

〈研究論文(學術)〉

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

글로우방전을 이용한 폴리에스테르섬유의 발수가공

牟相榮, 金基龍, 金泰年*, 千泰一**

충남대학교 공과대학 섬유공학과

*전주 우석대학 의상학과

**동의대학교 생활과학대학 의류학과

(1993년 10월 29일 접수)

Water Repellent Finishes of Polyester Fiber Using Glow Discharge

Sang Young Mo, Gi Lyong Kim, Tae Nyun Kim*, and Tae Il Chun**

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

**Department of Textiles and Clothings, Chunju Woosuk College,
Chun juo 565-800, Korea*

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

(Received October 29, 1993)

Abstract—In order to surface Hydrophobization of Poly(ethylene terephthalate) (PET) fiber samples were treated in the atmosphere of CF_4 or C_2F_6 glow discharge. The sample used in this study was PET film which is $75\mu m$ thick made by Teijin, O-Type(Japan). The cleaned samples were placed in plasma reactor made of pyrex glass cylinder, and plasma processing was carried out by glow discharge of CF_4 or C_2F_6 gas, being continuously fed by gas flow and continuously pumped out by a vacuum system. Electric power source for generate plasma state was sustained alternating current(60Hz) and voltage was sustained 600 volt.

The duration of plasma treatment varied from 15 to 120 seconds except special case, the monomer gase pressure varied from 0.02 to 0.3 Torr and power range was 10 to 90 watts.

The hydrophobic features of changed PET surface were evaluated by contact angle measurement and surface chemical characteristics were analyzed by ESCA.

Results can be summerized as follows.

1. The most favorable setting position of substrate was the center area between the two electrodes.

2. C_2F_6 discharge current was lower than that of CF_4 when same voltage was sustained.

Treated efficiency between CF_4 and C_2F_6 did not revealed significant differences under same electric power(wattage).

3. When monomer pressure is very low below 0.02 torr, as though substrate is exposed to CF_4 or C_2F_6 plasma, it tend to be hydrophilic through a little of fluorine bond and a great deal of oxidizing reaction.

4. There brought good hydrophobization when monomer pressure was more 0.1 torr and duration of glow discharge treatment was over 45 seconds.

When monomer pressure was too high, discharge current became low.

Although prolong the duration, there was no more high hydrophobization.

5. According to ESCA analysis, there were a little CF bond and a prevailing CF_2 bond in CF_4 -treated substrate.

There were CF_3 , a little CF and a prevailing CF_2 bond in C_2F_6 -treated substrate.

1. 서 론

각종기체를 글로우 방전할 때에, 발생하는 강한 플라즈마 에너지를 이용한 폴리머의 표면개질법은 건식공정의 한 방법으로서 많은 관심을 모으고 있다. 섬유고분자 재료에의 글로우 방전 플라즈마의 이용은

- (1) 플라즈마 표면처리(etching, crosslinking, incorporation)
- (2) 플라즈마 중합(중합성 기체, 또는 비중합성 기체)
- (3) 플라즈마 그래프트 중합 (전조사법, 동시조사법)

등으로 분류할 수 있는데, 이 중에서도 표면처리법과 중합법은 사용한 가스의 특성에 의해 구별된다. 예를들면, 모든 유기화합물은 그것이 메탄(CH₄)일지라도 플라즈마 상태에서는 중합되어 얇은 층을 형성하므로 이는 플라즈마 중합에 해당한다. 이런 경우에는 시료의 최외층은 플라즈마 폴리머로 피복된다. 한편, He, Ne, 및 Ar 같은 불활성 기체는 플라즈마 상태에서도 중합물을 형성하지 않지만, 높은 에너지를 갖는 활성종과 자외선 때문에 시료 표면에 물리·화학적 반응을 일으킨다.

Ysuda 등¹⁻³⁾은 공기 플라즈마만을 이용하여 많은 종류의 식물의 중량감소를 밝혔다. Wrobel 등⁴⁾, Rakowski 등⁵⁾ 및 Wakida 등⁶⁾은 비중합성 플라즈마로 처리한 PET의 젖음성 향상에 대하여 보고한 바 있다. Ward 등^{7,8)}도 직물의 친수성이 향상되었다고 하였다. 이와같은 etching과 친수화는 염착성을 향상시킨다고 보고되었다. 그밖에 직물표면 플라즈마 처리의 응용을 보면 양모의 방축성 향상⁹⁻¹²⁾, 염색된 폴리에스테르나 나일론 직물의 심색화¹³⁾ 등을 들 수 있다.

단시간의 플라즈마 처리는 사용된 가스, 또는 처리조건에 따라 직물표면을 친수화 또는 소수화할 수 있다. 직물의 소수화에는 일반적으로 불화탄소 화합물을 사용한다. 불화탄소 플라즈마를 직물에 처리하면 그 표면은 테프론 필름처럼 소수화되어 발수성을 나타낸다.¹⁴⁻²¹⁾

그러나, 똑같은 소수성을 지녔더라도 직물과 필름의 그것에는 상당한 차이가 있다. 소수성 직물

에서는 압력을 가하지 않는 한 액상인 물은 내부에 침투할 수 없다. 그러나, 수증기는 직물에 있는 수많은 큰 공극(空隙) 때문에 용이하게 직물을 통과한다. 소수성 필름의 경우는 필름이 지니고 있는 구조적 특성 때문에 액상인 물이나 기상인 수증기도 통과할 수 없다. 이 차이는 이들 재료의 응용 특성상 큰 상이성을 나타낸다.

간단한 보기로 레인코오트를 들어 본다. 레인코오트의 착용 목적이 우비 내부로의 빗물 침투를 막는 것에만 있다면 폴리에틸렌이나, 나일론, 혹은 테프론의 플라스틱 필름이면 이 목적을 충분히 달성할 수 있을 것이다. 그렇지만, 이 경우에는 우비 내부에서 발생하는 많은 습기 때문에 실제로는 매우 불쾌한 착용감을 나타낼 것이다. 만일 소수성 직물을 사용한다면, 표면에서 발수하면서 내부 수증기도 배출하게 되므로 우비 내부에 습기가 줄어들어 쾌적한 착용감을 나타낼 것이다. casting법에 의한 다공성 테트라플루오로에틸렌(tetrafluoroethylene) 필름인 Gore-Tex는 발수 및 투습성을 모두 지닌 가장 이상적인 제품이라 할 수 있다. 그러나 Gore-Tex 자체만 가지고는 실용적인 상품화는 불가능하다. Gore-Tex 필름을 사용한 최종제품을 Gore-Tex 직물이라 하는데, 이는 이 필름의 양면에 직물을 붙인 것이다.

Gore-Tex 직물과 비교해 보면, 플라즈마 처리된 직물은 단점도 있지만 많은 장점을 지닌 것으로 판단된다.

장점으로는

- (1) 원재료인 직물의 값이 보다 저렴하다는 것
 - (2) 처리공정이 보다 단순하고
 - (3) 직물의 투습성이 훨씬 크다는 것
- 등을 들 수 있다.

