

# 글로우방전을 이용한 폴리에스테르 직물의 투습방수성 개질

김 태 년

우석대학교 이공대학 의상학과

## Water Repellent Finish of Polyester Fabric Using Glow Discharge Treatment

Kim, Tae-Nyun

Dept. of Clothing and Textiles, Woosuk University  
(2000. 7. 28 접수)

### Abstract

We have treated polyester fabric with  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$  and  $C_3F_8$  glow discharge plasmas to develop functional fabrics which preserve moisture transportation and water proofing nature. Modified properties were evaluated by water vapor permeation rate and breakthrough water pressure. The change of surface morphology was observed by SEM. Fiber interstice of the plasma treated fabric was calculated as  $0.32\mu m$ , and this value was sufficiently ideal as water repellent material. The moisture transportation of  $CF_4$ -treated fabric was good as much as untreated fabric, and those of  $C_2F_6$ -treated,  $SF_6$ -treated fabrics were reduced by 1~3%, and that of  $C_3F_8$ -treated fabric was reduced by 15%. The best treatment condition were 0.06 torr 120 seconds in  $CF_4$ , 0.05 torr 30 seconds in  $C_2F_6$ , 0.08~0.15 torr 90 seconds in  $SF_6$  and 0.1 torr 45 seconds in  $C_3F_8$  respectively. The grade of moisture transportation effect was  $CF_4 > C_2F_6 > SF_6 > C_3F_8$ , and water proofing effect was  $C_2F_6 \approx CF_4 > C_3F_8 > SF_6$ . It was observed by SEM that the thin film was formed on the surface of the treated substrate by the fluorocarbon plasma treatment.

**Key words:** Words: glow discharge, plasma, moisture transportation, breakthrough water pressure, fiber interstice; 글로우방전, 플라즈마, 투습성, 내수압, 섬유간 공극

## I. 서 론

직물의 통기성 투습방수기능은 점차 일반용 의류 소재에서도 보편화된 소재기능으로 인식되고 있으며, 최근에는 투습방수기능을 한층 강화하면서 촉감, 드레이프성 등 심미적 감성기능의 요구도 더욱 커지고 있다.

직물에 투습방수성을 부여하는 방법으로는 첫째, 직물의 구조와 섬유표면의 가공에 의존하는 방법 둘째, 우레탄계 등 발수 및 방수성 수지로 표면을

코팅 처리하는 방법 셋째, 미다공성 필름을 라미네이트하는 방법 등이 있다. 그런데 대다수 수치처리에 의한 투습방수법은 원포의 우수한 질감이나 드레이프성 등을 변하게 하여 소비자의 고감성 요구에 불리하게 작용하고 있다. 따라서 일반의류용 투습방수소재는 직물의 벌크특성이 손상되지 않고, 촉감·질감 등 태를 고려해야 하므로 발수 및 방수성만 높일 수 있다면 첫번째 방법이 바람직한 형태일 것이다. 직물의 구조와 섬유표면의 가공에 의한 투습발수포는 연외의 표면발수성을 모델로 하여 개발되었는데, 연외 표면은 왁스상의 물질로 덮이고 미

세한凹凸구조로 되어 있어서 표면에 물방울이 부착되면 그凹凸 사이에 공기도 함께 봉입되어, 물방울이 공기층 위에 떠 있는 형상이 되어서 발수성을 나타내게 된다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 우선 연잎표면과 같이 발수성 기구를 형성하여 공기를 많이 포함할 수 있는 구조를 가진 폴리에스테르 극세사로 제작된 고밀도 직물을 확보하고, 여기에 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub> 및 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플루오르화합물의 글로우방전 처리를 하여 강한 발수성이 발휘되도록 표면가공 하였다. 즉 글로우방전을 이용한 처리는 시료의 극히 표면층 만이 플라즈마 그래프트 중합에 의해 개질되기 때문에<sup>3,4)</sup>, 섬유자체의 별크특성은 그대로 유지되면서도 동시에 양호한 투습방수성이 발휘될 수 있는 직물을 만들 수 있을 것으로 생각된다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

실험에 사용한 PET 직물의 구조는 Table 1과 같으며, 이는 K사에서 우레탄수지코팅법에 의해 투습·방수포 제조에 사용하고 있는 미가공포이다. 이것을 호발건조 후 40mm(wp.)×30mm(wf.) 크기로 절단하여 사용하였다.

