

저온플라즈마처리에 의한 폴리아크릴로니트릴의 표면개질

서은덕

경남대학교 에너지화학공학과

Surface Modification of Polyacrylonitrile by Low-temperature Plasma

Eun-Deock Seo

Dept. of Chemical Engineering, Kyungnam University

(Received January 25, 2007/Accepted February 21, 2007)

Abstract— Polyacrylonitrile(PAN) fiber was treated with low-temperature plasmas of argon and oxygen for surface modification, and its surface chemical structure and morphology were examined by a field emission scanning electron microscope(FESEM) and a Fourier-transform infrared microspectroscopy(IMS). The argon-plasma treatment caused the only mechanical effect by sputtering of ion bombardment, whereas the oxygen plasma brought about a chemical effect on the PAN fiber surface. The experimental evidences strongly suggested that cyclization of nitrile group and crosslinking were likely to occur in the oxygen-plasma treatment. On the other hand, with the argon-plasma treatment, numerous tiny pits resulted in ranging from several tens to hundreds nanometers in radius. The plasma sensitivity of functional groups such as C-H, C≡N, and O-C=O groups in the PAN fiber was dependent on their chemical nature of bonding in the oxygen-plasma, in which the ester group was the most sensitive to the plasma. Vacuum-ultraviolet(VUV) radiation emitted during plasma treatment played no substantial role to alter the surface morphology.

Keywords: Plasma surface treatment, IMS, FESEM, PAN fiber, morphology

1. 서 론

섬유산업은 다량의 물과 염료, 산·알칼리를 포함한 화학약품, 호제, 유연제 등의 사용으로 인한 다량의 폐수발생에 따른 환경문제를 유발한다. 섬유가공분야에서 플라즈마처리, 코로나방전처리, 자외선 조사 등과 같은 건식표면처리¹⁻⁷⁾는 물을 사용하는 습식처리와 다르게 환경문제뿐만 아니라 섬유의 표면성질을 제어하여 기능성을 부여할 수 있기 때문에 많은 연구가 되고 있으며 섬유가공에 있어서 매우 중요한 의의를 갖고 있다. 이러한 예로서 섬유촉감의 개선, 심색화에 의한 염색의 차별화, 친수성, 소수성, 이온교환성과 같은 기능성의 구현, 마찰특성, 습윤성, 흡착성, 호료, 안료의 부착성 등에 큰 영향을 미친다. 섬유가공처리를 위한 저온플라즈마의 이용은 플라

즈마처리, 플라즈마그라프팅(grafting) 및 플라즈마중합을 거론할 수 있다. 일반적으로 플라즈마 표면처리는 고분자표면에 라디칼을 생성시키기 위해서 아르곤가스나 산소를 주로 사용하고 있으며, 특히 아르곤은 불활성기체이므로 플라즈마처리에 화학반응이 수반되지 않고 물리적인 비탄성충돌에 의한 스퍼터링(sputtering)작용⁸⁾으로 주로 수소를 제거⁹⁾할 수 있기 때문에 표면라디칼을 생성시키는 목적으로 이용되고 있다. 이때 생성된 라디칼들은 고립된 상태로 남아있거나, 라디칼끼리 서로 반응하여 가교결합을 형성하거나 또는 공기 중의 노출되어 수산기나 카보닐기와 같은 극성기를 생성시킬 수 있으며, 라디칼과 단량체와의 반응을 이용한 그래프트중합에 이용될 수 있다고 알려져 있다⁸⁾. 뿐만 아니라 섬유의 표면

*Corresponding author. Tel: +82-55-2659; Fax: +82-55-2655; e-mail: seo2659@kyungnam.ac.kr

개질을 위한 저온플라즈마처리는 섬유표면에 대하여 수 마이크론 깊이에만 국한되며 전체물성에는 영향을 끼치지 않는 특성¹⁰⁾을 갖고 있기 때문에 표면가공만으로도 고부가가치를 부여할 수 있는 가공법으로서 주목받고 있다. 한편 아크릴섬유는 3대 합성섬유의 하나로서 섬유산업의 큰 비중을 차지하고 있으며, 열적 안정성과 내화학약품성이 우수하여 한외여과막으로도 사용되며 특수용도의 생체적합성 물질분야에도 이용되고 있는 물질이다. 그러나 플라즈마처리에 의한 표면가공연구는 그리 활발하지 않은 실정에 있다. 따라서 이 연구에서는 아크릴섬유를 아르곤과 산소의 저온플라즈마로 처리했을 때 섬유표면의 모폴로지의 변화와 섬유표면층의 분자구조의 변화를 전계방사전자현미경(field emission scanning microscope, 이하 FESEM)과 Fourier-transform infrared microspectroscopy(이하 IMS)을 이용하여 조사함으로써 플라즈마를 이용한 아크릴섬유의 표면가공에 대한 특성을 공유하고자하였다. FESEM은 1.5nm의 고분해능과 억제된 시료손상 특성으로 인하여 모폴로지연구에 강력한 도구로 알려져 있으며, IMS는 시료표면에 조사한 적외선의 반사광을 이용하여 시료를 손상시키지 않고도 표면구조분석을 할 수 있는 장점을 갖고 있다.