한가지 단점은 이 특성의 견뢰성이다. 매우 얇은 플라즈마 처리층이 유연한 재료인 나일론이나 폴리에스테르 표면에 형성되는 것이므로 그 견뢰성이 썩 좋지는 않을 것이다.

본 연구의 궁극적인 목적은 견고하면서도 높은 발수성과 투습성을 지닌 플라즈마 처리 직물을 만드는 데 있다. 본 연구에서는 그 첫 단계로 불화탄소 플라즈마로 처리한 후 물로 세정한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate : PET) 필름의 발수성에 관하여 다루고져 한다.

시료인 PET 필름을 플라즈마 처리장치의 소정 위치에 놓고 소정 압력으로 진공 탈기한 후 소정 압력으로 불화탄소(CF₄, C₂F₆)를 흘려넣으면서 소정 전압의 교류전력을 걸어서 소정시간 동안 글로우 방전시킴으로서 필름 표면을 처리한 후, 시료를 꺼내어 증류수로 4시간 동안 속시렛으로 세정, 24시간 동안 자연건조시켜, 그 표면의 물에 대한 접촉각을 측정하여 소수화도를 평가하였다. 한편 시료표면을 ESCA 로 분석하여 C_{1s}, F_{1s} 및 O_{1s} 피크를 얻어 표면에 결합된 불소의 상태와 접촉각과의 관계를 확인해 보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 시료

두께 75 μ m의 PET 필름(Teijin, O-Type)을 25 \times 40mm로 절단하여 이것을 12시간 아세톤(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd. 1급)으로 3회 반복 세정한 후 자연건조시켰다.

2.2 시약

단량체 : Carbon Tetrafluoride(CF₄)는 Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A제, 99.95%를 사용했으며, Hexafluoroethane (CF₃CF₃)도 역시 같은 제조사의 98%를 구입하여 사용하였다.

세정액 : 처리후 호모폴리머 등 불순물을 제거하고 또한 세척 영향을 검토하기 위한 속시렛 추출액으로는 증류수를 사용하였다.

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

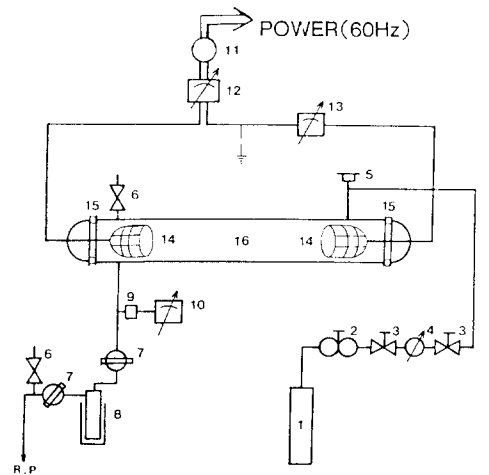
2.3 장치

글로우 방전 플라즈마 처리장치는 Fig. 1과 같다. 여기서 진류계는 YOKOGAWA ELECTRIC WORKS, Japan제 Ammeter를, Pirani Gauge는 OKANO WORKS. CO., Ltd., Japan, Model PG-1S, 진공펌프는 HITACHI Ltd., Tokyo Japan, 0.4KW, 4 Pole, R.P.M. 1710(at 60 Hz)을 사용했으며, 배

기는 드라이 아이스의 냉각트랩을 경유하여 회전 진공펌프에 의하였고, 系内の 압력은 피라니 게이지로 측정하였다. 본 실험에 사용한 장치는 Yasuda 등²²⁾, 牟 등^{23,24)}의 장치를 참조하여 제작하였다.

2.4 불화탄소 처리

시료 필름을 시료대 위에 테프론 클립으로 고정하고, pyrex glass cylinder로 된 처리장치 내부의 소정 위치에 넣은 후 O-ring joint로 된 pyrex glass 덮개로 봉한 다음, 배기 콕크를 열어서 작동중인



- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 1. Monomer bombe | 9. Pirani sensor head |
| 2. Pressure control valve | 10. Pirani gauge |
| 3. Stop valve | 11. Transformer |
| 4. Pressure gauge | 12. Volt-meter |
| 5. Needle valve | 13. Current meter |
| 6. Leak valve | 14. Electrode |
| 7. Cock | 15. O-ring seal |
| 8. Cold trap | 16. Pyrex glass cylinder |

Fig. 1. Schematic representation of A.C. plasma treatment apparatus.

rotary pump로 30분 이상 배기시켜 계내부를 10⁻³ torr로 감압, 진공상태를 유지시켰다.

다음에, 압력조절 밸브를 열고 니들밸브를 조절하여 유입되는 불화탄소 가스의 압력을 소정압력으로 안정화 시킨 후, 소정전압의 전하를 걸어 불화탄소 가스의 저온 플라즈마를 발생 시켰다. 이때의 압력은 장치에 설정된 피라니 게이지로, 방

전전류는 Ammeter로 측정하였다.

불화탄소 가스의 공급과 배기는 방전이 끝날 때까지 계속되는 flow system을 택하였다.

이와같이, 발생하는 플라즈마의 흐름 속에서 시료를 소정시간 처리한 후, 니들벨브를 잠궤 불화탄소의 유입을 막음과 동시에, 진공배기 쪽의 콕크를 잠그면서, 전원을 차단하여 방전을 중단시켰다.

처리가 끝난 시료는 속시래 추출기를 이용 증류수로 4시간 동안 세척하여 미반응 단량체를 제거한 후 처리 결과를 평가 하였다.

본 실험장치에서 방전중의 系内 온도는 40°C 미만이었으며, 특히 플라즈마 조사시간 60sec 이하의 일반적인 처리 조건에서는 온도 상승은 거의 없었다.

2.5 접촉각 측정

처리된 시료의 발수성을 평가하기 위하여 접촉각 측정기(Erma Contact Anglemeter, Goniometer type, Model G-1, 13-100-0, Japan)를 이용하여 필름 표면의 접촉각을 측정하였다. 시료표면 위에 약 0.06ml의 증류수를 떨군 다음 이 수적의 접촉각을 측정했는데, 각 시료마다 6개소에서 측정한 값의 평균치를 취했으며, 측정 오차는 1° 내외였다. 본 실험에서 6개소의 각 접촉각은 편차가 1~2°의 근접한 값이었다.

2.6 표면조성

글로우 방전 플라즈마 처리된 필름의 화학 특성을 ESCA(PERKIN-ELMER PHI558)로 분석했다. 단량체별, 접촉각의 대·중·소 별로 선정된 시료에 대하여 C_{1s}, O_{1s} 및 F_{1s} 피크를 얻어 표면에 형성된 중합물을 동정해 보았고, 접촉각의 변화와 이들 피이크와의 관련을 고찰해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료처리 위치의 영향

본 실험장치에서 가장 효과적인 시료의 처리 위치를 찾기 위하여 CF₄ 가스압을 0.1torr 및 0.15 torr로, C₂F₆ 가스압을 0.1torr로 유지하면서, 각각

진압 600볼트로 45초간 방전 처리한 PET필름의 접촉각을 측정하였다.

