Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 16, No. 6, pp.30~ 34(2004. 12)

〈研究論文(學術)〉

아크릴섬유의 기계적 물성에 대한 알곤플라즈마처리의 영향

서은덕

경남대학교 화학공학부
(2004. 10. 28. 접수/2004. 12. 13. 채택)

Effect of Ar-Plasma Treatment on Mechanical Properties of Acrylic Fiber

Eun Deock Seo

Dept. of Chemical Engineering, Kyungnam University
(Received October 28, 2004/Accepted December 13, 2004)

Abstract — Polyacrylontrile fiber was modified with argon low temperature plasma by RF glow discharge at 240 mTorr, 40 W to investigate the surface morphological changes and mechanical characteristics such as elongation, tenacity, and modulus. Analysis of the SEM images revealed that the plasma treatment resulted in significant ablation on the surfaces rendering a severe crack formation. The morphological changes were evident with short treatment time of argon plasma although longer treatment time damaged the surface more severely. The mechanical characteristics such as tenacity and elongation were deteriorated due to the plasma treatment. The tenacity of the fiber treated with argon-plasma for 5 min showed a decreased value up to 21.9 % when compared to the untreated fiber. While the corresponding initial modulus(0 - 1%) increased markedly up to 44.3 %.

Keywords : *acrylic fiber, Ar-plasma treatment, tenacity, modulus*

1. 서 론

섬유관련 공정의 대부분은 다량의 화학약품과 물을 사용하기 때문에 폐수발생에 따른 수질문제와 섬유산업의 경쟁력에도 저하요인이 되고 있다. 물을 사용하는 습식처리와 다르게 플라즈마처리, 코로나방전처리, 자외선 조사 등과 같은 건식표면처리[1-5]는 환경문제 뿐 만 아니라 섬유의 표면성질을 제어하여 기능성을 부여할 수 있기 때문에 많은 연구가 되고 있다 섬유표면의 물리화학적 개질이 섬유가공에 있어서 매우 중요한 의의를 갖고 있다. 특히 심색화, 친수성과 소수성과 같은 기능성, 포의 마찰, 습윤, 흡착성, 호료, 안료의 부착성 등에 큰 영향을 미친다. 위의 여러 가지 섬유가공처리법 중에서 저온 플라즈마의 이용은 플라즈마처리, 플라즈마그라프팅(grafting) 및 플라즈마 중합이 있다. 일반적으로 플라즈마표면처리는 고분자표면에 라디칼을 생성시키기 위해서 알곤가스와 산소를 빈번히 사용하고 있으며, 특히 알곤은 불활성기체이므로 플라즈마처리시에 화학반응이 수반되지 않고 물리적인 비탄성충돌에 의한 스퍼터링(sputtering)작용[6]으로 주로 수소를 제거[7]하면서 표면라디칼을 생성시키는 목적으로 이용되고 있다. 이때 생성된 라디칼들은 고립된 상태로 남아있거나 또는 서로 반응하여 가교결합을 형성하게 되면서 고분자의 표면을 개질시키며, 이러한 불활성기체 플라즈마에 의한 가교결합현상이 CASING(cross-linking by activated species of inert gas)으로 잘 알려져 있다[6, 8-11] 플라즈마그라프팅은 플라즈마표면처리에 의해서 섬유를 포함한 고분자표

[1]Corresponding author. Tel. : +82-55-249-2659; Fax.: +82-55-249-2655 ; e-mail : seo2659@kyungnam.ac.kr

면에 라디칼을 생성시키고 다양한 기능성을 갖는 단량체와 라디칼중합시켜서 표면특성을 개질하는 방법으로 널리 이용되고 있다. 특히 섬유를 포함한 재료의 표면개질을 위한 저온플라즈마처리는 표면에 대하여 수 마이크론 깊이에만 국한되며 전체물성(bulk property)에는 영향을 끼치지 않는 특성을 갖고 있다.[6,12]

이 연구에서는 아크릴섬유에 저온알곤플라즈마(이하 알곤플라즈마)를 처리했을 때 생성되는 라디칼의 가교결합이 전체물성인 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