2. 실험

2.1 반응장치 및 플라즈마표면처리

이 실험에서 사용된 플라즈마처리장치는 이미 발표된 논문^{11,12)}에서 보고된 것과 같은, 길이 75cm, 외경 3.8cm인 튜브형의 Pyrex반응기와 플라즈마 발생장치로서 13.56MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350)와 여기에 연결된 부하 정합기(LC-500), 유량조절기(MKS MFC1159), 압력측정기(MKS Baratron), 로터리형 진공펌프(Welch Model No.1400)로 구성된 용량결합형이다. 플라즈마표면개질을 위하여 사용된 기질은 아크릴섬유(97%의 acrylonitrile과 3%의 methylacrylate)를 사용하였다. 플라즈마처리에 사용된 가스는 고순도(99.9%)의 아르곤과 산소이며, 처리조건은 시료의 크기를 가로 세로 약 2cm 크기로 절단하여 튜브형 반응기 내에 넣고 공기의 영향과 반응기에 부착될 수 있는 수분 등을 배제하기 위하여 반응기 내의 압력을 10mTorr 이하까지 배기한 다음 처리하고자하는 가스(아르곤 또는 산소)로 퍼지한 후 유

량을 조절하여 40W, 240mTorr의 플라즈마방전조건에서 1, 3 및 5분간 처리하였다.

플라즈마 처리 시에 자외선이 역시 방출되며, 이 자외선 중에서 vacuum-UV(VUV) 역시 표면개질에 관여할 수 있으므로 자외선의 영향에 대한 조사도 병행하였다. 이 실험과정은 자외선을 통과시키는 직경 1cm, 두께 2mm의 LiF 결정(λ_{cutoff} 104nm)을 섬유 위에 놓고 240mTorr, 40W에서 5분간, 산소플라즈마처리로써 가름하였다. LiF 결정은 Crystaltechno(러시아)에서 구입하였다.

2.2 표면분석 및 생성열 계산

플라즈마처리에 따른 아크릴섬유 표면층에 대한 미세분자구조의 변화는 IMS(IRscope II, Equinox, Bruker) 스펙트럼의 분석을 통하여, 표면의 모폴로지 변화는 FESEM(Hitachi S4200)을 이용하여 조사하였다.

아크릴섬유의 플라즈마처리 시에 생성될 것으로 예상되는 조각(fragment) 생성반응을 결합에너지 관점에서 해석하기 위해서 반경험적 양자역학 계산법 PM3 Method(Parameterization 3 Method)로서 생성열을 계산하였다. 계산에 사용된 파라미터는 닫힌계의 경우, 단일상태, RHF(restricted Hartree-Fock)이며 열린계의 경우에는 삼중상태, UHF(unrestricted Hartree-Fock)이며, 구조최적화를 위해서는 Polak-Ribiere optimizer를 사용했으며 수렴한계값은 0.001이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면모폴로지

Fig. 1과 Fig. 2는 아크릴섬유를 각각 아르곤과 산소로 플라즈마처리 했을 때 모폴로지의 변화를 나타내는 FESEM사진이다. 여기에서 A는 미처리 시료, B, C 및 D는 각각 240mTorr, 40W에서 1, 3, 5분간 각각 아르곤과 산소로 플라즈마처리한 시료를 나타낸다. 이들 사진의 단순한 비교에서 플라즈마처리에 의해서 표면의 상태가 현저하게 달라졌으며, 적어도 두 가지의 효과를 관찰할 수 있다. 첫째는 처리시간에 대한 효과이며, 둘째는 플라즈마 본성에 관한 차이이다.

처리시간에 따른 효과로서, 아르곤플라즈마처리의 경우, 1분 처리시료는 특별한 변화를 보이지 않지만 처리시간이 증가한 3분의 경우에는 작은 구멍들이 많이 생김을 나타내고 있다. 처리시간이 더욱 증가한 5분 시료의 경우에는 구멍들의 수와

크기가 크게 증가하며, 직경 수 십 ~ 수 백 nm의 구멍들이 나타남을 볼 수 있으며 섬유 가공방향을 나타내는 결 무늬는 변하지 않고 그 형상을 유지하고 있다. 일반적으로 고분자결정에 비해서 무정형은 취약하기 때문에 아르곤플라즈마의 식각에 의해서 패인 부분과 남아있는 부분은 섬유의 무정형 영역과 결정성 영역에 의한 것으로 판단된다¹³⁾.

