

<연구논문(학술)>

## 4불화탄소 플라즈마처리에 의한 폴리에스테르 직물의 발수가공

牟相榮 · 李容云 · 金泰年\* · 千泰一\*\*

충남대학교 공과대학 섬유공학과

\*전주 우석대학 의상학과

\*\*동의대학교 생활과학대학 의류학과

(1994년 7월 1일 접수)

## Water Repellent Finish of Polyester Fabric Using Carbontetrafluoride Plasma Treatment

Sang Young Mo, Young Un Lee, Tae Nyun Kim\* and Tae Il Chun\*\*

*Department of Textile Eng., College of Eng., Chungnam National Univ., Taejon 301-764, Korea*

*\*Department of Textile and Clothings, Chunju Woosuk Univ., Chunju 565-800, Korea*

*\*\*Department of Textile and Clothings, Donggeui Univ., Pusan 614-714, Korea*

(Received July 1, 1994)

**Abstract**—In order to produce a water repellent surface on polyester fabric, samples were treated in the atmosphere of CF<sub>4</sub> glow discharge plasma. The samples used in the study were polyester fabric and polyester film.

The purpose of film treatment is for the comparison of hydrophobicity with fabric sample at same treatment condition. Radio frequency(13.56MHz) generator was used as electric source and its input power is 100 Watt. Water repellency was evaluated by contact angle measurement. Result obtained are as follows.

- 1) Fiber interstice of original fabric was analysed as 0.43 $\mu$ m, and this value was sufficiently ideal for making water repellent fabric.
- 2) The most favorable setting position of substrate was the center area between two electrodes.
- 3) Fabric contact angle was higher than film contact angle at same treatment condition, and its difference was more than 50°. And it was incapable of fabric contact angle measurement when the film contact angle was less than 90° because the fabric is susceptible to absorption of water by the capillary effect.
- 4) Fabric contact angle can not revealed the precise differences of surface hydrophobicity, however, the film contact angle showed the real hydrophobic nature.
- 5) It was not sufficient method to evaluate the hydrophobicity of fabric surface by merely measure of the water contact angle.
- 6) It showed high water repellent nature at 0.06 torr of CF<sub>4</sub> plasma gas pressure and duration of 45 seconds treatment, and it can not be anticipated more improved nature if the pressure and duration of treatment time were increased.

## 1. 서 론

합성섬유는 질기고, 대량생산이 가능한 등 장점이 있는 반면, 흡수성이 낮고, 정전기가 발생하는 등 개량해야 할 점도 많은 섬유이다.

이들을 개질, 개량하는 방법으로서, 근래 저온 플라즈마의 이용이 주목되고 있다. 저온 플라즈마는 전자, 이온, 라디칼, 자외선 등을 풍부하게 갖는 전리기체로서 화학 반응성이 많은 것이다. 그 특징의 하나로서 단위면적당 전자밀도가 공업적으로 얻어지는 전자 빔과 비교할 때 수 천배나 높다<sup>1)</sup>. 거기에 이들 전자를 중심으로 하는 고에너지 입자는 물질표면에서 깊이 수 nm 이내의 층에서 반응<sup>2)</sup>하므로, 섬유 본래의 장점을 해치지 않으면서, 표면만을 개질하기에는 매우 편리하다.

근래 플라즈마를 이용한 재료표면의 발수화를 위한 연구를 살펴보면 다음과 같다.

Yagi 등<sup>3)</sup>은 high-density polyethylene(HDPE) 필름을  $CF_4$ ,  $CF_3H$ ,  $CF_3Cl$ , 및  $CF_3Br$ 의 고주파 글로우 방전으로 처리하여 ESCA 분석해 본 결과, 모든 경우에 HDPE 표면에 불화탄소의 층이 생기는데, F/C 값과  $CF_2ClCFCl_2$ 에 의한 추출성은 출발물질(단량체), 시료 설치 위치 및 처리시간에 크게 의존한다고 하였으며, 그 중에서는  $CF_3H$  플라즈마로 처리된 시료는 추출 전후의 발수도의 변화가 거의 없다고 하였다.

Kogoma 등<sup>4)</sup>은 PET 필름을 13.56MHz 및 2450 MHz의 전원으로  $CF_4$  플라즈마 처리한 결과, 매우 단시간에 PET 표면에 불소화막을 형성한다는 것을 확인했으며, 주로  $=CF_2$ 의 모양으로 분자쇄속으로 결합되며, 이렇게 생성된 불소화막은 Poly(tetrafluoro ethylene) (PTFE)에 버금가는 높은 발수성을 나타낸다고 하였다.

Momose 등<sup>5)</sup>은  $CF_4$  플라즈마를 이용하여 poly(vinylidene fluoride) (PVF) 및 ethylene-propylene 공중합체(EPDM) 필름을 개질할 때, 두 폴리머 모두 표면조성에 불소가 증가하였으며, 이들은  $CF_3$ ,  $CF_2$ ,  $CF$ 의 구조를 갖고, 시료 표면은 소수화되어 물의 접촉각이 PVF의 경우  $87^\circ$ 에서  $119^\circ$ 로, EPDM의 경우  $107^\circ$ 에서,  $167^\circ$ 로 증가한다고 하였다.

Takahashi 등<sup>6)</sup>은 polyimide, poly(etherimide),

poly(ether ether ketone), poly(ether sulfone), polypropylene 및 poly(ethylene terephthalate) 등 6종의 기능성 고분자 필름을  $CF_4$  플라즈마로 처리하면, 매우 단시간에 PTFE 표면과 동등 혹은 그 이상의 발수성 표면으로 개질할 수 있으며, 개질된 층에는 불소원자가 존재하며, 그 대부분이 탄소원자와 결합하고 있다는 것을 확인하고 있다.