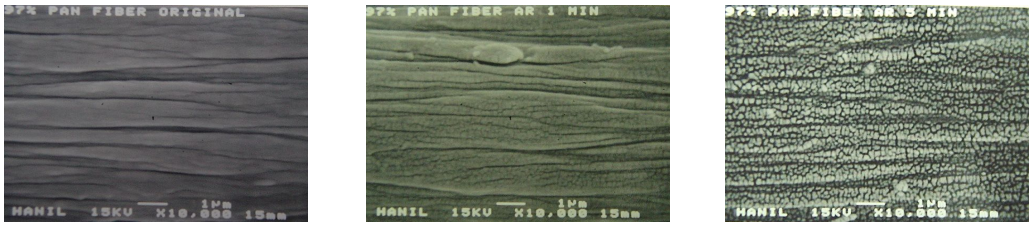
2. 실 험

이 실험에서 사용된 플라즈마처리장치는 이미 발표된 논문[13,14]에서 보고된 것과 같은, 길이 75 cm, 내경 3.8 cm인 튜브형의 Pyrex반응기와 플라즈마 발생장치로서 13.56 MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350)와 여기에 연결된 부하 정합기(LC-500), 유량조절기(MKS MFC1159), 압력측정기(MKS Baratron), 진공펌프(Welch Model No.1400)로 구성된 용량결합형이다. 반응기내로의 알곤가스 주입은 유량조절기로서 행하였으며 일정압력이 되게 조절하였다. 알곤플라즈마표면개질을 위하여 사용된 기질은 아크릴(97 %의 polyacrylonitrile과 3 %의 polymethylacrylate) 스테이플사를 사용하였다. 플라즈마처리 조건은 스테이플사의 길이를 약 5 ㎝로 절단하여 튜브형 반응기 내에 넣고 공기의 영향을 배제하기 위하여 반응기 내의 압력을 10 mTorr 이하까지 배기하였다. 이후에 알곤가스(순도 99.9 %)로 퍼지한 후 유량계를 조절하여 40 W, 240 mTorr의 플라즈마방전조건에서 1, 3 및 5분간 처리하였다. tenacity와 섬도의 측정은 각각 Textechno(Germany)사의 Fofegraph M과 Vibromat M을 사용하여 gauge length 20 mm, test speed 20 mm/min, load cell 100 cN의 조건에서 행하였다. 플라즈마처리 전후의 표면모폴로지 변화는 JEOL사의 SEM(JSM6400)을 이용하여 조사하였다. 섬유의 측면 SEM사진은 금으로 코팅한 후 촬영하였고, 밀림이 없는 단면모폴로지를 얻기 위해서 단면 SEM사진은 에폭시로 코팅하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면모폴로지

Fig. 1은 직경이 약 19 ㎛인 아크릴섬유의 표면모폴로지를 1만배 확대한 것으로 A는 미처리시료, B와 C는 각각 1분과 5분간 알곤플라즈마처리한 시료를 나타낸다. 알곤플라즈마처리에 의해서 표면의 상태가 현저하게 달라졌으며, 플라즈마처리에 의해서 특히 표면의 균열이 발생한다는 것을 잘 나타내고 있다. 이러한 섬유표면 손상정도는 처리시간이 경과함에 따라서 심해진다. 1분 처리시료의 경우(B), 약간의 균열이 발생하며 이 균열은 처리시간이 5분(C)으로 길어지면서 균열의 폭이 크게 증가하여 수십 나노미터 정도가 되며 균열에 의해서 조직이 조각화 됨을 보여주고 있다. 이는 알곤플라즈마처리에 의해서 섬유표면분자들의 결합이 파괴된다는 것을 단적으로 나타내고 있다. 일반적으로 저온플라즈마의 에너지는 약 15eV 정도[15]이며 이는 유기화합물의 결합을 해리시킬 수 있는 에너지에 해당한다. 특히 섬유를 포함한 고분자표면에 알곤플라즈마 처리하면 Ar+이온의 스퍼터링에 의해서 분자내의 화학결합이 파괴되며 주로 수소원자를 떼어내면서 식각작용(ablation)이 일어나게 된다. 이러한 이유로부터 섬유표면에 많은 균열이 생긴 이유는 알곤플라즈마에 의한 아크릴섬유의 화학결합의 파괴에 기인한다고 볼 수 있다. 그러나 식각작용이 아크릴섬유의 모든 화학결합에 대해서 균일하게 작용한다면 표면이 균등하게 식각될 것이므로 미처리시료와 알곤플라즈마처리된 시료의 모폴로지는 대동소이하여야 할 것이지만 보는 바와 같이 플라즈마처리 전후의 모폴로



A B C

Fig. 1. Images of polyacrylonitrile fiber before and after argon-plasma treatment; A: untreated fiber B and C: argon-plasma-treated fiber at 240 mTorr, 40 W for 1 min. and 5 min, respectively.

