

섬유의 Plasma 가공(I) - plasma 처리화학 -

日本 纖維高分子材料研究所
廣津敏博

*영남대학교 공과대학 섬유공학과
曹 煥*

1. 머릿말

진공하에서 일어나는 glow 방전을 이용해서 행하는 plasma 반응은, 표면 특이적(Surface specific)인, 또는 비파괴적인 처리공정(Non-destructive process)으로서 주목되고 있는 기술이다.

그 응용은, 약 30년전인 1960년대에 미국에서 시작되었다. 당초는 유기계의 가스 분위기하에서 발생시킨 glow 방전에 의하여, 박막상(薄膜狀)의 고분자성 물질이 얻어지는 것으로서, 전자재료(電子材料)의 제조 등에 그 응용이 착안되어 공업화에 이르렀다. 또, 범용성 고분자재료를 처리하면, 가교가 형성되고, 또한 극성의 작용기가 표면의 극히 얇은 층에 도입되기 때문에, 표면 개질의 수단으로서도, 그 유용성이 인식되게끔 되었다. 특히, 1970년대에 대형 project로서 채택된, 「해수의 담수화(Desalination) 연구」에서는, 역삼투압(逆滲透壓)의 개발수단으로서, plasma 중합의 응용이 검토되었다. 그래서, 몇몇 그룹이 그 膜性能의 우수성을 보고하기에 이르렀고, plasma 중합이 일약 주목받게끔 되었다.

섬유에 대한 plasma 응용역사도 오래되었고, 역시, 미국에서 1960년대 후반에 연구가 시작되었다. 미국농무성 등에서, 염색, 모직물의 방축가공, 綿織物의 정련 등에 선구적인 연구가 행하여졌다. Polyester 직물을 acryl산 등의 monomer를 사용해서, plasma graft 가공하여 친수화를 꾀한 素材는 “Refresca”라고 하는 제품명으로 시판하기에 이르렀다.^{1, 2)} 그러나, 미국에서는 이러한 모처럼의 선구적인 연구의 성과에도 불구하고, 실용화하는 면에서는 결국 성공하지 못했던 것으로 알려져 있다.

미국에서 행해진 이러한 기초연구(基礎研究)의 성과에 힘입어, 1970년대에 들어와서 일본에서는 실용화를 위한 연구가 개시되어, 독자적인 발전을 이루었다. 박막의 구조나, 고분자의 표면 처리에 관한 응용 이외에, 섬유의 개질가공에 관한 많은 연구가 수행되었다. 구체적인 연구예로서, polyester 섬유 염색물의 농색화 가공(濃色化加工)이라든지, 양모직물의 방축가공들을 들 수 있다.

특히, 일본에서 많은 연구인력들이, 이 plasma 응용연구에 몰두할 수 있었던 배경으로서, 첫째는 학회와 산업계를 잇는 産學協同의 깊은 유대관계를 들 수 있다. 몇몇 학회들 중에는 plasma에 관한 연구회가 조직되어 활동을 계속하고 있다.

또한, 1987년에는 東京에서 國際純粹應用化學聯合(IUPAC)의 주체로, 「제 8 회 plasma 화학 국제 symposium」이 개최되었고, 이것을 계기로 하여, 매년 일본 국내 symposium이 개최되게끔 되었다. (지난 해 7월에는 일본 외에 한국, 중국도 참가해서 3개국 합동 symposium으로서, 그 모임이 개최되었다.)

그래서 본 고에서는, 이와 같은 plasma 응용의 연구경위 등을 토대로 해서 「섬유의 plasma 가공」이라고 하는 논제로서 연구 예들을 소개해 보겠 먼저, 前半은 plasma chemistry로서, 섬유가공의 기초가 되는 plasma를 이용한 반응에 대하여 정리한다. 또 다음 後半에는 섬유가공에 관한 응용에 대해서, 특히, 최근 실용화를 이룩하고 있는 일본에 있어서의 plasma 응용의 연구개발들, polyester 섬유염색물의 농색화가공, 羊毛織物의 방축가공 등의 기술동향 및 실용화를 위한 장치개발 등을 소개코자 한다.

2. 日本에 있어서의 plasma 응용연구의 전개

구체적인 plasma 연구에 대해서 서술하기에 앞서, 일본의 plasma 응용 개발연구의 배경을 간단히 서술해 보겠다.

plasma는 1960년~1970년경에, 미국에서 대단히 열심히 연구되어, 전술한 바와 같이, polyester 섬유의 개질 등에서는 실용화가 검토된 바 있다.

그러나, 처리효과나 가공에 당면했을 때의 진공의 필요성 등의 기술적인 문제가 애로점이 되었고, 뿐만 아니라, 아마도 미국의 경제적인 이유 등도 복합적으로 작용하여, 1980년 이후는 plasma의 연구개발의욕이 급속히 감퇴되었다는 것으로 추측된다.

일본에서는, 미국에서 이룩한 電子材料나 역삼투막 등에 있어서의 plasma의 성과에 자극되어, 1970년 전후부터 plasma 응용연구에 몰두하게 되었으며, 특히, 1980년대에는 정부의 몇몇 연구개발 project 중에 plasma project가 선정되어, 미국과는 반대로 한층 더 열심이 연구하게끔 되었다. 이하에, 섬유류의 plasma 가공에 관계되는 조사연구와 project 연구의 예들을 서술한다.

日本산업기술진흥협회가 1980년에 technology assessments(TA) 보급사업의 일환으로서 「섬유공업의 중간단계에 있어서의 기술개발과제와 그 應用에 관한 TA 보고서」를 작성하였다.(이 보고서의 발췌는 日本纖維機械學會誌, 38, p. 47(1985)에 소개되었다.) 중간단계란 방사, 염색 등의 섬유가공의 process들을 말한다. 이 공정은 섬유산업에 있어서 큰 비중을 차지하고 있고, 또한, 지역경제에도 영향이 至大하기 때문에, 특히, 이 단계에 초점을 맞추어, 금후 착수해야 할 기술개발과제들을 선정하고, 그 효과적인 개발의 방향을 설정할 것을 목적으로 해서 TA가 행해졌다. 그래서 識者들을 소집하여 토론하고, 또한 설문조사를 행했다.

이러한 가운데서, 生地의 개질가공방법으로서 Plasma와 전자선의 응용기술이 받아들여졌고, 구체적인 개발과제(표 1 참조)가 선정됨과 더불어, 과학기술, 자원 energy, 산업경제, 사회·자연환경 및 국제관계에 미칠 충격들이 추출되어, 각각의 평가가 행해진 바 있다.

8년을 경과한 현재에는, 처리장치의 개발이라든지,

처리물 표면의 분석 등, 이 표에 나타난 내용의 일부는 약간 오래되어 버렸으나, 전체로서의 내용은 아직도 示唆함이 풍부한 것들이다. 또한 通産省工業技術院에 의해서 「快適性的 評價特性에 기초한 高度多機能合成纖維의 加工技術」(1984-1988)의 project 연구가 착수되어 온 가운데서, polyester 섬유를 중심으로 한, 화학가공과, 저온 plasma 가공에 의한 섬유의 개질, 新機能 부여의 연구가 행해져서, 합성 섬유의 쾌적성 향상과 고부가가치화가 검토되었다.(이 project 연구의 개요는, 纖維學會誌, 47, 50(1991)에 소개되어 있다.)