산소플라즈마처리의 경우에도 예상할 수 있는 바와 같이 처리시간이 증가하면 표면의 식각정도가 크게 증가함을 보여주고 있다. 그러나 Fig. 2의 산소플라즈마에 의한 모폴로지는 아르곤플라즈마처리의 경우와 크게 차이가 남을 보여주고 있다. 산소플라즈마의 경우에는 Fig. 2의 B에서 볼 수 있듯이 1분간 처리하여도 같은 조건의 아르곤처리와는 다르게 표면의 모폴로지가 확연한 차이가 남을 나타내고 있다. 처리시간이 증가함에 따라서 이러한 현상은 더욱 뚜렷이 나타나서 3분 처리시료(C)는 마치 구조물의 외피를 제거하고 남은 골격을 나타내는 것 같은 형태로 발전하고, 처리시간이 더욱 증가한 5분 처리시료(D)인 경우에는 표면 전체가 이웃조직끼리 맞붙어 원형에 가까운 망상구조 형태의 일그러진 모습을 보여주면서 아르곤처리와는 전혀 다른 양상을 보여주고 있다. 따라서 이러한 현상은 처리시간의 효과 이외에도 플라즈마 종류에 따른 식각기구가 서로 다르다는 것을 단적으로 나타내고 있다고 할 수 있다.

일반적으로 저온플라즈마의 에너지는 약 15 eV 정도¹⁴⁾이며 이는 유기화합물의 결합을 해리시킬 수 있는 에너지에 해당한다. 특히 섬유를 포함한 고분자표면에 아르곤플라즈마처리하면 Ar⁺ 이온의 물리적 스퍼터링에 의해서 분자내의 화학결합이 파괴되며 주로 수소원자를 떼어내면서 식각 작용(ablation)이 일어남이 Yasuda⁸⁾의 연구에 의해서 잘 알려져 있다.

반면에 산소플라즈마인 경우에는 ion bombardment 이외에 산소원자의 화학적 작용으로 다음의 반응, 즉, PH(polymer) + O → P· + ·OH와 같은 반응을 일으킨다. 따라서 아르곤플라즈마에 의한 표면처리는 물리적 기구가 주가 되며 산소플라즈마처리는 화학적 기구가 주가 된다고 할 수 있다.

한편, 플라즈마중합과 플라즈마처리과정에 관여하는 활성종들은 이온, 전자, 여기상태의 중(excited neutral) 등이다. 최근 연구¹⁵⁾에 따르면 160 nm이하의 VUV(100nm < λ < 200 nm)조사가

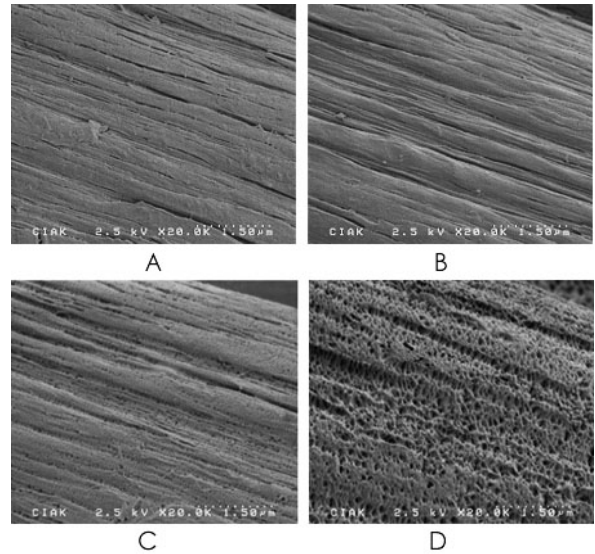


Fig. 1. FESEM images of PAN fibers treated by argon-plasma at 240 mTorr, 40W of discharge power. A: pristine PAN fiber, B: treated for 1 min, C: treated for 3 min, D: treated for 5 min.

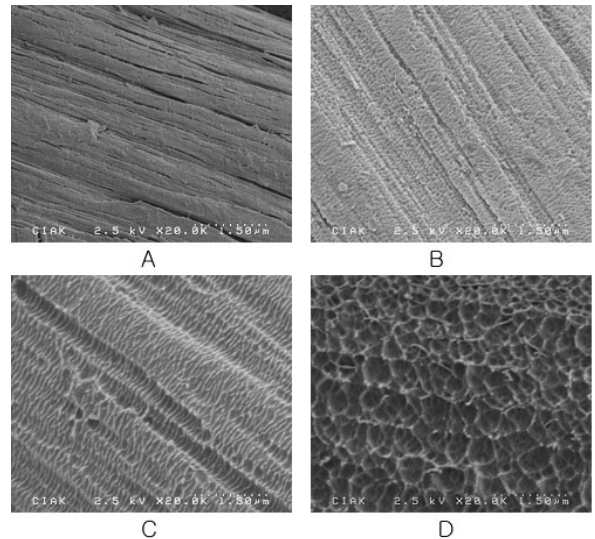


Fig. 2. FESEM images of PAN fibers treated by oxygen-plasma at 240 mTorr, 40W of discharge power. A: pristine PAN fiber, B: treated for 1 min, C: treated for 3 min, D: treated for 5 min.