실험에 사용한 시약으로 Carbon tetrafluoride (CF<sub>4</sub>), Hexafluoroethane(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>), Sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>), Hexafluoropropylene(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)은 모두 순도 99% 이상으로 Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A. 재를 사용하였으며, 기타 시약은 모두 시판 1급 또는 특급을 사용하였다.

### 2. 플라즈마 반응처리 및 열처리

#### 1) 플라즈마 반응처리

본 연구에 사용한 글로우방전 플라즈마 처리장치는 전보<sup>5)</sup>와 동일한 것을 이용하였으며, 시료를 니켈 망으로 만든 시료대 위에 올려 플라즈마 처리장치 내 소정의 위치에 넣고, 진공펌프로 30분 이상 충분히 배기시켜 반응계 내부를 10<sup>-3</sup>torr 이하의 진공상태로 유지시킨 후, 압력조절 밸브를 열어 유입되는 플루오르 화합물을 소정압력으로 안정화시킨 다음 고주파전류를 걸어 저온 플라즈마를 발생시켜 소정 시간 반응처리 하였다. 이 때 가스의 공급과 배기는 방전이 끝날 때까지 계속되는 연속공급식으로 하였다.

#### 2) 처리된 시료의 세척과 열처리

플라즈마 반응처리한 시료는 속시퀀에서 증류수로 4시간동안 추출하고 이를 실온에서 48시간 이상 자연건조 시킨 후, 정밀 온도조절이 가능한 건조기에서 두장의 가열유리판을 사용 150℃에서 10분 동안 열처리하여 그 투습성과 방수성을 각각 측정하였다.

### 3. 플라즈마 처리시료의 투습·방수성 평가

#### 1) 투습성 평가

직물의 투습성 평가는 증발법으로 하였는데, 입구의 크기가 일정한 유리병 안에 3차 증류수를 2/3가량 채우고, 측정용 시료로 그 입구를 밀봉한 다음 표준상태에서 15일 정도 보관하여 안정화시켰다. 시료가 밀봉된 채인 샘플병의 무게를 마이크로밸런스로 측정하고 무수칼슘이 채워진 흡습용 데시케타 안에 모든 시료를 함께 넣어 24시간이 지난 후 그 무게변화를 측정하여 g/m<sup>2</sup>/24hrs로 환산하였다.

#### 2) 방수성 평가

직물의 방수성 평가는 물의 압력에 따라 수주의

Table 1. Construction of polyester fabric.

Woven structure	Fabric count (yarns/inch)		Yarn constitution		Yarn size(denier)		Weight(g/m <sup>2</sup> )
	Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft	
Plain	89	87	50den/23fil & 67den /92fil	45den/23fil & 63den /95fil	117	108	135.6

높이가 변화도록 자체 제작한 내수압 측정장치를 이용하여, 같은 처리조건인 시료를 대상으로 3회씩 측정하고 그 평균값을 산출하였다. 내수압은 수주가 높아져 부하된 수압에 의해 시료직물 표면으로 물방울이 솟아오르는 시점에서 수주의 높이(cm)를 읽고, 이것을  $g/cm^2$ 로 나타내었다.

### 3) 접촉각 측정

플라즈마 처리한 직물시료 및 유리판의 수 접촉각은 접촉각 측정기(Erna Contact Angle Meter, Goniometer type, Model G-1, 13-100-0, Japan)를 이용하여 전보<sup>5)</sup>와 동일한 방법으로 측정하였다.

## 4. SEM에 의한 고찰

SEM은 HITACHI사제 25 KV형을 사용하였는데, 플라즈마 처리에 의해 생성된 박막의 미세한 형태 변형을 막기 위하여 이온코팅은 하지 않았으며, 관찰 중 발생할 수 있는 전자 빔에 의한 손상 방지를 위해 가급적 저배율, 저전압에서 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 처리직물의 구조와 투습·방수소재로의 적합성

방수성 직물이 투습성도 함께 갖추기 위해서는 기본적으로 고밀도이면서 구성사 구조가 극히 가늘어 섬유간 공극이 충분히 작아야 하며 표면은 발수성을 띠어야 한다. 따라서 본 실험을 통해 반응처리된 직물이 투습방수성 소재로 적합한 구조를 가지고 있는지 검토해 보았다.

직물의 방수성능은 일반적으로 그 내수압을 측정하여 평가할 수 있는데, 내수압은 다음과 같은 식으로 표시된다<sup>2)</sup>.

