Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 1, No. 1, pp. 7~18 (1989)

〈研究論文〈學術〉〉

低溫 Plasma를 이용한 Poly(ethylene terephthalate)에의 Acrylic Acid의 氣相 Graft 共重合 反應(I)

千泰一·崔錫哲*·牟相榮**

(株)Kolon 技術 硏究所
*釜山大學校 家正大學 衣類學科
**忠南大學校 工科大學 纖維工學科
(1989. 10. 2 접수)

The Graft Polymerization of Acrylic Acid in Vapour Phase onto Poly(ethylene terephthalate) by Cold Plasma Part (I)

Tae Il Chun, Suk Chul Choi* and Sang Young Mo**

R&D Center, Kolon Industries Inc., Gumi, Korea
**Department of Textiles and Clothings, Pusan National University, Pusan 609-390, Korea*
***Department of Textiles Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Taejeon 301-764, Korea*
(Received October 2, 1989)

Abstract—The distinguishing characteristic of the glow discharge is that chemical reaction induced by partially ionized gases are limited only to the substrate surface. Most studies have been done on the plasma etching and polymerization. The graft polymerization in vapour phase by cold plasma has been rarely investigated. In this study the system of tublar reaction chamber with capacitively coupled electrode of alternative current of 60 Hz was employed for the graft polymerization. The graft polymerization of Acylic Acid(AA) onto the poly (ethylene terephthalate) (PET) was carried out by treatment of PET film and fabric by cold plasma (glow discharge of argon gas), followed by the supply of AA vapour. The graft yield was about 1 wt%. The surface property was determined by contact angle, the surface tension was evaluated by zisman's plot and equation of surface tension mesurement. The results were as follows:

1. In order to obtain lower contact angle, it was effective to avoid the vicinity of electrodes for a setting position of substrate.
2. Contact angle affected on the monomer pressure and its duration of exposure to the acid vapour.
3. Polymer radical formation was influenced by the changes of the value of current density and plasma treatment time.
4. Total surface tension of plasma grafted PET film increased. With an increase in the carboxylic acid content, the dispersion force decreased, while, the polar force and hydrogon bonding force increased.
5. The contact angle decreased from 75° to around 30° by plasma grafting. There was no ageing effect on the contact angle after 4 months.

1. 序 論

최근 plasma의 화학반응을 이용한 새로운 제품이나 제법의 개발이 각 산업분야에서 활발히 이루어지고 있다. 예를 들면, 반도체, 전자재료, 금속, 광학, 무기 및 유기재료, 화합물 합성 등의 분야로 광범위하게 이용되고 있으며, 현재까지도 연구개발이 진행 중인 상태이다. 고분자재료 영역에서 저온 plasma를 이용한 가공방법은 종래의 습식 가공법에 비하여 非水系 연속공정으로 환경

오염이 적고, 省에너지공정이며, 강신도, Young 율 등의 polymer bulk 특성을 변화시키지 아니하고 표면층에 한하여 개질할 수 있으며, 다양한 기체를 선택하여 단독 혹은 혼합사용할 수 있어 종래의 방법으로는 얻어지지 않는 새로운 반응을 가능하게 하나 일반적으로 반응기구가 복잡하여 생성물의 화학구조를 예측하기 어렵고 반응조건의 변수가 많아 장치의존성이 크고 재현성이 부족하다는 것 등의 장단점을 가지고 있다.

이러한 이유로서는 저온 plasma 반응을 제어하는 조건으로 반응기의 형상, 電極의 型態, 高周波出力 및 주파수, 사용 기체種類, 기체 流量, 처리시 壓力, 排氣速度, 처리時間 등이 있으며, 피처리물의 種類, 표면 特性, 溫度, 電位, 처리물의 位置 등의 많은 變數들에 의해 反應條件이 좌우되기 때문이다.[1-3]

한편 polyester 등의 합성섬유는 우수한 물리적인 성질에도 불구하고 섬유재료로서는 치명적인 결점인 정전기발생, 낮은 흡습성, 오염성, pilling성, 고온염색, 광택 등을 가지고 있어 이를 개선하기 위하여 많은 연구가 이루어졌으나 특히 저온 plasma를 이용한 기상 graft 중합법을 섬유재료에 응용한 예는 드물다.

Bradley 등[4]과 筏 등[5,6]은 각종 고분자를 plasma 照射하고, acryl amide를 단량체로 液相 graft 공중합시켜 젖음특성 향상 및 plasma 처리시간과 graft율과의 관계를 조사하였다. Moshonov 등[7]과 Hsieh 등[8]은 polyester film을 dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, pyridine 등의 용제로 처리하고 acrylic acid 등과 같은 vinyl系 단량체 용액에 6일간 침지한 다음 argon, N_2, NH_3, acethylene 등의 기체를 이용한 50 Hz 및 13.56 MHz Glow 방전처리로 단량체를 In-situ polymerization시켜 장시간 처리하면 polymer bulk까지 개질이 일어나는 것을 보고한 바 있다. Kodama 등[9]과 Hayashi 등[10]은 polyethylene, polyester, silicone 등을 plasma 산화 처리한 후 수시간 동안 collagen에 浸漬시켜 표면 graft화 함으로서 抗血栓性을 부여하여 생체조직과 친화성이 向上된다고 보고한 바 있다.

Bamford 등[11]에 의하면 polyethylene을 방전처리하고 공기 중에서 산화시킨 후에도 acrylonitrile에 대해 높은 graft율이 유지된다고 보고하고 열해리에 의해 peroxide radical이 개시 중합되는 반응기구를 설명하고 있으며, Sakada 등[12]은 Cellulose film을 Corona 방전처리하고 생성된 Peroxide를 Fe^{++}로 환원처리하는 방법으로 graft 중합이 일어난다고 보고한 바 있다. 이러한 사실은 고분자 기질과 단량체의 종류, graft 처리방법에 따라 상이한 결과를 얻게 된다는 것을 시사하고 있다. 한편, 섬유재료에 응용된 예로서는 Bradley, Stanley, Fales 등[4,13]은 polyester 장섬유 직물, polyester/cotton 혼방직물, Nylon 66 직물 등을 argon 기체 plasma로 단시간 처리하고 acrylic acid를 기상으로 도입 처리하는 연속건식 graft 처리공정을 개발하였다고 발표한 바 있으며, Millard 등[14]은 양모섬유를 fluoroalkyl acrylate 용액에 浸漬한 後 plasma를 照射시켜 graft 중합하는 방법으로 용제 추출 후 graft율 1% 정도로 발유성과 방축성이 개선된 결과를 얻었다고 보고한 바 있다. Hatada 등[15]은 polyester 섬유의 光學特性 및 染色物의 深色性을 부여하기 위해 低굴절률을 갖는 fluoroalkyl acrylate를 氣相 graft시켜 최대 graft율 5%, 막의 두께 약 2000 Å를 얻고 광선의 반사율을 저하시켰으며 氣相 graft 중합시 공기를 유입시킴에 따라 graft율이 현저하게 저하한다는 사실을 보고하였다. 특히 직물, film 등의 roll 형태에 대한 연속건식처리 system은 주행 중 진공유지 문제를 비롯하여, 고주파발생장치, 전극형태, 처리기체 도입법 등 다수의 특허도 발표되었으나 해결되어야 할 많은 장치 설비상의 문제가 남아 있으며 현재까지도 개발 중인 것으로 알려져 있다.

