*, **75**, pp.543-547(2002).
 33. K. Fritzsche, "Process for Fixing Dyes with UV Light", *USP*, 5,409,504(1995).
 34. K. Fritzsche, "Process for the Fixation of Dyes Containing at Least One Copolymerisable Double Bond by Means of Ionising Radiation", *USP*, 5,575,820(1996).
 35. D. M. Lewis, "Coloration in the Next Century", *Rev. Prog. Coloration*, **29**, pp.23-28(1999).
 36. Z. P. Yao and B. Ranby, "Surface Modification by Continuous Graft Copolymerization(III)- Photoinitiated Graft Copolymerization onto Poly(ethyleneterephthalate) Fiber Surface", *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, pp.1459-1467(1990).
 37. Z. Feng and B. Ranby, "Photoinitiated Surface Grafting of Synthetic Fibers(III)- Photoinitiated Surface Grafting of Poly(ethyleneterephthalate) Fibers", *Angew. Makromol. Chem.*, **196**, pp.113-125(1992).
 38. Z. Feng, M. Icherenska, and B. Ranby, "Photoinitiated Surface Grafting of Synthetic Fibers(IV)- Applications of Textile Dyes onto Surface-photografted Synthetic Fibers", *Angew. Makromol. Chem.*, **199**, pp.33-44(1992).
 39. H. Shin, M. Ueda, and S. M. Burkinshaw, "New Methods of Obtaining Patterned Dyeings on Cellulosic Fibres with Anionic Dyes: Photo-modification Using a Methacryloyl Quaternary Ammonium Compound", *Dyes Pigm.*, **41**, pp.11-17(1999).
 40. J. Jang, S. W. Ko, and C. M. Carr, "Investigation of the Improved Dyeability of Cationised Cotton via Photografting with UV Active Cationic Monomers", *Coloration Tech.*, **117**, pp.139-146(2001).
 41. 장진호, C. M. Carr, "조사경화법에 의해 양이온화된 양모면(55/45) 혼방직물의 반응성 염료에 의한 일속 균염 염색", *한국섬유공학회지*, **36**, pp.82-89(1999).
 42. J. Yip, K. Chan, K. M. Sin, and K. S. Lau, "Study of Physico-chemical Surface Treatments on Dyeing Properties of Polyamides", *Coloration Tech.*, **118**, pp.31-34(2002).
 43. K. J. Dodd, C. M. Carr, and K. Byrne, "An Investigation into the Application of a UV-curable Silicone for the Shrinkproofing of Wool Fabric", *J. Text. Inst.*, **84**, pp.619-630(1993).
 44. K. J. Dodd, C. M. Carr, and K. Byrne, "Ultraviolet Radiation Curing Treatments for Shrink-resistant Wool Fabric", *Text. Res. J.*, **68**, pp.10-16(1998).
 45. J. Jang and C. M. Carr, "The Application of UV-curable Polymers to Wool Fabric to Impart Machine Washability", *J. Text. Inst.*, **90**(1), pp.412-418(1999).
 46. J. Jang, W. R. Kennon, and C. M. Carr, "Introduction of Machine Washable Creases in Wool by the Application of UV Curable Finishes", *J. Text. Inst.*, **90**(1), pp.616-620(1999).
 47. P. M. Fletcher and S. V. Nablo, "Textile Applications for EB/UV Curing", *J. Coated Fabrics*, **21**, pp.102-111(1991).