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

여기서 H는 수주의 높이이고  $\theta$ 는 물과 섬유의 접촉각인데, 본 실험을 통해 플라즈마 처리된 시료의 이들 값을 구하면 처리상태가 양호할 때를 기준으로 H는 800mm이상,  $\theta$ 는 150°이상으로 측정되었다.

또 물의 표면장력(T)은 20°C에서 72.75dyne/cm이고, 물의 밀도( $\rho$ )는 1  $g/cm^3$ 이며, 중력가속도(G)는 980  $dyne/sec^2$ 이므로, 이들을 각각 위의 식에 대입하면 섬유간 공극값( $r$ )은 약 0.32 $\mu m$  이하로 계산된다. Miyazaka 등<sup>1)</sup>은 안개비의 물방울 직경이 100 $\mu m$  정도이므로 물방울이 부딪칠 때의 내수압을 고려하면 이보다 충분히 작게 직경 0.5~3 $\mu m$  정도의 섬유간 공극이 되어야 인체에서 발산되는 수증기(직경 0.0004 $\mu m$ )는 통과시키면서 방수효과를 함께 가질 수 있다고 하였는데, 따라서 본 실험에서 반응처리된 시료의 경우 이에 적합하도록 충분히 작은 공극을 가지고 있는 것으로 평가된다. 또 방수성의 척도인 내수압의 경우 일반적인 투습방수포가 300~400mm 정도임을 고려하면<sup>2)</sup>, 본 실험의 플라즈마 처리포는 대략 600~800mm 정도이므로 일반적인 의료소재로서의 방수성 요구치를 훨씬 상회하고 있다. 또한 직물이 효과적인 발수기능을 갖기 위해서는 구조적으로 표면적이 충분히 크고, 균일하며 미세한凹凸형상구조, 즉 공기축적형의 부분미세 crimp bulky성 실로 이루어져야 하며, 직물의 cover factor(CF)가 2500 정도 이상이 되는 고밀도 직물로 제작되고<sup>6)</sup>, 여기에 발수가공을 하여야 충분한 방수성을 갖는다. 그런데 실험에 사용한 직물의 CF를 Table 1의 해당된 값으로부터 구해보면 대략 10,000 정도가 되므로 매우 고밀도 직물임을 알 수 있다.

이상에서 구해진 공극값( $r$ )과 cover factor(CF)값 등을 감안할 때 본 실험을 통해 반응처리된 직물은 투습방수용 소재로서 매우 적합한 구조로 되어 있다고 판단된다.

### 2. 플라즈마 처리직물의 투습성

피복기후 중의 습기량은 인체의 쾌·불쾌감을 좌우하는 중요한 인자가 되며, 의복착용 중 3~5% 정도의 적은 양의 수분으로도 불쾌감이 나타난다<sup>7)</sup>.

플루오르 화합물의 플라즈마로 처리한 시료 직물들의 투습성을 측정하여 Table 2에 정리하였다. 직물의 공기투과도, 투습저항은 일차적으로 직물구조, 특히 두께와 기공도에 의해 결정되고<sup>8,9)</sup>, 그 재료나 가공에 따라서 차이가 난다. 때문에 상이하게 차이가 나는 시료들간의 투습성 차이를 서로 비교하는

**Table 2. Moisture transportation of sample fabrics,**

Sample Fabric	Moisture transportation	
	g/m <sup>2</sup> /24hrs	%
untreated fabric	5,775	100.0
XO(K Co.)	5,445	94.3
NE(K Co.)	4,999	86.6
CF <sub>4</sub>	0.05torr/90sec.	5,757
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0.05torr/90sec.	5,636
SF <sub>6</sub>	0.06torr/90sec.	5,538
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	0.05torr/60sec.	4,926

것은 별 의미가 없다. 따라서 본 실험에서는 처리용 원포 및 같은 포를 사용하여 우레탄수지가공법으로 가공된 K사 제품 XO와, 또 같은 K사 제품으로서 직물의 구조가 서로 비슷한 투습방수포인 NE를 선택하여 같은 조건에서 투습성을 측정하여 미처리 원포와 상대비교 하였다. 측정된 결과는 그 투습량을 단위면적당 1일 투습량(g/m<sup>2</sup>/24hrs)으로 하였으며<sup>2)</sup>, 이때 투습율은 미처리 원포에 대한 투습비율이다. 측정 결과 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리 직물의 경우 미처리포와 거의 같은 수준의 투습율을 나타냈으며, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 처리포의 경우 CF<sub>4</sub> 처리포보다 그 투습율이 약간 작게 나타났다. 또 SF<sub>6</sub> 처리포의 경우에는 CF<sub>4</sub>나 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 처리포에 비금가는 높은 투습성을 보일것으로 기대하였으나 오히려 투습성이 낮게 나타났다. 그리고 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>는 자체중합에 의해 생성된 플라즈마 폴리머가 시료표면에 부착(deposit)되기 때문에<sup>1)</sup> 시료의 미세공극이 일부 피복되어 공극 크기가 감소되므로 투습성도 상당히 낮게 나타난 것으로 보인다.

