

Perfluoropropene의 플라즈마중합에 의한 섬유용 소수성 표면개질

서은덕 · 강영립* · 임학상

경남대학교 화학공학과
(1991. 11. 15 접수)

Hydrophobic Modification of Fiber Surface by Plasma Polymerization of Perfluoropropene

Eun-Deock Seo, Young-Reep Kang and Hak-Sang Lim

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University
(Received November 15, 1991)

Abstract—Perfluoropropene was plasma polymerized in the form of thin film on PET fabrics to give hydrophobic and barrier properties without affecting air permeability. Changes in surface characteristics were detected by application of ESCA, IR, SEM and contact anglemeter. The surface properties was changed markedly to be water and stain repellent although the effect was not much sensitive to the differences of chemical components of the thin films formed at different experimental conditions. The protective barrier characteristics of the thin film was also applicable to suppress the amounts of dyes extracted from fabrics in laundering.

1. 서 론

물체의 표면을 불소성분으로 개질할 수 있으면 발수 및 방오기능을 부여할 수 있다. 그러나 일반적인 불소수지의 코팅에 의한 표면 소수화 방법은 1마이크로미터(μm) 이하의 박막으로 제조하기 어렵고 기질과의 접착성이 문제가 되기 때문에 수지 자체의 우수한 물성에도 불구하고 실용적인 면에서 많은 문제를 갖고 있다. 이러한 난제를 해결하기 위하여 이 연구는 최근에 국내외적으로 상당한 관심을 끌고 있는 플라즈마기법에 의한 섬유처리에 대한 연구¹⁻⁵⁾로써 perfluoropropene(PFP)을 섬유표면에 플라즈마중합하여, 원재료의 전체적인 물성(bulk property)에는 영향을 주지 않고 1 마이크로미터 이하의 내구성 있는 박막을 형성시키는 방법에 관한 것인데, 섬유용 표면성질을 소수성으로 개질하고 염료 등의 첨가물(additives)이 외부로 이행하여 탈색과 오염을 유발하는 것을 방지 또는 개선하기 위한 차단 기능을 부여하는 것이다. 이러한

기능을 폴리에스터 섬유에 부여하면 발수를 위해서 현재 널리 이용되는 폴리우레탄 코팅에 의존하지 않고 발수목적 달성을 할 수 있으며, 폴리에스터 섬유의 장점인 “wash & wear”의 특성을 살리면서 사용가능한 뿐만 아니라, 폴리우레탄 코팅에서 야기되는 염료의 수지에 대한 이행성 문제를 염려하지 않아도 되며, 섬유의 촉감도 폴리우레탄 코팅에 의한 뻣뻣하고 불편한 촉감을 야기하지 않음으로 인하여, 섬유 원래의 특성을 유지할 수 있어 제품의 고부가가치화에 기여할 수 있다. 또한 플라즈마기법에 의한 섬유처리공정은 건식가공법으로 습식가공에 비해서 폐수처리 등과 관련된 재문제가 거의 없으며 에너지절약형 공정임을 감안할 때 앞으로 활발한 연구가 기대되는 분야로 생각된다.

2. 실험

2.1 섬유표면개질

섬유표면을 소수성으로 개질하기 위한 방법으로

플라즈마중합 반응을 이용하여 섬유표면에 박막을 형성시켰다. 사용된 단량체가스는 Aldrich사제 perfluoropropene(PFP)을 별도의 정제없이 사용하였고, 13.56 MHz의 RF 발진기를 사용하여 플라즈마중합하였다. 반응기는 전보^(6,7)에서 보고한 것과 같이 튜브형으로서 직경이 3.8 cm, 길이가 75 cm의 유리관을 사용하였다. 중합조건은 반응기의 압력을 5 mtorr 이하로 배기한 상태에서 PFP 단량체가스를 도입하여 방전출력 25 W에서 반응기내의 중앙에 섬유를 넣고 몇 가지 압력에서 섬유상에 플라즈마중합하였다. 시료로서 사용된 섬유는 각각 100% 폴리에스터(polyethyleneterephthalate, PET) 직물과 아크릴(polyacrylonitrile, PAN) 직물이었고 폴리에스터직물의 경우 밀도는 2.54 cm당 위사 150올, 경사 75 올인 동성교역에서 생산한 제품이며, 아크릴직물은 위사 경사가 각각 45인 한일합섬 제품을 사용하였다. 시료의 크기는 3 cm×7 cm로서 반응기의 크기에 적합하도록 정하였고, 반응시간은 3분, 5분, 10분으로 하였다.

