

〈研究論文(學術)〉

방전처리에 의한 Polypropylene섬유의 표면개질

허만우·이창재·강인규*·한명호**·김삼수***·임학상****

경일대학교 공과대학 섬유공학과
*경북대학교 공과대학 고분자공학과
**경일대학교 공과대학 공업화학과
***영남대학교 섬유학부
****세명대학교 산업·건설·환경공학부
(1999년 1월 20일 접수)

Surface Modification of Polypropylene Fiber by Plasma Discharge

Man Woo Huh, Chang Jae Lee, Inn Kyu Kang*, Myung Ho Han**,
Sam Soo Kim***, and Hak Sang Lim****

Dept. of Textile Eng., Kyungil Univ., Kyungsan, Korea
**Dept. of Polym. Sci., Kyungpook Nat'l Univ., Taegu, Korea*
***Dept. of Industrial Chem., Kyungil Univ., Kyungsan, Korea*
****School of Textile Eng., Yeungnam Univ., Kyungsan, Korea*
*****Dept. of Environmental Eng., Semyung Univ., Jecheon, Korea*
(Received January 20, 1999)

Abstract—Polypropylene(PP) films were treated with plasma glow discharge to produce peroxy radicals on the surfaces. The peroxy radicals formed on the PP film surfaces were subsequently used for the graft polymerization of acrylic acid and acrylamide in an aqueous solution by heating, respectively. Introduction of acrylic acid and acrylamide on the PP film could be confirmed by the observation of carbonyl and primary amine absorptions based on carboxylic acid and amide, respectively. And introduction of functional group could be confirmed by weight analysis and ESCA. The water contact angle(90°) of PP film was constant, irrespective of elapsed time, while plasma-treated and functional monomer-grafted PP films were slowly increased with elapsed time, showing the rearrangement of surface polar groups in air condition. The water contact angle(90°) of PP film was decreased by the plasma treatment(56°) and further decreased by the grafting of acrylic acid(34°) and acrylamide(37°), indicating increased hydrophilicity of the modified surfaces. The water contact angle of plasma-treated PP film increased a little as time elapsing.

The half-life periods of surface voltage on acrylic acid- (31sec) and acrylamide-grafted PP(42sec) were significantly decreased when compared to those on PP(950sec) and plasma-treated PP film(241sec).

In the experiments using acid, basic and disperse dyes, absorbance and ΔE values of functional monomer-grafted PP films were significantly increased than that of oxygen plasma-treated one.

1. 서 론

PP(polypropylene)는 결정성 고분자로서 분자배열이 규칙적이고 강력, 내마모성, 신장탄성도, 치수안정성 및 내약품성 등 우수한 기계적 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 비중이 작아 아주 가벼운 섬유로서 산업용재료인 토목용 보강재, 자동차용 내장재, 카펫, 가구용 커버(cover) 등으로 사용되어 왔다. 그러나 PP섬유는 소수성이고 또한 염착과색을 지니지 못하여 대전성과 흡습성 및 염색성의 결여로 인해 의류용 섬유로 활용하기에는 한계에 도달하게 되었다¹⁻³⁾.

이러한 단점을 해결하기 위한 방법으로 PP를 다른 고분자와 블렌딩한다든지, 저분자 조제나 금속화합물을 첨가하는 방법 등⁴⁻⁹⁾이 있으나 PP섬유 본래의 물성을 변화시킬 수 있기 때문에 본래의 물성을 최대한으로 유지하면서 새로운 성능을 부여할 수 있는 가공방법으로 표면개질에 의한 방법¹⁰⁻²⁰⁾을 들 수 있다. 특히 방전을 이용한 섬유가공에 대한 응용은, 방전가스의 종류와 방전조건을 변화시킴으로서 섬유표면의 특성, 즉 친수성, 심색성, 발수성, 내열성을 부여하고, 방축가공, 촉감개선, 대전방지 가공, 발수·발유가공, 무용제 수지의 코팅 기술개발 등 제품의 고급화를 기할 수 있는데, 일부는 이미 실용화되어 있다²¹⁾.

본 연구에서는 방전처리에 의한 polypropylene의 표면개질 연구의 일환으로 PP와 공유결합에 의한 기능성을 부여할 수 있는 방법에 대한 새로운 시도 및 PP섬유의 대전방지성을 부여하기 위하여 PP 필름의 표면에 O₂ 저온 플라즈마를 조사하여 라디칼 및 peroxide를 생성시키고 이것을 이용하여¹¹⁻¹³⁾ acrylic acid(CH₂=CHCOOH)와 acryl amide(CH₂=CHCONH₂)를 그래프트 중합시켜 각 작용기의 도입을 ESCA 및 무게정량을 통하여 확인했으며, 그 후 흡습성, 대전성 및 염색성 등의 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료

기능성단량체를 도입하기 위해 사용한 Polypropylene film [첨가제~IRGANO×100 : 0.03phr, IR-

GAFOS 168 : 0.07phr, 한양화학(주), 두께 : 70μm]을 증류수로 10분간 초음파 세척하여 5시간 이상 건조시킨 후 실험에 사용하였다.

2.2 시약

표면 그래프트화에 사용된 monomer인 acrylic acid(Junsei Chemical Co., 日)는 감압증류한 후 냉장고(-5℃)에 보관하여 사용하였고, acryl amide(Junsei Chemical Co., 日)는 메틸알콜에 녹여 여과와 재결정을 거친 다음 냉장고(-5℃)에 보관하여 사용하였다. 필름세척용 계면활성제는 Triton X-100(Sigma, 美)을 사용하였고, 과산화물 정량에 DPPH [1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (Sigma, 美)]를 사용하였다. 기타 시약인 벤젠 및 메틸알콜은 일급 시약을 그대로 사용하였다.