Fig. 2에는 시료를 놓은 위치를 표시했는데, 이 위치는 단량체 유입구를 기점으로 잡고 단량체 배출구 쪽으로 거리를 표시한 것이다.

시료를 Fig. 2의 6, 8, 10, 10.6, 12, 14 및 16cm에 놓고 위의 각 조건에서 방전처리 했을 때의 접촉각의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 표면의 발수화는 10.6cm의 위치를 전후하여 가장 효과적인 것으로 나타나는데, 이 위치는 양 전극간의 꼭 중앙에 해당하였다. 실제로 방전시 반응장치 내부에

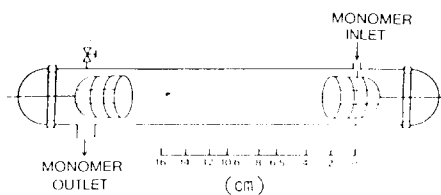


Fig. 2. Representation of the substrate position.

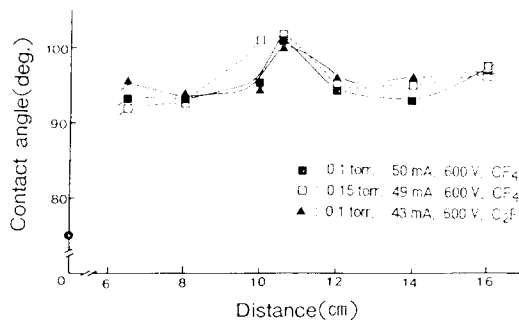


Fig. 3. Contact angle vs. substrate position.

명암이 다른 여러개의 자외선 집합군이 생성되는데, 이 때에 방전전력을 점점 증가시키면 양극에서 발생하는 밝은 자외선의 구름이 점점 반응장치의 중앙부위로 등거리 만큼씩 이동하여 드디어 양극간의 중앙에서 만나면서 보다 강한 자외선의 띠를 형성했다가 전력을 더욱 증가시키면 이 띠는 다시 분리되어 전극쪽으로 진행하는 것을 확인할 수 있다. 이와같이 동일반응系内の plasma 공간에서도 그 에너지 분포는 일정하지 않으며 가장 효과

적인 에너지 공간이 존재할 수 있을 것임을 발견 하였으며, 그 곳에서 처리효과가 가장 우수하리란 것이 예측되었다. Bell²⁵⁾은 전자의 에너지 분포는 전자밀도가 작을 때에는 Druyvesteyn 분포와 근사 하지만, 밀도가 10¹¹개/cm³ 이상이 되면 전자 상호 작용이 일어나 보다 날카로운 피크와 넓은 에너지 域에 걸쳐 낮게 퍼지는 소위 Maxwell-Boltzman 분포형이 된다고 하였는데, 본 실험의 경우처럼 글로우방전 plasma 공간에는 전자밀도가 10⁹~10¹² 개/cm³²⁶⁾인 점을 고려해 보면 방전기체 압이 낮을 때에는 저에너지의 높은 피크인 Druyvesteyn 형이 예상되고, 방전기체 압력이 높을 때에는 보다 큰 에너지 域의 넓은 분포형이 예상된다. 특히 이 경우처럼 0.15torr 이하의 기체압에서는 Druyvesteyn 분포가 지배적인 것이므로 가장 빈도가 높은 에너지 域이 존재할 것은 틀림 없으며, 방전전력을 증가시키면 보다 높은 에너지 域으로 피크가 움직이면서 Maxwell-Boltzman 형에 가까워질 것으로 판단된다. 양극간의 중앙이 가장 활성화도가 높은 것은 양극에서 발생하는 plasma 에너지가 그 위치에서 함께 작용하고 있는 것으로 보아지며, 또한 Table 1²⁷⁾에서 볼 수 있는 것처럼 이곳이 진공 자외광이 가장 강하게 작용하므로 그 자외선의 화학 에너지도 표면 불소화에 크게 기여하는 것으로 보인다.²⁸⁾

Table 1. Chemical energies in glow discharge plasma²⁷⁾

activated species	energy(eV)
electron	0~20
ion	0~2
semistabilized species	0~20
U. V., visible ray	3~40

1eV=1.602×10⁻¹²erg=23.06Kcal/mol=11,600K=1,240nm

여기에서 본 실험에서는 시료의 위치를 원칙적으로 모두 10.6cm에 고정하고 처리하였음을 밝혀 둔다.

3.2 단량체별 방전기체 압력에 따른 방전전류의 비교

기체방전으로 플라즈마가 발생하면, 그 공간에

서는 기체의 전리로 전자의 흐름이 일어나 이것이 방전전류로 나타난다. 본 실험에서 사용한 출발 물질인 CF₄ 및 C₂F₆ 기체의 전리도를 비교하기 위하여, 동일압력하에서 동일전압(600 V)을 걸어주고 방전시켰을 때의 방전전류를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼 동일압력, 동일전압에서 C₂F₆ 쪽이 항상 CF₄ 쪽보다 방전전류가 약하게 나타나는 것으로 보아 C₂F₆ 쪽의 처리효과가 보다 낮을 것으로 예측된다.

또한 기체 압력이 0.04~0.1 torr 범위의 전리가 우세한 것으로 볼 때, 이 범위의 기체 압력에서 우수한 처리 효과가 나타날 것으로 기대된다. 0.1 torr이상의 보다 높은 압력에서 전리도가 약간씩 떨어지는 것은, 보다 많은 개수의 기체분자에서 발생하는 전자간의 상호작용이 전자흐름의 저해 요인으로 작용하는 것으로 판단되지만, 이런 경우에도, 보다 높은 전압을 걸어주면 전리도는 더욱 증가할 것은 분명하다. 본 실험 장치의 ammeter는 100 mA 이내의 측정만 가능한 것이었으므로 계기의 특성상 위 경우의 실험은 피할 수 밖에 없었다.

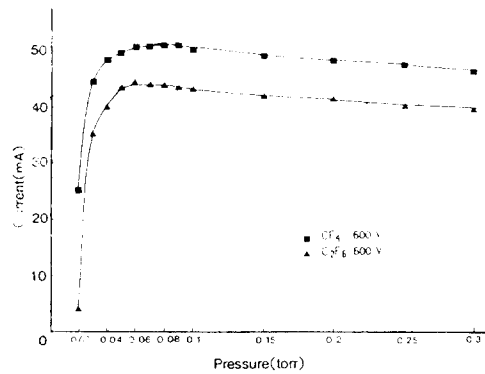


Fig. 4. Current vs. plasma gas pressure.

3.3 단량체별 방전전력에 따른 처리효과

방전전력에 따른 각 단량체의 처리효과를 비교해 보기 위하여, 시료의 위치(10.6cm), 기체압력(0.1 torr) 및 처리시간(45 sec)을 고정시키고 CF₄, C₂F₆의 플라즈마를 처리했을 때의 접촉각을 방전전력에 따라 plot하여 Fig. 5에 나타내었다.