2.2 기기분석

PFP 플라즈마중합 박막의 화학적인 조성을 알기 위하여 Perkin Elmer PHI-5400의 ESCA와 JASCO A-202 적외선 분광기 및 HITACHI 330 자외선 분광기로 얻은 스펙트럼을 분석 조사하였다. 중합박막의 소수성을 조사하기 위하여 두께 100 μm인 Kolon제 PET film에 PFP를 플라즈마중합하여 Erma제 contact angle meter G-1으로 접촉각을 측정하였으며 측정 오차한계는 +1°이다. 염료의 염착농도는 Shimadzu UV-160A를 사용하여 520 nm에서 측정하였다. 중합 박막 두께는 Inficon XTC로서 측정하였고, 섬유의 표면상태를 조사하기 위하여 전자현미경 Akashi ISI SX 40을 사용하였다.

2.3 발수, 방오, 염료이행성 방지

발수 실험은 PFP 플라즈마중합한 섬유와 처리하지 않은 섬유에 물을 떨어뜨려 젖는 정도에 따라서 판단하였으며, 방오 실험은 같은 방법으로 섬유 위에 잉크(Right Ink Co, 601E 적색)를 떨어뜨려 오염 여부를 판별하였다. 염료이행성 방지기능도 같은 시료 섬유를 물에 넣고 교반하면서 1시간 동안 끓인 후

각기 추출된 염료의 농도를 측정 비교하였다. 박막의 내구성은 물에 넣어 5시간 끓인 섬유를 다시 건조한 후 발수, 방오 시험을 실시하여 지속적인 능력이 있는지를 조사하였다.

2.4 섬유의 통풍성 실험

섬유의 통풍성은 섬유 위에 PFP 플라즈마중합 처리를 하지 않은 무처리시료와 3, 5, 10분 처리한 시료를 Fig. 1의 Permeation cell에 넣은 후 1 kg/cm²의 압력으로 공기를 불어 넣으면서 Lab-Crest 유량계 1/4-40-6 Float 1/4 BLGL의 눈금을 읽어 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소수성 박막의 생성

플라즈마중합에 의한 박막생성은 섬유의 표면상태를 관찰함으로써 시각적으로 확인할 수 있다. Fig. 2는 폴리에스터 섬유 표면의 SEM 사진으로서 A는 플라즈마 처리하지 않은 것이고 B는 25 W, 140 mtorr에서 10분간 플라즈마중합한 것인데, 무처리한 것은 표면이 거칠고 요철이 많은 반면, 플라즈마중합한 것은 표면이 매끈한 것을 볼 수 있다. 이러한 사실은 박막이 섬유표면에 생성되면서 표면의 굴곡이 매워져 평활하게된 결과이다. 섬유의 표면이 불소성분으로 개질되었는지의 여부를 판별하기 위한

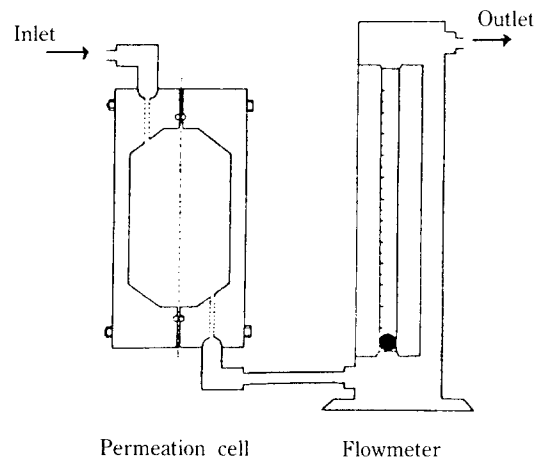


Fig. 1. Apparatuses for measuring permeation of air.

