

〈研究論文(學術)〉

## 플루오르 화합물을 플라즈마 처리한 PET 직물의 표면특성

김태년·모상영\*

우석대학교 이공대학 의상학과  
\*충남대학교 공과대학 섬유공학과  
(1999년 1월 14일 접수)

### Surface Property of PET Fabric Treated with $CF_4$ Plasma and $C_2F_6$ Plasma

Tae-Nyun Kim and Sang-Young Mo\*

*Dept. of Clothing and Textiles, Woosuk University, Chonju, Korea*  
*\*Dept. of Textile Eng., Chungnam National University, Daejeon, Korea*  
(Received January 14, 1999)

**Abstract**—PET fabric was grafted with  $CF_4$  or  $C_2F_6$  plasmas generated by glow discharge. The water repellency of plasma-treated fabrics were evaluated with contact angle meter. The change in surface morphologies was observed by SEM, and the change of surface chemical characteristics were analyzed by FT-IR, ESCA and microchemical analysis technique. The results obtained are as follows :

- 1) The contact angle of plasma-treated fabric was over  $150^\circ$ .
- 2) It was observed by SEM that the surface of treated substrate was over coated with thin film formed by the fluorocarbon plasma treatment.
- 3) According to ESCA analysis, there were prevailing  $-CHF-$ ,  $-CF_2-$  and a little  $-CF_3$  components on fluorocarbon plasma treated substrate.  $-CHF-$  and  $-CF_2-$  components were reduced by washing, and  $-CF_2-$  component was recovered by heat treatment.
- 4) In consideration of quantitative analysis of fluorine and F/C ratio by ESCA, we found that fluorination reached to the inner of substrate.

### 1. 서 론

일반적으로 플라즈마를 이용한 표면의 그래프트 중합은 그래프트된 박막의 두께가 통상 수  $10\text{\AA}$ ~수  $100\text{\AA}$  정도에 불과하다. 이러한 극히 얇은 박막층은 기질자체의 bulk량에 비해 무시되기 쉬운 만큼 그 양이 적어서 일반적인 용해법이나 투과형 IR 등으로는 분석이 불가능하며, IR-ATR법의 경우에도 평균

$1\mu\text{m}$  이상되는 막의 두께가 요구되므로<sup>1)</sup> 이 방법 역시 적당하지 않다. 따라서 현재로는 시료의 극히 표면층만을 제한적으로 주사 가능한 ESCA 등의 방법을 이용한 분석이 관례로 되어 있다.

플루오르화합물의 플라즈마로 기질을 처리하여 그 표면의 발수성과 표면조성 등을 연구한 보고들이 많은데<sup>2-5)</sup>, 특히 처리된 기질의 표면특성을 분석한 몇가지 예로서 Wang 등<sup>6)</sup>은 PET 필름을  $CF_4$  및

CF<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> 플라즈마로 소수화처리하고 이 시료를 물에 넣었을 때와 열처리했을 때의 표면조성 변화를 ESCA 분석한 결과, 표면에서 20Å 정도 깊이까지의 플루오르 양이 그 밑 80Å 정도 깊이까지의 양보다 3배 정도 많고, 이 시료를 물에 넣으면 합플루오르 기능기가 시료 내부로 확산되어 들어간다고 하였다. Terlingen 등<sup>7)</sup>은 폴리에틸렌(PE) 필름 표면에 카르복실산기를 도입하기 위하여 PE 상에 Polyacrylic acid 층을 사진 흡착시킨 후 이를 Ar 또는 CF<sub>4</sub> 플라즈마로 처리하여 그 표면을 ESCA와 접촉각 측정을 통하여 분석하였다. Okeefe 등<sup>8)</sup>은 평행한 판극형태의 고주파 글로우방전장치로 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 가스를 deposit 시킨 fluorocarbon 박막을 만들 때 기질과 플라즈마 처리조건의 영향에 관하여 보고하였는데, 형성된 박막을 ESCA로 분석한 결과 F/C 비와 CF<sub>x</sub> (0 < X < 3) 분포가 처리조건에 따라 상이하고, Al 상에 형성된 박막의 F/C 비가 유리, 강철, 테프론 상에 형성된 것보다 작다고 하였다. 그리고 나중 세가지 상에 형성된 F/C 비는 서로 유사하지만 CF<sub>x</sub>의 분포는 서로 상이하다고 하였다.