2.3 염료 및 조제

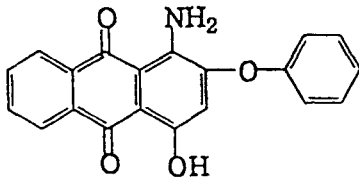
염색성 실험에는 염기성 염료(C. I. Basic Red 22)와 산성염료(C. I. Acid Red 226), 그리고 분산염료(C. I. Disperse Red 60)를 각각 사용하였다. 기타 약제인 분산제로 시판 Disperse VGT(명성화학)를, 축염제로 CH₃COOH과 Na₂CO₃, 그리고 환원제에 Na₂S₂O₄, NaOH를 1급 시약 그대로 사용하였고, 세제로 Sunmorl BK-20T[한국정밀화학(주)]를 사용하였다.

Fig. 1에 염색실험에 사용한 염료의 분자구조식을 나타내었다.

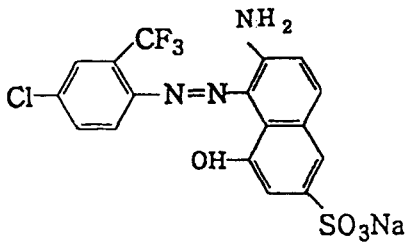
2.4 실험방법

2.4.1 Polypropylene 표면의 산소플라즈마 방전처리

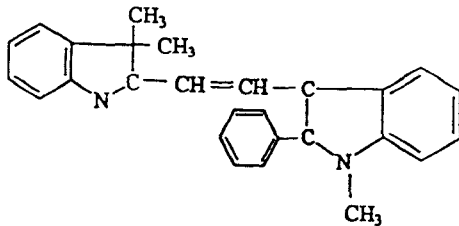
본 실험에서 사용한 플라즈마 반응 장치를 Fig. 2에 나타내었으며, 플라즈마 처리시 반응기내 시스템의 압력을 0.1 Torr로 유지하였고, 출력 임피던스 50Ω, 주파수 13.56 MHz, 0.1mmHg의 감압상태로 만들고, 플라즈마 처리시간은 출력 120 Watt로 30 sec동안 방전시켰다. 그 후 산소 주입속도를 조절하여 플라즈마 chamber내의 압력을 0.15mmHg로 유지하면서 반응기내의 lower electrode plate위에 PP 필름을 놓고 약 20min 정도 산소 플라즈마에



C. I. Disperse Red 60



C. I. Acid Red 226



C. I. Basic Red 22

Fig. 1 Structures of dyes used.

노출시키고 Ar으로 일정시간 안정화시켰다.

2.4.2 O₂ Plasma처리된 PP필름의 과산화물 정량

과산화물 정량하기 위해 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 0.0079g을 200ml의 Benzene(Bz)에 녹여 1.0×10^{-4} mol/l 용액으로 만들어 사용하였다²²⁾. 산소 플라즈마 처리된 필름을 반응기내에서 꺼내 공기중에 5분간 방치하였다. 이때 불안정한 peroxy radical은 공기중의 수분 등과 반응하여 peroxide로 바뀐다. 이 필름을 DPPH-Bz 용액에 넣고 70°C, 24시간 반응시켰다.

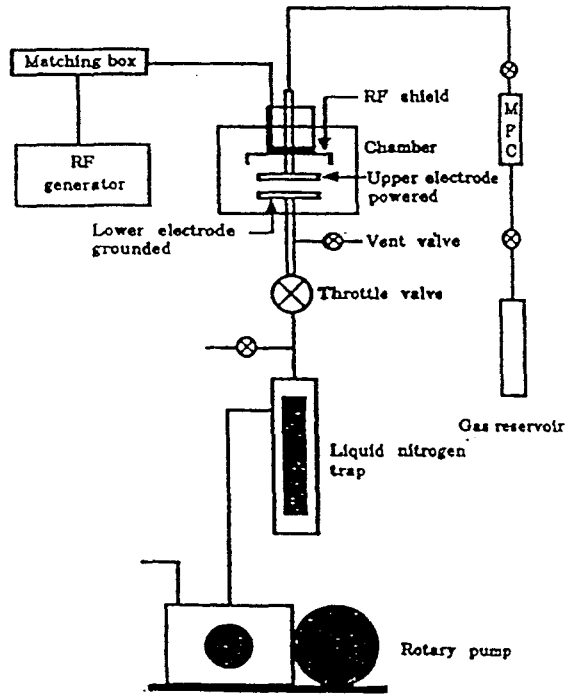


Fig. 2 Diagram of plasma glow discharge apparatus.

PP필름 표면의 peroxide는 열분해하여 라디칼을 발생하고 생성된 라디칼은 DPPH 자신의 라디칼과 반응한다. 이때 peroxide와 DPPH의 반응을 측정하기 위해서 먼저 DPPH-Bz용액의 검량곡선을 만들어야 하는데 1.0×10^{-4} mol/l 용액을 각각의 Bz용액에 넣고 자외선 분광기(UV)를 이용하여 최대 흡수파장인 520nm의 흡광도를 측정하였다.

PP필름 표면의 peroxide와 DPPH-Bz를 충분히 반응시킨 다음 여액을 취하여 자외선 분광기를 이용하여 520nm에서 DPPH 농도를 측정하였다.