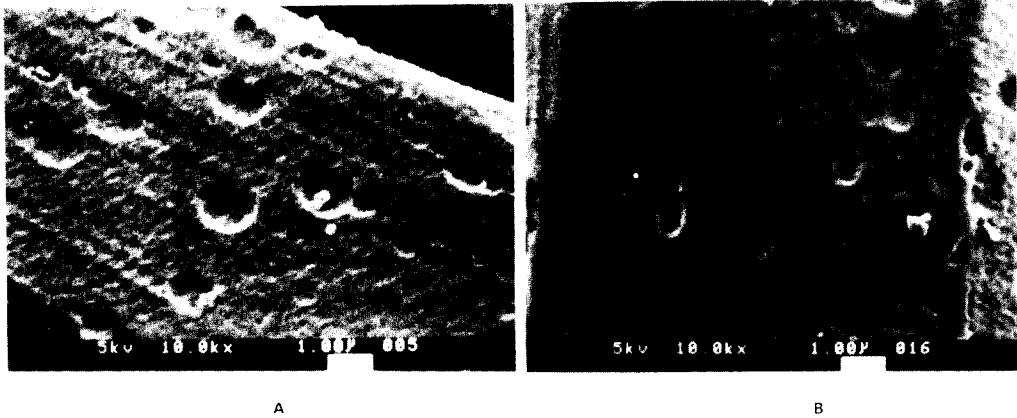


Fig. 2. SEM photograph of PET fiber.
 A : untreated, B : plasma polymerized for 10 min at 140 mtorr, 25 W.

분광학적인 방법으로 ESCA 스펙트럼과 IR 스펙트럼을 분석하였다. Fig. 3은 PFP를 플라즈마 중합했을 때 생성박막의 C_{1s} ESCA 스펙트럼이다. 여기서 A는 25 W, 140 mtorr에서 중합된 것이고 B는 25 W, 250 mtorr에서 중합된 것이다. 두 스펙트럼을 비교하면 전체적인 윤곽은 대체로 비슷하지만 자세한 분석을 위해서 Clark 등의 연구결과^{8,10)}를 참고하여 스펙트럼을 6개의 성분 피크로 분해하였다. Table 1은 이들 각 성분 피크의 상대적 면적비를 수록한 것이다. Fig. 3은 스펙트럼과 Table 1에서 볼 수 있듯이 처리조건에 따라서 생성박막의 조성이 상이함을 알 수 있으나 박막의 조성이 CF₃, CF₂, CF-CFn, CF, C-CFn 및 $\text{-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{-}$ 성분으로 되어 있어 플라즈마 중합 박막으로 코팅된 시료의 표면성질은 불소수지의 성질과 유사하리라고 짐작할 수 있다. 반응조건에 따른 생성박막의 화학적 조성변화는 전보에 보고하였다.^{6,7)} 섬유표면이 불소성분에 의해서 피복되었다는 또 다른 증거는 적외선 흡수 스펙트럼에서도 확인할 수 있다. Fig. 4는 NaCl cell 위에 방전출력 25 W, 140 mtorr에서 양면 1시간씩 PFP를 플라즈마중합한 박막(4 μm)의 적외선 흡수 스펙트럼인데 보는 바와 같이 1100-1300, 980, 740 cm⁻¹에서 C-F 진동흡수 띠를 볼 수 있다. 따라서 PFP의 플라즈마중합에 의해서 섬유상에 소수성박막을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

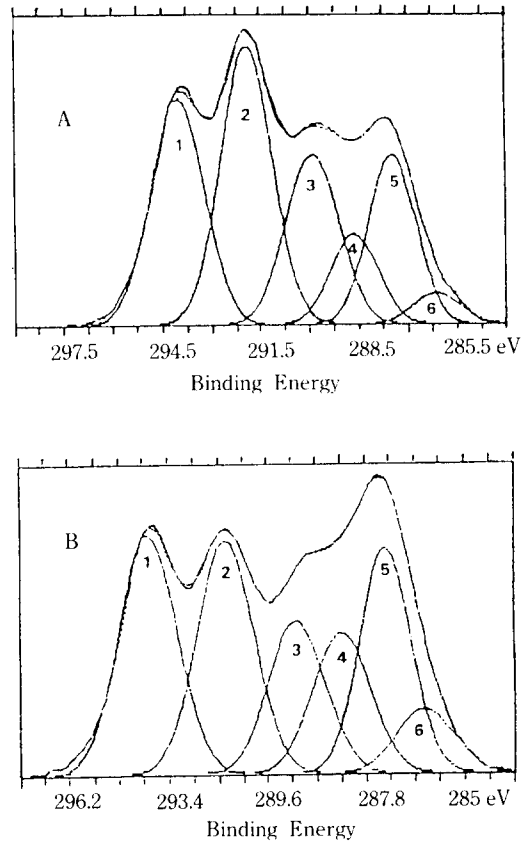


Fig. 3. ESCA spectra of perfluoropropene plasma polymer.
 A : plasma polymerized at 140 mtorr, 25 W,
 B : plasma polymerized at 250 mtorr, 25 W.