48. A. H. Luiken, M. P. W. Marsman, and R. B. M. Holweg, "Radiation Curable Coatings and Pigment Binders for Textile Substrates", *J. Coated Fabrics*, **21**, pp.268-280(1992).
49. S. Peeters, J. M. Loutz, and L. Lindekens, "Waterborne UV Curable Materials for Textile Printing", RadTech Asia'93 Conf. Proc., Tokyo, pp.272-277, 1993.
50. J. C. Brosse, E. Wattiez, and D. Wattiez, "Aqueous, Pigmented UV and EB Curable Printing Inks for Textile Applications", RadTech'95 Europe Conf. Proc., Maastricht, pp.271-279, 1995.
51. E. Krijnen, M. Marsman, and R. Holweg, "UV-curing Coatings for Textiles", RadTech'95 Europe Conf. Proc., Maastricht, pp.263-269, 1995.
52. J. P. Fouassier, "New Developments in Photoinitiators and Photosensitisers for Conventional and Laser Curing of Multifunctional Organic Materials", *Surf. Coat. Int.*, **77**, pp.252-258(1994).
53. C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, and T. Viet, "Performance Analysis of Acylphosphine Oxides in Photoinitiated Polymerization", *Polymer*, **42**, pp.7551-7560(2001).
54. R. Jahn and T. Jung, "Relationship between Pigment Properties and UV-curing Efficiency", *Prog. Organic Coatings*, **43**, pp.50-55(2001).
55. A. Luiken, "Radiation Curable Coatings for Textile Substrates", RadTech'89 Europe Conf. Proc., Florence, pp.207-217, 1989.
56. E. C. Gregor, G. B. Tanny, E. Shchori, and Y. Kenigsberg, "Sunbeam Process Microporous Membrane; a High Performance Barrier for Protective Clothing", *J. Coated Fabrics*, **18**, pp.26-37(1988).
57. M. K. Uddin, M. A. Khan, and K. M. I. Ali, "Improvement of Leather Surface by UV Curing", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **34**(3), pp.447-459(1995).
58. F. Masson, C. Decker, T. Jaworek, and R. Schwalm, "UV-radiation Curing of Waterbased Urethane-acrylate Coatings", *Prog. Organic Coatings*, **39**, pp.115-126(2000).
59. C. E. Warburton Jr., "Radiation Curable, Micelle Forming, Block Copolymer as Soil Release Finishes for Polyester Fabrics", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, pp.207-215(1991).
60. Y. Uyama and Y. Ikada, "Electrostatic Properties of UV-irradiated and Surface-grafted Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, pp.619-629(1990).
61. E. Uchida, Y. Uyama, and Y. Ikada, "Antistatic Properties of Surface-modified Polyester Fabrics", *Text. Res. J.*, **61**, pp.483-488(1991).
62. M. Okuno, E. Harada, and Y. Higuchi, "Surface Grafting Treatment by Irradiation with Active Energy Ray", *JP*, **245**,763(1998).
63. M. Louati, A. Elachari, A. Ghennaim, and C. Caze, "Graft Copolymerization of Polyester Fibers with a Fluorine-containing Monomer", *Text. Res. J.*, **69**, pp.381-387(1999).
64. W. Yang and B. Ranby, "Bulk Surface Photografting Process and Its Application(I)- Reactions and Kinetics", *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, pp.533-543(1996).
65. W. Yang and B. Ranby, "Bulk Surface Photografting Process and Its Application(III)- Photolamination of Polymer Films", *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, pp.1723-1732(1997).
66. C. M. Chan, T. M. Ko, and H. Hiraoka, "Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons", *Surf. Sci. Rep.*, **24**, pp.1-54(1996).
67. W. Wong, K. Chan, K. K. W. Yeung, Y. M. Tsang, and K. S. Lau, "Surface Structuring of Poly(ethylene Terephthalate) Fibers with a UV Excimer Laser and Low Temperature Plasma", *J. Mater. Process. Technol.*, **103**, pp. 225-229(2000).
68. E. W. Kreutz, H. Frerichs, J. Stricker, and D. A. Wesner, "Processing of Polymer Surfaces by Laser Radiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B105**, pp.245-249(1995).
69. C. Wong, "Surface Modification of PET by Laser Irradiation", Ph.D Thesis, Hong Kong Polytechnic University, 2002.
70. J. S. Bae and I. H. Kim, "Modification of Dyeing Property of Polyester Fabrics by UV Irradiation", *J. Korean Soc. Dyers & Finshers*, **13**(4), pp.256-263(2001).
71. A. C. Fozza, J. E. Klemberg-Sapieha, and A. M. R. Werthermer, "Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers", *Plasmas Polym.*, **4**, pp.183-206(1999).
72. R. Foerch, N. S. McIntyre, and D. H. Hunter, "Modification of Polymer Surface by Two-step Plasma Sensitized Reactions", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, pp.803-809(1990).
73. H. Horn *et al.*, "Excimer Laser Pretreatment and Metallization of Polymers", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B151**, pp.279-284(1999).
74. H. Frerichs, MSc Thesis in Physics, RWTH, Aachen, Germany, 1996.
75. R. H. Bradley and I. Mathieson, "Chemical Interactions of Ultraviolet Light with Wool Fiber Surface", *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, pp.338-343(1997).
76. J. H. Xin, R. Zhu, J. Hua, and J. Shen, "Surface Modification and Low Temperature Dyeing Properties of Wool Treated by UV Radiation", *Coloration Tech.* **118**, pp.169-173(2002).
77. J. Shao, C. J. Hawkyard, and C. M. Carr, "Investigation