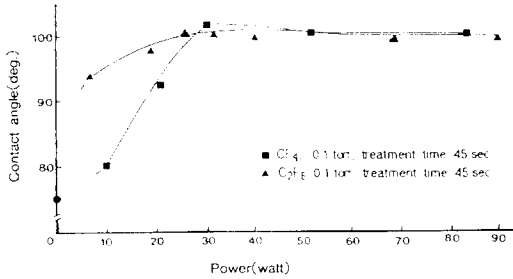


Fig. 5. Contact angle vs. discharge power. Substrate Position : 10.6cm

Fig. 4에서 보인 바와 같이 동일전압에서는 항상 C_2F_6 쪽의 전류가 낮으므로 이 경우에는는 같은 전력을 주기 위해서는 C_2F_6 방전시는 전압을 높

여서 조절하였다. Fig. 5에서 보면 본 장치에서는 출력 30watt 이상에서는 거의 같은 수소화도를 보이며 또한 두 기체 모두 30 watt 이상에서는 처리 효과가 같다.

여기에서 Fig. 4 및 Fig. 5를 종합 고찰해 볼 때 PET 필름의 표면불소화에 사용한 두종의 불화탄소 CF_4 , C_2F_6 의 불소화 기능은 30watt 이상의 동일 방전전력에서는 거의 동일하므로, 장치에 따라 알맞는 최소 전력이 유지 될 때 양호한 처리 효과를 보여 준다는 것을 알 수 있으며, 부질없이 높은 출력을 사용할 필요는 없다는 것을 알 수 있다. 또한 전류 및 전력이 불소화에 기여하는 인자에 포함됨을 지적할 수 있다. 즉 높은 방전전류 및 일정량 이상의 출력이 요구된다는 것을 알 수 있다.

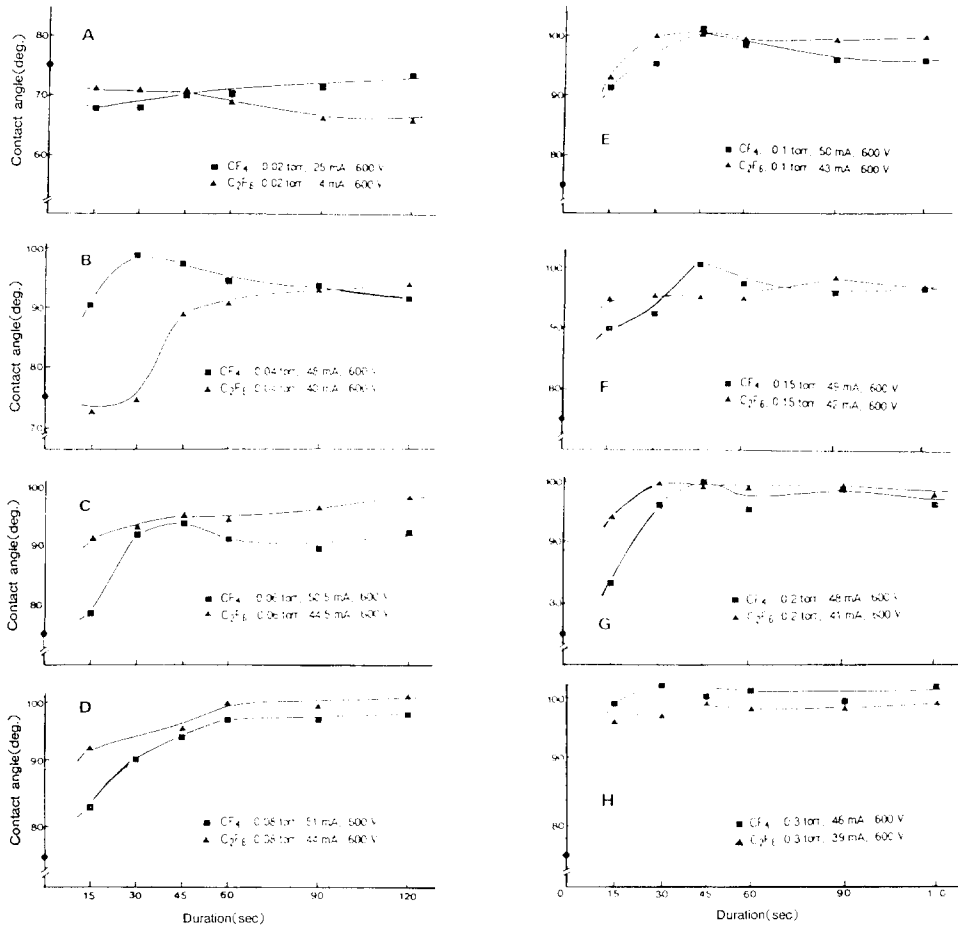


Fig. 6. Contact angle vs. duration of discharge.

3.4 압력별 처리시간의 효과

글로우 방전 처리시간이 발수화에 미치는 효과를 알아보기 위하여 전압은 모든 경우 600 V로 하고, 15, 30, 45, 60, 90, 및 120초간 방전처리하여 각 단량체를 처리했을 때의 접촉각을 plot해 보았다. 각 단량체의 압력 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2, 및 0.3 torr인 경우가 각각 Fig. 6의 A~H이다.

모든 경우에 처리시간 45초에서 나름대로의 높은 발수성을 보이고 있으며, 그 이상 긴 시간의 처리가 향상된 효과를 보이지는 못하고 있다.

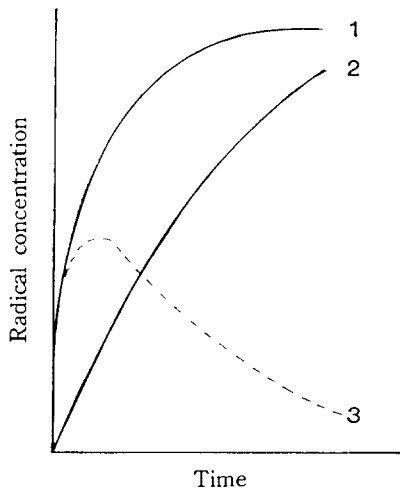
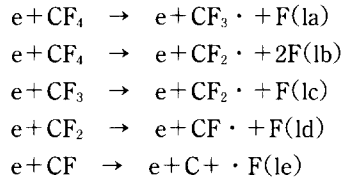


Fig. 7. Radical quantity generated by plasma exposure.¹⁶⁾

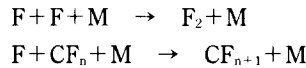
- (1) generation
- (2) disappearance
- (3) net change

이것은 플라즈마에 의해서 초기에 시료표면에 형성된 라디칼이 단량체에서 생성된 불소 또는 합불소종과 결합하던지, 이웃하는 같은 라디칼끼리 서로 결합해서 소멸 되는 결과¹⁶⁾로 보아지며, 따라서 계속 방전하는 동안에 어느 일정량의 최대 라디칼량에 도달하여 거의 평형상태로 되는 것으로 볼 수 있다. 그 상태를 보면 Fig. 7과 같다.