Table 1. Percentage contribution of carbon groups depending upon polymerization pressures at 25 W discharge power

	CF ₃ (1)	CF ₂ (2)	CF-CFn (3)	CF (4)	C-CFn (5)	-C- (6)
P, 140 mtorr	24.30	29.30	18.38	8.67	16.41	2.94
P, 250 mtorr	23.15	22.57	14.91	13.67	19.50	6.220

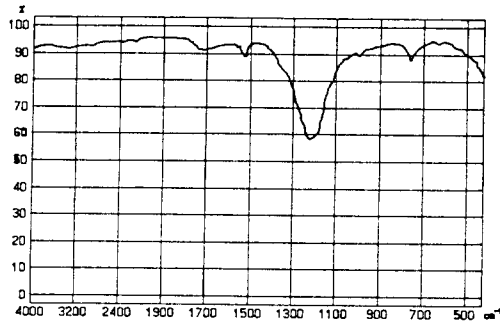


Fig. 4. IR spectrum of perfluoropropene plasma polymer.
RF discharge power : 25 W, Pressure : 140 mtorr.

3.2 발수, 방오기능

Fig. 5는 폴리에스터 섬유상에, PFP를 25 W, 140 mtorr에서 5분간 플라즈마중합하였을 때 생성된 박막의 발수기능에 대한 시각적인 효과를 나타내기 위하여, 플라즈마중합 박막으로 코팅된 폴리에스터 시료 A와, 무처리된 폴리에스터시료 B에 같은 양의 증류수를 소량 떨어뜨렸을 때의 모습인데, A는 물이 직물에 흡수되지 않고 수적상태를 유지하는 반면에, B의 경우에는 물이 직물에 흡수되면서 퍼지는 것을 관찰할 수 있어, 플라즈마중합에 의하여 박막처리된 것과 되지 않은 것의 차이가 현저함을 알 수 있고, 플라즈마 처리된 시료의 표면이 소수성으로 변성되어 발수기능을 갖게 됨을 시각적으로 확인할 수 있다. 이와 같은 현상은 섬유상에 생성된 박막의 불소성분에 의해서 표면성질이 소수성을 띠기 때문에 섬유의 종류에 관계없으며 폴리에스터섬유 뿐만 아니라 아크릴, 면과 같은 다른 섬유에서도 마찬가지로 관찰할 수 있었다. 플라즈마박막의 소수성에 기인한 방오기능도 관찰할 수 있었는데, 섬유상에 PFP 플라즈마중합한 것과 하지 않은 아크릴섬유표면에 적색잉크는 떨어뜨려 잉크에 의해 섬유가 착

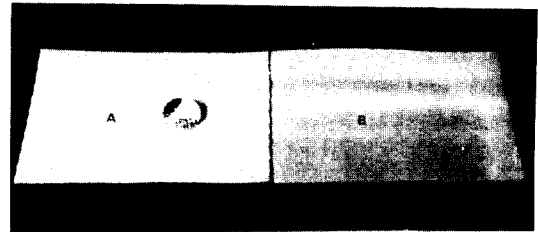


Fig. 5. Water droplet on PET fabrics.
A : plasma polymerized for 5 min at 140 mtorr, 25 W, B : untreated.

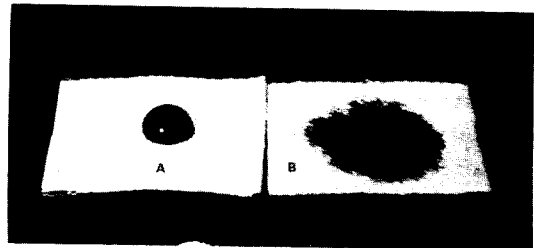


Fig. 6. Ink droplet on PAN fabrics.
A : plasma polymerized for 3 min at 200 mtorr, 25 W, B : untreated.