本 硏究에서는 高分子材料 특히 纖維素材로서 polyester의 치명적인 결점인 낮은 吸濕性, 靜電氣 발생, 高溫染色性, 汚染性 등의 表面特性 개선을 目的으로 polyester film 및 長纖維織物을 사용하여 非活性氣體인 argon gas plasma로 前處理한 後 진공을 유지한 상태에서 친수성 단량체인 acrylic acid를 氣相으로 도입하여 graft 重合시키는 방법을 검토하였다. 특히 前述한 바와 같은 장치상에 따르는 많은 변수와 表面特性간의 상관

관계를 조사하기 위하여, 전극 glow 방전장치(60 Hz, 교류전원)를 제작하여 저온 plasma를 발생시키고 이 때의 壓力, 처리時間, 처리位置와 電極, 電流 등의 처리조건에 따라 재료의 표면특성에 미치는 영향을 조사하였다.

다음에 이들의 표면특성 변화를 분석하기 위하여 接觸角, 表面張力을 측정하고, 核磁氣 共鳴 spectrum(^{1}H-NMR)과 定性 定量 分析하여 polyester 표면에 형성된 graft 공중합체를 확인하였다.

2. 實 驗

2.1 試料

Poly(ethylene terephthalate)(PET) film 및 長纖維織物을 사용하였다. PET film은 두께 75 μ(日本 Teijin제, O-type)으로 아세톤 및 메틸알콜로 세척하여 표면에 부착된 이물질을 제거한 후 시료로 사용하였으며, PET 長纖維織物은 일반 정련공정을 거친 원단((주)Kolon제)을 熱水로 數回 처리하여 殘存 호제를 제거하였다. 試料로 사용된 원단의 구성은 직물밀도가 240本/inch(경사 142本/inch, 위사 98本/inch), 平均重量 102 g/yd인 PET 長纖維(semidull, 75 denier/72 filament) 平織物을 사용하였다.

2.2 試藥

단량체로서 acrylic acid(試藥 1級)를 온도 60℃, 압력 50 mmHg에서 減壓蒸留하고 단량체 容器에 넣은 다음 眞空脫氣시켜 이 acrylic acid가 蒸氣相으로 導入되도록 하였으며, 기타 試藥은 시판 特級品을 사용하였고, 한편 plasma를 발생시킬 非活性 氣體로서 純度 99.999% argon gas를 사용하였다.

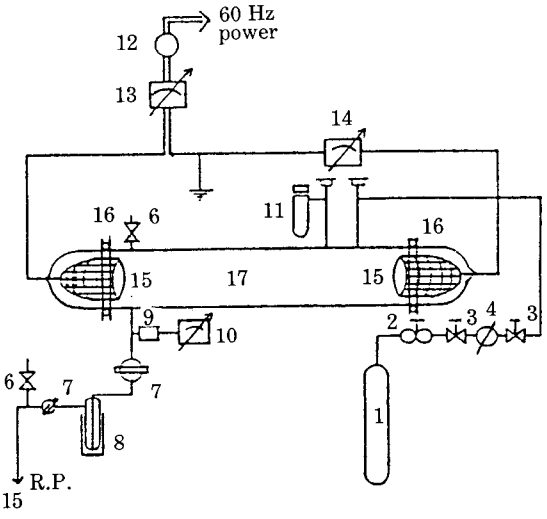
2.3 實驗裝置

A.C. plasma 裝置 本體는 內經 45 mm의 유리관으로 30 cm 간격을 두고 兩端에 nickel網의 전극을 封入하고, 여기에 argon 기체 流通機構와 단량체 증기의 導入辨을 설치하였다. 排氣는 드라이아이스의 冷却트랩을 거쳐서 회전진공펌프에 의하였고, 系內의 壓力은 pirani gauge로 측정하였다.

본 실험에 사용된 장치는 Yasuda,[16] Nguyen,[17] 牟[18,19] 등의 장치를 참조하여 설계 제작하였으며 A.C. plasma 장치는 Fig. 1에 개략도를 나타내었다.

2.4 Plasma 氣相 graft 重合

Fig. 1의 A.C. plasma 장치를 이용하여 下記한 바와 같은 방법으로 시료를 처리하였다. 試料를 試料대 위에 teflon crip으로 고정하고 pyrex glass cylinder로 된 反應器 內部 一定 位置에 投入시킨 後 O-ring joint로 된 pyrex glass 덥개로 封한 다음, 排氣 cock를 열고 油回轉 pump를 작동시키면서 30분 이상 배기시켜서 1×10^{-4} torr 이하까지 감압 진공상태를 유지시켰다. 다음에 압력조절 valve와 needle valve를 열고 argon gas를 流入시키면서 所定 壓力이 유지될 때까지 안정시켰다. 이 때의 압력은 pirani gauge로 측정하였다. argon gas의 공급과 배기는 방전



1. Carrier gas (argon) bombe
2. Pressure control valve
3. Stop valve
4. Pressure gauge
5. Needle valve
6. Leak valve
7. Cock
8. Cold trap
9. Pirani sensor head
10. Pirani guage
11. Monomer tank
12. Transformer
13. Voltmeter
14. Current meter
15. Electrode
16. O-ring seal
17. Glass cylinder

Fig. 1. Schematic representation of A.C. plasma reactor.

이 끝날 때까지 계속되는 flow system을 택했다.

다음에 60 Hz의 교류전원으로 plasma를 발생시키고 所定時間 試料를 처리하였다. 이 때 전압 및 전류량은 voltmeter와 current meter로 측정하였다. 所定時間 plasma 처리가 끝나면 needle valve를 잠궈 argon gas의 流入을 막고 전원을 차단시킨 후, 진공배기 쪽의 cock를 막았다. 다음에 단량체 tube 쪽의 needle valve의 開閉로 압력조절을 하여 단량체를 기상으로 도입시켰다.

단량체인 acrylic acid gas 자체의 포화증기압을 이용하여 진공상태의 系內에서 압력差에 의한 증발 gas의 흐름으로 所定時間 處理하였다. 處理가 끝난 試料는 soxhlet 추출기를 이용 methyl alcohol로 4시간 이상 세척하여 미반응 단량체 및 잔존 homopolymer를 제거한 후 처리결과를 평가하였다.

본 실험장치에서 放電 중 系內 溫度는 40℃ 미만이었으며, 특히 plasma 照射時間 60 sec 이하의 일반적인 試料 處理條件에서 溫度상승은 거의 없었다.