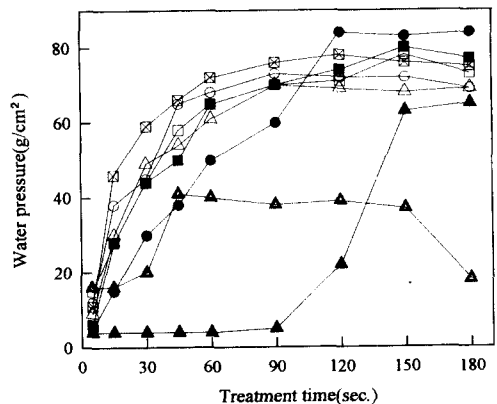
본 실험을 통해 플라즈마 처리된 시료들을 일반 제품과 비교할 때 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 처리포를 제외하면 같은 원포를 사용하여 우레탄수지 처리한 XO에 비해 투습율이 우수하였으며, 특히 라미네이트 처리한 NE에 비해서는 월등히 높게 나타났다. 같은 소재로 된 투습방수포라도 가공법의 차이로부터 기공면적이 다르게 형성되어 그 투습성에 차이가 날 것으로 생각된다. 직물표면의 성질은 피부와 의복의 표면접촉형태와 피부근처에서의 습도구배(gradient)에 영향을 주고, 실의 표면조도(roughness)가 증가할수록 물의 이동속도는 떨어진다<sup>3)</sup>. 그런데 우레탄수지나 라미네

이트 처리 등으로 가공된 직물은 그 표면조도가 미처리상태 보다 상당히 증가할 것으로 판단되며<sup>2)</sup>, 이러한 조도변화가 투습성 저하의 한 원인이 된다고 생각된다. 그러나 플라즈마를 이용한 표면 그래프트중합은 그래프트된 박막의 두께가 통상 수 10Å ~ 수 100Å 정도에 불과하여 기질자체의 bulk량에 비해 무시될 만큼 그 양이 적다. 따라서 플라즈마 그래프트처리에 의한 투습방수성 개질은 양호한 투습방수성과 더불어 원포의 촉감 등 벌크특성 변화를 최소화하는 등 유리한 점이 많다고 생각된다.

**3. 플라즈마 처리직물의 방수성**

1) CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리직물의 방수성

CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리직물의 방수성 검토를 위해 처리압력 0.04~0.2 torr, 처리시간 5~180초 범위에서 처리한 직물의 내수압을 측정하여, 그 결과를 처리압력별 처리시간에 대한 효과로 plot한 것을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 보면 대체로 모든 압력범위에서 처리시간에 비례하여 내수압은 증가되었다. 특히 플라즈마가 강하고 안정되게 발생하는 0.05~0.15 torr의 압력범위에서 처리했을 때 내수압은 대략 70~80 g/cm<sup>2</sup>로 높게 나타났는데, 이때 처리시간은 90~120초 정도의 비교적 짧은 시간에 반응이 평형에 도달하였다. 이것은 안정되고 강한 플라즈마 발생으



**Fig. 1. Breakthrough water pressure vs. CF<sub>4</sub> plasma treatment time. Plasma gas pressure(torr); 0.04(▲), 0.05(■), 0.06(●), 0.07(△), 0.09(□), 0.10(○), 0.15(▣), 0.20(△)**

로 인하여 시료표면에서 플루오르의 그래프트 반응이 양호하게 일어나기 때문으로 생각된다<sup>13)</sup>. 반면에 저압(0.04 torr)과 고압(0.2 torr)의 경우에는 플라즈마 발생상태가 불안정하고 약하여 내수압 증가도 별로 크게 나타나지 않았다. 또 단시간 처리에 의해 반응이 평형에 달하고, 내수압이 어느 한도 이상 증가할 수 없는 것들은 플라즈마 처리가 기질의 극히 표면층만을 플루오르화하기 때문에<sup>3,4)</sup> 그래프트되는 양도 제한적이며, 직물의 구조상 견딜 수 있는 수압도 어떤 일정 한계가 있을 수밖에 없기 때문일 것이다.