Strobel 등<sup>7)</sup>은 polypropylene(PP) 필름 및 유리판을  $CF_4$ ,  $CF_3H$ ,  $CF_3Cl$ , 및  $CF_3Br$ 의 플라즈마로 처리하며, ESCA 및 접촉각 측정을 하였는데,  $CF_4$  플라즈마만이 PP 표면을 직접 불소화하며, 이는 중합물 박막층의 퇴적(deposit)에 의한 발수화가 아닌 표면 그래프트에 의한 것이라고 밝혔다. 이들은 플라즈마 그래프트 또는 중합에 의한 개질의 구분을 확실하게 하고 있다.

Strobel 등<sup>8)</sup>은 polyethylene(PE), polypropylene(PP) 필름을  $SF_6$ ,  $CF_4$ , 및  $C_2F_6$  플라즈마로 처리하여 이를 ESCA 및 접촉각 측정에 의해 검토한 결과, 이들은 모두 시료표면에 그래프트 되는데,  $SF_6$ 는 불소원자를 그래프트시키는 반면,  $CF_4$  및  $C_2F_6$ 는 많은 불소원자의 그래프트 이외에  $CF_x$  라디칼 그래프트도 상당량 존재한다고 보고 있으며, 물론 PTFE에 버금가는 발수성을 나타낸다고 하였다.

Iriyama 등<sup>9)</sup>은 나일론 6직물을  $C_nF_{2n+2}$ ( $n=1\sim 4$  및 6) 등의 포화 불화탄소,  $C_2F_4$  및  $C_3F_6$  등 불포화 불화탄소 및  $CF_4+H_2$  혼합기체 등의 플라즈마로 처리 또는 중합하면, 모든 경우에 시료 표면을 소수화 및 발수화 시킨다고 했으며, 처리시료를 실온에서 수세하면 표면 화학조성과 수직 전략각이 기능화를 저하시키는 방향으로 바뀌지만, 이는 수세 후 건조시키는 온도, 시간에 따라 차등적으로 다시 복구된다고 보았다.

Inagaki 등<sup>10)</sup>은 polyethylene 필름 위에 ethane/hexafluoroacetone (HFA), ethylene/HFA, 및 acetylene/HFA를 플라즈마를 중합하여 deposit 시킬 때, 이들 중합물은 F/C 비가 1.9~2.2로 높고, 소수성을 보이는데, 특히 HFA가 87.5 mol%로 많아지면 물에 대한 접촉각이 각각  $112^\circ$ ,  $122^\circ$ ,  $126^\circ$ 로 되며, 이들 중 acetylene/HFA 중합물의 접촉각은  $20^\circ C$ , 60% RH의 습한 대기중에서 장시간 저장하더라도 변치 않는다고 보고했다.

Hoebergen 등<sup>11)</sup>은 poly(vinyl alcohol) (PVA) 및

cellulose 필름과 같은 친수성 재료를 대기압의 건조된 공기의 코로나 방전으로 처리한 다음 이를 즉시 유리 앰프에 넣고, 여기에 소수성이 높은 단량체 2, 2, 3, 3, 3-pentafluoropropyl methacrylate(5 FMA)를 가한 후, 탈기, 밀봉 후 가열하였더니 시료 표면이 접촉각 100°이상으로 소수화 됐다고 보고하고 있다.

Wang 등<sup>12)</sup>은 PET 필름에  $CF_4$ ,  $C_4F_6$ ,  $C_3F_6$ ,  $C_4F_8$ , 등의 포화, 불포화 및 환 구조를 갖는 불화 탄소를 단독 혹은  $CH_4$ 와의 혼합가스 플라즈마 처리로 이들의 중합물을 deposit 시켜 표면 발수화를 했는데,  $CH_4$ 를 혼합시킬 때가 플라즈마 폴리머의 deposit 가 일어나며, deposit되는 율은 불화탄소의 양이  $CH_4$ 보다 많을 때 크다고 하였고 동일 mol%의 fluorocarbon/ $CH_4$  일때는 deposit 율은  $C_3F_6 > C_4F_8 > C_2F_6 > CF_4$  순을 갖는다고 하였다.

이상에서 살펴본 연구경향으로 볼 때  $CF_4$ ,  $C_2F_6$  등의 포화 불화탄소의 플라즈마 처리는 피처리물이 유리 등의 무기물일 때는 표면 소수화에 전혀 기여하지 못하며, 유기물에 대해서는 처리조건에 따라 친수화 혹은 그래프트된 소수화가 가능하다는 것과  $C_2F_4$ ,  $C_3F_6$  등 불포화 불화탄소,  $C_4F_8$  같은 환화합물, 혹은 그 분자내에 소수를 갖거나 ( $CF_3$ , H) 포화 불화탄소/수소 또는  $CH_4$  혼합기체 등의 플라즈마 처리에 의해서는 피처리물에 관계없이 플라즈마 중합된 얇은 층의 중합물에 의해 표면이 소수화 된다는 것을 알 수 있다.

그러나, 이들 연구가 Iriyama<sup>9)</sup> 등의 경우를 제외하면 모두 필름을 시료로 하고 있으며, 직물을 대상으로 한 경우는 이 이외에서도 찾아 보기 힘들다. 한편, 직물의 발수성은 그 섬유분자의 소수성 화학조성외에도 직물의 공극(空隙)에도 크게 의존 된다.