2.5 物性評價 및 分析

2.5.1 接觸角 測定

試料인 PET film의 젖음성을 평가하기 위하여 接觸角 測定器(Erma Contact Anglemeter, Goniometer type, Model G-1, Japan)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 각시료의 접촉각은 6개소 평균치로 결정하였으며 측정오차 범위는 1° 內外였다. 測定液體로서는 蒸溜水, glycerol 및 formamide을 사용하였다. 실험에 사용된 측정용 액체의 표면장력 값은 Dann,[20] 北崎[21] 등의 측정치를 참조하여 Table 1에 나타내었으며, 본 실험에 처리된 시료의 접촉각 측정치로부터 표면장력의 값을 구하는 data로서 활용하였다.

2.5.2 核磁器共鳴 스펙트럼 分析

FT-NMR(Bruker-WP 80-SY, West Germany)을 이용하였다. 측정시 기준물질로는 tetramethylsilane(TMS)을 사용하였으며, plasma 처리 전후의 시료직물을 trifluoroacetic acid에 용해시킨 다음 rocking agent로 $CDCl_3$를 적량첨가하여 ^{1}H-NMR spectra를 얻었다.

Table 1. Surface tension of liquids

Liquid \ Surface tension (dyne·cm^{-1})	γ_L^d	γ_L^p	γ_L^h	γ_L^T
Water	29.1	1.3	42.4	72.8
Glycerol	37.4	0.2	25.8	63.4
Formamide	35.1	1.6	21.5	58.2

γ_L^d : The dispersion force component.
γ_L^p : The polar force component.
γ_L^h : The hydrogen-bonding force component.
γ_L^T : The total surface tension of each liquid. The sum of above each component, i.e.,($\gamma_L^T = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$).

3. 結果 및 考察

3.1 處理試料 위치의 영향

Fig. 2에 A.C. plasma 처리장치로 처리한 시료의 위치를 나타내었으며, Fig. 3에는 plasma 照射時間 60 sec, argon gas 압력 0.1 torr 및 0.2 torr인 경우 단량체 압력이 2 torr로 유지되는 조건에서 60초 동안 처리했을 때 시료의 위치와 접

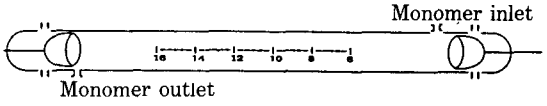


Fig. 2. Schematic representation of the substrate position in reactor (unit:cm).

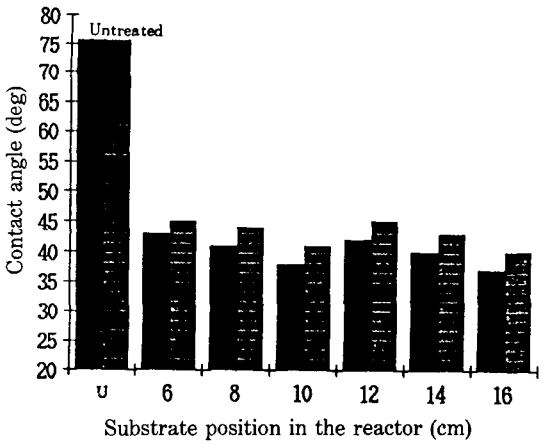


Fig. 3. Contact angle vs substrate position in reactor.
Argon gas pressure; ■ 0.1 torr, ▤ 0.2 torr.

촉각과의 관계를 나타내었다.

본 실험장치에서 glow 放電 중 방전관 내부에서 발광현상이 주기적인 명암부를 형성하고 또한 이 명암 부분의 길이 및 위치가 반응조건에 따라 변화하는 것이 관찰되었으며, Fig. 3에서 보여지는 것처럼 처리시료의 위치에 따라 처리효과에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉 兩 電極 근처에서는 처리효과가 감소되며, 兩 電極間 중앙부위에서 처리효과가 우수한 것으로 나타났다.

이는 glow 放電時 생성되는 有效電子는 전극 근처 暗黑部(dark space)에서의 전자가속효과와 전극과의 충돌 등에 의한 trapping 영향으로 시료 표면과의 충돌이 일어나는 확률이 극히 낮아지기 때문인 것으로 생각된다.

한편, argon gas 압력이 낮은 쪽(0.1 torr)이 높은 쪽(0.2 torr)보다 전반적으로 처리효과가 우수한 것으로 나타났다.

이러한 이유로서는 0.1 torr 쪽의 방전출력이 크다는 것 외에도 동일 용적의 반응공간 내 존재하는 기체입자의 수가 상대적으로 감소함에 따라 전자 등의 활성화학종의 운동공간이 커지며 따라서 이들의 활성종이 갖는 운동에너지가 증가하기 때문인 것으로도 생각된다.

3.2 電極形態와 단량체 處理時間의 영향

다음 Fig. 4에 plasma 처리시간과 acrylic acid 처리시간에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. 이때의 plasma 처리는 nickel 판상전극을 사용하여 전극간 거리를 14 cm로 유지시킨 상태에서 60 Hz 교류전원으로 방전출력 8.2 W, 전류 10 mA인 조건으로 처리하였으며, argon gas 압력 0.2 torr, 도입 단량체 압력은 1 torr인 조건하에서 처리하였다.

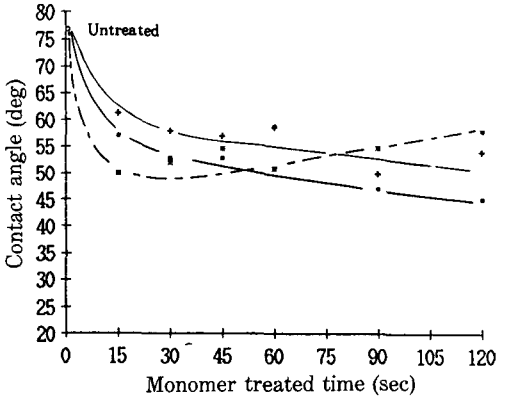


Fig. 4. Contact angle vs monomer treated time.
Argon gas pressure 0.2 torr, monomer gas pressure 1 torr for 60 sec. The distance of nickel plate electrodes is 14 cm. (820 W/10 mA, 8.2 W). Plasma treated time; ■ 15 sec, + 30 sec, ※ 45 sec.

Fig. 4에서 보여지는 것처럼 단시간 plasma 처리로 평균 50° 대의 접촉각을 나타내고 있으며 단량체 처리시간이 길수록 균일한 표면상태를 유지하는 것으로 나타났으나, plasma 조건시간이 길어짐에 따라 처리효과는 역으로 감소하고 있음을 보여주고 있다. 다음에 Fig. 4의 조건으로 처리시 nickel 판상 전극으로는 비교적 높은 전압(Volt)에도 불구하고 전류량이 적어서 망상전극으로 교체하고 최적 방전조건을 선택하기 위해서 전극간 거리를 조정하였다.

거리 조정의 이유는 Paschen의 법칙 $V_s=f(P\cdot d)$ 관계에 의하면 전계의 전압 V_s는 일정 온도에서 기체압력 P와 전극간 거리 d의 곱(P·d)과의 함수관계가 넓은 범위에 걸쳐 성립되므로 본 실험장치에서는 망상전극 교체 후 전력과 전류량으로 조절하여 방전 최적거리인 17.5 cm로 설치하였다.