3. plasma 반응이란?

섬유가공에 관한 응용에 당면해서, 필요한 plasma 처리에 대해서 서술하기에 앞서, 간단히 그 주변에 대해서 설명한다.

3.1. plasma의 종류

우선, plasma인데, 「plasma는 電場 중에서 형성되어, +와 -의 電荷가 같은 밀도로 존재하고, 평형하에 있는 상태의 하나」라고 정의되어 있고, 이것은 「고체, 액체, 기체에 연이은 제 4의 상태」라고도 불리워 진다.

이 plasma에는, 핵융합 등에 이용되는 고온 plasma로부터, glow 방전으로 이루어진 저온 plasma까지, 두서너트 종류가 있다.³⁾

우리들이 살고 있는 지구는, 우주 중에서 예외적인 非 plasma 상태의 별이다. 즉, 우주의 99%는 plasma 상태에 있고, 우리들은 나머지 1%의 非 plasma 상태속에 살고 있는 격이 된다. 그러나, 우리들은 주위에서 많은 plasma 상태를 볼 수 있다. 예를 들면, 형광등, 번개, aurora 등이 그 예들이다.

생명의 기원으로서, CO₂라든지 N₂ 등과 같은 원시의 분위기 하에, 번개가 작용해서 amino 산이 합성되고, 그것으로부터 단백질이 형성되었다고 하는 가설은 有名하다. 또, 日本에는 「여름동안, 논 위에 우뢰가 자주 치는 해는, 그 해 가을의 쌀의 수확량이 많아진다」라고 하는 전설이 있으니, 이것은 번개에 의해 공기 중의 N₂가 반응해서, 질소화합물이 생성되고, 그것이 비료가 되기 때문이며, 이것은 자연연계에서 일어나는 plasma 반응의 하나라고 할 수 있다.

표 1. 生地의 改質加工法으로서의 plasma와 電子線應用的 구체적 개발 과제의 내용

구체적 개발과제	구체적 개발과제의 내용
(1) 전자선 및 plasma에 의한 친수성단량체의 graft 중합체의 개발	◦ 전자선이라든지 plasma에 의해 섬유표면에 가교되는 친수화중합층을 형성시켜, 내구성이 높은 흡수, 제진, SR성 가공을 행한다. polyethylene glycol 기를 갖는 단량체는 중합성이 높고, 전자선 조사중합에 의해 거의 이 목적에 부합되는 것이 얻어지고 있다. plasma에 의한 graft 중합에서 SR성은 개선되어지나, 내구력이 부족하다. 기초연구를 포함한 graft 중합의 연구를 행한다.
(2) 표면가교층 형성에 의한 내열화기술의 연구	◦ plasma에서는 무질서한 절단이라든지, 가교가 일어나므로 표면에 내열성가교층을 형성시킬 가능성이 있다. 그것을 이용하는 내열화기술의 연구를 행한다.
(3) 표면요철 형성과 광학물성 개량에 의한 발색성 개선기술의 개발	◦ 이미 plasma처리에서 예가 있다. 성능을 한층 더 높임과 더불어 생산성, 처리가격 등의 문제를 해결한다.
(4) graft 중합용 난연단량체의 연구	◦ 전자선으로서 중합할 수 있는 합인 단량체는 있으나, 소망으로 graft 중합효과가 높은 난연성단량체의 연구를 행한다.
(5) 발수, 발유성 및 친수성 단량체의 동시 graft 중합기술의 연구	◦ 환불소단량체와 친수성단량체의 동시 graft 중합이 가능하다면, 더러워지기 어렵고, 세탁에서 더러움을 제거하기 쉬운 소재가 개발가능하리라고 생각된다(양단량체의 공동용제의 검토도 필요하다).
(6) 가교피막에 의한 분산염료의 이염방지 기술의 연구	◦ 가스제 등의 첨가제를 함유한 plastic으로부터의 용출방지에는 plasma 중합이나, plasma 처리가 유효하다는 것이 이미 알려져 있다. plasma를 이용해서 섬유표면에 분산염료를 용해시키지 않는 가교층의 형성을 고려할 수 있다.
(7) 저가격 전자선조사장치의 개발	◦ 현재의 장치는 6-12억 원으로 장치가격이 높아 투자의 부담을 크게 하고 있다.
(8) plasma 연속처리장치의 개발	◦ film의 plasma 처리용, plasma 연속처리장치는 이미 개발되어 있다. 표면적이 크면서 표면에 요철구조를 가지는 포의 대량가공을 위한 Air-to-air 연속처리장치의 개발을 행한다. (복표치; 처리폭=160 cm, 속도=10 m/min.)
(9) 상압 plasma 처리계의 개발	◦ 제어근란한 진공계를 필요로 하지 않는, 상압계에서의 plasma 처리계의 가능성을 검토한다.
(10) 섬유표면의 해석과 평가기술	◦ 전자선의 plasma 수단을 이용한 표면처리라든지, 표면 graft 중합에 의한 개선가공효과의 해명을 위해서는 표면상태의 해석이 불가피하다.

3.2 저온 plasma

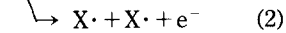
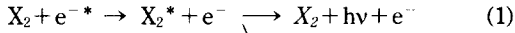
섬유나, 고분자재료 등과 같이, 내열성이 그다지 높지 않은 재료의 처리에는, 소위 저온(低溫) plasma인 glow 방전이 이용된다. 이 저온 plasma에 대해서 설명한다.

저압(低壓)의 기체에 강한 전장(electric field)을 걸어 주면, 기체분자의 자유전자(free electron)가 전장(電場)의 방향으로 가속된다. 상압에 비해서 低

壓下에서는 平均自由行程이 현저히 길게 되므로, 높은 속도에너지를 획득하고, 이것이 분자에 충돌해서 ion이나 radical을 생성한다. ion도 전계방향으로 가속되긴 하나, 질량이 전자보다 엄청나게 더 크기 때문에, energy는 크게 되지 않는다. 중성의 radical이나, 분자는 전연 가속되지 않는다. 그래서, 분자의 勵起에는 전자의 충돌이 중요한 구실을 담당하게 되는 것이다. 전리기체 중의 화학종이, 그다

지 높지않은 energy를 갖고, 그 속을 달리고 있는 상태를 “비평형 plasma(non-equilibrium plasma)” 또는 “저온 plasma(Low temperature plasma)”라고 한다.

기체분자(X₂)의 plasma 해리는 다음과 같은 경로로 표시된다.



여기에서, (1)식은 plasma 發光, (2)식은 radical 분리를 나타내고 있고, 數 eV의 energy를 갖는다. 또 (3), (4)식은 分子의 ion 해리를 나타내고 있고, 10 수 eV의 energy를 갖는다.

한편, 분자를 구성하는 結合 energy는 3-5 eV이다. 위의 plasma 활성화종이 갖는 energy는 결합 energy보다 크다. 따라서, plasma 照射 하에서 化合物의 결합은 파괴되어서, 特異的인 plasma 화학반응을 일으키게 되는 것이다. 활성화가 높은 중성 radical인 원자상의 X·은, plasma의 저압분위기하이기 때문에 수명이 길고, plasma 반응을 일어나게 하는 주된 원인이 되고 있다.