이 연구에서는, 폴리에스테르(PET) 직물의 표면 발수화를 목적으로, 현재까지 비교적 많이 사용되고 있는 4불화탄소( $CF_4$ )의 플라즈마 처리에 의하여 표면을 개질하고, 물 접촉각 측정법으로 그 소수성을 평가했다. 소수화도가 낮을 때는 직물의 흡수 작용 때문에 접촉각 측정이 불가능하므로 이런 경우를 대비하여 PET 필름에 동일 조건의 플라즈마 처리를 했을 때의 접촉각과 비교하여 검토 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

#### 2.1.1 직물

Table 1과 같은 구조를 갖는 PET 직물로 이는 K사에서 우레탄 수지 코오팅법에 의하여 특수방수포 제조용으로 사용되고 있는 미가공 원포이다. 시료의 크기를 4cm(wp.)×3cm(wf.)를 절단하여 처리하였다.

#### 2.1.2 필름

두께 75 $\mu$ m의 PET 필름(Tejin, O-Type)을 25×40 $\mu$ m로 절단하여 이를 12시간 아세톤 (Duksan Pharmaceutical Co., Ltd. 1급)에 담갔다가, 별도의 아세톤에서 3단계로 행구어 자연건조 후 사용했다.

### 2.2 시약

단량체 : Carbon Tetrafluoride ( $CF_4$ )는 Aldrich Chemical Company, Inc., (U.S.A)제 순도 99.95%를 사용했다.

세정액 : 처리후 호모폴리머 등 불순물을 제거하고, 또한 세척영향을 검토 하기 위한 속시렛 추출액으로는 증류수를 사용했다.

기타 시약은 모두 시판 1급 또는 특급품을 사용했으며, 접촉각 측정용 물은 3차 증류수를 사용하였다.

### 2.3 시약

본 글로우 방전 플라즈마 처리장치는, 전보<sup>13)</sup>의 장치 중 전원만 13.56MHz의 고주파로 바꾼 것을 사용하였다.

### 2.4 $CF_4$ 플라즈마 처리

시료 직물을 Ni망으로 만든 4.7cm×5.5cm 크기의 시료대 위에 올려서 pyrex glass cylinder로 된 처리 장치 내부의 소정 위치에 넣은 후 O-ring joint로 된 pyrex glass 덮개로 봉한 다음, 배기 콕크를 열어서 작동중인 rotary pump로 30분 이상

배기시켜 계내부를  $10^{-3}$  torr로 감압, 진공상태를 유지시켰다.

다음에 압력조절 밸브를 열고 니들밸브를 조절하여 유입되는  $CF_4$  가스의 압력을 소정압력으로 안정화 시킨 후, r. f. 전류를 걸어  $CF_4$  가스의 저온 플라즈마를 발생시켰다. 이 때의 압력은 장치에 설정된 피라니 게이지로 측정하였다.

$CF_4$  가스의 공급과 배기는 방전이 끝날 때까지 계속되는 flow system을 택하였다.

이와같이 발생하는 플라즈마의 흐름 속에서 시료를 소정시간 처리한 후, 니들밸브를 잠귀  $CF_4$ 의 유입을 막음과 동시에 진공배기 쪽의 콕크를 잠그면서 전원을 차단하여 방전을 중단시켰다.

처리가 끝난 시료는 속시렛 추출기를 이용 증류수는 4시간 동안 세척하여 미반응 단량체를 제거한 후 처리 결과를 평가하였다.

이 실험장치에서 방전 중의 계내 온도는  $40^{\circ}C$ 의 미만이었으며, 특히, 플라즈마 조사시간 60sec 이하의 일반적인 처리 조건에서는 온도 상승은 거의 없었다.

Table 1. Construction of PET fabric

Woven structure	density (yarns/inch)		yarn constitution		average denier		weight (g/m <sup>2</sup> )
	wp.	wf.	wp.	wf.	wp.	wf.	
plane	89	87	50den/23fil & 67den/92fil	45den/23fil & 63den/95fil	117	108	135.6

### 2.5 발수성 평가

처리된 시료의 발수성을 평가하기 위하여, 접촉각 측정기(Erma Contact Angle Meter, Goniometer type, Model G-1, 13-00-0, Japan)를 이용하여, 필름 과 직물 표면의 접촉각을 측정하였다. 시료 표면 위에 약 0.06ml의 증류수를 떨균 다음 이 물방울의 접촉각을 측정했는데, 각 시료 마다 6개소에서 측정된 값의 평균치를 취했으며, 측정 오차는  $1^{\circ}$  내외였다. 이 실험에서 6개소의 각 접촉각은 편차가  $1^{\circ}$ ~ $2^{\circ}$ 의 근접한 값이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 직물의 구성과 발수성직물로서의 적합성

시료 원포를 분해 및 칭량하여 Table 1과 같은 값을 구하였는데, 이들 값에 의하여 이 원포의 초발수성 직물로서의 적합성 여부를 판단해 보기 위한 측정치를 구하여 검토하였다.

Shibata<sup>14)</sup>에 의하면, 직물이 발수기능을 갖기 위해서는 연잎의 발수 원리처럼 표면적이 크고, 그 속에 표면장력이 작은 소량의 공기를 안정하게 모아 둘 수 있는, 균일 미세한凹凸을 갖는, 「공기 축적형·부분 미세 Crimp·부푼 성질」을 개발하여 이것을 섬유간 공극(空隙)을 작게 하고, 나아가 섬유자체의 표면장력을 낮추어서 방수기능을 주기 위하여서는, cover factor로 2500 정도의 고밀도 직물을 만들어 이것을 발수가공 해야 한다.