다음 Table 2에 상기한 바와 같은 plasma 처리 변경조건을 나타내었으며, 변경조건에 따르는 처리결과를 비교하여 Fig. 5에 나타내었다.

Table 2에서 보여지는 것처럼 전극의 형태, 전극간 거리를 조정함으로서 Fig. 4의 처리조건에 비하여 낮은 전압에서도 전류량이 급격히 증가하여 방전출력은 상승하고 있음을 알 수 있다. Fig. 5에서 보여지는 것처럼 동일한 argon gas 압력 및 단량체 처리시간에서도 PET film 표면의 물에 대한 접촉각이 강하하는 현상이 나타났으며 측정부위별

Table 2. Elevation of discharge power with experimental condition

Argon pressure (torr)	Voltage /current (volt/mA)	Power (watt)	Electrode distance (cm)	Nickel electrode
0.2	540/50	27	17.5	Parabolar mesh
0.2	820/10	8.2	14.0	Plate

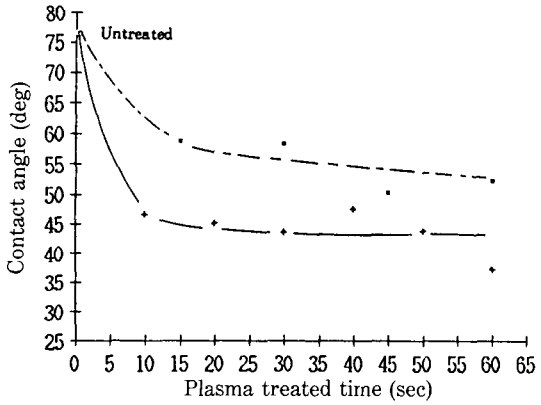


Fig. 5. Contact angle vs plasma treated time.
Treatment conditions are the same as the Table 3. Nickel electrodes; ■ plate, + parabolar mesh.

접촉각은 균일한 분포를 나타내고 있는 것으로 보아 전극을 nickel parabolar mesh로 교체하고 전극간 거리를 조정함으로서 방전전류 및 출력이 상승하여 처리시료의 표면 변성이 균일하게 일어나고 있는 것으로 보여지며, 이른바 plasma density의 증가와 균일성과의 관계도 관련되는 것으로 생각된다.

한편 이 때 단량체 도입압력의 증가로 인한 효과도 중요한 인자로 작용하고 있는 것으로 보인다. 다음 Fig. 6에 상기 변경조건으로 plasma 처리하고, 단량체 도입압력이 1 torr일 때 단량체 처리시간에 따른 접촉각과의 상관관계를 나타내었다. 전체적으로 단량체 처리시간에 무관하게 일정한 효과를 보이고 있으며, 단량체 도입 초기 비교적

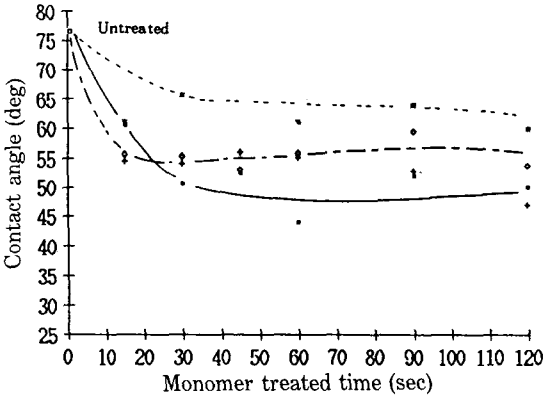


Fig. 6. Contact angle vs monomer treated time.
Argon gas pressure 0.2 torr, monomer gas pressure 1 torr for 60 sec. The distance of nickel parabolar mesh electrodes is 17.5 cm. (540 V/50 mA, 27 W). Plasma treated time; ■ 15 sec, + 30 sec, ※ 45 sec, ◇ 60 sec.

단시간 내에 반응이 일어나는 것으로 나타났다.

3.3 Plasma 處理時間과 單量體 導入壓力의 영향

Fig. 7에 전류량이 50, 60 mA일 때 plasma 처리시간과 단량체 도입압력에 따르는 접촉각과의 관계를 나타내었다. plasma 처리시간 20초 이후에는 거의 평형상태가 유지되어 장시간의 plasma 처리가 반드시 유효한 것은 아님을 나타내고 있으며, 단량체 도입압력이 상승하고 전류량이 증가할수록 접촉각 강하효과가 있는 것으로 나타났다. 본 실험의 결과 plasma처리 후 기상으로 도입되는 단량체의 도입압력은 최종적인 PET film의 친수화 정도에 매우 중요한 요인으로 발견되었다. 이는 後述하는 graft 중합 반응기구에서도 설명되어지는 것처럼 PET 표면에 형성된 활성종에 의한 graft 현상으로 해석되며 도입되는 단량체 증기와 시료표면과의 흡착현상과도 관련되어지는 것으로 생각된다.

Fales 등[13]은 plasma 처리시간 30초, graft 처리시간 30초, grafting chamber 내의 acrylic acid 압력이 약 5 torr 유지되게 도입되는 처리조건에서 PET 섬유를 처리한 바 있다. 이들은 낮은 산소 존재하에서 polyester에 형성된 표면 radical의 lifetime은 비교적 장수명으로 존재하며, 활성화된 polyester에 acrylic acid 증기를 접촉시키면 불과 몇 초내에 graft 반응이 일어나

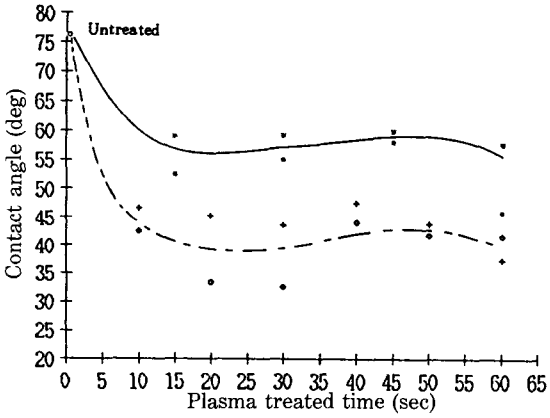


Fig. 7. Contact angle vs plasma treated time.
Argon gas pressure 0.2 torr, monomer treated time 60 sec. The distance of nickel parabolar mesh electrodes is 17.5 cm. [27 W(540 V/50 mA) and 36 W (600 V/60 mA)]. Monomer gas pressure/Current; ■ 1 torr/50 mA, + 4 torr/50 mA, ※1 torr/60 mA, ◇ 6 torr/60 mA.

며 또한 고분자쇄는 free radical 좌석에 성장하여 鎖 모양의(chain-like) 구조를 가진다고 보고한 바 있다.

3.4 Argon gas 壓力의 영향

Fig. 8에 plasma 처리시간을 30초, 단량체 처리시간을 60초로 일정하게 하고, argon gas 도입압력을 0.05 에서 0.3 torr 까지 변화시키면서 전류량의 증가에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다.