3.3 저온 plasma의 발생방법

plasma는 저압의 기체분위기 하에서 라디오파(radio-frequency)나 마이크로파(microwave)를 걸어줌에 의해서 얻어진다. 勵起를 위해서는 넓은 범위의 주파수가 채용될 수 있다.

그러나 법적인 규제 등 때문에, 일반적으로는 13.56 MHz의 radio-frequency(RF)가 가장 많이 이용된다. 또, 전극의 배치구조는 모식적으로, 그림 1⁴⁾에 나타난 바와 같은 방법들이 채택되고 있다. 즉, 전극판을 사용한 용량결합법(capacitive coupling)과 코일을 사용한 유도결합법(inductive coupling) 등이다. 또한, plasma 처리형식으로는 내부전극법과 외부전극법으로도 분류할 수 있다.

대규모적인 연속장치 등에서는, plasma matching 문제 때문에 KHz 帶의 audio-frequency(AF)가 사용되고 있다.

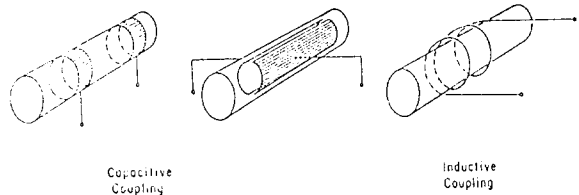


그림 1. 저온 plasma의 발생방법.

4. Plasma process의 특징

plasma를 이용한 반응에 대해서, 상세하게는 뒷장에 서술하겠으나. 이 process는 종래형의 화학 process와 비교해 볼 때, 몇 가지의 merit가 있는 동시에 demerit도 있다. 다음에 특히, 섬유가공에 관한 응용 예를 가정해서, 그들을 對比해 가면서 서술한다.

4.1. plasma process의 眞價

먼저 利點으로서;

- 1) 기상처리에 의한 dry process인 점.
- 2) 간략화된 單一工程인 점.
- 3) 표면특이적인 工程인 점.
- 4) 유기계 monomer를 사용한 plasma 중합에 의해서, 가교성을 가진 특징적인 薄膜이 얻어지는 점 등을 들 수 있다. 이하 이들의 특징에 대해서 설명한다.

4.1.1 dry process

plasma process의 첫번째 특징으로서는, 비용매계의 乾式工程인 점을 들 수 있다. 특히, 염색이나 섬유가공과 같은 대량의 물이나, 용매를 사용하는 공정에서는, 그 중의 일부만이라도 dry process로 전환시킬 수만 있다면, 省에너지, 節水, 化學약품이나, 용매의 절약 등의 이점이 대단히 크다는 것을 쉽게 상상할 수 있다.

더우기, 가공공장에서 흘러나오는 폐수처리 등도 불필요하게 되든가 혹은, 아주 간략화할 수 있게끔 된다.

사실 1970년대에, 이 plasma process가 섬유처리 가공에 응용되던 당시의 주된 동기는 당시의 석유 파동이라든지, 공해문제 등을 배경으로 해서, 省에너지와 節水, 공해대책 등을 일거에 해결코자 하는데 그 목적이 있었다.

4.1.2 簡略化 process

보다 간략화된 process이기 때문에, 습식 process에 비해서 처리공정을 대폭 삭감할 수 있다. 즉, 종래의 용매를 사용한 습식 process에서는 처리 후에 세정, 건조 등의 몇 단계의 공정을 필요로 하게 되나, 이들 공정이 plasma process로 대체된다면, 가공처리 시간이라든지 노동력을 대폭 삭감할 수 있는 가능성이 있기 때문에 기대되는 바 크다.

4.1.3 表面 特異性

plasma의 작용에 의해서, 섬유나 고분자 film의 표면에 친수성인基가 도입되든지, 또 etching을 경유해서 미세구조가 형성된다. 이 plasma 반응은 표면 특이적인 process이다. plasma 하에서 생성되는 활성종의 침투력은 크지 않으므로, 섬유 등과 같은 고분자재료들을 처리했을 때에, 改質되는 층은 100 Å 이하의 표면에만 한정된다. 즉, 고분자가 분해가지는 기계적인 강도 등의, bulk로서의 특성을 유지한 상태에서 改質이 가능하게 된다.

4.1.4 高分子性 架橋薄膜

만약, 유기계의 monomer gas를 반응시켰을 경우에는, 통상의 vinyl polymer type의 고분자성 물질이 아니고, 가교가 풍부한 특이적인 화학구조를 가진 얇은 막이 얻어진다.

이 경우, 공급해야할 monomer는 반드시 vinyl 계의 화합물이라야 할 필요는 없고, benzene이나, pyridine 등과 같은, 보다 취급이 용이하고, 그리면서, 저가의 화합물이라도 충분하다. 또, 불소계나 규소계 화합물 등과 같이, 특수한 원소성분으로 된 polymer를 직접 합성할 수 있다.

뿐만 아니라 數10~數100 Å의 극히 얇은 두께의 막을 균일한 모양으로 만들 수가 있다. 종래의 catter법에 의한 製膜 기술로는 이 정도의 두께는 pinhole이 생기기 때문에 막형성이 불가능하다.

4.2 plasma process의 不利點

한편, plasma의 不利點은 그 공정에 유래되는 것이 대부분이다.

그 工程들에는,

- 1) 진공이 필요한 점
- 2) plasma의 matching이 쉽지 않은 점
- 3) 반응이 여러 가지 인자(因子)들에 좌우되는 점 등을 들 수 있고, 이 process의 실제의 실용화에

있어서, 극복해야 할 장벽이 되고 있다.

4.2.1 진공의 필요성

저온 plasma의 발생을 위해서는 일정한 진공이 불가결하고, 뿐만 아니라 그 진공의 정도나 안정된 유지가 안정된 plasma 유지를 위해서 중요하다.

또, 우선 연속적인 처리에 있어서는 이 진공의 관리가 극히 어렵다.

단, 최근에는 고성능의 진공 pump의 범용화 등, 주변기술의 현저한 진보에 대해서도 지적해 두지 않으면 안되겠다. 진공기술은 반도체 process 등에서 발달이 현저하고, 그 성과가 과급되어 직물류의 plasma 가공분야에도 미치고 있다.

4.2.2 Matching

일정하면서, 안정된 glow 방전을 수행하기 위해서는, 보다 주의 깊은 高周波의 matching이 필요하다. 만약, matching이 제대로 되지 않을 때엔 충분히 강한 plasma는 얻을 수 없다. 이와 같은 경우에는 효과적인 plasma 반응은 기대할 수 없다.

4.2.3 反應依存性

또, plasma에 의한 처리는 plasma의 상태, 즉 plasma의 강도에 크게 의존한다. 이 plasma 상태는 공급되는 가스의 종류라든지 量, electric power, 그 이외에도 반응 chamber의 形狀 등 많은 인자에 의존한다.

plasma 상태의 조성은, 적정한 처리를 위해서 불가결하다. 그러나, 이것은 system 의존성에 있어서, 하나의 장치에서 얻어진 가장 알맞은 처리조건이, 다른 장치에 있어서는 그대로 적용되지는 않는다. 바꾸어 말하면, 실험실 수준에서 가장 적당한 조건이, 실용적인 연속 process에서 그대로 통용된다고는 말할 수 없다.