벤젠 용액중에서 DPPH는 520nm일 때 최대흡광도를 측정하였으며, 필름의 단위면적에 대한 값으로 환산하여 Fig. 3에 나타내었다. DPPH의 라디칼이 과산화물이 분해되어 생긴 라디칼과 반응하면 흡광도는 소실하게 된다. 이때 흡광도감소를 이용하여 PP필름의 peroxide양을 단위면적에 대한 값으로 환산하였다.

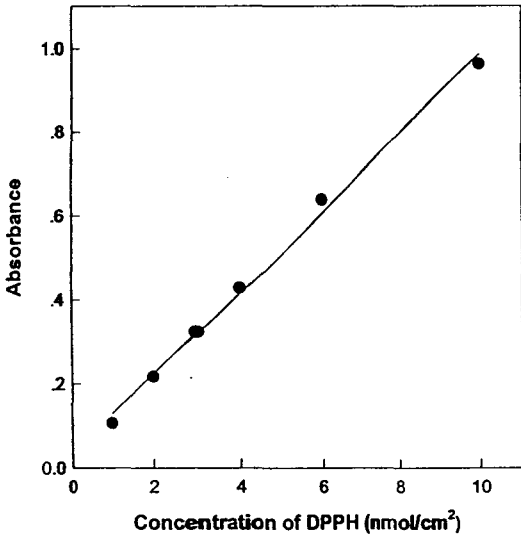


Fig. 3 UV absorbance of DPPH in benzene at 520nm as a function of DPPH concentration.

2.4.3 Acrylic acid와 acryl amide의 그래프트화
 산소 저온플라즈마 처리된 PP를 플라즈마 반응기로부터 꺼내어 공기중에 방치하게 되면 과산화라디칼은 과산화수소로 바뀐다. 이 과산화수소를 중합개시점으로 이용하기 위해 10wt% acrylic acid와 acrylamide 수용액(60ml)에 침지시켜 건조질소로 30분간 bubbling하여 용액중의 산소를 제거하고 70℃에서 3시간 중합시켰다. 그 후 그래프트화된 PP 필름을 증류수에 넣어 미반응 acrylic acid와 acrylamide를 1차 세정하고, 1% Triton X-100수용액에 넣어 20분간 초음파로 2차 세정한 후, 수용액으로 3차 세정하여 실리카겔이 들어 있는 진공건조기에 넣고 24시간 건조시켰다.

2.4.4 ESCA 분석에 의한 PP film의 표면 조사
 표면 개질된 PP film의 화학적 성분을 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)로 분석하였다.

2.4.5 도입된 카르복시기와 아미드기의 무게정량
 Micro-balance의 container면적을 고려하여 필름의 크기를 1×1cm로 만들고 12매씩을 측정하여 무게평균을 정량하였다. 필름을 plasma로 처리한 후 무게를 측정하고, plasma처리된 시료표면에 acrylic

acid와 acrylamide를 graft시킨 후 다시 무게를 측정하여 acrylic acid 및 acrylamide의 도입량을 계산하였다.

2.4.6 접촉각 측정

직물표면에 0.5μl의 증류수를 떨어뜨려 재료표면과 물방울이 이루는 접촉각을 Contact angle goniometer(Model 100-1, Rame-Hart, Inc., USA)로 측정하여 친수화도를 구했는데 실온에서 각 시료의 위치를 바꾸면서 시간에 따른 접촉각을 10회씩 측정한 후 그 평균값을 나타내었다.

2.4.7 반감시간 측정

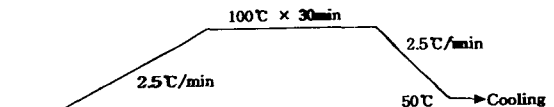
시료표면에 대전된 전하의 반감시간은 Static Honestmeter(Shishido Electrostatic Ltd., Japan)를 이용하여 전극과 시료 간 거리 20mm, 회전수 1500 rpm, 방전 전압 10kV, 온도 27±3℃, RH40±2%의 조건하에서 측정하였다.

실험에 사용한 O₂ 플라즈마 처리한 PP필름(PP-Oxy), 아크릴산이 도입된 PP필름(PP-COOH)과 아크릴 아미드가 도입된 PP필름(PP-CONH₂) 시료는 24시간 이상 대기중에 방치한 후 실험에 사용하였다.

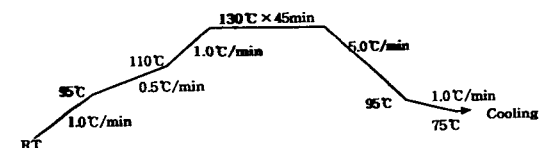
2.4.8 처리시료의 염색 및 염색성 측정

Mathis Labomat Beaker Dyer type BFA-8/16 (Werner Mathis AG Co., Ltd. Switzerland)를 사용하여 염료농도를 각각 1% o.w.f로 제조하고 염기성 염료는 pH 8~8.5, 산성염료는 pH 4.5~5.5, 분산염료는 분산제를 1g/l를 넣고 pH 4.5~5의 조건으로 아래의 승온곡선에 따라 염색하였다. 염색한 후 염색된 시료를 Na₂S₂O₄ 2g/l, NaOH 2g/l, 세제 2g/l를 넣어 20분간 80℃에서 환원세정하였다.