여기서 실험에 사용한 미처리 시료를 같은 조건으로 세척하고 열처리한 후 내수압을 측정된 결과 약 9~10 g/cm<sup>2</sup>이고, 세척과 열처리 과정을 거치지 않고 본래 상태대로 내수압을 측정된 결과 약 60 g/cm<sup>2</sup>으로 나타났다. 이것으로 볼 때 직물이 세척과정 중 열수에 장시간 침지되면, 고밀도 직물인 시료의 조직이 불균일하게 되어<sup>14)</sup> 내수압이 크게 저하되는 것으로 생각된다. 그런데 본 실험에서 플라즈마 처리된 시료는 세척하고 열처리 한 후 최고내수압이 84 g/cm<sup>2</sup>(0.06 torr, 120초 처리)로 나타나 미처리 시료의 경우와 비교할 때 크게 증가되었다. 따라서 이것은 대체로 플라즈마 처리에 의한 시료표면의 플루오르화에 기인한 것으로 추정할 수 있다. 또한 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리에 의해 표면이 플루오르화되면 직물의 발수성 향상으로 인한 내수압 증가와 함께 장시간의 격렬한 세척에서도 그 발수성이 발휘되어 직물조직의 손상을 막을 수 있게 되어 기존의 직물이 갖고 있는 발수성의 저하도 방지할 수 있게 된 것으로 볼 수 있다. 참고로 본 실험에 사용한 것과 동일한 원포를 사용하여 우레탄수지가공법으로 제조한 K사 제품을 같은 조건으로 처리하여 내수압을 측정된 결과 약 63 g/cm<sup>2</sup>이었다. 따라서 본 실험을 통하여 플라즈마 처리된 투습방수포의 방수성능이 일반 제품에 비해 상당히 우수함을 알 수 있다.

## 2) C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리 직물의 방수성

C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리직물의 방수성 검토를 위해 처리압력 0.03~0.2 torr, 처리시간 5~180초 범위에서 처리한 직물의 내수압을 측정하여, 그 결과를 처리

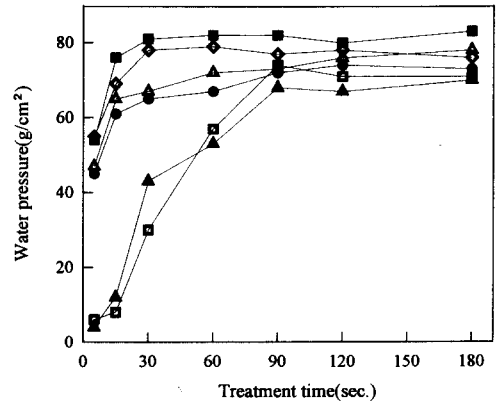


Fig. 2. Breakthrough water pressure vs. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> plasma treatment time. Plasma gas pressure(torr); 0.03(▲), 0.05(■), 0.07(●), 0.09(△), 0.15(◇), 0.20(□)

압력별 처리시간에 대한 효과로 plot한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 보면 플라즈마가 강하고 안정되게 발생하는 0.05~0.15 torr의 범위에서는 전항의 CF<sub>4</sub>와 마찬가지로 시료의 극히 표면층에만 결합이 이루어지므로 비교적 단시간 처리에서도 반응이 평형에 도달한 것으로 생각되며, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마의 경우 처리압력 0.05 torr, 처리시간 30초 이상에서 최고내수압(82 g/cm<sup>2</sup>)을 나타냈다. 따라서 내수압만을 비교할 때 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>가 CF<sub>4</sub>보다 더 낮은 압력과 짧은 시간 처리로서도 양호한 방수효과가 나타난다고 볼 수 있다. 또 0.03 torr의 저압처리와 0.2 torr의 고압 처리의 경우 처리시간 증가에 따라 내수압이 서서히 높아지는 경향으로 나타났는데, 이는 CF<sub>4</sub>의 경우와 마찬가지로 저압과 고압부에서는 플라즈마의 발생상태가 양호하지 못하므로 시료표면에 그래프트되는 플루오르의 양도 처리시간이 길어져야 점차 증가하기 때문으로<sup>3,5)</sup> 생각된다.