지가 크게 달라졌고 더욱이 균열까지 생기므로 균등하게 식각되는 것이 아니라 특정결합에 대하여 차별적으로 작용하는 것으로 생각할 수 있다.[7,16,17] 균열이 발생할 수 있는 또 다른 원인은 조직이 수축하기 때문으로 판단되며, 이는 섬유의 가공시에 남아있는 잔류응력과 아래에 언급한 CASING에 의한 표면가교결합이 복합적으로 기인하는 것으로 판단된다.

3.2. 기계적 물성에 대한 영향

Fig. 2는 미처리시료의 데니어를 100으로 기준했을 때 알곤플라즈마의 식각작용에 의한 알곤플라즈마처리 전후의 데니어의 변화를 나타낸 것으로서, 처리시간이 경과함에 따라서 데니어가 감소함을 나타내고 있다.

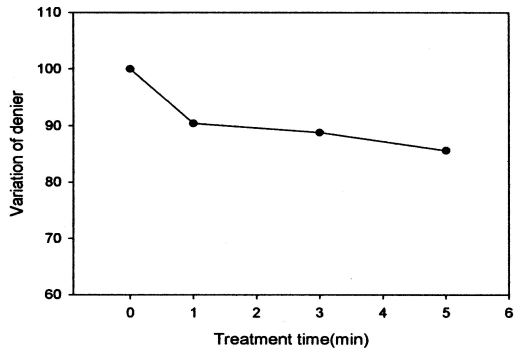


Fig. 2. Variation of denier with treatment time.

데니어가 감소한다는 사실은 알곤플라즈마처리에 의해서 섬유의 질량이 점차로 감소하는 것을 의미한다. 1분 처리인 경우 9.6 %, 3분과 5분의 경우는 각각 11.2 %와 14.4 % 감소한다. 특히 1분처리 조건에서는 현격한 변화를 나타내다가 3분, 5분으로 처리시간이 연장됨에 따라서 시간에 비례하여 데니어가 감소하지 않고 서서히 감소하고 있음을 각 구간의 기울기 변화에서 잘 나타내고 있다. 이러한 결과는 알곤플라즈마처리 0~1분 구간과 1분~5분 구간의 식각정도가 크게 상이함을 나타내는 것이다. 즉, 0~1분 구간은 기울기가 가파르므로 알곤플라즈마에 의해서 심하게 식각됨(9.6 %)을 나타내는 반면에, 1분~5분 구간은 0~1분 구간에 비하여 기울기가 훨씬 완만하므로 식각이 상대적으로 적으며, 1분~5분 구간은 4.8 % 증가하는데 그쳤다. 따라서 이 구간에서는 식각작용에 대한 저항성이 큼을 의미한다. 식각작용의 저항성의 차이는 처리시간이 경과함에 따라서 아크릴섬유의 표면분자구조가 가교결합의 생성에 의해서 달라지기 때문으로 해석할 수 있으며 그 근거를 알곤플라즈마의 식각메커니즘에서 찾을 수 있다. 서론에서 언급된 바와 같이 알곤플라즈마의 식각작용은 물리적 스퍼터링[9]에 의해서 일어나는 동시에 라디칼들이 가교결합하는 CASING기구이기 때문이다.

즉, 처리시간이 1분 경과 이후의 아크릴섬유의 표면화학적 구조는 처음의 아크릴섬유의 그것과는 달리 가교결합의 표면화학구조를 갖게될 것으로 판단되고 결과적으로 1분~5분 구간에 대한 식각의 정도는 초기조건에서 보다 낮아지게 된다.

Fig. 3과 4는 각각 알곤플라즈마처리 전후의 신장율과 tenacity의 변화를 나타낸 것으로서, 미처리시료를 100으로 기준했을 때 변화의 정도를 도시한 것이다. 신장율은 1, 3, 5분간 처리에 의해서 각각 24.5, 32.1 및 36.9 % 감소하며 tenacity인 경우는 각각 14.1, 18.3 및 21.9 % 감소하였다. 신장율과 tenacity의 변화는 Fig. 2의 결과와 매우 유사한 거동을 나타내고 있다. 즉, 처리시간이 증가함에 따라서 신장율과 tenacity가 감소하고 있으며 이 경향이 0~1분 구간과 1분~5분 구간에 현저한 차이를 나타내고 있다. 0~1분 구간에서는 신장율과 tenacity가 급격히 감소하며 이후의 플라즈마처리 조건에서는 완만한 변화를 나타내고 있다. 따라서 처리시간이 경과함에 따라서 유연성이 감소하여 뻣뻣하게 되면서 동시에 기계적 물성도 악화되는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 결과는 알곤플라즈마처리에 의한 섬유의 표면에 국한된 표면처리가 섬유의 전체물성(bulk property)에 직접적인 영향을 미치는 것을 의미하며, CASING에 의해서 초래되는 결과라고 판단할 수 있다.