5. 전자선(電子線)처리, 자외선처리와의 비교

plasma 중에는, 전자(electron), 중성 라디칼(neutral radical), 자외선(ultraviolet) 등의 복잡한 활성종이 존재하고 이들이 정도의 차가 있기는 하나, 각각으로 작용함으로써 plasma의 독특한 반응에 기여하고 있다. 그래서, 이 plasma의 효과를 그 성분인 전자나 자외선의 작용에 의한 효과와 비교하는 것은 흥미를 관계 된다. PET film에 대한 전자선

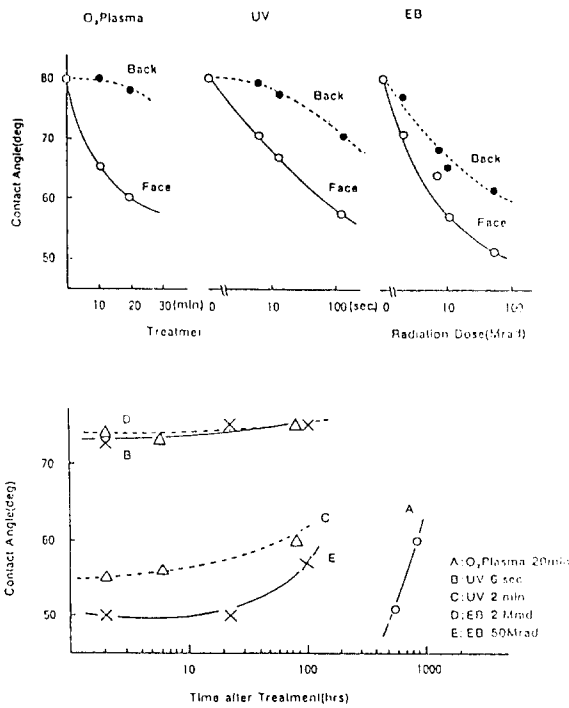


그림 2. 산소 plasma, UV, EB 처리에 의한 polyester 표면의 물과의 접촉각⁵⁾.

(electron beam)처리, 자외선 처리 등이 행해져, 효과가 비교된 바 있으므로,⁵⁾ 그것을 소개한다.

그림 2와 3은 각각 산소 plasma 처리, 자외선(UV) 처리 및 전자선(EB) 처리를 행한 PET film의 접촉각도와, film 강도를 처리시간 의존성으로 나타내고 있다.

먼저, 물에 대한 접촉각을 살펴보면, 산소 plasma 처리, UV 처리, EB 처리의 모두가 PET film의 처리된 면(Face)의 접촉각도는 적어졌고, 친수화의 촉진을 시사하고 있다. 이에 대해서 裏面(Back)은, UV와 EB 처리에서는 비교적 친수화가 되어있음을 보이고 있음에 반해서, 산소 plasma 처리에서는 변화가 거의 없고 친수화되지 않는다. 즉, 처리효과의 침투력의 크기는 EB>UV>산소 plasma 처리의 순이다. 다시 말하면, plasma 처리의 表面選擇性이 시사된다.

또한, 이 사실은 그림 3에 나타낸 PET film의 점도 등, 고분자의 Bulk로서의 성질변화를 나타내는 결과로부터도 증명되고 있다.

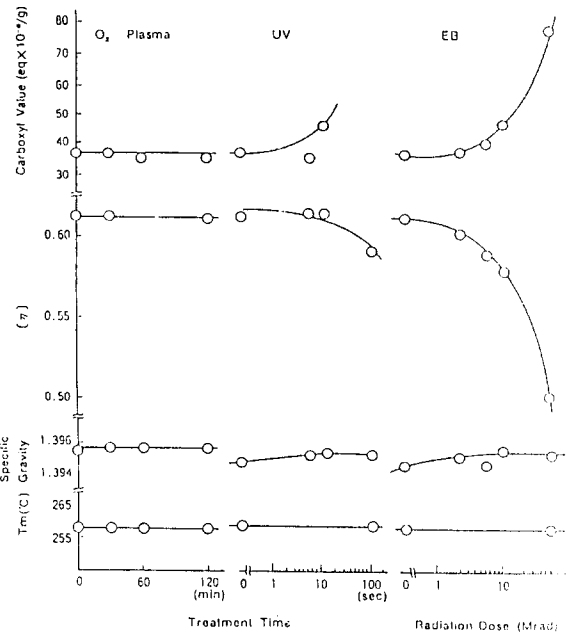


그림 3. 산소 plasma, UV, EB 처리에 의한 polyester의 bulk 성질⁵⁾.

주사전자현미경(SEM) 관찰에 의하면, plasma 처리에서는 미세구조가 出現되는데, 전자선처리, 방사선처리한 후의 표면은 그와 같은 구조가 현저하게는 확인되지 않는다.

6. plasma 표면처리와 plasma 중합 및 plasma graft 중합

앞에서 적은 바와 같이, plasma 주에서 특이적인 반응들이 유발되기는 하나 그 실제적인 응용에는 몇몇 방법들만이 고찰될 만하다.

먼저 질소, argon 등의 非重合性 무기계의 gas로부터 얻어지는 plasma를 이용해서, 섬유나 고분자성 film의 표면을 처리하면 표면 개질이 가능하게 된다. 이것을 plasma 표면처리(plasma surface treatment)라 부르고 있다

또, plasma 源으로서 유기계의 monomer gas를 이용하면, 중합성의 퇴적물이 얻어진다. 이것이 plasma 중합(plasma polymerization)이다.

한편, plasma 처리과정에서 많은 고분자 radical이 형성되는데, 이들 radical을 개시점을 해서 acrylic

표 2. Plasma process의 특징비교⁶⁾

항목개질법	표면처리	중 합	Graft 중합
Plasma gas 처리 process의 특징	비중합성무기 gas 기상 etching	유기 monomer gas 기상 중합	주로 무기 gas plasma 표면 처리후, 기상 또는 액상에서 graft 중합
생성표면구조 층의 두께	가교, C=C, 극성기 ~0.1 μ m	가교성 박막 ~1.0 μ m	Vinyl polymer 층 ~10 μ m
개질의 정도	小	大	大
성질의 퇴행성	有	無	無
기질과의 접합성	좋음	그다지 좋지않음	좋음
기계적 강도	有	거의 없음	有
처리 난이도	쉬움	약간 어려움	약간 어려움

acid 등의 vinyl monomer의 graft 중합이 가능하고, 표면에 새로운 중합층을 형성할 수 있다. 이러한 특수중합을 plasma graft polymerization이라 부른다.

이들의 각 process는 각각 가공방식이 다른 것과 마찬가지로, 장점과 단점이 있다. 그러나, 모두 다 재료표면의 개질에 응용할 수 있다. 이들 반응의 특징들을 표 2에 간단히 정리해서 비교하였다.⁶⁾

6.1 plasma 표면처리

Ar, N₂, O₂, 공기 등과 같은 비중합성의 gas로부터 얻어진 glow 방전 plasma를 고분자에 照射시키면, 그 표면의 etching을 받는다. 그리고나서 그 뒤 계속해서 복잡한 반응들이 생긴다. 이 plasma 표면처리에 있어서는, 일반적으로 다음과 같은 전형적인 반응들이 일어나고 있다.