C-C, C-O 시그마결합의 전자를 여기시키고 결합을 파괴하면서 라디칼이나 C=C 결합을 생성시키고 또한 가교결합을 유발한다고 보고되고 있다. Fig. 3은 이 연구에서 플라즈마처리 시에 생성되는 VUV의 영향을 조사하기 위해서 LiF 결정을 섬유 위에 놓고 산소플라즈마처리했을 때 모폴로지를 나타낸 것으로, Fig. 1과 2에서 보여주는 결과와는 전혀 다르게 플라즈마처리 전후에 사진 상으로 확인 할 정도의 변화는 없는 것을 알 수 있다. 결국 Fig. 1과 2의 표면처리효과는

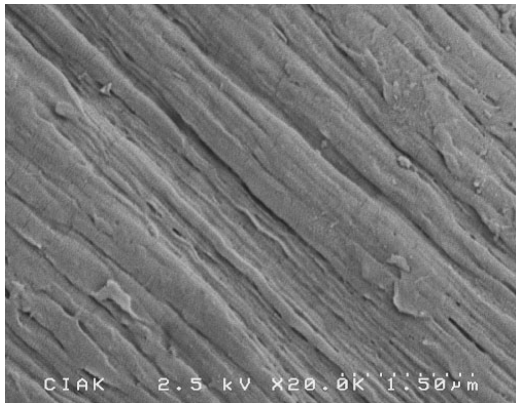


Fig. 3. FESEM images of PAN fibers shielded by LiF crystal from direct plasma attack during oxygen-plasma treatment for 5 min at 240 mTorr, 40W of discharge power.

섬유표면과 플라즈마의 직접적인 상호작용에 의한 것이 표면개질의 주된 역할을 담당하고 VUV의 영향은 무시할 수 있음을 알 수 있으며, 이 연구에서 VUV의 역할이 무시될 수 있는 이유는 VUV의 강도가 약하기 때문으로 판단된다.

3.2 개질표면의 구조변화

Fig. 4는 플라즈마처리에 의한 아크릴섬유의 표면미세구조의 변화를 IMS로 조사한 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 A, B 및 C는 각각 무처리 시료, 아르곤플라즈마처리된 시료 그리고 산소플라즈마처리된 시료를 나타낸다. 아르곤 및 산소의 플라즈마처리조건으로서 방전출력과 압력 및 처리시간은 40W, 240mTorr, 5분간이었으며 1분과 3분 처리시료에 대한 스펙트럼은 대동소이하여 생략하였다.

우선 Fig. 4의 3가지 스펙트럼을 비교하면 아크릴섬유를 구성하고 있는 C-H, C≡N, C=O, C-O의 신축진동흡수띠와 CH₂ 굽힘진동흡수띠가 각각 2940, 2240, 1730, 1220 및 1450 cm⁻¹에서 나타나고 있다. 물론 C=O와 C-O 흡수띠가 나타나는 것은 공중합에 사용된 methylacrylate에서 유래하는 것이다. 그러나 플라즈마종류에 따라서 스펙트럼의 양상이 다름을 알 수 있는 바, 무처리시료(A)와 아르곤플라즈마처리시료(B)는 지문 영역의 미소한 차이를 제외하면 실질적인 차이를 보이지 않고 있는 반면에 산소플라즈마처리된 시료(C)는 앞의 모폴로지에서도 논의한 바와 같이 이들과는 전혀 다른 양상을 보여 주고 있으며, 특히 600 - 800, 1500 - 1600 및 3400 - 3800 cm⁻¹ 부근에서 뚜렷한 차이를 보여주고 있다. 처리시간