한편, Flamm^{29,30)}에 의하면 CF₄ 분자는 플라즈마 공간에서 전자충돌에 의하여 다음과 같이 해리되는데

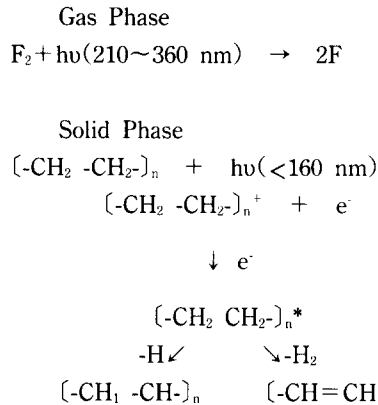


이들 중 CF₃-F의 결합에너지는 5.6 eV, CF₂-F는 2.2 eV, CF-F는 6.1 eV, C-F는 5.2 eV이다. 따라서, CF₂ 라디칼이 그 중 안전한 편이다. (1a)~(1e)의 반응에서 우세하게 생성된 F 원자와 CF₂ 라디칼은 제3의 물체와 만나면 다음과 같이 소멸된다.^{31~33)}



여기서 M은 제3의 물체(기상입자, 반응장치벽, 시료표면 등)이다.

Corbin 등²⁸⁾은 F₂ 분자 및 폴리머 표면은 플라즈마의 강한 진공 자외선 에너지의 작용으로



과 같은 반응을 일으킨다고 하였다.

위 문헌 28)~33)에서 알 수 있는 것처럼 CF₄ plasma 공간에서는 시료 폴리머와 단량체에서 라디칼의 생성과 소멸이 계속되면서 주로 라디칼 반응이 지배적으로 일어나 시료표면이 그래프트 되는 것으로 보아지나 그래프트량에는 어떤 한계가 있을 것으로 판단된다.

CF₃-CF₃에서는 C-C 결합에너지가 3.4 eV이므로 플라즈마 발생시 F원자의 생성도 있겠지만 C-C 결합이 끊어지므로 전술한 (1c)~(1e)의 반응경로를 거쳐 CF₄의 경우와 유사한 반응이 진행될 것으로 보아지며, 같은 mole 수의 CF₄와 C₂F₆의 경우

에는 C_2F_6 쪽이 보다 많은 F 또는 CF_2 라디칼을 생성할 것이다.

Fig. 6 C~E의 단량체 압력이 0.06~0.1 torr에서 C_2F_6 쪽의 처리효과가 다소 우수한 것은 이런 맥락에서 해석할 수 있으며, Fig. 6 F~H의 압력이 0.15torr 이상에서는 CF_4 의 분자수가 충분히 증가하였으므로 거의 유사한 효과를 보이는 것으로 보아진다.

3.5 방전시간에 따른 단량체 압력의 효과

불화탄소 글로우 방전처리시 그 기체의 압력이 발수화에 미치는 효과를 알아보기 위하여, 전압은 600 V로 고정하고, 단량체 압력을 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2 및 0.3torr로 하여 처리했을 때의 접촉각을 처리시간별로 plot하였다. 처리시간 15, 30, 45, 60, 90, 120초, 5분, 10분인 경우가 각각 Fig. 8의 A~H에 해당된다.

압력 0.02 torr 이하인 경우 15초~120초(Fig. 8, A~F)까지에서는 오히려 친수화되고 있음을 볼 수 있다. 이 경우에는 방전출력이 CF_4 인 경우 15 watt(Fig. 4 참조)로 약한데도 기인하겠지만, 방전시 반응장치 및 시료에 흡착되었던 공기의 방출과 장치내부에 단량체와 함께 미량씩 스며 들어오는 공기 때문에 -CO 또는 -OH 등의 친수기가 형성되는 것으로 보아진다. 모든 플라즈마 반응에서 항상 미량의 산소결합이 수반되고 있다는 것은 많은 연구에서 보고되고 있다.²⁶⁾

본 실험에서 Fig. 8 C의 0.02 torr에서 45초간 CF_4 및 C_2F_6 의 글로우 방전처리한 시료의 ESCA O_{1s} 피크에 의하면, 미처리 시료의 535.8 eV에서의 피크 면적에 비하여 CF_4 의 그것은 약 2.5배, C_2F_6 의 경우는 약 1.6배인 것으로 볼 때 0.02 torr 이하의 아주 낮은 단량체 압력에서는 표면불소화와 동시에 산화가 일어나 그 산화물 때문에 이와 같은 표면산소가 증가하며, 이 산화물이 친수특성으로 작용하는 것으로 보아진다. 물론 이 경우에도 다소의 표면 불소화가 되고 있다는 것을 표2에서 확인할 수 있지만 불소화 되는 양보다는 친수기 생성쪽이 보다 우세하다는 것으로 판단된다.

이런 현상은 Fig. 8, A~H의 모든 경우에서 단량체 압력이 0.04torr 이상만 되더라도 소수화가 뚜렷하다는 것으로 볼 때, 출력이 CF_4 인 경우 29

watt 이상, C_2F_6 인 경우 24 watt 이상인 이유도 있지만 단량체 분자밀도가 증가하여 방전시 생성되는 F원자, CF_2 라디칼 등의 양이 많아져 불소화 쪽이 우세하게 반응하는 것으로 볼 수 있다.

그러나 단량체 압력이 너무 높아도 고밀도 입자간의 상호 충돌 때문에 시료표면 불소화에 기여하는 반응은 감소될 것이 예상되는데, 본 실험 장치에서도 0.1torr 이상에서는 방전처리시간이 길더라도 발수성의 향상은 나타나지 않고 있다.

방전을 5분이상 지속시킨 Fig. 8 G, Fig. 8 H의 경우에 위와같은 0.02 torr에서도 불소화쪽이 우세한 것은 반응계 내에서 방출하는 공기량이 장시간의 배기로 점점 감소하는 것으로 해석되며, 10분간 방전시(90도 이상)가 5분간 방전시(79도)보다 더욱 소수화되고 있다는 것이 이를 뒷받침한다.

방전시간이 짧은 15초, 30초(Fig. 8, A 및 B)의 경우, 저압쪽에서 C_2F_6 의 처리효과가 CF_4 경우 보다 낮은 것은 600V에서 C_2F_6 의 방전전류가 이 압력에서 크게 떨어져(0.02 torr에서 CF_4 는 25 mA, C_2F_6 는 4 mA) 활성화율이 CF_4 보다 크게 떨어지는 것이 한 원인이 될 것으로 생각된다.

처리시간이 45초 이상(Fig. 8, C~H)일 때, 0.1 torr 이상의 압에서는 두 단량체 모두 유사한 처리효과를 보이고 있으며, 압력이 높아질수록 거의 일치하고 있다. 이는 보다 긴 시간의 방전과 보다 높은 분자 밀도하에서는 두 단량체 모두 동일한 활성상태에 도달할 수 있음을 암시하는 것으로 보아진다.