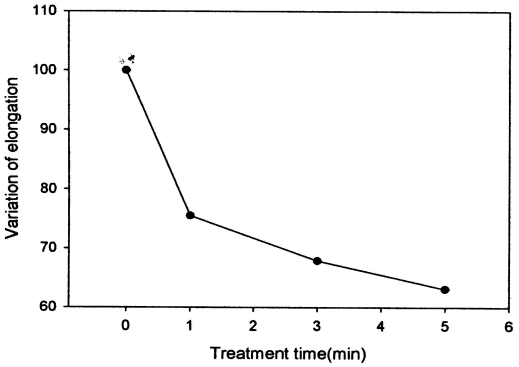


Fig. 3. Variation of elongation with treatment time.

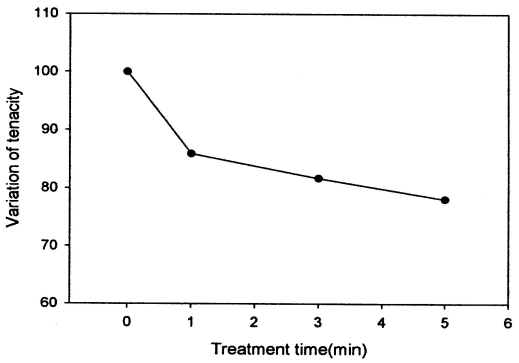


Fig. 4. Variation of tenacity with treatment time.

CASING효과는 modulus의 변화에서도 찾을 수 있으며 그 결과를 Fig. 5에서 확인할 수 있다. Fig. 5는 알곤플라즈마처리시간에 대한 초기연신시(0~1 %) modulus의 변화를 나타낸 것으로 미처리시료의 그것을 100으로 기준했을 때의 변화를 나타낸 것이다. modulus는 연신에 대한 저항의 척도를 의미하므로 높은 값의 modulus를 갖는 섬유는 낮은 값의 modulus를 갖는 섬유에 비해서 강경하다. modulus의 변화정도는 처리시간에 따라서 다름을 보여주고 있으나 그 변화의 정도가 신장율과 tenacity의 그것에 비해서 현저하게 달라짐을 보여주고 있다. 즉, 1, 3 및 5분 처리에 따른 modulus의 변화는 초기에 크게 증가하여 30.0 %에서 40.5 및 44.3 %에 달한다. 즉, 0~1분 구간에서는 급격히 증가하다가 1분~5분 구간에서는 증가정도가 많이 완화됨을 보여주고 있다. 따라서 이 연구에서 modulus가 증가한 것은 알곤플라즈마처리된 연신율에 비해서 섬유의 강경도가 증가한 결과를 나타내며, 강경도가 증가하는 원인은 섬유의 화학적 구조변화에 원인이 있을 것이고, 화학적 구조변화는 알곤플라즈마처리에 의해서 생성된 표면라디칼의 CASING에 의한 것으로 해석할 수 있다.

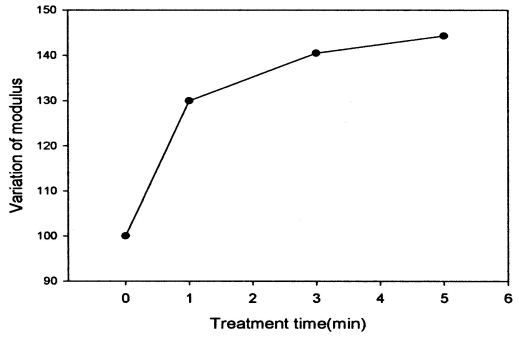
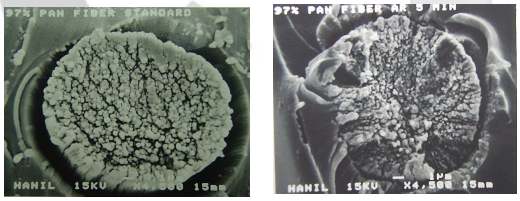


Fig. 5. Variation of modulus(0~1%).