가. 염기성 염료와 산성염료의 승온곡선



나. 분산염료의 승온곡선



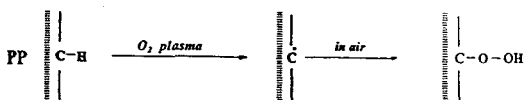
위의 승온곡선에 따라 염색하고 환원세정 한 후 피검물의 겉보기 농도와 흡광도를 산출하기 위하여 Spectrophotometer(Macbeth Color Eye 3100, USA)와 적분구가 장착된 자외선 분광기(UV)를 사용하여 각각 염료의 최대 흡수파장에서 ΔE값 및 흡광도(absorbance)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 방전에 의한 PP필름 표면의 과산화물 도입

PP필름 표면을 플라즈마로 방전처리하면 PP필름표면의 화학결합이 절단되어 라디칼이 생성하게 되고 이것은 다시 공기중의 산소 또는 수분과 반응하여 peroxide가 도입된 다음 다시 hydroperoxide를 생성하게 된다.

Scheme 1은 120watt, 0.2torr에서 30sec 동안 산소 플라즈마 처리한 PP film을 공기중에서 5분간 방치하여 표면에 생성된 과산화물을 나타낸 것이다.



Scheme 1. Generation of peroxides on PP film by plasma glow discharge.

Scheme 1에 나타낸 바와 같이 플라즈마 방전처리에 의해 PP필름 표면에 생성된 과산화물을 정량하기 위해 이 필름을 70°C의 DPPH-Bz용액에 침지시켜 24시간 동안 충분히 반응시킨 후 peroxide의 분해량을 조사한 결과 DPPH-Bz용액이 플라즈마 방전 처리한 PP필름과 반응하여 DPPH-Bz용액의 색상이 변화한 것을 볼 때 플라즈마방전 처리한 PP필름 표면에 과산화물이 도입됨을 확인할 수 있었다.

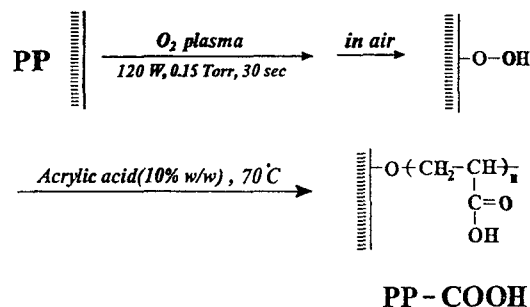
또한 Fig. 3에 나타낸 검량곡선을 이용하여 농도를 산출한 결과 플라즈마 처리시료에 도입된 peroxide 양은 단위 면적당 3.1nmol/cm²로 나타났다.

3.2 그래프트 중합

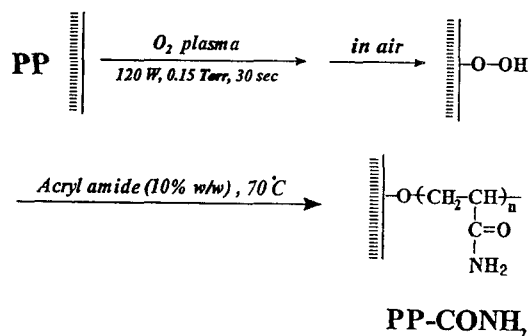
일반적으로 방전처리에 의하여 고분자표면에 생

성한 과산화물을 개시점으로 그래프트 중합시키는 방법에는 과산화물을 열분해시켜 중합을 개시시키는 방법과 환원제를 투입하여 낮은 온도에서 과산화물을 분해시켜 중합을 개시시키는 방법 등이 있으나, 본 연구에서는 과산화물을 열분해시켜 중합을 개시시키는 방법을 택하였다.

Scheme 2와 Scheme 3은 PP필름 표면에 아크릴산 및 아크릴아미드의 그래프트 중합을 나타낸 것이다.



Scheme 2. Graft polymerization of acrylic acid on plasma discharge-treated PP films.



Scheme 3. Graft polymerization of acrylamide on plasma discharge-treated PP films.

3.3 ESCA에 의한 표면 분석

O₂ 플라즈마처리에 의하여 PP필름 표면에 생성한 과산화물을 개시점으로 하여 아크릴산과 아크릴아미드를 그래프트 중합시켜 PP필름표면에 도입된 작용기를 분석하기 위하여 ESCA로 분석하였다.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7은 미처리 PP필름

(PP), 플라즈마처리한 PP필름(PP-Oxy), 아크릴산을 그래프트 중합한 PP필름(PP-COOH), 아크릴아미드를 그래프트 중합한 PP필름(PP-CONH₂)의 ESCA survey scan spectrum이다.

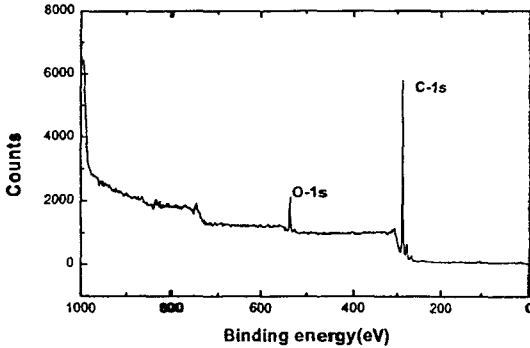


Fig. 4 ESCA survey scan spectrum of PP film.

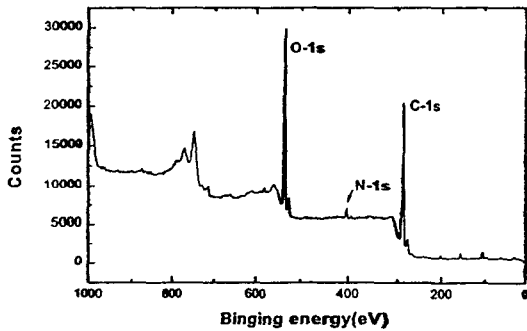


Fig. 5 ESCA survey scan spectrum of PP-Oxy film.