색되는 정도로서 오염여부를 판단하였다. Fig. 6은 플라즈마 처리를 하지 않은 아크릴섬유와 255 W, 200 mtorr에서 3분간 플라즈마 처리된 아크릴섬유의 잉크를 떨어뜨렸을 때의 모습이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리한 섬유는 잉크가 퍼지지 않고 수적상태를 유지하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 털어버리면 아무런 흔적도 남기지 않는 반면에 플라즈마 처리되지 않은 섬유는 적색잉크에 즉시 물들어 오염되는 현상을 볼 수 있어 PFP 플라즈마 처리된 섬유는 방오기능도 갖고 있음을 확인할 수 있다.

한편 이러한 효과들은 플라즈마 처리조건에 따라서 우열이 있을 것으로 생각하여 각기 상이한 조건에서 처리된 폴리에스터 필름의 접촉각 측정자료

Table 2. Contact angles for thin films depending upon polymerization pressures at 25 W discharge power

Treating condition	Contact angle
200 mtorr	103°
140 mtorr	104°
100 mtorr	104°
70 mtorr	105°

를 Table 2에 수록하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 200 mtorr에서 70 mtorr로 감소함에 따라서 접촉각이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 처리조건에 따른 접촉각의 차이가 뚜렷하지 않고 103-105°로서 대동소 이하다. 이는 플라즈마 박막의 미세한 구조의 차이가 ESCA 스펙트럼과는 달리 접촉각의 차이로서 민감하게 나타나지 않기 때문이라고 생각되지만 반면에 플라즈마 처리조건이 상이하더라도 생성박막은 실험범위내에서 충분히 발수, 방오기능을 갖음을 알 수 있다.

3.3 PFP 플라즈마중합 박막의 내구성

한편으로, 섬유상에 중합된 플라즈마중합 박막의 내구성이 실용적인 면에서 중요한 요인이 되기 때문에 내구성을 실험하기 위하여, PFP를 플라즈마중합을 한 폴리에스터섬유를 물속에 넣고 교반하면서 5시간 동안 끓인 후 꺼내어 건조기 속에 넣고

110°C로 1시간 가열 건조시킨 다음, 공기 중에 하루 동안 방치하였다가, 그 위에 물을 떨어뜨려서 발수 기능이 지속되는지를 실험한 결과 역시 물이 흡수되지 않았고, 잉크에 의해서도 오염되지 않았다. 이러한 사실은 섬유기질에 대한 중합 박막의 접착성이 우수하여 섬유기질로부터 플라즈마중합 박막이 박리되지 않기 때문이라고 생각할 수 있다. 플라즈마중합에 의한 박막의 기질에 대한 우수한 접착성은 일반적으로 알려져 있다.¹¹⁾ Fig. 7의 A는 플라즈마 처리하지 않은 폴리에스터 시료의 SEM 사진이고, B는 25 W, 140 mtorr에서 5분간 플라즈마중합한 폴리에스터 시료를 끓는 물에 2시간 가열한 후의 상태를 나타낸 SEM 사진이다. 보는 바와 같이 A와 B의 표면상태를 비교할 때 아무런 차이가 없음을 알 수 있다. 즉 B에서 박막이 섬유기질로부터 박리되었다거나 blister가 발생되었다는 증거를 찾을 수 없다. 이와 같은 사실은 이 연구에 의해서 코팅된 박막이 섬유 표면으로부터 쉽게 박리되지 않으며, 또한 폴리에스터 섬유는 세탁시 삶지 않고 미지근한 물에서 세탁하여 wash & ware의 특성을 살리는 점을 고려할 때 실용적인 내구성을 갖는 것으로 판단된다.