## 3) SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리직물의 방수성

SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리직물의 방수성 검토를 위해 처리압력 0.04~0.15 torr, 처리시간 5~90초 범위에서 처리한 직물의 내수압을 측정하여, 그 결과를 처리압력별 처리시간에 대한 효과로 plot한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 보면 SF<sub>6</sub> 처리압력과 처리시

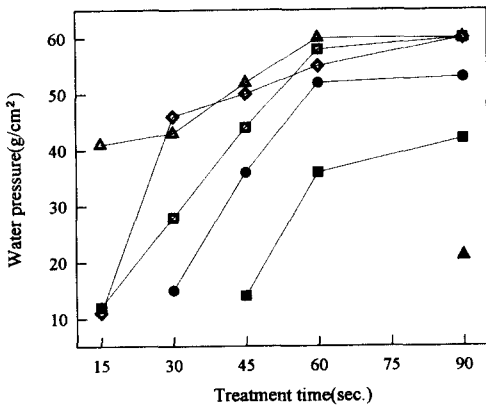


Fig. 3. Breakthrough water pressure vs. SF<sub>6</sub> plasma treatment time. Plasma gas pressure(torr); 0.04(▲), 0.05(■), 0.06(●), 0.08(◇), 0.10(□), 0.15(△)

간에 비례하여 내수압도 점차 증가하는 경향이었으며, 대체로 처리압력 0.08~0.15 torr의 범위에서, 처리시간 90초 이상이면 최고내수압(60 g/cm<sup>2</sup>)을 보였다. SF<sub>6</sub>의 분자에는 CF<sub>4</sub>나 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>의 경우보다 플루오르의 수가 많아 보다 높은 개질효과를 기대하였으나, 실제로는 CF<sub>4</sub>나 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리시의 최고내수압(80 g/cm<sup>2</sup>이상)과 비교하여 상당히 낮게 나타났으며, 이것은 SF<sub>6</sub> 플라즈마의 발생상태가 매우 불

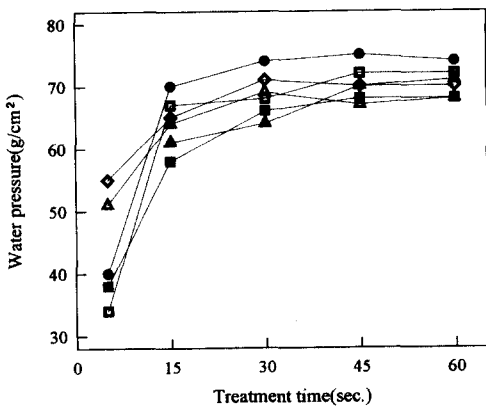


Fig. 4. Breakthrough water pressure vs. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> plasma treatment time. Plasma gas pressure(torr); 0.04(▲), 0.05(■), 0.06(●), 0.08(◇), 0.10(□), 0.15(△)

안정하고 약하여<sup>6)</sup> 시료표면의 플루오르화 반응이 양호하지 못한 때문으로 보인다.

4) C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리직물의 방수성

C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리직물의 방수성 검토를 위해 처리압력 0.04~0.15 torr, 처리시간 5~60초 범위에서 처리한 직물의 내수압을 측정하여, 그 결과를 처리압력별 처리시간에 대한 효과로 plot한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 보면 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리는 CF<sub>4</sub>나 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리 때보다는 상당히 낮게 나타났으나, SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리에 비해서는 모든 처리압력 범위에서 상당한 내수압 향상을 보여서 대략 65~72 g/cm<sup>2</sup> 정도로 나타났으며, 비교적 단시간인 30초 정도의 처리로서 대체로 반응평형에 도달하였다. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리의 경우 처리압력 0.1 torr, 처리시간 45초 이상이 적정조건으로 고찰되었다.

4. 플라즈마 처리와 플라즈마 중합의 검토

본 실험에서 플루오르화합물의 플라즈마 처리로서 시료표면이 소수성 세그먼트의 그래프트중합에 의해 개질되는지, 또는 출발물질의 자체 중합으로 생성된 플라즈마폴리머의 부착(deposit)에 의한 박막형성으로 인하여 개질되는 것인지를 검토하기 위하여 유리판에 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub> 및 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마를 각각 처리하여 보았다. 유리판을 아세톤에 12시간 담근 후 깨끗이 닦고 새로운 아세톤에 3단계로 행구어 건조시킨 후, 이 유리판을 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub> 및 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마로 각각 0.1 torr에서 90초간 처리하여 물에 대한 접촉각을 측정해 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Strobel 등<sup>11)</sup>은 비중합성 출발물질이 플라즈마 상태에서 유기물질의 표면에서는 그래프트 반응이 일어나지만 유리와 같은 무기물질의 표면에는 반응하지 않고, 중합성 출발물질은 플라즈마 상태에서 그들 자체가 중합되므로 이때 형성된 플라즈마폴리