여기서 이 장치를 이용한 포화 불화탄소의 글로우 방전에 의한 PET 필름의 표면 소수화는 CF_4 , C_2F_6 의 경우 0.1torr 이상에서 45초간 이상의 처리가 효과적이라는 것을 알 수 있어, 장치와 방전조건에 따라 효과적인 압력과 처리시간이 요구 된다고 할 수 있다.

3.6 처리표면의 ESCA 분석

우선 시료표면에 결합된 불소를 동정하기 위하여 CF_4 , C_2F_6 plasma 처리한 대표적인 몇 개의 시료를 선택하여 이들의 ESCA F_{1s} spectra의 분석 데이터를 Table 2에 정리하였다.

위 표에서 볼 수 있는 바와 같이 표면 결합된 불소의 양이 많을수록 발수도는 증가 하는데,

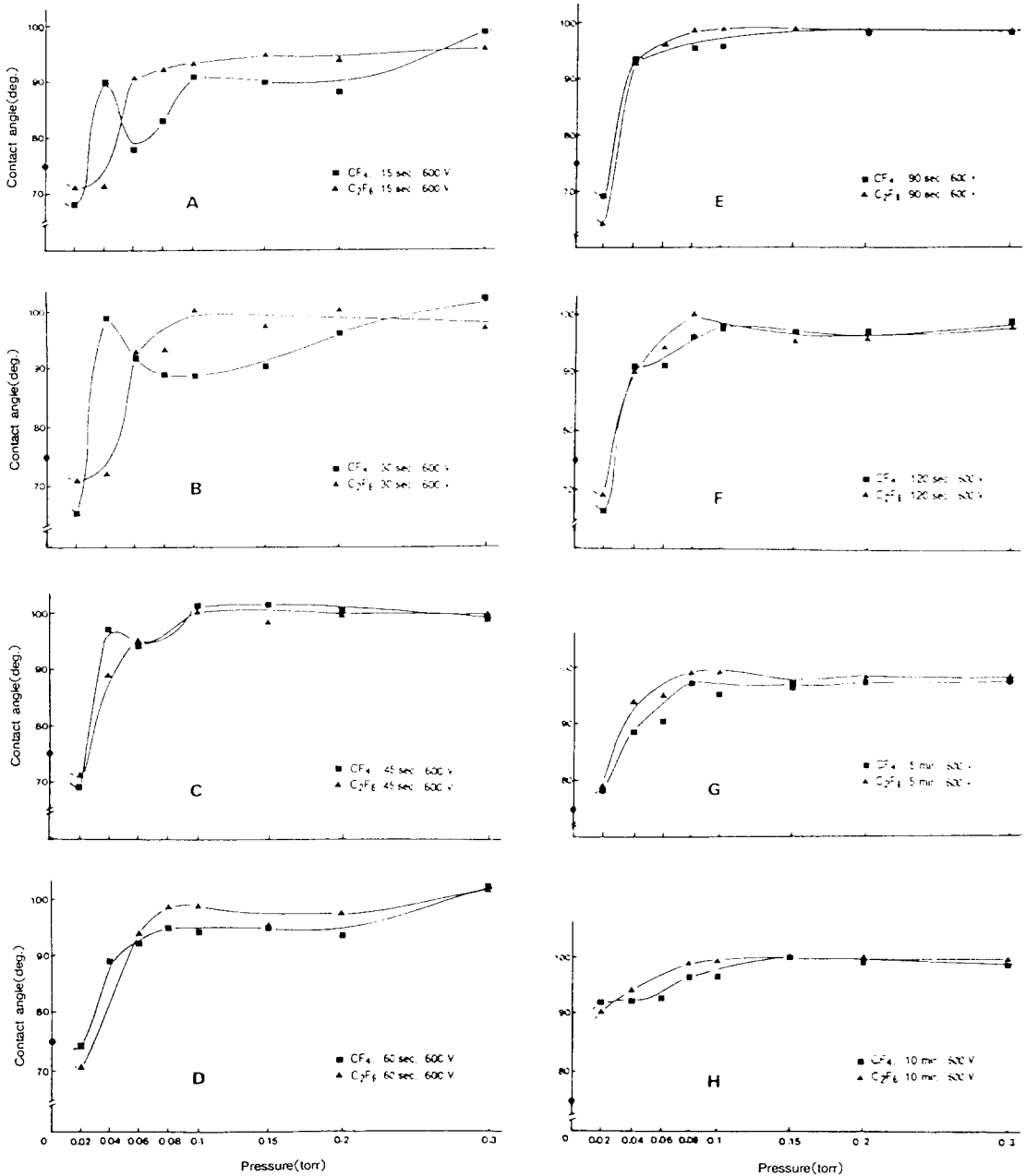


Fig. 8. Contact angle vs. plasma gas pressure.

이는 접촉각과 상당히 합리적으로 부합되고 있음을 알 수 있다.

또 TFM 300, HFE 700처럼 미처리 시료보다 오히려 친수화 특성을 보이는 시료에도 소량이나마

불소 결합이 있다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 9, Fig. 10에는 Table 2의 시료중 접촉각의 대·중·소 별로 선택한 시료의 F_{1s} spectra를 미처리 시료의 그것과 함께 나타내었으며, 이중 Fig.

Table 2. ESCA F_{1s} data of CF₄ and C₂F₆ glow discharged samples

sample No.	discharge condition			contact angle(deg.)	peak position(eV)	peak area(pc)
	press(torr)	volt/mA	duration(sec)			
100				75		
TEM 300	0.02	600/25	45	69	689.4	550
TEM 400	0.06	600/50.5	45	93	690.8	10550
TEM 500	0.09	600/51	600	100	691	10169
TEM 600	0.1	600/50	45	101	690.8	11232
TEM 1000	0.08	600/51	45	115	690.6	13639
HFE 700	0.02	600/4	45	71	689.3	520
HFE 800	0.06	600/44.5	45	95	690.5	9595
HFE 900	0.1	600/43	45	100	690.9	12964

TEM : tetrafluoromethane discharge
 HFE : hexafluoroethane discharge
 TFM 1000 : unsoxhlet extracted with water
 100 : untreated

Table 3. ESCA O_{1s} data of CF₄ and C₂F₆ glow discharged samples

Sample No.	contact angle (deg.)	Peak Position (eV)	Peak area (PC)
100	75	535.8	1040
TFM 300	69	535.7	2631
		534.4	
HFE 700	71	534.4	1662

9는 CF₄ 처리, Fig. 10은 C₂F₆ 처리의 경우이다.

두 그림에서 모두 미처리 시료에서는 물론 불소 성분의 존재가 확인되지 않으며, 접촉각이 오히려 낮아진 시료에도 불소 결합은 소량이나마 존재하고, 그 양은 표2에 표시된 바와 같다. 불소 결합이 많은 쪽은 피크 위치가 다소 고 에너지 쪽으로 shift되고 있다.

Fig. 11에는 CF₄ 및 C₂F₆ 방전처리에서 오히려 친수화 특성을 보이는 시료인 TFM 300(접촉각 69도), HFE 700(접촉각 71도) 및 미처리 시료의 표면 산소량을 비교해 보기 위하여 이들의 ESCA O_{1s} spectra를 표시하였다.