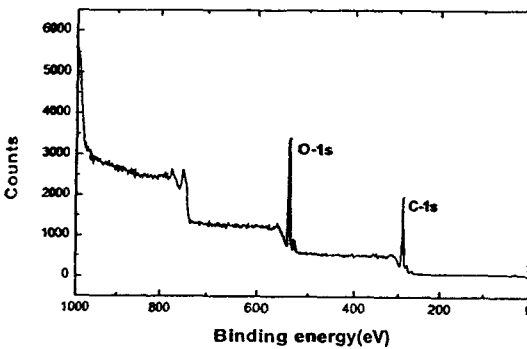


Fig. 6 ESCA survey scan spectrum of PP-COOH film.

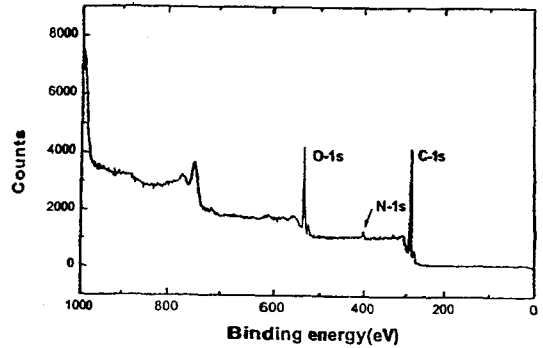


Fig. 7 ESCA survey scan spectrum of PP-CONH₂ film.

Fig. 4에서 C-1s의 peak(89.8%), O-1s의 peak(9.3%), N-1s peak(0.9%)를 각각 볼 수 있다. 미처리 PP필름에 나타난 O-1s의 peak와 N-1s peak는 PP 필름제조시 결과 자외선에 의한 분해를 막기 위하여 O와 N를 함유하는 산화 방지제를 첨가했기 때문이라고 추정된다.

Fig. 5에서 C-1s의 peak(67.80%), O-1s의 peak(29.67%), N-1s peak(2.53%)를 각각 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 플라즈마처리에 의하여 PP필름 표면에 과산화물이 생성되므로서 C-1s peak가 상대적으로 감소하고 O-1s peak는 증가하였기 때문이며, N-1s peak가 증가한 것은 플라즈마 처리시 필름 내부에 존재하는 첨가물이 표면으로 노출되었기 때문이라고 추정된다.

Fig. 6에 C-1s의 peak(64.6%), O-1s의 peak(34.36%), N-1s peak(1.1%)가 각각 나타나 있다. 아크릴산 그래프트 중합에 의하여 O-1s의 peak가 증가한 것은 COOH가 film 표면에 도입되었기 때문이라고 추정되며, N-1s peak가 플라즈마 처리시 보다 감소한 것은 기능성 단량체를 그래프트시킬 때 용매에 녹은 것으로 추정된다.

Fig. 7에 C-1s의 peak(75.6%), O-1s의 peak(21.25%), N-1s peak(3.1%)가 각각 나타나 있다. 이와 같은 결과는 아크릴아미드 그래프트 중합에 의하여 C-1s의 peak가 증가하고, N분자가 함유된 CONH₂가 film표면에 도입되어 N-1s peak(2.53%)가 증가하고, 상대적으로 O-1s의 peak가 감소한 것으로 추정된다.

Fig. 4~Fig. 7의 survey scan spectrum으로부터

구한 표면의 원소조성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 O-1s의 양이 미처리 필름보다 표면개질된 필름에서 높게 나타났고, 이것으로부터 친수성 단량체가 PP표면에 그래프트 되었음을 알 수 있었다.

Table. 1 Elemental composition of the surface-modified PP films calculated from ESCA survey scan spectra.

Sample	Atomic percent(%)		
	C	O	N
PP	89.8	9.3	0.9
PP-Oxy	67.8	29.67	2.53
PP-COOH	64.6	34.36	1.1
PP-CONH ₂	75.6	21.25	3.1

좀 더 상세한 PP표면의 작용기를 분석하기 위해서 ESCA carbon 1s core level scan spectra로 각각의 기질들을 비교 분석하여 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 8 a)는 PP 필름만의 스펙트럼으로서 C-C Bond에 의한 binding energy 285 eV에서만 피크가 나타나지만, b)에 나타낸 PP-Oxy 필름의 스펙트럼에서는 O₂ 플라즈마 방전처리시 발생하는 산소 라디칼에 의해 binding energy 286.5 eV에 나타나는 피크는 C-O-C와 -OH라고 추정되며, binding energy 288.6 eV에 나타난 작용기는 -COOH라고 추정된다.

Fig. 9 a)는 PP-COOH 필름의 스펙트럼인데 PP 필름 표면에 acrylic acid의 그래프트 중합에 의해 도입된 binding energy 288.68 eV에서 나타나는 피크는 COOH bond이고, b)는 PP-CONH₂ 필름의 스펙트럼으로 CONH bond가 binding energy 287.57 eV에서 나타나기 때문에 아크릴 아미드의 그래프트 중합에 의한 아미노기의 도입을 확인할 수 있었다. a)와 b)의 binding energy 286 eV에서 나타나는 -OH, C-O-C bond나 아크릴아미드와 반응시켰을 경우 나타나는 -OH, C-O-C bond나 binding energy 288 eV에서 나타나는 COOH는 반응하지 않고

잔존해 있는 것이라고 추정한다.