Table 3. Contact angle on glass plate treated by fluoro-chemical plasma. Treatment was carried out under 0.1 torr for 90 sec. (unit: degree)

Treatment	Control	CF <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	SF <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>
Contact angle	41	9	10	11	113

머의 부착에 의해 유기물질이나 무기물질의 표면을 모두 개질 할 수 있다고 하였다. 따라서 Table 3에서 불포화화합물인  $C_2F_6$ 가 물에 대한 접촉각이  $113^\circ$ 로 높게 나타나 무기물질인 유리판의 표면을 발수화시키는 것으로 보아 자체 중합에 의한 플라즈마 폴리머에 의해 표면이 개질됨을 알 수 있다. 또 전보<sup>5)</sup>에서 보고하였듯이 비중합성인  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ 의 경우 유기물질인 PET 필름에 처리했을 때는 수 접촉각이  $100\sim 115^\circ$  정도로 높게 나타나 표면을 발수화시키고, 본 실험에서처럼 무기물질인 유리표면에 처리했을 때는 수 접촉각이  $9\sim 11^\circ$  정도로 매우 낮게 나타났는데, 이들 결과를 종합해 보면 포화화합물인  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$ 는 자체적인 중합체 형성은 어렵고 유기물질의 표면에 처리하는 경우 그 기질에 플라즈마 그래프트중합의 형태로서 표면을 개질시킴을 알 수 있다. 그리고 유리판 표면에서 포화 플루오르 화

합물의 플라즈마 처리시 접촉각이 처리전보다 훨씬 작게되는 것은 플라즈마 입자의 충돌로 인하여 유리판 표면이 플라즈마 고유의 ablation효과로 정화되어 친수성을 나타내기 때문으로 보인다.

## 5. SEM 관찰

SEM을 이용하여 처리조건에 따른 직물형태의 변화를 고찰하여 Fig. 5에 나타냈다. 여기서 보면 미처리 시료 A의 표면은 매끄러운 모습인데 비하여,  $CF_4$  플라즈마 0.05 torr에서 90초간 처리한 시료 B에서는 플루오르가 그래프트된 박막의 존재로 인한 표면의 변화를 확인할 수 있다.

## IV. 결 론

글로우 방전을 이용하여 플루오르화합물인  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$  및  $C_2F_6$ 의 플라즈마를 발생시켜 폴리에스테르 직물에 처리하여 고성능의 투습·방수성을 부여하였다. 플라즈마 처리된 시료의 투습·방수성 개질 정도는 각각 투습율과 내수압 측정을 통해 평가하였으며, 표면구조변화는 SEM을 이용하여 관찰하였다.

본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 반응처리된 직물의 공극값( $\gamma=0.32\mu m$  이하)을 고려할 때 투습방수소재로서 적합한 구조로 되어 있다고 판단된다.

(2) 미처리 원포에 비교한 상대적인 투습율은  $CF_4$  처리의 경우 원포와 거의 같은 수준으로 매우 양호하고,  $C_2F_6$  처리는 1~2%,  $SF_6$  처리는 3% 정도 감소하며,  $C_2F_6$  처리의 경우는 약 15% 정도 대폭 감소한다.

(3) 표면발수성 개질은  $CF_4$ 의 경우 0.06 torr 120초간,  $C_2F_6$ 의 경우 0.05 torr 30초간,  $SF_6$ 의 경우 0.08~0.15 torr 90초간,  $C_2F_6$ 의 경우 0.1 torr 45초간의 처리가 최적 처리조건으로 나타났다.

(4) 처리된 시료의 투습성은  $CF_4 > C_2F_6 > SF_6 > C_2F_6$  순으로, 방수성은  $C_2F_6 \approx CF_4 > C_2F_6 > SF_6$  순으로 나타났다.