3.3 계면접착의 영향

섬유강화복합재료에서 섬유와 모재(matrix)와의 계면결합과 접착은 복합재료의 기계적 성능향상에 매우 중요한 요인이 된다는 것은 잘 알려진 사실이다. Fig. 6은 에폭시수지로 아크릴 섬유를 코팅한 후 절단한 것으로, 가운데 둥근 부분이 절단된 섬유의 단면이고 주변은 에폭시수지의 절단상태를 나타내고 있다. 미처리 시료인 A의 경우, 섬유 가장자리의 둥근 형태가 선명하게 보이며 또한 내부에 비해서 가장자리의 조직이 치밀한 것으로 나타내고 있다. 그러나 5분간 알곤플라즈마처리한 시료인 B의 경우는 치밀한 조직이 상당부분 사라졌음을 보이고 있으므로 알곤플라즈마에 의한 식각작용을 보여 주는 직접적인 증거라고 할 수 있다.

한편 미처리시료의 경우, 에폭시수지와 섬유가 박리되어 공극이 생겼음을 나타내고 있다. 이는 단면 절단시에 섬유와 에폭시수지와의 접착상태가 좋지 못하여 가해준 힘에 의해서 박리된 것으로 판단된다. 반면에 5분간 알곤플라즈마처리한 시료인 B의 경우는 미처리시료에 비해서 가장자리가 선명하지 못하며 수지와 섬유가 접착된 상태가 상당부분 존재한다는 것을 알 수 있고, 접착이 잘 되지 않아 발생된 공극도 미처리시료에 비해서 현저하게 작음을 나타내고 있다. 결과적으로 알곤플라즈마처리된 섬유가 복합재료의 계면접착을 크게 향상시키는데 결정적인 요인이 될 것을 단적으로 증명하고 있다.



A B

Fig. 6. Images of cross-section of polyacrylontrile fiber; A: untreated fiber B: argon-plasma-treated fibe r at 240 mTorr, 40 W for 5 min.

4. 결 론

1) 알곤플라즈마처리에 의해서 아크릴섬유표면에 수십 마이크론 크기의 균열이 발생되었으며, 균열의 정도는 플라즈마처리시간이 증가할수록 증가하였다.
2) 알곤플라즈마처리의 식각작용에 의해서 섬유

의 기계적 물성이 저하하였다. 기계적 물성의 저하는 처리시간이 증가함에 따라서 증가하였고, 단시간의 처리에도 급격히 감소하였다. 5분간 알곤플라즈마처리한 시료의 경우, 연신율은 36.9 %, tenacity는 21.9 % 감소하였다.

3) 알곤플라즈마처리에 의해서 초기연신시(0~1%)의 modulus는 오히려 현저하게 증가하였다

4) 알곤플라즈마처리에 의해서 섬유표면이 식각됨과 접착성의 향상을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2004년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원에 의한 것이며 연구비를 제공한 학교와 연구수행에 많은 편의를 제공한 한일합섬㈜에 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 & Finisher*s, **3**, 22(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**, 55-62(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**, 256-263 (2001).
6. H .Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
7. F. Clouet, M. K. Shi, *J. Appl. Polym. Sci*., **46**, 1955-1966(1992).
8. H. Schonhorn and H. Hansen, 1. Surface Treatment of Polymers for Adhesive Bonding, *J. Appl. Polym. Sci*., **11**, 1461-1474(1967).
9. A. Grill, "*Cold Plasma in Materials Fabrication-from fundamentals to applications*", IEEE Press, New York, p157, 1994.
10. M. Kuzuya, S. Kondo, and Y. Sasai, Plasma Techniques for Preparation of Controlled Drug Release System, *Plasmas and Polymers*, **6**, 145--162(2001).
11. 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, and Polypropylene. A High Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study, *Langmuir* **14**, 4287(1998).
12. N. V. Bhat, and D. J. Upadhyay, PlasmaInduced Surface Modification and Adhesion Enhancement of Polypropylene Surface, *J. Appl Polym Sci.*, **86**, 925-936(2002).
13. E. D. Seo and H. Yasuda, Plasma polymerization of PFP, *Polymer(Korea)*, **14**, 378-384(1990).
14 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)
15. W. Magalhaes, and M. Souza, Solid Softwood Coated with Plasma-Polymer for Water Repellence, *Surf. Coat. Technol*., **155**, 11-15(2002).
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. E. D. Seo, AFM and Specular Reflectance IR Studies on the Surface Structure of Poly(ethylene terephthalate) Films upon Treatment with Argon and Oxygen Plasmas, *Macromol. Res*., **12**,134-140 (2004).