Fig. 11에서 미처리 시료(100)의 피크는 PET의

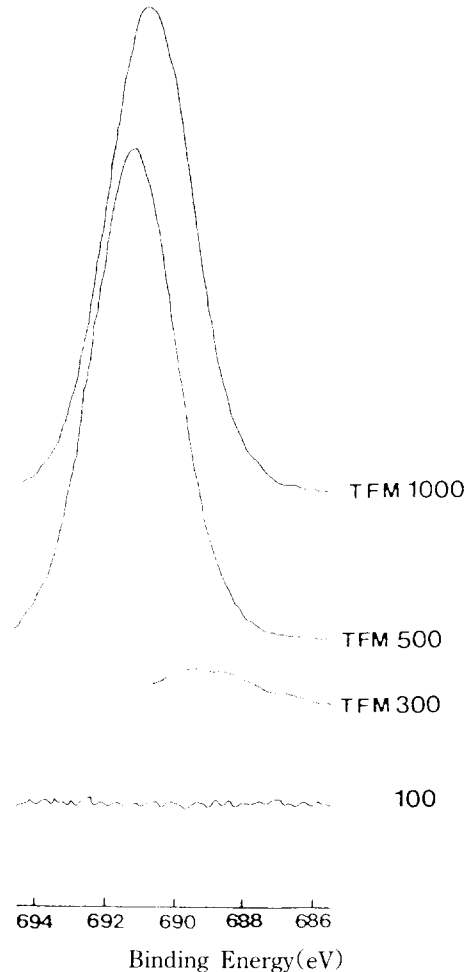


Fig. 9. ESCA F_{1s} spectra of plasma fluorinated PET film by CF₄ glow discharge.

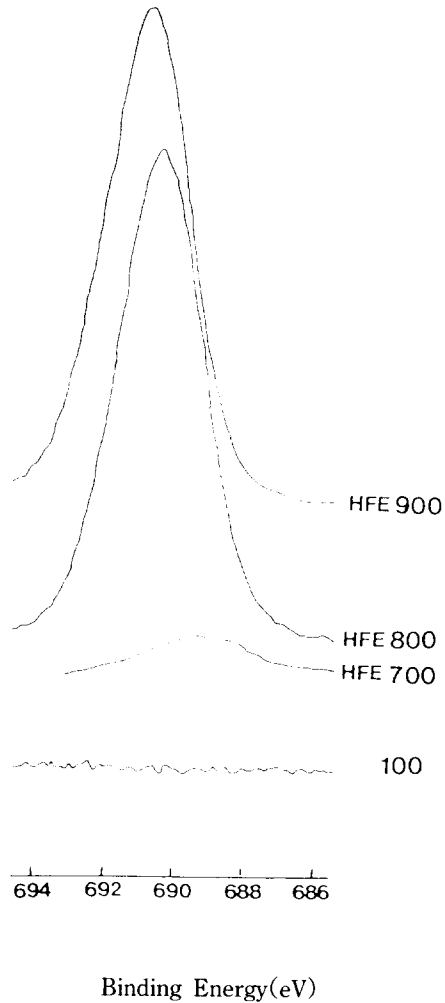


Fig. 10. ESCA F_{1s} spectra of plasma fluorinated PET film by C_2F_6 glow discharge.

분자 구조속에 존재하는



-C-O-의 산소 피크 임에 틀림없다.

이 피크가 TFM 300과 HFE 700에서는 그 폭과 높이가 뚜렷하게 증가하고 있는 것으로 볼 때 많은 양의 산소 결합이 있었다는 것을 인정할 수 있다. 참고로 각 피크의 면적을 표시하면 Table 3과 같다.

Fig. 12에는 CF_4 및 C_2F_6 방전처리 시료중 접촉 각이 비교적 큰 것의 C_{1s} spectra를 미처리 시료와 함께 나타내었다. 이 그림에서 미처리 시료(sa-

mple No.100)의 경우 284.6 eV에서 PET의 방향족 환인 $-C_2F_6-$ 의 피크를, 286 eV 근처에서 $-CH_2O-$, 289 eV 근처에서



-C-O- 피크를 확인할 수 있다.

이 그림에서 미처리 시료의 피크에 비하여 CF_4 처리한 시료(TFM 600)와 C_2F_6 처리된 시료(HFE

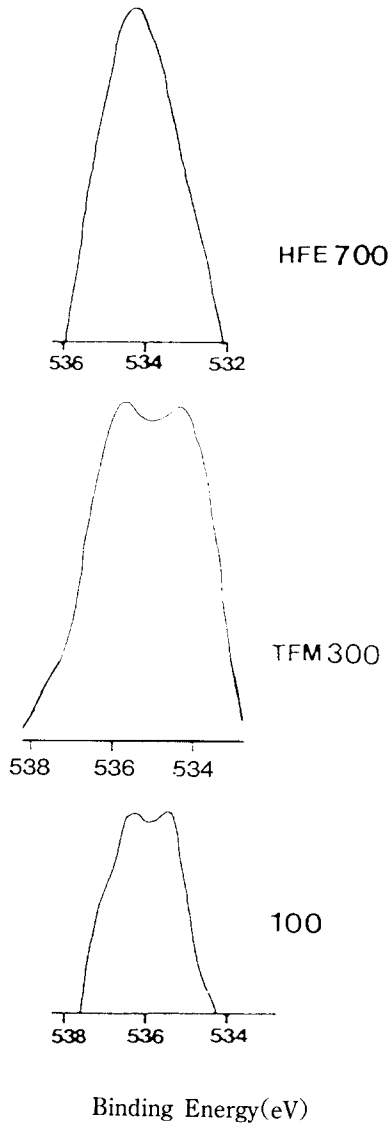


Fig. 11. ESCA O_{1s} spectra of plasma fluorinated PET film by CF_4 and C_2F_6 glow discharge.

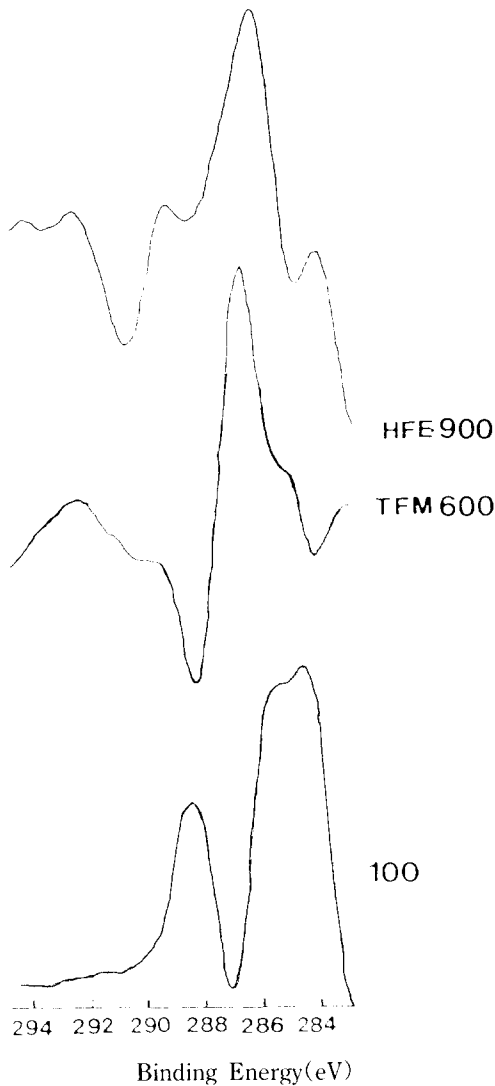


Fig. 12. ESCA C_{1s} spectra of plasma fluorinated PET film by CF₄ glow discharge.