직물의 방수성능은 일반적으로 내수압으로 평가할 수 있다. 내수압(H)은 다음 식으로 표시된다.

$$H = \frac{-4 T \cos \theta}{\rho G \gamma}$$

여기서 H는 수주(水柱)의 높이, T는 물의 표면장력,  $\rho$ 는 물의 밀도, G는 중력가속도,  $\theta$ 는 물과 섬유의 접촉각,  $\gamma$ 는 섬유간 공극인데, 처리 시료에 관하여 실측한 결과  $H=600mm$  이상,  $\theta=150^{\circ}$  이상 이었고,  $T=72.75$  dyne/cm (at  $20^{\circ}C$ ),  $\rho=1g/cm^3$ ,  $G=980$  dyne/sec<sup>2</sup> 이므로 이들 값을 위식에 대입하면  $\rho=0.43\mu m$  이하가 된다.

Miyazaka 등<sup>15)</sup>에 의하면 안개비가  $100\mu\phi$ 이므로 내수압을 고려할 때 섬유간 공극이  $0.5\sim 3\mu\phi$  정도가 되어야 수증기 ( $0.0004 \mu\phi$ )는 통과시키면서 방수효과를 발휘할 수 있다고 했는데, 본 처리 시료의 경우는 충분히 작은 공극을 갖고 있는 것으로 판단된다. 또 방수성의 척도로서의 내수압은 500 mm이고, 우산의 방수성이 300mm~400mm범위<sup>14)</sup>

란 것에서 미루어 보면 이 실험에서의 처리포는 일반 옷감으로서의 방수 요구에 충분히 부응할 수 있다.

한편, Cover Factor (CF)는<sup>14)</sup>

$$CF = \sqrt{P_1} \times \sqrt{D_1 \cdot P_2} \times \sqrt{D_2}$$

여기서  $P_1, P_2$  : 경사, 위사의 밀도(yarns/2.54cm)

$D_1, D_2$  : 경사, 위사의 denier

이므로, 위식에 Table 1의 값을 대입하면

$$CF = \sqrt{89} \times \sqrt{117.87} \times \sqrt{108} = 93,394$$

가 되어 2500 정도의 CF를 37배나 상회하게 되니 충분한 직물밀도와 denier에 도달된 원포임을 확인할 수 있다. 이상의 공극값( $\gamma$ )과 CF값에서 볼 때, 이 시료 원포는 발수처리만 잘하여 접촉각( $\theta$ )만 크게 해 준다면 발수성 직물로서의 기능에 충분히 부응할 수 있는 여건을 갖추고 있는 것으로 판단된다.

### 3.2 시료 처리위치의 영향

이 실험장치에서, 가장 효과적인 시료의 처리 위치를 찾기 위하여,  $CF_4$  가스압을 0.05 torr로 유지하면서, PET 직물 및 필름을 60초간 처리하여, 세척 전후의 접촉각을 측정 비교해 보았다.

Fig. 1에는, 시료를 놓은 위치를 표시했는데, 이 위치는 단량체 유입구를 기점으로 잡고 단량체 배출구 쪽으로 거리를 표시한 것이다.

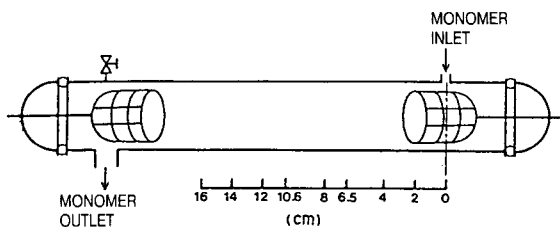


Fig. 1. Representation of the substrate position.

시료를 Fig.1의 6.5, 8, 10, 10.6, 12, 14 및 16 cm에 놓고, 위의 조건에서 플라즈마 처리 했을 때

의 접촉각의 변화를 Fig.2에 나타내었다.

Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이, 표면의 발수화는 직물 및 필름의 경우 모두 10.6cm의 위치를 전후하여 가장 효과적인 것을 알 수 있는데, 이 위치는 양 전극간의 꼭 중앙에 해당한다.

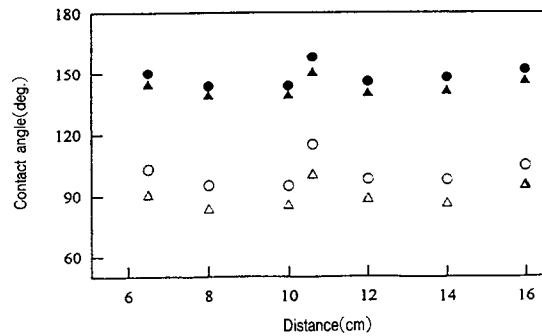


Fig. 2. Contact angle vs. substrate position.

- [○ Before washing (film),
- △ After washing (film)
- Before washing (fabric),
- ▲ After washing (fabric)]

Contact angle of untreated film : 75°

이와 같이, 시료 위치에 따라 그 처리효과가 상이한 것은 동일반응계내의 플라즈마 공간에서도 그 에너지 분포는 일정하지 않으며, 가장 효과적인 에너지 공간이 존재하여, 그 곳에서 처리효과가 가장 우수하리란 것이 수긍된다. Bell<sup>1)</sup>은 전자의 에너지 분포는 전자밀도가 작을 때에는 Druyvesteyn 분포와 근사하지만, 밀도가  $10^{11}$ 개/cm<sup>3</sup> 이상이 되면 전자 상호작용이 일어나 보다 날카로운 피크와 넓은 에너지 역에 걸쳐 낮게 퍼지는 소리 Maxwell-Boltzman 분포형이 된다고 하였는데, 이 실험의 경우처럼 글라우방전 플라즈마 공간에는 전자밀도가  $10^9 \sim 10^{12}$ 개/cm<sup>3</sup>인 점을 고려해 보면 방전기체 압이 낮을 때에는 저에너지의 높은 피크인 Druyvesteyn 형이 예상되고, 방전 기체 압력이 높을 때에는 보다 큰 에너지 역의 넓은 분포형이 예상된다. 특히, 이 경우처럼 0.05 torr의 낮은 기체압력에서는 Druyvesteyn 분포가 지배적인 것이므로 가장 빈도가 높은 에너지 역이 존재할 것은 틀림없으며, 방전전력을 증가시키면 보다 높은 에