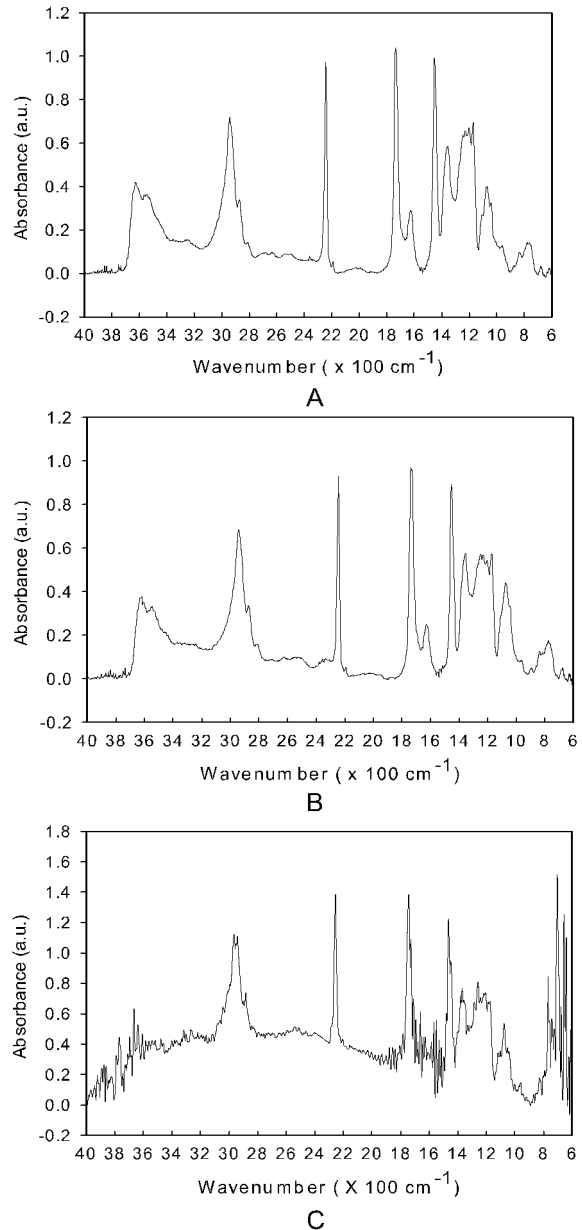


Fig. 4. IMS spectra of PAN fiber. A : pristine PAN fiber, B : treated by argon-plasma for 5 min at 240 mTorr, 40 W of discharge power, C : treated by oxygen-plasma for 5 min at 240 mTorr, 40 W of discharge power.

과 플라즈마 종류에 따른 스펙트럼의 정량적 변화를 Table 1과 2에 수록하였다. 여기서 상대적 흡광도를 나타낸 이유는 적외선빔이 섬유표면에 투사되어 반사될 때 섬유의 표면이 매끈한 필름과 같은 평면이 아니므로 빔이 투사되는 위치에 따라서 절대흡광도가 달라지기 때문에 어느 특정 피크를 기준하여 상대적인 값을 이용해야하기 때문이다. 따라서 이 연구에서 기준으로 이용한 피크는 2940cm⁻¹ 부근에서 나타는 C-H 신축진동흡

수피로서 이 흡수띠의 흡광도를 1로 기준했을 때 다른 흡수띠의 상대적 흡광도 값을 나타내었다.

즉, 예로서, 무처리시료의 경우 C-H, C≡N 및 C=O 흡수띠의 상대적 흡광도는 1 : 1.53 : 1.66을 의미한다.

Table 1에서 알 수 있듯이 아르곤플라즈마처리의 경우, 처리시간이 경과하더라도 C-H, C≡N, C=O 흡수띠의 상대적인 비율이 실질적으로 무처리시료의 그것과 실질적으로 동일함을 나타내고 있다. 이와 같은 이유는 아르곤플라즈마가 아크릴섬유표면을 식각할 때 결과적으로 특정의 기능을 차별적으로 식각하지 않는다는 것을 의미한다. 대조적으로 Table 2에서 알 수 있듯이 산소플라즈마처리의 경우에는 C-H흡수띠에 비해서 C≡N과 C=O흡수띠의 강도가 각각 평균 5%와 9% 감소함을 보여주고 있다. 이 경우에는 C-H결합보다 C≡N과 C=O결합이 우선적인 식각에 의해서 제거되는 결과를 나타내고 있다. 따라서 아르곤플라즈마처리와 산소플라즈마처리의 표면식각기구가 서로 다르다는 것을 의미하며, 이러한 결론은 앞에서 언급한 Yasuda⁸⁾의 연구결과와 일치하고 있다. 즉 산소플라즈마의 식각기구는 산소의 산화작용에 의한 식각(oxidative ablation)이며 아르곤플라즈마의 식각기구는 아르곤의 질량교환에 의한 물리적 스퍼터링에 의한 것으로 판단할 수 있다. 또한 이러한 결과가 Fig. 1과 2의 모폴로지 차이에 직접적인 영향을 미쳤을 것으로 판단할 수 있으며, Fig. 1의 모폴로지는 물리적 식각에 의해서, Fig. 2의 모폴로지는 산소의 산화적 식각기구에 연유한 결과임을 알 수 있다.

C-H결합에 비해서 C≡N과 C=O결합이 우선적으로 식각되는 이유와, 그리고 C≡N결합에 비해서 C=O(정확히는 -O-C=O)결합이 약 2배(5% → 9%)

에 가까이 식각되는 이유는 이 결합들의 상대적인 플라즈마에 대한 민감도(plasma sensitivity)에 의존하며 결합에너지의 차이에 의한 것으로 판단된다. 이러한 거동을 해석하기 위해서 플라즈마 처리과정에서 생성될 수 있다고 예상되는 조각물질(fragment)의 생성열을 비교하는 것이 합리적인 것으로 판단된다. Fig. 5과 6은 아크릴섬유의 모사화합물로서 methyl 4-cyanopentanoate와 acrylonitrile의 dimer가 플라즈마처리 시에 생성이 예상되는 여러 조각물질의 생성열을 나타낸 것이다.