900)는 모두 피크 위치가 각각 1 eV, 0.8 eV 만큼 shift 되었으며 미처리시의 복합 피크가 외견상으로는 단일 피크로 되면서 좁아지고 있다.

이 사실에서 불소는 방향족환의 탄소에도 결합한다는 것을 확인할 수 있다. 또 고 에너지 쪽으로 새로운 부가 피크가 나타나 있으며, 이 부가 피크 중 294 eV 근처는 CF₃, 292 eV 근처는 CF₂, 289 eV 근처는 CF의 특성 피크에 해당된다. 따라서 CF₄

방전 처리에서는 CF₂ 결합외에 CF₃ 결합과 약간의 CF 결합을 인지할 수 있다.

불소화된 시료의 spectra에서 방향족 환, -CH₂O- 등 PET 특성 피크의 높이나 면적이 부가 피크의 그것보다 상당히 크다는 것은, 이 시료가 더 불소화 될 여지가 많다는 것을 의미한다. 왜냐하면 poly(tetrafluoroethylene) 즉, teflon : (CF₂-CF₂)_n의 C_{1s} spectra는 292~293 eV에 단일 피크만 broad하게 나타나기 때문이다.

4. 결 론

PET 섬유외의 표면발수화를 목적으로 PET 필름을 CF₄ 및 C₂F₆의 글로우 방전분위기 속에서 처리하였다. 전원은 교류(60Hz)를, 전압은 600 volt를 취했으며 처리시간 및 단량체 압력을 변화시키면서 처리하여, 소수특성은 접촉각 측정으로, 표면조성은 ESCA를 이용하여 검토했다.

본 실험장치 및 실험방법에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

- (1) 시료 설치 위치는 양 전극간의 중앙이 가장 좋았다.
- (2) 동일전압에서는 C₂F₆ 쪽의 방전전류가 약하며, 사용전력이 동일하면 CF₄ 또는 C₂F₆의 처리효과에는 큰 차이가 없었다.
- (3) 단량체 압력이 0.02 torr 이하로 아주 낮을 때는 CF₄ 또는 C₂F₆를 방전처리 하더라도 소량의 불소결합, 다량의 산화 반응이 일어나 시료표면은 오히려 친수화 경향을 보였다.
- (4) 단량체 압력이 0.1 torr 이상, 글로우 방전처리시간 45초 이상에서 양호한 소수화를 보였으며, 단량체 압력이 너무 높아지면 방전전류가 약해지고, 또 장시간 처리하더라도 보다 높은 소수화는 기대할 수 없었다.
- (5) ESCA 분석결과 CF₄ 방전처리 시료에서는 약간의 CF 결합과 우세한 CF₂ 결합을 찾을 수 있었으며, C₂F₆ 방전처리 시료에서는 소량의 CF 결합과 우세한 CF₂ 결합외에 CF₃ 결합도 이루어진다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. Yasuda, and T. Okuno, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 701(1981).
2. T. Yasuda, M. Gazicki, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. symp.*, **38**, 201(1984).
3. T. Yasuda, T. Okuno, and K. Yoshida, *Sen-i Gakkaishi.*, **42**, T-11(1986).
4. A. M. Wrobel, M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniewski, and Z. kubacki, *Polymer*, **19**, 908(1978).
5. W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, and J. Zawadzki, *Melliand Textilber.* **63**, 307(1982).
6. T. Wakida, H. Kawamura, L. Han, K. H. Kim, T. Goto, and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-69(1986).
7. T. L. Ward, H. Z. Jung, O. Hinojosa, and R. R. Benerito, *Surf. Sci.*, **76**, 257(1978).
8. T. L. Ward and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **52**, 256(1982).
9. A. E. Pavlath and P. F. Slater, *Appl. Polym. Symp.*, **18**, 1317(1971).
10. K. S. Gregorki and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **50**, 42(1980).
11. 田原 充, 高塚 正, 増岡登志夫, *纖維加工*, **44**(2), 57~60(1992).
12. 北野道雄, 加藤八郎, 大野 博, 横山 繁, *纖維加工*, **43**(3), 101(1991).
13. U. S. Pat. US 4619667, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60-162865(85-162865)*
14. T. Yagi, A. E. Pavlath, and A. G. Pittman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4019(1982).
15. T. Yagi and A. E. Pavlath, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Simp.*, **38**, 215(1982).
16. M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons and G. A. Korba, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1125(1985).
17. Y. Momose, H. Nishiyama, M. Noguchi and S. Okazaki, *J. Polym. Sci. Japan*, **1985**(10), 1876(1985).
18. 高田俊成, 赤星晴夫, 高橋昭雄, “ヘキサフルオロエタンのプラズマ重合”, *高分子論文集.*, **47**, 549(1990).
19. M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons and G. A. Korba, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1295(1987).
20. M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons and G. A. Korba, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3343(1987).
21. D. T. Clark and D. R. Hutton, *J. Polym. Sci.*, **25**, 2643(1987).
22. H. Yasuda and V. Sherry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1735(1982).
23. 牟 相榮, *한국섬유공학회지*, **20**, 138(1983).
24. 牟 相榮, 裴 基瑞, 西山誼行, *日本化學會誌*, **1985**, 1118(1985).
Polym. Chem. Ed., **25**, 1295(1987).
25. A. T. Bell, *Fundamentals of Plasma Chemistry*, in J. R. Hollahan, A. T. Bell Ed, “Techniques and Application of Plasma Chemistry”, P-12, Jhon Willey and Sons, New York, N. Y. (1974).
26. *ibid*, P-3.
27. 堀田貞勝, 後藤德樹, 田中逸雄, *染色工業*, **32**, 322(1984).
28. G. A. Corbin, R. E. Cohen, R. F. Baddour, *Surface Fluorination of Polymers in a Glow Discharge Plasma : Photochemistry*, *Nacromolecules*, **18**, 98(1985).
29. D. L. Flamm, *Solid State Tech.*, **22**, 109(1978).
30. D. L. Flamm, *Solid State Tech.*, **4**, 109(1979).
31. D. L. Flamm, *Plasma Vhem. Plasma Process.*, **1**, 37(1981).
32. K. R. Ryan and I. C. Plumb, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **6**, 231(1986).
33. J. Bretagne, F. Epailard, A. Ricard, *J. Polym. Sci.*, **30**, 323(1992).