그런데 이같은 연구들이 대체로 기질로서 필름 형태의 시료를 이용하고 있는데, 본 연구에서는 PET 직물에 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마를 직접 처리했을 때 처리직물의 발수성을 수직접촉각 변화를 통하여 확인하고, SEM을 이용하여 처리조건에 따른 표면형태의 변화를 관찰하였으며, FT-IR과 ESCA를 이용하여 표면의 화학조성 변화를 분석하였다. 또 미량분석 실험을 통하여 처리된 시료에 결합된 플루오르의 양을 정량하고 이것을 ESCA 분석 자료와 비교 검토하여 표면플루오르화의 상태를 추적해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시료직물

본 실험에서 사용한 시료직물은 전보<sup>9)</sup>에서 사용한 것과 동일한 것으로서 이는 K사에서 우레탄수지코팅법에 의하여 투습방수포 제조용으로 사용하고 있는 미가공포이다. 이것을 발호건조 후 40mm(wp.)×30mm(wf.) 크기로 절단해 사용하였다.

### 2.2 시약

단량체 : Carbontetrafluoride(CF<sub>4</sub>)와 Hexafluoroethane(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)은 Aldrich Chemical Company, Inc. (U.S.A제)를 사용하였다.

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

### 2.3 장치 및 플라즈마 처리

본 실험에 사용된 글로우 방전 플라즈마 처리장치는 전보<sup>10)</sup>와 동일하며 전원은 13.5 MHz의 고주파를 사용하였다. 플라즈마 처리방법은 전보<sup>9)</sup>와 같고, 가스의 공급과 배기는 방전이 끝날 때 까지 압력이 일정하게 유지되는 flow system으로 하였다.

### 2.4 접촉각 측정

플라즈마 처리된 직물의 표면 발수성 평가를 위해 전보<sup>9)</sup>와 같은 방법으로 접촉각을 측정하였다.

### 2.5 플라즈마 처리 직물의 세척 및 열처리

소정의 압력과 시간으로 플라즈마 처리한 후 호모폴리머 등의 불순물을 제거하고 세척 영향을 검토하기 위해 증류수를 사용하여 4시간 동안 속슬렛 세척을 하였으며, 또한 플라즈마 처리된 시료의 세척 후 다시 가열했을 때의 표면상태 변화도 함께 검토하였다. 이때 시료의 열처리는 전보<sup>10)</sup>와 같은 방법으로 150°C에서 10분간 가열하였다.

### 2.6 처리시료의 표면특성 분석

#### 2.6.1 SEM에 의한 고찰

SEM은 HITACHI사제 25 KV형을 사용했으며, 플라즈마 처리에 의해 생성된 박막이 변형되지 않도록 ion coating은 하지 않았으며, 관찰 중에 발생할 수 있는 전자 beam에 의한 손상을 막기 위해 가급적 저 배율, 저 전압을 사용했다. 따라서 SEM사진은 원칙적으로 1,500배, 2.7 KV에서 촬영하였다.

#### 2.6.2 FT-IR에 의한 분석

PERKIN ELMER제 FT-IR을 사용하여, 시료직

물 표면에 IR 광선을 조사할 때 분산되는 반사광을 이용하는 분산법으로서 측정하였다.

2.6.3 ESCA에 의한 분석

SHIMADZU사제 ESCA 750형을 사용하여 시료의 C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, F<sub>1s</sub> 피이크를 고찰하였으며, C<sub>1s</sub> 피이크를 파형분리하였다.

2.6.4 처리시료의 플루오르 정량

플라즈마 처리시료에 결합된 플루오르의 정량분석은 시료 25~30mg을 900~950°C의 2중 연소관에서 연소시켜, 그 연소가스를 알칼리 흡수액에 흡수시키고 그 양을 50mL로 조절한 후 ion chromatography 장치로 정량하였다. 이때 2중 연소관 연소는 Mitsubishi Kasei(주)제 염소분석장치 TSX-10형을 전처리장치로 사용했는데, 이 장치에서 시료는 최초에 Ar 가스가 흐르고 있는 내측 관내에서 열분해되고, 이때 발생한 분해가스는 외측으로 흐르는 O<sub>2</sub>가스에 의해 연소한다. 분해가 끝나면 내측의 가스를 O<sub>2</sub>로 바꾸어 시료를 완전히 연소시켜 알칼리 흡수액으로 흡수시켜 정량한다. 알칼리 흡수액으로는 20mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> 20mL를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 처리와 중합개질형태의 검토