(5) SEM 관찰을 통해 플루오르화합물의 플라즈

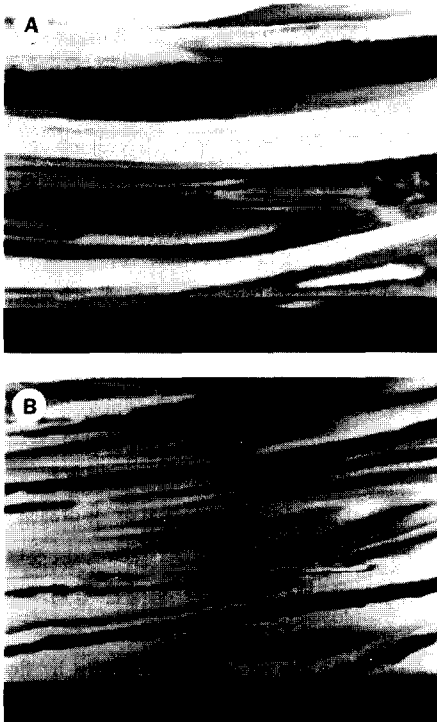


Fig. 5. SEM photos of polyester fabric ( $\times 1500$ )  
(A) untreated fabric  
(B)  $CF_4$  plasma treated. (0.05 torr, 90 secs)

마 처리로 인하여 섬유표면에 박막이 형성됨을 알 수 있다.

### 참 고 문 헌

- 1) 宮坂啓象, 大塚保治 외, “고분자신소재 One Point-16” -기능성섬유, 일본고분자학회편, 공립출판(주), 23, 1988.
- 2) Shibata H., “防水透濕布帛の開発背景と超撥水性織物 <マイクロフト><レクタス>について”, *Sen-i Kagaku*, 1987(12), 20, 1987.
- 3) Fabienne P. E., Barbara P., and Brosse J. C., “Study of Polymer Treatment with Tetrafluoromethane Plasma: Reactivity of Fluorinated Species on Model Surfaces”, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 31, 2671-2680, 1993.
- 4) Inagaki N., Tasaka S., and Imai M., “Hydrophilic Surface Modification of Polypropylene Films by  $\text{CCl}_4$  Plasma”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1963-1972, 1993.
- 5) Mo S. Y., Kim G. L., Kim T. N., and Chun T. I., “Water Repellent Finishes of Polyester Fiber Using Glow Discharge”, *J. Korean Soc. Dyers. Finishers.*, 5(4), 29-41, 1993.
- 6) Shibata H., “帝人 透濕防水素材とベイパーロード”, *Sen-i Kagaku*, 1988(12), 38, 1988.
- 7) Scheurell D. M., Spivak S. M., and Hollies N. R. S., “Dynamic Surface Wetness of Fabrics in Relation to Clothing Comfort”, *Text. Res. J.*, 55, 394-399, 1985.
- 8) Yoon H. N., and Buckley A., “Improved Comfort Polyester, Part I: Transport Properties and Thermal Comfort of Polyester/Cotton Blend Fabrics”, *Text. Res. J.*, 54, 289-298, 1984.
- 9) Tsuchida K., and Harada T., “Simulation Equipment for Micro-Climate within Clothing and Its Application in Product Design Planning”, *Proceeding of International Symposium on Clothing Comfort Studies in Mt. Fuji, Japan*, 169-190, 1988.
- 10) Suzuki M., “Dynamic Surface Treatment of Fabrics Using Spattering Technique and the Properties of the Treated Fabrics”, *Dyeing Ind.*, 39(4), 201-209, 1991.
- 11) Strobel M., Corn S., Lyons C. S., and Korba G.A., “Surface Modification of Polypropylene with  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_3\text{Br}$  Plasmas”, *J. Polym. Sci., :polym. Chem. Ed.*, 23, 1125-1135, 1985.
- 12) Watanabe A., “水系ウレタン樹脂の化學と纖維加工への應用”, *Dyeing. Ind.*, 35(11), 534-552, 1987.
- 13) Iriyama Y., Yasuda T., Cho D. I., and Yasuda H., “Plasma Surface Treatment on Nylon Fabrics by Fluorocarbon Compounds”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 249-264, 1990.
- 14) Goto T., Wakida T., Koo K., “Effect of Temperature During Low Temperature Plasma Treatment on Durability of Hydrophilic Property of Polymer Fabrics”, *Sen-i Gakkaishi*, 47(3), 136-140, 1991.
- 15) Momose Y., Nishiyama H., and Noguchi M., “Surface Modification of Poly(vinylidene fluoride) and Argon Plasmas and Its Relationship to the Wet ability and Friction”, *The Chem. Soc. Japan*, 1985(10), 1876-1883, 1985.
- 16) Strobel M., Corn S., Lyons C. S., and Korba G. A., “Plasma Fluorination of Polyolefins”, *J. Polym. Sci., :polym. Chem. Ed.*, 25, 1295-1307, 1987.