너지 역으로 피이크가 움직이면서 Maxwell-Boltzman 형에 가까워질 것으로 판단된다. 양극간의 중앙이 가장 활성화도가 높은 것은 양극에서 발생되는 플라즈마 에너지가 그 위치에서 함께 작용하고 있는 것으로 보이며, 또한 계내에 흐르는 진공 자외선의 화학에너지도 표면 불소화에 크게 기여하는 것으로 보인다.<sup>16)</sup>

여기에서, 이 실험에서의 시료의 위치는 원칙적으로 모두 10.6cm에 고정하고 처리하였음을 밝혀둔다.

### 3.3 압력별 처리시간의 효과

이 실험장치가 지나는 조건에서는 CF<sub>4</sub> 플라즈마는 0.04 torr 이상에서 안정한 상태가 장시간 지속되며, 또한 0.2 torr을 넘는 압력에서는 방전이 잘 일어나지 않았으므로, 이 연구에서는 플라즈마 기체압력 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1 및 0.15 torr에서 실험하였다. 처리시간은 위의 각 압력에서 직물의 경우 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 초로 처리하였으며, 필름의 경우는 직물과 동일한 조건에서 30, 34, 60, 90, 120, 180초간 처리하여 직물의 발수성과 비교해 보았다.

Fig.3. A~H는 상기처리 시간에서 압력이 0.04~0.15 torr인 경우의 접촉각을 표시한 것이다.

이 실험에서는 처리직물의 발수성을 물의 접촉각으로 평가하였는데, 직물의 접촉각은 물방울이 직물에 흡수되지 않을 때에만 측정가능한 것이다. 이 연구에서 취급한 모든 접촉각은 시료를 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리 후 속시렛으로 4시간 동안 세척하기 전·후의 접촉각을 표시한 것이다. 미처리 직물은 접촉각 측정을 위하여 직물 위에 물방울을 떨어뜨리면 즉시 흡수해 버려 측정이 불가능하였다. CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리로 직물표면이 소수화 되면 물방울이 직물 위에 멈추게 된다.

Fig. 3상에 나타난 모든 접촉각은 직물의 경우, 처리시간이나 압력에 무관하게 140°~160° 이상의 아주 높은 소수성을 보이고 있으며, 처리조건에 따라 예리한 변화가 없으나, 필름의 경우는 동일 조건에서 직물보다 약 50°이상 낮은 접촉각을 보이며, 또한 각 처리조건에 따라 차이를 보이고 있다. 세척 후에도 직물의 경우는 약간 접촉각이 저

하되지만 그 차가 크지 않아 세척의 영향은 직물의 경우는 거의 크지 않고, 필름의 경우는 차이가 인정된다.

필름의 경우에서 미루어 볼 때, 직물표면의 실질적인 발수성과 접촉각 사이에는 상당한 차이가 있을 것으로 보인다. 여기에서 고려될 점은 접촉각은 단지 물-공기-표면에서의 역학적 평형상태의 반영으로, 물방울의 존재로 표면이 전혀 역학적으로 흔들리지 않을 때에 만이 소수 혹은 친수성을 나타낼 수 있다는 것이다. 직물의 표면은 위와 같은 이상적 경우와는 거리가 멀어서, CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리된 직물표면의 접촉각은 발수성의 평가에 매우 예민하지 못한 방법이 된다.<sup>9)</sup>

직물의 경우는, 특히 그 표면이 평활하지 못하기 때문에 복잡하다. 즉, 측정된 접촉각은 표면의 형상에 크게 영향 받고, 또한 직물이 지나는 공극에 의존되는 바 크다. 만일, 직물의 소수성이 접촉각 90°이상의 필름의 그것과 같은 때에는 측정된 접촉각은 이 보다 훨씬 크게 된다. 만일, 두 직물의 표면이 동일하면서도 소수성에 차이가 있게 되는 경우에도, 직물의 실 소수성에 관계없이 접촉각은 비슷하게 나타난다. 따라서 접촉각이 소수성의 작은 차이를 나타낼 수는 없다.<sup>9)</sup>

Yasuda 등<sup>17)</sup>은 직물표면이 이론상 접촉각 90° 미만으로 친수성이라면, 모세관 효과 때문에 직물이 물방울을 흡수해 버린다고 하였으므로 직물의 친수성의 차이도 물론 접촉각으로 평가할 수 없다. 따라서, 직물의 접촉각 측정만으로 결론을 유도한다는 것은 매우 위험하므로, 이 실험에서는 동일 조건에서 처리한 필름의 접촉각을 보조수단으로 이용한 것이다.

Fig.3 A~C의 플라즈마 개스 압력 0.04~0.06 torr인 경우에는 처리시간 60초 이상에서 거의 최고의 발수성을 보이고 있지만, Fig.3 D~H의 압력 0.07~0.15 torr에서는 30초 이상 처리에서 부터 거의 최고 발수도에 도달하고 있음을 필름의 경우에서 알수 있다. 이는 CF<sub>4</sub>의 압력이 커지면 플라즈마 입자의 밀도가 커지므로써 개질에 간여하는 양이 많아지므로 보다 단시간의 처리로서 동일한 발수도에 도달하는 것으로 해석된다.