본 실험에서 플라즈마에 의한 처리로서 시료표면이 소수성 세그먼트의 그래프트 중합에 의해 개질되었는지, 또는 출발물질이 자체중합하여 생성된 플라즈마 폴리머의 deposit에 의한 박막형성에 의해 개질되었는지 알아보기 위하여 출발물질로서 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>와 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 플라즈마를 각각 유리판에 처리하여 보았다. 유리판은 아세톤에 12시간 침지 후 새로운 아세톤에 3단계로 헹구어 건조시킨 후 사용하였으며, 플라즈마 처리는 0.1 torr에서 90초간 처리하여 물에 대한 접촉각을 측정하였다. Strobel 등<sup>11)</sup>은 비중합성 출발물질은 표면에 inplantation되어 시료표면에 그래프트되지만 유리와 같은 무기물질의 표면에는 반응하지 않으며, 중합성 출발물질은 유기물이나 무기물 표면에 모두 자체가 중합되어 형성된 플라즈마 폴리머의 deposit에 의해 표면이 개질되고 이 때 생성된 박막과 기질간의 접착성은 별로 좋지않다고

하였다. 본 실험에서도 Table 1에 나타난 결과를 보면 중합성 출발물질인 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>의 경우 플라즈마 처리 후 접촉각이 크게 증가하여 유리표면이 플라즈마 중합에 의해 발수성으로 개질되었음을 알 수 있는데, 반면에 비 중합성 포화 플루오르 화합물인 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>의 플라즈마로 처리한 경우에는 접촉각 증가가 없는 것을 확인할 수 있다. 그런데 여기서 이들 포화 플루오르 화합물의 플라즈마 처리로서 유리표면의 접촉각이 처리전보다 오히려 저하된 것은 플라즈마 입자의 충돌로 인한 유리판 표면이 매끄럽게 되어 나타난 결과로 생각된다.

Table 1. Contact angle on glass plate treated by fluoro-chemical plasma. Treatment was carried out under 0.1 torr for 90 sec.

Chemical Condition	CF <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>
Before treatment	41	41	41
After treatment	9	10	113

3.2 플라즈마 처리된 직물의 SEM에 의한 표면 관찰

Fig. 1은 미처리시료 및 플라즈마 처리시료 직물의 표면을 SEM으로 관찰한 사진들이다. CF<sub>4</sub> 플라즈마로 0.05 torr, 90초 동안 처리한 시료 C는 미처리시료 A에 비하여 그 표면이 그래프트된 박막으로 인하여 형태가 변화됨을 볼 수 있다. 또 이것을 열수에서 4시간 동안 속슬렛 세척한 시료 B는 C 보다 다소 매끄러워진 감이 있으며, 이것을 다시 150°C에서 열처리한 시료 D는 B와 거의 유사한 모습이다.

3.3 플라즈마 처리된 직물의 FT-IR 분석

CF<sub>4</sub> 플라즈마 0.05 torr, 90초 동안 글로우방전 처리한 시료(A)와 미처리시료(U)의 스펙트럼 및 두 시료 사이의 차 스펙트럼(D)을 FT-IR 분산법으로 구해 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 처리시료와 미처리시료의 스펙트럼 사이에 큰 차이는 없어 보이지만 이들 간의 차 스펙트럼(D)을 보면 PET의 방향족 에스테르 흡수 피이크인 1750 cm<sup>-1</sup>에서 서로

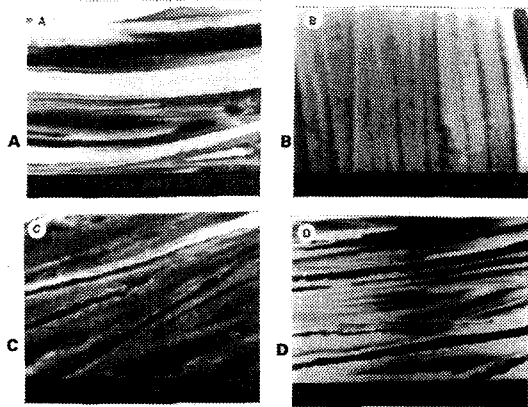


Fig. 1 SEM Photos of  $CF_4$  plasma treated PET fabric.[0.05 torr, 90 secs]  
 [A] ; untreated fabric,  
 [B] ; treated and washed,  
 [C] ; plasma treated,  
 [D] ; washed and heat treated