결합에너지 관점에서 볼 때 주 연쇄가 해리하는 Fig. 5의 경로 5와 Fig. 6의 경로 3이 가장 쉽게 일어날 것으로 판단된다. 그러나 이 경우에는 스펙트럼의 변화에 영향력을 행사하지 못할 것으로 생각된다. 그 이유는 β-scission에 의해서 생성된 조각물질들은 주 연쇄로부터 지속적으로 플라즈마시스템에서 제거될 것이기 때문이다. 결과적으로 C≡N흡수띠의 상대적 강도에 영향을 미치는 경로는 Fig. 5의 경로 2(83.24 kcal/mol)와 3(110.94 kcal/mol)이며, 에스테르 경우에는 Fig. 5의 경로 1(58.43 kcal/mol)과 4(83.10 kcal/mol)가 해당된다. 따라서 C=O흡수띠가 C≡N흡수띠에 비해서 약 2배 감소하는 현상은 C≡N결합에 비해서 C=O결합이 보다 쉽게 해리되기 때문이라고 할 수 있다. 이러한 결과는 -O-C=O결합이 주된 공격처리가 된다는 Short 등^{8,16)}의 결과와 일치한다.

결합에너지 관점에서 C≡N흡수띠가 감소하는 현상을 살펴보는 것도 유익하다. C≡N흡수띠가 감소하는 이유는 Fig. 6의 경로 2 라기 보다는 Fig. 6의 경로 1에 의한 3차 라디칼생성과 이에 따른 비국제화반응 $\cdot C-C\equiv N \rightarrow C=C=N\cdot$ 에 기인하는 것과 Fig. 5의 경로 3에 의한 diradical의 생성에서 기인하는 것으로 생각된다.

Table 1. Relative intensities of characteristic bands of PAN fibers treated by argon-plasma

characteristic band	pristine PAN fiber	argon-plasma treated PAN fiber		
		1 min.	3 min.	5 min.
C-H str.	1	1	1	1
C≡N str.	1.53	1.53	1.58	1.55
C=O str.	1.66	1.71	1.65	1.65

Table 2. Relative intensities of characteristic bands of PAN fibers treated by oxygen-plasma

characteristic band	pristine PAN fiber	oxygen-plasma treated PAN fiber		
		1 min.	3 min.	5 min.
C-H str.	1	1	1	1
C≡N str.	1.53	1.41	1.53	1.45
C=O str.	1.66	1.51	1.48	1.54

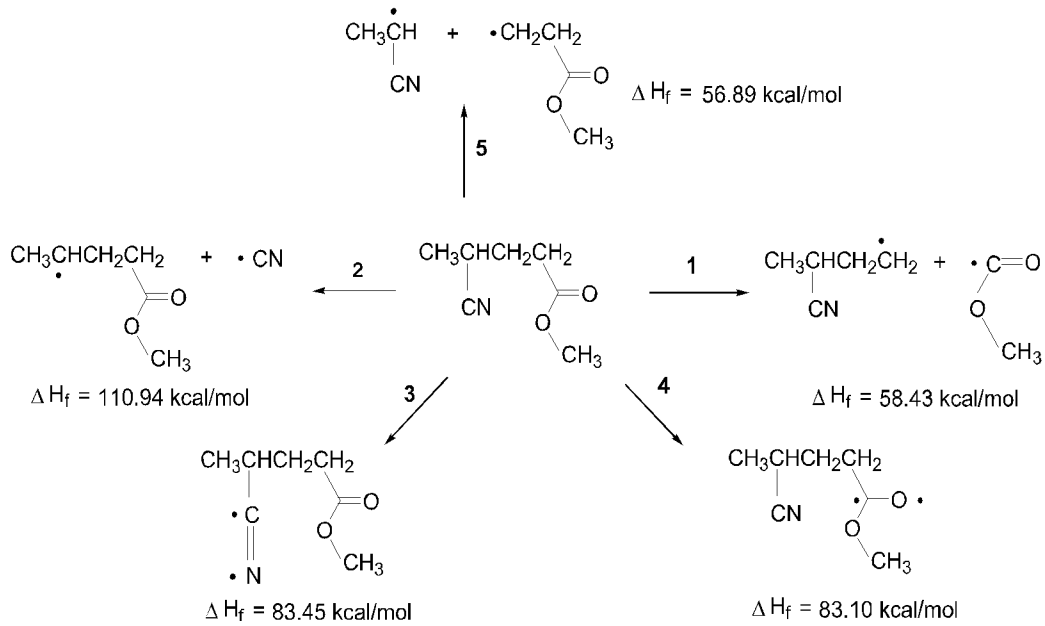


Fig. 5. Heat of formation of fragmentation of methyl 4-cyanopentanoate as a model compound of PAN fiber calculated by semi-empirical PM3 method.