이와같이, 일정시간 이상의 처리에서 거의 같은

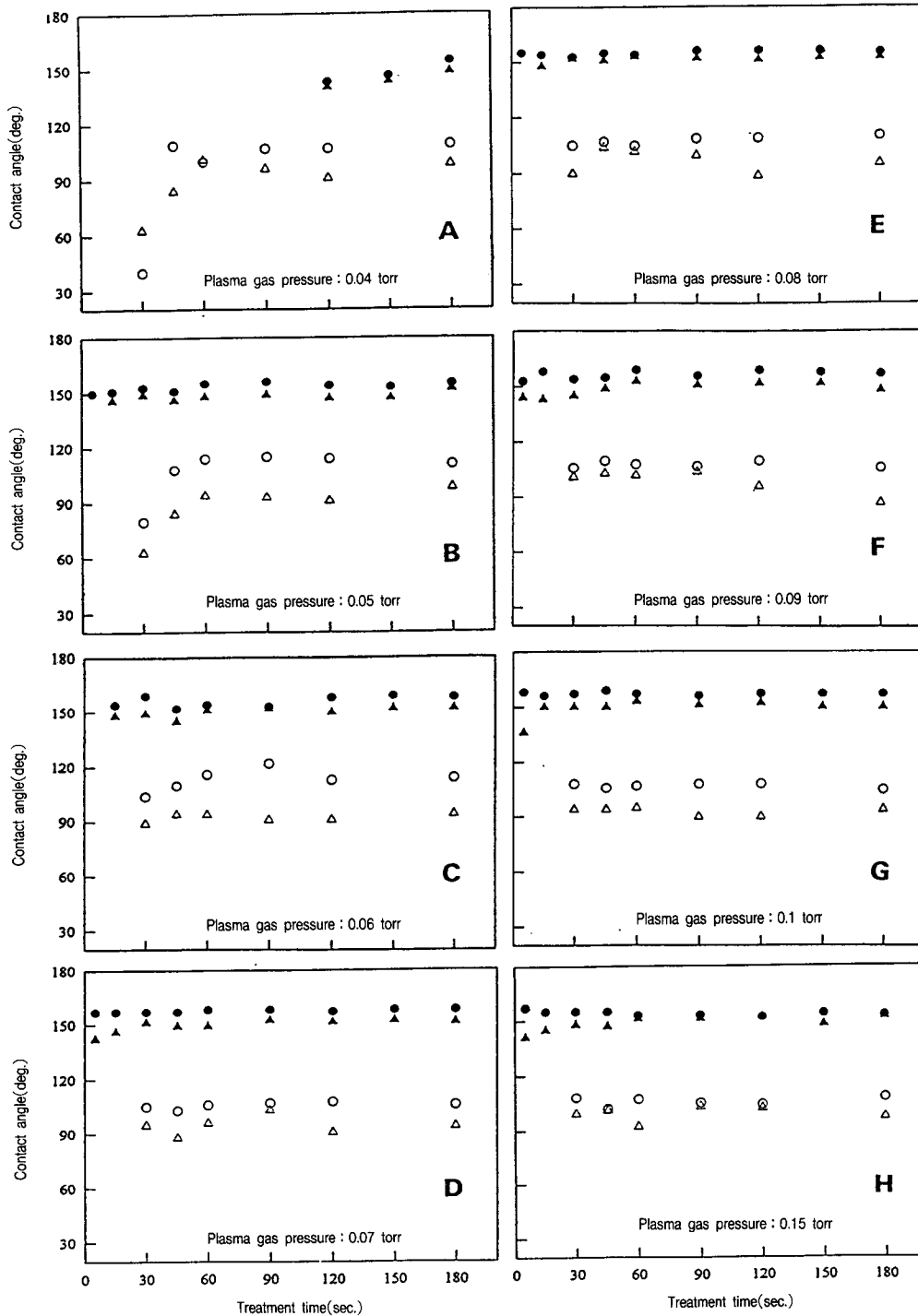


Fig. 3. Contact angle vs. plasma treatment time.

[○ Before washing (film), △ After washing(film)]

● Before washing (fabric), ▲After washing(fabric)]

Contact angle of untreated film : 75°

최고 발수도에 도달하는 것은, 보다 긴 시간 처리 하더라도 플라즈마에 의하여 초기에 시료표면에 형성된 라디칼이 단량체에서 생성된 불소, 또는 함불소기와 결합하던지 이웃하는 같은 라디칼끼리 서로 결합해서 소멸되는 결과<sup>8)</sup>로 보아지며, 따라서, 계속 방전하는 동안에 어느 일정량의 최대 라디칼량에 도달하여 거의 평형상태로 되는 것으로 볼 수 있다.

### 3.4 처리시간에 따른 압력의 효과

CF<sub>4</sub> 플라즈마 압력이 발수화에 미치는 효과를 알아보기 위하여, 처리 압력 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1 및 0.15 torr 일 때의 접촉각을 처리시간별로 나타내었다. 처리시간 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180초간 일 때가 각각 Fig.4 A~F이다.