전체적으로 전류량이 증가함에 따라 접촉각은 강하하는 현상을 보이고 있으며, plasma 처리시간, 단량체 처리시간, argon gas 도입압력 등의 변수에 따라 적정처리 영역이 존재하고 있음을 나타내고 있다. 상기한 조건하에서 보면 argon gas 압력이 0.05, 0.08, 0.1, 0.2 및 0.3 torr에서 각각 정적 처리효과를 나타내고 있으며, 물에 대한 접촉각 측정결과 20°대 이하의 경우도 발견되었으나 PET film 상에 水滴의 퍼짐으로 접촉각 측정이 불가능하여 본 실험의 평가결과에는 제외하였다. Fig. 9-1부터 9-5까지에는 전류량을 변화시키면서 plasma 처리시간과 접촉각과의 관계를 argon gas 압력 0.05, 0.08, 0.1, 0.2 및 0.3 torr일 때로 구분하여 나타내었다. Fig. 9-1에 나타난 것처럼 argon gas 압력이 0.05 torr일 때 단시간 plasma 처리(10초)한 경우 전류량이 증가함에 따라 비례하여 접촉각 강하현상이 나타났으나, 전류량을 증가시키고 plasma 처리시간이 30

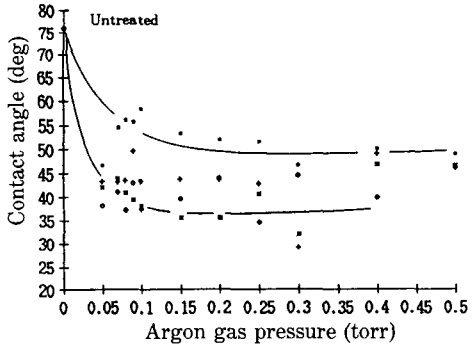


Fig. 8. Contact angle vs argon gas pressure.
Plasma treated time 30 sec, monomer gas pressure and monomer treated time 1.5 torr for 60 sec. The distance of nickel parabolar mesh electrodes is 17.5 cm. Current; ■ 30 mA, + 50 mA, ※70 mA, ◇ 80 mA.

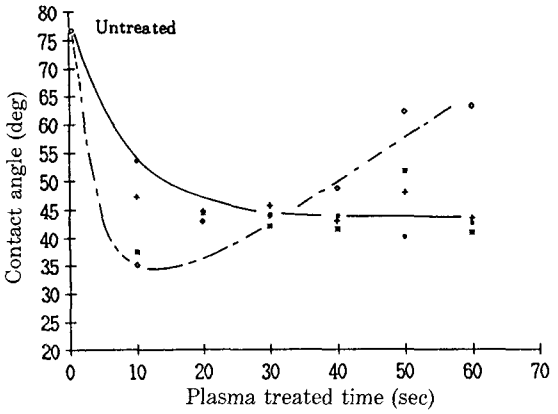


Fig. 9-1. Contact angle vs plasma treated time.
Argon gas pressure 0.05 torr, monomer treated time 60 sec. Current; ■ 50 mA, + 60 mA, ※ 70 mA, ◇ 80 mA.

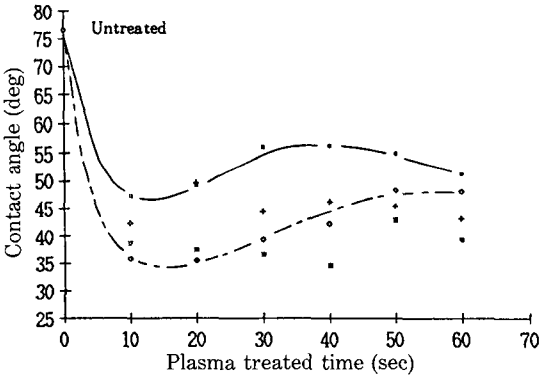


Fig. 9-2. Contact angle vs plasma treated time.
Argon gas pressure 0.08 torr, monomer treated time 60 sec. Current; ■ 50 mA, + 60 mA, ※ 80 mA, ◇ 90 mA.

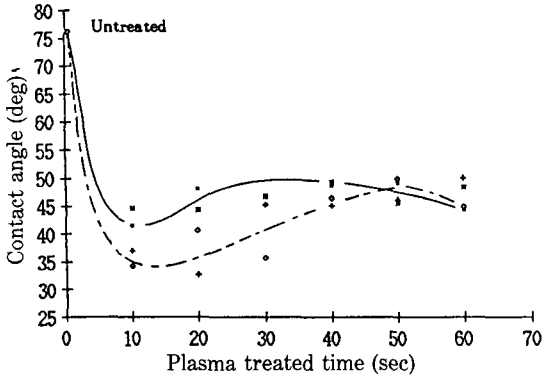


Fig. 9-3. Contact angle vs plasma treated time.
Argon gas pressure 0.1 torr, monomer treated time 60 sec. Current; ■ 50 mA, + 70 mA, ※ 80 mA, ◇ 90 mA.

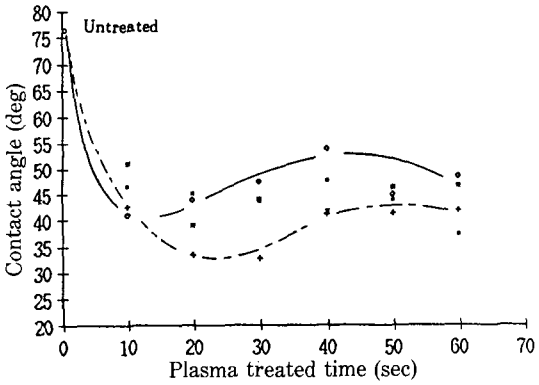


Fig. 9-4. Contact angle vs plasma treated time.
Argon gas pressure 0.2 torr, monomer treated time 60 sec. Current; ■ 50 mA, + 60 mA, ※ 80 mA, ◇ 90 mA.

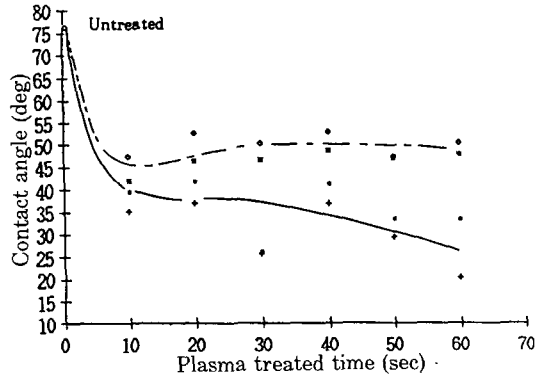


Fig. 9-5. Contact angle vs plasma treated time.
Argon gas pressure 0.3 torr, monomer treated time 60 sec. Current; ■ 50 mA, + 60 mA, ※ 80 mA, ◇ 90 mA.

초 이상으로 비교적 장시간 처리하여도 더 이상의 접촉각 강하현상의 효과는 나타나지 않았다.