3.4 염료이행 방지

폴리에스터 섬유에 PFP를 플라즈마중합을 하여 부과계수가 매우 낮은 중합박막¹⁰⁾을 형성시키면, 박

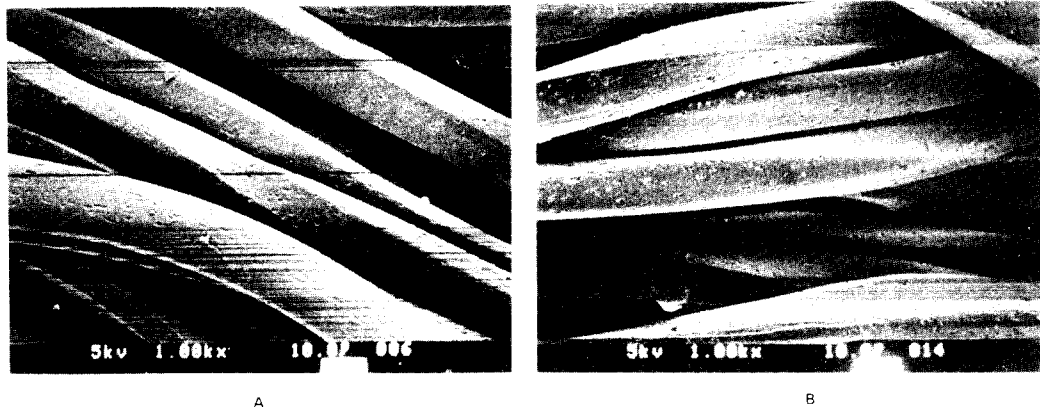


Fig. 7. SEM photograph of PET fiber.

A : untreated, B : plasma polymerized for 5 min at 140 mtorr, 25 W and then immersed in boiling water for 2 hrs.

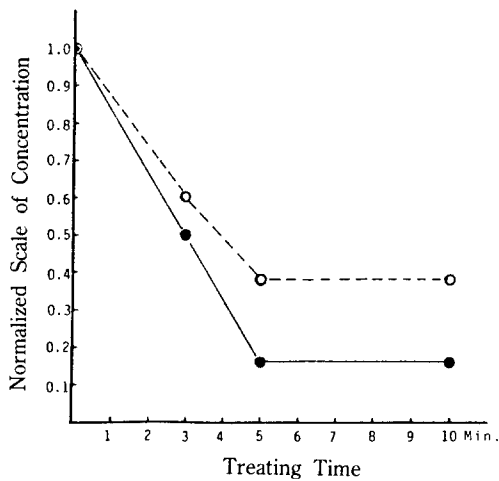


Fig. 8. Amounts of dye extracted after boiling water treatment for 1 hr.

Dye : Yellow Brown 2P, Red 133, Mat. : PET,
○ : 140 mtorr, ● : 200 mtorr

Table 3. Normalized amounts of dye extracted from plasma treated PET fabrics after boiling in water for 1 hr

Treating condition	Amount
untreated	1.00
140 mtorr, 3 min	0.60
5 min	0.38
10 min	0.38
200 mtorr, 3 min	0.46
5 min	0.16
10 min	0.16

막의 차단기능에 의해서 염료의 이행을 크게 줄일 수 있으리라는 예상에서, C.I. Disperse Yellow Brown 29와 Red 133으로 염색된 폴리에스터섬유상에 방전출력 25 W, 압력 140 mtorr와 200 mtorr에서 PEP를 플라즈마중합하여 코팅된 시료와 무처리 시료를 각기 일정량의 물속에 넣고 교반하면서 1시간 동안 끓인 후 용출된 염료의 양을 측정하였다. 이 때 Fig. 8에 나타난 것과 같이 플라즈마중합 박막으로 코팅된 시료의 염출량은 미처리시료의 그것과 비교할 때 현저하게 감소함을 보여주고 있다. Table 3은 플라즈마 처리하지 않은 시료의 염료 용출량을 1로 했을 때 140 mtorr에서 중합한 것과 200 mtorr에서 중합한 것의 처리시간에 따른 용출된

염료의 양을 수록하였다. 200 mtorr 5분의 경우 무처리시료에 비해서 84%까지 용출량을 낮출 수 있음을 보여주고 있다. 중합 압력의 차이에 따라 염료의 추출된 농도 차이가 생긴 이유는 140 mtorr에서 중합된 박막이 200 mtorr에서 중합된 것보다 얇으므로 염료가 더 많이 추출된 것이라고 생각되며 한편으로는 반응계에 가해지는 에너지가 큰 140 mtorr보다, 에너지가 적은 200 mtorr에서 중합된 것이 가교결합이 많다는 사실^{6,7)}에 기인한다고 생각된다.