Fig.4 A~D에서 보이는 바와 같이, 압력이 0.04

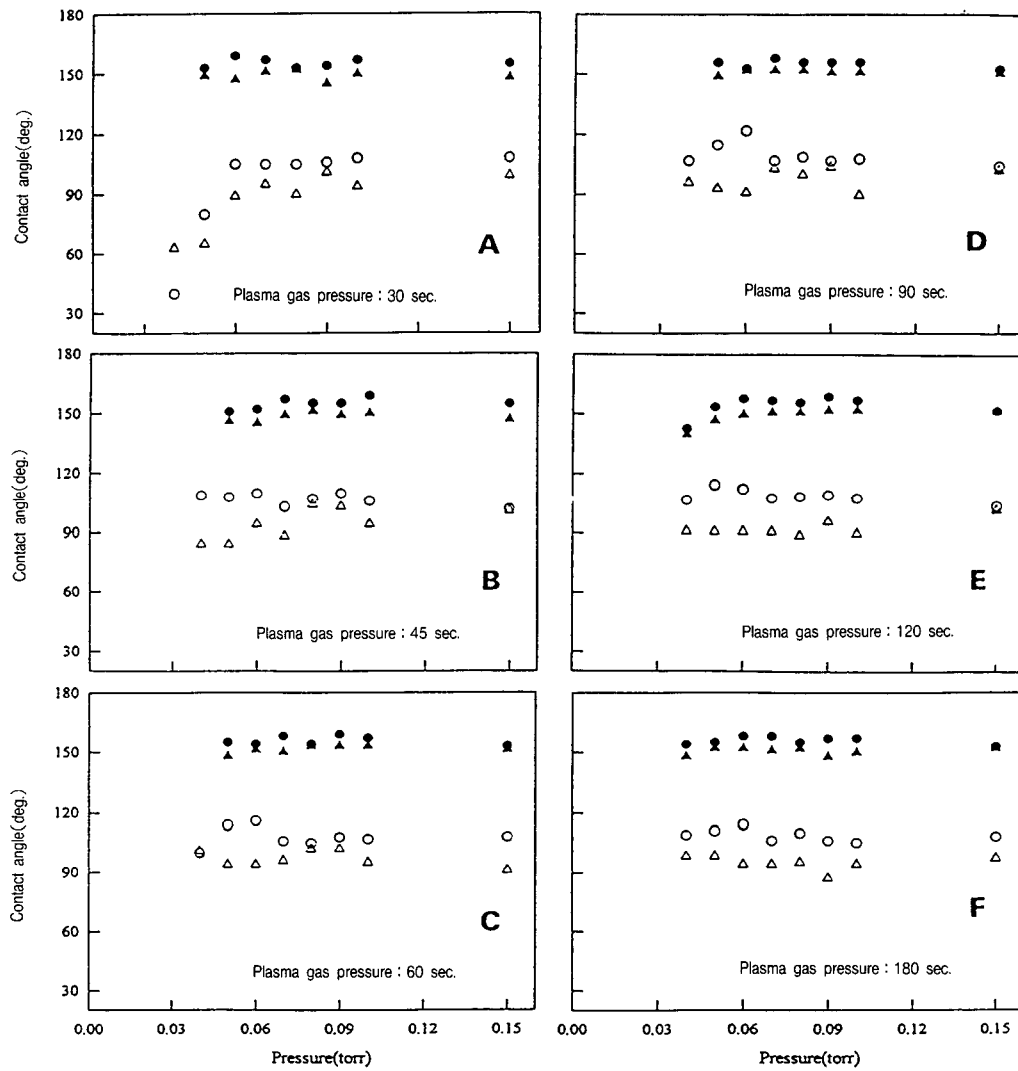


Fig. 4. Contact angle vs. plasma gas pressure.



torr처럼 저압 일 때는 30~90초간의 처리로서는 직물은 소수화 되지 못하고 Fig. 4 E, F의 120초 이상의 처리에서 소수성을 보이고 있다. 그리고, 이 경우 30초 이하의 단시간 처리는 오히려 친수화되고 있는데 이는 교류전원을 사용하여 PET 필름을 처리했을 때의 결과<sup>13)</sup>와 그 경향이 매우 유사하다.

Fig. 4 B~F의 0.05 torr 이상에서는 30초 이상의 모든 경우에서 미처리보다 소수화되어 직물도 높은 발수성을 보이고 있다. 이와 같이 저압, 단시간 처리에서 친수화되고, 보다 높은 압력, 장시간처리에서 소수화 되는 현상은, 플라즈마 처리시간의 초기단계에서는 반응장치 및 시료에 흡착되었던 수분과 공기 때문에 이들이 반응하여 시료 표면에 =CO 또는 -OH 등 친수기가 형성 되므로서 처음에 친수화 되었다가, 이를 계속 장시간 처리하면 이들 친수기가 etching에 의해 탈리된 후 F 또는 CF<sub>x</sub>들이 치환되는 것으로 해석된다.

Goto<sup>18)</sup>에 의하면 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리에 의해 PET의 수소가 불소와 치환되어 그 표면 특성이 개질된다고 하고 있으며, 한편 CF<sub>4</sub>는 플라즈마 중합하지 않고<sup>7)</sup> etching에 유효한 기체인데, 수소와 공존하면 중합된다는 것이 알려져 있다. 또한, 0.06 torr 이상의 높은 압력에서는 직물, 필름 모두 30초간만 처리 하더라도 최고의 발수성을 나타내는데, 이는 물론 3.3절에서 고찰한 바와 같이 CF<sub>4</sub> 플라즈마 입자의 밀도가 충분히 커지기 때문이라고 볼 수 있다. 그러나, 압력이 지나치게 커지면 입자 상호간의 충돌이 많아져 플라즈마 개스의 온도상승요인이 될 뿐 아니라, 기체 입자의 평균 자유행정 [mean free path :  $\lambda \approx 10^2/p$  cm, p는 기체압력(torr)]이 짧아져 플라즈마 입자의 활성화 에너지가 감소되므로, 이유없이 높은 압력을 유지할 필요는 없다. 이 실험에서도 0.05~0.07 torr 정도에서 우수한 발수도를 보이고 있으나, 그 보다 높은 압력에서도 발수도가 약간 떨어질지언정 향상되지는 못하고 있는 것과, 0.07 torr 이상에서 직물과 필름의 접촉각의 차이가 다른 경우 보다 큰 것은 이와같은 맥락에서 이해할 수 있을 뿐아니라, 고가의 CF<sub>4</sub> 개스를 부질없이 고압으로, 또한 장시간 처리한다는 것은 매우 비경제적인 공정이 되는 것이다. 여기서 CF<sub>4</sub> 플라즈마에 의한 PET 직물의