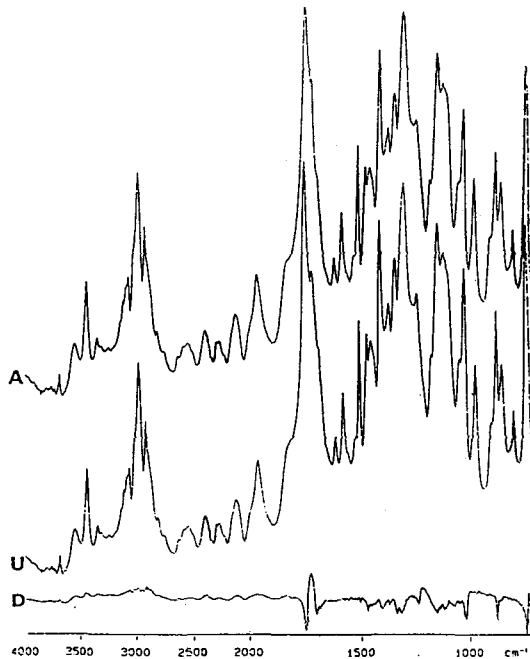


Fig. 2 FT-IR absorption spectra of fluorinated and untreated PET fabric, and their spectrum difference.  
 [A] ;  $CF_4$  0.05 torr/90secs,  
 [U] ; untreated fabric,  
 [D] ; difference between [A] and [U]

차이가 나타남을 알 수 있고,  $1300cm^{-1}$  및  $1010cm^{-1}$  근처에서도 작지만 같은 에스테르 피이크의 차이를 볼 수 있어서  $CF_4$  플라즈마 처리에 의해 시료표면이 개질되었음을 확인할 수 있다<sup>12)</sup>. 그러나 그 차이가 크지는 않아 정량화하기에 어려움이 있어서 FT-IR에 의한 세밀한 동정에는 한계가 있다고 생각된다.

### 3.4 ESCA 분석

Table 2에는  $CF_4$  플라즈마로 처리한 PET 직물의 접촉각과 ESCA 분석 자료를, Table 3에는  $C_2F_6$  플라즈마로 처리했을 때의 접촉각과 ESCA 분석 자료를 각각 정리한 것이다. 여기서 시료의 발수성에 직접적 요인이 되는 플루오르의 결합량을 Table 2와 Table 3의 ESCA 자료 중 F/C(%)의 값을 중심으로 나타내면 Fig. 3~Fig. 5와 같다.

Fig. 3은  $CF_4$ ,  $C_2F_6$  플라즈마를 0.05 torr로 일정하게 하고 소정 시간동안 처리할 때 각각의 F/C 값을 나타낸 것인데, 이 경우  $C_2F_6$ 쪽의 플루오르 결합이  $CF_4$  보다 많음을 알 수 있다. 대체로 30초 이상 플라즈마 처리하면  $CF_x$ 의 분포에는 차이가 있겠지만, 발수성에 기여하는 플루오르의 표면 결합량은  $CF_4$ ,  $C_2F_6$  모두 거의 변화가 없다. 이것은 보다 장시간 동안 플라즈마 처리를 하더라도 F(플루오르)의 결합이 시료 내부까지 이루어지는가의 차이가 있을뿐이며 표면에 결합하는 F의 양에는 별로 차이가 없는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 플라즈마 처리시간을 90초 동안으로 일정하게 하고,  $CF_4$  플라즈마의 압력을 다르게 했을 때 F/C 값을 나타낸 것이다. 처리압력 0.04 torr 이상에서 표면의 F 결합량은 거의 변화가 없음을 알 수 있으며,  $CF_4$  플라즈마의 경우 처리압력 0.04~0.1 torr에서 표면 플루오르화가 효과적임을 알 수 있다. 또 플라즈마 처리된 시료를 열수로 세척할 때 F/C 값이 약 24% 정도 감소하고 이것을 다시 열처리하면 약 12% 정도 회복되었다. 열수세척으로 인한 F/C 값의 감소는 미반응 호모폴리머의 제거와 일부 소수성 분자들의 회전에 의한 잠입<sup>4,13,14)</sup> 및 확산이동 등에 영향을 받은 것으로 생각되며<sup>15)</sup>, 또 이것을 열처리하면 실온에서 건조시킬 때 보다 시료표면이 core에 비해서 순간적으로 더 빨리 건조될 것이므로 표면과 core 사이에 소수성 세그먼트를 회전시킬

수 있는 에너지를 갖게 되고 그 결과 표면의 소수화가 증가된 것으로 예상된다<sup>4, 13, 14, 16</sup>.