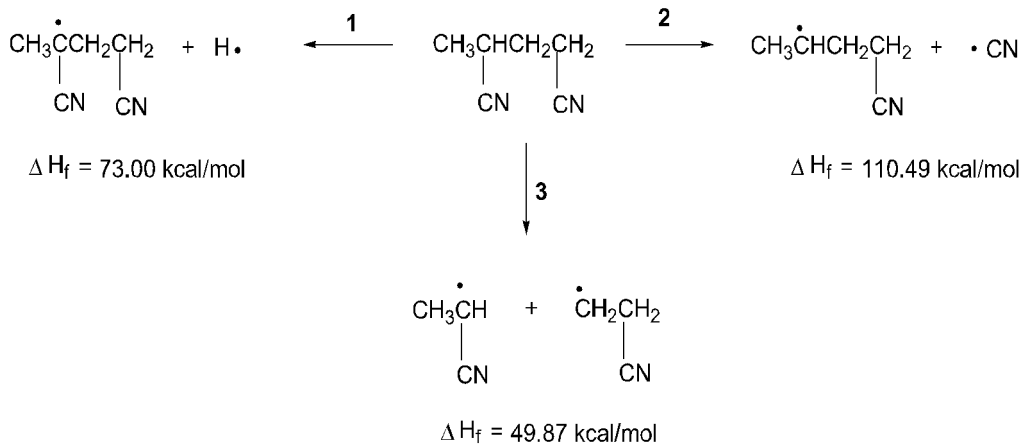


Fig. 6. Heats of formation of fragmentation of 1,3-dicyanobutane as a dimer of PAN fiber.

플라즈마처리에 따른 표면구조변화에 대한 또 다른 중요한 사실은 산소플라즈마의 경우, 가교 결합과 고리화반응(cyclization)이 단독으로 또는 동시에 수반되는 것으로 나타나고 있다. 이러한 근거는 흡수띠 이동현상(band shift)에서 찾을 수 있다. Table 3은 아르곤플라즈마와 산소플라즈마 처리에 따른 C≡N 신축진동흡수띠의 이동을 수록한 것이다. 이 자료에서 보는 바와 같이 아르곤 플라즈마의 경우에는 2242.8cm⁻¹로서 변함이 없지만 산소플라즈마의 경우에는 처리시간이 경과함에 따라서 2242.8에서 2256.5cm⁻¹의 높은 파수로 이동하였음을 보여 주고 있다. 이러한 현상 이외에도 산소플라즈마처리의 경우, 1500 -1600cm⁻¹ 부근(정확한 위치는 1570 과 1610 cm⁻¹)에서 새로운

흡수띠가 나타남을 Fig. 4의 C에서 볼 수 있다. Ulbricht 등¹⁷⁾은 이들의 흡수띠를 -C=C-와 -C=N-에 의한 것으로 보고하였다. 결합에너지 관점에서 언급한 바와 같이 Fig. 6의 경로 1에 의한 3차 라디칼생성과 이에 따른 비국체화반응 ·C-C≡N → C=C=N·에 기인하는 것과 Fig. 5의 경로 3에 의한 diradical의 생성과정도 고리화 반응을 뒷받침할 수 있다. 일반적으로 고리화반응에 의한 흡수띠 이동현상은 각무리(angle strain)와 구조변화에 따른 진동쌍극자능률이 달라지는 현상^{18,19)}의 결과이며, 그 예로서 시클로헥산온보다 각무리가 큰 시클로프로판온은 100cm⁻¹ 높은 파수로 이동한다고 알려져 있다. 결론적으로 아르곤플라즈마처리의 경우는 가교결합이나 고리화반응이

Table 3. The C≡N stretching band shift of PAN fibers with plasma treatment time

plasma treatment	nitrile band shift with plasma treatment time			
	0 min	1 min	3 min	5 min
argon-plasma	2242.8 cm ⁻¹	2242.8 cm ⁻¹	2242.8 cm ⁻¹	2242.8 cm ⁻¹
oxygen-plasma	2242.8 cm ⁻¹	2242.8 cm ⁻¹	2254.4 cm ⁻¹	2256.4 cm ⁻¹

없거나 미미하여 IMS에서 검출되지 않을 정도이고, 반면에 산소플라즈마의 경우는 가교결합 또는 가교결합 및 고리화반응이 일어나면서 표면개질이 진행되리라는 것으로 판단할 수 있으며 이러한 사실이 역시 모폴로지 변화에도 기여한다고 판단할 수 있다.