발수화는 이 실험장치의 경우, 처리시간 45초 이상, 플라즈마 개스 압력 0.06 torr 근처가 효과적인 것으로 판단되며, 처리장치, 방전조건, 처리개스의 종류, 처리 시료의 기질에 따라 위 조건은 변동될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

폴리에스테르(PET) 직물의 표면 발수화를 목적으로, 이 직물 표면을 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리에 의하여 개질하고, 물에 대한 접촉각 측정으로 그 발수성을 평가하였다. 소수화도가 낮을 때에는 직물의 흡수 작용 때문에 접촉각 측정이 불가능하므로, 이런 경우를 대비하여 PET 필름에 동일조건에서 플라즈마 처리를 하여, 직물의 경우의 그것과 비교 검토했다. 플라즈마 발생용 전원은 13.56MHz, 입력 100Watt를 사용했다.

이 실험장치와 실험방법에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 발수가공은 PET 직물 시료 원포는 섬유간 공극이 약 0.43 $\mu$ m 정도로 분석되어 매우 작은 값으로 효과적이다.
2. 시료처리 위치는 양 전극간의 중앙이 효과적이다.
3. 일반적으로 직물의 접촉각은 필름의 그것보다 약 50° 이상 높은 값을 나타내었으며, 필름의 접촉각 90° 미만 일 때에는 직물이 물방울을 흡수해 버려 접촉각 측정이 불가능하다.
4. 직물의 접촉각에는 처리조건에 따른 예민한 차이가 없으나, 필름의 경우는 실질적인 발수성 변화를 보여 주었다.
5. 접촉각 측정만으로 직물표면의 발수성을 평가한다는 것은 충분한 방법이 될 수 없다.
6. CF<sub>4</sub> 플라즈마 개스 압력 0.06 torr, 처리시간 45초에서 매우 고도의 발수성을 나타내었으며, 그 이상의 압력, 처리시간은 발수성 향상에 도움이 되지 못하였다.

## 참 고 문 헌

1. A. T. Bell in "Techniques and Application of Plasma Chemistry" J. R. Hollahan, A. t. Bell Ed., P-2, Wiley-Interscience, New York (1974).
2. W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, and J. Zawadzki, *Melliand Textilberichte*, **63**, 307 (1982).
3. Toshiharu Yagi, Attila E. Pavlath, and Allen G. Pittman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4019 (1982).
4. Masuhiro Kogoma, Kazuo Takahashi, Takao Morivaki, and Satiko Okazaki, *The Chem. Soc. Japan*, 1984(10), 1719(1984).
5. Yoshihiro Momose, Hiroki Nishiyama, Masahiro Noguchi, and Susumu Okazaki, *The Chem. Soc. Japan*, 1985(10), 1876(1985).
6. Kazuo takahashi, Hidekazu Kasai, Masuhiro Kogoma, Takao Morivaki, and Satiko Okazaki, *The Chem. Soc. Japan*, 1985(10), 1916(1985).
7. Mark Strobel, Stewart Corn, Christopher S. Lyons, and Gary A. Korba, *J. Polym. Sci. : Polym, Chem Ed.*, **23** 1125(1985).
8. Mark Strobel, Stewart Corn, Christopher S. Lyons, and Gary A Korba, *21J. Polym. Sci. : Part A : Polym, Chem.*, **25** 1295(1987).
9. Yu Iriyama, Takeshi Yasuda, D. L. Cho, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39** 249(1990).
10. N. Inagaki, S. Tasaka. and Y. Takami, *J. Appl Polym, Sci.*, **41**, 965(1990).
11. A. Hoeborgen, Y. Uyama, T. Okada, and Y. Ikada, *J. Appl Polym, Sci.*, **48**, 1825(1993).
12. H. Z. Wang, M. W. Rembold, and J. Q. Wang, *J. Appl Polym, Sci.*, **49**, 701(1993).
13. Sang Young Mo, Gi Lyong Kim, Tae Nyun Kim, and Tae Il Chun, *J. Korean Sci. Dyers and Finishers*, **5**, 291(1993).
14. Humio Shibata, *Sen-i-Gakkaishi*, (12), 20(1987).
15. 宮坂啓象, 大塚保治, 外 "高分子新素材 One Point-16", 機能性纖維, p-23, 日本 高分子學會編, 共立出版(株), Tokyo(1988).
16. George A. Corbin, Robert E. Cohen, and Raymond F. Baddour, Photochemistry, *Macromolecules*, **18**(1), 98(1985).
17. T. Yasuda, K. Yokoyama, and T. Ijiri, *Sen-i Seihin Shohisha Kagaku Kaishi*, **24**, 23(1993).
18. Tokuji Goto, *Senshokukogyo*, **40**(10), 2(1992).