즉;

1) etching에 의한 중량감소와 처리표면에서의 미세구조의 출현,

2) plasma gas로 활성화된 N*·나, O*·들의 반응에 의한 polymer 표면의 극성작용기의 도입,

3) 표면층에서의 가교,

4) polymer radical의 형성 등이다.

이들은 단독으로 생기는 것이 아니고, 동시에 일어나고 있다.

이 때의 반응은 사용하는 gas 種의 활성과 照射 처리하는 polymer의 종류에도 의존한다. gas의 종류에 따라 반응의 type은 예측가능할 수 있으므로 목적에 따라서 선택하면 된다.

6.1.1 etching

plasma 처리는 기본적으로는 etching process이고, 처리되는 고분자 표면으로부터, dehydrogenation이나, decarbonyl 등의 형태로 脫離(elimination)가 일어나서 중량감소의 결과를 가져온다. 이 중량감소는 plasma 源으로 사용된 gas의 종류, plasma의 발생조건, 고분자의 종류 등에 의존한다.

Yasuda 등의 보고⁷⁾를 인용해서, 이 etching 효과에 대해서 설명한다.

표 3은 범용의 몇몇 첨유재료를 공기, He, CF₄-plasma를 이용해서 일정한 plasma 照射조건하에서 처리했을 때의 중량감소 속도의 결과를 나타내고 있다.

중량감소는 조사시간이 길어짐에 따라서 커지나, 얻어진 결과는 각각의 gas 반응성의 차이를 반영하고 있다. 즉, 산화성의 산소를 함유한 공기로부터 얻어진 plasma 처리시이 중량감소가 가장 높고, 비산화성의 He, CF₄-plasma 처리에서는 감소가 극히 적다.

이들의 결과에 대해서, 다음과 같은 특징들이 지적되고 있다.

1) polymer 중에 산소가 존재하면 plasma etching을 받기 쉽다. 이에 대해서 질소가 존재하면 逆의 효과가 있다.

2) plasma의 영향을 가장 받기 쉬운 polymer는 분자체에 산소를 가진 지방족 polyether이다.

3) 다음은, 環狀 polyether의 polysaccharide 및 그 유도체이다.

4) 산소가 존재하더라도, 그것이 N(질소)와 인접해

표 3. 섬유류의 plasma etching 속도⁷⁾

Type	Schema	Structural formula	Fiber	Weight loss rate, (mg/cm ² ·min) × 10 ³					
				Air(50 W, 1.0 torr)		He(5 W, 1.5 torr)		CF ₄ (50 W, 1.0 torr)	
				Rate	Mean	Rate	Mean	Rate	Mean
1	-O-	-O-	POM	68.5	68.5	2.4	2.4	8.0	8.0
	-O-T		Triacetate	18.3	16.2	0.8	1.4	0.7	1.3
	-O-T		Cupra	15.7		2.4		2.0	
	-O-T		Acetate	14.7		1.1		1.2	
	-O-T		PET	9.3	9.3	0.5	0.5	0.8	0.8
	T-O	T-O	Vinyon	11.3	11.3	0.4	0.4	1.8	1.8
2	T-N-	T-N-	Nylon 6	8.9	8.9	1.0	0.9	1.1	1.3
	T-N-	T-N-	Nylon 66	8.9		1.0		0.8	
	T-N-	T-N-	Silk	8.8		0.8		2.0	
3	T-N	T-N	PAN	5.1	5.1	0.1	0.1	0.5	0.5
	-	-	PE	8.1	5.5	0.7	0.4	1.9	0.9
	-	-	PP	3.4		0.3		0	
	-	-	PVC	5.1		0.3		0.7	

있는 방향족 polymer의 경우 및 측쇄에 있는 경우는, plasma에 대해서 보호효과가 있다.

5) plasma의 영향을 가장 받기 어려운 것은, 합성고분자계 및 질소는 함유하더라도, 산소를 함유하지 않은 polymer이다.

같은 보고에서, 이러한 plasma etching에 따른 섬유류의 인장강도 변화에 대한 검토가 가해져 있고, 공기 plasma 처리한 섬유에 대해서, 그림 4와 같은 결과가 보고되어 있다. 이 결과에 의하면, nylon 4와 ramie에서는 plasma etching에 의한 중량감소에 따라서 강도저하가 현저하다. 그러나, 다른 섬유에서는 약간의 강도저하가 보일 뿐, 현저한 저하는 없다.

plasma etching에 있어서도, plasma 照射에 의한 polymer의 분해성에 관한 여러 가지 요인의 기여를 고려할 필요가 있다. 즉, polymer의 결정성이나 배향성 등은 polymer의 분해성을 지배하는 효과로서, 일반적으로 이러한 질서성이 높은 polymer는 그

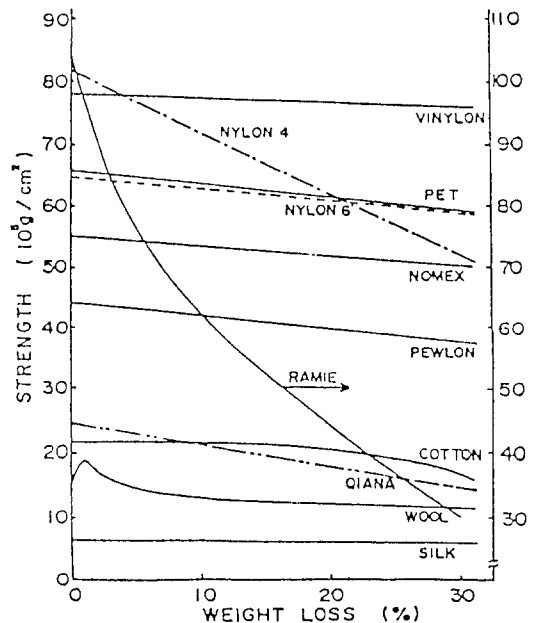


그림 4. 섬유류의 인장강도와 etching과의 상관관계⁷⁾.

만큼 안정하다고 할 수 있다. 또, 처리되는 물체의 형상도 고려하지 않으면 안된다. 섬유는 표면적이 큰 만큼 etching을 받는 비율이 많아지는 결과가 된다.

6.1.2 표면 morphology

plasma etching에 의해 polymer 표면으로부터, 먼저 비결정부분이 분해되고, 남은 부분이 미세구조를 형성한다. 이와 같은 표면구조는 SEM 등을 이용한 연구에서 관찰되어 있다.

Wrobel 등의 group은, polyester film을 O_2 혹은 CO_2 등의 plasma로 처리해서 SEM으로 관찰하고,

(1) 표면에 미세한 구조가 형성되어 있는 점,

(2) 그 형상은 plasma 가스源에도 의존하는 점 등을 명백히 밝혔다. 또, plasma 발생용 주파수를 각각 0.05, 5, 100 KHz로 했을 때의 구조형성에 미치는 寄與에 대해서도 명백히 밝히고 있다.

한편, 69~82%의 범위에서 결정화도가 다른 polyethylene film을 사용해서, 산소-plasma 처리를 한 표면의 morphology가 관찰되고, etching과 polymer의 결정비율과의 관계로서 검토된 바 있다.

纖維系 재료의 성능 발휘에 있어서, 그 결정성이 중요한 구실을 하고 있음은 옛부터 지적되었고, 또 관련된 연구도 많다. 그러나 plasma 처리와의 관련을 직접 검토한 보고는 발견할 수 없다.