Fig. 10은 PP필름 및 표면 개질된 필름의 C-1s core level scan spectra인데 전체적으로 C-1s의 감소를 보이고 있고, 플라즈마 방전처리된 필름과 각 단량체가 그래프트 중합에 의해서 도입된 표면 작용기를 미처리 PP필름과 비교 확인할 수 있다.

3.4 필름표면에 도입된 화학 작용기의 무게 정량

필름 표면에 도입된 카르복시기와 아미드기를 정량하기 위하여 마이크로 밸런스로 플라즈마 처리 후의 무게, 단량체와 반응후의 무게를 측정하여 중량평균 분자량으로 계산하여 중합도와 분자량 그리고 단위면적당 단량체의 도입량을 구하여 Table 2에 나타내었다.

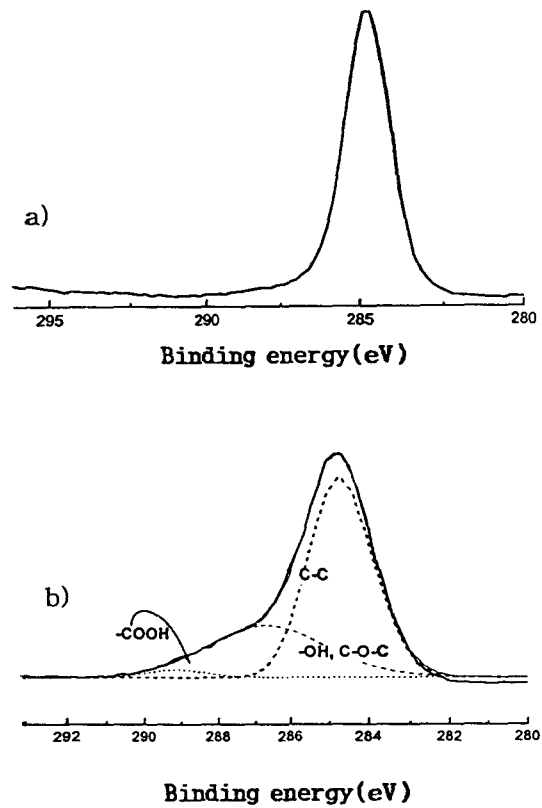


Fig. 8 ESCA carbon 1s core level scan spectra of (a) PP and (b) PP-Oxy film.

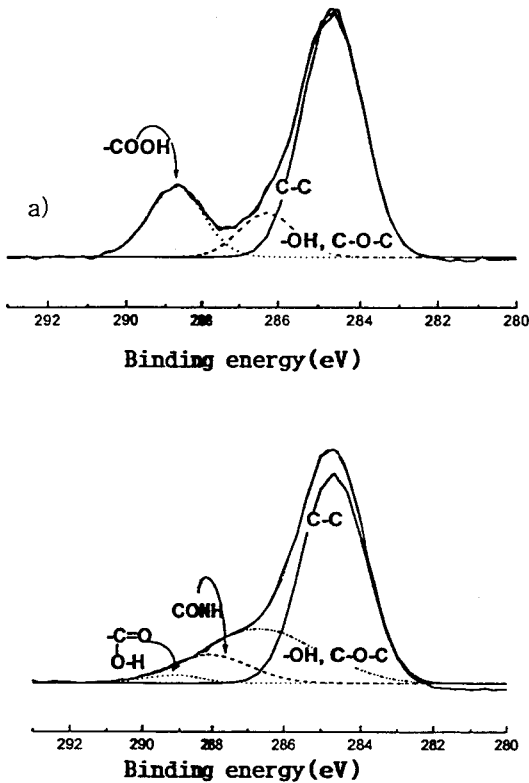


Fig. 9 ESCA carbon 1s core level scan spectra of (a) PP-COOH and (b) PP-CONH₂.

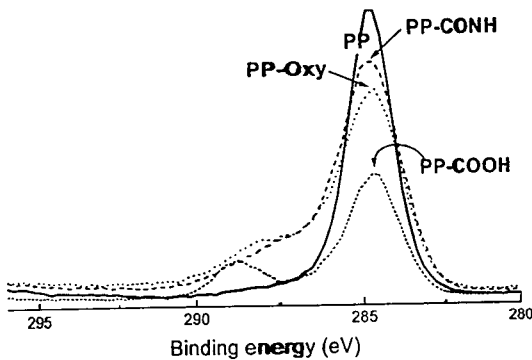


Fig. 10 ESCA carbon 1s core level scan spectra of PP and surface-modified PP films.

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 아크릴산을 도입한 시료의 단위면적당 무게는 $2.63 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 중합도는 84, 분자량은 약 6,053이었으며, 아크릴아미드를 도입한 시료의 단위면적당 무게는 $1.95 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 중합도는 63, 분자량은 약 4,478 이었다.

이 결과를 볼 때 아크릴산 및 아크릴아미드는 plasma처리에 의해서 도입된 PP필름의 표면 radical에 의해 중합하여 올리고머 정도의 분자량을 갖는 사슬이 도입된 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. Weight of monomers introduced on the surfaces by plasma polymerization

Monomers	Weight of monomers introduced ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Degree of polymerization	Molecular weight
Acrylic acid	2.63×10^{-6}	84	6,053
Acrylamide	1.95×10^{-6}	63	4,478

3.5 그래프트 중합된 PP필름의 수접촉각의 변화

Fig. 11은 O₂ 플라즈마 처리된 PP필름의 시간 변화에 따른 접촉각을 72시간까지 측정하여 나타낸 것이다. 8시간 경과시까지 급격하게 증가하여 약 24 시간이 되면 평형에 도달했다. 이것은 표면에 생성된 라디칼이 대기중의 수분 등과 반응하여 분해 또는 재결합하고 표면분자의 재배열이 일어나 PP중의 소수성 그룹이 표면층으로 노출하여 친수성이 낮아졌다고 생각한다.