Fig. 5는 플라즈마 처리시간을 90초 동안으로 일정하게 하고, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마의 압력을 다르게 한

Table 2. Contact angle and ESCA analysis data of PET fabrics treated by CF<sub>4</sub> Plasma

Sample No.	treatment condition		contact angle (deg.)			ESCA data	
	pressure (torr)	duration (sec.)	after treatment	4hr.Sox hlet/dry	heat treatment at 150°C, 10 min.	O/C (%)	F/C (%)
A - 1	0.02	90	154			24.78	78.36
A - 2	0.02	90	154	146		25.28	57.40
A - 3	0.02	90	154	145	149	23.45	50.21
A - 4	0.04	90	155			21.58	87.94
A - 5	0.04	90	154	149		21.81	67.11
A - 6	0.04	90	154	147	152	21.45	82.73
A - 7	0.05	90	154			20.33	86.39
A - 8	0.05	90	154	150		23.68	61.96
A - 9	0.05	90	155	147	153	22.27	69.99
A - 10	0.10	90	155			22.55	89.46
A - 11	0.10	90	154	149		24.00	66.66
A - 12	0.10	90	154	146	152	22.58	78.50
B - 1	0.05	5	152			28.47	37.58
B - 2	0.05	5	154	147			
B - 3	0.05	5	154	146	138		
B - 4	0.05	15	154			27.21	75.21
B - 5	0.05	15	154	148			
B - 6	0.05	15	153	147	147		
B - 7	0.05	30	155			22.46	88.70
B - 8	0.05	30	153	151			
B - 9	0.05	30	154	149	148		
B - 10	0.05	45	154			21.55	84.80
B - 11	0.05	45	154	148			
B - 12	0.05	45	154	148	150		
B - 13	0.05	60	154			21.20	90.69
B - 14	0.05	60	154	152			
B - 15	0.05	60	156	149	155		
B - 16	0.05	180	155			19.36	90.29
B - 17	0.05	180	151	152			
B - 18	0.05	180	153	151	154		

Table 3. Contact angle and ESCA analysis data of PET fabrics treated by C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> Plasma

Sample No.	treatment condition		contact angle (deg.)			ESCA data	
	pressure (torr)	duration (sec.)	after treatment	4hr.Sox hlet/dry	heat treatment at 150°C, 10 min.	O/C(%)	F/C(%)
E - 1	0.04	90	151			17.20	93.92
E - 2	0.04	90	151	144		21.07	72.58
E - 3	0.04	90	151	143	151	18.77	75.02
E - 4	0.05	90	153			18.13	89.01
E - 5	0.05	90	153	148		23.35	74.51
E - 6	0.05	90	152	148	152	21.24	83.32
E - 7	0.10	90	153			20.50	81.15
E - 8	0.10	90	153	149		24.33	50.08
E - 9	0.10	90	153	147	149	24.47	46.44
F - 1	0.05	5	148			21.02	79.61
F - 2	0.05	5	150	149			
F - 3	0.05	5	150	148	150		
F - 4	0.05	15	148			21.71	89.38
F - 5	0.05	15	150	148			
F - 6	0.05	15	150	144	151		
F - 7	0.05	30	151				
F - 8	0.05	30	147	149			
F - 9	0.05	30	148	147	154		
F - 10	0.05	45	152			19.32	94.80
F - 11	0.05	45	150	149			
F - 12	0.05	45	149	148	152		
F - 13	0.05	60	152				
F - 14	0.05	60	151	149			
F - 15	0.05	60	151	149	152		
F - 16	0.05	180	153			17.90	93.51
F - 17	0.05	180	148	149			
F - 18	0.05	180	151	149	151		
A-0(un-treated)	0	0	absorbed			24.95	0

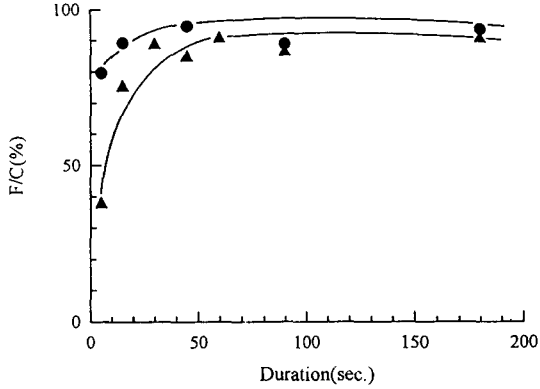


Fig. 3 F/C ratio vs. duration of glow discharge treatment. Plasma gas pressure ; 0.05 torr(-▲-CF<sub>4</sub>, -●-C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)

경우의 F/C 값을 나타낸 것이다. 여기서 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>는 0.05 torr 전후의 처리압력일 때 최고의 F/C 값을 나타내고, 처리압력이 증가하면 표면에 결합된 F의 양은 오히려 감소되었다. 이때에도 열수로 세척하면 20% 정도 F/C 값이 감소되었다가 열처리하면 다시 15% 정도만 감소된 상태까지 회복되었다. Fig. 4와 Fig. 5를 통해서 각각의 최적 처리조건에서 F/C 값은 대체로 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 처리가 CF<sub>4</sub> 처리보다 처리 직후, 세척 후, 열처리 후 등 모든 경우에서 더 크게 나타났다. 한편 열처리에 의한 F/C 값의 증가(회복) 효과는 CF<sub>4</sub>가 더 크게 나타났다.