3.5 공기통풍성

통풍성은 섬유의 중요한 기능 중의 하나로 알려져 있다. Table 4는 플라즈마중합 박막이 폴리에스터 직물의 통풍성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Permeation cell 속에 시료섬유를 넣고 1 kg/cm의 압력으로 공기를 불어 넣으면서 유량계의 눈금을 읽은 결과를 수록한 것이다. Table 4에서 알 수 있듯이 플라즈마 처리하지 않은 시료와 처리한 시료, 그리고 처리시간의 장단에 관계없이 공기투과도가 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이러한 이유는 PFP 플라즈마중합 박막이 섬유의 표면에서만 중합되고 공기유통구멍을 막지 않기 때문에 bulk property에 영향을 주지 않으므로 섬유의 통풍성에는 변화가 없는 것으로 판단되며, 폴리에스터직물의 조직을 조사함으로써 보다 확실히 알 수 있다. Fig. 9에서 A는 무처리시료, B는 140 mtorr 10분간 플라즈마 처리한 시료의 SEM 사진인데 플라즈마 처리한 것과 처리하지 않은 것의 표면상태를 비교해 볼 때 직물의 표면상태가 변형되었다는 흔적을 찾아 볼 수 있다. 따라서 플라즈마중합 박막이 섬유의 표면에만 중합되는 것임을 확실히 보여주는 것이고 섬유의

Table 4. Scale reading of permeated air of plasma treated PET fabrics

Treating time	Scale reading
untreated	74 mm ± 1
3 min (both side)	74 mm ± 1
5 min (both side)	75 mm ± 1
10 min (both side)	73 mm ± 1

Pressure difference : 1 Kg/cm², Flow meter : Lab-Crest FP 1/4-40-G-6 Float 1/4-BLGL, Plasma treatment : 140 mtorr, 25 W.

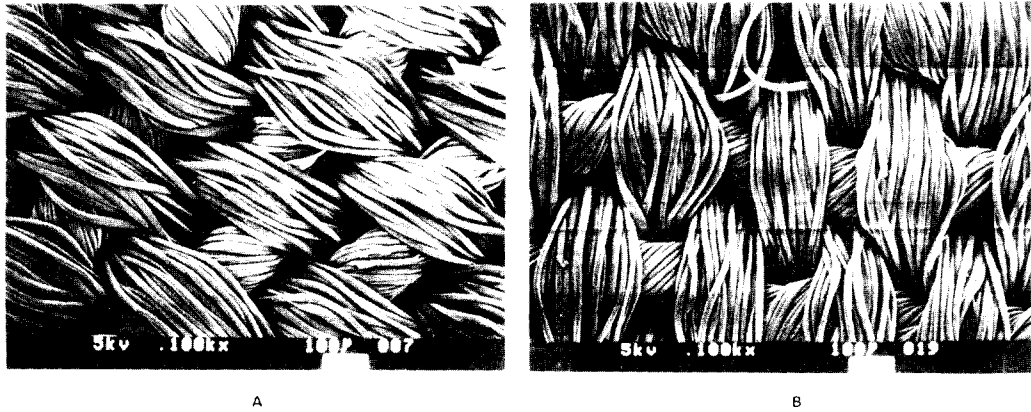


Fig. 9. SEM photograph of PET fabrics.

A : untreated, B : plasma Polymerized for 10 min at 140 mtorr, 25 W.

특성 및 조직 등에 아무런 변화를 주지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 cellulose fiber mat에 styrene을 플라즈마중합 했을 때에도 생성된 styrene의 플라즈마박막이 공기유통을 방해하지 않는다는 Yasuda 등의¹¹⁾ 주장에 의해서도 뒷받침된다.

감사의 글

이 연구는 1990년도 한국과학재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 901-03-07-015-1).

참고문헌

1. 모상영, 한국섬유공학회지, **20**, 138 (1983).
2. 모상영, 천태일, 최석철, 한국염색가공학회지, **1**, 7

- (1989).
3. 소 환, 성희천, 조인순, 허만우, 장무상, *ibid.*, **2**, 147 (1990).
4. R.R. Benerito, H.Z. Jung, T.L. Ward, *Textile Res. J.* **47**, 217 (1977).
5. R.R. Benerito, T.L. Ward, D.M. Soignet and O. Hinojosa, *ibid.*, **51**, 255 (1981).
6. 서은디, H. Yasuda, *Polymer (Korea)*, **13**, 359 (1989).
7. 서은디, H. Yasuda, *ibid.*, **4**, 378 (1990).
8. D.T. Clark and D. Schuttleworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 27 (1980).
9. D.T. Clark and D.R. Hutton, *ibid.*, **25**, 2643 (1987).
10. N. Inagaki and J. Ohkubo, *J. Membrane Science*, **27**, 63 (1986).
11. H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
12. R. Liepins and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2957 (1971).