4. 결 론

아크릴섬유를 아르곤과 산소플라즈마로 표면개질한 후 그 결과를 FESEM, IMS 및 반경험적 양자역학결과를 해석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FESEM에 의한 모폴로지의 변화와 IMS스펙트럼의 분석 결과, 아르곤플라즈마와 산소플라즈마의 작용은 상이하며, 전자의 경우는 물리적 식각작용이 주가 되며, 후자의 경우는 산소의 산화적 식각작용에 의한 화학적 식각작용이 주가 됨을 알 수 있었다.
2. 산소플라즈마처리는 개질표면반응 시에 가교결합과 고리화반응이 일어나면서 모폴로지를 변화시키는 것으로 판단되었다. 반면에 아르곤플라즈마의 경우에는 주연쇄의 해리에 의한 식각이 주된 것으로 판단되었다.
3. 니트릴기와 에스테르기는 C-H기 보다 플라즈마에 쉽게 파괴되었다. 니트릴기의 경우 평균 5% 감소하였으나 에스테르기의 경우 평균 9% 감소하여 플라즈마처리에 가장 민감하였으며, 이는 결합에너지가 가장 약한 것에 기인함을 알 수 있었다.
4. 이 실험조건 하에서는 VUV의 영향은 무시할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2005학년도 경남대학교 연구비지원에 의한 것으로 감사드립니다.

참고문헌

1. E. D. Seo, Y. R. Kang, and H. S. Lim, Hydrophobic Modification of Fiber Surface by

Plasma Polymerization of Perfluoropropene, *J. Korean. Soc. of Dyer & Finishers*, **3**(4), 230-236(1991).

2. H. Z. Wang, M. W. Rembold, and J. Q. Wang, Characterization of Surface Properties of Plasma-polymerized Fluorinated Hydrocarbon Layers: Surface Stability as a Requirement for Permanent Water Repellency, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 701-710(1993).
3. E. D. Seo, Y. R. Kang, and J. D. Kim, Protective Thin Films on PAN Fiber for Water Resistant Modification by Plasma Polymerization, *J. Korean. Soc. of Dyer & Finishers*, **7**(2), 169-176(1995).
4. 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**, 459-468(1999).
5. J. S. Bae and I. H. Kim, Modification of Dyeing Property of Polyester Fabrics by UV Irradiation, *J. Korean. Soc. of Dyer & Finishers*, **13**(4), 256-263(2001).
6. Y. S. Jeon, S. W. Nam, and I. H. Kim, Modification of Dyeing Property of Wool Fabrics by UV Irradiation, *J. Korean. Soc. of Dyer & Finishers*, **16**(1), 10-17(2004).
7. H. S. Lee, Y. K. Jeong, and J. Jang, Surface Modification of Cellulose Acetate using UV/O₃ Irradiation, *J. Korean. Soc. of Dyer & Finishers*, **18**(5), 281-287(2006).
8. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
9. F. Clouet, M. K. Shi, Interactions of Polymer Model Surfaces with Cold Plasmas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1955-1966(1992).
10. N. V. Bhat, and D. J. Upadhyay, Plasma-Induced Surface Modification and Adhesion Enhancement of Polypropylene Surface, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 925-936(2002).
11. E. D. Seo and H. Yasuda, Plasma polymeri-

- zation of PFP, *Polymer(Korea)*, **14**, 378-384(1990).
12. E. D. Seo, Y. R. Kang, and H. S. Lym, Preparation of Organic Thin Film and Surface Modification by Plasma Polymerization: 1. Modification of Steel Surface by Perfluoropropene-plasma Polymerization, *Polymer(Korea)*, **15**, 570-576(1991).
 13. E. D. Seo, Effects of Ar-plasma Treatment in Alkali-decomposition of PET, *Macromol. Res.*, **11**, 387-392(2003).
 14. W. Magalhaes, and M. Souza, Solid Softwood Coated with Plasma-Polymer for Water Repellence, *Surf. Coat. Technol.*, **155**, 11-15(2002).
 15. F. Truica-Marasescu, M. R. Wertheimer, Vacuum Ultraviolet Photolysis of Hydrocarbon Polymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 744-757(2005).
 16. R. M. France and R. D. Short, Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, Low Density Polyethylene, Polypropylene, and Poly(terephthalate), *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3173-3178(1997).
 17. M. Ulbricht and G. Belfort, Surface Modification of Ultrafiltration Membranes by Low Temperature Plasma. 1. Treatment of PAN, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 325(1995).
 18. D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz, Jr., "Introduction to Spectroscopy" W. B. Saunders Co., 1979.
 19. S. Vallon, B. Drevillon, and F. Poncin-Epaillard, *In situ* Spectroellipsometry Study of the Cross-linking of Polypropylene by an Argon Plasma, *Appl. Surf. Sci.*, **108**, 177-185(1997).