Fig. 12는 표면 개질된 PP필름과 PP필름의 24시간 경시변화 접촉각을 나타낸 것이다. 아크릴산과 아크릴 아미드가 도입된 시료는 플라즈마 처리한 시료보다 낮은 접촉각을 나타내었다. 이는 PP 필름에 도입된 작용기가 소수성 원자단이 아닌 물분자와 쉽게 결합 또는 반응할 수 있는 친수성이기 때문이다. 아크릴산과 아크릴 아미드가 도입된 필름은 접촉각 변화가 거의 일어나지 않음을 보여준다. 이는 PP 필름에 도입된 단량체 사슬의 분자량이 크므로 표면에서의 재배열이 일어나기 어려워 영구적인 친수화를 보여주는 것을 의미한다.

3.6 그래프트 중합된 PP필름의 표면 대전압

Table 3에 아크릴산과 아크릴아미드를 그래프트 중합한 PP필름들의 대전방지효과를 확인하기 위해서 정전기의 반감시간을 측정하여 나타내었다.

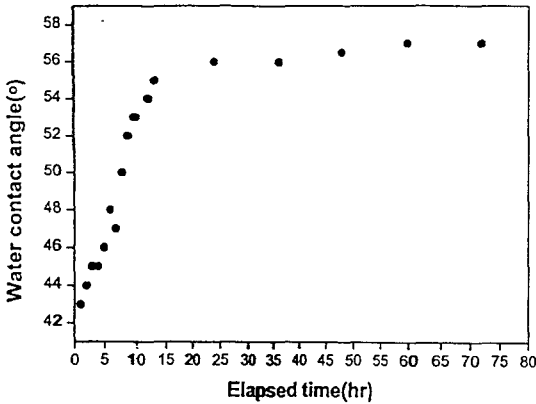


Fig. 11 Water contact angle variance of PP-Oxy film as function of elapsed time.

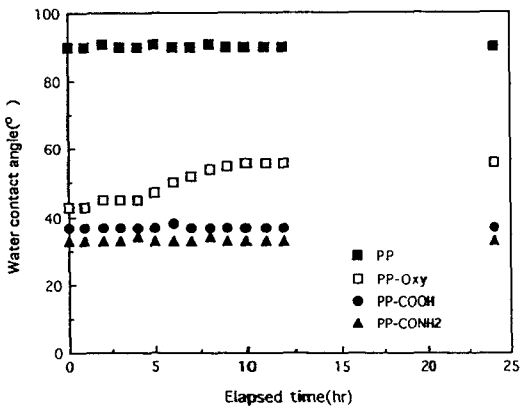


Fig. 12 Water contact angle variance of surface modified PP films as function of elapsed time.

미처리 PP필름의 반감시간은 900초 이상이지만 PP-Oxy필름 및 그래프트 중합된 PP필름의 경우 크게 감소하였다. 또한 플라즈마 방전 처리한 직후의 PP필름보다 그래프트 중합된 PP필름이 더욱 감소하였다. 이것은 PP필름표면에 친수성 그룹이 도입되었기 때문이라 생각되며, 표면에 과산화물이 도입되었을 때보다도 아크릴산이나 아크릴아미드가 도입되었을 때 더 친수성을 알 수 있다. 이러한 반감시간의 감소는 표면에 친수성그룹이 도입되므로 대전방지효과가 나타남을 증명한다.

Table 3. Half-life periods of surface voltage on modified PP films

Sample	Half-life period(sec)
PP film	950 ± 30
PP-Oxy film	241 ± 10
PP-COOH film	31 ± 10
PP-CONH ₂ film	42 ± 10

3.7 그래프트 중합된 PP필름의 염색성 변화

Table 4는 미처리 PP필름, 플라즈마처리한 PP필름, 아크릴산을 그래프트 중합한 PP필름, 아크릴아미드를 그래프트 중합한 PP필름들을 분산염료와 산성염료 및 염기성염료로 염색하여 ΔE값을 나타낸 것이고, Table 5는 미처리 PP필름, PP-Oxy필름, PP-COOH필름, PP-CONH₂ 필름들을 분산염료, 산성염료, 염기성염료로 염색하여 각각 염료의 최대흡수파장에서의 흡광도(absorbance)를 나타낸 것이다.

Table 4. ΔE values of surface modified PP films

Modified PP films	Dye		
	Disperse dye	Basic dye	Acid Dye
PP	Control	Control	Control
PP-Oxy	5.625	2.963	2.942
PP-COOH	9.197	28.320	3.864
PP-CONH ₂	6.962	3.911	27.692

※Control : unmodified PP film (Reference)

Table 5. Absorbance of surface modified PP films

Modified PP films	Dye		
	Disperse dye (λ _{max} : 513nm)	Basic dye (λ _{max} : 326nm)	Acid Dye (λ _{max} : 513nm)
PP	0.165	0.090	0.062
PP-Oxy	0.215	0.096	0.072
PP-COOH	0.261	0.447	0.090
PP-CONH ₂	0.230	0.116	0.138