Fig. 9-2에서 보여지는 것처럼 전류량이 90 mA 일 때 plasma 처리시간이 20초 이내로도 충분한 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 상기한 실험결과로부터 plasma 처리시간과 전류량은 Young식에 의한 $\cos\theta$ 값과의 관계에서 argon gas 압력이 낮을 경우 $\cos\theta$ 값은 plasma 처리시간과 전류량이 증가할 수록 거의 비례하여 커지나, argon gas 압력이 높을 경우 고전류에서 단시간 plasma 처리하는 것이 $\cos\theta$ 값이 커지는 것으로 나타났다.

Fig. 9-3의 argon gas 압력이 0.1 torr인 경우 전류량이 50 mA인 경우와 90 mA인 경우 접촉각 강하현상이 현저한 차이가 보이지 않았다.

한편, Fig. 9-4에 보여지는 것처럼 argon gas 압력이 0.2 torr인 경우 고전류량으로 장시간 plasma 처리하는 것은 오히려 역효과를 나타내고 있는 것으로 나타났으며 또한, Fig. 9-5를 Fig. 9-1부터 9-4까지와 비교해 보면 argon gas 압력이 0.3 torr일 때, 즉 적정 압력 이상의 조건에서는 전류량이 증가하면 처리시간과 무관하게 처리효과는 감소하게 되는 것으로 나타났다.

이와 같은 이유로서는 활성화학종이 형성될 때 plasma 상태의 gas 입자들은 임계방전출력에 대응하는 최소한의 에너지를 가지고 있으며 이러한 에너지 level 이하에서는 gas 입자들이 표면반응을 일으킬 수 있는 충분한 운동에너지를 갖지 못하게 된다. 그러므로 낮은 방전출력하에서는 비교적 장시간의 plasma 처리를 요하게 되고 또한 방전출력을 과도하게 증가시키면 argon gas 입자들의 운동에너지를 증가시키게 되어 결과적으로 고분자 표면 붕괴현상을 일으키게 된다. 그러므로 일정 출력이상 혹은 장시간의 plasma 처리는 활성화학종간의 상호충돌 및 재결합 현상 등의 영향으로 방전공간 내 혹은 고분자 표면에 새로이 형성된 활성화학종들이 재차 공격을 받아 표면구조로부터 이탈되며, 일단 이탈된 활성화학종들은 다시 고분자 표면에 부착되거나 그 밖의 어떠한 상승작용을 하는 것으로 보여지지 않는다.

Yasuda 등[16,22,23]에 의하면 plasma 내의 활성입자는 전류의 밀도에 의존하며 전류밀도가 낮으면 충분한 표면 변성이 일어나지 못하고, 전류밀도가 너무 높을 경우에는 plasma 공간의 활성입자 농도가 높아져서 표면 가교반응을 일으켜 표면층을 소수화 한다고 보고한 바 있다.

한편 고분자와의 plasma 화학반응기구로 고찰해 볼 때 어느 한계 이상의 방전출력, 전류량이 되거나 장시간 plasma 처리를 하게되면 반응에 기여하는 radical 등의 활성화학종의 생성확률보다는 소위 plasma casing 현상 혹은 etching 현상이 지배적으로 일어나게 되기 때문이라고 생각된다.

Moshonov 등[7]에 의하면 PET film을 단순히 질소 plasma로 처리한 후 물에 대한 접촉각 측정으로 57°, argon plasma 처리로 62°를 얻었다고 보고하였으며, acrylic acid를 In-situ polymer-

ization하여 graft율 10.7wt%로 PET bulk까지 개질한 PET film의 경우는 42°였음을 발표한 바 있다.

본 실험의 경우, 적정 처리조건에서 물에 대한 평균 접촉각이 30° 부근을 나타내고 있으며 20° 부근의 접촉각 강하도 관찰되고 있는 것으로 보아, 단량체 증기를 직접 plasma화하는 同時照射法(plasma 중합에 의한 coating법), 단량체 함침 후에 plasma 照射하는 In-situ polymerization 등의 경우에 통상 알려져 있는 단량체 分子 內部架橋 등의 부반응에 의한 역효과를 배제할 수 있는 것으로 생각된다.

3.5 Plasma graft 共重合體 構造

3.5.1 ^{1}H-NMR에 의한 plasma graft 共重合體의 確認

plasma graft 중합된 PET에의 acrylic acid graft 중합여부를 확인하기 위하여 FT-NMR을 이용한 ^{1}H-NMR spectrum을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에 보여지는 것처럼 8.0-8.2 ppm은 PET aromatic proton peak, 4.6-4.7 ppm은 PET의 metylene proton peak, 4.15 ppm 부근의 PET oligomer 혹은 저분자량의 PEG (polyethylene glycol) 또는 DEG(diethylene glycol)의 proton peak, 7.2 ppm에서 rocking agent $CDCl_3$의 중수소 D가 H로 치환된 상태로 존재하는 $CHCl_3$의 proton peak, plasma

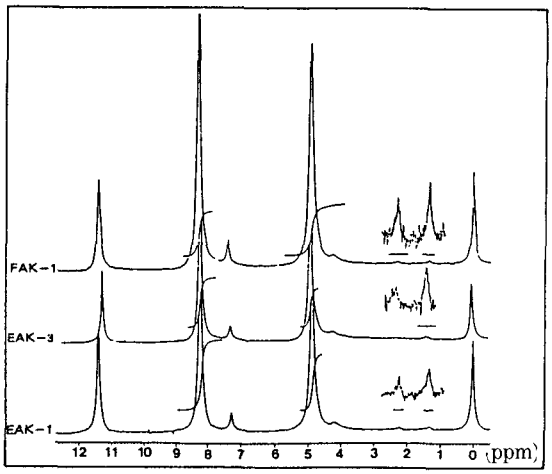


Fig. 10. ^{1}H-NMR spectra of plasma grafted PET. Apparent graft yield: FAK-1; 0.60 wt%, EAK-3; 0.50 wt%, EAK-1; 0.69 wt%.

grafted PET의 경우 1.25-1.3 ppm 부근에 걸쳐 존재하는 polyacrylic acid의 $-CH_2$-proton peak, 2.15-2.2 ppm 근방에 걸쳐 존재하는 -CH-의 proton peak를 확인 할 수 있다.

한편, 측정된 spectrum은 각 peak의 면적비로부터 graft율(mole%)을 구하고 이 값에 PET의 ester 단위 분자량에 대한 acrylic acid의 분자량比(72/192)를 곱하여 중량 %(wt%)로 계산한 값을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타나는 것처럼 plasma 처리 후 단량체인 acrylic acid를 氣相으로 도입하여 graft 공중합시키는 경우 1wt% 내외의 graft 율을

Table 3. Graft yield of plasma grafted PET samples

Sample	Argon gas pressure (torr)	Voltage /current (volt/mA)	Plasma treated time (sec)	Monomer pressure (torr)	Monomer treated time (sec)	Graft yield (wt %)
EA 304	0.1	550/50	20	0.8	60	1.22
EA 315	0.1	550/50	10	0.7	60	0.51
EA 356	0.1	550/50	60	2.0	60	0.40
EAK 1	0.1	550/50	30	1.0	60	0.69
EAK 3	0.01	550/50	30	1.0	60	0.50
EAK 5	0.1	550/50	15	2.0	60	1.37
EAK 7	0.1	790/90	15	1.5	60	0.75
EAK 9	0.1	790/90	15	1.5	300	0.71
FAK 1	0.1	550/50	10	1.6	60	0.60
FAK 3	0.1	550/50	20	2.0	60	0.88

나타내었다.