- into the Effect of UV/ozone Treatments on the Dyeability and Printability of Wool", *J. Soc. Dyers Color.*, **113**, pp.126-130(1997).
78. K. R. Millington, "The Use of Ultraviolet Radiation in an Adsorbable Organohalogen-free Print Preparation for Wool and in Wool Dyeing: the Siroflash Process", *J. Soc. Dyers Color.*, **114**, pp.286-292(1998).
79. K. R. Millington, "Comparison of the Effects of Gamma and Ultraviolet Radiation on Wool Keratin", *J. Soc. Dyers Color.*, **116**, pp.266-272(2000).
80. J. Shao, C. M. Carr, C. P. Rowlands, and J. Walton, "XPS, SIMS, and ESR Studies of UV/ozone-irradiated Silk and Wool", *J. Text. Inst.*, **90**(1), pp.459-468(1999).
81. J. Shao, J. Liu, and C. M. Carr, "Investigation into the Synergistic Effect between UV/ozone Exposure and Peroxide Pad-batch Bleaching on the Printability of Wool", *Coloration Techn.*, **117**, pp.270-275(2001).
82. P. A. Dworjanyan and J. L. Garnett in "Radiation Curing in Polymer Science and Technology" (J. P. Fouassier and J. F. Rabek Eds.), Vol. II, Chapter 6, Elsevier Science Publisher Ltd., London, 1993.
83. J. L. Garnett, L. Ng, and V. Viengkhou, "Grafting of Methyl Methacrylate to Cellulose and Propylene with UV and Ionising Radiation in the Presence of Additives Including CT Complexes", *Radiation Phys. Chem.*, **56**, pp.387-403(1999).
84. G. R. Dennis, J. L. Garnett, and E. Zilic, "Cure Grafting-a Complementary Technique to Preirradiation and Simultaneous Processes", *Radiation Phys. Chem.*, **67**, pp.391-395(2003).
85. L. Lecamp, F. Houllier, B. Youssef, and C. Bunel, "Photoinitiated Crosslinking of a Thiol-methacrylate System", *Polymer*, **42**, pp.2727-2736(2001).
86. K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, "Overcoming Oxygen Inhibition in UV Curing of Acrylate Coatings by Carbon Dioxide Inerting, Part I", *Prog. Organic Coatings*, in Press.
87. T. Scherzer, W. Knolle, S. Naumov, and R. Mehnert, "Direct Initiation of the Photopolymerization of Acrylates by Short-wavelength Excimer UV Radiation", *Nuclear Instruments Methods Phys. Res.*, **B208**, pp.271-276(2003).
88. Y. Uyama, K. Kato, and Y. Ikada, "Surface Modification of Polymers by Grafting", *Adv. Polym. Sci.*, **137**, pp.1-39(1998).
89. B. Ranby, "Photochemical Modification of Polymers - Photocrosslinking, Surface Photografting, and Lamination", *Polym. Eng. Sci.*, **38**, pp.1229-1243(1998).
90. B. Zhao and W. J. Brittain, "Polymer Brushes: Surface-immobilized Macromolecules", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, pp.677-710(2000).
91. K. Kato, E. Uchida, E. Kang, Y. Uyama, and Y. Ikada, "Polymer Surface with Graft Chains", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, pp.209-259(2003).
92. R. L. Clough, "High-energy Radiation and Polymers: a Review of Commercial Processes and Emerging Applications", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B185**, pp.8-33(2001).
93. W. T. Yang *et al.*, "Photoinitiation Performance of Some Ketones in the LDPE-acrylic Acid Surface Photografting System", *Eur. Polym. J.*, **35**, pp.1557-1568(1999).
94. C. Q. Cui and T. B. Lim, "Enhanced Adhesion between Mold Compound and Substrate in BGA Packaging", *Proc. Electron. Compon. Technol. Conf.*, pp.544-549, 1997.
95. J. Q. Karlsson, A. Henriksson, J. Michalek, and P. Gatenholm, "Control of Cellulose-supported Hydrogel Microstructures by Three-dimensional Graft Polymerization of Glycol Methacrylates", *Polymer*, **41**, pp.1551-1559(2000).
96. H. Ma *et al.*, "A Novel Sequential Photoinduced Living Graft Polymerization", *Macromolecules*, **33**, pp.331-335(2000).
97. K. Dusek and M. Duskova-Smrckova, "Network Structure Formation during Crosslinking of Organic Coating Systems", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, pp.1215-1260(2000).

약 력



장 진 호

1992. 서울대학교 섬유공학과(학사)
 1994. 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)
 1998. University of Manchester Institute of Science and Technology(박사)
 1998.10-2002.2 서울대학교, 기술표준원 (Post-Doc)
 2002-현재. 금오공과대학교 신소재시스템 공학부 섬유패션공학전공 교수
 (730-701) 경북 구미시 신평동 188
 전화 : 054)467-4457, Fax : 054)467-4477
 e-mail : jh.jang@kumoh.ac.kr