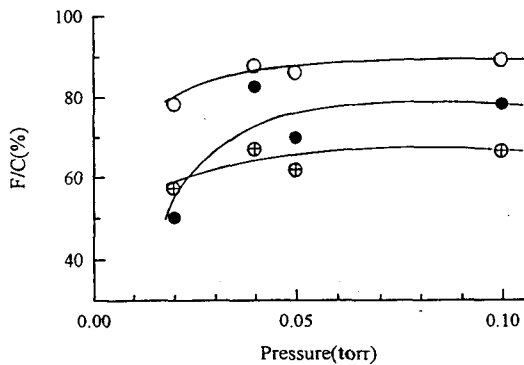


Fig. 4 F/C ratio vs. plasma gas pressure of CF<sub>4</sub> plasma treated PET fabric. [-○-] ; glow discharge treated, [-⊕-] ; treated and washed, [-●-] ; treated, washed and heat treated

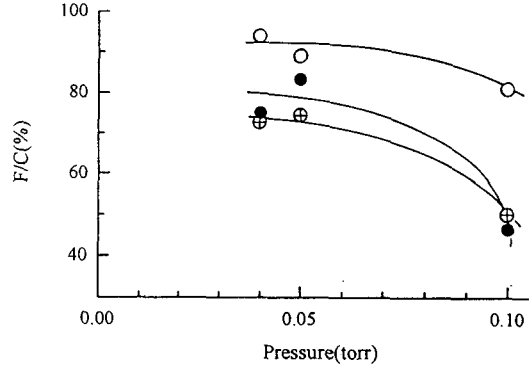


Fig. 5 F/C ratio vs. plasma gas pressure of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> plasma treated PET fabric. [-○-] ; glow discharge treated, [-⊕-] ; treated and washed, [-●-] ; treated, washed and heat treated

다음에 플라즈마 처리한 시료를 ESCA를 이용하여 분석하였는데, 이들 중 몇 개를 제시하면 Fig. 6과 같다. Yagi 등<sup>17)</sup>은 Polyethylene에 글로우 방전을 이용하여 Fluorocarbon을 그래프트 시켜 이를 ESCA로 분석할 때에 293~294 eV에서 CF<sub>3</sub>그룹의 피이크를, 291~292 eV에서 CF<sub>2</sub>그룹의 피이크를, 288.5~289.5 eV에서 CF그룹의 피이크를, 286.4~287.5 eV에서 CO그룹의 피이크를, 284.5~285 eV에서 CH<sub>2</sub>그룹의 피이크를 볼 수 있다고 보고하고 있다. Fig. 6에서 미처리 시료인 A-0에서는 CF<sub>n</sub>그룹의 피이크를 볼 수 없고, 285 eV 근처에서 PET의 방향족환인 -CH-피이크가 지배적으로 존재하고(89%) 있으며, 287.3 eV에서 -CH<sub>2</sub>O-, 288.8 eV에서 -COO-를 볼 수 있다. 여기서 A-7은 CF<sub>4</sub> 플라즈마 0.05 torr, 90초 동안 방전처리한 시료이며, A-8은 같은 조건으로 처리한 시료를 속슬랫 세척한 것이고, A-9는 역시 같은 조건으로 플라즈마 처리하고 세척한 후 다시 150℃에서 10분간 열처리한 시료의 ESCA Cls spectra를 나타낸 것이다. 여기서 보면 시료표면은 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리로 인하여 -CH-방향환 결합이 미처리 시료(A-0)의 89%에서 A-7의 경우 55%로 대폭 감소되면서, 그 대신 다량의 -CHF-결합 성분(289 eV 근처)과 소량의 -CF<sub>2</sub>-결합(292 eV 근처) 및 미량의 -CF<sub>3</sub>결합(294 eV 근처)이 생성됨을 알 수 있다. 또 -CH<sub>2</sub>O-결합은 거의 -CF<sub>n</sub>결합으로

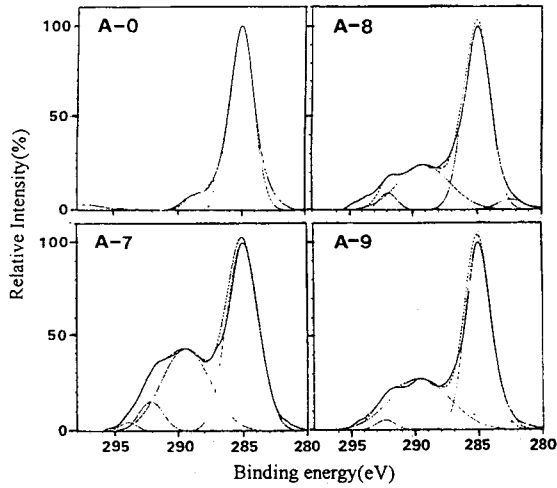


Fig. 6 ESCA C<sub>1s</sub> spectra of fluorinated PET fabric.