6.1.3 極性作用基의 導入

plasma를 구성하는 gas 성분이 반응하면, 예로서, 질소가스 plasma로부터 amino基가 생성되는 것처럼, 극성작용기가 주어진다. 이렇게 하여, 처리된 고분자 표면의 친수적인 개질이 가능케 된다. 또, plasma 처리시에 생긴 polymer radical은 공기 중에서 산소와 반응해서 산화되어, 산소를 함유한 -OH, -COOH 등의 극성구조를 이루게 되고, 이들도 polymer 표면의 친수적인 개질에 기여한다.

polymer 표면에 도입되는 극성 성분의 밀도는, 반드시 많은 것은 아니나, ESCA 등의 최근의 진보된 분석기기를 이용해서 분석이 행해지고 있다. 고분자 표면에 도입되는 극성기의 밀도는, plasma 처리조건에도 의존한다.

이 사실을, O_2 와 N_2 를 1:4의 비율로 함유케 함으로서, 질소의 도입효과와, 산화 etching적인 양쪽作用을 수행할 수 있는, 공기를 이용한 plasma 처리에 의한 변화관점에서 살펴 보고자 한다.

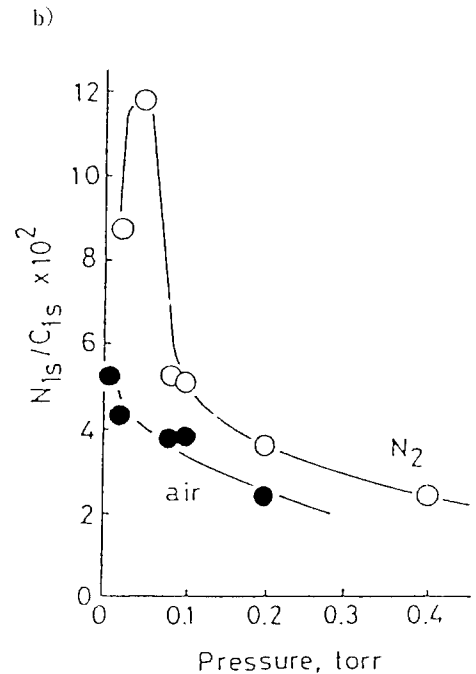
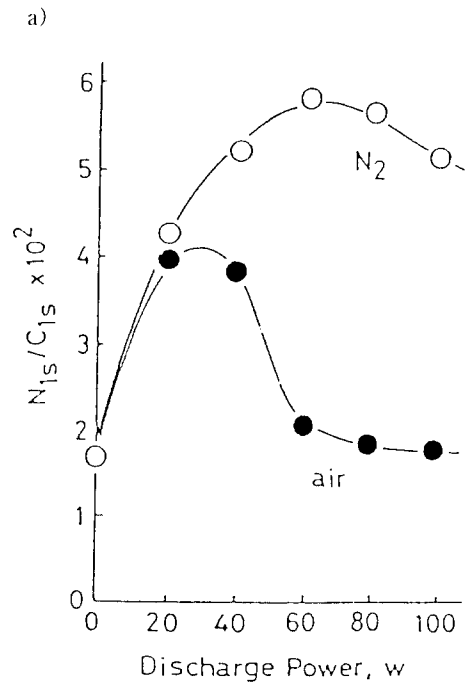


그림 5. plasma 처리 polyester布의 ESCA에 있어서 peak比(N_{1s}/C_{1s})의 고주파출력(a) 및 진공가스압력(b) 의존성¹⁰⁾.

그림 5-(a)와 (b)는, 이 空氣로부터 生成되는 plasma를 이용해서 처리한 polyester 섬유의 ESCA의 spectral peak 比(N_{1s}/C_{1s})를 방전 power(a) 및 처리 압력(b)에 대한 의존성으로 나타내고 있다.¹⁰⁾

즉, 공기-plasma 처리에 따른, 질소도입의 정도를 예견하고 계산한 것이나, 방전출력이 커짐에 따라서 질소도입 비율이 커지게 되고 다시, 60 W 이상이 되면, 오히려 도입 정도가 감소해서 etching이 우선되는 것을 시사한다. 이와 비교해서, N_2 -plasma 처리의 경우에는 80 W 이상일 때에 약간의 감소 기미적인 경향이 있기는 하나, 질소의 도입량은 많다.

이와 같은, 섬유표면에 대한 극성작용기의 도입에 의해서, 친수성화가 촉진된다. 그림 6은, Rakowski 등에 의해서 보고되어 있는 plasma 처리 polyester 섬유의 물방울침투성(水滴浸透性)의 결과이다.¹¹⁾ 미처리 섬유상의 물방울의 흡수시간이 600초인데 대해, 공기나, O_2 등의 산화성 plasma, 혹은 N_2 라든지 NH_3 등의 질소 도입성인 plasma를 이용해서 처리를 행하면, 그 시간은 8~12초로 단축되고 친수화가 이루어진다.

친수화의 정도는, plasma 처리 시간이라든지, plasma 電位 등의 조건에도 의존하고 있다. 또, 이와 類似한 효과가 흡습성의 결과에서도 나타나고 있다.⁸⁾

단, plasma 처리에 의한 표면 개질의 결점은, 애써 얻은 개질된 성질이 시간의 경과와 더불어 퇴행하는 현상이다. 소수성의 고분자를 plasma 처리해서 친수화가공을 행하여도, 개선된 성질이 퇴행하는 일이 자주 발견된다.

이와 같은 현상은, 도입된 극성작용기가 표면으로부터 내부로 숨어 들어가 버림으로서, 원래의 소수성으로 되돌아가기 때문이라고 생각되어지고 있다.

6.2 plasma 중합

유기계의 기체분자를 plasma 중에 도입하면, 해리되어 활성화된 성분이 서로 coupling해서, 중합성의 생성물을 이룬다. 이것이 “plasma 중합”이고, 數10~數1000 Å의 薄膜性물질이 얻어진다.

이 중합양식은, 본질적으로 vinyl 중합 등의 종래형 중합과는 다르다. 그 때문에, 예로서, vinylmonomer(M)를 출발물질로 해서 반응시켰다고 하더라도,

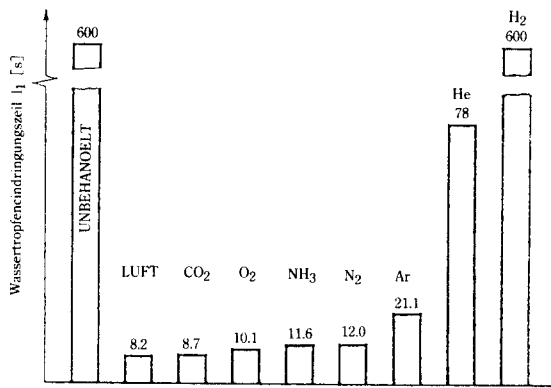


그림 6. plasma 처리 polyester의 물방울 침투특성¹¹⁾.

도, 그 연쇄중합체 $-(M)_n-$ 가 얻어진다고는 단정할 수 없다. 즉, styrene으로부터 얻어지는 plasma 중합생성물은 poly(styrene)이라고 단언할 수 없으며, 또, acrylonitrile로부터 얻어지는 생성물이 반드시 poly(acrylonitrile)인 것은 아니다. 이와 같은 화학구조의 차이는, 당연히 생성물의 성질의 차이로서 나타난다.