Table 4와 5에 나타난 바와 같이 개질된 PP필름의 염색성(색차, 흡광도)은 미개질된 필름에 비해 도입된 기능성단량체의 특성에 따라 높은 염착량을 나타냈다. 즉 분산염료의 경우 카르복시기가 도입된 PP-COOH가 염료-필름간 분자간 결합력을 증대시킬 것으로 생각되고, 염기성 염료 및 산성염료의 경우에는 카르복시기 및 아미노기가 도입된 경우 염료-필름간 정전기적인 이온결합력이 증가되었기 때문이라 생각된다. 그리고 분산염료의 염색에서 미처리 필름보다 플라즈마만을 처리한 필름과 기능성 단량체를 도입한 필름이 모두 높은 흡광도를 나타내고 있는 것은 PP필름 표면에 플라즈마처리에 의하여 표면에 요철이 생성되어 난반사에 의한 투과량이 감소되기 때문이라고 생각된다. 전술한 바와 같이 염기성염료로 염색한 PP필름 중 아크릴산을 그래프트 중합한 PP필름이 가장 높은 흡광도를 나타내고 있으며, 산성염료로 염색한 PP필름 중 아크릴아미드를 그래프트 중합한 PP필름이 가장 높은 흡광도를 나타내고 있는 것은 PP 필름 표면에 도입된 기능성 단량체의 특성에 따라 선택적으로 염색되기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

흡습성 및 대전성, 염색성 등의 결여 때문에 의복용 섬유로 활용하기에 한계가 있는 Polypropylene(PP)의 결점을 개선하기 위하여 PP본래의 물성에 영향을 주지 않으면서 새로운 성능을 부여하기 위해 PP필름 표면에 O₂ 플라즈마로 방전 처리하고 아크릴산 및 아크릴아미드와 같은 기능성단량체를 그래프트 중합시켜 흡습성, 대전방지성, 염색성 등의 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면에 생성한 과산화물을 이용하여 아크릴산과 아크릴아미드를 그래프트 중합할 수 있었으며, 기능성단량체의 도입을 무게 정량 및 ESCA에 의해서 확인할 수 있었다.
2. 아크릴산 및 아크릴아미드를 도입한 PP필름은 O₂ 플라즈마방전처리 한 PP필름보다 훨씬 작은 물점촉각을 나타내기 때문에 친수성이 향상됨을 알 수 있었고, O₂ 플라즈마방전처리 PP 필름의 물점촉각은 시간이 경과함에 따라 다시

어느 정도 소수성을 회복하였지만 기능성 단량체가 도입된 PP필름의 물점촉각은 거의 영구적이었다.

3. 아크릴산 및 아크릴아미드 그래프트 PP의 반감기는 각각 약 31초, 42초를 나타내서 PP (950초), O₂ 플라즈마 방전처리 PP (241초)에 비해 우수한 대전방지성능을 나타내었다.
4. O₂ 플라즈마로 처리하여 기능성 단량체를 표면에 도입한 PP의 염색성은 PP필름에 도입된 기능성 단량체의 특성에 따라 미처리 PP필름보다 선택적으로 높은 흡광도를 나타내서 염색성이 증가하였다.

즉 아크릴아미드를 도입한 PP필름은 산성염료로 염색할 경우, 아크릴산을 도입한 PP필름은 염기성 염료로 염색할 경우 미처리 PP필름 보다 높은 흡광도를 나타내었고, 분산염료로 염색할 경우는 아크릴아미드를 도입한 PP필름과 아크릴산을 도입한 PP필름 모두 미처리 PP필름 보다 높은 흡광도 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 경일대학교 및 영남대학교 RRC의 연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Ahmed, "Polypropylene Fiber-Science and Technology", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam(1982).
2. Ser van der van "Polypropylene and other polyolefins", Elsevier Science Publishers B.V.(1990).
3. J. Karger-kocsis "Polypropylene I, II, III", Pienum Press(1989).
4. S. Morimoto, D. Ihswari, T. Yasumura and S. Uchida, *Jap. Pat.*, 18,154(1963).
5. P. J. Canterino, *USP* 3,162, 697(1964).
6. A. Bonvicini et al., *USP* 3,131, 990(1964).
7. R. M. Nowak et al., *USP* 3,205, 156(1965).

8. K. Uno, Y. Iwakara, M. Makita and T. Ninomiya, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2311(1967).
9. K. L. Gardner, *JSDC*, **93**, 4(1977).
10. K. Fujimoto, Y. Takebayashi, H. Inoue, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **31**, 1035 (1993).
11. E. A. Kulik, M. I. Ivanchenko, K. Kato, S. Sano, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 323(1995).
12. J. Zhang, K. Kato, Y. Uyama, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 2629(1995).
13. M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804(1986).
14. J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 1152(1991).
15. J. H. Lee, H. G. Kim, G. S. Khang, H. B. Lee, and M. S. Jhon, *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 563(1992).
16. L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason, and J. M. Pochan, *Polymer*, **26**, 1162(1985).
17. M. Strobel, C. S. Lyons, J. M. Strobel, and R. S. Kapaun, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 429 (1992).
18. T. Hirotsu and S. Ohnishi, *J. Adhesion*, **11**, 57 (1981).
19. 小松, 特開昭 58-144189.
20. Y. Osada, “低溫 プラズ마 材料科學, 産業圖書 (株)”, p.27(1994).
21. T. Wakida, K. Takeda, and T. Kakagishi, *Text. Res. J.*, **59**, 49(1989).
22. Y. Ito, *J. of Biomaterial Applications*, **2**, 235 (1987).