[A-0]; untreated PET, [A-7]; CF<sub>4</sub>, 0.05 torr, 90 secs, [A-8]; washed A-7, [A-9]; washed and heat treated A-7.

피복된 상태이며, 따라서 플루오르화는 -CHF-결합 성분이 지배적으로 기여하고 있다고 볼 수 있다. 세척(A-8) 및 열처리(A-9)의 영향은 세척으로 인해 플루오르의 결합량이 약간 감소하여 발수성 저하를 예측할 수 있으며, 이는 열처리로 인하여 다시 상당히 회복되는 현상을 보이고 있다. 여기서 C<sub>1s</sub> 피크를 파형분리한 결과 4종의 피크(P1: ~285 eV, P2: ~289 eV, P3: ~292 eV, P4: ~294 eV)를 볼 수 있는데, 이 그림과 Table 2의 A-1~A-12 시료들을 종합적으로 고려해 보면 열수세척으로 인하여 주로 P2, P3 피크가 감소하고, 또 열처리를 하면 P3 피크가 다시 강해지는 경향을 볼 수 있다. 이는 저 에너지의 표면구조가 안정되기 때문으로 생각되며<sup>18)</sup>, 이것으로부터 각각의 처리로 인하여 최외층의 구조가 친수성~소수성으로 변화될 수 있는 가능성을 생각할 수 있다.

3.5 플루오르의 정량

Table 4에는 미처리 원포 및 플라즈마 처리된 몇가지 시료를 2중 연소관에 연소시킨 후 알칼리 흡수액으로 흡수시켜 결합된 F를 ion chromatogra-

phy로 정량 분석한 값을 각각 나타내었다. 여기서 정량된 F의 값과 Table 2와 Table 3에서 해당 시료들의 F/C(%)값과 비교하여 보면 플라즈마 처리 조건에 따른 플루오르화의 경향이 대체로 일치하고 있음을 알 수 있다. 이때 Table 4에 의하면 표면 플루오르화의 정도에 대하여 다음과 같은 고찰이 가능하다. 즉, 지금까지 발표된 연구들에서는 처리 시료 표면의 플루오르화 정도를 나타내는 지표로서 Fig. 7의 F/C ratio(%)와 같이 대부분 F<sub>1s</sub>와 C<sub>1s</sub>의 면적비(C<sub>1s</sub>를 100으로 했을 때 F<sub>1s</sub>의 비)를 사용하였다. 그런데, 이 경우 ESCA 측정에서 광전자를 방출하는 것이 주로 표면 근처의 원자들로서 H원자 이외의 것들이고, 플라즈마 처리에 의해서 플루오르화가 계속 진행된다면 시료표면의 C가 F로 덮이게 되어서 C의 노출량이 감소하게되므로 F/C의 형태로 F의 부착량을 나타내게 된다면 플루오르화가 계속 진행됨에 따라서 그 분모가 작아지게되는 불합리성이 발생한다. 따라서 처리 표면의 플루오르화를 나타내는 지표로서 Fig. 7의 Relative area(F/ C+O +F)와 같이 F<sub>1s</sub>의 상대값으로 나타내는 쪽이 그런 불합리성을 방지할 수 있으므로 더 효과적인 것으로 생각된다. 그러나 그렇게하더라도 본 실험에서 처럼 표면에 부착량이 그다지 크지 않을 때에는 원소분석치와 대응이 Fig. 7에서 보는 것처럼 크게 다른 경향으로는 나타나지 않았다. 그런데 Fig. 7에서 원소분석치와의 대응이 완전한 직선으로 나타나지는 않았는데, 이는 원소에 따른 광전자 발생률의 차이에도 관계하겠지만, F의 결합량이 증가하게되면 기질 내부에 까지 F가 들어감으로써 ESCA로는 검출할 수 없는 F의 비율이 증가하기 때문으로 생각된다.