6.2.1 Ablation-polymerization 競争機構

benzene이나 pyridine 등, 거의 모든 유기화합물 들은 plasma 하에서 중합성의 생성물을 부여한다. plasma 중합의 mechanism은, Yasuda 등에 의해서 제창되고 있는 바의 『Ablation-polymerization 競争機構 (CAP-Mechanism, Competitive Ablation and polymerization mechanism)』¹²⁾에 의해서 잘 설명된다. plasma 중에 도입된 기체분자는 polymer 형성 중간체(polymer forming intermediate)로 되고, 그로부터 plasma polymer가 생성된다.

한편, 공급된 monomer로부터는 부분적으로 수소 등과 같은 非高分子形成型 gas 성분(non-polymer forming gases)이 생성되고, 그들은 중합하지 않는다. 「Plasma 하에서의 중합 process는, 반응중간체의 중합과 비중합의 경쟁적인 반응이다」라고 하는 것이, 이 「Ablation-polymerization 경쟁기구」의 의미하는 바다.

6.2.2 polymer 구조

plasma 중합에 의한 생성물은, 汎用性 vinyl계 polymer와는 본질적으로 다른 것으로서, 일반적으로 가교성을 풍부하게 지닌 구조를 띠고 있다.

즉, 이들은 범용성 vinyl계 polymer와 carbon gra-

phite와의 중간에 위치하는 것이라 말할 수 있다.

범용성 vinyl계 polymer와 전연 다르다는 것은, 생성물의 원소 분석으로부터도 명백하다. 즉, 원래의 monomer와 비교하면 수소가 脫離해서, 그 대신에 산소가 도입되어 있다. 이 산소는, 중합 후 radical이 공기 중의 산소에 의해서 산화되어 생성된 산화물에 의한 것이다.

또, 이에서 생성물의 성질은 plasma의 조건과 선택한 출발 monomer에 의존한다. 보다 온화한 plasma 조건하에서 중합을 행하면, vinyl polymer에 가까운 썸의 중합생성물이 얻어지고, 또한, 과격한 조건하에서는 carbon 썸의 생성물이 얻어질 것으로 기대된다(diamond 박막은 methane과 수소의 혼합 기체의 중합생성물을, 다시 가열처리하여 얻고 있다).

plasma 중합생성물이, 일반적으로 carbon 狀인 것은, 그 열적인 기동으로부터도 명백하다. 염화 methyl로부터 얻은 plasma-polymer의 열중량분석결과가 검토된 바 있고, polyethylene이라고 하는 전형적인 범용고분자의 열분해가 400°C 전후에서 일어나는 데 대해서, 이 plasma-polymer는 800°C 이상에서 분해는 약간 밖에 일어나지 않는다.

plasma polymer의 화학구조는, 당연히 출발 monomer에 의존한다. 예를 들면, pyridine과 같은 질소계의 monomer를 반응시킨 때에는 질소가 함유된 polymer가 얻어지고, 또, C_2F_4 나, dimethylsiloxane과 같은, 각각, 불소계, 규소계의 monomer를 선택하면, 이들이 구성성분이 된 수소성의 polymer가 얻어진다. 즉, monomer의 선택에 따라서 plasma 중합에 의한 polymer의 성능 설계를 행할 수 있다.

6.2.3 공중합

plasma 중합의 특징들 중의 하나로서 공중합을 들 수 있다. 단독으로는 중합하지 않는 N_2 나, H_2O 와 같은 화합물일지라도, 다른 한쪽 성분으로서, 중합성이 있는 ethylene이나, acetylene 등의 monomer를 넣어 주면, 생성되질물 중에 N이라든지 O가 싸잡혀 들어간다. 즉, 친수화된 생성물이 형성된다. 뿐만 아니라, 그 성질은 성분의 종류라든지 혼합의 비율로서, 변화시킬 수 있다. 이와 같은 특징을 살려서, plasma 공중합은 分離膜이라든지, 生體適合性材料에의 응용이 검토되고 있다.

6.3 plasma graft 중합

고분자의 plasma 처리에 의해서, 그 표면에 고분자 radical이 형성되는 것은, ESR의 결과 등으로부터 잘 알려져 있다. 이들의 radical은 vinyl monomer의 graft 중합을 개시할 수 있다.

6.3.1 특 징

이 plasma graft 가공은, 1) plasma 전처리, 2) vinyl monomer에 의한 graft 중합이라고 하는, 2단계를 거치는 복합적인 process이다. 이 처리에서는 graft 중합이라고 하는 오히려, 화학적인 처리가 주축이 된다. 따라서 그 특징은 다른 plasma process와 비교해 보면 알기 쉽다(표 2 참조).

또한, 방사선 개시에 의한 graft 중합과 비교하면, 방사선의 침투력이 크기 때문에, 작용이 基質高分子의 내부에까지 미치는 데 반해, 이 plasma process는 표면 선택적이고, 그러면서도 비파괴적인 특징을 이용하고 있다. 또한, 本素材의 bulk로서의 성능을 유지하는 가공에 적합하다. 더욱, graft 층은 기질에 대해서 화학적으로 결합하여 있고, 기계적으로 안정하면서 내구성이 있다. 이 때문에, 섬유 가공, 혹은 용매와 접촉하는 分離膜의 작성 등으로 그 응용이 전개되어 왔다.

plasma graft 가공에 있어서의 분체들 중의 하나는, 자주 관찰되는 homopolymer의 副生이다. 즉, monomer는 graft 중합 뿐만 아니라, 均 · 중합에도 소비된다. 이 homopolymer의 생성비율은 monomer에 의존한다.

6.3.2 HEMA의 반응해석

섬유가공에 자주 사용되는 monomer인, methacrylic acid-2-hydroxyethyl(HEMA)의 plasma graft 중합에서는, 비교적 homopolymer의 생성이 적고, graft 중합이 우선적으로 진행된다. 그래서, 이 monomer를 綿, 絹 및 PET布에 plasma graft 중합시켜서, 그 결과를 해석해 보았다.¹⁴⁾ HEMA는 시판품을 감압증류해서 사용했다. 이 graft 중합은, 그림 7에 나타낸 바와 같은 실험장치를 사용해서 행했다.

일반적인 수법은 다음과 같다. 먼저, 시료布를 reactor의 내부에 넣고, 眞空脫氣시켜서, 약 4 pa 정도의 평형압력으로 한 후, 이 잔류 무기 gas를 plasma 源으로 해서, 13.56 MHz의 고주파를 이용, 소

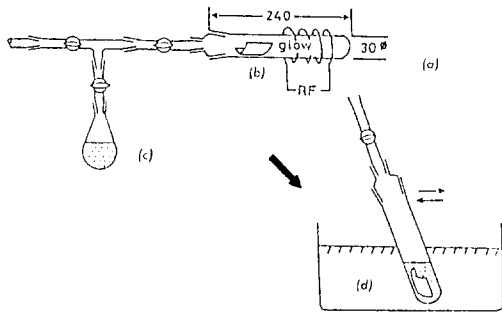


그림 7. plasma graft 중합처리에 이용되는 裝置圖¹⁴⁾.