이와 같은 결과는 Osada 등[24]과 Suchecki 등[25]의 실험과 유사한 결과를 나타내고 있으며, plasma 처리 후 peroxide를 개시점으로 하는 液相 graft 공중합 기구 또는 Moshonov 등[7]의 PET를 DMF 등의 용제처리 후 acrylic acid에 浸漬 건조시켜 내부 구조까지 침투시킨 다음 plasma 처리하는 소위 plasma In-situ polymerization에 의해 PET bulk까지를 개질시키는 공중합 기구와는 다른 전형적인 고분자 표면 grafting 반응으로 보여진다.

3.6 表面張力의 변화

液滴이 고체표면에 접촉각 θ를 유지하면서 평형에 도달하였을 때 Young식 및 Dupre식으로 다음과 같이 표현된다.

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos\theta \quad (1)$$

$$\gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} = \gamma_L (1+\cos\theta) \quad (2)$$

여기서 γ_L값이 각각 다른 각종 液의 접촉각 θ를 측정하면 $\cos\theta$와 γ_L 간의 직선관계를 얻는다. Zisman[26]은 $\theta=0$일 때 즉 γ_L의 외삽치를 고체에 대한 고유한 측정치로서 임계 표면장력 γ_c로 정의하였다.

접촉각 측정으로 고체의 표면장력 γ_s, 액체의 표면장력 γ_L과 이들간의 계면장력 γ_{sL}과의 관계를 나타내기 위해 많은 식들이 발표되었다.[27-30]

Wu의 식[27]

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 4(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)/(\gamma_s^d + \gamma_L^d) - 4(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)/(\gamma_s^p + \gamma_L^p) \quad (3)$$

Fowkes의 식

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} \quad (4)$$

Owens,[28] Kaelble,[29] Chan[30] 등의 식

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} \quad (5)$$

Kitazaki-Hata의 식[21]

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} - 2(\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2} \quad (6)$$

Fowkes와 Kitazaki 등은 고체와 액체의 全表面張力 γ을 分散力 γ^d, 極性力 혹은 永久雙極子間力 γ^p, 水素結合力 γ^h에 의한 성분으로 표시하고 ($\gamma=\gamma^d+\gamma^p+\gamma^h$) 이에 대응하는 각 성분의 기하평균값과 이들 성분간의 상호작용의 합으로 나타내었다. 그러므로, 상기한 Young-Dupre식 (2)를 Kitazaki 식 (6)에 대입하여 풀면 다음의 식 (7)이 구해진다.

$$\gamma_L(1+\cos\theta)/2 = (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2} \quad (7)$$

즉, 각 성분의 표면장력 값을 알고 있는 액체를 이용하여 plasma 처리 전후의 시료에 대한 접촉각을 측정하여 상기한 식 (7)로 계산하면 plasma graft 중합된 PET 표면에서 각 성분의 표면장력 변화를 구할 수 있게 된다.

한편 접촉각 측정에 사용된 각종 액체의 알려진 표면장력 값은 Table 1에 나타내었으며 식 (7)에 이들 값을 대입하여 연립일차방정식인 행렬식으로 나타낼 수 있다. 다음의 행렬식에 우변항의 소첨자로 나타낸 water, glycerol, formamide에 대한 각각의 시료와의 접촉각과 前記한 Table 1의 data를 대입하여 computer(Basic Program)로 계산한 좌변항 값들을 Table 4에 나타내었다.

$$(\gamma_s^d)^{1/2} = 1/D \begin{pmatrix} [\gamma_L(1+\cos\theta)/2]w[(\gamma_L^p)^{1/2}]w[(\gamma_L^h)^{1/2}]w \\ [\gamma_L(1+\cos\theta)/2]g[(\gamma_L^p)^{1/2}]g[(\gamma_L^h)^{1/2}]g \\ [\gamma_L(1+\cos\theta)/2]f[(\gamma_L^p)^{1/2}]f[(\gamma_L^h)^{1/2}]f \end{pmatrix}$$

$$(\gamma_s^p)^{1/2} = 1/D \begin{pmatrix} [(\gamma_L^d)^{1/2}]w[\gamma_L(1+\cos\theta)/2]w[(\gamma_L^h)^{1/2}]w \\ [(\gamma_L^d)^{1/2}]g[\gamma_L(1+\cos\theta)/2]g[(\gamma_L^h)^{1/2}]g \\ [(\gamma_L^d)^{1/2}]f[\gamma_L(1+\cos\theta)/2]f[(\gamma_L^h)^{1/2}]f \end{pmatrix}$$

$$(\gamma_s^h)^{1/2} = 1/D \begin{pmatrix} [(\gamma_L^d)^{1/2}]w[(\gamma_L^p)^{1/2}]w[\gamma_L(1+\cos\theta)/2]w \\ [(\gamma_L^d)^{1/2}]g[(\gamma_L^p)^{1/2}]g[\gamma_L(1+\cos\theta)/2]g \\ [(\gamma_L^d)^{1/2}]f[(\gamma_L^p)^{1/2}]f[\gamma_L(1+\cos\theta)/2]f \end{pmatrix}$$

Table 4에 보여지듯이 plasma graft된 PET film의 全表面張力(γ_s^T)이 증가하는 현상을 보여주며 특히 全表面張力 성분 중 分散力(γ_s^d)의 영향이 현저히 줄어들고, 이에 반하여 極性力(γ_s^p) 특히 水素結合力(γ_s^h)의 영향이 크게 증가하는 현상을 나타내고 있다.

이러한 현상은 plasma graft된 시료들의 표면

Table 4. Surface tension and contact angle of PET samples

Sample	Surface tension (dyne/cm)				Contact angle (deg)		
	γ_s^T	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^h	Water	Glycerol	Formamide
Untreated	44.65	42.33	0.06	2.26	76	60	55
PGA-1	54.73	24.43	3.54	27.76	44	36.5	25
PGA-2	63.66	15.47	6.30	41.99	35	34	20

PGA-1: Plasma grafted sample, contact angle for water 44°.
PGA-2: Plasma grafted sample, contact angle for water 35°.

에 형성된 acrylic acid의 carboxyl기의 작용으로 극성 용매에 대한 수소결합의 영향이 처리시료의 표면장력 증가에 상당하는 기여를 하는 것으로 보여진다.