Table 4. Quantitative analysis of fluorine

Sample No.	F (Wt %)			relative area of F	F/C (%)
	1st Analy.	2nd Analy.	reported value		
untreated	n.d.	—	0.00	2.16	0
A - 1	0.070	0.067	0.07	38.57	78.36
A - 4	0.123	0.119	0.12	41.97	87.94
B - 1	0.018	—	0.02	22.63	37.58
B - 13	0.103	—	0.10	42.80	90.69
E - 1	0.156	0.146	0.15	44.49	93.92



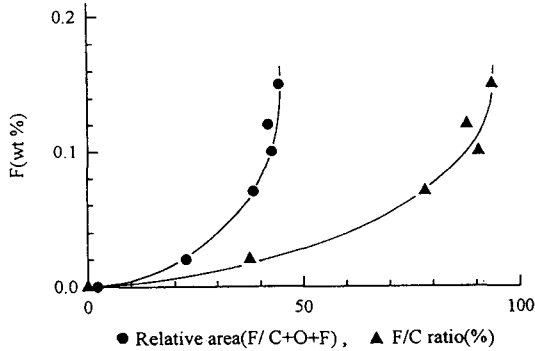


Fig. 7 Comparison of Fluorine quantity vs. F/C ratio and relative area.

#### 4. 결 론

글로우방전을 이용하여 포화 fluorocarbon 화합물인 CF<sub>4</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 저온 플라즈마로 그래프트 처리한 PET 직물의 접촉각, SEM, FT-IR, ESCA 및 미량분석 등 통해 표면특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) CF<sub>4</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마로 그래프트 처리된 직물은 접촉각 150° 이상의 높은 발수성을 나타낸다.
- 2) SEM 관찰 결과 CF<sub>4</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 그래프트 처리에 의하여 섬유표면에 박막이 형성됨을 알 수 있다.
- 3) ESCA 분석 결과 처리시료의 표면에 다량의 -CHF- 결합 외에 -CF<sub>2</sub>- 결합과 소량의 -CF<sub>3</sub> 결합성분이 생성되고, 세척에 의해 -CHF- 및 -CF<sub>2</sub>- 결합이 주로 감소하며, 열처리하면 -CF<sub>2</sub>- 결합이 주로 회복됨을 알 수 있다.
- 4) 플루오르의 정량값과 ESCA 분석에서의 F/C 비를 고찰할 때 플루오로화는 어느정도 시료내부에까지 미치고 있음을 알 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년도 우석대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. J. P. Sibilía "Surface Characteristics of Fiber and Textiles" (M. J. Schick Ed.), Marcel Dekker, Inc. N. Y., p.332(1975).
2. M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons, and G. A. Korba, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **25**, 1295(1987).
3. Y. Momose, H. Nishiyama, M. Noguchi, and S. Okazaki, *The Chem. Soc. Japan*, **1985**(10), 1876(1985).
4. Y. Iriyama, T. Yasuda, D. L. Cho, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 249(1990).
5. H. Z. Wang, M. W. Rembold, and J. Q. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 701(1993).
6. J. Q. Wang, D. Feng, H. Z. Wang, M. Rembold, and F. Thommen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 585(1993).
7. G. A. Terlingen, A. S. Hoffman, and J. Feijen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1529(1993).
8. M. J. Okeefe and J. M. Rigsbee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1631(1994).
9. S. Y. Mo, Y. U. Lee, T. N. Kim, T. I. Chun, *J. Korean Soc. Dyers Finishers*, **6**, 217(1994).
10. T. N. Kim, J. I. Yuck, J. D. Lee, S. Y. Mo, *J. Korean Fiber Society*, **33**, 630(1996).
11. M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons, and G. A. Korba, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1125(1985).
12. M. Okahara, "Introduction to Instrumental Analysis" (Kagakudojin Ed.), Kyoto, Japan, p.7(1988).
13. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, and M. Ueda, *Text. Res. J.*, **64**(6), 316(1994).
14. T. Goto, *Dyeing Ind.*, **40**(10), 476(1992).
15. L. R. Zhang, A. Takahara, K. Nishimiya, T. Haraguchi, and T. Kajiyama, *Sen-i Gakkaishi*, **47**, 635(1991).
16. T. Wakida, H. Li, Y. Sato, H. Kawamura, M. Ueda, H. Mizushima, and S. Takekoshi, *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**, 292(1993).
17. T. Yagi, A. E. Pavlath and A. G. Pitiman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4019(1982).
18. T. Wakida, T. Goto, H. Li, T. Sato, M. Lee and J. Chen, *SEN-I GAKKAISHI*, **50**, 533(1994).