정의 출력에서 일정시간 graft 전처리를 행했다. 이와 같이 해서 활성화한 시료에 대해, 미리 탈기(脫氣) 시켜둔 HEMA의 수용액을 도입해서, water bath 중에서 graft 중합을 행했다. 소정의 시간(1~8 h) fraft 중합 처리 후, 시료를 꺼내어 수세·건조했다. 중량을 측정해서, 그 증가량으로부터 graft 량을 추정했다.

SEM에 의한 관찰 결과에서는, PET상에서는 graft화 poly(HEMA)가 표면을 피복한 모양으로 성장해 있었으나, 면, 견에 대해서는 polymer가 섬유 내부까지 침입해서 성장하여 있는 모양을 볼 수 있었다. HEMA는 수용액으로 반응시켰고, monomer가 친수성인 綿이나 絹의 속까지 침투해서 중합된 결과이다.

이들의 반응을 graft 시간에 대해서 plot 했다. 그림 8은, 20 W의 출력에서 30초간 처리한 시료에 대해서, HEMA를 2%의 수용액으로 해서 50℃에서 반응시켰을 때의 결과를 나타내고 있다. PET와 비교해서, 綿과 絹에서는 graft 성이 상당히 높게 되어 있다. 이 중합에 따른 monomer 량의 감소를 구해서, 그것으로부터 速度論的인 해석을 시도했다. 이하에 그 결과를 나타낸다.

plasma graft 중합은 radical 적인 process로 진행되므로, 일차적인 반응을 생각할 수 있다. 그래서, monomer의 소비는 graft 중합(속도정수, Kg)와 均一중합(속도정수 Kh)의 2개의 경로를 따르므로, 이 전체로서의 반응속도식(Rp)은, 다음과 같이 표시된다.

$$R_p = -d[M]/dt = (K_g + K_h)[M] \quad (1)$$

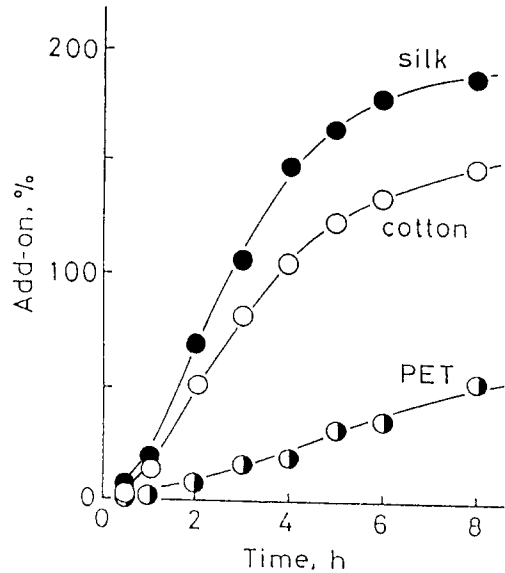


그림 8. HEMA graft 중합량의 반응시간 의존성¹⁴⁾.

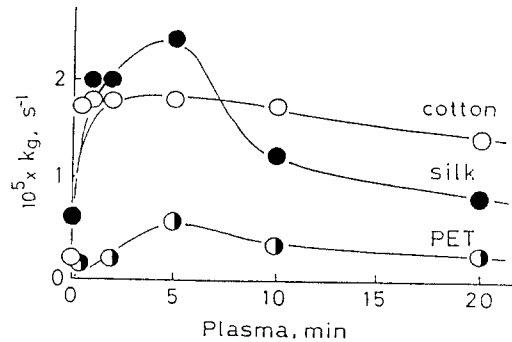


그림 9. HEMA의 plasma graft 중합에 있어서 Kg의 plasma 전처리시간 의존성¹⁴⁾.

지금, 만약 균일중합이 생기는 비율이 적다고 하면, 즉; Kg→Kh라면, (1)식은 다음과 같은 근사식으로 표현 가능하다.

$$R_p = -d[M]/dt = K_g[M] \quad (2)$$

즉, 이 식을 이용해서 plasma graft 중합의 속도정수(Kg)가 구해질 수 있게 된다.

그림 8의 결과를 이용해서 속도정수를 계산하고, 반응에 수반되는 몇 가지 인자에 대한 의존성을 구했다. 먼저, plasma 전처리에 있어서 plasma 출력, 처리시간에 대한 의존성을 조사했다.

표 4. Kg의 비교¹⁾

Monomer ¹⁾	Initiation	10 ³ kg, sec ⁻¹		
		Cotton	Silk	PET
2-Hydroxyethyl methacrylate	Plasma ²⁾	2.4	2.5	0.22
	Ce(IV) ³⁾	0.45	0.30	0.16
	non	0.10	0.61	0.01
Acrylamide	Plasma	<0.01	<0.01	<0.01
	Ce(IV)	1.9	1.2	0.12
	non		-	"
Acrylic acid	Plasma	0.02	<0.01	<0.01
	Ce(IV)	0.02	0.05	0.01
	non		-	"

1) graft polymerized at 50°C.

2) plasma pretreatment at 20 W for 30 s.

3) 0.1 mol/L Ce(NH₄)(NO₃)₆.

4) no graft polymerization.

20~100 W의, plasma가 안정하게 발생되는 조건 하에서는 Kg의 값은 거의 일정하고, graft 중합에 대한 중량의 영향은 없는 것이 시사되었다. 또, 0~20분간의 범위에서 plasma 전처리를 행한 결과, 반응성은 5분간 전처리했을 때에 최대로 되었다. Kg의 의존성을 그림 9에 나타냈다. 보다, 장시간의 plasma 전처리가, 오히려 graft 중합을 저하시키는 현상에 대해서는, plasma에 의한 etching이 한 원인으로 작용하는 것이라 생각된다.

6.3.3 化學的開始과과의 비교

이 plasma graft 중합을, Cerium鹽 개시에 의한 graft 중합 및 무추매하에서의 graft 중합과 비교했다.

표 4에, 2% HEMA 수용액을 사용해서 구한 Kg의 결과를 비교해서 나타내었다.

모든 섬유布에 대해서, 많은 적은 graft화가 진행되어 있는 것을 확인할 수 있으나, 다른 것에 비해서, plasma 개시 graft 중합이 보다 유효한 것을 알 수 있다.

參考文獻

1. A. Bradley, J.D. Fales, Chem. Tech., 232 (1971).
2. S. M. Suchecki, Text. Ind., 74 (1971)
3. 後藤憲三, 「플라스마의 세계」, 講談社.
4. "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" (J. R. Hollahan and A. T. Bell eds.) John-Wiley & Sons, (1974), p.398
5. 高田忠彦, 高分子論文集, 47(3), 245 (1991)
6. 廣津敏博, 須田昌男, 纖維機學會誌, 38, p135 (1985)
7. T. Yasuda, M. Gazicki, H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 38, 201 (1984)
8. A. M. Wrobel, M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniowski, Z. Kubacki, Polymer, 19, 908 (1978)
9. J. Friedrich, J. Gaed, M. Pohl, Acta. Polym., 31, 310 (1980)
10. T. Hirotsu, Textile Res. J., 55, 323 (1985)
11. W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, J. Zawadzki, Melland Textilberichte, 4, 307 (1982)
12. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, (1986).
13. J. P. Wightman, N. J. Johnston, Advan. Chem. Ser., 80, 322 (1969)
14. T. Hirotsu, N. Asai, J. Macromol. Sci.-Chem., in press.