한편 Zisman은 고분자 표면에 여러 종류의 액체를 이용하여 $\cos\theta$와 액체의 표면장력(γ_L)을 plot하여 이들간에 직선관계가 성립한다는 것을 밝히고, $\cos\theta=1$로 외삽한 표면장력의 값을 고체의 임계표면장력(γ_c)으로 정의하였다. plasma graft 공중합한 PET film의 표면에 대해 증류수, glycerol, formamide를 액적으로 접촉각을 측정하여 Zisman Plot한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 미처리 PET film의 경우 임계표면장력 γ_c는 약 44 dyne/cm의 외삽치를 얻었으며, plasma graft 중합 PET film 시료인 PGA-1의 경우 53 dyne/cm, PGA-2인 경우 58 dyne/cm의 外挿値를 얻었다.

Table 4에 나타난 것처럼 식 (7)에 의한 행렬

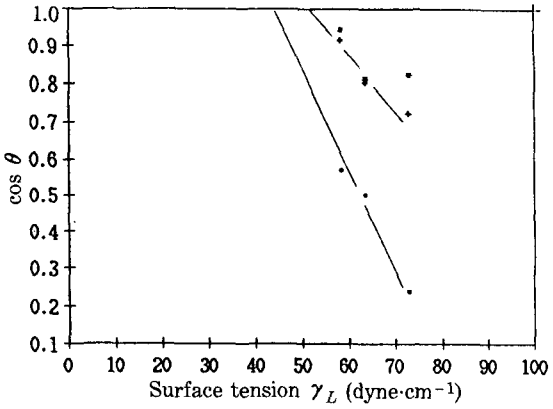


Fig. 11. Zisman's plot of surface tension of PET film samples.
Contact angle for water: ■; untreated 76°, +; PGA-1 44°, ※; PGA-2 35°.

식으로 계산한 이론치와 비교해 보면 PGA-2의 경우를 제외하면 그 결과 값은 상당히 일치하고 있음을 알 수 있다.

PGA-2, 즉 물에 대한 접촉각이 30° 근방 또는 그 이하를 나타내게 되는 경우 理論計算値와 Zisman plot에 의한 임계표면장력(γ_c)과의 편차를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Kitazaki 등[21]은 극성 고체에 대한 극성 액체, 수소결합성 고체에 대한 수소결합성 액체의 영향으로 극성 고체에 대해 비극성 액체로 측정하는 경우 발견되는 측정치와의 편차를 해석한 바 있다.

plasma graft된 PET film 시료의 경우 표면층에 형성된 carboxyl기의 極性효과로 glycerol, formamide의 hydroxyl, amine기와의 水素結合力이 증가하게 되고 이러한 결과로서 젖음 특성에서의 擴張力을 억제하는 요인으로 작용하게 되는 것으로 생각된다.

4. 結 論

argon gas의 glow 放電에 의한 低溫 plasma를 이용하여 poly(ethylene terephtalate) 表面을 活性化한 後 單量體인 acrylic acid 蒸氣를 氣相으로 導入하여 graft 중합시키고 이 때의 反應條件에 따른 변화와 그 表面特性을 검토한 다음 같은 結論을 얻었다.

1) 處理試料의 위치는 兩 電極 부근을 피하는 것이 유효하며, 양극간의 중앙부위에서 처리한 것이 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

2) plasma 처리 후 단량체인 acrylic acid를 장시간 처리하는 것은 최종물성에는 큰 영향을 미치지 않으나, 단량체 처리시간이 길수록 균일한

표면상태를 나타내는 것으로 보아진다.

3) 단량체 導入壓力이 증가할 수록 물에 대한 接觸角이 강하하는 경향을 나타내었다.

4) argon gas 압력이 낮을 경우 plasma 처리 시간과 전류량의 증가에 비례하여 $\cos\theta$ 값은 커지며, argon gas 압력이 높을 경우에는 고전류량으로 단시간 plasma 처리할 때 $\cos\theta$ 값은 커진다.

5) plasma 氣相 graft 시 acrylic acid의 graft 율은 1wt% 내외로 나타났으며, PET film의 증류수에 대한 접촉각은 미처리시 75°에서 평균 30°대로 감소하였다.

6) plasma graft 된 PET film의 全表面張力은 증가하는 현상을 보여주며, 특히 全表面張力 성분 중 分散力의 영향이 줄어들고 이에 반하여 極性力 특히 水素結合力의 영향이 증가하는 현상을 나타내었다.

참고문헌

1. J.R. Hollahan and A.T. Bell, Techniques and Applications of Plasma Chemistry, John Wiley and Sons, New York, N.Y. (1974).
2. 長田義仁, Plasma 重合, 東京化學同人(1986).
3. 檜恒寅雄, 低溫 Plasma 應用技術, CMC R&D Report No. 41, CMC(1983).
4. A. Bradley and J.D. Fales, *Chem. Tech.*, 232 (1971)
5. 筏 義人, 工業材料, **31**, 7, 62(1983).
6. 筏 義人, 工業材料, **33**, 12, 83(1985).
7. A. Moshonov and Y. Anvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 89 (1980).
8. Y.L. Hsieh, C. Pugh and M.S. Ellison, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3547 (1984).
9. M. Kodama and T. Hirotsu *et al.*, Kobunshi Ronbunshu, **38**(10), 725 (1981).
10. K. Hayashi and K. Murata, Kobunshi Ronbunshu, **39**(10), 179 (1982).
11. C.H. Bamford and J.C. Ward, *Polymer*, **2**, 277 (1961).
12. I. Sakata and Da. A.I. Goring, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 573 (1976).
13. J.D. Fales, A. Bradley and R.E. Howe, *Vacuum Technology*, 53 (1976).
14. M. Millard *et al.*, *Tex. Res. J.*, **42**, 307 (1972).
15. K. Hatada and H. Kobayashi *et al.*, Kobunshi Ronbunshu, **38**(10), (1981).
16. H. Yasuda and B. Sherry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1735 (1982).
17. L.T. Nguyen *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 541 (1980).
18. 牟相榮, 韓國纖維工學會誌, **20**, 3, 138(1983).
19. Y. Nishiyama, S.Y. Mo and K.S. Bae, 日本化學會誌, No. 6, 1118(1985).
20. J.R. Dann, *J. Colloid and Interface Sci.*, **32**, No. 2, 302 (1970).
21. 北崎寧昭, 田 敏雄, 日本接着協會誌, **8**, 3, 131(1972).
22. H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, Applied Polymerr Symposium No. 38. "Plasma Polymerization and Plasma treatment" John Wiley & Sons, Ins., (1984).
23. H. Yasuda, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A **10**(3), 383-420 (1976).
24. Y. Osada, Y. Iriyama and M. Ohta, 日本化學會誌, No. 6, 831(1983). 日本 公開特許公報 昭59-45328, 昭59-16054, 昭59-160505(1985).
25. S.M. Suchecki, Textile Industiries, 91 (1975).
26. W.A. Zisman, *Ind. and Eng. Chemistry*, **55**, No. 10, 19 (1963).
27. S. Wu, *J. Polym. Sci., Part C*, **34**, 19 (1971).
28. D.K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1725 (1970).
29. D.H. Kaelble and L.C. Uy, *J. Adhesion*, **2**, 61 (1970).
30. Richard K.S. Chan, *J. Colloid and Interface Sci.*, **32**, No. 3, 492 (1970).